

“定量假设法”解决平衡移动问题

山东省肥城市第一高级中学 271600 贾同全

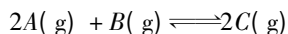
化学平衡问题是高中化学重要理论内容,是教师教学、学生学习的重点难点之一,它涉及化学反应平衡、水解平衡、电离平衡、沉淀溶解平衡等。平衡移动的方向和移动结果都是高考考查的重难点。运用“定量假设法”能够很好地突破以上问题,并且可以更加形象的对该部分理论进行建模。

新教材中更加合理的利用 Q 与 K 的相对大小关系来判断平衡的移动方向。若 $Q < K$, 平衡正向移动; 若 $Q > K$, 平衡正向移动; 若 $Q = K$ 则为平衡状态。所谓“定量假设法”就是在条件改变的瞬间, 将原平衡体系及条件改变后的体系进行“定量假设”, 再利用 Q 与 K 的相对大小关系来判断平衡的移动方向, 进而确定对平衡体系的影响。

一、单一组分浓度改变对平衡的影响

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, 增大反应物 A 的浓度, 平衡的移动方向及结果?

分析 定量假设原平衡体系各组分浓度为 c_1, c_2, c_3 。向原平衡体系中通入 A 气体, 使其浓度变为 $2c_1$ 。即:



原平衡: $c_1 \quad c_2 \quad c_3$

$$Q = K = c_3^2 / (c_1^2 \cdot c_2)$$

通入 A 气体瞬间: $2c_1 \quad c_2 \quad c_3$

$$Q' = c_3^2 / [(2c_1)^2 \cdot c_2] < K, \text{平衡正向移动。}$$

达到新平衡后: $c_1 < c(A) < 2c_1; c(B) < c_2; c(C) > c_3$ 。

这样, 就能很清晰的反映出平衡移动的原因, 及其移动后达到新平衡各组分的变化。

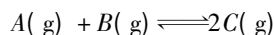
二、压强改变(各组分浓度同等程度改变)对平衡的影响

1. 对于反应前后气体分子数不变的可逆反应

例 2 可逆反应 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ 在体积可变的密闭容器中进行, 若将反应容器的体

积压缩为原来的一半(压强 p 变为 $2p$), 平衡的移动方向及结果。

分析 定量假设原平衡体系各组分浓度为 c_1, c_2, c_3 。将反应容器的体积压缩为原来的一半后, 各组分浓度变为 $2c_1, 2c_2, 2c_3$ 即:



原平衡: $c_1 \quad c_2 \quad c_3$

$$Q = K = c_3^2 / (c_1 \cdot c_2)$$

增大压强瞬间: $2c_1 \quad 2c_2 \quad 2c_3$

$$Q' = 4c_3^2 / (2c_1 \cdot 2c_2) = K, \text{平衡不移动。}$$

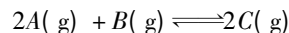
达到新平衡后: $c(A) = 2c_1; c(B) = 2c_2; c(C) = 2c_3$ 。

所以, 对于反应前后气体分子数不变的可逆反应, 压强的改变平衡不移动, 各组分浓度同等倍数随压强和体积的改变而改变。

2. 对于反应前后气体分子数改变的可逆反应

例 3 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, 若将体系的体积增大为原来的 2 倍(压强 p 变为 $p/2$), 平衡的移动方向及结果?

分析 定量假设原平衡体系各组分浓度为 c_1, c_2, c_3 。将体系的体积增大为原来的 2 倍, 使其浓度分别变为 $c_1/2, c_2/2, c_3/2$ 即:



原平衡: $c_1 \quad c_2 \quad c_3$

$$Q = K = c_3^2 / (c_1^2 \cdot c_2)$$

减小压强瞬间: $c_1/2 \quad c_2/2 \quad c_3/2$

$$Q' = 2c_3^2 / (c_1^2 \cdot c_2) > K, \text{平衡逆向移动。}$$

达到新平衡后: $c_1/2 < c(A) < c_1; c_2/2 < c(B) < c_2; c(C) < c_3/2$ 。

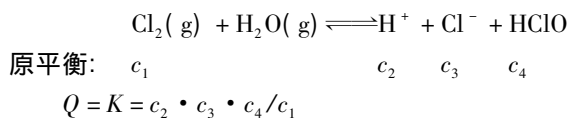
所以, 对于反应前后气体分子数改变的可逆反应, 压强改变, 体积改变, 平衡移动。增大压强平衡向气态物质系数减小的方向移动; 减小压强平衡向气态物质系数增大的方向移动。

三、溶液中平衡体系移动的判断

例 4 某温度下, 在溶液中进行反应:

$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$
 达到平衡时,若向体系中加水,使溶液的体积增大为原来的 2 倍(体积 V 变为 $2V$),平衡的移动方向及结果。

分析 定量假设原平衡体系各组分浓度为 c_1, c_2, c_3, c_4 。将体系的体积增大为原来的 2 倍,使其浓度分别变为 $c_1/2, c_2/2, c_3/2, c_4/2$ 即:



$Q' = c_2 \cdot c_3 \cdot c_4 / 4c_1 < K$ 平衡正向移动。
 达到新平衡后: $0 < c(\text{Cl}_2) < c_1/2; c_2/2 < c(\text{H}^+) < c_2; c_3/2 < c(\text{Cl}^-) < c_3; c_4/2 < c(\text{HClO}) < c_4$

经典考题 (2007 年山东理综) 氯气溶于水达到平衡后,若其他条件不变,只改变某一条件,下列叙述正确的是()。

- A. 再通入少量氯气, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{ClO}^-)}$ 减小
- B. 通入少量 SO_2 , 溶液漂白性增强
- C. 加入少量固体 NaOH , 一定有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-)$
- D. 加入少量水, 水的电离平衡向正反应方向移动

解析 在氯水中存在如下平衡:
 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ ①
 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ②
 $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ ③
 当通入少量氯气时,平衡①向右移动, $c(\text{H}^+)$ 由于盐酸和次氯酸的电离而增大, $c(\text{ClO}^-)$ 由于次氯酸的电离也增大,但是 $c(\text{H}^+)$ 增大的多,所以比值增大, A 错误;当加入少量 NaOH 时,会发生反应,根据电荷守恒,有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$,所以只有在溶液呈中性的时候,才会有 C 项中等式成立;当加入少量水时,平衡①③向正反应方向移动,但是由于水的稀释作用,使得溶液中 $c(\text{H}^+)$ 浓度降低,而水的离子积常数不变,所以由水电离出的 OH^- 浓度增大,即水的电离平衡向正反应方向移动, D 正

确;当通入少量 SO_2 时,会发生反应 $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$,降低了次氯酸的浓度,漂白性减弱。

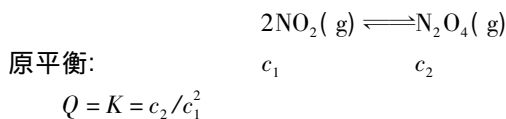
综上所述,答案为 D。

四、对于 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡问题的处理

1. 恒温恒容条件下

例 5 一定温度下,向恒容密闭容器中加入 NO_2 建立平衡: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$,若向该容器中加入 NO_2 气体或 N_2O_4 气体,平衡的移动方向及结果?

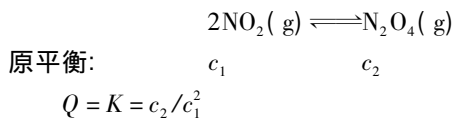
分析 定量假设原平衡体系各组分浓度为 c_1, c_2 。向原平衡体系中通入 NO_2 气体,使其浓度变为 $2c_1$ 。即:



通入 NO_2 气体瞬间: $2c_1$
 $Q' = c_2 / 4c_1^2 < K$,平衡正向移动。

达到新平衡后: $c_1 < c(\text{NO}_2) < 2c_1; c_2 < c(\text{N}_2\text{O}_4)$,因此,各组分浓度都变大了。

同理,若向原平衡体系中通入 N_2O_4 气体,使其浓度变为 $2c_2$ 。即:



通入 N_2O_4 气体瞬间: $2c_2$
 $Q' = 2c_2 / c_1^2 > K$,平衡逆向移动。

达到新平衡后: $c_1 < c(\text{NO}_2); c_2 < c(\text{N}_2\text{O}_4) < 2c_2$,因此,各组分浓度都变大了。

在以上两种情况下,无论是加入 NO_2 气体或 N_2O_4 气体,对各组分百分含量的影响都相当于是增大了压强。因此,与原平衡体系相比较, NO_2 的百分含量减小, N_2O_4 的百分含量增大。

2. 恒温恒压条件下

例 6 一定温度下,向恒压密闭容器中加入 NO_2 建立平衡: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$,若向该容器中加入 NO_2 气体或 N_2O_4 气体,平衡的移动方向及结果。

分析 定量假设原平衡体系是加入了物质 ▶

找准策略 优化方法 速解考题*

山东省淄博市淄川区教学研究室 255100 王荣桥

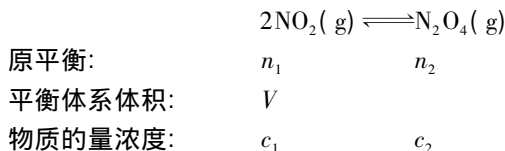
中考是一种选拔性考试。命题者为了考查学生思维的敏捷性、严密性和灵活性,常常针对学生思维和解题方法方面的“漏洞”,在计算题中巧妙而隐蔽地设置一些“陷阱”,部分学生往往步入解题思维的误区,导致解题策略缺失,解题方法模糊,解答过程繁琐,计算结果错误,结果留下了试题不难、得分不高的遗憾。现选取 2014 年部分中考考题,结合对应的解题方法分析如下,以达到正确选择方法、优化解题思路,走出解题误区,获得准确结论、提升解题能力之目的。

1. 质量守恒法

化学计算常常涉及物质(或元素)的质量,在化学反应前后物质的质量总和不变,物质质量的“减少”往往是由物质脱离反应体系所致,即产生了气体或生成了沉淀。巧妙运用化学反应前后物质的质量守恒,建立等量关系,能够开阔思维空间、简化计算过程、优化思维品质、快速、准确解答出问题答案。

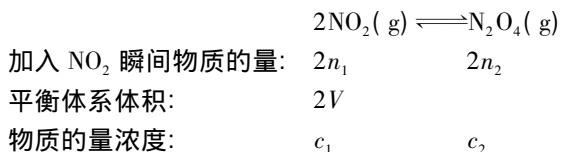
例 1 (济南考题) 现有 9.3 g NaOH 与

► 的量为 n mol 的 NO_2 建立的平衡,达到平衡后,各组分物质的量分别为 n_1 mol 和 n_2 mol,浓度分别为 c_1 、 c_2 ,且体积为 V L。即:



$$Q = K = c_2/c_1^2$$

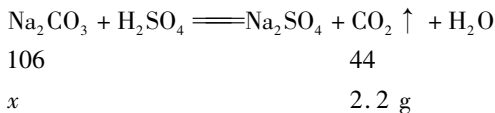
再向原平衡体系中通入物质的量为 n 的 NO_2 气体,使其浓度瞬间变为 $2c_1$ 。此时,可定量假设后充入的气体先建立平衡后再混合,即建立与以上相同的化学平衡。所以,达到新平衡后的关系为:



Na_2CO_3 的固体混合物,测得其中钠元素与碳元素的质量比为 23:3,在室温下,将该混合物与 50 g 稀硫酸混合,恰好完全反应,所得不饱和溶液的质量为 57.1 g,则原固体混合物中含有钠元素的质量为下列的()。

A. 1.15 g B. 2.3 g C. 4.6 g D. 6.9 g

分析 化学反应前后物质的质量总和不变,反应前后减少的质量即为所产生的二氧化碳气体的质量: $9.3 \text{ g} + 50 \text{ g} - 57.1 \text{ g} = 2.2 \text{ g}$; 设混合物中碳酸钠的质量为 x , 则



$$106/44 = x/2.2 \text{ g} \quad \text{解得 } x = 5.3 \text{ g}$$

5.3 g Na_2CO_3 中碳元素的质量为: $5.3 \text{ g} \times 12 \div (23 \times 2 + 12 + 16 \times 3) \times 100\% = 0.6 \text{ g}$;

固体混合物中钠元素与碳元素的质量比为 23:3,由此可知,则原固体混合物中含有钠元素的质量为: $(23 \times 0.6 \text{ g}) / 3 = 4.6 \text{ g}$ 。答案: C

$$Q = K = c_2/c_1^2$$

因此,在此条件下加入 NO_2 前后,达到新平衡后,只是各组分物质的量同等倍数变化,各组分的浓度和百分含量是不变的。

同理,若向原平衡体系中通入 N_2O_4 气体,使其浓度瞬间变为 $2c_2$,我们同样可以使后加入的 N_2O_4 气体先通过定量假设建立平衡,达到新平衡后,也是各组分物质的量同等倍数变化,各组分的浓度和百分含量是不变的。

化学高考题在注重基础考查的同时,更强调能力立意,作为高考的常考点、必考点,化学平衡必不可少,要求学生利用所学知识解决实际问题,“定量假设法”在平衡中的运用,让我们更加清晰地感受了化学的魅力,使我们建立起了更加明朗的平衡模型,解决该类问题融会贯通,达到知识能力的双收益。
(收稿日期: 2014-07-15)