

第十二章 化学动力学基础 (二)

一、选择题

- 关于阈能, 下列说法中正确的是: ()
(A) 阈能的概念只适用于基元反应; (B) 阈能是活化分子相对平均动能的平均值阈;
(C) 阈能是宏观量, 实验值; (D) 能值与温度有关。
- 双分子气相反应 $A + B = D$, 其阈能为 $50.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应在 400K 时进行, 该反应的活化焓为: ()
(A) $48.337 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $46.674 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
(C) $45.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $43.349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 双分子气相反应 $A + B = D$, 其阈能为 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 有效碰撞分数是 6×10^{-4} , 该反应进行的温度是: ()
(A) 649K ; (B) 1202K ; (C) 268K ; (D) 921K 。
- 在碰撞理论中, 碰撞直径 d , 碰撞参数 b 与反射角 θ 的理解, 不正确的是: ()
(A) $0 < b < d$, 分子发生碰撞; (B) $0 < \theta < \pi$, 分子发生碰撞;
(C) 若 $b = 0$, 则 $\theta = 0$; (D) 若 $b = 0$, 则 $\theta = \pi$ 。
- 由气体碰撞理论可知, 分子碰撞次数: ()
(A) 与绝对温度成正比; (B) 与温度成正比;
(C) 与温度无关; (D) 与绝对温度的平方根成正比。
- 有关碰撞理论的叙述中, 不正确的是: ()
(A) 能说明质量作用定律只适用于基元反应; (B) 证明活化能与温度有关;
(C) 可从理论上计算速率常数与活化能; (D) 解决分子碰撞频率的计算问题。
- 有关绝对反应速率理论的叙述中, 不正确的是: ()
(A) 反应分子组实际经历途径中每个状态的能量都是最低;
(B) 势能垒是活化络合物分子在马鞍点的能量与反应物分子的平均能量之差;
(C) 活化络合物在马鞍点的能量最高;
(D) 反应分子组越过马鞍点后可能返回始态。
- 对于气相基元反应, 下列条件: (1)温度降低; (2)活化焓越负; (3)活化熵越负; (4)分子有效碰撞直径越大。能使反应速率变大的条件是: ()
(A) (2)(4); (B) (3)(4); (C) (2)(4); (D) (1)(2)(4)。
- 下列光化学反应中, 光的量子产率 Φ 最大的是: ()
(A) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$; (B) $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$;
(C) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$; (D) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}(\text{g})$ 。
- 溶剂对溶液中反应速率的影响, 以下说法中正确的是: ()
(A) 介电常数较大的溶剂有利于离子间的化合反应;

- (B) 生成物的极性比反应物大，在极性溶剂中反应速率较大；
 (C) 溶剂与反应物生成稳定的溶剂化物会增加反应速率；
 (D) 非极性溶剂对所有溶液反应速率都有影响。
11. 光化反应的初级阶段 $A + h\nu \rightarrow P$ ，其反应速率：()
 (A) 与反应物 A 的浓度无关； (B) 与入射光的强度无关；
 (C) 与入射光的频率有关； (D) 与反应物 A 的浓度有关。
12. 根据光化当量定律：()
 (A) 在整个光化过程中，一个光子只能活化一个原子或分子；
 (B) 在光化反应的初级过程中，一个光子活化 1mol 原子或分子；
 (C) 在光化反应的初级过程中，一个光子活化一个原子或分子；
 (D) 在光化反应的初级过程中，一爱因斯坦能量的光子活化一个原子或分子。
13. 一个化学体系吸收了光子之后，将引起下列哪种过程：()
 (A) 引起化学反应； (B) 产生荧光；
 (C) 发生无辐射跃迁； (D) 过程不能确定。
14. 用一束波长为 300~500 nm 的光照射反应体系，有 40% 的光被吸收，其量子效率：()
 (A) $\Phi = 0.4$ ； (B) $\Phi > 0.4$ ； (C) $\Phi < 0.4$ ； (D) 不能确定。
15. 光合作用反应 $6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ ，每生成一个 $C_6H_{12}O_6$ ，需要吸收多少个光子：()
 (A) 6； (B) 12； (C) 24； (D) 48。
16. 速率常数与温度的关系式中，最精确的是：()
 (A) $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ ； (B) $\ln k = -E_a/RT + B$ ；
 (C) $\ln k = \ln A + m \ln T - E_a/RT$ ； (D) $(kt + 10n)/kt = m$ 。
17. 光化反应与黑暗反应(热反应)的相同之处在于：()
 (A) 都需要活化能； (B) 温度系数都很小；
 (C) 反应均向着 $\Delta_r G_m(T, p, W') = 0$ 减少的方向进行；
 (D) 化学平衡常数与光强度无关。
18. 有关催化剂的性质，说法不正确的是：()
 (A) 催化剂参与反应过程，改变反应途径；
 (B) 催化反应频率因子比非催化反应大得多；
 (C) 催化剂提高单位时间内原料转化率；
 (D) 催化剂对少量杂质敏感。
19. 破坏臭氧的反应机理为： $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ ， $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ ，其中 NO 是：()
 (A) 总反应的反应物； (B) 中间产物； (C) 催化剂； (D) 自由能。
20. 酶催化的主要缺点是：()

- (A) 对温度反应迟钝； (B) 极易受酶杂质影响；
 (C) 催化活性低； (D) 选择性不高。
21. 在低于室温的温度下，在固体表面上的气体吸附一般是什么形式： ()
 (A) 形成表面化合物； (B) 化学吸附； (C) 液化； (D) 物理吸附。

二、填空题

1. 分别用 r_A , r_B , r_C 表示反应 $A + 3B = 2C$ 的反应速率, 它们间关系为: _____。
2. 已知反应 $2A + B = 2C$ 某一瞬间, $r_A = 12.72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 则 $r_B =$ _____, $r_C =$ _____。
3. 某反应的表观活化能为 $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 300 K 下, 测其速率常数, 若要求 k 的测定误差在 1.5% 以内, 则恒温槽的控温精度为 _____, 因为 _____。
4. 实验测得反应: $2A + B \longrightarrow 2C + D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$, 以 $[A]_0 = 2[B]_0$ 开始实验, 可将方程式改写成 $r = ka[A]^2$, 则、则 ka 与 k 的关系为 _____。
5. 一般情况下, 连续反应的决速步是 _____。
6. 溶剂对溶液反应速率的影响主要表现为 _____, _____, _____, _____。
7. 化学反应的简单碰撞理论中能发生化学反应的判据有两个, 即 _____, _____。

三、证明题

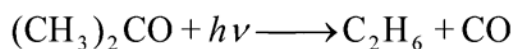
1. 已知质量为 m 的气体分子的平均速率为

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

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

四、计算题

1. 气体丙酮可被波长 313.0 nm 的单色光所激化, 并按下式分解:



反应温度为 56.7°C , 反应室的容积为 59 cm^3 , 单位时间的入射能为 $4.81 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$, 辐射时间为 7 h , 丙酮蒸气吸收 91.5% 的入射能, 初压 $P_1 = 102.2 \text{ KPa}$, 终压 $P_2 = 104.4 \text{ KPa}$, 试求量子效率。

第十二章 化学动力学基础（二）参考答案

一、选择题

1. A; 2. C; 3. A; 4. C; 5. D; 6. C; 7. D; 8. B; 9. C;
 10. B; 11. A; 12. C; 13. D; 14. D; 15. D; 16. C; 17. A; 18. B;
 19. C; 20. B; 21. D;

二、填空题

1. $r_A = r_B = r_C$
2. $r_B = 6.36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, $r_C = 12.72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$
3. 0.2 K $dT = RT^2/E_a \times dk/k$
4. $k_a = k$
5. 最慢(或最难进行)的一步反应。
6. 解离作用 介电效应 传能作用 参与反应 溶剂化作用
7. 在连心线方向上的相对平动能超过临界能；碰撞的方向必须一致

三、证明题

证：根据分子运动论，气体分子 A 与 B 的平均相对速率为

$$\bar{u}_{AB} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}, \mu \text{ 为折合质量, 对同种分子 } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2}$$

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

四、计算题

1. 0.163