

# 物理化学课程中真实气体的逸度因子对平衡移动的影响

林洁丽 李杰森

(佛山科学技术学院环境与化学工程学院化学工程系, 广东 佛山 528000)

**摘要:** 当改变气相反应的条件时, 用勒夏特列原理判断平衡移动方向是较快较简单的定性分析方法, 而对于真实气体的反应, 因逸度因子与温度和气压有关, 需要用浓度商与平衡常数的关系或通过计算摩尔反应吉布斯自由能的方法来判断是更准确的方法。本文以教材习题为例, 分析三种判断方法如何判断真实气体反应的平衡移动方向, 指出计算逸度因子时需要考虑不同时刻的温度和气压变化, 说明逸度因子对平衡移动的影响。

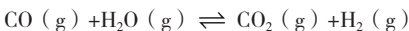
**关键词:** 真实气体; 逸度因子; 勒夏特列原理; 平衡常数; 平衡移动

发生化学变化的过程, 常常是一个动态过程, 最终处在平衡状态。我们习惯称其为化学平衡。化学平衡是在一定条件下建立起来的一种平衡, 当体系中的温度、压强、浓度等条件改变时, 化学平衡将发生移动。在高中化学教材中, 判定化学平衡移动方向时用到三个判据, 分别是勒夏特列原理、平衡常数与浓度商的定量比较及吉布斯自由能变化。勒夏特列 (H.L.L. Chatelier) 分别于 1884 年和 1888 年两次发表了化学平衡移动原理内容。其本质是基于万物的惯性, 反映化学平衡体系受外界影响时的自我补偿和调节功能, 目的是“减弱”外界因素的影响, 因而能帮助我们定性判断化学平衡移动方向。与此高度契合的例子如运动学的惯性定律、电磁学的“楞次定律”、物理变化中的相变、人体的免疫系统。但当影响因素造成的变化条件不是单个时, 用它无法给出准确的判断, 此时需要定量的判断方法。可以通过计算影响因素发生时刻的体系浓度商  $Q_c$ , 与之前平衡状态时的平衡常数进行比较, 或者直接计算体系的摩尔反应吉布斯自由能  $\Delta_r G_m$ 。当  $Q_c < K$  或  $\Delta_r G_m < 0$  时, 反应向生成物方向移动; 反之, 反应向反应物方向移动; 当  $Q_c = K$  或  $\Delta_r G_m = 0$  时, 反应仍处于平衡。对于有气体参加的反应, 在计算这些物理量时会涉及到气体浓度或压强, 这就用到气体的状态方程, 理想气体和真实气体所满足的状态方程略有不同, 因此计算时需要特别注意。本文通过案例分析真实气体的逸度因子对反应的平衡移动的影响。

## 1 案例分析

在大学《物理化学》课程的教材中, 遇到如下习题题目:

在 600℃、100kPa 时下列反应达到平衡:



现在把压力提高到  $5 \times 10^4$  kPa, 问:

(1) 若各气体均视为理想气体, 平衡是否移动?

(2) 若各气体的逸度因子分别为

$\varphi_{\text{CO}_2} = 1.09, \varphi_{\text{H}_2} = 1.10, \varphi_{\text{CO}_2} = 1.20, \varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.75$  与理想气体反应相比, 平衡向哪个方向移动?

### 1.1 理想气体情形

根据勒夏特列原理判断平衡不移动。因总压增加时, 体系为了克服变化向能够使总压降低的方向移动, 即向气体体积数减小方向移动, 而该反应气体体积数不变, 因此平衡不移动。

根据定量分析法, 先假设体系初始平衡时总压为  $p_0$  kPa, 改变时刻的总压设为  $p$  kPa, 物质摩尔分数用表示  $y_B$ , 则标准平衡常数为  $K^\ominus$ :

$$\textcircled{1} K^\ominus = \prod_B \left( \frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{y_B \cdot p_0}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \frac{y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}$$

式中表示体系的物质组成成分  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ ;  $p_B^{\text{eq}}$ ;  $p^\ominus$  表示平衡时各气体分压; 表示气体标准状态的气压, 即 100 kPa;  $\nu_B$  的绝对值对应化学反应方程 B 物质的计量系数, 反应物取负数, 生成物取正数。计算浓度商时用气压表示, 称为气压商, 即  $Q_p = Q_c$ , 在改变气压时刻, 其大小为:

$$\textcircled{2} Q_p = \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{y_B \cdot p}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \frac{y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}$$

式中  $p_B$  表示改变时刻的各气体分压。显然有  $Q_p = K^\ominus$ , 因此平衡不移动。

根据摩尔反应吉布斯自由能判据, 则计算体系的  $\Delta_r G_m$ :

$$\textcircled{3} \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q_p = RT \ln \frac{Q_p}{K^\ominus}$$

式中  $\Delta_r G_m^\ominus$  表示标准状态下的摩尔反应吉布斯自由能,  $R$ 、 $T$  分别表示气体摩尔常数、温度。因  $Q_p = K^\ominus$ , 有  $\Delta_r G_m = 0$ , 故平衡不移动。

综上所述, 利用三个判据, 都得出增压时理想气体平衡不移动结论。

### 1.2 真实气体情形

真实气体的标准平衡常数、气压商、摩尔反应吉布斯自由能这三个物理量的下角加符号  $f$  表示区别于理想气体情形, 分别为:  $K_f^\ominus$ 、 $Q_f$  (也叫逸度商)、 $\Delta_r G_{m,f}$ 。它们的计算公式分别如④、⑤、⑥所示。

$$\textcircled{4} K_f^\ominus = \prod_B \left( \frac{f_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{\varphi_B^{\text{eq}} p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{\varphi_B^{\text{eq}} y_B p_0}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B (\varphi_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \cdot \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = K^\ominus \cdot K_\varphi^\ominus$$

$$\textcircled{5} \Delta_r G_{m,f} = RT \ln \frac{Q_f}{K_f^\ominus} = RT \ln \frac{K_\varphi^t K^\ominus}{K_\varphi^\ominus K^\ominus} = RT \ln \frac{K_\varphi^t}{K_\varphi^\ominus} = RT \ln 1.34 > 0$$

$$\textcircled{6} Q_f = \prod_B \left( \frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{\varphi_B p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{\varphi_B y_B p}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B (\varphi_B^t)^{\nu_B} \cdot \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = K_\varphi^t \cdot K^\ominus$$

式中,  $f_B^{\text{eq}}$  表示平衡时逸度;  $f_B$  表示某时刻逸度,  $f_B = \varphi_B p_B$ ;  $\varphi_B$ 、 $K_\varphi$  分别表示逸度因子、逸度函数, 有上标“0”“t”分别表示初始时刻、改变时刻的值, 它们关系是:

$$K_\varphi^0 = \prod_B (\varphi_B^0)^{\nu_B}, \quad K_\varphi^t = \prod_B (\varphi_B^t)^{\nu_B}$$

#### 1.2.1 常规做法

根据教材配套的解题指南, 真实气体的标准平衡常数为:

$$\textcircled{7} K_f^\ominus = \prod_B \left( \frac{f_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{\varphi_B^{\text{eq}} p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B (\varphi_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \cdot \prod_B \left( \frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = K_\varphi^\ominus \cdot K^\ominus$$

式中,  $K_\varphi^\ominus = \prod_B (\varphi_B^{\text{eq}})^{\nu_B}$ , 是题意给的逸度因子数值;  $K_\varphi^t = \prod_B (\varphi_B^t)^{\nu_B}$ 。

因温度不变时, 平衡常数也不变, 因此当  $K_\varphi^t > 1$  时, 要保持  $K_f^\ominus$  不变, 则  $K_\varphi^t$  需要变小, 平衡向反应物方向移动, 同理分析当  $K_\varphi^t < 1$  时, 平衡向生成物方向移动。

$$\textcircled{8} K_\varphi = \prod_B (\varphi_B)^{\nu_B} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \cdot \varphi_{\text{H}_2}}{\varphi_{\text{CO}} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1.09 \times 1.10}{1.20 \times 0.75} = 1.33 > 1$$

由式⑦和⑧可以判断平衡向反应物方向移动。

1.2.2 新做法

题意给的逸度因子值，如果理解成是初始时刻的值，则  $K_{\phi}^0 = 1.33$ ，代入式④得到该时刻的标准平衡常数： $K_f^0 = 1.33K^0 > K^0$ 。因无法知道改变时刻的逸度商  $Q_f$ ，无法解题，可见不能理解成初始时刻的逸度因子值。如果理解成是增压时刻的值，则  $K_{\phi}^1 = 1.33$ ，代入式⑤得到改变时刻的逸度商  $Q_f = 1.33K^0 > K^0$ ，跟理想气体相比，假设真实气体初始时  $K_f^0 \approx K^0$ （从表1数据可以证实成立），温度不变时， $K_f^0$  也不变，从而平衡向反应物方向移动。

2 新思考

当改变化学反应条件时，原平衡体系要么不移动要么向某方向移动，不存在跟哪个体系相对比而发生移动的说法。因此问“与理想气体相比，真实气体的平衡会向哪移动？”容易让人感觉费解，改为问：“真实气体的平衡会向哪移动？”更容易让人好理解。

2.1 勒夏特列原理判断结果

根据勒夏特列原理，分析如 1.1 一样，对于真实气体体系，可判断平衡不移动。

2.2 比较逸度商与平衡常数判断结果

由于考虑到逸度因子不仅与温度有关，还与气压有关，所以当体系状态的总压增加时，各气体逸度因子会随分压变化而变化，所以式④和式⑤的逸度函数关系无法确定，从而无法确定  $Q_f$  与

$K_f^0$  的关系。第 1.2.1 节用意给的逸度因子求逸度函数计算平衡常数，等于默认题意给的逸度因子对应新平衡状态时的值，这是不够妥当的。除非默认逸度因子在初始时刻、改变时刻、新平衡状态时刻下一致，或者忽略逸度因子受气压影响，此时由式④和式⑤有： $K_{\phi}^0 = K_f^1$ ，从而有  $K_f^0 = Q_f$ ，结果是平衡不移动，跟第 1.2.1 节给的结果矛盾。可见三种时刻的逸度函数因各气体的逸度因子受气压的影响不同而不等，从而无法判断移动否，与勒夏特列原理判断结果不一致，这是因为变化条件是多个时不能用后者判断。当体系总压改变时，因理想气体各分压变化一致，可以认为变化条件是一个，但真实气体各分压变化不一致，即便一致还要考虑到其逸度因子随气压变化的程度不一样，例如有的气体的逸度因子变大，此时它的响应是要减小，而有的气体的逸度因子变小，对应的响应是要增加。不同的变化趋势对体系的影响已经不是一个变化条件能够说明的，需要多个条件，所以真实气体不适合用勒夏特列原理判断平衡移动，故第 2.1 节的结论不正确。

根据路易斯-兰德尔（Lewis-Randall）逸度规则和普遍化逸度因子图（如牛顿图）查出各真实气体组分在题意给定的气压和温度下的逸度因子。反应涉及到的四种气体参数如表 1 所示，其中  $T_c$ 、 $p_c$ 、 $T_r$ 、 $p_r$  分别表示临界温度、临界气压、对比温度和对比气压， $T_r = T/T_c$  和  $p_r = p/p_c$ ，适用于气体  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}$ ；而对  $\text{H}_2$  有： $T_r = T/(T_c + 8\text{K})$  和  $p_r = p/(p_c + 0.8\text{MPa})$ 。其中  $T = 873.15\text{K}$ ，初始时刻和改变时刻  $p$  分别为 100、 $5 \times 10^4\text{kPa}$ 。

表 1 时，四种气体不同时刻的参数和逸度因子

气体	临界温度 $T_c/\text{K}$	临界气压 $p_c/\text{MPa}$	初始时刻			改变时刻		
			$T_r$	$p_r$	$\phi$	$T_r$	$p_r$	$\phi$
$\text{CO}_2$	304.13	7.375	2.871	0.014	1.01	2.871	6.780	1.09
$\text{H}_2$	33.23	1.297	21.178	0.048	1.01	21.178	23.844	1.15
$\text{CO}$	132.91	3.499	6.569	0.029	1.01	6.569	14.290	1.25
$\text{H}_2\text{O}$	647.14	22.06	1.349	0.005	1.01	1.349	2.267	0.75

将表 1 数据代入式④和⑤得到： $K_f^0 = K^0$ 、 $Q_f = 1.34 K^0$ ，可见， $Q_f > K_f^0$  平衡向反应物方向移动。将表 1 改变时刻的逸度因子与题意的逸度因子进行比较，可以认为题意的值是改变时刻的，也可以认为是达到新平衡状态时的值（此时才能说明第 1.2.1 节计算的合理性）。

2.3 摩尔反应吉布斯自由能判断结果

由式④和式⑤决定的和，代入式⑥得到：

$$\Delta_r G_{m,f} = \Delta_r G_{m,f}^{\ominus} + RT \ln Q_f = -RT \ln K_f^{\ominus} + RT \ln Q_f = RT \ln \frac{Q_f}{K_f^{\ominus}} = RT \ln \frac{K_{\phi}^t}{K_{\phi}^0}$$

因此平衡向反应物方向移动。

3 结论

根据案例分析，利用勒夏特列原理判断化学平衡移动方向时，一定要注意其适用条件，改变的外界因素对体系的影响条件只能是一个也就是只能有一个相同的影响趋势时，才能用该原理判断。如果不是，则需要通过比较变化时刻的体系浓度商（真实气体对应的浓度商也叫逸度商）与体系的标准平衡常数的大小来判断。特别对于真实气体的反应，要注意的是气体的逸度因子随温度和

气压而变化，当改变的外界因素与温度或气压有关时，在计算不同时刻的逸度函数时需要加以区别，否则容易产生错误的分析和结果。

参考文献：

[1] 莫琼. 平衡常数的延伸与妙用 [J]. 百科论坛, 2018 (23): 766-767.  
 [2] 天津大学物理化学教研室. 物理化学 (上册, 第 6 版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2017, 160-236.  
 [3] 冯霞, 陈丽, 朱荣娇. 物理化学解题指南 (第 3 版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2018.  
 [4] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学 (第 2 版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.

作者简介: 林洁丽 (1974-), 女, 广西陆川人, 博士, 副教授, 从事物理化学、心理学等交叉学科的相结合技术的教学与研究。