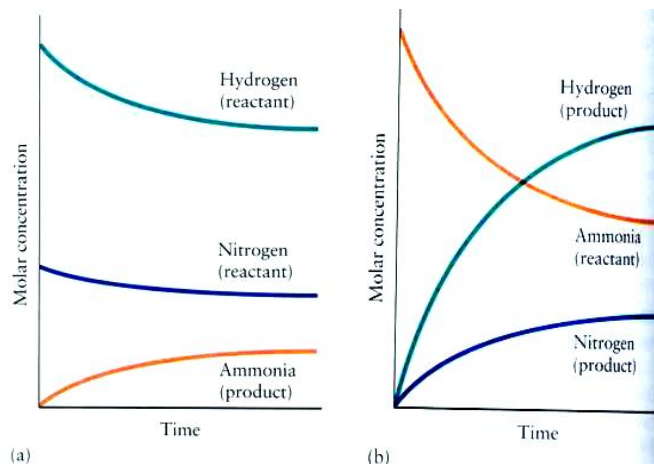


第6章 化学平衡

The background of the slide features a dark blue rectangular area. Within this area, there are several stylized molecular structures. These structures consist of interconnected circles (representing atoms) and lines (representing bonds). Some circles are solid blue, while others are dashed or have a lighter blue fill. The overall pattern suggests a network of chemical molecules, typical of a chemistry-themed presentation.

化学平衡的概念

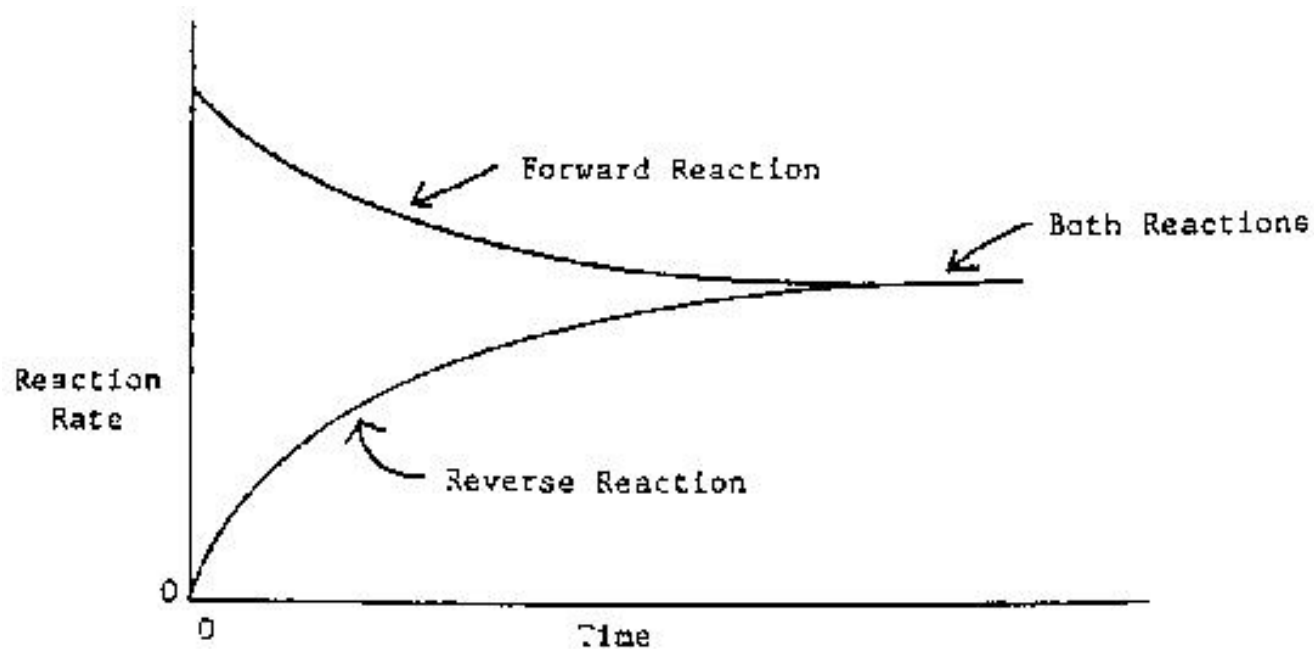


- 合成氨反应：氮气和氢气的浓度随时间减少，氨气浓度随时间增长
- 纯氨分解，最终分解成氨气，氮气和氢气的混合物



- 可逆反应与化学平衡

化学反应都是可逆的，但是不同反应的限度相差很大。

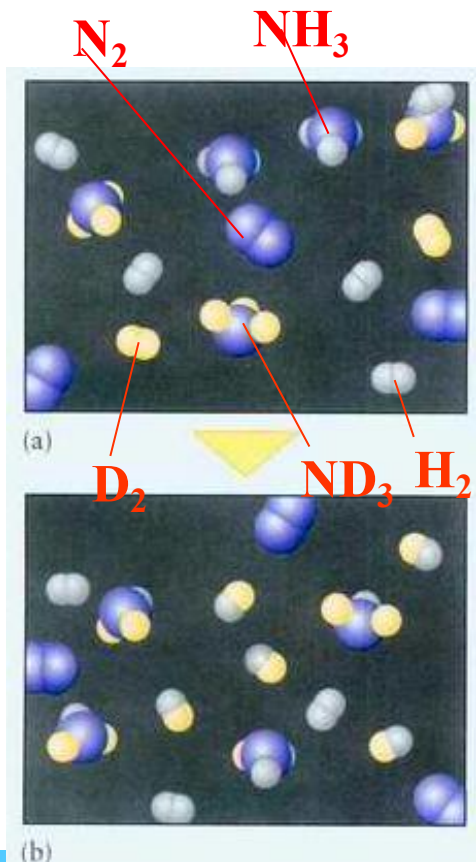


- 随时间的变化, $v_{\text{正}} \downarrow$, $v_{\text{逆}} \uparrow$

- 平衡状态:
 - 反应正向反应速率和逆向反应速率逐渐相等
 - 物和生成物的浓度就不再变化
- 平衡浓度: 处在平衡状态的物质浓度

化学平衡的特征

- 动态平衡
- 平衡状态的性质相同，与之前的过程无关
- 体系自发地向平衡移动
- 平衡表示两个相反的反应方向的均衡



动态平衡的实验证据

同位素实验

- (a) A reaction mixture in which N_2 , D_2 , and ND_3 have reached equilibrium is mixed with one with the same concentrations of N_2 , H_2 , and NH_3 .
- (b) After some time, the concentrations of N_2 , hydrogen and ammonia are found to be the same, but the D atoms are distributed among the hydrogen and ammonia molecules.

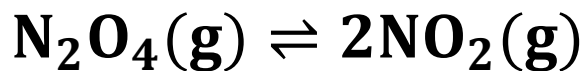
常见的化学平衡

- 酸碱平衡
- 沉淀溶解平衡
- 氧化还原平衡
- 配位平衡

6.1 平衡常数

$\text{N}_2\text{O}_4\text{-NO}_2$ 体系的平衡浓度 (373 K)

试验次序		起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	浓度变化 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	平衡浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
1	N_2O_4	0.100	-0.060	0.040	0.36
	NO_2	0.000	+0.120	0.120	
2	N_2O_4	0.000	+0.014	0.014	0.37
	NO_2	0.100	-0.028	0.072	
3	N_2O_4	0.100	-0.030	0.070	0.36
	NO_2	0.100	+0.060	0.160	



无色

棕红色

起始浓度不同，平衡浓度也不同



在温度 T 时，平衡浓度 $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$, $[\text{D}]$ 之间有：

$$\frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} = K$$

K 是常数：该反应在温度 T 的平衡常数。

实验平衡常数 K （经验平衡常数）：

由实验直接测定的平衡常数。

平衡常数：表明化学反应限度的一种特征值。

在温度T时，平衡浓度[A], [B], [C], [D]之间有：

$$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} = K$$

- 圆括号(): 起始浓度；方括号[]: 平衡浓度
- 浓度的表达式： $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, p_x , ...
- 浓度的表达式会改变K的数值和单位，
但不会改变结论：**浓度幂的乘积是一个常数**

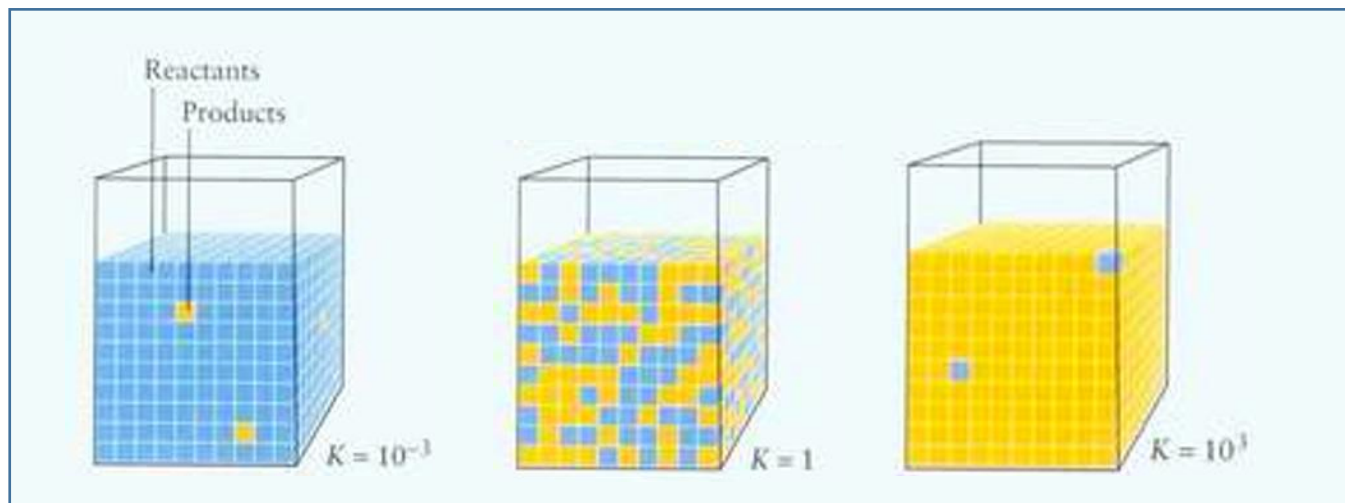


起始浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)		转化率 (%)		平衡常数
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	
3.0	3.0	67	67	4.0
3.0	6.0	83	42	4.0
6.0	3.0	42	83	4.0

- 转化率：与温度和起始浓度有关
- 不同起始浓度有不同转化率，但平衡常数相同

平衡常数的物理意义

$$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} = K$$

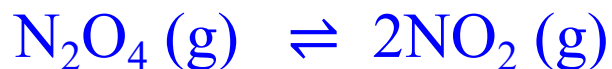


- 平衡常数 K 值的大小：反应进行的程度(限度)。
- K 值越大，反应进行越完全。
- 一个反应在某一定温度下只有一个特征的平衡常数，但反应中物质的转化率可以不同。

书写和应用平衡常数时的注意事项

1. 平衡常数表示式要与化学方程式相对应，并注明温度。

- K 值的表示与化学方程式写法有关。
- K 值实际含义是相同的。



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0.36 \quad (373 \text{ K})$$



$$K' = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}} = 0.60 \quad (373 \text{ K})$$



$$K'' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 2.8 \quad (373 \text{ K})$$

2. 平衡常数依浓度表示方法的不同而异。

- 当浓度用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时 (通常情况), K 可用 K_c 表示。
- 气相反应的平衡量用分压或摩尔分数表示, 其平衡常数可分别用 K_p 或 K_x 表示。



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \quad K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3}$$

当各种气体都符合理想气体定律时, 三种 K 之间的关系为:

$$pV = nRT \quad p = n/V RT = cRT \quad p_{\text{N}_2} = p \cdot x_{\text{N}_2}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad K_p = K_x p^{\Delta n}$$

- 平衡常数有量纲，但一般不写。
- 对于非理想溶液，应以活度 α 代替浓度 c 。



$$\frac{\alpha_{\text{C}}^p \cdot \alpha_{\text{D}}^q}{\alpha_{\text{A}}^m \cdot \alpha_{\text{B}}^n} = K$$

3. 固相不必写入平衡常数式

- 固相的平衡蒸气压一定
- 纯物质固体和液体的活度为1



- 当有气体（或溶液）与固体共存于一个体系之中时，此类反应叫多相反应，它们的平衡叫多相平衡。

4. 凡浓度或压力几乎保持恒定不变的物质项可不必写入平衡常数式，即把该项浓度(或压力)归并入常数项。

例：有水参加的电离反应，水的浓度变化不大，不写入表达式：



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

6.2 平衡常数与Gibbs自由能变的关系

6.2.1 任意条件下的Gibbs自由能变 —— van't Hoff等温式

- 某一反应在温度 T 时，任意状态的 $\Delta G(T)$ 和标准状态的 $\Delta G^{\circ}(T)$ 之间的关系

气相反应: $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons q\text{C}(\text{g})$

Van't Hoff等温式可写作:

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + 2.30RT \lg \frac{\left(\frac{p_{\text{C}}}{p^\circ}\right)^q}{\left(\frac{p_{\text{A}}}{p^\circ}\right)^m \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^\circ}\right)^n}$$

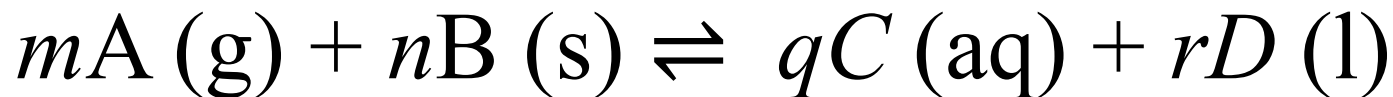
- p/p° : 相对压力, 相对于标准状态的压力, 无量纲。
- $p^\circ = p^\circ_{\text{A}} = p^\circ_{\text{B}} = p^\circ_{\text{C}} = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

等温式的写法与 p 的单位有关

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + 2.30RT \lg \frac{(p_C)^q}{(p_A)^m (p_B)^n}$$

- 上式 p 以bar为单位，分压项 p 的物理意义已是隐含着除以 p° 的相对压力。
- 若压力的单位为Pa或kPa，则应除以 10^5 Pa或100 kPa，得到相对压力 p/p° ，然后再进行运算。

等温式的写法与物质的形式有关



$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + 2.30RT \lg?$$

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + 2.30RT \lg \frac{(c_c/c^\circ)^q}{(p_A/p^\circ)^m}$$

溶液：浓度用物质的量浓度表示
纯固体、液体：不写入等温式

起始分压商(反应商)

气相反应: $m\text{A (g)} + n\text{B (g)} \rightleftharpoons q\text{C (g)}$

$$Q = \frac{\left(\frac{p_{\text{C}}}{p^{\ominus}} \right)^q}{\left(\frac{p_{\text{A}}}{p^{\ominus}} \right)^m \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right)^n}$$

- 形式、写法和平衡常数完全相同
- 分压项不是平衡状态而是**起始状态**

$$\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T) + 2.30RT \lg Q$$

- $\Delta G(T)$ 与 $\Delta G^\ominus(T)$ 有关，也与反应商 Q 有关。
- 当 (p_A) 、 (p_B) 、 (p_C) 都等于标准压力时， $Q=1$,

$$\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T)$$

- $\Delta G^\ominus(T)$ 代表温度为 T 、反应物和生成物的起始分压都处于标态时的反应Gibbs自由能变。

6.2.2 van't Hoff等温式的含义



对于热化学反应方程式的吉布斯自由能变 $\Delta_r G$ ，反应进程是1mol时候，由反应物完全反应生成产物对应的吉布斯自由能变化（反应已进行，反应完全）。

而van't Hoff等温式，

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + 2.30RT \lg \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^q}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^m \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^n}$$

任意状态的 $\Delta G(T)$

问题：

van't Hoff等温式中 $\Delta G(T)$ 的初态和末态是什么？

混合物既有A，B又有C；还没开始反应，这时候计算出的吉布斯自由能变的含义是什么（反应尚未进行）



初始状态: n_A mol A, n_B mol B, n_C mol C, n_D mol D

问题1: A、B、C、D混合物总Gibbs自由能等于多少

$$G = n_A \Delta_f G_{m,A}^0 + n_B \Delta_f G_{m,B}^0 + n_C \Delta_f G_{m,C}^0 + n_D \Delta_f G_{m,D}^0 \quad ??$$

$$G = \sum_i G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + n_D \mu_D$$

μ_i : i 物质化学势



初始状态: n_A mol A, n_B mol B, n_C mol C, n_D mol D

问题2: A、B、C、D混合物什么时候能量最小

$$G = \sum_i G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + n_D \mu_D$$

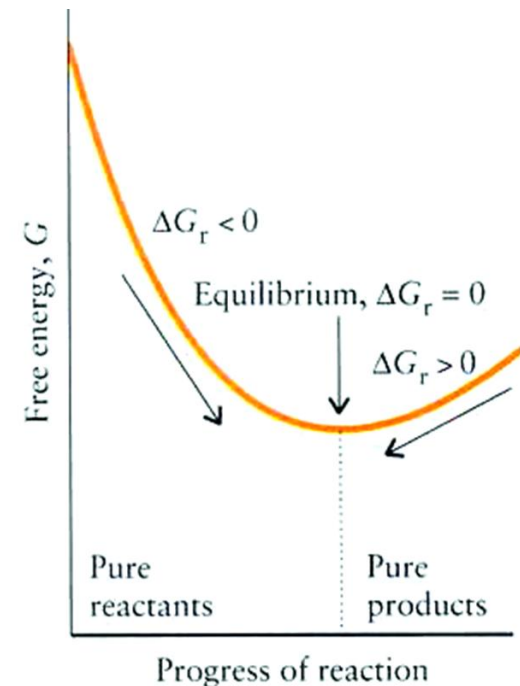
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + 2.30RT \lg \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^c \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^a \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^b} = 0$$

$$\Delta G = \Delta_r G^\circ + 2.30RT \lg \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^c \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^a \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^b}$$



van't Hoff 等温式的意义：

上述假定反应所有反应物和产物的任意一种混合状态，如果反应沿着假定的正方向有极小的反应进程 ($\partial\xi$)，所对应的 Gibbs 自由能变



6.2.3 平衡常数 K 与 $\Delta G^\circ(T)$ 的关系



平衡状态时, $\Delta G(T) = 0$



Q 项中各物质的分压都是指平衡分压。

$$\Delta G^\circ(T) + 2.30RT \lg \frac{([p_c]/p^\circ)^q}{([p_A]/p^\circ)^m ([p_B]/p^\circ)^n} = 0$$

$$K_p^\circ = \frac{([p_c]/p^\circ)^q}{([p_A]/p^\circ)^m ([p_B]/p^\circ)^n}$$

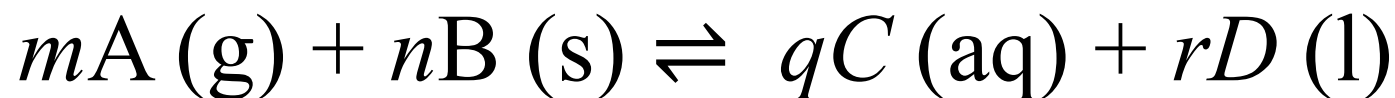
$$-\Delta G^\circ(T) = 2.30RT \lg K_p^\circ \quad \text{或} \quad \lg K_p^\circ = -\frac{\Delta G^\circ(T)}{2.30RT}$$

$$\lg K_p^\ominus = - \frac{\Delta G(T)^\ominus}{2.303 RT}$$

$$K_p^\ominus = \frac{([p_c]/p^\ominus)^q}{([p_A]/p^\ominus)^m ([p_B]/p^\ominus)^n}$$

标准平衡常数 (K_p^\ominus) :

- 一定温度T的反应平衡常数可以通过 $\Delta G^\ominus(T)$ 计算
- 无量纲
- 实验测定的平衡常数，只要把实测分压除以标态压力用相对压力表示，那么把经验平衡常数作为无量纲处理也是合理的。



$$K^\ominus = \frac{([\text{C}]/c^\ominus)^q}{([\text{p}_\text{A}]/p^\ominus)^m}$$

溶液：浓度用物质的量浓度表示
纯固体、液体：不写入平衡常数

例：求 $T = 298 \text{ K}$ 时，合成氨反应的标准平衡常数：



$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(298\text{k}) &= 2 \times \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - 3 \times \Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由 $-\Delta G^\circ(T) = 2.30RT \lg K_p^\circ$ 可得，

$$K_p^\circ(298 \text{ k}) = \frac{([p(\text{NH}_3)]/p^\circ)^2}{([p(\text{N}_2)]/p^\circ)([p(\text{H}_2)]/p^\circ)^3} = 5.8 \times 10^5$$

- 298 K 时 ΔG° 是负值，表明正向的合成氨反应能自发进行。
- K_p° 很大，表明转化率高，反应进行的比较彻底。
- K_p° 反映了反应进行的限度。

例：求 $T = 673 \text{ K}$ 时，合成氨反应的标准平衡常数：

当 $T = 673 \text{ K}$ 时，同一合成氨反应的Gibbs自由能变：

$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = 91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ(298 \text{ K}) = -0.198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

假设在该温度区间内， ΔH° 和 ΔS° 不随温度变化

$$\Delta G^\circ(673 \text{ K}) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 41.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 $-\Delta G^\circ(T) = 2.30RT \lg K_p^\circ$ ，可得

$$K_p^\circ(673 \text{ K}) = \frac{([p(\text{NH}_3)]/p^\circ)^2}{([p(\text{N}_2)]/p^\circ)([p(\text{H}_2)]/p^\circ)^3} = 5.9 \times 10^{-4}$$

例：求 $T = 673 \text{ K}$ 时，合成氨反应的标准平衡常数：

$$\Delta G^\circ(673 \text{ K}) = 41.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; K_p^\circ(673 \text{ K}) = 5.8 \times 10^{-4}$$

- $\Delta G^\circ(673 \text{ K})$ 是正值， $K_p^\circ(673 \text{ K})$ 很小：在 673 K 标态时的合成氨反应已经不能发生了。
- 不能发生为什么又平衡了？
- 实际反应温度得选择要兼顾平衡和速率两个因素，并须选用适当的催化剂，一般在 $573 - 773 \text{ K}$ 之间。

6.2.4 利用 Q 和 K_p° 判断反应进行的方向和限度

- 起始状态用 Q 表示，平衡状态则用 K_p° 表示
- 利用两者的比值，可判断反应进行的方向和程度。

$$\Delta G(T) = 2.30 RT \lg \frac{Q_p}{K_p^\circ}$$

Gibbs自由能判据：

$Q_p/K_p^\circ < 1$ ， $Q_p < K_p^\circ$ ，则正向反应自发进行；

$Q_p/K_p^\circ = 1$ ， $Q_p = K_p^\circ$ ，则反应处于平衡状态；

$Q_p/K_p^\circ > 1$ ， $Q_p > K_p^\circ$ ，则逆向反应自发进行。

6.2.5 $\Delta G^{\circ}(T)$ 估计化学反应方向

$$\Delta G(T) = \Delta G^{\circ}(T) + 2.30RT \lg Q$$

一般：

- 1) $\Delta G^{\circ}(T) > 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: 反应限度相当小，可认为不能进行；
- 2) 当 $\Delta G^{\circ}(T) < -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: 反应限度相当大，可认为自发进行；
- 3) $\Delta G^{\circ}(T)$ 介于两者之间: 反应方向则需结合反应条件具体分析。

$|\Delta G^{\circ}(T)|$ 足够大时， Q 的变化不改变 $\Delta G(T)$ 的正负

6.2.6 van't Hoff 等温式的适用范围

- 该等温式也适用于溶液体系;
- ΔG° 项须用溶液态的 ΔG_f° 值计算。
- 浓度项应是相对浓度 c/c° 。现选定 $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 所以 c/c° 在数值上与 c 相等, 而 K 值也是无量纲的。 K_c 与 K_c° 的物理意义是统一的。



$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{f},\text{NH}_4^+(\text{aq})}^\circ + \Delta G_{\text{f},\text{OH}^-(\text{aq})}^\circ - \Delta G_{\text{f},\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ - \Delta G_{\text{f},\text{NH}_3(\text{aq})}^\circ$$

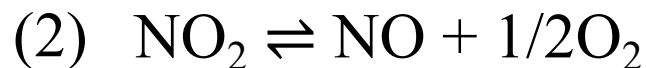
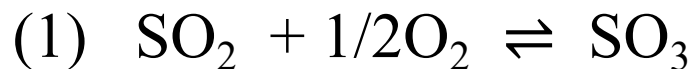
$$\Delta G^\circ = 27.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -2.30 RT \lg K_c^\circ$$

$$K_c^\circ = 1.8 \times 10^{-5}$$

6.3 多重平衡

多重平衡：一种物质同时参与几种平衡。



处于多重平衡体系中的物质，只有一个平衡浓度

- 可利用**热化学定律**通过 $\Delta G^\circ(T)$ 的加和关系导出平衡常数之间的关系式。
- 用多重平衡概念间接求平衡常数



由 $\Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = \Delta G^\circ_3$ 和 $\Delta G^\circ(T) = -2.30RT \lg K$ 可得：

$$K_1 \times K_2 = K_3$$