

例谈等效平衡的构建与应用

江苏省宜兴市丁蜀高级中学 214221 周伟琴

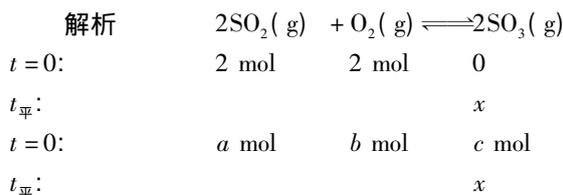
一、等效平衡

1. 等效平衡的分类

化学平衡状态是指在一定条件下的可逆反应,正反应速率和逆反应速率相等,反应混合物各组分的浓度保持不变的状态。但平衡状态的建立与平衡建立的途径无关,因此,对于一定条件下的可逆反应,当从不同途径达到平衡状态后可形成全同等效平衡或相似等效平衡。

(1) 全同等效平衡:在一定条件下,当可逆反应从不同的途径达到平衡状态时,各组分的体积分数、浓度、物质的量均完全相同的平衡状态。

例 1 某温度下,将 2 mol SO₂ 和 2 mol O₂ 充入密闭容器中,加入催化剂并保持恒温、恒容条件进行反应,达到平衡后 SO₃ 的体积分数为 x 。若将 a mol SO₂、 b mol O₂、 c mol SO₃ 充入容器中,达到平衡后使 SO₃ 的体积分数仍为 x ,则 a 、 b 、 c 间应满足何种关系?



对于该可逆反应达到平衡状态时,若改变压强,平衡将发生移动。因此在恒温、恒容条件下,当向容器中加入 a mol SO₂、 b mol O₂、 c mol SO₃ 时,若使平衡时 SO₃ 的体积分数仍为 x ,则 a 、 b 、 c 之间的关系为: $a+c=2$ mol; $b+c/2=2$ mol。

(2) 相似等效平衡:在一定条件下,当可逆反应从不同的途径达到平衡状态时,各组分的体积分数相同、物质的量不同,浓度可能相同也可能不同的平衡状态。

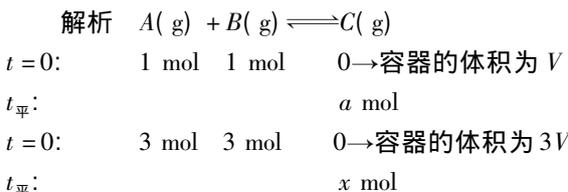
例 2 恒温、恒压下,在一个体积可变的容器中发生如下反应: $A(\text{g}) + B(\text{g}) \rightleftharpoons C(\text{g})$ 。开始时加入 1 mol A 和 1 mol B,到达平衡后,生成 a mol C。

(1) 若开始时放入 3 mol A 和 3 mol B,到达平

衡后,生成 C 的物质的量为 ____ mol;

(2) 若开始时加入 x mol A、2 mol B 和 1 mol C,到达平衡后, A 和 C 的物质的量分别是 y mol 和 $3a$ mol,则 $x =$ ____ mol, $y =$ ____ mol。

(3) 若在 (2) 的平衡混合物中再加入 3 mol C,待再次到达平衡后, C 的物质的量分数是 ____。



(1) 设加入 1 mol A 和 1 mol B 时容器的体积为 V ,则在恒压条件下,加入 3 mol A 和 3 mol B 时容器的体积为 $3V$,等同于将三个体积为 V 的容器合并在一起,故达到平衡时,各物质的体积分数、浓度均相同, C 的体积分数为 $a/(2-a)$,而各物质的物质的量为原来的 3 倍,因此 C 的物质的量为 $3a$ mol。

(2) 平衡时 C 的物质的量为 $3a$ mol,则在起始时,应加入 3 mol A 和 3 mol B,将 1 mol C 完全转化得到 1 mol A 和 1 mol B,故 $x=2$ 。平衡时 A 的量为 $2(1-a)$ mol。

(3) 若在 (2) 的平衡混合物中再加入 3 mol C,则等同于起始时向体积为 $6V$ 的容器中加入 6 mol A 和 6 mol B,达到平衡时各物质的物质的量分数不变,故 C 的体积分数为 $a/(2-a)$ 。

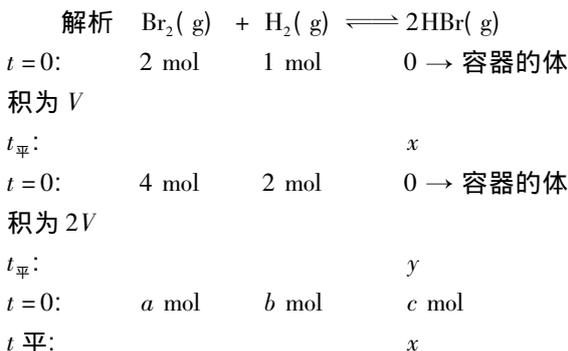
2. 构建等效平衡应注意的事项

在构建等效平衡时,要注意两方面的问题:

(1) 注意可逆反应的特点;(2) 试题条件要求。

例 3 某温度下,将 2 mol Br₂ 和 1 mol H₂ 充入一体积固定的密闭容器中,发生可逆反应 $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 达到平衡后 HBr 的体积分数为 x 。若将 4 mol Br₂、2 mol H₂ 充入容器中,达到平衡后使 HBr 的体积分数 y ,则 y ____ x (填“大于”、“小于”或“等于”);若将 a mol Br₂、 b mol H₂、 c mol HBr 充入容器中,达到平衡后使 HBr 的体积

分数仍为 x , 则 a 、 b 、 c 间应满足何种关系?



设加入 2 mol Br_2 和 1 mol H_2 的体积为 V , 加入 4 mol Br_2 和 2 mol H_2 时的体积为 $2V$, 则达到平衡后形成相似等效平衡, 由于该反应在反应前后气体的体积不变, 即为 $\Delta V=0$ 的反应, 当反应处于平衡状态时, 改变压强平衡不发生移动。因此当将容器的体积由 $2V$ 变为 V 时, HBr 的体积分数不变, 而各物质的浓度变为原来的 2 倍。若使 HBr 的体积分数不变, 则 a 、 b 、 c 之间的关系只需满足 $(a+c/2):(b+c/2)=2:1$ 即可。

二、等效平衡的应用

1. 比较反应物转化率、物质含量的大小

例 4 体积相同的甲、乙两容器中, 分别都充有等物质的量的 SO_2 和 O_2 , 在相同条件下发生反应, 并达到平衡, 在这个过程中, 温度不变, 若甲保持体积不变, 乙保持压强不变, 若甲容器中 SO_2 的转化率为 $P\%$, 乙容器中的 SO_2 的转化率 ()。

- A. 等于 $P\%$ B. 大于 $P\%$
- C. 小于 $P\%$ D. 无法确定

解析 若乙容器也保持体积不变, 则达到平衡时, 甲容器与乙容器形成全同等效平衡, 容器内的压强均减小。为使乙容器保持压强不变, 则与甲相比为压强增大过程, 导致平衡正向移动, SO_2 的转化率增大, 故正确答案为 B。

例 5 一定温度下, 向体积固定的容器中加入 a mol A , 发生反应 $aA(\text{g}) \rightleftharpoons bB(\text{g}) + cC(\text{g})$ 。反应达到平衡后, 再向容器中加入 a mol A , 则达到新的平衡后:

- (1) 若 $a > b + c$, 则 A 的转化率 ____ (填“增大”、“减小”或“不变”, 下同);
- (2) 若 $a = b + c$, 则 B 的体积分数 ____;

(3) 若 $a < b + c$, 则 A 的体积分数 ____。

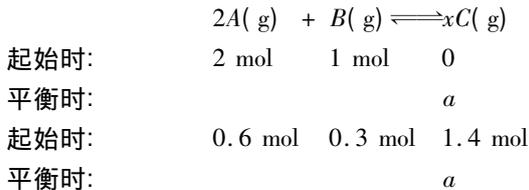
解析 设容器的体积为 V , 当向容器中再加入 a mol A 时, 相当于在起始时向容器中加入了 $2a$ mol A , 设此时的容器体积若为 $2V$, 则两种情况下 A 的起始浓度相同, 即构成了相似等效平衡。平衡体系中 A 的体积分数、转化率及 B 的体积分数均对应相等。但由于容器体积固定, 将容器的体积由 $2V$ 转变为 V 时, 为增大压强过程, 则若 $a > b + c$, 则平衡向正方向移动, 导致 A 的转化率增大; 若 $a = b + c$, 则平衡不移动, B 的体积分数不变; 若 $a < b + c$, 平衡将向逆向移动, A 的体积分数增大。

2. 确定物质的系数

例 6 在一体积固定的密闭容器中充入 2 mol A 和 1 mol B , 发生反应 $2A(\text{g}) + B(\text{g}) \rightleftharpoons xC(\text{g})$, 达到平衡后, C 的体积分数为 a , 若维持容器体积和温度不变, 按 0.6 mol A 、0.3 mol B 和 1.4 mol C 为起始物质, 达到平衡后, C 的体积分数仍为 a , 则 x 的值为 ()。

- A. 1 B. 2 C. 3 D. 4

解析 若使 C 的体积分数不变, 分为全同等效平衡和相似等效平衡。由于化学平衡的建立与建立途径无关, 因此:



(1) 全同等效平衡: 将所加入的 0.6 mol A 、0.3 mol B 和 1.4 mol C 完全转化为 A 、 B 时, 应使 A 的物质的量为 2 mol, B 的物质的量为 1 mol, 则达到平衡状态时, 两种情况下不仅各物质的体积分数对应相等, 各物质的物质的量也对应相等, 故 $x=2$ 。

(2) 相似等效平衡: 若反应前后体积不变 ($\Delta V=0$), 即 $x=3$ 时, 反应达到平衡后, 改变压强, 平衡不移动。因此将 0.6 mol A 、0.3 mol B 和 1.4 mol C 完全转化为 A 、 B 时, A 与 B 的物质的量之比与前一平衡起始时所加 A 、 B 的物质的量之比为 2:1, 达到平衡时, 各物质的体积分数对应相等, 但各物质的物质的量对应不同。因此当 x

值为 3 时, C 的体积分数仍为 a 故正确答案为 B、C 两项。

例 7 有甲、乙两容积相等的恒容密闭容器, 向甲中通入 6 mol A 和 2 mol B, 向乙中通入 1.5 mol A、0.5 mol B 和 3 mol C, 保持温度不变, 使反应: $3A(g) + B(g) \rightleftharpoons xC(g)$ 达到平衡, 此时测得甲、乙两容器中 C 的体积分数均为 0.2。则:

(1) 若平衡时, 甲、乙两容器中 A 的物质的量相等, 则 $x = \underline{\hspace{1cm}}$; 若平衡时, 两容器中 A 的物质的量不相等, 则 $x = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

(2) 平衡时, 甲、乙两容器中 A、B 的物质的量之比是否相等 (填“相等”或“不相等”), 平衡时甲中 A 的体积分数为 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。

(3) 若平衡时两容器的压强不相等, 则甲乙两容器的压强之比为 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。

解析 由全同等效平衡与相似等效平衡的建立可知:

	$3A(g) + B(g) \rightleftharpoons xC(g)$		
起始时:	6 mol	2 mol	0
平衡时:			0.2
起始时:	1.5 mol	0.5 mol	3 mol
平衡时:			0.2

(1) 当 $x = 2$ 时, 将 3 mol C 完全分解, 可得 6 mol A 和 2 mol B, 与第一种情况形成全同等效平衡。

(2) 当 $x = 4$ 时, 为 $\Delta V = 0$ 的反应, 形成相似等效平衡。

由于 A、B 的物质的量之比满足于反应系数比, 故平衡时, 两个容器中 A 与 B 的物质的量之比相同, A 的体积分数为 $(1 - 0.2) \times 3/4 = 0.6$ 。

(3) 若平衡时两容器的压强不相等, 则 $x = 4$, 为 $\Delta V = 0$ 的反应, 甲中达到平衡时, 气体的总物质的量为 8 mol, 乙中气体的总物质的量为 5 mol, 两容器的压强比为 8: 5。

3. 确定物质的量

例 8 在一密闭容器中, 保持一定温度, 发生反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 。已知加入 1 mol N_2 和 4 mol H_2 时, 达到平衡状态后生成 a mol NH_3 。若保持平衡时各组分的体积分数不变。试填写表格:

(1) 若为体积固定的容器:

	起始时物质的量 n(mol)			平衡时 NH ₃ 的物质的量 (mol)
	N ₂	H ₂	NH ₃	
已知	1	4	0	a
(1)	0	①	②	a
(2)	③	2.5	④	a
(3)	m	n	w	a

其中 m、n、w 间满足的关系式为: $\underline{\hspace{1cm}}$ 。

(2) 若为体积可变的容器:

	起始时物质的量 n(mol)			平衡时 NH ₃ 的物质的量 (mol)
	N ₂	H ₂	NH ₃	
已知	1	4	0	a
(1)	1.5	6	0	①
(2)	②	③	1	0.5a
(3)	m	n(n ≥ 4m)	④	⑤

解析 在体积恒定的情况下, 若保持各组分的体积分数不变, 对于反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 应满足全同等效平衡的构建条件, 即 $m + w/2 = 1, n + 3w/2 = 4$ 。因此①~④中的数值分别为: 1; 2; 0.5; 1。

在恒压条件下, 若保持各组分的体积分数不变, 则应满足相似等效平衡的构建条件, 即: $[n(N_2) + 1/2n(NH_3)] / [n(H_2) + 3/2n(NH_3)] = 1/4$, 因此, 空格中的数值分别为: 1.5a; 0.5; 2; $2(n - 4m)$; $a(n - 3m)$ 。

4. 判断容器体积大小

例 9 图 1 中 P 是一可自由移动的活塞, 关闭 K 分别向容器 A、B 中各充入 2 mol X、2 mol Y, 起始时 $V_A = a L, V_B = 0.8a L$ (连通管的体积忽略不计)。在相同条件和有催化剂存在条件下, 两容器中各自发生如下反应: $3X(g) + 3Y(g) \rightleftharpoons 2Z(g) + 2W(g)$, 达到平衡时 $V_B = 0.6a L$ 。试回答如下问题: (1) B 中 X 的转化率为 $\underline{\hspace{1cm}}$; (2) A、B 中 X 的

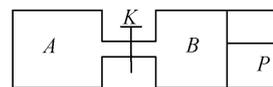


图 1

转化率的的关系是 A $\underline{\hspace{1cm}}$ B (填“大于”、“小于”或“等于”); (3) 平衡时 A、B 中混合气体的平均相对分子质量的关系是 $M_A \underline{\hspace{1cm}} M_B$ (填“大于”、“小于”或“等于”); (4) 打开 K, 一段时间后再次达到平衡, 则 B 的体积为 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。

解析 当 K 关闭时 A 为体积恒定条件, B 为恒压条件, 而反应 $3X(g) + 3Y(g) \rightleftharpoons 2Z(g) + 2W(g)$ 达到平衡后, 容器中气体的物质的量减小, 导致 B

框图题中“连续氧化”与“三角转化”关系

江苏省盐城中学 224000 邱志俊

无机框图题是高考及各类考试的热点试题。试题以物质间的转化关系为背景,在考查学生对以物质的结构、性质为核心的基础知识掌握程度的同时,又能很好的反映出学生的分析、判断、推理等综合能力及较好的思维品质。解析无机框图试题的关键在于根据给出的转化关系,通过分析、推理、判断与所掌握的基础知识有机的组合在一起。其中“连续氧化”和“三角转化”是无机框图试题中较为普遍和再现率较高的转化关系。

一、连续氧化

存在连续氧化关系的主要物质有:

- ①C(或CH₄及烃)→CO→CO₂;
- ②Na→Na₂O→Na₂O₂;
- ③N₂(或NH₃)→NO→NO₂;
- ④S(或H₂S)→SO₂→SO₃;
- ⑤醇(或烯烃)→醛→羧酸。

例1 下列关系图中A是一种正盐,D的相对分子质量比C的相对分子质量大16,E是酸。

►中的压强比A中的压强大,有利于平衡正向移动,故B中X的转化率大于A中X的转化率。又由于气体的总质量不变,故B中混合气体的平均相对分子质量大于A中混合气体的平均相对分子质量。

当K打开时,A与B合并为一可变体积的容器,等同于起始时向容器中加入了4 mol X和4 mol Y,则在恒压条件下有如下关系:



关闭K时,B中

t=0: 2 mol 2 mol 0 0

t_平: 容器的体积为0.6a L

打开K时,

t=0: 4 mol 4 mol 0 0

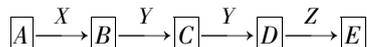
t_平: 容器的体积为1.2a L

因此平衡时B的体积为:1.2a L - a L = 0.2a L

5. 判断平衡移动的方向

例10 某温度下,在一容积可变的容器中,

当X无论是强酸还是强碱时都有如下转化关系(其它产物及反应所需的条件均已删去):



回答如下问题:

(1) A是____,Y是____,Z是____;

(2) 当X是强酸时,A、B、C、D、E均含有同一种元素,E是____;

(3) 当X是强碱时,A、B、C、D、E均含有同一种元素,E是____;

(4) 写出X在两种情况下B→C的化学方程式:____;

(5) 当X是强碱时,写出E的稀溶液与铜片发生反应的离子方程式:____。

解析 此题在推断过程中存在三个重要的信息:①A为正盐,既能与强酸反应又能与强碱反应;②B转化为C及C转化为D均有Y物质介入,属于C与Y连续反应的过程,且D的相对分

反应2A(g) + B(g) ⇌ 2C(g),达到平衡时,A、B、C的物质的量分别为4 mol、2 mol、4 mol。保持温度和压强不变,对平衡混合物中的三者的物质的量做如下调整,可使平衡向右移动的是()。

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

解析 平衡时,A、B、C的物质的量分别为4 mol、2 mol、4 mol,平衡状态下三者的物质的量之比为2:1:2。由于容器体积可变,即压强恒定情况下,当平衡混合物中的三者的物质的量均加倍或减半时均可形成相似等效平衡,平衡均不会发生移动。当均增加1 mol时,可拆分成先将A、B、C的物质的量分别增加1 mol、0.5 mol、1 mol的情况,此时反应仍处于平衡状态,平衡不移动,当再加入0.5 mol B时将使此平衡应向正方向移动。同理D项情况将导致平衡应向逆反应方向移动。

(收稿日期:2015-01-13)