

关于“等效平衡和平衡移动” 的建模探讨

□ 杨晓丽

建模就是建立模型,是为了更好地理解事物而对事物做出的一种抽象,是对事物的一种无歧义的书面描述,凡是用模型描述系统的因果关系或相互关系的过程都属于建模。“等效平衡和平衡移动”是高中化学平衡的一个难点,很多同学对此并不能透彻理解,故本文介绍了一套建模分析的方法,供同学们参考。

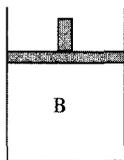
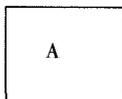


一、明确几个基本模型



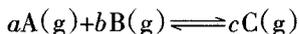
1. 两类密闭容器

密闭容器分为两类,一类是等温等容密闭容器,体积不变,气体压强可变,如下图A;一类是等温等压密闭容器,活塞可移动,体积可变,气体压强不变,如下图B。



2. “物料相当”

如下所示,对于一反应有两种投料方式,如果这两种投料方式按照计量系数反应能够相互转换,即符合等式1、2,则这两种投料方式就是“物料相当”的关系。



投料1(mol) $n(A)$ $n(B)$ $n(C)$

投料2(mol) $n'(A)$ $n'(B)$ $n'(C)$

等式1: $n(A) + acn(C) = n'(A) + acn'(C)$;

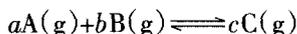
等式2: $n(B) + bcn(C) = n'(B) + bcn'(C)$ 。



3. “投料成比例”

如下所示,对于一反应有两种投料方式,如果这两种投料方式按照计量系数反应转

换,变成物料成比例,符合等式3,则这两种投料方式就叫做“投料成比例”。



投料1(mol) $n(A)$ $n(B)$ $n(C)$

投料2(mol) $n'(A)$ $n'(B)$ $n'(C)$

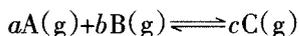
$$\text{等式3: } x = \frac{n(B) + acn(C)}{n'(B) + acn'(C)} = \frac{n(A) + acn(C)}{n'(A) + acn'(C)}$$

x 为大于0的任意值。



4. “加压”或“减压”

“加压”(“减压”)包含有两种情况:一是当反应体系达到平衡后,一般不作特别说明的加压(减压),约定俗成就是缩小(增大)容器的体积,而此时引起的改变就是反应体系中每一组分的浓度都同等程度地增大(减小);二是如果不改变容器的体积,而将每种组分的物质的量同等程度地增加(减小),而各组分浓度也同等程度地增大(减小),也是“加压”(“减压”)。如下所示,就是一个“加压”的投料。



平衡状态时(mol) $n(A)$ $n(B)$ $n(C)$

等温等容下

投料(mol) $xn(A)$ $xn(B)$ $xn(C)$

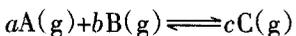
x 为大于0的任意值。



5. “相当于加压”或“相当于减压”

在等温等容的密闭容器中,达到平衡后再次投入物料(移走物料),如果这种投入的物料(移走的物料)与平衡时的物料符合“投料成比例”的关系,则这种物料加入(移走)后达到新平衡的效果就相当于“加压”(“减压”)的效果,这种投料(移走物料)就叫做“相当于加压”(“相当于减压”)。如下所示,新投料与

平衡投料符合等式4,新投料就是一个“相当于加压”的投料。



平衡状态时(mol) $n(A)$ $n(B)$ $n(C)$
等温等容下新

投料(mol) $n'(A)$ $n'(B)$ $n'(C)$

$$\text{等式4: } x = \frac{n(B) + a/cn(C)}{n'(B) + a/cn'(C)} = \frac{n(A) + a/cn(C)}{n'(A) + a/cn'(C)}$$

x 为大于0的任意值。

二、以模型为基础分析等效平衡和相应的平衡移动

1. 等效平衡第1层次和相应的平衡移动

在等温条件下,对于任意的反应,若两种投料方式符合“投料相当”,初始反应时密闭容器的体积可以不相同,但只要平衡时密闭容器体积相同,则两种投料方式达到平衡时结果就完全一样,即各组分的物质的量、浓度、体积分数一样。建立平衡的过程可能不一样,如速率、达到平衡的时间、反应热等,这就是等效平衡第1层次。但是,如果两体系平衡时体积不相同,即使“投料相当”、初始温度、体积相同,那只能是“加压”后或者是“减压”后的结果。

例1 等温下有如下可逆反应:
 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g); \Delta H < 0$ 。

投料		N_2	H_2	NH_3	密闭容器状态
投料1	物质的量(mol)	1	3	0	等压,初始VL,平衡时 $\frac{4}{5}VL$
	转化率	$\alpha_1(N_2)$	$\alpha_1(H_2)$		
投料2	物质的量(mol)	1	3	0	等容, $\frac{4}{5}VL$
	转化率	$\alpha_2(N_2)$	$\alpha_2(H_2)$		
投料3	物质的量(mol)	0	0	2	等容, $\frac{4}{5}VL$
	转化率			$\alpha_3(NH_3)$	
投料4	物质的量(mol)	0	0	2	等压,初始VL
	转化率			$\alpha_4(NH_3)$	

解析 (1) 反应物投料和计量系数

成比例,故转化率相等,即 $\alpha(N_2) = \alpha(H_2)$ 。

(2) 投料1、2相同,虽然初始密闭容器体积不同,但平衡时等温等容,故达到平衡时完全一样, $\alpha_1(N_2) = \alpha_2(N_2)$ 。但是,因为投料2中初始浓度大,故达到平衡的时间比投料1快。

(3) 投料2、3虽不相同,但符合“物料相当”,且平衡时两密闭容器等温等容,则平衡时也完全相同,且 $\alpha_2(N_2) + \alpha_3(NH_3) = 1$ 。但是,建立平衡的过程不同,投料2逆向反应到达平衡,放出热量,投料3正向反应到达平衡,吸收热量。

(4) 投料1、3的关系借助于和投料2相比进行代换。

(5) 投料1、4符合“物料相当”,初始体积相等,但随着反应的进行,投料1中密闭容器体积缩小,而投料4中密闭容器体积会扩大,所以投料1中平衡时的状态相当于投料4平衡后再“加压”达到的新平衡, $\alpha_1(N_2) + \alpha_4(NH_3) > 1$ 。

2. 等效平衡第2层次和相应的平衡移动

在等温条件下,对于任意的反应,若两种投料方式符合“投料成比例”,且平衡时密闭容器体积也成相应的比例,则两种投料方式到达平衡时各组分的浓度、体积分数相同,物质的量的比例和投料比例一样,但建立平衡的过程可以不一样,这就是等效平衡第2层次。但如果两体系平衡时温度、体积相同,两种投料符合“投料成比例”,那只能是“相当于加压”或“相当于减压”后的结果。

例2 等温下,有如下可逆反应
 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 。(见下页表)

解析 (1) 再投料1中,因为投料增加一倍,体积也相应的扩大一倍,故各组分浓度没有改变, $v(\text{正})$ 和 $v(\text{逆})$ 也就没有改变,故平衡不移动。

(2) 再投料3、5和再投料1符合“物料相当”,且平衡时体积一样,故到达新平衡的结果一样,但建立新平衡的过程不一样,再投料3是增大反应物浓度,使得 $v(\text{正}) > v(\text{逆})$,平衡正向移动到达新平衡,而再投料5是增大生成

	投料	N ₂	H ₂	NH ₃	密闭容器状态
I	初始投料 1(mol)	1	3	0	
	平衡时(mol)	0.8	2.4	0.4	平衡时 V L
	再投料 1(mol)	0.8	2.4	0.4	等压, 2V L
	再投料 2(mol)	0.8	2.4	0.4	等容, V L
	再投料 3(mol)	1	3	0	等容, 2V L
	再投料 4(mol)	1	3	0	等容, V L
	再投料 5(mol)	0	0	2	等容, 2V L
	再投料 6(mol)	0	0	2	等容, V L
II	初始投料 2(mol)	2	6	0	平衡时 2V L
III	初始投料 3(mol)	0	0	4	平衡时 2V L
IV	初始投料 4(mol)	2	6	0	平衡时 V L
V	初始投料 5(mol)	0	0	4	平衡时 V L

物的浓度,使得 $v(\text{正}) < v(\text{逆})$,平衡逆向移动到达新平衡。

(3) 初始投料2、3符合“物料相当”,和初始投料1符合“物料成比例”,初始投料2、3相当于初始投料1的两倍,且平衡时体积也相应的为两倍,所以平衡时各组分浓度相等。但物质的量也是两倍,属于等效平衡第2层次,而初始投料2、3达平衡和再投料1、3、5分别达新平衡的结果一样。

(4) 再投料2中,虽然投料和再投料1一样,但是体积没有改变,所以是“加压”了,反应物和生成物的浓度都增大,故 $v(\text{正})$ 和 $v(\text{逆})$ 都增大,且 $v(\text{正}) > v(\text{逆})$,平衡正向移动了,新平衡时 $n(\text{NH}_3) > 0.8, 1.6 > n(\text{N}_2) > 0.8$ 。

(5) 再投料4、6和再投料2符合“物料相当”,且平衡时体积一样,故到达新平衡的结果一样,且计算新平衡时N₂的转化率时应视为投料2 mol N₂,故N₂的转化率增大。但是,再投料4、6建立新平衡的过程不一样,再投料4是增大反应物浓度,使得 $v(\text{正}) > v(\text{逆})$,平衡正向移动到达新平衡,而再投料5是增大生成物的浓度,使得 $v(\text{正}) < v(\text{逆})$,平衡逆向移动到达新平衡。需要强调的是,投料4、6是增大浓度使得平衡移动,而到达新平衡的效果又是“相当于加压”。

(6) 初始投料4、5符合“物料相当”,和初始投料1符合“物料成比例”,但平衡时体积一样,所以属于“相当于加压”,和再投料2、4、6

达新平衡的结果一样。

3. 等效平衡第3层次和相应的平衡移动

针对反应前后气体计量系数之和相等的可逆反应,因为“加压”或“减压”后平衡不移动,所以按照“投料成比例”,进行“相当于加压”和“相当于减压”的操作后,新平衡中各组分的体积分数和原平衡依然相等,物质的量、物质的量浓度会成比例增大,这就是等效平衡第3层次。但建立新平衡的过程有不同。

例3 等温等容密闭容器中,有如下可逆反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 。

	投料	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
I	初始投料 1(mol)	1	1	0	0
	平衡时(mol)	0.4	0.4	0.6	0.6
	再投料 1(mol)	0.4	0.4	0.6	0.6
	再投料 2(mol)	1	1	0	0
	再投料 3(mol)	0	0	1	1
II	初始投料 2(mol)	2	2	0	0
III	初始投料 3(mol)	0	0	2	2

解析 (1) 再投料1就是“加压”, $v(\text{正})$ 和 $v(\text{逆})$ 都增大,因为反应前后气体计量系数相等, $v(\text{正}) = v(\text{逆})$,故平衡不移动,各组分物质的量和物质的量浓度会增大一倍。

(2) 再投料2、3和再投料1符合“物料成比例”,达新平衡时结果一样。但是,建立新平衡的过程不同,再投料2是增大反应物浓度,使得 $v(\text{正}) > v(\text{逆})$,平衡正向移动到达新平衡,而再投料3是增大生成物的浓度,使得 $v(\text{正}) < v(\text{逆})$,平衡逆向移动到达新平衡。

(3) 初始投料2、3符合“物料相当”,和初始投料1都符合“物料成比例”,但平衡时体积一样,所以属于“相当于加压”,达到平衡后的结果和再投料1、2、3一样。

通过这样的剖析和探讨,同学们可以从本质上加深对“等效平衡”和“平衡移动”的理解,针对所给条件迅速进行界定、归类,从容自信地进行模式间的转换,快速准确地解题。