

# 第五章 化学平衡

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

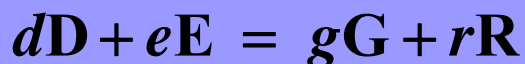
# 5-1 引言

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

- ◆ **化学平衡**：系统中反应物和产物的种类和数量宏观上不随时间改变。



### 理想气体反应



$$K_p = \frac{(p_G^{\text{eq}})^g (p_R^{\text{eq}})^r}{(p_D^{\text{eq}})^d (p_E^{\text{eq}})^e}$$



- 证明平衡常数确实存在；
- 建立由热性质数据计算平衡常数的方法。

中  
组  
关  
力

- ◆ **化学平衡**：系统中反应物和产物的种类和数量宏观上不随时间改变。
- ◆ **经验**：对一个化学平衡的系统，将系统中反应物和产物的浓度性质以一定方式组合，是一个仅与温度和反应系统本性有关的常数，称为**平衡常数**。
- ◆ **热力学**：从理论上研究平衡时温度、压力与系统组成的关系。
  - 证明平衡常数确实存在；
  - 建立由热性质数据计算平衡常数的方法。

# 5-2 标准平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

$$d\mathbf{D} + e\mathbf{E} + \dots = g\mathbf{G} + r\mathbf{R} + \dots$$

$$0 = -d\mathbf{D} - e\mathbf{E} - \dots + g\mathbf{G} + r\mathbf{R} + \dots$$

$$0 = \sum_{\mathbf{B}} \nu_{\mathbf{B}} \mathbf{B} = \nu_{\mathbf{D}} \mathbf{D} + \nu_{\mathbf{E}} \mathbf{E} + \dots + \nu_{\mathbf{G}} \mathbf{G} + \nu_{\mathbf{R}} \mathbf{R} + \dots$$

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mathbf{B} = \nu_{\text{D}} \mathbf{D} + \nu_{\text{E}} \mathbf{E} + \cdots + \nu_{\text{G}} \mathbf{G} + \nu_{\text{R}} \mathbf{R} + \cdots$$

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = \nu_{\text{D}} \mu_{\text{D}} + \nu_{\text{E}} \mu_{\text{E}} + \nu_{\text{G}} \mu_{\text{G}} + \nu_{\text{R}} \mu_{\text{R}}$$

$$\mu_{\text{B}} \equiv \begin{cases} < 0 \\ \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) \\ > 0 \end{cases} + RT \ln \prod_{\text{B}} (f_{\text{B}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}}$$

$$\prod_{\text{B}} (f_{\text{B}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(f_{\text{G}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{G}}} (f_{\text{R}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{R}}}}{(f_{\text{D}} / p^{\ominus})^{-\nu_{\text{D}}} (f_{\text{E}} / p^{\ominus})^{-\nu_{\text{E}}}}$$

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus} (\text{g}) + RT \ln \prod_{\text{B}} \left( f_{\text{B}} / p^{\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} \quad \Rightarrow \quad \text{摩尔反应吉布斯函数}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus} \quad \Rightarrow \quad \text{标准摩尔反应吉布斯函数}$$

$$K^{\ominus} \stackrel{\text{def}}{=} \exp - \frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}}{RT} = \exp - \frac{\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}}{RT} \quad \Rightarrow \quad \text{标准平衡常数}$$

$$J = \prod_{\text{B}} \left( \frac{f_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_{\text{B}}} = \frac{\left( f_{\text{G}} / p^{\ominus} \right)^{\nu_{\text{G}}} \left( f_{\text{R}} / p^{\ominus} \right)^{\nu_{\text{R}}}}{\left( f_{\text{D}} / p^{\ominus} \right)^{-\nu_{\text{D}}} \left( f_{\text{E}} / p^{\ominus} \right)^{-\nu_{\text{E}}}} \quad \Rightarrow \quad \text{数的组合}$$

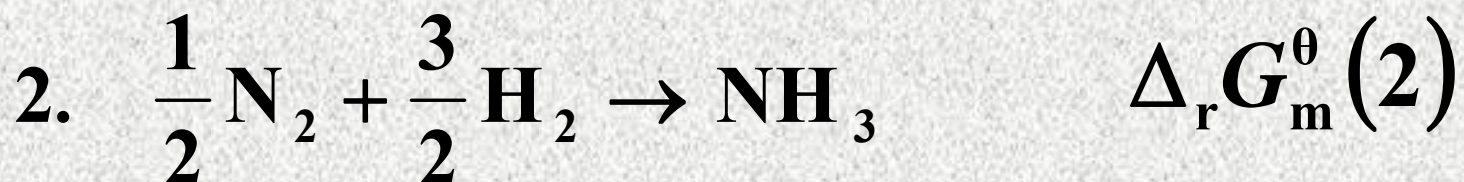


# 标准平衡常数

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp -\frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^\ominus}{RT} = \exp -\frac{\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus}{RT}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

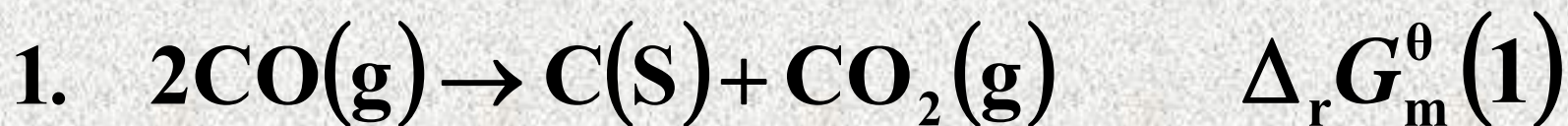
## $K^\theta$ 数值与化学反应计量方程的写法有关



$$\Delta_r G_m^\theta (2) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m^\theta (1) \quad K^\theta (2) = \left( K^\theta (1) \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_r G_m^\theta (3) = -\Delta_r G_m^\theta (1) \quad K^\theta (3) = \left( K^\theta (1) \right)^{-1}$$

## $K^\theta$ 数值与化学反应计量方程的写法有关



$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^\theta(3) = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^\theta(1) + \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^\theta(2)$$

$$K^\theta(3) = K^\theta(1) \times K^\theta(2)$$

# 5-3 气相化学反应 的平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 5-3 气相化学反应 的平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 标准平衡常数

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp -\frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^\ominus}{RT} = \exp -\frac{\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus}{RT}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

# 1. 理想气体化学反应

$$\begin{aligned}\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \prod_{\text{B}} \left( f_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}} \\ &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \prod_{\text{B}} \left( p y_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}} \\ &= -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln \left[ \prod_{\text{B}} \frac{p_{\text{B}}^{\text{eq}}}{(p y_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}} \times (p^{\ominus})^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}} \right] \\ &= 0\end{aligned}$$

$$K^{\ominus} = \exp - \frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g})}{RT} = \frac{(p y_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (p y_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(p y_{\text{D}}^{\text{eq}})^d (p y_{\text{E}}^{\text{eq}})^e} \times (p^{\ominus})^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}} = K_p \times (p^{\ominus})^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

$$K_p = \prod_{\text{B}} (p y_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(p y_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (p y_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(p y_{\text{D}}^{\text{eq}})^d (p y_{\text{E}}^{\text{eq}})^e}$$



以分压表示  
的平衡常数

## 以浓度表示的平衡常数

$$K_c \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (c_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(c_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (c_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(c_{\text{D}}^{\text{eq}})^d (c_{\text{E}}^{\text{eq}})^e}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

$$K^\theta = K_p \times \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}} \stackrel{RT/V = c_B}{=} K_c \cdot (RT / p^\theta)^{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

当  $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} = 0$  ,  $d + e + \dots = g + r + \dots$

$$K^\theta = K_p = K_c$$



## 2. 实际气体化学反应

$$\begin{aligned}\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \prod_{\text{B}} \left( f_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}} \\ &= -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln \left[ \prod_{\text{B}} \left( f_{\text{B}}^{\text{eq}} \right)^{\nu_{\text{B}}} \times \left( p^{\ominus} \right)^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}} \right] \\ &= 0\end{aligned}$$

$$K^{\ominus} = \exp - \frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g})}{RT} = \frac{\left( f_{\text{G}}^{\text{eq}} / p^{\ominus} \right)^g \left( f_{\text{R}}^{\text{eq}} / p^{\ominus} \right)^r}{\left( f_{\text{D}}^{\text{eq}} / p^{\ominus} \right)^d \left( f_{\text{E}}^{\text{eq}} / p^{\ominus} \right)^e} = K_f \times \left( p^{\ominus} \right)^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

$$K_f = \prod_{\text{B}} \left( f_{\text{B}}^{\text{eq}} \right)^{\nu_{\text{B}}} = \frac{\left( f_{\text{G}}^{\text{eq}} \right)^g \left( f_{\text{R}}^{\text{eq}} \right)^r}{\left( f_{\text{D}}^{\text{eq}} \right)^d \left( f_{\text{E}}^{\text{eq}} \right)^e}$$



以逸度表示  
的平衡常数

$$f_B = py_B \phi_B$$

$$K_f = \prod_B (f_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \quad \Rightarrow \quad K_f = \prod_B (py_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \prod_B (\phi_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

$$K_f = K_p \cdot K_\phi$$

$$K_\phi \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B (\phi_B^{\text{eq}})^{\nu_B} = \frac{(\phi_G^{\text{eq}})^g (\phi_R^{\text{eq}})^r}{(\phi_D^{\text{eq}})^d (\phi_E^{\text{eq}})^e} \quad \Rightarrow \quad \text{逸度因子的组合}$$

$$\phi_B = 1, \quad K_\phi = 1 \quad \Rightarrow$$

$$K_f = \lim_{p \rightarrow 0} K_p$$

# 总结

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp - \frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^\ominus}{RT} = \exp - \frac{\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus}{RT} = \frac{(f_{\text{G}}^{\text{eq}} / p^\ominus)^g (f_{\text{R}}^{\text{eq}} / p^\ominus)^r}{(f_{\text{D}}^{\text{eq}} / p^\ominus)^d (f_{\text{E}}^{\text{eq}} / p^\ominus)^e}$$

$$= K_f \times (p^\ominus)^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

$$K_f = \prod_{\text{B}} (f_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(f_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (f_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(f_{\text{D}}^{\text{eq}})^d (f_{\text{E}}^{\text{eq}})^e}$$

$$= K_p \times K_\phi \times (p^\ominus)^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

$$K_p = \prod_{\text{B}} (py_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(py_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (py_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(py_{\text{D}}^{\text{eq}})^d (py_{\text{E}}^{\text{eq}})^e}$$

$$= K_p \times (p^\ominus)^{-\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

理想气体

$$= K_c \cdot (RT / p^\ominus)^{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

## 化学平衡研究的任务：

- ◆ 平衡组成的计算
- ◆ 判断反应进行的方向
- ◆ 影响平衡移动的因素

### 3.平衡常数的应用

◆**计算理论转化率**:转化率是原料中某一物质反应后转化了的分数。如果没有副反应,全部转化为所需的产物,转化率就等于产率。平衡时的最大转化率称为**平衡转化率**或**理论转化率**,用  $\alpha$  表示。

◆**计算总压、配料比、惰性气体对平衡的影响**

对于气相反应，为了便于讨论，常作如下变换：

$$y_B^{\text{eq}} = \frac{n_B^{\text{eq}}}{\sum_{B'} n_{B'}^{\text{eq}}} \quad \longrightarrow \quad K_p = \frac{(py_G^{\text{eq}})^g (py_R^{\text{eq}})^r}{(py_D^{\text{eq}})^d (py_E^{\text{eq}})^e}$$

$$K_p = \frac{(n_G^{\text{eq}})^g (n_R^{\text{eq}})^r \cdots}{(n_D^{\text{eq}})^d (n_E^{\text{eq}})^e \cdots} \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B} = K_n \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B}$$

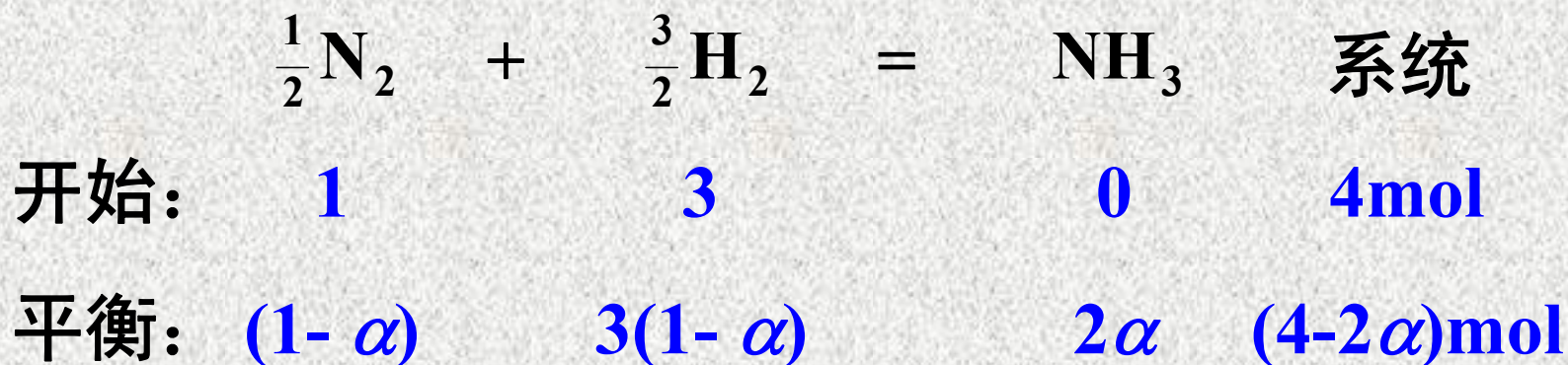
$$K_n = \frac{(n_G^{\text{eq}})^g (n_R^{\text{eq}})^r \cdots}{(n_D^{\text{eq}})^d (n_E^{\text{eq}})^e \cdots}$$

物质的数量比  
不是平衡常数

## ◆ 计算理论转化率

**例1** 已知反应  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$  在  $400^\circ\text{C}$ 、 $30.4\text{MPa}$  时  $K_p = 18.1 \times 10^{-5} \text{kPa}^{-1}$ ，原料气中  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  的物质的量之比为  $1:3$ ，试求  $\text{N}_2$  的理论转化率与平衡时  $\text{NH}_3$  的摩尔分数。

**解：** 设以  $1\text{mol}$  原料  $\text{N}_2$  为计算基准，理论转化率为  $\alpha$



$$K_p = K_n \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B} = \frac{2\alpha}{(1-\alpha)^{1/2} (3-3\alpha)^{3/2}} \left[ \frac{30.4 \times 10^3 \text{ kPa}}{(4-2\alpha)} \right]^{-1}$$
$$= 18.1 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1}$$

解得： $\alpha = 0.651$

$$y_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = \frac{2\alpha}{4-2\alpha} = \frac{2 \times 0.651}{4 - 2 \times 0.651} = 0.482$$

即： $\text{N}_2$ 的理论转化率为65.1%，平衡时 $\text{NH}_3$ 的浓度为0.482。



**例2** 乙烯水合制乙醇,  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 在  $200^\circ\text{C}$  时,  $K_f = 0.240 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ 。试求该温度下压力为  $3.45\text{MPa}$  时的  $K_p$ , 并计算乙烯与水蒸气配料比为  $1:1$  (物质的量之比) 时, 乙烯的平衡转化率。设该混合气可以应用路易斯—兰德尔规则, 并已求得  $200^\circ\text{C}$ ,  $3.45\text{MPa}$  时纯  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的逸度因子分别为  $0.963$ 、 $0.378$ 、 $0.644$ 。

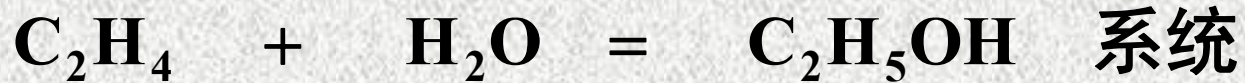
**解:** 按3-8中的讨论, 遵守路易斯—兰德尔规则意味着混合物中组分的逸度因子与相应纯组分的逸度因子相等,  $\phi_B = \phi_B^*$

(1)

$$K_{\phi} = \frac{\phi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{\phi_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \phi_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.644}{0.963 \times 0.378} = 1.77$$

$$K_p = \frac{K_f}{K_{\phi}} = \frac{0.240 \times 10^{-3}}{1.77} = 0.136 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$$

(2)



开始:      1                      1                      0                      2mol

平衡:       $(1-\alpha)$                        $(1-\alpha)$                        $\alpha$                        $(2-\alpha)\text{mol}$

$$K_p = \prod_{\text{B}} (p y_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{p \cdot [\alpha / (2 - \alpha)]}{\{p \cdot [(1 - \alpha) / (2 - \alpha)]\}^2} = \frac{\alpha \cdot (2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2} \cdot \frac{1}{p}$$

$$K_p = 0.136 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$$

$$p = 3.45 \times 10^3 \text{ kPa}$$



$$\alpha = 0.175$$

## ◆ 计算总压、配料比、惰性气体对平衡的影响

$$K_p = \frac{(n_G^{\text{eq}})^g (n_R^{\text{eq}})^r \cdots}{(n_D^{\text{eq}})^d (n_E^{\text{eq}})^e \cdots} \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B} = K_n \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B}$$

$\sum_B \nu_B < 0$  反应中分子数减少

$p$  增大       $(p / \sum_B n_B^{\text{eq}})^{\sum_B \nu_B}$  减小       $n_{\text{产物}}^{\text{eq}}$  增大

$\sum_B \nu_B > 0$  反应中分子数增加

$p$  增大       $(p / \sum_B n_B^{\text{eq}})^{\sum_B \nu_B}$  增大       $n_{\text{产物}}^{\text{eq}}$  减小

## ◆ 计算总压、配料比、惰性气体对平衡的影响

$$K_p = \frac{(n_G^{\text{eq}})^g (n_R^{\text{eq}})^r \cdots}{(n_D^{\text{eq}})^d (n_E^{\text{eq}})^e \cdots} \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B} = K_n \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B}$$

$\sum_B \nu_B < 0$  反应中分子数减少

增加惰性气体  $(p / \sum_B n_B^{\text{eq}})^{\sum_B \nu_B}$  增大  $n_{\text{产物}}^{\text{eq}}$  减小

$\sum_B \nu_B > 0$  反应中分子数增加

增加惰性气体  $(p / \sum_B n_B^{\text{eq}})^{\sum_B \nu_B}$  减小  $n_{\text{产物}}^{\text{eq}}$  增大

为了增加产量：

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} < 0$$

提高反应压力

减少惰性气体

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} > 0$$

降低反应压力

加入惰性气体

# 5-4 液态或固态混合物 中化学反应的平衡 常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 5-4 液态或固态混合物中 化学反应的平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版



$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B \approx \mu_B^\ominus(l, s) + RT \ln a_B$$

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus(l, s) + \int_{p^\oplus}^p V_B^*(l, s) dp$$

$$\begin{aligned} \sum_B \nu_B \mu_B &= \sum_B \left[ \nu_B \mu_B^\ominus(l, s) + \nu_B RT \ln a_B^{\text{eq}} \right] \\ &= -RT \ln K^\ominus + RT \ln \left[ \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \right] = 0 \end{aligned}$$

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp - \frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(l, s)}{RT} = \frac{(a_G^{\text{eq}})^g (a_R^{\text{eq}})^r}{(a_D^{\text{eq}})^d (a_E^{\text{eq}})^e} = K_a \quad \text{条件?}$$

$$K_a = \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} = \frac{(a_G^{\text{eq}})^g (a_R^{\text{eq}})^r}{(a_D^{\text{eq}})^d (a_E^{\text{eq}})^e}$$



以活度表示  
的平衡常数

## 以摩尔分数表示的平衡常数

$$K_x \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (x_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(x_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (x_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(x_{\text{D}}^{\text{eq}})^d (x_{\text{E}}^{\text{eq}})^e}$$

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i$$

$$\begin{aligned} K_a &= \prod_{\text{B}} (x_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} \cdot \prod_{\text{B}} (\gamma_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} \\ &= K_x \cdot K_{\gamma} \end{aligned}$$

$$K_{\gamma} \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (\gamma_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(\gamma_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (\gamma_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(\gamma_{\text{D}}^{\text{eq}})^d (\gamma_{\text{E}}^{\text{eq}})^e}$$



活度因子的组合

## 液态或固态理想混合物

$$\gamma_{\text{B}} = 1, \quad K_{\gamma} = 1$$

$$K^{\theta} = K_a = K_x$$

# 5-5 溶液中化学反应 的平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 5-5 溶液中化学反应 的平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

$$0 = \nu_A A + \sum_B \nu_B B = \nu_A A - dD - eE - \dots + gG + rR + \dots$$

**A — 溶剂      B — 溶质，反应物或产物**

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \quad \mu_B = \mu_{c,B}^{**} + RT \ln a_{c,B}$$



$$\mu_A^* - \mu_A^\ominus(1) = \int_{p^\ominus}^p V_A^*(1) dp \quad \mu_{c,B}^{**} - \mu_{c,B}^\ominus(\infty) = \int_{p^\ominus}^p V_B(\infty) dp$$



$$\mu_A \approx \mu_A^\ominus(1) + RT \ln a_A \quad \mu_B \approx \mu_{c,B}^\ominus(\infty) + RT \ln a_{c,B}$$

$$0 = \nu_A A + \sum_B \nu_B B = \nu_A A - dD - eE - \dots + gG + rR + \dots$$

**A — 溶剂      B — 溶质，反应物或产物**

$$\begin{aligned} & \nu_A \mu_A + \sum_B \nu_B \mu_B \\ &= \nu_A \mu_A^\ominus(\text{l}) + \nu_A RT \ln a_A^{\text{eq}} + \sum_B \left[ \nu_B \mu_{c,B}^\ominus(\infty) + \nu_B RT \ln a_{c,B}^{\text{eq}} \right] \\ &= -RT \ln K^\ominus + RT \ln \left[ (a_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \prod_B (a_{c,B}^{\text{eq}})^{\nu_B} \right] = 0 \end{aligned}$$

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp \frac{-\nu_A \mu_A^\ominus(\text{l}) - \sum_B \nu_B \mu_{c,B}^\ominus(\infty)}{RT} = (a_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \prod_B (a_{c,B}^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

## 以活度表示的平衡常数

$$K_a \stackrel{\text{def}}{=} (a_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \prod_B (a_{c,B}^{\text{eq}})^{\nu_B} = \frac{(a_A^{\text{eq}})^{\nu_A} (a_G^{\text{eq}})^g (a_R^{\text{eq}})^r \dots}{(a_D^{\text{eq}})^d (a_E^{\text{eq}})^e \dots}$$

$$= (x_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \prod_B (c_B^{\text{eq}} / c^\ominus)^{\nu_B} \times (\gamma_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \prod_B (\gamma_{c,B}^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

$$= K_c \cdot (c^\ominus)^{-\sum_B \nu_B} \cdot K_\gamma$$

$$K_c \stackrel{\text{def}}{=} (x_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \prod_B (c_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \quad \Rightarrow \quad \text{以浓度表示的平衡常数}$$

$$K_\gamma \stackrel{\text{def}}{=} (\gamma_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \prod_B (\gamma_{c,B}^{\text{eq}})^{\nu_B} \quad \Rightarrow \quad \text{活度因子的组合}$$

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



## 理想稀溶液

$$\gamma_A = \gamma_{c,B} = 1 \quad K_\gamma = 1$$

$$K^\ominus = K_a = K_c \cdot (c^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

# 5-6 有纯液体或纯固体参加的多相反应的平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B} = -d\text{D} - e\text{E}(\text{l}, \text{s}) - \dots + g\text{G} + r\text{R} + \dots$$

**E — 纯液相或固相**

**D, G, R — 气相**

$$\mu_{\text{E}}^* = \mu_{\text{E}}^{\ominus}(\text{l}, \text{s}) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{m}}^*(\text{l}, \text{s}) dp \quad \mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln(f_{\text{B}} / p^{\ominus})$$

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = -d\mu_{\text{D}} - e\mu_{\text{E}}^* - \dots + g\mu_{\text{G}} + r\mu_{\text{R}} + \dots$$

$$= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus} + \sum_{\text{B}(\neq \text{E})} \nu_{\text{B}} RT \ln(f_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\ominus})$$

$$= -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln \left[ \prod_{\text{B}(\neq \text{E})} (f_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} \times (p^{\ominus})^{-\sum_{\text{B}(\neq \text{E})} \nu_{\text{B}}} \right]$$

$$= 0$$

$$K^\theta \stackrel{\text{def}}{=} \exp - \frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^\theta}{RT} = \prod_{\text{B}(\neq \text{E})} (f_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} \times (p^\theta)^{-\sum_{\text{B}(\neq \text{E})} \nu_{\text{B}}}$$

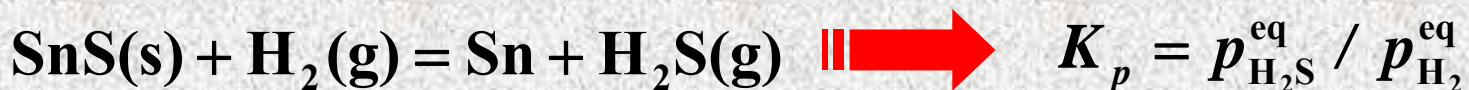
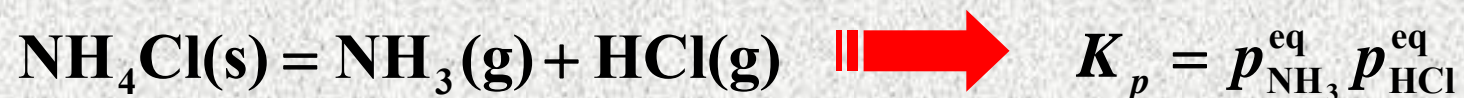
$$= K_f \cdot (p^\theta)^{-\sum_{\text{B}(\neq \text{E})} \nu_{\text{B}}}$$

$$K_f \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}(\neq \text{E})} (f_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(f_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (f_{\text{R}}^{\text{eq}})^r \dots}{(f_{\text{D}}^{\text{eq}})^d \dots} \implies \text{只计入气相物质的逸度}$$

## 理想气体

$$K_f = K_p = \prod_{\text{B}(\neq \text{E})} (py_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(py_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (py_{\text{R}}^{\text{eq}})^r \dots}{(py_{\text{D}}^{\text{eq}})^d \dots}$$

$$K^\theta = K_p \cdot (p^\theta)^{-\sum_{\text{B}(\neq \text{E})} \nu_{\text{B}}}$$



**分解压**——一定温度下系统达到平衡时的压力

**分解温度**——使分解压等于外压(101.325KPa)时的温度

例：试写出  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$ 、 $K_a$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  的定义式。  
 对实际气体反应，在  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？对理想气体反应，情况又怎样？对液态和固态混合物中的反应， $K^\ominus$  在  $K_a$ 、 $K_x$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？哪些还与组成有关？对理想混合物中的反应，情况又怎样？

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left[ - \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^\ominus / RT \right] = \exp - \frac{\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus}{RT}$$

$$K_f \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (f_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} \quad K_p \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (py_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} \quad K_a \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (a_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$$

例：试写出  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$ 、 $K_a$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  的定义式。  
对实际气体反应，在  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？对理想气体反应，情况又怎样？对液态和固态混合物中的反应， $K^\ominus$  在  $K_a$ 、 $K_x$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？哪些还与组成有关？对理想混合物中的反应，情况又怎样？

实际气体反应：

$K^\ominus$  —— 仅是温度的函数

$K_f$  —— 仅是温度的函数

$K_p$  —— 温度、压力及组成的函数

例：试写出  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$ 、 $K_a$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  的定义式。  
对实际气体反应，在  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？对理想气体反应，情况又怎样？对液态和固态混合物中的反应， $K^\ominus$  在  $K_a$ 、 $K_x$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？哪些还与组成有关？对理想混合物中的反应，情况又怎样？

理想气体反应：

$K^\ominus$

$K_f$

$K_p$

——仅是温度的函数



例：试写出  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$ 、 $K_a$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  的定义式。  
对实际气体反应，在  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？对理想气体反应，情况又怎样？对液态和固态混合物中的反应， $K^\ominus$  在  $K_a$ 、 $K_x$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？哪些还与组成有关？对理想混合物中的反应，情况又怎样？

液态或固态混合物中的反应：

$K^\ominus$  ——仅是温度的函数

$K_a$  ——温度、压力的函数

$K_x$  ——温度、压力及组成的函数

例：试写出  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$ 、 $K_a$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  的定义式。  
对实际气体反应，在  $K^\ominus$ 、 $K_f$ 、 $K_p$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？对理想气体反应，情况又怎样？对液态和固态混合物中的反应， $K^\ominus$  在  $K_a$ 、 $K_x$  中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？哪些还与组成有关？对理想混合物中的反应，情况又怎样？

理想混合物中的反应：

$K^\ominus$  ——仅是温度的函数

$K_a$  ——温度、压力的函数

$K_x$  ——温度、压力的函数

# 5-7 化学反应方向和 限度，等温方程

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B} = \nu_{\text{D}} \text{D} + \nu_{\text{E}} \text{E} + \nu_{\text{G}} \text{G} + \nu_{\text{R}} \text{R}$$

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus} (\text{g}) + RT \ln \prod_{\text{B}} (f_{\text{B}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln J^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln J^{\ominus}$$

$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} < 0$ ,  $K^{\ominus} > J^{\ominus}$  系统未达平衡，反应正向进行

$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = 0$ ,  $K^{\ominus} = J^{\ominus}$  系统已达平衡

$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} > 0$ ,  $K^{\ominus} < J^{\ominus}$  系统未达平衡，反应逆向进行

## 气相化学反应

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\theta + RT \ln \prod_B \left( \frac{f_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B}$$

$$K^\theta = K_f \times (p^\theta)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f (p^\theta)^{-\sum_B \nu_B} + RT \ln J_f (p^\theta)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$K_f = \frac{(f_G^{\text{eq}})^g (f_R^{\text{eq}})^r}{(f_D^{\text{eq}})^d (f_E^{\text{eq}})^e} \quad J_f \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(f_G)^g (f_R)^r}{(f_D)^d (f_E)^e}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f + RT \ln J_f$$

# 理想气体

$$K_f = K_p$$

$$J_f = J_p$$

$$K_p = \frac{(p_G^{\text{eq}})^g (p_R^{\text{eq}})^r}{(p_D^{\text{eq}})^d (p_E^{\text{eq}})^e} \quad J_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(p_G)^g (p_R)^r}{(p_D)^d (p_E)^e}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p + RT \ln J_p$$

## 有纯液体或纯固体参加的多相化学反应

$$K_f \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}(\neq \text{E})} (f_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(f_{\text{G}}^{\text{eq}})^g (f_{\text{R}}^{\text{eq}})^r}{(f_{\text{D}}^{\text{eq}})^d}$$

$$J_f \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}(\neq \text{E})} (f_{\text{B}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{(f_{\text{G}})^g (f_{\text{R}})^r}{(f_{\text{D}})^d}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f + RT \ln J_f$$

## 液态或固态混合物中的化学反应

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = -RT \ln K^\theta + RT \ln \prod_B (a_B)^{\nu_B}$$

$$K^\theta \stackrel{\text{def}}{=} K_a = \frac{(a_G^{\text{eq}})^g (a_R^{\text{eq}})^r}{(a_D^{\text{eq}})^d (a_E^{\text{eq}})^e}$$

$$J_a \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B (a_B)^{\nu_B} = \frac{(a_G)^g (a_R)^r}{(a_D)^d (a_E)^e}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a + RT \ln J_a$$



## 液态或固态理想混合物

$$K_a = K_x = \frac{(x_G^{\text{eq}})^g (x_R^{\text{eq}})^r}{(x_D^{\text{eq}})^d (x_E^{\text{eq}})^e} \quad a_i = x_i$$

$$J_a = J_x \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B (x_B)^{\nu_B} = \frac{(x_G)^g (x_R)^r}{(x_D)^d (x_E)^e}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_x + RT \ln J_x$$

## 溶液中的化学反应

$$K^\theta = K_a = \left(a_A^{\text{eq}}\right)^{\nu_A} \prod_B \left(a_{c,B}^{\text{eq}}\right)^{\nu_B} = \frac{\left(a_A^{\text{eq}}\right)^{\nu_B} \left(a_{c,G}^{\text{eq}}\right)^g \left(a_{c,R}^{\text{eq}}\right)^r}{\left(a_{c,D}^{\text{eq}}\right)^d \left(a_{c,E}^{\text{eq}}\right)^e}$$

$$J_a \stackrel{\text{def}}{=} \left(a_A\right)^{\nu_A} \prod_B \left(a_{c,B}\right)^{\nu_B} = \frac{\left(a_A\right)^{\nu_B} \left(a_{c,G}\right)^g \left(a_{c,R}\right)^r}{\left(a_{c,D}\right)^d \left(a_{c,E}\right)^e}$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a + RT \ln J_a$$

## 总结 -- 化学反应等温方程

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f + RT \ln J_f$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f + RT \ln J_f$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a + RT \ln J_a$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a + RT \ln J_a$$

## 总结 -- 化学反应等温方程

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K + RT \ln J$$

$\Delta_r G_m < 0, \quad K > J$       系统未达平衡，反应正向进行

$\Delta_r G_m = 0, \quad K = J$       系统已达平衡

$\Delta_r G_m > 0, \quad K < J$       系统未达平衡，反应逆向进行

## II 平衡常数计算

5-9 温度对  
平衡常数的  
影响

5-10 用热  
性质数据计  
算平衡常数

## 比较

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J^\ominus$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K + RT \ln J$$

- ◆  $\sum_B \nu_B = 0$ ,  $K^\ominus = K$ ,  $J^\ominus = J$
- ◆ 具体运用时应根据给定条件, 方便为原则
- ◆ 但  $K^\ominus$  和  $J^\ominus$ ,  $K$  和  $J$  选择必须一致

## 化学平衡研究的任务：

- ◆ 平衡组成的计算
- ◆ 判断反应进行的方向
- ◆ 影响平衡移动的因素

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J^\ominus$$

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K + RT \ln J$$

# 5-9 温度对平衡 常数的影响

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版



## 1. 温度对标准平衡常数的影响

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

$$\frac{d(\ln K^\ominus)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G_m^\ominus / T)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

范特荷甫方程

# 1. 温度对标准平衡常数的影响

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

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

$\Delta_r H_m^\ominus > 0$        $d \ln K^\ominus / dT > 0$        $K^\ominus$  随温度升高而增大

$\Delta_r H_m^\ominus < 0$        $d \ln K^\ominus / dT < 0$        $K^\ominus$  随温度升高而减小

$\Delta_r H_m^\ominus = 0$        $d \ln K^\ominus / dT = 0$        $K^\ominus$  与温度无关

# 1. 温度对标准平衡常数的影响

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

$$\frac{d\Delta_r H_m^\ominus}{dT} = \Delta_r C_{p,m}^\ominus$$

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

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0, \quad \Delta_r H_m^\ominus = \text{常数}$$

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} \approx -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K^\ominus(T) \approx -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

# 1. 温度对标准平衡常数的影响

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

$$\frac{d\Delta_r H_m^\ominus}{dT} = \Delta_r C_{p,m}^\ominus$$

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

$\Delta_r H_m^\ominus \neq \text{常数}$

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

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

## 2. 温度对气相反应 $K_f$ 、 $K_p$ 、 $K_c$ 的影响

$$K^\theta = K_f [p^\theta]^{-\sum_B \nu_B}$$

$$\frac{d \ln \{K_f\}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$K_f = K_p \times K_\phi$$

$$\left( \frac{\partial \ln \{K_p\}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} - \left( \frac{\partial \ln K_\phi}{\partial T} \right)_p$$

$$K_\phi = 1$$

$$\frac{d \ln \{K_p\}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

### 3. 压力对平衡常数的影响

$$K^\ominus = K_x \exp\left\{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \int_{p^\ominus}^p [V_{\text{B}}^*(\text{l}, \text{s}) / (RT)] dp\right\} \quad (\text{理想混合物})$$

$$K^\ominus = K_a \exp\left\{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \int_{p^\oplus}^p [V_{\text{B}}^*(\text{l}, \text{s}) / (RT)] dp\right\} \quad (\text{实际混合物})$$

$$K^\ominus = K_f (p^\ominus)^{-\sum_{\text{B}(\neq \text{E})} \nu_{\text{B}}} \cdot \exp\left\{\nu_{\text{E}} \int_{p^\ominus}^p [V_{\text{E}}^*(\text{l}, \text{s}) / (RT)] dp\right\}$$

(有纯液体或纯固体参加的多相化学反应)

# 5-10 用热性质数据 计算平衡常数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

## 用热性质数据计算平衡常数

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = -RT \ln K^{\ominus}(T)$$



# 1. 利用 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ , $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 及 $C_{p,m}^\ominus$ 计算

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

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T (\Delta_r C_{p,m}^\ominus / T) dT$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298,15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298,15\text{K})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298,15\text{K}) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298,15\text{K})$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(\text{B})$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2$$

# 1. 利用 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ , $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 及 $C_{p,m}^\ominus$ 计算

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

$$+ \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT - T \int_{298.15\text{K}}^T (\Delta_r C_{p,m}^\ominus / T) dT$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T)$$

## 2. 利用 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ , $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 及 $C_{p,m}^\ominus$ 计算

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ &\quad - 298.15\text{K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \end{aligned}$$

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

$$+ \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT - T \int_{298.15\text{K}}^T (\Delta_r C_{p,m}^\ominus / T) dT$$

讨论:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT - T \int_{298.15\text{K}}^T (\Delta_r C_{p,m}^\ominus / T) dT$$

(1)  $\Delta_r H_m^\ominus$  是常数  $(\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0)$

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

讨论:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT - T \int_{298.15\text{K}}^T (\Delta_r C_{p,m}^\ominus / T) dT$$

(2)  $\Delta_r H_m^\ominus \neq \text{常数}$

i.  $\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(\text{B}) = \text{常数}$

ii.  $\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2$

## 讨论： 利用范特荷甫方程计算

(1)  $\Delta_r H_m^\ominus$  是常数 ( $\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0$ )

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} \approx -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K^\ominus(T) \approx -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

(2)  $\Delta_r H_m^\ominus \neq$  常数

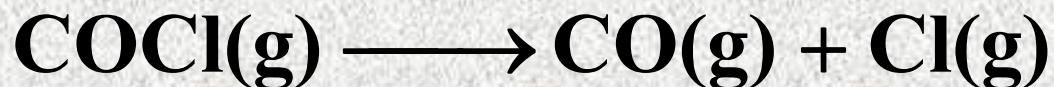
$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta_r a}{R} \ln T + \frac{\Delta_r b}{2R} T + \frac{\Delta_r c}{6R} T^2 + I$$

**练习：**已知反应  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
在25℃时各物质数据如下：

物 质	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{MgCO}_3(\text{s})$	-1096.21	65.69
$\text{MgO}(\text{s})$	-601.24	26.94
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.50	213.60

- (1) 计算25℃时 $\text{MgCO}_3(\text{s})$ 的分解压。
- (2) 若25℃时地球表面上 $\text{CO}_2$ 分压为32.04kPa，问此时地球表面上的 $\text{MgCO}_3$ 能否分解为 $\text{MgO} + \text{CO}_2$ ？
- (3) 地球表面上至少升高到什么温度时 $\text{MgCO}_3$ 才能分解？(设 $\text{CO}_2$ 为理想气体，)

**练习：** 在100℃下，理想气体反应



的  $K_p = 8 \times 10^{-7} \text{ kPa}$  ,  $\Delta_r S_m^\theta = 125.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**(1)** 计算100℃、200kPa总压下光气的解离度(转化率)。

**(2)** 计算100℃下反应的  $\Delta_r H_m^\theta$  。

**(3)** 设反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$  ，系统总压仍为200kPa，问在什么温度下光气的解离度(转化率)可以达到0.1%？



**例：**在一抽空的容器中放有 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，当加热至 $340^\circ\text{C}$ 时，固态的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 部分分解，平衡总压为 $104.6\text{kPa}$ 。如换以 $\text{NH}_4\text{I}$ ，在同样情况下的平衡总压为 $18.8\text{kPa}$ 。现如果把 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NH}_4\text{I}$ 固体放在一起， $340^\circ\text{C}$ 时的平衡总压是多少？假设 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NH}_4\text{I}$ 不生成固态混合物；气体服从理想气体状态方程。