

第四章 化学反应原理

✿ 4.1 化学热力学

✿ 4.2 化学平衡

✿ 4.3 化学动力学

无机化学

BACK

4.2 化学平衡

- ★ 4.2.1 化学反应的可逆性和化学平衡
- ★ 4.2.2 标准平衡常数 (K^θ)
- ★ 4.2.3 化学平衡的移动

无机化学

BACK

4.2.1 化学反应的可逆性和化学平衡

1. 化学反应的可逆性

无机化学

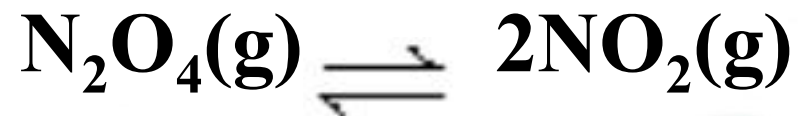
在同一条件下, 即能向正反应方向又能向逆反应方向进行的反应称为**可逆反应**。

习惯上, 把按反应方程式从左到右进行的反应叫做**正反应**, 从右到左进行的反应叫做**逆反应**. 可逆反应用符号“ \rightleftharpoons ”表示。

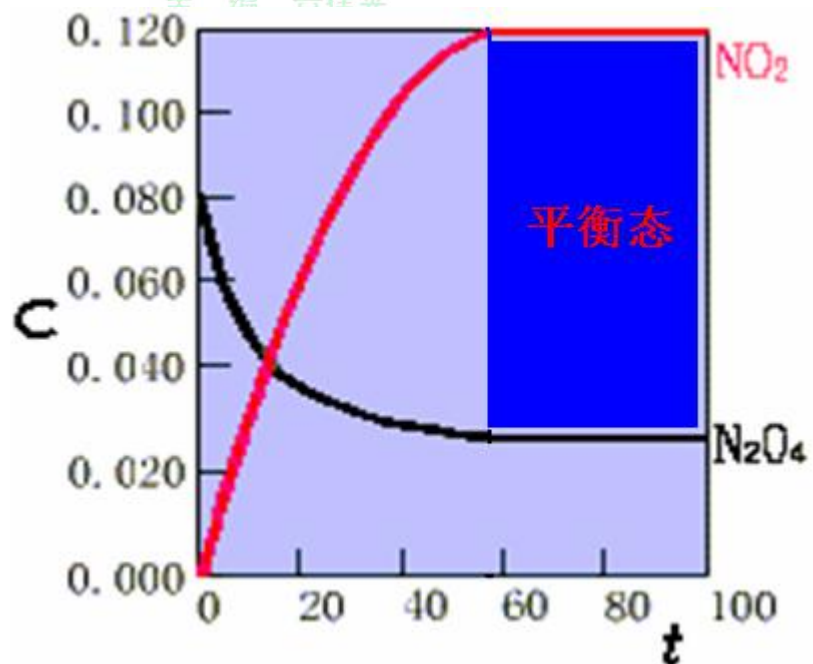
热力学上假设在封闭体系中进行的化学反应都是可逆的。

2. 化学平衡

373K时, 将一定量无色 N_2O_4 气体放入1L密闭容器中, 立刻出现红棕色, 即有下面反应发生



在一定条件下(指等温下, 封闭体系中的可逆反应), 当反应向正, 逆两个方向进行的“推动力”都等于零时的状态称为**化学平衡**.



N_2O_4 - NO_2 体系平衡的建立

3. 化学平衡的特点

21世纪高等院校教材

1. 只有在恒温下, 封闭体系中进行的可逆反应才能建立化学平衡, 这是建立平衡的前提.
2. 正, 逆反应的“推动力”都为零是平衡建立的条件.
3. 平衡状态下各物质浓度均不再随时间而改变 (这时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$), 这是平衡建立的标志.
4. 化学平衡是动态平衡. 当外界因素改变时, 原有平衡将受到破坏, 直到建立新的平衡为止. 平衡状态是封闭体系中可逆反应进行的最大限度

科学出版社

思考题

21世纪高等院校教材

4. 25 给定条件下, 某反应已达到平衡, 判断下列说法是否正确, 并简述原因.

- (A) 反应已停止
- (B) 正反应仍在进行, 逆反应已停止
- (C) 正反应已停止, 逆反应仍在进行
- (D) 正逆反应都在进行, 但正逆反应速度相等
- (E) 平衡混合物中各种物质的浓度都相等
- (F) 正反应和逆反应速率都是零
- (G) 反应混合物的组成不随时间而改变
- (H) 反应的焓变是零

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

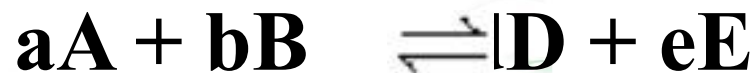
BACK

4.2.2 标准平衡常数 (K^θ)

21世纪高等院校教材

1. 标准平衡常数的表达式

对于一个可逆反应



如果均为气体, 则

标准平衡常数

$$K^\theta = \frac{\left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^d \cdot \left(\frac{p_E}{p^\theta}\right)^e}{\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^b}$$

气体分压

方程式系数

标准压力

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

无机化学

如果为溶液相反应, 则

标准平
衡常数

$$K^{\theta} = \frac{\left(\frac{C_D}{C^{\theta}}\right)^d \cdot \left(\frac{C_E}{C^{\theta}}\right)^e}{\left(\frac{C_A}{C^{\theta}}\right)^a \cdot \left(\frac{C_B}{C^{\theta}}\right)^b}$$

溶液
浓度

方程式
系数

标准浓度
($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

对于一般的化学反应：



$$K^\theta = \frac{(p_X / p^\theta)^x (C_Y / C^\theta)^y}{(p_A / p^\theta)^a (C_B / C^\theta)^b}$$

即无论是反应物还是生成物，只要是**气体**就用分压，**溶液**就用物质的量浓度来表示，而**纯液体**，**固体**不写入平衡常数表达式。

标准平衡常数的性质

标准平衡常数 K^θ 是无量纲的量。它只与化学反应的本质及温度有关，与物质的浓度、分压、反应达到平衡的方向和时间都无关。但它的值又可以借助于平衡浓度或平衡分压来求算。

2. 书写平衡常数表达式的规则

1. 如果反应中有固体和纯液体参加, 它们的浓度不写入平衡常数表达式中.
2. 在稀溶液中进行的反应, 如有水参加, 水的浓度不写入. (但非水溶液中的反应, 如果有水参加, 则水的浓度必须写入)
3. 同一化学反应, 可以用不同的化学反应方程式来表示, 而**每一个方程式都对应有自己的平衡常数表达式及相应的平衡常数值.**

练习题

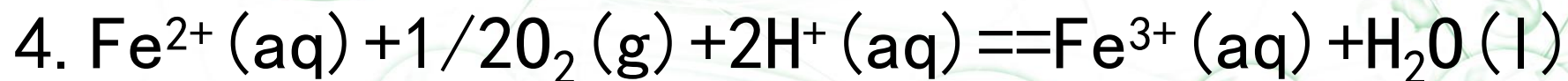
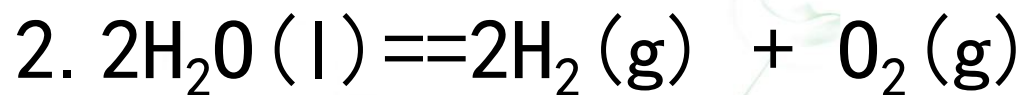
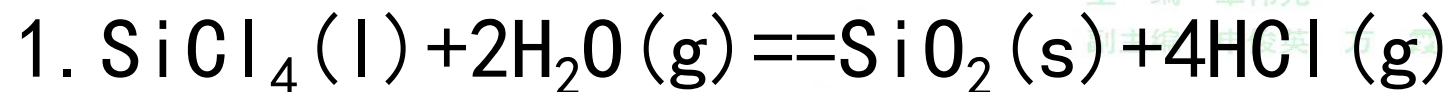
21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

李志强 钟声亮 吴云影

4. 26 写出下列反应的 K^θ 表达式



3. 多重平衡原理

21世纪高等院校教材

如果某个反应可以表示为两个或多个反应的总和, 则总反应的平衡常数等于各分步反应平衡常数之积, 这个关系称为**多重平衡规则**。即

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

注意: 所有平衡常数必须在**同一温度下**, 因为 K^θ 随温度而变化。

4. 标准平衡常数的应用

21世纪高等院校教材

1) 化学反应进行程度的判断

反应的标准平衡常数 K^θ 越大,表明正反应进行越彻底,反应物转化为产物的比例也越高;反之, K^θ 很小,说明反应物转化为产物的比例很小,反应正向进行的程度小.

除 K^θ 可表示反应进行的程度外,我们还引入另一个概念-平衡转化率,它也可以描述反应的进行程度.

平衡转化率是指平衡时已转化了的某物质的量与转化前该物质的量之比。

$$\text{转化率}\% = \frac{\text{平衡时已转化了的某物质的量}}{\text{该物质初始的量}} \times 100\%$$

化学平衡状态是反应进行的最大限度, 则平衡转化率为指定条件下的最大转化率。

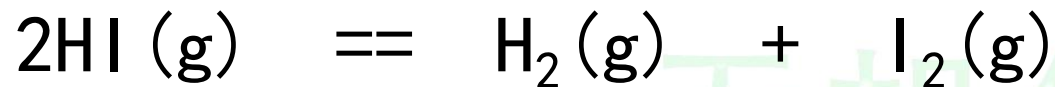
平衡常数与转化率均可表示反应进行的程度, 但两者又有区别, 平衡常数与浓度无关, 其大小可表示反应向右进行的最大程度, 而转化率与浓度有关。

例题

4. 27 HI分解反应为：

$2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 若开始时有
1mol HI, 平衡时有24.4%的HI发生了
分解. 今欲将HI的解离度降低到10%,
应往此平衡体系中加入多少摩尔的
 I_2 ?

解：设容器的体积为V，应向平衡体系中加入xmol的I₂



起始分压： $1RT/V$ 0 0

平衡分压1： $(1-0.244)RT/V$ $0.122RT/V$ $0.122RT/V$

平衡分压2： $(1-0.10)RT/V$ $0.05RT/V$ $(0.05+x)RT/V$

根据温度不变，平衡常数也不变，可得：

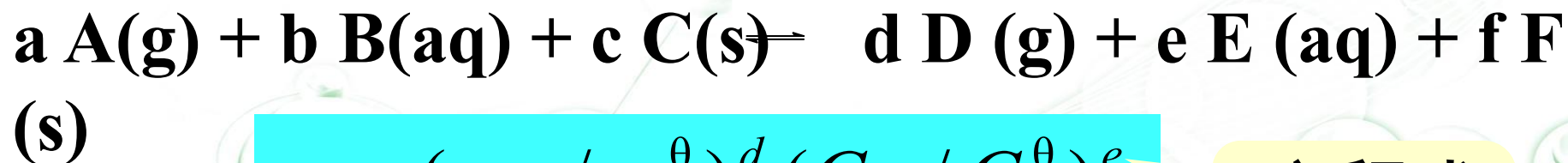
$$\frac{\frac{0.122RT}{V \cdot p^\theta} \times \frac{0.122RT}{V \cdot p^\theta}}{\left[\frac{(1-0.244)RT}{V \cdot p^\theta}\right]^2} = \frac{\frac{0.05RT}{V \cdot p^\theta} \times \frac{(0.05+x)RT}{V \cdot p^\theta}}{\left[\frac{(1-0.10)RT}{V \cdot p^\theta}\right]^2}$$

解得：x=0.372 (mol)

2) 预测化学反应进行的方向

将产物浓度系数次方的乘积与反应物浓度系数次方的乘积之比称为**浓度商**，用符号J表示。

对于**任意状态**下的反应



$$J = \frac{(p_D / p^\theta)^d (C_E / C^\theta)^e}{(p_A / p^\theta)^a (C_B / C^\theta)^b}$$

浓度商

物质任意态下的浓度和分压

方程式
系数

化学反应自发进行方向的反应商判据

$J < K^\theta$ ，正向反应自发进行；

$J = K^\theta$ ，反应达平衡状态(即反应进行到最大限度)；

$J > K^\theta$ ，逆向反应自发进行。

3) 平衡常数与自由能的关系

21世纪高等院校教材

无机化学

当反应达平衡时, $\because \Delta_r G_m = 0, \therefore J=K$

主 编 章伟光

副主编 申俊芳 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

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

标准平衡常数

标态下摩尔自由能变

气体常数

绝对温度

$$R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

即可以由热力学函数求算标准平衡常数。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

4. 28 已知298K下

	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.9	-300.4
$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.2	-370.4

求反应： $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 500°C 时的平衡常数 K^θ 。

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

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= -2 \times 370.4 + 2 \times 300.4 - 0 \\ &= -140.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= -2 \times 395.2 + 2 \times 296.9 - 0 \\ &= -196.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

由 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$ 得：

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= (\Delta_r H_m^\theta - \Delta_r G_m^\theta) / T \\ &= (-196.6 + 140.0) / 298 \\ &= -0.1899 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$



500°C时

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta \\ &= -196.6 - (273 + 500) \times (-0.1899) \\ &= -49.81 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\ln K^\theta &= -\Delta_r G_m^\theta / RT \\ &= 49.81 \times 10^3 / 8.314 \times 773 \\ &= 7.75\end{aligned}$$

$$\therefore K^\theta = 2.32 \times 10^3$$



4) 平衡组成的计算

21世纪高等院校教材

无机化学

例题

4.29 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 $K^\theta = 1.5 \times 10^8$ 。
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反应达平衡时各物种的分压和CO的平衡转化率。



无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

解：由 $p_B V = n_B RT$ 得

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT$$

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

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

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

	$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{COCl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons
开始 $c_{\text{B}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.0350	0.0270	0
开始 $p_{\text{B}} / (\text{kPa})$	108.5	83.7	0
新平衡后的初始 $p_{\text{B}} / (\text{kPa})$	24.8	0	83.7
新平衡 $p_{\text{B}} / (\text{kPa})$	$24.8 + x$	x	$83.7 - x$

因 K^θ 非常大, 表明反应向右进行彻底, 即 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 完全反应生成 83.7 kPa 的 $\text{COCl}_2(\text{g})$, 而 $\text{CO}(\text{g})$ 还剩余 $108.5 - 83.7 = 24.8 \text{ (kPa)}$ 未反应. 设达新平衡后 $\text{COCl}_2(\text{g})$ 解离出 $x \text{ (kPa)}$ 的 $\text{Cl}_2(\text{g})$.

将新平衡时各物种的平衡分压代入 K^θ 表达式中

$$K^\theta = \frac{p(\text{COCl}_2) / p^\theta}{[p(\text{CO}) / p^\theta][p(\text{Cl}_2) / p^\theta]} = 1.5 \times 10^8$$

因为 K^θ 很大, 则 x 很小. $\therefore 83.7 - x \approx 83.7$; $24.8 + x \approx 24.8$

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

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

$$p(\text{COCl}_2) = 83.7 \text{ kPa}$$

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

4.2.3 化学平衡的移动

21世纪高等院校教材

因为条件改变,旧的平衡被破坏,引起混合物中各物质百分含量随之改变,从而达到新平衡状态的过程叫做**化学平衡移动**。

1. 浓度对化学平衡的影响

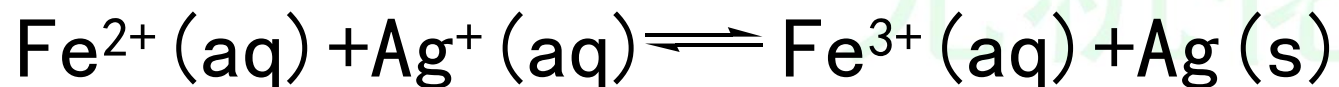
在其他条件不变的情况下,增加反应物浓度或者减少生成物的浓度,化学平衡向着正反应方向移动;反之,增加生成物浓度或者减少反应物的浓度,化学平衡向着逆反应方向移动。

科学出版社

例题

21世纪高等院校教材

4.30 25°C时, 下列反应的 $K^\theta=3.2$ 。



- (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+} 的浓度各为多少?
- (3) Ag^+ 的转化率为多少?
- (4) 如果保持 Ag^+ , Fe^{3+} 的初始浓度不变, 使 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增大至 $0.300 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 Ag^+ 的转化率



解：(1) 计算反应商，判断反应方向

21世纪高等院校教材

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

无机化学

章伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$J < K^{\ominus}$ ，反应正向进行。



开始 $c_{\text{B}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 0.100 1.00×10^{-2} 1.00×10^{-3}

平衡 $c_{\text{B}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $0.100 - x$ $1.00 \times 10^{-2} - x$ $1.00 \times 10^{-3} + x$

将数据代入平衡常数表达式中得：

$$K_{\theta} = \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c_{\theta}}{[c(\text{Fe}^{2+})/c_{\theta}][c(\text{Ag}^{+})/c_{\theta}]}$$

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

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

$$x = 1.6 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

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

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

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

(3) 求Ag⁺的转化率

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

(4) 设达到新的平衡时 Ag^+ 的转化率为 α_2



平衡 II

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

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

$$\alpha_2 = 43\%$$

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

说明平衡向右移动

2. 压力对化学平衡的影响

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 总压的改变

(1) 有气体参加的反应

a. 反应前后气体分子数不等的反应



在等温下, 增大总压力, 平衡向气体分子数减少的方向移动; 减小总压, 则平衡向气体分子数增加的方向移动.

b. 有气体参加, 但反应前后气体分子数相等的反应



如果反应前后气体分子总数相等, 在等温下, 改变总压力, 对平衡没有影响. 因为压力改变将同等程度地改变正、逆反应速率, 从而改变到达平衡的时间, 而不能使平衡移动.

(2) 无气体参加的反应

对于在溶液中进行的反应,改变总压力对平衡几乎不产生影响.

2) 分压的改变

必须将各分压值代入J表达式进行计算,然后把该值与 K^θ 进行比较来判断平衡移动方向.

4.31 在一定温度和压力下, 某一定量的 PCl_5 气体的体积为1升, 平衡时 PCl_5 气体已有50%离解为 PCl_3 和 Cl_2 . 试用平衡移动原理判断下列情况下, PCl_5 的离解度是增加还是减少?

- (1) 减少总压, 使总体积变为原来的2倍;
- (2) 保持总压不变, 加入 N_2 使体积增加一倍;
- (3) 保持体积不变, 加入 N_2 使压力增加一倍;
- (4) 保持压力不变, 加入 Cl_2 使体积增加一倍;
- (5) 保持体积不变, 加入 Cl_2 使压力增加一倍;





由题意可知：平衡后 PCl_5 ， PCl_3 和 Cl_2 的分压均相等。设分压为 P ，则总压为 $3P$ 。平衡时，反应的 $K^\theta = P/P^\theta$

(1) 减少总压力，由 $P_i = x_i P_{\text{总}}$ 可知，因 x_i 不变，所以总压减少一半，则各组分的分压也减少为原来的一半，这时的分压商为：

$$J = \frac{P_{\text{PCl}_3} / P^\theta \cdot P_{\text{Cl}_2} / P^\theta}{P_{\text{PCl}_5} / P^\theta} = \frac{\frac{1}{2} P / P^\theta \cdot \frac{1}{2} P / P^\theta}{\frac{1}{2} P / P^\theta} = \frac{1}{2} P / P^\theta < K^\theta$$

则平衡向右移动，即 PCl_5 离解度增大。

(2) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 加入 N_2 不会改变组分的物质的量, 则右边为一常数. 当 V_T 增大一倍时, 则 p_i 就会减少一倍, 即 PCl_5 , PCl_3 和 Cl_2 的分压均减为原来的一半. 同(1)相同, 其 $J < K^\theta$, 平衡向右移动, PCl_5 离解度增大.

(3) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 右边也为一常数, 加入 N_2 后总体积不变, 则组分的分压也保持不变, 平衡不移动, PCl_5 离解度不变.

(4) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 变化前后 PCl_5 和 PCl_3 的物质的量不变, 则 V_T 增大一倍会使 PCl_5 和 PCl_3 的分压变为原来的 $1/2$, 而因外加入 Cl_2 , 其物质的量已发生变化, 所以 Cl_2 的分压:
 $P_{\text{Cl}_2} = 3P - 1/2P - 1/2P = 2P$, 则

$$J = \frac{0.5P/P^\theta \cdot 2P/P^\theta}{0.5P/P^\theta} = 2P/P^\theta > K^\theta$$

则平衡向左移动, 离解度将减少.

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(5) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 对于 PCl_5 和 PCl_3 , 因其物质的量不变, 而 V_T 不变, 则它们的分压也不变, 仍为 P , 而

$$P_{Cl_2} = 6P - (P + P) = 4P$$

$$J = \frac{P/P^\theta \cdot 4P/P^\theta}{P/P^\theta} = 4P/P^\theta > K^\theta$$

平衡向左移动, 离解度减少。

3. 温度对化学平衡的影响

21世纪高等院校教材

温度对化学平衡的影响与浓度和压力不同. 改变浓度或压力只能使平衡点改变, 而温度的变化导致了平衡常数数值的改变.

平衡常数和温度之间存在下列定量关系:

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

标准平衡常数

气体常数

绝对温度

恒压
反应热

$$R=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

结论

21世纪高等院校教材

如果是放热反应 ($\Delta_r H^\theta$ 为负值), 温度升高时, $K^\theta_2 < K^\theta_1$, 即平衡常数随温度的升高而减小; 如果是吸热反应 ($\Delta_r H^\theta$ 为正值), 温度升高, $K^\theta_2 > K^\theta_1$, 即平衡常数随温度升高而增大.

因此温度对化学平衡的影响又可以归纳成: 升高温度, 使平衡向吸热方向移动; 降低温度, 使平衡向放热的方向移动.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.32 反应式 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 已知：
767°C时, $K^\theta = 4.61$, 667°C时, $K^\theta = 0.500$. 问：

- (1) 这个反应是吸热反应还是放热反应?为什么?
- (2) 667°C时 $\Delta_r G^\theta$ 是多少?
- (3) 此反应的 $\Delta_r H^\theta$ 是多少?
- (4) 此反应的 $\Delta_r S^\theta$ 是多少?



解：(1) 因温度升高, K^θ 值增大, 说明此反应为吸热反应.

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 由 $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K^\theta$ 得

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\theta &= -8.314 \times 10^{-3} \times (667+273) \ln 0.500 \\ &= 5.42 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

(3) 由 $\ln(K^\theta_2/K^\theta_1) = (\Delta_r H^\theta / R) (T_2 - T_1) / T_2 T_1$ 得

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\theta &= \ln(K^\theta_2/K^\theta_1) RT_2 T_1 / (T_2 - T_1) \\ &= \ln(4.61/0.500) \times 8.314 \times 10^{-3} \\ &\quad \times 1040 \times 940 / (1040 - 940) = 180.5 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

(4) 由 $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$ 得

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\theta &= (\Delta_r H^\theta - \Delta_r G^\theta) / T \\ &= (180.5 - 5.42) / 940 = 0.186 \text{ (kJ/mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

化学平衡小结

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

- 掌握标准平衡常数 K^\ominus 的定义、意义、书写方式及其性质。
- 重点掌握有关平衡常数，转化率和各物态平衡浓度的计算。
- 掌握平衡常数的应用、反应商的定义以及判断化学反应方向的判据。
- 重点掌握浓度，压力和温度对化学平衡移动的影响及相关计算。

科学出版社