

## 例谈高考试题对化学平衡常数的考查

湖南省长沙市长郡中学 410002 左传鹏 喻建军 杨落星

在2018年高考试题中,化学平衡常数继续成为考查的重点和热点,为帮助学生系统理解和掌握化学平衡常数知识点,现结合高考试题分析总结如下。

### 一、考查化学平衡常数的表达

该考点实质在考查化学平衡常数的概念,人教版《化学(选修4)》教材中指出“在一定温度下,当一个可逆反应达到化学平衡状态时,生成物浓度幂之积与反应物浓度的幂之积的比值是一个常数。这个常数叫做该反应的化学平衡常数(简称平衡常数),用符号 $K$ 表示”。

例1 [2016年全国卷Ⅲ第27题节选](3)

### ②反应



的平衡常数 $K$ 表达式为\_\_\_\_\_。

解析 根据化学平衡常数概念,该反应的化学平衡常数表达式为

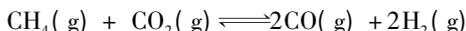
$$K = \frac{c^2(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{ClO}_2^-) \cdot c^2(\text{SO}_3^{2-})}$$

### 二、考查化学平衡常数的计算

1. 不同物理量所表示的化学平衡常数的计算

例2 [2018年全国卷Ⅱ第27题节选](2)

$\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ 催化重整反应为:



某温度下,在体积为2L的容器中加入2mol  $\text{CH}_4$ 、1mol  $\text{CO}_2$ 以及催化剂进行重整反应,达到平衡时 $\text{CO}_2$ 的转化率是50%,其平衡常数为\_\_\_\_\_  $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 。

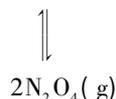
解析 列三段式计算平衡常数:

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$			
起/mol	2	1	0	0
转/mol	0.5	0.5	1	1
平/mol	1.5	0.5	1	1

$$\text{所以 } K = \frac{c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4) \cdot c(\text{CO}_2)} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2}{\frac{1.5}{2} \times \frac{0.5}{2}} = \frac{1}{3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

对于气相反应,化学平衡常数除了用浓度表示,还可以用压强或物质的量分数来表达。

例3 [2018年全国卷Ⅰ第28题节选] F. Daniels等曾利用测压法在刚性反应器中研究了25℃时 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解反应:



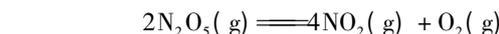
其中 $\text{NO}_2$ 二聚为 $\text{N}_2\text{O}_4$ 的反应可以迅速达到平衡,体系的总压强 $p$ 随时间 $t$ 的变化见表1( $t = \infty$ 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解):

表1

$t/\text{min}$	0	40	80	160	260	1300	1700	$\infty$
$p/\text{kPa}$	35.8	40.3	42.5	45.9	49.2	61.2	62.3	63.1

④25℃时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 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)。

解析 根据题意, $t = \infty$ 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解,列三段式:



起始/kPa	35.8	0	0
转化/kPa	35.8	71.6	17.9
完全/kPa	0	71.6	17.9

分解产生的 $\text{NO}_2(\text{g})$ 进一步二聚达到平衡:



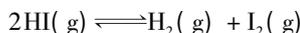
起始/kPa	71.6	0
转化/kPa	2x	x
平衡/kPa	71.6 - 2x	x

根据题意  $p(\text{总}) = p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{O}_2) = (71.6 - 2x) + x + 17.9 = 63.1 \text{ kPa}$

解得  $x = 26.4$  故  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 26.4 \text{ kPa}$   $p(\text{NO}_2) =$

$$18.4 \text{ kPa} \quad K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{18.4^2}{26.4} = 13.4 \text{ kPa}$$

例4 [2015年全国卷Ⅰ第28题节选](4) Bodensteins 研究了下列反应:



在716K时,气体混合物中碘化氢的物质的量分数 $x(\text{HI})$ 与反应时间 $t$ 的关系见表2。

表 2

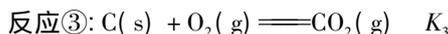
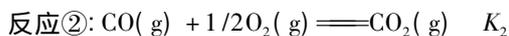
t/min	0	20	40	60	80	120
x(HI)	1	0.91	0.85	0.815	0.795	0.784
x(H <sub>2</sub> )	0	0.60	0.73	0.773	0.780	0.784

①根据上述实验结果,该反应的平衡常数  $K$  的计算式为:\_\_\_\_\_。②上述反应中,正反应速率为  $v_{正} = k_{正} \cdot x^2(\text{HI})$ ,逆反应速率为  $v_{逆} = k_{逆} \cdot x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)$ ,其中  $k_{正}$ 、 $k_{逆}$  为速率常数,则  $k_{逆}$  为\_\_\_\_\_ (以  $K$  和  $k_{正}$  表示)。

解析 ①结合表中数据,  $K = \frac{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}{c^2(\text{HI})} = \frac{0.108 \times 0.108}{0.784^2}$ ; ②平衡状态下,  $v_{正} = v_{逆}$ , 依题意  $k_{正} \cdot x^2(\text{HI}) = k_{逆} \cdot x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)$ , 即  $k_{正}/k_{逆} = [x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)]/x^2(\text{HI}) = K$ , 故  $k_{逆} = k_{正}/K$ 。

2. 偶联反应的化学平衡常数计算

两个化学平衡组合起来,形成的一个新反应叫做偶联反应。例如:在一定温度下,

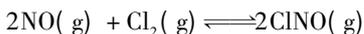


由于反应③ = 反应① + 反应②,  $K_3 = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{O}_2)} = \frac{c(\text{CO})}{[c(\text{O}_2)]^{1/2}} \cdot \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO}) \cdot [c(\text{O}_2)]^{1/2}} = K_1 \cdot K_2$ 。从中可以发现,化学方程式之间的加减关系,反映到化学平衡常数之间表现为乘除关系。

例 5 [2014 年山东卷第 29 题节选]研究氮氧化物与悬浮在大气中海盐粒子的相互作用时,涉及如下反应:



$K_1 \quad \Delta H < 0 \quad (\text{I})$



$K_2 \quad \Delta H < 0 \quad (\text{II})$

(1)  $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K = \underline{\hspace{2cm}}$  (用  $K_1$ 、 $K_2$  表示)。

解析 观察发现目标反应 = 2 × 反应(I) - 反应(II), 故答案为  $K = K_1^2/K_2$ 。

三、考查化学平衡常数的应用

1. 根据可逆反应的热效应判断平衡常数随温度的变化关系

若可逆反应正反应吸热,升温时,  $K$  值增大;

若正反应放热,升温时,  $K$  值减小。

例 6 [2018 年全国卷 II 第 28 题节选]在反应进料气组成、压强及反应时间相同的情况下,某催化剂表面的积碳量随温度的变化关系如图 1 所示。升高温度时,下列关于积碳反应  $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、消碳反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = +172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的平衡常数 ( $K$ ) 和速率 ( $v$ ) 的叙述正确的是\_\_\_\_\_ (填标号)。

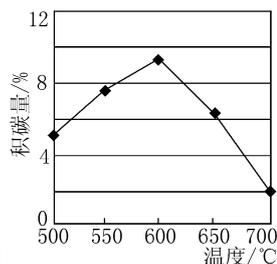


图 1

- A.  $K_{积}$ 、 $K_{消}$  均增加
- B.  $v_{积}$  减小,  $v_{消}$  增加
- C.  $K_{积}$  减小,  $K_{消}$  增加
- D.  $v_{消}$  增加的倍数比  $v_{积}$  增加的倍数大

解析 根据题意,积碳反应与消碳反应均为吸热反应,温度升高,反应均正向移动,反应程度更大,故  $K_{积}$ 、 $K_{消}$  均增加, A 项正确, C 项错误。

2. 判断可逆反应是否到达平衡或反应进行的方向

通过浓度商  $Q_c$  和平衡常数  $K$  作比较,可判断可逆反应所处的状态。若  $Q_c > K$ , 反应向逆向进行;若  $Q_c = K$ , 反应处于平衡状态;若  $Q_c < K$ , 反应向正向进行。

例 7 [2015 年四川卷 7 题节选]一定量的  $\text{CO}_2$  与足量的碳在体积可变的恒压密闭容器中反应:  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 。平衡时,体系中气体体积分数与温度的关系如图 2 所示:

下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

C.  $T^\circ\text{C}$  时,若充入等体积的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ ,平衡向逆反应方向移动

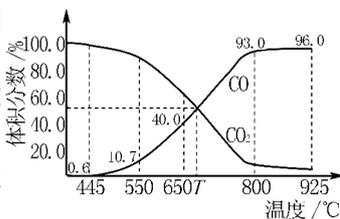


图 2

解析 C 选项,  $T^\circ\text{C}$  达平衡时,

由图像可知  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的体积分数各占 50%,若恒压充入等体积的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ ,浓度不变,  $Q_c = K$ ,平衡不移动。故 C 选项错误。