

第 5 章 化学平衡

思考题解答

1. 试写出 K^\ominus 、 K_p 、 K_c 、 K_x 、 K_f 、 K_a 的定义式。对实际气体反应，在 K^\ominus 、 K_f 、 K_p 中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？对理想气体反应，情况又怎样？对液态和固态混合物中的反应，在 K^\ominus 、 K_a 、 K_x 中，哪些只是温度的函数？哪些还与压力有关？哪些还与组成有关？对理想混合物中的反应，情况又怎样？

解：
$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left[- \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^\ominus / RT \right]$$

或
$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (\lambda_{\text{B}}^\ominus)^{-\nu_{\text{B}}}, \quad \lambda_{\text{B}}^\ominus = \exp[\mu_{\text{B}}^\ominus / (RT)]$$

$$K_p \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (p y_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$$

$$K_c \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (c_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$$

$$K_x \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (x_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$$

$$K_f \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (f_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$$

$$K_a \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\text{B}} (a_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}$$

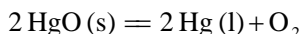
实际气体反应： K^\ominus 、 K_f 仅是温度的函数； K_p 还与压力及组成有关。

理想气体反应: K° 、 K_f 、 K_p 仅是温度的函数。

液态或固态混合物中的反应: K° 仅是温度的函数; 严格地说 K_a 还与压力有关, K_x 还与压力及组成有关。

理想混合物中的反应: K° 仅是温度的函数; 严格地说, K_a 、 K_x 还与压力有关。

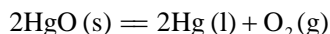
2. 什么是固体物质的分解压力和分解温度? 它们与纯液体的饱和蒸气压及正常沸点有何类似之处? $\text{HgO}(\text{s})$ 的分解反应为



已知 25°C 时 $\text{HgO}(\text{s})$ 的 $\Delta_f G_m^\circ = -58.539 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求它在 25°C 的分解压力。

解: 固体物质在恒温下分解产生气态物质, 达到平衡时气态产物的压力即为该固体物质在此温度下的分解压力。分解压力为 101325 Pa 时的温度, 称为该固体物质的分解温度。

固体物质的分解压力与纯液体的饱和蒸气压有类似之处, 它们均决定于温度, 并随温度升高而增大。对分解压力 p 来说, 随温度变化的关系可用平衡常数随温度的变化式(5-102) $\ln\{p\} = -\Delta_r H_m^\circ / RT + C$ 来描述, 分解压力就是一种平衡常数; 对纯液体的蒸气压 p^* 来说, 随温度变化的关系式可用克拉佩龙-克劳修斯方程导得的式(2-134) $\ln\{p^*\} = -\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ / RT + C$ 来描述; 可见两式非常相似, 只是前者用摩尔反应焓, 后者用摩尔蒸发焓。固体物质的分解温度则与纯液体的正常沸点类似, 是平衡压力为 101325 Pa 时的温度。



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ(298.15 \text{ K}) &= -2\Delta_f G_m^\circ(\text{HgO}, 298.15 \text{ K}) \\ &= -2 \times (-58.539) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 117.078 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

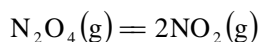
$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -RT \ln(p_{\text{O}_2}^{\text{eq}} / p^\circ)$$

$$\ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}}{p^\circ}\right) = -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT} = -\frac{117.078 \times 10^3}{8.3145 \times 298.15} = -47.229$$

$$p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}/p^\circ = 3.08 \times 10^{-21}$$

$$p_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = 3.08 \times 10^{-21} \times 100 \text{ kPa} = 3.08 \times 10^{-19} \text{ kPa}$$

3. 25°C时反应



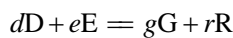
其 $K^\circ = 0.148$ 。在同温度下容器内 N_2O_4 的分压为 200 kPa, NO_2 的分压为 50 kPa, 设为理想气体, 问反应向什么方向进行。

$$\text{解: } K_p = K^\circ \cdot (p^\circ)^{\sum \nu_{\text{B}}} = 0.148 \times 10^5 \text{ Pa} = 14.8 \text{ kPa}$$

$$J_p = (50^2/200) \text{ kPa} = 12.5 \text{ kPa}$$

由于 $K_p > J_p$, 所以反应正向进行。

4. 某气相反应



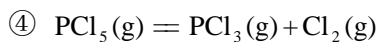
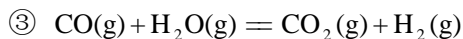
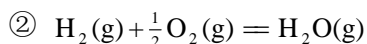
在一带有活塞的气缸中进行。当温度恒定时, 发现随着外压的升高, 平衡转化率增大; 当外压恒定时, 发现随着温度升高, 平衡转化率减小。问该反应的特征是什么。

$$\text{① 吸热反应, } (g+r) > (d+e) \quad \text{② 吸热反应, } (g+r) < (d+e)$$

$$\text{③ 放热反应, } (g+r) > (d+e) \quad \text{④ 放热反应, } (g+r) < (d+e)$$

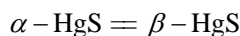
解: ④。

5. 在总压和温度不变时, 往下列已达平衡的反应系统中加入惰性气体, 能使平衡向右移动的是哪几个。



解: ①, ④。

6. 已知反应



其 $\Delta_r G_m^\circ = (980 - 1.456T/\text{K})\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，问 100°C 和 100 kPa 下何者是稳定的晶型？转变温度是多少？

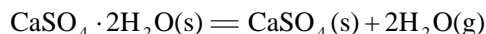
$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta_r G_m^\circ &= [980 - 1.456 \times (100 + 273.15)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 437\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

因此 $\alpha\text{-HgS}$ 是稳定的晶体。

$$\Delta_r G_m^\circ = 0, \text{ 即 } 980 - 1.456T/\text{K} = 0, T = 673\text{ K}$$

因此转变温度为 673 K 。

7. 试由表列数据判断 55°C 下蒸发硫酸钙饱和溶液时析出的固体是什么。已知石膏分解反应为



石膏的分解压力和纯水的饱和蒸气压数据如表。设硫酸钙饱和溶液的蒸气压即为纯水的饱和蒸气压。

温度/ $^\circ\text{C}$	50	55	60	65
石膏分解压力/kPa	10.7	14.5	19.9	27.2
水饱和蒸气压/kPa	12.3	15.7	19.9	25.1

$$\text{解: } J = (15.7/100)^2, K^\circ = (14.5/100)^2, J > K^\circ$$

所以析出 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。

8. 已知反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的 $\Delta_r C_{p,m}^\circ$ 与 T 的函数关系式，且知 $\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K})$ 及 $K^\circ(298.15\text{K})$ 。为计算 500°C 时的标准平衡常数 $K^\circ(773.15\text{K})$ ，有三人用了三种方法，试问哪一种方法是正确的。为什么？

①直接用下式计算

$$\ln \frac{K^\circ(773.15\text{K})}{K^\circ(298.15\text{K})} = - \frac{\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K})}{R} \left(\frac{1}{773.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

②先算出 $\Delta_r H_m^\circ(773.15\text{K})$ ，然后用下式计算

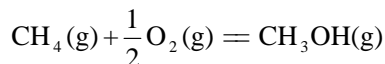
$$\ln \frac{K^\circ(773.15\text{K})}{K^\circ(298.15\text{K})} = - \frac{\Delta_r H_m^\circ(773.15\text{K})}{R} \left(\frac{1}{773.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

③先求出 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 与 T 的关系式, 再代入下式进行积分

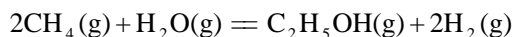
$$d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H_m^\circ(T) / RT^2$$

解: 第三种方法是正确的。因为该反应的 $\Delta_r C_{p,m}^\circ$ 是温度的函数, 故 $\Delta_r H_m^\circ$ 也是温度的函数, 不能用第一种或第二种方法计算 K° 。

9. 以甲烷为原料, 甲建议按反应



制成甲醇。乙认为乙醇的用途比甲醇广, 建议按反应



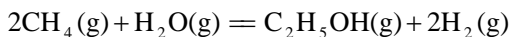
制成乙醇。试问哪个方案合理, 为什么? 假定反应都在 298.15 K、标准状态下进行。所需 $\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ 和 $S_m^\circ(298.15 \text{ K})$ 数据可查附录。

解: $\text{CH}_4(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= [-200.66 - (-74.81)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -125.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\circ &= (239.81 - 186.264 - 0.5 \times 205.138) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -49.02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= [-125.85 - 298.15 \times (-49.02) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -111.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= [-235.10 - 2 \times (-74.81) - (-241.818)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 156.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\circ &= [282.70 + 2 \times 130.684 - 2 \times 186.264 - 188.825] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -17.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= [156.34 - 298.15 \times (-17.29) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 161.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可见甲的方案 $\Delta_r G_m^\circ < 0$, 乙的方案 $\Delta_r G_m^\circ > 0$, 所以甲的方案合理。

10. 如果压力很高, 试证明对于液态或固态混合物中的化学反应, K° 与 K_x 和 K_a 的关系应为:

$$K^\circ = K_x \exp \left\{ \sum_B \nu_B \int_{p^*}^p \left[V_B^*(l, s) / (RT) \right] dp \right\} \quad (\text{理想混合物})$$

$$K^\circ = K_a \exp \left\{ \sum_B \nu_B \int_{p^*}^p \left[V_B^*(l, s) / (RT) \right] dp \right\} \quad (\text{实际混合物})$$

证: 对于液态或固态混合物中的化学反应, 当达到化学平衡时

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad (1)$$

对于实际混合物

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B$$

在压力很高时

$$\mu_B^* = \mu_B^\circ(l, s) + \int_{p^*}^p V_B^*(l, s) dp$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ(l, s) + \int_{p^*}^p V_B^*(l, s) dp + RT \ln a_B \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)中

$$\begin{aligned} \sum_B \nu_B \mu_B &= \sum_B \left[\nu_B \mu_B^\circ(l, s) + \nu_B \int_{p^*}^p V_B^*(l, s) dp + \nu_B RT \ln a_B^{\text{eq}} \right] \\ &= -RT \ln K^\circ + \sum_B \nu_B \int_{p^*}^p V_B^*(l, s) dp + RT \ln \left[\prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \right] \\ &= 0 \\ \therefore K^\circ &= \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \times \exp \left\{ \sum_B \nu_B \int_{p^*}^p \left[V_B^*(l, s) / (RT) \right] dp \right\} \\ &= K_a \exp \left\{ \sum_B \nu_B \int_{p^*}^p \left[V_B^*(l, s) / (RT) \right] dp \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

对于理想混合物, $\gamma_B = 1$, $K_\gamma = 1$, $K_a = K_x$

在此条件下, 式(3)变为

$$K^\ominus = K_x \exp \left\{ \sum_B \nu_B \int_{p^\ominus}^p [V_B^*(l, s)/(RT)] dp \right\}$$

11. 如果压力很高, 试证明对于有纯液体或纯固体参加的多相化学反应, K^\ominus 与 K_f 的关系应为:

$$K^\ominus = K_f (p^\ominus)^{-\sum_{B(\neq E)} \nu_B} \cdot \exp \left\{ \nu_E \int_{p^\ominus}^p [V_E^*(l, s)/(RT)] dp \right\}$$

证: 有纯液体或纯固体参加的多相化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B = -dD(g) - eE(l, s) - \dots + gG(g) + rR(g) + \dots$$

达到化学平衡时

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad (1)$$

气相组分的化学势

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln(f_B/p^\ominus) \quad (2)$$

压力很高时, 纯组分 E 的化学势

$$\mu_E^* = \mu_E^\ominus(l, s) + \int_{p^\ominus}^p V_E^*(l, s) dp \quad (3)$$

将式(2)、式(3)代入式(1)中

$$\begin{aligned} \sum_B \nu_B \mu_B &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + \nu_E \int_{p^\ominus}^p V_E^*(l, s) dp + \sum_{B(\neq E)} \nu_B RT \ln(f_B^{\text{eq}}/p^\ominus) \\ &= -RT \ln K^\ominus + \sum_{B(\neq E)} RT \ln(f_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B} + \nu_E \int_{p^\ominus}^p V_E^*(l, s) dp \\ &= 0 \end{aligned}$$

将上式进行整理得

$$K^\ominus = K_f (p^\ominus)^{-\sum_{B(\neq E)} \nu_B} \exp \left\{ \nu_E \int_{p^\ominus}^p [V_E^*(l, s)/(RT)] dp \right\}$$

12. 对于理想气体化学反应, 已知 T 、 p 和 K^\ominus , 试证明在一定初始

条件 $n_{\text{B}}(0)$ 时, 吉氏函数随反应进度 ξ 的变化如下式所示:

$$\Delta G = -\xi RT \ln K^{\circ} + \xi \left(\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \right) RT \ln(p/p^{\circ}) \\ + \sum_{\text{B}} \left\{ [n_{\text{B}}(0) + \nu_{\text{B}} \xi] RT \ln \frac{n_{\text{B}}(0) + \nu_{\text{B}} \xi}{\sum_{\text{B}'} [n_{\text{B}'}(0) + \nu_{\text{B}'} \xi]} - n_{\text{B}}(0) RT \ln \frac{n_{\text{B}}(0)}{\sum_{\text{B}'} n_{\text{B}'}(0)} \right\}$$

证:

$$G(\xi) = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}(\xi) \mu_{\text{B}}(\xi) \\ = \sum_{\text{B}} [n_{\text{B}}(0) + \nu_{\text{B}} \xi] \left\{ \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{g}) + RT \ln[py_{\text{B}}(\xi)/p^{\circ}] \right\} \\ = \sum_{\text{B}} [n_{\text{B}}(0) + \nu_{\text{B}} \xi] \left[\mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{g}) + RT \ln(p/p^{\circ}) + RT \ln y_{\text{B}}(\xi) \right]$$

$$G(0) = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}(0) \mu_{\text{B}}(0) \\ = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}(0) \left\{ \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{g}) + RT \ln[py_{\text{B}}(0)/p^{\circ}] \right\} \\ = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}(0) \left[\mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{g}) + RT \ln(p/p^{\circ}) + RT \ln y_{\text{B}}(0) \right]$$

$$\Delta G = G(\xi) - G(0) \\ = \xi \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{g}) + \xi \left(\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \right) RT \ln(p/p^{\circ}) \\ + \sum_{\text{B}} \left\{ [n_{\text{B}}(0) + \nu_{\text{B}} \xi] RT \ln y_{\text{B}}(\xi) - n_{\text{B}}(0) RT \ln y_{\text{B}}(0) \right\} \\ = -\xi RT \ln K^{\circ} + \xi \left(\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \right) RT \ln(p/p^{\circ}) \\ + \sum_{\text{B}} \left\{ [n_{\text{B}}(0) + \nu_{\text{B}} \xi] RT \ln \frac{n_{\text{B}}(0) + \nu_{\text{B}} \xi}{\sum_{\text{B}'} [n_{\text{B}'}(0) + \nu_{\text{B}'} \xi]} - n_{\text{B}}(0) RT \ln \frac{n_{\text{B}}(0)}{\sum_{\text{B}'} n_{\text{B}'}(0)} \right\}$$