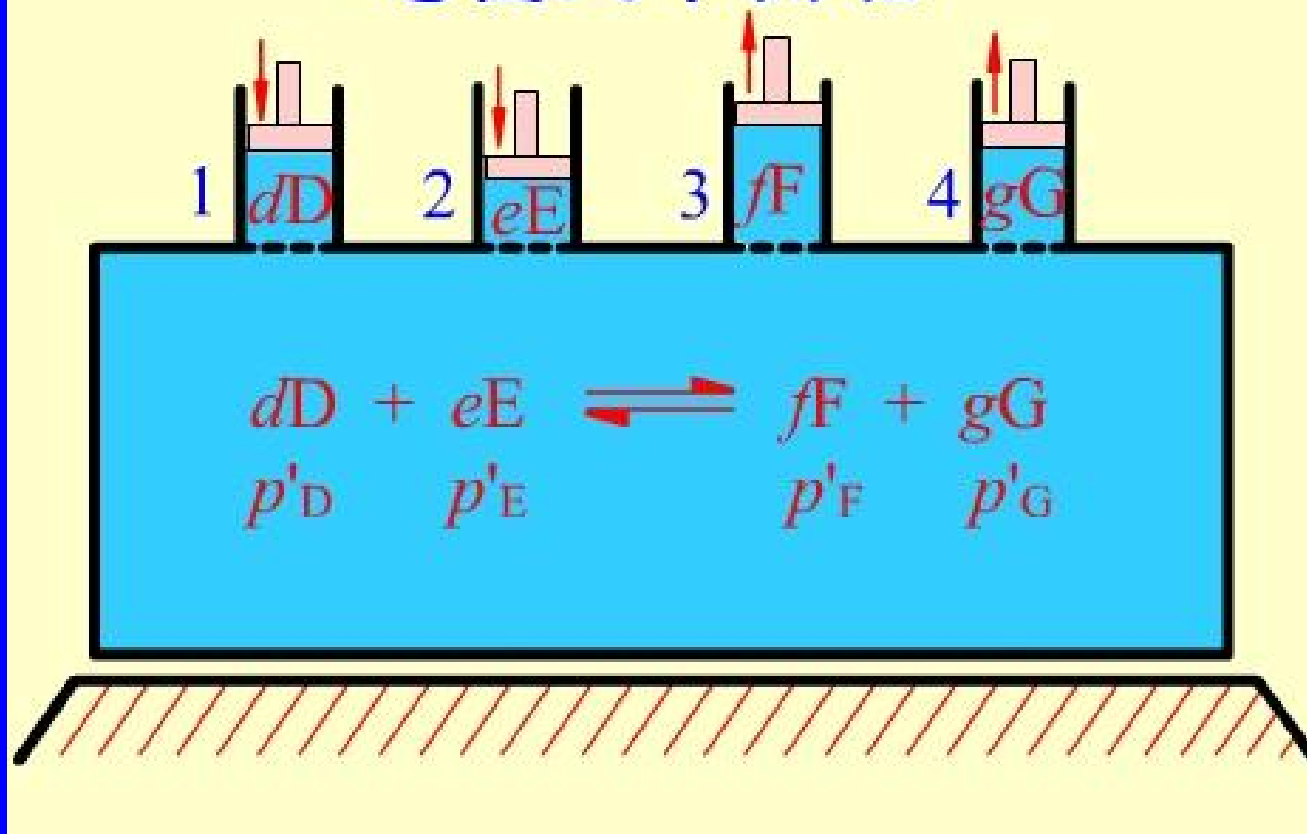


第五章 化学平衡

Chemical equilibrium

范霍夫平衡箱



5.1 化学平衡的条件和反应的亲和势

5.1.1 化学反应的方向和限度

在600℃和100kPa下：



乙苯的最大转换率不会超过72.8。

5.1.2 化学反应的摩尔吉布斯函数[变]

设有一任意的封闭系统，无非体积功，

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

在定温定压下，

$$dG = \sum_B m_B dn_B$$



$$0 = yY + zZ - aA - bB$$

$$0 = \sum_B n_B B$$

$$d\mathbf{x} = \frac{dn_B}{n_B} \quad \text{或者} \quad dn_B = n_B d\mathbf{x}$$

$$\begin{aligned} dG &= \sum_B n_B m_B d\mathbf{x} \\ &= (ym_Y + zm_Z - am_A - bm_B) d\mathbf{x} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{x}} \right)_{T,p} = \sum_B n_B m_B \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_r G_m(T, p, \mathbf{x})$$

称为**化学反应的摩尔吉布斯函数[变]** $\Delta_r G_m$ (*molar Gibbs function of chemical reaction*)

$\Delta_r G_m$ 的SI单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

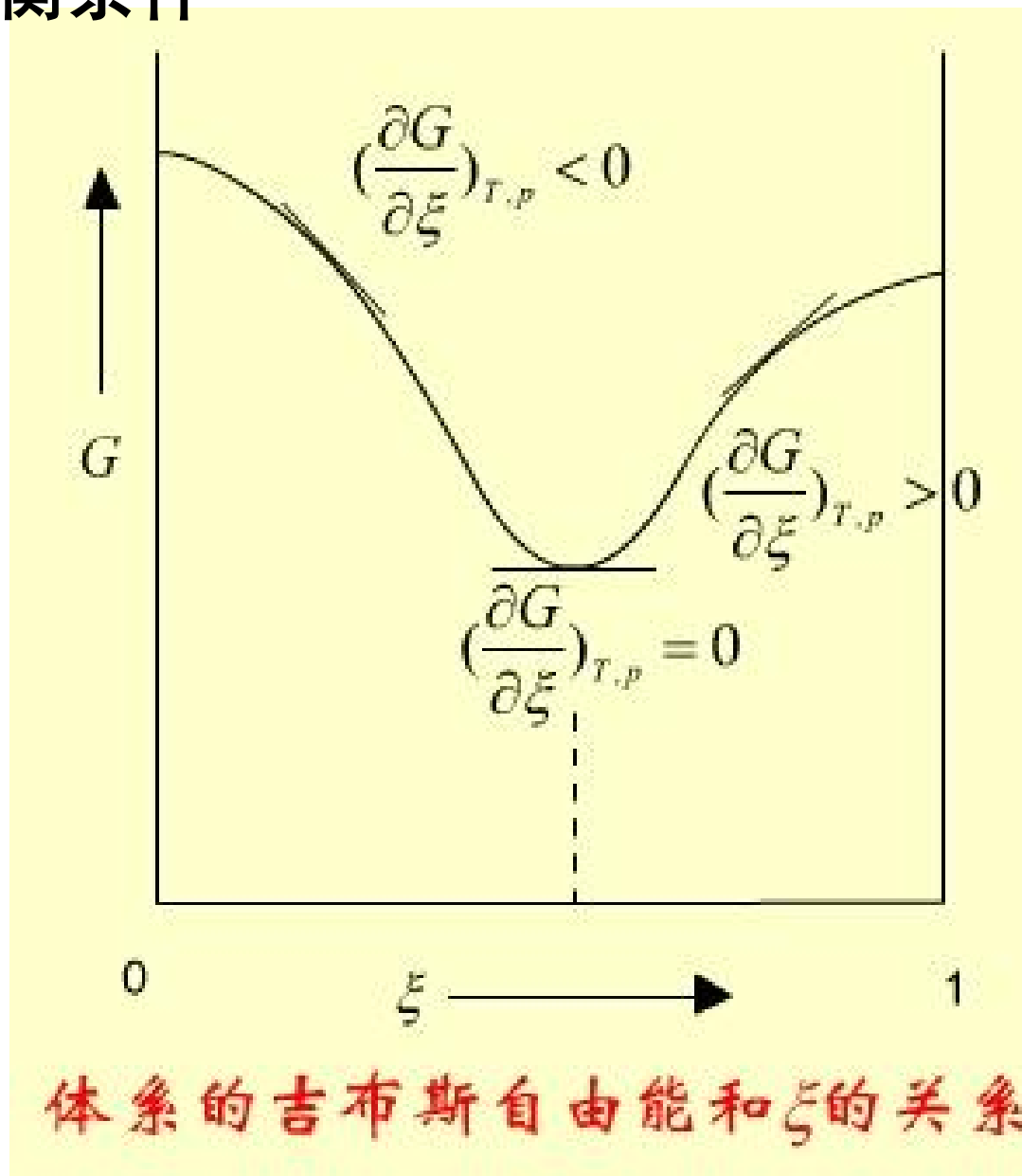
$\Delta_r G_m$ 的物理意义是：

- 在 T 、 p 、 \mathbf{x} 时（即在一定的温度、压力和组成的条件下），把发生 $d\mathbf{x}$ 的微量反应进度折合成发生单位反应进度时所引起的系统吉布斯函数变化；
- 或者在 T 、 p 、 \mathbf{x} 时，含物质的量很大的反应系统中发生单位反应进度时系统吉布斯函数的变化。

5.1.3 化学反应的平衡条件

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,p} \quad \text{反应}$$

<0 向右
>0 向左
=0 平衡



5.1.4 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（affinity of chemical reaction） A 为：

$$A \stackrel{\text{def}}{=} -\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,p} = -\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} m_{\text{B}}$$

或 $A = -\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}$

A 是状态函数，系统的强度性质。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

5.2 化学反应的标准平衡常数

5.2.1 理想气体反应的定温方程

$$0 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mu_{\text{B}}$$

$$\mu_{\text{B}}(\text{pgm}, T, p) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}, T) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}}$$

对于理想气体化学反应,

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}(T, p) = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mu_{\text{B}}(\text{g})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left[\mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right) \right] \\ &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right) \end{aligned}$$

化学反应的标准摩尔吉布斯函数[变] $\Delta_r G_m^\ominus$ (*standard molar Gibbs function of chemical reaction*)

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B n_B m_B^\ominus(T)$$

$\Delta_r G_m^\ominus$ 仅仅是温度的函数，它的SI单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

理想气体反应的定温方程

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(T, p) &= \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \sum_B \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B} \end{aligned}$$

分压商 $J^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{n_B}$

J^\ominus 是一个量纲一的量，SI单位为1。

分压商

$$J^y = \frac{\left(\frac{p_Y}{p^y}\right)^y \left(\frac{p_Z}{p^y}\right)^z}{\left(\frac{p_A}{p^y}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^y}\right)^b}$$

$$\Delta_r G_m(T, p) = \Delta_r G_m^y(T) + RT \ln J^y$$

理想气体反应的定温方程

5.2.2 理想气体反应的标准平衡常数

$$0 = \sum_B n_B \mu_B$$

化学反应的平衡条件为：

$$\Delta_r G_m = \sum_B n_B \mu_B (T, p, \mathbf{x}^{\text{eq}}) = 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{n_B}$$

化学反应的**标准平衡常数** K^\ominus (*standard equilibrium constant*)

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B n_B \mu_B^\ominus(T) \stackrel{\text{def}}{=} -RT \ln K^\ominus(T)$$

$$K^\ominus(T) \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left[-\frac{\sum_B n_B \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right]$$

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

K^{\ominus} 是一个量纲一的量，SI单位为1。

对于一个指定的化学计量反应式来说，它仅仅是温度的函数，而与压力和组成无关。

对于理想气体混合物，

$$K^{\ominus} = \prod_{\text{B}} \left(\frac{p_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^{\ominus}} \right)^{n_{\text{B}}}$$



$$K^{\ominus}(T) = \frac{\left(\frac{p_{\text{Y}}^{\text{eq}}}{p^{\ominus}} \right)^y \left(\frac{p_{\text{Z}}^{\text{eq}}}{p^{\ominus}} \right)^z}{\left(\frac{p_{\text{A}}^{\text{eq}}}{p^{\ominus}} \right)^a \left(\frac{p_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^{\ominus}} \right)^b}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -RT \ln K^y + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^y} \right)^{n_B} \\ &= -RT \ln K^y + RT \ln J^y\end{aligned}$$

反应

$$K^y = J^y, \quad \Delta_r G_m = 0,$$

平衡

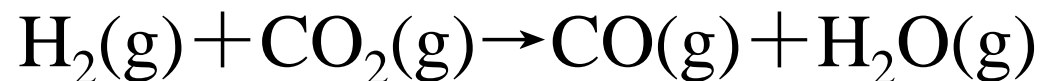
$$K^y > J^y, \quad \Delta_r G_m < 0,$$

向右

$$K^y < J^y, \quad \Delta_r G_m > 0,$$

向左

例 5.2.1 在合成甲醇过程中有一个水煤气变换工段，即把氢气变换成原料气CO：



现有一混合气体， H_2 、 CO_2 、 CO 和 H_2O 。它们的分压分别为：20.265、20.265、50.663和10.133kPa。问在820℃时，反应能否发生？如果把 CO_2 的分压提高到40.530 kPa，而 CO 的分压降低到30.398kPa，其余条件不变，情况又怎样？已知820℃时，该反应的 $K^y = 1$ 。

解：（1）由于压力较低，可看作理想气体反应，

$$\begin{aligned} J^y &= \frac{\left[p(\text{CO}) / p^y \right] \left[p(\text{H}_2\text{O}) / p^y \right]}{\left[p(\text{H}_2) / p^y \right] \left[p(\text{CO}_2) / p^y \right]} \\ &= \frac{(50.663 / 100.0)(10.133 / 100.0)}{(20.265 / 100.0)(20.265 / 100.0)} = 1.25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -RT \ln K^\ominus + RT \ln J^\ominus \\ &= -RT (\ln K^\ominus - \ln J^\ominus)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -(8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(1093 \text{ K})(\ln 1 - \ln 1.25) \\ &= 2029 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

计算结果表明， $\Delta_r G_m > 0$ ，因此在该反应条件下，正向反应不能自发进行。

$$\begin{aligned}(2) \quad J^y &= \frac{\left[p(\text{CO}) / p^y \right] \left[p(\text{H}_2\text{O}) / p^y \right]}{\left[p(\text{H}_2) / p^y \right] \left[p(\text{CO}_2) / p^y \right]} \\ &= \frac{(30.398 / 100.0)(10.133 / 100.0)}{(20.265 / 100.0)(40.530 / 100.0)} = 0.375\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -RT (\ln K^y - \ln J^y) \\ &= -(8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(1093.15 \text{ K})(\ln 1 - \ln 0.375) \\ &= -8913 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

即在增加反应物的分压和降低产物的分压的情况下， $\Delta_r G_m < 0$ ，此反应可以自发进行。

5.2.3 化学反应标准平衡常数的计算

1、利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

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

例 6.2.2 对反应



已知数据如下：

物 质	C ₂ H ₄ (g)	H ₂ (g)	C ₂ H ₆ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	52.28	0	-84.67
$S_m^\ominus(298.15\text{K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	219.6	130.7	229.6

设气体服从理想气体状态方程，求298.15K时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 和 $K^\gamma(298.15\text{K})$ 。

解:
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) &= \sum_B n_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K}) \\ &= (-84.67 - 52.28 + 0) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -136.95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum_B n_B S_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K}) \\ &= (229.6 - 219.6 - 130.7) \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= -120.7 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

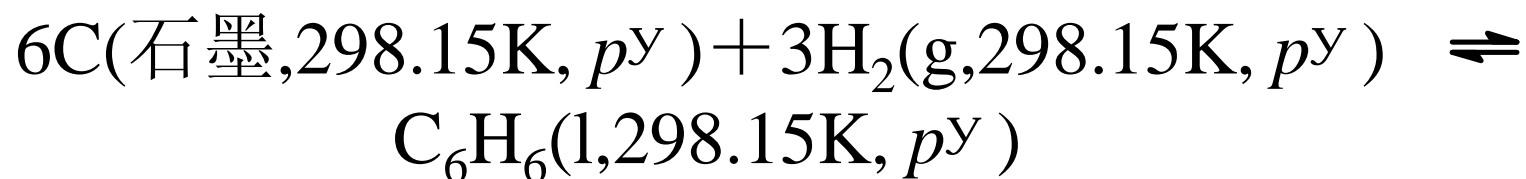
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= -136.95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298.15\text{K} \times (-120.7 \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \\ &= -100.96 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K^\ominus(298.15\text{K}) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{-100.96 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right) = 4.88 \times 10^{17}\end{aligned}$$

2、利用标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus(B, T)$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

标准摩尔生成吉布斯函数[变] $\Delta_f G_m^\ominus(B, \text{相态}, T)$
(*standard molar Gibbs function [change] of formation*)

在温度 T 时，由参考态的单质生成物质 B 时的标准摩尔吉布斯函数[变]。



$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}, 298.15\text{K})$$

稳定相态的单质的 $\Delta_f G_m^\ominus(B, \text{相态}, T) = 0$

$$0 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \text{B}$$

或
$$0 = y\text{Y} + z\text{Z} - a\text{A} - b\text{B}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, \text{相态}, T) \\ &= y\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Y}, \text{相态}, T) + z\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Z}, \text{相态}, T) \\ &\quad - a\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{A}, \text{相态}, T) - b\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, \text{相态}, T) \end{aligned}$$

例 5.2.1 计算在298.15K时，(1)乙苯脱氢和(2)乙苯氧化脱氢制苯乙烯反应的标准平衡常数。已知298.15K时，乙苯(g)、苯乙烯(g)和水(g)的 $\Delta_f G_m^\ominus(B)$ 分别为130.6、213.8和 $-228.59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解：（1）设想乙苯直接脱氢：



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, 298.15\text{K}) \\ &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{苯乙烯}, \text{g}, 298.15\text{K}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \\ &\quad - \Delta_f G_m^\ominus(\text{乙苯}, \text{g}, 298.15\text{K}) \\ &= (213.8 + 0 - 130.6)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 83.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$K^\ominus(298.15\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{83.2 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right) = 2.7 \times 10^{-15}$$

(2) 设若为乙苯氧化脱氢:



$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$$

$$= [213.8 + (-228.59) - 130.6 - 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -145.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(298.15\text{K}) = 2.6 \times 10^{25}$$

5.2.4 其他的“平衡常数”

1. 用压力表示的“平衡常数” K_p $K_p = \prod_B (p_B^{\text{eq}})^{n_B}$

2. 用摩尔分数表示的“平衡常数” K_x $K_x = \prod_B (x_B^{\text{eq}})^{n_B}$

3. 用浓度表示的“平衡常数” K_c $K_c = \prod_B (c_B^{\text{eq}})^{n_B}$

4. 用物质的量表示的“平衡常数” K_n $K_n = \prod_B (n_B^{\text{eq}})^{n_B}$

对理想气体,

$$K^y = K_p (p^y)^{-\sum n_B} = K_x \left(\frac{p}{p^y} \right)^{\sum n_B} = K_c \left(\frac{c^y RT}{p^y} \right)^{\sum n_B} = K_n \left(\frac{p}{p^y \sum n_B} \right)^{\sum n_B}$$

当 $\sum n_B = 0$ 时, $K^y = K_p = K_x = K_c = K_n$

5.2.5 理想气体与纯固体（纯液体）反应的平衡

(1) 理想气体与纯固体（纯液体）反应的标准平衡常数

$$\sum_{B=1}^N n_B m_B = 0 \qquad \sum_{B=1}^n n_B m_B + \sum_{B=n+1}^N n_B m_B = 0$$

$$\sum_{B=1}^n n_B m_B^\ominus + RT \sum_{B=1}^n \ln(p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{n_B} + \sum_{B=n+1}^N n_B m_B = 0$$

$$\sum_{B=1}^n n_B m_B^\ominus + RT \ln \prod_{B=1}^n (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{n_B} + \sum_{B=n+1}^N n_B m_B = 0$$

$$\sum_{B=1}^N n_B m_B^\ominus + RT \ln \prod_{B=1}^n (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{n_B} \approx 0$$

$$\sum_{B=1}^N n_B m_B^\ominus \approx -RT \ln \prod_{B=1}^n (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{n_B} = -RT \ln K^\ominus$$

$$K^\ominus(T) = \prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{n_B} = \text{常数}$$

例如，在窑中烧石灰石制石灰的反应：



$$K^\ominus(T) = p^{\text{eq}}(\text{CO}_2) / p^\ominus$$

(2) 分解压及其应用

化合物的分解压是指该化合物（纯固体或纯液体）分解出气体的分解反应在指定温度下达到平衡时，生成物气体的总压力称为分解压（*dissociation pressure*）。

表 5-1 在不同温度下碳酸钙的分解压

温度 / °C	500	600	700	800	897	1000	1100	1200
分解压 / kPa	0.009 7	0.245	2.959	22.29	101.33	392.23	1165.244	2399.38

例 5.3.1 氯化铵的分解反应如下：



将 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 放入抽空的容器，在520K时平衡后，测得总压力为5066Pa。在另一实验中，将0.02mol $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和0.02mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 引入 $42.7 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 的抽空容器中，仍保持520K，试求平衡后各物质的量？

解：在第一种情况下， $p^{\text{eq}}(\text{NH}_3) = p^{\text{eq}}(\text{HCl}) = \frac{p}{2} = \frac{5066}{2} \text{Pa}$

$$K^y = \frac{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)}{p^y} \frac{p^{\text{eq}}(\text{HCl})}{p^y} = \left(\frac{p}{2p^y} \right)^2 = \left(\frac{5066\text{Pa}}{2 \times 10^5 \text{Pa}} \right)^2 = 6.42 \times 10^{-4}$$

在第二种情况下，0.02mol NH₃(g)在单独容器中所产生的压力为：

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)RT}{V} = \frac{(0.02\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(520\text{K})}{42.7 \times 10^{-3} \text{m}^3} = 2025\text{Pa}$$

$$K^\ominus = \frac{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \frac{p^{\text{eq}}(\text{HCl})}{p^\ominus} = \left[\frac{p^{\text{eq}}(\text{HCl}) + 2025\text{Pa}}{p^\ominus} \right] \left[\frac{p^{\text{eq}}(\text{HCl})}{p^\ominus} \right] = 6.42 \times 10^{-4}$$

解得： $p^{\text{eq}}(\text{HCl}) = 1712\text{Pa}$

$$p^{\text{eq}}(\text{NH}_3) = (1712 + 2025)\text{Pa} = 3737\text{Pa}$$

$$n^{\text{eq}}(\text{HCl}) = \frac{p^{\text{eq}}(\text{HCl})V}{RT} = \frac{(1712\text{Pa})(42.7 \times 10^{-3} \text{m}^3)}{(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(520\text{K})} = 0.0169\text{mol}$$

同理可得NH₃的物质的量为0.0369mol

剩余的NH₄Cl(s)的物质的量为(0.02 - 0.0169)mol
= 0.0031 mol

5.3 化学反应标准平衡常数与温度的关系

5.3.1 标准平衡常数与温度间关系的微分形式

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

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT} \quad \frac{d \ln K^\ominus(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} \right]$$

根据吉布斯—亥姆霍兹(Gibbs—Helmholtz)方程:

$$\left[\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad \left\{ \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}T} \left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} \right) \right\}_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{T^2}$$

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

范特霍夫方程 (van't Hoff equation)

5.3.2 标准平衡常数与温度间关系的积分形式

$$\int_{\ln K^\ominus(T_1)}^{\ln K^\ominus(T_2)} d \ln K^\ominus(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2} dT$$

(1) $\Delta_r H_m^\ominus$ 可近似看作常数

在温度变化范围不大，或反应的 $\sum_B n_B C_{p,m}^\ominus(B) \approx 0$ 时，

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

作不定积分，得

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

例 5.4.1 反应



求 K^\ominus (800K)。设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变。已知：

物 质	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	CH ₄ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-393.51	0	-74.85	-241.83
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-394.38	0	-50.83	-228.58

解：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= [2 \times (-241.83) + (-74.85) - (-393.51)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -165.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= [2 \times (-228.58) + (-50.83) + \\ &\quad - (-394.38)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -113.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K^\ominus(298.15\text{K}) &= \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})}{RT}\right] \\
&= \exp\left(-\frac{-113.61 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right) = 8.03 \times 10^{19} \\
\ln K^\ominus(800\text{K}) - \ln K^\ominus(298.15\text{K}) \\
&= \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{800\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}}\right) \\
\ln K^y(800\text{K}) - \ln(8.03 \times 10^{19}) \\
&= -\frac{-165.00 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{800\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}}\right) \\
K^y(800\text{K}) &= 58.9
\end{aligned}$$

(2) $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度有关

$$C_{p,m}^\ominus(B, T) = a + bT + cT^2$$

$$\sum_B n_B C_{p,m}^\ominus(B, T) = \sum a + \sum bT + \sum cT^2$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta H_0 + \int \sum_B n_B C_{p,m}^\ominus(B, T) dT \\ &= \Delta H_0 + \sum aT + \frac{1}{2} \sum bT^2 + \frac{1}{3} \sum cT^3\end{aligned}$$

不定积分式

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

定积分式

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = -\frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\sum a}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\sum b}{2R} (T_2 - T_1) + \frac{\sum c}{6R} (T_2^2 - T_1^2)$$

5.4 各种因素对化学平衡移动的影响

5.4.1 温度的影响

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

$$\Delta_r H_m^{\ominus} > 0 \quad \frac{d \ln K^{\ominus}(T)}{dT} > 0 \quad T \uparrow \quad K^{\ominus} \uparrow \quad \text{平衡} \rightarrow$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} < 0 \quad \frac{d \ln K^{\ominus}(T)}{dT} < 0 \quad T \uparrow \quad K^{\ominus} \downarrow \quad \text{平衡} \leftarrow$$

$$\Delta_r H_m^y = 0 \quad \frac{d \ln K^y(T)}{dT} = 0 \quad T \uparrow \quad K^y \text{ 不变} \quad \text{平衡不移动}$$

5.4.2 压力的影响

$$\begin{aligned} K^\ominus(T) &= \frac{(p_Y^{\text{eq}} / p^\ominus)^y (p_Z^{\text{eq}} / p^\ominus)^z}{(p_A^{\text{eq}} / p^\ominus)^a (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^b} \\ &= \frac{(y_Y^{\text{eq}})^y (y_Z^{\text{eq}})^z (p / p^\ominus)^y (p / p^\ominus)^z}{(y_A^{\text{eq}})^a (y_B^{\text{eq}})^b (p / p^\ominus)^a (p / p^\ominus)^b} \\ &= \left[\prod_B (y_B^{\text{eq}})^{n_B} \right] (p / p^\ominus)^{\sum_B n_B} \end{aligned}$$

$\sum_B n_B < 0$ $p \uparrow (p / p^\ominus)^{\sum_B n_B} \downarrow \prod_B (y_B^{\text{eq}})^{n_B} \uparrow$ 平衡 \rightarrow

$\sum_B n_B > 0$ $p \uparrow (p / p^\ominus)^{\sum_B n_B} \uparrow \prod_B (y_B^{\text{eq}})^{n_B} \downarrow$ 平衡 \leftarrow

$\sum_B n_B = 0$ $p \uparrow (p / p^\ominus)^{\sum_B n_B} = 1$ $\prod_B (y_B^{\text{eq}})^{n_B}$ 不变 平衡不移动

5.4.3 惰性气体的影响

(1) 定温定容下加入惰性气体

(2) 定温定压下加入惰性气体

$$K^\ominus(T) = \left[\prod_B (y_B^{\text{eq}})^{n_B} \right] (p/p^\ominus)^{\sum_B n_B} = \left[\prod_B \left(\frac{n_B^{\text{eq}}}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{n_B} \right] \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B n_B}$$

$$= \left[\prod_B (n_B^{\text{eq}})^{n_B} \right] \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{\sum_B n_B}$$

加入惰性气体 $\sum_B n_B^{\text{eq}}$ \uparrow

$$\sum_B n_B > 0 \quad \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{\sum_B n_B} \downarrow \quad \prod_B (n_B^{\text{eq}})^{n_B} \uparrow \quad \text{平衡} \rightarrow$$

$$\sum_B n_B < 0 \quad \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{\sum_B n_B} \uparrow \quad \prod_B (n_B^{\text{eq}})^{n_B} \downarrow \quad \text{平衡} \leftarrow$$

$$\sum_B n_B = 0 \quad \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{\sum_B n_B} = 1 \quad \prod_B (n_B^{\text{eq}})^{n_B} \text{ 不变} \quad \text{平衡不移动}$$

例 5.4.1常压下 ($p = p^y$) 乙苯脱氢制苯乙烯的反应, 已知 873K 时 $K^y = 0.178$ 。若原料气中乙苯和水蒸汽的摩尔比为 1: 9, 求乙苯的最大转化率。若不增加水蒸汽, 则乙苯的转化率为若干?



n_B/mol	1		0		0		9
------------------	---	--	---	--	---	--	---

$n_B^{\text{eq}}/\text{mol}$	$1-a$		a		a		9
------------------------------	-------	--	-----	--	-----	--	---

p_B^{eq}	$\frac{1-a}{10+a} p^y$		$\frac{a}{10+a} p^y$		$\frac{a}{10+a} p^y$		$\frac{9}{10+a} p^y$
-------------------	------------------------	--	----------------------	--	----------------------	--	----------------------

$$K^y = \prod_B \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^y} \right)^{n_B} = \frac{\left(\frac{\frac{a}{10+a} p^y}{p^y} \right) \left(\frac{\frac{a}{10+a} p^y}{p^y} \right)}{\left(\frac{\frac{1-a}{10+a} p^y}{p^y} \right)} = \frac{\left(\frac{a}{10+a} \right) \left(\frac{a}{10+a} \right)}{\left(\frac{1-a}{10+a} \right)} = \frac{a^2}{(1-a)(10+a)} = 0.178$$

解得 $a=0.728$

$$x_e(\text{乙苯}) = 0.728\text{mol} \div 1\text{mol} \times 100\% = 72.8\%$$

如果不加水蒸气，则平衡后：

$$K^\ominus = \prod_{\text{B}} \left(\frac{p_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{n_{\text{B}}}$$
$$= \frac{\left(\frac{a}{1+a} \right) \left(\frac{a}{1+a} \right)}{\left(\frac{1-a}{1+a} \right)} = \frac{a^2}{(1-a)(1+a)} = 0.178$$

解得 $a=0.389$

$$x_e(\text{乙苯}) = 0.389\text{mol} \div 1\text{mol} \times 100\% = 38.9\%$$

5.5 真实气体反应的平衡

$$0 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mu_{\text{B}}$$

$$\mu_{\text{B}}(\text{g}) = m_{\text{B}}^{\text{y}}(\text{g}, T) + RT \ln(\tilde{p}_{\text{B}} / p^{\text{y}})$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} m_{\text{B}}^{\text{y}} + \sum_{\text{B}} RT \ln(\tilde{p}_{\text{B}} / p^{\text{y}})^{n_{\text{B}}} \\ &= \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \prod_{\text{B}} (\tilde{p}_{\text{B}} / p^{\ominus})^{n_{\text{B}}} \\ &= \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \frac{(\tilde{p}_{\text{Y}} / p^{\ominus})^y (\tilde{p}_{\text{Z}} / p^{\ominus})^z}{(\tilde{p}_{\text{A}} / p^{\ominus})^a (\tilde{p}_{\text{B}} / p^{\ominus})^b} \end{aligned}$$

当反应达到平衡时：

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\text{y}} + RT \ln \prod_{\text{B}} (\tilde{p}_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\text{y}})^{n_{\text{B}}} = 0$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\text{y}} = -RT \ln \prod_{\text{B}} (\tilde{p}_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\text{y}})^{n_{\text{B}}} = -RT \ln K^{\text{y}}$$

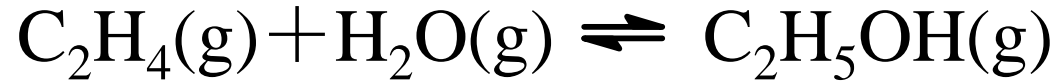
$$K^{\ominus} = \prod_{\text{B}} \left(\frac{\tilde{p}_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^{\ominus}} \right)^{n_{\text{B}}} = \frac{(\tilde{p}_{\text{Y}}^{\text{eq}} / p^{\ominus})^y (\tilde{p}_{\text{Z}}^{\text{eq}} / p^{\ominus})^z}{(\tilde{p}_{\text{A}}^{\text{eq}} / p^{\ominus})^a (\tilde{p}_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\ominus})^b}$$

$$K^\ominus = \prod_{\text{B}} \left(\frac{j_{\text{B}}^{\text{eq}} p_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{n_{\text{B}}} = \frac{(j_{\text{Y}}^{\text{eq}})^y (j_{\text{Z}}^{\text{eq}})^z \left(\frac{p_{\text{Y}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^y \left(\frac{p_{\text{Z}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^z}{(j_{\text{A}}^{\text{eq}})^a (j_{\text{B}}^{\text{eq}})^b \left(\frac{p_{\text{A}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^a \left(\frac{p_{\text{B}}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^b}$$

对于理想气体反应, $j_{\text{B}}^{\text{eq}} = 1$

$$K^\ominus = \prod_{\text{B}} \left(\tilde{p}_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^\ominus \right)^{n_{\text{B}}} = \prod_{\text{B}} \left(p_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^\ominus \right)^{n_{\text{B}}}$$

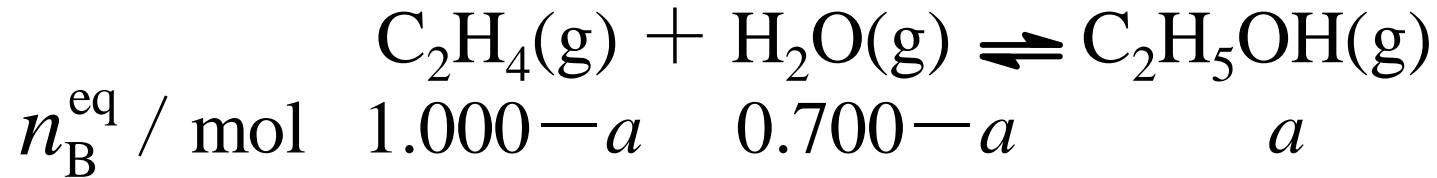
例 5.5.1 在290℃和7.00MPa下，把摩尔比为1: 0.7 乙烯(g)和水(g)的混合气体通过一高效催化剂的反应：



试计算乙烯的平衡转化率 x_e 。已知反应的标准平衡常数 $K^y(563.15\text{K}) = 6.49 \times 10^{-3}$ ，各组分B在平衡时的逸度因子 j 如下：

物 质	C_2H_4 (g)	H_2O (g)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (g)
j	0.98	0.80	0.70

解： 设以1.000mol原料乙烯为计算基准，当反应平衡时则应有



$$\begin{aligned}
 n^{\text{eq}} &= (1.000 - a)\text{mol} + (0.700 - a)\text{mol} + a \text{ mol} \\
 &= (1.700 - a)\text{mol}
 \end{aligned}$$

$$K^y = 6.49 \times 10^{-3} = \frac{0.70 \times \frac{a}{1.700 - a} \times \frac{7.00 \times 10^6}{10^5}}{\left(0.98 \times \frac{1.000 - a}{1.700 - a} \times \frac{7.00 \times 10^6}{10^5} \right) \left(0.80 \times \frac{0.700 - a}{1.700 - a} \times \frac{7.00 \times 10^6}{10^5} \right)}$$

$$a^2 - 1.6998a + 0.2359 = 0$$

$$a = 0.512$$

$$x_e = 0.512 \text{ mol} \div 1.000 \text{ mol} \times 100\% = 51.2\%$$

5.6 液态混合物及溶液中反应的平衡

5.6.1 液态混合物中反应的化学平衡

$$0 = \sum_B n_B \mu_B$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln a_B$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B n_B \mu_B = \sum_B n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln a_B)$$

$$= \sum_B n_B \mu_B^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{n_B}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B n_B \mu_B^\ominus = -RT \ln \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{n_B}$$

$$K^\ominus(T) = \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{n_B} = \prod_B (x_B^{\text{eq}} f_B^{\text{eq}})^{n_B}$$

$$K^\ominus(T) = \frac{(a_Y^{\text{eq}})^y (a_Z^{\text{eq}})^z}{(a_A^{\text{eq}})^a (a_B^{\text{eq}})^b} = \frac{(x_Y^{\text{eq}} f_Y^{\text{eq}})^y (x_Z^{\text{eq}} f_Z^{\text{eq}})^z}{(x_A^{\text{eq}} f_A^{\text{eq}})^a (x_B^{\text{eq}} f_B^{\text{eq}})^b}$$

对于理想液态混合物，任一物质B的 $f_B = 1$ ， $a_B = x_B$

$$K^\ominus(T) = \prod_B (x_B^{\text{eq}})^{n_B} = \frac{(x_Y^{\text{eq}})^y (x_Z^{\text{eq}})^z}{(x_A^{\text{eq}})^a (x_B^{\text{eq}})^b}$$

5.6.2 液态溶液中反应的化学平衡

在真实液态溶液中，溶剂A的化学势为：

$$m_A(l, T, p, b_C) = m_A^\ominus(l, T) - RTj M_A \sum_{B \neq A} b_B$$

真实液态溶液中溶质B的化学势为：

$$m_B = m_{b,B}^\ominus(l, T) + RT \ln \frac{b_B g_{b,B}}{b^\ominus} = m_B^\ominus(l, T) + RT \ln a_B$$

$$0 = yY + zZ - aA - bB - cC$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= n_A m_A + \sum_{B \neq A} n_B m_B \\ &= n_A \left(m_A^\ominus - RTj M_A \sum_{B \neq A} b_B \right) + \sum_{B \neq A} n_B \left[m_{b,B}^\ominus + RT \ln \frac{b_B g_{b,B}}{b^\ominus} \right] \\ &= \left(n_A m_A^\ominus + \sum_{B \neq A} n_B m_B^\ominus \right) + RT \ln \left[\exp \left(-n_A j M_A \sum_{B \neq A} b_B \right) \prod_{B \neq A} \left(\frac{b_B g_{b,B}}{b^\ominus} \right)^{n_B} \right] \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left[\exp \left(-n_A j M_A \sum_{B \neq A} b_B \right) \prod_{B \neq A} \left(\frac{b_B g_{b,B}}{b^\ominus} \right)^{n_B} \right] \end{aligned}$$

当化学反应达到平衡时, $\Delta_r G_m = 0$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \left[\exp(-n_A j^{\text{eq}} M_A \sum_{B \neq A} b_B^{\text{eq}}) \prod_{B \neq A} \left(\frac{b_B^{\text{eq}} g_{b,B}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^{n_B} \right]$$

$$K^\ominus = \exp(-n_A j^{\text{eq}} M_A \sum_{B \neq A} b_B^{\text{eq}}) \prod_{B \neq A} \left(\frac{b_B^{\text{eq}} g_{b,B}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^{n_B}$$

$$K^\ominus = \exp[a j^{\text{eq}} M_A (b_Y^{\text{eq}} + b_Z^{\text{eq}} + b_B^{\text{eq}} + b_C^{\text{eq}})] \frac{\left(\frac{b_Y^{\text{eq}} g_{b,Y}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^y \left(\frac{b_Z^{\text{eq}} g_{b,Z}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^z}{\left(\frac{b_B^{\text{eq}} g_{b,B}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^b \left(\frac{b_C^{\text{eq}} g_{b,C}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^c}$$

如果溶剂A不参与反应

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{b_Y^{\text{eq}} g_{b,Y}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^y \left(\frac{b_Z^{\text{eq}} g_{b,Z}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^z}{\left(\frac{b_B^{\text{eq}} g_{b,B}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^b \left(\frac{b_C^{\text{eq}} g_{b,C}^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^c}$$

在理想稀溶液中，溶剂A的渗透因子 $j = 1$ ，溶质B的活度因子 $g_{b,B} = 1$

$$K^{\ominus} = \frac{\left(b_{\text{Y}}^{\text{eq}} / b^{\ominus}\right)^y \left(b_{\text{Z}}^{\text{eq}} / b^{\ominus}\right)^z}{\left(b_{\text{B}}^{\text{eq}} / b^{\ominus}\right)^b \left(b_{\text{C}}^{\text{eq}} / b^{\ominus}\right)^c}$$

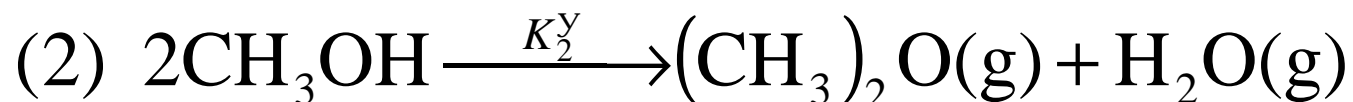
5.7 同时平衡与耦合反应

5.7.1 同时平衡

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。

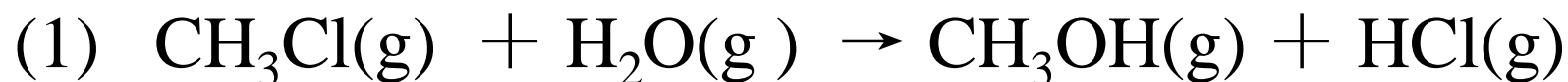
例题：600 K时， $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应生成 CH_3OH ，继而又生成 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ，同时存在两个平衡：



已知在该温度下， $K_1^y=0.00154$ ， $K_2^y=10.6$ 。今以等量的 CH_3Cl 和 H_2O 开始，求 CH_3Cl 的平衡转化率。

解：

设开始时 CH_3Cl 和 H_2O 的物质的量为 1.0 mol ，到达平衡时，生成 HCl 的物质的量为 $x \text{ mol}$ ，生成 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 的物质的量为 $y \text{ mol}$ ，则在平衡时各物质的物质的量为：



$$n_{\text{B}}/\text{mol} \quad 1-x \quad 1-x+y \quad x-2y \quad x$$



$$n_{\text{B}}/\text{mol} \quad x-2y \quad y \quad 1-x+y$$

$$Ky_1 = \frac{(x-2y)x}{(1-x)(1-x+y)} = 0.00154$$

$$Ky_2 = \frac{y(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10.6$$

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% 。

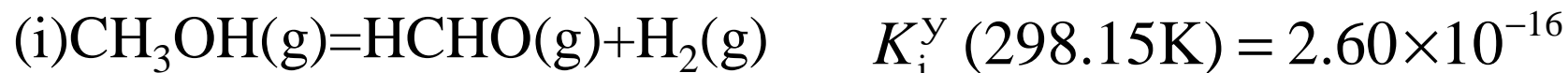
5.7.2 耦合反应

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。例如：



利用 $\Delta_r G_m^y$ 值很负的反应，将 $\Delta_r G_m^y$ 值负值绝对值较小甚至略大于零的反应带动起来。

例如，在反应系统



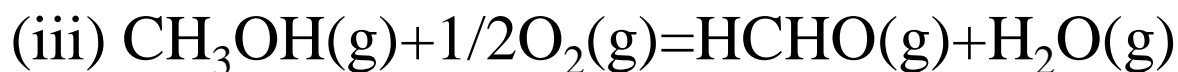
$$\Delta_r G_{m,i}^y(298.15\text{K}) = 88.95 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

加入 O_2 ，则同时发生反应



$$\Delta_r G_{m,ii}^y(298.15\text{K}) = -228.58 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同时，反应(i)+(ii)，有反应



$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,iii}^y(298.15\text{K}) &= \Delta_r G_{m,i}^y(298.15\text{K}) + \Delta_r G_{m,ii}^y(298.15\text{K}) \\ &= -139.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_{iii}^y(295.15\text{K}) = 2.9142 \times 10^{24}$$

反应(i),(ii),(iii) 构成耦合反应，有利于甲醛的生成。