



物理化学





化学平衡



- 6.1 化学反应的平衡条件——反应进度
- 6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式
- 6.3 平衡常数的表示式
- 6.5 标准摩尔生成Gibbs自由能
- 6.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响





对于一般的化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

$\Delta_r G_m < 0$ 反应正向自发进行

$\Delta_r G_m > 0$ 反应逆向自发进行





化学反应的等温方程式

对理想气体

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

令

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





则化学反应等温式变形为：

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

$K_p^\ominus > Q_p$ $\Delta_r G_m < 0$ **反应向右自发进行**

$K_p^\ominus < Q_p$ $\Delta_r G_m > 0$ **反应向左自发进行**

$K_p^\ominus = Q_p$ $\Delta_r G_m = 0$ **反应达平衡**



例如，有下述反应，并设气体为理想气体。



$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus}$$

$p(\text{CO}_2)$ 称为 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的**解离压力**。

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。

该反应的经验平衡常数为：

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$



例如，有下述反应，并设气体为理想气体。



$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus}$$

$p(\text{CO}_2)$ 称为 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的**解离压力**。

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。

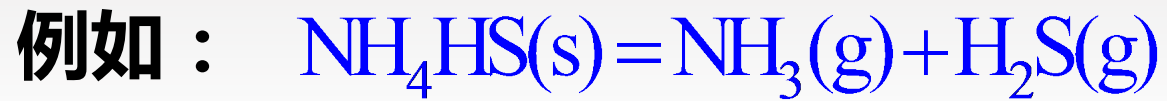
该反应的经验平衡常数为：

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$





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。



解离压力 $p = p(\text{NH}_3) + p(\text{H}_2\text{S})$

热力学平衡常数为：

$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^\ominus} = \frac{1}{4} (p / p^\ominus)^2$$





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 的化学反应的Gibbs自由能变化值，称为**标准摩尔反应Gibbs自由能变化值**，用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 表示。

$\Delta_r G_m^\ominus$ 的用途：

1. 计算热力学平衡常数

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

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$





2. 计算实验不易测定的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数

例如，求 $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$ 的平衡常数



(1) - (2) 得 (3)



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





3. 近似估计反应的可能性

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

只能用 $(\Delta_r G_m)_{T,p,W_f=0}$ 判断反应的方向

$\Delta_r G_m^\ominus$ 只能反映反应的限度

当 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的绝对值很大时，基本上决定了 $\Delta_r G_m$ 的值，所以可以用来近似地估计反应的可能性。





3. 近似估计反应的可能性

(1) $\Delta_r G_m^\ominus > 41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **反应基本不能进行**

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = (41.84 : 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

改变反应外界条件，使反应能进行

(3) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ $K^\ominus = 1$

存在反应进行的可能性

(4) $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ $K^\ominus > 1$

反应有可能进行，平衡位置对产物有利



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/488117100112006105>