

2014 年高考“化学平衡”试题例析

河南省鲁山县第三高级中学 (467300) 师殿峰

一、考查外界因素对化学平衡的影响与影响平衡常数的因素

例 1 (海南化学卷) 将 BaO_2 放入密闭的真空容器中, 反应 $2\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 达到平衡. 保持温度不变, 缩小容器容积, 体系重新达到平衡, 下列说法正确的是().

- A. 平衡常数减小 B. BaO 量不变
C. 氧气压强不变 D. BaO_2 量增加

解析 平衡常数只与温度有关, 温度不变, 平衡常数不变, A 项错误; 该可逆反应的正反应是气体体积增大的反应, 保持温度不变, 缩小容器容积, 即增大压强, 根据勒夏特列原理可知, 化学平衡向逆反应方向移动, BaO 的量减少, BaO_2 量增加, B 项错误. D 项正确; 由于温度不变, 化学平衡常数不变, 其数值就等于氧气的浓度, 而氧气的浓度 (即物质的量) 不变, 那么氧气的压强不变, C 项正确. 故答案为 C、D.

点评 此题考查了压强对化学平衡的影响与影响平衡常数的因素, 掌握压强对化学平衡的影响规律和化学平衡常数只与温度有关的规律是解题的关键. 此题容易漏选 C, 原因是误认为平衡左移, 氧气的物质的量减少, 使氧气的压强减小.

二、考查化学平衡常数与化学平衡移动的关系

例 2 (上海化学卷) 只改变一个影响因素, 平衡常数 K 与化学平衡移动的关系的叙述错误的是().

- A. K 值不变, 平衡可能移动
B. K 值变化, 平衡一定移动
C. 平衡移动, K 值可能不变
D. 平衡移动, K 值一定变化

解析 因平衡常数 K 只与温度有关, 而与浓度、压强无关. K 值不变, 平衡可能移动 (浓度或压强变化使平衡移动, 但 K 值不变); K 值变化 (即温度变化), 平衡一定移动; 平衡移动, K 值可能不变 (浓度或压强变化使平衡移动, K 值不变); 则只有 D 项错误. 答案为 D.

点评 此题考查了化学平衡常数与化学平衡移动的关系, 抓住化学平衡常数只与温度有关及影响化学平衡的因素 (浓度、压强、温度) 是解题的关键.

三、考查有关化学平衡图像的分析判断

例 3 (重庆理综卷) 在恒容密闭容器中通入 X 并发生反应: $2X(\text{g}) \rightleftharpoons Y(\text{g})$; 温度 T_1 、 T_2 下 X 的物

质的量浓度 $c(X)$ 随时间 t 变化的曲线如图 1 所示. 下列叙述正确的是().

A. 该反应进行到 M 点放出的热量大于进行到 W 点放出的热量

B. T_2 下, 在 $0 \sim t_1$ 时间内, $v(Y) = \frac{a-b}{t_1} \text{ mol/} (\text{L} \cdot \text{min})$

C. M 点的正反应速率 $v_{\text{正}}$ 大于 N 点的逆反应速率 $v_{\text{逆}}$

D. M 点时再加入一定量 X , 平衡后 X 的转化率减小

解析 由题意可知, W 点消耗 X 的物质的量大于 M 点消耗 X 的物质的量,

因此 W 点放出的热量多, A 项错误; T_2 下, 在 $0 \sim t_1$ 时间内 X 的浓度减少了 $(a-b) \text{ mol/L}$, 根据化学方程式可知 Y 的浓度增加了 $\frac{a-b}{2} \text{ mol/L}$, 由公式 $v = \Delta c / \Delta t$ 得,

$v(Y) = \frac{a-b}{2t_1} \text{ mol/} (\text{L} \cdot \text{min})$, B 项错误; 根据“先拐先平数值大”的规律可知, $T_1 > T_2$, M 点温度高于 N 点温度, 且 N 点反应没有达到平衡, 此时反应向正反应方向进行, 因此 M 点的正反应速率 $v_{\text{正}}$ 大于 N 点的逆反应速率 $v_{\text{逆}}$, C 项正确; 由于此反应的反应物和生成物只有一种, 且正反应是气体物质的量减少的反应, M 点时再加入一定量 X , 相当于增大压强, 平衡向右移动, 平衡后 X 的转化率增大, D 项错误. 故答案为 C.

点评 此题是一道化学平衡图像的分析判断题. 其解题关键有五点: 一是要弄清纵、横坐标轴所代表的意义, 弄清图像的变化趋势, 弄清图像上点 (特别是起点、拐点、终点等特殊点) 的意义; 二是要明确参加反应的反应物的物质的量越大, 放热反应放出的热量越多; 三是准确求出浓度变化 Δc 并应用公式 “ $v = \Delta c / \Delta t$ ” 进行计算; 四是化学平衡状态的判断和 “先拐先平数值大” 规律的应用及温度对化学反应速率影响规律的应用; 五是反应特点的分析

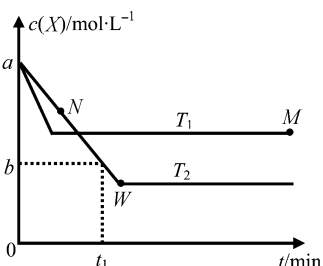


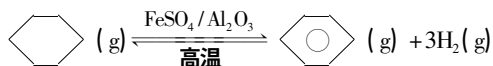
图 1

浓度对化学平衡影响规律的应用. 此题容易错选 D, 原因是认为增加了 X 的量, 转化率一定减小, 没有考虑平衡移动.

四、考查有关化学平衡的计算

1. 考查化学平衡常数的计算

例 4 (重庆理综卷, 节选) 储氢还可借助有机物, 如利用环己烷和苯之间的可逆反应来实现脱氢和加氢.



在某温度下, 向恒容容器中加入环己烷, 其起始浓度为 $a \text{ mol/L}$, 平衡时苯的浓度为 $b \text{ mol/L}$, 该反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$.

解析 因为

	$\text{环己烷}(\text{g})$	$\text{苯}(\text{g})$	$3\text{H}_2(\text{g})$
起始物质的量	a	0	0
浓度(mol/L)	a	0	0
转化物质的量	b	b	$3b$
浓度(mol/L)	b	b	$3b$
平衡物质的量	$a-b$	b	$3b$
浓度(mol/L)	$a-b$	b	$3b$

$$\text{则平衡常数 } K = \frac{c(\text{苯}) \cdot c^3(\text{H}_2)}{c(\text{环己烷})} = \frac{b \text{ mol/L} \times (3b \text{ mol/L})^3}{(a-b) \text{ mol/L}} = \frac{27b^4}{a-b} \text{ mol}^3/\text{L}^3.$$

故答案为 $\frac{27b^4}{a-b} \text{ mol}^3/\text{L}^3$.

点评 此题考查了化学平衡常数的计算. 其解题思路是: 首先用化学平衡的“三段式”法求出各物质的平衡浓度, 然后正确写出化学平衡常数表达式, 并将各物质的平衡浓度代入化学平衡常数表达式进行计算.

2. 考查转化率的计算

例 5 (全国理综大纲卷, 节选) 反应 $AX_3(\text{g}) + X_2(\text{g}) \rightleftharpoons AX_5(\text{g})$

在容积为 10 L 的密闭容器中进行. 起始时 AX_3 和 X_2 均为 0.2 mol. 反应在不同条件下进行, 反应体系总压强随时间的变化如图 2 所示.

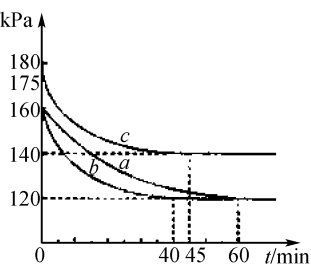


图 2

用 p_0 表示开始时总压强, p 表示平衡时总压强, α 表示 AX_3 的平衡转化率, 则 α 的表达式为 $\underline{\hspace{2cm}}$; 实验 a 和 c 的平衡转化率: a 为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 、c 为 $\underline{\hspace{2cm}}$.

解析 开始时总物质的量 $n_0 = 0.2 \text{ mol} +$

$0.2 \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$, 总压强为 p_0 , 平衡时总压强为 p ,

设平衡时总物质的量为 n . 则 $\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{n}{0.4 \text{ mol}}$, 解

得 $n = 0.4 \text{ mol} \times \frac{p}{p_0}$. 设达到平衡时参加反应的 AX_3 的物质的量为 $x \text{ mol}$. 则

	$AX_3(\text{g})$	$+ X_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$AX_5(\text{g})$
开始物质的量(mol)	0.2	0.2		0
转化物质的量(mol)	x	x		x
平衡物质的量(mol)	$0.2 - x$	$0.2 - x$		x

平衡时的总物质的量为: $(0.2 - x) \text{ mol} + (0.2 - x) \text{ mol} + x \text{ mol} = (0.4 - x) \text{ mol} = 0.4 \text{ mol} \times \frac{p}{p_0}$, 解得

$x = 0.4(1 - \frac{p}{p_0})$; 则根据转化率的概念可得, $\alpha =$

$\frac{x \text{ mol}}{0.2 \text{ mol}}$, 将 $x = 0.4(1 - \frac{p}{p_0})$ 代入得, $\alpha = 2(1 - \frac{p}{p_0})$;

对于实验 a, $p = 120 \text{ kPa}$, $p_0 = 160 \text{ kPa}$, 则 $\alpha_a = 2(1 - \frac{120 \text{ kPa}}{160 \text{ kPa}}) = 50\%$; 对于实验 c, $p = 140 \text{ kPa}$, $p_0 =$

175 kPa , 则 $\alpha_c = 2(1 - \frac{140 \text{ kPa}}{175 \text{ kPa}}) = 40\%$. 故答案为:

$2(1 - \frac{p}{p_0})$, 50%, 40%.

点评 此题考查了转化率的计算. 其解题关键有三点: 一是根据相同温度下, 物质的量之比等于压强之比求出平衡时的总物质的量; 二是用“三段式”法求出平衡时各物质的物质的量及其总物质的量, 并将平衡时的总物质的量建立等量关系求出达到平衡时参加反应的 AX_3 的物质的量; 三是应用转化率的概念进行计算.

3. 考查根据平衡常数进行有关化学平衡的计算

例 6 (福建理综卷, 节选) 已知 $t^\circ\text{C}$ 时, 反应 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K = 0.25$.

(1) $t^\circ\text{C}$ 时, 反应达到平衡时 $n(\text{CO}) : n(\text{CO}_2) = \underline{\hspace{2cm}}$.

(2) 若在 1 L 密闭容器中加入 0.02 mol $\text{FeO}(\text{s})$, 并通入 $x \text{ mol CO}$, $t^\circ\text{C}$ 时反应达到平衡. 此时 $\text{FeO}(\text{s})$ 的转化率为 50%, 则 $x = \underline{\hspace{2cm}}$.

解析 (1) 设容器的体积为 $V \text{ L}$. 由题意可知, $K = \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})} = \frac{n(\text{CO}_2)/V}{n(\text{CO})/V} = 0.25$, 解得 $n(\text{CO}) : n(\text{CO}_2) = 4 : 1$.

(2) 由题意可知, 达到平衡时参加反应的 $\text{FeO}(\text{s})$ 的物质的量为 $0.02 \text{ mol} \times 50\% = 0.01 \text{ mol}$. 则

	$\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$			
起始物质的量(mol)	0.02	x	0	0
转化物质的量(mol)	0.01	0.01	0.01	0.01
平衡物质的量(mol)	0.01	$x - 0.01$	0.01	0.01

从而得, $n(\text{CO}) : n(\text{CO}_2) = (x - 0.01) \text{ mol} : 0.01 \text{ mol} = 4 : 1$, 解得 $x = 0.05$.

故答案为: (1) 4 : 1; (2) 0.05.

点评 此题考查了根据化学平衡常数计算平衡时有关反应物与生成物的物质的量之比及有关反应物起始时的物质的量. 其解题方法是: 首先根据平衡常数及其表达式计算出平衡时有关反应物与生成物的物质的量之比, 然后利用“三段式”法求出平衡时有关物质的物质的量, 并利用平衡时有关反应物与生成物的物质的量之比建立等量关系进行求解.

五、考查平衡常数的计算与外界因素对化学平衡的影响

例 7 (全国理综课标卷 II) 容积为 1.00 L 的容器中, 通入一定量的 N_2O_4 , 发生反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 随温度升高, 混合气体的颜色变深.

回答下列问题:

(1) 反应的 ΔH _____ 0 (填“大于”或“小于”); 100℃ 时, 体系中各物质浓度随时间变化如图 3 所示. 在 0 ~ 60 s 时段, 反应速率 $v(\text{N}_2\text{O}_4)$ 为 _____ $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 反应的平衡常数 K_1 为 _____.

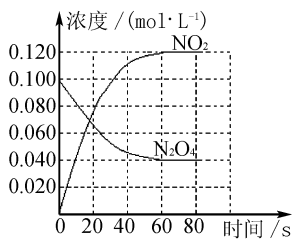


图 3

(2) 100℃ 时达到平衡后, 改变反应温度为 T , $c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 以 $0.0020 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 的平均速率降低, 经 10 s 又达到平衡. ① T _____ 100℃ (填“大于”或“小于”), 判断理由是 _____. ② 列式计算温度 T 时反应的平衡常数 K_2 _____.

(3) 温度 T 时反应达平衡后, 将反应容器的容积减少一半, 平衡向 _____ (填“正反应”或“逆反应”) 方向移动, 判断理由是 _____.

解析 (1) 随温度升高, 混合气体的颜色变深 (即平衡右移), 根据勒夏特列原理可知, 该可逆反应的正反应是吸热反应, 则 ΔH 大于 0. 在 0 ~ 60 s 时段, N_2O_4 的浓度减少了 $(0.100 - 0.040) \text{ mol}/\text{L} = 0.060 \text{ mol}/\text{L}$, 则由公式 $v = \Delta c/\Delta t$ 得, $v(\text{N}_2\text{O}_4) =$

$0.060 \text{ mol}/\text{L} \div 60 \text{ s} = 0.0010 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$. 因平衡时, $c(\text{NO}_2) = 0.120 \text{ mol}/\text{L}$, $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.040 \text{ mol}/\text{L}$, 则

$$K_1 = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(0.120 \text{ mol}/\text{L})^2}{0.040 \text{ mol}/\text{L}} = 0.36 \text{ mol}/\text{L}.$$

(2) ① 由题意可知, 100℃ 时达到平衡后, 改变反应温度为 T , $c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 减小, 即平衡右移, 根据勒夏特列原理可知是升高温度, 则 T 大于 100℃. ② 因 N_2O_4 减小的浓度为 $0.0020 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times 10 \text{ s} = 0.020 \text{ mol}/\text{L}$, 由反应可知又生成 NO_2 的浓度为 $2 \times 0.020 \text{ mol}/\text{L} = 0.040 \text{ mol}/\text{L}$; 则平衡时, $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.040 \text{ mol}/\text{L} - 0.020 \text{ mol}/\text{L} = 0.020 \text{ mol}/\text{L}$, $c(\text{NO}_2) = 0.120 \text{ mol}/\text{L} + 0.040 \text{ mol}/\text{L} = 0.160 \text{ mol}/\text{L}$, 则 $K_2 = \frac{(0.160 \text{ mol}/\text{L})^2}{0.020 \text{ mol}/\text{L}} = 1.28 \text{ mol}/\text{L}$.

(3) 缩小体积, 即增大压强, 根据勒夏特列原理可知, 平衡向气体体积减小的方向移动, 即平衡向逆反应方向移动.

故答案为: (1) 大于, 0.0010, 0.36 mol/L; (2) ① 大于; 反应正方向放热, 反应向吸热方向进行, 故温度升高; ② 平衡时, $c(\text{NO}_2) = 0.120 \text{ mol}/\text{L} + 0.040 \text{ mol}/\text{L} = 0.160 \text{ mol}/\text{L}$, $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.040 \text{ mol}/\text{L} - 0.020 \text{ mol}/\text{L} = 0.020 \text{ mol}/\text{L}$, $K_2 = \frac{(0.160 \text{ mol}/\text{L})^2}{0.020 \text{ mol}/\text{L}} = 1.28 \text{ mol}/\text{L}$;

(3) 逆反应; 对气体分子数增大的反应, 增大压强平衡向逆反应方向移动.

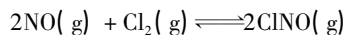
点评 此题考查了平衡常数与化学反应速率的计算及温度和压强对化学平衡的影响. 其解题关键有三点: 一是准确求出 (或由图像找出) 各物质的平衡浓度并代入平衡常数表达式进行计算; 二是准确求出浓度变化 Δc 并应用公式 $v = \Delta c/\Delta t$ 进行计算; 三是掌握温度和压强对化学平衡的影响规律.

六、考查化学平衡常数间的关系、转化率与平衡时产物量的计算及外界因素对化学平衡与平衡常数的影响

例 8 (山东理综卷, 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 $K =$ _____ (用 K_1 、 K_2 表示).

(2) 为研究不同条件对反应 (II) 的影响, 在恒温条件下, 向 2 L 恒容密闭容器中加入 0.2 mol NO 和 0.1 mol Cl_2 , 10 min 时反应 (II) 达到平衡. 测得 10 min

强碱混合溶液 pH 的计算

江苏省沭阳高级中学 (223600) 任兆刚

一、问题的提出

在计算强碱混合溶液的 pH 时,若采用不同的计算方法,计算结果往往不同.

例 25℃时将 pH=9.0 和 pH=10.0 的两种强碱溶液等体积混合,求混合溶液的 pH.

解法一 pH=9.0 和 pH=10.0 的两种强碱溶液的 H^+ 浓度分别为:

$$c_1(H^+) = 1 \times 10^{-9.0} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$c_2(H^+) = 1 \times 10^{-10.0} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

两种强碱溶液等体积混合后,所得混合溶液的 H^+ 浓度为:

$$\begin{aligned} c(H^+) &= \frac{c_1(H^+)V_1 + c_2(H^+)V_2}{V_1 + V_2} \\ &= \frac{c_1(H^+) + c_2(H^+)}{2} = \frac{1.0 \times 10^{-9} + 1.0 \times 10^{-10}}{2} \text{ mol/L} \\ &= 5.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

混合溶液的 pH 为:

$$\text{pH} = -\lg 5.5 \times 10^{-10} = 9.26$$

解法二 pH=9.0 和 pH=10.0 的两种强碱溶液的 OH^- 浓度分别为:

$$\begin{aligned} c_1(OH^-) &= \frac{K_w}{c_1(H^+)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-9}} \text{ mol/L} \\ &= 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_2(OH^-) &= \frac{K_w}{c_2(H^+)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-10}} \text{ mol/L} \\ &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

两种强碱溶液等体积混合后,混合溶液的 OH^- 浓度为:

$$\begin{aligned} c(OH^-) &= \frac{c_1(OH^-) + c_2(OH^-)}{2} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-5} + 1.0 \times 10^{-4}}{2} \text{ mol/L} = 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

混合溶液的 pH 为:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14.00 + \lg 5.5 \times 10^{-5} = 9.74$$

在上述计算方法中,究竟哪种方法是正确的?应该如何计算强碱混合溶液的 pH?

为了探讨强碱混合溶液 pH 的计算方法,本文首先讨论强碱溶液中 OH^- 浓度的计算方法.

二、强碱溶液中 OH^- 浓度的计算

在一元强碱 MOH 的水溶液中,存在如下电离:

► 内 $v(\text{ClNO}) = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$, 则平衡后 $n(\text{Cl}_2) = \underline{\hspace{1cm}} \text{ mol}$, NO 的转化率 $\alpha_1 = \underline{\hspace{1cm}}$. 其它条件保持不变,反应(II)在恒压条件下进行,平衡时 NO 的转化率 $\alpha_2 \underline{\hspace{1cm}} \alpha_1$ (填“>”、“<”或“=”),平衡常数 $K_2 \underline{\hspace{1cm}}$ (填“增大”、“减小”或“不变”). 若要使 K_2 减小,可采用的措施是 .

解析 将(I)式 $\times 2 -$ (II)式得, $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 则其平衡常数 $K = K_1^2/K_2$.

(2) 达到平衡时,生成 ClNO 的物质的量为 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)} \times 10 \text{ min} \times 2 \text{ L} = 0.15 \text{ mol}$; 由反应(II)可知,消耗的 Cl_2 的物质的量为 $1/2 \times 0.15 \text{ mol} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 消耗的 NO 的物质的量为 0.15 mol , 则平衡后 $n(\text{Cl}_2) = 0.1 \text{ mol} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$, NO 的转化率 $\alpha_1 = (0.15 \text{ mol} \div 0.2 \text{ mol}) \times 100\% = 75\%$. 因反应(II)的正反应是气体体积减小的反应,其它条件保持不变,反应(II)在恒压条件下进行,相当于增大压强,根据勒夏特列原理可知,平衡右移,则平衡时 NO 的转化率 $\alpha_2 >$

α_1 . 因温度不变,则平衡常数 K_2 不变; 因反应(II)的正反应是放热反应,若要使 K_2 减小(即使平衡左移),则可采用的措施是升高温度.

故答案为: (1) K_1^2/K_2 ; (2) 2.5×10^{-2} , 75%, >, 不变, 升高温度.

点评 此题考查了化学平衡常数的关系、反应物平衡时物质的量与转化率的计算、压强和温度对化学平衡的影响及温度对平衡常数的影响,其解题关键有三点: 一是掌握有关反应化学平衡常数的关系(注意: 可逆反应方程式相加时,平衡常数是乘积关系; 可逆反应方程式相减时,平衡常数是除法关系); 二是反应物平衡时物质的量与转化率的计算方法: 反应物平衡时的物质的量 = 反应物起始时的物质的量 - 反应物消耗的物质的量, 转化率 = (反应物消耗的物质的量 $\div$ 反应物起始时的物质的量) $\times 100\%$ = (反应物消耗的物质的量浓度 $\div$ 反应物起始时的物质的量浓度) $\times 100\%$; 三是掌握压强和温度对化学平衡的影响规律及温度对平衡常数的影响规律.

(收稿日期: 2014-07-15)