

化学平衡常数的历史发展与教学思考

摘要：本文尝试通过梳理化学平衡常数概念的发展历史，说明从质量作用定律推导化学平衡常数表达式的方法在科学性上存在不足。建议在教学中，可从简单反应的反应物与生成物平衡浓度的关系图像入手，观察反应物与生成物平衡浓度之间的数学关系，进而得出化学平衡常数的表达式，更有利于学生理解和记忆平衡常数的概念及表达式。

关键词：化学平衡常数；历史发展；中学化学；教学策略

一、问题背景

化学平衡常数是《普通高中化学课程标准（2020年修订版）》中选择性必修主题2的教学内容，这一主题一直是高中化学教学中的难点之一。平衡常数的数学表达式形式上抽象而复杂，教师在授课时往往希望加入一些推导过程，以帮助学生更好地理解这一概念。而从反应速率的表达式推导得出化学平衡常数的表达式是最为常见的方法，但是这样的推导未必科学。于是，本文梳理了化学平衡常数的发展史，旨在为高中化学教师提供教学参考，希望通过历史的视角，帮助教师丰富教学内容，同时以此探讨更合适的方法进行平衡常数课程的教学。

二、化学平衡常数的发展历史

1. 早期物质转化的理论

我们熟悉的古希腊思想家德谟克利特深入思考了物质的结构和组成，提出了古典原子论。事实上，古希腊的思想家对于物质转化的过程也表现出了极大的兴趣。与德谟克利特同时期的另一位著名的学者，希波克拉底（约公元前460年）指出，相似的物质具有相互亲合的能力，因此会发生化学反应。这种思想在西方延续了上千年，一直到炼金术盛行的中世纪，许多炼金术士仍然在用亲和力来解释金可以溶解在汞之中的现象。直到现在，化学仍然在用类似的经验规律来判断物质的溶解性，也就是相似相溶（*similia similibus solvuntur*）原理^[1]。不过，这一亲和力的概念与现代化学中所谓的化学亲和力并不完全一致，理论尚处于发展阶段。

2. 化学亲和力

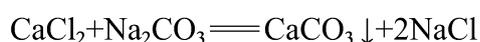
1661年，波义耳（Robert Boyle）观察到，微粒有时倾向于与不同种类的微粒更加紧密地结合，提出亲和力可能存在选择性。1674年，梅奥（John Mayow）发现了硫酸可以和硝石反应生成硝酸：



同时由于硝酸可以通过蒸馏分离出来，进而可以获得较为纯净的硫酸钾。这个反应的发现也为后来西方发现芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）奠定了基础。1700年左右，牛顿（Isaac Newton）研究了用金属盐溶液置换出金属单质的反应，指出这种亲和力可能是电性的。1718年，杰弗里（Étienne Geoffroy）进一步提出亲和力不仅具有电性，还可以分配反应的

同时，伯格曼认为，有多少种不同的反应条件就可以构建多少张不同的亲和力表，而且他也认识到，在特定的反应中，某一种试剂的过量会促进反应的完成。大约同一时期（1774年），普里斯特利（Joseph Priestley）将氧化汞分解成了它的单质，并将这一发现告诉了拉瓦锡（Antoine Lavoisier）。拉瓦锡将汞氧化得到氧化物，然后又成功将其分解。当然这并不是可逆反应，因为对立反应的条件不同。这一时期，尽管伯格曼提出的亲和力表形式上变得更加复杂，但是科学家逐渐意识到，试剂的用量对逆转一个反应起到了重要的作用，这是一个突破性的发现。

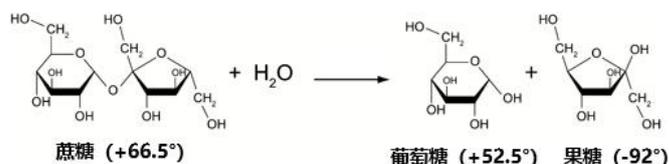
1799年，贝托莱（Claude Louis Berthollet）随拿破仑远征时，观察到死海中形成了大量的纯碱（ Na_2CO_3 ）。而在通常情况下，海水中的 Ca^{2+} 应该和纯碱反应生成沉淀，我们可以用如下化学方程式表示该反应：



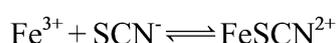
贝托莱将这一反常现象归因于海水中盐的高浓度，导致此时反应逆向进行。他认为反应物和生成物之间的划分，部分依赖于物质间的亲和力，部分依赖于体系中物质的质量。然而，这一理论与当时由普鲁斯特（Joseph Proust）提出的定组成定律（Law of constant proportions）相矛盾。定组成定律认为同一种物质总是包含相同的组成，以固定的质量比结合在一起，不应该随着组分质量的改变而改变。直到1811年，贝采尼乌斯（Jöns Jacob Berzelius）结合道尔顿（John Dalton）的近代原子论，提出了元素守恒的思想，才调和了贝托莱与普鲁斯特理论中的矛盾。

3. 质量作用定律

目前，人们已经知道化学反应的发生与反应的条件、反应物的质量有关，一定条件下，反应物和生成物可以相互转化。但是，相关定量研究直到1850年才有突破性进展，这要从化学反应速率的研究说起。1850年，威廉（Ludwig Wilhelmy）发现蔗糖水解成单糖的过程中，旋光性会发生变化。



通过反应过程中的旋光性变化，可以测得反应速率。他自然也就发现了蔗糖的用量与反应速率的定量关系，因此他也被认为是化学动力学定量研究的第一人^[4]。随后，威廉姆孙（Alexander Williamson）讨论了可逆反应达到平衡状态的动力学特征，即平衡状态是两个对立反应以相同速率进行的结果。1855年，格莱斯顿（John Hall Gladstone）研究了铁盐和硫氰酸盐之间的可逆反应证实了威廉姆孙的理论：



由于该反应无论是正向还是逆向都没有能够完全进行，因此也一定程度上表明当时流

行的化学亲和力思想的不足。1862~1863年，贝特洛（Marcelin Berthelot）和圣吉尔（Léon Péan de Saint-Gilles）对酸和醇的酯化反应进行研究，发现酯化反应存在一个确定的极限，只要体系保持液态，这个极限几乎不受温度和压力的影响。并且进一步得出，对于一个由酸、醇、对应的酯和水组成的体系，反应的限度几乎完全受这些物质的比例关系影响，而与它们自身的性质无关。在他们的研究中，开始用浓度与反应速率建立数量关系。最后，古德伯格（Guldberg）和瓦格（Waage）提出“活度”的概念，确定了质量作用定律（Law of mass action），即反应速率与反应物的活度成正比。对于在单相中发生的可逆反应，如 $A+B \rightleftharpoons A'+B'$ ，有

$$v_{\text{正向}} = k\{A\}\{B\}$$

$$v_{\text{逆向}} = k'\{A'\}\{B'\}$$

在平衡状态下，正逆反应速率相等：

$$k\{A\}\{B\} = k'\{A'\}\{B'\}$$

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{\{A'\}\{B'\}}{\{A\}\{B\}}$$

质量作用定律完美解释了酯化反应的平衡状态。两位科学家随后又发表了多篇论文完善理论^[5]，在1879年的论文中，反应速率与浓度乘积成正比的假设在碰撞理论中得到了证实，论文还指出，化学平衡常数的表达式可以推广到任意的化学平衡中^[6]：

$$K = \frac{\{A'\}^{\alpha'}\{B'\}^{\beta'}}{\{A\}^{\alpha}\{B\}^{\beta}}$$

并首次明确表达式中的 α 、 β 是反应的化学计量数。在今天看来，化学平衡常数的表达式确实适用于所有反应，但是质量作用定律却并不是普适的。从现代化学的角度来看，只有基元反应满足质量作用定律，也因此从反应速率表达式推导出化学平衡常数的表达式是不具有科学性的。不过，古德伯格和瓦格提出，当混合物处于平衡状态时，正、逆反应的驱动力相等，他们的思想是正确的。他们将这种驱动力表述为化学亲和力。而今天，平衡常数的表达式是通过正、逆反应的化学势相等而推导出的。以亲和力的形式将质量作用定律推广到任意的化学平衡是一个大胆而正确的猜想。

4. 化学势与热力学解释

1876年，吉布斯（Josiah Willard Gibbs）首次引入了化学势的概念，用以描述不同化学性质的物质进行反应的状态。吉布斯指出物质 A 的化学势 μ 是该物质活度 $\{A\}$ 的函数^[7]：

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \{A\}$$

对于一般的可逆反应 $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \sigma C + \tau D$ ，恒温恒压下，反应达到平衡时，吉布斯自由能变为 0，即

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{T,p} &= \alpha \mu_A + \beta \mu_B - \sigma \mu_C - \tau \mu_D = 0 \\ \Delta_r G_{T,p} &= (\sigma \mu_C^\ominus + \tau \mu_D^\ominus) - (\alpha \mu_A^\ominus + \beta \mu_B^\ominus) + \\ &\quad (\sigma RT \ln\{C\} + \tau RT \ln\{D\}) - (\alpha RT \ln\{A\} + \beta RT \ln\{B\}) = 0 \\ \Delta_r G_{T,p} &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{\{C\}^\sigma \{D\}^\tau}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta} = 0 \\ \Delta_r G^\ominus &= -RT \ln \frac{\{C\}^\sigma \{D\}^\tau}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta} \end{aligned}$$

可以推得， $\frac{\{C\}^\sigma \{D\}^\tau}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$ 在化学平衡时刻是一个常数。在恒温恒容条件下，利用亥姆霍兹

兹自由能公式可以做类似的推导。以上便是从化学热力学的角度对平衡常数表达式进行的推导。

事实上，在吉布斯提出自由能的概念后，许多平衡相关的定量问题都能够从热力学的角度顺利解决，科学家也并没有简化推导的过程。而我们目前中学阶段用于快速判断平衡移动方向的平衡移动原理，直到 1884 年才由一名法国工程师总结提出的。值得注意的是，这一总结并非基于吉布斯的热力学理论，而是源于大量实验事实的归纳。勒夏特列（Henry Louis Le Chatelier）作为工程师，在研究水泥相关的化学反应时，经过大量实验总结出勒夏特列原理（Le Chatelier's principle）。该原理指出，处于平衡状态的体系中，物质的浓度、温度或总压强发生变化时，平衡将发生移动以尽可能减少这种变化。至此，中学阶段化学平衡相关的理论才得以完全建立。

三、教学思考

沪科、鲁科、人教版教材都没有对平衡常数的表达式来源做出解释，而是直接给出表达式并提供相关反应的数据来验证公式的实用性。教学过程中，许多中学教师会尝试从动力学角度，利用质量作用定律来证明化学平衡常数^[8]，以帮助学生理解和记忆表达式。然而，从科学史的角度来看，通过动力学视角下的质量作用定律来推导热力学视角下的化学平衡常数是远远不够严谨的。目前，已有更为科学的解释方法，即从化学势的角度推导化学平衡常数的表达式。不过，对于高中生来说，化学势的概念过于复杂，贸然将其引入中学教学恐怕难以取得良好的效果。但另一方面，科学家们历史上确实经历过利用质量作用定律推导化学平衡常数的时期。在课堂教学中，让学生了解这种推导方法的局限性，并将更科学的推导方法留待大学阶段学习，也许能够激发学生的学习兴趣。尽管如此，在课堂上对化学平衡常数表达式进行动力学推导，仍应保持谨慎的态度。

如果想让学生在学习平衡常数时探索并构建平衡常数表达式的一般模型，不妨尝试通过简单的化学反应以及一定的数学推导来建立反应物和生成物平衡浓度之间的关系。例如，对于如下化学反应：



该反应的反应物和生成物的化学计量数较简单，且有差异。在恒温密闭容器中充入一定量的 NO_2 ，通过将改变压强得到的多组实验数据绘制成一张散点图，学生很容易通过观察图像得到 NO_2 与 N_2O_4 平衡浓度之间存在二次函数关系。通过将横坐标平方或者纵坐标开方，得到一条直线即可证明这种二次函数关系。从而让学生理解对于 NO_2 的平衡体系，反应物和生成物的平衡浓度之间存在 $[\text{N}_2\text{O}_4] = k [\text{NO}_2]^2$ 的数学关系。

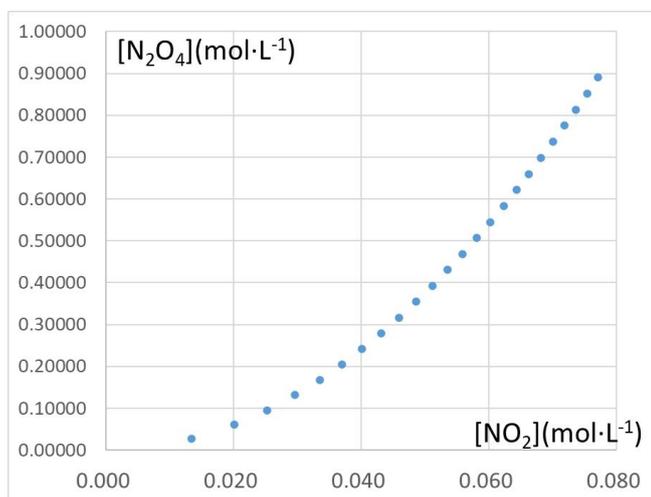


图 3 NO_2 与 N_2O_4 平衡浓度之间的关系

在得出了一个反应的关系式之后，结合教材上的实例，如 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 等其他化学计量数较简单的反应，同样通过作图和数学推导的方式，即可归纳得出一般反应的化学平衡常数的表达式。当然，即便是氢气与碘蒸汽的化合反应这样稍复杂的反应，在作图找关系时，难度也较大。因为直接以 H_2 、 I_2 的平衡浓度为横坐标、 HI 的平衡浓度为纵坐标作图将得不到有规律的图像。还需要教师的适当引导和提示，关注不同反应物之间平衡浓度的数学关系，将横坐标设置为 $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$ ，才能观察到二次函数关系的抛物线图像。这样相比于直接给出表达式，学生能够在探索中更深刻地体会反应物和生成物浓度在平衡时刻存在的特殊关系，增强对平衡常数表达式的记忆和理解，同时探索的过程也不失科学性。

参考文献:

- [1] BERNARD A, FIEKERS S J. The history of chemical equilibrium [J]. Bulletin of the American Association of Jesuit Scientists, Eastern States Division. 1953(3):89-91
- [2] BAZZICALUPI C, BIANCHI A, GIORGI C, et al. Addressing selectivity criteria in binding equilibria[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2012, 256: 13-27
- [3] GRAPI P. The role of chemistry textbooks and teaching institutions in France at the beginning of the nineteenth century in the controversy about Berthollet's chemical affinities[R]. 2011
- [4] ATKINS P, DE PAULA J. Atkins' Physical Chemistry[M]. 8th ed. W. H. Freeman, 2006: 200-202
- [5] Annales de Chimie (3)[J]. 1862-1863, 65(1862): 385-422, 66(1862): 5-110, 68(1863): 225-359
- [6] GULDBERG C M, WAAGE P. Ueber die chemische Affinität [On chemical affinity][J].

Journal für praktische Chemie, 1879, 2nd series, 19: 69-114

[7] 夏海涛. 物理化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2015, 101-102

[8] 王克诚. 化学平衡定律的动力学证明[J]. 唐山师专学报, 1999(5):13-14