

原子守恒法在有关多重平衡计算中的应用

夏昌伟

(浙江省杭州市富阳区教育发展研究中心)

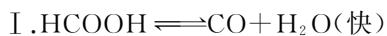
以“一核四层四翼”为核心的《中国高考评价体系》，清晰地诠释了新高考对学科素养的考查要求。学科素养即学生在面对生活实践或学习探索问题情境时，能够在正确的思想价值观念指导下，合理运用科学的思维方法，有效整合学科相关知识，运用学科相关能力，高质量地认识问题、分析问题、解决问题的综合品质。化学学科试题的命制，只有遴选合适的生活素材，提炼合理的问题情境，才能做到价值引领、素养导向，有效考查关键能力与必备知识。“变废为宝”“碳中和”以及“氮氧化物治理”等环境和能源问题一直是命题的热点，这些议题均为多反应复杂体系。问题解决过程中均要考虑主副反应多重平衡的实际问题，常被用作反应原理试题命制的学术探索情境，考查学生应对复杂问题的思维能力和解决问题的基本方法。有学生在练习的过程中反馈由于山东高考题经常设置复杂问题情境而找不到准确的切入点。笔者特以两道山东高考和一道天津高考题为例，利用守恒法速解多重平衡中的相关计算问题。

多重平衡指一个化学反应体系中存在多个化学反应，可以分为两种类型。一种物质既可能是某个反应的产物，同时也可能是其他反应的反应物，即连续型；同样有可能在一定条件下同一反应物存在多个副反应，即竞争型。

【例 1 - 竞争型】(2023 年山东卷, 20 题节选)一定条件下, 水气变换反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

— 44 —

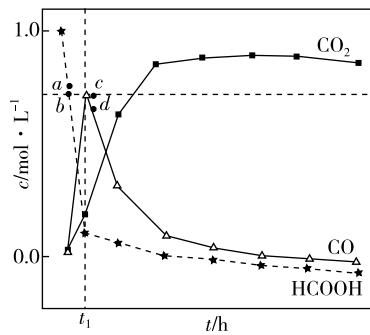
的中间产物是 HCOOH 。为探究该反应过程, 研究 HCOOH 水溶液在密封石英管中的分子反应:



研究发现, 在反应 I、II 中, H^+ 仅对反应 I 有催化加速作用; 反应 I 速率远大于反应 II, 近似认为反应 I 建立平衡后始终处于平衡状态。忽略水的电离, 其浓度视为常数。

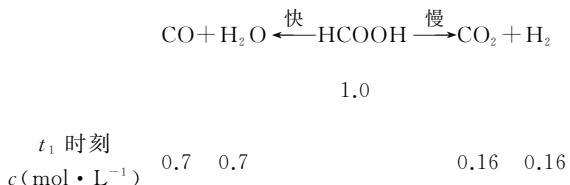
回答下列问题:

(3) T_2 温度下, 在密封石英管内完全充满 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 水溶液, 使 HCOOH 分解, 分解产物均完全溶于水。含碳物种浓度与反应时间的变化关系如图所示(忽略碳元素的其他存在形式)。 t_1 时刻测得 CO 、 CO_2 的浓度分别为 $0.70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 II 达平衡时, 测得 H_2 的浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。体系达平衡后 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)} = \underline{\hspace{2cm}}$ (用含 y 的代数式表示, 下同), 反应 II 的平衡常数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。



【分析】本题以甲酸分解的两种可能为情境, 求解平衡时复杂体系中部分组分之间的比例关系。

学生解决此类问题常习惯用“三段式”来表征反应前后物质的浓度,而多重平衡体系中反应之间的相互干扰,是学生书写三段式的最大障碍。笔者用原子守恒法避开三段式的书写,直接求解平衡时各物质的平衡浓度,解决相关问题。

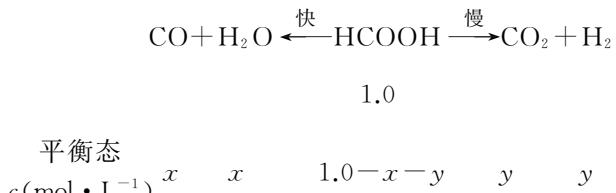


t_1 时刻 HCOOH 的浓度可通过 C、H、O 三种原子分别守恒得出 C、H、O 三种原子的浓度关系,从而求解。

$$\begin{aligned} \text{C 原子守恒: } & 1.0 - 0.7 - 0.16 = 0.14 \\ \text{H 原子守恒: } & [1.0 \times 2 - (0.7 + 0.16) \times 2] \div 2 = 0.14 \end{aligned}$$

$$\text{O 原子守恒: } [1.0 \times 2 - (0.7 \times 1 + 0.16 \times 2) - 0.7] \div 2 = 0.14$$

故 t_1 时刻 $c(\text{HCOOH}) = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
反应 I 为快反应,近似认为反应 I 建立平衡后始终处于平衡状态,且水的浓度为常数。对反应 I 来讲,平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = \frac{0.7}{0.14} = 5$ 。反应 II 达平衡时, H_2 浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 假设 CO 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



据 C 原子守恒, HCOOH 的浓度为 $1.0 - x - y$, 体系温度不变, 即平衡常数不变。 $K = 5 = \frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = \frac{x}{1.0 - x - y}$, 求解 $x = \frac{5 - 5y}{6}$ 。则

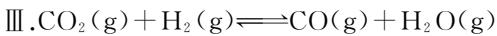
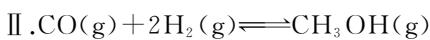
$$\text{HCOOH 的浓度为 } 1.0 - x - y = 1 - \frac{5 - 5y}{6} - y =$$

$\frac{1-y}{6}$ 。 CO_2 的浓度为 y , 则平衡后 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)} =$

$\frac{5-5y}{6y}$ 。反应 II 的平衡常数表达式为 $K =$

$$\frac{c(\text{CO}_2) \times c(\text{H}_2)}{c(\text{HCOOH})} = \frac{y \times y}{\frac{1-y}{6}} = \frac{6y^2}{1-y}.$$

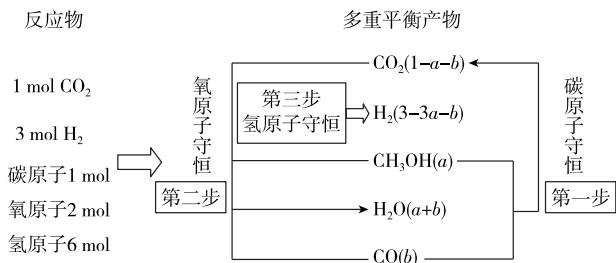
【例 2-竞争型】(2020 年山东卷,18 题节选)探究 CH_3OH 合成反应化学平衡的影响因素,有利于提高 CH_3OH 的产率。以 CO_2 、 H_2 为原料合成 CH_3OH 涉及的主要反应如下:



回答下列问题:

(2)一定条件下,向体积为 $V \text{ L}$ 的恒容密闭容器中通入 1 mol CO_2 和 3 mol H_2 发生上述反应,达到平衡时,容器中 $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ 为 $a \text{ mol}$, CO 为 $b \text{ mol}$, 此时 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 的浓度为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (用含 a 、 b 、 V 的代数式表示,下同), 反应 III 的平衡常数为 _____。

【分析】利用 C、H、O 三种原子守恒,分别求解平衡态时各物质的浓度。



已知 CH_3OH 为 $a \text{ mol}$, CO 为 $b \text{ mol}$, 第一步根据碳原子守恒和碳原子在产物中的分布情况,可知 $n(\text{CO}_2) = 1 - n(\text{CO}) - n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 - a - b \text{ mol}$; 第二步根据含氧原子的物质只有 H_2O 的物质的量未知, 可得 $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 - 2n(\text{CO}_2) - n(\text{CH}_3\text{OH}) -$

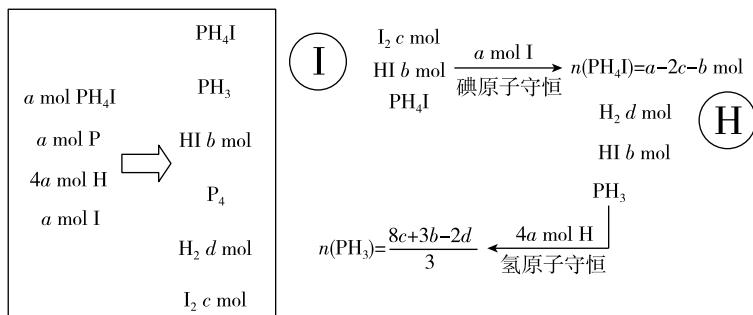
$$n(\text{CO}) = 2 - 2 \times (1 - a - b) - a - b = (a + b) \text{ mol};$$

$$\text{第三步根据氢原子守恒可得 } n(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \times [6 - 4 \times$$

$n(\text{CH}_3\text{OH}) - 2 \times n(\text{H}_2\text{O})] = \frac{1}{2} \times [6 - 4a - 2(a + b)] = (3 - 3a - b) \text{ mol}$ 。反应Ⅲ: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为反应前后体积不变的反应,故体积不影响平衡常数的计算,可以直接将

$$\text{各组分的物质的量带入求解: } K = \frac{n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CO}_2) \cdot n(\text{H}_2)} = \frac{b \times (a + b)}{(1 - a - b) \times (3 - 3a - b)}$$

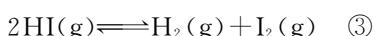
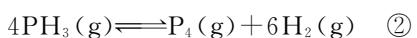
【例3-连续型】(2019天津卷,7题节选)(5)在1 L真空密闭容器中,加入a mol PH_4I 固体, $t^\circ\text{C}$ 时发生如下反应:



首先观察各原子在平衡状态下产物中的分布情况,结合已知信息快速求出未知物质的物质的量。以碘原子为研究对象: I_2 、 HI 、 PH_4I 三种物质中 HI 和 I_2 的物质的量已知,可求解 $n(\text{PH}_4\text{I}) = a - 2c - b \text{ mol}$;以氢原子为研究对象: PH_4I 、 H_2 和 HI 的物质的量已知,则 $n(\text{PH}_3) = \frac{4a - 4 \times (a - 2c - b) - 2d - b}{3} = \frac{8c + 3b - 2d}{3} \text{ mol}$,体积为1 L,则反应①的平衡常数 $K = n(\text{PH}_3) \cdot n(\text{HI}) = \frac{8c + 3b - 2d}{3} \cdot b$ 。

【总结】多重平衡时化工生产中的真实情境与高中化学学习关联度高,用于试题命制能全面考查

— 46 —



达到平衡时,体系中 $n(\text{HI}) = b \text{ mol}$, $n(\text{I}_2) = c \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = d \text{ mol}$,则 $t^\circ\text{C}$ 时反应①的平衡常数 K 值为_____ (用字母表示)。

【分析】本题涉及反应较多,且为连续型,若以宏观物质为分析对象,必然相互干扰,导致思维混乱。化学反应的本质即原子的重新组合,在组合的过程中原子的种类和数量保持不变。基于微粒观,利用原子守恒法快速求解多重平衡体系反应中各物质的物质的量。

学生解决实际问题的能力,所以也是复习备考的重点方向。针对多重平衡相关计算问题,基于宏观视角以某种物质或某个反应为研究对象,面临的最大障碍是物质或反应间的相互干扰。基于微观视角以某种原子的初始状态和平衡状态为研究对象,根据原子守恒进行计算,很好地避开了物质或反应间的相互干扰,巧妙解决多重平衡题型的计算问题。此类题型在高考真题中高频出现并非偶然,微粒观和守恒观是最能体现化学学科思维方式和学科思想的基本观念。建议教师在复习备考的过程中应以《中国高考评价体系》为引领,深研高考试题,方能帮助学生有效提高备考的精准度。