

## 第六章 化学平衡

### 一、选择题

1. 化学反应等温式  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_a$ , 当选取不同标准态时, 反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  将改变, 该反应的  $\Delta_r G_m$  和  $Q_a$  将: ( )
- (A) 都随之改变 (B) 都不改变  
(C)  $Q_a$  变,  $\Delta_r G_m$  不变 (D)  $Q_a$  不变,  $\Delta_r G_m$  改变
2. 化学反应系统在等温等压下发生  $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$  反应, 所引起系统吉布斯自由能的改变值  $\Delta_r G_m$  的数值正好等于系统化学反应吉布斯自由能  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p,n_i}$  的条件是: ( )
- (A) 体系发生单位反应 (B) 反应达到平衡  
(C) 反应物处于标准状态 (D) 无穷大系统中所发生的单位反应
3. 在一定温度下, (1)  $K_m$ , (2)  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ , (3)  $\Delta_r G$ , (4)  $K_f$  四个量中, 不随化学反应系统压力及组成而改变的量是: ( )
- (A) (1), (3) (B) (3), (4) (C) (2), (4) (D) (2), (3)
4. 对反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  ( )
- (A)  $K_p^\ominus = 1$  (B)  $K_p^\ominus = K_c$  (C)  $K_p^\ominus > K_c$  (D)  $K_p^\ominus < K_c$
5. 在等温等压下, 当反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 该反应能否进行? ( )
- (A) 能正向自发进行 (B) 能逆向自发进行  
(C) 不能判断 (D) 不能进行
6. 已知反应  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  在等温条件下, 标准平衡常数为 0.25, 那么, 在此条件下, 氨的合成反应  $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 = \text{NH}_3$  的标准平衡常数为: ( )
- (A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1
7. (1) 处于标准态的  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$ , 其标准燃烧焓值为零  
(2) 因为  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$ , 而  $K_p^\ominus$  是由平衡时的组成表示的, 所以  $\Delta_r G_m^\ominus$  表示平衡时产物的吉布斯自由能与反应物的吉布斯自由能之差  
(3) 水在  $25^\circ\text{C}$ ,  $p^\ominus$  下蒸发, 求算熵变的公式为:  $\Delta S_m^\ominus = (\Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus) / T$   
(4) 在恒温, 恒压下可逆电池反应, 求算熵变的公式为  
$$\Delta_r S_m = \Delta_r H_m / T$$
上述说法正确的是: ( )
- (A) 1, 2 (B) 2, 3  
(C) 1, 3 (D) 3, 4
8. 理想气体反应  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与温度  $T$  的关系为:  $\Delta_r G$

$\Delta_r G_m^\ominus = -21660 + 52.92T$ , 若要使反应的平衡常数  $K > 1$ , 则应控制的反应温度: ( )

- (A) 必须低于 409.3 °C                      (B) 必须高于 409.3 K  
(C) 必须低于 409.3 K                      (D) 必须等于 409.3 K

9. 某化学反应在 298 K 时的标准吉布斯自由能变化为负值, 则该温度时反应的  $K$  将是: ( )

- (A)  $K = 0$                       (B)  $K < 0$                       (C)  $K > 1$                       (D)  $0 < K < 1$

10. 25 °C 时水的饱和蒸气压为 3.168 kPa, 此时液态水的标准生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  为 -237.19 kJ·mol<sup>-1</sup>, 则水蒸气的标准生成吉布斯自由能为: ( )

- (A) -245.76 kJ·mol<sup>-1</sup>                      (B) -229.34 kJ·mol<sup>-1</sup>  
(C) -245.04 kJ·mol<sup>-1</sup>                      (D) -228.60 kJ·mol<sup>-1</sup>

11. 在一定温度和压力下, 对于一个化学反应, 能用以判断其反应方向的是 ( )

- (1)  $\Delta_r G_m^\ominus$                       (2)  $K_p$                       (3)  $\Delta_r G_m$                       (4)  $\Delta_r H_m$

12. 理想气体反应  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与温度  $T$  的关系为:

$\Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -21660 + 52.92(T/\text{K})$ , 若使在标准状态下的反应向右进行, 则应控制反应的温度: ( )

- (A) 必须高于 409.3 K                      (B) 必须低于 409.3 K  
(C) 必须等于 409.3 K                      (D) 必须低于 409.3 °C

13. 某化学反应在 298 K 时的标准吉布斯自由能变化为正值, 则该温度时反应的  $K_p^\ominus$  将是: ( )

- (A)  $K_p^\ominus = 1$                       (B)  $K_p^\ominus = 0$                       (C)  $K_p^\ominus > 1$                       (D)  $K_p^\ominus < 1$

14. 在 732 K 时反应  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为 -20.8 kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_r H_m^\ominus$  为 154 kJ·mol<sup>-1</sup>, 则反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  为: ( )

- (A) 239 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>                      (B) 0.239 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>  
(C) 182 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>                      (D) 0.182 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

15. 已知  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s})$  反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为正,  $\Delta_r S_m^\ominus$  为正 (假定  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  不随温度而变化), 下列说法哪一种是正确的? ( )

- (A) 低温下自发过程, 高温下非自发过程 (B) 高温下自发过程, 低温下非自发过程  
(C) 任何温度下均为非自发过程 (D) 任何温度下均为自发过程

16. 某放热反应在  $T=800\text{ K}$ 、压力  $p$  下进行, 达平衡后产物的百分含量是 50%, 若反应在  $T=200\text{ K}$ 、压力  $p$  下进行, 平衡时产物的百分含量将: ( )

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不能确定

17. 理想气体反应  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ , 若起始原料  $\text{CO}$  与  $\text{H}_2$  的分子比为 1:2, 平衡时  $\text{CO}$  的转化率为  $\alpha$ , 平衡常数为  $K_p$ , 则 ( )

- (A)  $\alpha$  与  $p$  有关 (B)  $\text{H}_2$  的转化率是  $2\alpha$   
(C)  $K_p = [\alpha(3-2\alpha)^2] / [4(1-\alpha)^2 p^2]$  (D)  $K_p$  与  $p^2$  成反比

18. 加入惰性气体对哪一个反应能增大其平衡转化率? ( )

- (A)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$   
(B)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$   
(C)  $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$   
(D)  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3(\text{l})$

19. 已知反应  $3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{O}_3(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  时,  $\Delta_r H_m^\ominus = -280\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则对该反应有利的条件是:

- (A) 升温升压 (B) 升温降压 (C) 降温升压 (D) 降温降压

20. 一定温度下, 一定量的  $\text{PCl}_5(\text{g})$  在某种条件下的解离度为  $\alpha$ , 改变下列条件, 何者可使  $\alpha$  增大? ( )

- (A) 增加压力使体积缩小一倍 (B) 体积不变, 通入  $\text{N}_2$  气使压力增大一倍  
(C) 压力不变, 通入  $\text{N}_2$  气使体积增大一倍 (D) 体积不变, 通入  $\text{Cl}_2$  气使压力增大一倍

## 二、填空题

1. 化学平衡的化学势判据是 \_\_\_\_\_, 其适用条件是 \_\_\_\_\_。

2. 已知  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ , 在  $25^\circ\text{C}$  时,  $\Delta_r G_m^\ominus = 4.78\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此温度时, 在  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 3p^\ominus$ ,  $p(\text{NO}_2) = 2p^\ominus$  的条件下, 反应向 \_\_\_\_\_ 方向进行。

3. 若  $298\text{ K}$  时, 反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  的  $K_p^\ominus = 0.1132$ , 则:

- (1) 当  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p(\text{NO}_2) = 1\text{ kPa}$  时, 反应将 \_\_\_\_\_;  
(2) 当  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 10\text{ kPa}$ ,  $p(\text{NO}_2) = 1\text{ kPa}$  时, 反应将 \_\_\_\_\_。  
(A) 向生成  $\text{NO}_2$  的方向进行  
(B) 向生成  $\text{N}_2\text{O}_4$  的方向进行  
(C) 正好达化学平衡状态  
(D) 难于判断其进行方向

4. 在温度为 1000 K 时的理想气体反应  $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = 10\,293 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则该反应的平衡常数  $K_p =$  \_\_\_\_\_ kPa。

5. 在 2000 K 时,理想气体反应  $\text{CO}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_p = 0.640 \text{ (kPa)}^{-1/2}$ , 则该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

6. 已知  $2\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2 = 2\text{FeO}(\text{s})$   $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -519\,200 + 125 T/\text{K}$

$(3/2)\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2 = (1/2)\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$   $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -545\,600 + 156.5 T/\text{K}$

由  $\text{Fe}(\text{s}), \text{O}_2(\text{g}), \text{FeO}(\text{s})$  及  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  组成平衡物系的自由度是 \_\_\_\_\_, 平衡温度是 \_\_\_\_\_ K。

7. 25°C 时, 水的饱和蒸气压为 3.133 kPa, 水蒸气的标准生成自由能为  $-228.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则液态水的标准生成自由能为 \_\_\_\_\_ kPa。

8. 在温度为 2000 K 时, 理想气体反应  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  的

$\Delta_r G_m^\ominus = 45\,817 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则该反应的平衡常数  $K_p =$  \_\_\_\_\_  $(\text{kPa})^{-\frac{1}{2}}$ 。

9. 在温度为 1000 K 时的理想气体反应:  $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_p = 29.0$  kPa, 则该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

10. 已知: (1)  $2\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeO}(\text{s})$  ,

$$\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -519\,200 + 125 (T/\text{K})$$

(2)  $\frac{3}{2}\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  ,  $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = A + 156.5 (T/\text{K})$

由  $\text{Fe}(\text{s}), \text{O}_2(\text{g}), \text{FeO}(\text{s})$  及  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  组成的系统的平衡温度是 838 K, 则反应 (2) 的

$\Delta_r G_m^\ominus$  式中的  $A =$  \_\_\_\_\_  $\text{J}/\text{mol}$ 。

11. 对于理想气体的化学反应  $(\partial \ln K_c / \partial p)_T =$  \_\_\_\_\_;  $(\partial \ln K_x / \partial p)_T =$  \_\_\_\_\_。

12. 增加反应  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的压力, 将使平衡转化率 \_\_\_\_\_。

### 三、计算题

1. 合成氨循环气压机第二缸内混合气组成如下 (体积分数%) :

$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_4, \text{Ar}$ 等	$\text{CO}_2$
19.31	58.30	9.87	12.52	$10^{-6}$

压力是  $13.61 \times 10^6 \text{ Pa}$ , 温度是  $43^\circ\text{C}$ , 问:

(1) 在此条件下能否生成氨基甲酸胺。已知反应  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s})$  在此温度下的标准平衡常数  $K_p^\ominus = 6.82$ 。

(2) 为避免氨基甲酸胺的生成, 混合气中  $\text{CO}_2$  的物质的量分数不应超过什么值?

2.  $25^\circ\text{C}$ , 金刚石和石墨的标准生成焓, 标准熵和密度如下:

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
金刚石	1.90	2.439	3.513
石墨	0	5.694	2.260

求在  $25^\circ\text{C}$  时, 金刚石和石墨的平衡压力。

3. 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的标准平衡常数与温度的关系为

$\lg K_p^\ominus = 2150 \text{ K}/T - 2.216$ , 当  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  的起初组成分别为 30%, 30%, 20%,

20% (皆为物质的量分数), 总压为  $101.3 \text{ kPa}$  时, 问在什么温度以下 (或以上) 反应才能向生成产物的方向进行?

4. 在真空的容器中放入固态  $\text{NH}_4\text{HS}$ , 于  $25^\circ\text{C}$  下分解为  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$ , 平衡时容器内的压力为  $6.665 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。

(1) 若放入  $\text{NH}_4\text{HS}$  时容器中已有  $3.998 \times 10^4 \text{ Pa}$  的  $\text{H}_2\text{S}$ , 求平衡时容器中的压力。

(2) 若容器中原有  $6.665 \times 10^3 \text{ Pa}$  的  $\text{NH}_3$ , 问需加多大压力的  $\text{H}_2\text{S}$  才能开始形成  $\text{NH}_4\text{HS}$  固体?

5. 银可能受到  $\text{H}_2\text{S}$  气体的腐蚀而发生下列反应:  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

$298 \text{ K}$  下,  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  分别为  $-40.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-32.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 在  $298 \text{ K}$ ,  $p^\ominus$  下,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2$  的混合气体中  $\text{H}_2\text{S}$  的物质的量分数低于多少时便不致使  $\text{Ag}$  发生腐蚀?

(2) 该平衡系统的最大自由度为几?

6.  $373 \text{ K}$  时,  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应的  $K_p^\ominus = 0.231$ 。

(1) 在  $10^{-2} \text{ m}^3$  的抽空容器中, 放入  $0.1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , 并通入  $0.2 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ , 问最少需通入多少摩尔的  $\text{CO}_2(\text{g})$  才能  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  全部转变成  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  ?

(2) 在  $373 \text{ K}$ , 总压为  $101325 \text{ Pa}$  时, 要在  $\text{CO}_2(\text{g})$  及  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的混合气体中干燥潮湿的  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ , 问混合气体中  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的分压应为多少才不致使  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  分解?

7. 对  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$  的反应来说,

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = [170.26 - (0.055 T/\text{K}) \lg(T/\text{K}) + 2.615 \times 10^{-5} (T/\text{K})^2 - 2.427 \times 10^{-9} (T/\text{K})^3 - 3.427 \times 10^{-2} (T/\text{K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 试求在  $T=1200\text{ K}$  及总压为  $101325\text{ Pa}$  时  $\text{CO}$  的产率;

(2) 在  $T=873\text{ K}$ , 总压为  $1.013\times 10^5\text{ Pa}$  时, 试问在反应开始时及反应后析出碳的可能性。已知反应开始时, 气体中  $\text{CO}_2$  及  $\text{CO}$  的分压分别是  $4.862\times 10^3\text{ Pa}$  及  $3.829\times 10^4\text{ Pa}$ , 而反应后气体中  $\text{CO}_2$  及  $\text{CO}$  的分压分别是  $2.310\times 10^4\text{ Pa}$  及  $2.006\times 10^4\text{ Pa}$ 。

8. 将  $1.1\text{ g NOBr}$  放入  $-55^\circ\text{C}$  抽真空的  $1\text{ dm}^3$  容器中, 加热容器至  $25^\circ\text{C}$ , 此时容器内均为气态物质, 测得其压力为  $3.24\times 10^4\text{ Pa}$ , 其中存在着以下的化学平衡:



若将容器内的气体视为理想气体, 求上述反应在  $25^\circ\text{C}$  时的标准吉布斯自由能变化值

$\Delta_r G_m^\ominus$ 。已知原子的摩尔质量数据:  $\text{N}-14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{O}-16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Br}-80\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

9. 已知在  $298\text{ K}, p^\ominus$  压力下, 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的数据如下:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad S_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = 197.90\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188.70\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad S_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = 213.60\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 130.60\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad C_{p,m}(\text{CO}, \text{g}) = 29.10\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.60\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) = 37.10\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) = 28.80\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

将各气体视为理想气体, 试计算:

(1)  $298\text{ K}$  下反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(2)  $596\text{ K}$ ,  $505.625\text{ kPa}$  下反应的  $\Delta_r H_m$ ,  $\Delta_r S_m$ ;

(3)  $596\text{ K}$  下反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $K_p^\ominus$ 。

10. 已知反应  $\text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$  的

$$\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -75\,600 + 52.25(T/\text{K})\lg(T/\text{K}) - 63.35(T/\text{K})。$$

(1) 求  $1000^\circ\text{C}$  时反应的标准平衡常数  $K$ ;

(2) 在  $1000^\circ\text{C}$ ,  $p^\ominus$  下  $\text{CH}_4(\text{g})-\text{H}_2(\text{g})$  混合气体(其中  $\text{CH}_4$  体积分数为  $0.5\%$ )与合金达平衡, 求合金中  $\text{C}$  的百分含量;

(3) 在  $1000^\circ\text{C}$ ,  $p^\ominus$  下, 若要合金为石墨饱和, 试问混合气中  $\text{CH}_4$  最低压力为多少。  $1000^\circ\text{C}$ ,  $p^\ominus$  下,  $\text{Fe}-\text{C}$  合金中  $\text{C}$  的百分含量与活度(以石墨为标准态)的关系如上。

11. 在  $1000\text{ K}$  时,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  的  $K_p = 1.43$ , 设有一反应系统, 各物质的分压为:  $p(\text{CO}) = 506.625\text{ kPa}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 202.65\text{ kPa}$ ,  $p(\text{CO}_2) = 303.975\text{ kPa}$ ,  $p(\text{H}_2) = 303.975\text{ kPa}$ 。

(1) 试计算此条件下反应的自由能变化  $\Delta_r G_m$ ;

(2) 已知在  $1200\text{ K}$  时,  $K_p = 0.73$ , 试判断反应的方向(设为理想气体)。

## 第六章 化学平衡参考答案

### 一、选择题

1-C; 2-D; 3-B; 4-B; 5-C; 6-C; 7-C; 8-C; 9-C; 10-D; 11-C; 12-B; 13-D;  
14-A; 15-B; 16-A; 17-A; 18-A; 19-C; 20-C;

### 二、填空题

1.  $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$  ; 只作体积功的封闭系统, 恒温、恒压条件下或恒温、恒容条件下的化学

平衡系统

2. 向左进行

3. (1) (B); (2) (A)

4. 29.38 kPa

5. 45 817 J·mol<sup>-1</sup>

6.  $f=0$ ; 838 K

7. -237.19

8. 0.640(kPa)<sup>-1/2</sup>

9. 10.293 kJ·mol<sup>-1</sup>

10. -545600

11. 0;  $-\Delta_r V_m/RT$

12. 增大

### 三、计算题

1. (1)  $Q_p = 42.4$

因为  $Q_p > K_p^\ominus$  , 所以氨基甲酸胺不能生成

(2) 欲使氨基甲酸胺不能生成, 应满足下式:

$$x(\text{CO}_2) < 6.24 \times 10^{-6}$$

2.  $\Delta_r H_m^\ominus = -1.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 3.255 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta V_m = 1.894 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\partial \Delta_r G_m / \partial p)_T = \Delta V_m$$

平衡时:  $\Delta_r G_m = 0$  , 即  $p = [(\Delta_r G_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / \Delta V_m] - p^\ominus$

$$p = 1.52 \times 10^6 \text{ kPa}$$

3. 要使反应向生成产物的方向进行, 必须使  $\Delta_r G_m < 0$

$$\text{即 } \Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p < 0$$

$$\lg Q_p < \lg K_p^\ominus$$

$$\lg[(0.2 \times 0.2)/(0.3 \times 0.3)] < (2150 \text{ K})/T - 2.216$$

解得  $T < 1154 \text{ K}$

4.  $p_\ominus = 2p + 3.998 \times 10^4 \text{ Pa} = 77.72 \text{ kPa}$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 1.667 \times 10^5 \text{ Pa}$$

5.  $x \leq 0.050$                        $f = C - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$
6. (1)  $n > 0.247 \text{ mol}$     最少通入 $\text{CO}_2$ 的物质的量为:  $(0.1+0.247)\text{mol} = 0.347 \text{ mol}$   
 (2)  $p(\text{H}_2\text{O}) = 36.7 \text{ kPa}$
7. (1)  $\Delta_r G_m^\ominus(1200 \text{ K}) = -40.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;       $K_p^\ominus = 58.7$   
        $\text{CO}$  的产率为:  $(2 \times 0.97 \text{ mol} / 2 \text{ mol}) \times 100\% = 97\%$   
 (2)  $\Delta_r G_{m,\text{终}}^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) + RT \ln Q = (14.01 - 12.78) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$   
       故开始反应后均能析出碳
8. 始态 (1) 及平衡 (2) 时的物质的量分别为:  
 $n_1 = 0.010 \text{ mol}$        $n_2 = 0.013 \text{ mol}$   
 $K_p^\ominus = 0.166$        $\Delta_r G_m^\ominus = 4450 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
9. (1)  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -28.525 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 (2)  $\Delta_r H_m^\ominus(596 \text{ K}) = -27.571 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$        $\Delta_r S_m^\ominus(596 \text{ K}) = -40.18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 (3)  $\Delta_r G_m^\ominus(596 \text{ K}) = -3.624 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$        $K_p^\ominus = 2.08$
10. (1)  $\Delta_r G_m^\ominus = 50.270 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$                        $K_p^\ominus = 8.654 \times 10^{-3}$   
 (2)  $p(\text{CH}_4) = 0.005 p^\ominus$                        $p(\text{H}_2) = 0.995 p^\ominus$   
 $K_a = [p(\text{CH}_4)/p^\ominus] / \{ [p(\text{H}_2)/p^\ominus]^2 a_C \} = 0.005 / (0.995^2 a_C) = 8.654 \times 10^{-3}$   
 $a_C = 0.584$ , 由图查得合金中C的百分含量为 1.0%  
 (3)  $p(\text{CH}_4) = 0.878 \text{ kPa}$
- 11 (1)  $\Delta_r G_m = -3850 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$  反应正向进行  
 (2)  $Q_p = 0.90 > 0.73 = K_p$       所以,  $\Delta_r G_m > 0$ , 上述反应逆向进行。