

化学反应速率和化学平衡与高考

云南省大理州巍山县第二中学 672401 鲁建宏

一、化学反应速率概念的应用

化学反应速率用单位时间内反应物或生成物物质的量的变化来表示,通常用单位时间内反应物物质的量浓度的减小量或生成物物质的量浓度的增加量来表示。应注意在同一反应中,不同物质表示速率时,数值可能不同,意义相同,数值比等于化学计量数比。考查方式主要有三种。

1. 同一反应用不同物质表示速率

例 1 已知反应 $A+3B \rightleftharpoons 2C+D$ 在某段时间内以 A 的浓度变化表示的化学反应速率为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 则此段时间内以 C 的浓度变化表示的化学反应速率为()。

- A. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- B. $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- C. $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- D. $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

解析 利用在同一反应中,不同物质表示速率时,速率比等于化学计量数比。应选 C。

2. 求反应速率

例 2 反应:



在 10 L 密闭容器中进行,半分钟后,水蒸汽的物质的量增加了 0.45 mol, 则此反应的平均速率 $v(X)$ (反应物的消耗或产物的生成速率) 可表示为()。

- A. $v(\text{NH}_3) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- B. $v(\text{O}_2) = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- C. $v(\text{NO}) = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- D. $v(\text{H}_2\text{O}) = 0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

解析 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

半分钟				
内变化量:	0.030	0.0375	0.030	0.045
($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)				
$v(X)$				
($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.0010	0.0125	0.0010	0.0015

故选 C。

3. 确定化学方程式

例 3 某温度时,在 2 L 的容器中 X 、 Y 、 Z 三

种物质的物质的量随时间的变化曲线如图 1 所示。由图中据数分析,该反应的化学方程式为____; 反应开始至 2 分钟, Z 的平均反应速率为____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

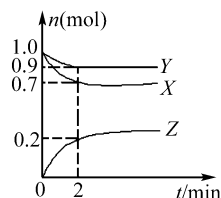
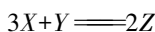


图 1

解析 2 分钟时,各物质

的变化量 X 、 Y 、 Z 分别为 0.3、0.1、0.2 mol。根据反应中各物质前面的系数比数值上等于各物质的速率比,得化学反应方程式为



$$v(Z) = \Delta c(Z) / t = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

二、影响化学反应速率的外因

内因: 参加反应的物质的性质。

外因: 浓度、温度、压强、催化剂等。

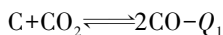
浓度 其它条件不变时,增加反应物的浓度,可以增大反应的速率。

温度 升高温度,化学反应速率增大。

压强 对于有气体参加的反应,增大压强,反应速率增大;反之减小。

催化剂,可以改变(增大或减小)反应速率。

例 4 设



反应速率为 v_1 ,



反应速率为 v_2 ,对于上述反应,当温度升高时, v_1 和 v_2 的变化情况为()。

- A. 同时增长
- B. 同时减小
- C. v_1 增大 v_2 减小
- D. v_1 减小 v_2 增大

解析 无论吸热反应,还是放热反应,温度升高,反应速率均增大,故应选 A。

三、化学平衡

概念: 化学平衡状态就是指在一定条件下的可逆反应里,正反应和逆反应的速率相等,反应混合物中各组成成分的含量保持不变的状态。

特征: 动—— $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$ 反应仍在不停地进行;

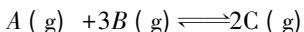
定——虽然反应在进行 $v_{正}=v_{逆}$,各物质的量保持不变;

变——外界条件改变,使 $v_{正} \neq v_{逆}$,各组成成分的量就要改变,进而建立新的平衡。

可逆反应达到平衡的标志:

- (1) $v_{正}=v_{逆}$,同一物质相同,不同物质相当;
- (2) 各物质百分含量保持不变。

例 5 一定温度下,可逆反应:



达到平衡的标志是()。

- A. C 生成速率与 C 分解速率相等
- B. 单位时间生成 $n \text{ mol } A$,同时生成 $3n \text{ mol } B$
- C. A、B、C 的浓度不再发生变化
- D. A、B、C 的分子数比为 1 : 3 : 2

解析 可逆反应达到平衡的标志: $v_{正}=v_{逆}$,同物质相同,不同物质相当;各物质百分含量保持不变。A 项论述符合平衡标志; B 项不论达到平衡与否,都存在生成 A、B 的物质的量比为 1 : 3 ,C 项正确。D 项不符合平衡标志。故选 A、C。

四、影响化学平衡的条件

平衡移动原理(勒沙特列原理): 如果改变影响平衡一个条件(如浓度、温度、压强等),平衡就向减弱这种改变的方向移动。具体分述如下:

浓度: 增加反应物浓度或减小生成物浓度,平衡就向正反应方向移动; 减小反应物浓度或增加生成物浓度,平衡向逆反应方向移动。

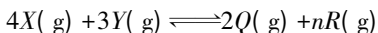
温度: 升高温度平衡向吸热方向移动; 降低温度平衡向放热反应方向移动。

压强: 增大压强平衡向气态物质体积缩小的方向移动; 减小压强平衡向气态物质体积增大的方向移动。

催化剂等倍改变正反应和逆反应速率,对化学平衡的移动没有影响。

1. 利用压强对平衡的影响判断某些物质状态、化学计量数

例 6 在一个 6 L 的密闭容器中,放入 X(g) 3 L 和 Y(g) 2 L 在一定条件下发生下列反应:



反应达到平衡后,容器内温度不变,混合气体的压强比原来增加 5% ,X 的物质的量浓度减少 1/3 ,则该反应方程式中的 n 值是()。

- A.3
- B.4
- C.5
- D.6

解法一 列式法

	$4X(g) + 3Y(g) \rightleftharpoons 2Q(g) + nR(g)$			
起始体积:	3	2	0	0
转化体积:	$3 \times 1/3$	0.75	0.5	$n/4$
平衡时体积:	2	1.25	0.5	$n/4$
	$\frac{(2+1.25+0.5+n/4) - (3+2)}{3+2} = 5\%$			

解得 $n=6$

解法二 差量法

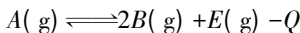
$4X(g) + 3Y(g) \rightleftharpoons 2Q(g) + nR(g)$		ΔV
4		$n-5$
$3 \times 1/3$		$5 \times 5\%$
$n=6$		

解法三 巧解

根据题意,压强增大,即必须满足 $n+2 > 4+3$, $n > 5$,故选 D。

2. 温度对化学平衡的影响与放热、吸热的关系应用

例 7 反应



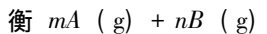
达平衡时,要使正反应速率降低,A 的浓度增大,应采取的措施是()。

- A. 加压
- B. 减压
- C. 减小 E 的浓度
- D. 降温

解析 A 的浓度增大,平衡逆向移动。加压和降温都可使平衡逆向移动,加压增加反应速率,降温减小反应速率。减压和减小 E 的浓度,都使平衡正向移动。综上所述,D 项符合题意。

3. 百分含量、转化率与平衡移动原理的应用

例 8 有化学平衡



如图 2 表示 A 的转化率同压强、温度的关系。分析图 2 可以得出正确结论是()。

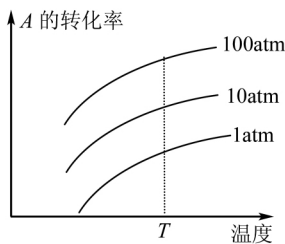


图 2

- A. 正反应是吸热反应 $m+n > p+q$
- B. 正反应是吸热反应 $m+n < p+q$
- C. 正反应是放热反应 $m+n > p+q$

D.正反应是放热反应 $m+n < p+q$

解析 温度(T)不变时,增大压强 A 的转化率升高,则 $m+n > p+q$,压强不变时(如 100 大气压),温度升高 A 的转化率升高,则正反应是吸热反应。因此,应选 A。

五、等效平衡

化学平衡理论指出,同一可逆反应,当外界条件一定时,反应无论从正反应开始,还是从逆反应开始,最后都能达到平衡状态。其中,平衡混合物中各物质的含量相同,或者是各物质的量相同的平衡状态称为等效平衡。高考题型一般有两种,一是反应温度、容积一定,起始原料配比不同,判断化学平衡是否为等效平衡;二是温度、容积一定,化学平衡为等效平衡,推断起始原料各配比情况。解等效平衡题,通常可用极端假设法。

例 9 在一个固定体积的密闭容器中,加入 2 mol A 和 1 mol B ,发生的反应



达到平衡时 C 的物质的量浓度为 w mol/L。若维持容器体积和温度不变,按下列四种配比作为起始物质,达到平衡后 C 的浓度仍为 w mol/L 的是()。

- A. 4 mol A + 2 mol B
- B. 1 mol A + 0.5 mol B + 1.5 mol C + 0.5 mol D
- C. 3 mol C + 1 mol D + 1 mol B
- D. 3 mol C + 1 mol D

解析 利用极端假设分析: 2 mol A 和 1 mol B 完全反应转化为生成物时,可生成 3 mol C 和 1 mol D ,则起始原料 2 mol A 和 1 mol B 与 3 mol C 和 1 mol D 相当。只要起始物浓度不变,即与 2 mol A 和 1 mol B 相当,达到平衡后, C 的浓度就为 w mol/L。A 项 4 mol A 和 2 mol B 是题设配比的 2 倍,不对; B 项 2 mol A + 0.5 mol B + 1.5 mol C + 0.5 mol D 相当于 2 mol A 和 1 mol B ,与题设配比相符; C 项 3 mol C + 1 mol D + 1 mol B 相当于 2 mol A 和 2 mol B ,与题设配比不相符; D 项 3 mol C + 1 mol D 相当于 2 mol A 和 1 mol B ,与题设相符。故选 B、D。

六、化学平衡常数

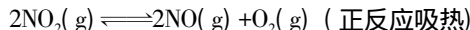
化学平衡常数概念: 在一定温度下,当一个可逆反应达到平衡时,生成物的浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值是一个常数。平衡常数仅仅

与温度有关,与浓度、压强、催化剂等均无关。

意义: 表示反应进行的程度,平衡常数越大,反应进行的越完全。

应用: 判断反应进行的程度; 判断反应进行的方向; 判断反应的热效应; 计算反应物的转化率。

例 10 (2017 江苏卷) 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:



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。根据上述关系及表 1 所列数据判断下列说法正确的是()。

表 1

容器 编号	物质的起始浓度/ mol · L ⁻¹			物质的平衡浓度/ mol · L ⁻¹
	$c(\text{NO}_2)$	$c(\text{NO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{O}_2)$
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 $T_2 > T_1$

解析 由容器 I 中反应

	$2NO_2$	\rightleftharpoons	$2NO$	$+O_2$
起始量 (mol/L)	0.6		0	0
变化量 (mol/L)	0.4		0.4	0.2
平衡量 (mol/L)	0.2		0.4	0.2

求出平衡常数 $K = \frac{0.4^2 \times 0.2}{0.2^2} = 0.8$,平衡时气体

的总物质的量为 0.8 mol,其中 NO 占 0.4 mol,所以 NO 的体积分数为 50%, $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)} = 1$ 。在平衡状态

下, $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = v_{\text{逆}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}}$,所以 $k_{\text{正}} c^2(\text{NO}_2) = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$,进一步求出 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} =$

$K = 0.8$ 。A. 显然容器 II 的起始投料与容器 I 的平衡量相比,增大了 NO_2 和 NO,此时 $Q_c < K$ ▶

同分异构体的书写技巧

海南省海口市海南中学 571158 罗书昌

研究 2017 年全国各地高考化学试卷,考查同分异构体的试题和分值情况可以发现同分异构体的书写既是高考有机试题中出现频率很高的考点,也是高考有机试题中的重难点(见表 1)。本文从一道典型试题展开,总结拓展书写同分异构体的方法,灵活解决 2017 年部分高考试题中同分异构体的问题。

表 1 2017 年部分省市高考试题中
考查同分异构体的题号和分值情况

	新课标 I	新课标 II	新课标 III	天津卷	江苏卷	海南卷
题号	选择题 9, 36(5)	36(6)	36(5)	8(2)	17 (3)	18-II (6)
分值	10	6	3	4	3	2

一、典型例题

例 符合分子式为 $C_{11}H_{16}$ 且属于苯的同系物

的同分异构体(不考虑立体异构)的种类 _____。

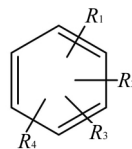


图 1 苯环四个取代基

分析 如图 1 所示共有以下几种形式:

i. $R_1 = -C_5H_{11}$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$, 共有 8 种同分异构体;

ii. $R_1 = -C_4H_9$, $R_2 = -CH_3$, $R_3 = R_4 = H$, 共有 12 种同分异构体;

iii. $R_1 = -C_3H_7$, $R_2 = -C_2H_5$, $R_3 = R_4 = H$, 共有 6 种同分异构体;

► 浓度 平衡将向正反应方向移动,所以容器 II 在平衡时气体的总物质的量一定大于 1 mol,故两容器的压强之比一定小于 4:5, A 错误; B. 若容器 II

在某时刻 $\frac{c(O_2)}{c(NO_2)} = 1$, 则由反应

	$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$
起始量(mol/L)	0.3 0.5 0.2
变化量(mol/L)	2x 2x x
平衡量(mol/L)	0.3-2x 0.5+2x 0.2+x

因为 $\frac{c(O_2)}{c(NO_2)} = \frac{0.2+x}{0.3-2x} = 1$, 解之得 $x = \frac{1}{30}$, 求

出此时浓度商 $Q_c = \frac{(\frac{17}{30})^2 \times \frac{7}{30}}{(\frac{7}{30})^2} = \frac{289}{210} > K$, 所以反应

继续向逆反应方向进行,容器 II 达平衡时,

$\frac{c(O_2)}{c(NO_2)}$ 一定小于 1, B 错误; C. 若容器 III 在某时刻, NO 的体积分数为 50%, 由反应

	$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$
起始量(mol/L)	0 0.5 0.35
变化量(mol/L)	2x 2x x
平衡量(mol/L)	2x 0.5-2x 0.35-x

由 $0.5-2x = 2x+0.35-x$, 解之得 $x = 0.05$, 求出

此时浓度商 $Q_c = \frac{0.4^2 \times 0.3}{0.1^2} = 4.8 > K$, 说明此时反应

未达平衡, 反应继续向逆反应方向进行, NO 进一

步减少, 所以 C 正确; D. 温度为 T_2 时 $\frac{k_{正}}{k_{逆}} = K_2 = 1 >$

0.8, 因为正反应是吸热反应, 升高温度后化学平衡常数变大, 所以 $T_2 > T_1$, D 正确。

答案: C、D。

本题主要从浓度、温度对化学反应速率、化学平衡的影响以及平衡常数的计算等方面, 考查学生对化学反应速率、化学平衡等化学基本原理的理解和应用。

(收稿日期: 2017-01-10)