# 第2章 化学反应的方向与限度

## 2.1典型试题及解析

**例2-1.** 判断下列说法是否正确，并说明理由。

(1) 放热反应是自发的。

(2) 纯单质的、、皆为零。

(3) 反应的Δr*G*θ> 0，该反应是不能自发进行的。

(4) 如反应的Δr*H*和Δr*S*皆为正值，室温下Δr*G*也必为正值。

(5) 冰在室温下自动融化成水，是熵增起了重要作用的结果。

**解：**(1) 这种说法不对。

放热反应即Δr*H*< 0的反应，大多数放热反应是自发的，但不能用Δr*H*< 0作为判断反应自发的一般标准。因为在等温、等压条件下，决定化学反应方向的是Δr*G*，Δr*G*< 0的反应是自发的。Δr*G*=Δr*H*-*T*Δr*S*，Δr*G*的符号还与*T*Δr*S*项有关，对于熵减的反应，在高温下，即使是放热反应也不能自发进行。

(2) 这种说法不对。

应该说稳定的纯单质的、为零。而*T*/K时，即使是稳定的纯单质的标准熵也不为零。应该说0K时，任何纯净物的完美晶体的熵值为零。

(3) 这种说法不对。

只能说在标准态下，Δr*G*θ> 0该反应不能自发进行。判断某一反应能否自发进行，一般用Δr*G*。而= + 2.303*RT*lg*Q*，当> 0时，不一定大于零，所以该说法不对。

(4) 这种说法不对。

根据吉布斯公式Δr*G*=Δr*H*–*T*Δr*S*，若Δr*H* > 0，Δr*S* > 0，当温度降低时，Δr*G*增大，但不一定是正值，在低温下可能为正值。

(5) 这种说法正确。

冰在室温下自动融化成水，是一个吸热过程，但由于<且Δ*G*< 0，所以冰在室温下自动融化成水是熵增起了重要作用的结果。

**例2-2.** 已知= –569 kJ·mol−1，= –805 kJ·mol−1，试比较MgO(s)和SiO2(s)的稳定性大小。

**[分析]** 通常情况下，可以用吉布斯函数变的大小来判断化合物的稳定性。对于同类型化合物，可以直接根据加以比较；但是，对于不同类型化合物，如题中所给MgO和SiO2就不能直接用进行判断比较。因为气体的熵变对反应会有显著的影响。此时，要以消耗1 mol O2生成氧化物的过程的吉布斯函数变为依据比较MgO和SiO2的稳定性。

**解：**消耗1 mol O2生成氧化镁的反应为

2Mg(s) + O2 = 2MgO(s)

=2= 2×(−569) = −1138 kJ·mol−1

同理 Si (s) + O2 = SiO2 (s)

== −805 kJ·mol−1

由计算结果知MgO比SiO2更稳定。

**例2-3.** 估计下列各变化过程是熵增还是熵减。

(1) NH4NO3爆炸 2NH4NO3(s) → 2N2(g) + 4H2O(g) + O2(g)

(2) 水煤气转化 CO(g)+ H2O(g) → CO2(g) + H2(g)

(3) 臭氧生成 3O2(g) → 2O3(g)

**解：**(1) NH4NO3爆炸后，气体体积急剧增大，是熵值增大的过程。

(2) 水煤气转化过程气体体积未发生变化，估计熵变很小。

(3) 生成臭氧后，气体体积减小，是熵减过程。

**例2-4.** 反应：Al2O3(s)+3Cl2(g) → 2AlCl3(s) +O2(g)。(1)用两种方法计算反应的标准吉布斯函数变，并判断反应进行的方向；(2)耦合反应：Al2O3(s)+3Cl2(g)+3C(s) → 2AlCl3(s) +3CO(g)，用最简捷的方法计算反应的，判断反应进行的方向。

**解：** (1) Al2O3(s) + 3Cl2(g) → 2AlCl3(s) + O2(g)

 −1582.4 0 −628.8 0

 −1675.7 0 −704.2 0

 50.92 222.96 110.7 205.03

[解法一] = 2+−−3

= 2×(−628.8) − (−1582.4) = 324.8 kJ·mol−1

[解法二] = 2+−−3

= 2×(−704.2) − (−1675.7) = 267.3 kJ·mol−1

= 2+−−3

= 2×110.7 + 1.5×205.03 − 50.92 − 3×222.96 = −190.9 J·K−1·mol−1

= −*T* = 267300−298×(−190.9) = 324188 J⋅mol−1 = 324.2 kJ·mol−1

两种方法同时表明，计算结果一致(324.8 kJ·mol−1和324.2 kJ·mol−1)，> 0，说明该反应在标态、298 K时热力学上不可能进行，而逆反应(即AlCl3燃烧的反应)是可自发进行的。

(2) Al2O3(s) + 3Cl2(g) + 3C(s) → 2AlCl3(s) + 3CO(g)

 −1582.4 0 0 −628.8 −137.15

最简捷的计算方法是直接用进行计算，将为零的两项略去。

= 2 +3-

= 2×(−628.8) + 3×(−137.15) − (−1582.4) = −86.65 kJ·mol−1

该反应的标准吉布斯函数变< 0，在标态、298K下可自发进行。

**例2-5.** 煤燃烧时含硫的杂质转化为SO2和SO3，造成对大气的污染。试用热力学数据说明可以用CaO吸收SO3，以消除烟道废气的污染。

**解：**298K时 CaO(s) + SO3(g) → CaSO4(s)

 −635.09 −395.7 −1434.1

 39.75 256.6 107

=2−−

= −1434.1− (−635.09) − (−395.7) = −403.31 kJ·mol−1

=−−= 107 − 39.75−256.6 = −189.35 J·K−1·mol−1

298K时 = −*T*= −403.31×103−298×(−189.35) = −346.88 kJ·mol−1

< 0，所以在298K时反应可以自发进行。设反应可以自发进行的最高温度为T，则

(*T*) = (*T*)−*T*(*T*)≈−*T*= 0

即 −403.31×103− *T* (−189.35) = 0

∴ *T* = 2130 K(即1857℃)

所以在低于2130 K(1857℃)时可以用CaO吸收SO3，从而消除烟道废气的污染。

**例2-6.** 试用热力学原理说明一氧化碳还原Al2O3制铝是否可行？

**解：**  Al2O3(s) + 3CO(g) = 2Al(s) + 3CO2(g)

 −1582.4 −137.15 0 −394.4

 −1675.7 −110.5 0 −393.5

 50.92 197.6 28.33 213.7

=3×(−394.4) +0− (−1582.4) −3×(−137.15) = 810.65 kJ·mol−1

因为> 0，所以298K时不能用CO还原Al2O3。

=3×(−393.5) +0− (−1675.7) −3×(−110.5) = 826.7 kJ·mol−1

=3×213.7 + 2×28.33−50.92 −3×197.6 = 54.04 kJ·mol−1

=−*T* < 0时，反应正向自发进行。



反应自发进行的最低温度要大于15298 K理论上才可行，但实践上温度很难达到15298 K，所以用CO还原Al2O3是不可行的。

**例2-7.** 甲烷的转化反应为CH4(g) + H2O(g) ⇌ CO(g) +3H2(g)，试利用热力学数据，计算此反应在298K时的标准平衡常数。

**解：** CH4(g) + H2O(g) ⇌ CO(g) + 3H2(g)

 −74.85 −241.82 −110.52 0

 186.27 188.82 197.67 130.68

=+3−−

=(−110.52) +0− (−74.85) − (−241.82) = 206.15 kJ·mol−1

=+3−−

= 197.67 + 3×130.68 − 186.27 −188.82 = 214.62 J·K−1·mol−1

= −*T*= 206.15×103−298×214.62 = 142193.2 J·mol−1



该反应的标准平衡常数极小，表明在常温时，甲烷转化为CO和H2的反应几乎是不可能的。

**例2-8.** 已知298 K时

SO2(g) SO3(g)

 −296.9 −395.2

 −300.4 −370.4

求1000K时反应为2SO2(g) + O 2(g) ⇌ 2SO3(g) 的标准平衡常数。

**解：**=−=2×(−395.2) −2×(−296.9) = −196.6 kJ·mol−1

=−=2×(−370.4) −2×(−300.4) = −140 kJ·mol−1

== −189.9 J·K−1·mol−1

1000 K时，(1000K) =(298K)−*T*(298K)×10−3

= −196.6−1000×(−189.9) ×10−3 = −6.7 kJ·mol−1



**例2-9.** (1)计算298 K下反应C2H6(g，pθ) ⇌ C2H4(g，pθ) + H2(g，pθ)的，并判断在标准态下反应向何方向进行。

(2) 计算298K下反应：C2H6(g，pθ) ⇌ C2H4(g，3.0kPa) + H2(g，3.0kPa)的，并判断反应方向。

**解：** (1) C2H6(g，pθ) ⇌ C2H4(g，pθ) + H2(g，pθ)

 −32.82 68.15 0

=−= 68.15 − (−32.82) = 100.97 kJ·mol−1

体系处于标准状态下，>0，则反应向逆向进行。

(2)由=+ 2.303*RT*lg*Q*

= 100.97+2.303×8.314×10-3×298×lg

= 84.1 kJ·mol−1

>0，反应仍向逆方向进行。

**例2-10.** 已知在1362 K时下列化学反应的焓变和平衡常数：

(1) H2(g) +1/2S2(g) ⇌ H2S(g) = −21 kJ·mol−1，=0.80

(2) 3H2(g) + SO2(g) ⇌ H2S(g) + 2H2O(g) = −207 kJ·mol−1，=1.8×104

计算：(3) 4H2(g) + 2SO2(g) ⇌ 4H2O(g) + S2(g)，在1362K时的和。

**解：** 由(3)式 = (2)式**×**2–(1)式×2得：

= **×** 2 −× 2 = (−207)**×** 2 − (−21)× 2 = −372 kJ·mol−1

=()2/()2 = (1.8×104)2/0.82

=5.06×108

**例2-11.** 已知 2SO2(g) + O2 (g) ⇌ 2SO3(g) 在1062 K时的平衡常数*K*θ= 0.955。如在该温度下，某一容器中含有SO2、O2和SO3三种气体，其分压分别为30.4 kPa、 60.8 kPa和25.33 kPa，试判断反应进行的方向。如果只将SO3的分压减至3 kPa，反应方向有何变化。

**[分析]** 当*Q* < *K*θ，< 0，反应正向自发；当*Q* > *K*θ， > 0，反应逆向自发。

**解：**(1)



所以反应逆向进行。

(2)



所以反应正向进行。

**例2-12.** 反应PCl5(g) ⇌ PCl3(g) + Cl2(g)在523 K和1.01325×105 Pa下达平衡时，其分解百分率为80%，求该条件下反应的平衡常数*Kp*。

**解：** 设开始时PCl5为1 mol

PCl5(g) ⇌ PCl3(g) + Cl2(g)

起始时物质的量/mol 1 0 0

平衡时物质的量/mol 1−1×80% 0.8 0.8

则平衡时总物质的量为1.8 mol，由平衡常数*Kp*表达式得：



**例2-13.** 苯甲醇脱氢可用来生产香料苯甲醛。

反应：C6H5CH2OH (g) ⇌ C6H5CHO(g) + H2(g)，523 K时，，

(1) 假若将1.20 g苯甲醇放在 2.00 L容器中并加热至523 K，当平衡时苯甲醛的分压是多少？

(2) 平衡时苯甲醇的分解率是多少？

**解：** (1) M(C6H5CH2OH)=108.14



C6H5CH2OH (g) ⇌ C6H5CHO(g) + H2(g)

平衡时*p* /kPa 24.1−*x x x*



∴*x* =18.2

*p*(C6H5CHO)= 18.2 kPa

(2) 苯甲醇的分解率 

## 2.2 试题

一. 填空题

1. 用热力学函数符号表示下列状态的热力学特征：在恒温恒压条件下，放热反应的 小于零；标准状态，298.15 K时，稳定单质的 和 等于零；在0 K时，纯净完美晶体的 等于零；自发进行的反应的 小于零。

2. 高温下能自发进行，而低温下非自发进行的反应，通常是Δ*H* 0，Δ*S* 0的反应。

3. H2(g) + I2(g) ⇌ 2HI(g)，= 50.3(713K)，某状态下，*p*(H2) = *p*(I2) = 5.379×105 Pa，*p*(HI) = 62.59×105 Pa，则自发进行的方向是 ，原因是 。

4. 下列反应处于平衡状态：X(g) + Y(g) ⇌ 4Z(g) Δ*H* = −45 kJ·mol−1，当同时升高温度加入正催化剂时，正反应速度将 ，化学平衡将 。

5. 反应NO2(g) + NO(g) ⇌ N2O3 (g)，ΔH < 0，当反应达到平衡时，

① *T*一定，压缩容器体积，增大系统的总压，平衡 移动；

② *T*一定，保持容器体积不变，通入氖气使系统总压增加，平衡 移动；

③ *V*一定，*p*一定，升高温度，平衡 移动；

④ *T*一定，*p*一定，通入氖气，平衡 移动。

6. 对于反应N2(g) + 3H2(g) = 2NH3(g)，= −92.2 kJ·mol−1，若升高温度100 K，则 ，  ， ，*K*θ ， ， 。(填“基本不变”、“增大”或“减小”)

7. 已知某条件下反应中某种反应物的转化率为25%，若加入适当的催化剂，其它条件不变，则该反应的转化率为 。

二. 判断题

1. 因为= + 2.303*RT* lg*Q*，所以在标准状态下不能自发进行的反应，在非标准状态下也一定不能自发进行。 ( )

2. 在一定温度和压力下，某反应的Δr*G* > 0，故要寻找适合的催化剂将反应的活化能降低，使反应向正向进行。 ( )

3. 稳定单质在298 K时的标准摩尔生成焓和标准摩尔熵均为零。 ( )

4. 可逆吸热反应的平衡常数随温度升高而增大；可逆放热反应的平衡常数随温度升高而减小。 ( )

5. 只要温度不变，可逆反应反应物的平衡转化率也不变。 ( )

6. C2H4(g) + H2(g) → C2H6(g)是熵增反应。 ( )

7. 反应Fe2O3(s) + 3CO(g) = 2Fe(s) + 3CO2(g)，(298K) = 15.2 J·mol−1·K−1，

则(500K) ≈ 15.2 J·mol−1·K−1。 ( )

8. 催化剂能改变反应历程，降低反应的活化能，但不能改变反应的。( )

三. 选择题

1. 已知某反应的< 1，则该反应的值应是 ( )。

(A) = 0 (B) > 0 (C) < 0 (D) < −1

2. 已知：H2(g) + S(s) ⇌ H2S(g) 

S(s) + O2(g) ⇌ SO2(g) 

则反应 H2(g) + SO2(g) ⇌ O2(g) + H2S(g) 的标准平衡常数是( )。

(A) + (B) − (C) × (D) /

3. 某温度时，反应 H2(g) + Br2(g) = 2HBr(g) 的*K*θ= 4×10−2，则反应HBr(g) =H2(g) +Br2(g) 的*K*θ等于( )。

(A)  (B)  (C) 4×10−2 (D) 

4. 一个气相反应mA(g) + nB(g) ⇌ qC(g)，达到平衡时( )。

(A) = 0 (B) *Qp*= 1

(C) *Qp*= Kθ (D) 反应物分压和等于产物分压和

5. 将固体NH4NO3溶于水中，溶液变冷，则该过程的Δ*G*、Δ*H*、Δ*S*的符号依次是( )。

(A) + − − (B) + + − (C) − + − (D) − + +

6. 在100K时，反应A(g) + B(g) → C(g) +D(g) 在密闭容器中达到平衡，若此时在该平衡体系中引入稀有气体，则平衡将( )。

(A) 正向移动 (B) 逆向移动 (C) 不发生移动 (D) 不能确定

7. 已知反应C(s) +H2O(g) =CO (g)+H2(g)，Δr*H*θ =131 kJ·mol−1，为增大水煤气的产率，需采取( )。

(A) 增大压力 (B) 升高温度 (C) 降低温度 (D) 使用催化剂

8. 在密闭容器中，盛有NO2气体，在等温下建立下列平衡2NO2 (红棕色) ⇌ N2O4 (无色)， Δr*H*θ < 0，若升高温度，则颜色将( )。

(A) 变深 (B) 变浅 (C) 不变 (D) 不一定

9. 对于反应3O2 (g) → 2O3 (g)，Δr*H*θ = 288.4 kJ·mol−1，下列哪个条件有助于该反应进行( )。

(A) 高温低压 (B) 高温高压 (C) 低温低压 (D) 多加臭氧

10. 反应CH3OH(l) + NH3(g) = CH3NH2(g) + H2O(g)，在标准条件下，某温度时，自发向右进行，若该温度下反应的=17 kJ·mol−1，=17 kJ·mol−1，则关于该反应表述正确的是( )。

(A) Δr*H*θ >0，Δr*G*θ <0 (B) Δr*H*θ <0，Δr*G*θ >0

(C) Δr*H*θ >0，Δr*G*θ >0 (D) Δr*H*θ <0，Δr*G*θ <0

11. 反应 2SO2(g) + O2(g) ⇌ 2SO3(g) 在853K达到平衡时的气体分压：SO2为22.4 kPa，O2为33.0 kPa，SO3为46.0 kPa，则此温度下上述反应的平衡常数的数值为（ ）。

(A) 0.0622 (B) 0.128 (C) 7.81 (D) 12.9

12. 某反应的标准摩尔Gibbs自由能变化在773 K时为1.00 kJ·mol−1，在此温度下反应的平衡常数是( )。

(A) 1.27 (B) 1.17 (C) 1.00 (D) 0.856

13. 下列说法中正确的是( )。

(A) 熵总是随着物质聚集状态的变化而增大。

(B) 熵总是随着温度的升高而减小。

(C) 熵与温度无关。

(D) 0K标准状态时，任何完整晶态物质的熵值都为0。

四. 计算题

1. 反应PCl5(g) + PCl3(g) ⇌ Cl2(g)在298K时的热力学数据如表所列：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | PCl5 | PCl3 | Cl2 |
| / kJ·mol−1 | −374.9 | −287.0 | 0 |
| /J·mol−1·K−1 | 364.6 | 311.78 | 223.1 |

试通过计算说明：

①反应在标准状态时能否自发进行？

②标准状态下，反应自发进行的温度是多少？

③标准状态下，600K时，反应的=？

2. 已知反应及热力学数据如下：

Ca(OH)2(s) + CO2(g) = CaCO3(s) + H2O(l)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Ca(OH)2(s) | CO2(g) | CaCO3(s) | H2O(l) |
| / kJ·mol−1 | −898.5 | −394.4 | −1128.8 | −237.1 |
| / kJ·mol−1 | 986.1 | −393.5 | −1206.9 | −285.8 |

试通过计算说明：

①标准状态，298 K时，反应的=？

②当温度升高到353 K时，的变化率为多少？该变化率说明什么？

3. 在250 ℃时，将0.70 mol的PCl5置于2.0 dm3的密闭容器内使其达平衡，经测定PCl5的物质的量为0.20 mol。

(1) 求该反应PCl5(g) + PCl3(g) ⇌ Cl2(g) 在250 ℃达平衡时的*Kc*及PCl5的百分转化率。

(2) 在温度不变的条件下，在上述平衡体系中再加入0.20 mol的PCl5，使其重新达平衡，求各物质的平衡浓度及PCl5的百分转化率。

4. 在497 ℃时，101.325 kPa下，某一容器中2NO2(g) ⇌ 2NO(g) + O2(g)建立平衡，有56%的NO2离解为NO和O2。(1) 求，(2) 若要使离解度增加到80%，平衡时的压力为多少？

五. 综合分析题

1. 根据热力学计算吉布斯函数变为负值的反应，在该条件下，却观察不到明显的反应，为什么？(用碰撞理论说明)。

2. 温度对反应：mA + nB ⇌ pC，Δ*H* < 0，升高温度，对反应速率和化学平衡有何影响？为什么？

3. 催化剂能影响反应速率，但不能影响化学平衡，为什么？

4. 标准平衡常数改变，平衡是否一定移动？而平衡发生移动，标准平衡常数是否一定改变呢？

## 2.3 参考答案

一. 填空题

1. Δr*H*；，；*S*；Δr*G*。 2. >，>。

3.逆向进行，Q=135.4>=50.3或Δr*G*>0。

4. 加快，向左移动。 5. 向右，不，向左，向左。

6. 基本不变，基本不变，增大，减小，增大，增大。 7. 25%。

二. 判断题

1. × 2. × 3. × 4. √ 5. × 6. × 7. √ 8. √

三. 选择题

1. B 2. D 3. B 4. C 5. D 6. C 7. B 8. A 9. B 10. A 11. D 12. D 13. D

四. 计算题(略)

1. ① (298K)=37.2 kJ·mol−1> 0，不能自发进行；② *T*>516K；③＝17.38。

2. ① ＝6.172×1012

② 

平衡常数的变化率为1056数量级，说明温度升高平衡常数显著增大，平衡向右移动。

3. (1) *Kc*=0.625，*Kp*=26.8，PCl5的百分转化率α1=71.4%。

(2) *c*(PCl3)= *c*(Cl2)= 0.30 mol·dm−3，*c*(PCl5)=0.15 mol·dm−3，PCl5的百分转化率为α2=66.67%。

4. (1) =0.354；(2) *p*=7.85 kPa。

五. 综合分析题

1. 答：热力学计算只是用始态与终态自由能之差进行判断反应能否自发进行。而实际反应却需要一个活化能,活化能越大，活化分子数越少，难于发生有效碰撞，而观察不到有明显的反应发生。

2. 答：升高温度，可以加快正逆反应的反应速度，平衡将逆向移动。因升高温度使速度常数增大，反应速度则加快。(或从活化分子百分数增大，有效碰撞增多，微观角度说明)。依据勒夏特列原理，升高温度，平衡向吸热方向移动。给出反应，逆向吸热，正向放热，所以平衡将逆向移动。

3. 答：因为催化剂能起到改变反应历程，从而改变反应活化能的作用，所以能影响反应速度，但由于催化剂同时改变正、逆反应的活化能，同等速度的影响正、逆反应速度，而不改变反应的始态和终态，所以不影响化学平衡。

4. 答：平衡发生移动，标准平衡常数不一定改变。若温度保持不变，反应物浓度或分压等其它条件改变而引起的平衡的移动，此时标准平衡常数不变；但由于温度改变引起平衡移动，此时标准平衡常数改变。