

## 第四章作业参考答案

3. 反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$  在等容的氧弹式量热器中进行, 生成 1 mol  $\text{NH}_3$  放出 41.35 kJ 的热量。计算该反应的  $Q_v$ 、 $\Delta_r U_m$  和在 298K 时的  $\Delta_r H_m$ 。

解: 反应:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

生成 2 mol  $\text{NH}_3$ , 对应反应方程式的反应进度为 1 mol。

$$\therefore Q_v = 2 \times (-41.35) = -82.7 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r U_m = Q_v = -82.7 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\therefore \Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta nRT = -82.7 + (2-3-1) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -87.66 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

14. 已知数据	$\text{SbCl}_5(\text{g})$	$\text{SbCl}_3(\text{g})$
$\Delta_f H_m / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-394.3	-313.8
$\Delta_f G_m / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-334.3	-301.2

求 (1) 反应  $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  能否在 298 K 下自发进行?

(2) 在 773 K 下能否自发进行?

解: (1) 对于反应:  $\text{SbCl}_5(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G_m = -301.2 + 0 - (-334.3) = 33.1 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) > 0$$

所以反应在 298K 下是非自发的。

$$(2) \quad \Delta_r H_m = -313.8 + 0 - (-394.3) = 80.5 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

由  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$  得:

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{80.5 - 33.1}{298} \times 10^3 = 159 \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

$\text{SbCl}_5(\text{g})$  自发分解的温度

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{80.5 \times 1000}{159} = 506 \text{ (K)}$$

$$\therefore 773 \text{ K} > 506 \text{ K}$$

$\therefore$  在 773 K 下反应可以自发向右进行。

或者, 在 773 K 下反应的

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = 80.5 - 773 \times 159 \times 10^{-3} = -42.4 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) < 0$$

说明在 773 K 下反应可以自发向右进行。

15. 含结晶水的盐类暴露在空气中因风化而逐渐失去结晶水。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的风化过程表示如下:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。试判断:

(1) 在 298 K 和热力学标准态下,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  是否会风化。

(2) 在 298 K 和空气相对湿度为 60% 时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  是否会风化。

[已知:  $\Delta_r G_m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -3646.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r G_m(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{s}) = -1267 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 298K 下水的饱和蒸气压为 3.17 kPa]。

解: (1) 对于反应:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 其

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{s}) + 10\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_r G_m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \\ &= -1267 + 10 \times (-228.57) - (-3646.85) \\ &= 94.15 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > 0\end{aligned}$$

故在标准状态下,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  是不会风化的。

(2) 由范德霍夫等温方程得:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left[ \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\ominus} \right]^{10} \\ &= 94.15 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln \left( \frac{0.60 \times 3.17}{100} \right)^{10} \\ &= 84.33 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > 0\end{aligned}$$

故在空气相对湿度为 60% 时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  还是不会风化。

**21.** 将 1.50 mol 的 NO、1.00 mol 的  $\text{Cl}_2$  和 2.50 mol 的 NOCl 混合在 15.0 L 的容器中。在 230°C 下发生反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$ , 达到平衡时有 3.06 mol NOCl 存在。计算该反应的标准平衡常数和 NO 的平衡转化率。

解: 由分压定律公式  $p_i V = n_i RT$  先求算分压

达平衡时, 反应向右进行了  $3.06 - 2.5 = 0.56$  (mol)

$$p(\text{NO}) = \frac{(1.5 - 0.56) \times 8.314 \times (273 + 230)}{15} = 262.1 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{(1.0 - \frac{0.56}{2}) \times 8.314 \times (273 + 230)}{15} = 200.7 \text{ (kPa)}$$

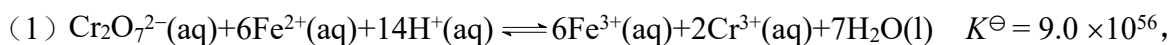
$$p(\text{NOCl}) = \frac{3.06 \times 8.314 \times (273 + 230)}{15} = 853.1 \text{ (kPa)}$$

反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$  的平衡常数

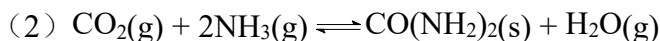
$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{853.1}{100}\right)^2}{\left(\frac{262.1}{100}\right)^2 \times \frac{200.7}{100}} = 5.28$$

$$\therefore \text{NO 的转化率} = \frac{0.56}{1.50} \times 100\% = 37.3\%$$

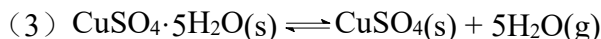
**27.** 判断下列反应在 298K、给定条件下自发进行的方向。



pH = 4, 其他物质处于热力学标准态。



$$K^{\ominus} = 0.60 \quad p(\text{CO}_2) = p(\text{NH}_3) = p^{\ominus} \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 2p^{\ominus}$$



$$K^{\ominus} = 6.5 \times 10^{-14} \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 23 \text{ kPa}$$

解: (1) 已知  $\text{pH}=4$   $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其它离子浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则反应商

$$J = \frac{[\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^{\ominus}}]^6 \times (\frac{c(\text{Cr}^{3+})}{c^{\ominus}})^2}{\frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^{\ominus}} \times (\frac{c(\text{H}^+)}{c^{\ominus}})^{14} \times (\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c^{\ominus}})^6} = \frac{1}{(10^{-4})^{14}} = 1.0 \times 10^{56} < K^{\ominus} (9.0 \times 10^{56})$$

∴ 反应正向进行。

(2) 反应商

$$J = \frac{\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^{\ominus}}}{\frac{p(\text{CO}_2)}{p^{\ominus}} (\frac{p(\text{NH}_3)}{p^{\ominus}})^2} = \frac{\frac{2p^{\ominus}}{p^{\ominus}}}{\frac{p^{\ominus}}{p^{\ominus}} (\frac{p^{\ominus}}{p^{\ominus}})^2} = 2 > K^{\ominus}$$

∴ 反应逆向移动

(3) 反应商

$$J = (\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^{\ominus}})^5 = (\frac{23}{100})^5 = 6.44 \times 10^{-4} > K^{\ominus}$$

∴ 反应逆向移动

30. 反应:  $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$  ( $\Delta_r H_m = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 在密闭容器中进行。采取下述措施将对氧气分压有何影响?

- (1) 增加石墨的量      (2) 增加  $\text{CO}_2$  气体的量      (3) 增加氧气量  
(4) 降低反应温度      (5) 加入催化剂

解: (1) 因石墨为固体, 增加其量对反应无影响, 所以氧气分压不变

(2) 增加生成物  $\text{CO}_2$  的量, 平衡向左移动, 则氧气分压增大;

(3) 增加反应物氧气的量, 平衡向右移动, 使氧气分压开始减小, 达到新平衡后, 由于增加的量不能 100% 转成生成物, 最终氧气分压是增大的;

(4) 因反应为放热的, 则降低反应温度, 平衡向右移动, 导致氧气分压减小 (5) 因催化剂的加入不影响平衡和平衡态, 所以氧气分压不变。

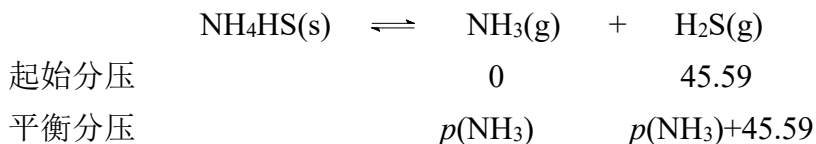
33. 固态  $\text{NH}_4\text{HS}$  分解反应  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 。在 298 K 时  $\text{NH}_4\text{HS}$  分解达平衡时气体总压为 66.66 kPa。当固体  $\text{NH}_4\text{HS}$  在一密闭容器中分解时, 其中已有  $\text{H}_2\text{S}$  存在, 其压力为 45.59 kPa。求平衡时各气体的分压。

解: 反应  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$$\text{平衡分压} \quad \quad \quad 1/2 \times 66.66 \quad \quad 1/2 \times 66.66$$

$$\therefore K^{\ominus} = \left( \frac{1/2 \times 66.66}{100} \right)^2 = 0.111$$

设新条件下达到平衡时  $\text{NH}_3$  的分压为  $p(\text{NH}_3)$



代入平衡常数表达式

$$K^\ominus = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \times \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^\ominus} = \frac{p(\text{NH}_3)}{100} \times \frac{p(\text{NH}_3) + 45.59}{100} = 0.111$$

$$\therefore p(\text{NH}_3) = 17.57 \text{ (kPa)} \quad p(\text{H}_2\text{S}) = 17.57 + 45.59 = 63.16 \text{ (kPa)}$$

55. 反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$  的反应焓变为  $172.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。改变反应条件，如增加总压、升高温度、加入催化剂，指出反应速率常数  $k_{\text{正}}$  和  $k_{\text{逆}}$ ，反应速率  $r_{\text{正}}$  和  $r_{\text{逆}}$  以及标准平衡常数  $K^\ominus$  将如何变化？平衡如何移动？

解：

	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	$r_{\text{正}}$	$r_{\text{逆}}$	$K^\ominus$	平衡移动
增加总压	不变	不变	增加	增加	不变	向左
升高温度	增加	增加	增加	增加	增大	向右
(正)催化剂	增加	增加	增加	增加	不变	不移动