第 2 章 化学反应速率和化学平衡

第 2 章习题：1，2，3，4，5，6，7，9，10，12，15

1.

解: (1) $v = k[c_{NO}]^2[c_{Br_2}]$

(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.

解： $\ln\dfrac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = \dfrac{53.59\times10^3}{8.314}\left(\dfrac{310-300}{310\times300}\right) = 0.693$

$\therefore \dfrac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2$

温度自 300K 升高到 310K 时反应速率增加到原来的两倍。

3.

解： $\ln\dfrac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = \dfrac{101\times10^3}{8.314}\left(\dfrac{400-300}{400\times300}\right) = 10.123$

$\therefore k_{T_2} = 2.492\times10^4 \times k_{T_1} = 2.492\times10^4 \times 2.80\times10^{-5} = 0.698\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$

4.

解: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$，在不同温度下：

T/K	973	1073	1173	1273
$K^\ominus$	0.618	0.905	1.29	1.66

由计算结果可知，随着温度 T 的升高，反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 增大，故该反应为吸热反应。

5.

解：(1) $Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe(s) + 4H_2O(g)$

$\Delta_f H_m^\ominus$ / kJ·mol^{-1}	−1117.1	0	0	−241.84
$S_m^\ominus$ / J·mol^{-1}·K^{-1}	146.4	130.70	27.1	188.85

$\Delta_r H_m^\ominus = 4\,\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g) - \Delta_f H_m^\ominus(Fe_3O_4,s)$

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

$\Delta_r S_m^\ominus = 4\,S_m^\ominus(H_2O,g) + 3\,S_m^\ominus(Fe,s) - S_m^\ominus(Fe_3O_4,s) - S_m^\ominus(H_2,g)$

$= [4\times188.85 + 3\times27.1 - 146.4 - 4\times130.70]\ \text{J·mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 167.5\ \text{J·mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\because \quad \ln K^\ominus = -\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \dfrac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$,

$\therefore \quad \ln K^\ominus = -\dfrac{149740}{8.314\times500} + \dfrac{167.5}{8.314} = -15.87$,

解得： $K^\ominus = 1.28\times10^{-7}$

(2)

	2CO +	O_2(g) =	$2CO_2$(g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ / kJ·mol^{-1}	−110.54	0	−393.51
$S_m^\ominus$ / J·mol^{-1}·K^{-1}	198.01	205.14	213.79

$\Delta_r H_m^\ominus = 2\,\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) - 2\,\Delta_f H_m^\ominus(CO,g)$

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

$\Delta_r S_m^\ominus = 2\,S_m^\ominus(CO_2,g) - 2\,S_m^\ominus(CO,g) - S_m^\ominus(O_2,g)$

$= [2\times213.79 - 2\times198.01 - 205.14]\ \text{J·mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -173.58\ \text{J·mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\because \quad \ln K^\ominus = -\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \dfrac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$,

$\therefore \quad \ln K^\ominus = -\dfrac{-565940}{8.314\times500} + \dfrac{-173.58}{8.314} = 115.26$,

解得： $K^\ominus = 1.14\times10^{50}$

6.

解： $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = (-8.314\times3500\times\ln8.28)\times10^{-3}\ \text{kJ·mol}^{-1} = -61.51\ \text{kJ·mol}^{-1}$

7.

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

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

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　　$n_{总}$=0.10+(x－0.90)+0.90+0.90=x+1.0

平衡分压：$p_{CO_2}=p_{H_2}=\frac{0.9}{x+1.0}\times p_{总}$，$p_{CO}=\frac{0.1}{x+1.0}\times p_{总}$，$p_{H_2O}=\frac{x-0.9}{x+1.0}\times p_{总}$

$$K^{\ominus}=\frac{(p_{CO_2}/p^{\ominus})\times(p_{H_2}/p^{\ominus})}{(p_{CO}/p^{\ominus})\times(p_{H_2O}/p^{\ominus})}=\frac{(\frac{0.9}{x+1.0}\times\frac{p_{总}}{p^{\ominus}})^2}{(\frac{0.1}{x+1.0}\times\frac{p_{总}}{p^{\ominus}})\times(\frac{x-0.9}{x+1.0}\times\frac{p_{总}}{p^{\ominus}})}=\frac{0.9\times0.9}{0.10\times(x-0.9)}=2.6$$

∴ x=4.02 mol, 即 CO(g)和 H_2O(g)的摩尔比为 1:4。

9.

解：　　$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$

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

平衡分压：$p_{NO}=\frac{n_{NO}RT}{V}=\frac{0.63\times8.314\times603}{10\times10^{-3}}=315.84\text{kPa}$

$$p_{Cl_2}=\frac{n_{Cl_2}RT}{V}=\frac{0.482\times8.314\times603}{10\times10^{-3}}=241.64\text{kPa}$$

$$p_{NOCl}=\frac{n_{NOCl}RT}{V}=\frac{2.04\times8.314\times603}{10\times10^{-3}}=1022.72\text{kPa}$$

$$K^{\theta}=\frac{(p_{NOCl}/p^{\theta})^2}{(p_{NO}/p^{\theta})\times(p_{Cl_2}/p^{\theta})}=\frac{(\frac{1022.72}{100})^2}{(\frac{315.84}{100})\times(\frac{241.64}{100})}=4.34$$

10.

解：设反应开始时 NO_2 的物质的量为 1mol，则：

　　$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$

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

平衡分压：$p_{NO_2}=\frac{0.44}{1.28}\times100\text{kPa}$，　$p_{NO}=\frac{0.56}{1.28}\times100\text{kPa}$，$p_{O_2}=\frac{0.28}{1.28}\times100\text{kPa}$

$$\therefore\quad K^{\ominus}=\frac{(p_{NO}/p^{\ominus})^2\times(p_{O_2}/p^{\ominus})}{(p_{NO_2}/p^{\ominus})^2}=\frac{(\frac{0.56}{1.28})^2\times(\frac{0.28}{1.28})}{(\frac{0.44}{1.28})^2}=0.354$$

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：

$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$

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

平衡分压：$p_{NO_2}=\frac{0.20}{1.40}\times p$，　$p_{NO}=\frac{0.80}{1.40}\times p$，　$p_{O_2}=\frac{0.40}{1.40}\times p$

$$\because\quad K^{\ominus}=\frac{(p_{NO}/p^{\ominus})^2\times(p_{O_2}/p^{\ominus})}{(p_{NO_2}/p^{\ominus})^2}=\frac{(\frac{0.80}{1.40})^2\times(\frac{0.40}{1.40})}{(\frac{0.20}{1.40})^2}\times\frac{p}{p^{\ominus}}=0.354$$

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

12.

解：

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

开始时物质的量 /mol	0.04	0	0.20
变化的物质的量 /mol	−0.04×0.51	0.04×0.51	0.04×0.51
平衡时物质的量 /mol	0.0196	0.0204	0.2204

平衡时总物质的量 /mol　0.0196+0.0204+0.2204=0.2604 mol

平衡分压：

$$p_{PCl_5}=\frac{0.0196}{0.2604}\times 200\,\text{kPa},$$

$$p_{PCl_3}=\frac{0.0204}{0.2604}\times 200\,\text{kPa},$$

$$p_{Cl_2}=\frac{0.2204}{0.2604}\times 200\,\text{kPa}$$

$$K^{\ominus}=\frac{(p_{PCl_3}/p^{\ominus})\times(p_{Cl_2}/p^{\ominus})}{(p_{PCl_5}/p^{\ominus})}=\frac{(\frac{0.0204}{0.2604})\times(\frac{0.2204}{0.2604})}{(\frac{0.0196}{0.2604})}\times\frac{200}{100}=1.76$$

15.

解: $\because \ln\frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)=\frac{-92.20\times10^3}{8.314}\left(\frac{573-473}{573\times473}\right)=-4.09$

$\therefore \quad K_2^{\ominus}=e^{-4.09}\times0.44=7.35\times10^{-3}$