

# 第4章 化学反应的限度

## 4.0 引言

## 4.1 化学平衡及其特点

## 4.2 平衡常数与反应的限度

### 4.2.1 平衡常数

- 1) 实验平衡常数
- 2) 标准平衡常数
- 3) 书写平衡常数时要注意的事项

### 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

- 1) 用热力学数据求算K

### 2) Q的引入

### 3) 化学反应方向的判断

### 4) 化学反应限度的判断

### 4.2.3 多重平衡

## 4.3 化学平衡的移动

### 4.3.1 浓度对化学平衡的影响

### 4.3.2 压力对化学平衡的影响

### 4.3.3 温度对化学平衡的影响

### 4.3.4 化学平衡移动原理

## 4.0 引言

### G与反应的自发性

$$\Delta G < 0$$

正向自发

$$\Delta G > 0$$

正向非自发

$$\Delta G = 0$$

体系处于平衡

$\Delta G < 0$  正向反应能够自发进行，但能进行到什么程度呢？

# 第4章 化学反应的限度

## 4.0 引言

## 4.1 化学平衡及其特点

## 4.2 平衡常数与反应的限度

### 4.2.1 平衡常数

- 1) 实验平衡常数
- 2) 标准平衡常数
- 3) 书写平衡常数时要注意的事项

### 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

- 1) 用热力学数据求算K

- 2) Q的引入

- 3) 化学反应方向的判断

- 4) 化学反应限度的判断

### 4.2.3 多重平衡

## 4.3 化学平衡的移动

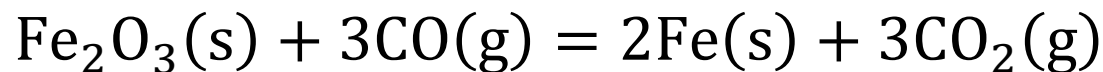
### 4.3.1 浓度对化学平衡的影响

### 4.3.2 压力对化学平衡的影响

### 4.3.3 温度对化学平衡的影响

### 4.3.4 化学平衡移动原理

## 4.1 化学平衡及其特点



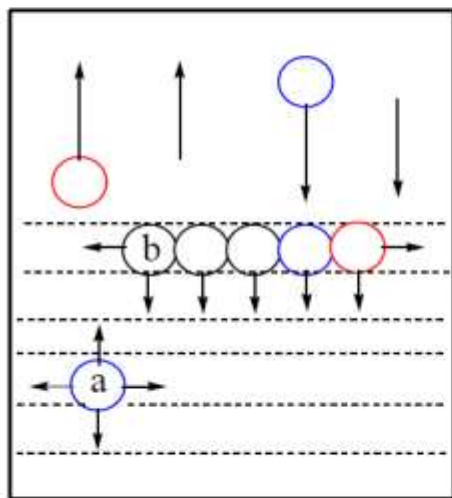
$\text{C}(\text{s}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$  炼一吨Fe需多少焦炭(C)?

是否全部的  $\text{C}(\text{s})$  能转化成  $\text{CO}(\text{g})$ , 全部的  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  和  $\text{CO}(\text{g})$  能全部转化成  $\text{Fe}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  ?

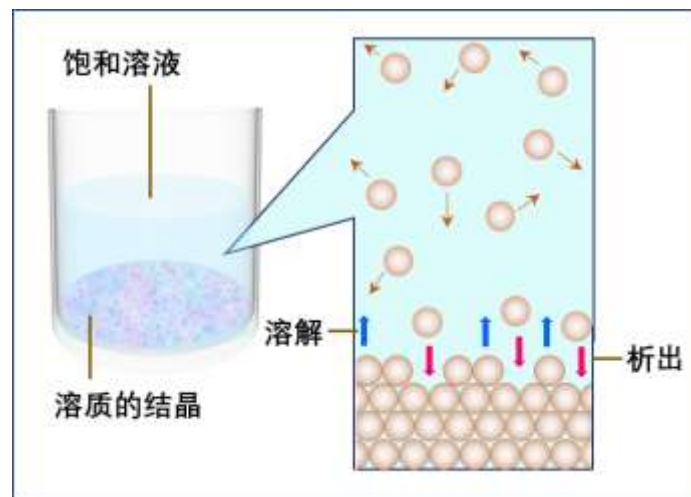
答案：否!

可逆反应，**动态平衡**

**正向反应速率 = 逆向反应速率**

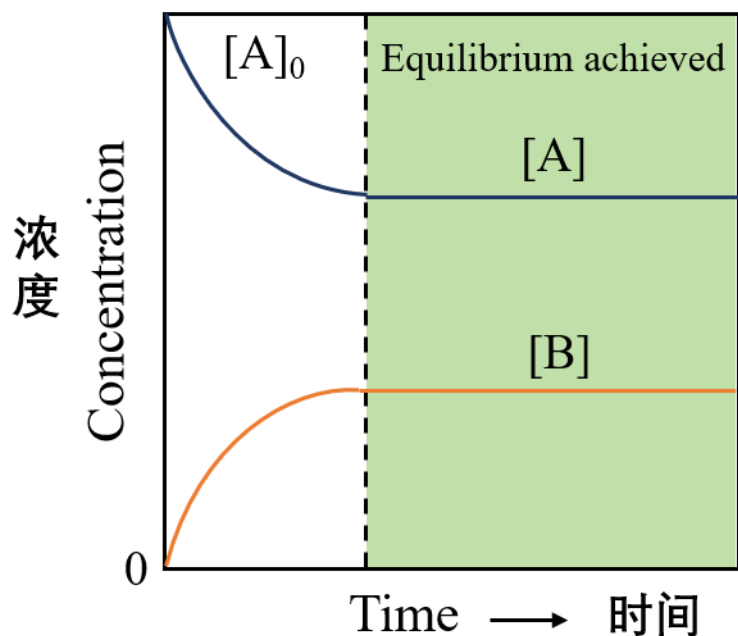
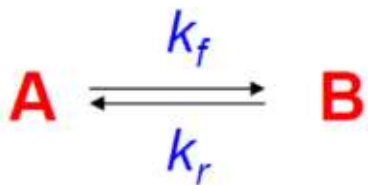


蒸发  $\rightleftharpoons$  冷凝 “动态平衡”

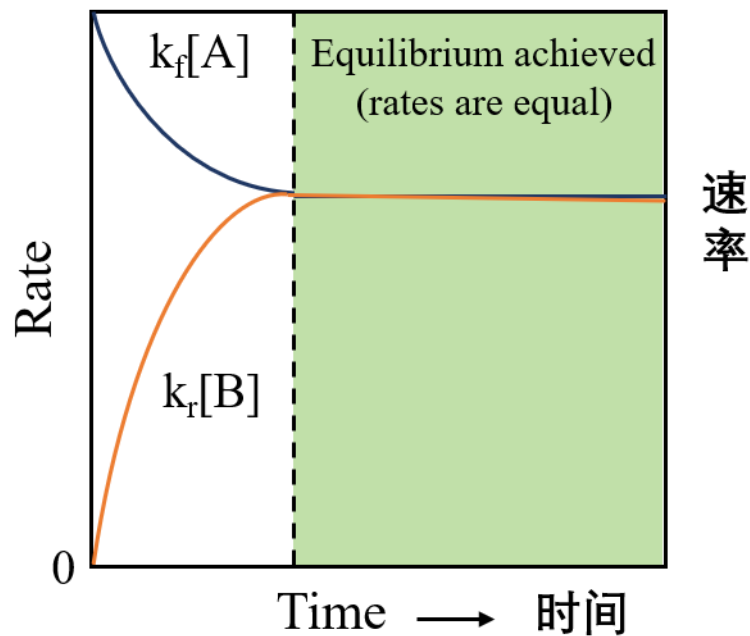


溶解  $\rightleftharpoons$  析出 “动态平衡”

## 4.1 化学平衡及其特点



动态平衡



**平衡常数(K):** 描述平衡状态时各反应物和生成物浓度间的定量关系

# 第4章 化学反应的限度

## 4.0 引言

## 4.1 化学平衡及其特点

## 4.2 平衡常数与反应的限度

### 4.2.1 平衡常数

- 1) 实验平衡常数
- 2) 标准平衡常数
- 3) 书写平衡常数时要注意的事项

### 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

- 1) 用热力学数据求算K

- 2) Q的引入

- 3) 化学反应方向的判断

- 4) 化学反应限度的判断

### 4.2.3 多重平衡

## 4.3 化学平衡的移动

### 4.3.1 浓度对化学平衡的影响

### 4.3.2 压力对化学平衡的影响

### 4.3.3 温度对化学平衡的影响

### 4.3.4 化学平衡移动原理

## 4.2 平衡常数与反应的限度

平衡常数（K）：实验/经验平衡常数、标准平衡常数

### 1) 实验/经验平衡常数

可逆反应： $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

若均为气体，在温度为T(K)时达到平衡： $K_p = \frac{[p_C]^c \cdot [p_D]^d}{[p_A]^a \cdot [p_B]^b}$

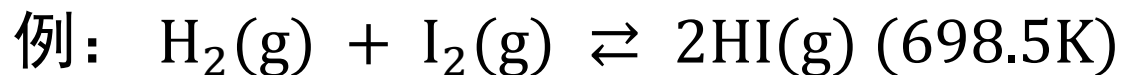
其中 $[p_A]$ 等为平衡分压， $K_p$ 为压力平衡常数

若在溶液中，反应达到平衡： $K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

其中 $[A]$ 等为平衡时浓度， $K_c$ 为浓度平衡常数

$K_p$ 、 $K_c$ 可由实验测定，称之为实验/经验平衡常数

## 4.2.1 平衡常数



编号	起始浓度 ( $\times 10^3 \text{mol/dm}^3$ )			平衡浓度 ( $\times 10^3 \text{mol/dm}^3$ )			$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$
	$[\text{H}_2]_0$	$[\text{I}_2]_0$	$[\text{HI}]_0$	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	
1	10.677	11.695	0	1.831	3.129	17.67	54.5
2	11.354	9.044	0	3.560	1.250	15.59	54.6
3	11.357	7.510	0	4.565	0.738	13.54	54.5
4	0	0	4.489	0.479	0.479	3.531	54.4
5	0	0	10.692	1.141	1.141	6.410	54.3

测定平衡时各组分的浓度（或分压），通过平衡常数表达式，可求出 $K_c$ (或 $K_p$ )，在一定温度下， $K_c$ 为常数。



## 4.2.1 平衡常数

$K_p$ 与 $K_c$ 的关系：可逆反应： $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

设为理想气体  $pV = nRT \Rightarrow p = (n/V)RT = CRT$

$$K_p = \frac{[p_C]^c \cdot [p_D]^d}{[p_A]^a \cdot [p_B]^b} = \frac{[C_C RT]^c \cdot [C_D RT]^d}{[C_A RT]^a \cdot [C_B RT]^b} = \frac{[C_C]^c \cdot [C_D]^d \cdot (RT)^{c+d}}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b \cdot (RT)^{a+b}} \\ = K_c (RT)^{c+d-a-b}$$

对于反应前后总计量系数相等的反应： $K_p = K_c$

如： $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

$$K_p = \frac{[p_{HI}]^2}{[p_{H_2}] \cdot [p_{I_2}]} = \frac{[HI]^2 (RT)^2}{[H_2](RT) \cdot [I_2](RT)} = K_c (RT)^0 = K_c$$

对于反应前后总计量系数不相等的反应： $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$

如： $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$$K_p = \frac{[p_{NH_3}]^2}{[p_{H_2}]^3 \cdot [p_{N_2}]} = \frac{[NH_3]^2 (RT)^2}{[H_2]^3 (RT)^3 \cdot [N_2](RT)} = K_c (RT)^{-2}$$

## 4.2.1 平衡常数

2) 标准平衡常数 ( $K^\theta$ ) : 可由测得的平衡浓度或分压, 分别除以标准浓度或分压, 得到的相对浓度或分压带入平衡常数表达式中计算获得, 也可用热力学方法计算得到, 所以也称为热力学平衡常数。

如:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

平衡压力: 4.17 12.52 3.57 ( $10^6 \text{kPa}$ )

$$K_p = \frac{[p_{\text{NH}_3}]^2}{[p_{\text{H}_2}]^3 \cdot [p_{\text{N}_2}]} = 1.56 \times 10^{-15} (\text{kPa})^{-2}$$

$$K_p^\theta = \frac{[p_{\text{NH}_3}/p^\theta]^2}{[p_{\text{H}_2}/p^\theta]^3 \cdot [p_{\text{N}_2}/p^\theta]} \quad p^\theta = 100 \text{kPa} = 1 \text{bar}$$
$$= 1.56 \times 10^{-11}$$

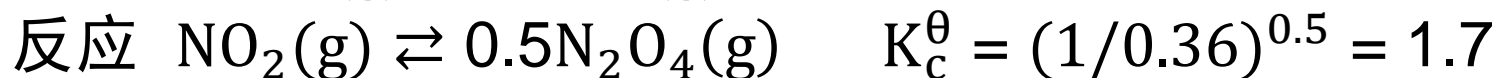
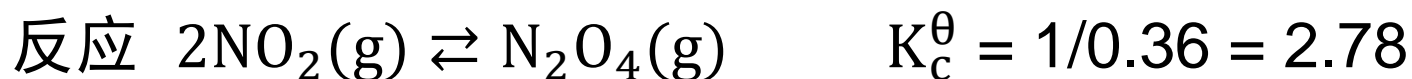
标准平衡常数中浓度或压力为相对值, 数值上与实验/经验平衡常数往往不同。后面讨论的多为标准平衡常数  $K^\theta$ , 有时也简写成  $K$ 。

## 4.2.1 平衡常数

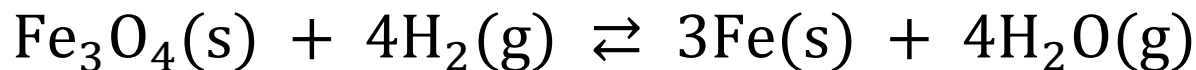
### 3) 书写平衡常数时应注意的事项:

(1) 反应方程式的书写不同, 平衡常数值不同;

如: 273K时, 反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_c^\theta = 0.36$ , 则:



(2) 纯液体、纯固体参加反应时, 其浓度 (或分压) 可认为是常数, 均不写进平衡常数表达式中;

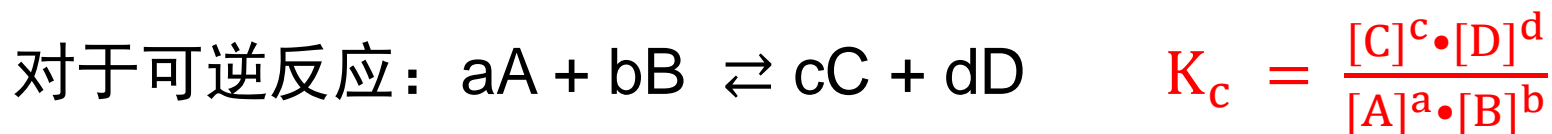


$$K_p^\theta = \frac{[p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\theta]^4}{[p_{\text{H}_2}/p^\theta]^4}$$

(3)  $K$  与温度有关, 还取决于反应物本性, 但与反应物浓度无关。

## 4.2.1 平衡常数

### 平衡常数K与化学反应的限度



K 反映了在给定温度下，反应的限度。K值大，反应容易进行。  
。一般认为：

(1)  $K \geq 10^{+7}$

自发，反应彻底

(2)  $K \leq 10^{-7}$

非自发，不能进行

(3)  $10^{+7} > K > 10^{-7}$

一定程度进行

(1) 和 (2) 时一般不需要进一步改变反应条件来影响反应的进行，但 (3) 时，可通过改变实验条件如浓度、压力等促进反应平衡的移动。

怎样求K?

(1) 测定（前面已介绍）

(2) 热力学计算

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

如何用热力学数据求算平衡常数 $K^\theta$ ?

$$\Delta G_T^\theta = -2.30RT \lg K^\theta$$

$\Delta G_T^\theta$ 是温度 $T(K)$ 时，反应物和生成物的压力（或浓度）均为**标准压力**（或标准浓度）时的Gibbs自由能变。

$\Delta G_{298}^\theta$ 可由标准Gibbs生成自由能（查表）计算。

$\Delta G_T^\theta$ 可由  $\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta$  公式计算。

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

例题：分别计算在298 K和673K时  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  反应的平衡常数。

解：298K时：

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\theta} &= 2\Delta G_f^{\theta}(\text{NH}_3(\text{g})) - \Delta G_f^{\theta}(\text{N}_2(\text{g})) - 3\Delta G_f^{\theta}(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= 2 \times (-16.5) - 0 - 0 = -33.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^{\theta} = -2.30RT \lg K_p^{\theta}$$

$$\lg K_p^{\theta} = \frac{-\Delta G_{298}^{\theta}}{2.30RT} = \frac{33 \times 10^3}{2.30 \times 8.31 \times 298} = 5.786$$

$$\text{则：} K_p^{\theta} = 6.11 \times 10^5$$

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

例题：分别计算在298 K和673K时  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  反应的平衡常数。

解：673K时：
$$\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta$$

$$\Delta H_{298}^\theta = 2 \times \Delta H_f^\theta, (\text{NH}_3) - 0 - 0 = 2 \times (-46.1) = -92.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^\theta &= 2 \times S^\theta, (\text{NH}_3) - S^\theta, (\text{N}_2) - 3 \times S^\theta, (\text{H}_2) \\ &= 2 \times 192.51 - 191.49 - 3 \times 130.6 \\ &= -198.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^\theta = -92.2 - 673 \times (-198.3) \times 10^{-3} = 41.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\lg K_p^\theta = \frac{-\Delta G_{673}^\theta}{2.30RT} = \frac{-41.3 \times 10^3}{2.30 \times 8.31 \times 673} = -3.211$$

$$\text{则：} K_p^\theta = 6.15 \times 10^{-4}$$

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

1)  $\Delta G_{298}^\theta$  可查表得到； 2)  $\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta$   
均为标态条件下

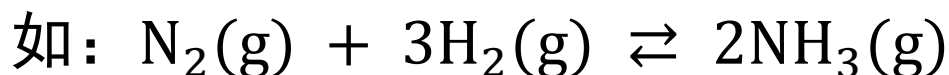
非标准状态下的化学反应的方向：

实际情况下，往往反应物与生成物的浓度（或压力）不是标准状态。

Van'tHoff 等温式：

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q$$

Q：起始分压商 $Q_p$ ，或起始浓度商 $Q_c$



$$K_p^\theta = \frac{[\text{p}_{\text{NH}_3}/\text{p}^\theta]^2}{[\text{p}_{\text{H}_2}/\text{p}^\theta]^3 \cdot [\text{p}_{\text{N}_2}/\text{p}^\theta]} \quad Q_p^\theta = \frac{(\text{p}_{\text{NH}_3}/\text{p}^\theta)^2}{(\text{p}_{\text{H}_2}/\text{p}^\theta)^3 \cdot (\text{p}_{\text{N}_2}/\text{p}^\theta)}$$

[ ]表示平衡浓度，( )表示起始浓度



## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

当  $\Delta G_T = 0$  时，体系处于平衡状态，有  $\Delta G_T^\theta = -2.30RT \lg K^\theta$

则：  $\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q = -2.30RT \lg K^\theta + 2.30RT \lg Q$

$$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^\theta)$$

$$K_p^\theta = \frac{[p_C]^c \cdot [p_D]^d}{[p_A]^a \cdot [p_B]^b} \quad \text{标态}$$

$$Q_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} \quad \text{任意态}$$

在非标态、指定温度下：

$Q/K^\theta < 1$  ,  $\Delta G_T < 0$  , 正向自发

$Q/K^\theta > 1$  ,  $\Delta G_T > 0$  , 正向非自发

$Q/K^\theta = 1$  ,  $\Delta G_T = 0$  , 处于平衡

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

### Q 与 K 的关系与反应的方向

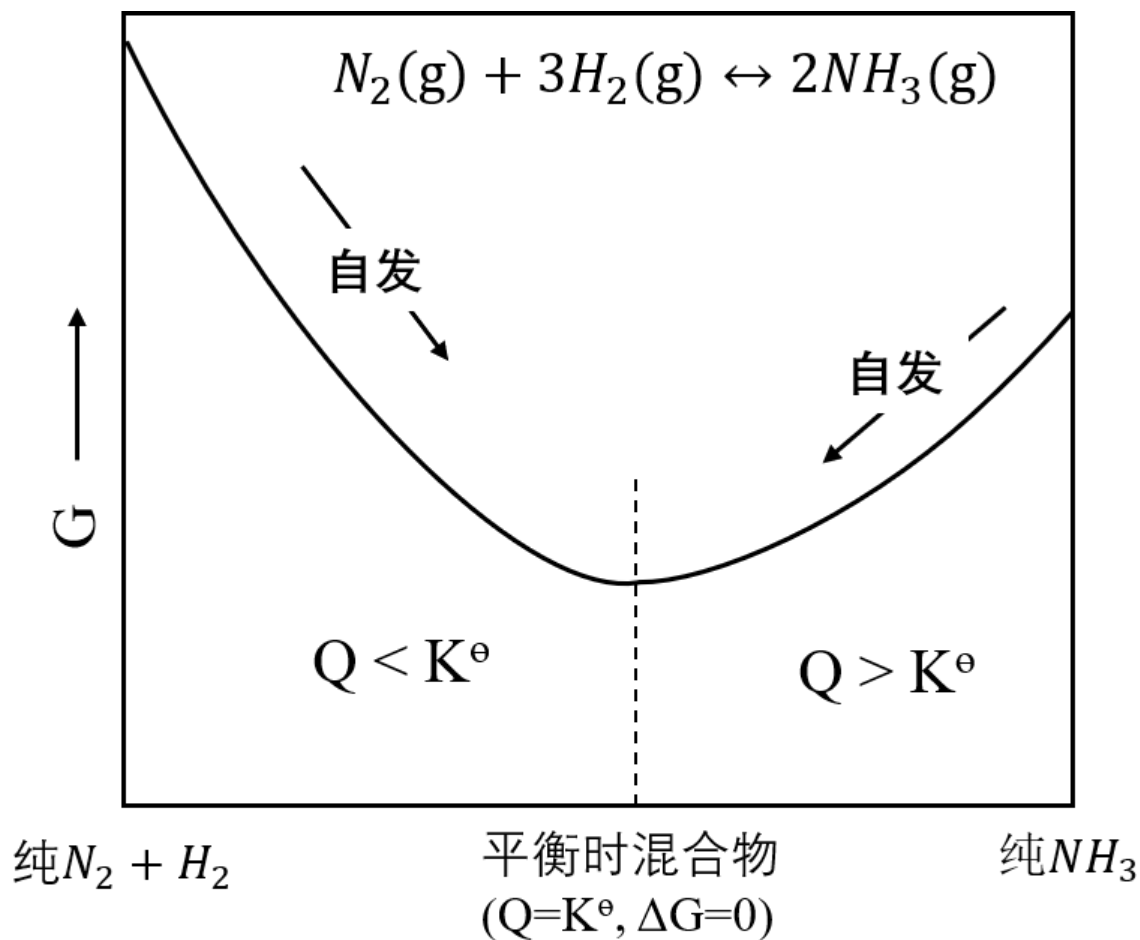


图4-2 合成氨反应中Q与 $K^\ominus$ 的关系

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

例题：2000°C时，反应  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$  的  $K_p^\theta = 9.8 \times 10^{-2}$ ，判断在下列条件下（压力单位为kPa）反应进行的方向：

	$p_{\text{N}_2}$	$p_{\text{O}_2}$	$p_{\text{NO}}$
①	82.1	82.1	1.00
②	5.1	5.1	1.6
③	$2.0 \times 10^3$	$5.1 \times 10^3$	$4.1 \times 10^3$

解：①  $Q_p = \frac{(p_{\text{NO}}/p^\theta)^2}{(p_{\text{O}_2}/p^\theta) \cdot (p_{\text{N}_2}/p^\theta)} = (0.0100)^2 / (0.821) \cdot (0.821)$   
 $= 1.48 \times 10^{-4}$

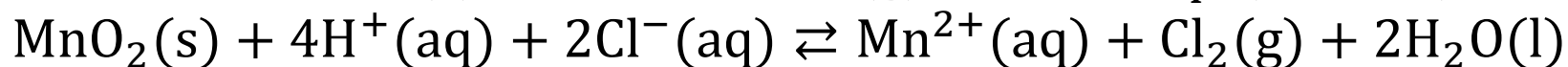
$Q_p/K_p^\theta = (1.48 \times 10^{-4}) / (9.8 \times 10^{-2}) < 1$  正向自发

②  $Q_p = 9.8 \times 10^{-2}$   $Q_p/K_p^\theta = 1$  平衡

③  $Q_p = 1.6$   $Q_p/K_p^\theta = 1.6 / (9.8 \times 10^{-2}) > 1$  正向非自发

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

例题：由 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 和 $\text{HCl}$ 制备 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 反应的 $\Delta G_f^\theta$  (kJ/mol)为：



-465.2                  0                  -131.3                  -228.0                  0                  -237.2

问：① 标态下，298K时，反应能否自发？

② 若用 $12.0\text{mol/dm}^3$ 的 $\text{HCl}$ ，其他物质仍为标态，298K时，反应能否自发？

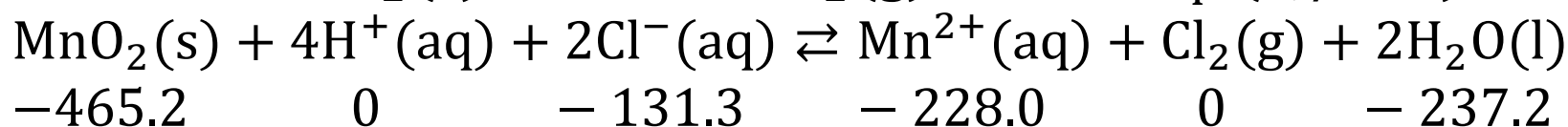
解：①  $\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\theta(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\theta(\text{反应物})$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\theta &= -[228.0 + 2 \times (-237.2)] - [(-465.2) + 2 \times (-131.3)] \\ &= 25.4(\text{kJ/mol}) > 0\end{aligned}$$

反应非自发

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

例题：由 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 和 $\text{HCl}$ 制备 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 反应的 $\Delta G_f^\theta$  (kJ/mol)为：



问：① 标态下，298K时，反应能否自发？

② 若用 $12.0\text{mol/dm}^3$ 的 $\text{HCl}$ ，其他物质仍为标态，298K时，反应能否自发？

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad ② \quad Q &= \frac{(p_{\text{Cl}_2}/p^\theta) \cdot ((\text{Mn}^{2+})/c^\theta)}{((\text{H}^+)/c^\theta)^4 \cdot ((\text{Cl}^-)/c^\theta)^2} = \frac{(100/100) \cdot (1.0/1.0)}{(12.0/1.0)^4 \cdot (12.0/1.0)^2} \\ &= 3.35 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\text{根据：} \Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= 25.4 + 2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298 \times \lg(3.35 \times 10^{-7}) \\ &= -11.5(\text{kJ/mol}) < 0 \end{aligned}$$

反应自发

一些反应在标态下不能进行，但在非标态下可以进行

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

能否用标态下的数据来判断非标态下的反应？（即用  $\Delta G_T^\theta$  来代替  $\Delta G_T$ ）

根据实践经验，一般认为：

对于可逆反应： $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

- |   |                                |                |
|---|--------------------------------|----------------|
| ① $\Delta G_T^\theta \leq -40 \text{ kJ/mol}$ | $K^\theta \geq 10^{+7}$        | 反应自发、完全        |
| ② $\Delta G_T^\theta \geq +40 \text{ kJ/mol}$ | $K^\theta \leq 10^{-7}$        | 反应几乎不发生        |
| ③ $-40 < \Delta G_T^\theta < +40$             | $10^{-7} < K^\theta < 10^{+7}$ | 可通过改变条件来促进反应进行 |

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q$$

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

例题:某反应  $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(s)$  的  $\Delta G_{298}^{\theta} = 40.0 \text{ kJ/mol}$

(1)计算该反应在298K下的 $K_p^{\theta}$ ;

(2)当B的分压降为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ kPa}$  时, 正向反应能否自发进行?

解: (1)

$$\Delta G_T^{\theta} = -2.30RT \lg K^{\theta}$$

$$\begin{aligned} \lg K^{\theta} &= \Delta G_{298}^{\theta} / (-2.30RT) \\ &= -40.0 / (2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298) \\ &= -7.023 \end{aligned}$$

$$K_p^{\theta} = 9.48 \times 10^{-8}$$

K值很小, 在标态下该反应正向非自发

## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

例题:某反应  $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(s)$  的  $\Delta G_{298}^{\theta} = 40.0 \text{ kJ/mol}$

(1) 计算该反应在298K下的 $K_p^{\theta}$ ;

(2) 当B的分压降为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ kPa}$  时, 正向反应能否自发进行?

解: (2)  $Q_p = p_B/p^{\theta} = (1.00 \times 10^{-3})/100 = 1.00 \times 10^{-5}$

$$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^{\theta})$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298} &= 2.3 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298 \times \lg(1.00 \times 10^{-5}/9.48 \times 10^{-8}) \\ &= 11.5 \text{ kJ/mol} > 0\end{aligned}$$

反应非自发

反应组分的分压改变了5个数量级, 仍不能改变反应的方向



## 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

用标准状态下的数据来判断非标态下的反应：

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q$$

当  $\Delta G_T^\theta > 40 \text{ kJ/mol}$  时，标态反应非自发，改变反应条件时（如例题中的分压变化5个数量级），仍然很难使反应自发；

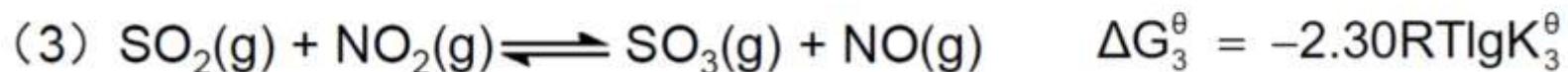
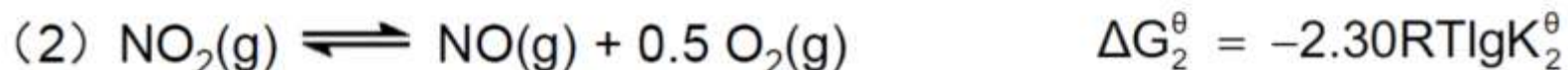
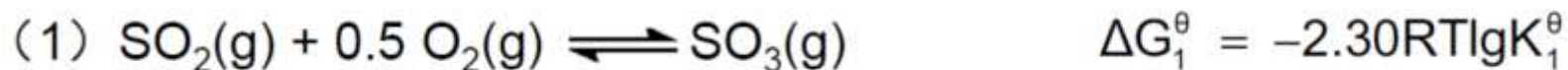
当  $\Delta G_T^\theta < -40 \text{ kJ/mol}$  时，标态反应自发，改变反应条件时，反应依旧自发（一般情况下）；

当  $40 \text{ kJ/mol} > \Delta G_T^\theta > -40 \text{ kJ/mol}$  时，改变反应条件，可能会使反应由自发到非自发间的相互转变。但主要由  $\Delta G_T^\theta$  来决定。Q 的变化相对于  $\Delta G_T^\theta$  来说较小。

## 4.2.3 多重平衡

在一个平衡体系中，有若干个平衡同时存在时，一种物质可同时参与几个平衡，这种现象称多重平衡。

例：700 °C时：



反应 (3) = 反应 (1) + 反应 (2)    G是状态函数

$$\Delta G_3^\theta = \Delta G_2^\theta + \Delta G_1^\theta \quad \text{即}$$

$$-2.30RT \lg(K_3^\theta) = -2.30RT \lg(K_2^\theta) + -2.30RT \lg(K_1^\theta)$$

$$K_3^\theta = K_2^\theta \times K_1^\theta$$

若干反应方程式相加（减）所得到的反应的平衡常数为这些反应的平衡常数之积（商）。

## 4.2.3 多重平衡

例题：反应（1） $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $K_{p1} = 0.14(823\text{K})$ ，反应（2） $\text{CoO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $K_{p2} = 67(823\text{K})$ ，试求在823K，反应（3） $\text{CoO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_{p3}$ 。

解：反应（3）= 反应（2）- 反应（1）

$$\begin{aligned}\text{所以 } K_{p3} &= K_{p2}/K_{p1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} / \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \\ &= 67/0.14 = 4.8 \times 10^2\end{aligned}$$

$K_{p3} > K_{p2}$ ，用CO还原剂更容易反应。

# 第4章 化学反应的限度

## 4.0 引言

## 4.1 化学平衡及其特点

## 4.2 平衡常数与反应的限度

### 4.2.1 平衡常数

- 1) 实验平衡常数
- 2) 标准平衡常数
- 3) 书写平衡常数时要注意的事项

### 4.2.2 平衡常数与Gibbs自由能变

- 1) 用热力学数据求算K

### 2) Q的引入

### 3) 化学反应方向的判断

### 4) 化学反应限度的判断

### 4.2.3 多重平衡

## 4.3 化学平衡的移动

### 4.3.1 浓度对化学平衡的影响

### 4.3.2 压力对化学平衡的影响

### 4.3.3 温度对化学平衡的影响

### 4.3.4 化学平衡移动原理

## 4.3.1 浓度对化学平衡的影响

**化学平衡的移动：**外界条件改变时，体系从一个平衡状态变化到另外一个平衡状态的过程。外界条件包括浓度、压力和温度等。

### 4.3.1 浓度对化学平衡的影响

$$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^\theta)$$

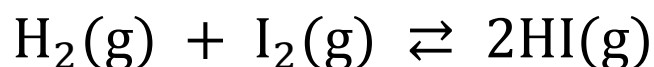
在一定温度下， $K^\theta$ 是定值，浓度变化即是Q的变化

例如：反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  在713K时， $K_p^\theta =$

$$K_c^\theta = 50.3$$

$$Q_c = \frac{((\text{HI})/c^\theta)^2}{((\text{H}_2)/c^\theta) \cdot ((\text{I}_2)/c^\theta)} = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2) \cdot (\text{I}_2)}$$

### 4.3.1 浓度对化学平衡的影响



$$Q_c = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2) \cdot (\text{I}_2)}$$

$$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^\theta)$$

$$K_p^\theta = K_c^\theta = 50.3$$

状态	起始浓度 ( mol/dm <sup>3</sup> )			Q	Q与K	自发反应方向	转化率(%) <sup>*</sup>	
	[H <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	[I <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	[HI] <sub>0</sub>				H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
(1)	1.00	1.00	1.00	1.00	Q < K	正向	67	67
(2)	1.00	1.00	0.001	1.0 × 10 <sup>-6</sup>	Q < K	正向	78	78
(3)	0.22	0.22	1.56	50.3	Q = K	平衡	0	0
(4)	0.22	0.22	2.56	135	Q > K	逆向	?	
(5)	1.22	0.22	1.56	9.07	Q < K	正向	13	73

\*转化率(α)= (反应掉的量/起始量) × 100 %

- 结论：
1. Q/K 的比值，决定反应进行的方向；
  2. Q 与 K 的差距，预示了平衡移动的多少；
  3. 增加一种反应物的浓度，可提高另一种反应物的转化率。

## 4.3.2 压力对化学平衡的影响

### 4.3.2 压力对化学平衡的影响

物质的状态 及其反应前后量的变化		压力的影响
	固相	可忽略
	液相	可忽略
	气相/改变分压	同改变浓度
气相/改变总压	反应前后计量系数相同	无
气相/改变总压	反应前后计量系数不相同	有

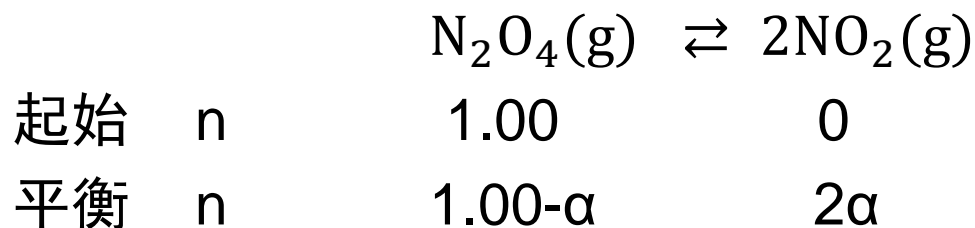
压力对反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  无影响

对于反应如  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  增加压力，平衡向气体计量系数减小的方向移动。

## 4.3.2 压力对化学平衡的影响

例题：已知 325K、100 kPa时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  反应中， $\text{N}_2\text{O}_4$ 的摩尔分解率为50.2%。若保持温度不变，压力增加为1000 kPa时， $\text{N}_2\text{O}_4$ 的摩尔分解率为多少？

解：设有 1.00 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ ，它的分解率为  $\alpha$ ，则



平衡时  $n_{\text{total}} = (1.00 - \alpha) + 2\alpha = 1.00 + \alpha$ ，设平衡时总压力为  $p$ ，那么

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \times \frac{1.00 - \alpha}{1.00 + \alpha} \quad p_{\text{NO}_2} = p \times \frac{2\alpha}{1.00 + \alpha}$$

$$K_p^\theta = \frac{[p_{\text{NO}_2}/p^\theta]^2}{[p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\theta]} = \frac{p}{p^\theta} \times \frac{4\alpha^2}{1.00 - \alpha^2}$$

$$\text{当 } p = 100\text{kPa} \text{ 时, } p/p^\theta = 1.00, \alpha = 0.502 \quad \Rightarrow \quad K_p^\theta = 1.35$$

$$\text{当 } p = 1000\text{kPa} \text{ 时, } p/p^\theta = 10.00, K_p^\theta = 1.35 \Rightarrow \alpha = 0.181 < 0.502$$



## 4.3.3 温度对化学平衡的影响

### 4.3.3 温度对化学平衡的影响

浓度、压力变化，平衡常数  $K$  不变；温度变化， $K$  改变。

$$\Delta G_T^\theta = -2.30RT \lg K^\theta \qquad \lg K^\theta = \frac{\Delta G_T^\theta}{-2.30RT}$$

将  $\Delta G_T^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$  代入上面右式，得：

$$\lg K^\theta = \frac{\Delta H^\theta - T\Delta S^\theta}{-2.30RT} = \frac{\Delta H^\theta}{-2.30RT} + \frac{\Delta S^\theta}{2.30R}$$

设  $T_1$  时的平衡常数为  $K_1^\theta$ ， $T_2$  时的平衡常数为  $K_2^\theta$ ，有

$$\lg K_1^\theta = \frac{\Delta H^\theta}{-2.30RT_1} + \frac{\Delta S^\theta}{2.30R}$$

$$\lg K_2^\theta = \frac{\Delta H^\theta}{-2.30RT_2} + \frac{\Delta S^\theta}{2.30R}$$

两式相减，得  $\lg K_2^\theta - \lg K_1^\theta = \frac{\Delta H^\theta}{2.30R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

或  $\lg \left( \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} \right) = \frac{\Delta H^\theta}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$

Van't Hoff 方程式

## 4.3.3 温度对化学平衡的影响

### 对Van't Hoff 方程式的讨论

$$\lg\left(\frac{K_2^\theta}{K_1^\theta}\right) = \frac{\Delta H^\theta}{2.30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1}\right)$$

判断：

(1) 当  $\Delta H^\theta < 0$  (放热反应)， $T \uparrow$  ( $T_2 > T_1$ )， $K_2^\theta < K_1^\theta$

(2) 当  $\Delta H^\theta > 0$  (吸热反应)， $T \uparrow$  ( $T_2 > T_1$ )， $K_2^\theta > K_1^\theta$

即： 升高温度，平衡向吸热方向移动  
降低温度，平衡向放热方向移动

利用Van't Hoff 方程式：

(1) 已知  $\Delta H^\theta$  时，从  $T_1$ 、 $K_1^\theta$  求  $T_2$  时的  $K_2^\theta$ ；

(2) 求  $\Delta H^\theta$  (当已知不同温度下的  $K^\theta$  值时)

## 4.3.4 化学平衡移动原理

### 4.3.4 Van't Hoff 和勒·夏特里 (LeChatelier) 原理

改变平衡体系的外界条件时，平衡向着削弱这一改变的方向有移动。（又称为化学平衡移动原理）。

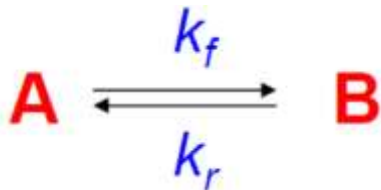
**浓度：**增加反应物浓度，平衡向生成物方向移动（即反应物浓度减少）；

**压力：**增加压力，平衡向气体计量系数减小方向移动（即减小体系压力）；

**温度：**升高温度，平衡向吸热方向移动（可将热看成一种物质，升高温度即是增加该物质的浓度）。

# 本章小结

中心是平衡常数  $K$ ，反映平衡状态时各物种浓度的定量关系



动态平衡

1. 实验/经验平衡是常数( $K$ )和标准平衡常数( $K^\theta$ ):

对于可逆反应:  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

实验平衡常数:

$$K_p = \frac{[p_C]^c \cdot [p_D]^d}{[p_A]^a \cdot [p_B]^b} \quad K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \quad \text{理想气体}$$

标准平衡常数 (实验法):

$$K_p = \frac{[p_C/p^\theta]^c \cdot [p_D/p^\theta]^d}{[p_A/p^\theta]^a \cdot [p_B/p^\theta]^b} \quad K_c = \frac{[C/c^\theta]^c \cdot [D/d^\theta]^d}{[A/a^\theta]^a \cdot [B/b^\theta]^b}$$

# 本章小结

标准平衡常数（热力学数据）：

$$\Delta G_T^\theta = -2.30RT \lg K^\theta$$

$\Delta G_{298}^\theta$  可由标准Gibbs生成自由能获得，从而计算298K下反应的 $K^\theta$ 。

$\Delta G_T^\theta$  可由  $\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta$  计算，从而获得不同温度下的 $K^\theta$ 。

## 2. 平衡常数与化学反应的限度：

K反映了在给定温度下反应的限度。K值大，反应容易进行。一般认为：

- |                             |          |
|-----------------------------|----------|
| (1) $K \geq 10^{+7}$        | 自发，反应彻底  |
| (2) $K \leq 10^{-7}$        | 非自发，不能进行 |
| (3) $10^{+7} > K > 10^{-7}$ | 一定程度进行   |

注： $10^{+7}$ 或 $10^{-7}$ 数值的确定与反应类型相关，为半定量描述。

# 本章小结

3. 非标态下化学反应的方向： $\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta$

实际情况下，往往反应物与生成物的浓度（或压力）不是标准状态。

Van't Hoff 等温式：

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q = 2.30RT \lg (Q/K^\theta)$$

Q：起始分压商 $Q_p$ ，或起始浓度商 $Q_c$ 。

如： $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$$K_p^\theta = \frac{[p_{NH_3}/p^\theta]^2}{[p_{H_2}/p^\theta]^3 \cdot [p_{N_2}/p^\theta]} \quad Q_p^\theta = \frac{(p_{NH_3}/p^\theta)^2}{(p_{H_2}/p^\theta)^3 \cdot (p_{N_2}/p^\theta)}$$

[ ]表示平衡浓度，( )表示起始浓度

在非标态、指定温度下：  
 $Q/K^\theta < 1$ ， $\Delta G_T < 0$ ，正向自发；  
 $Q/K^\theta > 1$ ， $\Delta G_T > 0$ ，正向非自发；  
 $Q/K^\theta = 1$ ， $\Delta G_T = 0$ ，处于平衡。

# 本章小结

## 4. 标态吉布斯自由能与化学反应的限度：

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q$$

- |   |                                |                    |
|---|--------------------------------|--------------------|
| ① $\Delta G_T^\theta \leq -40 \text{ kJ/mol}$ | $K^\theta \geq 10^{+7}$        | 反应自发、完全            |
| ② $\Delta G_T^\theta \geq +40 \text{ kJ/mol}$ | $K^\theta \leq 10^{-7}$        | 反应不可能              |
| ③ $-40 < \Delta G_T^\theta < +40$             | $10^{-7} < K^\theta < 10^{+7}$ | 可通过改变条件<br>来促进反应进行 |

## 5. 多重平衡反应的反应常数：

若干反应方程式相加（减）所得到的反应的反应平衡常数为这些反应的反应平衡常数之积（商）。

# 本章小结

## 6. 化学平衡移动的影响因素（浓度、压力与温度）：

### 1) 浓度的影响

$$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^\theta)$$

在一定温度下， $K^\theta$ 是定值，浓度变化即是Q的变化，计算浓度变化时对应的Q值，再与 $K^\theta$ 比较，由 $\Delta G_T$ 的正负号判断反应的方向。

### 2) 压力的影响

压力对固相、液相影响小，可忽略；

气相时：a) 改变分压，参考浓度改变时分析结果；

b) 改变总压，平衡向体积减小的方向移动。



# 本章小结

## 3) 温度的影响

浓度、压力变化，平衡常数  $K$  不变；温度变化， $K$  改变。

$$\lg\left(\frac{K_2^\theta}{K_1^\theta}\right) = \frac{\Delta H^\theta}{2.30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1}\right) \quad \text{Van't Hoff 方程式}$$

求  $\Delta H^\theta$ ，不同温度下的  $K^\theta$

升高温度，平衡向吸热方向移动；降低温度，平衡向放热方向移动。

## 7. Van't Hoff 方程式和Le Chatelier原理

改变平衡体系的外界条件时，平衡向着削弱这一改变的方向移动。

# 本章小结

## 化学反应方向及限度的判据

$\Delta G_T$	$< 0$ $= 0$ $> 0$	$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^\theta)$	正向自发 平衡 正向非自发
<b>特例：</b> (1) 标态、298K时，查表计算 $\Delta G_{298}^\theta$ (2) 标态、任意指定温度下，计算： $\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta$			
$Q/K^\theta$	$< 1, Q < K^\theta$ $= 1, Q = K^\theta$ $> 1, Q > K^\theta$	$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^\theta)$	正向自发 平衡 正向非自发
$\Delta G_T^\theta$	$\leq -40 \text{ kJ/mol}$ $\geq +40 \text{ kJ/mol}$ 二者之间	$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.30RT \lg Q$	正向自发，反应完全 正向非自发 用 $\Delta G_T$ 或 $Q/K^\theta$ 判断
$K^\theta$	$\geq 10^{+7}$ $\leq 10^{-7}$ 二者之间	$\Delta G_T = 2.30RT \lg(Q/K^\theta)$	正向自发，反应完全 正向非自发 用 $\Delta G_T$ 或 $Q/K^\theta$ 判断

## 第4章 化学反应的限度

作业四：

习题：4.3 4.5 4.9 4.14 4.15 4.18

思考题：5、8

Thank you !