

## 第 7 章 化学动力学

### 思考题解答

1. 以下式子中哪些是正确的, 哪些是不正确的, 或有条件的。

(a)  $\nu = \frac{dc_A}{dt}$ , (b)  $\nu = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$ , (c)  $\nu = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$ , (d)  $\nu = -\frac{1}{\nu_A V} \frac{dn_A}{dt}$ ,

(e)  $\nu = \frac{1}{\nu_A V} \frac{dn_A}{dt}$ , (f)  $\nu = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt}$ , (g)  $\nu = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt}$ , (h)  $\nu = \frac{d\xi}{dt}$

解: (e) 正确, (f) 恒容条件下正确, (c) 当  $\nu_A = -1$  时正确, 其它均不正确。

2. 当反应的分级数与反应方程式中的化学计量数的绝对值相同时, 即可判断该反应是基元反应。试评论这一说法。

解: 基元反应的速率正比于反应物浓度的乘方之积, 且浓度项的指数等于相应化学计量数的绝对值。分级数是复合反应的特性, 主要根据实验得出。当反应的分级数与反应方程式中的反应计量数的绝对值相同时, 不能作出该反应是基元反应的结论。这是因为复合反应的分级数有时可能正巧与化学计量数的绝对值相同, 7.12 节中合成 HI 的反应即为一例。

3. 试系统归纳零级、一级和二级反应的特征。

解: 对于零级、一级和二级反应, 其特征可归纳为:

(1) 反应速率分别与  $c_A^0$ 、 $c_A$  和  $c_A^2$  或  $c_A c_B$  成正比, 相应地反应速率系数具有浓度·时间<sup>-1</sup>、时间<sup>-1</sup>和浓度<sup>-1</sup>·时间<sup>-1</sup>的量纲。

(2)  $c_A$ 、 $\ln\{c_A\}$  和  $1/c_A$  或  $\ln(c_A/c_B)$  分别与  $t$  成线性关系。

(3) 半衰期分别为  $c_{A0}/2k_A$ 、 $\ln 2/k_A$  和  $1/(k_{A0}c_{A0})$  (如速率方程为  $v_A = k_A c_A^2$ )。

4. 速率方程和反应器设计有什么关系, 试具体说明之。

**解:** 速率方程是设计反应器的基础, 有了速率方程及其积分形式, 结合工艺条件, 可以计算反应器的有效容积。如 7.4 节末的例题蔗糖转化为葡萄糖和果糖, 设每批反应时间定为 20 min。由速率方程得产物葡萄糖浓度  $c_{\text{葡萄糖}} = 0.064 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。如要求每批产量为  $n_{\text{葡萄糖}}$ , 可得出反应器有效容积  $V_R = n_{\text{葡萄糖}}/c_{\text{葡萄糖}}$ 。8.9 节中的例题则是管式反应器设计的例子。

5. 对于某一级连串反应  $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ , 为最经济地由原料 A 生产 B, 工艺上应如何考虑。

**解:** 对于一级连串反应  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , 一般说来, 为了最经济地由原料 A 生产 B, 工艺上应控制反应时间为最佳反应时间

$$t_{\max} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$$

此时反应混合物中 B 的浓度达极大值。但如果原料 A 很贵, 副产物 C 又价值不高, 时间则应更短一些为宜。

6. 在 7.10 节例 1 中, 如果  $t=0$  的数据没有记录, 有没有办法得到一级反应的速率系数。如果你已经设法得到了一级反应的速率系数, 可靠性如何。

**解:** 如果实验测得  $t=\infty$  时系统的总压, 则仍能得到一级反应的速率系数。由于

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{(p_\infty - p_0)}{(p_\infty - p_{t_2})}$$

若  $t=0$  的数据没有记录, 用上式无法计算  $k_A$ , 但对时间为  $t_1$  及  $t_2$  分别有下面两式:

$$k_A t_1 = \ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_{t_1}} \quad k_A t_2 = \ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_{t_2}}$$

两式相减, 得  $k_A(t_2 - t_1) = \ln \frac{p_\infty - p_{t_1}}{p_\infty - p_{t_2}}$

故可求得  $k_A$ 。最好以  $\ln\{p_\infty - p_t\}$  为纵坐标、 $t$  为横坐标作图, 由直线的斜率求出  $k_A$ 。如果开始时反应物的转化率不大, 且没有副反应, 则用上法得出的速率系数是可靠的。

7. 在 7.10 节例 1 中, 如果  $t=0$  时的反应物已有部分分解, 应该如何来确定反应级数和速率系数。

**解:** 若  $t=0$  时反应物已有部分分解, 则不能用  $p_\infty = 3p_0$ , 这时应该用实测的  $p_\infty$  数据。

8. 在 7.10 节例 3 中, 如果不知道醋酸乙酯和氢氧化钠的初始浓度, 只是测定了系统中电导率随时间的变化, 能否得到反应级数, 能否得到速率系数。

**解:** 对于二级反应, 必须知道反应物的初浓度, 才能按式

$$k_A = \frac{1}{tc_{A0}} \cdot \frac{c_{A0} - c_A}{c_A} = \frac{1}{tc_{A0}} \cdot \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty}$$

计算速率系数。如果不知道  $c_{A0}$ , 而只测定系统电导率随时间的变化, 则可用  $t^{-1}(G_0 - G_t)/(G_t - G_\infty)$  是不是常数来判断该反应是不是二级反应, 但不能得到  $k_A$ 。

9. 什么是微分反应器, 什么是积分反应器, 它们各有什么特点。

**解:** 微分反应器是各物质浓度不随时间和空间而变的反应器, 反应速率也不随时间和空间而变。积分反应器则是各物质浓度随时间或空间而变的反应器, 反应速率也随时间或空间而变。连续釜式反应器是微分反应器, 间歇釜式反应器和连续管式反应器是积分反应器。

10. 什么时候平衡态处理法和恒稳态处理法可得同样结果, 什么时

候将得到不同结果，试举例进行讨论。

解：设反应  $A + B \longrightarrow C + D$  的机理如下：



式中  $I$  代表中间物。设基元反应(1)、(3)存在热力学平衡，则复合反应速率由反应(2)控制

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_I c_B \quad (4)$$

由于(1)、(3)存在平衡， $k_1 c_A = k_{-1} c_I c_C$ ，故  $c_I = k_1 c_A / (k_{-1} c_C)$ ，将此式代入式(4)，得

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{k_1 k_2 c_A c_B}{k_{-1} c_C}$$

这就是由平衡态处理法得到的复合反应的速率方程。

若反应机理同上，假设中间物  $I$  很活泼，在反应过程中它的浓度始终很低，可以认为不随时间变化，即有

$$dc_I/dt = k_1 c_A c_M - k_2 c_I c_B - k_{-1} c_I c_C c_M$$

$$c_I = \frac{k_1 c_A c_M}{k_2 c_I c_B + k_{-1} c_C c_M}$$

将此式代入式(4)，得

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_B c_M}{k_2 c_B + k_{-1} c_C c_M}$$

这就是由恒稳态处理法得到的复合反应的速率方程。

以上讨论说明，同样的反应机理，用平衡态处理法与用恒稳态处理

法得到的速率方程是不同的。

在上例中，若  $k_2 c_B \ll k_{-1} c_C c_M$ ，则用恒稳态处理法得到的速率方程与用平衡态处理法得到的速率方程相同。