

再探化学平衡移动方向问题

熊绍良*

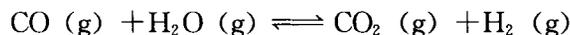
(中南大学附属实验中学 湖南长沙 410083)

摘要 指出在化学平衡移动方向判断中存在的错误认识,提出了对化学平衡移动方向进行判断的2种简单、有效的方法。阐述了化学平衡移动的实质,指出了勒夏特列原理在判断平衡移动中隐含的应用条件。分析了平衡移动是一过程变量,它与平衡时的状态参数无必然关系,不能用等效平衡原理作为平衡移动的判据。

关键词 化学平衡移动 等效平衡 化学反应速率 勒夏特列原理

1 问题的提出

化学平衡移动方向在中学化学中存在一种错误认识,认为一个可逆反应处于化学平衡时,当改变条件到新平衡建立后的宏观状态量(如转化率或各物质百分含量等)如不改变,则化学平衡不移动;当反应物总转化率增大或产物百分含量增加时则平衡向正反应方向移动,反之亦然。情况果真如此吗?其实不然。



起始浓度/(mol/L)	3	12	0	0
转化浓度/(mol/L)	x	x	x	x
平衡浓度/(mol/L)	$3-x$	$12-x$	x	x

根据平衡关系式:

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{c(\text{CO}_2)}{c^\ominus} \right] \cdot \left[\frac{c(\text{H}_2)}{c^\ominus} \right]}{\left[\frac{c(\text{CO})}{c^\ominus} \right] \cdot \left[\frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c^\ominus} \right]}$$

($c^\ominus = 1 \text{ mol/L}$) 代入有关数据可得:

$$1.0 = \frac{x \cdot x}{(3-x) \cdot (12-x)}, x = 2.4$$

$$\text{CO的转化率} = \frac{\text{转化浓度}}{\text{起始浓度}} = \frac{2.4}{3.0} = 0.8 = 80\%$$

平衡时各物质的浓度:

$$c(\text{CO}) = 0.6 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2\text{O}) = 9.6 \text{ mol/L},$$



起始浓度/(mol/L)	3.6	21.6	2.4	2.4
转化浓度/(mol/L)	x	x	x	x
平衡浓度/(mol/L)	$3.6-x$	$21.6-x$	$2.4+x$	$2.4+x$

根据平衡关系式:

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{c(\text{CO}_2)}{c^\ominus} \right] \cdot \left[\frac{c(\text{H}_2)}{c^\ominus} \right]}{\left[\frac{c(\text{CO})}{c^\ominus} \right] \cdot \left[\frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c^\ominus} \right]}$$

[例1] 已知 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 800°C 时 $K^\ominus = 1.0$, 若将 $3 \text{ mol CO}(\text{g})$ 和 $12 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 送入 1 L 容器里, 加热到 800°C , 求 CO 的平衡转化率; 若向平衡体系再加入 $3 \text{ mol CO}(\text{g})$ 和 $12 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 此时化学平衡是否移动, CO 的总平衡转化率为多少?

解析: 设达到平衡时有 $x \text{ mol CO}(\text{g})$ 转化为 $\text{CO}_2(\text{g})$

$$c(\text{CO}_2) = 2.4 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2) = 2.4 \text{ mol/L}$$

平衡混合物的百分组成:

$$\varphi(\text{CO}) = 4\%, \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 64\%, \varphi(\text{CO}_2) = 16\%, \varphi(\text{H}_2) = 16\%$$

若此时向平衡体系加入 $3 \text{ mol CO}(\text{g})$ 和 $12 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$, 则各物质的浓度分别为:

$$c(\text{CO}) = 3.6 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2\text{O}) = 21.6 \text{ mol/L}, c(\text{CO}_2) = 2.4 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2) = 2.4 \text{ mol/L}$$

下面计算 CO 的总转化率和各物质在新平衡时的百分组成:

代入有关数据可得:

$$1.0 = \frac{(2.4+x) \cdot (2.4+x)}{(3.6-x) \cdot (21.6-x)}, x = 2.4$$

* 通信联系人, E-mail: csuxsl@126.com

$$\text{CO的总转化率} = \frac{\text{CO总转化浓度}}{\text{CO的总投入浓度}} =$$

$$\frac{2.4+2.4}{3+3} = 0.8 = 80\%$$

新平衡时各物质的浓度:

$$c(\text{CO}) = 1.2 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2\text{O}) = 19.2 \text{ mol/L},$$

$$c(\text{CO}_2) = 4.8 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2) = 4.8 \text{ mol/L}$$

新平衡混合物的百分组成:

$$\varphi(\text{CO}) = 4\%, \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 64\%, \varphi(\text{CO}_2) = 16\%,$$

$$\varphi(\text{H}_2) = 16\%$$

从平衡状态参数来看,在第1次平衡时,当2种反应物CO和H₂O(g)按相同倍数同时增加时CO、H₂O的转化率没变,各组分百分组成没变,认为平衡不移动。结论显然是错误的。

2 化学平衡移动方向

化学平衡的移动不能简单地认为是从一个平衡态到另一个平衡态的变化,实际上是从平衡态到非平衡态再到平衡态的过程。可逆反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程称为化学平衡的移动。显著的标志就是平衡常数的改变或反应商的改变。平衡的移动是过程问题而不是新旧平衡状态参数之间的关系问题。故不能由新、旧平衡的始末状态参数来定夺。下面介绍2种简单、有效的判据方法。

2.1 从正逆反应速率判断

化学平衡移动的实质可以理解为,原平衡在改变某一条件时的瞬时状态到新平衡的建立这一过程中,正、逆反应速率竞争角逐的过程中变量的相对大小,当 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ 时平衡向正反应方向移动,当 $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ 时平衡向逆反应方向移动。

但由于反应速率涉及反应实际过程,并不能从化学反应式反映,因此影响因素很复杂,所以在实际操作时受到很多条件限制:

(1) 对于已被证明确为1步完成的反应,此结论正确。如 $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$,反应速率与浓度的关系是:

$$r = kc(\text{NO}_2)c(\text{CO})$$

增大反应物的浓度,向右进行的反应的速率增大,平衡向右移动。

(2) 大多数反应目前都不知道其是否为1步完成还是多步完成,但事实是大多数反应是浓度增大其反应速率增大,只是增大的程度不同,所以对许多反应,用速率也可粗略判断其方向。但对少数浓

度对速率没有影响的反应则无效。例如: $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$,反应速率与浓度的关系是 $r = k$,即反应速率与反应物的浓度无关。

(3) 当体系的体积也发生变化,则无法用此方法。

2.2 用反应商判断

热力学研究表明:恒温恒压,没有除体积功外的其他功时:

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$$

$\Delta_r G_m < 0$, 对应 $Q < K^\circ$, 平衡向正反应方向移动; $\Delta_r G_m = 0$, 对应 $Q = K^\circ$, 平衡状态; $\Delta_r G_m > 0$, 对应 $Q > K^\circ$, 平衡向逆反应方向移动。

即平衡时: $Q = K^\circ$, 改变条件使 $Q \neq K^\circ$, 平衡被破坏, 当 $Q < K^\circ$, 平衡向正反应方向移动, 直到 Q 重新等于 K° , 系统又建立起新的平衡。反之, 若 $Q > K^\circ$, 平衡向逆反应方向移动, 直到建立新的平衡^[1]。

如[例1], 当第一次达到平衡时, 向平衡体系加入3 mol CO(g)和12 mol H₂O(g)时各物质浓度为

$$c(\text{CO}) = 3.6 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2\text{O}) = 21.6 \text{ mol/L}, \\ c(\text{CO}_2) = 2.4 \text{ mol/L}, c(\text{H}_2) = 2.4 \text{ mol/L}$$

此时有:

$$Q = \frac{\left[\frac{c(\text{CO}_2)}{c^\circ} \right] \left[\frac{c(\text{H}_2)}{c^\circ} \right]}{\left[\frac{c(\text{CO})}{c^\circ} \right] \left[\frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c^\circ} \right]} = \frac{2.4 \times 2.4}{3.6 \times 21.6} < 1.0 =$$

K° , 因 $Q < K^\circ$, 故平衡向正反应方向移动。

[例2] 某温度下, 在一容积可变的容器中, 反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ 达到平衡时, A、B和C的物质的量分别为4 mol、2 mol和4 mol。保持温度和压强不变, 对平衡混合物中3者的物质的量做如下调整, 可使平衡右移的是()

- (A) 均减半 (B) 均加倍
(C) 均增加1 mol (D) 均减小1 mol

解析: 该题由于体积在变化, 用正、逆反应速率判断难以操作。以往介绍的参考求解大多用等效平衡方法。正如本文要阐明的是: 等效平衡方法给出的是平衡时状态参数之间的关系。而平衡移动是过程问题, 由等效平衡得出的结论有时是不准确的。故不宜用等效平衡方法处理平衡移动方向问题。用反应商判据作答则能处理到位。设在该温度和压强下每摩尔气体占据的体积为V。

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

平衡时物质的量/mol	4	2	4
平衡时物质的量浓度/(mol/L)	$\frac{4}{10V}$	$\frac{2}{10V}$	$\frac{4}{10V}$

$$\text{则平衡常数 } K^\ominus = \frac{\left[\frac{c(C)}{c^\ominus}\right]^2}{\left[\frac{c(A)}{c^\ominus}\right]^2 \cdot \left[\frac{c(B)}{c^\ominus}\right]} = \frac{\left(\frac{4}{10V}\right)^2}{\left(\frac{4}{10V}\right)^2 \cdot \left(\frac{2}{10V}\right)} = 5V$$

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

均减半时物质的量/mol	2	1	2
均减半时物质的量浓度/(mol/L)	$\frac{2}{5V}$	$\frac{1}{5V}$	$\frac{2}{5V}$

$$\text{反应商 } Q = \frac{\left[\frac{c(C)}{c^\ominus}\right]^2}{\left[\frac{c(A)}{c^\ominus}\right]^2 \cdot \left[\frac{c(B)}{c^\ominus}\right]} = \frac{\left(\frac{2}{5V}\right)^2}{\left(\frac{2}{5V}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{5V}\right)} = 5V = K^\ominus, \text{ 平衡不移动。}$$

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

均加倍时物质的量/mol	8	4	8
均加倍时物质的量浓度/(mol/L)	$\frac{8}{20V}$	$\frac{4}{20V}$	$\frac{8}{20V}$

$$\text{反应商 } Q = \frac{\left[\frac{c(C)}{c^\ominus}\right]^2}{\left[\frac{c(A)}{c^\ominus}\right]^2 \cdot \left[\frac{c(B)}{c^\ominus}\right]} = \frac{\left(\frac{8}{20V}\right)^2}{\left(\frac{8}{20V}\right)^2 \cdot \left(\frac{4}{20V}\right)} = 5V = K^\ominus, \text{ 平衡不移动。}$$

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

均增加 1 mol 时物质的量/mol	5	3	5
均增加 1 mol 时物质的量浓度/(mol/L)	$\frac{5}{13V}$	$\frac{3}{13V}$	$\frac{5}{13V}$

$$\text{反应商 } Q = \frac{\left[\frac{c(C)}{c^\ominus}\right]^2}{\left[\frac{c(A)}{c^\ominus}\right]^2 \cdot \left[\frac{c(B)}{c^\ominus}\right]} = \frac{\left(\frac{5}{13V}\right)^2}{\left(\frac{5}{13V}\right)^2 \cdot \left(\frac{3}{13V}\right)} = \frac{13V}{3} < 5V = K^\ominus, \text{ 平衡向右移动。}$$

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

均减少 1 mol 时物质的量/mol	3	1	3
均减少 1 mol 时物质的量浓度/(mol/L)	$\frac{3}{7V}$	$\frac{1}{7V}$	$\frac{3}{7V}$

$$\text{反应商 } Q = \frac{\left[\frac{c(C)}{c^\ominus}\right]^2}{\left[\frac{c(A)}{c^\ominus}\right]^2 \cdot \left[\frac{c(B)}{c^\ominus}\right]} = \frac{\left(\frac{3}{7V}\right)^2}{\left(\frac{3}{7V}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{7V}\right)} = 7V > 5V = K^\ominus, \text{ 平衡向左移动。}$$

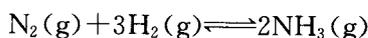
3 勒夏特列原理应用条件

勒夏特列原理是定性处理化学平衡移动方向的经验规律, 适用的范围: 均相 PVT 封闭系统初始发生单变量变化的条件下的平衡移动^[2]。均相、封闭体系、只允许 1 个因素改变, 这是应用勒夏特列原理的基本前提。如果违反了这个前提, 可能会得到错误的结论。而有时看似只改变了 1 个因素, 如恒温恒压条件下氮气和氢气合成氨的平衡体系中, 只加入氮气, 通常被认为只改变了氮气浓度, 其实

要保持恒压, 体系容积必将增大, 从而导致氢气和氮气等浓度随之降低。如此时仍套用勒夏特列原理, 平衡向生成氨的方向移动以减少所加入的组分——氮气, 其结论就不准确了。吴名胜在《再议化学平衡移动方向与移动结果的关系》一文所述, 对于一般条件来说, 在恒 T 、恒 P 下加入 1 种物质, 使平衡朝着产生更多的添加物的方向移动^[3]也是以偏概全。然而实际情形取决于反应体系各物质的量配比^[4]。当氮气的物质的量分数等于 50%, 加入

氮气,平衡不移动;小于50%,则加入氮气,平衡向消耗氮气的方向移动;大于50%,加入氮气,平衡向生成更多的氮气方向移动。

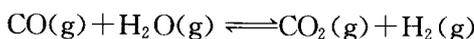
恒温恒压下,向理想气体平衡体系加入反应物或产物,由于要保持恒压,体系的体积一定增大,未加入的物质浓度一定降低,加入的物质浓度变化则不可预知,此时用反应商判据则为较好的武器,如:



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot n_T^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3 \cdot p^2}, \quad n_T = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}$$

加入 NH_3 , n_{NH_3} 和 n_T 增加, Q_p 必定增大,必须发生逆反应以恢复平衡。加入 H_2 使 n_{H_2} 和 n_T 增大相同的量,因 n_{H_2} 比 n_T 小,所以 n_{H_2} 增加的百分数比 n_T 增大的百分数大,且在 K_p 中 n_{H_2} 的次方比 n_T 的次方大,因此加入 H_2 使 Q_p 减小,必须发生正反应以增大 Q_p 恢复平衡。加入 N_2 时,虽说 n_{N_2} 增加的百分数比 n_T 增大的百分数大,但在 K_p 中 n_{N_2} 的次方却比 n_T 的次方小,故 n_{N_2} 的变化对 Q_p 的影响就不那么明显。只能用微分法推导。由 K_p 表达式可得:

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial n_{\text{N}_2}} \right)_p = \left[\frac{\partial \left(\frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot n_T^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3 \cdot p^2} \right)}{\partial n_{\text{N}_2}} \right]_p = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 (2n_T \cdot n_{\text{N}_2} - n_T^2)}{n_{\text{N}_2}^2 \cdot n_{\text{H}_2}^3 \cdot p^2}$$



状态 1 起始浓度/(mol/L)	3	12	0	0
状态 2 起始浓度/(mol/L)	6	24	0	0

由等效平衡原理知,2种情况下2反应物的转化率,平衡体系的各组分的体积分数均相等而认为平衡没有移动,其结论显然不可取。

[例3] 温度为 T 时,向 1.0 L 恒容密闭容器中充入 1.0 mol PCl_5 , 反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 经过一段时间后达到平衡, $\text{PCl}_3(\text{g})$ 的物质的量为 0.2 mol。此时再通入 1.0 mol $\text{PCl}_5(\text{g})$, 问平衡将向什么方向移动。

解析: 若从等效平衡的角度,先建立原容器 2 倍容积关系的模型,即与原平衡完全等效,再把容器 2 倍关系压缩成原容器,则平衡向逆反应方向移动。

若从正逆反应速率判断,当再加入 1.0 mol $\text{PCl}_5(\text{g})$ 时,由于容积不变故 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的浓度均保持 0.2 mol/L 不变此时的 $v_{\text{逆}}$ 不会改变,而加入 1.0 mol $\text{PCl}_5(\text{g})$ 时, $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的浓度瞬时增大至 1.8 mol/L, $v_{\text{正}}$ 就会增大,从而大于 $v_{\text{逆}}$, 平

$$\frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot n_T^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3 \cdot p^2} \left(\frac{2n_T \cdot n_{\text{N}_2} - n_T^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_T^2} \right) = Q_p \left[\frac{2 \frac{n_{\text{N}_2}}{n_T} - 1}{\frac{n_{\text{N}_2}}{n_T}} \right] =$$

$$Q_p \left[\frac{2x_{\text{N}_2} - 1}{x_{\text{N}_2}} \right]$$

其中: $x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_T}$

当 $x_{\text{N}_2} = \frac{1}{2}$ 时,随着 N_2 的加入, Q_p 不变,平

衡不移动;当 $x_{\text{N}_2} < \frac{1}{2}$ 时,随着 N_2 的加入, Q_p 减

小,平衡向正反应的方向移动;当 $x_{\text{N}_2} > \frac{1}{2}$ 时,随

着 N_2 的加入, Q_p 增大,平衡向逆反应方向移动,向增加氮气的方向移动。

4 等效平衡原理不宜用作平衡移动的判据

由于等效平衡原理是引入数学建模思想,构建虚拟状态,采用极限转化,它关注的是新、旧平衡的状态参数是否改变,如浓度、百分组成、转化率等是否改变,反映的是平衡后各物质的状态以及物质之间量的关系,只与起点和终点的状态有关,与过程无关。而平衡移动涉及反应的过程,是研究任意状态(含非平衡时)可能的变化方向。故等效平衡不能作为平衡是否移动,或平衡向哪一方向移动的判断依据。如[例1]就可处理为恒温恒容下 $\Delta v = \sum_B \nu_B = 0$, 即反应前后气体体积或物质的量不变的等效平衡:

衡正向移动。

用反应商判断,由题给信息知该温度下该反应

$$\text{的平衡常数为 } K^\ominus = \frac{\left[\frac{c(\text{PCl}_3)}{c^\ominus} \right] \cdot \left[\frac{c(\text{Cl}_2)}{c^\ominus} \right]}{\left[\frac{c(\text{PCl}_5)}{c^\ominus} \right]} =$$

$$\frac{0.2 \times 0.2}{0.8}, \text{ 而此时的反应商 } Q = \frac{0.2 \times 0.2}{1.8} < \frac{0.2 \times 0.2}{0.8} = K^\ominus, \text{ 因此,平衡向正反应方向移动。}$$

参 考 文 献

- [1] 冯辉霞. 无机及分析化学. 武汉: 华中科技大学出版社, 2008
- [2] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2009
- [3] 吴明胜, 诸全头. 化学教育, 2008, 29(4): 72-73
- [4] 刘跃, 贺子如, 刘颖. 平衡理论. 北京: 化学工业出版社, 1995