

第六章 化学平衡

教学目的:

通过本章的学习,使学生掌握平衡常数的一些测定方法和计算方法,明确各种因素对平衡的影响。

教学要求:

1. 明确化学平衡的热力学条件及平衡常数的意义,掌握化学反应等温方程式的意义及其应用,明确 ΔG 与 ΔG° 的区别和联系。
2. 熟练掌握平衡常数和平衡组成的计算以及理想气体反应的 K_p° 、 K_p 、 K_c 、 K_x 之间的换算,掌握多相化学平衡的计算。
3. 明确标准生成自由能 ΔG_f° 的意义,掌握 $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ 的有关计算。
4. 明确各种因素对平衡的影响,重点掌握温度对平衡常数的影响——等压方程。
5. 了解非电解质溶液反应 ΔG° 的意义及其计算,了解液相反应平衡常数的计算。
6. 了解对同时平衡、反应耦合、近似计算的处理方法。

教学重点和难点:

化学反应等温方程式,理想气体反应的 K_p° 、 K_p 、 K_c 、 K_x 之间的换算,标准生成自由能 ΔG_f° , 温度对平衡常数的影响——等压方程

§ 6.1 化学平衡的条件和反应的亲和势

一、化学反应的平衡条件

1. 平衡条件

封闭的单相体系,不作非膨胀功,发生了一个化学反应,设为:

$$dD + eE + \cdots \rightarrow fF + gG + \cdots$$
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{等 } T, P \\ d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \\ dG = \sum_B \mu_B dn_B \end{array} \right\}$$

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

当反应为 1mol 时，

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum \nu_B \mu_B \quad (\text{b})$$

说明：

- (1) 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 保持不变。

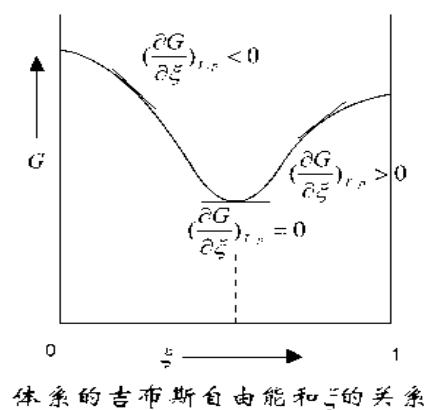
(2) 物理意义公式 (a) 表示有限体系中发生微小的变化；公式 (b) 表示在大量的体系中发生了反应进度等于 1 mol 的变化。这时各物质的浓度基本不变，化学势也保持不变。

$(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 具有强度性质。

2. $G \sim \xi$ 图

用 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 判断，相当于 $G \sim \xi$ 图上曲线的斜率。因为是微小变化，反应进

度处于 0~1mol 之间。



$$\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0, \text{正向自发, 趋向平衡;} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0, \text{逆向自发, 趋向平衡;} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0, \text{平衡状态。} \end{cases}$$

二、化学反应亲和势

1922年, 比利时热力学专家德唐德 (De donder) 首先引进了化学反应亲和势的概念。他定义化学亲和势 A 为

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

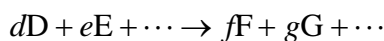
A 是状态函数, 体系的强度性质。用 A 判断化学反应的方向具有“势”的性质, 即:

$A > 0$ 反应正向进行; $A < 0$ 反应逆向进行;

$A = 0$ 反应达平衡。

§ 6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式

一、气相反应的平衡常数



$$\text{等 } T, p \quad \Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\text{实际气体: } \mu_B = \mu_B^g + RT \ln \left(\frac{f_B}{p^g} \right)$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^g + RT \ln \prod \left(\frac{f_B}{p^g} \right)^{\nu_B}$$

$$\text{令 } \Delta_r G_m^g = \sum_B \nu_B \mu_B^g \quad ; \quad Q_f = \prod \left(\frac{f_B}{p^g} \right)^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^g + RT \ln Q_f \quad \text{——等温方程式}$$

平衡时, $\Delta_r G_m = 0$

$$\text{则 } \Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln(Q_f)_e$$

$$\text{令 } (Q_f)_e = K_f^{\ominus}$$

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

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

说明:

(1) 理想气体, $K_f^{\ominus} = K_p^{\ominus}$, $Q_f = Q_p$

(2) 一定的 T, p 下, Q_f 无定值, K_f^{\ominus} 有定值, 均无单位。

(3) 判断反应的方向和限度

$$\begin{cases} K_f^{\ominus} > Q_f, \Delta_r G_m < 0, \text{正向自发进行;} \\ K_f^{\ominus} < Q_f, \Delta_r G_m > 0, \text{逆向自发进行;} \\ K_f^{\ominus} = Q_f, \Delta_r G_m = 0, \text{平衡状态。} \end{cases}$$

一、溶液中的反应的平衡常数

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

理想溶液: $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$

实际溶液: $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln \alpha_B$

$$\begin{aligned} \mu_B^*(T, p) &= \mu_B^{\ominus}(T, p) + \int_{p^{\ominus}}^p \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \mu_B^{\ominus}(T, p) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{B,m} dp \\ &\approx \mu_B^{\ominus}(T, p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r G_m &= \sum \nu_B \mu_B^{\ominus} + \sum \nu_B RT \ln \alpha_B \\ &= \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \prod \alpha_B^{\nu_B} \\ &= \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln Q_{\alpha} \end{aligned}$$

平衡时, $\Delta_r G_m = 0$, $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K_{\alpha}^{\ominus}$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_{\alpha}^{\ominus} + RT \ln Q_{\alpha}$$

§ 6.3 平衡常数的表示方法

一、气相反应

对反应 $dD(g) + eE(g) \rightarrow gG(g) + hH(g)$

$$\begin{aligned} K_f^{\ominus} \xrightarrow{i,g} K_p^{\ominus} &= \frac{\left(\frac{p_G}{p^{\ominus}}\right)^g \cdot \left(\frac{p_H}{p^{\ominus}}\right)^h \cdots}{\left(\frac{p_D}{p^{\ominus}}\right)^d \cdot \left(\frac{p_E}{p^{\ominus}}\right)^e \cdots} \\ &= \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} \cdot (p^{\ominus})^{-\sum \nu_B} \\ &= K_p \cdot (p^{\ominus})^{-\sum \nu_B} \end{aligned}$$

$$K_f^{\ominus} \xrightarrow{re} K_p \cdot K_r \cdot (p^{\ominus})^{-\sum \nu_B} \quad (K_p = \prod p_B^{\nu_B}, K_r = \gamma_B^{\nu_B})$$

注意: (1) K_p^{\ominus} —— 标准 (热力学) 平衡常数

K_p —— 压力平衡常数

(2) K_p 与 K_c , K_x 与 K_p^{\ominus} 的关系

$$\textcircled{1} K_p^{\ominus} = K_p \cdot (p^{\ominus})^{-\sum_B \nu_B}$$

$$\textcircled{2} K_x = \frac{x_G^g \cdot x_H^h \cdots}{x_D^d \cdot x_E^e \cdots} = \frac{\left(\frac{p_G}{p}\right)^g \cdot \left(\frac{p_H}{p}\right)^h \cdots}{\left(\frac{p_D}{p}\right)^d \cdot \left(\frac{p_E}{p}\right)^e \cdots} = K_p \cdot (p)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$\textcircled{3} K_c = \frac{c_H^h \cdot c_G^g \cdots}{c_D^d \cdot c_E^e \cdots}$$

对于 i.g., $p = cRT$

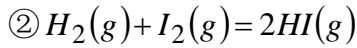
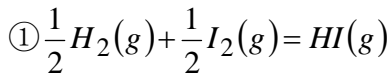
$$\therefore K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} = \frac{(c_G RT)^g \cdot (c_H RT)^h \cdots}{(c_D RT)^d \cdot (c_E RT)^e \cdots} = K_c \cdot (RT)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\text{故 } K_p = K_p^\ominus \cdot (p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} = K_x(p)^{\sum_B \nu_B} = K_c (RT)^{\sum_B \nu_B}$$

K_p^\ominus , K_c 只与 T 有关, K_p , K_x 与 T, P 有关。

(3) K 的数值与反应方程式的写法有关

例: K_p



显然: $K_{p,2} = K_{p,1}^2$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = 2\Delta_r G_{m,1}^\ominus$$

即: 化学反应方程式中计量系数呈倍数关系, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值也呈倍数关系, 而 K_p 的值呈指数关系。

二、液相反应

对于反应 $dD(l) + eE(l) \rightleftharpoons gG(l) + hH(l)$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_B \nu_B \mu_B(T, P) = \sum_B \nu_B \mu_B^*(T, P) + RT \ln \prod_B \alpha_B^{\nu_B} \\ &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T, P) + \sum_B \nu_B \int_{p^\ominus}^P V_{B,m}^* dp + RT \ln \prod_B \alpha_B^{\nu_B} \end{aligned}$$

达平衡时,

$$\Delta_r G_m = 0, \quad \text{令 } \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln \prod_B \alpha_B^{\nu_B} - \sum_B \nu_B \int_{p^\ominus}^P V_{B,m}^* dp \\ \text{则} \quad &\approx -RT \ln \prod_B \alpha_B^{\nu_B} = -RT \ln K_\alpha^\ominus \end{aligned}$$

液相反应的平衡常数也可用 K_c 或 K_m 表示。

$$K_{\alpha}^g = \prod_B \alpha_B^{v_B} = \prod_B \left(\frac{c_B}{c_B^g} \right)^{v_B} \cdot \prod_B \gamma_B^{v_B} = K_c \cdot K_{\gamma} \cdot \prod_B (c_B^g)^{-v_B}$$

$$K_{\alpha}^g = \prod_B \left(\frac{m_B}{m_B^g} \right)^{v_B} \cdot \prod_B \gamma_B^{v_B} = K_m \cdot K_{\gamma} \cdot \prod_B (m_B^g)^{-\sum_B v_B}$$

§ 6.4 复相化学平衡

一、复相化学反应

定义：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：N 种反应物，含几种气体，其余是凝聚相。

$$\text{平衡时, } \Delta_r G_m = \sum_{B=1}^n v_B \mu_B + \sum_{B=n+1}^N v_B \mu_B = 0$$

$$\mu_B = \mu_B^g(T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^g} \right)$$

$$\therefore \Delta_r G_m = \sum_{B=1}^n v_B \mu_B^g(T) + RT \sum_{B=1}^n \ln \left(\frac{p_B}{p^g} \right)^{v_B} + \sum_{B=n+1}^N v_B \mu_B = 0$$

由于凝聚相的化学势随压力的变化不大，并且如果凝聚相处于纯态，不形成固溶体可溶液，则 $\mu_B = \mu_B^g$ ， μ_B^g 是纯凝相在标准压力 p^g 下的化学势。

$$\therefore \Delta_r G_m = RT \sum_{B=1}^n \ln \left(\frac{p_B}{p^g} \right)^{v_B} + \sum_{B=1}^N v_B \mu_B^g = 0$$

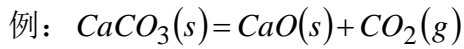
$$= RT \ln \prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p^g} \right)^{v_B} + \sum_{B=1}^N v_B \mu_B^g = 0$$

$$\text{令 } \prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p^g} \right)^{v_B} = K_p^g$$

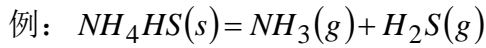
$$\therefore -RT \ln K_p^g = \sum_{B=1}^N v_B \mu_B^g$$

由于 μ_B^g 全部是纯态在标准状态下的化学势，在定温下有定值。

$$\therefore K_p^\theta(T) = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B} = \text{常数}$$



$$K_p^\theta = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta}, \quad p_{\text{CO}_2} \text{ 称为 } \text{CaCO}_3(s) \text{ 的离解压。}$$



离解压: $p = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}}$

$$\text{则 } K_p^\theta = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\theta} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p^\theta} = \left(\frac{1/2 p}{p^\theta} \right)^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{p^\theta} \right)^2$$

§ 6.5 标准生成 Gibbs 自由能

一、标准状态下反应的 Gibbs 自由能变化值 ($\Delta_r G_m^\theta$)

1. $\Delta_r G_m^\theta$ 定义

在温度 T 时, 当反应物和生成物都处于标准态, 发生反应进度为 1mol 的化学反应 Gibbs 自由能的变化值, 称为标准摩尔反应 Gibbs 自由能变化值, 用 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 表示。

2. $\Delta_r G_m^\theta$ 的应用

(1) 计算平衡常数 K_p^θ

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta \quad \rightarrow \quad K_p^\theta = e^{-\Delta_r G_m^\theta / RT}$$

(2) 求未知反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 K_p^θ

(3) 近似估算反应的可能性

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_p$$

只能用 $\Delta_r G_m$ 判断反应的可能性, 但是, 当 $\Delta_r G_m^\theta$ 的绝对值很大时, 基本上决定了 $\Delta_r G_m$ 的值, 所以可以用来近似的估算反应的可能性。

3. $\Delta_r G_m^\theta$ 的求法

(1) 热力学的方法

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

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ (K^\ominus 由实验测定)

(3) $\Delta_r G_m^\ominus = -ZE^\ominus F$ (E^\ominus 可逆电池在标准状态时的电动势)

(4) 统计热力学方法

(5) 通过 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算

二、标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$

定义：在标准压力下，由稳定单质生成 1mol 化合物时 Gibbs 自由能的变化值，称为该化合物的标准摩尔生成 Gibbs 自由能，用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示。

有离子参加的反应，规定 $\Delta_f G_m^\ominus (H^+, aq, m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0$

$$\text{应用： } \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B)$$

§ 6.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响

一、温度影响

根据吉布斯—亥姆霍兹方程，若参加反应的物质均处于标准态，则

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T}\right)}{dT} &= -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

说明：(1) 对于吸热反应， $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ， $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} > 0$ ， $T \uparrow, K^\ominus \uparrow$ ，对正反应有利；

对于放热反应， $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ， $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} < 0$ ， $T \uparrow, K^\ominus \downarrow$ ，对逆反应有利。

(2) 定积分， $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数

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

(3) 不定积分

① $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数, 得

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + I \quad I \text{ (常数)}$$

② $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 T 有关

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \int \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2\Delta bT^2 + 1/3\Delta cT^3 + \dots$$

$$\therefore \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R}T + \dots$$

移项积分:

$$\ln K^\ominus = \left(-\frac{\Delta H_0}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + \dots + I$$

(4) 对气相反应, P 不大或理想气体, $K^\ominus = K_p^\ominus$

$$\text{则 } \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$$

二、压力影响

K_p^\ominus, K_c^\ominus 只是 T 的函数, 与 P 无关, 不受压力影响。 K_x 是 T, P 的函数, 受压力影响。

$$K_p^\ominus = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{d \left(\ln K_x + \sum \nu_B \cdot \ln \frac{p}{p^\ominus} \right)}{dp} \right]_T = \frac{d \ln K_x}{dp} + \frac{\sum \nu_B}{p} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{\sum \nu_B}{p} = -\frac{\Delta V_m}{RT}$$

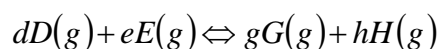
$$\textcircled{1} \sum \nu_B > 0, \Delta V_m > 0, \frac{d \ln K_x}{dp} < 0, p \uparrow \rightarrow K_x \downarrow, \text{左向进行}$$

$$\textcircled{2} \sum \nu_B < 0, \Delta V_m < 0, \frac{d \ln K_x}{dp} > 0, p \uparrow \rightarrow K_x \uparrow, \text{右向进行}$$

$\Rightarrow p \uparrow$, 反应向体积缩小的方向进行。

三、惰性气体的影响

惰性气体的存在并不影响平衡常数, 但却能影响平衡组成, 即能使平衡组成发生移动。



1. T, P 一定, 加惰性气体, 类似减压 (有效成分压力减小)

$$\begin{aligned} K_p^g &= K_x \left(\frac{p}{p^g} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{x_G^g \cdot x_H^h}{x_D^d \cdot x_E^e} \left(\frac{p}{p^g} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{n_G^g \cdot n_H^h}{n_D^d \cdot n_E^e} \left(\frac{p}{p^g \sum \nu_B} \right)^{\sum \nu_B} \\ &= K_n \left(\frac{p}{p^g \sum \nu_B} \right)^{\sum \nu_B} \end{aligned}$$

若 $\sum \nu_B = 0$, 没有影响

若 $\sum \nu_B > 0$, 加惰性气体, $\sum_B \nu_B \uparrow$, $\left(\frac{p}{p^g \sum \nu_B} \right)^{\sum \nu_B} \downarrow$, $K_n \uparrow$, 右移

若 $\sum \nu_B < 0$, 加惰性气体, $\sum_B \nu_B \uparrow$, $\left(\frac{p}{p^g \sum \nu_B} \right)^{\sum \nu_B} \uparrow$, $K_n \downarrow$, 左移

\Rightarrow 对于分子数增加的反应, 加入惰性气体, 会使反应物转化率提高, 使反应含量增加。

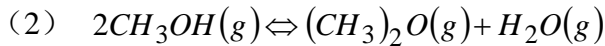
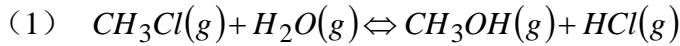
2. T, V 一定, 加惰性气体, 不影响气体平衡体系。

§ 6.7 同时化学平衡

一个体系中同时存在几个反应, 当到达平衡时, 这种情况出现称为同时平衡。在处理同时平衡问题时, 要考虑每个物质的数量在各个反应中的变化, 并在各个

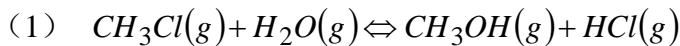
平衡方程式中同一物质的数量应保持一致。

600K 时, $CH_3Cl(g)$ 与 $H_2O(g)$ 发生反应生成 CH_3OH , 继而 CH_3OH 分解为 $(CH_3)_2O$, 即同时存在两个平衡。

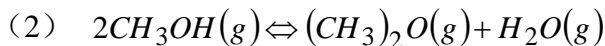


已知在该温度下, $K_{p,1} = 0.00154$, $K_{p,2} = 10.6$, 现以等量的 $CH_3Cl(g)$ 和 $H_2O(g)$ 开始反应, 求 $CH_3Cl(g)$ 的转化率。

解: 设开始时 $CH_3Cl(g)$ 和 $H_2O(g)$ 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 , 则平衡时各物质的量为:



$$1-x \qquad 1-x+y \qquad x-2y \qquad x$$



$$x-2y \qquad y \qquad 1-x+y$$

\therefore 两个反应的 $\sum_B \nu_B = 0$,

$$\therefore K_p = K_x$$

$$\therefore K_{p,1} = \frac{(x-2y)x}{(1-x)(1-x+y)} = 0.00154; \quad K_{p,2} = \frac{y(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10.6$$

联立, 解得 $x=0.048, y=0.009$

CH_3Cl 的转化率为 4.8%。

§ 6.8 反应的耦合

1. 耦合反应

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:

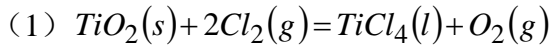


(2) $C+E=F+H$

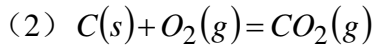
2. 耦合反应的用途

耦合反应可以影响反应的平衡位置, 甚至使不能进行的反应得以通过另外的途径而进行。

例: 在 298.15K 时, 从 TiO_2 制备 $TiCl_4$



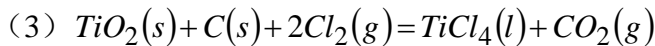
$$\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}(T = 298.15) = 161.94 kJ \cdot mol^{-1}$$



$$\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}(T = 298.15) = -394.38 kJ \cdot mol^{-1}$$

反应 (1) 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的正值很大, 说明生成的 $TiCl_4$ 极少。提高温度虽有利于向右反应, 但不会有多在的改进。

但如果和 (2) 耦合, 得到 (3)



$$\Delta_r G_{m,3}^{\ominus}(T = 298.15) = -232.44 kJ \cdot mol^{-1} \ll 0$$

反应 (3) 可以顺利进行。

§ 6.9 近似计算

1. $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 的估算

根据基本公式, $\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(T) - T\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$

已知 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15) + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \Delta_r S_m^{\ominus}(298.15) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

若 $\Delta_r C_p$ 不大, 或不要求作精确计算时, 设 $\Delta_r C_p = 0$, 则

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15) - T\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15) = a - bT$$

这实际上是把 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 看作与温度无关, 而 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与温度呈线性关系。

2. 估计反应的有利温度

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

$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 的符号在大多数反应中是相同的，即吸热反应往往是熵增加的反应，而放热反应往往是熵减小的。在这种情况下，焓和熵对 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 所起作用相反，温度 T 起突出作用。

(1) $\Delta_r H_m^{\ominus}(T) > 0, \Delta_r S_m^{\ominus} > 0$, 高温对正反应有利;

(2) $\Delta_r H_m^{\ominus}(T) < 0, \Delta_r S_m^{\ominus} < 0$, 低温对正反应有利。

那么究竟一个反应在什么温度范围内进行有利，可以用 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 0$ 时的温度来近似计算，这时的温度称为转化温度。

$$T = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{\Delta_r S_m^{\ominus}}$$

也可以用 298.15K 时的数据估算， $T = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15)}{\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15)}$