

化学平衡原理

JULY 20



闪电会使得空气中的 O_2 和 N_2 反应生成 NO ，其并不趋向于得到产物。在本章中，我们将学习可逆反应中的平衡条件及其影响因素

学习内容

- 15.1 描述术语动态平衡的含义
- 15.2 讨论涉及反应商 Q 、反应物质的活度 a 和平衡常数 K 的关系
- 15.3 发生逆反应或反应系数乘或除一个公因子时，确定平衡常数 K 的变化
- 15.4 解释平衡常数 K 大小的重要性
- 15.5 比较 Q 和 K 的值以确定净变化的方向
- 15.6 描述平衡位置如何随着体积、外部压力或温度的变化而变化
- 15.7 使用ICE表来组织有关反应系统的信息，并确定反应的平衡常数或系统的平衡组成

15-1 平衡态的本质

- 此前第十三章我们从热力学角度了解了化学平衡，反应的吉布斯能变决定平衡常数 K ， K 越大产物更加稳定，平衡时包含更多的产物
- 热力学定律指出，系统和周围环境的总能量守恒($\Delta H_{\text{sys}} + \Delta H_{\text{surr}} = 0$)；其总熵不能减少($\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$)
- 化学反应只有两种可能：处于平衡状态或自发接近平衡状态，那平衡的本质是什么？
- **平衡**状态的系统在宏观上，体系组成是不变的；在微观上，变化仍在发生：少量反应物向产物的转化总是被少量产物向反应物的转化完全抵消
- 平衡保持了系统吉布斯能的最低可能值与系统及环境总熵最大可能值
- **在恒温的密闭反应容器中，反应自发地向平衡方向进行；在平衡状态下，反应商 Q 达到相同的平衡常数 K ，与反应物和产物的起始量无关**

15-1 平衡态的本质

- 考虑如下反应： $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^{+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}} = \frac{([\text{Cu}^{+}]/c^{\ominus})^2 ([\text{Sn}^{4+}]/c^{\ominus})}{([\text{Cu}^{2+}]/c^{\ominus})^2 ([\text{Sn}^{2+}]/c^{\ominus})} = \frac{[\text{Cu}^{+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

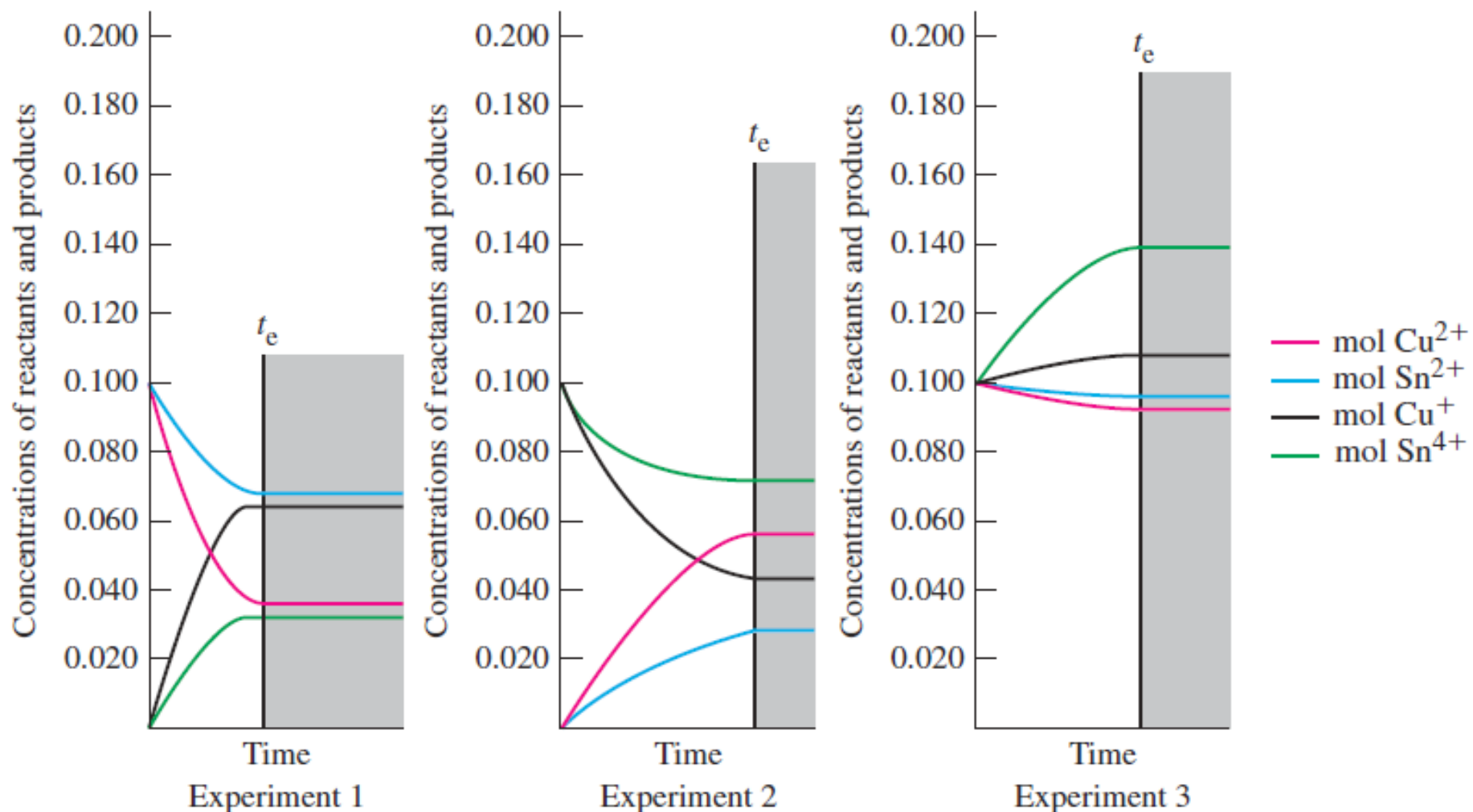
- 298 K下进行三个实验，测量平衡后各离子浓度：

	[Cu ²⁺]	[Sn ²⁺]	[Cu ⁺]	[Sn ⁴⁺]	Q
初始	0.100	0.100	0	0	$\frac{(0.0640)^2(0.0320)}{(0.0360)^2(0.0680)} = 1.49$
平衡时	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320	
初始	0	0	0.100	0.100	$\frac{(0.0433)^2(0.0717)}{(0.0567)^2(0.0283)} = 1.48$
平衡时	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717	
初始	0.100	0.100	0.100	0.100	$\frac{(0.1078)^2(0.1039)}{(0.0922)^2(0.0961)} = 1.48$
平衡时	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039	

15-1 平衡态的本质

- 无论起始浓度是多少，反应商 Q 在平衡时都具有相同的值
- Q 的平衡值用符号 K 表示，称为平衡常数
- 通过测量平衡时各产物和原料的浓度，可以得到平衡常数
- 下页是实验中各物种浓度随时间的关系，达到平衡后各物种浓度不变
- 例题：298 K下上述反应达到平衡后，发现 $[\text{Cu}^+]_{\text{eq}} = 0.148 \text{ M}$ ， $[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0.124 \text{ M}$ ， $[\text{Sn}^{4+}]_{\text{eq}} = 0.176 \text{ M}$ ，那么 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}$ 是多少？
- 平衡条件 $Q = K$ 是一个热力学结果，考虑 $\text{AgI}(\text{s})$ 与其饱和溶液，如果将含放射性I-131的 AgI 加入饱和溶液，放射性将出现溶液中
- 平衡条件是动态的，正向和反向反应不仅不断发生，而且以完全相同的速率发生

15-1 平衡态的本质



15-2 平衡常数表达式

- 对于反应： $a A + b B + \dots \rightleftharpoons c C + d D + \dots$ ，其反应商为： $Q = \frac{a_C^c \times a_D^d \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots}$
- 平衡时 $K = Q = \frac{a_{C,eq}^c \times a_{D,eq}^d \times \dots}{a_{A,eq}^a \times a_{B,eq}^b \times \dots}$ ，通常会省略eq，写成 $K = \frac{a_C^c \times a_D^d \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots}$
- 该方程称为**平衡常数表达式**，但在此必须强调，平衡常数并不是由各物种浓度决定的；而是说反应熵 Q 在等于 K 时才达到平衡
- 因为活度用不同方式表示，其取决于涉及的物质类型
- 对于气体反应， $K = K_p \times (1/P^\ominus)^{\Delta v}$
- 对于溶液中的平衡， $K = K_c \times (1/c^\ominus)^{\Delta v}$
- 纯固体和液体不包括在平衡常数表达式中

15-3 平衡常数之间的关系

- 在开始本章前，一些需记住的基本规则如下
- 逆反应的 K 是正反应的 K 的倒数；反应系数乘以公因数 n 时，平衡常数变为 n 次幂；反应系数除以公因数 n 时，平衡常数变为 n 次方根
- 上述规则可以通过 ΔG^\ominus 和 K^\ominus 的关系推出
- 在第七章中我们学习如何用赫斯定律计算总反应的焓变——现在来了解如何通过类似的方法计算总反应的 K ，但略微不同：
- **当单独的方程组合（即相加）时，它们的平衡常数相乘得到总反应的平衡常数**
- 已知 $\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{g})$ $K = 5.4 \times 10^{-19}$ ； $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2\text{O}(\text{g})$ $K = 4.6 \times 10^{-31}$
- 因此反应 $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $K = 8.5 \times 10^{-13}$

15-3 平衡常数之间的关系

- 此前习题中出现了用 mol L^{-1} 表示气体浓度的题
- 对于反应 $a \text{A}(\text{g}) + b \text{B}(\text{g}) + \dots \rightleftharpoons c \text{C}(\text{g}) + d \text{D}(\text{g}) + \dots$, 有:

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d \dots}{P_A^a \times P_B^b \dots} = \frac{[\text{C}]^c \times [\text{D}]^d \dots}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b \dots} \times (RT)^{\Delta \nu_{\text{gas}}} = K_c \times (RT)^{\Delta \nu_{\text{gas}}}$$

- $\Delta \nu_{\text{gas}}$ 是气态产物的系数之和减去气态反应物的系数之和
- R 的取值应与当前单位一致, 例如 $R = 0.083144598 \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- 例题:

1000 K下 $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ 的平衡常数是 $K_c 3.4 \text{ L mol}^{-1}$, 计算此时的 K_p

15-4 平衡常数的大小

- 298 K下氢气和氧气形成水(l)的平衡常数 $K = 1.4 \times 10^{83}$ ，这是个很大的值；而 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在298 K下分解的 $K = 1.9 \times 10^{-23}$
- 13章中我们了解到， K 提供了相比于反应物，产物的热力学稳定性的度量；即298 K下，水在热力学上比氢气和氧气稳定，而碳酸钙比氧化钙和二氧化碳稳定
- 很大的 K 表示反应强烈倾向于完成，而很小的 K 意味着基本不进行正向反应，只能得到极少的产物
- 通常把 $K > 10^{10}$ 的反应称做能基本完成； $K < 10^{-10}$ 的反应称其基本不发生
- 以上讨论没有提到达到平衡所需的时间 t_e ，例如氢气和氧气在室温下混合并没有可感受的反应进行；我们将在第20章学习反应速率相关内容

15-5 预测净化学变化的方向

- 此前在第13章已经学过如何利用 Q 和 K 的关系判断反应方向
- 还是以 $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ 为例，平衡时 $K = Q = \frac{[\text{Cu}^{+}]^2[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}]} = 1.48$ ，若反应向右进行，会导致 $[\text{Cu}^{+}]$ 和 $[\text{Sn}^{4+}]$ 增加， $[\text{Cu}^{2+}]$ 和 $[\text{Sn}^{2+}]$ 减少，最终 Q 变大
- 因此 $Q < K$ 时反应向右进行， $Q > K$ 时反应向左进行
- 如果只有原料（或任何产物的活度为0），反应向右进行；如果只有产物（或任何原料的活度为0），反应向左进行
- 如果既包含原料也包含产物，则需要比较 Q 和 K 进行判断

15-6 改变平衡条件：勒夏特列原理

- 有时我们只想对净变化的方向、达到平衡时物质的量是增加还是减少等做出定性陈述；此外可能没有定量计算所需的数据
- 此时可以使用Le Châtelier原理，其本质含义是：
- **当平衡系统受到温度、压力或反应物质浓度变化的影响时，系统会重新达到新的平衡，并部分抵消变化的影响**
- 例如往达到平衡了的 SO_2 ， O_2 ， SO_3 混合气体中加入1 mol SO_3 ，会导致反应朝着分解的方向进行，导致 SO_3 减少，减少的的量少于1 mol
- 任何添加的 SO_3 都会使得 Q 大于 K ，使得反应移向减少 $[\text{SO}_3]$ 的方向，并增加 $[\text{SO}_2]$ 和 $[\text{O}_2]$ ，增加 Q 值
- 对于某些反应和某些初始条件，Le Châtelier原理会错误地结果；对于这种情况，需要比较 Q 和 K 值，才能获得正确的结果

15-6 改变平衡条件：勒夏特列原理

- 有三种方法可以改变恒温平衡混合物的压力：
 1. 添加或移除气态反应物或产物；如前所述，其对平衡条件的影响是因为添加或去除反应组分而引起的
 2. 向定容反应混合物中加入惰性气体，其增加总压，但反应物的分压均未改变；因此添加到定容平衡混合物的惰性气体对平衡无影响
 3. 改变系统体积来改变压力；减少系统体积会增加压力，增加系统体积会降低压力；此时压力变化只是体积变化导致的
- 对于第三种情况，可以用一种更为简便的方法描述
- **当平衡气体混合物的体积减少时，反应朝着气体减少的方向移动；当体积增加时，反应朝着气体增加的方向移动**
- 凝聚相的平衡受压强的影响较小，因为固体和液体不易压缩

15-6 改变平衡条件：勒夏特列原理

- 同样的，有三种办法改变混合物的体积：增加压力导致体积减少；减少压力导致体积增加；恒压下加入惰性气体，其导致分压下降，等于增加体系体积
- **而升高温度有利于反应朝吸热方向移动，降低温度有利于反应朝放热方向移动**
- 温度的变化会导致 K 变化，此前在第13章已学过如何计算
- **对于吸热反应， K 随温度升高而增加。对于放热反应， K 随着温度升高而降低**
- 催化剂添加到反应混合物中时，可以加速反应，使得平衡更快达到；但催化剂不会改变平衡
- **催化剂对可逆反应的平衡没有影响**

15-7 平衡计算：一些说明性的例子

- 这里有五个例题，来说明如何计算；前四个与气体有关，最后一个是溶液中的平衡；溶液中的平衡会在接下来的三章讲到；在计算时列出原料与产物浓度的表称为ICE表
- 例题1：四氧化二氮 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$ 是火箭燃料的重要成分，用于长征二号F中偏二甲肼的氧化剂。25 °C下 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 是一种无色气体，可部分分解成红棕色气体 $\text{NO}_2(\text{g})$ 。这两种气体的平衡混合物的颜色取决于它们的相对比例，而后者又取决于温度。25 °C下反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡，3.00 L的容器中含 N_2O_4 7.64 g， NO_2 1.56 g，反应的 K_c 是多少？



15-7 平衡计算：一些说明性的例子

- 例题2：SO₂(g)，O₂(g)和SO₃(g)的平衡条件在硫酸生产中很重要。当0.0200 mol SO₃样品在900 K下加入1.52 L的真空容器中，平衡后容器含0.0142 mol SO₃。在900 K下SO₃分解的*K_p*是多少？以kPa为单位



- 例题3：用作照相显影剂的硫化氢铵NH₄HS(s)不稳定，在室温下会分解：
NH₄HS(s) \rightleftharpoons NH₃(g) + H₂S(g) *K_{p,298K}* = 0.108 bar²。在298 K下将足量样品放入真空烧瓶中，平衡时总气压是多少？

15-7 平衡计算：一些说明性的例子

- 例题4：25 °C下0.0240 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 样品在0.372 L的烧瓶中达到平衡， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $K_c = 4.61 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ，计算平衡时 N_2O_4 的量
- 例题5：将固体银加入到具有以下初始浓度的溶液中： $[\text{Ag}^+] = 0.200 \text{ M}$ ， $[\text{Fe}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$ ， $[\text{Fe}^{3+}] = 0.300 \text{ M}$ ，发生以下可逆反应： $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ $K_c = 2.98 \text{ L mol}^{-1}$ ，平衡时各离子浓度是多少？

15-7 平衡计算：一些说明性的例子

- 当反应的平衡常数非常小($K \ll 1$)或非常大($K \gg 1$)时, 通常可以使用近似值来简化计算
- $K \ll 1$, 说明平衡时原料的物质的量接近于未反应, 至少某种产物的量变得非常少
- $K \gg 1$, 说明平衡时产物的物质的量接近于完全反应, 至少某种原料的量变得非常少
- 例题6: 对于反应 $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$, 830°C 下的平衡常数 $K_c = 4.2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 。 830°C 下将 $0.500 \text{ mol H}_2\text{S}$ 放入空的 1.0 L 容器中, 平衡时各物种浓度是多少? 有多少百分数的 H_2S 解离?
- 例题7: 对于反应 $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}(\text{g})$, 25°C 下的平衡常数 $K_c = 3.7 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}$ 。 25°C 下将 0.100 mol NO 和 Cl_2 加入 1.00 L 的容器中, 平衡时各物种的量是多少?