

对运用“等效平衡思想”分析物质转化率的思考

黑龙江省牡丹江市第一高级中学 157000 王宇琦

建模思想是高中化学常见思想,等效平衡思想是建模思想的典型实例。运用建模思想,建立等效平衡,分析条件(浓度、压强、温度)变化对等效平衡的影响,很容易判断各气体体积分数的变化情况,但用此方法判断物质的转化率变化情况很容易出现问题。当初始物质填料相同时,可以应用等效平衡理论判断物质转化率变化情况;而初始物质填料不同时,用此方法则很容易犯错。本文解析两例高中常见的化学平衡试题来进行说明。

例 1 在恒温恒容下,向密闭容器中充入 4 mol A 和 2 mol B,发生如下反应: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$, $\Delta H < 0$ 。2 min 后,反应达到平衡。

(1) 如果此时充入 4 mol A 和 2 mol B,各物质浓度均增大 2 倍,相当于对体系加压。当再次平衡时,等效平衡正向移动,则 B 的转化率与原平衡相比增大。

(2) 如果此时充入 4 mol C,生成物浓度增大,平衡逆向移动。当再次平衡时,则 B 的转化率与原平衡相比减小。

两种情况中,再次平衡后各气体的体积分数均不变,可建立相同的等效平衡。但两种情况中 B 的转换率与原平衡相比,一种是增大的,一种是减小的。原因就在于原平衡建立后当再次充入物质时,此时两种情况瞬间的填料是不同的,而当从不同点到达同一个平衡时,转化率是不同的。

例 2 在恒温、恒压下,向密闭容器中充入 4 mol A 和 2 mol B,发生如下反应: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$, $\Delta H < 0$ 。2 min 后,反应达到平衡,生成 C 为 1.6 mol。则下列分析正确的是()。

A. 若开始反应时容器体积为 2 L,则 v_c 等于 $0.4 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

B. 若在恒压绝热条件反应,平衡后 n_c 小于 1.6 mol

C. 若两分钟后,向容器中再充入等物质的量 A 和 C,则 B 的转化率不变

D. 若该反应在恒温恒容下进行,放出的热量将增加

本题的答案为 B,该题的 A、B、D 选项运用等效平衡理论,很容易理解并得出答案,而 C 选项参考答案的解析认为 B 的转化率增大,解析也应用到等效平衡的理论给予了解释。

笔者认为:4 mol A 和 2 mol B 在恒温、恒压的容器中建立平衡模型如下:

4 mol A 和 2 mol B



平衡后,再充入等物质的量的 A 和 C,假设充入气体的物质的量都是 x mol。可以认为先充入 x mol C 相当于在原平衡的外侧充入 x mol A 和 $\frac{x}{2}$ mol B,建立一个和原平衡各气体体积分数不变的平衡(M) 此时 B 的转化率不变。建立模型如下:

4 mol A 和 2 mol B x mol A 和 $\frac{x}{2}$ mol B



再向上图体系中充入 x mol A。此时可建立如下模型:

4 mol A 和 2 mol B x mol A 和 $\frac{x}{2}$ mol B x mol A



去除中间的挡板后 A 的浓度增大,平衡向正反应方向移动。所以 B 的转化率增大。

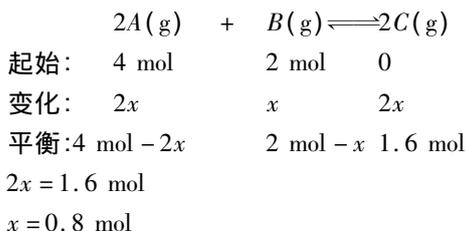
这个证明过程运用到高中化学的常用思想,即等效平衡思想。这种思想在解决平衡移动后各气体的体积分数变化时非常常见,以上解析也是被部分教师所认同的。但这种解析通常用于解决容器中各气体的体积分数变化,没有任何的争议,但解决转化率问题,却值得商榷。尤其是将后充入的 C 气体通入原平衡的容器中这个过程平衡就应该是向逆向移动,并建立平衡(M),再向平衡(M)中充入 A 气体平衡尽管可以正向移动,但移动到何位置停止,则用这种方法却无法判断,进而无法判断 B 物质的转化率变化情况。而通过浓度商(Q_c)和平衡常数 K 的比较,可以很准确的判断出平

衡的真实的移动方向,进而可以确定充入等物质的量的 A 和 C,气体 B 的转化率变化情况。

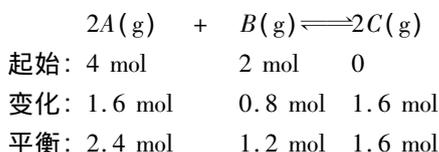
经过仔细计算,发现向原平衡中充入等物质的量的 A 和 C,平衡是向逆向移动的,所以气体 B 的转化率是减小的。

此证明过程分为四部分,证明过程如下:

(1) 运用三段式计算在恒温、恒压下,向密闭容器中充入 4 mol A 和 2 mol B,建立平衡后,各物质的物质的量。设气体 B 物质的量的变化为 x。



带入上述三段式可得:



(2) 计算该反应在此温度下的化学平衡常数 K。设向该恒温、恒压容器中,刚充入 4 mol A 和 2 mol B 时,该容器体积为 V₀ L;平衡建立后,该恒压容器的体积为 V₁ L。

$$K = \frac{c^2(C)}{c^2(A) \cdot c(B)} = \frac{\left(\frac{1.6}{V_1}\right)^2}{\left(\frac{2.4}{V_1}\right)^2 \cdot \left(\frac{1.2}{V_1}\right)}$$

$$= \frac{1.6^2}{2.4^2} \cdot \frac{1}{1.2} V_1 = \frac{10}{27} V_1 (\text{L/mol})$$

(3) 计算平衡建立后,再充入等物质的量的 A 和 C 时,该反应的浓度商 Q_c。设充入的 A 和 C 的物质的量为 y,此时容器的体积扩大为 V₂ L。

$$Q_c = \frac{c^2(C)}{c^2(A) \cdot c(B)} = \left(\frac{\left(\frac{1.6+y}{V_2}\right)^2}{\left(\frac{2.4+y}{V_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1.2}{V_2}\right)} \right) \text{L/mol} \quad \text{①}$$

恒温、恒压时,容器中气体的体积之比等于物质的量之比:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{2.4 + 1.2 + 1.6 + y + y}{2.4 + 1.2 + 1.6}$$

$$V_2 = \frac{5.2 + 2y}{5.2} V_1 (\text{L}) \quad \text{②}$$

将②式带入①式,得:

$$Q_c = \left(\frac{\left(\frac{1.6+y}{\frac{5.2+2y}{5.2} V_1}\right)^2}{\left(\frac{2.4+y}{\frac{5.2+2y}{5.2} V_1}\right)^2 \cdot \left(\frac{1.2}{\frac{5.2+2y}{5.2} V_1}\right)} \right)$$

$$= \frac{(1.6+y)^2 \cdot (2.6+y) V_1}{(2.4+y)^2 \times 2.6 \times 1.2}$$

$$= \frac{(1.6+y)^2}{(2.4+y)^2} \cdot \frac{2.6+y}{2.6} \cdot \frac{1}{1.2} V_1 (\text{L/mol})$$

(4) 比较浓度商 Q_c和化学平衡常数 K 的大小

关系:①比较 $\frac{1.6+y}{2.4+y}$ 和 $\frac{1.6}{2.4}$ 的大小关系:

$$\frac{1.6+y}{2.4+y} - \frac{1.6}{2.4}$$

$$= \frac{(1.6+y) \times 2.4 - (2.4+y) \times 1.6}{(2.4+y) \times 2.4}$$

$$= \frac{1.6 \times 2.4 + 2.4y - 2.4 \times 1.6 - 1.6y}{(2.4+y) \times 2.4}$$

$$= \frac{0.8y}{(2.4+y) \times 2.4} > 0 (y > 0)$$

即: $\frac{1.6+y}{2.4+y} > \frac{1.6}{2.4}$

②比较 $\frac{2.6+y}{2.6}$ 和 1 的大小关系:

$$\frac{2.6+y}{2.6} = 1 + \frac{y}{2.6} > 1 (y > 0)$$

③比较浓度商 Q_c和化学平衡常数 K 的大小关系:

$$Q_c = \frac{(1.6+y)^2}{(2.4+y)^2} \cdot \frac{2.6+y}{2.6} \cdot \frac{1}{1.2} V_1 (\text{L/mol})$$

$$> \frac{1.6^2}{2.4^2} \times 1 \times \frac{1}{1.2} V_1 = \frac{10}{27} V_1$$

可得: Q_c > K,所以平衡逆向移动。可知平衡建立后向容器中再充入等物质的量 A 和 C,则再次平衡时 B 的转化率是减小的。

综上所述,等效平衡思想实际是运用控制变量思想,建立两个气体体积分数相同的情况后,再通过改变影响化学平衡的某一条件(浓度、压强、温度),从而判断各物质的气体体积分数、物质的量、物质的量浓度等物理量的变化情况,但涉及到某物质的转化率时则要尤为注意此时是否为同样的填料关系,否则很容易出现错误。