



第三章 化学平衡和化学反应速率

学习要求

- 1、了解经验平衡常数和标准平衡常数以及标准平衡常数与标准吉布斯自由能变的关系。
- 2、掌握不同反应类型的标准平衡常数的表达式，并能从该表达式来理解化学平衡的移动。
- 3、掌握有关化学平衡的计算，包括运用多重平衡规则进行的计算。
- 4、了解化学反应速率的概念及其实验测定方法。
- 5、掌握质量作用定律和化学反应的速率方程式
- 6、掌握温度与反应速率关系的阿累尼乌斯经验式，并能用活化分子、活化能等概念解释各种外界因素对反应速率的影响。



化学反应研究的重要问题

- (1) 反应的方向性问题，即该反应能否自发进行？
- (2) 反应的热效应问题，即反应中能量是如何转化的？
- (3) 反应的转化率，即化学平衡问题(热力学问题)
- (4) 反应所需时间，反应的速率。(动力学问题)

1. 化学平衡的特征

可逆反应：一定条件下，一个化学反应可以按反应方程式从左向右进行，又可以从右向左进行的反应就叫可逆反应。

1. 可逆反应；



2. 不可逆反应；



3. 一定条件下的可逆反应

$$2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$
 (在873~1273K, 生成H₂O的反应占优势, 而在4273~5273K时, H₂O的分解反应占优势。)

几乎所有的化学反应都有可逆性，但可逆程度有很大的差别。



可逆反应的进行，导致化学平衡状态的实现。

化学平衡状态：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。

(但反应没有停止，化学平衡是动态平衡。)

在等温等压条件下，标准态下反应的

$\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 是过程平衡的标志。



特征:

- ①化学平衡是**动态平衡**，表面看反应似乎已经停止，但实际上反应仍旧进行，只不过正反应反应物消耗的分子数等于逆反应生成的分子数；
- ②化学平衡是**有条件的平衡**，外界条件改变时，则原有的平衡被打破，直至在新的条件下建立新平衡；
- ③从热力学观点看：到达平衡时，化学反应的 Gibbs 函数变化等于零， $\Delta_r G=0$ 。



2. 标准平衡常数及其有关计算

任意态下的, $\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q$

当反应达到平衡时, $\Delta_r G = 0$

则, $\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q_{eq} = 0$

$$\Delta_r G^\theta = -RT \ln Q_{eq}$$

此时的 Q_{eq} 中的各物质的活度均为平衡时的活度, 用 K^θ 来表示 Q_{eq}

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

一定温度下, 指定反应的 $\Delta_r G^\theta$ 为一固定值, 所以 K^θ 也必是一不变的数值。



标准平衡常数:

在一定温度下，反应处于平衡状态时，生成物的活度以方程式中化学计量数为乘幂的乘积，除以反应物的活度以方程式中化学计量数的绝对值为乘幂的乘积，等于一个常数 K^θ 。

对任一化学反应： $bB + dD \rightleftharpoons eE + fF$

$$K^\theta = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_D^d}$$



a) 理想气体或低压下的真实气体：其活度为

气体的分压与标准压力的比值： $a = p / p^\ominus$ 且 $p^\ominus = 100\text{kPa}$

$$K^\ominus = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_D^d} = \frac{(p_E / p^\ominus)^e \cdot (p_F / p^\ominus)^f}{(p_B / p^\ominus)^b \cdot (p_D / p^\ominus)^d} = \frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_B^b \cdot p_D^d} \cdot \left(\frac{1}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu}$$

b) 理想溶液或浓度稀的真实溶液：其活度为溶液的

摩尔浓度与标准浓度的比值：

$$a = c / c^\ominus \quad \text{且} \quad c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K^\ominus = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_D^d} = \frac{(c_E / c^\ominus)^e \cdot (c_F / c^\ominus)^f}{(c_B / c^\ominus)^b \cdot (c_D / c^\ominus)^d} = \frac{c_E^e \cdot c_F^f}{c_B^b \cdot c_D^d} \cdot \left(\frac{1}{c^\ominus}\right)^{\sum \nu}$$



C) 固相或者液相的标准态是它本身的纯物质，故固相和纯液相均为单位活度，在平衡常数表达式中不必列入。

[注] (1) 标准平衡常数量纲为一

(2) 平衡常数表达式与书写有关。

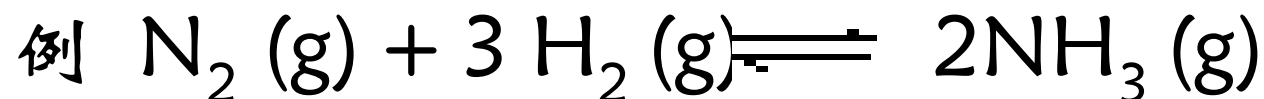
(3) 标准平衡常数与温度有关，因此要注明 K^θ 的温度条件，通常一个温度下同一化学反应只有一个 K^θ 。

(4) 平衡常数与平衡体系各组分分压或浓度的关系，严格地说只是对于气体分压不太高，溶质的浓度比较稀的情况下适用。

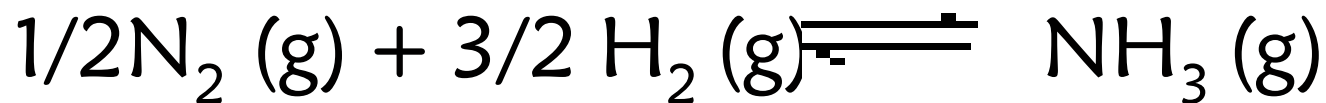


注意:

① 平衡常数表达式需与反应方程式相对应



$$K_1 = 1.60 \times 10^{-5}$$

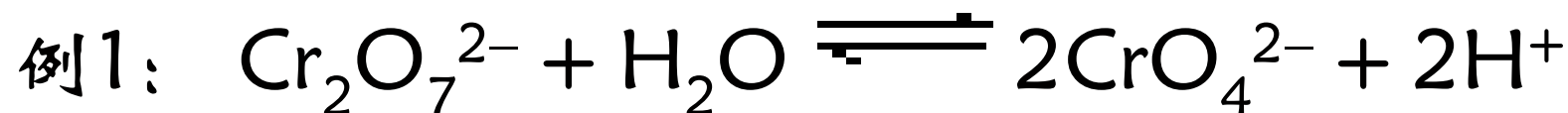


$$K_2 = 3.87 \times 10^{-2}$$

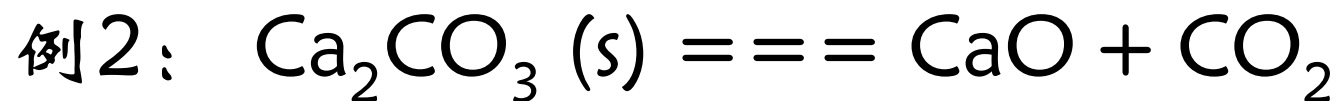
$$K_1 \neq K_2, \quad K_1 = K_2^2$$



② 纯固体与纯液态在平衡常数表达式中不出
现；



$$K^\theta = \frac{([\text{CrO}_4^{2-}]/c^\theta)^2 \cdot ([\text{H}^+]/c^\theta)^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/c^\theta}$$



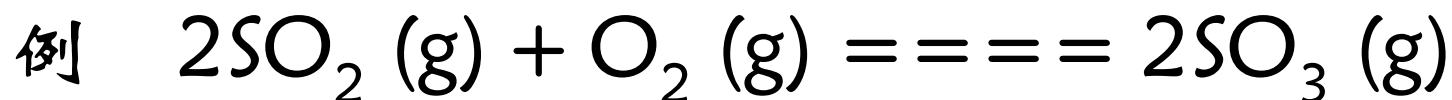
$$K^\theta = p_{\text{CO}_2} / p^\theta$$



③ 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^\ominus 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。



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



经验平衡常数

1. 对于溶液中的反应



$$K_c = \frac{[G]^g [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[A]、[B]、[G]、[D]分别代表了物质A、B、G、D在平衡时的浓度；

K_c 为浓度平衡常数；单位： $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{\sum \nu_B}$

$$\sum_B \nu_B = (g + d) - (a + b)$$



$\Sigma \nu_B = 0$ 时, K_c 无量纲,

$\Sigma \nu_B \neq 0$ 时, K_c 有量纲,

2. 对于气相中的反应



① 压力平衡常数

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$



$$P_C \cdot P_D \cdot P_A \cdot P_B :$$

分别代表了气态物质A、B、C、D平衡时的分压

K_p 为压力平衡常数

$$K_p \text{量纲: } (\text{Pa})^{\sum_B \nu_B} \quad (\text{kPa})^{\sum_B \nu_B}$$

$$\sum_B \nu_B = 0 \text{ 时, } K_p \text{无量纲,}$$

$$\sum_B \nu_B \neq 0 \text{ 时, } K_p \text{有量纲,}$$



② 浓度平衡常数

$$K_C = \frac{[G]^g [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

③ K_p 与 K_C 的关系

反应物生成物都近乎理想气体

气态方程: $pV = nRT$, $p = (n/V)RT$, $p = cRT$

时

$$K_p = K_C (RT)^{\sum_B \nu_B} \quad (\text{只应用于单纯气态反应})$$

$$\sum_B \nu_B = 0 \text{ 时, } K_p = K_C$$



3. 复相反应

反应物或生成物中同时存在溶液状态、气体状态、固体状态时，纯液相和纯固相不出现在平衡常数表达式中，该反应平衡常数表达式的气体用分压表示，溶液用浓度表示，平衡常数 K_x ，称为杂平衡常数。



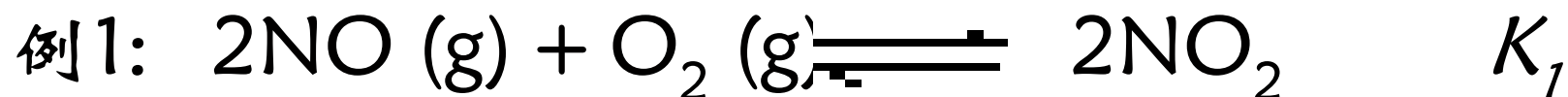
$$K_x = [\text{Zn}^{2+}] \cdot p(\text{H}_2) / [\text{H}^+]^2$$

$$K_x: \text{Pa} \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}, \text{ kPa} \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1},$$



3. 多重平衡规则

若干反应方程式相加(减), 则总反应的平衡常数等于分步平衡常数之乘积(商)



例2:



$$(3) = (1) - (2), \quad K = K_1 / K_2$$

多重平衡证明如下:

设反应(1)、(2)和(3)在温度T时的标准平衡常数为K1, K2, K3, 它们的标准吉布斯自由能变分别为 $\Delta_r G_1$, $\Delta_r G_2$, $\Delta_r G_3$ 。

如果 反应(3) = 反应(1) + 反应(2);

$$\Delta_r G_3^{\ominus} = \Delta_r G_1^{\ominus} + \Delta_r G_2^{\ominus}$$

$$-RT \ln K_3^{\ominus} = (-RT \ln K_1^{\ominus}) + (-RT \ln K_2^{\ominus})$$

$$\ln K_3^{\ominus} = \ln K_1^{\ominus} + \ln K_2^{\ominus}$$

$$K_3^{\ominus} = K_1^{\ominus} \cdot K_2^{\ominus}$$



反应(4) = 反应(1) - 反应(2)

$$\Delta_r G_4^{\ominus} = \Delta_r G_1^{\ominus} - \Delta_r G_2^{\ominus}$$

$$-RT \ln K_4^{\ominus} = (-RT \ln K_1^{\ominus}) - (-RT \ln K_2^{\ominus})$$

$$\ln K_4^{\ominus} = \ln K_1^{\ominus} - \ln K_2^{\ominus}$$

$$K_4^{\ominus} = K_1^{\ominus} / K_2^{\ominus}$$



化学平衡的计算

(1) 利用平衡常数求物质或产物的浓度，求反应物的转化率。

转化率：是指反应物在平衡时已转化为生成物的量与反应前该物质的总量之比。

离解率：反应物在平衡时已离解为生成物的百分数。

(2) 利用实验数据求经验平衡常数及热力学平衡常数（标准平衡常数）。



例1: 合成氨反应在500°C建立平衡 $p(\text{NH}_3) = 3.53 \times 10^6 \text{Pa}$,
 $p(\text{N}_2) = 4.13 \times 10^6 \text{Pa}$, $p(\text{H}_2) = 12.36 \times 10^6 \text{Pa}$, 试分别求
 该反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的热力学平衡常数
 K_T^θ 与经验平衡常数 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

$$K_T^\theta = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\theta)^2}{[(p_{\text{N}_2}/p^\theta)(p_{\text{H}_2}/p^\theta)^3]} = 1.63 \times 10^{-5}$$

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

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

$$K_c = K_p / (RT)^{-2} = 6.60 \times 10^{-8} \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

例2: 在一个10L的密闭容器中,以一氧化碳与水蒸气混合加热时,存在以下平衡,

$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 800°C 时,若 $K_c = 1$, 用 2molCO 及 $2\text{molH}_2\text{O}$ 互相混合,加热到 800°C , 求平衡时各种气体的浓度以及 CO 转化为 CO_2 的百分率。

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

初浓 / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 2/10 2/10 0 0

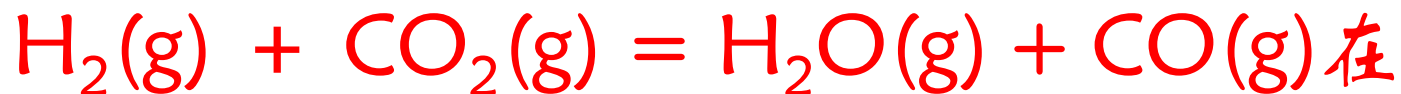
平 / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 0.2-x 0.2-x x x

$$x^2 / (0.2-x)^2 = 1$$

解得: $[\text{CO}_2] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = [\text{H}_2] = [\text{CO}] =$

$[\text{H}_2\text{O}]$ 转化率 $\alpha = 0.1 / 0.2 \times 100\% = 50\%$

例3、计算298K时，反应

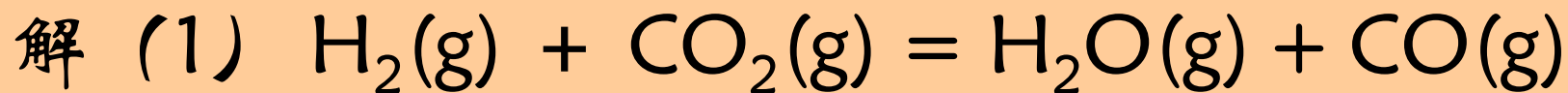


(1) 标准状态下，(2) 起始压力为

$$p_{\text{H}_2} = 4 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad p_{\text{CO}_2} = 5 \times 10^4 \text{ Pa},$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^2 \text{ Pa}, \quad p_{\text{CO}} = 5 \times 10^2 \text{ Pa}$$

时的反应方向及该反应的 K_T^θ



$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ mol}^{-1} \quad 0 \quad -394.4 \quad -228.6 \quad -137.2$$

$$\Delta_r G_m^\theta = 28.6 \text{ kJ mol}^{-1} > 0, \text{ 标态下非自发,}$$

逆向自发



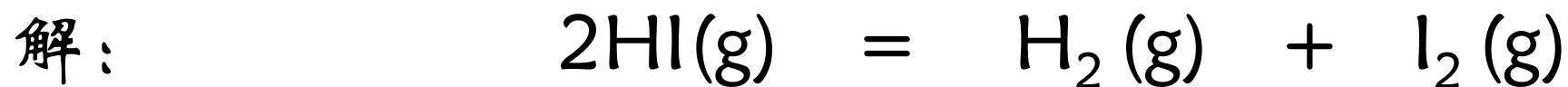
$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_T^\theta$$

$$28600 = -8.314 \times 298 \ln K_T^\theta$$

$$K_T^\theta = 9.698 \times 10^{-6}$$

(2) ?

例4: 在高温时 $2\text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 分解, 在一密闭容器中, 有 2mol HI , 在 440°C 时达到化学平衡, 其 $K_c = 2 \times 10^{-2}$, 求 HI 的分解率。



初/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 2 0 0

平/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $2-2x$ x x

$$K_c = \frac{x^2}{(2-2x)^2} = 2 \times 10^{-2}$$

$$x = 0.2204 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{分解率} = \frac{2 \times 0.2204}{2} \times 100\% = 22.4\%$$



例5:由热力学数据表求 $\text{HF}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$ 反应的 K_{298}^θ ,讨论该电离平衡的方向性,并求出体系平衡时各物种的浓度.

解: $\text{HF}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$

$$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -269.9 \quad 0 \quad -278.8$$

$$\Delta_f G^\ominus = (-278.8) - (-296.9) = 18.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

标准状态下,应该非自发。

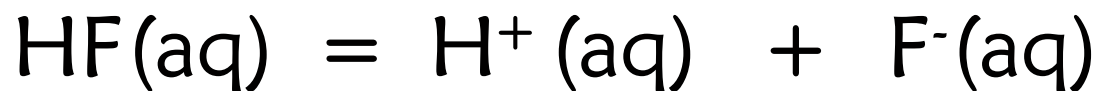


实际上纯水中 $c_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$c_{\text{F}^-} = 0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$c_{\text{HF}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}_T \quad K^{\ominus}_T = 6.72 \times 10^{-4}$$



初浓/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 1 10^{-7} 0

平/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $1-x$ $x + 10^{-7} \approx x$ x

$$x^2/(1-x) = 6.72 \times 10^{-4}$$

$$x = 0.026 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

平衡时: $[\text{HF}] = 1 - 0.026 = 0.974 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 0.026 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



由平衡常数预计反应的方向

例：在某温度时，将2mol O₂、1mol SO₂ 和 8mol SO₃ 气体混合加入10升的容器中。

已知反应的平衡常数 $K_c = 100$ 。

问 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ 将向何方进行？

解：本题所给为浓度平衡常数，故应先计算有关物质的

浓度： $c(\text{SO}_2) = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

$c(\text{O}_2) = 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

$c(\text{SO}_3) = 0.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{(反应商)} \quad Q = \frac{c_{\text{SO}_3}^2}{c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}} = \frac{0.8^2}{0.1^2 \times 0.2} = 320 > 100$$

该条件下反应逆向向SO₃分解方向进行。



对于可逆反应： $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$

定义某时刻的反应商(Q):

$$Q = \frac{(c_D' / c^\ominus)^d \cdot (c_E' / c^\ominus)^e}{(c_A' / c^\ominus)^a \cdot (c_B' / c^\ominus)^b}$$

c_A , c_B , c_D , c_E : 代表反应进行到某时刻的
各组分的浓度, **是非平衡浓度**

当 $Q < K^\ominus$ 反应正向进行

$Q = K^\ominus$ 反应达到平衡

$Q > K^\ominus$ 反应逆向进行

要保持 Q 和 K^\ominus 表达式
一致才能比较



3.2 化学平衡的移动

平衡移动：从旧的平衡状态转到新的平衡状态的过程，称为**平衡移动**。

影响化学平衡的因素是**浓度/压力/温度**。

1887年法国化学家勒夏特列 (Le Chatelier) 提出：

改变平衡体系的条件之一，如**温度、压力或浓度**，平衡就向**减弱**这个改变的方向移动。

勒夏特列原理只能做**定性的判断**；运用平衡常数可做定量的计算，用前面讲述的 Q 和 K^θ 关系判断。



一、浓度对化学平衡的影响

对于化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons gG + dD$,

增大反应物浓度（或分压），减小生成物浓度

时（或分压），平衡正向移动，

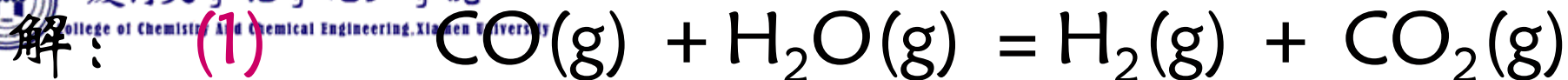
减小反应物浓度（或分压），平衡逆向移动。



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 H_2O 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

(3) 当 H_2O 的起始浓度变为 $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, CO 的最大转化率为多少?



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

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

$$\Delta_r H_m^\theta = 41.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S_m^\theta = -42.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

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

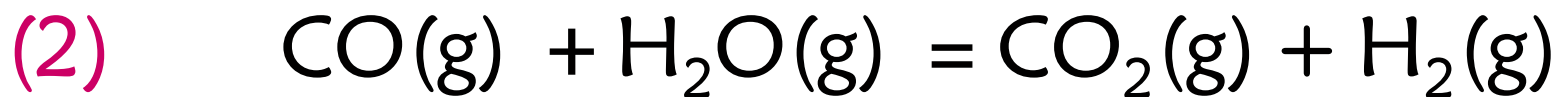
$$= 41.16 - 673 \times (-42.07)/1000$$

$$= -12.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

$$K_T^\theta = 9.94$$



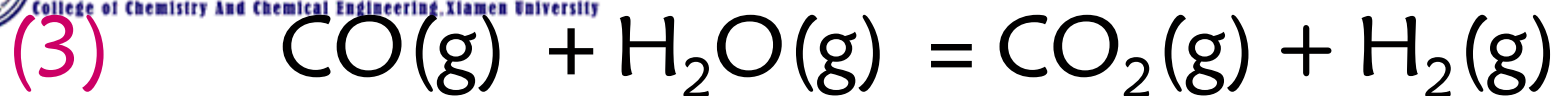
起 2.0 2.0 0 0

平 2.0-x 2.0-x x x

$$K_T^\theta = \frac{x^2}{(2-x)^2} = 9.94 \approx 10$$

$$x = 1.52 \text{ mol dm}^{-3}$$

CO的最大转化率为 $\frac{1.52}{2.0} \times 100\% = 76\%$



起 2.0 4.0 0 0

平 2.0-y 4.0-y y y

$$K_T^\theta = \frac{y^2}{(2.0-y)(4.0-y)}$$

$$= 9.94 \approx 10,$$

$$y = 1.84 \text{ mol dm}^{-3},$$

CO的最大转化率为: $\frac{1.84}{2.0} \times 100\%$

$$= 92\%$$



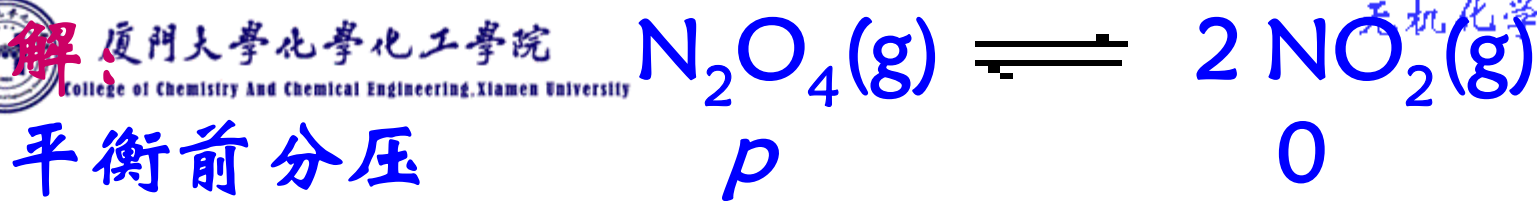
二、压力对化学平衡的影响

1. 压力对固相或液相的平衡没有影响；
2. 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；
3. 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。



例：

325K时，设反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 平衡总压为 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， N_2O_4 的分解率为50.2%，若保持反应温度不变，增大平衡压力至 10^6 Pa 时， N_2O_4 分解率是多少？



平衡前分压 p 0

平衡时 $p - p\alpha$ $2p\alpha$

平衡时，体系总压力为

$$p - p\alpha + 2p\alpha = p(1 + \alpha) = 10^5 \text{ Pa},$$

解得： $p = 6.66 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = p_{\text{总}} \times \frac{p(1 - \alpha)}{p(1 + \alpha)} = p_{\text{总}} \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$$

$$= 3.316 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p(\text{NO}_2) = p_{\text{总}} \times \frac{2p\alpha}{p(1 + \alpha)} = p_{\text{总}} \times \frac{2\alpha}{(1 + \alpha)}$$

$$= 6.68 \times 10^4 \text{ Pa}$$



$$K^{\theta}_T = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^{\theta})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^{\theta})} = \frac{(0.668)^2}{0.332} = 1.344$$

平衡总压力为 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时,

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2) = p(1 + \alpha) = 10^6 \text{ Pa}$$

(p 为平衡前 N_2O_4 压力),

$$\text{平衡时: } p(\text{N}_2\text{O}_4) = 10^6 \times \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$$

$$p(\text{NO}_2) = 10^6 \times \frac{2\alpha}{(1 + \alpha)}$$



$$K^{\theta}_T = \frac{(p_{NO_2}/p^0)^2}{(p_{N_2O_4}/p^0)} = \frac{(0.668)^2}{0.332} = 1.344$$

$$K^{\theta}_T = \frac{([10^6 \times 2\alpha]/(1+\alpha)]/10^5)^2}{([10^6 \times (1-\alpha)]/(1+\alpha)]/10^5)} = 1.344$$

$$\frac{(10 \times 2\alpha)^2}{[10 \times (1-\alpha)]/(1+\alpha)} = 1.344$$

$$\therefore \alpha = 0.180$$

压力增大后，转化率减少。即：压力增大时，平衡向气体摩尔量减少的方向移动。



3. 温度对化学平衡的影响

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_T^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \times \Delta_r S_m^\theta$$

$$\lg K_T^\theta = -\Delta_r H_m^\theta / 2.303RT + \Delta_r S_m^\theta / 2.303R$$

ΔH^θ , ΔS^θ 在 ΔT 不大, 可认为是常数, 可以写成如下形式: $\lg K_T^\theta = -a/T + B$

以 $\lg K_T^\theta$ 对 $1/T$ 作图得一直线,

$$\text{斜率 } a = -\Delta_r H_m^\theta / 2.303R$$



$$\lg K_T^\theta = -a/T + B$$

以 $\lg K_T^\theta$ 对 $1/T$ 作图得一直线,

$$\text{斜率 } a = -\Delta_r H_m^\theta / 2.303R$$

结论:

吸热反应: $\Delta H^\theta > 0$, 直线斜率 < 0 ,

对吸热反应: T 升高, K_T^θ 增大;

放热反应: $\Delta H^\theta < 0$, 直线斜率 > 0 。

对放热反应: T 升高, K_T^θ 减小。



由 Van't Hoof 方程式,

$$\text{在 } T_1 \text{ 时, } \ln K_{T_1}^\theta = -\Delta_r H_m^\theta / RT_1 + \Delta_r S_m^\theta / R$$

$$\text{在 } T_2 \text{ 时, } \ln K_{T_2}^\theta = -\Delta_r H_m^\theta / RT_2 + \Delta_r S_m^\theta / R$$

$$\ln K_{T_2}^\theta / K_{T_1}^\theta = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \times \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \times T_1}$$

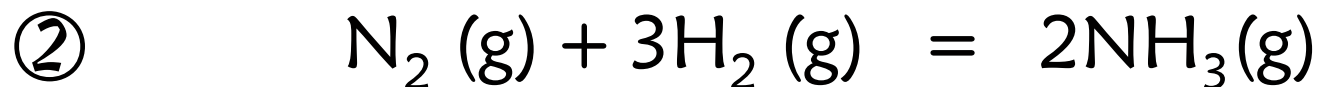
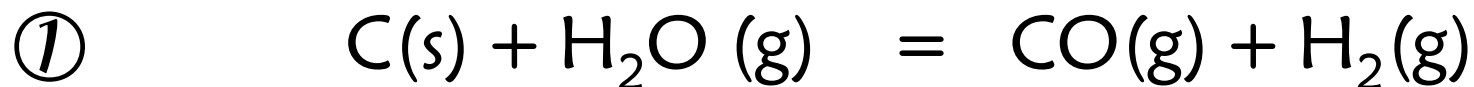
$\Delta H^\theta > 0$ 时, $T_2 > T_1$, (升高体系温度)

$$K_{T_2}^r > K_{T_1}^r$$

$\Delta H^\theta < 0$ 时, $T_2 > T_1$ (升高体系温度)

$$K_{T_2}^\theta < K_{T_1}^\theta$$

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^\ominus_T 增大，转化率增加。

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

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

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

放热反应， T 升高， K^\ominus_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。



四、平衡移动原理

(1) 增加（或减少）体系组分的浓度，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。