

已解决的问题：

反应进行的自发性——化学反应热力学

尚待解决的问题：

1、反应进行的快慢——化学反应速率

2、化学反应进行的程度——化学平衡

第2章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.1 化学反应速率

1. 化学反应速率的表示方法

当系统体积恒定时，对气相反应或在溶液中的反应化学反应速率（简称反应速率）可表示为：

$$v = \frac{1}{\nu_B} \times \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

$$v = \frac{1}{\nu_B} \times \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

ν_B — 反应中物质B的计量系数

(反应物取负值, 生成物取正值)

$\frac{\Delta c_B}{\Delta t}$ — 物质B的浓度随化学反应时间的变化率

v — 反应速率, 单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

例如：



起始浓度
(mol·L⁻¹)

1.0

3.0

0

2秒后浓度
(mol·L⁻¹)

0.8

2.4

0.4

变化浓度
(mol·L⁻¹)

- 0.2

- 0.6

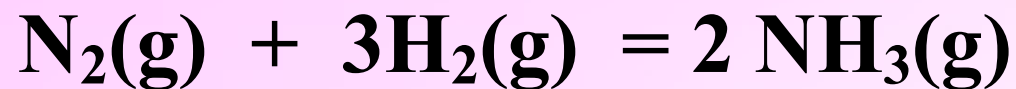
+0.4

$\Delta c_{\text{B}} / \Delta t$
(mol·L⁻¹·s⁻¹)

- 0.1

- 0.3

+0.2



$$\frac{\Delta c_{\text{B}}}{\Delta t}$$

(mol·L⁻¹·s⁻¹)

- 0.1

- 0.3

+0.2

反应速率

$$v = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \times \frac{\Delta c_{\text{B}}}{\Delta t}$$

(mol·L⁻¹·s⁻¹)

$$\frac{-0.1}{-1}$$

=

$$\frac{-0.3}{-3}$$

=

$$\frac{0.4}{+2}$$

||

$$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

注意



- 反应速率必须指明与之相应的化学反应方程式
- 随着反应的进行，反应物浓度在不断减小，生成物浓度在不断增加，所以反应速率在不断变化，前面求得的是该时间(2s)内的平均速率，而瞬时反应速率应是

$$v = \frac{1}{\nu_B} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

第2章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.2 影响化学反应速率的因素

化学反应速率的快慢取决于：



1. 浓度对化学反应速率的影响

1) 反应速率方程



$$v \propto c_A^x \cdot c_B^y$$

$$v = k c_A^x \cdot c_B^y \quad \text{速率方程}$$

(1) 反应级数

x, y 分级反应级数, 实验测量

$x + y = n$ 反应总级数, 简称反应级数

反应级数可以是整数，分数或零

反应方程式	速率方程	x	y	n
$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = kc_{\text{N}_2\text{O}}^0$	0	0	0
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = kc_{\text{N}_2\text{O}_5}$	1	0	1
$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = kc_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_3}$	1	1	2
$2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOBr}(\text{g})$	$v = kc_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{Br}_2}$	2	1	3
$\text{CHCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	$v = kc_{\text{CHCl}_3} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}$	1	0.5	1.5

反应级数反映了浓度和速率的关系

(2) k — 速率常数

速率常数 k 是各反应物浓度均为单位量时的反应速率

k 的大小决定了 v 的大小

k 是由反应物质本性决定的特征常数

当反应指定后， k 的大小与反应温度、所使用的催化剂等条件有关，而与反应物浓度无关。

k 的单位与反应级数 n 有关

当浓度单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，时间单位为 s (秒)， v 的单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 时。

$$\because v = kc_{\text{A}}^x \cdot c_{\text{B}}^y \Rightarrow k = \frac{v}{c_{\text{A}}^x \cdot c_{\text{B}}^y} \quad \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^n}$$

n 级反应， k 的单位为： $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{1-n}\cdot\text{s}^{-1}$

零级反应， k 的单位为： $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

一级反应， k 的单位为： s^{-1}

二级反应， k 的单位为： $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

例：已知反应 $m\text{A} + n\text{B} \rightarrow \text{C}$,
 $k = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

1) 对A为一级反应，则对B为 (2) 级反应。

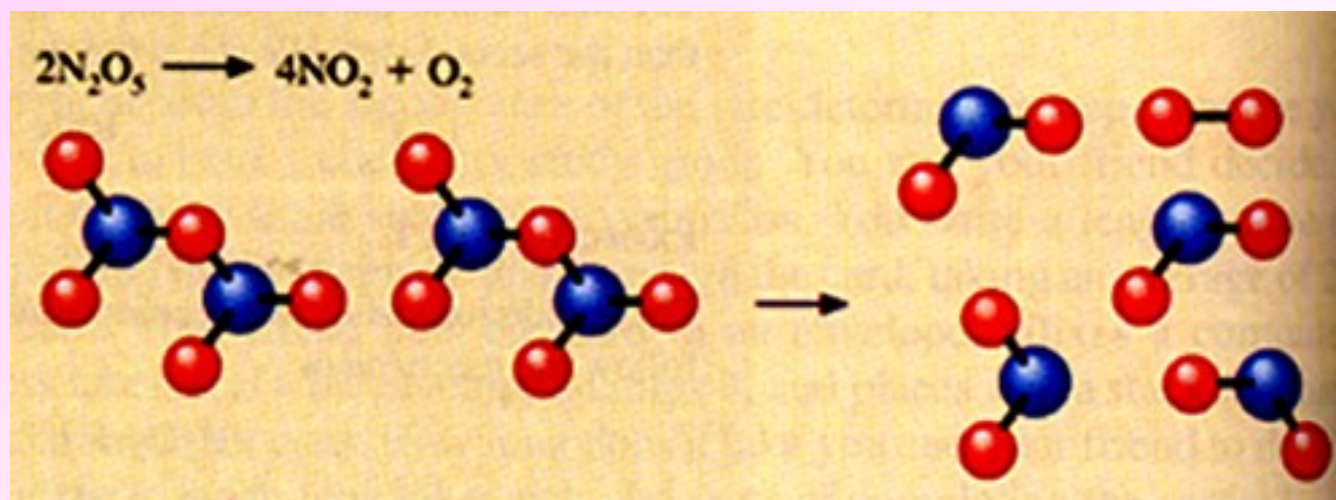
2) 反应速率方程 $v = (kc_{\text{A}}c_{\text{B}}^2)$

3) 反应物浓度均为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $v =$
($8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

2) 基元反应和质量作用定律

(1) 基元反应：

反应物分子直接碰撞一步完成的反应



一步完成，无中间产物！

(2) 质量作用定律

仅适用于基元反应

一定温度下，基元反应的反应速率与反应物浓度方次的乘积成正比。各反应物的浓度的**幂的指数**为基元反应方程式中该反应物**化学计量数的绝对值**。



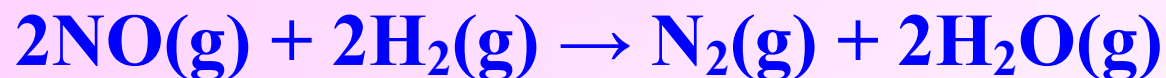
若为基元反应，则其速率方程可直接写出：

$$v = k c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b$$

3) 反应速率方程的建立

(1) 由浓度和反应速率的实验数据建立

例2.1：在1073K时，测得反应



起始反应速率数据如下：

实验编号	起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		起始速率 $v / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	C_{NO}	C_{H_2}	
1	6.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	3.19×10^{-3}
2	6.00×10^{-3}	2.00×10^{-3}	6.36×10^{-3}
3	6.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	9.56×10^{-3}
4	1.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	0.48×10^{-3}
5	2.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	1.92×10^{-3}
6	3.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	4.30×10^{-3}

① 确定该反应的速率方程和反应级数

解：① 设反应的速率方程为： $v = kc_{\text{NO}}^x \cdot c_{\text{H}_2}^y$

关键问题：确定 x, y 的值

c_{NO} 固定，改变 c_{H_2} ，由实验编号1、2可知：

实验编号	起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		起始速率 $v / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	c_{NO}	c_{H_2}	
1	6.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	3.19×10^{-3}
2	6.00×10^{-3}	2.00×10^{-3}	6.36×10^{-3}
3	6.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	9.56×10^{-3}

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{kc_{\text{NO}}^x (c_{\text{H}_2}^y)_1}{kc_{\text{NO}}^x (c_{\text{H}_2}^y)_2} = \frac{3.19 \times 10^{-3}}{6.36 \times 10^{-3}} \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^y = \frac{1}{2}$$

即： $y=1$

同理， c_{H_2} 固定，改变 c_{NO} ，由实验编号4、5可知：

实验编号	起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		起始速率 $v / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	c_{NO}	c_{H_2}	
4	1.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	0.48×10^{-3}
5	2.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	1.92×10^{-3}
6	3.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	4.30×10^{-3}

$$\frac{v_4}{v_5} = \frac{k(c_{\text{NO}}^x)_4 c_{\text{H}_2}^y}{k(c_{\text{NO}}^x)_5 c_{\text{H}_2}^y} = \frac{0.48 \times 10^{-3}}{1.92 \times 10^{-3}} \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^x = \frac{1}{4}$$

即： $x = 2$

速率方程为：

$$v = k c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{H}_2} \quad \text{反应级数 } n = 1 + 2 = 3$$

② 求反应在1073K时的速率常数 k

将任意一组实验数据代入速率方程可得 k

如将实验编号1代入 $v = kc_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{H}_2}$

$$3.19 \times 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= k(6.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 (1.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$k = 8.0 \times 10^4 \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

③ 求 $c_{\text{NO}} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{H}_2} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

时的反应速率。

将已知数据代入

$$\begin{aligned} v &= k c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{H}_2} \\ &= 8.0 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times (4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times \\ &\quad 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 6.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 由反应机理建立 — 控制步骤法

反应机理：

指经数步完成的反应历程，即总反应由一系列的基元反应构成，这些基元反应的总和称为总反应的反应机理。

其中每个基元反应的速率方程均符合质量作用定律。

控制步骤：

指基元反应中反应速率最慢的一步，它决定了总反应的反应速率。

例2.2：反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



已知该反应分两步进行：



列出反应的速率方程 $\nu = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}$

解：根据**质量作用定律**，每步基元反应速率方程

$$\nu_1 = k_1 c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2} \quad \nu_2 = k_2 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{H}_2}$$

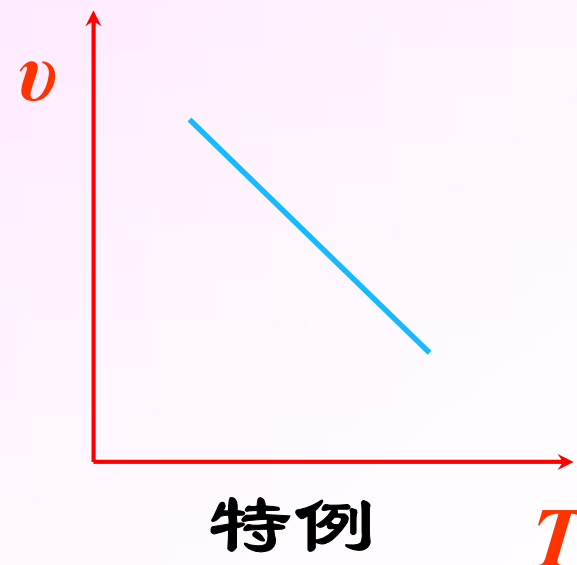
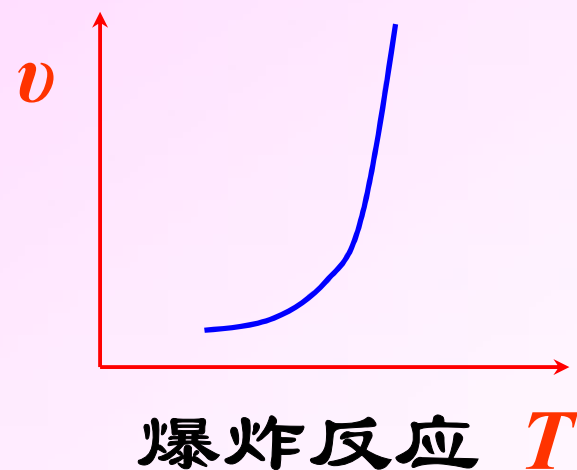
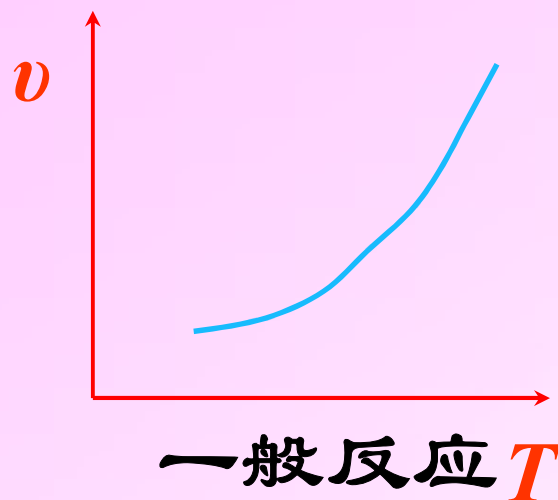
总反应速率取决于速率慢的反应，即第一步反应，因此，总反应的速率方程按第一步来写。

2.2 影响化学反应速率的因素

化学反应速率的快慢取决于：



2. 温度对化学反应速率的影响



1) 范特霍夫规则

温度每升高 10°C ，反应速率常数约增加到原来的**2—4**倍

$$\frac{v_{(t+10)}}{v_t} = 2-4 \quad \text{倍数称为反应的} \text{温度系数}$$

如某反应的温度系数为**2**， 362°C 时的反应速率约为 282°C 的倍数是：

$$\frac{v_{362}}{v_{282}} = \frac{k_{362}}{k_{282}} \approx 2^{\frac{362-282}{10}} = 2^8 = 256$$

2) 阿伦尼乌斯(S.A.Arrhenius)方程



阿伦尼乌斯

1887年瑞典化学家**阿伦尼乌斯**提出了酸碱的电离理论。认为**酸**就是在水溶液中电离产生 H^+ 的物质；**碱**就是在水溶液中电离产生 OH^- 的物质。酸碱中和反应是 H^+ 和 OH^- 化合生成水的反应。

2) 阿伦尼乌斯(S.A.Arrhenius)方程

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

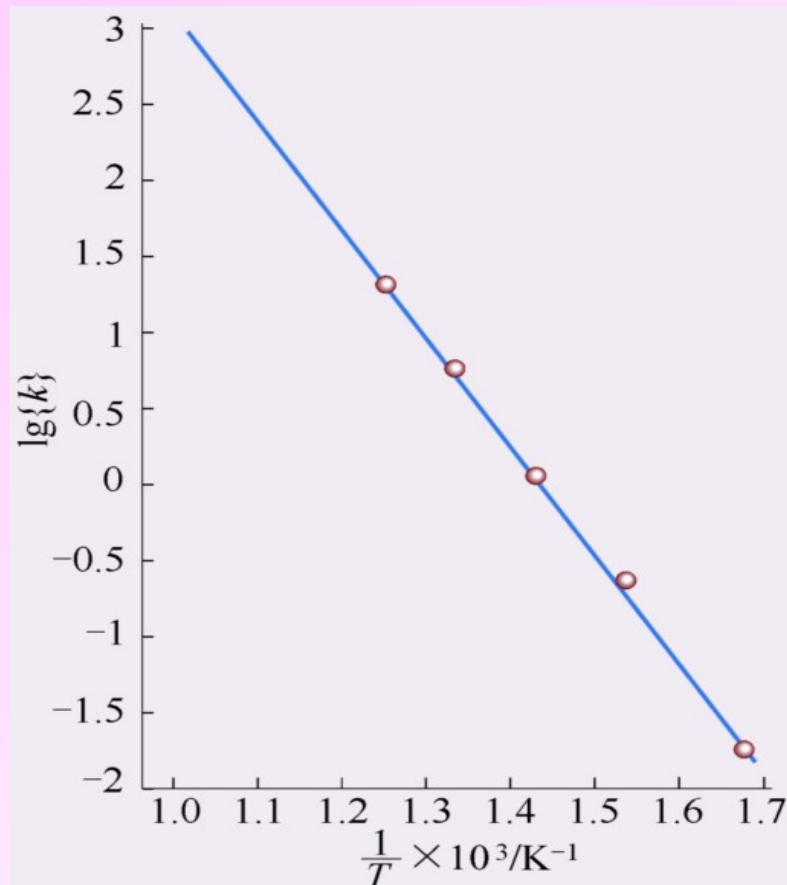
A —指前因子

将上式改为对数形式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应得一直线，由直线斜率和截距可求得 E_a 和 A 。

同一反应 $T \uparrow \rightarrow k \uparrow$ 。



2) 阿伦尼乌斯(S.A.Arrhenius)方程

若 T_1 、 T_2 对应 k_1 、 k_2 ，设在此温度范围内 E_a 为常数

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad - \quad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

两式相减得：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

例2.3：反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 在 **600 K** 和 **700K** 时的速率常数分别为 2.75×10^{-6} 和 $5.50 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算：(1)反应的活化能；(2)该反应在**800 K** 时的速率常数。

解：根据 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln \frac{5.50 \times 10^{-4}}{2.75 \times 10^{-6}} = -\frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{600} \right)$$

$$E_a = 185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例2.3：反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 在 600 K 和 700K 时的速率常数分别为 2.75×10^{-6} 和 $5.50 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算：(1)反应的活化能；(2)该反应在800 K 时的速率常数。 $E_a = 185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln \frac{k_2}{5.50 \times 10^{-4}} = -\frac{185000}{8.314} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{700} \right)$$

$$k_2 = 2.91 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

问：此反应为几级反应？

根据 $\text{L}^{n-1} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$ $n = 2$

某反应的活化能 E_a 越大，速率系数 k
越 小，温度升高， k 变 大，反应物
浓度增大， k 不变。

作 业

P42 习题二

1、2、3



复习：



$$v = k c_A^x \cdot c_B^y$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

2.2 影响化学反应速率的因素

化学反应速率的快慢取决于：

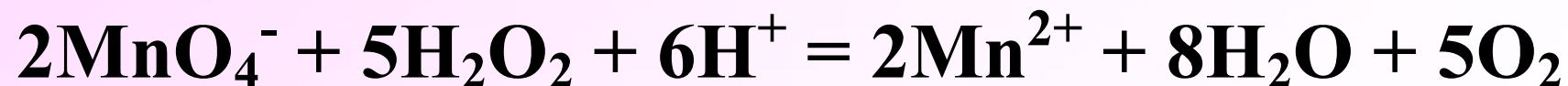


3. 催化剂对化学反应速率的影响

➤ **催化剂** — 能**加快化学反应速率**而**本身**的组成，质量和化学性质在反应前后**保持不变**的物质

➤ **阻化剂(负催化)** — 能使反应**速率减慢**的物质。例如：防老剂，缓蚀剂等

➤ **自催化反应**



➤ **催化剂的性质：** **具有选择性**

4. 影响多相反应速率的因素

相—系统中任何一个性质完全相同的均匀部分

单相 (均相) 系统 — 含有一个相的系统

多相系统 — 多于一个相的系统

对多相系统，其反应速率还与两个因素有关

(1) 相之间接触面的大小

(2) 扩散作用

气固相催化反应，一般要经历**五个**基本的步骤：

- (1) 气体反应物从气相向固体催化剂表面扩散；
- (2) 反应物被催化剂表面吸附；
- (3) 吸附的反应物在催化剂表面进行表面化学反应；
- (4) 产物自催化剂表面脱附；
- (5) 脱附的产物从催化剂表面扩散到气相中去。

最慢的步骤是整个反应的**控制步骤**，整个反应的速率由它控制。



第2章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

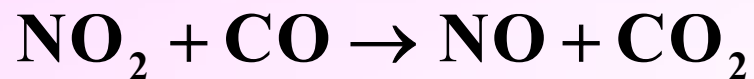
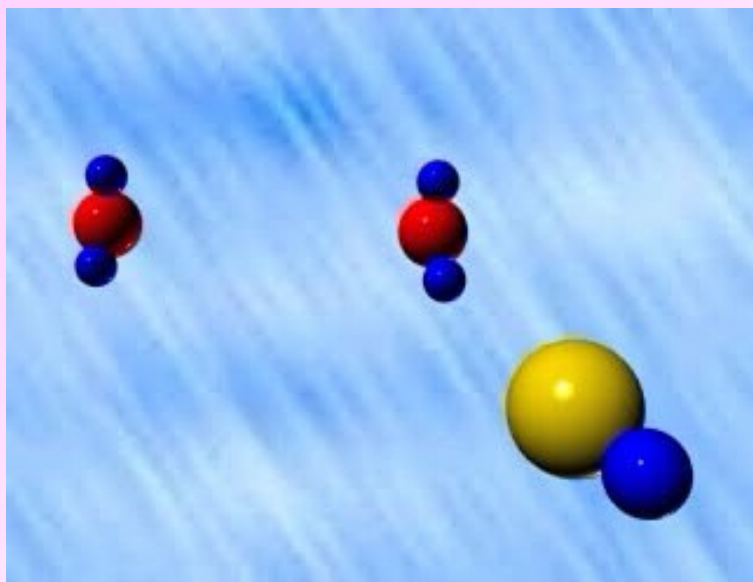
2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.3 反应速率理论

1. 有效碰撞理论

(1) **有效碰撞** — 能发生化学反应的碰撞

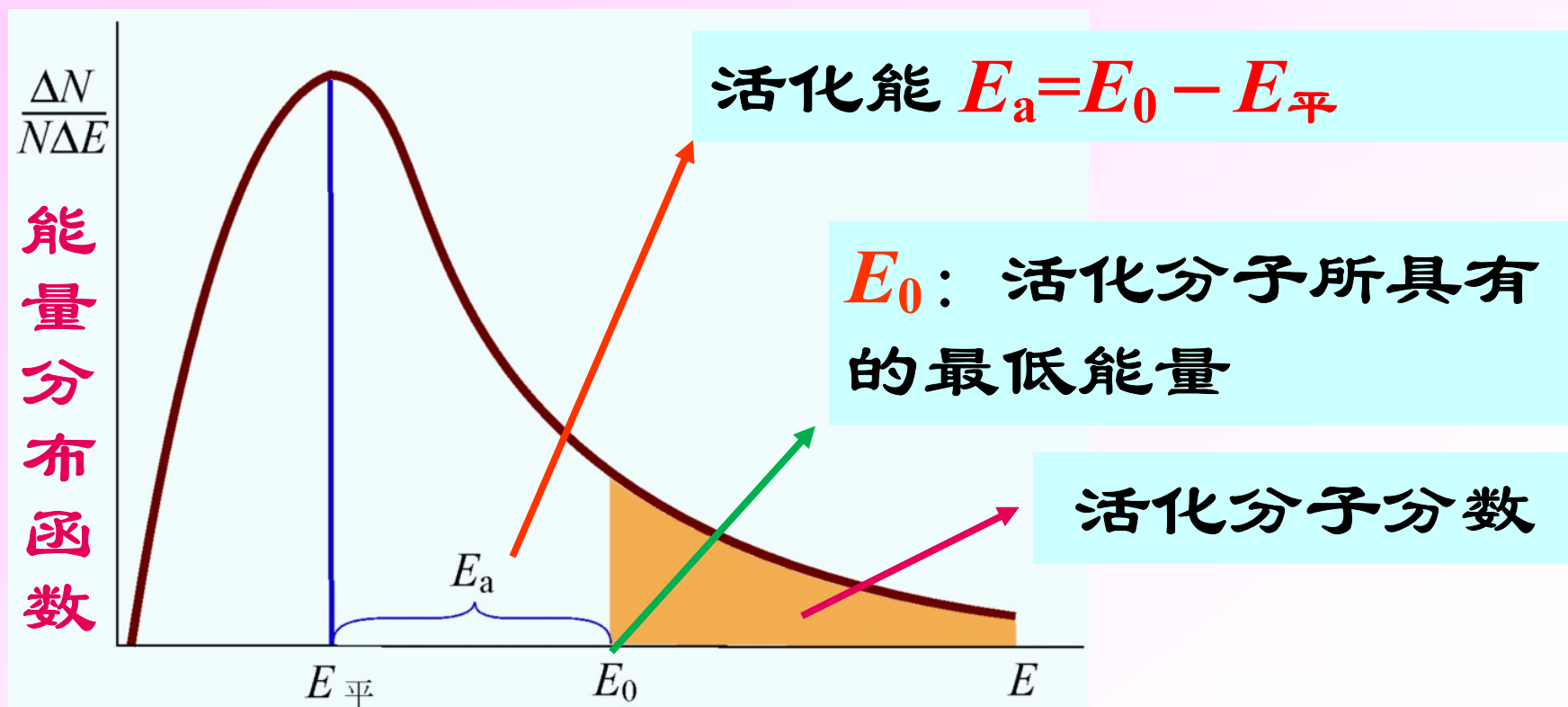


有效碰撞的条件：

{ 足够高的能量
适当的碰撞方位

(2) **活化分子** — 能发生有效碰撞的分子

(3) **活化能 (E_a)** — 活化分子具有的最低能量(E_0)
与分子的平均能量($E_{\text{平}}$)之差



小 结

有效碰撞的理论要点：

(1) 反应的先决条件是**碰撞**

(2) 反应的**活化能 E_a 越低**，活化分子数越多，有效碰撞频率越高，**反应速率越快。**

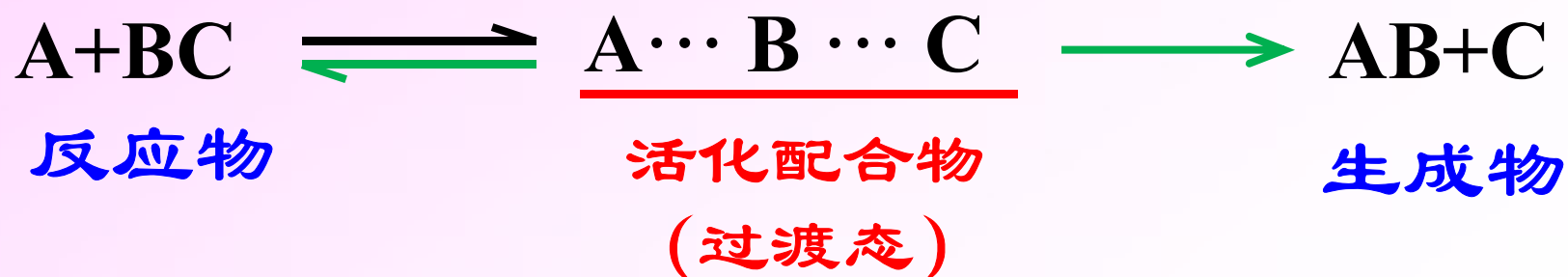
对简单碰撞理论的评价

- A. 确实能在分子水平上解释一些重要实验事实，对反应速率理论的建立与发展具有推动作用。
- B. 模型过于简单，而且不涉及分子的内部结构，应用有一定的局限性；

2. 过渡状态理论 (活化配合物理论)

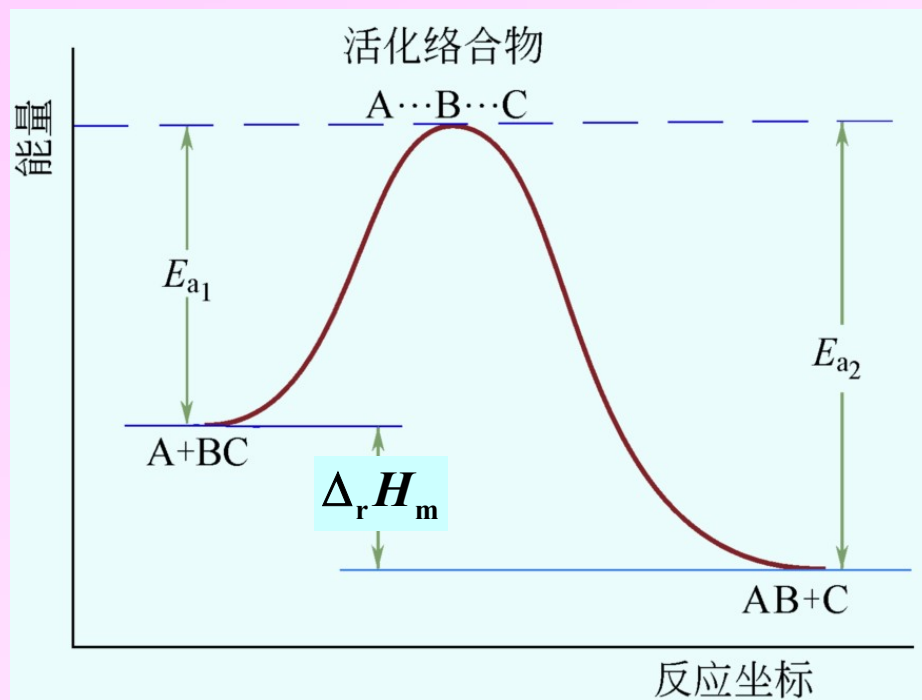
1) 要点

反应物分子并不是只通过简单碰撞直接形成产物，而是必须经过一个形成活化配合物的过渡状态，并且达到这个过渡状态需要一定的活化能。





2) 分析上述反应中的能量变化



E_{a1} : 正反应的活化能。

E_{a2} : 逆反应的活化能。

正反应 → 放热

$$E_{a1} - E_{a2} = \Delta_r H_m < 0$$

逆反应 → 吸热

$$E_{a2} - E_{a1} = \Delta_r H_m > 0$$

吸热反应的活化能总是大于放热反应的活化能！

已知各反应的活化能

	A	B	C	D	E
$E_{a正}$	70	16	40	20	20
$E_{a逆}$	20	35	45	80	30

则温度相同时：

1) 正反应吸热的反应为 A $\Delta_r H_m = E_{a,正} - E_{a,逆} > 0$

2) 放热最多的反应为 D

3) $k_{正}$ 最大的反应是 B $k = Ae^{-E_a/RT}$

4) 反应可逆程度最大的是 C

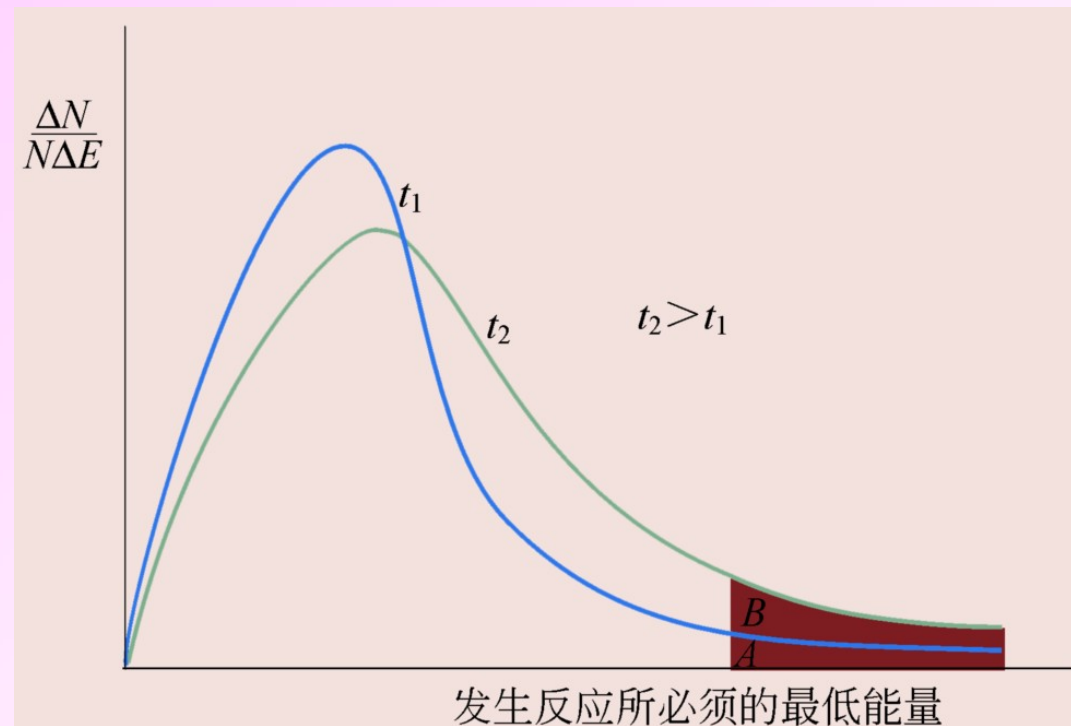
5) $k_{正}$ 随温度变化最大的是 A $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

3. 活化能与反应速率的关系

活化能是决定反应速率的内因

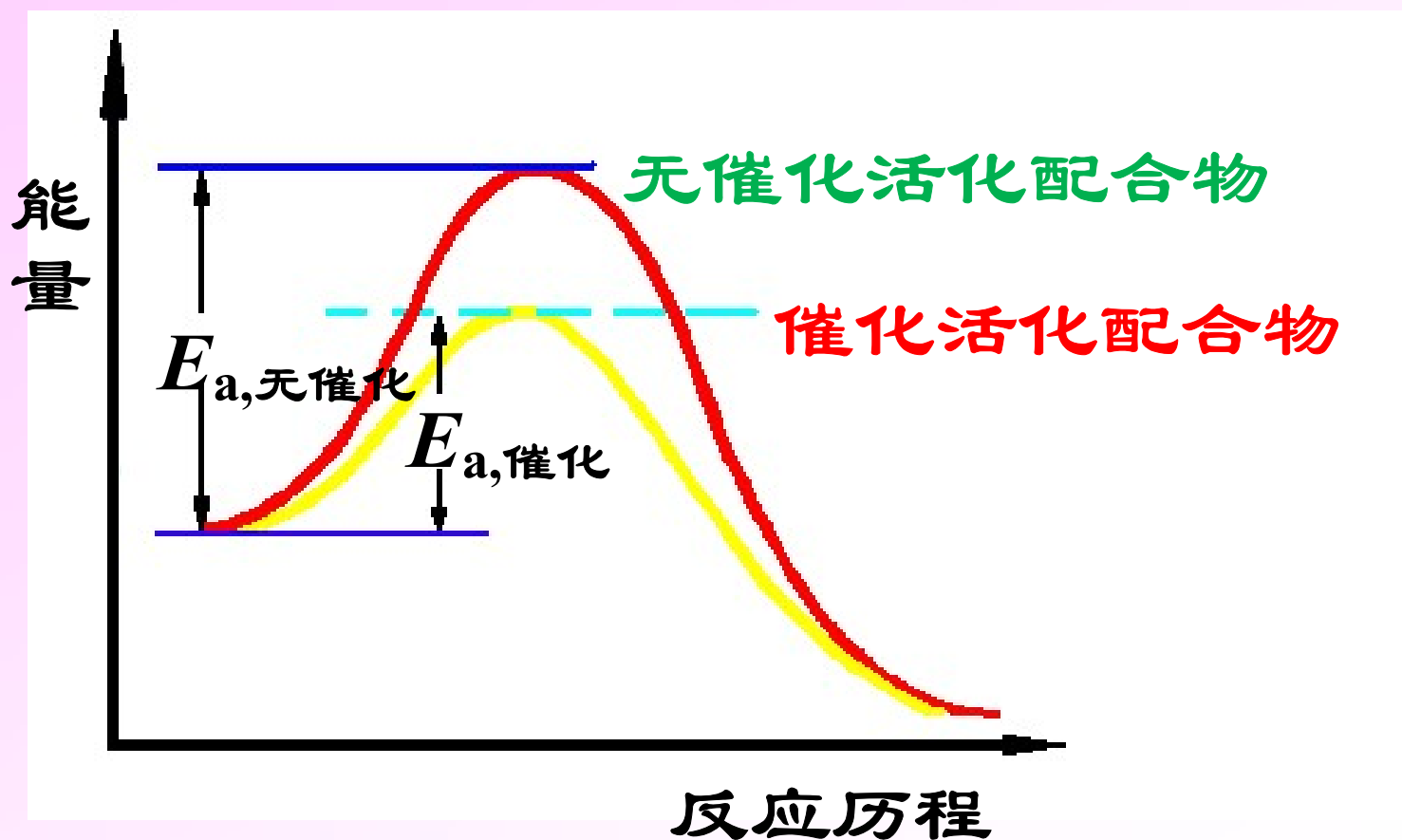
- 1) **活化能越小**，活化分子数占分子总数的比例越大，**反应速率越快**。
- 2) **增加反应物浓度**，单位体积内分子总数增多，增加了活化分子数，单位时间内有效碰撞次数增多，**反应速率加快**。

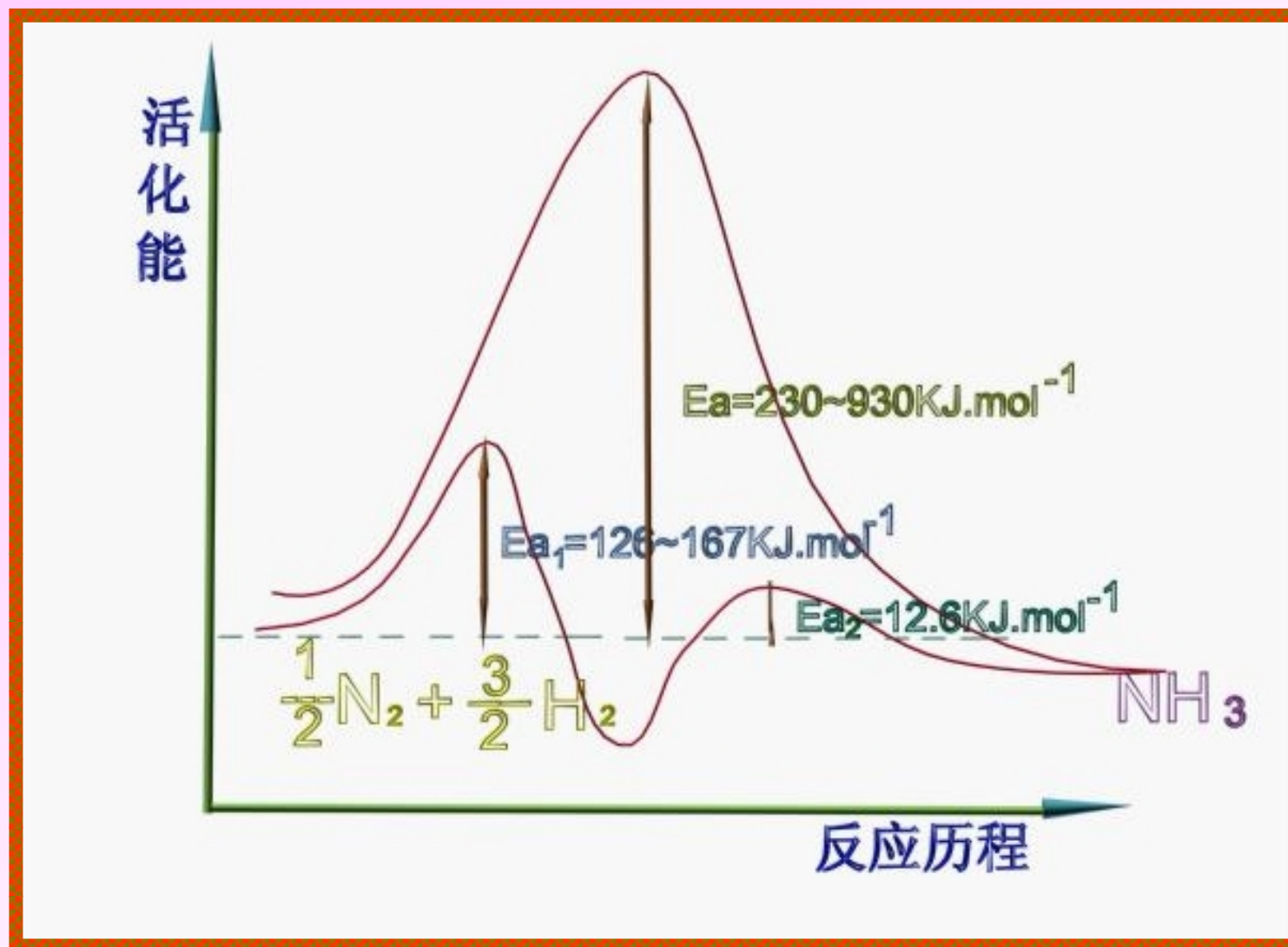
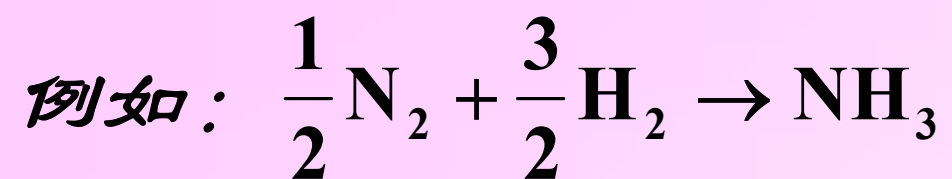
3) **温度升高**不仅使分子间碰撞频率增加，更主要的是活化分子所占的比例将增加，从而大大**加快了反应速率**。



不同温度下的分子能量分布曲线

4) **使用催化剂**，改变反应途径，降低了反应所需的活化能，反应**速率加快**。





与 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$ 的推导过程类似

若 T 、 A 不变，催化反应和非催化反应的活化能分别为 E_{a1} 、 E_{a2}

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_{a1}}{RT} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_{a2}}{RT}$$

两式相减得：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}$$

溴的水溶液和丙酮的反应方程式为：

$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br} + \text{HBr}$ ，此反应对于溴来说是零级反应，由此可以推断出.....（ ）。

- (A) 反应速率是恒定的；
- (B) 溴的浓度与反应速率有关；
- (C) 溴起催化剂作用；
- (D) 溴的浓度与反应速率无关。

D

对于反应 $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{HI} (\text{g})$, 测得速率方程式 $v = k c (\text{H}_2) c (\text{I}_2)$, 下列判断可能错误的是..... ()。

- (A) 反应对 H_2 、 I_2 来说均是一级反应；
- (B) 反应的总级数是2；
- (C) 反应一定是元反应；
- (D) 反应不一定是元反应。

C

反应 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ 的速率方程式是 $v = k [c(A)]^2 c(B)$, 若使反应容器的体积增加一倍, 则反应速率为原来的 ()。

(A) 1/6 ; (B) 1/8 ; (C) 8 倍; (D) 1/4 倍。

B

不影响反应速率系数的因素是..... ()。

(A) 反应活化能; (B) 反应温度;
(C) 催化剂; (D) 反应物浓度。

D

某反应： $2A + B \rightarrow C$ 是一步完成的基元反应，该反应的速率方程式

$$v = \underline{k [c(A)]^2 \cdot c(B)}, \text{ 反应级}$$

数为 3。

某反应 $A \rightarrow B + C$ ，当A的浓度为 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，反应速率是 $0.0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，

若是零级反应，反应速率系数为

$0.0050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

若是一级反应，反应速率系数为

0.025 s^{-1}



第2章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

1. 化学平衡的建立

2. 平衡常数

3. 平衡常数的组合—多重平衡

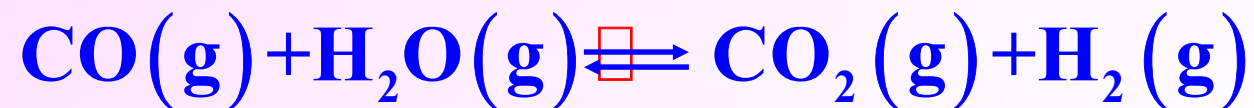
4. 化学平衡的计算

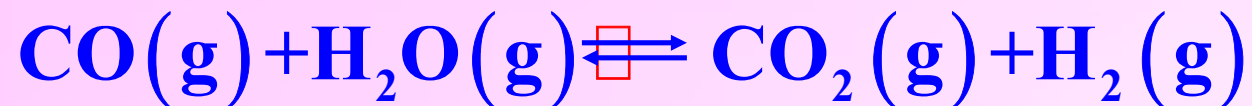
2.4 化学平衡

1. 化学平衡的建立

1) 可逆反应(对峙反应)

在一定条件下，既可正向也可逆向进行的反应。



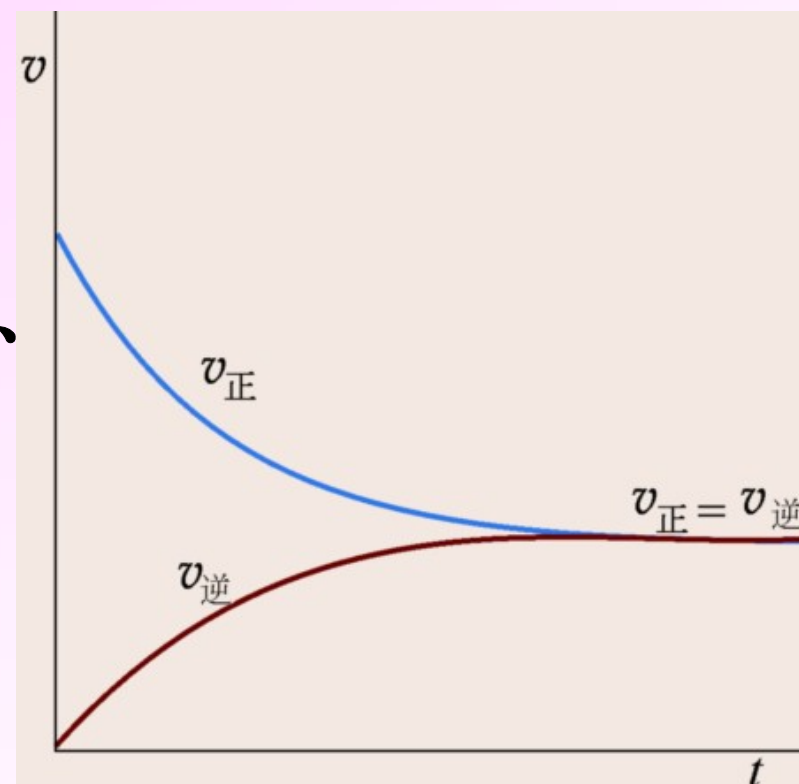


随着时间的变化

$v_{\text{正}} \downarrow, v_{\text{逆}} \uparrow,$

当 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 时, $[\text{CO}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{CO}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ 不再随时间变化, 这种宏观上静止的状态称为“**平衡状态**”, 各物质的浓度称为“**平衡浓度**”。

动态平衡



$v_{\text{正}}$ 和 $v_{\text{逆}}$ 随反应时间的变化

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

1. 化学平衡的建立

2. 平衡常数

3. 平衡常数的组合—多重平衡

4. 化学平衡的计算

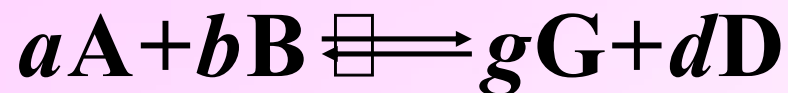
2. 平衡常数

1) 实验平衡常数

$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在1473 K时实验数据

编号	起始浓度/mol·L ⁻¹				平衡浓度/mol·L ⁻¹				$\frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}$
	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	
1	0.01	0.01	0	0	0.006	0.006	0.004	0.004	0.44
2	0.01	0.02	0	0	0.0046	0.0146	0.0054	0.0054	0.43
3	0.011	0.01	0	0	0.0069	0.0059	0.0041	0.0041	0.41

对任意可逆反应：



在一定 T 下：

$$\frac{c_G^g \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = K \quad \text{平衡常数表达式}$$

K — 平衡常数

反映了系统的特性，是反应限度的一种表示。

用各物质平衡浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 表示的平衡常数

——浓度平衡常数 K_c , 如上式

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad \text{单位为 } (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{g+d-a-b}$$

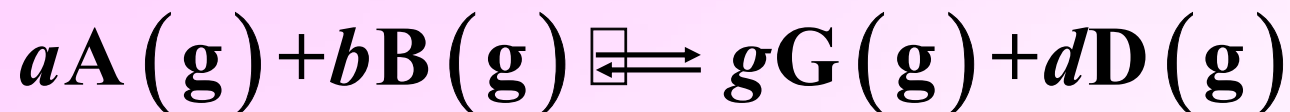
用各物质平衡分压(Pa)表示的平衡常数

——分压平衡常数 K_p

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \text{单位为 } (\text{Pa})^{g+d-a-b}$$

2) 标准平衡常数 — 热力学平衡常数

对于理想气体反应



$\Delta_r G_m$ 为该反应摩尔吉布斯函数

$\Delta_r G_m^\theta$ 为该反应标准摩尔吉布斯函数

由热力学可导得二者之间的关系为：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\frac{(p_G / p^\theta)^g \cdot (p_D / p^\theta)^d}{(p_A / p^\theta)^a \cdot (p_B / p^\theta)^b} \right]$$

$p^\theta = 100 \text{ kPa}$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\frac{(p_G / p^\theta)^g \cdot (p_D / p^\theta)^d}{(p_A / p^\theta)^a \cdot (p_B / p^\theta)^b} \right]$$

p_G 、 p_D 、 p_A 、 p_B

——非平衡状态时的各物质的分压

当反应在恒温、恒压和只做体积功的条件下

下达到化学平衡时 $\Delta_r G_m = 0$

$$\text{即：} \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\frac{(p_{G, \text{平}} / p^\theta)^g \cdot (p_{D, \text{平}} / p^\theta)^d}{(p_{A, \text{平}} / p^\theta)^a \cdot (p_{B, \text{平}} / p^\theta)^b} \right] = 0$$

$$\Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\frac{(p_{G, \text{平}} / p^\theta)^g \cdot (p_{D, \text{平}} / p^\theta)^d}{(p_{A, \text{平}} / p^\theta)^a \cdot (p_{B, \text{平}} / p^\theta)^b} \right] = 0$$

在给定条件下，反应的 T 和 $\Delta_r G_m^\theta$ 均为定值

$$\ln \left[\frac{(p_{G, \text{平}} / p^\theta)^g \cdot (p_{D, \text{平}} / p^\theta)^d}{(p_{A, \text{平}} / p^\theta)^a \cdot (p_{B, \text{平}} / p^\theta)^b} \right] = \text{定值}$$

$$\Rightarrow \frac{(p_{G, \text{平}} / p^\theta)^g \cdot (p_{D, \text{平}} / p^\theta)^d}{(p_{A, \text{平}} / p^\theta)^a \cdot (p_{B, \text{平}} / p^\theta)^b} = K^\theta = \text{常数}$$

K^θ 为标准平衡常数或热力学平衡常数，简称平衡常数。

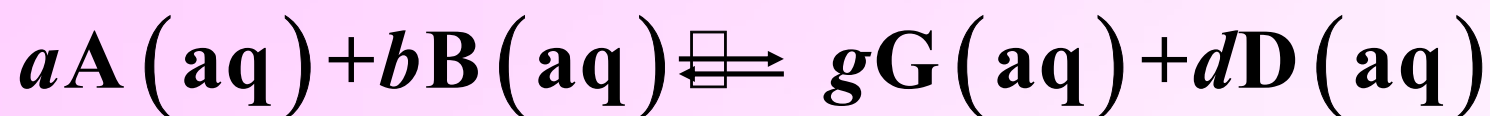
$$\Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\frac{(p_{G, \text{平}} / p^\theta)^g \cdot (p_{D, \text{平}} / p^\theta)^d}{(p_{A, \text{平}} / p^\theta)^a \cdot (p_{B, \text{平}} / p^\theta)^b} \right] = 0$$

K^θ

可得：

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

对溶液中的反应



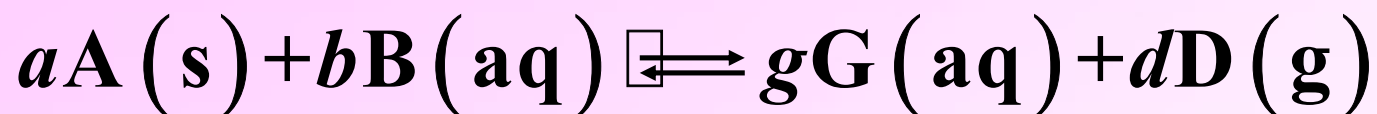
同理可得：

$$K^\theta = \frac{(c_{\text{G}} / c^\theta)^g \cdot (c_{\text{D}} / c^\theta)^d}{(c_{\text{A}} / c^\theta)^a \cdot (c_{\text{B}} / c^\theta)^b} \quad c^\theta = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

并可得：

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\theta = -RT \ln K^\theta$$

对于多相化学反应：



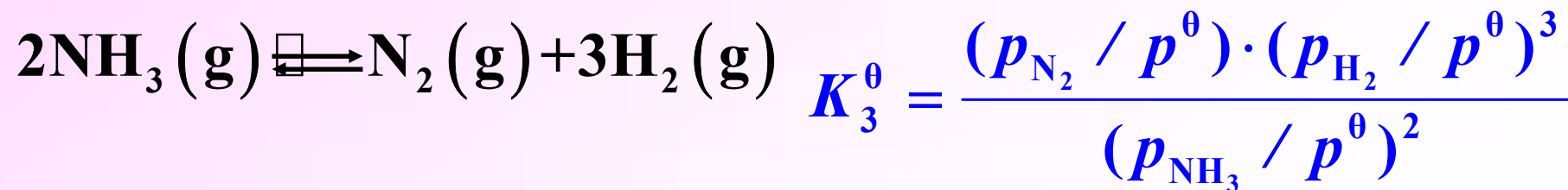
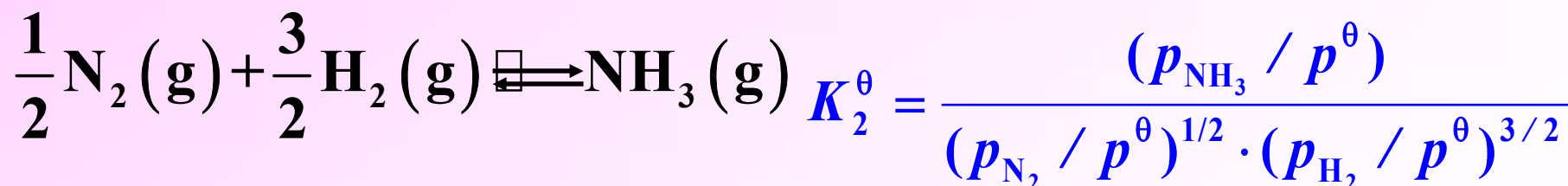
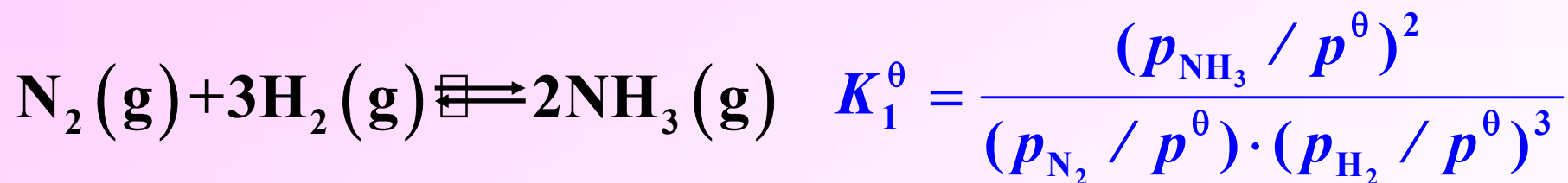
$$K^\ominus = \frac{\left(c_{\text{G}}/c^\ominus\right)^g \cdot \left(p_{\text{D}}/p^\ominus\right)^d}{\left(c_{\text{B}}/c^\ominus\right)^b}$$

按上述定义，标准平衡常数是一个无量纲的纯数！

标准平衡常数不随浓度、分压的改变而变化，仅随温度的变化而变化。

书写平衡常数表达式应注意的问题：

① 必须按指定的化学计量方程式书写，同一方程式，当 T 相同时，若化学计量系数 ν_B 变化 n 倍，则：
$$K_2^\theta = (K_1^\theta)^n$$



$$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad K_1^\theta = \frac{(p_{\text{NH}_3} / p^\theta)^2}{(p_{\text{N}_2} / p^\theta) \cdot (p_{\text{H}_2} / p^\theta)^3}$$

$$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad K_2^\theta = \frac{(p_{\text{NH}_3} / p^\theta)}{(p_{\text{N}_2} / p^\theta)^{1/2} \cdot (p_{\text{H}_2} / p^\theta)^{3/2}}$$

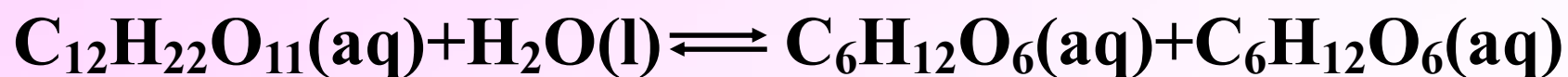
$$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad K_3^\theta = \frac{(p_{\text{N}_2} / p^\theta) \cdot (p_{\text{H}_2} / p^\theta)^3}{(p_{\text{NH}_3} / p^\theta)^2}$$

$$K_2^\theta = \sqrt{K_1^\theta} \quad \text{或} \quad K_1^\theta = (K_2^\theta)^2$$

$$K_3^\theta = \frac{1}{K_1^\theta}$$

② **平衡常数表达式**中，各物质的浓度(或分压)必须是**平衡浓度(或分压)**，**不列出参与反应的纯固体，纯液体**。

③ 稀溶液中，有水参加反应，不写入 K^θ 表达式中。



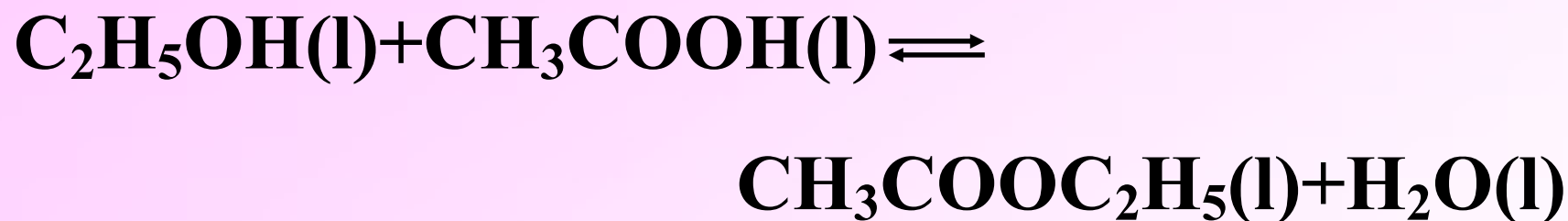
蔗糖

葡萄糖

果糖

$$K^\theta = \frac{\left[\left(c_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right)_{\text{葡}} / c^\theta \right] \cdot \left[\left(c_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right)_{\text{果}} / c^\theta \right]}{\left(c_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right) / c^\theta}$$

④若有一些水参加的反应，水的量很少，它的浓度在反应过程中发生变化，则水的平衡浓度应写在 K^θ 的表达式中。



$$K^\theta = \frac{(c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} / c^\theta) \cdot (c_{\text{H}_2\text{O}} / c^\theta)}{(c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / c^\theta) \cdot (c_{\text{CH}_3\text{COOH}} / c^\theta)}$$

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

1. 化学平衡的建立

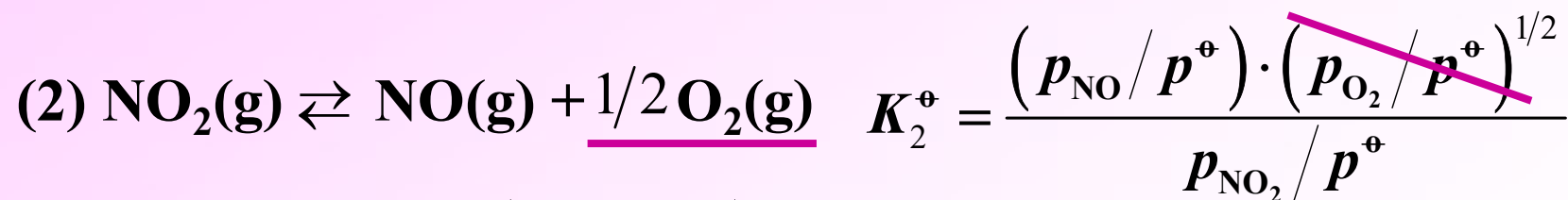
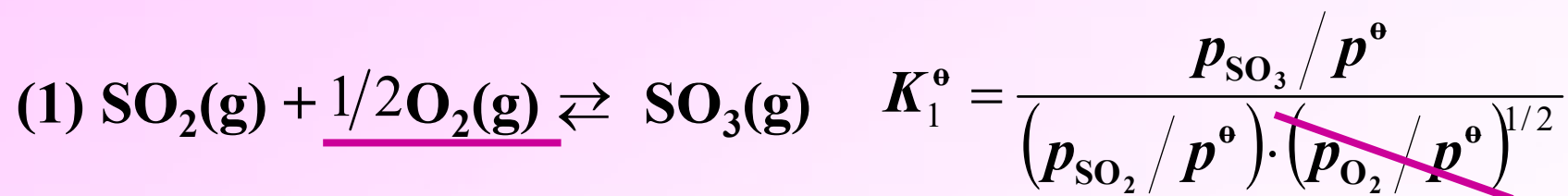
2. 平衡常数

3. 平衡常数的组合—多重平衡

4. 化学平衡的计算

3. 多重平衡规则(同时平衡规则)

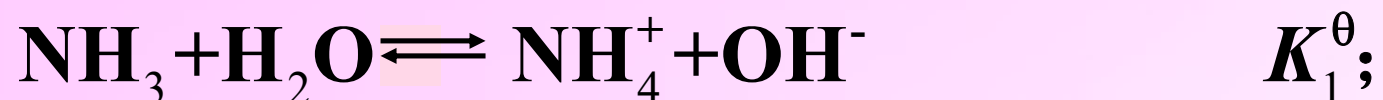
若一个体系中存在多个化学平衡，这时任一种物质的平衡浓度或分压，必定同时满足每一个化学反应的标准平衡常数表达式。应用同时平衡规则，可以间接求得一些化学反应的标准平衡常数。



$$K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus = \frac{(p_{\text{SO}_3}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{NO}}/p^\ominus)}{(p_{\text{SO}_2}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)} = K_3^\ominus$$



$\text{NH}_4\text{Ac}(\text{aq})$ 系统中存在如下平衡:



这四个反应的标准平衡常数之间的关系是:

$$(A) K_3^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta \cdot K_4^\theta$$

$$(C) K_3^\theta \cdot K_2^\theta = K_1^\theta \cdot K_4^\theta$$


$$(B) K_4^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta \cdot K_3^\theta$$

$$(C) K_3^\theta \cdot K_4^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta$$

某温度时，反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $K^\theta = a$,

则反应 $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$ 的 $K^\theta = ?$

(A) a

 (B) $\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)}$

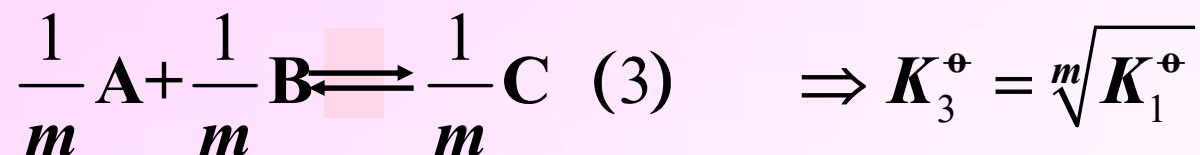
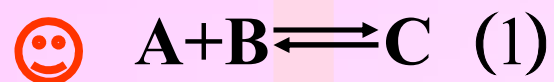
(C) $\frac{1}{a}$

(D) \sqrt{a}

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

1. 化学平衡的建立
2. 平衡常数
3. 平衡常数的组合—多重平衡
4. 化学平衡的计算

若化学方程式的系数加倍或减半，则原 K^\ominus 要平方或开方；若两化学方程式相加或相减，则总反应的 K^\ominus 为原两反应 K^\ominus 的积或商；若反应方程式的方向相反，则两反应的 K^\ominus 互为倒数。



$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = n \Delta_r H_{m,1}^\ominus$$

$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = \frac{1}{m} \Delta_r H_{m,1}^\ominus$$



若方程式 $(1) + (2) = (3) \Rightarrow K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$

若方程式 $(1) - (2) = (3) \Rightarrow K_3^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$

$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = \Delta_r H_{m,1}^\ominus + \Delta_r H_{m,2}^\ominus$$

$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = \Delta_r H_{m,1}^\ominus - \Delta_r H_{m,2}^\ominus$$



$A+B \rightleftharpoons C$ (1) ; $C \rightleftharpoons A+B$ (2) $\Rightarrow K_2^\ominus = \frac{1}{K_1^\ominus}$

$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = -\Delta_r H_{m,1}^\ominus$$

4. 化学平衡的计算

1) 计算类型

(1) 已知平衡时反应物、生成物的浓度(或分压), 直接计算 K^θ 。

(2) 已知 K^θ 和反应物的起始浓度(或分压), 计算平衡时各物质的浓度(或分压)。

(3) 已知 K^θ 和反应物起始物质的量, 计算其转化率。

$$\text{转化率} = \frac{\text{平衡时B物质转化的量}}{\text{反应开始时某反应物B的量}} \times 100\%$$

计算时的注意点：

(1) 反应物或生成物起始时物质的量($n_{\text{起}}$)和平衡时物质的量($n_{\text{平}}$)之间的关系

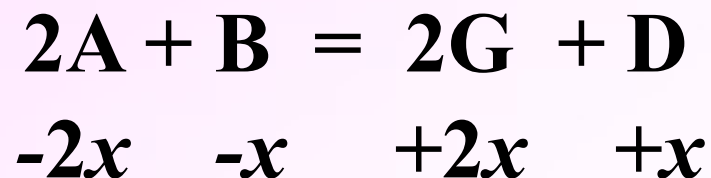
反应物

生成物

$$n_{\text{平}} = n_{\text{起}} - n_{\text{变化}}$$

$$n_{\text{平}} = n_{\text{起}} + n_{\text{变化}}$$

(2) 反应中各物质发生的物质的量变化与化学计量系数有关



(3) 道尔顿分压定律

$$pV = nRT = (n_A + n_B + n_C)RT$$

n_A, n_B, n_C

p, V, T

$$p = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V}$$

$\downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$
 $p_A \quad \quad p_B \quad \quad p_C$

对任一组分*i*, 则:

$$p_i / p = n_i / n = x_i \quad x_i \text{ 为组分 } i \text{ 的摩尔分数}$$

分压定律小结

(1)混合气体中各组分气体的分压等于同温度下该气体单独占有总体积时的压强。

$$p_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}}$$

(2)混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \cdots + p_K = \sum_{i=1}^K p_i$$

混合气体中分压的计算方法：

$$(1) \quad p_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}}$$

$$(2) \quad p_i = p_{\text{总}} \cdot \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} \cdot \frac{V_i}{V_{\text{总}}}$$

$$(3) \quad p_{\text{总}} = p_A + p_B + \dots p_N$$

2) 平衡计算

例1：计算下列反应在298K和600K时的 K^θ

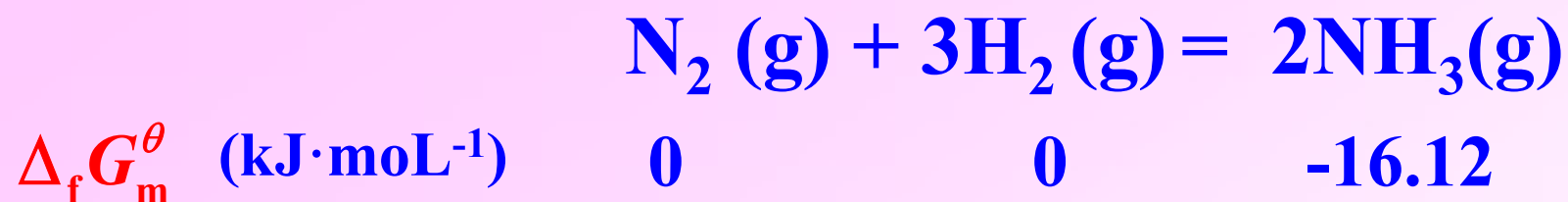


解：
$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

298K时，查得有关热力学数据



$\Delta_f G_m^\theta$ (kJ·mol ⁻¹)	0	0	-16.12
---	---	---	--------



$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta (\text{生成物}) - \sum |\nu_B| \Delta_f G_m^\theta (\text{反应物})$$

$$= 2 \times (-16.12) - 0 - 0 = -32.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{由 } \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = -\frac{-32.24 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 13.01$$

$$K^\theta = 4.47 \times 10^5$$

	$\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$		
$\Delta_f H_m^\theta$ (kJ·mol ⁻¹)	0	0	-45.96
S_m^θ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	191.60	130.70	192.70

$$\Delta_r H_m^\theta = 2 \times (-45.95) - 0 - 0 = -91.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\theta &= 2 \times 192.70 - 191.60 - 3 \times 130.70 \\ &= -196.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta (600\text{K}) &= \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta \\ &= -91.92 - 600 \times (-196.2) \times 10^{-3} \\ &= 25.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(600K) = 25.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = -\frac{25.8 \times 1000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 600\text{K}} = -5.17$$

$$K^\theta = 5.68 \times 10^{-3}$$

例2：已知630K 时反应 $A(s) = 2B(g) + C(g)$ 的

$\Delta G_m^\theta = 180.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求该温度下平衡时 p_B , p_C 值。

解：根据 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = \frac{-180.8 \times 10^3}{8.314 \times 630}$$

$$K^\theta = 1.2 \times 10^{-15}$$

根据： $A(s) = 2B(g) + C(g)$

$$K^\theta = (p_B / p^\theta)^2 \cdot (p_C / p^\theta)$$

$$\therefore p_C = \frac{1}{2} p_B$$

$$\therefore K^\theta = (p_B / p^\theta)^2 \cdot \left(\frac{1}{2} p_B / p^\theta\right) = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$p_B = 1.34 \times 10^{-3} \text{ kPa}$$

$$p_C = 6.70 \times 10^{-4} \text{ kPa}$$

例3：N₂O₄ 离解为NO₂，N₂O₄(g)=2NO₂(g)，
25℃时 $K^\theta = 0.116$ ，试求此温度下，当系统的平衡总压为200kPa 时N₂O₄ 的平衡转化率。

某反应物的转化率= $\frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该物质的量}} \times 100\%$

解：	N ₂ O ₄ (g) = 2NO ₂ (g)	
起始 <i>n</i> /mol	1.0	0
转化的 <i>n</i> / mol	- <i>x</i>	+2 <i>x</i>
平衡时的 <i>n</i> / mol	1.0 - <i>x</i>	2 <i>x</i>
平衡时总的 <i>n</i> /mol	1.0 + <i>x</i>	

因此平衡时各气体的分压为：

$$p_{\text{NO}_2} = p_{\text{总}} \times \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{总}}} = 200 \text{ kPa} \times \frac{2x}{1.0 + x}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{总}} \times \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{总}}} = 200 \text{ kPa} \times \frac{1.0 - x}{1.0 + x}$$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\theta)^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\theta)} = \frac{[2 \times 2x/(1.0 + x)]^2}{2 \times (1.0 - x)/(1.0 + x)} = 0.116$$

$$x = 0.120 \text{ mol}$$

$$\text{转化率} = \frac{0.120 \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}} \times 100\% = 12.0\%$$



例4：250°C时PCl₅依下式分解



**放置在2.00L的密闭容器中的0.70mol 的
PCl₅ 有0.20mol被分解，试求该温度下的 K^θ**

解：



起始 n/mol

0.70

0

0

转化的 n/mol

- 0.20

+0.20

+0.20

平衡时的 n/mol

0.50

0.20

0.20

利用 $p_i V = n_i RT$ 计算 p_i

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5} RT}{V} = \frac{0.50 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K}}{2.00 \text{ L}}$$

$$= 1087.1 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{PCl}_3} RT}{V}$$

$$= \frac{0.20 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K}}{2.00 \text{ L}} = 434.8 \text{ kPa}$$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{PCl}_3} / p^\theta)(p_{\text{Cl}_2} / p^\theta)}{(p_{\text{PCl}_5} / p^\theta)} = \frac{(434.8 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa})^2}{1087.1 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa}} = 1.74$$

作 业

P42 习题二

5(1)、7、9、10



第2章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

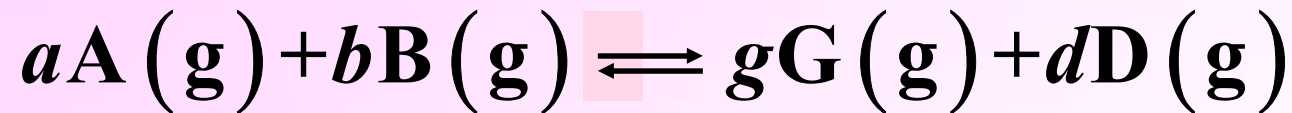
2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.5 化学平衡的移动

1. 化学反应等温方程式

对于理想气体反应



存在如下关系：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\frac{(p_G / p^\theta)^g \cdot (p_D / p^\theta)^d}{(p_A / p^\theta)^a \cdot (p_B / p^\theta)^b} \right]$$

化学反应等温方程式 (范特荷甫等温式)

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\frac{(p_G / p^\theta)^g \cdot (p_D / p^\theta)^d}{(p_A / p^\theta)^a \cdot (p_B / p^\theta)^b} \right]$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \quad Q$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_m = -RT \ln K^\theta + RT \ln Q$$

等温方程式的应用： 判断反应方向

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\theta + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\theta}$$

$Q < K^\theta$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应正向进行

$Q = K^\theta$ $\Delta_r G_m = 0$ 反应处于平衡状态

$Q > K^\theta$ $\Delta_r G_m > 0$ 反应逆向进行

例：反应 $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} = \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$ 在 1200°C 时， $K^\ominus = 0.417$ ，若反应系统中各气态物质的压力均为 100kPa ，试确定化学反应进行的方向。

解：

$$Q = \frac{\left(p_{\text{CO}_2} / p^\ominus\right) \left(p_{\text{H}_2} / p^\ominus\right)}{\left(p_{\text{CO}} / p^\ominus\right) \left(p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\ominus\right)} = 1$$

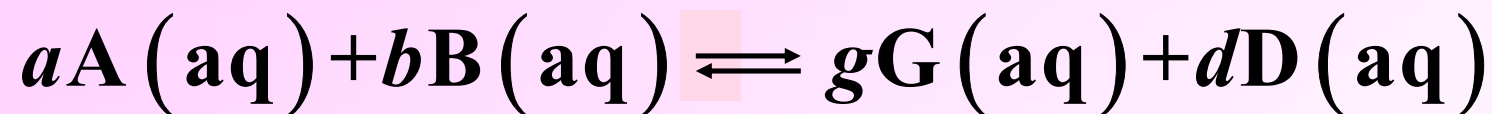
因为 $Q > K^\ominus$ ，所以反应逆向进行。

或根据：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus \\ &= -8.314 \times 1473 \times \ln 0.417 \\ &= 10.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

2. 浓度对化学平衡的影响

对溶液中的反应



$$K^\theta = \frac{(c_G / c^\theta)^g \cdot (c_D / c^\theta)^d}{(c_A / c^\theta)^a \cdot (c_B / c^\theta)^b} \quad \text{平衡时 } K^\theta = Q$$

1) 当 $c_A \uparrow$, 则 $Q < K^\theta$ 平衡向右移动

2) 当 $c_G \downarrow$, 则 $Q < K^\theta$ 平衡向右移动

一般规律：

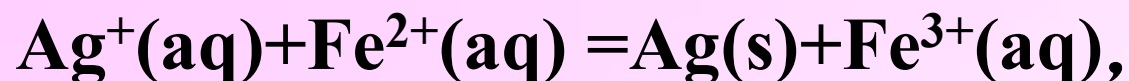
在一定条件下

➤ 增加反应物浓度或减少生成物浓度，平衡向正方向移动；

➤ 增加生成物浓度或减少反应物浓度，平衡向逆方向移动。

例：

$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 与 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 等体积混合



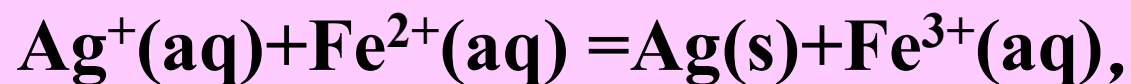
在298K, $K^\ominus = 2.98$, 求

1) 平衡时, 各金属离子浓度及 α_{Ag^+} :

2) 达平衡时, 加 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$, 使 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.4\text{mol/L}$,

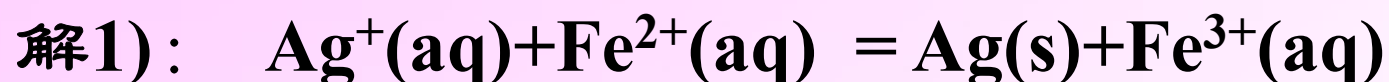
平衡移动, 求新平衡时各金属离子浓度及 α_{Ag^+} (总转化率)

0.2 mol·L⁻¹ AgNO₃ 与 0.2 mol·L⁻¹ Fe(NO₃)₂ 等体积混合



在 298 K, $K^\ominus = 2.98$, 求

1) 平衡时, 各金属离子浓度及 α_{Ag^+} :



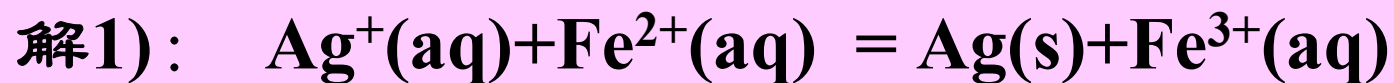
开始 0.10 0.10

转化 -x -x x

平衡 0.10-x 0.10-x x

$$K^\ominus = \frac{c_{\text{Fe}^{3+}} / c^\ominus}{\left(c_{\text{Ag}^+} / c^\ominus \right) \cdot \left(c_{\text{Fe}^{2+}} / c^\ominus \right)} = \frac{x}{(0.10 - x)^2} = 2.98$$

$$\therefore x = 0.019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



开始 **0.10** **0.10**

转化 $-x$ $-x$ x

平衡 $0.10-x$ $0.10-x$ x

$$x = 0.019 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

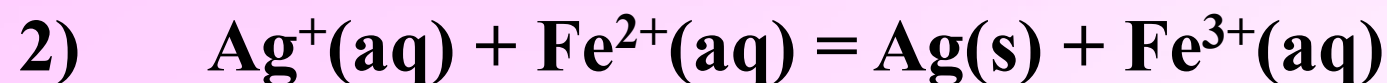
平衡时

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.10 - 0.019 = 0.081 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.019 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\therefore \alpha_{\text{Ag}^+} = (0.019/0.10) \times 100\% = 19\%$$

(2) 达平衡时, 加 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$, 使 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.4\text{mol/L}$, 平衡移动, 求新平衡时各离子浓度及 α_{Ag^+} (总转化率)



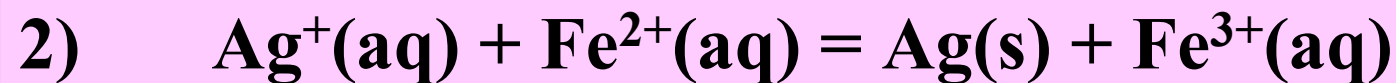
开始 **0.081** **0.40** **0.019**

转化 $-y$ $-y$ y

平衡 **0.081-y** **0.40-y** **0.019+y**

$$K^\ominus = \frac{\{[\text{Fe}^{3+}]/\text{c}^\ominus\}}{\{[\text{Ag}^+]/\text{c}^\ominus\} \cdot \{[\text{Fe}^{2+}]/\text{c}^\ominus\}} \\ = \frac{(0.019 + y)}{(0.081 - y) \cdot (0.40 - y)} = 2.98$$

$$y = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



开始 **0.081** 0.40 **0.019**

转化 $-y$ $-y$ y

平衡 $0.081-y$ $0.40-y$ $0.019+y$

$$y=0.033$$

$$\text{平衡时} [\text{Ag}^+] = 0.081 - 0.033 = \mathbf{0.048} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.40 - 0.033 = 0.367 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.019 + 0.033 = 0.052 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{(0.1 - \mathbf{0.048})}{0.10} \times 100\% = 52\%$$

总转化率

3. 压力对化学平衡的影响

对于可逆反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

$$K^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^\ominus)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\ominus}$$

1) 若改变体积，**增大系统总压**，使 $p' = 2p$ 。

可得： $p'_{\text{NO}_2} = 2p_{\text{NO}_2}$ ； $p'_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}$

$$Q = \frac{(p'_{\text{NO}_2} / p^\ominus)^2}{p'_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\ominus} = \frac{(2p_{\text{NO}_2} / p^\ominus)^2}{2p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\ominus} = 2K^\ominus$$

$\therefore Q > K^\ominus$ ， $\Delta_r G_m > 0$ ，平衡**向左**移动，使 $\alpha_{\text{N}_2\text{O}_4} \downarrow$ 。

对于可逆反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta}$$

2) 若改变体积，减小系统总压，使 $p' = \frac{1}{2}p$

同理可知：

$$Q = \frac{(p'_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{(p'_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta)} = \frac{(\frac{1}{2}p_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{(\frac{1}{2}p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta)} = \frac{1}{2}K^\theta$$

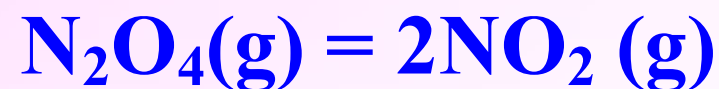
此时 $Q < K^\theta$ 平衡向右移动 使 $\alpha_{\text{N}_2\text{O}_4} \uparrow$ 。

压强对平衡影响的一般规律：

- 增大压强，平衡向气体分子数减小的方向移动。
- 减小压强，平衡向气体分子数增加的方向移动。
- 如反应前后气体分子总数不变，则压强对平衡无影响。

例：N₂O₄ 离解为NO₂ , $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$, 25°C时, $K^\theta = 0.116$ 。如果温度保持不变, 若将系统的总压从例3中的200kPa降到 100kPa, N₂O₄的转化率为多少?

解:



起始物质的量/mol

1.0

0

转化物质的量/ mol

- x

+2x

平衡时物质的量/ mol

1.0 - x

2x

平衡时总的物质的量/mol

1.0 + x

因此平衡时各气体的分压为

$$p_{\text{NO}_2} = p \times \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{总}}} = 100\text{kPa} \times \frac{2x}{1.0 + x}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \times \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{总}}} = 100\text{kPa} \times \frac{1.0 - x}{1.0 + x}$$

所以：

$$\begin{aligned} K^\theta &= \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta)} = \frac{(100 \times \frac{2x}{1.0 + x} / 100)^2}{(100 \times \frac{1.0 - x}{1.0 + x} / 100)} \\ &= 0.116 \end{aligned}$$

解得： $x = 0.168 \text{ mol}$ 转化率 = 16.8 %

由计算结果可知：

总压力由 200kPa 降到 100kPa

N_2O_4 的离解度由12%增至16.8 %

表明： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

压力降低，平衡向气体分子总数增加的方向移动

3. 向反应系统通入惰性气体对化学平衡的影响

1) 若保持总压不变，通入惰性气体。

分析：通入惰性气体，将使气体的总摩尔数增加，各物质的摩尔分数减小。若总压不变，则**各物质的分压将减小**。所以平衡向气体分子数增加的方向移动。

2) 若保持总体积不变，通入惰性气体。

分析：保持总体积不变，通入惰性气体，虽然气体的总压会增加，但**各物质的分压维持不变**。所以平衡不移动。

注意：改变浓度、改变压强或通入惰性气体等措施虽然有可能使化学平衡发生移动，但是**不会改变标准平衡常数的值！**

4. 温度对化学平衡的影响

温度变化, 使 K^θ 变化, 所以 $K^\theta \neq Q$, 平衡发生移动

因为 $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \\ \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta \end{array} \right.$

所以
$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

设某可逆反应当温度为 T_1 时平衡常数为 K_1^θ , 温度为 T_2 时平衡常数为 K_2^θ , $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 在温度变化不大时可视作常数, 则:

$$\ln K_2^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} - \ln K_1^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

升高(降低)温度, 平衡向吸热(放热)方向移动

例 合成氨反应



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -91.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

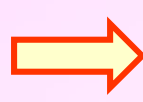
从压力的角度考虑此反应，增加压力还是降低压力对正反应有利？

已知200°C时， $K_1^{\ominus} = 0.44$ 。试求该反应在300°C时的 K_2^{\ominus}

解： $T_1 = 473.2\text{K}$, $T_2 = 573.2\text{K}$, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -91.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\therefore \ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = -\frac{\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{K_2^{\ominus}}{0.44} = -\frac{-91.92 \times 1000}{8.314} \left(\frac{1}{573.2} - \frac{1}{473.2} \right)$$

 $K_2^{\ominus} = 7.45 \times 10^{-3}$

当温度由200°C升至300°C时， K^{\ominus} 值减小，平衡向左移动，即向吸热反应方向移动，因此降低温度有利于氨的合成。

判断题

- T 温度升高，平衡常数 K^θ 减小，则反应放热还是吸热？

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

放热

4. 催化剂与化学平衡

- 只改变速率常数，但不改变化学平衡常数。
- 对于一个可逆反应，催化剂同等程度地加快正、逆反应的速率，不改变反应方向和限度。

催化剂不影响化学平衡，只是加快建立平衡。

化学平衡移动的总规律



吕·查德里

吕·查德里是一位法国化学家。他经过大量的实验首先总结出升高温度对吸热反应有利的结论，其后又得到压强对平衡的影响。在此基础上，1884年提出“平衡移动原理”，1925年，简化后得到现在的表述形式：如果改变平衡系统的条件之一(例如，浓度、压强或温度)，平衡就向能减弱这个改变的方向移动。

吕·查德里原理是所有动态平衡（包括物理平衡，例如冰和水的平衡）的移动规律。

作 业

P43 习题二

15、16