

## 四大化学平衡常数

**一、四大化学平衡常数：**对于可逆反应  $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g) + qD(g)$ ，令  $\Delta n = (p+q)-(m+n)$ 。

1、**浓度平衡常数 (K<sub>c</sub>)**： $K_c = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^m(A) \cdot c^n(B)}$ ，K<sub>c</sub> 只受温度影响。

2、**压强平衡常数 (K<sub>p</sub>)**： $K_p = \frac{p^p(C) \cdot p^q(D)}{p^m(A) \cdot p^n(B)}$

$$K_p = \frac{p^p(C) \cdot p^q(D)}{p^m(A) \cdot p^n(B)} = \frac{[c(C)RT]^p \cdot [c(D)RT]^q}{[c(A)RT]^m \cdot [c(B)RT]^n} = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^m(A) \cdot c^n(B)} \cdot RT^{(p+q)-(m+n)} = K_c \cdot RT^{(p+q)-(m+n)} = K_c \cdot RT^{\Delta n}$$

由公式可知，K<sub>p</sub> 只受温度影响。

气体状态方程： $PV=nRT \rightarrow P=\frac{n}{V}RT \rightarrow P=cRT$ 。



3、**物质的量分数平衡常数 (K<sub>χ</sub>)**： $K_\chi = \frac{\chi^p(C) \cdot \chi^q(D)}{\chi^m(A) \cdot \chi^n(B)}$

$$K_p = \frac{p^p(C) \cdot p^q(D)}{p^m(A) \cdot p^n(B)} = \frac{[p \times \chi(C)]^p \cdot [p \times \chi(D)]^q}{[p \times \chi(A)]^m \cdot [p \times \chi(B)]^n} = \frac{\chi^p(C) \cdot \chi^q(D)}{\chi^m(A) \cdot \chi^n(B)} \cdot p^{(p+q)-(m+n)} = K_\chi \cdot p^{(p+q)-(m+n)} = K_\chi \cdot p^{\Delta n}$$

则  $K_\chi = \frac{K_p}{p^{\Delta n}}$ ，则 K<sub>χ</sub> 既受温度的影响 (K<sub>p</sub>)，也受压强影响 (p<sup>Δn</sup>)。只有在恒温及恒压时，K<sub>χ</sub> 才会有定值。所以，K<sub>χ</sub> 特别适合恒温、恒压反应条件下反应平衡体系的研究。

4、**物质的量平衡常数 (K<sub>n</sub>)**： $K_n = \frac{n^p(C) \cdot n^q(D)}{n^m(A) \cdot n^n(B)}$ （为解决某些类型平衡计算自定义的，计算时请用标准格式）

$$K_\chi \xrightarrow{\text{继续}} \frac{\frac{n(C)}{n(\text{总})}^p \times \frac{n(D)}{n(\text{总})}^q}{\frac{n(A)}{n(\text{总})}^m \times \frac{n(B)}{n(\text{总})}^n} = \frac{n^p(C) \cdot n^q(D)}{n^m(A) \cdot n^n(B)} \cdot n(\text{总})^{(m+n)-(p+q)} = K_n \cdot n(\text{总})^{(m+n)-(p+q)} = K_n \cdot n(\text{总})^{-\Delta n}$$

则  $K_n = \frac{K_\chi}{n(\text{总})^{-\Delta n}}$ ，K<sub>n</sub> 既受温度的影响，也受压强影响 (K<sub>χ</sub>)，且只有在恒温、恒压且 n(总) 不变时，

K<sub>n</sub> 才会有定值，对于  $\Delta n = 0$  的反应，用物质的量计算更简单。

## 二、规律总结

1、当  $\Delta n = (p+q)-(m+n)=0$  (即气体分子数前后相等) 时： $K_p = K_c = K_\chi = K_n$

2、在恒温、恒压下，对于  $\Delta n \neq 0$  的反应，K<sub>c</sub>、K<sub>p</sub> 计算有时很麻烦。因为压强要维持恒压，加入某气体物质时体系的体积就一定会变。而体积一变，所有物质的浓度及分压就都会随之改变。这时，计算 K<sub>c</sub>、K<sub>p</sub> 就很麻烦。而运用物质的量分数平衡常数就很简单。因为它既不涉及浓度，也

不涉及分压，只要知道各物质的物质的量分数就可以计算。

### 三、勒夏特列原理的特例

勒夏特列原理是一种经验规律，是在其它条件不变的情况下，改变能影响平衡的单一变量，平衡将向着“减弱改变”的方向移动，如果同时有多个变量，就要用平衡常数综合判断。

1、恒温恒压下， $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  达到平衡状态时， $N_2$ 、 $H_2$ 、 $NH_3$  各 1 mol，若此时再充入 3 mol  $N_2$ ，则平衡如何移动？

【解析】如果在恒温恒容下，反应达到平衡后再充入  $N_2$ ，增大  $N_2$  浓度，平衡将向正反应方向移动，可应用勒夏特列原理判断。但是在恒温恒压下充入  $N_2$ ， $N_2$  浓度增大，但同时体系体积增大，其它气体的浓度将减小，相当于改变多个条件，这种情况下，就不能应用勒夏特列原理，应该结合平衡常数分析。恒压条件下，用  $K_\chi$  分析更为简单。恒温恒压下，原平衡的平衡常数  $K_\chi =$

$$\frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2}{\left(\frac{1}{3}\right) \times \left(\frac{1}{3}\right)^3} = 9, \text{ 若此时再充入 } 3 \text{ mol } N_2, \text{ 则 } Q_\chi = \frac{\left(\frac{1}{6}\right)^2}{\left(\frac{2}{3}\right) \times \left(\frac{1}{6}\right)^3} = 9, \text{ 所以平衡不移动。}$$

【拓展】如果再通入的  $N_2$  小于或大于 3 mol，平衡将怎样？如果再通入一定量  $H_2$  呢？

**分析：**根据上述解析，如果再通入的  $N_2$  小于或大于 3 mol，那么平衡将分别向逆反应方向和正反应方向移动。而如果通入一定量氢气，无论氢气量多少，平衡都将向正向移动，有兴趣的同学可以证明下，这里不拓展了。

2、某温度下在一恒压容器中分别充入 1.2 mol CO 和 1 mol H<sub>2</sub>，发生反应： $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ ，达到平衡时容器体积为 2 L，且含有 0.4 mol CH<sub>3</sub>OH(g)，则该反应平衡常数值为\_\_\_\_\_，此时向容器中再通入 0.35 mol CO 气体，则此平衡将\_\_\_\_\_（填“向正反应方向”“不”或“向逆反应方向”）移动。

**解析：**  $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$



转化 : 0.4mol    0.8mol    0.4mol

平衡 : 0.8mol    0.2mol    0.4mol

**根据  $k_c$  和  $Q_c$  分析 :** 平衡时,  $k_c = \frac{0.2}{0.4 \times 0.1^2} = 50$  ( mol/L )<sup>-2</sup>, 此时向容器中再通入 0.35molCO 气体, 假设平衡不移动时, 维持恒压, 根据  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \rightarrow \frac{2}{V_2} = \frac{0.8+0.2+0.4}{0.8+0.2+0.4+0.35}$ , 求得  $V_2=2.5L$ , 则  $Q_c = \frac{\frac{0.4}{2.5}}{\frac{1.15}{2.5} \times (\frac{0.2}{2.5})^2} = 54.3$  ( mol/L )<sup>-2</sup>,  $k_c < Q_c$ , 平衡向逆反应方向移动。

**根据  $k_\chi$  和  $Q_\chi$  分析 :** 平衡时,  $k_\chi = \frac{\frac{0.4}{1.4}}{\frac{0.8}{1.4} \times (\frac{0.2}{1.4})^2} = 24.5$ , 此时向容器中再通入 0.35molCO 气体, 则  $Q_\chi = \frac{\frac{0.4}{1.75}}{\frac{1.15}{1.75} \times (\frac{0.2}{1.75})^2} = 26.6$ ,  $k_\chi < Q_\chi$ , 平衡向逆反应方向移动。

**综合分析 :** 两种方法各有特色, 第一种数据计算简单, 但多了分析再充入气体后的体积, 如果忽视体积变化, 就会得到错误答案; 第二种方法思路简单, 数据计算相对繁琐些, 多角度分析可以加深理解, 熟能生巧。

3、将 BaO<sub>2</sub> 放入密闭真空容器中, 反应  $2\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$  达到平衡, 体系压强为  $P_1$ , 保持温度不变 将容器体积压缩至一半, 体系重新达到平衡, 体系压强为  $P_2$ , 则  $P_1$  和  $P_2$  的关系  $P_1=P_2$ 。

**解析 :** 因为温度不变,  $K_p = P(\text{O}_2) = P_1 = P_2$ 。

4、CuBr<sub>2</sub> 分解的热化学方程式为:  $2\text{CuBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +105.4 \text{ kJ/mol}$ , 在密闭容器中将过量 CuBr<sub>2</sub> 于 487 K 下加热分解, 平衡时  $p(\text{Br}_2)$  为  $4.66 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。如反应温度不变, 将反应体系的体积增加一倍, 则  $p(\text{Br}_2)$  的变化范围为  $2.33 \times 10^3 \text{ Pa} < p(\text{Br}_2) \leq 4.66 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

**解析 :** 体积增大一倍时,  $p(\text{Br}_2)$  降为原来的一半, 即  $2.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ , 减压使平衡向气体体积数增大的方向移动, 因而会大于  $2.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ ; 因为  $K_p$  不变, 若反应物足量, 平衡可恢复到原有

的  $p(\text{Br}_2)$  , 故  $p(\text{Br}_2)$  的变化范围为  $2.33 \times 10^3 \text{ Pa} < p(\text{Br}_2) \leq 4.66 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

#### 四、理解应用

5、已知：① $\text{Fe(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeO(s)} + \text{CO(g)}$  平衡常数为  $K_1$  ,

② $\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{FeO(s)} + \text{H}_2(\text{g})$  平衡常数为  $K_2$  , 在不同温度下 ,  $K_1$ 、 $K_2$  的值如下 :

温度( $T$ )	$K_1$	$K_2$
973	1.47	2.38
1173	2.15	1.67

(1) 从上表可推断 , 反应① $\Delta H$   $>$  0 ;

(2) 下列措施能使反应①平衡时  $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)}$  增大的是 A 。

- A . 升高温度      B . 增大压强      C . 充入一定量 CO    D . 再加入一些铁粉    E . 加入催化剂

解析 : 如果根据勒夏特列原理 , 平衡移动减弱改变 , 学生容易选择 C 答案 , 但是如果灵活

一点 , 从平衡常数的角度 ,  $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)} = K$  , 在温度不变的情况下 , 这个比值是不变的。

(3) 现有反应③ $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$  平衡常数为  $K_3$  , 根据反应①与②推导出  $K_1$  、  
 $K_2$ 、 $K_3$  的关系式  $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$  ; 可推断反应③ $\Delta H$   $>$  0。

