

由一例课本习题谈化学平衡中的“再加入”问题

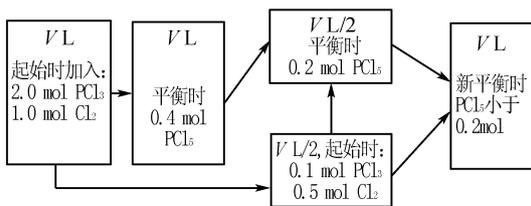
黑龙江省宾县第一中学 (150400) 刘成宝

一、课本习题解析

题目 (人教版化学选修四第32页第8题)
2.0 mol PCl_3 和 1.0 mol Cl_2 充入体积不变的密闭容器中,在一定条件下发生下述反应: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$, 达平衡时, PCl_5 为 0.40 mol, 如果此时移走 1.0 mol PCl_3 和 0.50 mol Cl_2 , 在相同温度下再达到平衡时, PCl_5 的物质的量是()。

- A. 0.40 B. 0.20 mol
C. 小于 0.20 mol D. 大于 0.20 mol 小于 0.40 mol

解法一 利用对比方法解题. 设容器的体积为 $V\text{L}$, 加入 2.0 mol PCl_3 和 1.0 mol Cl_2 达到平衡时 PCl_5 为 0.40 mol. 若将容器平均分为两等份, 则每份体积为 $V\text{L}/2$ 的容器中 PCl_5 为 0.20 mol. 此时与起始时向体积 $V\text{L}/2$ 的容器中加入 1.0 mol PCl_3 和 0.5 mol Cl_2 所达到的平衡状态是完全相同的. 由于是在体积不变的条件下建立的化学平衡状态, 故当体积由 $V\text{L}/2$ 扩大到 $V\text{L}$ 时, 该反应将向逆反应方向移动, 达到新平衡时 PCl_5 的物质的量减小, 即小于 0.20 mol.



解法二 借助化学平衡常数解题.

该反应达到平衡状态时, 其化学平衡常数 $K = c(\text{PCl}_5) / [c(\text{PCl}_3) \cdot c(\text{Cl}_2)] = (0.40 \text{ mol}/V\text{L}) \div [1.6 \text{ mol}/V\text{L} \cdot (0.6 \text{ mol}/V\text{L})] = V/2.4 (\text{L}/\text{mol})$. 若移走 1.0 mol PCl_3 和 0.50 mol Cl_2 , 等同于起始时加入 1.0 mol PCl_3 和 0.5 mol Cl_2 . 设反应的 PCl_3 的物质的量为 x , 则达到平衡时有 $K = (x \text{ mol}/V\text{L}) \div [(1.0 - x) \text{ mol}/V\text{L} \cdot (0.5 - x) \text{ mol}/V\text{L}] = V/2.4 (\text{L}/\text{mol})$, 解得 $x = 0.133 \text{ mol}$, 正确答案为 C.

二、拓展应用

例 1 一定温度下, 向体积固定的容器中加入 $a \text{ mol } A$, 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 $a \text{ mol } A$, 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 C 的浓度 ____.

解析 加入 $a \text{ mol } A$ 时设容器的体积为 V , 再加入 $a \text{ mol } A$ 时等同于起始时加入 $2a \text{ mol } A$, 设容器的体积为 $2V$, $aA(\text{g}) \rightleftharpoons bB(\text{g}) + cC(\text{g})$

- ① $t_1 = 0$ 时 $a \text{ mol}$ 容器的体积为 V
② $t_2 = 0$ 时 $2a \text{ mol}$ 容器的体积为 $2V$

则两种情况下达到的平衡时, A 的转化率、 B 的体积分数、 C 的浓度均是对应相等. 当将容器②的体积由 $2V$ 压缩至 V 时:

(1) 若 $a > b + c$, 则平衡正向移动, 达到新平衡时 A 的转化率比原平衡时增大.

(2) 若 $a = b + c$, 则平衡不移动, B 的体积分数不变.

(3) 若 $a < b + c$, 平衡逆向移动, 但由于容器体积减小, A 、 B 、 C 的浓度均增大.

例 2 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 、 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 (C).

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

解析 当 A 、 B 、 C 的物质的量分别为 4 mol、2 mol、4 mol 时反应处于平衡状态, 在压强恒定情况下, 以下四种情况下反应均处于平衡状态:

- | | | | | |
|---------------|---------------|----------------------|----------------|----------------|
| $A(\text{g})$ | $B(\text{g})$ | \rightleftharpoons | $2C(\text{g})$ | |
| 4 mol | 2 mol | | 4 mol | 容器的体积为 V |
| ① 2 mol | 1 mol | | 2 mol | 容器的体积为 $V/2$ |
| ② 8 mol | 4 mol | | 8 mol | 容器的体积为 $2V$ |
| ③ 5 mol | 2.5 mol | | 5 mol | 容器的体积为 $1.25V$ |
| ④ 3 mol | 1.5 mol | | 3 mol | 容器的体积为 $0.75V$ |

故 A、B 两种情况反应处于平衡状态; C 项由于 B 的物质的量大于 2.5 mol, 平衡向右移动; D 项中 B 的物质的量小于 1.5 mol, 平衡向左移动.

本题也可以利用化学平衡常数判断平衡的移动方向, 但计算过程过于繁琐.

例 3 (1) 在恒温条件下, 向一固定容积的容器中加入 $x \text{ mol } \text{NO}_2$, 发生如下反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 达到平衡后 $c(\text{NO}_2) / c(\text{N}_2\text{O}_4) = a$.

- ① 当再向容器内再加入一定量的 NO_2 , 重新

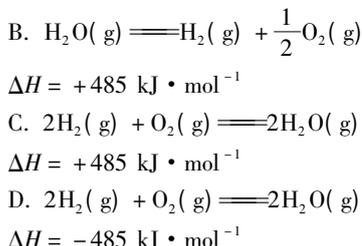
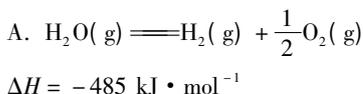
反应热常见题型分类例析

陕西省永寿县中学 (713400) 马亚楼 李连军

能源问题是社会热点问题,是高考必考知识,其中与反应热有关的判断与计算是高考考查的重点,也是难点.现就其常见的题型分类例析.

题型一:反应热化学方程式的正误判断

例1 (2014年海南高考题)标准状态下,气态分子断开1 mol 化学键的焓变为键焓.已知H-H, H-O和O=O键的键焓ΔH分别为436 kJ·mol⁻¹、463 kJ·mol⁻¹和495 kJ·mol⁻¹.下列热化学方程式正确的是().



解析 由于水分解是吸热反应,应该ΔH>0,故A错误;ΔH=2×463 kJ/mol-436 kJ/mol- $\frac{1}{2}$ ×495 kJ/mol=242.5 kJ/mol,故B错误;氢气燃烧放热,应该ΔH<0,故C错误;ΔH=2×436 kJ/mol+

▶达到平衡后 $c(\text{NO}_2)/c(\text{N}_2\text{O}_4) = b$ 则 b ____ a (填“>”“<”或“=”,下同).

②若向容器内加入一定量的 N_2O_4 ,重新达到平衡后 $c(\text{NO}_2)/c(\text{N}_2\text{O}_4) = c$ 则 c ____ a .

(2)在恒温条件下,向一固定容积的容器中加入 a mol HI,发生如下反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 达到平衡后 $c(\text{H}_2)/c(\text{HI}) = x$.当再向容器内再加入一定量的HI,重新达到平衡后 $c(\text{H}_2)/c(\text{HI}) = y$,则 y ____ x .

解析 利用对比方法进行判断.

设初始加入 x mol NO_2 时容器的体积为 V .当再加入 NO_2 时,可看作初始时只有 NO_2 ,其物质的量为 nx mol($n>1$),此时容器的体积为 nV :



① $t_1 = 0$ 时, x mol 0 容器的体积为 V

② $t_2 = 0$ 时, nx mol 0 容器的体积为 nV

则①与②两种情况下,达到平衡时 $c(\text{NO}_2)/c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 相同.由于题中要求容器体积固定,因此当②中容器的体积由 nV 变为 V 时,压强增大,平衡正向移动,从而导致达到新的平衡时 $c(\text{NO}_2)/c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 变小,即 $b < a$.同理可证,当向容器中再加入一定量的 N_2O_4 时, $c(\text{NO}_2)/c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 仍变小 $c < a$.

利用平衡常数进行证明:

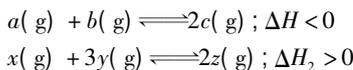
$$K_{\text{平}} = c(\text{N}_2\text{O}_4)/[c(\text{NO}_2)]^2 = c(\text{N}_2\text{O}_4) \div [c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{NO}_2)] = [c(\text{N}_2\text{O}_4)]/[c(\text{NO}_2)] \cdot [1/c(\text{NO}_2)] = 1/[a \cdot c(\text{NO}_2)]$$

当向容器中无论再

加入 NO_2 还是 N_2O_4 ,达到新的平衡状态后, NO_2 浓度均增大,故 a 变小.

问题(2)中 $K_{\text{平}} = [c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)]/[c(\text{HI})]^2 = [c(\text{H}_2)]^2/[c(\text{HI})]^2$,加入HI, $c(\text{H}_2)/c(\text{HI})$ 的比值不变,即 $x = y$.

例4 在一个不导热的密闭反应器中,只发生两个反应:



进行相关操作且达到平衡后(忽略体积改变所做的功),下列叙述错误的是().

- A. 等压时,通入惰性气体, c 的物质的量不变
- B. 等压时,通入 z 气体,反应器中温度升高
- C. 等容时,通入惰性气体,各反应速率不变
- D. 等容时,通入 z 气体, y 的物质的量浓度增大

解析 等压时,通入惰性气体,若无第2个反应存在,则反应1的平衡状态不发生改变, c 的物质的量不变.但由于第2个反应的存在,在等压条件下充入惰性气体,导致第2个反应向逆向移动,在绝热条件下,体系的温度升高,使第1个反应向逆向移动, c 的物质的量减少.等压时,通入 z 气体后,第2个反应逆向移动,绝热条件下反应器中温度将升高.在等容条件下通入惰性气体,各物质的浓度、温度均不发生改变,故反应速率不变.等容时通入 z 气体,第2个反应逆向移动, y 的物质的量浓度增大.

(收稿日期:2015-07-12)