

第四章化学反应原理测试题

[1] 已知 298K 时, 反应: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = -314.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -46.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) = -92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = 94.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = 192.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) = 186.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 试计算 298K 时 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解的标准平衡常数 K^\ominus ;

(2) 若 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解产物的分压均为 100kPa, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解的最低温度是多少?

解: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -314.4 \quad -46.1 \quad -92.3$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 94.6 \quad 192.3 \quad 186.8$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = [(-92.3) + (-46.1) - (-314.4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 176.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (186.8 + 192.3 - 94.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 284.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = (176.0 - 298 \times 284.5 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 91.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\ominus = -15.98$$

$$K^\ominus = 1.05 \times 10^{-16}$$

(2) 当 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解产物的分压均为 100kPa 时, 表示体系处于热力学标准态。当 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 反应向右移动, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解, 计算平衡时的极限情况, 即 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 。所以:

$$T = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = 176.0 / 0.2845 = 618.6 (\text{K})$$

[2] 在 1.0L 密闭容器中加入 0.10 mol A(s), 加热至某温度时按下式分解:

$\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ 。平衡时, $p(\text{B}) = 60.0 \text{ kPa}$ 。计算:

(1) 此反应在该温度下的标准平衡常数 K^\ominus ;

(2) 平衡时混合气体的总压;

(3) 若保持温度不变, 使容器的体积减少为原来的 1/2, 则达到新平衡时容器内的压力为多少?

解: (1) $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$

$$\text{平衡 } p/\text{kPa}: \quad \quad \quad 60.0 \quad \quad 60.0$$

$$K^{\ominus} = \left(\frac{60.0}{100}\right)^2 = 0.360$$

(2) $p = 60.0 \text{ kPa} \times 2 = 120.0 \text{ kPa}$

(3) 保持温度不变, 使容器的体积减少为原来的 1/2, 则 B 和 C 的初始分压变为 120 kPa。设达到新的平衡后, 反应向左进行 $x \text{ kPa}$ 。因 K^{\ominus} 不变, 代入其表达式得:

$$K^{\ominus} = (120 - x/100)^2 = 0.360 \quad x = 60 (\text{kPa})$$

B 和 C 的平衡分压 $p_B = p_C = 120 - 60 = 60 (\text{kPa})$, 则总压

$$p = 60 + 60 = 120.0 (\text{kPa})$$

[3] 反应 $A \longrightarrow B$ 的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物 A 的初始浓度无关, 在 27°C 时 $t_{1/2} = 300 \text{ s}$, 在 37°C 时 $t_{1/2} = 100 \text{ s}$ 。

(1) 试问此反应为几级反应? 并写出其速率方程;

(2) 试求此反应的表观活化能 E_a 。

解 (1) $t_{1/2}$ 与浓度无关, 是一级反应。

$$\text{速率方程} \quad -\frac{d(A)}{dt} = k_A \times c(A)$$

(2) 因为 $k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \lg \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}$$

$$\lg \frac{300}{100} = \frac{E_a (310 - 300)}{2.30 \times 8.31 \times 310 \times 300}$$

$$E_a = 85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$