

第2章 化学反应原理

1. 在给定条件下不需任何外力帮助就能自动进行的过程(反应)称为自发过程(反应)。自发过程具有三个共同的基本特征：(1)单向性；(2)具有做非体积功的能力；(3)具有一定的限度，总是单向地趋于平衡态。

2. (1)对。孤立系统内，自发过程总是向着熵增加的方向进行。

(2)错。热力学第三定律：在绝对零度时，一切纯物质的完美晶体的熵都等于零。

(3)错。 $S_m^\ominus$ 不一定为零。

(4)对。这是由 $\Delta H - T\Delta S$ 的值决定的，当 $\Delta H < 0$ ，而且在接近 0 K 时物质的 ΔS 最小，所以可以自发进行。

(5)对。这是由 $\Delta H - T\Delta S$ 的值决定的。

(6)对。因冰融化变水，说明是混乱度增大的自发过程， $\Delta_r G_m$ 值的符号为负， $\Delta_r S_m$ 值的符号为正。

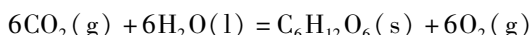
3. 等温、等压下，应该用 ΔG 作判据。在 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 式中，第一项 ΔH 代表焓效应，第二项 $T\Delta S$ 反映熵效应。有的反应 ΔS 较小，温度不高时， $T\Delta S$ 项较小。这时，用 ΔH 作判据与用 ΔG 作判据的结果基本一致。

4. 该说法前半部分正确，后半部分错误。当系统从某一始态变至另一终态，无论其通过何种途径，而 ΔG 的值总是一定的，因为 G 是状态函数， ΔG 的值只跟状态相关，而跟具体的变化途径无关。但是途径不同，做非体积功的大小不同，一般不可逆过程的非体积 $W_{\text{非}}$ 小于 ΔG ，只有可逆过程系统的 $W_{\text{非}}$ 才等于 ΔG 。

5. 不矛盾。反应的 $\Delta G > 0$ ，只是说明在该给定条件下(25℃, 100 kPa)，水不能自发分解为氢和氧，但这并不意味着在任何条件下该反应都不能进行。电解水是靠环境对体系作电功而进行的，和 $\Delta G > 0$ 并不矛盾。

6. 解：查得 298.15 K 和标准条件下有关热力学数据如下

	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	O ₂ (g)
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-394.4	-237.1	-910.6	0
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393.5	-285.8	-1273.3	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	213.8	70.0	212.1	205.2



$$\begin{aligned}\text{方法一: } \Delta_r G_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}) \\ &= -910.6 - 6 \times (-237.1) - 6 \times (-394.4) \\ &= 2878.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{方法二: } \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}) \\ &= -1273.3 - 6 \times (-285.8) - 6 \times (-393.5) \\ &= 2802.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\text{B}) \\ &= 6 \times 205.2 + 212.1 - 6 \times 70.0 - 6 \times 213.8 \\ &= -259.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= 2802.5 - 298.15 \times (-0.2595) \\ &= 2879.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由于采用不同的方法计算，所得结果略有差异。计算结果 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ，说明上述反应在 298.15 K 和标准状态下不能自发进行。实际上，此反应是在叶绿素和阳光下进行的，靠叶绿素吸收光能，然后转化成系统的 Gibbs 吉布斯能变，使光合反应得以实现。

$$7. K^{\ominus} = \frac{[\text{MbO}_3]}{[\text{Mb}](p_{\text{eq}, \text{O}_2}/p^{\ominus})}, \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}]}(p_{\text{eq}, \text{O}_2}/p^{\ominus}) \cdot K^{\ominus} = \frac{5.3}{100} \times 1.3 \times 10^2 = 6.9$$

8. (1) 温度降低, 向放热方向移动, 又平衡常数减小, 即向左移动, 故此反应为吸热反应。根据 van't

Hoff 方程: $\ln \frac{K_2^{\ominus}(T_2)}{K_1^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$, 代入数据, 得:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^{\ominus} &= R \ln \frac{K_2^{\ominus}(T_2)}{K_1^{\ominus}(T_1)} \bigg/ \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} = 8.314 \times \ln \frac{0.50}{4.6} \bigg/ \frac{940 - 1040}{940 \times 1040} \\ &= 1.80 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.80 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 根据: $\ln K^{\ominus} = -\Delta_f G_m^{\ominus}(T)/RT$, $T=940 \text{ K}$ 时, $\Delta_f G_m^{\ominus} = 5.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) Gibbs 方程: $\Delta_f G_m^{\ominus}(T) = \Delta_f H_m^{\ominus} - T\Delta_f S_m^{\ominus}$,

$$\Delta_f S_m^{\ominus} = \frac{\Delta_f H_m^{\ominus} - \Delta_f G_m^{\ominus}}{T} = \frac{1.8 \times 10^2 - 5.4}{940} = 0.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.9 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

9. 每克陨石中含 He:

$$n_{\text{He}} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \times 20.77 \times 10^{-6} \times 10^{-6}}{8.314 \times 273.15} = 9.265 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

最开始每克陨石中含 ^{238}U 的量:

$$m_{\text{U}, 8} = n_{\text{U}} + \frac{n_{\text{He}}}{8} = \frac{6.3 \times 10^{-2}}{238} + \frac{9.276 \times 10^{-10}}{8} = 3.805 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

现在每克陨石中含 ^{238}U 的量:

$$m_{\text{U}} = \frac{6.3 \times 10^{-3}}{238} = 2.647 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

衰变速率常数:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{4.51 \times 10^9} = 1.537 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$$

故:
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_{\text{U}, 8}}{n_{\text{U}}} = 2.36 \times 10^9 \text{ a}$$

10.

(1) 速率方程式 $v = kc(\text{Hb})C(\text{O}_2)$

氧合血红蛋白在肺脏血液中的生成速率为

$$v = 2.1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \times 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 所需 O_2 的浓度为

$$C(\text{O}_2) = \frac{v}{kc(\text{Hb})} = \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{2.1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \times 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

11. 温度升高, 可逆反应的正逆反应速率都加快, 这是因为温度是分子运动加剧, 所以反应变快; 而平衡运动是与可逆反应是吸热还是放热有关。

如果正反应是吸热反应, 那么有利于正反应的进行, 平衡向正反应移动; 反之正反应是放热反应, 逆反应自然是吸热, 那么温度升高有利于逆反应加快, 平衡向逆反向移动。

12. 解: 放射性同位素的蜕变是一级反应。设燃烧时树木枯死, 它含有 ^{14}C 约为 $1.10 \times 10^{13} \%$ 。先从已知的半衰期求出反应的速率常数, 然后用一级反应的定积分式计算灰烬距今的时间。

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5700 \text{ a}} = 1.22 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$t = \frac{1}{1.22 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}} \ln \frac{1.10 \times 10^{-13}}{9.87 \times 10^{-14}} = 888.5 \text{ a}$$

这灰烬距今约有 888 a。