

第一部分 典型题解析

第一章 化学动力学基础

一、内 容 提 要

化学反应速率、反应机理的研究属于化学动力学的研究范围。

化学反应速率是指化学反应进行的快慢。研究化学反应速率必须考虑时间因素和反应历程，揭示反应物质的结构与反应性能的关系，从而了解物质进行化学反应的内在依据。了解多种外界条件（浓度、压力、温度、催化剂）对化学反应速率的影响，以便能有效地掌握化学反应规律，为我所用。

（一）化学反应速率的概念

1. 化学反应转化速率

当化学反应的计量方程式为

$$0 = \sum_B \gamma_B B$$

并有

$$\dot{\zeta} = d\zeta/dt = \frac{1}{\gamma_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (1.1)$$

式中 ζ ——反应进度，mol；

γ_B ——物质 B 的化学计量数，对于反应物取负数，对于生成

物取正数；

dn_B ——物质 B 的物质的量的变化, mol；

ξ ——转化速率，表明反应进度对时间的变化率, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2. 定容反应的反应速率

定容反应的体积不随时间而改变，物质 B 的物质的量的浓度 $c_B = n_B/V$ 则式 (1.1) 可写成

$$\xi = \frac{V}{\gamma_B} \frac{dc_B}{dt}$$

那么

$$v = \xi / V = \frac{1}{\gamma_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (1.2)$$

式中 v ——定容条件下的反应速率，即反应系统单位体积的转化速率。

3. 平均速率和瞬时速率

反应的平均速率是在某一时间间隔 (Δt) 内 物质 B 浓度变化 (Δc_B) 的平均值 表示为

$$\bar{v} = \frac{1}{\gamma_B} \frac{\Delta c_B}{\Delta t} \quad (1.3)$$

反应的瞬时速率是当 Δt 趋于无限小时的平均速率的极限值，表示为

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v} \quad (1.4)$$

(二) 反应速率理论和反应机理

1. 有效碰撞理论

有效碰撞理论是以分子运动论为基础。在一定的温度下，反应物分子间的碰撞导致反应的发生，但是，只有具有一定能量的活化分子（活化分子的能量大于活化能），以适宜的方位相互碰撞，才是导致反应发生的有效碰撞。因此，活化能愈低，活化分子数愈多，有

效碰撞的机率愈大，反应速率愈大。

2. 过渡状态理论

过渡状态理论是以量子力学的方法对反应的“分子对”相互作用过程中的势能变化进行推算。该理论认为，化学反应不是反应物只通过简单碰撞就变成产物，而是当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时，分子的价键要经过重排，即分子内各种作用的能量要经过重新分配，形成一个中间过渡状态后方能变成产物分子。

$$\Delta_r H_m^\ominus = E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})} \quad (1.5)$$

式中 $\Delta_r H_m^\ominus$ ——反应的标准摩尔焓变，单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

$E_{a(\text{正})}, E_{a(\text{逆})}$ ——反应前后反应物的活化能。

(三) 影响反应速率的因素

1. 浓度对反应速率的影响

任一化学反应 $aA + bB \longrightarrow eE + dD$ 反应物浓度与反应速率的关系是通过速率方程式表示的，其表达式如下：

$$v = kc_A^m c_B^n \quad (1.6)$$

式中 k ——反应的速率常数；

c_A, c_B ——反应物的浓度；

$m+n$ ——反应级数，可以是整数、分数、零，通常 $m \neq a$, $n \neq b$ 。

当任一化学反应是基元反应时，速率方程式可以表示为：

$$v = kc_A^a c_B^b \quad (1.7)$$

其中 $m=a, n=b$ ，该式也称为质量作用定律。

2. 温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响主要体现在对速率常数的影响，由阿仑尼乌斯方程表示之：

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$\text{或} \quad \ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (1.8)$$

式中 A ——频率因子；

E_a ——实验活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

通常，反应的 E_a 愈小， T 愈高， k 值愈大，反应速率愈快。

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图是一条直线，直线的斜率是活化能 E_a ，截距是频率因子 A 。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1.9)$$

此式说明，对于同一反应，升高同样的温度，在低温区 k 值增大的倍数比高温区大，既在低温区用升高温度的方法加快反应速率更加显著、有效。对于不同反应，升高相同的温度， E_a 大的反应 k 值增大的倍数多，既反应速率加快的幅度大。

3. 催化剂对反应速率的影响

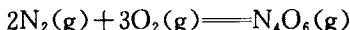
催化剂加快反应速率是通过改变反应机理（ E_a 小的途径）实现的。

$$\ln \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = - \frac{E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})}}{RT} + \ln \frac{A_{\text{正}}}{A_{\text{逆}}} \quad (1.10)$$

因为催化剂只能改变反应机理，并不改变反应的始态、终态，对正、逆反应速率的影响相同，所以并不改变平衡状态，只是缩短了达到平衡的时间。

二、典型题解析

例 1.1 一定条件下，在一恒容、体积不变的容器中，反应



起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 2.00 3.00 0.00

2s 后浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 1.96 2.94 0.02

试计算以 N_2 、 O_2 、 N_4O_6 的浓度改变表示的的平均速率。

解 根据化学反应平均速率的定义

$$\bar{v} = \frac{1}{\gamma_B} \frac{\Delta C_B}{\Delta t}$$

当以 N_2 的浓度变化表示时，反应的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v}_{N_2} &= \frac{1}{\gamma_{N_2}} \frac{\Delta C_{N_2}}{\Delta t} = \\ &= -\frac{1}{2} \times \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \\ &= -\frac{1}{2} \times \frac{1.96 - 2.00}{2 - 0} = \\ &= 0.01 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

当以 O_2 的浓度变化表示时，反应的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v}_{O_2} &= \frac{1}{\gamma_{O_2}} \frac{\Delta C_{O_2}}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{3} \times \frac{2.94 - 3.00}{2 - 0} = \\ &= 0.01 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

当以 N_4O_6 的浓度变化表示时，反应的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v}_{N_4O_6} &= \frac{1}{\gamma_{N_4O_6}} \cdot \frac{\Delta C_{N_4O_6}}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{1} \times \frac{0.02 - 0.00}{2 - 0} = \\ &= 0.01 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

答 以 N_2, O_2, N_4O_6 的浓度变化表示的 reaction 的平均速率均是 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

【评注】注意化学反应平均速率的定义式中，对于反应物， γ_B 取负值；对于产物， γ_B 取正值。 ΔC_B 是反应发生一段时间后的浓度与起始浓度的差，即 $(C_2 - C_1)$ ，因此，计算所得到的反应速率不会、也不应该出现负值。从以上的计算不难看出 $v_{N_2}, v_{O_2}, v_{N_4O_6}$ 的关系为

$$-\frac{1}{2} \times \frac{\Delta C_{N_2}}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \times \frac{\Delta C_{O_2}}{\Delta t} = \frac{1}{1} \times \frac{\Delta C_{N_4O_6}}{\Delta t}$$

例 1.2 反应 $2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$ 的机理如下：

步骤 1 $\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{NOBr}_2$

步骤 2 $\text{NOBr}_2 + \text{NO} \longrightarrow 2\text{NOBr}$

(1) 假若步骤 1 是慢反应，步骤 2 是快反应，则速率方程式为何？

(2) 假若步骤 1 是快反应 步骤 2 是慢反应，则速率方程式又为何？

(3) 由实验测得该反应的速率方程式是

$$v = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{Br}_2}$$

那么 对于步骤 1 和步骤 2 能得出什么结论？

(4) 根据实验测得的速率方程式能否判断该反应一定是基元反应 并且反应式为



【分析】这是一道研究反应机理的习题。速率方程式的书写必须以实验事实确定反应级数，进而确定速率方程式；反之，如果实验测得速率方程式却不能肯定反应机理。要确证反应机理不仅需要实验测得的速率方程式，还需要其它的实验事实，如测定各基元反应的活化能等。

解 (1) 速率方程式适用于各基元反应。当步骤 1 是慢反应，步骤 2 是快反应时，根据总反应速率由最慢的基元反应的反应速率所决定 所以 速率方程式应该表示为

$$v = kC_{\text{NO}}C_{\text{Br}_2}$$

步骤 1 也称为定速反应。

(2) 当步骤 1 是快反应 而步骤 2 是慢反应时 同理 速率方程式应表示为

$$v = kC_{\text{NOBr}_2}C_{\text{NO}}$$

其中 C_{NOBr_2} 是中间产物的浓度，要换算成起始反应物的浓度，从步

骤 1 可得

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}$$

$$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} C_{\text{NOBr}_2}$$

达到平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$

所以

$$k_{\text{正}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2} = k_{\text{逆}} C_{\text{NOBr}_2}$$

那么

$$C_{\text{NOBr}_2} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}$$

代入速率方程式有

$$v = k \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2} C_{\text{NO}}$$

整理后得

$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

(3) 由实验测得的该反应的速率方程式是

$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

与(2)得出的结论一致, 所以, 可初步认为对于步骤 1 是快反应, 而对于步骤 2 是慢反应。

(4) 由实验测得的该反应的速率方程式是

$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

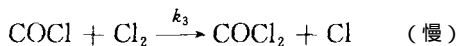
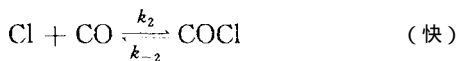
不能得出该反应是基元反应, 也不能排除该反应是基元反应的可能。因为, 仅由速率方程式既可以得出是二步的反应机理, 又可以得出是一步的反应机理。本题所给实验事实不足, 不能得出肯定的结论。

例 1.3 一氧化碳与氯气在高温下作用得光气, 实验测得反应的速率方程式为

$$\frac{dC_{\text{COCl}_2}}{dt} = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

有人建议其反应机理为





(1) 试说明这一机理与速率方程式是否一致。

(2) 指出速率方程式中的 k 与反应机理中速率常数 $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ 之间的关系。

【分析】 题目中所给 $k, k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ 都是指速率常数，它是反应速率和反应物浓度之间的比例常数。如 k_1 是指氯气分解为两个 Cl 的速率与 C_{Cl_2} 之间的比例常数。要特别注意速率常数与平衡常数的区别，否则，在推导过程中极易出现错把速率常数当作平衡常数处理，引入 $C_{\text{Cl}}^2 = k_1 C_{\text{Cl}_2}$ 关系式，从而得出错误的结论。

解 (1) 根据化学反应的速率取决于最慢的基元反应的速率，速率方程式为

$$v = k_3 C_{\text{COCl}} C_{\text{Cl}_2}$$

式中含有中间产物 COCl 的浓度，将其换成反应物的浓度。由化学平衡可知，当达到平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 所以

$$k_1 C_{\text{Cl}_2} = k_{-1} C_{\text{Cl}}^2$$

那么
$$C_{\text{Cl}} = \sqrt{\frac{k_1 C_{\text{Cl}_2}}{k_{-1}}}$$

同理有
$$k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{CO}} = k_{-2} C_{\text{COCl}}$$

$$C_{\text{COCl}} = \frac{k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{CO}}}{k_{-2}}$$

将其代入速率方程式中

$$v = k_3 \frac{k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{CO}}}{k_{-2}} C_{\text{Cl}_2} = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1 C_{\text{Cl}_2}}{k_{-1}}} C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2} =$$

$$k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2} = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

从推导可知，上述机理与速率方程式是一致的。

(2) 该速率方程式中的 k 与反应机理中速率常数之间的关系为：

$$k = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$$

例 1.4 在 298K 时，化学反应 $aA + bB = eE + dD$ 实验数据如下：

实验号	A 的初始浓度/mol · L ⁻¹	B 的初始浓度/mol · L ⁻¹	v /mol · L ⁻¹ · s ⁻¹
1	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
2	2.0	1.0	2.4×10^{-2}
3	1.0	2.0	4.8×10^{-2}

(1) 写出反应的速率方程式，确定反应级数；

(2) 计算速率常数 k 。

解 (1) 方法一 根据实验数据分析、推断 m, n 从而确定速率方程式。

根据实验号 1, 2 数据分析知 当 B 的浓度不变, A 的浓度增大为原来的 2 倍, 反应速率也增加为原来的 2 倍, 反应速率与 A 的浓度成正比 $m=1$ 根据实验号 1, 3 数据分析知 当 A 的浓度不变时, B 的浓度增大为原来的 2 倍, 反应速率增加为原来 2^2 倍, 说明反应速率与 B 的浓度的平方成正比 $n=2$ 。因此, 反应的速率方程式为

$$v = k C_A C_B^2$$

反应级数是三。

方法二 将实验数据代入 $v = k C_A^m C_B^n$ 中计算得到 m, n 。

将实验号 1, 2 数据代入速率方程式中有

$$\begin{cases} 1.2 \times 10^{-2} = k \times 1.0^m \times 1.0^n \\ 2.4 \times 10^{-2} = k \times 2.0^m \times 1.0^n \end{cases}$$

两式相除得

$$\frac{1.2 \times 10^{-2}}{2.4 \times 10^{-2}} = \frac{k \times 1.0^m \times 1.0^n}{k \times 2.0^m \times 1.0^n}$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2} \right)^m$$

所以

$$m = 1$$

同理 将实验号 1,3 数据代入速率方程式中有

$$n = 2$$

反应级数是

$$m + n = 3$$

速率方程式是

$$v = kC_A C_B^2$$

(2) 将任一组实验数据代入速率方程式中, 即可求得速率常数

$$\begin{aligned} k &= \frac{v}{C_A C_B^2} = \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-2}}{1.0 \times 1.0^2} = \\ &= 1.2 \times 10^{-2} \quad (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \end{aligned}$$

答 该反应的速率方程式为 $v = kC_A C_B^2$, 是三级反应, 速率常数是 $1.2 \times 10^{-2} \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

【评注】对于任一化学反应, 不可直接由反应方程式写出速率方程式, 通常情况下 $m \neq a, n \neq b$ 。反应级数只能由实验数据分析或计算得到 进而写出速率方程式。只有在明确给定反应是基元反应时 才能由反应方程式直接写出速率方程 (质量作用定律): $v = kC_A^a C_B^b$ 。

例 1.5 蔗糖催化水解反应



是一级反应。在 25°C 时 其速率常数为 $5.7 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, 问:

(1) 浓度为 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液分解 10% 需要多少时间?

(2) 若反应活化能为 $110 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么在什么温度时反应

速率是 25℃时的十分之一。

【分析】这是一道浓度与时间定量关系的题。对于任意一级反应有

$$v = kC_A$$

即
$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

分离变量
$$-\frac{dC_A}{C_A} = kdt$$

积分
$$-\int_{C_{0(A)}}^{C_{t(A)}} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t kdt$$

k 与浓度无关 为常数 积分得

$$\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} = -kt$$

此式用于确定一级反应物 A 的浓度与时间的关系。

解 (1) 因为所给反应是一级反应, 所以有关系式成立

$$\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} = -kt$$

$$\begin{aligned} t &= - \left(\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} \right) / k = \\ &= - \left(\ln \frac{1 \times (1 - 0.10)}{1} \right) / 5.7 \times 10^{-5} = \\ &= 1.85 \times 10^3 \text{ (s)} \end{aligned}$$

$$(2) \text{ 根据 } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

由题意知 $k_2 = \frac{1}{10} k_1$ 代入上式得

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_1/10}{k_1} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ \ln \frac{1}{10} &= \frac{110 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{T_2 - 298}{298 T_2} \right) \end{aligned}$$

$$T_2 = 283.3 \text{ (K)} = 10.3 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

答 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液分解 10%需要 $1.85 \times 10^3\text{ s}$,且在 10.3°C 时的反应速率是 25°C 时的十分之一。

例 1.6 活着的动植物体内 ^{14}C 和 ^{12}C 两种同位素的比值和大气中 CO_2 所含的这两种碳同位素的比值是相等的,但动植物死后,由于 ^{14}C 不断衰变 即



$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值便不断下降。考古工作者根据 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值的变化推算生物化石的年龄。如周口店山顶洞遗址出土的斑鹿骨化石的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值是现生存动植物的 0.109 倍 估算该化石的年龄。

【分析】放射性蜕变是一级反应。对于一级反应,浓度与时间的关系式为

$$\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} = -kt$$

当 $C_{t(A)} = \frac{1}{2}C_{0(A)}$ 时 所需要的反应时间为半衰期 用 $t_{1/2}$ 表示 所以

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= -\frac{1}{k} \ln \frac{\frac{1}{2}C_{0(A)}}{C_{0(A)}} = \\ &= -\frac{1}{k} \ln \frac{1}{2} = \frac{0.693}{k} \end{aligned}$$

从推导可见,半衰期与反应物的初始浓度无关,这是一级反应的重要特征之一。

$$\text{解 因为 } t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$\text{所以 } k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{0.693}{5\,720} =$$

$$1.21 \times 10^{-4} (\text{a}^{-1})$$

根据

$$\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} = -kt$$

有

$$\begin{aligned} t &= -\frac{1}{k} \ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} = \\ &= -\frac{1}{1.21 \times 10^{-4}} \ln 0.109 = \\ &1.83 \times 10^4 \quad (\text{a}) \end{aligned}$$

答 化石的年龄为 $1.83 \times 10^4 \text{a}$ 。

例 1.7 反应 $aA + bB \longrightarrow eE + dD$ 正反应的活化能为 $60 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，逆反应的活化能为 $120 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 求在 600K 时的 $v_{\text{正}}$ 与 $v_{\text{逆}}$ 各为 300K 时的多少倍 (忽略 A 的差异)? 根据计算结果可以得出什么结论?

解 根据阿仑尼乌斯公式

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

对于正反应：

$$\begin{cases} \ln k_{\text{正}(600\text{K})} = -\frac{E_{a(\text{正})}}{R \cdot 600} + \ln A \\ \ln k_{\text{正}(300\text{K})} = -\frac{E_{a(\text{正})}}{R \cdot 300} + \ln A \end{cases}$$

两式相减得

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_{\text{正}(600\text{K})}}{k_{\text{正}(300\text{K})}} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{600 - 300}{600 \times 300} \right) = \\ &= \frac{60 \times 10^3}{8.314} \times \frac{600 - 300}{600 \times 300} = 12.03 \end{aligned}$$

所以

$$\frac{k_{\text{正}(600\text{K})}}{k_{\text{正}(300\text{K})}} = 1.67 \times 10^5$$

即

$$\frac{v_{\text{正}(600\text{K})}}{v_{\text{正}(300\text{K})}} = 1.67 \times 10^5$$

同理

$$\frac{v_{\text{逆}(600\text{K})}}{v_{\text{逆}(300\text{K})}} = \frac{k_{\text{逆}(600\text{K})}}{k_{\text{逆}(300\text{K})}} = 2.81 \times 10^{10}$$

从计算结果可知，当活化能不同时，升高同样的温度，活化能有较大的反应，速率的增幅较大。

例 1.8 设上题中，在 300K 时加入催化剂，活化能降低了 $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 计算此时 $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$ 的比值与未加入催化剂前的比值是否相同。

解 未加入催化剂时，根据阿伦尼乌斯方程有：

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = e^{\frac{E_{a(\text{逆})} - E_{a(\text{正})}}{RT}} = e^{\frac{120 - 60}{RT}} = e^{60/RT}$$

加入催化剂后，反应的活化能降低为：

$$E_{a(\text{正})} = 60 - 40 = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{a(\text{逆})} = 120 - 40 = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = e^{\frac{E_{a(\text{逆})} - E_{a(\text{正})}}{RT}} = e^{\frac{80 - 20}{RT}} = e^{60/RT}$$

从上述计算可见，未加入催化剂和加入催化剂时 ($E_{a(\text{逆})} - E_{a(\text{正})}$) 的差值不变，所以 $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$ 的比值也不变。

【评注】加入催化剂同时降低了正、逆反应的活化能，所以正、逆反应的活化能之差不变。而对于同一反应，正、逆反应的速率常数之比只与正、逆反应的活化能之差有关，因此，催化剂的加入改变了正、逆反应的速率常数，并且改变的倍数相同。

三、习 题 一

(一) 选择题

1. 质量作用定律只适用于：

(A) 复合反应

(B) 计量方程

(C) 基元反应 (D) 氧化还原反应

2. 速率常数 k 是一个 :

- (A) 无量纲的参数
(B) 量纲为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的参数
(C) 量纲为 $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的参数
(D) 量纲不定的参数

3. 在一定温度下, 一个基元反应的速率常数是 :

- (A) 反应物或产物的浓度为单位浓度时的反应速率
(B) 所有反应物的浓度都是单位浓度时的反应速率
(C) 上面两个定义是一致的
(D) 反应速率是随反应物浓度增加而线性增加的比例常数

4. 某反应的速率方程是 $v = kC_A$, 其中速率常数 $k = 0.40\text{s}^{-1}$ 如果 A 的起始浓度是 $0.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此反应的起始速率是 :

- (A) $0.090\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (B) $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(C) $0.80\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (D) $1.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

5. 对于氨在钨丝上催化分解的零级反应, 反应速率与反应物的浓度或压力无关, 这是因为 :

- (A) 反应速率太小 (B) 反应速率太大
(C) 浓度超出活性中心所允许的浓度
(D) 分子碰撞理论不适用

6. 下列有关活化能叙述正确的是 :

- (A) 不同反应具有相同的活化能
(B) 同一条件下同一反应的活化能愈大, 其反应速率愈小
(C) 同一反应活化能愈小, 反应速率愈小
(D) 活化能可以通过理论计算而求得

7. $2A \rightarrow \text{产品}$, 对 A 而言是二级反应, 为了得到一条斜率等于速率常数 k 的直线, 应该以何者对时间作图 :

- (A) $2C_A$ (B) C_A^2 (C) $\frac{1}{C_A}$ (D) $\ln C_A$

8. $A \rightleftharpoons B + C$ 是吸热的可逆基元反应, 正反应的活化能为 $E_{a(\text{正})}$, 逆反

应的活化能为 $E_{a(\text{逆})}$, 那么:

- (A) $E_{a(\text{正})} < E_{a(\text{逆})}$ (B) $E_{a(\text{正})} > E_{a(\text{逆})}$
(C) $E_{a(\text{正})} = E_{a(\text{逆})}$ (D) 无法比较

9. 当一个反应以 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 作图时, 直接影响直线斜率的因素是:

- (A) 反应焓 (B) 自由能
(C) 内能 (D) 活化能

10. 在 $A + B \rightarrow E + D$ ($\Delta_r H_m^\ominus$ 为负值) 的反应中, 一般说来, 升高温度:

- (A) 只是逆反应速率增大 (B) 只是正反应速率增大
(C) 正、逆反应速率均无影响 (D) 正、逆反应速率均增大

11. 对一级气相反应 $A \rightarrow B + C$ 而言, A 的起始量分解一半需 8.8min 如果 A 的起始压力是 53330Pa 当 A 的分压降到 6665Pa 时 所需时间是:

- (A) 26.4min (B) 1.1min
(C) 17.6min (D) 35.2min

12. 一般说, 温度升高反应速率明显增加, 主要原因是:

- (A) 分子碰撞机会增加 (B) 反应物压力增加
(C) 活化分子的百分率增加 (D) 反应的活化能降低

13. 在 25℃ 时 测得反应 $x + 2y \rightarrow 3z$ 的速率数据如下:

x 的起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	y 的起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	每增加 $0.005 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ z 所需时间/s
0.10	0.10	72
0.20	0.10	18
0.20	0.05	36

那么 z 增加的速率是:

- (A) 对 x 和 y 均是一级 (B) 对 x 是一级, 对 y 是零级
(C) 对 x 是二级, 对 y 是一级 (D) 对 x, y 均是二级

14. 下列有关催化剂的说法正确的是:

- (A) 催化剂具有选择性
(B) 催化剂只包括正催化剂
(C) 金属的缓蚀剂和腐蚀剂都是正催化剂

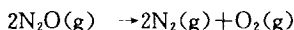
(D) 催化剂只能使正反应速率增大

15. 催化剂可以增大化学反应速率, 主要是因为催化剂使反应的

(A) $\Delta_r G_m^\ominus$ 降低 (B) $\Delta_r H_m^\ominus$ 升高

(C) $\Delta_r S_m^\ominus$ 升高 (D) E_a 降低

16. 已知笑气 (N_2O) 按下式分解:

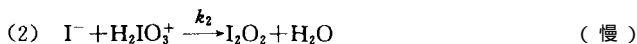


其活化能为 $245\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 若用 Pt 和 Au 分别作催化剂时, 其活化能为 $136\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $121\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。浓度、温度相同时, N_2O 分解速率最大的是:

(A) 不用催化剂 (B) 用 Au 作催化剂

(C) 用 Pt 作催化剂 (D) 难以确定

17. 反应 $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ 的机理为

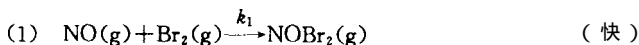


根据这个机理, 其反应速率是下面哪种表达式 (k 是其它有关常数的适当组合):

(A) $v = kC_H^2 + C_{IO_3^-}C_{I^-}$ (B) $v = kC_H + C_{IO_2^-}C_{I^-}$

(C) $v = kC_{IO_3^-}C_{I^-}$ (D) $v = kC_{IO_2^-}C_{I^-}^2$

18. 已知反应 $2NO(g) + Br_2(g) \rightarrow 2NOBr$ 的反应机理是:



此反应的速率方程可能是 (k 是有关常数的组合):

(A) $v = kC_{NO}$ (B) $v = kC_{NO}^2$

(C) $v = kC_{NO}^2C_{Br_2}$ (D) $v = kC_{NOBr}C_{NO}$

19. 用锌粒与 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸在试管里反应制取氢气时, 产生氢气的