

化学动力学 (1) 作业 (1) 点评

1. 气相分解反应: $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ 的经验速率方程为: $r_p = k_p p^2(\text{N}_2\text{O})$ 。实验测得 $T = 986\text{K}$ 时, 在 12.0dm^3 的恒容反应器中, 当 $p(\text{N}_2\text{O}) = 50.0\text{ kPa}$ 时反应速率 $r_p = 2.05\text{ Pa s}^{-1}$ 。设反应系统中各组分均可视为理想气体。

- (1) 求该反应以 Pa 为浓度单位时的反应速率系数 k_p ;
- (2) 求该反应以 mol dm^{-3} 为浓度单位时的反应速率系数 k_c ;
- (3) 求 $p(\text{N}_2\text{O}) = 10.0\text{ kPa}$ 时氮气的生成速率及该反应的转化速率。

解: (1) 因为 $r_p = k_p p^2(\text{N}_2\text{O})$, 由 $r_p = 2.05\text{ Pa s}^{-1}$, $p(\text{N}_2\text{O}) = 50.0\text{ kPa}$ 求出

$$k_p = 2.05 / (50.0 \times 10^3)^2 = 8.20 \times 10^{-10}\text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$$

(2) 因为 $r_p = k_p p^2(\text{N}_2\text{O})$, $r_c = k_c [\text{N}_2\text{O}]^2$ 且理想气体 $p(\text{N}_2\text{O}) = [\text{N}_2\text{O}]RT$,

$$r_p = r_c RT \quad \text{所以 } k_c = k_p RT. \quad \text{由 } T = 986\text{K}, \text{ 求出}$$

$$k_c = 8.20 \times 10^{-10} \times 8.314 \times 986 \times 10^3 = 6.72 \times 10^{-3}\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}$$

(3) 根据氮气的生成速率 $\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 2r_c = 2k_c[\text{N}_2\text{O}]^2$ 及该反应的转化速率为

$\frac{d\xi}{dt} = V \cdot r_c$ 代入相关数据得

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 2k_c \cdot \left[\frac{p(\text{N}_2\text{O})}{RT} \right]^2 = 2 \times 6.72 \times 10^{-3} \times \left(\frac{10.0}{8.314 \times 986} \right)^2 = 2.0 \times 10^{-8}\text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = V \cdot r_c = V \cdot \frac{d[\text{N}_2]}{2dt} = 12.0 \times 2.0 \times 10^{-8} / 2 = 1.2 \times 10^{-7}\text{ mol s}^{-1}$$

作业点评: 此题为关于基本概念的计算, 解题的关键在于理解速率方程式以及公式 $k_c = k_p RT$ 公式的应用; 理解分速率与速率之间的关系。

2. 某溶液中反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, 设开始时 A 与 B 物质的量相等, 没有 C, 1 小时后 A 的转化率为 75%, 求 2 小时后 A 尚余多少未反应? 假设 (1) 对 A 为 1 级, 对 B 为 0 级; (2) 对 A、B 均为 1 级; (3) 对 A、B 均为 0 级。

解 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta$

(1) $\alpha = 1, \beta = 0$ 时, $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$

则有

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{1}{1-y_1} = \frac{1}{t_2} \ln \frac{1}{1-y_2}$$

代入已知数据得
$$\frac{1}{1} \ln \frac{1}{1-0.75} = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{1-y_2}$$

解得未转化的 A 为
$$1-y_2=6.25\%$$

(2) $\alpha=1, \beta=1$ 时,
$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B = kc_A^2$$

则有
$$k = \frac{1}{t_1} \left(\frac{1}{1-y_1} - 1 \right) = \frac{1}{t_2} \left(\frac{1}{1-y_2} - 1 \right)$$

代入已知数据得
$$\frac{1}{1} \left(\frac{1}{1-0.75} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1-y_2} - 1 \right)$$

解得未转化的 A 为
$$1-y_2=14.29\%$$

(3) $\alpha=0, \beta=0$ 时,
$$-\frac{dc_A}{dt} = k$$

则有
$$k = \frac{1}{t} (c_{A,0} - c) = \frac{c_{A,0} - c_{A,0}(1-y)}{t} = \frac{c_{A,0}y}{t}$$

即
$$\frac{c_{A,0}y_1}{t_1} = \frac{c_{A,0}y_2}{t_2}$$

代入已知数据得
$$\frac{0.75}{1} = \frac{y_2}{2}$$
 解得
$$y_2 = 1.5 > 1$$

说明 2 小时反应物已经消耗完。

【点评】 本题应该抓住具有简单级数的化学反应的动力学规律以及转化率的定义来求解。如对一级反应，若以时间 t 时反应物已作用的分率来表示反应速率，则

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-\frac{x}{a}}$$

其中, $\frac{x}{a}$ 为反应物 A 的转化率, 写为 y 时, 得

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y}$$

当温度不变时, k 不变, 可列出不同时刻的转化率关系方程求解, 得到 2h 后尚余 A 的百分比(1-y)。对其他简单级数的反应也可用类似方法求解。

3. 恒温恒容的反应器中进行某一级的气相反应



反应刚开始时, 只有 A 存在, 压力为 $p_{A,0}$; 反应进行到 t 时刻时, 反应器的压力可测为 p , 请设计实验及实验表格以求解该反应的速率系数。

解



$$t = 0 \quad p_{A,0} \quad 0 \quad 0$$

$$t = t \quad p_A = p_{A,0} - p_B \quad p_B \quad p_C = p_B$$

系统总压力 $p = p_{A,0} - p_B + p_B + p_B = p_{A,0} + p_B$; $p_B = p - p_{A,0}$

反应物 A 分压力 $p_A = p_{A,0} - p_B = p_{A,0} - (p - p_{A,0}) = 2p_{A,0} - p$

对一级反应 $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$

若在实验中, 固定系统体积不变, 测定 $p_{A,0}$ 及不同时刻 t_i 系统的总压力 p_i , 代入上式可求不同时刻的速率系数 k_i , 最后取平均值得 k 。实验记录设计见如下附表:

时间/s	0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	
t_6 ...							
p/kPa	p_0	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6 ...
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p} / \text{s}^{-1}$	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	...

或将上式变形为 $t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$, 以 $t \sim \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$ 作图, 从斜率

$m = \frac{1}{k}$ 求速率系数 k 。

【点评】本题可利用浓度对反应速率的影响规律来求解。为了求得该反应的速率系数而设计实验及实验表格之前，必须知道其反应的动力学方程的具体形式。

本题的动力学方程的具体形式为 $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$ ，在实验中可以测定的物

理量是起始压力 $p_{A,0}$ 及不同时间的总压力 p ，故表格中必须有这二项内容。上表中，加上时间 t ，就可以直接计算出多组的速率系数 k 值。

另外，考虑到作图来求速率系数 k 值会更加准确，即以 $t \sim \ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$ 作图，

通过斜率 $m = \frac{1}{k}$ 求速率系数 k ，故表中也可列出一项 $\ln \frac{p_{A,0}}{2p_{A,0} - p}$ 数据。

4. 已知碳-14 (^{14}C) 的半衰期为 5730 年，现有一出土的古代织物残片待鉴定，经测定其含 ^{14}C 的量为 72%，试问该织物为多少年以前所造？

解 放射性元素蜕变过程为一级反应，蜕变不受温度压力等因素影响，对 ^{14}C 而言

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5730} \text{a}^{-1} = 1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{0.72} = \left\{ \frac{1}{1.21 \times 10^{-4}} \ln \frac{1}{0.72} \right\} \text{a} = 2715 \text{a}$$

【点评】放射性元素的蜕变通常为一级反应，可完全按照一级反应动力学规律求解。

5. 1129.2K 时，氨在钨丝上的催化分解反应动力学数据如下表

t/s	200	400	600	1000
p_t/kpa	30.40	33.33	36.40	42.40

求反应的级数与分别用压力及物质的量浓度表示的速率系数 k_p 与 k_c 。

解 $2 \text{N H}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

$t=0$ p_0 0 0

$$t = t \quad p_0 - x \quad \frac{1}{2}x \quad \frac{3}{2}x$$

总压 $p_t = p_0 + x \quad x = p_t - p_0$

系统中氨的分压 $p_{\text{NH}_3} = p_0 - x = 2p_0 - p_t$

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{d(2p_0 - p_t)}{2dt} = \frac{dp_t}{2dt} = k_p p_{\text{NH}_3}^n \left(\text{或 } \frac{dp_t}{dt} = 2k_p p_{\text{NH}_3}^n \right)$$

从表中所给数据可计算出以下结果

$\Delta t / \text{s}$	200	200	400	平均
$\Delta p_t / \text{kPa}$	2.93	3.07	6.00	
$\frac{\Delta p_t}{\Delta t} / \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$	1.47×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.50×10^{-2}	1.50×10^{-2}

计算结果表明，反应速率不随反应物浓度（压力）而变，故 $n=0$

速率方程为 $\frac{dp_t}{dt} = 2k_p$; $dp_t = 2k_p dt$

积分上式 $p_t = 2k_p t + B$ 。作线性拟合，以 $p_t \sim t$ 作图（略）可得

斜率 $= 2k_p = 0.01503 \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$, 即 $k_p = 7.52 \times 10^{-3} \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$

则 $k_c = \frac{k_p}{RT} = \left\{ \frac{7.52}{8.314 \times 1129.2} \right\} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 8.01 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

【点评】解本题关键是要先确定反应级数，即反应速率 $-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt}$ 与 NH_3 分压 (p_{NH_3})

的函数关系。通过反应过程压力变化的分析（如上）得知速率与 p_{NH_3} 无关，即反应为零级反应，确定反应级数后，利用在该级数下，浓度对反应速率影响规律来求速率系数，问题便迎刃而解了。