

第五章 化学平衡

广东工业大学轻化学院

摩尔反应吉布斯函数与反应进度的关系

$$\text{恒温恒压下, } dG = \sum_B \mu_B dn_B \quad dn_B = \nu_B d\xi$$

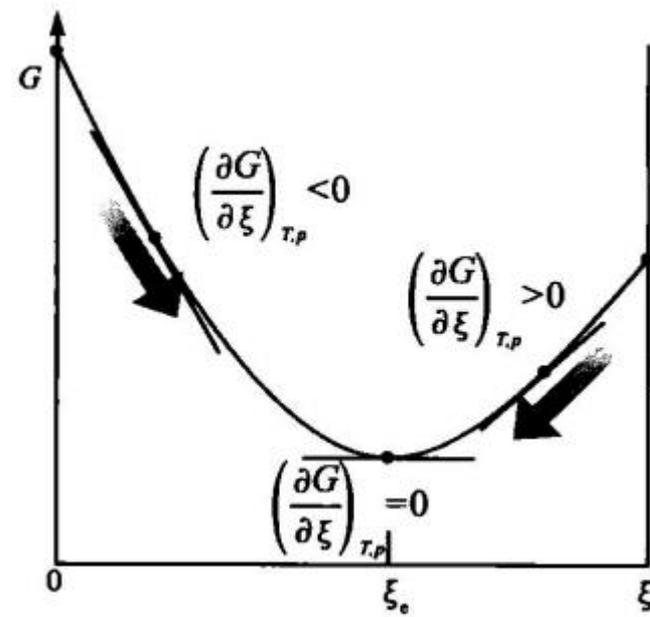
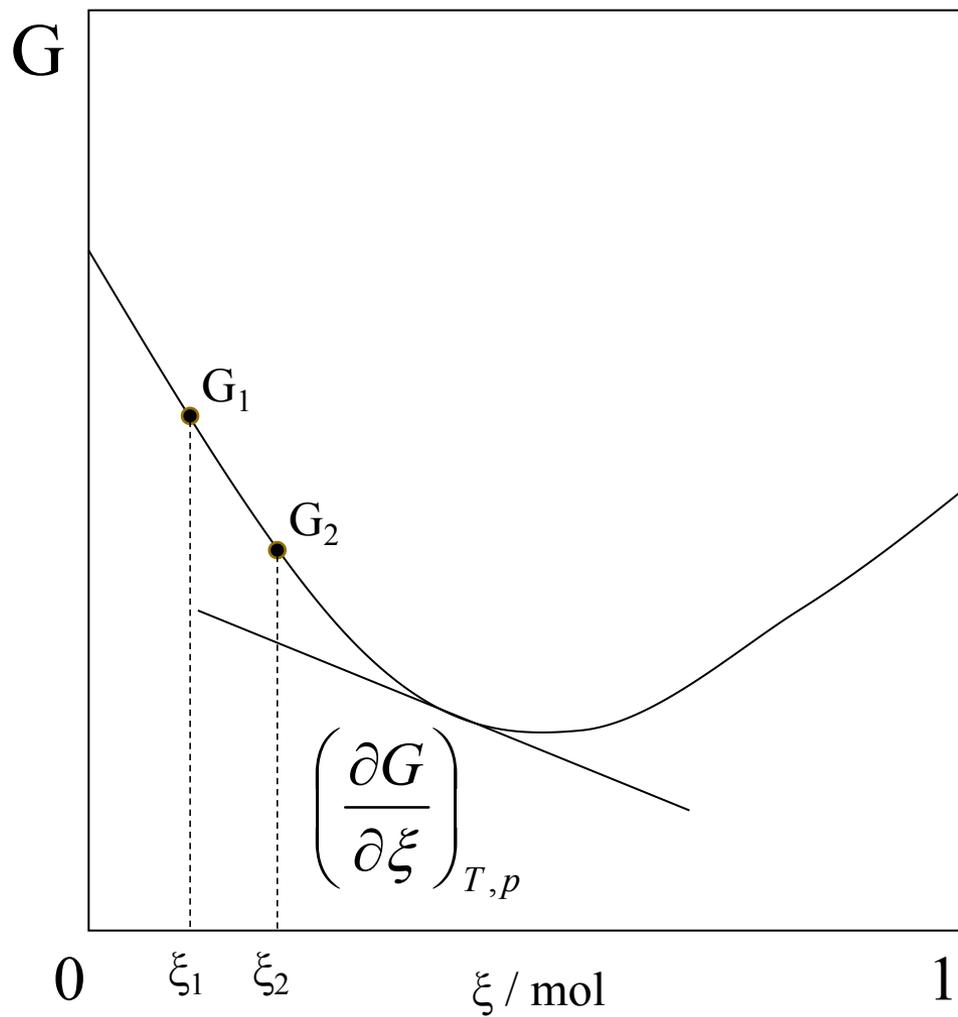
$$\text{则 } dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \Rightarrow (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m$$

$$A = -\Delta_r G_m = -(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$$

$\xi / \text{mol} = 1$, 系统只有产物;

$\xi / \text{mol} = 0$, 系统只有反应物;

$0 < \xi / \text{mol} < 1$, 系统反应物和产物共存。





$$G_1 = \xi_1(c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D) + (1 - \xi_1)(a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B)$$

$$G_2 = \xi_2(c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D) + (1 - \xi_2)(a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B)$$

$$\Delta G = \Delta \xi(c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D) - \Delta \xi(a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B)$$

$\xi = 0$ 时，只有反应物； $\xi = 1$ 时，只有产物； $0 < \xi < 1$ 时，反应物和产物共存。

$$\Delta_r G_m = \frac{\Delta G}{\Delta \xi} = \frac{(c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D) - (a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B)}{\Delta \xi} = \sum \nu_B \mu_B$$



单位进度的反应吉布斯函数变。

摩尔反应吉布斯函数与化学反应亲和势

吉布斯函数判据

$$\Delta_r G_m \leq 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix} \quad (\text{恒温恒压、非体积功为零})$$

定义 $A = -\Delta_r G_m$

A称为化学亲和势，简称亲和势。是在恒温恒压及非体积功为零时化学反应进行的推动力。

A > 0 化学反应自发进行；A = 0 反应处于平衡；A < 0 反应不能自发进行，而是逆向自发进行。

化学反应的等温方程

恒温恒压理想气体

$$\mu_B = \mu_B^\phi + RT \ln(p_B / p^\phi) \text{ 代入 } \Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\phi + \sum_B \nu_B RT \ln(p_B / p^\phi) \quad \Delta_r G_m^\phi = \sum_B \nu_B \mu_B^\phi$$

$$\sum_B \nu_B RT \ln(p_B / p^\phi) = RT \sum_B \ln(p_B / p^\phi)^{\nu_B} = RT \ln \prod_B (p_B / p^\phi)^{\nu_B}$$

压力商 J_p 定义为: $J_p = \prod_B (p_B / p^\phi)^{\nu_B}$

于是: $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\phi + RT \ln J_p$ 即等温方程。

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\phi + RT \ln J_p^{eq} = 0$$

其中 J_p^{eq} 称为平衡压力商。

将平衡压力商称为标准平衡常数 (K^\ominus)

$$K^\ominus = \prod_B (p_B^{eq} / p^\phi)^{\nu_B} = J_p^{eq} (\text{理想气体})$$

标准平衡常数与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 关系

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad \text{或者} \quad K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$$

等温
方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\phi + RT \ln J_p = RT \ln \left(\frac{J_p}{J_p^{eq}} \right) = RT \ln \left(\frac{J_p}{K^\ominus} \right)$$

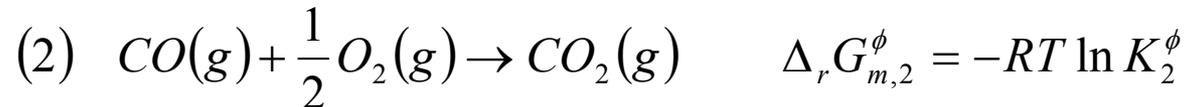
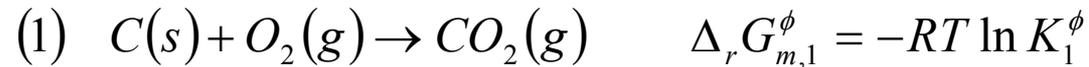
气态物质的压力商 $J_p = \prod_{B(g)} (p_{B(g)} / p^\phi)^{\nu_B}$

所有物质的化学势求和 $\Delta_r G_m^\phi = \sum_B \nu_B \mu_B^\phi$

标准平衡常数 $K^\phi = \prod_{B(g)} (p_{B(g)}^{eq} / p^\phi)^{\nu_B} = J_p^{eq}(g)$

相关化学反应标准平衡常数之间的关系

当几个化学反应之间有线性加和关系时称它们为相关反应



$$\text{反应(3)} = \text{反应(1)} - 2 \times \text{反应(2)}$$

$$\Delta_r G_{m,3}^\phi = \Delta_r G_{m,1}^\phi - 2 \times \Delta_r G_{m,2}^\phi$$

$$K_3^\phi = \frac{K_1^\phi}{(K_2^\phi)^2}$$

有凝聚态物质参加的理想气体化学反应，在常压下**纯凝聚态物质的化学势可近似认为等于其标准化学势。**

气态物质的压力商 $J_p = \prod_{B(g)} (p_{B(g)} / p^\phi)^{\nu_B}$

所有物质的化学势求和 $\Delta_r G_m^\phi = \sum_B \nu_B \mu_B^\phi$

标准平衡常数 $K^\phi = \prod_{B(g)} (p_{B(g)}^{eq} / p^\phi)^{\nu_B} = J_p^{eq}(g)$

对于有纯固态或纯液态物质参加的理想气体化学反应,如:



在常压下,压力对凝聚态的影响可忽略不计,可认为纯凝聚态物质的化学势就等于其标准化学势,即 $\mu_{B(cd)} = \mu_{B(cd)}^\ominus$ (cd 表示凝聚态),因此,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= (y\mu_Y + z\mu_Z) - (a\mu_A + b\mu_B) \\ &= y[\mu_Y^\ominus + RT\ln(p_Y/p^\ominus)] + z\mu_Z^\ominus - a[\mu_A^\ominus + RT\ln(p_A/p^\ominus)] - b\mu_B^\ominus \\ &= (y\mu_Y^\ominus + z\mu_Z^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus) + RT\ln \frac{(p_Y/p^\ominus)^y}{(p_A/p^\ominus)^a} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p(g)\end{aligned}$$

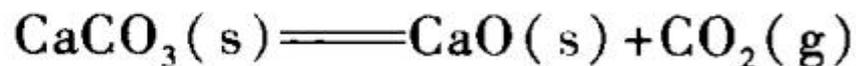
平衡时 $\Delta_r G_m = 0$, 有

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln J_p^{\text{eq}}(g) = -RT\ln K^\ominus$$

因此,

$$K^\ominus = J_p^{\text{eq}}(g) \quad (5.2.9)$$

例如碳酸钙的分解反应



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

式中, $p_{(\text{CO}_2)}$ 为 CO_2 的平衡压力, 亦称为 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解压力。温度一定时, K^\ominus 一定, 因此平衡时 $p_{(\text{CO}_2)}$ 一定, 与固体 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的量的多少无关。通常以分解压力的大小来衡量固体化合物的稳定性, 分解压力越小, 稳定性越高。例如在

600 K下, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解压力是 45.3×10^{-3} Pa, $\text{MgCO}_3(\text{s})$ 的分解压力是 28.4 Pa, 故 CaCO_3 要比 MgCO_3 稳定。升高温度会使分解压力升高, 当分解压力等于环境压力时(通常指 101.325 kPa), 所对应的温度称为**分解温度**。

理想气体反应平衡常数的不同表示法

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

$$K^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = K_c^\ominus (c^\ominus RT/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

$$K_c^\ominus = \prod_B (c_B/c^\ominus)^{\nu_B}$$

$$= K_y (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

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

$$= K_n \left[p / \left(p^\ominus \sum n_B \right) \right]^{\sum \nu_B}$$

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

平衡常数的计算

$\Delta_r G_m^\phi$ 及 K^ϕ 的计算

(1) 通过 $\Delta_r H_m^\phi$ 和 $\Delta_r S_m^\phi$ 计算 $\Delta_r G_m^\phi$

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

$$\Delta_r H_m^\phi = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\phi(B) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\phi(B)$$

$$\Delta_r S_m^\phi = \sum_B \nu_B S_m^\phi(B)$$

(2)通过 $\Delta_f G_m^\phi$ 计算 $\Delta_r G_m^\phi$

$$\Delta_r G_m^\phi = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\phi(B)$$

(3)通过相关反应计算。如线性组合。

平衡组成的计算

转化率：为某反应物反应掉的量占该反应初始量的分数；

产率：为某反应物转化为指定产物的量占该反应物初始量的分数。

$$\text{转化率}(\alpha) = \frac{\text{A反应物消耗掉的数量}}{\text{A反应物的原始数量}} = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}}$$

$$\text{产率} = \frac{\text{转化为指定产物的A反应物的消耗数量}}{\text{A反应物的原始数量}} \leq \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}}$$

例 5.3.1 煤炭化工中,为了将煤转化成有用的化工原料,常将煤在高温下与气化剂(如氧气、水蒸气、 CO_2 等)反应,生产合成原料气($\text{CO}+\text{H}_2$),例如:



已知在 1 000 K、101.325 kPa 的条件下,反应的平衡转化率 $\alpha=0.844$,求:

(1) 标准平衡常数;

(2) 111.458 kPa 时的平衡转化率 α 。



开始时 n_{B}/mol 1 0 0

平衡时 n_{B}/mol $1-\alpha$ α α

$$\sum n_{\text{B}} = (1-\alpha) + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

$$\sum \nu_{\text{B}} = 1 + 1 - 1 = 1$$

转化率指转化掉的某反应物占起始反应物的分数。若两反应物起始反应的物质的量之比与其化学计量数之比相等，则两反应物的转化率是相同的。若不相等则不相同。

温度对平衡常数的影响

$$\left\{ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right\}_p = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \frac{d(\Delta_r G_m^\phi / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\phi}{T^2}$$

$$\text{由于 } \Delta_r G_m^\phi / T = -R \ln K^\phi$$

$$\therefore \frac{d \ln K^\phi}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\phi}{RT^2} \text{ (即为范特霍夫方程)}$$

$\Delta_r H_m^\phi$ 不随温度变化时 K^ϕ 的计算

$$\int_{K_1^\phi}^{K_2^\phi} d \ln K^\phi = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\phi}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{K_2^\phi}{K_1^\phi} = -\frac{\Delta_r H_m^\phi}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

不定积分式

$$\ln K^\phi = -\frac{\Delta_r H_m^\phi}{R} + C$$

$\Delta_r H_m^\phi$ 随温度变化时 K^ϕ 的计算

(1) 由 T_2 温度下的 $\Delta_r G_m^\phi(T_2)$ 计算 K_2^ϕ

$$K^\phi(T_2) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\phi(T_2)}{RT_2}\right)$$

(2) 由 $\Delta_r H_m^\phi$ 与温度的关系计算 K_2^ϕ

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

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

其他因素对理想气体化学平衡的影响

压力对平衡转化率的影响

$$K^{\phi} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\phi}} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{y_B p}{p^{\phi}} \right)^{\nu_B} = \left(\frac{p}{p^{\phi}} \right)^{\sum \nu_B} \times \prod_B y_B^{\nu_B}$$

当 $\sum \nu_B > 0$ 时， p 增大， $\prod_B y_B^{\nu_B}$ 将减小，平衡向左移动；

当 $\sum \nu_B < 0$ 时， p 增大， $\prod_B y_B^{\nu_B}$ 将增大，平衡向右移动；

当 $\sum \nu_B = 0$ 时，压力变化不影响平衡移动。

惰性组分对平衡转化率的影响

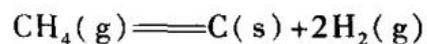
$$K^\phi = \prod_B \left(\frac{n_B}{\sum n_B} \times \frac{p}{p^\phi} \right)^{\nu_B} = \left(\frac{p/p^\phi}{\sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} \times \prod_B n_B^{\nu_B}$$

当 $\sum \nu_B > 0$ 时，恒压下加入惰性组分，因 $\sum n_B$ 增大，故 $\prod_B n_B^{\nu_B}$ 必增大，表明平衡向生成产物方向移动。

当 $\sum \nu_B < 0$ 时，正好相反。

当 $\sum \nu_B = 0$ 时，惰性气体对反应平衡无影响。

例 5.5.1 氢气是可再生的绿色清洁能源,又是重要的化工原料,氢气的生产对于氢能的利用至关重要。制备氢气有多种方法,其中一种方法是将天然气在催化剂作用下热解制得氢气:

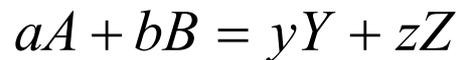


已知 500 °C 下该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 5.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 500 °C 下:

- (1) 总压 p 分别恒定为 101.325 kPa 和 50.663 kPa 时 CH_4 的转化率 α ;
- (2) 总压 p 恒定为 101.325 kPa 的条件下,通入与 CH_4 等物质的量的惰性气体时 CH_4 的转化率 α 。

反应物的摩尔比对平衡转化率的影响

在恒温、恒容的条件下，向已达到平衡的系统中再加入一些反应物A，在瞬间将使A的分压增加，而其他组分分压保持不变，结果使平衡向右移动。加入反应物B有同样效果。也即在恒温、恒容条件下，增加反应物的量，无论是增加一种或多种，都使平衡向右移动，对产物的生成有利。

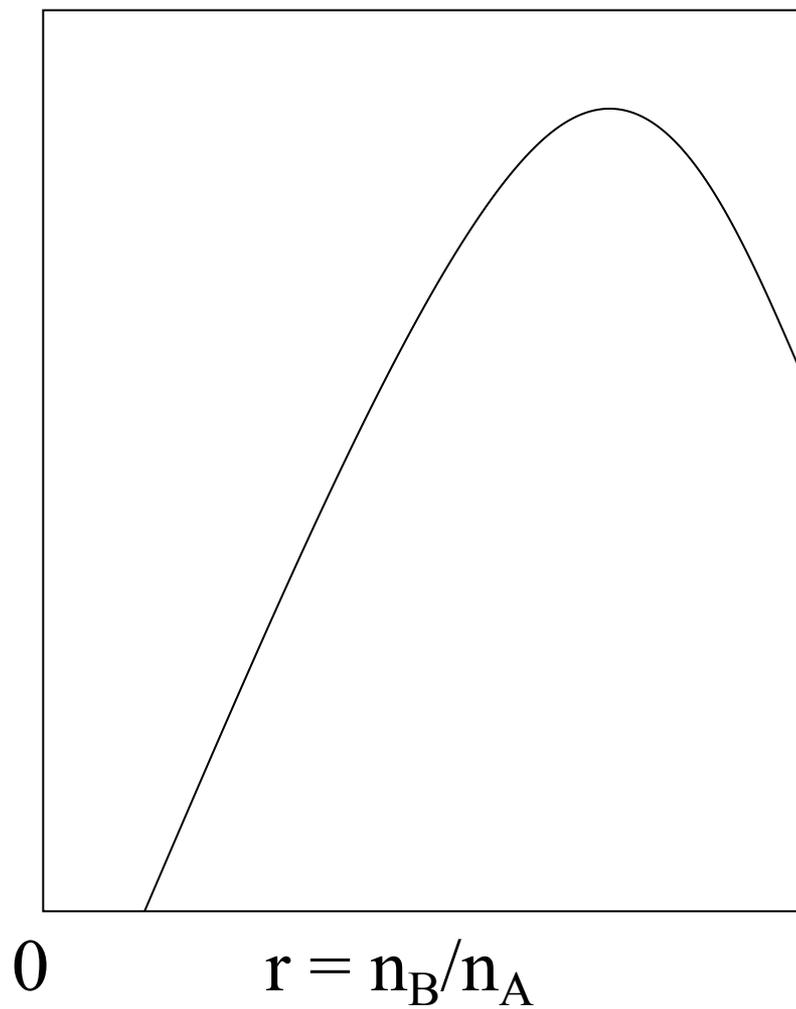


反应物的摩尔比 $r = \frac{n_B}{n_A}, 0 < r < \infty$

总压力不变时， r 增加， A 的转化率增加，而 B 的转化率减少。

当 $r = \frac{b}{a}$ 时，产物在混合气体中的含量（摩尔分数）为最大。

平衡含量



真实气体反应的化学平衡

$$\mu_B = \mu_B^\phi + RT \ln(\tilde{p}_B / p^\phi) \text{ 代入 } \Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\phi + RT \ln \prod_B (\tilde{p}_B / p^\phi)^{\nu_B}$$

化学平衡时, $\Delta_r G_m^\phi = -RT \ln \prod_B (\tilde{p}_B / p^\phi)^{\nu_B}$

标准平衡常数为: $K^\phi = \prod_B (\tilde{p}_B^{eq} / p^\phi)^{\nu_B}$

于是: $\Delta_r G_m^\phi = -RT \ln K^\phi$

因 $\tilde{p}_B = \varphi_B p_B \Rightarrow K^\phi = \prod_B (\varphi_B^{eq})^{\nu_B} \times \prod_B (p_B^{eq} / p^\phi)^{\nu_B}$

$$\text{因 } \tilde{p}_B = \varphi_B p_B \Rightarrow K^\phi = \prod_B (\varphi_B^{eq})^{v_B} \times \prod_B (p_B^{eq} / p^\phi)^{v_B}$$

$$\text{令 } K_\varphi = \prod \varphi_B^{v_B}, K_p^\phi = \prod (p_B^{eq} / p^\phi)^{v_B}$$

$$K^\phi = K_\varphi \cdot K_p^\phi$$

理想气体和低压下的真实气体 $K_\varphi = 1$ 。

混合物和溶液中的化学平衡

$$\mu_B = \mu_B^\phi + RT \ln a_B \text{ 代入 } \Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\phi + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

化学平衡时, $\Delta_r G_m^\phi = -RT \ln \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B}$

标准平衡常数为: $K^\phi = \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} = \prod_B (f_B^{eq} x_B^{eq})^{\nu_B}$

理想液态混合物, $f_B = 1, \prod_B (f_B)^{\nu_B} = 1$

于是: $K^\phi = \prod_B (x_B^{eq})^{\nu_B}$

标准平衡常数为：
$$K^\phi = \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} = \prod_B (f_B^{eq} x_B^{eq})^{\nu_B}$$

常压下，
$$K^\phi = \prod_B (f_B^{eq} x_B^{eq})^{\nu_B} = \prod_B f_B^{\nu_B} \cdot \prod_B x_B^{\nu_B}$$

令
$$K_f = \prod_B f_B^{\nu_B}, K_x = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

于是：
$$K^\phi = K_f \cdot K_x$$

常压下液态溶液中的化学平衡

液态溶液中的化学反应 $\Delta_r G_m = \nu_A A + \sum_B \nu_B B$

$\nu_A < 0$, 溶剂为反应物; $\nu_A > 0$, 溶剂为产物; $\nu_A = 0$, 不反应;

注意：这里溶剂A和溶质B的标准态是不同的。

溶剂A的标准态是同样温度在标准压力下的纯液体A，任一**溶质B的标准态**则是在同样温度及标准压力下，质量摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，且具有理想稀溶液性质的溶质。

$$\mu_A = \mu_A^\phi + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\phi + RT \ln a_B \text{ 代入 } \Delta_r G_m = \nu_A \mu_A + \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\phi + RT \ln \left(a_A^{\nu_A} \prod_B a_B^{\nu_B} \right)$$

$$\text{化学平衡时, } \Delta_r G_m^\phi = -RT \ln \left\{ (a_A^{eq})^{\nu_A} \times \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} \right\}$$

$$\text{标准平衡常数为: } K^\phi = (f_A \cdot x_A)^{\nu_A} \times \left\{ \prod_B (\gamma_B^{eq} b_B^{eq} / b^\phi)^{\nu_B} \right\}$$

对于理想稀溶液, $f_A \approx 1, x_A \approx 1, \gamma_B \approx 1$

$$K^\phi = \prod_B (b_B^{eq} / b^\phi)^{\nu_B} = K_b^\phi$$

高压下液态混合物中的化学平衡

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\phi} + \int_{p^{\phi}}^p V_{m,B(l)}^* dp + RT \ln a_B$$

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

$$= \Delta_r G_m^{\phi} + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^{\phi}}^p \sum_B (\nu_B V_{m,B}^*) dp$$

谢谢!