需要解决的问题：

- 在一定条件下，反应物能否按预期的反应变成产物？
- 如果不能，或者能，但产物量过少，有无办法可想？
- 在一定条件下，反应的极限产率为多少？
- 极限产率怎样随条件变化？如何改变条件可得到更大的产率？

解决问题的思路：

- 化学平衡是研究化学反应方向和限度的关键。
- 本章讨论应用热力学第二定律的平衡条件来处理化学平衡问题。
- 将用热力学方法推导化学平衡时温度、压力、组成间的关系，并计算平衡组成
- 将通过热力学计算讨论温度、压力、组成等条件如何影响平衡。

§5.1 化学反应的等温方程

1. 摩尔反应的Gibbs函数与亲和势（Chemical Affinity)

$$\sum \nu_B B = 0$$

$$\xi \to d\xi; \quad d\mathrm{n_B} = \nu_B d\xi$$

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

恒T,恒p下：$dG = \sum \mu_B \nu_B \mathrm{d}\xi$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum \nu_B \mu_B$$

定义化学反应的Gibbs函数:

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

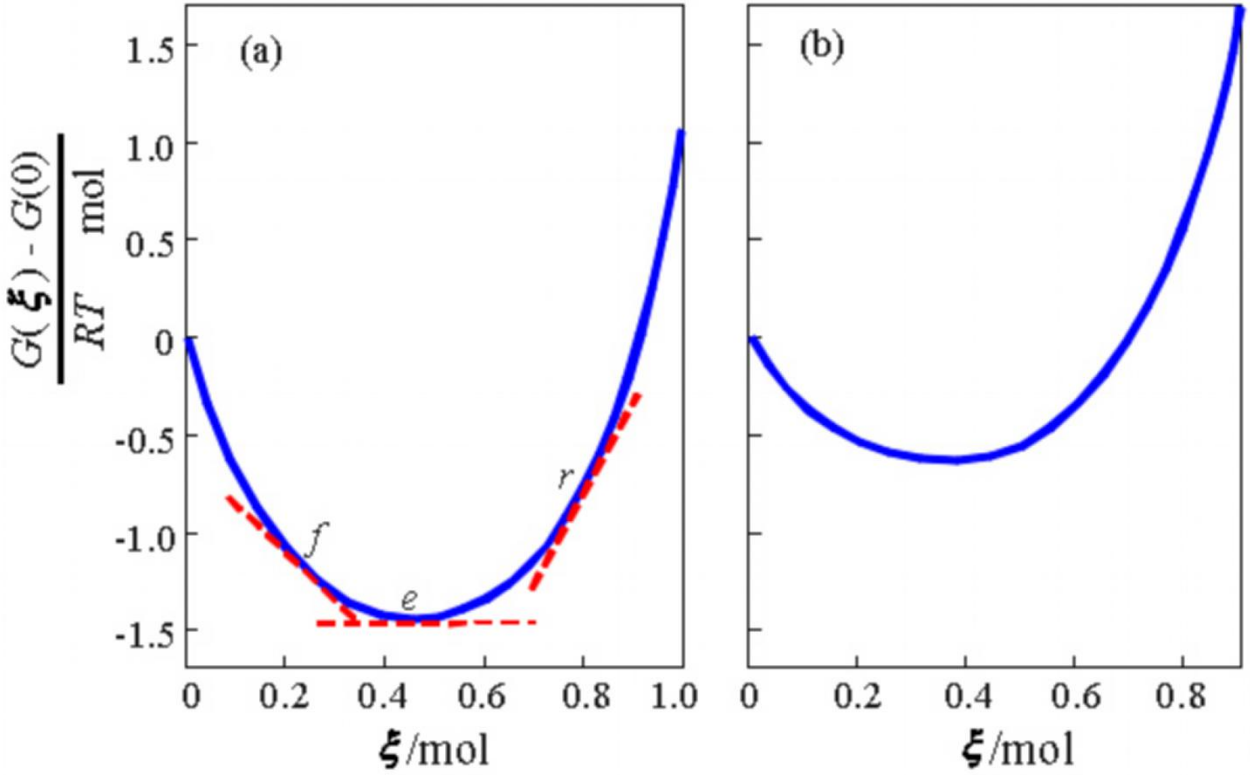
化学反应的亲和势:

$$A = -\Delta_r G_m$$

2.化学反应的平衡条件

The Condition for Chemical Equilibrium

$\Delta_r G_m = (\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$ （化学平衡）



图中红色虚线

斜率为负时：

A>0;

斜率为0时：

A=0;

斜率为正时：

A<0。

$$A = -\Delta_r G_m = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 \quad \text{即} \Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B = 0$$

3.理想气体反应的等温方程

the Isothermometer Equation in Reactions of Ideal Gases

对于任意反应：$\mathrm{dD + eE \rightarrow gG + rR}$

$$\mu_B = \mu_B^{\theta}(g) + RT\,ln\left(p_B / p^{\theta}\right)$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^{\theta}(g) + RT\,ln\prod_B \left(p_B / p^{\theta}\right)^{\nu_B}$$

$$J_p = \prod_B \left(p_B / p^{\theta}\right)^{\nu_B} = \frac{\left(p_G / p^{\theta}\right)^g \left(p_R / p^{\theta}\right)^r}{\left(p_D / p^{\theta}\right)^d \left(p_E / p^{\theta}\right)^e}$$

$$\sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^{\theta}(g) + RT\,ln\prod_B \left(p_B / p^{\theta}\right)^{\nu_B}$$

化学反应的等温方程

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

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\theta} + RT\,ln\,J_p = -A$$

§5.2 理想气体化学反应的标准平衡常数

The Equilibrium Constant in Reactions of Ideal Gases and Standard

1.理想气体反应的标准平衡常数

当反应达平衡时：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln J_p(\text{平衡}) = 0$$

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

$$K^{\ominus} \overset{\text{def}}{=\!=} J_p(\text{平衡}) = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\theta}} \right)^{\nu_B}$$

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

K°：无量纲量，T一定时为常数，其数值与计量式的写法有关

例如: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$K_1^\theta = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2)p^3(H_2)}(p^\theta)^{-(2-1-3)} = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2)p^3(H_2)}(p^\theta)^2$$

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

$$K_2^\theta = \frac{p(NH_3)}{p^{1/2}(N_2)p^{3/2}(H_2)}(p^\theta)^{-(1-\frac{1}{2}-\frac{3}{2})} = \frac{p(NH_3)}{p^{1/2}(N_2)p^{3/2}(H_2)}(p^\theta)$$

$$K_1^\theta = (K_2^\theta)^2$$

由 $\Delta_r G_{m,1}^\theta = 2\Delta_r G_{m,2}^\theta$ 及 $\Delta_r G_m^\theta = -RT\ln K^\theta$

亦可得出 $K_1^\theta = (K_2^\theta)^2$

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

$$\Delta_r G_m = RT\ln\frac{J_p}{K^{\theta}}$$

$\Delta_r G_m < 0, \quad K^{\theta} > J_p$ 系统未达平衡，反应正向进行

$\Delta_r G_m = 0, \quad K^{\theta} = J_p$ 系统已达平衡

$\Delta_r G_m > 0, \quad K^{\theta} < J_p$ 系统未达平衡，反应逆向进行

2.理想气体反应的K° 、K_p、K_C、K_y及K_n

对于任意反应：$dD + eE \rightarrow gG + rR$

$$K^{\circ} = \prod_B \left(p_B / p^{\theta}\right)^{\nu_B} = \frac{\left(p_G / p^{\theta}\right)^g \left(p_R / p^{\theta}\right)^r}{\left(p_D / p^{\theta}\right)^d \left(p_E / p^{\theta}\right)^e} = K_p \left(p^{\theta}\right)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$K_p = \prod_B \left(p_B\right)^{\nu_B} = \frac{\left(p_G\right)^g \left(p_R\right)^r}{\left(p_D\right)^d \left(p_E\right)^e}$$

$$p_B = py_B = pn_B / \Sigma n_B = n_B RT / V = c_B RT$$

$$K_y = \prod_B (y_B)^{\nu_B} = \frac{(y_G)^g (y_R)^r}{(y_D)^d (y_E)^e} \rightarrow K^\theta = K_y \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$K_n = \prod_B (n_B)^{\nu_B} = \frac{(n_G)^g (n_R)^r}{(n_D)^d (n_E)^e} \rightarrow K^\theta = K_n \left(\frac{p}{p^\theta \sum_B n_B}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$K_c = \prod_B (c_B)^{\nu_B} = \frac{(c_G)^g (c_R)^r}{(c_D)^d (c_E)^e} \rightarrow K^\theta = K_c \left(\frac{RT}{p^\theta}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

当$\sum_B \nu_B = 0$ 即 $d + e + \cdots = g + r + \cdots$

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

注意： 上述各K中只有K^θ、K_p、K_C在T一定时为常数

3.有纯凝聚相参加的理想气体反应

若参加反应的各组分不处于同一相，则属于多相化学反应，常压下压力对凝聚态的影响可忽略不计。

例如：$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B = \mu(CaO,s) + \mu(CO_2,g) - \mu(CaCO_3,s)$$

$$= \mu^\theta(CaO,s) + \mu^\theta(CO_2,g) + RT\ln\frac{p(CO_2)}{p^\theta} - \mu^\theta(CaCO_3,s)$$

$$= \sum \nu_B \mu_B^\theta + RT\ln\frac{p(CO_2)}{p^\theta}$$

反应达平衡时　：$\Delta_r G_m = 0$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT\ln\frac{p(CO_2)}{p^\theta} = -RT\ln K^\theta$$

则　$K^\theta = \dfrac{p(CO_2)}{p^\theta}$ → 一定温度下$CaCO_3(s)$分解反应达平衡时，$p(CO_2,g)$压力为定值

分解压—一定温度下分解反应达平衡时,气体的压力

分解温度—分解压为101.325kPa时的温度

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g) \Rightarrow K_p = p_{CO_2}$$

$$NH_4Cl(s) = NH_3(g) + HCl(g) \Rightarrow K_p = p_{NH_3} p_{HCl}$$

$$SnS(s) + H_2(g) = Sn + H_2S(g) \Rightarrow K_p = p_{H_2S} / p_{H_2}$$

对于纯凝聚相与理想气体间的化学反应,其K^θ的表达式中,只保留各气体的分压

例: 700℃时,反应:$Fe(s)+H_2O(g)=FeO(s)+H_2(g)$ 的$K^\circ=2.35$

(1)如果用总压为101.325kPa的等物质的量的$H_2O(g)$和$H_2(g)$的混合气体处理FeO(s),能否将其还原为Fe(s)?

(2)如果$H_2O(g)$和$H_2(g)$的混合气总压仍为101.325kPa,欲使FeO(s)不能被还原, $H_2O(g)$的分压最小应为多少?

解:

$$(1)\ J_p=\prod_B\left(p_B/p^\theta\right)^{\nu_B}=\frac{p(H_2,g)/p^\theta}{p(H_2O,g)/p^\theta}=1$$

(2) 欲使 $FeO(s)$不被还原，则需 $J_p\le K^\theta$

$$J_p=\frac{p(H_2,g)/p^\theta}{p(H_2O,g)/p^\theta}=\frac{p(H_2,g)}{p(H_2O,g)}=\frac{[p-p(H_2O,g)]}{p(H_2O,g)}\le 2.35$$

解得：$p(H_2O,g)\ge 30.2kPa$

上次课主要内容

1. 摩尔反应的Gibbs函数与亲和势

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

$$A = -\Delta_r G_m$$

2.理想气体反应的等温方程

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

3.理想气体反应的标准平衡常数

$$K^{\ominus} \overset{\text{def}}{=\!=} J_p(\text{平衡}) = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\theta}}\right)^{\nu_B}$$

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

4.理想气体反应的K°、K_p、K_c、K_y及K_n

$$K^\theta = K_p\left(p^\theta\right)^{-\sum_B \nu_B} = K_y\left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\sum_B \nu_B} = K_n\left(\frac{p}{p^\theta \sum_B n_B}\right)^{\sum_B \nu_B} = K_c\left(\frac{RT}{p^\theta}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

5.有纯凝聚相参加的理想气体反应

对于纯凝聚相与理想气体间的化学反应，其K°的表达式中，只保留各气体的分压

4. 标准平衡常数的测定及平衡组成的计算.

- 测定平衡常数的方法有:
- (1)物理方法
- (2)化学方法
- 判断系统是否已达平衡的方法:
- (1)条件不变,无论时间多长,反应的各参加物浓度不变
- (2)正向反应,逆向反应达平衡时K^{θ}相等
- (3)任意改变各物质初浓度,达平衡后所得K^{θ}相同.

术语：

转化率：转化掉的某反应物占原始反应物的分数

$$\text{转化率} = \frac{\text{某反应物消耗掉的量}}{\text{该反应物的原始量}}$$

产率：转化为指定产物的某反应物占原始反应物的分 数

$$\text{产率} = \frac{\text{转化为指定产物的某反 应物消耗掉的量}}{\text{该反应物的原始量}}$$

例：

$$A \longrightarrow B$$

	A	B
开始	1	0
平衡	0.5	0.5

转化率＝产率＝0.5

$$A \begin{cases} \longrightarrow B \\ \longrightarrow C \end{cases}$$

	A	B	C
开始	1	0	0
平衡	0.5	0.3	0.2

转化率＝0.5

产率：B→0.3　C →0.2

5.标准摩尔Gibbs 函数的计算.

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

(1)由$\Delta_f G_m^\theta$计算　　$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta(B)$

(2)由G的定义计算　　$G = H - TS$

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

(3)由相关反应计算　(1) $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$　　ΔG_1

(2) $CO(g) + 1/2O_2(g) = CO_2(g)$　　ΔG_2

(3) $C(s) + 1/2O_2(g) = CO(g)$　　ΔG_3

$$\Delta G_3^\theta = \Delta G_1^\theta - \Delta G_2^\theta$$

$$-RT\ln K_3^\theta = -RT\ln K_1^\theta + RT\ln K_2^\theta$$

$$K_3^\theta = K_1^\theta / K_2^\theta$$

在判断反应的方向与限度时，应注意 ΔG 与 ΔG^{θ} 的区别。

一般不能用ΔG^{θ}来判断过程的方向，但 在ΔG^{θ}的绝对值很大(通常$|\Delta G^{\theta}| > 40\ kJ\cdot mol^{-1}$)时 ΔG^{θ}的符号基本决定了的ΔG符号。

例：298K时 $Zn(s)+1/2O_2=ZnO(s)$

$\Delta G^{\theta} = -318.2kJ\cdot mol^{-1}$.

欲使此反应不能自动向右进行，J_p必须大于 5.6×10^{55}

即$p(O_2)<3.2\times10^{-110}kPa$

例2:已知理想气体反应 A (g) +B (g) =D(g) 在300K时 $\Delta_r H_m^\circ = -11.5 kJ \cdot mol^{-1}$, 在400K时$\Delta_r S_m^\circ = -25 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 各气体的$\overline{C}_{p,m}(300-400K)$分别为

	A(g)	B(g)	D(g)
$\overline{C}_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	35	20	30

试求:(1)400K、总压为300kPa时,D(g)的离解度

(2)400K、200kPa下,将1molA(g)和2mol D(g)混合反应达平衡时,B(g) 的分压

解: （1）欲求D的离解度α_D, 需先求K^θ

$$\Delta_r H_m^\theta(400K) = \Delta_r H_m^\theta(300K) + \int_{300K}^{400K} \Delta \overline{C}_p dT = -14.0 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = -4 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$K^\theta = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}\right] = 3.329$$

解: A(g) + B(g) → D(g)

n_0	0	0	1
n_B	α	α	$1-\alpha$

$$\sum n_B = (1+\alpha)mol$$

p_B	$\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)p$	$\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)p$	$\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)p$

$$K^\theta = \frac{p_D/p^\theta}{(p_A/p^\theta)(p_B/p^\theta)} = \frac{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)\frac{p}{p^\theta}}{\left[\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)\frac{p}{p^\theta}\right]^2} = \frac{1-\alpha^2}{3\alpha^2} = 3.329$$

$$\alpha = 30.17\%$$

$$K^\theta = K_n\left(\frac{p}{p^\theta\sum n_B}\right)^{\sum \nu_B} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{p}{p^\theta(1+\alpha)}\right]^{-1} = \frac{1-\alpha^2}{3\alpha_{360}^2}$$