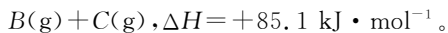


例谈对平衡常数计算的研究

江苏省海门中学 226100 董金水

一、提出问题

题目 在 1.0 L 密闭容器中放入 0.10 mol A(g), 在一定温度下进行如下反应: $A(g) \rightleftharpoons$



反应时间(t)与容器内气体总压强(p)的数据见表 1:

表 1 反应时间(t)与容器内气体总压强(p)的数据

时间 t/h	0	1	2	4	8	16	20	25	30
总压强 p/100 kPa	4.91	5.58	6.32	7.31	8.54	9.50	9.52	9.53	9.53

由总压强 p 和起始压强 p₀, 列式并计算反应的平衡常数 K。

2. 研究过程

(1) 测试调查

在 2014 年元月中旬进行, 对象是本校 2014

届高三年级部分班级 48 位学生, 在规定时间内进行了本专题相关练习, 共取得 48 份有效资料, 占总人数的 100%。经统计, 调查卷有关此题答题情况的数据整理如表 2:

表 2 本题检测后统计结果

答题统计	K=1.5	K=73.6	其他各不相同的结果	没做或没做完	总数
原始数据/人	19	9	13	7	48
占总数百分比/%	39.58	18.75	27.08	14.58	100

此题得分率偏低, 而且另一答案“K=73.6”的人数如此之多, 引起我们的重视, 觉得有必要进一步分析研究。

(2) “K=1.5”的答案推算过程

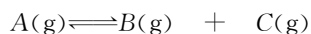
计算平衡常数 K 的浓度为各物种的平衡浓度, 平衡浓度=总浓度-反应掉的浓度, 转化率是反应掉的浓度与总浓度之比。依本题意, 反应前气体总物质的量为 0.10 mol, 令 A 的转化率为 α。



起始 mol/L	0.10	0	0
转化 mol/L	-0.10α	+0.10α	+0.10α
平衡 mol/L	0.10×(1-α)	0.10α	0.10α

对于气相反应, 由阿伏加德罗定律: 同温同体积时, 物质的量之比等于物质的压强之比, 则定容

时, 列式: $\frac{0.10}{0.10 \times (1-\alpha) + 0.10\alpha + 0.10\alpha} = \frac{4.91}{9.53}$, 所以 α=94.1%。



起始 mol/L	0.10	0	0
转化 mol/L	-0.10 ×94.1%	+0.10 ×94.1%	+0.10 ×94.1%

平衡 mol/L	0.10 ×5.9%	0.10 ×94.1%	0.10 ×94.1%
----------	---------------	----------------	----------------

平衡浓度 $c(C) = c(B) = 0.1 \times 94.1\% = 0.0941 \text{ mol/L}$, $c(A) = 0.1 \times 5.9\% = 0.0059 \text{ mol/L}$,

$$K = \frac{c(B) \cdot c(C)}{c(A)} = \frac{(0.10 \times 94.1\%)^2}{0.10 \times (5.9\%)} = 1.5$$

(3) “K=73.6”的答案推算过程

对于气相反应, 平衡常数除可用如上所述各物质平衡浓度表示外, 也可用平衡时各物质的分压表示, 平衡时各物质的浓度用分压代替。如: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons dD(g) + eE(g)$, $K_p = \frac{p(D)^d \cdot p(E)^e}{p(A)^a \cdot p(B)^b}$, 式中实验平衡常数以 K_p 表示。

K_p 称为压强平衡常数, K_c 称为浓度平衡常数。相同条件下的同一反应的 K_p 与 K_c 有固定关系, 若将各气体视为理想气体, 那么 $p(A) = c(A)RT$, $p(B) = c(B)RT$, $p(D) = c(D)RT$, $p(E) = c(E)RT$, 代入 $K_p = \frac{p(D)^d \cdot p(E)^e}{p(A)^a \cdot p(B)^b}$ 式, 有 $K_p =$

$\frac{c^d(D) \cdot c^e(E)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} (RT)^{(d+e)-(a+b)}$, 即 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ 。 Δn 为反应前后气体分子数之差, 相当于反应式中的 $(d+e)-(a+b)$ 。

根据表 1 所给的数据, 起始时的压强 p_0 为 $4.91 \times 100 \text{ kPa}$, 平衡时的总压强 p 为 $9.53 \times 100 \text{ kPa}$ 。令反应中 A 的分压变化了 x , 列出反应方程式及其中各物质的分压:

	$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$		
起始	p_0	0	0
转化	$-x$	$+x$	$+x$
平衡	$p_0 - x$	$+x$	$+x$
则	$p_0 - x + x + x = p$		
	$x = p - p_0 = 9.53 - 4.91 = 4.62$		

则 $K = \frac{x^2}{p_0 - x} = \frac{4.62^2}{0.29} = 73.6$, 这里求得的 K 实为 K_p , 应符合 $K_p = K_c RT$ 。

(3) 结果分析

《2014 年江苏省高中化学高考说明》中要求: “理解化学平衡和化学平衡常数的含义, 能用化学平衡常数进行简单计算”。中学阶段的平衡常数计算, 一般按物质的量浓度进行, 所以本题中提供的参考答案是“ $K=1.5$ ”, 这里的平衡常数应该是 K_c 。但如果根据分压进行计算得到的 K_p , 也是可行的, 所以出现“ $K=73.6$ ”的答案也应该是合理的。但此答案不在中学阶段学习范围之内。

(4) 拓展延伸

平衡常数有标准平衡常数和经验平衡常数之分。中学教材所涉及的平衡常数是经验平衡常数。

① 经验平衡常数(或实验平衡常数)

用平衡时生成物和反应物的浓度商或压强商表示的平衡常数是经验平衡常数(K_c 或 K_p), 或称作实验平衡常数; 浓度平衡常数、压强平衡常数都属于经验平衡常数(或实验平衡常数)。若复相反应中同时存在溶液、气体、固体时, 纯液体和纯固体不出现在平衡常数表达式中, 该反应平衡常数表达式的气体用分压表示, 溶液用浓度表示, 也有人将此类平衡常数称为杂平衡常数 K_x 。如:



在一定温度下达到平衡时, 则

$$K_x = \frac{p(D)^d \cdot c(E)^e}{p(A)^a \cdot c(B)^b}$$

② 标准平衡常数(或热力学平衡常数)

大家知道, 一些重要的热力学函数, 如 U, H, F, G 等的绝对值是无法确定的。为了计算它们的相对大小, 需要统一规定一个状态作为比较的标准, 这样才不致引起混乱。所谓标准状态是指在温度 $T(273.15\text{K})$ 和标准压强 $p(1.01325 \times 100 \text{ kPa})$ 下物质的特定状态, 简称标准态。根据标准热力学函数算得的平衡常数是标准平衡常数, 记作 K^θ , 又称之为热力学平衡常数。一定的反应物, 标准状态的浓度是一定的, 部分数据已通过实验测定给出, 可作为常量。有时做实验, 没有必要或很难将状态控制在标准状态, 若将平衡浓度除以标准状态浓度 c^θ (c^θ 通常会给出或可查到, 一般用 1 mol/L), 则得到一个比值, 即平衡时的相对浓度, 化学反应达到平衡时, 各物质的相对浓度也不再变化。如果是气相反应, 将平衡分压除以标准压强 p^θ (一般用 $1.01325 \times 100 \text{ kPa}$), 则得到相对分压。如:



在一定温度下达到平衡时, 则有

$$K^\theta = \frac{[p^d(D)/p^\theta] \cdot [c^e(E)/c^\theta]}{[p^a(A)/p^\theta] \cdot [c^b(B)/c^\theta]}$$

③ K_c, K_p 与 K^θ 的区别与联系

现出版的普通化学教科书上平衡常数仍有多种表示方法, 仅气体反应, 有用平衡压强表示的平衡常数 K_p , 也有用气体的“浓度”表示的平衡常数 K_c , 也有用相对压强(气体的平衡压强与标准压强之比)表示的标准平衡常数 K_p^θ , 也有用相对浓度(平衡浓度与标准浓度之比)表示的标准平衡常数 K_c^θ 。同一气体反应, 当用 K_p, K_c, K_p^θ 或 K_c^θ 表示时, 不仅数值不同, 量纲也不同, 有的无量纲, 相互换算麻烦, 使用上又容易混淆。如用“ K_c^θ ”去计算气体反应, 也是无因次的, 但是算出来结果不符合热力学平衡常数, 这都是因为没有遵守广泛的学术约定。为了避免这种麻烦, 现在国际学术界已统一取消 K_p^θ 和 K_c^θ 这两个概念, 仅保留 K^θ , 所以我国也有很多学者呼吁采用国家标准 K^θ 来统一化学平衡常数。

(收稿日期: 2014-06-12)