

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

证：对于同类分子

$$Z_{A \rightarrow A} = \pi(2r_A)^2 \sqrt{2} \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} C_A^2 = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

$$Z_{AA} = Z_{A \rightarrow B} / 2 = 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

49. 利用上题结果试证：气体双分子反应 $2A \rightarrow B$ 的速率方程（设概率因子 $P=1$ ）为

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} n_A^2 \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

证：设该反应的活化能为 E_c ，则

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2Z_{AA}P \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) C_A^2$$

由于 $C_A = Lc_A$ ，因此

$$-\frac{dc_A}{dt} = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) c_A^2$$

50. 乙醛气相分解为二级反应。活化能为 $190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，乙醛分子直径为 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

(1) 试计算 101.325 kPa 、 800 K 下的分子碰撞数。

(2) 计算 800 K 时以乙醛浓度变化表示的速率常数 k 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：（1）根据 48 题的结果

$$\begin{aligned}Z_{AA} &= 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 = 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L^2 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \\Z_{AA} &= 8 \times \left(\frac{5 \times 10^{-10}}{2} \right)^2 \left(\frac{1000 \times 800 \pi L k_B}{44.053} \right)^{1/2} L^2 \left(\frac{101.325 \times 10^3}{800R} \right)^2 \\&= 2.898 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

（2）由 49 题的结果知

$$\begin{aligned}k &= 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \\k &= 16 \times \left(\frac{5 \times 10^{-10}}{2} \right)^2 \left(\frac{1000 \times 800 \pi L k_B}{44.053} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{190.4 \times 10^3}{800R}\right) \\&= 1.533 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.1533 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

51. 若气体分子的平均速率为 \bar{v} ，则一个 A 分子在单位时间内碰撞其它 A 分子的次数

$$Z_{A \rightarrow A} = \pi(2r_A)^2 \sqrt{2\bar{v}} C_A$$

试证每一个分子在两次碰撞之间所走过的平均距离为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 C_A}$$

式中： $d = 2r_A$ ； λ 称为平均自由程。

证：分子在单位时间走过的距离除以单位时间内的碰撞数即为两次碰撞间走过的距离，即平均自由程 λ

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z_{A \rightarrow A}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 C_A}$$

52. 试由 $k = (k_B T/h) K_c^\ddagger$ 及 von't Hoff 方程证明

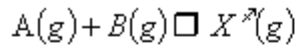
$$(1) E_a = \Delta^\ddagger U^\circ + RT$$

$$(2) \text{对双分子气体反应 } E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + 2RT$$

证：根据 Arrhenius 方

程，

双分子气相反应反应计量式为



$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT}$$

对于恒温恒容反映，化学反应平衡判据为 $dA = 0$, von't Hoff 方程变为

$$\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger U^\circ}{RT^2}$$

$$\therefore E_a = \Delta^\ddagger U^\circ + RT$$

将气体看作理想气体，则 $\Delta(pV) = RT \sum_B \nu_B = -RT$

$$\Delta^\ddagger H^\circ = \Delta^\ddagger U^\circ + \Delta(pV) = \Delta^\ddagger U^\circ - RT$$

$$\therefore E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + 2RT$$

53. 试由式(11.9.10)及上题的结论证明双分子气相反应

$$k = \frac{k_B T}{hc^\circ} e^2 \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{即} \quad A = e^2 \frac{k_B T}{hc^\circ} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right)$$

证：根据式(11.9.10)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned}k &= (k_B T/h) K_c^\ddagger \\ \therefore K_c^\ddagger &= \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) = \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a - 2RT}{RT}\right) \\ &= e^2 \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\end{aligned}$$

$$\text{而： } K_c^\ddagger = K_c^\ddagger / c^\circ$$

$$\begin{aligned}\therefore k &= (k_B T/h) K_c^\ddagger = \left(\frac{k_B T}{hc^\circ}\right) e^2 \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\ A &= e^2 \left(\frac{k_B T}{hc^\circ}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right)\end{aligned}$$

54. 在 500 K 附近，反应 $\text{H}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_3$ 的指前因子

$A = 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，求该反应的活化熵 $\Delta^\ddagger S^\circ$ 。

解：根据上题的结果

$$\begin{aligned}A &= e^2 \left(\frac{k_B T}{hc^\circ}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \Rightarrow \Delta^\ddagger S^\circ = R \left[\ln \frac{A h c^\circ}{k_B T} - 2 \right] \\ \Delta^\ddagger S^\circ &= R \left[\ln \frac{10^{10} c^\circ h}{500 k_B} - 2 \right] = -74.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

55. 试估算室温下，碘原子在乙烷中进行原子复合反应的速率常数。已知 298 K 时乙烷的粘度为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解：自由基复合反应的活化能可认为近似等于零，故该反应为扩散控制。

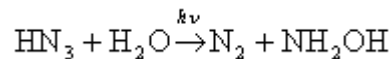
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$k = \frac{8RT}{3\eta} = \frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3 \times 3.36 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.0266 \times 10^7 \frac{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$
$$= 2.0266 \times 10^7 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.0266 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

56. 计算每摩尔波长为 85 nm 的光子所具有的能量。

$$E = Lh\nu = \frac{Lhc}{\lambda} = \frac{6.0221367 \times 10^{23} \times 6.6260755 \times 10^{-34} \times 299792458}{58 \times 10^{-9}}$$
$$= 1.41 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

57. 在波长为 214 nm 的光照射下，发生下列反应：



当吸收光的强度 $I_a = 0.0559 \text{ J} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ，照射 39.38 min

后，测得

$[\text{N}_2] = [\text{NH}_2\text{OH}] = 24.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求量子效率。

解： NH_2OH 生成的量等于 HN_3 反应掉的量

$$\varphi = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}]}{I_a t / Lh\nu} = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}]Lhc}{I_a t \lambda} = \frac{24.1 \times 10^{-5} Lhc}{0.0559 \times 39.38 \times 60 \times 214 \times 10^{-9}}$$
$$= 1.02$$

58. 在 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的光化学反应中，用 480 nm 的光照射，量子效率约为 1×10^6 ，试估算每吸收 1 J 辐射能将产生 $\text{HCl}(\text{g})$ 若干摩尔？

解：产生 1 mol HCl 消耗 0.5 mol H_2 ，根据量子效率的定义

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$n_{\text{HCl}} = 2 \frac{\varphi E}{Lhc/\lambda} = \frac{2\varphi E\lambda}{Lhc} = 8.025 \text{ mol}$$

59. 以 PdCl_2 为催化剂，将乙烯氧化制乙醛的反应机理如 § 11.14 中络合催化部分所述。试由此机理推导该反应的速率方程：

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]}$$

推导中可假定前三步为快速平衡，第四步为慢步骤。

略

60. 计算 900 °C 时，在 Au 表面的催化下分解经 2.5 h 后 N_2O 的压力，已知 N_2O 的初压为 46.66 kPa。计算转化率达 95 % 所需时间。已知该温度下 $k = 2.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

解：根据速率常数的单位知，该反应为一级反应

$$p = p_0 \exp(-kt) = 46.44 \times \exp(-2.16 \times 10^{-4} \times 2.5 \times 3600) = 6.68 \text{ kPa}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{1}{2.16 \times 10^{-4}} \ln(1-0.95) = 1.39 \times 10^4 \text{ s} = 271 \text{ mins}$$

61. 25 °C 时， $\text{SbH}_3(g)$ 在 Sb 上分解的数据如下：

t/s	0	5	10	15	20	25
$p(\text{SbH}_3)/\text{kPa}$	101.33	74.07	51.57	33.13	14.15	9.42

试证明此数据符合速率方程

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$-\frac{dp}{dt} = kp^{0.6}$$

计算 k 。

解：用二次曲线拟合该数据，得

$$p = 0.0885t^2 - 5.9536t + 101.33$$

t/s	0	5	10	15	20	25
$-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$	0.0885	0.9731	1.8577	2.7423	3.6269	4.5115
$\ln(p/\text{kPa})$	4.6184	4.3050	3.9429	3.5004	2.6497	2.2428
$\ln\left(-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}\right)$	1.7840	1.6231	1.4314	1.1939	0.8818	0.4256

用公式 $\ln\left(-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}\right) = n\ln(p/\text{kPa}) + \ln k$ 拟合，得到

$$\ln\left(-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}\right) = 0.532\ln(p/\text{kPa}) - 0.662$$

因此， $n = 0.532$ ， $k = \exp(-0.662) = 0.516 \text{ kPa}^{0.468} \cdot \text{s}^{-1}$

62. 1100 K 时 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在 W 上的分解数据如下：

$\text{NH}_3(\text{g})$ 的初压 p_0/kPa	35.33	17.33	7.73
半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$	7.6	3.7	1.7

试证明此反应为零级反应，求平均 k 。

证：对数据的分析可以看出，半衰期与初始压力成正比，则正是零级反应的特征。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$t_{1/2} = \frac{P_0}{2k} \Rightarrow k = \frac{P_0}{2t_{1/2}} \text{ 分别为 } 2.3243, 2.3419 \text{ 和 } 2.2725 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

速率常数的平均值 $k = 2.31 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

63, 64 略。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net