

巧设途径 妙解高考中平衡比较类问题

河南省唐河县第一高级中学 (473400) 龚春锁

一、问题的提出

化学平衡问题是化学高考中的重难点之一。在同温同容或同温同压的条件下,在不同投料方式下建立平衡,对在不同条件下建立的平衡进行比较的问题更是一般平衡问题的延伸和拓展。在近几年高考中,比较或者计算同一可逆反应在不同条件下达到平衡后,各组分的物质的量、质量、物质的量浓度、转化率等相关量的关系的问题屡见不鲜。针对此类问题,很多学生采取直接使用结论进行解题。在解题过程中过于关注结果,以至于对平衡的建立过程过于模糊,对于此类问题无法完全把握,在解题过程中出现丢三落四,无法完整解答的情况。针对此种情况,若引导学生依据平衡建立与途径无关的特点,合理的设计从初态开始,经历若干中间态,最终到达平衡态。在这些建构中寻找不同条件下平衡之间的联系,即通过巧设途径,将抽象的无法具体认识的过程转换为直观的具体的过程将有助于更好的把握此类问题的本质,提高处理问题的精度和准确度。

二、巧设途径、分析平衡

1. 化学平衡的建立特点

在一定条件(恒温恒容或恒温恒压)下,同一可逆反应体系,不管是从正反应开始,还是从逆反应开始,在达到化学平衡状态时,任何相同组分的百分含量(体积分数、物质的量分数等)均相同,这样的化学平衡互称等效平衡。

由此可得出以下结论:

(1) 平衡状态只与始态条件有关,比较时都运用“一边倒”倒回到起始的状态进行比较。

(2) 平衡状态只与始态有关,而与途径无关。

例如:无论反应从正反应方向开始,还是从逆反应方向开始;投料是一次还是分成几次;反应容器经过扩大-缩小或缩小-扩大的过程,只要“一边倒”倒回到起始的状态时温度和起始浓度一样,那么达到终态时建立的平衡之间存在等效关系。

2. “一边倒”后的情况分析

在一定条件(恒温恒容或恒温恒压)下,同一可逆反应体系不管采用何种加料方式,经过一边倒后有如下两种情况:

(1) “一边倒”后所得各物质的物质的量完全相同,无论在恒温恒容或恒温恒压下均有温度和起始

浓度相同,建立的平衡完全相同,转化率与建立平衡时原始加料时反应向什么方向进行有关。

(2) “一边倒”后所得各物质的物质的量正好对应成比例,即同比例放大或者同比例缩小。

①在恒温恒压下,由于体积可变,有温度和起始浓度相同,建立的平衡等效,各物质浓度相同、含量相同、质量以及物质的量不同,转化率与建立平衡时原始加料时反应向什么方向进行有关。

②而在恒温恒容条件下,体积恒定,则温度相同,起始浓度对应成比例。对此种情况,可通过先将容器的体积放大或缩小使不同体系的起始浓度相同,这样各体系将要建立然后再压缩或拉伸使容器体积回到原来的大小,由此可以建立这些平衡之间的联系。

3. 途径的设定建模

综上所述,在遇到一定条件(恒温恒容或恒温恒压)下,同一可逆反应体系出现不同加料方式,对不同加料方式下所建立的平衡进行状态比较时,途径建模如图1所示

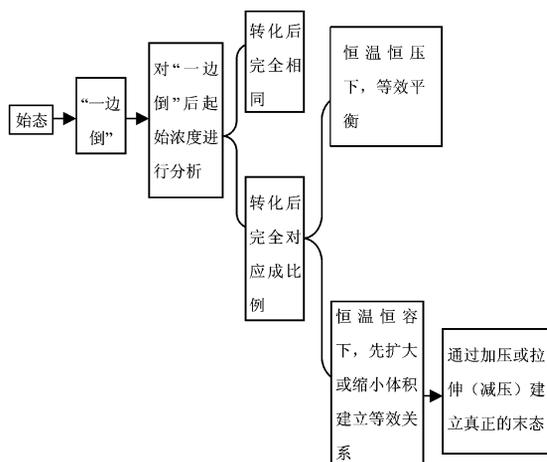


图1

例1 在同样温度下,四个体积相同的密闭容器A、B、C、D,在A中充入2 mol SO₂和1 mol O₂,在B中充入1 mol SO₂、0.5 mol O₂、1 mol SO₃,在C中充入2 mol SO₃,在D中充入2 mol SO₂和1 mol O₂、SO₃ 2 mol。

分析 对四个容器中不同的投料方式进行“一边倒”后

A中: 2 mol SO₂和1 mol O₂

B 中: 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂

C 中: 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂

D 中: 4 mol SO₂ 和 2 mol O₂

密闭容器 A、B、C 中建立完全相同的平衡(浓度相同、含量、质量以及物质的量均相同;由于 A 从正向加料 C 从逆向加料,二者转化率之和为 1)。但对与密闭容器 D 却需要继续建立途径如图 2 所示。

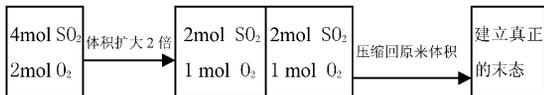


图 2

在途径中所建立的中间态即体积扩大为原来 2 倍时所建立的平衡与密闭容器 A、B、C 中建立的平衡等效(浓度相同、含量相同,物质的量与质量是 A、B、C 中的 2 倍。)然后加压得到容器 D 的末态,即相当于密闭容器 A、B、C 中建立的平衡加压后向正向移动后所得到的新平衡。

三、真题分析

例 2 [2012 · 天津理综化学卷 6] 已知 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}); \Delta H = -197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 向同温、同体积的三个密闭容器中分别充入气体:(甲) 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂; (乙) 1 mol SO₂ 和 0.5 mol O₂; (丙) 2 mol SO₃. 恒温、恒容下反应达平衡时,下列关系一定正确的是().

- A. 容器内压强 $p: p_{\text{甲}} = p_{\text{丙}} > 2p_{\text{乙}}$
- B. SO₃ 的质量 $m: m_{\text{甲}} = m_{\text{丙}} > 2m_{\text{乙}}$
- C. $c(\text{SO}_2)$ 与 $c(\text{O}_2)$ 之比 $k: k_{\text{甲}} = k_{\text{丙}} > k_{\text{乙}}$
- D. 反应放出或吸收热量的数值 $Q: Q_{\text{甲}} = Q_{\text{丙}} > 2Q_{\text{乙}}$

解析 先对甲乙丙三容器中投料“一边倒”:

(甲) 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂, 反应从正向开始进行直至达到平衡态

(乙) 1 mol SO₂ 和 0.5 mol O₂, 反应从正向开始进行直至达到平衡态

(丙) 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂, 反应从逆向开始进行直至达到平衡态。

(甲) 与 (丙) 二者达到的平衡体系完全相同,平衡混合物中各物质的量以及含量均相同。唯一不同的是达到平衡时(甲)中消耗 SO₂ 和 1 mol O₂, (丙)中消耗的是 SO₃(g), 且(甲)中消耗的 SO₂ 的量与(丙)中生成的 SO₂ 的量未必相等,但二者物质的量之和为 2 mol。

即可以建立:

- A. 容器内压强 $p: p_{\text{甲}} = p_{\text{丙}}$

B. SO₃ 的质量 $m: m_{\text{甲}} = m_{\text{丙}}$

C. $c(\text{SO}_2)$ 与 $c(\text{O}_2)$ 之比 $k: k_{\text{甲}} = k_{\text{丙}} = 2$

D. 反应放出或吸收热量的数值 $Q: Q_{\text{甲}} + Q_{\text{丙}} = 197 \text{ kJ}$, 但 $Q_{\text{甲}}$ 不一定等于 $Q_{\text{丙}}$

由此先排除 D 选项。

(乙) 体系中各物质的物质的量恰好为其它二者的一半,在恒温恒容条件下,可继续建立途径让它与(甲)的初始浓度相同,即压缩体积为原来的一半。则达到平衡时各物质的浓度以及含量与(甲)中完全一样,但是物质的量以及质量却为(甲)的一半,即在这个平衡态时,有:

- A. 容器内压强 $p: p_{\text{甲}} = p_{\text{丙}} = p_{\text{乙}}$
- B. SO₃ 的质量 $m: m_{\text{甲}} = m_{\text{丙}} = 2m_{\text{乙}}$
- C. $c(\text{SO}_2)$ 与 $c(\text{O}_2)$ 之比 $k: k_{\text{甲}} = k_{\text{丙}} = k_{\text{乙}} = 2$
- D. 反应放出或吸收热量的数值 $Q: Q_{\text{甲}} = 2Q_{\text{乙}}$

以这个平衡为始态将(乙)容器还原为原来的体积(即减压),在减压的瞬间,反应还没有来得及移动,此时容器内压强减小为原来的一半。随后由于减压导致反应向逆向进行,则容器内气体总物质的量增大、 $P_{\text{总}}$ 增大,SO₃ 的质量减小,但是 $c(\text{SO}_2)$ 与 $c(\text{O}_2)$ 之比依然为 2,消耗的 SO₂ 减小。则与(甲)相比较可得

- A. 容器内压强 $p: p_{\text{甲}} = p_{\text{丙}} < 2p_{\text{乙}}$
- B. SO₃ 的质量 $m: m_{\text{甲}} = m_{\text{丙}} > 2m_{\text{乙}}$
- C. $c(\text{SO}_2)$ 与 $c(\text{O}_2)$ 之比 $k: k_{\text{甲}} = k_{\text{丙}} = k_{\text{乙}} = 2$
- D. 反应放出或吸收热量的数值 $Q: Q_{\text{甲}} > 2Q_{\text{乙}}$

综上所述: 本题最终选择 B

四、真题感悟

练习 (2010 · 江苏卷) 在温度、容积相同的 3 个密闭容器中,按不同方式投入反应物,保持恒温、恒容,测得反应达到平衡时的有关数据如下(已知 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

容器	甲	乙	丙
反应物投入量	1 mol N ₂ 、 3 mol H ₂	2 mol NH ₃	4 mol NH ₃
NH ₃ 的浓度(mol · L)	c_1	c_2	c_3
反应的能量变化	放出 a kJ	吸收 b kJ	吸收 c kJ
体系压强(Pa)	p_1	p_2	p_3
反应物转化率	α_1	α_2	α_3

下列说法正确的是().

- A. $2c_1 > c_3$
- B. $a + b = 92.4$
- C. $2p_2 < p_3$
- D. $\alpha_1 + \alpha_3 < 1$

答案 BD

(收稿日期: 2015 - 07 - 20)