



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.4.6 化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

天津大学

曲建强



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

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。



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

勒·夏特列原理(Le chatelier's principle)

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

Henry Louis Le
Chatelier (1850-1936),
法国化学家





化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

浓度对化学平衡的影响

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{J}{K^\ominus} = 2.303 RT \lg \frac{J}{K^\ominus}$$

一定温度 T 下，化学反应的 K^\ominus 值是一个不随浓度变化的恒量，而反应商 J 值则随浓度不同而变化。因此浓度的变化导致体系的 $\Delta_r G_m$ 发生变化，从而导致反应进行的方向发生变化。由 J 和 K^\ominus 的相对大小即可判断化学平衡移动的方向。



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

化学反应平衡时, $J = K^{\ominus}$; 当 $c(\text{反应物})$ 增大或 $c(\text{生成物})$ 减小时, $J < K^{\ominus}$, 平衡向正向移动; 当 $c(\text{反应物})$ 减小或 $c(\text{生成物})$ 增大时, $J > K^{\ominus}$, 平衡向逆向移动。



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

压强对化学平衡的影响

(1)部分物种分压的变化

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 J 减小，导致 $J < K^{\ominus}$ ，平衡向正向移动；减小反应物的分压或增大生成物的分压，使 J 增大，导致 $J > K^{\ominus}$ ，平衡向逆向移动。



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

(2) 体积改变引起压强的变化

对于有气体参与的化学反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons yY(g) + zZ(g)$

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

恒压下**压缩**为原体积的 $1/x$ ($x > 1$)时

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

$$J = x^{\Sigma \nu_B} K^{\ominus}$$



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

反应类型	$\Sigma \nu_B$	$x^{\Sigma \nu_B}$	J 与 K^\ominus 关系	平衡移动方向
气体分子数增加	> 0	> 1	$J > K^\ominus$	平衡向逆向移动, 即向气体分子数减小的方向移动
气体分子数减小	< 0	< 1	$J < K^\ominus$	平衡向正向移动, 即向气体分子数减小的方向移动
反应前后气体分子数不变	$= 0$	$= 1$	$J = K^\ominus$	平衡不移动



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

引入不参加反应的气体，对化学平衡的影响：

- 等温等容条件下，对化学平衡**无影响**；
- 等温等压条件下，引入不参加反应的气体，使体积的增大，造成各组分气体分压的减小，化学平衡向**气体分子总数增加**的方向移动。



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

温度对化学平衡的影响

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \cdot \ln K^\ominus(T)$$

$$-RT \cdot \ln K^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T)$$

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

在温度变化范围不大时:

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

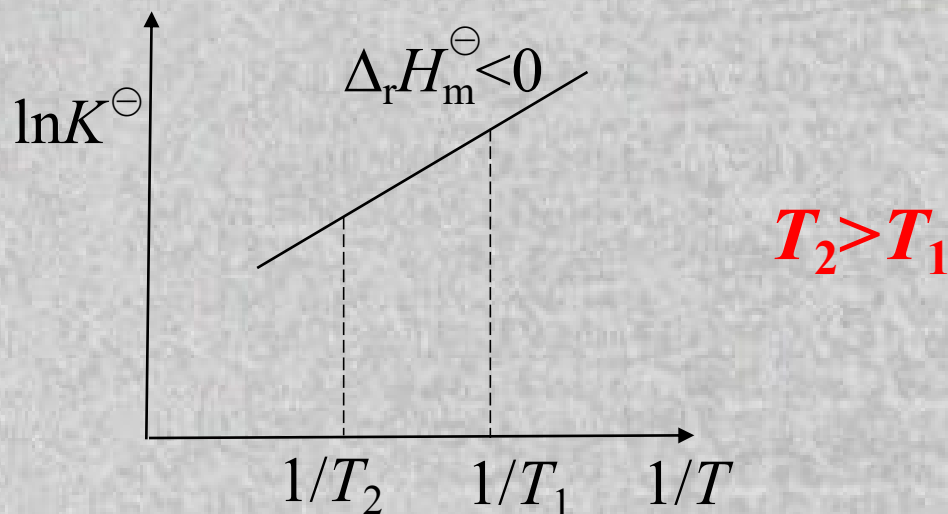
$\ln K^\ominus(T)$ 与呈 $1/T$ 线性关系



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

$$\ln K^{\ominus}(T) = -\frac{\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}}{R}$$

对于放热反应, $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} < 0$, 温度升高, K^{\ominus} 减小, $J > K^{\ominus}(T_2)$, 平衡向逆向移动。

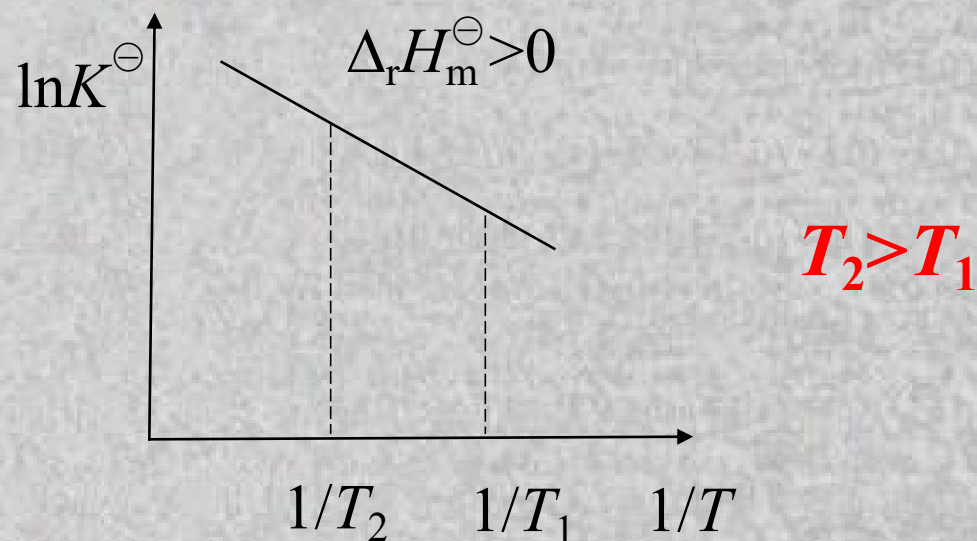




化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

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

对于吸热反应, $\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$, 温度升高, K^{\ominus} 增大, $J < K^{\ominus}(T_2)$,
平衡向正向移动。





化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

当温度为 T_1 时:

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

当温度为 T_2 时:

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

两式相减得:

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



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

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

当已知在不同温度的 K^{\ominus} 值时，则可求出反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 。

当已知化学反应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 值时，只测定某一温度值 T_1 时平衡常数 $K^{\ominus}(T_1)$ ，即可求另一温度 T_2 的 $K^{\ominus}(T_2)$ 。



化学平衡的移动(Shift of Chemical Equilibrium)

思考题

已知反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ，一定温度和压强下，1 L 容器中 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 分解率为 50 %。改变下列条件，分解率如何变化？

(1) 减小压强使容器体积增大 1 倍；(2) 保持容器体积不变，加入氮气使体系总压强增大 1 倍；(3) 保持体积不变，逐渐加入氯气使体系总压强增大 1 倍。