

6 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系

{ $\Delta_r G_m$: 任意条件下反应的摩尔吉布斯自由能变 简写: ΔG_m 或 ΔG
 $\Delta_r G_m^\ominus$: 标态下反应的摩尔吉布斯自由能变 简写: ΔG_m^\ominus 或 ΔG^\ominus

范特霍夫

(1852~1911)

荷兰物理化学家，1875至1887
年建立了化学平衡理论，并对
立体化学、物理化学、化学动
力学的发展作出了重大贡献。
于1901年获诺贝尔奖。



范特霍夫等温方程 (热力学等温方程)

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln Q$$

其中, Q 称为反应商, (也经常用 J 表示)

对任一反应 $\mathbf{aA + bB = gG + hH}$

$$Q = \prod (\alpha_i)^{\nu_i} = \frac{(\alpha_G)^g (\alpha_H)^h}{(\alpha_A)^a (\alpha_B)^b}$$

$$\alpha_i = \frac{p_i}{p^\theta} \text{ (气体, 相对压力) 或 } \alpha_i = \frac{c_i}{c^\theta} \text{ (溶液, 相对浓度)}$$



- ΔG^\ominus : 标态(气体分压均为 p^\ominus , 溶液浓度均为 c^\ominus)
- 纯液相或固相物质: 不计入方程或 $\alpha = 1$
- 计算中注意单位统一。

ΔG^\ominus 对反应自发性的估算 (ΔG 才是准确判断依据)

ΔG^\ominus	~~~~	$-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	~~~~	$40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	~~~~
	基本自发		化学平衡的研究范围		基本不自发

例2.23 标态下 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的自由能 $\Delta G_m^\circ(298.15\text{K}) = -457.114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $p(\text{H}_2) = 10.0 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 1.00 \times 10^3 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 6.00 \times 10^{-2} \text{ kPa}$ 下的 $\Delta G_m(298.15\text{K})$ 。

解:
$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln Q$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(298.15\text{K}) &= \Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) + RT \ln \frac{(p(\text{H}_2\text{O})/p^\theta)^2}{(p(\text{H}_2)/p^\theta)^2 (p(\text{O}_2)/p^\theta)} \\ &= -457.114 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 \ln \frac{(6.00 \times 10^{-2}/100)^2}{(10/100)^2 (1000/100)} \\ &= -499.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例2.24 计算空气中 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$ 在3000K下能自发反应时, $\text{NO}(\text{g})$ 的分压。

解: $T = 3000\text{K}$ 时:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta(T) &\approx \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) \\ &= 181 - 25 \times 10^{-3} \times 3000 \\ &= 106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

若要反应自发, 需要 $\Delta_r G_m \leq 0$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{(p(\text{NO})/p^\theta)^2}{(p(\text{N}_2)/p^\theta)(p(\text{O}_2)/p^\theta)} \leq 0$$

0.78 **0.21**

计算可得: $p(\text{NO})/p^\theta \leq 0.04$, 即 $p(\text{NO}) \leq 0.04 p^\theta$

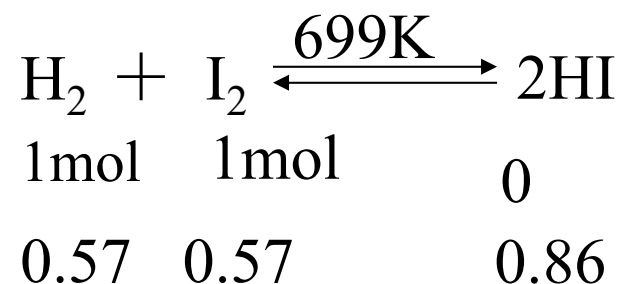
当 NO 分压小于4 kPa时, 此反应在3000K下自发

进一步计算: 1473K时(内燃机气缸温度), $p(\text{NO}) \leq 0.0011 p^\theta$

2.5 化学平衡 (Chemical Equilibrium)

一 可逆反应与化学平衡

可逆反应：大多数化学反应，在同一条件下，既能向正反应方向又能向逆反应方向进行。各种反应的可逆程度不同。



化学平衡：一定条件下，对于可逆反应，当正、逆反应的速率相等时，各物质的浓度不随时间改变而达到的一种**动态平衡**状态。

化学平衡的特点

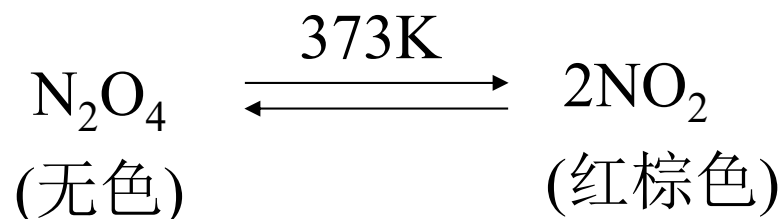
- (a) 动态平衡，表观静止，微观 $r_{\text{正}} = r_{\text{逆}}$
- (b) 有条件的平衡：与特定环境($p, T...$)有关，环境改变，平衡可能破坏
- (c) $\Delta G = 0$

勒沙特列原理：一旦改变维持化学平衡的条件，平衡就会向着减弱这种改变的方向移动。



二 平衡常数

1 实验(经验)平衡常数K: 由实验直接测得的平衡常数

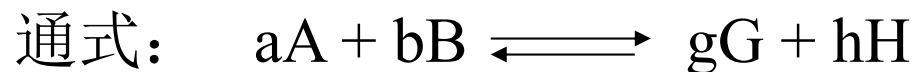


[]表示平衡
浓度 c^{eq}

表3.1 N_2O_4 - NO_2 体系的平衡浓度 (373K)

	起始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	平衡浓度 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
N_2O_4	0.100	0.040	0.36
NO_2	0.000	0.120	
N_2O_4	0.000	0.014	0.37
NO_2	0.100	0.072	
N_2O_4	0.100	0.070	0.36
NO_2	0.100	0.160	

在恒温条件下，起始状态不同，平衡浓度不同，但 $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ 相同，把上述商值称为平衡常数。



$$K_c = \frac{(c_G^{eq})^g (c_H^{eq})^h}{(c_A^{eq})^a (c_B^{eq})^b} = \prod (c_i^{eq})^{\nu_i}$$

K_c : 浓度平衡常数

单位: $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{\Delta n}$

$\Delta n = (g+h) - (a+b)$

化学平衡定律：在一定温度下，任何可逆反应达到平衡时，生成物浓度系数次方的乘积与反应物浓度系数次方的乘积之比是一个常数。



平衡分压

p_A

p_B

p_G

p_H

$$K_p = \frac{p_G^g p_H^h}{p_A^a p_B^b} = \prod (p_i)^{\nu_i}$$

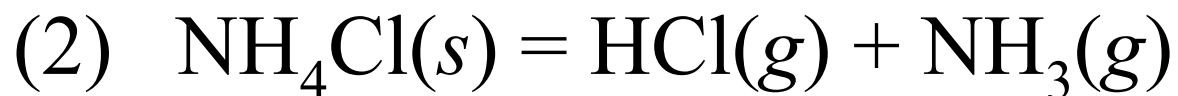
K_p : 分压平衡常数

单位: $(\text{Pa})^{\Delta n}$



$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \quad \text{单位: mol.dm}^{-3}$$

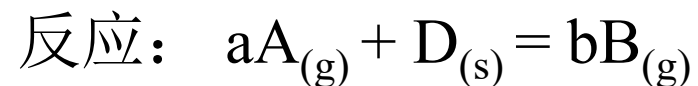
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad \text{单位为Pa}$$



$$K_c = [\text{HCl}][\text{NH}_3] \quad \text{单位: (mol.dm}^{-3})^2$$

$$K_p = p_{\text{HCl}} p_{\text{NH}_3} \quad \text{单位: (Pa)}^2$$

K_p 与 K_c 的关系

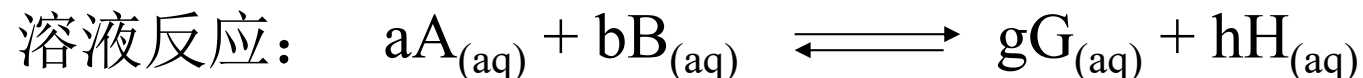


$$K_p = \frac{p_B^b}{p_A^a}$$

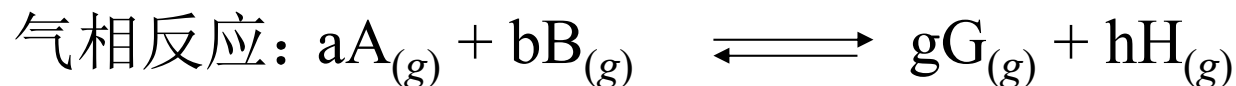
$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{\frac{p_B V_B}{RT}}{V_B} = \frac{p_B}{RT}$$

$$K_c = \frac{c_B^b}{c_A^a} = \frac{\left(\frac{p_B}{RT}\right)^b}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a} = \frac{p_B^b}{p_A^a} (RT)^{a-b} = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

2 标准平衡常数 K^\ominus ：以相对浓度和相对压力表示的平衡常数，无单位。数值上与 K_c 相等。



$$K^\ominus = \frac{([G]/c^\ominus)^g ([H]/c^\ominus)^h}{([A]/c^\ominus)^a ([B]/c^\ominus)^b}$$



$$K^\ominus = \frac{(p_G/p^\ominus)^g (p_H/p^\ominus)^h}{(p_A/p^\ominus)^a (p_B/p^\ominus)^b}$$

注意：对气相反应的 K^\ominus ，气体不能用 $[c]/c^\ominus$ 表示，因为气相、溶液标准态的规定不一样。

$$K^\theta = \prod (\alpha_i^{eq})^{\nu_i}$$

$$\alpha_i = \frac{p_i}{p^\theta} \text{ (气体, 相对压力) 或 } \alpha_i = \frac{c_i}{c^\theta} \text{ (溶液, 相对浓度)}$$

$$\text{反应商: } Q = \prod (\alpha_i)^{\nu_i}$$

K° 就是反应在一定温度下达平衡状态时($\Delta G = 0$)的反应商 Q

平衡常数的意义

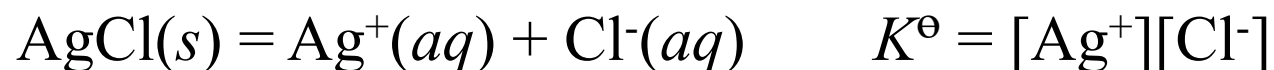
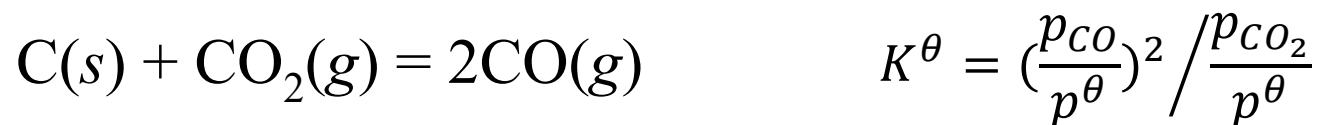
(a) 反应限度的量度— K° 值越大表明反应进行的越完全。

(b) 反应特征常数, 定温定值 (与 c_i 的起始浓度无关)

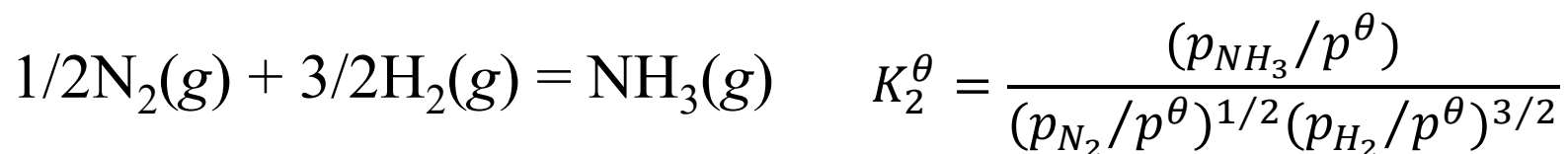
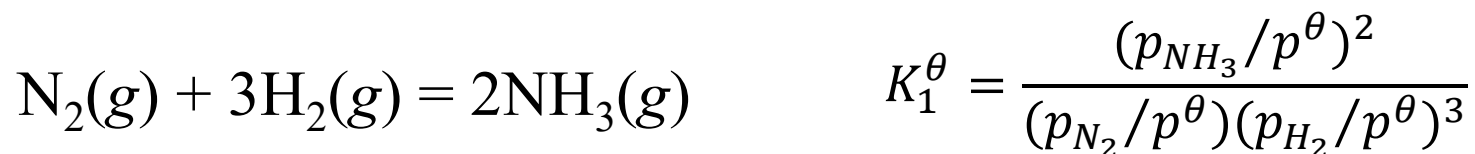
(c) K° 的大小与反应的速度无关。

3 书写 K^\ominus 的规则

(1) 纯固体、液体的“浓度”可视为常数1，不写入关系式

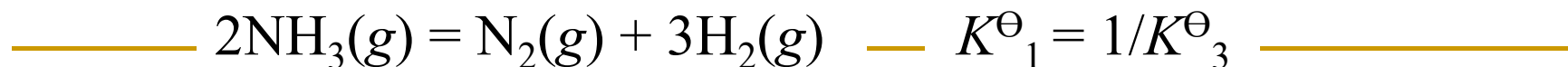


(2) K^\ominus 的表达式与化学反应方程式相对应



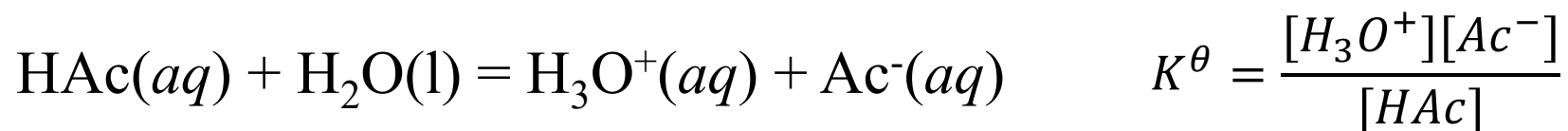
(3) 正反应和逆反应的 K^\ominus 互为倒数

$$K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$$

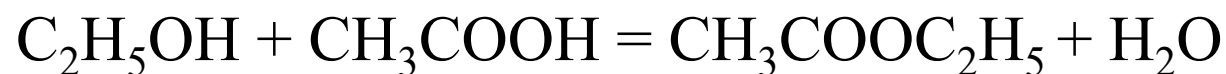


(4) 有水参加的反应

(a) 稀溶液中， H_2O 不写入

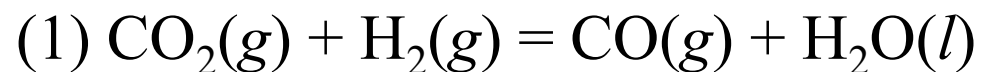


(b) 非水溶液中进行， H_2O 写入

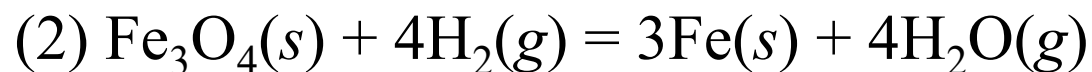


$$K^\theta = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

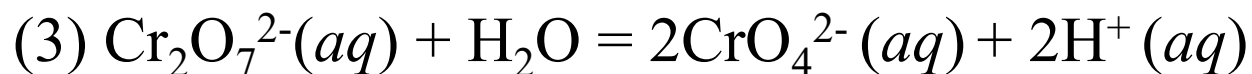
例2.25 写出 K^\ominus 的表达式



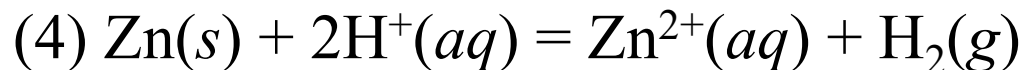
$$K^\theta = \frac{p_{\text{CO}}/p^\theta}{(p_{\text{CO}_2}/p^\theta)(p_{\text{H}_2}/p^\theta)}$$



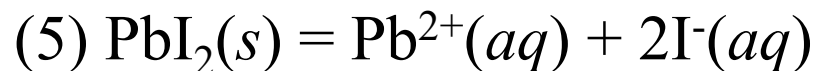
$$K^\theta = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\theta)^4}{(p_{\text{H}_2}/p^\theta)^4}$$



$$K^\theta = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$



$$K^\theta = \frac{[\text{Zn}^{2+}](p_{\text{H}_2}/p^\theta)}{[\text{H}^+]^2}$$



$$K^\ominus = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

例2.26 定温下，8.0 mol SO₂和4.0 mol O₂在密闭容器中反应生成SO₃(g)，测得起始时和平衡时系统的总压力分别为300kPa和220kPa，试求该温度时2SO₂(g)+O₂(g)=2SO₃(g)的平衡常数和SO₂的转化率。

解：	2SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	=	2SO ₃ (g)	$n_{\text{总}}$	$p_{\text{总}}$
起始：	8.0		4.0		0	12.0	300
平衡：	8.0-2x		4.0-x		2x	12.0-x	220
	=1.6		=0.8		=6.4	=8.8	

因为 $p_{\text{总}}V = n_{\text{总}}RT$ ，在等 T 、 V 下：
$$\frac{12.0}{12.0 - x} = \frac{300}{220} \quad x = 3.2 \text{ mol}$$

$$\text{SO}_2\text{的转化率} = \frac{2x}{8.0} \times 100\% = \frac{6.4}{8.0} \times 100\% = 80\%$$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{SO}_3}/p^\theta)^2}{(p_{\text{SO}_2}/p^\theta)^2(p_{\text{O}_2}/p^\theta)} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 p^\theta}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{(\frac{6.4}{8.8} \times 220)^2 \times 101.3}{(\frac{1.6}{8.8} \times 220)^2 \times (\frac{0.8}{8.8} \times 220)} = 81$$

4 平衡常数和热力学常数的关系

K^\ominus 与 ΔG^\ominus 关系

范特霍夫等温方程(热力学等温方程)

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

平衡时, $\Delta G = 0$, $Q \equiv K^\ominus$

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

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}$$