

第7章 化学动力学

基本概念

1. 单位体积中反应进度随时间的变化率; $\nu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_A V} \frac{dn_A}{dt}$; $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。单位体积中反应物 A 的物质的量随时间的变化率的绝对值; $\nu_A \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$ 。单位体积中产物 P 的物质的量随时间的变化率; $\nu_P \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt}$ 。 $\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$; $-\frac{dc_A}{dt}$; $\frac{dc_P}{dt}$ 。 $\nu_{N_2} = \nu_{H_2}/3 = \nu_{NH_3}/2$ 。

2. 反应速率系数; 反应分级数; 物质 A、B 的浓度对反应速率的影响程度; 反应级数。

3.

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_A 的量纲	半衰期 $t_{1/2}$
零级反应	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A$	$c_{A0} - c_A = k_A t$	c_A	$\text{NL}^{-3}\text{T}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k_A}$
A 为一级 B 为零级	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A$	$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$	$\ln\{c_A\}$	T^{-1}	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$
A 为二级 B 为零级	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2$	$k_A = \frac{c_{A0} - c_A}{t c_{A0} c_A}$	$1/c_A$	$\text{L}^3\text{N}^{-1}\text{T}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_{A0}}$
A 为一级 B 为一级 ($a=b$, $c_{A0} \neq c_{B0}$)	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B$	$k_A = \frac{1}{t(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{B0} c_A}{c_{A0} c_B}$	$\ln(c_A / c_B)$	$\text{L}^3\text{N}^{-1}\text{T}^{-1}$	
A 为一级, B 为一级, ($a \neq b$, $c_{A0} \neq c_{B0}$)	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B$	$k_A = \frac{a}{t(bc_{A0} - ac_{B0})} \ln \frac{c_{B0} c_A}{c_{A0} c_B}$	$\ln(c_A / c_B)$	$\text{L}^3\text{N}^{-1}\text{T}^{-1}$	
A 为 n 级 B 为零级	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$	$k_A = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right]$	c_A^{1-n}	$\text{L}^{3(n-1)}\text{N}^{1-n}\text{T}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A0}^{n-1}}$

4. 由反应物一步生成产物的反应, 用宏观的实验方法探测不到任何中间产物; 由两个以上的基元反应组合而成的反应; 由基元反应组合成复合反应的方式或先后次序。基元反应方程式中反应物的分子数; 不妥当。

5. 反应物 A 消耗掉一半所需的时间。

6. 30s。

7. $k_1 c_{A0} - (k_1 + k_{-1})x$; $\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$ 。随温度升高平衡常数 K_c 减小, 速率系数 k_1 增大, 因

此 $\frac{dx}{dt} = k_1(c_{A0} - x) - \frac{k_{-1}}{K_c} x$ 出现极大值。

8. 中间物 B 的浓度出现极大值; $\frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$ 。

9. 它们的速率系数之比 k_1/k_2 。

$$10. \frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}; \ln \{k\} = -\frac{E_a}{RT} + C \text{ 或 } \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). E_a \stackrel{\text{def}}{=} RT^2 \frac{d \ln \{k\}}{dT}; \text{ 反应速率随温度的变化程度。}$$

11. 所选取的物理量对各物质具有加和性, 与各物质的浓度成正比, A 能反应完毕 $c_{A\infty} = 0$ 。

$$12. k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{(Y_\infty - Y_0)}{(Y_\infty - Y_t)}; k_A = \frac{1}{tc_{A0}} \frac{Y_t - Y_0}{Y_\infty - Y_t}。$$

$$13. \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(c'_{A0}/c_{A0})} + 1; \text{ 否。}$$

14. 快速混合法; 化学松弛法; 闪光光解技术。

15. 反应机理的各基元反应中, 如有一步基元反应速率很慢, 居于控制地位, 该基元反应即称为速率控制步骤。复合反应速率可认为等于该步骤的速率, 其他基元反应可近似认为已达平衡; 当反应稳定进行时, 中间产物浓度不随时间而变化; 恒稳态处理法; 在反应过程中自由基的浓度始终很低, 并且可视为不随时间而变化。

16. 链产生; 链传递; 链终止。

计算题

1. 解: (1) $A \rightarrow B + C$

$$\text{可得 } \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = y_A, \alpha = \frac{1-y_A}{1+y_A} = \frac{1-0.1085}{1+0.1085} = 0.8042。$$

$$(2) t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_{A0}} = \frac{1}{1.559 \times 4.39 \times 10^{-3}} = 146 \text{ s}。$$

$$(3) p_A = p_{A0}(1-\alpha), \therefore p_{A0} = \frac{p_A}{1-\alpha} = \frac{p y_A}{1-\alpha} = \frac{24.58 \times 0.1085}{1-0.8042} = 13.62 \text{ kPa}。$$

$$c_{A0} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{13.62 \times 10^3}{8.314 \times 373.15} = 4.39 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 4.39 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$k_A = \frac{\alpha}{t c_{A0}(1-\alpha)} = \frac{0.8042}{(10 \times 60) \times 4.39 \times 10^{-3} \times (1-0.8042)} = 1.559 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$2. \text{解: (1) 半衰期与初浓度无关, 为一级反应。} k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{10} = 0.0693 \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 2, \therefore k_1 = 0.0462 \text{ min}^{-1}, k_2 = 0.0231 \text{ min}^{-1}。$$

$$(2) \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-(E_{a1}-E_{a2})/RT}, \ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{A_1}{A_2} - (E_{a1} - E_{a2}) \cdot \frac{1}{RT}。$$

$$\ln \frac{\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{T_2}}{\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{T_1}} = -(E_{a1} - E_{a2}) \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{E_{a1} - E_{a2}}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2 \cdot T_1}$$

$$\ln \frac{3}{2} = -\frac{(E_{a1} - E_{a2})}{8.314} \times \frac{323 - 333}{333 \times 323}, E_{a1} - E_{a2} = 36.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

$$3. \text{解: (1) } \frac{d[\text{CH}_3 \cdot]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_2\text{CHO} \cdot] - 2k_4[\text{CH}_3 \cdot]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{CHO} \cdot]}{dt} = k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_2\text{CHO} \cdot] = 0$$

$$\text{二式相加, } k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_4[\text{CH}_3 \cdot]^2 = 0, [\text{CH}_3 \cdot] = \left(\frac{k_1}{2k_4} [\text{CH}_3\text{CHO}] \right)^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

$$(2) \quad k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}, \quad E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

4. 解: (1) 用平衡态处理法:

$$\frac{c_A^* c_A}{c_A^2} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad c_A^* = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A, \quad \frac{dc_p}{dt} = k_2 c_A^* = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A$$

(2) 用恒稳态处理法

$$\frac{dc_A^*}{dt} = k_1 c_A^2 - k_2 c_A^* - k_{-1} c_A^* c_A = 0, \quad c_A^* = \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}, \quad \frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$$

当气体压力较高时, $k_{-1} c_A \gg k_2$, $\frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A$, 两种处理方法得到的速率方程相同。