

动力学作业（2）反应级数的确定与复杂反应计算作业点评

1. (微分法) 设将 100 个细菌放入 1 升的烧杯中, 瓶中有适宜的细菌生长的介质, 温度为 40°C, 得到下列结果

时间 t/min	0	30	60	90	120
细菌数目 / 个	100	200	400	800	1600

- (1) 预计 3 小时后细菌的数目 (2) 此动力学过程的级数
(2) 经过多少时间可得到 10^6 个细菌 (4) 细菌繁殖的速率系数

解 (1) 3 小时=180 分钟。以上表类推, 每隔 30 分钟细菌数目翻一倍,

所以 3 小时后细菌个数为 $(1600 \times 2 \times 2)$ 个 = 6400 个

$$(2) n = \frac{\ln r_1 - \ln r_2}{\ln c_1 - \ln c_2} = \frac{\ln \frac{200-100}{30} - \ln \frac{400-200}{60-30}}{\ln 200 - \ln 400} = 1 \quad (\text{为 1 级反应})$$

(3) 设 c 为细菌浓度, 细菌是增加的, 故速率方程写为

$$\frac{dc}{dt} = kc \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_t}{c_0}$$

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{c_{t,1}}{c_0} = \frac{1}{t_2} \ln \frac{c_{t,2}}{c_0} \quad (k \text{ 不变})$$

$$\text{代入数据} \quad \left\{ \frac{1}{30} \ln \frac{200}{100} \right\} \text{min}^{-1} = \left\{ \frac{1}{t_2} \ln \frac{10^6}{100} \right\} \text{min}^{-1}$$

$$\text{解得} \quad t_2 = 399 \text{min}$$

$$(4) \text{繁殖速率系数} \quad k = \left(\frac{1}{30} \ln \frac{200}{100} \right) \text{min}^{-1} = 0.023 \text{min}^{-1}$$

【点评】观察细菌生长过程时间与细菌数目个数的关系，可得出细菌的数目是每隔 30min 就翻一倍，见实验结果。在某时段内假设增加的速率是均匀的，将平均速率视为即时速率：

即第 30min 时 $r_1 = \left\{ \frac{200-100}{30-0} \right\}$ 个/分，第 60min 时 $r_2 = \left\{ \frac{400-200}{60-30} \right\}$ 个/分，等，可用微

分法先求出反应级数 $n=1$ ，以后就可用一级动力学方程来求速率系数。必须注意由于细菌数是增加的，不同于一般反应中反应物是减少的，故速率方程要应写为 $+\frac{dc}{dt} = kc$ 表示。

2.(积分法)某抗菌素 A 注入人体后，在血液中呈现简单的级数反应。如果在人体中注射 0.5 g 该抗菌素，然后在不同时刻 t ，测定 A 在血液中的浓度 c_A (以 $\text{mg}/100\text{cm}^3$ 表示)，得到下面的数据：

t/h	4	8	12	16
$c_A/(\text{mg}/100\text{cm}^3)$	0.480	0.326	0.222	0.151

- (1) 确定反应的级数。
- (2) 计算反应的速率系数。
- (3) 求 A 的半衰期。
- (4) 若要使血液中抗菌素浓度不低于 $0.370\text{mg}/100\text{cm}^3$ ，计算需要注射第二针的时间。

解：(1) 有多种方法可以确定该反应的级数。

方法 1. 因为测定时间的间隔相同， $t = 4\text{ h}$ 。利用一级反应的定积分式 $\ln \frac{c_0}{c} = kt$ ，则 $\frac{c_0}{c} = \exp(kt)$ 。在时间间隔相同时，等式右边是常数，则看等式左边 c_0/c 的值，是否也基本相同。将实验数据代入 c_0/c 计算式进行计算，得

$$\frac{c_0}{c} = \frac{0.480}{0.326} = \frac{0.326}{0.222} = \frac{0.222}{0.151} \approx 1.47$$

等式左边 c_0/c 也基本是一常数，所以可以确定该反应为一级。

方法 2. 利用尝试法，假设反应是一级，将 c_A 与 t 的值代入一级反应的积分式，用每

两组实验数据计算一个速率系数值，看是否基本为一常数，

$$\begin{aligned}\ln \frac{0.480}{0.326} &= k \times 4 \text{ h} & k &= 0.0967 \text{ h}^{-1} \\ \ln \frac{0.326}{0.222} &= k \times 4 \text{ h} & k &= 0.0961 \text{ h}^{-1} \\ \ln \frac{0.222}{0.151} &= k \times 4 \text{ h} & k &= 0.0963 \text{ h}^{-1}\end{aligned}$$

计算得到的速率系数值基本为一常数，所以原来的假设是正确的，该反应为一级反应。

也可以用 $\ln \frac{1}{a-x} \sim t$ 作图，也就是用 $\ln \frac{1}{c_A} \sim t$ 作图，若得到一条直线，说明是一级反

(2) 将(1)中得到的几个速率系数，取一个平均值，得 $\bar{k} = 0.0964 \text{ h}^{-1}$ 。

(3) 利用一级反应的半衰期公式

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{k}} = \frac{\ln 2}{0.0964 \text{ h}^{-1}} = 7.19 \text{ h}$$

(4) **方法 1。**利用一级反应的积分式，以在 4 h 时测试的浓度为起始浓度，不低于 $0.37 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ 的浓度为终态浓度，计算从 4 h 起到这个浓度所需的时间，

$$\begin{aligned}t &= \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x} \\ &= \frac{1}{0.0964 \text{ h}^{-1}} \times \ln \frac{0.480}{0.370} = 2.70\end{aligned}$$

所以，注射第二针的时间约是：

$$t = (2.7 + 4.0) \text{ h} = 6.7 \text{ h}$$

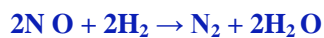
方法 2。利用实验数据和已经得到的速率系数值，先计算抗菌素的初始浓度

$$\begin{aligned}\ln \frac{a}{a-x} &= k_1 t \\ \ln \frac{a}{0.480 (\text{mg}/100 \text{ cm}^3)} &= 0.0964 \times \text{h}\end{aligned}$$

解得抗菌素的初始浓度 $a = 0.706 (\text{mg}/100 \text{ cm}^3)$ ，则注射第二针的时间约为

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{0.0964 \text{ h}^{-1}} \ln \frac{0.706}{0.370} = 6.70 \text{ h}$$

3.(孤立法) 1099K 时, 氧化氮按下式反应时, 测得反应物的初始浓度及初始速率数据如下



$p_{\text{H}_2,0} = 53.196\text{kPa}$			$p_{\text{NO},0} = 53.196\text{kPa}$		
组别	$p_{\text{NO},0} / \text{kPa}$	$r_0 = -\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$	组别	$p_{\text{H}_2,0} / \text{kPa}$	$r_0 = -\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$
1	47.623	0.1975	4	38.301	0.211
2	40.023	0.135	5	27.358	0.145
3	20.265	0.033	6	19.657	0.104

求该反应的级数。

解 该反应提供先固定 H_2 的压力 (浓度), 改变 NO 初压力 (初浓度), 求相应的初速率 r_0 , 再固定 NO 的压力 (浓度), 改变 H_2 初压力 (初浓度) 求相应的初速率 r_0 , 故可用微分法求反应级数, 因为 $r_0 = k p_{\text{H}_2,0}^\alpha p_{\text{NO},0}^\beta$

$$\text{根据 1、2 组数据, 得: } \frac{0.1975}{0.135} = \left(\frac{47.623}{40.023}\right)^\beta \quad \text{解 } \beta = 2.19 \approx 2$$

$$\text{3、4 组数据, 得 } \frac{0.135}{0.033} = \left(\frac{40.023}{20.265}\right)^\beta \quad \text{解 } \beta = 2.07 \approx 2$$

$$\text{再根据 4、5 组数据, 得 } \frac{0.211}{0.145} = \left(\frac{38.301}{27.358}\right)^\alpha \quad \text{解 } \alpha = 1.11 \approx 1$$

$$\text{5、6 组数据, 得 } \frac{0.145}{0.104} = \left(\frac{27.358}{19.657}\right)^\alpha \quad \text{解 } \alpha = 1.00 \approx 1$$

考虑到实验中的误差, 可以认为 $\beta = 2$, $\alpha = 1$

反应级数 $n = 3$, 即反应为三级反应

$$\text{速率方程为 } r = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

【点评】动力学问题之一就是求反应级数。这里是运用起始速率法求解反应级数中的一种方法，在实验数据较为充分的情况下经常会用到。测起始速率时，反应系统需纯净，不受其他因素如产物等的干扰与影响，因此求得的级数较为可靠（也称浓度级数）。



已知 $k_1 = 0.0158 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.0133 \text{ min}^{-1}$, 假定原始反应物 Se 的物质的量为 n_0 , 10 min 后将有多少 As 原子生成? [0.137 n_0]

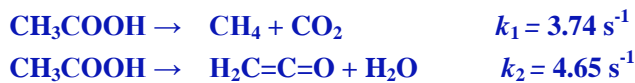
解：这是 1, 1 级连续反应，中间产物 I 的浓度与时间关系为：

$$[I] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{数值代入：}$$

$$[\text{As}] = \frac{0.0158 n_0}{0.0133 - 0.0158} (e^{-0.0158 \times 10} - e^{-0.0133 \times 10}) = 0.137 n_0$$

点评：上述反应为连续反应，已知反应的速率系数、反应进行时间，根据中间产物浓度与时间的关系式，可计算一定时间后中间产物浓度。

5. 在 1189K 下，乙酸的气相分解有两条平行的反应途径：



(1) 求乙酸反应掉 99% 所需的时间；

(2) 求在此温度下丙烯酮的最大产率。

解：解：(1)

	乙酸	甲烷	丙烯酮
$t = 0$	a	0	0
$t = t$	$a - x_1 - x_2 = a - x$	x_1	x_2

(1) 根据一级平行反应动力学公式

$$\ln(a/a-x) = (k_1 + k_2) t \quad \text{当 } a-x = 0.01 a$$

$$t = [1/(k_1 + k_2)] \ln(a/0.01a)$$

$$= [1/(3.74 + 4.65)] \ln(1/0.01)$$

$$= 0.549 \text{ s}$$

(2) 因为反应为一级平行反应，且两个平行反应级数相同，因此根据题意

$$x_1 + x_2 = 0.99a$$

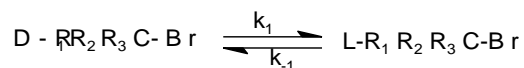
$$x_1/x_2 = k_1/k_2$$

解上述联立方程得 $x_2 = 0.5487a$

所以 $\text{CH}_2 = \text{CO}$ 的产量 $= 0.5487a/0.99a = 55.42\%$ (占分解的百分比)

点评：此题为一级平行反应，且两个平行反应级数相同，解题关键是平行反应动力学方程式的应用。

6. 有正逆方向均为一级的对峙反应：



已知两反应的半衰期均为 10 min，反应从 $\text{D} - \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C} - \text{Br}$ 的物质的量为 1.00 mol 开始，

试计算 10 min 之后可得 $\text{L} - \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C} - \text{Br}$ 若干？

解： A B

$$t = 0 \quad 1.0$$

$$t = t \quad a - x \quad x$$

$$t_{1/2} = 10 \text{ min} \quad k_1 = 0.693/10 = 0.0693 \text{ min}^{-1} \quad k_{-1} = 0.0693 \text{ min}^{-1}$$

$$x_n/(a - x_n) = k_1/k_{-1} = 1 \quad x_n = a - x_n \quad x_n = a = 1.0 \times 0.5 = 0.5$$

$$\ln[x_n/(x_n - x)] = (k_1 + k_{-1})t = 0.0693 \times 2 \times 10 = 1.386$$

$$x_n/(x_n - x) = 4.0 \quad 0.5 = 4.0 \times (0.5 - x) \quad x = 0.375 \text{ mol/dm}^3$$

可得 L-R₁R₂R₃C-Br 0.375 mol

点评：此题为 1-1 级平行反应，求解一定反应时间后产物浓度。根据题目给出的正、逆反应半衰期数据，通过反应平衡常数与正、逆向反应速率系数的关系，即可求解一定反应时间后产物浓度。