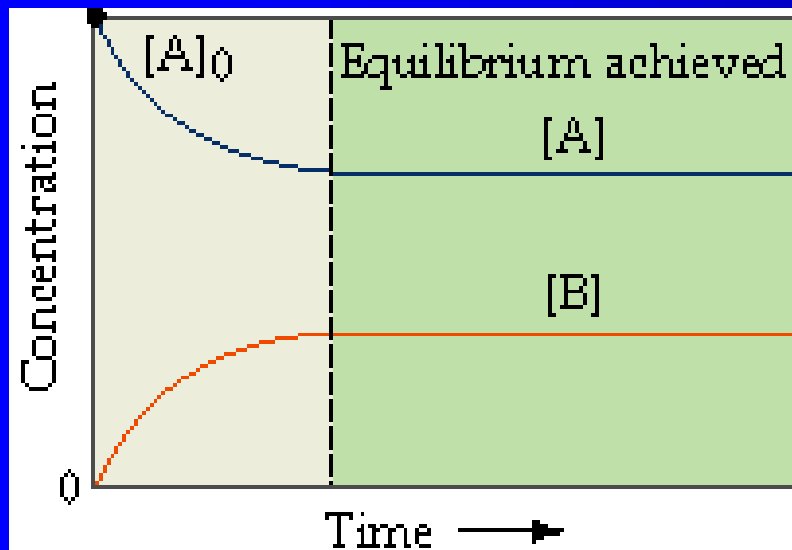


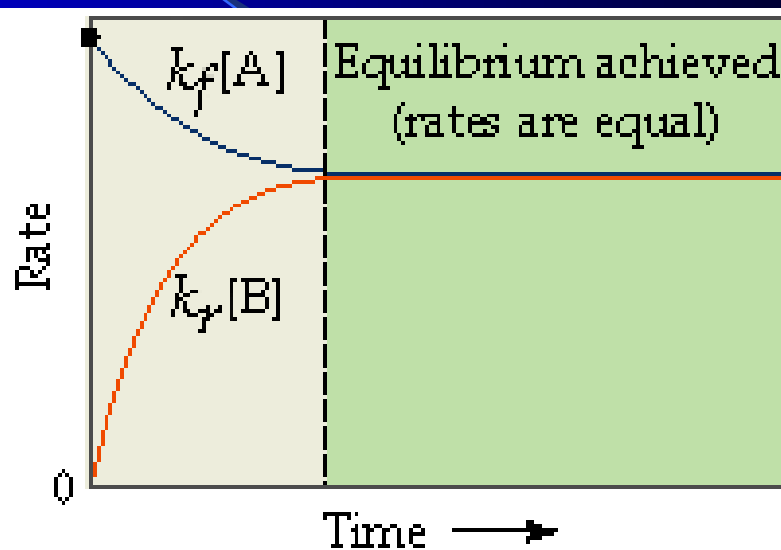
第六章 化学平衡 (chemical equilibrium)

一、化学平衡常数(The equilibrium constant)

1、化学平衡的特点 $A \rightleftharpoons B$



(a)



(b)

在可逆反应体系中，正反应和逆反应的**速率**相等时，反应物和生成物的**浓度**不再随时间而改变的状态。

动态、自发、可逆



表 6.2 醋酸电离常数的测定 (293 K)

序 号	HAc 起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		电离度 α	$\frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = K(HAc)$
		$[H_3O^+] = [Ac^-]$	$[HAc]$		
I	0.2129	2.0×10^{-3}	0.2109	0.0094	1.9×10^{-5}
II	0.1065	1.4×10^{-3}	0.1051	0.013	1.9×10^{-5}
III	0.02129	6.0×10^{-4}	0.02069	0.028	1.7×10^{-5}
IV	0.01065	4.2×10^{-4}	0.01023	0.039	1.7×10^{-5}



表 6.1 N_2O_4 - NO_2 体系的平衡浓度 (373 K)

实 验 次 序		起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	浓度变化 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	平衡浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
I	N_2O_4	0.100	-0.060	0.040	0.36
	NO_2	0.000	+0.120	0.120	
II	N_2O_4	0.000	+0.014	0.014	0.37
	NO_2	0.100	-0.028	0.072	
III	N_2O_4	0.100	-0.030	0.070	0.37
	NO_2	0.100	+0.060	0.160	

2、经验平衡常数

化学平衡反应： $pA + qB \rightleftharpoons mC + nD$

$$\frac{[C]^m [D]^n}{[A]^p [B]^q} = \text{constant} \text{ 或 } \frac{P_C^m P_D^n}{P_A^p P_B^q} = \text{constant}$$

- a. 平衡表达式以浓度表示的平衡常数，称为 K_c （浓度平衡常数）；
- b. 平衡表达式以分压表示的平衡常数，称为 K_p （压力平衡常数）；
- c. 平衡表达式中既有浓度又有分压项的平衡常数，称为 K （混合平衡常数）。

- 在一定的温度下，平衡常数是定值，不随浓度或压力变化而变化。

气相反应 K_p 与 K_c 之间的关系：

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

或 $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$

Δn : 气体生成物摩尔数减去气体反应物摩尔数。

3、标准平衡常数（热力学平衡常数）

将浓度或分压分别除以各自的标准态，即得相对浓度或相对分压，以相对浓度或相对分压代入经验平衡常数的表达式就可得到标准平衡常数。

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{[G]}{c^\ominus}\right)^g \left(\frac{[H]}{c^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{[A]}{c^\ominus}\right)^a \left(\frac{[B]}{c^\ominus}\right)^b} = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus}\right)^g \left(\frac{p_H}{p^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^b}$$

$$c_B^\ominus = 1\text{mol/dm}^3$$

$$p_B^\ominus = 101.325\text{kPa}$$

混合化学反应



$$K^\ominus = \frac{\left[p(X)/p^\ominus\right]^x \left[c(Y)/c^\ominus\right]^y}{\left[p(A)/p^\ominus\right]^a \left[c(B)/c^\ominus\right]^b}$$

K_p , K_c 和 K^θ 的区别:

- K^θ 是热力学平衡常数，是无量纲的量，
- 表达式中：
- 平衡分压：取以大气压为单位的数值，
- 平衡浓度：取以摩尔每升为单位的数值，
- 纯固体，液体及大量溶剂的浓度不出现在
- 表达式中。

K_p , K_c 一般是有单位的量，和 K^θ 在数值上一般不等。

- 平衡常数都必须与化学反应式对应

4、标准平衡常数与标准自由能变化的关系

根据Van't Hoff 等温方程式（化学反应等温式）

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln Q$$

平衡时, $\Delta_r G_{m,T} = 0$ $K^\theta = Q$

$$\therefore \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

- Q, K^θ 均为无量纲，因各因子数值归于热力学标准的数值。

5、平衡常数意义

1) 判定化学反应进行的方向

$$\because \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\because \Delta_r G_m = -RT \ln K^\theta + RT \ln Q$$

$$= RT \ln\left(\frac{Q}{K^\theta}\right) \quad Q: \text{反应商}$$

当: $Q > K^\theta$, $\Delta_r G_m > 0$, 逆向移动

$Q < K^\theta$, $\Delta_r G_m < 0$, 正向移动

$Q = K^\theta$, $\Delta_r G_m = 0$, 平衡

2) 判定化学反应进行的程度

K^θ 大小表示反应彻底性

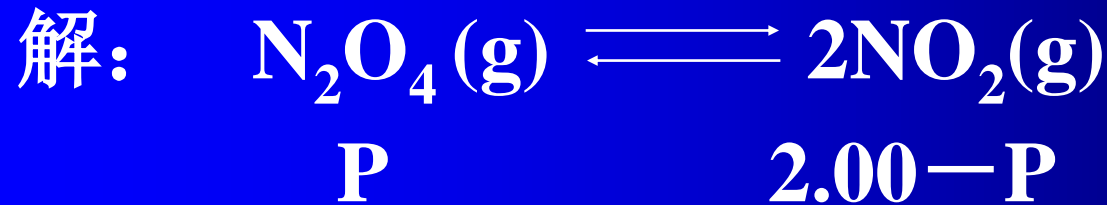
K^θ 愈大，反应进行得愈完全；

K^θ 愈小，反应进行得愈不完全；

K^θ 不太大也不太小(如 $10^{-3} < K < 10^3$),
反应物部分地转化为生成物。

3) 通过平衡常数进行平衡体系的计算

例题：将 N_2O_4 封闭在一只反应器中，并且在 25°C ，使它达到平衡，它按照反应式 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 而分解，这个反应的 K^θ 为 0.140，如果在反应器中的总压为 2.00 大气压，计算每一种气体的分压。



$$(2.00 - P)^2 / P = 0.140$$

$$P = 1.54$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.54\text{atm}, \quad P_{\text{NO}_2} = 0.56\text{atm}$$

- 例题：在合成氨工艺过程中， $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 叫半水煤气的转换反应，若测得在480°C 时此反应的平衡常数 $K_c = 5.697$ ，已知半水煤气的成分 CO_2 : 10%， CO : 28%， H_2 : 40%， N_2 : 22%，少量的 O_2 和 CH_4 略去不计，试求当加入水蒸气同半水煤气摩尔数之比为1：1时，转换气的平衡组成和转化率。

- 解：设 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和半水煤气均为 1mol

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	N_2	总摩尔数
初始:	0.28	1.00	0.10	0.40	0.22	2.00
平衡:	$0.28-x$	$1.00-x$	$0.10+x$	$0.40+x$	0.22	2.00
平衡浓度	$(0.28-x)/v$	$(1.00-x)/v$	$(0.10+x)/v$	$(0.40+x)/v$		

$$\therefore K_c = [\text{H}_2][\text{CO}_2] / [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]$$

$$\text{即: } (0.10+x)(0.40+x) / (0.28-x)(1.00-x) = 5.697$$

$$\text{解得: } x = 0.232$$

$$\text{平衡时各物质摩尔数: } 0.048, 0.768, 0.323, 0.632, 0.22$$

$$\text{CO的转化率: } 0.232 / 0.28 = 82.86\%$$

- ** (1) 前后分子数一样的气相反应（均相反应）
体积数据可不要。**
- (2) 惰性气体不影响平衡体系。**

小结：

解这一类问题的思路：

- (1) 写出反应方程式
- (2) 按方程式列出初始和平衡时各反应物，生成物，惰性气体的摩尔数，分压。
- (3) 代入平衡常数表达式

6. 如何计算平衡常数

(1) 从平衡浓度计算

- 将1.5mol的NO, 1.0mol 的Cl₂和2.5mol 的 NOCl 在容积为15L的容器中混合, 230°C时, 反应



- 达到平衡, 测得有3.06mol的 NOCl 存在, 计算平衡时NO摩尔数和此反应平衡常数K_c, K_p 的值和K°

解:	$2\text{NO}(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$	\rightarrow	$2\text{NOCl}(\text{g})$	
开始时	1.5		1.0		2.5	mol
平衡时	0.94		0.72		3.06	mol
平衡分压	2.58		1.98		8.42	atm
平衡浓度	0.94/15		0.72/15		3.06/15	mol/L

$$\begin{aligned}
 K_c &= [\text{NOCl}]^2 / [\text{Cl}_2] [\text{NO}]^2 \\
 &= (3.06/15)^2 / (0.72/15) (0.94/15)^2 \\
 &= 2.21 \times 10^2 \quad (\text{L/mol})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K_p &= K_c (RT)^{\Delta n} \\
 &= 2.21 \times 10^2 \times 41.25^{-1} = 5.39 \text{ atm}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$K^\circ = 8.42^2 / 2.58^2 \times 1.98 = 5.37$$

(2) 由热力学函数计算平衡常数

a. $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

b. 通过 ΔH 由 T_1 下的 K 求 T_2 的 K

$$\because \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

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

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

例题：已知下列反应的数据：



计算25°C时，反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 的标准平衡常数

解：根据Hess定律

∴ (1) + (2) + (3) 得：



根据状态函数的性质

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,4}^\theta &= \Delta_r G_{m,1}^\theta + \Delta_r G_{m,2}^\theta + \Delta_r G_{m,3}^\theta \\ &= -190.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

$$K^\theta = 2.7 \times 10^{33} \quad (\text{这时 } K^\theta = K_p)$$

(3) 多重平衡的平衡常数

平衡常数表达式的形式和数值与反应方程式的形式相对应。

对于化学反应方程式①、②和③

如果化学方程式 $\textcircled{3} = \textcircled{1} + \textcircled{2}$ $K_3 = K_1 \cdot K_2$,

证明: $\because \textcircled{3} = \textcircled{1} + \textcircled{2}$

$$\therefore \Delta_r G_{m,3}^\theta = \Delta_r G_{m,1}^\theta + \Delta_r G_{m,2}^\theta$$

$$\therefore -RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$$

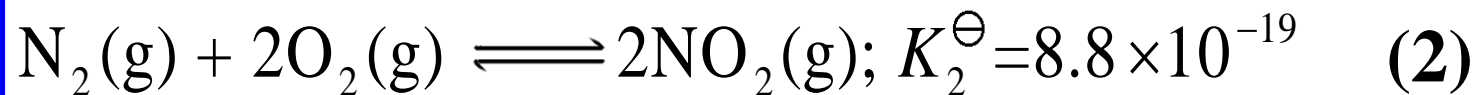
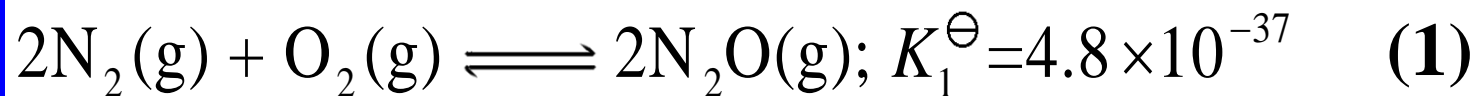
$$\therefore \ln K_3 = \ln K_1 + \ln K_2, \quad K_3 = K_1 \cdot K_2$$

如果化学方程式 $\textcircled{3} = \textcircled{1} - \textcircled{2}$ $K_3 = K_1/K_2$,

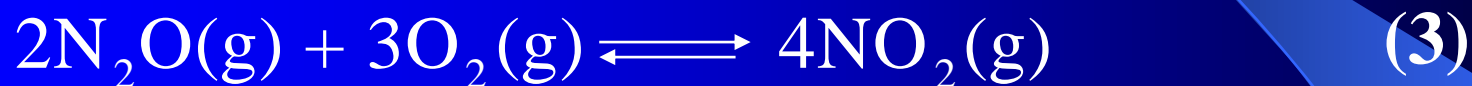
如果化学方程式 $\textcircled{3} = n \times \textcircled{1}$ $K_3 = K_1^n$

如果化学方程式 $\textcircled{3} = (1/n) \times \textcircled{1}$ $K_3 = \sqrt[n]{K_1}$

例题 298.15 K时, 已知下列可逆反应:



计算 298.15 K 时可逆反应:



的标准平衡常数 K_3^θ 。

解: $\because (3) = 2 \times (2) - (1)$

$$\begin{aligned} \therefore K_3^\theta &= (K_2^\theta)^2 / K_1^\theta \\ &= (8.8 \times 10^{-19})^2 / 4.8 \times 10^{-37} \\ &= 1.6 \end{aligned}$$

二、化学平衡移动, Le.Chatelier 原理

□ 平衡移动:

已经处于平衡状态的反应体系, 在外界条件变化时平衡被打破 ($\Delta G \neq 0$), 体系必须通过反应的移动来达到新的平衡。

□ Le Chatelier 原理

如果对平衡体系施加外力, 平衡将沿着减少此外力影响的方向移动。

1. 温度对化学平衡的影响

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

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

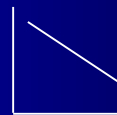


$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

假设在298K→T区间 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本保持不变,

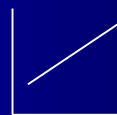
以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图, 呈一条直线, 其斜率为 $-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}$

$\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 吸热反应→斜率-



升温时 $T \uparrow \rightarrow 1/T \downarrow \rightarrow K \uparrow \rightarrow$ 平衡向右, 即吸热方向移动

$\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 放热反应→斜率+



降温时 $T \downarrow \rightarrow 1/T \uparrow \rightarrow K \uparrow \rightarrow$ 平衡向右, 即放热方向移动

假设在 $T_1 \rightarrow T_2$ 温度区间内, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本保持不变。在 T_1 时的平衡常数为 K_1^\ominus , 在 T_2 时的平衡常数为 K_2^\ominus , 则有

$$\ln K_1^\ominus = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT_1} \quad (1)$$

$$\ln K_2^\ominus = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT_2} \quad (2)$$

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

表述平衡常数与温度关系, 称为van't Hoff方程式

利用 van't Hoff 方程式可以解决如下问题。

(1) 当已知 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和某一温度下的平衡常数 K_1^\ominus , 求得另一个温度下的平衡常数 K_2^\ominus 。

(2) 测定了两种不同温度下的平衡常数 K_1^\ominus 、 K_2^\ominus , 求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

2. 浓度对化学平衡的影响

- 例题：在合成氨工艺过程中，半水煤气的转换反应如下： $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，若测得在 480°C 时此反应的平衡常数 $K_c = 5.697$ ，已知半水煤气的成分 CO_2 ：10%， CO ：28%， H_2 ：40%， N_2 ：22%，少量的 O_2 和 CH_4 略去不计，试求当加入水蒸气同半水煤气摩尔数之比为 0.5：1时，转换气的平衡组成和转化率。

- 解：设 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和半水煤气为 0.5mol 和 1mol



初始: 0.28 0.5 0.10 0.40 0.22 1.50

平衡: 0.28-x 0.5-x 0.10+x 0.40+x 0.22 1.50

平衡浓度 $(0.28-x)/v$ $(0.5-x)/v$ $(0.10+x)/v$ $(0.40+x)/v$

$$\therefore K_c = [\text{H}_2][\text{CO}_2] / [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]$$

$$\text{即: } (0.10+x)(0.40+x) / (0.28-x)(0.5-x) = 5.697$$

$$\text{解得} \quad x_1 = 0.186 \quad x_2 = 0.866(\text{舍去})$$

$$\text{CO的转化率: } 0.186/0.28 = 66.4\%$$

- ◆ 当加入水蒸气同半水煤气摩尔数之比为1：1时，
转化率为82.86%

在恒温下增加反应物的浓度或减少生成物的浓度，平衡向正反应方向移动；相反，减少反应物浓度或增加生成物浓度，平衡向逆反应方向移动。

实际生产中，常使用一种价廉易得的原料适当过量，以提高另一原料的转化率。

思考题： BiCl_3 水解生成不溶性的 BiOCl 和盐酸的反应，加水反应向哪个方向移动？加盐酸呢？

☐ ☐ 



 ☐ ☐

3. 压力对化学平衡的影响

例题：设下列平衡 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，
在27°C时，向一个5.9 升真空容器中置入
18.4g N_2O_4 ，平衡时压力为1atm，依同样量
的 N_2O_4 ，但要在110°C维持平衡，达到平衡压
力为1atm时体积为12.14升，

(1) 求27°C与110°C 时， N_2O_4 分解率 α 。

(2) 求反应 $\Delta_r H_m^\theta$

(3) 27°C时增大压力为2atm 时， α 为多少？

(已知 N_2O_4 分子量 92)



初始: 0.2 0 0.2

平衡: 0.2 (1- α) $2 \times 0.2\alpha$ 0.2 (1+ α)

平衡分压 $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P_{\text{总}}$ $\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times P_{\text{总}}$

$$\therefore P_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

300K时, $P_{\text{总}} = 1\text{atm}$, $n_{\text{总}} = 0.2(1+\alpha)$, $V = 5.9\text{升}$, $R = 0.082$
代入上式得到

$$\therefore \alpha_{300\text{K}} = 0.199$$

$$\text{同理得: } \alpha_{383\text{K}} = 0.933$$

➤ 据温度对化学平衡的影响：升高温度，向吸热方向移动→此反应为吸热反应

$$\therefore K^\theta = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} P_{\text{总}}$$

$$\therefore K_{300K}^\theta = 0.165 \quad K_{383K}^\theta = 28.82$$

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

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = 59.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{吸热})$$

若压力增大至2 atm, 由于平衡常数不随压力变化, 所以300K时

$$0.165 = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \times 2$$

$$\alpha_{2, 300K} = 0.142$$

增大压力, 分解率下降
 → 平衡向左移动, 即气体摩尔量减少的方向移动

➤ 压力对化学平衡的影响:

1. 对反应前后计量系数不变的反应, 压力对它们的平衡也没有影响;
2. 反应前后计量系数不同时:
 - ① 增大压力, 平衡向气体摩尔量减少的方向移动;
 - ② 减少压力, 平衡向气体摩尔量增加的方向移动。

4. 惰性气体的影响

例：在 $T = 750^{\circ}\text{C}$, $P = 300\text{atm}$,

分子比： $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$,

$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$,

$K^{\theta} = 0.00658$, 已达到平衡。

已知最初掺有惰性气体的原料气共有2摩尔，
计算当惰性气体摩尔分数分别为0.08，0.20和
0.40时，对平衡的影响。



惰性气体 总

初始
平衡

a	3a	0	n	4a+n=2
a-x	3a-3x	2x	n	4a+n-2x=2-2x

摩尔分数

$\frac{a-x}{2-2x}$	$\frac{3a-3x}{2-2x}$	$\frac{2x}{2-2x}$
--------------------	----------------------	-------------------

平衡分压

$\frac{a-x}{2-2x} \times 300$	$\frac{3a-3x}{2-2x} \times 300$	$\frac{2x}{2-2x} \times 300$
-------------------------------	---------------------------------	------------------------------

$$K^\theta = \frac{P_{\text{NH}_3}^\theta}{P_{\text{N}_2}^{\theta 1/2} P_{\text{H}_2}^{\theta 3/2}} = \frac{2x(2-2x)}{300 \times 3^{3/2} \times (a-x)^2} = 0.00658$$

$$\therefore x(1-x) = 2.564(a-x)^2$$

当惰性气体的摩尔分数为0.08时, $n=0.16\text{mol}$

$$a = (2 - 0.16) / 4 = 0.46\text{mol}$$

代入上式: 解得 $x = 0.2\text{mol}$, $x=0.76\text{mol}$ (舍去)

$\therefore \text{H}_2$ 的转化率 $0.2/0.46=43.5\%$

同理: 惰性气体摩尔分数 0.20

$$a = 0.4, x = 0.170, \alpha = 42.5\%$$

惰性气体摩尔分数 0.40

$$a = 0.3, x = 0.107, \alpha = 35.7\%$$

➤ 总量一定时, 增加惰性气体相当减少反应气的分压, 平衡移动。

** 惰性气体对平衡的影响

- (1) 总量一定时，增加惰性气体相当减少反应气的总压强，平衡移动。
- (2) 体积不变时，增加惰性气体改变 $P_{\text{总}}$ ，分压不变的反应，平衡不移动。
- (3) $P_{\text{总}}$ 不改变，增加惰性气体，分子数不变的反应，平衡不移动，分子数改变的反应，平衡移动。

➤ 关键是看参与反应的气体分压变化

□ Le Chatelier 原理

如果对平衡体系施加外力, 平衡将沿着减少此外力影响的方向移动。

T 变化, 反应向着抵消温度变化的方向;

P 变化, 反应向着抵消系统P变化的方向移动;

C 变化, 反应向着减弱这种物质的浓度的方向移动

... ..

小结

- (1) 平衡态是动态平衡，是温度的函数。
- (2) 多种平衡常数及其与热力学平衡常数的关系
- (3) ΔG 与热力学平衡常数的关系
- (4) 平衡移动的原理