

物理化学复习

一、选择题

(6553) 某一反应在一定条件下最大转化率为 30%，在同样条件下，当加入催化剂后，其转化率将：()

- (A) 大于 30% (B) 小于 30%
(C) 等于 30% (D) 不确定

(6553) [答] (C)

(5296) 某具有简单级数的反应， $k = 0.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，起始浓度为 0.1 mol dm^{-3} ，当反应速率降至起始速率 $1/4$ 时，所需时间为：()

- (A) 0.1 s (B) 333 s
(C) 30 s (D) 100 s

5296 [答] (D)

k unit: $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 2 级反应

$$r = -dc/dt = kc^2 \quad c = (r/k)^{1/2}$$

$$c/c_0 = (r/r_0)^{1/2} = (1/4)^{1/2} = 1/2 \quad c = 0.5 * c_0 = 0.5 * 0.1 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$t_{1/2} = 1/c_0 k = 1/(0.1 * 0.1) = 100 \text{ s}$$

(5257) 当一反应物的初始浓度为 0.04 mol dm^{-3} 时，反应的半衰期为 360 s，初始浓度为 $0.024 \text{ mol dm}^{-3}$ 时，半衰期为 600 s，此反应为：()

- (A) 0 级反应 (B) 1.5 级反应
(C) 2 级反应 (D) 1 级反应

5257 [答] (C)

$$t_{1/2} = A/c_0^{n-1} k \quad t_{1/2}(1)/t_{1/2}(2) = (c_0(2)/c_0(1))^{n-1}$$

$$(n-1) = \ln[t_{1/2}(1)/t_{1/2}(2)] / \ln[c_0(2)/c_0(1)] \\ = \ln[360/600] / \ln[0.024/0.04] = 2$$

(5426) 根据常识，试确定 ^{238}U 的半衰期近似为：(a 表示年) ()

- (A) $0.3 \times 10^{-6} \text{ s}$ (B) 2.5 min
(C) 5580 a (D) $4.5 \times 10^9 \text{ a}$

5426 [答] (D)

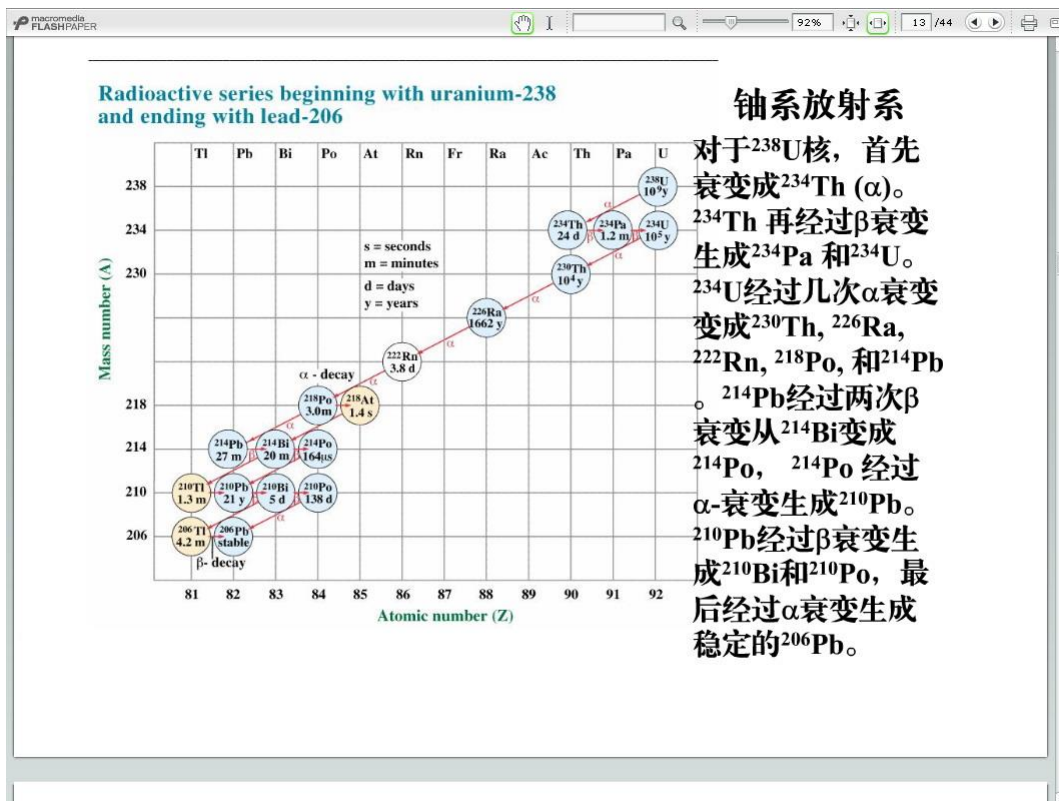


表 1 可用于地下水测年的环境同位素

同位素	半衰期(a) 或过程	起 源	测年域(a)	质 量	限 制
^3H	12. 31	宇宙射线 热核试验 反应堆	1952 年以来	性能理想 通常适用	不同来源 模型选择 时间域短 系列资料
$^3\text{H}-^3\text{He}$	12. 31	宇宙射线 热核试验 反应堆	1952 年以来	直接测定 转换周期 方法理想	高灵敏质谱计 ^3He 的地 壳成因
^{14}C	5730	宇宙射线 热核试验 地壳	3×10^4 7×10^4	普遍适用	复杂的化学和同位素 系统, 水动力混合
^{36}Cl	3.06×10^5	宇宙射线 热核试验 地壳	2×10^6	亲水的, 适用于古老地 下水, 受化学作用影响 小, 适用.	A_0 的确定 不同来源 加速质谱计
$^{234/238}\text{U}$	2.5×10^5	铀系元素链衰变	5×10^5	适用非常古老地下水	A_0 的确定 化学作用解释
^{18}O	稳定的	自然	10^5	一般适用	非平衡分馏
^{32}Si	105	宇宙射线 热核试验 地壳	≈ 1000	衔接 ^3H , ^{39}Ar 和 ^{14}C , 存有 问题.	A_0 值确定 样量达 10m^3 计数时间长
^{39}Ar	269	宇宙射线 地壳	≈ 2000	不受化学作用影响可 与 ^{14}C 作对比, 适用	分离过程复杂样品达 10m^3 计数时间长
^{81}Kr	2.1×10^5	宇宙射线	5×10^5	适用古老地下水	待研究手段
^4He	聚积速度	稳定的	$\approx 10^5$	补充手段, 存有问题	非持恒的
^{85}Kr	10. 8	核反应堆与 核电站	1960 年以来	无互相作用	分离过程复杂计数时 间长
^{129}I	15. 7Ma	宇宙射线	3-80Ma	运用于古老地下水	地下产生和岩石同位 素交换作用
^{41}Ca	103ka	电子俘获	20-400ka	可用于水演化研究	半衰期的精确确定, 地下产生及交换等

(据 J.Ch.Fontes, 作者补充修改)

(5267) 某二级反应, 反应物消耗 $1/3$ 需时间 10 min , 若再消耗 $1/3$ 还需时
间为: ()

- (A) 10 min (B) 20 min
(C) 30 min (D) 40 min

5267 [答] (C)



$$k t = [1/C - 1/C_0] \quad t = (C_0 - C)/kC_0C = x/kC_0(1-x)$$

step 1: $x_1=1/3$ $C(1)=C_0(1-x_1)$ x : 转化率

step 2: $x_2=1/3$ $C(2)=C_0(1-x_1)(1-x_2)=C_0(1-1/3)^2$

$$t_1 = (1/3)/kC_0(1-1/3) = 10 \text{ min}$$

$$t_2 = (1/3)/kC_0(1-1/3)^2$$

$$t_1/t_2 = \{(1/3)/(1-1/3)\} / \{(1/3)/(1-1/3)^2\} = 1-1/3 = 2/3$$

$$t_2 = 3t_1/2 = 3 \times 10/2 = 15 \text{ min}$$

(5553) 1-1 级对峙反应 $A \rightleftharpoons B$; 由纯 A 开始反应, 当进行到 A 和 B 浓度相等的时间为: (正、逆向反应速率常数分别为 k_1, k_2) ()

$$(A) \quad t = \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (B) \quad t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$(C) \quad t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2} \quad (D) \quad t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1}{k_1 - k_2}$$

5553 [答] (C)

$$[A_0] = a \quad [B] = x \quad dx/dt = k_1(a-x) - k_2x = k_1a - (k_1+k_2)x$$

$$dx / \{k_1a - (k_1+k_2)x\} = dt$$

$$-d\{k_1a - (k_1+k_2)x\} / \{k_1a - (k_1+k_2)x\} = (k_1+k_2)dt$$

$$\ln\{k_1a / [k_1a - (k_1+k_2)x]\} = (k_1+k_2)t$$

$$\text{when } [B] = [A] \quad x = a - x \quad x = a/2$$

$$t = \{1/(k_1+k_2)\} \ln\{2k_1/(k_1-k_2)\}$$

(5558) 若反应 $A + B \rightleftharpoons C + D$ 正逆向均为二级反应, 则平衡常数 K 与正逆向速率常数 k_+, k_- 间的关系为: ()

$$(A) \quad K > k_+ / k_- \quad (B) \quad K < k_+ / k_-$$

$$(C) \quad K = k_+ / k_- \quad (D) \quad K \text{ 与 } k_+ / k_- \text{ 关系不定}$$

5558 [答] (D)

$$\text{仅当平衡时 } k_+ = k_- \quad K = k_+ / k_-$$

(5255) 某反应 $A \rightarrow B$, 反应物消耗 3/4 所需时间是其半衰期的 5 倍, 此反应为: ()

$$(A) \text{ 零级反应} \quad (B) \text{ 一级反应}$$

$$(C) \text{ 二级反应} \quad (D) \text{ 三级反应}$$

5255 [答] (D)

$$-dC/dt = kC^m$$

$$C^m = C_0^m(1-x)^m \quad C_0^m - C^m = C_0^m\{1 - (1-x)^m\}$$

$$1/(m-1)\{1/C^{m-1} - 1/C_0^{m-1}\} = (C_0^{m-1} - C^{m-1}) / \{(m-1)C_0^{m-1}C^{m-1}\} = kt$$

$$\{1 - (1-x)^{m-1}\} / \{(m-1)C_0^{m-1}(1-x)^{m-1}\} = kt$$

$$x = 1/2 \quad k t_{1/2} = \{1 - 0.5^{m-1}\} / \{(m-1)C_0^{m-1}(0.5)^{m-1}\}$$

$$x = 3/4 \quad C = C_0(1-1/2)(1-1/2)$$

$$k(t_{3/4} - t_{1/2}) = \{1 - 0.5^{m-1}\} / \{(m-1)C_0^{m-1}(0.5^2)^{m-1}\}$$

$$t_{3/4} = 5 t_{1/2}$$

$$(t_{3/4} - t_{1/2})/t_{1/2} = \{[1 - 0.5^{m-1}]/(0.5^2)^{m-1}\} / \{[1 - 0.5^{m-1}]/(0.5)^{m-1}\}$$

$$= (0.5/0.25)^{m-1} = 2^{m-1} = (5t_{1/2} - t_{1/2})/t_{1/2} = 4$$

$$(m-1)\ln 2 = \ln 4 \quad m = \ln 2^2 / \ln 2 + 1 = 3$$

(5554) 两个一级平行反应 $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$, 下列哪个结论是不正确的:
()

- (A) $k_{\text{总}} = k_1 + k_2$ (B) $k_1/k_2 = [B]/[C]$
(C) $E_{\text{总}} = E_1 + E_2$ (D) $t_{\frac{1}{2}} = 0.693/(k_1 + k_2)$

5554 [答] (C)

(A) $[A] = a - x - y$; $[B] = x$; $[C] = y$
 $-d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[a - x - y]$ $k = (k_1 + k_2)$

(B) $d[B]/dt = dx/dt = k_1[a - x - y]$ $d[C]/dt = dy/dt = k_2[a - x - y]$
 $d[B]/d[C] = [B]/[C] = k_1/k_2$

(C) $k = A \exp(-E/RT)$ $\ln k = \ln A - E/RT$
 $d \ln k / dT = E/RT^2$
 $dk/dT = A \exp(-E/RT) \{d[-E/RT]/dT\} = k(E/RT^2)$

平行反应 $k = k_1 + k_2$

$$d \ln k / dT = d \ln(k_1 + k_2) = \{1/(k_1 + k_2)\} \{dk_1 + dk_2\} / dT$$

$$E_{\text{sum}} / RT^2 = \{1/(k_1 + k_2)\} \{k_1 E_1 / RT^2 + k_2 E_2 / RT^2\}$$

$$E_{\text{总}} = (k_1 E_1 + k_2 E_2) / (k_1 + k_2)$$

(D) $-d[A]/dt = (k_1 + k_2)[A]$ $k = (k_1 + k_2)$
 $t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / (k_1 + k_2)$

(5275)

某一同位素的半衰期为 12 h, 则 48 h 后, 它的浓度为起始浓度的: ()

- (A) 1/16 (B) 1/8 (C) 1/4 (D) 1/2

5275 [答] (A)

x 转化率. 一级反应 $\ln\{1/(1-x)\} = kt$

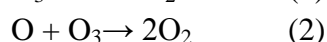
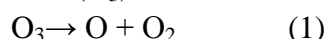
$t_{1/2} = 12 \text{ h}$ $x = 0.5$; $t = 48 \text{ h}$ $x = x$

$\ln\{1/(1-x)\} / \ln\{1/(1-0.5)\} = 48 / t_{1/2} = 4$

$\ln\{1/(1-x)\} = \ln\{1/(1-0.5)\}^4 = \ln(1-x) = \ln(1/2)^4$ $1-x = 1/2^4 = 1/16$

(5258)

如果臭氧 (O_3) 分解反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 的反应机理是:



请你指出这个反应对 O_3 而言可能是: ()

- (A) 0 级 (B) 1 级 (C) 2 级 (D) 1.5 级

5258 [答] (B)

$d[\text{O}]/dt = k_1[\text{O}_3] - k_2[\text{O}][\text{O}_3] = 0$ $[\text{O}] = k_1[\text{O}_3] / k_2[\text{O}_3] = k_1/k_2$

$d[\text{O}_2]/dt = k_1[\text{O}_3] + 2k_2[\text{O}][\text{O}_3] = \{k_1 + 2k_2[\text{O}]\}[\text{O}_3]$

$$=\{k_1+2k_2k_1/k_2\}[O_3] = 3k_1[O_3]$$

(5273) 某反应的反应物消耗一半的时间正好是反应物消耗 1/4 的时间的 2 倍, 则该反应的级数是: ()

- (A) 0.5 级 (B) 0 级 (C) 1 级 (D) 2 级

5273 [答] (B)

对于 0 级反应, 反应物浓度随时间线性减少 $C_0 - C = kt$

$$x_1/x_2 = t_1/t_2 \quad (1/2)/(1/4)=2$$

(5254)

对于一个一级反应, 如其半衰期 $t_{1/2}$ 在 0.01s 以下, 即称为快速反应, 此时

它的速率常数 k 值在: ()

- (A) 69.32 s⁻¹ 以上 (B) 6.932 s⁻¹ 以上
(C) 0.06932 s⁻¹ 以上 (D) 6.932 s⁻¹ 以下

5254

[答] (A) $k = \ln 2 / t_{1/2} = 0.6932 / 0.01 = 69.32 \text{ s}^{-1}$

(5281)

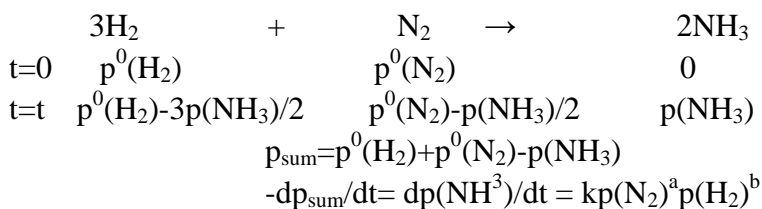
实验测得反应 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ 的数据如下:

实验	$p_{\text{H}_2} / \text{kPa}$	$p_{\text{N}_2} / \text{kPa}$	$(-dp_{\text{总}}/dt) / (\text{Pa h}^{-1})$
1	13.3	0.133	1.33
2	26.6	0.133	5.32
3	53.2	0.0665	10.64

由此可推知该反应的速率方程 $dp(\text{NH}_3)/2dt$ 等于: ()

- (A) $k p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}$ (B) $k p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{N}_2}$
(C) $k p_{\text{H}_2} p_{\text{N}_2}$ (D) $k p_{\text{H}_2} p_{\text{N}_2}^2$

5281 [答] (B)



for exp 1# and 2# $p(\text{N}_2)_1 = p(\text{N}_2)_2$

$$\{[-dp_{\text{sum}}/dt]_1 / [-dp_{\text{sum}}/dt]_2\} = [p(\text{H}_2)_1 / p(\text{H}_2)_2]^b$$

$$b = \ln\{[-dp_{\text{sum}}/dt]_1 / [-dp_{\text{sum}}/dt]_2\} / \ln[p(\text{H}_2)_1 / p(\text{H}_2)_2] = 2$$

for exp 3# and 2#

$$\begin{aligned}
 \{[-dp_{\text{sum}}/dt]_3 / [-dp_{\text{sum}}/dt]_2\} &= [p(\text{N}_2)_3 / p(\text{N}_2)_2]^a [p(\text{H}_2)_3 / p(\text{H}_2)_2]^2 \\
 10.64 / 5.32 &= (0.0665 / 0.133)^a (53.2 / 26.6)^2
 \end{aligned}$$

$$a = \ln[10.64 \times 26.6^2 / 5.32 \times 53.2^2] / \ln[0.0665 / 0.133] = 1$$

$$-dp_{\text{sum}}/dt = dp(\text{NH}_3)/dt = kp(\text{N}_2)^1 p(\text{H}_2)^2$$

(5263)

已知二级反应半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$ 为 $1/(k_2 c_0)$, 则反应掉 1/4 所需时间 $t_{\frac{1}{4}}$ 应为: ()

- (A) $2/(k_2 c_0)$ (B) $1/(3k_2 c_0)$
(C) $3/(k_2 c_0)$ (D) $4/(k_2 c_0)$

5263

[答] (B) 根据
$$t = \frac{\left(\frac{c_0}{c}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)k_2 c_0^{n-1}}$$

$$n=2 \quad c/c_0=1/2 \quad t_{1/2}=1/k_2 c_0;$$

$$c/c_0=3/4 \quad t_{1/4}=(4/3-1)/k_2 c_0 = 1/3k_2 c_0$$

6254

根据 Tolman 活化能的定义, 一般反应的活化能为正值, 但分子反应动态学实验发现, 过渡态的能态也可能_____于反应物的能态, 即存在_____活化能现象。

(6254) [答] 小, 负

(5632)

对于平行反应, 改变各平行反应 K 值之比, 常采用方法有:

5632

[答] 加入选择性催化剂, 改变温度。

(5313)

某反应速率常数 $k = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, 反应物的起始浓度为 0.1 mol dm^{-3} , 该反应进行完全所需时间为 _____。

5313 [答] k unit: $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 0 级反应 $t = c_0 / k = 10^4 \text{ s}$

15. 2 分 (5314)

某一级反应在 35 min 内反应 30%, 则其速率常数为 _____, 在 5 h 后, 此反应物反应掉 _____ %。

5314

[答] $k = 1/t \ln(c_0/c) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 $\ln 1/(1-x) = kt \quad x = 0.95 = 95\%$

17. 2 分 (5431)

采用 ^{32}P 标记的五氯化磷 $t_{1/2}$ 为 14.3 d, 经_____d 后, 放射性衰变到起始值的 1/1000。

5431 [答] $t = - \frac{t_{1/2} \ln[N(t) / N_0]}{\ln 2} = 143 \text{ d}$

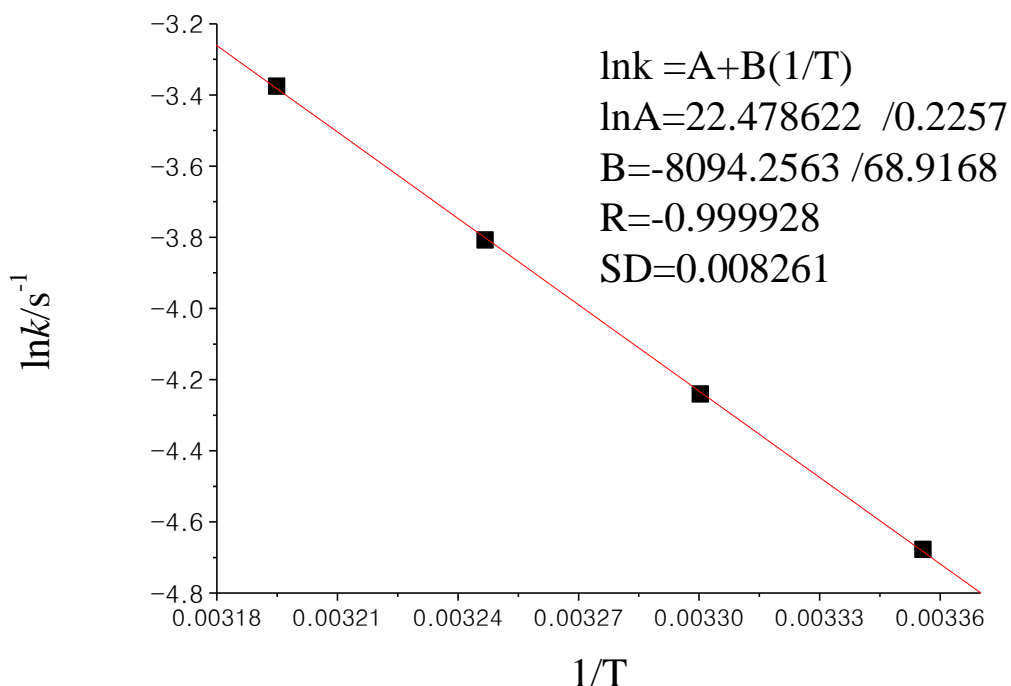
(5684)各种温度下 NaOCl 分解的速率常数如下, 试证明可用阿仑尼乌斯方程式表示此变化。

T/K	298	303	308	313
k/s^{-1}	0.0093	0.00144	0.0222	0.0342

5684

[答] $\ln k = \ln A_0 - E_a/RT$

$B = -E_a/R$ $E_a = -B \cdot R = 8094 \cdot 8.314 = 67.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



(5790)已知某反应在 521 K 下转化达到 0.900 时需时 10 min, 在 557 K 时反应速率常数为 $3.30 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 求该反应活化能。

5790 [答] k unit: s^{-1} 1 级反应

$$k_1(T_1) = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = 3.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad E_a = 144.35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

计算题

(5574)

已知硫氰酸铵与硫脲之间的同分异构反应在 150 °C 时的平衡常数为 0.435，硫氰酸铵的起始量为 1 mol，60 min 后，测得硫脲 0.153 mol，试计算硫氰酸铵转化成硫脲的反应速率常数，以及 1/4 硫氰酸铵转化成硫脲所需时间。

硫氰酸铵 = 硫脲

t=0 a=1 0

t=t a-x x=0.153

equilibrium $k_1(a-x) = k_{-1}x$ $k_{-1}=k_1/K$

净反应 $dx/dt = k_1(a-x) - k_{-1}x = k_1[a-(1+K)x/K]$

$dx/[a-(1+K)x/K] = k_1 dt$

$\{-K/(1+K)\}d[a-(1+K)x/K]/[a-(1+K)x/K] = k_1 dt$

积分： $\{K/(1+K)\} \ln\{a/[a-(1+K)x/K]\} = k_1 t$

$0.435/(1+0.435) \ln\{1/[1-(1+0.435)0.153/0.435]\} = k_1 \cdot 60 \text{ min}$

$k_1 = 0.435/1.435/60 \cdot \ln\{1/[1-1.435 \cdot 0.153/0.435]\} = 0.00355 \text{ min}^{-1}$

$$t_{\frac{1}{4}} = \frac{K}{k_1(1+K)} \ln \frac{a}{a - \frac{1+K}{K} \frac{a}{4}} = 148 \text{ min}$$

(5360)

气相反应 $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$ ，当 2 mol NO_2 和 3 mol F_2 在 400 dm³ 的反应釜中混合，已知 300 K 时， $k = 38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，反应速率方程为：

$$r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

试计算反应 10 s 后， NO_2 ， F_2 ， NO_2F 在反应釜中物质的量。

. 10 分 (5360)

[答] $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

t=0 a b 0

t=t a-x b-(x/2) x

可得积分速率方程

$$\frac{1}{2b-a} \ln \left[\frac{a(b-\frac{1}{2}x)}{b(a-x)} \right] = kt$$

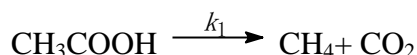
$$x = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

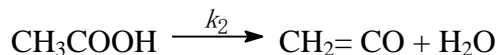
$$n(\text{NO}_2\text{F}) = Vx = 1.96 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2) = 0.04 \text{ mol}$$

$$n(\text{F}_2) = 2.02 \text{ mol}$$

(5733) 高温下醋酸分解按下列形式进行





在某温度下 $k_1 = 0.0371 \text{ s}^{-1}$ $E_1 = 92.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $k_2 = 0.0321 \text{ s}^{-1}$ $E_2 = 100.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

- (1) 求醋酸分解反应的半衰期
- (2) 求醋酸分解反应的活化能

$$(1) t = 1/(k_1 + k_2) \times \ln(c_0/c) \quad t_{\frac{1}{2}} = 10.0 \text{ s}$$

$$(2) E_a = (k_1 E_1 + k_2 E_2)/(k_1 + k_2) = 95.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

四、问答题

(5667) A 的平行分解反应中, 反应级数都相同

- 1 $\text{A} \rightarrow \text{R}$ (目的物)
- 2 $\text{A} \rightarrow \text{S}$
- 3 $\text{A} \rightarrow \text{B}$

分别讨论: (1) $E_1 \geq E_2, E_3$ (2) $E_1 < E_2, E_3$ (3) $E_3 > E_1 > E_2$ 时, R 收率最大时的温度。

(5667)

[答] (A) 假如 $E_1 \geq E_2, E_3$, 应采用高温。

(B) 假如 $E_1 < E_2, E_3$, 应采用最低的允许操作温度。

(C) 假如 $E_3 > E_1 > E_2$, 高温有利于反应 3, 低温有利于反应 2, 因此必须选择一合适的中间温度, 即对 T 微分取等于 0 的解。

10 分 (5864) 合成氨的反应机理: $\text{N}_2 + 2(\text{Fe}) \xrightarrow{k_1} 2\text{N}(\text{Fe})$ (1)

决速步 $\text{N}(\text{Fe}) + \frac{3}{2} \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{NH}_3 + (\text{Fe})$ $\text{N}(\text{Fe}) + \frac{3}{2} \text{H}_2 \xleftarrow{k_3} \text{NH}_3 + (\text{Fe})$ (2)

对峙反应

试证明: $-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{k[\text{N}_2]}{(1 + \frac{K[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}})^2}$ 式中 $K = k_3/k_2$, k 为常数。

(5864)

[答] $-d[\text{N}_2]/dt = k_1[\text{N}_2][(\text{Fe})]^2$

$$= k_1[\text{N}_2]\{[(\text{Fe})] + [\text{N}(\text{Fe})]\}^2 \{1 + K \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}\}^{-2}$$

$$= k_1[\text{N}_2]\{1 + K \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}\}^{-2} \quad (6 \text{ 分})$$

因为催化剂单位表面活性中心为常数, 即

$$([\text{Fe})] + [\text{N}(\text{Fe})] = \text{常数}$$

(4 分)