



DZXH015



大招解读

如果体系中有多个反应,一定要一步一步有序处理,切记不要心急而导致计算失误。

第一步:若有两个反应,先写其中一个反应的三段式,先不考虑第二个反应的反应物消耗量或生成物的增加量。三段式写完后,如果某物质没有再参与其他反应,就可以确定该物质的物质的量或浓度了;若某物质为第二个反应的反应物或生成物,则挪到第二个方程式作为起始量。

第二步:写出第二个方程式的三段式,注意写好起始量,注意反应物是消耗(起始量与变化量相减)、生成物是增加(起始量与变化量相加)。

第三步:确认整个平衡体系经过两个反应后的“最终”平衡量,按照题目要求写出平衡常数。

注:若有三个反应,第一个方程式列完三段式再写第二个方程式、第二个方程式列完再写第三个方程式,其余的步骤方法都和上述的方法一样。

大招示例 1 加热 N_2O_5 依次发生的分解反应为① $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, ② $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。在容积为 2 L 的密闭容器中充入 8 mol N_2O_5 , 加热到 $t^\circ\text{C}$, 达到平衡状态后 O_2 为 9 mol, N_2O_3 为 3.4 mol。则 $t^\circ\text{C}$ 时反应①的平衡常数为 ()

A. 10.7

B. 8.5

C. 9.6

D. 10.2

解析

	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
起始浓度/(mol · L ⁻¹)	4	0	0
转化浓度/(mol · L ⁻¹)	x	x	x
平衡浓度/(mol · L ⁻¹)	$4-x$	x	x

第一步:写出第一个方程式的三段式,设 N_2O_5 的转化浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,先不考虑第二个方程式的反应; N_2O_3 、 O_2 第一步的平衡量,作为第二个方程式的起始量

	$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
起始浓度/(mol · L ⁻¹)	x	0	x
转化浓度/(mol · L ⁻¹)	y	y	y
平衡浓度/(mol · L ⁻¹)	$x-y$	y	$x+y$

第二步:写出第二个方程式的三段式,注意写好起始量,假设 N_2O_3 的变化浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,写出平衡量

N_2O_5 只出现在第一个方程式,平衡浓度就是 $(4-x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$ 的平衡浓度为 $(x-y) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$\text{O}_2(\text{g})$ 的平衡浓度为 $(x+y) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

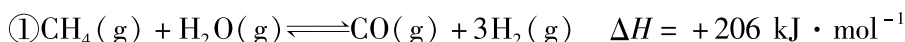
第三步:确认整个平衡体系的所有物质,以及经过两个反应后的“最终”平衡量

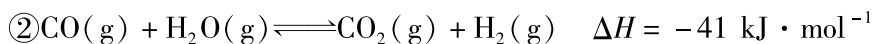
根据题目信息:达到平衡状态后 O_2 为 9 mol, N_2O_3 为 3.4 mol, 列出方程式: $x + y = \frac{9}{2}$, $x - y = \frac{3.4}{2}$, 解得

$$x = 3.1, y = 1.4。所以反应①的平衡常数为 K = \frac{c(\text{O}_2) \cdot c(\text{N}_2\text{O}_3)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)} = \frac{4.5 \times 1.7}{0.9} = 8.5。$$

答案 B

大招示例 2 甲烷和水蒸气催化制氢主要有如下两个反应:



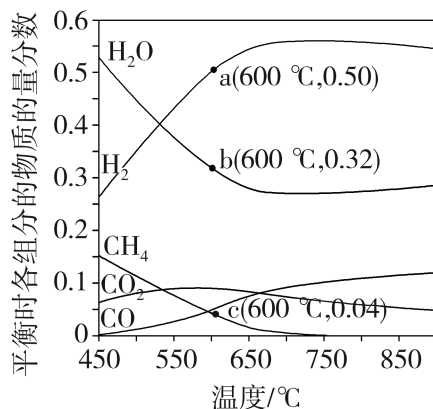


恒定压强为 100 kPa 时,将 $n(\text{CH}_4):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3$ 的混合气体投入反应器中,平衡时,各组分的物质的量分数与温度的关系如图所示。

回答下列问题:

(1) 写出 CH_4 与 CO_2 生成 H_2 和 CO 的热化学方程式: _____。

(2) 已知投料比为 $n(\text{CH}_4):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3$ 的混合气体, $p = 100 \text{ kPa}$ 。600 °C 时, CH_4 的平衡转化率为 _____ (结果保留小数点后一位,后同), 反应①的平衡常数的计算式为 $K_p =$ _____ (K_p 是以分压表示的平衡常数,分压 = 总压 \times 物质的量分数)。



解析 (1) CH_4 与 CO_2 生成 H_2 和 CO 的化学方程式为 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ 。根据盖斯定律,由 ① - ② 可得目标反应的热化学方程式为 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 已知投料比为 $n(\text{CH}_4):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3$ 的混合气体,设甲烷的初始物质的量为 1 mol,水蒸气的初始物质的量为 3 mol。

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$			
起始量/mol	1	3	0	0
转化量/mol	x	x	x	$3x$
平衡量/mol	$1-x$	$3-x$	x	$3x$

	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$			
起始量/mol	x	$3-x$	0	$3x$
转化量/mol	y	y	y	y
平衡量/mol	$x-y$	$3-x-y$	y	$3x+y$

第一步: 写出第一个方程式的三段式,假设 CH_4 的变化量为 $x \text{ mol}$,先不考虑第二个方程式的反应; H_2O 、 CO 、 H_2 第一步的平衡量,作为第二个方程式的起始量

第二步: 写出第二个方程式的三段式,注意写好起始量,假设 CO 的变化量为 $y \text{ mol}$,写出平衡量

CH_4 只出现在第一个方程式,平衡量就是 $(1-x) \text{ mol}$,
 $\text{CO}(\text{g})$ 的平衡量为 $(x-y) \text{ mol}$,
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡量为 $(3-x-y) \text{ mol}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡量为 $y \text{ mol}$, $\text{H}_2(\text{g})$ 的平衡量为 $(3x+y) \text{ mol}$ 。

第三步: 确认整个平衡体系的所有物质,以及经过两个反应后的“最终”平衡量

各气体的总物质的量为 $(1-x+x-y+3-x-y+y+3x+y) \text{ mol} = (4+2x) \text{ mol}$ 。由题图可知,600 °C

时, CH_4 的物质的量分数为 0.04, 则 $\frac{1-x}{4+2x} = 0.04$, 解得 $x = \frac{7}{9}$, CH_4 的平衡转化率为 $\frac{\frac{7}{9} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% \approx$

77.8%。由题图可知,600 °C 时,平衡时 H_2 的物质的量分数为 0.50, 由此可以得到: $\frac{3 \times \frac{7}{9} + y}{4 + 2 \times \frac{7}{9}} = \frac{\frac{21}{9} + y}{\frac{50}{9}} =$

0.50, 解得 $y = \frac{4}{9}$ 。平衡时 CO 的物质的量 $= \frac{7}{9} \text{ mol} - \frac{4}{9} \text{ mol} = \frac{1}{3} \text{ mol}$, CO 的物质的量分数为 $\frac{\frac{1}{3}}{\frac{50}{9}} = 0.06$,

CH_4 的物质的量分数为 0.04, H_2O 的物质的量分数为 0.32, H_2 的物质的量分数为 0.50, 反应①的平

$$\text{平衡常数 } K_p = \frac{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO})}{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CH}_4)} = \frac{(100 \times 0.50)^3 \times (100 \times 0.06)}{(100 \times 0.32) \times (100 \times 0.04)} \approx 5859.4。$$

答案 (1) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) 77.8% 5859.4

大招示例 3 工业中, CO_2 和 H_2 在催化剂作用下可发生两个平行反应, 分别生成 CH_3OH 和 CO 。

反应 a: $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

反应 b: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

保持压强为 5 MPa, 投料比 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)} = 3$, CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 选择性的相关实验数据如表所示。

实验组	压强/MPa	温度/℃	CO_2 转化率	CH_3OH 选择性
①	5	250	25.6	61.3
②	5	230	20.0	70

已知: CH_3OH 选择性为转化的 CO_2 中生成 CH_3OH 的百分比, 平衡分压 $= p_{\text{总}} \times$ 物质的量分数。

根据表中数据计算温度为 230 ℃ 时, 反应 a 的 K_p 为 _____ $(\text{MPa})^{-2}$ (无需计算, 写表达式)。

解析 设 CO_2 和 H_2 的起始投料分别为 1 mol 和 3 mol。由表中数据知 230 ℃ 时二氧化碳的平衡转化率为 0.20, 得知平衡时 CO_2 的物质的量为 0.8 mol (转化了 0.2 mol)。 CO_2 参与反应 a 生成甲醇的选择性是 70%, 参与反应 b 的选择性则是 30%。

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$				第一步: 写出第一个方程式的三段式, 参与反应 a 生成甲醇的选择性是 70%, 表示 CO_2 反应了 $0.2 \text{ mol} \times 70\% = 0.14 \text{ mol}$; 先不考虑第二个方程式的反应; CO_2 、 H_2 、 H_2O 第一步的平衡量作为第二个方程式的起始量
起始量/mol	1	3	0	0	
转化量/mol	0.14	0.42	0.14	0.14	
平衡量/mol	0.86	2.58	0.14	0.14	
	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$				第二步: 写出第二个方程式的三段式, 注意写好起始量。 CO_2 参与反应 b 生成 CO 的选择性是 30%, 表示 CO_2 反应了 $0.2 \text{ mol} \times 30\% = 0.06 \text{ mol}$
起始量/mol	0.86	2.58	0	0.14	
转化量/mol	0.06	0.06	0.06	0.06	
平衡量/mol	0.80	2.52	0.06	0.20	

CH_3OH 只出现在第一个方程式, 平衡量为 0.14 mol。

平衡时 $n(\text{CO}_2) = 0.80 \text{ mol}$ 、 $n(\text{H}_2) = 2.52 \text{ mol}$ 、

$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.20 \text{ mol}$ 、 $n(\text{CO}) = 0.06 \text{ mol}$ 。

第三步: 确认整个平衡体系的所有物质, 以及经过两个反应后的“最终”平衡量

体系五种气体总物质的量为 3.72 mol。

$$\text{反应 a 的 } K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \times p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2)^3} = \frac{\left(\frac{0.14}{3.72} \times 5\right) \times \left(\frac{0.20}{3.72} \times 5\right)}{\left(\frac{0.80}{3.72} \times 5\right) \times \left(\frac{2.52}{3.72} \times 5\right)^3} (\text{MPa})^{-2}。$$

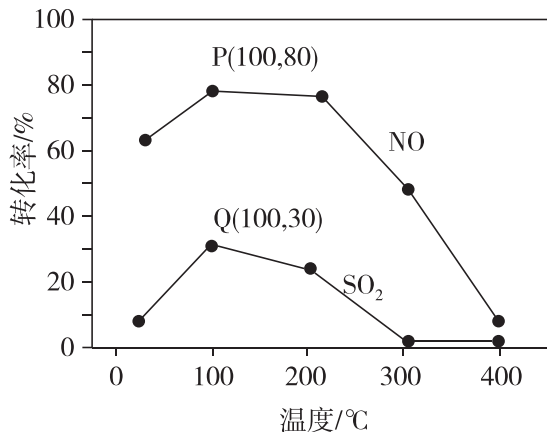
答案
$$\frac{\left(\frac{0.14}{3.72} \times 5\right) \times \left(\frac{0.20}{3.72} \times 5\right)}{\left(\frac{0.80}{3.72} \times 5\right) \times \left(\frac{2.52}{3.72} \times 5\right)^3}$$

大招示例 4 某科研小组研究臭氧氧化-碱吸收法同时脱除 SO_2 和 NO 工艺,原理及活化能数据如下:



已知该体系中臭氧发生分解反应: $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$ 。

其他条件不变,每次向容积为 2 L 的反应容器中充入含 2.0 mol NO 、2.0 mol SO_2 的模拟烟气和 4.0 mol O_3 ,改变温度,反应相同时间 t 后体系中 NO 和 SO_2 的转化率如图所示:假设 100 $^\circ\text{C}$ 时 P 点(NO 的转化率为 80%)、Q 点(SO_2 的转化率为 30%)均为平衡点,此时发生分解反应的臭氧占充入臭氧气体总量的 10%,反应 I 在此时的平衡常数为_____。



解析 根据题目信息“发生分解反应的臭氧占充入臭氧气体总量的 10%”,列出三段式:

	$2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$				第一步: 写出第一个方程式,先不考虑反应 I、反应 II 消耗的 O_3 与生成的 O_2	
起始量/mol	4.0	0				
转化量/mol	0.4	0.6				
平衡量/mol	3.6	0.6				
NO 和 NO_2 只出现在第二个方程式中,平衡时分别为 0.4 mol、1.6 mol	$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$				第二步: 写出第二个方程式的三段式,根据平衡时 NO 的转化率为 80% 知, NO 变化量为 $2.0 \text{ mol} \times 80\% = 1.6 \text{ mol}$ 。先不考虑第三个方程式的反应, O_2 、 O_3 第二步的平衡量,作为第三个方程式的起始量	
	起始量/mol	2.0	3.6	0		0.6
	转化量/mol	1.6	1.6	1.6		1.6
	平衡量/mol	0.4	2	1.6		2.2
	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$				第三步: 写出第三个方程式的三段式,注意写好起始量,根据平衡时 SO_2 的转化率为 30% 知, SO_2 的变化量为 $2.0 \text{ mol} \times 30\% = 0.6 \text{ mol}$	
起始量/mol	2.0	2	0	2.2		
转化量/mol	0.6	0.6	0.6	0.6		
平衡量/mol	1.4	1.4	0.6	2.8		
平衡时, $n(\text{NO}) = 0.4 \text{ mol}$ 、 $n(\text{O}_3) = 1.4 \text{ mol}$ 、 $n(\text{NO}_2) = 1.6 \text{ mol}$ 、 $n(\text{O}_2) = 2.8 \text{ mol}$ 。					第四步: 确认整个平衡体系的所有物质,以及经过三个反应后的“最终”平衡量	

$$\text{反应 I 的平衡常数 } K = \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)} = \frac{\left(\frac{1.6}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\right) \times \left(\frac{2.8}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\right)}{\left(\frac{0.4}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\right) \times \left(\frac{1.4}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\right)} = 8。$$

答案 8