

2024年高考“化学反应的方向、限度和速率” 考查方式探析

田化佳 高修会

(安顺市平坝第一高级中学 贵州 安顺 561100)

摘要:分析2024年全国甲卷及新课标卷对主题“化学反应的方向、限度和速率”关键知识、必备能力及核心素养的考查,找出高考命题规律及考题趋势,引导高考备考,提升高考复习效率、提振学生答题信心。

关键词:考查方式;反应速率;化学平衡

主题“化学反应的方向、限度和速率”既包含了化学热力学内容,又包含了化学动力学内容。热力学主要研究反应的热效应和平衡状态、反应是否自发进行、反应的方向和限度;化学动力学则主要研究反应速率及反应机理,关注反应是如何进行的,即反应的中间步骤和反应条件如何影响反应速率。在化学反应的设计和优化中,需要同时考虑热力学和动力学因素。

“化学反应的方向、限度和速率”在2024年高考题中主要考查了化学反应速率的计算与判断,浓度的计算与大小比较,外界条件对反应速率、平衡移动及转化率的影响,反应机理;化学平衡状态的判断,化学平衡的相关计算与图象识别及化学反应的方向与调控。对核心素养的考查体现在变化观念与平衡的思想、证据推理与模型认知,宏观辨识与微观探析。

1 典型试题及解析

例题1 (2024全国甲卷·28题节选)甲烷转化为多碳化合物具有重要意义。一种将甲烷溴化再偶联为丙烯(C_3H_6)的研究所获得的部分数据如下。回答下列问题:

(2)已知如下热化学方程式:



$$\Delta H_1 = -29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

CH_4 与 Br_2 反应生成 CH_3Br ,部分 CH_3Br 会进一步溴化。将8 mmol CH_4 和8 mmol Br_2 通入密闭容器,平衡时, $n(CH_4)$ 、 $n(CH_3Br)$ 与温度的关系如图1所示(假设反应后的含碳物质只有 CH_4 、 CH_3Br 和 CH_2Br_2)。

(i)图中 CH_3Br 的曲线是____(填“a”或“b”)。

(ii)560 °C时, CH_4 的转化 $\alpha = \underline{\hspace{2cm}}$, $n(HBr) = \underline{\hspace{2cm}}$ mmol。

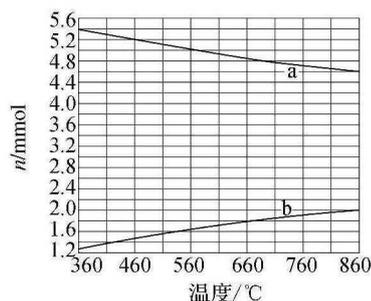


图1

(iii)560 °C时,反应 $CH_3Br(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons CH_2Br_2(g) + HBr(g)$ 的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3)少量 I_2 可提高生成 CH_3Br 的选择性。500 °C时,分别在有 I_2 和无 I_2 的条件下,将8 mmol CH_4 和8 mmol Br_2 通入密闭容器,溴代甲烷的物质的量(n)随时间(t)的变化关系如图2所示。

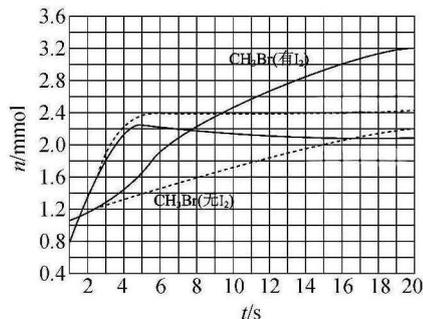


图2

(i)在11~19 s之间,有 I_2 和无 I_2 时 CH_3Br 的生成速率之比 $\frac{v(\text{有} I_2)}{v(\text{无} I_2)} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(ii)从图中找出 I_2 提高了 CH_3Br 选择性的证

作者简介:田化佳(1973—),硕士,高级教师,研究方向:高中化学教学研究。

据:_____.

(iii) 研究表明, I_2 参与反应的可能机理如下:

- ① $I_2(g) \rightleftharpoons \cdot I(g) + \cdot I(g)$
- ② $\cdot I(g) + CH_2Br_2(g) \rightleftharpoons IBr(g) + \cdot CH_2Br(g)$;
- ③ $\cdot CH_2Br(g) + HBr(g) \rightleftharpoons CH_3Br(g) + \cdot Br(g)$;
- ④ $\cdot Br(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons HBr(g) + \cdot CH_3(g)$;
- ⑤ $\cdot CH_3(g) + IBr(g) \rightleftharpoons CH_3Br(g) + \cdot I(g)$;
- ⑥ $\cdot I(g) + \cdot I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$.

根据上述机理, 分析 I_2 提高 CH_3Br 选择性的原因:_____.

解析 (1) (i) $CH_4(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons CH_3Br(g) + HBr(g)$ $\Delta H_1 = -29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应为放热反应, 温度升高, 平衡逆向移动, 即温度升高, 平衡时 $n(CH_4)$ 增大, $n(CH_3Br)$ 减少, 根据曲线 a、b 随温度升高的变化趋势, 图中 a 代表 $n(CH_3Br)$ 随温度的变化, 图中 b 代表 $n(CH_4)$ 随温度的变化曲线;

(ii) 560 °C 时, 图中曲线 a、b 分别对应 $n(CH_3Br) = 5 \text{ mmol}$ 、 $n(CH_4) = 1.6 \text{ mmol}$.

故 CH_4 的转化率

$$\alpha = \frac{8 \text{ mmol} - 1.6 \text{ mmol}}{8 \text{ mmol}} \times 100\% = 80\% ;$$

(iii) 若只发生反应 $CH_4(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons CH_3Br(g) + HBr(g)$, 因 $n(CH_4) = 1.6 \text{ mmol}$, 则应生成 6.4 mmol CH_3Br , 但此时剩余 CH_3Br 的物质的量为 5.0 mmol, 说明还有 $(6.4 \text{ mmol} - 5 \text{ mmol}) 1.4 \text{ mmol}$ CH_3Br 发生反应 $CH_3Br(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons CH_2Br_2(g) + HBr(g)$, 生成 CH_2Br_2 , 则此时生成的 HBr 的总物质的量 $n = 6.4 + 1.4 = 7.8 \text{ mmol}$; 平衡时, 反应中各组分的物质的量分别为 $n(CH_3Br) = 5.0 \text{ mmol}$ 、 $n(Br_2) = (8 \text{ mmol} - 6.4 \text{ mmol} - 1.4 \text{ mmol}) = 0.2 \text{ mmol}$ 、 $n(CH_2Br_2) = 1.4 \text{ mmol}$ 、 $n(HBr) = 7.8 \text{ mmol}$, 故该反

$$\text{应的平衡常数 } K = \frac{c(CH_2Br_2) \cdot c(HBr)}{c(CH_3Br) \cdot c(Br_2)} = \frac{\frac{1.4}{V} \times \frac{7.8}{V}}{\frac{5.0}{V} \times \frac{0.2}{V}} =$$

10.92.

(3) (i) 11 ~ 19 s 时, 有 I_2 的生成速率 $v = \frac{(3.2 - 2.6) \text{ mmol}/V \text{ L}}{(19 - 11) \text{ s}} = \frac{0.075}{V} \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$, 无 I_2

的生成速率 $v = \frac{(2.2 - 1.8) \text{ mmol}/V \text{ L}}{(19 - 11) \text{ s}} = \frac{0.05}{V} \text{ mmol} \cdot$

$$(\text{L} \cdot \text{s})^{-1}. \text{生成速率比} \frac{v(\text{有 } I_2)}{v(\text{无 } I_2)} = \frac{\frac{0.075}{V}}{\frac{0.05}{V}} = \frac{3}{2};$$

(ii) 从图中可以看出, 大约 4.5 s 以后有 I_2 催化

的 $n(CH_3Br)$ 的陡然上升, 且随着时间的延长, $n(CH_3Br)$ 越来越多, 而大约 4.5 s 以后有 I_2 催化的 $n(CH_2Br_2)$ 减少, 且随着时间的延长, $n(CH_2Br_2)$ 的变化不大, 因此, 可以利用此变化判断 I_2 提高了 CH_3Br 的选择性;

(iii) 根据反应机理, I_2 循环参加反应, $\cdot I$ 与 CH_2Br_2 反应生成的 $\cdot CH_2Br$ 也可以与 HBr 反应生成 CH_3Br , 导致产物中 $n(CH_2Br_2)$ 减少, $n(CH_3Br)$ 增多, 提高了 CH_3Br 的选择性.

例题 2 (2024 新课标卷 · 29 题节选) $Ni(CO)_4$ (四羰合镍, 沸点 43 °C) 可用于制备高纯镍, 也是有机化合物羰基化反应的催化剂. 回答下列问题:

(3) 在总压分别为 0.10、0.50、1.0、2.0 MPa 下, $Ni(s)$ 和 $CO(g)$ 反应达平衡时, $Ni(CO)_4$ 体积分数 x 与温度的关系如图 3 所示. 反应 $Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$ 的 ΔH _____ 0 (填“大于”或“小于”). 从热力学角度考虑, _____ 有利于 $Ni(CO)_4$ 的生成 (写出两点). p_3 、100 °C 时 CO 的平衡转化率 $\alpha =$ _____, 该温度下平衡常数 $K_p =$ _____ $(\text{MPa})^{-3}$.

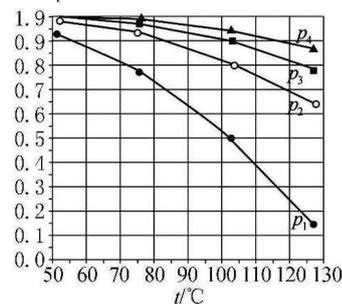


图 3

(4) 对于同位素交换反应 $Ni(C^{16}O)_4 + C^{18}O \rightarrow Ni(C^{16}O)_3C^{18}O + C^{16}O$, 20 °C 时反应物浓度随时间的变化关系为 $c_t[Ni(C^{16}O)_4] = c_0[Ni(C^{16}O)_4]e^{-kt}$ (k 为反应速率常数), 则 $Ni(C^{16}O)_4$ 反应一半所需时间 $t_{1/2} =$ _____ (用 k 表示).

解析 (3) 随着温度升高, 平衡时 $Ni(CO)_4$ 的体积分数减小, 说明温度升高平衡逆向, 因此该反应的 $\Delta H < 0$; 该反应的正反应是气体总分子数减小的放热反应, 因此降低温度和增大压强均有利于 $Ni(CO)_4$ 的生成; 由上述分析知, 温度相同时, 增大压强平衡正向移动, 对应的平衡体系中 $Ni(CO)_4$ 的体积分数增大, 则压强: $p_4 > p_3 > p_2 > p_1$, 即 p_3 对应的压强是 1.0 MPa. 由题图乙可知, p_3 、100 °C 条件下达到平衡时, CO 和 $Ni(CO)_4$ 的物质的量分数分别为 0.1、0.9, 设初始投入的 CO 为 4 mol, 反应生成的 $Ni(CO)_4$ 为 x mol, 可得三段式:

	$\text{Ni(s)} + 4\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$	
起始(mol)	4	0
转化(mol)	4x	x
平衡(mol)	4 - 4x	x

反应后总物质的量为: $(4 - 3x)$ mol, 根据阿伏加德罗定律, 其他条件相同时, 气体的体积分数即为其物质的量分数, 因此有 $\frac{x}{4 - 3x} = 0.9$, 解得 $x = \frac{36}{37}$, 因此达到平衡时 $n_{\text{转化}}(\text{CO}) = 4 \times \frac{36}{37}$ mol, CO 的平衡转化率

$$\alpha = \frac{4 \times \frac{36}{37} \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \times 100\% \approx 97.3\%$$

气体的分压 = 总压强 × 该气体的物质的量分数,

$$\text{则该温度下的压强平衡常数 } K_p = \frac{p[\text{Ni(CO)}_4]}{p^4(\text{CO})} =$$

$$\frac{0.9 \times p_3}{(0.1 \times p_3)^4} = \frac{0.9 \times 1.0 \text{ MPa}}{(0.1 \times 1.0 \text{ MPa})^4} = 9000 (\text{MPa})^{-3}$$

(4) 由题给关系式可得 $e^{-kt} = \frac{c_t[\text{Ni(C}^{16}\text{O)}_4]}{c_0[\text{Ni(C}^{16}\text{O)}_4]}$, 当

$$\text{Ni(C}^{16}\text{O)}_4 \text{ 反应一半时 } \frac{c_t[\text{Ni(C}^{16}\text{O)}_4]}{c_0[\text{Ni(C}^{16}\text{O)}_4]} = \frac{1}{2}, \text{ 即 } e^{-kt/2} =$$

$$\frac{1}{2}, -kt/2 = \ln \frac{1}{2}, kt/2 = \ln 2, \text{ 则 } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

2 命题规律及趋势

2.1 基本规律

试题特征表现在文字与图象相结合, 试题包括试题情境、图象和设问. 定量主要考查反应速率的计算、化学平衡常数(压力平衡常数)的计算及转化率的计算; 定性主要考查外界条件对反应速率及平衡移动的影响, 对识图能力和数学计算能力要求较高. 学生应具备知识迁移、应用能力及数学推理运算能力.

2.2 命题趋势^[1]

试题通常以与生产、生活紧密联系的物质为背景材料, 并结合图象、表格、数据等信息, 围绕某个主题, 以“拼盘”的形式呈现, 每小题比较独立, 常以“多因素影响”的形式出现, 信息量大, 难度及综合性较高, 侧重考查考生的阅读能力、获取有效信息能力、知识运用能力、识图识表能力和分析归纳能力, 同时考查考生科学态度与社会责任的核心素养. 常结合图象、数据信息考查化学反应速率及影响因素, 平衡移动及平衡常数是高频考点, 通常是平行多反应体系或连续反应体系, 关注反应机理、物质变化过程中的能量变化. 以气体为主的生产实际决定了使用压强表示体系中物质含量、利用压强平衡常数进行定量分析和应用成为趋势. 运用动力学和热力学相关知识,

化学反应速率和化学平衡在实际生成中的综合考虑与评价会成为新的热点.

3 复习备考策略

3.1 着眼信息提取

熟悉从复杂、陌生信息中提取有效、有用信息的方法. 本题所述情境均为陌生、复杂的, 要求考生能够从众多信息中提取有效信息. 了解复杂、陌生图象的分析方法, 特别是对横纵坐标含义的分析及曲线变化趋势对应的原因分析, 多曲线含义分析, 数据的提取与计算.

3.2 研究题型特点

熟悉本题的结构特点和设问特点: 文字量大, 图象、图表多, 设问角度多, 因此需要通过对应训练总结破解此类题的经验.

3.3 动态看待变化

掌握外界条件对反应速率和化学平衡的影响, 以及根据平衡移动的结果反向判断外界条件的改变或解析平衡移动的原因. 始终抓住平衡常数只与温度有关. 利用以求得平衡常数求新平衡中各物质的浓度、转化率等.

3.4 善于用三段式求解转化率、产率和平衡常数

利用三段式求出反应体系中各物质的物质的量(或物质的量浓度). 三段式求解反应体系中各物质的物质的量虽然不是最简便方法, 但学生最易理解, 有了各物质对应的量, 求未知的量就只需带入计算式即可. 建立三段式求解化学平衡思维模型, 能降低学生的畏惧心理, 增强得分信心.

3.5 重视运用直观手段, 关注学生认知发展^[2]

教学中教师应给学生布置绘制数据曲线、微观图示, 以外显学生已有认识, 认识障碍, 启发学生思维, 完成由感性认识到理性认识的飞跃.

4 结束语

“化学反应的方向、限度和速率”主题在高考中是化学学科中的重要考点, 它不仅体现了化学反应的基本特性, 也是理解化学原理、解决实际问题的基础. 随着高考改革的深入和考试形式的变化, 考察也将更加注重综合性和创新性. 考生要更多训练从陌生、复杂的情境中提取有用信息, 掌握复杂、陌生图象分析方法, 从训练中找到破解相关试题的经验, 提振答题信心, 赢得优异成绩.

参考文献:

[1] 中国高考报告学术委员会. 高考试题分析[M]. 北京: 首都师范大学出版社, 2023.

[2] 中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)解读[M]. 北京: 高等教育出版社, 2020.

责任编辑: 吴林

收稿日期: 2024-10-27