

物理化学 第十二讲

二组分溶液的 p - x 图 T - x 图

第四章 化学平衡

第四章作业： 3、 6、 7、 11、 14、 17

复习:

相律: $f = K - \Phi + 2$, $K = S - R - R'$

(在许多情况下对于能发生反应的体系, 独立反应数等于反应体系中所有物质的数目减去形成这些物质的元素数, 离子化合物在离子层次上计算)

例: 水蒸气通过灼热的焦炭制氢气系统, 独立反应数有几个?



六种物质, 三种元素, 三个独立的化学反应

单组分体系两相平衡, 克拉贝龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2}$$

单组分体系相图, 水的相图

水的三相点与冰点

二氧化碳相图 (自学)

3.13 二组分体系的相图及其应用

二组分系统, $K=2$

$$f=K-\Phi +2=4-\Phi$$

所以: $\Phi_{\max}=4$, 最多能够4相共存。

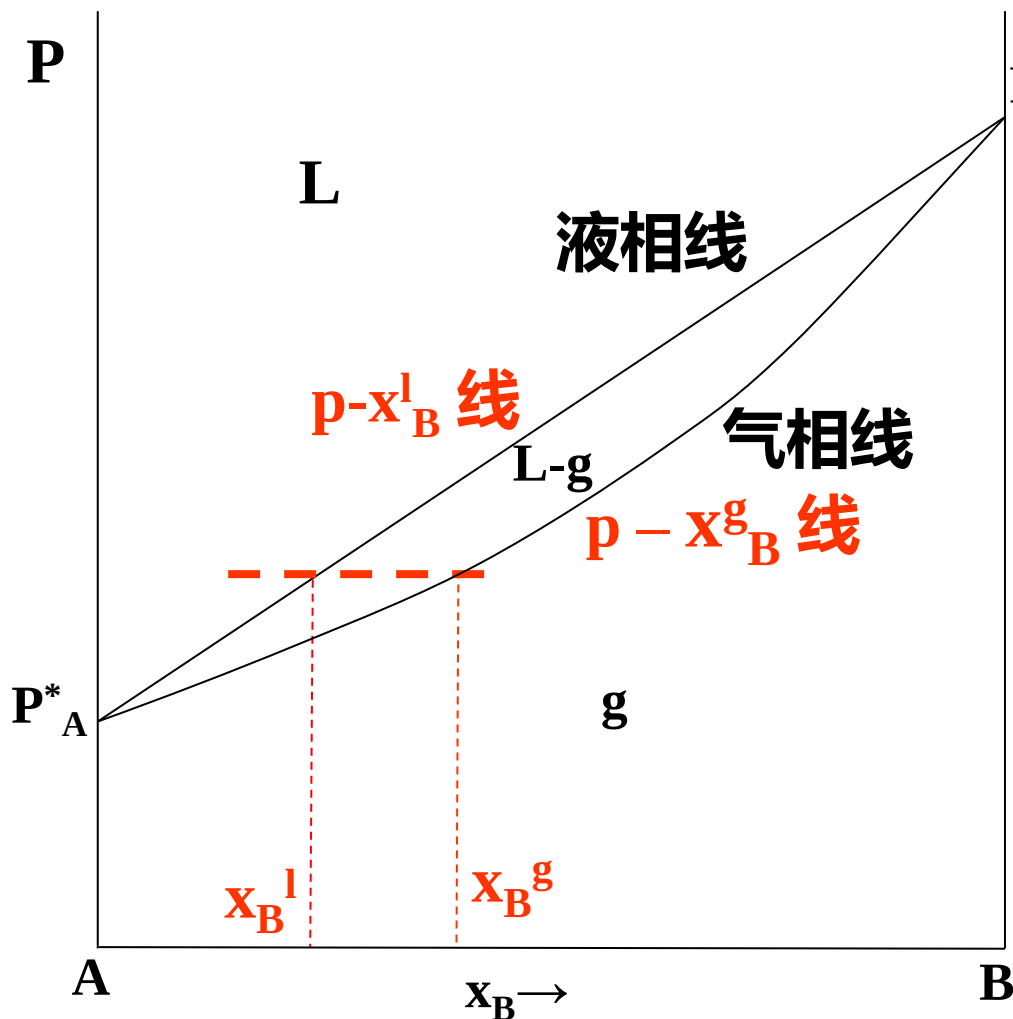
$f_{\max}=3$, 即用三维空间图形可把二组分体系的相平衡完全表示。

指定一个变量固定不变, 减少一个自由度, 然后用两个坐标的平面图表示, 即立体相图的一个截面。

指定温度不变, $p-x$ 图;

指定压力不变, $T-x$ 图。

3.13.1 二组分理想溶液体系相图



两组分理想系统的 p - x 图

物系点、气相线、液相线

x_B^l 液相组成

x_B^g 气相组成

同一温度下，蒸气压高的组分在气相中占的比例应大于其在液相中的比例，所以气相线在下面。

压力高于液相线，体系处于液相；压力低于气相线，体系处于气相。

L-g 区两相共存

相图中的点代表体系的状态：

- 在单相区中，各点代表的是体系的实际状态；
将代表整个体系状态（总组成）的点称为“物系点”。
将代表某一相组成的点称为“相点”。
在单相区，相点就是物系点。
- 在二相区，实际的状态分为气、液两相，它们的 T ， p 相同，但组成不同。二相区中的点是物系点，实际状态用两个相点表示，它们在相同 T ， p 下的两相区的边界上。

1. p-x图：设液体A和液体B形成理想溶液。根据拉乌尔定律：

$$p_A = p_A^* \cdot x_A \quad p_B = p_B^* \cdot x_B$$
$$p = p_A + p_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) \cdot x_B$$

在定温下，以 p 对 x_B 作图，可得到一条直线，

由于A，B两个组分的蒸气压不同，所以当气液两相平衡时，气相的组成与液相的组成也不同。

设气相组成为 y_A, y_B , $y_A + y_B = 1$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A/p}{p_B/p} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* x_B}$$

若 $P_B^* > P_A^*$ 则 $y_B > x_B$

$$y_B = \frac{p_B}{p_B + p_A} = \frac{p_B^* x_B}{p_B^* x_B + p_A^* x_A} > \frac{p_B^* x_B}{p_B^* x_B + p_B^* x_A} = x_B$$

即蒸气压较大的组分在气相中的浓度大于它的液相中的浓度，
用 y_B 对 p 作图，得气相线，气相线位于液相线下方。

2. T - x 图 (沸点组成图) : 在1atm时, 气-液两相平衡温度 就是系统的正常沸点。蒸气压越高, 沸点越低。

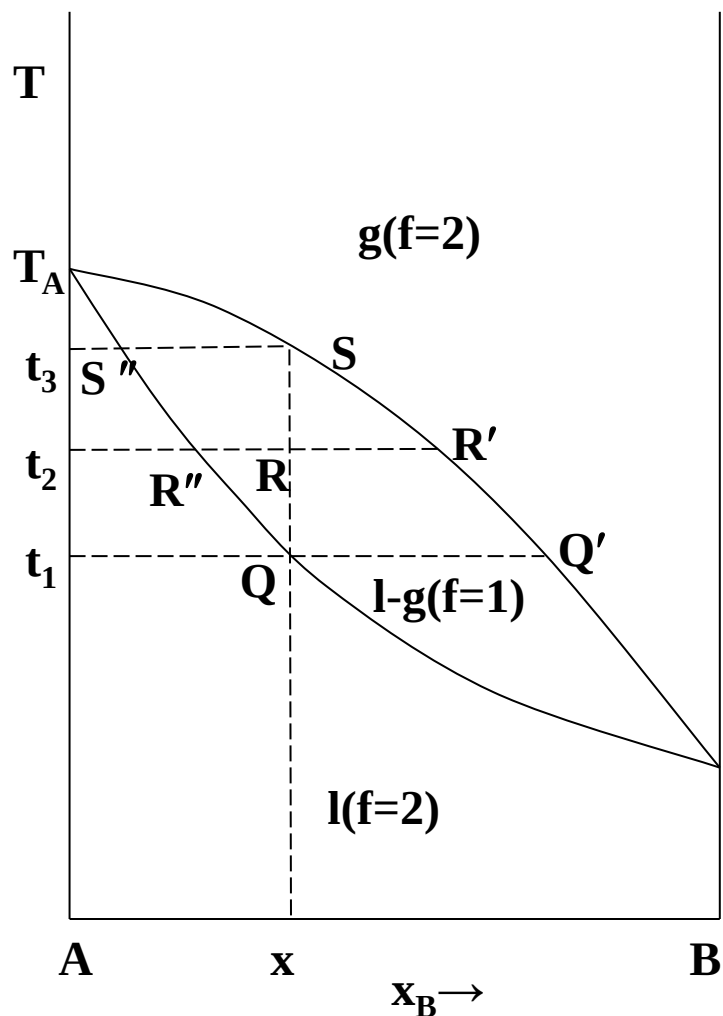
p 恒定

$f = 3 - \Phi$

R : 物系点
(总组成)

R'' : 液相点
(给出液相组成)

R' : 气相点



$p_B^* > p_A^*$

平衡时两相温度相同, 气相中B含量高于液相中B含量, 气相点居于液相点水平右侧。

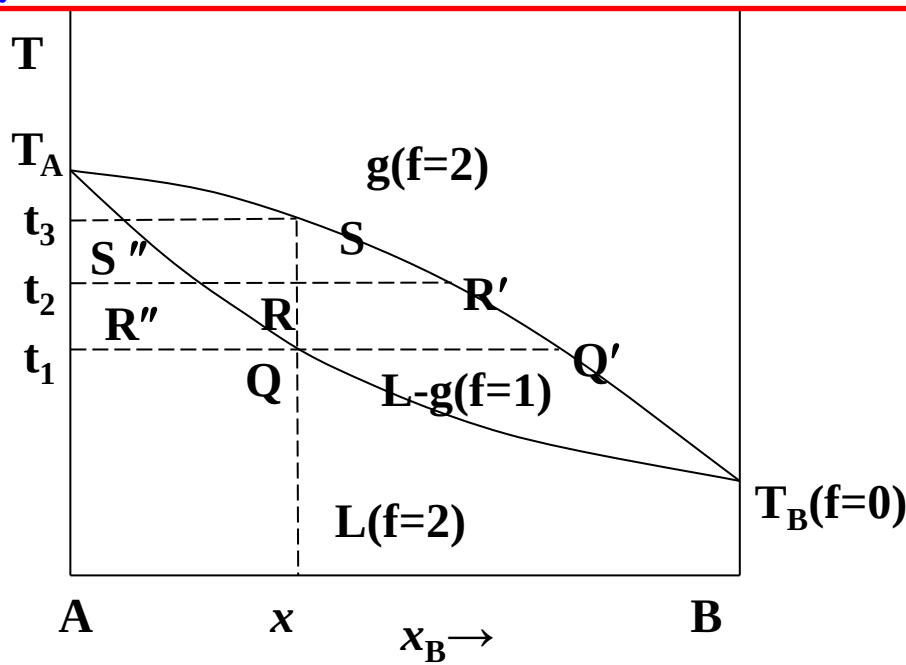
T - x 图中, 气相线位于液相线上方。

杠杆规则

随着体系总组成变化，物系点在两相平衡区内沿水平方向移动，气、液两相的相对量改变，但两相的组成不变。两相物质质量之比符合杠杆规则：即在某温度下，两个相点的连线以物系点为界分成两个线段，一相的量乘以本侧线段的长度等于另一相的量乘以另一侧线段的长度。

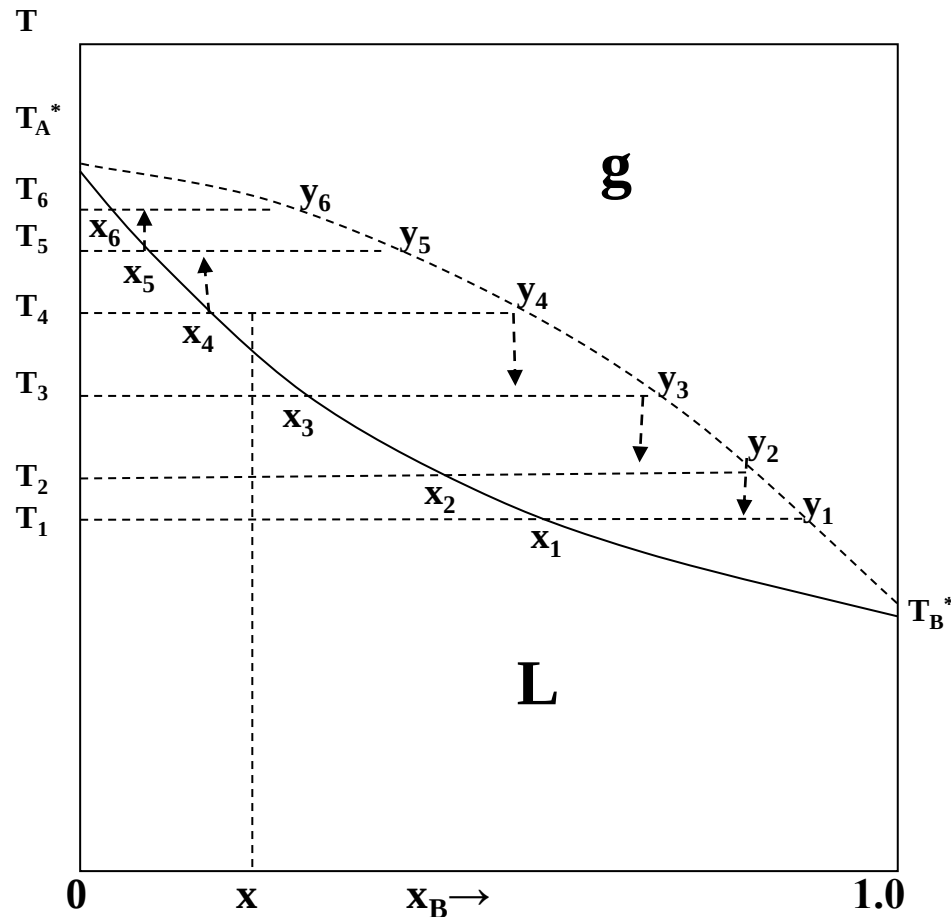
$$n_{\text{液}} \times RR'' = n_{\text{气}} \times RR'$$

$n_{\text{液}}$ ， $n_{\text{气}}$ 分别代表液、气两相中两组分的摩尔数之和。



从物系点x处升温，相与组成变化情况

不断重复冷凝-蒸发过程，气相组成沿 y_4 - y_3 - y_2 - y_1 变化，其中易挥发组分B的浓度越来越高。最后得到的蒸气组成可接近于纯B。与此同时，液相组成沿 x_4 - x_5 - x_6 变化，最后得到的液体组成可接近于纯A，多次反复部分蒸发和部分冷凝，可将两组分分离。



精馏过程原理

图3.10 分馏过程的 T - x 图

3.13.2 二组分非理想溶液的 p - x 图 T - x 图

非理想溶液不符合拉乌尔定律，对于产生偏差的原因通常有以下几种解释：

1) 形成溶液后游离分子浓度增加

若组分A原来为缔合分子，在组成溶液后发生离解或缔合度减小，单位体积溶液中非缔合A分子数目增加，蒸气压增大，因而产生正偏差。此时常伴有温度降低和体积增加的效应；

2) 形成溶液后游离分子浓度减小

若两组分混合后生成化合物，A、B的分子数都减少，产生负偏差；

3) 分子间作用力变化

若A-B分子间引力小于A-A和B-B分子间引力，B分子的掺入就会减少A分子受到的引力，A分子易逸出，其蒸气压就增高，产生正偏差。反之，就产生负偏差。

通常溶液中某一组分发生正(负)偏差，另一组分也发生正(负)偏差，溶液的总蒸气压也发生正(负)偏差。

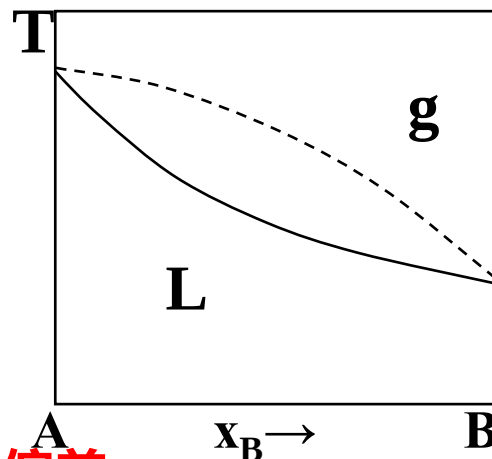
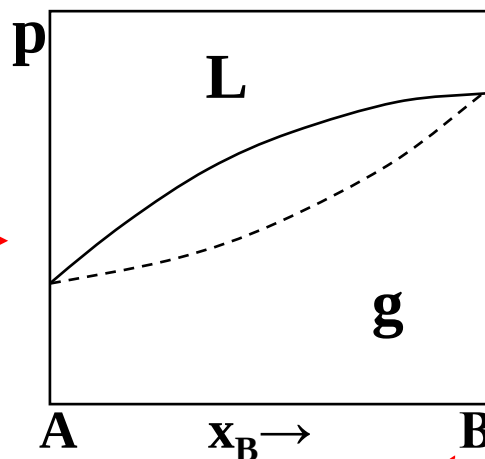
通常情况下，此体系相图有三种

1. 正、负偏差都不大的情况

四氯化碳-环己烷

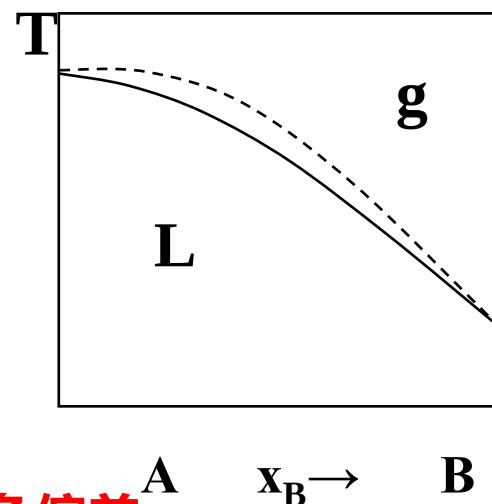
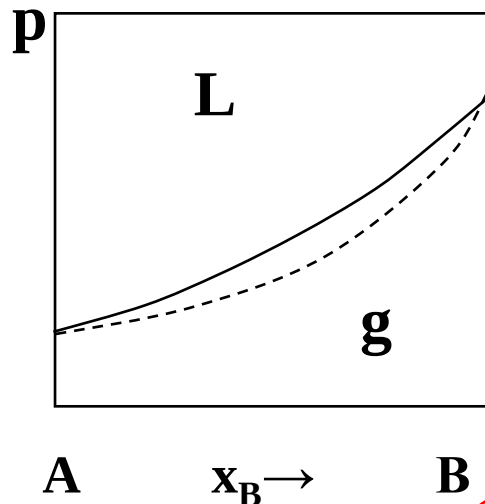
四氯化碳-苯

甲醇-水



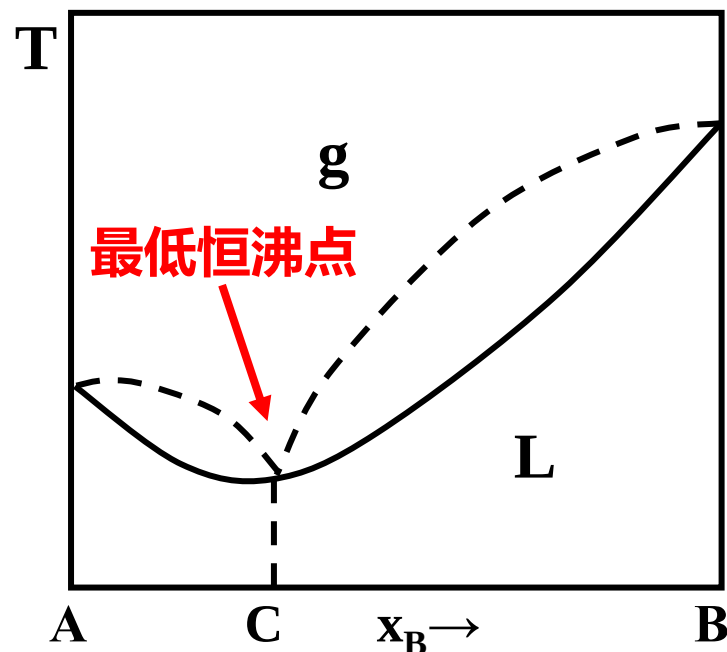
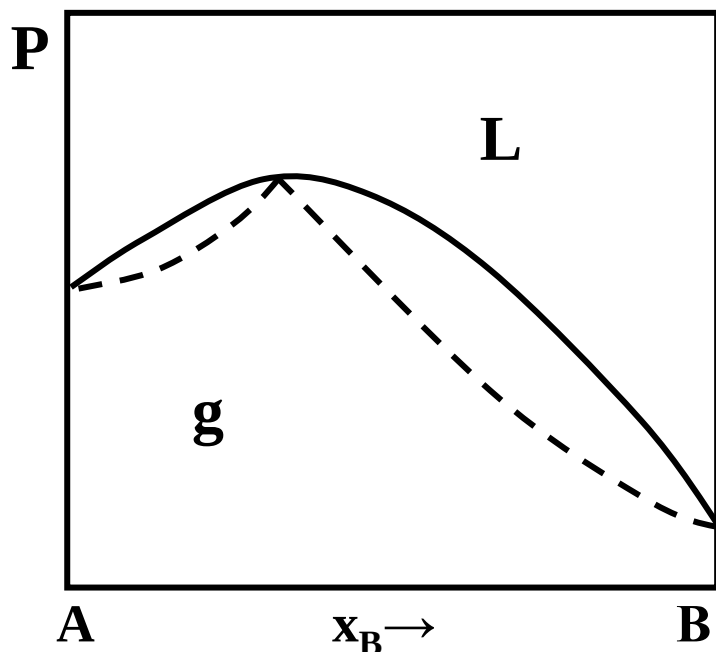
(a)正偏差

乙醚-氯仿



(b)负偏差

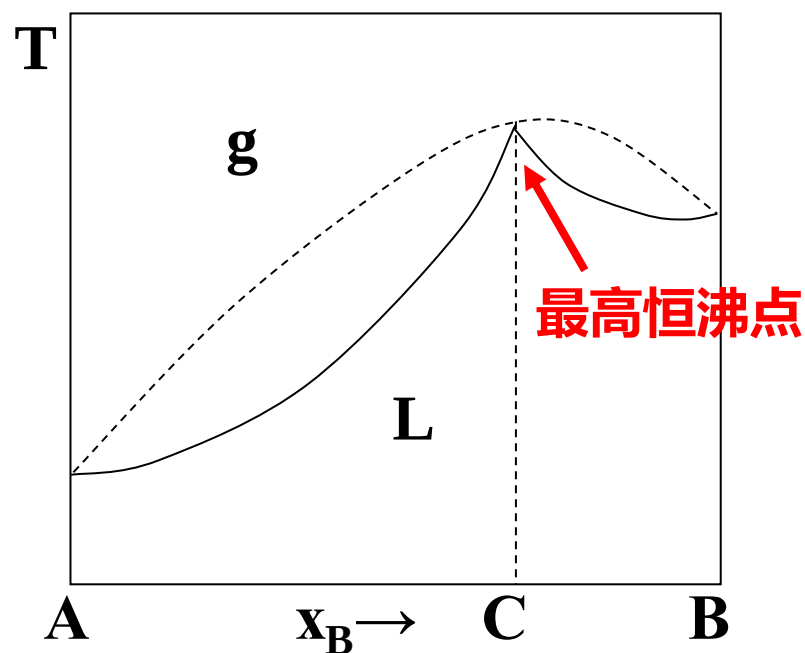
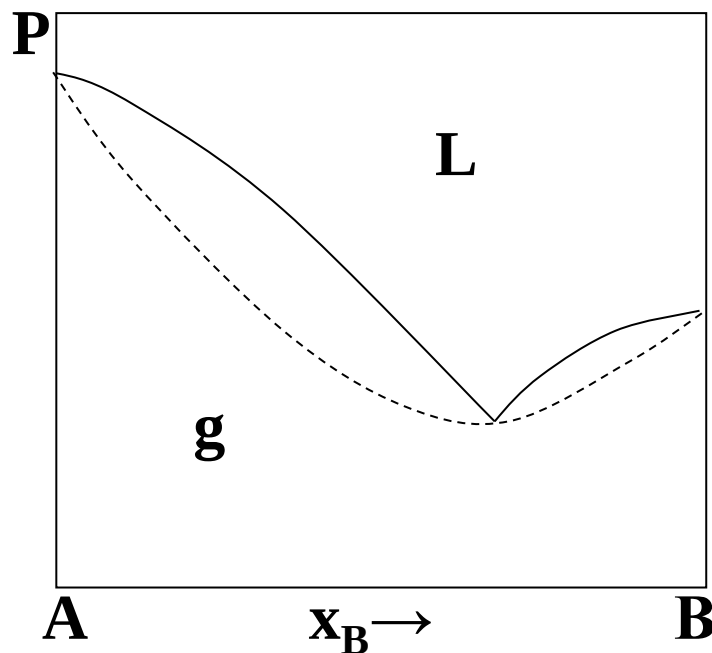
2. 正偏差很大在p-x图上可产生最高点的体系



(c) 正偏差大，具有最低恒沸点

最低恒沸点对应状态的溶液相与平衡蒸气相组成相同，
恒沸混合物

3. 负偏差很大在 p - x 图上可产生最低点的体系



(d)负偏差大，具有最高恒沸点

最高恒沸点对应状态的溶液相与平衡蒸气相的组成相同，形成恒沸混合物

对于形成最高恒沸点或最低恒沸点的体系，不能用简单的分馏法将它们分离为两个纯组分。

恒沸混合物

成分		最低恒沸点混合物		成分		最低恒沸点混合物	
A	B	恒沸点/°C	$\omega(B)/(\%)$	A	B	恒沸点/°C	$\omega(B)/(\%)$
水	乙醇	78.15	95.57	水	HNO ₃	120.5	68
乙醇	苯	68.24	67.63	水	HCl	108.5	20.24
二硫化碳	乙酸乙酯	46.1	3	水	HBr	126	47.5
醋酸	苯	80.05	98	水	甲酸	107.1	27
乙醇	三氯甲烷	59.4	93	三氯甲烷	丙酮	64.7	20

对于形成恒沸混合物的体系，提纯有困难时可考虑化学反应或选择性吸附。

3.13.3 不互溶的双液体系-----水蒸气蒸馏

(p.96,自学)

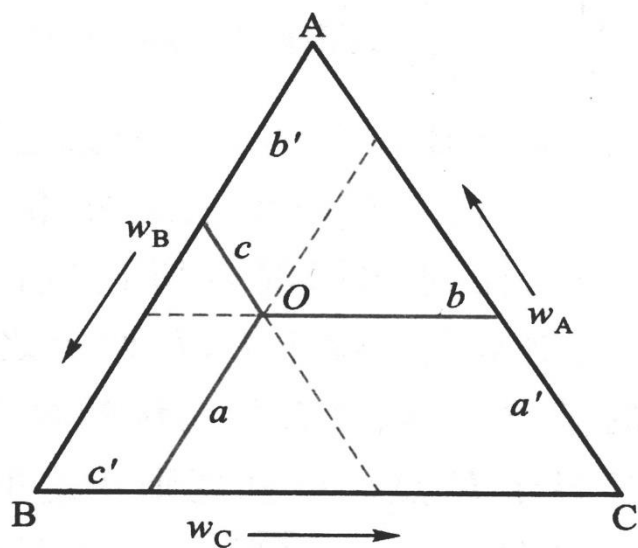
$$p = p_A^* + p_B^*$$

体系总蒸气压等于各组分饱和蒸气压之和, 可以实现降低蒸馏温度的目的。

3.14 三组份体系的相图及其应用 (p. 96-98, 自学)

$$f = 3 - \Phi + 2 = 5 - \Phi \quad f \text{最大为} 4$$

3.14.1 等边三角形坐标表示法



三组分系统的成分表示法

A, B, C 代表三个纯物质.

每条边代表二组分体系, 单位可用摩尔分数或质量分数.

O点(物系点)代表三组分组成, 通过O点做三边的平行线, 交点分别表示顶点对应物质的含量.

$$a + b + c = AB = BC = AC$$

- 1) 平行于某边的直线上的各物系中, 该边相对顶点表示的物质的含量相等.
- 2) 各顶点到对边的直线上的物系中, 其它两顶点表示的组分的组成比相等.

3.14.3 分配定律与萃取原理

分配定律：在定温定压下，若一物质溶解在两个共存而又互不相溶的溶液中，达平衡后，该物质在两液相中的浓度比等于常数。

$$\frac{C_B^{\alpha}}{C_B^{\beta}} = K$$

式中左边两项分别是溶质B在 α 、 β 相中的浓度， K 称为分配系数。

- 影响 K 的因素有温度、压力、溶质及两种溶剂的性质。
- 当溶质的浓度不大时，该式与实验结果基本一致。

证明分配定律:

等温等压下平衡时: $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$

即: $\mu_B^{\Delta\alpha} + RT \ln a_B^\alpha = \mu_B^{\Delta\beta} + RT \ln a_B^\beta$

$$\frac{a_B^\alpha}{a_B^\beta} = \exp \frac{\mu_B^{\Delta\beta} - \mu_B^{\Delta\alpha}}{RT} = K$$

- 浓度不大时可用浓度代替活度
- 分配定律仅适用于溶液中分子形态相同的部分

萃取：利用一种溶剂从互不相溶的溶剂中分离出某种溶质。

萃取应遵循少量多次的原则

**设在 V_1 (mL)溶液中含有溶质 W (g)，若萃取数次，每次都
用 V_2 (mL)的溶剂，则第一次达到平衡后残留在原溶液中溶质
的量 W_1 应符合下面的公式：**

$$K = \frac{\text{溶质在原溶剂中的浓度}}{\text{溶质在萃取溶剂中的浓度}} = \frac{W_1/V_1}{(W - W_1)/V_2}$$

$$W_1 = W \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}$$

**(W_1 留在原溶剂
中溶质的量)**

若用同样体积的 V_2 ，作第二次萃取，则留在原溶液中溶质的量 W_2 为：

$$W_2 = W_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = W \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2$$

依次类推，经过 n 次萃取，则留在原溶剂中溶质的量 W_n 为：

$$W_n = W \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

若用 nV_2 (mL)溶剂一次萃取，剩余溶质的量为：

$$W_1' = W \left(\frac{KV_1}{KV_1 + nV_2} \right)$$

因为： $\left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n < \left(\frac{KV_1}{KV_1 + nV_2} \right)$

所以 $W_n < W_1'$ ，对于一定量的萃取剂来说，分若干份进行多次萃取要比用全部溶剂一次萃取的效率。

上式可由二项式展开式证明 $(1 + x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \dots$

了解多级萃取过程 (p. 98-99, 自学)

第四章 化学平衡

摩尔反应热力学量变 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$

物理意义：在等温等压下，在充分大的体系中，反应进行了 $\xi=1\text{mol}$ 时所引起体系容量性质 X 改变值；或在有限量的体系中，反应进行了 $d\xi$ 时，所引起的体系容量性质 X 的改变 dX 与 $d\xi$ 的比值。

反应进度：按方程式计量系数完成一个单位的反应时，反应进度为 1mol 。



$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_G}{g} = \frac{dn_H}{h} = d\xi$$

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

热平衡：讨论物质状态变化和化学反应过程中的热效应

相平衡：研究物质在体系各相间的迁移平衡问题，

相平衡时各物质在不同相中的化学势相等。

化学平衡：是反应所处的一种状态，此时反应体系中各物质的数量不随时间而变，产物与反应物的数量满足一定的比例关系。

化学平衡是一种动态平衡，表观上反应似乎已经停止，实际上只是正、逆反应速率相等。

化学平衡所涉及的问题:

- (1) 在一定条件下，一个化学反应的方向？
- (2) 一定条件下，化学反应能进行到什么程度？
- (3) 改变条件，能否改变反应的方向或提高产率？

生物体系内的电解质电离平衡、生物大分子的水解平衡都属于化学平衡。应用化学平衡的规律，导出平衡时物质的数量关系有助于生物体内物质代谢的研究。

4.1 化学反应的方向和限度

对于组成发生变化的多组分体系，在不做其它功的条件下，体系Gibbs自由能的变化为：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

对化学反应 $0 = \sum v_B B$

在等温等压条件下： $(dG)_{T,p} = \sum \mu_B dn_B$

根据反应进度的定义： $dn_B = v_B d\xi$

所以： $(dG)_{T,p} = \left(\sum v_B \mu_B \right) d\xi \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B v_B \mu_B$

当化学反应进度不足以引起各物质化学势发生明显变化时, 对下式积分 (反应进度0-1):

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

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

根据Gibbs自由能减少原理

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad \text{处于化学平衡}$$

> 0 逆反应自发进行
 < 0 正反应自发进行

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

随反应进行，组成发生变化，化学势代数和也在变化，体系总自由能随反应进度的变化率也随反应进度变化。

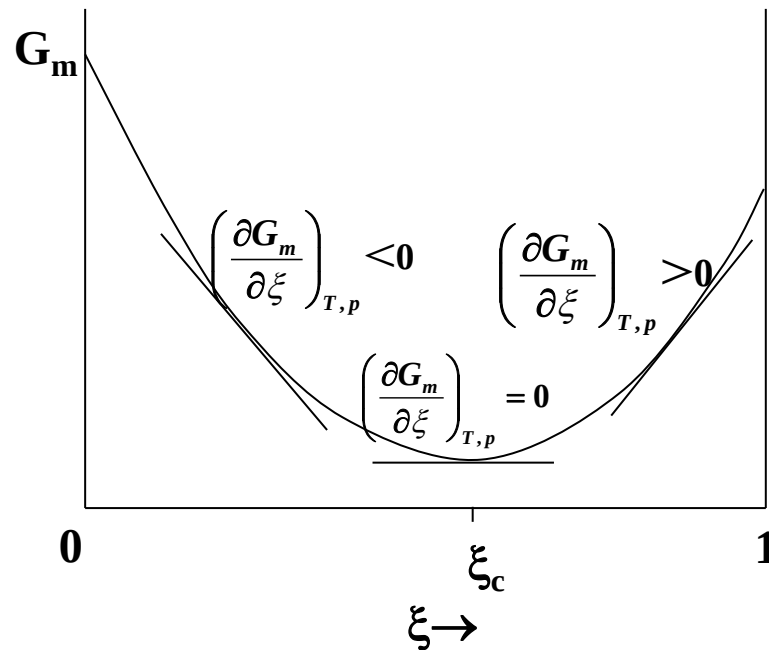


图4.1 体系的 G_m 随反应进度 ξ 的变化

化学反应总是自发地由化学势总和较高的一方向化学势总和较低的一方进行，直到两方化学势总和相等时达到化学平衡，相反的过程绝不可能自动发生。

4.1-2 化学平衡的存在

在等温等压条件下，能自发进行的化学反应，其产物化学势总和必小于反应物化学势的总和。随着反应的进行，体系的总Gibbs自由能似乎总是逐渐减少的。但是，绝大多数化学反应进行到底之前都会达到化学平衡。

这是因为存在着混合Gibbs自由能。它是个负值，使体系的总Gibbs自由能在反应进行完全之前出现最低点。

反应 $A + B \rightleftharpoons 2C$ (假定平衡时生成1摩尔C)

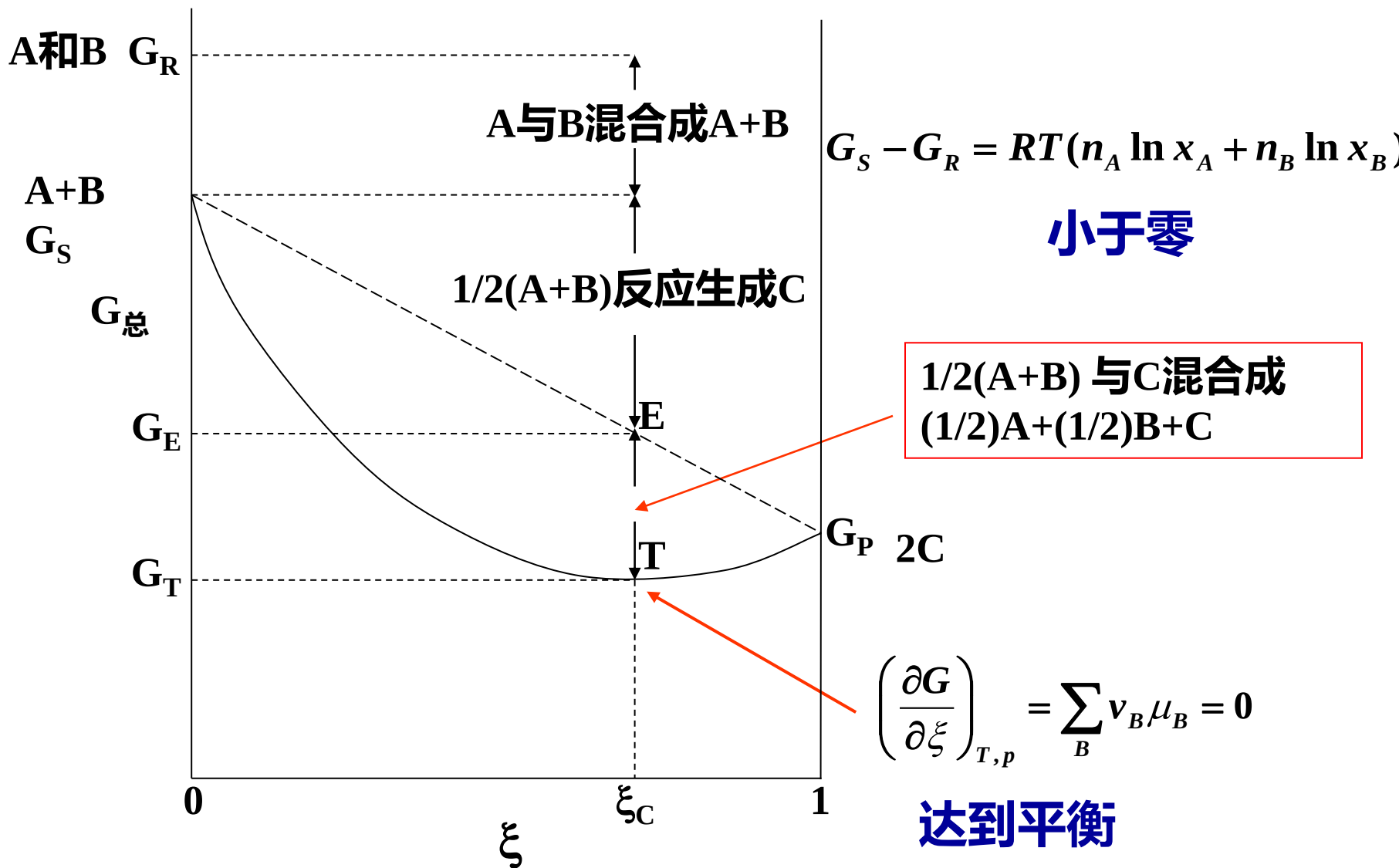


图4.2 体系的Gibbs自由能 ($G_{总}$) 随反应进度变化过程示意图

4.1.3 化学反应等温式

任一物质在温度T时的化学势可表示为：

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln a_B$$

对于等温、等压化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$

$$\begin{aligned}(\Delta_r G_m)_{T,p} &= \sum_B \nu_B \mu_B \\&= (g\mu_G + h\mu_H) - (a\mu_A + b\mu_B) \\&= [g(\mu_G^\theta + RT \ln a_G) + h(\mu_H^\theta + RT \ln a_H)] \\&\quad - [a(\mu_A^\theta + RT \ln a_A) + b(\mu_B^\theta + RT \ln a_B)] \\&= \sum_B \nu_B \mu_B^\theta + RT \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}\end{aligned}$$

在平衡时 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$

前式可以写为 $-\sum_B \nu_B \mu_B^\theta = RT \ln \left(\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{平衡}}$

或 $\ln \left(\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{平衡}} = -\frac{1}{RT} \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -\frac{1}{RT} \Delta_r G_m^\theta$

式中 $\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta$ **称为化学反应的标准Gibbs自由能变化值。**

由于 μ_B^θ **是T或T, p的函数，在等温等压的反应条件下，** μ_B^θ **是常数，因此上式的左方也是常数，则有**

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

K_a^θ : 平衡常数

常数 K_a^θ 是化学反应在一定条件下达到平衡时，产物活度的反应系数次方的乘积与反应物活度的反应系数次方的乘积之比。它反映了反应物和产物平衡活度间的关系，故称其为平衡常数。将 K_a^θ 代入前式得：

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

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\theta + RT \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\theta + RT \ln Q_a$$

该式称为化学反应等温式。 Q_a 称为活度商，它是指体系在反应某时刻所具有的产物和反应物活度的配比。利用该式可以判断任一活度配比下反应进行的方向和最终可能达到的程度。

$$Q_a = \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}$$

反应总是向着 Q_a 趋近于 K_a^θ 方向进行

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\theta + RT \ln Q_a$$

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

当 $Q_a = K_a$ 时, $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$, 这时在给定条件下体系Gibbs自由能已降到最低, 反应达到平衡

当 $Q_a > K_a$ 时, $(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$, 则此正向反应不能自发进行

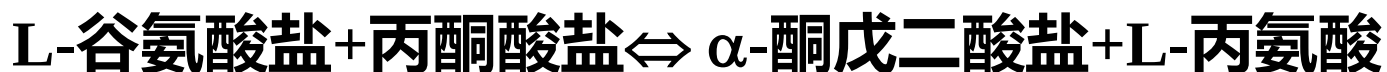
若改变反应条件使 Q_a 减小或使 K_a^θ 增大, 则有利于产物生成。

[例4.1-9] 一种氨基转移酶能催化谷氨酸盐和丙酮酸盐之间的转氨基反应，形成 α -酮戊二酸盐和L-丙氨酸。298K时反应的平衡常数 K_a^θ 为1.107。

(1)请计算 $\Delta_r G_m^\theta$ 值并说明计算结果；

(2)若L-谷氨酸盐和丙酮酸盐浓度各为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ， α -酮戊二酸盐和L-丙氨酸浓度各为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ，将它们混合，能否有新的L-丙氨酸生成？

解：反应式为：



$$(1) \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_a^\theta = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln 1.107$$
$$= -252 \text{ J/mol} \quad \text{(标准状态下能反应)}$$

$$(2) Q_a = \frac{1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 10^4 > K_a^\theta$$

**无新的
L-丙氨
酸生成**

4.2 化学反应平衡常数表示式

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

对于不同的反应物，标准状态有不同的形式

式中 μ_B^θ 是物质B在标准态的化学势，对于气体来说，它是T、 p^θ 时理想气体化学势，只是温度的函数；对于液体混合物， μ_B^θ 是T、 p 函数，但由于压力对凝聚态的化学势影响不大，可近似把它看成只是温度的函数。

忽略 $\int_{p^\theta}^p V_{m,B} dp$ 项

导出的 K_a^θ 也可认为只是温度的函数，它是一个无量纲的量，称为标准平衡常数或热力学平衡常数。通常该常数的数值越大，反应平衡后，反应向右完成的程度就越大。

平衡常数可以看成是在给定条件下，反应所能达到的限度的标志

4.2.1 气相反应

气体的活度是有效压力（或逸度）与标准压力的比值，若反应物和生成物都是气体，其热力学平衡常数 K_a^θ 可用 K_f^θ 表示，对于理想气体，可用 K_p^θ 表示。

$$\begin{aligned}\text{平衡时: } K_a^\theta &= K_f^\theta = \frac{(f_G/p^\theta)^g (f_H/p^\theta)^h}{(f_A/p^\theta)^a (f_B/p^\theta)^b} \\ &= \frac{(\gamma_G p_G/p^\theta)^g (\gamma_H p_H/p^\theta)^h}{(\gamma_A p_A/p^\theta)^a (\gamma_B p_B/p^\theta)^b} \\ &= K_\gamma K_p (p^\theta)^{-\sum_B \nu_B}\end{aligned}$$

式中 $-\sum_B \nu_B$ 是反应前后计量系数之差

$$K_\gamma = \frac{\gamma_G^g \gamma_H^h}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

$$K_p = \frac{p_G^g p_H^h}{p_A^a p_B^b}$$

经验平衡常数

一般情况下，热力学平衡常数与经验平衡常数量纲与数值不相同。

$$\sum_B \nu_B = 0 \text{ 时, } K_a^\theta = K_\gamma K_p$$

对于理想气体, $K_\gamma = 1$, $K_f^\theta = K_p^\theta$,

$$K_p^\theta = K_p (p^\theta)^{-\Delta \nu}$$

$$-\sum_B \nu_B$$

$$p_B = c_B RT$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma \nu}$$

$$p_B = p x_B$$

$$K_p = K_x p^{\Sigma \nu}$$

若 $\Sigma \nu = 0$, 则三个经验平衡常数相等

[例] 肌红蛋白(M_b)和血红蛋白(H_b)是人体中贮氧和输氧物质, 它们与氧结合的方程式分别为:



已知310K时反应(1)的经验平衡常数 $K_1 = 1.25(\text{kPa})^{-1}$, 当氧的分压力为5.4kPa时, 氧合肌红蛋白($M_b O_2$)的质量分数为多少?

(2)若在此氧分压时, 氧合血红蛋白($H_b(O_2)_4$)的质量分数为65%, 求反应(2)的平衡常数 K_2 值。

解：

$$(1) \quad K_1 = \frac{[MbO_2]}{[Mb]p(O_2)} = 1.25(kPa)^{-1}$$

$$\frac{[MbO_2]}{[Mb]} = 1.25(kPa)^{-1} \times 5.4kPa = 6.75$$

$$\text{氧合肌红蛋白质量分数} = \frac{6.75}{6.75 + 1} \times 100\% = 87\%$$

$$(2) \quad K_2 = \frac{[Hb(O_2)_4]}{[Hb]p^4(O_2)}$$
$$= \frac{0.65}{(1 - 0.65) \times (5.4kPa)^4} = 2.2 \times 10^{-3} (kPa)^{-4}$$

4.2.2 溶液反应

溶质反应物的活度为其有效浓度与标准态浓度的比值。

$$a_B = \gamma_c \frac{C_B}{C^\theta} \qquad a_B = \gamma_m \frac{m_B}{m^\theta}$$

所选的标准态为 $c^\theta=1\text{mol/dm}^3$ 和 $m^\theta=1\text{mol/kg}$ 且服从Henry定律的假想态，相应的热力学平衡常数为：

$$K_a^\theta = \frac{(\gamma_G \frac{C_G}{C^\theta})^g (\gamma_H \frac{C_H}{C^\theta})^h}{(\gamma_A \frac{C_A}{C^\theta})^a (\gamma_B \frac{C_B}{C^\theta})^b} = \frac{\gamma_G^g \gamma_H^h}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \times \frac{(\frac{C_G}{C^\theta})^g (\frac{C_H}{C^\theta})^h}{(\frac{C_A}{C^\theta})^a (\frac{C_B}{C^\theta})^b} = K_{\gamma(c)} \cdot K_c^\theta$$

$$K_a^\theta = K_\gamma K_c (c^\theta)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$\begin{aligned}
 K^{\theta}_a &= \frac{(\gamma_G \frac{m_G}{m^{\theta}})^g (\gamma_H \frac{m_H}{m^{\theta}})^h}{(\gamma_A \frac{m_A}{m^{\theta}})^a (\gamma_B \frac{m_B}{m^{\theta}})^b} = \frac{\gamma^g_G \gamma^h_H}{\gamma^a_A \gamma^b_B} \times \frac{(\frac{m_G}{m^{\theta}})^g (\frac{m_H}{m^{\theta}})^h}{(\frac{m_A}{m^{\theta}})^a (\frac{m_B}{m^{\theta}})^b} \\
 &= K_{\gamma(m)} \cdot K^{\theta}_m
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{K}_a^{\theta} = \mathbf{K}_{\gamma(x)} \mathbf{K}_x^{\theta}$$

对不同体系, K_a^θ , K_m , K_c 关系不同

对于非理想溶液, 热力学平衡常数在T、p恒定时有定值, 并满足

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

经验平衡常数 K_c 和 K_m 在T, P 恒定时无确定值. 它们随溶液浓度变化。

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

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

对于稀溶液, γ_c 和 γ_m 都趋于1

$$K^{\theta}_a = K^{\theta}_c = \frac{\left(\frac{C_G}{C^{\theta}}\right)^g \left(\frac{C_H}{C^{\theta}}\right)^h}{\left(\frac{C_A}{C^{\theta}}\right)^a \left(\frac{C_B}{C^{\theta}}\right)^b}$$

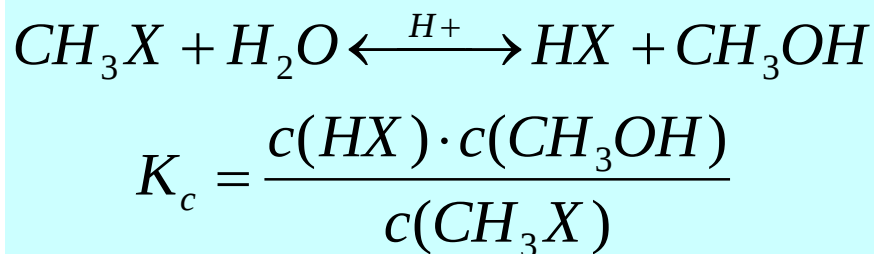
$$K^{\theta}_a = K^{\theta}_m = \frac{\left(\frac{m_G}{m^{\theta}}\right)^g \left(\frac{m_H}{m^{\theta}}\right)^h}{\left(\frac{m_A}{m^{\theta}}\right)^a \left(\frac{m_B}{m^{\theta}}\right)^b}$$

理想溶液中各组分的活度就是它们物质的量分数

热力学平衡常数为：

$$K^{\theta}_a = K^{\theta}_x = \frac{X^g_G X^h_H}{X^a_A X^b_B} = K_x$$

对于H₂O参与的反应，若反应在水溶液中进行，H₂O既是溶剂又是反应物或产物。稀水溶液中，H₂O的活度为1，H₂O不进入平衡常数项。例如卤代烃的水解反应：



在非水溶液中，则将水与其它参与反应的物质一样对待。

[例4.3] 细胞内三磷酸腺苷(ATP)水解生成二磷酸腺苷(ADP) 和无机磷酸盐(Pi):



此反应在310K时, $\Delta_r G_m^\theta = -30.5 \text{ kJ/mol}$ 。若ADP和Pi的浓度分别为3 mmol/dm³和1 mmol/dm³, 问310K时与它们平衡的ATP浓度是多少? 实际测得的ATP浓度为10 mmol/dm³, 问此条件下, 细胞内该反应的 $\Delta_r G_m$ 值为多少?

解： 反应在稀溶液中进行

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_c^\theta \quad K_a^\theta = K_c^\theta$$

$$\ln K_c^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = \frac{30500 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 310 \text{ K}} = 11.834$$

$$K_c^\theta = 1.378 \times 10^5$$

$$K_c^\theta = \frac{\frac{[ADP]}{[ADP]^\theta} \cdot \frac{[Pi]}{[Pi]^\theta}}{\frac{[ATP]}{[ATP]^\theta}}$$

**$[ADP]^\theta$ 、 $[Pi]^\theta$ 和 $[ATP]^\theta$ 都是各物质的标准态浓度，
其值为 1mol/dm^3**

$$K_c^\theta = \frac{3 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}{\frac{[ATP]}{1\text{mol/dm}^3}} = 1.378 \times 10^5$$

平衡时：

$$[ATP] = \frac{3 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}{1.378 \times 10^5} \times 1\text{mol/dm}^3$$
$$= 2.177 \times 10^{-8} \text{mmol/dm}^3$$

(2) ATP的实测浓度为10 mmol/dm³, 大大超过计算的平衡浓度, 此时细胞内该反应 $\Delta_r G_m$ 值为:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_a \\&= \Delta_r G_m^\theta + RT \frac{\frac{[ADP]}{[ADP]^\theta} \cdot \frac{[Pi]}{[Pi]^\theta}}{\frac{[ATP]}{[ATP]^\theta}} \\&= -30500 J / mol + 8.314 J / mol \cdot K \times 310 K \times \ln \frac{3 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} \\&= -51.4 kJ / mol\end{aligned}$$

显然, $\Delta_r G_m < 0$, 正向反应能自发进行, ATP不断水解放出能量, 供生物体合成代谢等过程需要的能量。

复相反应

参加反应的物质不在同一相中的反应称为复相反应。

如果凝聚相都处于纯态，不形成固溶体和溶液，其活度为1，所以在有凝聚相参与反应时，它们不进入平衡常数项。



$$K_p^\theta = p_{(\text{CO}_2)} / p^\theta \quad \text{或} \quad K_p = p_{(\text{CO}_2)}$$

式中的压力称为离解压力，在定温下有定值。在一定温度下，当 CO_2 的分压小于离解压力时，反应正向进行。

若分解产物不止一种，则产物的总压称为离解压力



$$p(\text{NH}_3) = p(\text{H}_2\text{S}) = p/2$$

$$K_p^\theta = (p(\text{NH}_3)/p^\theta) (p(\text{H}_2\text{S})/p^\theta) = p^2 (p^\theta)^{-2}/4$$

$$K_p = p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{H}_2\text{S}) = p^2/4$$

离解压力为：

$$p = p(\text{NH}_3) + p(\text{H}_2\text{S})$$

平衡常数与化学反应的计量方程式存在对应关系

对于同一个化学反应，若反应方程式的计量系数不同。则其相应的平衡常数不相同。正向与逆向反应的平衡常数互为倒数。



$$K_p (1) = p^2(\text{NH}_3) / p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)$$



$$K_p (2) = p(\text{NH}_3) / p^{1/2}(\text{N}_2) \cdot p^{3/2}(\text{H}_2)$$

$$K_p (1) = K_p^2 (2)$$

4.2.4 平衡常数的测定及应用

计算：利用反应物及产物的标准生成焓或标准燃烧焓、标准摩尔熵。

或使用标准生成Gibbs自由能计算。

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

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

测量：实验测定化学反应达平衡时各物质的平衡浓度或分压，直接计算

例题：谷氨酰胺水解反应在298K达平衡时，混合物中含有 0.92 mmol /dm³ 谷氨酰胺和 0.98 mol/dm³ 谷氨酸胺。请计算热力学平衡常数 K_a^θ 和经验平衡常数 K_c^θ 。相应物质的量浓度的活度系数分别为谷氨酰胺: 0.94, NH₄⁺ : 0.54, 谷氨酸⁻ : 0.54。

[解] 水解反应为：谷氨酸胺+H₂O $\rightleftharpoons$ NH₄⁺+谷氨酸⁻

$$K_a^\theta = \frac{0.54 \times \frac{0.98 \text{ mol} / \text{dm}^3}{1 \text{ mol} / \text{dm}^3} \times 0.54 \times \frac{0.98 \text{ mol} / \text{dm}^3}{1 \text{ mol} / \text{dm}^3}}{0.94 \times \frac{0.92 \text{ mol} / \text{dm}^3 \times 10^{-3}}{1 \text{ mol} / \text{dm}^3}} = 324$$

$$K_c^\theta = \frac{\frac{0.98 \text{ mol} / \text{dm}^3}{1 \text{ mol} / \text{dm}^3} \times \frac{0.98 \text{ mol} / \text{dm}^3}{1 \text{ mol} / \text{dm}^3}}{\frac{0.92 \text{ mol} / \text{dm}^3 \times 10^{-3}}{1 \text{ mol} / \text{dm}^3}} = 1044$$

4.2.5 平衡常数的应用

自学 (p. 112)

小 结

二组分理想溶液体系的相图

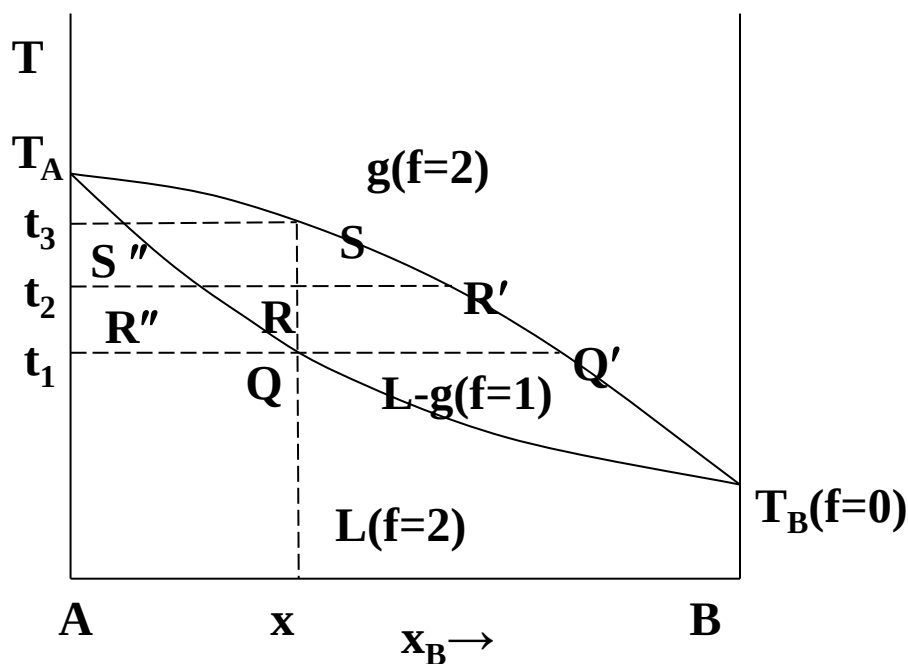
p - x 、 T - x 图

杠杆规则

在某温度下，两个相点的连线以物系点为界分成两个线段，一相的量乘以本侧线段的长度等于另一相的量乘以另一侧线段的长度。

$$n_{\text{液}} \times RR'' = n_{\text{气}} \times RR'$$

$n_{\text{液}}$ ， $n_{\text{气}}$ 分别代表液、气两相中两组分的摩尔数之和。



如果横坐标以质量百分数表示, 则物质的多少以质量表示.

二组分非理想溶液的 p - x 图 T - x 图

正偏差大，具有最低恒沸点

分配定律与萃取原理

化学平衡

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad \text{处于化学平衡}$$

> 0 逆反应自发进行

< 0 正反应自发进行

化学反应等温式

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\theta + RT \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_B^b}$$

化学反应平衡常数表示式

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

热力学平衡常数与经验平衡常数

分解压力

平衡常数计算与测定