

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

问当通过的电流为 1 mA 时，外加电压为若干。

解：（1）电解  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液将形成电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{p})|\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{O}_2(\text{p})|\text{Pt}$ ，该电池的电动势 1.229 V 即为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的理论分解电压。

（2）计算得到  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$  的超电势  $\eta$  分别为

$$\eta\{\text{H}_2(\text{g})\} = 0.472 + 0.118 \lg(10^{-3}) = 0.1180 \text{ V}$$

$$\eta\{\text{O}_2(\text{g})\} = 1.062 + 0.118 \lg(10^{-3}) = 0.7080 \text{ V}$$

电解质溶液电压降： $10^{-3} \times 100 = 0.1 \text{ V}$

因此外加电压为： $1.229 + (0.7080 + 0.1180) + 0.1 = 2.155 \text{ V}$

## 第八章 量子力学基础

8.1 在一维势箱问题求解中，假定在箱内  $V(x) = C \neq 0$  ( $C$  为常数)，是否对其解产生影响？怎样影响？

解：当  $V(x) = C \neq 0$  时，一维势箱粒子的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + C\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = (E - C)\psi(x) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E'\psi(x)$$

边界条件不变，因此 Schrödinger 方程的解为

$$\begin{cases} E'_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ma^2} \\ \psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \end{cases}$$

即  $V(x) = C \neq 0$  不影响波函数，能级整体改变  $C$ ：

$$E = E' + C = n^2\hbar^2/8ma^2 + C$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

8.2 一质量为  $m$ ，在一维势箱  $0 < x < a$  中运动的粒子，其量子态为

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left\{ 0.5 \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) + 0.866 \sin\left(\frac{3\pi}{a}x\right) \right\}$$

- (1) (1) 该量子态是否为能量算符  $\hat{H}$  的本征态？
- (2) (2) 对该系统进行能量测量，其可能的结果及其所对应的概率为何？
- (3) (3) 处于该量子态粒子能量的平均值为多少？

解：对波函数的分析可知

$$\begin{aligned} \psi(x) &= 0.5\psi_1(x) + 0.866\psi_3(x) \\ \hat{H}\psi_1(x) &= \frac{h^2}{8ma^2}\psi_1(x), \quad \hat{H}\psi_3(x) = \frac{3^2 h^2}{8ma^2}\psi_3(x) \end{aligned}$$

- (1) (1) 由于

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(x) &= 0.5\hat{H}\psi_1(x) + 0.866\hat{H}\psi_3(x) \\ &= \frac{0.5h^2}{8ma^2}\{0.5 \times \psi_1(x)\} + \frac{3^2 h^2}{8ma^2}\{0.866 \times \psi_3(x)\} \neq E\psi(x) \end{aligned}$$

因此， $\psi(x)$  不是能量算符  $\hat{H}$  的本征态。

- (2) (2) 由于  $\psi(x)$  是能量本征态  $\psi_1(x)$  和  $\psi_3(x)$  的线性组合，而且是归一化的，因此能量测量的可能值为

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}, \quad E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2} \text{ 其出现的概率分别为}$$

$$0.5^2 = 0.25, \quad 0.866^2 = 0.75$$

- (3) (3) 能量测量的平均值为

$$\langle E \rangle = 0.25E_1 + 0.75E_3 = (0.25 + 0.75 \times 9) \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{7h^2}{8ma^2}$$

8.3 1 g 重的小球在 1 cm 长的盒内，试计算当它的能量等于在 300 K 下的  $kT$  时其量子数  $n$ 。这一结果说明了什么？ $k$  和  $T$  分别为波尔兹曼常数和热力学温度。

解：一维势箱粒子的能级公式为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \Rightarrow n = \frac{\sqrt{8mE}}{h} a = \frac{\sqrt{8mkT}}{h} a$$
$$n = \frac{\sqrt{8 \times 10^{-3} \times 300 \times 1.3807 \times 10^{-23}}}{6.6261 \times 10^{-34}} \times 10^{-2} = 8.688 \times 10^{19}$$

量子化效应不明显。

8.4 在质量为  $m$  的单原子组成的晶体中，每个原子可看作在所有其他原子组成的球对称势场  $V(x) = \frac{1}{2} f r^2$  中振动，式中  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 。该模型称为三维各向同性谐振子模型，请给出其能级的表达式。

解：该振子的 Hamiltonian 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} + \frac{1}{2} f (x^2 + y^2 + z^2)$$
$$= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} f x^2 \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} f y^2 \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2} f z^2 \right\}$$
$$= \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

即  $\hat{H}$  为三个独立谐振子 Hamiltonian 算符  $\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z$  之和，根据量子力学基本定律，该振子的能即为个独立振子能级之和：

$$\varepsilon = \left( v_x + \frac{1}{2} \right) h v_x + \left( v_y + \frac{1}{2} \right) h v_y + \left( v_z + \frac{1}{2} \right) h v_z$$

式中

$$v_x = v_y = v_z = v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{为经典基频，所以}$$

$$\varepsilon = \left( v_x + v_y + v_z + \frac{3}{2} \right) h v$$

## 第九章 统计热力学初步

- 按照能量均分定律，每摩尔气体分子在各平动自由度上的平均动能为  $RT/2$ 。现有 1 mol CO 气体于 0 °C、101.325 kPa 条件下置于立方容器中，试求：
  - 每个 CO 分子的平动能  $\bar{\varepsilon}$ ；
  - 能量与此  $\bar{\varepsilon}$  相当的 CO 分子的平动量子数平方和  $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

解：(1) CO 分子有三个自由度，因此，

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3RT}{2L} = \frac{3 \times 8.314 \times 273.15}{2 \times 6.022 \times 10^{23}} = 5.657 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(2) 由三维势箱中粒子的能级公式

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ \therefore (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) &= \frac{8ma^2 \varepsilon}{h^2} = \frac{8mV^{2/3} \bar{\varepsilon}}{h^2} = \frac{8m \bar{\varepsilon}}{h^2} \left( \frac{nRT}{p} \right)^{2/3} \\ &= \frac{8 \times 28.0104 \times 5.657 \times 10^{21}}{\{6.6261 \times 10^{-34}\}^2 \times 6.022 \times 10^{26}} \left( \frac{1 \times 8.314 \times 273.15}{101.325 \times 10^3} \right)^{2/3} \\ &= 3.811 \times 10^{20}\end{aligned}$$

2. 2. 某平动能级的  $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 45$ ，使球该能级的统计权重。

解：根据计算可知， $n_x$ 、 $n_y$ 和 $n_z$ 只有分别取 2, 4, 5 时上式成立。因此，该能级的统计权重为  $g = 3! = 6$ ，对应于状态  $\Psi_{245}, \Psi_{254}, \Psi_{425}, \Psi_{452}, \Psi_{524}, \Psi_{542}$ 。

3. 气体 CO 分子的转动惯量  $I = 1.45 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ，试求转动量子数  $J$  为 4 与 3 两能级的能量差  $\Delta\varepsilon$ ，并求  $T = 300 \text{ K}$  时的  $\Delta\varepsilon/kT$ 。

解：假设该分子可用刚性转子描述，其能级公式为

$$\varepsilon_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \Delta\varepsilon = (20-12) \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8 \times \pi^2 \times 1.45 \times 10^{-46}} = 3.077 \times 10^{-22} \text{ J}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT} = \frac{3.077 \times 10^{-22}}{300 \times 1.3807 \times 10^{23}} = 7.429 \times 10^{-2}$$

4. 三维谐振子的能级公式为  $\varepsilon(s) = \left(s + \frac{3}{2}\right) h\nu$ ，式中  $s$  为量子数，即

$s = v_x + v_y + v_z = 0, 1, 2, 3, \dots$ 。试证明能级  $\varepsilon(s)$  的统计权重  $g(s)$  为

$$g(s) = \frac{1}{2}(s+2)(s+1)$$

解：方法 1，该问题相当于将  $s$  个无区别的球放在  $x, y, z$  三个不同盒子中，每个盒子容纳的球数不受限制的放置方式数。

$x$  盒中放置球数 0,  $y, z$  中的放置数  $s + 1$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

x 盒中放置球数 1, y, z 中的放置数 s

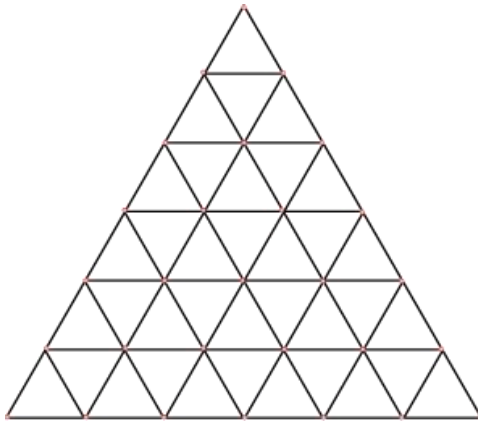
.....

x 盒中放置球数 s, y, z 中的放置数 1

$$g(s) = \sum_{j=1}^{s+1} j = \frac{1}{2}(s+1)(s+2)$$

方法二，用  $v_x, v_y$  和  $v_z$  构成一三维空间， $v_x + v_y + v_z = s$  为该空间的一个平面，其与三个轴均相交于 s。该平面上  $v_x, v_y$  和  $v_z$  为整数的点的总数即为所求问题的解。这些点为平面

$v_x = n_2, v_y = n_2, v_z = n_3, n_1, n_1 = 0, 1, 2, \dots$  在平面  $v_x + v_y + v_z = s$  上的交点：



由图可知，

$$g(s) = 1 + 2 + \dots + s + 1$$

$$\frac{1}{2}(s+2)(s+1)$$

5. 某系统由 3 个一维谐振子组成，分别围绕着 A, B, C 三个定点做振动，总能量为  $11h\nu/2$ 。试列出该系统各种可能的能级分布方式。

解：由题意可知方程组

$$\begin{cases} \sum_j n_j |j + \frac{1}{2}| h\nu = \frac{11h\nu}{2} \\ \sum_j n_j = 3 \end{cases}$$

的解即为系统可能的分布方式。

方程组化简为  $\sum_j jn_j = 4$ ，其解为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

I	$n_4 = 1, n_0 = 2$	3
II	$n_3 = 1, n_1 = 1, n_0 = 1$	6
III	$n_2 = 1, n_1 = 2$	3
IV	$n_2 = 2, n_0 = 1$	3

6. 计算上题中各种能级分布拥有的微态数及系统的总微态数。

解：对应于分布  $n\{n_1, n_2, \dots\}$  的微态数为

$$\Omega = \frac{|\sum_j n_j|!}{\prod_j n_j!}$$

所以上述各分布的微态数分别为

I	II	III	IV	Total
3	6	3	3	15

10. 在体积为  $V$  的立方容器中有一极大数目的三维平动子，其  $h^2/8mV^{3/2} = 0.1kT$ ，式计算该系统在平衡情况下， $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 14$  的平动能级上粒子的分布数  $n$  与基态能级的分布数  $n_0$  之比。

解：根据 Boltzmann 分布

$$\begin{aligned} \frac{n}{n_0} &= \frac{g}{g_0} \exp\{-(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT\} = \frac{g}{g_0} \exp\{-11 \times 0.1kT/kT\} \\ &= 0.3329 \frac{g}{g_0} \end{aligned}$$

基态的统计权重  $g_0 = 1$ ，能级  $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 14$  的统计权重  $g = 6$ （量子数 1, 2, 3），因此

$$\frac{n}{n_0} = 0.3329 \times 6 = 1.997$$

11. 若将双原子分子看作一维谐振子，则气体 HCl 分子与  $I_2$  分子的振动能级间隔

完整版，请访问 [www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

分别是  $5.94 \times 10^{-20} \text{ J}$  和  $0.426 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。试分别计算上述两种分子在相邻振动能级上分布数之比。

解：谐振子的能级为非简并的，且为等间隔分布的

$$\frac{n_{j+1}}{n_j} = \exp(-\Delta\varepsilon/kT) = \begin{cases} 5.409 \times 10^{-7} & \text{for HCl} \\ 0.3553 & \text{for I}_2 \end{cases}$$

12. 试证明离域子系统的平衡分布与定域子系统同样符合波尔兹曼分布，即

$$n_i = \frac{N}{q} g_i \exp\{-\varepsilon_i/kT\}$$

略。

14.  $2 \text{ mol N}_2$  置于一容器中， $T = 400 \text{ K}$ ， $p = 50 \text{ kPa}$ ，试求容器中  $\text{N}_2$  分子的平动配分函数。

解：分子的平动配分函数表示为

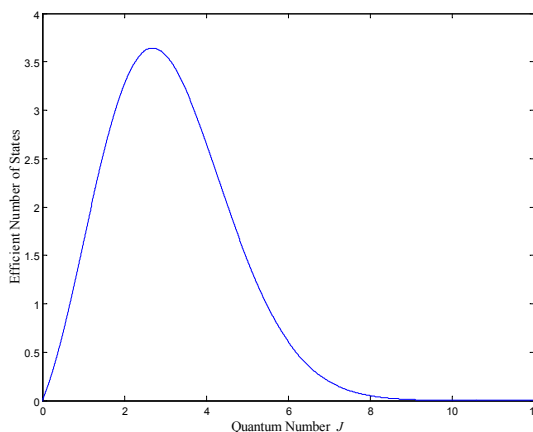
$$\begin{aligned} q_t &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{nRT}{p} \\ &= \left[ \frac{2\pi \times \frac{2 \times 14 \times 10^{-3}}{6.0221367 \times 10^{23}} \times 1.380658 \times 10^{-23} \times 400}{(6.6260755 \times 10^{-34})^3} \right]^{3/2} \frac{2 \times 8.314 \times 400}{50 \times 10^3} \\ &= 2.9632 \times 10^{31} \end{aligned}$$

16. 能否断言：粒子按能级分布时，能级愈高，则分布数愈小。试计算  $300 \text{ K}$  时  $\text{HF}$  分子按转动能级分布时各能级的有效状态数，以验证上述结论之正误。

已知  $\text{HF}$  的转动特征温度  $\Theta_r = 30.3 \text{ K}$ 。

解：能级的有效状态数定义为  $g_j \exp[-\varepsilon_j/kT]$ ，对转动来说，有效状态数为

$$j(j+1)\exp[-j(j+1)\Theta_r/T]$$



如图，该函数有极值。原因是转动能级的简并度随能级的升高而增加，而指数部分则随能级的升高而迅速降低。

完

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

18. 已知气体  $I_2$  相邻振动能级的能量差  $\Delta\varepsilon = 0.426 \times 10^{-23} \text{ J}$ ，试求 300 K 时  $I_2$  分子的  $\Theta_v$ 、 $q_v$ 、 $q_v^0$  及  $f_v^0$ 。

解：分子的振动特征温度为  $\Delta\varepsilon = h\nu, \Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{\Delta\varepsilon}{k} = 308.5 \text{ K}$

分子的振动配分函数为

$$q_v = \frac{1}{e^{\Theta_v/2T} - e^{-\Theta_v/2T}} = \frac{1}{e^{308.5/2 \times 300} - e^{-308.5/2 \times 300}}$$

$$= 0.9307$$

$$q_v^0 = \exp(\Theta_v/2T) q_v = 0.9307 \exp(308.5/2 \times 300)$$

$$= 1.557$$

$$f_v^0 = q_v^0 = 1.557$$

19. 设有  $N$  个振动频率为  $\nu$  的一维谐振子组成的系统，试证明其中能量不低于  $\varepsilon(\nu)$  的离子总数为  $N \exp(-\nu h\nu/kT)$ ，其中  $\nu$  为振动量子数。

解：根据 Boltzmann 分布

$$n_j = \frac{N \exp(-\varepsilon(j)/kT)}{q}$$

$$\sum_{j=\nu}^{\infty} n_j = \frac{N}{q} \sum_{j=\nu}^{\infty} \exp(-\varepsilon(j)/kT) = \exp(-h/2kT) \frac{N}{q} \sum_{j=\nu}^{\infty} \exp(-hj/kT)$$

$$= \exp(-h/2kT) \frac{N}{q} \frac{\exp(-\nu h\nu/kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)}$$

$$= N \exp(-\nu h\nu/kT)$$

21. 试求 25°C 时氩气的标准摩尔熵  $S_m(298.15 \text{ K})$ 。

解：对于单原子气体，只存在平动

$$S_m(298.15 \text{ K}) = \frac{3}{2}R + R + R \ln \frac{q_t^0}{L} = \frac{5}{2}R + R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} \left| \frac{RT}{p} \right|$$

$$= \frac{5}{2}R + R \ln \frac{\left| 2\pi \frac{39.943 \times 10^{-3}}{6.0221367 \times 10^{23}} \frac{1.380658 \times 10^{-23}}{(6.6260755 \times 10^{-34})^3} \frac{298.15}{100 \times 10^3} \right|^{3/2}}{6.0221367 \times 10^{23}}$$

$$= 154.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

22. CO 的转动惯量  $I = 1.45 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ，振动特征温度  $\Theta_v = 3084 \text{ K}$ ，试求 25°C 时 CO 的标准摩尔熵  $S_m(298.15 \text{ K})$ 。

解：CO 分子的平动、转动和振动配分函数计算如下

$$\begin{aligned}
 q_t^0 &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{nRT}{p} \\
 &= \frac{2\pi \frac{28 \times 10^{-3}}{6.0221367 \times 10^{23}} 1.380658 \cdot 10^{-23} 298.15^{3/2}}{(6.6260755 \times 10^{-34})^3} \frac{8.314 \times 298.15}{100 \times 10^3} \\
 &= 3.5534 \times 10^{30} \\
 q_r^0 &= \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{8\pi^2 1.45 \cdot 10^{-46} 1.380658 \cdot 10^{-23} 298.15}{(6.6260755 \times 10^{-34})^2} \\
 &= 107.3411 \\
 q_v^0 &= \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{3084}{298.15}\right]} \\
 &\approx 1
 \end{aligned}$$

分子配分函数为

$$q^0 = q_t^0 q_r^0 q_v^0 = 3.5534 \times 10^{30} \times 107.3411 \times 1 = 3.8142 \times 10^{32}$$

$$\begin{aligned}
 S_m(298.15 \text{ K}) &= \frac{U^0}{T} + Lk + Lk \ln \frac{q^0}{N} = \frac{7}{2} R + \frac{R\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} + R \ln \frac{q^0}{L} \\
 &= 197.60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

23.  $\text{N}_2$  与 CO 的相对分子质量非常接近，转动惯量的差别也极小，在 25°C 时振动与电子运动均处于基态。但是  $\text{N}_2$  的标准熵为  $191.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，而 CO 的为  $197.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试分析其原因。

解：显然  $\text{N}_2$  与 CO 标准熵的差别主要是由分子的对称性引起的：

$$\Delta S = R \ln 2 = 5.763 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

25. 试由  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$  导出理想气体服从  $pV = NkT$

解：正则系综特征函数  $A = -kT \ln Q(N, V, T)$ ，对理想气体

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$\begin{aligned} A &= -kT \ln Q(N, V, T) = -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -NkT \ln q + kT \ln N! \\ &= -NkT \ln q_t - NkT \ln(q_r q_v q_e q_n) + kT \ln N! \end{aligned}$$

只有平动配分函数与体积有关，且与体积的一次方程成正比，因此：

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T &= -NkT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = -\frac{NkT}{V} \\ \therefore pV &= NkT \end{aligned}$$

## 第十一章 化学动力学

1. 反应  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  为一级气相反应，320 °C 时  $k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。问在 320 °C 加热 90 min  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的分解分数为若干？

解：根据一级反应速率方程的积分式

$$\begin{aligned} c_A &= c_{A,0} \exp(-kt) \Rightarrow 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}} = 1 - \exp(-kt) \\ &= 1 - \exp(-2.2 \times 10^{-5} \times 5400) = 11.20\% \end{aligned}$$

答： $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的分解分数为 11.2%

2. 某一级反应  $A \rightarrow B$  的半衰期为 10 min。求 1h 后剩余 A 的分数。

解：同上题，

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = \exp(-kt) = \exp(-3600 \times \ln 2 / 600) = 1.56\%$$

答：还剩余 A 1.56%。

3. 某一级反应，反应进行 10 min 后，反应物反应掉 30%。问反应掉 50% 需多少时间？

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

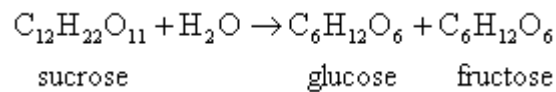
解：根据一级反应速率方程的积分式

$$\frac{c_{A,1}}{c_{A,0}} = \exp(-kt_1) \Rightarrow k = -\frac{1}{t_1} \ln\left(\frac{c_{A,1}}{c_{A,0}}\right) = -\frac{1}{t_1} \ln(1-0.3) = -\frac{\ln(0.7)}{t_1}$$

$$t_2 = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = -t_1 \frac{\ln 2}{\ln(0.7)} = 19.4 \text{ min}$$

答：反应掉 50% 需时 19.4 min。

4. 25 °C 时，酸催化蔗糖转化反应



的动力学数据如下（蔗糖的初始浓度  $c_0$  为  $1.0023 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，时刻  $t$  的浓度为  $c$ ）

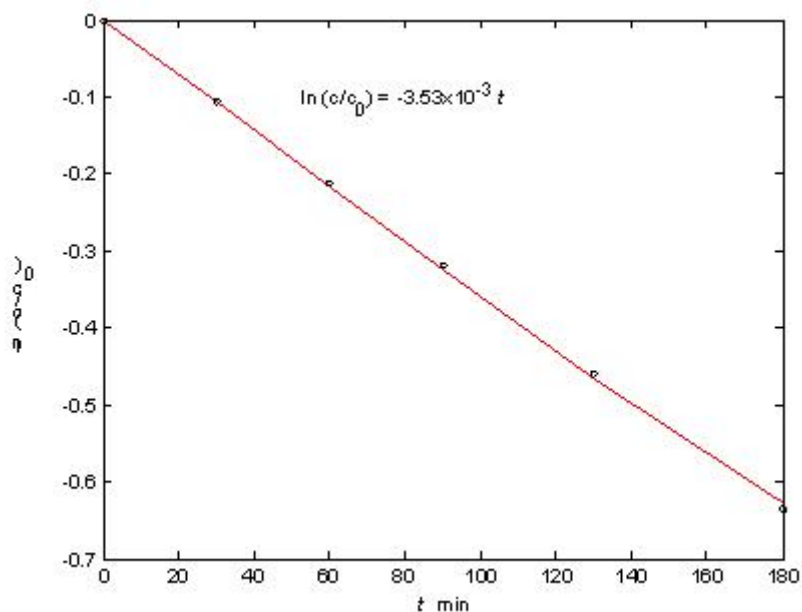
$t/\text{min}$	0	30	60	90	130	180
$(c_0 - c)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	0.1001	0.1946	0.2770	0.3726	0.4676

使用作图法证明此反应为一级反应。求算速率常数及半衰期；问蔗糖转化 95% 需时若干？

解：数据标为

$t/\text{min}$	0	30	60	90	130	180
$c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.0023	0.9022	0.8077	0.7253	0.6297	0.5347
$\ln \frac{c}{c_0}$	0	-0.1052	-0.2159	-0.3235	-0.4648	-0.6283

利用 Powell-plot method 判断该反应为一级反应，



拟合公式  $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -3.53 \times 10^{-3} t$

$\therefore k = 3.53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 196.4 \text{ min}$

蔗糖转化 95% 需时  $t = -\frac{1}{k} \exp(1-0.95) = -\frac{\ln(0.05)}{3.51 \times 10^{-3}} = 848.7 \text{ min}$

5. *N*-氯代乙酰苯胺  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Cl})\text{COCH}_3$  (A) 异构化为乙酰对氯苯胺

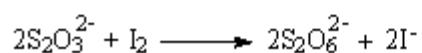
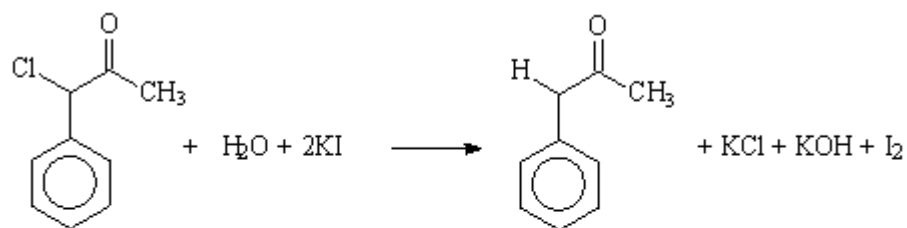
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$  (B) 为一级反应。反应进程由加 KI 溶液，并用标准硫代硫酸钠溶液滴定游离碘来测定。KI 只与 A 反应。数据如下：

$t/\text{h}$	0	1	2	3	4	6	8
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{aq})/\text{cm}^3$	49.3	35.6	25.75	18.5	14.0	7.3	4.6

计算速率常数，以  $\text{s}^{-1}$  表示之。  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

解：反应方程如下

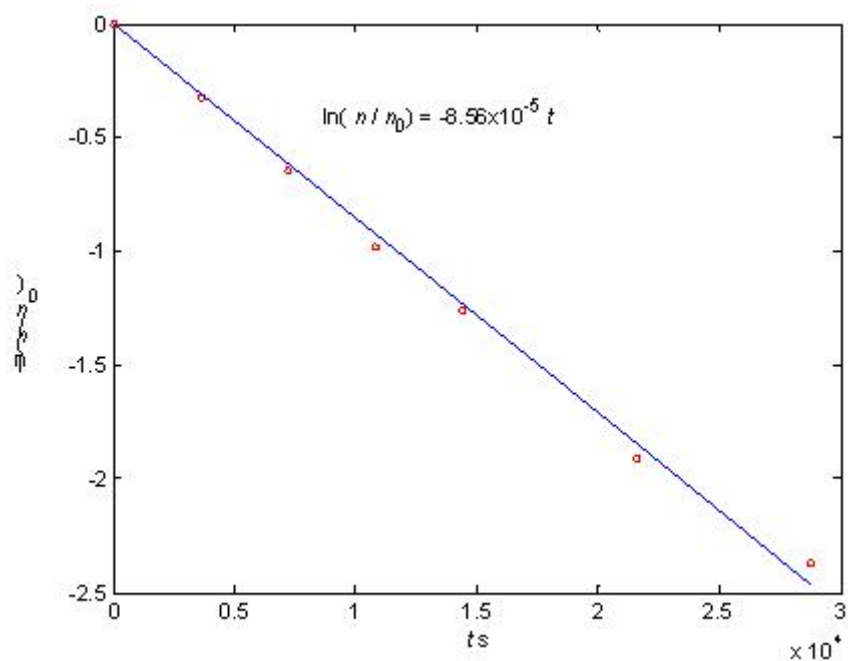
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



根据反应式，*N*-氯代乙酰苯胺的物质的量应为所消耗硫代硫酸钠的物质的量的二分之一，

<i>t</i> / h	0	1	2	3	4	6	8
$10^3 \times n_A / \text{mol}^{-1}$	4.930	3.560	2.575	1.850	1.400	0.730	0.460
$\ln(n_A / n_{A,0})$	0	-0.3256	-0.6495	-0.9802	-1.2589	-1.9100	-2.3719

作图  $\ln(n_A / n_{A,0}) \sim t$



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$k = 8.56 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

6. 对于一级反应，使证明转化率达到 87.5% 所需时间为转化率达到 50% 所需时间的 3 倍。对于二级反应又应为多少？

解：转化率  $\alpha$  定义为  $\alpha = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} = 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}}$ ，对于一级反应，

$$\alpha = 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}} = 1 - \exp(-kt) \Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln(1 - \alpha)$$

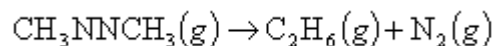
$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \frac{\ln(1 - \alpha_1)}{\ln(1 - \alpha_2)} = \frac{\ln(1 - 0.875)}{\ln(1 - 0.5)} = 3$$

对于二级反应，

$$t = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \frac{\alpha}{kc_A} = \frac{\alpha}{kc_{A,0}(1 - \alpha)}$$

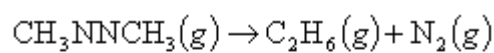
$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \frac{\alpha_2(1 - \alpha_1)}{\alpha_1(1 - \alpha_2)} = \frac{0.875 \times 0.5}{0.5 \times 0.125} = 7$$

7. 偶氮甲烷分解反应



为一级反应。287 °C 时，一密闭容器中  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$  初始压力为 21.332 kPa，1000 s 后总压为 22.732 kPa，求  $k$  及  $t_{1/2}$ 。

解：设在  $t$  时刻  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$  的分压为  $p$ ，



$p_0$	0	0
$p$	$p_0 - p$	$p_0 - p$

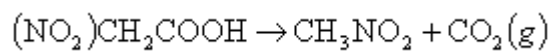
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

1000 s 后  $2p_0 - p = 22.732 \Rightarrow p = 2 \times 21.332 - 22.732 = 19.932 \text{ kPa}$ ，对密闭容器中的气相反应，可以用分压表示组成：

$$\frac{p}{p_0} = \exp(-kt) \Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{1}{1000} \ln\left(\frac{19.932}{21.332}\right) = 6.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1.02 \times 10^4 \text{ s}$$

8. 硝基乙酸在酸性溶液中的分解反应



为一级反应。25 °C，101.3 kPa 下，于不同时间测定放出的  $\text{CO}_2(\text{g})$  的体积如下

$t/\text{min}$	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	$\infty$
$V/\text{cm}^3$	4.09	8.05	12.02	16.01	20.02	24.02	28.94

反应不是从  $t=0$  开始的。求速率常数。

解：设放出的  $\text{CO}_2(\text{g})$  可看作理想气体，硝基乙酸的初始量由  $t=\infty$  时放出的  $\text{CO}_2(\text{g})$  算出：

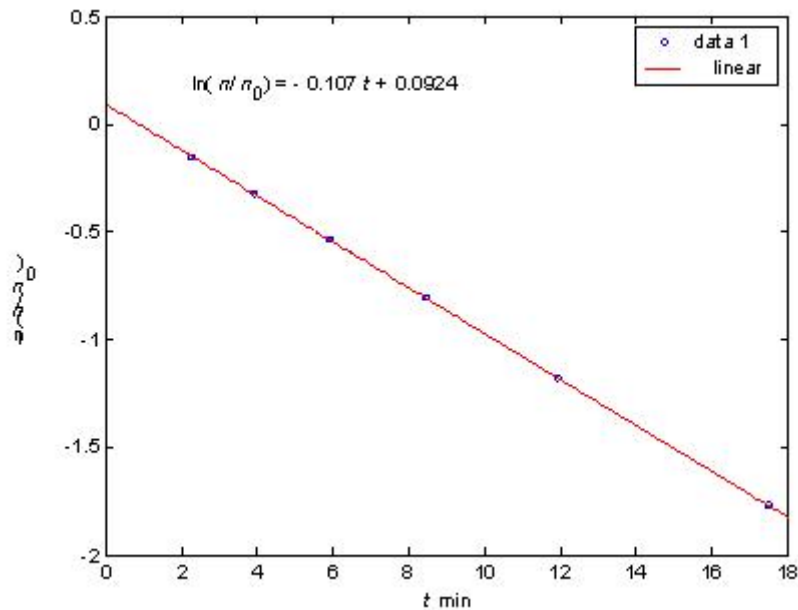
$$n_0 = \frac{pV_\infty}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 28.94 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298.15} = 1.1830 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

在时刻  $t$ ，硝基乙酸的量为  $n = n_0 - \frac{pV}{RT}$ ，列表

$t/\text{min}$	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	$\infty$
$10^3 \times n/\text{mol}$	1.0158	0.8539	0.6916	0.5285	0.3646	0.2011	1.1830
$\ln(n/n_0)$	-0.1524	-0.3260	-0.5368	-0.8057	-1.1770	-1.7719	1

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

作图  $\ln(n/n_0) \sim t$ ，由于反应不是从  $t=0$  开始，用公式  $\ln(n/n_0) = -kt + b$  拟合



得到  $k = 0.107 \text{ min}^{-1}$ 。

9. 某一级反应  $A \rightarrow \text{产物}$ ，初始速率为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，1 h 后速率为  $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。求  $k, t_{1/2}$  和初始浓度  $c_{A,0}$ 。

解：一级反应的速率方程

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A = kc_{A,0} \exp(-kt) \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \exp[-k(t_2 - t_1)]$$

$$\therefore k = -\frac{1}{t_2 - t_1} \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \frac{1}{60 - 0} \ln\left(\frac{1 \times 10^{-3}}{0.25 \times 10^{-3}}\right) = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.0231} = 30 \text{ min}$$

$$c_{A,0} = \frac{v_1}{k} = \frac{1 \times 10^{-3}}{0.0231} = 0.0433 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

10. 现在的天然铀矿中  $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} = 139.0 : 1$ 。已知  $^{238}\text{U}$  的蜕变反应的速率常数为  $1.520 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ， $^{235}\text{U}$  的蜕变反应的速率常数为  $9.72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ 。问在 20 亿年 ( $2 \times 10^9 \text{ a}$ ) 前， $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U}$  等于多少？(a 是时间单位年的符号。)

完整版，请访问 [www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

解：根据速率常数的单位知  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  的蜕变反应为一级反应，

$$\begin{aligned}\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} &= \frac{{}^{238}\text{U}_0}{{}^{235}\text{U}_0} \exp[-(k_{238} - t_{235})t] \\ \therefore \frac{{}^{238}\text{U}_0}{{}^{235}\text{U}_0} &= \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \exp[(k_{238} - t_{235})t] = \frac{139.0}{1} \exp[(1.520 - 9.72) \times 10^{-10} \times 2 \times 10^9] \\ \therefore {}^{238}\text{U}_0 : {}^{235}\text{U}_0 &= 29.96 : 1\end{aligned}$$

11. 某二级反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ ，初始速率为  $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ，反应物的初始浓度皆为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求  $k$ 。

解：根据题给条件

$$v = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = kc_{\text{A}}c_{\text{B}} = kc_{\text{A}}^2 \Rightarrow k = \frac{v_0}{c_{\text{A},0}^2} = \frac{5 \times 10^{-2}}{0.2^2} = 1.25 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

12. 781 K 时，下列反应的速率常数  $k(\text{HI}) = 80.2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，求  $k(\text{H}_2)$ 。

解：this problem will mislead students.

13. 某二级反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ ，两种反应物的初始浓度皆为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，经 10 min 后反应掉 25%，求  $k$ 。

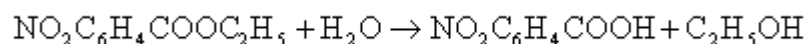
解：由于 A 和 B 的计量系数和初始浓度相同，因此在反应过程中  $c_{\text{A}} = c_{\text{B}}$ ，

令  $\alpha = 1 - c_{\text{A}}/c_{\text{A},0}$ ，由速率方程的积分式的

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{c_{\text{A}}} - \frac{1}{c_{\text{A},0}}\right) &= kt \Rightarrow k = \frac{1}{tc_{\text{A}}} \left(1 - \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{A},0}}\right) = \frac{\alpha}{tc_{\text{A},0}(1-\alpha)} \\ \therefore k &= \frac{0.25}{10 \times 1 \times (1-0.25)} = 0.0333 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\end{aligned}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

14. 在  $\text{OH}^-$  离子的作用下，硝基苯甲酸乙酯的水解反应



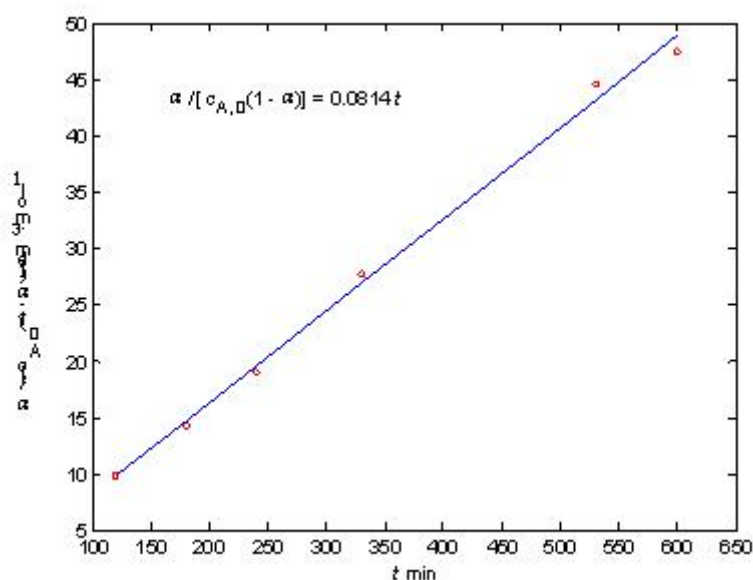
在  $15^\circ\text{C}$  时的动力学数据如下，两反应物的初始浓度皆为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，计算此二级反应的速率常数。

$t/\text{min}$	120	180	240	330	530	600
脂水解的转化率%	32.95	51.75	48.8	58.05	69.0	70.35

解：同上题，

$$\frac{\alpha}{c_{A,0}(1-\alpha)} = kt, \text{ 处理数据如下}$$

$t/\text{min}$	120	180	240	330	530	600
$\alpha/c_{A,0}(1-\alpha)/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	32.95	51.75	48.8	58.05	69.0	70.35



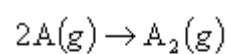
拟合求得  $k = 0.0814 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

15. 某气相反应  $2A(g) \rightarrow A_2(g)$  为二级反应，在恒温恒容下的总压  $p$  数据如下。求  $k_A$ 。

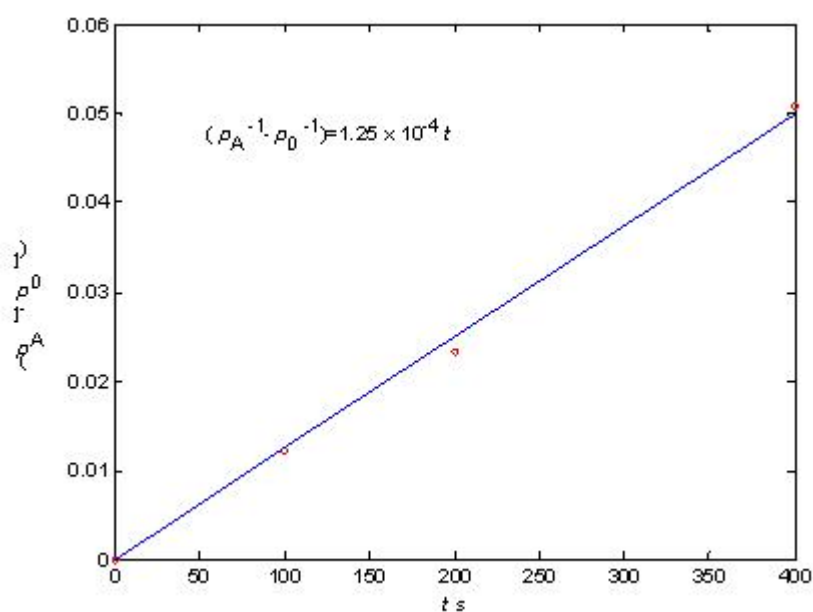
$t/s$	0	100	200	400	$\infty$
$p/kPa$	41.330	34.397	31.197	27.331	20.665

解：设在时刻  $t$ ， $A(g)$  的分压为  $p_A$ ，



$$p_A = \frac{1}{2}(p_0 - p_A), \quad p_A + \frac{1}{2}(p_0 - p_A) = p \Rightarrow p_A = 2p - p_0, \text{ 因此}$$

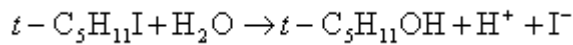
$t/s$	0	100	200	400
$\frac{1}{p_A} / kPa^{-1}$	0.0242	0.0364	0.0475	0.0750



$$\left( \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_0} \right) = 1.25 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad k = 1.25 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

16. 稀溶液的电导比例于离子浓度，因而产生离子的反应可通过电导测定来确定反应的进程。叔戊基碘在乙醇水溶液中的水解反应



为一级反应。现此反应在电导池中进行，由于反应不断产生  $H^+$  和  $I^-$ ，因而溶液电导  $G$  不断随时间  $t$  而增大。

若  $G_0, G$  和  $G_\infty$  分别为  $t=0, t$  和  $\infty$  时的电导， $c_0$  和  $c$  分别为  $t=0$  和  $t$  时  $t-C_5H_{11}I$  的浓度。试证：

$$(1) \quad c_0 \propto (G_\infty - G_0), \quad c_0 - c \propto (G - G_0)$$

$$(2) \quad \ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt$$

证：（1）对于稀溶液，离子的摩尔电导率近似等于  $\Lambda_\infty$ ，

$$G \propto k = c\Lambda_\infty, \quad \therefore G \propto c$$

$t-C_5H_{11}I$  完全水解产生的电解质  $H^+, I^-$  的浓度等于  $t-C_5H_{11}I$  的初始浓度。  $\therefore c_0 \propto (G_\infty - G_0)$ ，反应进行到  $t$ ，生成  $H^+, I^-$  的浓度为  $c_0 - c$ ，  $\therefore c_0 - c \propto (G - G_0)$

（2）由于是一级反应

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \Rightarrow \ln \frac{c_0 - (c_0 - c)}{c_0} = \ln \frac{G_\infty - G}{G_\infty - G_0} = -kt$$
$$\therefore \ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt$$

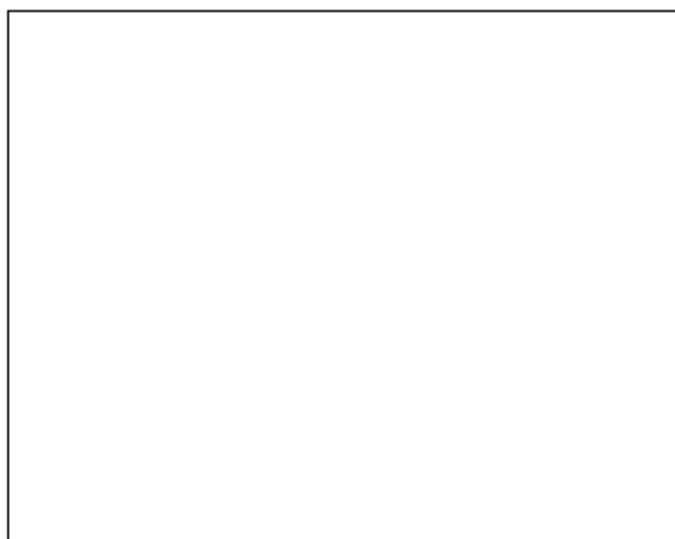
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

17. 25 °C 时，上述反应在 80%乙醇水溶液中进行， $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$  的初始质量摩尔浓度为  $0.02\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，各不相同时间的电导数据如下。求速率常数  $k$ 。

$t/\text{min}$	0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	$\infty$
$G/S$	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50

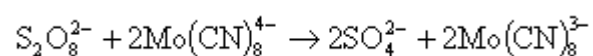
解：处理数据如下

$t/\text{min}$	0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	$\infty$
$\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G}$	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50



拟合得到  $k = 0.0980\text{ min}^{-1}$ 。

18. 溶液反应



的速率方程为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$-\frac{d[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]$$

20 °C，反应开始时只有两反应物，其初始浓度依次为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，反应 20 h 后，测得  $[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}] = 0.01562 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求  $k$ 。

解：题给条件下，在时刻  $t$  有  $[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}] = 2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ ，因此

$$-\frac{d[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]}{dt} = \frac{k}{2}[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]^2$$

积分得到

$$\left( \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_t} - \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_0} \right) = \frac{k}{2}t \Rightarrow k = \frac{2}{t} \left( \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_t} - \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_0} \right)$$

$$\therefore k = \frac{2}{26} \left( \frac{1}{0.01562} - \frac{1}{0.02} \right) = 1.0785 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

19.  $\text{N}_2\text{O}_5$  在  $\text{CCl}_4$  溶液中分解放出氧气  $\text{O}_2$ ，反应方程为



40 °C 时，不同时间测得氧气体积如下

$t/\text{s}$	600	1200	1800	2400	3000	$\infty$
$V/\text{cm}^3$	6.30	11.40	15.53	18.90	21.70	34.75

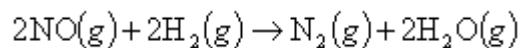
试用微分法（等面积法）验证此反应为一级反应，并计算速率常数。

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](http://www.kaoyancas.net)

20, 21 略

22. NO 与  $\text{H}_2$  进行如下反应：



在一定温度下，某密闭容器中等摩尔比的 NO 与  $\text{H}_2$  混合物在不同初压下的半衰期如下：

$p_0/\text{kPa}$	50.0	45.4	38.4	32.4	26.9
$t_{1/2}/\text{min}$	95	102	140	176	224

求反应的总级数。

解：在题设条件下， $p_{\text{A},0} = \frac{1}{2} p_0$ ，速率方程可写作

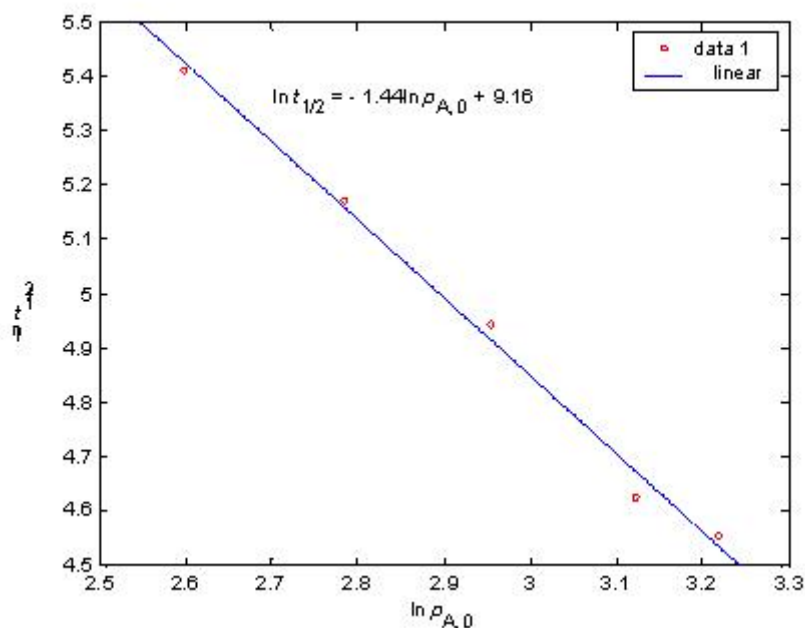
$$-\frac{dp}{dt} = k p^n$$

，根据半衰期和初始浓度间的关系

$$\ln t_{1/2} = (1-n) \ln p_0 + \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)}$$

处理数据如下

$\ln p_{\text{A},0}$	3.2189	3.1224	2.9549	2.7850	2.5990
$\ln t_{1/2}$	4.5539	4.6250	4.9416	5.1705	5.4116



$1 - n = -1.44 \quad \therefore n = 2.44 \approx 2.5$ ，总反应级数为 2.5 级。

23. 在 500 °C 及初压为 101.325 kPa 时，某碳氢化合物的气相分解反应的半衰期为 2 s。若初压降为 10.133 kPa，则半衰期增加为 20 s。求速率常数。

解：根据所给数据，反应的半衰期与初压成反比，该反应为 2 级反应。

$$k = \frac{1}{t_{1/2} p_0} = \frac{1}{2 \times 101.325} = 4.93 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 4.93 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

24, 25 略

26. 对于  $\frac{1}{2}$  级反应  $A \rightarrow \text{产物}$ ，使证明

$$(1) \quad c_{A,0}^{1/2} - c_A^{1/2} = \frac{k}{2} t$$

$$(2) \quad t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) c_{A,0}^{1/2}$$



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

证： $n$ 级反应的积分公式

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = kt, \text{ 令 } n = \frac{1}{2}, \text{ 则 } -2(c_A^{1/2} - c_{A,0}^{1/2}) = kt$$
$$\therefore c_{A,0}^{1/2} - c_A^{1/2} = kt/2$$

半衰期：

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}} = \frac{2^{-1/2} - 1}{(-1/2)kc_{A,0}^{-1/2}} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1)c_{A,0}^{1/2}$$

证毕。

27. 某溶液中反应  $A + B \rightarrow C$ ，开始时反应物 A 与 B 的物质的量相等，没有产物 C。1 h 后 A 的转化率为 75%，问 2 h 后 A 尚有多少未反应？假设：

(1) 对 A 为一级，对 B 为零级；

(2) 对 A、B 皆为 1 级。

解：用  $\alpha$  表示 A 的转化率。对于 (1)，反应的速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \Rightarrow 1 - \alpha = \exp(-kt)$$
$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \frac{\ln(1 - \alpha_1)}{\ln(1 - \alpha_2)} \Rightarrow 1 - \alpha_2 = (1 - \alpha_1)^{t_2/t_1} = 0.25^2 = 6.25\%$$

对 (2)，由于 A 与 B 的初始浓度相同，速率方程为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \Rightarrow \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = kt \Rightarrow \frac{\alpha}{c_{A,0}(1-\alpha)} = kt$$
$$\therefore \frac{\alpha_2}{t_2(1-\alpha_2)} = \frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)t_1} \Rightarrow \frac{\alpha_2}{(1-\alpha_2)} = \frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)} \cdot \frac{t_2}{t_1} = \frac{0.75}{0.25} \times 2 = 6$$
$$\therefore \alpha_2 = \frac{6}{7}, 1-\alpha_2 = \frac{1}{7} = 14.3\%$$

28. 反应  $A + 2B \rightarrow D$  的速率方程为  $-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$ ,  $25^\circ\text{C}$  时

$$k = 2 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

(1) 若初始浓度  $c_{A,0} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{B,0} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求  $t_{1/2}$ 。

(2) 若将反应物 A 与 B 的挥发性固体装入  $5 \text{ dm}^3$  密闭容器中, 已知  $25^\circ\text{C}$  时 A 和 B 的饱和蒸气压分别为  $10 \text{ kPa}$  和  $2 \text{ kPa}$ , 问  $25^\circ\text{C}$  时  $0.5 \text{ mol}$  A 转化为产物需多长时间?

解: 在 (1) 的情况下,  $c_{A,0} : c_{B,0} = 1 : 2$ , 速率方程化为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}} = \frac{1}{2 \times 10^{-4} \times 0.02} = 2.5 \times 10^5 \text{ s}$$

在 (2) 的情况下, 假设 A 和 B 的固体足够多, 则在反应过程中气相中 A 和 B 的浓度不变, 既反应速率不变, 因此

$$v = kc_{A,0}c_{B,0}, t = \frac{n}{Vkc_{A,0}c_{B,0}} = \frac{0.5}{5 \times 2 \times 10^{-4} \times (10/RT) \times (2/RT)}$$
$$t = \frac{0.5 \times (8.314 \times 298.15)^2}{5 \times 20 \times 2 \times 10^{-4}} = 1.54 \times 10^8 \text{ s}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

29. 反应  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  在开始阶段约为  $3/2$  级反应。910 K 时速率常数为  $1.13 \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-2}$ ，若乙烷促使压力为 (1) 13.332 kPa，(2) 39.996

kPa，求初始速率  $v_0 = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt}$ 。

解：
$$[\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{p}{RT}, v_0 = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_6]^{3/2} = k\left(\frac{p}{RT}\right)^{3/2}$$

$$(1) v_0 = 1.13 \left( \frac{13.332}{8.314 \times 910} \right)^{3/2} = 8.36 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) v_0 = 1.13 \left( \frac{39.996}{8.314 \times 910} \right)^{3/2} = 4.34 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

30. 65 °C 时  $\text{N}_2\text{O}_5$  气相分解的速率常数为  $0.292 \text{ min}^{-1}$ ，活化能为  $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求 80 °C 时的  $k$  及  $t_{1/2}$ 。

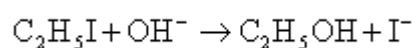
解：根据 Arrhenius 公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow k_2 = k_1 \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$
$$\therefore k_2 = 0.292 \times \exp\left[-\frac{103.3 \times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{353.15} - \frac{1}{338.15}\right)\right] = 1.39 \text{ min}^{-1}$$

根据  $k$  的单位，该反应为一级反应

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1.39} = 0.499 \text{ min}$$

31. 在乙醇溶液中进行如下反应



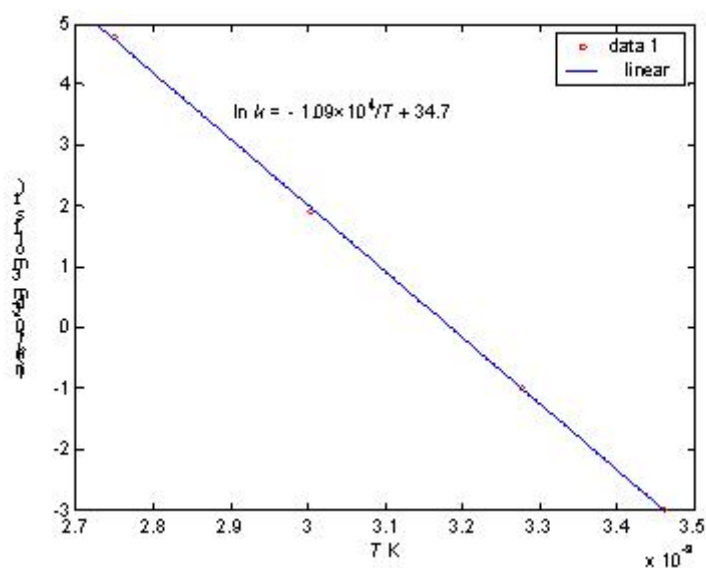
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

实验测得不同温度下的  $k$  如下。求该反应的活化能。

$t/^\circ\text{C}$	15.83	32.02	59.75	90.61
$k/10^{-3}\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0.0503	0.368	6.71	119

解：由 Arrhenius 公式， $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ ，处理数据如下

$T^{-1}/10^3\text{K}^{-1}$	3.4604	3.2769	3.0039	2.7491
$\ln(k/10^{-3}\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	-2.9898	-0.9997	1.9036	4.7791



$$E_a = 1.09 \times 10^4 \times 8.314 = 90.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

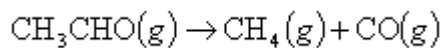
32. 双光气分解反应  $\text{ClCOOCCl}(g) \rightarrow 2\text{COCl}_2(g)$  为一级反应。将一定量双光气迅速引入一个  $280^\circ\text{C}$  的容器中， $751\text{ s}$  后测得系统的压力为  $2.710\text{ kPa}$ ；经过长时间反应完后系统压力为  $4.008\text{ kPa}$ 。 $305^\circ\text{C}$  时重复试验，经  $320\text{ s}$  系统压力为  $2.838\text{ kPa}$ ；反应完后系统压力为  $3.554\text{ kPa}$ 。求活化能。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

解：根据反应计量式  $p_0 = p_\infty / 2, p_A = 2p_0 - p$ ，设活化能不随温度变化

$$E_a = R \ln \frac{k_2}{k_1} / \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{而 } k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A}$$
$$k_1 = \frac{1}{751} \ln \frac{2.004}{1.298} = 5.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, k_2 = \frac{1}{320} \ln \frac{1.777}{0.716} = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$
$$\therefore E_a = 8.314 \ln \frac{2.84 \times 10^{-3}}{5.78 \times 10^{-4}} / \left( \frac{1}{553.15} - \frac{1}{578.15} \right) = 169.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

33. 乙醛(A)蒸气的热分解反应如下



518 °C 下在一定容积中的压力变化有如下两组数据：

纯乙醛的初压 $p_{A,0}$ / kPa	100 s 后系统总压 $p$ / kPa
53.329	66.661
26.664	30.531

(1) 求反应级数，速率常数；

(2) 若活化能为  $190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，问在什么温度下其速率常数为 518 °C 下的 2 倍：

解：(1) 在反应过程中乙醛的压力为  $p_A = 2p_{A,0} - p$ ，设为  $n$  级反应，并令  $m = n - 1$ ，由于在两组实验中  $kt$  相同，故有

$$\frac{1}{39.997^m} - \frac{1}{53.329^m} = \frac{1}{22.797^m} - \frac{1}{26.664^m}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

该方程有解(用 MatLab fzero 函数求解)  $m = 0.972$ ,

$n = m + 1 \approx 2$ 。反应为 2 级。速率常数

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} \right) = \frac{1}{100} \left( \frac{1}{39.997} - \frac{1}{53.329} \right) = 6.25 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) 根据 Arrhenius 公式

$$\begin{aligned} \frac{k_2}{k_1} &= \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_a} \ln \frac{k_2}{k_1} \\ \therefore \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{791.15} - \frac{8.314}{190.4 \times 10^3} \ln 2 = 1.234 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \\ T_2 &= 810 \text{ K} \end{aligned}$$

34. 反应  $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B(g) + C(g)$  中,  $k_1$  和  $k_{-1}$  在  $25^\circ\text{C}$  时分别为  $0.20 \text{ s}^{-1}$  和  $3.9477 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 在  $35^\circ\text{C}$  时二者皆增为 2 倍。试求:

(1)  $25^\circ\text{C}$  时的平衡常数。

(2) 正、逆反应的活化能。

(3) 反应热。

解: (1)

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.2 \text{ s}^{-1}}{3.9477 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 50.66 \text{ MPa} \\ K_p^\circ &= K_p / 100 \text{ kPa} = 506.6 \end{aligned}$$

(2)

$$\begin{aligned} E_a &= -R \ln \frac{k_2}{k_1} / \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -R \ln 2 / \left( \frac{1}{308.15} - \frac{1}{298.15} \right) \\ &= 52.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(3) Q = E_{A,1} - E_{A,-1} = 0$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

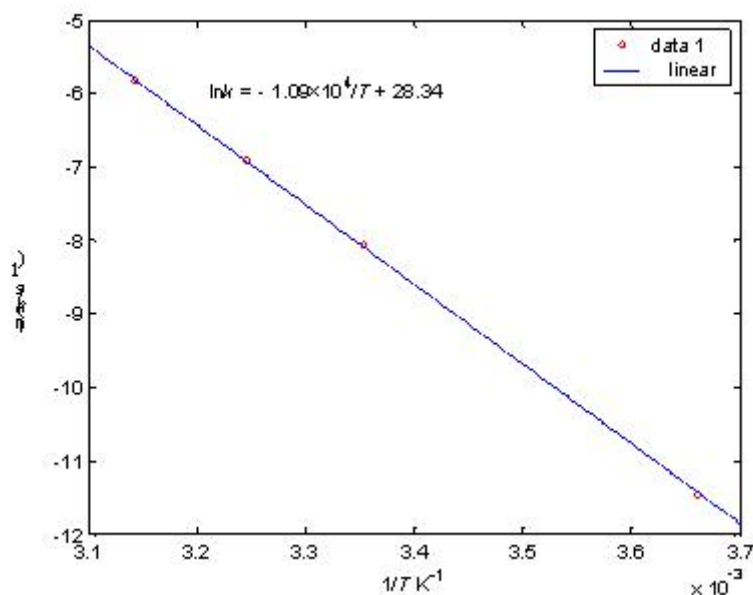
35. 在 80% 的乙醇溶液中，1-chloro-1-methylcycloheptane 的水解为一级反应。测得不同温度  $t$  下列于下表，求活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ 。

$t/^\circ\text{C}$	0	25	35	45
$k/\text{s}^{-1}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$3.19 \times 10^{-4}$	$9.86 \times 10^{-4}$	$2.92 \times 10^{-3}$

解：由 Arrhenius 公式， $\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$ ，处理数据如下

据如下

$\frac{1}{T}/10^3 \text{ K}^{-1}$	3.6610	3.3540	3.2452	3.1432
$\ln(k/\text{s}^{-1})$	-11.4547	-8.0503	-6.9118	-5.8362



$$E_a = 1.09 \times 10^4 R = 90.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, A = \exp(28.34) = 2.03 \times 10^{12}$$

36. 在气相中，异丙烯基稀丙基醚(A)异构化为稀丙基丙酮(B)是一级反应。其速率常数  $k$  于热力学温度  $T$  的关系为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$k = 5.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \exp(-122500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$$

150 °C 时，由 101.325 kPa 的 A 开始，到 B 的分压达到 40.023 kPa，需多长时间。

解：在 150 °C 时，速率常数为

$$k = 5.4 \times 10^{11} \exp(-122500/423.15R) = 4.075 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{p_A}{p_{A,0}} = -\frac{1}{4.075 \times 10^{-4}} \ln \frac{101.325 - 40.023}{101.325} = 1233 \text{ s}$$

37. 某反应由相同初始浓度开始到转化率达 20% 所需时间，在 40 °C 时为 15 min，60 °C 时为 3 min。试计算此反应的活化能。

解：根据 Arrhenius 公式

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

由于对于任意级数的化学反应，  
如果初始浓度和转化率相同，则

$$k_1 t_1 = k_2 t_2, \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{15}{3} = 5, \text{ 因}$$

此

$$E_a = -R \ln 5 / \left( \frac{1}{333.15} - \frac{1}{313.15} \right) = 69.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

38. 反应  $A + 2B \rightarrow D$  的速率方程为

完整版，请访问 [www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{0.5}c_B^{1.5}$$

(1)  $c_{A,0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{B,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; 300 K 下反应 20 s 后

$c_A = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 问继续反应 20 s 后  $c_A = ?$

(2) 初始浓度同上，恒温 400 K 下反应 20 s 后， $c_A = 0.003918 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求活化能。

解：反应过程中，A 和 B 有数量关系  $c_B = 2c_A$ ，方程化为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2, k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \frac{1}{20} \left( \frac{1}{0.01} - \frac{1}{0.1} \right) = 4.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

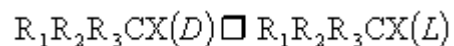
$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A,0}} + kt = \frac{1}{0.1} + 4.5 \times 40 = 190 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$c_A = 0.00526 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 400 K 下

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \frac{1}{20} \left( \frac{1}{0.003918} - \frac{1}{0.1} \right) = 12.26 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$E_A = -R \ln \frac{k_2}{k_1} \left/ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right. = -R \ln \frac{12.25}{4.5} \left/ \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right) \right. = 9.999 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

39. 溶液中某光化学活性卤化物的消旋作用如下：



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

在正、逆方向上皆为一级反应，且两速率常数相等。若原始反应物为纯的右旋物质，速率常数为  $1.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，试求：

(1) 转化 10 % 所需时间；

(2) 24 h 后的转化率。

解：速率方程为

$$-\frac{dc_D}{dt} = k_1 c_D - k_{-1} c_L = k[c_D - (c_{D,0} - c_D)] = 2kc_D - kc_{D,0}$$
$$\frac{dc_D}{dt} + 2kc_D = kc_{D,0}$$

该方程的解为

$$c_D \exp(2kt) = \frac{c_{D,0}}{2} [\exp(2kt) - 1] \Rightarrow c_D = \frac{c_{D,0}}{2} [1 - \exp(-2kt)]$$
$$1 - \frac{c_D}{c_{D,0}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \exp(-2kt), \therefore t = -\frac{1}{2k} \ln \left\{ 2 \left[ \frac{1}{2} - \left( 1 - \frac{c_D}{c_{D,0}} \right) \right] \right\}$$
$$\therefore t = -\frac{1}{2 \times 1.9 \times 10^{-6}} \ln [2 \times (0.5 - 0.1)] = 5.872 \times 10^4 \text{ s} = 978.7 \text{ min}$$

$$(2) \quad 1 - \frac{c_D}{c_{D,0}} = \frac{1}{2} [1 - \exp(-2 \times 1.9 \times 10^{-6} \times 24 \times 3600)] = 14\%$$

40. 若  $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B(g)$  为对行一级反应，A 的初始浓度为  $c_{A,0}$ ；时间为  $t$  时，A 和 B 的浓度分别为  $c_{A,0} - c_A$  和  $c_B$ 。

(1) 试证

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} c_B} = (k_1 + k_{-1})t$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

(3) 已知  $k_1$  为  $0.2 \text{ s}^{-1}$ ， $k_{-1}$  为  $0.01 \text{ s}^{-1}$ ， $c_{A,0} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求 100 s 后 A 的转化率。

证：对行反应速率方程的积分形式为

$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t, \therefore \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_{A,e}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow c_{A,e} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A,0}$$

$$\therefore \ln \frac{\frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} c_{A,0}}{c_{A,0} - c_B - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A,0}} = \ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \frac{k_{-1}}{k_1} c_B} = (k_1 + k_{-1})t$$

转化率： $\alpha = c_B / c_{A,0}$

$$\ln \frac{1}{1 - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} \alpha} = (k_1 + k_{-1})t \Rightarrow \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \{1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]\}$$

$$\therefore \alpha = \frac{0.2}{0.2 + 0.01} \{1 - \exp[-(0.2 + 0.01) \times 100]\} = 95.24\%$$

41. 对行一级反应为  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ 。

(1) 达到  $\frac{c_{A,0} + c_{A,e}}{2}$  的时间为半衰期  $t_{1/2}$ ，试证  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$ ；

(2) 若初始速率为每分钟消耗 A 0.2%，平衡时有 80% 的 A 转化为 B，求  $t_{1/2}$ 。

证：对行一级反应速率方程的积分形式为

$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t, c_A = \frac{c_{A,0} + c_{A,e}}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{(c_{A,0} - c_{A,e})/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

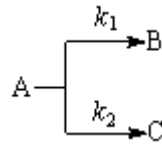
$$(2) \quad \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_{A,e}} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad k_1 = \frac{v_0}{c_{A,0}}, \quad \text{因此}$$

$$k_1 = \frac{0.002 \times c_{A,0}}{c_{A,0}} = 0.002 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = k_1 \left( \frac{c_{A,e}}{c_{A,0} - c_{A,e}} \right) = 0.002 \left( \frac{1-0.8}{0.8} \right) = 5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} = 277.3 \text{ min}$$

42. 对于两平行反应：



若总反应的活化能为  $E$ ，试证明：

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

证明：设两反应均为  $n$  级反应，且指前因子相同，

则反应速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A^n = kc_A^n$$

$$k = (k_1 + k_2) \Rightarrow A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A \left[ \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right]$$

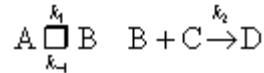
上式对  $T$  求导数

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$$\frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{1}{RT^2} \left[ E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right]$$

$$kE = k_1 E_1 + k_2 E_2 \Rightarrow E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k}$$

43. 求具有下列机理的某气相反应的速率方程



B 为活泼物资，可运用稳态近似法。证明此反应在高压下为一级，低压下为二级。

解：推导如下：

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B c_C, \quad \text{根}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B c_C = 0$$

据稳态近似法  $\therefore c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_C}$

代入上式整理得到

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_C}{k_{-1} + k_2 c_C}$$

高压下，

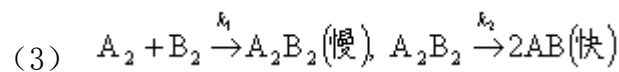
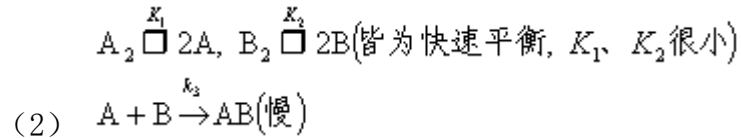
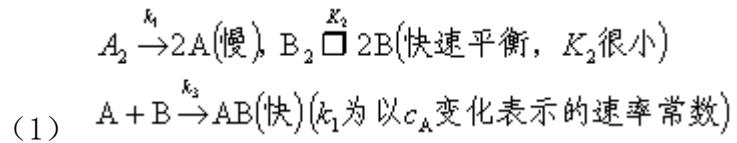
$$k_2 c_C \gg k_{-1}, \quad \frac{dc_D}{dt} \approx k_1 c_A, \quad \text{一级反应}$$

低压下：

$$k_2 c_C \ll k_{-1}, \quad \frac{dc_D}{dt} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_C, \quad \text{二级反应}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

44. 若反应  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  有如下机理，求各机理以  $v_{AB}$  表示的速率常数。



解：

(1) 应用控制步骤近似法，

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{dc_{A_2}}{dt} = k_1 c_{A_2}$$

(2)

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 c_A c_B$$

$$K_1 = \frac{c_A^2}{c_{A_2}} \Rightarrow c_A = K_1^{1/2} c_{A_2}^{1/2}, K_2 = \frac{c_B^2}{c_{B_2}} \Rightarrow c_B = K_2^{1/2} c_{B_2}^{1/2}$$

$$\therefore v_{AB} = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2} = k c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2}, k = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2}$$

注：总反应的速率为  $v_{AB}/2$ 。

(4) 应用控制步骤近似法，反应的速率等于第一步的速率，而 AB 的生成速率为总反应速率的 2 倍：

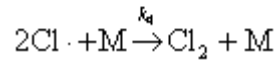
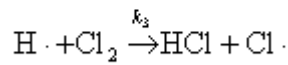
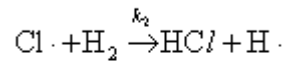
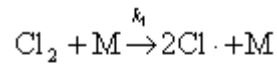
$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = 2 \frac{dc_{A_2B_2}}{dt} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$$

$$\therefore v_{AB} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$$

45. 气相反应  $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$  的机理为

完整版，请访问 [www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



试证：

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

证：应用稳态近似法

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}\cdot} c_{\text{Cl}_2}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}\cdot}}{dt} = 2k_1 c_{\text{Cl}_2} c_{\text{M}} - k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}\cdot} c_{\text{Cl}_2} - 2k_4 c_{\text{Cl}\cdot}^2 c_{\text{M}} = 0$$

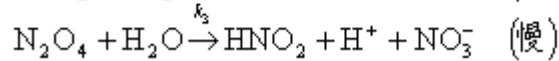
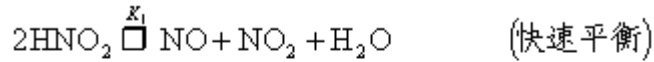
$$\frac{dc_{\text{H}\cdot}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}\cdot} c_{\text{Cl}_2} = 0$$

$$\text{解得： } c_{\text{Cl}\cdot} = \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}, \quad c_{\text{H}\cdot} = \frac{k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2}}{k_3 c_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_2}{k_3} \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} &= k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} c_{\text{H}_2} + k_3 \frac{k_2}{k_3} \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2} c_{\text{Cl}_2} \\ &= 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} \end{aligned}$$

46. 若反应  $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{NO}_3^-$  的机理如下，求以  $v[\text{NO}_3^-]$  表示的速率方程。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



解：应用控制步骤法近似

$$v[\text{NO}_3^-] = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_4][\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{[\text{NO}][\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HNO}_2]^2} = K_1, \quad \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = K_2$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_4] = K_2[\text{NO}_2]^2 = K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$\therefore v[\text{NO}_3^-] = k_3[\text{N}_2\text{O}_4][\text{H}_2\text{O}] = k_3 K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2\text{O}]}$$

47. 已知质量为  $m$  的气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

求证同类分子间 A 对于 A 的平均相对速率  $\bar{u}_{AA} = \sqrt{2}\bar{v}$ 。

证：根据分子运动论，气体分子 A 与 B 的平均相对速率为

$$\bar{u}_{AB} = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}, \mu \text{ 为折合质量, 对同种分子 } \mu = \frac{m \cdot m}{m + m} = \frac{m}{2}$$

$$\therefore \bar{u}_{AA} = \sqrt{2} \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{2}\bar{v}$$

48. 利用上题结果试证同类分子 A 与 A 间的碰撞数为