

## 第五章 相平衡

1.  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解的反应方程为  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ . 当用  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  进行分解达平衡时, 系统的组分数、自由度数和可能平衡共存的最大相数各为多少?

解:  $S=3$ ,  $C=S-R=2$

$\Phi=3$ ,  $f=C+2-\Phi=1$

$f=0$  时,  $\Phi$  最大为 4.

2. 指出如下各系统的组分数、相数和自由度各为多少?

(1)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  在抽空容器中, 部分分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\text{HCl}(\text{g})$  达平衡;

(2)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  在含有一定量  $\text{NH}_3(\text{g})$  的容器中, 部分分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\text{HCl}(\text{g})$  达平衡;

(3)  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  与任意量的  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  混合, 达分解平衡;

(4) 在 900K 时  $\text{C}(\text{s})$  与  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  达平衡.

解:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

(1)  $S=3$ ,  $C=S-R-R'$  ( $R=1, R'=1$ )  $[\text{NH}_3]=[\text{HCl}]$

$C=1$ ,  $\Phi=2$ ,  $f=C-\Phi+2=1$

(2)  $S=3$ ,  $C=S-R-R'=2$   $\Phi=2$ ,  $f=C-\Phi+2=2$

(3)  $S=3$ ,  $C=S-R-R'=3-1-0=2$ ,  $\Phi=2$

$f=C-\Phi+2=2$  (同 2)

$\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$  ①

(4) 900K 时,  $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  ②

$S=4$ ,  $C=R-R'$  (2) 中  $[\text{CO}]$  的量不定

$R'=0$ ,  $C=S-R-R'=4-2-0=2$

$\Phi=2$   $f^*=C+1-\Phi=1$ .

3. 在制水煤气的过程中, 有五种物质,  $\text{C}(\text{s})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  建立如下三个平衡, 试求该系统的独立组分数.

$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  (1)

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  (2)

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$  (3)

解: 建立 3 个平衡, (3) 式可由 (1) + (2) 得到

$R=2$ ,  $S=5$

$C=S-R-R'=3$ .

4. 已知  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  可以生成如下三种水合物:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  试求

(1) 在大气压下, 与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和冰平衡共存的水合盐的最大值;

(2) 在 298K 时, 与水蒸气平衡共存的水合盐的最大值.

解: (1)  $S=5, R=3, R'=0$   $C=S-R-R'=2$

每生成一种含水盐,  $R$  增加 1,  $S$  增加 1,  $C$  值不变.

在  $p^\circ$  下,  $f^*=C+1-\Phi$   $f^*=0$  时  $\Phi$  最大为 3.

已知有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  两相, 则还能生成一种含水盐.

(2) 同样地,  $f^*=C+1-\Phi$   $\Phi$  最大为 3

故还可最多有两种含水盐生成.

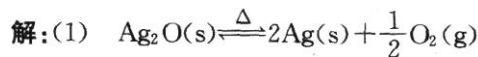
5. 在不同温度下,测得  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解时氧气的分压如下:

|                             |     |     |     |     |     |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $T/\text{K}$                | 401 | 417 | 443 | 463 | 486 |
| $p(\text{CO}_2)/\text{kPa}$ | 10  | 20  | 51  | 101 | 203 |

试问

(1) 分别于 413K 和 423K 时,在空气中加热银粉,是否有  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  生成?

(2) 如何才能使  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  加热到 443K 时而不分解?



空气中  $\text{O}_2$  的分压为  $0.21 \times p^\circ = 0.21 \times 101.325 \text{kPa} = 21.3 \text{Pa}$

当空气中  $\text{O}_2$  的分压大于或等于  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压力时,能生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 否则不能, 作  $p_{\text{O}_2} - T$  图, 可以看出 413K 时  $p_{\text{O}_2}$  的压力 < 空气中  $\text{O}_2$  的分压, 能生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 而在 423K 时  $p_{\text{O}_2} = 25 \text{kPa} > 0.21 \text{Pa}$  不能生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ . (图略)

(2) 从所给数据可知, 在 443K 时,  $p_{\text{O}_2}$  解的平衡压力为 51kPa 故当  $\text{O}_2$  的分压大于 51kPa 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  不分解.

6. 通常在大气压力为 101.3kPa 时, 水的沸点为 373K, 而在海拔很高的高原上, 当大气压力降为 66.9kPa 时, 这时水的沸点为多少? 已知水的标准摩尔气化焓为  $40.67 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并设其与温度无关.

解: 根据 Clausius-Clapeyron 方程式

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

$\Delta_{\text{vap}} H_m$  与温度无关时.

$$\ln p_2/p_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{66.9}{101.3} = \frac{40.67 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 361.56 \text{K}.$$

7. 某种溜冰鞋下面冰刀与冰的接触面为: 长 7.62cm, 宽  $2.45 \times 10^{-3} \text{cm}$ . 若某运动员的体重为 60kg, 试求

(1) 运动员施加于冰面的总压力;

(2) 在该压力下冰的熔点.

已知冰的摩尔熔化焓为  $6.01 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 冰的正常熔点为 273K, 冰和水的密度分别为  $920$  和  $1000 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

解:  $p_{\text{总}} = p^\circ + p_{\text{运}}$

$$p_{\text{运}} = G/s = mg/s = \frac{6.0 \times 9.8}{2 \times 7.62 \times 2.45 \times 10^{-3}} = 1.58 \times 10^8 \text{Pa}$$

$$p_{\text{运}} \gg p^\circ, \quad p_{\text{总}} = p_{\text{运}} = 1.58 \times 10^8 \text{Pa}$$

根据克拉贝龙方程.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \cdot \Delta_{\text{fus}} V_m}$$

$$\Delta_{\text{fus}} V_m = 18 \times 10^{-3} \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{920} \right)$$

$$= -1.556 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{\Delta_{\text{fus}} V_m} \ln T_2/T_1$$

$$1.58 \times 10^8 \text{ Pa} - 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = \frac{6.01 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.566 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} \ln T_2/T_1$$

$$-0.04114 = \ln T_2/273\text{K}$$

$$T_2 = 262.2\text{K}.$$

8. 已知在 1013kPa 时,正己烷的正常沸点为 342K,假事实上它符合 Trouton 规则,即  $\Delta_{\text{vap}} H_m / T_b \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,试求 298K 时正己烷的蒸气压.

解:根据 Trouton 规则

$$\Delta_{\text{vap}} H_m / T_b \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 88 \times 342 = 116.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据克拉贝龙方程

$\Delta_{\text{vap}} H_m$  与温度无关时.

$$\ln p_2/p_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_2 = \frac{116.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{342\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right) + \ln 101.3 \text{ kPa}$$

$$p_2 = 0.41 \text{ kPa}.$$

9. 从实验测得乙烯的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{1921\text{K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.5K 时的摩尔蒸发焓变.

解:根据克拉贝龙方程. 当  $V_g \gg V_l$

$$d \ln p / dT = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

从乙烯蒸气压与温度关系式得.

$$d \ln p / dT = 1921\text{K} / T^2 + 1.75 / T - 1.928 \times 10^{-2}$$

在乙烯的正常沸点  $T = 169.5\text{K}$  时

$$d \ln p / dT = 0.058 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 8.314 \times 0.058 \times 169.5 \times = 81.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

10. 已知液态砷 As(l) 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{5665\text{K}}{T} + 20.30$$

固态砷 As(s) 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{15999\text{K}}{T} + 29.76$$

试求砷的三相点的温度和压力.

解:在三相点上,固态与液态砷的  $p, T$  相等.

$$\begin{cases} \ln p / \text{Pa} = -\frac{5665}{T} \text{K} + 20.30 \\ \ln p / \text{Pa} = -\frac{15999}{T} \text{K} + 29.76 \end{cases}$$

解得:  $T = 1092.4\text{K}$ ,  $p = 3664.38 \text{ kPa}$ .

11. 在 298K 时,纯水的饱和蒸气压为 3167.4Pa,若在外压为 101.3kPa 的空气中,求水的饱和蒸气压为多少? 空气在水中溶解的影响可忽略不计.

解:外压与蒸气压的关系,空气不溶解于水,可看成是不活泼气体,  $\ln p_g / p_g^* = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$   $p_g^*$  是无惰性气体时的蒸气压,  $p_g$  是当外压为  $p_e$  时,有惰性气体存在时的蒸气压

依题意得 等温  $\ln p_g/p_g^* = \frac{V_m(l)}{RT}(p_e - p_g^*)$

$$\ln p_g/3167.4 = \frac{V_m(l)}{8.314 \times 298}(101.3 \times 10^3 - 3167.4)$$

$$V_m(l) = \frac{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol}}{1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 18 \text{ cm}^3 = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$p_g = 3169.66 \text{ Pa}$$

可以看出影响很小, 因为  $V(g) \gg V(l)$ .

12. 在 360K 时, 水(A)与异丁醇(B)部分互溶, 异丁醇在水相中的摩尔分数为  $x_B = 0.021$ . 已知水相中的异丁醇符合 Henry 定律, Henry 系数  $k_{x,B} = 1.58 \times 10^6 \text{ Pa}$ . 试计算在与之平衡的气相中, 水与异丁醇的分压. 已知水的摩尔蒸发焓为  $40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且不随温度而变化. 设气体为理想气体.

解: 水相中的异丁醇符合 Henry 定律

$$\text{有 } p_B = k_{x,B} \cdot x_B = 1.58 \times 10^6 \text{ Pa} \times 0.021 = 33180 \text{ Pa}$$

$$\text{水的分压 } p_A = p^\circ - p_B = (101300 - 33180) \text{ Pa} = 68120 \text{ Pa}.$$

13. 根据所示碳的相图(图 5-4), 回答如下问题:

(1) 曲线 OA, OB, OC 分别代表什么意思?

(2) 指出 O 点的含义,

(3) 碳在常温、常压下的稳定状态是什么?

(4) 在 2000K 时, 增加压力, 使石墨转变为金刚石是一个放热反应, 试从相图判断两者的摩尔体积哪个大?

(5) 试从相图上估计, 在 2000K 时, 将石墨转变为金刚石至少要加多大压力?

解: (1) OA 代表, 金刚石与石墨的两相平衡线, OB 表示液态 C 与石墨的两相平衡线, OC 代表金刚石与液相 C 的两相平衡线.

(2) O 点代表液态 C, 金刚石和石墨的三相点是 OA, OB, OC 的交点. 此点,  $\Phi = 3, f = 0$ , 三相点的温度压力皆由系统确定.

(3) 碳在常温、常压下稳定状态是石墨.

(4) 根据克拉贝龙方程.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad \text{石墨}(s) \rightleftharpoons \text{金刚石}(s)$$

$\frac{dp}{dT}$  即为 OA 线的斜率为正.

$$\frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} > 0 \quad \Delta H_m < 0, T > 0$$

$$\therefore \Delta V_m < 0$$

即由石墨变成金刚石体积减小, 石墨的摩尔体积较大.

(5) 估计  $53 \times 10^8 \text{ Pa}$  时可以将石墨转变为金刚石.

14. 在外压为 101.3kPa 的空气中, 将水蒸气通入固体碘  $\text{I}_2(s)$  与水的混合物中, 进行蒸汽蒸馏. 在 371.6K 时收集馏出蒸汽冷凝, 分析馏出物的组成得知, 生 100g 水中含碘 81.9g. 试计算在 371.6K 时碘的蒸气压.

$$\text{解: } n_{\text{I}_2}/n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_{\text{I}_2}/M_{\text{I}_2}}{W_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{81.9/254}{100/18} = 0.058$$

$$\text{而 } p_{\text{I}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{I}_2}/n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$p_{\text{I}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = p$$

$$\text{解出: } p_{\text{I}_2} = 5556.87 \text{ Pa} \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 5556.9 \text{ Pa}$$

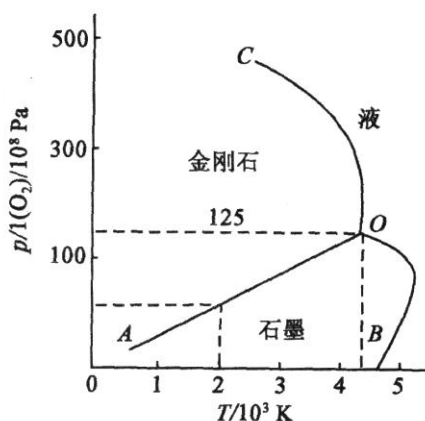


图 5-4

15. 水(A)与氯苯(B)互溶度极小,故对氯苯进行蒸汽蒸馏. 在 101.3kPa 的空气中,系统的共沸点为 365K,这时氯苯的蒸气分压为 29kPa. 试求

(1)气相中氯苯的含量  $y_B$

(2)欲蒸出 1000 kg 纯氯苯,需消耗多少水蒸气? 已知氯苯的摩尔质量为  $112.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解:(1)在  $p^\circ$  空气中,氯苯的蒸气压为 29kPa,则水的蒸气压为,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$

$$y_B = p_B / p_{\text{总}} = p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} / p^\circ = \frac{29}{101.3} = 0.286$$

$$(2) n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} / n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{即: } \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A} = \frac{29}{(101.3 - 29)}$$

$$\frac{1000\text{kg} / 112.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{W_A / 18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{29\text{kPa}}{72.3\text{kPa}}$$

$$W_A = W_{\text{H}_2\text{O}} = 398.9\text{kg}$$

需消耗水, 398.9kg.

16. 在 273K 和 292K 时,固体苯的蒸气压分别为 3.27kPa 和 12.30kPa,液体苯在 293K 时的蒸气压为 10.02kPa,液体苯的摩尔蒸发焓为  $34.14\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试求

(1)303K 时液体苯的蒸气压;

(2)固体苯的摩尔升华焓;

(3)固体苯的摩尔熔化焓.

解:(1)克拉贝龙方程式:

$$\ln p_2 / p_1 = \frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_2 / 10.02\text{kPa} = \frac{34.17\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{293\text{K}} - \frac{1}{303\text{K}} \right)$$

$$p_2 = 15.92\text{kPa}.$$

$$(2) \text{同理: } \ln p'_2 / p'_1 = \frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{12.30}{3.27} = \frac{\Delta H_m}{8.314} \times \left( \frac{1}{273\text{K}} - \frac{1}{393\text{K}} \right)$$

$$\Delta H_m = 44.05\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$(3) \Delta_{\text{熔}} H_m = \Delta_{\text{升}} H_m - \Delta_{\text{蒸}} H_m$$

$$= 44.05 - 34.17 = 9.88\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

17. 在 298K 时,水(A)与丙醇(B)的二组分液相系统的蒸气压与组成的关系如下页表所示,总蒸气压在  $x_B = 0.4$  时出现极大值:

| $x_B$                    | 0    | 0.05 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 0.90 | 1.00 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $p_B/\text{Pa}$          | 0    | 1440 | 1813 | 1893 | 2013 | 2653 | 2584 | 2901 |
| $p_{\text{总}}/\text{Pa}$ | 3168 | 4533 | 4719 | 4786 | 4653 | 4160 | 3668 | 2901 |

(1)请画出  $p-x-y$  图,并指出各点、线和面的含义和自由度;

(2)将  $x_B = 0.56$  的丙醇水溶液进行精馏,精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品?

(3)若以 298K 时的纯丙醇为标准态,求  $x_B = 0.2$  的水溶液中,丙醇的相对活度和活度因子.

解: (1) 最低恒沸点  $O$ , 当  $T$  为定值时其自由度为 0.

$AOB$  为液相线, 表示液体刚开始汽化出现气相.  $T$  不变时,  $f=1$ .  $AOB$  以上的自由度为:

$\Phi=1, f=2$

$AO, OB$  为气相线, 表示液体全部气化, 同理  $f=1$

$AO, OB$  以下为气相,  $\Phi=1, f=2$

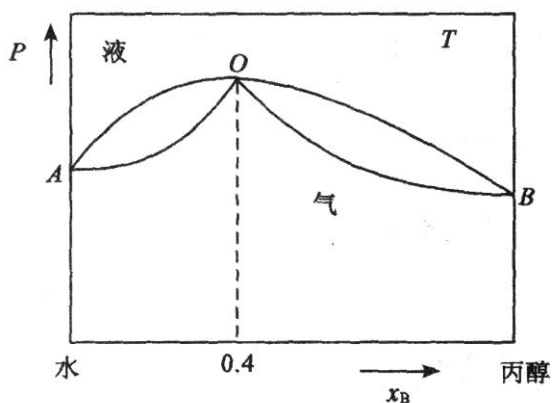


图 5-5

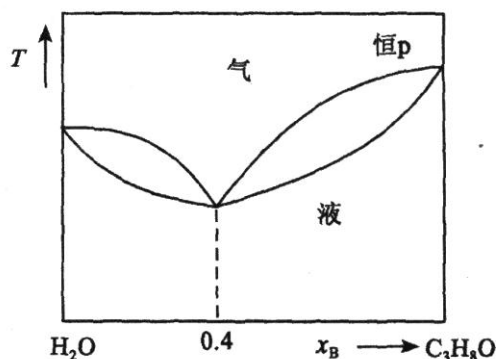


图 5-6

两线之间的部分  $\Phi=2, f=1$ .

(2) 在  $x_B=0.56$  时进行精馏

塔顶得到恒沸混合物, 塔底得到纯  $C_3H_8O$ .

(3) 在 298K 时, 以纯丙醇为标准态.

根据  $p_B = p_B^* \cdot a_B$  (在  $x=0.2$  时)

$a_B = p_B / p_B^* = 0.625$

$\therefore \gamma_B = a_B / x_B = \frac{0.625}{0.2} = 3.125$ .

18. 在标准压力 100kPa 下, 乙醇(A)和乙醇乙酯(B)二元液相系统的组成与温度的关系如下表所示:

| $T/K$ | 351.5 | 349.6 | 346.0 | 344.8 | 345.0 | 348.2 | 350.3 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x_B$ | 0     | 0.058 | 0.290 | 0.538 | 0.640 | 0.900 | 1.000 |
| $y_B$ | 0     | 0.120 | 0.400 | 0.538 | 0.602 | 0.836 | 1.000 |

乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统有一个最低恒沸点. 请根据表中数据:

(1) 画出乙醇和乙酸乙酯二元液相系统的  $T-x-y$  图;

(2) 将纯的乙醇和纯的乙酸乙酯混合后加到精馏塔中, 经过足够多的塔板, 在精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品?

解: (1) 最低恒沸点时,  $x_B = y_B = 0.538$ , 相图如图 5-7.

(2) 把纯的乙醇和纯的乙酸乙酯混合后, 若  $x_B < 0.538$  时, 则精馏后在塔底得到乙醇, 在塔顶得到恒沸混合物.

$x_B = 0.538$  时 得到恒沸混合物

$x_B > 0.538$  时, 塔底得到乙酸乙酯, 塔顶得到恒沸混合物.

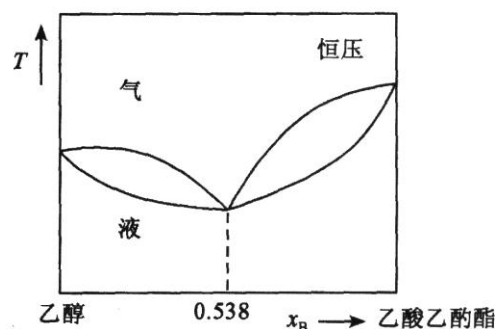


图 5-7

19. 在大气压力下, 水(A)与苯酚(B)二元液相系统在 341.7K 以下都是部分互溶. 水层(1)和苯酚层(2)中, 含苯酚(B)的质量分数  $w_B$  与温度的关系如下表演所示:

| T/K      | 276  | 297  | 306  | 312  | 319  | 323  | 329  | 333  | 334  | 335  | 338  |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $w_B(1)$ | 6.9  | 7.8  | 8.0  | 7.8  | 9.7  | 11.5 | 12.0 | 13.6 | 14.0 | 15.1 | 18.5 |
| $w_B(2)$ | 75.5 | 71.1 | 69.0 | 66.5 | 64.5 | 62.0 | 60.0 | 57.6 | 55.4 | 54.0 | 50.0 |

- (1)画出水与苯酚二元液相系统的  $T-x$  图;  
(2)从图中指出最高会溶温度和在该温度下苯酚(B)的含量;  
(3)在 300K 时,将水与苯酚各 1.0kg 混合,达平衡后,计算此时水与苯酚共轭层中各含苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量;

(4)若在(3)中再加入 1.0kg 水,达平衡后,再计算此时水与苯酚共轭层中各含苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量.

解:(1)相图大致如图 5-8.

(2)部分互溶的双液体系,在帽形区内系统分两相,称为共轭层,  $A'$  与  $A''$  为共轭配对点,两共轭层的组成的平均值与温度近似呈线性关系,平均值对应点的连线与平衡曲线的交点所对应的温度即为会溶温度.

先求平衡点连线得会溶温度约为 339.6K,苯酚的含量约为: 33.3%.

(3)在 300K 时,从图中得出,  $w_B(1) = 7.9\%$ ,  $w_B(2) = 70.4\%$

设水层中总重量为:  $W_{H_2O}$ , 酚层总重量为  $W_{酚}$ .

$$W_{H_2O} + W_{酚} = 2.0 \text{ kg}$$

$$\text{且 } W_{H_2O} \cdot w_B(1) + W_{酚} \cdot w_B(2) = 1 \text{ kg}$$

$$\text{解得: } W_{H_2O} = 0.643 \text{ kg}, W_{酚} = 1.357 \text{ kg}.$$

(4)在相同温度下,加入 1kg 水后,  $w_B$  不变,  $w_B(1) = 7.9\%$

$$w_B(2) = 70.4\%$$

$$\text{有: } W_{H_2O} + W_{酚} = 3.0 \text{ kg}$$

$$W_{H_2O} \cdot w_B(1) + W_{酚} \cdot w_B(2) = 1 \text{ kg}$$

$$\text{解出: } W_{H_2O} = 1.751 \text{ kg}, W_{酚} = 1.249 \text{ kg}.$$

20. 已知活泼的轻金属 Na(A) 和 K(B) 的熔点分别为 372.7K 和 336.9K, 两者可以形成一个不稳定化合物  $Na_2K(s)$ , 该化合物在 280K 时分解为纯金属 Na(s) 和含 K 的摩尔分数为  $x_B = 0.42$  的熔化物. 在 258K 时, Na(s) 和 K(s) 有一处低共熔化合物, 这时含 K 的摩尔分数为  $x_B = 0.68$ . 试画出 Na(s) 和 K(s) 的二组分低共熔相图, 并分析各点、线和面的相态和自由度.

解: O 点为转熔温度, 三相共存  $f^* = 0$

MNDE 以上, 熔液单相区,  $\Phi = 1$

$$C = 2 \quad f^* = 2$$

MNOF 区, 两相平衡 (Na(s) 与熔

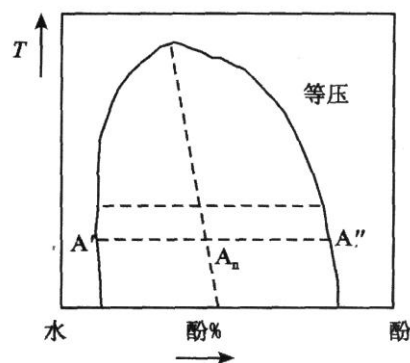


图 5-8

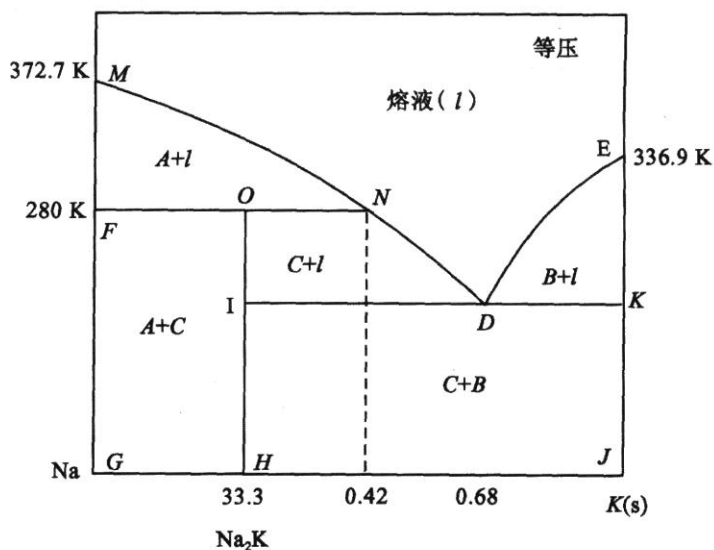


图 5-9

液)  $f^* = 1$

NOID 区, 化合物  $\text{Na}_2\text{K}$  与熔液两相平衡,  $f^* = 1$

EDK 区,  $\text{K(s)}$  与熔液两相平衡  $f^* = 1$

FOHG 区,  $\text{Na(s)}$  与  $\text{Na}_2\text{K(s)}$  两相平衡  $f^* = 1$

KIHJ 区,  $\text{K(s)}$  与  $\text{Na}_2\text{K(s)}$  两相平衡  $f^* = 1$

NOF 线三相平衡( $\text{Na(s)}$  与  $\text{Na}_2\text{K(s)}$  及组成为  $N$  的熔液)  $f^* = 1$

IDK 线三相平衡( $\text{K(s)}$  与  $\text{Na}_2\text{K(s)}$  及组成为  $D$  的熔液)  $f^* = 1$

21. 在大气压力下,  $\text{NaCl(s)}$  与水组成的二组分系统在 252K 时有一个低共熔点, 此时  $\text{H}_2\text{O(s)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (s) 和质量分数为 0.223 的  $\text{NaCl}$  水溶液三相共存. 264K 时, 不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$  分解为  $\text{NaCl(s)}$  和质量分数为 0.27 的  $\text{NaCl}$  水溶液. 已知  $\text{NaCl(s)}$  在水中的溶解度受温度的影响不大, 温度升高溶解度略有增加.

(1) 试画出  $\text{NaCl(s)}$  与水组成的二组分系统的相图, 并分析各部分的相态;

(2) 若有 1.0kg 的质量分数为 0.28 的  $\text{NaCl}$  水溶液, 由 433K 时冷却到 263K, 试计算能分离出纯的  $\text{NaCl(s)}$  的质量.

解: (1) EDK 以上为溶液(L)单相.

EFD 为  $\text{H}_2\text{O(s)} + \text{L}$

FDHI 为  $\text{H}_2\text{O(s)} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$

DHOG 区域为  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)} + \text{L}$

KGOJ 为  $\text{NaCl(s)} + \text{L}$

OHIJ 为  $\text{NaCl(s)} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$

先确定 D 点的位置, 22.3%,

O 点由  $\frac{W_{\text{NaCl}}}{W_{\text{NaCl}} + W_{\text{H}_2\text{O}}}$  即  $\text{NaCl}$  在不稳定化合物中的百分含量求出为 62%.

G 点处的  $w_B$  为 27% (不稳定化合物分解成无水  $\text{NaCl}$  与 27% 的  $\text{NaCl}$  水溶液).

(2) 1.0kg 28% 的  $\text{NaCl}$  溶液, 从 433K 冷却到 274K 时, 析出  $\text{NaCl(s)}$

在两相平衡线上, 其析出  $\text{NaCl}$  的量, 可以由杠杆规则求算.

$$W_{\text{sol}} \cdot GM = W_{\text{NaCl(s)}} \cdot MJ \quad \text{即}$$

$$W_{\text{sol}} (28 - 27)\% = W_{\text{NaCl}} \cdot (100 - 28)\%$$

$$W_{\text{sol}} + W_{\text{NaCl}} = 1.0\text{kg}$$

$$W_{\text{NaCl(s)}} = 0.0137\text{kg} = 13.7\text{g}$$

在 264K 时, 溶液的浓度为 27%, 温度再下降, 生成降浓度的溶液和不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  故析出纯  $\text{NaCl}$  为 13.7g.

22.  $\text{Zn(A)}$  与  $\text{Mg(B)}$  形成的二组分低共熔相图具有两个低共熔点, 一个含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.032, 温度为 641K, 另一个含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.49, 温度为 620K, 在系统的熔液组成曲线上有一个最高点, 含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.157, 温度为 863K. 已知  $\text{Zn(s)}$  和  $\text{Mg(s)}$  的熔点分别为 692K 和 924K.

(1) 试画出  $\text{Zn(A)}$  与  $\text{Mg(B)}$  形成的二组分低共熔相图, 并分析各区的相态和自由度;

(2) 分别用相律说明, 含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.80 和 0.30 的熔化物, 在从 973K 冷却到 573K 过程中的相变和自由度的变化;

(3) 分别画出含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.80, 0.49 和 0.30 的熔化物, 在 973K 冷却到 573K 过程中的步冷曲线.

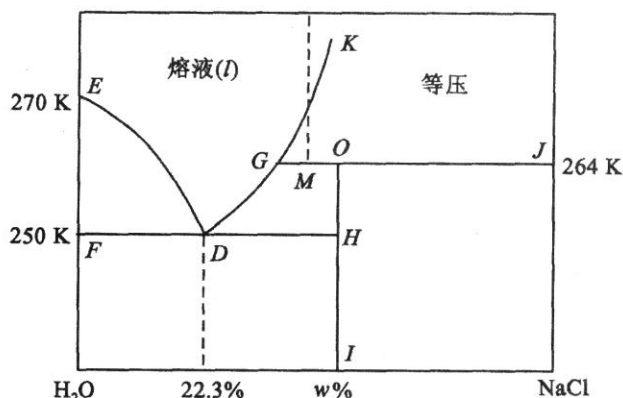


图 5-10



解:(1)生成稳定化合物组成为:

$$\frac{0.157}{M_{\text{Mg}}} = \frac{1-0.157}{M_{\text{Zn}}} \text{ 得: } \text{Zn}_2\text{Mg}$$

A: L 熔液,  $f^* = 2$

B:  $\text{Zn(s)} + \text{L}$   $f^* = 2$

C: 稳定化合物  $\text{Zn}_2\text{Mg(s)} + \text{L}$   $f^* = 2$

D:  $\text{Zn}_2\text{Mg(s)} + \text{L}$   $f^* = 2$

E:  $\text{Mg(s)} + \text{L}$   $f^* = 2$

F:  $\text{Zn(s)} + \text{Zn}_2\text{Mg(s)}$   $f^* = 2$

G:  $\text{Mg(s)} + \text{Zn}_2\text{Mg(s)}$   $f^* = 2$

(2)30%的组成的熔液冷却.

1~2 过程中相数为 1 (L),  $f^* = 1$

在 2 点时相数为 2 ( $\text{L} + \text{Zn}_2\text{Mg(s)}$ ),  $f^* = 0$

2~3 过程中, 相数为 2 ( $\text{L} + \text{Zn}_2\text{Mg(s)}$ ),  $f^* = 1$

3 点时, 相数为 3 ( $\text{L} + \text{Zn}_2\text{Mg(s)} + \text{Mg(s)}$ )

$f^* = 0$

3~4 相数为 2 ( $\text{Zn}_2\text{Mg(s)} + \text{Mg(s)}$ ),  $f^* = 1$

80%的与此相近, 注意此处已注明  $w_B$ ,  $f^*$  相应减少 1, (与浓度未标明的相比).

(3)步冷曲线(如图 5-12)

23.  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  二组分系统在耐火材料工业上有重要意义, 所示的相图(图 5-13)是  $\text{SiO}_2$

$- \text{Al}_2\text{O}_3$  二组分系统在高温去的相图, 莫来石的组成为  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , 在高温下  $\text{SiO}_2$  有白硅石和鳞石英两种变体, AB 线是两种变体的转晶线, 在 AB 线之上是白硅石, 在 AB 线之下是鳞石英.

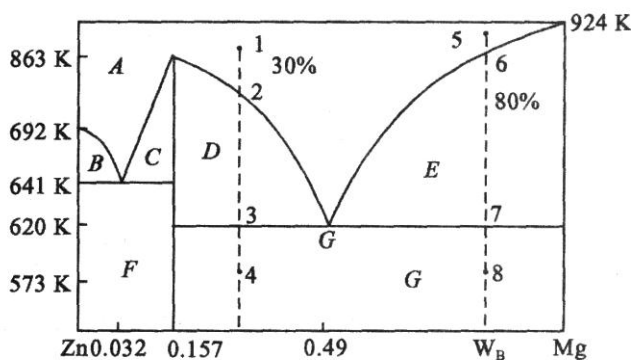


图 5-11

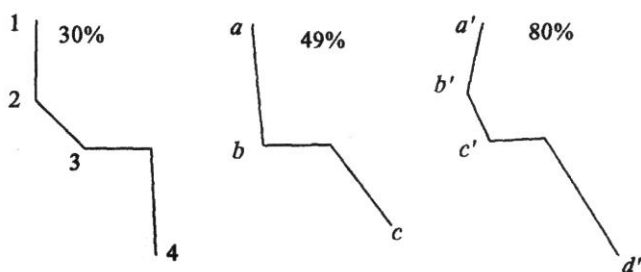


图 5-12

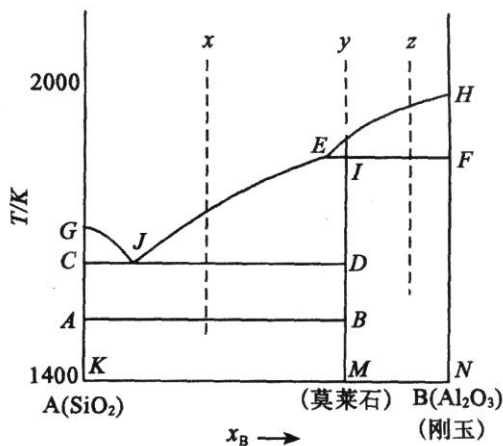


图 5-13

(1)指出各相区分别由哪些相组成?

(2)图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存?

(3)分别画出从  $x, y, z$  点将熔化物冷却的步冷曲线.

解:(1) $GJEH$  以上代表熔液(L);  $G CJ$  代表白硅石固体(s)+L

$JEID$  代表莫来石(s)+L;  $CABD$  代表白硅石(s)+莫来石(s)

$AKMB$  代表鳞石英(s)+莫来石(s);  $HEF$  刚玉(s)+L

IMNF 莫来石(s)+刚玉(s).

(2)三条水平线 AB,代表莫来石、鳞石英与白硅石共存

CD,代表, $L$ +白硅石(s)+莫来石(s)

EF,代表, $L$ +莫来石(s)+刚玉(s).

2~3 过程中,相数为 2 ( $L+Zn_2Mg(s)$ ),  $f^*=1$

3 点时,相数为 3 ( $L+Zn_2Mg(s)+Mg(s)$ )

$f^*=0$

3~4 相数为 2 ( $Zn_2Mg(s)+Mg(s)$ ),  $f^*=1$

80%的与此相近,注意此处已注明  $w_B$ ,  $f^*$  相应减少 1,(与浓度未标明的相比).

(3)步冷曲线(如图 5-12)

23.  $SiO_2-Al_2O_3$  二组分系统在耐火材料工

业上有重要意义,所示的相图(图 5-13)是  $SiO_2$

$-Al_2O_3$  二组分系统在高温去的相图,莫来石的组成为  $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ,在高温下  $SiO_2$  有白硅石和鳞石英两种变体,AB 线是两种变体的转晶线,在 AB 线之上是白硅石,在 AB 线之下是鳞石英.

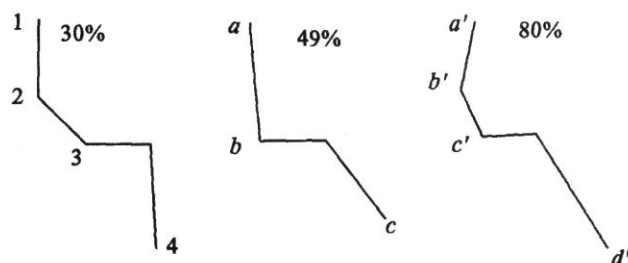


图 5-12

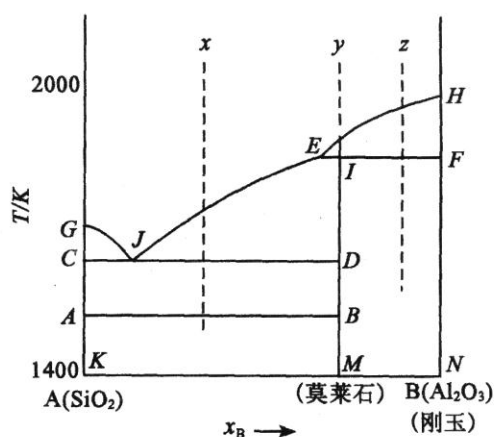


图 5-13

(1)指出各相区分别由哪些相组成?

(2)图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存?

(3)分别画出从  $x, y, z$  点将熔化物冷却的步冷曲线.

解:(1) $GJEH$  以上代表熔液( $L$ ); $G CJ$  代表白硅石固体( $s$ )+ $L$

$JEID$  代表莫来石( $s$ )+ $L$ ;  $CABD$  代表白硅石( $s$ )+莫来石( $s$ )

$AKMB$  代表鳞石英( $s$ )+莫来石( $s$ );  $HEF$  刚玉( $s$ )+ $L$

IMNF 莫来石( $s$ )+刚玉( $s$ ).

(2)三条水平线 AB,代表莫来石、鳞石英与白硅石共存

CD,代表, $L$ +白硅石(s)+莫来石(s)

EF,代表, $L$ +莫来石(s)+刚玉(s).

(3)

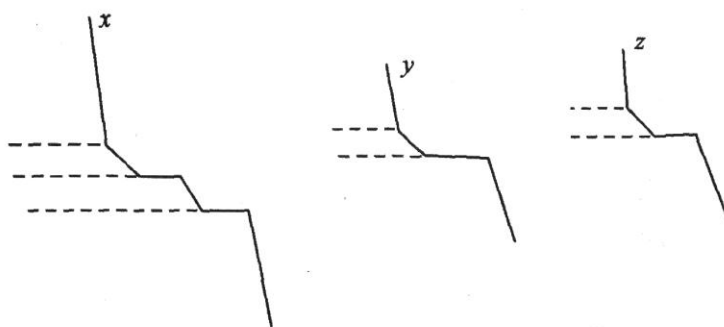


图 5-14

24. 分别指出下列三个二组分系统相图(图 5-15)中,各区域的平衡共存的相数、相态和自由度.

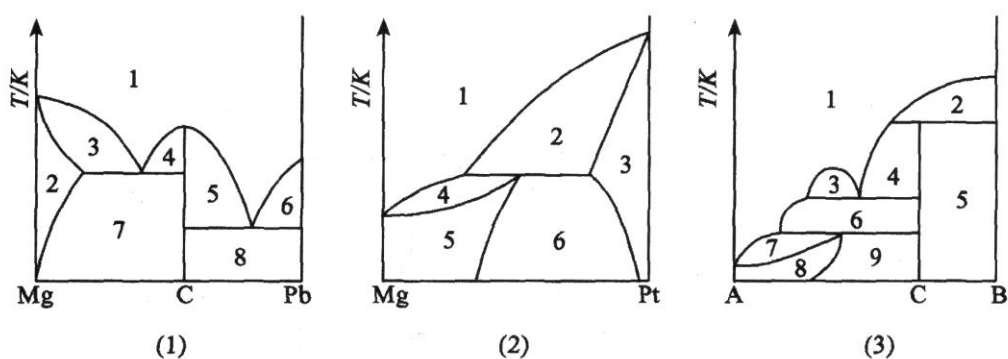


图 5-15

解:(1)1. 熔液,液相  $L$       各区域  $f^*$  均为 2

2. 固熔体,单相

3. 固熔体+熔液( $L$ )

4. 稳定化合物( $s$ )+熔液( $L$ )

5. 稳定化合物( $s$ )+熔液( $L$ )

6.  $Pb(s)$ +熔液( $L$ )

7.  $Mg(s)$ +稳定化合物( $s$ )

8. 稳定化合物( $s$ )+ $Pb(s)$ .

(2)1. 熔液( $L$ )

2. 熔液( $L$ )+固熔体  $a$

3. 固熔体  $a$

4. 固熔体  $b$ +熔液

5. 固熔体  $b$

6. 固熔体  $a$ +固熔体  $b$      $f^* = 2$ .

(3)1. 液相<sup>a</sup>( $L$ )

2.  $B(s)$ +液相<sup>a</sup>( $L$ )

3. 液相<sup>a</sup>( $L$ )+液相<sup>b</sup>( $L'$ )

4.  $C(s)$ + $L$

5.  $C(s) + B(s)$

6.  $C(s) + L'$

7. 固溶体 +  $L$

8. 固溶体

9. 固溶体 +  $C(s)$   $f^* = 2$ .

25.  $UF_4(s)$ ,  $UF_4(l)$  的蒸气压与温度的关系分别由如下两个方程表示, 试计算  $UF_2(s)$ ,  $UF_4(l)$ ,  $UF_4(g)$  三相共存时的温度和压力.

$$\ln \frac{p(UF_4, s)}{Pa} = 41.67 - \frac{10017K}{T}$$

$$\ln \frac{p(UF_4, l)}{Pa} = 29.43 - \frac{5899.5K}{T}$$

解: 三相共存时,  $p$ ,  $T$  相同

$$\begin{cases} \ln \frac{p(s)}{Pa} = 41.67 - \frac{10017K}{T} \\ \ln p(c)/Pa = 29.43 - \frac{5899.5K}{T} \end{cases}$$

求解:  $p = 146.23kPa$ ,  $T = 336.4K$

$UF_4(s)$ ,  $UF_4(c)$ ,  $UF_4(g)$  三相共存的温度为  $336.4K$ , 压力:  $146.23kPa$ .

26. 某高原上的大气压力只有  $61.33kPa$ , 如果将下列四种物质在该地区加热, 问哪种物质会直接升华? 为什么?

| 物 质          | 汞       | 苯     | 氯苯    | 氩     |
|--------------|---------|-------|-------|-------|
| 三相点温度 $T/K$  | 234.3   | 278.6 | 550.2 | 93.0  |
| 三相点压力 $p/Pa$ | 0.00017 | 4813  | 57300 | 68700 |

解: 物质由固态直接变为气态叫升华, 从相图上可以看出.

要达到升华, 物质的三相点的压力必须在大气压力(高原)之上, 加热才能直接升华, 只有氩气的三相点压力值大于高原上的大气压力值, 故只有固态氩在高原上加热时能升华.

27. 电解熔融的  $LiCl(s)$  制备金属锂  $Li(s)$  时, 常常要加一定量  $KCl(s)$ , 这样可节约电能. 已知  $LiCl(s)$  的熔点为  $878K$ ,  $KCl(s)$  的熔点为  $1048K$ ,  $LiCl(A)$  与  $KCl(B)$  组成的二组分物系的低共熔点为  $629K$ , 这时含  $KCl(B)$  的质量分数为  $w_B = 0.50$ . 在  $723K$  时,  $KCl(B)$  含量为  $w_B = 0.43$  的熔化物冷却时, 首先析出  $LiCl(s)$ , 而  $w_B = 0.63$  的熔化物冷却时, 首先析出  $KCl(s)$ .

(1) 绘出  $LiCl(A)$  与  $KCl(B)$  二组分物质的低共熔相图;

(2) 简述加一定量  $KCl(s)$  的原因;

(3) 电解槽的操作温度应高于哪下温度, 为什么?

(4)  $KCl(s)$  加入的质量分数应控制在哪下范围内为好?

解: (1) 1. 熔液( $L$ )

2.  $A(s) + \text{熔液}(L)$

3.  $B(s) + \text{熔液}(L)$

4.  $B(s) + A(s)$ .

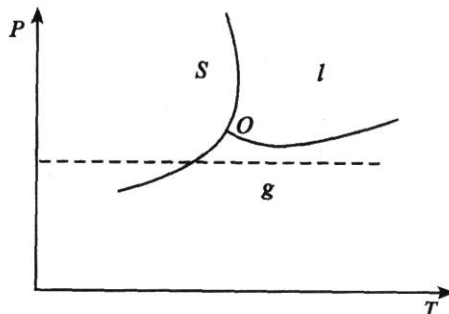


图 5-16

(2) 只有在熔液才能使其中的  $\text{Li}^+$  得到电子电解出  $\text{Li}$ , 加入一定量的  $\text{KCl}$  可以使熔液的凝固点下降, 纯  $\text{LiCl}$  在  $878\text{K}$  凝固, 而加入  $\text{KCl}$  可以使熔液在  $629\text{K}$  仍保持是液体.

(3) 电解槽的操作温度应高于  $629\text{K}$ , 如果低于  $629\text{K}$  则无熔液存在, 不能电解出金属  $\text{Li}$ .

(4) 应控制在  $50\% \sim 100\%$  为好, 保证温度下降时含  $\text{LiCl}$  的仍为液态, 电解可以继续.

28. 金属铅  $\text{Pb}(\text{s})$  和  $\text{Ag}(\text{s})$  的熔点分别为  $600\text{K}$  和  $1233\text{K}$ , 它们在  $578\text{K}$  时形成低共熔混合物. 已知  $\text{Pb}(\text{s})$  熔化时的摩尔熔化焓变为  $4858\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 设溶液是理想溶液, 试计算低共熔混合物的组成(用摩尔分数表示).

解: 熔液为理想溶液

根据理想稀溶液依数性凝固点下降得, ( $\Delta H_m$  与温度无关)

$$-\ln x_A = \frac{\Delta H_m(A)}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right)$$

$$-\ln x_A = -\ln(1 - x_B) = x_B$$

$$x_B = \frac{4858\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{578\text{K}} - \frac{1}{600\text{K}} \right)$$

$$x_B = 0.037$$

$$x_A = 1 - 0.037 = 0.963$$

所以, 共熔混合物组成为:  $x_{\text{Pb}} = 0.963$ ,

$$x_{\text{Ag}} = 0.037.$$

29. 经实验测得:

- (1) 磷的三种状态:  $\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$ ,  $\text{P}(\text{l})$  和  $\text{P}(\text{g})$  达三相平衡时的温度和压力分别为  $863\text{K}$  和  $4.4\text{MPa}$ ;
- (2) 磷的另外三种状态:  $\text{P}(\text{s}, \text{黑磷})$ ,  $\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$  和  $\text{P}(\text{l})$  达三相平衡时的温度和压力分别为  $923\text{K}$  和  $10.0\text{MPa}$ ;
- (3) 已知  $\text{P}(\text{s}, \text{黑磷})$ ,  $\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$  和  $\text{P}(\text{l})$  的密度分别为:  $2.70 \times 10^3$ ,  $2.34 \times 10^3$  和  $1.81 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- (4)  $\text{P}(\text{s}, \text{黑磷})$  转化为  $\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$  是吸热反应.

① 根据以上数据, 画出磷相图示意图;

②  $\text{P}(\text{s}, \text{黑磷})$  与  $\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$  的熔点随压力如何变化?

解: (1) 三相点的位置在图中先标出  $O$ ,  $O'$  点,  $OO'$  的连线为  $\text{P}(\text{红}, \text{s})$  与  $\text{P}(\text{l})$  的两相平衡线再画出  $\text{P}(\text{s}, \text{红})$  与  $\text{P}(\text{g})$ ,  $\text{P}(\text{l})$  与  $\text{P}(\text{g})$  的平衡线.

$$\text{根据 } dp/dT = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

在  $\text{P}(\text{红}, \text{s}) \rightleftharpoons \text{P}(\text{g})$  过程中.

$$\Delta H_m > 0, \Delta V_m > 0, V_m(\text{g}) \gg V_s(\text{g})$$

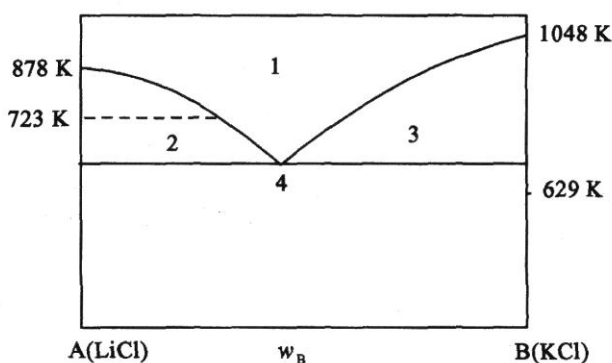


图 5-17

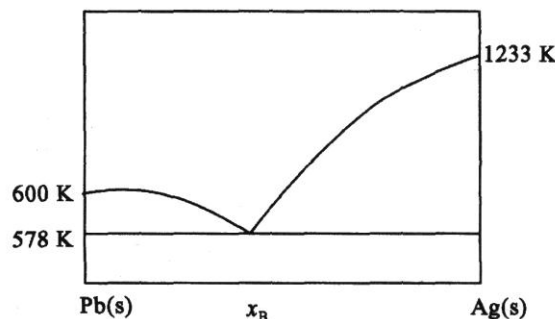


图 5-18

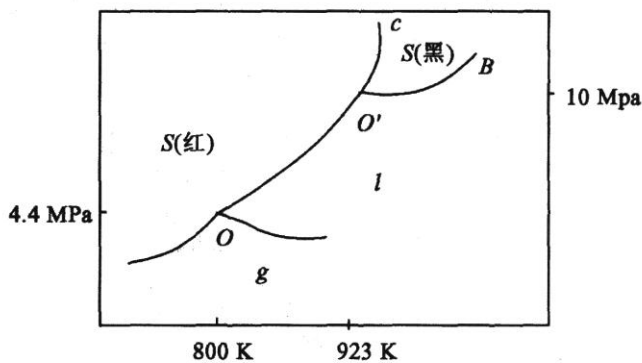


图 5-19

故  $dp/dT > 0$ , 斜率为正.

同理判断出  $P(\text{黑}, s) \rightleftharpoons P(l) \quad \Delta V_m > 0$

$\Delta V_m$  根据  $\rho_{\text{黑}} > \rho(l) \quad \Delta V_m > 0$

$\therefore \Delta V_m > 0 \quad dp/dT$  为正, 画出  $O'B$  线

$P(\text{红}) \rightleftharpoons P(\text{黑}) \quad \Delta H_m < 0$

$\rho_{\text{黑}} > \rho_{\text{红}}, \quad \Delta V_m < 0$

$\therefore dp/dT = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} > 0$  斜率为正.

画出  $O'C$  线.

(2) 从相图看出红磷与墨磷的熔点随压力的增大而增大.

30. 根据所示的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  三组分系统在 298K 时的相图(图 5-20),

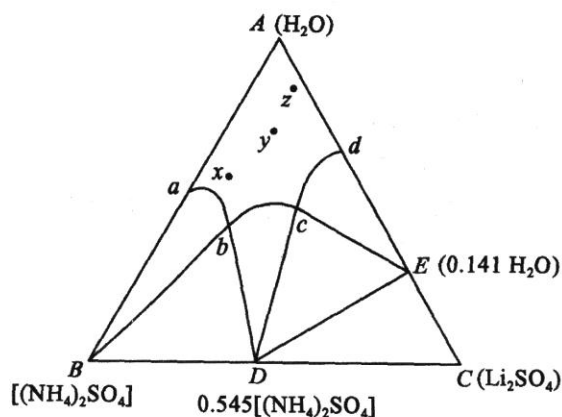


图 5-20

(1) 指出各区域存在的相和条件自由度;

(2) 若将组成相当于  $x, y, z$  点所代表的物系, 在 298K 时等温蒸发, 最先析出哪种盐的晶体? 并写出复盐和水合盐的分子式.

解: (1) Aabcd, 为溶液(L)

abB, 为  $B(s) + L(B \text{ 饱和})$

BbD 为  $B(s) + D(s) + L(\text{组成为 } b)$

bcD 为  $D(s) + L(D \text{ 饱和})$

cDE 为  $D(s) + E(s) + L(c)$

cdE 为  $E(s) + L(E \text{ 饱和})$

DEC 为  $D(s) + E(s) + C(s)$ .

(2) 组成为  $x$  的体系: 先析出  $B[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$

组成为  $y$  的体系: 先析出  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$

组成为  $z$  的体系: 先析出  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

31. 根据所示的  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  三组分系统在定温下的相图(图 5-21), 回答如下问题.

(1) 指出各相区存在的相和条件自由度;

(2) 有 10kg  $\text{KNO}_3(s)$ ,  $\text{NaNO}_3(s)$  混合盐, 含  $\text{KNO}_3(s)$  的质量分数为 0.70, 含  $\text{NaNO}_3(s)$  的质量分数为 0.30, 对混合盐加水搅拌, 最后留下的是哪种盐的晶体?

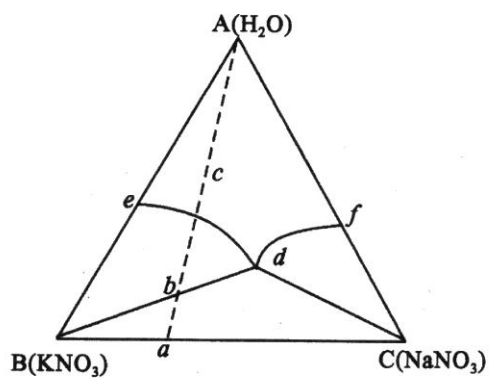


图 5-21

(3) 如果在对混合盐加 10kg 水, 所得的平衡系有哪几相组成?

解: (1) Aedf 的区域是不饱和溶液的单相区。

Bed 内为固态纯 B 与其饱和溶液呈两相平衡。

cdf 为固态纯 C 与其饱和溶液呈两相平衡。

Bdc 为纯 B, 纯 C, 和组成为 F 的饱和溶液三相共存 (溶液同时被 B 和 C 饱和)

(2) Aa 与 ed 交于某点, 最后剩下的是  $\text{KNO}_3$  的晶体。

(3) C 点位于 Adef 相区中, 是不饱和溶液的单相区。

## 第六章 化学平衡

1. 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的标准平衡常数与温度的关系为  $\lg K_p^\circ = 2150\text{K}/T - 2.216$ , 当  $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2$  的起初组成的质量分数分别为 0.30, 0.20, 0.20 时, 总压为 101.3kPa 时, 问在什么温度以下(或以上)反应才能向生产物的方向进行?

解:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

总压  $p = p^\circ$  时,  $K_p = K_p^\circ$

$$Q_p = p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} \left( \frac{p/p^\circ}{\sum_B n_B} \right)^V$$

$$V=0 \quad p=p^\circ$$

$Q_p < K_p^\circ$  反应向生成物方向移动,  $\Delta_r G_m < 0$

$$\frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} < 2150\text{K}/T - 2.216$$

$$\frac{0.1 \times 0.2 \times 28 \times 18}{44 \times 0.3 \times 0.3} = 2.545$$

$$T < \frac{2150}{4.761} = 451.6\text{K}$$

在 451.6K 以下才能向生成产物的方向进行.

2.  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的分解反应为  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , 在 523K 和 100kPa 下达成平衡, 测得平衡混合物的密度  $\rho = 2.695\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . 试计算

(1)  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度;

(2) 该反应的  $K_p^\circ$  和  $\Delta_r G_m$ .

解: (1)  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

设解离度为  $\alpha$  开始 1mol      0      0  
平衡  $1-\alpha$        $\alpha$        $\alpha$       共  $(1+\alpha)\text{mol}$

$$pV = nRT \quad V = \frac{nRT}{p} \quad n = 1 + \alpha$$

$$W_{\text{总}} = (1-\alpha) \times 208.2 + M_{\text{PCl}_3} \cdot \alpha + M_{\text{Cl}_2} \cdot \alpha$$

$$= (1-\alpha) \times 208.2 + (137+71) \times \alpha$$

$$\rho = \frac{W_{\text{总}}}{V_{\text{总}}} = \frac{p \cdot W_{\text{总}}}{nRT}$$

$$2.695\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{100 \times 10^3 \text{Pa} \times (1+\alpha) 208.2 + (137+71)\alpha}{(1+\alpha) \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523\text{K}}$$

$$\alpha = 0.8.$$

$$(2) \quad K_p^\circ = \frac{p_{\text{Cl}_2}/p^\circ \cdot p_{\text{PCl}_3}/p^\circ}{p_{\text{PCl}_5}/p^\circ} = \frac{(\frac{\alpha}{1+\alpha}) \cdot (\frac{\alpha}{1+\alpha})}{(1-\alpha)/(1+\alpha)}$$

$$\alpha = 0.8$$

$$K_p^\circ = \left( \frac{0.8}{1.8} \right)^2 / 0.2 / 1.8 = 1.778$$



$$(3) \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K} \times \ln 1.778 \\ = 2502.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 373K 时,  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应的  $K_p^\circ = 0.231$ .

(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  $0.2 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ , 问最少需通入物质的量为多少的  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 才能使  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  全部转变成  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ ?

(2) 在 373K, 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?

解: (1)  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

开始                      0                      0.1mol                       $x \text{ mol}$                       0.2mol

平衡                      0.2mol                      0                       $x - 0.1$                       0.1

$$K_p^\circ = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2} / (p^\circ)^2$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}}{10^{-2} \text{ m}^3} = 31011.2 \text{ Pa}$$

$$K_p^\circ = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2} = \frac{31011.2 \text{ Pa} \times (x - 0.1) \times 0.1 \times 31011.2 \text{ Pa}}{(p^\circ)^2} = 0.231$$

$$x = 0.35 \text{ mol}$$

(2)  $\text{NaHCO}_3$  不分解.

$$K_p^\circ \leq Q_p$$

$$Q_p = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}) = (p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\circ) \cdot \left( \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \right)$$

$$x(1 - x) \geq 0.231$$

$$\text{解出 } 0.638 \geq x_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0.362$$

$$\text{即: } 64645.4 \text{ Pa} \geq p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 36679.7 \text{ Pa} \quad \text{NaHCO}_3 \text{ 不分解.}$$

4. 合成氨反应为  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ , 所用反应物氢气和氮气的摩尔比为 3:1, 在 673K 和 1000kPa 压力下达成平衡, 平衡产物中氨的摩尔分数为 0.0385. 试求

(1) 该反应在条件下的标准平衡常数;

(2) 在该温度下, 若要使氨的摩尔分数为 0.05, 应控制总压为多少?

解: (1)  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  设  $\text{H}_2$  为 3mol

开始: 3mol                      1mol                      0

平衡:  $3 - 3\alpha$                        $1 - \alpha$                        $2\alpha$

$$\text{有: } 2\alpha / (3 - 3\alpha + 1 - \alpha + 2\alpha) = 0.0385$$

$$\alpha = 0.074 \text{ mol}$$

$$K_p^\circ = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2 \cdot (p^\circ)^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} = \frac{(1000 \text{ kPa} \cdot 0.0385)^2}{(100 \text{ kPa})^2 \cdot \frac{1}{4} (1 - 0.0385) \left[ \frac{3}{4} (1 - 0.0385) \right]^3}$$

$$K_p^\circ = 1.64 \times 10^{-4}$$

$$(2) \quad K_p^\circ = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2 \cdot (p^\circ)^2}{(p_{\text{H}_2})^3 \cdot p_{\text{N}_2}} = \frac{(p \cdot x_{\text{NH}_3})^2}{p^4 \left[ \frac{3}{4} (1 - x) \right]^3 \frac{1}{4} (1 - x)} = 1.64 \times 10^{-4}$$

$$\text{解出 } p = 1315.6 \text{ kPa}$$

5. 反应  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\circ(1000 \text{ K}) = 19.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 若参加反应气体的摩尔分数分别为  $x_{\text{CH}_4} = 0.10$ ,  $x_{\text{H}_2} = 0.850$ ,  $x_{\text{N}_2} = 0.10$ , 试问在 1000K 和 100kPa 压力下, 能否有  $\text{CH}_4(\text{g})$  生成?

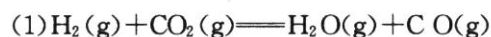
$$\text{解: } \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

$$K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-19.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 1000 \text{ K}}} = 0.098$$

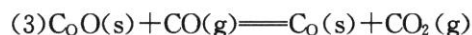
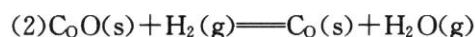
$$\text{在 } 100 \text{ kPa 时, } Q_p = \frac{p_{\text{CH}_4}}{(p_{\text{H}_2})^2} \cdot p^\circ = \frac{100 \text{ kPa} \times 0.1}{(100 \text{ kPa} \times 0.8)^2} \times 101.325 \text{ kPa} \\ = 0.207$$

在此条件下,  $Q_p > K_p^\circ$  平衡向左进行 能有  $\text{C(s)}$  生成.

6. 在  $723 \text{ K}$  时, 将  $0.10 \text{ mol H}_2(\text{g})$  和  $0.20 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  通入抽空的瓶中, 发生如下反应:



平衡后瓶中的总压为  $50.66 \text{ kPa}$ , 经分析知其中水蒸气的摩尔分数为  $0.10$ . 今在容器中加入过量的氧化钴  $\text{CoO(s)}$  和金属钴  $\text{Co(s)}$ , 在容器中又增加了如下两个平衡:



经分析知容器中的水蒸气的摩尔数为  $0.30$ . 试分别计算这三个反应用摩尔分数表示的平衡常数.

解: 不加氧化钴与钴时.

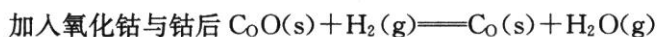
根据题意



开始时  $0.1 \text{ mol} \quad 0.2 \text{ mol} \quad 0 \quad 0$

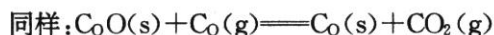
平衡时  $0.07 \text{ mol} \quad 0.17 \text{ mol} \quad 0.03 \text{ mol} \quad 0.03 \text{ mol} \quad p_{\text{总}} = 50.66 \text{ kPa}$

均是  $\Delta V = 0$  的反应, 总摩尔数,  $p_{\text{总}}$  不变.



开始  $0.07 \quad 0.03$

平衡时  $0.07 - x \quad 0.03 + x$



开始  $0.03 \quad 0.17$

平衡  $0.03 - y \quad 0.17 + y$

$$\text{有 } 0.03 + x = 0.3 \times 0.3 \quad x = 0.06$$

$$K_{p_1} = \frac{0.03 \times 0.03}{0.07 \times 0.17} = \frac{0.09 \times (0.03 - y)}{(0.17 + y)(0.1)}$$

$$y = 0.028$$

$$K_{p_1} = 7.56 \times 10^{-2}$$

$$K_{p_2} = \frac{0.03 + x}{0.07 - x} = \frac{0.09}{0.01} = 9.0$$

$$K_{p_3} = \frac{0.17 + 0.028}{0.03 - 0.028} = 116.6$$

或者由  $K_{p_3} = K_2 / K_1$  解出.

7. 有人尝试用甲烷和苯为原来来制备甲苯  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  通过不同的催化剂和选择不同的温度, 但都以失败而告终. 而在石化工业上, 是利用该反应的逆反应, 使甲苯加氢来获得苯. 试通过如下两种情况, 从理论上计算平衡转化率.

(1) 在  $500 \text{ K}$  和  $100 \text{ kPa}$  的条件下, 使用适当的催化剂, 若原料甲烷和苯的摩尔比为  $1:1$ , 用热力学数据估算一下, 可能获得的甲苯所占的摩尔分数;

(2) 若反应条件同上, 使甲苯和手工艺氢气的摩尔比为  $1:1$ , 请计算甲苯的平衡转化率. 已知  $500 \text{ K}$  时

这些物质的标准摩尔 Gibbs 自由能分别为:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -33.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f G_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) = 162.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, \text{g}) = 172.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0.$$

解: (1)  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

开始: 1mol 1mol 0mol 0mol

平衡:  $1-x$   $1-x$   $x$   $x$

$$\begin{aligned} 520\text{K 时 } \Delta_r G_m^\circ &= \sum_B \Delta_f G_{m,B}^\circ = 0 + 172.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 33.08 - 162.0 \\ &= 43.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln p_p^\circ$$

$$K_p^\circ = 2.87 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

$$x = 0.0051$$

$$\text{摩尔分数 } \frac{x}{2} \times 100\% = 0.26\%$$

$$x = 0.0051.$$

(2)  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

开始 0 0 1mol 1mol

平衡  $x$   $x$   $1-x$   $1-x$

$$\text{则 } K_p^\circ = \frac{(1-x)^2}{x^2} = 2.87 \times 10^{-5}$$

$$x = 0.99467 \text{ mol}$$

$$\text{甲苯转化率为 } \frac{1-x}{1} \times 100\% = 99.47\%$$

8. 在 298K 时,  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  在一真空瓶中的分解为:  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ,

(1) 达平衡后, 测得总压为 66.66kPa, 计算标准平衡常数  $K_p^\circ$ , 设气体为理想气体.

(2) 若瓶中已有  $\text{NH}_3(\text{g})$ , 其压力为 40.00kPa, 计算这时瓶中的总压.

解: (1) 未加入  $\text{NH}_3(\text{g})$  时,  $\text{NH}_4\text{HS}$  在瓶中分解.

$$p_{\text{NH}_3}(\text{g}) = p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{66.66 \text{ kPa}}{2} = 33.33 \text{ kPa}$$

$$K_p^\circ = p_{\text{NH}_3} / p^\circ \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} / p^\circ = \left( \frac{33.33 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} \right)^2 = 0.108.$$

(2) 已有  $\text{NH}_3$  压力为 40.00kPa 有.

$$\frac{(40.00 + p_{\text{H}_2\text{S}})(p_{\text{H}_2\text{S}})}{(p^\circ)^2} = K_p^\circ = 0.108$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 18.87$$

$$p_{\text{总}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}} = 40.14 \text{ kPa} + 18.87 \text{ kPa} = 59.01 \text{ kPa}$$

9. 在 870K 和 100kPa 时, 下列反应达于平衡  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ . 若将压力从 100kPa 提高到 50000kPa, 问

(1) 各气体仍作为理想气体处理, 其标准平衡常数有无变化?

(2) 若各气体的逸度因子分别为  $\gamma(\text{CO}_2) = 1.09$ ,  $\gamma(\text{H}_2) = 1.23$ ,  $\gamma(\text{CO}) = 1.23$ ,  $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0.77$ , 则平衡应向何方移动?

解: (1) 反应中各气体看作理想气体

压力改变  $K_p^\circ$  不变  $K_x = K_p^\circ (p/p^\circ)^{-\sum \nu_B}$

$-\sum \nu_B = 0$   $K_x = K_p^\circ$  不变.

平衡不移动.

(2) 不作理想气体处理时,  $K_f^\circ$  不随压力改变而变化为定值.

$$K_f^\circ = K_p^\circ \cdot K_\gamma = K_p^\circ \frac{\nu_{\text{CO}_2} \cdot \nu_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{CO}} \cdot \nu_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p^\circ \cdot 1.266$$

在低压时,  $K_p^\circ$  与  $K_f^\circ$  相近

压力升高  $K_\gamma \cdot K_p^\circ = K_f^\circ$ ,  $K_\gamma = 1.266 > 1$

所以压力升高,  $K_p^\circ$  值降低.

由(1)得,  $K_x = K_p^\circ$ , 所以, 平衡左移.

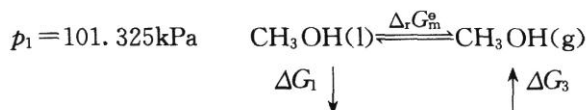
10. 298K 时, 已知甲醇蒸气的标准摩尔 Gibbs 生成自由能  $\Delta_f G_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})$  为  $-161.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求甲醇液体手工艺标准摩尔 Gibbs 生成自由能  $\Delta_f G_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$ . 已知该温度下甲醇液体的饱和蒸气压为 16.343kPa. 设蒸气为理想气体.

解: 101.325kPa, 298K 时  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

已知气体的 Gibbs 生成自由能, 要求液体的 Gibbs 生成自由能.

只需求出此反应的  $\Delta_r G_m^\circ$

可以设计, 使用液体在 298K 的蒸气压求出  $\Delta_r G_m^\circ$



$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

其中, 液体的 Gibbs 自由能随压力变化, 体积变化很小,  $\Delta V \approx 0$

$\Delta G_1 = 0$ ;  $\Delta G_2$  可逆相变为零

$$\text{在 } 298\text{K 时, } \Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V_m \cdot dp$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp$$

$$= RT \ln p_2 / p_1 = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \ln \frac{101.325}{16.343}$$

$$= 4520.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\circ = \Delta G_3 = 4520.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_f G_m^\circ(\text{g}) - \Delta_f G_m^\circ(\text{l})$$

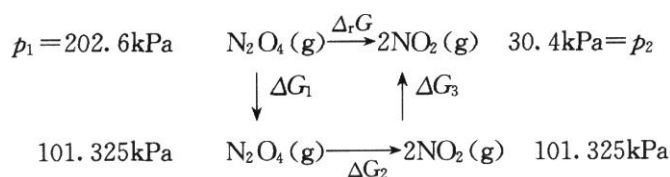
$$\Delta_f G_m^\circ(\text{l}) = \Delta_f G_m^\circ(\text{g}) - \Delta_r G_m^\circ$$

$$= -161.92 - 4.5204$$

$$= -166.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 98K 时有 0.01kg 的  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ , 压力为 202.6kPa, 若把它全部分解为  $\text{NO}_2(\text{g})$ , 压力不 30.4kPa. 试求该过程的 Gibbs 自由能变化值  $\Delta_r G$ .

解: 两者的压力不同, 应设计求出  $\Delta_r G$



$$\Delta_r G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\text{查表得: } \Delta_f G_m^\circ(\text{NO}_2) = 51.84 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 98.29 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G = n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot RT \ln p^\circ / p_1 + n_{\text{NO}_2} R \cdot T \ln p_2 / p^\circ + n_{\text{NO}_2} \Delta_f G_m^\circ(\text{NO}_2) + n_{\text{N}_2\text{O}_4} \Delta_f G_m^\circ(\text{N}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta_r G = \frac{0.01 \times 10^3 \text{ g}}{92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K} \ln \frac{202.6}{101.325}$$

$$+ \frac{10 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} (51.81 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{10 \text{ g}}{92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} (98.29 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}))$$

$$+ \frac{10 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \frac{30.4}{101.325})$$

$$= -249.2 \text{ J}$$

12. 对某气相反应, 证明

$$\left( \frac{\alpha \ln K_c^\circ}{\alpha T} \right) = \frac{\Delta_r U_m^\circ}{RT^2}$$

证明:

$$K_p^\circ = K_c^\circ \left( \frac{c^\circ \cdot RT}{p^\circ} \right) \quad \text{①}$$

$$\text{而 } d\left(\frac{\Delta_r G_m^\circ}{T}\right) / dT = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{T^2}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

$$d \ln K_p^\circ / dT = \frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT^2} \quad \text{②}$$

$$\text{①式代入②得: } d \ln K_p^\circ / dT = \frac{d \ln K_c^\circ}{dT} + \frac{\sum_B \nu_B}{T} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT} - \frac{\sum_B \nu_B}{T} = \frac{\Delta_r H_m^\circ - \Delta(pV)}{RT^2}$$

$$= \frac{\Delta_r U_m^\circ}{RT^2}$$

13. 银可能受到  $\text{H}_2\text{S}$  气体的磨蚀而发生下列反应:



已知在 298K 和 100kPa 压力下,  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f H_m^\circ$  分别为  $-40.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试问: 在 298K 和 100kPa 压力下,

(1) 在  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的等体积的混合气体中, Ag 是否会被腐蚀生成  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ ?

(2) 在  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的混合气体中,  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的摩尔分数低于多少时便不至于使 Ag 发生腐蚀?

$$\text{解: (1) } \Delta_r G_m^\circ = \Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{S}}^\circ + \Delta_f G_{\text{H}_2}^\circ - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{S}}^\circ - \Delta_f G_{\text{mAg}}^\circ$$

$$= -40.26 + 0 - (-33.02) + 0$$

$$= -7.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-RT \ln K_p^\circ = \Delta_r G_m^\circ$$

$$\ln K_p^\circ = -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT} = \frac{-7.24 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2.922$$

$$K_p^\circ = 18.58$$

$$Q_p = \frac{p_{\text{H}_2} / p^\circ}{p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\circ} \quad p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} p^\circ$$

$$\therefore Q_p = 1 \quad Q_p < K_p^\circ$$

即,平衡右移,能生成  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ .

(2) 当  $Q_p > K_p^\circ$  时,不会生成  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ .

$$Q_p = \frac{p_{\text{H}_2} / p^\circ}{p_{\text{H}_2\text{S}} / p^\circ} \quad p_{\text{H}_2} = p^\circ \cdot x_{\text{H}_2}$$

$$\therefore Q_p = \frac{1 - x_{\text{H}_2\text{S}}}{x_{\text{H}_2\text{S}}} > K_p^\circ$$

$$x_{\text{H}_2\text{S}} < 0.051$$

当  $\text{H}_2\text{S}(\text{s})$  的摩尔分数低于 0.051 时,Ag 不发生腐蚀.

14. 已知在 298K 和 100kPa 压力下,反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  将各气体视为理想气体,试计算

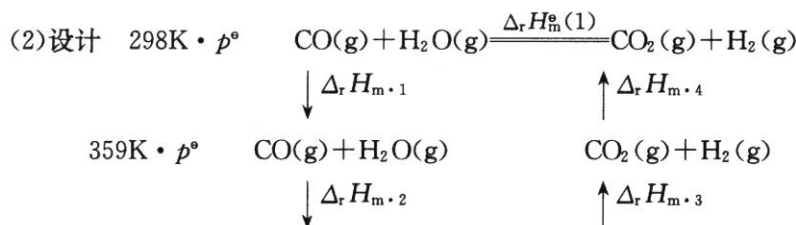
(1) 298K 下反应的  $\Delta_r G_m^\circ$ ;

(2) 596K, 500kPa 下反应的  $\Delta_r H_m$ ,  $\Delta_r S_m$ ;

(3) 596K 下反应的  $\Delta_r G_m^\circ$  及  $K_p^\circ$ .

需要的热力学数据加  $\Delta_r H_m^\circ$ ,  $K_m^\circ$ ,  $C_{p,m}$  请从附录的数据表中查阅.

$$\begin{aligned} \text{解: (1) } \Delta_r G_m^\circ &= \Delta_f G_{\text{CO}_2, \text{g}}^\circ + \Delta_f G_{\text{H}_2, \text{g}}^\circ - \Delta_f G_{\text{CO}(\text{g})}^\circ - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}^\circ \\ &= -394.359 + 0 + 137.168 + 228.572 = -28.619 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$



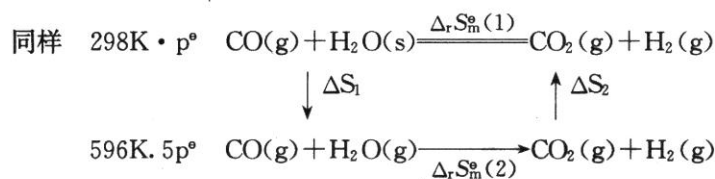
$$\Delta_r H_m^\circ(1) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_r H_m^\circ(2) + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ(1) &= \Delta_f H_{\text{mCO}_2, \text{g}}^\circ + \Delta_f H_{\text{mH}_2, \text{g}}^\circ - \Delta_f H_{\text{mCO}, \text{g}}^\circ - \Delta_f H_{\text{mH}_2\text{O}, \text{g}}^\circ \\ &= -393.509 + 0 - (-110.525) - (-241.818) = -41.166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 + \Delta H_4 &= \int_{596\text{K}}^{298\text{K}} \Delta C_p \cdot dT \\ &= (37.11 + 28.824 - 29.142 - 33.577) \times (-398) \\ &= -958.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

等温,等压  $\Delta H_2 = 0, \Delta H_3 = 0$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ(2) &= \Delta_r H_m^\circ(1) - (\Delta H_1 + \Delta H_4) \\ &= -41166 - (-958.07) \\ &= -40207.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



$$\Delta_r S_m^\circ(1) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta_r S_m^\circ(2)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\circ(1) &= S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - S_m^\circ(\text{CO}, \text{g}) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\
 &= 130.684 + 213.74 - 197.674 - 188.825 \\
 &= -42.075 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

理气由 298K,  $p^\circ$  变化到 596K,  $5p^\circ$  有

$$\Delta S_m = RT \ln p_1 / p_2 + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_1 = 2(RT \ln p^\circ / 5p^\circ) + [C_{p(\text{CO})} + C_{p(\text{H}_2\text{O})}] \times \ln \frac{596}{298}$$

$$\Delta S_2 = 2(RT \ln 5p^\circ / p^\circ) + (C_{p(\text{CO}_2)} + C_{p(\text{H}_2)}) \times \ln \frac{298}{596}$$

$$\therefore \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta C_p \ln 298\text{K} / 596\text{K}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_1 + \Delta S_2 &= (37.11 + 28.824 - 29.142 - 33.577) \times \ln \frac{1}{2} \\
 &= -2.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 596\text{K}, 5p^\circ \quad \Delta S_{m(2)} &= \Delta_r S_{m(1)} - (\Delta S_1 + \Delta S_2) \\
 &= -42.075 - (-2.23) \\
 &= -39.845 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(3) 在 596K,  $p^\circ$  时,  $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta S_m^\circ$

压力对  $\Delta_r G_m^\circ$  无影响.

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\circ(596\text{K} \cdot 5p^\circ) &= -40207.9 - 596(-39.845) \\
 &= -16460.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{即 } \Delta_r G_m^\circ(596\text{K} \cdot p^\circ) = -16460.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^\circ = -\frac{\Delta_r G_m^\circ(596\text{K})}{RT} = 3.32 \quad K_p^\circ = 27.71$$

15. 已知反应  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH(g)} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$  的  $\Delta C_{p,m} = 16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 在 457K 时的  $\Delta K_p^\circ = 0.36$ , 在 298K 时的  $\Delta_r H_m^\circ = 61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(1) 写出  $\ln K_p^\circ - f(T)$  的函数关系式;

(2) 计算 500K 时的  $K_p^\circ$  值.

$$\begin{aligned}
 \text{解: (1) } \Delta_r H_{m(T)}^\circ &= \Delta_r H_m^\circ(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p \cdot dT \\
 &= 61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (T - 298) \text{ K} \\
 &= (56517.44 + 16.72T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{而 } d \ln K_p^\circ / dT = \frac{\Delta_r H_m^\circ(T)}{RT^2}$$

把  $\Delta_r H_m^\circ$  的值代入积分 把  $K_p^\circ = 0.36$  代入得

$$\ln K_p^\circ = -\frac{6797.86}{T} + 2.01 \ln T + 1.54.$$

(2) 当  $T=500\text{K}$  时.

$$\ln K_p^\circ = -13.60 + 12.49 + 1.54 = 0.43$$

$$K_p^\circ = 1.54.$$

16. 已知下列氧化物的标准生成自由能与温度的关系为:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{MnO}) = (-3849 \times 10^2 + 74.48T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{CO}) = (-1163 \times 10^2 - 83.89T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{CO}_2) = -3954 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 试用计算说明在  $0.133\text{Pa}$  的真空条件下, 用碳粉还原固态  $\text{MnO}$  生成纯  $\text{Mn}$  及  $\text{CO(g)}$  的最低还原温度是多少?

(2) 在(1)的条件下, 用计算说明还原反应能否按下列方程式进行?



解: (1)  $\text{C(s)} + \text{MnO(s)} \rightleftharpoons \text{Mn(s)} + \text{CO(g)}$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q_p$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_f G_m^\circ(\text{CO, g}) + \Delta_f G_m^\circ(\text{Mn, s}) - \Delta_f G_m^\circ(\text{C, s}) - \Delta_f G_m^\circ(\text{MnO, s})$$

$$\Delta_r G_m^\circ = (-1163 \times 10^2 - 83.87T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + 0 - 0$$

$$- (-3849 \times 10^2 + 74.84T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= (2686 \times 10^2 - 158.71T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q_p$$

$$= (2686 \times 10^2 - 158.71T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \cdot \ln \frac{0.133\text{Pa}}{\text{Pa}}$$

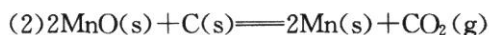
$$= (2686 \times 10^2 - 271.3T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m < 0$ , 反应向右进行, 能发生.

$$(2686 \times 10^2 - 271.31T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

$$T > 990.0\text{K}$$

说明: 用碳粉还原固态  $\text{MnO}$  生成纯  $\text{Mn}$  及  $\text{CO(g)}$  的最低温度为  $990.0\text{K}$ .



$$\text{同理 } \Delta_r G_m^\circ = \Delta_f G_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\Delta_f G_m^\circ(\text{MnO, s})$$

$$= -3954 \times 10^2 - 2 \times (-3849 \times 10^2 + 74.48T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= (3744 \times 10^2 - 184.96T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q_p$$

$$= (3744 \times 10^2 - 184.96 \cdot 990\text{K}/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 79815 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

不能发生.

17. 从  $\text{NH}_3(\text{g})$  制备  $\text{HNO}_3$  的一种工业方法, 是将  $\text{NH}_3(\text{g})$  与空气的混合物通过高温下的金属  $\text{Pt}$  催化剂, 主要反应为  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . 试计算  $1073\text{K}$  时的标准平衡常数. 设反应的  $\Delta_r H_m^\circ$  不随温度而改变, 所需热力学数据从附录查阅.

$$\text{解: } d \ln K_p^\circ / dT = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

若  $\Delta_r H_m^\circ$  不随温度改变而变化 则

$$\int_{T_1}^{T_2} \ln K_p^\circ = \frac{\Delta_r H_m^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} = \ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} \quad \textcircled{1}$$



$$T_1 = 298\text{K}, T_2 = 1073\text{K}$$

$$K_p^\circ(298\text{K}) = -\frac{\Delta_r G_m^\circ(298\text{K})}{RT}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ(298\text{K}) &= 6\Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) + 4\Delta_f G_m^\circ(\text{NO}, g) - 4\Delta_f G_m^\circ(\text{NH}_3, g) \\ &= [6 \times (-228.57) + 4 \times 86.55 - 4 \times (-16.45)] \\ &= -959.42\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(298\text{K}) &= 6\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) + 4\Delta_f H_m^\circ(\text{NO}, g) - 4\Delta_f H_m^\circ(\text{NH}_3, g) \\ &= [6 \times (-241.82) + 4 \times (90.25) - 4 \times (-46.11)] \\ &= -905.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K_p^\circ(298\text{K}) &= -\frac{\Delta_r G_m^\circ(298\text{K})}{RT} = -\frac{-959.42 \times 10^3}{8.314 \times 298} \\ &= 387.24\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{由①式得 } \ln \frac{K_p^\circ(1073\text{K})}{K_p^\circ(298\text{K})} &= \frac{\Delta_r H_m^\circ(298\text{K})(T_2 - T_1)}{RT_1 \cdot T_2} \\ \ln \frac{K_p^\circ(1073\text{K})}{K_p^\circ(298\text{K})} &= \frac{-905.48 \times 10^3 (1073 - 298)}{1073 \times 298 \times 8.314} = -263.97 \\ \ln K_p^\circ &= -263.97 + 387.24 = 123.27 \\ K_p^\circ(1073\text{K}) &= 3.43 \times 10^{53}.\end{aligned}$$

18. 用空气和甲醇蒸气通过银催化剂制备甲醛, 在反应过程中银逐渐失去光泽, 并且有丝碎裂. 试根据下述数据, 说明在 823K 和气体压力为 100kPa 的反应条件下, 银催化剂是否有可能被氧化为氧化银. 已知  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的:

$\Delta_f G_m^\circ = -11.20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\circ = -31.05\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{Ag}(\text{s})$  在 298~823K 的温度区间内的平均定压比热容分别为:  $29.36\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $65.86\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $25.35\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

解:  $4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

$$\Delta_r G_m^\circ(298\text{K}) = 2\Delta_f G_m^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) - 0 - 0 = -22.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ(298\text{K}) = 2\Delta_f H_m^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = -61.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ(823\text{K}) = \Delta_r H_m^\circ(298\text{K}) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298\text{K}) + \Delta C_p(T - 298\text{K})$$

$$d\left(\frac{\Delta_r G_m^\circ}{T}\right)/dT = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{T^2}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(T) &= -61.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.96\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T - 0.96 \times 298\text{K} \\ &= -61.39\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.96\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T\end{aligned}$$

$$\int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta_r G_m^\circ}{T} = \int_{298\text{K}}^T -\left(\frac{-61.39\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.96\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T}{T^2}\right) dT$$

$$= \int_{298\text{K}}^T \frac{61.39\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{T^2} dT - \frac{0.96\text{J}}{T} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\circ}{T} - \frac{\Delta_r G_m^\circ(298\text{K})}{298\text{K}} = \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right) 61.39\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.96 \ln(T/298)$$

$T = 823\text{K}$  时.

$$\frac{\Delta_r G_m^\circ(823\text{K})}{823\text{K}} + \frac{22.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{298\text{K}} = 130.44$$

$$\Delta_r G_m^\circ(823\text{K}) = 45489.0\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m(823\text{K}) = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q_p$$

当全部是空气时,  $p_{O_2}$  分压达最大,  $p_{O_2}/p^\circ = 0.21$

$$\therefore \Delta_r G_m^\circ(823K) = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q_p$$

$$= 45.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 823 \text{ K} \ln \frac{1}{0.21}$$

$$= 46.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

在此条件下, 不能生成氧化银.

19. 已知  $\text{Br}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\circ = 30.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 标准摩尔生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f G_m^\circ = 3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 设  $\Delta_r H_m^\circ$  不随温度而改变, 试计算

(1)  $\text{Br}_2(\text{l})$  在 298K 时的饱和蒸气压;

(2)  $\text{Br}_2(\text{l})$  在 323K 时的饱和蒸气压;

(3)  $\text{Br}_2(\text{l})$  在 100kPa 时的沸点.

解: (1) 298K  $\text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g})$

$$\text{反应的 } \Delta_r G_m^\circ(298K) = 3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_m^\circ = -RT \ln(p_{\text{Br}_2}(\text{g})/p^\circ)$$

$$\text{即 } \ln p_{\text{Br}_2}(\text{g})/p^\circ = -\Delta_r G_m^\circ/RT$$

$$= -\frac{3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 298 \text{ K}} = -1.255$$

$$p_{\text{Br}_2}/p^\circ = 0.285$$

$$p_{\text{Br}_2} = 28.88 \text{ kPa}.$$

$$(2) d \ln K_p^\circ / dT = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

$$\ln K_p^\circ(323) - \ln K_p^\circ(298) = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right)$$

$$\ln K_p^\circ(323) + 1.255 = \frac{30.91 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{323 - 298}{323 \times 298} \right)$$

$$\ln K_p^\circ(323) = -0.29$$

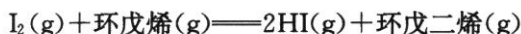
$$p_{\text{Br}_2} = 0.748 p^\circ = 75.8 \text{ kPa}.$$

$$(3) \ln K_p^\circ(T) - \ln K_p^\circ(298K) = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

$$p_{\text{Br}_2}(\text{g}) = p^\circ \quad \ln K_p(T) = 1 \quad \text{代入数值解得.}$$

$$T = 331.3 \text{ K} \quad \text{沸点为 } 331.3 \text{ K}.$$

20. 在 448~688K 的温度区间内, 用分光光度计研究下面的气相反应:



得到标准平衡常数与温度的关系式为:  $\ln K_p^\circ = 17.39 - \frac{51034 \text{ K}}{4.575 T}$ , 试计算

(1) 在 573K 时反应的  $\Delta_r G_m^\circ$ ,  $\Delta_r H_m^\circ$  和  $\Delta_r S_m^\circ$ ;

(2) 若开始以等物质的量的  $\text{I}_2(\text{g})$  和环戊烯(g) 混合, 温度为 573K, 起始总压为 100kPa, 求达平衡时  $\text{I}_2(\text{g})$  的分压;

(3) 起始总压为 1000kPa, 求达平衡时  $\text{I}_2(\text{g})$  的分压.

$$\text{解: (1) } \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ = -RT \left( 17.39 - \frac{51074 \text{ K}}{4.575 T} \right)$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -8.314 T (17.39) + 8.314 \frac{51034}{4.575} = 92742.4 - 144.58 T$$

$$T=573\text{K 时 } \Delta_r G_m^\circ = 9898.06\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{而 } \Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \cdot \Delta_r S_m^\circ$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\circ = 92742.4\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = 144.58\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$0.5p^\circ \quad 0.5p^\circ \quad 0 \quad 0$$

$$(0.5-x)p^\circ \quad (0.5-x)p^\circ \quad 2xp^\circ \quad xp^\circ$$

$$\Delta_r G_m^\circ = 9898.06\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -RT \ln K_p^\circ$$

$$\ln K_p^\circ = -\frac{9898.06\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 573\text{K}} = -2.078$$

$$K_p^\circ = 0.125$$

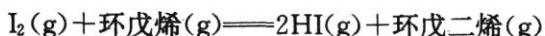
$$\text{平衡时 } K_p^\circ = \frac{x(2x)^2}{(0.5-x)^2} = 0.125$$

$$x = 0.155p^\circ$$

$$p_{\text{I}_2} = (0.5-x)p^\circ = 0.345p^\circ.$$

(3) 起始压力为 1000kPa 时, 同样在 573K 时,  $K_p^\circ$  与压力无关.

$$K_p^\circ = 0.125$$



$$5p^\circ \quad 5p^\circ \quad 0 \quad 0$$

$$(5-x)p^\circ \quad (5-x)p^\circ \quad 2xp^\circ \quad xp^\circ$$

$$\frac{x(2x)^2}{(5-x)^2} = K_p^\circ$$

$$\text{解出: } x = 0.818p^\circ$$

$$p_{\text{I}_2} = (5-x)p^\circ = 4.182p^\circ.$$

21. 已知 298K 时, 下列反应:



试求

(1) 尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  的标准生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\circ$ ;

(2) 由稳定单质生成摩尔尿素反应的平衡常数与上列反应平衡常数的关系式;

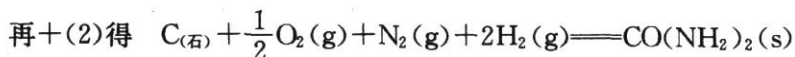
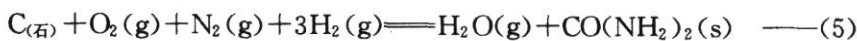
(3) 由单质生成尿素反应的平衡常数  $K_p^\circ$ .

$$\text{解: } (1) \Delta_f G_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ(1) - \Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2\Delta_f G_m^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + \Delta_f G_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

$$= 1908\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-228597\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-394384) + (-32434)$$

$$= -196313\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(2)(3)+(4)得



$$\therefore K_p^\circ = K_{p4}^\circ \cdot K_{p2}^\circ \cdot K_{p3}^\circ.$$

$$(3) \text{ 因此 } \Delta_r G_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ(2) + \Delta_r G_m^\circ(3) + \Delta_r G_m^\circ(4)$$

$$= (228597 - 394384 - 32434)$$

$$= -198221 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \ln K_p^\circ = \frac{-\Delta_r G_m^\circ}{RT} = -\frac{-198221 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 298}$$

$$= 80.0$$

$$K_p^\circ = 5.57 \times 10^{34}$$

22. 800K, 100kPa 时,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $K_p^\circ = 0.05$ , 试计算

(1) 平衡时乙苯的解离度为  $\alpha$ ;

(2) 若在原料中添加水蒸气, 使乙苯和水蒸气的摩尔比为 1:9, 总压仍为 100kPa, 求此时乙苯的解离度  $\alpha$ .

解: (1) 800K, 1 $p^\circ$  时  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

|    |            |          |          |
|----|------------|----------|----------|
| 开始 | 1          | 0        | 0        |
| 平衡 | $1-\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ |

$$\text{平衡时 } K_p^\circ = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{(1-\alpha)/1+\alpha} = 0.05$$

$$\alpha = 0.218$$

(2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

|    |              |          |          |
|----|--------------|----------|----------|
| 开始 | 0.1          | 0        | 0        |
| 平衡 | $0.1-\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ |

$$K_p^\circ = \left(\frac{\alpha}{0.1+\alpha+0.9}\right)^2 \bigg/ \frac{0.1-\alpha}{0.1+2+0.9} = 0.05$$

$$\alpha = 0.094$$

23. 设在某一温度下, 有一定量的  $\text{PCl}_5(\text{g})$  在 100kPa 压力下的体积为  $1\text{dm}^3$ , 在该条件下  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度  $\alpha = 0.5$ . 用计算说明在下列几种情况下,  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度是增大还是减小.

(1) 使气体的总压降低, 直到体积增加到  $2\text{dm}^3$ ;

(2) 通入  $\text{N}_2(\text{g})$ , 使体积增加到  $2\text{dm}^3$ , 而压力仍保持为 100kPa;

(3) 通入  $\text{N}_2(\text{g})$ , 使压力增加到 200kPa, 而体积仍保持为  $1\text{dm}^3$ ;

(4) 通入  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , 使压力增加到 200kPa, 而体积仍保持  $1\text{dm}^3$ .

解: (1)  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

|    |            |          |          |
|----|------------|----------|----------|
| 开始 | 1          | 0        | 0        |
| 平衡 | $1-\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ |

$$\text{在此温度下 } K_p^\circ = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2 \bigg/ \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

由题意  $\alpha = 0.5$  代入

$$K_p^\circ = \left(\frac{0.5}{1.5}\right)^2 \bigg/ \frac{0.5}{1.5} = \frac{1}{3}$$

$$\text{① 气体总压力下降, 直到体积增加到 } 2\text{dm}^3 \quad \alpha = 0.5 \text{ 时 } \begin{cases} n_1 = 1.5\text{nmol} \\ n_2 = (1+\alpha_1)\text{nmol} \end{cases}$$

$$\alpha = 0.5 \text{ 在平衡时 } V_1 = 1\text{dm}^3 \quad p_1 = 1.5 \quad n_1 = 1.5\text{nmol}$$

加大体积到  $V_2$ .

$$\frac{p_2 V_2}{n_2} = \frac{p_1 V_1}{n_1}$$

$$p_2 = p_1 n_2 / 2n_1 \quad p_2 = \frac{1+\alpha}{1.5} \quad 1.5 p^\circ = \frac{1+\alpha}{2} p^\circ$$

$$K_p^\circ = \frac{p_2^2 \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{p^\circ p^2 \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = \frac{\frac{1+\alpha}{2} \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{\frac{\alpha^2}{2}}{1-\alpha} = \frac{1}{3}$$

$$\alpha_1 = 0.55 > \alpha_0$$

离解度增大。

其它同理,可以由勒沙特列原理给出比较简单。

(1)离解度增加。(2)离解度增加。(3)总压增加,体积不变,分压不变,离解度不变。(4)产物浓度增大,反应左移,离解度减少。

24.  $\text{CO}_2(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  在高温的反应为  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 今在 610K 时将 4.4g 的  $\text{CO}_2(\text{g})$  加入体积为  $2.5\text{dm}^3$  的空瓶中,然后再充入  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  使总压为 1000kPa。达平衡后取样分析,得其中含  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的摩尔分数为 0.03。视气体为理想气体,试计算

(1)610K 时的  $K_p^\circ$ ;

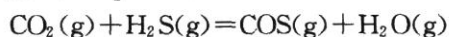
(2)610K 时的  $\Delta_r G_m^\circ$ ;

(3)设反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\circ$  不随温度而变;

(4)在 610K 时,往该体积的瓶中充入不参与反应的气体,直至压力加倍,则  $\text{COS}(\text{g})$  的产量有何变化,若充入不参与反应的气体,保持压力不变,而使体积加倍,则  $\text{COS}(\text{g})$  的产量又有何变化?

$$\text{解: (1) 610K 时. } p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{4.4/44 \times 8.314 \times 610}{2.5 \times 10^{-3}} = 202.86 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \text{ 的分压, } p_{\text{H}_2\text{S}} = 1000 - 202.86 = 797.14 \text{ kPa}$$



$$\text{开始: } \quad 0.1 \text{ mol} \quad 0.39 \text{ mol} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{平衡: } \quad 0.1 - \alpha \quad 0.39 - \alpha \quad \alpha \quad \alpha$$

$$\frac{\alpha}{0.1 + 0.39} = 0.02 \quad \alpha = 0.01$$

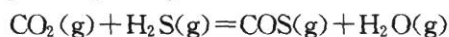
$$K_p^\circ = \left( \frac{p \cdot 0.02}{p^\circ} \right)^2 / \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^2 \left( \frac{0.09}{0.49} \right) \left( \frac{0.38}{0.49} \right) = 2.81 \times 10^{-3}.$$

$$(2) \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ = -8.314 \times 610 \times \ln 2.81 = 29.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$(3) 620\text{K 时, } p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R T}{V} = \frac{0.1 \times 8.314 \times 620}{2.5 \times 10^{-3}} = 206.2 \text{ kPa}$$

$$\text{H}_2\text{S 的分压 } p_{\text{H}_2\text{S}} = (1000 - 206.2) = 793.8 \text{ kPa}$$

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{CO}_2} = 0.385 \text{ mol}$$



$$\text{开始} \quad 0.1 \text{ mol} \quad 0.385 \text{ mol} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{平衡} \quad 0.1 - \alpha \quad 0.385 - \alpha \quad \alpha \quad \alpha$$

$$\frac{\alpha}{0.1 + 0.385} = 0.03 \quad \alpha = 0.0146$$

$$K_p'^\circ = \left( \frac{p \cdot 0.03}{p^\circ} \right)^2 / \frac{p}{p^\circ} (x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{S}})$$

$$= \frac{(0.003)^2}{\frac{0.08545}{0.485} \cdot \frac{0.3704}{0.485}} = 6.69 \times 10^{-3}$$

$$\Delta_r G_m^\circ \cdot 2 = -RT_2 \ln K_p^\circ = -8.314 \times 620 \text{K} \times \ln K_p^\circ = 25.81 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_m^\circ$  不随温度而变.

$$d \ln K_p^\circ / dT = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_p'^\circ}{K_p^\circ} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{6.69 \times 10^{-3}}{2.81 \times 10^{-3}} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{8.314} \left( \frac{1}{610} - \frac{1}{620} \right)$$

$$\Delta_r H_m^\circ = 272.75 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

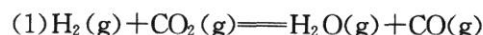
(4) 在 610K 时, 充入不参与反应的气体, 保持体积不变, 压力加倍.

$$K_x = K_p^\circ (p/p^\circ)^{-\sum \nu_B} \quad \nu_B = 0$$

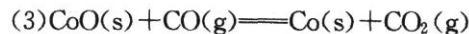
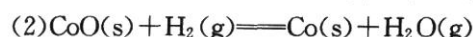
$\therefore K_x = K_p^\circ$  温度不变,  $K_p^\circ$  不变.

所以, 在 610K 时, 充入不参与反应的气体, 无论压力加倍, 还是体积加倍, 平衡不移动.  $\text{COS(g)}$  的产量都不变化.

25. 在 723K 时, 将 0.10mol  $\text{H}_2(\text{g})$  和 0.20mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  通入抽空的瓶中, 发生如下的反应:



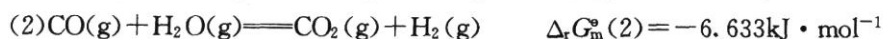
平衡后瓶中的总压为 50.66kPa, 经分析知其中水蒸气的摩尔分数为 0.10. 今在容器中加入过量的氧化钴  $\text{CoO(s)}$  和金属钴  $\text{Co(s)}$ , 在容器中又增加了如下两个平衡:



经分析知容器中的水蒸气的摩尔分数为 0.30. 试分别计算这三个反应用摩尔分数表示的平衡常数.

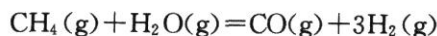
解: 答案过程见习题 6

26. 一个可能大规模制备氢气的方法是: 将  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的混合气通过灼热的催化剂床, 若原料气组成的摩尔比为  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{CH}_4} = 5 : 1$ , 温度为 873K, 压力为 100kPa, 并假设只发生如下两个反应:



试计算达到平衡并除去  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  后, 平衡干气的组成, 用摩尔分数表示.

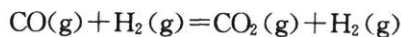
解: 平衡时,  $\text{CO}$  的浓度不再改变.



开始: 1 5- $\alpha$ - $\beta$

平衡: 1- $\alpha$   $\alpha$  3 $\alpha$ + $\beta$

由于存在(2)平衡:



$\alpha - \beta$  5- $\alpha - \beta$   $\beta$  3 $\alpha$ + $\beta$

$\text{CO}$  部分转化生成  $\text{CO}_2$  为  $\beta$ .

$$n_{\text{总}} = 6 + 2\alpha$$

$$K_{p(1)}^\circ = e^{-\frac{\Delta_r H_m^\circ(1)}{RT}} = e^{-\frac{4.435 \times 10^3}{8.314 \times 873}} = 0.54$$

$$K_{p(2)}^\circ = e^{-\frac{-6.633 \times 10^3}{8.314 \times 873}} = 2.49$$

$$K_{p(1)}^{\circ} = \frac{\left(\frac{\alpha-\beta}{6+2\alpha}\right) \left(\frac{3\alpha+\beta}{6+2\alpha}\right)^3}{\left(\frac{1-\alpha}{6+2\alpha}\right) \left(\frac{5-\alpha-\beta}{6+2\alpha}\right)} = 0.54$$

$$K_{p(2)}^{\circ} = \frac{\left(\frac{\beta}{2+2\alpha}\right) \left(\frac{3\alpha+\beta}{6+2\alpha}\right)}{\left(\frac{2-\beta}{6+2\alpha}\right) \left(\frac{5-\alpha-\beta}{6+2\alpha}\right)} = 2.49$$

解出:  $\alpha=0.91$   $\beta=0.65$

水的含量为:  $5-\alpha-\beta=5-(0.91+0.65)=3.44\text{mol}$

除水后:  $n_{\text{总}}=6+2\alpha-n_{\text{水}}=4.38\text{mol}$

平衡气体的组成为:

$$\text{CH}_4: \frac{1-\alpha}{4.38} = 2.05\%$$

$$\text{CO}: \frac{\alpha-\beta}{4.38} = 5.94\%$$

$$\text{H}_2: \frac{3\alpha+\beta}{4.38} = 77.17\%$$

$$\text{CO}_2: \beta/4.38 = 14.8\%$$

27. 有如下两个反应在 323K 时达成平衡:



已知反应(1)的解离压力为 4.0kPa, 反应②的水气压力为 6.05kPa. 试计算由  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  所组成的系统, 在达到同时平衡时  $\text{CO}_2(\text{g})$  的分压.

$$\text{解: } K_{p(1)}^{\circ} = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

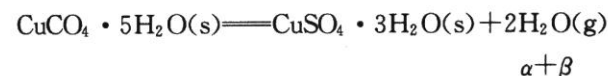
$$\text{由题意得 } p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p^{\circ}}{2}$$

$$\therefore K_{p(1)}^{\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{(p^{\circ})^2} = \frac{(2.0)^2}{(p^{\circ})^2}$$

$$K_{p(2)}^{\circ} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\circ}}\right)^2 = \frac{6.05\text{kPa}^2}{p^{\circ}}$$



设平衡时  $\text{CO}_2$  为  $\alpha$   $\alpha+\beta$   $\alpha$



两个平衡同时满足, 且  $\text{H}_2\text{O}$  的压力相同.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(\alpha+\beta) \cdot \alpha}{(p^{\circ})^2} = K_{p(1)}^{\circ} = \left(\frac{2.0}{p^{\circ}}\right)^2 \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(\alpha+\beta)}{(p^{\circ})^2} = K_{p(2)}^{\circ} = \left(\frac{6.05}{p^{\circ}}\right)^2 \end{array} \right. \quad (2)$$

$$(2) \text{①式解: } \frac{\alpha+\beta}{\alpha} = 9.150625$$

$$\text{即: } \alpha+\beta = 9.150625\alpha \quad (3)$$

$$\text{③代入①解出 } \alpha = 0.6612p^{\circ}$$

平衡共存时  $\text{CO}_2$  的分压为  $0.6612p^{\circ}$ .

28. 两种硫化汞晶体转换反应:  $\text{HgS(s, 红)} \rightleftharpoons \text{HgS(s, 黑)}$ , 转换反应的标准 Gibbs 自由能的变化值<sup>±</sup>温度的关系为:  $\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\circ} = (4100 - 6.09T/\text{K} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$ .

(1) 问在 373K 时, 哪一种硫化汞晶体较为稳定?

(2) 求该反应的转换温度.

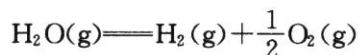
解: 在 373K 时  $\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\circ} = (4100 - 6.07\text{K}^{-1} \times 373\text{K}) \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= 7560.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

$\text{HgS(红)}$  不能转化成  $\text{HgS(黑)}$ ,  $\text{HgS(黑)}$  稳定.

达到转变时  $\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\circ} = 0$   $(4100 - 6.09T/\text{K}) = 0$   $T = 673.2\text{K}$ .

29. (1) 由甲醇可以通过脱氢反应制备甲醛,  $\text{CH}_3\text{OH(g)} \rightleftharpoons \text{HCHO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ , 试利用  $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}(298\text{K}) = \Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}(298\text{K}) - T\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ}(298\text{K})$  一式, 近似估算反应的转折温度, 估算 973K 时的  $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}(973\text{K})$  和标准平衡常数  $K_p^{\circ}(973\text{K})$ ;

(2) 电解水是得到纯氢的重要来源之一, 问能否用水的热分解反应制备氢气?



请估算反应的转折温度. 所需数据请查阅附录.

解: (1)  $\text{CH}_3\text{OH(g)} \rightleftharpoons \text{HCHO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

反应的  $\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}(298) = \Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{HCHO, g}) - \Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH, g})$   
 $= [-108.57 - (-200.66)]$   
 $= 92.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

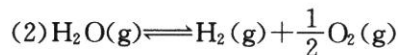
$\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ} = S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2 \cdot \text{g}) + S_{\text{m}}^{\circ}(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{g}) - S_{\text{m}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{g})$   
 $= (130.684 + 218.77 - 239.81) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= 109.644 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

转化温度:  $T = \frac{\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}}{\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ}} = 840\text{K}$

973K 时  $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}(973\text{K}) = \Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}(298\text{K}) - 973\text{K} \times \Delta_r S_{\text{m}}^{\circ}$   
 $= 92.09 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 973 \times 109.644$   
 $= -14593.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\ln K_p^{\circ}(973\text{K}) = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}}{RT} = -\frac{-14593.6}{8.314 \times 973} = 1.80$

$K_p^{\circ}(973\text{K}) = 6.074$ .



反应的  $\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ} = -\Delta_f H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{g}) = 241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ} = S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2 \cdot \text{g}) + \frac{1}{2} S_{\text{m}}^{\circ}(\text{O}_2 \cdot \text{g}) - S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{g})$   
 $= 130.684 + \frac{1}{2}(205.138) - 188.825$   
 $= 44.428 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}}{\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ}} = \frac{241.818 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{44.428 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 5442.9\text{K}$ .

30. 反应  $2\text{Ca(l)} + \text{ThO}_2\text{(s)} \rightleftharpoons 2\text{CaO(s)} + \text{Th(s)}$ , 已知  $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}(1373\text{K}) = -10.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}(1473\text{K}) = -8.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试估计  $\text{Ca(l)}$  还原  $\text{ThO}_2\text{(s)}$  的最高温度.



解: 由公式:  $\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ - T \cdot \Delta_r S_m^\circ$

把  $\Delta_r G_m^\circ(1373\text{K})$  和  $\Delta_r G_m^\circ(1473\text{K})$  代入

$$\begin{cases} \Delta_r G_m^\circ(1373\text{K}) = \Delta_r H_m^\circ - 1373 \Delta_r S_m^\circ \\ \Delta_r G_m^\circ(1473\text{K}) = \Delta_r H_m^\circ - 1473 \Delta_r S_m^\circ \end{cases}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = 20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = 18235.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{\Delta_r S_m^\circ} = \frac{18235.7}{20.9} = 872.52 \text{ K}$$

31. 试估计能否像炼铁那样, 直接用碳来还原  $\text{TiO}_2(\text{s})$ ,



已知:  $\Delta_f G_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) = -852.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

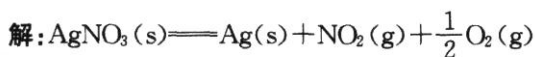
解:  $\text{TiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Ti}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_f G_m^\circ \text{CO}_2, \text{g} - \Delta_f G_m^\circ \text{TiO}_2, \text{s}$$

$$= -394.38 - (-852.9) = 458.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应不能进行.

32.  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  若分解为:  $\text{AgNO}_3(\text{s}) = \text{Ag}(\text{s}) + \text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ , 设反应的焓变与温度无关, 试估算其分解温度. 所需数据从附录查阅.



$$\begin{aligned} \text{反应 } \Delta_r H_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{AgNO}_3, \text{s}) \\ &= 33.18 - (-124.39) = 157.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = S_m^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) + S_m^\circ(\text{Ag}, \text{s}) + \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - S_m^\circ(\text{AgNO}_3(\text{s}))$$

$$= 240.06 + 42.55 + \frac{1}{2} (205.138) - 140.92$$

$$= 244.259 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{\Delta_r S_m^\circ} = 645.09 \text{ K}$$