

透析等效平衡及其应用

河北省武邑中学 053400 杨国玲

一、等效平衡原理的建立

化学平衡理论指出: 同一可逆反应, 当外界条件一定时, 反应不论是从正反应开始, 还是从逆反应开始, 或者从正、逆反应同时开始, 最后都能达到平衡状态。化学平衡状态与条件有关, 而与建立平衡的途径无关。因此, 把在一定条件(恒温、恒压或恒温、恒容) 下, 只是起始物质加入情况不同的同一可逆反应达到平衡后, 反应混合物中任何相同组分(体积、物质的量、质量) 均相等, 这样的化学平衡互称等效平衡。

二、等效平衡建立的条件及类型

根据建立等效平衡的条件, 可把它分为恒温、恒压和恒温、恒容两类。在恒温、恒容时又须考虑反应前后气体分子数相等与不相等两种情况, 总结起来就是: 两大类三种情况。现将它们的分类情况、建立条件及特点总结如下。(说明: 对于反应前后气体分子数相等的可逆反应在恒温、恒容条件下, 压强的改变, 不影响平衡的移动。)

1. 恒温恒容(定 T 、 V) 的等效平衡

(1) 在定 T 、 V 条件下, 对于反应前后气体体积改变的反应: 若改变起始加入情况, 只要通过可逆反应的化学计量数比换算成平衡时左右两边同一边物质的物质的量与原平衡相同, 则两平衡等效。

(2) 在定 T 、 V 条件下, 对于反应前后气体体积不变的反应: 只要反应物(或生成物) 的物质的量的比例与原平衡相同, 则两平衡等效。

2. 恒温恒压(T 、 p) 的等效平衡

在定 T 、 p 条件下: 若改变起始加入情况, 只要通过可逆反应的化学计量数比换算成方程式左右两边同一边物质的物质的量之比与原平衡相同, 则两平衡等效。

即: 对于反应前后气体体积发生变化的可逆反应而言, 恒容容器要想达到同一平衡状态, 投料量必须相同; 恒压容器要想达到同一平衡状态, 投料量可以不同, 但投入的比例得相同。对于反应前后气体体积不变的可逆反应而言, 不管是恒容容器中, 还是发生恒压变化要想达到同一平衡状态, 只要按比例投料即可。具体情况见表 1。

表 1 等效平衡的分类、建立的条件及结果

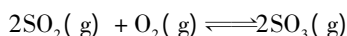
反应条件 分类	恒温、恒容		恒温、恒压
	反应前后气体分子数不相等 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$	反应前后气体分子数相等 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$	所有气体可逆反应
分类情况	I	II	III
建立等效平衡的条件	产物按可逆反应方程式的计量系数全“倒推”算为反应物时, 同一物质的初始加入量两种情况下完全相同时所建立的两个平衡, 等效。(实质上是完全相同的平衡)	产物按可逆反应方程式的计量系数全“倒推”算为反应物时, 反应物的物质的量之比在两种情况下完全相同时所建立的两个平衡等效。(如第二种情况下反应物的物质的量之比是第一种情况下反应物物质的量之比的 n 倍)	产物按可逆反应方程式的计量系数全“倒推”算为反应物时, 反应物的物质的量之比在两种情况下完全相同时所建立的两个平衡, 等效。(如第二种情况下反应物的物质的量之比是第一种情况下反应物物质的量之比的 n 倍)
结果	两次平衡时各组分百分量、 n 、 c 均相同; 两次平衡时气体的密度 ρ 相同, 同种物质的反应速率 v 相同。	两次平衡时各组分百分量相同, n 、 c 同比例变化; 两次平衡时气体的密度 ρ 不一定相同, 同种物质的反应速率 v 也不一定相同。	两次平衡时各组分百分量、 c 相同, n 同比例变化; 两次平衡时气体的密度 ρ 相同, 同种物质的反应速率 v 相同。

注: 等效平衡的口诀可概括为: 等压比相同; 等容量相同; 若系数(气体系数) 不变, 可为比相同。

三、等效平衡在解化学平衡试题中的应用

1. 求不同起始状态的各物质的物质的量

例 1 如维持温度不变,在一容积不变的容器中加入 2 mol SO_2 , 1 mol O_2 , 发生下列反应:



若平衡时 SO_3 的物质的量浓度为 $a \text{ mol/L}$ 。如果改变开始时的投料情况,并用 a 表示 SO_2 的物质的量; b 表示 O_2 的物质的量; c 表示 SO_3 的物质的量,但是仍然要求平衡时 SO_3 的物质的量浓度为 $a \text{ mol/L}$ 。

则填写下列空格:

(1) 若 $a = 0$ $b = 0$ 则 $c = \underline{\hspace{1cm}}$;

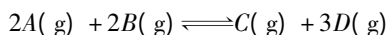
(2) 若 $a = 0.5$ 则 $b = \underline{\hspace{1cm}}$, $c = \underline{\hspace{1cm}}$;

(3) 写出 a 、 b 、 c 应满足的关系式(请用两方程式表示,其中一个只含 a 和 c ,另一个只含 b 和 c): $\underline{\hspace{2cm}}$ 、 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析 根据题意为等温、等容条件下的等效平衡,满足按化学方程式计量数关系换算成 SO_2 和 O_2 的物质的量与原来起始加入 SO_2 和 O_2 的物质的量相等。因此应满足 $a + c = 2$ $2b + c = 2$,由此可得(1)中 $c = 2$ (2)中 $b = 0.25$ $c = 1.5$ 。

2. 等效平衡的判定

例 2 在一恒温恒压密闭容器中, A 、 B 气体可建立如下平衡:



现分别从两条途径建立平衡:

I. A 、 B 的起始量均为 2 mol;

II. C 、 D 的起始量分别为 2 mol 和 6 mol。

下列叙述正确的是()。

A. I、II 两途径最终达到平衡时,体系内混合气体的百分组成相同

B. I、II 两途径最终达到平衡时,体系内混合气体的百分组成不同

C. 达到平衡时,途径 I 和途径 II 体系内混合气体平均相对分子质量相同

D. 达到平衡时,途径 I 的气体密度为途径 II 的 $1/2$

解析 化学平衡的建立与反应途径无关,II 可等同于 A 、 B 的起始量均为 4 mol 的情形(如图 1 所示)(将 II 进行极值转换 2 mol 和 6 mol D 完全反应转化为 4 mol A 4 mol B)。

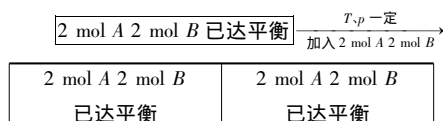


图 1

加入 2 mol A 、2 mol B 体积为 $V \text{ L}$,恒温恒压时,再加入 2 mol A 、2 mol B 体积则变为 $2V \text{ L}$,可见 A 、 B 的起始量为 4 mol 时就相当于是两个 A 、 B 的起始量均为 2 mol 在同等条件下的叠加,平衡时,各同种物的浓度相同,转化率相同,平均摩尔质量和密度也相同。故选 A、C 选项。

3. 化学平衡移动方向的判断

例 3 某温度下,在一容积可变的容器中,反应 $2A(\text{g}) + B(\text{g}) \rightleftharpoons 2C(\text{g})$ 达到平衡时, A 、 B 和 C 的物质的量分别为 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作如下调整,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

解析 在等温等压条件下,把加入的物质按照化学方程式的化学计量数转化为反应物或生成物,物质的量之比保持一致即为等效平衡,选项 A、B 中三者比例为 2:1:2,与题中比例一致,为等效平衡,平衡不移动。C 可设想为两步加入,第一次加入 1 mol A 、0.5 mol B 、1 mol C ,此时平衡不移动,第二次再加入 0.5 mol B (此法与一次性各加入 1 mol 等效),增加了反应物浓度,平衡右移。D 中均减少 1,也可设想作两步:先将 A 减少 1 mol、 B 减少 0.5 mol、 C 减少 1 mol,此时平衡不移动。现将 B 减少 0.5 mol,降低了反应物浓度,平衡左移。答案为 C 选项。

4. 同一反应不同起始状态达到平衡时某物质的转化率(或体积分数)比较

例 4 体积相同的甲、乙两个容器中,甲中装有 SO_2 和 O_2 各 1 g,乙中装有 SO_2 和 O_2 各 2 g,在相同温度下发生反应: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$,并达到平衡。在这过程中,若甲容器中 SO_2 的转化率为 $p\%$,则乙容器中 SO_2 的转化率()。

A. 等于 $p\%$

B. 大于 $p\%$

C. 小于 $p\%$

D. 无法判断

解析 此题若应用过程假设和等效平衡原理就简单多了,其变化过程假设如图 2 所示: ►

化学中的“不一定”小结

河北省武邑中学 053400 黄丽娜 吴海霞

分析近几年的高考题发现,化学中的“不一定”是高考的热点,但又是学生学习过程中的盲点和弱点,在高考中失分严重。现总结如下:

1. 原子核不一定都是由质子和中子构成的。如氢的同位素(^1_1H)中只有一个质子,无中子。
2. 酸性氧化物不一定都是非金属氧化物,如 Mn_2O_7 是 HMnO_4 的酸酐,是酸性氧化物;非金属

氧化物不一定是酸性氧化物,如 CO 、 NO 等都不能与碱反应,是不成盐氧化物;金属氧化物不一定都是碱性氧化物。如 Mn_2O_7 是酸性氧化物, Al_2O_3 是两性氧化物, Na_2O_2 是过氧化物。

3. 由同种元素组成的物质不一定是单质。如金刚石与石墨均由碳元素组成,二者混合所得的物质是混合物,由同种元素组成的纯净物是单质。

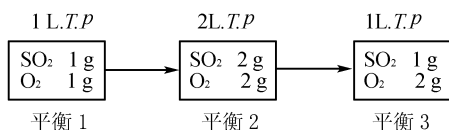


图 2

► 平衡 1 和平衡 2 为等效平衡,各物质的含量、转化率相等。平衡 2 $\rightarrow$ 平衡 3 为加压过程,平衡向右移动,各物质的含量、转化率增大,即乙容器中 SO_2 的转化率大于 $p\%$,故选 B 选项。

5. 等效平衡知识的综合应用

例 5 I. 恒温、恒压下,在一个可变容积的容器中发生如下反应: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$

(1) 若开始时放入 1 mol A 和 1 mol B 达到平衡后,生成 a mol C,这时 A 的物质的量为 _____ mol。

(2) 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。

(3) 若开始时放入 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。平衡时 B 的物质的量 _____ (选填一个编号)。作出此判断的理由是 _____。

甲. 大于 2 mol 乙. 等于 2 mol 丙. 小于 2 mol

丁. 可能大于、等于或小于 2 mol

(4) 若在 (3) 的平衡混合物中再加入 3 mol C,等再次到达平衡后, C 的物质的量是 _____。

II 若维持温度不变,在一个与 (1) 反应前起始体积相同、且容积固定的容器中发生上述反应。

(5) 开始时放入 1 mol A 和 1 mol B 到达平衡

后生成 b mol C。将 b 与 (1) 小题中的 a 进行比较 (选填一个编号)。(甲) $a < b$ (乙) $a > b$ (丙) $a = b$ (丁) 不能比较 a 和 b 的大小;作出此判断的理由是 _____。

解析 此题的题设条件,满足等效平衡分类中 III 的情况,

(1) 可直接计算 A 的物质的量为 $(1 - a)$ mol;

(2) 由于 A、B 的物质的量是 (1) 中 A、B 物质的量的三倍,生成 C 的物质的量也应是三倍,即 3a mol;

(3) 中反应达到平衡时 C 的物质的量是 3a mol,故相当于初始加入 A、B 各 3 mol,应有 $(x + 1 = 3)$, x 为 2;平衡时 A 的物质的量也是 (1) 中的三倍。即 $3(1 - a)$ 。B 的物质的量决定于平衡时 C 的物质的量 3a mol 与初始加入 C 的物质的量 1 mol 的关系;

(4) 所述条件下建立的平衡与 (1) 等效,故 C 的物质的量分数与 (1) 等同,为 $a/(2 - a)$ 。

答案: (1) $(1 - a)$ (2) 3a,

(3) $2, 3 - 3a$, 丁,若 $3a > 1$, B 的物质的量小于 2 mol;若 $3a = 1$, B 的物质的量等于 2 mol;若 $3a < 1$, B 的物质的量大于 2 mol。

(4) $a/(2 - a)$;

(5) 乙 因为 (5) 小题中容器容积不变,而 (1) 小题中容器的容积缩小,所以 (5) 小题的容器中的压力小于 (1) 小题容器中的压力,有利于逆向反应,故反应达到平衡后 $a > b$ 。

(收稿日期: 2014 - 10 - 15)