

第七章 化学动力学

四、精选题及解

例 7-1 某溶液中反应 $A + B \rightarrow C$ ，设开始时 A 与 B 物质的量相等，没有 C，1 小时后 A 的转化率为 75%，求 2 小时后 A 尚余多少未反应？假设 (1) 对 A 为 1 级，对 B 为 0 级 (2) 对 A、B 皆为 1 级 (3) 对 A、B 皆为 0 级。

$$\text{解 } -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta$$

$$(1) -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y_1} = \frac{1}{t_2} \ln \frac{1}{1-y_2}$$

$$\text{代入 } \frac{1}{1} \ln \frac{1}{1-0.75} = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{1-y_2} \quad \text{解得未转化的 A 为 } 1-y_2 = 6.25\%$$

$$(2) -\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B = kc_A^2 \quad k = \frac{1}{t_1} \left(\frac{1}{1-y_1} - 1 \right) = \frac{1}{t_2} \left(\frac{1}{1-y_2} - 1 \right)$$

$$\text{代入 } \frac{1}{1} \left(\frac{1}{1-0.75} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1-y_2} - 1 \right) \quad \text{解得未转化的 A 为 } 1-y_2 = 14.29\%$$

$$(3) -\frac{dc_A}{dt} = k \quad k = \frac{1}{t} (c_{A,0} - c) = \frac{c_{A,0} - c_{A,0}(1-y)}{t} = \frac{c_{A,0}y}{t}$$

$$\text{即 } \frac{c_{A,0}y_1}{t_1} = \frac{c_{A,0}y_2}{t_2} \quad \text{代入 } \frac{0.75}{1} = \frac{y_2}{2} \quad y_2 = 1.5 > 1$$

说明反应物不到 2 小时以前已消耗完。

【点评】 本题抓住具有简单级数化学反应的动力学规律以及转化率的定义。如对一级反应，若以产物表示反应速率，则

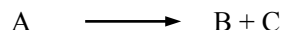
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-\frac{x}{a}}$$

其中， $\frac{x}{a}$ 为反应物 A 的转化率，写为 y 时，得

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y}$$

当温度不变时, k 不变, 这样可通过**联立方程求解**, 可求得 $2h$ 后尚余 A 的百分比 $(1-y)$ 。对其他简单级数的**反应也可类似求解**。

例 7-2 恒温恒容的反应器中进行某一级的气相反应



反应刚开始时, 只有 A 存在, 压力为 $p_{A,0}$; 反应进行到 t 时刻时, 反应器的压力可测

为 p , 请设计实验及实验表格, **以求解**该反应的速率系数。

解 $A \rightarrow B + C$

$$t = 0 \quad p_{A,0} \quad 0 \quad 0$$

$$t = t \quad p_A = p_{A,0} - p_B \quad p_B \quad p_C = p_B$$

体系总压力 $p = p_{A,0} - p_B + p_B + p_B = p_{A,0} + p_B$; $p_B = p - p_{A,0}$

反应物 A 分压力 $p_A = p_{A,0} - p_B = p_{A,0} - (p - p_{A,0}) = 2p_{A,0} - p$

对一级反应: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$

若在实验中, 测定 $p_{A,0}$ 及不同时间的总压力 p , 代入上式可求**速率系数 k** , 实验记录设计见附表, 附表如下

时间/单位	p/kPa	$p_{A,0}/kPa$	$(2p_{A,0} - p)/kPa$	$\ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$
	:	:	:	:	:

或将上式变形 $t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$, 以 $t \sim \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$ 作图, 从斜率 $m = \frac{1}{k}$ 求速

率系数 k 。

【点评】为了求得该反应的速率系数而设计实验及实验表格之前, **必须**知道其反应的动力学方程的具体形式。本题的动力学方程的具体形式为 $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$, 在实验中可

以测定的物理量是起始压力 $p_{A,0}$ 及不同时间的总压力 p

，故表格中必须有这二项内容。上表中，加上时间 t ，就可以直接计算出多组的速率系数 k 值。

另外，考虑到作图来求速率系数 k 值会更加准确，即以 $t \sim \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$ 作图，通过

斜率 $m = \frac{1}{k}$ 求速率系数 k ，故表中还有一项是 $\ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$ 。

例 7-3 农药的水解速率系数及半衰期是考察其杀虫效果的重要指标。常用农药敌敌畏的水解为一级反应，当 20°C 时它在酸性介质中的半衰期为 61.5 天，试求 20°C 时敌敌畏在酸性介质中的水解速率系数，若在 70°C 时，水解速率系数为 0.173 h^{-1} ，求水解反应的活化能。

解 对一级反应 $k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{61.5} \text{天}^{-1} = 1.13 \times 10^{-2} \text{天}^{-1}$

$$1.13 \times 10^{-2} \text{天}^{-1} = 4.7 \times 10^{-4} \text{h}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R T_2 T_1} \quad \text{代入} \ln \frac{0.173}{4.71 \times 10^{-4}} = \frac{E_a / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} (343 - 293)}{8.314 \times 343 \times 293}$$

$$\text{解得 } E_a = 98698 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 98.698 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】水解反应多为一级反应，套用一级反应动力学公式求解即可。若知道水解反应在两个不同温度下得水解速率系数，根据阿仑尼乌斯公式即可求得水解反应的活化能。

例 7-4 已知碳-14 (^{14}C) 的半衰期为 5730 年，现有一出土的古代织物残片待鉴定，经测定其含 ^{14}C 的量为 72%，试问该织物为多少年以前所造？

解 放射性元素蜕变为一级反应，蜕变不受温度压力等因素影响，对 ^{14}C 而言

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5730} \text{年}^{-1} = 1.20968 \times 10^{-4} \text{年}^{-1}$$

$$t = \left\{ \frac{1}{k} \ln \frac{1}{0.72} \right\} \text{年} = \left\{ \frac{1}{1.20968 \times 10^{-4}} \ln \frac{1}{0.72} \right\} \text{年} = 2716 \text{年}$$

【点评】放射性元素的蜕变通常为一级反应，可完全按照一级动力学规律求解。

例 7-5 某反应 $2\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons \text{P}$ 为二级反应，(1) 请写出反应速率积分表达式 (2) 若知在 298.2K 时， $k = 2.00 \times 10^{-4} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，又知在反应开始时混合物的总浓度为 0.0817

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其中 A 与 B 物质的量之比为 1: 4, 求 1 小时后, A、B、P

三种物质质量之比为多少?



$$t=0 \quad a \quad b \quad 0$$

$$t=t \quad a-2x \quad b-3x \quad x$$

$$r = \frac{dx}{dt} = k_2(a-2x)(b-3x)$$

$$\text{积分} \quad \int_0^x \frac{dx}{(a-2x)(b-3x)} = \int_0^t k dt$$

$$k = \frac{1}{t(3a-2b)} \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-3x)}$$

$$(2) \quad 298.2\text{K 时} \quad a = \left(\frac{1}{1+4} \times 0.0817\right) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0163 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$b = \left(\frac{4}{1+4} \times 0.0817\right) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0654 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{又因为} \quad t = 3600\text{s} \quad k = 2.00 \times 10^{-4} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{代入积分式 解得} \quad x = 7.19 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{此时,}$$

$$\text{A 物质有} \quad a - 2x = (0.0163 - 2 \times 7.19 \times 10^{-4}) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.48 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

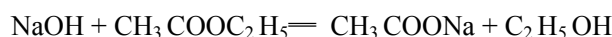
$$\text{B 物质有} \quad b - 3x = (0.0654 - 3 \times 7.19 \times 10^{-4}) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 6.32 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{P 物质有} \quad x = 7.19 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.072 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$1 \text{ 小时后} \quad \text{A:B:P} = 1.48 : 6.32 : 0.072 = 20.6 : 87.8 : 1$$

【点评】此题为反应物起始浓度不同的二级反应。必须先导出其具体的动力学方程，才可能求解。

例 7-6298.2K 时，乙酸乙酯的皂化反应



开始时 NaOH 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的浓度均为 $0.0100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，600 秒后，有 39.0% 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化，而在 308.2K 时，在相同的时间内有 55% 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化

- (1) 求该反应的表现活化能；
- (2) 估算在 288.2K 时，600 秒后有多少 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化？
- (3) 在 288.2K 时，若有 50% 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化，需多少时间？

解 反应为二级. 且 $c_A = c_B$, $kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}}$

设 y 为分解分数, $y = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$, $kc_{A,0}t = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_A} = \frac{Y}{1-Y}$

$$(1) k = \frac{y}{1-y} \cdot \frac{1}{c_{A,0} \cdot t}$$

$$k_{(298.2)} = \left\{ \frac{0.39}{1-0.39} \times \frac{1}{0.01 \times 600} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.107 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{(308.2)} = \left\{ \frac{0.55}{1-0.55} \times \frac{1}{0.01 \times 600} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.203 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_{(298.2)}}{k_{(308.2)}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

代入 $\ln \frac{0.107}{0.203} = \frac{E_a / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314} \times \frac{298.2 - 308.2}{298.2 \times 308.2}$

解得 $E_a = 48931 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 48.931 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 因为 $\ln \frac{k_{(298.2)}}{k_{(288.2)}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$

代入 $\ln \frac{0.107}{k_{(288.2)} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{48931}{8.314} \times \frac{298.2 - 288.2}{298.2 \times 288.2}$

解得 $k_{(288.2)} = 0.054 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$$k_{(288.2)} = \left\{ \frac{y}{1-y} \times \frac{1}{0.01 \times 600} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.054 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

得 $y = 24.5\%$

(3) 50%转化的时间即 $t_{1/2}$

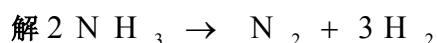
$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{0.054 \times 0.01} \text{s} = 1852 \text{s}$$

【点评】不同温度有不同的反应速率，反应速率也可以反映在转化率（用相同反应时间来比较）上。反之，可以从相同反应时间的不同转化率推算不同温度下的速率系数，进而利用阿仑尼乌斯经验式求反应活化能。

例 7-7 1129.K 时，氨在钨丝上的催化分解反应动力学数据如下表

t/s	200	400	600	1000
p_t/kPa	30.40	33.33	36.40	42.40

求反应的级数与分别用压力及物质的量的浓度表示的速率系数 k_p 与 k_c 。



$$t=0 \quad p_o \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p_o - x \quad \frac{1}{2}x \quad \frac{3}{2}x$$

$$\text{总压} \quad p_t = p_o + x \quad x = p_t - p_o$$

$$\text{体系中氨的分压} \quad p_{\text{NH}_3} = P_o - x = 2p_o - p_t$$

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{d(2p_o - p_t)}{2dt} = \frac{dp_t}{2dt} = k_p p_{\text{NH}_3}^n \quad \left(\text{或} \quad \frac{dp_t}{dt} = 2k_p p_{\text{NH}_3}^n \right)$$

从上表推知并列表

$\Delta t/s$	200	200	400	平均
$\Delta p_t/\text{kPa}$	2.93	3.07	6.00	
$\frac{\Delta p_t}{\Delta t}/\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$	1.47×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.50×10^{-2}	1.50×10^{-2}

反应速率不随反应浓度（压力）而变，故 $n=0$

$$\text{速率方程为} \quad \frac{dp_t}{dt} = 2k_p ; \quad dp_t = 2k_p dt$$

积分上式 $p_t = 2k_p t + B$. 作线性拟合，以 $p_t \sim t$ 作图，

$$\text{得斜率} = 2k_p = 0.01503 \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{即} \quad k_p = 7.52 \times 10^{-3} \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_C = \frac{k_P}{RT} = \left\{ \frac{7.52}{8.314 \times 1129.2} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 8.01 \times 10^{-4} \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

【点评】本题关键是要先确定反应级数，即反应速率 $-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt}$ 与 NH_3 分压 (p_{NH_3}) 的函数关系。利用反应过程压力变化的分析(如上)得知速率与 p_{NH_3} 无关，即反应为零级反应，问题便迎刃而解了。

例 7-8 在较高温度下，乙胺按下式分解是不可逆的气相反应

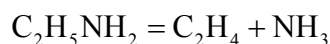


反应温度为 773K，乙胺的初压力 $p_0 = 7346 \text{ Pa}$ ，请根据下列实验数据，用尝试法确定上述反应的级数。

反应时间 t / min	1	2	4	8	10	20	30	40
压力变化 $\Delta p / \text{Pa}$	664	1196	2270	3871	4539	6282	6941	7143

解 乙胺的压力 $p = \frac{n}{V}RT = CRT$ 压力与浓度成正比

$$\text{速率方程为} \quad -\frac{dp}{dt} = kp^n$$



$$t=0 \quad p_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p_0 - p_x \quad p_x \quad p_x$$

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_x \quad p_x \text{ 为增加的压力 即 } p_x = \Delta p$$

$$\text{乙胺的分压为} \quad p_0 - p_x = p_0 - \Delta p$$

$$\text{用尝试法 (1) 若乙胺分解为 1 级反应, 则符合} \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - \Delta p}$$

$$(2) \text{ 若乙胺分解为二级反应, 则符合} \quad k_2 = \frac{1}{t} \frac{\Delta p}{p_0(p_0 - \Delta p)}$$

$$(3) \text{ 若乙胺分解为 1 级反应, 则符合} \quad k_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(p_0 - \Delta p)^2} - \frac{1}{p_0^2} \right]$$

将实验数据代入三公式，计算结果列表如下

t / min	1	2	4	8	10	20	30	40
$k_1 \times 10^2 / \text{min}^{-1}$	9.47	8.95	9.24	9.37	9.62	9.63	9.70	9.01
$k_2 \times 10^5 / (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	1.35	1.32	1.52	2.00	2.20	4.02	7.78	11.97
$k_3 \times 10^9 / (\text{Pa}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	1.96	1.98	2.54	4.02	5.42	21.62	100.3	303.1

上述计算可知， k_1 基本为恒定系数，而 k_2 、 k_3 不是恒定系数，故乙胺分解可确定为

一级反应。 $t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_o}{p_o - \Delta p}$ 变形为 $\ln \frac{p_o}{p_o - \Delta p} = kt$ ，将 $\ln \frac{p_o}{p_o - \Delta p}$ 对时间 t 作图，可得直线斜率即为速率系数 k 。

【点评】用尝试法来确定反应的级数，其运算过程比较繁琐，最终取数值基本为恒定数值的那一个速率系数所对应的级数即为答案。对一些复杂的反应，结果会有一些的偏差。

例 7-9 设将 100 个细菌放入 1 升的烧杯中，瓶中有适宜的细菌生长的介质，温度为 40°C ，得到下列结果

时间 t / min	0	30	60	90	120
细菌数目 / 个	100	200	400	800	1600

- (1) 预计 3 小时后细菌的数目 (2) 此动力学过程的级数
 (2) 经过多少时间可得到 10^6 个细菌 (4) 细菌繁殖的速率系数

解 (1) 3 小时=180 分钟。以上表类推，每隔 30 分钟细菌数目翻一倍，

所以 3 小时后细菌个数为 $(1600 \times 2 \times 2)$ 个 = 6400 个

$$(2) n = \frac{\ln r_1 - \ln r_2}{\ln c_1 - \ln c_2} = \frac{\ln \frac{200-100}{30} - \ln \frac{400-200}{60-30}}{\ln 200 - \ln 400} = 1 \quad (\text{为 1 级反应})$$

(3) 设 C 为细菌浓度，细菌是增加的，故速率方程写为

$$\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{移项积分} \quad \int_{c_o}^{c_t} \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_t}{c_o}$$

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{c_{t,1}}{c_0} = \frac{1}{t_2} \ln \frac{c_{t,2}}{c_0} \quad (k \text{ 不变})$$

$$\text{代入数据 } \left\{ \frac{1}{30} \ln \frac{200}{100} \right\} \text{ min}^{-1} = \left\{ \frac{1}{t} \ln \frac{10^6}{100} \right\} \text{ min}^{-1}$$

解得 $t = 399 \text{ min}$

$$(4) \text{ 繁殖速率系数 } k = \left(\frac{1}{30} \ln \frac{200}{100} \right) \text{ min}^{-1} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

【点评】观察细菌生长过程时间与细菌数目个数的关系，可得出，细菌的数目是每隔 30min 就翻一倍，见实验结果。在某时段内假设增加的速率是均匀的，将平均速率视为即时速率：即第 30min 时 $r_1 = \frac{200-100}{30-0}$ ，第 60min 时 $r_2 = \frac{400-200}{60-30}$ ，等，可用微分法先求出反应级数 $n=1$ ，以后就可用一级动力学方程求之。必须注意由于细菌数是增加的，不同于一般反应中反应物是减少的，故速率方程要应写为 $+\frac{dc}{dt} = kc$ 表示。

例 7-10 1099K 时，氧化氮按下式反应时，测得反应物的初始浓度及初始速率数据如下

2N O + 2H ₂ → N ₂ + 2H ₂ O						
$p_{\text{H}_2,0} = 53.196 \text{ kPa} \quad p_{\text{NO},0} = 53.196 \text{ kPa}$						
组别	$p_{\text{NO},0} / \text{kPa} \quad \gamma_0 = -\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$			组别	$p_{\text{H}_2,0} / \text{kPa} \quad \gamma_0 = -\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$	
1	47.623	0.1975	4	38.301	0.211	
2	40.023	0.135	5	27.358	0.145	
3	20.265	0.033	6	19.657	0.104	

求该反应的级数。

解 该反应提供先固定 H₂ 的压力（浓度），改变 NO 初压力（初浓度），求相应的初速率

r_0 ，再固定 NO 的压力（浓度），改变 H₂ 初压力（初浓度）求相应的初速率 r_0 ，故可

用微分法：因为 $r_0 = k p_{\text{H}_2,0}^\alpha p_{\text{NO},0}^\beta$

$$\text{根据 1、2 组数据，得：} \frac{0.1975}{0.1350} = \left(\frac{47.623}{40.023} \right)^\beta \quad \text{解 } \beta = 2.19 \approx 2$$

$$\text{3、4 组数据，得：} \frac{0.1350}{0.0330} = \left(\frac{40.023}{20.265} \right)^\beta \quad \text{解 } \beta = 2.07 \approx 2$$

再根据 4、5 组数据，得：
$$\frac{0.211}{0.145} = \left(\frac{38.301}{27.358}\right)^\alpha \quad \text{解 } \alpha = 1.11 \approx 1$$

5、6 组数据，得：
$$\frac{0.145}{0.104} = \left(\frac{27.358}{19.657}\right)^\alpha \quad \text{解 } \alpha = 1.00 \approx 1$$

考虑到实验中的误差，可以认为 $\beta = 2$ ， $\alpha = 1$

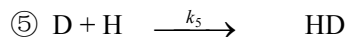
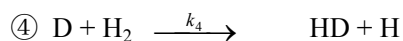
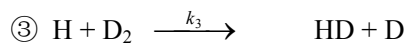
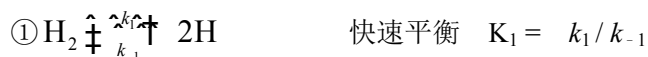
速率方程为 $r = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}$

【点评】这是运用起始速率法求解反应级数中的一种方法。在实验数据较为充分的情况下，经常会用到。测起始速率时，反应系统纯净，不受其他因素如产物等的干扰与影响，故求得的级数最为可靠（也称浓度级数）。

例 7-11 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) = 2\text{HD}(\text{g})$ ，在恒容下用等物质的量的 H_2 和 D_2 反应，得以下实验数据

T/K	1008946				
组别	1	2	3	4	5
p_0/Pa	533.3	1067	600	1067	4266
$t_{1/2}/\text{s}$	196	135	1330	1038	546

- (1) 求该反应的级数；
- (2) 若可能的反应历程为



对反应⑤中，由于 H 与 D 的浓度在体系中很小，故生成的 HD 可忽略不计。试写出反应的速率方程式，并验证（1）所得出的级数。

解 (1) 对上述反应，当起始浓度相等时，
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k p_0^{n-1} (n-1)}$$

$$n = 1 + \frac{\ln t_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln p_o' - \ln p_o}$$

在 1008K 下, ①与②成一组, 用上式求出 $n = 1.54$

在 946K 下, ③与④成一组, 用上式求出 $n = 1.43$

④与⑤成一组, 用上式求出 $n = 1.46$ $\bar{n} = 1.48 \approx 1.5$

(2) 对①②平衡假设得 $p_H = (K_1 P_{H_2})^{1/2}$, $p_D = (K_2 P_{D_2})^{1/2}$

$$r = k_3 p_H p_{D_2} + k_4 p_D p_{H_2} = k_3 (K_1 P_{H_2})^{1/2} p_{D_2} + k_4 (K_2 P_{D_2})^{1/2} p_{H_2}$$

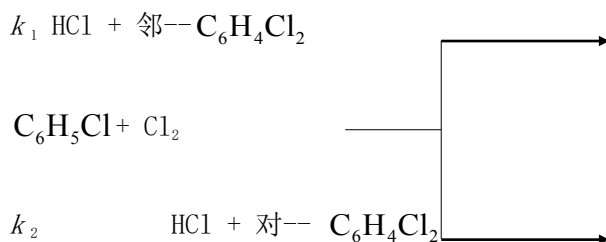
由于是等分子反应, 用 $p_{D_2} = p_{H_2}$ 代入上式得

$$r = (k_3 K_1^{1/2} + k_4 K_2^{1/2}) p_{H_2}^{1.5}$$

此速率方程与实验结果相符, 但仍需作进一步的实验证明该历程的正确性。

【点评】(1) 本题为典型的半衰期法求解反应级数的例子。(2) 设定了可能的反应历程, 用平衡假设法写出速率方程, 并与实验结果对比来评估设定的反应历程的可能性, 注意这不是唯一的比较标准。

例 7-12 当有碘存在时, 氯苯 C_6H_5Cl 与氯在 CS_2 溶液中有以下平行反应(碘为催化剂)



设在定温下和碘的浓度一定时, C_6H_5Cl 和 Cl_2 在 CS_2 溶液中的初始浓度均为

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 已知 30 分钟后有 15% 的 C_6H_5Cl 转化为 邻- $C_6H_4Cl_2$, 有 25% 的 C_6H_5Cl

转化为 对- $C_6H_4Cl_2$, 试求反应的速率常数 k_1 和 k_2 。

解 设邻- $C_6H_4Cl_2$ 和对- $C_6H_4Cl_2$ 在反应到 30 min 时浓度分别为 x_1 和

$$x_2 \quad x_1 = (0.5 \times 15\%) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x_2 = (0.5 \times 25\%) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.125 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x = x_1 + x_2 = (0.075 + 0.125) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

平行反应的特点 $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^2$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt \quad \text{积分得} \quad \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = (k_1 + k_2)t$$

$$\text{所以 } k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$= \left\{ \frac{1}{30} \left(\frac{1}{0.5-0.2} - \frac{1}{0.5} \right) \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$= 0.0444 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_1 / k_2 = x_1 / x_2 = 0.075 / 0.125 = 0.6$$

$$\text{解得 } k_1 = 1.67 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 2.78 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

【点评】在平行反应中由于二个反应同时进行，根据反应独立共存原理，反应总速率等于二个反应的反应速率之和，存有 $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^2$ 关系。另外，由于两个反应是同时开始并独立进行，反应开始时又无产物存在，故其速率比等于各产物生成量之比，存有 $k_1 / k_2 = x_1 / x_2$ 关系。这两种关系经常用来联立解方程。

例 7-13 某对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ，已知 $k_1 = 0.006 \text{min}^{-1}$ ， $k_{-1} = 0.002 \text{min}^{-1}$ ，反应始时

只有 A，浓度为 $1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求：（1）需要多少时间 A 和 B 浓度相等？（2）经 100 min 后，A 和 B 的浓度又各为多少？

解 设平衡时 B 的浓度为 x_e

$$K_C = \frac{x_e}{c_{A,0} - x_e} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.006}{0.002} = 3; \quad \frac{x_e}{1-x_e} = 3.$$

$$\text{解 } x_e = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(1) 反应系统中开始只有反应物 A, 且 $c_A = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应进行后系统中只有 A 和 B, 要求在某时刻 A 和 B 浓度相等, 即有 $c_x = c_A = c_B = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时 (A, B 两浓度相等) 的条件。

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \left\{ \frac{1}{0.006 + 0.002} \ln \frac{0.75}{0.75 - 0.5} \right\} \text{ min} = 137 \text{ min}$$

$$(2) \text{ 同理上式 } 100 \text{ min} = \left\{ \frac{1}{0.006 + 0.002} \ln \frac{0.75}{0.75 - c_B} \right\} \text{ min}$$

$$\text{解 } c_B = 0.413 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad c_A = (1 - 0.413) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.587 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

【点评】1-1 级对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ 趋向平衡过程的动力学方程式

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}, \text{ 它在形式上与单向的一级反应很相似。本题解题关键是要求}$$

出平衡时产物的浓度 x_e 。

例 7-14 某液相反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ 正逆反应均为一级, 已知

$$\lg(k_1 / \text{s}^{-1}) = -\frac{2000}{T/K} + 4.0 \quad \lg K_{(\text{平衡常数})} = \frac{2000}{T/K} - 4.0$$

反应开始时, $c_{A,0} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 求: (1) 逆反应的活化能 (2) 400K 时反应经 10 秒时 A、B 的浓度 (3) 400K 时反应达平衡时 A、B 的浓度。

$$\text{解 (1) } K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \lg K = \lg k_1 - \lg k_{-1}$$

$$\text{因为 } \lg k_{-1} = \lg k_1 - \lg K = -\frac{2000}{T/K} + 4.0 - \left(\frac{2000}{T/K} - 4.0 \right)$$

$$\text{得 } \lg k_{-1} = -\frac{4000}{T/K} + 8.0; \quad \text{即} \quad 2.303 \lg k_{-1} = -\frac{2.303 \times 4000}{T/K} + 2.303 \times 8$$

$$\text{又因为} \quad 2.303 \lg k_{-1} = -\frac{E_{a,-1}}{RT} + 2.303 \lg A$$

$$\text{二式对比, 得} \quad \frac{E_{a,-1} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303R / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 4000K$$

$$E_{a,-1} = \{4000 \times 2.303 \times 8.314\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.59 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad T = 400K \text{ 时, } \lg(k_1 / \text{s}^{-1}) = -\frac{2000}{400} + 4.0 \quad k_1 = 0.1 \text{s}^{-1}$$

$$\lg K = \frac{2000}{400} + 4.0 \quad K = 10, \quad k_{-1} = \frac{K}{k_1 / \text{s}^{-1}} = 0.01 \text{s}^{-1}$$

A $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{} B$

$$t = 0 \quad 0.5 \quad 0.05$$

$$t = t \quad 0.5 - x \quad 0.05 + x$$

$$\text{代入 } k_1, k_{-1} \text{ 值} \quad \frac{dx}{dt} = k_1(0.5 - x) - k_{-1}(0.05 + x) = 0.0495 - 0.11x$$

$$\int_0^x \frac{dx}{0.0495 - 0.11x} = \int_0^t dt; \quad \ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x} = 0.11t$$

$$\text{当 } t = 10 \text{s} \text{ 时, } \ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x} = 0.11 \times 10 \quad \text{得: } x = 0.3 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{此时, } c_A = (0.5 - 0.3) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3};$$

$$c_B = (0.05 + 0.3) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.35 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(3) \quad \text{平衡时, } k_1(0.5 - x_e) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = k_{-1}(0.05 + x_e) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0.1(0.5 - x_e) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.01(0.05 + x_e) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{解得 } x_e = 0.45 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{此时 } c_{A,e} = (0.5 - 0.45) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{B,e} = (0.05 + 0.45) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.5 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

【点评】(1) 通过已知条件，得到逆反应速率系数与温度的关系式，再和阿仑尼乌斯经验式中的不定积分式相对比，可得逆反应的活化能。(2) 正逆反应均为一级的对峙反应其总反应速率为正、逆速率之差 $\frac{dx}{dt} = k_1 c_{A,t} - k_{-1} c_{B,t}$ ，利用此式可求得反应进行到某时刻 A、B 的浓度。(3) 对峙反应在达平衡时的特点是正、逆的速率相等，利用式 $k_1 c_{A,e} = k_{-1} c_{B,e}$ 来求平衡时物质的浓度。

例 7-15 某一级连串反应 2, 3—4, 6 二丙酮古罗糖酸 $\xrightarrow{k_1}$ 抗坏血酸 $\xrightarrow{k_2}$ 分解产物
在 50°C 时， $k_1 = 4.2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ， $k_2 = 0.020 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 。求在 50°C 时生产抗坏血酸最适宜的反应时间及相应最大产率。

$$\text{解} \quad t_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}, \quad \frac{c_{B,\max}}{c_{A,0}} = \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2 / (k_2 - k_1)}$$

$$50^\circ\text{C 时} \quad t_{\max} = \frac{\ln 0.002 / 4.2}{(0.020 - 4.2) \times 10^{-3} \text{min}^{-1}} = 1279 \text{min}$$

$$\frac{c_{B,\max}}{c_{A,0}} = \left(\frac{4.2}{0.020} \right)^{0.020 / (0.020 - 4.2)} = 0.975 = 97.5\%$$

【点评】套用一级连串反应的动力学关系式求解即可。其中，因为

$$C_{B,\max} = C_{A,0} \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2 / (k_2 - k_1)}, \quad \text{所以}, \quad \frac{C_{B,\max}}{C_{A,0}} = \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2 / (k_2 - k_1)}。$$

例 7-16 某气相反应 $A + B = C + D$ 的速率方程为

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 p_A \left(\frac{p_B}{p_C} \right)^{\frac{1}{2}} - k_{-1} p_D \left(\frac{p_C}{p_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

已知 300K 时， $k_1 = 0.2 \text{min}^{-1}$ ， $k_{-1} = 0.1 \text{min}^{-1}$ ，反应焓变 $\Delta_r H_m^\ddagger = 41.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且当温度升高 10 °C， k_1 增大 1 倍，求 (1) 300K 的平衡常数 K^\ddagger (2) 正逆反应的活化能 (E_+ 和 E_-) (3) 若 $c_{A,0} = c_{B,0} = 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，求 A 的转化率为 80 % 的温度。

解 (1) 300K 时, $K^{\oplus} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.2}{0.1} = 2$

(2) 对正反应 $\frac{k_{1(T_2)}}{k_{1(T_1)}} = \frac{k_{1(310K)}}{k_{1(300K)}} = 2$ ($T_1=300K$, $T_2=310K$)

所以 $\ln \frac{k_{1(T_2)}}{k_{1(T_1)}} = \frac{E_+(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}$

$$E_+ = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{1(T_2)}}{k_{1(T_1)}} = \left\{ \frac{8.314 \times 310 \times 300}{10} \times \ln 2 \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 53.594 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\oplus} \approx E_a = E_+ - E_-$$

$$E_- \approx E_+ - \Delta_r H_m^{\oplus} = (53.594 - 41.6) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.994 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) $c_{A,0} = c_{B,0} = 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, A 的转化率为 80%, 所以平衡时

$$c_C = c_D = 0.8 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K^{(T)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.8^2}{0.2^2} = \frac{0.64}{0.04} = 16 \\ K_{(300)}^{\oplus} = 2 \end{array} \right.$$

根据等压方程 $\ln \frac{K^{(T)}}{K_{(300)}^{\oplus}} = -\frac{\Delta_r H_m^{\oplus}}{R} \left(\frac{1}{T/K} - \frac{1}{300} \right)$

$$\ln \frac{16}{2} = -\frac{41600}{8.314} \left(\frac{1}{T/K} - \frac{1}{300} \right)$$

解得温度 $T = 360K$

【点评】阿仑尼乌斯经验公式同样可以用于正向和逆向反应, 故对 (2) 题, 可求出正向反应的活化能 E_+ , 在一般的化学反应中, 通常作 $\Delta_r H_m^{\oplus} \approx E_a$ 的处理, 即有了 $\Delta_r H_m^{\oplus}$ 的数据, 就等于有了表观活化能 E_a 的数据, 再利用关系式 $E_a = E_+ - E_-$ 求出逆向反应的活化能 E_- 。第 (3) 题表明了动力学与热力学之间的紧密联系。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/667116161062010005>