

物 理 化 学

(下 册)

复旦大学化学系

一九七二年六月

目 录

第五章 化学平衡

§ 1. 研究化学平衡的重要性	(1)
§ 2. 平衡常数及其各种表示方法	(2)
§ 3. 化学平衡计算示例	(5)
§ 4. 化学反应等温式	(11)
§ 5. 化学反应的标准自由能变化	(13)
§ 6. 温度对平衡常数的影响	(17)
§ 7. 高压下的气体反应	(23)
小 结	(28)

第六章 相平衡

§ 1. 相律	(30)
§ 2. 单组分体系的相图	(32)
§ 3. 两组分体系的液固平衡	(33)
§ 4. 两组分体系的气液平衡——分馏原理	(38)
§ 5. 三组分体系的液液平衡	(51)
§ 6. 水蒸气蒸馏	(55)
§ 7. 稀溶液的冰点降低	(57)
小 结	(59)

第七章 电化学

§ 1. 有关导电的基本概念和电学实用单位	(61)
§ 2. 法拉第电解定律	(64)
§ 3. 电解质溶液的电导	(68)
§ 4. 电解质溶液理论	(73)
§ 5. 化学反应和原电池	(78)
§ 6. 可逆电池的电动势	(80)
§ 7. 电极电位和标准电极电位	(87)
§ 8. 电极电位数据的应用举例	(98)
§ 9. 电解和极化现象	(104)
§ 10. 电化学的一些实际应用	(110)
小 结	(117)

第八章 化学动力学

§ 1. 引言	(119)
§ 2. 化学反应的动力学方程式	(122)
§ 3. 温度对反应速度的影响	(137)
§ 4. 简单反应的反应速度	(141)
§ 5. 链反应	(149)
§ 6. 多相反应的动力学	(155)
§ 7. 催化剂和催化作用	(159)
复习题	(170)

第九章 胶体化学

§ 1. 胶体化学研究对象	(171)
§ 2. 胶体体系的动力学性质	(173)
§ 3. 胶体体系的光学性质	(177)
§ 4. 胶体体系的界面性质和吸附	(178)
§ 5. 乳状液	(187)
§ 6. 胶体体系的电化学性质及其不稳定性	(192)
小 结	(199)

第十章 结晶化学

§ 1. 为什么学习结晶化学	(200)
§ 2. 晶体的几何结构	(202)
§ 3. X 射线分析测定晶体的结构	(214)
§ 4. 离子晶体	(219)
§ 5. 共价键晶体	(226)
§ 6. 金属	(230)
§ 7. 分子晶体	(233)
§ 8. 实际晶体结构中的缺陷和杂质影响	(235)
§ 9. 固体的无定形状态	(238)
小 结	(239)

第十一章 下厂实习内容提要

§ 1. 复合法生产甲醛	(241)
(一) 生产甲醛的工艺流程	(241)
(二) 反应原理	(242)
(三) 计算所需的数据	(243)
(四) 甲醇转化为甲醛的热力学	(243)

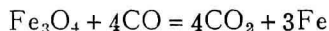
(五) 甲醇转化为甲醛的动力学	(247)
§ 2. 高压合成甲醇	(248)
(一) 合成甲醇的工艺流程	(249)
(二) 合成甲醇的反应原理	(250)
(三) 计算所需的数据	(251)
(四) 合成甲醇的热力学	(252)
(五) 回答问题	(258)
§ 3. 电解食盐制烧碱和氯气	(259)
(一) 生产流程	(259)
(二) 电解反应原理	(260)
(三) 在实习过程中应收集的数据	(261)
(四) 有关食盐电解的计算	(262)
(五) 氯碱工业的发展方向	(264)
(六) 联系工厂实际的运算及其有关问题的思考	(264)

第五章 化学平衡

前二章我们着重讨论了热力学的三个定律，并得到一些热力学公式。这些公式反映了体系的一般规律，表示了体系中的一些变数之间的关系。它们具有很大的概括性和原则性。运用这些公式解决生产实际问题是我们的中心目的，因为“无产阶级认识世界的目的，只是为了改造世界，此外再无别的目的。”在这一章和下一章我们将用热力学方法处理化学平衡和相平衡问题。从中可以看到理论对实践的指导作用，而实践又怎样丰富和发展了理论。

§1 研究化学平衡的重要性

工厂里决定一个产品能否投产的一个重要因素是看反应物的转化率，用热力学的语言讲，就是决定于该反应进行的限度。只有当反应物的转化率在某种条件下符合工业生产的要求时才可以考虑投产。例如，根据热力学计算在 390°C 及 300 大气压时，将克分子比为 1:2 组成的 CO 和 H_2 混合气体进行反应，当达到平衡后，能有 45% 转化为甲醇。这一转化率是令人满意的。因此，当催化剂（氧化铬和氧化锌）研究成功后，该方法就投入了工业生产。由此可见，为了预测化学反应进行的限度，必须研究化学反应在平衡时的规律，掌握这些规律对指导生产有很大作用。虽然没有化学平衡的知识也可以进行生产，但容易产生盲目性，有时甚至会造成很大损失。例如早期英国用高炉炼铁，在熔铁炉中氧化铁的还原过程可表示为：



在生产过程中发现从炉里出来的气体中含有大量的 CO ，这表明 CO 并没有完全被利用。当时认为是由于 Fe_3O_4 与 CO 接触时间不够，因此就将炉身扩大，将烟囱增高至 30 米。但结果尾气中 CO 含量并没有减少。这就是因为缺乏化学平衡的知识而吃了大亏。后来进行了热力学计算，结果表明在高炉的生产条件下上述反应不能进行到底，含有很多 CO 是不可避免的。

在基础化学的学习中，我们已经知道在一定条件下不同的化学反应所能进行的程度是很不相同的。有些反应进行之后反应物几乎消耗完了，但大多数的反应在进行之后还剩下不少反应物，这个结果告诉我们，化学反应经过一定时间后，就达到了某种平衡状态，此时，若外界条件不变，则反应物和产物的浓度都保持不变。因此，若能事先算出在平衡状态时产物的浓度，以及各种外界因素（温度、压力、反应物的浓度等）对平衡的影响，那末对生产就会起指导作用。

我们研究化学平衡，就是要研究如何改变外界条件（温度、压力、浓度等）来控制反应进行的方向，以避免许多盲目的尝试。例如，根据热力学计算，水煤气反应



只有在高温的条件下才能自发进行。其次，要研究如何改变外界条件，使产量得到提高。例如合成氨反应，在 400° 和 10 大气压时，平衡混合物中氨的含量为 3.85%（体积%），若压力增到 300 大气压，氨的含量可达 47%，因此，应该采用高压合成氨。

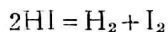
我们所说的“化学反应经过一定时间后达到某种平衡状态”这句话包含两层意思：第一，在平衡状态并不是化学反应停止进行，而是正向反应速度和逆向反应速度相等，因此，反应物和产物的浓度不变。其次，这种平衡状态是暂时的，是正向反应和逆向反应这对矛盾取得暂时统一的一种表现，一旦外界条件有变化（温度、压力、浓度等），这种平衡就立刻遭到破坏，矛盾的双方经过激烈的搏斗后，又重新建立另一种相对的暂时的平衡状态。我们要充分认识到平衡状态的这种相对性和变动性，对于西方一些物理化学教科书中所宣扬的“化学反应趋向于平衡状态是绝对的”这种主观唯心论应该进行批判。毛主席教导我们：“所谓平衡，就是矛盾的暂时的相对的统一。”“一切过程的常住性是相对的，但是一种过程转化为他种过程的这种变动性则是绝对的。”在一定条件下，化学平衡体系中的正向反应和逆向反应并未停止，只是二者的速度相等，这就表明，正向反应和逆向反应这对矛盾只是处于运动着的相持状态。此时，化学平衡体系中的矛盾并不是消失了，也不是缓和了，而是处于“一触即发”的更加激化的状态，一旦外界条件有变化，平衡状态就遭到破坏，矛盾的双方经过斗争后，又重新建立另一种相对的暂时的平衡状态。我们研究化学平衡就是要做这种转化工作，使平衡向着有利于生产的方向转化。

习题 1 一个化学反应怎样才算达到了平衡状态？此平衡状态是相对的，还是绝对的？为什么？

§ 2 平衡常数及其各种表示方法

平衡常数 (equilibrium constant) 是个十分重要的概念。我们先从一个典型实验得到的结果来看平衡常数的物理意义。

在已知体积的石英器皿中充满碘化氢，用电热恒温器在 425.1°C 下加热数小时直到建立平衡为止。反应如下式所示：



反应生成的碘浓度用硫代硫酸钠滴定算得。根据反应方程式应有：

$$(\text{C}_{\text{H}_2})_{\text{平衡}} = (\text{C}_{\text{I}_2})_{\text{平衡}}$$

$$(\text{C}_{\text{HI}})_{\text{平衡}} = (\text{C}_{\text{HI}})_{\text{起始}} - 2x (\text{C}_{\text{I}_2})_{\text{平衡}}$$

实验结果如表 5—1 所示：

表中前三行数据是以碘化氢为起始物质进行反应；后三行数据是以碘和氢为起始物质进行反应。从表中数据不难得到如下结论：(1) 不管碘化氢的起始浓度如何改变，最后所得氢和碘的平衡浓度的乘积与剩下来未作用的碘化氢的平衡浓度的平方值之比为一常数，

即 $K = \left(\frac{\text{C}_{\text{H}_2} \text{C}_{\text{I}_2}}{\text{C}_{\text{HI}}^2} \right) = 1.8 \times 10^{-2}$ ；(2) 如果反应是逆方向进行，即由氢和碘合成碘化氢，这时

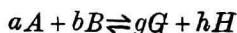
也不管氢和碘的起始浓度如何改变，最后剩下来未作用的碘和氢的平衡浓度的乘积与生成的碘化氢浓度的平方值之比亦等于常数 1.8×10^{-2} 。这说明上述反应不管是按正向还是按

表 1. 氢、碘和碘化氢在 425.1°C 的平衡数据

$C \times 10.$ (克分子/升)	$C_{H_2} \times 10^3$ (克分子/升)	$C_{HI} \times 10^3$ (克分子/升)	$K = \left(\frac{C_{H_2} C_{I_2}}{C_{HI}^2} \right)_{\text{平衡}}$
0.4789	0.4789	3.531	1.840×10^{-2}
1.1409	1.1409	8.410	1.840×10^{-2}
0.4938	0.4953	3.655	1.832×10^{-2}
1.7069	2.2523	16.482	1.827×10^{-2}
1.2900	3.5600	15.588	1.831×10^{-2}
0.7878	4.5617	13.544	1.835×10^{-2}
2.3850	2.2523	16.850	1.858×10^{-2}
3.1292	1.8313	17.671	1.835×10^{-2}

逆向进行都是有一定限度的，也就是说完成到一定程度后反应物和产物的浓度就不再改变了。假如我们一开始就把碘化氢、氢和碘三种物质放在一起，不管三者的起始浓度如何，最后所得的平衡浓度商（碘和氢的平衡浓度的乘积与碘化氢平衡浓度的平方值之比）仍等于 1.8×10^{-2} 。这说明正向反应和逆向反应都同时进行，最后达到了一定的限度，这时体系所处的状态我们称为平衡状态。由于起始浓度不同，在平衡状态时各物质的平衡浓度也不同，但平衡浓度商为一常数，我们称这常数为平衡常数，并以符号 K 表示。 K 的数值大，表示原料转化为产物的转化率高，即得到的产物多。所以平衡常数的数值对工业生产有指导意义。

根据上述实验结果，对于任何一个在恒温恒压下进行的理想气体的化学反应：



以克分子浓度表示的平衡常数 K_c 可写为：

$$K_c = \frac{C_G^g C_H^h}{C_A^a C_B^b} \quad (5-1)$$

对于气相反应，一般用混合气体中某气体的分压来表示该气体的浓度。由于理想气体的分压和浓度之间有如下关系：

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT \quad \text{或者} \quad C_i = \frac{P_i}{RT}$$

将此式代入(5-1)式，可得

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_G}{RT} \right)^g \left(\frac{P_H}{RT} \right)^h}{\left(\frac{P_A}{RT} \right)^a \left(\frac{P_B}{RT} \right)^b} = \left(\frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b} \right) RT^{a+b-(h+g)}$$

令

$$K_P = \frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b} \quad (5-2)$$

K 右下角的注脚 P 是表明反应物和生成物的浓度是以压力表示。 K_P 即是以压力为浓度表示的平衡常数，于是可得

$$K_c = K_P (RT)^{-\Delta n} \quad (5-3)$$

式中

$$-\Delta n = a + b - (g + h)$$

从(5-3)式看出, 由于 K_P 和 $(RT)^{-\Delta n}$ 都是温度的函数, 所以 K_c 也是温度的函数。

由于理想气体的分压与总压之间有如下关系:

$$P_i = PX_i$$

将此式代入(5-2)式可得:

$$\frac{X_G^g X_H^h}{X_A^a X_B^b} P^{\Delta n} = K_P \quad \text{或} \quad \frac{X_G^g X_H^h}{X_A^a X_B^b} = K_P (P)^{-\Delta n} = K_X \quad (5-4)$$

式中 X 为各物质在平衡时的克分子分数。 K_X 为用克分子分数表示的平衡常数。由上式看出, K_X 不仅与温度有关, 还与总压 P 有关。即总压改变, K_X 的数值也随之改变。

比较(5-3)和(5-4)二式不难得出

$$K_P = K_C (RT)^{-\Delta n} = K_X (P)^{\Delta n} \quad (5-5)$$

此式表示了三种平衡常数之间的关系。当 $\Delta n = 0$ 时, 则有:

$$K_P = K_C = K_X$$

应该指出, 式(5-1)、(5-2)和(5-4)等式都是指理想气体而言。在高温和常压下一般气体可以看作是理想气体, 所以上面三个式子都是适用的。若是在高压下进行反应, 则上述式子都不能用。这问题留待以后讨论。

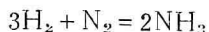
对于在稀溶液中进行反应, 平衡常数可写为:

$$\frac{C_G^g C_H^h}{C_A^a C_B^b} = K_C \quad \text{或} \quad \frac{X_G^g X_H^h}{X_A^a X_B^b} = K_X$$

此二式的物理意义和前述的相同。

上述的平衡常数的各种表示式, 是在十九世纪中被人们发现的, 它们是热力学第二定律在化学反应中的具体应用。这个发现使人们对化学反应的认识从必然王国向自由王国跨出了一大步。我们不能超越平衡常数许可的范围企图获得“更大”的产率, 然而可以而且应该在平衡常数许可的范围内去争取最大的产率。一切自然规律都是不以人们的意志为转移的, 但利用自然规律去改造自然、征服自然却是人们获得自由的不可缺少的一种斗争方式。对于平衡常数指出下面二点是很重要的:

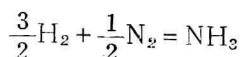
(1) 平衡常数的数值与化学反应方程式的写法密切相关。例如下面合成氨反应



的

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} = 1.64 \times 10^{-4} (\text{大气压})^{-2}$$

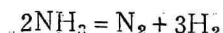
若化学反应式写成:



那么, 平衡常数

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2}^{1/2}} = \sqrt{K_P} = \sqrt{1.64 \times 10^{-4}} = 1.28 \times 10^{-2} (\text{大气压})^{-1}$$

如果写成氨的分解反应:

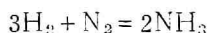


则平衡常数 $K_P^r = \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} = \frac{1}{K_P} = \frac{1}{1.64 \times 10^{-4}} = 6.10 \times 10^3 (\text{大气压})^2$

因此, 平衡常数与化学反应方程式应该联系在一起写。

(2) K_P 的数值与压力的单位是否有关取决于 Δn 是否等于零。若 $\Delta n = 0$, K_P 与压力无关, 若 $\Delta n \neq 0$, 则 K_P 与压力单位有关。

例如



若平衡时的分压分别为

80 20 80 大气压,

则

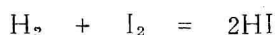
$$K_P = \frac{(80)^2}{(80)^3(20)}$$

如果用毫米汞柱表示压力, 则

$$K'_P = \frac{(80)^2(760)^2}{(80)^3(20)(760)^4}$$

显然 $K_P \neq K'_P$

但对于 $\Delta n = 0$ 的反应, 如



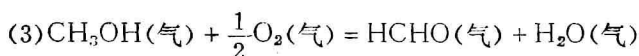
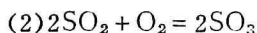
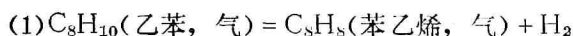
平衡分压为

0.3 0.3 0.2 大气压

$$K_P = \frac{(0.2)^2}{(0.3)(0.3)}$$

若用毫米汞柱作单位, 上下皆乘 $(760)^2$, 所以对 K_P 没有影响。

习题 2 (1) 写出下面反应的平衡常数 K_P 的表示式:



(2) 确定上述每一反应在 $27^\circ C$ 时 K_P 与 K_C 的比值。

习题 3 已知在 $400^\circ C$ 时反应 $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ 的

$$K_C = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} C_{H_2}^3} = 0.500$$

计算 K_P 。

习题 4 (1) 平衡常数的物理意义是什么? 反应在某条件下 $K = 1000$, 在另外的条件下 $K = 0.001$, 比较这二个数据能得出什么结论?

(2) 为什么在气相反应中某组分 i 的浓度 (C_i) 可用分压 (P_i) 来表示? 在什么情况下才允许这样做?

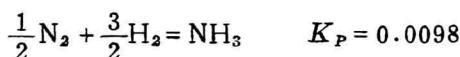
§ 3 化学平衡计算示例

上节讨论了平衡常数与反应物和产物的平衡浓度之间的关系。现分别以气相反应、液相反应和多相反应为例进行具体计算, 使上述原则应用于解决实际问题。

(一) 气相反应

气相反应平衡常数的重要用途就是计算反应体系中平衡混合物的组成及最大产量。现以合成氨为例计算最大产量。

例题1 在 477°C 及 300 大气压下, 以 1:3 克分子数比的 N_2 和 H_2 的混合气体通过催化剂合成氨。反应为:



求 NH_3 产量及平衡混合物成分及各气体分压。



反应前克分子数 1 3 0

达到平衡时克分子数 $1 - \frac{1}{2}x$ $3 - \frac{3}{2}x$ x 总克分子数 = $4 - x$

克分子分数 $\frac{1 - \frac{1}{2}x}{4 - x}$ $\frac{3 - \frac{3}{2}x}{4 - x}$ $\frac{x}{4 - x}$

分压 $\frac{(1 - \frac{1}{2}x)P}{4 - x}$ $\frac{(3 - \frac{3}{2}x)P}{4 - x}$ $\frac{x}{4 - x}P$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{\left(\frac{x}{4-x}\right)}{\left[\frac{(1 - \frac{1}{2}x)P}{4-x}\right]^{1/2} \left[\frac{(3 - \frac{3}{2}x)P}{4-x}\right]^{3/2}}$$

化简后得:

$$K_P = 0.0098 = \frac{x(4-x)}{(3)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{2}x\right)^3 P}$$

将 $P = 300$ 大气压代入,

$$\frac{x(4-x)}{\left(1 - \frac{1}{2}x\right)^3} = 0.0098 \times 300 \times 3^{3/2} = 15.29$$

解一元二次方程得: $X = 1.2$

即若开始反应前有 1 克分子 N_2 和 3 克分子 H_2 , 在此条件下反应达平衡时可得 1.2 克分子氨。

反应达平衡时各气体成分 (以克分子百分数表示):

$$X_{\text{H}_2} = \frac{3 - \frac{3}{2}x}{4 - x} = \frac{3 - \frac{3}{2} \times 1.2}{4 - 1.2} = \frac{1.2}{2.8} = \frac{3}{7}, 43\%$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{1 - \frac{1}{2}x}{4 - x} = \frac{1 - \frac{1.2}{2}}{4 - 1.2} = \frac{0.4}{2.8} = \frac{1}{7}, 14\%$$

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{x}{4 - x} = \frac{1.2}{4 - 1.2} = \frac{1.2}{2.8} = \frac{3}{7}, 43\%$$

平衡时各气体的分压:

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_{\text{总}} = \frac{3}{7} \times 300 = 129 \text{ 大气压}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_{\text{总}} = \frac{1}{7} \times 300 = 42 \text{ 大气压}$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} P_{\text{总}} = \frac{3}{7} \times 300 = 129 \text{ 大气压}$$

若合成氨反应不在 300 大气压下进行, 那么总压的变化对 NH_3 产量是否有影响呢? 根据下式

$$K_P = K_X (P)^{-\Delta n}$$

可以看出, 如果产物的反应系数与反应物反应系数之差, 即 $\Delta n = 0$, 则 $K_P = K_X$, 这就表明当总压 P 增加或减小时, 对混合物组成不发生影响, 即产量不变; 如果 $\Delta n > 0$, 由于 K_P 为一不变的常数, 故 K_X 要减小, 即当总压增加时, 平衡混合物的组成向产物减少反应物增加的方向移动, 这就是说, 总压增加, 产量会降低; 如果, $\Delta n < 0$, 如上述的合成氨反应 ($\Delta n = -1$), 那么为了保持 K_P 不变, 当总压增加时, K_X 要增大, 即平衡混合物的组成向产物增加反应物减少的方向移动。因此, 在讨论总压对化学平衡影响时, 关键是要注意 Δn 是个什么数。

例题 2 在 $400^\circ C$ 及 10 大气压下, 以 1:3 克分子数比的 N_2 和 H_2 的混合物通过催化剂合成氨, 反应为: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ 。反应达到平衡后氨的克分子百分数为 3.85, 求 K_P 。若总压增到 50 大气压, 问氨的平衡产率为多少?

解: 因为 N_2 和 H_2 的克分子数比不因氨的生成而改变, 故在平衡时, 除去氨外所剩余的克分子百分数为 $1 - 0.0385 = 0.9615$, 内中 N_2 占 $1/4$, H_2 占 $3/4$ 。所以

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = \frac{(0.0385 \times 10)^2}{\left(\frac{1}{4} \times 0.9615 \times 10\right) \left(\frac{3}{4} \times 0.9615 \times 10\right)^3} = 0.000164$$

若总压增到 50 大气压

$$P_{H_2} + P_{N_2} + P_{NH_3} = 50$$

$$\text{因为 } P_{H_2} = 3P_{N_2}, \quad \text{故 } P_{NH_3} = 50 - 4P_{N_2}$$

代入 K_P 式中得:

$$K_P = 0.000164 = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = \frac{(50 - 4P_{N_2})^2}{P_{N_2} \cdot (3P_{N_2})^3} = \frac{(50 - 4P_{N_2})^2}{27P_{N_2}^4}$$

$$\frac{50 - 4P_{N_2}}{P_{N_2}} = \sqrt[4]{0.000164 \times 27} = 6.65 \times 10^{-2}$$

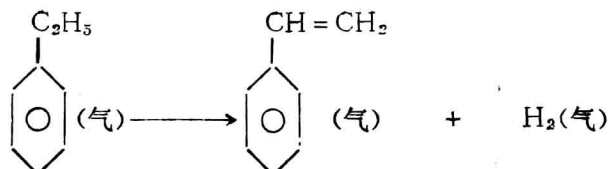
$$P_{N_2} = 10.62 \text{ 大气压}$$

$$P_{NH_3} = 50 - 4 \times 10.64 = 7.52 \text{ 大气压}$$

$$NH_3 \text{ 的产率为: } \frac{7.52}{50} \times 100\% = 15\%$$

由此可见, 压力从 10 大气压增至 50 大气压后, NH_3 的产率从 3.85% 增至 15%, 即增加压力, 对 $\Delta n < 0$ 的反应能提高产率。

我们在高桥化工厂乙苯脱氢车间学习时, 看到乙苯脱氢反应:



是在乙苯蒸气 (300 公斤/小时) 中加入大量水蒸气 (450 公斤/小时) 后进入 600°C 反应器中进行的。为什么要加入大量水蒸气呢? 由下式

$$K_P = K_X(P)^{\Delta n} = \frac{X_G^g X_H^h}{X_A^a X_B^b} P^{\Delta n} = \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P}{\Sigma n} \right)^{\Delta n}$$

可以看出, 当总压力不变, 往平衡体系中加入稀释气体 (或惰性气体) 时, 如果 $\Delta n > 0$, 由于 Σn 增大而 K_P 保持不变, 故产物的克分子数 n_G, n_H 必然要增加, 而反应物的克分子数 n_A, n_B 必然要减小, 即平衡混合物的组成向产物增加的方向移动。这就是在乙苯脱氢反应时要加入水蒸气 (作稀释气体) 的原因。如果某一反应的 $\Delta n < 0$, 由于 Σn 的减小将会引起什么结果, 请学员自己解答。由上面的讨论可知, 反应物浓度的比例, 总压力的大小, 稀释气体 (或惰性气体) 的存在对产率均有很大影响, 所以我们“看问题要从各方面去看, 不能只从单方面去看。”

习题 5 (1) 写出下面反应 $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ 在 250°C 时的 K_P , K_C 和 K_X 的表示式。已知反应体系的体积为 V , 开始时内含 1 克分子 PCl_5 , 反应达平衡后有部分解离。

(2) 为了要获得 0.1 克分子/升 Cl_2 , 问在 1 升的反应器内要加多少克分子 PCl_5 ? 已知 $K_P = 1.78$

(3) 于原充有 0.5 大气压 Cl_2 的 8 升容器中通入 0.1 克分子的 PCl_5 , 问达平衡后产生的 PCl_3 为多少?

习题 6 水煤气的反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{气}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 在下列五种不同的条件下, 计算水蒸气的分解率, 设这些气体都具有理想气体的性质。

(1) 进行反应的混合物为 1 克分子 H_2O 和 1 克分子 CO , 温度为 830°C , 总压为 1 大气压, 在该温度下 $K_P = 1$;

(3) 除多加入 2 克分子 N_2 外, 其它条件与 (1) 同;

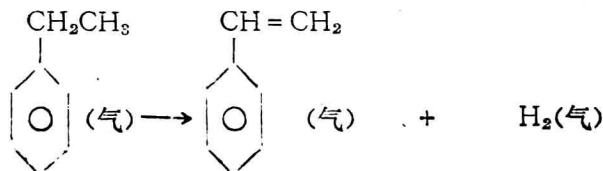
(3) 除将总压力变为 10 大气压外, 其它与 (1) 同;

(4) 进行反应的混合物为 2 克分子 H_2O 和 1 克分子 CO , 温度和压力与 (1) 同;

(5) 进行反应的混合物为 1 克分子 H_2O 、1 克分子 CO 和 1 克分子 CO_2 , 温度和压力与 (1) 同。

由所得结果, 可得出什么结论?

习题 7 已知乙苯脱氢为苯乙烯的反应



在 900°K (627°C) 时的 $K_P = 2.7$ 。若反应物 C_8H_{10} 的起始浓度为 1 克分子, 计算 (1) 在

1 大气压下 C_8H_8 的克分子数；(2) 在 0.1 大气压下 C_8H_8 的克分子数；(3) 在 1 大气压下，水蒸气与乙苯的克分子数比为 18:1 时 C_8H_8 的克分子数。

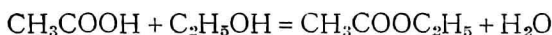
习题 8 在某温度时，一定量的 PCl_5 在 1 大气压下分解为 PCl_3 和 Cl_2 。此反应达平衡时， PCl_5 约有 50% 解离，占有体积为 1 升。试说明在下列情况下， PCl_5 的解离度将增加抑或减少：(1) 将气体的总压力降低，直到系统的体积为 2 升；(2) 在压力保持 1 大气压下，通入 N_2 气，直到体积为 2 升；(3) 在体积保持 1 升的条件下通入 N_2 气，直到压力增至 2 大气压；(4) 在体积保持 1 升的条件下通入 Cl_2 气，使压力增至 2 大气压；(5) 在压力保持 1 大气压下通入 Cl_2 使体积增到 2 升。

(二) 液相反应

前面提到，对于稀溶液中进行的反应，平衡常数

$$K_c = \frac{C_G^a C_H^b}{C_A^a C_B^b}$$

下面以醋酸和乙醇的酯化反应为例，导出 K_c 的表达式。例如醋酸和乙醇在一定温度下的酯化反应为：



设溶液的体积为 V 升，其中有 a 克分子 CH_3COOH ， b 克分子 C_2H_5OH ， c 克分子 $CH_3COOC_2H_5$ ， d 克分子 H_2O 。如果生成 x 克分子 $CH_3COOC_2H_5$ ，则在平衡状态时各物质的浓度为：

$$\begin{aligned} C_{CH_3COOH} &= \frac{a-x}{V} & C_{C_2H_5OH} &= \frac{b-x}{V} \\ C_{CH_3COOC_2H_5} &= \frac{c+x}{V} & C_{H_2O} &= \frac{d+x}{V} \end{aligned}$$

所以，平衡常数

$$K_c = \frac{\frac{(c+x)}{V} \frac{(d+x)}{V}}{\frac{(a-x)}{V} \frac{(b-x)}{V}} = \frac{(c+x)(d+x)}{(a-x)(b-x)}$$

例题 3 1 克分子的醋酸和 1 克分子的乙醇在 $20^\circ C$ 时混合，待到达平衡后用标准碱液滴定，结果知有 0.667 克分子的醋酸已起变化，求 K_c 。如果一开始就把 1 克分子醋酸、1 克分子乙醇和 1 克分子水混合在一起，问在该温度下达到平衡后，醋酸被酯化的百分数？

解：(1) $K_c = \frac{0.667 \times 0.667}{(1-0.667)(1-0.667)} = 4.0$

(2) 设 x 为被酯化的酸的克分子数，则

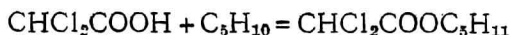
$$K_c = 4.0 = \frac{x(1+x)}{(1-x)(1-x)}$$

将上式整理后得：

$$3x^2 - 9x + 4 = 0$$

解此一元二次方程，可得 $x = 0.54$ 即有 54% 的酸被酯化。

习题 9 $100^\circ C$ 时有下列反应



若溶液的体积为 0.759 升,开始时把 1 克分子 CHCl_2COOH 和 7.30 克分子 C_5H_{10} (戊烯)混合在一起,反应达平衡后分析有 0.650 克分子 $\text{CHCl}_2\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ 生成,求反应的 K_c 和戊烯的平衡转化率。若溶液体积为 1 升,酸和戊烯的起始浓度不变,求反应达平衡时生成酯的克分子数及戊烯的转化率。

习题 10 已知醋酸与乙醇在 100°C 的酯化反应的 $K_c = 4$ 。上海溶剂厂工人师傅革新工艺的创举是将乙醇连续滴入大量醋酸中,而生成的酯连续蒸出,这时酯中含醇量很低,使分离步骤大大简化。你能否根据所给平衡常数的数据估计出酸与醇的克分子比为多少时才能达到上述目的?

(三) 多相反应

上面讨论的气相反应和液相反应都是属于均相反应,即参加反应的物质都在同一相中。如果参加反应的物质不处于同一相中,我们就称为多相反应。例如

氯化铵的分解: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{固}) = \text{NH}_3(\text{气}) + \text{HCl}(\text{气})$

碳酸钙的分解: $\text{CaCO}_3(\text{固}) = \text{CaO}(\text{固}) + \text{CO}_2(\text{气})$

都属于多相反应。

设碳酸钙的分解反应在一密闭容器内进行,当达到平衡时,

$$\mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaCO}_3}$$

即
$$\mu^\circ_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaCO}_3}$$

由于在多相反应中,纯固体的化学位在恒温下为常数,故有下面的结果:

$$P_{\text{CO}_2} = e^{\frac{\mu_{\text{CaCO}_3} - \mu_{\text{CaO}} - \mu^\circ_{\text{CO}_2}}{RT}} = \text{常数} = K_P$$

这结果表明,碳酸钙分解反应的 $K_P = P_{\text{CO}_2}$,即在恒温下只要 CaCO_3 、 CaO 和 CO_2 三者平衡共存,不论 CaCO_3 和 CaO 的数量有多少,在平衡时 P_{CO_2} 是一个定值。我们将平衡时 CO_2 的分压称为 CaCO_3 分解反应的分解压。在不同温度下 CaCO_3 分解反应的分解压的数值见表 5—2。

表 5—2 在不同温度下碳酸钙的分解压 (平衡常数)

温度 (t)	500	600	700	800	897	1000	1100	1200
分解压 (大气压)	0.000096	0.00242	0.0292	0.220	1.000	3.871	11.50	23.68

例题 4 写出下面反应 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{固}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{气}) + \text{H}_2\text{S}(\text{气})$

的平衡常数 K_P 。在反应前,容器中已经预先有 NH_3 存在,其起始压力为 x ,在反应达平衡后, H_2S 的分压为 y ,试写出平衡常数 K_P 。

解: (1) $K_P = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}}$

若平衡时体系的总压力为 P ,则 $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2}P$, 所以 $K = \left(\frac{1}{2}P\right)^2 = \frac{P^2}{4}$ 。

(2) 平衡时 NH_3 的分压和 H_2S 的分压分别为:

$$P_{\text{NH}_3} = x + y; P_{\text{H}_2\text{S}} = y; K_P = (x + y)y$$

体系的总压

$$P = (x + y) + y = x + 2y$$

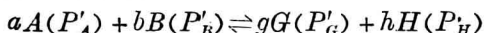
因此只要起始压力 x 已知,再测出平衡时的总压力 p , K_P 就可算得。

习题 11 写出下面反应 $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{固}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{气}) + \text{CO}_2(\text{气})$ 的 K_p (设总压为 P)。如果将 $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{固})$ 放在一个 20.8°C 的抽空容器中, 由于 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 的分解, 容器中压力逐渐增大, 达平衡时容器中的压力为 66.2 毫米汞柱。现在将容器中预先充以 NH_3 , 其压力为 93.4 毫米汞柱, 然后再将 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 放入, 计算达平衡时, (1) NH_3 的分压; (2) CO_2 的分压; (3) 容器中的总压。

§ 4. 化学反应等温式

前面二节讲的是平衡常数, 它是决定反应限度的物理量。那么一个化学反应的方向如何判断呢? 在第二定律中讲过, 任意一个在恒温恒压下进行的过程的 $\Delta Z < 0$, 就意味着此过程能自发进行; 若 $\Delta Z > 0$, 则此过程不能自发进行; 若 $\Delta Z = 0$, 则过程已达平衡。但遗憾的是, 我们从表上查得的都是化合物的标准自由能的数据 (即 ΔZ°), 我们只能用它来判断在 25°C , 1 大气压下反应能否自发进行。若反应物和产物都不处于 1 大气压 (对气相反应而言), 那么过程能否自发进行在原则上就不能用 ΔZ° 来判断。为了判断参加反应各物质处于任意状态时反应能否发生, 需要用到化学反应的等温式。下面先将此方程式推导出来, 然后再说明它的用处。

假设有一理想气体的化学反应为:



式中 P'_A, P'_B, P'_G 和 P'_H 是任意选定的分压, 而不是平衡状态时的分压。假定反应体系中各气体的量极大, 以致在反应过程中, 消耗了 a 克分子的 A 和 b 克分子的 B , 并且生成 g 克分子的 G 和 h 克分子的 H 后, 各气体的分压都可以保持不变。当然体系的总压 P 也保持不变。对于这一反应, 自由能的改变为:

$$\begin{aligned}\Delta Z_{T,P} &= (g\mu_G + h\mu_H) - (a\mu_A + b\mu_B) \\ &= (g\mu^\circ_G + gRT \ln P'_G + h\mu^\circ_H + hRT \ln P'_H) \\ &\quad - (a\mu^\circ_A + aRT \ln P'_A + b\mu^\circ_B + bRT \ln P'_B) \\ &= (g\mu^\circ_G + h\mu^\circ_H - a\mu^\circ_A - b\mu^\circ_B) + RT \ln \frac{P'^g_G P'^h_H}{P'^a_A P'^b_B}\end{aligned}$$

若令

$$\Delta Z^\circ = g\mu^\circ_G + h\mu^\circ_H - a\mu^\circ_A - b\mu^\circ_B$$

由上式看出, ΔZ° 在一定温度时为一常数, 即 ΔZ° 的数值只与温度有关而与压力无关。因此

$$\Delta Z_{T,P} = \Delta Z^\circ + RT \ln \frac{P'^g_G P'^h_H}{P'^a_A P'^b_B} \quad (5-6)$$

当反应处于平衡状态时, $\Delta Z_{T,P} = 0$, 则上式变为

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln \left(\frac{P'^g_G P'^h_H}{P'^a_A P'^b_B} \right)_{\text{平衡}}$$

因为 ΔZ° 在一定温度时是一个与压力无关的常数, 所以 $\left(\frac{P'^g_G P'^h_H}{P'^a_A P'^b_B} \right)_{\text{平衡}}$ 也是一个只与温度有关而与压力无关的常数。令此常数为 K_p , 即

$$K_P = \left(\frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{平衡}}$$

式中 P_G^g 、 P_H^h 、 P_A^a 和 P_B^b 分别表示气体 G、H、A 和 B 在平衡时的分压。代入上式后得

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K_P \quad (5-7)$$

将此代入(5-5)式, 得

$$\Delta Z_{T,P} = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b} \quad (5-8)$$

此式表明, 在恒温恒压情况下, 反应自由能变化与参加反应气体分压的关系, 叫做化学反应等温式。

再令

$$Q_P = \frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b}$$

Q_P 叫做“分压比”。于是上述化学反应等温式可简化为

$$\Delta Z_{T,P} = -RT \ln K_P + RT \ln Q_P \quad (5-9)$$

此式对化学反应有很重要的意义。用它可判断一化学反应能否自发进行及进行到什么限度为止。我们不难从此式得出下列结论:

- (1) 当 $Q_P < K_P$ 时, $\Delta Z_{T,P} < 0$, 正向反应能自发进行;
- (2) 当 $Q_P = K_P$ 时, $\Delta Z_{T,P} = 0$, 反应达成平衡;
- (3) 当 $Q_P > K_P$ 时, $\Delta Z_{T,P} > 0$, 正向反应不能自发进行; 其逆向反应可自发进行。

由此看来, 只要确定了体系的始态和终态时各气体的分压, 即 Q_P 的数值, 我们就可以判断在指定条件下反应进行的方向和平衡状态。

例题 5 水煤气反应 $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

在 820°C 时的 $K_P = 1$ 。现有一混合气体, 含 20% H_2 , 20% CO_2 , 50% CO 和 10% H_2O , 求反应的自由能变化 (Δz), 并判断反应进行的方向。

解:

$$Q_P = \frac{50 \times 10}{20 \times 20} = \frac{5}{4} = 1.25$$

$$\begin{aligned} \Delta Z &= -RT \ln K_P + RT \ln Q_P \\ &= -1.987 \times 1093 \times 2.303 \log 1 + 1.987 \times 1093 \times 2.303 \log 1.25 \\ &= 485 \text{ 卡} \end{aligned}$$

$\Delta Z > 0$, 故反应自右向左进行。

应当指出, 在 $Q_P > K_P$ 时, 正向反应不能自发进行, 这只是指在此特定条件下, 此反应不能自发进行, 并不表明此反应在其它条件下亦不能自发进行; 如果我们改变反应的条件, 使 $K_P < Q_P$, 那么反应还是可以自发进行的。从化学反应等温式看出, 我们可以采取二种办法来改变这种情况: (1) 从反应中不断移去产物使产物的分压或浓度下降或者增加反应物使其分压或浓度增大, 从而改变 Q_P 的数值使之小于 K_P ; (2) 用升高或降低温度的方法使 K_P 的数值增大到大于 Q_P , 这时 $\Delta Z_{T,P} < 0$, 正反应就可自发进行。关于 K_P 与温度的关系将在下面讨论。

习题 12 下面反应 $2\text{SO}_2(\text{气}) + \text{O}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{气})$

在 1000°K 时的 $K_p = 3.45 \text{ 大气压}^{-1}$ 。试计算在 0.200 大气压 的 SO_2 , 0.1 大气压 的 O_2 和 1.00 大气压 的 SO_3 所组成的混合气中, 发生上述反应的 ΔZ , 并判断此反应能否自发进行? 若 SO_2 和 O_2 的分压仍然为 0.2 和 0.1 大气压 , 则 SO_3 的压力最小应为若干大气压, 方能使反应按 $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 方向进行。

习题 13 下面反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{H}_2\text{O}(\text{气}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{气}) + \text{H}_2(\text{气})$

在 800°K 时的 $K_p = 2.78 \times 10^{-2} \text{ 大气压}$ 。试计算在 100 大气压 的水蒸气与固体石墨和 CO 和 H_2 的分压各为 50 大气压 的混合气中, 发生上述反应的 ΔZ , 并判断上述反应往那个方向能自发进行?

§ 5 化学反应的标准自由能变化

(一) 由化学化合物的标准生成自由能计算反应的标准自由能变化

从化学反应等温式

$$\Delta Z = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$$

看出, 已知反应物和产物分压(或浓度), 即已知 Q_p 后, 还需平衡常数 K_p 之值, 才能计算出 ΔZ , 从而判断反应进行的方向。因此, 平衡常数 K_p 的数值对确定反应方向起着重要作用。其次平衡常数也是定反应限度的一个物理量, 所以如何测量和计算平衡常数的数值就成为十分重要的问题了。

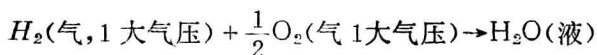
一般讲, 平衡常数可以通过实验测定平衡时参加反应物质的浓度代入平衡常数表示式后求得。但根据下式:

$$\Delta Z^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (\text{气相反应})$$

$$\Delta Z^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (\text{液相反应})$$

若能知道 ΔZ° 的数值, 亦可用计算的方法求得平衡常数。因为直接测定反应的平衡常数的方法有局限性, 而求 ΔZ° 的方法较多, 所以 ΔZ° 的意义比 K 更大些。

我们把 ΔZ° 叫做反应的标准自由能变化。如果我们能求得一物质在标准状态的自由能(Z)的绝对值, 那么只需把产物的标准自由能减去反应物的标准自由能就可求得反应的标准自由能变化 ΔZ° 。可惜物质的自由能的绝对值目前还无法求得。为了比较方便地计算反应的 ΔZ° , 我们可以采用热化学中曾经用过的处理反应热效应与生成热关系的那种方法。这就是说, 我们利用化合物的标准生成自由能 $\Delta Z^{\circ}_{\text{生成}}$ 来求反应的 ΔZ° 。所谓化合物的标准自由能是指由在标准状态(一般指 25°C 和一大气压)下的稳定单质(规定其自由能为零)生成一克分子标准状态的化合物时, 反应自由能的变化, 以符号 $\Delta Z^{\circ}_{\text{生成}}$ 来表示。生成自由能的单位是千卡/克分子。例如在 25°C 时



$$\Delta Z^{\circ} = Z^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - (Z^{\circ}_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} Z^{\circ}_{\text{O}_2}) = Z^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - 0 = \Delta Z^{\circ}_{\text{生成H}_2\text{O}}$$

根据化合物的标准生成自由能由单质作为起点的定义, 稳定单质的标准自由能规定为零, 所以 $\Delta Z^{\circ}_{\text{生成}}$ 是一个相对值。在 25°C , 一些化合物的标准生成自由能 ΔZ°_{298} 的数据见附录四一 I, 有了化合物的标准生成自由能, 便可以按下式计算反应的标准自由能变化,