

多维度认识多重平衡体系中产物的选择性

张顺清¹ 李志国² 王后雄¹

(1 华中师范大学教师教育学院 湖北 武汉 430079;2 襄阳市谷城县第一中学 湖北 襄阳 441700)

摘要:简要说明了选择性的研究范畴,概括性描述了多重平衡体系中产物选择性的定义,重点探讨了选择性调控的方法,审慎推导了选择性与转化率、产率之间的关系,详细例析了选择性在高考和日常习题中的应用。

关键词:产物的选择性;反应的选择性;多重平衡

文章编号:1002-2201(2023)10-0036-04

中图分类号:G632.3

文献标识码:B

《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》在“化学反应的方向、限度和速率”主题的学业要求中明确指出:“能运用温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响规律解释生产、生活、实验室中的实际问题,能讨论化学反应条件的选择和优化;针对典型案例,能从限度、速率等角度对化学反应和化工生产条件进行综合分析。”^[1]也就是说在高考考试范围内,学生除了要正确理解外界条件对反应速率和化学平衡的影响规律,也要认识“转化率、产率、选择性”这些关键工艺参数在实际工业生产中的意义和调控。

《化学反应原理》和以前的高考题所讨论的大多是单一体系中的平衡问题,但实际的化学过程往往是一些平衡状态同时存在,多重平衡体系非常常见,如我们熟悉的盐类水解、沉淀溶解平衡、沉淀转化平衡、沉淀氧化还原平衡、沉淀配位平衡等均涉及多重平衡,近几年高考和模拟题中也流行考查这类多重平衡体系的试题^[2]。转化率、产率这两个概念的定义和运用学生已经比较熟悉,而选择性的概念一般是以信息的形式呈现给学生,所以日常教学中,大多数教师并没有给学生做过多的介绍和拓展。笔者力求对多重平衡体系中选择性的内涵做一个全方位的廓清与厘定,以期为高三复习备考提供些许参考和借鉴。

一、选择性的研究范畴

在一个化学反应体系中,往往存在着多个化学反应。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,在一定的条件下,这些反应都可以达到平衡状态。这种现象称作为多重平衡现象,该体系称作为多重平衡体系。这些化学平衡相互依

存,相互制约,是一种动态的平衡^[3]。

化工生产的过程存在大量的多重平衡体系。多重平衡分成两类:一种是竞争性的多重平衡,此类反应被称之为平行反应或竞争反应。平行反应指的是反应物相同,生成物不同的两个或多个反应(其中一个生成目标产物的是主反应,其余的是副反应)。另一种是连续性的多重平衡,此类反应被称之为连续反应或分步反应。连续反应类似于复杂反应的反应机理步骤,第一步生成的某一种产物会与某一种反应物继续反应,或第一步生成的产物会与另一种产物继续反应,或第一步生成的产物会自身反应等。前一步反应的生成物会继续参与后续反应生成新物质,只有每一步均处于平衡状态,总反应才处于平衡状态。

由此可见,“选择性”的研究范畴是多重平衡体系,此多重平衡体系可能发生的是几个平行反应,也可能发生的是几个连续反应,我们需要的目标产物就是该产物的选择性,生成此产物的反应也叫该反应的选择性。

二、选择性的含义

因为多重平衡分为平行反应和连续反应,故“选择性”的含义也根据多重平衡的两种类型而有所区别。为了便于描述,下文用“ α ”表示“转化率”,用“ β ”表示“选择性”,用“ w ”表示“产率”。

1. 平行反应中

不管是否达到化学平衡,某生成物的选择性 $\beta = n(\text{产生此物质所消耗的反应物})/n(\text{消耗反应物的总量})$ 。例如, NH_3 和 O_2 在一定条件下可能发生如下三个平行反应:

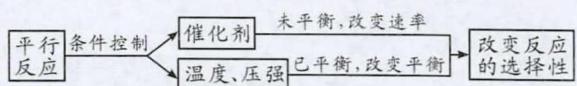
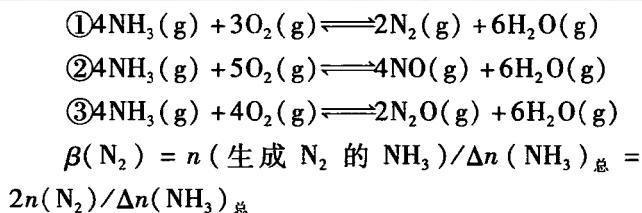


图1 平行反应中改变反应选择性的途径



$$\beta(\text{N}_2) = n(\text{生成 N}_2 \text{ 的 NH}_3)/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}} = 2n(\text{N}_2)/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}}$$

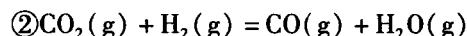
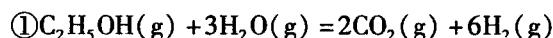
$$\beta(\text{NO}) = n(\text{生成 NO 的 NH}_3)/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}} = n(\text{NO})/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}}$$

$$\beta(\text{N}_2\text{O}) = n(\text{生成 N}_2\text{O 的 NH}_3)/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}} = 2n(\text{N}_2\text{O})/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}}$$

$$\beta(\text{N}_2) + \beta(\text{NO}) + \beta(\text{N}_2\text{O}) = n(\text{生成 N}_2 \text{ 的 NH}_3)/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}} + n(\text{生成 NO 的 NH}_3)/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}} + n(\text{生成 N}_2\text{O 的 NH}_3)/\Delta n(\text{NH}_3)_{\text{总}} = 100\%$$

2. 连续反应中

某生成物的选择性通常没有明确的规定,可以根据题目需要研究的对象进行人为设定,一般用 $n(\text{某产物})/n(\text{与此产物含共同元素的所有产物})$ 来表示。例如,乙醇-水催化重整可获得 H_2 ,发生的两个连续反应为:



$$\beta(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2)/[n(\text{CO}_2) + n(\text{CO})]$$

$$\beta(\text{CO}) = n(\text{CO})/[n(\text{CO}_2) + n(\text{CO})]$$

$$\beta(\text{CO}_2) + \beta(\text{CO}) = n(\text{CO}_2)/[n(\text{CO}_2) + n(\text{CO})] + n(\text{CO})/[n(\text{CO}_2) + n(\text{CO})] = 100\%$$

从日常习题和高考出题的考查方向看,平行反应体系中某生成物选择性的分析出现的频率更高。由上述选择性的定义不难看出,不管是平行反应还是连续反应,某生成物的选择性越大,表示生成的该物质越多,该物质在生成物中所占的比例越大,各种生成物的选择性之和等于 100%,这有点类似于溶液中某微粒的分布系数 $\delta(X)$ 之和等于 1。

三、选择性的调控

平行反应的特征是反应物相同、生成物不同,不同生成物产率的关系往往是此消彼长的,工业上一般利用温度、压强、催化剂和反应物投料比例等方式实现产物选择性的提高。其中,催化剂只能改变反应速率,不改变平衡状态,若平行反应都达到平衡状态,催化剂无法改变反应的选择性。因此,催化剂是通过改变未达到平衡的反应的反应速率来改变反应的选择性,温度、压强和反应物投料比例一般通过平衡的移动改变反应的选择性,如图 1 所示^[4]。

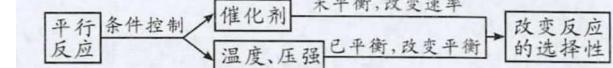
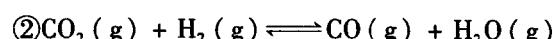


图1 平行反应中改变反应选择性的途径

连续反应中选择性的控制与平行反应相似,也就是说,我们可以从“热力学”和“动力学”两个方面来对平行反应和连续反应进行控制:一是通过浓度或投料比、压强、温度等的调节达到“热力学控制”,增大其中一个反应的程度,减小另一个反应的程度;二是通过使用合适的催化剂达到“动力学控制”,使其中一个反应的速率增大得更多,另一个反应的速率增大得较少或基本不变。可能有些多重平衡体系通过“热力学控制”和“动力学控制”两个方面都可以提高产物的选择性,而有些多重平衡体系只能通过“动力学控制”来提高产物的选择性。例如,某容器中,在一定条件下发生如下两个反应:

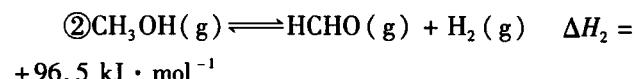
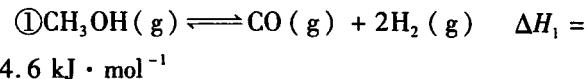


$$\Delta H_1 = -53.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应①正反应放热、气体系数之和减小,反应②正反应吸热、气体系数之和不变,要提高甲醇的选择性,从“热力学控制”角度可采取降低温度、增大压强的措施。而要提高 CO 的选择性,从“热力学控制”角度可采取升高温度的措施。从“动力学控制”角度可以通过选择合适的催化剂提高对某一产物或反应的选择性。再如,某容器中,在一定条件下发生如下两个反应:



因为反应①和②正反应都吸热、正反应气体系数之和都增大,从“热力学控制”角度则很难选择条件提高某一反应或产物的选择性。所以要提高某一反应或产物选择性,只能从“动力学控制”角度,使用一种高效催化剂对某一个反应进行选择性催化。

四、选择性与转化率、产率之间的关系

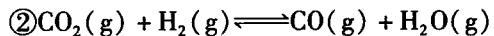
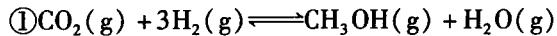
$$a(\text{反应物}) = n(\text{反应})/n_0, a < 100\%$$

$$w(\text{生成物}) = n(\text{实际})/n(\text{理论}) [n(\text{理论}) \text{ 由假设反应物完全反应计算}]$$

$$\beta(\text{生成物}) = n(\text{产生此物质所消耗的反应物})/$$

Δn (反应物)总

例如,CO₂和H₂在一定条件下可能发生如下两个反应:



$$a(\text{CO}_2)_{\text{总}} = \Delta n(\text{CO}_2)_{\text{总}} / n(\text{CO}_2)_0$$

$$w(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{CH}_3\text{OH}) / n(\text{CO}_2)_0$$

$$\beta(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{生成 CH}_3\text{OH 的 CO}_2) /$$

$$\Delta n(\text{CO}_2)_{\text{总}} = n(\text{CH}_3\text{OH}) / \Delta n(\text{CO}_2)_{\text{总}}$$

分子和分母同时除以 $n(\text{CO}_2)_0$:

$$[n(\text{CH}_3\text{OH}) / n(\text{CO}_2)_0] / [\Delta n(\text{CO}_2)_{\text{总}} / n(\text{CO}_2)_0] = w(\text{CH}_3\text{OH}) / a(\text{CO}_2)_{\text{总}}$$

同理, $\beta(\text{CO}) = w(\text{CO}) / a(\text{CO}_2)_{\text{总}}$ 。于是得出平行反应体系中,选择性与转化率、产率之间的关系为:某产物的选择性(β)=该产物的产率(w)/原料的总转化率(a)。所以,

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{CO}_2)_0 \cdot w(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{CO}_2)_0 \cdot a(\text{CO}_2)_{\text{总}} \cdot \beta(\text{CH}_3\text{OH}),$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{CO}_2)_0 \cdot w(\text{CO}) = n(\text{CO}_2)_0 \cdot a(\text{CO}_2)_{\text{总}} \cdot \beta(\text{CO}), n(\text{CO}_2)_0, a(\text{CO}_2)_{\text{总}}, \beta(\text{CO}) \text{ 和 } \beta(\text{CH}_3\text{OH}) \text{ 之间的关系可用图 2 表示。}$$

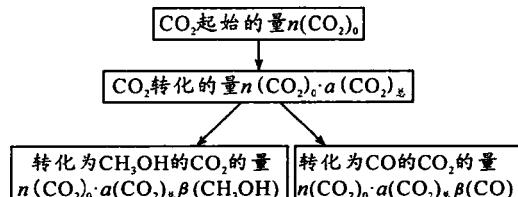


图 2 平行反应中起始量、转化率、选择性之间的关系

由上述关系式,某产物的产率(w)=该产物的选择性(β)×原料的总转化率(a)可知,当原料的总转化率一定时(如使用催化剂,不改变其他条件),某产物的产率与此产物的选择性成正相关。因此,提高催化剂的选择性,可以提高一段时间内产物的产率。需要注意的是,温度一定时平衡常数不变,虽然提高了催化剂的选择性,但是产物平衡时的产率仍然保持不变。

五、经典试题例析

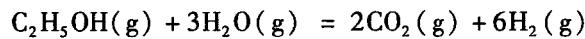
多重平衡体系中产物的选择性试题对学生的思维品质要求较高,彰显了对学生反应速率、平衡移动、主次矛盾、数学计算等化学核心知识和关键能力的考查,这类试题已然变为了江苏省化学高考的保留题型,笔者统计发现近五年来的江苏省化学高考,有四年出现了选择性类试题,如表 1 所示。可见此类试题备

受江苏省高考命题者的青睐,成了江苏省化学高考的新亮点。2022 年江苏省化学高考试卷中第 13 题的答案曾经在网络上出现了较大争议,甚至错误答案广为流传,给广大化学教师造成了诸多困扰,笔者有意以此题为例进行分析阐释,希望能溯本清源、以正视听。

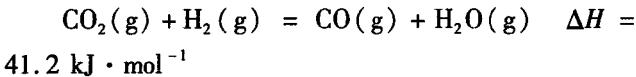
表 1 近五年江苏省化学高考关于“多重平衡体系产物选择性”试题统计

试题	试题考查内容
2023 年第 13 题(选择题)	二氧化碳加氢制甲烷,甲烷平衡选择性分析
2022 年第 13 题(选择题)	乙醇-水催化重整制氢气,平衡时 CO ₂ 和 CO 选择性分析
2021 年第 14 题(选择题)	NH ₃ 与 O ₂ 反应分别生成 N ₂ 、NO、N ₂ O, N ₂ 选择性分析
2019 年第 20 题(填空题)	CO ₂ 催化加氢合成二甲醚,提高 CH ₃ OCH ₃ 选择性措施

例 1.(2022 年江苏高考卷第 13 题)乙醇-水催化重整可获得 H₂。其主要反应为:



$$\Delta H = 173.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



在 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $n_{\text{始}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n_{\text{始}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3$ 时,若仅考虑上述反应,平衡时 CO₂ 和 CO 的选择性及 H₂ 的产率随温度的变化如图 3 所示。

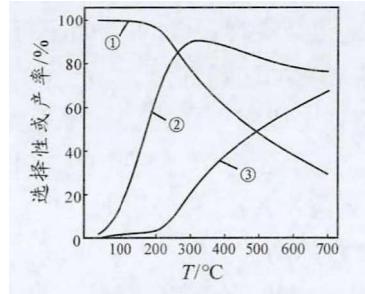


图 3 曲线图 1

$$\text{CO 的选择性} = \frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{生成}}(\text{CO}_2) + n_{\text{生成}}(\text{CO})} \times 100\%,$$

下列说法正确的是()。

A. 图中曲线①表示平衡时 H₂ 产率随温度的变化

B. 升高温度,平衡时 CO 的选择性增大

C. 一定温度下,增大 $\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 可提高乙醇平

衡转化率

D. 一定温度下,加入CaO(s)或选用高效催化剂,均能提高平衡时H₂产率

解析:上述两个反应正反应都是吸热反应,升高温度两个平衡都正向移动,CO的量一直增大,CO的选择性也一直增大,曲线③表示CO的选择性。CO₂的选择性与CO的选择性之和为100%保持不变,其中一个物质选择性增大,另一个物质的选择性就必然减小,曲线①表示CO₂的选择性,于是,曲线②就只能表示H₂的产率,所以,选项A错误,选项B正确。增大C₂H₅OH的量,H₂O的转化率增大,乙醇自身的转化率减小,选项C错误。加入CaO能吸收H₂O(g),促进第一个反应逆向移动、第二个反应正向移动,但CaO也能与CO₂反应,促进第一个反应正向移动、第二个反应逆向移动,所以加入CaO后平衡时H₂的产率是增大还是减小无法判断。选用高效催化剂,只能提高一段时间内H₂的产率,不能提高平衡时H₂的产率,故选项D错误。

答案:B。

例2.调控石油中丁烯(C₄H₈)催化裂解制丙烯/乙烯的比例有助于优化烯烃资源利用。丁烯催化裂解过程中发生的主要反应如下:

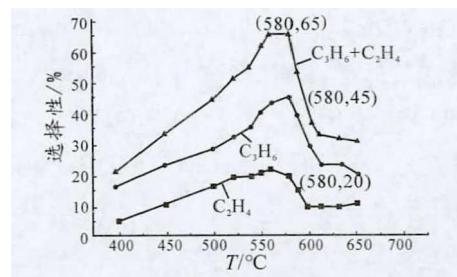
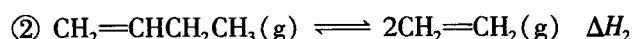


图4 温度对丙烯、乙烯的选择性

工业生产中,温度对丙烯和乙烯选择性的影响如图4所示。580℃时,向恒容密闭容器中投入a mol·L⁻¹的丁烯研究其裂解反应。达到平衡后,丙烯的浓度为b mol·L⁻¹,乙烯的浓度为c mol·L⁻¹。请计算反应①的平衡常数:_____ (用含a、b、c的式子表示)。

解析:丙烯的选择性=c(生成丙烯的丁烯)/c(反应的丁烯)=[$\frac{3}{4}$ c(丙烯)]/c(反应的丁烯)=[$\frac{3}{4}$ b]/

c(反应的丁烯)=45%,可求出c(反应的丁烯)= $\frac{5}{3}b$

mol·L⁻¹,c(平衡时的丁烯)=(a- $\frac{5}{3}b$) mol·L⁻¹,

反应①的K=c⁴(平衡时丙烯)/c³(平衡时丁烯)=b⁴/[(a- $\frac{5}{3}b$)³]。也可以根据乙烯的选择性进行计算,

同理,可先求出c(反应的丁烯)= $\frac{5}{2}c$ mol·L⁻¹,反

应①的K=b⁴/[(a- $\frac{5}{2}c$)³]。然而,此题尤其要注意

的是,不能根据原来的丁烯中的碳原子与平衡时的丙烯、乙烯、丁烯的碳原子之和守恒进行计算,因为,580℃时,丙烯的选择性与乙烯的选择性之和等于65%,不等于100%,说明此时还有其他副产物,需要加上副产物中的碳原子才守恒。

答案:b⁴/[(a- $\frac{5}{3}b$)³]或b⁴/[(a- $\frac{5}{2}c$)³]。

综上所述,平行反应体系中某产物的选择性表示产生此物质所消耗的反应物的量与消耗反应物总量的比值,连续反应体系中某产物的选择性一般用某产物占与此产物含共同元素所有产物的物质的量分数来表示。选择性可用来定量描述此产物的量或百分含量的大小,某产物选择性越大,说明在体系中此物质的量或百分含量越大。根据平行反应或连续反应的特点,我们可以通过“热力学控制”(不一定可以)或“动力学控制”(一定可以)来提高某产物的选择性。平行反应体系中,选择性与转化率、产率之间存在的定量关系为某产物的选择性=该产物的产率/原料的总转化率。平行反应或连续反应体系中,合适的催化剂可以提高一段时间内某产物的产率,但对平衡时的产率无影响。

参考文献

- [1] 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)[S].北京:人民教育出版社,2020.
- [2] 徐俊龙.多重平衡体系有关问题的探讨[J].广东教育(高中版),2018(Z1):118~120.
- [3] 张文广,黄建国,邹良梅.多重平衡共存——互动思想及其在化学计算中的应用[J].化学世界,2019,60(12):912~916.
- [4] 刘忠英.构建思维模型 解决化学平衡问题[J].中学生理科应试,2019,316(10):45~47.

(本文编辑:阳木)