

"多重平衡规则"在高考中的应用

杜际更1 刘宏华2

(1.河北省唐山市第一中学 2.河北省唐山市海港高级中学)

多重平衡规则是一种用于描述可逆反应平衡常数之间关系的规则.如果一个可逆反应可以由几个可逆反应相加或相减得到,那么该可逆反应的标准平衡常数等于这些可逆反应的标准平衡常数的乘积或商.例如,如果反应③=反应①+反应②,那么反应③的标准平衡常数等于反应①和反应②的标准平衡常数的乘积.同理,如果反应④=反应①-反应②,那么反应④的标准平衡常数等于反应①和反应②的标准平衡常数的商.有些可逆反应的标准平衡常数很难甚至不能通过实验直接测定,这时就可以通过已知可逆反应的标准平衡常数来计算未知的平衡常数.

1 计算平衡常数

计算平衡常数是多重平衡规则最重要且最直接 的应用,在一些复杂的平衡常数计算中,若不使用该 规则,计算难度非常大.尽管高中化学教材中没有给出多重平衡规则的内容,但结合平衡常数表达式的特点,利用方程式间的关系,我们可以推导出该规则.

1.1 已知方程式的应用

例1 (2023 年全国甲卷,节选) 甲烷选择性氧化制备甲醇是一种原子利用率高的方法.已知下列反应的热化学方程式:

① $3O_2(g) = 2O_3(g)$ K_1 $\Delta H_1 = +285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. ② $2\text{CH}_4(g) + O_2(g) = 2\text{CH}_3\text{OH}(1)$ K_2 $\Delta H_2 = -329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

反应③ $CH_4(g) + O_3(g) = CH_3OH(1) + O_2(g)$ 的 $\Delta H_3 =$ ____ $kJ \cdot mol^{-1}$,平衡常数 $K_3 =$ ____(用 $K_1 \setminus K_2$ 表示).



本题是在考查盖斯定律的基础上,考查平衡 常数间的关系(即多重平衡规则),若只是利

- B. 反应达平衡时,升高温度,R 的浓度增大
- C. 使用Ⅱ时,反应体系更快达到平衡
- D. 使用 I 时,反应过程中 M 所能达到的最高浓度更大

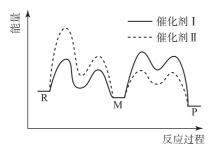


图 3 能量反应过程图像

由图可知,2 种催化剂参与的反应均出现 4 个波峰,反应历程都分 4 步进行,发生 4 步基元反应,选项 A 说法正确.由 R 和 P 的相对能量可知,反应 R(g) \rightleftharpoons P(g)的 ΔH < 0,达平衡时,升高温度,平衡向左移动,R 的浓度增大,选项 B 说法正确.使用催化剂 I 的最高活化能,于使用催化剂 I 的最高活化能,根据 $k=Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ 可知,使用催化剂 I 时反应

速率更快,反应体系更快达到平衡,选项 C 说法错误. 在发生前两个基元反应时,使用催化剂 I 活化能较低,反应速率较快,发生的后两个基元反应,使用催化剂 I 活化能较高,反应速率较慢.这样使得生成 M 的速率较快,而消耗 M 的速率较慢,反应过程中 M 所能达到的最高浓度更大,选项 D 说法正确.

答案 C.

对于速率方程的命题考查,使学生对于化学平衡和反应速率的认识更加透彻,增进了学科理解,很好地体现了学科育人的价值.相信在未来的高考中,对于这一题型的考查会延续下去.在复习备考中,我们要加强对此类题型的复习研究,熟练掌握此类试题的解法.

本文系 2022 年湖北省教育信息化发展中心 重点课题"基于高中化学微课程的翻转课堂教学 模式及应用效果的研究"(课题编号 2201027)阶 段性研究成果.

(完)





用平衡常数的表达式变形进行计算,难度很大.根据 盖斯定律可知反应③= $\frac{1}{2}$ 反应② $-\frac{1}{2}$ 反应①,则

$$\Delta H_3 = \frac{1}{2} \Delta H_2 - \frac{1}{2} \Delta H_1 = -307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而根据多重平衡规则可知 $K_3 = (\frac{K_2}{K_1})^{\frac{1}{2}}$ 或 $\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$.

答案
$$-307$$
; $(\frac{K_2}{K_1})^{\frac{1}{2}}$ 或 $\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$.

例 2 (2022年江苏卷,节选) 硫铁化合物(FeS、 FeS_2 等)应用广泛.已知: K_{sp} (FeS) = 6.5 × 10⁻¹⁸, $K_{sp}[Fe(OH)_2] = 5.0 \times 10^{-17}$; H_2S 电离常数分别为 $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$. 在弱酸性溶液中, 反应 $FeS+H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + HS^-$ 的平衡常数 K 的数值 为



由题给信息知,反应①:FeS(s) ⇌ Fe²⁺(aq)+ 解析 S^{2-} (aq) K_{sp} (FeS) = 6.5×10⁻¹⁸.

反应②: $HS^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + S^{2-}(aq)$ 1.3×10^{-13} .

目标反应 FeS+H+≠Fe²⁺+HS⁻可由反应①-反应②得到,根据多重平衡规则可知,目标反应的平 衡常数为

$$K = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{sp}} = \frac{6.5 \times 10^{-18}}{1.3 \times 10^{-13}} = 5 \times 10^{-5}$$
.

答案 5×10⁻⁵.

根据多重平衡规则,我们可以解决可逆反应 的平衡常数的表达式和数值的计算等相关 问题,其实与我们研究的盖斯定律有很好的相关性, 只是运算级别不同(焓变是一级运算,平衡常数为二 级运算).

1.2 结合图像的应用

例 3 (2023 年全国乙卷) 一定温度下, AgCl 和 Ag₂CrO₄的沉淀溶解平衡曲线如图 1 所示.下列说法 正确的是().

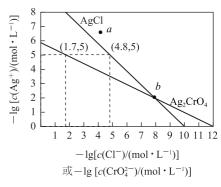
A. a 点条件下能生成 Ag₂CrO₄ 沉淀,也能生成 AgCl 沉淀

B. b 点时, c (Cl⁻) = c (CrO₄²⁻), K_{sp} (AgCl) = $K_{\rm sp}({\rm Ag_2CrO_4})$

C. $Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightleftharpoons 2AgCl + CrO_4^{2-}$ 的平衡常 数 $K = 10^{7.9}$

D. 向 NaCl、Na₂CrO₄ 均为 0.1 mol·L⁻¹的混合 溶液中滴加 AgNO3 溶液, 先产生 Ag2 CrO4 沉淀





分析图像可知

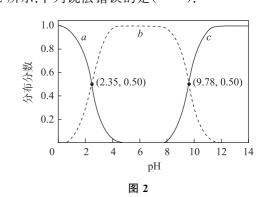
$$K_{\rm sp}({\rm AgCl}) = 10^{-5} \times 10^{-4.8} = 10^{-9.8}$$

 $K_{\rm sp}({\rm Ag_2CrO_4}) = (10^{-5})^2 \times 10^{-1.7} = 10^{-11.7}$, K_{sp} 只与温度有关,与浓度无关,选项 B 不正确.根据 多重平衡规则,Ag₂CrO₄+2Cl⁻ ⇌2AgCl+CrO₄²⁻ 的 平衡常数 $K = \frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{K_{sp}^2(AgCl)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-9.8})^2} = 10^{7.9}$,选

项 C 正确.a 点在平衡曲线的上方,浓度的负对数越 大,浓度越小,所以 a 点为不饱和溶液,选项 A 不正 确.根据 K sp 可以计算出形成 AgCl 沉淀所需的 $c(Ag^+)=10^{-8.8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,形成 Ag_2CrO_4 沉淀所需 的 $c(Ag^+)=10^{-5.35}$ mol·L⁻¹,所以先产生 AgCl 沉 淀,选项 D 不正确.

答案 C.

例 4 (2022 年 辽 宁 卷) 甘 氨 酸 (NH₂CH₂COOH) 是人体必需的氨基酸之一. 25 ℃时, NH₃ CH₂COOH、NH₃ CH₂COO⁻ 和 NH₂CH₂COO⁻ 的分布分数[如 δ(A²⁻) = $\frac{1}{c(H_2A)+c(HA^-)+c(A^{2-})}$]与溶液的 pH 关系如 图 2 所示.下列说法错误的是(



A. 甘氨酸具有两性

B. 曲线 c 代表 NH₂CH₂COO-

C. $NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COOH +$



 OH^- 的平衡常数 $K = 10^{-11.65}$

D. $c^2 (NH_3^+ CH_2 COO^-) < c (NH_3^+ CH_2 COOH)$. $c(NH_2CH_2COO^-)$

因为甘氨酸存在以下反应:NH2CH2COOH+ $\mathbf{H}^{+} = \mathrm{NH_{3}^{+}CH_{2}COOH}, \mathrm{NH_{2}CH_{2}COOH} +$ OH⁻=NH₂CH₂COO⁻+H₂O,所以 pH 较小时甘氨 酸的主要存在形式为 NH3 CH2 COOH (a 曲线表 示), pH 较大时甘氨酸的主要存在形式为 $NH_2CH_2COO^-(c$ 曲线表示),故选项 A、B 说法正确. 若将 NH₃ CH₂ COOH 看成一种二元酸,则第一步电 离为

 $NH_3^+CH_2COOH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COO^- + H^+$, 第二步电离为

 $NH_3^+CH_2COO^- \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H^+$, 根据曲线 $a \ b$ 的交点可计算出 $K_{al} = 10^{-2.35}$, 根据曲 线 $b \cdot c$ 的交点可计算出 $K_{a2} = 10^{-9.78}$, 选项 C 中反应 的平衡常数 $K = \frac{K_w}{K_{o.s.}} = 10^{-11.65}$,选项 C 说法正确.选 项D变形为

$$\frac{c^2(\mathrm{NH_3^+CH_2COO^-})}{c(\mathrm{NH_3^+CH_2COOH}) \cdot c(\mathrm{NH_2CH_2COO^-})},$$

相当于反应 NH₃ CH₂COOH + NH₂CH₂COO⁻ ⇌ 2NH₃ CH₂COO 的平衡常数,根据多重平衡规则知 $K = \frac{K_{al}}{K_{ag}} > 1$,选项 D 说法错误.

答案 D.

电解质溶液图像题是高考中的难点之一,结 合图像进行化学反应平衡常数的考查,更是 其中的难点.解答此类问题时,需要找出已知的可逆 反应及其平衡常数,利用多重平衡规则计算出目标可 逆反应的平衡常数.

计算微粒的浓度或 pH

计算微粒的浓度和 pH,其实质也是利用多重平 衡规则,先计算出总反应的平衡常数,再将已知的数 据代入平衡常数表达式后进行相关的计算.关于溶液 pH 的计算,常用的计算公式为 pH = $-\lg c(H^+)$ =

$$-\lg \frac{K_{\text{w}}}{c(OH^{-})}$$
 或 pH=14-pOH(298 K).

例 5 (2021年河北卷,节选)将溶液中的铝元素 (以「Al(OH)。] 的形式存在)恰好完全转化为沉淀 的 pH 为 (通常认为溶液中离子浓度小于 10⁻⁵ mol·L⁻¹为沉淀完全; Al(OH)₃+OH⁻ ⇌ [Al(OH)₄]⁻, $K = 10^{0.63}$, $K_{\rm w} = 10^{-14}$, $K_{\rm sp} [Al(OH)_3] = 10^{-33}$).

因为 $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$ 的 $K_1 = 10^{0.63}$, $H_2 O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, $K_w = 10^{-14}$,

根据 多 重 平 衡 规 则 可 知 [Al (OH)₄] - + H + ⇌ Al(OH)。的平衡常数为

$$K = \frac{1}{K_1 \cdot K_w} = 10^{13.37} = \frac{1}{c([Al(OH)_4]^-) \cdot c(H^+)} = \frac{1}{10^{-5} \cdot c(H^+)},$$

所以 $c(H^+)=10^{-8.37}$,即 pH=8.37.

答案 8.37.

关于电解质溶液中离子浓度的计算是高考 中的难点之一,如果结合图像进行考查,难 度又进一步加大.解决此类问题时,需要找到一个合适 的化学平衡(目标反应),利用多重平衡规则得出该平 衡的平衡常数,然后代入相关数据进行计算.

判断反应进行的程度

判断反应进行的程度和方向,其实质是利用多重 平衡规则,计算出总反应的平衡常数,根据平衡常数 的大小可知反应进行的程度.一般情况下,当平衡常数 $K > 10^5$ 时,为完全反应,可用"="连接;当 $K < 10^{-5}$ 时,反应微弱,可用"⇌"连接;当10⁻⁵<K<10⁵时,为 典型的可逆反应,可用"⇌"连接.

例 6 (2021 年湖北卷,节选) 25 ℃时,已知: $K_b(\mathrm{NH_3} \cdot \mathrm{H_2O}) \approx 2.0 \times 10^{-5}$, $K_{sp}[\mathrm{Ga}(\mathrm{OH})_3] \approx$ 1.0×10^{-35} .为探究 Ga(OH)₃ 在氨水中能否溶解,计 算反应 Ga(OH)₃ + NH₃ • H₂O ⇒ [Ga(OH)₄] - + NH_{4}^{+} 的平衡常数 K = .(已知: Ga^{3+} + $4OH^- \rightleftharpoons [Ga(OH)_4]^-, K_1 = \frac{c([Ga(OH)_4]^-)}{c(Ga^{3+}) \cdot c^4(OH^-)} \approx$ 1.0×10^{34})



因为体系中存在以下反应:

 $Ga(OH)_3 \rightleftharpoons Ga^{3+} + 3OH^ K_{\rm sp} \approx 1.0 \times 10^{-35}$,

 $Ga^{3+} + 4OH^{-} \rightleftharpoons [Ga(OH)_4]^{-} \quad K_1 \approx 1.0 \times 10^{34}$

 $NH_3 \cdot H_2 O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b \approx 2.0 \times 10^{-5}$ 根据多重平衡规则可知反应:

 $Ga(OH)_3 + NH_3 \cdot H_2 O \rightleftharpoons [Ga(OH)_4]^- + NH_4^+$ $K = K_{sp} \cdot K_1 \cdot K_b = 2.0 \times 10^{-6}$.

答案 2.0×10⁻⁶.



·方法与技巧·



例 7 (2023 年 6 月浙江卷) 草酸(H₂C₂O₄)是 二元弱酸.某小组做如下两组实验:

实验 I:往 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaHC₂O₄ 溶液中滴加 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液.

实验Ⅱ:往 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaHC₂O₄ 溶液中滴加 0.10 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液.

已知: $H_2C_2O_4$ 的电离常数 $K_{a1} = 5.4 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(CaC_2O_4) = 2.4 \times 10^{-9}$, 溶液混合后体积变化忽略不计.下列说法正确的是().

A. 实验I可选用甲基橙作指示剂,指示反应终点

B. 实验 I 中 V(NaOH) = 10 mL 时,存在 $c(C_2O_4^{2-}) < c(\text{HC}_2O_4^{-})$

C. 实验 Ⅱ 中发生反应:

$$HC_2O_4^- + Ca^{2+} = CaC_2O_4 + H^+$$

D. 实验 II 中 $V(CaCl_2) = 80$ mL 时,溶液中 $c(C_2O_4^{2-}) = 4.0 \times 10^{-8}$ mol· L^{-1}

解析 用 NaOH 溶液滴定 NaHC₂O₄ 溶液时,因为理论终点溶液显碱性,所以应选用酚酞作指示剂,选项 A 不正确.实验 I 中 V(NaOH) = 10 mL时,溶液恰好为 $n(\text{NaHC}_2\text{O}_4)$ 和 $n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1:1$ 的混合溶液,因为 $C_2\text{O}_4^2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$ 的平衡常数为 $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} \approx 1.9 \times 10^{-10} < K_{a2}$, $C_2\text{O}_4^{2-}$ 的

水解程度小于 $HC_2O_4^-$ 的电离程度,故 $c(C_2O_4^{2-})$ $> c(HC_2O_4^-)$,选项 B 不正确.已知

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

 $K_{sp}(CaC_2O_4) = 2.4 \times 10^{-9}$,

 $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \quad K_{al} = 5.4 \times 10^{-2}$,

 $HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-} \quad K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5}$,

根据多重平衡规则可知,反应①: $HC_2O_4^- + Ca^{2+} =$

$${
m CaC_2\,O_4\,\,igverdent}\,+{
m H^+}$$
, $K_1=rac{K_{
m a2}}{K_{
m sp}}=2.25 imes10^4$.反应②:

 $2\,HC_2\,O_4^-\,+\,Ca^{2+}\,=\,CaC_2\,O_4^-\,\,\,\rlap{\downarrow}\,\,+\,\,H_2\,C_2\,O_4^-\,\,\,K_{\,2}\,=\,$

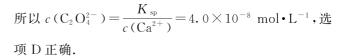
 $\frac{K_{a2}}{K_{sp} \cdot K_{a1}} = 4.2 \times 10^5$. 因为向 NaHC₂O₄ 溶液中滴加

 $0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液时 $\text{NaHC}_2 \text{ O}_4$ 过量,所以应该以反应②为主反应,选项 C 不正确.当 $V(\text{CaCl}_2) = 80 \text{ mL}$ 时, CaCl_2 溶液过量,应该以反应①为主反应,

80 mL 时, CaCl₂ 溶液过量, 应该以反应①为主反应 剩余 Ca²⁺浓度为

 $\frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 80 \text{ mL} - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL}}{80 \text{ mL} + 20 \text{ mL}} =$

0.06 $\text{mol} \cdot L^{-1}$,



答案 D.

点 平衡常数是反映可逆反应进行程度的重要 评 参数,反应能否顺利进行或主反应的确定都

需依据平衡常数.涉及很多反应的平衡常数的计算,需借助多重平衡规则.因此,学会利用"多重平衡规则"对于学生解决平衡常数计算、浓度计算和反应进行程度及方向的判断问题等有重要的指导意义.

链接练习

1.(2023 年 1 月浙江卷,节选)"碳达峰•碳中和"是我国社会发展重大战略之一, CH_4 还原 CO_2 是实现"双碳"经济的有效途径之一,相关的主要反应有

I : CH₄(g) + CO₂(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + 2H₂(g) ΔH_1 = +247 kJ·mol⁻¹, K₁,

 $II: CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \quad \Delta H_2 = +41$ kJ·mol⁻¹, K_2 .

请回答: (1)有利于提高 CO_2 平衡转化率的条件是 (填字母).

A. 低温低压 B. 低温高压

C. 高温低压 D. 高温高压

 TiO_2 转化为 $TiCl_4$ 有直接氯化法和碳氯化法.在1 000 $^{\circ}$ 时反应的热化学方程式及其平衡常数如下:

(I)直接氯化: $TiO_2(s) + 2Cl_2(g) = TiCl_4(g) + O_2(g)$ $\Delta H_1 = 172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, K_{\rho 1} = 1.0 \times 10^{-2}.$

([])碳氯化: $TiO_2(s) + 2Cl_2(g) + 2C(s) = TiCl_4(g) + 2CO(g)$ $\Delta H_2 = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{p2} = 1.2 \times 10^{12} \text{ Pa}$.

及应 $2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$ 的 ΔH 为____ kJ·mol^-1, $K_{\rho}=$ ____ Pa.

链接练习参考答案

1.(1) C. (2) +329; $K_1 \cdot K_2^2$.

2. -223; 1. 2×10^{14} .

本文系河北省教育科学研究"十四五"规划课题——"证据推理和模型认知"核心素养下高中化学创新实验微课研究(课题编号:2107001)的阶段性研究成果.