

对勒夏特列原理常见误解分析及教学建议

山东省北镇中学 256600 刘树领

勒夏特列原理是英国科学家勒夏特列于1887年概括提出的。尽管它是源自于对实际农业生产中总结出的一个经验性总结,但两次诺贝尔奖得主、著名化学家鲍林曾在学生毕业典礼上告诫学生:你可以忘记化学中的很多东西,但不要忘记勒夏特列原理,由此可知勒夏特列原理在化学家眼里是多么的重要。但当前许多教材编者正是基于其源自于经验总结,故认为其缺少科学推理,且在实际应用时易出现错误,导致编写教材时对其进行淡化处理,没有给予其应有的重要地位。事实上,在教学中只要勒夏特列原理应用得当,就避免了过多繁杂的定量判断,使得平衡移动方向问题的解答变得简单,当前倡导立德树人、构建模型使复杂问题简单化等化学核心素养方面具有典型的案例引导作用。在此抛砖引玉,期待各位教材编写专家、化学同仁重新审视勒夏特列原理,并给以其足够重要的重视。

一、对勒夏特列原理常见错误观点的分析

1. 对勒夏特列原理内容的误解翻译

经百度搜索,其英文描述“Every system in stable chemical equilibrium submitted to the influence of an exterior force which tends to cause variation either in its temperature or condensation (pressure, concentration, number of molecules in the unit of volume) in its totality or only in some of its parts, can undergo only those interior modifications change of temperature, or of condensation, of a sign contrary to that resulting from the exterior force”。现将对应的中文译文摘录为“任何稳定化学平衡系统承受外力的影响,无论整体地还是仅仅部分地导致其温度或压缩度(压强、浓度、单位体积的分子数)发生改变,若它们单独发生的话,系统可以做内在的调节使温度或压缩度发生变化,该变化与外力引起的改变是相反的”。由勒夏特列原理的原始描述可知,该原理只说明了平衡移动方向与外力(即外界条件)改变方向是相反的,即可以定性判

断平衡移动的方向,但没有定量分析移动后的结果情况。由此可知,勒夏特列原理内容并没有“减弱”这一含义,只有平衡向外界改变的反方向移动这一属性,所以说当前高中教材把勒夏特列原理内容描述为“改变影响化学平衡(浓度、压强、温度)的一个因素时,平衡将向能够减弱这种改变的方向移动”,是偏离了勒夏特列原理的本意,出现一些令人遗憾的错误也就不可避免,正如“真理越雷池一步就是谬论”。若把“减弱”改为“阻碍”“抵制”等词语,就能继续重现勒夏特列原理的伟大。

2. 勒夏特列原理仅是一个经验总结,缺少严密的理论推导

勒夏特列原理尽管是源自于实施工业生产,但随着后来化学热力学的发展,可以通过范特霍夫方程 $\ln K/dT = \Delta H^\ominus / (RT^2)$ 给予严密的数学逻辑推导而得,使其由经验总结上升到理论层次。鉴于中学阶段的知识要求,不可能引导学生从范特霍夫方程角度来分析理解勒夏特列原理,但可以从平衡常数角度去推导与理解勒夏特列原理,利于学生更深刻体会化学规律。规律来自于实验与实际生产、生活,但不是简单的实验描述与经验总结,而是存在严密的数理逻辑推导的。

为了说明方便,不妨假设可逆反应为



其平衡浓度依次用 $c(A)_{\text{平}}$ 、 $c(B)_{\text{平}}$ 、 $c(C)_{\text{平}}$ 、 $c(D)_{\text{平}}$ 来表示,任意时刻时浓度依次用 $c(A)$ 、 $c(B)$ 、 $c(C)$ 、 $c(D)$ 来表示,平衡常数表达式、浓度商表达式依次为 $K = \frac{c(C)_{\text{平}}^c \cdot c(D)_{\text{平}}^d}{c(A)_{\text{平}}^a \cdot c(B)_{\text{平}}^b}$ 、 $Q_c = \frac{c(C)^c \cdot c(D)^d}{c(A)^a \cdot c(B)^b}$ 。运用浓度商 Q_c 与平衡常数 K 的关系即可判断反应的方向问题,具体为 $Q_c = K$ 时,反应达到平衡状态;当 $Q_c > K$ 时,反应逆向进行;当 $Q_c < K$ 时,反应正向进行。

(1) 浓度对化学平衡的影响

在一定温度下上述反应达到平衡。若增大 A 浓度时,则瞬间存在 $Q_c = \frac{c(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a (B)^b} < K$,故平衡正向移动,阻碍 A 浓度的增大;若减小 A 浓度时,则瞬间存在 $Q_c = \frac{c(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a (B)^b} > K$,故平衡逆向移动,阻碍 A 浓度的变小。同理,增大生成物 C 或 D 浓度时,平衡则均逆向移动,以阻碍生成物 C 或 D 浓度的增大;减小生成物 C 或 D 浓度时,则平衡均正向移动,以阻碍生成物 C 或 D 浓度的变小。由此可知:改变平衡体系中任一物质的浓度时,平衡总是向阻碍这种浓度改变的方向移动。

(2) 压强对化学平衡的影响

在一定温度下上述反应达到平衡。若缩小容器的体积为原来的 $\frac{1}{n}$,即平衡体系的压强瞬时增大,平衡体系的各物质浓度均为原来的 n 倍,反应体系中存在

$$Q_c = \frac{c(C)^c \cdot c(D)^d}{c(A)^a c(B)^b} \times \frac{n^c \cdot n^d}{n^a \cdot n^b} \\ = K \cdot n^{[(c+d) - (a+b)]}$$

若 $[(c+d) - (a+b)] < 0$,即 $(a+b) > (c+d)$ 时,则存在 $Q_c < K$,故平衡正向移动,是向气体物质的量减少的方向移动,再根据 $pV = nRT$ 可知,平衡移动的方向是阻碍平衡体系压强的增大;

若 $[(c+d) - (a+b)] > 0$,即 $(a+b) < (c+d)$ 时,存在 $Q_c > K$,故平衡逆向移动,是向气体物质的量减少的方向移动,是阻碍平衡体系压强的增大;

当 $[(c+d) - (a+b)] = 0$,即 $(a+b) = (c+d)$ 时,存在 $Q_c = K$,恰好达到平衡状态,故平衡不移动。

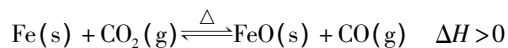
由此可知: $(a+b) \neq (c+d)$ 时,增大平衡体系的压强时,平衡总是向气体物质的量减少的方向移动,以阻碍压强的增大;减小平衡体系的压强时,平衡总是向气体物质的量增大的方向移动,以阻碍压强的减少,简而言之,反应体系前后气体物质的量不等时,改变平衡体系压强,平衡总是向阻碍这种改变的方向移动。

(3) 温度对化学平衡的影响

任何化学反应均伴随着能量的变化,温度的变化必然引起平衡常数的不同。如查阅资料知



其平衡常数为 $K(298\text{K}) = 6.80$, $K(333\text{K}) = 0.601$ 。



其平衡常数为 $K(973\text{K}) = 1.47$, $K(1173\text{K}) = 2.15$ 。

当第一个反应在 298 K 时达到平衡,温度瞬间升高到 333K 时,此时浓度商等于 298 K 时的平衡常数,即 $Q_c = K(298\text{K}) = 6.80 > K(333\text{K}) = 0.601$,故平衡逆向(吸热方向)移动,阻碍温度升高。

当第二个反应在 973K 时达到平衡,温度瞬间升高到 1173K 时,此时浓度商等于 973K 时的平衡常数,即 $Q_c = K(973\text{K}) = 1.47 < K(1173\text{K}) = 2.15$,故平衡正向(吸热方向)移动,阻碍温度升高。

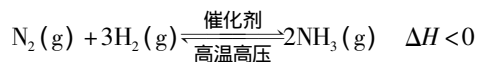
由此可知:升高温度,平衡向吸热方向移动以阻碍温度升高;降低温度,平衡向放热方向移动以阻碍温度降低,即改变温度,平衡总是向阻碍这种改变的方向移动。同时也可得出“温度升高,吸热反应的平衡常数增大、放热反应的平衡常数减小”的结论。

由上述定量分析可知:改变影响平衡体系(浓度、压强或温度)中任一条件时,平衡总是向阻碍这种改变的方向移动,这证明了勒夏特列原理具有严密的数学推理依据。

3. 对三个外界影响因素内涵存在误解

影响化学平衡的三个外界因素浓度、压强、温度,大家都比较熟悉,但在具体应用时常常因其内涵理解出现歧义,而导致在解答问题时不知如何着手与分析。

例 1 某温度下,将一定量的 N_2 和 H_2 混合气体充入密闭容器中,发生反应



达到平衡后,改变下列条件,请判断平衡移动的方向。

- (1) 保持体积不变,升高温度;
- (2) 保持温度和体积不变,充入一定量的 NH_3 ;
- (3) 保持温度和体积不变,充入一定量的氦气;

(4) 保持温度和压强不变, 充入一定量的氦气;

(5) 保持温度和压强不变, 充入一定量的 N_2 。

分析 (1) 体积不变、升高温度时, 有人根据气体方程 $pV = nRT$ 知, 温度升高, 平衡体系压强增大, 故得出平衡应正向 (气体物质的量减少) 移动的错误结论, 究其错因就是对温度与压强影响存在误解。温度影响的外在特征就是指只改变平衡体系的温度, 不改变平衡体系的各组分浓度, 而压强影响的实质特征就是浓度影响。

(2) 温度和体积不变, 充入一定量的 NH_3 时, 有人依据 $pV = nRT$ 推知, 容器内充入 NH_3 必然导致平衡体系的压强增大, 故得出平衡正向移动的错误结论, 究其错因就是对浓度或压强影响存在认识上的误解。浓度影响是指平衡体系中只有一种组分的浓度发生变化, 而压强影响是指平衡体系的各组分浓度同等程度地增大或缩小, 否则就不属于压强影响的范畴。

(3) 温度和体积不变, 充入氦气时, 有人依据 $pV = nRT$ 推知, 容器内充入氦气导致压强变大, 故得出平衡正向移动的错误结论, 究其错因就是对压强范畴存在误解。压强影响是通过同时改变反应体系的浓度来实现的, 稀有气体不影响不参与任何化学反应, 对平衡体系中各组分的浓度没有任何影响, 故平衡不移动。通常所说的压强影响是指平衡体系 (或反应体系) 的压强, 不一定就是容器内的压强。事实上容器内压强是平衡体系 (或反应体系) 压强与非组分 (或杂质) 气体压强加和而成, 当容器内不存在非组分 (或杂质) 气体时, 则容器内压强与平衡体系 (或反应体系) 压强是等同关系; 当容器内存在非组分 (或杂质) 气体时, 则容器内压强大于平衡体系 (或反应体系) 压强。本题中虽然充入氦气, 但并没有改变平衡体系的压强, 其简单判断方法就是分析平衡体系的各组分浓度有没有发生变化就行。

(4) 温度和压强不变, 充入氦气时, 有人根据容器内压强不变而得出平衡不移动的错误结论, 究其原因就是没有理解影响平衡的压强就是平衡体系的压强, 只有平衡体系的压强不变时平衡才不发生移动。事实上充入氦气, 容器体积增大, 平衡体系的压强变小, 故平衡逆向移动。

(5) 温度和压强不变, 充入 N_2 时, 容器体积增大, 故 N_2 浓度增大, H_2 、 NH_3 浓度均降低, 这样组分的浓度既有增大又有变小的, 所以就不能运用勒夏特列原理来判断, 因为影响平衡的浓度影响是只指一种组分的浓度发生变化, 而不是多种组分的浓度发生变化, 此时只能依据浓度商 Q 与化学平衡常数 K 之间的大小关系来判断。具体为: 氮气浓度由 $c(N_2)$ 增大到 $ac(N_2)$, 同时氢气、氨浓度由 $c(H_2)$ 、 $c(NH_3)$ 减少为 $bc(H_2)$ 、 $bc(NH_3)$, 此时存在

$$Q_c = \frac{b^2 c(NH_3)^2}{ac(N_2) \cdot b^3 c(H_2)} = \frac{K}{ab} \left(K = \frac{c(NH_3)^2}{c(N_2) \cdot c(H_2)^3} \right)$$

由题意知 $a > 1$ 、 $b < 1$, 故 $ab = 1$ 时, 则平衡不移动; $ab > 1$ 时, 则平衡正向移动; $ab < 1$ 时, 则平衡逆向移动。

综上所述, 勒夏特列原理中涉及的浓度、压强、温度等的具体含义为: 浓度改变仅是指温度不变时平衡体系中的一种组分浓度发生变化; 压强改变仅是指温度不变时平衡体系的压强变化, 表现在所有气体组分的浓度均同等程度地发生变化; 温度改变是指在所有组分浓度不变时只有平衡体系的温度发生变化。

4. 对勒夏特列原理使用条件的误解

化学平衡的实质从微观上讲是正逆反应速率相等, 从宏观上讲是各组分的浓度不再发生变化, 而勒夏特列原理原理则是研究平衡受到外界因素影响的变化方向, 因而运用勒夏特列原理原理解答相关问题时, 首先给定反应是否达到平衡状态, 若没有达到则不能使用; 其次是分析改变了那一种外界条件, 若多种外界条件改变则不能使用。

例2 根据图1所示各图像, 判断可逆反应 $aX(g) + bY(g) \rightleftharpoons mZ(g)$ 中 ΔH 与 0 、 $(a + b)$ 与 m 大小关系。

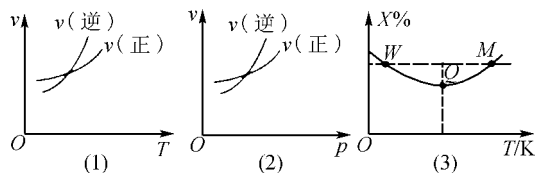


图1

分析 根据平衡实质可知,(1)、(2)两图像中正逆反应速率曲线的交点恰好是反应达到平衡状态,交点之前均没有达到平衡,故不能运用勒夏特列原理,其温度、压强的变化可以认为是反应自身进行导致的结果;交点之后的正逆反应速率不再相等,则分别是由外界温度、压强变化导致的,因而可以运用勒夏特列原理来反应的能量变化(放热或吸热)、反应前后气体的总物质的量变化(变大、变小或不变)等问题,即(1)图像中正反应是放热反应,(2)图像中 $(a+b) < m$ 。当然也可以根据图像(1)、(2)交点之前的变化判断,即(1)图像中交点之前的温度升高是反应正向进行放热导致的,故 $\Delta H < 0$; (2)图像中交点之前的压强可认为是反应正向进行,气体的总物质的量增大所致,故 $(a+b) < m$ 。

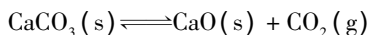
同理对(3)图像,根据反应X的百分含量变化特点可判断,在Q点之前反应是正向进行,直到到Q点时恰好达到平衡,因而Q点之后的变化才能运用勒夏特列原理分析得出正反应为放热反应。

由上可知,勒夏特列原理使用时首先要找到旧平衡状态,然后再分析外界改变的是哪一种条件。平衡之前的改变可以认为是反应在达到平衡状态的过程中自身引发的改变。

5. 对勒夏特列原理的用途误解

化学平衡无论如何移动,最终都会达到新的平衡状态,随之伴随着组分浓度、百分含量、压强大小、转化率等物理量的可能变化。

例3 在一定温度下,碳酸钙分解



达到平衡后,将真空密闭容器体积缩小为原来一半(温度不变),再次平衡后 CO_2 的浓度()。

- A. 增大为原来2倍
- B. 比原来大,但不到2倍
- C. 不变
- D. 减小

分析 此题答案在B、C之间出现争议。有人依据所学勒夏特列原理认为:在一定温度下,缩小体积则导致体系压强增大、 CO_2 浓度瞬间变大,使平衡将逆向移动来减弱体系压强、 CO_2 浓度增大,故再次平衡后“ CO_2 的浓度比原来大但不到2

倍”,即选B。有人根据平衡常数 $K_c = c(\text{CO}_2)$ 可知,温度不变时则 K_c 不变,则新平衡的 CO_2 浓度与原平衡时相同,故答案为C。为何出现此矛盾呢?

其实平衡移动方向与移动结果是两个不同的概念,移动方向仅是与外界改变的方向相反,属于过程阶段,而移动结果则是平衡状态时对应的各种物理量,这个结果可以是原状也可以出现变化。

二、勒夏特列原理重要性的体现

勒夏特列原理尽管来源于过去实际工业生产经验的总结,但随着时代的发展却越来越焕发出其科学活力及应用的广泛性。

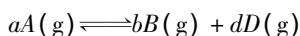
1. 勒夏特列原理具有普适性

科学研究的目的是从错综复杂的现象中找到其隐含的本质关系,进而用通俗易懂的文字或公式表达出来,所以科学不是为了追求复杂而故作深奥,而是为了简明扼要,用模型来体现。勒夏特列原理不但能运用于化学平衡,而且还适用于其他的平衡系统,如物理学上粒子之间的引力与斥力之间的均衡关系,物体的静止或匀速状态,电磁感应等;化学上离子键、共用电子对的稳定,溶液中各种平衡体系等;生物学上的生态平衡、种群平衡、元素或物质的循环系统等;医学上的免疫系统相对稳定性、内环境酸碱度、血液中红白细胞的相对稳定等;心理学上的情绪逆反、距离产生美等,都可以运用勒夏特列原理的观点去分析、去理解,都是平衡系统本身对外界因素影响的一种反映与调整,这种调整既可以完全恢复也可以部分恢复。突出勒夏特列原理的灵活运用,能够使学生感受到不同学科之间的共性与融合,形成完整的科学知识体系,利于培养学生学以致用、灵活迁移解答实际问题的能力。

2. 勒夏特列原理应用具有简洁性

问题分析或解答时,一般习惯于从宏观角度给予分析与研究,而勒夏特列原理具有得天独厚的宏观定性分析功能,因此突出其重要性,利于培养学生的宏观思维、整体思维及思维的简洁性。

例4 在温度、体积均一定条件下,容器中通入 $m \text{ mol } A$,发生反应



达到平衡后,再通入 $m \text{ mol } A$ 时,请判断平衡

移动的方向及平衡转化率如何变化?

分析 平衡中再通入 $m \text{ mol } A$ 时 A 浓度瞬间增大,故平衡一定正向移动。为了讨论方便,不妨先构建等温等容下的等同平衡,然后再在等温等压下把两个平衡体系加和,最后在等温等容条件下分析问题解答。

具体如图2所示。

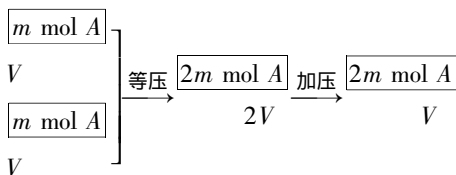


图2

在两个平衡体系加和过程中,因温度与压强不变,故平衡不发生移动,各组分浓度、转化率等物理量均无变化,但在加压下使体积由 $2V$ 恢复原状 V 时,则依据勒夏特列原理较易分析。

(1) 当 $a = (b + d)$ 时,平衡不移动, A 平衡转化率不变。

(2) 当 $a > (b + d)$ 时,平衡正向移动, A 平衡转化率变大。

(3) 当 $a < (b + d)$ 时,平衡逆向移动, A 平衡转化率变小。

假若运用浓度商与平衡常数大小关系来判断时,则需列三段式来计算(第1次平衡转化率为 x ,第2次平衡转化率为 y)。

第1次通入 $m \text{ mol } A$ 时,达到平衡时

	$aA(g) \rightleftharpoons bB(g) + dD(g)$		
起始量(mol)	m	0	0
变化量(mol)	mx	$\frac{mbx}{a}$	$\frac{mdx}{a}$
平衡量(mol)	$m - mx$	$\frac{mbx}{a}$	$\frac{mdx}{a}$

$$K = \frac{\left(\frac{mbx}{aV}\right)^b \left(\frac{mdx}{aV}\right)^d}{\left(\frac{m - mx}{V}\right)^a}$$

$$= \frac{m^{(b+d-a)} b^b d^d x^{(b+d)}}{a^{(b+d)} V^{(b+d-a)} (1-x)^a}$$

第2次通入 $m \text{ mol } A$ 时,重新达到平衡时

	$aA(g) \rightleftharpoons bB(g) + dD(g)$		
起始量(mol)	$2m$	0	0

变化量(mol)	$2my$	$\frac{2mby}{a}$	$\frac{2mdy}{a}$
平衡量(mol)	$2m - 2my$	$\frac{2mby}{a}$	$\frac{2mdy}{a}$

$$K = \frac{\left(\frac{2mby}{aV}\right)^b \left(\frac{2mdy}{aV}\right)^d}{\left(\frac{2m - 2my}{V}\right)^a}$$

$$= \frac{(2m)^{(b+d-a)} b^b d^d y^{(b+d)}}{a^{(b+d)} V^{(b+d-a)} (1-y)^a}$$

因 K 相等,故整理得 $\left(\frac{x}{y}\right)^{(b+d)} \cdot \left(\frac{1-y}{1-x}\right)^a = 2^{(b+d-a)}$,然后按 a 与 $(b + d)$ 的大小关系也能得出相同结论。

由上可知,分析平衡移动方向及平衡转化率大小关系等问题时,勒夏特列原理更简洁快速。

三、教学建议

1. 突出勒夏特列原理的科学性

勒夏特列原理尽管源自于经验总结,但现在已经通过数理逻辑推理可得,因而在教学中应淡化其是经验总结的教学意识,毕竟经验不是科学,是没有经过严密的逻辑推理证明的,可能存在意外情况。在教学中,从平衡常数与浓度商之间关系角度给予其定量分析与证明,以突出勒夏特列原理的科学性、逻辑性。

2. 修改当前勒夏特列原理内容的文字描述

勒夏特列原理只能用来判断平衡移动方向,没有判断移动结果的功能,所以把当前教材描述“改变影响化学平衡(浓度、压强、温度)的一个因素时,平衡将向减弱这种改变的方向移动”中“减弱”修改为“抵制”或“阻碍”,只不过是“抵制”或“阻碍”的结果大多数为减弱,个别为抵消(反应式只有一侧为气体的可逆反应符合)而已。

3. 突出勒夏特列原理使用的条件

任何真理都有一定的使用范围与条件,否则真理就变为谬论,同理勒夏特列原理也有自己的应用条件与范围。其只适用于平衡被浓度、压强或温度中的一个改变后的移动方向判断,与移动后的结果变化无必然关系。

滨州市教育科学“十三五”规划课题《基于学生核心素养培养下的化学教学设计研究》(编号:BJK13517-23)研究成果之一。