

考查化学反应原理的一道好题

陕西省渭南市渭南高级中学 (714000) 余小华

2015 年全国高考理综新课程卷 I (陕西、江西等省区采用) 第 28 题是集中考查化学反应原理的一道题目, 涉及的考点多, 对化学平衡的判断、平衡常数的计算、反应速率的计算等, 尤其对数据的分析和图示的理解层面, 令人有耳目一新之感。

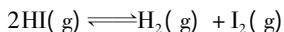
题目 碘及其化合物在合成杀菌剂、药物等方面具有广泛用途。回答下列问题:

(1) 大量的碘富集在海藻中, 用水浸取后浓缩, 再向浓缩液中加 MnO_2 和 H_2SO_4 , 即可得到 I_2 。该反应的还原产物为_____。

(2) 上述浓缩液中主要含有 I^- 、 Cl^- 等离子。取一定量的浓缩液, 向其中滴加 AgNO_3 溶液, 当 AgCl 开始沉淀时, 溶液中 $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)}$ 为_____。已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ 。

(3) 已知反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = +11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 、1 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 分子中化学键断裂时分别需要吸收 436 kJ、151 kJ 的能量, 则 1 mol $\text{HI}(\text{g})$ 分子中化学键断裂时需吸收的能量为_____ kg。

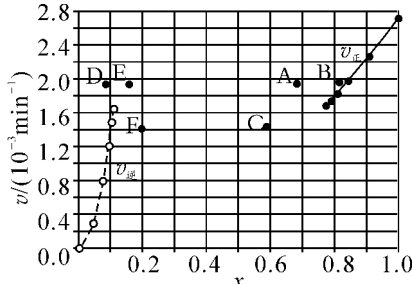
(4) Bodensteins 研究了下列反应:



在 716 K 时, 气体混合物中碘化氢的物质的量分数 $x(\text{HI})$ 与反应时间 t 的关系如下表:

t/min	0	20	40	60	80	120
$x(\text{HI})$	1	0.91	0.85	0.815	0.795	0.784
$x(\text{HI})$	0	0.60	0.73	0.773	0.780	0.784

①根据上述实验结果, 该反应的平衡常数 K 的计算式为_____。



②上述反应中, 正反应速率为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} x^2(\text{HI})$, 逆反应速率为 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} x(\text{H}_2) x(\text{I}_2)$, 其中 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为

速率常数, 则 $k_{\text{逆}}$ 为_____ (以 K 和 $k_{\text{正}}$ 表示)。若 $k_{\text{正}} = 0.0027 \text{ min}^{-1}$, 在 $t = 40 \text{ min}$ 时 $v_{\text{正}} = \text{_____} \text{ min}^{-1}$ 。

③由上述实验数据计算得到 $v_{\text{正}} \sim x(\text{HI})$ 和 $v_{\text{逆}} \sim x(\text{H}_2)$ 的关系可用上图表示。当升高到某一温度时, 反应重新达到平衡, 相应的点分别为_____ (填字母)。

命题思路 题目以碘及其化合物为线索, 考查了氧化还原反应中的氧化产物和还原产物的概念、溶度积的概念、化学反应热的计算、化学平衡常数的计算、反应速率的计算、反应速率与化学平衡的关系以及反应达到平衡的判断。

相关教材知识 以人教版教材为例, 理出相关教材知识。

①在必修 1 中, 学习了《富集在海水中的元素——氯》一节, 学生知道氯元素主要以 NaCl 的形式存在于海水和陆地的盐矿中。海水中的成盐元素除了氯之外, 还有溴和碘(I), 其中溴和氯一样, 主要存在于海水和陆地的盐矿中, 碘(I)则主要存在于海藻(如海带)、海水和盐矿中。这说明在海藻中, 碘(I)呈 -1 价。

②选修 4 中, 在《难溶电解质的溶解平衡》一节, 讲溶度积概念时, 就例举的是 AgCl 。

③选修 4 中, 讲热化学方程式时, 例举的是 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 生成 $\text{HI}(\text{g})$ 的反应; 讲化学平衡常数时, 也例举的是这个反应。

以上说明该题的背景知识或基础知识, 学生是了解的。

题目解析 (1) 发生的反应为:



氧化剂为 MnO_2 , 其对应的产物为还原产物, 即还原产物为 Mn^{2+} 或 MnSO_4 。

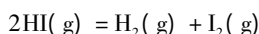
$$(2) K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10} \quad (\text{a})$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) = 8.5 \times 10^{-17} \quad (\text{b})$$

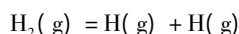
$$b \div a: \frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = 4.7 \times 10^{-7}$$

即当 AgCl 开始沉淀时, $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)}$ 小于 4.7×10^{-7} 。

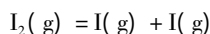
(3) 写出各反应的热化学方程式:



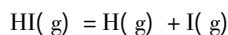
$$\Delta H_1 = +11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ①$$



$$\Delta H_2 = +436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ②$$

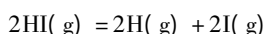


$$\Delta H_3 = +151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ③$$



$$\Delta H_4 = ?$$

$$① + ② + ③:$$



$$\Delta H = +598 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = \frac{1}{2} \Delta H = +299 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即 1 mol HI(g) 分子中化学键断裂时需吸收的能量为 299 kJ.

(4) 怎样理解表中数据? 表中两行 $x(\text{HI})$ 上一行是指定时刻的数据, 下面一行数据可以视为对应时刻之后的某时数据.

① 学生在教材中学到的平衡常数, 是以浓度表示的平衡常数, 而题中告诉的是混合物中碘化氢的物质的量分数, 应先找出二者的关系.

依据物质的量分数的意义有:

$$x(\text{HI}) = \frac{n(\text{HI})}{n(\text{HI}) + n(\text{H}_2) + n(\text{I}_2)}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{HI}) + n(\text{H}_2) + n(\text{I}_2)}$$

$$x(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{HI}) + n(\text{H}_2) + n(\text{I}_2)}$$

$$\text{令 } n(\text{HI}) + n(\text{H}_2) + n(\text{I}_2) = n_{\text{总}}$$

$$n(\text{HI}) = x(\text{HI}) \cdot n_{\text{总}}, n(\text{H}_2) = x(\text{H}_2) \cdot n_{\text{总}},$$

$$n(\text{I}_2) = x(\text{I}_2) \cdot n_{\text{总}}$$

$$K = \frac{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}{c^2(\text{HI})}$$

$$= \frac{\frac{n(\text{H}_2)}{V} \cdot \frac{n(\text{I}_2)}{V}}{\left[\frac{n(\text{HI})}{V}\right]^2}$$

$$= \frac{n(\text{H}_2) \cdot n(\text{I}_2)}{n^2(\text{HI})}$$

$$= \frac{x(\text{H}_2) \cdot n_{\text{总}} \cdot x(\text{I}_2) \cdot n_{\text{总}}}{[x(\text{HI}) \cdot n_{\text{总}}]^2}$$

$$= \frac{x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)}{x^2(\text{HI})}$$

由 $x(\text{HI}) + x(\text{H}_2) + x(\text{I}_2) = 1$ $x(\text{I}_2) = x(\text{H}_2)$ 得:

$$x(\text{I}_2) = x(\text{H}_2) = [1 - x(\text{HI})] \div 2$$

从表中数据知, 在 $t = 120 \text{ min}$ 时达到平衡, 即

$$x(\text{HI}) = 0.784, x(\text{H}_2) = x(\text{I}_2) = (1 - 0.784) \div 2 = 0.108$$

代入上式得:

$$K = \frac{0.108 \times 0.108}{0.784^2}$$

上面推导纯系概念性推证, 如果学生数学思维良好, 可以快速推出, 甚或已经知道气相反应, 如果反应前后分子数不变, 则浓度平衡常数等同于用物质的量分数所表示的平衡常数, 便可以直接计算.

② 题中要求用 K 和 $k_{\text{正}}$ 表示 $k_{\text{逆}}$, K 是平衡时的平衡常数, 而平衡的条件从反应速率上来看, 就是 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 即

$$k_{\text{正}} \cdot x^2(\text{HI}) = k_{\text{逆}} x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)$$

$$k_{\text{逆}} = \frac{k_{\text{正}} \cdot x^2(\text{HI})}{x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)} = \frac{k_{\text{正}}}{\frac{x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)}{x^2(\text{HI})}}$$

$$= \frac{k_{\text{正}}}{K}$$

$t = 40 \text{ min}$ 时,

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} x^2(\text{HI}) = 0.0027 \text{ min}^{-1} \times 0.85^2 = 1.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

③ 图中给出两条曲线, 其曲线上的点是以表中的数据 and ② 中的计算数据为坐标确定的. $v_{\text{正}}$ 曲线上从右向左 (或从上向下) 的六个点依次对应 $v_{\text{逆}}$ 曲线上从左向右 (或从下向上) 的六个点. 在 $x = 0.784$ 时 $v_{\text{正}}$ 曲线上最下端的点和 $x = 0.108$ 时 $v_{\text{逆}}$ 曲线上最上端的点上下相平, 此时正、逆速率相等, 处于平衡状态. 分析坐标系上 A、B、C、D、E、F 六个点, 由 $x(\text{HI})$ 和 $x(\text{H}_2)$ 的关系知, B 点与 D 点、A 点与 E 点、C 点与 F 点分别为一对平衡点.

两曲线上的相关点清楚后, 再分析升高温度曲线的变化. 由于 HI 分解反应是吸热反应, 所以升高温度有利于平衡右移, 即重新平衡时 $x(\text{HI})$ 减小, $x(\text{H}_2)$ 增大; 又由于升高温度, 会加快反应速率, 即平衡时正、逆反应速率均会增大.

据此讨论以上三对平衡点: D 点的 $x(\text{H}_2)$ 相对于原平衡减小, B 点的 $x(\text{HI})$ 相对于原平衡增大, 故 B、D 点不符合. E 点的 $x(\text{H}_2)$ 增大且速率增大, A 点的 $x(\text{HI})$ 减小且速率增大, A、E 点符合. F、C 点的速率都下降, F、C 点不符合.

参考答案:

$$(1) \text{MnSO}_4 (\text{或 } \text{Mn}^{2+})$$

$$(2) 4.7 \times 10^{-7}$$

$$(3) 299$$



新课标下高考理综化学命题规律与例题导析

安徽省灵璧中学
安徽省宿州第二中学

(234200) 张茹英
(234000) 汤伟

每年高考之后,总有许多考生留下诸多遗憾和懊悔,分析原因主要是没能把握住考题的命题方向及主打题型的基本内容和解题方法.面对将来的高考,如何减少解题失误,超常发挥出好成绩,本文针对新课标下(重点以安徽高考特点为例)高考理综化学试题的基本命题规律谈一些看法及解法,希望对考生能有所帮助.

1. 选择题部分

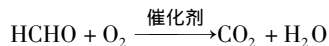
化学选择题部分是考生必须熟练掌握的得分题.尽管化学选择题设计的背景千变万化,但考查的核心考点仍为:化学核心概念和基本原理,离子反应与氧化还原反应中涉及到的微粒共存问题、物质的量的基本计算(重点为阿伏加德罗常数的基本计算)、元素化合物的基本性质、化学实验的基本操作、化学平衡与反应速率相关推断及图像分析、电化学、盐类水解与弱电解质所涉及到的离子浓度大小比较等.以下新情境的化学核心考点题型,情境新,但考查内容仍为化学的基础知识.

选择题1 注重新材料、关注社会、科技、生活等相关内容.

命题规律 该试题注重基本概念的考查,具体考

点基本为物质结构中化学键的种类或数目的推断、物质分类(如酸、碱、盐、氧化物等,特别是酸性或碱性氧化物等相关概念考查)或反应类型的判断、氧化还原反应的基本概念考查、物质的量的简单计算等.

例1 (2013·安徽高考):我国科学家研制出一种催化剂,能在室温下高效催化空气中甲醛的氧化,其反应如下:



下列有关说法正确的是().

- A. 该反应为吸热反应
- B. CO_2 分子中的化学键为非极性键
- C. HCHO 分子中既含 σ 键又含 π 键
- D. 每生成 1.8 g H_2O 消耗 2.24 L O_2

解析 从反应原理分析,该反应相当于甲醛的燃烧反应,所以该反应应该为放热反应,故选项 A 错误; CO_2 分子中,所含有的 $\text{C}=\text{O}$ 键为极性键,故选项 B 错误;从反应方程式上分析,每生成 1.8 H_2O 消耗 0.1 mol O_2 , O_2 的量不一定是 2.24 L,所以选项 D 错误.答案 C.

特别提醒 ①化学反应常见的分类依据,如依

► (4) ① $\frac{0.108 \times 0.108}{0.784^2}$

② $k_{\text{正}}/K \quad 1.95 \times 10^{-3}$

③ A、E

点评:本题对化学概念及原理的考查不是在记忆层次,而是在深入理解的层面.每空需填写的字不过几个,但都要仔细地思考.在第(3)问中,把焓变的正、负与吸热还是放热区分和联系,进一步明确化学键断裂需要能量,化学反应有能量变化.第(4)问中的三个小问题相互关联,并由易到难,在①中用到“物质的量分数”,这一概念教材中没有明确,但在复习资料中多有提及,如果学生不明确这个概念,解题就会遇到难过去的坎;问题②中实际考查化学平衡的一个“量的标准”,正、逆反应速率相等,掌握这点就是对化学平衡的一个深度把握.问题③是对化学平衡移动的理解,温度对一个吸热反应的平衡怎

样影响,其速率图示曲线会怎样变化?这就要求学生会分析图上的点的位置、线的走向.本小题的设计有创意,一是把正、逆速率曲线置于同一坐标系中;二是速率随混合物中某物质的量分数的变化,不是简单地速率随时间或某物质浓度的变化.由于这个图学生平时没有接触过,且上面标出的点多,变量又是物质的量分数,这些因素给学生的分析带来了一些障碍,只有逻辑思维强的学生容易破题而解.可以说,这一问有很好的区分度.

总之,这道题依托教材知识,题型上求新求活,对学生思维的考查有一定的高度,图、表中的数据均为实测数据,有利于考查学生数学计算能力和培养学生解决实际问题的能力.可以说,该题对化学平衡的考查达到了一个新的层次,笔者为这道题点赞.

(收稿日期:2015-07-13)