

3. 已知 457 K、总压力为 101.325 kPa 时, NO₂ 有 5% 分解, 求反应 2NO₂(g) ⇌ 2NO(g) + O₂(g) 的 K_p。

解: 2NO₂(g) ⇌ 2NO(g) + O₂(g)

$$p \times 95\% \quad p \times 5\% \quad p \times 2.5\%$$

$$p \times 95\% + p \times 5\% + p \times 2.5\% = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad p = 98854 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{p \times 2.5\% \times (p \times 5\%)^2}{(p \times 95\%)^2} = 6.85 \text{ Pa}$$

6. 反应 C(s) + 2H₂(g) → CH₄(g) 的 Δ_rG_m^θ(1000 K) = 19.288 kJ·mol⁻¹。若参加反应的各气体物质的摩尔分数分别为: 10% CH₄、80% H₂ 及 10% N₂, 试问在 1000 K 及 101.325 kPa 下能否有甲烷生成?

$$\text{解: } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^\theta}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\theta}\right)^2}$$

$$= \left(19288 + 8.314 \times 1000 \times \ln \frac{0.1}{0.8^2}\right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 3854 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

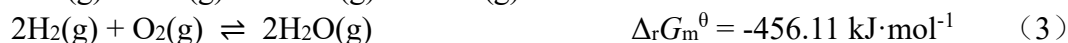
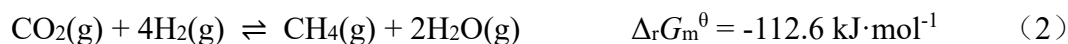
Δ_rG_m > 0, 所以没有甲烷生成。

$$\text{另解: } K_a^\theta = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}} = e^{-\frac{19.288 \times 10^3}{8.314 \times 1000}} = 0.0928$$

$$Q_a = \frac{\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^\theta}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\theta}\right)^2} = \frac{0.1}{0.8^2} = 0.156$$

K_a^θ < Q_a, 因此没有甲烷生成。

7. 试求 298 K 时下列气相反应 CO₂(g) + H₂(g) ⇌ H₂O(g) + CO(g) 的 Δ_rG_m^θ 和平衡常数。已知 298 K 时,



解: (1) = (2) - 1/2 × (3) + 1/2 × (4) - (5)

$$\Delta_r G_m^\theta(1) = \Delta_r G_m^\theta(2) - 1/2 \times \Delta_r G_m^\theta(3) + 1/2 \times \Delta_r G_m^\theta(4) - \Delta_r G_m^\theta(5) = 30.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\theta = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\theta(1)}{RT}} = 4.50 \times 10^{-6}$$

11. 三磷酸腺苷 (ATP) 在 310 K 及 pH = 7 时的水解平衡常数是 1.3×10^5 。如果 $\Delta_r H_m^\ominus = -20.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试计算 298 K 和 273 K 时的水解平衡常数。

解：根据 $\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln K_2(298 \text{ K}) - \ln(1.3 \times 10^5) = \frac{-20080}{8.314} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{298} \right)$$

$$K_2(298 \text{ K}) = 1.78 \times 10^5, \text{ 同理可得 } K_2(273 \text{ K}) = 3.74 \times 10^5$$

14. 试从下列已知数据 (298 K)，求出 600 K 时，反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 K_p 。

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
$\Delta_f S_m^\ominus(298 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	197.90	188.74	213.64	130.58
$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-110.46	-241.83	-393.50	0

解： $\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (213.64 + 130.58 - 197.90 - 188.74) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -42.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = (-393.50 + 241.83 + 110.46) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -41.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = -28.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$K_p^\ominus(298 \text{ K}) = e^{-\Delta_r G_m^\ominus/RT} = 1.019 \times 10^5$

$$\ln K_p^\ominus(600 \text{ K}) - \ln(1.019 \times 10^5) = \frac{-41.21 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{600} \right)$$

$$K_p(600 \text{ K}) = K_p^\ominus(600 \text{ K}) = 23.56$$

此题中未给出参与反应各物质的 $\Delta C_{p,m}$ 信息，因此计算时未考虑 $\Delta C_{p,m}$ 对 $\Delta_r S_m^\ominus$ ， $\Delta_r H_m^\ominus$ ， $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K_p^\ominus 的影响，按 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度改变处理。

17. 298 K 时 L-天冬氨酸在其 $0.0355 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 饱和水溶液中的活度系数 $\gamma_m = 0.45$ ，已知 L-天冬氨酸 (s) 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -721.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此溶液中 L-天冬氨酸离子的 $\Delta_f G_m^\ominus = -699.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试计算 L-天冬氨酸电离的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解： $\Delta_f G_m^\ominus(\text{L-天冬氨酸, aq}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{L-天冬氨酸}) + RT \ln(c^\ominus/\gamma_c c_s)$
 $= [-721.4 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln 1/(0.45 \times 0.0355)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= -711.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{L-天冬氨酸离子}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{L-天冬氨酸, aq})$
 $= (-699.2 + 711.15) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 11.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$