

四大化学平衡常数

一、四大化学平衡常数：对于可逆反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ ，令 $\Delta n = (p+q) - (m+n)$ 。

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

2、压强平衡常数 (K_p): $K_p = \frac{p^p(\text{C}) \cdot p^q(\text{D})}{p^m(\text{A}) \cdot p^n(\text{B})}$

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

由公式可知， K_p 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_χ): $K_\chi = \frac{\chi^p(\text{C}) \cdot \chi^q(\text{D})}{\chi^m(\text{A}) \cdot \chi^n(\text{B})}$

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

则 $K_\chi = \frac{K_p}{p^{\Delta n}}$ ，则 K_χ 既受温度的影响 (K_p)，也受压强影响 ($p^{\Delta n}$)。只有在恒温及恒压时， K_χ 才

会有定值。所以， K_χ 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_n): $K_n = \frac{n^p(\text{C}) \cdot n^q(\text{D})}{n^m(\text{A}) \cdot n^n(\text{B})}$ (为解决某些类型平衡计算自定义的，计算时请用

标准格式)

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

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

K_n 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_c 、 K_p 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_c 、 K_p 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， $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 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_x 分析更为简单。恒温恒压下，原平衡的平衡常数 $K_x =$

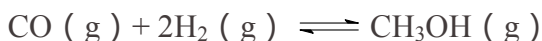
$$\frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2}{\left(\frac{1}{3}\right) \times \left(\frac{1}{3}\right)^3} = 9, \text{ 若此时再充入 } 3\text{mol N}_2, \text{ 则 } Q_x = \frac{\left(\frac{1}{6}\right)^2}{\left(\frac{2}{3}\right) \times \left(\frac{1}{6}\right)^3} = 9, \text{ 所以平衡不移动。}$$

【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_2 ，发生反应： $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ ，达到平衡时容器体积为 2 L，且含有 0.4 mol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ ，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：



起始：1.2 mol 1 mol 0



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， $K_c = \frac{0.2}{0.4 \times 0.1^2} = 50 \text{ (mol/L)}^{-2}$ ，此时向容器中再通入 0.35mol CO 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 $V_2 = 2.5\text{L}$ ，则 $Q_c = \frac{\frac{0.4}{2.5}}{\frac{1.15}{2.5} \times (\frac{0.2}{2.5})^2} = 54.3 \text{ (mol/L)}^{-2}$ ， $K_c < Q_c$ ，平衡向逆反应

方向移动。

根据 K_x 和 Q_x 分析：平衡时， $K_x = \frac{\frac{0.4}{1.4}}{\frac{0.8}{1.4} \times (\frac{0.2}{1.4})^2} = 24.5$ ，此时向容器中再通入 0.35mol CO 气体，则

$Q_x = \frac{\frac{0.4}{1.75}}{\frac{1.15}{1.75} \times (\frac{0.2}{1.75})^2} = 26.6$ ， $K_x < Q_x$ ，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_2 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_2 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_2 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 ΔH > 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 $K_3 = \underline{\frac{K_1}{K_2}}$ ；可推断反应③ ΔH > 0。

