

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2023.03.016

探析一类具有“反”勒夏特列原理的可逆化学反应^①

蒋邦龙¹, 平静¹, 杨骏²

1. 西南大学附属中学校, 重庆 400700; 2. 西南大学化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 从定量的角度探析了一类难以用勒夏特列原理判断化学平衡移动方向的问题. 对于一类反应 $A+(h+k+1)B\rightleftharpoons hC+kD$, 在等温等压条件下以任意比例投料达到平衡后, 当 A 的物质的量分数小于 1/2, 再加入 A 后平衡会逆向移动, 发生“反”勒夏特列现象. 工业中合成氨的反应即是该类反应的一个应用实例. 利用基本化学原理和数学知识推导了“反”勒夏特列现象存在的原因, 有利于学生对化学平衡原理的理解; 另外还拓展了达到平衡后再加反应物平衡逆向移动的投料范围.

关键词: 等温等压; 平衡移动; “反”勒夏特列; 数学证明

中图分类号: G640

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2023)03-0120-05

Exploring a Class of Reversible Reactions with the “anti” Le Chatelier Principle

JIANG Banglong¹, PING Jing¹, YANG Jun²

1. High School Affiliated to Southwest University, Chongqing 400700, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: This paper quantitatively deduced a class of problems related to the moving direction of chemical equilibrium, and is also difficult to be judged by Le Chatelier's principle. For the kind of reaction $A(g)+(h+k+1)B(g)\rightleftharpoons hC(g)+kD(g)$, after the balance was achieved under any chemical feeding ratio in isothermal and isobaric process, the balance can move in the opposite direction after adding the reactant A(g) when the volume fraction of A(g) was less than 1/2, which is called “anti” Le Chatelier phenomenon. The synthetic ammonia reaction is an example of the application of this kind of reaction. The knowledge of basic chemical principles and mathematics was used to deduce the reason for the “Anti” Le Chatelier phenomenon, which was convenient for students to understand the chemical equilibrium principle. In addition, the feeding range has been expanded when the balance moves in the opposite direction after adding more reactants.

Key words: isothermal and isobaric process; movement of the balance; “anti” Le Chatelier; mathematical proof

在无机化学教学中, 为了确定可逆反应平衡移动的方向, 引入了勒夏特列原理, 但也有难以用勒夏特列原理判断平衡移动方向的情况. 如在合成氨的反应 $N_2+3H_2\rightleftharpoons 2NH_3, \Delta H<0$ 中, 在等温等压条件下, 化

① 收稿日期: 2022-07-24

基金项目: 重庆市 2022 年教育科学规划一般课题(K22YG110504).

作者简介: 蒋邦龙, 高级教师, 主要从事高中化学教学和竞赛培训的研究.

通信作者: 平静, 博士, 一级教师; 杨骏, 教授, 博士生导师.

学反应达到平衡后,再通入 N_2 , 体积增大, NH_3 和 H_2 的浓度都降低,为了减弱 NH_3 的浓度降低,平衡正向移动,符合勒夏特列原理;为了减弱 H_2 的浓度降低,平衡逆向移动,“不符合”勒夏特列原理,这样就产生了矛盾,到底是正向移动还是逆向移动?同理,在等温等压条件下,再通入 H_2 ,也会产生同样的矛盾。

上述疑问很难用勒夏特列原理解决,原因在于勒夏特列原理只是一个定性预测化学平衡移动的原理,存在一定的限制条件,有局限性.已有文献^[1-2]利用枚举法说明了在合成氨反应中存在“再加入反应物,平衡逆向移动”的现象.如何定量解决平衡移动方向的问题,需要利用缜密的数学证明.已有学者^[3-4]证明了在等温等压下 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 反应达平衡后,当 N_2 的物质的量分数 $\varphi_{N_2} \geq \frac{1}{2}$ 时再加入 N_2 ,平衡一定逆向移动;当 $\varphi_{N_2} < \frac{1}{2}$ 时再加入 N_2 ,平衡还可能逆向移动吗?另外,该结论可以推广到 $A + (h+k+1)B \rightleftharpoons hC + kD$ 这一类反应吗?

本文将用数学方法证明一类反应 $A + (h+k+1)B \rightleftharpoons hC + kD$,在等温等压条件下达到平衡后,再加入 A ,平衡可逆向移动,发生“反”勒夏特列现象.首先利用平衡态时压力平衡常数和平衡态时压力熵构建判断平衡移动方向的模型,然后推导出平衡逆向移动所需的反应物 A 的投料范围,最后将 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 看作是 $A + (h+k+1)B \rightleftharpoons hC + kD$ 的特殊例子($h=2, k=0$),验证在合成氨中也存在“反”勒夏特列现象.学生对化学平衡移动原理的深刻认识和理解,有利于提高学生的化学核心素养,也有利于后续学习其他化学学科和进行有关化学平衡的科研工作^[5-6].

1 用压力平衡常数(K_p)和压力熵(Q_p)的相对大小判断平衡移动方向

为了让推导过程易于理解,参考大学教材可使用压力平衡常数(K_p)和压力熵(Q_p)判断平衡移动方向^[7]. K_p 可以用平衡时各物质的分压计算得到,表示方法如下:对于一般的可逆反应 $mA + nB \rightleftharpoons hC + kD$,

在一定温度下, $K_p = \frac{p^h(C) \cdot p^k(D)}{p^m(A) \cdot p^n(B)}$,其中 $p(A), p(B), p(C), p(D)$ 分别表示平衡时各气体的分压.该常数只随温度的变化而变化,而不随浓度和压力的变化而变化.用压力平衡常数(K_p)和压力熵(Q_p)的相对大小也可判断平衡移动的方向,压力熵表示为 $Q_p = \frac{p^h(C) \cdot p^k(D)}{p^m(A) \cdot p^n(B)}$.

当 $Q_p < K_p$ 时,化学反应正向进行;当 $Q_p = K_p$ 时,化学反应达到平衡;当 $Q_p > K_p$ 时,化学反应逆向进行^[5].

2 用数学推理拓展发生逆向平衡移动的可逆反应类型

利用 K_p 和 Q_p 的相对大小可解决用勒夏特列原理解释不了的问题.对于一般的可逆反应 $A + (h+k+1)B \rightleftharpoons hC + kD$,在等温(T)等压(p)条件下达到平衡后,再加入 a mol A (图1),平衡可能正向移动、不移动或者逆向移动.具体情况如何,需计算比较 Q_p 与 K_p 的相对大小来加以判断.

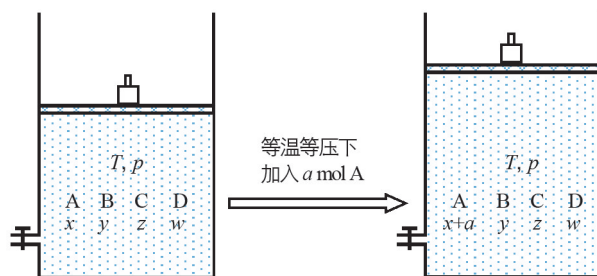


图1 等温等压下反应达平衡后再加入 a mol A

用两段式表示为: $A + (h+k+1)B \rightleftharpoons hC + kD$

平衡态/mol x y z w

新状态/mol $x+a$ y z w

其中 x, y, z, w 和 a 均为正数.

在平衡态时,

$$p(\text{A}) = \frac{x}{x+y+z+w}p, \quad p(\text{B}) = \frac{y}{x+y+z+w}p,$$

$$p(\text{C}) = \frac{z}{x+y+z+w}p, \quad p(\text{D}) = \frac{w}{x+y+z+w}p,$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{z}{x+y+z+w}p\right)^h \left(\frac{w}{x+y+z+w}p\right)^k}{\left(\frac{x}{x+y+z+w}p\right) \left(\frac{y}{x+y+z+w}p\right)^{1+h+k}}$$

在新状态时,

$$p'(\text{A}) = \frac{x+a}{x+a+y+z+w}p, \quad p'(\text{B}) = \frac{y}{x+a+y+z+w}p,$$

$$p'(\text{C}) = \frac{z}{x+a+y+z+w}p, \quad p'(\text{D}) = \frac{w}{x+a+y+z+w}p,$$

$$Q_p = \frac{\left(\frac{z}{x+a+y+z+w}p\right)^h \left(\frac{w}{x+a+y+z+w}p\right)^k}{\left(\frac{x+a}{x+a+y+z+w}p\right) \left(\frac{y}{x+a+y+z+w}p\right)^{1+h+k}}$$

当 $Q_p > K_p$ 时,

$$\frac{\left(\frac{z}{x+a+y+z+w}p\right)^h \left(\frac{w}{x+a+y+z+w}p\right)^k}{\left(\frac{x+a}{x+a+y+z+w}p\right) \left(\frac{y}{x+a+y+z+w}p\right)^{1+h+k}} > \frac{\left(\frac{z}{x+y+z+w}p\right)^h \left(\frac{w}{x+y+z+w}p\right)^k}{\left(\frac{x}{x+y+z+w}p\right) \left(\frac{y}{x+y+z+w}p\right)^{1+h+k}} \Rightarrow$$

$$\frac{(x+a+y+z+w)^{1+h+k+1-h-k}}{x+a} > \frac{(x+y+z+w)^{1+h+k+1-h-k}}{x} \Rightarrow$$

$$\frac{(x+a+y+z+w)^2}{x+a} > \frac{(x+y+z+w)^2}{x} \Rightarrow$$

$$(x+a+y+z+w)^2 x > (x+a)(x+y+z+w)^2 \Rightarrow$$

$$(x+y+z+w)^2 x + 2a(x+y+z+w)x + a^2 x > x(x+y+z+w)^2 + a(x+y+z+w)^2 \Rightarrow$$

$$2(x+y+z+w)x + ax > (x+y+z+w)^2 \Rightarrow$$

$$a > \frac{(x+y+z+w)^2 - 2x(x+y+z+w)}{x} = \frac{(x+y+z+w)(y+z+w-x)}{x} \quad (1)$$

I. 当 $y+z+w \leq x$ 时, 即平衡时 $\varphi_A \geq \frac{1}{2}$, (1)式恒成立, 即 $Q_p > K_p$, 在 $y+z+w \leq x$ 的情况下

$\left(\varphi_A \geq \frac{1}{2}\right)$ 恒成立, 平衡一定逆向移动.

II. 当 $y+z+w > x$ 时, 即 $\varphi_A < \frac{1}{2}$, 且 $a > \frac{(x+y+z+w)(y+z+w-x)}{x}$, 此时 $Q_p > K_p$, 平衡逆向移动.

同理可推出以下另外两种情况.

III. 当 $y+z+w > x$ 时, 即 $\varphi_A < \frac{1}{2}$, 且 $a = \frac{(x+y+z+w)(y+z+w-x)}{x}$, 此时 $Q_p = K_p$, 平衡不移动.

IV. 当 $y+z+w > x$ 时, 即 $\varphi_A < \frac{1}{2}$, 且 $a < \frac{(x+y+z+w)(y+z+w-x)}{x}$, 此时 $Q_p < K_p$, 平衡正向移动.

综上, 对于一般的可逆反应 $A + (h+k+1)B \rightleftharpoons hC + kD$, 在等温 (T) 等压 (p) 条件下达到平衡时有 x mol A, y mol B, z mol C 和 w mol D, 再通入 a mol A, 当 φ_A 和 a 处于如图 2 所示的①区域, 平衡逆向移动. 另外, 发现当 φ_A 和 a 的值处于②区域, 此时 $\varphi_A < \frac{1}{2}$ 且 $a > \frac{(x+y+z+w)(y+z+w-x)}{x}$, 平衡依

然逆向移动, 扩大了再加反应物平衡逆向移动的投料范围. 研究发现表 1 中的反应都符合上述结论, 从而拓宽了该结论的应用范围.

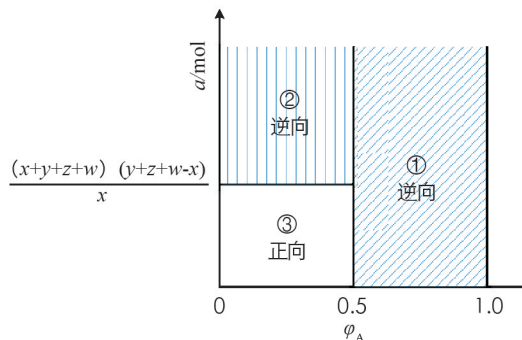


图 2 平衡逆向移动需再加入反应物 A 的投料范围

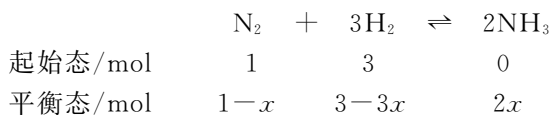
表 1 $A+(h+k+1)B \rightleftharpoons hC+kD$ 平衡的移动方向

反应类型	h	k	等温等压下, 平衡移动方向
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	2	0	再加入 N_2 , 若处于图 2 中①和②, 则平衡逆向移动.
$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	1	0	再加入 CO , 若处于图 2 中①和②, 则平衡逆向移动.
$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	1	1	再加入 CO , 若处于图 2 中①和②, 则平衡逆向移动.
$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	1	1	再加入 CO_2 , 若处于图 2 中①和②, 则平衡逆向移动.
$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	1	2	再加入 CO_2 , 若处于图 2 中①和②, 则平衡逆向移动.
$CS_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2S$	1	2	再加入 CS_2 , 若处于图 2 中①和②, 则平衡逆向移动.

表 1 中各反应在等温(T)等压(p)条件下达到平衡后, 再加入 A, 当处于图 2 中①和②区域, 化学平衡逆向移动, 出现“反”勒夏特列原理的现象. 这与文献[8]中提到“存在反常的勒夏特列原理”一致, 只不过文献中并没有归纳出更多例具体反应, 也没有推导出“违背”勒夏特列原理所需反应物的投料范围. 实际上再加入 A, A 的物质的量分数较大时, 一方面由于体积变大使得 B 的分压减小, 而 B 的化学计量数较大, 使得 B 分压下降的影响较大, 从而使平衡逆向移动; 另一方面, A 投料时浓度较大, 大到一定程度时, 受限于 B 浓度下降, A 不能再转化成产物. 虽表面上与勒夏特列原理“相悖”, 但实际上与勒夏特列原理相符.

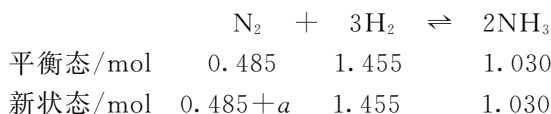
3 在工业合成氨中的应用

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 可看作是一类反应 $A+(h+k+1)B \rightleftharpoons hC+kD$ 中的特殊例子($h=2, k=0$). 根据文献[9]得出的工业合成氨条件为投料比 $n(N_2) : n(H_2) = 1 : 3$ 、温度 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 、压强 $10 \sim 30\text{ MPa}$. 根据文献数据[7]计算得到合成氨反应在 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $K_p^\ominus = 1.56 \times 10^{-4}$. 设压强为 20 MPa , 加入 $1\text{ mol } N_2$ 和 $3\text{ mol } H_2$, 列出以下的两段式:



$$\text{根据 } K_p^\ominus = K_x \left(\frac{20\text{ MPa}}{1 \times 10^5\text{ Pa}} \right)^{-2} = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x} \right)^2}{\left(\frac{1-x}{4-2x} \right) \left(\frac{3-3x}{4-2x} \right)^3} \left(\frac{20 \times 10^6}{1 \times 10^5} \right)^{-2} = 1.56 \times 10^{-4}, \text{ 计算得到 } x=0.515, \text{ 再}$$

加入 $a\text{ mol } N_2$, 平衡态和新状态表示为:



平衡态时 N_2 的物质的量分数 $\varphi_{N_2} = \frac{0.485}{2.97} = 0.163 < \frac{1}{2}$, 故工业合成氨中不存在 $\varphi_{N_2} \geq \frac{1}{2}$, 即不存在图

3 中①区域. 根据一类反应 $A+(h+k+1)B \rightleftharpoons hC+kD$ 的结论可推出工业合成氨中存在的 3 种可能性.

$$\text{I. } \varphi_{\text{N}_2} < \frac{1}{2}, a > \frac{(x+y+z)(y+z-x)}{x} = \frac{(0.485+1.455+1.030)(1.455+1.030-0.485)}{0.485} = 12.2,$$

此时 $Q_p > K_p$, 平衡逆向移动.

$$\text{II. } \varphi_{\text{N}_2} < \frac{1}{2}, \text{ 且 } a = \frac{(x+y+z)(y+z-x)}{x} = 12.2, \text{ 此时 } Q_p = K_p, \text{ 平衡不移动.}$$

$$\text{III. } \varphi_{\text{N}_2} < \frac{1}{2}, \text{ 且 } a < \frac{(x+y+z)(y+z-x)}{x} = 12.2, \text{ 此时 } Q_p < K_p, \text{ 平衡正向移动.}$$

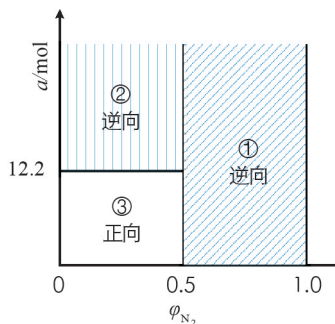


图 3 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 平衡后反应逆向移动需再加入反应物的 N_2 投料范围

因此, 在 460°C , 20 MPa 下, 加入 1 mol N_2 和 3 mol H_2 达到平衡后, 当再加入 N_2 的量大于 12.2 mol , 平衡逆向移动. 即工业中合成氨反应时不能只增加 N_2 的投料使平衡正向移动, 因为还存在当再加入 N_2 的物质的量 $a > 12.2\text{ mol}$ 时, 平衡会逆向移动, 存在“反”勒夏特列现象. 故一类反应 $\text{A} + (h+k+1)\text{B} \rightleftharpoons h\text{C} + k\text{D}$ 的结论也适用于特殊例子 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ($h=2, k=0$).

4 结论

本文讨论了在 $\text{A} + (h+k+1)\text{B} \rightleftharpoons h\text{C} + k\text{D}$ 一类反应中, 在等温(T)等压(p)条件下以任意比例投料达到平衡后, 当 $\varphi_{\text{A}} \geq 1/2$ 时, 无论再加入 A 的物质的量 a 为多少, 平衡一定逆向移动; 还发现当 $\varphi_{\text{A}} < 1/2$ 且 $a > \frac{(x+y+z+w)(y+z+w-x)}{x}$ 时, 平衡也是逆向移动, 拓宽了再加反应物使平衡逆向移动的投料范围. 该“反”勒夏特列原理的结论适用于很多常见反应, 包括 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. 实际上由于体积增大导致 B 的浓度下降, 限制了 A 再转化成产物, 并且 B 的化学计量数较大, 在压力熵的表达式中影响更大, 为了减弱 B 的分压影响, 平衡逆向移动, 故本质上与勒夏特列原理相符. 通过对一类具有“反”勒夏特列原理的可逆反应 $\text{A} + (h+k+1)\text{B} \rightleftharpoons h\text{C} + k\text{D}$ 的深入探析, 可增强学生的探究意识, 打破思维定式, 有利于“变化观念和平衡思想”素养的培养, 也利于后续其他化学学科的学习.

参考文献:

- [1] 韩江涛. 恒温恒压下勒夏特列原理的应用 [J]. 化学教育, 2007(3): 58-59.
- [2] 汤伟, 张茹英. 新课标下对勒夏特列原理的再探讨——由 2011 年浙江省一道化学竞赛试题引起的思考 [J]. 中学化学教学参考, 2011(9): 56-57.
- [3] 王颖霞. 勒夏特列原理与合成氨的平衡移动 [J]. 大学化学, 2009, 24(5): 75-80.
- [4] 王延广. 恒温恒压下合成氨反应平衡移动的讨论 [J]. 化学教与学, 2018(7): 54-56.
- [5] 蒋益敏, 申伟, 何荣幸. 实验教学中弛豫法测定反应速率常数的研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2021, 46(5): 190-194.
- [6] 陈香, 甘利华. 甲烷高温热解制备乙炔的理论研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(3): 141-150.
- [7] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 等. 无机化学(上册) [M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [8] 韦锋. 对几例试图证伪勒夏特列原理题的解读 [J]. 中学化学教学参考, 2021(9): 89-92.
- [9] 刘化章. 传统合成氨工业转型升级的几点思考 [J]. 化工进展, 2015, 34(10): 3509-3520.