

对化学反应原理中定量 计算试题的分析与思考

山东省烟台市第二中学 264000 韩艳艳
教育部考试中心 100084 单旭峰

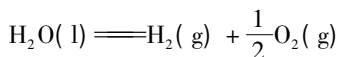
一、考查的试题解析

1. 盖斯定律

例1 (2011年新课程理综) 科学家利用太阳能分解水生成的氢气在催化剂作用下与二氧化碳反应生成甲醇,并开发出直接以甲醇为燃料的燃料电池。已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 的燃烧热 ΔH 分别为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。请回答下列问题:

(1) 用太阳能分解 10 mol 水消耗的能量是 ___ kJ; (2) 甲醇不完全燃烧生成一氧化碳和液态水的热化学方程式为 ___。

解答 (1) 分解水的化学方程式为:

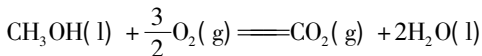


其逆反应可看作氢气的燃烧反应。由题中已知条件,氢气的燃烧热为 $\Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则水分解为氢气和氧气的反应为吸热反应,其热效应 $\Delta H = +285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如果有 10 mol 水分解,则需要的能量应为 2858 kJ。

(2) 本小题实际上是要求写出甲醇的不完全燃烧反应的化学方程式并计算出相应的反应热。

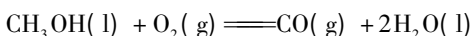
根据题中已知条件: $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta H_1 = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{i})$$



$$\Delta H_2 = -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ii})$$

运用盖斯定律,由(ii) - (i)得:



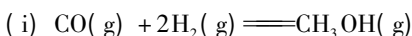
$$\Delta H = -443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即 1 mol 甲醇经不完全燃烧生成一氧化碳和液态水可放出 443.5 kJ 的热量。

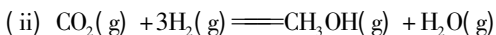
分析 问题(1)考后统计数据不是非常理想,通过调查分析得知,学生没有领悟该问的考查意图和目标,没有意识到水的分解反应焓变可以用氢气燃烧的逆反应进行计算;问题(2)考查意图比较明显,学生能领悟出应用盖斯定律进行解题的方法,所以难度比较适宜。

例2 (2013年新课程理综) 二甲醚 (CH_3OCH_3) 是无色气体,可作为一种新型能源。由合成气(组成为 H_2 、 CO 和少量的 CO_2) 直接制备二甲醚,其中的主要过程包括以下四个反应:

甲醇合成反应:

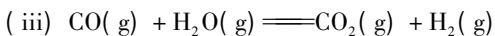


$$\Delta H_1 = -90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = -49.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

水煤气变换反应:



$$\Delta H_3 = -41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

二甲醚合成反应:

►除设计循环过程模型以外,还可以根据其性质将热化学方程式看成数学上的代数方程,通过数学方法进行处理;当然在利用盖斯定理处理实际问题中应该关注以下几点:

(1) 反应式进行数学运算时, ΔH 也要同样进行相应的数学运算,且“+、-”号也要代入计算。

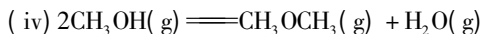
(2) 利用盖斯定理进行计算比较反应热大小

关系时,将 ΔH 看成一个整体。

(3) 对于同一物质的固态、液态和气态的相互转化,搞清楚由固态→液态→气态变化时吸热,反之则为放热。

(4) 在所设计的反应中,当反应沿逆向进行时,反应热与正反应热数值相等,符号相反。

(收稿日期:2013-12-15)



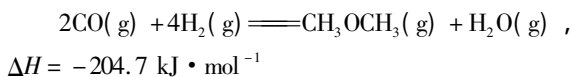
$$\Delta H_4 = -24.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 H_2 和 CO 直接制备二甲醚(另一产物为水蒸气)的热化学方程式为_____。

解答 根据本题条件可知,将化学方程式(i)、(ii)、(iii)、(iv)相加,得到由 H_2 和 CO 直接制备二甲醚反应式,反应的热效应:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \\ &= (-90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-49.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \\ &(-41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-24.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -204.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

即热化学方程式为:



或者将化学方程式(i) × 2 与(iv)相加也可得到相同的热化学方程式。

分析 考后该题统计难度0.39,区分度为0.51。本题仍是考查盖斯定律内容,由于其指向明确且数据计算不是特别复杂,试题难度不大且区分度优秀。

2. 能量转化效率

例3 (2013年新课程理综)二甲醚直接燃料电池具有启动快、效率高等优点,其能量密度高于甲醇直接燃料电池($5.93 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)。若电解质为酸性,二甲醚直接燃料电池的负极反应为_____,一个二甲醚分子经过电化学氧化,可以产生_____个电子的电量;该电池的理论输出电压为1.20 V,能量密度 $E =$ _____(列式计算。能量密度 = 电池输出电能/燃料质量, $1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$)。

解答 从电池反应可见,一个二甲醚分子经过电化学氧化,可以产生12个电子的电量。1 mol二甲醚完全氧化,可产生的电能为 $1.20 \text{ V} \times 12 \times 96500 \text{ C}$,则根据本题“能量密度 = 电池输出电能/燃料质量”的定义,二甲醚直接燃料电池的能量密度为:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1.20 \text{ V} \times \frac{1000 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 12 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ kg}} \\ &\div (3.6 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) \\ &= 8.39 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

分析 本题实测难度系数为0.03,难度很大,但是区分度很好0.54。此题有如下两个难点:一是能量的计算,要用到物理学上的电功(或电能)的涵义:电功(或电能) = 电压 × 电量,其中还用到法拉第常数或者电子的电量,这些都是学生不熟悉的内容。二是单位的换算且数值较大,计算较为复杂,会占用学生较多的考试时间,导致大量学生直接放弃。

3. 平衡常数及转化率

(1) 沉淀溶解平衡常数

例4 (2010年海南卷第5题)已知: $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(AgI) = 1.5 \times 10^{-16}$, $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 2.0 \times 10^{-12}$,则下列难溶盐的饱和溶液中, Ag^+ 浓度大小顺序正确的是()。

- A. $AgCl > AgI > Ag_2CrO_4$
- B. $AgCl > Ag_2CrO_4 > AgI$
- C. $Ag_2CrO_4 > AgCl > AgI$
- D. $Ag_2CrO_4 > AgI > AgCl$

解答 $AgCl$ 和 AgI 化学式类似,它们溶解度(与阳离子或阴离子的饱和浓度一致)的大小可直接比较溶度积大小。因为阳离子数和阴离子数之比为1:1,在饱和溶液中, $K_{sp} = c(Ag^+)c(X^-)$ (X 代表 Cl, I), $c(Ag^+) = \sqrt{K_{sp}}$ 。而在 Ag_2CrO_4 中, $K_{sp} = c(Ag^+)^2c(CrO_4^{2-})$, $c(Ag^+) = \sqrt[3]{2K_{sp}}$ 。 Ag_2CrO_4 、 $AgCl$ 、 AgI 中 $c(Ag^+)$ 的浓度约为 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-8} ,选项C正确。

分析 本题是对沉淀溶解平衡常数的考查,要求学生利用沉淀溶解平衡常数定量估算溶液中的离子浓度。此题对总分超过50分的学生区分较好。总分低于50分的学生基本上都直接按照 K_{sp} 的大小比较 Ag^+ 的大小,错误地选择了B。

(2) 弱酸弱碱电离平衡常数

例5 (2013年新课程理综)室温时, $M(OH)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, $K_{sp} = a$, $c(M^{2+}) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液的pH等于()。

- A. $\frac{1}{2} \lg(\frac{b}{a})$
- B. $\frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})$
- C. $14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})$
- D. $14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{b}{a})$

解答 $M(OH)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, $K_{sp} = a$ 此时溶液中的 $c(M^{2+}) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液中的 OH^- 的浓度表示为:

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp} [M(\text{OH})_2]}{c(M^{2+})}} = \sqrt{\frac{a}{b}}$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\frac{1}{2} \lg\left(\frac{a}{b}\right)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{a}{b}\right)$$

分析 此题难度统计为 0.533,区分度为 0.431。对于低分数段的考生,选项 B 和 D 都具有很强的干扰性。对于高分段的考生,选项 D 具有很强的干扰性。考生回答错误的主要原因可能是没有厘清 pH 计算的涵义,在计算过程中将对数的计算转换成 pH 时正负关系颠倒。

(3) 气相反应平衡常数

例 6 (2012 年新课程理综) COCl_2 的分解反应为: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, $\Delta H = +108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。反应体系达到平衡后,各物质的浓度在不同条件下的变化状况如图 1 所示(第 10 min 到 14 min 的 COCl_2 浓度变化曲线未示出):

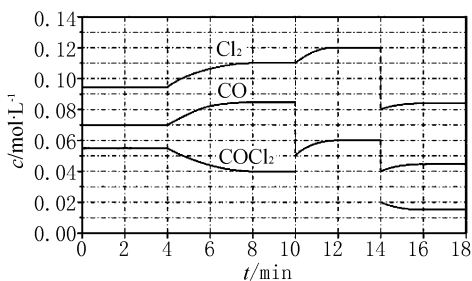


图 1

- ① 计算反应在第 8 min 时的平衡常数 $K =$ _____;
- ② 比较第 2 min 反应温度 $T(2)$ 与第 8 min 反应温度 $T(8)$ 的高低: $T(2)$ _____ $T(8)$ (填“<”、“>”或“=”);
- ③ 若 12 min 时反应于温度 $T(8)$ 下重新达到平衡,则此时 $c(\text{COCl}_2) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解答 ① 第 8 min 时反应为重新达到平衡,此时平衡常数:

$$K = \frac{c(\text{Cl}_2) c(\text{CO})}{c(\text{COCl}_2)} = \frac{0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$= 0.234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

② 由图可知,在 t 为 0~4 min 中,反应达到平衡。从第 4 min 开始,反应物 COCl_2 浓度逐渐降低而产物 CO 和 Cl_2 浓度逐渐升高,表明平衡向正反应方向移动。因为光气分解是吸热反应,表明从第 4 min 开始,反应温度提高,即 $T(2) < T(8)$ 。

③ 由题图可知,在第 10 min 时,反应产物之一的 CO 被部分移去,导致平衡再次向正反应方向的移动,产物 Cl_2 浓度增高而反应物 COCl_2 浓度降低。根据本题所给条件,第 12 min 时反应于温度 $T(8)$ 下重新达到平衡,此时平衡常数仍为 $0.234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由图可见,此时 $c(\text{CO}) = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}_2) = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\begin{aligned} \text{故有: } c(\text{COCl}_2) &= \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{Cl}_2)}{K} \\ &= \frac{0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 0.031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。 \end{aligned}$$

分析 ③ 问考后统计难度 0.46,区分度 0.53。此题考查目的明确,学生能领悟考查意图。解答的关键是分析从热化学方程式和图中找出关键的信息:反应为分子数增大、吸热反应、平衡时的浓度等。利用这些信息去分析判断每个过程发生浓度变化的外因(压力、温度、催化剂等)。

二、思考与启示

反应原理中的定量内容是新课程教学中的新增知识点,也是高考化学必考部分中考查的重点和难点。从上面的分析看,影响难度的主要因素有以下三个方面:①考查意图间接;②数据比较复杂;③除了数据比较复杂之外,引入新的信息,需要进行量纲的转换。

不管试题难度是大还是小,考查定量方法的这些试题的区分效果都非常良好。

(1) 在教学过程中要重视计算规范性和计算能力的训练。

(2) 要总结考查反应原理模块中定量研究的思路和方法,要保证区分度的前提下,注意调控试题的难度。在试题命制过程要模拟学生在考试中的情境,合理预估试题的难度,适度减少纯数字的计算,提高考试的效度和信度。

(收稿日期:2014-01-20)