

多重平衡体系有关问题的探讨

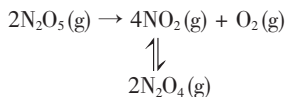
■广东省深圳科学高中 徐俊龙

近几年高考试题中有关平衡体系分析及计算问题是学生反应原理题丢分的重灾区,笔者认真分析近几年各地高考题和高考模拟题,选择具有代表性题目,结合2018年1月教育部颁布的《普通高中化学课程标准(2017年版)》(以下简称“新课标”)中化学核心素养里面的变化观念与平衡思想这一核心素养,特别以2018年全国I卷第28题这一难度较大的多重平衡体系为例来展开,帮助学生深刻理解变化观念与平衡思想在解题中的妙用。

一、多重平衡体系中的有关计算

我们知道选修四课本和以前的高考试题所讨论的大多是单一体系的平衡问题,但实际的化学过程往往有若干种平衡状态同时存在,一种物质同时参与几种平衡,这种现象就叫多重平衡。近几年高考和模拟题中也流行考这类多重平衡体系的题目,本文结合实例,从变化观念和平衡思想的视角突破此考点。

【例1】 [20018年全国I卷第28题(2)节选] F. Daniels等曾利用测压法在刚性反应器中研究了25℃时 $N_2O_5(g)$ 分解反应:



其中 NO_2 二聚为 N_2O_4 的反应可以迅速达到平衡,体系的总压强 p 随时间 t 的变化如下表所示($t=\infty$ 时, $N_2O_4(g)$ 完全分解):

t/min	0	40	80	160	260	1300	1700	∞
p/kPa	35.8	40.3	42.5	45.9	49.2	61.2	62.3	63.1

①已知: $2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 2N_2O_4(g) + O_2(g)$ $\Delta H_1 = -4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ $\Delta H_2 = -55.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

则反应 $N_2O_5(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

②研究表明, $N_2O_5(g)$ 分解的反应速率 $v = 2 \times 10^{-3} \times p_{N_2O_5} (\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1})$, $t = 62 \text{ min}$ 时,测得体系中 $p_{O_2} = 2.9 \text{ kPa}$,则此时的 $p_{N_2O_5} =$ _____ kPa , $v =$ _____ $\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1}$ 。


③若提高反应温度至35℃,则 $N_2O_5(g)$ 完全分解后体系压强 $p_\infty(35^\circ\text{C})$ _____ 63.1 kPa (填“大于”“等于”或“小于”),原因是 _____。

④25℃时 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 反应的平衡常数 $K_p =$ _____ kPa (K_p 为以分压表示的平衡常数,计算结果保留1位小数)。

【思维过程】 第①问根据盖斯定律结合已知反应I和反应II可得:(反应I $\times 2$ -反应II) $\div 2$ 即得到目标反应: $N_2O_5(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$; $\Delta H = +53.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 第②问,根据反应: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ 可知 O_2 的生成与 N_2O_5 的消耗的物质的量之比是1:2;又根据阿伏加德罗定律的推论,在同温同体积下:压强之比等于物质的量之比,故 N_2O_5 消耗而使减少的压强是 $2.9 \text{ kPa} \times 2 = 5.8 \text{ kPa}$,则此时剩余 N_2O_5 产生的分压强为: $35.8 \text{ kPa}(\text{起始}) - 5.8 \text{ kPa}(\text{消耗}) = 30.0 \text{ kPa}$,此时反应速率,代入对应表达式可得: $v = 2.0 \times 10^{-3} \times 30 = 6.0 \times 10^{-2} (\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1})$; ③见答案所示,注意结合 $pV = nRT$ 分析,及平衡移动导致气体的物质的量变化分析,题目意图 $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ 没用可逆符号,而 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 用了可逆符号,故分析要全面合理; ④若仅根据方程式 $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ 可知完全分解时最初生成的 NO_2 的分压强是 $35.8 \text{ kPa} \times 2 = 71.6 \text{ kPa}$, O_2 的分压是 $35.8 \text{ kPa} \div 2 = 17.9 \text{ kPa}$,则总压强应该是 $71.6 \text{ kPa} + 17.9 \text{ kPa} = 89.5 \text{ kPa}$,而根据表中实际数据可知 N_2O_5 完全分解时的压强是 63.1 kPa ,说明平衡后压强减少是发生根据方程式 $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ 的缘故,设按此反应生成的 N_2O_4 的平衡时对应的分压强是 $x \text{ kPa}$,则根据三段式可得 NO_2 对应的压强是 $(71.6 \text{ kPa} - 2x) \text{ kPa}$,则可列方程: $p(NO_2) + p(N_2O_4) + p(O_2) = (71.6 - 2x) + x + 17.9 = 63.1 \text{ kPa}$,解得 $x = 26.4$ 故反应 $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ 的压强平衡常数 $K_p = \frac{(71.6 - 26.4 \times 2)^2}{26.4} \approx 13.4 \text{ kPa}$ 。

【答案】 ①53.1; ②30.0; 6.0×10^{-2} ; ③大于; 温度提高,体积不变,总压强提高; NO_2 二聚为放热反应,温度提高,平衡左移,体系物质的量增加,总压强提高; ④13.4

【评注】 本题是2018年全国I卷中化学部分较难的一道题目,学生主要障碍是不懂用压强表示,不懂阿伏加德罗定律的推论,不理解压强平衡常数的表达方式,一看到陌生情景就不知道如何下手,特别是发生了不止一个反应时,不知道如何将两者关联起来,导致失分过多。其实,多重平衡体系的反应,通常可分为两类,一类叫连续反应:前一反应所产生的物质,又能进一步反应而产生其他物质。这种反应也称之为连串反应,例如本例题1;一类叫平行反应:反应物

可以同时进行几种不同的反应,如:。平行反应中,生成主要产物的反应称之为主要反应,其余的反应称之为副反应。并且,往往可以控制反应条件使主要反应进行的比例