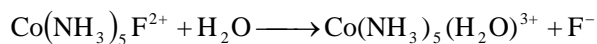


第 8 章 各类反应的动力学

习 题 解 答

1. 溶液反应



是酸催化反应，其速率方程为

$$v = -\frac{d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]}{dt} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta$$

“[]”表示浓度。在给定温度和初始浓度下， $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$ 消耗掉一

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$[\text{H}^+]/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$T/^\circ\text{C}$	$t_{1/2}/\text{h}$	$t_{3/4}/\text{h}$
0.1	0.01	25	1	2
0.2	0.02	25	0.5	1
0.1	0.01	35	0.5	1

半和 3/4 的时间列于下表：

(1) 试求 α 和 β ； (2) 计算 k 值； (3) 计算活化能。

解：(1) 在一定温度和催化剂浓度下， $t_{3/4} = 2t_{1/2}$ ，表明反应物的半衰期与初始浓度无关，故该反应为一级反应。

即 $\alpha = 1, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k[\text{H}^+]^\beta}$

又知 25℃时， $t_{1/2}$ 与 $[\text{H}^+]$ 成反比

故 $\beta = 1$

(2) 25℃时， $k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[\text{H}^+]} = \frac{\ln 2}{1\text{h} \times 0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$

$$= 69.3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$35^\circ\text{C 时}, k_2 = \frac{\ln 2}{0.5 \text{ h} \times 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 138.6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (3) E_a &= \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left[\left(\frac{8.3145 \times 308.2 \times 298.2}{308.2 - 298.2} \right) \times \ln \frac{138.6}{69.3} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. 碘原子在正己烷中的复合反应为扩散控制, 已知正己烷在 298 K 的粘度 $\eta = 3.26 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 试计算 298 K 碘原子复合反应 $2\text{I} \longrightarrow \text{I}_2$ 的速率系数。

$$\text{解: } k = k_d = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B)L$$

$$\text{以 } D = \frac{RT}{6\pi\eta rL} \text{ 代入前式}$$

$$\begin{aligned} k_d &= 4\pi \cdot \frac{RT}{6\pi\eta L} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) (r_A + r_B)L = \frac{2RT}{3\eta} \cdot \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A \cdot r_B} \\ &= \frac{2RT}{3\eta} \cdot \frac{(r+r)^2}{r \cdot r} = \frac{8RT}{3\eta} = \left(\frac{8 \times 8.3145 \times 298.2}{3 \times 3.26 \times 10^{-4}} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.03 \times 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2.03 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$k = \frac{k_d}{2} = 1.02 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. 某有机化合物 A 在酸的催化下发生水解反应, 323 K 时, 在 pH = 5 的溶液中进行时, 其半衰期为 69.3 min, 在 pH = 4 的溶液中进行时, 其半衰期为 6.93 min。已知在 pH 一定的条件下, $t_{1/2}$ 与 A 的初浓度无关, 设反应的速率方程为 $-dc_A/dt = kc_A^\alpha c_{\text{H}^+}^\beta$ 。试计算: (1) α 、 β 的值; (2) 在 323 K 时的反应速率系数 k ; (3) 323 K 时, 在 pH = 3 的水溶液中, A 水解 80% 所需的时间是多少?

解: (1) 因 $t_{1/2}$ 与 A 的初始浓度无关

$$\text{故} \quad \alpha = 1, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{kc_{\text{H}^+}^\beta}, \quad \frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} = \left[\frac{c_{\text{H}^+}(2)}{c_{\text{H}^+}(1)} \right]^\beta$$

$$\frac{69.3}{6.93} = \left(\frac{10^{-4}}{10^{-5}} \right)^\beta, \quad \text{即 } 10 = 10^\beta$$

$$\therefore \beta = 1$$

$$(2) \quad 323 \text{ K 时}, \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2} c_{\text{H}^+}^\beta} = \frac{\ln 2}{69.3 \text{ min} \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \\ = 1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(3) \quad t = \frac{1}{kc_{\text{H}^+}} \ln \frac{1}{(1-\alpha)} = \frac{1}{(1000 \times 10^{-3}) \text{ min}^{-1}} \ln \frac{1}{(1-0.80)} \\ = 1.61 \text{ min}$$

4. 77°C 时甲基丙烯酸甲酯 (M) 在苯中聚合, 引发剂为偶氮二异

$c_{\text{M}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c_{\text{A}} / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$v_{\text{M}} / 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
9.04	0.235	1.93
7.19	0.255	1.65
4.96	0.313	1.22
4.75	0.192	0.937
3.26	0.245	0.715
2.07	0.211	0.415

丁腈 (A), 测得有关数据如下:

(1) 验证上述实验数据满足速率方程

$$v_{\text{M}} = -\text{d}c_{\text{M}} / \text{d}t = k_{\text{p}} (k_{\text{i}} / k_{\text{t}})^{1/2} c_{\text{M}} c_{\text{A}}^{1/2};$$

(2) 若 $k_{\text{i}} = [1.00 \times 10^{15} \exp(-127.4 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)] \text{ s}^{-1}$, 求 $k_{\text{p}}^2 / k_{\text{t}}$;

(3) 如果引发剂解离、链传递、链终止反应的活化能分别为: 125、29、17 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求聚合反应的活化能。

解: (1) 将所列数据按 $\frac{v_{\text{M}}}{c_{\text{M}} c_{\text{A}}^{1/2}}$ 计算, 例如第一行为

$$\frac{1.93 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{(9.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times (0.235 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{1/2}} \\ = 1.39 \times 10^{-3} \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

其它各行计算结果 $\frac{v_M}{c_M c_A^{1/2}} \times 10^3 / \text{dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ 依次为 1.44、1.39、

1.42、1.40、1.38。由此可知该聚合反应满足所给速率方程。

(2) 取(1)计算结果的平均值

$$\text{即} \quad k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} = 1.40 \times 10^{-3} \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{而} \quad k_i = \left[1.00 \times 10^{15} \exp \left(-\frac{127.4 \times 10^3}{8.3145 \times (77 + 273)} \right) \right] \text{ s}^{-1} = 97 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{故} \quad \frac{k_p^2}{k_t} = \frac{[1.40 \times 10^{-3} \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}]^2}{97 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} = 0.0202 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(3) \quad E_a = E_p + \frac{1}{2}(E_i - E_t) = \left[29 + \frac{1}{2}(125 - 17) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 60 °C 时某自由基聚合反应系统 $c_M = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $c_A = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，引发剂热解离为一级反应，其 $t_{1/2} = 10 \text{ h}$ ， $k_p = 145 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $k_t = 7.00 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，求单体转化率达 10%所需的时间。

$$\text{解：按} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_i}$$

$$k_i = \frac{\ln 2}{10 \times 3600 \text{ s}} = 1.925 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} c_A^{1/2} c_M$$

$$\ln \frac{c_{M0}}{c_M} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} c_A^{1/2} t$$

$$t = \frac{\ln \frac{1}{1-\alpha}}{k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} c_A^{1/2}}$$

$$= \left[\frac{\ln \frac{1}{1-0.10}}{145 \times \left(\frac{1.925 \times 10^{-5}}{7.00 \times 10^7} \right)^{1/2} \times (4.00 \times 10^{-3})^{1/2}} \right] \text{ s}$$

$$= 2.19 \times 10^4 \text{ s} = 6.08 \text{ h}$$

6. 按酶催化反应的迈克尔斯-门顿方程 $v = k_2 c_{E0} c_S / (K_m + c_S)$, (1) 写出反应初速率 v_0 的表达式; (2) 证明当底物初始浓度 $c_{S0} = K_m$ 时, $v_0 = v_{\max} / 2$; (3) 证明当 $c_{S0} = K_m$ 时, $c_{ES} / c_{E0} = 1/2$ 。

解: $v = \frac{k_2 c_{E0} c_S}{K_m + c_S}$

(1) 当 $c_S = c_{S0}$ 时, 反应的初速率 $v_0 = \frac{k_2 c_{E0} c_{S0}}{K_m + c_{S0}}$

(2) 以 $c_{S0} = K_m$ 代入上式, $v_0 = \frac{k_2 c_{E0} K_m}{K_m + K_m} = \frac{1}{2} k_2 c_{E0}$

当底物浓度很高时, $v_{\max} = k_2 c_{E0}$

以上两式相比, 得 $\frac{v_0}{v_{\max}} = \frac{1}{2}$

$\therefore v_0 = \frac{1}{2} v_{\max}$

(3) 当 $c_S = c_{S0}$ 且 $c_{S0} = K_m$ 时

$$c_{\text{ES}} = \frac{k_1 c_{\text{E0}} c_{\text{S0}}}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_{\text{S0}}} = \frac{k_1 c_{\text{E0}} K_{\text{m}}}{k_{-1} + k_2 + k_1 K_{\text{m}}} = \frac{c_{\text{E0}} K_{\text{m}}}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + K_{\text{m}}}$$

以 $K_{\text{m}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ 代入得 $c_{\text{ES}} = \frac{c_{\text{E0}} K_{\text{m}}}{2 K_{\text{m}}} = \frac{1}{2} c_{\text{E0}}$

$$\therefore \frac{c_{\text{ES}}}{c_{\text{E0}}} = \frac{1}{2}$$

7. 在糜蛋白酶存在下, 实验测得 3-苯基丙酸甲酯水解反应的初速率 ν_0 与底物的初始浓度 c_{S0} 的关系如下(25°C, pH = 7.6, 酶的浓度恒定):

$c_{\text{S0}} / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	30.8	14.6	8.57	4.60	2.24	1.28	0.32
$\nu_0 / 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	20.0	17.5	15.0	11.5	7.5	5.0	1.5

试计算迈克尔斯常数和反应的最大速率。

解: $\nu_0 = \frac{k_2 c_{\text{E0}} c_{\text{S0}}}{K_{\text{m}} + c_{\text{S0}}}$

两边取倒数得 $\frac{1}{\nu_0} = \frac{K_{\text{m}}}{k_2 c_{\text{E0}}} \cdot \frac{1}{c_{\text{S0}}} + \frac{1}{k_2 c_{\text{E0}}}$

$c_{\text{S0}} / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	30.8	14.6	8.57	4.60	2.24	1.28	0.32
$\frac{c_{\text{S0}}}{\nu_0} / 10^{-5} \text{ s}$	1.54	0.83	0.57	0.40	0.30	0.26	0.21

两边乘以 c_{S0} 得 $\frac{c_{\text{S0}}}{\nu_0} = \frac{K_{\text{m}}}{k_2 c_{\text{E0}}} + \frac{1}{k_2 c_{\text{E0}}} \cdot c_{\text{S0}}$

以 $\frac{c_{\text{S0}}}{\nu_0}$ 为纵坐标, c_{S0} 为横坐标作图, 得一直线。

由直线的斜率得 $\frac{1}{k_2 c_{E0}} = 0.044 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$

由截距得 $\frac{K_m}{k_2 c_{E0}} = 0.20 \times 10^5 \text{ s}$

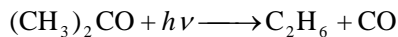
$$\therefore K_m = \frac{0.20 \times 10^5 \text{ s}}{0.044 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} v_{\max} &= k_2 c_{E0} = \frac{1}{0.044 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}} \\ &= 23 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

8. 有 10 ml 溶液, 其中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (草酸) 的浓度为 $0.0495 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, UO_2SO_4 (硫酸双氧铀) 的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 波长为 254.0 nm 的入射光通过此溶液后吸收了 88.1 J 的辐射能, 草酸浓度减小到 $0.0383 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算此波长下草酸光化分解的量子效率。

$$\begin{aligned} \text{解: } \phi &= \frac{(0.0495 - 0.0383) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{\frac{88.1 \times 10^{-3} \text{ kJ}}{\frac{119.6 \times 10^3}{254.0} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 0.599 \end{aligned}$$

9. 气体丙酮可被波长 313.0 nm 的单色光所激化, 并按下式分解:



反应温度为 56.7°C , 反应室的容积为 59 cm^3 , 单位时间的入射能为 $4.81 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$, 辐射时间为 7 h, 丙酮蒸气吸收 91.5% 的入射能, 初压 $p_1 = 102.2 \text{ kPa}$, 终压 $p_2 = 104.4 \text{ kPa}$, 试求量子效率。

解：吸收的光子的物质的量 $= \frac{E_{\text{吸}}}{Lh\nu}$

$$= \frac{(4.81 \times 10^{-3} \times 7 \times 3600 \times 0.915 \times 10^{-3}) \text{kJ}}{\left(\frac{119.6 \times 10^3}{313.0} \right) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 29.03 \times 10^{-5} \text{mol}$$

参加反应的 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 的物质的量 $= \frac{V}{RT}(p_2 - p_1)$

$$= \left[\frac{59 \times 10^{-6}}{8.3145 \times (56.7 + 273.2)} (104.4 - 102.2) \times 10^3 \right] \text{mol}$$

$$= 4.73 \times 10^{-5} \text{mol}$$

$$\therefore \phi = \frac{4.73 \times 10^{-5}}{29.02 \times 10^{-5}} = 0.163$$