

平衡理论

刘跃 贺子如 刘颖 著



化学工业出版社

平 衡 理 论

刘 跃 贺子如 刘 颖 著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

平衡理论/刘跃等著. —北京:化学工业出版社
1995

ISBN 7-5025-1543-7

I. 平… II. 刘… III. 平衡理论 IV. 0414. 21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 08412 号

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长: 傅培棠 总编辑: 董剑秋

经 销: 新华书店北京发行所
印 刷: 北京市通县京华印刷厂
装 订: 北京市通县京华印刷厂
版 次: 1995 年 7 月第 1 版
印 次: 1995 年 7 月第 1 次印刷
开 本: 787×1092 1/32
印 张: 4 1/4
字 数: 113 千字
印 数: 1—2 000
定 价: 4.50 元

54,282

2

序 言

刘跃、贺子如、刘颖编著的《平衡理论》是一本有创新意义的化学著作。全书共八章，对平衡理论本身的发展、平衡理论的内容做了深入的讨论。作者提出了一些自己的观点，并对平衡理论在化学领域中的应用做了介绍，是一本比物理化学大学教科书有进一步拓展以及更深一层内涵的读物，可以作为“物理化学”课程的补充，也可以作为研究生的参考教材，是一本值得一读的专著。尤其是作者们力图用自己多年研究所形成的观点，自成体系地讲述平衡理论，不同于一般的教学参考书，颇有新意。

胡亚东

1994年2月

目 录

第一章 Le Chatelier 原理的简单表述	1
第一节 Le Chatelier 原理	1
第二节 历史回顾	2
第二章 Le Chatelier 原理的准确表述	9
第一节 热力学基础	9
第二节 一个严格的热力学推导	11
第三节 Le Chatelier 原理的正确表述	12
第四节 组分变化对平衡的影响	13
第五节 Treptow 对 Le Chatelier 原理的讨论	14
第三章 Katz 对 Le Chatelier 原理的讨论	18
第一节 Schwartz 不等式	18
第二节 反应熵和反应进度间的关系	20
第三节 Katz 对化学平衡移动的分析	30
第四节 Levine 的结果	32
第五节 Helfferich 对 Le Chatelier 原理的讨论	32
第四章 浓度对化学平衡移动的影响	37
第一节 浓度变化对 Q_r 的影响	37
第二节 摩尔分数 x_i 的变化	41
第三节 反应进度的变化对反应熵的影响	43
第四节 一些关系式之间的联系	44
第五节 一个平衡计算小技巧	46
第六节 反应规模和平衡规律	49
第七节 用代数法配平反应方程式	51
第五章 研究能力的培养	57

第一节	假设在分析问题中的地位	59
第二节	立题——问题的提出	61
第六章	相平衡	64
第一节	平衡的基本条件	64
第二节	相平衡移动的基本方程	71
第三节	蒸气压随温度的变化	72
第四节	蒸气压随总压的变化	73
第五节	蒸气压随惰性气体量的变化	76
第六节	蒸气压随惰性溶质量的变化	77
第七节	沸点随总压的变化	78
第八节	沸点随溶质的量的变化	79
第七章	溶解平衡	81
第一节	气态物质在液体溶剂中的溶解度随温度的变化关系	83
第二节	固体或强电解质的溶解度随温度变化的关系	84
第三节	溶质的溶剂化对溶解度的影响	86
第八章	平衡的热力学基础	92
第一节	状态函数	92
第二节	过程进行方向的判据	95
第三节	Legendre 变换	103
第四节	Gibbs-Duhem 方程	105
第五节	微量量和宏观量	107
第六节	熵的计算	112
第七节	ΔG 和 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$	114
第八节	平衡移动方向和温度的关系	115
第九节	混合熵	119
第十节	平衡的形象演示实验	121
第十一节	微观状态数目及功	122
参考文献		124

第一章 Le Chatelier 原理的简单表述

本章围绕 Le Chatelier 原理的提出及发展作一简要回顾，同时指出应用该原理时应该注意的问题。例如在恒温恒压下向理想气体平衡体系中加入一种物质，平衡可能向生成这一物质的方向移动。

第一节 Le Chatelier 原理

1884 年，法国化学家、冶金学家、采矿工程师 Henri Louis Le Chatelier 给出了下述著名原理：

I. 当任何稳定的平衡体系承受一个使整个体系或其局部的温度或凝聚状态 (condensation) 发生变化的外界因素影响时，平衡体系自身也要发生变化，并引起温度或凝聚状态的变化。体系内部平衡状态的这种变化是向外界因素引起之变化的相反方向进行的。所谓凝聚状态的变化是指压强或浓度的变化。

由于这种叙述显得冗长，后来又有了 Le Chatelier 原理的多种表述形式。1888 年 Le Chatelier 以更加简捷且更加广义的方式表述：

II. 改变平衡的某一因素 (factor) 将引起体系向反抗这一因素的方向变化。

III. 表述形式与 Le Chatelier 原理的现代表述方式很接近。1933 年 Le Chatelier 重申表述 I 是唯一准确的定义。

自从 Le Chatelier 原理提出之后，一直存在争议。主要争议点在于该原理的广义表述是否正确；其应用范围是否有限，表

1107364

述中的术语是否应该更具体一些；该原理是否能用定量方式表述；Le Chatelier 是否是第一个以正确方式表述该原理的人；把他的名字与这一平衡原理联系在一起是否出于偶然。

Le Chatelier 受的教育是采矿、工业化学和冶金，他原打算从法国政府机构找到一个采矿工程师的职位，他对现代化学思想并不熟悉。例如 1860 年 Karlsruhe 会议已经接受了 Cannizzaro 关于分子式的修正，但 1888 年 Le Chatelier 的论文仍然将水的分子式写成 HO 或 H_2O_2 。然而 Le Chatelier 是勤奋的。他认识到了 Gibbs 的贡献，他曾将 Gibbs 异相平衡著作的一部分译成法文出版。他的研究集中于化学反应中的鼓风炉、合成氨及水泥的凝结，他在平衡的热力学表述方面也有研究。

第二节 历史回顾

一、化学平衡概念的形成

1789 年 Claude Louis Berthollet 发现了埃及盐湖中沉积的碳酸钠。他认为这种在通常条件下具有高溶解度的盐之所以会沉积下来，是由于高浓度的食盐溶液和碳酸钙相互作用的结果。其中所涉及的反应是氯化钙和碳酸钠相互作用生成碳酸钙的逆反应。因此 Berthollet 提出了平衡的概念，他认识到化学反应和反应物的量及反应物间相互亲合力有关。

1867 年，挪威化学家 Cato M. Guldberg 和 Peter Waage 提出质量作用定律，认为引起化学反应的“化学力”和反应物“有效质量”的乘积成比例。溶液中物质的有效质量为其浓度，固态物质的有效质量为常数。平衡是由于正反应“力”和逆反应“力”相等的结果。

1877 年荷兰理论化学家 Jacobus H. van't Hoff 用反应速

率取代了 Guldberg 和 Waage 的模糊的化学力的概念，并给出了现代的平衡常数 K 。

二、关于 Le Chatelier 原理的所属权

1884 年 van't Hoff 推出了平衡常数和温度的依赖关系，该方程的现代形式是

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1-1)$$

式中 K_p ——以分压形式表示的平衡常数；

P ——体系的总压强；

T ——体系的温度；

ΔH^0 ——产物的标准焓减去反应物的标准焓；

R ——理想气体方程式中的普适常数。

ΔH^0 的正负号决定 K_p 随温度的变化关系。因为 K_p 的变化将引起平衡的移动，所以 ΔH^0 的正负号决定平衡移动的方向。van't Hoff 称之为“变动平衡原理”（principle of mobile equilibrium）。

1834 年 Clapeyron 给出了蒸气压 P 随温度 T 变化的关系：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \text{ 其中 } \Delta H \text{ 指同等量的气体和液体之间的焓值差,}$$

ΔV 表示同等量的气体和液体之间的体积差。经 Clausius 的严格推导，该式引起了人们的重视。1849 年 Lord Kelvin 的长兄 J. Thomson 将此推广到环境压强变化对熔点的影响，1871 年 Peslin 和 Moutier 又将此式推广到固体分解出气体的反应（如碳酸钙的分解）。1884 年 Le Chatelier 的论文中已经引用了 van't Hoff 的结论：降低温度使平衡向放热反应方向移动。van't Hoff 在 Berlin 大学的讲义中已有增加总压强利于平衡体

系向减小体积的方向反应的结论。

van't Hoff, Le Chatelier 和 Ferdinand Braun 都研究了温度对溶解度的影响, 并把这种影响和溶解热联系了起来。Braun 还研究了压强对溶解度的影响, 并将这种影响和溶解前后的体积变化联系了起来。

1888 年 Braun 给出了和 Le Chatelier 原理等价的广义表述, 因此文献中常常将两人的名字和该原理联系起来。Le Chatelier 侧重于从纯实验角度阐述该原理, 而 Braun 侧重于从理论上表述该原理。Braun 承认 Le Chatelier 首先给出该原理, 但批评 Le Chatelier 没有给出应用该原理的限制条件。

对于平衡移动的早期研究主要集中在相变(熔点、溶解度), 而不是化学反应。Prigogine 和 Defay 认为 Planck 和 van Laar 首先给出下式:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_P = \frac{\Delta V^0}{RT} \quad (1-2)$$

式中 K_x ——以摩尔分数表示的平衡常数;

ΔV^0 ——产物气体总体积和反应物气体总体积在标准状况下的差值。

式(1-1)和式(1-2)比 Le Chatelier 原理更有用, 因为这两个式子除了能预报温度和压强变化时平衡移动的方向, 而且能给出定量结果。因此多数热力学家认为 Le Chatelier 原理在化学思想中并不重要。然而, 特别是在普及型教科书中, 该原理一直是不朽的。

Le Chatelier 原理之所以能和更准确的(1-1)式和(1-2)式并存, 主要是因为作为一条定性的经验规律, 该原理特别适于不熟悉数学语言的人。另一原因是人们对自然界的某种信仰。古希腊哲学家 Aristotle, Theophrastus 和 Robert Boyle 认为自然

界有自己恒定的法则，自然有阻止任何变化，有倾向于阻止违背常规的趋势。接受 Le Chatelier 原理的人大多将该原理看作一个定性而普适的“调和原理”(Principle of moderation)，不必借助于数学公式便可解决问题。该原理被应用于生物体系，用它来说明生物肌体的自我调节功能。在物理上有与之类似的惯性定律、作用力反作用力定律和感生电流定律。该原理也被推广到心理、经济和社会领域。当社会购买力上升，价格会上升而减少市面流通的现金；一个地方的人太拥挤，就有人准备离开那里；如果一个国家不再能忍受侵略，将发生战争；一个政治家专权太久，下次选举他将失败；当一种物质放到比其自身温度更高的环境中，它将吸热以减小环境温度。然而在这些领域中也有违背 Le Chatelier 原理的情况，否则就不会有通货膨胀，不会有生物进化，不会有心理崩溃。炸药爆炸是反应因接受热量而向加剧放热的方向进行（非平衡状态下）。

三、Le Chatelier 原理的正确性问题

如上所述，式 (1-1) 和式 (1-2) 具体而准确地给出了平衡移动的方向，Le Chatelier 的工作主要是对这两个式子所作的推广。关于 Le Chatelier 原理的争议正是在于该原理能推广到什么程度，即在方程式 (1-1) 和 (1-2) 之外，该原理还能推广到什么程度。Ehrenfest 和 Lord Rayleigh 指出 Le Chatelier 原理给出的结论是不可靠的，Ehrenfest 进一步指出 Braun 对该原理的理论“证明”是错误的。

应用 Le Chatelier 原理时，可能给出错误结论。例如恒温下液态水和水蒸气的两相平衡体系中，增加环境的总压强的实验结果是更多的气态水转化成液态水，而应用 Le Chatelier 原理则可能给出相反的结果。增加环境压强，受到影响的是体系的

体积和液态水的摩尔数。环境压强增加，整个体系的体积减小，按 Le Chatelier 原理，平衡向反抗减小整个体系的体积的方向移动。因为气态水的体积比液态水大，Le Chatelier 原理的结果是有更多的液态水蒸发成气态水，与实验结果正好相反。应用方程 (1-2) 式，则不存在上述问题。

Le Chatelier 原理另外两种常见的表述形式是：

Ⅱ. 当向平衡体系施加某种作用时，平衡向反抗这种作用的方向进行。

Ⅳ. 当向平衡体系施加某种作用时，平衡向减小该作用所产生的效果的方向移动。

(一) 温度对平衡移动的影响

Ⅱ 和 Ⅲ 的表述方式基本是相同的。将某温度 T 压强 P 下的气体平衡体系置于温度为 $T + \delta T$ 的恒温槽中，保持体系压强恒定为 P 。适当时间之后，体系达到新的平衡温度 $T + \delta T$ ，体系内没有任何平衡移动过程能阻止这一变温过程。

1. 应用表述方式 Ⅱ 时存在的问题

体系和高温热源接触时，若没有平衡存在，体系升温并吸热；若有平衡存在，则升温过程中平衡向吸热反应方向移动。若以温度上升作为外界作用，平衡向吸热方向移动就是向反抗升温的方向移动，与 Ⅱ 一致；若以向体系提供热量作为外界作用，平衡向吸热方向移动不是反抗外界作用，而是向需要增加外界作用的方向移动，与 Ⅱ 相矛盾。

2. 应用表述形式 Ⅳ 时存在的问题

若以向体系提供热量作为外界作用，温度变化作为外界作用所产生的效果，则 Ⅳ 能正确地预报平衡移动的方向（输入热量的效果是升温，吸热反应倾向于减小温度的升高）；若以升温作为外界作用，吸热作为外界作用的效果，根据 Ⅳ，平衡向放

热方向移动，与实际情况相反。

(二) 压强变化对平衡移动的影响

气体平衡体系中，体系总体积在绝热条件下从 V 变化到 $V + \delta V$ ，体系中任何过程都无法阻止这一过程的发生。增加体系的体积，体系压强减小，利用与（一）类似的方法讨论，可以看出 Le Chatelier 原理的表述方法 III 和 IV 都存在问题。

(三) 向平衡体系中加入一种物质对平衡的影响

氮气和氢气合成氨的平衡体系中加入氮气，按 Le Chatelier 原理，平衡向生成氨的方向移动以减少所加入的组份氮气，然而实际情形取决于反应体系的初始摩尔配比。若氨的初始摩尔数为零，氮气的初始摩尔数与总的初始摩尔数之比大于 50%，则加入氮气，平衡向生成更多的氮气的方向移动；小于 50%，加入氮气，平衡向消耗氮气的方向移（具体分析见第三章）。

Max Planck 认为，Le Chatelier 原理的意义在于用它可以区别一个热力学性质是强度性质还是广度性质，而不在于预报化学反应的方向。判断化学反应方向（也适用于不可逆过程及敞开体系）的 Le Chatelier 原理的广义形式应该是

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \cdot \frac{d\xi}{dt} > 0 \quad (1-3)$$

式中 G ——体系的 Gibbs 自由能；

ξ ——反应进度，反应正向进行时 $d\xi$ 大于零。

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ 小于零时，随着时间的增加，反应正向进行。当

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ 大于零时，反应逆向进行。(1-3) 式说明平衡时 Gibbs

自由能有极小值。

Le Chatelier 原理的表述形式 I 至 IV 被称之为 Le Chatelier 原理的简单表述。第二章讨论 Heer 所给出的更加准确、更加广

义的 Le Chatelier 原理，但 Heer 的表述形式与 Le Chatelier 的表述形式相去很远。

第二章 Le Chatelier 原理的准确表述

第一节 热力学基础

对于多组分的封闭体系，有

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-1)$$

式中 μ_i ——组分 i 的化学势；

n_i ——组分 i 的摩尔数；

S ——体系的熵值；

U ——体系的内能；

$\sum_i$ ——对体系中所有组分 ($i=1, 2, 3, \dots, N$) 求和, N 为组分总数。

体系的 Gibbs 自由能 G 和 Helmholtz 自由能 F 的定义为

$$G = U - TS + PV \quad (2-2)$$

$$F = U - TS \quad (2-3)$$

由式 (2-1)、(2-2) 和 (2-3) 可得

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-4)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-5)$$

化学反应方程式可以写成

$$\sum_i \nu_i a_i = 0 \quad (2-6)$$

式中 ν_i ——平衡反应方程式中组分 i 前的计量系数, i 为产物

时, ν_i 取正, i 为反应物时, ν_i 取负;

a_i ——组分 i 的分子式。

反应进度 ξ 的定义是

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (2-7)$$

仅有反应物存在的初始时刻 ($t=0$) 的 ξ 等于零, 平衡时刻的 ξ 表示为 ξ^{eq} 。反应的亲合势 A 定义为

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2-8)$$

A 是状态变量且是 ξ 的函数。根据 (2-7) 和 (2-8) 式可将式 (2-1)、(2-4) 和 (2-5) 写成

$$dU = TdS - PdV - Ad\xi \quad (2-9)$$

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi \quad (2-10)$$

$$dF = -SdT - PdV - Ad\xi \quad (2-11)$$

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} \quad (2-12)$$

只要知道 U 、 G 和 F 随 ξ 变化的函数关系, 就能求出 A 。平衡时 $G_{P,T}$ 有极小值, A 等于零。随着 ξ 从零开始增加, A 从 $+\infty$ 经平衡点到达 $-\infty$ 。反应是向减小 $G_{P,T}$ 的方向进行, 在 A 值为 $+\infty$ 到 0 的区域内, ξ 大于零 (正反应) 才能使 $G_{P,T}$ 减小; 在 A 值为 0 到 $-\infty$ 的区域内, ξ 小于零 (逆反应) 才能使 $G_{P,T}$ 减小 ($G_{P,T}$ 表示体系在恒压恒温过程中的 Gibbs 自由能)。对于所有 ξ , 有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{P,T} \leq 0 \quad (2-13)$$

对于恒容恒温反应

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{V,T} < 0 \quad (2-14)$$

对于孤立体系 (恒容下的绝热过程)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{S,V} < 0 \quad (2-15)$$

第三章我们将严格证明式 (2-13) 和式 (2-14)。

第二节 一个严格的热力学推导

绝热条件下改变平衡体系的体积, 根据热力学性质可以说明化学平衡移动的方向。绝热可逆过程中, 体系的熵 S 是恒定的。因为压强 P 是体积 V 和反应进度 ξ 的函数, 即 $P = P(S, V, \xi) = P[S, V, \xi(V, A)]$, 有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,A} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,\xi} + \left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{S,V} \left(\frac{\partial \xi}{\partial V}\right)_{S,A} \quad (2-16)$$

平衡时, A 等于零。平衡移动时, 体系从一个平衡态移动到另一个平衡态, 即平衡移动时, A 恒定为零。因此对于平衡过程而言, 式 (2-16) 中, 右边第一项是没有平衡移动 (ξ 恒定) 时, 压强随体积变化的关系; 右边第二项是仅仅因为平衡移动 (若 A 恒定为零) 而引起压强变化的关系; 左边则表示上述两项变化的总结果。

因为 A 是 V 和 ξ 的函数, $A(S, V, \xi) = 0$, 有

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial V}\right)_{S,A} = - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,\xi} / \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{S,V} \quad (2-17)$$

由式 (2-9), 有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{S,\xi} \quad (2-18)$$

将式 (2-17) 和 (2-18) 代入式 (2-16), 有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,A} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,\xi} - \left[\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,\xi}\right]^2 / \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{S,V} \quad (2-19)$$

根据式 (2-15) 知, 式 (2-19) 右边第二项的分母为负, 所以有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,A} > \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,\xi} \quad (2-20)$$