

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\frac{c(\text{酸, 水相})}{c(\text{酸, 乙醚相})} = 0.4 \Rightarrow \frac{V_{\text{乙}}}{V_{\text{水}}} \frac{x}{m_0 - x} = 0.4$$
$$\therefore m = \frac{0.4m_0}{0.4 + V_{\text{乙}}/V_{\text{水}}}$$

用同样体积的乙醚萃取 n 次，则有

$$m_2^{(n)} = \frac{0.4m_2^{(n-1)}}{0.4 + V_{\text{乙}}/V_{\text{水}}} = \left\{ \frac{0.4}{0.4 + V_{\text{乙}}/V_{\text{水}}} \right\}^n m_0$$

(1) 用 40 cm^3 乙醚萃取一次

$$m = \frac{0.4m_0}{0.4 + V_{\text{乙}}/V_{\text{水}}} = \frac{0.4 \times 5}{0.4 + 0.4} = 2.5 \text{ g}$$

(2) 每次用 20 cm^3 乙醚萃取，连续萃取两次

$$m_2^{(2)} = m_0 \times \left\{ \frac{0.4}{0.4 + V_{\text{乙}}/V_{\text{水}}} \right\}^2 = 5 \times \left\{ \frac{0.4}{0.4 + 0.2} \right\}^2 = 2.22 \text{ g}$$

4.19 25 g 的 CCl_4 中溶有 0.5455 g 某溶质，与此溶液成平衡的 CCl_4 的蒸气分压为 11.1888 kPa ，而在同一温度时纯 CCl_4 的饱和蒸气压为 11.4008 kPa 。

(1) 求此溶质的相对分子量。

(2) 根据元素分析结果，溶质中含 C 为 94.34% ，含氢为 5.66% （质量分数），确定溶质的化学式。

解：(1) 设该溶液为理想稀溶液，则溶剂服从 Raoult 定律

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{m_B/M_B + m_A/M_A}{m_B/M_B + m_A/M_A}$$
$$\frac{m_B}{M_B} = \frac{m_A}{M_A} \left(\frac{1}{x_A} - 1 \right) = \frac{m_A}{M_A} \left(\frac{p_A^*}{p_A} - 1 \right)$$
$$\therefore M_B = \frac{m_B}{m_A} \frac{p_A}{p_A^* - p_A} M_A = \frac{0.5455}{25} \times \frac{11.1888}{11.4008 - 11.1888} \times 153.822$$
$$= 177.142$$

(3) 设该物质的化学式为 C_nH_m ，则

$$\frac{12.011n}{12.011n + 1.0079m} = 0.9434; \quad 12.011n + 1.0079m = 177.142$$

解得，

$$n = \frac{0.9434 \times 177.142}{12.011} = 14; \quad m = \frac{0.0566 \times 177.142}{1.0079} = 10;$$

化学式为 $C_{14}H_{10}$ 。

4.20 10 g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)溶于 400 g 乙醇中，溶液的沸点较纯乙醇的上升 0.1428 °C。另外有 2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中，此溶液的沸点则上升 0.1250 °C。求此有机物质的相对分子质量。

解：10 g 葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 溶于 400 g 乙醇中

$$\Delta T_b = K_b b_b \Rightarrow K_b = \frac{\Delta T_b}{b_b} = \frac{0.1428 \times 180.16 \times 0.4}{10} = 1.0291 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$b_b = \frac{m_b}{0.1M_b} = \frac{\Delta T_b}{K_b}$$

$$\therefore M_b = \frac{K_b m_b}{0.1 \Delta T} = \frac{1.0291 \times 2}{0.1 \times 0.1250} = 164.65$$

4.21 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯 ($C_6H_5C_6H_5$)，所形成溶液的沸点为 82.4 °C。已知纯苯的沸点为 80.1 °C。

求：(1) 苯的沸点升高系数；(2) 苯的摩尔蒸发焓。

解：

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{b_B} = \frac{\Delta T_b m_A M_b}{m_b} = \frac{2.3 \times 0.1 \times 154.211}{13.76} = 2.58 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, A}^\circ}$$

$$\therefore \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, A}^\circ = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{K_b} = \frac{8.314 \times 353.25^2 \times 78.1134 \times 10^{-3}}{2.58} \\ = 31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.22 已知 0°C, 101.325 kPa 时, O_2 在水中的溶解度为 $4.49 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$; N_2 在水中的溶解度为 $2.35 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 。试计算被 101.325 kPa, 体积分数 $\varphi(N_2) = 0.79$, $\varphi(O_2) = 0.21$ 的空气所饱和了的水的凝固点较纯水的降低了多少?

解：为 101.325 kPa 的空气所饱和了的水中溶解的 O_2 和 N_2 的物质两分别为

$$n(O_2) = \frac{pV(O_2)}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 0.21 \times 4.49 \times 10^{-6}}{8.314 \times 273.15} = 4.207 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(N_2) = \frac{pV(N_2)}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 0.79 \times 2.35 \times 10^{-6}}{8.314 \times 273.15} = 8.283 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

查表知水的凝固点降低系数为 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ，因此

$$\Delta T_f = K_f b_B = \frac{1.86 \times (4.207 + 8.283) \times 10^{-5}}{0.1} = 2.32 \times 10^{-3} \text{ K}$$

4.23 已知樟脑 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) 的凝固点降低系数为 $40 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。(1) 某一溶质相对分子质量为 210，溶于樟脑形成质量分数为 5% 的溶液，求凝固点降低多少？

(2) 另一溶质相对分子质量为 9000，溶于樟脑形成质量分数为 5% 的溶液，求凝固点降低多少？

解：容易导出质量分数和质量摩尔浓度间的关系

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{b_B M_B m_A}{m_A + b_B M_B m_A} = \frac{b_B M_B}{1 + b_B M_B}$$
$$b_B = \frac{w_B}{M_B (1 - w_B)}$$

因此，

$$(1) \Delta T_f = k_f b_B = \frac{K_f w_B}{M_B (1 - w_B)} = \frac{40 \times 0.05}{210 \times 10^{-3} (1 - 0.05)} = 10.03 \text{ K}$$

$$(2) \Delta T_f = k_f b_B = \frac{K_f w_B}{M_B (1 - w_B)} = \frac{40 \times 0.05}{9000 \times 10^{-3} (1 - 0.05)} = 0.234 \text{ K}$$

4.24 现有蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于水形成某一浓度的稀溶液，其凝固点为 $-0.200 \text{ }^\circ\text{C}$ ，计算此溶液在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的蒸气压。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ，纯水在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的蒸气压为 $p^* = 3.167 \text{ kPa}$ 。

解：首先计算蔗糖的质量摩尔浓度

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.2}{1.86} = 0.1075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由 4.6 知，质量摩尔浓度和摩尔分数有以下关系

$$x_B = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A} = \frac{0.1075 \times 18.015 \times 10^{-3}}{1 + 0.1075 \times 18.015 \times 10^{-3}} = 1.933 \times 10^{-3}$$

假设溶剂服从 Raoult 定律，则此溶液在 25 °C 时的蒸气压

$$p_A = x_A p_A^* = (1 - x_B) p_A^* = (1 - 1.933 \times 10^{-3}) \times 3.167 = 3.161 \text{ kPa}$$

4.25 在 25 °C 时，10 g 某溶剂溶于 1 dm³ 溶剂中，测出该溶剂的渗透压为 $\Pi = 0.4000 \text{ kPa}$ ，确定该溶质的相对分子质量。

解：溶剂的渗透压表示为

$$\begin{aligned} \Pi &= c_B RT \quad \therefore \frac{m_B}{M_B V_A} \approx c_B = \frac{\Pi}{RT} \\ \therefore M_B &= \frac{m_B RT}{\Pi V_A} = \frac{10 \times 8.314 \times 298.15}{0.4000 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}} = 6.197 \times 10^4 \end{aligned}$$

4.26 在 20 °C 下将 68.4 g 蔗糖 (C₁₂H₂₂O₁₁) 溶于 1 kg 的水中。求

(1) 此溶液的蒸气压。

(2) 此溶液的渗透压。

已知 20 °C 下此溶液的密度为 1.024 g · cm⁻³。纯水的饱和蒸气压 $p^* = 2.339 \text{ kPa}$ 。

完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：溶液的蒸气压、渗透压分别为

$$p = x_A p_A^* = \frac{1000/18.015}{1000/18.015 + 68.4/342.3} \times 2.339 = 2.33 \text{ kPa}$$

$$\Pi = c_B RT = \frac{68.4/342.3}{(1000 + 68.4)/1.024} \times 10^6 \times 8.314 \times 293.15 = 466.3 \text{ kPa}$$

4.27 人的血液（可视为水溶液）在 101.325 kPa 下于 -0.56°C 凝固。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。求：

(1) 血液在 37°C 时的渗透压；

(2) 在同温度下， 1 dm^3 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 水溶液中需含有多少克蔗糖才能与血液有相同的渗透压。

解：根据已知条件

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.56}{1.86} = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

稀水溶液条件下 $c_B \approx b_B$ ，因此

$$\Pi = c_B RT = 0.3011 \times 10^3 \times 8.314 \times 310.15 = 776.4 \text{ kPa}$$

稀水溶液时，渗透压与溶质的性质无关，

$$m = c_B VM_B = 0.3011 \times 1 \times 342.3 = 103.1 \text{ g}$$

4.28 在某一温度下，将碘溶解于 CCl_4 中。当碘的摩尔分数 $x(\text{I}_2)$ 在 $0.01 \sim 0.04$ 范围内时，此溶液符合稀溶液规律。今测得平衡时气相中碘的蒸气压与液相中碘的摩尔分数之间的两组数据如下：

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$p(\text{I}_2, \text{g})/\text{kPa}$	1.638	16.72
$x(\text{I}_2)$	0.03	0.5

求 $x(\text{I}_2) = 0.5$ 是溶液中碘的活度及活度系数。

解：溶液中碘的化学势表达式为

$$\mu_{\text{B}}(\text{溶液}) = \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{溶液}) + RT \ln a_{\text{B}}$$

气相中碘的化学势表达式为（假设理想气体行为）

$$\mu_{\text{B}}(\text{气相}) = \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{气相}) + RT \ln (p_{\text{B}}/p^{\circ})$$

平衡时

$$\mu_{\text{B}}(\text{溶液}) = \mu_{\text{B}}(\text{气相})$$

因此，

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{溶液}) + RT \ln a_{\text{B},1} &= \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{气相}) + RT \ln (p_{\text{B},1}/p^{\circ}) \\ \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{溶液}) + RT \ln a_{\text{B},2} &= \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{气相}) + RT \ln (p_{\text{B},2}/p^{\circ})\end{aligned}$$

$$\therefore \ln \frac{a_{\text{B},2}}{a_{\text{B},1}} = \ln \frac{p_{\text{B},2}}{p_{\text{B},1}}$$

由于 $x(\text{I}_2)$ 在 0.01~0.04 范围内时，此溶液符合稀溶液规律，则

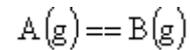
$$a_{\text{B},1} = x_{\text{B},1}$$

$$\therefore a_{\text{B},2} = \frac{a_{\text{B},1} p_{\text{B},2}}{p_{\text{B},1}} = \frac{x_{\text{B},1} p_{\text{B},2}}{p_{\text{B},1}} = \frac{0.03 \times 16.72}{1.638} = 0.306$$

$$a = x\gamma, \quad \gamma = \frac{a}{x} = \frac{0.306}{0.5} = 0.612$$

第五章 化学平衡

5.1 在某恒定的温度和压力下，取 $n_0 = 1 \text{ mol}$ 的 $A(g)$ 进行如下化学反应



若 $\mu_B^\circ = \mu_A^\circ$ ，试证明，当反应进度 $\xi = 0.5 \text{ mol}$ 时，系统的 Gibbs 函数 G 值为

最小，这时 A, B 间达化学平衡。

解：假设系统为理想气体，则反应系统的 Gibbs 函数为

$$G = n_A m_A + n_B m_B = n_A m_A^\ominus + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} + n_B m_B^\ominus + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

因为 $m_B^\ominus = m_A^\ominus$, $n_B = n_0 - n_A$ ，因此

$$G = (n_A + n_B) m_A^\ominus + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} + (1 - n_A) RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_0} p, \quad p_B = \frac{n_0 - n_A}{n_0} p$$

$$\therefore G = n_0 m_A^\ominus + n_A RT \ln \frac{n_A p}{n_0 p^\ominus} + (1 - n_A) RT \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p}$$

恒温、恒压下 G 只是 n_A 的函数，其极值求解如下

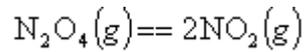
$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n_A} &= RT \ln \frac{n_A p}{n_0 p^\ominus} + RT - RT \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p} - RT \\ &= RT \left[\ln \frac{n_A p}{n_0 p^\ominus} - \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p} \right] = 0 \end{aligned}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解得

$$n_A = n_0/2, \xi = \Delta n_A / \nu_B = \left\{ \left(n_0/2 \right) - n_0 \right\} / -1 = 0.5n_0 = 0.5 \text{ mol}$$

5.2 已知四氧化二氮的分解反应



在 298.15 K 时， $D_r G_m^\ominus = 4.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试判断在此温度及下列条件下，反

应进行的方向。

- (1) $\text{N}_2\text{O}_4(100 \text{ kPa}), \text{NO}_2(1000 \text{ kPa})$;
- (2) $\text{N}_2\text{O}_4(1000 \text{ kPa}), \text{NO}_2(100 \text{ kPa})$;
- (3) $\text{N}_2\text{O}_4(300 \text{ kPa}), \text{NO}_2(200 \text{ kPa})$;

解：由 J_p 进行判断

$$K = \exp \left\{ - \frac{D_r G_m^\ominus}{RT} \right\} = \exp \left\{ - \frac{4.75 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 298.15} \right\} = 0.1472$$

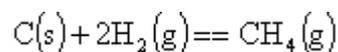
$$J_p = \frac{\{p(\text{NO}_2)/p\}^2}{\{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p\}}$$

$$(1) J_p = \frac{1}{100} \frac{1000^2}{100} = 10^2, \quad J_p > K, \text{ right to left}$$

$$(2) J_p = \frac{1}{100} \frac{100^2}{1000} = 0.1, \quad J_p < K, \text{ left to right}$$

$$(3) J_p = \frac{1}{100} \frac{200^2}{300} = 1.333, \quad J_p > K, \text{ right to left}$$

5.3 1000 K 时，反应



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

的 $D_r G_m = 19.397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现有与碳反应的气体混合物，其组成为体积分数

$$\varphi(\text{CH}_4) = 0.10, \quad \varphi(\text{H}_2) = 0.80, \quad \varphi(\text{N}_2) = 0.10。 \text{试问：}$$

(1) $T = 1000 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$ 时, $D_r G_m$ 等于多少, 甲烷能否形成?

(2) 在 1000 K 下, 压力需增加到若干, 上述合成甲烷的反应才可能进行。

解：设反应体系中气相为理想气体，则

$$\begin{aligned} D_r G &= D_r G_m^\ominus + RT \ln \left[p \frac{p(\text{CH}_4)_p^{\nu}}{p^2(\text{H}_2)_p^{\nu}} \right] \\ &= D_r G_m^\ominus + RT \ln \left[\frac{p}{p} \frac{p^{\nu}(\text{CH}_4)_p^{\nu}}{p^{\nu}(\text{H}_2)_p^{\nu}} \right] \\ &= 19.397 \times 10^3 + 8.314 \times 1000 \ln \left[\frac{100 \times 0.1}{0.8^2} \right] \\ &= 42.251 \times 10^3 - 8314 \ln(p/\text{kPa}) \end{aligned}$$

因此，

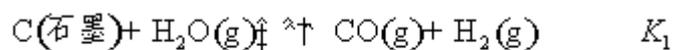
$$(1) \Delta_r G = 42.251 \times 10^3 - 8314 \ln(100) = 3.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0, \text{不能生成}$$

$$(2) D_r G = 42.251 \times 10^3 - 8314 \ln(p/\text{kPa}) = 0$$

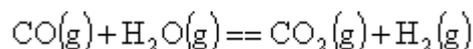
$$p = \exp \left[\frac{42.251 \times 10^3}{8314} \right] \text{kPa} = 161.1 \text{ kPa}$$

5.4 已知同一温度，两反应方程及其标准平衡常数如下：

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



求下列反应的 K 。



解：所给反应 = (2) - (1)，因此

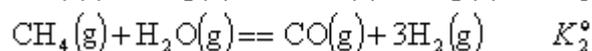
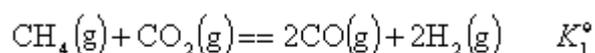
$$D_r G_m^\ominus = D_r G_{m,2}^\ominus - D_r G_{m,1}^\ominus$$

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m^\ominus}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,2}^\ominus - D_r G_{m,1}^\ominus}{RT}\right\}$$

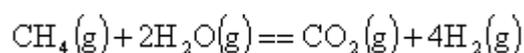
$$= \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,2}^\ominus}{RT}\right\} / \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,1}^\ominus}{RT}\right\}$$

$$K^\ominus = K_2 / K_1$$

5.5 已知同一温度，两反应方程及其标准平衡常数如下：



求下列反应的 K^\ominus 。



解：所给反应 = 2 x (2) - (1)，因此

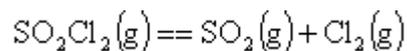
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$D_r G_m^{\text{R}} = 2D_r G_{m,2} - D_r G_{m,1}$$

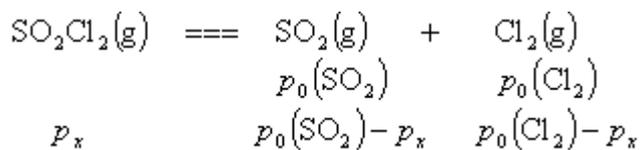
$$\begin{aligned} K &= \exp\left\{-\frac{2D_r G_{m,2}^{\text{R}}}{RT}\right\} / \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,1}^{\text{R}}}{RT}\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{2D_r G_{m,2}^{\text{R}}}{RT}\right\} / \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,1}^{\text{R}}}{RT}\right\} \\ K^{\text{R}} &= (K_2)^2 / K_1 \end{aligned}$$

注：平衡组成的计算关键是物料衡算。

5.6 在一个抽空的恒容容器中引入氯和二氧化硫，若它们之间没有发生反应，则在 375.3 K 时的分压分别为 47.836 kPa 和 44.786 kPa。将容器保持在 375.3 K，经一定时间后，总压力减少至 86.096 kPa，且维持不变。求下列反应的 K 。



解：反应各组分物料衡算如下

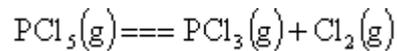


$$\begin{aligned} p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - p_x &= 86.096 \\ p_x &= p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - 86.096 \\ &= 47.836 + 44.786 - 86.096 = 6.526 \text{ kPa} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{p} \frac{\{p_0(\text{SO}_2) - p_x\} \{p_0(\text{Cl}_2) - p_x\}}{p_x} \\ &= \frac{1}{100} \frac{\{47.836 - 6.526\} \{44.786 - 6.526\}}{6.526} = 2.42 \end{aligned}$$

5.8 五氯化磷分解反应



在 200 °C 时的 $K = 0.312$ ，计算：

(1) 200 °C，200 kPa 下 PCl_5 的解离度。

(2) 摩尔比为 1:5 的 PCl_5 与 Cl_2 的混合物，在 200 °C，101.325 kPa 下，求

达到化学平衡时 PCl_5 的解离度。

解：(1) 设 200 °C，200 kPa 下五氯化磷的解离度为 α ，则

$$K = \frac{1}{p} \frac{p(\text{PCl}_3)p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{1}{p} \frac{\{\alpha p\}^2}{\{1-\alpha\}p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$
$$1 + \frac{K}{p} \alpha^2 = \frac{K}{p} \alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{K / \{p/p + K\}}$$
$$\alpha = \sqrt{0.312 / \{200/100 + 0.312\}} = 36.7\%$$

(2) 设混合物的物质量为 n ，五氯化磷的解离度为 α ，则平衡时

$$\frac{n}{6}(1-\alpha) + \frac{n}{6}\alpha + \frac{5n}{6} + \frac{n}{6}\alpha = n \left(1 + \frac{1}{6}\alpha \right)$$
$$p(\text{PCl}_5) = \frac{(1-\alpha)}{(6+\alpha)}p; \quad p(\text{PCl}_3) = \frac{\alpha}{(6+\alpha)}p; \quad p(\text{Cl}_2) = \frac{5+\alpha}{(6+\alpha)}p$$

因此，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K = \frac{1}{p^{\Delta n}} \frac{p(\text{PCl}_3)p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{p}{p} \frac{a(5+a)}{(6+a)(1-a)}$$

整理得到，

$$1 + \frac{p^{\Delta n} K}{p} \frac{\Delta n}{\Delta n} a^2 + 5 \left[1 + \frac{p^{\Delta n} K}{p} \frac{\Delta n}{\Delta n} a \right] - \frac{6p^{\Delta n} K}{p} = 0$$

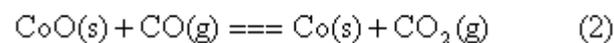
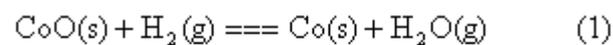
将各数据代入，则

$$1.3079a^2 + 6.5396a - 1.8475 = 0$$

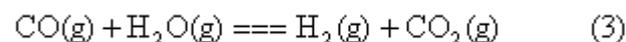
$$a = 0.268 = 26.8\%$$

5.9 在 994 K，使纯氢气慢慢地通过过量的 $\text{CoO}(\text{s})$ ，则氧化物部分地被还原为 $\text{Co}(\text{s})$ 。出来的平衡气体中氢的体积分数 $\varphi(\text{H}_2) = 2.50\%$ 。在同一温度，若用 CO 还原 $\text{CoO}(\text{s})$ ，平衡后气体中一氧化碳的体积分数 $\varphi(\text{CO}) = 1.92\%$ 。求等物质的量的一氧化碳和水蒸气的混合物在 994 K 下，通过适当催化剂进行反应，其平衡转化率为多少？

解：两还原反应的化学计量式分别为



一氧化碳与水蒸气的反应



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

显然，(3) = (2) - (1)，因此 $K_3^\circ = K_2^\circ / K_1^\circ$

$$K_1^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{0.975}{0.025} = 39, \quad K_2^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO})} = \frac{0.9808}{0.0192} = 51.083$$
$$\therefore K_3^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{51.083}{39} = 1.3098$$

设一氧化碳和水蒸气的物质的量分别为 n ，平衡转化率为 α ，则

$$n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$$
$$K_3^\circ = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{CO}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{CO})} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

因此，

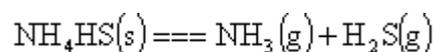
$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1.3098 \Rightarrow \frac{\alpha}{1-\alpha} = 1.1445$$
$$\alpha = \frac{1.1445}{1+1.1445} = 0.534 = 53.4\%$$

5.10 在真空的容器中加入固态的 NH_4HS ，于 25°C 下分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，平衡时容器内的压力为 66.66 kPa。

(1) 当加入 NH_4HS 时容器内已有 39.99 kPa 的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，求平衡时容器中的压力。

(2) 容器内原有 6.666 kPa 的 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，问需加多大压力的 H_2S ，才能形成 NH_4HS

解：反应的化学计量式如下



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

由题给条件，25 °C 下

$$K = \frac{1}{(p^\ominus)^2} p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{66.66^2}{4 \times 100^2} = 0.1111$$

$$(1) (p^\ominus)^2 K = p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S}) = p(\text{H}_2\text{S}) \{39.99 + p(\text{H}_2\text{S})\}$$

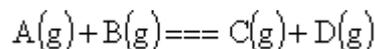
$$\{p(\text{H}_2\text{S})\}^2 + 39.99p(\text{H}_2\text{S}) - 1111 = 0$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = 18.874 \text{ kPa}; p = 39.99 + 2p(\text{H}_2\text{S}) = 77.7 \text{ kPa}$$

$$(2) J_p = \frac{(p)^\nu}{p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S})} > \frac{1}{K}$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) > \frac{(p^\ominus)^2 K}{p(\text{NH}_3)} = \frac{1111}{6.666} = 166.7 \text{ kPa}$$

5.11 现有理想气体反应



开始时，A 与 B 均为 1 mol，25 °C 下，反应达到平衡时，A 与 B 的物质的量各为 (1/3) mol。

(1) 求此反应的 K 。

(2) 开始时，A 为 1mol，B 为 2mol。

(3) 开始时，A 为 1mol，B 为 1mol，C 为 0.5 mol。

(4) 开始时，C 为 1mol，D 为 1mol。

分别求反应达平衡时 C 的物质的量。

解：(1)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K^\circ = \frac{p_C p_D}{p_A p_B} = \left\{ \frac{p}{p^\circ \sum n} \right\}^{\sum \nu_B} \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(2/3)(2/3)}{(1/3)(1/3)} = 4$$

(2)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{n_C^2}{(1-n_C)(2-n_C)} = 4$$

$$3n_C^2 - 12n_C + 8 = 0 \Rightarrow n_C = 0.845 \text{ mol}$$

(3)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(0.5+n_D)n_D}{(1-n_D)(1-n_D)} = 4$$

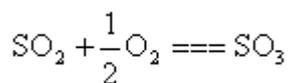
$$3n_D^2 - 8.5n_D + 4 = 0 \Rightarrow n_D = 0.596 \text{ mol}, n_C = 1.096 \text{ mol}$$

(4)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(1-n_A)(2-n_A)}{n_A^2} = 4$$

$$3n_A^2 + 3n_A - 2 = 0 \Rightarrow n_A = 0.457 \text{ mol}, n_C = 0.543 \text{ mol}$$

5.12 将 1 mol 的 SO_2 与 1 mol O_2 的混合气体，在 101.325 kPa 及 903 K 下通过盛有铂丝的玻璃管，控制气流速度，使反应达到平衡，把产生的气体急剧冷却，并用 KOH 吸收 SO_2 及 SO_3 。最后量得余下的氧气在 101.325 kPa，273.15 K 下体积为 13.78 dm³，试计算下列反应在 903 K 时的 $\Delta_r G_m^\circ$ 及 K° 。



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：平衡时反应掉的 O_2 为

$$n(O_2) = 1 - \frac{pV}{RT} = 1 - \frac{101.325 \times 13.78}{8.314 \times 273.15} = 0.3852 \text{ mol}$$

因此，平衡时各组分的物质的量为

$$n_e(SO_2) = 1 - 2n(O_2) = 1 - 2 \times 0.3852 = 0.2297 \text{ mol}$$

$$n_e(SO_3) = 2n(O_2) = 2 \times 0.3852 = 0.7704 \text{ mol}$$

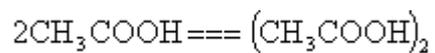
$$n_e(O_2) = 1 - n(O_2) = 1 - 0.3852 = 0.6148 \text{ mol}$$

$$K^\circ = \left\{ \frac{p}{p^\circ \sum n} \right\}^{\sum \nu_B} \frac{n_e(SO_3)}{n_e(SO_2) \sqrt{n_e(O_2)}}$$
$$= \left\{ \frac{101.325}{100 \times 1.6149} \right\}^{-1/2} \frac{0.7704}{0.2297 \times \sqrt{0.6148}} = 5.40$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.314 \times 903 \times \ln 5.40 = -12.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5.13 383.3 K, 60.483 kPa 时，从测定醋酸蒸气的密度所得到的平均摩尔质量是醋酸单体分子摩尔质量的 1.520 倍。假定气体分子中只含有单分子及双分子。

求下列反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 。



解：醋酸单体分子摩尔质量为 $M_1 = 60.0526 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设单分子及双分子的

物质的量分别为 n_1, n_2 ，则

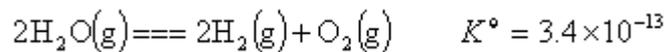
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = M_1 \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{\bar{M} - M_1}{2M_1 - \bar{M}} = 1.0833$$

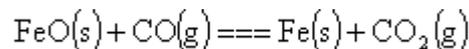
$$K^\circ = \left\{ \frac{p}{p^\circ (n_1 + n_2)} \right\}^{-1} \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{p^\circ}{p} \frac{n_2 (n_1 + n_2)}{n_1^2}$$
$$= \frac{100}{60.483} \frac{1.0833 \times (1 + 1.0833)}{1} = 3.7314$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.314 \times 383.3 \times \ln 3.7314 = -4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

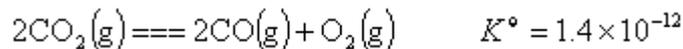
5.14 (1) 在 1120 °C 下用 H_2 还原 $\text{FeO}(\text{s})$ ，平衡时混合气体中 H_2 的摩尔分数为 0.54。求 $\text{FeO}(\text{s})$ 的分解压。已知同温度下



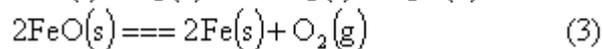
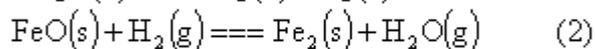
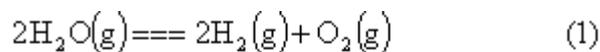
(2) 在炼铁炉中，氧化铁按如下反应还原：



求 1120 °C 下，还原 1 mol FeO 需要 CO 若干摩尔？已知同温度下



解：(1) 各反应计量式如下



显然，(3) = (1) + (2)

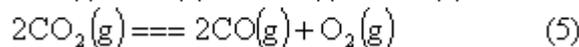
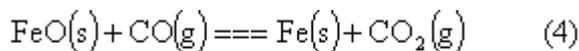
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K_3^\circ = \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} = K_1^\circ \{K_2^\circ\}^2$$

$$K_2^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{0.46p}{0.54p} = 0.8519$$

$$\begin{aligned} \therefore p(\text{O}_2) &= K_1^\circ \{K_2^\circ\}^2 p^\circ = 3.4 \times 10^{-13} \times 0.8519^2 \times 100 \\ &= 2.468 \times 10^{-11} \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 氧化铁还原反应



显然, $(4) = \{(3) - (5)\} / 2$

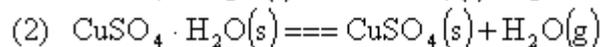
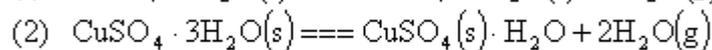
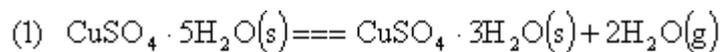
$$K_4^\circ = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} \Rightarrow n(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}_2)}{K^\circ} = \frac{1}{K^\circ}$$

$$K_4^\circ = \sqrt{\frac{K_3^\circ}{K_5^\circ}} = \sqrt{\frac{K_1^\circ}{K_5^\circ}} K_2^\circ = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-13}}{1.4 \times 10^{-12}}} \times 0.8519 = 0.4198$$

$$n(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}_2)}{K^\circ} = \frac{1}{0.4198} = 2.38 \text{ mol}$$

因此所需 $\text{CO}(g)$ 的物质的量为 $1 + 2.38 = 3.38 \text{ mol}$ 。

5.15 求下列反应在 298.15 K 下平衡的蒸气压。



已知 298.15 K 下各物质的标准摩尔生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\circ$ 如下。

物质	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4(s)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$\frac{\Delta_f G_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-1879.6	-1399.8	-917.0	-661.8	-228.6

解：

$$K_1^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}^2}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_1^\circ}$$

$$K_1^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 228.6 + 1399.8 - 1879.6}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 1.0976 \times 10^{-4}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_1^\circ} = 100 \times \sqrt{1.0976 \times 10^{-4}} = 1.05 \text{ kPa}$$

$$K_2^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}^2}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_2^\circ}$$

$$K_2^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 228.6 + 917.0 - 1399.8}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 3.1938 \times 10^{-5}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_2^\circ} = 100 \times \sqrt{3.1938 \times 10^{-5}} = 0.57 \text{ kPa}$$

$$K_3^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_3^\circ$$

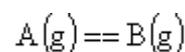
$$K_3^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{228.6 + 661.8 - 917.0}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 2.1859 \times 10^{-5}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_3^\circ = 100 \times 2.1859 \times 10^{-5} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ kPa}$$

第五章 化学平衡

5.1 在某恒定的温度和压力下，取 $n_0 = 1 \text{ mol}$ 的 $\text{A}(g)$ 进行如下化学反应



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

若 $\mu_B^\circ = \mu_A^\circ$ ，试证明，当反应进度 $\xi = 0.5 \text{ mol}$ 时，系统的 Gibbs 函数 G 值为

最小，这时 A、B 间达化学平衡。

解：假设系统为理想气体，则反应系统的 Gibbs 函数为

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \mu_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} + n_B \mu_B^\circ + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

因为 $\mu_B^\circ = \mu_A^\circ$ ， $n_B = n_0 - n_A$ ，因此

$$G = (n_A + n_B) \mu_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} + (n_0 - n_A) RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_0} p, \quad p_B = \frac{n_0 - n_A}{n_0} p$$

$$G = n_0 \mu_A^\circ + n_A RT \ln \frac{n_A p}{n_0 p^\circ} + (n_0 - n_A) RT \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p}$$

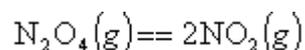
恒温、恒压下 G 只是 n_A 的函数，其极值求解如下

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n_A} &= RT \ln \frac{n_A p}{n_0 p^\circ} + RT - RT \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p} - RT \\ &= RT \left[\ln \frac{n_A p}{n_0 p^\circ} - \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p} \right] = 0 \end{aligned}$$

解得

$$n_A = n_0 / 2, \quad \xi = \Delta n_A / \nu_B = \left((n_0 / 2) - n_0 \right) / -1 = 0.5 n_0 = 0.5 \text{ mol}$$

5.2 已知四氧化二氮的分解反应



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

在 298.15 K 时， $D_r G_m^\ominus = 4.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试判断在此温度及下列条件下，反

应进行的方向。

(1) $\text{N}_2\text{O}_4(100 \text{ kPa})$, $\text{NO}_2(1000 \text{ kPa})$;

(2) $\text{N}_2\text{O}_4(1000 \text{ kPa})$, $\text{NO}_2(100 \text{ kPa})$;

(3) $\text{N}_2\text{O}_4(300 \text{ kPa})$, $\text{NO}_2(200 \text{ kPa})$;

解：由 J_p 进行判断

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m^\ominus}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{4.75 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right\} = 0.1472$$

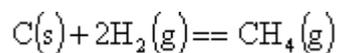
$$J_p = \frac{\{p(\text{NO}_2)/p\}^2}{\{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p\}}$$

$$(1) J_p = \frac{1}{100} \frac{1000^2}{100} = 10^2, \quad J_p > K, \text{ right to left}$$

$$(2) J_p = \frac{1}{100} \frac{100^2}{1000} = 0.1, \quad J_p < K, \text{ left to right}$$

$$(3) J_p = \frac{1}{100} \frac{200^2}{300} = 1.333, \quad J_p > K, \text{ right to left}$$

5.3 1000 K 时，反应



的 $D_r G_m^\ominus = 19.397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现有与碳反应的气体混合物，其组成为体积分数

$$\varphi(\text{CH}_4) = 0.10, \quad \varphi(\text{H}_2) = 0.80, \quad \varphi(\text{N}_2) = 0.10。试问：$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(1) $T = 1000 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$ 时, $D_r G_m$ 等于多少, 甲烷能否形成?

(2) 在 1000 K 下, 压力需增加到若干, 上述合成甲烷的反应才可能进行。

解: 设反应体系中气相为理想气体, 则

$$\begin{aligned} D_r G &= D_r G_m^\ominus + RT \ln \left[p \frac{p(\text{CH}_4)_p^i}{p^2(\text{H}_2)_p^j} \right] \\ &= D_r G_m^\ominus + RT \ln \left[\frac{p}{p} \frac{j(\text{CH}_4)_p^i}{j^2(\text{H}_2)_p^j} \right] \\ &= 19.397' \cdot 10^3 + 8.314' \cdot 1000 \ln \left[\frac{100}{p} \frac{0.1}{0.8^2} \right] \\ &= 42.251' \cdot 10^3 - 8314 \ln(p/\text{kPa}) \end{aligned}$$

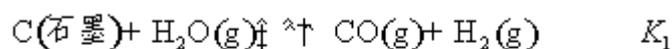
因此,

$$(1) \Delta_r G = 42.251 \times 10^3 - 8314 \ln(100) = 3.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0, \text{不能生成}$$

$$(2) D_r G = 42.251' \cdot 10^3 - 8314 \ln(p/\text{kPa}) = 0$$

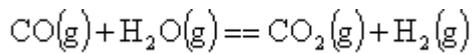
$$p = \exp \left[\frac{42.251' \cdot 10^3}{8314} \right] \text{kPa} = 161.1 \text{ kPa}$$

5.4 已知同一温度, 两反应方程及其标准平衡常数如下:



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

求下列反应的 K 。

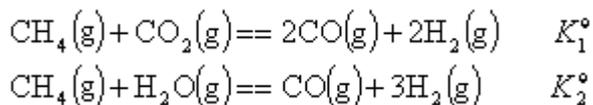


解：所给反应 = (2) - (1)，因此

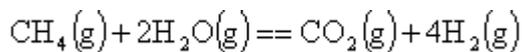
$$D_r G_m^\ominus = D_r G_{m,2}^\ominus - D_r G_{m,1}^\ominus$$

$$\begin{aligned} K &= \exp\left\{-\frac{D_r G_m^\ominus}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,2}^\ominus - D_r G_{m,1}^\ominus}{RT}\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,2}^\ominus}{RT}\right\} / \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,1}^\ominus}{RT}\right\} \\ K^\ominus &= K_2 / K_1 \end{aligned}$$

5.5 已知同一温度，两反应方程及其标准平衡常数如下：



求下列反应的 K^\ominus 。



解：所给反应 = 2 x (2) - (1)，因此

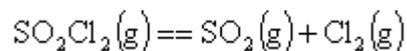
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$D_r G_m^{\text{R}} = 2D_r G_{m,2} - D_r G_{m,1}$$

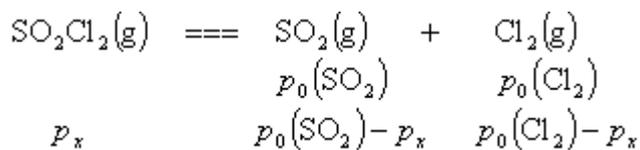
$$\begin{aligned} K &= \exp\left\{-\frac{2D_r G_{m,2}^{\text{R}}}{RT}\right\} / \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,1}^{\text{R}}}{RT}\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{2D_r G_{m,2}^{\text{R}}}{RT}\right\} / \exp\left\{-\frac{D_r G_{m,1}^{\text{R}}}{RT}\right\} \\ K^{\text{R}} &= (K_2)^2 / K_1 \end{aligned}$$

注：平衡组成的计算关键是物料衡算。

5.6 在一个抽空的恒容容器中引入氯和二氧化硫，若它们之间没有发生反应，则在 375.3 K 时的分压分别为 47.836 kPa 和 44.786 kPa。将容器保持在 375.3 K，经一定时间后，总压力减少至 86.096 kPa，且维持不变。求下列反应的 K 。



解：反应各组分物料衡算如下

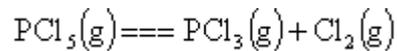


$$\begin{aligned} p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - p_x &= 86.096 \\ p_x &= p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - 86.096 \\ &= 47.836 + 44.786 - 86.096 = 6.526 \text{ kPa} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{p} \frac{\{p_0(\text{SO}_2) - p_x\} \{p_0(\text{Cl}_2) - p_x\}}{p_x} \\ &= \frac{1}{100} \frac{\{47.836 - 6.526\} \{44.786 - 6.526\}}{6.526} = 2.42 \end{aligned}$$

5.8 五氯化磷分解反应



在 200 °C 时的 $K = 0.312$ ，计算：

(1) 200 °C，200 kPa 下 PCl_5 的解离度。

(2) 摩尔比为 1:5 的 PCl_5 与 Cl_2 的混合物，在 200 °C，101.325 kPa 下，求

达到化学平衡时 PCl_5 的解离度。

解：(1) 设 200 °C，200 kPa 下五氯化磷的解离度为 α ，则

$$K = \frac{1}{p} \frac{p(\text{PCl}_3)p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{1}{p} \frac{\{\alpha p\}^2}{\{1-\alpha\}p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$
$$1 + \frac{K}{p} \alpha^2 = \frac{K}{p} \alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{K / \{p/p + K\}}$$
$$\alpha = \sqrt{0.312 / \{200/100 + 0.312\}} = 36.7\%$$

(2) 设混合物的物质量为 n ，五氯化磷的解离度为 α ，则平衡时

$$\frac{n}{6}(1-\alpha) + \frac{n}{6}\alpha + \frac{5n}{6} + \frac{n}{6}\alpha = n \left(1 + \frac{1}{6}\alpha \right)$$
$$p(\text{PCl}_5) = \frac{(1-\alpha)}{(6+\alpha)}p; \quad p(\text{PCl}_3) = \frac{\alpha}{(6+\alpha)}p; \quad p(\text{Cl}_2) = \frac{5+\alpha}{(6+\alpha)}p$$

因此，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K = \frac{1}{p^{\Delta n}} \frac{p(\text{PCl}_3)p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{p}{p} \frac{a(5+a)}{(6+a)(1-a)}$$

整理得到，

$$1 + \frac{p^{\Delta n} K}{p} \alpha^2 + 5 \left[1 + \frac{p^{\Delta n} K}{p} \alpha \right] - \frac{6p^{\Delta n} K}{p} = 0$$

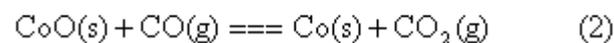
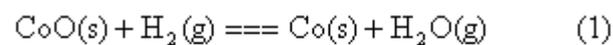
将各数据代入，则

$$1.3079\alpha^2 + 6.5396\alpha - 1.8475 = 0$$

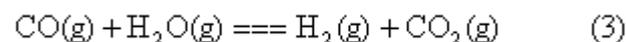
$$\alpha = 0.268 = 26.8\%$$

5.9 在 994 K，使纯氢气慢慢地通过过量的 $\text{CoO}(\text{s})$ ，则氧化物部分地被还原为 $\text{Co}(\text{s})$ 。出来的平衡气体中氢的体积分数 $\varphi(\text{H}_2) = 2.50\%$ 。在同一温度，若用 CO 还原 $\text{CoO}(\text{s})$ ，平衡后气体中一氧化碳的体积分数 $\varphi(\text{CO}) = 1.92\%$ 。求等物质的量的一氧化碳和水蒸气的混合物在 994 K 下，通过适当催化剂进行反应，其平衡转化率为多少？

解：两还原反应的化学计量式分别为



一氧化碳与水蒸气的反应



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

显然，(3) = (2) - (1)，因此 $K_3^\circ = K_2^\circ / K_1^\circ$

$$K_1^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{0.975}{0.025} = 39, \quad K_2^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO})} = \frac{0.9808}{0.0192} = 51.083$$

$$\therefore K_3^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{51.083}{39} = 1.3098$$

设一氧化碳和水蒸气的物质的量分别为 n ，平衡转化率为 α ，则

$$n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$$

$$K_3^\circ = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{CO}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{CO})} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

因此，

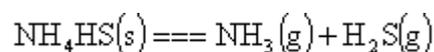
$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1.3098 \Rightarrow \frac{\alpha}{1-\alpha} = 1.1445$$
$$\alpha = \frac{1.1445}{1+1.1445} = 0.534 = 53.4\%$$

5.10 在真空的容器中加入固态的 NH_4HS ，于 25°C 下分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，平衡时容器内的压力为 66.66 kPa。

(1) 当加入 NH_4HS 时容器内已有 39.99 kPa 的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，求平衡时容器中的压力。

(2) 容器内原有 6.666 kPa 的 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，问需加多大压力的 H_2S ，才能形成 NH_4HS

解：反应的化学计量式如下



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

由题给条件，25 °C 下

$$K = \frac{1}{(p)^2} p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{66.66^2}{4 \times 100^2} = 0.1111$$

$$(1) (p^\ominus)^2 K = p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S}) = p(\text{H}_2\text{S}) \{39.99 + p(\text{H}_2\text{S})\}$$

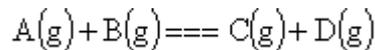
$$\{p(\text{H}_2\text{S})\}^2 + 39.99p(\text{H}_2\text{S}) - 1111 = 0$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = 18.874 \text{ kPa}; p = 39.99 + 2p(\text{H}_2\text{S}) = 77.7 \text{ kPa}$$

$$(2) J_p = \frac{(p)^2}{p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S})} > \frac{1}{K}$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) > \frac{(p^\ominus)^2 K}{p(\text{NH}_3)} = \frac{1111}{6.666} = 166.7 \text{ kPa}$$

5.11 现有理想气体反应



开始时，A 与 B 均为 1 mol，25 °C 下，反应达到平衡时，A 与 B 的物质的量各为 (1/3) mol。

(1) 求此反应的 K 。

(2) 开始时，A 为 1mol，B 为 2mol。

(3) 开始时，A 为 1mol，B 为 1mol，C 为 0.5 mol。

(4) 开始时，C 为 1mol，D 为 1mol。

分别求反应达平衡时 C 的物质的量。

解：(1)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$K^\circ = \frac{p_C p_D}{p_A p_B} = \left\{ \frac{p}{p^\circ \sum n} \right\}^{\sum \nu_B} \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(2/3)(2/3)}{(1/3)(1/3)} = 4$$

(2)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{n_C^2}{(1-n_C)(2-n_C)} = 4$$

$$3n_C^2 - 12n_C + 8 = 0 \Rightarrow n_C = 0.845 \text{ mol}$$

(3)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(0.5+n_D)n_D}{(1-n_D)(1-n_D)} = 4$$

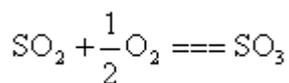
$$3n_D^2 - 8.5n_D + 4 = 0 \Rightarrow n_D = 0.596 \text{ mol}, n_C = 1.096 \text{ mol}$$

(4)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(1-n_A)(2-n_A)}{n_A^2} = 4$$

$$3n_A^2 + 3n_A - 2 = 0 \Rightarrow n_A = 0.457 \text{ mol}, n_C = 0.543 \text{ mol}$$

5.12 将 1 mol 的 SO_2 与 1 mol O_2 的混合气体，在 101.325 kPa 及 903 K 下通过盛有铂丝的玻璃管，控制气流速度，使反应达到平衡，把产生的气体急剧冷却，并用 KOH 吸收 SO_2 及 SO_3 。最后量得余下的氧气在 101.325 kPa，273.15 K 下体积为 13.78 dm³，试计算下列反应在 903 K 时的 $\Delta_r G_m^\circ$ 及 K° 。



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：平衡时反应掉的 O_2 为

$$n(O_2) = 1 - \frac{pV}{RT} = 1 - \frac{101.325 \times 13.78}{8.314 \times 273.15} = 0.3852 \text{ mol}$$

因此，平衡时各组分的物质的量为

$$n_e(SO_2) = 1 - 2n(O_2) = 1 - 2 \times 0.3852 = 0.2297 \text{ mol}$$

$$n_e(SO_3) = 2n(O_2) = 2 \times 0.3852 = 0.7704 \text{ mol}$$

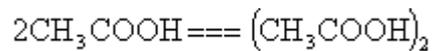
$$n_e(O_2) = 1 - n(O_2) = 1 - 0.3852 = 0.6148 \text{ mol}$$

$$K^\circ = \left\{ \frac{p}{p^\circ \sum n} \right\}^{\sum \nu_B} \frac{n_e(SO_3)}{n_e(SO_2) \sqrt{n_e(O_2)}}$$
$$= \left\{ \frac{101.325}{100 \times 1.6149} \right\}^{-1/2} \frac{0.7704}{0.2297 \times \sqrt{0.6148}} = 5.40$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.314 \times 903 \times \ln 5.40 = -12.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5.13 383.3 K, 60.483 kPa 时，从测定醋酸蒸气的密度所得到的平均摩尔质量是醋酸单体分子摩尔质量的 1.520 倍。假定气体分子中只含有单分子及双分子。

求下列反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 。



解：醋酸单体分子摩尔质量为 $M_1 = 60.0526 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设单分子及双分子的

物质的量分别为 n_1, n_2 ，则

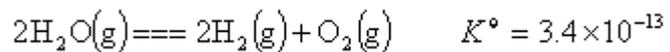
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = M_1 \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{\bar{M} - M_1}{2M_1 - \bar{M}} = 1.0833$$

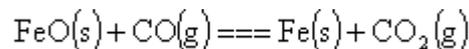
$$K^\circ = \left\{ \frac{p}{p^\circ (n_1 + n_2)} \right\}^{-1} \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{p^\circ}{p} \frac{n_2 (n_1 + n_2)}{n_1^2}$$
$$= \frac{100}{60.483} \frac{1.0833 \times (1 + 1.0833)}{1} = 3.7314$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.314 \times 383.3 \times \ln 3.7314 = -4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

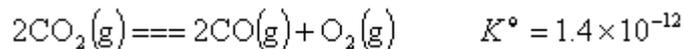
5.14 (1) 在 1120 °C 下用 H_2 还原 $\text{FeO}(\text{s})$ ，平衡时混合气体中 H_2 的摩尔分数为 0.54。求 $\text{FeO}(\text{s})$ 的分解压。已知同温度下



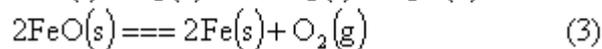
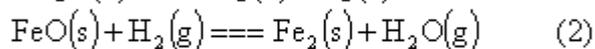
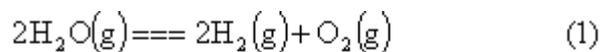
(2) 在炼铁炉中，氧化铁按如下反应还原：



求 1120 °C 下，还原 1 mol FeO 需要 CO 若干摩尔？已知同温度下



解：(1) 各反应计量式如下



显然，(3) = (1) + (2)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

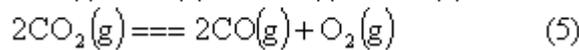
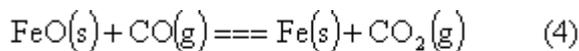
$$K_3^\circ = \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} = K_1^\circ \{K_2^\circ\}^2$$

$$K_2^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{0.46p}{0.54p} = 0.8519$$

$$\therefore p(\text{O}_2) = K_1^\circ \{K_2^\circ\}^2 p^\circ = 3.4 \times 10^{-13} \times 0.8519^2 \times 100$$

$$= 2.468 \times 10^{-11} \text{ kPa}$$

(2) 氧化铁还原反应



显然, $(4) = \{(3) - (5)\} / 2$

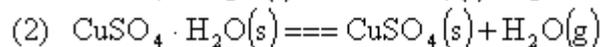
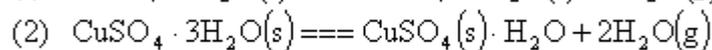
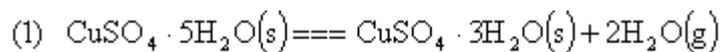
$$K_4^\circ = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} \Rightarrow n(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}_2)}{K^\circ} = \frac{1}{K^\circ}$$

$$K_4^\circ = \sqrt{\frac{K_3^\circ}{K_5^\circ}} = \sqrt{\frac{K_1^\circ}{K_5^\circ}} K_2^\circ = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-13}}{1.4 \times 10^{-12}}} \times 0.8519 = 0.4198$$

$$n(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}_2)}{K^\circ} = \frac{1}{0.4198} = 2.38 \text{ mol}$$

因此所需 $\text{CO}(g)$ 的物质的量为 $1 + 2.38 = 3.38 \text{ mol}$ 。

5.15 求下列反应在 298.15 K 下平衡的蒸气压。



已知 298.15 K 下各物质的标准摩尔生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\circ$ 如下。

物质	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4(s)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$\frac{\Delta_f G_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-1879.6	-1399.8	-917.0	-661.8	-228.6

解：

$$K_1^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}^2}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_1^\circ}$$

$$K_1^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 228.6 + 1399.8 - 1879.6}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 1.0976 \times 10^{-4}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_1^\circ} = 100 \times \sqrt{1.0976 \times 10^{-4}} = 1.05 \text{ kPa}$$

$$K_2^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}^2}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_2^\circ}$$

$$K_2^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 228.6 + 917.0 - 1399.8}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 3.1938 \times 10^{-5}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_2^\circ} = 100 \times \sqrt{3.1938 \times 10^{-5}} = 0.57 \text{ kPa}$$

$$K_3^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_3^\circ$$

$$K_3^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{228.6 + 661.8 - 917.0}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 2.1859 \times 10^{-5}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_3^\circ = 100 \times 2.1859 \times 10^{-5} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ kPa}$$

第六章 相平衡

6.1 指出下列平衡系统中的组分数 C ，相数 P 及自由度 F 。

- (1) $\text{I}_2(s)$ 与其蒸气成平衡；
- (2) $\text{CaCO}_3(s)$ 与其分解产物 $\text{CaO}(s)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 成平衡；

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(3) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 放入一抽空的容器中，并与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 成平衡；

(4) 取任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 与 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 成平衡。

(5) I_2 作为溶质在两不互溶液体 H_2O 和 CCl_4 中达到分配平衡（凝聚系统）。

解： (1) $C = 1, P = 2, F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$

(2) $C = 3 - 1 = 2, P = 3, F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$

(3) $C = 3 - 1 - 1 = 1, P = 2, F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$

(4) $C = 3 - 1 = 2, P = 2, F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2.$

(5) $C = 3, P = 2, F = C - P + 1 = 3 - 2 + 1 = 2.$

6.2 已知液体甲苯 (A) 和液体苯 (B) 在 90°C 时的饱和蒸气压分别为 $P_A^* = 54.22\text{kPa}$ 和 $P_B^* = 136.12\text{kPa}$ 。两者可形成理想液态混合物。今有系统组成为 $x_{B,0} = 0.3$ 的甲苯-苯混合物 5 mol ，在 90°C 下成气-液两相平衡，若气相组成为 $y_B = 0.4556$ 求：

(1) 平衡时液相组成 x_B 及系统的压力 p 。

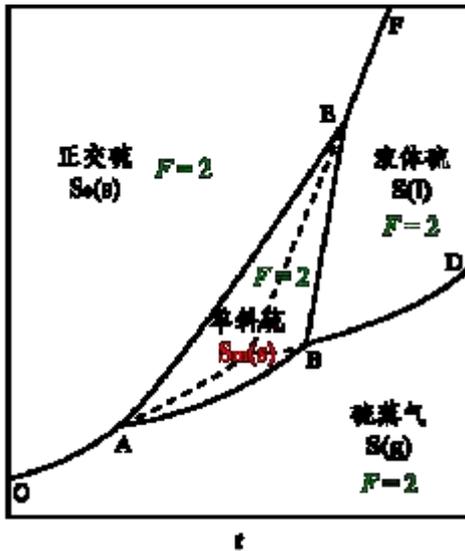
(2) 平衡时气、液两相的物质的量 $n(g), n(l)$

解： (1) 对于理想液态混合物，每个组分服从 Raoult 定律，因此

$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{x_A p_A^* + x_B p_B^*} = \frac{x_B p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B}$$

$$x_B = \frac{y_B p_A^*}{p_B^* - (p_B^* - p_A^*) x_B} = \frac{0.4556 \cdot 54.22}{136.12 - (136.12 - 54.22) \cdot 0.4556} = 0.2500$$

$$p = x_A p_A^* + x_B p_B^* = 0.75 \cdot 54.22 + 0.25 \cdot 136.12 = 74.70 \text{ kPa}$$



(2) 系统代表点 $x_{B,0} = 0.3$ ，根据杠杆原理

$$n(g)(y_B - x_{B,0}) = n(l)(x_{B,0} - x_B) = (5 - n(g))(x_{B,0} - x_B)$$

$$n(g) = \frac{5(x_{B,0} - x_B)}{(x_{B,0} - x_B) + (y_B - x_{B,0})} = \frac{5(0.3 - 0.25)}{(0.3 - 0.25) + (0.4556 - 0.3)}$$

$$= 1.216 \text{ mol}$$

$$n(l) = 5 - n(g) = 5 - 1.216 = 3.784 \text{ mol}$$

6.3 单组分系统的相图示意如右图。

试用相律分析途中各点、线、面的相

平衡关系及自由度。

解：单相区已标于图上。

二相线 ($F = 1$) :

OA: S(正交) f S(g)

AB: S(单斜) f S(g)

BD: S(l) f S(g)

AE: S(正交) S(单斜)

BE: S(单斜) S(l); EF: S(正交) S(l)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

三相点 ($F = 0$) :

A: S(正交) \square S(单斜) \square S(g); B: S(单斜) \square S(l) \square S(g)

E: S(正交) \square S(单斜) \square S(l)

图中虚线表示介稳态。

6.4 已知甲苯、苯在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下纯液体的饱和蒸气压分别为 54.22 kPa 和 136.12 kPa 。两者可形成理想液态混合物。取 200.0 g 甲苯和 200.0 g 苯置于带活塞的导热容器中，始态为一定压力下 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的液态混合物。在恒温 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下逐渐降低压力，问

- (1) 压力降到多少时，开始产生气相，此气相的组成如何？
- (2) 压力降到多少时，液相开始消失，最后一滴液相的组成如何？
- (3) 压力为 92.00 kPa 时，系统内气-液两相平衡，两相的组成如何？两相的物质的量各位多少？

解：原始溶液的组成为

$$\begin{aligned}x(\text{苯}) &= \frac{m(\text{苯})/M(\text{苯})}{m(\text{苯})/M(\text{苯}) + m(\text{甲苯})/M(\text{甲苯})} \\ &= \frac{M(\text{甲苯})}{M(\text{苯}) + M(\text{甲苯})} = \frac{92.141}{78.114 + 92.141} = 0.5412 \\ x(\text{甲苯}) &= 1 - x(\text{苯}) = 0.4588\end{aligned}$$

- (1) 刚开始出现气相时，可认为液相的组成不变，因此