

关于气体的等同平衡

陕西省富平县迤山中学 711700 王韬强 张宝珠

由于化学平衡状态与条件有关,而与建立的途径无关,对于仅由气体参加的同一可逆化学反应,从不同的状态开始,只要达到平衡的条件(温度、浓度、压强等)完全相同或部分相同,则可形成不同条件下的等同平衡。等同平衡可分为:全等平衡、等效平衡和相似平衡三种,三种平衡的等同程度依次减小。

一、全等平衡

1. 概念: 对于从不同起点起始的反应前后气相物质的化学计量数不相等($\Delta V_g \neq 0$)的同一可逆化学反应,同温、同体积下分别达到平衡后,平衡混合物中各对应组分的百分含量(或体积分数或浓度)对应相等,这样的平衡互为全等平衡。

2. 建立条件: 恒温、恒容及反应前后 $\Delta V_g \neq 0$ 。

► 等于水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 。正确答案 C。

基本型 2: 在 25°C 时,某溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则该溶液的 pH 可能是()。

A. 12 B. 7 C. 6 D. 2

解析 水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 可判断水的电离受到抑制,可以加酸抑制也可加碱抑制,如果加酸水电离出的 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则溶液 pH = 2。若加碱,水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,也就是溶液中的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则溶液 pH = 12。正确答案 AD。

变式 1: 室温下,已知某溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 浓度的乘积为 10^{-24} ,则在该溶液中,一定不能大量存在的离子是()。

A. SO_3^{2-} B. HCO_3^- C. NH_4^+ D. NO_3^-

解析 水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-24}$,水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-12}$,可判断水的电离受到抑制,溶液中有酸或碱, SO_3^{2-} 可以与大量 OH^- 共存, NH_4^+ 可以与大量 H^+ 共存, NO_3^- 可以与大量 OH^- 、 H^+ 共存, $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。正确答案 B。

变式 2: 某探究小组在某温度下测定溶液的 pH 时发现 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,由水电离出的 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-22} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$,则该小组在该温度下测得 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 pH 应为()。

A. 13 B. 12 C. 11 D. 10

解析 因溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_w = 1 \times 10^{-13}$ 。该温度下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH $c(\text{H}^+) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 12。正确答案 B。

变式 3: 室温下,甲溶液中水电离出的 H^+ 浓度为 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,乙溶液中水电离出的 H^+ 浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,下列说法中正确的是()。

A. 甲、乙两溶液的 pH 不可能相同
B. 甲、乙两种溶液中加入 Al 粉都会产生 H_2
C. HCO_3^- 不可能在甲、乙两溶液中大量共存
D. 甲不可能是盐溶液,乙不可能是酸或碱溶液

解析 甲溶液中水电离受到抑制, pH = 2 或 12,乙溶液中水电离受到促进, pH = 2。如果甲溶液是硝酸溶液,乙溶液是硝酸盐溶液,加入铝粉不产生氢气。甲有可能是 NaHSO_4 溶液。正确答案 C。

变式 4: 已知 100°C 时 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHSO}_4$ 溶液中水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,该温度下将 pH = 8 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 $V_1 \text{ L}$ 与 pH = 5 $V_2 \text{ L}$ NaHSO_4 混合,所得溶液 pH = 7,则 $V_1:V_2 = ()$ 。

A. 2:9 B. 1:9 C. 1:1 D. 1:2

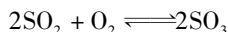
解析 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHSO}_4$ 溶液中水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明溶液中 OH^- 的浓度也是 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,氢离子浓度是 0.01 mol/L ,所以该温度下水的离子积常数为 1×10^{-12} 。所得溶液 pH = 7,说明溶液显碱性,即碱是过量的,所以有 $c(\text{OH}^-) = \frac{V_1 \times 10^{-4} - V_2 \times 10^{-5}}{V_1 + V_2} = 10^{-5}$,解得 $V_1:V_2 = 2:9$,正确答案 A。

(收稿日期: 2013-03-26)

3. 解决办法: 原料换算成相同一边物质表示时物质的量对应相等。

4. 结果: 形成了一模一样的平衡, 两次平衡时各组分的百分含量、体积、物质的量、浓度均相同; 它体现了化学平衡状态的建立与方向(正向、逆向或双向) 无关。

例 1 在一定温度下, 把 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 通入一个一定容积的密闭容器里, 发生如下反应:



当此反应进行到一定程度时, 反应混合物就处于化学平衡状态。现在该容器中, 维持温度不变, 令 a b c 分别代表初始加入 SO_2 O_2 SO_3 的物质的量。如果 a b c 取不同的数值, 它们必须满足一定的相互关系, 才能保证达到平衡时, 反应混合物中三种气体的体积分数仍跟上述平衡时的完全相同, 请填写下列空白:

(1) 若 $a=0$ $b=0$, 则 $c=$ _____;

(2) 若 $a=0.5$, 则 $b=$ _____ 和 $c=$ _____;

(3) a b c 取值必须满足的一般条件是(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) _____。

解析 恒温、恒容下, 要使上述两次平衡时各组分的体积分数完全相同有两种情况: 一种是二者为全等平衡关系; 第二种情况平衡时各组分浓度(或物质的量)成倍数; 但成倍数的话相当于把原平衡加压或减压, 平衡就会移动那么体积分数就不可能完全相同。也就是说只能是全等平衡。采用折算法得结果。

答案: (1) $c=2$ (2) $b=0.25$ $c=1.5$

(3) $a+c=2$ $2b+c=2$

二、等效平衡

1. 概念: 从不同起点起始的任何气相物质参加的可逆化学反应(反应前后气相物质的化学计量数可相等也可不相等), 同温、同压条件下分别达到化学平衡后, 平衡混合物中各对应组分的百分含量(或体积分数或浓度)对应相等, 这样的平衡叫等效平衡。

2. 建立条件: 恒温、恒压(体积可变的容器一般都认为是恒压)。

3. 解决办法: 原料换算成相同一边物质表示时物质的量对应等比例。

4. 结果: 建立的平衡规模不一样, 两次平衡时各组分的百分含量、浓度均相同; 体积、物质的量不相等但同比例变化(比值 $\neq 1$ 否则就为全等平衡)。

例 2 在一定温度下, 把 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 通入一个容积可变的恒压密闭容器里, 发生如下反应: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 。当此反应进行到一定程度时, 反应混合物就处于化学平衡状态。现在该容器中, 维持温度不变, 令 a b c 分别代表初始加入 SO_2 O_2 SO_3 的物质的量。如果 a b c 取不同的数值, 它们必须满足一定的相互关系, 才能保证达到平衡时, 反应混合物中三种气体的体积分数仍跟上述平衡时的完全相同, 请填写下列空白:

(1) 若 $a=0$ $b=0$, 则 $c=$ _____;

(2) 若 $a=0.5$, 则 $b=$ _____ 和 $c=$ _____;

(3) a b c 取值必须满足的一般条件是_____。

解析 上述为等效平衡关系, 采用折算成比例法: 原料一边倒后, 对应量与起始量的比值相等

答案: (1) $c>0$ 任意值; (2) $b=0.25$ $c\geq 0$ 任意值; (3) $a/b=2$ $c>0$ 任意值

三、相似平衡

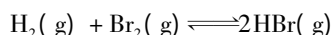
1. 概念: 对于从不同起点起始的反应前后气相物质的化学计量数相等($\Delta n(g)=0$) 同一可逆化学反应, 分别达到平衡后, 温度相同且平衡混合物中各对应组分的百分含量(物质的量分数或气体的体积分数)对应相等, 这样的平衡叫相似平衡。如在恒温恒容下, 对于反应前后气体体积不变的可逆反应, 原料一边倒后, 只要反应物(或生成物)的物质的量之比与原平衡相同, 则两平衡为相似平衡。

2. 建立条件: 恒温、反应前后 $\Delta n(g)=0$ 。

3. 解决办法: 原料换算成相同一边物质表示时物质的量对应成比例。

4. 结果: 两次平衡中各对应组分的百分含量(物质的量分数或气体的体积分数)对应相等, 物质的量、浓度同比例变化。

例 3 在一个固定容积的密闭容器中, 保持一定的温度进行以下反应:



已知加入 1 mol H_2 和 2 mol Br_2 时, 达到平衡后生成 a mol HBr (见下表已知项) 在相同条 ►

盘点高考化工题中条件选取成因

四川省苍溪中学校 628400 姚 成

化工生产需要对外界条件如温度、浓度、压强、催化剂、溶液酸碱性等进行严格的控制。本文拟从化工生产条件选取的原因进行盘点分类总结,以利提高。

一、控制化学反应速率的需要

影响化学反应速率的外界因素主要有温度、浓度、压强、催化剂、固体物质的表面积、光、放射性、超声波、电弧、强磁场、溶液酸碱性等,因此化工生产中经常利用上述条件的改变以控制反应速率。

例 1 (2012 年福建 24) (2) 化学电镀的原理是利用化学反应生成金属单质沉积在镀件表面形成镀层。(试题经过删减,不相干的内容删去,下同)

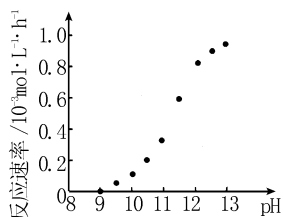


图 1

② 某化学镀铜的

反应速率随镀液 pH 变化如图 1 所示。该镀铜过程中,镀液 pH 控制在 12.5 左右。据图中信息,给出使反应停止的方法: _____。

解析 由图 1 可看出 pH 低于 9 时,该化学反应速率为 0,故可调节电镀液的 pH 在 8~9 之间即可使反应停止。

答案: 调节电镀溶液的 pH 在 8~9 之间。

二、控制反应物和生成物变化的需要

某些化学反应需要在特定的条件下才易发生。

例 2 (2012 年四川 29) 直接排放煤燃烧产生的烟气会引起严重的环境问题,将烟气通过装有石灰石浆液的脱硫装置可以除去其中的二氧化硫,最终生成硫酸钙。硫酸钙可在图 2 所示的循环燃烧装置的燃料反应器中与甲烷反应,气体产物分离出水后得到几乎不含杂质的二氧化碳,从而有利于二氧化碳的回收利用,达到减少碳排放的目的。

(2) 在烟气脱硫的过程中,所用的石灰石浆液在进入脱硫装置前,需通一段时间的二氧化碳,以增加其脱硫效率;脱硫时控制浆液的 pH,此时浆液含有的亚硫酸氢钙可以被氧气快速氧化生成硫酸钙。

② 亚硫酸氢钙被足量氧气快速氧化生成硫酸钙的化学方程式: _____。

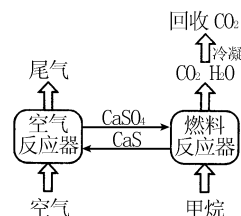


图 2

解析 有些物质的氧化性或还原性强弱与溶液的酸碱性有关,故可通过调节溶液的 pH 以增强或减弱物质的氧化性或还原性使反应按设定方式发生。亚硫酸氢钙中 +4 价的 S 元素具有还

► 件下,且保持平衡时各组分的体积分数不变,对下列编号①~③的状态,填写下表中的空白。

	起始状态时物质的量 $n(\text{mol})$			平衡时 HBr 的物质的量 $n(\text{mol})$ a
	H_2	Br_2	HBr	
	1	2	0	
①	2	4	0	
②			1	$0.5a$
③	m	$g(g \geq 2m)$		

解析 在定温、定容下, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 建立起化学平衡状态,从化学方程式可以看出,这是一个化学反应前后气体分子数相等的可逆反应。根据“等价转换”法,通过反应的化学计量数之比原料换算成相同一半边物质表示时,物质的量对应成比例,则达到平衡后与原平衡为相似平衡。相当于把原平衡加压或减压平衡不移动。

答案: ① $2a$ ② 0.5 ③ $(g - 2m), a(g - m)$ 。

(收稿日期: 2014-01-06)