

化学平衡常数计算的考查及备考启示

——以 2018 年全国理综卷(I、II、III) 为例

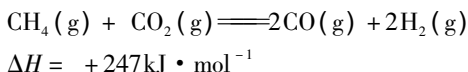
陕西省西安市长安一中 710100 王志刚

近年全国卷高考理综化学试题,几乎每年都会考查到化学平衡常数的计算问题,其考查形式多样、考查手段灵活,能较好测试学生分析问题、解决问题的能力,区分度较高。对于化学平衡常数的计算,这部分内容也是高考化学复习备考中的难点和易错点。下面主要通过分析 2018 年全国 3 套卷中化学平衡常数的计算问题,追根溯源,为化学平衡计算问题的备考提出合理方法与建议。

一、试题分析

1. 基本类型的平衡常数计算

例 1 (2018 全国卷 II 第 27 题节选) $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ 催化重整不仅可以得到合成气(CO 和 H_2),还对温室气体的减排具有重要意义。 $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ 催化重整的反应为:



某温度下,在体积为 2 L 的容器中加入 2 mol CH_4 、1 mol CO_2 以及催化剂进行重整反应,达到平衡时 CO_2 的转化率是 50%,其平衡常数为 $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 。

解析 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

始	1	0.5	0	0
变	0.25	0.25	0.5	0.5
平	0.75	0.25	0.5	0.5

计算得:

$$K_c = \frac{0.5^2 \times 0.5^2}{0.75 \times 0.25} = \frac{1}{3} \approx 0.33 (\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})$$

本题以 $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ 催化重整反应为载体,考查浓度平衡常数的基本计算,计算时注意以下三点:

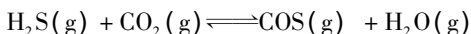
(1) 计算平衡常数时要用浓度进行计算,而不能直接用物质的量进行计算(有时用物质的量计算数值也对,仅仅是因为该反应为等体积反应($\Delta n = 0$),巧合);

(2) 由于该反应不是等体积反应($\Delta n \neq 0$),平衡常数的计算结果应该是有单位的;

(3) 不加说明,平衡常数一般均为浓度平衡常数(K_c)。

溯源 (2017 全国卷 I 第 28 题节选)

(3) H_2S 与 CO_2 在高温下发生反应:



在 610 K 时,将 0.10 mol CO_2 与 0.40 mol H_2S 充入 2.5 L 的空钢瓶中,反应平衡后水的物质的量分数为 0.02。

① H_2S 的平衡转化率 $\alpha_1 = \underline{\hspace{2cm}}\%$,反应平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

2. 以图像为载体的平衡常数计算

例 2 (2018 全国卷 III 第 28 题节选) 三氯氢硅(SiHCl_3)是制备硅烷、多晶硅的重要原料。回答下列问题:

(3) 对于反应



采用大孔弱碱性阴离子交换树脂催化剂,在 323 K 和 343 K 时 SiHCl_3 的转化率随时间变化的结果如图 1 所示:

原子升价数,并灵活地用于方程式的配平和计算。

3. 以真题为依托,训练解题技能

二轮复习中,将近五年高考真题中的氧化还原反应考题进行分类筛选和组合,让学生进行限时训练,以提高学生的解题速度和技能,确保能够把氧化还原反应题能拿下来。

(收稿日期:2018-10-26)

► 程式的配平和氧化还原反应的计算问题。“元素化合价升降总数相等”是“守恒规律”的具体体现,因此运用守恒规律解决氧化还原问题的思维模型就是利用求最小公倍数法使元素化合价升降总数相等,让学生能够熟练的列出关系式: $n(\text{氧化剂})$ [或 $n(\text{还原产物})$] \times 降价原子个数 $\times 1$ 个原子降价数 $= n(\text{还原剂})$ [$n(\text{氧化产物})$] \times 升价原子数 $\times 1$ 个

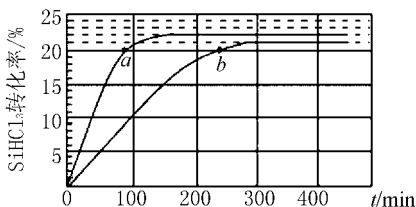


图 1

① 343 K 时反应的平衡转化率 $\alpha = \underline{\hspace{2cm}}$ %。

平衡常数 $K_{343\text{K}} = \underline{\hspace{2cm}}$ (保留 2 位小数)。

解析 由“先拐先平,数值大”,可判断出 a 点所在曲线温度为 343 K,分析图像知道该温度下平衡转化率为 22%,该反应为等体积反应,可取 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SiHCl_3 发生如下反应:



始	1	0	0
变	0.22	0.11	0.11
平	0.78	0.11	0.11

$$\text{计算得: } K_c = \frac{0.11 \times 0.11}{0.78^2} \approx 0.02$$

本题通过 SiHCl_3 在不同温度下分解反应的曲线研究,考查学生识图能力、分析能力及计算能力。在处理本题时注意如下三点:

(1) 利用“先拐先平,数值大”规则准确判断出 343 K 时对应的转化率随时间变化曲线;

(2) 看图求出 343 K 时的平衡转化率(注意不是 a 点转化率);

(3) 计算时结果要准确(注意按要求保留有效数字)。

索源 (2016 全国卷 I 第 27 题节选) CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在溶液中可相互转化。

(2) 室温下,初始浓度为 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 随 $c(\text{H}^+)$ 的变化如图 2 所示:

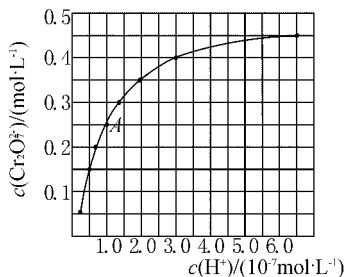


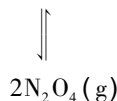
图 2

② 由图可知,溶液酸性增大, CrO_4^{2-} 的平衡转化率 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填“增大”“减小”或“不变”),根据 A 点数据,计算该转化反应的平衡常数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

3. 以表格为载体的平衡常数计算

例 3 (2018 全国卷 I 第 28 题节选) 采用 N_2O_5 为硝化剂是一种新型的绿色硝化技术,在含能材料、医药等工业中得到广泛应用,回答下列问题:

(2) F. Daniels 等曾利用测压法在刚性反应器中研究了 25°C 时 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解反应:



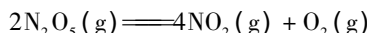
其中 NO_2 二聚为 N_2O_4 的反应可以迅速达到平衡,体系的总压强 p 随时间 t 的变化见表 1 ($t = \infty$ 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解):

表 1

t/min	0	40	80	160	260	1300	1700	∞
p/kPa	35.8	40.3	42.5	45.9	49.2	61.2	62.3	63.1

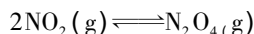
④ 25°C 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 反应的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$ kPa (K_p 为以分压表示的平衡常数,计算结果保留 1 位小数)

解析 $t = \infty$ 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解。即:



始	35.8	0	0
终	0	71.6	17.9

同时快速建立平衡:



始	71.6	0
变	$2x$	x
平	$71.6 - 2x$	x

$t = \infty$ 时,气体共 3 种 (NO_2 、 O_2 、 N_2O_4), $(71.6 - 2x) + 17.9 + x = 63.1$,解得 $x = 26.4$

带入(平衡时):

$$\text{NO}_2(\text{g}): 71.6 - 2x = 18.8$$

$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}): x = 26.4$$

$$\text{则: } \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$$

$$\text{平: } 26.4 \quad 18.8$$

$$\text{解得: } K_p = \frac{18.8^2}{26.4} \approx 13.4 (\text{kPa})$$

本题通过 N_2O_5 的分解、 NO_2 与 N_2O_4 的可逆转

化,合理设计问题,重在考查分析能力、判断能力及计算能力,难度较大。解题过程中注意以下三点:

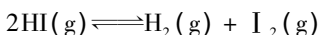
(1) 分析表格,理解 $t = \infty$ 时 $N_2O_5(g)$ 完全分解的含义;

(2) 知道 $\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2}$,并能用分压直接进行计算;

(3) 要细心,能发现所求反应 $(N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g))$ 平衡常数和计算过程中反应 $(2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g))$ 平衡常数的异同点(互为倒数)。

索源 (2015 年全国卷 I 第 28 题节选) 碘及其化合物在合成杀菌剂、药物等方面具有广泛用途。回答下列问题:

(4) Bodensteins 研究了下列反应:



在 716 K 时,气体混合物中碘化氢的物质的量分数 $x(HI)$ 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
$x(HI)$	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 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}}x^2(HI)$,逆反应速率为 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}}x(H_2)x(I_2)$,其中 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数,则 $k_{\text{逆}}$ 为_____ (以 K 和 $k_{\text{正}}$ 表示)。

二、备考启示

通过对 2018 年全国 3 套理综化学卷平衡常数计算考查内容及形式的解析及索源研究,不难发现,高考试题既具有继承性,又具有创新性,求稳、求新、求变是高考试题的永恒追求。故在复习备考中,针对试题特征,进行精准备考,方可取得事半功倍的复习效果。

1. 考查内容趋于复杂化

特征 1 以全国 I 卷为例,2017 年考查化学平衡常数基本运算,2018 年则以图表的形式进行考查,且为多级联合反应,难度逐步加大,考查内容趋于复杂化。另外还应注意全国 II、III 卷有向全国 I 卷考过试题学习的命题规律。如 2018 年

全国 II 卷 27 题与 2017 年全国 I 卷 28 题、2018 年全国 III 卷 28 题与 2015 年全国 I 卷 28 题是何其相似。

策略 1 复习备考中,针对考题不断变化的求新、求变特征,我们应以不变应万变,紧紧以化学平衡计算“三段式”法为核心,以近 5 年全国高考真题的精细研究为手段,加强训练,落实考点,最终突破难点。

2. 图形图表考查趋于主流化

特征 2 以 2018 年高考全国 I 卷、全国 III 卷平衡常数的命题形式看,图形图表题将会是今后相当长的时间段内平衡常数考查的主流形式。由于高考试题具有选拔性功能,因而就要求其具有一定的效度和区分度。图形图表类试题,由于可以综合考查学生识图能力、分析能力、计算能力等化学核心能力,因而可以有效选拔出综合素质高的优秀中学生。

策略 2 在复习备考中,针对图形图表题这一热点和难点问题,设置专题,进行专题突破性训练。在训练时,可以分解难点,把该类题目分解为分析图表、寻找特殊点及数据计算三部分,逐点训练,分类突破。

3. 能力考查趋于全面化

特征 3 通过研究发现,近年平衡常数的考查中对计算能力、细节问题的考查有所加强。如 2018 年全国 I、II、III 卷中 $K_p = \frac{18.8^2}{26.4}$

$$K_c = \frac{0.5^2 \times 0.5^2}{0.75 \times 0.25} = \frac{1}{3} \approx 0.33 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}, K_c =$$

$$\frac{0.11 \times 0.11}{0.78^2} \approx 0.02$$

具体数值的计算、计算结果有无单位的细节问题在 2018 年考题中都体现的非常明显,细节的确决定成败。

策略 3 由于高考试题具有导向性功能和继承性特征,故学生化学计算能力的训练与提高,应引起足够的重视。在复习备考中,针对学生计算能力弱、计算结果不准确等问题,应该在专项训练中发现和暴露问题,在日常教学中培养与提高学生的综合计算能力,若能坚持不懈,最终必然能较好的解决学生计算准确性问题。

(收稿日期:2018-11-02)