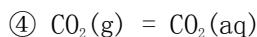
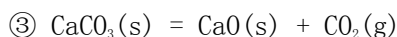
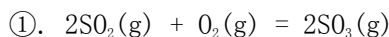


第6章 化学平衡

1. 写出下列各反应的标准平衡常数表达式和实验平衡常数表达式



解: ①
$$K^\theta = \frac{\{P_{\text{SO}_3} / P^\theta\}^2}{\{P_{\text{SO}_2} / P^\theta\}^2 \{P_{\text{O}_2} / P^\theta\}} \quad K_P = \frac{\{P_{\text{SO}_3}\}^2}{\{P_{\text{SO}_2}\}^2 \{P_{\text{O}_2}\}}$$

②
$$K^\theta = \{P_{\text{CO}_2} / P^\theta\} \{P_{\text{NH}_3} / P^\theta\} \{P_{\text{H}_2\text{O}} / P^\theta\} \quad K_P = \{P_{\text{CO}_2}\} \{P_{\text{NH}_3}\} \{P_{\text{H}_2\text{O}}\}$$

③
$$K^\theta = \{P_{\text{CO}_2} / P^\theta\} \quad K_P = P_{\text{CO}_2}$$

④
$$K^\theta = \frac{[\text{CO}_2] / C^\theta}{P_{\text{CO}_2} / P^\theta} \quad K = \frac{[\text{CO}_2]}{P_{\text{CO}_2}}$$

2. 测得合成氨反应在500℃的平衡浓度分别为: $[\text{H}_2]=1.15\text{mol/L}$, $[\text{N}_2]=0.75\text{mol/L}$, $[\text{NH}_3]=0.26\text{mol/L}$, 求 K^θ 、 K_c 以及 K_P (分别用Pa和bar为气体的压力单位)。



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{0.26^2}{0.75 \times 1.15^3} = 0.0593 (\text{mol/L})^{-2}$$

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n} = 0.0593 \times (0.08314 \times 773)^{-2} = 1.44 \times 10^{-5} \text{bar}^{-2}$$

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n} = 0.0593 \times (8314 \times 773)^{-2} = 1.44 \times 10^{-15} \text{Pa}^{-2}$$

$$K^\theta = K_P (P^\theta)^{-\Delta n} = 1.44 \times 10^{-5} \times (1)^2 = 1.44 \times 10^{-5}$$



求反应 $\text{NH}_3 + \text{HCN} = \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$ 的平衡常数。



$$K^\theta = \frac{K_1^\theta \cdot K_2^\theta}{K_3^\theta} = \frac{4.9 \times 10^{-10} \times 1.8 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-14}} = 0.88$$

4. 反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 在749K时的平衡常数 $K^\theta = 2.6$ 设①反应起始时CO和H₂O的浓度均为1mol/L; ② 起始时CO和H₂O的摩尔比为1: 3, 求CO的平衡转化率。用计算结果说明勒沙特列原理。



$$\textcircled{1} \quad \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

$C_{\text{平}}$	$1-x$	$1-x$	x	x
----------------	-------	-------	-----	-----

$$K_c = \frac{X^2}{(1-X)^2} = 2.6 \quad X = 0.62 \quad \alpha = 62\%$$

$$\textcircled{2} \quad \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

$C_{\text{平}}$	$1-x$	$3-x$	x	x
----------------	-------	-------	-----	-----

$$K_c = \frac{X^2}{(1-X)(3-X)} = 2.6 \quad X = 0.86 \quad \alpha = 86\%$$

计算结果说明，增大反应物的浓度，平衡向生成物方向移动。

5. 将 SO_3 固体置于一反应器内，加热使 SO_3 气化并令其分解，测得温度为900K，总压为 P^θ 时，气体混合物的密度为 $\rho = 0.925 \text{ g/dm}^3$ ，求 SO_3 的解离度。

解：

$$\overline{M} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0.925 \times 8.314 \times 900}{100} = 69.21$$

$$\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$$

$n_{\text{平}}$	$1-X$	X	$X/2$	$n = 1+X/2$
----------------	-------	-----	-------	-------------

$$\frac{M_{\text{SO}_3}}{1 + \frac{X}{2}} = \frac{80}{1 + \frac{X}{2}} = 69.21 \quad X = 0.32$$

6. 已知反应 $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ 在308K下的标准平衡常数 K^θ 为0.32。求反应系统的总压力为 P^θ 和 $2P^\theta$ ， N_2O_4 的解离度及其比。用计算的结果说明勒沙特列原理。

解：

$$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$$

$n_{\text{平}}$	$1-x$	$2x$	$n = 1+x$
----------------	-------	------	-----------

$$P_{\text{平}} \quad \frac{1-x}{1+x} \cdot P \quad \frac{2x}{1+x} \cdot P$$

$$K^\theta = \frac{\{P_{\text{NO}_2} / P^\theta\}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} / P^\theta} = \frac{\{\frac{2x}{1+x} \cdot P\}^2}{\frac{1-x}{1+x} \cdot P \cdot P^\theta} = \frac{4x^2 \cdot P}{(1-x^2)P^\theta}$$

将 $P = P^\theta$ 和 $2P^\theta$ 代入解得： $x_1 = 27.2\% \quad x_2 = 19.6\%$

即增大压力，平衡朝缩小气体体积的方向移动。

7. 为使 Ag_2O 在常温下分解，氧的分压应降为多大？

解：

$$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$$

$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-11.2	0	0
---	---------	-----	-----

$$\Delta_r G_m^\theta = 11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = \frac{-\Delta G^\theta}{RT} = \frac{-11200}{8.314 \times 298} = -4.52 \quad K^\theta = 0.011$$

$$K^{\theta} = (P_{O_2} / P^{\theta})^{1/2}$$

$$P_{O_2} = (K^{\theta})^2 \cdot P^{\theta} = 0.011^2 \times 100 = 1.21 \times 10^{-2} \text{ kPa}$$

8. 在693K和723K下氧化汞分解为汞蒸气和氧的平衡总压分别为 5.16×10^4 和 1.08×10^5 Pa, 求在该温度区域内分解反应的标准摩尔焓和标准摩尔熵变。

解: $\text{HgO(s)} \rightleftharpoons \text{Hg(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

$$P_{\text{平}} \quad \quad \quad X \quad \quad \quad X/2$$

$$P_{\text{总1}} = X_1 + X_1/2 = 5.16 \times 10^4 \text{ Pa} \quad \quad X_1 = 3.44 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{总2}} = X_2 + X_2/2 = 1.08 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \quad X_2 = 7.2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$K_1^{\theta} = \left\{ \frac{3.44 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} \right\} \left\{ \frac{3.44 \times 10^4}{2 \times 1.0 \times 10^5} \right\}^{1/2} = 0.143$$

$$K_2^{\theta} = \left\{ \frac{7.2 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} \right\} \left\{ \frac{7.2 \times 10^4}{2 \times 1.0 \times 10^5} \right\}^{1/2} = 0.432$$

$$\ln \frac{K_2^{\theta}}{K_1^{\theta}} = \frac{\Delta H^{\theta}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{0.432}{0.143} = \frac{\Delta H^{\theta}}{8.314} \left(\frac{723 - 693}{723 \times 693} \right) \quad \Delta H^{\theta} = 1.54 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

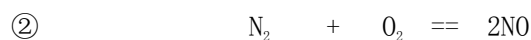
$$\Delta G_{693}^{\theta} = -RT \ln K^{\theta} = -8.314 \times 693 \ln 0.143 = 1.12 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_T^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T \Delta S^{\theta}$$

$$\Delta S^{\theta} = \frac{\Delta H^{\theta} - \Delta G_T^{\theta}}{T} = \frac{1.54 \times 10^5 - 1.12 \times 10^4}{693} = 206 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

9. 雷雨导致空气中的氮气和氧气化合为NO。经热力学计算得知, 在2033K和3000K下该反应达平衡时系统中NO的体积分数分别为0.8%和4.5%, 试问①该反应是吸热反应还是放热反应? ②计算2033K时的平衡常数。

解: ① 温度升高, 平衡右移, 所以该反应是吸热反应



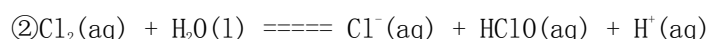
$$P_{\text{初}}/\text{kPa} \quad 78 \quad 21 \quad 0$$

$$P_{\text{平}}/\text{kPa} \quad 78-0.4 \quad 21-0.4 \quad 0.8$$

$$K^{\theta} = \frac{\{0.8/p^{\theta}\}^2}{\{78-0.4\}/p^{\theta} \{21-0.4\}/p^{\theta}} = 4.0 \times 10^{-4}$$

10. 已知氯气在饱和食盐水里的溶解度小于在纯水里的溶解度。试从平衡移动的原理解释。

解: ① $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq})$



加入食盐, 增大了Cl⁻浓度, 促使平衡②和①向左移动, 故氯气在食盐中的溶解度降低。

11. 实验测得氯气溶于水后约有三分之一的 Cl_2 发生歧化转化为盐酸和次氯酸, 求该反应的平衡常数。293K下氯气在水中的溶解度为 0.09mol/L 。

解: ① $\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

$C_{\text{平}}$ 0.06 0.03 0.03 0.03

$$K^\theta = \frac{0.03^3}{0.06} = 4.5 \times 10^{-4}$$

12. 超音速飞机在飞行放出的燃烧尾气中的NO会通过下列反应破坏臭氧层: $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ①已知298K和100kPa下NO, NO_2 和 O_3 的生成自由能分别为: 86.7、51.8、163.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求上面反应的 K_p 和 K_c ②假定反应在298K下发生前, 高层大气里的NO、 O_3 和 O_2 的浓度分别为 $2 \times 10^{-9}\text{mol/L}$, $1 \times 10^{-9}\text{mol/L}$, $2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, NO_2 的浓度为零, 试计算 O_3 的平衡浓度。

解: ① $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta G^\theta = 51.8 - 86.7 - 163.6 = -198.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = \frac{198500}{8.314 \times 298} = 80.12 \quad K^\theta = 6.24 \times 10^{34}$$

$$\because \Delta n = 0 \quad \therefore K_p = K_c = K^\theta$$

② $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$C_{\text{初}}$ 2×10^{-9} 1×10^{-9} 0 2×10^{-3}

$C_{\text{平}}$ $10^{-9} + X$ X $10^{-9} - X$ $2 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-9} - X$

$\because$ K值很大, $X \approx 0$

$$K \approx \frac{2 \times 10^{-3} \times 10^{-9}}{10^{-9} X} = 6.24 \times 10^{34} \quad X = 3.2 \times 10^{-38} \text{ mol/L}$$

13. 无水三氯化铝在热力学标准压力下的以下各温度时测定的密度为:

$T/^\circ\text{C}$	200	600	800
$d/\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	6.8×10^{-3}	2.65×10^{-3}	1.51×10^{-3}

① 求三氯化铝在200℃和800℃时的分子式。

② 求600℃下的平衡物种。

③ 求600℃下各物种的平衡分压。

④ 求600℃的 K_c 和 K_p

解: ① $\overline{M}_1 = \frac{d_1 R T_1}{P} = \frac{6.8 \times 8.314 \times 473}{100} = 267.4$

$$\overline{M}_3 = \frac{d_3 R T_3}{P} = \frac{1.51 \times 8.314 \times 1073}{100} = 134.7$$

$\because$ 式量 $\text{AlCl}_3 = 133.34$

$\therefore$ 200℃的分子式为 Al_2Cl_6 , 800℃时为 AlCl_3

$$\textcircled{2} \quad \overline{M}_2 = \frac{d_2 R T_2}{P} = \frac{2.65 \times 8.314 \times 873}{100} = 192.3$$

所以600℃下的平衡物种为AlCl₃和Al₂Cl₆。

③ 设AlCl₃含量为X, Al₂Cl₆含量为1-X。

$$\text{则: } 133.4X + 266.78(1-X) = 192.3 \quad X = 55.78\%$$

$$P_{\text{AlCl}_3} = 55.78 \text{ KPa}$$

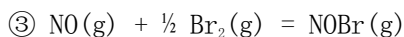
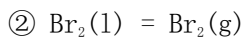
$$P_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 100 - 55.78 = 44.22 \text{ KPa}$$

④解: $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3$

$$K_p = \frac{55.78^2}{44.22} = 70.36 \text{ KPa}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 70.36 \times (8.314 \times 873)^{-1} = 9.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

14. 已知在Br₂与NO的混合物中, 可能达到下列平衡:



A: 如果在密闭容器中, 有液体Br₂存在, 当温度一定时, 压缩容器, 平衡如何移动?

B: 如果在密闭容器中, 无液体Br₂存在, 当温度一定时, 压缩容器, 平衡如何移动? (设仍无液溴出现)

解: A: ①不移动 ②平衡向左移动 ③不移动 (温度一定时, 液溴的蒸气压不变)。

B: ①、②平衡不存在, ③平衡向右移动。

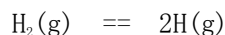
15. 已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}(\text{g}) \quad \Delta H^\theta = 412.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在3000K及P^θ时, H₂有9%离解, 问在3600K时, H₂的离解率为多少?

解: $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g})$

$$n_{\text{平}} \quad 1 - 0.09 \quad 2 \times 0.09 \quad n_{\text{总}} = 1 + 0.09$$

$$K_1 = \frac{(0.18/1.09)^2}{0.91/1.09} = 0.032$$

$$\ln \frac{K_2}{0.032} = \frac{412500}{8.314} \left(\frac{3600 - 3000}{3600 \cdot 3000} \right) = 2.76 \quad K_2 = 0.50$$



$$n_{\text{平}} \quad 1 - x \quad 2x \quad n_{\text{总}} = 1 + x$$

$$p_{\text{平}} \quad \frac{1-x}{1+x} p^\theta \quad \frac{2x}{1+x} p^\theta \quad K_2 = \frac{\{2x/(1+x)\}^2}{(1-x)/(1+x)} = \frac{4x^2}{1-x^2} = 0.50 \quad x = 0.33$$