

# 高中各类平衡常数计算方法及典例分析

广东省梅县东山中学 514017 钟辉兰

对化学平衡常数的计算是高考考查热点。高中涉及的平衡常数主要有普通的化学平衡常数、水的离子积常数、电离平衡常数、水解平衡常数、沉淀溶解平衡常数(溶度积)。考生必须记清公式,从公式入手,求得平衡时各物质的浓度,或推导平衡常数之间的关系,根据题给数据进行计算,才能应对不断变化的高考题型。现将各类平衡常数有关计算的方法及典例进行归纳如下。

## 一、化学平衡常数的计算

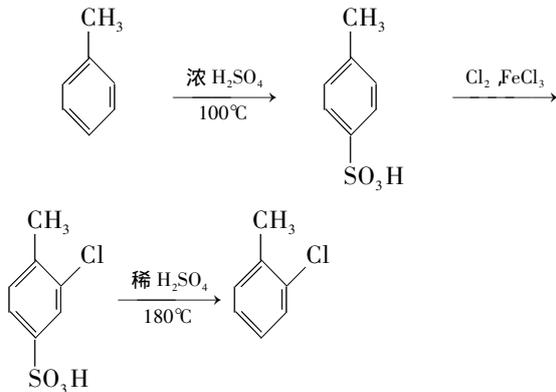
1. 化学平衡常数表达式(生成物浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值)

典例 1 (2011 年福建) 步骤(IV) 除去杂质的化学方程式可表示为:  $3\text{Fe}^{3+} + \text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$ , 过滤后母液的  $\text{pH} = 2.0$ ,  $c(\text{Fe}^{3+}) = a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{NH}_4^+) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = d \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 该反应的平衡常数  $K = \underline{\hspace{2cm}}$  (用含  $a, b, d$  的代数式表示)。

解析 纯固体、纯液体不写入平衡常数表达式中。可以判断  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  是固体, 所以表达式为  $K = \frac{c^6(\text{H}^+)}{c^3(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{NH}_4^+) \cdot c^2(\text{SO}_4^{2-})}$ , 然后代入字母。

答案  $10^{-12}/a^3bd^2$

►再脱去  $-\text{SO}_3\text{H}$  即可。具体合成路线如下:



2. 根据三段式法计算(隐含条件: 温度不变, 对于同一化学方程式  $K$  值不变)

典例 2 (2011 年海南, 节选) 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  $\text{Cl}_2$  约有三分之一与水反应。请回答下列问题:

(1) 该反应的离子方程式为  $\underline{\hspace{2cm}}$ ;

(2) 估算该反应的平衡常数  $\underline{\hspace{2cm}}$  (列式计算);

答案及解析

(1)  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$

(2)  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$

起始浓度	0.09	0	0	0
转化浓度	$0.09 \times \frac{1}{3}$	0.03	0.03	0.03
平衡浓度	0.06	0.03	0.03	0.03

则平衡常数为

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{HClO})}{c(\text{Cl}_2)}$$

$$= \frac{0.03 \times 0.03 \times 0.03}{0.06}$$

$$= 0.00045$$

演变 1 (2015 年韶关一模) 在一定温度下,

官能团的保护是有机合成的常用方法, 已经成为高考考查的新热点。以信息的形式将官能团的保护知识融入有机合成路线的设计中, 是高考考查的重要发展方向, 例如醛基的保护。利用二醇与醛基反应生成缩醛来保护醛基, 再酸性水解复原醛基, 这些知识点对学生来说是非常陌生的。在教学中, 引导学生了解常见官能团的保护方法, 总结分析处理这类问题的技巧, 提高思维能力, 对备战高考是大有裨益的。

(收稿日期: 2018-02-10)

某容器中发生  $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$  的反应,测得相应时间时部分物质的浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )如表1所示。

	0 min	20 min	60 min	90 min	120 min
$\text{H}_2\text{S}$			0.006	0.005	
$\text{H}_2$		0.002	0.004		
$\text{S}_2$			0.002		0.0025

根据表中数据回答问题:判断90 min时反应速率  $v_{\text{正}}$   $v_{\text{逆}}$ (填“>”、“=”或“<”);

求该温度下反应的化学平衡常数(不必写出计算过程)  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

**答案及解析** 从60 min到90 min  $\text{H}_2\text{S}$ 分解了  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,同时对应生成  $\text{H}_2$   $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和  $\text{S}_2$   $0.0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,即容器内的  $\text{H}_2$  和  $\text{S}_2$  浓度分别为  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而120 min时的  $\text{S}_2$  浓度仍为  $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,说明90 min时反应已达平衡状态,正、逆反应速率相等  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 。

$$K = \frac{c^2(\text{H}_2) \cdot c(\text{S}_2)}{c^2(\text{H}_2\text{S})} = \frac{(0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**演变2** 在一定温度下,在密闭容器中加入  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{I}_2(\text{g})$  各  $0.5 \text{ mol}$ ,发生反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ,达到平衡时,生成  $0.8 \text{ mol HI}(\text{g})$ 。若其他条件不变,开始充入  $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$  和  $1 \text{ mol I}_2(\text{g})$ ,求达到平衡时的  $\text{HI}$  物质的量。

**答案及解析**

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{g})$
$n(\text{初})/\text{mol}$	0.5		0.5		0
$n(\text{变})/\text{mol}$	0.4		0.4		0.8
$n(\text{末})/\text{mol}$	0.1		0.1		0.8

设体积为  $V$ ,则平衡常数为

$$K = \frac{\left(\frac{0.8}{V}\right)^2}{\frac{0.1}{V} \cdot \frac{0.1}{V}} = 64$$

设反应的  $\text{H}_2$  的物质的量为  $x$

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{g})$
$n(\text{初})/\text{mol}$	1		1		0
$n(\text{变})/\text{mol}$	$x$		$x$		$2x$
$n(\text{末})/\text{mol}$	$1-x$		$1-x$		$2x$

$$K = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V} \cdot \frac{1-x}{V}} = 64$$

求得  $x = 0.8$

$$n(\text{HI}) = 2x = 1.6 \text{ mol}$$

### 3. 根据守恒关系计算

容器内涉及到相关联的两个可逆反应时,第一步反应产物为第二步反应的反应物,解题过程要紧扣一种物质对应一个浓度的思想进行求解,或者紧扣元素守恒思想也能解决问题。

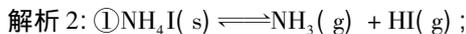
**典例3** (2008年宁夏)将固体  $\text{NH}_4\text{I}$  置于密闭容器中,在一定温度下发生下列反应:



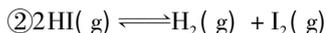
②  $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$  达到平衡时,  $c(\text{H}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{HI}) = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则此温度下反应①的平衡常数为( )。

A. 9    B. 16    C. 20    D. 25

**解析** 解析1:由  $c(\text{H}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,可知②反应消耗  $\text{HI} 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,且平衡时  $c(\text{HI}) = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  根据碘元素守恒思想,可推知①反应中产生  $c(\text{HI}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,进一步推出  $c(\text{NH}_3) = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据公式  $K = c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{HI}) = 5 \times 4 = 20$ 。



$c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0
$\Delta c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x$	$x$
$c(\text{平衡})(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x$	$x - 2y$



$x$	0	0
$2y$	$y$	$y$
$x - 2y$	$y$	$y$

$$K = c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{HI}) = x \times (x - 2y) = 5 \times 4 = 20$$

根据题意  $y = 0.5$   $x - 2y = 4$ ,求得  $x = 5$ 。

故  $K = c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{HI}) = x \times (x - 2y) = 5 \times 4 = 20$

**答案:** C

4. 根据方程式之间的关系进行推导

典例4 铁是最常见的金属之一,铁可以形成多种氧化物、氢氧化物和盐类。铁与二氧化碳、水在某一密闭体系中反应情况如表2所示:

表2

化学反应	平衡常数	温度	
		973K	1173K
① $\text{Fe(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeO(s)} + \text{CO(g)}$	$K_1$	1.47	2.15
② $\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{FeO(s)} + \text{H}_2(\text{g})$	$K_2$	2.38	1.67
③ $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$K_3$	?	?

完成下列填空:

反应①为\_\_\_\_(填“吸热”或“放热”)反应。根据反应①与②可以推导出同温下 $K_1$ 、 $K_2$ 与 $K_3$ 之间的关系,则 $K_3 =$ \_\_\_\_(用 $K_1$ 、 $K_2$ 表示)。

解析 由表1可知温度升高,反应①平衡向吸热方向移动,此时 $K_1$ 增大,说明平衡正向移动,故反应①为吸热反应。 $K_1 = \frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)}$ ,对应反应

②,  $K_2 = \frac{c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O})}$ , 而反应③,  $K_3 = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{CO})}$ , 不难发现 $K_3 = K_2/K_1$ 。

答案 吸热  $K_3 = K_2/K_1$ 。

二、电离平衡常数的计算

溶液中的离子浓度的判断往往涉及了水解和电离的复杂体系,考生需要运用电荷守恒、原子守恒或三段式去寻找或计算溶液中的一些离子的浓度。根据 $K_a$ 或 $K_b$ 表达式进行计算。在进行计算时,往往在处理电离时忽略水电离出的 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 。在进行第一步电离平衡常数时,会忽略第二步电离。

典例5 在25℃下,将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸等体积混合(忽略体积的微小变化),反应后溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ 。则溶液显\_\_\_\_性(填“酸性”、“中性”或“碱性”);用含 $a$ 的代数式表示 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 $K_b =$ \_\_\_\_\_。

解析 根据电荷守恒 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ ,结合 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ,推出 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,呈中性,25℃下, $c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = 0.01/2 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1}$ 。根据物料守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = a/2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,推出 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = a/2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{NH}_4^+) = (a - 0.01)/2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据公式 $K = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 代入数据。

答案  $10^{-9}/(a - 0.01) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

演变 碳氢化合物完全燃烧生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。常温常压下,空气中的 $\text{CO}_2$ 溶于水,达到平衡时,溶液的 $\text{pH} = 5.60$ , $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若忽略水的电离及 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的第二级电离,则 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K_1 =$ \_\_\_\_\_。(已知: $10^{-5.60} = 2.5 \times 10^{-6}$ )

解析 根据提示忽略水的电离及 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的第二级电离,则只考虑电离 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ ,推出 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-5.6}$ 。根据公式 $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ 代入数据。

答案  $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

三、水解平衡常数的计算

在计算水解平衡常数时,要时刻记住水的离子积常数是隐含条件,考生要总结归纳出电离平衡常数和其对应酸根离子的水解平衡常数之间的关系。

典例6 25℃时, $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ 的电离常数 $K_a = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则该温度下 $\text{NaHSO}_3$ 水解反应的平衡常数 $K_b =$ \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,若向 $\text{NaHSO}_3$ 溶液中加入少量的 $\text{I}_2$ ,则溶液中 $\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 将\_\_\_\_\_(填“增大”、“减小”或“不变”)。

解析 根据水解方程式:



$$K_b = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-12}$$

代入数据即可得到答案。

$\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_b}{c(\text{OH}^-)}$  加入 $\text{I}_2$ 发生反应: $\text{I}_2 +$

$H_2O + H_2SO_3 \rightleftharpoons 2HI + H_2SO_4$  使溶液的酸性增强  $c(OH^-)$  减小  $K_h$  不变 故  $\frac{c(H_2SO_3)}{c(HSO_3^-)}$  增大。

答案  $1 \times 10^{-12}$  增大

四、沉淀溶解平衡常数(水的离子积常数是隐含条件)

1. 溶度积常数

典例 7 已知 25℃ 时  $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 2.79 \times 10^{-39}$ 。该温度下反应:  $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3H_2O$  的平衡常数  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析  $K = \frac{c(Fe^{3+})}{c^3(H^+)} = \frac{c(Fe^{3+}) \cdot c^3(OH^-)}{c^3(H^+) \cdot c^3(OH^-)} = \frac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{K_w^3}$  常温下  $K_w = 10^{-14}$  代入公式。

答案  $2.79 \times 10^3$

巩固练习 常温下,已知  $Fe^{3+}$  完全沉淀 ( $c \leq 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ ) 的  $pH = 3.0$ , 则  $K_{sp}(Fe(OH)_3) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析  $K = c(Fe^{3+}) \cdot c^3(OH^-) = 10^{-5} \times (10^{-11})^3 = 10^{-38}$

答案  $10^{-38}$

2. 沉淀转化的平衡常数

典例 8 (2012 年广东高考) 以可溶性碳酸盐为溶浸剂, 则溶浸过程中会发生:  $CaSO_4(s) + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s) + SO_4^{2-}$ , 已知 298K 时,  $K_{sp}(CaCO_3) = 2.80 \times 10^{-9}$ ,  $K_{sp}(CaSO_4) = 4.90 \times 10^{-5}$ 。

求此温度下该反应的平衡常数  $K$  (计算结果保留三位的效数字)。

解析  $K = \frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})} = \frac{c(SO_4^{2-}) \cdot c(Ca^{2+})}{c(CO_3^{2-}) \cdot c(Ca^{2+})} = \frac{K_{sp}(CaSO_4)}{K_{sp}(CaCO_3)}$

答案  $1.75 \times 10^4$

五、压强平衡常数

压强平衡常数的求解 往往给出定义 故学生要能够根据提示写出表达式。  $K_p$  应为产物的分压的幂之积与反应物分压的幂之积的比值。

典例 9 乙烯气相直接水合反应获得乙醇, 反应为:  $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$  图 1 为气相直接水合法中乙烯的平衡转化率与温

度、压强的关系 (其中  $n(H_2O) : n(C_2H_4) = 1:1$ )

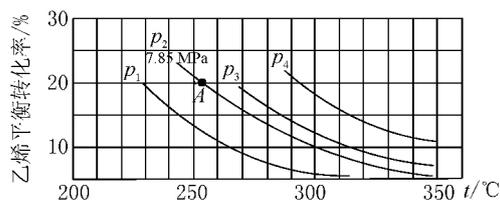


图 1

列式计算乙烯水合制乙醇反应在图中 A 点的平衡常数  $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$  (用平衡分压代替平衡浓度计算, 分压 = 总压 × 物质的量分数)

解析与答案 根据分压 = 总压 × 物质的量分数 则解题时要先求出各组分的物质的量分数。

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$$

开始/mol	1	1	0
转化/mol	0.2	0.2	0.2
平衡/mol	0.8	0.8	0.2

A 点各物质物质的量分数分别为: 乙醇  $\frac{0.2}{0.8+0.8+0.2} = \frac{1}{9}$ , 乙烯和水相等  $\frac{0.8}{0.8+0.8+0.2} = \frac{4}{9}$ , 则乙醇的分压为 7.85 MPa  $\times \frac{1}{9} = 0.87 MPa$ , 乙烯和水的分压为 7.85 MPa  $\times \frac{4}{9} = 3.49 MPa$

$$所以 K_p = \frac{p(C_2H_5OH)}{p(C_2H_4)p(H_2O)} = \frac{0.87 MPa}{3.49 MPa \times 3.49 MPa} = 0.07 (MPa)^{-1}$$

故答案为:  $0.07 (MPa)^{-1}$

可见 进行平衡常数的计算时, 常用三段式法去判断平衡时各物质的浓度, 或者利用已给的平衡常数及水的离子积常数推断它们之间的关系, 在应试时要多写出对应的平衡常数表达式, 挖掘隐含条件 如水的离子积常数, 考生就能够应对平衡常数计算的变化。其中压强平衡常数的考查在近年的高考考查中较常见, 解题时, 仍然可用三段式法, 先计算出平衡点时的各物质的量, 求出物质的量分数, 再根据  $K_p$  的定义, 写出其公式, 带入数据进行求解。

(收稿日期: 2018 - 04 - 24)