第四章 化学平衡

1.反应的标准平衡常数与温度的关系为，当的起始组成的质量分数分别为,,和时，总压为kPa时，问在什么温度以下（或以上）反应才能向生成产物的方向进行？

**解：**要使反应向生成产物的方向进行，必须使，即





现已知的起始组成的质量分数分别为,,和，则相应的摩尔分数分别为，，，。所以



解得

2.在、总压为kPa时，N2与H2以摩尔比1:3的比例混合，反应达平衡后生成NH3在平衡体系中占1.20%，若要平衡体系中NH3占10.40%，总压应为多少？

解：根据题给条件，可以先由已知条件确定平衡常数，之后再确定NH3d 摩尔分数变化后的总压。

设反应开始时N2为1mol，N2的转化率为，则

N2 + 3H2  2NH3

开始： 1 3

总的物质的量为

平衡：   

平衡分压：   





得kPa

且时，

则 



3. 在 时，二氧化氮按下式离解：。求此温度下此反应的和。

**解：**设反应前为，

   + 

开始： 1 0 0

总的物质的量为1.025mol

平衡： 1-0.05 0.05 0.025

平衡时摩尔分数：   





因为 

得 

4. 有人在天空雷电过后测得有NO（g）产生，试估计雷电发生处的最低温度。已知在K时NO（g）的标准摩尔生成焓为kJ·mol-1，N2（g），O2（g）及NO（g）的摩尔熵分别为J·mol-1·K-1、J·mol-1·K-1和J·mol-1·K-1。NO（g）生成反应的。

**解：**NO的生成反应为 

由标准摩尔生成焓的定义可知，K时NO的生成反应的标准摩尔生成焓变等于NO（g）的标准摩尔生成焓，所以可得





 

因为反应的，所以反应的、不随温度改变。

要有NO（g）生成，必须



，所以雷电发生处的最低温度为7284K。

5. 已知各物质在298.15K的热力学数据如下表：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 物质 |  |  |
| Hg2CO3（s） | -553.29 | 184.1 |
| O2（g） | 0 | 205.0 |
| HgO（s） | -90.70 | 70.29 |
| CO2（g） | -393.5 | 213.63 |

1. 求，下列反应的、、。

Hg2CO3（s）+  O2（g）2 HgO（s）+ CO2（g）

1. 欲使Hg2CO3（s）稳定，需要体系维持多大压力？（已知混合气体中O2的摩尔分数为0.25。）

**解：**（1）











1. 欲使Hg2CO3（s）稳定，需要，





解得

6. 若1mol斜方硫转变为单斜硫时，体积增加m3(设此值不随温度、压力而改变)。已知在298K、101 325Pa条件下，斜方硫和单斜硫的摩尔燃烧焓分别为-296.7和-297.1。在101 325Pa下，两种晶型的正常转化温度为96.7℃，问在100℃、5101 325Pa条件下，硫的哪一种晶型较稳定？假定硫的两种晶型的Cp,m相等。

**解：**欲判断100℃、5101 325Pa条件下，硫的哪一种晶型较稳定，就是要计算下列过程的。



S（单斜），373.15K，5101 325Pa

S（斜方），373.15K，5101 325Pa

可以虚拟以下途径进行计算。



S（单斜），373.15K，5101 325Pa

S（斜方），373.15K，5101 325Pa







S（单斜），373.15K，101 325Pa

S（斜方），373.15K，101 325Pa



、均为定温变压过程，可利用公式方便求出。所以关键是求出。

已知硫的两种晶型的Cp,m所以上述变化的过程的H和S均与温度无关。根据已知条件可以求出298K下过程的焓变，根据101 325Pa下，两种晶型的正常转化温度为96.7℃，可以求出过程的熵变，然后利用，可以求出。

298K、101 325Pa条件下，S（斜方）转化为S（单斜）过程的焓变：



96.7℃，101 325Pa条件下，S（斜方）转化为S（单斜），可逆相变，





* 100℃、101 325Pa时，S（斜方）转化为S（单斜）过程的：
* 
* 



故单斜硫稳定。

7. 在630℃时反应达到平衡时，测得平衡物的密度为，设反应在下进行，试求：（1）在630℃是的离解度；（2）平衡常数、、。

**解：**（1）设反应开始物质的量为n，平衡时解离度为



起始：  0 0

平衡 n（）  

得 

由质量守恒得



， 









（2）因为







，



8. 在448℃，理想气体反应体系



1. 若HI的解离度只有0.2198，求HI解离反应的、；
2. 若开始只有1mol、的HI，且保持体系压力不变，平衡时各组分的分压为多少；
3. 开始只有0.05mol 和0.01mol ，求平衡时的转化率。

**解：**(1)设解离度为，



起始 2 0 0

平衡    







(2)





代以求得





（3）设平衡时I2（g）消耗mol，



起始 0.05 0.01 0

平衡    



代以 

解得 (另一解不合理，舍去)

I2转化率

9.已知反应



的，在298K的标准生成吉布斯自由能。求水在298K时的饱和蒸气压。水蒸气可视为理想气体。

**解：**欲求298K时水的饱和蒸气压，即相变达到平衡时的的蒸气压p。为此得求出该变化的平衡常数。为求，需先求出此变化在标准状态下进行的。



 这几行看太不清楚





又 



求得 

10. 已知298K时气相异构化反应



的，液态正戊烷和异戊烷的蒸气压与温度的关系可分别用下两式表示：

正戊烷： 

异戊烷： 

试计算298K时液相异构化反应的。假定形成的溶液为理想液体混合体。

**解：**

298K时，正、异戊烷的饱和蒸气压：

，

，

根据拉乌尔定律，

 

气相反应平衡



液相反应平衡



11. 340℃时在一个抽成真空的容器中放入，分解达平衡时，体系的压力为104.7kPa。在同样的情况下，若放入，则平衡压力为18.8kPa。试求两固体共同置于容器中分解达平衡时的压力。假设HI不分解，且这两个盐类不形成固态溶液。

**解：**单独存在时





单独存在时





当两者共存时，反应产生的应同时满足两个平衡，即



平衡时： 过量  



平衡时： 过量  

由于由两种固体分解而得，物料恒算有



故



对两个化学平衡有

， 

上面两式相加并整理后得









12. 已知630K时反应的，试计算此温度下反应的及的分解压力。若反应开始前容器中已有1.0kPa的，试求算630K达到平衡时与固相共存的气相中的压力。

**解：**630K时的反应的标准平衡常数







分解平衡时，









若反应开始前容器中已有1.0kPa的，则有



开始时 0 1.0kPa

平衡时  







13. 用熵法近似法查表求在400℃时的。

**解：**熵法近似法就是忽略，随温度的变化，近似取常数来确定，进而确定。但此题中的Pb在298K是固态，而本题要求是液态的。所以

可以先求

 的 （1）

另外计算

 的 （2）

得:

 的 （3）

所以



对反应（1）















400℃时，





对反应（2）









400℃时，













14. 在600K、Pa下，将1:0.7的乙烯和水蒸气通过反应器合成乙醇，求其最大产率。已知下列数据（设合成反应的）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | C2H4(g) | H2O(g) | C2H5OH(g) |
|  | 52.3 | -241.8 | -235.3 |
|  | 69.2 | -228.6 | -168.6 |
|  | 0.930 | 0.500 | 0.400 |

**解：**





因，则为常数，所以：















（3）求算C2H5OH(g)的最大产率。设起始时向系统投料1mol C2H4(g)，平衡时生成y mol C2H5OH(g)，那么反应系统的组成为：



起始时： 1 0.7 0

平衡时： 1-y 0.7-y y 



整理可得：

故C2H5OH(g)最大产率为：

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：

