

等效平衡问题求解例析

安徽省灵璧高级职业技术学校 234200 刘中灵
安徽省灵璧县黄湾中学 234213 华雪莹

等效平衡的题型一般有两种形式:一是定温、定容条件下的等效平衡;二是定温、定压条件下的等效平衡。这两种题型的基本解题思路如下。

一、定温、定容条件下的等效平衡

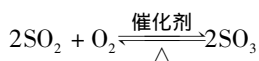
1. 对于一般的可逆反应,在定温、定容条件下,改变各物质的起始加入量,如果通过可逆反应的化学计量数之比换算成化学方程式同一侧物质的量与原平衡相同,则二者为等效平衡。

2. 对于反应前后气体分子数不变的可逆反应,在定温、定容条件下,如果反应物(或生成物)的物质的量的比例与原平衡相同,则二者为等效平衡。

二、定温、定压条件下的等效平衡

在定温、定压条件下,改变各物质的起始加入量,如果按化学计量数之比换算成化学方程式同一侧物质的物质的量之比与原平衡相同,则二者为等效平衡。

例1 在一定温度下,把2 mol SO₂和1 mol O₂通入一个一定容积的密闭容器中,发生如下反应:



当此反应进行到一定程度时,反应混合物就处于化学平衡状态。现在该容器中,维持温度不变,令 a 、 b 、 c 分别代表初始加入的SO₂、O₂和SO₃的物质的量(mol)。如果 a 、 b 、 c 取不同的数值,它们必须满足一定的相互关系,才能保证达到平衡时,反应混合物中三种气体的质量分数仍跟上述平衡时的完全相同。

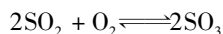
请填写下列空白:

(1) 若 $a=0$ $b=0$,则 $c=$ _____。

(2) 若 $a=0.5$,则 $b=$ _____ $c=$ _____。

(3) a 、 b 、 c 必须满足的一般条件是(请用两个方程式表示,其中一个只含 a 和 c ,另一个只含 b 和 c):_____。

解析 (1) 问本题为定温、定容条件下的等效平衡。对于平衡体系:



来说,无论是从2 mol SO₂和1 mol O₂的混合物开始反应,还是从2 mol SO₃开始反应,都将达到完全相同的化学平衡状态。按照上述分析,第(1)问的答案显然是 $c=2$ 。

(2) 问解答基本思路是:如果能够把加入的各初始物质的物质的量转换为等价于 $a=2$ $b=1$ $c=0$ 时,就一定会使反应达到与题设相同的化学平衡状态。现在题目设定 $a=0.5$,对于 b ,符合逻辑的推断应该是 $b=\frac{0.5}{2}=0.25$ 。要判断 c 的值,则需把现给的状态与 $a=2$ $b=1$ $c=0$ 的初始状态相比较, a 、 b 的差值分别是 $\Delta a=2-0.5=1.5$, $\Delta b=1-0.25=0.75$ 。从化学方程式的化学计量数关系可知 $\Delta c=1.5$,由于题设的初始状态 $c=0$,所以此时的 $c=1.5$ 。

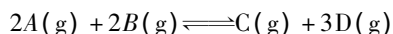
(3) 问则需将(1)、(2)两问中的具体解“升华”为一般解,即将具体问题抽象成普通规律。从 $a=0$ $b=0$ $c=2$ 和 $a=0.5$ $b=0.25$ $c=1.5$ 两组关系中,不难发现下述两式可以成立:

$$\begin{cases} a+c=2 \\ a=2b \end{cases}$$

$$\text{从而可推得} \begin{cases} a+c=2 \\ 2b+c=2 \end{cases}$$

这是一组具有普遍意义的关系式。

例2 在等温、等容条件下,有下列气体反应:



现分别从两条途径建立平衡:

I. A、B的起始浓度均为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

II. C、D的起始浓度分别为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

则下列叙述中正确的是()。

A. I、II两途径最终达平衡时,混合气体中各组分的体积分数分别相同

B. I、II两途径最终达平衡时,混合气体中各组分的体积分数各不相同

C. 达平衡时,I途径的反应速率 $v(A)$ 等于II途径的反应速率 $v(A)$

D. 达平衡时,I途径混合气密度为II途径混合气密度的 $\frac{1}{2}$

解析 本题为定温、定容条件下的等效平衡,但该反应还有一个很大的特点:反应前后气体的物质的量不变,如对体系加压(或减压),或者按比例增大(或减小)各反应物物质的量,平衡不会移动,各物质的质量分数保持不变(浓度要发生改变)。

据此,如果保证起始加入的物质符合 $n(A):n(B)=1:1$ 或 $n(C):n(D)=1:3$,则所达到的平衡为等效平衡,各组分的体积分数分别相同,则选项A正确。

根据题意,本题亦可联系压强来理解,途径II中物质的起始量为途径I中的两倍,因此将途径I的体系加压至原来的两倍即得到途径II的体系的一半,由于加压时平衡不移动,所以各组分含量不变,但加压后的反应速率 $v(A)$ 应大于加压前;由于加压后体系体积变为原来的一半,所以加压后的密度应为加压前的两倍,故选项D也正确。

例3 恒温恒压下,向可变容积的密闭容器中充入3L气体A和2L气体B,发生如下反应:



达到平衡时,C的体积分数为 $m\%$,若维持温度、压强不变,将0.6L A、0.4L B、4L C和0.8L D作为起始物质充入容器内,达到平衡时C的体积分数仍为 $m\%$,则 $x = \underline{\quad}$ $y = \underline{\quad}$ 。

解析 此为定温、定压条件下的等效平衡。当向体系中充入3L A与2L B时,正向反应产生的C和D的体积比为 $x:y$ 。4L C和0.8L D按 $x:y$ 的体积比逆向转化为A、B后,剩余的C和D仍为 $x:y$,所以

$$\frac{x}{y} = \frac{4}{0.8} = \frac{5}{1} \quad \text{①}$$

此外还须满足:



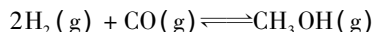
$$3 \qquad \qquad \qquad x$$

$$\frac{12}{x} \qquad \qquad \qquad 4$$

$$\frac{12}{x} + 0.6 = 3 \quad \text{②}$$

由①、②可求得 $x=5$ $y=1$ 。

例4 (2016年江苏卷)一定温度下,在3个体积均为1.0L的恒容密闭容器中反应



达到平衡,有关数据见表1。下列说法正确的是()。

表1

容器	温度/K	物质的起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			物质的平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
		$c(H_2)$	$c(CO)$	$c(CH_3OH)$	$c(CH_3OH)$
I	400	0.20	0.10	0	0.08
II	400	0.40	0.20	0	
III	500	0	0	0.10	0.025

- A. 该反应的正反应放热
- B. 达到平衡时,容器I中反应物转化率比容器II中的大
- C. 达到平衡时,容器II中 $c(H_2)$ 大于容器III中 $c(H_2)$ 的两倍
- D. 达到平衡时,容器III中的正反应速率比容器I中的大

解析 若反应III的温度为400K,则反应I与反应III达到的平衡为等效平衡,而反应III的实际温度为500K,500K时 CH_3OH 的平衡浓度比400K时小,III说明升高温度后,平衡逆向移动,故正反应为放热反应,则选项A正确;反应II相当于给反应I加压,加压时平衡正向移动,故容器II中反应物的转化率大,则选项B错误;由表中数据知,达到平衡时,可求得容器I中 $c(H_2) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可推知容器II中 $c(H_2) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,容器III中 $c(H_2) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{2c(H_2)_{II}}{c(H_2)_{III}} < \frac{2 \times 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{16}{15}$,则选项C错误;达到平衡时,容器III中反应物的浓度比容器I中反应物的浓度大,且容器III中的温度高,所以容器III中正反应速率大于容器I中的,则选项D正确。故应选A、D。 (收稿日期:2018-09-10)