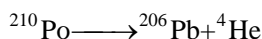


第 7 章 化学动力学

习 题 解 答

1. 放射性同位素的蜕变速率符合一级反应的规律(蜕变速率与放射性同位素的数量成正比)。 ^{210}Po 经 α 蜕变生成稳定的 ^{206}Pb :



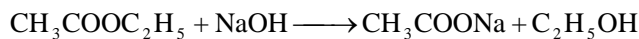
实验测得 14d 后放射性降低了 6.85%，试求 ^{210}Po 的蜕变速率系数和半衰期，并计算它蜕变掉 90% 时所需要的时间。

$$\text{解: } k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{n_{A0}}{n_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A} = \frac{1}{14\text{d}} \ln \frac{1}{1 - 0.0685} = 5.07 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} = \frac{\ln 2}{5.07 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}} = 137\text{d}$$

$$t = \frac{1}{k_A} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A} = \frac{1}{5.07 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}} \ln \frac{1}{1 - 0.90} = 454 \text{d}$$

2. 21℃ 时，将等体积的 $0.0400 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液和 $0.0400 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液混合，经 25 min 后，取出 100cm^3 样品，测得中和该样品需 $0.125 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液 4.23cm^3 。试求 21℃ 时二级反应



的速率系数。45 min 后，乙酸乙酯的转化率是多少？

$$\text{解: } c_{A0} = \frac{1}{2} \times 0.0400 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0200 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_A = \frac{4.23}{100} \times 0.125 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 5.30 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

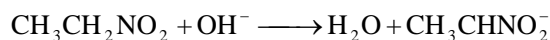
$$k_A = \frac{c_{A0} - c_A}{t c_{A0} c_A} = \frac{0.0200 - 5.30 \times 10^{-3}}{25 \times 0.0200 \times 5.30 \times 10^{-3}} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$= 5.55 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = k_A t c_{A0} = 5.55 \times 45 \times 0.0200 = 5.00$$

$$\therefore \alpha = 0.834 = 83.4\%$$

3. 反应



系二级反应, 在 0°C 时, k 为 $39.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。若有 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ 和 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 的水溶液, 问多少时间后有 90% 的硝基乙烷发生反应?

解: $x = 0.004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 90\% = 0.0036 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$t = \frac{1}{k_A (c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{B0} (c_{A0} - x)}{c_{A0} (c_{B0} - x)}$$

$$= \left[\frac{1}{39.1 \times (0.005 - 0.004)} \times \ln \frac{0.004(0.005 - 0.0036)}{0.005(0.004 - 0.0036)} \right] \text{ min}$$

$$= 26.3 \text{ min}$$

4. 两种等浓度的物质 A、B 混合反应, 1 h 后 A 反应掉 25%。试问 2 h 后 A 还剩多少? 若: (1) 反应对 A 为一级对 B 为零级; (2) 对 A、B 均为一级; (3) 对 A、B 均为零级。

解: (1) $v_A = k_A c_A$, $\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = k_A t$, $\ln \frac{1}{1-\alpha} = k_A t$

$$\frac{\ln \frac{1}{1-\alpha_1}}{\ln \frac{1}{1-\alpha_2}} = \frac{\ln(1-\alpha_1)}{\ln(1-\alpha_2)} = \frac{t_1}{t_2}, \quad \frac{\ln(1-0.25)}{\ln(1-\alpha_2)} = \frac{1}{2}$$

$$\therefore (1-\alpha_2) = 0.56$$

即 A 还剩 56%。

$$(2) \quad v_A = k_A c_A^2, \quad \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k_A t, \quad \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} c_A} = \frac{\alpha}{c_{A0}(1-\alpha)} = k_A t$$

$$\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} \times \frac{1-\alpha_2}{\alpha_2} = \frac{t_1}{t_2}, \quad \frac{0.25}{1-0.25} \times \frac{1-\alpha_2}{\alpha_2} = \frac{1}{2}, \quad \alpha_2 = 0.40$$

$$\therefore 1 - \alpha_2 = 0.60$$

即 A 还剩 60%。

$$(3) \quad v_A = k_A, \quad c_{A0} - c_A = k_A t, \quad \alpha c_{A0} = k_A t$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{t_1}{t_2}, \quad \alpha_2 = \frac{t_2}{t_1} \alpha_1 = \frac{2}{1} \times 0.25 = 0.50$$

$$\therefore 1 - \alpha_2 = 0.50$$

即 A 还剩 50%。

5. 某对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 已知 $k_1 = 0.006 \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 0.002 \text{ min}^{-1}$ 。

如果反应开始时只有 A, 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求: (1) 当 A 和 B 的浓度相等时需要的时间。(2) 经 100 min 后 A 和 B 的浓度。

$$\text{解: } K_c = \frac{x_e}{c_{A0} - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.006}{0.002} = 3$$

$$\frac{x_e}{1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x_e} = 3, \quad x_e = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(1) 当 A、B 浓度相等时, $c_B = x = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{1}{(0.006 + 0.002) \text{ min}^{-1}} \ln \frac{0.75}{0.75 - 0.50} = 137 \text{ min}$$

$$(2) \quad \ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln \frac{0.75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - c_B} = (0.006 + 0.002) \times 100$$

$$\therefore c_B = 0.413 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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

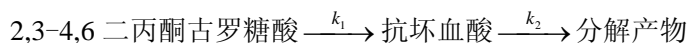
6. 测得 18°C 时反应 $\beta\text{-葡萄糖} \rightleftharpoons \alpha\text{-葡萄糖}$ 的 $(k_1 + k_{-1})$ 为 0.0116 min^{-1} ，又知反应的平衡常数为 0.557，试求 k_1 和 k_{-1} 。

$$\text{解: } k_1 + k_{-1} = 0.0116 \text{ min}^{-1}, \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = 0.557$$

$$k_1 = \frac{0.557}{1.557} \times 0.0116 \text{ min}^{-1} = 0.00415 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = (0.0116 - 0.00415) \text{ min}^{-1} = 0.00745 \text{ min}^{-1}$$

7. 2,3-4,6 二丙酮古罗糖酸在酸性溶液中水解产生抗坏血酸的反应是一级连串反应，即



已知 50°C 时的 $k_1 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ， $k_2 = 0.020 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ； 60°C 时的 $k_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ， $k_2 = 0.090 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。试分别求 50°C 和 60°C 下生产抗坏血酸的最适宜反应时间及相应的最大产率。

$$\text{解: } t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

$$\frac{c_{B,\max}}{c_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2 / (k_2 - k_1)}$$

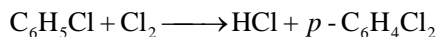
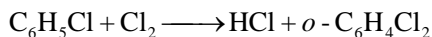
$$50^\circ\text{C 时 } t_{\max} = \frac{\ln(0.020/4.2)}{[(0.020 - 4.2) \times 10^{-3}] \text{ min}^{-1}} = 1279 \text{ min}$$

$$\frac{c_{B,\max}}{c_{A0}} = \left(\frac{4.2}{0.020} \right)^{0.020 / (0.020 - 4.2)} = 0.975 = 97.5\%$$

$$60^\circ\text{C 时 } t_{\max} = \frac{\ln(0.090/10)}{[(0.090 - 10) \times 10^{-3}] \text{ min}^{-1}} = 475 \text{ min}$$

$$\frac{c_{B,\max}}{c_{A0}} = \left(\frac{10}{0.090} \right)^{0.090/(0.090-10)} = 0.958 = 95.8\%$$

8. 当有碘存在作为催化剂时, 氯苯与氯在二硫化碳溶液中发生平行反应如下:



当温度和碘的浓度一定, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和 Cl_2 在 CS_2 溶液中的初始浓度均为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 30 min 后有 15% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转变为邻二氯苯, 25% 转变为对二氯苯, 试计算两反应(二级反应)的速率系数 k_1 和 k_2 。

$$\begin{aligned} \text{解: } k_1 + k_2 &= \frac{1}{tc_0} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \\ &= \frac{1}{30 \text{ min} \times 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{0.15 + 0.25}{1 - 0.40} \\ &= 0.0444 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.15}{0.25} = 0.60$$

$$\therefore k_1 = 0.0166 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 0.0278 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

9. $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ 为一级连串反应, 试证明若 $k_1 \gg k_2$, 则 C 的生成速率决定于 k_2 ; 若 $k_2 \gg k_1$, 则决定于 k_1 , 即最慢的步骤是生成 C 的速率控制步骤。

$$\text{证: } v_{\text{C}} = k_2 c_{\text{B}} = k_2 \cdot \frac{c_{\text{A}0} k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

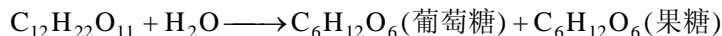
$$\text{若 } k_1 \gg k_2, \text{ 则 } e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t}, v_{\text{C}} \approx k_2 c_{\text{A}0} e^{-k_2 t}$$

即 C 的生成速率决定于 k_2 。

$$\text{若 } k_1 \ll k_2, \text{ 则 } e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}, v_{\text{C}} \approx k_1 c_{\text{A}0} e^{-k_1 t}$$

即 C 的生成速率决定于 k_1 。

10. 蔗糖在稀溶液中, 按照下式水解:



当温度与酸的浓度一定时, 反应速率与蔗糖的浓度成正比。今有一溶液, 1 dm^3 溶液中含有 $0.300 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 及 0.1 mol HCl , 在 48°C 时, 20min 内有 32% 的蔗糖水解。(1) 计算反应速率系数; (2) 计算反应开始时 ($t=0$) 及 20 min 时的反应速率; (3) 问 40 min 后有多少蔗糖水解; (4) 若 60% 的蔗糖发生水解, 需多少时间? (5) 反应 40 min 要得到 6 kg 葡萄糖, 试求反应器的有效容积。

$$\begin{aligned} \text{解: (1)} \quad k_A &= \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{20 \text{ min}} \ln \frac{1}{1-0.32} \\ &= 0.0193 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(2)} \quad t=0 \text{ 时} \quad v_A &= k_A c_{A0} = 0.0193 \text{ min}^{-1} \times 0.300 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 5.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t=20 \text{ min 时} \quad v_A &= k_A c_A = k_A c_{A0} (1-\alpha) \\ &= 0.0193 \text{ min}^{-1} \times 0.300 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times (1-0.32) \\ &= 3.94 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{(3)} \quad \ln(1-\alpha) = -k_A t = -0.0193 \times 40 = -0.772$$

$$\therefore \alpha = 0.54 = 54\%$$

$$\text{(4)} \quad t = \frac{1}{k_A} \ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{0.0193 \text{ min}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.60} = 47 \text{ min}$$

$$\text{(5)} \quad \text{由(3)得 } c_p = 0.54 \times 0.300 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.162 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$n_p = \frac{m}{M} = \frac{6}{0.1802} \text{ mol} = 33.3 \text{ mol}$$

$$V = \frac{n_p}{c_p} = \frac{33.3}{0.162} \text{ dm}^3 = 206 \text{ dm}^3$$

11. 在水溶液中, 2-硝基丙烷与碱作用为二级反应, 其速率系数与温度关系为 $\lg(k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = 11.90 - 3163/(T/\text{K})$, 已知两个反应物初始浓度均为 $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求在 15 min 内使 2-硝基丙烷转化率达 70% 的反应温度。

$$\text{解: } k_A = \frac{\alpha}{tc_{A0}(1-\alpha)} = \frac{0.70}{15 \times 8.00 \times 10^{-3}(1-0.70)} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ = 19.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\lg 19.4 = 11.90 - \frac{3163}{T/\text{K}}$$

$$\therefore T = 298.1 \text{ K}$$

12. N_2O 的热分解反应在定温时 N_2O 的半衰期 $t_{1/2}$ 与初压 p_0 成反比。今测得不同温度时的数据如右。试推测其反应级数, 并求: (1) 各温度下的速率系数 (浓度以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示, 时间以 s 表示); (2) 反应的活化能。

$t / ^\circ\text{C}$	694	757
p_0 / kPa	39.2	48.0
$t_{1/2} / \text{s}$	1520	212

解: 因 $t_{1/2}$ 与 p_0 成反比, 故为二级反应

$$(1) k_A = \frac{1}{t_{1/2} c_{A0}} = \frac{RT}{t_{1/2} p_0}$$

$$694^\circ\text{C 时 } k_A = \left(\frac{8.3145 \times 967.15}{1520 \times 39.2 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ = 0.135 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$757^\circ\text{C 时 } k_A = \left(\frac{8.3145 \times 1030.15}{212 \times 48.0 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ = 0.842 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad E_a &= \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_A(T_2)}{k_A(T_1)} \\
 &= \left[\left(\frac{8.3145 \times 1030.15 \times 967.15}{1030.15 - 967.15} \right) \times \ln \frac{0.842}{0.135} \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 240.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

13. 二氧化氮的分解为二级反应, 已知各温度下的速率系数 k 如

T/K	592	603	627	652	656
$k/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	522	755	1 700	4 020	5 030

下。试以作图法求活化能 E_a 和指前因子 A 。

解:

以 $\ln\left(\frac{k}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}\right)$ 对 $\frac{1}{T} \times 10^3/\text{K}^{-1}$ 作图, 得一直线, 其斜率为 -13.59 ,

$\frac{1}{T} \times 10^3/\text{K}^{-1}$	1.689	1.658	1.595	1.534	1.524
$\ln(k/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	6.258	6.627	7.438	8.299	8.523

截距为 29.17。

$$\therefore E_a = -(-13.59 \times 10^3 \text{ K}) \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = e^{29.17} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 4.66 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

14. 偶氮苯在异戊醇溶液中分解, 产生 N_2 。25℃时测得氮气体积 V

t/min	0	100	200	300	410	∞
V/cm^3	0	15.76	28.17	37.76	45.88	69.84

与时间 t 的数据如下。

试求反应级数和速率系数。

$$\text{解: } c_{A0} = \lambda(V_\infty - V_0), \quad c_A = \lambda(V_\infty - V_t)$$

t / min	100	200	300	410
$k_A \times 10^3 / \text{min}^{-1}$	2.56	2.58	2.59	2.61

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

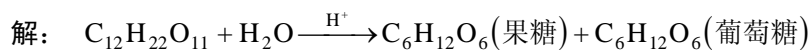
$$\therefore \bar{k}_A = 2.59 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}, \quad n = 1$$

15. 在 30°C ，初始浓度为 $0.44 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的蔗糖水溶液中含有 $2.5 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的甲酸，实验测得蔗糖水解时旋光角 α 随时间的变化数据

t / h	0	8	15	35	46	85	∞
$\alpha / (^\circ)$	57.90	40.50	28.90	6.75	-0.40	-11.25	-15.45

如下：

试求反应级数和速率系数。



$t = 0$	c_{A0}	0	0	α_0
t 时刻	$c_{A0} - x$	x	x	α_t
$t = \infty$	0	c_{A0}	c_{A0}	α_∞

$$\alpha_0 = \lambda_1 c_{A0}$$

$$\alpha_t = \lambda_1 (c_{A0} - x) + \lambda_2 x + \lambda_3 x = \lambda_1 c_{A0} - (\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3)x$$

$$\alpha_\infty = \lambda_2 c_{A0} + \lambda_3 c_{A0} = (\lambda_2 + \lambda_3)c_{A0}$$

$$\alpha_0 - \alpha_\infty = (\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3)c_{A0}$$

$$\alpha_t - \alpha_\infty = (\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3)(c_{A0} - x)$$

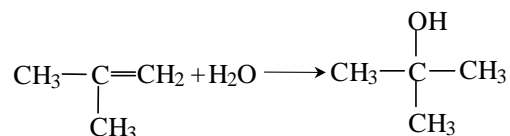
t / h	8	15	35	46	85
$k_A \times 10^2 / \text{h}^{-1}$	3.38	3.35	3.41	3.44	3.36

t / min	10	20	30	40
$k_A \times 10^2 / \text{min}^{-1}$	1.40	1.42	1.39	1.38

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

$$\therefore \bar{k}_A = 3.39 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}, \quad n = 1$$

16. 异丁烯在氢离子的催化下按下式反应生成叔丁醇,



t / min	0	10	20	30	40	∞
体胀计读数 R	18.84	17.91	17.19	16.56	16.00	12.16

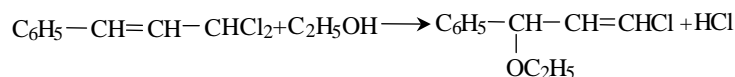
因反应过程中体积缩小, 故在盛反应混合物的容器上连接一根毛细管, 由毛细管中液面的变化可求得反应速率系数 (体胀计法)。现有实验数据如下 (25°C , $[\text{HClO}_4] = 0.3974 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[i\text{-C}_4\text{H}_8] = 0.00483 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 试求反应级数和速率系数。

$$\text{解: } c_{A0} = \lambda(R_\infty - R_0) \qquad c_{A0} - x = \lambda(R_\infty - R_t)$$

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{R_\infty - R_0}{R_\infty - R_t}$$

$$\bar{k}_A = 1.40 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad n = 1$$

17. 下列反应在 22.6°C 进行,



已知 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl}_2$ 由于双键与苯环共轭, 在 260nm 处有强吸收带, 而 $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH} = \text{CHCl}$ 由于无共轭效应, 至 210 nm 处尚无吸收现象, 故该反应可通过光吸收的方法研究。实验测得 260 nm 时

t / min	0	10	31	74	127	178	1000	∞
A	0.406	0.382	0.338	0.255	0.184	0.143	0.001	0

数据如下 [吸光度 $A = \lg(I_0/I) = \kappa lc$, 式中 κ 为摩尔吸收系数, l 为溶液层厚度, c 为浓度]:

试求反应级数和速率系数。

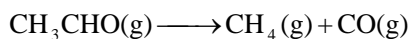
解: $A = \kappa lc_A$

t/min	10	31	74	127	178	1000
$k_A \times 10^3 / \text{min}^{-1}$	6.09	5.91	6.28	6.23	5.86	6.01

$$\therefore k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_t}$$

$$\therefore \bar{k}_A = 6.06 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}, \quad n = 1$$

18. 气态乙醛在 518°C 时的热分解反应为



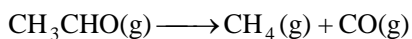
此反应在密闭容器中进行, 初压为 48.39 kPa , 压力增加值 Δp 与时间的

t/s	42	105	242	840	1440
$\Delta p/\text{kPa}$	4.53	9.86	17.86	32.53	37.86

关系如下:

试求反应级数和速率系数 (浓度以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位, 时间以 s 为单位)。

解:



$$t = 0 \quad c_{A0} \quad 0 \quad 0 \quad p_0$$

$$t \text{ 时刻} \quad c_{A0} - x \quad x \quad x \quad p_t$$

$$p_0 = c_{A0}RT$$

$$p_t = (c_{A0} - x + x + x)RT = (c_{A0} + x)RT$$

$$x = (p_t - p_0) / RT = \Delta p_t / RT$$

t / s	42	105	242	840	1440
$k_A / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.334	0.331	0.329	0.332	0.339

$$k_A = \frac{x}{tc_{A0}(c_{A0} - x)} = \frac{RT\Delta p_t}{tp_0(p_0 - \Delta p_t)}$$

$$\therefore \bar{k}_A = 0.333 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad n = 2$$

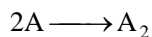
19. 在 326°C 时, 1, 3-丁二烯反应生成二聚物 C_8H_{12} 。将一定量的

t / min	0	12.18	24.55	42.50	68.05
p / kPa	84.26	77.88	72.90	67.90	63.27

1, 3-丁二烯置于容器中, 测得不同时间容器内的压力为

试求反应的级数和反应速率系数。

解: 以 A 表示 1, 3-丁二烯, 则计量方程为:



$$\begin{array}{ccc} t = 0 & c_{A0} & 0 & p_0 \\ t \text{ 时刻} & c_{A0} - x & x/2 & p_t \end{array}$$

$$p_0 = c_{A0}RT$$

$$p_t = \left(c_{A0} - x + \frac{1}{2}x\right)RT = \left(c_{A0} - \frac{1}{2}x\right)RT$$

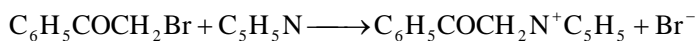
$$x = \frac{2(p_0 - p_t)}{RT}$$

$$k_A = \frac{x}{tc_{A0}(c_{A0} - x)} = \frac{2RT(p_0 - p_t)}{tp_0(2p_t - p_0)}$$

t / min	12.18	24.55	42.50	68.05
$k_A / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.866	0.889	0.883	0.863

$$\therefore \bar{k}_A = 0.875 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \quad n = 2$$

20. 35.0℃, 反应

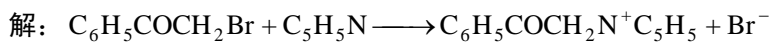


在甲醇溶剂中进行, 已知反应物苯甲酰甲基溴和吡啶的初始浓度都等于 $0.0385 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应过程中测得溶液的电阻 R 随时间的变化数据如

t / min	0	53	84	110	153	203	∞
R / Ω	78190	9200	6310	5100	3958	3220	801

下: (在稀溶液中溶液的电导与带电物质浓度成线性关系)。

试求反应级数和速率系数。



$t = 0$	$c_{\text{A}0}$	$c_{\text{A}0}$	0	0	L_0
t 时刻	$c_{\text{A}0} - x$	$c_{\text{A}0} - x$	x	x	L_t
$t = \infty$	0	0	$c_{\text{A}0}$	$c_{\text{A}0}$	L_∞

$$L_0 = L_{\text{M}}$$

$$L_t = L_{\text{M}} + \lambda_1 x + \lambda_2 x = L_{\text{M}} + (\lambda_1 + \lambda_2)x$$

$$L_\infty = L_{\text{M}} + \lambda_1 c_{\text{A}0} + \lambda_2 c_{\text{A}0} = L_{\text{M}} + (\lambda_1 + \lambda_2)c_{\text{A}0}$$

$$L_t - L_0 = (\lambda_1 + \lambda_2)x$$

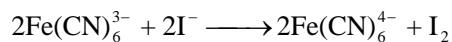
$$L_\infty - L_t = (\lambda_1 + \lambda_2)(c_{\text{A}0} - x)$$

t / min	53	84	110	153	203
$k_{\text{A}} \times 10^2 / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	4.12	4.13	4.11	4.09	4.06

$$k_{\text{A}} = \frac{x}{tc_{\text{A}0}(c_{\text{A}0} - x)} = \frac{1}{tc_{\text{A}0}} \cdot \frac{L_t - L_0}{L_\infty - L_t} = \frac{1}{tc_{\text{A}0}} \cdot \frac{1/R_t - 1/R_0}{1/R_\infty - 1/R_t}$$

$$\therefore \bar{k}_{\text{A}} = 4.10 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \quad n = 2$$

21. 溶液反应



其速率方程为

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k[Fe(CN)_6^{3-}]^\alpha [I^-]^\beta [Fe(CN)_6^{4-}]^\gamma$$

“[]”表示浓度。在 25℃ 时测得下列四组反应物不同组成时生成 I_2 的初始速率（以 $d[I_2]/dt$ 表示）。试通过 1-2, 2-4, 1-3 等组数据的分析, 确定反应级数 α 、 β 、 γ 的数值。

组别	反应物浓度 / $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			$\frac{d[I_2]}{dt}$ $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$
	$Fe(CN)_6^{3-}$	I^-	$Fe(CN)_6^{4-}$	
1	1	1	1	1
2	2	1	1	4
3	1	2	2	1
4	2	2	1	8

解: 由 1-2 组数据, 得 $\alpha = 2$ 。由 2-4 组数据, 得 $\beta = 1$ 。由 1-3 组数据及 $\beta = 1$, 得 $\gamma = -1$ 。

22. 测得 NO_2 热分解反应的数据如右。求反应级数。

$c_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.0455	0.0324
$v_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0132	0.0065

$$\text{解: } n = \frac{\lg(v_{A1}/v_{A2})}{\lg(c_{A1}/c_{A2})} = \frac{\lg(0.0132/0.0065)}{\lg(0.0455/0.0324)} \approx 2$$

即为二级反应。

23. 某化合物在溶液中分解, 57.4℃ 时测得半衰期 $t_{1/2}$ 随初始浓度 c_0 的变化如

$c_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.50	1.10	2.48
$t_{1/2} / \text{s}$	4280	885	174

右表所示, 试求反应级数和速率系数。

$$\text{解: } t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A0}^{n-1}}$$

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \left(\frac{c''_{A0}}{c'_{A0}} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\lg(t'_{1/2}/t''_{1/2})}{\lg(c''_{A0}/c'_{A0})} = 1 + \frac{\lg(4280/885)}{\lg(1.10/0.50)} = 3$$

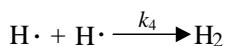
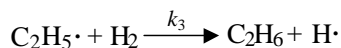
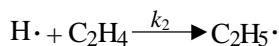
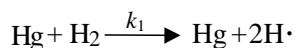
$$n = 1 + \frac{\lg(4280/174)}{\lg(2.48/0.50)} = 3$$

即为三级反应。

$$k_A = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/2}c_{A0}^{n-1}} = \left[\frac{2^{3-1} - 1}{(3-1) \times 4280 \times 0.50^2} \right] \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 0.00140 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

24. 在汞蒸气存在下, 反应 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ 的机理如下:



假设中间产物 $\text{H}\cdot$ 及 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ 的浓度很小, 可应用恒稳态处理法, 试用各基元反应的速率常数及 Hg 、 H_2 、 C_2H_4 的浓度表示 C_2H_6 的生成速率。

解: 达恒稳态时

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Hg}][\text{H}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_4] + k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}_2] - 2k_4[\text{H}\cdot]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{dt} = k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_4] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}_2] = 0$$

两式相加, 得

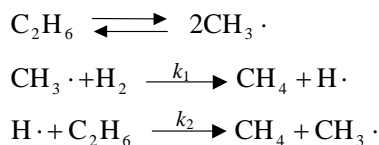
$$k_1[\text{Hg}][\text{H}_2] - k_4[\text{H}\cdot]^2 = 0$$

所以

$$[\text{H}\cdot] = \left\{ \frac{k_1}{k_4} [\text{Hg}][\text{H}_2] \right\}^{1/2}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} &= k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}_2] = k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_4] \\
 &= k_2 \left\{ \frac{k_1}{k_4} [\text{Hg}][\text{H}_2] \right\}^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_4] \\
 &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Hg}]^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_4]
 \end{aligned}$$

25. 反应 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4$ 的机理如下:



设第一个反应达到平衡, 平衡常数为 K ; 设 $\text{H}\cdot$ 处于恒稳态, 试证明:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_1 K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} [\text{H}_2]$$

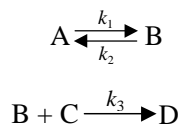
证: $\frac{[\text{CH}_3\cdot]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6]} = K$

$$[\text{CH}_3\cdot] = \left\{ K[\text{C}_2\text{H}_6] \right\}^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\cdot][\text{H}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k_1[\text{CH}_3\cdot][\text{H}_2] + k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 2k_1[\text{CH}_3\cdot][\text{H}_2] \\
 &= 2k_1 K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} [\text{H}_2]
 \end{aligned}$$

26. 设反应 $\text{A} + \text{C} \longrightarrow \text{D}$ 为一气相反应, 其机理为:



列出复合反应的速率方程，并证明此反应在高压下系一级反应，而在低压下系二级反应（B 为中间产物，其浓度很小）。

$$\text{解: } \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B][C] = 0$$

$$[B] = \frac{k_1[A]}{k_2 + k_3[C]}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[B][C] = \frac{k_1 k_3 [A][C]}{k_2 + k_3[C]}$$

$$\text{高压下, } [C] \text{ 很大, } k_3[C] \gg k_2, \quad \frac{d[D]}{dt} \approx k_1[A]$$

即为一级反应。

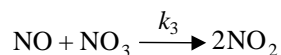
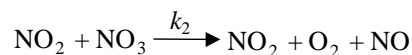
$$\text{低压下, } [C] \text{ 很小, } k_3[C] \ll k_2, \quad \frac{d[D]}{dt} \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][C] = k[A][C]$$

即为二级反应。

27. 实验测得 N_2O_5 气相分解反应的速率方程为

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

其反应机理为 $N_2O_5 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} NO_2 + NO_3$



其中 NO_3 和 NO 是活泼的中间物。(1) 试用恒稳态处理法导出复合反应的速率方程；(2) 若 $k_{-1} \gg k_2$ ，试写出复合反应活化能 E_a 与基元反应活化能间的关系式。

解: (1) 由 $\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0$$

得 $k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_3[\text{NO}][\text{NO}_3]$
 $k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = (k_{-1} + 2k_2)[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$

$$[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1} + 2k_2}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

故 $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$
 $= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + 2k_2}[\text{N}_2\text{O}_5]$
 $= \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2}[\text{N}_2\text{O}_5] = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

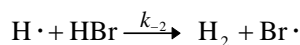
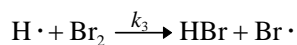
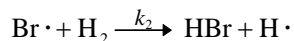
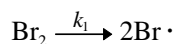
(2) 若 $k_{-1} \gg k_2$, 则 $k = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}}$

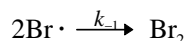
$$\frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{d\ln\{k_1\}}{dT} + \frac{d\ln\{k_2\}}{dT} - \frac{d\ln\{k_{-1}\}}{dT}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_1}{RT^2} + \frac{E_2}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2}$$

$$\therefore E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

28. 已知气相反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$ 的机理为





由恒稳态处理法求得反应速率方程为

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_{-1})^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_3}\right) \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}$$

基元反应的活化能分别为: $E_1 = 189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_2 = 73.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_3 = 5.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{-2} = 5.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{-1} = 0$ 。试计算 (1) 反应开始时复合反应的活化能; (2) HBr 大为过量时复合反应的活化能。

解: (1) 反应开始时, $c_{\text{Br}_2} \gg c_{\text{HBr}}$, $\left(\frac{k_{-2}}{k_3}\right) \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}} \ll 1$

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}$$

$$k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_a &= E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1}) = \left[73.6 + \frac{1}{2} \times (189 - 0)\right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 当 HBr 大为过量时, $c_{\text{HBr}} \gg c_{\text{Br}_2}$, $\left(\frac{k_{-2}}{k_3}\right) \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}} \gg 1$

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2 k_3}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} \frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{3/2}}{c_{\text{HBr}}} = k \frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{3/2}}{c_{\text{HBr}}}$$

$$k = \frac{2k_2 k_3}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_a &= E_2 + E_3 - E_{-2} + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1}) \\ &= \left[73.6 + 5.0 - 5.0 + \frac{1}{2}(189 - 0)\right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

29. 已知某反应的速率系数 $k = k_3 K / (1 + K)$ ，式中 k_3 为其中的基元反应 (3) 的速率常数， $K = k_1 / k_2$ ，为其中两个方向相反的基元反应 (1) 与 (2) 的速率常数之比，即平衡常数。试证明反应的活化能

$$E_a = E_3 + \frac{\Delta_r U_m^\circ}{1 + K}$$

式中 E_3 为基元反应(3)的活化能， $\Delta_r U_m^\circ$ 为基元反应(1)的标准摩尔反应热力学能。

$$\text{证： } k = k_3 \frac{K}{1 + K}, \quad \ln\{k\} = \ln\{k_3\} + \ln K - \ln(1 + K)$$

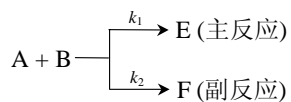
$$\frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{d\ln\{k_3\}}{dT} + \frac{d\ln K}{dT} - \frac{d\ln(1 + K)}{dT}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_3}{RT^2} + \frac{\Delta_r U_m^\circ}{RT^2} - \frac{1}{1 + K} \cdot \frac{dK}{dT}$$

$$\text{而 } \frac{dK}{dT} = K \frac{d\ln K}{dT} = K \cdot \frac{\Delta_r U_m^\circ}{RT^2}$$

$$\therefore E_a = E_3 + \Delta_r U_m^\circ - \frac{K}{1 + K} \Delta_r U_m^\circ = E_3 + \frac{\Delta_r U_m^\circ}{1 + K}$$

30. 有一平行反应



主反应和副反应均为二级反应，它们的活化能分别为 E_1 和 E_2 ，试证明该平行反应的活化能

$$E_a = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

$$\text{证： } -\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B, \quad \frac{dc_E}{dt} = k_1 c_A c_B, \quad \frac{dc_F}{dt} = k_2 c_A c_B$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_E}{dt} + \frac{dc_F}{dt} = (k_1 + k_2)c_A c_B$$

$$\therefore k = k_1 + k_2$$

$$\frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{d\ln(\{k_1\} + \{k_2\})}{dT} = \frac{\frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT}}{k_1 + k_2}$$

$$\therefore \frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad \frac{dk_1}{dT} = \frac{k_1 E_1}{RT^2}, \quad \frac{dk_2}{dT} = \frac{k_2 E_2}{RT^2}$$

$$\therefore E_a = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

31. 已知 40℃ 下, 在 88.7% 乙醇碱性水溶液中, 对位取代的 *p*-联苯基甲酸乙酯的水解反应的哈梅特反应参数 $\rho = 0.583$, 查得甲基与溴基的哈梅特取代基参数分别为 $\sigma_{-\text{CH}_3} = -0.17$, $\sigma_{-\text{Br}} = 0.22$ 。试求取代基为甲基与溴基时对位取代的 *p*-联苯基甲酸乙酯水解速率系数之比。

$$\text{解: } \lg\left(\frac{k'}{k^0}\right) = \rho\sigma', \quad \lg\left(\frac{k}{k^0}\right) = \rho\sigma$$

$$\text{两式相减, } \lg(k'/k) = \rho(\sigma' - \sigma) = 0.583(-0.17 - 0.22) = -0.227$$

$$\therefore \frac{k'}{k} = 0.59$$