

第 2 章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.4.1 化学平衡的建立

2.4.2 平衡常数

2.4.3 平衡常数的组合—多重平衡

2.4.4 化学平衡的计算

2.4.1 化学平衡的建立

1. 可逆反应

可逆反应：在同一条件（温度、压力、浓度等）下，
能同时向两个相反方向进行的反应（**对峙**反应）

绝大多数化学反应都有一定可逆（对峙）性

如： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$; $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$

只有极少数反应是“不可逆的”（单向反应）

如： $2\text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$

对可逆反应： $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

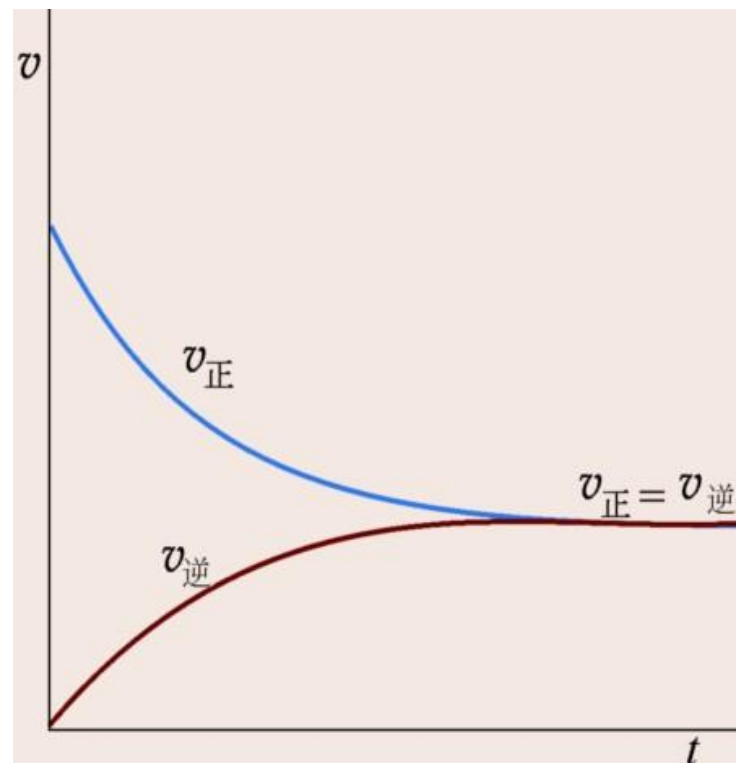
$v_{\text{正}} \downarrow$, $v_{\text{逆}} \uparrow$, 当 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 时 ,

“平衡状态”

各物质的浓度不变



“平衡浓度”



$v_{\text{正}}$ 和 $v_{\text{逆}}$ 随反应时间的变化

2. 化学平衡的特征

$$\Delta G = 0$$

“动”

$$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$$

“定”

组分数量和浓度不随时间变化

“变”

化学平衡是有条件的

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.4.1 化学平衡的建立

2.4.2 平衡常数

2.4.3 平衡常数的组合—多重平衡

2.4.4 化学平衡的计算

2.4.2 平衡常数

$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, 在1473 K时实验数据

编号	起始浓度/mol·L ⁻¹				平衡浓度/mol·L ⁻¹				$\frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}$
	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	
1	0.01	0.01	0	0	0.006	0.006	0.004	0.004	0.44
2	0.01	0.02	0	0	0.0046	0.0146	0.0054	0.0054	0.43
3	0.011	0.01	0	0	0.0069	0.0059	0.0041	0.0041	0.41

化学平衡状态的最重要特征 存在一个平衡常数

对任意可逆反应： $e\text{E}(\text{g}) + f\text{F}(\text{g}) \rightleftharpoons g\text{G}(\text{g}) + r\text{R}(\text{g})$

在一定 T 下，反应达到平衡时

用各物质平衡浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)表示的平衡常数——浓度平衡常数

$$K_c = \frac{c_{\text{G}}^g \cdot c_{\text{R}}^r}{c_{\text{E}}^e \cdot c_{\text{F}}^f} \quad \text{单位为 } (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{g+r-e-f}$$

用各物质平衡分压(Pa)表示的平衡常数 —— 分压平衡常数 K_p

$$K_p = \frac{p_{\text{G}}^g \cdot p_{\text{R}}^r}{p_{\text{E}}^e \cdot p_{\text{F}}^f} \quad \text{单位为 } (\text{Pa})^{g+r-e-f}$$

2. 标准平衡常数 K^θ — 热力学平衡常数

(1) 标准平衡常数的表达式

对于理想气体反应： $e\text{E}(\text{g}) + f\text{F}(\text{g}) \rightleftharpoons g\text{G}(\text{g}) + r\text{R}(\text{g})$

相对分压：将分压除以标准压力 $p^\theta = 100\text{kPa}$

平衡时相对分压： $\frac{p_{\text{E}}}{p^\theta} \quad \frac{p_{\text{F}}}{p^\theta} \quad \frac{p_{\text{G}}}{p^\theta} \quad \frac{p_{\text{R}}}{p^\theta}$

标准平衡常数 $K^\theta = \frac{\left(\frac{p_{\text{G}}}{p^\theta}\right)^g \left(\frac{p_{\text{R}}}{p^\theta}\right)^r}{\left(\frac{p_{\text{E}}}{p^\theta}\right)^e \left(\frac{p_{\text{F}}}{p^\theta}\right)^f}$

对于溶液反应： $e\text{E}(\text{aq}) + f\text{F}(\text{aq}) \rightleftharpoons g\text{G}(\text{aq}) + r\text{R}(\text{aq})$

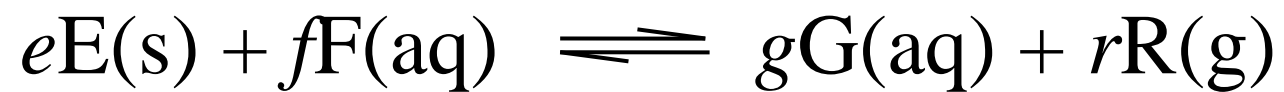
相对浓度：将浓度除以标准浓度 $c^\theta = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

平衡时相对浓度： $\frac{c_{\text{E}}}{c^\theta} \quad \frac{c_{\text{F}}}{c^\theta} \quad \frac{c_{\text{G}}}{c^\theta} \quad \frac{c_{\text{R}}}{c^\theta}$

标准平衡常数

$$K^\theta = \frac{\left(\frac{c_{\text{G}}}{c^\theta}\right)^g \left(\frac{c_{\text{R}}}{c^\theta}\right)^r}{\left(\frac{c_{\text{E}}}{c^\theta}\right)^e \left(\frac{c_{\text{F}}}{c^\theta}\right)^f}$$

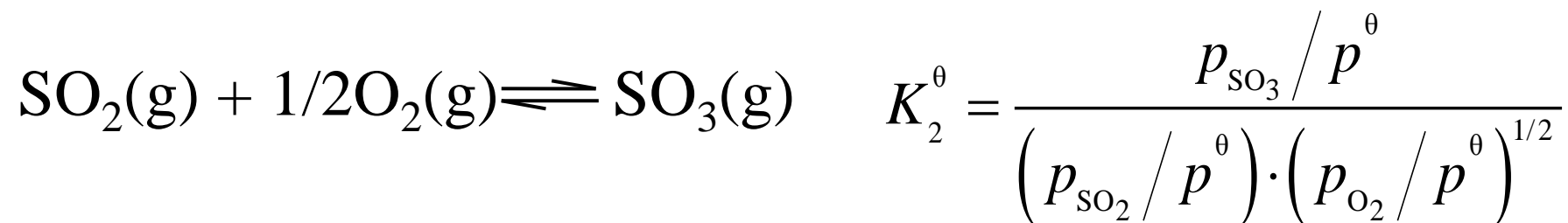
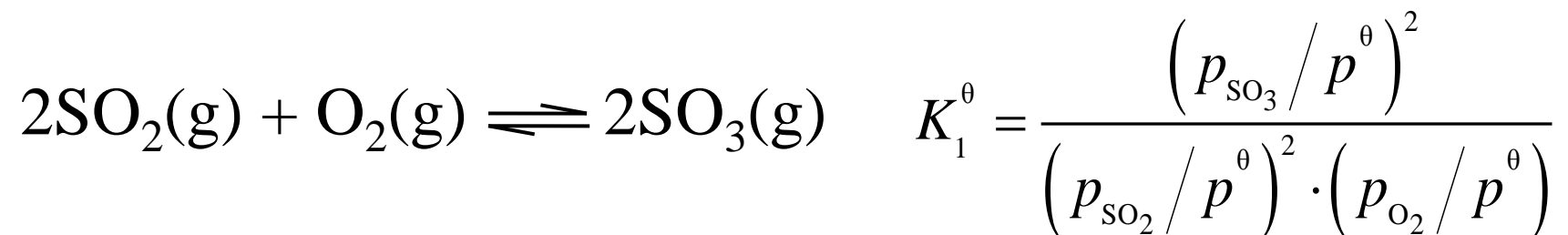
对于多相化学反应



$$K^\theta = \frac{\left(\frac{c_{\text{G}}}{c^\theta}\right)^g \cdot \left(\frac{p_{\text{R}}}{p^\theta}\right)^r}{\left(\frac{c_{\text{F}}}{c^\theta}\right)^f}$$

(2) 书写标准平衡常数 K^θ 表达式时的注意事项

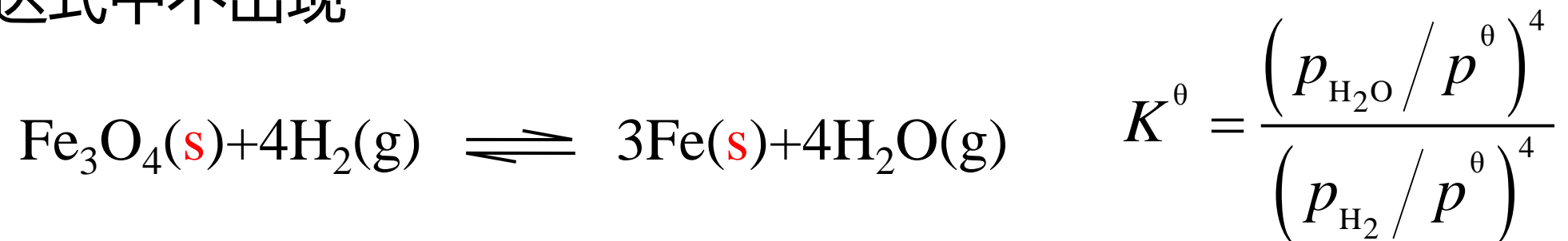
① K^θ 的表达式和数值与化学计量方程式的写法有关



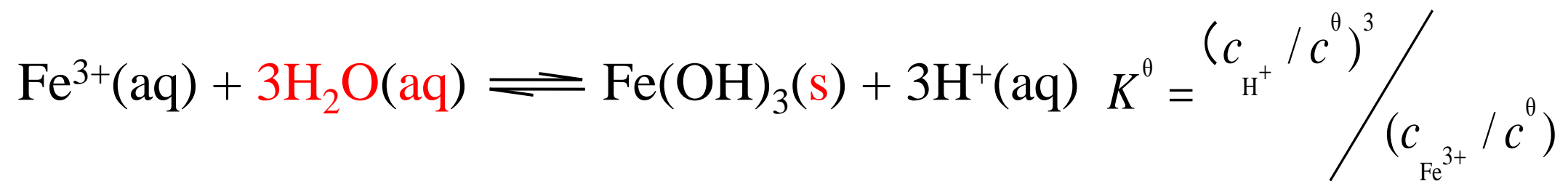
$$K_1^\theta = \left(K_2^\theta\right)^2$$

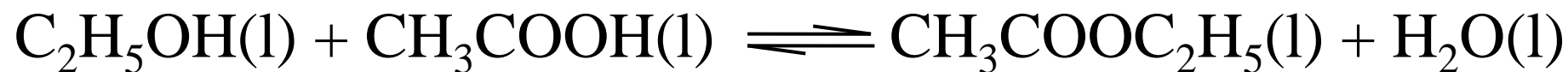
若方程式的系数加倍或减半，则原 K^θ 要平方或开方

② 对于有**纯液体**或**纯固体**参加的反应，它们的浓度在标准平衡常数表达式中不出现



③ 若**稀溶液中的水**参加反应，**由于整个反应过程中水的浓度**
可视为常数，可将它合并在 K^θ 中，而在其表达式中不再出现。





各液体（如水）的量很少，它的浓度在反应过程中发生变化

$$K^\theta = \frac{(c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} / c^\theta) \cdot (c_{\text{H}_2\text{O}} / c^\theta)}{(c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / c^\theta) \cdot (c_{\text{CH}_3\text{COOH}} / c^\theta)}$$

简化为

$$K^\theta = \frac{(c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}) \cdot (c_{\text{H}_2\text{O}})}{(c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) \cdot (c_{\text{CH}_3\text{COOH}})}$$

(3) 标准平衡常数 K^\ominus 的有关说明

- ① 封闭体系、恒温，才可建立平衡；
- ② 标准平衡常数的值是反应的特性常数, 与反应物初始浓度、反应方向无关，与反应式的书写方式和温度有关；
- ③ 标准平衡常数大小是反应限度的一种标志；
- ④ K^\ominus 是量纲为 1 的常数。

(4) 标准平衡常数和 $\Delta_r G_m^\theta$ 的关系

对于理想气体反应： $eE(g) + fF(g) \rightleftharpoons gG(g) + rR(g)$

根据热力学关系式可得：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\left(p_G / p^\theta\right)^g \cdot \left(p_R / p^\theta\right)^r}{\left(p_E / p^\theta\right)^e \cdot \left(p_F / p^\theta\right)^f} \quad Q \text{ 反应商}$$

当反应达到平衡状态时：

$$0 = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln K^\theta$$

$$\Delta_{\text{r}} G^{\theta}_{\text{m}} = -RT \ln K^{\theta}$$

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.4.1 化学平衡的建立

2.4.2 平衡常数

2.4.3 平衡常数的组合—多重平衡

2.4.4 化学平衡的计算

2.4.3 平衡常数的组合—多重平衡

若一个体系中存在多个化学平衡, 这时任一种物质的平衡浓度或分压, 必定同时满足每一个化学反应的标准平衡常数表达式

$$(1) \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \quad K_1^\theta = \frac{\left(p_{\text{NO}}/p^\theta\right) \cdot \left(p_{\text{O}_2}/p^\theta\right)^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{NO}_2}/p^\theta}$$

$$(2) \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \quad K_2^\theta = \frac{p_{\text{SO}_3}/p^\theta}{\left(p_{\text{SO}_2}/p^\theta\right) \cdot \left(p_{\text{O}_2}/p^\theta\right)^{1/2}}$$

$$(3) \text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \quad K_3^\theta = \frac{\left(p_{\text{SO}_3}/p^\theta\right) \cdot \left(p_{\text{NO}}/p^\theta\right)}{\left(p_{\text{SO}_2}/p^\theta\right) \cdot \left(p_{\text{NO}_2}/p^\theta\right)}$$

$$(1) + (2) = (3) \quad K_3^\theta = K_1^\theta \times K_2^\theta$$

利用同时平衡规则，我们可以得以下结论

- 若两化学方程式相加 (或相减)，则总反应的 K^θ 为原两反应 K^θ 的积 (或商)
- 若反应方程式的方向相反，则两反应的 K^θ 互为倒数

$$(4) = 2(1) - (2) + \frac{1}{2}(3)$$

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

小 结

1. 反应式相加, ΔH , ΔG , ΔS 相加, K^θ 相乘;
2. 反应式相减, ΔH , ΔG , ΔS 相减, K^θ 相除;
3. 反应式的方向相反, ΔH , ΔG , ΔS 互为相反数, 两反应的 K^θ 互为倒数;
4. 化学方程式的系数加倍, ΔH , ΔG , ΔS 加倍, 则原 K^θ 要平方;
5. 化学方程式的系数减半, ΔH , ΔG , ΔS 减半, 则原 K^θ 要开平方。

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.4.1 化学平衡的建立

2.4.2 平衡常数

2.4.3 平衡常数的组合—多重平衡

2.4.4 化学平衡的计算

2.4.4 化学平衡的计算

1. 理想气体状态方程

理想气体模型的两个假设

- (1) 理想气体分子间无相互作用
- (2) 理想气体分子本身不占有体积，可视为质点

实际气体若温度不太低（室温左右）、压强不太大（1atm左右）可近似为理想气体

高温低压下的气体接近于理想气体

理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

p — 气体的压强

V — 气体的体积

n — 物质的量(mol)

T — 开尔文温标表示的热力学温度, K

R — 摩尔气体常数

$$p \text{ pa} \quad V \text{ m}^3$$

$$R \text{ 8.314 J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$p \text{ kPa} \quad V \text{ L}$$

$$R \text{ 8.314 J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$p \text{ atm} \quad V \text{ L}$$

$$R \text{ 0.0821 L} \cdot \text{atm mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

分压： 当组分气体 i 单独存在，且占有总体积时，其具有的压强，
用 p_i 表示

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT$$

压力分数: 组分气体 i 的分压 p_i 与混合气体的总压力 $p_{\text{总}}$ 之比

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}}$$

分体积：当组分气体 i 单独存在，且具有总压时，其所占有的体积，用 V_i 表示

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT$$

体积分数：组分气体 i 的分体积 V_i 与混合气体的总体积 $V_{\text{总}}$ 之比

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}}$$

(道尔顿) 分压定律 —— 分压与总压的关系

在温度和体积恒定时混合气体的总压等于各组分气体的分压之和

$$p_{\text{总}} = \sum_i p_i$$

分压定律的实质

在混合气体中，组分气体是各自独立的

(1) 混合气体中各组分气体的分压等于同温度下，该组分气体单独占有总体积时的压力

(2) 混合气体的总压等于各组分气体的分压之和

$$\begin{matrix} n_A, n_B, n_C \\ p, V, T \end{matrix}$$

$$pV = nRT = (n_A + n_B + n_C)RT$$

$$p = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V}$$

$$p = p_A + p_B + p_C$$

对任一组分 i , 有 $x_i = n_i / n = p_i / p$

$$p_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}}$$

$$p_i = \frac{n_i}{n} \times p$$

分体积定律 — 分体积与总体积的关系

在温度和压强恒定时, 混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和

$$V_{\text{总}} = \sum_i V_i$$

(1) 混合气体中各组分气体的分体积等于该组分气体在同温下，单独产生该压力时占有的体积

(2) 混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和

$$pV = nRT = (n_A + n_B + n_C)RT$$

$$\begin{matrix} n_A, n_B, n_C \\ p, V, T \end{matrix}$$

$$V = \frac{n_A RT}{p} + \frac{n_B RT}{p} + \frac{n_C RT}{p}$$

$$V = V_A + V_B + V_C$$

$$V_i = \frac{n_i RT}{p_{\text{总}}}$$

对任一组分 i , 有 $x_i = n_i / n = V_i / V$

$$V_i = \frac{n_i}{n} \times V$$

混合气体中某组分 i 分压或分体积的计算

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \qquad p = \sum p_i$$

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \qquad V = \sum V_i$$

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

例4: 某容器中含有 NH_3 、 O_2 、 N_2 等气体的混合物。取样分析后，其中 $n(\text{NH}_3) = 0.320\text{mol}$ ， $n(\text{O}_2) = 0.180\text{mol}$ ， $n(\text{N}_2) = 0.700\text{mol}$ 。混合气体的总压 $p = 133.0\text{kPa}$ 。试计算各组分气体的分压。

解： $n = n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) = 0.320 + 0.180 + 0.700 = 1.200\text{mol}$

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p = \frac{0.32}{1.2} \times 133 = 35.5\text{kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} p = \frac{0.18}{1.2} \times 133 = 20.0\text{kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n} p = \frac{0.7}{1.2} \times 133 = 77.5\text{kPa}$$

$$p_i = \frac{n_i}{n} \times p$$

例5：人呼吸时呼出气体的温度、压力分别为36.8℃与101 kPa时, 体积分数为：N₂ 75.1% , O₂ 15.2% , CO₂ 3.8%, H₂O 5.9%。求：呼出气体的平均摩尔质量。

解： $\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$ 体积分数等于摩尔分数

$$\overline{M} = 0.751 \times 28 + 0.152 \times 32 + 0.038 \times 44 + 0.059 \times 18 = 28.63$$

2. 化学平衡的计算

例6：已知 630K时化学反应 $A(s) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$ 的

$$\Delta_r G_m^\theta = 180.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设反应开始时只有 A 物质，求平衡时的 p_B ， p_C 值。

解： 根据： $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

$$\therefore \ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = \frac{-180.8 \times 10^3}{8.314 \times 630} = -34.52$$

$$K^\theta = 1.2 \times 10^{-15}$$



因为反应开始时只有 A(s) 物质，所以平衡时有 $p_{\text{B}}=2p_{\text{C}}$

$$K^{\theta} = \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\theta}} \right)^2 \times \left(\frac{p_{\text{C}}}{p^{\theta}} \right) = \left(\frac{2p_{\text{C}}}{p^{\theta}} \right)^2 \times \left(\frac{p_{\text{C}}}{p^{\theta}} \right) = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$\text{解得： } p_{\text{C}} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ kPa}$$

$$\text{所以 } p_{\text{B}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ kPa}$$

$$\text{转化率} = \frac{\text{平衡时B物质转化的量}}{\text{反应开始时某反应物B的量}} \times 100\%$$

例7：

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的离解反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 在 25°C 时, $K^\theta = 0.313$ 。试求在此温度下, 当系统的平衡总压为 200 kPa 时, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率。

解：设反应开始时 N_2O_4 的物质的量为 1mol ，平衡转化率为 α



开始时物质的量 /mol	1	0
--------------	---	---

变化的物质的量 /mol	$-\alpha$	2α
--------------	-----------	-----------

平衡时物质的量 /mol	$1 - \alpha$	2α
--------------	--------------	-----------

平衡时总物质的量 /mol	$n_{\text{总}} = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$
---------------	--

平衡时各气体的分压为： $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{总}} \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ ， $p_{\text{NO}_2} = p_{\text{总}} \frac{2\alpha}{1+\alpha}$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\theta}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\theta}} = 0.313$$

$$\therefore \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times \frac{200}{100} = 0.313 \quad \alpha = 19\%$$

\therefore 在 25°C , 200kPa 下 , N_2O_4 的平衡转化率为 19%

思考：如果温度保持不变, 若将系统的总压从 200 kPa 降到 100 kPa , N_2O_4 的转化率为多少?

例8：计算下列反应在 298K 和 600K 时的 K^θ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

解：
$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

298K时，查得有关热力学数据 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

$$\Delta_f G_m^\theta \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \qquad \qquad 0 \qquad \qquad -16.12$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\theta (\text{B}, \text{相态}, T) = 2 \times (-16.12) - 0 - 0 = -32.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = -\frac{-32.24 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 13.01$$

$$K^\theta = 4.47 \times 10^5$$

(2) 600K 时 $\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = -\frac{-32.24 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 600 \text{ K}} = 6.46$

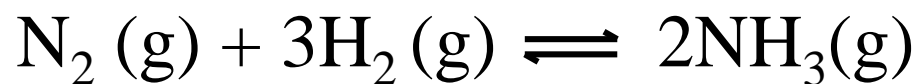
$K^\theta = 639$

$\Delta_r G_m^\theta (600\text{K}) \neq \Delta_r G_m^\theta (298\text{K})$

必须用 $\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$ 计算

忽略温度对 $\Delta_r H_m^\theta$, $\Delta_r S_m^\theta$ 的影响

例8：计算下列反应在 298K 和 600K 时的 K^θ



$$\Delta_f H_m^\theta \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \quad \quad -45.96$$

$$S_m^\theta \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 191.60 \quad 130.70 \quad 192.70$$

$$\Delta_r H_m^\theta = 2 \times (-45.95) - 0 - 0 = -91.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = 2 \times 192.70 - 191.60 - 3 \times 130.70 = -196.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta (600\text{K}) = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = -91.92 - 600 \times (-196.2) \times 10^{-3} = 25.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = -\frac{25.8 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 600 \text{ K}} = -5.17 \quad K^\theta = 5.68 \times 10^{-3}$$

例9 : 250℃时 PCl_5 按下式分解 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$,
经实验测得放置在 2.00L 的密闭容器中的 0.70mol 的 PCl_5
有 0.20mol 被分解, 试求该温度下的 K^θ 。

错误解法: 解: $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\frac{0.70}{2.00}$	0	0
转化浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$-\frac{0.20}{2.00}$	$+\frac{0.20}{2.00}$	$+\frac{0.20}{2.00}$
平衡时浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\frac{0.50}{2.00}$	$\frac{0.20}{2.00}$	$\frac{0.20}{2.00}$

$$K^\theta = \frac{(c_{\text{PCl}_3} / c^\theta)(c_{\text{Cl}_2} / c^\theta)}{(c_{\text{PCl}_5} / c^\theta)} = \frac{(0.20/2.00)^2}{0.50/2.00} = 0.040$$

因为在平衡常数表达式中气体必须平衡分压代入!!!

解:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
起始 n/mol	0.70		0		0
转化的 n/mol	-0.20		+0.20		+0.20
平衡时的 n/mol	0.50		0.20		0.20

利用 $p_i V = n_i RT$ 计算 p_i

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5} RT}{V} = \frac{0.50 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K}}{2.00 \text{ L}} = 1087.1 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{PCl}_3} RT}{V} = \frac{0.20 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K}}{2.00 \text{ L}} = 434.8 \text{ kPa}$$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{PCl}_3} / p^\theta)(p_{\text{Cl}_2} / p^\theta)}{(p_{\text{PCl}_5} / p^\theta)} = \frac{(434.8 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa})^2}{1087.1 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa}} = 1.74$$

第 2 章 化学反应速率和化学平衡

2.1 化学反应速率

2.2 影响化学反应速率的因素

2.3 反应速率理论

2.4 化学反应进行的程度和化学平衡

2.5 化学平衡的移动

2.5.1 化学反应等温方程式

对于理想气体反应： $e\text{E}(\text{s}) + f\text{F}(\text{aq}) \rightleftharpoons g\text{G}(\text{aq}) + r\text{R}(\text{g})$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} + RT \ln \frac{\left(p_{\text{G}} / p^{\theta} \right)^g \cdot \left(p_{\text{R}} / p^{\theta} \right)^r}{\left(p_{\text{E}} / p^{\theta} \right)^e \cdot \left(p_{\text{F}} / p^{\theta} \right)^f}$$

$-RT \ln K^{\theta}$ Q 反应商

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = -RT \ln K^{\theta} + RT \ln Q \quad \text{化学反应等温方程式}$$

在恒温恒压，只做体积功的条件下，
可利用**化学反应等温方程式**来判断化学反应的方向

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = -RT \ln K^{\theta} + RT \ln Q$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = RT \ln \frac{Q}{K^{\theta}}$$

$Q < K^{\theta}$ 时， $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} < 0$ 化学反应向**正方向**进行

$Q = K^{\theta}$ 时， $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = 0$ 化学反应达到**平衡状态**

$Q > K^{\theta}$ 时， $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} > 0$ 化学反应向**逆方向**进行

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = -RT \ln K^{\theta}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} + RT \ln Q$$

例10：潮湿的 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 在 110°C 下用含有 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的空气流进行干燥。
试求空气流中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压至少为多少时，才能避免 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 的分解。

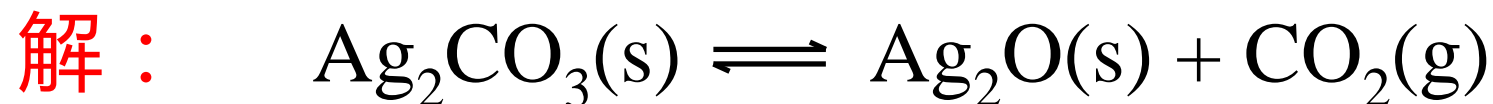
分析：

$$Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} \geq K^\theta$$



$$T = 383\text{K} \quad \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\Delta_r G_m^\theta(383\text{K}) = \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) - 383 \times \Delta_r S_m^\theta(298\text{K})$$



298 K时：

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta} = [-31.1 - 393.5 - (-505.8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 81.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\theta} = (121.3 + 213.8 - 167.4) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 167.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

383 K时：

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}(298\text{K}) - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\theta}(298\text{K})$$

$$= 81.2 - 383 \times 167.7 \times 10^{-3} = 16.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = -RT \ln K^{\theta}$$

$$16.97 \times 10^3 = -8.314 \times 383 \ln K^{\theta} \quad K^{\theta} = 4.85 \times 10^{-3}$$

$$Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} \geq K^\theta$$

$$p_{\text{CO}_2} \geq (4.85 \times 10^{-3} \times 10^5) \text{ Pa} = 485 \text{ Pa}$$

即空气流中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压至少为 485 Pa 时，才能避免 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 的分解

例11：反应 $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$ 在 1200°C 时， $K^\theta = 0.417$ ，若反应系统中各气态物质的压力均为 100kPa ，试确定化学反应进行的方向。

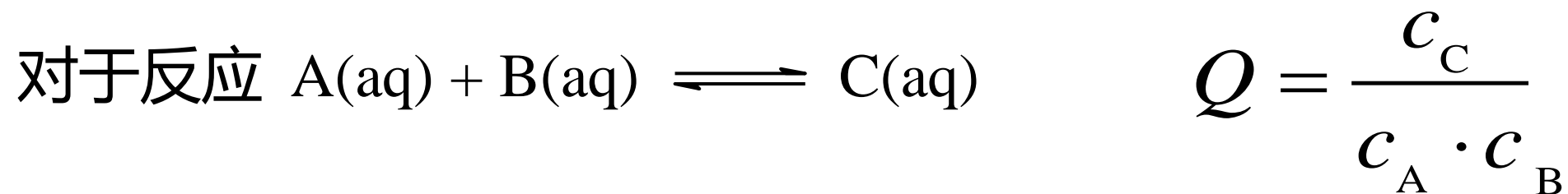
解：

$$Q = \frac{(p_{\text{CO}_2} / p^\theta)(p_{\text{H}_2} / p^\theta)}{(p_{\text{CO}} / p^\theta)(p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta)} = 1$$

因为 $Q > K^\theta$ ，所以反应**逆向**进行

或 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = -8.314 \times 1473 \times \ln 0.417 = 10.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

2.5.2 浓度对化学平衡的影响



在一定温度下达到平衡时

$$K^\theta = \frac{c_{C(\text{平衡})}}{c_{A(\text{平衡})} \cdot c_{B(\text{平衡})}}$$

1) 若增加反应物 A 的浓度,

$$Q < K^\theta$$

2) 若减小产物 C 的浓度,

平衡向右移动

2.5.3 压强对化学平衡的影响

设 Δn 为反应前后气体分子总数的变化



$$Q = \frac{(p'_{\text{CO}} / p^\theta)(p'_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta)}{(p'_{\text{CO}_2} / p^\theta)(p'_{\text{H}_2} / p^\theta)} = \frac{(kp_{\text{CO}} / p^\theta)(kp_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta)}{(kp_{\text{CO}_2} / p^\theta)(kp_{\text{H}_2} / p^\theta)} = K^\theta$$

$\Delta n=0$ 时，平衡不移动

$\Delta n \neq 0$ 时 可逆反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

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

(1) 若改变容器体积，增大系统总压，使 $p' = 2p$

$$\text{可得：} p'_{\text{NO}_2} = 2p_{\text{NO}_2}; \quad p'_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$\text{此时：} Q = \frac{(p'_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{p'_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta} = \frac{(2p_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{2p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta} = 2K^\theta$$

$\therefore Q > K^\theta$ ，平衡向左移 分子数减小的方向

$\Delta n \neq 0$ 时 可逆反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

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

(2) 若改变容器体积, 减小系统总压, 使 $p' = \frac{1}{2} p$

可得: $p'_{\text{NO}_2} = \frac{1}{2} p_{\text{NO}_2}$, $p'_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1}{2} p_{\text{N}_2\text{O}_4}$

$$\therefore Q = \frac{(p'_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{p'_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta} = \frac{1}{2} K^\theta$$

$\therefore Q < K^\theta$, 平衡向右移 分子数增大的方向

结论： 通过改变反应容器的体积 → 改变压力

设 Δn 为反应前后气体分子总数的变化

$\Delta n=0$

压力变化不影响平衡

$\Delta n \neq 0$ 时

$p_{\text{总}} \uparrow$, 参与反应的各物质的分压将增大 ,
化学平衡向气体分子数减小的方向移动

$p_{\text{总}} \downarrow$, 参与反应的各物质的分压将减小 ,
化学平衡向气体分子数增加的方向移动

例12: 375 K 时反应 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡常数 K^θ 为 2.4 , 现将 5.4 g 的 SO_2Cl_2 置于 1L 密闭容器中并加热到 375K。

(1) 假定 SO_2Cl_2 不离解，它的压力将为多少？

(2) 平衡时 SO_2Cl_2 、 SO_2 和 Cl_2 的分压各是多少？

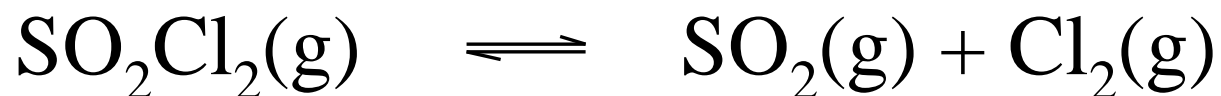
解： (1) 假定 SO_2Cl_2 不分解，按理想气体状态方程可求得其压力 p ：

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

$$p = \frac{mRT}{MV} = \frac{5.4 \times 8.314 \times 375}{135 \times 1} = 124.7 \text{ kPa}$$

解：(2) \because 1mol SO_2Cl_2 分解可得 SO_2 及 Cl_2 各 1mol

$$\therefore p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{SO}_2}$$



平衡时各组分
的分压(/kPa)

$$124.7 - p_{\text{SO}_2}$$

$$p_{\text{SO}_2}$$

$$p_{\text{SO}_2}$$

$$K^\theta = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\theta}\right)\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\theta}\right)}{\frac{124.7 - p_{\text{SO}_2}}{p^\theta}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\theta}\right)^2}{\frac{124.7 - p_{\text{SO}_2}}{p^\theta}} = 2.4$$

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{SO}_2} = 90.8 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = (124.7 - 90.8) \text{ kPa} = 33.9 \text{ kPa}$$

2.5.4 温度对化学平衡的影响

影响特征： T 变化， K^θ 发生变化

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\theta = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\theta - T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\theta \quad \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\theta}{RT} + \frac{\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\theta}{R}$$

$$T_1 \text{ 时} \quad \ln K_1^\theta = -\frac{\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\theta}{RT_1} + \frac{\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\theta}{R} \quad \text{①}$$

$$T_2 \text{ 时} \quad \ln K_2^\theta = -\frac{\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\theta}{RT_2} + \frac{\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\theta}{R} \quad \text{②}$$

式②-①得：

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

吸热 $\Delta_r H_m^\theta > 0$, $T \uparrow$ $K_2^\theta > K_1^\theta$ 正向移动

放热 $\Delta_r H_m^\theta < 0$, $T \uparrow$ $K_2^\theta < K_1^\theta$ 逆向移动

即： $T \uparrow$ ，反应向吸热方向移动 $T \downarrow$ ，反应向放热方向移动

应用：盐的水解一般是吸热过程，所以温度升高时水解程度增大

例13: 合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta_r H_m^\theta = -91.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

已知 200°C 时, $K_1^\theta = 0.44$ 。试求该反应在 300°C 时的 K_2^θ

解: $T_1 = 473 \text{ K}$, $T_2 = 573 \text{ K}$, $\Delta_r H_m^\theta = -91.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \ln \frac{K_2^\theta}{0.44} = -\frac{-91.92 \times 1000}{8.314} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{473} \right)$$

$$K_2^\theta = 7.45 \times 10^{-3}$$

思考:

1. 从压力的角度考虑此反应, 增加压力还是降低压力对正反应有利?
2. 从温度的角度考虑此反应, 升温还是降低温度有利于氨的合成?

2.5 化学平衡的移动

2.5.1 化学反应等温方程式

2.5.2 浓度对化学平衡的影响

2.5.3 压力对化学平衡的影响

2.5.4 温度对化学平衡的影响

2.5.5 催化剂和化学平衡

2.5.6 平衡移动的总规律

2.5.5 催化剂与化学平衡

- 只改变速率常数，但不改变化学平衡常数。
- 对于一个可逆反应，催化剂同等程度地加快正、逆反应的速率，不改变反应方向和限度。

催化剂不影响化学平衡，只是加快建立平衡

2.5.6 平衡移动的总规律

如果改变平衡系统的条件之一(浓度、压强或温度),
平衡就向能减弱这个改变的方向移动

Le Châtelier's Principle (勒·夏特列原理)

浓度：增加反应物浓度，平衡向生成物方向移动

压力：增加压力，平衡向气体分子数减小方向移动

温度：升高温度，平衡向吸热方向移动



法国化学家
勒·夏特列
(1850~1936)