

两种情况列表如下：

总压不变(人为保持)	总压随物质的量的改变而改变
各组分物质的量→各组分分压→K _p	将分压直接写入三段式→K _p

一. 总压不变(人为保持)

1. 该情况是总压强一直不变的情况，具体计算方法为通过三段式计算各组分物质的量，再计算出各组分分压【气体分压=总压×物质的量分数】

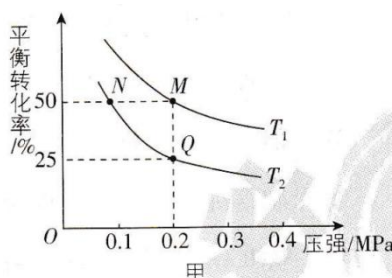
例：1-丁烯是一种重要的化工原料，可由正丁烷催化脱氢制备： $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H$ 。

(1) 已知：① $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -119 \text{ kJ/mol}$

② $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -484 \text{ kJ/mol}$

催化脱氢制备 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ 反应的 $\Delta H =$ _____ kJ/mol。

(2) $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ 平衡转化率与温度、压强的关系如图甲所示。



① T_1 _____ T_2 , (填“>”“=”或“<”); 欲提高 $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ 平衡转化率可采取的措施是 _____ (填序号)。

A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温高压 D. 低温低压

② M 点的逆反应速率 _____ (填“大于”“等于”或“小于”) N 点的正反应速率。若 $T_1^\circ\text{C}$ 、压强为 0.2 MPa 时，起始通入 2 mol $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ ，则该反应的平衡常数 $K_p =$ _____ (结果保留至小数点后 3 位。 K_p 为用气体分压表示的平衡常数，气体分压=总压 × 物质的量分数)。

【答案】 (1)+123 (2)① > B(1 分) ② 大于(1 分) 0.067 MPa

【解析】 (2)②：该题属于压强恒定不变的情况，即可通过物质的量 n 写出三段式，再通过第三行的数据算出各组分的分压，从而计算 K_p 。解题步骤如下：



始 2 mol 0 0

变 1 mol 1 mol 1 mol

平 1 mol 1 mol 1 mol

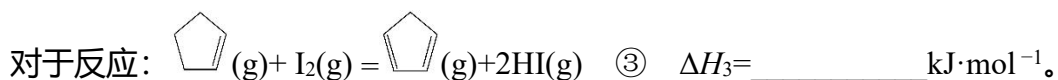
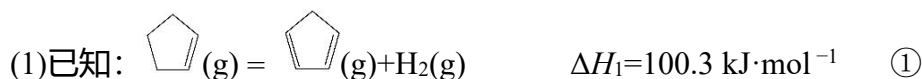
分压: $\frac{1}{3} \times 0.2$ $\frac{1}{3} \times 0.2$ $\frac{1}{3} \times 0.2$

$$\therefore K_p = \frac{\frac{1}{3} \times 0.2 \times \frac{1}{3} \times 0.2}{\frac{1}{3} \times 0.2} = \frac{1}{3} \times 0.2 \approx 0.067 \text{ Mpa}$$

二. 总压随物质的量的改变而改变(恒容条件, $PV=nRT$, P 与 n 成正比)

此时 P 与 n 可以类比, 将各组分分压直接写入三段式进行计算。

例:【2019 年高考化学全国 II 卷 27】(15 分)环戊二烯()是重要的有机化工原料, 广泛用于农药、橡胶、塑料等生产。回答下列问题:



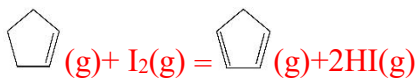
(2)某温度下, 等物质的量的碘和环戊烯()在刚性容器内发生反应③, 起始总压为 10^5 Pa , 平衡时总压增加了 20%, 环戊烯的转化率为 $\underline{\hspace{2cm}}$, 该反应的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ Pa}$ 。达到平衡后, 欲增加环戊烯的平衡转化率, 可采取的措施有 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填标号)。

- A. 通入惰性气体 B. 提高温度
C. 增加环戊烯浓度 D. 增加碘浓度

【答案】(1)89.3 (2)40%; 3.56×10^4 ; BD

【解析】(2)题目说刚性容器(即恒容)平衡时总压增加, 观察方程式可知该反应正向为 n 增大的反应, 可知该题属于 n 与 P 成正比的类型, 此时有两种计算 K 的方法:

①写出 n (未知, 可设为 a)的三段式, 根据总压增大 20%, 计算出转化率, 并用 a 表示出第三行, 再用 a 表示出 K , 因为初始时 $2a \text{ mol}$ 的气体压强为 10^5 Pa , 所以 a 相当于 $\frac{1}{2} \times 10^5 \text{ Pa}$, 代入即可。计算过程如下:



始 a mol a mol 0 0

变 x mol x mol x mol 2x mol

平 a-x mol a-x mol x mol 2x mol

$$\therefore \frac{a-x+a-x+x+2x}{2a} = 1.2$$

$$\therefore x = 0.4a \quad \text{转化率} = 40\%$$

$$\frac{(0.8a)^2 \times 0.4a}{0.6a \times 0.6a} \quad \text{把 } a = \frac{1}{2} \times 10^5 \text{ Pa 代入得 } K_p = 3.56 \times 10^4 \text{ Pa}$$

②计算出转化率为 40%后，把三段式中第三行的 n 全部换成分压，直接计算 K_p，如下：

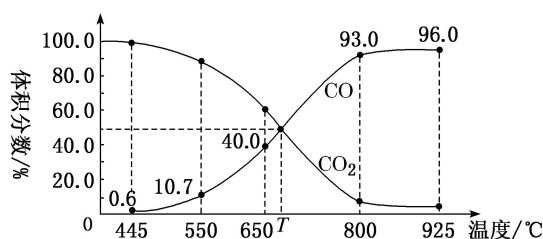


$$\text{平 } 0.6 \times \frac{1}{2} \times 10^5 \quad 0.6 \times \frac{1}{2} \times 10^5 \quad 0.4 \times \frac{1}{2} \times 10^5 \quad 0.8 \times \frac{1}{2} \times 10^5$$

$$\text{得出 } K_p = 3.56 \times 10^4 \text{ Pa}$$

三. 小试牛刀

1.一定量的 CO₂ 与足量的碳在体积可变的恒压密闭容器中反应：C(s) + CO₂(g) ⇌ 2CO(g)。平衡时，体系中气体体积分数与温度的关系如图所示：



已知：气体分压($p_{\text{分}}$) = 气体总压($p_{\text{总}}$) × 体积分数。

下列说法正确的是()

- A. 550 °C时，若充入惰性气体， $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均减小，平衡不移动
- B. 650 °C时，反应达平衡后 CO₂ 的转化率为 25.0%
- C. T °C时，若充入等体积的 CO₂ 和 CO，平衡向逆反应方向移动
- D. 925 °C时，用平衡分压代替平衡浓度表示的化学平衡常数 $K_p = 24.0 p_{\text{总}}$

【解析】选 B 550 °C时，若充入惰性气体， $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均减小，由于保持了压强不变，相当于扩大了

体积，平衡正向移动，A 项错误。根据图示可知，在 650 °C 时，CO 的体积分数为 40.0%，根据反应方程式： $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$ ，设开始加入 1 mol CO_2 ，反应掉了 x mol CO_2 ，则有



始态/mol 1 0

变化/mol x $2x$

平衡/mol $1 - x$ $2x$

因此有 $\frac{2x}{1 - x + 2x} \times 100\% = 40.0\%$ ，解得 $x = 0.25$ ，则 CO_2 的平衡转化率为 $\frac{0.25 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 25.0\%$ ，B 项

正确。由题图可知， T °C 时，CO 与 CO_2 的体积分数相等，在等压下充入等体积的 CO 和 CO_2 ，对原

平衡无影响，平衡不移动，C 项错误。925 °C 时，CO 的体积分数为 96.0%，故 $K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} = \frac{(96.0\%p_{\text{总}})^2}{4.0\%p_{\text{总}}}$

$= 23.04p_{\text{总}}$ ，D 项错误。

2. 汽车尾气是造成雾霾天气的重要原因之一，尾气中的主要污染物为 C_xH_y 、NO、CO、 SO_2 及固体颗粒物等。活性炭可用于处理汽车尾气中的 NO，在 1 L 恒容密闭容器中加入 0.100 0 mol NO 和 2.030 mol 固体活性炭，生成 A、B 两种气体，在不同温度下测得平衡体系中各物质的物质的量以及容器内压强如下表：

	活性炭/mol	NO/mol	A/mol	B/mol	p/MPa
200 °C	2.000	0.040 0	0.030 0	0.030 0	3.93
335 °C	2.005	0.050 0	0.025 0	0.025 0	p

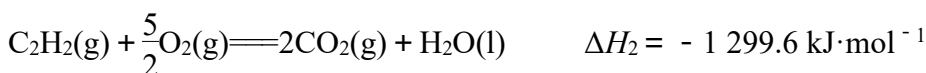
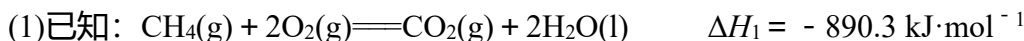
根据上表数据，写出容器中发生反应的化学方程式：_____，判断 p _____ (填“>”“<”或“=”) 3.93 MPa。计算反应体系在 200 °C 时的平衡常数 $K_p =$ _____ (用平衡分压代替平衡浓度计算，分压 = 总压 × 体积分数)。

【答案】 $\text{C} + 2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2$ $>$ $\frac{9}{16}$

【解析】1 L 恒容密闭容器中加入 0.100 0 mol NO 和 2.030 mol 固体活性炭，生成 A、B 两种气体，从不同温度下测得平衡体系中各物质的物质的量以及容器内压强数据可以看出：
知之者不如好之者，好之者不如乐之者，欢迎关注微信公众号：乐之化学

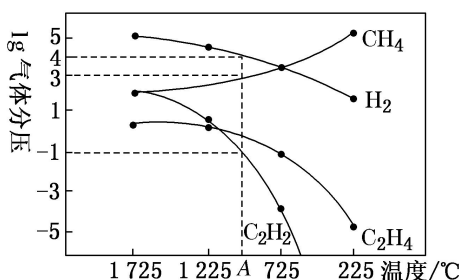
$\Delta n(\text{C}) : \Delta n(\text{NO}) : \Delta n(\text{A}) : \Delta n(\text{B}) = 1 : 2 : 1 : 1$, 所以可以推断出生成的 A、B 两种气体分别为 N_2 和 CO_2 , 反应的化学方程式为 $\text{C} + 2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 。该反应的平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{NO})}$, 容器的体积为 1 L, 平衡分压之比等于平衡浓度之比, 带入表中数据计算得 $K_p = \frac{9}{16}$ 。

3. 甲烷在日常生活及有机合成中用途广泛, 某研究小组研究甲烷在高温下气相裂解反应的原理及其应用。



则甲烷气相裂解反应: $2\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ _____。

(2) 该研究小组在研究过程中得出当甲烷分解时, 几种气体平衡时分压(Pa)与温度($^{\circ}\text{C}$)的关系如图所示。



① T_1 $^{\circ}\text{C}$ 时, 向 2 L 恒容密闭容器中充入 0.3 mol CH_4 只发生反应 $2\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, 达到平衡时, 测得 $c(\text{C}_2\text{H}_4) = c(\text{CH}_4)$ 。该反应达到平衡时, CH_4 的转化率为_____。

② 对上述平衡状态, 若改变温度至 T_2 $^{\circ}\text{C}$, 经 10 s 后再次达到平衡, $c(\text{CH}_4) = 2c(\text{C}_2\text{H}_4)$, 则 10 s 内 C_2H_4 的平均反应速率 $v(\text{C}_2\text{H}_4) =$ _____, 上述变化过程中 T_1 _____ (填“>”或“<”) T_2 , 判断理由是_____。

(3) 若容器中发生反应 $2\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, 列式计算该反应在图中 A 点温度时的平衡常数 $K =$ _____ (用平衡分压代替平衡浓度); 若只改变一个反应条件使该反应的平衡常数 K 值变大, 则该条件是_____ (填字母)。

A. 可能减小了 C_2H_2 的浓度

B. 一定是升高了温度

C. 可能增大了反应体系的压强

D. 可能使用了催化剂

【解析】(1)将三个已知的热化学方程式依次编号为①②③，根据盖斯定律，由①×2 - ② - ③× $\frac{3}{2}$ 可得

热化学方程式 $2\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +376.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)①设达到平衡时，甲烷转化了 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据“三段式”法进行计算：



起始/(mol·L⁻¹) 0.15 0 0

转化/(mol·L⁻¹) x $0.5x$ x

平衡/(mol·L⁻¹) $0.15 - x$ $0.5x$ x

则有 $0.15 - x = 0.5x$ ，解得 $x = 0.1$ ，故 CH₄ 的转化率为 $\frac{0.1}{0.15} \times 100\% \approx 66.7\%$ 。②由图像判断出该反应为吸

热反应，因重新达到平衡后甲烷的浓度增大，故反应逆向移动，则 $T_1 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow T_2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 为降温过程，即 $T_1 >$

T_2 。结合①的计算结果，设重新达到平衡时，甲烷的浓度变化了 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据“三段式”法进行计算：



起始/(mol·L⁻¹) 0.05 0.05 0.1

转化/(mol·L⁻¹) y $0.5y$ y

平衡/(mol·L⁻¹) $0.05 + y$ $0.05 - 0.5y$ $0.1 - y$

则有 $0.05 + y = 2 \times (0.05 - 0.5y)$ ，解得 $y = 0.025$ 。则 $v(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{0.5 \times 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ s}} = 0.00125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3)由题图中数据可知，平衡时各物质分压如下：



1×10^3 1×10^{-1} 1×10^4

平衡常数 $K = \frac{1 \times 10^4 \times 3 \times 1 \times 10^{-1}}{1 \times 10^3 \times 2} = 1 \times 10^5$ 。平衡常数只与温度有关，由题给图像可知该反应为吸热反

应，则升高温度可使化学平衡常数增大。

【答案】(1) + 376.4 kJ·mol⁻¹

(2)①66.7% ②0.001 25 mol·L⁻¹·s⁻¹ > 从题给图像判断出该反应为吸热反应, 对比 T₁ °C和 T₂ °C 两种平衡状态, 由 T₁ °C到 T₂ °C, CH₄ 浓度增大, 说明平衡逆向移动, 则 T₁ > T₂

(3)1×10⁵ B

4.(2019 届四川省成都经济技术开发区实验中学学校高三上学期入学考试)无色气体 N₂O₄ 是一种强氧化剂, 为重要的火箭推进剂之一。

N₂O₄ 与 NO₂ 转换的热化学方程式为 N₂O₄(g) ⇌ 2NO₂(g) ΔH = + 24.4 kJ/mol。

(1)将一定量 N₂O₄ 投入固定容积的真空容器中, 下述现象能说明反应达到平衡的是 _____。

a. v_正(N₂O₄) = 2v_逆(NO₂) b. 体系颜色不变

c. 气体平均相对分子质量不变 d. 气体密度不变

达到平衡后, 保持体积不变升高温度, 再次到达平衡时, 混合气体颜色 _____(填“变深”“变浅”或“不变”), 判断理由_____。

(2)平衡常数 K 可用反应体系中气体物质分压表示, 即 K 表达式中用平衡分压代替平衡浓度, 分压 = 总压×物质的量分数[例如: p(NO₂) = p_总×x(NO₂)]。写出上述反应平衡常数 K_p 表达式

_____ (用 p_总、各气体物质的量分数 x 表示); 影响 K_p 的因素_____。

(3)上述反应中, 正反应速率 v_正 = k_正·p(N₂O₄), 逆反应速率 v_逆 = k_逆·p²(NO₂), 其中 k_正、k_逆 为速率常数, 则 K_p 为_____ (以 k_正、k_逆 表示)。若将一定量 N₂O₄ 投入真空容器中恒温恒压分解(温度 298 K、压强 100 kPa), 已知该条件下 k_正 = 4.8×10⁴ s⁻¹, 当 N₂O₄ 分解 10% 时, v_正 = _____ kPa·s⁻¹。

(4)真空密闭容器中放入一定量 N₂O₄, 维持总压强 p₀ 恒定, 在温度为 T 时, 平衡时 N₂O₄ 分解百分率为 α。保持温度不变, 向密闭容器中充入等量 N₂O₄, 维持总压强在 2p₀ 条件下分解, 则 N₂O₄ 的平衡分解率的表达式为_____。

【答案】bc 变深正反应是吸热反应, 其他条件不变, 温度升高平衡正向移动, c(NO₂) 增加, 颜色加深

$$\frac{p_{\text{总}} \times x^2(\text{NO}_2)}{x(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{K_{\text{正}}}{\text{温度} K_{\text{逆}}} = 3.9 \times 10^6 \sqrt{\frac{a^2}{2-a^2}}$$

【解析】(2)由题目信息可知，用某组分(B)的平衡压强(P_B)表示平衡常数为：生成物分压的系数次幂

$$\text{乘积与反应物分压系数次幂乘积的比，} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \text{ 的平衡常数 } K_p = \frac{[p_{\text{总}} \times x(\text{NO}_2)]^2}{p_{\text{总}} \times x(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{p_{\text{总}} \times x^2(\text{NO}_2)}{x(\text{N}_2\text{O}_4)},$$

平衡常数只受温度影响，温度不变，平衡常数不变；

$$(3) \text{平衡时正逆速率相等，由 } v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4), v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot p^2(\text{NO}_2), \text{ 联立可得 } K_p = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}},$$

当 N_2O_4 分解 10% 时，设投入的 N_2O_4 为 1mol，转化的 N_2O_4 为 0.1mol，则：

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 物质的量增大 Δn

1 2-1=1

0.1mol 0.1mol

$$\text{故此时 } p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1\text{mol} - 0.1\text{mol}}{1\text{mol} + 0.1\text{mol}} \times 100\text{kPa} = \frac{9}{11} \times 100\text{kPa}, \text{ 则 } v_{\text{正}} = 4.8 \times 10^4 \text{s}^{-1} \times \frac{9}{11} \times 100\text{kPa} = 3.9 \times 10^6 \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1};$$

(4)在温度为 T 时，平衡时 N_2O_4 分解百分率为 a，设投入的 N_2O_4 为 1mol，转化的 N_2O_4 为 amol，则：

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

起始量(mol): 1 0

变化量(mol): a 2a

平衡量(mol): 1-a 2a

$$\text{故 } x(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1-a}{1+a}, x(\text{NO}_2) = \frac{2a}{1+a}, \text{ 则平衡常数 } K_p = \frac{[p_{\text{总}} \times x(\text{NO}_2)]^2}{p_{\text{总}} \times x(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{p_{\text{总}} \times x^2(\text{NO}_2)}{x(\text{N}_2\text{O}_4)} = p_0 \times \frac{(\frac{2a}{1+a})^2}{\frac{1-a}{1+a}}, \text{ 保持温度}$$

$$\text{不变，平衡常数不变，令 } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ 的平衡分解率为 } y, \text{ 则: } p_0 \times \frac{(\frac{2a}{1+a})^2}{\frac{1-a}{1+a}} = 2p_0 \times \frac{(\frac{2y}{1+y})^2}{\frac{1-y}{1+y}}, \text{ 解得 } y = \sqrt{\frac{a^2}{2-a^2}}.$$