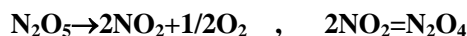


答案（第二部分）

动力学

9. N_2O_5 在惰性溶剂中 (CCl_4) 分解是一级反应:



分解产物 NO_2 , N_2O_4 都能溶于 CCl_4 中, 而 O_2 则不溶, 在恒温、恒压下测定 O_2 的体积,

实验在 46°C 时进行, 当 O_2 的体积为 10.75cm^3 时, 开始计时 ($t=0$), 当 $t=2400\text{s}$ 时, O_2

的体积为 29.65cm^3 , 反应完后 ($t \rightarrow \infty$), O_2 的体积为 45.50cm^3 , 试求反应的 k 及 $t_{1/2}$ 。

解 9: 令 c 及 n 分别表示反应产生的 O_2 的浓度及物质的量, 则

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} = 3.27 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = 2120\text{s}$$

10. 对于反应 $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 已知实验数据如下表示:

$[\text{NH}_4\text{CNO}]_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	半衰期/h
0.05	37.03
0.10	19.15
0.20	9.45

试求反应的级数。

解 10: 由题给数据可知, $t_{1/2}$ 与 c_0 有关, 故该反应不是一级反应

则
$$n = 1 + \frac{\ln(t'_{1/2}/t_{1/2})}{\ln(a/a')}$$

将已知数据代入上式: (1)(2) 组 $n = 1.9$

(1)(3) 组 $n = 1.9$

(2)(3) 组 $n = 2.0$

取平均值 $n = 1.98 \approx 2$, 故为二级反应。

11. 某物质气相分解反应为平行一级反应:



298K 时, 测得 $\frac{k_1}{k_2}=24$, 试估算 573K 时 $\frac{k_1}{k_2}$ 的数值。

解 11: $k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$, $A_1 = A_2$

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \quad \text{设 } E_1、E_2 \text{ 不随温度而变}$$

$$\ln \frac{k_1(573\text{K})}{k_2(573\text{K})} = \frac{298\text{K}}{573\text{K}} \ln \frac{k_1(298\text{K})}{k_2(298\text{K})} = \frac{298}{573} \ln 24$$

$$\frac{k_1(573\text{K})}{k_2(573\text{K})} = 5.2$$

12. 物质 A 的分解反应为一级反应, 已知 300K 下其半衰期为 1800s。试求:

(1) 该一级反应的速率系数;

(2) 若该反应的活化能为 $80\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求反应在 500K 时的速率系数?

解 12: (1) 一级反应 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$

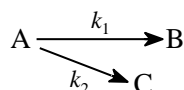
代入数据得 $k_1 = 3.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(2) 由 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln \frac{k_2}{3.85 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}} = -\frac{80 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{500\text{K}} - \frac{1}{300\text{K}} \right)$$

求知 500K 时 $k_2 = 143.7 \text{ s}^{-1}$

13. 某一级平行反应



反应开始时 $c_{\text{A}0} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 已知反应进行到 30min 时, 分析可知

$c_{\text{B}} = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{\text{C}} = 0.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求:

(1) 该时间反应物 A 的转化率(用百分号表示);

(2) 反应的速率系数 $k_1 + k_2 = ?$ 及 $k_1 / k_2 = ?$

解 13: (1) 转化率 $x = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{c_B + c_C}{c_{A0}} = \frac{0.08 + 0.22}{0.50} = 60\%$

(2) 对于平行一级反应

$$-\left(\frac{dc_A}{dt}\right) = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A$$

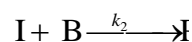
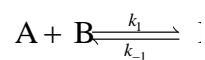
$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = (k_1 + k_2) t$$

$$\ln \frac{0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{(0.08 + 0.22) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = (k_1 + k_2) \times 30 \text{ min}$$

$$k_1 + k_2 = 0.03 \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{解之} \quad \frac{k_1}{k_2} = 0.36$$

14. 反应 $A + 2B \rightarrow$ 的可能历程如下:



其中 I 为不稳定的中间产物。若以产物 P 的生成速率表示反应速率, 试问:

(1) 什么条件下, 总反应表现为二级反应

(2) 什么条件下, 总反应表现为三级反应。

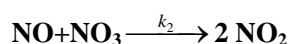
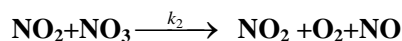
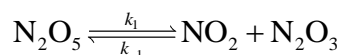
解 14: I 为不稳定的中间产物, 利用稳态近似法得 $[I] = \frac{k_1 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]}$

$$\text{则 } \frac{d[P]}{dt} = k_2 [B][I] = \frac{k_1 k_2 [A][B]^2}{k_{-1} + k_2 [B]}$$

(1) $k_{-1} \ll k_2 [B]$, $\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A][B]$ 二级反应

(2) $k_{-1} \gg k_2 [B]$, $\frac{d[P]}{dt} = k [A][B]^2$ 三级反应 (式中 $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$)

15. 实验测得 N_2O_5 气相分解反应的反应机理为:



其中 NO_3 和 NO 是活泼中间物。

试用稳态法证明 N_2O_5 气相分解反应的速率方程为 $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

证明 15:
$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

$$-d[\text{NO}_3]/dt = k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0 \quad (1)$$

$$-d[\text{NO}]/dt = k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = 0 \quad (2)$$

(1)、(2)联立, 求得 $[\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]/((k_{-1}+2k_2)[\text{NO}_2])$

$$\begin{aligned} -d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \\ &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2] \cdot k_1[\text{N}_2\text{O}_5]/((k_{-1}+2k_2)[\text{NO}_2]) \\ &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1} k_1[\text{N}_2\text{O}_5]/(k_{-1}+2k_2) \\ &= k[\text{N}_2\text{O}_5] \end{aligned}$$

16. 某物分解遵守一级反应规律, 实验测得不同温度下的速率系数: $T_1 = 293.2\text{K}$

$k_1 = 7.62 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, $T_2 = 303.2$ $k_2 = 2.41 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 。求该反应的实验活化能 E_a 及

298.2K 时的指前因子 A , $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解 16: 据 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, 可得 $E_a = 84.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\ominus = E_a - RT = (84.7 \times 10^3 - 8.314 \times 298.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 82.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$298.2\text{K 时 } \frac{k_B T}{h} = 6.21 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad k = \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right)$$

由
$$\ln k = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$

298.2K 时 $k = 1.40 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 代入上式, 可得 $\Delta_r G_m^\ominus = 100.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

据 $\Delta_r^\circ G_m^\ominus = \Delta_r^\circ H_m^\ominus - T\Delta_r^\circ S_m^\ominus \quad \Delta_r^\circ S_m^\ominus = -62.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln A = \ln \frac{k_B T}{h} + \ln e + \frac{\Delta_r^\circ S_m^\ominus}{R} \quad A = 9.72 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

17. 20°C时, 汞的表面张力为 $483 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 体积质量(密度)为 $13.55 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

把内直径为 10^{-3} m 的玻璃管垂直插入汞中, 管内汞液面会降低多少? 已知汞与玻璃的接触角为 180° , 重力加速度 $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

解 17: 由 $\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} = \rho g h$

$$\text{则 } h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} = \left[\frac{2 \times 483 \times 10^{-3} \times (-1)}{13.55 \times 10^3 \times 9.81 \times 5 \times 10^{-4}} \right] \text{ m} = -0.0145 \text{ m}$$

即管内汞液面降低了 **0.0145 米**。

18. 由于天气干旱, 白天空气相对湿度仅 56%(相对湿度即实际水蒸汽压力与饱和蒸汽压之比)。设白天温度为 35°C(饱和蒸汽压为 $5.62 \times 10^3 \text{ Pa}$), 夜间温度为 25°C(饱和蒸汽压为 $3.17 \times 10^3 \text{ Pa}$)。试求空气中的水分夜间时能否凝结成露珠? 若在直径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的土壤毛细管中是否会凝结? 设水对土壤完全润湿, 25°C 时水的表面张力 $\gamma = 0.0715 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度 $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

解 18: 实际蒸汽压 $p = 5.62 \times 10^3 \times 0.56 \text{ Pa} = 3.15 \times 10^3 \text{ Pa} < 3.17 \times 10^3 \text{ Pa}$, 实际蒸汽压小于夜间饱和蒸汽压, 所以夜间不会凝结。

在土壤毛细管中, 水形成凹液面。由于水对土壤完全润湿, 故凹液面曲率半径

$$r = -0.5 \times 10^{-7} \text{ m}, \text{ 由开尔文公式}$$

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT r \rho} = -0.0208$$

$$p_r = (0.979 \times 3.17 \times 10^3) \text{ Pa} = 3.10 \times 10^3 \text{ Pa} < 3.15 \times 10^3 \text{ Pa} (\text{实际})$$

所以夜间水蒸气能在土壤毛细管中凝结

19. 25°C 时乙醇水溶液的表面张力 γ 随乙醇浓度 c 的变化关系为:

$$\gamma/10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 72 - 0.5(c/c^{\ominus}) + 0.2(c/c^{\ominus})^2$$

试分别计算乙醇浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 乙醇的表面吸附量

($c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

解 19: 由 $\gamma/10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 72 - 0.5(c/c^{\ominus}) + 0.2(c/c^{\ominus})^2$

得 $\frac{d\gamma}{dc} = [-0.5 + 0.4(c/c^{\ominus})] \times 10^{-3}$

由吉布斯吸附等温式

$$\begin{aligned} \Gamma &= -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = -\frac{c}{RT} \times [-0.5 + 0.4(c/c^{\ominus})] \times 10^{-3} \\ &= -\frac{0.1 \times [-0.5 + 0.4 \times 0.1] \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 18.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

当 $c = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\Gamma' = -\frac{0.5 \times [-0.5 + 0.4 \times 0.5] \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 60.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

20. 某聚合物摩尔质量 $50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比容 $v = 0.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (即 $1/\rho_{\text{粒子}}$), 溶解于某一

溶剂中, 形成溶液的密度是 $1.011 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 将溶液置于超离心池中并转动, 转速

15000 min^{-1} 。计算在 6.75 cm 处的浓度与在 7.50 cm 处浓度比值, 温度为 310 K 。

解 20: 根据沉降平衡公式

$$\begin{aligned} \ln \frac{c_2}{c_1} &= M(1-v\rho) \times \omega^2 \times (x_2^2 - x_1^2) / (2RT) \\ &= 50 \times (1-0.8 \times 1.011) \times (15000/60)^2 \times (0.075^2 - 0.0675^2) / (2 \times 8.314 \times 310) = 0.124 \\ c_2/c_1 &= 1.13 \end{aligned}$$