

平衡常数与标准态

郑 向 敏

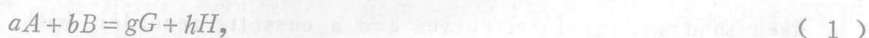
(应用化学系)

摘 要

针对许多教科书描述平衡常数过于简单化而造成平衡常数概念及其表达形式混乱的缺陷, 本文从化学平衡条件入手, 根据反应物质化学位的标准态与平衡常数之间的关系, 讨论理想气体化学平衡常数热力学平衡常数的各种不同表示形式及其所处的特定条件。

严格地说, 化学反应平衡常数之定义及其表达形式应取决于参加反应的物质化学位标准态^[1-3]。由于物质化学位标准态的规定是人为的, 因此对于同一化学反应, 不同的标准态规定有相应不同的平衡常数定义式。现行一些教科书由于某些原因而对平衡常数之定义描述过于简单, 特别是在描述理想气体化学反应的平衡常数时, 常把 k_p 、 k_x 、 k_c 、 k_n 等常数形式混称为反应的平衡常数, 没有对其作为平衡常数时所处的条件加以说明^[4-9]。因而造成对平衡常数概念及其表达形式的混乱。本文从化学平衡条件入手, 根据参加反应物质化学位的标准态与平衡常数之间的关系, 讨论理想气体化学反应热力学平衡常数的各种不同的表达形式及其所处的特定条件。

恒温恒压下一化学反应可用下式表示:



当反应进度为 α 时, 反应体系自由能变化为

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = [(g\mu_G + h\mu_H) - (a\mu_A + b\mu_B)]d\alpha \quad (2a)$$

或

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \alpha}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i, \quad (2b)$$

式中 ν_i 是反应式(1)的计量系数, 对于反应物 ν_i 取负值, 对于产物 ν_i 取正值; μ_i 是 i 物质的化学位。

当反应式(1)自左向右进行的趋势与自右向左进行的趋势相当时,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \alpha}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0, \text{ 反应达平衡。}$$

可见, 反应式(1)的平衡条件应是: 等号左右两侧物质的化学位总和相等。即

$$(g\mu_G + h\mu_H) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0. \quad (3)$$

本文1987年10月4日收到。

对于理想气体化学反应,在恒定某反应温度 $T(K)$ 下,常用反应物质 i 的分压 P_i 表示其化学位

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i, \quad (4)$$

式中 $\mu_i^0(T)$ 是物质 i 处于标准态时的化学位.物质的标准态之规定是人为的,对于理想气体,我们规定温度为 $T(K)$,压力为1大气压时物质的纯态作为该物质的标准态.由此标准态所定义的物质在标准态时的化学位 $\mu_i^0(T)$ 仅与反应温度有关而与压力无关.

若反应式(1)为理想气体反应,将式(4)代入式(3),整理可得

$$\frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_i^0(T) \right]. \quad (5)$$

由于理想气体标准态所定义的 $\mu_i^0(T)$ 仅是温度的函数,因此,在某指定温度 $T(K)$ 时,式(5)右边为一常数,若用符号 k_p 表示此常数值,则

$$K_p = \exp \left[-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \right]. \quad (6)$$

因此,式(5)可写为

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = \frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b} = K_p, \quad (7)$$

常数 k_p 是理想气体反应式(1)在一定条件下达平衡时产物压力的反应系数次方的乘积与反应物压力的反应系数次方的乘积之比.它反映了反应物与产物平衡压力之间的关系,它所代表的体系应是一个平衡体系.式(7)表明:尽管参加反应的物质在平衡时的压力可能由于起始组成不同而有不同的数值,但一旦反应达平衡,反应物与产物平衡压力之间的这种关系在一定温度时却有定值.正因为这一常数在一定温度下不随组成的原始浓度的不同而改变,故称此常数 k_p 为理想气体化学反应的热力学平衡常数.由式(7)可见, k_p 值越大,产物的平衡压力越大,反应完成程度也就越高; k_p 值越小,产物的平衡压力也越小,反应完成程度也就越低,因此,平衡常数 k_p 可以作为反应完成程度的标志.

可见,根据理想气体反应体系中物质标准态之规定(1大气压,温度为 $T(K)$,物质的纯态)而定义的反应式(1)的平衡常数

$$k_p = \prod_i P_i^{\nu_i} = \frac{P_G^g P_H^h}{P_A^a P_B^b}$$

应仅是温度的函数而与压力无关.式(5)~(7)则是理想气体反应平衡常数之定义式^[1].

有时我们也需要用物质的体积摩尔浓度 $C_i(\text{mol/l})$ 来表达平衡常数.考虑到理想气体有 $P_i = C_i RT$,则

$$k_p = \prod_i P_i^{\nu_i} = \prod_i (C_i RT)^{\nu_i} = \left(\prod_i C_i^{\nu_i} \right) \cdot (RT)^{\sum \nu_i} = k_c \cdot (RT)^{\Delta n}, \quad (8)$$

式中 $\Delta n = \sum \nu_i$ 为反应前后气体物质计量系数之差.对于反应式(1), $\Delta n = (g+h) - (a+b)$,由此可见 $k_c = k_p (RT)^{-\Delta n}$,其式中 k_p 仅是温度的函数,而在指定反应之后, $(RT)^{-\Delta n}$ 也只与温度有关.因此,对于反应式(1)

$$k_c = \prod_i C_i^{\nu_i} = \frac{C_G^g C_H^h}{C_A^a C_B^b}$$

不仅具有与 k_p 相同的表达形式,而且在某恒定温度 $T(K)$ 时有定值.换句话说, k_c 仅是温度的函

数而与压力无关。它满足在规定的物质标准态下所导出的热力学平衡常数之定义,是理想气体化学反应式(1)平衡常数的另一种表达方式,有时称为浓度平衡常数^[10]。

我们也可以用物质的摩尔分数(x_i)表示平衡常数 k_p 。考虑到理想气体有 $P_i = Px_i$, 则

$$k_p = \prod_i P_i^{\nu_i} = \prod_i (x_i P)^{\nu_i} = (\prod_i x_i^{\nu_i}) P^{\sum_i \nu_i} = k_x \cdot P^{\Delta n} \quad (9)$$

尽管理想气体反应式(1)的

$$k_x = \prod_i x_i^{\nu_i} = \frac{x_G^g x_H^h}{x_A^a x_B^b}$$

也具有与平衡常数 k_p 相同的表达形式,但从式(9)可见, k_x 不仅与反应温度有关(因为 k_p 是温度的函数)而且还与压力有关(除 Δn 等于零外)。根据理想气体反应体系物质标准态之规定和由此得来的平衡常数之定义, k_x 不是反应式(1)真正的平衡常数^[11, 12],而仅是计算平衡常数 k_p 时的一个有用的中间量。 k_x 作为常数存在的意义在于:当反应温度、压力一定时,平衡体系中反应物或产物中一种或几种气体的摩尔数发生改变而引起摩尔分数的改变必然造成体系中各组分发生相应的改变,直到各组分的摩尔分数变到反应达新平衡时的摩尔分数仍满足 $k_x = (x_G^g x_H^h)/(x_A^a x_B^b)$ 且维持原来的 k_x 值为止^[12]。或者说, k_x 仅表示在恒温恒压且 Δn 不等于零的情况下相对于各物质的摩尔分数的改变各物质的摩尔分数之间仍满足 $k_x = (x_G^g x_H^h)/(x_A^a x_B^b)$ 关系并具有一定值而已。在某反应温度下,平衡常数 k_p 有定值而 k_x 却要随压力而改变。因此,不能把 k_x 当作平衡常数的另一种表达形式。

在讨论平衡常数与其影响因素时,也需要用物质的摩尔数(n_i)表示平衡常数 k_p 。由式(9)可导出

$$k_p = (\prod_i n_i^{\nu_i}) \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\sum_i \nu_i} = k_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta n} \quad (10)$$

与 k_x 一样,尽管理想气体反应式(1)的 $k_n = \prod_i n_i^{\nu_i} = (n_G^g n_H^h)/(n_A^a n_B^b)$ 也具有与平衡常数 k_p 相同的表达形式,但从式(10)可见,对于 Δn 不等于零的反应, k_n 不仅是温度的函数,而且还与反应压力和反应体系中物质的总数量($\sum_i n_i$)有关。显然, k_n 不满足根据理想气体物质标准态之规定而导出的热力学平衡常数定义,不是反应(1)的平衡常数,只是 $(n_G^g n_H^h)/(n_A^a n_B^b)$ 的简化代表符号。它的作用与 k_x 一样,仅是计算平衡常数 k_p 时的一个有用的中间量^[11, 13, 14],不能当作平衡常数的另一种表达形式。

从上面讨论可见,对于以任意反应温度 $T(K)$,压力为1大气压时物质的纯态作为物质标准态的理想气体反应(1),当反应前后反应物质计量系数之差 Δn 不等于零时,只有 k_p , k_c 才满足平衡常数之定义,是反应真正的平衡常数;而 k_x , k_n 不满足平衡常数之定义,不是反应的平衡常数而是计算平衡常数时的中间量。

在某个特定条件下 k_x , k_n 也能满足热力学平衡之定义而成为反应(1)的平衡常数。这个特定条件是反应前后反应物质计量系数之差 Δn 等于零。因为

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta n} = k_x \cdot P^{\Delta n} = k_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta n}$$

当 $\Delta n = 0$ 时,上式成为 $k_p = k_c = k_x = k_n$ 。由于平衡常数 k_p 仅是温度的函数,因此由上式可见 k_c , k_n , k_x 都仅是温度的函数而成为在 Δn 等于零这一特定条件下理想气体化学反应平衡常数

的不同表达形式。

物质标准态之规定是人为的。如果规定以温度为 $T(K)$ ，压力为 P 大气压时物质的纯态作为物质的标准态，则由此标准态所定义的物质在标准态时的化学位及由此导出的化学反应平衡常数之定义及其表达形式就与上面讨论的情况不同。对于理想气体有 $P_i = P x_i$ ，代入式(4)则

$$\mu_i^0 = \mu_i^0(T) + RT \ln P x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln x_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i, \quad (11)$$

而获得用物质摩尔分数表示的化学位，式(11)中 $\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln P$ 是以温度 $T(K)$ ，压力为 P 大气压时物质的纯态作为物质的标准态而定义的物质标准态化学位。显然， $\mu_i^0(T, P)$ 是温度，压力的函数。

对于反应式(1)，将式(11)代入式(3)可整理得

$$\frac{x_G^g x_H^h}{x_A^a x_B^b} = \exp\left[-\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_i^0(T, P)\right], \quad (12)$$

或

$$k_x = \exp\left[-\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_i^0(T, P)\right]. \quad (13)$$

由于物质的标准态化学位 $\mu_i^0(T, P)$ 是温度，压力的函数，因此当反应温度、压力恒定时上式右边有定值。即

$$k_x = \prod x_i^{\nu_i} = \frac{x_G^g x_H^h}{x_A^a x_B^b} = \text{常数}. \quad (14)$$

式(13)、(14)表明：若规定以温度 $T(K)$ ，压力为 P 大气压，物质的纯态作为物质的标准态，则由此导出的反应热力学平衡常数应是温度、压力的函数。 k_x 满足此定义，它所代表的体系应是一个平衡体系。在恒温恒压条件下，它可以作为反应完成程度的标志，因此， k_x 是在此规定的物质标准态下反应体系的热力学平衡常数。式(13)可以作为在此物质标准态之规定下反应式(1)的平衡常数定义式^[1]。尽管在此情况下理想气体反应的 k_x 与 k_p 之间仍存在有 $k_x = k_p \cdot P^{-\Delta n}$ 关系，但此时 k_x 是反应体系的平衡常数， K_p 却不是反应体系的平衡常数，而是计算平衡常数 k 时的一个有用的中间量。

对于实际气体，用气体的逸度 f_i 表示物质的化学位

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i, \quad (15)$$

式中 μ_i^0 是规定以温度 $T(K)$ ，逸度 $f = P = 1$ 大气压，逸度系数 $\gamma = 1$ 且具有理想气体行为的纯气体作为物质的标准态而定义的标准态化学位。根据此定义， $\mu_i^0(T)$ 应仅是温度的函数而与压力无关。

把式(15)代入式(3)整理可得

$$\frac{f_G^g f_H^h}{f_A^a f_B^b} = \exp\left[-\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_i^0(T)\right], \quad (16)$$

或

$$k_f = \exp\left[-\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_i^0(T)\right]. \quad (17)$$

由于 μ_i^0 仅是温度的函数，因此当反应温度恒定时，上式右边有定值。即在恒温下实际气体反应式(1)有

$$k_f = \prod_i f_i^{\nu_i} = \frac{f_A^a f_H^b}{f_A^a f_B^b} = \text{常数}$$

可见,由此规定的标准状态下所导出的实际气体化学反应体系的热力学平衡常数应仅是温度的函数。 k_f 满足此定义,是实际气体反应(1)的平衡常数。

由于气体的逸度是压力 P 和逸度系数 γ 的乘积, $f = p\gamma$ 。因此,实际气体反应平衡常数 k_f 可以整理成

$$k_f = k_p \cdot k_r \quad (18)$$

式中 $k_r = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} = (r_A^a r_H^b)/(r_A^a r_B^b)$, $k_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = (p_A^a p_H^b)/(p_A^a p_B^b)$ 。由于逸度系数 γ 是压力、温度的函数,而平衡常数 k_f 仅是温度的函数,所以 k_p 、 k_r 是温度、压力的函数。可见,对于实际气体反应,当反应温度一定时,平衡常数 k_f 有定值而 k_p 、 k_r 却仍随压力变化,只有当反应温度和压力一定时,它们才有定值。显然, k_p 、 k_r 不是实际气体反应体系的平衡常数而是计算平衡常数 k_f 时的中间量而已。

由上面讨论可见,化学反应的平衡常数之定义及其表达形式取决于物质标准态之规定,标准态规定不同,平衡常数的定义及其表达形式就不同。气相反应如此,液相反应亦然^[2]。

参 考 文 献

- [1] Harris, W.F., *J.Chem.Educ.* 59, (1982), 1034.
- [2] Barrow, G.M., *J.Chem.Educ.* 60, (1983), 648.
- [3] Cohen, R.W. and Whitmer, J.C., *J.Chem.Educ.* 58, (1981), 21.
- [4] 傅献彩、陈瑞华, 物理化学(上册), 高等教育出版社, (1984), 347—349.
- [5] 印永嘉, 物理化学简明教程(上册), 高等教育出版社, (1965), 125.
- [6] [日]吉冈甲子郎等著, 张勤堂等译, 物理化学计算, 湖南科学技术出版社, (1981), 218—219.
- [7] 天津大学物理化学教研室, 物理化学(第二版,上册), 高等教育出版社, (1985), 173—174.
- [8] 丁松君等编译, 无机化学解题指导, 江西人民出版社, (1982), 217.
- [9] 方长恕、杨青雄, 无机化学——热力学、化学平衡、动力学, 四川人民出版社, (1984), 97.
- [10] [日]中村周等著, 李国珍等译, 理科物理化学基础, 人民教育出版社, (1981), 172—174.
- [11] Adamson, A.W., *A Textbook of Physical Chemistry*, (1973), 256.
- [12] 天津大学物理化学教研室, 物理化学(第一版,上册), 人民教育出版社, (1982), 224—226.
- [13] 胡英, 物理化学, 人民教育出版社, (1982), 376.
- [14] 李大珍, 化学热力学基础, 北京师范大学出版社, (1982), 200—204.

Equilibrium Constant and Standard Conditions

Zheng Xiangmin

Abstract

This paper takes thermodynamic equilibrium constant of chemical reaction of ideal gases as object of study, and discusses its various expressions and special conditions under which it exists.

This discussion, start off with the conditions of chemical equilibrium, is based on the relationship between equilibrium constant and standard conditions of chemical potential of materials participating in the reaction.

Up to now, the concept and expressions of equilibrium constant was in a muddle owing to the oversimplifying description in the textbook. This paper will be helpful for clearing up the muddle.