

第五章 化学平衡

6.1 化学平衡的条件和反应的亲和势

● 化学反应体系

化学反应体系：

封闭的单相体系，不作非膨胀功，发生了一个化学反应，设为： $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$

各物质的变化量必须满足： $0 = \sum_B \nu_B B$

根据反应进度的定义，可以得到： $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$

热力学基本方程

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

等温、等压条件下，

$$(dn_B = \nu_B d\xi)$$

$$(dG)_{T,p} = \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

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

当 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时：

这两个公式适用条件：

- (1) 等温、等压、不作非膨胀功的一个化学反应；
- (2) 反应过程中，各物质的化学势 保持不变。

公式 (a) 表示有限体系中发生微小的变化；

公式 (b) 表示在大量的体系中发生了反应进度等于 1 mol 的变化。这时各物质的浓度基本不变，化学势也保持不变。

● 化学反应的方向与限度

用 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ ， $\sum_B \nu_B \mu_B$ 或 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 判断都是等效的。

$(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$ 反应自发地向右进行

$(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ 反应自发地向左进行，不可能自发向右进行

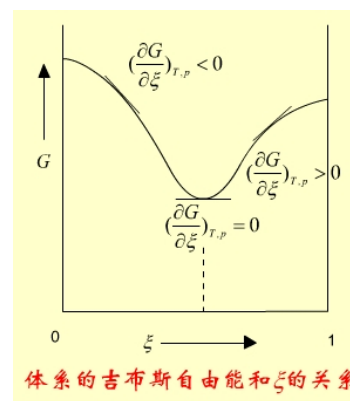
$(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$ 反应达到平衡

用 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 判断，这相当于 $G \sim \xi$ 图上曲线的斜率，因为是微小变化，反应进度处于 0~1 mol 之间。

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 反应自发向右进行，趋向平衡

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ 反应自发向左进行，趋向平衡

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ 反应达到平衡



● 化学反应亲和势 (affinity of chemical reaction)

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 A 为:

$$A \stackrel{\text{def}}{=} -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_B \nu_B \mu_B$$

或 $A = -\Delta_r G_m$

A 是状态函数, 体系的强度性质。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

6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式

任何气体 B 化学势的表达式:

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\circ} \quad f_B = p_B$$

式中 f_B 为逸度, 如果气体是理想气体, 则 $f_B = p_B$ 。

将化学势表示式代入 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 的计算式, 得: $(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T) + \sum_B \nu_B RT \ln \frac{f_B}{p^\circ}$

令: $\Delta_r G_m^\circ(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T)$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m^\circ(T)$$

称为化学反应标准摩尔 Gibbs 自由能变化值, 只是温度的函数。

● 化学反应等温方程式

有任意反应

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{\nu_B}$$

这就是化学反应等温方程式。

热力学平衡常数

当体系达到平衡, $\Delta_r G_m = 0$, 则

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln \frac{(f_G/p^\circ)^g (f_H/p^\circ)^h \cdots}{(f_D/p^\circ)^d (f_E/p^\circ)^e \cdots} = -RT \ln K_f^\circ$$

K_f° 称为热力学平衡常数, 它仅是温度的函数。在数值上等于平衡时的“逸度商”, 是量纲为 1 的量, 单位为 1。因为它与标准化学势有关, 所以又称为标准平衡常数。

用化学反应等温式判断反应方向

化学反应等温式也可表示为:

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f^\circ + RT \ln Q_f$$

对理想气体 $\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\circ + RT \ln Q_p$

$J_p < K^\circ, \Delta_r G_m < 0, A > 0$ 反应向右自发进行

$J_p > K^\circ, \Delta_r G_m > 0, A < 0$ 反应向左自发进行

$J_p = K^\circ, \Delta_r G_m = 0, A = 0$ 反应达平衡

6.3 平衡常数与化学方程式的关系

平衡常数与化学方程式的关系

平衡常数与化学方程式的关系 $\Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln K_f^\circ$

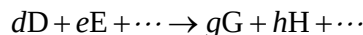
下标 m 表示反应进度为 1 mol 时的标准 Gibbs 自由能的变化值。显然，化学反应方程中计量系数呈倍数关系， $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 的值也呈倍数关系，而 K_f° 值则呈指数的关系。

例如：



经验平衡常数

反应达平衡时，用反应物和生成物的实际压力、摩尔分数或浓度代入计算，得到的平衡常数称为经验平衡常数，一般有单位。例如，对任意反应：



1. 用压力表示的经验平衡常数

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} = \prod_B p_B^{\nu_B}$$

当 $\sum \nu_B = 0$ 时， K_p 的单位为 1。

2. 用摩尔分数表示的平衡常数 K_x

对理想气体，符合 Dalton 分压定律， $p_B = p x_B$

$$K_x = K_p p^{-\sum \nu_B}$$

3. 用物质的量浓度表示的平衡常数 K_c

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h \cdots}{c_D^d \cdot c_E^e \cdots} = \prod_B c_B^{\nu_B}$$

对理想气体， $p = cRT$

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum \nu_B}$$

4. 液相反应用活度表示的平衡常数 K_a

$$K_a = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

因为 $a_B = \frac{\gamma_B c_B}{c^\circ}$ ，则 $K_a = K_c \cdot K_r \cdot \prod_B (c^\circ)^{-\nu_B}$

6.4 复相化学平衡

什么叫复相化学反应？

有气相和凝聚相（液相、固体）共同参与的反应称为复相化学反应。只考虑凝聚相是纯态的情况，纯态的化学势就是它的标准态化学势，所以复相反应的热力学平衡常数只与气态物质的压力有关。

解离压力（dissociation pressure）

某固体物质发生解离反应时，所产生气体的压力，称为解离压力，显然这压力在定温下有定值。如果产生的气体不止一种，则所有气体压力的总和称为解离压。

6.5 平衡常数的测定和平衡转化率的计算

平衡常数的测定

(1) 物理方法 直接测定与浓度或压力呈线性关系的物理量，如折光率、电导率、颜色、光的吸收、定量的色谱图谱和磁共振谱等，求出平衡的组成。这种方法不干扰体系的平衡状态。

(2) 化学方法 用骤冷、抽去催化剂或冲稀等方法使反应停止，然后用化学分析的方法求出平衡的组成

平衡转化率又称为理论转化率，是达到平衡后，反应物转化为产物的百分数。

$$\text{平衡转化率} = \frac{\text{达平衡后原料转化为产物的量}}{\text{投入原料的量}} \times 100\%$$

工业生产中称的转化率是指反应结束时，反应物转化为产物的百分数，因这时反应未必达到平衡，所以实际转化率往往小于平衡转化率。

6.6 标准生成吉布斯自由能

标准反应吉布斯自由能的变化值

在温度 T 时，当反应物和生成物都处于标准态，发生反应进度为 1 mol 的化学反应 Gibbs 自由能的变化值，称为标准摩尔反应吉布斯自由能变化值，用 $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 表示。

$\Delta_r G_m^\circ$ 的用途：

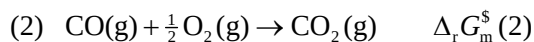
1. 计算热力学平衡常数 $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_a^\circ$

$$K_a^\circ = \exp(-\Delta_r G_m^\circ / RT)$$

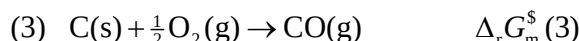
标准反应吉布斯自由能的变化值

2. 计算实验不易测定的平衡常数

例如，求 的平衡常数



(1) - (2) 得 (3)



$$\Delta_r G_m^\circ(3) = \Delta_r G_m^\circ(1) - \Delta_r G_m^\circ(2) \quad K_p^\circ(3) = \frac{K_p^\circ(1)}{K_p^\circ(2)}$$

3. 近似估计反应的可能性

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q_p$$

只能用 $(\Delta_r G_m)_{T,p,w_i=0}$ 判断反应的方向。但是，当 $\Delta_r G_m^\circ$ 的绝对值很大时，基本上决定了 $\Delta_r G_m^\circ$ 的值，所以可以用来近似地估计反应的可能性。

标准摩尔生成吉布斯自由能

因为吉布斯自由能的绝对值不知道，所以只能用相对标准，即将标准压力下稳定单质（包括纯的理想气体，纯的固体或液体）的生成吉布斯自由能看作零，则：

在标准压力下，由稳定单质生成 1 mol 化合物时吉布斯自由能的变化值，称为该化合物的标准生成吉布斯自由能，用下述符号表示：

$\Delta_f G_m^\circ$ (化合物, 物态, 温度)

通常在 298.15 K 时的值有表可查。

离子的标准摩尔生成吉布斯自由能

有离子参加的反应, 主要是电解质溶液。溶质的浓度主要用质量摩尔浓度表示, 用的标准态是具有稀溶液性质的假想状态, 这时规定的相对标准为:

$$m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{H}^+, \text{aq}, m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0$$

由此而得到其他离子的标准摩尔生成吉布斯自由能的数值。

$\Delta_f G_m^\circ$ 数值的用处

在定义时没有规定温度, 通常在 298.15 K 时的数值有表可查, 利用这些表值, 我们可以:

(1) 计算任意反应在 298.15 K 时的 $\Delta_r G_m^\circ$

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

(2) 判断反应的可能性。在有机合成中, 可能有若干条路线, 用计算 $\Delta_f G_m^\circ$ 的方法, 看那条路线的值最小, 则可能性最大。若 $\Delta_f G_m^\circ$ 的值是一个很大的正数, 则该反应基本上不能进行。

(3) 用 $\Delta_r G_m^\circ$ 值求出热力学平衡常数 K_p° 值。根据 K_p° 与温度的关系, 可以决定用升温还是降温的办法使反应顺利进行。

6.8 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响

van't Hoff 公式的微分式
$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

对吸热反应, $\Delta_r H_m^\circ > 0$, 升高温度, K_p° 增加, 对正反应有利。

对放热反应, $\Delta_r H_m^\circ < 0$, 升高温度, K_p° 降低, 对正反应不利。

若温度区间不大, $\Delta_r H_m^\circ$ 可视为常数, 得定积分式为:
$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这公式常用来从已知一个温度下的平衡常数求出另一温度下的平衡常数。

若 $\Delta_r H_m^\circ$ 值与温度有关, 则将关系式代入微分式进行积分, 并利用表值求出积分常数。

● 压力对化学平衡的影响

根据 Le Chatelier 原理, 增加压力, 反应向体积减小的方向进行。这里可以用压力对平衡常数的影响从本质上对原理加以说明。

对于理想气体, $p_B = c_B RT$, $K_f^\circ = K_p^\circ$

$$\Delta_r G_m^\circ = \sum_B \nu_B \mu_B^\circ(T) = -RT \ln K_p^\circ$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\circ}{\partial p} \right)_T = 0$$

K_p° 仅是温度的函数

因为 $K_p^s = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^s}\right)^{\nu_B}$

所以 $K_p^s = K_c^s \left(\frac{c^s RT}{p^s}\right)^{\sum_B \nu_B}$ K_c^s 也仅是温度的函数。

对理想气体 $x_B = p_B / p, \quad p\Delta V_m = \sum_B \nu_B RT$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\sum_B \nu_B / p = -\frac{\Delta V_m}{RT}$$

与压力有关, $\sum_B \nu_B < 0$, 气体分子数减少, 加压, 反应正向进行, 反之亦然。

对凝聚相反应

● 惰性气体对化学平衡的影响

惰性气体不影响平衡常数值, 当 $\sum_B \nu_B$ 不等于零时, 加入惰性气体会影响平衡组成。

例如: $\sum_B \nu_B > 0$ 增加惰性气体, $\sum_B n_B$ 值增加, 括号项下降。因为 K_p^s 为定值, 则 $\prod_B \nu_B n_B$ 项应增加, 产物

的含量会增加。

对于分子数增加的反应, 加入水气或氮气, 会使反应物转化率提高, 使产物的含量增加。

6.9 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。