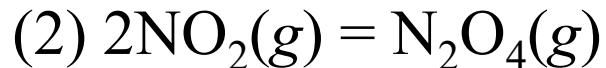


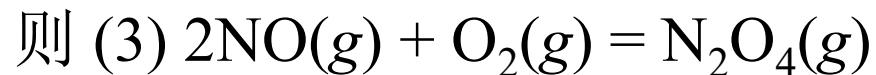
5 偶联反应的平衡常数--多重平衡规则



$$K_1^\theta = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\theta)^2}{(p_{\text{NO}}/p^\theta)^2(p_{\text{O}_2}/p^\theta)}$$



$$K_2^\theta = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\theta)}{(p_{\text{NO}_2}/p^\theta)^2}$$



$$K_3^\theta = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\theta)}{(p_{\text{NO}}/p^\theta)^2(p_{\text{O}_2}/p^\theta)}$$

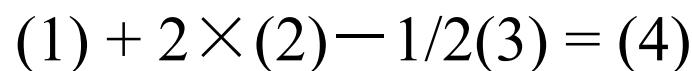
由(1)+(2)=(3) :

$$K_3^\theta = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\theta)}{(p_{\text{NO}}/p^\theta)^2(p_{\text{O}_2}/p^\theta)} \cdot \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\theta)^2}{(p_{\text{NO}_2}/p^\theta)^2} = K_1^\theta K_2^\theta$$

推广: $\Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta$

如(1)-(2)=(3), 则

$$K_3^\theta = \frac{K_1^\theta}{K_2^\theta}$$



$$K_4^\theta = \frac{K_1^\theta (K_2^\theta)^2}{(K_3^\theta)^{1/2}}$$

6 K^θ 与化学反应自发性的粗略判断

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

$\Delta G^\theta \sim \sim \sim -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \sim \sim \sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \sim \sim \sim$

基本自发 化学平衡的研究范围 基本不自发

298K时， $K^\theta \sim \sim \sim 1 \times 10^7 \sim \sim \sim \sim \sim \sim 1 \times 10^{-7} \sim \sim \sim$



三 化学平衡的移动



开始: 加入 N_2 和 H_2 ,

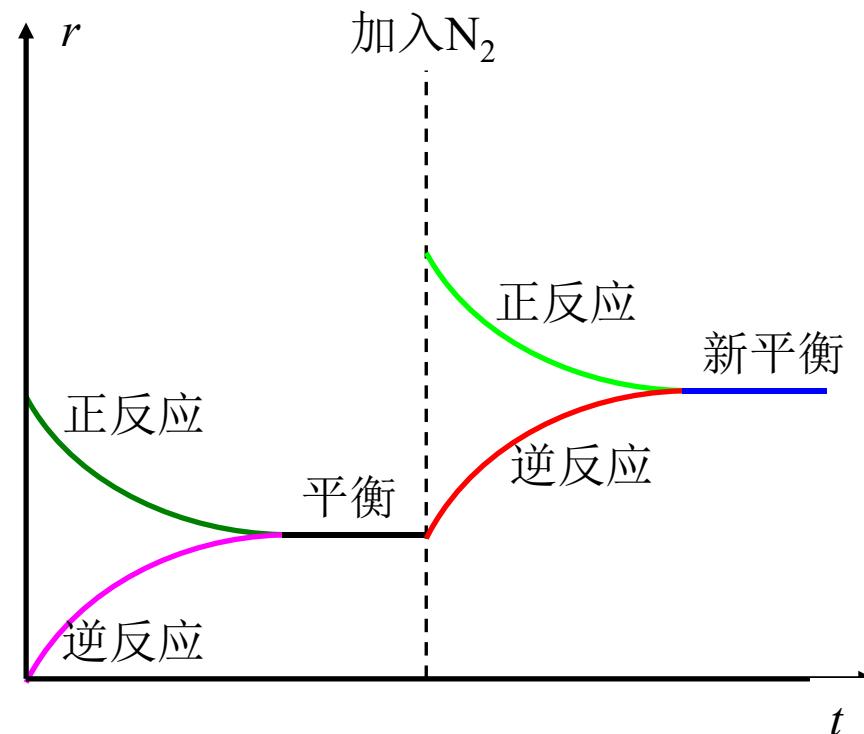
$$r_{\text{正}} \downarrow, r_{\text{逆}} \uparrow$$

平衡时: $r_{\text{正}} = r_{\text{逆}}$

加入 N_2 :

$$r_{\text{正}} \text{ 先} \uparrow \text{然后} \downarrow, r'_{\text{逆}} \uparrow$$

新平衡时: $r'_{\text{正}} = r'_{\text{逆}}$



化学平衡的移动: 当外界条件变化时, 可逆反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程。

K^\ominus 和 Q 的关系与化学平衡的移动

$$\Delta_r G_m = RT \ln(Q/K^\ominus)$$

$Q < K^\ominus, \Delta_r G_m < 0$, 正反应自发; 平衡右移

$Q = K^\ominus, \Delta_r G_m = 0$, 平衡状态

$Q > K^\ominus, \Delta_r G_m > 0$, 逆反应自发; 平衡左移

1 浓度对化学平衡的影响

$$Q = \prod (\alpha_i)^{v_i}$$

$$K^\ominus = \prod (\alpha_i^{eq})^{v_i}$$

增加反应物浓度时：

或减小产物浓度时： Q 减小， K^\ominus 不变， 平衡右移

减小反应物浓度时：

或增加产物浓度时： Q 增大， K^\ominus 不变， 平衡左移

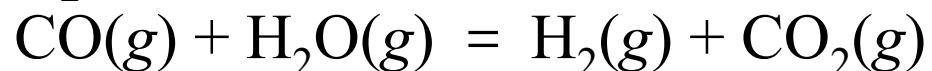
例2.27 反应 $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g)$ 在某温度下 $K_c = 9$, 若反应开始时

(1): $[\text{CO}] = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,

(2): $[\text{CO}] = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 1.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,

求平衡时(1)和(2)的CO转化率。

解: (1) 设反应达平衡时 $[\text{H}_2]$ 和 $[\text{CO}_2]$ 均为 $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



起始时浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.02	0.02	0	0
--	------	------	---	---

平衡时浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$0.02-x$	$0.02-x$	x	x
--	----------	----------	-----	-----

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]} = \frac{x^2}{(0.02-x)^2} = 9 \quad x = 0.015$$

CO的平衡转化率为: $0.015/0.02 \times 100\% = 75\%$

(2) 同(1)解法一样, 得: $x = 0.01995$

CO的平衡转化率为 $0.01995/0.02 \times 100\% = 99.8\%$

增大一种反应物的浓度, 可以使另一种反应物的转化率增大。

2 压力对化学平衡的影响

- ①对固相和液相几乎没有影响
- ②对气相反应，只影响 $\Delta n(g) \neq 0$ 的反应。



$$\begin{aligned} Q &= \frac{\left(\frac{p_G}{p_\theta}\right)^g \left(\frac{p_H}{p_\theta}\right)^h}{\left(\frac{p_A}{p_\theta}\right)^a \left(\frac{p_B}{p_\theta}\right)^b} = \frac{\left(\frac{p_{\text{总}} \cdot x_G}{p_\theta}\right)^g \left(\frac{p_{\text{总}} \cdot x_H}{p_\theta}\right)^h}{\left(\frac{p_{\text{总}} \cdot x_A}{p_\theta}\right)^a \left(\frac{p_{\text{总}} \cdot x_B}{p_\theta}\right)^b} \\ &= \frac{(x_G)^g (x_H)^h}{(x_A)^a (x_B)^b} \times \left(\frac{p_{\text{总}}}{p_\theta}\right)^{[g+h-(a+b)]} = \prod (x_i)^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p_{\text{总}}}{p_\theta}\right)^{\sum \nu_i} \end{aligned}$$

2 压力对化学平衡的影响

- ① 对固相和液相几乎没有影响
- ② 对气相反应，只影响 $\Delta n(g) \neq 0$ 的反应。



若 $g+h > a+b$ (气体增多), $p_{\text{总}} \uparrow$, $Q \uparrow$, K° 不变, 平衡左移

若 $g+h < a+b$ (气体减少), $p_{\text{总}} \uparrow$, $Q \downarrow$, K° 不变, 平衡右移

增加 $p_{\text{总}}$, 平衡向气体减少的方向移动

减少 $p_{\text{总}}$, 平衡向气体增加的方向移动

总体积不变, 加入惰性气体 平衡不移动。

总压力不变, 加入惰性气体 平衡向体积增加的方向移动。

例2.28 已知在325K与101.3kPa时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 反应中 N_2O_4 的摩尔分解率为50.2%。若保持温度不变，压力增加到1013kPa时 N_2O_4 的分解率是多少？

解：设有1mol N_2O_4 ，它的分解率为 α $n_{\text{总}} = 1.0 + \alpha$

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$		
起始浓度	1.0	0	$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{总}} \times \frac{1.0 - \alpha}{1.0 + \alpha}$
平衡浓度	1.0- α	2 α	$p_{\text{NO}_2} = p_{\text{总}} \times \frac{2\alpha}{1.0 + \alpha}$

$$K^{\text{e}} = [p_{\text{NO}_2} / p^{\text{e}}]^2 / [p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^{\text{e}}] = (p_{\text{总}} / p^{\text{e}})[2\alpha/(1 + \alpha)]^2 / [(1 - \alpha)/(1 + \alpha)] \\ = (p_{\text{总}} / p^{\text{e}})4\alpha^2 / (1 - \alpha^2)$$

当 $p_{\text{总}} = 101.3\text{kPa}$ 时， $p_{\text{总}}/p^{\text{e}} = 1.00$ ， $\alpha = 0.502$

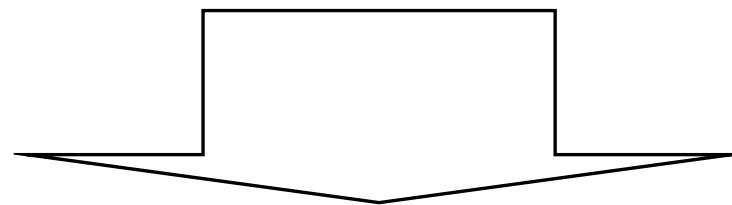
$$K^{\text{e}} = 1.00 \times 4 \times (0.502)^2 / [1.0 - (0.502)^2] = 1.35$$

当 $p_{\text{总}} = 1013\text{kPa}$ 时： $10.0 \times 4\alpha^2 / (1 - \alpha^2) = 1.35$

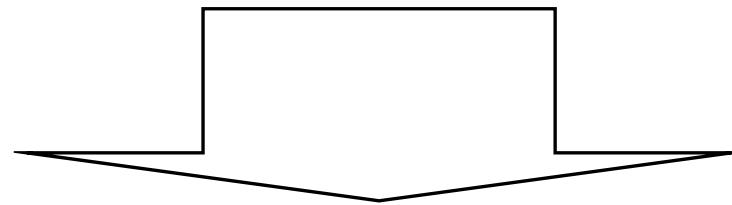
$\alpha = 0.181$ ， N_2O_4 的分解率 = 18.1%

3 温度对化学平衡的影响

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \quad \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$



$$-RT \ln K^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$



$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

以 $\ln K^\theta$ 对 $1/T$ 作图，可得一直线 斜率为 $-\Delta_r H_m^\theta / R$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

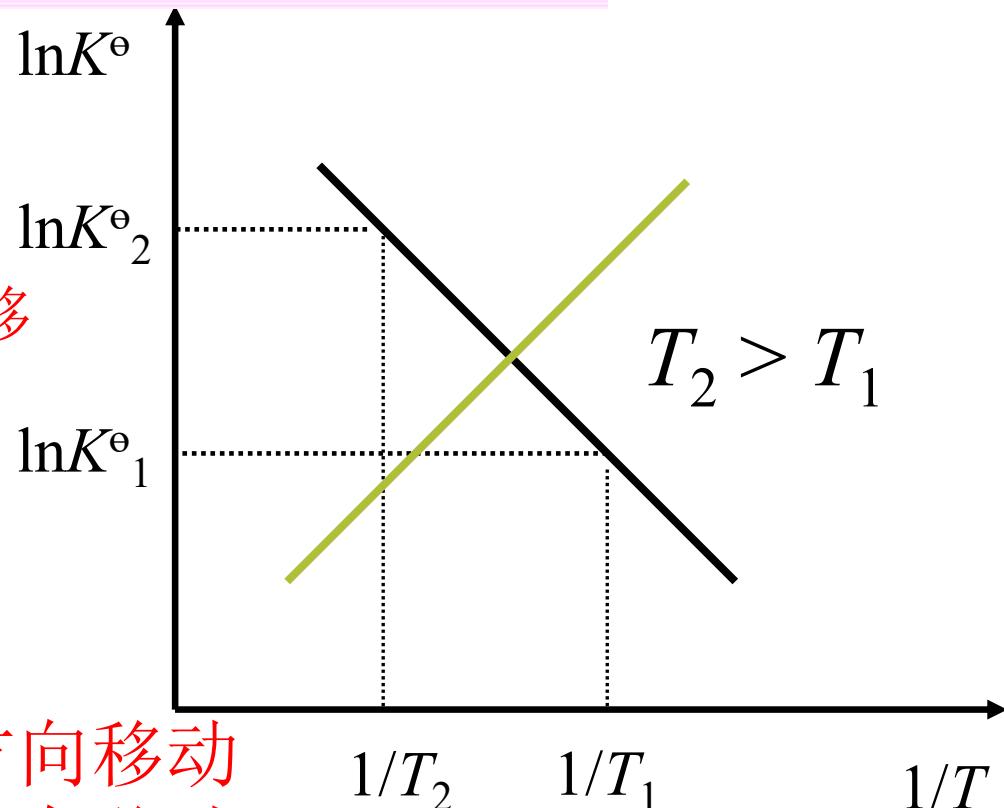
$\Delta_r H_m^\theta > 0$ 时，吸热反应

$T \uparrow K^\theta \uparrow, Q$ 不变，平衡右移

$\Delta_r H_m^\theta < 0$ 时，放热反应

$T \uparrow K^\theta \downarrow, Q$ 不变，平衡左移

升高温度，平衡向吸热方向移动
降低温度，平衡向放热方向移动



不同的温度下 K^θ 的计算：

$$T_1: \quad \ln K_1^\theta = \frac{-\Delta_r H_m^\theta}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

$$T_2: \quad \ln K_2^\theta = \frac{-\Delta_r H_m^\theta}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

例2.29 已知反应 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 在673K下进行，查表求其在298K和673K时的 K^\ominus 值。

解：查表并由盖斯定律计算(略)：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -32.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -92.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -198.53 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

298K时 $\ln K^\ominus = - \Delta_r G_m^\ominus / (RT) = 32.96 / (0.00831 \times 298) = 13.31$
 $K^\ominus = 6.03 \times 10^5$

673K时： $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$
 $= -92.20 - 673 \times (-198.53 \times 10^{-3}) = 41.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= - \Delta_r G_m^\ominus / (RT) = - 41.41 / (0.00831 \times 673) = - 7.40 \\ K^\ominus &= 6.08 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

例2.30 已知 $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) = 2\text{NH}_3(g)$,

$$\Delta_r H_m^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad K_1^\theta = 6.03 \times 10^5 \text{ (298K)}$$

求: $K_2^\theta = ? \text{ (473K)}$ 及 $K_3^\theta = ? \text{ (673K)}$

解: 由 $\ln(K_2^\theta/K_1^\theta) = \Delta_r H_m^\ominus (1/T_1 - 1/T_2)/R$

$$\ln[K_2^\theta/(6.03 \times 10^5)] = (-92200) (1/298 - 1/473) / 8.314$$

得 $K_2^\theta = 6.32 \times 10^{-1}$

$$T_3 = 673 \text{ K} \text{ 时, } \quad K_3^\theta = 5.95 \times 10^{-4}$$

勒沙特列原理：一旦改变维持化学平衡的条件，平衡就会向着减弱这种改变的方向移动。

例2.31 p41, 40; 50

例2.32 分析 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = -92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 合理的生产条件。

解：浓度：提高 N_2 的比例，及时移走 NH_3

压力：高压有利 (实际20–30MPa)

温度：较低温度进行(但温度太低，速度太慢)

催化剂：Fe (含少量 K_2O 、 Al_2O_3 的Fe作催化剂)