

物理化学

(上册)

理学院 化学系

张丽丹 教授 博士

Tel:01064434903

E-mail:zhang_ld57@163.com

- 绪论
- 第一章 气 体
- 第二章 热力学第一定律
- 第三章 热力学第二定律
- 第四章 多组分系统热力学
- 第五章 化学平衡
- 第六章 相平衡



第五章 化学平衡

Chapter 5. Chemical equilibrium

本章基本要求

§ 5-1 化学反应的吉布斯函数变化

§ 5-2 理想气体反应等温方程及标准平衡常数

§ 5-3 理想气体反应平衡常数与平衡组成

§ 5-4 标准摩尔反应吉布斯函数计算

§ 5-5 温度对标准平衡常数的影响

§ 5-6 压力和反应物组成对平衡的影响

§ 5-7 同时平衡反应

§ 5-8 真实气体反应平衡

§ 5-9 混合物溶液反应平衡

本章小结与学习指导

第五章 化学平衡

Chapter 5. Chemical equilibrium

本章基本要求:

- 1、了解热力学第三定律, 规定熵、标准熵, 理解标准摩尔反应熵定义及计算。
- 2、理解摩尔反应吉布斯函数、标准摩尔反应吉布斯函数、标准摩尔生成吉布斯函数定义及应用。
- 3、了解化学反应过程的推动力。
- 4、掌握标准平衡常数的定义。理解等温方程和范特霍夫方程的推导及应用。
- 5、掌握用热力学数据计算平衡常数及平衡组成的方法判断在一定条件下化学反应可能进行的方向, 会分析温度、压力、组成等因素对平衡的影响。
- 6、了解真实气体化学平衡及溶液中的化学平衡。

§ 5--0 引言

用热力学的方法研究化学反应的方向和限度

- 1、在反应条件下的反应方向和极限产率；
- 2、改变反应条件如：压力、温度物料配比等，得到更大的产率；
- 3、通过理论计算同实际生产对比，估计提高产率的幅度。

§ 5-1 化学反应的吉布斯函数变化

The Gibbs energy of chemical reactions

复习

反应进度

Extent of reaction, ξ



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i + \dots = 0$$

$$\sum_i n_i A_i = 0$$

$$\frac{\Delta n_1}{n_1} = \frac{\Delta n_2}{n_2} = \dots = \frac{\Delta n_i}{n_i} = x$$

ξ : 表示反应进行的程度, 称为反应进度(Extent of reaction)。

一个mol反应

⊖

反应进行到 Δn_i 恰好为各自的计量系数所示的数量时，称发生了一个单位反应。

$$\frac{\Delta n_i}{n_i} = x = 1$$

$$\frac{dn_i}{n_i} = dx$$

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

化学反应系统中，当各组分的原始量一定时，反应到任意瞬间时，各组分的量决定于反应进度 ξ 。

一、摩尔反应吉布斯函数变

The reaction Gibbs energy of molecular

T、P，进行一个微小反应时组成不变

$$dG = \sum_B m_B dn_B \quad dn_i = v_i d\xi$$

$$dG = \sum_B m_B dn_B = \sum_B m_B n_B dx$$

定义

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T, P} = \sum_B n_B m_B = \Delta_r G_m$$

-----摩尔反应吉布斯函数变

在一定T、p和组成不变的条件下，1mol反应的吉布斯函数变，即 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ 称为摩尔反应吉布斯函数变，用 $\Delta_r G_m$ 表示。

$$A = -\Delta_r G_m = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

A称为化学亲和势，即反应推动力。

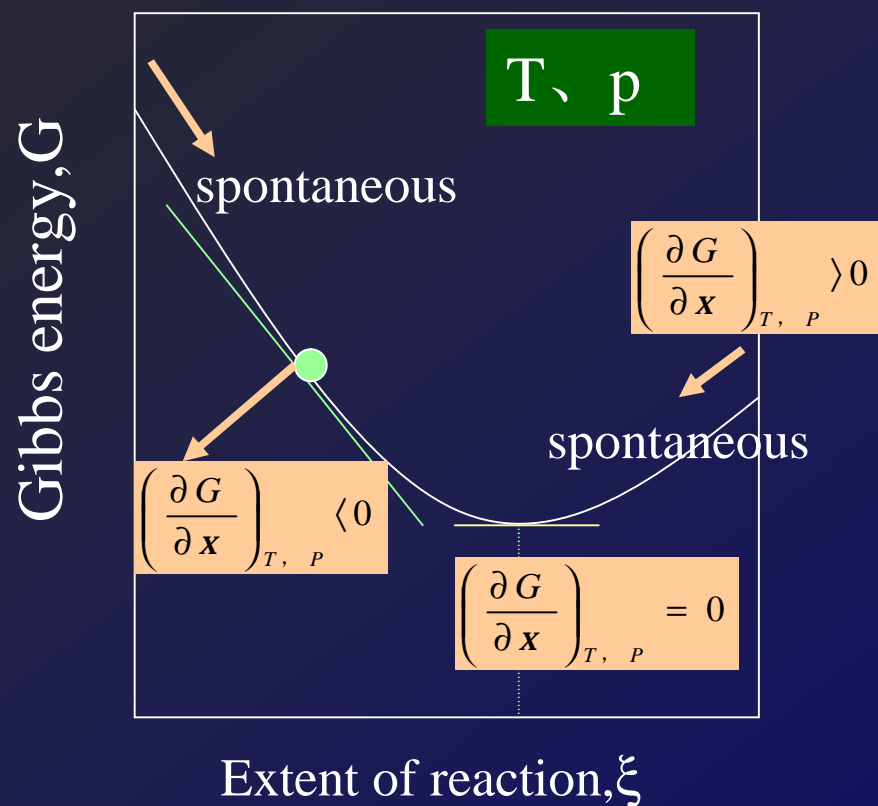
$$A = -\Delta_r G_m \geq 0$$

自发
平衡



化学反应的平衡条件

恒温、恒压下，化学反应总是向着吉布斯函数减小的方向进行。

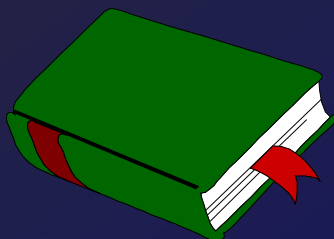


化学反应的平衡条件:

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B = 0$$

理想气体反应的化学平衡

Chemical equilibrium of perfect gas reactions



§ 5-2 等温方程及标准平衡常数

Isothermal equation and the standard equilibrium constant

一、理想气体化学反应等温方程

Chemical reactions Isothermal equation of perfect gas

理想气体混合物中组分B的化学势： $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln p_B / p^\ominus$

摩尔反应吉布斯函数变： $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum_B n_B m_B = \sum_B n_B m_B^\ominus + \sum_B n_B \left(RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) \\ &= \sum_B n_B m_B^\ominus + \sum_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

-----理想气体化学反应等温方程

二、理想气体反应的标准平衡常数

The standard equilibrium constant of perfect gas reactions

化学反应平衡 $\Delta_r G_m = 0$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln(J_p)_{\text{平衡}} = 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$$

K_p^\ominus : 理想气体化学反应标准平衡常数

讨论

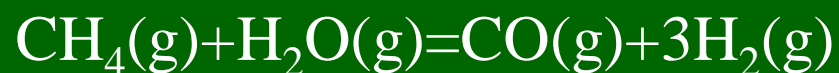
- 1、 $\Delta_r G_m^\ominus$: 温度 T, 反应物, 产物均处于标准态下, 称标准摩尔反应吉布斯函数变。
- 2、 $K_p^\ominus = K^\ominus = (J_p)_{\text{平衡}} = \prod (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}_{\text{平衡}}$ 。
- 3、 K^\ominus 无量纲, 但与计量方程写法有关。
- 4、T、p、 $W'=0$ 时: $\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln J_p$
可判别方向。
 - ① 当 $J_p > K_p^\ominus$: $\Delta_r G_m > 0$ 反应不能自发地由右向左反应;
 - ② 当 $J_p < K_p^\ominus$: $\Delta_r G_m < 0$ 反应能自发地由右向左反应;
 - ③ 当 $J_p = K_p^\ominus$: $\Delta_r G_m = 0$ 反应达平衡。

5、 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间的关系？

6、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 K^\ominus 之间的关系？

7、改变 J_p 可改变反应平衡状态，或反应方向。

例



$$J_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\ominus} \right) \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^3}{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^\ominus} \right) \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus} \right)}$$

分析：加入廉价的水蒸气，可减小 J_p ，得到更多的目的产物

例题

理想气体反应：



$$\Delta_r G_m^\ominus (298\text{K}) = -16.467 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

求：• 求298K时的 K^\ominus ；

• $\text{N}_2 : \text{H}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 3 : 2$ 的混合气体在298K, $P=100 \text{ kPa}$ 下的 J_P 及 $\Delta_r G_m$ 并判断反应方向。

$$J_P = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\ominus}\right)}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\ominus}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot y_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)^{1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2}} = 2.309$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_P = -14425 \text{ J} < 0 \quad \text{自发}$$

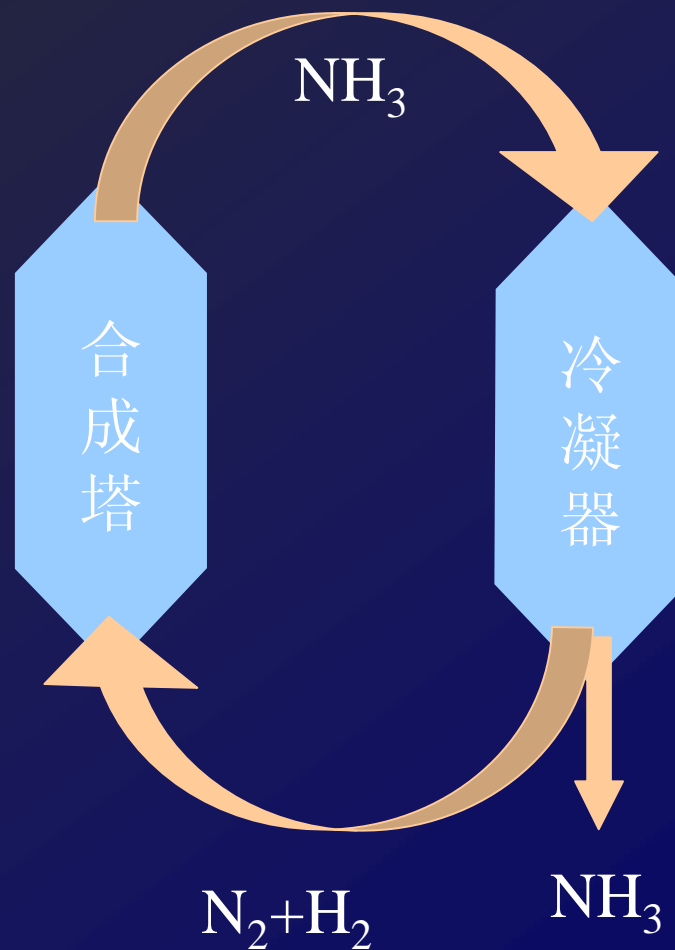
$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = 767.5 \quad J_P < K^\ominus \quad \text{自发}$$



$$J_P = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\ominus} \right)^3}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\ominus} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\ominus} \right)}$$

分析：移走 NH_3 ， J_P 减小，

平衡向左移动。



三、理想气体反应的 K^\ominus 与 K_C^\ominus 、 K_y 、 K_n 的关系

1、 K^\ominus 与 K_p^\ominus 、 K_p 的关系:

$$K^\ominus = K_p^\ominus = \prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B} = K_p (p^\ominus)^{-\sum n_B}$$

2、 K^\ominus 与 K_C^\ominus 的关系:

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B} = \prod_B \left(\frac{C_B}{C^\ominus} \frac{C^\ominus RT}{P^\ominus} \right)^{n_B} = K_C^\ominus \left(\frac{C^\ominus RT}{P^\ominus} \right)^{\sum n_B}$$
$$K_C^\ominus = \prod_B \left(\frac{C_B}{C^\ominus} \right)^{n_B}$$

3、 K^\ominus 与 K_Y 的关系:

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B} = \prod_B \left(\frac{y_B p}{p^\ominus} \right)^{n_B} = K_Y \left(\frac{P}{P^\ominus} \right)^{\sum n_B}$$
$$K_Y = \prod_B y_B^{n_B}$$

4、 K^\ominus 与 K_n 的关系:

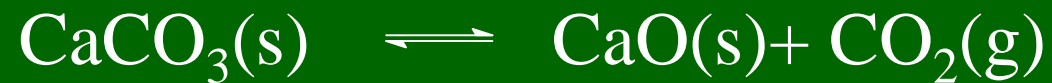
$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B} = \prod_B \left(\frac{y_B p}{p^\ominus} \right)^{n_B} = \prod_B \left(\frac{n_B p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{n_B} = K_n \left(\frac{P}{P^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum n_B}$$
$$K_n = \prod_B n_B^{n_B}$$

讨论

- 1、 K^{\ominus} 、 K_C^{\ominus} 只与温度T有关；
- 2、 K_y 与温度及总压有关；
- 3、 K_n 与温度、总压及总mol数有关，且总mol数包括系统中不参加反应的惰性物质；
- 4、 $\sum \nu_B = 0$ 时， $K^{\ominus} = K_P^{\ominus} = K_C^{\ominus} = K_y = K_n$ 且只温度有关。



四、有纯态凝聚相参加的理想气体化学反应



平衡时: $\Delta G = \sum \nu_B \mu_B$

$$m_B = m_B^\ominus + \int_{p^\ominus}^p V dp$$

$$\begin{aligned} \sum \nu_B \mu_B &= \mu_{\text{CaO}(\text{s})}^\ominus + \mu_{\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus + RT \ln(p_{\text{CO}_2}/p^\ominus) - \mu_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^\ominus \\ &= \Delta G^\ominus + RT \ln(p_{\text{CO}_2}/p^\ominus) = 0 \end{aligned}$$

$$K^\ominus = p_{\text{CO}_2}/p^\ominus$$

结论

有纯凝聚相参加的化学理想气体反应中，各气相组分的平衡压力商等于标准平衡常数，其中不出现凝聚相。



$$T\text{时: } K^\ominus = p_{\text{CO}_2}/p^\ominus$$

p_{CO_2} 为该温度T时的分解压力，同时，当
 $p_{\text{CO}_2}=101.325\text{kPa}$ 时，T为分解温度。

§ 5-3理想气体反应平衡常数与平衡组成

The equilibrium constant of perfect gas Chemical reactions and the equilibrium composition

计算平衡组成的意义

- 1、反应没有达到平衡组成时，可以加催化剂等方法加速反应，以缩短达到平衡的时间。
- 2、反应已达到平衡时，在T、P及原料配比不变时，不能超过此平衡。
- 3、达到平衡后，可以改变条件提高平衡转化率



平衡组成的计算



1、由平衡组成计算: $K^{\ominus} = \prod (P_B / P^{\ominus})^{\nu_B}$

2、由 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算 $K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus} / RT)$

平衡组成测定方法

物理法: 测量物理量如: 折光率、电导、吸收光等方法。

化学法: 反应平衡时, 用降温、移走催化剂、或加入溶解冲淡测量平衡浓度。

平衡组成的特点

- 1、只要条件不变，平衡组成不随时间变化。
- 2、温度一定时，正向反应和逆向反应的平衡组成计算的 K^\ominus 应一致。

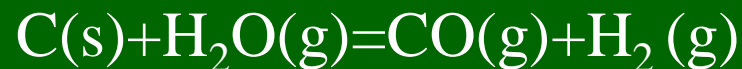
计算反应限度常用的定义：

$$\text{转化率} = \frac{\text{某反应物消耗掉的物质 量}}{\text{该反应物原始物质量}} \times 100\%$$

$$\text{产率} = \frac{\text{转化为指定产物的某反应物的物质量}}{\text{该反应物的原始物质量}} \times 100\%$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{生成目的产物的某反应 物的物质量}}{\text{已转化掉的某反应物的 物质量}} \times 100\%$$

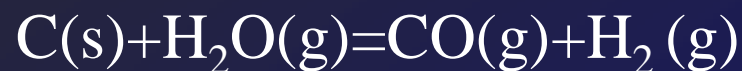
例1 1000K时生成水煤气反应:



在100kPa时的平衡转化率 $\alpha=0.844$ 。

求• 平衡常数 K^\ominus ; , 111.458kPa时的平衡转化率 α 。

解1



起始:

1

0

0

平衡分
压:

$$\frac{1-a}{1+a} \cdot p$$

$$\frac{a}{1+a} \cdot p$$

$$\frac{a}{1+a} \cdot p$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{\left(\frac{a}{1+a} \frac{p}{p^\ominus} \right) \left(\frac{a}{1+a} \frac{p}{p^\ominus} \right)}{\frac{1-a}{1+a} \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{a^2}{(1-a)(1+a)} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \\ &= \frac{a^2}{1-a^2} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) = \frac{0.844^2}{1-0.844^2} \times 1 = 2.51 \end{aligned}$$

解2

P=111.458kPa时的平衡转化率 α 。

$$K^{\ominus} = \frac{a^2}{1-a^2} \frac{p}{p^{\ominus}} = \frac{a^2}{1-a^2} \frac{111.458}{100} = 2.51$$
$$a = 0.832$$

结果分析

总压增加，平衡向左移动， α 减小



例2

例二：将一个容积为 1.0547dm^3 的石英容器抽空，在温度为 297.0K ，时导入 NO 气直到压力为 24136Pa ，然后再引入 0.7040 g Br_2 ，并升温到 323.7K ，达平衡时压力为 30823Pa ，求 323.7K 时反应 $2\text{NOBr(g)}=2\text{NO(g)}+\text{Br}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus 。

解

计算准备：

$$V\text{一定: } p_1/p_2=T_1/T_2$$

323.7K时的起始压力：

$$p_{\text{NO}}=24136\times 323.7/297.0\text{Pa}=26306\text{Pa}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{Br}_2} &= n_{\text{Br}_2}RT/V = (0.7040/159.8) \times (8.314 \times 323.7/1054.7) \\ &= 11241\text{Pa} \end{aligned}$$



起始时: 0 26306Pa 11241Pa

平衡时: p 26306Pa-p 11241Pa-p/2

由 $p_{\text{总}}=30823\text{Pa}$ 得:

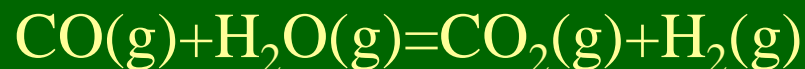
$$p + 26306\text{Pa} - p + 11241\text{Pa} - p/2 = 30823\text{Pa}$$

$$p = 13448\text{Pa}$$

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{p_{\text{Br}_2}}{p^{\ominus}}\right) \left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^{\ominus}}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{NOBr}}}{p^{\ominus}}\right)^2} = \frac{(11241 - \frac{13448}{2}) \times (26306 - 13448)^2}{13448^2 \times 100000} = 0.04129$$

例3

在合成氨生产中，为了将水煤气中CO加水蒸气转化为H₂，需进行变换反应：



原料气的组成(体积%)：36%CO；35.5%H₂；5.5%CO₂；23%N₂。H₂的转化反应在550℃下进行，反应平衡常数K=3.56。若要求转化后干气体(水蒸气除外)中CO含量不得超过2%，问每反应1立方米原料气需消耗若干立方米的水蒸气。

解 分析题意：

- 1、 $pV_B = n_B RT$, 当T、p一定时， $V \propto n$;
- 2、反应 $\Delta n = 0$ ， $K_p^\ominus = K_n = K_y = K_C^\ominus$;
- 3、取1立方米原料气为基准计算。

设：平衡时反应组分的转化掉 x ,需加水蒸气为 y 。



原料气/ m^3 0.36 y 0.055 0.355 0.23

平衡时： $0.36-x$ $y-x$ $0.055+x$ $0.355+x$ 0.23

平衡时干气体的体积：

$$V_{\text{干}} = (0.36-x) + (0.055+x) + (0.355+x) + (0.23)$$

据题意：CO在平衡干气体中含量不超过2%，得：

$$\frac{\text{CO 分体积}}{\text{干气体体积}} = \frac{0.36 - x}{1 + x} \leq 0.02 ; \quad x \geq 0.333 \text{ m}^3$$

平衡时

$$K = \frac{(0.055+x)(0.355+x)}{(0.36-x)(y-x)} = 3.56$$

将 $x=0.333\text{m}^3$ 代入得：

$$y=3.11\text{m}^3$$



§ 5-4 标准摩尔反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 的计算

The Gibbs energy of standard molecular reaction

问题的引出

化学反应平衡常数是研究化学反应重要的物理量，其求得方法：

1、实验方法：由平衡组成计算；

2、由 $K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$ 计算。

计算 $\Delta_r G_m$ 函数的方法

一、由有关反应计算 $\Delta_r G_m$



二、由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

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

$\Delta_r H_m^\ominus$ -----由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓求得

$\Delta_r S_m^\ominus$ -----由标准摩尔熵求得

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B n_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B -n_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus$$

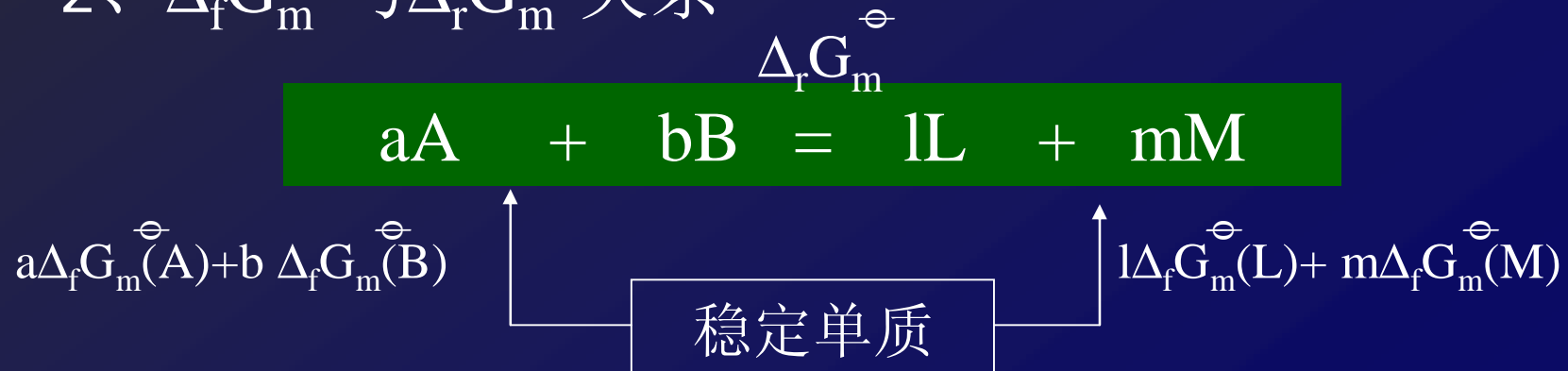
$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B n_B S_{m,B}^\ominus$$

三、由标准摩尔生成吉布斯函数计算

1、标准摩尔生成吉布斯函数定义

在温度T、标准状态下，由稳定单质生成1mol指定 β 相态的某化合物B的吉布斯函数变，叫该化合物B(β)在温度T下的标准摩尔生成吉布斯函数。用 $\Delta_f G_m(B, \beta, T)$ 表示，单位： $J \cdot mol^{-1}$ 或 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。

2、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 关系



$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f G_B^\ominus(T)$$

例1

已知有关物质在298.15K时的热力学数据如下：

	CH ₄ (g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-74.81	-241.82	-393.51	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	187.9	188.72	213.6	130.57

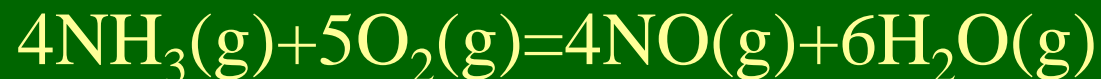
计算：298K时反应



的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 。

例2

求298K时反应:



的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解： 由附录查得：

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3(\text{g})) = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2(\text{g})) = 0$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}(\text{g})) = 86.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -228.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

§ 5-5 温度对标准平衡常数的影响

The response of equilibrium to temperature

一、吉布斯—亥姆霍兹方程

恒压：

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

同理：

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = -\Delta S = \frac{\Delta A - \Delta U}{T}$$

恒容：吉布斯---亥姆霍兹方程

数学准备

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G_m}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right) - \frac{\Delta_r G_m}{T^2} = \frac{-\Delta_r H_m}{T^2}$$

二、等压方程

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$$

$$\frac{\Delta_r G_m(2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G_m(1)}{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H}{T^2} dT$$

三、等容方程

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

讨论

- 1、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为标准摩尔反应焓；
- 2、理想气体标准平衡常数 K^\ominus 只是温度的函数， $\partial \rightarrow d$ ；
- 3、对放热反应 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ， $d \ln K^\ominus / dT < 0$ ，T 上升， K^\ominus 下降；

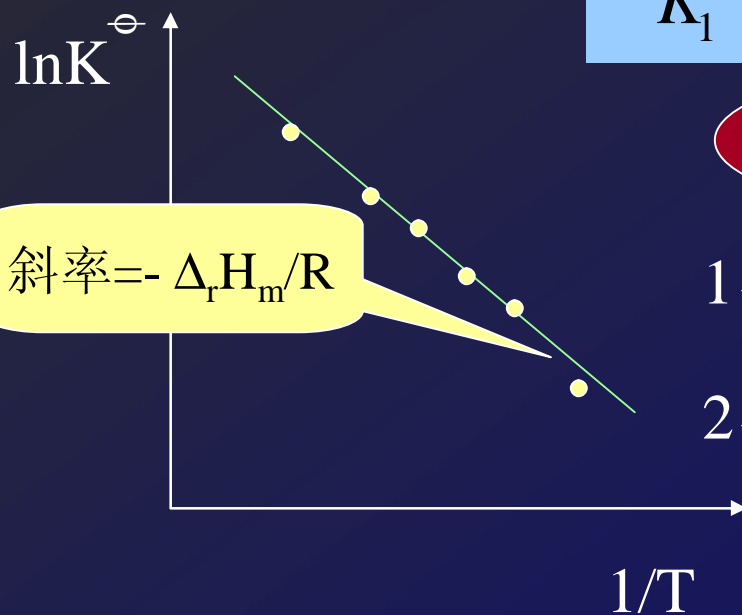
对吸热反应 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ， $d \ln K^\ominus / dT > 0$ ，T 上升， K^\ominus 上升。

四、 K^\ominus 与T之间的关系积分式

$$\int_{K_1^\ominus}^{K_2^\ominus} d \ln K^\ominus = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT$$

1、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数:

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



讨论

- 1、已知 $T_1 K_1^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可求得 T_2 时的 K_2^\ominus ;
- 2、 $\ln K^\ominus \sim 1/T$ 作图可求 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

2. $\Delta_r H_m^\ominus$ 不为常数时

方法一

先求出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与T之间的关系，再利用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 再求出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与T之间的关系。

方法二

先求 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与T之间的关系，代入微分式中，然后积分可得 K^\ominus 与T之间的关系积分式。

$$d\Delta_r H_m = \Delta_r C_{P, m} dT$$

$$\Delta_r C_{P, m} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus}(298K) + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 + \text{常数}$$

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

例

从下列数据估算碳酸钙分解制取氧化钙的分解温度:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus(298\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206.8	-1128.8
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.09	-604.2
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	-394.36

设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数。

解



$$\Delta_r H_m^\ominus(298) = (-635.09 - 393.51) - (-1206.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 178.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = (-604.2 - 394.36) - (-1128.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 130.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T_1=298\text{K}: K_1^\ominus=\exp(\Delta_r G_m^\ominus/RT)=6.419\times 10^{22}$$

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

$$T_2=? \quad K_2^\ominus=100\text{kPa}$$

$$T_2=1108\text{K}$$

§ 5-6 压力和原料组成对平衡的影响

The response of equilibrium to pressure and composition

影响平衡组成的因素分两类：

- 1、温度改变时 K^\ominus 改变，改变平衡组成；
- 2、温度不变时 K^\ominus 不改变，压力、反应物配比及惰性组成改变，改变平衡组成。

一、压力对 $\alpha_{\text{平}}$ 的影响

分析

$$K^\ominus = K_y \left(\frac{P}{P^\ominus} \right)^{\sum n_B}$$

$\sum \nu_B(g) > 0$: 压力增加且 K 不改变，则 K_y 下降， $\alpha_{\text{平}}$ 下降，反之亦然；

$\sum \nu_B(g) < 0$: 压力增加且 K 不改变，则 K_y 上升， $\alpha_{\text{平}}$ 上升，反之亦然。

二、加入惰性气体对 $\alpha_{\text{平}}$ 的影响

$$K^{\ominus} = K_n \left(\frac{P}{P^{\ominus} \sum n_i} \right)^{\sum n_B}$$

分析

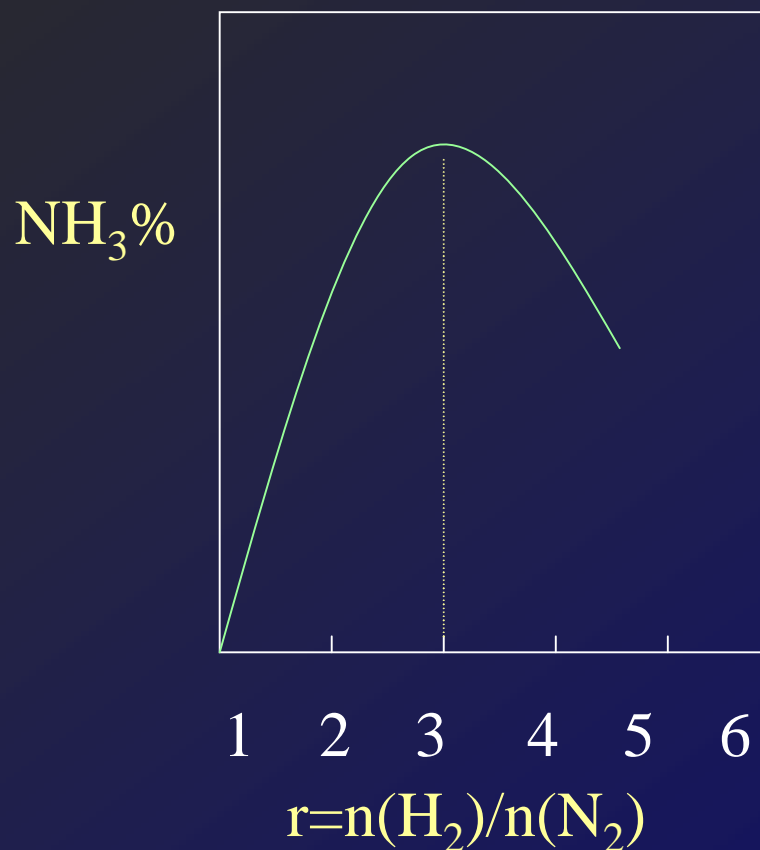
- 1、T、V 加入惰性气体对各组分平衡分压无影响。
- 2、T、P 加入惰性气体 K_n 改变。
 $\sum \nu_B(g) > 0$: 加入惰性气体, K^{\ominus} 不改变, K_n 增加, $\alpha_{\text{平}}$ 增加, 反之亦然。

三、反应物配比对 $\alpha_{\text{平}}$ 的影响

以合成氨为例



500℃, 30.04MPa, $r = n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2)$



结论

当 $r = n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 3$ 时

产物 $\text{NH}_3\%$ 出现最大值。

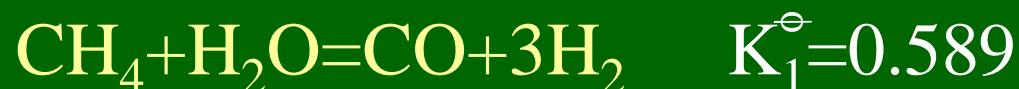
反应物配比等于计量系数之比
为最佳配比。

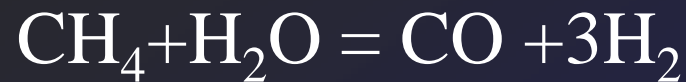
* § 5-8 同时平衡反应

反应系统中同时存在两个以上的独立反应，称为同时反应。

例：

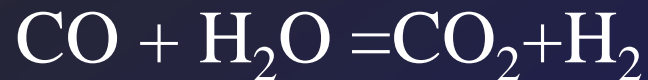
甲烷、水蒸气为1：5的混合气体，在600℃、101.325kPa下通过催化剂生产出氢气。反应如下：





$$1 \quad 5 \quad 0 \quad 0$$

$$1-x \quad 5-x-y \quad x-y \quad 3x+y$$



$$0 \quad 5 \quad 0 \quad 0$$

$$x-y \quad 5-x-y \quad y \quad 3x+y$$

$$\sum n_{B,e}/\text{mol} = 1 - X + 5 - X - Y + X - Y + 3X + Y + Y = 6 + 2X$$

$$K_1^{\ominus} = K_{n,1} \left(\frac{P}{\sum n_B P^{\ominus}} \right)^2 = \frac{(3X + Y)^3 (X - Y)}{(1 - X)(5 - X - Y)} \left[\frac{101325}{(6 + 2X)100} \right]^2 = 0.589$$

$$K_2^{\ominus} = K_{n,2} \left(\frac{P}{\sum n_B P^{\ominus}} \right)^0 = \frac{Y(3X + Y)}{(X - Y)(5 - X - Y)} = 2.21$$

解联立方程得:

$$X=0.900;$$

$$Y=0.628。$$

可算出平衡组成:

$$\text{CH}_4=1.12\%$$

$$\text{H}_2\text{O}=44.16\%$$

$$\text{CO}=3.57\%$$

$$\text{H}_2=43.06\%$$

$$\text{CO}_2=8.09\%$$

* § 5-9 真实气体反应平衡

The chemical reactions equilibrium of real gases

一、真实气体等温方程

对真实气体: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln f_B / P^\ominus$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_f \quad \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus, \quad J_f = \prod (f_B / P^\ominus)^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln J_f$$

$$\text{平衡时: } \Delta_r G_m = 0 \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_f^\ominus$$

* § 5-9 真实气体反应平衡

The chemical reactions equilibrium of real gases

二、标准平衡常数

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus} / RT) \quad K^{\ominus} = (J_f)_{\text{平衡}} = K_f^{\ominus} \neq K_p^{\ominus}$$

$$K^{\ominus} = K_p^{\ominus} K_{\phi}^{\ominus} \quad K_{\phi}^{\ominus} = \prod \phi_B^{v_B}$$

K_p^{\ominus} 不仅是温度的函数而且与压力有关, K_{ϕ}^{\ominus} 与压力有关。

三、平衡组成计算:

$$\Delta_r G_m^{\ominus} \rightleftharpoons K_f^{\ominus} \rightleftharpoons K_p^{\ominus} = K_f^{\ominus} / K_{\phi}^{\ominus} \rightleftharpoons (\text{平衡组成})$$

例

已知合成 NH_3 反应，低压下， 500°C 。 $K^\ominus = 3.8 \times 10^{-3}$ ，当在
 500°C ， 300MPa 时原料配比 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ 时求：

- 1、 K^\ominus ；
- 2、平衡时 NH_3 的含量。

解



低压时 $K^\ominus = K_f^\ominus = 3.8 \times 10^{-3}$

查表可知： $K_\phi = 0.773$

$$K^\ominus = K_f^\ominus / K_\phi = 4.93 \times 10^{-3}$$

由 $K^\ominus = f(\alpha) = 4.93 \times 10^{-3}$ ，解得 $\alpha = 0.414$ ， $\text{NH}_3\% = 26.44\%$

例； 已知下列数据（298K）：

物质	C（石墨）	H ₂ （g）	N ₂ （g）	O ₂ （g）	CO(NH ₂) ₂ (s)
S _m ^y /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	5.740	130.68	191.6	205.14	104.6
Δ _f H _m ^y /(kJ·mol ⁻¹)	-393.51	-285.83	0	0	-631.66

物质	NH ₃ （g）	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
Δ _f G _m ^y /(kJ·mol ⁻¹)	-16.5	-394.36	-228.57

求： 298.15K下CO(NH₂)₂(s)的标准摩尔生成吉布斯函数Δ_fG_m^y
及下列反应的K^y。



解题思路:



$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B -n_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B n_B S_{m,B}^\ominus$$

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO(NH}_2)_2(\text{s})) = \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$



$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B n_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus$$

测验

- 1、已知反应 $3\text{H}_2(\text{g})+\text{N}_2(\text{g})=2\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数为 K_1^\ominus ，则反应 $\text{NH}_3(\text{g}) = 3/2\text{H}_2(\text{g})+1/2\text{N}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K_2^\ominus=$ _____。
- 2、理想气体平衡常数 K^\ominus 、 K_y 、 K_c^\ominus 、 K_n 中与温度和压力均有关系的有_____。
- 3、已知反应 $2\text{NO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热反应。达平衡后，
欲使平衡向右移动以获得更多的 NO_2 ，应采取的措施是：
A.降温和减压 B.降温和增压
C.升温和减压 D.升温和增压
- 4、 $\Delta_r G_m = -RT \ln K$ ，则 $\Delta_r G_m$ 表示1mol反应达平衡时的趋势。

(对or否)

补充题

The standard enthalpy of a certain reaction is approximately constant at $+125\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ from 800K up to 1500K. The standard reaction Gibbs energy is $+22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at 1120K .Estimate the temperature at which the equilibrium constant becomes greater than 1.