

# 第6章 化学平衡常数

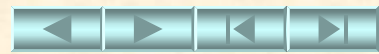
6-1 化学平衡状态

6-2 平衡常数

6-3 浓度对化学平衡的影响

6-4 压力对化学平衡的影响

6-5 温度对化学平衡的影响



## 本章教学要点:

- 1、掌握实验平衡常数(经验平衡常数)与相对平衡常数(热力学平衡常数)间的区别.
- 2、掌握有关平衡常数的计算
- 3、掌握化学反应等温式 $\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln J$ 的意义及应用. 其中,  $\Delta_r G$  是非标准状态下的反应自由能,  $\Delta_r G^\theta$  是标准状态下的反应自由能,  $J$ 为相对反应商
- 4、掌握 $J/K^\theta$ 作为过程判据的方法.
- 5、掌握平衡移动原理及其应用.
- 6、进一步理解平衡常数的热力学意义, 明确化学平衡常数与热力学函数的关系;  $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K^\theta$

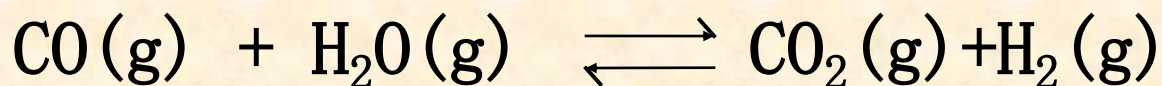


## 6-1 化学平衡状态

### 化学反应研究的重要问题

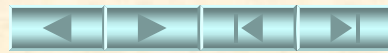
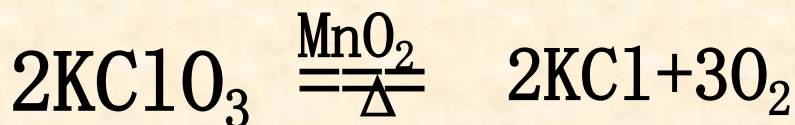
- (1) 反应的方向性；(热力学问题)
- (2) 反应的转化率，化学平衡问题；(热力学问题)
- (3) 反应所需时间，反应的速率，反应的机理；(动力学问题)

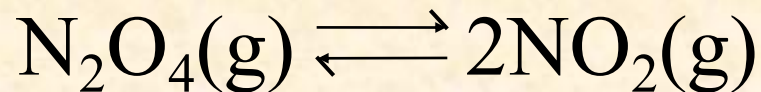
在同一条件下，既能向正反应方向进行，又能向逆反应方向进行的反应，称为可逆反应。



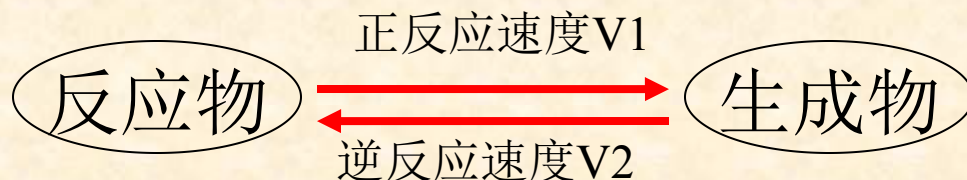
习惯上，把从左到右进行的反应称为正反应，把从右到左进行的反应称为逆反应。

只能向一个方向进行到底的反应称为不可逆反应。





在一定条件下，可逆反应中，正、逆反应速度相等，各物质的浓度不再随时间而改变的状态称为化学平衡(动力学)。

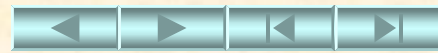


$V_1 > V_2$ : 反应正向进行

$V_1 < V_2$ : 反应逆向进行

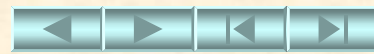
$V_1 = V_2$ : 化学平衡状态

$V_1 \gg V_2$ : 不可逆反应



# 化学平衡特点

1. 只有在恒温条件下，封闭体系中进行的可逆反应，才能建立化学平衡，这是建立化学平衡的**前提**。
2. 正逆反应速度相等是化学平衡建立的**条件**。
3. 平衡状态是封闭体系中可逆反应进行的最大限度，各物质浓度都不再随时间改变，这是建立平衡的**标志**。
4. 化学平衡是**有条件的平衡**。当外界因素改变时，正、逆反应速度发生变化，原有平衡将受到破坏，直到建立新的动态平衡。
5. 一可逆反应，只要条件不变无论是从正向还是逆向达到平衡状态，其组成和性质都完全相同。





## 6-2 平衡常数

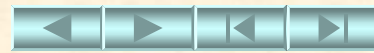
### 一、标准平衡常数

从热力学观点来说，处于平衡体系的反应，其  $\Delta G=0$ 。

即：  $\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln J = 0$  （范特霍夫等温方程）

$$\Delta G^\theta(T) = -RT \ln K^\theta$$

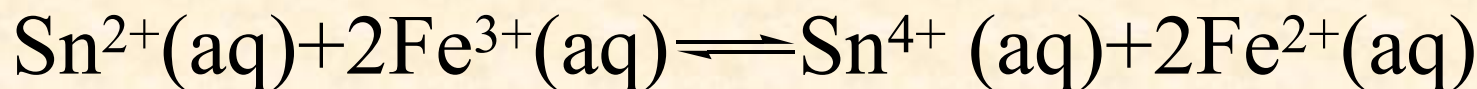
$K^\theta$  称为标准平衡常数



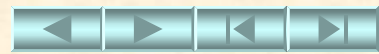
对溶液反应  $aA(aq) + bB(aq) = gG(aq) + hH(aq)$  平衡时:

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{[G]}{C^{\ominus}}\right)^g \left(\frac{[H]}{C^{\ominus}}\right)^h}{\left(\frac{[A]}{C^{\ominus}}\right)^a \left(\frac{[B]}{C^{\ominus}}\right)^b} \quad C^{\ominus}: \text{标准浓度 } 1\text{mol/L}$$

如:

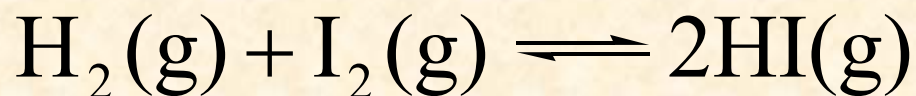


$$K^{\ominus} = \frac{[c(\text{Sn}^{4+}/c^{\ominus})][c(\text{Fe}^{2+}/c^{\ominus})]^2}{[c(\text{Sn}^{2+}/c^{\ominus})][c(\text{Fe}^{3+}/c^{\ominus})]^2}$$



对气相反应  $aA(g) + bB(g) = gG(g) + hH(g)$  平衡时:

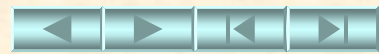
$$K^\theta = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\theta}\right)^g \left(\frac{p_H}{p^\theta}\right)^h}{\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^b} \quad p^\theta: \text{标准压力 } 100\text{KPa}$$



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

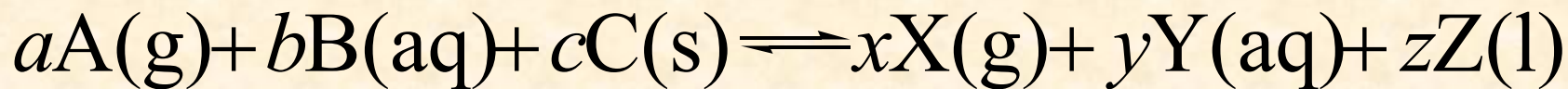
对于复相反应, 如  $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

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





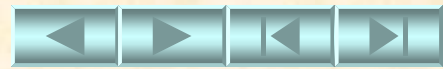
对于一般的化学反应：

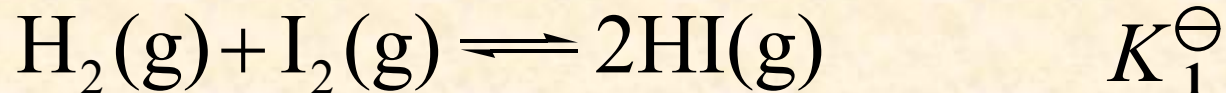


$$K^{\ominus} = \frac{[p(X)/p^{\ominus}]^x [c(Y)/c^{\ominus}]^y}{[p(A)/p^{\ominus}]^a [c(B)/c^{\ominus}]^b}$$

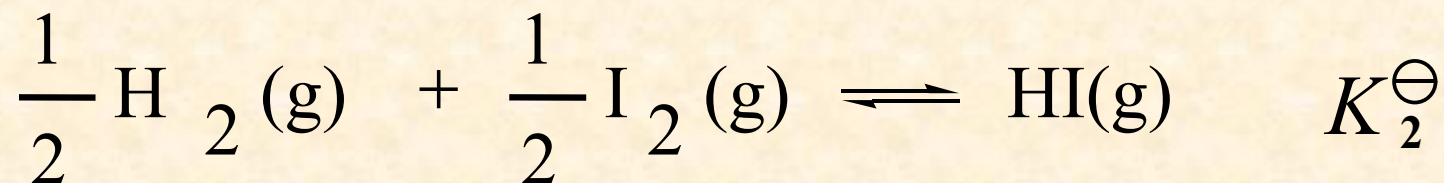
\*  $K^{\ominus}$  是温度的函数，与浓度、分压无关( $\Delta G^{\ominus}(T) = -RT\ln K^{\ominus}$ )。

\* 标准平衡常数表达式必须与化学反应计量式相对应。如：

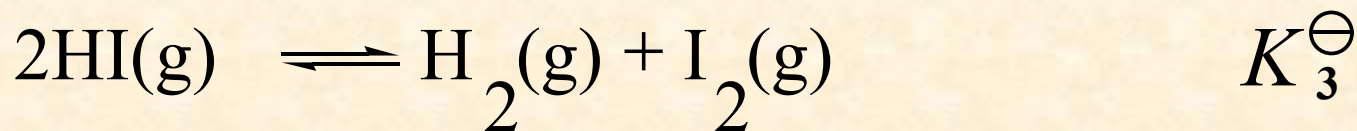




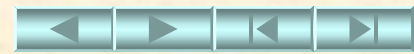
$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}$$



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

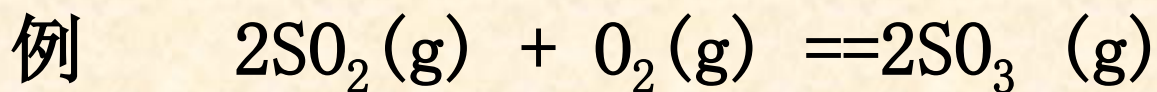


$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2} = (K_1^\ominus)^{-1}$$

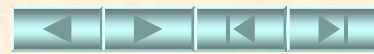


## 平衡常数的意义：

- 1、平衡常数是化学反应的特性常数，不同的化学反应其平衡常数不同，其大小取决于反应物的本性。
- 2、同一反应的平衡常数将随温度的改变而变化。
- 3、平衡常数的大小是可逆反应完成程度的标志。
- 4、利用平衡常数可以预测处于某种非平衡状态的可逆反应进行的方向和判断反应是否已经达到平衡。
- 5、平衡常数只表现反应进行的程度，即可能性问题，而不表现到达平衡所需的时间，即现实性问题； $K$  越大，反应越彻底，反应倾向性越大； $K > 10^7$  正向进行； $K < 10^{-7}$  逆向进行。



$$298\text{K时}, K = 3.6 \times 10^{24}$$



例：已知693、723K下氧化汞分解为汞蒸气和氧气的标准摩尔自由能分别为11.33、5.158kJ/mol，求相应温度下的平衡常数。

解： $\text{HgO(s)} \rightleftharpoons \text{Hg(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$

693K 时：

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = -8.314 \times 693 \times \ln K^\theta$$

$$\ln K^\theta = -11330 / (8.314 \times 693) = -1.9667$$

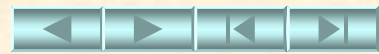
$$K^\theta = 0.140$$

723K 时：

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = -8.314 \times 723 \times \ln K^\theta$$

$$\ln K^\theta = -5158 / (8.314 \times 723) = -0.8581$$

$$K^\theta = 0.424$$



上面的 $K^\theta$ 是相对平衡常数，是没有单位的(量纲)。另外还有实验平衡常数 $K$ ，这是有单位的。

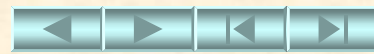
## 二、实验平衡常数

实验得到的平衡常数叫做实验平衡常数或经验平衡常数。

实验平衡常数常见的有浓度平衡常数和压力平衡常数。

用平衡时各物质的浓度表示的平衡常数称为浓度平衡常数  $K_c$

用平衡时各气体物质的分压表示的平衡常数称为压力平衡常数  $K_p$





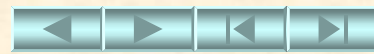
对于某溶液反应： $m\text{A}(\text{aq}) + n\text{B}(\text{aq}) = p\text{C}(\text{aq}) + q\text{D}(\text{aq})$   
则有：

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

平衡常数表达式的物理意义：在一定的温度下，可逆反应达到平衡时，生成物浓度以其化学计量数为指数的乘积与反应物浓度以其化学计量数为指数的乘积之比是一个常数。这种关系称为**化学平衡定律**。

$K_c$ 为浓度平衡常数；单位： $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{\Sigma v}$   
 $\Sigma v = (p+q) - (m+n)$

$\Sigma v = 0$  时， $K_c$ 无量纲， $\Sigma v \neq 0$  时， $K_c$ 有量纲，





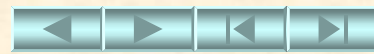
同样：设有可逆反应： $m\text{A}+n\text{B} = p\text{C}+q\text{D}$  且A、B、C、D都是气体物质，则有：

$$K_p = \frac{P_C^p \times P_D^q}{P_A^m \times P_B^n}$$

$$\Sigma v = (p+q) - (m+n)$$

$\Sigma v = 0$  时， $K_p$ 无量纲， $\Sigma v \neq 0$  时， $K_p$ 有量纲，

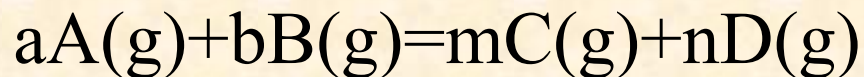
对于气体，平衡常数可用 $K_c$ 或 $K_p$ 表示。



同一可逆反应的 $K_c$ 与 $K_p$ 的关系:

根据理想气体状态方程, 各组分气体的分压与其浓度之间的关系如下:

对于一可逆反应:



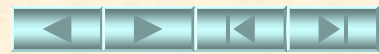
$$P_A=n_A RT/V=[A]RT$$

$$P_B=n_B RT/V=[B]RT$$

$$P_C=n_C RT/V=[C]RT$$

$$P_D=n_D RT/V=[D]RT$$

将各组分分压代入压力平衡常数表示式, 得:



$$K_p = \frac{P_C^m \times P_D^n}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{[C]^m [D]^n}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(m+n)-(a+b)}$$

令 $\Sigma v = (m+n) - (a+b)$ ，即 $\Sigma v$ 为化学反应方程式中气态生成物总化学计量数与气态反应物总化学计量数之差，则：

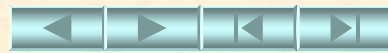
$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma v}$$

从上式可知：同一化学反应， $K_p$ ， $K_c$ 的关系取决于的 $\Sigma v$ 数值：

当  $\Sigma v > 0$  时， $K_p > K_c$ ，

当  $\Sigma v < 0$  时， $K_p < K_c$ ，

当  $\Sigma v = 0$  时， $K_p = K_c$ ，



例：在668K时,下列反应达到平衡:

$\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ .  $K_p = 4.62 \times 10^3 \text{ Pa}$ . 将0.1mol  $\text{COCl}_2$ 放入5.0L容器中进行反应, 计算平衡时体系的总压和各气体的分压。

解:  $K_p = K_c (RT)^{\Sigma v}$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Sigma v} = 4.62 \times 10^3 \times (8314 \times 668)^{-1} = 0.00083$$

设平衡时有  $x$  mol CO生成,则:



开始时浓度mol/L                      0.1/5                      0                      0

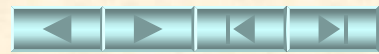
平衡时浓度mol/L                       $(0.1 - x)/5$                        $x/5$                        $x/5$

$$K_c = [\text{CO}][\text{Cl}_2]/[\text{COCl}_2] = (x/5)^2 / ((0.1 - x)/5) = 0.00083$$

$x = 0.08$  体系的物质的量是:  $(0.1 - 0.08) + 0.08 + 0.08 = 0.18$

$$PV = nRT \quad P = nRT/V = 2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

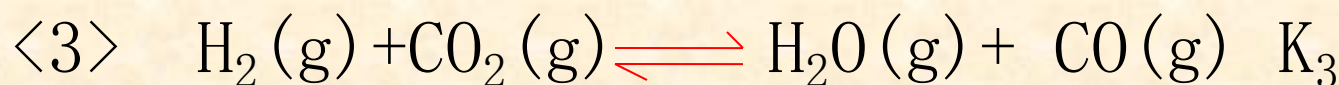
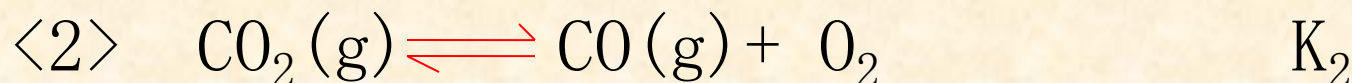
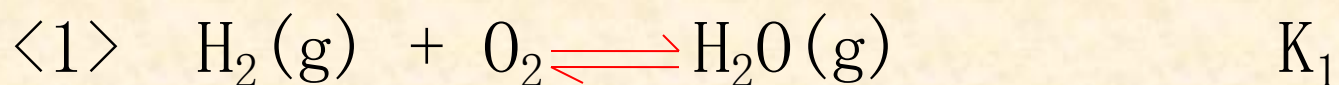
根据  $P_i = x_i P$  即可求得各气体的分压.



### 三、偶联反应的平衡常数

**偶联反应**：指两个化学平衡组合起来，形成一个新的反应。

**多重平衡规则**：若干方程式相加(减)，则总反应的平衡常数等于分步平衡常数之乘积(商)。

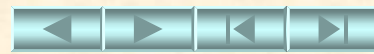


$$\langle 3 \rangle = \langle 1 \rangle + \langle 2 \rangle \quad K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]} \cdot \frac{[\text{O}_2][\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = K_1 K_2$$

$$\text{同理：} \quad \langle 1 \rangle = \langle 3 \rangle - \langle 2 \rangle \quad K_1 = K_3 / K_2$$

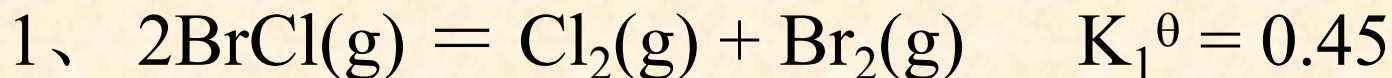
$$\begin{aligned} \text{推论：} \quad \text{反应} \langle 1 \rangle \times m &= \text{反应} \langle 2 \rangle & K_1^m &= K_2 \\ \text{反应} \langle 1 \rangle \div m &= \text{反应} \langle 2 \rangle & K_1^{1/m} &= K_2 \end{aligned}$$

注意：在处理多重平衡关系中，所有平衡常数必须在同一个温度。



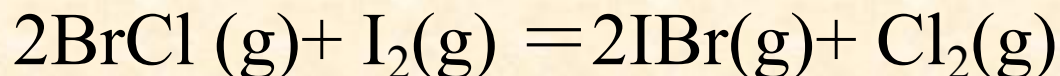


例题：已知25℃时反应



计算反应： $2\text{BrCl}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{IBr}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的  $K^\theta$

解：由反应1+2得：



$$\text{即：} K^\theta = K_1^\theta \times K_2^\theta = 0.45 \times 0.051 = 0.023$$

自测题：(1)  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $K_1$

(2)  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $K_2$

(3)  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ,  $K_3$

同一温度，上述各反应平衡常数之间的关系是

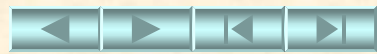
A.  $K_1 = K_2 = K_3$ ;

B.  $K_1^2 = K_2 = 1/K_3$ ;

C.  $K_1 = K_2^2 = 1/K_3$ ;

D.  $K_1 = 1/K_2 = K_3$

B





## 6-3 浓度对化学平衡的影响

**化学平衡的移动**：当外界条件改变时，化学反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程。

对于溶液中的化学反应：

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\theta + RT \ln J = RT \ln (J/K^\theta)$$

J：对于溶液中的反应为浓度商，对于气体则是分压商。

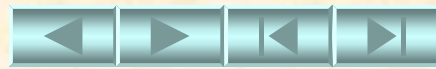
平衡时， $J = K^\theta$

当 $c(\text{反应物})$ 增大或 $c(\text{生成物})$ 减小时，J减少。

$J < K^\theta$  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增加。

$J > K^\theta$  平衡向逆方向移动。

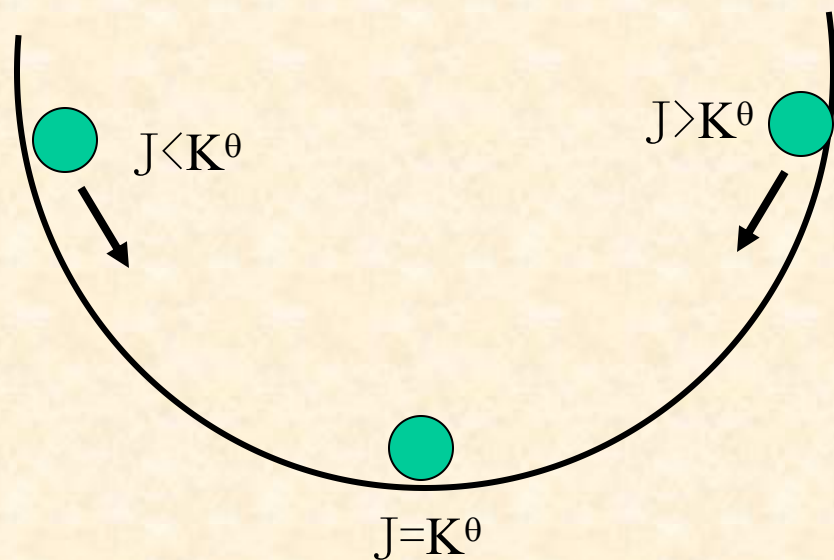


即：利用  $\Delta_r G_m = RT \ln(J/K^\theta)$ 。可以判断在等温等压下反应进行的方向和限度。

当  $J < K^\theta$  时， $\Delta_r G_m < 0$ ，  
反应向正方向进行。

当  $J > K^\theta$  时， $\Delta_r G_m > 0$ ，  
反应向逆方向进行。

当  $J = K^\theta$  时， $\Delta_r G_m = 0$ ，  
反应处于平衡状态。



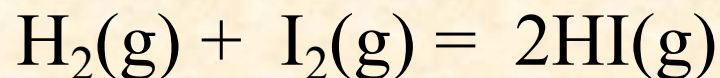
例：736.8 K时，反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 的 $K_c = 45.7$ ，问 $\text{H}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{HI}$ 三种气体的浓度均为 $2.00 \text{ mol/L}$ 时，是否达到平衡状态？若不平衡，反应将向那个方向移动？求平衡浓度。

解： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g}) \quad K_c = 45.7$

开始时  $J = [\text{HI}]^2 / [\text{H}_2][\text{I}_2] = 2^2 / (2 \times 2) = 1.0 < K_c = 45.7$

得反应未达到平衡，反应向右进行。

设达到平衡时消耗了 $x \text{ mol/L H}_2$ ，则：



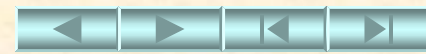
平衡浓度： $2-x \quad 2-x \quad 2+2x$

则  $K_c = [\text{HI}]^2 / [\text{H}_2][\text{I}_2] = (2+2x)^2 / [(2-x)(2-x)] = 45.7$

得： $x = 1.33 \text{ mol/L}$

$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 2-x = 2-1.33 = 0.67 \text{ mol/L}$

$[\text{HI}] = 2+2x = 2+2 \times 1.33 = 4.66 \text{ mol/L}$



例.(1) 计算反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  在673K时的平衡常数。(2) 若CO和 $\text{H}_2\text{O}$ 的起始浓度分别为 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算CO(g)在673K时的最大转化率

解: (1)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -110.52 \quad -241.82 \quad 0 \quad -393.5$$

$$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad 197.56 \quad 188.72 \quad 130.57 \quad 213.64$$

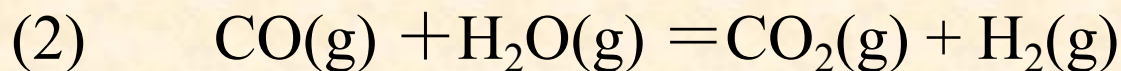
$$\Delta_r H_m^\theta = 41.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r S_m^\theta = -42.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - T \times \Delta_r S_m^\theta \\ &= 41.16 - 673 \times (-42.07)/1000 \\ &= -12.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

$$\ln K^\theta = 12.85 \times 1000 / 8.314 \times 673 = 2.297$$

$$K^\theta = 9.94$$



$$\begin{array}{cccc} \text{平} & 2.0-x & 2.0-x & x & x \end{array}$$

$$K^\theta = x^2 / (2.0-x)^2 = 9.94 \quad x = 1.52 \text{ mol/L}$$

$$\text{CO}(\text{g}) \text{ 转化率为: } 1.52 / 2.0 \times 100\% = 76\%$$



## 6-4 压力对化学平衡的影响

对于某一可逆反应： $aA + bB = gG + hH$  气体的分压  $P_i = X_i P$  则有： $X_i = P_i / P$

$$K_x = \frac{X_G^g X_H^h}{X_A^a X_B^b} = \frac{\left(\frac{P_G}{P}\right)^g \left(\frac{P_H}{P}\right)^h}{\left(\frac{P_A}{P}\right)^a \left(\frac{P_B}{P}\right)^b} = K_p \times P^{-\Sigma \nu}$$

$\Sigma \nu = (g+h) - (a+b)$ ,  $K_x$ 称为气体的摩尔分数平衡常数。 $P$ 为体系的总压。 $K_x$ 与体系的温度及压力有关。而 $K_p$ 只与温度有关。





$$K_x = \frac{X_G^g X_H^h}{X_A^a X_B^b} = \frac{\left(\frac{P_G}{P}\right)^g \left(\frac{P_H}{P}\right)^h}{\left(\frac{P_A}{P}\right)^a \left(\frac{P_B}{P}\right)^b} = K_p \times P^{-\Sigma \nu}$$

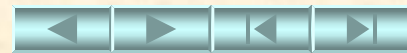
即： $K_p = X_G^g X_H^h / (X_A^a X_B^b) \times P^{\Sigma \nu} = K_x \times P^{\Sigma \nu}$

对于气体分子数增加的反应， $\Sigma \nu > 0$ ，当总压 $p$ 增加时由于 $K_p$ 是一定值，则 $K_x$ 要减小，平衡向逆向移动，即向气体分子数减小的方向移动。

对于气体分子数减小的反应， $\Sigma \nu < 0$ ，当总压 $p$ 增加时由于 $K_p$ 是一定值，则 $K_x$ 要增大，平衡向正向移动，即向气体分子数减小的方向移动。

对于反应前后气体分子数不变的反应， $\Sigma \nu_B = 0$ ，

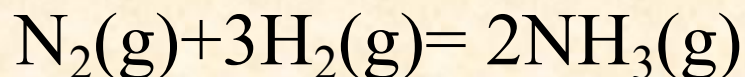
$K_x = K^\theta$ ，平衡不移动。



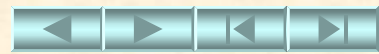
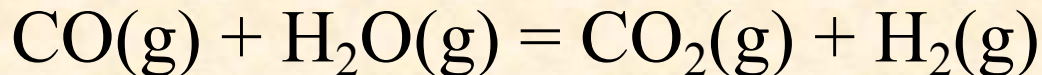


## 结论

- 1、对于反应前后气体分子总数不等的平衡体系，在一定温度下，增大总压力，平衡向气体分子数减少的方向移动，减少总压力，平衡向气体分子数增加的方向移动。如：



- 2、对于反应前后气体分子总数相等的平衡体系，在一定温度下，改变体系的总压力对平衡没有影响。如：



例：在常温常压下将 $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4$ 两种气体装入一注射器，问：达到平衡时，两种气体的分压和浓度分别为多大？推进注射器活塞，将混合气体的体积减小一半，问达到平衡时，两种气体的分压和浓度分别为多大？已知：298.15K下两种气体的标准摩尔生成自由能分别为51.34和97.89kJ/mol。

解：

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

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \quad K^\theta = \exp[(-\Delta_r G_m^\theta)/RT]$$

$$\text{即：} K^\theta = \exp[-(97890 - 2 \times 51340)/(8.314 \times 298.15)] = 6.74$$

$$\text{而} [p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\theta]/[p(\text{NO}_2)/p^\theta]^2 = K^\theta = 6.74 \quad (1)$$

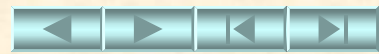
$$p = p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2) = 1 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (2)$$

解方程(1)(2)得

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 68.2 \text{ kPa} \quad p(\text{NO}_2) = 31.8 \text{ kPa}$$

$$\text{由：} P = nRT/v = cRT \quad c = P/RT$$

$$\text{得：} c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.0275 \text{ mol/L} \quad c(\text{NO}_2) = 0.0128 \text{ mol/L}$$



## 6-5 温度对化学平衡的影响

$K^\theta(T)$ 是温度的函数。温度变化引起 $K^\theta(T)$ 的变化，导致化学平衡的移动。

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

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

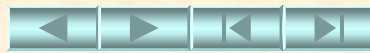
$$\ln K^\theta = \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT}$$

不同温度  $T_1$ ,  $T_2$  时，分别有等式

$$\ln K^{\theta_1} = \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT_1} \quad (1)$$

$$\ln K^{\theta_2} = \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT_2} \quad (2)$$

这里，近似地认为  $\Delta_r H_m^\theta$  和  $\Delta_r S_m^\theta$  不随温度变化。



(2) - (1), 得

$$\ln \frac{K^{\theta}_2}{K^{\theta}_1} = \frac{\Delta_r H^{\theta}_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{或}$$

$$\ln \frac{K^{\theta}_2}{K^{\theta}_1} = \frac{\Delta_r H^{\theta}_m (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

对于吸热反应,  $\Delta_r H^{\theta}_m > 0$ ,

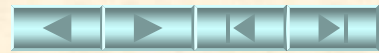
当  $T_2 > T_1$  时,  $K^{\theta}_2 > K^{\theta}_1$ , 平衡右移;

$T_2 < T_1$  时,  $K^{\theta}_2 < K^{\theta}_1$ , 平衡左移。

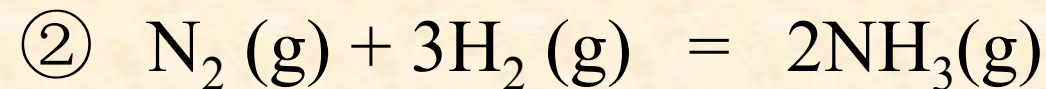
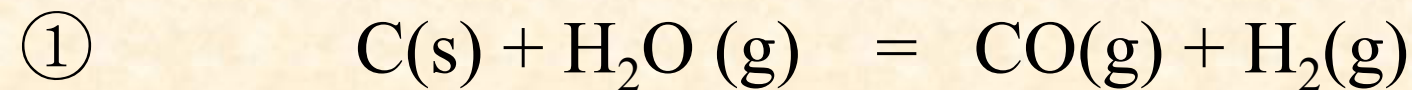
对于放热反应,  $\Delta_r H^{\theta}_m < 0$ ,

当  $T_2 > T_1$  时,  $K^{\theta}_2 < K^{\theta}_1$ , 平衡左移;

$T_2 < T_1$  时,  $K^{\theta}_2 > K^{\theta}_1$ , 平衡右移。



例：试讨论合成氨的生产中温度对水煤气及合成氨反应的影响。

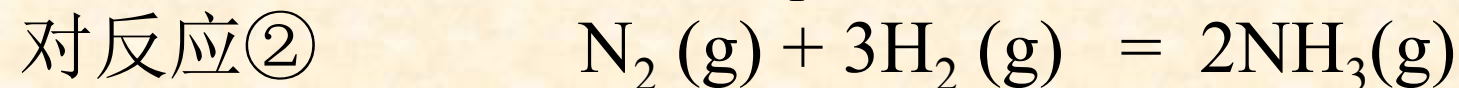


解：对反应①  $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O (g)} = \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

$$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -241.83 \quad -110.5 \quad 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -110.5 - (-241.83) = 131.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

是吸热反应， $T$ 升高， $K_T$ 增大，转化率增加。



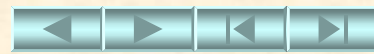
$$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 0 \quad 0 \quad -46.19$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -46.19 \times 2 = -92.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

放热反应， $T$ 升高， $K_T$ 减小，转化率降低。

温度对化学平衡的影响：

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。





例：在常温常压下将 $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4$ 两种气体装入一注射器，达到平衡时，推进注射器活塞，将混合气体的体积减小一半，温度升高了10K即是308K。查找数据计算308K下二氧化氮转化为四氧化氮的平衡常数。已知：298.15K下两种气体的标准摩尔生成自由能分别为51.34和97.89kJ/mol。

解： 
$$2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$$

$$298\text{K时} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad K_1^\ominus = \exp[(-\Delta_r G_m^\ominus)/RT]$$

$$\text{即：} \quad K_1^\ominus = \exp[-(97890 - 2 \times 51340)/(8.314 \times 298.15)] = 6.74$$

查表：298K时  $\Delta_r H_m^\ominus(\text{NO}_2(\text{g})) = 82.05 \text{ kJ/mol}$ ,

$\Delta_r H_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) = 9.16 \text{ kJ/mol}$

$$\begin{aligned} \text{反应的焓变为：} \quad \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) - 2 \Delta_r H_m^\ominus(\text{NO}_2(\text{g})) \\ &= 9.16 - 2 \times 82.05 = -154.94 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m(298.15\text{K})}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$K_2^\ominus = 0.885$  即308K时的平衡常数为0.885。



例： 反应： $2\text{SO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{SO}_3(\text{g})$

在298.15K时,  $K^\ominus=6.8 \times 10^{24}$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus=-197.78\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 试计算723K时的 $K^\ominus$ , 并判断平衡移动方向。

解：

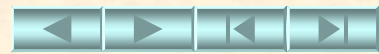
$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K^\ominus(723\text{K})}{6.8 \times 10^{24}} = \frac{197.78}{8.314} \left( \frac{723 - 298.15}{198.15 \times 723} \right) = -20.3$$

$$K^\ominus(723\text{K}) = 2.95 \times 10^4$$

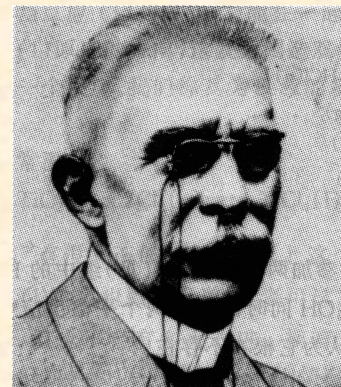
$$K^\ominus(723\text{K}) = 2.95 \times 10^4 < 6.8 \times 10^{24} = K^\ominus(298.15\text{K})$$

升高温度平衡向左(吸热)移动, 正反应为放热反应。



# 勒夏特里原理（平衡移动原理）

(Le Chatelier H, 1850-1936) 法国  
无机化学家，巴黎大学教授。



如果改变平衡体系的条件之一(如温度、压力、浓度), 平衡就向减弱这个改变的方向移动。——勒夏特里原理（平衡移动原理）

- (1) 增加（或减少）体系总压力，平衡将向气体分子总数减少（或增大）的方向移动；
- (2) 增加（或减少）体系总压力，平衡将向气体分子总数减少（或增大）的方向移动；
- (3) 升高（或降低）体系反应温度，平衡将向吸热（或放热）方向移动；
- (4) 催化剂对化学平衡的移动无影响，它只能缩短或改变达到化学平衡的时间。

