

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](#)）

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 $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

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

已知 $M(\text{Cl}) = 35.453 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M(\text{ICl}) = 162.357 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $r(\text{Cl}) = 0.200 \text{ nm}$ ，
 $r(\text{ICl}) = 0.465 \text{ nm}$ ， $E_a = 18.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

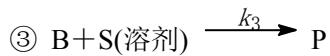
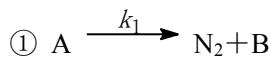
- (1) 试计算 318 K 时该反应的 k 及 A 值；
(2) 实验测得在 303 K–333 K 温度区间， $\lg(A/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 8.7$ ，计算 318 K 时的概率因子 P 。

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？

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？

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

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

P243 因为 n 是所有反应物的计量之和 $n=2$
 $1-n=-1$



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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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：

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

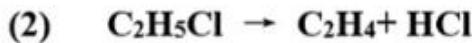
(1) 求 E_a 和 A ；

(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

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

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



$$p_0 \quad 0 \quad 0$$

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

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

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

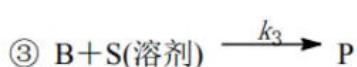
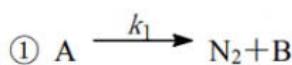
根据题干 $\lg(k / \text{s}^{-1}) = -13290/(T/\text{K}) + 14.6$

700 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

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

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 $[\text{S}]$ 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

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

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 $[\text{S}]$ 很高，则

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