

# 化学平衡的精灵——平衡常数 $K$

河北省石家庄市鹿泉区第一中学 050200 王民会

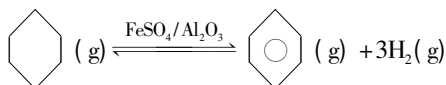
化学平衡常数统领化学平衡移动结果的分析,堪称化学平衡的精灵。本文赏析 2014 对平衡常数多角度的考查。

## 一、化学平衡常数的常规考查

在一定温度下,当一个可逆反应达到化学平衡时,生成物浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值是一个常数,这个常数就是该反应的化学平衡常数。

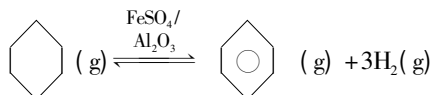
易错点 1: 忽略浓度“幂”

例 1 (重庆理综化学卷) 氢能是最重要的新能源。储氢作为氢能利用的关键技术,是当前关注的热点之一。储氢可借助有机物,如利用环己烷和苯之间的可逆反应来实现脱氢和加氢。



在某温度下,向恒容容器中加入环己烷,其起始浓度为  $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平衡时苯的浓度为  $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,该反应的平衡常数  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析 利用三段式解题



|            |         |     |      |
|------------|---------|-----|------|
| 起始( mol/L) | $a$     | 0   | 0    |
| 转化( mol/L) | $b$     | $b$ | $3b$ |
| 平衡( mol/L) | $a - b$ | $b$ | $3b$ |

$$\text{化学平衡常数 } K = \frac{(3b)^3 b}{a - b} = \frac{27b^4}{a - b} \text{ mol}^3/\text{L}^3;$$

学生易错点  $K = \frac{3b^3 \cdot b}{a - b} = \frac{3b^4}{a - b}$ ,忽略了  $\text{H}_2$

前的化学计量数是 3。

易错点 2: 固体物质在平衡常数表达式中处理的技巧

固体物质或纯液体的浓度视为常数,通常不计入平衡常数表达式中或被认为是 1 来处理。

例 2 (福建理综化学卷) 铁及其化合物与生产、生活关系密切。

已知  $t^\circ\text{C}$  时,反应  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$

$+ \text{CO}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K = 0.25$ 。

①  $t^\circ\text{C}$  时,反应达到平衡时  $n(\text{CO}) : n(\text{CO}_2) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

② 若在 1 L 密闭容器中加入 0.02 mol  $\text{FeO}(\text{s})$ ,并通入  $x \text{ mol CO}$ , $t^\circ\text{C}$  时反应达到平衡。此时  $\text{FeO}(\text{s})$  转化率为 50%,则  $x = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析 ① 根据反应  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ,平衡常数  $K = c(\text{CO}_2) / c(\text{CO}) = 0.25$ ,体积相同,所以反应达到平衡时  $n(\text{CO}) : n(\text{CO}_2) = 4 : 1$ 。

② 利用三段式解题,因为体积是 1 L

$$\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

|           |      |            |      |      |
|-----------|------|------------|------|------|
| 起始( mol)  | 0.02 | $x$        | 0    | 0    |
| 变化( mol)  | 0.01 | 0.01       | 0.01 | 0.01 |
| 平衡时( mol) | 0.01 | $x - 0.01$ | 0.01 | 0.01 |

因为温度不变,所以平衡常数  $K = 0.25$ 。因为体积是 1 L,所以  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{CO}(\text{g})$  的平衡浓度分别为  $0.01 \text{ mol/L}$  和  $(x - 0.01) \text{ mol/L}$ ,可得  $0.01 / (x - 0.01) = 0.25$  解得  $x = 0.05$ 。

学生错误 将平衡表达式表示为  $K = c(\text{CO}_2) \times c(\text{Fe}) / c(\text{CO}) \times c(\text{FeO}) = 0.25$ ,因  $c(\text{Fe})$  与  $c(\text{FeO})$  不知如何处理,导致此题不会解。

## 二、特殊体系中,平衡常数的妙用

易错点 3 平衡移动,常数的变化

温度不变,则平衡常数不变;温度变,常数变;其它因素导致的平衡移动,平衡常数不变。

例 3 (海南化学卷) 将  $\text{BaO}_2$  放入密闭真空中,反应  $2\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$  达到平衡,保持温度不变,缩小容器容积,体系重新达到平衡,下列说法正确的是( )。

- A. 平衡常数减小
- B.  $\text{BaO}$  量不变
- C. 氧气压强不变
- D.  $\text{BaO}_2$  量增加

解析 化学平衡常数只与温度有关,温度不变,化学平衡常数不改变, A 错误;该反应的正反应是气体体积增大的反应,当温度保持不变时,缩小容器体积(相当于加压),平衡会向体积减小的方向即逆方向移动,所以  $\text{BaO}$  量减小, $\text{BaO}_2$  量增加,所以 B 错

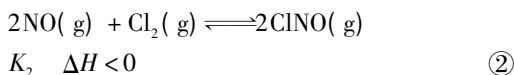
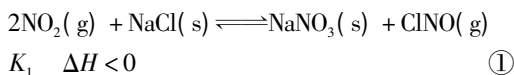
误 D 正确。温度不变 则化学平衡常数( $K=c(\text{O}_2)$ ) 不变 所以  $c(\text{O}_2)$  不变 所以氧气压强不变 C 正确。

三、盖斯定律运用中平衡常数的华丽变形

易错点 4 在盖斯定律中,方程式加减后,平衡常数的变化

(1) 方程式中化学计量数发生变化,平衡常数也随之改变。(2) 方程式相加时,平衡常数相乘;方程式相减时,平衡常数相除。

例 4 (山东理综化学卷) 研究氮氧化物与悬浮在大气中海盐粒子的相互作用时,涉及反应:



(1)  $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_{\text{总}} = \underline{\hspace{2cm}}$  (用  $K_1$ 、 $K_2$  表示)。

解析 (1) ①  $\times 2 -$  ② 即可得到  $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 。此方程式的平衡常数表达式为

$$K_{\text{总}} = c(\text{Cl}_2) \cdot c^2(\text{NO}) / c^4(\text{NO}_2)$$

请看平衡常数的变形过程:

(1) 方程式的化学计量数变化,平衡常数也变化。如果 ①  $\times 2$ , 则方程式变为  $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{ClNO}(\text{g})$ , 此时的平衡常数变为  $K = \frac{c^2(\text{ClNO})}{c^4(\text{NO}_2)} = K_1^2$ ;

方程式 ②  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClNO}(\text{g})$  中  $K_2 = c^2(\text{ClNO}) / c^2(\text{NO}) c(\text{Cl}_2)$

(2) 方程式相减,则平衡常数相除

$$\text{可得} K_{\text{总}} = \frac{c^2(\text{ClNO})}{c^4(\text{NO}_2)} \div \frac{c^2(\text{ClNO})}{c^2(\text{NO}) c(\text{Cl}_2)} = c(\text{Cl}_2) \cdot c^2(\text{NO}) / c^4(\text{NO}_2), \text{即平衡常数 } K_{\text{总}} = \frac{K_1^2}{K_2}$$

学生错误  $K = K_1^2 - K_2$

四、化学平衡常数表达式的类比思维考查

易错点 5 平衡常数用平衡分压代替平衡浓度计算

学生对压强计算虽然陌生,但根据信息:用平衡分压代替平衡浓度计算,分压 = 总压  $\times$  物质的量分数。

例 5 (全国理综 I 化学卷) 乙醇是重要的有机化工原料,可由乙烯气相直接水合法或间接水合法生产。图 1 为气相直接水合法生产中乙烯的平衡转化率与温度、压强的关系(其中  $n(\text{H}_2\text{O})$  :

$n(\text{C}_2\text{H}_4) = 1:1$ )

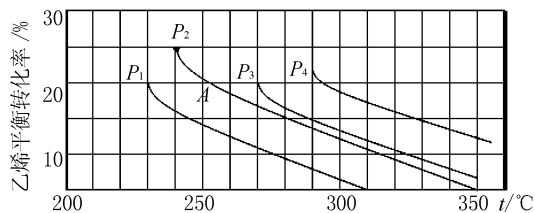


图 1

回答下列问题:

①列式计算乙烯水合制乙醇反应( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 在图中 A 点(对应的转化率为 20%)的平衡常数  $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$  (用平衡分压代替平衡浓度计算,分压 = 总压  $\times$  物质的量分数)。

解析 A 点乙烯的平衡转化率是 20%。

第一步:利用三段式先求出平衡时各物质的量

|    |   |         |         |
|----|---|---------|---------|
|    | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |         |         |
| 起始 | 1 mol   | 1 mol   | 0       |
| 转化 | 0.2 mol   | 0.2 mol | 0.2 mol |
| 平衡 | 0.8 mol   | 0.8 mol | 0.2 mol |

第二步:气体的总物质的量为:  $0.8 \text{ mol} + 0.8 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol} = 1.8 \text{ mol}$

第三步:总压强为 7.85 MPa,所以平衡时乙烯的分压:  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 7.85 \text{ MPa} \times 0.8 \text{ mol} / 1.8 \text{ mol} = 7.85 \text{ MPa} \times 4/9$

水蒸气的分压:  $p(\text{H}_2\text{O}) = 7.85 \text{ MPa} \times 0.8 \text{ mol} / 1.8 \text{ mol} = 7.85 \text{ MPa} \times 4/9$

乙醇的分压:  $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 7.85 \text{ MPa} \times 0.2 \text{ mol} / 1.8 \text{ mol} = 7.85 \text{ MPa} \times 1/9$

$$\text{则平衡常数 } K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{p(\text{C}_2\text{H}_4) \times p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(1/9) \times 7.85 \text{ MPa}}{(4/9) \times 7.85 \text{ MPa} \times (4/9) \times 7.85 \text{ MPa}} = 0.03 \text{ MPa}^{-1}$$

总之,平衡常数是高考的必考点,千变万化,不离其宗,掌握基本表达式,注意几个应用特点,学会由浓度向压强的变化,是归类学习的一种捷径。

(收稿日期:2015-01-23)