第 5 章　　化学平衡

基本概念

1. (4)

2. ＝

3. 各反应物的配料比等于反应方程式中各物质的计量系数之比。例如合成氨反应中，氮气和氢气的配料比应为$1:3$。

4. 平衡原理和平衡移动，$\sum_{B}\nu_{B}<0$，惰性气体增加将降低产物的数量，所以定期放空。

5. $K_p=p_{H_2O}^{eq}\cdot p_{CO_2}^{eq}$；$K_p=p_{O_2}^{eq}$；$K_p=p_{H_2O}^{eq}/p_{H_2}^{eq}$；$K_p=(p_{O_2}^{eq})^{-1/2}$

6. 11.9Pa

7. 正向

8. $K^{\ominus}(2)/K^{\ominus}(1)$，$\Delta_r G_m^{\ominus}(2)-\Delta_r G_m^{\ominus}(1)$

9. 在T_1到T_2的范围内，$\Delta_r H_m^{\ominus}$为常数或$\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}\approx 0$　　。

10. $\Delta S-\int_{A}^{B}\frac{\text{đ}Q}{T_{环}}\geq 0$，$\sum_{\alpha=1}^{\pi}\sum_{i=1}^{K}\mu_i^{(\alpha)}\,\mathrm{d}n_i^{(\alpha)}\leq 0$，$\Delta_r G_m=RT\ln(J/K)$。

计算题

1. 解：

CO 在空气中燃烧，开始时 CO、O_2、N_2 的量分别为 1、1、3.76 mol，平衡时 CO、O_2、CO_2、N_2、$\sum_{B}n_{B}^{eq}$ 的量分别为$(1-x)$、$(1-0.5x)$、x、3.76、$(5.76-0.5x)$ mol。

$$K_p=K^{\ominus}(p^{\ominus})^{\sum_B\nu_B}=\left[6.401\times(100)^{-0.5}\right]\text{kPa}^{-0.5}=0.6401\,\text{kPa}^{-0.5}$$

$$K_p=K_n\left[\frac{p}{\sum_B n_B^{eq}}\right]^{\sum_B\nu_B}，\quad \frac{x}{(1-x)(1-0.5x)^{0.5}}\left(\frac{101.325}{5.76-0.5x}\right)^{-0.5}=0.6401$$

∴ $x=0.691$，即 CO 的转化率为69.1%。

CO 在氧气中燃烧，开始时 CO、O_2 的量分别为 1、1mol，平衡时 CO、O_2、CO_2、$\sum_{B}n_{B}^{eq}$ 的量分别为$(1-x)$、$(1-0.5x)$、x、$(2-0.5x)$ mol，

$$\frac{x}{(1-x)(1-0.5x)^{0.5}}\left(\frac{101.325}{2-0.5x}\right)^{-0.5}=0.6401\ ，$$

∴ $x=0.798$，故 CO 的转化率为79.8%。

惰性气体 N_2 增加，将降低反应的转化率。

2. 解：

$$\Delta_{\rm r}C_{p,\rm m}^{\ominus}=(1\times 53.97-1\times 19.87-2\times 29.41)\,\rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=-24.72\ \rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

298K 时，$\Delta_{\rm r}H^{\ominus}=[1\times(-74.81)]\,\rm kJ=-74.81\,kJ$

$$\Delta_{\rm r}S^{\ominus}=(1\times 186.264-1\times 5.740-2\times 130.684)\ \rm J\cdot K^{-1}=-80.844\ \rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

1000K 时，$\Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\ominus}=\left[-74.81+(-24.72)\times(1000-298)\times 10^{-3}\right]\rm kJ\cdot mol^{-1}=-92.16\,kJ\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_{\rm r}S_{\rm m}^{\ominus}=\left[-80.844+(-24.72)\ln\frac{1000}{298}\right]\rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=-110.77\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{\rm r}G_{\rm m}^{\ominus}=\left[-92.16-1000\times(-110.77)\times 10^{-3}\right]\rm kJ\cdot mol^{-1}=18.61\,kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln K^{\ominus}=-\frac{\Delta_{\rm r}G_{\rm m}^{\ominus}}{RT}=-\frac{18.61\times 10^{3}}{8.3145\times 1000}=-2.238\text{，}\quad K^{\ominus}=0.1066\text{，}$$

$$K_p=K^{\ominus}(p^{\ominus})^{\sum_{\rm B}\nu_{\rm B}}=0.1066\times(10^{5}\,\rm Pa)^{-1}=1.066\times 10^{-6}\,Pa^{-1}$$

$$J_p=\frac{py_{\rm CH_4}}{(py_{\rm H_2})^2}=\frac{0.10}{101325\times 0.80^2}\,\rm Pa^{-1}=1.542\times 10^{-6}\,Pa^{-1}$$

$\because\ J_p>K_p$，$\therefore$ 反应不能正向进行。

设反应正向进行时混合气体的压力为 p，则

$$K_p=\frac{py_{\rm CH_4}}{(py_{\rm H_2})^2}=\frac{y_{\rm CH_4}}{py_{\rm H_2}^{2}}$$

$$\therefore\quad p=\frac{y_{\rm CH_4}}{K_p y_{\rm H_2}^{2}}=\frac{0.10}{1.066\times 10^{-6}\times 0.80^2}\,\rm Pa=146.6\,kPa$$

3. 解：

$$\boxed{\begin{matrix}\rm H_2O(l)\\ p^{\ominus},\ 25℃\end{matrix}}\xrightarrow{\Delta S_1}\boxed{\begin{matrix}\rm H_2O(l)\\ p^{*},\ 25℃\end{matrix}}\xrightarrow{\Delta S_2}\boxed{\begin{matrix}\rm H_2O(g)\\ p^{*},\ 25℃\end{matrix}}\xrightarrow{\Delta S_3}\boxed{\begin{matrix}\rm H_2O(g)\\ p^{\ominus},\ 25℃\end{matrix}}$$

$\Delta S_1\approx 0$

$$\Delta S_2=\frac{\Delta H_{\rm m}}{T}=\frac{[-241.818-(-285.830)]\times 10^{3}}{25+273.15}\,\rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=147.62\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_3=R\ln\frac{p^{*}}{p^{\ominus}}=\left(8.3145\ln\frac{3.167\times 10^{3}}{10^{5}}\right)\rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=-28.70J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\text{，}$$

$$\Delta S=118.92\,\rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$S_{\rm m(H_2O,g)}^{\ominus}=S_{\rm m(H_2O,l)}^{\ominus}+\Delta S=(69.91+118.92)\,\rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=188.83\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

4. 解：

$$\ln K^{\ominus}=\int\frac{\Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\ominus}}{RT^2}{\rm d}T=\frac{1}{R}\int\left\{\left[\frac{122675+38.28(T/{\rm K})-53.35\times10^{-3}(T/{\rm K})^2}{T^2}\right]{\rm J\cdot mol^{-1}}\right\}{\rm d}T$$

$$=\frac{1}{8.3145}\left[-\frac{122675}{T/{\rm K}}+38.28\ln(T/{\rm K})-53.35\times10^{-3}(T/{\rm K})\right]+C$$

$$\lg K^{\ominus}=-\frac{6407}{T/{\rm K}}+4.604\lg(T/{\rm K})-2.786\times10^{-3}(T/{\rm K})+C'$$

298.15K 时，$\lg K^{\ominus}=-\frac{\Delta_{\rm r}G_{\rm m}^{\ominus}}{RT\ln10}=-\frac{29623}{8.3145\times298.15\ln10}=-5.190$

得 $C'=5.737$

$\therefore\quad \lg K^{\ominus}=-\frac{6407}{T/{\rm K}}+4.604\lg(T/{\rm K})-2.786\times10^{-3}(T/{\rm K})+5.737$

$K^{\ominus}=\left(\frac{p/2}{p^{\ominus}}\right)^2=\frac{1}{4}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2$， $\lg K^{\ominus}=2\lg\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)-\lg4$

$\therefore\quad \lg\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)=\frac{1}{2}\left(\lg K^{\ominus}+\lg4\right)=-\frac{3204}{T/{\rm K}}+2.302\lg(T/{\rm K})-1.393\times10^{-3}(T/{\rm K})+3.170$

$T=343{\rm K}$，$\lg\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)=-0.813$ ， $p=15.4\ {\rm kPa}$

5. 解：

反应 $CO_2(g)+C(s)=2CO(g)$， $K^{\ominus}=\frac{(py_{\rm CO}/p^{\ominus})^2}{py_{\rm CO_2}/p^{\ominus}}=\frac{p}{p^{\ominus}}\cdot\frac{y_{\rm CO}^2}{y_{\rm CO_2}}$

1073K 时，$K^{\ominus}(T_1)=\frac{260.41}{10^5\times10^{-3}}\times\frac{(1-0.2645)^2}{0.2645}=5.326$

1173K 时，$K^{\ominus}(T_2)=\frac{233.05}{10^5\times10^{-3}}\times\frac{(1-0.0692)^2}{0.0692}=29.18$

$$\Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\ominus}=\frac{RT_2T_1}{T_2-T_1}\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)}=\left(\frac{8.3145\times1173\times1073}{1173-1073}\ln\frac{29.18}{5.326}\right){\rm J\cdot mol^{-1}}=178.0\ {\rm kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$CO_2(g)+C(s)=2CO(g)\qquad(1)$$

$$C(s)+O_2(g)=CO_2(g)\qquad(2)$$

(1)−(2)，得 $$2CO_2(g)=2CO(g)+O_2(g)\qquad(3)$$

故对于反应 (3)，

$$\Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\ominus}(T_2)=[178.0-(-393.5)]{\rm kJ\cdot mol^{-1}}=571.5\ {\rm kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T_2) = -RT_2 \ln K^\ominus(T_2) = -\left[8.3145 \times 1173 \ln\left(1.27 \times 10^{-16}\right)\right] \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = 357.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_2) - \Delta_r G_m^\ominus(T_2)}{T_2} = \frac{(571.5 - 357.0) \times 10^3}{1173}\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$= 182.9\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$