

## 苏州大学 物理化学（一）下 课程第二次小测验 20220526

姓名：\_\_\_\_\_ 学号：\_\_\_\_\_

计算、问答题（每题 25 分，共 4 题，[请写明题号及详细解题过程](#)）

- 在 363 K 时， $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$  水解反应的速率常数  $k=1.16\times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ， $E_a=127.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试求算该水解反应的  $\Delta^\ddagger G_m$ ， $\Delta^\ddagger H_m$  以及  $\Delta^\ddagger S_m$ （注明标准态）。  
已知  $k_B=1.381\times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $h=6.626\times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。
- 对于反应  $\text{Cl}(\text{g})+\text{ICl}(\text{g})\rightarrow\text{Cl}_2(\text{g})+\text{I}(\text{g})$   
已知  $M(\text{Cl})=35.453 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $M(\text{ICl})=162.357 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $r(\text{Cl})=0.200 \text{ nm}$ ， $r(\text{ICl})=0.465 \text{ nm}$ ， $E_a=18.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。  
(1) 试计算 318 K 时该反应的  $k$  及  $A$  值；  
(2) 实验测得在 303 K–333 K 温度区间， $\lg(A/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})=8.7$ ，计算 318 K 时的概率因子  $P$ 。
- 在 671–768 K 之间，气相分解反应  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{HCl}$  为一级反应，已知：  
 $\lg(k/\text{s}^{-1})=-13290/(T/\text{K})+14.6$   
(1) 求  $E_a$  和  $A$ ；  
(2) 在 700 K 时，将  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  通入一反应器中（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  的起始压力为 26.67 kPa），反应开始后，反应器中压力增大，问需多少时间，反应器中压力变为 46.67 kPa？
- 有一反应历程为：  
①  $\text{A}\xrightarrow{k_1}\text{N}_2+\text{B}$   
②  $\text{B}+\text{A}\xrightarrow{k_2}\text{C}$   
③  $\text{B}+\text{S}(\text{溶剂})\xrightarrow{k_3}\text{P}$   
(1) 试推导总反应速率方程，设 B 为活性中间物；  
(2) 当溶剂浓度很高，该反应表现为几级反应？

1. 在 363 K 时,  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$  水解反应的速率常数  $k=1.16\times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_a=127.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求算该水解反应的  $\Delta^\ddagger G_m$ ,  $\Delta^\ddagger H_m$  以及  $\Delta^\ddagger S_m$  (注明标准态)。已知  $k_B=1.381\times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h=6.626\times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

解:

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{-1} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_m}{RT}\right)$$

P243 因为  $n$  是所有反应物的计量之和  $n=2$   
 $1-n=-1$



$$\Delta^\ddagger H_m = E_a - RT = 124.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P245}$$

$$\Delta^\ddagger S_m = R \left( \ln \frac{k h c^\ominus}{k_B T} + \frac{\Delta^\ddagger H_m}{RT} \right) = 40.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta^\ddagger G_m = \Delta^\ddagger H_m - T \Delta^\ddagger S_m = 109.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta^\ddagger S_m$  是以  $c^\ominus=1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为标准态浓度

2. 对于反应  $\text{Cl}(\text{g}) + \text{ICl}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}(\text{g})$

已知  $M(\text{Cl})=35.453 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{ICl})=162.357 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $r(\text{Cl})=0.200 \text{ nm}$ ,

$r(\text{ICl})=0.465 \text{ nm}$ ,  $E_a=18.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试计算 318 K 时该反应的  $k$  及  $A$  值;

(2) 实验测得在 303 K-333 K 温度区间,  $\lg(A/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})=8.7$ , 计算 318 K 时的概率因子  $P$ 。

解:

$$(1) \quad A = \pi d^2(\text{AB}) L \sqrt{8RTe / \pi \mu}$$

$$= 6.635 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 6.635 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = A \exp(-E_a/RT) = 5.411 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 5.411 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) \quad \text{实验 } A(\text{exp}) = 5.012 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{所以 } P = A(\text{exp})/A(\text{SCT}) = 7.554 \times 10^{-4}$$

3. 在 671–768 K 之间, 气相分解反应  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$  为一级反应, 已知:

$$\lg(k/\text{s}^{-1}) = -13290/(T/\text{K}) + 14.6$$

(1) 求  $E_a$  和  $A$ ;

(2) 在 700 K 时, 将  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  通入一反应器中 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  的起始压力为 26.67 kPa), 反应开始后, 反应器中压力增大, 问需多少时间, 反应器中压力变为 46.67 kPa?

**解:** (1)  $\lg k = \lg A - E_a / (2.303RT)$  将 P192 (11.63) 两边取  $\lg$

$$\lg A = 14.6 \quad A = 3.98 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 2.303 \times 8.314 \times 13290 = 254.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$

$$p_0 \quad 0 \quad 0$$

$$p_0 - p_{\text{HCl}} \quad p_{\text{HCl}} \quad p_{\text{HCl}}$$

$$\Rightarrow p_{\text{总}} = p_0 + p(\text{HCl}) \quad \Rightarrow p(\text{HCl}) = p_{\text{总}} - p_0$$

$$p_t(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = p_0 - p_{\text{HCl}} = 2p_0 - p_{\text{总}} = 6.67 \text{ kPa}$$

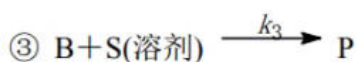
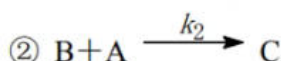
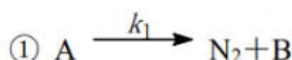
根据题干  $\lg(k/\text{s}^{-1}) = -13290/(T/\text{K}) + 14.6$

$$700\text{K 时}, \lg k = -13290/700 + 14.6 = -4.386$$

$$k = 4.111 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t = 1/k \times \ln(p_0/p_t) = 3.372 \times 10^4 \text{ s}$$

4. 有一反应历程为:



(1) 试推导总反应速率方程, 设 B 为活性中间物;

(2) 当溶剂浓度很高, 该反应表现为几级反应?

**解 1:** (1) 对 B 应用稳态近似, 可得

$$[\text{B}] = k_1[\text{A}] / (k_2[\text{A}] + k_3[\text{S}])$$

$$\text{则 } r = -d[\text{A}]/dt = k_1[\text{A}] + k_2[\text{A}][\text{B}]$$

$$= k_1[\text{A}] \left\{ 1 + \frac{k_2[\text{A}]}{k_2[\text{A}] + k_3[\text{S}]} \right\}$$

(2) 当 [S] 很高 则

$$r = -d[\text{A}]/dt \approx k_1[\text{A}] \quad \text{为准一级反应}$$

**解 2:** (1) 对 B 应用稳态近似, 可得

$$[\text{B}] = k_1[\text{A}] / (k_2[\text{A}] + k_3[\text{S}])$$

$$\text{则 } r = d[\text{P}]/dt = k_3[\text{S}][\text{B}]$$

$$= \frac{k_1 k_3 [\text{S}][\text{A}]}{k_2[\text{A}] + k_3[\text{S}]}$$

(2) 当 [S] 很高 则

$$r = d[\text{P}]/dt \approx k_1[\text{A}] \quad \text{为准一级反应}$$