

5B 化学平衡

正如我们在3E.2.2中讲的那样,等温等压下系统自发变化的方向总是向着Gibbs自由能 G 减小的方向进行,直到系统平衡为止.这一原理自然也可以用于发生化学反应的系统,我们需要通过 G 的变化来研究系统达到平衡的条件.

5B.1 平衡常数与标准摩尔Gibbs自由能变

化学反应的Gibbs自由能变

显然的,达到化学平衡的体系必然是混合物,因此我们需要用化学势代替纯物质的Gibbs自由能以对体系进行研究.我们不妨从最简单的平衡反应 $A \rightleftharpoons B$ 开始研究.

Derivation.

在等温等压下,含有上述 A 和 B 物质的系统的Gibbs自由能的微分

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

依照反应进度的定义,如果反应进行了 $d\xi$,那么 $dn_A = -d\xi$, $dn_B = d\xi$.这样就有

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

亦即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (\mu_B - \mu_A)$$

回顾化学势的定义, $\mu_B - \mu_A$ 不仅代表 B 与 A 在这样的系统组成下的化学势的差值,也等于在大量(该组成的)系统中反应进行1 mol上述反应的Gibbs自由能变.这就是摩尔Gibbs自由能变的定义.

Definition 5B.1.1 反应摩尔Gibbs自由能变

发生化学反应的系统的反应摩尔Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m$ 定义为

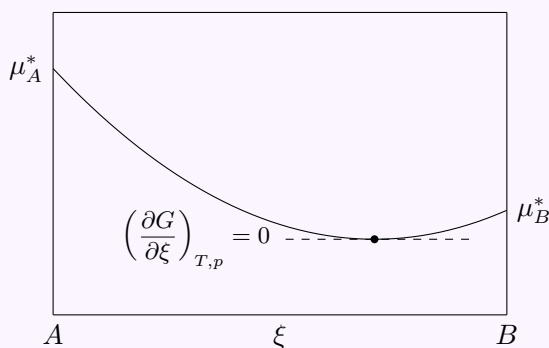
$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

在系统的组成一定时, $\Delta_r G_m$ 既可以定义为单位物质的量的产物与反应物的化学势之差,也可以定义为系统的Gibbs自由能 G 对反应进度 ξ 的变化率.这两种定义是等价的.

我们仍然以上述反应为例讨论系统的Gibbs自由能何时达到最小值.

Derivation.

等温等压下,系统的Gibbs自由能 G 只与 ξ 有关,可以作图如下.



当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 时, G 随 ξ 的增大而减小,系统自发地向 ξ 增大的方向变化,这时有 $\mu_B < \mu_A$.

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ 时, G 随 ξ 的增大而增大,系统自发地向 ξ 减小的方向变化,这时有 $\mu_B > \mu_A$.

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ 时, G 达到最小值,即系统达到平衡,这时有 $\mu_B = \mu_A$.

这和我们在相平衡用到的判据是一致的,只不过把达成平衡的两相改成达成平衡的两种物质.

理想气体混合物的平衡

如果我们知道体系中各种物质的化学势的表达式,就可以得出平衡的条件.现在我们从最简单的情况,假定 A 和 B 都是理想气体开始.

Derivation.

我们已经知道理想气体混合物的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (1)$$

我们需要根据 $\mu_B - \mu_A$ 的值判断反应是否平衡(或者自发地向哪个方向移动).将(1)代入,则有

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_A &= \left(\mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) - \left(\mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) \\ &= (\mu_B^\ominus(T) - \mu_A^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \end{aligned} \quad (2)$$

我们知道 $\mu_i^\ominus(T)$ 实际上就是纯的 i 在压力为 p^\ominus 时的摩尔Gibbs自由能,于是可以将(2)改写为

$$\Delta_r G_m = (G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (3)$$

现在,我们把 $G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)$ 记为 $\Delta_r G_m^\ominus$,这就是我们接下来要定义的标准反应Gibbs自由能变;把分压之比 $\frac{p_B}{p_A}$ 记为 Q ,这就是我们接下来将要定义的反应商.当 $\Delta_r G_m = 0$ 时,反应达

到平衡,又因为 $G_{m,A}^{\ominus}(T)$ 和 $G_{m,B}^{\ominus}(T)$ 在等温条件下都是常数,因此平衡时的 Q 满足

$$Q = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m}{RT}\right)$$

在等温条件下也是常数,这就是我们接下来要定义的平衡常数.

标准反应Gibbs自由能变

在前面的推导中首先出现了一个量,即纯的 i 在压力为 p^{\ominus} 时的摩尔Gibbs自由能 $G_{m,i}^{\ominus}(T)$.与焓相同,我们无法确定 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的绝对数值.但因为我们只需知道 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的差值,因此我们可以采用与定义标准焓变相似的办法定义一个类似的量,即标准反应Gibbs自由能变.

Definition 5B.1.3 标准反应Gibbs自由能变

由标准态的反应物完全转变为标准态的产物这一过程的Gibbs自由能的变化即为标准反应Gibbs自由能变.如果令 $\xi = 1 \text{ mol}$,则这一过程的焓变即为标准摩尔(反应)Gibbs自由能变,记为 $\Delta_r G_m^{\ominus}$.

这样,对于反应 $A \rightleftharpoons B$ 就有

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = G_{m,A}^{\ominus}(T) - G_{m,B}^{\ominus}(T)$$

可以看出,标准反应Gibbs自由能变(5B.1.3)与反应Gibbs自由能变(5B.1.1)的定义完全不同.前者强调完全转化(因此也是假想的情况),是处于标准态的所有产物与反应物的Gibbs自由能之差(或者更准确地说是它们的化学势之差);后者则是一个微分量,与系统的组成相关,并且当 $\Delta_r G = 0$ 时系统就达到平衡.

由于Gibbs自由能也是状态函数,因此Hess定律对它仍然适用.于是为了方便计算所有反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$,我们可以定义各物质的标准生成Gibbs自由能.

Definition 5B.1.4 标准生成Gibbs自由能

在标准压力下和给定的温度 T 下,由稳定单质生成物质X的标准摩尔Gibbs自由能变即X的标准摩尔生成Gibbs自由能,用符号 $\Delta_f G_m^{\ominus}(X, \text{物态}, T)$ 表示.

这样,就可以通过标准生成Gibbs自由能来推算各个反应的标准反应Gibbs自由能变.

反应商与平衡常数

前面我们已经知道了理想气体混合物的化学平衡存在平衡常数.那么,是否所有化学反应都如此呢?答案是肯定的.

Derivation.

我们考虑一个具有 k 种物质系统,并假定它们由一个化学反应联系.

在等温等压下,系统的Gibbs自由能的微分为

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i (\nu_i d\xi) = \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (1)$$

于是

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \quad (2)$$

根据4B.4.1,理想气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (3)$$

根据4B.4.2,实际气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus} \quad (4)$$

根据4C.1.2和4C.1.5,理想溶液和理想稀溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \quad (5)$$

需要注意的是 μ_i^\ominus 可能因为选取的标准态满足Henry定律还是满足Raoult定律而有所不同.

根据4C.6.1,非理想溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (6)$$

观察上述所有化学势的计算公式,我们都可以把它们写作

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (7)$$

其中 a_i 即为组分 i (广义的)活度.将(7)代入(2)就有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^k (\nu_i \ln a_i) \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left(\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

前面一项即为标准反应Gibbs自由能变的定义.现在,定义后面括号内的一项为反应商 Q .由于反应物的计量系数为负数,因此它们的活度将自然地出现在分母上,而产物的活度将出现在分子上.于是可以将(8)改写为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \quad (9)$$

当 $\Delta_r G_m = 0$ 时反应达到平衡,记此时的反应商 Q 为**标准平衡常数** K^\ominus ,于是平衡时就有

$$\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \quad (10)$$

亦即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (11)$$

一般来说,出现在(7)式中的活度 a_i 和标准态时的 μ_i^\ominus 将按照如下方式进行替换.

- a. 对于气相物质,活度 $a_i = \frac{f_i}{p^\ominus}$,其中 f_i 为组分 i 的逸度.

一般而言,我们总是近似地**假定气相为理想气体混合物**,这样就有 $a_i = \frac{p_i}{p^\ominus}$.
选取的标准态即为纯的气体 i 在指定温度 T 和标准压力 p^\ominus 下的状态.

- b. 对于溶液(不管是液相还是固相),我们一般讨论稀溶液的溶质,并有 $a_i = \frac{a_{i,c}}{c^\ominus}$.

如果**假定溶液是理想的**,就有 $a_i = \frac{c_i}{c^\ominus}$,其中 c_i 为 i 的物质的量浓度, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

选取的标准态即为物质的量活度 $a_{i,c} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (非理想情况)或浓度 $c_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (理想情况).

- c. 对于纯的液相或固相,化学势不变,其活度就恒定为1,标准态即为纯的液相或固相.

一般的稀溶液的溶剂(例如水溶液中的水) x_s 几乎恒定为1,根据Raoult定律

$$\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s$$

其化学势变化很小且几乎与纯态一致,因此这时也可以将溶剂视为纯液相,活度恒定为1,标准态即为纯溶剂.

事实上,为了方便考虑,在无特殊说明的情况下总是假定我们的反应体系是理想混合物(气相为理想气体混合物,溶液相为理想溶液或理想稀溶液).

这样,所有的活度的量纲¹为1,因而平衡常数 K^\ominus 的量纲也为1.

现在我们可以说,任意的反应都存在反应商和平衡常数.

Definition 5B.1.5 反应商与平衡常数

对于一个化学反应,其**反应商** Q 定义为

$$Q = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

其中 ν_i 为物质 i 的化学计量数, a_i 为选定标准态后的活度.

¹通俗地说,物理量的量纲就是它的单位.

标准平衡常数 K^\ominus (亦称为热力学平衡常数)定义为反应平衡(即 $\Delta_r G_m = 0$)时的反应商,满足

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

需要注意,如果选定的标准态不同,那么活度和标准反应Gibbs自由能都会发生变化.

上述定义中的最后一个式子是非常重要的,它将处于标准态的各物质与平衡时的体系联系在了一起,成为沟通理想和现实的桥梁.从今往后,只要知道反应在某一温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus$,我们就能知道该温度下的平衡常数,进而方便地计算平衡时系统的组成.

由反应焓变和熵变求算反应Gibbs自由能变

Gibbs自由能 G 是难以测定的状态函数,因而反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也是难以直接测定的.因此,我们需要考虑以容易测定的量来计算 $\Delta_r G_m^\ominus$.

Derivation.

在恒定温度 T 下,首先有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus$$

又根据Gibbs自由能的定义

$$G_{m,i}^\ominus = H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus$$

其中 $H_{m,i}^\ominus$ 和 $S_{m,i}^\ominus$ 分别为纯的 i 在标准态下的摩尔焓和摩尔熵.

采取我们在3D.3.3中已经给出的物质的规定熵作为其标准摩尔熵,代入上式就有于是我们就有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i (H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

其中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 分别为反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变.

Theorem 5B.1.6 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 求算 $\Delta_r G_m^\ominus$

我们有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

这样就可以由反应的标准摩尔焓变和熵变求算标准摩尔Gibbs自由能变.需要注意的是,所使用的数据要求温度为 T .

我们将在下一节讨论温度对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响.

5B.2 条件对化学平衡的影响

Le Chatelier原理²

除了Hess定律之外,我们在普通化学中学到的另一个重要的经验定律就是Le Chatelier原理.

Theorem 5B.2.1 Le Chatelier原理

化学平衡是动态平衡,如果改变影响平衡的一个因素,平衡就向能够减弱(或消除)这种改变的方向移动,以抗衡该改变.

需要注意的是,如果反应体系的多个条件同时发生了改变,Le Chatelier原理可能失效.

如果你学习过楞次定律,就会发现它们实际上都是负反馈调节的经典的例子³.我们将在接下来的几小节中用严谨的推导说明这一原理的正确性,并定量地衡量条件变化对化学平衡的影响.

温度对化学平衡的影响——van't Hoff公式

温度对化学平衡的影响是很常见的.恒压条件下装有 N_2O_4 的容器,随着温度升高其颜色会变浅;抽成真空的容器放入 CaCO_3 ,容器内气体的压力随着温度升高而增大,等等.究其原因,是因为各物质的标准摩尔Gibbs自由能会随温度变化而变化.现在我们来具体推导温度对平衡的影响.

Derivation.

根据3F.2.7(或4B.3.3),纯物质*i*的标准摩尔Gibbs自由能满足

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{\text{m},i}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p = -\frac{H_{\text{m},i}^{\ominus}}{T^2} \quad (1)$$

又因为

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^{\ominus} \quad (2)$$

将(2)代入(1)中有

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^{\ominus} \right) \right]_p = \sum_{i=1}^k \nu_i \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{\text{m},i}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p \\ &= \sum_{i=1}^k \nu_i \left(-\frac{H_{\text{m},i}^{\ominus}}{T^2} \right) = -\frac{\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{T^2} \end{aligned} \quad (3)$$

又因为标准平衡常数 K^{\ominus} 满足

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} \quad (4)$$

²音译为“勒夏特列”,这就是我们所熟知的勒夏特列原理.

³笔者曾经读过一篇名为《勒夏特列原理与老庄思想》的文章,其中提到了《道德经》中“反者,道之动”与该原理的相似性.

将(4)代入(3)中有

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (5)$$

这就是van't Hoff公式.

将此式在等压条件下移项积分就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT \quad (6)$$

或其不定积分形式

$$\ln K^\ominus(T) = \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \quad (7)$$

积分常数可以由给定的数据求得(例如给出的298.15 K下的各标准数据).

如果假定反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化不大,就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

你可以发现此式与Clausius-Clapeyron方程是极其相似的.事实上,如果你愿意的话,可以把所有相平衡都当作化学平衡处理,这在物理上是等价的.

如果已知反应的标准等压热容变化 $\Delta C_{p,m}$,根据**5A.3.1**Kirchhoff定律

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} dT \quad (9)$$

就有不妨对 $\Delta C_{p,m}$ 做Taylor展开(一般展开两到三项即可满足精度需求),就有

$$\Delta C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (10)$$

然后将(10)代入(9)并写成不定积分形式,就有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \int \Delta C_{p,m} dT = \Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \quad (11)$$

理论上,(11)式中的积分常数 ΔH_0 为该反应在0 K时的标准焓变,不过在温度接近近绝对零度时(10)的Taylor展开将失效,因此最好只把它当作一个常数,不去深究其物理意义.这一常数亦可以通过给定温度下的标准焓变得出.

由此,我们将(11)代入(7)可得

$$\begin{aligned} \ln K^\ominus(T) &= \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \\ &= \int \frac{1}{RT^2} \left(\Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \right) dT + I \\ &= \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_0}{T} + a \ln T + \frac{1}{2}bT + \frac{1}{6}cT^2 + \dots \right) + I \end{aligned} \quad (12)$$

这样,只需要知道某一给定温度 T_0 下反应的标准平衡常数 $K^\ominus(T_0)$ 和标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(7)式求出积分常数 I ,再由 ΔC_p 对 T 的级数展开式和 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(11)求得另一积分常数 ΔH_0 ,进而根据(12)式求出任意温度 T 下反应的标准平衡常数.

Theorem 5B.2.2 van't Hoff公式

等压条件下有

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

van't Hoff公式的积分形式和各种近似计算的方式已经在前面的推导中给出.

如果将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视作常数,就可以得出以下经验定律.

Theorem 5B.2.3 温度对平衡的影响

如果一个反应是放热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$),那么温度升高会使得 K^\ominus 减小,平衡逆向移动.

如果一个反应是吸热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$),那么温度升高会使得 K^\ominus 增大,平衡正向移动.

这里的逆向或正向移动对应 $d\xi < 0$ 或 $d\xi > 0$.这是符合Le Chatelier原理的,即温度升高会使得平衡向吸热的方向移动,以期阻止温度升高带来的影响.

压力对化学平衡的影响

尽管标准平衡常数 K^\ominus 与压力 p 无关,但在特定的系统中以特定的手段改变压力 p 仍然会导致平衡移动.我们从最简单的改变压力的方式,即等温压缩体积开始.

Derivation.

设系统的总压力为 p ,组分 i 的摩尔分数 $x_i = \frac{p_i}{p}$.

于是有

$$K^\ominus = \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \quad (1)$$

如果我们令 $K_x = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i}$,就有

$$\ln K^\ominus = \ln K_x + \frac{p}{p^\ominus} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (2)$$

在恒定温度下, K^\ominus 是常数.将(2)式对 p 求偏微分可得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (3)$$

考虑到各组分都是理想气体,因此

$$\Delta_r V_m = \sum_{i=1}^k \nu_i V_{m,i} = \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (4)$$

代入(3)式可得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V_m}{RT} \quad (5)$$

通过 K_x 可以相对地衡量体系的组成.从(5)可以看出,如果 $\Delta_r V_m < 0$,则 K_x 随 p 的增大而增大,反之则 K_x 随 p 的增大而减小.

总结地说,压力增大会使得平衡向体积减小的方向移动.