

冬学期第四次作业

1 第十四章 3。在室温和常见大气压下，许多单体或者化合物都可能以多于一种晶型存在。请找出几种这样的实例，然后查出它们的各自的吉布斯生成自由能。请从局域平衡态的观点解释这个普遍现象。

解 一些实例如表 2 所示。

虽然生成吉布斯自由能更低的晶型是全域平衡态，但是晶体要改变晶型必须打破现有的分子间相互作用或化学键，形成完全不同的键合方式，吉布斯自由能垒非常高（趋于无限高）。因而从局域平衡态的观点，这些“更稳定”的电子态被排除在系统外，“不稳定”的晶型在实验室时间内不会变为“更稳定”的晶型。

表 2 同种物质的标准生成吉布斯自由能

物质	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C(金刚石)	2.9
C(石墨)	0
P <sub>4</sub> (白磷)	0
P(红磷)	-12.1
CaCO <sub>3</sub> (方解石)	-1129.1
CaCO <sub>3</sub> (文石)	-1128.2
SiO <sub>2</sub> (石英)	-856.64
SiO <sub>2</sub> (无定型)	-850.70

2 第十四章 7。在常见化学经验“传说”中，有这样一个说法。在竞争性化学反应中，首先生成的是容易生成的产物。随着时间推移，热力学更加稳定的产物将占主导优势。请从局域平衡态化学反应动力学公式解释之。

解 局域平衡态反应动力学公式：

$$\mathcal{V} = \frac{1}{t_{\text{上}}^\ominus t_{\text{下}}^\ominus} e^{-\frac{\Delta_r G_{\text{垒}}^\ominus}{RT}} [\text{A}][\text{BC}].$$

“容易生成的产物”是指那些  $\Delta_r G_{\text{垒}}^\ominus$ （和  $t_{\text{上}}^\ominus$ ）更小的竞争性反应对应的产物，一开始生成这些产物的速率更快。而“热力学更加稳定的产物”是说  $\Delta_r G^\ominus$  更小的反应对应的产物，这些产物更加不容易通过逆反应回到初始反应物。因而随着时间推移，“容易生成的产物”通过逆反应回到初始反应物电子态，进而生成不易返回的“热力学更加稳定的产物”。因而，最终“热力学更加稳定的产物”将占主导优势，所有产物符合极限化学反应分布。

**3** 第十四章 8。如果一个气体双分子  $S_N2$  反应系统所有分子都满足理想气体的要求，反应温度为 300 K、假定吉布斯自由能垒态的转动熵与反应物电子态的转动熵基本相等。实验发现，该反应活化熵和活化能对反应速率的影响相当。请估算该反应的活化能的值。

**解** 只需要考虑平动熵。因为反应物比垒态多了一个分子，所以只需要计算这一种物质的平动熵。

$$S_a = \Delta_r S_{\ddagger}^{\ominus} = -S_{m, \text{平动}} = -\frac{5}{2}R - R \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N}.$$

假设这个分子的相对质量是 30（也可用其他的），可求得  $S_a = -151.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。活化熵对反应速率的影响为  $\exp(S_a/R)$ ，活化能对反应速率的影响为  $\exp(-E_a/RT)$ ，它们相当。因此  $E_a = -TS_a = 45.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**4** 第十四章 10。例 14.4 估算了两个反应物质形成一个单分子过渡态情形的活化熵，请在同样的条件下，估算三个反应物质形成一个单分子过渡态的活化熵。

**解** 两个反应物质形成一个单分子过渡态减少一个分子，而三个反应物质形成一个单分子过渡态减少两个分子，所以活化熵直接变为原来的两倍（估算）。 $S_a = -236 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**5** 第十四章 13。对于气相基元反应（400 K,  $\text{Cl} \cdot + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{H} \cdot$ ），计算该反应的活化熵。 $E_a$  等于 23 kJ/mol，比较活化能与活化熵对反应速率常数的贡献。

**解** 粗略的方法。因为 Cl 原子和  $\text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$  分子量相近，只需要考虑减少的  $\text{H}_2$  的平动熵，

$$S_a = -S_{m, \text{H}_2} = -\frac{5}{2}R - R \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} = -123.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

其中  $m = 2u$ 。

稍精细一些。把反应物和垒态每种物质的平动熵都算出来。 $S_{m, \text{H}_2} = 123.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $S_{m, \text{Cl}} = 159.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $S_{m, \text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{H}} = 160.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这样，就能计算活化熵

$$S_a = S_{m, \text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{H}} - S_{m, \text{H}_2} - S_{m, \text{Cl}} = -122.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

两者对反应速率常数的贡献分别为

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} = 9.9 \times 10^{-4}, \quad e^{\frac{S_a}{R}} = 3.8 \times 10^{-7}.$$

因而反应速率常数受到的限制主要来源于活化熵。但是因为此处是两个因子相乘而不是相加，活化能的贡献也不小。

**提示** 注意温度等于 400 K。转动活化熵可以通过估计转动惯量来计算。涉及氢原子的振动频率都很高（3000  $\text{cm}^{-1}$  以上），可以采用低温近似。氢分子和氯原子的电子能级可查到， $\text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$  的电子能级可从单电子数和轨道数估计。但是，这些活化熵与平动活化熵相比都是不大的。

6 第十四章 14。将上题的反应的实验结果用范特霍夫公式拟合，得到常数  $A$  等于  $8 \times 10^{10}$  ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )。请计算该反应的乘积特征时间（上、下特征时间之积）。

解 从局域平衡态反应速率公式中可以得到

$$A = \frac{1}{t_{\text{上}}^{\circ} t_{\text{下}}^{\circ}} e^{\frac{\Delta_r S_{\text{总}}^{\circ}}{R}},$$

代入数据计算即可。得到  $t_{\text{上}}^{\circ} t_{\text{下}}^{\circ} = 4.8 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}$ 。