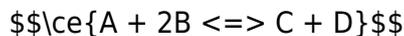


【选修1第40页1】勒夏特列原理与平衡常数的恩怨情仇

改变浓度

根据勒夏特列原理，反应应向减弱外界条件影响的方向移动。假设现在有一个恒温体系中达到平衡的反应



如果我们减小C的浓度，平衡会向右移动来减弱C的浓度减小带来的影响。

这个反应的平衡常数如下

$$K = \frac{c(\text{C}) \cdot c(\text{D})}{c(\text{A}) \cdot c(\text{B})^2}$$

我们知道，如果不改变温度，平衡常数是不会改变的。那既然平衡向右移动，生成物的浓度应该增大，为什么平衡常数不会增大呢？

我们可以反过来考虑。

我们假设平衡常数不变（实际也是这样，因为平衡常数是温度的函数，只有温度变化平衡常数才会变化）。当我们减小C的浓度时， K 的分子会减小，这样会改变 K 的值。而 K 的值不改变，那么C和D的浓度要增大，而A和B的浓度会减小，直至 K 达到之前的值。这个过程中，平衡向右移动，而平衡常数没有变。

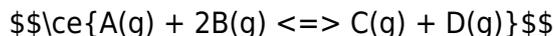


可以简单的认为，平衡右移是为了保持平衡常数不变。

改变压强

我们要讨论的是纯气相反应，因此将会使用分压平衡常数代替平衡常数。分压平衡常数请参见[这一页](#)

我们看一下刚刚的恒温体系中的反应



这个反应的左边与右边的分子数比为3:2，如果我们增大压强，根据勒夏特列原理，平衡将向气体分子数减小的方向移动，即向右移动，与上述结果相符。

我们知道，如果不改变温度，平衡常数是不会改变的。

我们可以写出这个反应的分压平衡常数

$$K_p = \frac{(x_{\text{C}} \cdot P) \cdot (x_{\text{D}} \cdot P)}{(x_{\text{A}} \cdot P) \cdot (x_{\text{B}} \cdot P)^2}$$

约分得

$$K_p = \frac{x_{\text{C}} \cdot x_{\text{D}}}{x_{\text{A}} \cdot x_{\text{B}}^2 \cdot P}$$

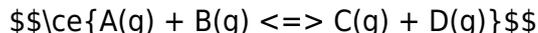
如果压强增大会发生什么呢？

现在温度没有改变，平衡常数没有改变，因此 x_{C} 和 x_{D} 会增大，而 x_{A} 和 x_{B} 会减小，以使平衡常数不变。在这个过程中，平衡右移，这与勒夏特列原

理的预测相符。

如果反应两边的分子数相等呢？

对于如下恒温体系中的反应



分压平衡常数为

$$K_p = \frac{x_{\text{C}} \cdot x_{\text{D}}}{x_{\text{A}} \cdot x_{\text{B}}}$$

我们发现，这个反应的分压平衡常数中没有 P 因而无论压强如何变化，对分压平衡常数没有任何影响，反应物与生成物的浓度也不需要为了保证分压平衡常数不变而改变，平衡也不会移动。

改变温度

反应平衡常数会随温度的变化而变化。对于如下反应



K_p 的表达式为

$$K_p = \frac{P(\text{HI})^2}{P(\text{H}_2) \cdot P(\text{I}_2)}$$

两个温度下该反应 K_p 的值为

温度	K_p
500K	160
700K	54

可以发现，随着温度升高，分压平衡常数的值减小。这是一个放热反应，根据勒夏特列原理，若升高温度，平衡会向左移动。（为什么？请参见[这一页](#)）

对于这个反应，温度升高，分压平衡常数减小，为了符合这种变化趋势 $P(\text{HI})$ 会减小 $P(\text{H}_2)$ 和 $P(\text{I}_2)$ 会增大，平衡向左移动，这与勒夏特列原理的预测相符。

结语

据上面的分析与计算，在大多数情况下根据平衡常数定量分析和根据勒夏特列原理定性分析的结果是一样的。我们可以这样认为，平衡常数是本质，勒夏特列原理是表象。可以说，平衡移动与物质的浓度变化是为了与平衡常数的变化趋势相符，是准确的定量关系，而勒夏特列原理只是根据上述定量关系而造成的实际平衡移动总结出的适用于大多数情况的经验规律，并不是定理。

但是哪个简单一些呢？显然是定性分析。而定量分析的结果通常是最准确的，勒夏特列原理在一些情况下是不可以使用的（请参见[这一页](#)），这个时候只能选用定量分析。

参考资料

<https://www.chemguide.uk/physical/equilibria/change.html>

From:

<https://wiki.chemview.net/> - 化学笺集Wiki

Permanent link:

<https://wiki.chemview.net/physical/b10401>

Last update: **2023/10/20 13:48**

