

思考题

1. (1) $r = k[A][B]$, A,B 消耗速率相等, A 消耗速率和 P 生成速率不等

(2) $r = k[A]^2[B]$, A,B 消耗速率不等, A 消耗速率和 P 生成速率相等

2. 一级反应

$$3. k_2' = k_2 / RT$$

对于 n 级反应:

$$r' = RT r$$

$$r' = k' p_B^n = k' (RT)^n C_B^n = RT k C_B^n$$

$$k' = k(RT)^{1-n}$$

4. 活化能小的反应速率大; 升高温度, 活化能大的速率增大多

5. (1) 错误, 复杂反应也可能具有简单级数

(2) 错误, $\Delta_r G_m$ 是衡量反应进行程度的量, 是热力学表述, 速率是动力学描述, 与 $\Delta_r G_m$

不相关

(3) 错误, 催化剂只改变反应速率而不改变反应平衡常数

(4) 错误, 催化剂可能改变反应机理, 从而反应级数发生变化

$$6. \text{指前因子: } A = A_2 \times \left(\frac{2A_1}{A_3}\right)^{\frac{1}{2}}, \text{活化能: } E = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_3$$

7. 不对。对 Br_2 反应级数为零和仅起催化作用没有联系

8. (1) 若 $A_1 < A_2$, $E_1 < E_2$ 可以通过降温的方式从而是 $k_1 > k_2$

(2) 若 $A_1 > A_2$, $E_1 > E_2$ 可以通过升温的方式从而是 $k_1 > k_2$

$$\ln \{k\} = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln \{A\}$$

习题：

$$1. k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0.034 \text{ min}^{-1}, \text{ 所以消耗 25\% 时间为 } \frac{\ln(1/(1-0.25))}{0.034} = 8.3 \text{ min}, \text{ 消耗 75\% 为}$$

$$20+20=40 \text{ min}。$$

$$2. \text{ 由速率常数的系数知道反应为一级反应, 所以 } \ln \frac{1}{1-y} = 2.0 \times 10^{-5} \times 2 \times 3600$$

$$3. (1) \text{ 反应速率方程为: } r = k[A], \text{ 有 } \ln \frac{1}{x} = kt = \ln \frac{1}{0.25} \times 2$$

(2) 反应速率方程为: $r = k[A][B]$, 设反应初始浓度为 a , 则有

$$\frac{1}{0.25a} = k \times 1 + \frac{1}{a}, \frac{1}{0.25ka} = 1 + \frac{1}{ka}, \text{ 所以 } ka=3, \text{ 反应 2h 时有 } \frac{1}{k(a-x)} = 2 + \frac{1}{ka}, \text{ 得出}$$

$$\frac{kx}{ka} = 0.857, \text{ 所以还剩下 } 1-0.867=0.143, \text{ 即 } 14.3\%。$$

(3) 对于 0 级反应速率不随物质浓度变化, 所以消耗完了。

$$4. \text{ 按 } ^{45}\text{Ca} \text{ 算, 有 } \ln \frac{1}{20\mu\text{Ci} \cdot \text{dm}^{-3} / 2\text{mCi} \cdot \text{dm}^{-3}} = \frac{\ln 2}{152} t, \text{ 得出 } t=1010 \text{ d}$$

$$\text{按 } ^{60}\text{Co} \text{ 算, 有 } \ln \frac{1}{20\mu\text{Ci} \cdot \text{dm}^{-3} / 2\text{Ci} \cdot \text{dm}^{-3}} = \frac{\ln 2}{10.7} t, \text{ 得出 } t=177 \text{ min}$$

所以需要 1010 天

$$5. \text{ 由 } r = ka^n = \frac{da}{dt} \text{ 得出 } \int_a^{a/2} \frac{1}{a^2} da = \int_0^t k dt, \text{ 所以有 } t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}k(n-1)}$$

6. 将数据按照不同反应级数的浓度随时间变化方程式作图, 发现数据与反应级数为 2 时的情况较为吻合

$$7. (1) \text{ 由反应物浓度相等的二级反应动力学可得: } \frac{1}{p} = kt + \frac{1}{p_0}$$

$$(2) t_{1/2} = \frac{1}{kp_0}$$

$$8. \ln \frac{k_{340}}{k_{300}} = \ln \frac{\ln \frac{1}{0.8} / 3.2}{\ln \frac{1}{0.8} / 12.6} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{340} \right), \text{ 算出 } E \text{ 即可}$$

9. 由反应的速率常数单位可知反应为二级, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得到斜率并乘以 R 即可, 注意单位

10. $k_{651} = \frac{\ln 2}{365}$, 再由 $\ln \frac{k_{651}}{k_{723}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{651} \right)$ 得出 $k_{723} = 0.107 \text{ min}^{-1}$, 最后由

$$\ln \frac{1}{0.25} = k_{723} t \text{ 计算出 } t = 12.93 \text{ min}^{-1}.$$

11. 作图发现 $\ln c \sim t$ 有线性关系, 因此是 1 级反应, 曲线的斜率分别为 (363K, 0.04029) (359K,

0.02882), 再由 $\ln \frac{k_{359}}{k_{363}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{359} \right)$ 计算即可

12. 对速率方程取对数有 $\ln k = \ln k' + \alpha \ln a = \ln k' + \alpha \ln \frac{K_w}{[H^+]} = \ln k' + \alpha \ln K_w + \alpha pH$ 代

入数据即可算出。

13. (1) 对比 $\ln \{k\} = -\frac{E}{RT} + \ln \{A\}$ 和题中 $\lg(k / \text{min}^{-1}) = \frac{-4000}{T / K} + 7.0$ 可知活化能为

$$E = \frac{4000 \times 8.314}{\lg e} = 76.6 \text{ kJ}$$

$$(2) k = \frac{\ln 2}{0.5} \text{ min}^{-1}, \text{ 所以 } T = 583 \text{ K}$$

14. (1) 由 1,2 可知 $\gamma = 0$, 由 1,3 可知 $\beta = -1$, 由 1,4 可知 $\alpha = 1.5$

$$(2) \text{ 由 1 有 } k_1[A] = k_{-1}[Y]^2$$

$$\text{由 2 有 } k_2[A][Y] = k_{-2}[B][Z]$$

$$\text{由 3 有 } r = k_3[Z] = k_3 \frac{k_2[A][Y]}{k_{-2}[B]} = k_3 \frac{k_2[A] \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_{-1}}}}{k_{-2}[B]}$$

所以有可能是该反应机理

15. (1) 由快速平衡有 $k_1[A] = k_2[B][C]$, 所以有平衡常数 $K^\ominus = \frac{k_1}{k_2 p^\ominus}$

(2) 正反应为一级反应, 直接根据 $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 计算即可得出活化能。

逆反应为二级反应, 先把速率常数的单位换算为 $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 再计算, 则有

$$\ln \frac{2 \times 310}{298} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{310} \right), \text{ 可以由此计算活化能。}$$

$$(3) \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

由于 $K^\ominus(310) = K^\ominus(298)$, 所以 $\Delta_r H_m^\ominus = 0$

(4) 由于正反应速率远远大于逆反应速率, 所以可以忽略逆反应, 当成正向的一级反应考

$$\text{考虑, 则有 } t = \frac{\ln \frac{1}{0.5}}{k_1} = 3.3s$$

16. 由 1-1 级对峙反应的动力学方程有: $\ln \frac{1}{1 - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} \frac{x}{a}} = (k_1 + k_{-1})t$

(1) 当 A,B 浓度相等的时候, 则有 $\frac{x}{a} = \frac{1}{2}$, 计算出 $t=137\text{min}$

(2) 当 $t=100\text{min}$ 时, 计算得出 $\frac{x}{a} = 0.413$, 所以 A,B 浓度比为 $\frac{a-x}{x} = 1.42$

17.

设 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 为 A, Cl_2 为 B, 邻- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 为 D, 对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 为 E, 其中

$c_A = c_B = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, 则有:

$$\nu_1 = \frac{dc_D}{dt} = k_1 c_A c_B = k_1 c_A^2 \quad \nu_2 = \frac{dc_E}{dt} = k_2 c_A c_B = k_2 c_A^2$$

由于这两个反应是同时进行的, 因此总反应的消耗速率 ν_r 应等于两个反应消耗速率之和, 即:

$$\nu_r = -\frac{dc_A}{dt} = \nu_1 + \nu_2 = (k_1 + k_2) c_A^2 \rightarrow -\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

$$\text{故 } \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = (k_1 + k_2)t \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{又由 } \nu_1 = \frac{dc_D}{dt} = k_1 c_A c_B = k_1 c_A^2 \quad \nu_2 = \frac{dc_E}{dt} = k_2 c_A c_B = k_2 c_A^2$$

$$\text{两式相除, 得 } \frac{dc_D}{dc_E} = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow \frac{c_D}{c_E} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

代入 (1)、(2) 相应数据得 k_1 、 k_2 .

18. 考虑自由基的稳态, 则有

$$\begin{cases} k_4 [CH_3\cdot]^2 + k_2 [CH_3\cdot][CH_3CHO] = k_1 [CH_3CHO] + k_3 [CH_3CO\cdot] \\ k_2 [CH_3\cdot][CH_3CHO] = k_3 [CH_3CO\cdot] \end{cases}$$

$$\text{得出 } [CH_3\cdot] = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2}$$

$$\text{反应的速率方程式为 } r = \frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 [CH_3\cdot][CH_3CHO] = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

19. 由 (1) 的快速平衡有 $k_{-1}[Cl]^2 = k_1[Cl_2]$,

$$\text{反应的速率由 (2) 这个速控步决定, 有 } r = k_2 [Cl][COCl_2] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [COCl_2]$$

第三步反应在速控步之后，对总反应没有影响。

20. 此题有问题

21. (1) 速率降低; (2) 不变; (3) 增大

$\ln \frac{k}{k_0} = Cz_A z_B \sqrt{I}$ ，若 AB 电荷同号，则反应随离子强度增大而加快，反之则减慢。

22. 吸收光子: $\frac{48.1 \times 10^{-4} \times 7 \times 3600}{0.1196 / (3.13 \times 10^{-7})} \times \eta = 2.9 \times 10^{-4}$

发生的反应为 $\frac{\Delta pV}{RT} = 1.9 \times 10^{-5}$

量子产率为 $\Phi = \frac{1.9 \times 10^{-5}}{2.9 \times 10^{-4}} \times 100\% = 6.56\%$

23-25. 略