

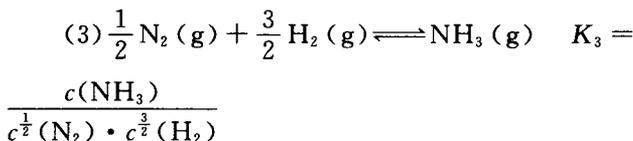
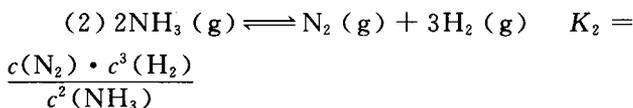
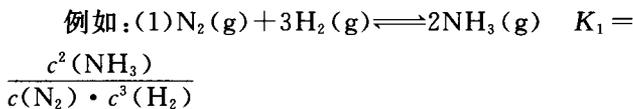
透析高考中化学平衡常数的六大考点

■宁夏

李晓峰

化学平衡常数是近几年实行新课标中常考的知识，可以说几乎每年都考，因为同学们通过化学平衡常数的学习，对其理解掌握的情况将直接影响到后面所学的电离平衡常数、水解平衡常数、溶度积常数等。从实行新课标的各省高考试题来综合分析，化学平衡常数这一知识点主要从以下六个方面进行考查。

也将会改变。



同一温度下， $K_1 = \frac{1}{K_2}$ ， $K_3 = K_1^{\frac{1}{2}}$ 。即 K_1 、 K_2 、 K_3 的数值都固定但相互之间并不相等。

一、考查化学平衡常数的定义及应用时的注意事项

定义：化学平衡常数是在一定温度下，可逆反应无论从正反应开始，还是从逆反应开始，也无论反应物起始浓度是大还是小，最后都能达到平衡，这时各生成物浓度幂的乘积与各反应物浓度幂的乘积所得的比值是个常数，用 K 表示。例如： $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ ， $K = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$ (式中浓度均为平衡浓度)。

(5) 对于分步反应的化学平衡常数与总反应化学平衡常数之间的关系：如果分步反应相加，则常数是相乘的关系；如果分步反应相减，则常数是相除的关系。

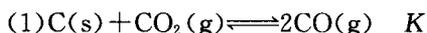
应用时的注意事项：

(1) 化学平衡常数 K 只适用于达到平衡状态的可逆反应，非平衡状态不适用。

(2) 化学平衡常数只与温度有关，对于一个具体的可逆反应就对应一个具体的常数值。不随浓度或压强的改变而改变，也不受催化剂的影响。

(3) 反应物或生成物中若有固体或纯液体存在时，其浓度可看作“1”，因而不用代入公式。稀溶液中进行的反应，如有水参加反应，由于水的物质的量浓度为一常数 ($55.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，因平衡常数已归并，书写时不必写出。非水溶液中进行的反应，若有水参加或生成，则应体现在表达式中。

例1 已知在一定温度下：

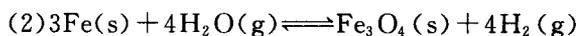
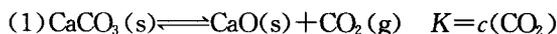


则 K 、 K_1 、 K_2 之间的关系是_____。

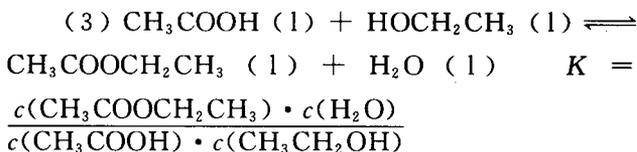
解析：本题可用反应方程“加法”来求解， $\text{反应}(1) = \text{反应}(2) - \text{反应}(3)$ ，所以 $K = \frac{K_1}{K_2}$ 。

中学生数理化 · 高二高三使用

例如：



$$K = \frac{c^4(\text{H}_2)}{c^4(\text{H}_2\text{O})}$$

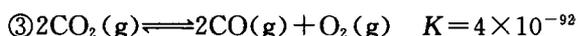
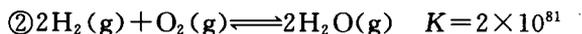
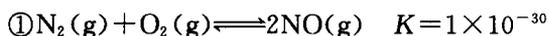


(4) 化学平衡常数 K 的表达式与可逆反应的方程式书写形式有关。化学平衡常数是指某一具体反应的平衡常数，若反应方向改变，则平衡常数改变，对于同一可逆反应，正反应的平衡常数等于逆反应的平衡常数的倒数，即： $K_{\text{正}} = \frac{1}{K_{\text{逆}}}$ ；表达式与化学计量数一一对应，若化学方程式中各物质的化学计量数等倍扩大或缩小，尽管是同一反应，化学平衡常数

二、考查化学反应进行的程度

K 值越大，表示反应进行的程度越大，一般认为 $K > 10^5$ ，反应可以进行得比较完全； $K < 10^{-5}$ ，则认为这个反应很难进行。而 K 在 10^{-5} 与 10^5 之间的反应被认为是典型的可逆反应。平衡常数的数值大小可以判断反应进行的程度，估计反应的可能性。因为平衡状态是反应进行的最大限度。如 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) \quad K = 1 \times 10^{-30}$ (298K)，这意味着 298 K 时， N_2 和 O_2 基本上没有进行反应，反之 NO 分解的逆反应在该温度下将几乎完全进行，平衡时 NO 实际上全部分解为 N_2 和 O_2 。特别指出：(1) K 值大小只能预示某可逆反应向某方向进行的最大限度，但不能预示反应达到平衡所需要的时间。如 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ，在 298 K 时 K 很大，但由于速度太慢，常温时，几乎不发生反应。(2) 平衡常数数值极小的反应，说明正反应在该条件下不可能进行，如 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} \quad K = 10^{-30}$ (298K)，所以常温下用此反应固定氮气是不可能的。

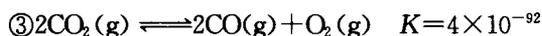
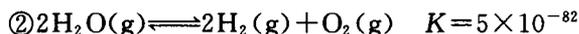
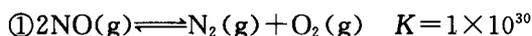
例2 298 K 时，各反应的平衡常数如下：



则常温下, NO、H₂O、CO₂ 这三种化合物分解放氧的倾向最大的是()。

A. ① B. ② C. ③ D. 无法判断

解析:要判断 NO、H₂O、CO₂ 这三种化合物分解放氧的倾向,则必须求出各个分解放氧反应的平衡常数,然后比较其大小。由计算可知:



平衡常数越大,表示反应进行得越彻底,因此反应①即 NO 分解放氧的倾向最大。

三、考查判断可逆反应是否达到平衡状态

化学平衡常数值的大小是可逆反应进行程度的标志,它能够表示出可逆反应进行的完全程度。用平衡常数的值作标准,判断正在进行的可逆反应是否平衡及不平衡时向何方进行建立平衡。如对于可逆反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$, 在一定温度的任意时刻、任意状态下,反应物与生成物的浓度有如下关系: $Q_c = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$, Q_c 叫该反应的浓度熵。若 $Q_c > K$, 反应向逆向进行;若 $Q_c = K$, 反应处于平衡状态;若 $Q_c < K$, 反应向正向进行。由此可见,只要知道一定温度下,某一反应的平衡常数,并且知道反应物及产物的浓度,就能判断该反应是平衡状态还是向某一方向进行。

例 3 在常温下,已知反应 $\text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K = 0.0059$, 当 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的浓度相等时,试判断此时反应是否达到平衡状态。

解析: $Q_c = \frac{c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O})} = 1 > K$, 所以此反应未达到平衡状态,反应向逆反应方向进行。

四、考查判断反应的热效应

利用 K 值可判断反应的热效应。在其他条件不变时,若正反应是吸热反应,由于升高(或降低)温度时平衡向正(或逆)反应方向移动, K 值增大(或减小);若正反应是放热反应,由于升高(或降低)温度时平衡向逆(或正)反应方向移动, K 值减小(或增加)。所以温度升高时平衡常数可能增大,也可能减小,但不会不变。

例 4 现有反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 正反应为放热反应。在 850°C 时, $K = 1$ 。

(1)若升高温度到 950°C , 达到平衡时 K 1

(填“大于”“小于”或“等于”)。

(2) 850°C 时,若向一容积可变的密闭容器中同时充入 1.0 mol CO 、 $3.0 \text{ mol H}_2\text{O}$ 、 1.0 mol CO_2 和 $x \text{ mol H}_2$, 则:当 $x = 5.0$ 时,上述反应向 (填“正反应”或“逆反应”)方向进行。若要使上述反应开始向正反应方向进行,则 x 应满足的条件是 。

解析:化学平衡常数不随浓度或压强的改变而改变,只随温度的改变而改变。

(1)对于 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 正反应为放热反应,升高温度平衡逆向移动,生成物的浓度减小,反应物的浓度增大,根据平衡常数的计算公式可知, K 变小,即小于 1。

(2) $K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$, 在一容积可变的密闭容器中同时充入 1.0 mol CO 、 $3.0 \text{ mol H}_2\text{O}$ 、 1.0 mol CO_2 和 $x \text{ mol H}_2$, 当 $x = 5.0$ 时,则有: $K = \frac{5 \times 1}{3 \times 1} > 1$, 此时生成的浓度偏大,而在同一温度下平衡常数保持不变,则必然随着反应的进行,生成物的浓度降低,平衡逆向移动。若要使平衡正向移动,则 $K = \frac{x \times 1}{3 \times 1} < 1$, 即 $x < 3$ 时,可使平衡正向移动。

五、考查计算平衡浓度和反应物的转化率

在一定条件下,某可逆反应的 K 值越大,说明平衡体系中生成物所占的比例越大,它的正反应进行的程度越大,即该反应进行得越完全,反应物转化率越大;反之,就越不完全,转化率就越小。依据起始浓度(或平衡浓度)和平衡常数可以计算平衡浓度(或起始浓度),从而计算反应物的转化率。对于反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, 反应物 A 的转化率可以表示为: $\alpha(\text{A}) = \frac{\text{A 的初始浓度} - \text{A 的平衡浓度}}{\text{A 的初始浓度}} \times 100\% = \frac{c_0(\text{A}) - c(\text{A})}{c_0(\text{A})} \times 100\%$

$100\% = \frac{\text{反应物转化的物质的量(或浓度、体积)}}{\text{反应物起始的物质的量(或浓度、体积)}} \times 100\%$ 。

例 5 可逆反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在密闭容器中建立了平衡。当温度为 749 K 时, $K = \frac{9}{4}$ 。问:

(1)当 CO 和 H_2O 的起始浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CO 的转化率为 。

(2)当 CO 的起始浓度仍为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O 的起始浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CO 的转化率为 。

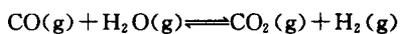
解析:(1)设 CO 转化量为 x 。

	$\text{CO}(\text{g})$	$+\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+\text{H}_2(\text{g})$
起始 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2	2		0	0
转化 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	x	x		x	x
平衡 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$2-x$	$2-x$		x	x

$K = \frac{x^2}{2-x^2} = \frac{9}{4}$, 解得: $x = 1.2$ 。CO 的转化率为

$$\frac{1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 60\%$$

(2) 设 CO 转化量为 y 。



起始(mol · L ⁻¹)	2	6	0	0
转化(mol · L ⁻¹)	y	y	y	y
平衡(mol · L ⁻¹)	$2-y$	$6-y$	y	y

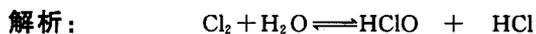
$K = \frac{y^2}{(2-y)(6-y)} = \frac{9}{4}$, 解得: $y = 1.7$ 。CO 的

$$\text{转化率为} \frac{1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 85\%$$

六、考查计算某一可逆反应的平衡常数

一般可利用三段式法求解,三段式法是依据化学方程式列出各物质的起始量、变化量和平衡量,然后根据已知条件建立代数等式而进行解题的一种方法,可以说这是解答化学平衡计算题的一种“万能方法”,只要已知起始量和转化率就可用平衡模式法解题。对于反应前后气体体积变化的反应,如果已知反应前气体的总物质的量与反应后气体的总物质的量的差值,也可用差量法解题。

例 6 氯气在 298 K、100 kPa 时,在 1 L 水中可溶解 0.09 mol,实验测得溶于水的 Cl₂ 约有 $\frac{1}{3}$ 与水反应,请估算该反应的平衡常数。(列式计算)



起始/mol · L ⁻¹	0.09	0	0
变化/mol · L ⁻¹	0.03	0.03	0.03
平衡/mol · L ⁻¹	0.06	0.03	0.03

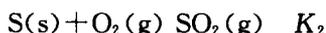
$$K = \frac{c(\text{HClO}) \cdot c(\text{HCl})}{c(\text{Cl}_2)}$$

$$= \frac{0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$= 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

巩固练习:

1. 已知下列反应的平衡常数:



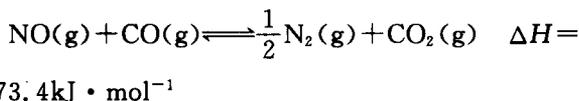
则反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数为()。

- A. $K_1 + K_2$ B. $K_1 - K_2$
C. $K_1 \times K_2$ D. $\frac{K_1}{K_2}$

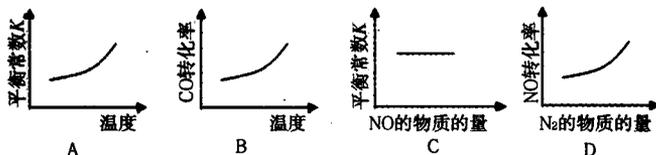
2. 某温度下,向容积为 2 L 的密闭反应器中充入 0.10 mol SO₃,当反应器中的气体压强不再变化时,测得 SO₃ 的转化率为 20%,则该温度下反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的平衡常数为()。

- A. 3.2×10^3 B. 1.6×10^3
C. 8.0×10^2 D. 4.0×10^2

3. 汽车尾气净化中的一个反应如下:



在恒容的密闭容器中,反应达到平衡后,改变某一条件,下列示意图正确的是()。



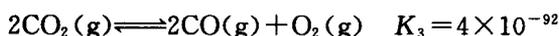
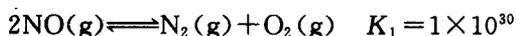
4. 在 25℃ 时,密闭容器中 X、Y、Z 三种气体的初始浓度和平衡浓度如下表:

物质	X	Y	Z
初始浓度/mol · L ⁻¹	0.1	0.2	0
平衡浓度/mol · L ⁻¹	0.05	0.05	0.1

下列说法错误的是()。

- A. 反应达到平衡时,X 的转化率为 50%
B. 反应可表示为 $\text{X} + 3\text{Y} \rightleftharpoons 2\text{Z}$,其平衡常数为 1 600
C. 改变温度可以改变此反应的平衡常数
D. 增大压强使平衡向生成 Z 的方向移动,平衡常数增大

5. 平衡常数 K 的数值大小是衡量化学反应进行程度的标志,在 25℃ 时,各反应的平衡常数如下:



(1) 常温下 NO 分解产生 O₂ 的反应的平衡常数表达式为_____。

(2) 常温下水分解产生 O₂,此时平衡常数值约为_____。

(3) 常温下 NO、H₂O、CO₂ 三种化合物分解放出氧气的大小顺序为:_____。

6. 可逆反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 在密闭容器中建立了平衡。当温度为 749K 时, $K = 2.60$ 。问:

(1) 当 CO 起始浓度为 2 mol · L⁻¹, H₂O 起始浓度为 2 mol · L⁻¹ 时,CO 的转化率为_____。

(2) 当 CO 起始浓度仍为 2 mol · L⁻¹, H₂O 的起始浓度为 6 mol · L⁻¹ 时,CO 的转化率为_____。

参考答案:

1. D 2. A 3. C 4. D

5. (1) $K = \frac{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})}$ (2) 5×10^{-82}

(3) NO、H₂O、CO₂

6. (1) 61.7% (2) 86.6% (责任编辑 谢启刚)