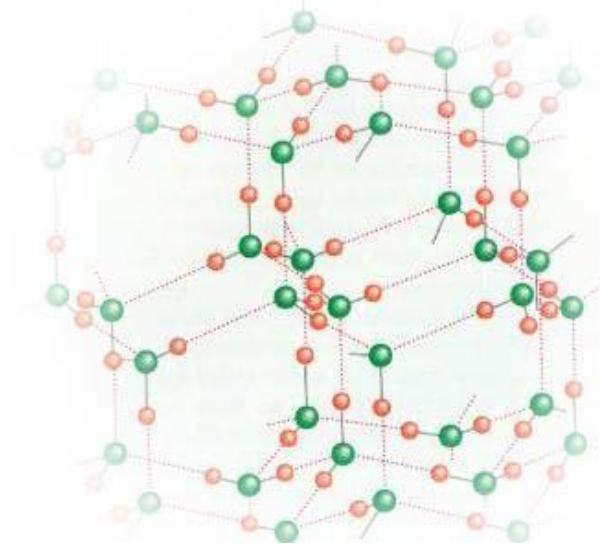




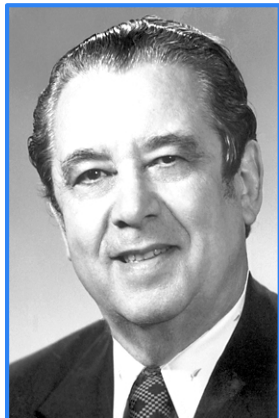
西安交通大学化学学院  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY SCHOOL OF CHEMISTRY

# 第五章 化学反应平衡

参考学时：2



# The Nobel Prize in Chemistry 1979

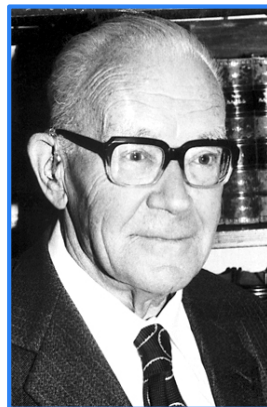


**Herbert C. Brown**

**1912-2004**

**Purdue Univ.**

**USA**



**Georg Wittig**

**1897-1987**

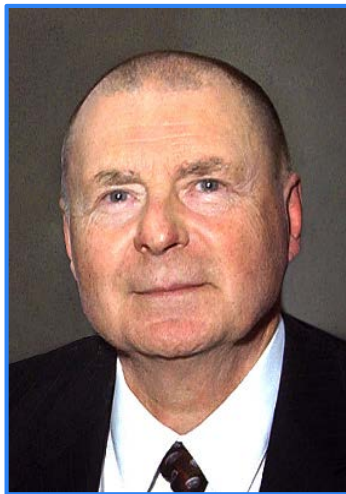
**Univ. of Heidelberg**

**Germany**

**"for their development of the use of boron- and phosphorus-containing compounds, respectively, into important reagents in organic synthesis "**

**<http://nobelprize.org>**

# The Nobel Prize in Chemistry 2010



**Richard F. Heck**  
b. 1931  
University of Delaware  
USA



**Ei-ichi Negishi** 根岸英一  
b. 1935  
Purdue Univ.  
USA



**Akira Suzuki** (鈴木章)  
b. 1930  
Hokkaido Univ.  
Japan

**"for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis"**

**<http://nobelprize.org>**

# SINO-EU WORKSHOP ON ENGINEERING EDUCATION





# The Nobel Prize in Chemistry 2007



**Gerhard Ertl**  
**1936-**  
**Fritz-Haber-Institut**  
**der Max-Planck-Gesellschaft**  
**Berlin, Germany**

**"for his studies of chemical processes on solid surfaces"**

Dept Chemistry : Faculty : Somorjai

## CHEMISTRY FACULTY



### GABOR A. SOMORJAI

Professor of Chemistry

University Professor

email: somorjai@berkeley.edu

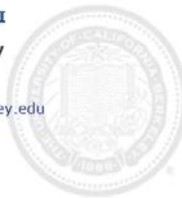
office: D58 Hildebrand

phone: 510.642.4053

fax: 510.643.9668

Research Group

Recent Publications



### Research Interests

*Physical Chemistry, Solid State Chemistry, Surface Science and Catalysis — An atomic and molecular level understanding of surfaces is the key to understanding macroscopic surface phenomena like catalysis, adhesion, lubrication, and biocompatibility*

<http://nobelprize.org>

<http://chem.berkeley.edu/faculty/somorjai/>

# The Nobel Prize in Chemistry 1999



Ahmed Zewail (Caltech, USA)

1999 年度诺贝尔化学奖获得者

"for his studies of the transition states of  
chemical reactions using femtosecond  
spectroscopy"

<http://nobelprize.org/>



# 合成氨

对于合成氨反应：



$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\ominus = 6.1 \times 10^5 \quad (298 \text{ K})$$

化学平衡和反应速率  
是化学反应问题的两大不可分割的方面，  
均十分重要。

- 化学热力学判断常温常压下反应能进行，且转化率很高，但实际反应速率太慢，毫无工业价值。

# The Nobel Prize in Chemistry 1918



**Fritz Haber**

**1868-1934**

**Kaiser-Wilhelm-Institut**

**(now Fritz-Haber-Institut)**

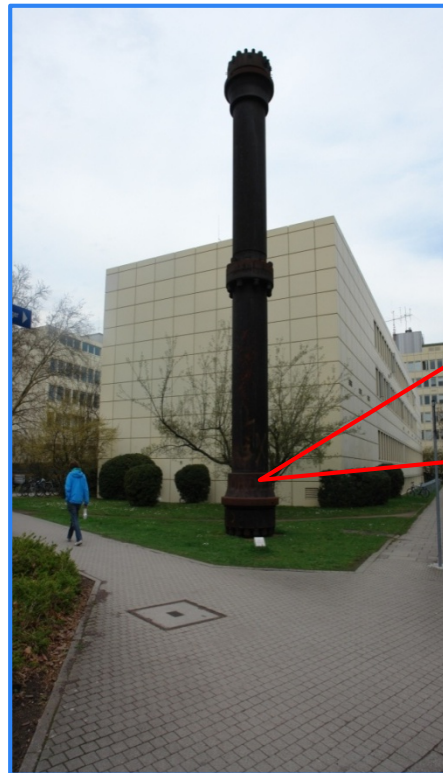
**für physikalische Chemie und**

**Electrochemie**

**Germany**

**"for the synthesis of ammonia  
from its elements"**

[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1918/haber.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/haber.html)



**Karlsruhe Institute  
of Technology (KIT)**

**March, 2010**



Part **5**

## 第五章 化学反应平衡

### ■ 5.1 化学平衡

### ■ 5.2 标准平衡常数概述

### ■ 5.3 非标态下反应的吉布斯函数变

### ■ 5.4 标准平衡常数的应用

### ■ 5.5 化学平衡的移动



## 5.1 化学平衡

---

□ 5.1.1 化学平衡的定义

□ 5.1.2 化学平衡的特征

## 5.1.1 化学平衡的定义

### □ 概念

- 在化学反应中，只有少数反应在一定条件下差不多能够进行到底。由于它们逆反应的倾向极小，因此实际上可以认为这些反应是不可逆，称为**不可逆反应**。
- 很多化学反应，在同一条件能同时向正、逆两个方向进行，这种反应称为**可逆反应**。

为了表示化学反应过程的可逆性，在化学方程中用两个指向相反的箭头  $\rightleftharpoons$  代替  $\xrightarrow{\quad}$

## 5.1.2 化学平衡的特征

### □ 特征

- 中学化学中，我们知道化学平衡的最明显的特征是正反应速率等于逆反应速率，呈动态平衡。
- 从热力学观点看，到达平衡时，化学反应的Gibbs函数变为零， $\Delta_r G_{m,T} = 0$  反应到了该条件下的极限。
- 化学平衡是**相对的、动态的、有条件的**，因此是可以改变的。

# Part 5

## 第五章 化学反应平衡

- 5.1 化学平衡
- 5.2 标准平衡常数概述
- 5.3 非标态下反应的吉布斯函数变
- 5.4 标准平衡常数的应用
- 5.5 化学平衡的移动





## 5.2 标准平衡常数概述

---

□ 5.2.1 反应商

□ 5.2.2 标准平衡常数

□ 5.2.3 实验平衡常数



## 5.2 标准平衡常数概述

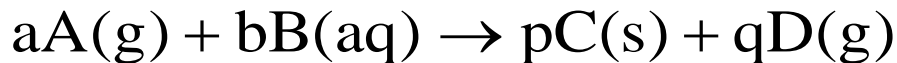
### ◆ 讨论问题：

1. 讨论反应商与标准平衡常数有什么差异？
2. 标准平衡常数、实验浓度平衡常数和实验压力平衡常数是否有单位？
3. 如果反应中仅仅涉及气体，实验浓度平衡常数和实验压力平衡常数之间有什么异同？如何换算？

## 5.2.1 反应商

### □ $J$ 为反应商

对于反应：



$$J = \frac{(p_D / p^\ominus)^q}{[c(B) / c^\ominus]^b [p_A / p^\ominus]^a}$$

- 对于**气体反应**， $J$  为相对压力商；
- 对于**溶液中的反应**，在反应物和生成物的浓度都不大时， $J$  为相对浓度商（物质的量浓度）；
- 写该等温式时，固体和纯液体不计入式中。

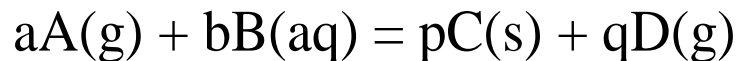
## 5.2.2 标准平衡常数

在一定温度下，可逆反应无论从正反应开始，还是从逆反应开始，也不管反应物、生成物的起始浓度为多少，达到平衡时，各生成物与各反应物的相对分压或相对浓度的乘积（以各自化学计量数为幂）之比为一常数，则定义此常数为反应的**标准平衡常数**，记为 $K^\ominus$ 。

**由于采用相对浓度，因此无量纲。**

## 5.2.2 标准平衡常数

➤ 对于以下反应，



达到平衡时其**标准平衡常数**应记为：

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{p_D}{p^{\ominus}}\right)^q}{\left[\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right]^a \left[\frac{c(B)}{c^{\ominus}}\right]^b}$$

- $K^{\ominus}$  的数值越大，表示生成物在平衡体系中所占比例越大，表明正反应进行得越完全。



## 5.2.3 实验平衡常数

对于合成氨反应,  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ , 实验数据如下:

实验 序号	起始浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )			平衡浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )			平衡常数 $\frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) c^3(\text{H}_2)}$
	$c(\text{N}_2)$	$c(\text{H}_2)$	$c(\text{NH}_3)$	$c(\text{N}_2)$	$c(\text{H}_2)$	$c(\text{NH}_3)$	
1	1.00	3.00	0	0.690	2.07	0.620	$6.28 \times 10^{-2}$
2	2.18	1.54	0	2.00	1.00	0.360	$6.48 \times 10^{-2}$
3	0	0	2.00	0.688	2.06	0.624	$6.44 \times 10^{-2}$
4	0	0	1.00	0.396	1.19	0.208	$6.48 \times 10^{-2}$



## 5.2.3 实验平衡常数

➤ 对于达到平衡的一般可逆反应： $aA + bB \rightleftharpoons pC + qD$

反应物和生成物平衡浓度表示为  $c(A)$ 、 $c(B)$ 、 $c(C)$ 、 $c(D)$ ，它们与平衡常数之间的关系为：

$$K_c = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

$K_c$  称为浓度实验平衡常数，该式称为浓度平衡常数表达式。

若A、B、C、D为气态物质时，其平衡常数表达式中常以气体的平衡分压表示，即：

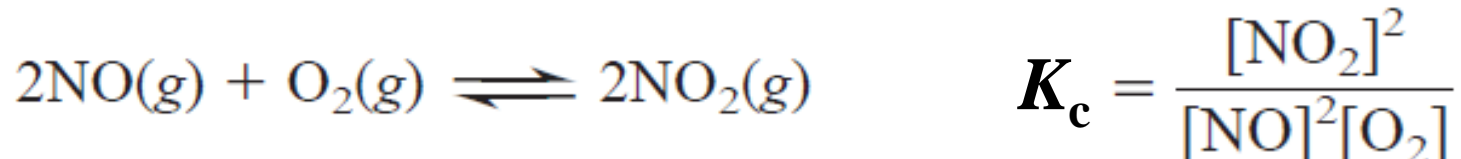
$$K_p = \frac{p_C^p p_D^q}{p_A^a p_B^b}$$

$K_p$  称为压力实验平衡常数。

## 5.2.3 实验平衡常数

### □ $K_c$ 与 $K_p$ 之间关系

$$PV = nRT, \quad \text{so} \quad P = \frac{n}{V}RT \quad \text{or} \quad \frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$



$$K_c = \frac{\frac{n_{\text{NO}_2}^2}{V^2}}{\frac{n_{\text{NO}}^2}{V^2} \times \frac{n_{\text{O}_2}}{V}} = \frac{\frac{P_{\text{NO}_2}^2}{(RT)^2}}{\frac{P_{\text{NO}}^2}{(RT)^2} \times \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \times P_{\text{O}_2}} \times \frac{\frac{1}{\cancel{(RT)^2}}}{\frac{1}{\cancel{(RT)^2}} \times \frac{1}{RT}} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \times P_{\text{O}_2}} \times RT$$

$$K_c = K_p(RT)$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{\text{gas}}}$$

# Part 5

## 第五章 化学反应平衡

- 5.1 化学平衡
- 5.2 标准平衡常数概述
- 5.3 非标态下反应的吉布斯函数变
- 5.4 标准平衡常数的应用
- 5.5 化学平衡的移动



## 5.3 非标态下反应Gibbs函数变

- 5.3.1 非标态吉布斯函数变
- 5.3.2 非标态吉布斯函数变的推导
- 5.3.3 非标态吉布斯函数变与标准平衡常数的关系
- 5.3.4 多重平衡法则
- 5.3.5 化学反应自发进行方向的判定



## 5.3.1 非标态Gibbs函数变

- 热力学中，恒温恒压条件下计算非标准态反应Gibbs函数变的化学反应等温式：

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln J$$

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + 2.303RT \lg J$$

$\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  为温度  $T$  下反应的标准 Gibbs 函数变；

$R$  是摩尔气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ；

$T$  是反应温度 (K) ；

$J$  为反应商；

## 5.3.1 非标态Gibbs函数变

则：非标准态化学反应Gibbs函数变的等温式：

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_{m,T}^{\ominus} + RT \ln \frac{(p_D / p^{\ominus})^q}{(p_A / p^{\ominus})^a (c_B / c^{\ominus})^b}$$

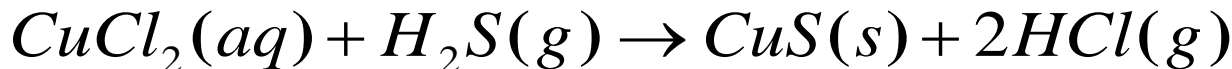
## 5.3.1 非标态Gibbs函数变

- 如氧化铁的还原反应:



$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln \frac{[p(\text{H}_2\text{O}) / p^\ominus]^3}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus]^3}$$

- 又如, 硫化氢与氯化铜溶液反应:

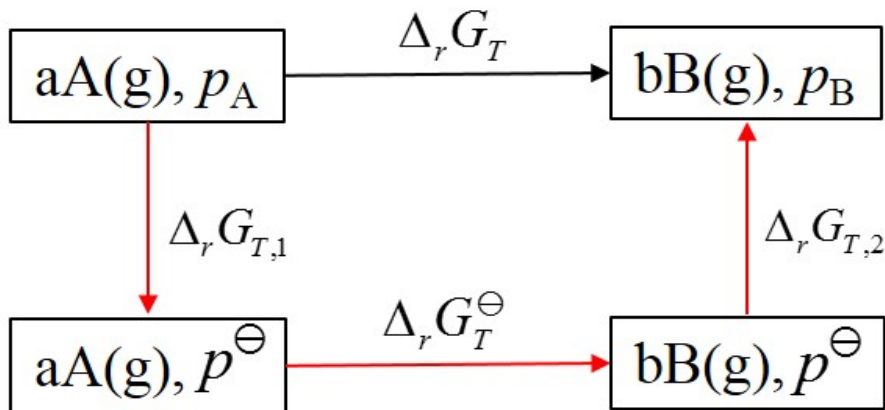


$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln \frac{[p(\text{HCl}) / p^\ominus]^2}{[c(\text{CuCl}_2) / c^\ominus][p(\text{H}_2\text{S}) / p^\ominus]}$$



## 5.3.2 非标态Gibbs函数变的推导

- 对于反应：  $a \text{A(g)} \rightarrow b \text{B(g)}$ ，由于  $\Delta_r G_T$  只与始态和终态有关而与反应途径无关，故可设计反应途径为：



即有：  $\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\ominus + \Delta_r G_{T,1} + \Delta_r G_{T,2}$



## 5.3.2 非标态Gibbs函数变的推导

- 根据热力学基本方程可知，在恒温条件下，气体压强改变引起的吉布斯函数变有： $dG = Vdp$ ，吉布函数变  $\Delta_r G_{T,1}$  可由以下积分进行计算：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{T,1} &= \int_{p_A}^{p^\ominus} dG_1 = \int_{p_A}^{p^\ominus} Vdp = \int_{p_A}^{p^\ominus} \frac{aRT}{p} dp = aRT \ln \left( \frac{p^\ominus}{p_A} \right) \\ &= -aRT \ln \left( \frac{p_A}{p^\ominus} \right)\end{aligned}$$

同理有： $\Delta_r G_{T,2} = bRT \ln \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)$

故有：
$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\ominus + RT \ln \frac{\left( p_B / p^\ominus \right)^b}{\left( p_A / p^\ominus \right)^a} = \Delta_r G_T^\ominus + RT \ln J$$



### 5.3.3 非标态Gibbs函变与标准常数关系

- 在非标准状态下，化学反应的吉布斯函数变

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + 2.303 RT \lg J$$

- 当反应达到平衡时，

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + 2.303 RT \lg J_e = 0$$

- $J_e$  为达到平衡时的反应商，特别标记为  $K^\ominus$ ，称为**标准平衡常数**。

上式变为：  $\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + 2.303 RT \lg K^\ominus = 0$

则有：  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = - 2.303 RT \lg K^\ominus$

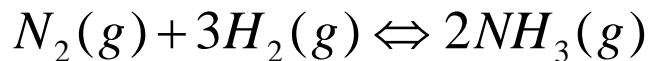
### 5.3.3 非标态Gibbs函变与标准常数关系

- 上式将热力学数据与平衡常数联系在一起，同时表明在确定的温度  $T$  下  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  和  $K^\ominus$  都是反应的固有属性，都是常数，可得非标态下化学反应的判据为：

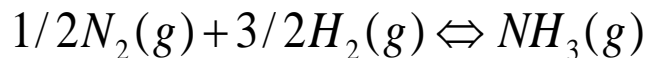
$$\Delta_r G_{m,T} = -2.303 RT \lg K^\ominus + 2.303 RT \lg J = 0$$

## 5.3.4 多重平衡法则

### □ 合成氨反应:



$$K_1^{\ominus} = \frac{(P_{NH_3} / P^{\ominus})^2}{(P_{N_2} / P^{\ominus})(P_{H_2} / P^{\ominus})^3}$$



$$K_2^{\ominus} = \frac{(P_{NH_3} / P^{\ominus})}{(P_{N_2} / P^{\ominus})^{1/2}(P_{H_2} / P^{\ominus})^{3/2}}$$



$$K_3^{\ominus} = \frac{(P_{N_2} / P^{\ominus})(P_{H_2} / P^{\ominus})^3}{(P_{NH_3} / P^{\ominus})^2}$$

**讨论：**对上述三种不同的化学反应方程式，其标准平衡常数的关系为：

$$\begin{aligned} K_1^{\ominus} &= (K_2^{\ominus})^2 \\ K_1^{\ominus} &= 1 / K_3^{\ominus} \end{aligned}$$

由此，可推论与归纳出若干平衡常数运算规则。

## 5.3.4 多重平衡法则

□ 一个平衡反应乘以系数  $q$ ，其平衡常数  $K$  变为  $K^q$ ，就是新平衡反应的平衡常数。 $q$  可为整数，也可为分数。

□ 当正反应的平衡常数为  $K_{\text{正}}$  时，逆反应的平衡常数为

$$K_{\text{逆}} = 1 / K_{\text{正}}$$

□ 如果一个反应中可以表示为两个或更多个反应之和，则总反应的  $K$  等于同温度时各反应的平衡常数的乘积，如 **反应 (3) = 反应 (1) + 反应 (2)**

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

□ 如果一个平衡是由两个平衡反应相减所得，则该反应的平衡常数等于后两个平衡常数之商。如 **反应 (3) = 反应 (2) - 反应 (1)**

$$K_3 = K_2 / K_1$$

(例2-1)

## 5.3.4 多重平衡法则

**例2-1:** 在温度为700°C时, 有反应



试求该温度时反应 (3) 的平衡常数



解: 由以上三个方程式可以看出

$$(1) + (2) = (3)$$

根据多重平衡规则, 则有

$$K^\ominus_3 = K^\ominus_1 \cdot K^\ominus_2 = 20 \times 0.012 = 0.24$$

## 5.3.5 化学反应自发进行方向的判定

□ 非标准态化学反应Gibbs函数变的等温式可写成下式：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,T} &= -2.303 RT \lg K^\ominus + 2.303 RT \lg J \\ &= 2.303 RT \lg [J / K^\ominus]\end{aligned}$$

可见：

若  $J < K^\ominus$  , 则  $\Delta_r G_{m,T} < 0$     正反应可自发进行

若  $J = K^\ominus$  , 则  $\Delta_r G_{m,T} = 0$     反应达到平衡

若  $J > K^\ominus$  , 则  $\Delta_r G_{m,T} > 0$     逆反应可自发进行

## 5.3.5 化学反应自发进行方向的判定

- 判断化学反应的依据只能是  $\Delta_r G_{m,T}$  , 即

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + 2.303 RT \lg J$$

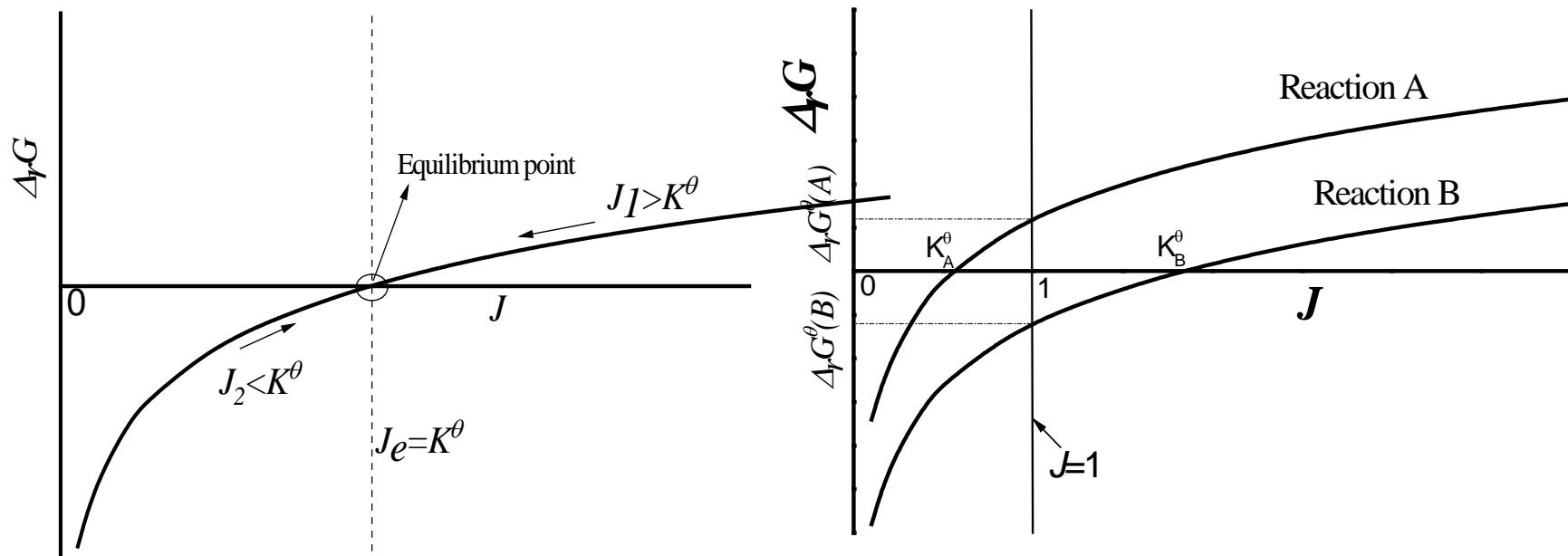
在标准状态下:

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus$$

- 所以在标准状态下可用  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  代替  $\Delta_r G_{m,T}$  进行判断, 但概念是不同的, 因为  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  是常量, 而  $\Delta_r G_{m,T}$  是随化学反应变化的量。

## 5.3.5 化学反应自发进行方向的判定

$$\Delta_r G_{m,T} = -2.303 RT \lg K^\ominus + 2.303 RT \lg J$$





## 5.3.5 化学反应自发进行方向的判定

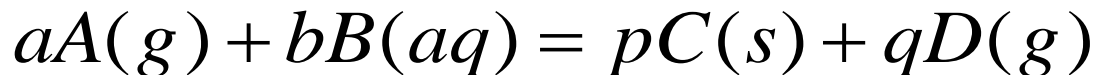
同理，由  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -2.303 RT \lg K^\ominus$  可得：

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus > 0 \quad \text{则} \quad K^\ominus < 1$$

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus < 0 \quad \text{则} \quad K^\ominus > 1 \quad \text{可见} \Delta_r G_{m,T} \text{ 与 } \Delta_r G_{m,T}^\ominus \text{ 的意义完全不同}$$

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = 0 \quad \text{则} \quad K^\ominus = 1$$

标准平衡常数  $K^\ominus$  是特殊的反应商  $J$ ，其表达式与  $J$  完全相同。如对于如下反应有：



$$K^\ominus = \frac{(p_D/p^\ominus)^q}{(p_A/p^\ominus)^a (c_B/c^\ominus)^b}$$

# Part 5

## 第五章 化学反应平衡

- 5.1 化学平衡
- 5.2 标准平衡常数概述
- 5.3 非标态下反应的吉布斯函数变
- 5.4 标准平衡常数的应用
- 5.5 化学平衡的移动



## 5.4 标准平衡常数的应用

---

- 5.4.1 平衡系统组成的计算
- 5.4.2 反应进行方向的判断
- 5.4.3 反应进行限度的预测

## 5.4.1 平衡系统组成的计算

### □ 标准平衡常数的计算

$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -2.303RT \lg K^\ominus$ , 此式中求得  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ , 即可计算  $K^\ominus$ ,  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  的计算方法:

直接查表:  $\Delta_r G_m^\ominus = \sum (\Delta_f G^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f G^\ominus)_{\text{反应物}}$

$\Delta_r H_m^\ominus = \sum (\Delta_f H^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f H^\ominus)_{\text{反应物}}$

$\Delta_r S_m^\ominus = \sum (S^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (S^\ominus)_{\text{反应物}}$

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_{m,T}^\ominus - T\Delta_r S_{m,T}^\ominus \approx \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

## 5.4.1 平衡系统组成的计算

### □ 标准平衡常数的计算

- ◆ 由平衡常数预计反应实现的可能性。 (固氮)
- ◆ 由平衡常数预计反应的方向和限度。

(1) 预计反应的方向 (例2-4)

(2) 预计反应的程度 (例2-5)

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum (\Delta_f G^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f G^\ominus)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_{m,T}^\ominus - T \cdot \Delta_r S_{m,T}^\ominus \approx \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$$

## 5.4.1 平衡系统组成的计算

### □ 平衡系统中各物质的量及转化率的计算

- 有了平衡常数，即可计算平衡时各物质的平衡浓度，反应的**最大产量、转化率、离解率**以及达到某种要求所需反应物的量等。
- **转化率**是指反应物在平衡时已转化为生成物的百分数。**离解率**是指反应物在平衡时已离解为生成物的百分数。

$$\text{某反应物的转化率 } \varepsilon = \frac{\text{该反应物已转化的量}}{\text{该反应物的起始量}} \times 100\%$$

$$\text{某反应物的离解率 } \varepsilon' = \frac{\text{该反应物已离解的量}}{\text{该反应物的起始量}} \times 100\%$$

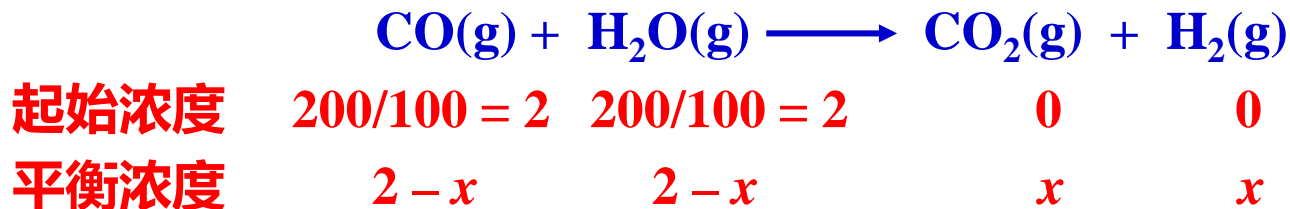
(例2-2)    (例2-3)

## 5.4.1 平衡系统组成的计算

**例2-2** 已知反应： $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

在1173 K达到平衡时，测得平衡常  $K_C = 1.00$ ，若在100升密闭容器中加入CO和水蒸汽各200 mol，试求算在该温度下的CO转化率。

**解：**设反应达到平衡时，CO已转化的浓度为  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则有



把各物质的平衡浓度代入平衡常数表达式：

$$K = \frac{[c(\text{CO}_2)][c(\text{H}_2)]}{[c(\text{CO})][c(\text{H}_2\text{O})]}$$
$$= \frac{x \cdot x}{(2 - x)(2 - x)} = 1.00$$

## 5.4.1 平衡系统组成的计算

解得  $x = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故CO的平衡转化率为：

$$\varepsilon_{\text{CO}} = \frac{(2-1)\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}{2\text{mo} \cdot \text{l}^{-1}} \times 100\% = 50\%$$

### 讨论：

- 将反应物按化学方程式计量系数比混合后，再根据平衡常数计算出来的，称为该反应条件下理论上的**最高转化率**。实际生产中，实际的转化率往往比理论转化率要低。
- 原料配比能直接影响平衡转化率。



## 5.4.1 平衡系统组成的计算

**例2-3：**在一定温度时，合成氨反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  的标准平衡常数  $K^\ominus = 2.25 \times 10^{-4}$ 。若在该温度下， $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  以1 : 3的体积比在密闭容器反应，达到平衡时氨的体积百分数为40%，试估算平衡时所需要的总压力约为多少？

**分析：**

该题解题的关键在于求各物质的分压，而根据**气体的分压定律**，在混合气体中，某组合气体的分压等于总压与其摩尔分数的乘积。

## 5.4.1 平衡系统组成的计算

解：设所需总压力为  $p(\text{kPa})$ ，则平衡时各物质的分压分别为

平衡时， $\text{NH}_3$  的摩尔分数为 0.40， $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  摩尔分数分别为：

$$x_{\text{N}_2} = 0.60 \times \frac{1}{1+3} = 0.15 \quad x_{\text{H}_2} = 0.60 \times \frac{3}{1+3} = 0.45$$

$$p_{\text{N}_2} = 0.15p \quad p_{\text{H}_2} = 0.45p \quad p_{\text{NH}_3} = 0.40p$$

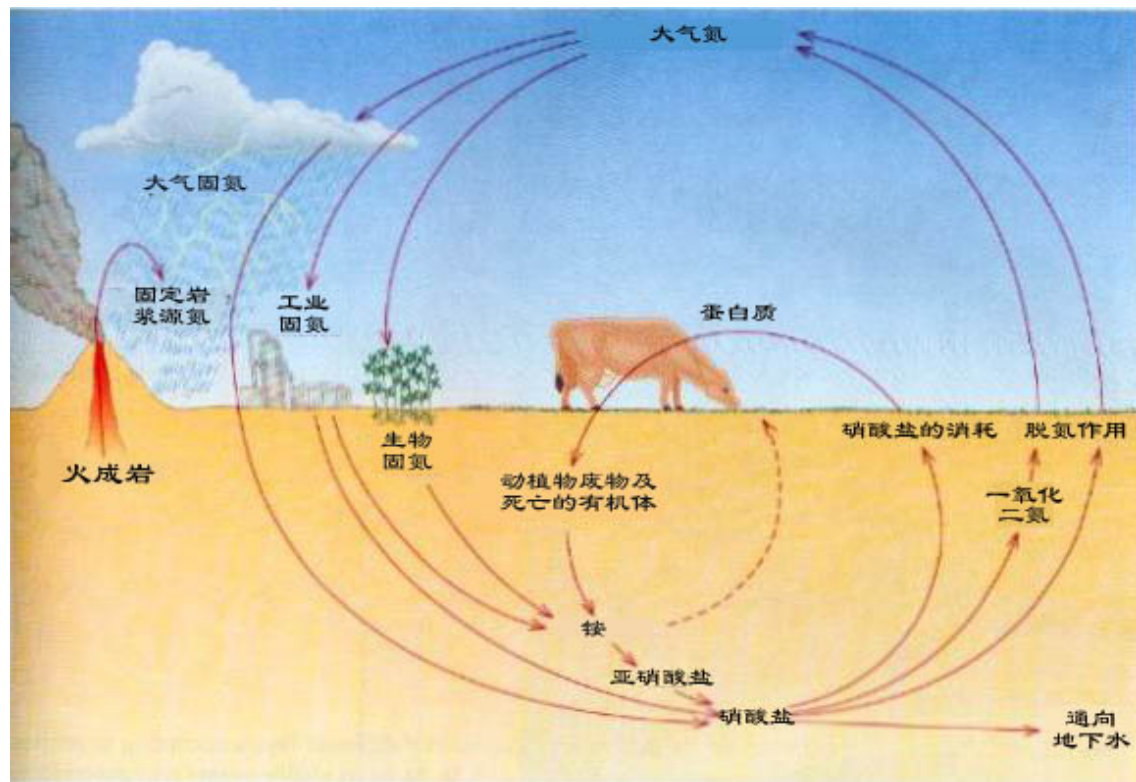
代入平衡常数式，即得：

$$K^\ominus = \frac{(p_{\text{NH}_3} / p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2} / p^\ominus)(p_{\text{H}_2} / p^\ominus)^3} = \frac{(0.40p)^2 (p^\ominus)^2}{(0.15p)(0.45p)^3} = 2.25 \times 10^{-4}$$

得：  $p = 2360.2 \text{kPa} = 2.3602 \text{MPa}$

## 5.4.2 反应进行方向的判断

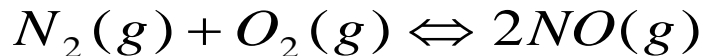
### □ 自然界中氮的循环



## 5.4.2 反应进行方向的判断

### □ 固氮

- 将大气中的氮转变为能为植物直接吸收的氮化物，这一过程叫作“**固氮**”。这是人类长期追求的目标。从化学上看至少有两种可能的方法：



通过相应的计算，反应（1）的平衡常数为： $K_1 = 2.2 \times 10^{-31} (298K)$

平衡常数值如此小，表明生成NO的浓度微不足道，即 $N_2$ 与 $O_2$ 基本上不起反应。除自然界的雷电作用和汽车高温燃烧的尾气外，显然该反应不能作为室温固氮的实用方法。

## 5.4.2 反应进行方向的判断

### □ 固氮

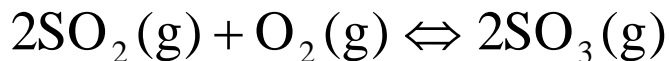
反应 (2) 的平衡常数为：

$$K_2 = 5 \times 10^8 (298K)$$

平衡常数相当大，表明平衡体系中主要的组分是希望得到的产物  $\text{NH}_3$ ，此反应应当进行得很完全，但该反应在室温下的反应极慢。因此，只有在加热、加压和催化剂存在时，才可望工业化。可见，热力学结论只指出化学反应的可能性，却不能解决反应的现实性问题。

## 5.4.2 反应进行方向的判断

◆ **例2-4** 在某温度时，将2mol O<sub>2</sub>、1mol SO<sub>2</sub>和8mol SO<sub>3</sub>气体混合加入10升的容器中，已知反应的平衡常数K<sub>c</sub>=100，问下列反应将向何方进行？



**解：**本题所给为浓度平衡常数，故应先计算有关物质的浓度：

$$c(\text{SO}_3) = \frac{8}{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{SO}_2) = \frac{1}{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{O}_2) = \frac{2}{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$J = \frac{[c(\text{SO}_3)]^2}{[c(\text{SO}_2)]^2 C(\text{O}_2)} = \frac{(0.8)^2}{(0.1)^2 \times (0.2)} = 320$$

由于  $K_C = 100$  ,  $J > K_C$  , 即在该条件下反应逆向，向SO<sub>3</sub>分解方向进行。

### 5.4.3 反应进行限度的预测

当可逆反应达到平衡时，反应物转化为产物已经达到了最大限度。

若**反应的标准平衡常数很大**，则平衡时产物的浓度或分压比反应物的浓度或分压大得多，说明**反应物已大部分转化为产物，反应进行比较完全**；

若**反应的标准平衡常数很小**，则平衡时产物的浓度或分压比反应物的浓度或分压大得多，说明**只有一小部分反应物转化为产物，反应进行的程度很小**；

**当标准平衡常数为中间值时**，说明反应平衡时生成物和反应物都有可观的比例，正逆反应均较明显。

## 5.4.3 反应进行限度的预测

**例2-5：**甲烷与水蒸汽反应，是工业上制氢和制取燃料的重要反应：试利用标准生成Gibbs函数变，计算25°C时的标准平衡常数，判断该反应的可行性。

**解：**由附录二中查得： $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

$$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -50.75 \quad -228.6 \quad -137.15 \quad 0$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Sigma(\Delta_f G_m^\ominus)_{\text{生成物}} - \Sigma(\Delta_f G_m^\ominus)_{\text{反应物}} \\ &= [\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})] + [\Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\ &= [(-137.15) + 3 \times 0] - [(-50.75) + (-228.6)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 142.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- 此反应标准平衡常数极小，表示在该温度下，甲烷几乎不可能生成一氧化碳和氢气，即此反应在室温下无可行性。但它是吸热、熵增类型的反应，故在一定的高温下是实现这一反应的。



# Part 5

## 第五章 化学反应平衡

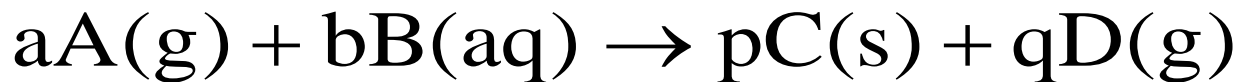
- 5.1 化学平衡
- 5.2 标准平衡常数概述
- 5.3 非标态下反应的吉布斯函数变
- 5.4 标准平衡常数的应用
- 5.5 化学平衡的移动



## 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 压强对化学平衡的影响
- 5.5.3 温度对化学平衡的影响

## 5.5 化学平衡的移动



$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_{m,T}^{\ominus} + RT \ln \frac{(p_D / p^{\ominus})^q}{(p_A / p^{\ominus})^a (c_B / c^{\ominus})^b}$$

浓度对化学平衡的影响

压力对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响



## 5.5.1 浓度对化学平衡的影响

➤ 反应物的浓度与Gibbs函数有密切关系:

**平衡时:**  $\Delta_r G_{m,T} = 0$        $\sum G_{\text{反应物}} = \sum G_{\text{生成物}}$

- 增加反应物浓度(或减小生成物浓度), 都将使:

$$\sum G_{\text{生成物}} < \sum G_{\text{反应物}}$$

反应将向减小Gibbs函数方向, 即平衡向反应的正方向移动。

- 同理, 反应物浓度减小(或生成物浓度增加), 都将使平衡逆向移动

$$\sum G_{\text{反应物}} < \sum G_{\text{生成物}} \quad \text{平衡逆向移动}$$

平衡朝着降低**浓度变化**的方向移动!!!



## 5.5.2 压强对化学平衡的影响

### □ 压力对化学平衡的影响

- 增加平衡系统中某气体的分压，平衡将向减少该气体分压的方向移动；
- 反之，减少某气体的分压，平衡将向着增加该气体分压的方向移动。  
这和增加（或减少）物质浓度的结果相一致。
- **增加总压力**，系统的平衡向着反应中气体分子数少的方向移动；**减少总压**，平衡则向气体分子数多的一方移动；
- 如反应前后气体分子数相同，则总压不影响平衡。对于纯液体、纯固体反应的体系，压力对反应影响不大。

[更详细的讨论](#)



## 5.5.2 压强对化学平衡的影响

### □ 总压对平衡的影响

对于反应  $a \text{A}(\text{g}) + b \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c \text{C}(\text{g})$

$$K^{\ominus} = (p'_C)^c / (p'_A)^a (p'_B)^b \quad (p'_C = p_C / p^{\ominus})$$

总压改变  $n$  倍后  $p'_{A,n} = n \cdot p'_A$

$$p'_{B,n} = n \cdot p'_B$$

$$p'_{C,n} = n \cdot p'_C$$

则  $J = n^{(c-a-b)} K^{\ominus}$

$n > 1$      $c > a + b$ ,  $J > K^{\ominus}$     平衡逆向移动

$c < a + b$ ,  $J < K^{\ominus}$     平衡正向移动

## 5.5.2 压强对化学平衡的影响

### □ 总压对平衡的影响

相反, 根据  $J = n^{(c-a-b)} K^\ominus$  可知

$n < 1$      $c > a+b, J < K^\ominus$     平衡向正反应方向移动

$c < a+b, J > K^\ominus$     平衡向逆反应方向移动

平衡总是朝着**减弱总压变化**的方向移动!!!



## 5.5.3 温度对化学平衡的影响

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + 2.303 RT \lg J$$

当在温度  $T_1$  时达到平衡，有：

$$\Delta_r G_{m,T} = 0 \rightarrow J = K_1^\ominus$$

当温度由  $T_1$  变为  $T_2$  时，平衡如何变化？

实际上：

$$J \text{ ??? } K_2^\ominus \rightarrow K_1^\ominus \text{ ??? } K_2^\ominus$$

或者：

$$\rightarrow \Delta_r G_{m,T1}^\ominus \text{ ??? } \Delta_r G_{m,T2}^\ominus$$



### 5.5.3 温度对化学平衡的影响

由  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303 RT \lg K^\ominus$$

联立解得:  $\lg K^\ominus = -\left(\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{2.303R}$

或

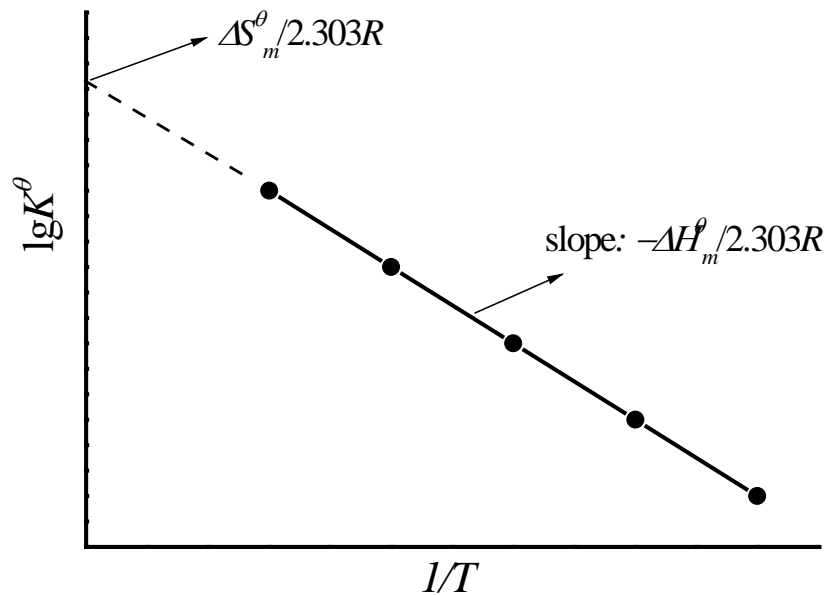
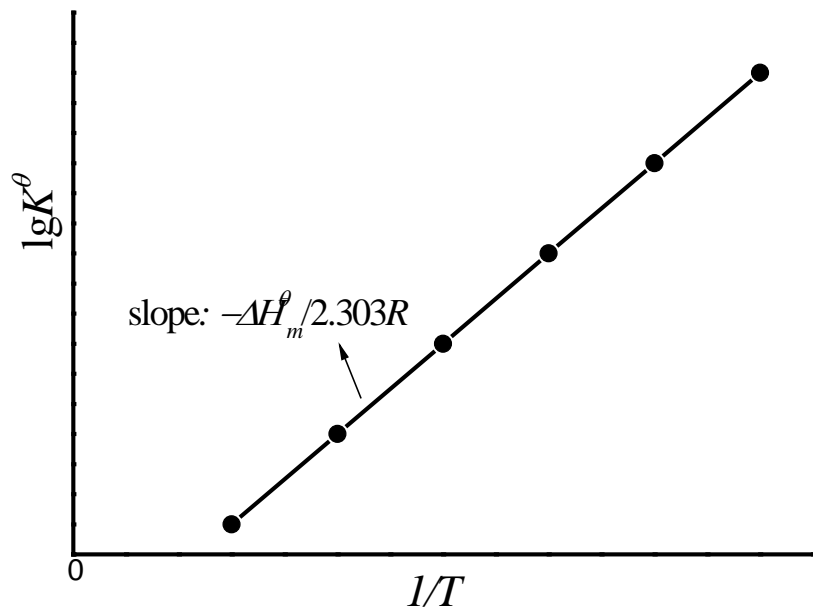
$$\lg \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1)}{2.303 R T_2 T_1}$$

称为范德华方程式



## 5.5.3 温度对化学平衡的影响

$$\lg K^{\ominus} = -\left(\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{2.303R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{2.303R}$$



## 5.5.3 温度对化学平衡的影响

由范德华方程式

$$\lg \frac{K^{\ominus}_2}{K^{\ominus}_1} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}_m (T_2 - T_1)}{2.303 R T_2 T_1}$$

可知：

- 已知热效应和某一温度的标准平衡常数时，可计算其它温度下的标准平衡常数；
- 已知不同温度下的标准平衡常数，可计算某一反应的热效应。

### 5.5.3 温度对化学平衡的影响

$$\lg \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1)}{2.303 R T_2 T_1}$$

➤ 对于吸热反应,  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 如果升高温度, 即  $T_2 > T_1$ , 则

$$\lg(K_2^\ominus / K_1^\ominus) > 0 \quad K_2^\ominus > K_1^\ominus$$

- 即标准平衡常数变大, 意味着生成物的数量增加, 反应正向进行。因此, 温度升高, 化学平衡向吸热一方移动。

### 5.5.3 温度对化学平衡的影响

$$\lg \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1)}{2.303 R T_2 T_1}$$

➤ 对于放热反应,  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 如果升高温度, 即  $T_2 > T_1$ , 则

$$\lg K_2^\ominus / K_1^\ominus < 0 \quad K_2^\ominus < K_1^\ominus$$

- 即标准平衡常数变小, 意味着反应物的数量增加, 反应逆向进行。就是说, 降低体系的温度, 平衡则向放热的方向移动。

平衡总是朝着**减弱温度变化**的方向移动!!!

# 总结

**Le Chatelier 原理：如果改变平衡体系的条件之一（如浓度、压力或温度等），平衡就会向减弱这个改变的方向移动。**



# ☆☆作业☆☆

- 课后习题

2、6、11、14、20