

第四章化学反应原理测试题参考答案

1. 从下列数据:

$$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \quad \Delta_f G_m^\ominus = -2221.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{NiSO}_4(\text{s}) \quad \Delta_f G_m^\ominus = -773.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_f G_m^\ominus = -228.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 计算反应 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NiSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 K^\ominus ;

(2) H_2O 在固体 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 上的平衡蒸气压为多少? (30 分)

解: (1) $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_m^\ominus_{\text{生成物}} - \sum \Delta_f G_m^\ominus_{\text{反应物}}$
 $= [(-773.6) + (-228.4) \times 6] - (-2221.7) = 77.7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 7.77 \times 10^4 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$

依 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

$$\lg K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{2.30RT} = -\frac{7.77 \times 10^4}{2.303 \times 8.314 \times 298} = -13.64$$

所以 $K^\ominus \approx 2.32 \times 10^{-14}$

(2) $K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus}\right)^6 = 2.32 \times 10^{-14}$

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 5.33 \times 10^{-3} \times p^\ominus = 0.533 \text{ (kPa)}$$

2. 已知气相反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 在 45°C 时向 1.00 L 真空容器中引入 $6.00 \text{ mmol N}_2\text{O}_4$, 当平衡建立后, 总压力为 25.9 kPa 。

(1) 计算 45°C 时 N_2O_4 的解离度 α 和平衡常数 K^\ominus ;

(2) 已知该反应 $\Delta_r H_m^\ominus = 72.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$;

(3) 计算 100°C 时的 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。(40 分)



初始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 6.00×10^{-3}

初始分压: $p'_{\text{N}_2\text{O}_4} = 6.00 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 318 = 15.9 \text{ (kPa)}$

平衡时: $p_{\text{总}} = 25.9 \text{ kPa}$, 设 N_2O_4 的解离度为 α , 则

$$15.9 - \alpha \times 15.9 + 2\alpha \times 15.9 = 25.9 \quad \therefore \alpha = 62.9\%$$

将平衡分压代入平衡常数表达式得:

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{25.9}{100} \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{25.9}{100} \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = 0.678$$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -2.30RT \lg K^\ominus$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{72.8 \times 1000 - (-8.314 \times 318 \times 2.30 \times \lg 0.678)}{318} = 232 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$(3) \lg \frac{K_p^\ominus}{0.678} = \frac{72.8 \times 10^3}{2.30 \times 8.314} \left(\frac{1}{318} - \frac{1}{373} \right)$$

$$K^\ominus = 39.6 \quad (10 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p = -11.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

3. 气体反应: $A + B \rightarrow D$, 对反应物 A、B 来说都是一级反应, 反应的活化能 $E_a = 163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度为 380 K 时的反应速率常数 $k = 6.30 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应开始时由等量 A 和 B ($n_A = n_B$) 组成的气体混合物总压力为 101.3 kPa, 求温度在 400 K 时的反应初速率。(30 分)

解: 由 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$ 得

$$\ln \frac{k_2}{6.30 \times 10^{-3}} = \frac{163 \times 1000}{8.314} \left(\frac{400 - 380}{380 \times 400} \right)$$

$$\therefore k_2 = 8.32 \times 10^{-2} \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

由题意知, 反应开始时 A 和 B 的浓度为

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{101.3/2}{8.314 \times 400} = 0.0152 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

由速率方程 $r = k c_A \cdot c_B$ 得:

$$r = 8.32 \times 10^{-2} \times 0.0152^2 = 1.93 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$