

化学平衡及反应速率解题技巧

江西省赣州市南康区第五中学 (341400) 袁美莲

化学平衡及反应速率的知识点是高中化学知识中比较难的基础理论,也是做题中较易出错的一类问题.正确解题需要做到如下两点:其一,正确理解化学概念,即题目究竟是关于化学平衡的还是关于反应速率的;其二,找对方法.错误的方法,会使得解题正确率下降,而且会浪费宝贵时间,因此找准解题技巧能够使得解题过程化繁为简,提高解题效率.笔者从一道高考模拟题引入,具体的论述了这类题目的解题技巧.

一、题目引入及问题剖析

(2016 四川省高考模拟题) 将 $X(g)$ 、 $Y(g)$ 充入 10 L 的体积一定的封闭容器中,发生的化学反应如下: $X(g) + Y(g) = M(g) + N(g)$,得到表 1 的实验数据

► 环溶液中,较高浓度的 Cl^- 会腐蚀阳极板而增大电解能耗.可向溶液中同时加入 Cu 和 $CuSO_4$,生成 $CuCl$ 沉淀从而除去 Cl^- .根据溶液中平衡时相关离子浓度的关系图如图 4,下列说法错误的是().

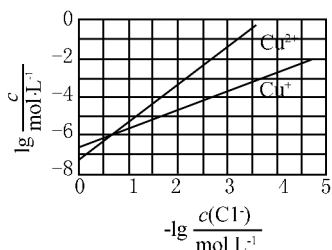


图 4

- A. $K_{sp}(CuCl)$ 的数量级为 10^{-7}
 B. 除 Cl^- 反应为 $Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- = 2CuCl$
 C. 加入 Cu 越多, Cu^+ 浓度越高,除 Cl^- 效果越好
 D. $2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$ 平衡常数很大,反应趋于完全

九、晶胞的计算

考纲要求 能根据晶胞确定晶体的组成并进行相关的计算

例 9 (2017 全国卷 I) KIO_3 晶体是一种性能良好的非线性光学材料,具有钙钛矿型的立体结构,边长为 $a = 0.446 \text{ nm}$,晶胞中 K 、 I 、 O 分别处于顶角、体

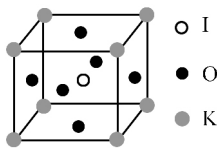


图 5

表 1

实验编号	温度 / °C	起始物质的量 / mol		平衡时的物质的量 / mol
		$n(X)$	$n(Y)$	$n(M)$
1	700	0.40	0.10	0.09
2	800	0.10	0.40	0.08
3	800	0.20	0.30	a
4	900	0.10	0.15	b

说法准确的是().

- A. 1 中,假如 5 分钟时, M 的物质的量为 0.050 mol ,那么 0-5 分内, $v(N) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$;
 B. 2 中平衡常数 $K = 2.0$;
 C. 3 中,当反应平衡时, X 转化率是 60%;

心、面心位置,如图 5 所示. K 与 O 间的最短距离为 _____ nm,与 K 紧邻的 O 个数为_____.

解析 由图可知, K 与 O 间的最短距离为面对角线的一半,即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{1.414}{2} \times 0.446 \text{ nm} = 0.315 \text{ nm}$,

在晶胞中与 K 紧邻的 O 原子个数为 $3 \times \frac{1}{2} \times 8 = 12$.

答案: 0.315; 12

变式 (1) (2017 全国 III 卷) MgO 具有 $NaCl$ 型结构(如图 6),其中阴离子采用面心立方最密堆积方式, X 射线衍射实验测得 MgO 的晶胞参数为 $a = 0.420 \text{ nm}$,则

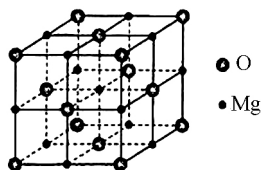


图 6

$r(O^{2-})$ 为 _____ nm. MnO 也属于 $NaCl$ 型结构,晶胞参数为 $a' = 0.448 \text{ nm}$,则 $r(Mn^{2+})$ 为 _____ nm.

(2) (2017 海南卷) 碳的另一种单质 C_{60} 可以与钾形成低温超导化合物,晶体结构如图(c)所示. K 位于立方体的棱上和立方体的内部,此化合物的化学式为 _____;其晶胞参数为 1.4 nm ,晶体密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

启示 准确理解化学基本概念和原理是正确解答化学计算的前提,在复课中应予以关注和重视.涉及利用图像进行计算时,利用好图像中的起点、交点等特殊点的数值关系,会使计算变得简单明了.

(收稿日期:2018-02-20)

D. 4 中,平衡时 $b > 0.060$ 。

问题剖析 由于系数比和反应速率比相等, $v(N)$

$$= v(M) = \frac{0.05 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 5 \text{ min}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$$

A 错; 由已知条件可知 $K = \frac{0.008^2}{0.002 \times 0.032} = 1.0$, B 错; 实

验 3 中, T 、 K 相同, 根据“三段式”方法可知: $K = \frac{c(M) \cdot c(N)}{c(X) \cdot c(Y)} = \frac{(0.1a)^2}{(0.02 - 0.1a) \cdot (0.03 - 0.1a)} =$

1.0, 求得 $a = 0.12$, 那么 X 转化率 $= \frac{0.12}{0.2} \times 100\% =$

60%, C 对; 实验 4 中反应前物质的量为实验 3 中的一半, 反应前系数相同, 由于反应过程中, 气体的总的分子数没有变化, 所以, 在 T 、 V 不变的情况下, 二者到达平衡时是等效的, 即 4 中, $n(M) = 0.06 \text{ mol}$, 当温度升高时, 由于反应为放热(由实验 1 计算得 $K \approx 2.6$, 由 2 算得 $K = 1$, 温度升高 K 降低), 所以平衡向反方向移动, $b < 0.060$, 因此 D 错, C 对。

二、题后反思

所谓“三段式”法即将化学方程式分为“起始”、“变化”、“平衡”三个阶段。在解决化学平衡的相关计算题时, 根据方程分别写出“初始”、“变化”以及“平衡”三个阶段的摩尔质量(浓度或者体积), 接着根据题中给定的条件列出等式计算。除“三段式”法之外, 求解化学平衡的计算的解题技巧还有很多, 例如, 等效假设法、数形结合法等。笔者通过研究近几年的高考模拟题以及高考试题, 列举了其中较具有代表性的题目, 供各位同行参考。

1. 数形结合法

(2015 衡水市高考模拟题) 作为一种新型硝化剂, N_2O_5 的性质以及其制备方法广受关注。温度一定时, N_2O_5 在一个体积为 2 L 的密闭容器中发生的反应如下: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$ 。图 1 为反应物的物质质量以及部分生成物的物质质量随着时间 t 的变化。

下列中不正确的说法是()

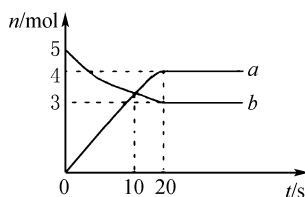


图 1

A. a 表示 $n(\text{NO}_2)$ 随时间 t 的变化;

B. 当 $t = 10 \text{ s}$, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$;

C. 当 $t = 20 \text{ s}$ 时, 反应达到平衡;

D. 0 ~ 20 s 内, 平均速率为 $v(\text{O}_2) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

思路点拨 根据图像可知, b 代表 N_2O_5 随时间的变化, 20 s 内 N_2O_5 的物质质量下降了 2 mol, a 代表 NO_2 的物质质量随时间的变化, 在相等的时间内, 其物质的量增长了 4 mol, 因此 A 对; 根据图像可知, 反应在 20 s 后生成物以及反应物的浓度均不发生变化, 因此反应达到平衡, 反应前 20 s 时, 反应向正向移动, 所以 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, 因此 B、C 正确; $v(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{2.0 \text{ mol}}{3 \text{ L} \cdot 20 \text{ s}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 那么 $v(\text{O}_2) = \frac{1}{2}v(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 所以 D 错。

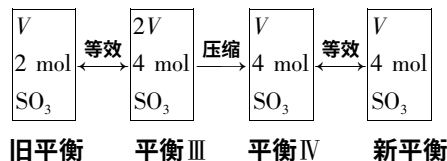
2. 等效假设法

(2015 年北京市高考模拟) 在 T 一定的条件下, 将 2 mol SO_3 充入到一个体积一定的封闭容器中, 发生如下的化学反应: $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。当反应达到平衡时, 测得的 SO_2 的体积分数是 $a\%$ 。在保证其他反应条件不变的情况下, 继续加入 2 mol SO_3 , 待反应再次达到平衡时, SO_2 的体积分数变为 $b\%$ 。试比较 a 、 b 的大小()。

A. $a > b$ B. $b > a$ C. $a = b$ D. 无法确定

思路点拨 根据已知条件, 会发现想直接比较新、旧平衡时某物质的物质质量关系比较困难, 这时采用等效假设法会比较简单。即首先假设一个平衡状态 III, 使之和旧的平衡状态等效, 接着通过压缩或者扩大体积来达到和新平衡等效的状态 IV, 最后, 比较 III、IV 中的某些关系的大小直接得出答案。

本题中, 当反应第一次达到平衡时, 再加入 2 mol SO_2 , 此时平衡向正向移动, 因此, SO_3 、 SO_2 、 O_2 的量均增加, 因此直接比较 SO_2 的体积分数比较困难, 因此可以做如下的假设:



通过比较 III、IV 平衡状态, 压缩容器后, 平衡会向相反方向的方向动, 因此 $a > b$ 。

正确答案为 A。

所有化学反应中的物质必定经过起始、变化以及最终态, 对于化学平衡即反应速率的计算, 根据反应写出三态的变化可以使得解题过程变得清晰明了。笔者通过这三个比较具有代表性的问题, 针对不同类型题目给出相应的解题技巧。

(收稿日期: 2018-02-20)