

第 2 章 化学反应的方向、速率和限度

Part 1 化学反应的方向

一 自发过程与熵的概念

1. 自发过程

自发过程 在一定条件下不需外界做功，一经引发就能自动进行的过程

- 不意味着其反应速率一定很大
- 要使非自发过程得以进行，外界必须做功

2. 熵

熵 S 微观上描述体系内组成物质粒子运动的混乱程度的物理量，是体系的状态函数

- 单位: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 物质（或体系）混乱度越大，对应的熵值越大
- 0K 时，纯物质的完美晶体组分粒子都处于完全有序的排列状态，熵值最小，规定为 0

3. 标准摩尔熵

标准摩尔熵 S_{m}^{\ominus} 1mol 某纯物质在标准态下的熵值

- 单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 注意: ① 纯净单质在 298.15K 时 $S_{\text{m}}^{\ominus} \neq 0$
② 物质的聚集状态不同其熵值不同；同种物质 $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{g}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{l}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{s})$
③ 物质的熵值随温度的升高而增大，气态物质的熵值随压力的增大而减小（见《物理化学》）

4. 标准摩尔反应熵变 → 例题 2.1

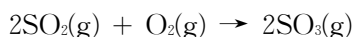
标准摩尔反应熵变 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}$ 标准态下发生 1mol 反应的熵变

标准摩尔反应熵变的计算

$$\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B})$$

例 1 计算反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}$

解



$$S_{\text{m}}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 248.22 \quad 205.138 \quad 256.76$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus} &= 2S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{SO}_3) - 2S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{SO}_2) - S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{O}_2) \\ &= 2 \times 256.78 - 2 \times 248.22 - 205.138 = -188.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

二 反应吉布斯自由能与方向判据

1. 吉布斯自由能及判据

吉布斯自由能 G 状态函数, $G = H - TS$, 可作为等温等压过程的方向判据

- 等温等压且不作非体积功的封闭体系内:

等温等压过程的吉布斯自由能判据

$$\Delta G \leq 0 \begin{cases} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \\ > \text{非自发} \end{cases}$$

也就是: 任何自发过程总是朝着吉布斯自由能减小的方向进行, 直至 $\Delta G = 0$

2. 摩尔吉布斯自由能变

摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$ 等温等压下发生 1mol 反应时, 反应的 ΔG

- $\Delta_r G_m$ 受反应的焓变、熵变、温度影响, 因此要综合分析 ΔH 和 ΔS 判断方向

G 变与焓变和熵变的关系

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 等温等压、标准态下发生 1mol 反应时, 反应的 ΔG

标准摩尔生成吉布斯自由能变 $\Delta_f G_m^\ominus$ 标准态下由最稳定的纯单质生成 1mol 某物质时的 ΔG

- 任何最稳定的纯态单质在任何温度下的标准摩尔生成吉布斯自由能均为 0

3. 标准摩尔吉布斯自由能变的计算

① 由反应焓变和熵变计算

由焓变和熵变计算

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

- 由于温度对熵变和焓变的影响较小, 即使温度不是 298.15K, 也可用 298.15K 时的值近似

② 由标准摩尔生成吉布斯自由能变计算

由生成吉布斯自由能变计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

- 只能用于计算 298.15K 下的值

例 2 试判断在 298.15K、标准态下, 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 能否自发进行?

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1128.79	-604.03	-394.359
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	92.9	39.75	213.74
$\Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1206.92	-635.09	-393.509

解 方法一：使用 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= (-635.09) + (-393.509) - (-1206.92) \\ &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CaO}) + S_m^\ominus(\text{CO}_2) - S_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= (39.75 + 213.74) - 92.9 \\ &= 160.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - 298.15 \text{ K} \times \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

方法二：使用 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_{m,B}^\ominus$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= (-604.03) + (-394.359) - (-1128.79) \\ &= 130.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

\therefore 在 298.15K、标准态下,反应不能自发分解

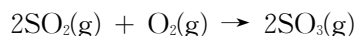
4. 非标准摩尔吉布斯自由能变

非标准态吉布斯自由能变计算

反应商

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J \quad J = \prod_B \left[\frac{c_B}{c^\ominus} \right]^{v_B} \quad \text{或} \quad J = \prod_B \left[\frac{p_B}{p^\ominus} \right]^{v_B}$$

例 3 计算 723K、非标准态下, 下列反应的 $\Delta_r G_m$, 并判断反应自发进行的方向。



分压/Pa 1.0×10^4 1.0×10^4 1.0×10^8

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	248.22	205.138	256.76
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-296.83	0	-395.72

解 ① 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_3) - [2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_2) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2)] \\ &= [2 \times (-395.72) - 2 \times (-296.830)] = -197.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= 2 S_m^\ominus(\text{SO}_3) - [2 S_m^\ominus(\text{SO}_2) + S_m^\ominus(\text{O}_2)] \\ &= 2 \times 256.76 - [2 \times 248.22 + 205.138] = -188.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(723\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(723\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(723\text{K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ &= [(-197.78 \times 10^3) - 723 \times (-188.06)] = -61813 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

② 计算 $\Delta_r G_m$

$$RT \ln J = 8.314 \times 723 \ln \frac{[p(\text{SO}_3)/p^\ominus]^2}{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus]^2 [p(\text{O}_2)/p^\ominus]}$$

$$= 8.314 \times 723 \ln \frac{[1.0 \times 10^8 / 1.0 \times 10^5]^2}{[1.0 \times 10^4 / 1.0 \times 10^5]^2 [1.0 \times 10^4 / 1.0 \times 10^5]} = 124590.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m(723\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(723\text{K}) + RT \ln J = (-61813 + 124590.5) = 62.777 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

\therefore 反应自发向左进行

Part 2 化学反应速率

一 反应速率定义

1. 传统定义

反应速率 (传统) 单位时间内某一反应物浓度的减少或生成物浓度的增加

反应速率 定义 1

$$v_A = \frac{dc_A}{dt}$$

- 不同物质表示的 v_A 不同, 比值等于反应系数之比

2. 用反应进度定义

反应速率 单位体积内反应进行程度随时间的变化率

反应速率 定义 2

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

- 与物质的选择无关, 但与化学计量式的写法有关

二 反应速率理论

1. 分子碰撞理论

分子碰撞理论

- 反应物分子 (或原子、离子) 之间必须相互发生**有效碰撞**, 才能发生化学反应

- 相关概念

有效碰撞 能发生反应的碰撞, 发生有效碰撞所必须具备的最低能量为 E_c

活化分子 具有等于或超过 E_c 的分子 **非活化分子** 能量低于 E_c 的分子

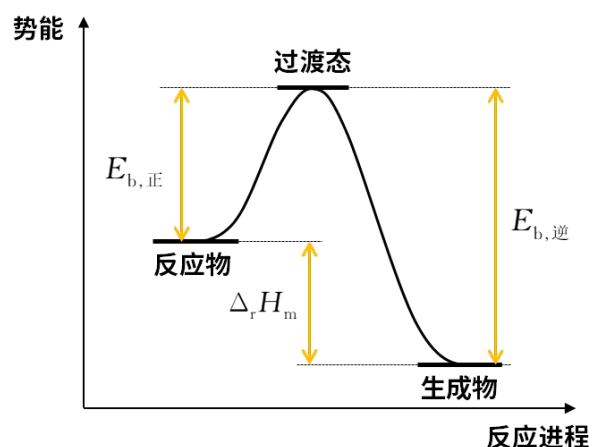
活化能 E_a 活化分子具有的平均能量 \bar{E}^* 与反应物分子的平均能量 \bar{E} 之差 $E_a = \bar{E}^* - \bar{E}$

- E_a 可以通过实验测出 \rightarrow **经验活化能** E_a 越小, 反应速率越大

2. 过渡状态理论

过渡状态理论

- 反应在碰撞后先要经过中间的过渡状态, 形成一种活性基团 (活化配合物), 然后再分解为产物



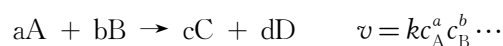
- 活化能 $E_b \rightarrow$ 理论活化能, 与 E_a 相差很小; $\Delta_r H_m = E_{b,正} - E_{b,逆}$

三 影响反应速率的因素

1. 浓度

基元反应	反应物不经过其它中间产物, 一次碰撞就直接转变为产物
非基元反应	反应物经过若干步 (若干个基元反应) 才转变为产物
质量作用定律	在一定温度下, 基元反应的反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比

基元反应速率 质量作用定律



- k : 速率常数, 与反应物组成无关, k 越大, 反应速率越大
- 注意: 稀溶液的溶剂、固体或纯液体即使参与反应也不列入速率方程
- 非基元反应的速率通过实验测定, 当然也存在类似的规律, 详见《物理化学》和《化学反应工程》

2. 温度

- 温度影响的是 k , 大多数化学反应, 温度升高, 反应速率增大
- 经验规则: 反应温度升高 10K, 反应速率或反应速率常数一般增大 2~4 倍

阿伦尼乌斯公式

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

3. 催化剂

催化剂	能显著改变反应速率, 而反应前后自身组成、质量和化学性质基本不变的物质
正催化剂	能加快反应速率的催化剂
负催化剂	能减缓反应速率的催化剂

- 正催化剂作用原理: 与反应物形成一种势能较低的活化配合物, 使活化能降低, 反应速率增大
- 催化剂的特点

- ① 催化剂只改变反应速率，不改变反应的焓变、方向和限度
- ② 催化剂使反应速率常数增大，对确定反应，温度一定时，不同的催化剂有不同的 k 值
- ③ 对同一可逆反应，催化剂同等程度地降低正、逆反应的活化能
- ④ 催化剂有**选择性**，某一反应或某一类反应使用的催化剂往往对其他反应无催化作用

4. 反应体系

相 体系中物理性质和化学组成完全相同的均匀部分。相与相之间有界面

化学反应可分为

单相反应（均匀系反应） 反应体系中只有一个相的反应

多相反应（不均匀系反应） 反应体系中同时存在两个或两个以上相的反应

- 多相反应在相与相之间的界面上进行 → 增大相与相的接触面积、改变界面的物理或化学性质
- 此时除了反应本身的因素外，传热传质过程也成为重要的影响因素（详见《化学反应工程》）

5. 其他因素

光、高能射线、超声波、电场、磁场等

Part 3 化学平衡

一 可逆反应与化学平衡

1. 可逆反应和不可逆反应

不可逆反应 反应物能全部转变为生成物，即能进行到底的反应

可逆反应 同一条件下可同时向正、逆两个方向进行的反应

2. 化学平衡

化学平衡 一定温度下，密闭容器内的可逆反应正逆反应速率相等，各反应物、生成物浓度不再变化

- 特征：“**动**”：化学平衡是一种**动态平衡**，即单位时间内各物质的消耗量和生成量相等
- “**定**”：反应达到平衡后，只要外界条件不变，反应体系中各物质的量将不随时间而变
- “**变**”：化学平衡在一定外界条件下才能保持，当外界条件改变时，原平衡被破坏，建立新平衡

二 平衡常数

1. 实验平衡常数

实验平衡常数

$$K_c = \prod_B c_B^{\nu_B} \quad \text{或} \quad K_p = \prod_B p_B^{\nu_B}$$

- c_B 、 p_B 为反应达到平衡时的浓度、分压
- 平衡常数越大，表示正反应进行得越完全

- 与温度、反应式的书写形式、压力单位的选择有关，但不随浓度、压力而变
- 固体、纯液体、稀溶液溶剂不必列出

例 4 反应 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 1000K 达平衡时, $c(\text{CO}) = c(\text{H}_2) = 7.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $c(\text{H}_2\text{O}) = 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡分压 $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2) = 6.3 \times 10^4 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.8 \times 10^4 \text{ Pa}$
 试计算该反应的 K_c 、 K_p

解

$$K_c = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{7.6 \times 10^{-3} \times 7.6 \times 10^{-3}}{4.6 \times 10^{-3}} \frac{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{6.3 \times 10^4 \times 6.3 \times 10^4}{3.8 \times 10^4} \frac{(\text{Pa})^2}{\text{Pa}} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

2. 标准平衡常数 K^\ominus

标准平衡常数

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

- 就是 $\Delta_r G_m = 0$ 时的 J
- K^\ominus 与温度有关，与压力所选单位无关；实验平衡常数有量纲，并与压力所选单位有关
- 现在除了用 $\Delta_r G_m$ ，也可以用 J 和 K^\ominus 来判别方向

反应方向、平衡判据 2

$$\begin{cases} J < K^\ominus & \text{平衡向正反应方向移动} \\ J = K^\ominus & \text{平衡} \\ J > K^\ominus & \text{平衡向逆反应方向移动} \end{cases}$$

多重平衡规则

反应可以分解为若干反应的线性组合时，其标准平衡常数等于这些反应的平衡常数的相同线性组合（但是原来的+变成 \times ，-变成 \div ， \times 变成幂次）

例 5 计算反应: $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$ 温度为 298.15K 和 1173K 时的标准平衡常数

	C(s)	CO ₂ (g)	CO(g)
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-393.509	-110.525
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	5.740	213.74	197.674
$\Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-394.359	-137.168

解 298.15K: $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2)$
 $= [2 \times (-137.168) - (-394.359)] = 120.023 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus \rightarrow K^\ominus(298.15\text{K}) = e^{\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} = e^{\frac{120.023 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}} = 9.5 \times 10^{-22}$$

1173K: $\Delta_r H_m^\ominus = [2 \times (-110.525) - (-393.509)] = 172.459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = [2 \times 197.674 - (5.740 + 213.74)] = 175.87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1173\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 172.459 \times 10^3 - 1173 \times 175.87 = -33836.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{同理, } K^\ominus(1173\text{K}) = e^{\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} = e^{\frac{33836.51}{8.314 \times 1173}} = 32.14$$

3. 平衡转化率

平衡转化率 化学反应达平衡后, 该反应物转化为生成物, 从理论上能达到的最大转化率

$$\alpha = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该反应物的总量}}$$

平衡转化率 (体积不变)

$$\alpha = \frac{c_0 - c_{\text{eq}}}{c_0}$$

· c_0 : 反应物起始浓度 c_{eq} : 反应物平衡浓度

· 如何求平衡转化率? 列三段式:

		反应物	⇌	生成物
第一段	初始浓度一般为已知量	初始浓度		初始浓度
第二段	变化量满足化学计量关系	变化量 (-)		变化量 (+)
第三段	平衡浓度满足平衡常数	平衡浓度		平衡浓度
		满足物质守恒		满足物质守恒

一般我们会设反应物的变化量为未知量, 然后表示出所有的浓度后列方程求解

例 6 763.8K 时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ $K_c = 45.7$

① 反应开始时 H_2 和 I_2 的浓度均为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求平衡时各物质的平衡浓度及 I_2 的平衡转化率。

② 假定平衡时要求有 90% I_2 转化为 HI, 问开始时 I_2 和 H_2 应按怎样的浓度比混合?

解 ① 设平衡时 $c(\text{HI}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 列三段式 (浓度单位均为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$$\begin{array}{lcl}
 \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & 2\text{HI}(\text{g}) \\
 \text{起始浓度} & 1.00 & 1.00 & 0 & \rightarrow \text{已知量} \\
 \text{变化浓度} & -\frac{x}{2} & -\frac{x}{2} & x & \rightarrow \text{满足计量关系} \\
 \text{平衡浓度} & 1.00 - \frac{x}{2} & 1.00 - \frac{x}{2} & x & \rightarrow \text{满足 } K_c = \frac{x^2}{(1.00 - x/2)^2} = 45.7 \rightarrow \text{解得 } x = 1.57
 \end{array}$$

$$\therefore \text{平衡时 } c(\text{HI}) = 1.57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 1.00 - 1.57 / 2 = 0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{平衡转化率 } \alpha = \frac{1.00 - 0.23}{1.00} \times 100\% = 77\%$$

② 不妨设起始的 $c(\text{H}_2) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{I}_2) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\therefore \text{I}_2 \text{ 的平衡转化率 } 90\% \therefore c(\text{I}_2) \text{ 的变化量为 } 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 90\% = 0.90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

\therefore 列三段式: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{起始浓度} & x & 1.00 & 0 \\
 \text{变化浓度} & 0.90 & 0.90 & 1.80 \\
 \text{平衡浓度} & x - 0.90 & 0.10 & 1.80
 \end{array}$$

$$\therefore K_c = \frac{1.80^2}{0.10(x-0.9)} = 45.7 \quad \text{解得} \quad x = 1.6 \quad \therefore \text{比例为 } 1.6 : 1$$

例 7 在 5.00L 容器中装有等物质的量的 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。

523K 时, 反应 $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ 达平衡时, $p(\text{PCl}_5) = p^\ominus$, $K^\ominus = 0.767$, 求:

- ① 开始装入的 PCl_3 和 Cl_2 的物质的量;
- ② PCl_3 的平衡转化率。

解 ① 设开始时 $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = x \text{ Pa}$, 列三段式 (单位均为 Pa):

$$\begin{array}{cccc}
 & \text{PCl}_3(\text{g}) & + & \text{Cl}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{PCl}_5(\text{g}) \\
 \text{始态} & x & & x & & 0 \\
 \text{终态} & x - p^\ominus & & x - p^\ominus & & p^\ominus
 \end{array}$$

$$\therefore K^\ominus = \frac{p^\ominus}{[(x - p^\ominus)/p^\ominus]^2} = 0.767 \quad \text{解得} \quad x = 214155 \text{ Pa}$$

$$\therefore n(\text{PCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{214155 \text{ Pa} \times 5.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K}} = 0.246 \text{ mol}$$

$$\textcircled{2} \quad \alpha(\text{PCl}_3) = \frac{100000}{214155} \times 100\% = 47.0\%$$

三 平衡移动

平衡移动总论

平衡移动 因外界条件改变使可逆反应从一种平衡状态向另一种平衡状态转变的过程

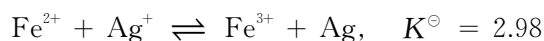
基本思路 平衡时 $\Delta_r G_m = 0 \rightarrow J = K^\ominus \rightarrow$ 使 K^\ominus 或 J 发生变化的外界条件都会使平衡发生移动

影响途径		结论
浓度	J	增大反应物浓度, 平衡向正方向移动 自身转化率减小, 另一反应物的转化率增大
压力	J	增大压力使平衡朝着气体分子数减小的方向移动 引入惰性气体使恒温恒压反应朝气体分子数增加的方向移动, 不影响恒温恒容反应
温度	K^\ominus	温度升高减小放热反应的 K^\ominus , 平衡逆向移动 温度升高增大吸热反应的 K^\ominus , 平衡正向移动
催化剂	——	不影响化学平衡

· 平衡常数与温度的关系:

平衡常数与温度的关系	推论
$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$	$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

例 8 含 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}^+$ 、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 、 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 溶液中发生反应:



- ① 判断反应进行的方向;
- ② 计算平衡时 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度;
- ③ 计算 Ag^+ 的转化率
- ④ 计算 $c(\text{Ag}^+)$ 、 $c(\text{Fe}^{3+})$ 不变, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 Ag^+ 的转化率。

解

$$\textcircled{1} J = \frac{0.01/1}{0.1/1 \times 0.1/1} = 1 < 2.98 \quad \therefore \text{反应正向进行}$$



$$\text{Start} \quad 0.100 \quad 0.100 \quad 0.0100$$

$$\Delta \quad -x \quad -x \quad x$$

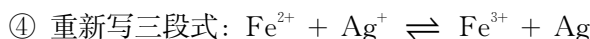
$$\text{Eq.} \quad 0.100-x \quad 0.100-x \quad 0.0100+x$$

$$\therefore J = K^\ominus = \frac{0.0100+x}{(0.0100-x)^2} = 2.98 \quad \text{解得 } x = 0.0130$$

$$\therefore c(\text{Fe}^{3+}) = 0.0100 + 0.0130 = 0.0230 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Ag}^+) = 0.100 - 0.0130 = 0.0870 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\textcircled{3} \alpha(\text{Ag}^+) = \frac{0.0130}{0.100} \times 100\% = 13.0\%$$



$$\text{Start} \quad 0.300 \quad 0.100 \quad 0.0100$$

$$\Delta \quad -x \quad -x \quad x$$

$$\text{Eq.} \quad 0.300-x \quad 0.100-x \quad 0.0100+x$$

$$\therefore J = K^\ominus = \frac{0.0100+x}{(0.0100-x)(0.0300-x)} = 2.98 \quad \text{解得 } x = 0.0130 \quad \therefore \alpha = 38.1\%$$

例 9 一密闭容器中含 $1.0 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$, 反应: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在 25°C 、 100kPa 下达到平衡时 N_2O_4 的 $\alpha = 50\%$, 计算:

- ① 反应的 K^\ominus ;
- ② 25°C 、 100kPa 下达到平衡时 N_2O_4 的 α , N_2O_4 和 NO_2 的分压.

解



$$\text{起始量/mol} \quad 1.0 \quad 0$$

$$\text{变化量/mol} \quad 1.0 \times 50\% \quad 2.0 \times 50\%$$

$$\text{平衡量/mol} \quad 0.5 \quad 1.0$$

$$\text{平衡分压} \quad \frac{0.5}{1.0+0.5} p_{\text{总}} \quad \frac{1.0}{1.0+0.5} p_{\text{总}} \quad \left(\text{分压 } p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} p \right)$$

$$K^\ominus = \left(\frac{2 p_{\text{总}}}{3 p^\ominus} \right)^2 / \frac{1 p_{\text{总}}}{3 p^\ominus} = \frac{4 p_{\text{总}}}{3 p^\ominus} = \frac{4 \times 100\text{kPa}}{3 \times 100\text{kPa}} = 1.33$$

$$\textcircled{2} \because T \text{ 不变 } \therefore K^\ominus \text{ 不变}$$

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$		
起始量/mol	1.0	0	
变化量/mol	$1.0 \times \alpha$	$2.0 \times \alpha$	
平衡量/mol	$1.0 (1-\alpha)$	$2.0 \times \alpha$! $1.0 (1-\alpha) + 2.0 \times \alpha = 1.0 (1+\alpha)$
平衡分压	$\frac{1.0(1-\alpha)}{1.0(1+\alpha)} p_{\text{总}}$	$\frac{2.0 \alpha}{1.0(1+\alpha)} p_{\text{总}}$	

$$\therefore K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{p_{\text{总}}}{p^{\ominus}} \right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p_{\text{总}}}{p^{\ominus}}} = 1.33 \quad \text{解得 } \alpha = 18\%$$

$$\therefore p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1.0(1-0.18)}{1.0(1+0.18)} \times 1000 \text{ kPa} = 694.9 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2.0 \times 0.18}{1.0(1+0.18)} \times 1000 \text{ kPa} = 305.1 \text{ kPa}$$

例 10 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 298.15K 时 $K^{\ominus} = 6.8 \times 10^{24}$, $\Delta_r H_m^{\ominus} = -197.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 723K 时的 K^{\ominus} , 并判断平衡移动方向。

解
$$\therefore \ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{K})}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{K_2^{\ominus}}{6.8 \times 10^{24}} = \frac{-197.78 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{298.15\text{K}} - \frac{1}{723\text{K}} \right) \quad \text{解得 } K^{\ominus}(723\text{K}) = 2.95 \times 10^4 < 6.8 \times 10^{24}$$

\therefore 平衡向左移动