

例谈“勒夏特列原理”处理 化学平衡问题中的几个误区

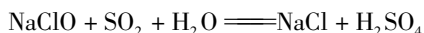
江苏省无锡市宜兴市丁蜀高级中学 214221 王 雯

勒夏特列原理(即化学平衡移动原理)是学习化学过程中的一个极为重要的原理,两次诺贝尔奖得主鲍林曾在学生毕业典礼上告诫学生说,你可以忘记化学中的很多东西,但不要忘记勒夏特列原理!这足以说明勒夏特列原理的重要性。然而在使用勒夏特列原理的时候,不能真正理解该定律为经验规律,使用过程中有一定的局限性和条件性,若使用不当,可能会走入一些误区,下面举例说明。

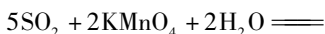
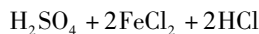
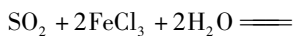
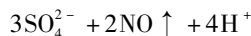
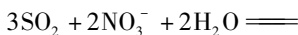
1. 注意外界条件为恒温恒压还是恒温恒容

勒夏特列原理指出,若增大反应物的浓度,平衡将向正反应方向移动,该勒夏特列原理属于经验定律,使用过程中该定律主要适用于恒温恒容条件下,而恒温恒压条件下,增大一种反应物的浓度,另外一种反应物的浓度可能会减少,勒夏特列原理可能会失去其意义,此时,若借助化学平衡常数与浓度商的关系推断,则容易得出正确答案。

► 例6 足量 SO_2 通入 NaClO 溶液中 NaClO 虽然是一元弱酸盐,但 NaClO 具有强氧化性,所以主要发生氧化还原反应。



另外, SO_2 与硝酸盐、铁盐、高锰酸盐等都发生氧化还原反应。

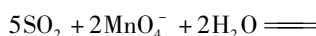


例1 在一个装有可移动活塞的容器中进行如下反应:

(1) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 反应达到平衡后,测得 NH_3 的物质的量为 $a \text{ mol}$, 保持容器内的温度和压强不变,向平衡体系中又通入少量的 H_2 , 再次达到平衡后,测得 NH_3 的物质的量为 $b \text{ mol}$, 请你比较 a 、 b 的大小,并说明理由_____。

(2) 上题中若向平衡体系中通入的是少量 N_2 , 请你通过分析,讨论 a 、 b 的大小_____。

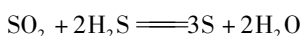
解析 如果不仔细审题,分清恒温恒压还是恒温恒容下,片面认为只要增加反应物的浓度,反应就会向正反应方向移动,造成生成物的物质的量一定增加。其实针对一个可逆反应的化学平衡体系,分析问题时要关注恒温恒压还是恒温恒容下,借助化学平衡常数,定量推算,得出答案。下面具体计算分析。



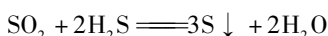
三、与强还原性的酸反应

例7 与 H_2S 反应

因 H_2S 具有强还原性,能将 SO_2 中的 S 还原,所以 SO_2 充当氧化剂。



如在溶液中反应,化学方程式为:



总之,对于 SO_2 与碱或盐的反应,在充分理解反应原理的基础上,抓住“酸”少生成正盐,“酸”过量生成酸式盐这一规律,再注意 SO_2 具有还原性和“盐”的一些特点,并留意方程式两边的 H_2O 可约简或消去,就能化难为易,轻松书写出正确的反应方程式。

(收稿日期:2016-01-15)

(1) 为说明问题方便起见,设原浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,加入 H_2 时, H_2 的浓度增大,设为原浓度的 x 倍 ($x > 1$), N_2 、 NH_3 的浓度均减小相同倍数,设为原来浓度的 y 倍 ($y < 1$),则 Q (浓度商) $= y/x^3 K$ (K 为平衡常数),所以 $Q < K$,平衡向正反应方向移动,故得 $a < b$ 。

(2) 类似上面问题,为说明问题方便,设原浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,加入 N_2 时, N_2 的浓度增大,设为原浓度的 x 倍 ($x > 1$), H_2 、 NH_3 的浓度均减小相同倍数,设为原来浓度的 y 倍 ($y < 1$),则 Q (浓度商) $= 1/xyK$ (K 为平衡常数), xy 可以等于、大于或小于 1,所以 Q 、 K 大小无法比较,我们可以讨论分析如下:若 $xy = 1$,则 $a = b$;若 $xy > 1$,则 $a < b$;若 $xy < 1$,则 $a > b$ 。

答案:略

2. 注意可逆反应体系中固体物质的存在

勒夏特列原理研究的是可逆反应的体系,其中气体及溶液一般可以借助浓度的变化情况分析其移动的方向,而在可逆反应体系中,若有固体物质存在,固体物质一般浓度设定为 1,在化学平衡常数表达式中一般不书写出来,故使用勒夏特列原理分析其可能反应时,要特别关注固体物质的存在情况。

例 2 (2013 年上海化学题 20) 某恒温密闭容器中,可逆反应 $A(s) \rightleftharpoons B + C(g)$ $\Delta H > 0$ 达到平衡。缩小容器体积,重新达到平衡时, $C(g)$ 的浓度与缩小体积前的平衡浓度相等。以下分析正确的是()。

A. 产物 B 的状态只能为固态或液态

B. 平衡时,单位时间内 $n(A)_{\text{消耗}} : n(C)_{\text{消耗}} = 1:1$

C. 保持体积不变,向平衡体系中加入 B ,平衡可能向逆反应方向移动

D. 若开始时向容器中加入 $1 \text{ mol } B$ 和 $1 \text{ mol } C$,达到平衡时放出热量 Q

解析 该试题若仅仅借助勒夏特列原理分析,会感觉该试题中改变条件为压缩体积,物质 C 的浓度会增大,重新达到新的平衡时, C 的浓度即使减少了,但也会比初始浓度大,而实际情况并非如此,此时要借助化学平衡常数分析才能够顺利得出答案。若 B 是气体,平衡常数 $K = c(B) \cdot c(C)$,恒

温下 K 不变,若 $c(C)$ 不变,则 $c(B)$ 也不变;若 B 是非气体,平衡常数 $K = c(C)$,恒温下 K 不变, $C(g)$ 的浓度不变,所以选项 A 错误;根据平衡状态的判断方法,知 $v(\text{正}) = v(\text{逆})$ 时,单位时间内 $n(A)_{\text{消耗}} : n(C)_{\text{消耗}} = 1:1$,可知 B 正确(注意,不是浓度消耗相等);若该反应不属于可逆反应,则选项 D 正确,但该反应属于可逆反应,反应不能进行到底,因此达到平衡时放出热量小于 Q ,D 项错误。

答案:BC。

3. 注意平衡体系中增加反应物时可能会引起的“副反应”

勒夏特列原理指出增加反应物的浓度会使化学平衡向正反应方向移动,但是,针对一个具体的化学反应而言,可能会因为增大了反应物的浓度,却引发了一些副反应,与实际要研究的可逆反应的结果截然相反,所以,改变影响平衡的一些条件时,还要特别关注是否会出现一些副反应的存在情况。

例 3 浅绿色 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中存在如下平衡: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$,若向该平衡体系中滴加足量的稀硫酸来增大 H^+ 的浓度,则溶液的颜色变化情况为()。

A. 变黄 B. 变深 C. 变浅 D. 无变化

解析 根据试题提供的可逆反应,滴加稀硫酸,溶液中的 H^+ 的浓度增大,若仅仅借助勒夏特列原理,则平衡会向逆反应方向移动,造成 Fe^{2+} 的浓度增大,此时会容易错误得出溶液的颜色要变深,错误选出答案为 B。正确解答该试题时,要注意滴加硫酸后, NO_3^- 在大量 H^+ 的作用下具有很强的氧化性,可以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,因为 Fe^{3+} 在溶液中显黄色,所以溶液要变黄。

答案:A。

4. 注意增大反应物的浓度或增大生成物的浓度,其影响的结果可能完全相同

使用勒夏特列原理分析相关化学平衡移动问题时,一般会错误认为增大反应物的浓度平衡向正反应方向移动,若增大生成物的浓度,平衡则会向逆反应方向移动,故增大反应物的浓度改为增大生成物的浓度,造成的结果应该截然相反,其实不然,分析相关问题时,要学会根据具体的反应特

点,其结果可能会出乎我们的意料之外。

例4 在恒温时,一固定容器内发生反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \Delta H < 0$, 达到平衡后, $n(\text{NO}_2)/n(\text{N}_2\text{O}_4) = a$ 。在恒温恒容下,甲同学向反应体系中增加 NO_2 的量,再次达到平衡时, $n(\text{NO}_2)/n(\text{N}_2\text{O}_4) = b$,乙同学向反应体系中增加 N_2O_4 的量,再次达到平衡时 $n(\text{NO}_2)/n(\text{N}_2\text{O}_4) = c$,下列说法正确的是()。

- A. $a > b$ B. $a > c$ C. $a < b$ D. $a < c$

解析 该试题易错误认为甲、乙二位同学的结论应该相反,若选项A正确,则选项B必然错误。若仔细分析该反应特点,反应物和生成物都只有一种,该反应达到平衡后,再通入 NO_2 后,相当于压强变大,平衡向右移动, $n(\text{NO}_2)/n(\text{N}_2\text{O}_4)$ 的比值会减小;若达到平衡后,再通入 N_2O_4 ,可以借助极端假设法,相当于增加了 NO_2 ,最终造成 $n(\text{NO}_2)/n(\text{N}_2\text{O}_4)$ 的比值仍然会减小。答案:CD。

5. 注意平衡移动的变化所出现的反应现象,其结论与观察角度有关

根据勒夏特列原理,一些化学平衡移动后会有一些典型的现 象,描述其变化特点时,有时会想当然,不顾观察实验的角度。比如有颜色的气体参加反应时,若增加压强(体积减少),其结果常常会想当然认为浓度一定会变大,所以颜色一定会比原始状态要深,其实不然,若变换一个角度观察,可能会得出不同的结论。

例5 已知某物质颜色的强度与该物质的浓度成正比、与观察者的视程中的物质厚度成正比。在注射器中,存在 NO_2 与 N_2O_4 的混合物,气体呈棕色,现将注射器的针筒慢慢往外拉,保持温度不变,此时混合物的颜色为()。

- A. 从针筒的顶端方向观察,气体颜色变深
B. 从针筒的顶端方向观察,气体颜色变浅
C. 从针筒的垂直方向观察,气体颜色没有变化
D. 从针筒的垂直方向观察,气体颜色变深

解析 解答该试题时,常常会想当然认为, NO_2 为红棕色气体, N_2O_4 无色,针对可逆反应 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$,向外拉针筒时,相当于减压,平衡逆向移动,生成更多的 NO_2 (实际达到新平衡后浓

度比初始还是减小的),所以颜色变化应该为先变浅,后又变深,但是,该试题在观察颜色上强调有两个不同的角度,即从针筒的顶端方向观察, NO_2 的浓度尽管减小,但厚度增大,总体来说,气体颜色加深;但从针筒的垂直方向观察, NO_2 的浓度减小,厚度不变,气体的颜色变浅。答案:A。

6. 注意一些外界条件的变化不一定会造成平衡的移动

使用勒夏特列原理分析平衡移动的结果时,有时候会错误认为外界条件改变了,化学平衡一定会发生移动,有时候还会错误得出一些结论,如向醋酸溶液中加入盐酸,醋酸的电离平衡会受到破坏,加入的盐酸一定会抑制醋酸的电离,其实不然,在分析相关平衡移动问题时还要具体实例具体分析。

例6 pH均为4的盐酸与醋酸溶液等体积混合,温度保持不变,下列相关说法正确的是()。

- A. 醋酸溶液将盐酸稀释,pH会变大
B. 盐酸将醋酸溶液稀释,pH会变小
C. 醋酸电离平衡没有发生移动,pH不变
D. 混合后 $c(\text{Cl}^-)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 及 $c(\text{H}^+)$ 均减少

解析 醋酸溶液中存在着电离平衡,容易错误的利用勒夏特列原理分析,认为加入盐酸,将醋酸浓度减小,由此会促进醋酸的电离平衡,pH会变小,错误的得出答案为B。仔细审阅该试题提供的条件,可以发现,两种酸的初始pH相同,醋酸中存在 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$,滴加盐酸,醋酸溶液被稀释, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 均会减小,且减小的倍数相同,而 $c(\text{H}^+)$ 并没有变化,浓度商与常数 K_a 仍然相同,该醋酸的电离并没有发生移动。答案:C。

综上所述,在具体解答相关化学平衡问题时,常常会使用到勒夏特列原理,但使用勒夏特列原理解决有关的问题时,不仅要深刻的理解勒夏特列原理的本质,还要多角度的考虑问题,只有这样才能走出勒夏特列原理的误区,避开试题设置的陷阱。

(收稿日期:2016-01-15)