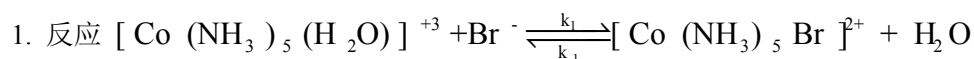


化学动力学 (5) 作业点评



在 298.2K 时, 在极低的离子强度介质中, 测得的正向反应速率系数 k_2 为

$2.3 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 若在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶液中进行该反应, 其正向反应速率系数又为多少?

解 由于在极低的离子强度介质中, k_2 可以视为溶液无限稀时的速率系数, 即 $k_2 \approx k_0$,

设在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶液中, 速率系数为 k'_2 , 因为 $\lg \frac{k'_2}{k_0} \approx \lg \frac{k'_2}{k_2} = 2 Z_A Z_B A \sqrt{I}$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \{0.10 \times 1^2 + 0.10 \times (-1)^2\} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \frac{k'_2 / \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{2.3 \times 10^{-6}} = 2 \times 3 \times (-1) \times 0.509 \times (0.10)^{1/2}$$

解得 $k'_2 = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

【点评】 本题属于溶液反应的动力学计算题。在溶液反应中特别要注意: 德拜-休克尔的离子活度系数极限公式只适用于溶液浓度极稀的系统, 本题是在极低的离子强度介质中, 因而可以视为溶液是无限稀溶液, 所以可以用德拜-休克尔的离子活度系数极限公式求解。

2. 某反应在催化剂存在时, 反应的活化能降低了 $41.840 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应的温度为 625.0 K , 又测得反应速率系数增加为无催化剂时的 1000 倍, 试结合计算结果, 讨论该反应使用催化剂后, 反应速率系数增加的倍数问题。

解 有催化剂时, $k' = A' \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)$, 无催化剂时, $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

所以 $\frac{k'}{k} = \frac{A'}{A} \exp\left(\frac{E_a - E'_a}{RT}\right)$

讨论: 当指前参量 A 相同时, $\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{41840}{8.314 \times 625}\right) = 3140$

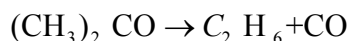
而实际上, $\frac{k'}{k} = 1000$, 可见 $\frac{A'}{A} = \frac{1000}{3140} = \frac{1}{3.14}$

由于加入催化剂, 活化能降低, 有望使反应速率增加到 3140 倍, 但由于指前参量 A

不同, 在该反应中, 有催化剂的 A' 反而比无催化剂的 A 小, $A': A = 1:3.14$, 故速率系数增加就打了折扣, 只能增加到 1000 倍, 根本的原因是因为催化反应与非催化反应有着完全不同的反应机理所致。

【点评】本题属于催化反应的动力学计算题。在催化反应中通常要考虑到反应的活化能和指前参量。活化能的降低和指前参量 A 的升高都使反应速率系数增加。活化能由于处在阿仑尼乌斯公式中的指数位置, 影响更大。催化反应与非催化反应有着完全不同的反应机理, 加入催化剂, 使反应活化能降低, 但由于反应途径的改变使指前参量 A 也发生了变化, 所以, 要综合考虑活化能与指前参量 A 共同作用对反应速率系数的影响。

3. 329.9K 时, 用波长为 $3.13 \times 10^{-7} \text{m}$ 的单色光照射置有丙酮蒸气的容器, 容器的体积为 59 mL, 丙酮蒸气吸入光的效率为 91.5%, 丙酮发生气相光分解反应



反应的起始压力为 101.8 kPa, 7 小时后压力为 104.5 kPa, 若入射光强度为 $48.1 \times 10^{-4} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$, 求反应的量子效率。

解 反应了的丙酮物质的量为

$$n_{\text{丙酮}} = \frac{\Delta p V}{RT} = \left\{ \frac{(104.5 - 101.8) \times 10^3 \times 59 \times 10^{-6}}{8.314 \times 329.9} \right\} \text{mol} = 5.81 \times 10^{-5} \text{mol}$$

1mol 光子的能量 E 为

$$E = \frac{Lhc}{\lambda} = \left\{ \frac{6.02 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{3.13 \times 10^{-7}} \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.822 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

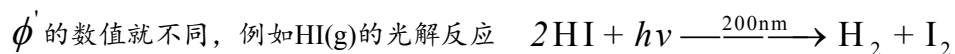
$$\text{吸收光子物质的量为 } n_{\text{光}} = \left\{ \frac{48.1 \times 10^{-4} \times 7 \times 3600 \times 0.915}{3.822 \times 10^5} \right\} \text{mol} = 2.902 \times 10^{-4} \text{mol}$$

$$\text{量子效率 } \phi = \frac{\text{起反应物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}} = \frac{5.81 \times 10^{-5}}{2.902 \times 10^{-4}} = 0.200$$

【点评】本题属于光化学反应的动力学计算题, 内容涉及到光化反应的速率和光化学反应的量子产率等。在研究光化反应机理时, 为了衡量一个光子所引发的物理或化学过程的效率, 引入了量子产率(quantum yield) ϕ 的概念

$$\phi = \frac{\text{反应物分子消失的数目}}{\text{吸收光子的数目}} = \frac{\text{反应物消失的物质的量}}{\text{爱因斯坦数}} \quad \text{或} \quad \phi = \frac{\text{产物分子生成的数目}}{\text{吸收光子的数目}} = \frac{\text{产物生成的物质的量}}{\text{爱因斯坦数}}$$

受化学反应式中物质的化学计量数的影响, 当产物与反应物的化学计量数不同时, ϕ 和



当用反应物计算时 $\phi = 2$; 而当以产物 H_2 或 I_2 计算时 $\phi' = 1$ 。若要区分清楚, 于是将 ϕ 称为“量子效率”, ϕ' 称为“量子产率”。

后来, 为了避免混淆, 人们便在将两个 ϕ 和 ϕ' 式中的分子与分母中各除以时间 t , 这样分子与分母都转变为速率的概念, 于是便有了下面定义式

$$\phi = \phi' = \frac{\text{指定过程的反应速率}}{\text{吸收光子速率}} = \frac{r}{I_a}$$

这样, 不论是用反应物的减少或是某产物的增加来表示整个反应速率, 计算出 ϕ 和 ϕ' 的结果是一样的。对上述HI(g)的光解反应, 计算出 ϕ 和 ϕ' 都等于1。

本题反应物与产物的计量系数都是1, 故用 ϕ 和 ϕ' 原来的定义式解题更方便。