

等效平衡能用来判断平衡移动方向吗

江西省宁都县第四中学 342800 钟辉生

一、问题提出

关于能不能用等效平衡来判断某一反应的平衡移动方向,一线教师对下面这个经典例题及解法一定烂熟于心。

例 1 某温度下,在一容积可变的容器中,反应 $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ 达到平衡时, A、B 和 C 物质的量分别为 4 mol、2 mol 和 4 mol。保持温度和压强不变,对平衡混合物中三者的物质的量做如下调整,可使平衡右移的是()。

- A. 均减半 B. 均加倍
C. 均增加 1 mol D. 均减少 1 mol

此题的解题法大体如下:由题意可知,本题为恒温恒压的等效平衡,要求投料时为等比。由于 A 项等比例减少各物质,而 B 项等比例增加各物质,则平衡不移动。C 项各物质均增加 1 mol 与原平衡不等效,如果先加入 1 mol A、0.5 mol B、1 mol C,此时与原平衡等效,平衡不移动。因为题设条件是均增加 1 mol,所以还需再加入 0.5 mol B,平衡向右移动。同理分析 D 项得出平衡左移。

很多教师据此认为可以用等效平衡原理来解决平衡移动方向问题。事实果真如此吗?

如果等效平衡可以用来判断平衡移动方向,则此题还有其他很多解法,甚至得出自相矛盾的结论。因为平衡态的建立与途径无关,所以中学

阶段常采用一边倒的方法来判断两种投料方式最终达到的平衡是否等效。依此原理,仅以上题的 C 项为例来分析其移动方向。

全部转化为反应物投料方式:原平衡转化为 A、B 的投料方式,其物质的量之比为 8:4=2:1。C 选项的投料为 10 mol A、5.5 mol B。如果以 B 为参照,那么 A 应该是 11 mol 才与原平衡等效,10 mol A 就相当于平衡后 A 减少了 1 mol,反应物浓度减小,平衡向逆反应方向移动。如果以 A 为参照,那么 B 应该是 5 mol 才与原平衡等效,5.5 mol B 就相当于平衡后 B 增加了 0.5 mol,反应物浓度增加,平衡向正方向移动。谁对谁错呢?

二、等效平衡判断不了平衡移动方向

中学化学中常用等效平衡原理来解决可逆反应中某些参数的大小比较或计算问题。因为平衡状态只与始态有关,而与途径无关,即:①无论反应从正反应方向开始,还是从逆反应方向开始;②投料是一次还是分成几次;③反应容器经过扩大——缩小或缩小——扩大的过程,只要能通过一定的形式转化成相同的起始态,那么他们可达到相同的平衡态。从这个意义上讲,化学反应平衡过程是始态决定终态的过程,平衡态是标量,而不是矢量。但是我们知道,平衡移动则与过程紧密相连。参照点发生了变化,移动方向可能也跟着变化,所以平衡移动是矢量。因此我们完全有

►用量不能太多,也不能太少。若酸碱指示剂量太少,颜色太浅,不利于滴定终点的判断。由于酸碱指示剂本身是弱有机酸或弱有机碱,若加入量太多,会消耗碱或酸,从而导致误差。一般来说,中和滴定溶液浓度在 0.1 mol/L 左右,体积为 20 mL 时,加 2 滴~3 滴为宜。

误区 11 “酸碱恰好中和”和“酸碱反应使溶液显中性”相同。

分析 酸碱恰好中和是指酸碱按化学计量数比恰好反应,而酸碱反应使溶液显中性是指溶液

的 pH=7。对于强酸和强碱反应,恰好中和时溶液显中性。而对于强酸与弱碱、强碱与弱酸反应来说,中和时溶液不显中性。

误区 12 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 相等的酸溶液和碱溶液等体积混合时,溶液一定显中性。

分析 若是强酸和强碱,完全电离, H^+ 和 OH^- 恰好反应,溶液显中性。若酸是弱酸,碱是强碱,酸电离出的 H^+ 与 OH^- 恰好反应,所以酸大大过量,溶液显酸性;反之,酸是强酸,碱是弱碱,碱大大过量,溶液显碱性。(收稿日期:2013-07-15)

理由相信:用等效平衡原理来判断平衡移动方向是错误的。其错误主要表现在三个方面:①得出与事实相反的平衡移动方向;②得出匪夷所思的平衡移动方向;③将会移动的平衡判断成不移动。

1. 平衡左移吗

例 2 在 2 L 密闭容器中充入 2 mol SO_3 ,当 $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 反应达平衡后,若再向容器中通入一定量 SO_3 ,问平衡应向哪个方向移动?

等效平衡的分析思路为:当达平衡后,再充入一定量的 SO_3 ,采用一边倒全部转化为反应物投料方式,此时与原平衡不等效。欲等效,容器体积相应扩大为 $V(V > 2 \text{ L})$,保证 SO_3 浓度为 1 mol/L。但是给出容器的体积为 2 L,在此基础上将容器由 V 压缩至 2 L,平衡向左移动,可信吗?

为什么有人提出要用等效平衡的原理来分析此题呢?因为根据勒夏特列原理的压强判据得出平衡左移,而根据勒夏特列原理的浓度判据得出平衡右移。那么该平衡究竟向哪个方向移动呢?

上述反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{SO}_2)c(\text{O}_2)}{c^2(\text{SO}_3)}$,当恒容达平衡时,再充入一定量的三氧化硫,此时三氧化硫的浓度增大,其他几种物质的浓度保持不变。设通入三氧化硫的瞬间 $c(\text{SO}_3) = \alpha c(\text{SO}_3)$ 且 $\alpha > 1$ 。反应的浓度商 $Q = \frac{c^2(\text{SO}_2)c(\text{O}_2)}{\alpha^2 c^2(\text{SO}_3)} < K$,所以平衡向右移动。

2. 匪夷所思的平衡移动方向

例 3 已知 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 在恒容条件下达平衡,若往容器中再充入一定量的 NO_2 ,问平衡向哪个方向移动?如果充入的是 N_2O_4 ,平衡又向哪个方向移动?

我们采用“反应容器经过扩大——缩小”的等效原理分析可知,当将扩大的体积压缩到原体积时,平衡正向移动,不管充入的是反应物 NO_2 还是生成物 N_2O_4 。这不太让人匪夷所思了吗?采用相对立的投料方式却得出一致的平衡移动方向。

对于上述反应,当平衡后,再充入 NO_2 时, $Q < K$,平衡正向移动。那么两平衡的程度如何呢?根据等效平衡原理,当把体积压缩回来时,平衡正

向移动,所以新平衡比旧平衡进行的程度更大, NO_2 的转化率增大。同理可以证明,当再充入 N_2O_4 时, $Q > K$,平衡逆向移动。

3. 平衡不移动吗

例 4 对于可逆反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 在恒容条件下,当反应达平衡后,氢气与碘蒸气物质的量之比为 1:1,若再向容器中充入一定量的 HI,问平衡如何移动?

等效平衡的分析思路为:设原容器的体积为 V_1 ,充入一定量的 HI,为了维持 HI 的浓度不变,容器的体积作相应的扩大,变为 V_2 ,此时与原平衡等效。再在此基础上将体积压缩至 V_1 ,看平衡如何移动。因为这是一个反应前后气体分子数目不变的反应,增大压强,平衡并不移动。果真如此吗?根据 Q 与 K 的关系,很容易论证平衡应向右移动。

三、反思与证伪

由于等效平衡原理不能用来判断平衡移动方向。所以对于例题 1,用等效平衡原理进行解答,得出不同的答案,或对于同一选项得出不同的移动方向就不足为奇了。那么该题应如何解答呢?

设平衡时 A、B、C 的浓度分别为 $c(A)$ 、 $c(B)$ 、 $c(C)$ 。该反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(C)}{c^2(A)c(B)}$ 。由于 A 与 C 的浓度相等,所以 $K = \frac{1}{c(B)}$ 。对于 A、B 选项,由于是恒压,三者的物质的量均减半或加倍,它们各自的浓度并不发生变化,所以 $Q = K$,平衡不移动。

对于 C、D 两选项,解法稍复杂一点。设原平衡时容器的体积为 V ,则 $c(B) = \frac{2 \text{ mol}}{V}$,当各物质均增加 1 mol 时,容器的体积变为 $13V/10$,则 $c'(B) = \frac{3 \text{ mol}}{13V/10} = \frac{15}{13}c(B)$, $c'(A) = c'(C) = \frac{5 \text{ mol}}{13V/10}$ 。此瞬间 $Q = \frac{c'^2(C)}{c'^2(A)c'(B)} = \frac{1}{c'(B)} = \frac{13}{15c(B)} = \frac{13}{15}K < K$,所以平衡向右移动。同理可证明当各物质均减少 1 mol 时, $c'(B) = \frac{1 \text{ mol}}{7V/10} = \frac{5}{7}c(B)$, $Q = \frac{1}{c'(B)} = \frac{7}{5c(B)} = \frac{7}{5}K > K$,平衡向左移动。

(收稿日期:2013-06-15)