



化学平衡常数计算的常见题型分析

董 敏

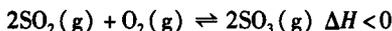
有关化学平衡常数的计算是高考重要的考点,也是学习电离平衡(包括水的离子积常数)、盐的水解平衡和难溶电解质的溶解平衡等知识的基础,因此,一定要理解化学平衡常数并能加以灵活运用。

新课标人教版高中化学选修4《化学反应原理》在利用勒夏特列原理来定性描述化学平衡移动方向的基础上,还引入了化学平衡常数来定量描述化学平衡的移动。同时,纵观近几年高考理综化学试题,我们不难发现,对化学平衡常数考查的力度较大。这就要求我们在平时的教学工作中加强对化学平衡常数的教学和训练。

下面结合这几年的教学心得以及对近几年高考理综化学试题的研究,对化学平衡常数的计算进行归纳和总结。

一、关于化学平衡常数概念的计算

例1 在一定温度下的2 L密闭容器中加入0.40 mol SO₂和0.20 mol O₂,发生反应:



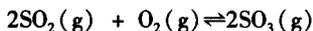
$n(\text{O}_2)$ 随时间的变化见表1。

表1

时间/min	0	1	2	3	4	5
$n(\text{O}_2)/\text{mol}$	0.20	0.16	0.13	0.11	0.10	0.10

用SO₂表示0~4 min内该反应的平均速率为_____。
平衡常数K的值为_____。

解析:(1)先计算O₂在0~4 min内的平均速率 $v(\text{O}_2) = 0.0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,再根据 $v(\text{SO}_2):v(\text{O}_2) = 2:1$,计算出 $v(\text{SO}_2) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。



起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.20	0.10	0
变化浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	0.05	0.10
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	0.05	0.10

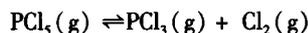
$$K = \frac{[c(\text{SO}_3)]^2}{[c(\text{SO}_2)]^2 \times c(\text{O}_2)} = 20$$

二、关于平衡时各物质浓度的计算

例2 在473 K时,反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K = 4.6 \times 10^{-3}$ 。(1)若PCl₅的起始浓度为0.020 mol·L⁻¹,求PCl₅的分解率。(2)PCl₅的起始浓度多大时,其分解率为50%。

解析:设反应达平衡时PCl₅的转化浓度为x,则PCl₅平衡

时的浓度为0.020 - x。



起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.020	0	0
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.020 - x	x	x

列出化学平衡常数表达式,解得 $x = 7.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
则PCl₅的分解率 $= (7.6 \times 10^{-3} / 0.020) \times 100\% = 38\%$ 。

(2)设PCl₅的起始浓度为c时,其分解率为50%。



起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	c	0	0
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	c - 0.5c	0.5c	0.5c

利用温度不变化学平衡常数不变,列出化学平衡常数表达式,解得 $c = 9.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,PCl₅的起始浓度为 $9.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其分解率为50%。

三、关于可逆反应是否达到平衡及反应向何方向进行的计算

例3 反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 为放热反应,在850℃时, $K = 1$ 。(1)若升温到950℃时,达到平衡时K _____ 1(填“大于”、“小于”或“等于”);(2)850℃时,若向一容积可变的密闭容器中同时充入1.0 mol CO,3.0 mol H₂O,1.0 mol CO₂和x mol H₂,若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)在一容积可变的密闭容器中同时充入1.0 mol CO,3.0 mol H₂O,1.0 mol CO₂和x mol H₂,当x = 5.0时,则有: $K = 5 \times 1 / (3 \times 1) > 1$,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,则有: $K = x \times 1 / (3 \times 1) < 1$,即 $x < 3$ 时,可使平衡正向移动。

四、关于可逆反应反应热的计算

例4 高炉炼铁中发生的基本反应之一如下: $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (正反应为吸热反应),已知1100℃时,平衡常数 $K = 0.263$ 。

优化物质结构复习 提升高考复习效率

■ 潘飞虎

教育家夸美纽斯在《大教学论》中写下了他的教育思想：“找出一种教育方法，使教师因此可以少教，但是学生可以多学，使学校因此可以少些喧嚣、厌恶和无益的劳动，独具闲暇、快乐及坚实的进步。”怎样才能达到这样的境界呢？从目前的实际情况出发，教师首先就要优化课堂教学。课堂只有45分钟，如果能在有限的时间内，将讲、思、练有机的结合好，复习能够对症下药，就能提高复习的效率，达到事半功倍的效果。经过教学实践及课后反思，笔者有了点想法，现在以复习《物质结构与性质（一）》为例，谈谈的一些想法和具体做法。

真题导航 (2012年江苏高考卷)一项科学研究成果表明，铜锰氧化物(CuMn_2O_4)能在常温下催化氧化空气中的一氧化碳和甲醛(HCHO)。

(1)向一定物质的量浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入 Na_2CO_3 溶液，所得沉淀经高温灼烧，可制得 CuMn_2O_4 。

① Mn^{2+} 基态的电子排布式可表示为_____。

② NO_3^- 的空间构型_____ (用文字描述)。

(2)在铜锰氧化物的催化下， CO 被氧化成 CO_2 ， HCHO 被氧化成 CO_2 和 H_2O 。

①根据等电子原理， CO 分子的结构式为_____。

② H_2O 分子中 O 原子轨道的杂化类型为_____。

③1 mol CO_2 中含有的 σ 键数目为_____。

(3)向 CuSO_4 溶液中加入过量 NaOH 溶液可生成 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。不考虑空间构型， $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 的结构可用示

意图表示为_____。

题目投出来之后，由①的问题 Mn^{2+} 基态的电子排布式链接到载体1。

知识载体1：原子核外电子排布的规律复习，具体是：(1)能量最低原理，(2)泡利不相容原理，(3)洪特规则。概念两三分钟复习完，立刻进行典例赏析。

例1 写出铁原子的核外电子排布式(由学生到黑板完成)。

老师再进行延伸，复习了铁原子结构示意图，价电子排布式，轨道表示式等并进行了区分。然后链接元素周期表，提问24号元素怎么排？29号呢？把这些特殊结构的原子着重提出来了，此时学生对原子结构已经比较清楚，再回到2012年高考题上来，【试一试】让学生完成 Mn^{2+} 基态的电子排布式。

第一块内容(原子核外电子的排布)复习完毕，进入第二块知识点的复习：共价键的类型和等电子原理。

知识载体2：共价键按共用电子对是否偏移可分为_____和_____；按原子轨道重叠方式可分为_____和_____；按共用电子对数目可分为_____、_____和_____；按共用电子对来源可分为_____和_____。常见的键参数有_____、_____和_____。

知识载体3：等电子体：_____相同，_____也相同的分子具有相似的化学键特征，它们的许多性质是相近的。然后老师和学生共同来完成表1。

(1)温度升高，化学平衡移动后达到新的平衡，高炉内 CO_2 和 CO 的体积比值_____，平衡常数 K 值_____ (本小题空格均各选：“增大”、“减小”或“不变”)。

(2)1100℃时，测得高炉内 $c(\text{CO}_2) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{CO}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在这种情况下，该反应是否处于化学平衡状态_____ (选填“是”或“否”)，此时，化学反应速率 $v_{\text{正}}$ _____ $v_{\text{逆}}$ (选填“大于”、“小于”或“等于”)，原因是_____。

解析：由于该反应的正反应为吸热反应，升温平衡将正向移动，此时 $c(\text{CO}_2)$ 增大， $c(\text{CO})$ 减小，因此高炉内 CO_2 和 CO 的体积比增大，平衡常数 K 值也增大；1100℃时，高炉内

$c(\text{CO}_2)/c(\text{CO}) = 0.025/0.1 = 0.25 < 0.263$ ，故此时未达到平衡状态，且温度不变，反应正向进行， $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ 。

通过以上四个例题的分析，利用化学平衡常数可以直接判断一个反应进行的程度；可以间接来判定反应的热效应和反应进行的方向；可以很好地解释浓度、压强和催化剂对平衡的影响；还可以应用于各种计算，求某些特定物质的转换率和浓度。需要特别指出的是，弱电解质的电离平衡常数(包括水的离子积常数)、盐的水解平衡常数和难溶电解质的溶度积常数等平衡常数都是由化学平衡常数衍变而来。因此，化学平衡常数是学习以上各种平衡常数的基础。

[江西省九江外国语学校(332000)]