



第5章 化学平衡



主要内容

- ◆ 化学平衡定律、化学平衡常数（经验—标准）、平衡常数的相关计算；
- ◆ 化学反应等温式、吉布斯自由能变与平衡常数的关系；
- ◆ 化学平衡移动的原理；
- ◆ 耦合反应。

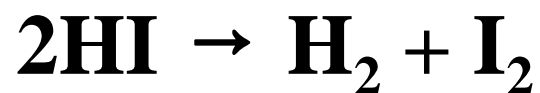
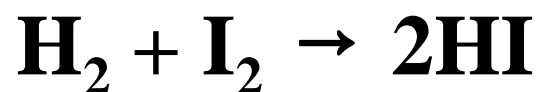


- ◆ **意义**——反应进行到什么程度（特别是非标态），有多少反应物转变为生成物，对于化学化工、生命医药、环境控制等都是很重要的问题。

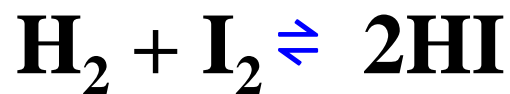


5.1 可逆反应 (reversible reaction)

- ◆ **定义**——在**同一条件**下，微观上既会向正反应方向进行，也会向逆反应方向进行的反应称为可逆反应（在密闭容器中，可逆反应不能进行到底）。**≠可逆过程**。

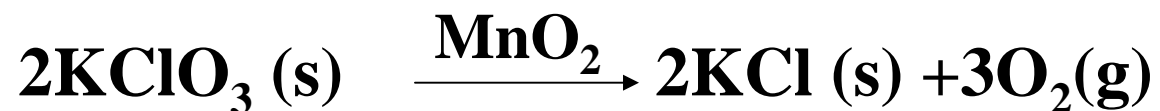


表示法：





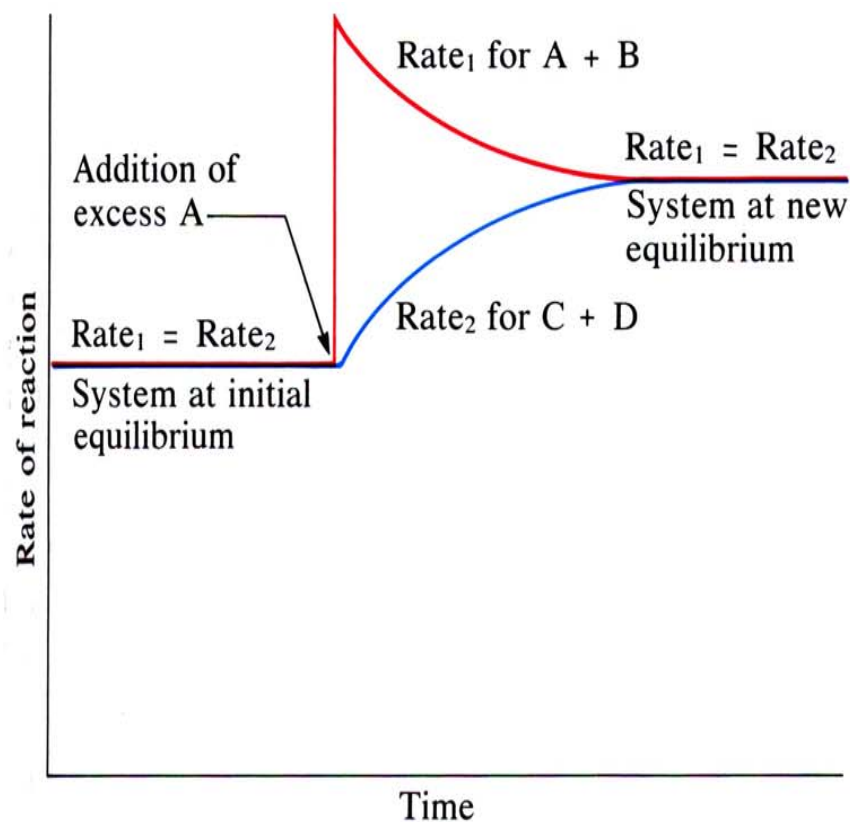
- ◆ 一般反应都有可逆性，但可逆程度有很大差异。通常将可逆程度极微小的反应称为不可逆反应。例如：



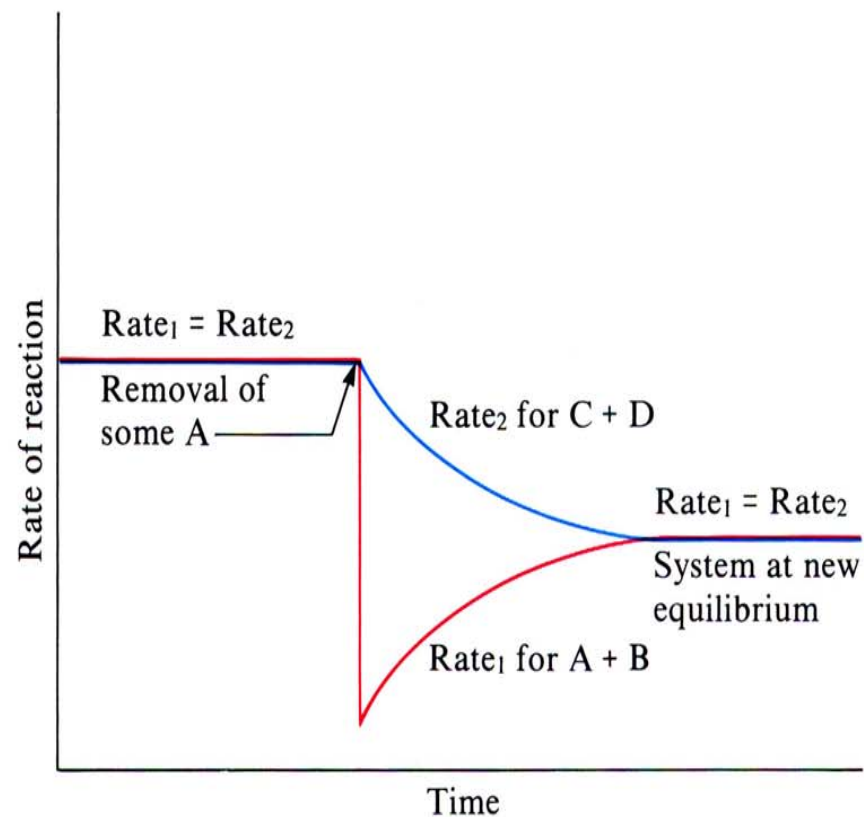


5.2 化学平衡 chemical equilibrium

- ◆ 正逆反应速度相等时体系所处的状态称为化学平衡。
- ◆ 化学平衡的特征：
 1. 系统的宏观组成不再随时间而变；
 2. 化学平衡是一种（正逆反应继续进行的）动态平衡（ $\Delta_r G_m(T) = 0$ ）；
 3. 平衡是自发的。平衡条件变化后，旧的平衡被破坏，常还可以建立起新的平衡（见下页讨论）。



(a)

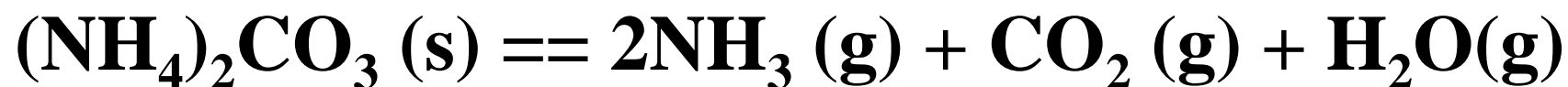


(b)

平衡的破坏与重建



- ◆ 如果反应体系不断和环境交换物质，则可能达不到平衡，如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在开口容器中的热分解





5.3 化学平衡定律

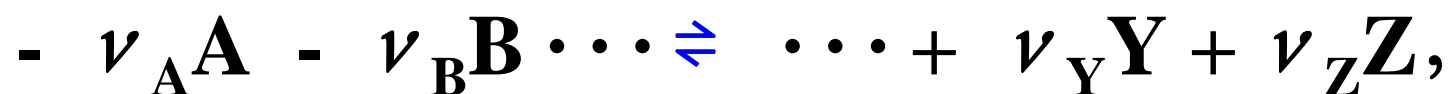
在一定温度下，可逆反应达到平衡时，各生成物的浓度或分压的乘积（各以系数为幂）与各反应物的浓度或分压的乘积（各以系数为幂）之比是一个常数，该常数称为平衡常数 K （大写），而不论初始态各物质的浓度（分压）。但严格一点说这里用到的是活度，见后。推导可以参考P137。



5.4 平衡常数

5.4.1 经验平衡常数 K_c 和 K_p (量纲不定)

◆ 在定温下，反应达到平衡



$$\text{即 } \sum_X \nu_X \mathbf{X} = 0$$

$$K_c = \frac{[\mathbf{Y}]^{\nu_Y} [\mathbf{Z}]^{\nu_Z}}{[\mathbf{A}]^{-\nu_A} [\mathbf{B}]^{-\nu_B}} = \prod_X (c_X)^{\nu_X}$$



$$K_c = \frac{[\text{Y}]^{\nu_Y} [\text{Z}]^{\nu_Z}}{[\text{A}]^{-\nu_A} [\text{B}]^{-\nu_B}} = \prod_{\text{X}} (c_{\text{X}})^{\nu_{\text{X}}}$$

- ◆ 其中：[A]、[B]、[Y]、[Z]分别为相应物质的平衡浓度，单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 ν_A 、 ν_B 、 ν_Y 、 ν_Z 为反应式中相应物质的化学计量数。
- ◆ 对于气相反应，如果用分压 p_{X} 代替浓度 c_{X} ，就可得到 K_p 。



5.4.2 标准平衡常数 K_c^θ ($\neq K_p^\theta$) (无量纲)

$$K_c = \frac{[\text{Y}]^{\nu_Y} [\text{Z}]^{\nu_Z}}{[\text{A}]^{-\nu_A} [\text{B}]^{-\nu_B}} = \prod_{\text{X}} (c_{\text{X}})^{\nu_{\text{X}}} \neq K_c^\theta$$

将上式 K_c 计算公式中的各物质浓度 c_{B} 都除以标准浓度 ($c^\theta = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 即可得到 K_c^θ (未指明温度) ;

同理, 将 K_p 计算公式中的各物质分压 p_{X} 都除以标准分压 ($p^\theta = 100\text{kPa}$) 即可得到 K_p^θ ($\neq K_p$) 。



5.4.3 运用（标准）平衡常数的注意事项

- ◆ 纯液体、固体和稀溶液中的水，浓度（压力）可认为没有随反应变化，不出现在 K^θ 的表达式中；
- ◆ K^θ 的数值与反应方程式的书写形式有关（见下页），也与温度有关，但与浓度、分压无关；
- ◆ 正逆反应的 K^θ 互为倒数。



假设: $K_{c_1}^\theta = 1.60 \times 10^{-5}$



$$K_{c_2}^\theta = 4.00 \times 10^{-3}$$

$$K_{c_1}^\theta \neq K_{c_2}^\theta, \quad K_{c_1}^\theta = (K_{c_2}^\theta)^2$$



5.4.4 (标准) 平衡常数的计算

1. 写反应方程式
2. 写对应平衡常数表达式
3. 合理(方便计算)设定未知数
4. 将含有未知数的各物种平衡浓度带入平衡常数表达式
5. 求解未知数(合理近似, 方便计算)

P136 例5.1、5.2



5.4.5 不同平衡常数的换算（理想气体类）

$$p = \frac{n}{V} RT = cRT$$

$$K_p = \frac{(p)_Y^{\nu_Y} \cdot (p)_Z^{\nu_Z}}{(p)_A^{-\nu_A} \cdot (p)_B^{-\nu_B}} = \frac{(c_Y RT)^{\nu_Y} \cdot (c_Z RT)^{\nu_Z}}{(c_A RT)^{-\nu_A} \cdot (c_B RT)^{-\nu_B}}$$

$$= \frac{(c_Y)^{\nu_Y} \cdot (c_Z)^{\nu_Z}}{(c_A)^{-\nu_A} \cdot (c_B)^{-\nu_B}} (RT)^{\Delta n}$$

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

注意：这里 K_c 的体积单位应该用 m^3 ，如果用常用单位，括号中8.314再乘以1000。

以平衡浓度表示的平衡常数



例: 合成氨反应在500°C建立平衡 $p(\text{NH}_3) = 3.53 \times 10^6 \text{ Pa}$
 , $p(\text{N}_2) = 4.13 \times 10^6 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2) = 12.36 \times 10^6 \text{ Pa}$, 求
 该反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的经验平衡常
 数 K_p , K_c 。

解: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

平衡压力/ $\times 10^6 \text{ Pa}$: 4.13 12.36 3.53

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2}) \cdot (p_{\text{H}_2})^3} = 1.598 \times 10^{-15} (\text{Pa})^{-2}$$

$$\because K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = -2$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{-2}} = 6.60 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \underline{\text{m}}^{-3})^{-2}$$



◆ p 为总压， p_B 为组分B的分压。

$$\therefore p_B = p \cdot x_B$$

$$K_p = \prod_B p_B^{\nu_B} = \prod_B (p x_B)^{\nu_B}$$

$$= p^{\sum \nu_B} \prod_B (x_B)^{\nu_B}$$

$$= K_x p^{\sum \nu_B}$$

[令 $K_x = \prod_B (x_B)^{\nu_B}$]

以摩尔分数表示的平衡常数

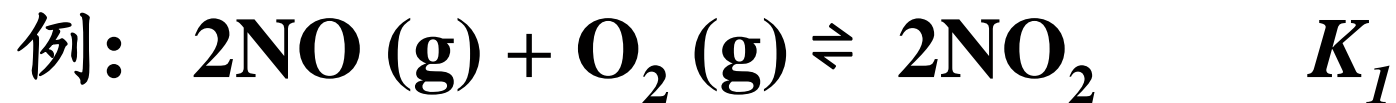


5.5 多重平衡

- ◆ **定义**——在指定条件下，一个反应系统中的某一种（或几种）物质同时参与两个（或两个以上）化学反应，应**分别**达到化学平衡。
- ◆ **多重平衡规则**——对于若干方程式相**加（减）**后的反应，其平衡常数等于分步平衡常数之**积（商）**。

a. 若反应(3) = $a \times$ 反应(1) + $b \times$ 反应(2), 则 $K_3 = K_1^a K_2^b$;

b. 若反应(3) = $a \times$ 反应(1) - $b \times$ 反应(2), 则 $K_3 = K_1^a / K_2^b$ 。



例:



$$K = K_1 / K_2$$



5.6 标准平衡常数与标准自由能变

- ◆ 实际体系中各物质不可能都处于标准状态，用非标准状态下的自由能变 $\Delta_r G_m(T)$ （无上标）判据才能得到符合实际的结论。表达 $\Delta_r G_m(T)$ 与 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 之间关系的公式叫**化学反应等温式**（推证略）：

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + 2.303RT \lg \frac{\{p(C)/p^\theta\}^c \cdot \{p(D)/p^\theta\}^d}{\{p(A)/p^\theta\}^a \cdot \{p(B)/p^\theta\}^b}$$

$$\text{定义 } \frac{\{p(C)/p^\theta\}^c \cdot \{p(D)/p^\theta\}^d}{\{p(A)/p^\theta\}^a \cdot \{p(B)/p^\theta\}^b} = Q_P$$



上式对数项中的 Q_P 叫做**反应商**（液体用 Q_c ），与标准平衡常数的区别是这里采用的是任意时刻的状态。达到平衡状态后 $\Delta_r G_m(T) = 0$ ，可得：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta(T) &= -2.303RT \lg Q \\ &= -2.303RT \lg K^\theta\end{aligned}$$

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

因此可以通过上面公式计算 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ ，从而求解 K^θ （P140 例5.3：lg—ln）。标态下的自发反应 K^θ 大于1。



$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + 2.303RT \lg Q$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = -2.303RT \lg K^\theta$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m(T) &= -2.303RT \lg K^\theta + 2.303RT \lg Q \\ &= 2.303RT \lg\left(\frac{Q}{K^\theta}\right) \end{aligned}$$

∴ Q/K^θ 可作反应方向的判据:

$Q < K^\theta$ 反应正向推进

$Q = K^\theta$ 体系处于平衡状态

$Q > K^\theta$ 反应逆向推进

P143 例5.4



能否用标态下的数据来大致估计非标态下反应的大致方向（不是速度与进度）？

根据实践经验，一般认为：

- ① $\Delta_r G_m^\theta(T) \leq -40 \text{ kJ/mol}$, $K \geq 10^{+7}$, 反应自发
- ② $\Delta_r G_m^\theta(T) \geq +40 \text{ kJ/mol}$, $K \leq 10^{-7}$, 反应不可能，逆反应自发
- ③ $-40 \text{ kJ/mol} \leq \Delta_r G_m^\theta(T) \leq +40 \text{ kJ/mol}$, $10^{-7} \leq K \leq 10^{+7}$, 难说，可通过改变条件来促进反应进行

P143 例5.5



5.7 化学平衡的移动

5.7.1 浓度（或分压）对化学平衡的影响

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = 2.303RT \lg\left(\frac{Q_{\text{p}}}{K^{\theta}}\right)$$

- ◆ 系统达到平衡时， $Q_{\text{p}} = K^{\theta}$ ，增加反应物的浓度或压力，或者减小生成物的浓度或压力，则 $Q < K^{\theta}$ （从而 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} < 0$ ），反应向正向进行。



- ◆ 因此，可以通过取走生成物来提高反应物的转化率，这在工业上常常采用。合成氨（高温、移走生成物）
- ◆ P145 例5.6（平衡常数不变、转化率变、便宜的多加）。



5.7.2 (总) 压力对化学平衡的影响

- ◆ 对于只有液体或固体参与的反应，压力对平衡的影响可忽略不计；
- ◆ 对于有气体参与的反应，增加平衡时的总压力，化学平衡向气体总量缩小的方向移动（从 K_p^θ 及 K_p 不变可以推证），反之亦然。气体总量不变则平衡不变。
- ◆ 改变某气体的分压力的效果即5.7.1。



5.7.3 温度对化学平衡的影响

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

$$\begin{aligned}\Rightarrow \lg K^\ominus &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{2.303RT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{2.303RT} \\ &= -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{2.303R}\end{aligned}$$

$$\lg \frac{K_{T_1}^\ominus}{K_{T_0}^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0}$$

上式被称为 van't Hoff 方程式。



$$\lg \frac{K_{T_1}^\ominus}{K_{T_0}^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0}$$

◆ van't Hoff方程式说明:

- 对于吸热反应 ($\Delta_r H_m^\ominus > 0$), T 升高, K^\ominus 增大
- 对于放热反应 ($\Delta_r H_m^\ominus < 0$), T 升高, K^\ominus 减小。

◆ van't Hoff方程式还可用于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 K^\ominus 求解。



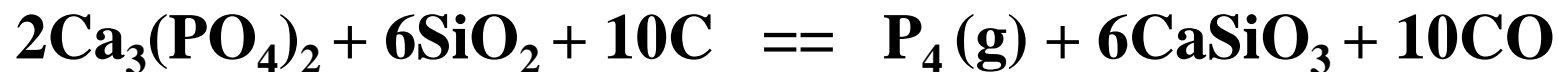
勒夏特列原理 (Le Chatelier's principle)

- ◆ 如果对平衡系统施加外力，则平衡将沿着减小外力的影响的方向移动。



5.8 耦合反应

- ◆ **定义**——一般认为，体系中的两个反应，如果一个的某产物成为另一个的反应物，称两反应耦合。
- ◆ **应用**——可以改变平衡的位置，甚至促使原来不能进行的反应得以进行。



- ◆ 单独的还原反应



$\Delta G^\theta = 2805 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (25°C) , $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1400°C) , 都远大于零。

- ◆ 而 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ (造渣反应)

$\Delta G^\theta = -92.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (25°C) , $-91.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1400°C) 。

- ◆ 这时总反应的 ΔG_q 在 25°C 和 1400°C 时分别为 $2252 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-432.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。高温 (电弧炉) 中原来不能进行的反应就能进行了。



- ◆ P158: 28 求 K_p^θ
- ◆ 已知反应 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $K_c^\theta = 0.5$ (1273K)。若起始浓度 $c_{\text{CO}} = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问:
 - (1) 反应物、生成物的平衡浓度各是多少?
 - (2) CO的转化率是多少?
 - (3) 增加FeO的量, 对平衡有什么影响?
- ◆ P155: 3、11求 K_p^θ 、21