第4章 化学平衡 习题及参考答案

**(梁宏斌)**

1. 下列说法中正确的是
   1. 转化率不随起始浓度改变；
   2. 生产水煤气的反应为C(s) + H2O(g) CO(g) + H2(g)，压力对这个平衡没有影响；
   3. 一种反应物的转化率随另一种反应物的起始浓度而变；
   4. 催化剂能改变反应历程，但不能改变反应的自由能变；
   5. 平衡常数不随温度变化；
   6. 平衡常数随起始浓度不同而变化；
   7. 升高温度时，反应速率增大，其最主要的原因是增加了活化分子的百分数。

**参考答案**

c、d、g。

1. 在一个平衡系统中，
   1. 平衡浓度是否随时间变化而变化？
   2. 平衡浓度是否随起始浓度不同而变化？
   3. 平衡浓度是否随温度改变而变化？
   4. 平衡常数是否随起始浓度不同而不同？
   5. 转化率是否随起始浓度变化而变化？

**参考答案**

(a) 否，(b) 是, (c) 是, (d) 否, (e) 是

1. 写出下列反应的平衡常数表达式：

(a) CaCO3(s) = CaO(s) + CO2(g)；(b) CH3COOH(aq) = CH3COO-(aq) + H+(aq)；

(c) LaPO4(s) = La3+(aq) + PO43-(aq)；(d) MnO4-(aq) + 5Fe2+(aq) + 8H+(aq) = Mn2+(aq) + 5Fe3+(aq) + 4H2O(l)；(e) [Fe(CN)6]3-(aq) = Fe3+(aq) + 6CN-(aq)。

**参考答案**

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

1. 已知生产水煤气的反应C(s) + H2O(g) CO(g) + H2(g)在1000 K时的平衡常数= 1.00，若于密闭的反应器中通入1×105 Pa的H2O(g)与足量的红热C(s)反应，求平衡时各气体的分压和H2O(g)的转化率。

**参考答案**

C(s) + H2O(g) CO(g) + H2(g)

初始压力 1×105 Pa

平衡压力 1×105―P P P

，解得P = 0.62×105 Pa

转化率

1. 在1000 K时，测定反应SO2(g) + ½ O2(g) SO3(g)的浓度平衡常数*K*c＝16.8 mol-0.5·dm1.5，试求该温度下反应2 SO3(g) 2SO2(g) + O2(g)的浓度平衡常数和分压平衡常数。

**参考答案**

*K*p = *K*c(R*T* )Δ*n* = 0.0035 mol·dm-3×(8.314 J ·mol-1·K-1 × 1000 K)=29.10 Pa

1. 合成氨的反应N2(g) + 3 H2(g) 2 NH3(g)在某温度下达到平衡时，各组分浓度分别为：= 3.0 mol·dm-3，= 2.0 mol·dm-3， = 4.0 mol·dm-3，
   1. 求该反应的平衡常数*K*c；
   2. 设起始时体系中只有H2及N2，求H2的起始浓度及转化率。

**参考答案**

1. N2(g) + 3 H2(g) 2 NH3(g)

初始浓度 0

平衡浓度 3.0 2.0 4.0

*cin, H2* =2.0+3.0×2.0 = 8.0 mol·dm-3

转化率

1. 假设所有参与反应的气体均为理想气体，根据附录数据，计算下面反应在298 K时的平衡常数：2SO2(g) + O2(g) = 2SO3(g).

**参考答案**

2SO2(g) + O2(g) = 2SO3(g).

*/(* KJ/mol*)* -300.194 0 -371.06

=2×（-371.06）-2×（-300.194）-0 = -141.732 kJ/mol

由，得

-141.732×103 J·mol-1 ＝-(8.314 J·mol-1·K-1)×(298 K)×

298 K，＝6.99×1024

1. 在523 K时，PCl5依下式分解建立平衡：

PCl5(g) PCl3(g) + Cl2(g)

* 1. 在2.00 dm-3的密闭容器中，加入0.700 mol的PCl5，平衡时PCl5分解了0.500 mol，求反应的平衡常数*K*c、*K*p、及；
  2. 若再往容器中加入0.100 mol的Cl2，PCl5的分解率将是多少？

**参考答案**

(a) PCl5(g) PCl3(g) + Cl2(g)

初始浓度 0.35 0 0

平衡浓度 0.10 0.25 0.25

*K*p = *K*c(R*T* )Δ*n* = 0.625 mol·dm-3×(8.314 J ·mol-1·K-1 × 523 K)=2717.64 Pa

= 2717.64 × (1.0 ×105)-1 =2.71 × 10-2

由 ，得

- (8.314 J·mol-1·K-1) × 523 K × ln (2.71 × 10-2) = 15.7 kJ/mol

(b) 若再往容器中加入0.100 mol的Cl2，则会到达新的平衡，且平衡向逆反应方向进行，设PCl5 转化的浓度为*x*，则有

PCl5(g) PCl3(g) + Cl2(g)

初始浓度 0.10 0.25 0.3

平衡浓度 0.10+*x* 0.25-*x* 0.3-*x*

解得*x* = 0.01

则PCl5的分解率为

1. 若已知某温度下：

反应2 H2(g) + S2(g) 2 H2S(g)的标准摩尔自由能变为，平衡常数为，

反应2 Br2(g) + 2 H2S(g) 4 HBr(g) + S2(g)的标准摩尔自由能变为，平衡常数为. 试确定在该温度下，反应H2(g) + Br2(g) 2 HBr(g)的标准摩尔自由能变和平衡常数各为多少？

**参考答案**

2 H2(g) + S2(g) 2 H2S(g)

2 Br2(g) + 2 H2S(g) 4 HBr(g) + S2(g)

H2(g) + Br2(g) 2 HBr(g)

1. 实验测定298 K时，2 NO2(g) 2 NO(g) + O2(g)的*K*c ＝ 0.50 mol·dm-3，试确定以下情况下，反应的方向：
   1. = = = 0.10 mol·dm-3；
   2. = = = 1.0×105 Pa.

**参考答案**

(a) ， < ，反应正向进行

(b) > ，反应逆向进行

1. 反应CaCO3(s) CaO(s) + CO2(g)在973 K时的平衡常数= 2.92×10-2，1173 K时的平衡常数 = 1.04，试由此计算该反应在973 K时的标准摩尔自由能变和1173 K时的标准摩尔自由能变 (1173 K)，及反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变。

**参考答案**

J·mol-1

J·mol-1

由，得

解得，= 1.70×105 J/mol，=144.84J/mol。

1. NH4HCO3(s)的分解反应为：

NH4HCO3(s) NH3(g) + H2O(g) + CO2(g)

试根据附录热力学数据，求该反应在298 K时的平衡常数和达到平衡状态时体系的总压。

**参考答案**

(H2O,g) = -228.572 kJ/mol (CO2,g) = -394.359 kJ/mol (NH3,g) = -16.45 kJ/mol

NH4HCO3(s) NH3(g) + H2O(g) + CO2(g)

-665.9 -16.4 -228.61 -394.39

-394.39 + (-228.61) + (-16.4) – (-665.9) = 26.5 kJ/mol

由 ，得

， = 4.42×104

设达到平衡时NH3的压力为*x*，则有

NH4HCO3(s) NH3(g) + H2O(g) + CO2(g)

初始压力 0 0 0

平衡压力 *x* *x* *x*

求得 *x* = = 3.54×106 Pa

则体系的总压为3*x* = 1.06×107 Pa

1. 在一定温度下反应 N2(g) + 3 H2(g) 2 NH3(g) 达到平衡状态后，改变下列条件时，N2的转化率是否改变？如何改变？
   1. 压缩混合气体，使体系的体积缩小

**参考答案:** 反应逆向进行，N2的转化率降低

* 1. 升高温度（结合附录的标准生成焓数据判断）

**参考答案:** 放热反应，反应逆向进行，N2的转化率降低

* 1. 恒压下引入惰性气体

**参考答案:** 反应逆向进行，N2的转化率降低

* 1. 恒容下引入惰性气体

**参考答案:** 反应不移动，N2的转化率不变

1. 按照从高到低的顺序排列下列液体的性质：
   1. 298 K时的蒸气压：纯H2O，1.0 mol·kg-1的葡萄糖溶液，0.50 mol·kg-1的葡萄糖溶液；
   2. 凝固点：0.010 mol·dm-3的葡萄糖溶液，0.010 mol·dm-3的NaCl溶液，0.010 mol·dm-3的CH3COOH溶液，0.010 mol·dm-3的MgSO4溶液。

**参考答案**

1. 纯H2O>0.50 mol·kg-1的葡萄糖溶液>1.0 mol·kg-1的葡萄糖溶液
2. 0.010 mol·dm-3的葡萄糖溶液>0.010 mol·dm-3的CH3COOH溶液>0.010 mol·dm-3的MgSO4溶液>0.010 mol·dm-3的NaCl溶液。
3. 根据酸碱质子理论写出下列分子或离子的共轭酸或/和共轭碱：

SO42-，S2-，PO43-，NH3，CN-，ClO-，OH-，H2PO4-，NH4+，H2CO3

**参考答案:**

HSO4-，HS-，HPO4-，NH4+，HCN，HClO，H2O，H3PO4 /HPO42-，NH3，HCO3-

1. 已知0.010 mol·dm-3的HAc溶液的电离度为4.2 ％，试求该温度下HAc的电离常数，并计算溶液中的H+离子浓度，pH及0.10 mol·dm-3的HAc溶液的电离度。

**参考答案:**

HAc H+ + Ac-

初始浓度 0 0

平衡浓度

= = 0.010×0.042=4.2×10-4 ；pH = -lg = 3.37

/> 400时，1 – *α* ≈ 1，，

× 100% =

1. 计算0.10 mol·dm-3的氨水溶液的pH，若将该溶液稀释1倍，其pH变为多少？

**参考答案:**

=1.76×10-5

，pH = -lg=11.12

溶液稀释一倍，c=0.05mol·dm-3

，pH = -lg =10.97

1. H2CO3分步电离，已知其电离常数＝4.31×10-7，＝5.61×10-11。试据此求下面两个反应的电离常数，并求0.10 mol·dm-3 Na2CO3溶液的pH.

CO32- + H2O HCO3- + OH-

HCO3- + H2O H2CO3 + OH-

**参考答案:**

H2CO3 HCO3- + H+ ＝4.31×10-7

HCO3-  CO32- + H+ ＝5.61×10-11

H2O H+ + OH-  =1.00×10-14

CO32- + H+ HCO3-

+) H2O H+ + OH-

---------------------------------------------------

CO32- + H2O HCO3- + OH

=

类似地，对反应HCO3- + H2O H2CO3 + OH-：=

K3>>K4 ，主要为一级水解

CO32- + H2O HCO3- + OH-

初始浓度 0.10

平衡浓度 0.10-*x* *x* *x*

，

/ ˃ 400，所以*x*很小，0.10 – *x* ≈ 0.10。

解得*x* = 4.22×10-3 mol·dm-3.

pH=14-pOH=11.62

1. 计算下列三种情况下，溶液的pH：
   1. 0.20 mol·dm-3的HAc和0.20 mol·dm-3的NaAc等体积混合形成1.0 dm-3的混合溶液；
   2. 向上面(a)的混合溶液中滴加1.0 mol·dm-3的HCl溶液1.0 cm3后；
   3. 向上面(a)的混合溶液中滴加1.0 mol·dm-3的NaOH溶液1.0 cm3后；

**参考答案:**

pH=pKa-



平衡浓度 0.10 *x* 0.10

pH = p= 4.75

1. 滴加1.0 cm-3 1.0 mol·dm-3 HCl溶液后：

平衡浓度 0.1+1.0×10-3 y 0.1-1.0×10-3

pH = p= 4.75

1. 滴加1.0 cm-3 1.0 mol·dm-3 NaOH溶液后：

平衡浓度 0.1-1.0×10-3 z 0.1+1.0×10-3

pH = p= 4.75

1. 将浓度为0.010 mol·dm-3的BaCl2溶液20 cm-3与浓度为0.020 mol·dm-3的H2SO4溶液20 cm-3在强烈搅拌下与960 cm-3的H2O混合，试根据附录的溶度积常数数据，通过计算判断是否有BaSO4沉淀生成。

**参考答案:**

BaCl2 :2×10-4 mol·dm-3 H2SO4 : 4×10-4 mol·dm-3

,

Q=2×10-4 ×4×10-4 =8×10-8 >=1.1×10-10 ，反应正向进行，生成BaSO4沉淀。

1. 已知Ba3(PO4)2的溶度积常数为3.4×10-23，仅考虑沉淀溶解平衡，试求Ba3(PO4)2的溶解度（mol·dm-3）及溶液中的Ba2+离子浓度和PO43-离子浓度。

**参考答案:**

假设Ba2+ 浓度为3c，则PO43- 浓度为2c，=()3·()2 =108·=3.4×10-23 ,解得c = 1.26 ×10-5mol·dm-3

则Ba2+ 浓度为3.78 ×10-5 mol·dm-3 ，PO43- 浓度为2.52 ×10-7 mol·dm-3

1. 某溶液中的Mg2+离子浓度为0.10 mol·dm-3，试根据附录的溶度积常数数据，求开始沉淀时溶液的pH。

**参考答案:**

==， =

，pH=8.85

1. 根据附录中的溶度积常数数据，计算在下列情况下AgCl的溶解度（mol·dm-3）：
   1. 在H2O中；(b) 在0.050 mol·dm-3的AgNO3溶液中；(c) 在0.010 mol·dm-3的NaCl溶液中；(d) 在0.010 mol·dm-3的CaCl2溶液中。

**参考答案:**

== 1.8×10-10

(a) s =34×10-5

(b) s ==

(c) s = =

(d) s ==

1. 定量化学分析认为当溶液中某种离子浓度小于或等于1.0×10-6 mol·dm-3时，该离子就完全沉淀了。已知某混合溶液中，Zn2+离子和Fe3+离子的浓度均为0.010 mol·dm-3，通过计算说明调节溶液的pH为什么范围的时候，可使Fe3+离子完全沉淀而Zn2+离子不沉淀。

**参考答案:**

Fe(OH)3] = 2.8 [Zn(OH)2] = 6.8

Fe(OH)3完全沉淀时 === 1.41

pH=14 – pOH = 14 + lg= 14 + lg1.41=3.15

Zn(OH)2刚沉淀时 = = =8.25

pH = 14- pOH = 14 + lg = 14 + lg8.25=6.92

当3.15时，Fe3+沉淀完全，Zn2+不沉淀。