

例析平衡移动中的“固体”问题

浙江省湖州中学 (313000) 刘羽中

化学平衡是整个中学化学中的重点和难点,尤其是固体参与的平衡试题难度往往较大,学生普遍感觉无从入手,值得我们去研究,本文将通过实例来分析和研究平衡中固体的处理技巧.

例1 在2 L密闭容器中加入2 mol A和1 mol B,发生反应: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 4C(g) + D(s)$ 按不同配比加入起始物质,达到平衡时,C的浓度始终是 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(1) 若从逆反应方向建立平衡,D的起始物质的量应满足的条件是_____.

(2) 若加入0.2 mol A、0.1 mol B,则C和D的起始物质的量分别应满足_____.

解析 (1) 由平衡时 $n(C)$ 始终是 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \text{ L} = 0.8 \text{ mol}$ 可知是等效平衡,而本反应不是等体反应,根据等效平衡规律,必须使反应物(包括将生成物完全折算成的反应物)的投料量完全相同才能等效,∴折算后的A和B起始物质的量必须分别为2 mol和1 mol.若只加生成物,从逆反应建立平衡 $n(C) = 4 \text{ mol}$, $\Delta n(C) = 4 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} = 3.2 \text{ mol}$,可推出 $\Delta n(D) = \frac{3.2 \text{ mol}}{4} = 0.8 \text{ mol}$,∴ $n(D) > 0.8 \text{ mol}$.

(2) 根据等效平衡可知 $n(C) = 2 \times (2 \text{ mol} - 0.2 \text{ mol}) = 3.6 \text{ mol}$,而D则只要保证平衡时物质的量大于0即可,∴ $n(D) > \frac{3.6 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol}}{4} = 0.7 \text{ mol}$.

答案:(1) $n(D) > 0.8 \text{ mol}$ (2) $n(C) = 3.6 \text{ mol}$, $n(D) > 0.7 \text{ mol}$

总结 ①虽然平衡中固体的浓度视为一定值,量的改变不能引起浓度的改变,也不能引起平衡的移动,但固体需要配合其它物质来参加反应.

②平衡时,固体的物质的量不能为0,但多加也不会对平衡造成影响.

例2 反应 $2\text{NH}_3(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ 已达平衡,若增大压强,平衡移动,但混合气体的平均摩尔质量不变.下列说法正确的是().

A. 原混合气体的平均相对分子质量为30

B. 原混合气体的平均相对分子质量为28

C. 起始时, NH_3 与 CO_2 的体积比为13:14

D. 起始时, NH_3 与 CO_2 的体积比为14:15

解析 由平衡移动原理可知,增大压强平衡向气体体积减小方向移动,即向正反应方向移动.根据混合气体平均摩尔质量 $\bar{M} = \frac{m(\text{总})}{n(\text{总})}$ 均减小,∴直接判断 \bar{M} 比较困难.可将反应转化为等体反应 $2\text{NH}_3(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{A}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ (其中

$M(\text{A}) = \frac{M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{2} = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),此时平衡不移动, \bar{M} 不变,然后再将A气体移走,效果与将 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 固体直接移走相同,只有混合气体的平均摩尔质量与A相同也为 $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,剩余气体的平均摩尔质量才会不改变,故A项正确.再根据

十字交叉法 $\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & 17 & 14 \\ & \diagdown & \diagup \\ & 30 & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{CO}_2 & 44 & 13 \end{array}$ 可知,

$V(\text{NH}_3) : V(\text{CO}_2) = 14 : 13$,故C、D均错误.

答案:A

总结 判断平衡移动中平均摩尔质量的变化,若遇固体,可将固体先看做气体后移走的方法分析,效果相同.请看下例.

例3 (2014年湖州二模改编) CO和 H_2 在工业上可以通过反应 $\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$ 来制取.

(1) 在恒温恒容下,如果从反应物出发建立平衡,可认定平衡已达到的是_____.

A. 体系压强不再变化

B. H_2 与CO的物质的量之比为1:1

C. 混合气体的密度保持不变

D. 气体平均相对分子质量为15,且保持不变

(2) 在某密闭容器中同时投入四种物质,2 min时达到平衡,测得容器中有1 mol $\text{H}_2\text{O}(g)$ 、1 mol $\text{CO}(g)$ 、2.2 mol $\text{H}_2(g)$ 和一定量的 $\text{C}(s)$ (足量).如果此时对体系加压,平衡向____(填“正”或“逆”)反应方向移动,第5 min时达到新的平衡,请在图1中画出2 min~5 min内容器中气体平均摩尔质量的变化曲线.

解析 (1) A项,因为C为固体,该反应为不等

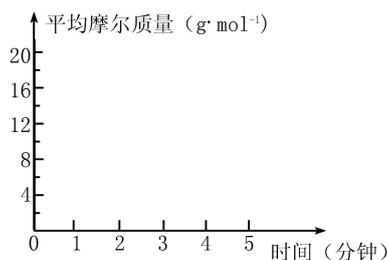


图 1

体反应,压强可以作为判断平衡的标志,故正确; B 项, H_2 与 CO 的物质的量之比始终为 1:1, 不能作为判断平衡的标志, 故错误; C 项由密度的定义可判断是正确的; D 项, 因为从反应物出发建立的平衡, $n(CO) : n(H_2)$ 始终为 1:1, 只有将反应进行彻底才能实现平均相对分子质量为 15, 故不可能, 选项错误。

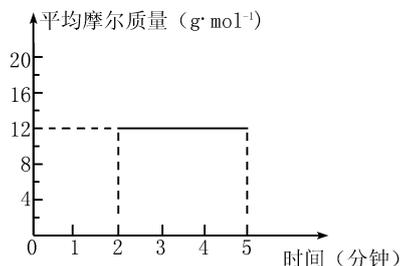


图 2

(2) 加压平衡将向气体体积缩小即逆反应方向移动. 判断平均摩尔质量变化可参照例 2 的方法, 先将 $C(s)$ 看做气体, 此时是等体反应, 混合气体平均摩尔质量不变, 再将 $C(s)$ 移走, 因其摩尔质量 $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且 $\bar{M}(\text{原混合气体}) = \frac{m_{\text{总}}}{n_{\text{总}}} = \frac{m(H_2O) + m(CO) + m(H_2)}{n(H_2O) + n(CO) + n(H_2)} = \frac{18 \text{ g} + 28 \text{ g} + 4.4 \text{ g}}{1 \text{ mol} + 1 \text{ mol} + 2.2 \text{ mol}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故混合气体平均摩尔质量始终为 $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

答案: (1) AC (2) 逆 如图 2

拓展 若原容器中有 $x \text{ mol } H_2O(g)$ 、 $y \text{ mol } CO(g)$ 、 $z \text{ mol } H_2(g)$ 和足量 $C(s)$, 加压后平均摩尔质量减小, 则 x, y, z 应满足什么条件?

解析 此时原混合气体平均摩尔质量数值应小于 12 才可以实现, 即 $\bar{M} = \frac{m_{\text{总}}}{n_{\text{总}}} = \frac{18x + 28y + 2z}{x + y + z} < 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 化简即可。

答案: $3x + 8y < 5z$

例 4 (2014 年浙江省化学竞赛题 27 改编) 在一个体积 1L 的真空容器中加入 0.5 mol $CaCO_3$, 发

生反应 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, 测得 CO_2 的平衡浓度在 $T^\circ C$ 时为 $0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (如图 3), 回答下列问题:

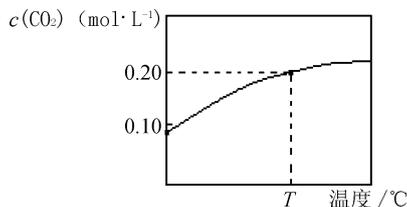


图 3

(1) 下列说法正确的是()。

- A. 该反应的 $\Delta H < 0$
- B. 该反应的逆反应在较高的温度下能自发进行
- C. 在 $T^\circ C$ 下, 若压缩容器体积为 0.5 L, 则达到平衡后 $0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1} < c(CO_2) < 0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- D. 在 $T^\circ C$ 下, 体积不变的容器中, 压强不变或气体密度不变均标明已经达到平衡

(2) 在 $T^\circ C$ 下, 维持温度和容器体积不变, 向上述平衡体系中再充入 0.5 mol N_2 , 则最后平衡时容器中的 $CaCO_3$ 的质量为 ___ g; 若在 $T^\circ C$ 下, 维持温度和容器压强不变, 向上述平衡体系中充入 0.1 mol N_2 , 容器中最后残留的 $CaCO_3$ 的质量为 ___ g.

解析 (1) A 项, 由图像可知 $\Delta H > 0$, 故错误. B 项, 逆反应 $\Delta H < 0, \Delta S < 0$, 应该在较低的温度下自发进行, 故错误. C 项, 根据平衡常数 $K = c(CO_2)$ 可判断新平衡时 $c(CO_2)$ 仍为 $0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (若根据勒夏特列原理将得到错误的结论). D 项, 压强或气体密度可以作为判断平衡的标志, 故正确.

(2) 恒容情况下, 充入无关气体 N_2 , 不改变 $c(CO_2)$, 不影响原有平衡, 故平衡时 $c(CO_2)$ 仍为 $0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. 根据变化量可计算出 $CaCO_3$ 残留的质量, 0.5 mol $CaCO_3$ 50 g, 反应掉 0.2 mol 还剩 0.3 mol 30 g. 恒压情况下, 充入无关气体会引起容器体积增大, $c(CO_2)$ 减小, 平衡向正反应方向移动, 这样又会使容器体积增大, 平衡不断向右移动, 直至 $CaCO_3$ 分解完全; 也可以从 Q_c 始终小于 K 分析得到同样的结论.

答案: (1) D (2) 30 0

总结 固体尤其是多种固体的出现, 有时会出现反应物生成物中只有一种气体, 此时勒夏特列原理是不适用的, 只能从平衡常数的角度来分析, 这是值得注意的.

(收稿日期: 2014-06-23)