

第六章 化学平衡

§ 6.1 引言

一、单向反应

- 所有的化学反应都可以认为是既能正向进行，亦能逆向进行；
- 但在有些情况下，逆向反应的程度是如此之小，以致可略去不计；
- 这种反应我们通常称之为 **“单向反应”**。

例如：

- 在通常温度下，将 2 份 H_2 与 1 份 O_2 的混合物用电火花引爆，就可转化为水。
- 这时，用通常的实验方法无法检测到所剩余的氢和氧的数量。
- 但是当温度高达 1500°C 时，水蒸汽却可以有相当程度地分解为 O_2 和 H_2 。

这个事实告诉我们：

- ◆ 在通常条件下，氢和氧燃烧反应的逆向进行的程度是很小的；
- ◆ 而在高温条件下，反应逆向进行的程度就相当明显（由此引出可逆反应）。

二、可逆反应

- 有一些反应，在给定条件下，其正向反应和逆向反应均有一定的程度，这种反应我们称为“可逆反应”。

例如：

- 在一密闭容器中盛有氢气和碘蒸气的混合物，即使加热到 450°C ，氢和碘也不能全部转化为碘化氢气体。

- 这就是说，氢和碘能生成碘化氢，同时碘化氢亦可以在相当程度上分解为氢和碘。
- 此种反应的可逆性可表示为：



- 液相中，乙醇和乙酸的酯化反应也是典型的可逆反应例子。

三、可逆反应特点

- 所有的可逆反应在进行一定时间以后均会达到一化学平衡状态，这时在温度和压力不变的条件下，混合物的组成不随时间而改变。
- 从宏观上看，达到化学平衡时化学反应似乎已经停止，但实际上这种平衡是动态平衡，即正向反应和逆向反应的速度相等。

- 应该注意的是，本章可逆反应概念中的“可逆”一词，已不是热力学意义上的可

逆过程（即无限缓慢的准静态过程），
而仅指反应物、产物转化的可逆性。

- 可逆化学反应本身与其他化学反应一样，也可以是自发进行的，只是达到化学平衡时正向反应与逆向反应速度相等。

四、化学反应限度

- 从上述讨论可以看出，在一定的条件下，化学反应有单向反应，也有可逆反应；
- 即在一定条件下不同的化学反应所能进行的程度很不相同。甚至同一化学反应，如：



在不同条件下，其反应的程度也可能有很大差别。

■ 那末就有如下问题提出：

- a. 究竟是什么因素在决定着不同反应体系的反应程度（限度）？
- b. 某一反应究竟可完成多少，能否从理论上加以预测？
- c. 外界条件，如温度、压力等，对反应的限度有什么影响？

- 无疑地，如上问题的解答将使人们有可能运用这些知识，通过调节外界条件，控制反应限度以解决提高产量的问题；
- 以及解决如何选择新的合成途径等问题，避免不必要的浪费；
- 这对化学工业、冶金工业及其他工业有着重要意义。
- 本章的目的就是用热力学方法阐述、解决上述问题。

§ 6.2 平衡常数

一、气相反应的标准平衡常数

- 对于理想气体化学反应：



- 当达到平衡时，其组分化学势之间有：

$$(\sum \nu_i \mu_i)_P = (\sum \nu_i \mu_i)_R$$

(P: 产物, R: 反应物)

- 即： $a \mu_A + b \mu_B = g \mu_G + h \mu_H$

∵ A, B, G, H 均为理想气体，根据气体在一定温度 (T) 下的化学势：

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\ominus (T, P_i = P^\ominus, \gamma_i = 1) + RT \ln (f_i / P^\ominus) \\ &= \mu_i^\ominus (T, P_i = P^\ominus) + RT \ln (P_i / P^\ominus)\end{aligned}$$

(理想气体)

代入上式：

$$a \mu_A + b \mu_B = g \mu_G + h \mu_H$$

$$\begin{aligned}
 & a \mu_A^\ominus + a RT \ln (P_A/P^\ominus) \\
 & + b \mu_B^\ominus + b RT \ln (P_B/P^\ominus) \\
 = & g \mu_G^\ominus + g RT \ln (P_G/P^\ominus) \\
 & + h \mu_H^\ominus + h RT \ln (P_H/P^\ominus)
 \end{aligned}$$

即：

$$\begin{aligned}
 & \ln \frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b} \\
 = & -\frac{1}{RT} (g \mu_G^\ominus + h \mu_H^\ominus - a \mu_A^\ominus - b \mu_B^\ominus)
 \end{aligned}$$

$$\ln \frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b}$$

$$= -\frac{1}{RT} (g\mu_G^\ominus + h\mu_H^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus)$$

- 式中， P_G, P_H, P_A, P_B 分别为理想气体 G, H, A, B 在平衡时的分压。
- 因为等式右边各项只是温度的函数，因此一定温度下等式右边为一常数，可用 $K_p^\ominus$ 表示此常数（压力幂乘积之比）：

$$\frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b} = \text{常数} = K_P^\ominus$$

(理想气体)

- 当组分气为实际气体时，式中的
 - 压力项 P_i 均用逸度 f_i 表示；
 - 常数 $K_P^\ominus$ 用 $K_f^\ominus$ 表示。
- $K_f^\ominus$ 脚标 “ f ” 表示为逸度幂乘积之比。

$$\frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b} = \text{常数} = K_P^\ominus$$

- 理想气体时 $\gamma_i=1$, $f_i = P_i$, 此时:

$$K_f^\ominus = K_P^\ominus$$

- “ $\ominus$ ”表示 $K_f^\ominus$ 、 $K_P^\ominus$ 值与气体标准态化学势 ($\mu_i^\ominus$) 值的大小有关;

- 式中的 P_i 若用大气压单位, 则

$$P^\ominus = 1 \text{ (atm)}$$

$$\frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b} = \text{常数} = K_P^\ominus \quad (\text{理想气体})$$

上式表明:

1. 理想气体化学反应在一定温度达到平衡时，产物分压 (atm数) 的计量系数次方的乘积与反应物分压 (atm数) 的计量系数次方的乘积之比为一常数 $K_f^\ominus$ (或 $K_P^\ominus$)。

$$\frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b} = \text{常数} = K_P^\ominus \quad (\text{理想气体})$$

2. 参加反应的各物质在平衡时的分压，可能由于起始组成的不同而不同；

- 但平衡时，上述比例关系（式）在一定温度下却是一个定值，不因各气体平衡分压的不同而改变。

$$\frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b} = \text{常数} = K_P^\ominus \quad (\text{理想气体})$$

- 这样的比例式称为此反应的 “**标准平衡常数**” 或 “**热力学平衡常数**”。
- “**标准**” 两字源于该常数与组分的标准态化学势 ($\mu_i^\ominus$) 有关，标准平衡常数 $K_f^\ominus$ 无量纲。

■ $K_f^\ominus$ 在一定温度下不因初始组成的不同而改变，所以 $K_f^\ominus$ 数值的大小也就往往作为反应完成程度的标志：

- ◆ $K_f^\ominus$ 数值愈大，表明此反应可以进行得愈彻底；
- ◆ $K_f^\ominus$ 数值愈小，表明此反应完成的程度越低。

二、理想气体气相反应平衡常数的各种表示法

理想气反应的标准平衡常数：

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{(P_G / P^\ominus)^g (P_H / P^\ominus)^h}{(P_A / P^\ominus)^a (P_B / P^\ominus)^b} \\ &= \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot (P^\ominus)^{-(g+h-a-b)} \end{aligned}$$

令： $\Delta v = (g + h) - (a + b)$

产物与反应物计量系数之差

令： $K_p = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b}$ 称作压力平衡常数

• 则理气： $K_f^\ominus = K_p^\ominus = K_p \cdot (P^\ominus)^{-\Delta v}$

• 或： $K_p = K_p^\ominus (P^\ominus)^{\Delta v}$ （理气）

■ 压力平衡常数 K_p 的单位为 $(\text{atm})^{\Delta v}$ 或 $(\text{Pa})^{\Delta v}$ ，气体反应的压力平衡常数通常简称**平衡常数**。

$$K_p = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

- 因为 $K_p^\ominus$ 仅为温度 T 的函数，所以平衡常数 K_p 也仅为温度的函数。

将： $P_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i \cdot RT$ ，代入上式：

$$K_p = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b} (RT)^{\Delta v}$$

$$K_P = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b} (RT)^{\Delta v}$$

令： $K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b}$ 称作浓度平衡常数

则： $K_c = K_P \cdot (RT)^{-\Delta v} = K_p^\theta \cdot \left(\frac{RT}{P^\theta}\right)^{-\Delta v}$

因为 K_P 只是温度的函数， $\therefore K_c$ 也仅为温度的函数。

■ K_c 的单位为 $(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})^{\Delta v}$ 或 $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{\Delta v}$ 。

◆ 当 $K_c / (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})^{\Delta v}$ 时,

$$R = 8.314 \text{ (J/mol}\cdot\text{K)}, \quad P / \text{Pa};$$

◆ 当 $K_c / (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{\Delta v}$ 时,

$$R = 0.08206 \text{ (atm}\cdot\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{K)}, \\ P / \text{atm}.$$

$$K_P = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

- 对于理想气体，分压与总压有关系式： $P_i = P \cdot x_i$ ，代入 K_P 定义式：

$$K_P = \frac{x_G^g \cdot x_H^h}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P^{\Delta v}$$

令： $K_x = \frac{x_G^g \cdot x_H^h}{x_A^a \cdot x_B^b}$ 称作摩尔分数平衡常数

■ 则： $K_x = K_p \cdot (P)^{-\Delta v}$ (K_x 无量纲)

或： $K_x = K_p^\ominus \cdot (P/P^\ominus)^{-\Delta v}$

■ 由上式看出：

- ◆ K_x 既与温度有关 (K_p 是温度的函数) ；
- ◆ 又是体系压力 P 的函数。

■ 即 P 改变时， K_x 值也会变 (除非 $\Delta v = 0$) 。

- 为便于记忆，理想气体反应的平衡常数关系式归纳为：

$$K_p = K_p^\ominus \cdot (P^\ominus)^{\Delta \nu}$$

$$= K_x \cdot (P)^{\Delta \nu}$$

$$= K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu} \quad (\text{理想气体})$$

$$K_p = K_p^\ominus \cdot (P^\ominus)^{\Delta v} = K_x \cdot (P)^{\Delta v} \\ = K_c \cdot (RT)^{\Delta v} \quad (\text{理想气体})$$

■ 常用单位:

- ◆ P / atm ; $P^\ominus = 1 / \text{atm}$; $c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
- ◆ $R / 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- 对于化学反应, 上述单位使用较方便;
- 对于气相反应, 最常用的平衡常数是 K_p

$$\begin{aligned} K_p &= K_p^\ominus \cdot (P^\ominus)^{\Delta\nu} = K_x \cdot (P)^{\Delta\nu} \\ &= K_c \cdot (RT)^{\Delta\nu} \quad (\text{理想气体}) \end{aligned}$$

■ 当 $\Delta\nu = 0$ 时,

$$K_p = K_p^\ominus = K_x = K_c$$

三、非理想气体(高压反应)化学平衡

- 当气相反应是在高压下进行，气体不能被看作理想气体：

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(P_i = P^\ominus, \gamma_i = 1) + RT \ln(f_i / P^\ominus)$$

- 标准平衡常数：

$$K_f^\ominus = \frac{(f_G / P^\ominus)^g (f_H / P^\ominus)^h}{(f_A / P^\ominus)^a (f_B / P^\ominus)^b}$$

($K_f^\ominus$ 只与温度有关)

$$K_f^\Theta = \frac{(f_G / P^\Theta)^g (f_H / P^\Theta)^h}{(f_A / P^\Theta)^a (f_B / P^\Theta)^b}$$

设： $f_i = P_i \cdot \gamma_i$

则： $K_f^\Theta = \frac{(P_G / P^\Theta)^g (P_H / P^\Theta)^h}{(P_A / P^\Theta)^a (P_B / P^\Theta)^b} \cdot \frac{\gamma_G^g \cdot \gamma_H^h}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$

或： $K_f^\Theta = K_P^\Theta \cdot K_\gamma$

(其中： $K_\gamma = \frac{\gamma_G^g \cdot \gamma_H^h}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$ 与压力有关)

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_P^\Theta \cdot (P^\Theta)^{\Delta v} \\ &= K_f^\Theta \cdot (P^\Theta)^{\Delta v} \cdot K_\gamma^{-1} \end{aligned}$$

- 由于 K_γ 与压力有关
- $\therefore K_P^\Theta$ 、 K_P 也与压力有关

$$K_P = \frac{K_f^\Theta}{K_\gamma} (P^\Theta)^{\Delta v} = K_P^\Theta \cdot (P^\Theta)^{\Delta v}$$

(非理气)

- 在 $K_f^\ominus$ 、 $K_p^\ominus$ 、 K_p 中，只有 $K_f^\ominus$ 只是温度的函数，定温下为常数。
- 所以对于非理想气体反应平衡常数计算，只能用 $K_f^\ominus$ 。

四、液相反应



- 如果参加反应物质所构成的溶液为非理想溶液，那末根据一般互溶物中组分化学势表示式：

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i$$

- 代入关系式： $a \mu_A + b \mu_B = g \mu_G + h \mu_H$

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i$$

$$a \mu_A + b \mu_B = g \mu_G + h \mu_H$$

得：

$$\ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} = -\frac{1}{RT} (g\mu_G^* + h\mu_H^* - a\mu_A^* - b\mu_B^*)$$

- 式中 μ_i^* 为纯物质 i （液体或固体）在 T 、 P 条件下的化学势。
- 通常的压力 P 对凝聚相的饱和蒸气压 P_i^* 影响很小，可以忽略不计。

即： $\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^*(T, P^\ominus) = \mu_i^\ominus(T)$

■ $\mu_i^\ominus(T)$: 温度 T 下凝聚态纯 i 标准态化学势

代入上式:

$$\ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} = -\frac{1}{RT} (g\mu_G^\ominus + h\mu_H^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus)$$
$$= \ln K_a^\ominus$$

• 上式右侧仅与温度有关， $K_a^\ominus$ 称为标准平衡常数（无量纲）。

即，对于非理想溶液液相反应：

$$K_a^\ominus = \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{只与温度有关，无量纲})$$

■ 若反应物质构成的溶液为理想溶液，即

$$\gamma_i = 1, \quad a_i = x_i$$

■ 则：

$$K_a^\ominus = \frac{x_G^g \cdot x_H^h}{x_A^a \cdot x_B^b} = K_x \quad (\text{理想溶液})$$

式中 K_x 为摩尔分数平衡常数

- 若参加反应的物质均为溶于同一溶剂中的溶液的溶质，则溶质的化学势可表为：

- $\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_{x,i}$

$$(P_i = k_x \cdot x_i \cdot \gamma_{x,i} = k_x a_{x,i})$$

$$= \mu_i(T, P) + RT \ln a_{m,i}$$

$$(P_i = k_m \cdot (m_i/m^\ominus) \cdot \gamma_{m,i} = k_m a_{m,i})$$

$$= \mu_i^\Delta(T, P) + RT \ln a_{c,i}$$

$$(P_i = k_c \cdot (c_i/c^\ominus) \cdot \gamma_{c,i} = k_c a_{c,i})$$

■ 稀溶液中：

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^* + RT \ln x_i = \mu_i^\ominus + RT \ln (m_i/m^\ominus) \\ &= \mu_i^\Delta + RT \ln (c_i/c^\ominus)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K_{a,c}^\ominus &= \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{(c_G/c^\ominus)^g (c_H/c^\ominus)^h}{(c_A/c^\ominus)^a (c_B/c^\ominus)^b} K_{\gamma,c} \\ &= \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b} \cdot (c^\ominus)^{-\Delta v} K_{\gamma,c} = K_c (c^\ominus)^{-\Delta v} K_{\gamma,c} \\ &= K_c^\ominus \cdot K_{\gamma,c}\end{aligned}$$

其中：
$$K_{\gamma,c} = \frac{\gamma_{c,G}^g \cdot \gamma_{c,H}^h}{\gamma_{c,A}^a \cdot \gamma_{c,B}^b};$$

稀溶液：
$$K_{\gamma,c} = 1$$

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

稀溶液中：

$$K_{a,c}^{\ominus} = K_c^{\ominus} = K_c (c^{\ominus})^{-\Delta v} \quad (K_{\gamma,c} = 1)$$

同理：

$$K_m = \frac{m_G^g \cdot m_H^h}{m_A^a \cdot m_B^b}$$

稀溶液中：

$$K_{a,m}^\ominus = K_m^\ominus = K_m (m^\ominus)^{-\Delta v} \quad (K_{\gamma,m} = 1)$$

而溶剂的化学势：

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln a_A$$

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} a_A = 1$$

$$\mu_A^*(T, P) \approx \mu_A^*(T, P^\ominus) = \mu_A^\ominus$$

($\mu_A^\ominus$ 纯溶剂 A 标准态化学势)

∴ 稀溶液中溶剂:

$$\mu_A \approx \mu_A^\ominus \text{ (常数) }, a_A \Rightarrow 1$$

∴ 稀溶液中溶剂在平衡常数表达式中不起作用。

注意:

1) 标准平衡常数 $K_{a, c}^{\ominus}$ 、 $K_{a, m}^{\ominus}$ 、 $K_{a, x}^{\ominus}$ 都是无量纲的纯数，其值大小不但同计量方程式的书写有关，而且同组分浓度单位的选择有关。

■ 所以若给出 $K_a^{\ominus}$ 值，须确认其浓度单位。

2) 在无机化学和分析化学中，广泛使用的是经验平衡常数，如：

$$K_p、K_c、K_m \text{ 等}$$

这类平衡常数在 $\Delta v \neq 0$ 时具有量纲。

3) 对于溶液反应，压力对 K_c 、 K_m 影响很小。

§ 6.3 气相反应平衡混合物组成的计算

一、反应前后分子数不变的反应：

例 1. 理想气体反应：



- 此反应： $\Delta\nu = 0$ ， $\therefore K_p = K_c = K_x$
- 均无量纲，故可用 K 来代表此反应的平衡常数。



- 若平衡时 H_2 、 I_2 和 HI 的 mol 数各为 n_{H_2} 、 n_{I_2} 和 n_{HI} ，反应体系的体积为 V ，则：

$$K = \frac{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}{c_{\text{HI}}^2} = \frac{(n_{\text{H}_2} / V)(n_{\text{I}_2} / V)}{(n_{\text{HI}} / V)^2} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2}$$

- 由上式看出，体积项 V 在最后结果中消去，这是所有 $\Delta v = 0$ 反应的特征。

· “对于 $\Delta v = 0$ 的反应，在恒温下变更体积或压力，将不会影响平衡混合物的组成。”（等分子数反应）

· 知道了此反应在一定温度下的平衡常数 K ，就可计算反应平衡时混合物的组成。

① 假设反应体系中一开始有 $a \text{ mol H}_2$, $b \text{ mol I}_2$, 没有 HI:



平衡时 $2x$ $a-x$ $b-x$

$$K = \frac{(a-x)(b-x)}{(2x)^2}$$

$$\Rightarrow x = \frac{(a+b) \pm \sqrt{(a-b)^2 + 16abK}}{2(1-4K)}$$

② 若一开始就有 $n \text{ mol HI}$, 没有 H_2 、 I_2 ,
设 HI 的平衡解离分数为 α :



平衡时 $n(1-\alpha)$ $\frac{1}{2}n\alpha$ $\frac{1}{2}n\alpha$

总 mol 数 = n

$$K = \frac{\left(\frac{1}{2}n\alpha\right)^2}{[n(1-\alpha)]^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$



③若始态时只有1mol HI，平衡时有24.48% HI 发生了分解；欲使 HI 的解离百分数降低到10%，应往平衡体系中加入多少 mol 的 I_2 ？

平衡常数：

$$K = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = \frac{0.2448^2}{4(1-0.2448)^2} = 0.0263$$



- 加入 $x \text{ mol I}_2$ 后，在新的平衡状态时，HI 的解离分数为 $\alpha = 0.1$ ，故：

$$n_{\text{HI}} = 1 - 0.1 = 0.9 \text{ mol};$$

$$n_{\text{H}_2} = 0.1/2 = 0.05 \text{ mol};$$

$$n_{\text{I}_2} = (0.05 + x) \text{ mol};$$

$$K = 0.0263 = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = \frac{0.05(0.05 + x)}{0.9^2}$$

$$\Rightarrow x = 0.375 \text{ mol} \quad \text{即应加 } 0.375 \text{ mol 的 } \text{I}_2。$$

例 2. 若用等摩尔的 CO (g) 和 $\text{H}_2\text{O (g)}$ 作起始物质，试计算在 1000K 达平衡时，水煤气中各气体的摩尔百分数。已知 1000K 时的平衡常数为 1.39 （理想气体假设）。



$$K = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- 起始时 CO、H₂O 的 mol 数相等，则达到平衡时：

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = n_1, \quad n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = n_2$$

$$K = 1.39 = n_2^2 / n_1^2 \quad \Rightarrow \quad n_2 / n_1 = 1.18$$

$$\therefore n_{\text{CO}_2} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{CO}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.18 : 1.18 : 1 : 1$$

- 即 $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2} = 27.1\% ;$

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}} = 22.9\%$$

二、反应前后分子数有变化的反应



平衡常数: $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$

若理想气体, 由分压定律:

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{\sum n_i} \cdot P = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n} \cdot P$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{\sum n_i} \cdot P = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n} \cdot P$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n} \cdot P$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

(P为总压, n为总mol数)

$$\Rightarrow K_P = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \left(\frac{P}{n}\right)$$



- K_p 表示式中含总压数值 P 。
- 因为理想气体的 K_p 值与压力无关，所以总压 P 改变时，平衡时的 n_{NO_2} 、 $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 将随之而改变，以保持 K_p 值不变。
- 上式可改写为：

$$K_p = \frac{n_{\text{NO}_2}^2 \cdot P}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} (n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2})} = \frac{P}{\left(\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2}}\right)^2 + \left(\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2}}\right)}$$

$$K_p = \frac{P}{\left(\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2}}\right)^2 + \left(\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{NO}_2}}\right)}$$

- 由上式看出，若增大体系压力，为保持 K_p 不变，则比值： $n_{\text{N}_2\text{O}_4} : n_{\text{NO}_2}$ 须增加。
- 亦即增加 $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ ，减少 n_{NO_2}
- 平衡 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 向左移动。
- 即增大体系压力，平衡向气态分子数较少的方向移动。

■ 夏特里（Chatelier）原理：

一定温度下增大压力，气相平衡向气态分子数较少的方向移动。

■ 例：设反应体系： $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

初始只有 $1 \text{ mol N}_2\text{O}_4$ ，平衡解离度 $\alpha = ?$

理想气体假设， $\Delta v = 1$



平衡摩尔数 $1 - \alpha$ 2α

总摩尔数 $n = 1 + \alpha$

平衡摩尔分数 $(1 - \alpha) / (1 + \alpha)$ $2\alpha / (1 + \alpha)$

$$K_x = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$K_x = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$K_p = K_x \cdot (P)^{\Delta v} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P$$

(P: 平衡时的总压, $\Delta v = 1$)

$$K_c = K_x \cdot \left(\frac{P}{RT}\right)^{\Delta v} = K_x \cdot \frac{n}{V}$$

$$= \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{1+\alpha}{V} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

- 对于非等分子反应 ($\Delta v \neq 0$)，在一定温度下：
 - ◆ 若保持恒压，则反应体系体积将有变化；
 - ◆ 若保持恒容，则反应体系压力将有变化。
- 因此，可以根据反应体系的体积或压力的变化来求算其解离度。



初始: $n \quad 0$

平衡: $n(1-\alpha) \quad m \cdot n \cdot \alpha$

总摩尔数: $n(1-\alpha + m\alpha)$

- 若初始反应物重量为 $W(g)$ ，分子量为 M_0
- 当 A 尚未解离时，在温度为 T ，压力为 P 的条件下所占体积为 V_0 ，则：

$$PV_0 = nRT = \frac{W}{M_0} \cdot RT, \quad \left(n = \frac{W}{M_0}\right)$$

- 解离平衡后，体系的总摩尔数为：

$$\frac{W}{M_0} \cdot (1 - \alpha + m\alpha)$$

- 体积为V，在恒温、恒压下，有：

$$PV = \frac{W}{M_0} \cdot (1 - \alpha + m\alpha) \cdot RT$$

$$PV = \frac{W}{M_0} \cdot (1 - \alpha + m\alpha) \cdot RT$$

- 即：只要知道一定温度下恒压反应的平衡体积 V ，就可算出解离度 α ；
- 同理，只要知道一定温度下恒容反应的压强，也可算出解离度 α 。

例：500 ml 容器中，放入1.35g N_2O_4 ，此化合物在45°C时有部分解离，达到平衡时容器中的压力为795mmHg，试计算此反应的解离度 α 和平衡常数 K_p 。



此反应： $m = 2 \Rightarrow PV = \frac{W}{M_0} \cdot (1 + \alpha) \cdot RT$

代入数据： $\frac{795}{760} \times 0.500 = \frac{1.35}{92.0} (1 + \alpha) \times 0.082 \times 318$

$$\Rightarrow \alpha = 0.367$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P = \frac{4 \times 0.367^2}{1-0.367^2} \cdot \left(\frac{795}{760}\right) = 0.651(\text{atm})$$

- 若在45°C时，总压力为10 atm, N_2O_4 的解离度为若干？（此时体积缩小）

$$\text{由: } K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P$$

由： $K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P$

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}} = \sqrt{\frac{0.651}{0.651 + 4 \times 10}} = 0.127$$

- 即增加压力，平衡左移（分子数减少方向）， N_2O_4 解离度 α 降低。

例2 将一体积为1055 ml 的石英容器抽空，在297.0K时引入NO，直到其压力为181.0 mmHg 为止，将NO 在容器的一端冻结，然后再引入704.0 mg 的Br₂，使温度升高到323.7K。当此两物质发生反应并达到平衡后，容器中的压力为231.2 mmHg。求在323.7K 下NO 和Br₂ 形成NOBr 这一反应的K_p。（ $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOBr}$ ）



$$K_P = \frac{P_{\text{NOBr}}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Br}_2}}$$

• 反应前，NO、Br₂ 在 323.7K 的容器中的分压分别为：

$$P_{\text{NO}}^0 = 181.0 \times \frac{323.7}{297.0} = 197.3 \text{mmHg}$$

$$P_{\text{Br}_2}^0 = \frac{0.704}{2 \times 79.92} \times \frac{0.082 \times 323.7}{1.055} \times 760 = 84.3 \text{mmHg}$$

$$P_{\text{NO}}^0 = 197.3 \text{ mmHg} \quad P_{\text{Br}_2}^0 = 84.3 \text{ mmHg}$$

- 达到平衡时，各组分的摩尔数分别为 n_{NO} 、 n_{Br_2} 、 n_{NOBr} ，则由物料平衡：

$$n_{\text{NO}}^0 = n_{\text{NO}} + n_{\text{NOBr}}$$

$$n_{\text{Br}_2}^0 = n_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} n_{\text{NOBr}}$$

- 由于各组分所处的 T 、 V 相同，故 $n_i \propto P_i$

- 即：
$$P_{\text{NO}}^0 = P_{\text{NO}} + P_{\text{NOBr}} = 197.3 \quad (1)$$

$$P_{\text{Br}_2}^0 = P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{NOBr}} = 84.3 \quad (2)$$

$$P_{\text{NO}}^0 = P_{\text{NO}} + P_{\text{NOBr}} = 197.3 \quad (1)$$

$$P_{\text{Br}_2}^0 = P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{NOBr}} = 84.3 \quad (2)$$

$$\text{又 } P_{\text{NO}} + P_{\text{NOBr}} + P_{\text{Br}_2} = P = 231.2 \quad (3)$$

■ 联列 (1)、(2)、(3) 解得：

$$P_{\text{NO}} = 96.5 \text{ mmHg},$$

$$P_{\text{Br}_2} = 33.9 \text{ mmHg},$$

$$P_{\text{NOBr}} = 100.8 \text{ mmHg}$$

$$\therefore K_p = \frac{(100.8/760)^2}{(96.5/760)^2 (33.9/760)} = 24.5(\text{atm})^{-1}$$

三、平衡常数的组合

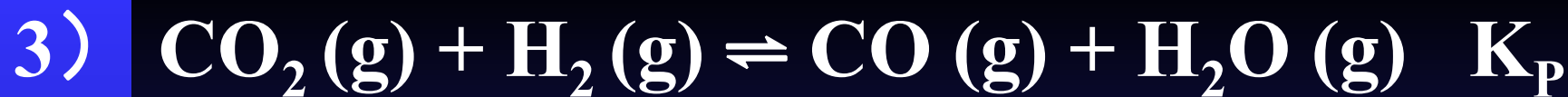
- 在有些化学平衡体系中有两个或两个以上的可逆反应同时发生，而这些反应有某些共同的反应物或产物。
- 在这种情况下，这些同时反应的平衡常数之间有着一定的联系。
- 例如水煤气平衡：





- 其平衡常数: $K_p = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}$
- 此反应达到平衡的同时, 至少有两个包含某些相同物质的可逆反应到达平衡。这两个可逆反应为:





■ 这些反应的平衡常数为：

$$\blacklozenge \quad K_1 = P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2;$$

$$\blacklozenge \quad K_2 = P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{CO}_2}^2$$

■ 比较这三个平衡常数：

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}^2} = K_p^2$$



• 即: $K_p = (K_2/K_1)^{1/2}$

• 事实上, 水煤气平衡反应

$$(3) = [(2) - (1)] / 2$$

$$\therefore K_p = (K_2/K_1)^{1/2}$$

$$K_p = (K_2 / K_1)^{1/2}$$

- 这就是三个平衡常数之间的关系，这种关系式的重要性在于：
- **“能够用某些反应的平衡常数来计算那些难以直接测量的反应的平衡常数。”**
- 上例中水煤气平衡的平衡常数就可由 H_2O 分解和 CO_2 分解两反应的平衡常数来计算。

四、压力和惰性气体对平衡混合物组成的影响

■ 设理想气体化学反应：



平衡常数： $K_P = K_x \cdot (P)^{\Delta v} = \frac{x_G^g \cdot x_H^h}{x_A^a \cdot x_B^b} (P)^{\Delta v}$

$$= \frac{n_G^g \cdot n_H^h}{n_A^a \cdot n_B^b} \left(\frac{P}{n} \right)^{\Delta v} \dots (1)$$

$$K_P = \frac{n_G^g \cdot n_H^h}{n_A^a \cdot n_B^b} \left(\frac{P}{n} \right)^{\Delta v} = K_x(P)^{\Delta v} \dots (1)$$

- 式中 n 为平衡体系中的物质总摩尔数；
- K_P 值在温度一定时为常数，故由上式可以看出：
 - 若 $\Delta v = 0$ ，则 $K_P = K_x$ ，改变总压力对平衡混合物组成没有影响；

$$K_P = \frac{n_G^g \cdot n_H^h}{n_A^a \cdot n_B^b} \left(\frac{P}{n} \right)^{\Delta v} = K_x(P)^{\Delta v} \dots (1)$$

- 若 $\Delta v > 0$ ，当总压力 P 增加时， K_x 减小，平衡混合物组成向产物减少、反应物增加的方向移动；
- 若 $\Delta v < 0$ ，当总压力 P 增加时， K_x 增加，平衡混合组成向产物增加、反应物减少方向移动。

- “增加压力，平衡向气体分子数减少的方向移动，以部分抵消体系压力的增加。”

$$K_P = \frac{n_G^g \cdot n_H^h}{n_A^a \cdot n_B^b} \left(\frac{P}{n} \right)^{\Delta v} = K_x(P)^{\Delta v} \dots (1)$$

■ 保持总压 P 不变，往平衡体系中充以惰性气体时：

- ◆ 若 $\Delta v = 0$ ，对平衡混合物组成没有影响；
- ◆ 若 $\Delta v > 0$ ，由于充惰性气体 n 增加，为保持 K_P 不变，必然增加 n_G 、 n_H ，即平衡向产物增加方向移动；
- ◆ 若 $\Delta v < 0$ ，平衡向反应物增加方向移动。

- “总压不变充惰性气体，相当于减小反应气体、产物气体的分压，所以平衡向气体分子数增加的方向移动，以部分抵消组分分压的降低。”

- 当保持容积不变，充惰性气体增加总压时，平衡混合物组成不受影响（∵ 各组分的分压均不变）。

结论：

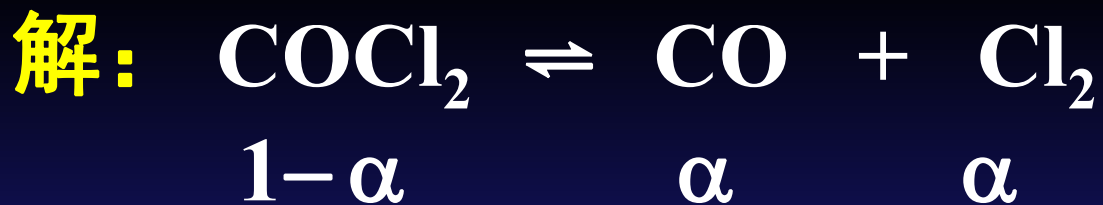
- 新的化学平衡总是朝着抵消外加条件改变而造成的影响的方向移动。

例如

- 在 395°C 和 1atm 时，反应：



的 $\alpha = 0.206$ ，如果往此体系通入 N_2 气，在新的平衡状态下总压为 1atm 时，其中 N_2 的分压 0.4 atm，计算此时的 COCl_2 解离度？



平衡分压: $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P \quad \frac{\alpha}{1+\alpha}P \quad \frac{\alpha}{1+\alpha}P$

新的平衡: $\frac{1-\alpha'}{1+\alpha'}P' \quad \frac{\alpha'}{1+\alpha'}P' \quad \frac{\alpha'}{1+\alpha'}P'$

$$\sum P_i = \frac{1-\alpha+\alpha+\alpha}{1+\alpha}P = P = \text{总压}$$

$$P' = 1 - 0.4 = 0.6\text{atm}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P = \frac{0.206^2}{1 - 0.206^2} \times 1 = 0.0443 \quad (\text{atm})$$

$$K_p = \frac{\alpha'^2}{1 - \alpha'^2} P'$$

$$\Rightarrow \alpha' = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P'}} = \sqrt{\frac{0.0443}{0.0443 + 0.6}} = 0.262$$

$$\alpha' > \alpha$$

- 结果表明 N_2 的充入使 COCl_2 的解离度增加，即反应体系朝着分子数增加的方向移动，以抵消充入 N_2 使反应体系组分分压的降低。

§ 6.4 液相反应中平衡混合物组成的计算

- 在液相中发生的反应，其平衡常数的精确表示法应用活度表示：



$$K_a^\ominus = \frac{a_{\text{G}}^g \cdot a_{\text{H}}^h}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b}$$

一、参加反应的各物质组成理想溶液

- 可用组分的摩尔分数 x_i 代替活度 a_i ，即：

$$K_a^\ominus = K_x = \frac{x_G^g \cdot x_H^h}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

例如：醋酸和乙醇的酯化反应：



可将此反应混合物看作理想溶液。

- 则其平衡常数可表示为：

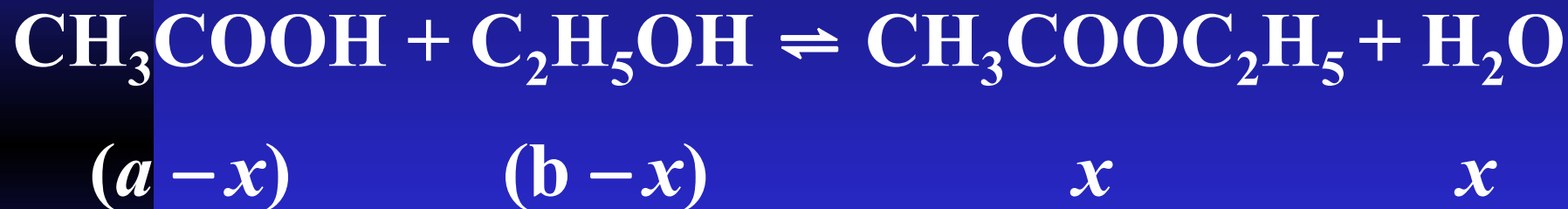
$$K_x = \frac{x_{\text{酯}} \cdot x_{\text{水}}}{x_{\text{酸}} \cdot x_{\text{醇}}}$$

- 由于此反应的 $\Delta v = 0$ ，故上式可改写为：

$$K_x = \frac{n_{\text{酯}} \cdot n_{\text{水}}}{n_{\text{酸}} \cdot n_{\text{醇}}}$$

- 式中 n_i 为平衡时各物质在反应体系中的 mol 数。如果知道了平衡常数，就可求平衡混合物的组成。

- 设 a 、 b 为醋酸、乙醇的起始 mol 数，在平衡时乙酸乙酯和水的 mol 数为 x ，则酸和醇分别为 $(a - x)$ ， $(b - x)$ 。



$$K_x = \frac{x^2}{(a - x)(b - x)}$$

二、参加反应各物质均溶于同一溶剂，并在此溶剂中进行反应

- 只要参加反应的物质在溶液中的浓度较稀，就可运用在稀溶液中平衡常数的表示式：

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\Delta(T, P) + RT \ln(c_i/c^\ominus)$$

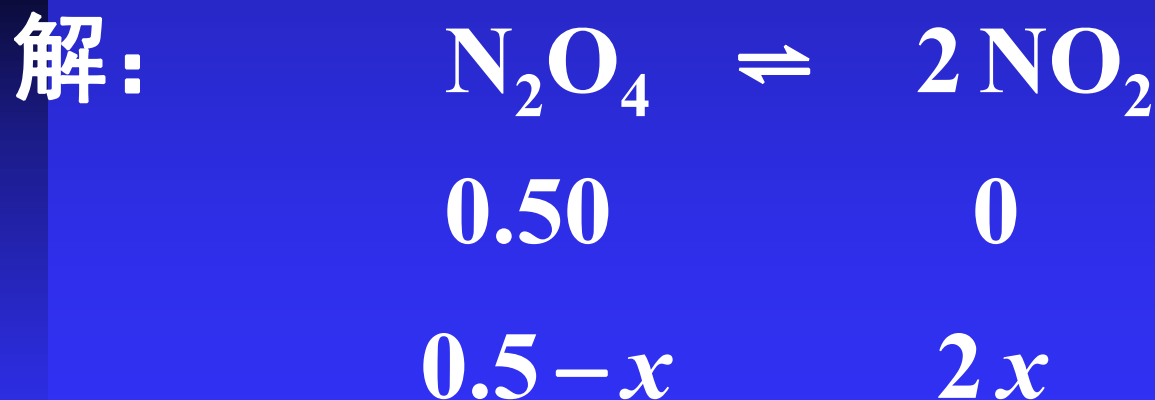
$$K_{a, c}^\ominus = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b} (c^\ominus)^{-\Delta v} = K_c (c^\ominus)^{-\Delta v},$$

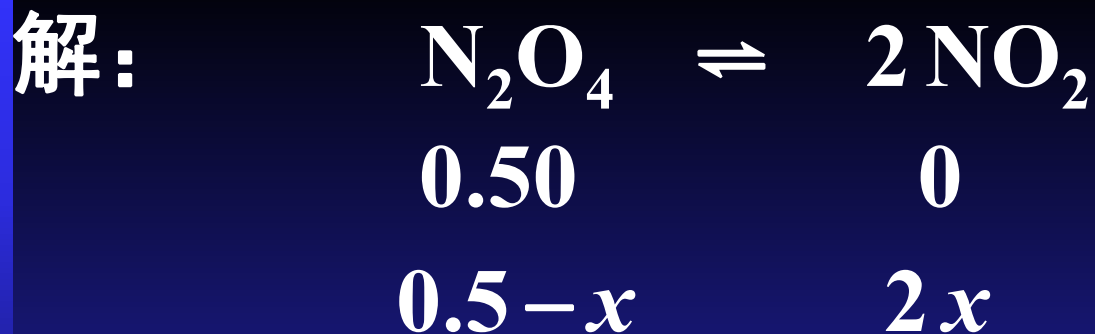
$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

$$K_{a,c}^{\ominus} = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b} (c^{\ominus})^{-\Delta v} = K_c (c^{\ominus})^{-\Delta v}, \quad K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

- $\therefore K_{a,c}^{\ominus}$ 仅为温度的函数,
- $\therefore$ 稀溶液时 K_c 也只是温度的函数, 与浓度等无关。
- 若已知平衡常数 K_c , 就可计算稀溶液反应的平衡混合物组成。

例：将 0.50 mol 的 N_2O_4 溶于 450 mL 的 CHCl_3 中，试计算在 8.2°C 反应达到平衡时，溶液中 NO_2 的浓度为若干？已知此解离反应在 8.2°C 时的平衡常数 ($K_c = 1.08 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)。





$$K_c = 1.08 \times 10^{-5} = \frac{c_{\text{NO}_2}^2}{c_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2x / 0.45)^2}{\frac{0.5 - x}{0.45}} = \frac{4x^2}{0.45(0.5 - x)}$$

$$\Rightarrow x = 7.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

故：

$$c_{\text{NO}_2} = 2 \times 7.8 \times 10^{-4} / 0.45$$

$$= 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

§ 6.5 多相化学平衡

- 前面所讨论的化学反应平衡时混合物组成的计算，都是指均相化学反应，即参加反应的物质都在同一相中。
- 如果参加反应的物质不是在同一相中，这类化学反应称为“多相化学反应”。碳酸盐的分解即为一例：





- 如果此反应在一密闭容器中进行，则达到平衡时，

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{CaO}}$$

- 或：

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CaCO}_3} = & \mu_{\text{CO}_2}^{\ominus}(T, P_{\text{CO}_2} = P^{\ominus}, \gamma_{\text{CO}_2} = 1) \\ & + RT \ln (f_{\text{CO}_2} / P^{\ominus}) + \mu_{\text{CaO}} \end{aligned}$$

$$\frac{f_{\text{CO}_2}}{P^\ominus} = \exp\left(-\frac{\mu_{\text{CO}_2}^\ominus + \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{CaCO}_3}}{RT}\right)$$

= 常数 = $K_a^\ominus$; (标准平衡常数)

其中：

- ◆ $\mu_{\text{CO}_2}^\ominus$ 只与温度有关；
- ◆ 纯固体的化学势 μ_{CaO} 、 μ_{CaCO_3} 受压力影响极小，只与温度有关。

$$\frac{f_{\text{CO}_2}}{P^\ominus} = \exp\left(-\frac{\mu_{\text{CO}_2}^\ominus + \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{CaCO}_3}}{RT}\right)$$

$$= \text{常数} = K_a^\ominus; \quad (\text{标准平衡常数})$$

- 所以等式右边在定温下为一常数，为 $K_a^\ominus$ 。
- $K_a^\ominus$ 受压力影响极小，一般情况下认为只是温度的函数。
- 在温度不太低和压力不太高的情况下：

$$f_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{CO}_2} \approx P_{\text{CO}_2} \quad (\gamma_{\text{CO}_2} \rightarrow 1)$$

■ 所以：
$$K_a^\ominus = f_{\text{CO}_2} / P^\ominus \approx P_{\text{CO}_2} / P^\ominus$$
$$= K_p^\ominus = K_p (P^\ominus)^{-1};$$

$$\Rightarrow K_p = P_{\text{CO}_2}$$

- 压力平衡常数，与体系压力无关。
- CaCO_3 分解为 CaO 和 CO_2 的反应，其平衡常数 K_p 等于平衡时 CO_2 的分压；