

第四章化学反应原理 PPT 中练习题参考答案

4.11 指出下列哪些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为零?

$O_3(g)$; $I_2(g)$; P(红磷); P(白磷); 石墨; 金刚石; $O_2(aq)$; $I_2(aq)$

解: $\Delta_f H_m^\ominus$ 为零的是: P(白磷); 石墨。

4.12 碳酸钙的标准摩尔生成焓等于反应:

$CaO(s)+CO_2(g)=CaCO_3(s)$ 的反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$, 此说法对吗? 为什么?

解: 此说法错误。根据标准摩尔生成焓的定义, 碳酸钙的标准摩尔生成焓应该等于反应: $Ca(s)+C(\text{石墨})+3/2O_2(g)=CaCO_3(s)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$, 即均由元素的参考单质反应生成 1 mol 该物质时反应的生成热(焓), 不能由化合物反应得到。

4.18 下列物质 S_m^\ominus 最大的是(D)

(A) $Br_2(l)$ (B) $NaCl(s)$ (C) $H_2(g)$ (D) $Cl_2(g)$

4.19 下列过程的熵变的正负号分别是:

(1) 溶解少量食盐于水中, $\Delta_r S_m^\ominus$ 是 \geq 号;

(2) 纯碳和氧气反应生成 $CO(g)$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 是 \geq 号

(3) 液态水蒸发变成 $H_2O(g)$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 是 \geq 号;

(4) $CaCO_3(s)$ 加热分解为 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 是 \geq 号。

4.33 对于反应 $2O_3 \rightarrow 3O_2$, 其以 O_3 浓度变化为反应速率表达的速率方程式为:

$$-d(O_3)/dt = k(O_3)^2(O_2)^{-1}$$

或以 O_2 浓度变化为反应速率表达的速率方程式为:

$$d(O_2)/dt = k'(O_3)^2(O_2)^{-1}$$

请指出 k 与 k' 值是否相等?为什么?该结论与 k 只是温度的函数是否矛盾?

解: 不一样. 用 O_3 和 O_2 浓度变化表示的速率方程分别为:

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = kC_{O_3}^2 \cdot C_{O_2}^{-1} \quad \frac{dC_{O_2}}{dt} = k'C_{O_3}^2 \cdot C_{O_2}^{-1}$$

而

$$-\frac{1}{2} \frac{dC_{O_3}}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_{O_2}}{dt}$$

代入求得: $3k=2k'$

也就是说,当反应物或者产物前的系数不同时,用不同物质描述的速率方程中的 k 值是不同的.

该结论表面上看好象与 k 只是温度的函数相矛盾,实际上是不矛盾的.因 k 值与体系本性和温度有关,而使用不同物质的浓度变化来表示反应速率时,实际上是反应体系条件发生改变,所以 k 值也就不同。即同一反应,反应条件不同, k 值也不同。

4.34 反应级数是怎样确定的?反应级数越大,代表什么含义?是否反应级数越大,反应速度也就越大?

解: 由实验数据, 依据速率方程求出。反应级数越大, 只能说明浓度对反应速率的影响大。“反应级数越大, 反应速度就越大”的说法是错误的, 因反应速率还受速率常数等因素影响。

4.35 反应速率常数 k 值越大的反应,其反应速度一定大于反应速率常数 k 值小的反应,此说法对吗?为什么?

解: 错。因为依据速率方程 $r=kc(A)^m c(B)^n$, 只有在 m 和 n 均相同时, k 值越大的反应, 其反应速度才一定大于 k 值小的反应。