

用好浓度商这把钥匙

广东省深圳市新安中学高中部 518101 兰建祥

所谓的浓度商,是指在任意时刻,生成物浓度的幂之积与反应物浓度的幂之积的比值(常用符号 Q_c 表示)。借助浓度商 Q_c 与平衡常数 K 的比较,定量判断可逆反应是否达到化学平衡状态或平衡的移动方向,有时给分析问题带来方便,有时是分析问题的必经之路。

一、解决定点问题

化学平衡中的有些问题,只能运用浓度商来定量分析解决。

1. 判断双向投料时平衡的移动方向

题 1 在容积 1 L 的恒温密闭容器中充入 1 mol CO_2 和 3 mol H_2 发生反应: $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。测得 CO_2 和 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的浓度随时间变化如图 1 所示。若在上述平衡体系中再充 0.5 mol CO_2 和 1.5 mol 水蒸气(保持温度不变),则此平衡将 ____ 移动(填“正向”、“不”或“逆向”)。

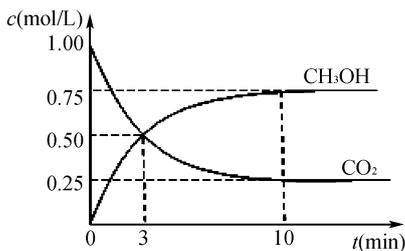


图 1

解析 由于同时增大反应物和生成物浓度,故运用平衡移动原理难以判断平衡移动的方向,若借助浓度商来解析,则问题迎刃而解。

根据图像中的数据,列三段式计算:

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1	3	0	0
转化浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.75	2.25	0.75	0.75
平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.25	0.75	0.75	0.75

$$\begin{aligned} \text{该反应的平衡常数 } K &= [c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})] / [c(\text{CO}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)] \\ &= (0.75 \times 0.75) / (0.25 \times 0.75^3) = 16/3. \end{aligned}$$

保持温度不变,在上述平衡体系中再充 0.5 mol CO_2 和 1.5 mol 水蒸气,则此时浓度商为: $Q_c = (0.75 \times 2.25) / (0.75 \times 0.75^3) = 16/3 = K$, 故平衡不移动。

2. 判断恒温恒压时平衡移动的方向

题 2 (2003 年全国理综试卷第 12 题) 某温度下,在一容积可变的密闭容器中,反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ 达到平衡时, A、B 和 C 的物质的量分别为 4 mol、2 mol 和 4 mol。保持温度和压强不变,对平衡混合物中三者的物质的量做如下调整,可使平衡右移的是()。

- A. 均减半 B. 均加倍
C. 均增加 1 mol D. 均减少 1 mol

解析 前提条件为保持温度和压强不变,选项 A、B 的投料与原平衡等效,平衡将不移动。对选项 C,常出现这样的分析:将“均增加 1 mol”虚拟为先加入 1 mol A、0.5 mol B、1 mol C,此时平衡不移动,再加入 0.5 mol B,则平衡右移。这种分析存在的问题是:当继续增加 0.5 mol B 时, B 的浓度增大,但因为恒压,容器的体积增大, A、C 的浓度因此降低,这样一来,平衡的移动方向就很难确定。正确的分析为:设容器的体积为 V ,则可计算该温度下的平衡常数 $K = V/2$,均增加 1 mol 后,由于恒压,体积增大为 $13V/10$,此时浓度商 $Q = V/3 < K$,则平衡将右移。对选项 D 可以进行类似的分析。选 C。

3. 判断沉淀的生成、溶解与沉淀溶解平衡的移动方向

通过比较溶度积常数 (K_{sp}) 与溶液中有关离子浓度的幂之积(即浓度商)可以判断在给定条件下沉淀的生成、溶解或转化,即利用溶度积规则判断。

(1) 判断沉淀的生成

题 3 1. AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.80 \times 10^{-10}$, 将 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液等体积混合, 是否有 AgCl 沉淀生成?

解析 混合后, $Q_c = c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+) = 0.001 \times 0.001 = 10^{-6} > K_{\text{sp}}$, 有沉淀生成。

(2) 判断沉淀的溶解

题 4 已知 25°C 时, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 8 \times 10^{-39}$, 向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀中加入盐酸, 使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解后的 $c(\text{Fe}^{3+})$ 达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则应控制溶液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。(已知 $\lg 5 = 0.7$)

解析 要使沉淀溶解, 则 $Q_c = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) \leq K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, 代入数据计算得 $c(\text{OH}^-) \leq 2 \times 10^{-13}$, 则 $c(\text{H}^+) \geq 1.0 \times 10^{-14} / (2 \times 10^{-13}) = 5 \times 10^{-2}$, $\text{pH} \leq 2 - \lg 5 = 2 - 0.7 = 1.3$ 。

(3) 判断沉淀的转化

题 5 已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.0 \times 10^{-16}$ 。 AgCl 若要在 NaI 溶液中开始转化为 AgI , 则 NaI 的浓度必须不低于 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析 在 AgCl 饱和溶液中: $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5}$ 。要产生 AgI 沉淀, 则 $Q_c = c(\text{I}^-) \cdot c(\text{Ag}^+) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$, 代入数据计算得 $c(\text{I}^-) > K_{\text{sp}}(\text{AgI}) / c(\text{Ag}^+) = 1.0 \times 10^{-16} / 1.34 \times 10^{-5} = 7.46 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

二、解释疑点问题

判断有些平衡的移动方向时, 学生常常会出现模棱两可甚至是自相矛盾的情况, 若运用浓度商来判断, 则简单明确。举例如下:

1. 向水中加入 H_2SO_4 后, 水的电离平衡如何移动?

学生对此会产生两种完全对立的认识: 一是认为加入 H_2SO_4 后使 $c(\text{H}^+)$ 增大, 使水的电离平衡左移; 二是认为加入 H_2SO_4 后, H^+ 与 OH^- 中和, 使水的电离平衡右移。后者错误的原因在于忽视了 H^+ 与 OH^- 中和的产物恰好是水, 等同于反应逆向进行。若运用浓度商来解释, 则简单明了: 温度不变, K_w 是常数, 加入 H_2SO_4 , $c(\text{H}^+)$ 增大, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) > K_w$, 故水的电离平衡左移。

2. 向 CH_3COONa 溶液中加入少量冰醋酸, 醋

酸钠的水解平衡如何移动?

与上述问题类似, 学生中存在两种完全相反的认识: 一是认为加入冰醋酸后, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 增大, 使水解平衡左移; 二是认为加入冰醋酸后, CH_3COOH 会与 CH_3COONa 水解产生的 OH^- 反应, 使平衡右移。用浓度商可解释为: 加入冰醋酸, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 增大, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-) > K_h$, 故水解平衡左移。

三、定量解释平衡移动的有关规律

浓度(或压强)对化学平衡或转化率的影响规律, 均可以运用浓度商进行定量解释, 借此可以强化对平衡移动规律的理解。

1. 加水稀释, 为什么醋酸的电离平衡右移?

学生习惯于运用勒夏特列原理来解释该问题: 加水稀释, 使得溶液中溶质微粒的总浓度降低, 平衡向着使溶液中微粒数增多的方向移动, 即向电离的方向移动。

其实也可以借助浓度商来定量解释: 醋酸的电离平衡为: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, $K_a = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+) / c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 设把溶液体积加水稀释 m ($m > 1$) 倍, 则此时 $Q_c = K_a / m < K_a$, 故醋酸的电离平衡右移。

同理可以解释: (1) 压强如何影响有气体参加或生成的可逆反应的化学平衡, (2) 压强的变化对可逆反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons mM(g) + nN(g)$ ($a + b = m + n$) 的平衡为什么没有影响。

2. 为什么压强影响反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$ 的平衡有三种情况?

设平衡时各组分的浓度为 $c(A)$ 、 $c(B)$ 、 $c(C)$ 、 $c(D)$, 则平衡常数为 $K = [c^a(A) \cdot c^b(B)] / [c^c(C) \cdot c^d(D)]$, 再假设将容器体积压缩为原来的 m 倍, 则此时:

$$Q_c = [m^a \cdot c^a(A) \cdot m^b \cdot c^b(B)] / [m^c \cdot c^c(C) \cdot m^d \cdot c^d(D)]$$

$$= m^{a+b-m-n} \cdot [c^a(A) \cdot c^b(B)] / [c^c(C) \cdot c^d(D)]$$

$$= m^{a+b-m-n} \cdot K$$

当 $a + b > m + n$ 时, $Q_c > K$, 平衡逆向移动; 当 $a + b = m + n$, $Q_c = K$, 平衡不移动; 当 $a + b < m + n$ 时, $Q_c < K$, 平衡正向移动。