第四章

化学平衡

4.1 化学反应的方向和限度

①化学势在化学变化中应用

②化学平衡的存在

③化学反应等温式

4.2 化学反应平衡常数表示式

4.3 标准生成Gibbs自由能

4.4 温度影响

4.5 压力与惰性气体的影响

4.6 同时平衡

4.7 反应的耦合

4.1 化学反应的方向和限度

Le Chatelier 原理：“把平衡的某一因素加以改变之后，将使平衡向抵消外来因素改变的效果的方向转移。

平衡状态下：

①增加（减少）某成分的浓度，平衡向减小（增加）其浓度的方向移动。

②增大（减少）压力，平衡向气体分子数减少（增大）的方向移动。

③温度升高（降低），平衡向吸热（放热）的方向移动。

The Nobel Prize in Chemistry 1901

Jacobus Henricus van 't Hoff

Berlin University
Berlin, Germany

b.1852
d.1911

“in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the laws of chemical dynamics and osmotic pressure in solutions."

4.1.1 化学势在化学变化中应用

热力学基本公式 $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$

等温、等压时 $dG = \sum_B \mu_B dn_B$ (a)

又 $dn_B = \nu_B d\xi \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$

考虑其具体情况 $\left(\Delta_r G_m\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$ (b)

热力学基本方程

这两个公式适用条件：

（1）等温、等压、不作非膨胀功的一个化学反应；

（2）反应过程中，各物质的化学势μ_B保持不变。

公式（a）表示有限体系中发生微小的变化；

公式(b)表示在大量的体系中发生了反应进度等于1 mol的变化。这时各物质的浓度基本不变，化学势也保持不变。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0 \qquad \sum \nu_B \mu_B < 0$$ **正向反应自发进行**

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0 \qquad \sum \nu_B \mu_B > 0$$ **逆向反应自发进行**

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 \qquad \sum \nu_B \mu_B = 0$$ **系统达到平衡状态**

✌ **化学反应总是自发的由化学势总和较高的一方向化学势总和较低的一方转化，直至两方化学势相等为止。**

4.1.2 化学平衡的存在

若不考虑混合Gibbs自由能，系统$G_{总}$应在 $\xi=1$时最低，反应似乎能进行到底。

然而事实上所有化学反应过程中反应物与产物总处于混合状态。混合带来的：

$$\Delta G = RT\left(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B\right)$$

混合过程使体系吉布斯自由能变小

$$G=\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}$$

$$=\sum_{B} n_B\left(\mu_{\mathrm{B}}^{\$}(T)+RT\ln\frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\$}}\right)$$

$$=\sum_{B} n_B\left(\mu_{\mathrm{B}}^{\$}(T)+RT\ln\frac{px_{\mathrm{B}}}{p^{\$}}\right)$$

$$=\sum_{B} n_B\mu_{\mathrm{B}}^{\$}(T)+\sum_{B} n_B RT\ln\frac{p}{p^{\$}}+\sum_{B} n_B RT\ln x_B$$

$$=\sum_{B} n_B\mu_{\mathrm{B}}^{*}(T)+\sum_{B} n_B RT\ln x_B$$

（混合Gibbs自由能变）

$\because x_B<1$

$\therefore \Delta_{mix}G<0$

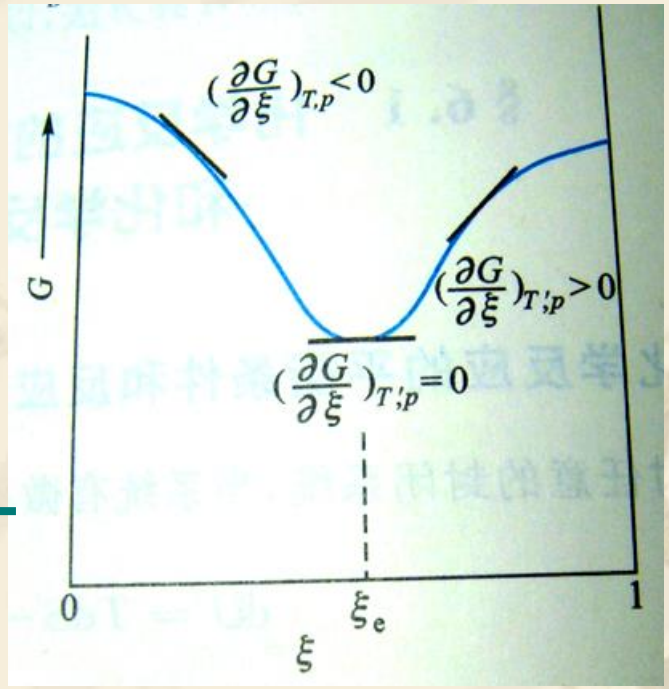
4.1-3 化学反应等温式

$G_{总}$会因混合而降低，故$G_{总}$与ξ关系图有一在$0<\xi<1$之间的最低点，此时$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=0$达化学平衡。

反应：$aA+bB=gG+hH$

有 $\mu_B=\mu_B^{\theta}+RT\ln a_B$

（活度）



系统的Gibbs自由能与反应进度的关系

为什么化学反应通常不能进行到底？

严格讲，反应物与产物处于同一体系的反应都是可逆的，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。这主要是由于存在混合吉布斯自由能的缘故。

为什么化学反应通常不能进行到底？

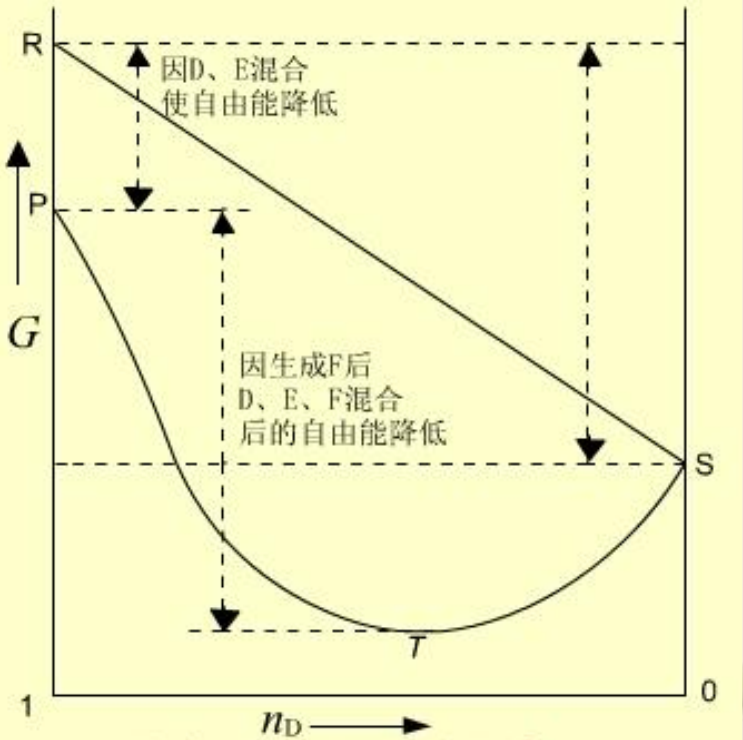
以反应D + E ⇌ 2F为例，在反应过程中吉布斯自由能随反应过程的变化如图所示。

R点，D和E未混合时吉布斯自由能之和；

P点，D和E混合后吉布斯自由能之和；

T点，反应达平衡时，所有物质的吉布斯自由能之总和，包括混合吉布斯自由能；

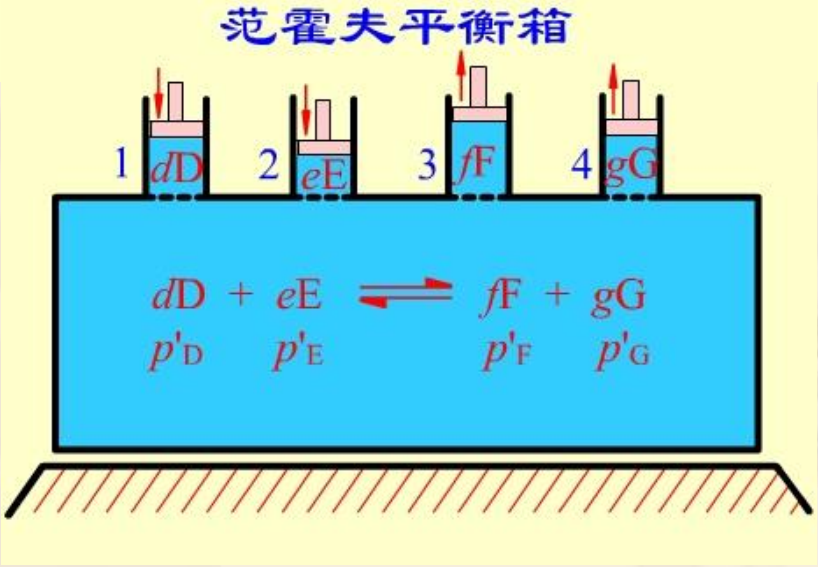
S点，纯产物F的吉布斯自由能。



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。



推定$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta + RT \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}$

平衡时$(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ $\quad -\sum_B \nu_B \mu_B^\theta = RT \ln(\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b})_{平衡}$

$$\ln(\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b})_{平衡} = -\frac{1}{RT}\Delta_r G_m^\theta$$

$\Delta_r G_m^\theta$ **化学反应的标准Gibbs自由能变化值**

$$\text{平衡常数}K_a^{\theta}=\left(\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}\right)_{\text{平衡}}=\exp\left(-\frac{1}{RT}\sum \nu_B \mu_B\right)$$

$$\text{定义}Q_a=\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}\text{(活度商)}$$

$$\text{简化得}\Delta_r G_m=-RT\ln K_a^{\theta}+RT\ln Q_a$$

- **与热力学函数相关**
- **随反应进行而随时变化**

当$Q_a < K_a$时，　$(\Delta_r G_m) < 0$, 正向反应自发进行

当$Q_a > K_a$时，　$(\Delta_r G_m) > 0$, 正向反应不能自发进行

当$Q_a = K_a$时，　$(\Delta rGm) = 0$, 反应达到平衡

因而可改变条件，如降低产物活度，增 加反应物活度改变温度、压力，使 $Q_a < K_a$

例：理想气体反应$2H_2(g)+O_2(g) \rightarrow 2H_2O\ (g)$

2000K　$K^{\theta}=1.55\times10^{7}$

1）计算 H_2,O_2,H_2O蒸汽分压为1.00×10^{4}Pa,

1.00×10^{4}Pa,1.00×10^{5}Pa下的Δ_rG_m

2）若保持H_2和O_2 分压不变，欲使正反应不能进行，需要H_2O分压为?

1）Q_p=1013.25, Δ_rG_m =-1.60×10^{5}J·mol^{-1}

2）P(H_2O)=1.24×10^{7}Pa

课堂练习：

已知800K时，反应：$CO_2(g)+4H_2(g)=CH_4(g)+2H_2O(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\$}(800K)=-16.441KJ\cdot mol^{-1}$，求反应的 $K_p^{\$}$,并判断当 $p_{CO_2}=0.4p^{\$}$, $p_{H_2}=0.2p^{\$}$, $p_{CH_4}=0.3p^{\$}$, $p_{H_2O}=0.1p^{\$}$ 时，反应能否正向进行？

解法1：

$$\Delta_r G_m^{\$}=-RT\ln K_p^{\$}=-16.441kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\therefore K_p^{\$}=\exp\left(16441J\cdot mol^{-1}/8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}/800K\right)=11.84$$

$$Q_p=\frac{(0.3p^{\$}/p^{\$})(0.1p^{\$}/p^{\$})^2}{(0.4p^{\$}/p^{\$})(0.2p^{\$}/p^{\$})^4}=4.69$$

$Q_p<K_p^{\$}$　　反应能正向进行

已知800K时，反应：$CO_2(g)+4H_2(g)=CH_4(g)+2H_2O(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\$}(800K)=-16.441KJ\cdot mol^{-1}$，求反应的 $K_p^{\$}$,并判断当 $p_{CO_2}=0.4p^{\$}$, $p_{H_2}=0.2p^{\$}$, $p_{CH_4}=0.3p^{\$}$, $p_{H_2O}=0.1p^{\$}$ 时，反应能否正向进行？

解法2： $K_p^{\$}=\exp\left(16441J\cdot mol^{-1}/8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}/800K\right)=11.84$

$$\because \Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\$}+RT\ln Q_p$$

$$=-16441J\cdot mol^{-1}+8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 800K\ln\frac{(0.3p^{\$}/p^{\$})(0.1p^{\$}/p^{\$})^2}{(0.4p^{\$}/p^{\$})(0.2p^{\$}/p^{\$})^4}$$

$=-6.166J.mol^{-1}<0$ 所以反应能够正向自发进行。

小结

一．总则

$$\Delta G \Rightarrow \Delta\mu(\text{热力学基本方程})$$

$$\Downarrow$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

即：化学反应总是自发的由化学势总和较高的一方 ⟹ 低，直至两方的化学势相等。

具体：由于产物与反应物总是处于混合状态，由于$\Delta G_{混}$的影响，反应通常不能进行到底，在$0<\xi<1$之间

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

二 解决

- 着眼点：化学势
- 结论：$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\theta + RT \ln Q_a$

$$\text{定义} Q_a = \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b} \text{(活度商)}$$

$$\text{边界条件} \Delta_r G_m = 0 \text{(平衡时)}$$

$$K_a^\theta = \left(\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}\right)_{\text{平衡}} = \exp\left(-\frac{1}{RT}\sum \nu_B \mu_B\right)$$

- **判据**

当$Q_a < K_a$时，　$(\Delta_r G_m) < 0$, 正向反应自发进行

当$Q_a > K_a$时，　$(\Delta_r G_m) > 0$, 正向反应不能自发进行

当$Q_a = K_a$时，　$(\Delta rGm) = 0$, 反应达到平衡

- **关键点　Qa，Ka之战**

Qa：随反应而变

Ka：与化学热力学函数相关

4.1-4 化学反应平衡常数表示式

K_a^θ的意义 $\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_a^\theta$

显然：对于气体 K_a^θ 只是温度T的函数

对于溶液，考虑到p对凝聚相的化学势影响不大→ T的函数。

标准平衡常数或热力学平衡常数，其值越大，系统达到平衡后向右完成的程度越大，所以平衡常数可以看成是给定条件下，反应所能达到限度的标志。

4.2-1气相反应

$$平衡时 K_a^\theta = K_f^\theta = \frac{\left(\gamma_G p_G / p^\theta\right)^g \left(\gamma_H p_H / p^\theta\right)^h}{\left(\gamma_A p_A / p^\theta\right)^a \left(\gamma_B p_B / p^\theta\right)^b} = k_r k_p (p^\theta)^{\Delta V}$$

ΔV：反应前后计量系数之差

$$k_r = \frac{\gamma_G^g \gamma_H^h}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \qquad k_p = \frac{p_G^g p_H^h}{p_A^a p_B^b}$$

经验常数，具有给定反应mol变化引起的压力量纲。

对于理想气体 $k_r = 1$ $\qquad K_f^{\theta} = Kp$

一般情况下，热力学平衡常数与经验常数量纲不同，数值也不同。

4.2-2 溶液反应

$$K_a^{\theta} = K_{r(c)} \cdot K_c = \frac{\gamma_G^g \gamma_H^h}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \times K_c$$

$$K_a^{\theta} = K_{r(m)} \cdot K_m$$

经验平衡常数 在T,p恒定时与K_a^θ 不同，无确定值，随浓度而变。

且$\Delta_r G_m^\theta \neq -RT\ln K_c$　　$\Delta_r G_m \neq -RT\ln K_m$

对于稀溶液$\gamma_m, \gamma_c \Rightarrow 1$,　$K_a^\theta = K_c^\theta = K_c$

$$K_a^\theta = K_m^\theta = K_m$$

对于理想溶液$K_a^\theta = K_x^\theta = \dfrac{x_G^g x_H^h}{x_A^a x_B^b} = K_x$

小结

T, P恒定时，稀溶液中 $K_c = K_c^\theta$　　$K_m = K_m^\theta$

理想溶液中 $K_x = K_x^\theta$

T恒定时 理想气体中 $K_p = K_p^\theta = K_p^\theta \cdot \left(p^\theta\right)^{\Delta V}$

经验常数

量纲！

经验平衡常数

反应达平衡时，用反应物和生成物的实际压力、摩尔分数或浓度代入计算，得到的平衡常数称为经验平衡常数，一般有单位。例如，对任意反应：

$$d\mathrm{D}+e\mathrm{E}+\cdots\rightarrow g\mathrm{G}+h\mathrm{H}+\cdots$$

1. 用压力表示的经验平衡常数 K_p

$$K_p=\frac{p_{\mathrm{G}}^{g}\cdot p_{\mathrm{H}}^{h}\cdots}{p_{\mathrm{D}}^{\mathrm{d}}\cdot p_{\mathrm{E}}^{e}\cdots}=\prod_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}$$

当 $\sum\nu_{\mathrm{B}}=0$ 时，K_p 的单位为1。

经验平衡常数

2. 用摩尔分数表示的平衡常数 K_x

$$K_x = \frac{x_{\mathrm{G}}^{g} \cdot x_{\mathrm{H}}^{h} \cdots}{x_{\mathrm{D}}^{d} \cdot x_{\mathrm{E}}^{e} \cdots} = \prod_{\mathrm{B}} x_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}$$

对理想气体，符合Dalton分压定律，$p_{\mathrm{B}} = p x_{\mathrm{B}}$

$$K_x = K_p p^{-\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}}}$$

经验平衡常数

3．用物质的量浓度表示的平衡常数 K_c

$$K_c = \frac{c_{\mathrm{G}}^{g} \cdot c_{\mathrm{H}}^{h} \cdots}{c_{\mathrm{D}}^{d} \cdot c_{\mathrm{E}}^{e} \cdots} = \prod_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}$$

对理想气体，$p = cRT$

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}}}$$

经验平衡常数

4. 液相反应用活度表示的平衡常数 K_a

$$K_a = \prod_{\mathrm{B}} a_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}$$

因为 $a_{\mathrm{B}} = \dfrac{\gamma_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}}}{c^{\$}}$，则

$$K_a = K_c \cdot K_r \cdot \prod_{\mathrm{B}} (c^{\$})^{-\nu_{\mathrm{B}}}$$

注意：

1 稀水溶液中，H_2O活度=1，不进入平衡常数项

2 非水溶液中，H_2O与其他反应物质同样处理。

3 K_a^θ 无量纲，K_c　K_p　K_m 有量纲

平衡常数与化学方程式的关系

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\$}(T) = -RT\ln K_f^{\$}$$

下标 m 表示反应进度为 1 mol 时的标准Gibbs自由能的变化值。显然，化学反应方程中计量系数呈倍数关系，$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\$}(T)$的值也呈倍数关系，而 $K_f^{\$}$ 值则呈指数的关系。

例如：

（1）$\frac{1}{2}\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{I_2(g)} = \mathrm{HI(g)}$　$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m},2}^{\$} = 2\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m},1}^{\$}$

（2）$\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{I_2(g)} = 2\mathrm{HI(g)}$　$K_{f,2}^{\$} = (K_{f,1}^{\$})^2$

复相化学平衡

- 什么叫复相化学反应
- 解离压力

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。只考虑凝聚相是纯态的情况，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。

例如，有下述反应，并设气体为理想气体：

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_p^{\$} = p(CO_2)/p^{\$} \qquad \Delta_r G_m^{\$} = \sum_B \nu_B \mu_B^{\$}$$

$p(CO_2)$称为 $CaCO_3(s)$ 的解离压力或者称为分解压。

解离压力（Dissociation Pressure）

某固体物质发生解离反应时，所产生气体的压力，称为解离压力，显然这压力在定温下有定值。

如果产生的气体不止一种，则**所有气体压力的总和称为解离压**。

例如：　$NH_4HS(s) = NH_3(g) + H_2S(g)$

解离压力　$p = p(NH_3) + p(H_2S)$

热力学平衡常数：

$$K_p^{\$} = \frac{p(NH_3)}{p^{\$}} \cdot \frac{p(H_2S)}{p^{\$}} = \frac{1}{4}(p/p^{\$})^2$$

潮湿的Ag_2CO_3在110℃下用空气流进行干燥。试计算气流中CO_2的分压至少应为多少时方能避免Ag_2CO_3分解为Ag_2O 和CO_2。已知 $\Delta_r G_m^{\$} = 17.0kJ.mol^{-1}$

解: $Ag_2CO_3(s) = Ag_2O(s) + CO_2(g)$

$$\because \Delta_r G_m^{\$} = -RT\ln K_p^{\$} = 17.0kJ.mol^{-1}$$

$$\therefore K_p^{\$} = 4.812\times10^{-3} = \frac{p_{CO_2}(\text{平衡})}{p^{\$}}$$

$$p_{CO_2}(\text{平衡}) = 487.6Pa \qquad \therefore P_{CO_2}(\text{实际}) > p_{CO_2}(\text{平衡})$$

即气流中CO_2的分压至少为487.6Pa 时，方能避免Ag_2CO_3分解为Ag_2O和CO_2 。

4.2-3 复相反应

压力对纯凝聚相化学势影响很小，故有纯凝聚相参与反应时，其活度为1，不进入平衡常数项。

4.2-4 平衡常数的测定及应用

用途 ① 用于等温化学反应过程方向判断
② 计算平衡浓度，求最大转化率

1.实验测定平衡浓度或分压，直接计算而得

平衡时 $\Delta_r G_m = 0$ $\Delta_r G_m^{\theta} = -RT\ln Q_a$

平衡常数的测定

（1）物理方法　直接测定与浓度或压力呈线性关系的物理量，如折光率、电导率、颜色、光的吸收、定量的色谱图谱和磁共振谱等，求出平衡的组成。这种方法不干扰体系的平衡状态。

（2）化学方法　用骤冷、抽去催化剂或冲稀等方法使反应停止，然后用化学分析的方法求出平衡的组成。

平衡转化率的计算

平衡转化率又称为理论转化率，是达到平衡后，反应物转化为产物的百分数。

$$\text{平衡转化率} = \frac{\text{达平衡后原料转化为产物的量}}{\text{投入原料的量}} \times 100\%$$

工业生产中称的转化率是指反应结束时，反应物转化为产物的百分数，因这时反应未必达到平衡，所以实际转化率往往小于平衡转化率。

1，在 1500K、p^{θ} 时，反应（1）$H_2O(g) \Leftrightarrow H_2(g)+1/2O_2(g)$，水蒸气的离解度为 2.21 $\times 10^{-4}$；反应（2）$CO_2(g) \Leftrightarrow CO(g)+1/2O_2(g)$ 的离解度为 4.8×10^{-4}。求反应（3）$CO(g)+H_2O(g) \Leftrightarrow CO_2(g)+H_2(g)$ 在该温度下的平衡常数。

解：设 α 为离解度，对反应（1）则平衡时各物质的量可表示如下：

$$H_2O(g) \Leftrightarrow H_2(g) + 1/2O_2(g)$$

开始	1	0	0
平衡	1－α	α	1/2α

设开始时 H_2O（g）为 1mol，平衡时总物质的量为（1+1/2α）mol

$$K_{p_1}^{\theta} = (\frac{p}{p^{\theta}})^{1/2} \frac{(1/2\alpha)^{1/2}\alpha}{(1+1/2\alpha)^{1/2}(1-\alpha)} = 2.323\times10^{-6}$$

同理得反应（2）的 $K_{p_2}^{\theta} = 7.436\times10^{-6}$

反应（3）＝（1）－（2）

$$K_{p_3}^{\theta} = \frac{K_{p_1}^{\theta}}{K_{p_2}^{\theta}} = 0.312$$

2，在 288K 将适量 CO_2 引入某容器测得 CO_2 压力为 $0.0259\times p^{\theta}$，若加入过量 NH_4COONH_2（s）后，平衡后测得体系总压力为 $0.0639\times p^{\theta}$，求 288K 时反应

$$NH_4COONH_2(s) \Leftrightarrow 2NH_3(g)+CO_2(g)$$ 的 K_p^{θ}

解： $NH_4COONH_2(s) \Leftrightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g)$

开始			$0.0259\times p^{\theta}$
平衡		$2p$	$0.0259\times p^{\theta}+p$

平衡时总压力　$0.0259\times p^{\theta}+3p=0.0639\times p^{\theta}$

得 $p=0.01267\times p^{\theta}$

$$K_p^{\theta}=\frac{p_{CO_2}p_{NH_3}^2}{p^{\theta^3}}=2.47\times10^{-5}$$

以上两题是已知平衡时的浓度（分压）求平衡常数，这是从实验中获得平衡常数的方法。由于实验中直接测定的物理量不同，如测定体系的总压 p、密度 ρ、平均摩尔质量、解离度等，需从所测定的物理量求算平衡时的浓度（分压），再计算平衡常数，在此过程中平衡时各物理量的正确表示是个关键。

2. 由热力学函数求算（查表）

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT\ln K_a^\theta \qquad \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$$

变化:

① 平衡常数与化学反应计量方程式是一一 对应关系，同一化学反应，若反应方程式计量系数不同，平衡常数也不同 。

② 反应式加合与平衡常数转化

反应式加合转化，呈乘积关系

正向反应与逆向反应平衡常数互为倒数

反应方程式× 2 平衡常数= K_a^2

4.3 标准生成Gibbs自由能

4.3.1标准状态下Gibbs自由能的变化值

$\Delta_r G_m^{\theta}$ ：反应物和产物活度都为1，即反应物和产物均处于标准态时反应自由能变化（标准Gibbs自由能变化）。

$\Delta_r G_m^{\$}$ 的用途：

1. 计算热力学平衡常数

$$\Delta_r G_m^{\$} = -RT \ln K_a^{\$}$$

$$K_a^{\$} = \exp(-\Delta_r G_m^{\$} / RT)$$

2. 计算实验不易测定的平衡常数

例如，求 $\mathrm{C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO(g)}$ 的平衡常数

(1) $\mathrm{C(s)+O_2(g)\rightarrow CO_2(g)}$ $\Delta_r G_m^{\$}(1)$

(2) $\mathrm{CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO_2(g)}$ $\Delta_r G_m^{\$}(2)$

(1) - (2) 得（3）

(3) $\mathrm{C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO(g)}$ $\Delta_r G_m^{\$}(3)$

$$\Delta_r G_m^{\$}(3)=\Delta_r G_m^{\$}(1)-\Delta_r G_m^{\$}(2)$$

$$K_p^{\$}(3)=\frac{K_p^{\$}(1)}{K_p^{\$}(2)}$$

3. 近似估计反应的可能性

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\$} + RT\ln Q_p$$

只能用 $(\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}})_{T,p,w_{\mathrm{f}}=0}$ 判断反应的方向。但是，当$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\$}$的绝对值很大时，基本上决定了$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}$的值，所以可以用来近似地估计反应的可能性。

$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\$} < -42.00kJ.mol^{-1}$ **反应能进行**

$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\$} > 42.00kJ.mol^{-1}$ **反应不能进行**

例如，对于反应 A(g) +B(g) = C(g)，如果已知298K时 $\Delta_r G_m^{\$} = 42.00 kJ.mol^{-1}$，

则通过计算可以得出：

1）100kPa下反应的平衡转化率约为$2X10^{-8}$

2）10000kPa下平衡转化率也才约为$2X10^{-6}$

可以近似认为化学反应不能正向进行。

4.3-2 标准生成Gibbs自由能

类似于处理生成焓的办法：稳定单质的标准Gibbs自由能为0。

化合物在标准压力 下，从稳定单质生成1mol标准状态化合物时的ΔG即为标准生成Gibbs自由能 $\Delta_f G_m^\theta$

因为吉布斯自由能的绝对值不知道，所以只能用相对标准，即将标准压力下稳定单质（包括纯的理想气体，纯的固体或液体）的生成吉布斯自由能看作零，则：

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：

$\Delta_{\mathrm{f}} G_{\mathrm{m}}^{\$}$（化合物，物态，温度）

通常在298.15 K时的值有表可查。

进而计算任意反应在298.15 K时的$\Delta_{\mathrm{f}} G_{\mathrm{m}}^{\$}$

$$\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\$} = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \Delta_{\mathrm{f}} G_{\mathrm{m}}^{\$}(\mathrm{B})$$

$\Delta_f G_m^{\$}$数值的用处

(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 $\Delta_r G_m^{\$}$ 的方法，看那条路线的值最小，则可能性最大。若 $\Delta_r G_m^{\$}$ 的值是一个很大的正数，则该反应基本上不能进行。注意真正的判据还是$\Delta_r G_m$ ，这里仅仅是估算。

(3)用 $\Delta_r G_m^{\$}$ 值求出热力学平衡常数$K_p^{\$}$ 值。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。

4，已知 298K 时下列物质的 $\Delta_f H_m^\theta$ 和 S_m^θ

	SO_3	SO_2	O_2
$\Delta_f H_m^\theta$（298K）/kJ·mol^{-1}	-395.76	-296.90	0
S_m^θ（298K）/J·mol^{-1}·K^{-1}	256.6	248.11	205.04

总压力为 p^θ，反应前气体中含 SO_2 6%，O_2 12%（摩尔分数），其余为惰性气体，求反应

$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \Leftrightarrow SO_3(g)$$

（a）在 298K 的平衡常数 K_p^θ。

（b）在什么温度反应达平衡时有 80%的 SO_2 被转化？（设反应 $\Delta C_p = 0$）

解：（a）

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - 298\Delta_r S_m^\theta$$

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(SO_3) - \Delta_f H_m^\theta(SO_2) = -98.86kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = S_m^\theta(SO_3) - \frac{1}{2}S_m^\theta(O_2) - S_m^\theta(SO_2) = -94.03J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -70839J.mol^{-1}$$

因为$\Delta_r G_m^\theta = -RT\ln K_p^\theta$

$$K_p^\theta = 2.61\times10^{12}$$

（b）设平衡温度为 T，因为 $\Delta C_p = 0$，故 $\Delta_r H_m^\theta, \Delta_r S_m^\theta$ 与温度无关。

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = -RT\ln K_p^\theta \quad (*)$$

转化率为 80%时

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \Leftrightarrow SO_3(g)$$

开始　6　　12　　0

平衡　6（1－0.8）　12－3×0.8　　6×0.8

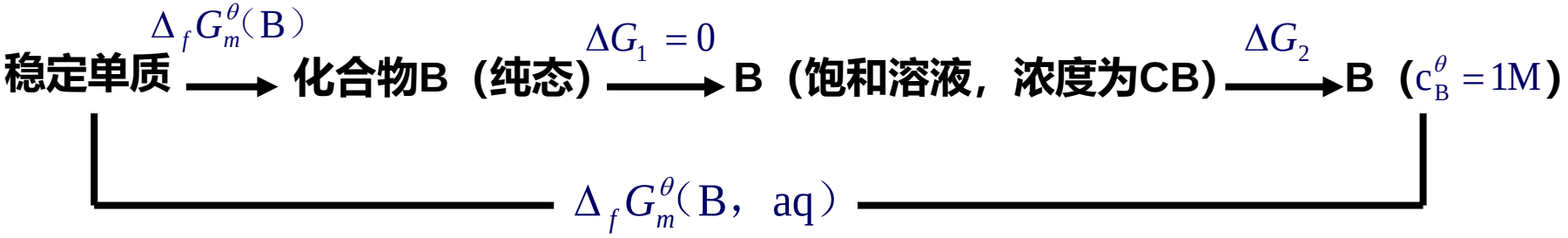
平衡时总物质的量为 97.6mol

$$K_p^\theta = \frac{p_{SO_3} p^{\theta\frac{1}{2}}}{p_{SO_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = 12.75$$

代入*式得 T＝858K

4.3.3 溶液中的 $\Delta_f G_m^\theta$

因为溶质的标准态不是纯态,必须设计换算



判断反应方向:

$\Delta_r G_m^\theta$ <-40kJ/mol, $K_a=10^7$ 可能性大

$\Delta_r G_m^\theta$ >40kJ/mol, $K_a=10^{-7}$可能性小

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 $m^{\$} = 1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 且具有稀溶液性质的假想状态，这时规定的相对标准为：

$$\Delta_{\mathrm{f}} G_{\mathrm{m}}^{\$}(\mathrm{H}^{+}, aq, m = 1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}) = 0$$

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。

总结：计算 $\Delta_r G_m^{\$}(T)$ 的几种方法

1） 热力学公式

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

若近似认为产物的热容与反应物的热容没有差异。则 $\Delta_r H_m^{\$}$ 和 $\Delta_r S_m^{\$}$ 与T无关。

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

2） 化学平衡公式 $\Delta_r G_m^{\$}(T) = -RT\ln K^{\$}$

3） 电化学公式（下学期） $\Delta_r G_m^{\$}(T) = -zE^{\$}F$

4） 通过化学反应方程式的组合

(1) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_r G_m^{\$}(1)$ 已知

(2) $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ $\Delta_r G_m^{\$}(2)$ 已知

(3) $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\Delta_r G_m^{\$}(3)$ 待求

根据 (3) = (1) - $\frac{1}{2}$ (2)

$$\Delta_r G_m^{\$}(3) = \Delta_r G_m^{\$}(1) - \frac{1}{2}\Delta_r G_m^{\$}(2)$$

$$K_p^{\$}(3) = \frac{K_p^{\$}(1)}{\sqrt{K_p^{\$}(2)}}$$

5) 通过标准摩尔生成Gibbs自由能

$$\Delta_r G_m^{\$}(T)=\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\$}(B,T)$$

$\Delta_f G_m^{\$}(B,T)$：**在标准压力下，由稳定单质生成1 mol该化合物时吉布斯自由能的变化值**

参考态取 $1c^{\theta}$

通常在298.15 K时的值有表可查。

对于溶液中的物质B，$\Delta_f G_m^{\$}(B,aq,T)=\Delta_f G_m^{\$}(B,T)+RT\ln\left(c^{\$}/c_{饱和}\right)$

对于离子，规定 $\Delta_f G_m^{\$}\left(H^+,aq,m_{H^+}=1mol\cdot kg^{-1}\right)=0$ ，查表

6）由物质的微观结构计算 （统计热力学）

平衡移动

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

平衡状态 I

改变 F

新状态

平衡移动

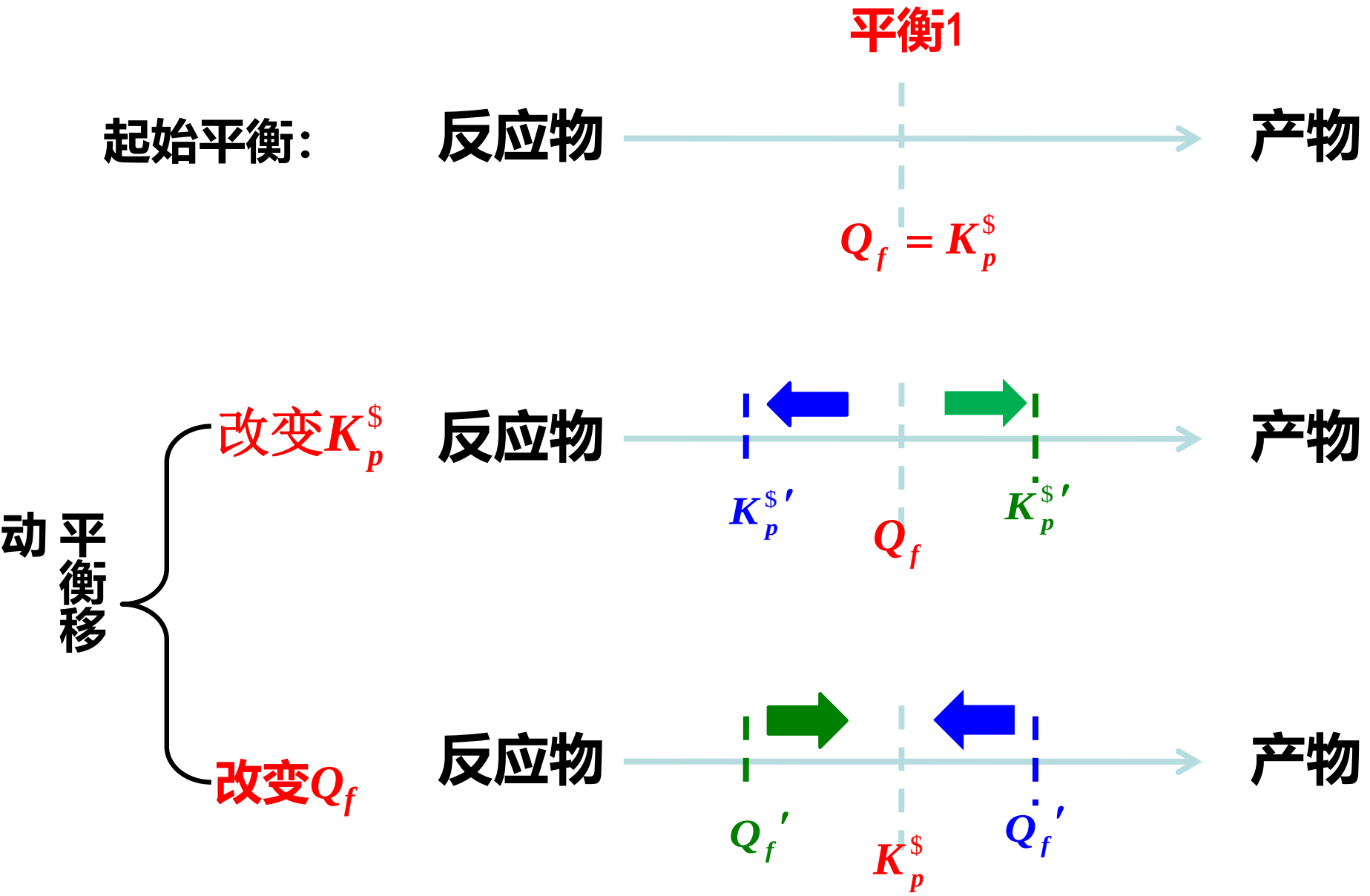
平衡状态 II

F代表温度压力等因素

$Q_f < K_p^{\$}$ 平衡右移

$Q_f > K_p^{\$}$ 平衡左移

$Q_f = K_p^{\$}$ 平衡不移动


平衡1
起始平衡：
反应物
产物
$Q_f = K_p^{\$}$
改变$K_p^{\$}$
反应物
产物
$K_p^{\$\prime}$
Q_f
$K_p^{\$\prime}$
动
平衡移
改变Q_f
反应物
产物
Q_f'
$K_p^{\$}$
Q_f'

平衡移动的影响因素

- 温度对化学平衡的影响 （改变 $K_p^{\$}$ ）
- 压力对化学平衡的影响 （改变 Q_f）
- 惰性气体对化学平衡的影响 （改变 Q_f）

4.4 温度对平衡常数影响

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G_m^\theta}{T}\right)}{\partial T}\right] = \frac{-\Delta_r H_m^\theta}{T^2}$$

$\Delta_r G_m^\theta = -RT\ln K_a^\theta$ 代入，得Van't Hoff方程：

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

若反应吸热，$\Delta_r H_m > 0$，K_a随T上升而增大，有利反应

若反应放热，$\Delta_r H_m < 0$，K_a随T上升而减小，不利反应

温度对化学平衡的影响

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

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

这公式常用来从已知一个温度下的平衡常数求出另一温度下的平衡常数。

若 $\Delta_r H_m^{\$}$ 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。

练习：

实验测得反应A(g)+B（s）→C(g)在300~600K之间的标准平衡常数 $K_p^{\$}$ 与温度的关系为：

$$\ln K_p^{\$} = -\frac{5100}{T/K} + 8.20$$

（1）求该反应在500K时的平衡常数。

（2）若500K，总压力为200KPa下达到平衡，则C的分压为多少?

（3）只改变温度到600K，平衡将如何移动?

（1）求该反应在500K时的的平衡常数。

$$\ln K_p^{\$} = -\frac{5100}{T/K} + 8.20$$

$$K_p^{\$} = 0.135$$

（2）若500K，总压力为200KPa下达到平衡，则C的分压为多少？

A(g)+ B (s) → C(g)

∵平衡时：$p_{总} = p_A + p_C = 200kPa$

$$\therefore \left(\frac{p_c}{p^{\$}}\right)_{平衡} \Big/ \left(\frac{200kPa - p_c}{p^{\$}}\right)_{平衡} = 0.135$$

$$p_C(平衡) = 23.8kPa$$

(3) 单独改变温度到600K，平衡将如何移动?

$$\ln K_p^{\$} = -\frac{5100}{T/K} + 8.20$$

$$\because \left(\frac{\partial \ln K_p^{\$}}{\partial T}\right)_p = \frac{5100}{T^2}$$

对比 $\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\$}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^{\$}}{RT^2}$

$\therefore \Delta_r H_m^{\$} > 0$ 升高温度，$K_p^{\$}$ 增大，使平衡向右移动

$$K_p^{\$}(600K) = 0.741 > Q_p = K_p^{\$}(500K) = 0.135$$

只改变温度，由于平衡常数改变，而Q_p不变。所以反应向右进行。

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状态的影响从本质上对原理加以说明。

$$\Delta_r G_m^{\$} = \sum_B \nu_B \mu_B^{\$}(T) = -RT \ln K_p^{\$}$$

$$\because \left(\frac{\partial \Delta_r G_m^{\$}}{\partial p}\right)_T = 0 \therefore \left(\frac{\partial \ln K_p^{\$}}{\partial p}\right)_T = 0$$

$K_p^{\$}$ 仅是温度的函数

压力对于平衡的影响是通过改变 Q_f（逸度商）来实现。

对于理想气体

$$Q_p = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\$} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p x_B}{p^\$} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{x_B}{p^\$} \right)^{\nu_B} \cdot p^{\sum_B \nu_B}$$

(1) 若 $\sum_B \nu_B < 0$ ，即减分子反应。增大压力，Q减小。

$Q_p' < K_p^\$$ 平衡右移。因此增大压力使平衡向减少分子反应的方向移动。

(2) 若 $\sum_B \nu_B > 0$ ，即增分子反应。增大压力，Q增大。

$Q_p' > K_p^\$$ 平衡左移。因此增大压力使平衡向减少分子反应的方向移动。

$$Q_p = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\$}} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p x_B}{p^{\$}} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{x_B}{p^{\$}} \right)^{\nu_B} \cdot p^{\sum_B \nu_B}$$

(3) 若$\sum_B \nu_B = 0$，即等分子反应。增大压力，Q_p不变。

$$Q_p' = K_p^{\$}$$

平衡不动。因此改变压力平衡方向不移动。即压力不影响等分子反应的化学平衡。

注意：上述结论仅适用于理想气体或低压下的实际气体。对于高压下的实际气体，压力对Q_f的影响复杂，不能简单处理。

改变压力对$K_c^{\$}$无影响

因为 $$K_p^{\$} = \prod_{\mathrm{B}} \left(\frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\$}} \right)_{平衡}^{\nu_B} = \prod_{\mathrm{B}} \left(\frac{c_{\mathrm{B}} RT}{p^{\$}} \right)_{平衡}^{\nu_B}$$

$$K_c^{\$} = \prod_{\mathrm{B}} \left(\frac{c_{\mathrm{B}}}{c^{\$}} \right)_{平衡}^{\nu_B}$$

所以 $$K_p^{\$} = K_c^{\$} \left(\frac{c^{\$} RT}{p^{\$}} \right)_{平衡}^{\sum_B \nu_B} = 常数 \quad （T一定）$$

可以用$K_c^{\$}$与$Q_c$'的相对大小来判断平衡移动的方向

压力对化学平衡的影响

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

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

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

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

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。

压力对化学平衡的影响

对凝聚相反应

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

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{\$}(T)}{\partial p}\right)_T = V_B^* \qquad \left(\frac{\partial \Delta\mu_B^{\$}(T)}{\partial p}\right)_T = \Delta V_B^*$$

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

$\Delta V_B^* > 0$，体积增加，增加压力，$K_a^{\$}$ 下降，对正向反应不利，反之亦然。

在压力不太大时，因ΔV_B^*值不大，压力影响可以忽略不计。

惰性气体对化学平衡的影响

惰性气体不影响平衡常数的数值， 有可能影响平衡组成Q_f’ ，分为两种情况：

一、等容情况下加入惰性气体，对平衡时各组分的逸度（或分压）没有影响。平衡不动！

二、等压情况下加入惰性气体，当 $\Sigma \nu_B$ 等于零时，对平衡没有影响； 当 $\Sigma \nu_B \neq 0$ 时会影响平衡组成Q_f ’ 。具体情况分析如下。

$$Q_f' = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\$}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{px_B}{p^\$}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p}{p^\$}\frac{n_B}{n_{总}}\right)^{\nu_B} = \left(\frac{p}{n_{总}p^\$}\right)^{\sum_B \nu_B} \prod_B (n_B)^{\nu_B}$$

对于**增分子数反应** $\sum_B \nu_B > 0$ ，当增加惰性气体，$n_{总}$增加，Q_f' 减小，平衡**右移**。

对于**减分子数反应** $\sum_B \nu_B < 0$ ，当增加惰性气体，$n_{总}$增加，Q_f' 变大，平衡**左移**。

实际应用：对于分子数增加的反应，一定压力下，加入水蒸气或氮气，会使反应物转化率提高，使产物的含量增加。

例题：对于气相反应 A(g) + B(g) = C(g)，已知1mol A 和1 molB 在100kPa下，达到平衡时的转化率是60%，求下列条件下的平衡转化率。

1）等温下将系统体积增大一倍；

2）等温下等体积混入100kPa惰性气体后保持压力不变。

$$A(g) + B(g) = C(g)$$

起始:	1	1	0
平衡:	1-α	1-α	α

$n_{总}=2-\alpha_0 = 1.4\ \text{mol}$

$$K_p^{\$} = \frac{\left(\frac{\alpha}{2-\alpha}\frac{p^{\$}}{p^{\$}}\right)}{\left(\frac{1-\alpha}{2-\alpha}\frac{p^{\$}}{p^{\$}}\right)^2} = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} = 5.25$$

1) 等温下将系统体积增大一倍

平衡1时： $n_{总1}=2-\alpha_1$

$$\frac{V_1}{V_0}=\frac{n_{总1}RT}{n_{总}RT}\frac{p^{\$}}{p_1}=\frac{2-\alpha_1}{1.4}\frac{p^{\$}}{p_1}=2 \qquad \Rightarrow \quad p_1=\frac{2-\alpha_1}{2.8}p^{\$}$$

$$K_p^{\$}=\frac{\alpha_1(2-\alpha_1)}{(1-\alpha_1)^2}\left(\frac{p_1}{p^{\$}}\right)^{-1}=\frac{\alpha_1(2-\alpha_1)}{(1-\alpha_1)^2}\frac{2.8}{2-\alpha_1}=\frac{2.8\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2}=5.25$$

$\alpha_1=0.489$ $\qquad \alpha_1 < \alpha_0$ **平衡左移**

如果只讨论平衡移动方向，可以算Q_f'

$$Q_f'=Q_f\left(\frac{p'}{p^{\$}}\right)^{-1}=Q_f\left(\tfrac{1}{2}\right)^{-1}=2Q_f=2K_p^{\$}>K_p^{\$}$$ **平衡左移**

2) 等温下，等体积混入100kPa惰性气体后保持体积不变。

$n_{惰性} = n_{总} = 1.4mol$

平衡2时： $n_{总2} = 2 - \alpha_2 + 1.4 = 3.4 - \alpha_2$

$$p_2 = p^{\$}$$

$$K_p^{\$} = \frac{\alpha_2(3.4-\alpha_2)}{(1-\alpha_2)^2}\left(\frac{p_2}{p^{\$}}\right)^{-1} = \frac{\alpha_2(3.4-\alpha_2)}{(1-\alpha_2)^2} = 5.25$$

$$\alpha_2 = 0.483$$

充入惰性气体与气体稀释的效果一样!

小结：

1. 复相平衡：平衡常数以及分解压

2. 影响平衡常数数值大小的因素

3. 平衡位置---平衡转化率

4. 平衡移动的影响因素：温度、压力、惰性气体

课堂练习：

工业上制水煤气的反应 $\Delta_r H_m = 133.5 kJ.mol^{-1}$

$$C(s)+H_2O(g)\rightarrow CO(g)+H_2(g)$$

（1）增加碳的量：

增加碳的量不影响平衡，碳是固体，复相反应中固体不影响平衡常数和逸度商。

（2）提高反应温度：

这是一个吸热反应，升高温度可以使 $K^{\$}$ 增大，有利于产物的生成。

课堂练习：

工业上制水煤气的反应 $\Delta_r H_m = 133.5 kJ.mol^{-1}$

$$C(s)+H_2O(g)\rightarrow CO(g)+H_2(g)$$

（3）增加系统的压力：

这是一个气体分子数增加的反应，增加系统总压，平衡常数不变，逸度商Q_f’变大，对正反应不利。所以工业上制水煤气的反应一般在大气压力下进行。

（4）提高$H_2O(g)$分压：

$H_2O(g)$是反应物，增加反应物的含量会使平衡右移。$K^{\$}$并没有发生变化。

课堂练习：

工业上制水煤气的反应 $\Delta_r H_m = 133.5 kJ.mol^{-1}$

$$C(s)+H_2O(g)\rightarrow CO(g)+H_2(g)$$

（5）恒压下增加$N_2(g)$的分压：

$N_2(g)$没有参与反应，在该反应中是作为惰性气体。增加$N_2(g)$的压力，在总压不变的情况下就降低了反应系统中各物的分压，相当于起降压的作用，所以使反应右移。虽然平衡常数不变，但产物的含量会提高。所以制水煤气总是用空气将C(s)燃烧产生高温，$N_2(g)$作为惰性气体混在反应系统中。

4.6 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。

同时平衡

例题：600 K时，$CH_3Cl(g)$与 $H_2O(g)$ 发生反应生成 CH_3OH，继而又生成 $(CH_3)_2O$ 同时存在两个平衡：

$$(1)\quad CH_3Cl(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)+HCl(g)$$

$$(2)\quad 2CH_3OH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2O(g)+H_2O(g)$$

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

同时平衡

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$(CH_3)_2O$ 为y，则在平衡时各物的量为：

(1) $CH_3Cl(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + HCl(g)$

$1-x$　　$1-x+y$　　$x-2y$　　x

(2) $2CH_3OH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2O(g) + H_2O(g)$

$x-2y$　　y　　$1-x+y$

同时平衡

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

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

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

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% 。

4. 7　　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：

$$(1)\quad A + B = C + D$$

$$(2)\quad C + E = F + H$$

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

耦合反应的用途：

例如：在298.15 K时：

(1) $TiO_2(s)+2Cl_2(g)=TiCl_4(l)+O_2(g)$ $\Delta_r G^{\$}_{m,1}=161.94\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2) $C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$ $\Delta_r G^{\$}_{m,2}=-394.38\ kJ\cdot mol^{-1}$

则 (3) $TiO_2(s)+C(s)+2Cl_2(g)=TiCl_4(l)+CO_2(g)$

$\Delta_r G^{\$}_{m,3}=-232.44\ kJ\cdot mol^{-1}$

反应(1)、(2)耦合，使反应(3)得以顺利进行。

近似计算

1. $\Delta_r G_m^{\$}(T)$ 的估算

$(T_r = 298.15\ \mathrm{K})$

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

$$\Delta_r H_m^{\$}(T) = \Delta_r H_m^{\$}(T_r) + \int_{T_r}^{T} \Delta C_p \mathrm{d}T$$

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

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

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

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 $\Delta_r G_m^{\$}$ 值。

近似计算

2．估计反应的有利温度

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

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 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\$}(T)$ 越小越好。

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

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

转折温度

通常将 $\Delta_r G_m^{\$}(T)=0$ 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 $\Delta_r H_m^{\$}$ 和 $\Delta_r S_m^{\$}$ 值进行近似估算。

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

$$T_r=\frac{\Delta_r H_m^{\$}(T)}{\Delta_r S_m^{\$}(T)}=\frac{\Delta_r H_m^{\$}(298.15K)}{\Delta_r S_m^{\$}(298.15K)}$$

已知$\Delta_r H_m^{\$}$、$\Delta_r S_m^{\$}$ 和平衡组成，可估算反应温度

$$-RT\ln K_p^{\$} = \Delta_r H_m^{\$}(298K) - T\Delta_r S_m^{\$}(298K) = \Delta_r G_m^{\$}(T)$$

例题：估算下面反应在分解压为100kPa时的分解温度。

$$NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

$$K_p^{\$} = \frac{p_{CO_2}}{p^{\$}} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p^{\$}} \cdot \frac{p_{NH_3}}{p^{\$}} = \left(\frac{1}{3}\right)^3 = \frac{1}{27}$$

$$-RT\ln\frac{1}{27} = \Delta_r H_m^{\$}(298K) - T\Delta_r S_m^{\$}(298K)$$

$$= 171.3kJ\cdot mol^{-1} - T\times 0.4765kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

T=340K

课堂练习：

已知$NaHCO_3(s)$的分解反应可写为

$$2NaHCO_3(s)=NaCO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$$

在303K时，测得分解压力为0.82kPa，在383K时测得分解压力为164.8kPa。设反应的$\Delta H_m^{\$}$为一与温度无关的常数。试计算：

（1）平衡常数$K_p^{\$}$与温度T的关系式；

（2）$NaNCO_3(s)$在压力为100kPa时的分解温度；

（3）该反应的摩尔反应焓变；

（4）若保持压力不变，通入空气，平衡如何移动？

解：
$$K_p^{\$} = \left(\frac{p_{CO_2}}{p^{\$}}\right)\left(\frac{p_{H_2O}}{p^{\$}}\right)$$

$$K_p^{\$}(303K) = 1.681\times10^{-5}, K_p^{\$}(383K) = 0.679$$

若将$K_p^{\$} - T$的关系式写作$\ln K_p^{\$}(T) = B + \frac{A}{T}$的形式

$$\ln K_p^{\$}(T) = 39.785 - \frac{15386K}{T}$$

(2) 当 $p = p^{\$}$ 时，

$$K_p^{\$} = \left(\frac{p_{CO_2}}{p^{\$}}\right)\left(\frac{p_{H_2O}}{p^{\$}}\right) = \left(\frac{1}{2}\frac{p^{\$}}{p^{\$}}\right)^2 = 0.25$$

$$T = 373.2K$$

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

$$\Delta_r H_m^{\$}=127.92kJ.mol^{-1}$$

或: $$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\$}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\$}}{RT^2}$$

$$\downarrow$$

$$\ln K_p^{\$}(T)=39.785-\frac{15386K}{T}$$

$$\downarrow$$

$$\Delta_r H_m^{\$}=127.92kJ.mol^{-1}$$