

第十三章 化学热力学基础

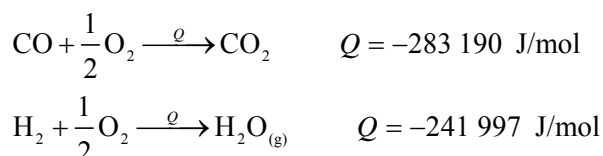
习 题

13-1 已知反应 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$ 在 298 K 的定压热效应为 $-110\,603\text{ J/mol}$ ，求同温度下的定容热效应。

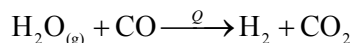
提示和答案： 利用定压热效应与定容热效应与反应前后物质的量变化的关系。

$$Q_V = 111\,841.9\text{ J}。$$

13-2 已知定温（298 K）定压（101 325 Pa）下，

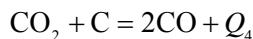


试确定下列反应的热效应

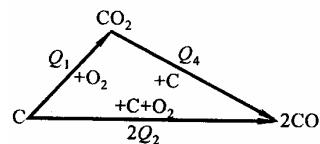


提示和答案： 据赫斯定律 $Q_3 = Q_1 + Q_2 = -41\,193\text{ J/mol}$ 。

13-3 在煤气发生炉的还原反应层中二氧化碳的还原反应为：



据 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + Q_1$ $Q_1 = -393\,791\text{ J/mol}$



题 13-3 附图

参见图 13-8 利用赫斯定律，求反应热效应。

提示和答案： $Q_4 = 172\,589\text{ J/mol}$ 。

13-4 在 298K、1atm 下反应 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ 的定压热效应为 $Q_p = -283\,190\text{ J/mol}$ ，试求在 2 000 K 和 1atm 下，这一反应的定压热效应。

提示和答案： 应用基尔希霍夫定律

$$Q_T = \Delta H^0 + \left[\sum n_k (H_{m,k} - H_{m,k}^0) \right]_{pr} - \left[\sum n_k (H_{m,k} - H_{m,k}^0) \right]_{re}$$

其中 $\Delta H^0 = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{f,\text{CO}}^0 - \frac{1}{2}\Delta H_{f,\text{O}_2}^0$ ，查表得相关数据算得 $Q_T = -277\,908.0\text{ J}$ 。

13-5 利用下述方法计算水蒸气在 3.5MPa，300℃时的焓（相对于 0.1MPa，25℃）。

（1）假定水蒸气为理想气体，其比定压热容为

$$c_{p,0} = 1.79 + 0.107\theta + 0.586\theta^2 - 0.20\theta^3, \text{ 其中 } \theta = \bar{T}/1000$$

(2) 假定水蒸气为理想气体, 利用气体热力性质表;

(3) 利用通用余焓图。

提示和答案: 工质在状态 (p, T) 的焓是标准生成焓和从标准状态到指定状态的焓差之和, 即 $H_m = \Delta H_f^0 + (H_{p,T} - H^0)$, 因此上述各种途径的差异仅在于 $(H_{p,T} - H^0)$ 的不同。查标准生成焓表, 水的 $\Delta H_{f,(g)}^0 = -241\,826 \text{ J/mol}$ 。(1) $H_{p,T} - H^0 = 9\,571 \text{ J/mol}$, $H_m = -232\,255 \text{ J/mol}$; (2) $H_m = \Delta H_f^0 + (H_{p,T} - H^0) = -232\,284 \text{ J/mol}$; (3) 据余焓概念

$$H_m = \Delta H_f^0 + (H_{p,T} - H^0) = \Delta H_f^0 + RT_{cr} \left[\frac{(H_m^* - H_m)_1}{RT_{cr}} - \frac{(H_m^* - H_m)_2}{RT_{cr}} \right] + (H_{m,2}^* - H_{m,1}^*)$$

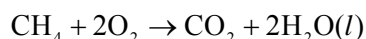
因 0.1 MPa , 25°C 即为标准状态, 所以 $(H_m^* - H_m)_1 = 0$, $H_{m,2}^* - H_{m,1}^*$ 即上述(2)的 $H_{p,T} - H^0$:

$$H_{m,2}^* - H_{m,1}^* = 19\,445.8 \text{ J/mol} - 9\,904.0 \text{ J/mol} = 9\,541.8 \text{ J/mol}$$

利用通用余焓图查得 $(H_m^* - H_m)_2 / RT_{cr} = 0.24$, 所以, $(H_m^* - H_m)_2 = 1\,291.7 \text{ J/mol}$,

$$H_m = \Delta H_f^0 + (H_{m,2}^* - H_{m,1}^*) - \frac{(H_m^* - H_m)_2}{RT_{cr}} = -233\,576 \text{ J/mol}。$$

13-6 甲烷稳态稳流在燃烧室内燃烧, 反应式如下



若反应物和产物均为 0.1 MPa 、 25°C , 确定进入燃烧室的甲烷在燃烧过程中的放热量。

提示和答案: 取燃烧室为控制体积, 反应在标准状态下进行

$$Q_p^0 = \Delta H^0 = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 + 2\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(l)}^0 - (\Delta H_{f,\text{CH}_4}^0 + 2\Delta H_{f,\text{O}_2}^0)$$

氧的标准生成焓为零, 查得有关物质的标准生成焓代入上式, 得 $Q_p^0 = -890\,309 \text{ J/mol}$ 。

13-7 1 mol 气态乙烯和 3 mol 氧的混合物在 25°C 下刚性容器内反应, 试确定产物冷却到 600 K 时系统放热量。

提示和答案: 乙烯和氧的化学反应式为 $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(g)$, 由于容器刚性,

$W = 0$, 据热力学第一定律 $Q = U_{pr} - U_{re}$ 。查得相关参数, 并考虑到反应温度为标准状态的温度 (25°C) 及氧的标准生成焓为零, 故

$$U_{pr} = \left[n(\Delta H_f^0 + \Delta H_m - RT) \right]_{\text{H}_2\text{O}} + \left[n(\Delta H_f^0 + \Delta H_m - RT) \right]_{\text{CO}_2} = -1\,243\,835 \text{ J}$$

$$U_{\text{Re}} = \left[n(\Delta H_f^0 + \Delta H_m - RT) \right]_{\text{C}_2\text{H}_4} + \left[n(\Delta H_f^0 + \Delta H_m - RT) \right]_{\text{O}_2} = 42\,551 \text{ J}$$

$$Q = U_{\text{Re}} + U_{\text{Pr}} = 1\,286\,386 \text{ J}。$$

13-8 计算气态丙烷 500K 时的燃烧焓。燃烧过程中形成的水为气态, 298K 到 500K 间丙烷的平均比定压热容为 2.1 kJ/(kg·K)。

提示和答案: 燃烧方程 $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})} + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{C}} = & n_{\text{CO}_2} \left[\Delta H_f^0 + (H_{\text{m},500} - H_{\text{m}}^0) \right]_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} \left[\Delta H_f^0 + (H_{\text{m},500} - H_{\text{m}}^0) \right]_{\text{H}_2\text{O}} \\ & - n_{\text{C}_3\text{H}_8} \left[\Delta H_f^0 + (H_{\text{m},500} - H_{\text{m}}^0) \right]_{\text{C}_3\text{H}_8} - n_{\text{O}_2} (H_{\text{m},500} - H_{\text{m}}^0)_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

查得 25℃ 时的生成焓及各物质从 298 K 到 500 K 的焓差 $\Delta H_{\text{C}} = -2\,041\,387 \text{ J/mol}$ 。注意, 水为气态。

13-9 试确定初温为 400 K 的甲烷气, 过量空气系数为 2.5, 在 1atm 下定压完全燃烧时的绝热理论燃烧温度。

提示和答案: 过量空气系数为 2.50 时, 甲烷的燃烧反应方程式

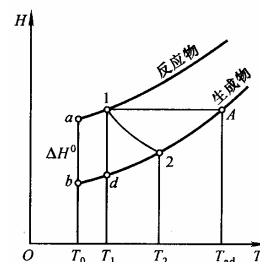


据式 (13-11) $-\Delta H^0 = (H_{\text{ad}} - H_{\text{b}}) - (H_1 - H_{\text{a}})$

查附表, 可得甲烷的燃烧焓及各生成物在 298.15K 和 400K 时的焓,

故 ΔH^0 、 H_{b} 、 $H_1 - H_{\text{a}}$ 均可求得, 进而得

$$H_{\text{ad}} = (H_1 - H_{\text{a}}) + H_{\text{b}} - \Delta H^0 = 1\,095\,366.1 \text{ J}$$



题 13-9 附图

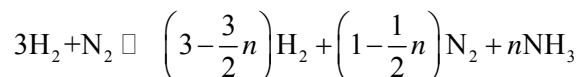
由于 $H_{\text{ad}} = n_{\text{CO}_2} H_{\text{m},\text{CO}_2,T_{\text{ad}}} + n_{\text{H}_2\text{O}} H_{\text{m},\text{H}_2\text{O},T_{\text{ad}}} + n_{\text{O}_2} H_{\text{m},\text{O}_2,T_{\text{ad}}} + n_{\text{N}_2} H_{\text{m},\text{N}_2,T_{\text{ad}}}$, 而 H_{m,CO_2} 等与 T_{ad} 有关, 故需采用试算法, 可解得 $T_{\text{ad}} = 1\,405 \text{ K}$ 。

13-10 用三分氢气和一分氮气组成的混合气生产氨, 在 400℃、10atm 下化学平衡时产生 3.85% 的氨 (体积百分比)。求:

- (1) 反应 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 在 400℃ 时的平衡常数 K_p ;
- (2) 相同温度下要得到 5% 氨时的反应总压力;
- (3) 在 400℃、压力为 50 atm 下达到化学平衡时求氨的体积比 (认为 K_p 不随压力而变)。

提示和答案: 对反应 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, 则每 mol NH_3 中需 $\frac{3}{2}$ mol H_2 和 $\frac{1}{2}$ mol N_2 。

(1) 若设平衡时 NH_3 物质的量为 n , 则 H_2 为 $3 - \frac{3}{2}n$, N_2 为 $1 - \frac{1}{2}n$ 。反应式应为



平衡时总物质的量的数: $N = 3 - \frac{3}{2}n + 1 - \frac{1}{2}n + n = 4 - n$

据题意 NH_3 的体积比为 3.85%, 按理想气体性质即为摩尔分数, 所以

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n}{4 - n} = 0.0385 \quad \text{即 } n = 0.1483; N = 3.8517$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{3 - \frac{3}{2} \times 0.1483}{3.8517} = 0.7211; \quad x_{\text{N}_2} = \frac{1 - \frac{1}{2} \times 0.1483}{3.8517} = 0.2404$$

$$p_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3} p = 0.385 p; \quad p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} p = 0.7211 p; \quad p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p = 0.2404 p$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} = \frac{(0.0385 p)^2}{(0.7211 p)^3 \times 0.2404 p} = 1.664 \times 10^{-4}$$

(2) 由 (1) 若 NH_3 的体积比为 5%, 则 据 $\frac{n}{4 - n} = 0.05$ 可得 $n = 0.190$, $N = 3.810$

此时
$$x_{\text{H}_2} = \frac{3 - \frac{3}{2} \times 0.19}{3.810} = 0.7127 \quad x_{\text{N}_2} = 0.2373$$

$$n_{\text{H}_2} = 3 - \frac{3}{2} \times 0.190 = 2.715 \quad n_{\text{N}_2} = 1 - \frac{1}{2}n = 0.905$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} \left(\frac{p}{n}\right)^{2-3-1} = \frac{0.19^2}{2.715^3 \times 0.905} \left(\frac{p}{3.81}\right)^{-2}$$

$$p = \sqrt{\frac{0.19^2 \times 3.81^2}{2.715^3 \times 0.905 \times 1.644 \times 10^{-4}}} = 13.27 \text{ atm}$$

(3) 由
$$K_p = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{\left(3 - \frac{3}{2}n_{\text{NH}_3}\right)^3 \left(1 - \frac{1}{2}n_{\text{NH}_3}\right)} \left(\frac{p}{4 - n_{\text{NH}_3}}\right)^{-2}$$

将 $p = 50 \text{ atm}$ 、 $K_p = 1.664 \times 10^{-4}$ 代入解得: $n_{\text{NH}_3} = 0.5228$

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{4 - n_{\text{NH}_3}} = \frac{0.5228}{4 - 0.5228} = 0.1504 \quad \text{即体积比。}$$

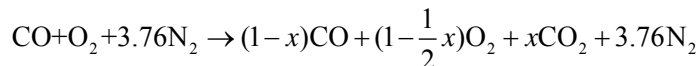
13-11 1mol CO 和 4.76mol 的空气反应, 在 1atm、3 000 K 下达到化学平衡。试求平衡时各种气体的组成。

提示和答案：CO和O₂的反应式为 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ 。设平衡时CO₂的摩尔数为

$n_{\text{CO}_2} = x$ ，据C、O、N原子平衡可得：

$$n_{\text{CO}} = 1 - x; \quad n_{\text{O}_2} = 1 - \frac{1}{2}x; \quad n_{\text{N}_2} = 3.76$$

因 4.76mol 的空气由 1mol O₂ 和 3.76mol N₂ 构成，故实际反应方程为



平衡时总摩尔数 $N = 1 - x + (1 - \frac{1}{2}x) + x + 3.76 = 5.76 - \frac{1}{2}x$

所以 $p_{\text{CO}} = \frac{1-x}{5.76-0.5x}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{1-0.5x}{5.76-0.5x}; \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{x}{5.76-0.5x}$ 。

反应平衡常数 $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{0.5}} = \frac{x(5.76-0.5x)^{0.5}}{(1-x)(1-0.5x)^{0.5}}$

查得 3000K 时，该反应 $K_p = 3.06$ ，代入上式解得 $x = 0.495$ 。

$$n_{\text{CO}_2} = x = 0.495, \quad n_{\text{CO}} = 1 - x = 0.505, \quad n_{\text{O}_2} = 1 - \frac{1}{2}x = 0.7525, \quad n_{\text{N}_2} = 3.76, \quad N = \sum n_i = 5.5125。$$

故 $x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{N} = \frac{0.495}{5.5125} = 8.98\%, \quad x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{N} = \frac{0.505}{5.5125} = 9.16\%, \quad x_{\text{O}_2} = 13.65\%, \quad x_{\text{N}_2} = 68.21\%。$

13-12 以碳为“燃料”的电池中，碳完全反应 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ，求此反应在标准状态下的最大有用功，且说明它与CO₂的标准生成焓不同的原因。

提示和答案：可逆定温定压反应的最大有用功

$$\begin{aligned} W_{u,\max} &= -\Delta G = G_{\text{Re}} - G_{\text{Pr}} \\ &= \left[\sum_{\text{Re}} (n \Delta G_f^0) - \sum_{\text{Pr}} (n \Delta G_f^0) \right] + \sum_{\text{Re}} n \left[(H_m - H_m^0) - (TS_m - 298.15 S_m^0) \right] \\ &\quad - \sum_{\text{Pr}} n \left[(H_m - H_m^0) - (TS_m - 298.15 S_m^0) \right] \end{aligned}$$

故标准状态下的最大有用功

$$W_{u,\max} = \left[\sum_{\text{Re}} (n \Delta G_f^0) - \sum_{\text{Pr}} (n \Delta G_f^0) \right] = \Delta G_{\text{f,C}}^0 + \Delta G_{\text{f,O}_2}^0 - \Delta G_{\text{f,CO}_2}^0$$

元素及稳定单质 $\Delta G_f^0 = 0$ ，由附表 $\Delta G_{\text{f,CO}_2}^0 = -394\,398 \text{ J/mol}$ ，所以

$$W_{u,\max} = 394\,398 \text{ J/mol}$$

再由附表 $\Delta H_{\text{f,CO}_2}^0 = -393\,522 \text{ J/mol}$

$$G = H + TS \quad G_{\text{Re}} - G_{\text{Pr}} = H_{\text{Re}} - H_{\text{Pr}} - [(TS)_{\text{Re}} - (TS)_{\text{Pr}}]$$

标准状态下

$$G_{\text{Re}} - G_{\text{Pr}} = \sum \Delta G_{\text{f,Re}}^0 - \sum \Delta G_{\text{f,Pr}}^0; \quad H_{\text{Re}} - H_{\text{Pr}} = \sum \Delta H_{\text{f,Re}}^0 - \sum \Delta H_{\text{f,Pr}}^0$$

所以最大有用功与标准生成焓两者差

$$\Delta G_{\text{f,CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{f,CO}_2}^0 = -394\,398 \text{ J/mol} - (-393\,522 \text{ J/mol}) = 867 \text{ J/mol}$$

即为

$$T_0(S_{\text{Re}} - S_{\text{Pr}}) = 298.15 \text{ K} \times [213.795 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} - 5.740 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} - 205.14 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}] = 867.02 \text{ J/mol}$$

13-13 反应 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ 在 $2\,800 \text{ K}$ 、 1atm 下达到平衡，平衡常数

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = 44.67。求 (1) 这时 CO_2 的离解度及各气体的分压力；(2) 相同温度下，$$

下列二反应各自的平衡常数：



提示和答案：(1) 对反应 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ ，设 CO_2 的离解度为 x ，则平衡时各组分摩

尔数为 $n_{\text{CO}_2} = 2(1-x)$ ； $n_{\text{CO}} = 2x$ ； $n_{\text{O}_2} = x$ ，可得各成分的分压力，由 $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} = 44.67$

解得 $x = 0.295$ ，所以， $p_{\text{CO}_2} = 0.614\text{atm}$ 、 $p_{\text{CO}} = 0.257\text{atm}$ 、 $p_{\text{O}_2} = 0.129\text{atm}$ ；(2) 查附表

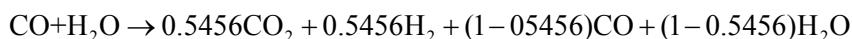
可得 $2\,800 \text{ K}$ 时反应 $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 的， K_p ，而反应 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ 是逆反应，故同温度下 $K'_p = \frac{1}{K_p} = 6.667。$

13-14 相同摩尔数的一氧化碳和水蒸汽在 400 K 、 1 atm 下发生水煤气反应，最后达到 1000K 。若在 $1\,000\text{K}$ 下达到化学平衡时反应物中 CO 为 1mol ，试计算此反应的反应热。（生成水煤气的反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2。$ ）

提示和答案：反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 在 1000K 时 K_p 是 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ 的反应 K'_p 的倒数，查附表， $\log K'_p = -0.159$ ，所以 $K_p = 1/K'_p = 1.442$ 。 1mol CO 和 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 参与反应，设平衡时 CO_2 和 H_2 均为 $x \text{ mol}$ ，则 CO 为 $1-x \text{ mol}$ ， H_2O 为 $1-x \text{ mol}$ ，于是

$$K_p = \frac{xx}{(1-x)(1-x)} = 1.442 \quad x = 0.5456$$

故平衡时：



查得

$$H_{f,CO_2}^0 = -393\,522 \text{ J/mol}, \quad H_{f,CO}^0 = -110\,527 \text{ J/mol}, \quad H_{f,H_2O}^0 = -241\,826 \text{ J/mol}$$

因此，标准状态下 $CO + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ 完全反应生成 1mol CO_2 时反应热效应

$$\begin{aligned} Q^0 = \Delta H^0 &= \left[\sum n_k H_{f,k}^0 \right]_{Pr} - \left[\sum n_k H_{f,k}^0 \right]_{Re} \\ &= 1\text{mol} \times (-393\,522 \text{ J/mol}) + 0 - 1\text{mol} \times (-110\,527 \text{ J/mol}) \\ &\quad - 1\text{mol} \times (-241\,826 \text{ J/mol}) = -41\,169 \text{ J} \end{aligned}$$

因未完全反应，故反应热效应为

$$n_{CO_2} Q^0 = 0.545 \times (-41\,169 \text{ J}) = -22\,461.8 \text{ J}$$

由附表可查得相关温度的摩尔焓 (J/mol)，故 $T = 1\,000 \text{ K}$ 时反应热效应为

$$Q'_T = n_{CO_2} Q^0 + \left[\sum n_k (H_{m,1000K} - H_{m,298.15K}) \right]_{Pr} - \left[\sum n_k (H_{m,1000K} - H_{m,298.15K}) \right]_{Re} = 22\,285.4 \text{ J}$$

平衡时 CO 为 1 mol，故参与反应的 CO 为 $n_{CO} = \frac{1\text{mol}}{0.4544} = 2.2\text{mol}$ ，所以

$$Q_T = n_{CO} Q'_T = 2.2\text{mol} \times 22\,285.4 \text{ J/mol} = 49\,027.9 \text{ J}。$$

13-15 已知反应 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ 在 $3\,000\text{K}$ 时平衡常数 $K_p = 3.06$ 。求 1mol 一氧化碳和 1mol 氧气反应在 $3\,000\text{K}$ 和 5atm 平衡时混和物的组成。

提示和答案：1mol CO 和 1mol O_2 参与反应，起反应式为



据碳和氧的质量守恒

$$z = 1 - x, \quad y = \frac{1}{2}(1 + x)$$

平衡时总摩尔数

$$n = x + y + z = x + \frac{1}{2}(1 + x) + 1 - x = \frac{1}{2}(3 + x)$$

$$K_p = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO} n_{O_2}} \left(\frac{p}{n} \right)^{1-1-1/2} = \frac{z}{xy^{1/2}} \left(\frac{5}{x + y + z} \right)^{-1/2} = 3.06$$

用试差法求得： $x = 0.193 \text{ mol}$ 、 $y = 0.597 \text{ mol}$ 、 $z = 0.807 \text{ mol}$ 。

同一反应在 $3\,000\text{K}$ ， 1atm 平衡时 $x = 0.34$ ，压力对这一反应平衡常数的影响显而易见。

13-16 已知反应 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ 在 $3\,000\text{K}$ 时平衡常数 $K_p = 3.06$ 。求 1mol 一氧化碳和 1mol 空气中氧气反应在 $3\,000\text{K}$ 和 5atm 平衡时混和物的组成。

提示和答案：由于空气由 3.76mol N_2 和 1mol O_2 组成，故反应式为



据质量守恒

$$z = 1 - x, \quad y = \frac{1}{2}(1 + x)$$

平衡时总摩尔数

$$n = x + y + z + 3.76 = x + \frac{1}{2}(1+x) + (1-x) + 3.76 = \frac{1}{2}(10.52 + x)$$

$$K_p = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{O}_2}} \left(\frac{p}{n} \right)^{1-1-1/2} = 3.06$$

用试差法求得: $x = 0.47 \text{ mol}$ 、 $y = 0.74 \text{ mol}$ 、 $z = 0.53 \text{ mol}$ 。

与题 13-15 比较, 由于不参与反应的氮气, 同一反应在 3000K, 1atm 平衡时, 即初始 1mol CO 可形成的 CO_2 从 0.66mol 降到 0.53mol, 因此在计算反应平衡时组成时必须考虑惰性气体的存在。

13-17 3 000 K 时气相反应 $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ 平衡常数 $K_p = 3.055$, 求反应在 2 000 K 时平衡常数值。已知 2 000 K 时反应焓 $\Delta H = -277\,950 \text{ J/mol}$, 3 000 K 时反应焓 $\Delta H = -272\,690 \text{ J/mol}$ 。

提示和答案:
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \approx \frac{(\Delta H/R)(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

标准状态下题示反应的反应焓为 $-283\,190 \text{ J/mol}$ 与 2 000 K 和 3 000 K 时的反应焓有较大出入, 但在 2 000 K 到 3 000 K 时反应焓的变化相对较小, 式中 ΔH 可近似取反应焓平均值, 故

$$\Delta H = \frac{1}{2}(-277\,950 - 272\,690) \text{ J/mol} = -275\,320 \text{ J/mol}$$

所以

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{275\,320 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}} \left(\frac{1}{2\,000 \text{ K}} - \frac{1}{3\,000 \text{ K}} \right) = 5.52$$

$$\frac{K_{p2}}{K_{p1}} = 252, \quad K_{p2} = 252 \times 3.055 = 769.9。$$