Chap 4

1. 半衰期 $t_{1/2}$ 与 $N_2O_5$ 初始浓度无关，所以反应为一级

(1) $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 4.7h = 0.147\ h^{-1}$

(2) $\ln \frac{a}{a-x} = kt$ $\quad \ln \frac{1}{1-0.9} = 0.147\ t$

$t = 15.66\ h$

2. (1) 一级反应 $\ln \frac{a}{a-x} = kt$ $\quad k = 0.144\ h^{-1}$

$$\begin{cases} \ln \frac{1}{0.75} = 2k \\ \ln \frac{1}{x} = 4k \end{cases}$$

得 $x = 0.56 = 56\%$

或 $1/(a-x) - 1/a = kt$

(2) 二级反应 $\frac{x}{1-x} = kt$

$$\begin{cases} \frac{0.25}{0.75} = kt = 2k \\ \frac{x}{1-x} = 4k \end{cases}$$

得 $x = 0.4$ 是反应物的量

剩余 $1 - 0.4 = 0.6 = 60\%$

(3) 零级反应 $x \sim t$ 线性

$$\frac{1-0.75}{2} = \frac{1-x}{4}$$ 得 $x = 0.5$

剩余 $1 - 0.5 = 0.5 = 50\%$

3. $$\begin{cases} \ln \frac{1}{1-0.2} = 3.2\ k(300k) \\ \ln \frac{1}{1-0.2} = 12.6\ k(260k) \end{cases}$$ $\quad \frac{k(300k)}{k(260k)} = 3.94$

$k(300k) = 0.07\ min^{-1}$

$k(260k) = 0.018\ min^{-1}$

$$\ln \frac{k(300k)}{k(260k)} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{260} - \frac{1}{300}\right)$$

$Ea = 2.22 \times 10^4\ J \cdot mol^{-1} = 22.2\ kJ \cdot mol^{-1}$

4. 分解速度与浓度无关，∴为0级反应 $x=k_0t$

$$\ln\frac{k(276.15)}{k(298.15)}=\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{298.15}-\frac{1}{276.15}\right)$$

$Ea=12.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

得 $\frac{k(276.15)}{k(298.15)}=0.68$

$x=k_0t$

$k(276.15)\times 365=k(298.15)\times$

得 $x=248$ 天 即室温下放置248天药失效

放置14天不会失效.

或 $k(298)t=\frac{1}{0.68}k(276.15)\times 14$

$k(276.15)\cdot 365=0.49$

$$=\frac{1}{0.68}\frac{0.49}{365}\times 14=0.0226a$$

$=2.26\%\ a<40\%\ a$

说明药物未失效。

5. $$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

即 $$\ln\frac{4.7}{0.49}=\frac{Ea}{8.314}\left(\frac{1}{590}-\frac{1}{650}\right)$$

得 $Ea=1.20\times10^5\ J\cdot mol^{-1}=120\ kJ\cdot mol^{-1}$

6. $$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln 2=\frac{109.65\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{400}-\frac{1}{T_2}\right)$$

得 $T=408.6\ K$

7. $C_2H_6 \overset{K}{\rightleftharpoons} 2CH_3$ $\quad K=\frac{[CH_3]^2}{[C_2H_6]}$

$CH_3+H_2 \xrightarrow{k_2} CH_4+H$

$H+C_2H_6 \xrightarrow{k_3} CH_4+CH_3$ $\quad \therefore [CH_3]=K^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}$

稳态法 $\frac{d[H]}{dt}=0=k_2[CH_3][H_2)-k_3[H][C_2H_6]$

即 $k_2[CH_3][H_2]=k_3[H][C_2H_6]$

$$\frac{d[CH_4]}{dt}=k_2[CH_3][H_2]+k_3[H][C_2H_6]$$
$$=2k_2[CH_3][H_2]$$
$$=2k_2K^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}[H_2]$$

8. $\ln\frac{a}{a-x}=k_1t=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\cdot t$

$t=\ln\frac{1.10\times10^{-15}}{9.0\times10^{-16}}\times 5720/\ln 2=1656$年

9. $t=\ln\frac{a}{a-x}\cdot t_{1/2}/\ln 2=\ln\frac{1}{1-75\%}\times 20/\ln 2=40\ min$

10. $r_C=k_C[A]^m$

$=k_C[\frac{n_A}{V_m}]^m=k_C(\frac{n_A}{RT/P_A})^m=k_C(\frac{n_A}{RT})^m\cdot P_A{}^m$

$=k_p\cdot P_A{}^m$

$\therefore k_p=k_C(\frac{n_A}{RT})^m$ 式中 $n_A$ 为A物质的量

12. $\alpha=1$ $\beta=0$ 即r与[A]一次方成正比，与[B]无关

$t_{1/2}$ 与初始压力 $P_0$ 成反比，为二级反应即 $t_{1/2}=\frac{1}{kP_0}$

11. (1) $k(900k)=\frac{1}{t_{1/2}\cdot P_0}=\frac{1}{1520\times 39.2}=1.68\times10^{-5}\ s^{-1}\cdot kPa^{-1}$

同理 $k(1000k)=\frac{1}{t_{1/2}\cdot P_0}=\frac{1}{212\times 48}=9.83\times10^{-5}\ s^{-1}\cdot kPa^{-1}$

(2) $\ln\frac{k(T_1)}{k(T_2)}=\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

$Ea=\ln\frac{1.68\times10^{-5}}{9.83\times10^{-5}}\times 8.314\Big/\left(\frac{1}{1000}-\frac{1}{900}\right)$

$=1.33\times10^{5}\ J\cdot mol^{-1}=133\ kJ\cdot mol^{-1}$

12 (1) $k(967k)=\frac{1}{t_{1/2}P_0}=\frac{1}{156.8\times380}=1.68\times10^{-5}\ s^{-1}\cdot kPa^{-1}$

$k(1030)=\frac{1}{t_{1/2}\cdot P_0}=\frac{1}{48.1\times212}=9.81\times10^{-5}\ s^{-1}\cdot kPa^{-1}$

(2) $Ea=\ln\frac{1.68}{9.81}\times 8.314\Big/\left(\frac{1}{1030}-\frac{1}{967}\right)=2.32\times10^{5}\ J\cdot mol^{-1}$

(3)

| | $2N_2O(g)$ | $=2N_2(g)+$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| $t=0$ | 54.1 | 0 | 0 |
| $t=t$ | $54.1-x$ | $x$ | $\frac{x}{2}$ |

$54.1+\frac{x}{2}=64.5$

$x=20.8\ kPa$

$\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}=k_2t$

即 $\frac{1}{54.1-20.8}-\frac{1}{54.1}=9.81\times10^{-5}\cdot t$

$t=118\ s$

14. (1) 对于NO为2级，$Cl_2$为1级

(2) $r = k[NO]^2[Cl_2]$

(3) $k = \frac{r}{[NO]^2[Cl_2]} = \frac{8\times10^{-3}}{0.2^2\cdot0.2} = 1\ s^{-1}mol^{-2}\cdot L^2$

15. $C_6H_6Cl + Cl_2 \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{k_1} o\text{-}C_6H_4Cl_2 \\ \xrightarrow{k_2} p\text{-}C_6H_4Cl_2 \end{cases}$

| | | | $o\text{-}C_6H_4Cl$ | $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | $0.5mol\cdot L^{-1}$ | 0.5 | | |
| $t=25min$ | 0.25 | 0.25 | 0.1 | 0.15 |

$\frac{r_1}{r_2} = \frac{0.1}{0.15} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{2}{3}$

一级反应 $\ln\frac{a}{a-x} = (k_1+k_2)t$ $\Rightarrow$

即 $\ln\frac{0.5}{0.25} = (k_1+k_2)\cdot 25min$

$k_1 = 0.011\ min^{-1}$ $k_2 = 0.017\ min^{-1}$

16. 氧化反应为二级反应有 $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

$\begin{cases} \frac{1}{1-90\%} - 1 = kt \\ \frac{1}{1-x} - 1 = k't \\ k = 2.3k' \end{cases}$ 解得 $x = 79.7\%$

17. (1) $r$ 增加4倍　$r \propto P_A^2$

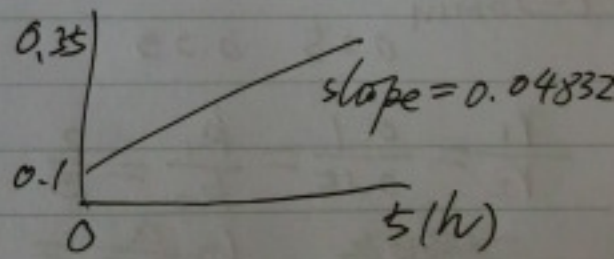
(2) $T\downarrow$, $k\downarrow$　$r\downarrow$

(3) $E_a\downarrow$, $k\uparrow$, $r\uparrow$

(4) 加入C，若对于已经建立平衡的体系
会使平衡向左移动，即生成 A 和 B
则相当于升高 $P_A$, $P_B$, $r\uparrow$
若开始时只有A.B或未平衡时，加入C
对 $P_A$, $P_B$ 不影响，则 $r$ 不变（对初速率）

(5) $r$ 不变.

18. 作图有
$\frac{1}{c} \sim t$ 线性




∴反应为二级 $n=2$

$k = 0.04832\ mmol^{-1}\cdot L\cdot h^{-1}$
$= 48.32\ h^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot L$

$\left(\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{a}\right.$
$\left. = 0.04832t + \frac{1}{c_0}\right)$