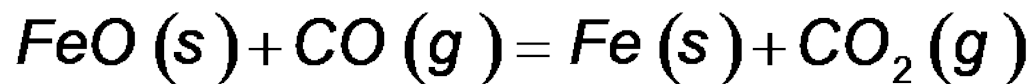
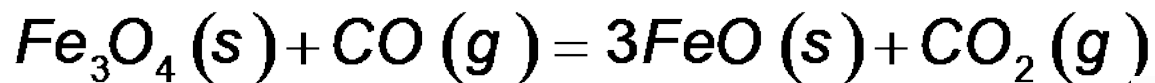
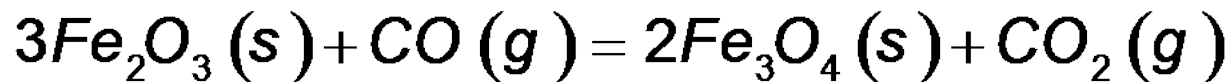


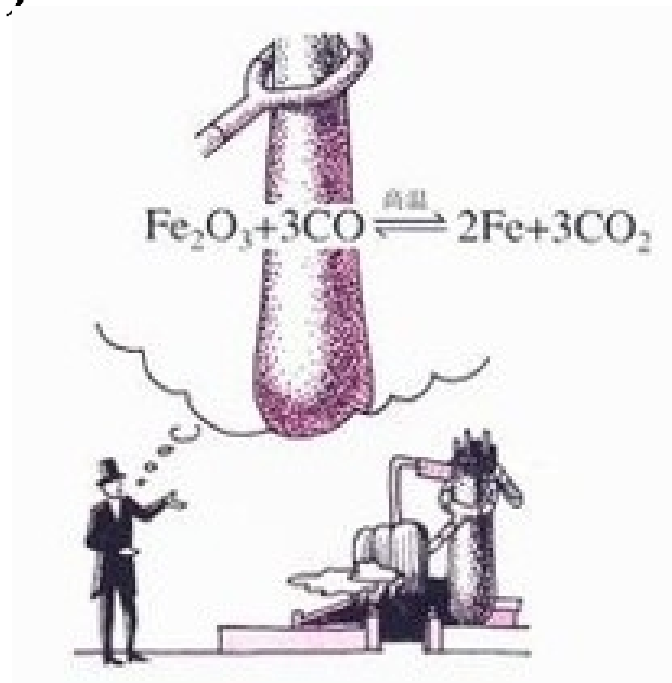
### 第三章 化学平衡

问题导引：[炼铁高炉是否越高越好？]



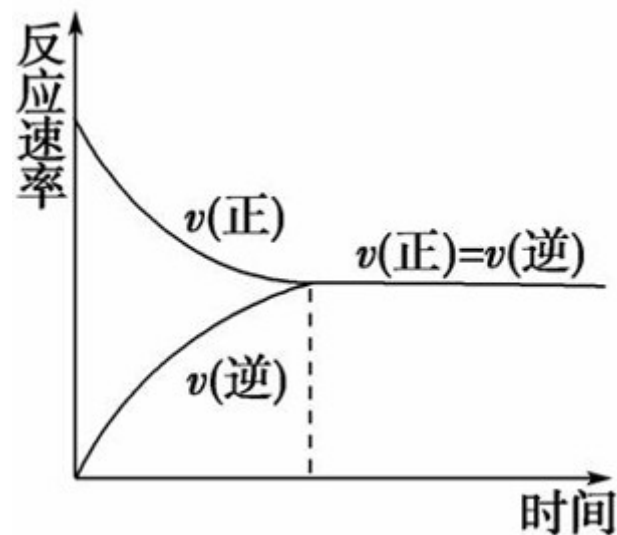
问题的提出：在给定条件下怎样判断化学反应进行的方向和程度？

思绪：将化学平衡作为突破口



## 什么是化学平衡？

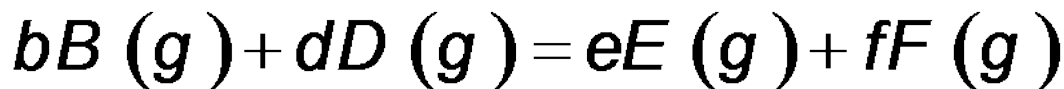
所谓化学平衡是指在一定条件下（涉及温度、压力和浓度等），当化学反应正、逆两个方向反应速率相等时，所到达的平衡状态称为化学平衡。



## §3-1 理想气体的化学平衡

### 一、理想气体反应的原则吉布斯能变化

不妨设有一理想气体反应系统，在恒温下进行：



$$Q dG = Vdp - SdT$$

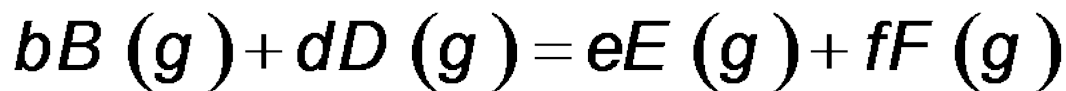
在恒温下  $dG = Vdp$ ，则1mol理想气体从  $p^\theta \rightarrow p$  时，其

吉布斯自由能变化为：

$$\Delta G = G_m(T) - G_m^\theta(T) = \int_{p^\theta}^p Vdp = RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

$$\therefore G_m(T) = G_m^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

### 第三章 化学平衡



对上述混合气体有：

$$G_{m,B}(T) = G_{m,B}^{\theta}(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^{\theta}}$$

$$G_{m,D}(T) = G_{m,D}^{\theta}(T) + RT \ln \frac{p_D}{p^{\theta}}$$

$$G_{m,E}(T) = G_{m,E}^{\theta}(T) + RT \ln \frac{p_E}{p^{\theta}}$$

$$G_{m,F}(T) = G_{m,F}^{\theta}(T) + RT \ln \frac{p_F}{p^{\theta}}$$

反应前后系统吉布斯自由能变化：

$$\Delta_r G_m = (eG_{m,E} + fG_{m,F}) - (bG_{m,B} + dG_{m,D})$$

### 第三章 化学平衡

$$\Delta_r G_m = (eG_{m,E}^\theta + fG_{m,F}^\theta) - (bG_{m,B}^\theta + dG_{m,D}^\theta) + \left( eRT \ln \frac{p_E}{p^\theta} + fRT \ln \frac{p_F}{p^\theta} - bRT \ln \frac{p_B}{p^\theta} - dRT \ln \frac{p_D}{p^\theta} \right)$$

不妨令  $\Delta_r G_m^\theta = (eG_{m,E}^\theta + fG_{m,F}^\theta) - (bG_{m,B}^\theta + dG_{m,D}^\theta)$

则：
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\left( \frac{p_E}{p^\theta} \right)^e \left( \frac{p_F}{p^\theta} \right)^f}{\left( \frac{p_B}{p^\theta} \right)^b \left( \frac{p_D}{p^\theta} \right)^d}$$

当混合气体中各气体的分压均为原则大气压时， $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta$

把  $\Delta_r G_m^\theta$  称为理想气体反应的原则吉布斯自由能变化。

### 第三章 化学平衡

#### 二、理想气体反应的平衡常数



到达平衡时:  $\Delta_r G_m = 0$

则: 
$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln \frac{\left(\frac{p_E}{p^\theta}\right)^e \left(\frac{p_F}{p^\theta}\right)^f}{\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^b \left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^d}$$

不妨令  $K_p^\theta = \frac{\left(\frac{p_E}{p^\theta}\right)^e \left(\frac{p_F}{p^\theta}\right)^f}{\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^b \left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^d}$

则: 
$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta$$

理想气体反应的  
原则平衡常数

### 第三章 化学平衡

$$Q \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta$$

$$\therefore \ln K_p^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}$$

或者：
$$K_p^\theta = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}\right)$$

意义：能够直接从已有的热力学数据进行化学平衡计算。

## 第三章 化学平衡

### 三、理想气体反应的等温方程式

对于反应  $bB(g) + dD(g) = eE(g) + fF(g)$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\left(\frac{p_E}{p^\theta}\right)^e \left(\frac{p_F}{p^\theta}\right)^f}{\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^b \left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^d}$$

不妨用  $J_p^\theta$  表达任意分压下的压强商，

$$\text{即： } J_p^\theta = \frac{\left(\frac{p_E}{p^\theta}\right)^e \left(\frac{p_F}{p^\theta}\right)^f}{\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^b \left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^d} \quad \text{则： } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J_p^\theta$$



### 第三章 化学平衡

$$\Delta_r \mathbf{G}_m = \Delta_r \mathbf{G}_m^\theta + RT \ln J_p^\theta$$

$$Q \Delta_r \mathbf{G}_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta$$

$$\therefore \Delta_r \mathbf{G}_m = -RT \ln K_p^\theta + RT \ln J_p^\theta$$

$$\therefore \Delta_r \mathbf{G}_m = RT \ln \frac{J_p^\theta}{K_p^\theta}$$

—— 范特荷夫等温方程式

### 第三章 化学平衡

范特荷夫等温方程式的应用：

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

- (1) 当  $J_p^\theta < K_p^\theta$  时， $\Delta_r G_m < 0$  ，反应自发从左往右进行；
- (2) 当  $J_p^\theta = K_p^\theta$  时， $\Delta_r G_m = 0$  ，反应到达平衡；
- (3) 当  $J_p^\theta > K_p^\theta$  时， $\Delta_r G_m > 0$  ，反应逆向进行。

意义：能够经过控制反应条件（温度、构成、压力）来变化  $J_p^\theta$  和  $K_p^\theta$  的相对大小，使反应朝预期的方向进行。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/555034314232011334>