

第5章 化学平衡

概念题:

- 若下列反应中的气体是理想气体, 则 $K_p = K_x = K_c = K^\circ$ 的反应是 _____ 。
 - $\text{CaCO}_3 = \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$
 - $2\text{ZnS(s)} + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{ZnO(s)} + 2\text{SO}_2(\text{g})$
 - $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- 相同温度下, 同一气相反应在高压下的 K_f 和它在低压下的 K_p 之间的关系是 K_f _____ K_p ($>$ 、 $=$ 、 $<$)。
- 举例说明, 同一反应中各反应物的转化率 α_B 在何种情况下才相同?
- 在合成氨生产中采用高压并且定期放空氮气, 这是因为 _____ 。
- 试写出下列反应的 K_p 的表示式:
 - $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO}_2(\text{g})$ _____ ;
 - $2\text{HgO(s)} = 2\text{Hg(l)} + \text{O}_2(\text{g})$ _____ ;
 - $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(g)}$ _____ ;
 - $2\text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{O(s)}$ _____ ;
- 已知 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_f G_m^\circ(298.15\text{ K}) = -11.20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 在 298.15 K 下的分解压力为 _____ 。
- 在 1073 K , 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C(s)} = 2\text{CO(g)}$ 的 $K^\circ = 5.33$ 。若气体为理想气体, 当反应系统中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 CO(g) 的分压均为 50 kPa 时, 反应向什么方向进行? _____ 。
- 在一定温度下, 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C(s)} = 2\text{CO(g)}$ 的标准平衡常数为 $K^\circ(1)$, 标准摩尔反应吉氏函数为 $\Delta_r G_m^\circ(1)$; 反应 $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 $K^\circ(2)$, 标准摩尔反应吉氏函数为 $\Delta_r G_m^\circ(2)$, 则反应 $2\text{CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $K^\circ(3) =$ _____, $\Delta_r G_m^\circ(3) =$ _____。
- 公式 $\ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = -(\Delta_r H_m^\circ / R) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 的适用条件是 _____ 。
- 试写出适用于化学反应的平衡判据 _____ 。

计算题

1、已知一氧化碳燃烧反应 $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 在 2800K 时的标准平衡常数为 6.401。现若在该温度及 101325 Pa 压力下，让 1 mol 一氧化碳气体在氧超过理论量一倍的空气（物质的量之比 $\text{N}_2:\text{O}_2=79:21$ ）中燃烧，试求一氧化碳转化率。若 1mol 一氧化碳在氧超过理论量一倍的纯氧气中燃烧，其转化率又为多少？两者相比，说明了什么？设气体都可看作理想气体，反应压力均为 101325 Pa。

2、使体积百分数为 CH_4 10%、 H_2 80%、 N_2 10% 的混合气体，在 1000K、101325 Pa 下与碳接触，在此条件下能否发生如下反应： $\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ 。若要在 1000K 生成 $\text{CH}_4(\text{g})$ ，该混合气体的压力至少为多少？设气体为理想气体，有关热力学数据如下：

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{C}_{p,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
C(s)	0	5.740	19.87
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.684	29.41
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.81	186.264	53.97

3、已知 25℃ 时 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的标准摩尔熵为 $69.91\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，标准生成焓为 $-285.830\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，饱和蒸气压为 3.167 kPa， $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的标准生成焓为 $-241.818\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试求 25℃ 时 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的标准摩尔熵，设水蒸气可看作理想气体。

4、反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓与温度有如下关系： $\Delta_r H_m^\ominus/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 122675 + 38.28(T/\text{K}) - 53.35 \times 10^{-3}(T/\text{K})^2$ 。已知该反应 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = 29623\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试证明该反应的标准平衡常数与温度服从如下公式： $\lg K^\ominus = -6407/(T/\text{K}) + 4.604 \lg(T/\text{K}) - 2.786 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 5.737$ 。写出 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解压力与温度的关系式，并计算 343K 时 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解压力为多少？（当多相反应的气体产物不止一种时，则产物的平衡总压力称为分解压力。）

5、实验测得反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$ 的平衡数据如下：

T/K	总压力 / kPa	在平衡混合物中 CO_2 的摩尔分数
1073	260.41	0.2645
1173	233.05	0.0692

已知反应 $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)} + \text{O}_2(\text{g})$ 在 1173K 时 K^\ominus 为 1.27×10^{-16} ，该温度下 C(s) 的标准摩尔燃烧焓为 $393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算反应在 1173K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。假设气体看作理想气体， $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化。