

## 对可逆反应是否达到平衡的两个判断依据的讨论

安徽省安庆石化第一中学 246001 丁德健 曹和胜

一、混合气体平衡摩尔质量不变,一定是平衡状态吗?

一定条件下的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,是否达到平衡状态。该问题的结论通常有以下几种说法:

1. 反应物和生成物全部是气体,且气体分子总数改变的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,达平衡状态;

2. 反应物和生成物全部是气体,且气体分子总数不变的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,不一定达平衡状态;

3. 反应物或生成物中有固体或液体,且反应前后气体分子总数改变的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,达平衡状态。

在一定条件下,可逆反应是否达平衡状态,其本质在于正、逆反应的速率是否相等,并据此推导体系在反应开始前及达到平衡时混合气体的平均摩尔质量是否不变。根据混合气体平均摩尔质量

表达式  $M = \frac{m}{n(g)}$ ,可知混合气体的平均摩尔质量

取决于体系中气体物质的总质量和总物质的量,当反应前后气体的总质量不变、总物质的量也不变时,体系中混合气体的平均摩尔质量始终不变;当反应前后气体的总质量不变、总物质的量改变时,体系中混合气体的平均摩尔质量增大或减小。因此说法 1、2 正确,但说法 3 的正确性有待商榷。

以反应  $\text{CO}(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s)$  为例讨论在温度等其他条件不变的条件下,当混合气体的平均摩尔质量为一定值时,反应体系是否达到平衡状态。

设开始时向容器中充入  $\text{CO}(g)$ 、 $\text{H}_2(g)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 、 $\text{C}(s)$  的物质的量分别为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ ,则起始时混合气体的平均摩尔质量  $M_1 = \frac{28a + 2b + 18c}{a + b + c}$ ,反应达到平衡时, $\text{CO}(g)$  转化的物质的量为  $x$ (当  $x > 0$  时,表示由正反应开始趋于平衡,当  $x < 0$  时,表示

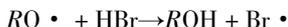
► 生成的碳正离子的稳定性及进攻试剂拆分成的两个部分的电性同时进行分析,才能得到正确产物。

### 二、自由基加成机理

在上述反应中若要得 1-溴丁烷应该如何操作才能实现呢?这就涉及到烯烃加成的另一机理即自由基加成机理,此类反应的发生是在有过氧化物存在的条件下进行的,过氧化物可以表示成  $\text{ROOR}'$ ,过氧化物易分裂成自由基,表示为



当烯烃与  $\text{HBr}$  加成时, $\text{HBr}$  中的  $\text{H}$  先被  $\text{RO} \cdot$  结合成  $\text{ROH}$ ,从而产生  $\text{Br} \cdot$ ,表示为:



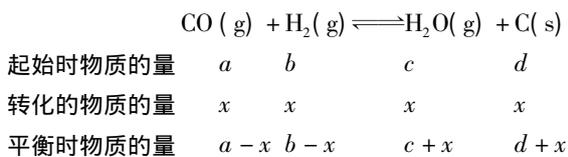
所以只能是  $\text{Br} \cdot$  向双键进攻。如  $\text{HBr}$  与  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$  作用时,可以产生两种自由基即:

$\cdot \text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$  ① 和  $\text{BrCH}_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$  ②,从自由基的稳定性角度看,  $\cdot \text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3 > \cdot \text{CHR}_1\text{R}_2 > \cdot \text{CH}_2\text{R}_1 > \cdot \text{CH}_3$ ,故 ② 的稳定性大于 ①,所以  $\text{HBr}$  与  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$  反应时,在  $\text{ROOR}'$  存在下,以得到  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  为主,此时反应规律恰好与亲电加成反应相反,这也就是我们常说的反马氏加成规则。

综上所述,不对称物质与不对称烯烃加成时要对反应条件、烯烃结构、进攻试剂进行综合分析,才能对最终产物作出正确判断,在实际的应用中要视情况而定选择恰当的反应物和反应条件从而得到目标产物。

(收稿日期:2014-03-06)

由逆反应开始趋于平衡)。则:



$$M_2 = \frac{28(a-x) + 2(b-x) + 18(c+x)}{a-x+b-x+c+x} = \frac{28a+2b+18c-12x}{a+b+c-x}$$

当  $28a+2b+18c=12(a+b+c)$ , 即  $8a+3c-5b=0$  时,  $M_1=M_2=12 \text{ g/mol}$ 。由此可知, 当三种气体的物质的量在起始满足  $8a+3c-5b=0$  的关系时, 不论反应向哪个方向进行, 体系是否达到平衡, 混合气体的平均摩尔质量均为  $12 \text{ g/mol}$ 。

可见即使反应体系中有固体或液体物质参与反应, 且反应前后气体分子总数改变的可逆反应, 当混合气体的平均摩尔质量为某一特殊值时, 反应体系不一定处于平衡状态。

那么, 怎样确定此类反应混合气体平均摩尔质量的特殊值呢?

设可逆反应的通式为:  $mA(\text{g}) + nB(\text{g}) \rightleftharpoons pD(\text{g}) + qE(\text{l 或 s})$ , 起始时物质 A、B、D、E 的物质的量分别为 a、b、d、e, 反应达到平衡时物质 A 转化的物质的量为 mx, 则起始时混合气体的平均摩尔质量为  $M_1 = \frac{a \cdot M_A + b \cdot M_B + d \cdot M_D}{a+b+d}$ , 平衡时混合气体的平均摩尔质量为  $M_2 = \frac{(a-mx) \cdot M_A + (b-nx) \cdot M_B + (d+px) \cdot M_D}{a-mx+b-nx+d+px} = \frac{a \cdot M_A + b \cdot M_B + d \cdot M_D - qx \cdot M_E}{a+b+d-(m+n-p)x}$ , 若  $M_1 = M_2$ , 则  $\frac{qx \cdot M_E}{(m+n-p)x}$  为一正值。qx · M<sub>E</sub>、(m+n-p)x 分

别为该反应由开始进行到建立平衡状态时混合气体的质量改变量和物质的量改变量。可由下式推导。

$$mA(\text{g}) + nB(\text{g}) \rightleftharpoons pD(\text{g}) + qE(\text{l 或 s}) \quad \Delta n(\text{g})$$

m mol		$q \text{ mol} \cdot M_E$	m+n-p mol
m x		$qx \cdot M_E$	$(m+n-p)x$

即当混合气体的平均摩尔质量为  $M_1 = M_2 =$

$\frac{\Delta m(\text{g})}{\Delta n(\text{g})} = \frac{qM_E}{m+n-p}$  这一特殊值时, 体系不一定达到平衡。

二、混合气体的密度不变, 可逆反应一定达到平衡状态吗?

可逆反应体系中混合气体的密度决定于反应体系中气体物质质量的多少和容器容积的大小, 即  $\rho = \frac{m(\text{g})}{V(\text{容器})}$ , 混合气体的质量大小与反应体系中物质的状态和反应进行的程度有关, 容器容积的大小与反应体系的外界条件和反应进行的程度有关。在不同条件(恒温恒容、恒温恒压)下进行的不同类型的可逆反应, 混合气体的质量和容器的容积均有可能发生变化, 因此要针对不同情况进行分析反应达到平衡时混合气体的密度变化情况。

下面重点讨论在恒温恒压容器中, 反应物或生成物中有固体或液体物质的可逆反应, 当混合气体的密度不变时, 反应体系是否一定达到平衡状态。

根据理想气体方程  $pV = nRT$  和混合气体的物质的量  $n = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g})}$ , 有  $\rho = \frac{pM(\text{g})}{RT}$ , 由于 p、R、T 均为定值, 故  $\rho = kM(\text{g})$ , 即混合气体的密度与混合气体的平均摩尔质量成正比。在上述一的讨论中知道当混合气体的平均摩尔质量为某一特殊值时, 可逆反应不一定达到平衡, 因此当混合气体的密度等于混合气体平均摩尔质量特殊值相对应的数值时, 可逆反应不一定达到平衡。

由此可以得到当混合气体的密度保持不变时, 不同类型的可逆反应在不同条件下是否达到平衡的关系(见表 1)。

表 1

反应类型	外界条件	
	恒温恒容容器	恒温恒压容器
$mA(\text{g}) + nB(\text{g}) \rightleftharpoons pD(\text{g}) + qE(\text{g}) \quad m+n=p+q$	不一定达平衡	不一定达平衡
$mA(\text{g}) + nB(\text{g}) \rightleftharpoons pD(\text{g}) + qE(\text{g}) \quad m+n \neq p+q$	不一定达平衡	一定达平衡
$mA(\text{g}) + nB(\text{g}) \rightleftharpoons pD(\text{g}) + qE(\text{l 或 s}) \quad m+n \neq p$	一定达平衡	不一定达平衡

(收稿日期: 2014-03-17)