

第五章 化学平衡

Chapter 5 Chemical Equilibrium

第五章 化学平衡



需要解决的问题



在一定条件下，反应物能否按预期的反应变成产物？

如果能，但产物量过少，有无办法可想？

在一定条件下，反应的极限产率为多少？

极限产率怎样随条件变化？如何改变条件可得到更大的产率？



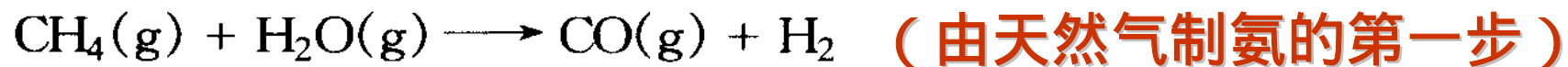
第五章 化学平衡

解决问题的思路

不是依靠实验的方法, 而用热力学方法确定平衡时体系的组成。

通过热力学计算讨论温度、压力、组成等条件如何影响平衡。

用热力学方法讨论化学反应, 非常重要且非常有价值, 可指导生产



从热力学计算: 该反应在常温常压下不可能进行 $\Delta_r G_m^\ominus = 142 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

但高温下反应能进行, 生产条件必须高于800 。

用C 还原TiO₂生产Ti的反应, 通过计算, 温度高于3000 ,

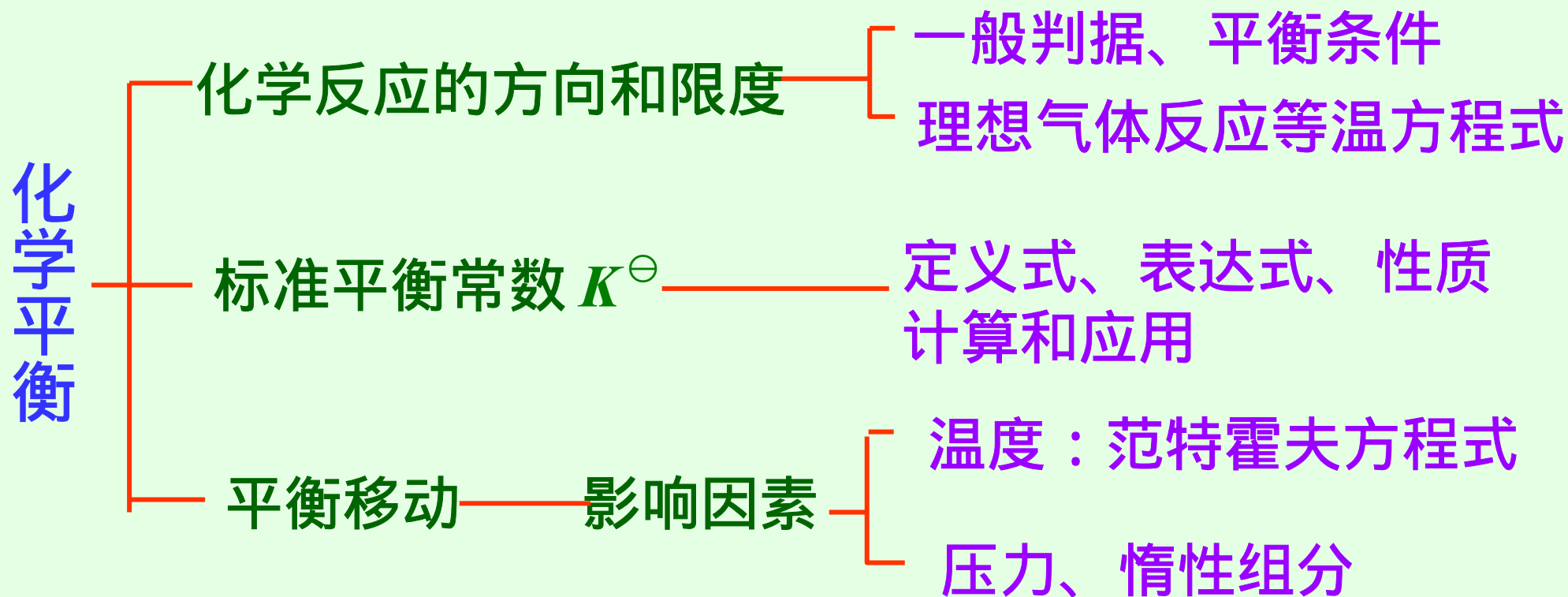
当今尚无能适应这样高温的反应器材料,

因此, 不能用C还原TiO₂生产Ti。



第五章 化学平衡

基本框架



第五章 化学平衡

【基本要求】

1. 掌握标准平衡常数的定义；会用热力学数据计算标准平衡常数；
2. 掌握用等温方程判断化学反应的方向和限度的方法；
3. 掌握温度对标准平衡常数的影响，计算不同温度的标准平衡常数；
4. 了解压力和惰性气体对化学反应平衡组成的影响；
5. 了解同时反应平衡。

- 【重点】
- (1) 用等温方程判断化学反应方向与限度；
 - (2) 掌握用热力学数据计算298K时的标准平衡常数；不同温度标准平衡常数的计算。
 - (3) 真实气体反应的化学平衡。

- 【难点】 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不为常数时，不同温度标准平衡常数的计算；
真实气体反应的化学平衡。



§ 5.1 化学反应的方向及平衡条件

1. 摩尔反应吉布斯函数

恒 T 、 p 且 $W = 0$ 时，化学反应的进度为 $d\xi$ 时，有



化学势：

$$\mu_A \quad \mu_B \quad \mu_Y \quad \mu_Z$$

微小反应：

$$-dn_A \quad -dn_B \quad dn_Y \quad dn_Z \quad \because dn_B = \nu_B d\xi$$

$$\begin{aligned} dG &= \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B = \mu_Y y d\xi + \mu_Z z d\xi - \mu_A a d\xi - \mu_B b d\xi \\ &= (y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B) d\xi \end{aligned}$$

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

恒 T 、 p 下有：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$\Delta_r G_m$ ：反应系统为无限大量时，进行了1 mol 进度化学反应时所引起系统吉布斯函数的改变，简称摩尔反应吉布斯函数。



2. 化学反应的平衡条件

恒 T 、 p 且 $W = 0$ 时

$$\left(\frac{G}{\xi}\right)_{T,p} < 0 \quad \text{即} \quad (\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$$

反应自发向右进行，趋向平衡

$$\left(\frac{G}{\xi}\right)_{T,p} = 0 \quad \text{即} \quad (\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$$

反应达到平衡 **化学反应的平衡条件**

$$\left(\frac{G}{\xi}\right)_{T,p} > 0 \quad \text{即} \quad (\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$$

反应自发向左进行，趋向平衡

定义

$$\mathbf{A} = -\Delta_r G_m$$

称化学反应亲和势，简称亲和势

