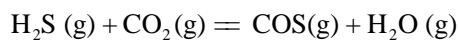


## 第 5 章 化学平衡

### 习 题 解 答

1.  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  组成的气体混合物中,  $\text{H}_2\text{S}$  的摩尔分数为 0.513。将  $1750 \text{ cm}^3$  (在  $21^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$  下测得的) 混合气体通入  $350^\circ\text{C}$  的管式炉, 然后迅速冷却。使流出来的气体通过盛有无水氯化钙的管子, 结果管子的质量增加了  $34.7 \text{ mg}$ 。试求  $350^\circ\text{C}$  时反应



的标准平衡常数。设气体服从理想气体状态方程。

解: 原来气体混合物中  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$  的物质的量分别为

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{S}} &= \frac{pV}{RT} y_{\text{H}_2\text{S}} = \left[ \frac{101325 \times (1750 \times 10^{-6})}{8.3145 \times (21 + 273.15)} \times 0.513 \right] \text{mol} \\ &= 37.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= \left[ \frac{101325 \times (1750 \times 10^{-6})}{8.3145 \times (21 + 273.15)} \times (1 - 0.513) \right] \text{mol} \\ &= 35.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

生成的  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{COS}$  的物质的量为

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} = n_{\text{COS}}^{\text{eq}} = \left( \frac{34.7 \times 10^{-3}}{18.02} \right) \text{mol} = 1.93 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

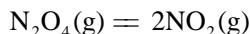
$$\therefore \sum_B \nu_B = 0$$

$$\therefore K^\ominus = K_p = K_n = \frac{n_{\text{COS}}^{\text{eq}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{n_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eq}} \cdot n_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}}$$

$$= \frac{(1.93 \times 10^{-3})^2}{[(37.2 - 1.93) \times 10^{-3}][(35.3 - 1.93) \times 10^{-3}]}$$

$$= 3.16 \times 10^{-3}$$

2. 一抽空的球形瓶质量为 71.217g。充入  $\text{N}_2\text{O}_4$  后总质量为 71.981g。若在 25 °C 时瓶中充满纯水, 则总质量为 555.9 g。以上数据已作空气浮力校正。已知 25 °C 时水的密度为  $0.9970 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。在 50 °C 时, 瓶中的  $\text{N}_2\text{O}_4$  发生解离反应



并达到解离平衡, 平衡总压为 66.7kPa。试求  $\text{N}_2\text{O}_4$  的解离度  $\alpha$  及反应的标准平衡常数。设气体可作为理想气体, 在 25 °C 至 50 °C 的温度范围球形瓶的体积变化可忽略。

解:  $V = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \left( \frac{555.9 - 71.217}{0.9970} \right) \text{cm}^3 = \frac{484.7}{0.9970} \text{cm}^3 = 486.1 \text{cm}^3$

$$n_0 = \frac{m_{\text{N}_2\text{O}_4}}{M_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \left( \frac{71.981 - 71.217}{92.02} \right) \text{mol} = \frac{0.764}{92.02} \text{mol}$$

$$= 8.30 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}} = \frac{pV}{RT} = \left[ \frac{(66.7 \times 10^3) \times (486.1 \times 10^{-6})}{8.3145 \times (50 + 273.15)} \right] \text{mol}$$

$$= 12.07 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}} = (n_0 - x) + 2x = n_0 + x$$

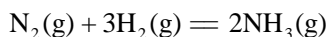
$$\therefore x = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}} - n_0 = (12.07 - 8.30) \times 10^{-3} \text{mol} = 3.77 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{3.77}{8.30} = 0.454 = 45.4\%$$

$$K^\ominus = K_n \left[ \frac{p}{p^\ominus \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}}} \right]^{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}}$$

$$= \frac{(2 \times 3.77 \times 10^{-3})^2}{(8.30 - 3.77) \times 10^{-3}} \times \left[ \frac{66.7 \times 10^3}{100 \times 10^3 \times (12.07 \times 10^{-3})} \right] = 0.694$$

3. 使纯氨气在 3.04MPa 和 901℃ 时通过铁催化剂, 则部分氨分解成氮气和氢气, 出来的气体缓缓通入 20 cm<sup>3</sup> 盐酸中, 剩余气体的体积相当于在 0℃ 和 101.325 kPa 下的干气体积 1.82 dm<sup>3</sup>。原盐酸溶液 20 cm<sup>3</sup> 用浓度为 52.3 × 10<sup>-3</sup> mol · dm<sup>-3</sup> 的 KOH 溶液滴定到终点时, 耗去 KOH 溶液 18.72 cm<sup>3</sup>, 而气体通过后, 消耗 KOH 溶液 15.42 cm<sup>3</sup>。试求 901℃ 时反应



的标准平衡常数  $K^\ominus$ 。设气体可作为理想气体。

$$\text{解: } n_{\text{N}_2}^{\text{eq}} + n_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = \left( \frac{1.82}{22.414} \right) \text{ mol} = 81.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2}^{\text{eq}} = \left( \frac{1}{4} \times 81.2 \times 10^{-3} \right) \text{ mol} = 20.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

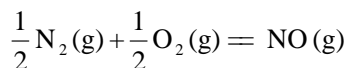
$$n_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = \left( \frac{3}{4} \times 81.2 \times 10^{-3} \right) \text{ mol} = 60.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} &= [52.3 \times 10^{-3} \times (18.72 - 15.42) \times 10^{-3}] \text{ mol} \\ &= 0.173 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}} = (81.2 + 0.173) \times 10^{-3} \text{ mol} = 81.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= K_n \left[ \frac{p}{p^\ominus \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}}} \right]^{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}} \\ &= \frac{(0.173 \times 10^{-3})^2}{20.3 \times 10^{-3} \times (60.9 \times 10^{-3})^3} \times \left( \frac{3.04 \times 10^6}{100 \times 10^3 \times 81.4 \times 10^{-3}} \right)^{-2} \\ &= 47 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

#### 4. 反应



在 2500℃ 时的标准平衡常数是 0.0455。(1) 在此温度下反应在空气中达到平衡后, 应有多少 NO 生成 (用摩尔分数表示)? 假设空气中 N<sub>2</sub> 与

O<sub>2</sub> 的物质的量之比是 79.2 : 20.8, 空气中含有少量的 N 和 O 可以略而不计。(2) 若反应写成 N<sub>2</sub>(g) + O<sub>2</sub>(g) = 2NO(g), 则标准平衡常数应是多少? 生成 NO 的摩尔分数是否改变?

解: (1) 设原有 79.2 mol N<sub>2</sub> 及 20.8 mol O<sub>2</sub>, 若平衡时生成  $x$  mol NO, 则还有  $\left(79.2 - \frac{1}{2}x\right)$  mol N<sub>2</sub> 及  $\left(20.8 - \frac{1}{2}x\right)$  mol O<sub>2</sub>

$$K^\circ = K_p = K_n$$

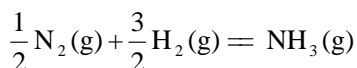
$$\text{即} \quad 0.0455 = \frac{x}{\left(79.2 - \frac{1}{2}x\right)^{1/2} \left(20.8 - \frac{1}{2}x\right)^{1/2}}$$

$$\therefore x = 1.80$$

即 NO 的摩尔分数为  $1.80 \times 10^{-2}$ 。

(2)  $K^\circ = (0.0455)^2 = 2.07 \times 10^{-3}$ , 生成 NO 的摩尔分数不变。

5. 450°C 时, 反应



$p/\text{MPa}$	10.1	30.4
$K_p/10^{-8}\text{Pa}^{-1}$	7.16	8.72

$K_p$  与压力的关系如右。若反应物为 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>, 它们的物质的量之比为 1 : 3, 试计算反应物在 10.1 MPa 与 30.4 MPa 下的最高转化率。

解: 设原有 N<sub>2</sub> 1 mol, H<sub>2</sub> 3 mol; 达平衡时 N<sub>2</sub> (1-x) mol, H<sub>2</sub> (3-3x) mol, NH<sub>3</sub> 2x mol

$$\sum_B n_B^{\text{eq}} = (4-2x)\text{mol}$$

$$K_p = K_n \left[ \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B} = \frac{2x}{(1-x)^{1/2} \times (3-3x)^{3/2}} \times \left( \frac{p}{4-2x} \right)^{-1}$$

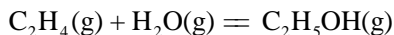
$$= \frac{4x(2-x)}{3^{3/2}(1-x)^2} \cdot p^{-1}$$

$p = 10.1 \text{ MPa}$  时,  $K_p = 7.16 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ , 解得  $x = 0.282$ , 即反应物的

最高转化率为 28.2%。

$p = 30.4 \text{ MPa}$  时,  $K_p = 8.72 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ , 解得  $x = 0.526$ , 即反应物的最高转化率为 52.6%。

#### 6. 反应



在  $250^\circ\text{C}$  的  $K^\ominus = 5.84 \times 10^{-3}$ 。在  $250^\circ\text{C}$  和  $3.45 \text{ MPa}$  下, 若  $\text{C}_2\text{H}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量之比为 1 : 5, 求  $\text{C}_2\text{H}_4$  的平衡转化率。已知纯  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的逸度因子分别为 0.98、0.89、0.82, 假设混合物可应用路易斯-兰德尔规则。

$$\text{解: } K_\phi = \frac{0.82}{0.98 \times 0.89} = 0.94$$

$$\begin{aligned} K_f &= K^\ominus (p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} = [5.84 \times 10^{-3} \times (100 \times 10^3)^{-1}] \text{ Pa}^{-1} \\ &= 5.84 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_p = \frac{K_f}{K_\phi} = \frac{5.84 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}}{0.94} = 6.21 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$$

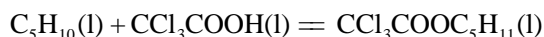
设原有  $\text{C}_2\text{H}_4$  1 mol,  $\text{H}_2\text{O}$  5 mol; 达平衡时  $\text{C}_2\text{H}_4$   $(1-x)$  mol,  $\text{H}_2\text{O}$   $(5-x)$  mol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $x$  mol, 则

$$\sum_B n_B^{\text{eq}} = (6-x) \text{ mol}$$

$$K_p = K_n \left( \frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{x}{(1-x)(5-x)} \left( \frac{3.45 \times 10^6}{6-x} \right)^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

以  $K_p = 6.21 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$  代入, 解得  $x = 0.150$ , 即  $\text{C}_2\text{H}_4$  的平衡转化率为 15.0%。

#### 7. 计算反应



在  $100^\circ\text{C}$  和  $0.1 \text{ MPa}$  下的  $K_x$ 。设混合物为理想溶液; 已知  $2.15 \text{ mol C}_5\text{H}_{10}$  和  $1 \text{ mol CCl}_3\text{COOH}$  在上述条件下反应生成  $0.762 \text{ mol CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ 。

如果有 7.13 mol  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  和 1 mol  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  在相同条件下反应, 问  $\text{CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$  的最高产量是多少。

解:  $n_1^{\text{eq}} = (2.15 - 0.762) \text{ mol} = 1.388 \text{ mol}$

$$n_2^{\text{eq}} = (1 - 0.762) \text{ mol} = 0.238 \text{ mol}$$

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}} = (1.388 + 0.238 + 0.762) \text{ mol} = 2.388 \text{ mol}$$

$$K_x = \prod_{\text{B}} (x_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}} = \frac{n_3^{\text{eq}}}{n_1^{\text{eq}} \cdot n_2^{\text{eq}}} \cdot \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\text{eq}} = \frac{0.762}{1.388 \times 0.238} \times 2.388 = 5.51$$

$$K_x = \frac{n_3^{\text{eq}}}{(7.13 \text{ mol} - n_3^{\text{eq}})(1 \text{ mol} - n_3^{\text{eq}})} \times (8.13 \text{ mol} - n_3^{\text{eq}}) = 5.51$$

$$\therefore n_3^{\text{eq}} = 0.826 \text{ mol}$$

8. 固态的硫氢化铵按下式分解并建立平衡



在 25.1℃ 时, 与固态硫氢化铵成平衡的气体总压是 66.7 kPa。设当固态的硫氢化铵在一密闭的容器中分解时, 其中已有压力为 45.6 kPa 的硫化氢存在, 计算平衡时各气体的分压。

解: 因为压力很低, 气相可看作理想气体, 所以

$$K_f = K_p = \left( \frac{66.7 \times 10^3}{2} \right)^2 \text{ Pa}^2 = 1.11 \times 10^9 \text{ Pa}^2$$

$$K_p = \left[ (45.6 \times 10^3 + x)x \right] \text{ Pa}^2 = (x^2 + 45.6 \times 10^3 x) \text{ Pa}^2$$

以  $K_p = 1.11 \times 10^9 \text{ Pa}^2$  代入, 解得  $x = 17.6 \times 10^3$

$$\therefore p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = 17.6 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eq}} = (45.6 + 17.6) \text{ kPa} = 63.2 \text{ kPa}$$

9. 在一抽空的容器中放有  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 当加热至 340℃ 时, 固态的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  部分分解, 平衡总压为 104.6 kPa。如换以  $\text{NH}_4\text{I}$ , 在同样情况下的平衡总压为 18.8 kPa。如果把  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{I}$  固体放在一起, 340℃ 时

的平衡总压是多少？假设  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{I}$  不生成固态混合物；气体服从理想气体状态方程。

解：气体服从理想气体状态方程， $K_f = K_p = \prod_{\text{B}} (py_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$



$$K_p(1) = \left( \frac{1}{2} \times 104.6 \times 10^3 \right)^2 \text{Pa}^2 = (52.3 \times 10^3)^2 \text{Pa}^2$$



$$K_p(2) = \left( \frac{1}{2} \times 18.8 \times 10^3 \right)^2 \text{Pa}^2 = (9.4 \times 10^3)^2 \text{Pa}^2$$

若把  $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$  和  $\text{NH}_4\text{I(s)}$  放在一起，且达到平衡，则有

$$p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} \cdot p_{\text{HCl}}^{\text{eq}} = K_p(1)$$

$$p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} \cdot p_{\text{HI}}^{\text{eq}} = K_p(2)$$

$$p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = p_{\text{HCl}}^{\text{eq}} + p_{\text{HI}}^{\text{eq}}$$

前两式相加，得

$$p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} (p_{\text{HCl}}^{\text{eq}} + p_{\text{HI}}^{\text{eq}}) = p_{\text{NH}_3}^2 = K_p(1) + K_p(2)$$

$$\begin{aligned} \therefore p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} &= \sqrt{K_p(1) + K_p(2)} = \left( \sqrt{(52.3 \times 10^3)^2 + (9.4 \times 10^3)^2} \right) \text{Pa} \\ &= 53.2 \times 10^3 \text{Pa} = 53.2 \text{kPa} \end{aligned}$$

$$p_{\text{总}}^{\text{eq}} = 2p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = 2 \times 53.2 \text{kPa} = 106.4 \text{kPa}$$

10. 在一抽空的容器中放有固态  $\text{NH}_4\text{I}$ ，当加热至  $402.5^\circ\text{C}$  时，起初只有气态  $\text{NH}_3$  和  $\text{HI}$  生成，且在相当长时间内压力保持在  $94.0 \text{kPa}$ 。后因  $\text{HI}$  逐渐分解成气态  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$ ，压力不断变化。问最终的平衡压力是多少。已知  $402.5^\circ\text{C}$  时纯  $\text{HI}$  的离解度为  $0.215$ 。假设达平衡时容器内仍有固态  $\text{NH}_4\text{I}$ ；气体服从理想气体状态方程。

解： $\text{NH}_4\text{I(s)} = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI(g)}$

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} \cdot p_{\text{HI}}^{\text{eq}} = \left( \frac{1}{2} \times 94.0 \times 10^3 \right)^2 \text{ Pa}^2 = (47.0 \times 10^3)^2 \text{ Pa}^2$$



HI 的解离度  $\alpha = 0.215$ ，且与  $\text{NH}_3$  是否存在无关。

若 HI 不解离，则其分压应与  $\text{NH}_3$  的相等。故最终平衡时有

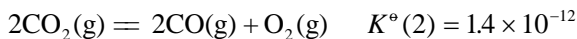
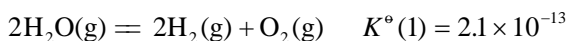
$$p_{\text{HI}}^{\text{eq}} = (1 - \alpha) p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$$

$$\therefore p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} \cdot p_{\text{HI}}^{\text{eq}} = p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} (1 - \alpha) p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = (1 - \alpha) (p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}})^2 = K_p$$

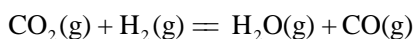
$$p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = \sqrt{\frac{K_p}{1 - \alpha}} = \sqrt{\frac{(47.0 \times 10^3)^2 \text{ Pa}^2}{1 - 0.215}} = 53.0 \times 10^3 \text{ Pa} = 53.0 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{总}}^{\text{eq}} = 2 p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = 2 \times 53.0 \text{ kPa} = 106.0 \text{ kPa}$$

11. 已知 1395 K 时下列两个反应的标准平衡常数为：



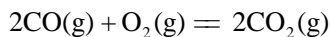
试计算反应



的标准平衡常数。

$$\text{解：} \quad K^\ominus = \sqrt{\frac{K^\ominus(2)}{K^\ominus(1)}} = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-12}}{2.1 \times 10^{-13}}} = 2.6$$

12. 反应



在 2000 K 时的  $K^\ominus = 3.23 \times 10^7$ ，设在此温度下有由  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  组成的混合气体，它们的分压分别为 1 kPa、5 kPa、100 kPa，试计算此条件下的  $\Delta_r G_m$ 。反应向哪个方向进行？如果  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的分压不变，要使反应逆向进行， $\text{O}_2$  的分压应是多少？设气体服从理想气体状态方程。

$$\begin{aligned}\text{解: } K_p &= K^\ominus(p^\ominus)^{\sum \nu_B} = 3.23 \times 10^7 \times (100 \times 10^3 \text{ Pa})^{-1} \\ &= 3.23 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}\end{aligned}$$

$$J_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{(100 \times 10^3)^2}{(1 \times 10^3)^2 \times (5 \times 10^3)} \text{ Pa}^{-1} = 2 \text{ Pa}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= RT \ln \left( \frac{J_p}{K_p} \right) = \left( 8.3145 \times 2000 \times \ln \frac{2}{3.23 \times 10^2} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -84.6 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -84.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

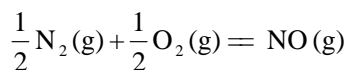
因为  $\Delta_r G_m < 0$ ，故反应向右进行。

当  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的分压不变且  $J_p = K_p$  时

$$p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} \times \frac{1}{K_p} = \left[ \left( \frac{100}{1} \right)^2 \times \frac{1}{3.23 \times 10^2} \right] \text{ Pa} = 31 \text{ Pa}$$

所以，当  $\text{O}_2$  的分压小于 31 Pa 时反应逆向进行。

### 13. 计算反应



在 25 °C 时的标准平衡常数。已知该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 90.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，各物质的标准摩尔熵可查附录。

$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta_r S_m^\ominus &= [210.761 - 191.61/2 - 205.138/2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 12.39 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= (90.25 - 298.15 \times 12.39 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 86.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{86.56 \times 10^3}{8.3145 \times 298.15} = -34.92$$

$$K^\ominus = 0.68 \times 10^{-15}$$

### 14. 25 °C 时氯化铵在抽空的容器中按下式分解并建立平衡：



试利用附录所载的各物质的标准摩尔生成吉氏函数, 计算 25℃时  $\text{NH}_3$  的平衡分压。设气体服从理想气体状态方程。

$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta_r G_m^\ominus &= [-16.45 - 95.299 - (-202.87)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 91.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{91.12 \times 10^3}{8.3145 \times 298.15} = -36.76$$

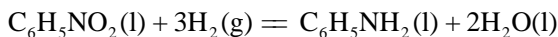
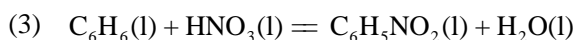
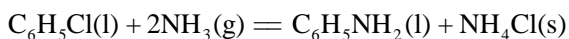
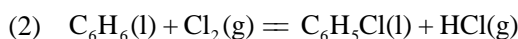
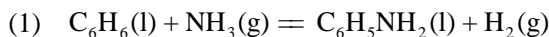
$$K^\ominus = 1.08 \times 10^{-16}$$

$$\begin{aligned}K_p &= K^\ominus (p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} = [1.08 \times 10^{-16} \times (100 \times 10^3)^2] \text{ Pa}^2 \\ &= 1.08 \times 10^{-6} \text{ Pa}^2\end{aligned}$$

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} \cdot p_{\text{HCl}}^{\text{eq}} = (p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}})^2 = 1.08 \times 10^{-6} \text{ Pa}^2$$

$$p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ Pa}$$

15. 试从平衡的角度分析下列三条由苯生产苯胺的路线的现实性 (设温度为 25℃):



已知  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{l})$  的  $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 146.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 其他物质的  $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  可查附录。

$$\begin{aligned}\text{解: } (1) \quad \Delta_r G_m^\ominus &= [149.21 + 0 - 124.45 - (-16.45)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 41.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \quad \Delta_r G_m^\ominus(1) &= [89.30 + (-95.299) - 124.45] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -130.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(2) &= [149.21 + (-202.87) - 89.30 - 2 \times (-16.45)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -110.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1) &= [146.36 + (-237.129) - 124.45 - (-80.71)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -134.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(2) &= [149.21 + 2 \times (-237.129) - 146.36 - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -471.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

∴ 路线(2)、(3)有现实意义。

16. 用丁烯脱氢制丁二烯的反应为



为了增加丁烯的转化率,加入惰性气体水蒸气,  $\text{C}_4\text{H}_8$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量之比为 1:15。操作压力为 202.7 kPa。问在什么温度下,丁烯的平衡转化率可达到 40%。所需的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  及  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  数据可查附录,并假设该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而变,气体服从理想气体状态方程。

解: 设原有  $\text{C}_4\text{H}_8$  1 mol、 $\text{H}_2\text{O}$  15 mol。达平衡时  $\text{C}_4\text{H}_8$  为 0.60 mol,  $\text{H}_2\text{O}$  为 15 mol,  $\text{C}_4\text{H}_6$  为 0.40 mol,  $\text{H}_2$  为 0.40 mol

$$\sum_B n_B^{\text{eq}} = 16.40 \text{ mol}$$

$$K^\ominus = K_n \left[ \frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B} = \frac{0.40 \times 0.40}{0.60} \times \frac{202.7}{100 \times 16.40} = 33.0 \times 10^{-3}$$

在 298.15 K 时

$$\Delta_r G_m^\ominus = (150.74 - 71.40) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 79.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = [110.16 - (-0.13)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 110.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{(110.29 - 79.34) \times 10^3}{298.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 103.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在反应温度时

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

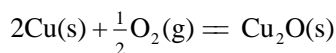
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

因为反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而变化,所以式中  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  之值与

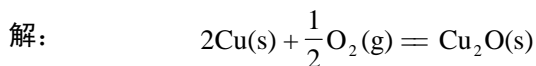
298.15 K 时的相等, 即

$$\begin{aligned}
 -RT\ln K^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - T\Delta_r S_m^\circ \\
 T &= \frac{\Delta_r H_m^\circ}{\Delta_r S_m^\circ - R\ln K^\circ} = \left[ \frac{110.29 \times 10^3}{103.81 - 8.3145 \times \ln(33.0 \times 10^{-3})} \right] \text{K} \\
 &= 834 \text{ K} \\
 t &= 561^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

17. 为了除去氮气中的少量氧气, 使气体通过  $600^\circ\text{C}$  的铜粉, 则发生如下反应:



设气体通过铜粉后反应已达平衡, 气体的压力为  $0.1 \text{ MPa}$ 。试问此时气体中  $\text{O}_2$  的摩尔分数是多少? 设反应的  $\Delta_r H_m^\circ$  不随温度而变, 气体服从理想气体状态方程。所需数据可查附录。



298.15 K 时

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\circ &= -146.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_r H_m^\circ &= -168.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_r S_m^\circ &= \frac{\Delta_r H_m^\circ - \Delta_r G_m^\circ}{T} \\
 &= \frac{[-168.6 - (-146.0)] \times 10^3}{298.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -75.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

873.15 K 时

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - T\Delta_r S_m^\circ \\
 &= [-168.6 - 873.15 \times (-75.8) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -102.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{(-102.4 \times 10^3)}{8.3145 \times 873.15} = 14.11$$

$$K^\ominus = 1.34 \times 10^6$$

$$K^\ominus = \frac{1}{\left(p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}/p^\ominus\right)^{1/2}}$$

$$\begin{aligned} \therefore p_{\text{O}_2}^{\text{eq}} &= \frac{1}{\left(K^\ominus\right)^2} p^\ominus \\ &= \frac{1}{\left(1.34 \times 10^6\right)^2} \times 100 \times 10^3 \text{ Pa} = 5.6 \times 10^{-8} \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$y_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}}{p_{\text{总}}^{\text{eq}}} = \frac{5.6 \times 10^{-8}}{0.1 \times 10^6} = 0.56 \times 10^{-12}$$

18. 潮湿的  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  在  $110^\circ\text{C}$  下用空气流进行干燥。试计算气流中  $\text{CO}_2$  的分压至少应为多少时方能避免  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  分解为  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。设反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而变，气体服从理想气体状态方程。所需数据可查附录。

解：  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

298.15 K 时

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= [-31.05 - 393.509 - (-505.8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 81.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= (121.3 + 213.74 - 167.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 167.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

383.15 K 时

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= (81.2 - 383.15 \times 167.6 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 17.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \\ &= -\frac{17.0 \times 10^3}{8.3145 \times 383.15} = -5.34\end{aligned}$$

$$K^\ominus = 4.8 \times 10^{-3}$$

$$K^\ominus = p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} / p^\ominus$$

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = K^\ominus \cdot p^\ominus = 4.8 \times 10^{-3} \times 100 \text{ kPa} = 0.48 \text{ kPa}$$

即气流中  $\text{CO}_2$  的分压至少为 0.48 kPa 时, 方能避免  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  分解为  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。

19. 将物质的量之比为 1:2 的  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  混合气体在  $500^\circ\text{C}$ 、25MPa 下通过催化剂。如果产物中只有  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 试估计平衡时此三种物质的物质的量之比。设反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而变, 气体服从理想气体状态方程。所需数据可查附录。

解:  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

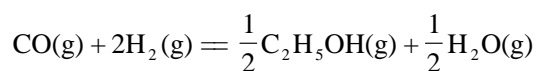
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= [-200.66 - (-110.525)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -90.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= [239.81 - (197.674 + 2 \times 130.684)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -219.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= [-90.14 - 773.15 \times (-219.23) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 79.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K_1^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{79.36 \times 10^3}{8.3145 \times 773.15} = -12.35$$

$$K_1^\ominus = 4.3 \times 10^{-6}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = \left[ \frac{1}{2} \times (-235.10) + \frac{1}{2} \times (-241.818) - (-110.525) \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -127.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \left[ \frac{1}{2} \times (282.70) + \frac{1}{2} \times 188.825 - (197.674 + 2 \times 130.684) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -223.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$= \left[ -127.93 - 773.15 \times (-223.28) \times 10^{-3} \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 44.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_2^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{44.70 \times 10^3}{8.3145 \times 773.15} = -6.95$$

$$K_2^\ominus = 9.6 \times 10^{-4}$$

$$K_1^\ominus = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{eq}}}{n_{\text{CO}}^{\text{eq}} \cdot (n_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^2} \cdot \left( \frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{-2}$$

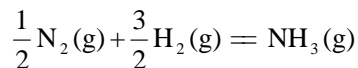
$$K_2^\ominus = \frac{(n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{eq}})^{1/2} (n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}})^{1/2}}{n_{\text{CO}}^{\text{eq}} (n_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^2} \left( \frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{-2}$$

$$= \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{eq}}}{n_{\text{CO}}^{\text{eq}} \cdot (n_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^2} \left( \frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B^{\text{eq}}} \right)^{-2}$$

则  $\frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{eq}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{eq}}} = \frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = \frac{4.3 \times 10^{-6}}{9.6 \times 10^{-4}} = \frac{1}{223}$

$$\therefore n_{\text{CH}_3\text{OH}} : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 223 : 223$$

20. 反应



在  $450^{\circ}\text{C}$  时的标准平衡常数为  $6.46 \times 10^{-3}$ 。已知  $25^{\circ}\text{C}$  时  $\text{NH}_3$  的标准摩尔生成焓为  $-46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，各物质的摩尔定压热容如下。假定气体服从理想气体状态方程，试计算此反应在  $327^{\circ}\text{C}$  时的标准平衡常数。

$\text{N}_2$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 26.98 + 5.91 \times 10^{-3} (T / \text{K})$
$\text{H}_2$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 29.07 - 0.84 \times 10^{-3} (T / \text{K})$
$\text{NH}_3$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 25.89 + 32.58 \times 10^{-3} (T / \text{K})$

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_r a &= \left[ 25.89 - \left( \frac{1}{2} \times 26.98 + \frac{3}{2} \times 29.07 \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -31.21 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r b &= \left\{ \left[ 32.58 - \left( \frac{1}{2} \times 5.91 - \frac{3}{2} \times 0.84 \right) \right] \times 10^{-3} \right\} \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 30.89 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= \Delta_r H_m^{\circ}(T) - \Delta_r a T - \frac{1}{2} \Delta_r b T^2 \\ &= \left[ -46.11 \times 10^3 - (-31.21) \times 298.15 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \times 30.89 \times 10^{-3} \times (298.15)^2 \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -38.18 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{K^{\circ}(T_2)}{K^{\circ}(T_1)} &= -\frac{\Delta H_0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\Delta_r a}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_r b}{2R} (T_2 - T_1) \\ &= \frac{1}{8.3145} \left[ 38.18 \times 10^3 \left( \frac{1}{600.15} - \frac{1}{723.15} \right) - 31.21 \right. \\ &\quad \left. \times \ln \frac{600.15}{723.15} + \frac{30.89 \times 10^{-3}}{2} (600.15 - 723.15) \right] \\ &= 1.773 \end{aligned}$$

$$\frac{K^{\circ}(T_2)}{K^{\circ}(T_1)} = 5.89$$

$$\therefore K^{\circ}(T_2) = 5.89 \times 6.46 \times 10^{-3} = 38.0 \times 10^{-3}$$

