

## 浅析“恒温”“绝热”条件下化学平衡的差异

江苏省南京市大厂高级中学 210044 林尤宏

2013 年江苏省化学高考试题中出现了这样的试题,很有新意。若不能敏锐地捕捉到“绝热”与“恒温”的诸多差异,就会陷入习惯思维的陷阱,做出错误的选择。现将这些差异,尽可能多地辨析如下。

2013 年江苏省化学高考试卷第 15 题:一定条件下存在反应:



其正反应放热。现有三个相同的 2L 恒容绝热(与外界没有热量交换)密闭容器 I、II、III,在 I 中充入 1 mol CO 和 1 mol H<sub>2</sub>O,在 II 中充入 1 mol CO<sub>2</sub> 和 1 mol H<sub>2</sub>,在 III 中充入 2 mol CO 和 2 mol H<sub>2</sub>O,700℃ 条件下开始反应。达到平衡时,下列说法正确的是( )。

- A. 容器 I、II 中正反应速率相同
- B. 容器 I、III 中反应的平衡常数相同
- C. 容器 I 中 CO 的物质的量比容器 II 中的多
- D. 容器 I 中 CO 的转化率与容器 II 中 CO<sub>2</sub> 的转化率之和小于 1

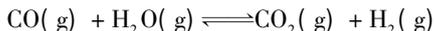
为了清楚地说明问题,本题中的反应起始状态用图 1 表示:

I 700℃	II 700℃	III 700℃
1 mol CO 1 mol H <sub>2</sub> O	1 mol CO <sub>2</sub> 1 mol H <sub>2</sub>	2 mol CO 2 mol H <sub>2</sub> O
2 L	2 L	2 L

图 1

### 一、假设为恒温条件

对于



因为是恒温条件,平衡常数不变。又因为该反应两边化学计量数的和相等,因此达到平衡状态时,I、II、III 为等效平衡,各物质的物质的量之比及某物质的物质的量分数相等;III 中各物质浓度是 I、II 中各物质浓度的两倍;I、II 正反应速率相同,III 正反应速率是 I、II 正反应速率的两倍;I、III 中 CO 的转化率相同,I 中 CO 的转化率与 II 中

CO<sub>2</sub> 的转化率之和等于 1 [证明: I 中  $n(\text{CO}) = 1 - 1\alpha(\text{CO})$ , II 中  $n(\text{CO}) = 1\alpha(\text{CO}_2)$ , 因为 I、II、III 为等效平衡,  $n(\text{CO})$  相等, 所以,  $1 - 1\alpha(\text{CO}) = 1\alpha(\text{CO}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}) + \alpha(\text{CO}_2) = 1$  ]。

### 二、绝热条件

绝热条件,即反应体系与外界无热量交换。从反应开始到平衡状态,若向放热反应方向进行,则温度越来越高;若向吸热反应方向进行,则温度越来越低,直至趋向平衡状态时温度才不变。因受温度改变的影响,达到平衡状态时,平衡常数、反应速率、体系压强、反应物的转化率、某物质的体积分数等,都与恒温条件不同,原恒温条件下的“等效平衡”也不复存在。对于



由于正反应是放热反应,所以 I、III 容器中,随着反应的进行,温度逐渐上升,因此达到平衡状态时,温度高于恒温条件下达到平衡状态时的温度,反应速率、体系压强比恒温条件下的要大;因温度升高,反应不利于向正方向进行,平衡常数和 CO 的转化率都比恒温条件下的要小;CO 的物质的量及 CO 的物质的量分数也比恒温条件下的要大。在 II 容器中,反应逆向进行,逆反应为吸热反应,随着反应的进行,温度下降,因此达到平衡状态时,温度低于恒温条件下达到平衡状态时的温度,反应速率、体系压强比恒温条件下的要小;因温度降低,反应不利于向生成 CO 的方向进行,平衡常数 [  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的平衡常数 ] 增大,CO<sub>2</sub> 的转化率都比恒温条件下的要小;CO 的物质的量及 CO 的物质的量分数也比恒温条件下的要小。由于 III 容器中 CO(g) 和 H<sub>2</sub>O(g) 的起始物质的量浓度是 I 容器的两倍,达到平衡状态时,III 容器中的温度比 I 容器更高,所以,反应速率、体系压强、CO 的物质的量及 CO 的物质的量分数更大;平衡常数、CO 的转化率更小。根据以上分析可清楚地看出此高考题的正确选项是 CD。

(收稿日期:2014-01-27)