# 第14章　速率理论

## 习 题 解 答

1. 计算 $H_2$ 在25℃时的最概然速率、算术平均速率和均方根速率。

解：$u_m = \sqrt{\dfrac{2RT}{M}} = \left[\sqrt{\dfrac{2\times 8.3145\times 298.15}{2.016\times 10^{-3}}}\right] \mathrm{m\cdot s^{-1}}$

$= 1.568\times 10^{3}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$

$\bar{u} = \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi M}} = 1.128u_m = 1.769\times 10^{3}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$

$\overline{u^2}^{1/2} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}} = 1.224u_m = 1.919\times 10^{3}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$

2. 计算 $N_2$(A) 在25℃、101325 Pa时的碰撞数与平均自由路程。已知分子直径为0.374 nm，$M_A = 0.0280\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$。

解：$\dfrac{N_A}{V} = \dfrac{pL}{RT}$

$= \left(\dfrac{101325\times 6.022\times 10^{23}}{8.3145\times 298.15}\right)\mathrm{m^{-3}}$

$= 24.61\times 10^{24}\,\mathrm{m^{-3}}$

$$\begin{aligned}Z_{\mathrm{A}}&=2\pi d_{\mathrm{A}}^{2}N_{\mathrm{A}}^{2}\frac{\sqrt{RT/(\pi M_{\mathrm{A}})}}{V^{2}}\\&=\left[2\times\pi\times\left(0.374\times10^{-9}\right)^{2}\times\left(24.61\times10^{24}\right)^{2}\right.\\&\quad\left.\times\sqrt{\frac{8.3145\times298.15}{\pi\times0.0280}}\right]\mathrm{m}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1}\\&=89.4\times10^{33}\,\mathrm{m}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}l_{\mathrm{A}}&=\left(\frac{\sqrt{2}\pi d_{\mathrm{A}}^{2}N_{\mathrm{A}}}{V}\right)^{-1}=\left[\sqrt{2}\times\pi\times\left(0.374\times10^{-9}\right)^{2}\times24.61\times10^{24}\right]^{-1}\mathrm{m}\\&=6.54\times10^{-8}\,\mathrm{m}\end{aligned}$$

3. 将 $0.1\,\mathrm{g}\ O_2$ (A) 和 $0.1\,\mathrm{g}\ H_2$ (B) 于300 K时在 $1\,\mathrm{dm}^3$ 的容器内混合，试计算 $O_2$ 与 $H_2$ 分子的碰撞数。设 $O_2$ 和 $H_2$ 为硬球分子，其直径分别为0.339 nm 和0.247 nm。

解：$d_{\mathrm{AB}}=\dfrac{d_{\mathrm{A}}+d_{\mathrm{B}}}{2}=\dfrac{(0.339+0.247)\times10^{-9}}{2}\,\mathrm{m}=0.293\times10^{-9}\,\mathrm{m}$

$$N_{\mathrm{A}}=L\frac{m_{\mathrm{A}}}{M_{\mathrm{A}}}=6.022\times10^{23}\times\frac{0.1}{32.00}=1.882\times10^{21}$$

$$N_{\mathrm{B}}=L\frac{m_{\mathrm{B}}}{M_{\mathrm{B}}}=6.022\times10^{23}\times\frac{0.1}{2.016}=29.87\times10^{21}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\mathrm{M}}&=\frac{M_{\mathrm{A}}M_{\mathrm{B}}}{M_{\mathrm{A}}+M_{\mathrm{B}}}=\left[\frac{32.00\times2.016}{32.00+2.016}\right]\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\\&=1.897\times10^{-3}\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 N_A N_B \frac{\sqrt{8RT/(\pi\mu_M)}}{V^2}$$

$$= \left[\pi\times(0.293\times10^{-9})^2\times1.882\times10^{21}\times29.87\times10^{21}\right.$$

$$\left.\times\frac{\sqrt{8\times8.3145\times300/(\pi\times1.897\times10^{-3})}}{(1\times10^{-3})^2}\right]\mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}$$

$$= 27.7\times10^{33}\ \mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}$$

4\. 某气相双分子反应 $2A \longrightarrow$ 产物，其活化能为$100\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，A的摩尔质量为$60\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，分子直径为0.35 nm。试用碰撞理论计算在27℃时的反应速率常数$k$与$k_A$。

解：$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT = \left(100\times10^3 - \frac{1}{2}\times8.3145\times300\right)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$$= 98.8\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

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

$$= 2\times\pi\times(0.35\times10^{-9})^2\times6.022\times10^{23}\times\sqrt{\frac{8.3145\times300}{\pi\times60\times10^{-3}}}\times$$

$$\exp\left(-\frac{98.8\times10^3}{8.3145\times300}\right)\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$$

$$= 3.35\times10^{-10}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}} = 3.35\times10^{-7}\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$$

$$k_A = 2k = 6.70\times10^{-7}\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$$

5\. 根据过渡状态理论，双分子气体反应速率常数为：$k = (k_B T/h)K_{\neq}$，而阿仑尼乌斯方程给出反应的实验活化能为：$E_a = RT^2(\partial\ln\{k\}/\partial T)$。试验证下列公式：(1) $\Delta^{\neq}H_m^{\circ} = E_a - 2RT$；(2) $k = e^2(k_B T/hc^{\circ})\exp(\Delta^{\neq}S_m^{\circ}/R)\exp(-E_a/RT)$

解：(1) $\{k\}=\left\{\dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\right\}K_{\neq}c^{\ominus}$

$$E_{\mathrm{a}}=RT^{2}\left(\frac{\mathrm{d}\ln\{k\}}{\mathrm{d}T}\right)=RT^{2}\left[\frac{\mathrm{d}\ln\{T\}}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}\ln\left(K_{\neq}c^{\ominus}\right)}{\mathrm{d}T}\right]$$

$$=RT^{2}\left(\frac{1}{T}+\frac{\Delta^{\neq}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT^{2}}\right)$$

$$=RT+\Delta^{\neq}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}$$

则 $$\Delta^{\neq}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}=E_{\mathrm{a}}-RT$$

∴ $$\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}=\Delta^{\neq}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}+\Delta(pV)=\Delta^{\neq}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}+\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}RT$$

$$=\Delta^{\neq}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}-RT$$

$$=E_{\mathrm{a}}-2RT$$

(2) 由 $\Delta^{\neq}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}=-RT\ln\left(K_{\neq}c^{\ominus}\right)$及$\Delta^{\neq}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}=\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}-T\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 得

$$K_{\neq}c^{\ominus}=\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT}+\frac{\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R}\right)$$

∴ $$k=\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\right)K_{\neq}$$

$$=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a}}-2RT}{RT}\right)$$

$$=\mathrm{e}^{2}\frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT}\right)$$

6. 丁二烯的二聚反应 $2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$ 是一个双分子反应。已知该反应在440～660 K温度范围内的活化能$E_{\mathrm{a}}=99.12\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，指前因子$A=9.2\times10^{6}\ \mathrm{dm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$，试计算600 K时反应的标准摩尔活化焓

$\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 和标准摩尔活化熵 $\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ (利用第5题的结果)。

解：$\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}=E_{\mathrm{a}}-2RT$

$$=\left[99.12\times10^{3}-2\times8.3145\times600\right]\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$
$$=89.14\times10^{3}\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$
$$=89.14\ \mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$A=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}}\mathrm{e}^{2}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R}\right)=\frac{Ahc^{\ominus}}{k_{\mathrm{B}}T\mathrm{e}^{2}}$$
$$=\frac{9.2\times10^{6}\times0.6626\times10^{-33}\times1}{13.81\times10^{-24}\times600\times\mathrm{e}^{2}}$$
$$=1.00\times10^{-7}$$

$$\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=-134\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

7. 在298 K时有两个双分子基元反应(1)与(2)，其标准摩尔活化焓相同，速率常数 $k_1=10k_2$，求两个反应的标准摩尔活化熵相差多少。

解：$$k_1=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m},1}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m},1}^{\ominus}}{RT}\right)$$

$$k_2=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m},2}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m},2}^{\ominus}}{RT}\right)$$

$\because$ $\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m},1}^{\ominus}=\Delta^{\neq}H_{\mathrm{m},2}^{\ominus}$

$\therefore$ $$\frac{k_1}{k_2}=\frac{\exp\left(\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m},1}^{\ominus}/R\right)}{\exp\left(\Delta^{\neq}S_{\mathrm{m},2}^{\ominus}/R\right)}=10$$

$$
\begin{aligned}
\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m},1}^{\ominus} - \Delta^{\neq} S_{\mathrm{m},2}^{\ominus} &= R\ln 10 \\
&= (8.3145 \times \ln 10)\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \\
&= 19.14\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}
\end{aligned}
$$

8．一单分子重排反应 $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$，实验测得在403 K时的速率常数为$9.12 \times 10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$，活化能$E_{\mathrm{a}} = 108.4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，试计算该基元反应的标准摩尔活化焓$\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$和标准摩尔活化熵$\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}^{\ominus}$(参考第5题的结果)。

解：$\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus} = \Delta^{\neq} U_{\mathrm{m}}^{\ominus} + \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} RT = \Delta^{\neq} U_{\mathrm{m}}^{\ominus} = E_{\mathrm{a}} - RT$

$$
\begin{aligned}
&= \left[108.4 - 8.3145 \times 403 \times 10^{-3}\right]\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \\
&= 105.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}
\end{aligned}
$$

$$
k = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h} K_{\neq} = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT}\right)
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R} &= \ln \frac{kh}{k_{\mathrm{B}} T} + \frac{\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT} \\
&= \ln\left(\frac{9.12 \times 10^{-4} \times 0.6626 \times 10^{-33}}{13.81 \times 10^{-24} \times 403}\right) + \frac{105.0 \times 10^{3}}{8.3145 \times 403} \\
&= -5.423
\end{aligned}
$$

$$
\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}^{\ominus} = -45.1\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}
$$