

计算题及解答

例 7-1 某溶液中反应 $A + B \rightarrow C$ ，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数来表示反应速率，则

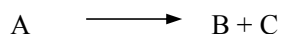
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-\frac{x}{a}}$$

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。

例 7-2 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 $A \rightarrow B + C$

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

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

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

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

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

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 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。

例 7-3 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°C 时它在酸性介质中的半衰期为 61.5 天，试求 20°C 时敌敌畏在酸性介质中的水解速率系数。若在 70°C 时，水解速率系数为 0.173 h^{-1} ，求水解反应的活化能。

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

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

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

代入数据得 $\ln \frac{0.173}{4.71 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{343 - 293}{343 \times 293} \right)$

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

【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。

例 7-4 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？

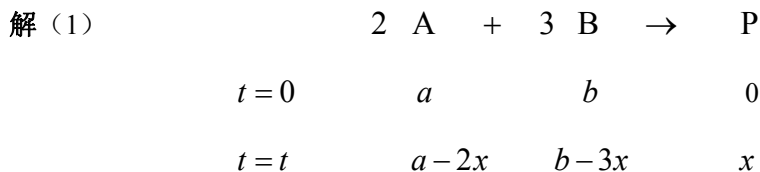
解 放射性元素蜕变过程为一级反应，蜕变不受温度压力等因素影响，对 ^{14}C 而言

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

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

【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。

例 7-5 某反应 $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{P}$ 为二级反应，（1）请写出反应速率积分表达式 （2）若知在 298.2K 时， $k = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，又知在反应开始时混合物的总浓度为 $0.0817 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，其中 A 与 B 物质的量之比为 1 : 4，求 1 小时后，A、B、P 三种物质质量之比为多少？



速率方程微分式为 $r = \frac{dx}{dt} = k_2 (a - 2x)(b - 3x)$

对上是做定积分 $\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)(b - 3x)} = \int_0^t k_2 dt$

得 $k_2 = \frac{1}{t(3a - 2b)} \ln \frac{b(a - 2x)}{a(b - 3x)}$

$$(2) \quad 298.2\text{K 时} \quad a = \left(\frac{1}{1+4} \times 0.0817\right) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0163 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$b = \left(\frac{4}{1+4} \times 0.0817\right) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0654 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{又因为} \quad t = 3600\text{s} \quad k = 2.00 \times 10^{-4} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{代入积分式解得} \quad x = 7.19 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{此时 A 物质有} \quad a - 2x = (0.0163 - 2 \times 7.19 \times 10^{-4}) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.48 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

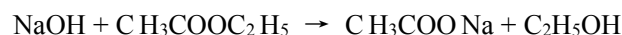
$$\text{B 物质有} \quad b - 3x = (0.0654 - 3 \times 7.19 \times 10^{-4}) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 6.32 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{P 物质有} \quad x = 7.19 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.072 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$1 \text{ 小时后} \quad c_A : c_B : c_P = 1.48 : 6.32 : 0.072 = 20.6 : 87.8 : 1$$

【点评】此题为反应物起始浓度不同的二级反应。必须先导出其具体的动力学方程，才可能求解。

例 7-6 298.2K 时，乙酸乙酯的皂化反应



开始时 NaOH 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的浓度均为 $0.0100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，600 秒后，有 39.0 % 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化，而在 308.2K 时，在相同的时间内有 55 % 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化；

(1) 求该反应的表观活化能；

(2) 估算在 288.2K 时，600 秒后有多少 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化？

(3) 在 288.2K 时，若有 50% 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 转化，需多少时间？

$$\text{解} \quad \text{反应为二级. 且 } c_A = c_B, \quad \text{则有} \quad kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}}$$

$$\text{设 } y \text{ 为反应物消耗的百分数, } y = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}, \quad kc_{A,0}t = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_A} = \frac{y}{1-y}$$

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

$$k_{298.2\text{K}} = \left\{ \frac{0.39}{1-0.39} \times \frac{1}{0.01 \times 600} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.107 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{308.2\text{K}} = \left\{ \frac{0.55}{1-0.55} \times \frac{1}{0.01 \times 600} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.203 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_{298.2\text{K}}}{k_{308.2\text{K}}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

代入数据 $\ln \frac{0.107}{0.203} = \frac{E_a}{8.314} \times \frac{298.2 - 308.2}{298.2 \times 308.2}$

解得 $E_a = 48931 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 48.93 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 因为 $\ln \frac{k_{298.2\text{K}}}{k_{288.2\text{K}}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2' - T_1}{T_1 T_2'} \right)$

代入数据 $\ln \frac{0.107}{k_{288.2\text{K}} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{48931}{8.314} \times \frac{298.2 - 288.2}{298.2 \times 288.2}$

解得 $k_{288.2\text{K}} = 0.054 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$$k_{288.2\text{K}} = \left\{ \frac{y}{1-y} \times \frac{1}{0.01 \times 600} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.054 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

得 $y = 24.5\%$

(3) 50%转化的时间即 $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{288.2\text{K}} a} = \frac{1}{0.054 \times 0.01} \text{s} = 1852 \text{s}$$

【点评】本题与 7-3 题类似，是属于利用温度对反应速率影响规律，即利用阿伦尼乌斯公式求算不同温度下的速率系数的典型例题。不同温度有不同的反应速率，反应速率也可以反映在转化率（用相同反应时间来比较）上。该题目利用二级反应的动力学规律，从两个温度下的转化率求出两个温度下的速率系数，进而利用阿伦尼乌斯经验式求反应活化能和第三个温度下的速率系数。

例 7-7 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_i / 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 。



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

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

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

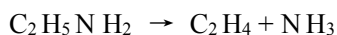
斜率 $= 2k_p = 0.01503 \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$, 即 $k_p = 7.52 \times 10^{-3} \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$

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。

例 7-8 在较高温度下，乙胺按下式分解是不可逆的气相反应

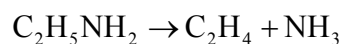


反应温度为 773K，乙胺的初压力 $p_0 = 7346 \text{ Pa}$ ，请根据下列实验数据，用尝试法确定上述反应的级数。

反应时间 t / min	1	2	4	8	10	20	30	40
压力变化 $\Delta p / \text{Pa}$	664	1196	2270	3871	4539	6282	6941	7143

解 乙胺的压力 $p = \frac{n}{V}RT = cRT$ 压力与浓度成正比

$$\text{速率方程为} \quad -\frac{dp}{dt} = kp^n$$



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

$$t=t \quad p_0 - p_x \quad p_x \quad p_x$$

$$p_{\text{总}} = p_0 + p_x \quad p_x \text{ 为增加的压力 即 } p_x = \Delta p$$

$$\text{乙胺的分压为} \quad p_0 - p_x = p_0 - \Delta p$$

$$\text{用尝试法 (1) 若乙胺分解为一级反应, 则符合} \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - \Delta p}$$

$$(2) \text{ 若乙胺分解为二级反应, 则符合} \quad k_2 = \frac{1}{t} \frac{\Delta p}{p_0(p_0 - \Delta p)}$$

$$(3) \text{ 若乙胺分解为三级反应, 则符合} \quad k_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(p_0 - \Delta p)^2} - \frac{1}{p_0^2} \right]$$

将实验数据代入以上三式，计算结果列表如下

t / min	1	2	4	8	10	20	30	40
$k_1 \times 10^2 / \text{min}^{-1}$	9.47	8.95	9.24	9.37	9.62	9.63	9.70	9.01

$k_2 \times 10^5 / \text{Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	1.35	1.32	1.52	2.00	2.20	4.02	7.78	11.97
$k_3 \times 10^9 / \text{Pa}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	1.96	1.98	2.54	4.02	5.42	21.62	100.3	303.1

上述计算可知, k_1 基本为一恒定值, 故乙胺分解可确定为一级反应。 $t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_0}{p_0 - \Delta p}$

变形为 $\ln \frac{p_0}{p_0 - \Delta p} = kt$, 将 $\ln \frac{p_0}{p_0 - \Delta p}$ 对时间 t 作图, 可得直线斜率即为速率系数 k 。

【点评】用尝试法来确定反应的级数, 其运算过程比较繁琐, 最终取数值基本为恒定数值的那一个速率系数所对应的级数即为答案。对一些复杂的反应, 结果会有一定的偏差。确定反应级数后, 便可利用反应速率方程的积分式来求速率系数了。

例 7-10 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

$2\text{N O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$					
$p_{\text{H}_2,0} = 53.196\text{kPa}$			$p_{\text{NO},0} = 53.196\text{kPa}$		
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 $r_0 = k p_{\text{H}_2,0}^\alpha p_{\text{NO},0}^\beta$

根据 1、2 组数据, 得: $\frac{0.1975}{0.1350} = \left(\frac{47.623}{40.023}\right)^\beta$ 解 $\beta = 2.19 \approx 2$

$$\text{3、4 组数据, 得 } \frac{0.1350}{0.0330} = \left(\frac{40.023}{20.265} \right)^\beta \quad \text{解 } \beta = 2.07 \approx 2$$

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

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

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

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

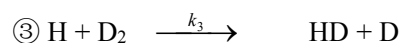
【点评】动力学问题之一就是求反应级数。这里是运用起始速率法求解反应级数中的一种方法, 在实验数据较为充分的情况下经常会用到。测起始速率时, 反应系统需纯净, 不受其他因素如产物等的干扰与影响, 因此求得的级数较为可靠 (也称浓度级数)。

例 7-11 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H D}(\text{g})$, 在恒容下用等物质的量的 H_2 和 D_2 反应, 得以下实验数据

T/K	1008		946		
组别	1	2	3	4	5
p_0/Pa	533.3	1067	600	1067	4266
$t_{1/2}/\text{s}$	196	135	1330	1038	546

(1) 求该反应的级数;

(2) 若可能的反应历程为



设在定温下和碘的浓度一定时， $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和 Cl_2 在 CS_2 溶液中的初始浓度均为 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，已知 30 分钟后有 15 % 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转化为 邻- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，有 25 % 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转化为 对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，试求反应的速率常数 k_1 和 k_2 。

解 设邻- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 在反应到 30 min 时浓度分别为 x_1 和 x_2

$$x_1 = (0.5 \times 15\%) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.075 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x_2 = (0.5 \times 25\%) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.125 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x = x_1 + x_2 = (0.075 + 0.125) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

平行反应的特点 $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^2$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt \quad \text{积分得} \quad \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = (k_1 + k_2)t$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad k_1 + k_2 &= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right) = \left\{ \frac{1}{30} \left(\frac{1}{0.5 - 0.2} - \frac{1}{0.5} \right) \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \\ &= 0.0444 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$$k_1 / k_2 = x_1 / x_2 = 0.075 / 0.125 = 0.6$$

$$\text{解得} \quad k_1 = 1.67 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 2.78 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

【点评】 这是属于复合反应中关于平行反应的分析与计算问题。

在平行反应中由于两个反应同时进行，根据反应独立共存原理，反应总速率等于两个反应的反应速率之和。本题是具有相同反应级数的两个反应，应有

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^2 \quad \text{关系。另外，由于两个反应是同时开始并独立进行，反应开始}$$

时又无产物存在，故其速率之比等于各产物的生成量之比，存有 $k_1 / k_2 = x_1 / x_2$ 关系。

这两种关系经常用来联立解方程，以求 k_1 和 k_2 。

例 7-13 某对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ，已知 $k_1 = 0.006 \text{ min}^{-1}$ ， $k_{-1} = 0.002 \text{ min}^{-1}$ ，反

应开始时只有 A，浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求：（1）需要多少时间 A 和 B 浓度相等？（2）经 100 min 后，A 和 B 的浓度又各为多少？

解 设平衡时 B 的浓度为 x_e

$$K_c = \frac{x_e}{c_{A,0} - x_e} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.006}{0.002} = 3; \quad \frac{x_e}{1 - x_e} = 3.$$

$$\text{解 } x_e = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

（1）反应系统中开始只有反应物 A，且 $c_A = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，反应进行后系统中只有 A 和 B，要求在某时刻 A 和 B 浓度相等，即求 $c_x = c_A = c_B = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时（A、B 两浓度相等）的时间。

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \left\{ \frac{1}{0.006 + 0.002} \ln \frac{0.75}{0.75 - 0.5} \right\} \text{ min} = 137 \text{ min}$$

$$\text{（2）同理上式 } 100 \text{ min} = \left\{ \frac{1}{0.006 + 0.002} \ln \frac{0.75}{0.75 - c_B} \right\} \text{ min}$$

$$\text{解得 } c_B = 0.413 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad c_A = (1 - 0.413) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.587 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

【点评】 这是属于复合反应中的对峙反应的分析与计算问题。

$$\text{1-1 级对峙反应 } A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \text{ 趋向平衡过程的动力学方程式 } k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}, \text{ 它}$$

在形式上与单向的一级反应相似。本题解题关键是要求出平衡时产物的浓度 x_e 。

例 7-14 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, $c_{\text{A},0} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{\text{B},0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 $2.303 \lg k_{-1} = -\frac{2.303 \times 4000}{T/\text{K}} + 2.303 \times 8$

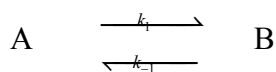
又因为 $2.303 \lg k_{-1} = -\frac{E_{\text{a},-1}}{RT} + 2.303 \lg A$

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

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

(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。

例 7-15 某一级连串反应 2, 3—4, 6 二丙酮古罗糖酸 $\xrightarrow{k_1}$ 抗坏血酸 $\xrightarrow{k_2}$ 分解产物; 在 50°C 时, $k_1 = 4.2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, $k_2 = 0.020 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$. 求在 50°C 时生产抗坏血酸最适宜的反应时间及相应最大产率。

解 $t_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}, \quad \frac{c_{B,\max}}{c_{A,0}} = \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2 / (k_2 - k_1)}$

$$50^\circ\text{C} \text{ 时 } t_{\max} = \frac{\ln 0.002 / 4.2}{(0.020 - 4.2) \times 10^{-3} \text{min}^{-1}} = 1279 \text{min}$$

$$\frac{c_{B,\max}}{c_{A,0}} = \left(\frac{4.2}{0.020} \right)^{0.020/(0.020-4.2)} = 0.975 = 97.5\%$$

【点评】这是属于复合反应中的连串反应的分析与计算问题。

套用一级连串反应的动力学关系式求解即可。其中，因为 $c_{B,\max} = c_{A,0} \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2/(k_2-k_1)}$ ，

$$\text{所以, } \frac{c_{B,\max}}{c_{A,0}} = \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2/(k_2-k_1)}。$$

例 7-16 某气相反应 $A + B \longrightarrow C + D$ 的速率方程为

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 p_A \left(\frac{p_B}{p_C} \right)^{\frac{1}{2}} - k_{-1} p_D \left(\frac{p_C}{p_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

已知 300K 时， $k_1=0.2 \text{ min}^{-1}$ ， $k_{-1}=0.1 \text{ min}^{-1}$ ，反应焓变 $\Delta_r H_m^\theta = 41.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且当温度升高 10°C ， k_1 增大 1 倍，求 (1) 300K 的平衡常数 K^θ ；(2) 正、逆反应的活化能 (E_+ 和 E_-) (3) 若 $c_{A,0} = c_{B,0} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，求 A 的转化率为 80% 时的温度。

$$\text{解 (1) 300K 时, } K^\theta = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.2}{0.1} = 2$$

$$(2) \text{ 对正反应 } \frac{k_{1(T_2)}}{k_{1(T_1)}} = \frac{k_{1(310K)}}{k_{1(300K)}} = 2 \quad (T_1=300K, T_2=310K)$$

$$\text{所以 } \ln \frac{k_{1(T_2)}}{k_{1(T_1)}} = \frac{E_+(T_2 - T_1)}{R T_2 T_1}$$

$$E_+ = \frac{R T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{1(T_2)}}{k_{1(T_1)}} = \left\{ \frac{8.314 \times 310 \times 300}{10} \times \ln 2 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 53.594 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\theta \approx E_a = E_+ - E_-$$

$$E_- \approx E_+ - \Delta_r H_m^\theta = (53.594 - 41.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.994 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) $c_{A,0} = c_{B,0} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, A 的转化率为 80%, 所以平衡时

$$c_C = c_D = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{cases} K_T^\theta = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.8^2}{0.2^2} = \frac{0.64}{0.04} = 16 \\ K_{300}^\theta = 2 \end{cases}$$

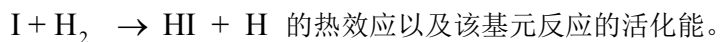
$$\text{根据等压方程 } \ln \frac{K_T^\theta}{K_{300}^\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T/\text{K}} - \frac{1}{300} \right) \quad \ln \frac{16}{2} = -\frac{41600}{8.314} \left(\frac{1}{T/\text{K}} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\text{解得温度} \quad T = 342.7 \text{ K}$$

【点评】温度对反应速率影响的阿伦尼乌斯经验公式同样可分别用于可逆反应中的正向和逆向反应中, 故对 7-16 (2) 题, 用阿伦尼乌斯经验公式可求出正向反应的活化能 E_+ 。

在一般的化学反应中, 通常以 $\Delta_r H_m^\theta \approx E_a$ 来处理, 即有了 $\Delta_r H_m^\theta$ 的数据, 就等于有了表观活化能 E_a 的数据, 再利用关系式 $E_a = E_+ - E_-$ 求出逆向反应的活化能 E_- 。7-16 (3) 题表明动力学与热力学之间有着紧密的联系, 不同温度下有着不同的反应速率、平衡转化率 (即不同的平衡常数), 利用 $K_T^\theta = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 和热力学的等压方程式, 可求得不同转化率 (即不同的平衡常数) 下的反应温度。

例 7-17 请根据有关键能数据、活化能估算规则以及微观可逆性原理, 估算基元反应



解 查阅有关数据知: $\varepsilon_{\text{H-H}} = 435.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{H-I}} = 297.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据键能与反应热关系得

$$\Delta_r H_m^\theta = \varepsilon_{\text{H-H}} - \varepsilon_{\text{H-I}} = (435.1 - 297.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 138.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该基元反应为吸热反应, 其逆反应为放热反应。当基元反应为放热反应、且反应物中有活性很大的原子或自由基时 (该逆反应的反应物中有活性很大的 H), 活化能为该需被改组化学键的 5%, 故逆反应的活化能为

$$E'_a = \varepsilon_{H-I} \times 5\% = (297.0 \times 5\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又根据微观可逆性原理

$$E_a = E'_a + \Delta_r H_m^\ominus = (14.9 + 138.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

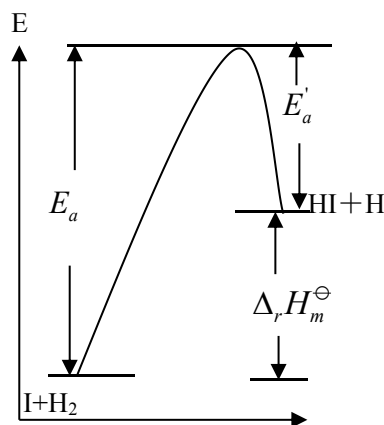
【点评】

根据微观可逆性原理，反应系统中能量的变化如右图所示，由图可知该基元反应的活化能为

$$E_a = E'_a + \Delta_r H_m^\ominus$$

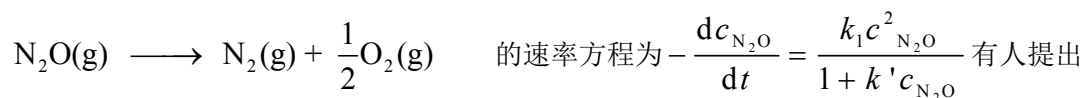
根据键能数据可求出反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，

根据活化能估算规则求出 E'_a ，则

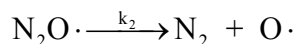
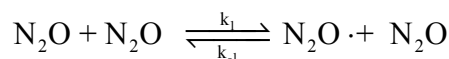


基元反应的活化能 E_a 可求得。这是根据键能数据估算反应活化能的题目类型。

例 7-18 实验证明 $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的分解反应是一个复合反应，并测得



以下机理，试分析该反应机理是否成立？



解
$$-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2 - k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}}$$

对 $\text{N}_2\text{O} \cdot$ 作稳态处理
$$-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O} \cdot}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2 - k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}} - k_2 c_{\text{N}_2\text{O} \cdot} = 0$$

$$\text{得 } c_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2}{k_2 + k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}}}$$

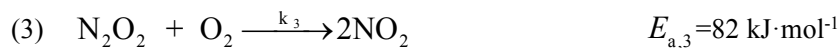
$$\begin{aligned} \text{代入 N}_2\text{O 消耗式} \quad -\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} &= k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2 - \frac{k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}} k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2}{k_2 + k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}}} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2 \left(1 - \frac{k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}}}{k_2 + k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}}} \right) \\ &= \frac{k_1 k_2 c_{\text{N}_2\text{O}}^2}{k_2 + k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}}} = \frac{k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2}{1 + k_{-1}/k_2 c_{\text{N}_2\text{O}}} = \frac{k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2}{1 + k' c_{\text{N}_2\text{O}}} \end{aligned}$$

机理推导出的速率方程与实验结果一致，该机理可能成立。

【点评】本题目要解决的主要问题是通过对反应机理来推导符合该机理的速率方程。有了反应机理的假设，即可根据不同方法推导出符合该机理的速率方程。

动力学的主要任务之一是确定反应机理，在对反应机理做出假设时，要考虑：速率、能量、结构等因素。在考虑速率因素时，必须使从假设的机理出发，观察求出的速率方程式与实验测得的速率方程式是否吻合。在这一过程中，利用质量作用定律对各基元反应的速率方程进行数学运算（如平衡假设、稳态近似处理——本题进行稳态近似处理），求得只包含有稳定物质组分的反应动力学方程，并与实验结果对照，进行比较与判断。但以上工作只是确定反应机理中的一部分，还有如设计新实验来确认机理的真实性、对中间产物进行定性或定量鉴定等其他方面因素的考虑。因此本题只完成了从机理推导出速率方程并与实验结果比较这一内容，所以，只能说“该机理可能成立”。

例 7-19 反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 的一个可能历程为



已知基元反应（2）中消耗的 N_2O_2 与基元反应（3）中消耗的 N_2O_2 相比只占极小部分。

求反应的总表观活化能，并对结果加以解释。

解 由题意，可对（1）、（2）作平衡处理，

$$k_1 c_{\text{N}_2\text{O}}^2 = k_2 c_{\text{N}_2\text{O}_2}, \quad c_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1}{k_2} c_{\text{NO}}^2$$

$$r = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_2} c_{\text{O}_2} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2} = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2} \quad \text{其中} \quad k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

$$\text{所以} \quad E_a = E_{a,1} + E_{a,3} - E_{a,2} = \{82 + 82 - 205\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -41 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

活化能出现负值，分析原因可能是：反应（1） N_2O_2 的聚合是放热反应，

$\Delta_r H_m = E_{a,1} - E_{a,2} = -123 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故（1）与（2）平衡时， N_2O_2 的浓度随温度升高而降低，从而影响了基元反应（3），使基元反应（3）的速率也随温度升高而变小，出现了反应速率负温度系数的特殊情况，使反应的 $E_a < 0$ 。

【点评】本题属于通过反应机理推导符合该机理的速率方程的例题类型。从反应速率系数的关系式中，可知各基元反应活化能与总反应表观活化能之间的关系，因此可求出总反应的表观活化能。由于具有“基元反应（2）中消耗的 N_2O_2 与基元反应（3）中消耗的 N_2O_2 相比只占极小部分”的前提，可以将基元反应（1）和（2）作平衡处理，求出了总的速率表达式后，就有了基元反应活化能与总反应的表观活化能的组合关系式。

例 7-20 乙炔热分解是二级反应，乙炔的分子直径为 $5.00 \times 10^{-10} \text{m}$ ，若反应的阈能为 $190.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据碰撞理论计算：

（1）反应在 800K 时的速率系数； （2）800K 时的指前参量 A； （3）速率系数与温度的关系。

解 （1）同种分子碰撞

$$k = 2\pi d_{AA} L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= \left\{ 2 \times 3.14 \times (5.00 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.314 \times 800}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}}} \times \exp\left(-\frac{190.4 \times 10^3}{8.314 \times 800}\right) \right\}$$

$$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 9.97 \times 10^{-5} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{(2)} \quad k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{又因为} \quad E_a = E_c + \frac{1}{2} RT, \quad \text{所以} \quad E_c = E_a - \frac{1}{2} RT$$

$$\text{所以 } k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) e^{1/2}$$

$$\text{即 } A = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}}$$

$$= \left\{ 2 \times 3.14 \times (5.00 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.314 \times 800 \times 2.718}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}}} \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 4.45 \times 10^8 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(3) \quad k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= \left\{ 2 \times 3.14 \times (5.00 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \sqrt{\frac{8.314}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}}} (T/\text{K})^{1/2} \exp\left(-\frac{190.4 \times 10^3}{8.314 T/\text{K}}\right) \right\}$$

$$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{整理得 } k = 9.45 \times 10^6 (T/\text{K})^{1/2} \exp\left(-\frac{22901}{T/\text{K}}\right) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

【点评】本题属于碰撞理论的分析与计算问题。

注意在 7-20 (2) 题中, 指前参量 A 在阿伦尼乌斯式中表示为 $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, 其中的

活化能为表观活化能 E_a , 它与碰撞理论中的阈能 E_c 的关系是 $E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$, 所以, 在

碰撞理论中, 用表观活化能 E_a 来表示速率系数公式是

$$k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) e^{1/2}, \text{ 求指前参量 } A \text{ 时, 就必须写成}$$

$$A = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}}, \text{ 才能正确求解。在 7-20 (3) 题中是用碰撞理论中阈能 } E_c \text{ 表示}$$

$$\text{的速率系数公式 } k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \text{ 来求解的。}$$

例 7-21 松节油萜的消旋作用为一级反应，在 457.6K ~ 510.1K 温度区间，实验活化能为 $183\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 457.6K 时，速率系数为 $3.67\times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ ，求反应在平均温度时的活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 及阿伦尼乌斯式中的指前参量 A 的值。

解 因为 $T_1 = 457.6\text{K}$ ， $T_2 = 483.9\text{K}$ ， $k_1 = 3.67\times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ ，

$$E_a = 183\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{代入} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \ln \frac{k_2 / \text{s}^{-1}}{3.67 \times 10^{-7}} = \frac{183 \times 10^3}{8.314} \times \frac{483.9 - 457.6}{457.6 \times 483.9}$$

$$\text{得 } k_2 = 5.01 \times 10^{-6} \text{s}^{-1} \quad (\text{平均温度为 } 483.9\text{K})$$

$$\text{又因为对凝聚相反应} \quad \Delta_r^\ddagger H_m = E_a - RT$$

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{-\Delta_r^\ddagger H_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} e \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$\frac{(1.38 \times 10^{-23} \times 483.9)}{6.63 \times 10^{-34}} \times 2.718 \times \exp\left(-\frac{183 \times 10^3}{8.314 \times 483.9}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{8.314}\right) = 5.01 \times 10^{-6}$$

$$\text{解得} \quad \Delta_r^\ddagger S_m = 1.95 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{又因为} \quad A &= \frac{k_B T}{h} e \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) = \left\{ \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 483.9}{6.63 \times 10^{-34}} \times 2.718 \times \exp\left(\frac{19.5}{8.314}\right) \right\} \text{s}^{-1} \\ &= 2.857 \times 10^{14} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

【点评】 本题属于过渡态理论的分析与计算问题。

在已知实验活化能及一个温度下的速率系数的条件下，通过阿伦尼乌斯定积分式，求得另一个温度下的速率系数，再用过渡态理论分析该速率系数，进而用过渡态理论来求解活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 及指前参量 A 的值。

例 7-26 某反应在催化剂存在时，反应的活化能降低了 $41.840 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应的温度为 625.0 K ，又测得反应速率系数增加为无催化剂时的 1000 倍，试结合计算结果，讨论该反应使用催化剂后，反应速率系数增加的倍数问题。

解 有催化剂时， $k' = A' \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)$ ，无催化剂时， $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

所以
$$\frac{k'}{k} = \frac{A'}{A} \exp\left(\frac{E_a - E'_a}{RT}\right)$$

讨论：当指前参量 A 相同时，
$$\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{41840}{8.314 \times 625}\right) = 3140$$

而实际上， $\frac{k'}{k} = 1000$ ，可见
$$\frac{A'}{A} = \frac{1000}{3140} = \frac{1}{3.14}$$

由于加入催化剂，活化能降低，有望使反应速率增加到 3140 倍，但由于指前参量 A 不同，在该反应中，有催化剂的 A' 反而比无催化剂的 A 小， $A': A = 1:3.14$ ，故速率系数增加就打了折扣，只能增加到 1000 倍，根本的原因是因为催化反应与非催化反应有着完全不同的反应机理所致。

【点评】 本题属于催化反应的动力学计算题。在催化反应中通常要考虑到反应的活化能和指前参量。活化能的降低和指前参量 A 的升高都使反应速率系数增加。活化能由于处在阿仑尼乌斯公式中的指数位置，影响更大。催化反应与非催化反应有着完全不同的反应机理，加入催化剂，使反应活化能降低，但由于反应途径的改变使指前参量 A 也发生了变化，所以，要综合考虑活化能与指前参量 A 共同作用对反应速率系数的影响。