提升, 而使副反应进行的比例降低。许多有机化学反应就是 如此。

【变式训练 1】密闭钢制容器中, NH, I 固体在一定条件下 首先发生分解反应并达平衡: NH<sub>4</sub>I(s) ➡NH<sub>3</sub>(g)+HI(g)······①, 然后缓慢进行反应 2HI(g) ➡ H<sub>2</sub>(g)+I<sub>2</sub>(g)······②, 亦达平衡。它 们的平衡常数 K (K 只随温度的变化而变化) 分别为  $K_1$  与  $K_2$ , 式中p 指平衡时气体的分压。用 $K_1$ 、 $K_2$ 表示 NH, 的平衡分 压: p(NH<sub>3</sub>)=

【思维过程】本题与例题 1 反应一样, 但涉及压强平衡常 数,中间如何转化,数学运算要求较高,思维能力要求比上 述两题更高。解题基本思想相通,温度和体积不变的容器中, 气体分压=总压×体积分数(物质的量分数),本题先发生反应 ①达到平衡后,再发生反应②,故反应①达平衡后总压不变 (反应②是气体计量数相等的气体反应),设两者平衡时,p(H<sub>2</sub>)  $=p[I_2(g)]=x$ ,  $p(NH_3)=y$ , 据三段式可知p(HI)=(y-2x), 则有  $K_1=y(y-2x)$ 2x) · · · · · (I);  $K_2 = \frac{x^2}{(y-2x)^2}$  · · · · · (II); 即  $K_1^2 \cdot K_2 = x^2 y^2$ , 变形得  $xy = x^2 y^2$  $K_1\sqrt{K_2}$ ······ (III); 将 (I) 展开得  $y^2-2xy=K_1$ ····· (IV), 将 (III)

【评注】关于平衡常数的表达式、除了浓度平衡常数要熟 悉, 高考中 2014 年全国卷 I 第 28 题, 2015 年四川卷第 7 题. 2015年浙江卷第 28 题均考查了压强平衡常数 Ko. 一些模拟 题中还考查了物质的量分数平衡常数,这些应该让学了解, 加以推导和运算,结合pV=nRT的应用,加强实战能力,让 学生深刻理解多重平衡体系的分析思路、注重变化观念和平 衡思想在系统内动态灵活分析, 使素养水平螺旋式上升到水 平 4. 在高考中才能定性与定量结合突破此类难点。

代入 (IV) 可得:  $v^2=K_1+2K_1\sqrt{K_2}$ , 解得  $v=\sqrt{K_1(1+2\sqrt{K_2})}$ 

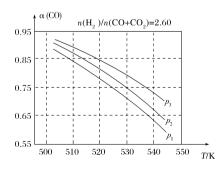
## 二、多重平衡体系中分析说明

【例 2】 (2015 年全国卷 II 第 28 题节选) 甲醇是重要的 化工原料,又可称为燃料。利用合成气(主要成分为CO、 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>) 在催化剂的作用下合成甲醇, 发生的主反应如下:

- ①  $CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$
- $\triangle H_1 = -99 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\bigcirc$  CO<sub>2</sub>(g)+3H<sub>2</sub>(g)  $\rightleftharpoons$  CH<sub>3</sub>OH(g)+H<sub>2</sub>O(g)
- $\triangle H_2 = -58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

 $\triangle H_3=+41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

合成气的组成 n(H<sub>2</sub>) /n(CO+CO<sub>2</sub>)=2.60 时体系 中的 CO 平衡转化率 (a) 与温度和压强的关系如 图所示。a(CO) 值随温度 升高而 \_\_\_\_(填"增 大"或"减小"), 其原 因是\_\_\_\_。图中的压 强由大到小为 .

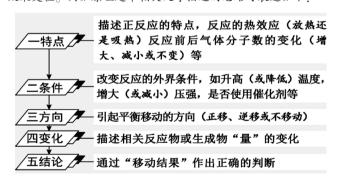


其判断理由是

【思维过程】本题的反应属于第一类——连续反应。首 先,这三个反应中,只有两个反应是独立的,另一个反应可 以通过另外两个反应相加和得到。可以选择反应①和③为独 立反应,而反应②是反应①和③的加和,为总反应。反应体 系中, 化合物 CO 是反应中间物质, 在反应③中生成, 在反应 ①中消耗: 总反应平衡的控制因素可以通过独立反应的影响 因素来诠释。讨论涉及中间物种的化学平衡,往往需要综合 与该中间物种有关的所有反应, 再综合得出总结论。本题 CO 的分析就需要结合反应①和③着手分析,不少同学只考虑了 其中的一个反应,因而顾此失彼,不能很好得分。值得注意 的是,在多重平衡体系中,同一物种在各个平衡表达式中呈 现的浓度值只有一个, 本题需要综合分析温度及压强对反应 ①和③中 CO 的转化率的总的影响。

【参考答案】减小;升高温度时,反应①为放热反应,平 衡向左移动, 使得体系中 CO 的量增大; 反应③为吸热反应, 平衡向右移动, 又产生 CO 的量增大; 总结果, 随温度升高, 使 CO 的转化率降低:  $p_3>p_2>p_1$ : 相同温度下, 由于反应①为 气体分子数减小的反应,加压有利于提升 CO 的转化率;而反 应③为气体分子数不变的反应,产生 CO 的量不受压强影响, 故增大压强时,有利于 CO 的转化率升高。

【评注】本题作为高考化学原理的考核题目, 试题分析中 给出抽样统计的难度为 0.321, 区分度为 0.641: 说明选择多 重反应为载体, 较为复杂, 对学生是一个挑战。但考核知识 落脚点仍然是中学化学的基础知识、考查考生灵活运用所学 知识进行综合分析,解决实际问题的能力。而后在近三年高 考及模拟题中, 这方面的能力要求也有很好的体现。如何清 晰表达出自己的想法,这对学生来说是一件非常困难的事, 要么答非所问,要么表述不清或表述不完整或者啰嗦冗长, 笔者认为可以帮助学生建立各种文字表述题的答题模板. 熟 悉思维过程, 找准问题切入点, 再根据要素展开, 不遗漏, 效果更佳。例如原理题中相关文字描述的思路可表达如下:



把这些要素搞清楚了,自然能够梳理成完整答案,其他 题型中同样可建立相应答题模板,如实验题中各种操作、现 象等。

【变式训练 2】 (2013年全国 I 卷第 28 题节选) 二甲醚 (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) 是无色气体,可作为一种新型能源,由合成气