

大学化学 I

平衡常数

1) 气相反应的平衡常数



在一定温度下达到平衡时，在反应物与产物的平衡分压之间，有如下关系：

K_p 叫压力平衡常数

$K_p =$

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

平衡常数表达式

(3.5)

p_A 、 p_B 、 p_G 、 p_D ——反应中各物质的平衡分压。

K_p 的SI单位为 $(Pa)^{\sum \nu_B}$

$\sum \nu_B = (g+d) - (a+b)$ $\sum \nu_B = 0$ 时， K_p 为无量纲的量。

若上述各气体均为理想气体，在一定温度下达到平衡时，由热力学研究可得出下列关系：

$$K^\theta = \frac{(p_G / p^\theta)^g \cdot (p_D / p^\theta)^d}{(p_A / p^\theta)^a \cdot (p_B / p^\theta)^b} \quad (3.6)$$

K^θ —为气相反应的标准平衡常数（热力学平衡常数）

K^θ 只是T的函数，与压力和组成无关，是无量纲的量。

式中： p_G 、 p_D 、 p_A 、 p_B ——反应中各物质的平衡分压

p^θ ——标准压力， $p^\theta = 100\text{kPa}$

K^θ 与 K_p 之间的关系 relationship

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

$$K^\theta = \frac{(p_G / p^\theta)^g \cdot (p_D / p^\theta)^d}{(p_A / p^\theta)^a \cdot (p_B / p^\theta)^b}$$

从式3.5、3.6可看出，在 K^θ 和 K_p 之间有如下关系：

$$K^\theta = K_p / (p^\theta)^{\sum \nu_B}$$

显然，只有在 $\sum \nu_B = 0$ 时，才有： $K^\theta = K_p$

2) 溶液反应的平衡常数

对于稀溶液中发生的反应



在一定温度下达到平衡时，由实验得到下列关系：

K_c 叫浓度平衡常数

$K_c =$

$$\frac{C_G^g \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

平衡常数表达式

(3.8)

C_G 、 C_D 、 C_A 、 C_B ——各物质的平衡浓度

K_c 的单位： $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{\sum \nu_B}$ 。

$\sum \nu_B = (g+d) - (a+b)$ $\sum \nu_B = 0$ 时 K_c 无量纲。

热力学研究表明，对于稀溶液中的反应，在一定温度下达到平衡时，在反应物和产物间存在着下列关系：

$$K^\theta = \frac{(C_G / C^\theta)^g \cdot (C_D / C^\theta)^d}{(C_A / C^\theta)^a \cdot (C_B / C^\theta)^b} \quad (3.9)$$

式中： C_G 、 C_D 、 C_A 、 C_B ——反应中各物质的平衡浓度

C^θ ——标准浓度

$$C^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

K^θ 与 K_c 之间的关系relationship

$$K_c = \frac{C_G^g \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad K^\theta = \frac{(C_G / C^\theta)^g \cdot (C_D / C^\theta)^d}{(C_A / C^\theta)^a \cdot (C_B / C^\theta)^b}$$

将式 (3.8) 与式 (3.9) 比较, 可得:

$$K^\theta = K_c / (c^\theta)^{\sum \nu_B}$$

因 $C^\theta=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 所以, 对稀溶液而言, K^θ 与 K_c 数值上相同, 但量纲不一定相同。

3) 多相反应的平衡常数

Multiple phase chemical equilibrium

如果反应方程式中同时包括气相、液相和固相，这种多相反应的平衡叫做**多相化学平衡**。多相反应的平衡常数表达式如下：



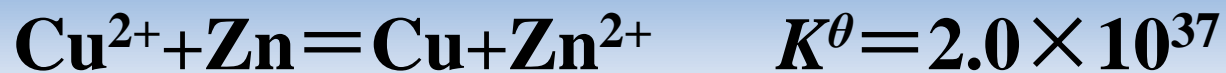
$$K^\theta = \frac{C(\text{H}_2\text{SO}_4) / C^\theta}{(C(\text{ZnSO}_4) / C^\theta) \cdot p(\text{H}_2\text{S}) / p^\theta}$$

平衡常数的意义

平衡常数的大小，表明了在一定条件下，反应进行的程度。

如果一个反应的平衡常数越大，表示该反应正向进行的趋势很大，反应进行得很完全。反之，如果反应的平衡常数越小，则表示该反应正向进行的程度很小。

例如：298.15K时



书写平衡常数时应注意

- 平衡常数表达式与反应方程式的书写方式有关。



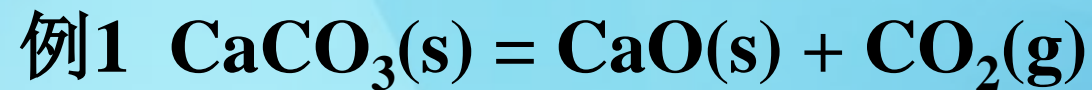
$$K_{p(1)} = \{p(\text{NO}_2)\}^2 / p(\text{N}_2\text{O}_4)$$



$$K_{p(2)} = p(\text{NO}_2) / \{p(\text{N}_2\text{O}_4)\}^{1/2}$$

显然： $K_{p(1)} = \{K_{p(2)}\}^2$

- 如果反应中有纯固体或纯液体参加，它们的浓度或分压可看成常数，不写入平衡常数表达式中。

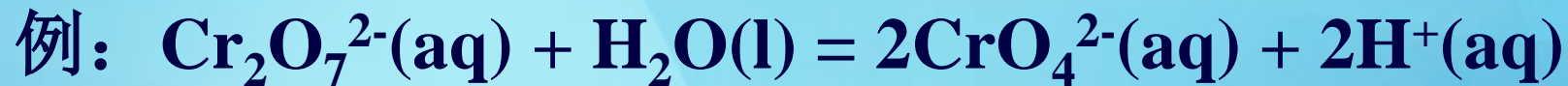


$$K^\theta = p(\text{CO}_2) / p^\theta$$



$$K^\theta = \{p(\text{N}_2) / p^\theta\} \cdot \{p(\text{H}_2) / p^\theta\}^2$$

● 稀溶液中有水参加反应，水的浓度视为常数，不写入平衡常数表达式。



$$K_c = \frac{C(\text{CrO}_4^{2-})^2 \cdot C(\text{H}^+)^2}{C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$$

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