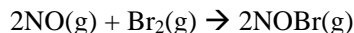


第2章 化学反应速率和化学平衡

第2章习题：1、2、3、5(1)、7、9、10、15、16

1. 根据实验，在一定范围内，下列反应符合质量作用定律。



- ① 写出该反应的反应速率表达式。
- ② 该反应的总级数是多少？
- ③ 其它条件不变，如果将容器的体积增加到原来的2倍，反应速率将怎样变化？
- ④ 如果容器体积不变，而将NO的浓度增加到原来的3倍，反应速率又将怎样变化？

解：① $v = k[c_{\text{NO}}]^2[c_{\text{Br}_2}]$

- ② 该反应的总级数是3
- ③ 其它条件不变，如果将容器的体积增加到原来的2倍，则浓度降低为原来的1/2，反应速率将为原来的1/8。
- ④ 如果容器体积不变，而将NO的浓度增加到原来的3倍，反应速率将为原来的9倍。

2. 已知某一化学反应的活化能为 $53.59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算温度自300K升高到310K时反应速率的变化。

解： $\ln \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \frac{53.59 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{310 - 300}{310 \times 300} \right) = 0.693 \quad \therefore \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2$ 温度自300K升高到310K

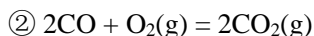
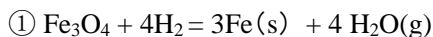
时反应速率增加到原来的两倍。

3. 反应 $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的活化能为 $101\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，已知300K时的速率常数 k 为 $2.80 \times 10^{-5} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求400K时的 k 。

解： $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \frac{101 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{400 - 300}{400 \times 300} \right) = 10.123$

$$\therefore k_{T_2} = 2.492 \times 10^4 \times k_{T_1} = 2.492 \times 10^4 \times 2.80 \times 10^{-5} = 0.698 \text{ mol}^{-1} \text{L}\cdot\text{s}^{-1}$$

5. 计算下列反应在500K时的 K^\ominus 值。



解：① $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -1117.1 \quad 0 \quad 0 \quad -241.84$$

$$S_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 146.4 \quad 130.70 \quad 27.1 \quad 188.85$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 4 \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s})$$

$$= [4 \times (-241.84) - (-1117.1)] \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 149.74 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 4 S_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 3 S_m^\ominus (\text{Fe}, \text{s}) - S_m^\ominus (\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) - S_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g})$$

$$=[4 \times 188.85 + 3 \times 27.1 - 146.4 - 4 \times 130.70] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 167.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}, \therefore \ln K^\theta = -\frac{149740}{8.314 \times 500} + \frac{167.5}{8.314} = -15.87, \text{ 解得:}$$

$$K^\theta = 1.28 \times 10^{-7}$$



$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -110.54 \quad 0 \quad -393.51$$

$$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 198.01 \quad 205.14 \quad 213.79$$

$$\Delta_r H_m^\theta = 2 \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) - 2 \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}, \text{g})$$

$$= [2 \times (-393.51) - 2 \times (-110.54)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -565.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = 2 S_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) - 2 S_m^\theta(\text{CO}, \text{g}) - S_m^\theta(\text{O}_2, \text{g})$$

$$= [2 \times 213.79 - 2 \times 198.01 - 205.14] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -173.58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}, \therefore \ln K^\theta = -\frac{-565940}{8.314 \times 500} + \frac{-173.58}{8.314} = 115.26, \text{ 解得:}$$

$$K^\theta = 1.14 \times 10^{50}$$

7. 一氧化碳和水蒸气的混合物在密闭容器中加热至高温, 建立下列平衡: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 476°C时, 平衡常数等于 2.6, 若需要 90% CO 转变为 CO_2 , 问 CO 和 H_2O 应按怎样的摩尔比相混合?

解: 设反应开始时 CO 的物质的量为 1mol, H_2O 的物质的量为 x mol

	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$			
开始时物质的量 /mol	1	x	0	0
变化的物质的量 /mol	-0.90	-0.90	0.90	0.90
平衡时物质的量 /mol	0.10	$x-0.90$	0.90	0.90
平衡时总物质的量 /mol	$n_{\text{总}} = 0.10 + (x-0.90) + 0.90 + 0.90 = x+1.0$			

$$\text{平衡分压: } p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = \frac{0.9}{x+1.0} \times p_{\text{总}}, \quad p_{\text{CO}} = \frac{0.1}{x+1.0} \times p_{\text{总}}, \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x-0.9}{x+1.0} \times p_{\text{总}}$$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{CO}_2} / p^\ominus) \times (p_{\text{H}_2} / p^\ominus)}{(p_{\text{CO}} / p^\ominus) \times (p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\ominus)} = \frac{\left(\frac{0.9}{x+1.0} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{0.1}{x+1.0} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) \times \left(\frac{x-0.9}{x+1.0} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)} = \frac{0.9 \times 0.9}{0.10 \times (x-0.9)} = 2.6$$

$\therefore x = 4.02 \text{ mol}$, 即 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔比为 1:4。

9. 在 330℃, 下列反应在 10L 密闭容器中进行: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$ 如果反应开始时用 1.00mol NO, 0.667mol Cl_2 和 1.67mol NOCl, 反应达到平衡时, 有 2.04mol NOCl 存在。求该反应的 K^\ominus 。

解:

	$2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$		
开始时物质的量 /mol	1.0	0.667	1.67
变化的物质的量 /mol	-0.37	0.185	0.87
平衡时物质的量 /mol	0.63	0.482	2.04
平衡时总物质的量 /mol	$0.63 + 0.482 + 2.04 = 3.152$		

$$\text{平衡分压: } p_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}}RT}{V} = \frac{0.63 \times 8.314 \times 603}{10 \times 10^{-3}} = 315.84 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}RT}{V} = \frac{0.482 \times 8.314 \times 603}{10 \times 10^{-3}} = 241.64 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{NOCl}} = \frac{n_{\text{NOCl}}RT}{V} = \frac{2.04 \times 8.314 \times 603}{10 \times 10^{-3}} = 1022.72 \text{ kPa}$$

$$K^\ominus = \frac{(p_{\text{NOCl}} / p^\ominus)^2}{(p_{\text{NO}} / p^\ominus) \times (p_{\text{Cl}_2} / p^\ominus)} = \frac{\left(\frac{1022.72}{100}\right)^2}{\left(\frac{315.84}{100}\right) \times \left(\frac{241.64}{100}\right)} = 4.34$$

10. 在 497℃, 100kPa 下, 某一容器中反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 建立平衡, 有 56% NO_2 转化为 NO 和 O_2 , 求 K^\ominus 。若要使 NO_2 转化率增加到 80%, 平衡时的压力为多少?

解: 设反应开始时 NO_2 的物质的量为 1mol, 则:

	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
开始时物质的量 /mol	1	0	0
变化的物质的量 /mol	-0.56	0.56	0.28
平衡时物质的量 /mol	0.44	0.56	0.28
平衡时总物质的量 /mol	$0.44 + 0.56 + 0.28 = 1.28$		

$$\text{平衡分压: } p_{\text{NO}_2} = \frac{0.44}{1.28} \times 100 \text{ kPa}, \quad p_{\text{NO}} = \frac{0.56}{1.28} \times 100 \text{ kPa}, \quad p_{\text{O}_2} = \frac{0.28}{1.28} \times 100 \text{ kPa}$$

$$\therefore K^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}} / p^\ominus)^2 \times (p_{\text{O}_2} / p^\ominus)}{(p_{\text{NO}_2} / p^\ominus)^2} = \frac{\left(\frac{0.56}{1.28}\right)^2 \times \left(\frac{0.28}{1.28}\right)}{\left(\frac{0.44}{1.28}\right)^2} = 0.354$$

设若要使 NO_2 转化率增加到 80%, 平衡时的压力为 p , 反应开始时 NO_2 的物质的量为 1mol 则:

	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
开始时物质的量 /mol	1	0	0
变化的物质的量 /mol	-0.80	0.80	0.40
平衡时物质的量 /mol	0.20	0.80	0.40
平衡时总物质的量 /mol	$0.20 + 0.80 + 0.40 = 1.40$		

$$\text{平衡分压: } p_{\text{NO}_2} = \frac{0.20}{1.40} \times p, \quad p_{\text{NO}} = \frac{0.80}{1.40} \times p, \quad p_{\text{O}_2} = \frac{0.40}{1.40} \times p$$

$$\therefore K^{\ominus} = \frac{(p_{\text{NO}} / p^{\ominus})^2 \times (p_{\text{O}_2} / p^{\ominus})}{(p_{\text{NO}_2} / p^{\ominus})^2} = \frac{(\frac{0.80}{1.40})^2 \times (\frac{0.40}{1.40})}{(\frac{0.20}{1.40})^2} \times \frac{p}{p^{\ominus}} = 0.354$$

$$\therefore p = 7.74 \text{ kPa} \quad (7.85 \text{ kPa}, K^{\ominus} = 0.359)$$

15. 已知反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 473K 时的 $K^{\ominus} = 0.44$, $\Delta_r H_m^{\ominus} = -92.20$, 求在 573K 时的 K^{\ominus} 值。

$$\text{解: } \therefore \ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \frac{-92.20 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{573 - 473}{573 \times 473} \right) = -4.09$$

$$\therefore K_2^{\ominus} = e^{-4.09} \times 0.44 = 7.35 \times 10^{-3}$$

16. 对于下列平衡系统: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$, 欲使(正)反应进行较快且较完全(平衡向右移动), 可采取那些措施? 这些措施对 K^{\ominus} 及 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 的影响如何?

解: 欲使正反应进行较快且较完全可采取的措施有:

- ① 降低压力
- ② 升高温度
- ③ 增加反应物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度或分压
- ④ 减少生成物 $\text{CO}(\text{g})$ 或 $\text{H}_2(\text{g})$ 的浓度或分压

升高温度, 均可以使 K^{\ominus} 及 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 增大; 增加反应物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度或分压、减少生成

物 $\text{CO}(\text{g})$ 或 $\text{H}_2(\text{g})$ 的浓度或分压以及降低压力对 K^{\ominus} 及 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 均无影响。