

新高考背景下化学平衡常数考查分析与备考启示

——以2024年高考化学真题为例

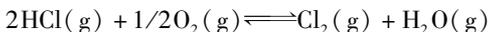
陕西省西安市长安一中 710100 王志刚

近年高考化学真题中化学平衡常数计算问题,考查形式多样、考查手段灵活,尤其是结合图形图表进行的化学平衡常数计算考查,可以较好地测试学生分析化学问题、解决化学问题的能力,具有较高的效度与区分度,是化学反应原理考查中的热点与难点。本文通过对2024年高考真题中化学平衡常数计算问题考查的分类剖析,追根溯源,以探寻该类问题的有效备考策略与难点突破办法。

一、常规型平衡常数的计算

化学平衡常数问题的考查在全国各地新老高考试题中层出不穷,以化学平衡常数的计算为切入点,研究化学平衡常数计算的常见的考查方式及备考策略,引领学生夯实基础,积极备考。

例题1 (2024 辽吉黑东北三省卷·题18节选)为实现氯资源循环利用,工业上采用 RuO_2 催化氧化法处理 HCl 废气:



$$\Delta H = -57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将 HCl 和 O_2 分别以不同起始流速通入反应器中,在 360°C 、 400°C 和 440°C 下反应,通过检测流出气成分绘制 HCl 转化率(α)曲线,如图1所示(较低流速下转化率可近似为平衡转化率)。

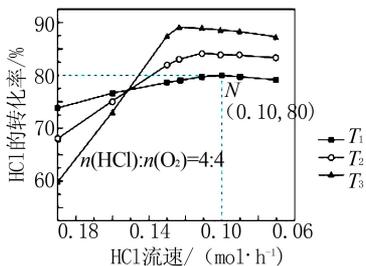
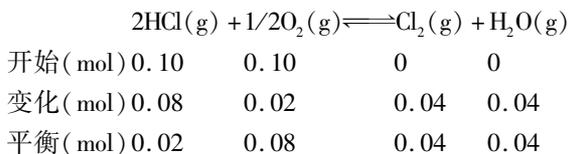


图1

(5) 设 N 点的转化率为平衡转化率,则该温度下反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (用平衡物质的量分数代替平衡浓度计算)。

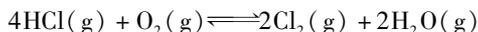
解析 依据图1中的信息可以知道反应时 $n(\text{HCl}):n(\text{O}_2) = 4:4$, N 点 HCl 的转化率为 80% , N 点 HCl 的流速为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 则 1 h 内通过的 $n(\text{HCl}) = n(\text{O}_2) = 0.10 \text{ mol}$ 。结合信息列出如下三段式:



$$K = K_x = \frac{0.04}{0.18} \times \frac{0.04}{0.18} \div \left(\frac{0.02}{0.18} \right)^2 \times \left(\frac{0.08}{0.18} \right)^{1/2} = 6$$

备考启示 (1)“三段式”法是解决化学平衡常数计算问题的最基本方法;

(2) 化学平衡常数的数值,与化学方程式的书写形式有关。如本题中,若化学方程式写为:



$$\text{则 } K = 6^2 = 36$$

二、图像中提取信息型平衡常数的计算

试题常以图形图表为载体,重在考查考生分析问题、提取信息的能力,凸显“证据推理与模型认知、科学探究与创新意识”化学核心素养。考查问题具有较高的效度与区分度,是近年高考原理题中的热点与难点,教师需要深入研究,细心思考,发现解题规律与办法,以引导学生高效备考。

例题2 (2024 广东卷·题19节选) (3) 在非水溶剂中研究弱酸的电离平衡具有重要科学价值。一定温度下,某研究小组通过分光光度法测定了2种一元弱酸 HX (X 为 A 或 B) 在某非水溶剂中的 K_a 。

a. 选择合适的指示剂 HIn , $K_a(\text{HIn}) = 3.6 \times 10^{-20}$, 其钾盐为 KIn 。

b. 向 KIn 溶液中加入 HX , 发生反应:



KIn 起始的物质的量为 $n_0(\text{KIn})$, 加入 HX 的物质的量为 $n(\text{HX})$ 。平衡时, 测得 $c_{\text{平}}(\text{In}^-)/c_{\text{平}}(\text{HIn})$ 随 $n(\text{HX})/n_0(\text{KIn})$ 的变化曲线如图 2 所示:

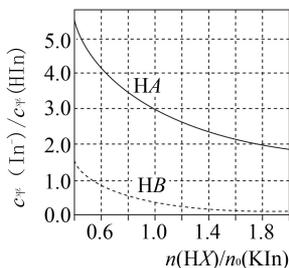


图 2

已知: 该溶剂本身不电离, 钾盐在该溶剂中完全电离。

① 计算 $K_a(\text{HA}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。(写出计算过程, 结果保留 2 位有效数字)

解析 由图可知, $\frac{n(\text{HA})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时,

$\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0$; 在同一溶液中, 设 HA、KIn 初始浓度均为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时设平衡时 HIn 的浓度均为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



开始 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c	c	0	0
变化 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	x	x	x	x
平衡 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c-x$	$c-x$	x	x

$$\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = \frac{c_{\text{平}}(\text{HA})}{c_{\text{平}}(\text{A}^-)} = \frac{c-x}{x} = 3.0$$

$$K = \frac{c_{\text{平}}(\text{A}^-) \times c_{\text{平}}(\text{HIn})}{c_{\text{平}}(\text{In}^-) \times c_{\text{平}}(\text{HA})} = \left(\frac{x}{c-x}\right)^2 = \frac{1}{9}$$

$$\begin{aligned} \text{又 } K &= \frac{c_{\text{平}}(\text{A}^-) \times c_{\text{平}}(\text{HIn})}{c_{\text{平}}(\text{In}^-) \times c_{\text{平}}(\text{HA})} \\ &= \frac{c_{\text{平}}(\text{A}^-) \times c_{\text{平}}(\text{HIn}) \times c(\text{H}^+)}{c_{\text{平}}(\text{In}^-) \times c_{\text{平}}(\text{HA}) \times c(\text{H}^+)} \\ &= \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HIn})} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{9}$$

$$K_a(\text{HA}) = K \times K_a(\text{HIn}) = \frac{1}{9} \times 3.6 \times 10^{-20}$$

$$= 4.0 \times 10^{-21}$$

2024 年广东卷第 19 题 $K_a(\text{HA})$ 的计算, 与 2024 年湖南卷第 16 题 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$ 的浓度计算有着异曲同工之处, 其表现有二: 一是题目并没有要求计算反应



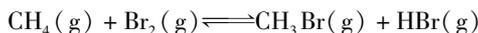
的平衡常数, 但在解题时, 考生需要能结合图像, 科学选点, 先计算出该反应的平衡常数 K , 进而再推导出 $K_a(\text{HA}) = K \times K_a(\text{HIn})$ 的关系, 有较高难度; 二是作为等级考化学平衡常数计算的考查, 与全国理综卷相比, 该等级考的考查难度明显加大, 对考生处理问题的敏捷性与灵活性要求更高, 在 2025 年的复习备考中, 此种考查方式需要引起高度重视。

三、连续、竞争型反应平衡常数的计算

连续、竞争反应, 是化学反应中的一类典型反应。此类反应中的平衡常数计算问题, 涉及反应多、计算繁琐, 考生备考时, 往往由于计算不得要领, 出错率高。下面就以 2024 年高考全国甲卷为例, 探寻此类问题的一般解题思路与备考办法。

例题 3 (2024 全国甲卷·题 28 节选) 甲烷 (CH_4) 转化为多碳化合物具有重要意义。一种将甲烷溴化再偶联为丙烯 (C_3H_6) 的研究所获得的部分数据如下。回答下列问题:

已知:



$$\Delta H = -29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = +20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) CH_4 与 Br_2 反应生成 CH_3Br , 部分 CH_3Br 会进一步溴化。将 8 mmol CH_4 和 8 mmol Br_2 , 通入密闭容器, 平衡时 $n(\text{CH}_4)$ 、 $n(\text{CH}_3\text{Br})$ 与温度的关系见如图 3 所示(假设反应后的含碳物质只有 CH_4 、 CH_3Br 和 CH_2Br_2)。

① 图中表示 CH_3Br 的曲线是 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填“a”或“b”)。

③ 560℃ 时, 反应



的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析 ① 由于生成 CH_3Br 的反应为放热反应, 升温, CH_3Br 减少, 故“a”曲线代表 CH_3Br ,

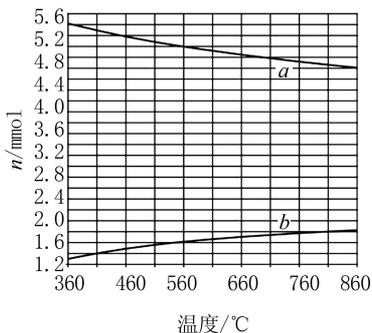
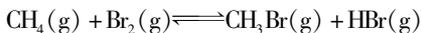


图3

“b”曲线代表 CH_4 。

③该反应过程可以看成是如下2个连续反应,560℃时,设平衡生成 CH_3Br 为 x mmol,生成 CH_2Br_2 为 y mmol,



开始 (mmol)	8	8	0	0
变化 (mmol)	x	x	x	x
平衡 (mmol)	$8 - x$	$8 - x - y$	x	$x + y$



开始 (mmol)	x	$8 - x$	0	x
变化 (mmol)	y	y	y	y
平衡 (mmol)	$x - y$	$8 - x - y$	y	$x + y$

由图可知560℃平衡时,

$$n(\text{CH}_3\text{Br}) = x - y = 5 \text{ mmol}$$

$$n(\text{CH}_4) = 8 - x = 1.6 \text{ mmol}$$

$$\text{解得: } x = 6.4 \text{ mol}, y = 1.4 \text{ mol}$$

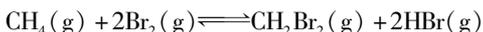
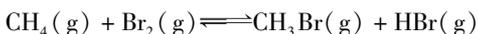
对于反应:



平衡 (mmol)	$x - y$	$8 - x - y$	$y = 1.4$	$x + y$
	$= 5.0$	$= 0.2$		$= 7.8$

$$K = \frac{1.4 \times 7.8}{5.0 \times 0.2} = 10.92$$

说明:本题也可以把反应过程看成是2个竞争反应:



运用守恒法,计算求解,题目的“化学味”则更浓一些!

备考启示 (1)平行、竞争反应问题的解题核心:用代数式表示出所求反应中反应物及生成物各自物质的量(或物质的量浓度);

(2)平行、竞争反应问题的解题关键:结合图形图表,巧用守恒法,列出方程组,计算出关键量,其余问题则迎刃而解。

通过对2024年高考真题中化学平衡常数考查的研究,可以发现近年高考化学平衡常数计算考查方式呈现如下特点:

1. 以图形图表的形式呈现,考查考生分析问题、提取有效信息的能力,重在考查考生的“证据推理与模型认知”化学核心素养。

2. 考查形式日趋灵活,隐含考查,如2024湖南卷第16题计算 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$ 浓度,间接考查化学平衡常数 K 的计算;创新考查,如2024广东卷第19题,通过 HIn 电离常数计算 HA 电离常数 K_a 数值的考查。高考试题的继承性与创新性、基础性与选拔性功能在考题中体现明显。

3. 重视守恒思想在化学平衡常数计算中的应用,如2024年全国甲卷第28题中反应



平衡常数 K 的计算,2024年山东卷第20题 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 物质的量的计算等,是在连续、竞争反应中考查考生的逻辑推理能力与计算能力,是在识图、析图中考查考生的信息提取能力与综合分析能力。

综上所述,在化学平衡常数计算的复习备考中,应注意如下3点:

1. 抓住根本,牢固掌握化学平衡计算的“三段式法”;

2. 深研真题,灵活掌握分析图像、提取图像中“特殊点”中有效信息的能力;

3. 分块突破,在专项训练中逐步突破化学平衡常数计算中的“新考法”。

通过对2024年全国各地化学平衡常数计算问题的追根溯源式研究,不难发现,高考试题不仅注重继承性,而且更注重创新性,稳中求新、稳中求变是高考试题的永恒追求。在化学平衡常数计算问题的复习备考中,抓住根本(用好三段式法),琢磨真题(体会继承性),洞察方向(把握创新性),精准备考(深研考试方向),定可取得事半功倍的复习效果。