

模型在高三化学复习难点突破中的应用

——以“化学反应速率和化学平衡”为例

江苏省六合高级中学 211500 厉业余

从认识论角度来分析,模型可以看作是认识主体基于抽象和想象而对现实世界某种实体系统的一种简化了的映象。模型认知是高中化学核心素养的具体形式之一。化学反应速率和化学平衡一直是高三化学复习教学和高考难点、热点专题之一,对学生的思维能力要求高,教学中要引领学生模型认知,帮助学生树立模型意识,在难点突破中建构解题思路模型,再应用基本模型解决真实的化学问题,深入理解化学反应速率的微观本质和

化学平衡的规律,促进学生化学核心素养的形成。

一、应用“等效平衡模型”,突破难点——不同平衡状态中量的比较

等效平衡是指在一定条件(定温、定压或定温、定容)下,对于同一可逆反应,只要起始时加入物质的物质的量相同,而达到平衡时,同种物质的物质的量或物质的量分数(或体积分数)相同。

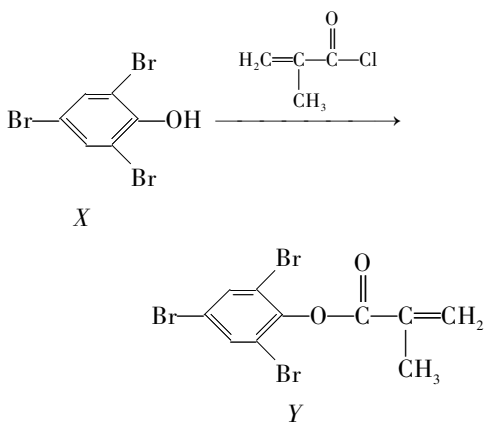
等效平衡模型有以下几种:

模型 1: 在恒温、恒容条件下,对于反应前后

►键水解的原理和缩聚物单体的判断方法;二是能够掌握等效氢原子的判断方法和官能团的识别;三是要掌握氢键对物质性质的影响;四是掌握高分子化合物结构简式的书写方法。

六、考查多官能团有机物的结构特点与性质

例 7 (江苏化学卷) 化合物 Y 能用于高性能光学树脂的合成,可由化合物 X 与 2-甲基丙烯酰氯在一定条件下反应制得:

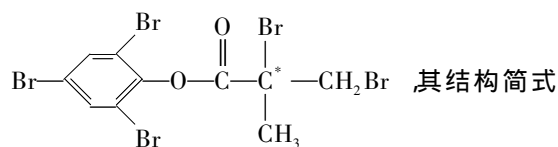


下列有关化合物 X、Y 的说法正确的是()。

- A. X 分子中所有原子一定在同一平面上
- B. Y 与 Br₂ 的加成产物分子中含有手性碳原子
- C. X、Y 均不能使酸性 KMnO₄ 溶液褪色
- D. X→Y 的反应为取代反应

解析 X 中与苯环直接相连的 2 个氢原子、3

个溴原子、1 个氧原子和苯环上的碳原子一定在同一平面上,但由于单键可以旋转,则 X 分子中羟基上的氢原子与其它原子不一定在同一平面上,A 项错误;Y 与 Br₂ 的加成产物为



中* 碳原子(连接 4 个不同的原子或原子团)为手性碳原子,B 项正确;X 中含酚羟基,X 能与酸性 KMnO₄ 溶液反应,Y 中含碳碳双键,Y 能使酸性 KMnO₄ 溶液褪色,C 项错误;对比 X、2-甲基丙烯酰氯和 Y 的结构简式,根据取代反应的概念可知,X→Y 的反应为取代反应,D 项正确。故答案为 B、D。

点评 此题考查了多官能团有机物的结构特点(原子共面和手性碳原子的判断)与性质及有机反应类型的判断,其解题关键有四点:一是要根据苯的结构特点和单键的特点判断分子中所有原子是否共面;二是根据加成产物的结构简式和手性碳原子的概念判断加成产物分子中是否含有手性碳原子;三是根据官能团的特性判断有机物的性质;四是根据取代反应的概念判断 X→Y 的反应类型。

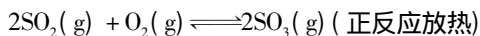
(收稿日期:2018-02-10)

气体分子数改变的可逆反应只改变起始时加入物质的物质的量,如通过可逆反应的化学计量数比换算成同一半边的物质的物质的量与原平衡相同,则两平衡等效。

模型 2: 在恒温、恒容条件下,对于反应前后气体分子数不变的可逆反应,只要反应物(或生成物)的物质的量之比与原平衡相同,则两平衡等效。

模型 3: 在恒温、恒压下,改变起始时加入物质的物质的量,只要按化学计量数换算成同一半边的物质的物质的量之比与原平衡相同,则达平衡后与原平衡等效。

例 1 (2018 江苏高考 15 题) 一定温度下,在三个容积相同的恒容密闭容器中按不同方式投入反应物,发生反应



测得反应的相关数据见表 1。

表 1

	容器 1	容器 2	容器 3
反应温度 T/K	700	700	800
反应物投入量	2 mol SO_2 、 1 mol O_2	4 mol SO_3	2 mol SO_2 、 1 mol O_2
平衡 $v_{\text{正}}(\text{SO}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	v_1	v_2	v_3
平衡 $c(\text{SO}_3) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	c_1	c_2	c_3
平衡体系总压强 p/Pa	p_1	p_2	p_3
物质的平衡转化率 α	$\alpha_1(\text{SO}_2)$	$\alpha_2(\text{SO}_3)$	$\alpha_3(\text{SO}_2)$
平衡常数 K	K_1	K_2	K_3

下列说法正确的是()。

- A. $v_1 < v_2$, $\rho_2 < 2\rho_1$ B. $K_1 > K_3$, $p_2 > 2p_3$
 C. $v_1 < v_3$, $\rho_1(\text{SO}_2) > \rho_3(\text{SO}_2)$
 D. $c_2 > 2c_1$, $\rho_2(\text{SO}_3) + \rho_3(\text{SO}_2) < 1$

应用模型 为便于比较容器 1、容器 2、容器 3 之间相应量的关系,需要在容器 1 与容器 2 之间、容器 1 与容器 3 之间建立中间模型。根据等效平衡模型 1 可建构容器 1 的等效平衡模型: 700 K 2 mol SO_3 (容器 4)。容器 2 可看成容器 4 的基础上加压为原来的 2 倍可知: $v_1 < v_2$, 平衡移动导致 $c_2 > 2c_1$, $2p_1 > p_2$; 容器 3 是在容器 1 的基础上升高温度,加快反应速率、原平衡逆向移动,得: $v_1 < v_3$, $c_1(\text{SO}_2) > c_3(\text{SO}_2)$, $K_1 = K_2 > K_3$, $2p_3 > 2p_1 > p_2$, 同时结合 $c_1(\text{SO}_2) + c_4(\text{SO}_3) = 1$ 、

$c_3(\text{SO}_2) < c_1(\text{SO}_2)$ 、 $c_2(\text{SO}_3) > c_4(\text{SO}_3)$ 推知: $c_2(\text{SO}_3) + c_3(\text{SO}_2) < 1$ 无法确定是否正确。故 C 选项正确。

二、应用“平衡常数模型”,突破难点——判断平衡状态、反应方向

引导学生经历化学平衡常数模型建构的过程,结合具体实例,体会化学平衡常数在判断平衡状态、反应方向,分析预测平衡移动方向等方面的功能价值;帮助学生基于浓度商和化学平衡常数的比较分析等温条件下平衡移动问题的基本思路。

平衡常数模型有以下几种:

模型 1: 浓度商 Q_c 和平衡常数 K 的相对大小可判断平衡移动的方向以及 $v_{\text{正}}$ 和 $v_{\text{逆}}$ 的相对大小。 $Q_c < K$, 平衡正向移动, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$; $Q_c = K$, 平衡不移动, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$; $Q_c > K$, 平衡逆向移动, $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ 。

模型 2: 平衡常数 K 随温度的变化趋势可判断平衡移动的方向以及该反应的热效应。若温度升高平衡常数增大,则该反应的正反应为吸热反应;若温度升高平衡常数减小,则该反应的正反应为放热反应。

例 2 (2017 年江苏高考题 15) 温度为 T_1 时,在三个容积均为 1 L 的恒容密闭容器中仅发生反应: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (正反应吸热)。实验测得: $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)$, $v_{\text{逆}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数,受温度影响。根据表 2 所列数据判断下列说法正确的是()。

表 2

容器 编号	物质的起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			物质的平衡浓度 $c(\text{O}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
	$c(\text{NO}_2)$	$c(\text{NO})$	$c(\text{O}_2)$	
I	0.6	0	0	0.2
II	0.3	0.5	0.2	
III	0	0.5	0.35	

A. 达平衡时,容器 I 与容器 II 中的总压强之比为 4:5

B. 达平衡时,容器 II 中 $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)}$ 比容器 I 中的大

C. 达平衡时,容器 III 中 NO 的体积分数小于 50%

D. 当温度改变为 T_2 时,若 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$, 则 $T_2 > T_1$

应用模型 容器 II 中 $Q_c = 0.56 < K = 0.8$, 根

据模型 1 可知: II 中平衡正向移动, 气体的物质的量增大, 总压强比 < 4: 5, 故 A 选项错误; 容器 I 达到平衡时 $c(\text{O}_2) : c(\text{NO}_2) = 1: 1$, 若容器 II 中在某时刻也达到这个比值,

	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$		
起始 / mol · L ⁻¹ :	0.3	0.5	0.2
反应 / mol · L ⁻¹ :	$2a$	$2a$	a
平衡 / mol · L ⁻¹ :	$0.3 - 2a$	$0.5 + 2a$	$0.2 + a$

$0.3 - 2a = 0.2 + a, a = 1/30$, 此时 $Q_c = 1.38 > K$, 根据模型 1 可知: 此时平衡正向移动才能保证 $c(\text{O}_2) / c(\text{NO}_2)$ 的比值达到 1, 说明容器 II 达到平衡时 $c(\text{O}_2) / c(\text{NO}_2) < 1$, 故 B 选项错误; 容器 I 中到达平衡状态时, NO 的体积分数为 50%, 容器 III 的起始状态若改变为 $c(\text{NO}) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{O}_2) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则可达到与容器 I 完全相同的平衡状态, 实际 $c(\text{NO}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{O}_2) = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相当于减少了 $c(\text{NO})$, 增加了 $c(\text{O}_2)$, 会造成 NO 的体积分数减小, 小于 50%, 故 C 选项正确; 温度 T_1 时, $K = 0.8$, 温度改变为 T_2 时, 平衡常数 K 增大至 1, 平衡正向移动, 因为正反应是吸热反应, 根据模型 2 可判断: $T_2 > T_1$, 故 D 选项正确。

三、应用“恒容绝热模型”, 突破难点——绝热容器温度对反应物转化率影响

化学平衡研究的对象一般是恒温恒容密闭容器的可逆反应。化学反应发生的同时必然伴随着能量的变化, 如果将“恒温恒容”改为“恒容绝热”, 反应体系的温度必然随着反应的发生而变化, 温度的变化又将引起化学平衡的移动, 反应物

的转化率随之发生变化, 一段时间后在新的条件下必将建立新的平衡。

绝热恒容模型有以下几种:

模型 1: 恒容绝热的密闭容器中, 无论化学反应放热还是吸热都不利于原平衡, 原平衡均逆向移动, 反应物的转化率均降低。

模型 2: 等效平衡的热效应一般不同, 绝热恒容容器中温度不相同, 化学反应速率和平衡常数 K 也不相同。

模型 3: 恒温恒容的容器中从不同方向建立的等效平衡反应物的转化率之和等于 1, 但在绝热恒容容器中由于温度对原化学平衡的影响使得投料相当的不同方向反应物的转化率之和小于 1。

例 3 (2013 江苏高考题 15) 一定条件下存在反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 其正反应放热。现有三个相同的 2L 恒容绝热 (与外界没有热量交换) 密闭容器 I、II、III, 在 I 中充入 1 mol CO 和 1 mol H₂O, 在 II 中充入 1 mol CO₂ 和 1 mol H₂, 在 III 中充入 2 mol CO 和 2 mol H₂O, 700℃ 条件下开始反应。达到平衡时, 下列说法正确的是 ()。

- A. 容器 I、II 中正反应速率相同
- B. 容器 I、III 中反应的平衡常数相同
- C. 容器 I 中 CO 的物质的量比容器 II 中的多
- D. 容器 I 中 CO 的转化率与容器 II 中 CO₂ 的转化率之和小于 1

应用模型 容器是恒容绝热体系, 与外界没有热量交换, 将题中文字信息转化成下列表达:

	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$				$\Delta H < 0$
I (mol)	1	1	0	0	平衡后容器温度升高 ($T_{\text{I}} > 700^\circ\text{C}$)
II (mol)	0	0	1	1	平衡后容器温度降低 ($T_{\text{II}} < 700^\circ\text{C}$)
III (mol)	2	2	0	0	平衡后容器温度升高 ($T_{\text{III}} > T_{\text{I}} > 700^\circ\text{C}$)

根据模型 2 可知: 容器 I、II 中正反应速率不同, I 中正反应速率较大; 容器 I、III 中反应的平衡常数不同, 容器 III 起始投料是 I 的 2 倍, 平衡后容器温度升高使得 $T_{\text{III}} > T_{\text{I}} > 700^\circ\text{C}$, 平衡常数减小即 $K_{\text{III}} < K_{\text{I}}$, 故 A、B 选项均错误; 根据模型 1 可知: 容器 I 中温度升高, 原平衡逆向移动, CO 的转化率减小且投料相当, 而容器 II 中温度降低促

进 CO 的转化、抑制 CO₂ 和 H₂ 的转化, 故 C 选项正确; 根据模型 3 可知: 如果在恒温恒容的密闭容器中, 容器 I、II 中按题给相应投料, 则容器 I 中 CO 的转化率与容器 II 中 CO₂ 的转化率之和等于 1; 现将条件改为恒容绝热体系, 结合模型 1 可知: 容器 I 中 CO 的转化率与容器 II 中 CO₂ 的转化率均减小, 则二者转化率之和小于 1, 故 D 选项正确。

四、应用“恒温恒压模型”，突破难点——恒压条件对平衡移动及反应物转化率的影响

恒温恒压是指容器中保持温度不变，改变容器的体积以维持容器中压强不变。恒温恒压体系可能会引起化学平衡发生移动，也就可能引起反应物转化率发生变化。往往将同一化学反应在“恒温恒压”与“恒温恒容”体系中建立的化学平衡状态作比较。

恒温恒压模型有以下几种：

模型1：恒温恒压下，充入“惰性气体”（不参与体系反应），容器体积增大，反应体系各组分的浓度都减小，正逆反应速率都减小，相当于减压，平衡向着气体分子数增大的方向移动。而恒温恒容下，充入“惰性气体”，反应体系内各组分的浓度不发生变化，所以对速率、平衡均无影响。

模型2：对于同一可逆反应，若反应物气体分子数（化学计量数）大于产物气体分子数（化学计量数），恒温恒压相当于在恒温恒容的基础上加压，平衡正向移动，反应物的转化率增大；若反应物气体分子数小于产物气体分子数，恒温恒压相当于在恒温恒容的基础上减压，平衡逆向移动，反应物的转化率减小；若反应物气体分子数等于产物气体分子数，恒温恒压时平衡不移动，反应物的转化率不变。

模型3：恒温恒压条件下，同等比例地改变平衡时各物质的浓度时（投料成比例），反应物的转化率或百分含量不变。

例4 一定条件下存在反应：



现有三个体积相同的密闭容器 I、II、III，按图1所示投料，并在 400℃ 条件下开始反应。达到平衡时，下列说法正确的是（ ）。

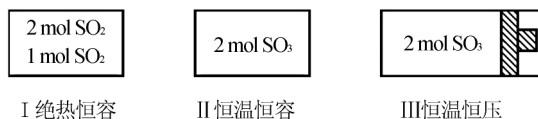


图1

- A. 容器 I、III 中平衡常数相同
- B. 容器 II、III 中正反应速率相同
- C. 容器 II、III 中的反应达平衡时，SO₃ 的体积分数：II > III

D. 容器 I 中 SO₂ 的转化率与容器 II 中 SO₃ 的转化率之和小于 1

应用模型 容器 I 是绝热容器，反应过程中温度升高，平衡逆向移动，平衡常数减小。容器 I、III 中平衡常数不相同，A 选项错误；容器 III 是恒压容器，反应过程中压强小于容器 II，反应速率小，容器 II、III 中正反应速率不相同，B 选项错误；容器 II 恒温恒容，容器 III 恒温恒压，随着反应的进行，依据模型 2 可知：容器 II 中压强大于容器 III，平衡正向移动，SO₃ 含量增大，SO₃ 的体积分数 II > III，C 选项正确；若容器 I 恒温恒容，则和容器 II 为等效平衡，二氧化硫转化率和三氧化硫转化率之和为 1，但实际容器 I 是绝热恒容，依据“绝热恒容模型 3”可知：随反应进行温度升高，平衡逆向移动，二氧化硫转化率减小。因此容器 I 中 SO₂ 的转化率与容器 II 中 SO₃ 的转化率之和小于 1，D 选项正确。

五、应用“图像(图表)模型”，突破难点——获取信息、加工提炼并应用信息

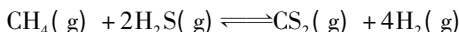
图像、图表表达直观形象、直接明了，便于学习者认知、理解。但其中蕴含着大量的数据、现象、假设或预测、推测或结论等，我们要善于挖掘图像或图表中隐性的信息，再将相关信息加工提炼并转化成化学语言或化学符号等表征出来。

图像(图表)模型有以下几种：

模型1：从图像的变化趋势及变化量的大小或者图表中的数据变化判断反应物与生成物、判断该反应的热效应等。

模型2：从图像的起点、交点(某种量相等)、平衡点、终点中获得相关数据或信息；从图表的相关数据比较反应速率的快慢、反应条件的变化(浓度、温度、压强、催化剂等)，有时也可判断平衡移动的方向等。

例5 (2018 届南京、盐城一模题 15) 已知：



向恒容密闭容器中充入 0.1 mol CH₄ 和 0.2 mol H₂S，测得平衡时体系中各物质的物质的量分数与温度的关系如图 2。说法正确的是（ ）。

- A. 该反应的 ΔH < 0
- B. X 点 CH₄ 的转化率为 20%
- C. X 点与 Y 点容器内压强比为 51:55

弱电解质与其对应盐等 浓度混合溶液 pH 探析

新疆克拉玛依市独山子第二中学 833699 童双银

问题的提出: 25℃ 时, 醋酸的电离平衡常 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液 中加等体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 问混合 后溶液中离子浓度由大到小排序。

类似这样的问题在中学化学电解质溶液的问题中常见, 该问题还可以表述为“将 CH_3COOH 和 CH_3COONa 溶液等体积等浓度混合, 问混合后溶液酸碱性”。要回答这个问题, 首先要搞清楚 CH_3COO^- 的水解和 CH_3COOH 的电离那个程度更大, 若 CH_3COOH 的电离程度大于 CH_3COO^- 水解程度, 则溶液显酸性, 反之则显碱性。对此问题笔者做了如下讨论: 因为 25℃ 时醋酸 $K_a = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) / c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.76 \times 10^{-5}$, 又因为 CH_3COO^- 的水解和 CH_3COOH 的电离都极微弱, 对其浓度的改变极小, 当忽略电离和水解对 CH_3COO^- 和 CH_3COOH 浓度的影响时, 就有 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \approx c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 将此关系代入平衡常数表达式, 可得到 $c(\text{H}^+) \approx K_a = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 所以混合溶液显酸性, 即电离强于

水解, 溶液离子浓度大小排序便是: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) \gg c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。同理, 25℃ 时 HCN 的电离平衡常数 $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$, 若 HCN 和 NaCN 溶液等体积等浓度混合, 一样可推出混合溶液中 $c(\text{H}^+) \approx K_a = 4.93 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液显碱性, 即水解强于电离, 溶液离子浓度关系: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-) \gg c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。25℃ 时氨水电离平衡常数 $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$, 同样, 若氨水和 NH_4Cl 溶液等体积等浓度混合, 混合溶液中就有 $c(\text{OH}^-) \approx K_b = 1.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液显碱性, 即电离强于水解, 溶液离子浓度关系: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) \gg c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

因此解答此类问题时, 只需看弱电解质的电离平衡常数, 若 K 大于 10^{-7} , 则电离强于水解, 若 K 小于 10^{-7} , 则水解强于电离。解决了“电离”和“水解”相对强弱的问题, 那么溶液酸碱性和离子浓度大小问题自然就迎刃而解了。

(收稿日期: 2018 - 02 - 10)

► D. 维持 Z 点温度, 向容器中再充入 CH_4 、 H_2S 、 CS_2 、 H_2 各 0.1 mol 时 $v(\text{正}) < v(\text{逆})$

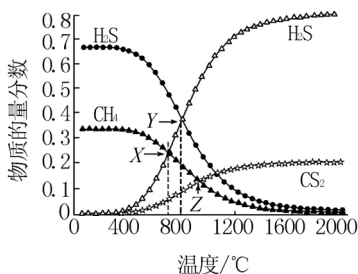


图 2

应用模型 本题改过去的表格为图像, 试题

新颖, 促使学生从图像中获取信息: 分析图像中交点: X 点和 Y 点。X 点: $n(\text{CH}_4) = n(\text{H}_2)$, 依据三段式可求得 CH_4 转化率为 20%;

Y 点: $n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2)$, 同样, 依据三段式可求得 X、Y 两点物质的量之比为 51:55, 但温度不同, 压强比不是 51:55。应用模型 1 和模型 2 可知: 温度升高, 生成物 H_2 、 CS_2 增多, 平衡正向移动, 得该反应 $\Delta H > 0$ 。

江苏省中小学教学研究重点课题“基于学科核心素养的高中化学教学评一致性研究”(编号: 2015JK11 - Z004) 研究成果之一。

(收稿日期: 2018 - 06 - 20)