

第五章 化学平衡总结1

一、化学反应的等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = RT \ln(J_p / K^\ominus)$$

反应方向的判断 (恒温恒压下)

$$J_p = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

$\Delta_r G_m < 0$, $K^\ominus > J_p$ 系统未达平衡, 反应正向进行

$\Delta_r G_m = 0$, $K^\ominus = J_p$ 系统已达平衡

$\Delta_r G_m > 0$, $K^\ominus < J_p$ 系统未达平衡, 反应逆向进行

二、理想气体反应的化学平衡

1. 标准平衡常数的定义式

$$\ln K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} -\Delta_r G_m^\ominus / RT$$

2. 标准平衡常数的表达式

几个不同的化学反应具有加和性时, K^\ominus 间有联系

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

理想气体

$$K^\ominus = \prod_{B(g)} \left(\frac{p_{B(g)}^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_{B(g)}}$$

纯凝聚态物质参与的反应



第五章 化学平衡总结2

3. 平衡组成计算

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

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

4. 温度对标准平衡常数的影响

范特霍夫方程 $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$ $\xrightarrow{\Delta_r H_m^\ominus \text{ 为常数}}$ $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

当 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度的变化时，须找出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 T 的函数关系



第五章 化学平衡总结3

5. 影响平衡转化率的因素

(1)总压: $\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) > 0$ 的反应, 总压 , 平衡向左移动;
 $\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) = 0$ 的反应, 总压 , 平衡不移动

(2)惰性组分: 恒压下, 加入惰性组分起着降低体系压力的作用
恒容、恒温反应, 加入惰性组分后, 对反应平衡
无影响

(3)增加反应物的量对平衡移动的影响

恒温、恒容时, 增加反应物的量, 平衡向右移动

恒温、恒压时, 当反应物按反应式计量系数配比时, 产
物的浓度最大



第五章 化学平衡总结4

四、实际反应的化学平衡（一般了解）

(1) 真实气体反应的化学平衡

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B \left(\tilde{p}_B / p^\ominus \right)^{\nu_B}$$

$$K^\ominus = \prod_B \left(\tilde{p}_B^{\text{eq}} / p^\ominus \right)^{\nu_B}$$

$$\tilde{p}_B = \varphi_B p_B$$

(2) 常压下液态混合物中的化学平衡

$$K^\ominus = \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$



$$K^\ominus = \prod_B (x_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

(3) 稀溶液中的化学反应

$$K^\ominus = (a_A^{\text{eq}})^{\nu_A} \times \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} = (f_A x_A)^{\nu_A} \times \prod_B (\gamma_B b_B / b^\ominus)^{\nu_B}$$

理想稀溶液

$$K^\ominus \approx \prod_B (b_B / b^\ominus)^{\nu_B} = K_b^\ominus$$

