



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.4.3 标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

天津大学

曲建强



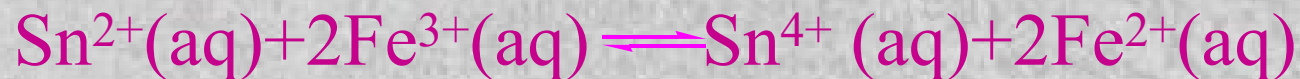
标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

标准平衡常数是从热力学推导而来，又称热力学平衡常数。

对于气相反应： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

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

对于溶液中的反应：



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



标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

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(Standard Equilibrium Constant)

* 平衡常数 K^{\ominus} 表达式中, 各产物相对分压(或相对浓度)幂的乘积在表达式的分子上, 各反应物相对分压(或相对浓度)幂的乘积在表达式的分母上; 各有关物质的相对分压(或相对浓度)必须是**平衡态**时的相对分压(或相对浓度)。



标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

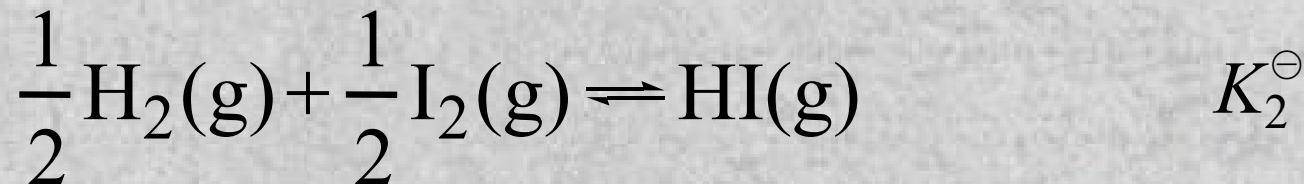
- * K^{\ominus} 是温度的函数，与浓度、分压无关。
- * 标准平衡常数无单位。
- * 标准平衡常数表达式必须与相应的化学计量方程式一一对应。



标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)



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



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



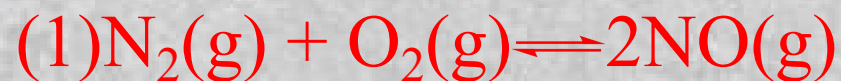
$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2} = (K_1^\ominus)^{-1}$$



标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

多重平衡规则(multiple equilibrium rule)

相同温度下，同时存在多个平衡体系。



$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{NO}) / p^\ominus]^2}{[p(\text{N}_2) / p^\ominus][p(\text{O}_2) / p^\ominus]}$$



$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{NO}_2) / p^\ominus]^2}{[p(\text{NO}) / p^\ominus]^2 [p(\text{O}_2) / p^\ominus]}$$



$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{NO}_2) / p^\ominus]^2}{[p(\text{N}_2) / p^\ominus][p(\text{O}_2) / p^\ominus]^2}$$



标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

显而易见, (3)=(1)+(2)

$$K_3^{\ominus} = K_1^{\ominus} \cdot K_2^{\ominus}$$

即当几个反应式相加得另一个反应式时, 其平衡常数等于几个平衡常数之积, 此规则称为多重平衡规则(multiple equilibria rule)。



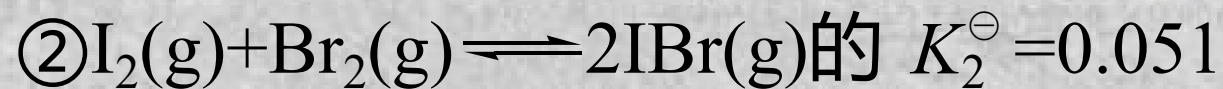
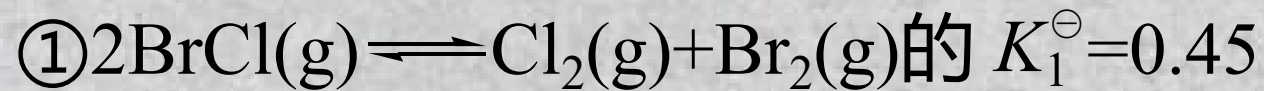
标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

多重平衡规则的应用：由若干个已知反应的平衡常数求出某个反应的平衡常数，而无须通过实验测定。

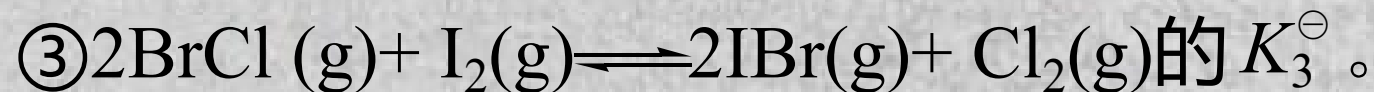


标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

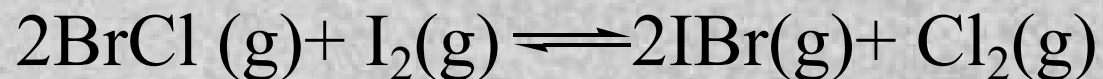
例题：已知25 °C时反应



计算反应



解：反应① + ②得：



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



标准平衡常数(Standard Equilibrium Constant)

思考题

已知反应 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{aq})$ 的 $K_1^\ominus = 4.32 \times 10^{-4}$, 反应 $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 的 $K_2^\ominus = 1.25 \times 10^{11}$, 计算反应 $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq})$ 的 K_3^\ominus 。