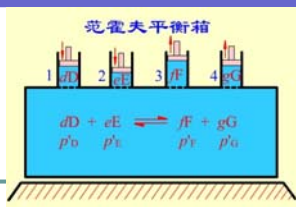


第五章 化学平衡



苏州大学

Edited by SunRu

► down

第五章 化学平衡 (contents)

- 5.1 化学反应的方向和限度——化学反应等温式
- 5.2 化学反应的平衡常数
- 5.3 化学反应的标准摩尔Gibbs自由能变化值
- 5.4 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响
- 5.5 同时化学平衡
- 5.6 反应的耦合
- 5.7 近似计算

SudaS.R.

2

本章学习目的和要求以及考核目标

1. 理解化学反应等温式及其应用。
2. 理解 $\Delta_r G_m^\ominus$ 意义，会运用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 估计反应的可能性。
3. 理解气相反应、复相反应的平衡常数表示式及其相互关系。
4. 能根据 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的表值计算平衡常数。
5. 了解平衡常数与温度、压力的关系和惰性气体对平衡组成的影响，并掌握其计算方法。

SudaS.R.

3

第五章 化学平衡

一般地，化学反应均能同时向正逆两个方向进行：



当两个方向反应速率相等时，我们就说反应达到了平衡。其特点是：

平衡时，各物质的数量均不再随时间改变，且反应物与生成物的量之间有一定的关系，外界条件不变，此状态不变。从宏观上讲，化学平衡是静态的，但从微观上看，则是动态的。

共同特点：

化学反应是一个宏观过程，因而它的方向、限度以及平衡条件、平衡时各物质量之间的关系都可用热力学基本原理和规律来解决。

SudaS.R.

4

5.1 化学反应的平衡条件 P297

一、化学反应的方向与限度

对任意不做非膨胀功的封闭系统，当系统有微小的变化时，有

对化学反应系统，引入反应进度的概念，则

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \text{即} \quad dn_B = \nu_B d\xi$$

因此，基本公式可表示为：

SudaS.R.

5

等温、等压条件下：

这两个公式适用条件：

- (1) _____ 的化学反应；
- (2) 反应过程中，各物质的化学势 μ_B 保持不变。

SudaS.R.

6

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m$$

保持 μ_B 不变的条件是：

- 在**有限量**的系统中，反应的进度 ξ 很小，系统中各物质数量的微小变化，不足以引起各物质浓度的变化，因而其化学势不变。
- 设想是在**很大的系统**中发生了一个单位的化学反应，此时各物质的浓度也基本上没有变化，相应的化学势也可看作不变。

SudaS.R.

7

判断化学反应的方向与限度

用 $\Delta_r G_m$ 、 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 、 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ 作判据都是_____的。

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B < 0 \quad \text{反应自发地向右进行}$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B > 0 \quad \text{反应自发地向左进行}$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad \text{反应达到平衡}$$

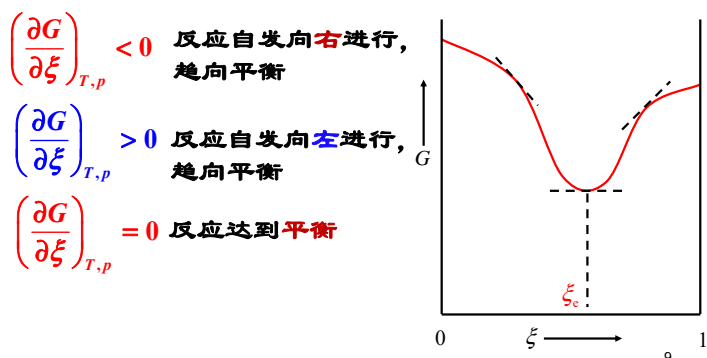
这就是化学平衡条件。

SudaS.R.

8

判断化学反应的方向与限度

用 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ 判断，这相当于 $G \sim \xi$ 曲线上的斜率；
因为是微小变化，反应进度处于0~1mol之间。



SudaS.R.

9

为什么化学反应通常不能进行到底？ P299

一般地，反应物与产物处于同一系统的反应都是可逆的，不能进行到底。

只有逆反应与正反应相比小到可以忽略不计的反应，可以粗略地认为可以进行到底。这主要是由于存在_____的缘故。

反应一旦进行，反应物之间，反应物与产物之间要发生混合，而**混合熵**_____。由_____得知，将使 Gibbs 自由能减小。

SudaS.R.

10

为什么化学反应通常不能进行到底？

ig. 气相反应 $D + E \rightleftharpoons 2F$

$$t = 0 \quad \xi = 0 \quad n_D^0 \quad n_E^0 \quad n_F^0$$

$$t = t \quad \xi = \xi \quad n_D \quad n_E \quad n_F$$

偏摩尔量的_____：

$$G = \sum_B n_B \mu_B = n_D \mu_D + n_E \mu_E + n_F \mu_F$$

$$= n_D \left(\mu_D^\ominus + RT \ln \frac{p_D}{p^\ominus} \right) + n_E \left(\mu_E^\ominus + RT \ln \frac{p_E}{p^\ominus} \right) + n_F \left(\mu_F^\ominus + RT \ln \frac{p_F}{p^\ominus} \right)$$

SudaS.R.

11

$$G = \left\{ (n_D \mu_D^\ominus + n_E \mu_E^\ominus + n_F \mu_F^\ominus) + (n_D + n_E + n_F) RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right\} + RT \sum_B n_B \ln x_B$$

$$\text{设 } n_D^0 = n_E^0 = 1 \text{ mol} \quad n_F^0 = 0 \quad p = p^\ominus$$

则在反应的任意时刻：

$$n_D = n_E$$

$$n_F = 2(1 - n_D)$$

$$n_D + n_E + n_F = 2$$

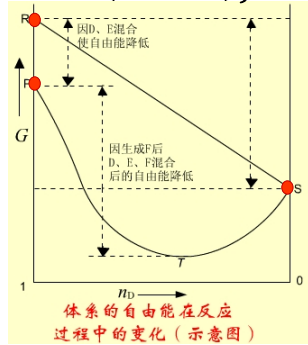
SudaS.R.

12

为什么化学反应通常不能进行到底？ P300

$$G = \left\{ n_D (\mu_D^\ominus + \mu_E^\ominus - 2\mu_F^\ominus) + 2\mu_F^\ominus \right\} + 2RT \left\{ n_D \ln \frac{n_D}{2\text{mol}} + \left(1 - n_D\right) \ln \left(1 - \frac{n_D}{1\text{mol}}\right) \right\}$$

原因：

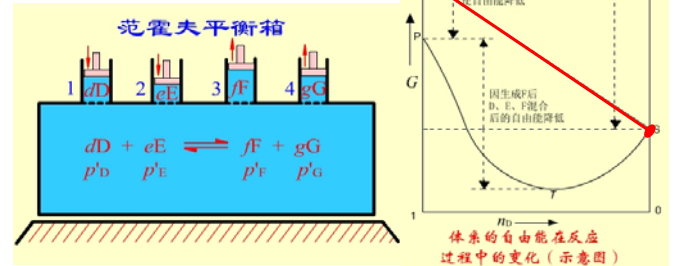


SudaS.R.

13

为什么化学反应通常不能进行到底？

若要使反应进行到底，需在van't Hoff 平衡箱中进行，防止反应物之间或反应物与产物之间的任何形式的混合，才可以使反应从 **R** 点直接到达 **S** 点。



SudaS.R.

14

二、化学反应的亲势P301

1922年比利时数学家/热力学专家德·唐德 (De donder)，从事牛顿力学的化学亲合力和吉布斯自由能以及不可逆过程热力学方面的研究工作。

$$A \stackrel{\text{def}}{=} - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\text{即 } A = -\Delta_r G_m = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\text{则 } dG = -SdT + Vdp - Ad\xi$$

对于一般的化学反应，等温等压下

若 $A > 0$ ，反应**正向**进行

若 $A < 0$ ，反应**逆向**进行

若 $A = 0$ ，反应达**平衡**

SudaS.R.

15

1927年，第五届索尔维会议，物理学大师齐聚一堂

我只是说说而已哦！



史上最牛科学家合影，就是这群神人让我们的学生时代永远有答不完的数理化题！

<https://weibo.com/p/1001603709046581532456>

- 后排左起：皮卡尔德，亨利厄特，埃伦费斯特，赫尔岑，德唐德，薛定谔，费尔夏费尔特，泡利，海森堡，富勒，布里渊
- 中排左起：德拜，克努森，布拉格，克莱默，狄拉克，康普顿，德布罗意，波恩，波尔
- 前排左起：朗缪尔，普朗克，居里夫人，洛伦兹，爱因斯坦，朗之万，古伊，威尔逊，理查森

SudaS.R.

16

三、化学反应等温方程 P301

1. 气相反应

理想气体混合物中B的化学势表达式为：

对于非理想气体混合物，压力换成逸度，即

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B \gamma_B}{p^\ominus}$$

上式可用于任何气体混合物（理想的或非理想的，因为对ig， $f_B = p_B$ ）。

SudaS.R.

17

◆ 范霍夫等温方程

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \sum_B \nu_B \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

$$= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

$$= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln Q_f$$

——化学反应等温方程式

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

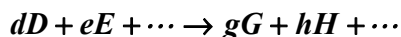
SudaS.R.

18

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln Q_f$$

逸度商: $Q_f = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$

例如, 对于任意气相反应



$$Q_f = \frac{\left(\frac{f_G}{p^\ominus} \right)^g \left(\frac{f_H}{p^\ominus} \right)^h \dots}{\left(\frac{f_D}{p^\ominus} \right)^d \left(\frac{f_E}{p^\ominus} \right)^e \dots}$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln Q_f$$

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 称为化学反应标准摩尔Gibbs自由能变化值, 仅是温度的函数。则

代入上式得: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_f$

化学反应达平衡时 _____ 即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln (Q_f)_e$$

↓
热力学标准平衡常数

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln (Q_f)_e$$

↓
热力学标准平衡常数

$$K_f^\ominus = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad \text{无量纲}$$

$$\therefore \Delta_r G_m = -RT \ln K_f^\ominus + RT \ln Q_f$$

——化学反应等温方程式

对ig.

$$\Rightarrow \begin{cases} Q_p < K_p^\ominus & \Delta_r G_m < 0 & \text{正向自发} \\ Q_p = K_p^\ominus & \Delta_r G_m = 0 & \text{达平衡} \\ Q_p > K_p^\ominus & \Delta_r G_m > 0 & \text{正向不自发} \end{cases}$$

◆ $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的意义、区别与联系

(1) $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)$ 是反应物、产物皆处于 _____, 并且维持标准态不变, 进行一个单位反应时体系的自由能改变值。

$\Delta_r G_m$ 是在指定条件下 化学反应进行 的度量, _____ 的自由能差值。

对指定反应,

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$

$\Delta_r G_m^\ominus$ 是标准态的自由能差值, 是 _____ 的物理量;

K_p^\ominus 是反应达平衡时, 产物与反应物的压力商, 是 _____ 的物理量。上式的相等只是 _____ 的相等, 只有计算的意义, 不是 _____ 的等同; 更不能将 _____ 理解为反应达平衡时的自由能差值, 反应达平衡时 _____。

(3) $\Delta_r G_m^\ominus$ 是决定反应进行 _____ 的物理量;

$\Delta_r G_m$ 是决定反应进行 _____ 的物理量。

2、液相反应P303

(1) 在理想液态混合物中任一组分化学势为：

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

对于非理想液态混合物，利用活度概念，则

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$$

$\mu_B^*(T, p)$ 不是标准态的化学势。因为它的压力是 p 而不是标准压力 p^\ominus ，如将压力 p 换成 p^\ominus ，则应加上一个校正项，即

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp$$

SudaS.R.

25

$$\text{或 } \mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p V_B dp$$

忽略压力对液态系统的影响，得

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln a_B$$

则

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B(T, p, x_B) = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$\text{当系统达平衡时，有 } \Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

$$\Rightarrow \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = -RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$\text{或 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = -RT \ln K_a$$

SudaS.R.

26

(2) 在理想稀溶液中，溶质服从Henry定律：

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

若对Henry定律发生偏差，得

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B}$$

$\mu_B^*(T, p)$ 不是标准态化学势。

$$\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T, p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p V_B dp \approx \mu_B^*(T, p^\ominus)$$

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_{x,B}^\ominus(T) + RT \ln a_{x,B}$$

SudaS.R.

27

如果溶质浓度用质量摩尔浓度表示，得：

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p, m_B) &= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{\gamma_{m,B} m_B}{m^\ominus} \\ &= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln a_{m,B} \\ &\approx \mu_{m,B}^\ominus(T) + RT \ln a_{m,B} \end{aligned}$$

如果溶质浓度用物质的量浓度表示，得：

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p, c_B) &= \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^\ominus} \\ &= \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln a_{c,B} \\ &\approx \mu_{c,B}^\ominus(T) + RT \ln a_{c,B} \end{aligned}$$

SudaS.R.

28

显然在理想稀溶液中，溶质化学势：

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B(T, p, m_B) = \mu_B(T, p, c_B)$$

但是 $\mu_{x,B}^\ominus(T) \neq \mu_{m,B}^\ominus(T) \neq \mu_{c,B}^\ominus(T)$

因为对数项中的数值也都不相等。

$$\text{总结： } \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = -RT \ln K_a$$

$$K_a = \prod_B a_B^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{\gamma_{c,B} c_B}{c_B^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{\gamma_{m,B} m_B}{m_B^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

$$K_a = f(T, p) \approx f(T)$$

SudaS.R.

29

5.2 化学反应的平衡常数P307

一、热力学标准平衡常数

$$\Rightarrow K^\ominus = \exp \left[- \frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right]$$

SudaS.R.

30

1、气相反应的标准平衡常数

(1) 理想气体

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Q_p < K_p^\ominus & \Delta_r G_m < 0 & \text{正向自发} \\ Q_p = K_p^\ominus & \Delta_r G_m = 0 & \text{达平衡} \\ Q_p > K_p^\ominus & \Delta_r G_m > 0 & \text{正向不自发} \end{cases}$$

SudaS.R.

31

(2) 非理想气体

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_f = -RT \ln K_f^\ominus + RT \ln Q_f$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Q_f < K_f^\ominus & \Delta_r G_m < 0 & \text{正向自发} \\ Q_f = K_f^\ominus & \Delta_r G_m = 0 & \text{达平衡} \\ Q_f > K_f^\ominus & \Delta_r G_m > 0 & \text{正向不自发} \end{cases}$$

SudaS.R.

32

2、液相反应的标准平衡常数 P309

(1) 液态混合物反应系统

理想液态混合物：

非理想液态混合物：

$$K_a^\ominus = \prod_B (a_B)_e^{\nu_B}$$

SudaS.R.

33

(2) 溶液反应系统

理想稀溶液：

非理想稀溶液：

$$K_a^\ominus = \prod_B (a_{x,B})_e^{\nu_B} = \prod_B (a_{m,B})_e^{\nu_B} = \prod_B (a_{c,B})_e^{\nu_B}$$

SudaS.R.

34

3. 复相反应的标准平衡常数 P310

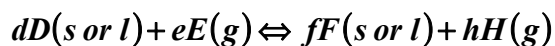
什么是复相化学反应？

有 _____ (液相、固体) 共同参与的反应称为复相化学反应。

只考虑凝聚相是 _____ 的情况，纯态的化学势就是它的标准态化学势，所以复相反应的热力学平衡常数只与气态物质的压力有关。

SudaS.R.

35



气体可作ig.处理，凝聚相不形成固溶体或溶液，
∴ 纯固体（液体） $a=1$

SudaS.R.

36

<p>SudaS.R.</p> <p>37</p>	<p>如：$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$</p> <p>若凝聚相为纯物质而不形成混合物，且气体为理想气体，则达到平衡时有</p> $\sum_B \nu_B \mu_B = (\mu_{\text{CaO}}^* + \mu_{\text{CO}_2}^\ominus - \mu_{\text{CaCO}_3}^*) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right) = 0$ $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} = \exp \left(- \frac{\mu_{\text{CaO}}^* + \mu_{\text{CO}_2}^\ominus - \mu_{\text{CaCO}_3}^*}{RT} \right)$ <p>对于纯固体或纯液体，$\mu_B^*(T, p) \approx \mu_B^\ominus(T, p^\ominus)$；温度一定，上式右边为一常数，则</p> <p>SudaS.R.</p> <p>38</p>
<p>$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$</p> <p>所以复相化学反应的热力学平衡常数及经验平衡常数只与气态物质的压力有关，与凝聚相无关。</p> <p>p_{CO_2} 为平衡时 CO_2 的分压，称为 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的_____。显然这压力在定温下_____。</p> <p>SudaS.R.</p> <p>39</p>	<p>解离压力（分解压力）：固体物质分解产生气体的化学平衡中，达平衡时_____（定温下有定值）。</p> <p>解离温度：离解压力为_____时分解达平衡的温度。</p> <p>$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$</p> <p>SudaS.R.</p> <p>40</p>
<p>【例1】已知反应 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$，298K时，$\Delta_r G_m^\ominus = 5.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，试求：</p> <p>(1) 将放在抽成真空的容器中，达分解平衡时，容器中总压力为多少？</p> <p>(2) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 的分解压为多少？</p> <p>(3) 将 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 放入原已盛有 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 压力为 40kPa 的容器中，达分解平衡时，容器中总压力为多少？</p> <p>SudaS.R.</p> <p>41</p>	<p>二、经验平衡常数 P313</p> <p>1. 气相反应 $dD + eE \rightarrow fF + gG$</p> $K_f^\ominus = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{\gamma_B p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$ $= \frac{\gamma_G^g \gamma_H^h}{\gamma_D^d \gamma_E^e} \cdot \frac{p_G^g p_H^h}{p_D^d p_E^e} (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B} = K_\gamma \cdot \frac{p_G^g p_H^h}{p_D^d p_E^e} (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$ <p>注意：K_γ 不是平衡常数，只是逸度因子的组合！</p> <p>SudaS.R.</p> <p>42</p>

气相反应 $dD + eE \rightarrow fF + gG$

$$K_f^\ominus = K_\gamma \cdot \frac{p_G^g p_H^h}{p_D^d p_E^e} (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

(1) 用压力表示的经验平衡常数 K_p :

$$K_p \text{ 量纲: 压力 }^{\sum_B \nu_B}$$

则

(2) 用摩尔分数 x 表示的经验平衡常数 K_x

$$= K_p \cdot p^{-\sum_B \nu_B} \quad \text{无量纲}$$

p 为总压

(3) 用物质的量浓度 c 表示的经验平衡常数 K_c

$$\text{量纲: 浓度 }^{\sum_B \nu_B}$$

说明: 对ig.

$$(1) \quad K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B} = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = K_c \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

对于 $\sum_B \nu_B = 0$ 的反应:

(2) K_p 、 K_x 、 K_c 为经验平衡常数

2、对于液相反应还有 K_a 、 K_c 、 K_m 、 K_x

$$K_a = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$K_c = \prod_B c_B^{\nu_B}$$

$$K_m = \prod_B m_B^{\nu_B}$$

$$K_x = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

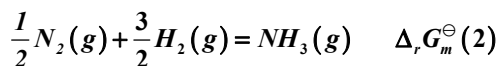
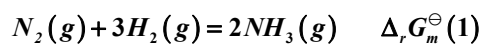
3、平衡常数的实验测定

通过测定平衡时各组分的浓度计算 K^\ominus

化学法: 常采用降温、移走催化剂、加入溶剂冲淡等方法中止反应。

物理法: 测定平衡反应系统某一物理量, 如压力、气体体积、折光率、电导、光吸收等, 一般不会影响平衡, 而且可以连续测定。

注意: K 与方程式的写法, 如



显然, 化学反应方程中计量系数呈比例关系, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值也呈比例关系, 而 K_f^\ominus 值则呈倒数的关系。

填空题

【例2】1000K时ig.反应 $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 10.293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则该反应的 $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$ kPa.

【例3】ig.反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 在300°C, p^\ominus 下进行, 其 $K_c = 10 \text{ mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6$, 则 $K_x = \underline{\hspace{2cm}}$.

SudaS.R.

49

5.3 化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ P356

在温度 T 时, 当反应物和生成物都处于标准态, 发生反应进度为1 mol的化学反应的Gibbs自由能变化值, 称为标准摩尔反应Gibbs自由能变化值, 用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 表示。

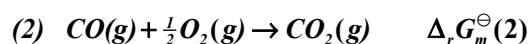
一、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的用途

1、计算热力学标准平衡常数

SudaS.R.

50

2、计算实验不易测定的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 和平衡常数
例如, 求 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数。



SudaS.R.

51

3、近似估计反应的可能性

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p$$

只能用 $(\Delta_r G_m)_{T,p,W_f=0}$ 判断反应的____, 而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 一般只反映反应的_____。

而当 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的绝对值很大时, 基本上决定了 $\Delta_r G_m$ 的值, 所以可以用来近似地估计反应的可能性。

(1) 反应基本不能正向进行;

(2) 改变反应外界条件, 使反应能进行;

(3) 存在反应进行的可能性;

(4) 反应有可能进行, 平衡位置对产物的生成有利。

SudaS.R.

52

二、获得 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法 P317

1. 易测反应 $K_a \Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus$

Hess定律 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{已知}) \Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus(\text{未知})$

2. 热化学方法

3. 电化学方法

4. 统计热力学方法: 配分函数 $q \Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus$

5. $\Delta_f G_m^\ominus \rightarrow \Delta_r G_m^\ominus$

下册讲

见chap07

SudaS.R.

53

三、标准摩尔生成Gibbs自由能 P318

1. 定义: 在 p^\ominus 下, 由_____ (包括纯ig. s、l) 生成_____物质时反应的标准Gibbs自由能的变化值, 称为该物质的标准摩尔生成Gibbs自由能。

符号: _____ 单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. 说明

(1) 最稳定单质

(2) $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 298.15K时的数据见P529表15

(3) $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) =$

P319例5.1, 例 5.2

SudaS.R.

54

3. 对于离子, 规定

$\Delta_f G_m^\ominus(B, aq.)$ 与 $\Delta_f G_m^\ominus(B)$ 的关系?

液相反应 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B, aq.)$

298.15K时一些离子的数据见P544表17

SudaS.R.

55

四、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数值的用处

298.15K时的数据见P529表15和P544表17

(1) 计算任意反应在298.15 K时的 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

(2) 判断反应的可能性

在有机合成中, 可能有若干条路线, 用计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法, 看哪条路线的值最小, 则可能性最大。

若 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值是一个很大的正数, 则该反应基本上不能进行。

(3) $\Delta_f G_m^\ominus \Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p$

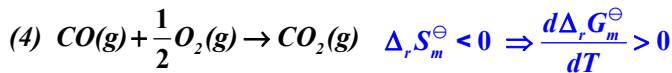
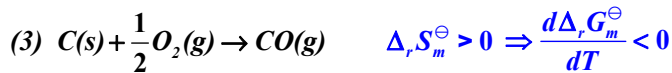
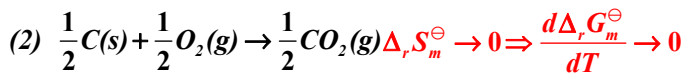
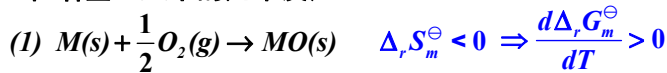
根据 K_p 与温度的关系, 可以决定用升温还是降温的办法使反应顺利进行。

SudaS.R.

56

Ellingham 图(P321) $\Delta_r G_m^\ominus \sim T$

在冶金工业中的几个反应:

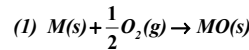


$$\frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} = -\Delta_r S_m^\ominus \quad \text{这些变化可用Ellingham图表示}$$

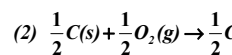
SudaS.R.

57

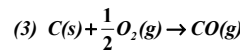
Ellingham 图



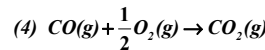
$$\Delta_r S_m^\ominus < 0 \Rightarrow \frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} > 0$$



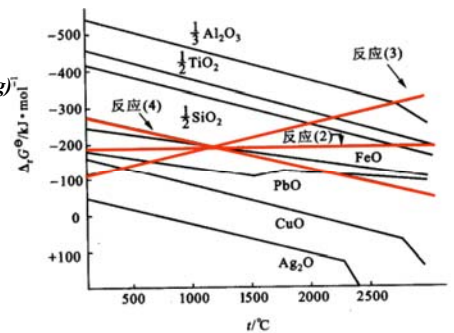
$$\Delta_r S_m^\ominus \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} \rightarrow 0$$



$$\Delta_r S_m^\ominus > 0 \Rightarrow \frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} < 0$$



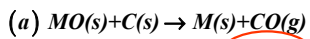
$$\Delta_r S_m^\ominus < 0 \Rightarrow \frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} > 0$$



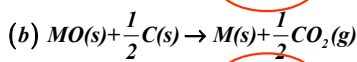
SudaS.R.

58

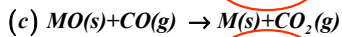
金属氧化物MO(s)的还原过程是O离开了M, 即 $MO \rightarrow M + O$, 同时C(s)或CO(g)接受了O变成了CO(g)或CO₂(g), 这可以理解成M和C(s)或CO(g)对O的竞争。还原过程可以用以下三个反应式概括:



$$\Delta_r G_m^\ominus(a) = \Delta_r G_m^\ominus(3) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$



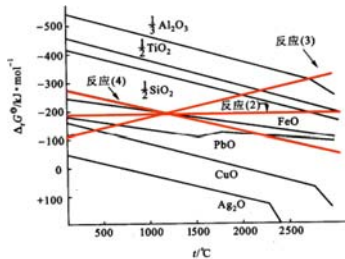
$$\Delta_r G_m^\ominus(b) = \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(c) = \Delta_r G_m^\ominus(4) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$

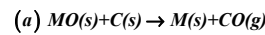
当 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 时, 反应才可能向右进行

代表金属还原的反应(1)线应该在反应(2)(3)(4)线之下!

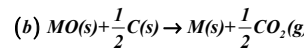


SudaS.R.

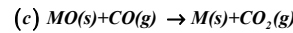
59



$$\Delta_r G_m^\ominus(a) = \Delta_r G_m^\ominus(3) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(b) = \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$

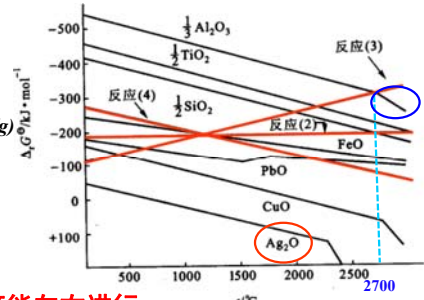


$$\Delta_r G_m^\ominus(c) = \Delta_r G_m^\ominus(4) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$

当 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 时, 反应才可能向右进行

代表金属还原的反应(1)线应该在反应(2)(3)(4)线之下才能进行金属的还原反应!

Ag₂O(s)可以通过反应(a)(b)(c)进行还原, 而Al₂O₃(s)只有在2700°C以上才能通过(a)式还原。



SudaS.R.

60

5.4 温度、压力及惰气对化学平衡的影响P323

“勒沙特列原理 (Le Chatelier's principle)”：

又名“化学平衡移动原理”、“勒夏特列原理”，由法国化学家勒沙特列于1888年发现。是一个定性预测化学平衡点的原理，其具体内容为：如果_____（如浓度、压强、温度等），化学平衡就被破坏，并向_____的方向移动。

SudaS.R.

61

一、温度的影响 P323

吉-亥方程

SudaS.R.

62

温度对化学平衡的影响

1、若温度区间不大或 $\Delta_r C_p \approx 0$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视为与温度无关的常数，得积分式为：

SudaS.R.

64

温度对化学平衡的影响

2、若温度区间较大，则必须考虑 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度的关系。已知：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT \\ &= \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \dots\end{aligned}$$

代入van't Hoff 微分式，得

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R}T + \dots$$

SudaS.R.

65

温度对化学平衡的影响

移项积分，得：

$$\ln K^\ominus = \left(\frac{-\Delta H_0}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \dots + I$$

ΔH_0 , I 为积分常数，可从已知条件或表值求得。

代入 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ，得

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 + \dots - IRT$$

这样可计算任何温度时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 或 K^\ominus 。

SudaS.R.

66

低压气相反应

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

$$\because K_p^\ominus = K_c^\ominus \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\therefore \frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} + \frac{\sum_B \nu_B}{T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\therefore \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \sum_B \nu_B RT}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2} \quad \text{——等容式}$$

SudaS.R.

67

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} & Q_p = \Delta H \\ \left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2} & Q_V = \Delta U \end{cases}$$

SudaS.R.

68

温度的影响——等压式例题4

例4: 化学反应 $A(s) = B(s) + D(g)$

在25°C时 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$; $K^\ominus < 1$ 。若反应的

$\Delta_r C_{p,m} = 0$, 则温度升高, K^\ominus 如何变化?

SudaS.R.

69

二、压力的影响 P325

1. ig.

$$\text{即} \left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p} \right)_T = 0$$

而 $K_x = f(T, p)$ 则

即_____随压力而移动

SudaS.R.

70

$$\begin{cases} \sum_B \nu_B > 0 \text{ 或 } \Delta_r V_m > 0 \text{ 则 } \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T < 0 \\ K_x \text{ 随 } p \uparrow \text{ 而 } \downarrow \\ \sum_B \nu_B < 0 \text{ 或 } \Delta_r V_m < 0 \text{ 则 } \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T > 0 \\ K_x \text{ 随 } p \uparrow \text{ 而 } \uparrow \end{cases}$$

结论: 加压对体积_____的反应有利!

SudaS.R.

71

2. 凝聚相

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = V_m^*(B) \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = \Delta V_m^*(B)$$

$$\Delta \mu_B^* = -RT \ln K_a \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_m^*(B)}{RT}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta V_m^*(B) > 0 \text{ 则 } K_a \text{ 随 } p \uparrow \text{ 而 } \downarrow \\ \Delta V_m^*(B) < 0 \text{ 则 } K_a \text{ 随 } p \uparrow \text{ 而 } \uparrow \end{cases} \quad \text{P327例5.4}$$

P219 NO.3.20; P426 NO.6.12

石墨 \Rightarrow 金刚石 $5 \times 10^9 \text{ Pa}$

SudaS.R.

72

例5: 已知C(金刚石)和C(石墨)在298.15K时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为2.87和0 kJ·mol⁻¹, 又已知298.15K及标准压力时二者的密度分别为3.513×10³kg·m⁻³和2.260×10³kg·m⁻³, 试问

- 1) 在298.15K和 p^\ominus 下, 石墨与金刚石何者较为稳定?
- 2) 在298.15K时, 需要多大的压力才能使石墨转变为金刚石?

三、惰性气体的影响 ($p_{\text{总}}$ 一定, 与___效果相同)

P327

$$K_p = K_x \cdot p^{\sum \nu_B} = \prod_B x_B^{\nu_B} \cdot p^{\sum \nu_B} = \prod_B n_B^{\nu_B} \cdot \left(\frac{p}{n_{\text{总}}} \right)^{\sum \nu_B}$$

不变

$$= K_n \left(\frac{p}{n_{\text{总}}} \right)^{\sum \nu_B}$$

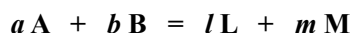
结论: 添加惰性气体, 化学平衡都是向分子数___的方向移动, 与减压的效果相同。

- 对于分子数增加的反应, 加入水气或氮气, 会使反应物转化率提高, 使产物的含量增加。

- 反之, 对于分子数减少的反应, 加入惰性气体, 会使反应向左移动。

P328例5.5

四、其它——反应物配比对平衡转化率的影响

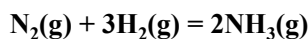


$$\text{令: } r = n_B/n_A \quad (0 < r < \infty)$$

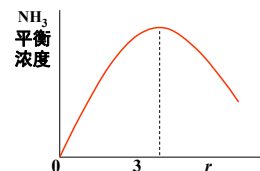
总压恒定时: y_L (产物的平衡含量) = $f(r)$

当 $r = b/a$ 时, y_L (产物的平衡含量) 有一极大值。

例:



$$\text{令: } r = n_{H_2}/n_{N_2}$$



结论:

温度: 改变标准平衡常数 K^\ominus 而影响平衡。

其它因素: 压力、惰性气体、配料比等, 不能改变 K^\ominus 但对于气体化学计量系数代数和 $\sum \nu_B(g) \neq 0$ 的反应, 能改变其平衡转化率。

5.5 同时化学平衡 P329

同时平衡: 一种或多种组分同时参加两个以上独立反应, 所达到的平衡。

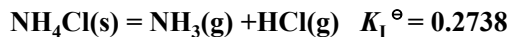
平衡时其组成同时满足几个反应的平衡。

独立反应: 相互之间没有线性组合关系的反应。

◆ **特别提示:** 同时参加多个独立反应的组分, 其平衡组成_____!!

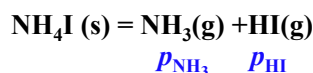
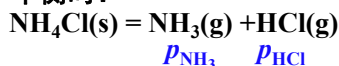
同时化学平衡 (例题6)

例6: 系统中两种铵盐同时发生分解反应:



求: 平衡组成?

解: 平衡时:



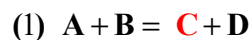
SudaS.R.

79

5.6 反应的耦合 P332

耦合反应 (coupling reaction)

设系统中发生两个化学反应, 若一个反应的产物在另一个反应中是反应物之一, 则这两个反应称为耦合反应。例如:



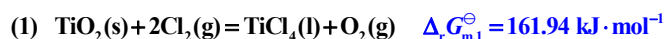
利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值的反应, 将 $\Delta_r G_m^\ominus$ 负值绝对值 的反应带动起来。

SudaS.R.

80

耦合反应的用途

例如: 在298.15 K时:



$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = -232.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应(1)、(2)耦合, 使反应(3)得以顺利进行。

SudaS.R.

81

5.7 近似计算 P337

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B (\Delta_r G_m^\ominus)_B$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - 298.15 \text{ K} \times \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

利用以上公式虽然可以通过热力学数据表作一些计算, 但是要获得完备的在各个温度下的热力学数据还是困难的, 所以有时只能作一些估算。

SudaS.R.

82

1. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算

根据Gibbs自由能的定义式, 在等温时有

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

$$\text{已知 } \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

代入上面的计算式, 得

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

SudaS.R.

83

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$$

$$+ \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

若数据不全可以用如下两种方法, 作近似计算:

(1) 设 $\Delta_r C_p = \text{常数 } \alpha$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$$

$$- \alpha T \left[\ln \frac{T}{298\text{K}} - 1 + \frac{298\text{K}}{T} \right]$$

$$\text{若令: } M_0 = \ln \frac{T}{298\text{K}} - 1 + \frac{298\text{K}}{T}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) - \alpha T M_0$$

不同温度下的 M_0 数值事先制表备用, 见P339

SudaS.R.

84

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

(2) 设 $\Delta_r C_p = 0$

$$= a - bT$$

这里实际上设焓和熵的变化值与温度无关，从 298.15 K 的表值可求出任意温度 T 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值。

这是一个十分粗略的估算公式。

2. 估计反应的有利温度

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

若 $\Delta_r H_m^\ominus(T) > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus(T) > 0$ 则提高温度对反应有利

若 $\Delta_r H_m^\ominus(T) < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus(T) < 0$ 则降低温度对反应有利

转折温度: $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 时的温度, 意味着反应方向的变化。

化学平衡(复习1)

范霍夫
等温方程

$$\begin{cases} \Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p \\ \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p \end{cases}$$

——反应的方向

$\Delta_r G_m^\ominus$
的获得

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

——反应的限度 (计算平衡组成)

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$$

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

化学平衡(复习2)

$$K_p^\ominus = K_c^\ominus \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = K_p \left(\frac{1}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = K_c \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

等压式

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \Rightarrow \begin{cases} \ln \frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + I' \end{cases}$$