

一、选择题

1、已知计量方程为  $2A+B=2D$  的反应, 其速率方程为  $r = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} = k[A][B]$ ,

则该反应的分子数为 ( D )

A、单分子      B、双分子      C、三分子      D、无法确定

2、定温下, 测得反应  $A=2B$  的速率系数为  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 则反应级数为 ( A )

A、零级      B、1.5级      C、二级      D、一级

$[浓度]^{1-n} [时间]^{-1} \quad n=0$

3、有一平行反应  $(1) A \xrightarrow{k_1} B$ ,  $(2) A \xrightarrow{k_2} D$ , 已知  $E_{a,1} > E_{a,2}$ , 以下不能改变产物 B 和 D 比例的措施是 ( C )

改变活化能/k

A、升高反应温度      B、加入合适催化剂      C、延长反应时间      D、降低反应温度

4、某  $a=b$  的气相二级反应在 400 K 时  $k_p = 0.001 (\text{kPa})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 换算成  $k_c$  值为 ( A )

A、 $3.326 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$pV = nRT \Rightarrow p = CRT$

B、 $3326 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$[A] = \frac{p_A}{RT} \quad r = -\frac{1}{RT} \frac{dp_A}{dt}$

C、 $3.326 \times 10^6 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$= k_c \left( \frac{p_A}{RT} \right)$

D、 $3.326 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

5、在简单碰撞理论中, 有效碰撞的定义是 ( D )

A、互碰分子的总能量必须超过阈能  $E_c$

B、互碰分子的相对动能必须超过阈能  $E_c$

C、互碰分子的相对平动能必须超过阈能  $E_c$

D、互碰分子的相对平动能在分子质心连心线上的分量必须超过阈能  $E_c$

6、阿伦尼乌斯活化能  $E_a$ 、阈能  $E_c$  和活化焓  $\Delta_r^\ddagger H_m$  三者数值大小的关系, 下列不等式正确的是 A.

$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT \quad E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + RT$

A、 $E_a > E_c > \Delta_r^\ddagger H_m$

B、 $\Delta_r^\ddagger H_m > E_a > E_c$

C、 $E_c > \Delta_r^\ddagger H_m > E_a$

D、 $E_c > E_a > \Delta_r^\ddagger H_m$

A、与反应物浓度无关

B、与反应物浓度有关

C、与入射光的强度有关

D、与入射光的频率无关

8、某热分解反应  $A=B+C$ , 反应机理由 4 个基元反应组成, 用稳态近似得到总的速率方程为

$r = k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [A]^{3/2}$ , 则表观活化能与基元反应活化能之间的关系为 ( B )

A、 $E_{表} = E_{a,2} + \frac{1}{2}E_{a,1} - E_{a,4}$

B、 $E_{表} = E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4})$

$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

C、 $E_{表} = E_{a,2} + (E_{a,1} - 2E_{a,4})^{1/2}$

D、 $E_{表} = E_{a,2} + E_{a,1} - 2E_{a,4}$

- A、固体表面是均匀的。  
 B、吸附质分子间相互间作用力可以忽略。  
 C、 吸附是多分子层的。  X  
 D、吸附热不随吸附量而改变。

10、定温下，设某反应的计量方程为  $A^{2+} + B^{-} \rightleftharpoons C^{+} + D$ ，在该反应系统中加入强电解质，使系统的离子强度显著增加，则  $k_f$  和  $k_b$  的变化为 ( D )。

- A、 $k_f$  不变， $k_b$  增加      B、 $k_f$  不变， $k_b$  减小。  
 C、 $k_f$  减少， $k_b$  增加      D、  $k_f$  减少， $k_b$  不变。

$\lg \frac{k}{k_0} = 2Z_A Z_B A \sqrt{I}$   
 原盐效应

## 二、计算题。

1、有一理想气体反应  $2A(g) = 2B(g) + C(g)$ 。已知反应物的半衰期与反应物起始浓度成反比。测得两组实验数据如下：

实验次数	T/K	$P_A^0/kPa$	$t_{1/2}/s$
1	900	39.20	1520
2	1000	48.00	212

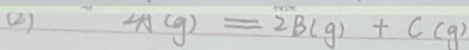
- (1) 分别计算两个温度下的速率系数。  
 (2) 在 1000K 时，将反应物 A(g) 放入抽空容器中，始压为 53.33kPa。计算总压达 64.00kPa 时所需的时间。  
 (3) 若将反应物 A(g) 放入抽空容器中，始压为 53.33kPa，系统达总压为 64.00kPa 时所需的时间是 100s。计算应控制反应器的温度

1. 解：(1) 已知反应物的半衰期与反应物起始浓度成反比，是二级反应的特征。

所以反应为二级， $t_{1/2} = \frac{1}{k_a P_A^0}$  有

$$k_p(900K) = \frac{1}{P_A^0 t_{1/2}} = \frac{1}{39.20 kPa \times 1520 s} = 1.68 \times 10^{-5} (kPa)^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k_p(1000K) = \frac{1}{48.00 kPa \times 212 s} = 9.83 \times 10^{-5} (kPa)^{-1} \cdot s^{-1}$$



$t=0$      $P_A^0$             0            0

$t=t$      $P_A = P_A^0 - p$      $p$              $\frac{1}{2}p$      $P_{总} = P_A^0 + \frac{1}{2}p$

$$p = 2(P_{总} - P_A^0) = 2 \times (64.00 - 53.33) kPa = 21.34 kPa$$

$$P_A = P_A^0 - p = (53.33 - 21.34) kPa = 31.99 kPa$$

二级反应的积分公式  $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$ ，则在 1000K 时，有

$$t = \frac{1}{k_2} \left( \frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_A^0} \right) = \frac{1}{9.83 \times 10^{-5} kPa^{-1} \cdot s^{-1}} \times \left( \frac{1}{31.99 kPa} - \frac{1}{53.33 kPa} \right) = 127.25 s$$

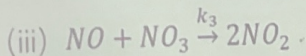
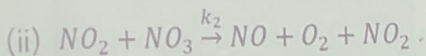
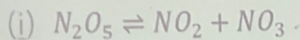
(3) 由二级反应所定积分, 得

$$k_p(T) = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{p_\infty} \right) = \frac{1}{100s} \times \left( \frac{1}{31.99 kPa} - \frac{1}{52.33 kPa} \right) = 1.25 \times 10^{-4} (kPa)^{-1} s^{-1}$$

由阿伦尼乌斯定积分

$$\ln \frac{k_p(1000K)}{k_p(900K)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{900K} - \frac{1}{1000K} \right) \Rightarrow E_a = 132.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \ln \frac{k_p(T)}{k_p(900K)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{900K} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow T = 1015 \text{ K}$$



- (1) 用  $O_2$  的生成速率表示反应速率, 从反应机理导出速率方程。设中间产物可用稳态近似法。
- (2) 设反应(i)是快速平衡, 反应(ii)是速控步, 反应(iii)也是快速反应, 用平衡假设法导出用  $O_2$  的生成速率表示的速率方程。
- (3) 什么情况下, (1)、(2) 导出的速率近似相等?

对中间产物  $NO_3$  和  $NO$  作稳态处理。

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[M_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0 \quad (3)$$

将(3)代入(2)中, 得

$$k_1[M_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - 2k_3[NO_2][NO_3] = 0$$

$$[NO_3] = \frac{k_1[M_2O_5]}{(2k_3 + k_{-1})[NO_2]} \quad (4)$$



将(4)代入(1), 得

$$r_1 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = \frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_1} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (5)$$

$$(2) \quad r_2 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] \quad (6)$$

$$k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1} [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] \Rightarrow [\text{NO}_3] = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} [\text{NO}_2]} \quad (7)$$

将(7)代入(6), 得

$$r_2 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (8)$$

(3) 要使  $r_1$  与  $r_2$  相等, 即将(5)和(8)比较, 则速率常数相同.

$$\text{即} \quad \frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_1} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

当  $2k_2$  忽略不计, 即  $k_{-1} \gg 2k_2$  时.

3、在波长为 214nm 的光照射下发生下列反应:  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2(\text{g}) + \text{NH}_2\text{OH}$ .

测得吸收光的速率  $I_a = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . 在照射 39.38min 后, 测得产物浓度  $[\text{NH}_2\text{OH}] = 2.41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求  $\text{NH}_2\text{OH}$  的量子产率.

I

$$\text{3. 解: } r = \frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]}{dt} \approx \frac{\Delta[\text{NH}_2\text{OH}]}{\Delta t} = \frac{2.41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{(39.38 \times 60) \text{ s}} = 1.02 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\phi = \frac{r}{I_a} = \frac{1.02 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.02$$