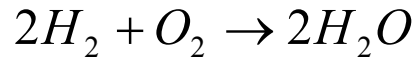


# § 4.5 化学平衡条件

## 1. 单相化学反应方程式



在热力学中常写成： $2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0$

方程中带有正数的组元称为生成物；带负系数的组元称为反应物。

一般可写成： $\sum_i \nu_i A_i = 0$  单相化学反应方程的一般形式

是在反应方程中*i*组元的系数  
即在化学反应中所改变的摩尔数

*i*组元的分子式

$$dn_{H_2O} : dn_H : dn_{O_2} = 2 : -2 : -1 \quad \text{令 } dn \text{ 共同的比例因子}$$

$$dn_{H_2O} = 2dn, \quad dn_H = -2dn, \quad dn_{O_2} = -dn$$

$$dn_i = \nu_i dn \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

## 2. 定压反应热

$h_i$ — $i$ 组元的偏摩尔焓

化学反应后系统的焓变  $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$

$$H = U + pV$$

等压  $dH = dU + pdV$

$$dU = \delta Q - pdV$$

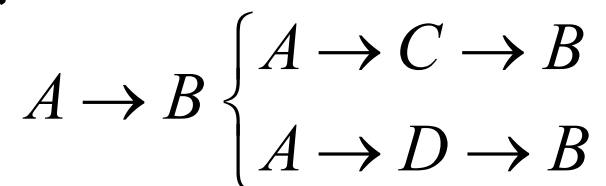
$$\delta Q = dU + pdV$$

$$dH = \delta Q = Q_p \quad \text{等压过程中化学反应时系统从外界吸收的热量}$$

$$Q_p = \Delta H \quad \text{化学反应式的定压反应热}$$

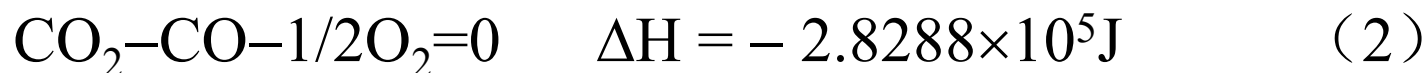
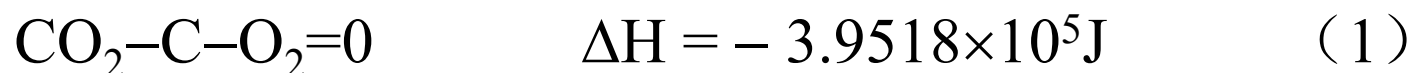
### 3. 赫斯定律

一个反应可以通过两组不同的中间过程达到，两组过程的反应热之和彼此应相等。



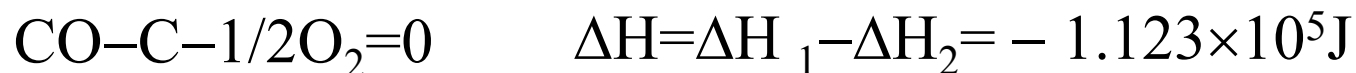
例：p134, 4.7

实验测得碳燃烧为二氧化碳和一氧化碳燃烧为二氧化碳的燃烧热 $Q = -\Delta H$ 。其数值分别如下：



试根据赫斯定律计算碳燃烧为一氧化碳的燃烧热。

解：用(1)式减去(2)式，得



1摩尔的C与1/2摩尔的 $\text{O}_2$ 燃烧为1摩尔的CO，放出燃烧热

$$Q_p = 1.123 \times 10^5 \text{J}。$$

## 4. 单相化学反应的平衡条件

假设等温等压条件下，虚变动： $\delta n_i = \nu_i \delta n$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_i \mu_i \delta n_i = \sum_i \mu_i \delta n_i$$

**G**判据：系统达到平衡态时，**G**应取极小值有  $\delta G = 0$

$$\delta G = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

单相化学反应的平衡条件

当化学平衡条件不满足时，化学反应就要进行，反应进行的方向是使**G**减少的方向，即 $dG < 0$

$$dG = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{若 } \sum_i \nu_i \mu_i < 0, \delta n > 0, \text{ 反应正向进行,} \\ \text{若 } \sum_i \nu_i \mu_i > 0, \delta n < 0, \text{ 反应逆向进行。} \end{array} \right.$$

## 5. 反应度

初态下各组元的摩尔数  $n_1^0, \dots, n_k^0$

终态各组元的摩尔数为  $n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n$ , ( $i = 1, 2, \dots, k$ )

定出参量  $\Delta n$ , 就可以由上式确定终态各组元的摩尔数

任何  $n_i$  都不应为负值

$\Delta n$ : 各相化学势相等得到

$n_i$  均为非负值时  $\Delta n$  的最大值  $\Delta n_a$ , 相应于反应正向进行的最大限度。

$n_i$  均为非负值时  $\Delta n$  的最小值  $\Delta n_b$ , 相应于反应逆向进行的最大限度。

$$\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$$

定义反应度:

$$\varepsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b} \begin{cases} \Delta n = \Delta n_a, \varepsilon = 1, \text{反应完全, 正向反应最大限度} \\ \Delta n = \Delta n_b, \varepsilon = 0, \text{反应未进行, 逆向反应最大限度} \end{cases}$$

# § 4.6 混合理想气体的性质

## 1. 混合理想气体的状态方程

道尔顿(Dalton)分压定律

$$p = \sum_i p_i \quad p_i \text{ 是 } i \text{ 组元的分压, 是 } n_i \text{ 摩尔的 } i \text{ 组元单独存在, 且与混合气体具有相同温度和体积的压强}$$

混合理想气体的状态方程

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$pV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_k)RT = RT \sum_i n_i$$

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_1 + \cdots + n_k} = x_i \quad x_i \text{ 是 } i \text{ 组元的摩尔分数}$$

## 2. 混合理想气体的化学势

$i$ 组元气体可以通过半透膜

平衡时，膜两边温度相等， $i$ 组元在两边的分压也相等， $i$ 组元在两边的化学势相等。

混合气体

纯组元气体

$\mu_i = \mu'(T, p_i)$   $\mu_i$ 是组元  $i$  在混合理想气体中的化学势  
 $\mu'$ 是纯  $i$  组元理想气体的化学势

$$\mu_i = RT[\varphi_i(T) + \ln p_i]$$

$i$ 组元摩尔焓、摩尔熵

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{S_{i0}}{R}$$

$i$ 组元定压摩尔热容量

$$\begin{aligned} \varphi_i &= \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{S_{i0}}{R} & \varphi_i &= \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - S_{i0}}{R} \\ &= \frac{h_{i0}}{RT} - \left[ -\frac{1}{RT} \int c_{pi} dT + \int \frac{c_{pi}}{RT} dT + \frac{S_{i0}}{R} \right] \\ &= \frac{h_{i0}}{RT} + \frac{1}{RT} \int c_{pi} dT - \frac{1}{R} \int \frac{c_{pi}}{T} dT - \frac{S_{i0}}{R} \end{aligned}$$

$$\mu_i = h_{i0} + \int c_{pi} dT - T \int \frac{c_{pi}}{T} dT - Ts_{i0} + RT \ln p_i$$

混合理想气体的化学势

### 3. 混合理想气体的吉布斯函数

以  $T$ 、 $p$ 、 $n_i$  为变量， $G$  是系统的特性函数

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \left[ h_{i0} + \int c_{pi} dT - T \int \frac{c_{pi}}{T} dT - Ts_{i0} + RT \ln p_i \right]$$



## 4. 混合理想气体的物态方程

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\sum_i n_i RT}{p}$$

$$pV = \sum_i n_i RT$$

## 5. 混合理想气体的熵

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \sum_i n_i \left[ h_{i0} + \int c_{pi} dT - T \int \frac{c_{pi}}{T} dT - Ts_{i0} + RT \ln p_i \right] \\ &= -\sum_i n_i \left[ c_{pi} - \int \frac{c_{pi}}{T} dT - T \frac{c_{pi}}{T} - s_{i0} + R \ln(x_i p) \right] \\ &= \sum_i n_i \left[ \int \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right] \end{aligned}$$

## 6. 混合理想气体的焓

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

$$H = G + TS = \sum_i n_i [h_{i0} + \int c_{pi} dT - T \int \frac{c_{pi}}{T} dT - Ts_{i0} + RT \ln(x_i p)] \\ + T \sum_i n_i \left[ \int \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right]$$

$$H = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} dT + h_{i0} \right] \quad \text{混合理想气体的焓是各组元的分焓之和}$$

## 7. 混合理想气体的内能

$$G = U + pV - TS \quad U = G - pV + TS$$

$$U = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} dT + u_{i0} \right] \quad \text{混合理想气体的内能是各组元内能之和}$$

混合理想气体的压强（内能、焓）等于其分压（分内能、分焓）之和的原因是，在理想气体中分子之间没有互相作用

## 8. 吉布斯佯谬（混合理想气体的熵增）

$$S = \sum_i n_i \left\{ \int \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln p - R \ln x_i + s_{i0} \right\}$$
$$= \sum_i n_i \left\{ \int \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln p + s_{i0} \right\} - R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\text{令 } C = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$S = \sum_i n_i \left\{ \int \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln p + s_{i0} \right\} + C \quad x_i < 1, \quad C > 0$$

混合后，系统应有熵增加 $C$ 。但是，对于同一种气体（在 $T$ 、 $p$ 相同时），按熵的广延性要求，混合后的熵增应为零。——这个矛盾就是所谓的**吉布斯佯谬**。该佯谬只能在统计物理中才能得到正确的解释。

假设物质的量各为 $n$ 的两种气体等温等压下混合，熵增为：

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i = -2Rn \ln \frac{1}{2} = 2Rn \ln 2$$

这个结果与气体的性质无关。只要两气体有所不同。上式就成立，从微观的角度看，**不同气体**的等温等压混合是有个不可逆的扩散过程。如前所述，这过程是绝热的。因此过程后气体熵增加是符合熵增加原理的，但如果两气体是**同种气体**，根据熵的广延性，混合后的熵应等于混合前两气体的熵之和。因此，由性质任意接近的两种气体过度到同种气体，熵增由零突变为  $2nR \ln 2$ 。这称为**吉布斯佯谬**。

上述熵增的突变是经典物理学所不能解释的。同种气体由全同粒子组成。根据经典物理学。全同粒子是可以分辨的。因此在经典物理学来看，同种气体的混合同样是一个扩散过程，熵增仍应为式  $2nR\ln 2$  所给出的值。熵增的突变在量子物理学中得到合理的解释。根据量子物理学，全同粒子是不可分辨的。同种气体混合并不构成扩散过程。当同种气体混合后，在容器中间放上隔板，气体的状态与混合前的状态是完全相同而无法区分的。正是粒子从不同到全同的突变导致热力学特性的突变。从这里可以看出，微观粒子的全同性和不可分辨对物质的热力学性有决定的影响。

**例：**实验发现，稀溶液中某溶质蒸气的分压与该溶质在溶液中的摩尔分数成正比。这结果称为亨利定律。如果在任何浓度下亨利定律均成立，溶液称为理想溶液。求理想溶液各组元的化学势。

解：

$$p_i \propto x_i^L, \quad p_i = ax_i^L$$

$$\ln p_i = \ln a + \ln x_i^L$$

$$\frac{\partial \ln p_i}{\partial x_i^L} = \frac{1}{x_i^L}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right) \left( \frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p}$$

$$\mu_i = RT(\varphi + \ln p_i)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} = RT \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_i^L} = RT \frac{1}{x_i^L}$$

$$\mu_i - g_i = RT \int \frac{1}{x_i^L} dx_i^L$$

$$\mu_i = g_i + RT \int \frac{1}{x_i^L} dx_i^L$$

作业： p134

4.5题， 4.6题，  
4.7题， 4.8题。