

动力学作业（4）作业点评

1. 请根据有关键能数据、活化能估算规则以及微观可逆性原理，估算基元反应

$I + H_2 \rightarrow HI + H$ 的热效应以及该基元反应的活化能。已知有关数据

$$\varepsilon_{H-H} = 435.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \varepsilon_{H-I} = 297.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解：根据键能与反应热关系得

$$\Delta_r H_m^\ominus = \varepsilon_{H-H} - \varepsilon_{H-I} = (435.1 - 297.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 138.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该基元反应为吸热反应，其逆反应为放热反应。当基元反应为放热反应、且反应物中有活性很大的原子或自由基时（该逆反应的反应物中有活性很大的 H），活化能为该需被改组化学键的 5%，故逆反应的活化能为

$$E_a' = \varepsilon_{H-I} \times 5\% = (297.0 \times 5\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又根据微观可逆性原理

$$E_a = E_a' + \Delta_r H_m^\ominus = (14.9 + 138.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

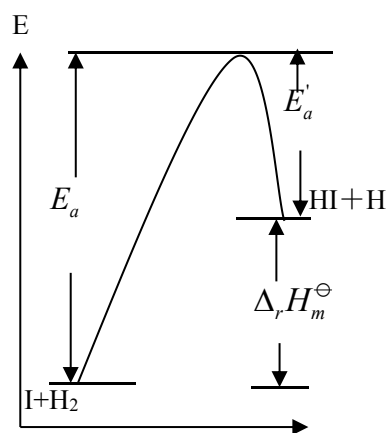
【点评】

根据微观可逆性原理，反应系统中能量的变化如右图所示，由图可知该基元反应的活

化能为 $E_a = E_a' + \Delta_r H_m^\ominus$

根据键能数据可求出反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，

根据活化能估算规则求出 E_a' ，则



基元反应的活化能 E_a 可求得。这是根据键能数据估算反应活化能的题目类型。

2. 乙炔热分解是二级反应，乙炔的分子直径为 $5.00 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，若反应的阈能为

$190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据碰撞理论计算：

(1) 反应在 800K 时的速率系数； (2) 800K 时的指前参量 A； (3) 速率系数与温度的关系。

解 (1) 同种分子碰撞

$$k = 2\pi d_{AA} L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= \left\{ 2 \times 3.14 \times (5.00 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.314 \times 800}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}}} \times \exp\left(-\frac{190.4 \times 10^3}{8.314 \times 800}\right) \right\}$$

$$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 9.97 \times 10^{-5} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 又因为 $E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$, 所以 $E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$

所以 $k = 2\pi d_{AA} L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) e^{1/2}$

即 $A = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}}$

$$= \left\{ 2 \times 3.14 \times (5.00 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.314 \times 800 \times 2.718}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}}} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 4.45 \times 10^8 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) $k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$

$$= \left\{ 2 \times 3.14 \times (5.00 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \sqrt{\frac{8.314}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}}} (T/\text{K})^{1/2} \exp\left(-\frac{190.4 \times 10^3}{8.314T/\text{K}}\right) \right\}$$

$$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

整理得 $k = 9.45 \times 10^6 (T/\text{K})^{1/2} \exp\left(-\frac{22901}{T/\text{K}}\right) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

【点评】本题属于碰撞理论的分析与计算问题。

注意在 7-20 (2) 题中, 指前参量 A 在阿伦尼乌斯式中表示为 $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, 其中的

活化能为表观活化能 E_a , 它与碰撞理论中的阈能 E_c 的关系是 $E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$, 所以, 在

碰撞理论中，用表观活化能 E_a 来表示速率系数公式是

$$k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) e^{1/2}, \text{ 求指前参量 } A \text{ 时, 就必须写成}$$

$$A = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}}, \text{ 才能正确求解。在 7-20 (3) 题中是用碰撞理论中阈能 } E_c \text{ 表示}$$

$$\text{的速率系数公式 } k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \text{ 来求解的。}$$

3. 松节油萜的消旋作用为一级反应，在 457.6K ~ 510.1K 温度区间，实验活化能为 $183\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 457.6K 时，速率系数为 $3.67\times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ ，求反应在平均温度时的活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 及阿伦尼乌斯式中的指前参量 A 的值。

解 因为 $T_1 = 457.6\text{K}$ ， $T_2 = 483.9\text{K}$ ， $k_1 = 3.67 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ ，

$$E_a = 183\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{代入 } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \ln \frac{k_2 / \text{s}^{-1}}{3.67 \times 10^{-7}} = \frac{183 \times 10^3}{8.314} \times \frac{483.9 - 457.6}{457.6 \times 483.9}$$

$$\text{得 } k_2 = 5.01 \times 10^{-6}\text{s}^{-1} \quad (\text{平均温度为 } 483.9\text{K})$$

$$\text{又因为对凝聚相反应 } \Delta_r^\ddagger H_m = E_a - RT$$

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} (c^\theta)^{1-n} \exp\left(\frac{-\Delta_r^\ddagger H_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} e \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$\frac{(1.38 \times 10^{-23} \times 483.9)}{6.63 \times 10^{-34}} \times 2.718 \times \exp\left(-\frac{183 \times 10^3}{8.314 \times 483.9}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{8.314}\right) = 5.01 \times 10^{-6}$$

$$\text{解得 } \Delta_r^\ddagger S_m = 1.95\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

又因为

$$A = \frac{k_B T}{h} e \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) = \left\{ \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 483.9}{6.63 \times 10^{-34}} \times 2.718 \times \exp\left(\frac{19.5}{8.314}\right) \right\} \text{s}^{-1}$$

$$= 2.857 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$$

【点评】本题属于过渡态理论的分析与计算问题。

在已知实验活化能及一个温度下的速率系数的条件下，通过阿伦尼乌斯定积分式，求得另一个温度下的速率系数，再用过渡态理论分析该速率系数，进而用过渡态理论来求解活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 及指前参量 A 的值。