



第四章 化学平衡

第一节 化学反应的方向和限度

- 研究化学反应主要包括两方面的问题:
- 化学反应的方向和限度;
- 化学反应进行的快慢,即反应的速率.
- 化学平衡一章着重研究化学反应的方向和限度.
- 大多数化学反应都有正、逆两个方向,从微观上看,这两个方向总是同时进行的。化学平衡是动态的平衡。
- 如反应: $\text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$
- 在反应体系中, SO_2 分子与 O_2 分子会化合生成 SO_3 分子,但同时, SO_3 分子也会分解为 SO_2 和 O_2 分子.
- 若体系的初始组成是原料 SO_2 和 O_2 ,那么在反应初期,体系中主要为 SO_2 和 O_2 分子,它们之间的碰撞频率较高,而 SO_3 的分子数很少,其分解的速率自然较低,故在宏观上,反应向正方进行.
- 随着反应的进行, SO_3 分子的浓度逐步提高,其分解速率也随之提高; SO_2 和 O_2 的浓度逐步降低,故合成 SO_3 的速率也随之降低,当达到一定程度时,两者的速率相等,此时,从宏观上看,体系的组成不再变化,化学反应达到了平衡,亦即反应进行的“限度”。

- 从以上分析,化学反应平衡是一种动态的平衡,微观上,体系的正,反两方向的反应并没有停止,只是两者速率相等而已.
- 这种平衡只是相对的,不是绝对的,一旦环境条件,如温度,压力等发生变化,反应体系的平衡就可能被打破,反应会向某一方向进行,直至达到新的平衡为止.
- 化学平衡研究的目的是从热力学的基本原理出发,由热力学公式求出化学反应在一定条件下达平衡时的状态,也就是找出反应体系达平衡时温度、压力与各种物质的量及浓度的关系。以此分析反应进行的方向和限度,并抓住能反映化学变化限度的平衡常数,进行多方面的讨论。
- 对反应可能性的判断,对新反应,新工艺的研究和设计具有重要的指导意义,可以避免人们徒劳地从事某些实际上不可能发生的反应即过程。采用化学平衡计算不同原料、不同的反应温度及压力下反应的最高产率,可以作为判断实际过程效率的标准,并可根据这些因素对反应方向与限度的影响,选择适宜的操作条件与生产设备。

一. 为什么普遍有化学平衡存在？

- 反应体系稳定的条件（体系总自由能最小）

- 正丁烷（气） \rightleftharpoons 异丁烷（气）

- 设起始的正丁烷为1mol，异丁烷为0mol，起始压力为 p^0 。

- 反应过程中体系自由能（ $G=G^*+\Delta G_{\text{混}}$ ）的变化情况如图：

- 如反应物与产物不相混合，则

- $G^*=(1-\xi)\mu_{\text{正}}^0+\xi\mu_{\text{负}}^0$

- $=\mu_{\text{正}}^0+(\mu_{\text{负}}^0-\mu_{\text{正}}^0)\xi$

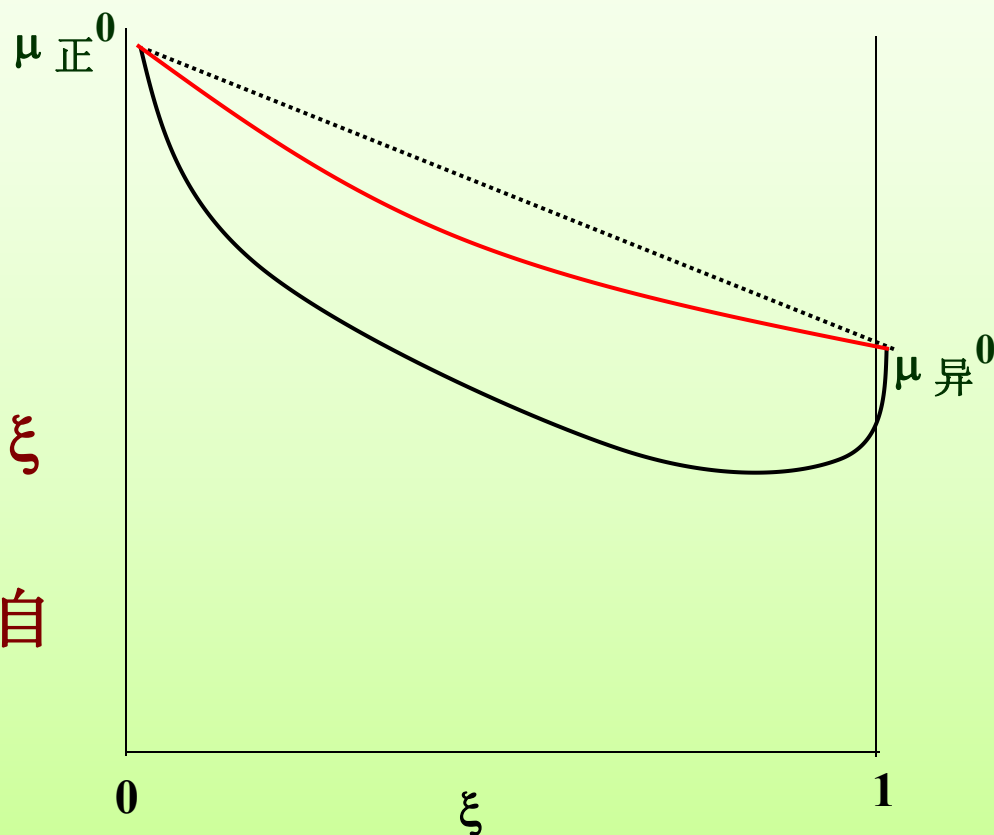
- 事实上，必须考虑混合：

- $\Delta G_{\text{混}}=\sum n_i RT \ln x_i$

- $= (1-\xi) RT \ln(1-\xi) + \xi RT \ln \xi$

- $1-\xi < 1$ ， $\xi < 1$ ， $\Delta G_{\text{混}} < 0$ 。

- 只要存在混合过程，就会有自由能的降低。



在 $0 < \xi < 1$ 的范围内，体系的总自由能都要因两种气体的混合而比虚线所示之值有所降低。这样， $G_{\text{总}}$ 对反应进度 ξ 的关系，必然成了一条向下凹陷、有最低点出现的曲线。这一最低点，位置在 $0 < \xi < 1$ 的某处，必然比 $\mu_{\text{正}}^0$ 和 $\mu_{\text{负}}^0$ 都要低。因此，体系的总自由能最低即最稳定的状态，并不是反应进行到底的 $\xi=1$ 处，而是在其左侧 $\xi = \xi_{\text{eq}} < 1$ 的某处。当反应进行到总自由能达到最低值后，就达到了化学平衡而不能使 ξ 再加大了，因为假若反应继续进行，就形成了自发地进行一个 $dG > 0$ 的反应的事实，这是违反热力学第二定律的，是不可能发生的事。

ξ_{eq} 越大，反应达平衡时的产物就越多。 ξ_{eq} 的值与哪些因素有关呢？

$$G = G^* + \Delta G_{\text{混}} = \mu_{\text{正}}^0 + (\mu_{\text{负}}^0 - \mu_{\text{正}}^0)\xi + RT[(1-\xi)\ln(1-\xi) + \xi\ln\xi]$$

等温等压下，对上式求偏微商，得：

$$(\partial G / \partial \xi)_{T, p} = \mu_{\text{负}}^0 - \mu_{\text{正}}^0 + RT \ln[\xi / (1 - \xi)]$$

当 $(\partial G / \partial \xi)_{T, p} = 0$ 时， $\xi = \xi_{\text{eq}}$ ， $G = G_{\text{min}}$ ，由上式得

$$\mu_{\text{负}}^0 - \mu_{\text{正}}^0 + RT \ln[\xi / (1 - \xi)] = 0$$

解之，

$$\xi_{eq} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu_{\text{负}}^0 - \mu_{\text{正}}^0}{RT}\right)}$$

产物与反应物的标准态化学势之差决定了反应在给定条件下的反应限度，即 ξ_{eq} 的大小。

一般的化学反应普遍有化学平衡存在而不能进行到底的原因在于：当反应进度 ξ 大于0而小于1时，由于反应物及产物以混合的方式存在，产生了负值的混合吉布斯自由能改变量，使 $G_{\text{总}}$ 对 ξ 的曲线表现为有最低点的曲线而不是一条直线。当然，若反应物与产物并不相混合，则反应是有可能进行到底的，如一定条件下碳酸钙的热分解反应。

- 二、化学反应的方向及平衡条件

- 反应吉布斯自由能变化

- 体系设反应体系中进行了极微小的量 $d\xi$,有:

- $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$ (封闭体系, 无非体积功)

- 设反应的恒温恒压下进行:

- $dG = \sum \mu_i dn_i$ ($dT=0, dp=0$)

- 代入反应进度:

- $dG = (\sum \mu_i \nu_i) d\xi$

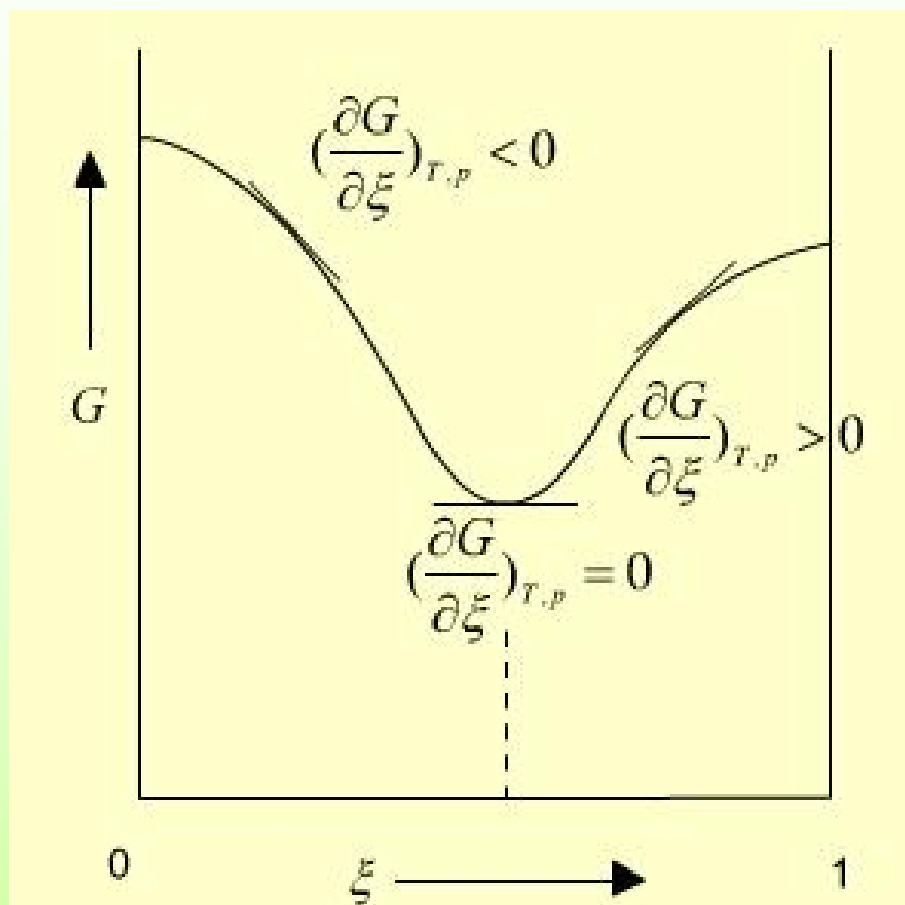
- $\therefore (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i$ (3)

- (3)式左边微商的物理含义是: 在恒温,恒压,各组分浓度不变的条件下,进行1mol化学反应的体系吉布斯自由能改变值.

- 定义: $\Delta_r G_m = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i$ (4)

- 反应吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m$ 并不是某一实际体系反应1mol物质时的吉布斯自由能变化, $\Delta_r G_m$ 是一个比值,对于一实际体系,是在恒温恒压下,体系中进行极微量化学反应所引起的体系吉布斯自由能变化与反应进度变化之比 $(dG/d\xi)_{T,p}$.

- $\Delta_r G_m$ 是一个强度量, 若将体系的 G 对反应进度 ξ 作图, 则 $\Delta_r G_m$ 表示曲线 $G=f(\xi)$ 在反应进度为 ξ 处的斜率。
- $\Delta_r G_m$ 的单位是: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- $\Delta_r G_m = \sum \nu_i \mu_i$, 可以看做产物化学势和与反应物化学势之差。



体系的吉布斯自由能和 ξ 的关系

• 化学反应的平衡条件

$$\bullet \Delta_r G_m = (\partial G / \partial \xi)_{T,p}$$

• 一般化学反应在等温,等压条件下进行,在这种条件下,可用吉布斯自由能作为过程方向的判据:

• $\Delta_r G_m < 0$ 反应自动正向进行;

• $\Delta_r G_m > 0$ 反应自动逆向进行;

• $\Delta_r G_m = 0$ 反应达平衡.

• 若反应体系是一均相体系,则反应不可能向某一方进行到底,反应体系一定会达到某一平衡点,当反应达化学平衡时,体系的吉布斯自由能G的值处于最低点,体系达到稳定状态.此时,体系向任一方向进行,体系的吉布斯自由能都会升高.

用 $(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p}$, $\sum_B \nu_B \mu_B$ 或 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 判断都是等效的。

- 化学反应亲和势:

- De Donder(德·唐德)首先突出化学反应亲和势的概念.

- 定义: $A = -(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = -\Delta_r G_m$ (7)

- A: 化学亲和势(chemical affinity). A为反应吉布斯自由能变化的相反数. 化学亲和势表示物质间互相进行化学反应的能力,A值愈大,进行反应的能力愈强;A愈小,进行反应的能力愈弱.

- A可以用来判断反应的方向:

- $A > 0$ 反应自发正向进行;

- $A < 0$ 反应自发逆向进行;

- $A = 0$ 反应达平衡.

第二节

化学反应的平衡常数

• 一、化学反应等温式

- 理想气体反应体系: 设有反应:



- 理想气体化学势: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i/p^0)$

- $$\Delta_r G_m = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln(p_i/p^0))$$

- $$= \Delta_r G_m^0 + RT \ln[(p_C/p^0)^c (p_D/p^0)^d / (p_A/p^0)^a (p_B/p^0)^b]$$

- 令:

- $$Q_p = \prod (p_i/p^0)^{\nu_i}$$

- $$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_p \quad (8)$$

- (8)式称为化学反应等温式(chemical isotherm).

- 当反应体系达化学平衡时,有

- $$\Delta_r G_m = 0 \quad \therefore \quad \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_{p,e} = 0$$

- $$RT \ln Q_{p,e} = - \Delta_r G_m^0$$

- 令: $Q_{p,e}=K_p^0$
- $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_p^0$ (9)
- $K_p^0 = \prod [(p_i/p^0)^{v_i}]_e$ (10)
- K_p^0 : 化学平衡常数(chemical equilibrium constant),也称为热力学平衡常数或标准平衡常数,它是一无量纲的纯数,其值随方程式计量系数的不同而改变。
- 其物理意义为:热力学平衡常数是体系达化学平衡时,各组分的比压力商。
- K_p^0 的值取决于 $\Delta_r G_m^0$,而 $\Delta_r G_m^0$ 的值是各组分处于标准状态时的化学势代数和,故平衡常数只是温度的函数,与体系的压力无关。
- 若反应体系为实际气体,则需用气体的逸度代替其压力的值:
- $Q_f = \prod (f_i/p^0)^{v_i}$
- $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_f$ (11)
- $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_f^0$ (12)
- $K_f^0 = \prod [(f_i/p^0)^{v_i}]_e$ (13)

- K_f^0 与 K_p^0 之间的关系为:

- $\therefore f = p\gamma$

- $\therefore K_f^0 = K_p^0 K_\gamma \quad (14)$

- $K_\gamma = \gamma_C^c \gamma_D^d / \gamma_A^a \gamma_B^b = \prod (\gamma_i)^{v_i} \quad (15)$

- 对于理想气体,所有组分的逸度系数 γ 均等于1,故有:

- $K_f^0 = K_p^0 \quad \text{理想气体} \quad (16)$

- 将平衡常数表达式代入化学反应等温式:

- $\Delta_r G_m = RT \ln [Q_p / K_p^0] \quad (17)$

- 化学反应的方向可用平衡常数来判断:

- $K_p^0 > Q_p \quad \Delta_r G_m < 0 \quad \text{反应自发正向进行;}$

- $K_p^0 < Q_p \quad \Delta_r G_m > 0 \quad \text{反应自发逆向进行;}$

- $K_p^0 = Q_p \quad \Delta_r G_m = 0 \quad \text{反应达到化学平衡.}$

- $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^0$
- 对任一反应, $\sum \nu_B B=0$, 其化学反应等温式可表示为:
- $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_p$
- $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$, 表示指定条件下反应的吉布斯自由能变化;
 $\Delta_r G_m^0 = \sum \nu_B \mu_B^0$ 。表示标准状态下反应的吉布斯自由能变化。
- 在物质的标准态选定后, 指定温度下任何化学反应的 $\Delta_r G_m^0$ 是常数。 $\Delta_r G_m$ 不是常数, 还与体系所处的实际状态有关, 即与参加反应各物质的活度商 Q_p 有关。
- 可以根据 $\Delta_r G_m$ 的正负来判断化学反应自发进行的方向, 而 $\Delta_r G_m^0$ 的正负一般不能指示化学反应自发进行的方向。
- 在化学平衡中, $\Delta_r G_m^0$ 具有特别重要的意义:
 1. $\Delta_r G_m^0$ 是反应限度的量度, 可以求出平衡常数。
 2. 从某些反应的 $\Delta_r G_m^0$ 计算另一些反应的 $\Delta_r G_m^0$ 。
 3. 利用 $\Delta_r G_m^0$ 估计反应的可能性

- 恒温,恒压下的化学反应由下式判别其进行的方向:
- $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_p$
- 式中 Q_p 为实际反应条件下的压力商.但 Q_p 的出现即带来计算上的复杂又限制了判据适用的范围.
- 当人们进行探索性研究和设计未知反应时,往往不要求精确的结果,而只需估计反应进行的方向.
- 反应标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^0$ 可用来大致判断反应的方向性. 一般以 $41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为界限.
- $\Delta_r G_m^0 < -41.84 \text{ kJ/mol}$,反应一般可自发正向进行;
- $\Delta_r G_m^0 > 41.84 \text{ kJ/mol}$,反应不大可能自发进行;
- $-41.84 < \Delta_r G_m^0 < 41.84 \text{ kJ/mol}$,有可能通过 Q_p 的调节,使平衡向着更有利于生成产物的方向转化。

- 当 $\Delta_r G_m^0$ 的绝对值很大时,压力商 Q_p 项很难改变 $\Delta_r G_m$ 项的符号,故可以用 $\Delta_r G_m^0$ 的符号直接判断一般情况下反应进行的方向.
- 当 $\Delta_r G_m^0$ 的绝对值不很大时,通过调节 Q_p 的大小就可能改变反应 $\Delta_r G_m$ 的符号,故在这种情况下,一般不能直接由 $\Delta_r G_m^0$ 的正负号来判断反应进行的方向.
- 例:400°C时的合成氨反应:

$$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3 \quad \Delta_r G_m^0 = 24,183 \text{ J/mol} > 0$$
- 虽然 $\Delta_r G_m^0$ 的值大于零,但在实际工业生产中,用增加体系的总压力和及时将转化生成的氨液化分离出反应体系的方法,使反应可以正向进行.
- 例: 反应 $\text{Zn(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO(s)}$ 的 $\Delta_r G_m^0 = -318,200 \text{ J/mol} < 0$, 是一很大的负值.欲使反应逆向进行, Q_p 的值须大于 5.8×10^{53} ,即 O_2 的分压必须小于 $10^{-108} p^0$.在一般情况下是难以做到的,故可以由 $\Delta_r G_m^0$ 是一很大的负值而直接判断,此反应可以正向进行.
- 注意:以上结论只具有一般性,不是绝对的,有时尽管 $\Delta_r G_m^0$ 的绝对值很大,在特殊条件下,仍然可以改变反应的方向.

- 化学反应的平衡常数有许多种,但最严格的为热力学平衡常数.
- 一般常见的经验平衡常数包括:

- $K_p = \prod p_i^{v_i}$

- $K_x = \prod x_i^{v_i}$

- $K_c = \prod c_i^{v_i}$

- $p_i = p x_i \quad K_p = K_x \cdot p^{\sum v_i} \quad (18)$

- $p_i = c_i RT \quad K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum v_i} \quad (19)$

- $K_p^0 = K_p \cdot (p^0)^{-\sum v_i} \quad (20)$

- 以上式中, v_i 为反应计量系数,产物为正;反应物为负.
- 经验平衡常数可能有量纲,也可能无量纲. 当反应两边的分子数相等时,经验平衡常数一般无量纲;当反应物与产物的分子数不等时,一般有量纲.
- 当反应分子数相等时,反应计量系数的代数和为零,故有:
- $K_p = K_x = K_c \quad (\text{反应分子数相等}) \quad (21)$
- 若取压力单位为 $1p^0$,则计算起来非常方便,简单.

- 二. 溶液反应的平衡常数:
- 溶液体系中化学反应的平衡常数的推求与气相反应的相类似, 关键在于组分化学势的表达及标准态的选取.
- 若参加反应的均为溶质,
- 因为参加反应的组分都是溶质, 故各组分的化学势为:
- $\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i$
- $a_i = x_i \gamma_i \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (x_i \rightarrow 0)$
- 若溶液浓度比较稀, 溶质各组分均服从亨利定律, 组分的活度可以用浓度代替, 组分化学势为:
- $\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$
- $K^0 = \prod x_i^{\nu_i}$
- $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K^0 \quad (22)$
- $= \sum \nu_i \mu_i^0$
- μ_i^0 是体系温度为 T , 压力为 p , $x_i = 1$ 且服从亨利定律的虚拟态的化学势.
-

- 当浓度单位不同时,化学势的表达式不同,平衡常数也不相同.

- 浓度单位为质量摩尔浓度时,有:

- $$K_{a,m}^0 = \prod [a_{i,m}^{v_i}]_e = \prod (\gamma_{i,m} \cdot m_i / m^0)^{v_i}$$
- $$= K_{\gamma,m} K_m \prod (m^0)^{-v_i} \quad (23)$$

- $$K_{\gamma,m} = \prod [\gamma_{i,m}^{v_i}] \quad (24)$$

- $$K_m = \prod [m_i^{v_i}] \quad (25)$$

- $$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_{a,m}^0 \quad (26)$$

- $$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_{a,m}^0 \quad (27)$$

- $$Q_{a,m}^0 = \prod [a_{i,m}^{v_i}] \quad (28)$$

- 若溶液可以视为理想稀溶液,活度可用浓度代替:
- 浓度为质量摩尔浓度时,有:

- $$K_m^0 = \prod (m_i/m^0)^{v_i}$$
- $$= K_m \prod (m^0)^{-v_i} \quad (29)$$

- $$K_m = \prod [m_i^{v_i}] \quad (30)$$

- $$\Delta_r G_m^\square = -RT \ln K_m^0 \quad (31)$$

- $$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\square + RT \ln Q_m^0 \quad (32)$$

- $$Q_{a,m}^0 = \prod [m_i^{v_i}] \quad (33)$$

- 浓度为物质的量浓度时,有:

- $$K_c^0 = K_{\gamma,c} K_c \prod (c^0)^{-\sum v_i} \quad (34)$$

- $$\Delta_r G_m^\Delta = -RT \ln K_c^0 \quad (35)$$

- $$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\Delta + RT \ln Q_c^0 \quad (36)$$

- 有溶剂参与的反应
- $\Delta_r G_m^0 = \sum \nu_i \mu_i^0$ $K^0 = \prod (a_{i,eq})^{\nu_i}$
- 若溶剂A用摩尔分数，溶质B用质量摩尔浓度来量度，有
- $K^0 = (\gamma_{x,A} x_A)^{\nu_A} \prod (\gamma_{m,B} m_B / m^0)^{\nu_B}$
- $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K^0$
- $\Delta_r G_m^0 = \nu_A \mu_{x,A}^0 + \sum \nu_B \mu_{m,B}^0$
- 注意：当溶液极稀时，溶剂的活度 $\gamma_{x,A}$ 及摩尔分数 x_A 均趋近于1，计算 K^0 时，可以略去 $(\gamma_{x,A} x_A)^{\nu_A}$ 。但在计算 $\Delta_r G_m^0$ 时，不能忽略溶剂的化学势。

- 三. 复相反应的平衡常数:
- 有气相和凝聚相（液相、固体）共同参与的反应称为复相化学反应。
- 对于复相反应,其吉布斯自由能的表达式为:
- $$\Delta_r G_m = \sum \nu_i \mu_i = (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{气相}} + (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{液相}} + (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{固相}}$$
- 设反应体系中的气相可视为理想气体混合物;液相可视为理想溶液;固相为纯物质,则各相化学势的表达式为:
- 气相: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i/p^0)$
- 液相: $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$
- 固相: $\mu_i = \mu_i^*$
- $$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln [(\prod ((p_j)^{\nu_j} (x_k)^{\nu_k})) (p^0)^{-\sum \nu_j}]$$
- 令:
- $$K^0 = [\prod ((p_j)^{\nu_j} (x_k)^{\nu_k})) (p^0)^{-\sum \nu_j}]_e \quad (37)$$
- $$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q^0 \quad (38)$$
- 式中:
$$\Delta_r G_m^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (39)$$

- $\Delta_r G_m^0$ 所包括各组分的标准态分别为:
- 气态物质: 纯气体, 温度为 T , 压力为 $1p^0$ 时的状态;
- 液态物质: 纯液体, 温度为 T , 外压为体系总压 p 时的状态;
- 固态物质: 纯固体, 温度为 T , 外压为体系总压 p 时的状态.
- 当体系压力与标准压力差别不大时, 液相和固相物质的化学势可以用标准压力下纯物质的化学势代替.
- 若液相组分的行为与理想溶液有较大的偏差, 则需用活度 a_k 取代摩尔分数 x_k ; 若气相的行为偏离理想气体, 则需用逸度 f_j 取代压力 p_j ; 若固相不是纯物质而是固溶体时, 固相的化学势应与液相化学势相似, 需考虑浓度项的值.
- 若溶液相参与反应的是溶质, 且溶液的浓度很稀, 液相中各组分的化学势可以用 m_j 或 c_j 表示, 当溶质组分行为偏离亨利定律时, 则应用活度代替浓度.
- 需注意的是, 当所选用的组分浓度表示法不同时, 其化学势的表达式也不同, 标准态往往也不同, 标态化学势的值也不同.

标准平衡常数与计量方程的关系

- 由 $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_a^0$ ，知 K_a^0 的数值决定于 $\Delta_r G_m^0$ ，而对于一个化学反应的值与化学计量方程的写法有关。例如：
 - (1) $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ $\Delta_r G_m^0(1), K_a^0(1)$
 - (2) $1/2 N_2(g) + 3/2 H_2(g) = NH_3(g)$ $\Delta_r G_m^0(2), K_a^0(2)$
 - (3) $2NH_3(g) = N_2(g) + 3H_2(g)$ $\Delta_r G_m^0(3), K_a^0(3)$
- 因为 $\Delta_r G_m^0(2) = 1/2 \Delta_r G_m^0(1)$ ，
- 所以有 $K_a^0(2) = [K_a^0(1)]^{1/2}$
- 同样，我们可以得到， $K_a^0(3) = 1 / K_a^0(1)$

小 结

- 化学平衡的存在是因为存在反应物与产物的混合，导致反应体系总吉布斯自由能G的下降。
- 一定条件下，体系总吉布斯自由能G最低时，化学反应到达平衡。应采用dG而不是ΔG判断。
- $dG = \sum \mu_i dn_i$ ($dT=0, dp=0$)，将 $d\xi = dn_i/\nu_i$ ，即 $dn_i = \nu_i d\xi$ 代入，得 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i$
定义 $\Delta_r G_m = (\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i$ （物理含义）
- 化学平衡的判据： $\Delta_r G_m, (\partial G/\partial \xi)_{T,p}, \sum \nu_i \mu_i, A$ 。（使用不方便）

- $\Delta_r G_m = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln(p_i/p^0))$
 $= \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_p$
- 平衡时, $\Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_{p,e} = 0$, 令 $Q_{p,e} = K_p^0$,
 则 $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_p^0$
 K_p^0 , 热力学平衡常数或标准平衡常数, 化学反应方向新的判据。 K_p^0 与 Q_p 比较, 更为方便。
- 经验平衡常数, K_p , K_c , K_x 等, 相互换算关系及与温度, 压力的关系。
- 理想气体、溶液反应、复相反应的平衡常数。
 各组分的标态化学势。

第三节

平衡常数的求算

- 一. 平衡常数的直接测定:
- 用物理或化学方法测定已达化学平衡体系中组分的浓度或压力等数据,可由此求出反应平衡常数.
- 化学方法: 采用化学分析方法测定平衡体系中各组分的浓度.化学方法对于被测定体系会产生干扰,为了获得正确的结果,在进行化学分析之前,一般须对平衡体系采取某种措施,使体系的组成冻结在平衡时 状态.
- 常用的方法有:
 - (1)对催化反应,取出催化剂使反应停止,保持体系的组成不变;
 - (2)稀释溶液反应,降低反应速率,使体系组成不变;
 - (3)采用骤冷的方法降低反应速率,以保持体系平衡时的组成.
- 物理方法: 利用体系某种物理性质的测定而间接地测定体系的组成.这种方法一般对体系的干扰很小,测定速度也相当快,在测定时,一般不会干扰或破坏体系的平衡.

- 常用的物理测定方法有: 测定体系的折光率,电导率,pH值,压力,体积,温度,密度和各种定量图谱如红外,紫外等.
- 不论用何种方法测定体系的平衡常数,都必须确定所测定的数值一定是已达化学平衡时的数据.为了确定被测体系是否达到平衡,可采用以下方法:
 - (1) 若反应体系已达平衡,其组成不再随时间而变化. 测定时保持外界条件不变,每隔一段时间取样分析,若所测结果不再变化,说明体系已达平衡;
 - (2) 先从反应物开始正向进行到平衡,再从产物开始逆向反应至平衡,若体系达平衡,两者所得到的平衡常数应相等;
 - (3) 改变反应物的初始浓度,若每次所测得的平衡常数都一样,说明反应体系已达平衡.
- 用实验方法测定反应的平衡常数虽然很费时,费人力,费财力,但这是最基本的方法,说到底,一切平衡常数数据都是通过实验测得的.

- 例: 有分解反应如下:
- $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$
- 将 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 放入抽空的容器,在520K达平衡,测得体系的总压为5066Pa,试求此反应的平衡常数?(可视为理想气体)

- 解: 因为, NH_3 和 HCl 均由氯化铵分解而来,故有:

- $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p/2$

- $K_p^0 = (p_{\text{NH}_3}/p^0)(p_{\text{HCl}}/p^0) = (0.5p)^2(1/p^0)^2$
- $= 0.25 \times (5066\text{Pa})^2 \times (1/101325\text{Pa})^2$
- $= 6.25 \times 10^{-4}$

- 例 含有SO₂和O₂各1摩尔的混合气体，在630℃、1大气压下通过一盛有铂催化剂的高温管后，反应



可达到化学平衡。将反应后流出的气体冷却，用KOH吸收SO₂及SO₃，然后测量剩余O₂的体积，在0℃及1大气压下为13.78升。计算630℃时SO₃（气）的解离反应的平衡常数K_p⁰。

- 解：反应为：

SO ₃ (气)	=	SO ₂ (气)	+	1/2O ₂ (气)
原摩尔数：		0.0		1.0
平衡摩尔数：		2 (1-x)		1-2(1-x)
		=0.7696		=0.2304
				x=13.78/22.4
				=0.6152
- 平衡总摩尔数：0.7696+0.2304+0.6152=1.6152
- 平衡分压：0.7696/1.6152 0.2304/1.6152 0.6152/1.6152
- K_p⁰=0.1848

• 二. 平衡常数的计算:

- 实验直接测定平衡常数是一种基本的方法,但在可能的条件下,人们尽量由已知的热力学数据求算反应的平衡常数.
- 由公式: $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_a^0$,可以由反应的 $\Delta_r G_m^0$ 求出平衡常数 K_a^0 ,故求反应平衡常数可以归结为求反应的 $\Delta_r G_m^0$.其求算方法主要有如下几种:

• (1) 电化学方法:

$$\Delta_r G_m^0 = -zFE^0 \quad (1)$$

- 式中: z 是反应电子转移数目; F 为法拉第常数; E^0 是电池反应的标准电动势.
- 将被研究反应安排为一电化学反应,并组成一可逆电池,当电池反应的各组分均处在标准状态(活度等于1)时,所测得的电池电动势即为标准电动势 E^0 ,由(1)式即可求得反应的 $\Delta_r G_m^0$.
- 电化学方法是测定化学反应平衡常数最准的方法之一,用对消法可以极其精确地测定电池的电动势.若反应不处在标准状态,可以由实际体系组分的浓度求出标准电动势.

- (2) 热化学法:

- 由公式
$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0 \quad (2)$$

- 用热化学方法可以测定反应的热效应,从而可得 $\Delta_r H_m^0$.

利用反应物与产物的规定焓 $H_m^0(298.15K, \text{标准状态})$, 标准生成热 $\Delta_f H_m^0$ 和标准燃烧热 $\Delta_c H_m^0$ 计算反应在标准状态下发生时所表现的热效应。

$$\Delta_r H_m^0 = \sum (v_i H^0(i))_{\text{产物}} - \sum (v_i H^0(i))_{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r H_m^0 = \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^0)_{\text{产物}} - \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^0)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r H_m^0 = \sum (v_i \Delta_c H_{m,i}^0)_{\text{反应物}} - \sum (v_i \Delta_c H_{m,i}^0)_{\text{产物}} \quad v_i \text{ 无符号}$$

- 用量热手段或统计热力学理论可以得到物质的规定熵,从而可以求得反应的熵变 $\Delta_r S_m^0$.

- 已知 $\Delta_r H_m^0$ 和 $\Delta_r S_m^0$ 后, 由(2)式即可获得反应的 $\Delta_r G_m^0$.

- (3) 由平衡常数求反应的 $\Delta_r G_m^0$:

- 这即为倒求法.若由实验已经直接测得反应的平衡常数,则由此得到反应的 $\Delta_r G_m^0$.这也是一种非常重要的积累热力学数据的手段.

- (4) 统计力学算法:
- 根据统计热力学的基本原理,从物质的微观参数,如分子的质量,键长,键角等,通过统计热力学公式,可以直接求算化学反应的平衡常数.
- (5) 由标准生成吉布斯自由能求算:
- 物质的摩尔标准生成吉布斯自由能的定义是:
- 在温度T和一个标准压力下,由稳定单质生成1摩尔纯物质反应之吉布斯自由能变化值,称为此物质的摩尔标准生成吉布斯自由能(standard Gibbs free energy of formation).记为 $\Delta_f G_m^0$. 在热力学数据表中可以查到常见化合物的 $\Delta_f G_m^0$ 数据。
- 所有稳定单质的标准生成吉布斯自由能定义为零.
- 利用反应物及产物的标准生成自由能数据, 可以求指定反应的 $\Delta_r G_m^0$, 公式为:
- $$\Delta_r G_m^0 = \sum \nu_i \Delta_f G_m^0(i)$$
- 式中: ν_i 是化学反应计量系数,产物为正;反应物为负.

- (6) 由物质的规定吉布斯自由能求算:
- 对于纯物质,其摩尔规定吉布斯自由能即为其化学势:

- $\mu_i^0 = G_m^0(i)$

- $\Delta_r G_m^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 = \sum \nu_i G_m^0(i)$

- 各种物质的规定吉布斯自由能和生成吉布斯自由能已经汇集成册,通过查阅物质的有关热力学数据表,即可得到这些数值,由此便可求出反应的标准吉布斯自由能改变值 $\Delta_r G_m^0$.由 $\Delta_r G_m^0$ 可求出反应的平衡常数.

- 1、生成吉布斯自由能:

- 定义: 由稳定单质生成1mol纯化合物的反应的 $\Delta_r G_m$ 称为该化合物的摩尔生成吉布斯自由能.

- 稳定单质的 $\Delta_f G_m = 0$

- 2、规定吉布斯自由能:

- $$G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0$$

- H_T^0 : 物质的规定焓; S_T^0 : 规定熵。

- 在298.15K:
$$G_{298}^0 = H_{298}^0 - TS_{298}^0$$

- 稳定单质的规定焓 H_{298}^0 等于零,但规定熵 S_{298}^0 的值不为零, 稳定单质的规定吉布斯自由能不为0.

- 298.15K下, 物质的规定吉布斯自由能 G^0 不等于其生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^0$.

第四节 外界因素对化学平衡的影响

- 本节主要讨论温度,压力和惰性气体对化学平衡的影响.

- 一. 温度对化学平衡的影响:

- 若将反应平衡常数一般地记为 K^0 ,有:

- $$\Delta_r G_m / T = -R \ln K^0$$

- 在恒压下对上式微分:

- $$[\partial(\Delta_r G_m / T) / \partial T]_p = -R d \ln K^0 / dT$$

- 由吉布斯-赫姆霍兹公式,有:

- $$[\partial(\Delta_r G_m^0 / T) / \partial T]_p = -\Delta_r H_m^0 / T^2 = -R d \ln K^0 / dT$$

- $$[d \ln K^0 / dT]_p = \Delta_r H_m^0 / RT^2 \quad (1)$$

- 由(1)式可以判断:

- | | | |
|-------------------------------|----------------------|------------|
| • $\Delta_r H_m^0 > 0$, 吸热反应 | $d \ln K^0 / dT > 0$ | 升温对正向反应有利; |
| • $\Delta_r H_m^0 < 0$, 放热反应 | $d \ln K^0 / dT < 0$ | 降温对正向反应有利; |
| • $\Delta_r H_m^0 = 0$, 无热反应 | $d \ln K^0 / dT = 0$ | 温度对平衡无影响. |

- 通过(1)式,可以由某一温度下的反应平衡常数求算其它温度条件的反应平衡常数.
- (1) $\Delta_r H_m^0$ 可以视为常数:
- 当反应体系的温度变化范围不大,或反应的 $\Delta_r C_p \approx 0$ 时,反应的 $\Delta_r H_m^0$ 可视为常数,对(1)式积分:
- $$\ln(K_2^0/K_1^0) = \Delta_r H_m^0 / R \cdot [(T_2 - T_1) / T_1 T_2] \quad (2)$$
- $$\ln K^0 = -\Delta_r H_m^0 / RT + I \quad (3)$$
- 其中(2)式为定积分式;(3)式为不定积分式,I是积分常数.
- 由(3)式可知,将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图可得一直线,直线的斜率等于 $-\Delta_r H_m^0 / R$,用此法可以通过测定不同温度下的反应平衡常数而求得反应的焓变.
- 例: 反应 $(CH_3)_2CHOH(g) = (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$ 在 457.4K 时的 $K_p^0 = 0.3600$, $\Delta_r H_m^0(298.15K) = 61500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若反应的 $\Delta_r C_p$ 近似为零. (1) 求平衡常数的函数表达式; (2) 求 500K 时反应的平衡常数 K_p^0 ?

- 解:
- (1) $\because \Delta_r C_p = 0 \quad \therefore \Delta_r H_m^0 = \text{常数}$
- $\ln K_p^0 = - \Delta_r H_m^0 / RT + I$
- 代入题给457.4K的数值:
- $I = \ln 0.36 + 61500 / (8.314 \cdot 457.4) = 15.151$
- 反应平衡常数的函数表达式为:
- $\ln K_p^0 = - 7379 / T + 15.151$
- (2) T=500K时,反应的平衡常数为:
- $\ln K_p^0(500K) = - 7379 / 500 + 15.151$
- $= 0.357$
- $K_p^0 = 1.429$
- 500K时此反应的平衡常数为1.429.

- (2) $\Delta_r H_m^0$ 随温度而变化:
- 当反应体系的温度变化范围很大,反应的 $\Delta_r C_p \neq 0$ 时,在积分时反应的焓变不再为常数,而时温度的函数. 在这种情况下,应先由基尔霍夫定律求出反应焓变对温度的关系式,然后将其代入(2)式或(3)式中求算.
- 一般物质的热容表达式为:
- $$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$
- 由基尔霍夫定律,可得反应焓变的数学表达式:
- $$\Delta_r H_m^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2\Delta bT^2 + 1/3\Delta cT^3 \quad (4)$$
- 式中: ΔH_0 时积分常数.
- 将(4)式代入平衡常数的不定积分式中积分,可得:
- $$\int d\ln K^0 = \int \Delta_r H_m^0 / RT^2 dT$$
- $$= \int (\Delta H_0 / RT^2 + \Delta a / RT + \Delta b / 2R + \Delta cT / 3R) dT$$
- $$\ln K^0 = -\Delta H_0 / RT + \Delta a / R \cdot \ln T + \Delta b / 2RT + \Delta cT^2 / 6R + I \quad (5)$$
- (5)式中 $\Delta H_0, I$ 均为积分常数.

- 物质的热容除了上面所采用的形式外,还有其它多种表达形式. 对于不同的表达式,积分的结果不尽相同,所得平衡常数的数学表达式也不尽相同.

- 例: 有反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 其有关的热力学数据见下表:

	$C_{p,m} = a + bT + cT^2$			$\Delta_f H_m^0$	$\Delta_f G_m^0$
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{NH}_3(\text{g})$	25.895	32.999	-3.046	-46.191	-16.636
$\text{H}_2(\text{g})$	29.066	-0.836	2.012	0	0
$\text{N}_2(\text{g})$	27.865	4.268		0	0

- 试求此反应在776K时的平衡常数和 $\Delta_r G_m^0$?

- 解: 首先由题给条件求出298.15K下反应的 $\Delta_r H_m^0$, $\Delta_r G_m^0$ 和反应的 $\Delta_r C_{p,m}$:

- $\Delta_r H_m^0 = \sum \nu_i \Delta_f H_m^0 = -92382 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- $\Delta_r G_m^0(298.15\text{K}) = \sum \nu_i \Delta_f G_m^0 = -33272 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r C_{p,m}^0 = \sum \nu_i C_{p,m} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$
- $\Delta a = 2 \cdot 25.895 - 27.865 - 3 \cdot 29.066 = -63.273$
- $\Delta b = (2 \cdot 32.999 - 4.268 + 3 \cdot 0.836) \cdot 10^{-3} = 64.238 \cdot 10^{-3}$
- $\Delta c = (-2 \cdot 3.064 - 3 \cdot 2.012) \cdot 10^{-6} = -12.128 \cdot 10^{-6}$
- 由298.15K的反应焓变求积分常数 ΔH_0 :
- $\Delta H_0 = \Delta_r H_m^0 - \Delta a T - \Delta b T^2/2 - \Delta c T^3/3 = -76270 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 由 $\Delta_r G_m^0(298.15\text{K})$ 求积分常数I:
- $I = \ln K_p^0 + \Delta H_0/RT - \Delta a/R \cdot \ln T - \Delta b T/2R - \Delta c T^2/6R$
- $= 24.87$
- 得 K_p^0 对温度T的函数表达式:
- $\ln K_p^0 = 9174/T - 7.610 \ln T + 3.863 \cdot 10^{-3} T - 2.431 \cdot 10^{-7} T^2 + 24.87$
- 求776K下的值:
- $\ln K_p^0 = -11.09 \quad K_p^0 = 1.519 \times 10^{-5}$
- $\Delta_r G_m^0(776\text{K}) = 71580 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 二. 压力对化学平衡的影响:
- 这里所指的压力为体系的总压力.
- (1)压力对理想气体体系反应的影响:
- 理想气体的反应平衡常数 K_p^0 取决于反应的 $\Delta_r G_m^0$, $\Delta_r G_m^0$ 是各组分标态化学势的代数和.理想气体标态化学势的值与体系的压力无关,所以理想气体平衡常数也与体系的压力无关,只是温度 T 的函数.
- 当反应体系的温度一定时,反应平衡常数 K_p^0 是一常数.
- 但是,反应体系的平衡常数与平衡时的组成并不是一回事.平衡常数变了,平衡时的组成必定改变;但体系平衡组成改变了,平衡常数却不一定改变.
- 反应的平衡组成实际上取决于 K_x ,而不是 K_p 和 K_c 。当 K_x 变化时,反应体系的平衡组成也会发生变化.
- $$K_p^0 = K_x (p/p^0)^{\sum \nu_i}$$
- $$= K_c (RT/p^0)^{\sum \nu_i}$$

- $\therefore (\partial \ln K_p^0 / \partial p)_T = 0$
- $\therefore (\partial \ln K_x / \partial p)_T + \sum v_i (\partial \ln (p/p^0) / \partial p)_T = 0$
- $(\partial \ln K_x / \partial p)_T = - \sum v_i / p = - \Delta_r V_m / RT \quad (6)$
- 对(6)式进行分析,可知:
- 当反应温度恒定时,虽然 K_p^0 为常数,但有:

- $\sum v_i > 0$ 降低压力对正向反应有利;
- $\sum v_i < 0$ 增加压力对正向反应有利;
- $\sum v_i = 0$ 改变压力对平衡无影响.

- 若反应分子数增加,降压对平衡正向移动有利;
- 若反应分子数减少,增压对平衡正向移动有利;
- 若反应分子数相等,压力对平衡的移动无影响.

- 例: 在610K, $1p^0$ 下, N_2O_4 有50.2% 离解, 当体系的压力增加至 $10p^0$ 时, N_2O_4 的离解率为多少?

- 解: 反应为:



- $t=0:$ 1.0 0

- 平衡: $1-x$ $2x$ $n=1+x$

- $p_i:$ $(1-x)/(1+x) \cdot p$ $2x/(1+x) \cdot p$

- 压力的单位取为 p^0 , 反应平衡常数为:

- $$K_p^0 = K_p = [2x/(1+x) \cdot p]^2 / [(1-x)/(1+x) \cdot p]$$

- $$= 4x^2/(1-x^2) \cdot p$$

- 当 $p=1p^0$ 时, $x=0.502$, 故:

- $$K_p = 4 \times 0.502^2 / (1-0.502^2) \cdot 1p^0 = 1.35 p^0$$

- 反应温度不变时, 平衡常数的值不变, 设 $10p^0$ 下的离解率为 x :

- $$4x^2/(1-x^2) \cdot 10p^0 = 1.35p^0$$

- 解得: $x=0.18$

- 在610K, $10p^0$ 下, N_2O_4 的离解率为18%.

- 因为 N_2O_4 的分解反应为分子数增加的反应, 增加体系压力对正向反应不利, 故加大反应体系压力时, 其离解率减少.

- (2) 压力对凝聚相反应的影响:
- 压力对凝聚体系的影响很小.当体系的压力变化不大时,可以不考虑压力对反应平衡的影响,即压力的变化不会引起反应平衡的移动.
- 当体系的压力改变非常大时,体系的平衡会受到较明显地影响.
- 设凝聚相体系化学反应的各组分均以纯态为标准态,有:
 - $(\partial\mu_i^*/\partial p)_T = V_m^*(i)$
 - $(\partial\Delta_r G_m^0/\partial p)_T = (\partial(-RT\ln K^0)/\partial p)_T$
 - $= -RT(\partial\ln K^0/\partial p)_T = \Delta_r V_m^*$
 - $\therefore (\partial\ln K^0/\partial p)_T = -\Delta_r V_m^*/RT$ (7)
- 对于凝聚相反应:

• $\Delta_r V_m^* > 0$	• $(\partial\ln K^0/\partial p)_T < 0$	• 降压对正向反应有利;
• $\Delta_r V_m^* < 0$	• $(\partial\ln K^0/\partial p)_T > 0$	• 增压对正向反应有利;
• $\Delta_r V_m^* = 0$	• $(\partial\ln K^0/\partial p)_T = 0$	• 改变压力平衡不移动.

- 例：在298.15K,1p⁰下,石墨的密度为2.260g.cm³,金刚石的密度为3.515g.cm³,试求：(1) 在298.15K,1p⁰下,能否由石墨制备金刚石；(2) 在298.15K下,需加多大的压力石墨才能变为金刚石？
- 解：(1) 由热力学数据表查得：
- $\Delta_f G_m^0(\text{石墨}, 298.15\text{K}) = 0$; $\Delta_f G_m^0(\text{金刚石}, 298.15\text{K}) = 2.87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 反应 $\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石})$
- 在298.15K和1p⁰下：
- $\Delta_r G_m^0(298.15\text{K}) = 2.87 - 0 = 2.87 \text{ kJ/mol} > 0$
- 在此条件下反应不能正向进行,故石墨不能变成金刚石.
- (2) 在等温条件下有：
- $(\partial \Delta_r G_m^0 / \partial p)_T = \Delta_r V_m^*$
- $\Delta_r G_m(p) - \Delta_r G_m(p^0) = \int \Delta_r V_m^* dp = \Delta_r V_m^* (p - p^0)$
- 令： $\Delta_r G_m(p) = 0$, 此时石墨与金刚石达平衡.
- $\therefore -\Delta_r G_m(p^0) = \Delta_r V_m^* (p - p^0)$
- 代入题给条件：

- $-2870 = (12.011/3.515 - 12.011/2.26) \cdot 10^{-6} \cdot (p - 1 - 1325)$
- 解得: $p = 1.51 \times 10^9 \text{ Pa}$
- $\approx 15000 \text{ atm.}$
- 若要在298.15K条件下由石墨制备金刚石,所施加的压力至少应大于15000个大气压.
- 三. 惰性气体对反应平衡的影响:
- 这儿所说的惰性气体不仅仅是零族元素,而是体系中所有不参与化学反应的成分.
- 如:对反应 $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2$, N_2 就是一种惰性气体.周期表中的零族元素,几乎是一切气相反应的惰性气体.
- 惰性气体的存在对反应平衡移动的影响分两种情况:
- (1) 反应体系的总压恒定:
- 当体系的总压恒定时,加入惰性气体会降低反应组分的压力,这种效应与降低反应体系的压力的效应是一样的,故可以用前面所介绍的结果对此作同样的分析.

- (2) 体系的体积恒定:
- 此时加入惰性气体会使体系的总压升高,但对于体系中的反应而言,其分压之和并没有改变,故化学平衡不会移动.
- 但当反应体系为非理想气体时,在等容条件下加入惰性气体有可能改变分压组分的逸度系数,故体系的平衡也可能会移动.但在一般情况下,可以不考虑惰性气体的影响.
- 在工业生产上,合成氨的原料气时循环使用的,原料气中惰性气体的含量会随着循环次数的增多而增加,使 NH_3 的产率降低. 为了保持氨产率的稳定,在工业合成氨的生产车间,需定期放空排掉部分原料气,以维持惰性气体的含量在一定范围之内.

勒·夏特列规则:

Le Chatelier's principle

A system at equilibrium, when subjected to a disturbance, responds in a way that tends to minimize the effect of the disturbance.

对处于平衡状态的系统,当外界条件(温度、压力、及浓度等)发生变化时,则平衡将发生迁移,迁移的方向总是削弱或反抗当外界条件改变的影响.

讨论：

1、 化学反应的 ΔG_m 和 ΔG_m^0 有什么区别？
能否用 ΔG_m^0 判断反应的方向？

当一个气相反应在标准压力下进行，反应的 ΔG_m 就是 ΔG_m^0 ，对吗？

2、假设当温度为T时，某理想气体反应的 $\Delta H_m^0 > 0$ ，而 $\Delta S_m^0 < 0$ ，且二者在一定的温度区间内均可视为常数。

根据 $d \ln K^0 / dT = \Delta H_m^0 / RT^2 > 0$ ，则当反应温度升高时， K^0 值将增大，即温度升高有利于该反应进行。

但根据 $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T \Delta S_m^0$ ，当T增大时， ΔG_m^0 的值也将增大，而 $\Delta G_m^0 = -RT \ln K^0$ ， ΔG_m^0 的增大将使 K^0 值减小，即温度升高将不利于此反应的进行。

你认为上述两种结论哪个对？为什么？

P240

2, 3, 5, 6, 8, 12, 13, 14, 15, 16