

化学动力学作业（3）作业点评

— “温度对反应速率的影响与计算、拟定反应机理的一般方法”

1. 农药的水解速率系数及半衰期是考察其杀虫效果的重要指标。常用农药敌敌畏的水解为一级反应，当 20℃ 时它在酸性介质中的半衰期为 61.5 天，试求 20℃ 时敌敌畏在酸性介质中的水解速率系数。若在 70℃ 时，水解速率系数为 0.173 h^{-1} ，求水解反应的活化能。

$$\text{解 对一级反应} \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{61.5} \text{d}^{-1} = 1.13 \times 10^{-2} \text{d}^{-1}$$

$$1.13 \times 10^{-2} \text{d}^{-1} = 4.7 \times 10^{-4} \text{h}^{-1}$$

$$\text{由} \quad \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\text{代入数据得} \quad \ln \frac{0.173}{4.7 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{343 - 293}{293 \times 343} \right)$$

$$\text{解得} \quad E_a = 98698 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 98.698 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】阿伦尼乌斯公式体现了温度对反应速率的影响规律，本题是通过阿伦尼乌斯公式求算不同温度下的速率系数或反应活化能的典型例题。

水解反应多为一级反应，根据一级反应动力学公式求解即可求算某温度下的速率系数。若知道水解反应在两个不同温度下的水解速率系数，根据阿伦尼乌斯公式，可求得水解反应的活化能。

2. 药物阿斯匹林的水解为一级反应。已知：在 100℃ 时的速率系数为 7.92 d^{-1} ，活化能为 $56.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在 17℃ 时，阿斯匹林水解 30% 所需的时间。

解：在已知活化能和一个温度下的速率系数的情况下，利用 Arrhenius 公式的定积分式，首先求出在 17℃ (290.2 K) 时的速率系数

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

$$\ln \frac{k(290.2\text{K})}{7.92 \text{d}^{-1}} = \frac{56430 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{373.2\text{K}} - \frac{1}{290.2\text{K}} \right)$$

$$\text{解得:} \quad k(290.2\text{K}) = 0.04$$

然后，利用一级反应的定积分式，求在 290.2 K 时转化 30%所需的时间

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-y}$$
$$t = \frac{1}{0.0436 \text{ d}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.30} = 8.18 \text{ d}$$

【点评】 本题为结合温度和浓度对反应速率影响的综合应用题。

阿斯匹林水解反应为一级反应，根据阿伦尼乌斯公式求解即可求算某温度下的速率系数。再根据一级反应的动力学公式，可求此温度下阿斯匹林水解 30%所需的时间。

3. 某一级反应，在 40℃ 时，反应物转化 20% 需时 15 min，已知其活化能为 100 kJ·mol⁻¹。若要使反应在 15 min 内，反应物转化 50%，问反应温度应控制在多少？

解：对于一级反应，已知反应完成 20% 所需的时间，就可以从它的积分式求出反应的速率系数

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y}$$
$$= \frac{1}{15 \text{ min}} \times \ln \frac{1}{1-0.2} = 0.0149 \text{ min}^{-1}$$

对于一级反应，已知半衰期（完成 50% 所需的时间），就可以计算该温度下的速率系数

$$k(T_2) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{15 \text{ min}} = 0.0462 \text{ min}^{-1}$$

根据 Arrhenius 公式的定积分公式， T_2 成了唯一的未知数

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\ln \frac{0.0462}{0.0149} = \frac{100 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{T_2} \right)$$

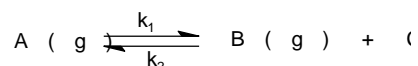
解得： $T_2 = 323$

所以，反应温度应控制在 323 K。

【点评】 本题为结合温度和浓度对反应速率影响的综合应用题。根据一级反应的动力学公

式求解达到某一转化率的速率系数。再根据阿伦尼乌斯公式，可求此转化率下所对应的温度。

4. 有气相反应



已知 298K 时, $k_1 = 0.21 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 当温度升至 310K 时, k_1 和 k_2 的值都增加 1 倍。

- (1) 求 298K 平衡时的压力商;
- (2) 计算正、逆反应的活化能;
- (3) 298K 时, A 的起始压力为 101 kPa, 若使总压达到 152 kPa, 需要多少时间?

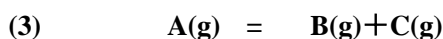
解: (1) 平衡时: $K_p = k_1/k_{-1} = 0.21/5.0 \times 10^{-9} = 4.2 \times 10^7 \text{ Pa}$

$$(2) T_2 = 310\text{K} \quad T_1 = 298\text{K} \quad \ln[k(T_2)/k(T_1)] = E_a(T_2 - T_1)/RT_1T_2$$

$$E_a = (RT_1T_2 \ln 2)/(T_2 - T_1) = (8.314 \times 310 \times 298 \ln 2)/(310 - 298) \\ = 44.36 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

由于升温到 310K, 正、逆向反应 k_1 、 k_{-1} 均增加一倍, 所以:

$$E_1 = E_{-1} = E_a = 44.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$t=0 \quad p_0 = p \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad p_0 - p \quad p \quad p \quad p(\text{总}) = p_0 + p$$

$$p(\text{总}) = p_0 + p = p + p = 1.5p \quad \therefore p = 0.5p_0 \quad p_0 - p = 0.5p_0$$

$$dp/dt = k_1(p_0 - p) - k_{-1}p^2$$

$$\therefore k_1 \gg k_{-1} \quad \therefore dp/dt \approx k_1(p_0 - p)$$

$$\therefore \ln[p_0/(p_0 - p)] = k_1 t$$

$$t = \{\ln[p_0/(p_0 - p)]\}/k_1 = (-\ln 0.5)/0.21 = 3.301 \text{ s}$$

【点评】这是属于复合反应中的对峙反应的典型分析与计算问题。通过对反应过程的分析, 利用可逆反应平衡常数与正、逆反应速率系数的关系, 阿伦尼乌斯公式、一级反应的动力学方程, 研究可逆反应的动力学问题。

5. 某液相反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ 正逆反应均为一级, 已知

$$\lg(k_1 / \text{s}^{-1}) = -\frac{2000}{T/\text{K}} + 4.0 \quad \lg K_{(\text{平衡常数})} = \frac{2000}{T/\text{K}} - 4.0$$

反应开始时, $c_{A,0} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 求: (1) 逆反应的活化能; (2) 400K 时反应经 10 秒时 A、B 的浓度; (3) 400K 时反应达平衡时 A、B 的浓度。

解 (1) $K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \lg K = \lg k_1 - \lg k_{-1}$

因为 $\lg k_{-1} = \lg k_1 - \lg K = -\frac{2000}{T/\text{K}} + 4.0 - \left(\frac{2000}{T/\text{K}} - 4.0\right)$

得 $\lg k_{-1} = -\frac{4000}{T/\text{K}} + 8.0$; 即 $2.303 \lg k_{-1} = -\frac{2.303 \times 4000}{T/\text{K}} + 2 \times 3.0$

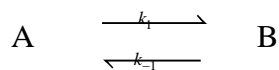
又因为 $2.303 \lg k_{-1} = \frac{E_{a,-1}}{RT} + 2.303 \lg k_{-1}$

二式对比, 得 $\frac{E_{a,-1} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303R / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 4000\text{K}$

$E_{a,-1} = \{4000 \times 2.303 \times 8.314\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.59 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $T = 400\text{K}$ 时, $\lg(k_1 / \text{s}^{-1}) = -\frac{2000}{400} + 4.0 \quad k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$

$\lg K = \frac{2000}{400} + 4.0 \quad K = 10, \quad k_{-1} = \frac{K}{k_1 / \text{s}^{-1}} = 0.01 \text{ s}^{-1}$



$t = 0 \quad 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$t = t \quad 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x \quad 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + x$

代入 k_1, k_{-1} 值

$\frac{dx}{dt} = k_1(0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x) - k_{-1}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + x) = 0.0495 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} - 0.11x \cdot \text{s}^{-1}$

$\int_0^x \frac{dx}{0.0495 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 0.11x} = \int_0^t dt;$

$$\ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-1}} = 0.11t / \text{s}$$

当 $t = 10\text{s}$ 时, $\ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-1}} = 0.11 \times 10$ 得: $x = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

此时, $c_A = (0.5 - 0.3) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

$$c_B = (0.05 + 0.3) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(3) 平衡时, $k_1(0.5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 - x_e) = k_{-1}(0.05 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 + x_e)$

$$0.1(0.5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 - x_e) = 0.01(0.05 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 + x_e)$$

解得 $x_e = 0.45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

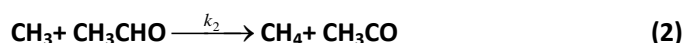
此时 $c_{A,e} = (0.5 - 0.45) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c_{B,e} = (0.05 + 0.45) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

【点评】 这是属于复合反应中的对峙反应的分析与计算问题。

7-14 (1) 题通过已知条件, 得到逆反应速率系数与温度的关系式, 再和阿伦尼乌斯经验式中的不定积分式相对比, 可得逆反应的活化能。7-14 (2) 题正逆反应均为一级的对峙反应其总反应速率为正、逆速率之差 $\frac{dx}{dt} = k_1 c_{A,t} - k_{-1} c_{B,t}$, 利用此式可求得反应进行到某时刻时 A、B 的浓度。7-14 (3) 题对峙反应在达平衡时的特点是正、逆反应的速率相等, 利用式 $k_1 c_{A,e} = k_{-1} c_{B,e}$ 来求平衡时物质的浓度。

5. 乙醛热分解反应的主要机理如下:



试推导: (1) 用甲烷的生成速率表示的速率方程。

(2) 表观活化能 E_a 的表达式。

解：(1) 根据反应机理中的第二步，甲烷的生成速率为

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

但是，这个速率方程是没有实际意义的，因为含有中间产物 $[\text{CH}_3]$ 项，它的浓度无法用实验测定。利用稳态近似，将中间产物的浓度，改用反应物的浓度来代替。设反应达到稳态时，

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} &= k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \\ &\quad + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3] \\ \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} &= k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}] \end{aligned}$$

根据上面两个方程，解得

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

代入甲烷的生成速率表示式，得

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \\ &= k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \end{aligned}$$

这就是有效的用甲烷的生成速率表示的速率方程，式中，表观速率系数 k 为

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}$$

(2) 活化能的定义式为： $E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$ 。对表观速率系数表达式的等式双方取对数，得：

$$\ln k = \ln k_2 + \frac{1}{2} [\ln k_1 - \ln 2k_4]$$

然后对温度微分：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{1}{2} \left[\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln 2k_4}{dT} \right]$$

等式双方都乘以 RT^2 因子，得

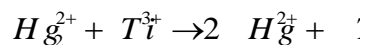
$$RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{1}{2} \left[RT^2 \frac{d \ln k_1}{dT} - RT^2 \frac{d \ln 2k_4}{dT} \right]$$

对照活化能的定义式，得表观活化能与各基元反应活化能之间的关系为：

$$E_a = E_{a,2} + \frac{1}{2}[E_{a,1} - E_{a,4}]$$

点评：此题根据稳态法推导动力学方程，计算表观活化能的典型例题。解题的关键在于明确如何表示反应速率，如何得到中间产物的浓度表示式。

6. 已知下一反应



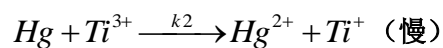
速率方程式为

$$r = k \frac{[Hg_2^{2+}][Ti^{3+}]}{[Hg^{2+}]}$$

试设计一个可能的机理。

解：设该反应的可能机理如下： $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$ （快，正向 k_1 ，反向 k_{-1} ）

据此： $k_1[Hg_2^{2+}] = k_{-1}[Hg^{2+}][Hg]$



故反应速率 $r = k_2[Hg][Ti^{3+}] = k_2[Ti^{3+}] \cdot \frac{k_1}{k_{-1}}[Hg_2^{2+}][Hg^{2+}] = k \frac{[Ti^{3+}][Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$

（式中 $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ ），所得与实验方程一致，故设计的机理是可能的。

点评：此题根据平衡假设法以及实验测定的动力学方程，对可能的反应机理进行推测。