

第五章 化学平衡

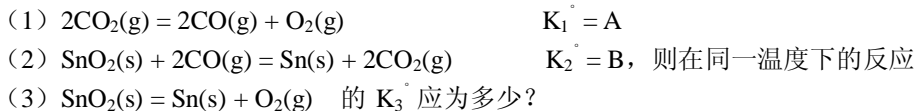
5-1 写出下列反应的标准平衡常数表达式



解: (1) $K_p^\circ = \frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ) \times (P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3}$, (2) $K_p^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2}/P^\circ}{(P_{\text{CH}_4}/P^\circ) \times (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^2}$,

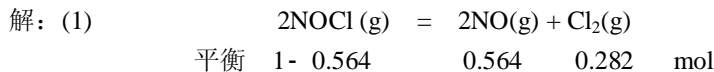
(3) $K_p^\circ = P_{\text{CO}_2}/P^\circ$

5-2 已知在某温度时,



解: 因为 (1) + (2) = (3) 所以 $K_3^\circ = K_1^\circ K_2^\circ = AB$

5-4 在 585K 和总压力为 100Pa 时, 有 56.4%NOCl 按下式分解: $2\text{NOCl}(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 若未分解时 NOCl 的量为 1mol。计算 (1) 平衡时各组分的物质的量; (2) 各组分的平衡分压;
 (3) 该温度时的 K° 。



(2) $P_{\text{NOCl}} = P_{\text{总}} \cdot \frac{n_{\text{NOCl}}}{n_{\text{总}}} = 100 \cdot \frac{0.436}{1.282} = 34(\text{kPa})$, $P_{\text{NO}} = P_{\text{总}} \cdot \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{总}}} = 100 \cdot \frac{0.564}{1.282} = 44(\text{kPa})$

$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{总}} \cdot \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{总}}} = 100 \cdot \frac{0.282}{1.282} = 22(\text{kPa})$

(3) $K^\circ = \frac{(P_{\text{NO}}/P^\circ)^2 (P_{\text{Cl}_2}/P^\circ)}{(P_{\text{NOCl}}/P^\circ)^2} = \frac{0.44^2 \times 0.22}{0.34^2} = 0.368$

5-7 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 在 713K 时 $K^\circ = 49$, 若 698K 时的 $K^\circ = 54.3$ 。

- (1) 上述反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 为多少? (698~713 温度范围内), 上述反应是吸热反应, 还是放热反应?
 (2) 计算 713K 时的 $\Delta_r G_m^\circ$ 。
 (3) 当 H_2 、 I_2 、 HI 的分压分别为 100Pa、100kPa 和 50kPa 时计算 713K 时反应的 $\Delta_r G_m$ 。

解: (1) 因为 $\ln \frac{49}{54.3} = \frac{DH^\circ}{8.314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{713 - 698}{713 \cdot 698} \right)$

所以 $DH^\circ = (8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 713 \cdot 698 \cdot \ln \frac{49}{54.3}) / (713 - 698) = -28.33(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, 是放热反应。

(2) $\Delta G_{713}^\circ = -8.314 \times 10^{-3} \times 713 \times \ln 49 = -23.07(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

(3) $\Delta G = -23.07 + 8.314 \times 10^{-3} \times 713 \times \ln \frac{(50/100)^2}{(100/100)(100/100)} = -31.29(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

5-10 某反应 25°C 时 $K^\circ = 32$, 37°C 时 $K^\circ = 50$ 。求 37°C 时该反应的 $\Delta_r G_m^\circ$, $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$ (设此温度范围内 $\Delta_r H_m^\circ$ 为常数)

$$\text{解: } \therefore \ln \frac{50}{32} = \frac{\Delta H^\circ}{8.314 \times 10^{-3}} \left(\frac{310 - 298}{298 \times 310} \right)$$

$$\therefore \Delta H^\circ = (8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times 310 \times \ln \frac{50}{32}) / (310 - 298) = 28.56 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ = -8.314 \times 10^{-3} \times 310 \times \ln 50 = -10.08 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\therefore \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\therefore \Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) \times 10^3}{T} = \frac{(28.56 + 10.08) \times 10^3}{310} = 124.6 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$