

第六章 化学平衡

Chapter 6 Chemical Equilibrium

➤ 化学平衡的概念（即化学反应为什么不进行到底）

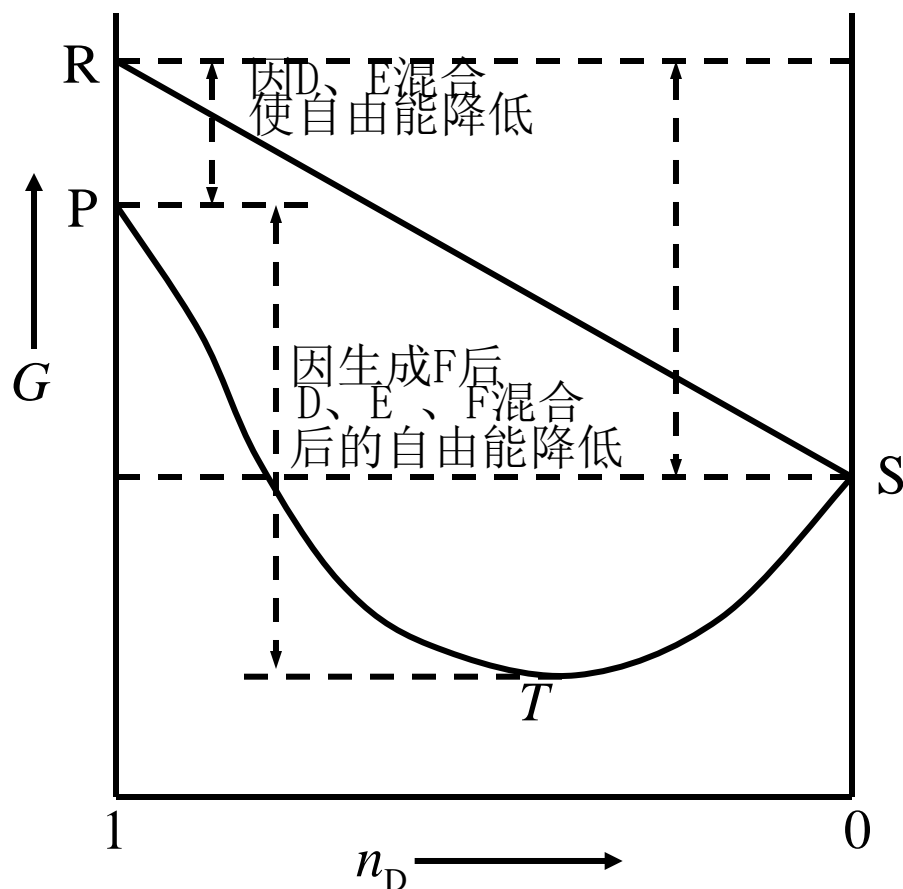
原模型：无混和，所以，反应会进行到底

只有少数反应如此，例如 CaCO_3 分解

大多数实际反应：有混和， $\Delta_{\text{mix}} G < 0$ ，所以反应不进行完全，而留下部分反应物参与混和过程。

所以：反应不进行到底，主要是由于存在混和效应。

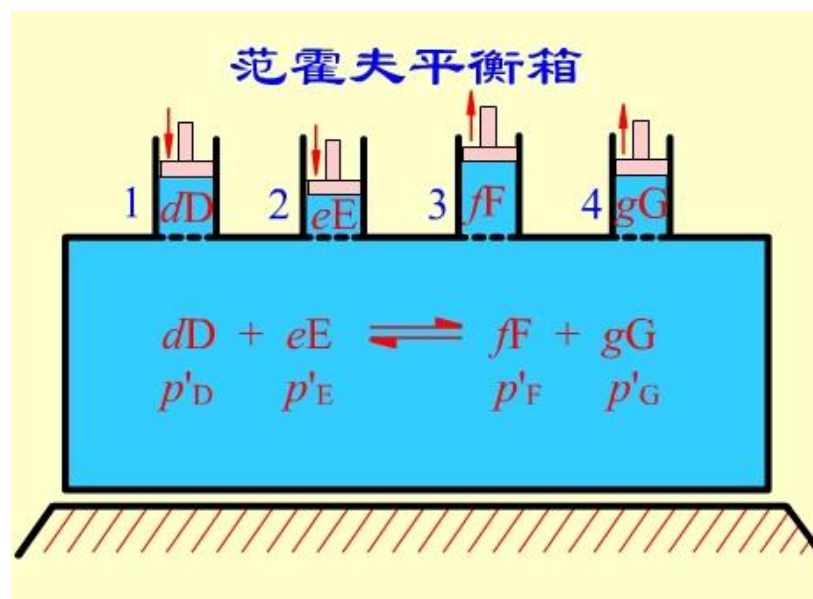
为什么化学反应通常不能进行到底？



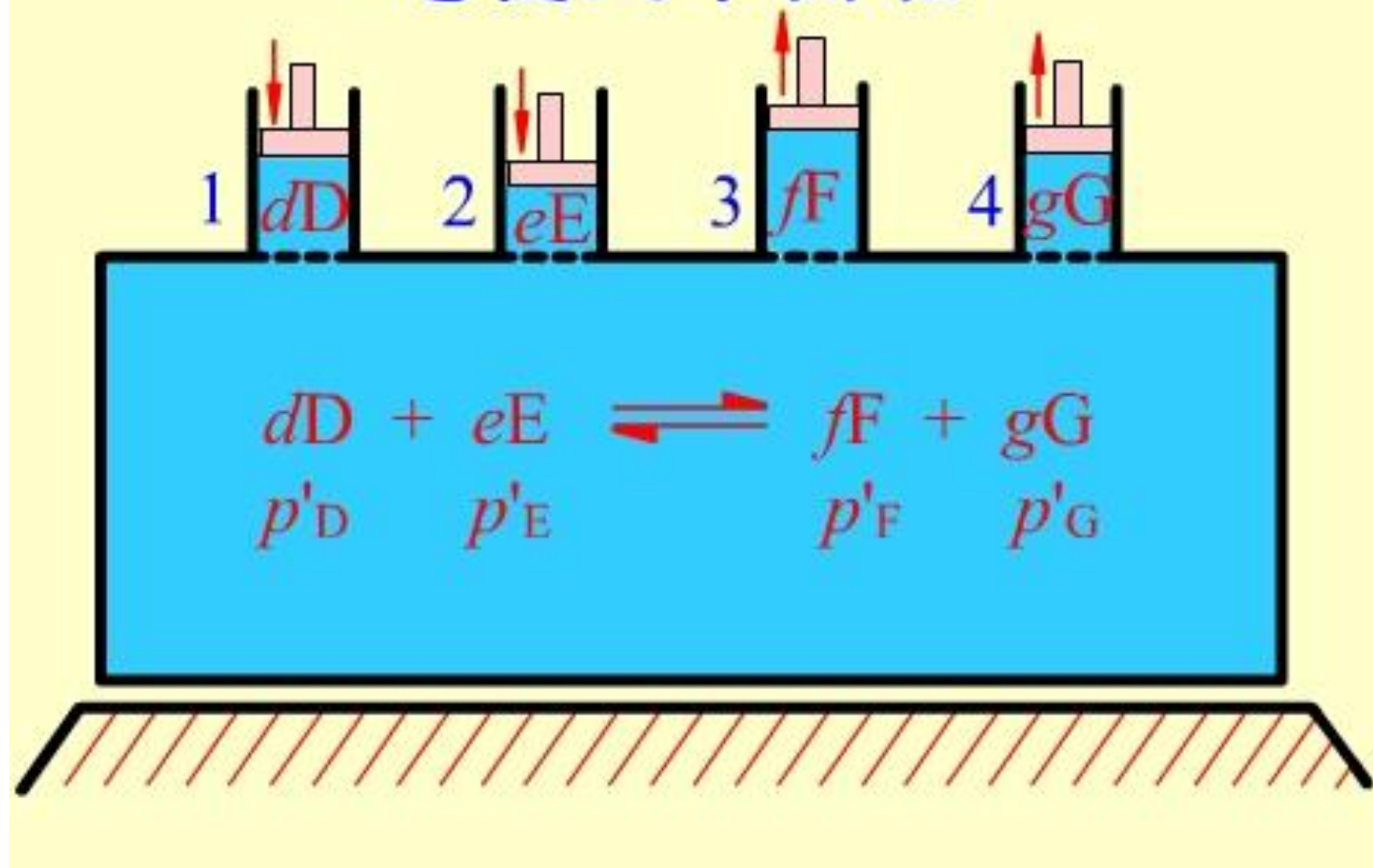
体系的自由能在反应
过程中的变化（示意图）

为什么化学反应通常不能进行到底？

若要使反应进行到底，须在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。



范霍夫平衡箱



§ 6—1 化学反应的方向和限度

(Direction and limit of chemical reaction)

一、化学平衡的条件 (Condition of chemical reaction)

➤ 对任意反应

$$\text{eq.} \quad \left. \begin{array}{l} \sum \nu_B \mu_B = 0 \\ \Delta_r G_m = 0 \end{array} \right\} \text{二者统一。因为在等} T, p \text{的巨大反} \\ \text{应系统中发生} 1\text{mol 上述反应时:}$$

$$\text{等} T, p, w_f = 0 \text{时} \quad \Delta_r G_m = G_2 - G_1 = \sum \nu_B \mu_B$$

➤ 对发生化学反应的系统 $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B$

$$\text{在等} T, p \text{下: } dG = \sum \mu_B dn_B \quad \text{即} \quad dG = \sum \nu_B \mu_B d\xi$$

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

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

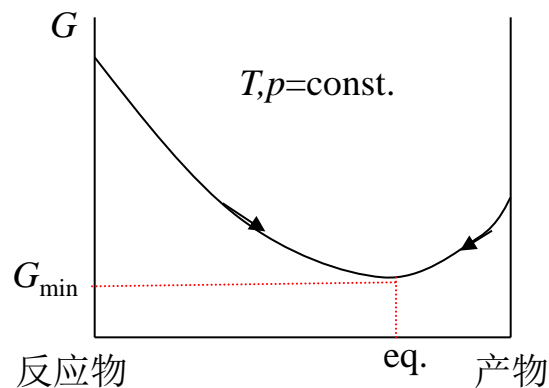
① 在等T, p下: $G = f(\xi)$

② $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = f'(\xi)$ 即 $\Delta_r G_m$ 随 ξ 而改变:

③ eq.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$$

G_{\min}



二、平衡常数的导出 (Derivation of equilibrium constant)

对反应系统的任意状态

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \sum \nu_B \mu_B = \sum \nu_B (\mu_B^\ominus + RT \ln a_B) \\&= \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \sum \ln a_B^{\nu_B} \\&= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod a_B^{\nu_B} \quad (*)\end{aligned}$$

若eq. $\Delta_r G_m = 0$

$$\begin{aligned}\therefore -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} &= \ln \prod a_B^{\nu_B} \\ \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) &= \prod a_B^{\nu_B}\end{aligned}$$

记作

$$K^\ominus = \prod a_B^{\nu_B} \quad (a_B \text{ 为 } a_B^{\text{eq}})$$

其中

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \quad K^\ominus: \text{ Standard eq. const.}$$

或

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (\because T \text{ 一定时, } K^\ominus \text{ 值不变})$$

三、化学反应的方向

对反应系统的任意状态

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod a_B^{\nu_B}$$

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

isothermal equation of
reaction

① J: 反应的活度积, $J = \prod a_B^{\nu_B}$

② 反应方向的判断:

$$\begin{cases} K^\ominus > J & \text{spontaneous} \\ K^\ominus < J & \text{can't proceed forward} \\ K^\ominus = J & \text{eq.} \end{cases}$$

§ 6-2 标准Gibbs函数变

(Standard Gibbs function change of reaction)

一、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的意义 (The meaning of $\Delta_r G_m^\ominus$)



➤ $\Delta_r G_m^\ominus = f(T, \text{方程写法}), \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus$

二、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算 (Calculation of $\Delta_r G_m^\ominus$)

1、 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$: 查手册

2、 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$: 查 $\Delta_f G_m^\ominus(298K)$, 多用

3、 电化学方法

三、标准摩尔生成吉布斯自由能

在标准压力下，由稳定单质生成1 mol化合物时吉布斯自由能的变化值，称为该化合物的标准生成吉布斯自由能，用下述符号表示：

$$\Delta_f G_m^\ominus \quad (\text{化合物, 物态, 温度})$$

通常在298.15 K时的值有表可查。

四、离子的标准摩尔生成吉布斯自由能

有离子参加的反应，主要是电解质溶液。溶质的浓度主要用质量摩尔浓度表示，用的标准态是 $m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且具有稀溶液性质的假想状态，这时规定的相对标准为：

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}^+, aq, m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0$$

由此而得到其他离子的标准摩尔生成吉布斯自由能的数值。

$\Delta_f G_m^\ominus$ 的值在定义时没有规定温度，通常在298.15 K时的数值有表可查，利用这些表值，我们可以：

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

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

§ 6-3 关于 K^\ominus 的讨论 (Discussion about K^\ominus)

一、 K^\ominus 的意义 (The meaning of equilibrium const.)

$$K^\ominus \stackrel{\text{eq}}{=} \Pi(a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

意义： $K^\ominus = J^{\text{eq}}$ ，是平衡位置的标志

二、影响 K^\ominus 的因素 (Effect factors of K^\ominus)

1、温度： $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right) \right]_p = \frac{1}{R} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

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

① 对吸热反应, $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ $T \uparrow$ $K^\ominus \uparrow$

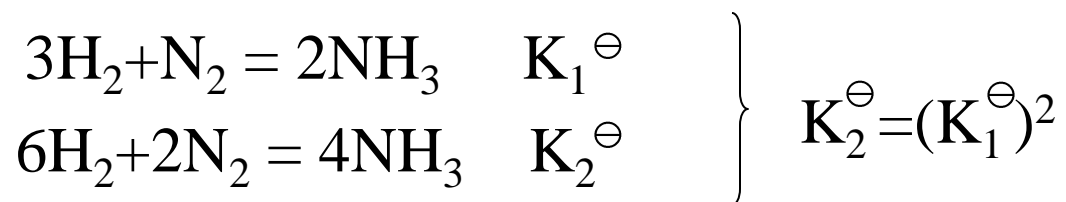
对放热反应, $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ $T \uparrow$ $K^\ominus \downarrow$

若 $\Delta_r H_m^\ominus \approx 0$ K^\ominus 几乎不受 T 影响

② 如果 $\Delta_r H_m^\ominus \approx \text{const}$ $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

2、方程式写法：

例



3、标准状态的选择：(以下专门讨论)

三、 K^\ominus 的具体形式 (Specific forms of K^\ominus)

对任意反应： $K^\ominus = J^{\text{eq}} = \prod (a_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$

1. 对气相反应： $a_{\text{B}} = \frac{f_{\text{B}}}{p^\ominus}$

$$\therefore K^\ominus = \prod \left(\frac{f_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}}$$

(1) 对理想气体反应： $f_{\text{B}} = p_{\text{B}}$

$$K^\ominus = \prod \left(\frac{p_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}}$$

(2) 对实际气体反应：

$$K^\ominus = \prod \left(\frac{f_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}}$$

2. 对液相反应：

(1) 理想溶液反应： $a_B = x_B$

$$\therefore K^\theta = \prod (x_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

(2) 对理想稀溶液反应：

$$a_B = x_B, \text{ 或 } a_B = m_B/m^\theta, \text{ 或 } a_B = c_B/c^\theta$$

$$\therefore K^\theta = \prod (x_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

$$K^\theta = \prod (m_B^{\text{eq}}/m^\theta)^{\nu_B}$$

$$K^\theta = \prod (c_B^{\text{eq}}/c^\theta)^{\nu_B}$$

(3) 对非理想溶液反应：

$$K^\theta = \prod (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

3. 复相反应：若s, l为纯物质，g 为理想气体

$$K^{\ominus} = \prod (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} = \prod_{\text{B(g)}} (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \prod_{\text{B(l)}} (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \prod_{\text{B(s)}} (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

\therefore 固态物质的标准状态为： T, p^{\ominus} 下的纯固态物质

$$\therefore a_B = 1$$

同理，纯液态物质的活度 $a_B = 1$

因此
$$K^{\ominus} = \prod_{\text{B(g)}} (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

即
$$K^{\ominus} = \prod_{\text{B(g)}} \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_B}$$

四、 K^\ominus 的求取 (How to find K^\ominus)

1. 实验: $K^\ominus = \prod (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$ 测平衡组成

2. 由定义: $K^\ominus = \exp(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT})$ 先求 $\Delta_r G_m^\ominus$

§ 6-4 平衡计算 (Equilibrium calculation)

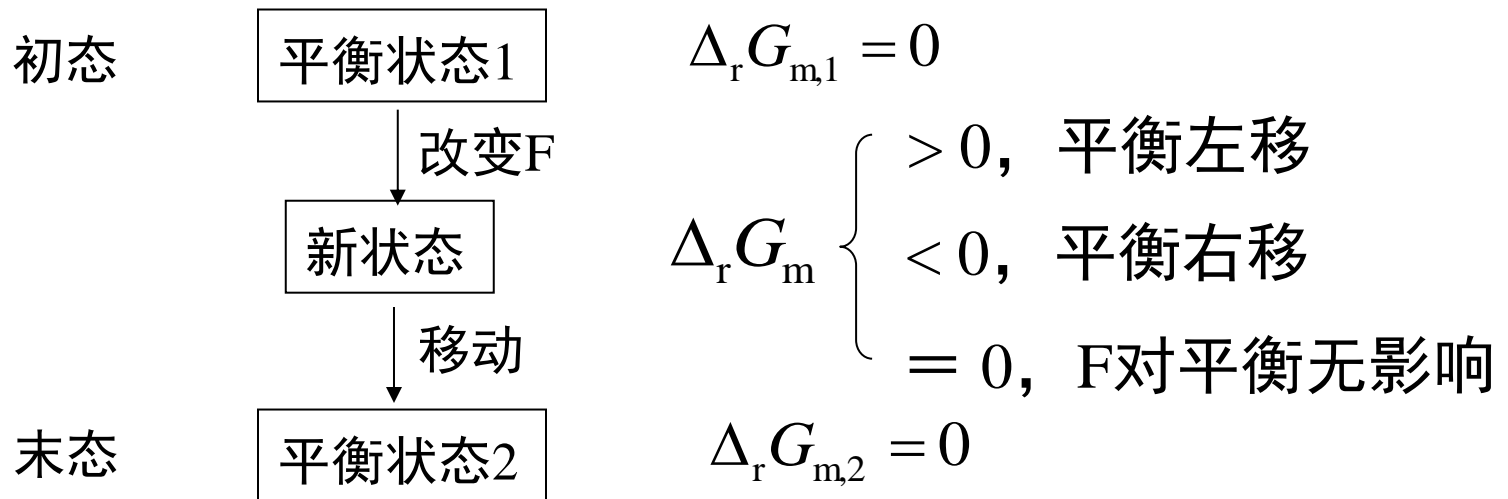
自学要求：

- (1) 什么是分解压？它有什么用途？
- (2) 什么叫平衡转化率？
- (3) 如何计算同时平衡？

§ 6—6 各种因素对化学平衡的影响

(Effects of Some factors on chemical equilibrium— Equilibrium shifts)

一、平衡移动问题的共性 (Common character of shifting)



因此，判断平衡是否移动或如何移动，关键是确定“新状态”并计算此时的 $\Delta_r G_m$ 。(即平衡移动问题实质是反应方向问题)

一、温度对化学平衡的影响

若温度区间不大， $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视为常数，得定积分式为：

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

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{A}{T} + B$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = RA \quad \Delta_r S_m^\ominus = RB$$

若 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值与温度有关，则将关系式代入微分式进行积分，并利用表值求出积分常数。

乙烯水合反应的标准反应热效应与温度关系满足下式



在298K时，反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 235.9kJ$

求573K时的平衡常数

$$d\left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T} dT$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} = -\frac{3.47 \times 10^4}{T} + 26.4 \ln T + I$$

$$T = 298K \quad \Delta_r G_m^\ominus = 235.9 \times 10^3 \text{ kJ} \Rightarrow I = 45.2$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -3.47 \times 10^4 + 26.4T \ln T + 45.2T$$

$$T = 573K \quad \Delta_r G_m^\ominus = 87271J$$

$$K_p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{87271}{8.341 \times 573}\right) = 1.11 \times 10^{-8}$$

当理想气体用浓度表示时，因为 $p = cRT$ ，可以得到

$$\frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_c^\ominus(T_2)}{K_c^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这个公式在气体反应动力学中有用处。

二、压力对化学平衡的影响

根据Le chatelier原理，增加压力，反应向体积减小的方向进行。这里可以用压力对平衡常数的影响从本质上对原理加以说明。

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) = -RT \ln K_p^{\ominus}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^{\ominus}}{\partial p} \right)_T = 0 \quad K_p^{\ominus} \text{ 仅是温度的函数}$$

对理想气体 $x_B = \frac{p_B}{p}, \quad p\Delta V_m = \sum_B \nu_B RT$

$$K_p^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad K_x = \prod_B x_B^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p} \right)^{\nu_B} \quad K_p^\ominus = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T + \sum_B \frac{\nu_B}{p} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \sum_B \frac{\nu_B}{p} = - \frac{\Delta V_m}{RT}$$

K_x 与压力有关, $\sum_B \nu_B < 0$, 气体分子数减少, 加压, 反应正向进行
反之亦然。

三、惰性气体对化学平衡的影响

$$K_p^\ominus = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = \prod_B \nu_B x_B \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = \prod_B \nu_B n_B \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

惰性气体不影响平衡常数值，当 $\sum_B \nu_B$ 不等于零时，加入惰性气体会影响平衡组成。

例如： $\sum_B \nu_B > 0$ 增加惰性气体， $\sum_B n_B$ 值增加，括号项下降。
因为 K_p^\ominus 为定值，则 $\prod_B \nu_B n_B$ 项应增加，产物的含量会增加。

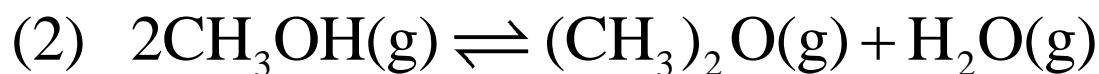
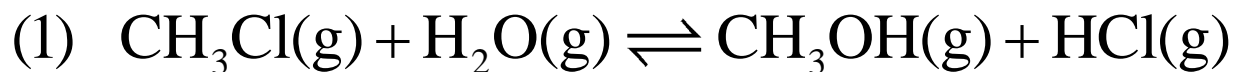
对于分子数增加的反应，加入水气或氮气，会使反应物转化率提高，使产物的含量增加。

四、同时平衡

在一个反应体系中，如果同时发生几个反应，当到达平衡态时，这种情况称为同时平衡。

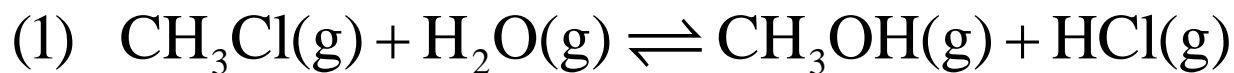
在处理同时平衡的问题时，要考虑每个物质的数量在各个反应中的变化，并在各个平衡方程式中同一物质的数量应保持一致。

例题：600 K时， $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应生成 CH_3OH ，
继而又生成 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ，同时存在两个平衡：



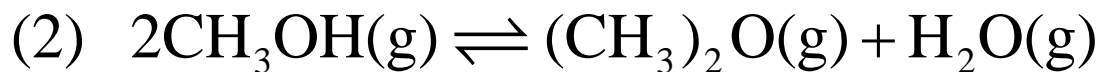
已知在该温度下， $K_{p,1}^\ominus = 0.00154$, $K_{p,2}^\ominus = 10.6$ 。今以等量的 CH_3Cl 和 H_2O 开始，求 CH_3Cl 的平衡转化率。

解：设开始时 CH_3Cl 和 H_2O 的摩尔分数为 1.0，到达平衡时，生成 HCl 的摩尔分数为 x ，生成 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 为 y ，则在平衡时各物的量为：



$$1-x \qquad 1-x \qquad x \qquad x$$

$$1-x+y$$



$$x-2y \qquad y \qquad 1-x+y$$

因为两个反应的 $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}$ 都等于零，所以 $K_p^{\ominus} = K_x$

$$K_{p,1}^{\ominus} = \frac{(x-2y)x}{(1-x)(1-x+y)} = 0.00154$$

$$K_{p,2}^{\ominus} = \frac{y(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10.6$$

将两个方程联立，解得 $x = 0.048$, $y = 0.009$ 。

CH_3Cl 的转化率为0.048或4.8% 。

五、反应的耦合

耦合反应 (coupling reaction)

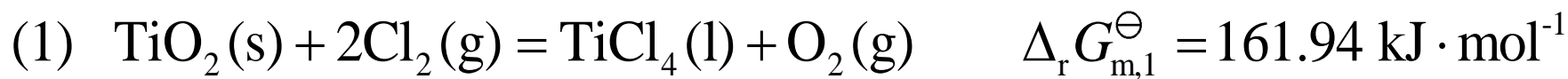
设体系中发生两个化学反应，若一个反应的产物在另一个反应中是反应物之一，则这两个反应称为耦合反应。例如：



利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值很负的反应，将 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值负值绝对值较小甚至略大于零的反应带动起来。

六、耦合反应的用途：

例如：在298.15 K时：



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

反应(1)、(2)耦合，使反应(3)得以顺利进行。

七、近似计算

1. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T)$

$$(T_r = 298.15 \text{ K}) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(T_r) + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

当 ΔC_p 不大，或不要作精确计算时，设 $\Delta C_p = 0$ ，则：

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

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

2. 估计反应的有利温度

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(T) - T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}(T)$$

通常焓变与熵变在化学反应中的符号是相同的。要使反应顺利进行，则 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T)$ 越小越好。

(1) $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(T) > 0$, $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}(T) > 0$ 提高温度对反应有利。

(2) $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(T) < 0$, $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}(T) < 0$ 降低温度对反应有利。

八、转折温度

通常将 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$ 时的温度称为转折温度，意味着反应方向的变化。这个温度可以用298.15 K时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 值进行近似估算。

$$T(\text{转折}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_r)}{\Delta_r S_m^\ominus(T_r)}$$