

54.285
780

多 相 催 化 理 论

[苏] B. A. 德 鲁 斯 著

北京大学化学系有机催化教研室译

34594/03

中 国 轻 工 业 出 版 社

本书是根据苏联专家B·A·德魯斯(Друсс) 1959 年在北京大学化学系所講“催化理論”專門化課程的講稿翻譯而成，內容共分两部分，前一部分为热力学、动力学、吸附等有关基本知識，第二部分为連鎖反应、催化作用的鏈机理及各派催化理論。动力学一章中未包括多相反应动力学，但可参考中国工业出版社1962年出版之“催化作用”(Ю·В·菲利波夫专家的講稿，吉林大学譯)中的有关部分。

本书可供各大学催化教学人員及有关科学研究人員参考。

参加本书譯稿整理者：李琬、张德方、李作駿、余励勤、何淡云、张山樵、林振銀等。

多 相 催 化 理 論

[苏] B·A·德魯斯著

北京大学化学系有机催化教研室譯

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京修睦園路內10号)

(北京市书刊出版事业許可証出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $11^{1/8}$ ·字数286,000

1963年10月北京第一版·1963年10月北京第一次印刷

印数0001—3,730·定价(10-7)1.85元

統一书号：15165·2333(化工-192)

目 录

第一章 緒論	1
第二章 催化作用和热力学	8
§1 引言	8
§2 化学平衡的計算及反应性能的评价	9
§3 化学平衡計算方法	13
I. 計算平衡的近似法	13
II. 应用同类型反应的方法計算平衡常数	17
III. 計算平衡的例子	20
IV. 由平衡常数計算平衡浓度	23
§4 反应的自由能和催化剂的选择性	26
参考文献	28
第三章 化学动力学	29
§1 反应物濃度对化学反应速度的影响	30
§2 温度对化学反应速度的影响	36
I. 活化能含义	36
II. 活化能的測定	42
III. 空間因素	48
IV. 绝对反应速度理論	52
参考文献	65
第四章 吸附和催化	66
§1 引言	66
§2 吸附的种类	68
I. 化学吸附和物理吸附的差別	69
II. 活化吸附	70
§3 吸附等温綫	75

I. 朗格謬等溫式	75
II. 弗兰得力希吸附等溫式	81
III. 弗魯姆金-乔姆金对数等溫綫	82
§ 4 吸附热。真实表面的等溫方程式	85
I. 微分吸附热及积分吸附热	85
II. 微分吸附热和吸附活化能与表面复盖度的关系	86
III. 表面的不均匀性	89
IV. 吸附层分子間的排斥力	90
V. 不均匀表面的統計性质	92
VI. 均匀表面上有排斥力作用时, 吸附等溫式的推导	105
§ 5 不均匀性与排斥力之間的选择	106
I. 两种极端情况下, 吸附作用的形象	107
II. 判断两种极端情况的实验方法	109
1. 示差同位素法	109
2. 同位素动力学法	112
3. 乙醇在 ZnO 上吸附实验数据	115
参考文献	118
第五章 連鎖反应	121
§ 1 引言	121
§ 2 連鎖反应	124
I. 非分支的連鎖反应	131
II. 分支連鎖反应	136
III. 退化分支連鎖反应	142
§ 3 自由基反应的基本类型	144
I. 自由基反应的活化能与热效应間的关系	144
II. 自由基的取代反应	150
III. 自由基的异构化反应	153
§ 4 連鎖反应与飽和分子間反应的竞争	158
§ 5 鍵的引发和断裂。在連鎖反应中器壁的作用	163
§ 6 表面催化作用的自由基机理	169
参考文献	179
第六章 多相催化作用机理	180

§1 多相反应的活化能	180
参考文献	191
§2 多位理論及加氢反应机理	192
I. 多位理論	192
I. 加氢反应的机理及动力学	213
II. 电位法研究液相催化加氢反应	236
参考文献	254
§3 柯巴捷夫的活性集团理論	256
参考文献	276
§4 多相催化吸附机理与連鎖机理的比較	277
参考文献	287
§5 多相催化的化学理論	288
参考文献	298
§6 C.3. 罗金斯基活性表面化学理論及过飽和理論	299
I. 活性表面化学理論	299
II. 过飽和理論	312
参考文献	322
§7 催化作用中的电子因素	323
I. 金属与合金上的催化作用	323
II. 半导体催化作用	332
参考文献	345
人名中譯名索引	347

第一章 緒 論

現代化學工業中最重要的成就和在生產過程中廣泛地應用了催化作用有密切的關係。應用催化劑可以使化學反應速度發生很大的變化，並且可以使化學反應朝着生成某些特定的產物的方向進行。因此，可以在工業上應用的、具有相當的速度和產率的化學反應的數目就大大地增加了。要想解決新產物的製備、獲得生產上所需要的新的原料來源等問題，常常要靠找到合適的催化劑才能解決。這就表明，催化作用是現在決定化學工業發展速度的重要方法。

多相催化，即催化劑和反應物質處於不同的相狀態（通常，催化劑是固體，而反應物是氣體或液體）的催化作用，在科學上、特別是在工業上有很重要的意義。例如，加氫、脫氫、氧化和裂化等等生產過程，都是建立在多相催化的基礎上。因此，我們這門課程主要將討論多相催化的理論問題。

雖然催化作用在工業上已經取得很大的成就，但是催化理論的發展，還沒有達到能預見催化作用的水平。主要還是要用試驗大量樣品的試探方法來尋找催化劑。這樣，欲找到一種能在工業上應用的、新的催化劑，就需要花費很長的時間和大量的資金。

應當說明，現在已經累積起來的實驗材料以及催化理論的現狀，對某些反應已經可以預先指出適用的催化劑了。例如對於加氫及脫氫反應，最活潑的催化劑是具有一定的原子間距離（晶格參數是 $2.4-3.8 \text{ \AA}$ ）、屬於立方晶系或六方密堆積晶系的金屬、氧化物及鹽類。過渡元素和它們的化合物，特別是帶有顏色的，對氧化反應是有活性的。類似的例子還可以舉出很多。這樣當尋找某個反應的催化劑時，所研究的化合物的範圍就可以大大地縮小了。

現代催化理論的主要任务是解决为每个具体的反应选择最合适的催化剂的問題。在多相催化中特別迫切地要解决这个問題。

研究多相催化比研究均相催化要困难得多，因为它的体系很复杂。一方面在多相催化的情况下，化学反应进行的动力学比均相体系內反应的动力学更为复杂；另一方面，成分和結構都很复杂的固体催化剂本身比均相催化中用作催化剂的简单分子化合物也要复杂得多。由于多相催化剂的复杂性和不均匀性，因此在解释其活性的原因，以及提出有充分根据的催化机理方面就遇到了困难。在均相催化中，关于生成活泼的中間化合物的概念可以認為已經得到充分的証明，但是在多相催化中，就很难用类似的概念来解释催化剂与反应物的互相作用。

在薩巴梯埃的著作中單純地从化学的角度将中間化合物理論应用到多相催化。例如薩巴梯埃認為，催化加氢反应是經過生成氢化物的中間步驟而进行的，醇的脱水反应則經過生成醇化物的中間步驟等等。这个理論認為，多相催化中催化剂活化作用的原因和在均相催化中一样，也是由于原为一步进行的化学反应变成多步进行，并且新的催化反应的各步活化能的总和，要比非催化过程所需要的活化能少。中間化合物理論很容易解释催化剂在催化反应之后可以再生及它的化学状态不变的事实。中間化合物理論的最重要的特点是对催化剂的选择性的解释，它認為在每一个具体的情况下，催化剂由于化学亲和力而生成特殊的中間化合物。但是，也发现了将中間化合物理論应用于多相催化的弱点。这个理論企图單純地把多相催化的全部本质归結为中間化合物的生成。它不能解释催化活性与催化剂形成过程（即其制备方法、制备工艺及催化剂使用前的工作条件）的关系。也不能解释加入少量杂质为什么对催化剂的活性有显著的活化或毒化作用，因为催化剂的化学性质並沒有重大的改变，但是它的活性，有时甚至它的选择性却明显地改变了。这个理論的缺点还表現在常假設只有一种反应物必需活化，例如在加氢反应中只假設氢被活化，这就忽略了不同物质的反应特性。由于中間化合物理論存在这些缺点，

因此不适于用来解释多相催化中的各种现象。

但是在否定薩巴梯埃的中間化合物理論的同时，必須注意到在这个理論中包含有正确解释催化作用所必需的基本概念，即反应物和催化剂之間有相互作用。中間化合物理論認為这种相互作用是化学作用，从而強調了催化作用的选择性。这并不是这个理論的缺点，反而是它的优点。这个理論的主要缺点是在于它企图把多相催化的全部本质归結为这种化学的相互作用。

关于催化剂与反应物之間相互作用的概念以不同形式出现在后来的各个催化理論中，并且催化理論的进一步发展是与闡明这种相互作用的特性有关的。

門捷列夫提出的，后来泽林斯基和布登斯坦又加以发展的催化变形理論的基础是催化剂与反应物的相互作用。根据这个理論，当催化剂与反应物相互作用时，反应物的分子发生变形。变形的分子具有更强的反应性能，所以反应被加速。

当变形强烈时，分子可能分解成自由基。因此催化变形理論的极端情况就是1921年波梁尼提出的，后来泰勒尔及許多其他作者詳細地加以发展的自由基理論。

催化剂和反应物相互作用所生成的自由基仍然和表面相联系，而且这些自由基互相之間能起反应或者能与別的反应物分子起反应。

謝苗諾夫和沃耶沃斯基所提出的多相催化的現代自由基理論在这方面又有了新的发展，这个理論認為不仅在催化剂表面上能生成自由基，并且自由基能跑到空間，按鏈机理繼續进行反应。

所有上述理論主要都是探討催化过程的机理。因此在某种程度上它們都包含有中間化合物理論所具有的缺点，即不能解释催化剂的制备、化学和結構的特点与真实催化剂的选择性和活性之間的关系。

多相催化理論的进一步发展就需要研究催化剂本身的特点，并确定催化活性和它所表現的特点与催化剂性质之間的关系。这个方向的发展与泰勒尔的活性中心理論有关系。这个理論認為，

并不是催化剂的全部表面都有活性，而只有其中被称为活性中心的某些部位才有活性。这些活性中心可能是晶体催化剂表面的未饱和部分：或者是結晶的頂点、稜边或晶面，或者是催化剂的正常結構中的某些破損、缺陷。这种概念虽然能很好地解释了催化剂制备的影响及毒物对其活性的作用，但是却完全忽略了催化作用的基本特点——它的选择性。

活性中心理論在巴兰金的多位理論及柯巴捷夫的活性集团理論中得到了进一步的发展。在巴兰金的多位理論中，催化活性中心被看作是催化剂的結晶格子，它的結構和几何尺寸与反应分子的結構和几何尺寸相对应。此外，能量对应也有重大的意义，有时甚至有决定性的意义。根据对分子內的及分子与催化剂的鍵能的計算，得出能解释催化剂选择性的能量相应因素。考虑了几何及能量这两个因素，不仅可以从理論上論証催化剂对某一种反应的适用性，并且还可以預言某种物质可以表現催化作用。例如，銻对环己烷脫氢有催化活性是先經預言，然后为实验所証实的。另一方面，有可能判断在某一确定的催化剂上可以进行那些反应以及反应进行的深度。这就有可能預言并实现許多新的催化反应^{[1][2][3]}。

与此相反，活性集团理論是把未形成結晶的非晶相中几个催化剂原子看作是催化活性中心。因此，这两个理論所根据的原則是不同的，但是关于活性中心的結構是价不飽和的原子集团的这个問題，它們則是一致的。近来，在基本催化步驟的能量学方面，这两个理論的观点有所接近。

近年来，罗金斯基、沃肯史坦、施瓦布、道頓及許多其他的学者提出了催化电子理論，这个理論的一个基本任务，就是給已經积累的实验和理論材料提供物理根据。随着固体物理概念的深入发展，电子理論的結論正愈来愈具有巨大的意义，很可能現有的催化理論就將要在电子概念的基础上得到統一。

关于多相催化理論的基本原則，現有的許多理論还没有一致的前提。因此，在近年来的文献中，激烈地爭論着关于催化作用

的可能的机理問題。主要是在自由基-鏈机理与吸 附 机理之間进行对比。

按照催化作用的自由基机理，生成自由基的最初步驟需要消耗大量的能量。可是当反应按自由价重新生成的鏈机理进一步进行时，就保証有足够高的反应速度。因此，自由价的产生和保持的原则是鏈活化机理的主要原則。

但是催化活化的另一个与上面相反的机理不运用自由价的概念。按照这一机理，催化作用的基本步驟并不是通过自由价的生成而实现，而是当鏈断裂时，自由价立即与活性中心結合起来，生成新的吸附鏈。柯巴捷夫对上述的两种机理所进行的力能学的分析肯定了催化的吸附机理。从基本步驟中排除了自由价生成的步驟，这就大大地降低了这类过程的吸热性，从而降低了活化能。

虽然現有的催化理論在基本原理上有差別，但是仍能指出可以作为大部分多相催化理論基础的一些主要的原則。

現在，大家都公認这样一个原則，催化作用的发生必需有催化剂与反应物之間的化学作用。这种化学的相互作用不能归結为反应分子在催化剂表面上的一种简单的物理吸附。它應該导致某些化学的表面化合物的生成。对于这种类型的相互作用，現在采用了許多名称：“活化吸附”、“化学吸附”等等。但是所有这些概念的实质是相同的，这就是催化剂与反应物間的相互作用不是物理性质的，而是化学性质的。自然所生成的表面化合物也就具有化学性质。但是，和前面所述的中間化合物理論不同，不能把所生成的表面化合物看作是催化剂和反应物按通常的化学性质在空間起反应而生成的一般的化合物。例如，表面化合物可以沒有恒定的化学組成，在某种情況下，甚至很难說有什么恒定的組成，因为与反应物相联系的催化剂表面的元素（原子或离子）并不完全失去与其他表面的元素的联系。与此有关，表面化合物对于催化作用还有一个更重要的性质，那就是它們与催化剂間沒有恒定的鍵能。

表面化合物鍵能的改变，按一部分学者的意見，是由于該催

化剂所固有的表面不均匀性所引起的，或者按另外一些学者的意見，是由于反应分子在均匀的表面上因复盖度的增加而产生排斥力所引起的。

由于表面化合物中鍵能的这种不恒定性（不管其产生的原因如何），所以为了实现催化反应就要对各种鍵能进行选择，而催化反应总是在某些最适宜的鍵能下实现的。

第二个共同的原則是催化剂表面上活性中心存在的問題。关于催化剂結構、性质与活性原因等問題的解决有賴于活性中心本质的揭露。前面已經指出过，近年来催化理論正是沿着为查明催化剂活性中心的結構和性质的道路而发展的。

虽然許多学者，特別是鮑列斯可夫怀疑活性中心的存在，但是已有的实验材料是和他們这种断言相矛盾的。鮑列斯可夫認為，催化剂的全部表面都是活泼的，而且認為活性首先取决于表面的大小，选择性則由催化剂的化学性质所决定。

鮑列斯可夫所提出的原則与催化剂中毒的实验結果有着特別尖銳的矛盾。例如，托普切耶娃研究硅酸鋁的催化活性时，曾証明在硅酸鋁催化剂上面有两种类型的活性中心。毒物对这些活性中心的作用是不同的，并且在毒物的作用下，催化剂的表面实际上沒有改变，而活性却发生了很大的变化。这就表明表面上有特殊的部位存在。因此，虽然有上述的怀疑意見，但是可以認為已經相当确凿地証明了在催化剂的表面上有特殊的活性中心存在。

这样，在探討催化理論发展的总方向时，可以提出彼此有紧密联系的两个主要方向：

第一，闡明催化剂作用的机理，从而建立能解释催化活性原因的催化过程理論。

第二，研究和建立能解释催化剂活性中心的性质和結構的理論。借助于活性中心的性质和結構的揭露也能查明催化作用的原因。

这两个方向的主要目的都是要說明催化剂作用的原因和这种作用的机理。如果达到了这个目的就可以解决为每个具体的化学

反应合理地选择最活泼的催化剂的问题。这个问题的解决将标志着总的催化理论的建立。

虽然,麦克斯态特,施瓦布以及其他许多学者认为,由于催化过程是多种多样的,因此大概不可能建立能解释所有这些催化过程的统一的理论。换句话说,催化作用的原因是很多的,并且对不同的情况也是不同的。但是,这种表面上的差别,可能是与我们对各种不同情况的催化作用还了解得不够深入有关。随着对催化作用的深入了解,这种表面上的差别将会消失,统一的催化理论也正是在解决这些差异和矛盾的过程中建立起来。现在正在探讨均相的、多相的和酶的各种不同的催化作用的统一解释的可能性。

参考文献

1. А.А.Баландин, Вопросы химической кинетики, Катализа и реакционной способности, 1955г. стр. 441—444, 461—482.
2. А.А.Баландин, Изв. А.Н. СССР, ОХН, 1956, №4, 624.
3. А.А.Баландин, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, 1957, стр. 277—293.
4. Г.К.Боресков, Гетерогенный катализ в химический промышленности, 1955г. стр 5—28.
5. Н.И.Кобозев, Ж.Ф.Х. 31 в 10, 2162, 2391(1957).
6. М.И.Темкин, Ж.Ф.Х. 31 в 1,3(1957).
7. К.В.Топчиева, Ученые записки М.Г.У. 1955, в. 174.
- 75.
8. Н.С.Филиппов 催化作用, 中国工业出版社 1962年 7 月版。

第二章 催化作用和热力学

§ 1. 引 言

为了解决催化剂的选择问题和最有效地进行催化反应，必需知道支配这些反应的规律性。这些规律性首先取决于反应的物理化学性质。根据反应的热力学和动力学参数，可以鉴定在给定的条件下，某种物质进行各种反应的性能。从热力学上看，反应性能是这样判断的：如果环境不对体系做功，体系只能从比较不稳定的状态转变为比较稳定的状态。如果体系的自由能减少就可以进行这种转变。

在动力学方面，在所探讨的反应中，某一物质的反应性能，首先是用它的活化能来表征。当活化能很高时，反应实际完全不进行，虽然反应在给定的条件下是热力学完全可能的。

催化剂能够降低反应的活化能，因而可以解决一个反应在动力学上实现的可能性问题。因此，某个反应是否需要用催化剂，首先决定于实现这些反应的热力学的可能性。在着手解决一个反应的催化剂的选择问题之前，必须先要解决这个反应在热力学上是否成立的问题，如果是可逆反应，就要解决反应进行的方向和深度的问题。

只有少数的化学反应能进行到底。大多数的化学反应是可逆的，而且当达到平衡状态时反应就停止。在平衡状态下，反应的所有参加者，无论是反应物或者是产物都以明显的浓度存在着。

催化剂不能移动化学平衡的状态，而能以相同程度加速正反应和逆反应。在可逆反应中应用了催化剂，产物的最高产量同样还是取决于化学平衡状态，而平衡状态则与参加反应的物质的性质、外界条件和起始物的浓度有关。

因此，当研究某一反应实现的可能性的问题时，首先应当确

定它的平衡常数的数值以及它与外界条件的关系，考虑了这些数据以后，再解决动力学方面的任务，如催化剂的选择等。

在化学工艺学的历史中有过鲜明的例子可以说明，如果不注意预先计算平衡关系，就会在时间、劳动及物质上带来大量的非生产性消耗。譬如，在平衡状态极为不利，以致反应不可能实现的条件下，曾用了很长时间去寻找更活泼的催化剂。或者，在一定条件下，所用的催化剂已经使反应获得了尽可能高的产量，实际上是由于平衡状态的不利因而反应的产量低，但是人们还企图寻找更活泼的催化剂来增加产量。

热力学用最大熵(S)来表征在等容(v)等内能(U)的体系中的平衡状态；或用最小热力学势(Z)来表征在等压(p)等温(T)的体系中的平衡状态。因此，在给定的起始组成、温度和压力的体系中，可将体系的热力学势表作物质浓度的函数，同时分析它与反应深度间的关系，就可用计算方法求得复杂体系的平衡状态。所以若能确定热力学势的数值，就能解决反应进行的方向和深度的问题。这是现代物理化学基本问题之一，具有巨大的实际意义。

近年来，由于热力学测量准确性的提高和统计热力学方法的发展，测定了大量的各种碳氢化合物的热力学函数。这就有可能对许多反应的平衡关系进行热力学的计算。对于化学中有些研究得较少的领域，目前还不能阐明其平衡关系，因此只能靠经验来选择反应进行的条件和催化剂。但是在研究得较多的领域中，常常可以利用这个反应与另外一个已经很好地研究过的反应之间的类似性质来推断。在这个重要的方面，可以采用近年来由于苏联学者基列耶夫及卡拉皮扬茨的研究而获得很大发展的类比法。这个方法是根据碳氢化合物同系列所特有的规律性来计算缺乏实验数据的一些烃的热力学函数，包括生成热和生成等压势等。

§ 2. 化学平衡的计算及反应性能的评价

大部份化学反应是在等温等压的条件下进行的。与此相应

的，表征反应方向和平衡状态的热力学函数是等压（更准确些应称为等压、等温）势 Z ，即等压下的自由能（美国热力学派用 F 来表示）。

在等温下，某一反应的等压势或自由能的改变可用下式表示：

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

式中 ΔH 是焓的改变（在等压下，吸热反应的热效应符号规定为正）； ΔS 是熵的改变， T 是绝对温度。

大家知道，任何一个反应只能向体系趋向平衡的方向自动地进行。在等温等压下，平衡时的等压势最小。因此，在这种条件下，只有当反应进行时等压势减少，即 $\Delta Z < 0$ 的时候反应才能自动地进行。方程式（1）表明，焓减少，即 $\Delta H < 0$ （特别是放热）和熵增加，即 $\Delta S > 0$ 是有利于反应自动进行的。

我們不知道等压势的绝对值，但是只要知道某一定温度和压力下的 ΔZ ，就可以换算任何温度和压力下的等压势的改变值。换句话说，为了确定温度对某个反应的影响，以及使不同的反应可以进行比较，就必须利用一个可比较的状态。现在通常是采用反应体系在给定的温度下（大多数情况是在 25°C ），每一种参加反应的物质的浓度（分压）等于1（准确些说，是每种物质的活度等于1）作为这种状态。这种条件或这种状态（通常是在 25°C ）称为标准状态。标准状态下的热力学参数值在其上角予以标记，即标记为 $\Delta Z^\circ, \Delta S^\circ, S^\circ, H^\circ$ 等。

知道参加某一化学反应的物质的标准生成热和熵，就可以算出该反应的熵和焓的改变。按方程式（1）也就可以算出反应的等压势或自由能的改变 ΔZ° 。下一方程式具有极重要的意义

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K_p \quad (2)$$

因为根据这个方程式可以计算化学反应的平衡常数 K_p 。能不能根据 ΔZ° 的值来判断一个反应的可能性呢？这个问题是有实际意义的，因为计算 ΔZ° 要比计算 ΔZ 容易得多。

不管反应条件与标准条件相接近的程度怎样，都可以作出以下的结论：

1. 如果 ΔZ° 值在給定的溫度下是很大的負数($\Delta Z^\circ \ll 0$)，与此相应地，平衡常数很大，那末在原則上反应不仅在标准条件下，而且在任何条件下都可以实现。例如，由碳、氧和氢合成蔗糖原則上可以認為是能够实现的，因为 $\Delta Z^\circ_{298} = -371000$ 卡/克分子。

2. 当 $\Delta Z^\circ \gg 0$ 时，反应就不会显著地进行。当 ΔZ° 的数值很大时，可以有把握地說，不可能建立有利于反应进行的条件。例如，反应



$\Delta Z^\circ_{298} = 85970$ 卡/克分子。这个值相当于非常巨大的 N_2 的压力值，因此实际上可以認為这个反应是不可能实现的。

应当指出，不能限定一个 ΔZ° 值，然后根据这数值来判断反应在某一給定的条件下是否可能进行，虽然有人認為 $\Delta Z^\circ \leq 10000$ 卡/克分子是这样的一个大致 的界限值。

3. 如果 ΔZ° 的数值不大，則不管它的符号如何，都不能作出任何关于过程方向的結論。很清楚，在适当的条件下，反应可以向所希望的方向进行。換句話說，在体系中有向两个方向变化的可能性。例如，在合成氨时， $\Delta Z^\circ_{873} = 5780$ 卡/克分子（在 400°C 下借助催化剂，反应已經以足够的速度进行），可以說在此溫度及一大气压下，氨是热力学不稳定的。但是氨合成反应中体积縮小，因此，可以預期，在高压下 ΔZ （不是 ΔZ° ）将会减少〔因

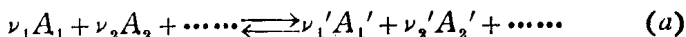
为 $\Delta V < 0$ ，而 $\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial P}\right)_T = \Delta V$ 〕，过程实际上能实现。

4. 当 $\Delta Z^\circ = 0$ 时，体系中的起始物质应当发生相当大的变化后才能达到平衡。

現在，大多数有机化合物在 25°C 时的等压势是已知的，这就有可能根据等压势来計算給定溫度下的平衡常数。但是只有少数物质的自由能与溫度关系的数据。而过程的最适宜条件，即过程的速度和起始物质的轉化率，在很大的程度上取决于溫度。因

此，常常不得不采用近似算法，来求出我们感兴趣的反应在不同温度下的平衡常数。

对任一气相中的反应，其一般的形式可用下式表示：



当反应物质的蒸汽服从理想气体定律时，反应的平衡常数由下列关系式所决定：

$$K_p = \frac{p_1^{\nu_1'} \cdot p_2^{\nu_2'} \dots}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \dots} \quad (3)$$

式中 $A_1, A_2, \dots$ 表示参加反应的起始物质， $A_1', A_2', \dots$ 表示生成的产物； ν 是相应的化学计量系数及 p 是蒸汽的分压力，通常用大气压表示。

由方程式(3)所求得的 K_p 值与压力无关，而是温度的函数。平衡时反应物质的浓度，可以用每升中克分子数表示。根据下列关系式，可以将一种表示法换成另一种表示法：

$$p = CRT \quad (4)$$

$$\text{或} \quad C = \frac{p}{RT} \quad (5)$$

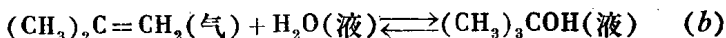
对于不服从理想气体定律的气体混合物，不能应用方程式(3)和上列关系式，而必须考虑相应的活度系数。

当溶液中建立平衡时，和气相中的平衡类似，其方程式为：

$$K_c = \frac{C_1^{\nu_1'} C_2^{\nu_2'} \dots}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots} \quad (6)$$

K_c 与压力和浓度无关，而只是温度的函数。

如果在平衡时，混合物的组成既有液态，也有气态，那么必需计算各个相中的浓度。此时平衡常数就要用混合方程式来计算。例如，异丁烯水解成为第三醇的反应



其平衡常数可写成

$$K = \frac{C_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2}}$$