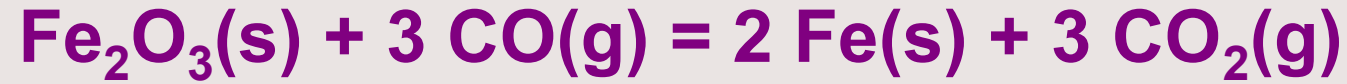




4.1.1 化学平衡基本特征



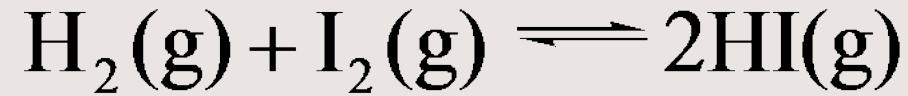
- 炼一吨 **Fe** 需多少焦炭 (**C**) ?



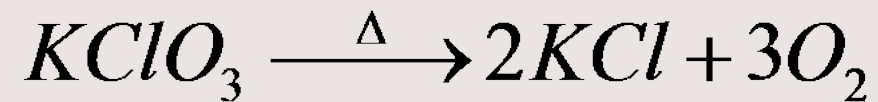
- 是否全部**C(s)** 能转化成**CO(g)**，全部**Fe₂O₃(s)** 和**CO** 能全部转化成**Fe(s)** 和 **CO₂(g)**?

大多数化学反应都是可逆。

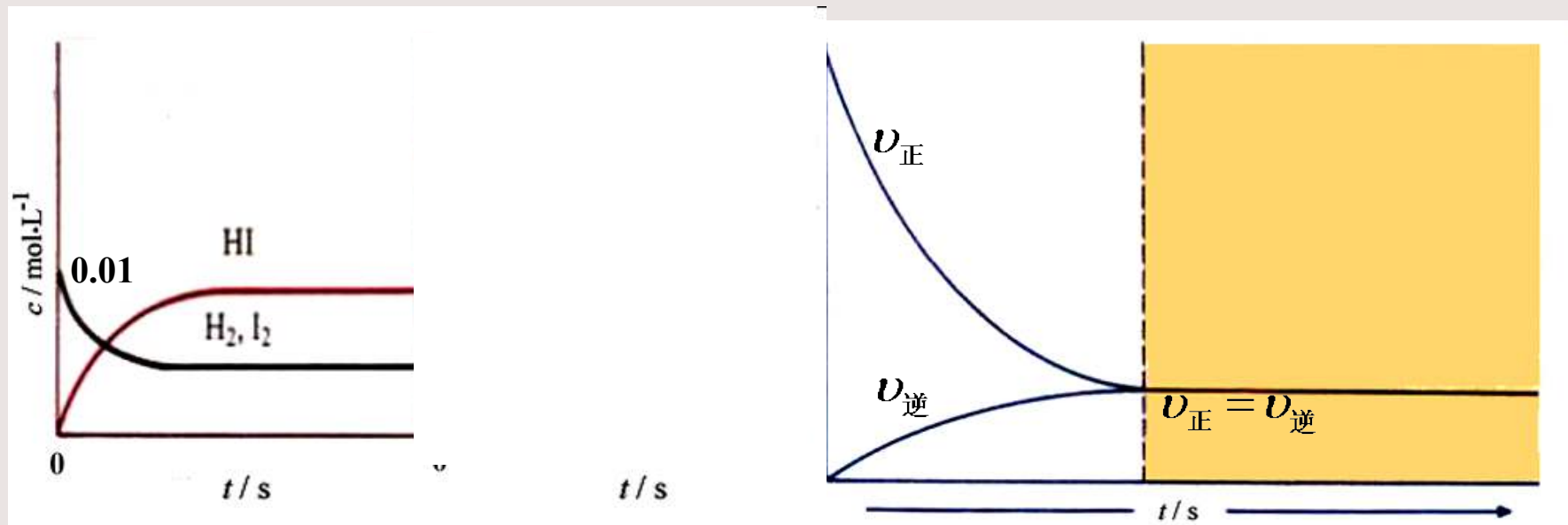
1. 可逆反应：在一定条件下，既能向正方向进行又能向逆方向进行反应。



2. 不可逆反应：逆反应进行程度很微小，以致能够忽略。



大多数化学反应都是可逆。比如：



反应开始： $c(\text{H}_2), c(\text{I}_2)$ 较大, $c(\text{HI}) = 0$, $v_{\text{正}}$ 较大, $v_{\text{逆}}$ 为 0；反应进行： $c(\text{H}_2), c(\text{I}_2)$ 减小, $v_{\text{正}}$ 减小, $c(\text{HI})$ 增大, $v_{\text{逆}}$ 增大；某一时刻： $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，系统组成不变，
达到平衡状态

化学平衡:

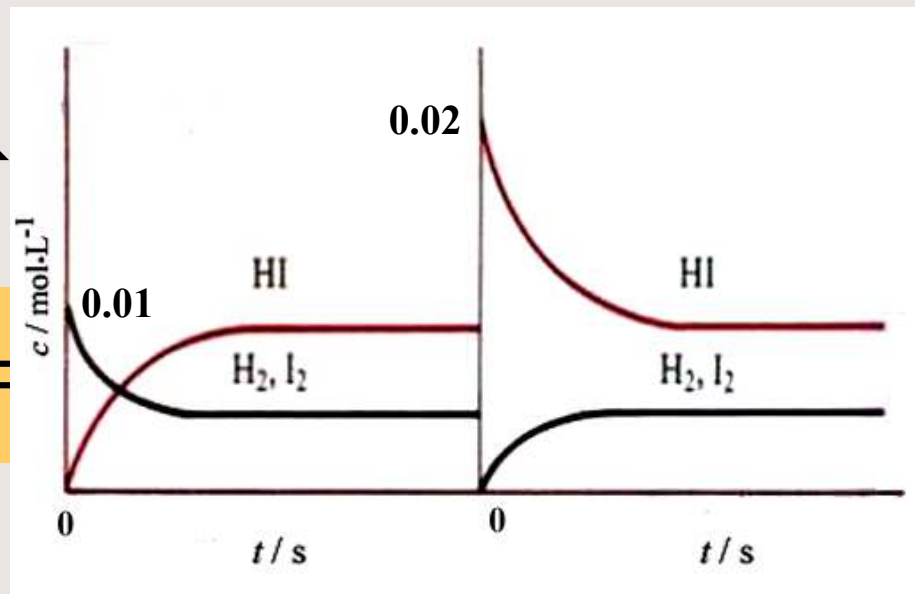
在一定条件下

平衡状态:

$$v_{\text{正}} =$$

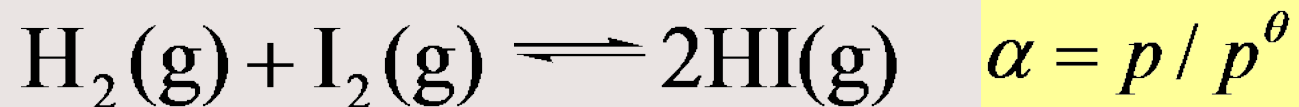
特征:

- (1) 系统组成不再随时间而变。化学平衡是动态平衡。与路径无关。
- (2) 化学平衡是暂时平衡。
- (3) 到达平衡是可逆反应进行最大程度。



4.1.2 标准平衡常数表示式

1. 对于气相反应:



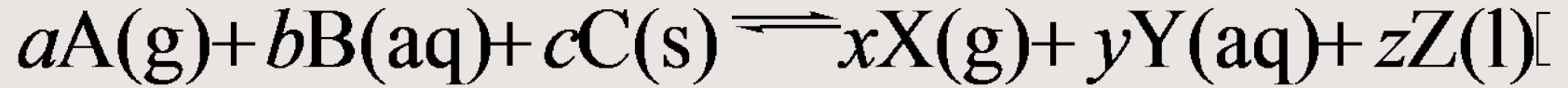
$$K^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]} \quad p^\theta = 100\text{Kpa}$$

2. 对于溶液中反应: $\alpha = C / C^\theta \quad C^\theta = 1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$



$$K^\ominus = \frac{[c(\text{Sn}^{4+} / c^\ominus)][c(\text{Fe}^{2+} / c^\ominus)]^2}{[c(\text{Sn}^{2+} / c^\ominus)][c(\text{Fe}^{3+} / c^\ominus)]^2}$$

3.对于普通化学反应:

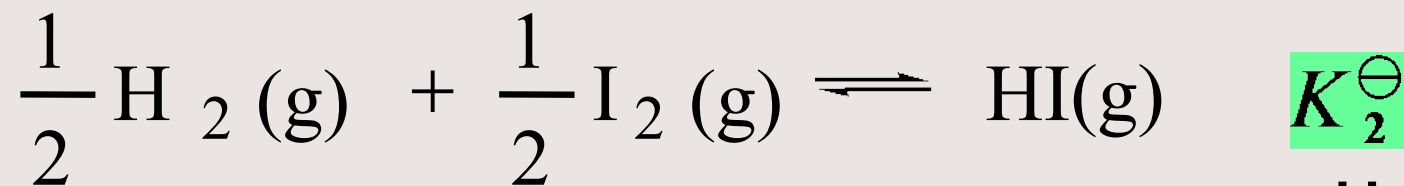


$$K^{\ominus}=\frac{[p(X)/p^{\ominus}]^x[c(Y)/c^{\ominus}]^y}{[p(A)/p^{\ominus}]^a[c(B)/c^{\ominus}]^b}$$

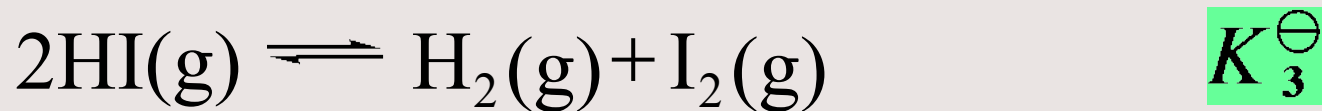
- * K^{\ominus} 是温度函数，与浓度、分压无关。
- * 浓度、分压必须是平衡时 C_B 或 p_B 。
- * 标准平衡常数表示式必须与化学反应计量式相对应。



$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}$$



$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus]^{1/2}[p(\text{I}_2) / p^\ominus]^{1/2}} = \frac{K_1^\ominus}{(K_1^\ominus)^{1/2}}$$



反应计量式乘以 m ($m \neq 0$) ,
则标准平衡常数由 K 变为 $(K)^m$

$$\frac{K_1^\ominus}{(K_1^\ominus)^{-1}}$$

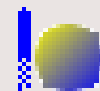
4.多重平衡原理：假如某反应能够由几个反应相加（或相减）得到，这该反应平衡常数等于几个反应平衡常数之积（之商）。

反应（3）=反应（1）+ 反应（2）

$$K_3^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta$$

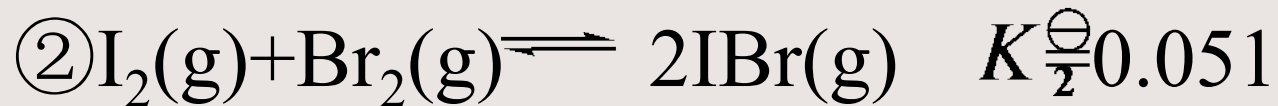
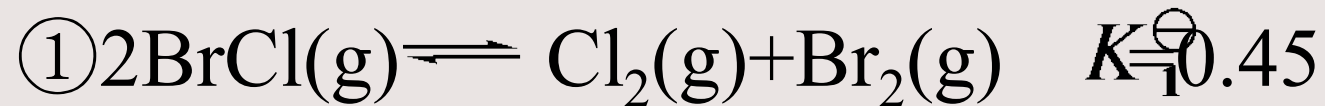
反应（4）=反应（1）- 反应（2）

$$K_4^\theta = \frac{K_1^\theta}{K_2^\theta}$$

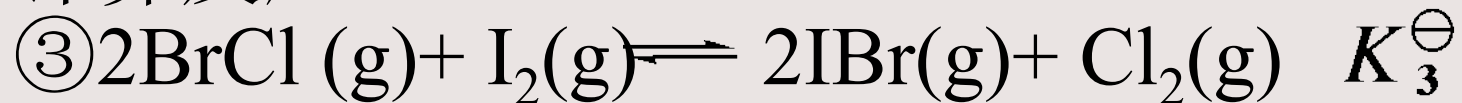


多重平衡原理：假如某反应能够由几个反应相加（或相减）得到，这该反应平衡常数等于几个反应平衡常数之积（之商）。

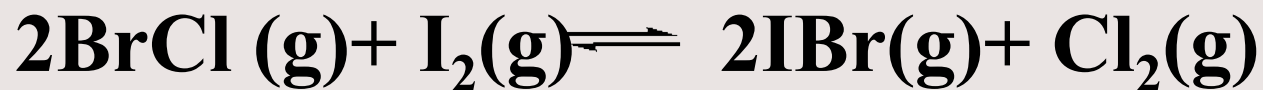
例题：已知25℃时反应



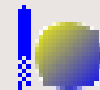
计算反应



解：反应① + ②得：



$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus = 0.45 \times 0.051 = 0.023$$



平衡常数书写注意事项

(1) 反应方程式书写不一样，平衡常数值不一样。

如：273 k 时，反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

$$K_c = 0.36,$$

则反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

$$K' = 1/K_c = 1/0.36 = 2.78$$

反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = 0.5 \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

$$K'' = (1/K_c)^{0.5} = (1/0.36)^{0.5} = 1.7$$

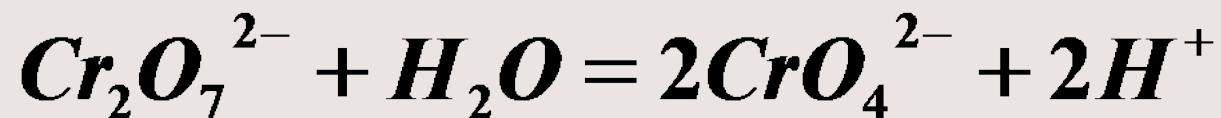
∴ 书写和计算时都要用与方程式相对应平衡常数。

(2) 纯液体、纯固体参加反应时，其浓度（或分压）可认为是常数，均不写进平衡常数表示式中。



$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta}{p_{\text{H}_2} / p^\theta}$$

(3) 假如稀溶液中 H_2O 参加反应，则 H_2O 不计入表示式



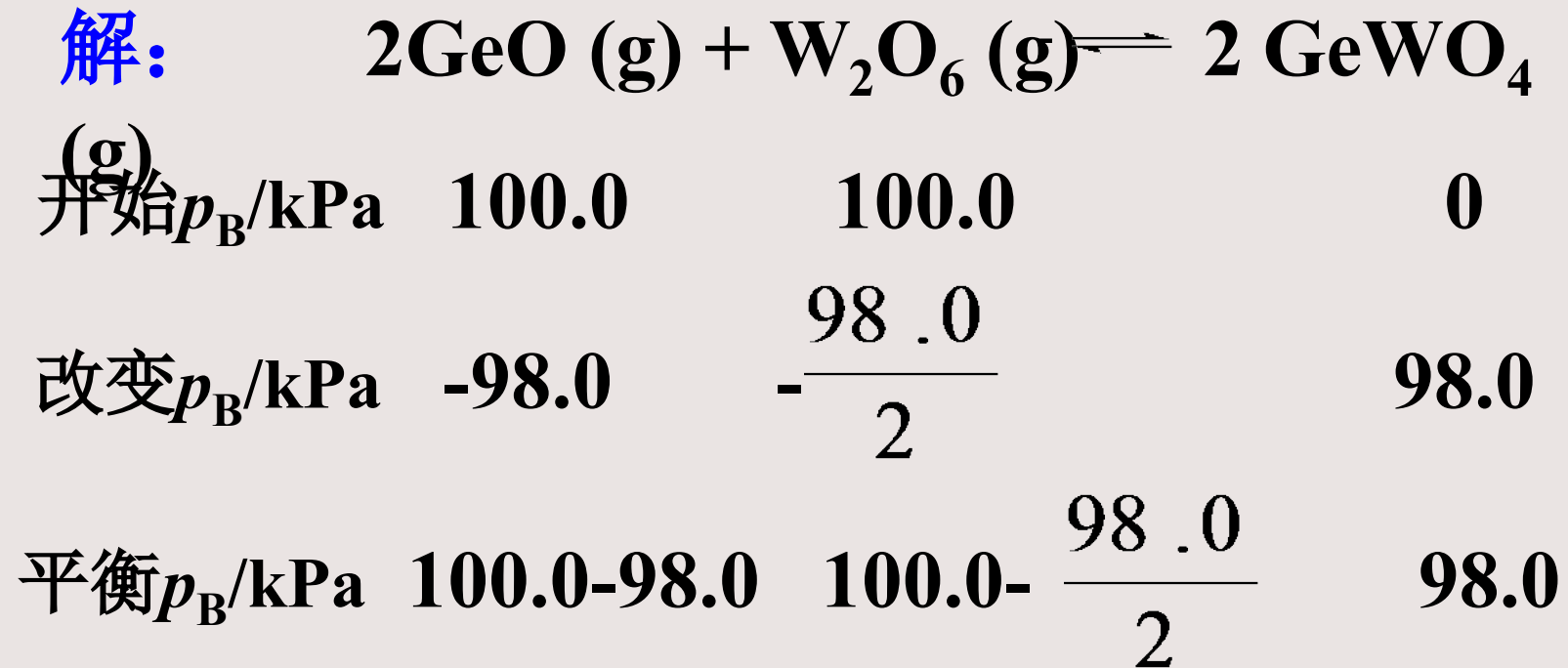
$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

4.1.3 标准平衡常数试验测定

例题：恒温恒容下， $\text{GeO}(\text{g})$ 与 $\text{W}_2\text{O}_6(\text{g})$ 反应生成 $\text{GeWO}_4(\text{g})$ ：



若反应开始时， GeO 和 W_2O_6 分压均为 100.0kPa ，平衡时 $\text{GeWO}_4(\text{g})$ 分压为 98.0kPa 。求平衡时 GeO 和 W_2O_6 分压以及反应标准平衡常数。



$$p(\text{GeO}) = 100.0 \text{ kPa} - 98.0 \text{ kPa} = 2.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{W}_2\text{O}_6) = 100.0 \text{ kPa} - \frac{98.0}{2} \text{ kPa} = 51.0 \text{ kPa}$$



(g)

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{GeWO}_4)/p^\ominus]^2}{[p(\text{GeO})/p^\ominus]^2 [p(\text{W}_2\text{O}_6)/p^\ominus]}$$

$$= \frac{(98.0/100)^2}{(2.0/100)^2 (51.0/100)} = 4.7 \times 10^3$$



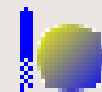
4.2.1 判断反应程度

K^\ominus 愈大，反应进行得愈完全；

K^\ominus 愈小，反应进行得愈不完全；

K^\ominus 不太大也不太小(如 $10^{-3} < K^\ominus < 10^3$),

反应物部分地转化为生成物。



平衡时恒容下:

$$\alpha = \frac{\text{反应物（初始平衡）浓度}}{\text{反应物初始浓度}} \times 100\%$$

例如:

$$\alpha(\text{GeO}) = \frac{(100.0 - 2.0) \text{ kPa}}{100.0 \text{ kPa}} \times 100\% = 98\%$$

$$\alpha(\text{W}_2\text{O}_6) = \frac{(100.0 - 51.0) \text{ kPa}}{100.0 \text{ kPa}} \times 100\% = 49\%$$



4.2.2 预测反应方向

反应商:

对于普通化学反应:



任意状态下:

$$J \stackrel{\text{def}}{=} \frac{[p_i(\text{X}) / p^\ominus]^x [c_i(\text{Y}) / c^\ominus]^y}{[p_i(\text{A}) / p^\ominus]^a [c_i(\text{B}) / c^\ominus]^b}$$

任意条件下各物浓度之比，叫离子积或反应商，不是常数。

反应商判据:

$$J < K^{\ominus}$$

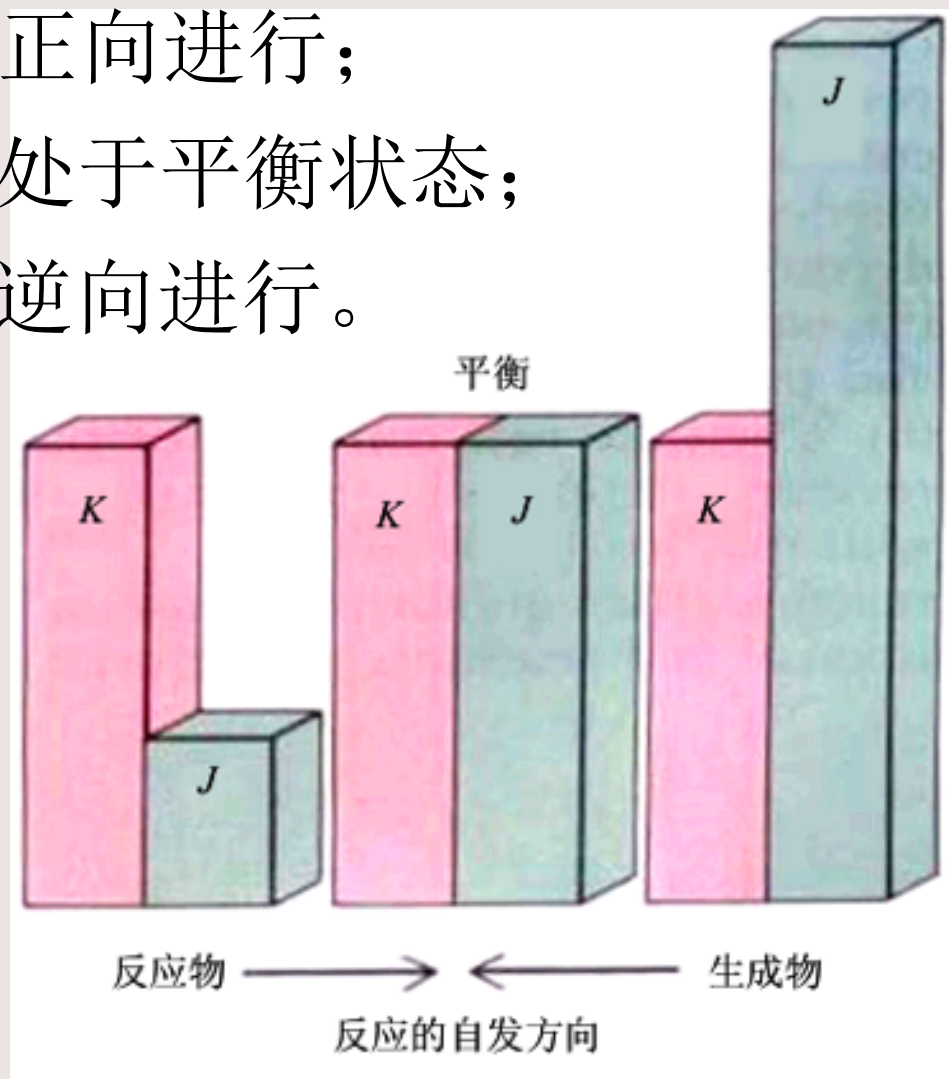
反应正向进行;

$$J = K^{\ominus}$$

系统处于平衡状态;

$$J > K^{\ominus}$$

反应逆向进行。



4.2.3 计算平衡组成

例题： 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$
在恒温恒容条件下进行, 373K 时 $K^\ominus = 1.5 \times 10^8$
反应开始时 $c_0(\text{CO}) = 0.0350 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c_0(\text{Cl}_2) = 0.0270 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{COCl}_2) = 0$ 。计算
373K 反应到达平衡时各物种分压和 CO 平衡
转化率。

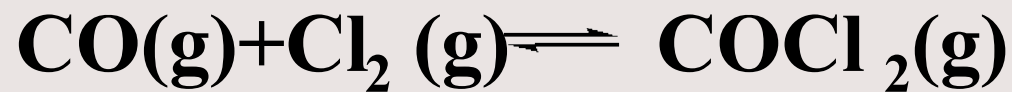
解： $pV = nRT$ 因为 T 、 V 不变, $p \propto n_B$

$$p(\text{B}) = c(\text{B})RT$$

$$p_0(\text{CO}) = (0.0350 \times 8.314 \times 373) \text{ kPa} = 108.5 \text{ kPa}$$

$$p_0(\text{Cl}_2) = (0.0270 \times 8.314 \times 373) \text{ kPa} = 83.7 \text{ kPa}$$

解:



开始 $c_{\text{B}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.0350	0.0270	0
开始 p_{B}/kPa	108.5	83.7	0
假设 Cl_2 全部转化	108.5-83.7	0	83.7
又设 COCl_2 转化 x	x	x	$-x$
平衡 p_{B}/kPa	24.8+ x	x	83.7- x

$$K^{\ominus} = \frac{p(\text{COCl}_2)/p^{\ominus}}{[p(\text{CO})/p^{\ominus}][p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}]} = \frac{(83.7-x)/100}{\left(\frac{24.8+x}{100}\right)\left(\frac{x}{100}\right)}$$
$$= 1.5 \times 10^8$$

因为 K^\ominus 很大, x 很小,

假设 $83.7-x \approx 83.7$, $24.8+x \approx 24.8$ 。

$$\frac{83.7 \times 100}{24.8x} = 1.5 \times 10^8 \quad x = 2.3 \times 10^{-6}$$

平衡时: $p(\text{CO})=24.8\text{kPa}$, $p(\text{Cl}_2)=2.3 \times 10^{-6}\text{kPa}$

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CO}) &= \frac{p(\text{COCl}_2) - p_{\text{eq}}(\text{CO})}{p_0(\text{CO})} \\ &= \frac{108.5 - 24.8}{108.5} \times 100\% \\ &= 77.1\% \end{aligned}$$



化学平衡移动：当外界条件改变时，化学反应从一个平衡状态转变到另一个平衡状态过程。



4.3.1 Le Chatelier 原理

1848年，法国科学家Le Chatelier 提出：

假如改变平衡系统条件之一（浓度、压力和温度），平衡就向能减弱这种改变方向移动。

Le Chatelier原理只适合用于处于平衡状态系统。



在恒温下增加反应物浓度或减小生成物浓度，平衡向正反应方向移动；相反，降低反应物浓度或增大生成物浓度，平衡向逆反应方向移动。

压强改变只是对那些反应前后气体分子数目有改变反应有影响；在恒温下，增大压强，平衡向气体分子数目降低方向移动，减小压强，平衡向气体分子数目增加方向移动。

当温度升高时，平衡向吸热方向移动；降温时平衡向放热方向移动。

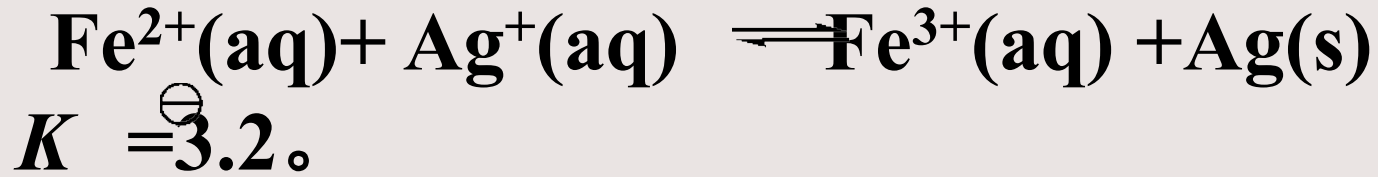
4.3.2 浓度对化学平衡影响

对于溶液中化学反应，平衡时， $J = K^{\ominus}$

当 $c(\text{反应物})$ 增大或 $c(\text{生成物})$ 减小时，
 $J < K^{\ominus}$ 平衡向正向移动。

当 $c(\text{反应物})$ 减小或 $c(\text{生成物})$ 增大时，
 $J > K^{\ominus}$ 平衡向逆向移动。

例题：25°C时，反应



(1) 当 $c(\text{Ag}^{+}) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时反应向哪一方向进行？

(2) 平衡时, Ag^{+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 浓度各为多少？

(3) Ag^{+} 转化率为多少？

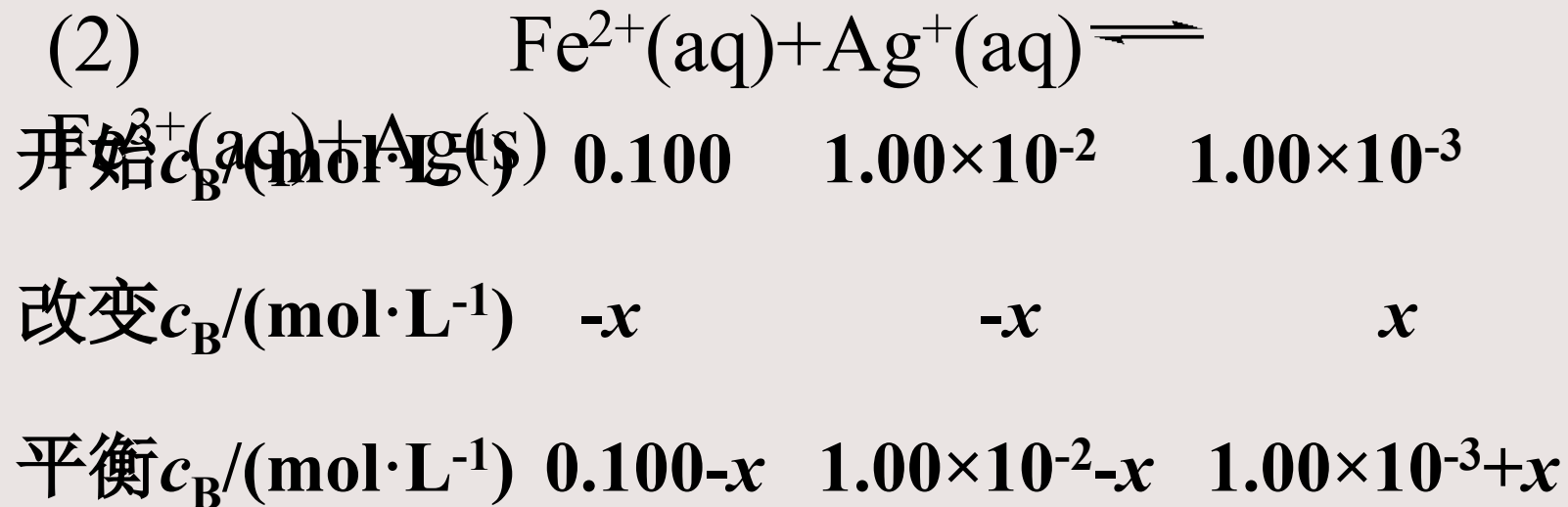
(4) 假如保持 Ag^{+} , Fe^{3+} 初始浓度不变, 使 $c(\text{Fe}^{2+})$

增大至 $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 Ag^{+} 转化率。

解: (1) 计算反应商, 判断反应方向

$$J = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) / c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{2+}) / c^{\ominus}][c(\text{Ag}^{+}) / c^{\ominus}]}$$
$$= \frac{1.00 \times 10^{-3}}{0.100 \times 1.00 \times 10^{-2}} = 1.00$$

$J < K^{\ominus}$, 反应正向进行。



$$K^{\ominus} = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) / c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{2+}) / c^{\ominus}] [c(\text{Ag}^{+}) / c^{\ominus}]}$$

$$3.2 = \frac{1.00 \times 10^{-3} + x}{(0.100 - x)(1.00 \times 10^{-2} - x)}$$

$$3.2x^2 - 1.352x + 2.2 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = 1.6 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{Ag}^{+}) = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

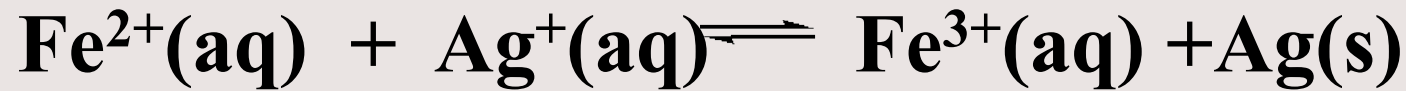
$$c(\text{Fe}^{2+}) = 9.84 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3)求 Ag^+ 转化率

$$\begin{aligned}\alpha_1(\text{Ag}^+) &= \frac{c_0(\text{Ag}^+) - c_{\text{eq}}(\text{Ag}^+)}{c_0(\text{Ag}^+)} \\ &= \frac{1.6 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-2}} \times 100\% \\ &= 16\%\end{aligned}$$

(4) 设到达新平衡时 Ag^+ 转化率为 α_2



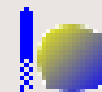
平衡 II 0.300- $1.00 \times 10^{-2} \times$ $1.00 \times 10^{-3} +$
 $c_{\text{B}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $(1.00 - 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2)$ $(1.00 + 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2)$

$$3.2 = \frac{1.00 \times 10^{-3} + 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2}{(0.300 - 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2)[1.00 \times 10^{-2} (1 - \alpha_2)]}$$

$$\alpha_2 = 43\%$$

$$\alpha_2(\text{Ag}^+) > \alpha_1(\text{Ag}^+)$$

说明平衡向右移动。



4.3.3 压力对化学平衡影响

1.部分物种分压改变

假如保持温度、体积不变，增大反应物分压或减小生成物分压，使 J 减小，造成 $J < K$ ，平衡向正向移动。反之，减小反应物分压或增大生成物分压，使 J 增大，造成 $J > K$ ，平衡向逆向移动。

2. 体积改变引发压力改变

对于有气体参加化学反应



$$\text{平衡时, } K^{\ominus} = \frac{[p(\text{Y})/p^{\ominus}]^y [p(\text{Z})/p^{\ominus}]^z}{[p(\text{A})/p^{\ominus}]^a [p(\text{B})/p^{\ominus}]^b}$$

恒温下压缩为原体积的 $x(x > 1)$ 时

$$J = \frac{[xp(\text{Y})/p^{\ominus}]^y [xp(\text{Z})/p^{\ominus}]^z}{[xp(\text{A})/p^{\ominus}]^a [xp(\text{B})/p^{\ominus}]^b}$$

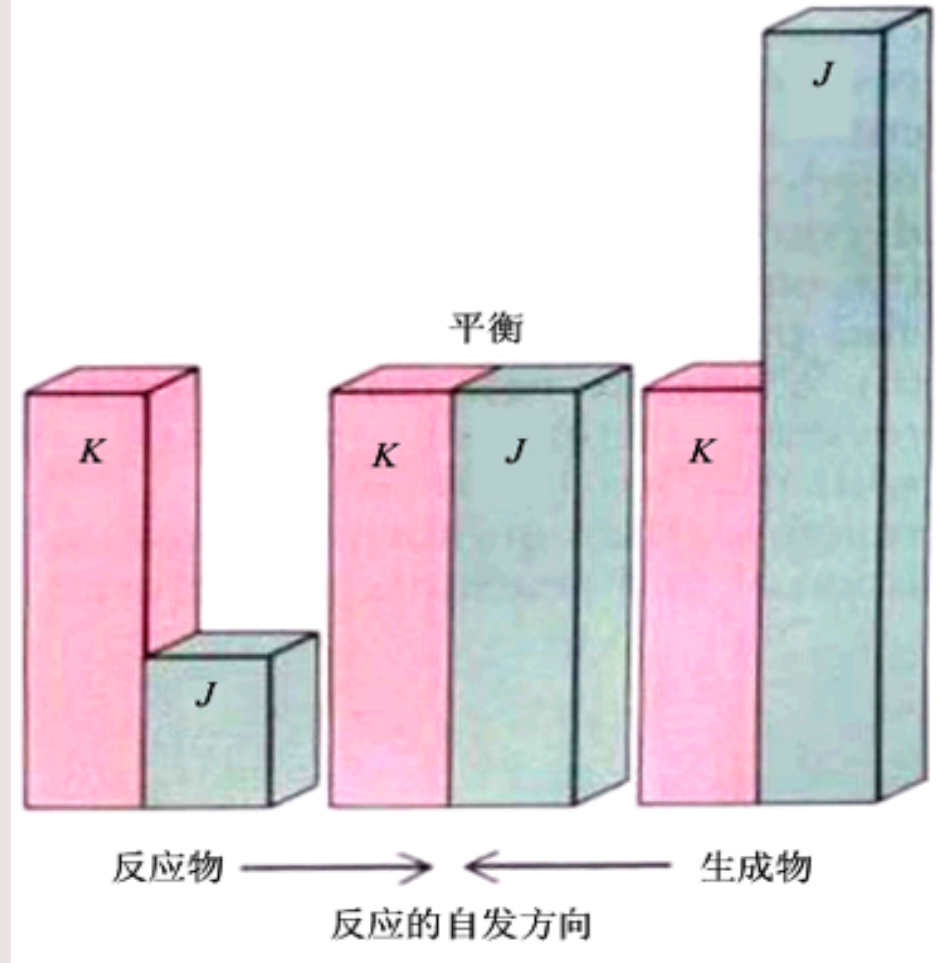
$$J = x^{\sum \nu_{\text{B}}} K^{\ominus}$$

$$J = x^{\sum \nu_B} K^{\ominus}$$

对于气体分子数增加反应， $\sum \nu_B > 0$ ， $x^{\sum \nu_B} > 1$ ， $J > K$ ， \ominus 平衡向逆向移动，即向气体分子数减小方向移动。

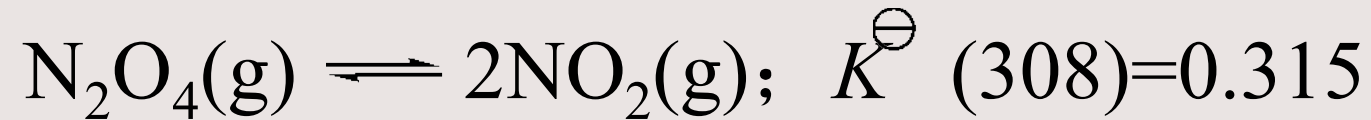
对于气体分子数减小反应， $\sum \nu_B < 0$ ， $x^{\sum \nu_B} < 1$ ， $J < K$ ， \ominus 平衡向正向移动，即向气体分子数减小方向移动。

对于反应前后气体分子数不变反应， $\sum \nu_B = 0$ ， $x^{\sum \nu_B} = 1$ ， $J = K$ ， \ominus 平衡不移动。



假如改变平衡系统条件之一（浓度、压力和温度），平衡就向能减弱这种改变方向移动。

例题：某容器中充有 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 和 $\text{NO}_2(\text{g})$ 混合物， $n(\text{N}_2\text{O}_4):n(\text{NO}_2)=10.0:1.0$ 。在308K，0.100MPa条件下，发生反应：

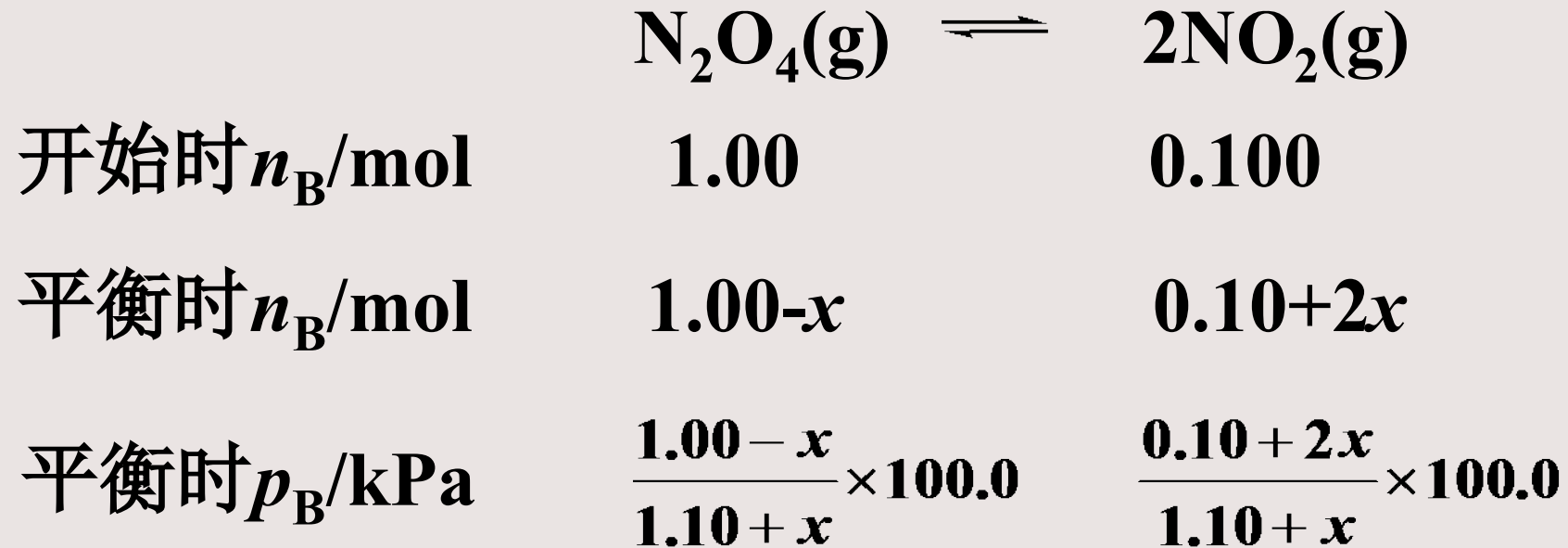


(1)计算平衡时各物质分压；

(2)使该反应系统体积减小到原来1/2，反应在308K，0.200MPa条件下进行，平衡向何方移动？在新平衡条件下，系统内各组分分压改变了多少？

解：(1)反应在恒温恒压条件下进行。

以1molN₂O₄为计算基准。



$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2}{[p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\ominus}]} = \frac{\left(\frac{0.10+2x}{1.10+x}\right)^2}{\frac{1.00-x}{1.10+x}} = 0.315$$

$$4.32x^2 + 0.432x - 0.337 = 0$$

$$x = 0.234$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1.00 - 0.234}{1.10 + 0.234} \times 100.0 \text{ kPa} = 57.4 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{0.10 + 2 \times 0.234}{1.10 + 0.234} \times 100.0 \text{ kPa} = 42.6 \text{ kPa}$$

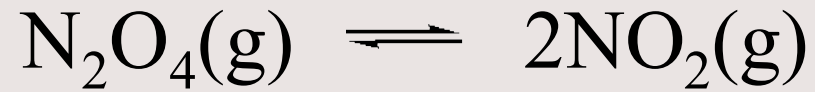
(2) 压缩后， $p_{\text{总}} = 200.0 \text{ kPa}$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \times 57.4 \text{ kPa} = 114.8 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = 2 \times 42.6 \text{ kPa} = 85.2 \text{ kPa}$$

$$J = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\theta]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\theta} = \frac{(85.2/100)^2}{(114.8/100)} = 0.632$$

$J > K^\ominus$, 平衡向逆向移动



开始时 n_{B}/mol	1.00	0.100
平衡(II)时 n_{B}/mol	1.00-y	0.10+2y

平衡(II)时 p_{B}/kPa	$\frac{1.00-y}{1.10+y} \times 200.0$	$\frac{0.10+2y}{1.10+y} \times 200.0$
-----------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------

$$0.315 = \frac{\left(\frac{0.10+2y}{1.10+y} \times 2 \right)^2}{\frac{1.00-y}{1.10+y} \times 2}$$

$$8.32y^2 + 0.832y - 0.327 = 0$$

$$y = 0.154$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1.00 - 0.154}{1.10 + 0.154} \times 200.0 \text{ kPa} = 135 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = (200.0 - 135) \text{ kPa} = 65 \text{ kPa}$$

$$\Delta p(\text{N}_2\text{O}_4) = (135 - 57.4) \text{ kPa} = 78 \text{ kPa}$$

$$\Delta p(\text{NO}_2) = (65 - 42.6) \text{ kPa} = 22 \text{ kPa}$$

平衡逆向移动。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/417003054010006141>