

## 新课程卷I理综第28题着力考查化学平衡相关知识点

陕西省吴堡县吴堡中学 (718299) 宋秦瑞

2014年全国高考新课程卷I理综28题,围绕《化学反应原理》模块的有关章节,着重考查了热化学反应方程式及化学平衡移动的因素,是一道有一定思维深度的题目,值得我们深入研究.

### 一、题目

乙醇是重要的有机化工原料,可由乙烯气相直接水合法或间接水合法生产.回答下列问题:

(1) 间接水合法是指先将乙烯与浓硫酸反应生成硫酸氢乙酯( $C_2H_5OSO_3H$ ),再水解生成乙醇.写出相应反应的化学方程式 \_\_\_\_\_.

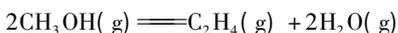
(2) 已知:

甲醇脱水反应



$$\Delta H_1 = -23.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

甲醇制烯烃反应



$$\Delta H_2 = -29.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

乙醇异构化反应



$$\Delta H_3 = +50.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则乙烯气相直接水合反应

$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$  的  $\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 与间接水合法相比,气相直接水合法的优点是 \_\_\_\_\_.

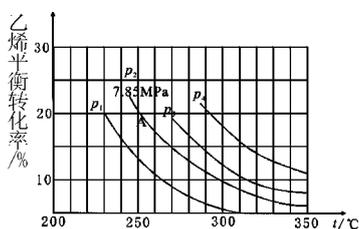


图1

(3) 图1为气相直接水合法中乙烯的平衡转化率与温度、压强的关系,其中  $n(H_2O) : n(C_2H_4) = 1 : 1$ . ①列式计算乙烯水合制乙醇反应在图中A点的平衡常数  $K_p =$  \_\_\_\_\_ (用平衡分压代替平衡浓度计算,分压 = 总压  $\times$  物质的量分数). ②图中压强  $p_1, p_2, p_3, p_4$  的大小顺序为 \_\_\_\_\_ 理由是 \_\_\_\_\_. ③气相直接水合法常采用的工艺条件为:磷酸/硅藻土为催化剂,反应温度  $290\text{ }^\circ\text{C}$ 、压强  $6.9\text{ MPa}$ ,  $n(H_2O) :$

$n(C_2H_4) = 0.6 : 1$ . 乙烯的转化率为  $5\%$ . 若要进一步提高乙烯转化率,除了可以适当改变反应温度和压强外,还可以采取的措施有 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_.

### 二、命题思路

本题以化学选修4模块为载体,主要考查了《有关化学反应热的计算》《化学平衡》《化学反应进行的方向》等节次的内容.题干是乙醇可由“乙烯气相直接水合法或间接水合法生产”,换句话说,乙烯与水可直接反应生成乙醇,也可间接反应生成乙醇.在此题干上,引出了四个方面的思考或问题:

(1) 写出乙烯与水间接反应的化学方程式.

(2) 写出乙烯与水直接反应的化学方程式,并结合盖斯定律写出热化学反应方程式.

(3) 由反应过程,比较气相直接水合法的优点.

(4) 化学平衡方面的考查:

①读懂题中的图——不同压强下,乙烯的平衡转化率与温度的关系图;

②平衡常数计算,且计算压力平衡常数;

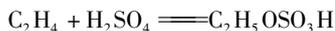
③压强对化学平衡的影响;

④化学反应正向进行的因素(化学平衡移动的应用).

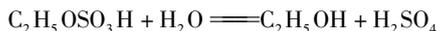
本题从书本知识出发,要求学生对知识、原理有深刻的理解,再到知识的应用和实际问题的解决,考查层次由低到高渐变,思维和能力则是由浅向深发展.

### 三、题目解析

第(1)问,从硫酸氢乙酯的化学式来看,乙烯和浓硫酸的反应是一个化合反应:



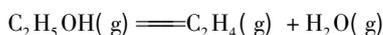
硫酸氢乙酯的水解产物是乙醇( $C_2H_5OH$ ),对比反应物的化学式,可知水解的另一产物为  $H_2SO_4$ .



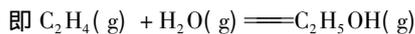
第(2)问中,给出了甲醇脱水反应(记为①)、甲醇制烯烃反应(记为②)、乙醇异构化反应(记为③),以及这三个反应的焓变,要求写出乙烯气相直接水合反应(记为④)的焓变.

不难发现,反应④可由下列关系得到:

$$\text{②} + \text{③} - \text{①}$$



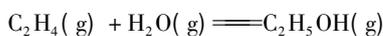
$$\Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1 = 45.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -45.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于气相直接水合法中无浓硫酸参与, 相比间接水合法, 污染就小, 对设备的腐蚀就小. 而至于能耗、产率等方面的优劣比较, 则从题中不能得出相关的结论.

第(3)问中, 题目给出气相直接水合法中乙烯的平衡转化率与温度、压强的关系, 结合反应方程式.



$$\Delta H = -45.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该反应向右进行是放热反应, 根据勒夏特列原理, 升高温度不利于乙醇的生成, 或不利于乙烯的转化, 即乙烯的转化率沿表示温度的横轴方向减小.

该反应向右进行又是一个气体分子数减少的反应, 压强增大有利于反应向生成乙醇的方向进行, 或有利于乙烯的转化, 即同温度下, 增大压强时乙烯的转化率就会提高. 据此, 由曲线的上下位置可以判断出图上所示的压强关系为  $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$ .

要进一步提高乙烯的转化率, 就是化学平衡向生成乙醇的方向移动. 催化剂对化学平衡的移动没有影响, 浓度、温度、压强对化学平衡有影响. 而题中指明了“除了可以适当改变反应温度和压强外, 还可以采取的措施”, 显然导引学生考虑浓度因素. 从浓度上考虑, 增大反应物浓度或减小生成物浓度, 均可使平衡向生成乙醇的方向移动.

考虑压强不变, 一是可以调整反应物水与乙烯的物质的量比, 即增加水的量, 使  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_2\text{H}_4)$  比值增大; 二是减小生成物乙醇的浓度, 可采取将乙醇液化移去的方法.

计算图中 A 点的平衡常数, 学生在教材中学到的是浓度平衡常数, 题中要求计算压力平衡常数, 题中提示“用平衡分压代替平衡浓度计算, 分压 = 总压 × 物质的量分数”.

若起始  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量均为  $n \text{ mol}$ , A 点时乙烯平衡转化率为 20%, 则 A 点时  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量均为  $(1 - 20\%)n \text{ mol}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的物质的量为  $n \times 20\% \text{ mol}$ , 总物质的量为  $(2 - 20\%)n \text{ mol}$ , 此时  $\text{C}_2\text{H}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量分数均为  $\frac{(1 - 20\%)n}{(2 - 20\%)n} = \frac{4}{9}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的物质的量分数为  $\frac{20\%n}{(2 - 20\%)n} = \frac{1}{9}$ .

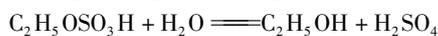
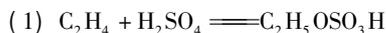
各物质的分压:

$$p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \text{总压} \times \frac{1}{9} = 7.86 \text{ MPa} \times \frac{1}{9}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = p(\text{H}_2\text{O}) = \text{总压} \times \frac{4}{9} = 7.85 \text{ MPa} \times \frac{4}{9}$$

$$K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{p(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{7.85 \text{ MPa} \times \frac{1}{9}}{(7.85 \text{ MPa} \times \frac{4}{9})^2} = 0.0716 (\text{MPa})^{-1}$$

四、答案



(2) -45.5 污染小、腐蚀性小等

$$(3) \textcircled{1} \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{p(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p \times \frac{20\%n}{(2 - 20\%)n}}{p \times \frac{(1 - 20\%)n}{(2 - 20\%)n} \times p \times \frac{(1 - 20\%)n}{(2 - 20\%)n}} = \frac{9}{p \times 16} = \frac{9}{7.85 \text{ MPa} \times 16} = 0.0716 (\text{MPa})^{-1}$$

②  $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$  反应气体分子数减少, 相同温度下, 压强升高, 乙烯转化率提高

③ 将产物乙醇液化移去

增加  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_2\text{H}_4)$  比

五、试题特点

本题以乙醇的工业生产为线索, 涉及的知识点较为基础, 把知识的考查置于应用的情境中, 本题的(1)(2)问较为简单, 第(3)问中的②也较为简单. 难点是第(3)问中的①和③, 对于①要正确理解物质的量分数概念(学生多在课外习题中习得)及分压的计算, 并正确写出用分压表示的平衡常数的表达式, 再化简和计算. 若学生将起始  $\text{C}_2\text{H}_4$  及  $\text{H}_2\text{O}$  设为  $1 \text{ mol}$ , 计算过程也可以简化些. 一般来说平衡常数是有单位的, 由于教材上的例子在计算过程中刚好约掉单位, 显得平衡常数是一个纯粹的数字, 这样使得一些学生计算时不带单位, 最后的结果必然丢掉了单位. 对于③问, 学生要紧扣影响化学平衡移动的因素, 来分析进一步提高乙烯的转化率, 应在浓度因素上考虑. 由于生成乙醇反应是一个均相反应, 如何分离出乙醇? 这一点只有从物质的物理性质沸点上考虑, 即将乙醇液化移去. 如果学生仅回答移去产物乙醇, 说明学生对化学原理是了解的, 而对解决实际问题的能力是欠缺的.

总体来说, 该题基础、平实, 突破了教材的框架, 题目不难、不偏, 是一道中等难度的题目, 考查角度灵活, 有利于培养学生知识与实践相结合的能力, 有利于培养学生解决实际问题的能力.

(收稿日期: 2014 - 07 - 10)