

§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算

1、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus 的计算 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

(1)通过化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

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

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

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

(3)通过相关反应计算



§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算

2、 K^\ominus 的实验测定及平衡组成的计算

测定平衡体系中各物质的浓度或压力，可计算平衡常数。

物理方法：通过测定物理性质,求平衡体系的组成。

如测定体系的折光率、电导率、光的吸收、压力或容积的改变等。

一般不会扰乱体系的平衡状态。

化学方法：利用化学分析的方法可测定平衡体系中各物质的浓度。

加入试剂往往会扰乱平衡，所测的浓度并非平衡时的真正浓度

可将体系骤然冷却，较低温度下进行化学分析。

若反应需有催化剂才能进行，可除去催化剂使反应“停止”。

溶液中进行的反应，可加入大量溶剂，冲稀溶液，降低平衡移动的速度。



§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算

下面几种方法可判断，研究系统是否已达到平衡

- (1) 若系统已达平衡，外界条件不变时，无论经历多长时间，系统中各物质的浓度不再改变。
- (2) 从反应物开始正向进行反应，或者从生成物开始逆向进行反应，达到平衡后，得到的平衡常数相等。
- (3) 任意改变反应各物质的最初浓度，达平衡后所得到平衡常数相同。



§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算

3、平衡组成计算

- 平衡组成的特点：
- (1) 只要条件不变，平衡组成不随时间变化；
 - (2) 温度一定，由正向或逆向反应的平衡算得 K^\ominus 一致
 - (3) 改变原料配比所得的 K^\ominus 相同。

转化率和产率



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

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

无副反应时，产率 = 转化率 有副反应时，产率 < 转化率



例5.3.1：NO₂气体溶于水可生成硝酸。但NO₂气体很容易发生双聚，生成N₂O₄。N₂O₄亦可解离生成NO₂，二者之间存在平衡： $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 。已知25℃下的热力学数据如表所示，现设在25℃下，恒压反应开始时只有N₂O₄，分别求100 kPa下和50 kPa下反应达到平衡时，N₂O₄的解离度 α_1 和 α_2 ，以及NO₂的摩尔分数 y_1 和 y_2 。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
NO ₂	33.18	240.06
N ₂ O ₄	9.16	304.29

解：首先根据热力学数据计算反应的平衡常数

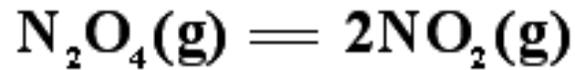
$$\Delta_r H_m^\ominus = (2 \times 33.18 - 9.16) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57.20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (2 \times 240.06 - 304.29) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 175.83 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = (57.20 - 298.15 \times 175.83 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.776 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / R T) = \exp\{-4.776 \times 10^3 / (8.315 \times 298.15)\} = 0.1456$$

根据反应式进行物料衡算，设 N_2O_4 的起始量为1mol，



开始时 n/mol 1 0

平衡时 n/mol $1-\alpha$ 2α $\sum n_{\text{B}} = 1-\alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ $\sum \nu_{\text{B}} = 1$

$$K^{\ominus} = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^{\ominus})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^{\ominus})} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} p/p^{\ominus}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p/p^{\ominus}\right)} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}$$

$$\alpha = \left[K^{\ominus} / (K^{\ominus} + 4p/p^{\ominus}) \right]^{1/2}$$

当 $p_1 = 100 \text{ kPa}$ 时，解得 $\alpha_1 = 0.1874$ ， $y_1 = \frac{n_{\text{NO}_2}}{\sum n_{\text{B}}} = \frac{2\alpha_1}{1+\alpha_1} = 0.3156$

当 $p_2 = 50 \text{ kPa}$ 时，解得 $\alpha_2 = 0.2605$ ， $y_2 = \frac{2\alpha_2}{1+\alpha_2} = 0.4133$