

第 7 章 化学动力学

1. 970K下, 反应 $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ 起始时 N_2O 的压力为 $2.93 \times 10^4 \text{Pa}$, 测得反应中系统的总压变化如下所示:

t/s	300	900	2000	4000
P(总)/104Pa	3.33	3.63	3.93	4.14

求最初300s与最后2000s的时间间隔内的平均速率。

解: $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$

$$\bar{v}_1 = \frac{(3.33 - 2.93) \times 10^4}{300} = 13.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}_2 = \frac{(4.14 - 3.93) \times 10^4}{2000} = 1.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$$

2. N_2O 在金表面上分解的实验数据如下:

t/min	0	20	40	60	80	100
C(N_2O)/mol·L ⁻¹	0.10	0.08	0.06	0.04	0.02	0

①求分解反应的反应级数。

②求速率常数。

③求 N_2O 消耗一半时的反应速率。

④该反应的半衰期与初始浓度呈什么关系?

解: ①匀速反应, 速率与反应物的浓度无关, 零级反应。

$$\textcircled{2} \quad k = v = \frac{0.10 - 0.08}{20} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\textcircled{3} \quad v = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\textcircled{4} \quad -\frac{dc}{dt} = k \quad -dc = kdt \quad \text{定积分得:} \quad c_0 - c_t = kt$$

将 $C_t = \frac{1}{2} C_0$ 代入得:
$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$$

3. 碳-14半衰期为5720a, 今测得北京周口店山顶洞遗址出土的古斑鹿骨化石中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值是当今活着的生物的0.109倍, 估算该化石是距今多久? 周口店北京猿人距今约50万年, 能否用碳-14法测定它的生活年代?

解:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5720} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -kt \quad \ln 0.109 = -1.21 \times 10^{-4} t \quad t = 1.83 \times 10^4 a$$

不可行，因为 C-14 的放射性太弱，它可较准确断代的样品应距今 1000~50000 年间。

4. 某反应在 273K 和 313K 下的速率常数分别为 $1.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，求该反应在 298K 下的速率常数。

$$\text{解：} \ln \frac{2.93 \times 10^{-3}}{1.06 \times 10^{-5}} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{313 - 273}{313 \times 273} \right) \quad E_a = 9.98 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

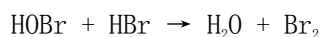
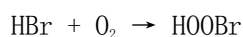
$$\ln \frac{k}{1.06 \times 10^{-5}} = \frac{9.98 \times 10^4}{8.314} \left(\frac{298 - 273}{298 \times 273} \right) \quad k = 4.24 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

5. 某一级反应，在 300K 时反应完成 50% 需时 20min，在 350K 时反应完成 50% 需时 5.0min，计算该反应的活化能。

$$\text{解：} \because \frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} \quad \therefore \ln \frac{20}{5.0} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{350 - 300}{350 \times 300} \right)$$

$$E_a = 2.42 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 有人提出氧气氧化溴化氢气体生成水蒸气和溴蒸气的反应历程如下：



① 怎样由这三个基元反应加和起来得该反应的计量方程式？

② 写出各基元反应的速率方程。

③ 指出该反应有哪些中间体？

④ 实验指出，该反应的表现速率方程对于 HBr 和 O_2 都是一级的，在上述历程中，哪一步基元反应是速控步？

解：① $\text{A} + \text{B} + 2\text{C}$ 得： $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$

$$\text{② } V_1 = k_1 C_{\text{HBr}} \cdot C_{\text{O}_2} \quad V_3 = k_3 C_{\text{HBr}} \cdot C_{\text{HOBr}} \quad V_2 = k_2 C_{\text{HBr}} \cdot C_{\text{HOOBr}}$$

③ 中间体有： HOOBr 和 HOBr

④ 第一步是速控步