



物理化学



第六章 化学平衡

6.1 化学平衡的条件和反应的亲和势

6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式

6.3 平衡常数的表示式

6.4 复相化学平衡

6.5 标准生成吉布斯自由能



第六章 化学平衡

6.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响

6.7 同时平衡

6.8 反应的耦合

6.9 近似计算



化学平衡

化学反应可以同时向正反两个方向进行，在一定条件下，当正反两个方向的反应速率相等时，体系就达到了平衡状态。不同的体系，达到平衡所需的时间各不相同，但其共同的特点是平衡后体系中各物质的数量均不随时间而改变，产物和反应物的数量之间具有一定的关系，只要外界条件不变，这个状态不随时间而变化，但外界条件一经变换，平衡状态就要变化，平衡状态从宏观上看表现为静态，而实际上乃是一动态平衡。



化学平衡

化学工业，冶金工业和其它工业生产一样，除了希望能获得优质产品外，还要求收率高，成本低。但是一项化学反应究竟能得到多大的**转化率**，一些外界条件，例如温度、压力、浓度的改变又将怎样影响反应的转化率，如果没有理论依据，但凭实验手段加以探索，往往事倍功半。化学反应是在宏观体系内所发生的过程，我们可以用热力学为理论工具，对某一具体化学反应进行具体分析，得出该反应达到平衡状态时的转化率，以及外界条件对平衡态的影响。从而根据具体情况制定工艺路线，创造工艺条件，设法使反应的转化率能接近甚至达到从热力学所得出的理论转化率，以获得最佳的生产效果。



1 化学反应的平衡条件——反应进度 和化学反应的亲势

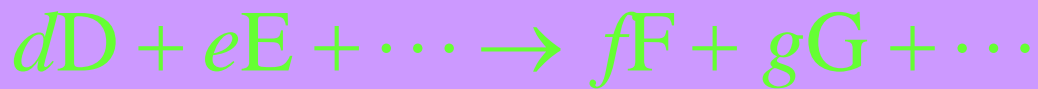
化学反应的平衡条件和反应进度的关系

化学反应亲势



化学反应的平衡条件和反应进度的关系

- 化学反应体系： 封闭的单相体系，不作非膨胀功，发生了一个化学反应，设为：



- 各物质的变化量必须满足：
$$0 = \sum_B \nu_B n_B$$

引入反应进度的概念

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad dn_B = \nu_B d\xi$$



有化学反应的系统 热力学基本方程

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

等温
等压

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

当 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时:

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



化学反应的方向与限度

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

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ $(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$ $\sum_B \nu_B \mu_B < 0$ 反应自发地向右进行

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ $(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$ $\sum_B \nu_B \mu_B > 0$ 反应自发地向左进行，不可能自发向右进行

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ 反应达到平衡



化学反应的方向与限度

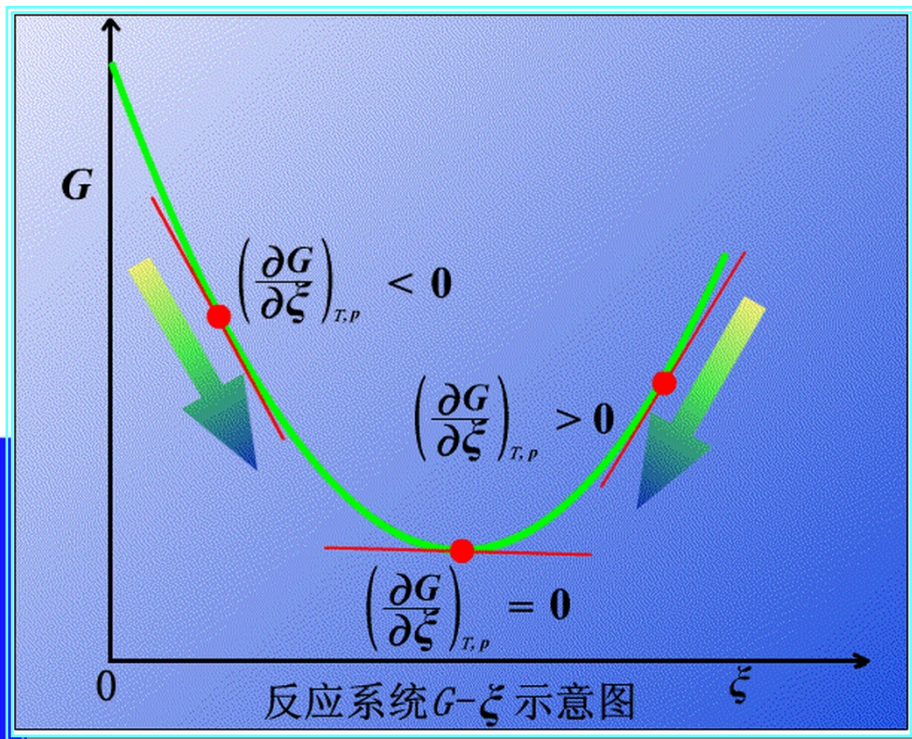
用 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 判断，这相当于 $G \sim \xi$ 图上曲线的斜率，

因为是微小变化，反应进度处于 **0~1 mol** 之间。

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 反应自发向右进行，趋向平衡

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ 反应自发向左进行，趋向平衡

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ 反应达到平衡





为什么化学反应通常不能进行到底？

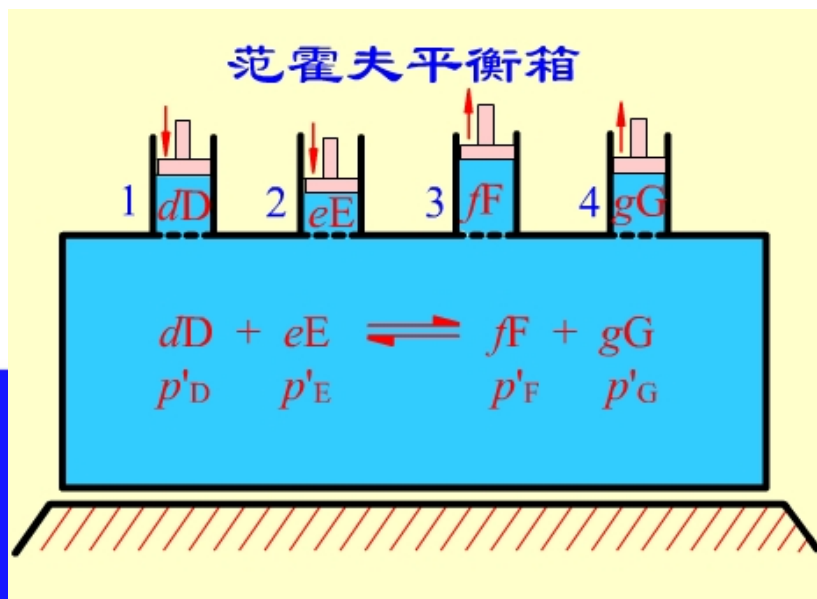
严格讲，反应物与产物处于同一体系的反应都是可逆的，不能进行到底。

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。



怎样使化学反应通常进行到底？

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。





化学反应亲和势

定义化学反应的亲和势A为

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

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

对于给定的系统亲和势有定值，决定于系统的始态与终态而与反应的过程无关，与系统的大小数量无关，仅与系统的强度性质 μ 有关。这样，封闭系统的微小变化有

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi \quad dG = -SdT + Vdp - Ad\xi$$



化学反应亲和势

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

$$(dG)_{T,p} = -Ad\xi \leq 0$$

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

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

$A > 0$ 反应正向自动进行

$A < 0$ 反应逆向自动进行

$A = 0$ 反应达到平衡或可逆进行



6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式

气相反应的平衡常数

溶液中反应的平衡常数



气相反应的平衡常数——化学反应的等温方程式

理想气体 $\mu(T, p) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ}$

理想气体混合物，符合**Dalton**分压定律 $\mu(T, p) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{px_B}{p^\circ}$

非理想气体混合物 $\mu(T, p) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\circ}$ $f_B = p_B \gamma_B$ $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma_B = 1$

$$\mu(T, p) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{p_B \gamma_B}{p^\circ}$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T) + \sum_B \nu_B RT \ln \frac{f_B}{p^\circ}$$

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T) = \Delta_r G_m^\circ(T)$$

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln \frac{\left(\frac{f_G}{p^\circ}\right)^g \left(\frac{f_H}{p^\circ}\right)^h \dots}{\left(\frac{f_D}{p^\circ}\right)^d \left(\frac{f_E}{p^\circ}\right)^e \dots} = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln Q_f$$



化学反应的等温方程式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln \frac{\left(\frac{f_G}{p^\circ}\right)^g \left(\frac{f_H}{p^\circ}\right)^h \dots}{\left(\frac{f_D}{p^\circ}\right)^d \left(\frac{f_E}{p^\circ}\right)^e \dots} = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln Q_f$$

平衡时,

$\Delta_r G_m = 0$, 则

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln \frac{\left(\frac{f_G}{p^\circ}\right)_e^g \left(\frac{f_H}{p^\circ}\right)_e^h \dots}{\left(\frac{f_D}{p^\circ}\right)_e^d \left(\frac{f_E}{p^\circ}\right)_e^e \dots} = -RT \ln K_f^\circ$$

K_f° 称为系统的热力学平衡常数, 量纲1



化学反应的等温方程式

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

对于理想气体混合物

$$Q_f = Q_p \quad K_f^\circ = K_p^\circ$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\circ + RT \ln Q_p$$



反应的方向和限度

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\circ + RT \ln Q_p$$

$K_p^\circ > Q_p$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应向右自发进行

$K_p^\circ = Q_p$ $\Delta_r G_m = 0$ 反应系统达到平衡

$K_p^\circ < Q_p$ $\Delta_r G_m > 0$ 表示对给定的反应式，反应不能向右自发进行

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\circ + RT \ln Q_p \quad \Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln K_f^\circ$$



溶液中反应的平衡常数

反应物和生成物形成液体混合物

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$$

在 p° 下
$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^\circ(T, p^\circ) + RT \ln a_B + \int_{p^\circ}^p V_B dp$$

$$\sum_B \nu_B \mu_B(T, p, x_B) = \sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^\circ}^p \sum_B \nu_B V_B dp$$

平衡时

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T, p^\circ) = -RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} - \int_{p^\circ}^p \sum_B \Delta V_B dp$$



溶液中反应的平衡常数

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T, p^\circ) = -RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} - \int_{p^\circ}^p \sum_B \Delta V_B dp$$

对于凝聚相反应，体积相可以忽略，令 $\prod_B a_B^{\nu_B} = K_a$

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T, p^\circ) = -RT \ln K_a$$



溶液中反应的平衡常数

形成溶液的组分中有一种或多种的量很少，作为溶质，遵循Henry定律

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B}$$

$$\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_B dp \approx \mu_B^*(T, p^\circ)$$

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_{x,B}^*(T, p^\circ) + RT \ln a_{x,B} \quad \text{可以得到相应的平衡常数}$$

$$\mu_B(T, p, m_B) = \mu_{m,B}^\circ(T, p^\circ) + RT \ln a_{m,B}$$

$$\mu_B(T, p, c_B) = \mu_{c,B}^\circ(T, p^\circ) + RT \ln a_{c,B} \quad \mu_{x,B}^\circ(T, p^\circ) \neq \mu_{m,B}^\circ(T, p^\circ) \neq \mu_{c,B}^\circ(T, p^\circ)$$



6.3 平衡常数的表示式

气相反应的经验平衡常数

凝聚相反应的经验平衡常数

平衡常数与化学方程式的关系



气相反应的经验平衡常数

理想气体

$$K_f^\circ = K_p^\circ = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\circ}\right)^g \left(\frac{p_H}{p^\circ}\right)^h}{\left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^d \left(\frac{p_E}{p^\circ}\right)^e} = \frac{p_G^g p_H^h}{p_D^d p_E^e} (p^\circ)^{-\sum_B \nu_B} \quad \text{令} \quad K_p = \frac{p_G^g p_H^h}{p_D^d p_E^e}$$

$$K_p^\circ = K_p (p^\circ)^{-\sum_B \nu_B}$$

K_p° 是标准平衡常数，量纲为1； K_p 称为经验平衡常数，并非总是量纲为1，只有在 $\sum \nu_B = 0$ 时，其单位才是1。根据标准热力学函数所算得的是标准平衡常数，标准平衡常数与经验平衡常数在数值和单位上都不相等。



气相反应的经验平衡常数

用压力表示的平衡常数 K_p

$$K_f^\circ = \frac{\left(\frac{f_G}{p^\circ}\right)_e \left(\frac{f_H}{p^\circ}\right)_e \dots \left(\frac{p_G}{p^\circ}\right)_e \left(\frac{p_H}{p^\circ}\right)_e \dots}{\left(\frac{f_D}{p^\circ}\right)_e \left(\frac{f_E}{p^\circ}\right)_e \dots \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)_e \left(\frac{p_E}{p^\circ}\right)_e \dots} \cdot \frac{\gamma_G^g \gamma_H^h \dots}{\gamma_D^d \gamma_E^e \dots} = K_p \cdot K_\gamma(p^\circ)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$K_p = \prod_B p_B^{\nu_B}$$

$$K_\gamma(T, p) = \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$$

$$K_p = \frac{K_f^\circ}{K_\gamma(p^\circ)^{-\sum_B \nu_B}}$$

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T) = \Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln K_f^\circ$$



气相反应的经验平衡常数

用摩尔分数表示的平衡常数 K_x

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



气相反应的经验平衡常数

用物质的量浓度表示的平衡常数 K_c

$$K_c = \frac{c_H^h c_G^g \cdots}{c_D^d c_E^e \cdots} \quad \text{理想气体, } pV=cRT,$$

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

液相或固相反应的平衡常数表示式和气相反应类似，但由于液体的标准态与气体不同，所以平衡常数表示式也略有差别。



凝聚相反应的经验平衡常数

$K_a = \prod_B a_B^{\nu_B}$ 严格地说，液相反应的 K_a 是 T 、 p 的函数，但由于忽略压力对液体化学势的影响，近似看作只是温度的函数，量纲1。

$$K_c = \prod_B c_B^{\nu_B} \quad K_m = \prod_B m_B^{\nu_B} \quad K_x = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

除 K_x 外，并非总是量纲1。

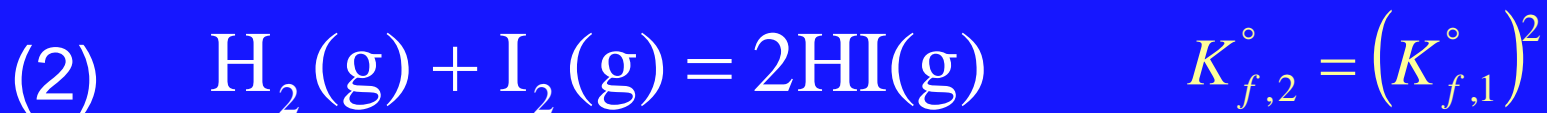
值得注意的是，平衡常数的数值与反应式的写法有关。



平衡常数与化学方程式的关系

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln K_f^\circ$$

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， $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 的值也呈倍数关系，而 K_f° 值则呈指数的关系。





6.4 复相化学平衡

复相化学平衡

解离压力



复相化学平衡

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。



复相化学平衡

$$\sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B = 0$$

在 N 种反应物中，有 n 种是气体，其余是凝聚相，并且处于纯态，不形成固溶体或溶液。若将气态物质与凝聚态物质分开表示

$$\sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = 0$$

若气相压力不大，看作理想气体 $\mu(T, p) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ}$

$$\sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\circ + RT \sum_B \ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{\nu_B} + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = 0$$

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



复相化学平衡

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

$$K'_p \equiv \prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{\nu_B}$$

$$\sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\circ + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = -RT \ln K'_p$$

对于凝聚相

$$\mu_B \approx \mu_B^\circ$$

$$\sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B^\circ = \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

$$K_p^\circ(T) = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{\nu_B} = \text{Const.}$$



解离压力

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力。



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

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



6.5 标准摩尔生成Gibbs自由能

标准状态下反应的Gibbs自由能变化值 $\Delta_r G^\circ_m$

标准摩尔生成Gibbs自由能

离子的标准摩尔生成吉布斯自由能



标准状态下反应的Gibbs自由能变化值 $\Delta_r G_m^\circ$

有了 $\Delta_r G_m^\circ$ ，可以计算平衡常数，或由一些反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 计算另一些反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ ；并且可以利用 $\Delta_r G_m^\circ$ 大致估计反应的可能性。用 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 可以判别反应的方向性，但 $\Delta_r G_m^\circ$ 只反映反应的限度。

$\Delta_r G_m^\circ > 41.84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可以认为反应不能进行

$0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta_r G_m^\circ < 41.84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

存在着改变外界条件使平衡方向转化的可能性

$\Delta_r G_m^\circ < 0$ 反应可能进行

$\Delta_r G_m^\circ = 0$ $K_p^\circ = 1$ 反应的可能性是存在的



$$\Delta_r G_m^\circ$$

- 热化学方法
- 平衡常数法
- 电化学方法
- 由标准摩尔生成自由能计算
- 利用统计热力学方法计算



标准摩尔生成Gibbs自由能

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，用符号 $\Delta_f G^\circ_m$ 表示

“f”代表生成 (formation) 上标“°”代表反应物和产物都各自处于标准压力 p° ，但这里没有指定温度 (对同一化合物298.15K和1000K的 $\Delta_f G^\circ_m$ 是不一样的，但通常手册上所给的表值，大都是298.15K的数值)。根据这一定义，则稳定单质的标准摩尔生成吉布斯自由能都等于零。



离子的标准摩尔生成吉布斯自由能

对于有离子参加的反应，规定 $H^+(aq, m_{H^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的摩尔生成吉布斯自由能 $\{\Delta_f G_m^\circ(H^+, aq, m_{H^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})\}$ 等于零，由此也可求出其它离子的标准生成吉布斯自由能。在电解质溶液中，通常浓度的单位是质量摩尔浓度。此时各物质的标准态是，且具有稀溶液性质的假想状态。有了这些数据，就能很方便的计算任意反应在298.15K时的 $\Delta_r G_m^\circ$ 值，例如对任意反应

$$dD + eE = gG + hH \quad \Delta_r G_m^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\circ(B)$$



6.6 温度、压力、惰性气体对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响

压力对化学平衡的影响

惰性气体对化学平衡的影响



温度对化学平衡的影响

van't Hoff 公式的微分式

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G_m^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{T^2} \quad \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

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。

$$\Delta_r H_m^\circ > 0, \frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$$

吸热反应： K° 随温度上升而增大，增加温度对正向反应有利

$$\Delta_r H_m^\circ < 0, \frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0$$

放热反应： K° 随温度上升而减小，增加温度对正向反应不利



温度对化学平衡的影响

当理想气体用浓度表示时，因为 $p = cRT$ ，可以得到

$$\frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\circ}{RT^2}$$

这个公式在气体反应动力学中有用处。



压力对化学平衡的影响

对于理想气体混合物 $K_f^\circ = K_p^\circ$

$$\ln K_p^\circ = -\frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T)}{RT} \quad K_p^\circ = K_c^\circ \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\sum_B \nu_B} = K_x \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\circ}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial p} \right)_T = 0$$

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

可见， K_p° 和 K_c° 与压力无关，但 K_x 随压力而变，即平衡点随压力移动。

$$\sum_B \nu_B < 0 \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T > 0$$

K_x 随压力增加而增加。压力增加反应向体积缩小的方向进行。



压力对化学平衡的影响

对于凝聚相中的反应，若凝聚相彼此没有混合，处于纯态

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

$\Delta V_m^* > 0$ 增加压力对正向反应不利

对于凝聚相由于 ΔV_m^* 的数值一般不大，所以在一定温度下，当压力变化不大时， K_a 可看作与压力无关。



惰性气体对化学平衡的影响

惰性气体的存在并不影响平衡常数，但却能影响平衡组成，即使平衡组成发生移动。在实际生产过程中，原料气中常混有不参加反应的惰性气，例如在合成氨的原料气中常含有Ar、CH₄等气体，在SO₂的转化反应中，需要的是氧气，而通入的是空气，多余的N₂不参加反应，就成为反应体系中的惰性气体，这些惰性气体虽不参加反应，但却常能影响平衡的移动。当总压一定时，惰性气体的存在实际上起了稀释的作用，它和减少反应体系总压的效应是一样的。



惰性气体对化学平衡的影响

$$K_p = K_x (p)^{\sum_B \nu_B} = \frac{x_G^g x_H^h \cdots}{x_D^d x_E^e \cdots} (p)^{\sum_B \nu_B} = \frac{n_G^g n_H^h \cdots}{n_D^d n_E^e \cdots} \left(\frac{p}{\sum_B n_B} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$\sum_B \nu_B > 0$ 添加惰性气体 $\sum_B n_B$ 增大

$\left(\frac{p}{\sum_B n_B} \right)^{\sum_B \nu_B}$ 减小, 为了维持 K_p 不变, $\left(\frac{n_G^g n_H^h \cdots}{n_D^d n_E^e \cdots} \right)$ 增大, 即反应右移

在体系总压恒定的条件下, 增加了不参加反应的惰性气体, 使总物质的量增加, 因而使参加反应气体的分压降低, 其效果与减压相同。



温度、压力、惰性气体对化学平衡的影响

新的化学平衡总是朝着抵消外加条件改变而造成的影响的方向移动



6.7 同时化学平衡

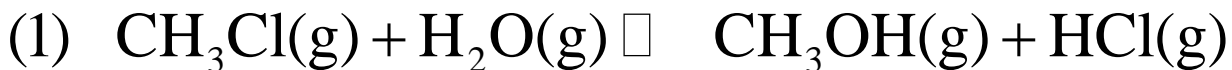
在一个反应体系中，如果**同时发生**几个反应，当到达平衡态时，这种情况称为**同时平衡**。在处理同时平衡的问题时，要考虑每个物质的数量在各个反应中的变化，并在各个平衡方程式中**同一物质的数量应保持一致**。

以上各节所述体系多指一个反应，但在生产实际中往往同时存在两种以上的化学反应，特别是有机反应，原料种类复杂且反应途径繁多，同时进行的反应竟达几个或几十个。这些反应虽各有其平衡，但又互相影响，彼此之间浓度关系更为复杂。为此，必须判断何种条件下可得最多的主产物产量以及在同条件下其他各物的产量，其次是数学处理怎样简化以便迅速计算同时进行反应的平衡组成。这方面课题，目前以发展出各种不同的数学处理方法，尤其是借助于计算机计算的方法，读者感兴趣是可参阅有关专著。如果某些组分同时参加两个以上的反应就称为同时反应，而不能以线性组合的方法由其他反应导出的反应则称为独立反应。



同时平衡

例题： 600 K时, $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应生成 CH_3OH , 继而又生成 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 同时存在两个平衡:

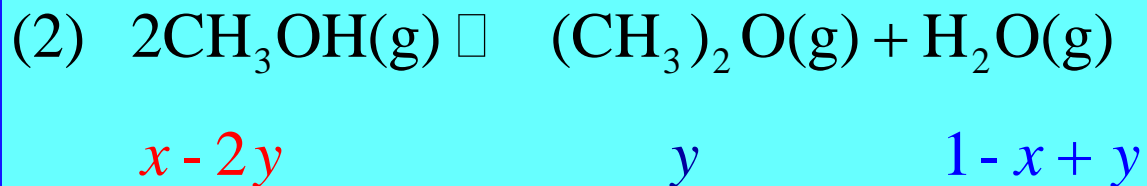
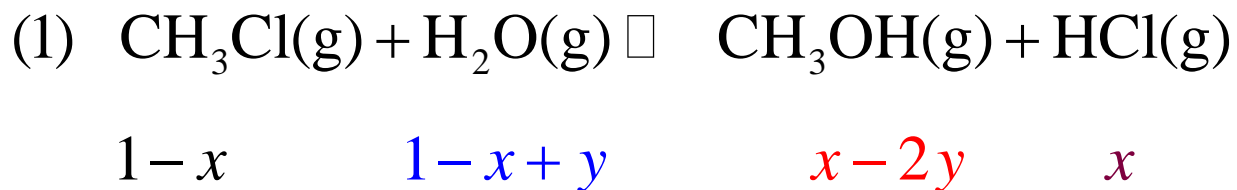


已知在该温度下, $K_{p,1}^\$ = 0.00154$, $K_{p,2}^\$ = 10.6$ 。今以等量的 CH_3Cl 和 H_2O 开始, 求 CH_3Cl 的平衡转化率。



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 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 为 y ，则在平衡时各物的量为：





同时平衡

因为两个反应的 $\sum_B \nu_B$ 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% 。



6.8 反应的耦合

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。



若一个反应能推动另一个反应，且总反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 远小于零，使原来不易进行的反应变得容易进行，这种过程就称为“反应的耦合”。反应的耦合在生物化学及生命科学中甚为重要，如人体内能量传递的生化反应中，一个重要的进程是高能磷酸键化合物 ATP（三磷酸腺苷）水解为 ADP（二磷酸腺苷）和无机磷酸盐。生命有机体中就是以之与不易进行的“小分子合成大生物分子（如蛋白质、氨基酸等）”过程耦合，才能驱使人体肌肉收缩做功。反应的耦合，大都有一个共同物参加反应，但在生物化学中有一种酶催化剂能导致两独立反应的耦合，却没有共同物的存在。综上所述，反应的耦合尽管可采取有共同物（反应物或产物）与没有共同物两种不同方式，但耦合的结果都一定会使总反应的 $\Delta_r G_m^\circ \ll 0$ ，使之成为热力学上可进行的反应，这是反应耦合的基本特征。



6.9 近似计算

1. $\Delta_r G_m^\$(T)$ 的估算

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

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

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

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

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

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。



6.9 近似计算

2. 估计反应的有利温度

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

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， $\Delta_r G_m^\$(T)$ 越小越好。

$$(1) \Delta_r H_m^\$(T) > 0, \Delta_r S_m^\$(T) > 0$$

提高温度对反应有利。

$$(2) \Delta_r H_m^\$(T) < 0, \Delta_r S_m^\$(T) < 0$$

降低温度对反应有



6.9 近似计算

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。

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