

【选修1第40页2】勒夏特列原理的适用条件

《化学辞典》中勒夏特列原理的表述如下：

当均相平衡体系所处的条件（温度、压力、组成等）中某一个条件发生改变时，体系将离开原来的平衡态，向着减弱这种变化的方向移动。



这里的“改变压强”，指的并不是简单的“改变气体压强”，而是“体系的总压变化，而造成体系中各物质的分压按比例地同时变化”这样的一个“外部反应条件改变”。

必须只有一个变量改变

应用勒夏特列原理的第一个条件是只能有一个变量改变，因为如有两个变量有时会与定量规律预言的方向相反。

例 下列不能用勒夏特列原理解释的是

A□合成氨工厂通常采用20 MPa~50 MPa压强，以提高原料的利用率

B□合成氨时有下列平衡 $\ce{N2 + 3H2 <=> 2NH3}$ □在恒温恒压条件下充入一定量的氮气，反应逆向移动

C□合成三氧化硫过程中使用过量的氧气，以提高二氧化硫的转化率

D□阴暗处密封有利于氯水的储存

【答案□B

【解释】可以通过计算充入氮气后 Q 与 K 的关系判断反应移动方向。因为物质浓度和原有气体的分压两个变量均发生了改变，因此不能使用勒夏特列原理。

改变的条件必须对平衡有影响

应用勒夏特列原理的第二个条件是改变的条件对化学平衡有影响□

例 下列不能用勒夏特列原理解释的是（双选）

A□溴水中有下列平衡 $\ce{Br2 + H2O <=> HBr + HBrO}$ □当加入 $\ce{AgNO3}$ 溶液后溶液颜色变浅

B□合成氨工业中使用铁触媒做催化剂

C□合成 $\ce{NH3}$ 反应，为提高 $\ce{NH3}$ 的产率，理论上应采取低温度的措施

D□对 $\ce{2HI(g) <=> H2(g) + I2(g)}$ 体系加压，体系颜色变深

【答案□BD

【解释】合成氨工业中使用铁触媒做催化剂，催化剂只改变速率不影响平衡，因此不能使用勒夏特列原理。

对 $\text{2HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$ 体系加压，平衡不移动，体系颜色变深是因为体积减小，浓度增大，不能使用勒夏特列原理解释。

体系必须为均相体系

应用勒夏特列的第三个条件是反应体系为均相体系，即全部物质只能为固、液或气中的一种状态，若体系有两种及以上状态的物质则不能使用勒夏特列原理。

例 下列事实不能用勒夏特列原理解释的是

A□新制氯水光照下颜色变浅

B□ CaCO_3 不溶于水，但溶于盐酸

C□向 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴入浓硫酸，橙色加深

D□已知恒温体系中存在如下平衡 $\text{NH}_2\text{COONH}_4\text{(s)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ □缩小容器的容积，体系压强不变

【答案】D

【解释】该反应体系并不是均相体系，不能使用勒夏特列原理。压强变化的计算过程请参见[这一页](#)□



“均相”针对的是参加反应的物质，因此水溶液中无水参加的反应体系也可认为是“均相体系”。

结语

为什么会有这些局限呢？是因为勒夏特列原理是根据大量事实总结而来的，并不适用所有的反应。若超出了局限范围，反应可能会因各种原因而不符合勒夏特列原理的预测。

由于勒夏特列原理的局限过多，有人提出了下面的说法：

一个稳定平衡的均相 PVT 封闭体系，当它与外界进行热力学相互作用时，起初只允许体系的某单一热力学量改变，体系将会离开原平衡态，此时体系中必然激发起一种热力学过程，促使体系向减弱所进行的那种热力学作用的方向转移，直到达到完全抵消那种作用的新平衡为止。

而高中阶段有关勒夏特列原理的题目几乎都是按照上面描述的框架出的，使得我们认为勒夏特列原理是没有限制的。

《化学辞典》中“勒夏特列原理”词条的末尾写道：

近百年来，勒夏特列原理的局限性预示其行将退出历史舞台。

事实上，在很早之前就有人指出过勒夏特列原理的局限性，那我们为什么还要在教材中介绍勒夏特列原理呢？

或许是因为用一个大多时候正确的理论去定性分析，总会比一个个算平衡常数简单一些。

化学家鲍林说道：

了解勒夏特列原理后，可以由此思考任何化学平衡问题，并可以通过简单的论据对反应移动进行定性的解释。大部分人毕业后，可能忘记了所有与化学平衡有关的数学方程式，但还能记住勒夏特列原理。

From:

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

Permanent link:

<https://wiki.chemview.net/physical/b10402>

Last update: **2023/10/20 21:39**

