

思考题:

1. 不对, 得是气相组分分压为标准压力

2. $K^\ominus, \Delta_r G^\ominus$ 相同, 其他不同, $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$

3. 全部不同

4. K^\ominus 会变。根据化学等温式算出的 $\Delta_r G_m$ 是一样的

5. (1) (4) 平衡向右移动, (2) (3) (5) 平衡向左移动

6. 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 得出温度越低, 自由能变一般越大, 因此标准平衡常数越大。但是低温的时候由于反应速度会比较慢 (动力学因素), 因此生产中不能尽可能采用低温。

7. (1) 错误。催化剂只改变化学反应的动力学, 加快反应, 但并不能改变热力学;

(2) 错误。 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$, 有可能其 $\Delta_r G_m$ 大于零; 有些反应需要在催化剂的帮助下才能较好的进行。

(3) 正确, 标准平衡常数只与标准自由能变有关。

(4) 前半句正确, 后半句错误。平衡的移动取决于 K^\ominus 与 J 的关系。

8.
$$\Delta G = -741.990 + (-256.06) - 4 \times (-26.61) - (-48.953) = -842.65 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H = -907.510 + (-334.3) - 4 \times (-80.33) - (-48.534) = -871.956 \text{ kJ/mol}$$

反应从热力学上看很可行。由于本反应是一个三相反应, 在实际生产中应考虑反应物的接触效率, 可能需要加入合适催化剂。

9. 注意不同温度下的压力即为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应以及水的气化反应的平衡常数, 即水蒸气的最高压力。

(1) 在 333K 的时候会出现水珠

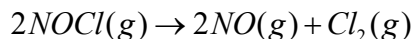
(2) 338K 时分理出 CaSO_4 固体; 在 328K 时出现 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体

习题:

1. $\Delta G = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J = 35.61 \text{ kJ/mol}$, 因此反应逆向进行

设 SO_3 分压为 $x p^\ominus$, 列方程 $\frac{x^2}{(0.2)^2 + (0.1)^2} = 3.45$, 算出来 $x p^\ominus$ 为 11.9 kPa

2. 先列出反应后各物质的分压



101.325 0 0

64.848 24.318 12.159

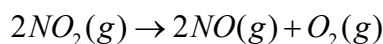
所以: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -RT \ln J = 35.609 \text{ kJ/mol}$

通过化学反应方程式可以看出一氧化氮的分压一定是氯气的两倍, 所以当氯气平衡分压为 10.133 kPa 的时候, 一氧化氮为 20.266 kPa, 平衡关系式可以列为:

$$K = \frac{(10.133/101.33) \times (20.266/101.33)^2}{\left(\frac{p_{\text{total}} - 30.399}{101.33}\right)^2}$$

计算得到总压为 79.73 kPa.

3. 列出平衡时的分压



$0.95 p^\ominus$ $0.05 p^\ominus$ $0.025 p^\ominus$

计算可得 K^\ominus

此 K^\ominus 开根号即为反应方程式 (2) 的标准平衡常数

4. (1) 先列出平衡转化之后各物质的分压, 有

$$K_1^\ominus = \frac{\left(\frac{1}{2} \alpha_1\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha_1}{1 \times (1 - \alpha_1)} \times \left(1 + \frac{1}{2} \alpha_1\right)^{\frac{1}{2}} = 8.84 \times 10^{-8}$$

注意必须把物质的量分数转化为分压, 再与标准压力相除

$$(2) K_2^\ominus = K_1^{\ominus 2}, \alpha_2 = \alpha_1$$

5. (1) 由化学反应方程式可知二氧化硫和三氧化硫的分压相等, 所以为 $0.45 \times 101.325 \text{ kPa}$, 则平衡常数为 $0.45^2 = 0.2025$

(2) 设反应后三氧化硫的压力为 $x p^\ominus$, 则有: $0.2025 = x(x + 0.6)$, 解出 $x = 0.2408$, 总压

力为 $p = (2x + 0.6) p^\ominus$

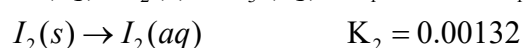
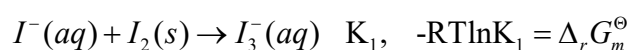
$$K_1^\ominus = \frac{3.168 / p^\ominus}{(4.266 - 3.168) / p^\ominus} = 2.885$$

6.

$$K_2^\ominus = \frac{K_1^\ominus}{K^\ominus} = 3.742$$

$$7. \text{ 由 } K^\ominus = \frac{10^9 p / p^\ominus}{(5 \times 10^{-3} p / p^\ominus)^4} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ 解出 } p$$

8. 列出反应方程式

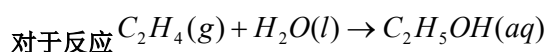


$$K^\ominus = \frac{K_1}{K_2}$$

9.

解:

题目解析:



- (1) 本题目中为了求反应的标准平衡常数, 需要先求得反应的标准吉布斯自由能变;
- (2) 可以查表得到 C_2H_4 和 H_2O 的标准吉布斯自由能;
- (3) 查表得到乙醇的标准吉布斯自由能是纯乙醇液体的, 因此需要通过化学势计算乙醇的溶液的标准吉布斯自由能。

具体步骤如下:

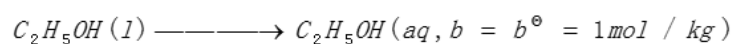
查表得:

$$\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_4, g) = 68.12 \text{ kJ/mol}; \Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l) = -237.18 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, l) = -174.9 \text{ kJ/mol}$$

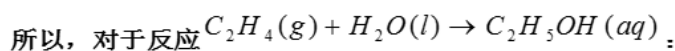
$$\text{需计算得 } \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, aq)$$

设计过程:



所以

$$\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, aq) = RT \ln \frac{p}{p^*} = RT \ln \frac{533.3}{7599} = -6.582 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f G_m^\ominus = -12.44 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\ominus = e^{\frac{12440}{8.314 \times 298}} = 151.6$$

10. 列式计算

$$\Delta_r G_m^\ominus(873K) = -111.69 kJ/mol$$

$$K^\ominus = 4.81 \times 10^6 = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$p = 4.36 \times 10^{-9}$$

11. 由 $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ 得出 $\Delta H = 58.639 kJ/mol$, 在计算 333K 时的 K, 从而算出溶解量

12. 查表算出 $\Delta_r G_m^\ominus(298K)$, 由 $\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta G_1}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dt$ 或进一步精确用

$$\ln K^\ominus = \int \left[\frac{\Delta_r C_{p,m} dt + I}{RT^2} \right] dt + I' \text{ 计算出 } \Delta_r G_m^\ominus(1600K)。$$

13. (1) 列出平衡时各物质的量分数计算压力, 得出

$$K^\ominus(2273) = \frac{(0.01/1.01)^{1/2} \times (0.02/1.01)}{0.98/1.01}$$

(2) 解离度变大

(3) 解离度变小

(4) 不变

14. 设 PCl_5 解离的物质的量为 x, 则有



$$\begin{array}{ccc} 0.04 & 0 & 0.2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} 0.04-x & x & 0.2+x \end{array}$$

(1) 平衡关系有 $\frac{(0.2+x)x}{(0.04-x)} \left(\frac{1}{0.24+x} \cdot \frac{202.65}{101.325} \right) = 1.78$, 解出 x 即可算出解离度

(2) 平衡关系有 $\frac{(0.2+x)x}{(0.04-x)} \left(\frac{1}{0.24+x} \cdot \frac{(0.24+x)RT/V}{101.325} \right) = 1.78$, 解出 x 即可算出解离度

15. 由 $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$ 对比 $\ln K^\ominus = -\frac{17120 J \cdot mol^{-1}}{R} \cdot \frac{1}{T} + 4.814$ 可以得出

$$\Delta_r H_m^\ominus = 17.12 kJ/mol$$

由 $-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus = \Delta H - T \Delta S$ 代入 $T=298K$ 计算出 ΔS

16. 利用 $\ln K^\ominus = \int \left[\frac{\Delta_r C_{p,m} dt + I}{RT^2} \right] dt + I'$ 以及 298K 的数据得出:

$$\ln K^{\ominus}(T) = \int_{298}^T \left[\frac{\Delta_r C_{p,m}}{RT^2} + \frac{79039}{RT^2} \right] dt - 11.69, \text{ 计算出 } 383\text{K} \text{ 时平衡常数即可}$$

17. (1) 平衡时上方的水蒸气量为 $\frac{10^{-6} p^{\ominus} \times 2}{RT} = 0.00082 \text{ mol}$, 使其全部转化需要消耗

0.01*3=0.03mol, 因此总的水蒸气量为 0.03082mol

(2) 由 $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ 直接计算即可

18.

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \int \Delta_r C_{p,m} dT + I$$

$$\ln K^{\ominus} = \int \frac{\Delta_r C_{p,m} dT + I}{RT^2} dT + I'$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \int_{936}^T \Delta_r C_{p,m} dT + I = \Delta_r C_{p,m}^* (T - 936) + \Delta_r H_m^{\ominus}(936)$$

$$\ln K^{\ominus}(T) = \int_{936}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}^* (T - 936) + \Delta_r H_m^{\ominus}(936)}{RT^2} dT + \ln K^{\ominus}(936)$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(936) = -52.22 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = 17.75 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

19. 设反应最初为 5mol 水和 1mol 加完, 反应完之后分别设 H_2O , CH_4 , CO , H_2 和 CO_2 的物质的量为 x,y,z,m 和 n, 由平衡关系式和 H_2O , C 物料守恒关系式可以列出五个方程如下:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1^{\ominus} = \frac{\left(\frac{m}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right)^3 \cdot \left(\frac{z}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right)}{\left(\frac{x}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right) \cdot \left(\frac{y}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right)} \\ K_2^{\ominus} = \frac{\left(\frac{m}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right) \cdot \left(\frac{n}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right)}{\left(\frac{x}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right) \cdot \left(\frac{z}{(x+y+z+m+n)p^{\ominus}} \right)} \\ 2 \times 5 + 4 \times 1 = 2x + 4y + 2m \\ 5 = x + z \\ 1 = y + z + n \end{array} \right.$$

想办法解方程