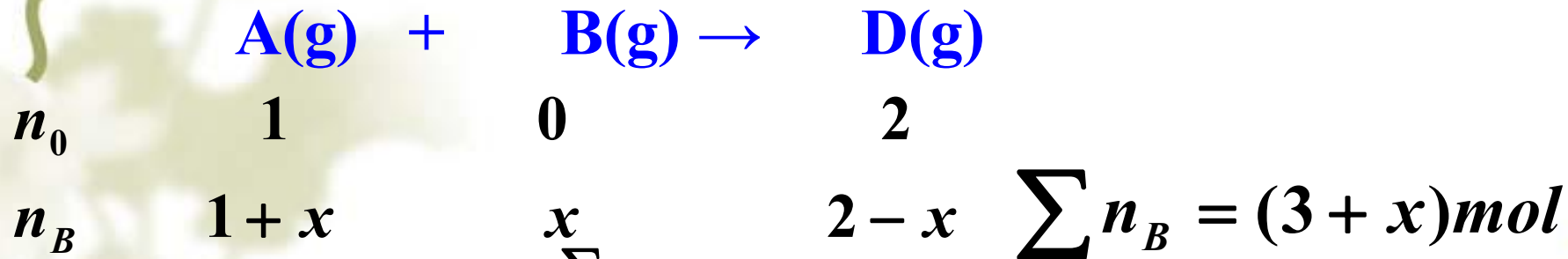


(2) 设平衡时气体B 的物质的量为 $x \text{ mol}$, 则:



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

$$= \frac{(2-x)(3+x)}{(1+x)x} \frac{p^\circ}{p} = \frac{(2-x)(3+x)}{(1+x)2x} = 3.329$$

$$x^2 + x - 0.7835 = 0 \quad \Rightarrow \quad x = 0.5166$$

(舍去不题意的根)

$$p_B = \left(\frac{x}{3+x} \right) p = \frac{0.5166}{3.5166} \times 200 \text{ kPa} = 29.38 \text{ kPa}$$

§ 5.3 温度对平衡常数的影响

Temperature Dependence of Equilibrium Constant

1. Vant' Hoff 等压方程的热力学推导

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

$$\frac{d(\ln K^\ominus)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G_m^\ominus / T)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

范特荷甫等压方程

$$K^{\theta} = K_c \left(\frac{RT}{p^{\theta}} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\ln K^{\theta} = \ln K_c + \sum_B \nu_B \ln(RT / p^{\theta})$$

$$\frac{d \ln K^{\theta}}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\sum_B \nu_B}{T} = \frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\theta} - RT \sum_B \nu_B}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m^{\theta}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^{\theta}}{RT^2}$$

范特荷甫等容方程

2. 等压方程的应用

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

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

$\Delta_r H_m^\ominus > 0$ $d \ln K^\ominus / dT > 0$ $K^\ominus$ 随温度升高而增大

$\Delta_r H_m^\ominus < 0$ $d \ln K^\ominus / dT < 0$ $K^\ominus$ 随温度升高而减小

$\Delta_r H_m^\ominus = 0$ $d \ln K^\ominus / dT = 0$ $K^\ominus$ 与温度无关

(1) ${}_rH_m^\ominus$ 可视为常数时

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

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

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0, \quad \Delta_r H_m^\ominus = \text{常数}$$

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

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

(2) ${}_rH_m^\ominus$ 不为常数时

$\Delta_r H_m^\ominus \neq \text{常数}$

$$\frac{d\Delta_r H_m(T_2)}{dT} = \Delta_r C_{p,m} \quad \Delta_r C_{p,m} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \Delta_r aT + \frac{\Delta_r bT^2}{2} + \frac{\Delta_r cT^3}{3}$$

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

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

例：在高温下，二氧化碳分解反应为：



在100kPa下， $\text{CO}_2(\text{g})$ 的解离度在1000K时为 2.5×10^{-5} ，1400K时为 1.27×10^{-2} 。假定 ${}_r\text{H}_m^\circ$ 不随温度变化，试求1000K时反应 ${}_r\text{G}_m^\circ$ 的及 ${}_r\text{S}_m^\circ$



$$\begin{array}{cccc} n_{B,0} & 1 & 0 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} n_B(\text{平衡}) & 1-\alpha & \alpha & 1/2\alpha \end{array}$$

$$\Sigma n_B = 1 + \frac{1}{2}\alpha \approx 1$$

$$\begin{aligned} K^\theta(1000\text{K}) &= K_n \left(\frac{p}{p^\theta \sum_B n_B} \right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{1}{2}\alpha}{(1-\alpha)^2} \frac{p}{p^\theta} = \frac{\alpha^3}{2(1-\alpha)^2} \\ &= \frac{(2.5 \times 10^{-5})^3}{2 \times (1 - 2.5 \times 10^{-5})^2} = 7.813 \times 10^{-15} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\theta = 270.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\theta(1400\text{K}) = K_n \left(\frac{p}{p^\theta \sum_B n_B} \right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{1}{2} \alpha}{(1-\alpha)^2 (1 + \frac{1}{2} \alpha)}$$

$$= \frac{(1.27 \times 10^{-2})^3}{2 \times (1 - 1.27 \times 10^{-2})^2 (1 + 0.5 \times 1.27 \times 10^{-2})} = 1.044 \times 10^{-6}$$

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

$$\Delta_r H_m^\theta = \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} R \ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta}$$

$$= \left(\frac{1400 \times 1000}{1400 - 1000} \times 8.314 \ln \frac{1.044 \times 10^{-6}}{7.813 \times 10^{-15}} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 544.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \frac{\Delta_r H_m^\theta - \Delta_r G_m^\theta}{T} = \frac{544.5 - 270.1}{1000} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 274.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上次课主要内容

温度对平衡常数的影响

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

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

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

§ 5.4 其它因素对平衡的影响

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

增加隋性组分
与减压效果相同

1. 压力的影响

$\sum_B \nu_B > 0$ 时, $p \uparrow$ $K_n \downarrow$ 产物含量 $\downarrow$ 平衡向左移动

$p \downarrow$ $K_n \uparrow$ 产物含量 $\uparrow$ 平衡向右移动

$\sum_B \nu_B < 0$ 时, 情况与上面相反

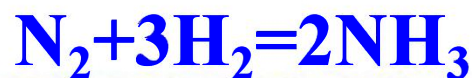
$\sum_B \nu_B = 0$ 时, p 的改变不改变平衡组成

2. 隋性组分的影响

$\sum_B \nu_B > 0$ 时, $\sum_B n_B \uparrow$ $K_n \uparrow$ 产物含量 $\uparrow$ 平衡向右移动

$\sum_B \nu_B < 0$ 时, $\sum_B n_B \uparrow$ $K_n \downarrow$ 产物含量 $\downarrow$ 平衡向左移动

例如:



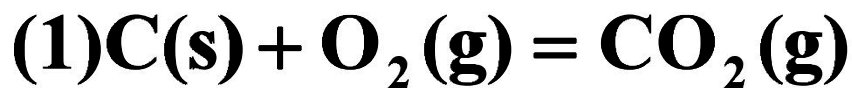
❖ 3. 反应物的最合适配比

当反应物按照反应式计量系数
配比时，产物的浓度最大

§ 5.5 同时反应平衡组成的计算

当系统中一种或几种物质同时参加两个或两个以上的反应时，系统达到平衡是指其中所有的化学反应均达到平衡态，称作**同时平衡**。

在研究同时反应平衡问题时，首先需确定系统中有几个独立反应。



在以上三个反应中只有两个是独立的

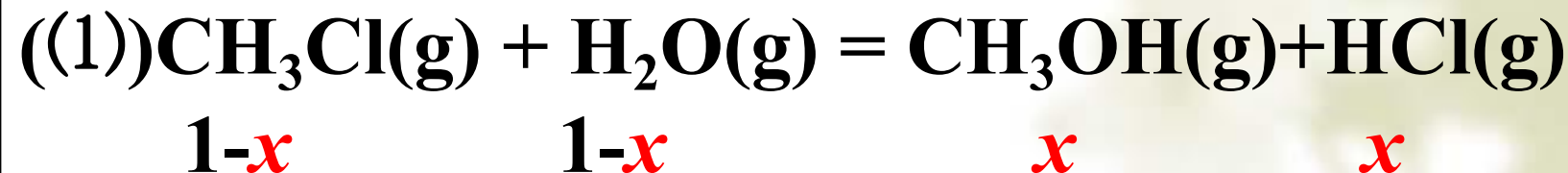
例：600K时，已知 $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 作用生成 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 时， $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 可继续分解为 $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$ ，即下列平衡同时存在：



$$K_1^\circ = 0.00154 \quad K_2^\circ = 10.6$$

今以等物质的量的 $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 开始反应，求 $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 的平衡转化率。

解：设起始时 $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量分别为1mol，平衡时 $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 减少了 x mol， $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$ 增加了 y mol 若只进行第一个反应，则平衡时各气体的物质的量为



但实际上两个反应是同时进行的,达平衡时应为:



$$\begin{array}{cccc} 1-x & 1-x+y & x-2y & x \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} x-2y & y & 1-x+y \end{array}$$

$$\sum n_B = [(1-x) + (1-x+y) + (x-2y) + x+y] \text{mol} = 2 \text{mol}$$

$$\because \sum \nu_B = 0 \quad \therefore K_1^\theta = \frac{(x-2y)x}{(1-x)(1-x+y)} = 0.00154$$

$$K_2^\theta = \frac{y(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10.6$$

$$\Rightarrow x = 0.048 \quad y = 0.0094$$

$$\alpha = 4.8\%$$

计算同时反应平衡系统组成须遵循的原则

(1) 首先确定有几个独立反应(反应相互间没有线性组合关系);

(2) 在同时平衡时, 任一反应组分, 无论同时参加几个反应, 其浓度(或分压)只有一个, 它同时满足该组分所参与的各反应的平衡常数关系式;

(3) 同时反应平衡系统中某一化学反应的平衡常数 K^θ 与同温度下该反应单独存在时的标准平衡常数 K^θ 相同。

§ 5.6 实际系统的化学平衡

Chemical Equilibrium of Real Gases Reactions

1. 实际气体化学反应

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_B (\tilde{p}_B / p^\theta)^{\nu_B} \\ &= -RT \ln K^\theta + RT \ln \left[\prod_B (\tilde{p}_B)^{\nu_B} \times (p^\theta)^{-\sum_B \nu_B} \right] \\ &= 0\end{aligned}$$

$$K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = K_{\tilde{p}}^{eq} \times (p^\theta)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$K_{\tilde{p}} = \prod_B (\tilde{p}_B^{eq})^{\nu_B} = \frac{(\tilde{p}_G^{eq})^g (\tilde{p}_R^{eq})^r}{(\tilde{p}_D^{eq})^d (\tilde{p}_E^{eq})^e} \quad \Rightarrow \quad \text{逸度商}$$

$$\tilde{p}_B = p_B \varphi_B$$

$$K_{\tilde{p}} = \prod_B \left(\tilde{p}_B^{eq} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(p_B^{eq} \right)^{\nu_B} \prod_B \left(\phi_B^{eq} \right)^{\nu_B}$$

$$K_{\tilde{p}} = K_p \cdot K_{\varphi}$$

$$K_{\varphi} \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B \left(\phi_B^{eq} \right)^{\nu_B} \quad \Rightarrow \quad \text{逸度因子的组合}$$

$$\varphi_B = 1$$

$$K_{\varphi} = 1$$



$$K_{\tilde{p}} = \lim_{p \rightarrow 0} K_p$$

实际气体平衡组成的计算

$$K^{\ominus} = K_{\tilde{p}} (p^{\ominus})^{-\sum_B \nu_B} = K_p K_{\phi} (p^{\ominus})^{-\sum_B \nu_B}$$

(1) 由 $\Delta G_m^{\ominus} \Rightarrow K^{\ominus}$ 由 ϕ_B^* 图 $\Rightarrow \phi_B \Rightarrow K_p$

(2) 因低压下, 真实气体趋近于理想气体.

可在低压下测得真实气体平衡时之 $K_p \Rightarrow K^{\ominus}$

2. 液态混合物中化学反应的平衡常数

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B \approx \mu_B^\theta + RT \ln a_B$$

恒温恒压下，化学反应等温方程为：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_B (a_B)^{\nu_B}$$

由平衡条件 $\Delta_r G_m = 0$ 得出 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$

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

$$K^\theta = K_a = \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

以活度表示
的平衡常数

$$a_B = f_B x_B$$

$$K_a = \prod (x_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \cdot \prod (f_B^{\text{eq}})^{\nu_B} = K_x \cdot K_f$$

$$K_x \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B (x_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

以摩尔分数表示的平衡常数

$$K_f \stackrel{\text{def}}{=} \prod (f_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$



活度因子的组合