

计算题及解答

例 5-1 有理想气体反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$, 在 100K 时, $K^\theta = 3.45$, 计算在 100K 时 SO_2 , O_2 和 SO_3 的分压分别为 $2.03 \times 10^4 \text{Pa}$, $1.01 \times 10^4 \text{Pa}$ 和 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 的混合气中, 发生上述反应的 $\Delta_r G_m$, 并判断反应自发进行的方向。若 SO_2 和 O_2 的分压仍分别为 $2.03 \times 10^4 \text{Pa}$, $1.01 \times 10^4 \text{Pa}$, 为使反应正向进行, SO_3 的分压最大不得超过多少?

解 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

$$K^\theta = 3.45$$

$$\text{而 } Q_p = \frac{\left(\frac{1.01 \times 10^5}{100000}\right)^2}{\left(\frac{2.03 \times 10^4}{100000}\right)^2 \times \frac{1.01 \times 10^4}{100000}} = 245.1$$

$$Q_p > K^\theta$$

$$\begin{aligned} \text{而 } \Delta_r G_m &= -RT \ln K^\theta + RT \ln Q_p \\ &= \{-8.314 \times 1000 \ln \frac{3.45}{245.1}\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.54 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因 $\Delta_r G_m > 0$, 反应应由 SO_3 自发的向左进行

为了使反应正向进行, 至少 $K^\theta = Q_p$

$$\begin{aligned} Q'_p = 3.45 &= \frac{\left(\frac{p'_{\text{SO}_3} / \text{Pa}}{100000}\right)^2}{\left(\frac{2.03 \times 10^4}{100000}\right)^2 \times \frac{1.01 \times 10^4}{100000}} = \frac{(p'_{\text{SO}_3} / \text{Pa})^2}{(2.03 \times 10^4)^2 \times 1.01 \times 10^4} \\ (p'_{\text{SO}_3} / \text{Pa})^2 &= \frac{3.45 \times 4.12 \times 10^8 \times 1.01 \times 10^4}{100000} = \frac{14.36 \times 10^{12}}{100000} = \frac{143600 \times 10^8}{100000} = 1.436 \times 10^8 \end{aligned}$$

$$p'_{\text{SO}_3} = 1.198 \times 10^4 \text{Pa}$$

【点评】 本题重点考查对化学反应等温方程的理解, $\Delta_r G_m$ 是等温等压下判断反应自发与否

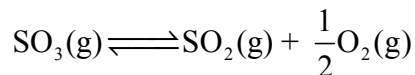
的判据, 要使反应正向进行必须满足 $\Delta_r G_m < 0$ 。

例 5-2 在 630℃ 时反应 $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 达平衡时，测得平衡物的密度为

$9.30 \times 10^{-4} \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 设反应在 P^θ 下进行，试求：（1） SO_3 在 630℃ 时的解离度；（2）平衡常数

K^θ, K_p, K_x

解（1）设反应开始三氧化硫物质的量为 n ，平衡时解离度为 α



初 n 0 0

平衡 $n(1-\alpha)$ $n\alpha$ $\frac{1}{2}n\alpha$

$$\text{得 } \sum n = n(1-\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha = n(1 + \frac{1}{2}\alpha)$$

由质量守恒得：

$$n(1 + \frac{1}{2}\alpha)M_{\text{混}} = n \times M_{\text{SO}_3}$$

$$1 + \frac{1}{2}\alpha = \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{混}}}, \quad M_{\text{SO}_3} = 80 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{而 } p = \frac{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)}{V}RT = \frac{\frac{W}{M_{\text{混}}}}{V}RT = \frac{\rho}{M_{\text{混}}}RT = p^\theta$$

$$M_{\text{混}} = \frac{\rho RT}{p^\theta} = \left\{ \frac{9.30 \times 10^{-4} \times 8.314 \times 903}{100} \right\} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0689 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 + \frac{1}{2}\alpha = \frac{80 \times 10^{-3}}{0.0689} = 1.161$$

$$\frac{1}{2}\alpha = 0.161$$

$$\alpha = 0.322$$

$$(2) \quad \text{因 } K_p = \frac{\left(\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} \times p^\theta\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} \times p^\theta}{\frac{1 - \frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} \times p^\theta} = \frac{\left(\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} \times p^\theta\right)^{\frac{1}{2}} \times \alpha}{1 - \alpha}$$

$$= \left\{ \frac{\left(\frac{0.161}{1.161} \times 100 \right)^{\frac{1}{2}} \times 0.322}{0.678} \right\} (\text{kPa})^{\frac{1}{2}} = 1.77 (\text{kPa})^{\frac{1}{2}}$$

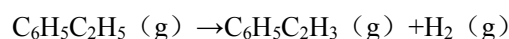
$$K^{\theta} = K_p (p^{\theta})^{-\sum \nu_B} = K_p (p^{\theta})^{-\frac{1}{2}} = \frac{1.77}{(100)^{\frac{1}{2}}} = 0.177$$

$$K_x = K_p (p_{\text{总}})^{-\sum \nu_B}, \quad p_{\text{总}} = p^{\theta}$$

$$\text{所以 } K_x = \frac{1.77}{(100)^{\frac{1}{2}}} = 0.177$$

【点评】该题求解的关键是合理设定和计算平衡前后各反应物质的量，根据质量守恒原理，建立平衡前后物质的量、解离度之间的关系。应用混合物摩尔质量 $M_{\text{混}}$ 的设定可大大简化计算的难度。

例 5-3 乙苯脱氢生产苯乙烯的反应为



900K 时的 $K_p = 273.5 \text{ kPa}$ ，若起始时只有反应物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 1 \text{ mol}$ ，计算平衡时

- (1) 在 101.3kPa 下所得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ 的物质的量
- (2) 在 10.13kPa 下所得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ 的物质的量
- (3) 在 101.3kPa 下,加入 10mol 水作为惰性物质所得苯乙烯的物质的量。

解 (1) 在 101.3kPa 下，设所得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ 的物质的量为 $x \text{ mol}$

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
初始 n/mol	1	0	0
平衡时			
各物质的	$\frac{1-x}{1+x}$	$\frac{x}{1+x}$	$\frac{x}{1+x}$
摩尔分数			

平衡时总的物质的量: $\sum n / \text{mol} = 1 + x$

$$K_p = \frac{\left(\frac{x}{1+x} \right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} p = \frac{x^2}{1-x} p = \frac{x^2}{1-x^2} p$$

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{K_p}{p} = \frac{273.5}{101.3} = 2.7$$

解得 $x = 0.85$ ，即 101.3kPa 下所得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ 的物质的量 0.85mol。

(2) 若在 101.3kPa 下, 设所得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ 的物质的量为 x' mol, 则应有:

$$\frac{x'^2}{1-x'^2} = \frac{K_p}{p'} = \frac{273.5}{10.13} = 27$$

$x' = 0.98$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ 为 0.98mol。

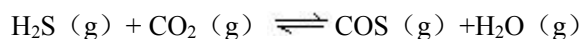
(3) 若加入 10mol 水作为惰性物质, 此时, 生成的苯乙烯的物质的量为 x'' mol, 则平衡时:

$$K_p = \frac{\left(\frac{x''}{1+10+x''}\right)^2}{\frac{1+x''}{1-x''}} p = \frac{x''^2}{11+x''} p = \frac{x''^2}{11-10x''-x''^2} p = 273.5$$

解出 $x'' = 0.97$, 此时 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ 为 0.97mol。

【点评】该题是在一定的压力下求平衡时的反应体系中产物的量。用摩尔分数表示平衡时的各物质的量可简化计算, 比采用解离度法更简洁, 因摩尔分数可直接与各物质的分压联系起来。

例 5-4 某气体混合物含 H_2S 的体积比值为 51.3%, 其余是 CO_2 。在标准压力下, 将 298.2K 时体积为 1.75dm^3 的此混合气通过 623.2K 的管式高温炉中进行下列反应



将反应达到平衡后的所有气体迅速冷却, 并通过盛有 CaCl_2 的干燥管, 然后称量, 发现该干燥管质量增加 0.0347g, 求该反应在 623.2K 时标准平衡常数 K^θ 。

解 反应是 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\text{反应前: } V_{(\text{H}_2\text{S})} = \{0.513 \times 1.75\} \text{dm}^3 = 0.898 \text{dm}^3$$

$$n_{(\text{H}_2\text{S}, \text{前})} = \left\{ \frac{100 \times 0.898}{8.314 \times 298.2} \right\} \text{mol} = 0.03622 \text{mol}$$

$$V_{(\text{CO}_2)} = \{0.487 \times 1.75\} \text{dm}^3 = 0.853 \text{dm}^3$$

$$n_{(\text{CO}_2, \text{前})} = \left\{ \frac{100 \times 0.853}{8.314 \times 298.2} \right\} \text{mol} = 0.0344 \text{mol}$$

反应后产生的水蒸气的物质的量:

$$n_{(\text{H}_2\text{O}, \text{后})} = \left\{ \frac{0.0347 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \right\} \text{mol} = 0.00193 \text{mol}$$

	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	=	$\text{COS}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
初始 n_{B}/mol	0.03622		0.0344		0		0
平衡 n_{B}/mol	$0.03622 - 0.00193$		$0.0344 - 0.00193$		0.00193		0.00193

因为是等摩尔反应, 故 $K^\theta = K_p = K_c$

$$\text{得 } K^\theta = K_c = \frac{(0.00193)^2}{0.03429 \times 0.03247} = 3.35 \times 10^{-3}$$

【点评】已知反应物的体积时, 一般应换算成物质的量进行计算, 这是解该题的关键。该题已知反应在标准压力下进行, 也可直接解出 K^θ 。

例 5-5 298K 时, 将 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 放入抽空的瓶中, $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 按下式分解:



测得压力为 66.66k Pa, 求 K^θ 和 K_p

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

$$p_{\text{总}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}} = 2p_{\text{NH}_3} = 2p_{\text{H}_2\text{S}} = 66.66\text{kPa}$$

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = 33.33\text{kPa}$$

$$K_p = (33.33\text{kPa})^2 = 1.11 \times 10^3 (\text{kPa})^2$$

$$K^\theta = K_p (p^\theta)^{-\sum \nu_B} = \frac{1.11 \times 10^3}{(100)^2} = 0.111$$

【点评】本题的要求是搞清楚 K_p 与 K^θ 的定义及其联系。

例 5-6 在 16℃ 时 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 与 $\text{NH}_4(\text{CH}_3)_2\text{HS}(\text{s})$ 的分解压分别为 36.6 k Pa 与 11.04 k Pa, 试计算在容器中一同投入这两种硫化物后, 加热到 16℃ 时总压力为多少?

解 反应 (1) 是: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (1)

$$p_{\text{总}(1)} = 36.67\text{kPa}$$

$$p_{(\text{NH}_3,1)} = p_{(\text{H}_2\text{S},1)} = 18.34\text{kPa}$$

$$K_{p,1} = (18.34\text{kPa})^2 = 336(\text{kPa})^2$$

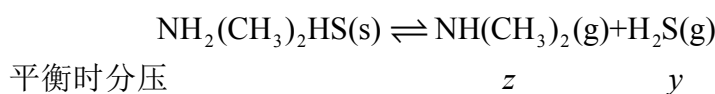
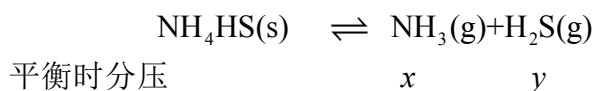
反应 (2) 是: $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (2)

$$p_{\text{总}(2)} = 11.04\text{kPa}$$

$$p_{(\text{NH}(\text{CH}_3)_2,2)} = p_{(\text{H}_2\text{S},2)} = 5.52\text{kPa}$$

$$K_{p,2} = (5.52\text{kPa})^2 = 30.47(\text{kPa})^2$$

两物质放在同一容器时达到新的同时平衡, 各反应产物的分压可设定为



$$\text{由前知: } K_{p,1} = xy = 336(\text{kPa})^2 \quad \text{①}$$

$$K_{p,2} = zy = 30.47(\text{kPa})^2 \quad \text{②}$$

$$\text{而 } x + z = y \quad \text{③}$$

①、②、③联立求解，得：

$$x = 17.53\text{kPa}, \quad y = 19.1\text{kPa}, \quad z = 1.59\text{kPa}$$

$$p_{\text{总}} = x + y + z = 38.3\text{kPa}$$

【点评】解题思路是，考虑复相平衡，首先分别计算反应（1）（2）达平衡时的平衡常数，然后再计算反应（1）（2）同时达到平衡时各反应产物的分压。

例 5-7 含有限量 CO_2 的 N_2 气，298.2K 及 P^θ 下以气泡形式缓慢通过一悬浮石灰水溶液，反应是 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 设过程已达平衡

（1）试由下列数据计算离开溶液的 N_2 气泡中 CO_2 的分压（设系统是理想的）

（2）该系统的组分数，相数和自由度

已知：各物质的 $\Delta_f G_m^\theta$ (298.2K) 如下

物质	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	CO_3^{2-}	H^+
$\Delta_f G_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	-394384	-237233	-528858	0

又知 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度是 $0.021\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，且

$$K_w = 1 \times 10^{-14}, \quad K_{\text{sp, CaCO}_3} = 0.87 \times 10^{-8}$$

解 （1）要求离开溶液的 N_2 气泡中 CO_2 的分压，即求反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 达到平衡时 CO_2 的压力，故应先求此反应的 K^θ 。根据所给数据，有：

$$\Delta_r G_m^\theta = \{ -528858 - (-394384 - 237233) \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 102759 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{得 } \ln K^\theta = \frac{-102759}{8.314 \times 298} = -41.4777$$

$$\text{故 } K^\theta = 9.69 \times 10^{-19}$$

$$\text{因 } K^\theta = \frac{\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c^\theta}\right)^2 \left(\frac{c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c^\theta}\right)}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta}}$$

$$\text{或者 } \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} = \frac{\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c^\theta}\right)^2 \left(\frac{c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c^\theta}\right)}{K^\theta}$$

由已给的数据可知:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 0.0211 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{OH}^-} = \{2 \times 0.0211\} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0422 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{H}^+} = \left\{ \frac{1 \times 10^{-14}}{0.0422} \right\} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.34 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

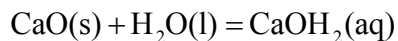
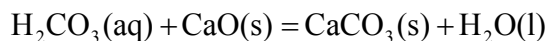
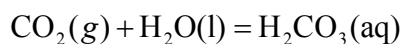
$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{sp}(\text{CaCO}_3)}}{c_{\text{Ca}^{2+}}} = \left\{ \frac{0.87 \times 10^{-8}}{0.0211} \right\} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 4.123 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

代入上式, 有

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} = \left\{ \frac{(2.34 \times 10^{-13})^2 \times 4.123 \times 10^{-7}}{9.69 \times 10^{-19}} \right\} \text{ kPa}$$

$$\text{得 } p_{\text{CO}_2} = 2.36 \times 10^{-12} \text{ kPa}$$

(2) 系统可能发生以下反应



因 物种数, $S = 6$

独立反应数 $R = 2$, 浓度限值条件 $R' = 0$

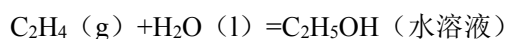
得 组分数 $C = 6 - 2 = 4$, 相数 $\varphi = 4$, 自由度 $f^{**} = 4 - 4 = 0$ (T, p 一定)

【点评】 溶液反应的标准平衡常数可通过热力学数据求出, 一般用 K^θ 表示。本题另一作用

是提供了溶液反应平衡系统中通过难溶盐溶解度以及 K_w 、 K_{sp} 求解各反应离子浓度的方法。

例 5-8 在催化剂作用下, 将乙烯气体通过水柱生成乙醇水溶液, 整个反应在 298.2K 及常压

下进行，其反应式如下



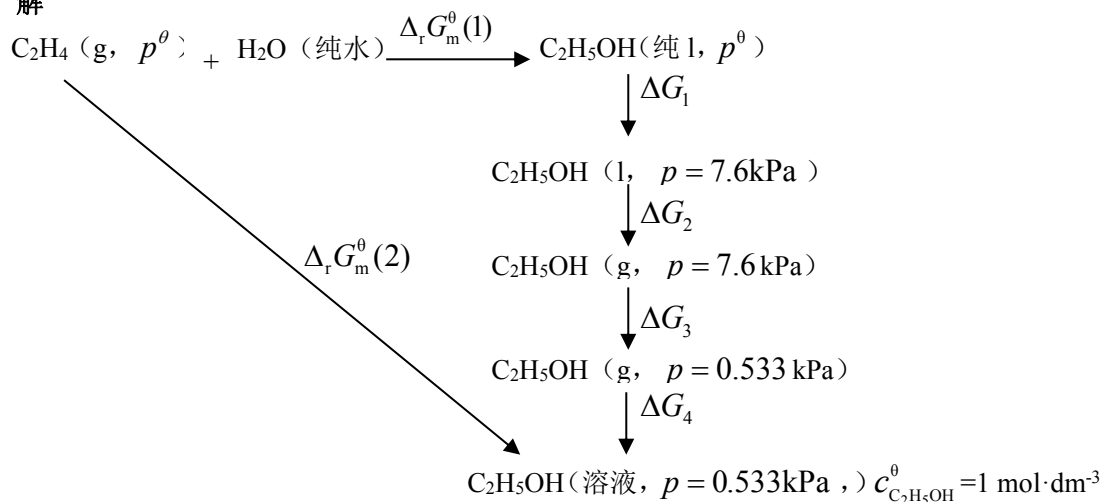
已知 298.2K 时，纯乙醇的 $p_{\text{Z}}^* = 7.6 \text{ kPa}$ ，其标准态 ($c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水溶液) 的平衡

蒸汽压为 0.533 kPa，各物在 298.2K 的 $\Delta_r G_m^\theta$ 如下

物质	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{纯液})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{液})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$
$\Delta_r G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1748	-237.2	68.1

计算上述反应在 298.2K 时的标准平衡常数 K^θ

解



$$\Delta_r G_m^\theta(2) = \Delta_r G_m^\theta(1) + \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

$$\Delta G_1 = 0, \Delta G_2 = 0 \quad (\text{等温、等压、可逆})$$

$$\Delta G_3 = RT \ln \frac{0.533}{7.6} = -6581 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_4 = 0 \quad (\text{溶解平衡})$$

$$\Delta_r G_m^\theta(2) = \Delta_r G_m^\theta(1) + \Delta G_3$$

$$\Delta_r G_m^\theta(1) = \{-174.8 - (-237.2 + 68.1)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(2) = \{-5747 - 6581\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -12322 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -RT \ln K^\theta$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(2)}{RT} = \frac{12322}{8.314 \times 298}$$

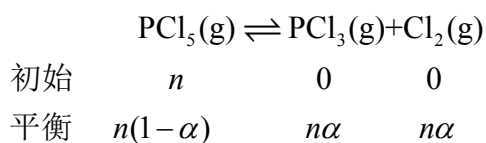
$$\text{得} \quad K^\theta = 145.2$$

【点评】用热力学参数计算反应的标准平衡常数时，一般针对的均是反应物、产物为纯态的体系，与实际情况往往不符。需设计一过程与实际体系相对应方可进行计算。

例 5-9 设在某一定温度下，有一定量的 PCl_5 在 101.3 kPa 下的体积为 1 dm^3 。在该情况下的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 离解度为 50%，用计算说明在下列几种情况下， PCl_5 的离解度是增大还是减小。

- (1) 使气体的总压力降低，直到体积增加到 2 dm^3
- (2) 通入 N_2 气，使体积增加到 2 dm^3 ，而压力仍为 101.3 kPa
- (3) 通入 N_2 气，使压力增加到 202.6 kPa，而体积仍维持为 1 dm^3
- (4) 通入氯气，使压力增加到 202.6 kPa，而体积仍维持为 1 dm^3

解



$$n_{\text{总}} = n(1+\alpha) = 1.5n$$

$$K_p = \frac{\left[\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}p\right]^2}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}p = \frac{1}{3} \times 101.3 \text{ kPa} \quad (\alpha = 0.5)$$

- (1) 设离解度为 α_1 ，总的物质的量为 n_1 ，总压力为 p_1 ，则：

$$p_1 V_1 = n_1 RT = n(1+\alpha_1)RT$$

$$p_1 = \frac{n(1+\alpha_1)RT}{V_1} = \frac{n(1+\alpha_1)}{V_1} \times \frac{pV}{1.5n}$$

将 $V_1=2\text{dm}^3$, $p=101.3\text{kPa}$, $V=1\text{dm}^3$ 代入上式

$$\text{得 } p_1 = \left\{ \frac{(1+\alpha_1) \times 101.3}{3} \right\} \text{ kPa} \quad (1)$$

$$\text{又 } K_p = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2} \times p_1 = \frac{101.3}{3} \text{ kPa} \quad (2)$$

将①代入②

$$\text{解得 } \alpha_1 = 0.62$$

- (2) 设离解度为 α_2 ，总压力为 p_2 ，平衡时总的物质的量为 n_2 ，则

$$p_2 V_2 = n_2 RT \quad (p_2 = 101.3 \text{ kPa}, V_2 = 2 \text{ dm}^3)$$

$$pV = 1.5nRT \quad (p = 101.3 \text{ kPa}, V = 1 \text{ dm}^3)$$

因 $p_2=p$, 以上二式相除可得 $n_2 = 3n$

$$\text{则 } K_p = \frac{\left[\frac{n\alpha_2}{3n} \times p_2\right]^2}{\frac{n(1-\alpha_2)}{3n} \times p_2} = \frac{1}{3} \times 101.3 \text{ kPa}$$

解得 $\alpha_2 = 0.62$

(3) 设离解度为 α_3 , 总压力为 p_3 , 平衡时总的物质的量为 n_3 , 则

$$p_3 V_3 = n_3 RT$$

对 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的分解反应, 有

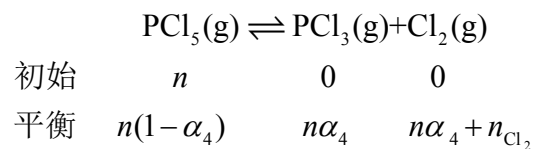
$$pV = 1.5nRT$$

$$V_3 = V = 1 \text{ dm}^3 \quad \text{将二式相除得 } n_3 = 3n$$

$$\text{则 } K_p = \frac{\left[\frac{n\alpha_3}{3n} \times p_3\right]^2}{\frac{n(1-\alpha_3)}{3n} \times p_3} = \frac{1}{3} \times 101.3 \text{ kPa}$$

解得 $\alpha_3 = 0.5$

(4) 设离解度为 α_4 , 平衡时总的物质的量为 n_4 , 则



$$n_4 = n(1 + \alpha_4) + n_{\text{Cl}_2}$$

$$p_4 V_4 = n_4 RT$$

$$pV = 1.5nRT$$

$$V_4 = V, \quad \text{由上二式可得 } n_4 = 3n$$

$$n_4 = n(1 + \alpha_4) + n_{\text{Cl}_2} = n + n\alpha_4 + n_{\text{Cl}_2}$$

$$\text{或者 } 3n = n + n\alpha_4 + n_{\text{Cl}_2}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 2n - n\alpha_4$$

$$\text{则 } K_p = \frac{\left(\frac{n\alpha_4}{3n} \times p_4\right) \times \left(\frac{2n - n\alpha_4}{3n}\right) \times p_4}{\frac{n(1 - \alpha_4)}{3n} \times p_4} = \frac{1}{3} \times 101.3 \text{ kPa}$$

$$\text{解得 } \alpha_4 = 0.20$$

【点评】该题是 V 、 p 和惰性气体等影响化学反应平衡移动的典型题型。解题的关键是温度不变时，平衡常数不变，通过对反应系统各物质的量的计算求解离解度。

例 5-10 试用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据计算 298K 时，固体碳酸钙的分解压。

解 298K 时各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 如下：

	$\text{CaCO}_3(\text{s}, \text{方解石})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1128.76	-604.2	-394.39

分解反应为



$$\Delta_r G_m^\ominus = \{-604.2 - 394.39 + 1128.76\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 130.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\ln K^\ominus = -\frac{130170}{8.314 \times 298.2} = -52.504$$

$$K^\ominus = 1.58 \times 10^{-23}$$

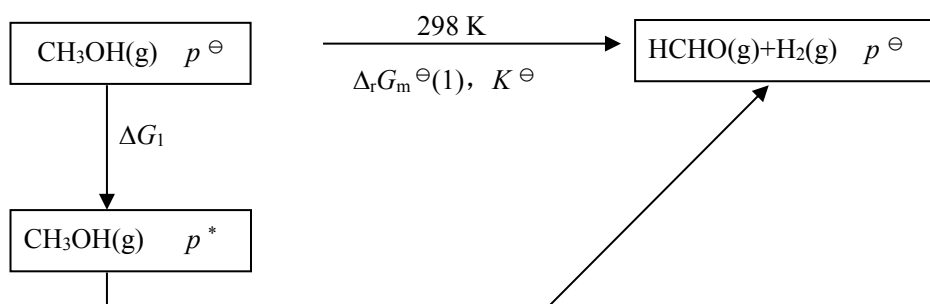
$$\text{而 } K^\ominus = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \{ 1.58 \times 10^{-23} \times 100 \} \text{ Pa} = 1.58 \times 10^{-18} \text{ kPa}$$

【点评】该题是有气体参与的复相反应，分解压就是反应的平衡分压。首先计算平衡常数，然后计算气体的分压。这类题的另一典型案例是 $2\text{AgO}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。

例 5-11 已知 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298 \text{ K}) = -166.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f G_m^\ominus (\text{HCHO}, \text{g}, 298 \text{ K}) = -133.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 在 298K 时的饱和蒸气压力为 16586.9Pa，求反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 298 K 时 $K^\ominus$ 。

解



求 K^θ 实为求 $\Delta_r G_m^\theta(1)$ ，故

$$\Delta_r G_m^\theta(1) = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta_r G_m^\theta(2)$$

$$\Delta G_3 \approx 0 \quad \Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_1 = \int_{p^\theta}^p V dp = RT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right)$$

$$\text{则} \quad \Delta_r G_m^\theta(1) = RT \ln \frac{p}{p^\theta} + \Delta_r G_m^\theta(2)$$

$$\begin{aligned} \text{而} \quad \Delta_r G_m^\theta(2) &= \Delta_f G_m^\theta(\text{HCHO}, \text{g}, 298 \text{ K}) - \Delta_f G_m^\theta(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298 \text{ K}) \\ &= 53.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{故} \quad \Delta_r G_m^\theta(1) = \{53.4 - 4.45\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 48.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(2)}{RT} = -19.74$$

$$\text{则} \quad K^\theta = 2.68 \times 10^{-9}$$

【点评】该题的解题思路是：通过热力学方法，计算过程的 $\Delta_r G_m^\theta$ ，然后计算反应的平衡常数。解题关键是热力学过程的设计。

例 5-12 已知 $\text{NiO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Ni}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，若在下表的温度范围里 $\Delta_r C_p = 0$

T/K	936	1027
--------------	-----	------

K^θ	4.54×10^3	2.55×10^3
------------	--------------------	--------------------

(1) 计算此反应在 1000K 的 $\Delta_r G_m^\theta, \Delta_r H_m^\theta, \Delta_r S_m^\theta$

(2) 若产物中 Ni 与某金属生成固溶体(合金), 当反应在 1000K 达平衡, $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = 1.05 \times 10^3$

时, 求固熔体中 Ni 的活度。

解 (1) 反应是 $\text{NiO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Ni(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta(936\text{K}) &= -RT \ln K^\theta(936\text{K}) \\ &= -\{8.314 \times 936 \ln 4.54 \times 10^3\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -6.5529 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{同理 } \Delta_r G_m^\theta(1027\text{K}) = -6.6974 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r C_p = 0, \text{ 故可用 } \ln \frac{K^\theta(T_2)}{K^\theta(T_1)} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_r H_m^\theta = -50689 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 且不随温度而变}$$

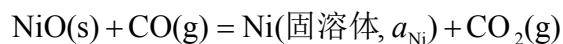
$$\Delta_r S_m^\theta = \frac{\Delta_r H_m^\theta - \Delta_r G_m^\theta}{T} = \left\{ \frac{-50689 - (-65529)}{936} \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.85 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r G_m(1000\text{K}) = \{ -50689 - 1000 \times 15.85 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -66538 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta(1000\text{K}) = \frac{66538}{8.314 \times 1000} = 8.003$$

$$K^\theta(1000\text{K}) = 2990$$

若生成的 Ni 是固熔体, 反应应为



$$K^\theta = \frac{a_{\text{Ni}} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta}}{a_{\text{NiO}} \cdot \frac{p_{\text{CO}}}{p^\theta}} = \frac{a_{\text{Ni}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

由于 K^θ 仅是温度的函数, 与参与反应的物质处于何种状态无关, 故

$$K^\theta(1000\text{K}) = 2990$$

$$\text{得 } 2990 = a_{\text{Ni}} \times 1.05 \times 10^3$$

$$a_{\text{Ni}} = 2.85$$

【点评】该题(1)的解题方法是：先由平衡条件计算两个不同温度的标准平衡常数，再由范托夫等压式计算反应的标准焓变，进而计算反应的标准熵变。(2)的解题思路是：在 1000K 时，计算反应的标准平衡常数，并以活度表示，即可解出 Ni 的活度。

例 5-13 工业上将空气和甲醇的混合气在 823K，101 kPa 下通过银催化剂合成甲醛，银逐渐失去光泽并粉碎，问此过程中有无 Ag_2O 生成？

$$\text{已知：298K 时，} \quad \Delta_f G_m^\theta (\text{Ag}_2\text{O}) = -10.837 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\theta (\text{Ag}_2\text{O}) = -30.585 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{C_p} (\text{Ag}_2\text{O}) = 65.69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{C_p} (\text{Ag}) = 26.78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{C_p} (\text{O}_2) = 31.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解 反应是 $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{O(s)}$

$$K^\theta = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_f G_m^\theta (\text{Ag}_2\text{O}) = -10.837 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r C_p = \left\{ 65.69 - 26.78 - \frac{1}{2} \times 31.38 \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.556 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\theta (298\text{K}) = -30585 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta H_0 + \Delta_r C_p T$$

$$\Delta H_0 = \Delta_f H_m^\theta - \Delta_r C_p T = \left\{ -30585 + 3.556 \times 298 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -29526 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{因 } \Delta_f G_m^\theta = -RT \ln K^\theta (298\text{K})$$

$$\ln K^\theta (298\text{K}) = -\frac{\Delta_f G_m^\theta}{RT} = \frac{10837}{8.314 \times 298} = 4.3714$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta H_0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r C_p}{R} \ln T + I$$

$$\text{解得 } I = -5.11$$

温度 T 时

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta H_0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r C_p}{R} \ln T - 5.11$$

$$823\text{K 时}, \ln K^\theta(823\text{K}) = -\frac{29526}{8.314} \cdot \frac{1}{823} + \frac{3.556}{8.314} \ln 823/\text{K} - 5.11 = 0.2555$$

$$K^\theta = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta}\right)^{-\frac{1}{2}} = 0.02555$$

$$p_{\text{O}_2} = 1.56 \times 10^6 \text{ kPa}$$

即, 若要有 Ag_2O 生成, 空气中的氧的分压至少应有 $1.56 \times 10^6 \text{ kPa}$, 这在现实生活中是不可能存在的, 故在甲醛生产的过程中, Ag 不会氧化成 Ag_2O 。

【点评】解题思路: 由题所提供的 298K 时的热力学数据, 计算 $\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

反应的平衡常数, 再考查平衡常数与温度的关系, 计算 823K 的平衡常数, 从而计算出 p_{O_2} ,

若 p_{O_2} 大于空气中氧的分压 ($0.21 \times 101.3 \text{ kPa}$), 则与实际情况不符, 反应不能进行。

例 5-14 有下列反应 $\text{HgS}(\text{红}) \rightleftharpoons \text{HgS}(\text{黑})$

$$\Delta_r G_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 17154 - 25.48T/\text{K}$$

(1) 在 100°C 时哪种物质稳定?

(2) 求反应的转变温度。

解 $\text{HgS}(\text{红}) \rightleftharpoons \text{HgS}(\text{黑})$

$$(1) \Delta_r G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 17154 - 25.48T/\text{K}$$

$$373\text{K 时}, \Delta_r G_m^\theta = \{ 17154 - 25.46 \times 373 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7650 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

所以, 红色 HgS 可以稳定存在。

$$(2) \text{在转变温度时}, \Delta_r G_m = 0$$

$$T = \left\{ \frac{17154}{25.48} \right\} \text{K} = 673.2\text{K}$$

【点评】反应中各物质的稳定性, 可通过反应进行的方向来判断。一般正向进行时, 产物稳定, 反应物不稳定, 反之已然。而反应的转变温度是指反应达平衡时的温度。

例 5-15 反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

已知分解压与温度的关系为

$$\lg(p/\text{kPa}) = -\frac{3345}{T/\text{K}} + 10.95$$

(1) 求 $K^\theta = f(T)$ 的关系式

(2) 求反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$

(3) 求 101.3 kPa 下, $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解温度。

解 在此题中分解压力是 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 分解平衡时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的压力总和。

$$\text{即 } p = p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + p(\text{CO}_2, \text{g})$$

$$\text{而 } p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = p(\text{CO}_2, \text{g})$$

$$\text{所以 } p = 2p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 2p(\text{CO}_2, \text{g})$$

$$p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = p(\text{CO}_2, \text{g}) = \frac{1}{2}p$$

$$(1) \quad K^\theta = \left(\frac{\frac{1}{2}p}{p^\theta}\right)^2 = \left(\frac{p}{2p^\theta}\right)^2$$

$$\lg K^\theta = 2 \lg p / \text{kPa} - 2 \lg 2 - 2 \lg p^\theta / \text{kPa}$$

$$= 2\left(\frac{-3345}{T/\text{K}} + 10.95\right) - 2 \lg 2 - 2 \lg p^\theta / \text{kPa}$$

$$\lg K^\theta = -\frac{6690}{T/\text{K}} + 17.29 \quad \text{即为 } K^\theta = f(T)$$

(2) 因为 $\lg K^\theta$ 仅是两项组成, 故 $\Delta_r C_p = 0$, 利用范托夫等压式, 有:

$$\lg K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$-\frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.303R} = -6690\text{K}$$

$$\Delta_r H_m^\theta = 1.281 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$298\text{K 时, } \lg K^\theta = -5.1446$$

$$\Delta_r G_m^\theta(298\text{K}) = -RT \ln K^\theta(298\text{K}) = \{-8.314 \times 298 \times 2.303 \lg K^\theta(298\text{K})\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \{-8.314 \times 298 \times 2.303 \times (-5.1446)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 29374 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(298\text{K}) = \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\theta \quad (T = 298.2\text{K})$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) &= \frac{\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) - \Delta_r G_m^\theta(298\text{K})}{298.2} \\ &= \left\{ \frac{128100 - 29374}{298.2} \right\} \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 331.1 \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 设在 101.3 kPa 下, 分解温度为 T

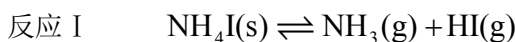
$$\lg 101.3 = \frac{-3345}{T/\text{K}} + 10.95$$

$$T = 374.0\text{K}$$

【点评】该题的关键是对分解压力的理解, 对固体分解生成气体的反应, 各气体的分压之和即为反应的分解压力。只有当反应产生的气体分解压达到外压(一般指大气压)时, 才能认为该反应能正常进行, 此时的温度即为分解温度。

例 5-16 若在抽空容器中放入足够量的碘化铵固体, 加热到 402.5°C , 初始时仅有 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HI}(\text{g})$ 生成, 并且在压力为 94 kPa 停留一段时间不变。但是 HI 逐渐离解, 已知在 402.5°C 时纯 HI 的解离度为 21.5%, 若容器中一直有固体 NH_4I 存在, 求最后平衡压力为多少?

解 在反应体系中同时存在两个反应:

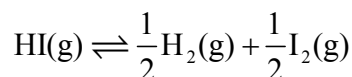


平衡时分压 $p_{\text{NH}_3}' \quad p_{\text{HI}}'$

$$p_{\text{NH}_3}' = p_{\text{HI}}' = \frac{94}{2} \text{kPa} = 47 \text{kPa}$$

$$K_{p,1} = 47^2 (\text{kPa})^2 = 2209 (\text{kPa})^2$$

反应 II



反应前 $n \quad 0 \quad 0$

平衡时 $n(1-\alpha) \quad \frac{1}{2}n\alpha \quad \frac{1}{2}n\alpha$

$$\sum n = (1-\alpha + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2})n = n$$

设 p 为平衡时的压力, 则

$$K_{p,2} = \frac{(\frac{\alpha}{2} \times p)^{\frac{1}{2}} (\frac{\alpha}{2} \times p)^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)p} = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} = \frac{0.215}{2(1-0.215)} = 0.137$$

反应 I 和反应 II 在 402.5°C 时同时平衡, 所以整个体系有同一 NH_3 分压, HI 分压, H_2 分压, I_2 分压, 现设同时平衡时上述各物质的分压为 p_{NH_3} , p_{I_2} , p_{HI} 和 p_{H_2} , 则由反应 II

可知

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} \quad (1)$$

$$p_{\text{HI}} = p_{\text{NH}_3} - p_{\text{H}_2} - p_{\text{I}_2} = p_{\text{NH}_3} - 2p_{\text{H}_2} \quad (2)$$

$$K_{p,1} = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HI}} = 2209(\text{kPa})^2 \quad (3)$$

$$K_{p,2} = \frac{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{I}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{HI}}} = 0.137 \quad (4)$$

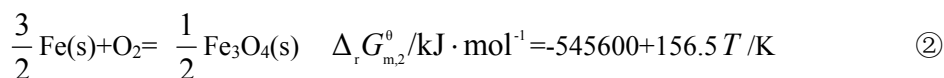
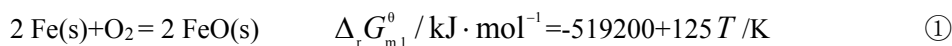
联立解此方程组，得：

$$p_{\text{NH}_3} = 53\text{kPa}, \quad p_{\text{HI}} = 41.6\text{kPa}, \quad p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 5.7\text{kPa}$$

$$p_{\text{总}} = \{ 53 + 41.6 + 2 \times 5.7 \} \text{kPa} = 106\text{kPa}$$

【点评】该题的解题思路与例 5-6 题相似，注意当反应 I 和反应 II 在相同温度达同时平衡时，处于同一体系的两个反应有相同的 HI(g)分压。

例 5-17 已知



论证：当 Fe 过量时，在高温下 FeO 稳定，低温下 Fe₃O₄(s) 稳定，并求出两种氧化物共存的温度。当 1000K，氧的分压保持为 1.013 kPa 时，是 FeO 稳定还是 Fe₃O₄ 稳定？

解 (1) 当高温时，“ T ”项起主要作用，因为 $156.5T > 125T$ ，所以， $\Delta_r G_{m,2}^\theta$ 的正值比 $\Delta_r G_{m,1}^\theta$ 的正值大，所以生成 FeO 占优势。

低温下，在 $\Delta_r G_{m,1}^\theta$ 的表示式中，常数项占优势，所以 $\Delta_r G_{m,2}^\theta$ 负值大，故反应②优先，即低温下 Fe₃O₄ 稳定。

$$(2) \text{ 对反应①, } K_1^\theta = \frac{1}{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta}}$$

$$\text{对反应②, } K_2^\theta = \frac{1}{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta}}$$

两种氧化物平衡共存时，两个反应中氧分压必是同一个值，即

$$(p_{\text{O}_2})_1 = (p_{\text{O}_2})_2$$

$$\text{因 } K_1^\theta = K_2^\theta$$

$$\text{即 } \Delta_r G_{m,1}^\theta = \Delta_r G_{m,2}^\theta$$

$$\text{故 } -519200 + 125T/\text{K} = -545600 + 156.5T/\text{K}$$

解得 $T = 838\text{K}$ ，即两种氧化物平衡共存的温度为 838K

1000K 时，氧的分压为 1.013 kPa 时

$$\Delta_r G_{m,1}^\theta = \{ -519200 + 125 \times 1000 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -394200 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\theta = \{ -545600 + 156.5 \times 1000 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -389100 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_p$ ，可得

$$\Delta_r G_{m,1} = \{ -394200 + 8.314 \times 1000 \ln \frac{1}{\frac{1.013}{101.3}} \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -355913 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,2} = \{ -389100 + R \times 1000 \ln \frac{1}{\frac{1.013}{101.3}} \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -350813 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,1} < \Delta_r G_{m,2} \quad \text{说明 FeO 较稳定}$$

【点评】通过 $\Delta_r G_m^\theta$ 与平衡常数的关系，分析比较反应①② $\Delta_r G_m^\theta$ 的大小，可知 FeO 与 Fe_3O_4

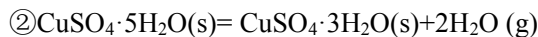
的稳定性，在该两种物质共存时，只需比较他们的 $\Delta_r G_m^\theta$ 值的大小即可。应该注意的是，一

般须用 $\Delta_r G_m$ 判别反应进行的方向，而不能使用 $\Delta_r G_m^\theta$ 。但在 $\Delta_r G_m^\theta$ 值达到一定大小时（大

于 $40\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或小于 $-40\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），很难通过调整 Q_a 改变 $\Delta_r G_m$ 的符号，此时可以用 $\Delta_r G_m^\theta$

估计反应的可能性。

例 5-18 反应① $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$



已知在 323K 各自平衡时反应①的分解压为 3999Pa ，反应②的水蒸气压力为 6052Pa ，试计算由 NaHCO_3 ， Na_2CO_3 ， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 所组成系统达平衡时 CO_2 的分压。

解 由反应①， $p = 3999\text{Pa} = p_{\text{H}_2\text{O},1} + p_{\text{CO}_2,1} = 2p_{\text{H}_2\text{O},1}$

$$p_{\text{H}_2\text{O},1} = p_{\text{CO}_2,1} = 2000\text{Pa}$$

$$K_{p,1} = \{ 2000^2 \} \text{Pa}^2 = 4 \times 10^6 \text{Pa}^2$$

$$\text{由反应②， } p_{\text{H}_2\text{O},2} = 6052\text{Pa}$$

$$K_{p,2} = \{ 6052^2 \} \text{Pa}^2 = 3.66 \times 10^7 \text{Pa}^2$$

两个反应同时平衡时，应有同一个 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 分压，此反应受②的制约，也受①的制约，而 $K_{p,1}$ 和 $K_{p,2}$ 不因同时平衡而改变。

$$\text{由②得 } p_{\text{H}_2\text{O},\text{平}} = 6052 \text{Pa}$$

$$K_{p,1} = p_{\text{H}_2\text{O},\text{平}} \cdot p_{\text{CO}_2,\text{平}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \left\{ \frac{4 \times 10^6}{6052} \right\} \text{Pa} = 660.6 \text{Pa}$$

【点评】该题的解题方法是：先分别计算各反应的平衡常数，然后在两反应共存，达到同时平衡后， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 分压应为同一值，从两反应在同温下的分压可分析出，反应②的平衡常数比反应①的大得多，达到同时平衡后，可取反应②的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 压力。