

化学平衡常数的计算与应用

江苏省昆山市第一中学

(215300) 谢静艳

化学平衡常数是近年来高考新增考点,高考对化学平衡常数的考查主要包括化学平衡常数表达式的书写,化学平衡常数的应用和平衡常数的计算等方面.以下从近几年高考化学试题中选择数例来说明高考对平衡常数的考查范围和题型特点.

一、平衡常数的计算

化学平衡状态是可逆反应发生后的必然结果,逆反应的存在使反应物不能完全转化为生成物.从微观的角度分析,这一点也是很容易理解的,化学反应的微观本质是分子不断运动导致相互碰撞,其中能量较高的活化分子发生有效碰撞,转变为生成物分子,生成物的分子也在不断运动,也存在能量超出逆反应活化能的活化分子,所以部分生成物又重新转变为反应物.因此,可逆反应发生后正、逆反应最终都只能进行到一定程度达到化学平衡状态,此时正逆反应速率相等,反应混合物中各组分的浓度不再改变,其浓度(连同化学计量数的方次)乘积的比值也就是一个常数.以反应 $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$ 为例, $K = \frac{c(C)^p c(D)^q}{c(A)^m c(B)^n}$. K 值的大小是反应进行程度的量度, K 越大,生成物浓度越大,剩余反应物浓度越小,即反应物的转化率越高,反应进行的程度越高.在一定条件下,不同反应的 K 值不同,其大小取决于反应物的本性.同一反应的 K 值随温度的改变而变化,但不受浓度变化的影响.

1. 由平衡浓度计算平衡常数

已知平衡浓度计算平衡常数,将平衡浓度代入平衡常数表达式即可求出 K 值.但试题往往不直接给出平衡浓度,而是以图像的形式呈现,此时对图像的识别与分析就成了解题的关键.

例1 (2012年新课程理综卷)光气(COCl_2)在塑料、制革、制药等工业中有许多用途,工业上采用高温下 CO 与 Cl_2 在活性炭催化下合成.

(4) COCl_2 的分解反应为 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, $\Delta H = +108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 反应体系达到平衡后,各物质的浓度在不同条件下的变化状况如下图所示(第10 min到14 min的 COCl_2 浓度变化曲线未示出):

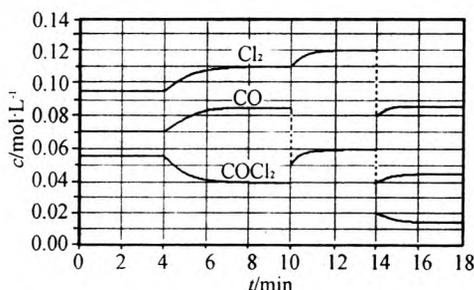


图1

①计算反应在第8 min时的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$;

②比较第2 min 反应温度 $T(2)$ 与第8 min 反应温度 $T(8)$ 的高低: $T(2) \underline{\hspace{1cm}} T(8)$ (填“<”、“>”或“=”);

③若12 min 时反应于温度 $T(8)$ 下重新达到平衡,则此时 $c(\text{COCl}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

解析 图像题的求解首先要明确研究对象,横坐标、纵坐标的涵义,特别关注图线的起点、终点和拐点,进而从图线的走向、斜率探究图像所表达的规律,提取解题的有用信息.此题的研究对象是光气的分解,图像是“反应体系达平衡后,各物质的浓度在不同条件下的变化状况”,乍看显的很凌乱,但仔细分析可知这是一张“四拼图”.0~4分钟,浓度不变,反应一直处于平衡状态;4~10分钟,温度改变,平衡正向移动,并重新达到平衡;10~14分钟,由于 $c(\text{CO})$ 降低,平衡正向移动并达到新平衡;14~18分钟,由于 $c(\text{Cl}_2)$ 和 $c(\text{CO})$ 同时降低,平衡正向移动并再次达到平衡.①明确题意后可知第8分钟时各浓度不再改变,体系处于平衡状态 $c(\text{Cl}_2) = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}) = 0.085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{COCl}_2) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,代入平衡常数表达式 $K = \frac{c(\text{Cl}_2)c(\text{CO})}{c(\text{COCl}_2)}$,可得 $K = 0.234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.②根据图像, $T(8)$ 时与原平衡相比, $c(\text{Cl}_2)$ 、 $c(\text{CO})$ 增大, $c(\text{COCl}_2)$ 减小,所以平衡正向移动.依题意 $\Delta H = +108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,即光气的分解是吸热反应,升高温度时平衡向吸热反应方向移动,由此得出 $T(2) < T(8)$.③由于第12分钟时,反应在 $T(8)$ 下重新达到平衡,其平衡常数等于0.234,所以 $K = \frac{0.12 \times 0.06}{c(\text{COCl}_2)} = 0.234$,可解得 $c(\text{COCl}_2) = 0.031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. 由起始浓度和转化率计算平衡常数

如果已知起始浓度和转化率,则通常采用“三段法”先求出平衡浓度,再计算 K 值.

其解题模式是: $mA(\text{g}) + nB(\text{g}) \rightleftharpoons pC(\text{g}) + qD(\text{g})$

起始量	a	b	0	0
变化量	mx	nx	px	qx
平衡量	$a - mx$	$b - nx$	px	qx

对于反应物: $n(\text{平}) = n(\text{始}) - n(\text{变})$

对于生成物: $n(\text{平}) = n(\text{始}) + n(\text{变})$

基本步骤是:①确定反应物或生成物的起始加入量.②确定反应过程的变化量.③确定平衡量(文中的量可以是物质的量、浓度或气体体积).④代入平衡常数表达式求出 K 值.

例2 (2009年广东化学卷)甲酸甲酯水解方程式为: $\text{HCOOCH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$, $\Delta H > 0$ 某小组通过实验研究该反应(反应过程中体积变化忽略不计).反应体系中各组分的起始量如下表:

组分	HCOOCH_3	H_2O	HCOOH	CH_3OH
物质的量/mol	1.00	1.99	0.01	0.52

甲酸甲酯转化率在温度 T_1 下随反应时间 (t) 的变化如图 2:

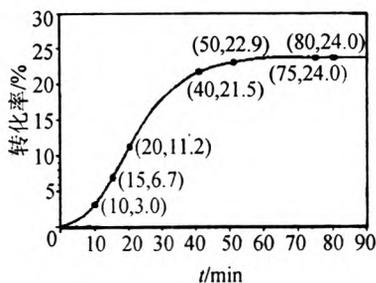


图 2

(1)、(2)略

(3)上述反应的平衡常数表达式为:

$$K = \frac{c(\text{HCOOH})c(\text{CH}_3\text{OH})}{c(\text{HCOOCH}_3)c(\text{H}_2\text{O})}$$

则该反应在温度 T_1 下的 K 值为_____。

解析 表中给出起始量,由图像可查得 T_1 温度下 75 min 时达平衡, HCOOCH_3 的转化率为 24%,由三段式法得:



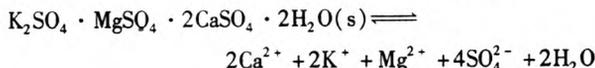
起始量	1.00	1.99	0.01	0.52
变化量	0.24	0.24	0.24	0.24
平衡量	0.76	1.75	0.25	0.76

$$K = \frac{0.25 \times 0.76}{0.76 \times 1.75} = \frac{1}{7}$$

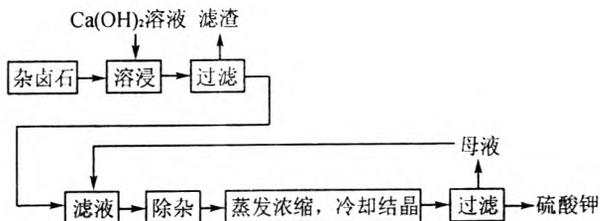
3. 由溶度积计算平衡常数

在有难溶物参加或生成的可逆反应达到平衡状态后,既存在着该反应的化学平衡(用 K 量度),又存在着难溶物的沉淀溶解平衡(用 K_{sp} 量度),在这一多重平衡体系中,相关离子的浓度为一定值,既满足化学平衡,又满足沉淀溶解平衡,由此可根据溶度积求反应的平衡常数。

例 3 (2012 年广东理综卷)难溶性杂卤石 ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 属于“呆矿”,在水中存在如下平衡



为能充分利用钾资源,用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液溶浸杂卤石制备硫酸钾,工艺流程如下:



(1)滤渣主要成分有_____和_____以及未溶杂卤石。

(2)用化学平衡移动原理解释 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液能溶解杂卤石浸出 K^+ 的原因:_____。

(3)、(4)略

(5)有人以可溶性碳酸盐为溶浸剂,则溶浸过程中会发生: $\text{CaSO}_4(s) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(s) + \text{SO}_4^{2-}$

已知 298 K 时, $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 2.80 \times 10^{-9}$, $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 4.90 \times 10^{-5}$,求此温度下该反应的平衡常数 K (计算结果保留三位有效数字)。

解析 前两问涉及平衡移动问题,(1)向杂卤石中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, Mg^{2+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, Ca^{2+} 浓度增大,导致 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子积大于 CaSO_4 的溶度积,又生成 CaSO_4 沉淀,故滤渣中有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 及未溶的杂卤石。(2)由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 沉淀的析出,降低了 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的浓度,使杂卤石的溶解平衡正向移动, K^+ 进一步溶出。

(5)因为 CaSO_4 和 CaCO_3 呈固态,所以 $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})}$,根据 K_{sp} 的定义可知:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})}, c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{Ca}^{2+})}$$

因为在多重平衡中同一物质的浓度是唯一的,所以 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$

$$\frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{K_{sp}(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.90 \times 10^{-5}}{2.80 \times 10^{-9}} = 1.75 \times 10^4$$

二、平衡常数的应用

在例 3 中 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 1.75 \times 10^4$,其数值表明平衡时

$c(\text{SO}_4^{2-})$ 是 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 的 1.75 万倍,绝大多数 CaSO_4 已转化为 CaCO_3 沉淀,用可溶性碳酸盐做溶浸剂使 Ca^{2+} 沉淀出是可行的,在实际生产中,应用 K 值做出判断的实例很多,平衡常数 K 有着广泛的用途。

1. 判断反应的热效应

例 4 (2012 年海南化学卷)已知 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 反应的平衡常数和温度的关系如下:

温度/°C	700	800	830	1000	1200
平衡常数	1.7	1.1	1.0	0.6	0.4

回答下列问题:

(1)该反应的平衡常数表达式 $K =$ _____, ΔH _____ 0 (填“<”“>”“=”);

(2)、(3)略

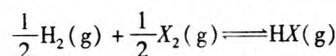
(4)1200°C 时反应 $\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ 的平衡常数的值为_____。

解析 (1)该反应的平衡常数表达式为 $K = \frac{c(\text{C})c(\text{D})}{c(\text{A})c(\text{B})}$,从

表中 K 值的变化来看,温度越高, K 值越小,说明温度升高,平衡逆向移动,故该反应为放热反应, $\Delta H < 0$ 。(4)已知正逆反应的平衡常数互为倒数,所以 1200°C 时正反应的 $K = 0.4$,则其逆反应的平衡常数 $K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{0.4} = 2.5$

2. 由已知反应的平衡常数求逆反应的平衡常数及转化率
根据正逆反应的平衡常数的关系,可求得未知的平衡常数。例 4 中的第 4 小问就是一例,现再举一例。

例 5 (2009 年宁夏/海南卷)在一定温度下,反应

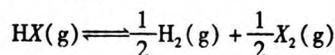


的平衡常数为10.若将1.0 mol的HX(g)通入体积为1.0 L的密闭容器中,在该温度时,HX(g)的最大转化率接近于

- A. 5% B. 17% C. 25% D. 33%

解析 已知反应的 $K = 10$, 则其逆反应的 $K' = \frac{1}{10}$, 设

1.0 mol HX(g)有 a mol 分解



起始量	1	0	0
变化量	a	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$
平衡量	$1-a$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$

$$\text{由 } K = \frac{\left(\frac{a}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{a}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{1-a} = \frac{1}{10},$$

解得 $a = \frac{1}{6} = 17\%$, 选 B

3. 比较反应进行的程度

平衡常数是平衡时生成物浓度积与反应物浓度积的比值, 一般来讲 K 值越大, 表示反应进行的程度越大, 但相互比较时, 还需考虑浓度的方次. 只有相同类型的反应才能直接用 K 值的大小比较反应的程度.

例5 (2011年北京理综卷)在温度 t_1 和 t_2 下 $\text{X}_2(\text{g})$ 和 H_2

反应生成 HX 的平衡常数如下表

	$K(t_1)$	$K(t_2)$
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HF}$	1.8×10^{36}	1.9×10^{32}
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$	9.7×10^{12}	4.2×10^{11}
$\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$	5.6×10^7	9.3×10^6
$\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	43	34

(1) ~ (5) 略

(6) 仅依据 K 的变化, 可以推断出: 随卤素原子核电荷数的增加, ____ (选填字母)

- a. 在相同条件下, 平衡时 X_2 的转化率逐渐降低
 b. X_2 与 H_2 反应的剧烈程度逐渐减弱
 c. HX 的还原性逐渐减弱
 d. HX 的稳定性逐渐减弱

解析 根据 $K(t_1)$ 或 $K(t_2)$ 可以看出卤素单质与 H_2 反应, 随卤素原子核电荷数的增加 K 值逐渐变小, 说明反应进行的程度越小, 平衡时 X_2 的转化率降低, 选 a; K 值的大小与反应的剧烈与否、达到平衡所需时间无关, b 错; HX 的还原性应逐渐增强, c 错; 把题设的反应倒过来即 HX 的分解, 其 $K' = \frac{1}{K}$, 故 K' 应逐渐增大, 分解反应程度依次增大, 即 HX 的稳定性逐渐减弱, d 对. 答案为 a、d.

“等效平衡”——想说爱你不容易

江苏省南通市第二中学

(226002) 陆正红

“等效平衡”是中学化学的重点和难点, 也是考试的热点, 一直备受命题老师的青睐. 统计江苏近5年的高考, 有2次考到了“等效平衡”. “等效平衡问题”实质是指利用等效平衡(同一平衡或相似平衡)来进行有关问题的分析、判断和有关量的计算. “等效平衡”在解决化学平衡类的题目中一直发挥着重要的作用. 下面本人结合自己的教学谈谈我的理解与思考.

第一个方面:

“等效平衡”理论依据: 化学平衡的建立与过程无关, 只与始末状态有关. (如: ①无论反应从正反应方向开始, 还是从逆反应方向开始; ②投料是一次还是分成几次; ③反应容器体积经过扩大-缩小或缩小-扩大的过程.) 只要起始浓度相当, 就能建立“等效平衡”.

第二个方面:

“等效平衡问题”解题一般思路: 首先, 理解等效平衡概念. 等效平衡是指在一定条件(恒温恒容或恒温恒压)下, 只是起始加入情况不同的同一可逆反应达到平衡后, 任何相同组分的体积分数或物质的量分数均相等的平衡. 其次, 掌握等效平衡的几种情况. 在等效平衡中, 有一类特殊的平衡, 不仅任何相同组分的含量(体积分数、物质的量分数)均相同, 而且相同组分

的物质的量均相同, 这类等效平衡又互称为“同一平衡”. “同一平衡”是等效平衡的特例. 另外, 在恒温、恒容条件或恒温、恒压下满足一定条件可以建立等效平衡. 第三, 判断是否建立等效平衡. 判断是否建立等效平衡, 根据不同特点的反应和外部条件, 有以下几种情况:

(1) 恒温恒容下, 改变起始时加入物质的物质的量, 对于反应前后气体分子数不变的可逆反应, 通过化学计量数计算, 把投料量换算成与原投料量同一侧物质的物质的量, 只要物质的量的比值与原平衡相同, 两平衡就是等效平衡. 此时, 各配料量不同, 只导致其各组分的浓度、反应速率、平衡压强等分别不同于原平衡, 而各组分的百分含量相同.

(2) 恒温恒容下, 改变起始时加入物质的物质的量, 对于反应前后气体分子数不等的可逆反应, 通过化学计量数计算, 把投料量换算成与原投料量同一侧物质的物质的量, 若保持其数值相等, 则两平衡是等效平衡. 此时, 各组分的浓度、反应速率、平衡压强等分别与原平衡相同, 亦称同一平衡.

(3) 恒温恒压下, 改变起始时加入物质的物质的量, 不论反应前后气体分子数是否发生变化, 根据化学方程式的化学计量数换算成同一侧物质的物质的量, 只要物质的量的比值与原平