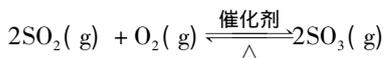


## 关注高考中常考的一个反应

宁夏育才中学 750021 王开山

化学方程式



因其典型的可逆性和其在化工生产中的重要作用,近年来高频率地在全国各省市(区)化学高考试卷中出现。

总结近年对该反应的考查,主要考查的知识点有:

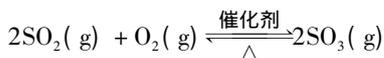
1. 化学反应速率、化学平衡常数的计算;外界条件对平衡移动的影响;化学平衡标志的判断;
2. 与热化学方程式有关的计算;
3. 无机推断题;
4. 工业上硫酸制备过程中条件的选择等。

例 1

(2007 年山东卷) 二氧化硫和氮的氧化物是常用的化工原料,但也是大气的主要污染物。综合治理其污染是环境化学

当前的重要研究内容之一。

(1) 硫酸生产中,  $\text{SO}_2$  催化氧化生成  $\text{SO}_3$ :



某温度下  $\text{SO}_2$  的平衡转化率( $\alpha$ )与体系总压强( $p$ )的关系如图 1 所示。根据图示回答下列问题:

①将 2.0 mol  $\text{SO}_2$  和 1.0 mol  $\text{O}_2$  置于 10 L 密闭容器中,反应达平衡后,体系总压强为 0.10 MPa。该反应的平衡常数等于\_\_\_\_\_。

②平衡状态由 A 变到 B 时,平衡常数  $K(A)$  \_\_\_\_\_  $K(B)$  (填“>”、“<”或“=”)。

(2)(3) 略

解析 (1) ①根据图示,当体系总压强为 0.10 MPa 时,  $\text{SO}_2$  的平衡转化率为 80% 列出计算

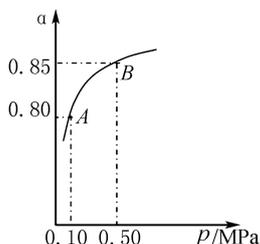


图 1

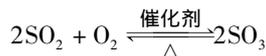
式可得:

$$K = \frac{0.16^2}{0.04^2 \times 0.02} = 800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

②平衡状态由 A 变到 B 时,条件的改变是增大压强,温度没有变化,所以平衡常数不变,即  $K(A) = K(B)$

(2)(3) 略

例 2 (2008 年江苏卷) 将一定量的  $\text{SO}_2$  和含 0.7 mol 氧气的空气(忽略  $\text{CO}_2$ ) 放入一定体积的密闭容器中,550℃ 时,在催化剂作用下发生反应:



该反应正反应放热。反应达到平衡后,将容器中的混合气体通过过量 NaOH 溶液,气体体积减少了 21.28 L;再将剩余气体通过焦性没食子酸的碱性溶液吸收  $\text{O}_2$ ,气体的体积又减少了 5.6 L(以上气体体积均为标准状况下的体积)。(计算结果保留一位小数)

请回答下列问题:

(1) 判断该反应达到平衡状态的标志是\_\_\_\_\_。(填字母)

- a.  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  浓度相等
- b.  $\text{SO}_2$  百分含量保持不变
- c. 容器中气体的压强不变
- d.  $\text{SO}_3$  的生成速率与  $\text{SO}_2$  的消耗速率相等
- e. 容器中混合气体的密度保持不变

(2) 欲提高  $\text{SO}_2$  的转化率,下列措施可行的是\_\_\_\_\_。(填字母)

- a. 向装置中再充入  $\text{N}_2$
- b. 向装置中再充入  $\text{O}_2$
- c. 改变反应的催化剂
- d. 升高温度

(3) 求该反应达到平衡时  $\text{SO}_2$  的转化率(用百分数表示)。

(4) 略。

解析 (1)  $\text{SO}_2$  百分含量保持不变,说明正反应速率等于逆反应速率;又由于反应前后气体的

系数之和不相等,所以容器中气体的压强不变也是平衡标志; $\text{SO}_3$  的生成速率与  $\text{SO}_2$  的消耗速率都是正反应速率;密度 = 质量/体积,由于体积不变,反应前后质量不变,所以密度不变。所以正确的选项为 b、c。

(2) 向装置中再充入  $\text{N}_2$ ,平衡不发生移动, $\text{SO}_2$  的转化率不变;向装置中再充入  $\text{O}_2$ ,平衡向正反应方向移动, $\text{SO}_2$  的转化率提高;改变反应的催化剂,平衡不移动;该反应放热,升高温度,平衡向逆反应方向移动。正确的选项为 b。

(3) 消耗的  $\text{O}_2$  物质的量:

$$0.7 \text{ mol} - \frac{5.6 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.45 \text{ mol}$$

生成的  $\text{SO}_3$  物质的量:

$$0.45 \text{ mol} \times 2 = 0.9 \text{ mol}$$

$\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  的物质的量和:

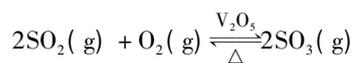
$$\frac{21.28 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.95 \text{ mol}$$

反应前的  $\text{SO}_2$  物质的量: 0.95 mol

$$\text{所以 } \text{SO}_2 \text{ 的转化率: } \frac{0.9 \text{ mol}}{0.95 \text{ mol}} \times 100\% = 94.7\%$$

(4) 略

例 3 (2009 年山东卷)



是制备硫酸的重要反应。下列叙述正确的是 ( )。

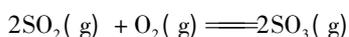
- A. 催化剂  $\text{V}_2\text{O}_5$  不改变该反应的逆反应速率
- B. 增大反应体系的压强、反应速度一定增大
- C. 该反应是放热反应,降低温度将缩短反应达到平衡的时间

D. 在  $t_1$ 、 $t_2$  时刻,  $\text{SO}_3(\text{g})$  的浓度分别是  $c_1$ 、 $c_2$ , 则时间间隔  $t_1 \sim t_2$  内,  $\text{SO}_3(\text{g})$  生成的平均速率为

$$u = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

解析 催化剂可以同等程度的增大正逆反应的反应速率;如果是通入惰性气体增大了体系压强,但反应物浓度未变,所以反应速率不变;降温,反应速率减慢,达到平衡的时间增长;D 是反应速率的定义,正确。

例 4 (2009 年宁夏卷)



反应过程的能量变化如图 2 所示。已知 1 mol  $\text{SO}_2(\text{g})$  氧化为 1 mol  $\text{SO}_3$  的  $\Delta H = -99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。请回答下列问题:

(1) 图中 A、C 分别表示 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ , E 的大小对该反应的反应热有无影响? \_\_\_\_\_。该反应通常用  $\text{V}_2\text{O}_5$  作催化剂,加  $\text{V}_2\text{O}_5$  会使图中 B 点升高还是降低? \_\_\_\_\_,理由是 \_\_\_\_\_;

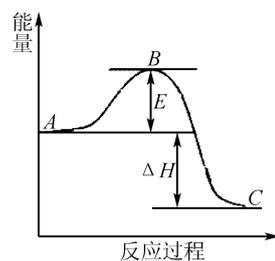


图 2

(2) 图中  $\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(3)  $\text{V}_2\text{O}_5$  的催化循环机理可能为:  $\text{V}_2\text{O}_5$  氧化  $\text{SO}_2$  时,自身被还原为四价钒化合物;四价钒化合物再被氧气氧化。写出该催化循环机理的化学方程式 \_\_\_\_\_;

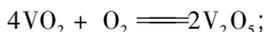
(4) 如果反应速率  $v(\text{SO}_2)$  为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 则  $v(\text{O}_2) =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $v(\text{SO}_3) =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

(5) 已知单质硫的燃烧热为  $296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算由  $\text{S}(\text{s})$  生成 3 mol  $\text{SO}_3(\text{g})$  的  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ (要求计算过程)。

解析 (1) 本小题考查反应物总能量高于生成物总能量为放热反应,可得到 A 为反应物能量, C 为生成物能量; E 为活化能与反应热无关,但是用催化剂可以降低活化能;

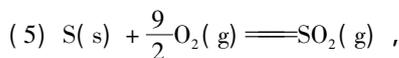
(2) 图中表示的是 2 mol  $\text{SO}_2$  的反应,因此  $\Delta H = -99 \times 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(3) 依题意即可写出:

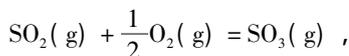


(4) 依据速率之比等于化学计量数之比可以进行计算,

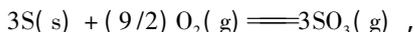
$$v(\text{O}_2) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, v(\text{SO}_3) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1};$$



$$\Delta H_1 = -296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$



$$\Delta H_2 = -99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = 3(\Delta H_1 + \Delta H_2) = -1185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 5 (2010 年宁夏、陕西、黑龙江、吉林、辽宁卷) 物质 A ~ G 有图 3 所示转化关系(部分反应物、生成物没有列出), 其中 A 为某金属矿的主要成分, 经过一系列反应可得到 B 和 C, 单质 C 可与 E 的浓溶液发生反应, G 为砖红色沉淀。

请回答下列问题:

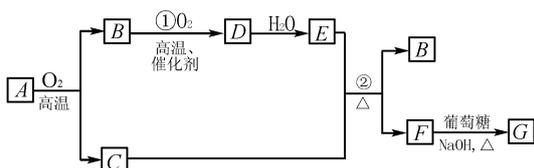


图 3

(1) (2) (3) 略 (4) 将 0.23 mol B 和 0.11 mol 氧气放入容积为 1 L 的密闭容器中, 发生反应①, 在一定温度下, 反应达到平衡, 得到 0.12 mol D, 则反应的平衡常数  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。若温度不变, 再加入 0.50 mol 氧气后重新达到平衡, 则 B 的平衡浓度     。(填“增大”、“不变”或“减小”), 氧气的转化率      (填“升高”、“不变”或“降低”), D 的体积分数      (填“增大”、“不变”或“减小”)。

解析 (1) (2) (3) 略 (4) 由题意分析可知 B 为 SO<sub>2</sub>, D 为 SO<sub>3</sub>, 依据解平衡试题的三段法可得  $K = \frac{0.12^2}{0.11^2 \times 0.05} = 23.8 \text{ L/mol}$

若温度不变, 再加入 0.50 mol 氧气后, 平衡向正反应方向移动, 则 B 的平衡浓度会减小; 由于加入了氧气, 所以氧气的转化率会降低; D 的体积分数会减小。

例 6 (2010 上海卷) 接触法制硫酸工艺中, 其主反应在 450℃ 并有催化剂存在下进行:



(1) 该反应所用的催化剂是      (填写化合物名称), 该反应 450℃ 时的平衡常数      500℃ 时的平衡常数(填“大于”、“小于”或“等于”)。

(2) 该热化学方程式的意义是     。

(3) 该反应达到平衡的标志是( )。

a.  $v(\text{O}_2)_{\text{正}} = 2v(\text{SO}_3)_{\text{逆}}$

b. 容器中气体的平均相对分子质量不随时间而

变化

c. 容器中气体的密度不随时间而变化

d. 容器中气体的分子总数不随时间而变化

(4) 在一个固定容积为 5 L 的密闭容器中充入 0.20 mol SO<sub>2</sub> 和 0.10 mol O<sub>2</sub>, 半分钟后达到平衡, 测得容器中含 SO<sub>3</sub> 0.18 mol, 则  $v(\text{O}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 若继续通入 0.20 mol SO<sub>2</sub> 和 0.10 mol O<sub>2</sub>, 则平衡      移动(填“向正反应方向”、“向逆反应方向”或“不”), 再次达到平衡后,  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} < n(\text{SO}_3) < \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$ 。

解析 此题考查了工业制硫酸、化学平衡常数、热化学方程式、化学平衡状态、有关化学平衡的计算等知识。(1) 工业制硫酸时二氧化硫催化氧化使用的催化剂是五氧化二钒; 该反应正向放热, 故温度越高化学平衡常数越小;(2) 热化学方程式表示的是 450℃ 时, 2 mol SO<sub>2</sub> 气体和 1 mol O<sub>2</sub> 气体完全反应生成 2 mol SO<sub>3</sub> 气体时放出的热量为 190 kJ;(3) 根据化学平衡状态的特征, 容器中气体的平均相对分子质量不随时间变化、分子总数不随时间变化时, 说明反应达到平衡状态;(4) 当达到平衡时, 容器中 SO<sub>3</sub> 的物质的量为 0.18 mol, 则  $v(\text{SO}_3) = 0.072 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 则  $v(\text{O}_2) = 0.036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 再继续通入 0.20 mol SO<sub>2</sub> 和 0.10 mol O<sub>2</sub> 时, 平衡向正反应方向移动, 在此达到平衡时, SO<sub>3</sub> 的物质的量介于 0.36 和 0.40 之间。

例 7 (2011 年江苏卷) 以硫铁矿(主要成分为 FeS<sub>2</sub>) 为原料制备氯化铁晶体(FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 的工艺流程如图 4 所示:

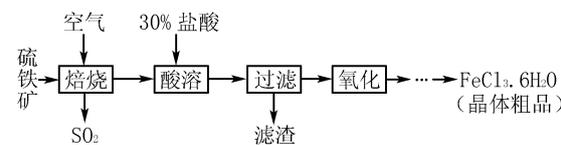


图 4

回答下列问题:

(1) 在一定条件下, SO<sub>2</sub> 转化为 SO<sub>3</sub> 的反应为  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ , 该反应的平衡常数表达式为  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ ; (2) (3) 略

解析 (1)  $K = c^2(\text{SO}_3) / [c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{SO}_2)]$

例 8 (2011 年海南卷) 下列叙述正确的是( )。

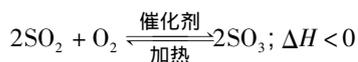
A. “接触法”制 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时, 催化氧化阶段的反应

原理为  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$

B. C. D. 略

解析 A 为接触法制硫酸的基本原理, 正确。

例 9 (2012 年四川卷) 在体积恒定的密闭容器中, 一定量的  $\text{SO}_2$  与 1.100 mol  $\text{O}_2$  在催化剂作用下加热到  $600^\circ\text{C}$  发生反应:



当气体的物质的量减少 0.315 mol 时反应达到平衡, 在相同的温度下测得气体压强为反应前的 82.5%。下列有关叙述正确的是( )。

A. 当  $\text{SO}_3$  的生成速率与  $\text{SO}_2$  的消耗速率相等时反应达到平衡

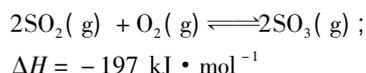
B. 降低温度, 正反应速率减小程度比逆反应速率减小程度大

C. 将平衡混合气体通入过量  $\text{BaCl}_2$  溶液中, 得到沉淀的质量为 161.980 g

D. 达到平衡时,  $\text{SO}_2$  的转化率是 90%

解析 本题考查化学反应速率、平衡及计算。 $\text{SO}_3$  的生成速率和  $\text{SO}_2$  的消耗速率都是正反应速率, 两者始终相等, 不能说明已达平衡, A 错; 由于正反应是放热的, 所以降温时平衡右移, 正反应速率大于逆反应速率, 即正反应速率较小程度小于逆反应速率, B 错; 根据化学方程式知: 生成的  $\text{SO}_3$  的物质的量是气体总物质的量减小量的 2 倍, 即 0.63 mol  $\text{SO}_2$  不与  $\text{BaCl}_2$  反应, 则生成硫酸钡为 0.63 mol, 得到 146.79 g, C 错; 根据平衡前后的压强比知反应前气体的总物质的量减小 0.315 g, 即减小  $1 - 82.5\% = 17.5\%$ , 所以反应前气体总物质的量为 1.8 mol,  $\text{O}_2$  为 1.1 mol, 则  $\text{SO}_2$  为 0.7 mol。消耗的  $\text{SO}_2$  的物质的量等于生成的  $\text{SO}_3$  的物质的量, 即 0.63 mol, 转化率为  $0.63 \text{ mol} \div 0.7 \text{ mol} = 90\%$ , D 正确。

例 10 (2012 年天津卷) 已知



向同温、同体积的三个密闭容器中分别充入气体: (甲) 2 mol  $\text{SO}_2$  和 1 mol  $\text{O}_2$ ; (乙) 1 mol  $\text{SO}_2$  和 0.5 mol  $\text{O}_2$ ; (丙) 2 mol  $\text{SO}_3$ 。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.  $\text{SO}_3$  的质量  $m: m_{\text{甲}} = m_{\text{丙}} > 2m_{\text{乙}}$

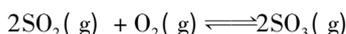
C.  $c(\text{SO}_2)$  与  $c(\text{O}_2)$  之比  $k: k_{\text{甲}} = k_{\text{丙}} > k_{\text{乙}}$

D. 反应放出或吸收热量的数值  $Q: Q_{\text{甲}} = Q_{\text{丙}} > 2Q_{\text{乙}}$

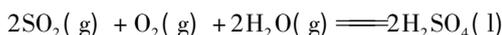
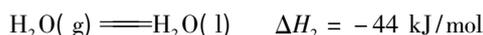
解析 考查化学平衡中等效平衡知识。考查的知识点有些单一。等温等容时反应前后气体体积变化的反应规律: 将起始投料量按化学计量系数之比换算成同一半边的物质, 其物质的量与对应组分的起始投料量相等, 则建立的化学平衡是等效的, 简称“等量等效”。这种情况下的等效平衡中的“等效”指平衡体系中的各种性质(各对应物的浓度、体积分数、转化率、物质的量)是完全相同的。类似于数学中的全等三角形, 也可叫“全等平衡”。甲和乙容器内的平衡是完全相同的平衡(等同平衡), 各物理参数除热量都相同。所以选 B。

例 11 (2013 年四川卷) (1) (2) (3) (4) 略

(5) 焙烧产生的  $\text{SO}_2$  可用于制硫酸。已知  $25^\circ\text{C}$ 、101 kPa 时:



$$\Delta H_1 = -197 \text{ kJ/mol}$$

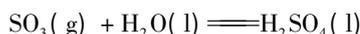


$$\Delta H_3 = -545 \text{ kJ/mol}$$

则  $\text{SO}_3(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  反应的热化学方程式是 \_\_\_\_\_。

解析 (1) (2) (3) (4) 略

(5) 利用盖斯定律可得:



$$\Delta H = -130 \text{ kJ/mol}$$

该反应式对教学和备考的一点启示:

1. 在复习元素化合物知识的时候, 要做到元素化合物知识与生产工艺、化学平衡原理结合起来, 引导中学化学教学关注化学学科的应用性和实践性。

2. 化工生产条件的选择是理论联系生产实际的一个重点应用, 在处理问题选择生产条件时既涉及到外界条件对化学反应速率和化学平衡的影响, 又会考虑生产实际问题。在备考复习时应充分理解、熟练掌握, 并学会举一反三。

3. 在解答问题时做到表达式书写规范、文字叙述清楚, 单位换算准确。(收稿日期: 2014-05-02)