

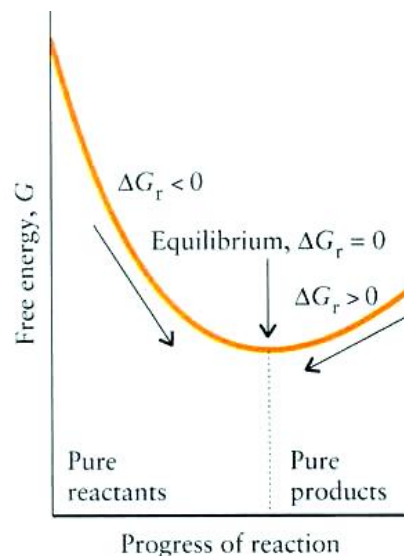
## 6.4 化学平衡的移动

- 浓度（分压）、压强、温度对平衡的影响

浓度(分压)的改变  $\rightarrow Q_p, Q_c$  改变  $\rightarrow \Delta G$  改变  $\rightarrow$  平衡移动

$$\Delta G(T) = 2.30RT \lg \frac{Q_p}{K_p^\circ}$$

$$\Delta G(T) = 2.30RT \lg \frac{Q_c}{K_c^\circ}$$



- 影响化学平衡的因素主要有三种：浓度、温度、压力。  
可积极控制实验条件，使平衡向期望的方向移动。

## 6.4.1 浓度对化学平衡的影响

$$\Delta G(T) = 2.30RT \lg \frac{Q_p}{K_p^\circ}$$

$$\Delta G(T) = 2.30RT \lg \frac{Q_c}{K_c^\circ}$$

- 在一定温度 $T$ 下，某化学反应的 $K$ 值是个恒量
- 反应商 $Q$ 值随浓度不同而变化。
- 由 $Q/K$ 比值即可判断化学平衡移动的方向。

## H<sub>2</sub>和I<sub>2</sub>化合的反应商*Q*和反应自发的方向 (*K*=50.3, 713K)

序号	起始浓度/mol·dm <sup>-3</sup>			$Q = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}$	<i>Q</i> 与 <i>K</i>	反应自发的方向
	(H <sub>2</sub> )	(I <sub>2</sub> )	(HI)			
1	1.00	1.00	1.00	1.00	<i>Q</i> < <i>K</i>	正向自发
2	1.00	1.00	0.001	1.00 × 10 <sup>-6</sup>	<i>Q</i> < <i>K</i>	正向自发
3	0.22	0.22	1.56	50.3	<i>Q</i> = <i>K</i>	处于平衡状态
4	0.22	0.22	2.56	135	<i>Q</i> > <i>K</i>	逆向自发
5	1.22	0.22	1.56	9.07	<i>Q</i> < <i>K</i>	正向自发



**状态1:**  $[\text{H}_2]=[\text{HI}]=[\text{I}_2]=1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  计算移动程度

设有  $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$



初始浓度( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )      1                      1                      1

平衡浓度( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )      1-x                      1-x                      1+2x

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.00 + 2x)^2}{(1.00 - x)(1.00 - x)}$$

$$x = 0.67 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

即有67%的 $\text{H}_2$ 和 $\text{I}_2$ 转化为 $\text{HI}$ 时，体系到达平衡状态。

# 浓度对化学平衡的影响

$$\Delta G(T) = 2.30RT \lg \frac{Q}{K^\circ}$$

- 增大反应物浓度，平衡向正反应方向移动；
- 增大生成物浓度，平衡向逆反应方向移动。
- $Q/K$ 值不仅决定反应进行的方向，而且也表明了起始状态和平衡状态之间的差距（预示了平衡移动的多少）。

## 6.4.2 压力对化学平衡的影响



$$\Delta n_{\text{gas}} = e - a - b$$

- 压力的变化对固相或液相反应的平衡位置几乎没有影响。
- $\Delta n_{\text{gas}} = 0$ , 压力变化对平衡移动没有影响
- $\Delta n_{\text{gas}} > 0$ , 压力变大平衡反方向移动, 压力变小平衡正向移动
- $\Delta n_{\text{gas}} < 0$ , 压力变大平衡正方向移动, 压力变小平衡反向移动

# 总压改变（压缩、膨胀）引起的平衡移动

例2：反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  总压增大一倍，平衡的移动方向？

起始平衡分压：  $p_{\text{N}_2} = a \text{ bar}, p_{\text{H}_2} = b \text{ bar}, p_{\text{NH}_3} = c \text{ bar}$

压强增大一倍：  $p_{\text{N}_2} = 2a \text{ bar}, p_{\text{H}_2} = 2b \text{ bar}, p_{\text{NH}_3} = 2c \text{ bar}$

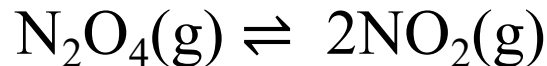
$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{c}{1}\right)^2}{\left(\frac{a}{1}\right)\left(\frac{b}{1}\right)^3} = \frac{c^2}{a \cdot b^3}$$

$$Q = \frac{\left(\frac{2c}{1}\right)^2}{\left(\frac{2a}{1}\right)\left(\frac{2b}{1}\right)^3} = \frac{c^2}{4a \cdot b^3}$$

$Q < K^{\ominus}$ : 加压后反应正向移动

[例3] 已知在325 K 与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,  $\text{N}_2\text{O}_4$ 的分解率多少?

解 设有1 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 它的分解率为 $\alpha$ , 则



超始物质的量	1.0	0
--------	-----	---

平衡时物质的量	$1.0 - \alpha$	$2\alpha$
---------	----------------	-----------

达到平衡状态时  $n_{\text{总}} = (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$

设平衡状态总压力为 $p$

$$\text{N}_2\text{O}_4\text{的分压力 } p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$\text{NO}_2\text{的分压力 } p_{\text{NO}_2} = p \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$



代入 $K_p$ 式

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\ominus}\right)} = \frac{\left(\frac{p}{p^\ominus} \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{p}{p^\ominus} \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{p}{p^\ominus} \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

已知在325 K, 当 $p=100$  kPa时,  $p/p^\ominus=1.00$ ,  $\alpha=0.502$ , 代入上式求 $K_p$

$$K_p = 1.00 \times \frac{4 \times 0.502^2}{1 - 0.502^2} = 1.35$$

$K_p$ 不随压力变化, 当 $p=1000$  kPa时,  $p/p^\ominus=10.00$ ,  $\alpha$ 即可由 $K_p$ 式求算

$$10.00 \times \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 1.35$$

在1000 kPa时 $\text{N}_2\text{O}_4$ 的分解率等于18.1%

( $\Delta n > 0$ 的反应) 压力增加, 分解率减小。

[例4] 将 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2$ 以1:3的体积比装入一密闭容器中，在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和  $10.00\text{ bar}$ 下达平衡时产生3.9%(体积百分比)的氨

1: 计算给定条件下的 $K^\ominus_p$ 。

2: 若将压强增加到 $200\text{ bar}$ ，问达到平衡时氨的体积百分数为多少？

1.  $400\text{ }^\circ\text{C}$  平衡时，

分压定律

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{total}} \times \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{total}}} = 10 \times 0.039 = 0.39\text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} = 10 - P_{\text{NH}_3} = 9.61\text{ bar}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{9.61}{4} = 2.40\text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3 \times 9.61}{4} = 7.2\text{ bar}$$

根据方程式， $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2$ 体积比始终是1:3  
 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\ominus}\right)^1 \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\ominus}\right)^3} = 1.7 \times 10^{-4}$$

标准平衡常数的定义  
压强数值要除以标准压强

## 2. 温度不变，只改变总压，平衡常数不变

假设总压200 bar时， $\text{N}_2$ 分压是 $p_{\text{N}_2} = p'$  bar,

则 $\text{H}_2$ 分压是 $p_{\text{H}_2} = 3p'$  bar

$\text{NH}_3$ 分压是 $p_{\text{NH}_3} = 200 - 4p'$  bar

把目标分压设为未知数，计算其他反应物浓度或分压与未知数的关系

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\ominus}\right)^1 \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right)^3} = \frac{\left(\frac{200 - 4p'}{1 \text{ atm}}\right)^2}{\frac{p'}{1 \text{ atm}} \times \left(\frac{3p'}{1 \text{ atm}}\right)^3} = 1.7 \times 10^{-4}$$

$p' = 32.4 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 200 - 4p' = 70.4 \text{ bar}$

$\text{NH}_3$ 的体积百分数为35%

例4:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  已经达到平衡, 加入一定量的稀有气体, 平衡是否移动? 若有移动, 判断方向。

解: (1) 若保持体积不变, 平衡不移动

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}, \quad n_i \text{ 不变}, \quad p_i \text{ 不变}$$

(2) 若保持总压不变, 平衡向左移动

要是  $p_{\text{total}}$  不变, 则需要总体积  $V$  变大

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \text{ 减小}$$

# 勒夏特列平衡移动原理

- 增大压力，平衡向气体计量系数减小(或气体体积缩小)的方向移动。
- 平衡移动原理只是定性地指明化学平衡移动的方向，利用平衡常数则可以具体计算移动的程度。

## Le Chatelier's Principle:

“如果对一个已经平衡的体系施以外力，引起决定平衡的某一因素发生变化，这时候平衡才会移动，而且平衡将向减少外来影响的方向进行。”

## 6.4.3 温度对平衡的影响

### van't Hoff方程式

$$\lg K^{\ominus} = -\frac{\Delta G^{\ominus}(T)}{2.30RT}$$

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

$$\lg K^{\ominus} = -\frac{B}{T} + Z$$

以 $\lg K^{\ominus} \sim 1/T$  作图，得到一条直线

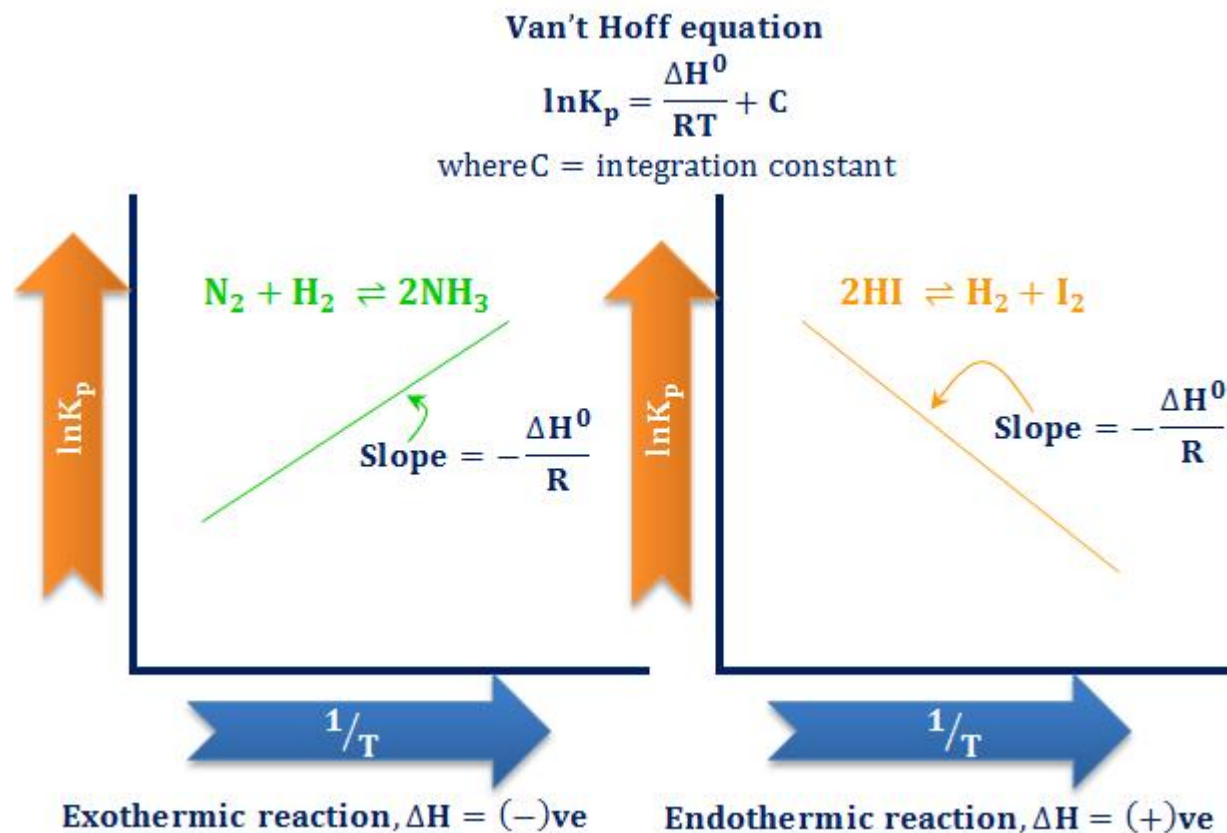
$$\text{斜率} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{2.30R}$$

温度升高，平衡向吸热方向移动

放热反应： $\Delta H$ 为负，温度升高， $K^{\ominus}$ 减小

吸热反应： $\Delta H$ 为正，温度升高， $K^{\ominus}$ 增加

# 温度对平衡的影响



温度升高，平衡向吸热方向移动

放热反应： $\Delta H$ 为负，温度升高， $K^\circ$ 减小

吸热反应： $\Delta H$ 为正，温度升高， $K^\circ$ 增加

假设在温度  $T_1 \sim T_2$  范围内  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  不变

$$(1) \quad \lg K_1^\ominus = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30RT_1} + \frac{\Delta S^\ominus}{2.30R}$$

$$(2) \quad \lg K_2^\ominus = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30RT_2} + \frac{\Delta S^\ominus}{2.30R}$$

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

应用：

- 已知  $\Delta H^\ominus$ ，可由已知温度的已知平衡常数，求另一温度的平衡常数
- 已知在不同温度的  $K_p$  值时，求出反应的  $\Delta H^\ominus$

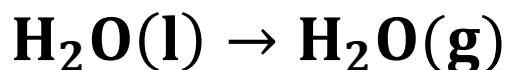


蒸气压与温度关系的Clapeyron-Clausius方程式：

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

化学平衡的van't Hoff方程式：

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$



$$K^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ}$$

该反应平衡时，对应的压力为饱和蒸气压（气液平衡）

$p_1$ ：温度  $T_1$  时的饱和蒸气压

$p_2$ ：温度  $T_2$  时的饱和蒸气压

$$K_1^\circ = \frac{p_1}{p^\circ}, \quad K_2^\circ = \frac{p_2}{p^\circ}$$

标态和373.15 K下， $\Delta G^\circ(T) = 0$ ，此时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的压强就是一个标准压强，此时平衡条件对应于水的沸点。

因此，在沸点和标态下，水的相变为一个平衡。



$$K^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ}$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{l}): \Delta_f H_m^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}, S_m^\circ = 70 \text{ J/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{g}): \Delta_f H_m^\circ = -241.8 \text{ kJ/mol}, S_m^\circ = 188.8 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = -241.8 - (-285.8) = 44 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = 0.1888 - 0.07 = 0.1188 \text{ kJ/Kmol}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = 44 - 0.1188 * 373.15 = \mathbf{0.33 \text{ kJ/mol}}$$

??

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta H_{\text{vap}}^\circ = 40.657 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_{\text{vap}}^\circ = 108.96 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_{\text{vap}}^\circ = \Delta H_{\text{vap}}^\circ - T \Delta S_{\text{vap}}^\circ = 40.657 - 0.10896 * 373.15 = 0$$

# 总结：

实验平衡常数( $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_x$ )、标准平衡常数 $K^\ominus$ 、反应商 $Q$   
标准平衡常数的计算

- 定义：平衡时各物质浓度和压力  
压力除以100kpa (1bar, 1atm)
- $-\Delta G(T)^\ominus = 2.30RT \lg K_p^\ominus$
- $\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T) + 2.30RT \lg Q$
- $\lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

# 标准平衡常数的典型应用

- 计算转化率

$$\text{转化率}(\alpha) = \frac{\text{平衡时原料转化为产物的物质的量}}{\text{原料总物质的量}} \times 100\%$$

- 平衡移动的方向

- $Q < K^\ominus$ , 正向移动;  $Q = K^\ominus$  平衡;  $Q > K^\ominus$ , 反向移动
- 压强的影响  $\Delta n_{\text{gas}}$ , 分压定律
- 温度的影响  $\Delta_r H_m^\ominus$
- 定量计算  $K^\ominus$  (正确列出平衡态各物质浓度, 压力)

- 多重平衡  $K_3 = K_1^n \times K_2^m$