15. 已知下列数据（298.15K）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 物质 | C(石墨) | H2(g) | N2(g) | O2(g) | CO(NH2)2(s) |
|  | 5.740 | 130.68 | 191.6 | 205.14 | 104.6 |
|  | -393.51 | -285.83 | 0 | 0 | -631.66 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 物质 | NH3(g) | CO2(g) | H2O(g) |
|  | -16.5 | -394.36 | -228.57 |

求298.15K下CO(NH2)2(s)的标准摩尔生成吉布斯函数，以及下列反应的。



解：首先写出CO(NH2)2(s)的生成反应



有











于是对CO(NH2)2(s)有



对于化学反应



标准摩尔生成吉布斯函数







而 

所以 

16. 已知下列氧化物的标准摩尔生成Gibbs自由能与温度的关系为



（1）试用计算说明在0.133Pa的真空条件下，用碳粉还原固态MnO生成纯Mn及CO（g）的最低还原温度是多少？

（2）在（1）的条件下，用计算说明还原反应能否按下列方程式进行：



解：（1）还原反应为







在最低还原温度，=0，由此可得T=992K

（2）









故在该条件下，还原反应不可能按（2）式进行。

17. 已知25℃时的下列数据：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 物质 | Ag2O(s) | CO2(g) | Ag2CO3(s) |
|  | -31.05 | -393.509 | -505.8 |
|  | 131.3 | 213.74 | 167.4 |

求110℃时Ag2CO3(s) 分解压。设

解：写出Ag2CO3(s)分解反应方程式



25℃时，













因为，所以 和与温度无关。

110℃时，







因为，所以



Ag2CO3(s)的分解压与标准平衡常数的关系为



所以 

18. 在5001 000K温度范围内，反应的标准平衡常数与温度T的关系为。已知原料中只有反应物A(g)和过量的B(s)。

（1）计算800K时反应的；若反应系统的平衡压力为200kPa，计算产物C(g)的平衡分压；

（2）计算800K时反应的 和 。

解：（1）800K时，

求出 

下面计算产物C(g)的平衡分压。

解法一：设A(g)初始的物质的量为1mol，转化率为



初始时/mol 1 0

平衡时/mol   





代入数据得

则产物C(g)的平衡分压

解法二：设C(g)的平衡分压为，



平衡时气体组分分压   其中=



代入数据

 

（2）计算800K时反应的 和 。

根据，

有 

与 

对比可知，

则.



19. 在448688K的温度区间内，用分光光度计研究下面的气相反应：



得到标准平衡常数与温度的关系式为。试计算：

（1）在573K时反应的，和；

（2）若开始以等物质的量的和环戊烯（g）混合，温度为573K，起始总压为100kPa，求达到平衡时的分压；

（3）起始总压为1000kPa，求达到平衡时的分压。

解：（1）





当T=573K时，。因为，同上式比较可得





（2）



反应式：

平衡时    

设平衡时环戊二烯的分压为，则



解得 



（3）起始总压为10，则







20. 已知，若在下表的温度范围内。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| T/K | 936 | 1027 |
|  |  |  |

（1）计算此反应在1000K的，和；

（2）若产物中Ni与某金属生成固溶体（合金），当反应在1000K达到平衡，时，求固溶体中Ni的活度。

解：（1）反应式







同理



，故可用



，且不随温度而变，则











（2）若生成的Ni是固溶体，反应应为





由于仅是温度的函数，与参与反应的物质处于何种状态无关，故







21. 试计算有、、、所组成的体系在50℃时的平衡压力、

解：先考虑50℃时该体系中的平衡关系：

 （1）

 （2）

查得50℃时反应（1）、（2）的平衡分解压分别为

，

的分压必须满足两个平衡，由反应（2）平衡条件的限制容易求得



而



即



所以50℃时整个体系的平衡压力



22. 已知25℃时、水溶液中及的分别为、和。求25℃下在水溶液中标准溶度积及溶解度s。

解：AgCl解离反应为



所以有





AgCl水溶液近似理想稀溶液，则





AgCl的摩尔质量为，换算成100g水中溶解的的量s，则



23. 工业上用乙苯脱氢制苯乙烯



如反应在900K下进行，其。试分别计算在下述情况下，乙苯的平衡转化率。

（1）反应压力为100kPa时；

（2）反应压力为10kPa时；

（3）反应压力为101.325kPa，且加入水蒸气使原料气中水与乙苯蒸气的物质的量之比为10：1时。

解：设乙苯初始的物质的量为1mol，平衡转化率为 ，



初始时 1 0 0

平衡时   

总量 



（1）当*p*=100kPa，解得

（2）当*p*=10kPa，解得

（3）在系统加入水蒸气后，平衡时系统总的物质的量为（11+）mol，当*p*=100kPa时，有



解得

24. 设在某一温度下，有一定量的在压力下的体积为，在该条件下 的解离度  。用计算说明在下列几种情况下， 的解离度是增大还是减少。

（1）使气体的总压降低，直到体积增加到；

（2）通入，使体积增加到，而压力仍保持为；

（3）通入，使压力增加到，而体积仍保持为；

（4）通入，使压力增加到，而体积仍保持为；

解：



开始 1 0 0

平衡   

设为解离度，由题意得在时，，则



（1）设气体为理想气体，只是温度的函数



因为不变，而降低，故上升，增加，计算如下:



平衡   

因为 

所以 





解得，故解离度增加。

（2）

因为不变， 不变，增加必然使增加，解离度增加。计算如下：



平衡    



因为 







解得 ，故解离度增加。

（3）

因为不变，和均增加一倍，必然不变，即解离度不变。计算如下：



平衡    



因为 







解得 ，故解离度不变。

（4）

因为不变，和均增加一倍，必然不变，但因增加，必然增加，即解离度减少。计算如下：



平衡   



因为  ，



解得 ，故解离度下降。

25. 600K、105Pa时由和作用生成后，可以继续分解为，即下列平衡同时存在：

（1）

（2） 

已知在该温度下、，今以等物质的量的 和开始反应，求的平衡转化率。

解：这是一道多反应同时平衡，计算平衡转化率或组成类题目中最简单的一种。两个反应同时平衡，关键是设好未知数。在同时平衡时，同一个物质在各反应中浓度相等。设未知数时，总是首先设定只在一个反应中出现的某产物为主变量，再根据反应方程设定其他反应物和产物的变量。在本题中，分别设产物和为*x*和*y* 。



开始（mol） 1 1 0 0

平衡（mol） 1-*x* 1-*x*+*y* *x*-2*y* *x*



*x*-2*y* *y* 1-*x*+*y*

 (1)

 (2)

联立方程（1）和（2），解得

*x*=0.048, *y*=0.009

的平衡转化率 

26. 在450℃，把0.1mol的与0.2mol的引入一个抽空的反应瓶中，在达到以下①平衡时，混合物中的摩尔分数 *x*=0.10平衡常数为 ，将平衡压力为50.66kPa的氧化钴与钴的混合物引入瓶中，又建立起另外的两个平衡：

②；

③ ；由分析得知混合物中 。

（1）计算这三个反应的平衡常数；

（2）若在450℃附近，温度没升高1℃，反应①的平衡常数 增加1%，试求反应的反应焓变为多少？

解：（1） 

0.1-*n* 0.2-*n* *n n*  *n*总=0.3mol；

； ；；



建立新平衡时， 

   



  

；；

所以 

因为 ③=②-①

所以 

（2）



27. 某反应的标准平衡常数与温度的关系为

，试计算该反应在25℃时的。

解：



则

25℃ 





则 



28. 已知下列两反应：

反应1：

反应2：

的标准平衡常数分别为、，它们与温度的关系如下：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| 873 | 0.871 | 1.15 |
| 973 | 0.678 | 1.77 |

设两反应的均为零，试求：

（1） 反应1和反应2的标准摩尔反应焓，；

（2）在什么温度下，、、、、全可共存于平衡系统中；

（3）上述两反应达平衡后，若温度再上升，系统中哪些物质可能消失？

解：（1）由

将已知数据代入可得

反应1：（）

反应2： （）

（2）若使、、、、全可共存于平衡系统中，必须使两反应同时达到平衡，此时：



同理可得：

故 （1）

由 式（1）结果可得：

 （2）

 （3）

将式（2）、式（3）代入式（1）中解得。此温度下，各物质共存。

（3）由（1）题计算结果可知，反应1是放热的，温度升高，平衡向左移动，的量将随之减少；反应2是吸热的，温度升高，平衡向右移动，的量减少。因此，若两反应达平衡后，温度升高， 与可能消失，且同时平衡不复存在。

29. 实验测得反应：的平衡数据如下：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 总压/kPa | 平衡混合物中  CO2的摩尔分数 |
| 1073 | 260.41 | 0.2645 |
| 1173 | 233.05 | 0.0692 |

已知反应：在1173K时的标准平衡常数，在1173K时，石墨的摩尔标准燃烧热为。

计算反应 在1173K时的和。

设气体可视为理想气体，上述反应的。

解：首先求出反应1的标准摩尔反应焓：

，

同理可求得当 时，

由可得：

反应2可看成是反应1与反应3： 加和而成，

故



已知反应2的

故

可求得

30.乙醇脱水可制备乙烯，其反应为：，已知各物质298K时的、如下：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | -277.7 | 52.26 | -285.83 |
|  | 161 | 219.6 | 69.91 |

假设、不随温度而变，试求：

（1）298K时反应的标准平衡常数 ；

（2）500K时反应的标准平衡常数 ；

（3）反应的转折温度。

解：

（1）根据数据直接计算反应的热力学函数，有：



进而求得平衡常数为：



（2）根据公式 ，可求得500K下的为：





求得500K时的平衡常数为：



（3）当时的温度为转折温度，有：



代入数据得：

