

第7章 化学动力学

基本概念

1. 化学反应速率的定义为_____。它的数学表示式为_____, 单位通常用_____. 在实际工作中还常用消耗速率的概念, 它的定义为_____, 它的数学表达式为_____. 生成速率的定义为_____, 它的数学表达式为_____. 如果反应系统的体积在反应过程中恒定不变, 则 $v =$ _____, $v_A =$ _____, $v_p =$ _____. 对于反应 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, 若分别以 v_{N_2} , v_{H_2} 和 v_{NH_3} 表示反应速率, 它们之间的关系为_____。
2. 若反应 $aA + bB \rightarrow P$ 的反应速率方程为 $v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$, 则: k_A 称为_____; α 、 β 称为_____, 它们分别表示_____, 它们的和称为_____。
3. 若反应模式为 $aA + bB \rightarrow P$, 试在下表中填写各对应简单级数反应的速率方程及其动力学特征:

反应级数	反应速率方程		特 征		
	微分式	积分式	什么与 t 呈线性关系	k 的量纲	半衰期 $t_{1/2}$
零级反应					
A 为一级 B 为零级					
A 为二级 B 为零级					
A 为一级 B 为一级 ($a = b, c_{A0} \neq c_{B0}$)					
A 为一级, B 为一级, ($a \neq b, c_{A0} \neq c_{B0}$)					
A 为 n 级 B 为零级					

4. 何谓基元反应?_____; 何谓复合反应?_____; 何谓反应机理?_____. 何谓反应的分子数?_____, “二级反应即为双分子反应”, 这种说法是否妥当?_____。
5. 何谓半衰期 $t_{1/2}$?_____。
6. 某反应的速率常数 $k_A = 2.31 \times 10^{-2} \cdot s^{-1}$, 反应物 A 的初浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则其半衰期 $t_{1/2} =$ _____。
7. 一级对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, A 的总反应速率 $v_A =$ _____, 若平衡时产物浓度为 x_e , 则以 x_e 表示的速率方程的积分形式为_____. 试分析正向放热的对峙反应具有最适宜温度的原因。
8. 连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 最显著特点是_____, 若中间物 B 是希望得到的产品, 则最适宜的反应时间为 $t =$ _____。
9. 若平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$, 中的两个反应具有相同的级数, 则产物 B 和 C 的浓度之比等于_____。
10. 试写出阿仑尼乌斯方程: 微分形式_____, 积分形式_____或_____. 试写出阿

仑尼乌斯活化能 E_a 的定义式 _____ , E_a 值的大小反映了_____。

11. 在动力学数据的实验测定中 , 更多用物理化学分析法, 该法的特点是测定反应系统种某物理性质随时间的变化数据, 此物理性质必须具备那些条件: _____。
12. 试写出以物理性质表示的速率方程(积分式): 一级反应 _____ , 二级反应 _____。
13. 实验测得某反应在两个初始浓度 c_{A0} 和 c'_{A0} 时半衰期分别为 $t_{1/2}$ 和 $t'_{1/2}$, 则反应级数: $n=$ _____, 若实验测得的是在不同温度下两个初始浓度的半衰期, 上述公式是否适用? _____。
14. 快速反应的实验方法主要有 (1) _____ ; (2) _____ ; (3) _____。
15. 平衡态处理法的假设是 _____。
恒稳态处理法中恒稳态是指 _____。对于中间物为自由基的直链反应机理, 应该用什么处理法? _____, 为什么? _____。
16. 链反应机理中包含的基本步骤是 (1) _____ (2) _____ (3) _____。
17. 简述碰撞理论的要点是 _____。
_____。这个理论的最大缺陷是_____。
18. 过渡状态理论的出发点是 (1) _____
_____, (2) _____。

计算题

一、已知气相反应 $A \rightarrow B + C$ 为二级反应, 若反应在恒容的容器中进行, 反应温度为 100°C , 开始时只有纯 A。当反应 10 分钟后测得系统总压为 24.58kPa , 其中 A 的摩尔分数为 0.1085, 试求: (1) 10 分钟时 A 的转化率; (2) 反应速率系数 ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$); (3) 反应的半衰期。

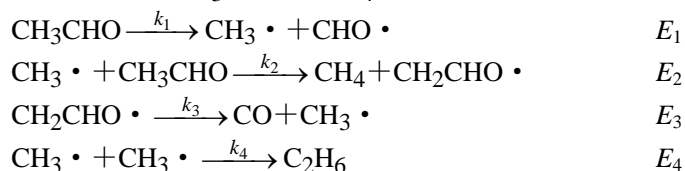
二、在一恒容容器中, 反应物 A 发生如下平行反应

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1, E_{a1}} P + R \\ \xrightarrow{k_2, E_{a2}} S + E \end{cases}$$

(1) 实验测得 50°C 时 c_P/c_S 恒为 2。当反应 10 分钟后, A 的转化率为 50% ; 反应时间延长一倍, 转化率为 75% 。试确定反应级数和速度系数 k_1 和 k_2 。

(2) 当温度提高 10°C 时, 测得 c_P/c_S 恒为 3。试求活化能 E_{a1} 与 E_{a2} 之差。

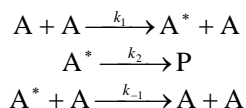
三、已知乙醛热分解反应 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 的机理如下:



(1) 试建立复合反应的动力学方程 (以 $\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt}$ 表示);

(2) 若已知各基元反应的活化能分别为 E_1 、 E_2 、 E_3 和 E_4 , 求复合反应的活化能。

四、设反应 $A \longrightarrow P$ 按如下机理进行



试用平衡态处理法和恒稳态处理法建立该反应的速率方程, 并指出在什么条件下, 两种处理法得到的速率方程相同。