第三章　化学反应热力学

第三章　化学反应热力学

- 化学反应热力学利用热力学第一定律来解决化学反应中的能量变化即化学反应的热效应；
- 利用热力学第二定律来解决化学反应的方向和限度即化学平衡。

§3—1 化学反应的焓变

- 1、反应进度
- 对任何化学反应可用一个通式来表示，即
- $$0 = \sum v_B B$$
- 式中B为参加反应的任何物质。v_B是物质B在该化学反应方程式中的化学计量数。并规定反应物的v_B为负值，产物的v_B为正值。
- 例如合成氨反应，
- $$0 = 2NH_3 - 3H_2 - N_2$$
- 式中 $v_{NH_3} = 2,\ v_{H_2} = -3,\ v_{N_2} = -1$

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

- ξ 称为反应进度。n_B（t）和n_B（0）分别表示t时刻和0时刻物质B的物质的量。
- $\Delta n_B = n_B(t) - n_B(0) = \nu_B \xi$

$$\mathrm{d}n_B = \nu_B \mathrm{d}\xi$$

- ξ应的量纲为mol
- 当ξ=1mol时，各反应物质的$\Delta n_B = \nu_B$mol，即称为发生了1mol的反应，或者说按给定的化学计量方程式完成了1mol的反应。

- 对于同一个化学反应，由于化学计量方程式可以有不同的写法，在进行相同量的反应时，反应进度是不相同的。
- 例如当合成氨反应写为 ：
- $0 = 2NH_3 - 3H_2 - N_2$
- 当反应进度为1mol时，即有3mol H_2和1mol N_2反应生成了2mol NH_3

$$0 = NH_3 - \frac{1}{2}N_2 - \frac{3}{2}H_2$$

- 同样进行上面所述的生成2mol的NH_3的反应，则反应进度为2mol
- 在用ξ描述反应进行的程度时，必须给出具体的化学计量方程式。

- **2、标准摩尔反应焓变**

- **当系统中进行了1mol的反应时，系统的焓变称为摩尔反应焓变，用$\Delta_r H_m$表示。**

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi}$$

- **$\Delta_r H_m$的单位是$J\cdot mol^{-1}$或$kJ\cdot mol^{-1}$。**

- 热力学标准态（**theomodynamic standard states**）
- 对于纯固体和纯液体规定：在反应温度**T**，标准压力时的纯固体、纯液体本身的状态为其标准态。
- 对于气体物质规定：在反应温度**T**，标准压力时服从理想气体行为的纯态气体为其标准态，理想气体客观上是不存在的，实际气体在下并不完全服从理想气体的行为，故实际气体的标准态是一个假想态。
- 按以上规定标准态没有指定温度，因此，每一个温度**T**都存在一个标准态。

- 对于任一化学反应aA + bB =lL+mM。则有

$$\Delta_r H_m^{\Theta}(T) = lH_L^{\Theta}(T) + mH_M^{\Theta}(T) - aH_A^{\Theta}(T) - bH_B^{\Theta}(T)$$

- 0 = $\sum v_B B$

$$\Delta_r H_m^{\Theta}(T) = \sum_B v_B H_B^{\Theta}(T) = f(T)$$

- **3、标准摩尔生成焓**
- **定义：在反应温度T，由处于标准状态的“稳定态单质”生成1mol标准状态下指定相态的化合物的反应的焓变称为该化合物的标准摩尔生成焓（standard molar enthalpy of formation）或标准摩尔生成热（standard molar heat of formation），**
- **用符号** $\Delta_f H_m^{\ominus}(B)$ **表示。式中下标“f ”表示生成。其单位是“J·mol^{-1}”或“kJ·mol^{-1}”。**
- **例如，氯化氢的生成反应如下：**

$$\frac{1}{2}Cl_2(g)+\frac{1}{2}H_2(g)=HCl(g);\qquad \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K)=-92.31kJ\cdot mol^{-1}$$

- **则HCl(g)的标准摩尔生成焓** $D_f H_m^{\ominus}(298.15K)$ **为** $-92.31kJ\cdot mol^{-1}$

- 关于标准摩尔生成焓的规定作如下几点说明：

1) 标准态的压力为 $p^{\Theta}=100kPa$；

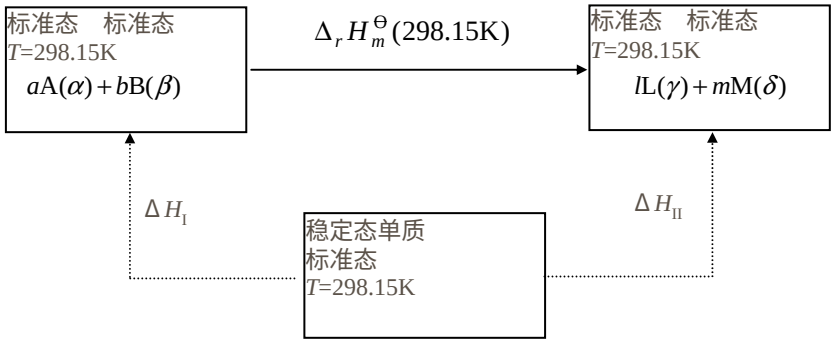
2) 根据标准态的规定，反应温度T并不是一个不变的温度。可以根据研究问题的方便来指定。通常在各种手册中查到的 $\Delta_f H_m^{\Theta}$ 数据大多数是25℃（298.15K）的值；

3) 所谓稳定态单质，即在此温度T、标准压力 p^{Θ}下最稳定形态的单质。例如，在298.15K，p^{Θ} 下，碳单质的稳定相是石墨而不是金刚石；氧则是O_2（g）而不是O_2（l）；溴（Br_2）的稳定单质为液态Br_2（l），而不是气态Br_2（g）。

4) 稳定态单质的标准摩尔生成焓应该为零。

- 设有化学反应为 ：

$$\mathrm{aA}(\alpha)+\mathrm{bB}(\beta)=\mathrm{lL}(\gamma)+\mathrm{mM}(\delta)$$



$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)+\Delta H_1=\Delta H_2$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K})=l\Delta_f H_m^{\ominus}(L,\gamma,298.15\mathrm{K})+m\Delta_f H_m^{\ominus}(M,\delta,298.15\mathrm{K})-$$

$$a\Delta_f H_m^{\ominus}(A,\alpha,298.15\mathrm{K})-b\Delta_f H_m^{\ominus}(B,\beta,298.15\mathrm{K})$$

- 对于一般的化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B \mathrm{B}$$

- $$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B)$$

- **4、标准摩尔燃烧焓**
- 定义：**1mol**物质在反应温度**T**、标准状态下“完全氧化”，即“完全燃烧”的摩尔反应焓变称为该物质的标准摩尔燃烧焓（**standard molar enthalpy of combustion**）或标准摩尔燃烧焓（**standard molar heat of combustion**），用符号 $\Delta_c H_m^{\ominus}(B)$ 表示。
- 所谓“完全燃烧”是在燃烧反应中**C**被氧化为**CO_2**（**g**），**H**被氧化为**H_2O**（**l**），**S**被氧化为**SO_2**（**g**），**N**变为**N_2**（**g**）……。
- 对于一般的化学反应 $0 = \sum_B \nu_B \mathrm{B}$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B)$$

§3—2 化学反应的熵变

- 1、热力学第三定律
- 普朗克：“在绝对零度时任何完美晶体的熵等于零。”
- 所谓“完美晶体”即在晶体中，分子或原子只有一种排列方式.
- 例如，若NO在晶体中有“NONONONO……”和“NOONNONOON……”两种排列方式，这就不是完美晶体。

- 2、物质的规定熵和标准熵

- 物质的规定熵:由热力学第三定律的规定为基础，求得的1mol纯物质在温度为T时的熵值称为物质在此条件下的规定熵（conventional entropy），用符号$S_m(B,T)$表示。
- 若从0K到T的过程中物质无相变化，则

$$S_m(B,T)=\int_0^T C_{p,m}\frac{\mathrm{d}T}{T}=\int_0^{\ln T} C_{p,m}\mathrm{d}\ln T$$

- 物质的标准熵:若物质是处于T时的标准状态（p^θ）下，其规定熵用用符号$S_m^\theta(T)$ 表示，称为该物质在T时的标准摩尔熵（standard molar entropy）。

- 3、标准摩尔反应熵变

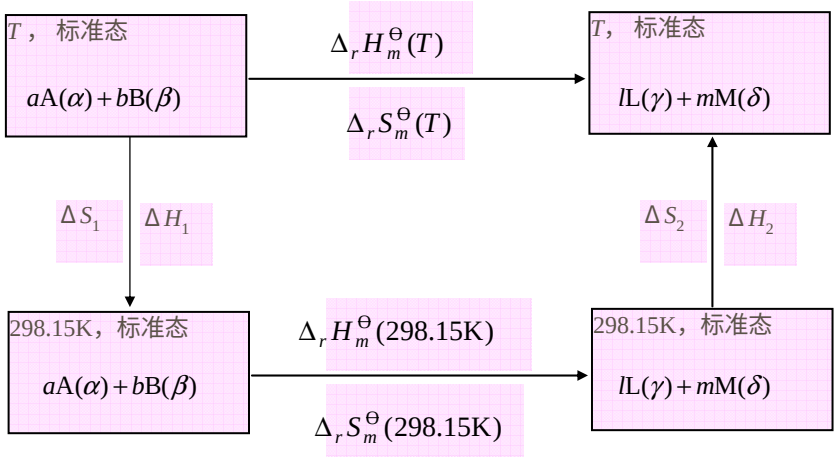
- 标准摩尔反应熵变:当反应系统中各物质都处于标准态，反应进度为1mol时，系统的熵变称为标准摩尔反应熵变，用符号 $\Delta_r S_m^\Theta$ 表示。
- 对于 $0=\sum_B \nu_B \mathrm{B}$ 的化学反应来说，温度为T时的 $\Delta_r S_m^\Theta$ 为

$$\Delta_r S_m^\Theta(T)=\sum_B \nu_B S_m^\Theta(B,\alpha,T)$$

- $\Delta_r S_m^\Theta$ 并不是实际反应过程中系统的熵变。

§3—3 反应焓变和反应熵变与温度的关系

- 对于化学反应，为求得温度为T（T≠298.15K）时的$\Delta_r H_m^\Theta$ $\Delta_r S_m^\Theta$ ， 可设计下列途径：



- **1、反应焓变与温度的关系**

$$\Delta_r H_m^{\Theta}(T) = \Delta H_1 + \Delta_r H_m^{\Theta}(29815\mathrm{K}) + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_T^{298.15\mathrm{K}} [aC_{p,m}(A,\alpha) + bC_{p,m}(B,\beta)]\mathrm{d}T$$

$$\Delta H_2 = \int_{298.15\mathrm{K}}^{T} [lC_{p,m}(L,\gamma) + mC_{p,m}(M,\delta)]\mathrm{d}T$$

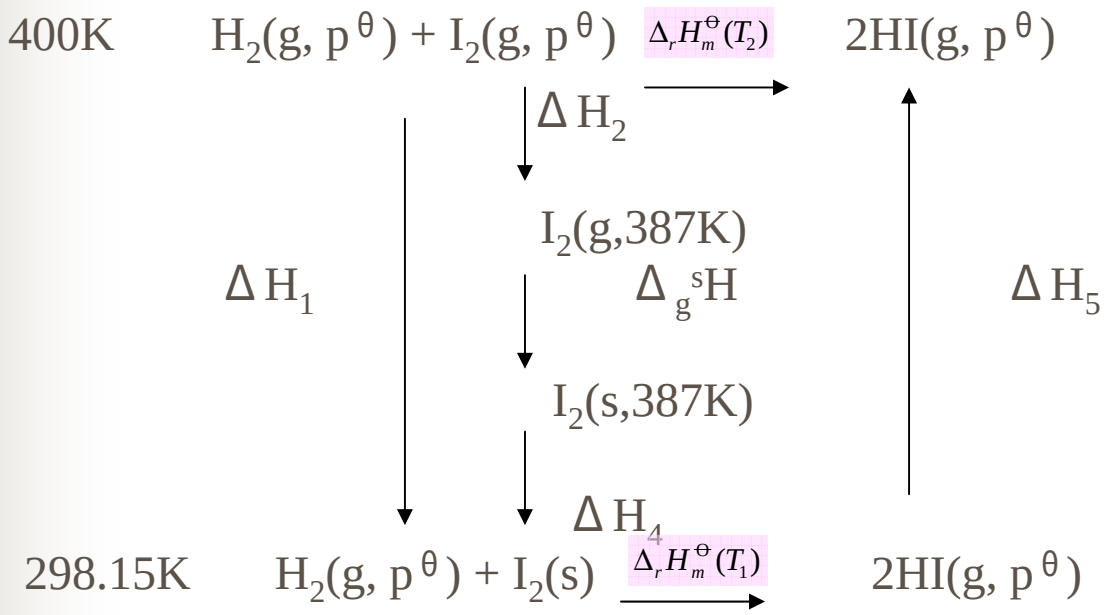
$$\Delta_r C_{p,m} = lC_{p,m}(L,\gamma) + mC_{p,m}(M,\delta) - aC_{p,m}(A,\alpha) - bC_{p,m}(B,\beta)$$

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

$$\Delta_r H_m^{\Theta}(T) = \Delta_r H_m^{\Theta}(298.15\mathrm{K}) + \int_{298.15\mathrm{K}}^{T} \Delta_r C_{p,m}\mathrm{d}T$$

- **此式即是反应焓变与温度的关系式，称为基尔霍夫公式。**

- 必须指出：
- （1）.若在T_1到T_2的温度范围内，物质相态发生变化，则不能直接使用基尔霍夫公式。
- 例如，若已知反应 $H_2(g, p^\theta) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g, p^\theta)$ 在298.15K的摩尔反应焓(T_1) $\Delta_r H_m^\ominus(T_1)$
- 要求反应$H_2(g, p^\theta) + I_2(g, p^\theta) \rightarrow 2HI(g, p^\theta)$在400K的摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T_2)$



- **(2). 基尔霍夫定律对于相变化也是适用的。**

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}H(T_2)=\Delta_{\alpha}^{\beta}H(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\Delta_{\alpha}^{\beta}C_p\mathrm{d}T$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}C_p=C_p(\beta)-C_p(\alpha)$$

- **2、反应熵变与温度的关系**

$$\Delta_r S_m^{\Theta}(T) = \Delta S_1 + \Delta_r S_m^{\Theta}(298.15\mathrm{K}) + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_T^{298.15\mathrm{K}} [a\frac{C_{p,m}(A,\alpha)}{T} + b\frac{C_{p,m}(B,\beta)}{T}]\mathrm{d}T$$

$$\Delta S_2 = \int_{298.15\mathrm{K}}^{T} [l\frac{C_{p,m}(L,\gamma)}{T} + m\frac{C_{p,m}(M,\delta)}{T}]\mathrm{d}T$$

$$\Delta_r S_m^{\Theta}(T) = \Delta_r S_m^{\Theta}(298.15\mathrm{K}) + \int_{298.15\mathrm{K}}^{T} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T}\mathrm{d}T$$

- **各物质在298.15K到T的温度区内不能有相变化。若不满足这一条件，则应分段计算ΔS_1或ΔS_2。**

- 例如要求某气体在T时的标准熵，可设计如下可逆过程来求算：

固态 0K, p^θ $\xrightarrow{1}$ 固态 T_{fus}, p^θ $\xrightarrow{2}$ 液态 T_{fus}, p^θ $\xrightarrow{3}$ 液态 T_b, p^θ $\xrightarrow{4}$ 气态 T_b, p^θ $\xrightarrow{5}$ 气态 T, p^θ

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_1} C_{p,m}(s) d\ln T$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{fus} H_m}{T_f}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_f}^{T_b} C_{p,m}(l) d\ln T$$

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta_{vap} H_m}{T_b}$$

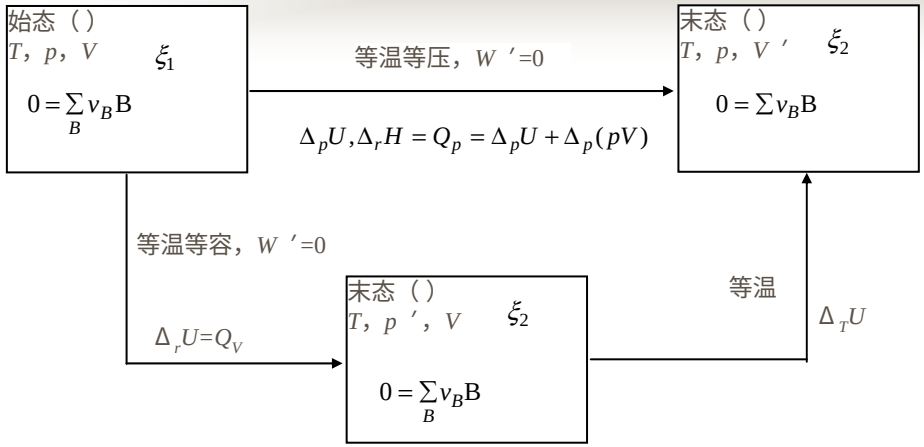
$$\Delta S_5 = \int_{T_b}^{T} C_{p,m}(g) d\ln T$$

$$S_m^\theta(T) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

§3—4 等容反应和绝热反应

- 1、等容反应
- 等容反应热:若反应在等温等容且非体积功为零（W′=0）条件下进行，那么反应热效应称为等容反应热；
- 等容反应热在数值上等于反应的内能变化;
- 当反应系统进行了1mol的反应时，系统的内能的变化称为反应的摩尔内能变化，用$\Delta_r U_m$表示。

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta_r U}{\xi}$$



- 如果反应系统是理想气体，则$\Delta_T U = 0$，得
- $\Delta_r H - \Delta_r U = \Delta_p (pV)$

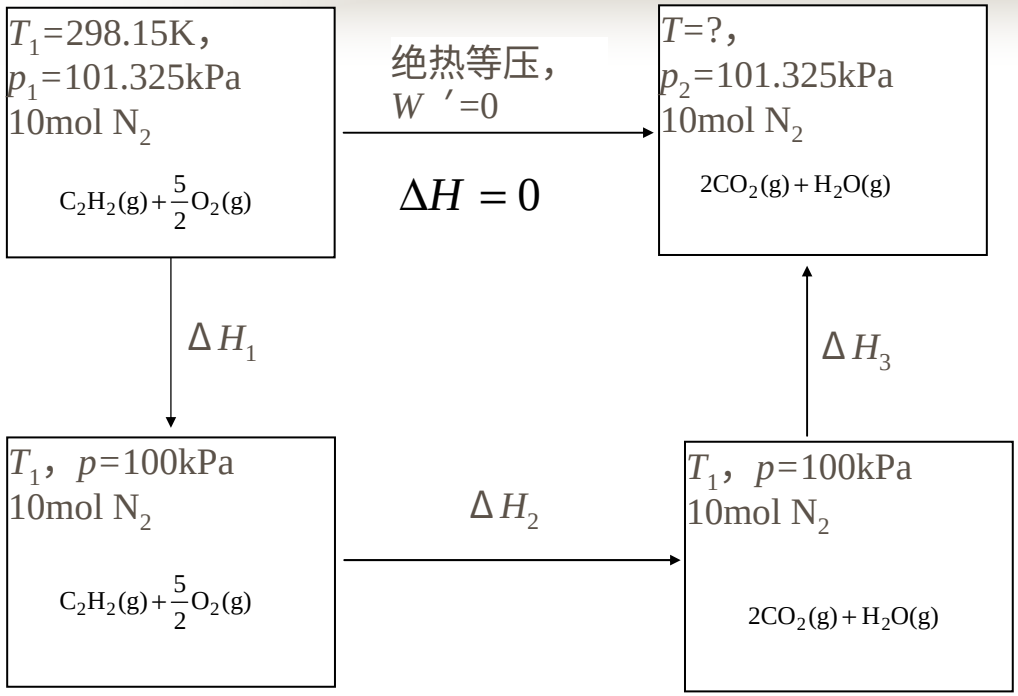
$$\Delta_p (pV) = pV_2 - pV_1 = \sum_B \Delta n_B RT \qquad \Delta_r H - \Delta_r U = \sum_B \Delta n_B RT$$

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum_B v_B RT$$

- 式中v_B为化学计量方程式中气体物质的计量系数。

- 2、绝热反应
- 例3-4-2 在工业上常用燃烧乙炔来焊接或切割金属，在25℃时将乙炔与理论量的空气混合，试估算燃烧产物能达到的最高温度。设空气中 $N_2:O_2=4:1$。

- 解：要求的是燃烧后的最高温度，该过程为绝热过程;
- 反应是在常压（101.325kPa）下进行，该过程为等压;
- $\Delta H=Q_p=0$（绝热等压过程）。
- $$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)=2CO_2(g)+H_2O(g)$$



	$C_2H_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$N_2(g)$
（298.15K）/(kJ·mol^{-1}) $\Delta_f H_m^\Theta$	226.7	-393.51	-241.82	0
$C_{p,m}$/(J·K^{-1}·mol^{-1})	——	37.1	33.58	29.12

$\Delta H_1 = 0$

$$\Delta H_2 = \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K})$$
$$= 2\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CO_2}, g, 298.15\mathrm{K}) + \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O}, g, 298.15\mathrm{K}) - \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{C_2H_2}, g, 298.15\mathrm{K})$$
$$= -1255.54kJ$$

$\Delta H_3 = n_B C_{p,m}(B) \cdot (T - 298.15\mathrm{K})$

$= (399\mathrm{T} - 1.190 \times 10^5)\mathrm{J}$

$\because \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H = 0$

$\therefore \quad -1255.54 \times 10^6 + 399\mathrm{T} - 0.1190 \times 10^6 = 0$

解得， $\mathrm{T} = 3445\mathrm{K}$

- 要求的是燃烧后的最高温度，该过程为绝热过程;反应是在常压（101.325kPa）下进行，该过程为等压;$\Delta H = Q_p = 0$（绝热等压过程）。
- 若上述反应不是在等压条件而是在等容条件下进行，如在刚性绝热封闭容器中的混合气体燃烧，则反应后不仅温度要升高，一般说来，压力也会增加，这时过程的$Q_V = \Delta U = 0$（绝热等容过程）。

§3—5 化学平衡

- 1、化学反应的方向和平衡条件
- 设在恒温、恒压以及W′=0的条件下，

$$0=\sum_B \nu_B \mathrm{B}$$

$$dG=\sum_B \mu_B dn_B=\sum_B \nu_B \mu_B d\xi \le 0 \begin{cases} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{cases}$$

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

$$\Delta_r G_m=\sum_B \nu_B \mu_B \le 0 \qquad \begin{cases} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{cases}$$

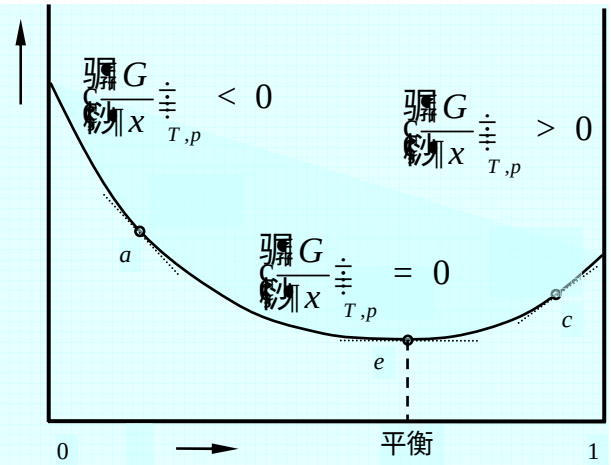


图3—1 G与反应进度ξ的关系

- **2、化学反应的等温方程**
- 混合理想气体中组分**B**的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{p_B}{p^{\Theta}}$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B(\mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{p_B}{p^{\Theta}}) = \sum_B \nu_B\mu_B^{\Theta} + RT\ln\prod_B(\frac{p_B}{p^{\Theta}})^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m^{\Theta} = \sum_B \nu_B\mu_B^{\Theta}, \qquad J_p = \prod_B (\frac{p_B}{p^{\Theta}})^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\Theta} + RT\ln J_p$$

- 上式称为理想气体反应的等温方程。$\Delta_r G_m^{\Theta}$ 称为化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数，因 μ_m^{Θ}只是温度的函数，故 $\Delta_r G_m^{\Theta}$ 也只是温度的函数。**J_p**是给定状态下的压力商，它与参加反应各组的分压**p_B**有关。

- 非理想气体中组分B的化学势

$$\mu_B = \mu_B^{\Theta} + RT \ln \frac{f_B}{p^{\Theta}}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\Theta} + RT \ln J_f$$

$$J_f = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_B}$$

- 计算在给定条件下的，从而可以判断在该条件下非理想气体化学反应的方向以及是否达到平衡。

§3—6 标准平衡常数

- 1、标准平衡常数的定义

$$K^{\Theta} = e^{-\Delta_r G_m^{\Theta}/RT}$$

$$-RT\ln K^{\Theta} = \Delta_r G_m^{\Theta}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\Theta} + RT\ln J_p$$

$$\Delta_r G_m = -RT\ln K^{\Theta} + RT\ln J_p$$

- 若$K^{\theta} > J_p$，则$\Delta_r G_m < 0$，反应自发向右进行；
- 若$K^{\theta} < J_p$，则$\Delta_r G_m > 0$，反应自发向左进行；
- 若$K^{\theta} = J_p$，则$\Delta_r G_m = 0$，反应达平衡。

- 当反应达到平衡时，$\Delta_r G_m = 0$，

$$-RT\ln K^{\Theta} + RT\ln(J_p)_{平衡} = 0$$

$$K^{\Theta} = (J_p)_{平衡} = \left[\prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_B}\right]_{平衡}$$

$$K^{\Theta} = (J_f)_{平衡} = \left[\prod_B \left(\frac{f_B}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_B}\right]_{平衡}$$

- （1） $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)$
- （2） $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

$$2\Delta_r G_{m,1}^{\Theta} = \Delta_r G_{m,2}^{\Theta} 和 (K_1^{\Theta})^2 = K_2^{\Theta}$$

- 同一个化学反应随化学计量方程式写法不同，其摩尔反应吉布斯函数以及标准平衡常数都不同。

- 2、标准平衡常数的计算
- （1）由 $\Delta_r H_m^\Theta$ 和 $\Delta_r S_m^\Theta$ 计算标准平衡常数

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

$$K^\Theta = e^{-\Delta_r G_m^\Theta / RT}$$

- （2）由标准摩尔生成吉布斯函数计算标准平衡常数
- 恒温下由标准态的稳定单质，生成一摩尔标准态的指定相态化合物，该反应的吉布斯函数变化称为该化合物的标准摩尔生成吉布斯函数，用符号 $\Delta_f G_m^\Theta$ 表示。
- 稳定状态的单质的标准摩尔生成吉布斯函数为零。

$$\Delta_r G_m^\Theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\Theta (B, \alpha, T)$$

- （3）由有关反应的标准平衡常数计算
- 例3-6-3 已知298K时反应
- （1） $CH_4(g)+H_2O(g)=CO(g)+3H_2(g)$ $K^{\ominus}_{(1)}=1.2\times10^{-25}$
- （2） $CH_4(g)+2H_2O(g)=CO(g)+4H_2(g)$ $K^{\ominus}_{(2)}=1.3\times10^{-20}$
- （3） $CH_4(g)+CO_2(g)=2CO(g)+2H_2(g)$
- 解：反应（3）=2（1）-（2）

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m,3}=2\Delta_r G^{\ominus}_{m.1}-\Delta_r G^{\ominus}_{m,2}$$

$$-RT\ln K^{\ominus}_3=-2RT\ln K^{\ominus}_1-\left(-RT\ln K^{\ominus}_2\right)$$

$$K^{\ominus}_3=\frac{K^{\ominus\,2}_1}{K^{\ominus}_2}=\frac{\left(1.2\times10^{-25}\right)^2}{1.3\times10^{-20}}=1.1\times10^{-30}$$

- 3、平衡常数的其他表示
- （1）用分压表示的平衡常数K_p

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

$$K^\Theta = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\Theta}\right)^{\nu_B} = \prod_B p_B^{\nu_B} (p^\Theta)^{-\Sigma \nu_B} = K_p (p^\Theta)^{-\Sigma \nu_B}$$

- （2）用摩尔分数表示的平衡常数K_y

$$K_y = \prod_B y_B^{\nu_B}$$

$$p_B = p y_B$$

$$K^\Theta = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\Theta}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p y_B}{p^\Theta}\right)^{\nu_B} = \prod_B y_B^{\nu_B} \left(\frac{p}{p^\Theta}\right)^{\Sigma \nu_B} = K_y \left(\frac{p}{p^\Theta}\right)^{\Sigma \nu_B}$$

- （3）用物质的量表示的平衡常数 K_n

$$K_n = \prod_B n_B^{\nu_B}$$

$$p_B = \frac{n_B}{\sum n_B} p$$

$$K^\Theta = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\Theta}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{n_B p}{\sum n_B p^\Theta}\right)^{\nu_B} = \prod_B n_B^{\nu_B} \left(\frac{p}{\sum n_B p^\Theta}\right)^{\sum \nu_B} = K_n \left(\frac{p}{\sum n_B p^\Theta}\right)^{\sum \nu_B}$$

- 当$\Sigma \nu_B = 0$时

$$K^\Theta = K_p = K_y = K_n$$

- **4、平衡转化率的计算**

- 转化率：转化掉的某反应物占原始反应物的分数。

$$\alpha = \frac{\text{该反应物消耗的物质的量}}{\text{某反应物加入的物质的量}}$$

例3-6-4 已知反应 $CO(g)+H_2O(g)=H_2(g)+CO_2(g)$

在800℃时 $K^{\Theta}=1$。

（1）若将等摩尔CO和H_2O（g）在800℃反应。求平衡时CO的转化率和摩尔分数。

（2）若CO和H_2O（g）物质的量比为1:5，求CO的平衡转化率和摩尔分数。

解：（1）设CO的转化率为 α

	$CO(g)$	$+H_2O(g)$	$=H_2(g)$	$+CO_2(g)$
开始	1	1	0	0
平衡	1-α	1-α	α	α

$$K^{\Theta}=K_n=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}=1$$ 解得 α = 0.5 $y_B=\frac{0.5}{2}=0.25$

（2）

	$CO(g)$	$+H_2O(g)$	$=H_2(g)$	$+CO_2(g)$
开始	1	5	0	0
平衡	1-α	5-α	α	α

$$K^{\Theta}=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(5-\alpha)^2}=1$$ 解得 α = 0.68 $y_B=\frac{0.68}{6}=0.113$

- **5、分解压力的计算**
- 有纯态或固态纯物质参加的理想气体间的反应，如

$$aA(g)+bB(l)\rightarrow lL(g)+mM(s)$$

- 在常压下压力对凝聚态的影响可以忽略不计，故参加反应的纯凝聚相可认为处于标准态，即，

$$\mu_{B(\text{凝聚相})}=\mu_B^{\theta}$$

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\theta}+RT\ln J_{p(\text{气})}$$

- 式中J_p（气）只包含气体组分的分压。

- $\Delta_r G_m = 0$，上式化为

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln J_{p(\text{气，平衡})}$$

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

$$\therefore K^\theta = J_{p(\text{气，平衡})} = \prod_B \left\{ \frac{p_{B(\text{气，平衡})}}{p^\theta} \right\}^{\nu_B}$$

$$aA(g) + bB(l) \rightarrow lL(g) + mM(s)$$

$$K^\theta = \frac{\left(\frac{p_L}{p^\theta}\right)^l}{\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)^a} (\text{平衡})$$

§3—7 影响化学平衡的因素

- **1、温度对化学平衡的影响**

$$\frac{\Delta_r G_m^\Theta}{T} = -R\ln K^\Theta$$

$$\left[\frac{\partial(\frac{\Delta_r G_m^\Theta}{T})}{\partial T}\right]_p = -R\left[\frac{\partial \ln K^\Theta}{\partial T}\right]_p$$

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

$$\left[\frac{\partial(\frac{\Delta_r G_m^\Theta}{T})}{\partial T}\right]_p = \sum_B \nu_B \left[\frac{\partial(\frac{\mu_B^\Theta}{T})}{\partial T}\right]_p$$

$$\left[\frac{\partial(\frac{\mu_B^\Theta}{T})}{\partial T}\right]_p = -\frac{H_B^\Theta}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial \ln K^\Theta}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT^2}$$

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

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

- 放热反应，即$\Delta_r H_m^{\Theta}<0$升高温度 K^{Θ} 减小，平衡向反应物方向移动；吸热反应则相反，与平衡移动原理一致。
- 若反应的$\Delta_r C_{p,m}=0$，则该反应的 $\Delta_r H_m^{\Theta}$ 与T无关，或T变化不大时，$\Delta_r H_m^{\Theta}$ 也可近似将当作常数。

$$\int_{K_1^{\Theta}}^{K_2^{\Theta}} \mathrm{d}\ln K^{\Theta}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{RT^2}\mathrm{d}T$$

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

例3-7-1　已知反应 $C_2H_4(g)+H_2O(g)=C_2H_5OH(g)$

在298K和400K的标准平衡常数分别为27.33和0.24。求该反应 $\Delta_r H_m^\Theta$ 的和350K的标准平衡常数，设 $\Delta_r C_{p,m}=0$。

解：（1）先求反应的 $\Delta_r H_m^\Theta$

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

$$\Delta_r H_m^\Theta=\frac{RT_1T_2\ln\frac{K_2^\Theta}{K_1^\Theta}}{T_2-T_1}=\left[\frac{8.314\times298\times400\ln\frac{0.24}{27.33}}{400-298}\right]\mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-46\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

（2）求350K的 K_{350K}^Θ

∵

$$\ln K^\Theta=-\frac{46\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{350}-\frac{1}{298}\right)-\ln27.33=0.3148$$

∴

$$K_{350K}^\Theta=1.73$$

- 2、压力对化学平衡的影响

$$K^{\Theta} = K_y \left(\frac{p}{p^{\Theta}}\right)^{\Sigma \nu_B}$$

- 若$\Sigma v_B > 0$，即反应后分子数增加，则总压p增大，K_y将减小，平衡向左移动；总压p降低，K_y将增大，平衡向右移动。
- 若$\Sigma v_B < 0$，即反应后分子数减少，则总压p增大，K_y也增大，平衡向右移动；总压减小，K_y也减小，平衡向左移动。
- 对$\Sigma v_B = 0$的反应，即反应后分子数不变的反应，压力对K_y无影响，平衡不随压力变化。
- 增加压力不利于分子数增加的反应，有利于分子数减少的反应；而减小压力有利于分子数增加的反应，不利于分子数减少的反应。

例3-7-2　45℃时反应

$$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$$

的 K^Θ =0.647。求100kPa和1000kPa的离解度α。

解：

	$N_2O_4(g)$	$= 2NO_2(g)$	
开始	1	0	
平衡	$1-\alpha$	2α	$\Sigma n = 1+\alpha$

$$K^\Theta = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\cdot\frac{p}{p^\theta}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot\frac{p}{p^\theta}} = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}\frac{p}{p^\Theta}$$

当p=100kPa时，α_1 = 0.373；

当p=1000kPa时，α_2 = 0.126。

可见增大压力对分子数增加的反应不利。

- 3、惰性气体对化学平衡的影响

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

- 若$\Sigma v_B > 0$，加入惰性气体，K_n将增加，平衡向右移动
- 若$\Sigma v_B < 0$，加入惰性气体，K_n将减小，平衡向左移动
- 对$\Sigma v_B = 0$的反应，加入惰性气体，对K_y无影响，平衡不随惰性气体的加入而变化。

例3-7-3 900K时乙烷脱氢反应

$$C_2H_6(g) = C_2H_4(g) + H_2(g)$$

的 $K^{\ominus}$ =0.0502，计算：（1）100kPa时乙烷的转化率。（2）若加入水蒸气，使 $n_{C_2H_6}:n_{H_2O}=1:10$ 时，100kPa下乙烷的转化率。

解：

	$C_2H_6(g)$	= $C_2H_4(g)$	+ $H_2(g)$	
开始	1	0	0	
平衡	$1-\alpha_1$	α_1	α_1	$\Sigma n = 1+\alpha_1$

$$K^{\ominus}=\frac{\left(\frac{\alpha_1}{1+\alpha_1}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}\right)}{\frac{1-\alpha_1}{1+\alpha_1}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}}=\frac{\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)(1+\alpha_1)}\frac{p}{p^{\ominus}}=0.0502$$

$$\alpha_1=0.0219$$

若加入水蒸气，使 $n_{C_2H_6}:n_{H_2O}=1:10$ ，则 $\Sigma n = 11+\alpha_2$

$$K^{\ominus}=\frac{\left(\frac{\alpha_2}{11+\alpha_2}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}\right)}{\frac{1-\alpha_2}{11+\alpha_2}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}}=\frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)(11+\alpha_2)}\frac{p}{p^{\ominus}}=0.0502$$

$$\alpha_1=0.524$$

可见惰性气体的加入使乙烷的转化率增加。

例3-6-5　Ag_2CO_3 (s)受热后可以分解成Ag_2O (s)和CO_2 (g)，现有潮湿的Ag_2CO_3 (s)用110℃的空气进行干燥，但要求干燥过程中Ag_2CO_3 (s)不能分解。试计算空气中CO_2(g)的分压 P_{CO_2} 为多少时才能避免Ag_2CO_3(s)分解？已知反应

$$Ag_2CO_3\,(s) = Ag_2O\,(s) + CO_2\,(g)$$

$\Delta_r H_m^\Theta$的（383.15K）为78.372kJ·mol^{-1}，$\Delta_r S_m^\Theta$(383.15K）为168J·K^{-1}·mol^{-1}

解：$\Delta_r G_m^\Theta = \Delta_r H_m^\Theta - 383.15K \cdot \Delta_r S_m^\Theta$

$= (78372 - 383.15 \times 168)\ J \cdot mol^{-1} = 14002\ J \cdot mol^{-1}$

$$K^\Theta(383.15K) = \exp[-\Delta_r G_m^\Theta(383.15K)/R \cdot 383.15K] = 0.01194$$

$\because$

$\therefore$

$$K^\Theta = \frac{p_{CO_2}}{p^\Theta}$$

$$p_{CO_2} = K^\Theta \cdot p^\Theta = (0.01194 \times 100 \times 10^3)Pa = 1194Pa$$

§3—8 同时平衡和反应耦合

- 1、同时平衡

- 若某些组分同时参加二个或二个以上独立的化学反应，当系统达平衡时称为同时平衡。

- 例如已知一个反应系统中有两个化学反应：
- （1）CH_3Cl（g）+ H_2O（g）= CH_3OH（g）+ HCl（g）
- （2）$2CH_3OH$（g）= $(CH_3)O$（g）+ H_2O（g）
- 由（1）+（2）还可以得出反应（3）
- （3）CH_3Cl（g）+ CH_3OH（g）= $(CH_3)_2O$（g）+ HCl（g）

- 例3-8-1　若在抽空的容器中放入固态NH_4I，并加热到402.5℃，开始仅有NH_3和HI生成，并且压力在94kPa时停留一段时间保持不变，然后HI逐渐地离解为$H_2(g)$和$I_2(g)$。试求最后的平衡压力及NH_3、HI、I_2和H_2的分压。已知纯HI的离解度为21.5％，容器内一直有固态NH_4I存在。

解：最后平衡时系统内有二个独立的化学反应，先求这两个反应的 K^{Θ} 。

$$NH_4I(s) = NH_3(g) + HI(g)$$

$$p_{NH_3} = p_{HI} = \frac{p}{2}$$

$$K_1^{\Theta} = (\frac{p_{NH_3}}{p^{\Theta}})(\frac{p_{HI}}{p^{\Theta}}) = (\frac{p}{2p^{\Theta}})^2 = (\frac{94}{2\times100})^2 = 0.221$$

$$2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$$

开始	1	0	0
平衡	2（1 – α）	α	α

$$K_2^{\Theta} = K_n = \frac{\alpha^2}{[2(1-\alpha)]^2} = \frac{0.215^2}{[2(1-0.215)]^2} = 0.0188$$

两个反应同时达平衡时，求各物质的分压。

$$NH_4I(s) = NH_3(g) + HI(g)$$

$$x \qquad x-2y$$

$$2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$$

$$x-2y \qquad y$$

$$\left(\frac{x}{p^{\Theta}}\right)\left(\frac{x-2y}{p^{\Theta}}\right) = K_1^{\Theta}$$

$$\frac{y^2}{(x-2y)} = K_2^{\Theta}$$

$$x^2y^2 = K_1^{\Theta 2}K_2^{\Theta 2}p^{\Theta 4}$$

$$xy = p^{\Theta 2}K_1^{\Theta}\sqrt{K_2^{\Theta}}$$

$$x = p^{\Theta}(K_1^{\Theta} + 2K_1^{\Theta}\sqrt{K_2^{\Theta}})^{1/2}$$

$$x = 53.06\text{kPa}$$

$$p_{NH_3} = 53.06\text{kPa} \qquad p_{HI} = x - 2y = 35.44\text{kPa} \qquad p_{H_2} = p_{I_2} = 8.81\text{kPa}$$

$$p = p_{NH_3} + p_{HI} + p_{H_2} + p_{I_2} = x + (x-2y) + 2y = 2x = 106.12\text{kPa}$$

- **2、反应耦合**
- 有些反应的 $D_r G_m^{\ominus}$? 0 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln J_p$
- 通过改变J_p使 $\Delta_r G_m < 0$ ，从而反应得以进行。
- 但有时因条件限制，改变J_p比较困难。
- 设有反应
- （1）aA + bB = lL + mM $\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}$ □ 0
- 若M是产物，L是副产物，而L可进行下面的反应
- （2）lL + hH = eE + f F $\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}$ □ 0 $|\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}| > \Delta_r G_{m,1}^{\ominus}$
- 则反应（1）+（2）得
- （3）aA + bB + hH = mM +eE + f F

$$\Delta_r G_{m,3}^{\ominus} = \Delta_r G_{m,1}^{\ominus} + \Delta_r G_{m,2}^{\ominus} < 0$$

- 这说明反应（3）可以自发进行，并获得需要的产物M。在这里反应（1）的产物L是反应（2）的反应物，我们称反应（1）和（2）是耦合的。

例3-8-2　25℃时乙苯脱氢反应

（1）$C_6H_5C_2H_5$（g）= $C_6H_5C_2H_3$（g）+ H_2（g）

$\Delta_r G_{m,1}^{\Theta} = 83.228\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，反应在标准状态下不会自发进行。但是$H_2$（g）的氧化反应

（2）H_2（g）+ $\frac{1}{2}$ O_2（g）= H_2O（g）

$\Delta_r G_{m,2}^{\Theta} = -228.57\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，反应在标准状态下可以自发进行。将反应（1）和（2）耦合起来，即乙苯氧化脱氢反应

（3）$C_6H_5C_2H_5$（g）+ $\frac{1}{2}$ O_2（g）= $C_6H_5C_2H_3$（g）+ H_2O（g）

并有

$$\Delta_r G_{m,3}^{\Theta} = \Delta_r G_{m,1}^{\Theta} + \Delta_r G_{m,2}^{\Theta}$$
$$= (83.228 - 228.7)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -145.34\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

乙苯氧化脱氢反应的 $D_r G_{m,3}^{\Theta} = 0$，所以乙苯氧化脱氢反应在标准状态下可以自发进行。