

第五章 化学平衡

§5.1 标准平衡常数

§5.2 标准平衡常数的应用

§5.3 平衡常数与Gibbs自由能变

§5.4 多重平衡

§5.5 化学平衡的移动

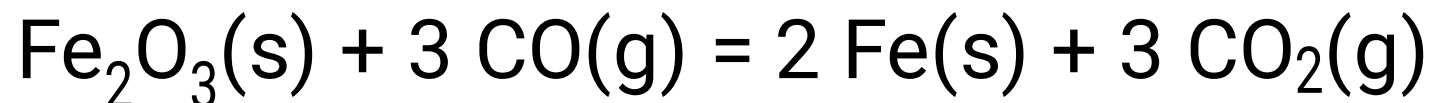
§5.1 标准平衡常数

5.1.1 化学平衡的基本特征

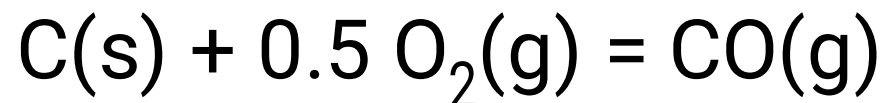
5.1.2 平衡常数表达式

5.1.3 标准平衡常数的实验测定

5.1.1 化学平衡的基本特征



炼一吨 Fe 需多少焦炭 (C) ?



是否全部的C(s) 能转化成CO(g), 全部的Fe₂O₃(s)

和CO 能全部转化成Fe(s) 和 CO₂(g)?

答案：否！

大多数化学反应都是可逆的。例如：

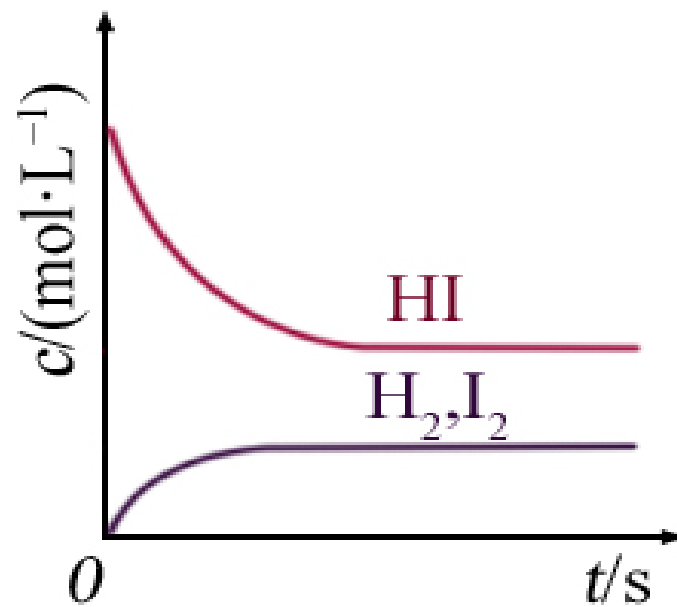
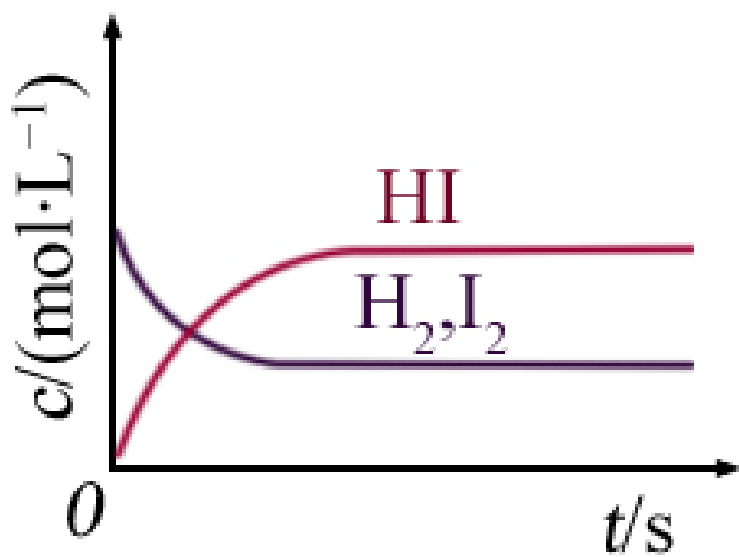
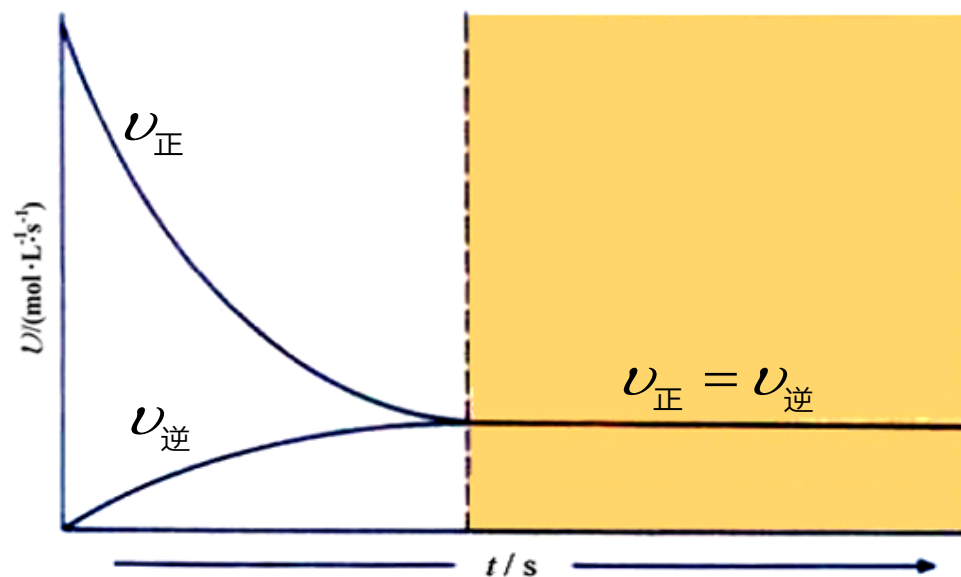
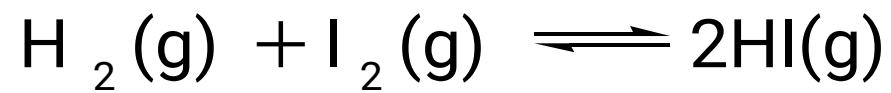
$\frac{c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{t / \text{s}}$	$\text{H}_2(\text{g})$	$+\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	$\frac{\nu_{\text{正}} \times 10^6}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu_{\text{逆}} \times 10^7}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$
0	0.0100	0.0100	0	7.60	
2000	0.00397	0.00397	0.0121	1.20	
4850	0.00213	0.00213	0.0157		0.345

3.43

反应开始： $c(\text{H}_2)$, $c(\text{I}_2)$ 较大, $c(\text{HI}) = 0$, $\nu_{\text{正}}$ 较大, $\nu_{\text{逆}}$ 为 0。

反应进行： $c(\text{H}_2)$, $c(\text{I}_2)$ 减小, $\nu_{\text{正}}$ 减小, $c(\text{HI})$ 增大, $\nu_{\text{逆}}$ 增大；

某一时刻： $\nu_{\text{正}} = \nu_{\text{逆}}$ ，系统组成不变，达到平衡状态。



化学平衡：

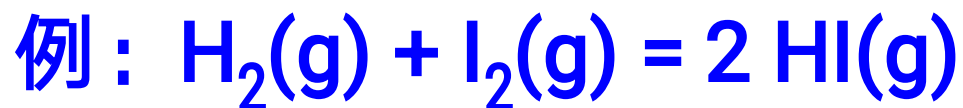
在一定条件下，可逆反应处于化学平衡状态：

$$\nu_{\text{正}} = \nu_{\text{逆}} \neq 0$$

特征：

- (1) 系统的组成不再随时间而变。
- (2) 化学平衡是动态平衡。
- (3) 平衡组成与达到平衡的途径无关。

5.1.2 平衡常数表达式



实验 编 号	起始浓度 ($\times 10^3 \text{ mol / dm}^3$)			平衡浓度 ($\times 10^3 \text{ mol / dm}^3$)			$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$
	(H_2)	(I_2)	(HI)	[H_2]	[I_2]	[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	8.410	54.3

注：（ ）中的为起始浓度；[]中的为平衡浓度。

在一定温度下， K_c 为常数

1、经验平衡常数表达式 (K)

可逆反应： $aA + bB = cC + dD$ 温度为 T (K) 时达到平衡：

若均为气体， $[P_A]$ 等为平衡分压

$$\frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b} = K_p$$

K_p 为压力平衡常数

若在溶液中，平衡时的浓度分别为 $[A] \dots$,

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c$$

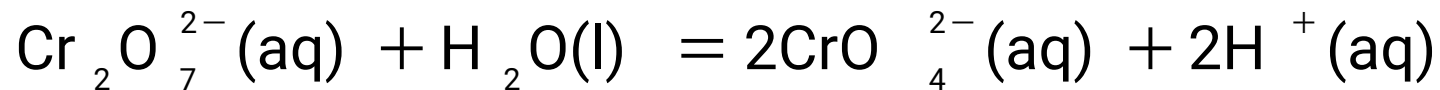
K_c 为浓度平衡常数

K_p 、 K_c 可由实验测定，称之为实验平衡常数

复相反应:



$$K = P_{\text{CO}_2}$$



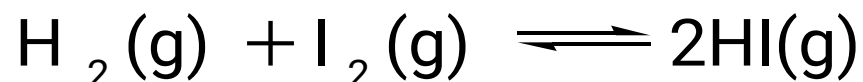
$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

上述平衡常数，既不是 K_p 也不是 K_c ，可用 K 表示。

纯固体、纯液体、稀溶液中大量的水，在 K 中不出现

2. 标准平衡常数表达式

对于气相反应：



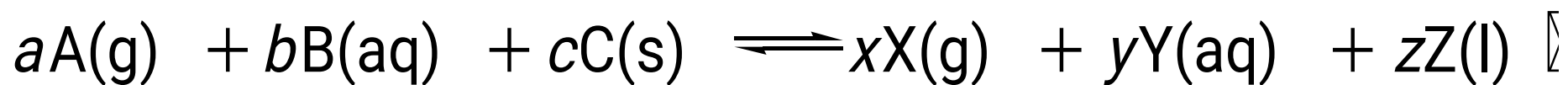
$$K^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}$$

对于溶液中的反应：



$$K^\ominus = \frac{[c(\text{Sn}^{4+}) / c^\ominus][c(\text{Fe}^{2+}) / c^\ominus]^2}{[c(\text{Sn}^{2+}) / c^\ominus][c(\text{Fe}^{3+}) / c^\ominus]^2}$$

对于一般的化学反应：



$$K^{\ominus} = \frac{[p(X)/p^{\ominus}]^x [c(Y)/c^{\ominus}]^y}{[p(A)/p^{\ominus}]^a [c(B)/c^{\ominus}]^b}$$

标准平衡常数 K^\ominus 的有关说明：

(1) 标准态“ \ominus ”定义：

c^\ominus 称为标准浓度，定义 $c^\ominus = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

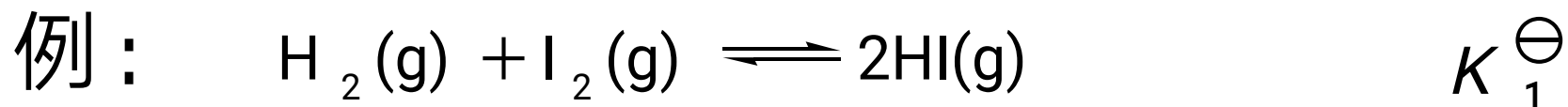
p^\ominus 称为标准压力，定义 $p^\ominus = 100\text{ kPa}$

(2) K^\ominus 是量纲为1的常数

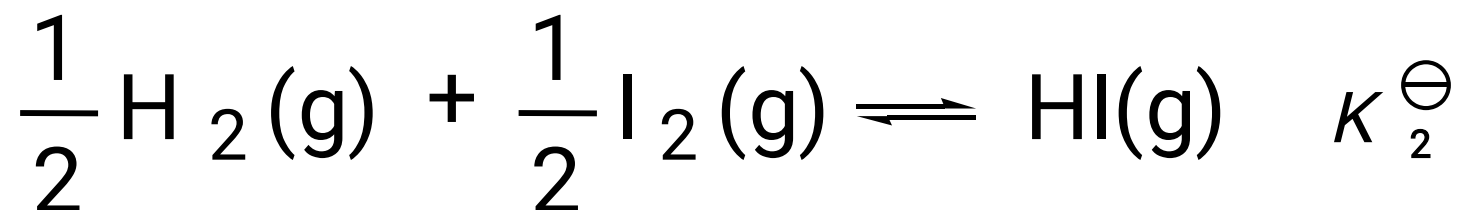
(3) 纯液体、纯固体的浓度为1，不出现在平衡常数中

(4) K^\ominus 是温度的函数，与浓度、分压无关。

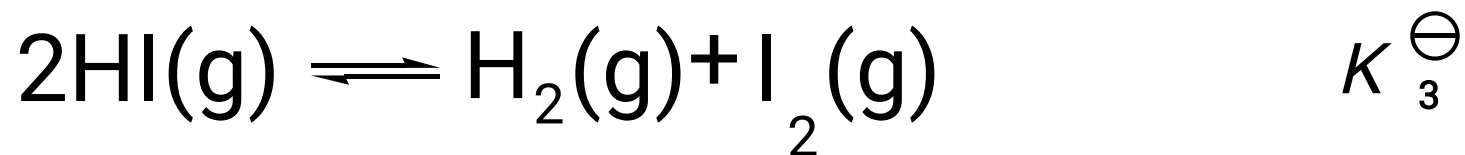
(5) K^\ominus 必须与化学反应计量式相对应。



$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}$$

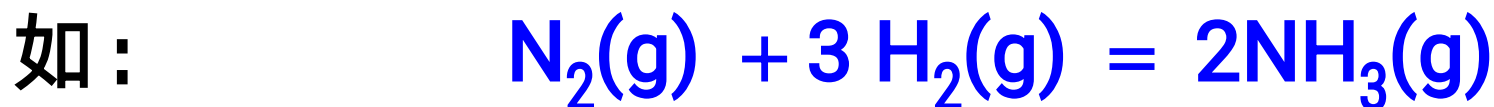


$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus]^{1/2}[p(\text{I}_2) / p^\ominus]^{1/2}} = (K_1^\ominus)^{1/2}$$



$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2} = (K_1^\ominus)^{-1}$$

3. 平衡常数(K)与标准平衡常数(K^\ominus):



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

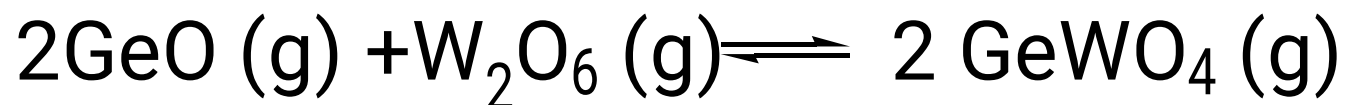
$$K_p = \frac{[P_{\text{NH}_3}]^2}{[P_{\text{H}_2}]^3 \cdot [P_{\text{N}_2}]} = 1.56 \times 10^{-15} (\text{Pa}^{-2})$$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\ominus} \right]^2}{\left[\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\ominus} \right]^3 \cdot \left[\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\ominus} \right]} = 1.56 \times 10^{-11}$$

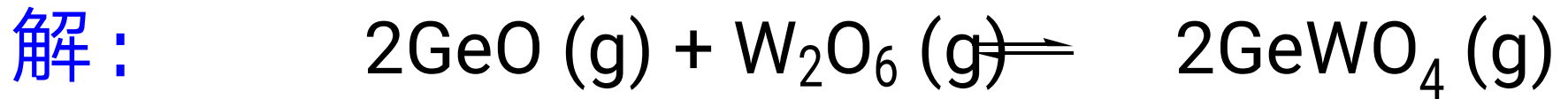
标准平衡常数无量纲，数值上与实验平衡常数不同。

5.1.3 标准平衡常数的实验测定

例题：恒温恒容下， $\text{GeO}(\text{g})$ 与 $\text{W}_2\text{O}_6(\text{g})$ 反应生成 $\text{GeWO}_4(\text{g})$ ：



若反应开始时， GeO 和 W_2O_6 的分压均100.0 kPa，平衡时 $\text{GeWO}_4(\text{g})$ 的分压为98.0 kPa。求平衡时 GeO 和 W_2O_6 的分压以及反应的标准平衡常数。



开始 p_{B}/kPa 100.0 100.0 0

变化 p_{B}/kPa -98.0 $-\frac{98.0}{2}$ 98.0

平衡 p_{B}/kPa 100.0-98.0 $100.0-\frac{98.0}{2}$ 98.0

$$p(\text{GeO}) = 100.0 \text{ kPa} - 98.0 \text{ kPa} = 2.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{W}_2\text{O}_6) = 100.0 \text{ kPa} - \frac{98.0}{2} \text{ kPa} = 51.0 \text{ kPa}$$

$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{GeWO}_4) / p^{\ominus}]^2}{[p(\text{GeO}_2) / p^{\ominus}]^2 [p(\text{W}_2\text{O}_6) / p^{\ominus}]}$$

$$= \frac{(98.0/100)^2}{(2.0/100)^2 (51.0/100)} = 4.7 \times 10^3$$

平衡转化率：

$$\alpha(B) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_0(B) - n_{\text{eq}}(B)}{n_0(B)}$$

例如：

$$\alpha(\text{GeO}) = \frac{(100.0 - 2.0)\text{kPa}}{100.0\text{kPa}} \times 100\% = 98\%$$

$$\alpha(\text{W}_2\text{O}_6) = \frac{(100.0 - 51.0)\text{kPa}}{100.0\text{kPa}} \times 100\% = 49\%$$

§5.2 标准平衡常数的应用

5.2.1 判断反应的程度

5.2.2 预测反应的方向

5.2.3 计算平衡的组成

5.2.1 判断反应的程度

K^{\ominus} 愈大，反应进行得愈完全；

K^{\ominus} 愈小，反应进行得愈不完全；

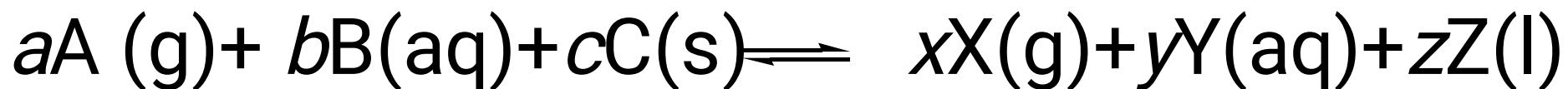
K^{\ominus} 不太大也不太小(如 $10^{-3} < K^{\ominus} < 10^3$)
,

反应物部分地转化为生成物。

5.2.2 预测反应的方向

反应商：

对于一般的化学反应：



任意状态下：

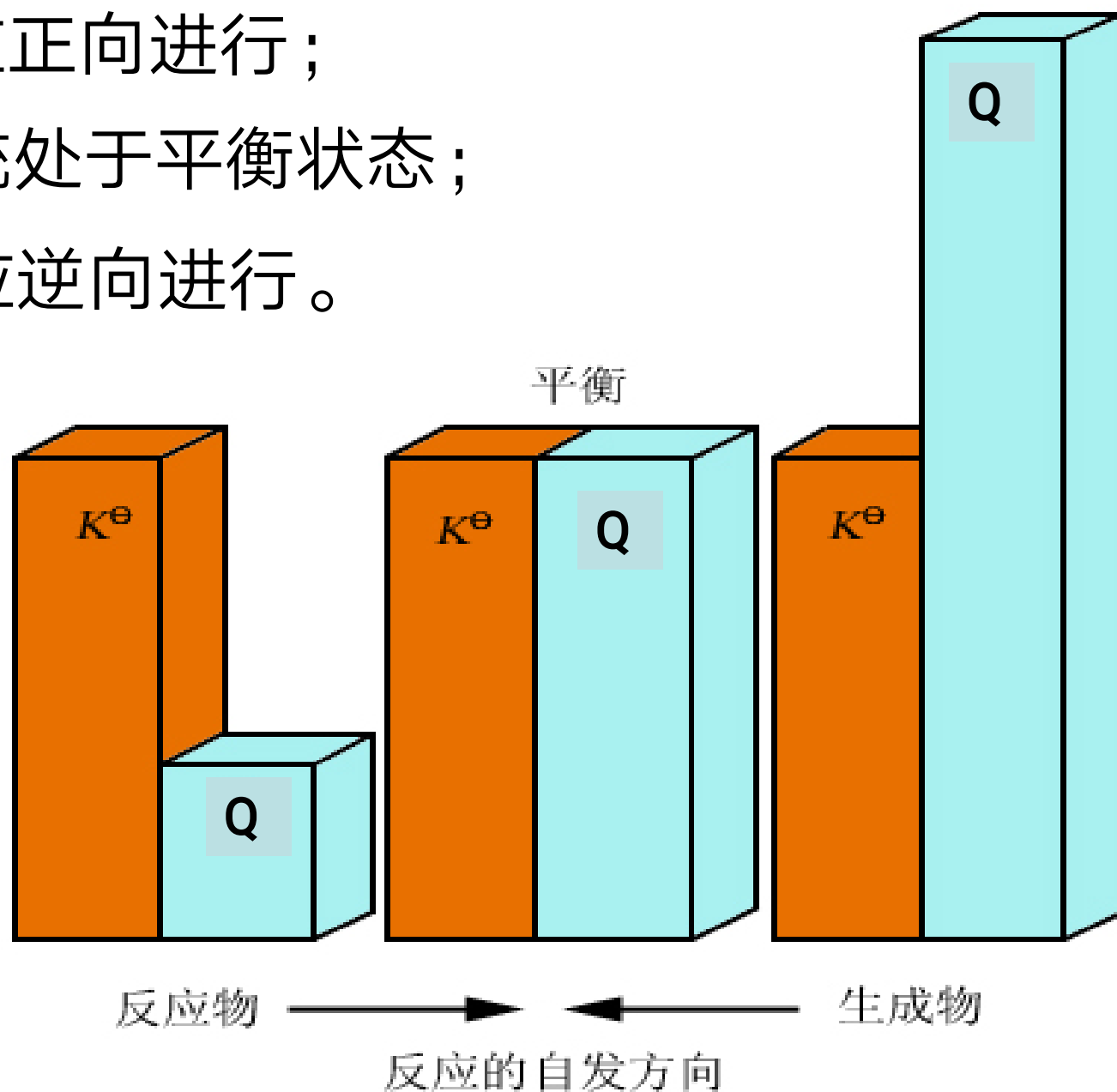
$$Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(p_i(X) / p^\ominus)^x (c_i(Y) / c^\ominus)^y}{(p_i(A) / p^\ominus)^a (c_i(B) / c^\ominus)^b}$$

反应商判据：

$Q < K^{\ominus}$ 反应正向进行；

$Q = K^{\ominus}$ 系统处于平衡状态；

$Q > K^{\ominus}$ 反应逆向进行。



5.2.3 计算平衡的组成

例题： 已知反应 $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$

在恒温恒容条件下进行, 373K时 $K^\ominus = 1.5 \times 10^8$ 。

反应开始时 $c_0(\text{CO}) = 0.0350 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{Cl}_2) = 0.0270 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{COCl}_2) = 0$ 。计算373K反应达到平衡时各物种的分压和CO的平衡转化率。

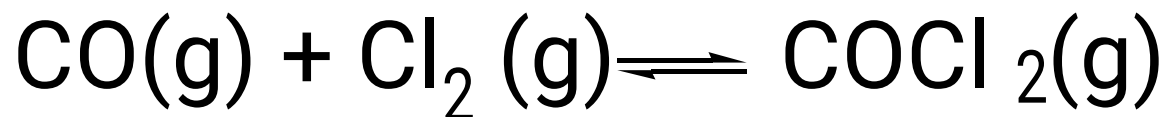
解： $pV = nRT$ 因为 T 、 V 不变, $p \propto n_B$

$$P(\text{B}) = c(\text{B})RT$$

$$p_0(\text{CO}) = (0.0350 \times 8.314 \times 373) \text{ kPa} = 108.5 \text{ kPa}$$

$$p_0(\text{Cl}_2) = (0.0270 \times 8.314 \times 373) \text{ kPa} = 83.7 \text{ kPa}$$

解：



开始 $c_B/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.0350	0.0270	0
---	--------	--------	---

开始 p_B/kPa	108.5	83.7	0
---------------------	-------	------	---

假设 Cl_2 全部转化	$108.5-83.7$	0	83.7
-----------------------	--------------	---	------

设 COCl_2 转化 x	x	x	$-x$
--------------------------	-----	-----	------

平衡 p_B/kPa	$24.8+x$	x	
---------------------	----------	-----	--

$$K^\ominus = \frac{p(\text{COCl}_2) / p^\ominus}{[p(\text{CO}) / p^\ominus][p(\text{Cl}_2) / p^\ominus]} = \frac{(83.7 - x) / 100}{\left(\frac{24.8 + x}{100}\right)\left(\frac{x}{100}\right)}$$

$$= 1.5 \times 10^8$$

因为 K^\ominus 很大, x 很小,

假设 $83.7 - x \approx 83.7$, $24.8 + x \approx 24.8$ 。

$$\frac{83.7 \times 100}{24.8 x} = 1.5 \times 10^8 \quad x = 2.3 \times 10^{-6}$$

平衡时: $p(\text{CO}) = 24.8 \text{ kPa}$, $p(\text{Cl}_2) = 2.3 \times 10^{-6} \text{ kPa}$

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CO}) &= \frac{p(\text{COCl}_2) - p_{\text{eq}}(\text{CO})}{p_0(\text{CO})} \\ &= \frac{108.5 - 24.8}{108.5} \times 100\% \\ &= 77.1\% \end{aligned}$$

5.3 平衡常数与Gibbs自由能变

(任何温度下, 平衡常数与标准Gibbs自由能变的关系)

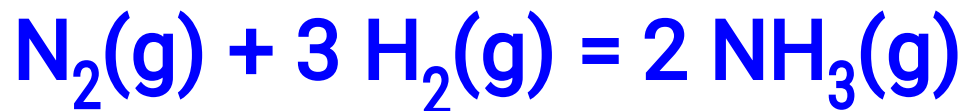
$$\Delta G_T^\theta = -RT \ln K^\theta = -2.303 RT \lg K^\theta$$

ΔG_T^θ 是温度T(K)时, 反应物和生成物的起始压力均为标准压力 (或标准浓度) 时的Gibbs自由能变。

ΔG_{298}^θ 可查表得到。

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

例:分别计算在 298 K 和 673 K 时



反应的标准平衡常数。

解: 298K时,

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

$$\Delta G_{298}^{\theta} = -2.303RT \lg K^{\theta}$$

$$\lg K^{\theta} = \frac{-\Delta G_{298}^{\theta}}{2.303RT} = \frac{33 \times 10^3}{2.303 \times 8.31 \times 298} = 5.786$$

$$K^{\theta} = 6.11 \times 10^5$$

解： 673 K时，

$$\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T \Delta S_{298}^\theta$$

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

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

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

$$\lg K^\theta = \frac{-\Delta G_{673}^\theta}{2.303RT} = \frac{-41.3 \times 10^3}{2.303 \times 8.31 \times 673} = -3.211$$

$$K^\theta = 6.15 \times 10^{-4}$$

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't Hoff 等温式：

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.303 RT \lg Q$$

Q：反应商

如：3 H₂ (g) + N₂ (g) = 2 NH₃ (g)

$$Q = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\theta}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\theta}\right) \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\theta}\right)^3}$$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\theta}\right]^2}{\left[\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\theta}\right] \left[\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\theta}\right]^3}$$

当 $\Delta G_T = 0$ 时，体系处于平衡状态，有

$$\Delta G_T^\theta = -2.303 R T \lg K^\ominus$$

则： $\Delta G_T = -\Delta G_T^\theta + 2.303 R T \lg Q$

$$= -2.303 R T \lg K^\theta + 2.303 R T \lg Q$$

$$\Delta G_T = 2.303 R T \lg \frac{Q}{K^\theta}$$

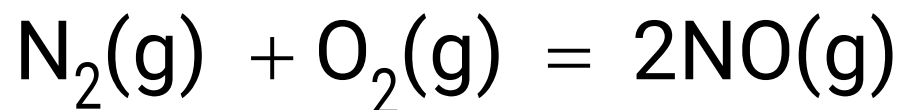
在非标态、指定温度下

$Q/K^\theta < 1$ $\Delta G_T < 0$ 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

例: 2000°C时,下列反应 $K^\theta = 9.8 \times 10^{-2}$



判断在下列条件下反应进行的方向:

	P_{N_2}	P_{O_2}	P_{NO}
①	82.1	82.1	1.00 (kPa)
②	5.1	5.1	1.6
③	2.0×10^3	5.1×10^3	4.1×10^3

解：① $Q = \frac{(P_{NO} / P^\theta)^2}{(P_{N_2} / P^\theta)(P_{O_2} / P^\theta)}$

$$= (0.010)^2 / (0.821)(0.821) = 1.48 \times 10^{-4}$$

$$Q / K_\theta = (1.48 \times 10^{-4}) / 9.8 \times 10^{-12} < 1$$

正向自发

② $Q = 9.8 \times 10^{-2}$

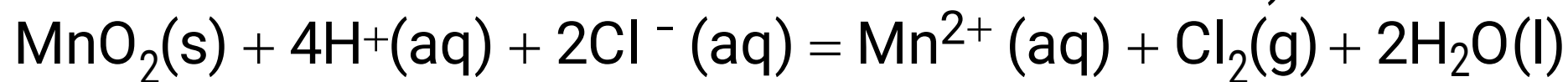
~~平衡~~ $Q / K_\theta = 1$

• $Q = 1.6$

$$Q / K_\theta = 1.6 / 9.8 \times 10^{-12} > 1$$

正向非自发

例：由 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 和 HCl 制备 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的反应的 ΔG_f^θ (kJ/mol) 为：



-465.2 0 -131.3 -228.0 0 -237.2

问：① 标态298 K 时，反应能否自发？

② 若用 12.0 mol/dm^3 的 HCl ，其它物质仍为标态，

298

K时，反应能否自发？

解：①

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

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\theta &= [-228.0 + 2(-237.2)] \\ &\quad - [(-4465.2) + 2(-131.3)] \\ &= 25.4 \text{ kJ/mol} > 0\end{aligned}$$

反应非自发

解: ②

$$Q = \frac{((\text{Mn}^{2+}) / c^\theta) \cdot (P_{\text{Cl}_2} / P^\theta)}{((\text{H}^+) / c^\theta)^4 \cdot ((\text{Cl}^-) / c^\theta)^2}$$

$$= \frac{(1.0 / 1.0) \cdot (100 / 100)}{(12.0 / 1.0)^4 \cdot (12.0 / 1.0)^2} = 3.35 \times 10^{-7}$$

根据: $\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.303 RT \lg Q$

$$\Delta G = 25.4 + 2.303 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298 \times (-6.47)$$

$$= -11.5 \text{ kJ/mol} < 0 \quad \text{反应自发}$$

一些反应在标态下不能进行，但在非标态下可以进行

能否用标态下的数据来判断非标态下的反应？

(即用 ΔG_T^θ 来代替 ΔG_T)

根据实践经验，一般认为：

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

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

(1) 计算该反应在298 K 下的 K^{θ}

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

解: (1) $\Delta G_T^{\theta} = -2.303 RT \lg K^{\theta}$

$$\lg K^{\theta} = -\Delta G_{298}^{\theta} / 2.303 RT$$

$$= -40.0 / 2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$= -7.023$$

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

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

(1) 计算该反应在298 K 下的 K^{θ}

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

解: (2) $Q = P_B/P^{\theta} = (1.00 \cdot 10^{-3})/100 = 1.00 \cdot 10^{-5}$

$$\Delta G_T = 2.303 RT \lg \frac{Q}{K^{\theta}}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298} &= 2.303 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298 \times \\ &\quad \lg(1.00 \cdot 10^{-5} / 9.48 \cdot 10^{-8}) \\ &= 11.5 \text{ kJ/mol} > 0 \quad \text{非自发}\end{aligned}$$

Q 改变5个数量级，仍不能改变反应的方向

用标准状态下的数据来判断非标态下的反应：

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + 2.303 RT \lg Q$$

当 $-40 \text{ kJ/mol} > \Delta G_T^\theta > +40 \text{ kJ/mol}$ 时，

主要由 ΔG_T^θ 来决定。

Gibbs函数变判据与反应商判据：

$Q < K^{\ominus}$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应正向进行

$Q = K^{\ominus}$ $\Delta_r G_m = 0$ 反应处于平衡

$Q > K^{\ominus}$ $\Delta_r G_m > 0$ 反应逆向进行

$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 经验判据：

$\Delta_r G_m^{\ominus} < -40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 反应多半正向进行

$\Delta_r G_m^{\ominus} > 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 反应多半逆向进行

$-40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta_r G_m^{\ominus} < 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

必须用 $\Delta_r G_m$ 判断反应方向。

5.4 多重平衡

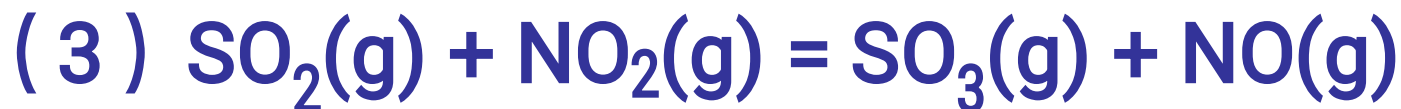
在一个平衡体系中，有若干个平衡同时存在时，一种物质可同时参与几个平衡，这种现象称**多重平衡**。例 700 °C时，



$$\Delta G_1^\theta = -RT \ln K_1^\theta$$



$$\Delta G_2^\theta = -RT \ln K_2^\theta$$



$$\Delta G_3^\theta = -RT \ln K_3^\theta$$

反应 (3) = 反应 (1) + 反应 (2)

ΔG 是状态函数，具加合性

$$\Delta G_3^\theta = \Delta G_2^\theta + \Delta G_1^\theta$$

$$-RT \ln K_3^\theta = -RT \ln K_1^\theta - RT \ln K_2^\theta$$

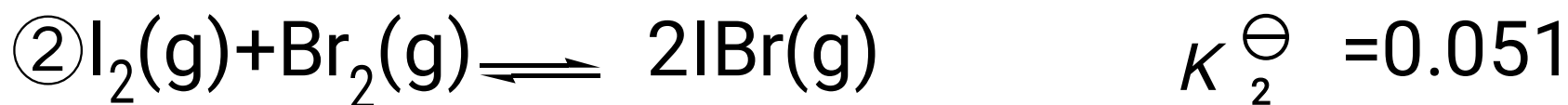
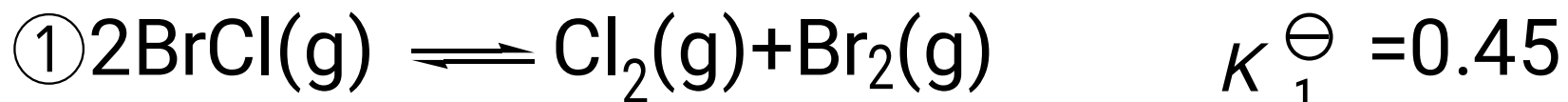
$$\ln K_3^\theta = \ln K_1^\theta + \ln K_2^\theta$$

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

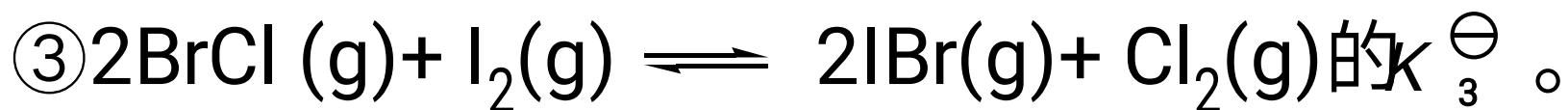


若干反应方程式相加（减）所得到的反应的平衡常数为这些反应的平衡常数之积商）。

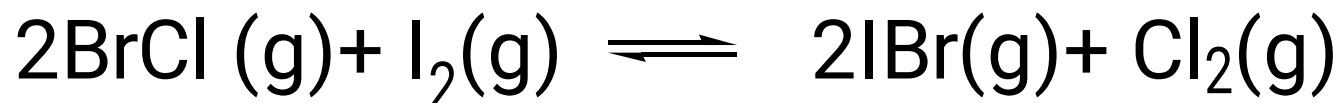
例：已知25°C时反应



计算反应



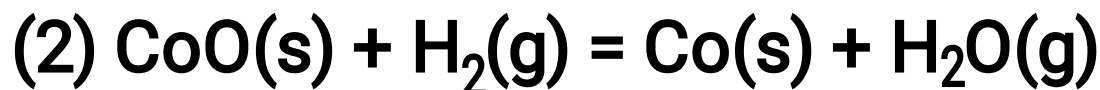
解：反应① + ②得：



$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus = 0.45 \times 0.051 = 0.023$$

例：已知：(1) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$K_{p_1} = 0.14 \text{ (823 K)}$$



$$K_{p_2} = 67 \text{ (823 K)}$$

试求在823 K，反应



的平衡常数 K_{p_3} 。
解：反应(3) = 反应(2) - 反应(1)

$$\therefore K_{p_3} = K_{p_2} / K_{p_1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \bigg/ \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

$$= 67/0.14 = 4.8 \times 10^2 \text{ (823 K)}$$

$K_{p_3} > K_{p_2}$ 用CO 还原剂更易反应。

§5.5 化学平衡的移动

5.5.1 浓度对化学平衡的影响

5.5.2 压力对化学平衡的影响

5.5.3 温度对化学平衡的影响

5.5.4 Le Chatelier原理

5.5.5 两个需要说明的问题

5.5.1 浓度对化学平衡的影响

化学平衡的移动：当外界条件改变时，化学反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程。

对于溶液中的化学反应，平衡时， $Q = K^{\ominus}$

当 $c(\text{反应物})$ 增大或 $c(\text{生成物})$ 减小时，

$Q < K^{\ominus}$ 平衡向正向移动。

当 $c(\text{反应物})$ 减小或 $c(\text{生成物})$ 增大时，

$Q > K^{\ominus}$ 平衡向逆向移动。

例题：25°C时，反应

$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$ 的 $K^\ominus = 3.2$
(1) 当 $c(\text{Ag}^+) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时反应向哪一方向进行？

(2) 平衡时 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度各为多少？

(3) Ag^+ 的转化率为多少？

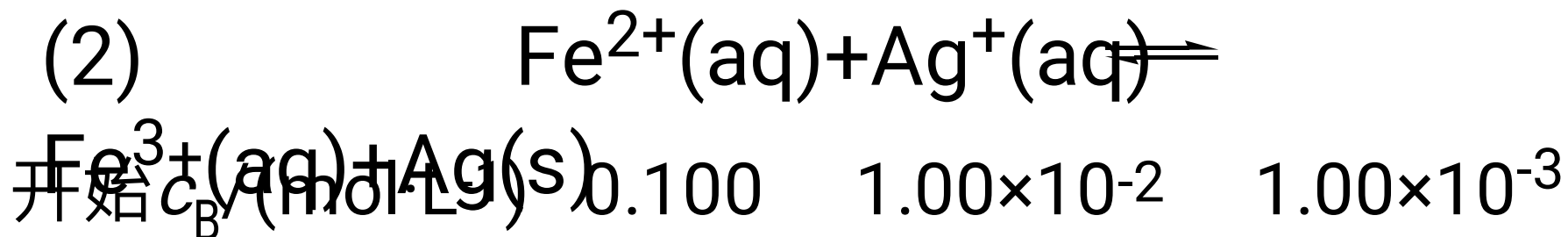
(4) 如果保持 Ag^+ 、 Fe^{3+} 的初始浓度不变，使 $c(\text{Fe}^{2+})$

增至 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 求 Ag^+ 的转化率

解：(1)计算反应商，判断反应方向

$$Q = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) / c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{2+}) / c^{\ominus}][c(\text{Ag}^{+}) / c^{\ominus}]}$$
$$= \frac{1.00 \times 10^{-3}}{0.100 \times 1.00 \times 10^{-2}} = 1.00$$

$Q < K^{\ominus}$ ，反应正向进行。



变化 $c_B / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$-x$	$-x$	x
---	------	------	-----

平衡 $c_B / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$0.100 - x$	$1.00 \times 10^{-2} - x$	$1.00 \times 10^{-3} + x$
---	-------------	---------------------------	---------------------------

$$K^{\ominus} = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) / c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{2+}) / c^{\ominus}][c(\text{Ag}^{+}) / c^{\ominus}]}$$

$$3.2 = \frac{1.00 \times 10^{-3} + x}{(0.100 - x)(1.00 \times 10^{-2} - x)}$$

$$3.2x^2 - 1.352x + 2.2 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = 1.6 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 9.84 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3)求 Ag^+ 的转化率

$$\begin{aligned}\alpha_1(\text{Ag}^+) &= \frac{c_0(\text{Ag}^+) - c_{\text{eq}}(\text{Ag}^+)}{c_0(\text{Ag}^+)} \\&= \frac{1.6 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-2}} \times 100 \% \\&= 16 \%\end{aligned}$$

(4) 设达到新的平衡时 Ag^+ 的转化率为 α_2



平衡II	0.300-	$1.00 \times 10^{-2} \times$	$1.00 \times 10^{-3} +$	
	$c_{\text{B}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1.00 \times 10^{-2} \alpha_2$	$(1 - \alpha_2)$	$1.00 \times 10^{-2} \alpha_2$

$$3.2 = \frac{1.00 \times 10^{-3} + 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2}{(0.300 - 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2)[1.00 \times 10^{-2} (1 - \alpha_2)]}$$

$$\alpha_2 = 43 \%$$

$$\alpha_2(\text{Ag}^+) > \alpha_1(\text{Ag}^+)$$

说明平衡向右移动。

5.5.2 压力对化学平衡的影响

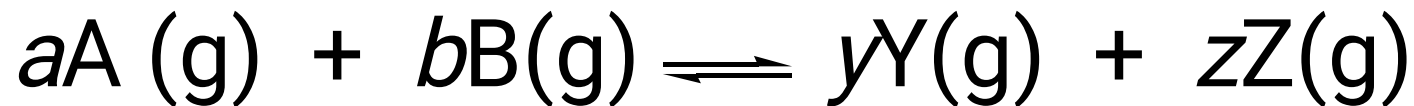
1. 部分物种分压的变化

如果保持温度、体积不变，增大反应物的分压或减小生成物的分压，使 Q 减小，导致 $Q < K^\ominus$ ，平衡向正向移动。

反之，减小反应物的分压或增大生成物的分压，使 Q 增大，导致 $Q > K^\ominus$ ，平衡向逆向移动。

2. 体积改变引起压力的变化

对于有气体参与的化学反应



平衡时, $K^{\ominus} = \frac{[p(Y)/p^{\ominus}]^y [p(Z)/p^{\ominus}]^z}{[p(A)/p^{\ominus}]^a [p(B)/p^{\ominus}]^b}$

恒温下压缩为原体积的 $1/x$ ($x > 1$) 时

$$Q = \frac{[xp(Y)/p^{\ominus}]^y [xp(Z)/p^{\ominus}]^z}{[xp(A)/p^{\ominus}]^a [xp(B)/p^{\ominus}]^b}$$

$$Q = x^{\sum \nu_B} K^{\ominus}$$

对于气体分子数增加的反应， $\sum \nu_B > 0$ ， $x^{\sum \nu_B} > 1$ ， $Q > K^\ominus$ ，平衡向逆向移动，即向气体分子数减小的方向移动。

对于气体分子数减小的反应， $\sum \nu_B < 0$ ， $x^{\sum \nu_B} < 1$ ， $Q < K^\ominus$ ，平衡向正向移动，即向气体分子数减小的方向移动。

对于反应前后气体分子数不变的反应， $\sum \nu_B = 0$ ， $x^{\sum \nu_B} = 1$ ， $Q = K^\ominus$ ，平衡不移动。

3. 惰性气体的影响

①在惰性气体存在下达到平衡后，再恒温压缩，

$\Sigma \nu_B \neq 0$ ，平衡向气体分子数减小的方向移动，

$\Sigma \nu_B = 0$ ，平衡不移动。

②对恒温恒容下已达到平衡的反应，引入惰性气体，

反应物和生成物 p_B 不变， $Q = K^\ominus$ ，平衡不移动。

③对恒温恒压下已达到平衡的反应，引入惰性气体。

总压不变，体积增大，反应物和生成物分压减小，
如果 $\Sigma \nu_B \neq 0$ ，平衡向气体分子数增大的方向移动

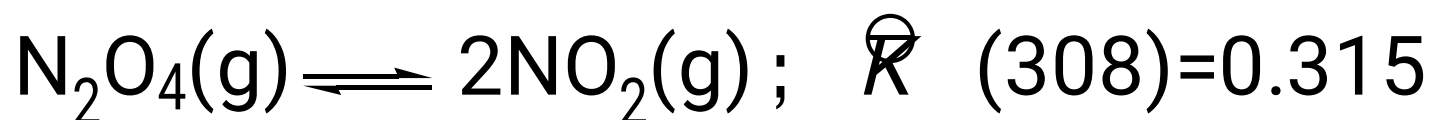
压力对化学平衡的影响

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	反应前后计量系数 相同	无
气相	反应前后计量系数 不相同	有

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

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

例:某容器中充有 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 和 $\text{NO}_2(\text{g})$ 混合物, $n(\text{N}_2\text{O}_4):n(\text{NO}_2)=10.0:1.0$ 。在308K, 0.100 MPa条件下, 发生反应:

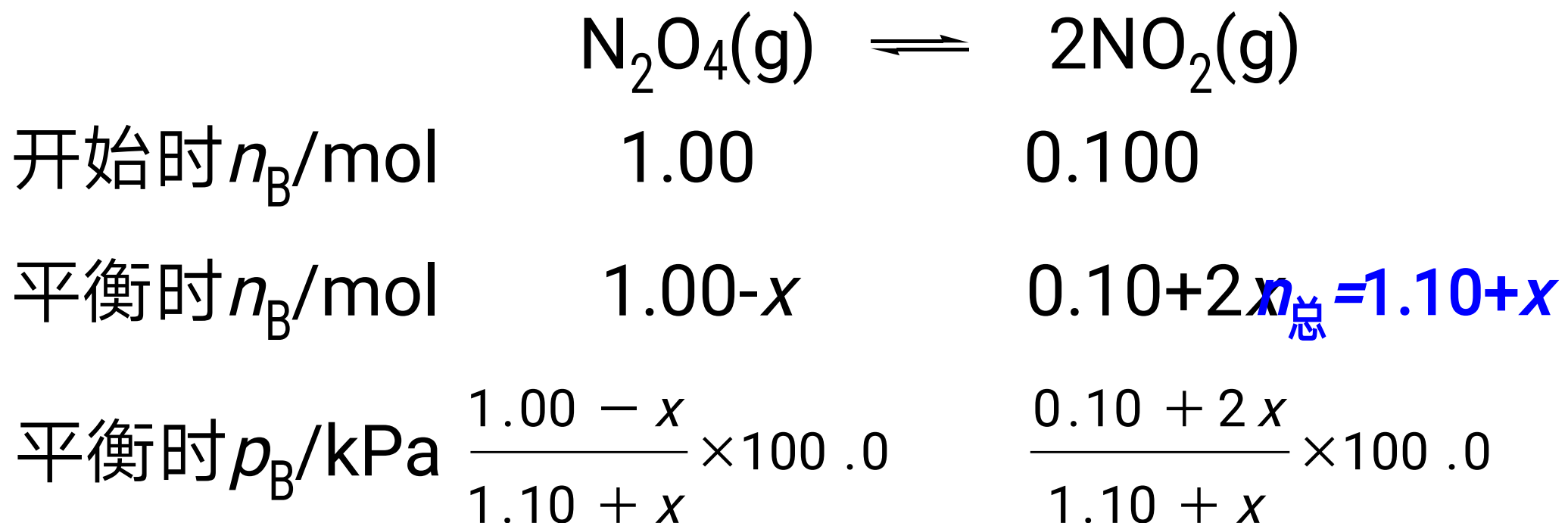


(1)计算平衡时各物质的分压;

(2)使该反应系统体积减小到原来的1/2, 反应在308K, 0.200MPa条件下进行, 平衡向何方移动? 在新的平衡条件下, 系统内各组分的分压改变了多少?

解：(1)反应在恒温恒压条件下进行。

以1molN₂O₄为计算基准。



$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2}{[p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\ominus}]} = \frac{\left(\frac{0.10 + 2x}{1.10 + x}\right)^2}{\frac{1.00 - x}{1.10 + x}} = 0.315$$

$$4.32 x^2 + 0.432 x - 0.337 = 0$$

$$x = 0.234$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1.00 - 0.234}{1.10 + 0.234} \times 100.0 \text{ kPa} = 57.4 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{0.10 + 2 \times 0.234}{1.10 + 0.234} \times 100.0 \text{ kPa} = 42.6 \text{ kPa}$$

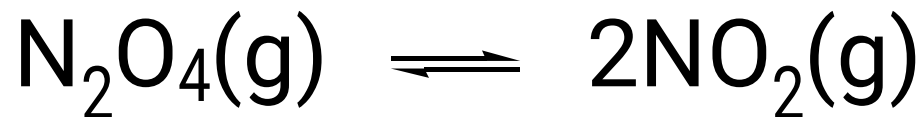
(2) 压缩后 , $p_{\text{总}} = 200.0 \text{ kPa}$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \times 57.4 \text{ kPa} = 114.8 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = 2 \times 42.6 \text{ kPa} = 85.2 \text{ kPa}$$

$$Q = \frac{[p(\text{N}_2\text{O}_4) / p^\ominus]}{p(\text{NO}_2) / p^\ominus} = \frac{(85.2/100)^2}{(114.8/100)} = 0.632$$

$Q > K^\ominus$, 平衡向逆向移动。



开始时 n_{B}/mol 1.00 0.100

平衡(II)时 n_{B}/mol $1.00-y$ $0.10+2y$

平衡(II)时 p_{B}/kPa $\frac{1.00-y}{1.10+y} \times 200.0$ $\frac{0.10+2y}{1.10+y} \times 200.0$

$$0.315 = \frac{\left(\frac{0.10+2y}{1.10+y} \times 2 \right)^2}{\frac{1.00-y}{1.10+y} \times 2}$$

$$8.32 y^2 + 0.832 y - 0.327 = 0$$

$$y = 0.154$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1.00 - 0.154}{1.10 + 0.154} \times 200.0 \text{ kPa} = 135 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = (200.0 - 135) \text{ kPa} = 65 \text{ kPa}$$

$$\Delta p(\text{N}_2\text{O}_4) = (135 - 57.4) \text{ kPa} = 78 \text{ kPa}$$

$$\Delta p(\text{NO}_2) = (65 - 42.6) \text{ kPa} = 22 \text{ kPa}$$

平衡逆向移动。

5.5.3 温度对化学平衡的影响

$K^{\ominus}(T)$ 是温度的函数。温度变化引起 $K^{\ominus}(T)$ 的变化，导致化学平衡的移动。

Van't Hoff 方程式：

$$\text{由 } \Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(T) - T \Delta_r S_m^{\ominus}(T)$$

$$\text{和 } \Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT \ln K^{\ominus}(T)$$

$$\text{得： } -RT \ln K^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus}$$

$$\ln K^{\ominus}(T) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(T)}{R}$$

在温度变化范围不大时：

$$\ln K^{\ominus}(T) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})}{R}$$

$\ln K^{\ominus}(T)$ 与 $1/T$ 呈直线关系

当温度为 T_1 时：

$$\ln K^{\ominus}(T_1) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})}{R}$$

当温度为 T_2 时：

$$\ln K^{\ominus}(T_2) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})}{R}$$

两式相减得：

$$\ln \frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

对Van't Hoff 方程式的讨论

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

判断：

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

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 ΔH^θ 时，从 T_1 、 K_1^θ ，求 T_2 时的 K_2^θ
- (2) 求 ΔH^θ (当已知不同温度下的 K^θ 值时)

5.4.4 Le Chatelier 原理

1848年，法国科学家Le Chatelier 提出：

如果改变平衡系统的条件之一（浓度、压力和温度），平衡就向能减弱这种改变的方向移动。

浓度：增加反应物浓度，平衡向生成物方向移动；

压力：增加压力，平衡向气体计量系数减小方向移动；

温度：升高温度，平衡向吸热方向移动。

注：Le Chatelier原理只适用于处于平衡状态的系统，也适用于相平衡系统。

本章小结

1. 表达式, K^θ 与 Q 的异同;

平衡状态与起始状态

2. K 的计算:

① 实验法; K^θ (用 c/c^θ or $p/p^\theta \rightarrow K^\theta$)

② 热力学计算

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q}{K^\theta} = 2.303RT \lg \frac{Q}{K^\theta}$$

③ 多重平衡中 K 的计算

④ Van't Hoff 方程式

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

3. K^θ 的应用

- ① 反应限度的判断；
- ② 物质浓度或分压的计算；
- ③ 反应方向（平衡移动方向）的判断。

4. Le Chatelier 原理

改变平衡系统的条件之一（浓度、压力和温度），平衡就向能减弱这种改变的方向移动。