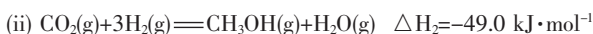
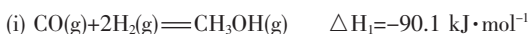
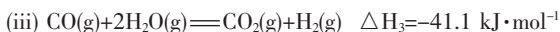


(组成为 H_2 、 CO 和少量的 CO_2) 直接制备二甲醚, 其中的主要过程包括以下四个反应:

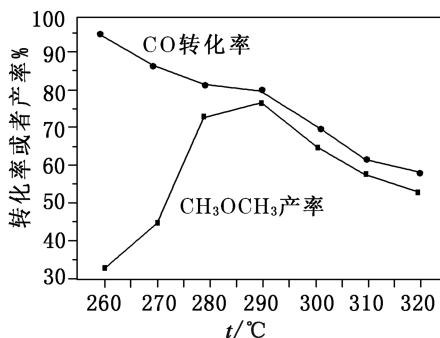
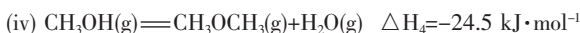
甲醇的合成反应:



水煤气变换反应:



二甲醚合成反应:



回答下列问题:

(1) 分析二甲醚合成反应 (iv) 对于 CO 转化率的影响_____。

(2) 由 H_2 和 CO 直接制备二甲醚 (另一种产物为水蒸气) 的热化学方程式为_____。根据化学反应原理, 分析增加压强对直接制备二甲醚反应的影响_____。

(3) 有研究者在催化剂 (含 Cu-Zn-Al-O 和 Al_2O_3)、压强为 5.00 MPa 的条件下, 由 H_2 和 CO 直接制备二甲醚, 结果如图示, 其中 CO 的转化率随温度升高而降低的原因是_____。

【思维过程】 本题所给反应是真实的工业生产的主要反应, 其中合成甲醇和水煤气交换这三个反应中有 2 个反应互为独立反应。单独的平衡转化率很低, 在同一反应器中同时进行上述四个反应, 打破了反应平衡的制约, 提高了合成气的利用率。这种在体系中发生两个反应, 若一个反应的产物在另一个反应中是反应物之一, 这两个反应是耦合的。在耦合反应中某一反应可以影响另一个反应的平衡位置, 甚至使原先不能单独进行的反应得以通过另外的途径而进行。本题 (1) 要求分析二甲醚合成反应 (iv) 对于 CO 的转化率的影响, 实际上也是要求考生依据耦合反应的原理来进行相关实际反应与过程的分析与解释。根据题述条件, 在二甲醚合成反应 (iv) 中甲醇为反应物, 消耗甲醇, 该反应与反应 (i) 耦合, 促进反应 (i) 平衡右移及其反应物 CO 转化率增大。此外, 需要注意和不要遗漏反应 (iv) 中还生成 H_2O , H_2O 通过水煤气变换反应 (iii) 消耗部分 CO , 也使 CO 转化率增大。(2) 盖斯定律应用, 可写出总反应, 分析总反应结合化学平衡移动及

动力学因素回答加压的影响; (3) 图像分析, 结合上一问的总反应的热效应来解释。

【参考答案】 (1) 消耗甲醇, 促进甲醇合成反应 (i) 平衡右移, CO 转化率增大, 通过水煤气变换反应 (iii) 消耗部分 CO ; (2) $2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}); \Delta H = -204.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 该反应分子数减少, 压强升高使平衡右移, CO 和 H_2 转化率增大, CH_3OCH_3 产率增加。压强升高使 CO 和 H_2 浓度增加, 反应速率增大; (3) 反应放热, 温度升高, 平衡右移。

【评注】 本题与上述例题 2 类似也是多重平衡体系的分析问题, 但有部分学生看到题目用的是等号, 不是可逆符号, 以为不是可逆反应 (2013 年以后很多高考题热化学方程式也是用等号, 其实这个在写热化学方程式用不用可逆符号结果一样, 学生要具备这些常识), 或者其他原因, 学生漏答者较多, 例如 (1) 中只答了一个反应的影响; (2) 中只从热力学角度回答, 没从动力学角度回答, 从而导致失分。归根结题还是对变化观念和平衡思想理解有所欠缺。思维严谨和审题方面还需加强。当然也有同学会有深度思考的疑惑, 例如第 (3) 问中二甲醚的变化曲线如何解释, 这是不少优秀同学会思考的。考虑到中学教学现状和一般中学生的认知水平, 本小题并未要求考生对原因进行分析。实际上在反应温度较低时, 二甲醚产率低, 表明此时大部分 CO 只转化到了甲醇, 甲醇脱水反应的速率较慢。温度提高, 甲醇脱水反应速率加快, 虽然 CO 的转化率有所下降, 但总体转化为二甲醚的产率增加。但温度进一步提高, 受反应热效应对化学平衡的影响, CO 的转化率下降, 总体转化为二甲醚的产率也下降。从实验结果可知, 290°C 时可得到二甲醚的产率为最高。

总之, 学生的思维进阶发展, 需要选取恰当试题进行训练、刺激、反馈。让他们理解化学研究的基本理念: 宏观→微观, 定性→定量, 孤立静态→系统动态; 多重平衡体系的应用非常广泛, 例如解释现象, 判断反应产物 (例如上述例 3); 认识耦合作用, 理解反应条件 (例如上述例 2, 及 2011 年福建卷、2017 年北京卷、2017 年天津卷均考过耦合制备四氯化钛等); 简便快速地判断各种综合反应平衡常数与各物质离解或形成常数间的关系 (例如例题 1 及例 3), 其他如盐类水解、沉淀溶解平衡、沉淀转化平衡、沉淀氧化还原平衡、沉淀配位平衡、配位转化平衡等均有用到多重平衡。这是一个很好的素材, 已经被中学命题人广泛关注, 是大学无机化学与高中化学的自然生长点, 也是培养学生能力的不可多得题型。有人说中学老师从 0 到 1 不敢碰雷区, 而从 1 到 10 玩得非常转, 每年高考题出来后必然是下一年模拟题的重点模仿对象, 模拟题一直在模仿以前高考题的路上越走越远, 而高考题从未被超越, 所谓魔高一尺, 道高一丈! 对考题缺乏前瞻性和预测性, 学科素养缺乏的不仅仅是学生也包含教师, 因此我们老师应该有所作为, 认真学习和落实新课标, 共勉之。

责任编辑 李平安