

第十一章 化学动力学基础 (一)

一、选择题

- 关于反应级数, 说法正确的是: ()
(A) 只有基元反应的级数是正整数; (B) 反应级数不会小于零;
(C) 催化剂不会改变反应级数; (D) 反应级数都可以通过实验确定。
- 关于反应速率 r , 表达不正确的是 ()
(A) 与体系的大小无关而与浓度大小有关; (B) 与各物质浓度标度选择有关;
(C) 可为正值也可为负值; (D) 与反应方程式写法无关。
- 进行反应 $A + 2D \rightarrow 3G$ 在 298K 及 2dm^3 容器中进行, 若某时刻反应进度随时间变化率为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, 则此时 G 的生成速率为(单位: $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$): ()
(A) 0.15; (B) 0.9; (C) 0.45; (D) 0.2。
- 基元反应体系 $aA + dD \rightarrow gG$ 的速率表达式中, 不正确的是: ()
(A) $-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^a[D]^d$; (B) $-\frac{d[D]}{dt} = k_D[A]^a[D]^d$;
(C) $\frac{d[G]}{dt} = k_G[G]^g$; (D) $\frac{d[G]}{dt} = k_G[A]^a[D]^d$ 。
- 某一基元反应, $2A(g) + B(g) \rightarrow E(g)$, 将 2mol 的 A 与 1mol 的 B 放入 1 升容器中混合并反应, 那么反应物消耗一半时的反应速率与反应起始速率间的比值是: ()
(A) 1:2; (B) 1:4; (C) 1:6; (D) 1:8。
- 反应 $3O_2 \rightarrow 2O_3$, 其速率方程 $-\frac{d[O_2]}{dt} = k[O_3]^2[O_2]$ 或 $\frac{d[O_3]}{dt} = k'[O_3]_2[O_2]$, 那么 k 与 k' 的关系是: ()
(A) $2k = 3k'$; (B) $k = k'$; (C) $3k = 2k'$; (D) $k = 2k'$ 。
- 某反应, 其半衰期与起始浓度成反比, 则反应完成 87.5% 的时间 t_1 与反应完成 50% 的时间 t_2 之间的关系是: ()
(A) $t_1 = 2t_2$; (B) $t_1 = 4t_2$; (C) $t_1 = 7t_2$; (D) $t_1 = 5t_2$ 。
- 某反应只有一种反应物, 其转化率达到 75% 的时间是转化率达到 50% 的时间的两倍, 反应转化率达到 64% 的时间是转化率达到 $x\%$ 的时间的两倍, 则 x 为: ()
(A) 32; (B) 36; (C) 40; (D) 60。
- 有相同初始浓度的反应物在相同的温度下, 经一级反应时, 半衰期为 $t_{1/2}$; 若经二级反应, 其半衰期为 $t_{1/2}'$, 那么: ()
(A) $t_{1/2} = t_{1/2}'$; (B) $t_{1/2} > t_{1/2}'$; (C) $t_{1/2} < t_{1/2}'$; (D) 两者大小无法确定。
- 某一气相反应在 500°C 下进行, 起始压强为 p 时, 半衰期为 2 秒; 起始压强为 $0.1p$ 时半衰期为 20 秒, 其速率常数为: ()
(A) 0.5 s^{-1} ; (B) $0.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
(C) $31.69 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; (D) 31.69 s^{-1} 。

11. 某化合物与水相作用时, 其起始浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 1 小时后为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 2 小时后为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。则此反应级数为: ()
 (A) 0 ; (B) 1 ; (C) 2 ; (D) 3 。
12. 某反应速率常数 $k = 2.31 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 反应起始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则其反应半衰期为: ()
 (A) 43.29 s ; (B) 15 s ; (C) 30 s ; (D) 21.65 s 。
13. 某反应完成 50% 的时间是完成 75% 到完成 87.5% 所需时间的 1/16, 该反应是: ()
 (A) 二级反应 ; (B) 三级反应 ; (C) 0.5 级反应 ; (D) 0 级反应 。
14. 某反应速率常数 k 为 $1.74 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 反应物起始浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物起始浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的半衰期 $t_{1/2}'$ 的关系为: ()
 (A) $2t_{1/2} = t_{1/2}'$; (B) $t_{1/2} = 2t_{1/2}'$; (C) $t_{1/2} = t_{1/2}'$; (D) $t_{1/2} = 4t_{1/2}'$ 。
15. 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应之半衰期与反应物最初浓度有何关系? ()
 (A) 无关 ; (B) 成正比 ; (C) 成反比 ; (D) 平方成反比 。
16. 反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$, 则反应: ()
 (A) 是二分子反应 ; (B) 是二级反应但不一定是二分子反应 ;
 (C) 不是二分子反应 ; (D) 是对 A、B 各为一级的二分子反应 。
17. 对自由基反应 $A + B - C \rightarrow A - B + C$, 已知摩尔等压反应热为 $-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B-C 的键能是 $210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么逆向反应的活化能为: ()
 (A) $10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $100.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (C) $153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
18. 某反应的活化能是 $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $T = 300 \text{ K}$ 时, 温度增加 1 K , 反应速率常数增加的百分数约为: ()
 (A) 4.5% ; (B) 9.4% ; (C) 11% ; (D) 50% 。
19. 一个基元反应, 正反应的活化能是逆反应活化能的 2 倍, 反应时吸热 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则正反应的活化能是 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): ()
 (A) 120 ; (B) 240 ; (C) 360 ; (D) 60 。

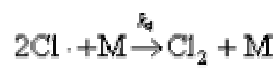
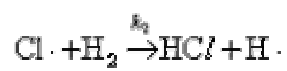
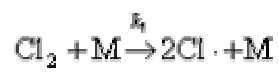
二、填空题

1. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 的反应机理拟定为:
 $2\text{NO} \xrightarrow{\quad} \text{N}_2\text{O}_2$ (达到平衡, 平衡常数为 K_1)
 $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\quad} 2\text{NO}_2$ (慢, 速率常数为 k_2)
 总包反应对 O_2 是 _____ 级; 对 NO 是 _____ 级。
2. 电子转移反应 $\text{V}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$, 实验求得反应速率方程为 $r = k[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}]$, 由此可见 Cu^{2+} 在反应中起 _____ 作用, 而反应物 Fe^{3+} 出现在反应历程的 _____ 阶段。

3. 采用 ^{32}P 标记的五氯化磷 $t_{1/2}$ 为14.3 d, 经_____d后, 放射性衰变到起始值的1/1000。
4. N_2 和 H_2 合成 NH_3 , 在400°C下, 动力学实验测定结果表明没有催化剂时, 其活化能为 $334.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用Fe催化时, 活化能降至 $167.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假定催化和非催化反应的指前因子相等, 则两种情况下, 反应速率常数之比值: $k_{\text{cat}} / k_0 =$ _____。
5. ^{60}Co 广泛用于癌症治疗, 其半衰期为5.26 a (年), 则其蜕变速率常数为: _____, 某医院购得该同位素20 mg, 10 a后剩余 _____ mg。
6. 反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 在328 K时, $\text{O}_2(\text{g})$ 的生成速率为 $0.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如其间任一中间物浓度极低, 难以测出, 则该反应的总包反应速率为 _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, N_2O_5 之消耗速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, NO_2 之生成速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
7. 某反应, 其速率常数 k (在313 K—473 K范围内)与温度T关系如下:
 $k / \text{s}^{-1} = 1.58 \times 10^{15} \exp(-128.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$,
 则该反应的级数为_____, 343 K时半衰期 $t =$ _____。
8. N_2O_5 分解反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 在T, p一定时, 测得 $d[\text{O}_2]/dt = (1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})[\text{N}_2\text{O}_5]$, 反应单向进行基本能完全, 则该反应的半衰期 $t_{1/2} =$ _____ s。
9. 某反应物的转化率分别达到 50%, 75%, 87.5% 所需时间分别为 t , $2t$, $3t$, 则反应对此物质的级数为 _____。
10. O_3 分解反应为 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, 在一定温度下, 2.0 dm^3 容器中反应。实验测出 O_3 每秒消耗 $1.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 则反应速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 氧的生成速率为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, dx/dt 为_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
11. 在300 K时, 鲜牛奶5 h后即变酸, 但在275 K的冰箱里, 可保存50 h, 牛奶变酸反应的活化能是_____。
12. 对于平行反应, 一般地说: E_a 值小的反应, k 值随T变化率_____, 升温对 E_a 值_____的反应影响更大。
13. 平行反应的总速率是所有平行发生的反应速率的_____。其决速步是平行反应中反应速率最_____(填快,慢)的一个。

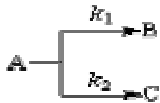
三、证明题

1. 气相反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 的机理为



试证:

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

2. 对于两平行反应： 若总反应的活化能为 E ，试证明：
$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

3. 对于 $1/2$ 级反应 $A \rightarrow \text{产物}$ ，证明

$$(1) \quad c_{A,0}^{1/2} - c_A^{1/2} = \frac{k}{2} t$$

$$(2) \quad t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) c_{A,0}^{1/2}$$

4. 稀溶液的电导比例于离子浓度，因而产生离子的反应可通过电导测定来确定反应的进程。叔戊基碘在乙醇水溶液中的水解反应



为一级反应。现此反应在电导池中进行，由于反应不断产生 H^+ 和 I^- ，因而溶液电导 G 不断随时间 t 而增大。

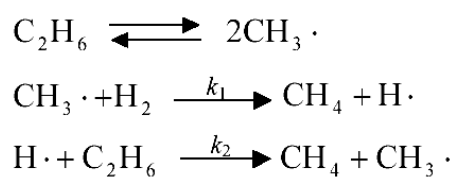
若 G_0 , G 和 G_∞ 分别为 $t=0$, t 和 ∞ 时的电导， c_0 和 c 分别为 $t=0$ 和 t 时 $t-C_5H_{11}I$ 的浓度。试证：

$$(1) \quad c_0 \propto (G_\infty - G_0), \quad c_0 - c \propto (G - G_0)$$

$$(2) \quad \ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt$$

5. $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 为一级连串反应，试证明若 $k_1 \gg k_2$ ，则 C 的生成速率决定于 k_2 ，若 $k_2 \gg k_1$ ，则 C 的生成速率决定于 k_1 ，即最慢的步骤是生成 C 的速率控制步骤。

6. 反应 $2C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2C_2H_4$ 的机理如下：



设第一个反应达到平衡，平衡常数为 K ；设 $H \cdot$ 处于恒稳态，试证明：

$$\left. \frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_1 K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} [H_2] \right|$$

四、计算题

1. 反应 $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ 为一级气相反应， $320^\circ C$ ， $k = 2.2 \times 10^{-5} s^{-1}$ 问在 $320^\circ C$ 加热 90 min SO_2Cl_2 的分解分数为若干？

2. 某一级反应，反应进行 10 min 后，反应物反应掉 30% 。问反应掉 50% 需多少时间？

3. 偶氮甲烷分解反应



为一级反应。287 °C时，一密闭容器中 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$ 初始压力为 21.332 kPa，1000 s后总压为 22.732 kPa，求 k 及 $t_{1/2}$ 。

4. 某一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{产物}$ ，初始速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，1 h后速率为 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。求 k 、 $t_{1/2}$ 和初始浓度 $c_{\text{A},0}$ 。

5. 反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$ 的速率方程为 $-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = kc_{\text{A}}c_{\text{B}}$ ，25 °C时 $k = 2 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 若初始浓度 $c_{\text{A},0} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $c_{\text{B},0} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求 $t_{1/2}$ 。

(2) 若将反应物A与B的挥发性固体装入 5 dm^3 密闭容器中，已知 25 °C时A和B的饱和蒸气压分别为 10 kPa和 2 kPa，问 25 °C时 0.5 mol A转化为产物需多长时间？

6. 65 °C时 N_2O_5 气相分解的速率常数为 0.292 min^{-1} ，活化能为 $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求 80 °C时的 k 及 $t_{1/2}$ 。

7. 反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$ 的速率方程为

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = kc_{\text{A}}^{0.5}c_{\text{B}}^{1.5}$$

(1) $c_{\text{A},0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $c_{\text{B},0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ；300 K下反应 20 s后 $c_{\text{A}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，问继续反应 20 s后 $c_{\text{A}} = ?$

(2) 初始浓度同上，恒温 400 K下反应 20 s后， $c_{\text{A}} = 0.003918 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求活化能。

8. 两种等浓度的物质 A、B 混合反应，1 h 后 A 反应掉 25%。试问 2 h 后 A 还剩多少？
若：(1) 反应对 A 为一级，对 B 为零级；(2) 对 A、B 均为一级；(3) 对 A、B 均为零级。

9. 在水溶液中，2-硝基丙烷与碱作用为二级反应，其速率系数与温度关系为

$$\lg(k / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = 11.90 - 3163 / (T / \text{K})$$

已知两个反应物初始浓度均为 $800 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求在 15 min 内使 2-硝基丙烷转化率达 70% 的反应温度。

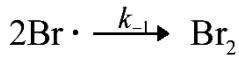
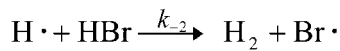
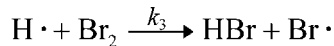
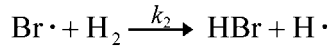
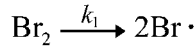
10. 某有机化合物 A 在酸的催化下发生水解反应，323 K 时，在 pH=5 的溶液中进行时，其半衰期为 69.3 min，在 pH=4 的溶液中进行时，其半衰期为 6.93 min。已知在两个 pH 值的各自条件下， $t_{1/2}$ 均与 A 的初浓度无关，设反应的速率方程为

$$-dc_A / dt = kc_A^\alpha c_{H^+}^\beta$$

试计算：(1) α ， β 的值；(2) 在323 K 时的反应速率系数 k ；(3) 323 K 时，在pH = 3 的水溶液中，A 水解 80%所需的时间是多少？

11.

已知气相反应 $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ 的机理为

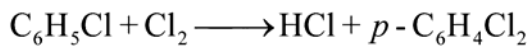
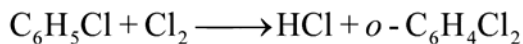


由恒稳态处理法求得反应速率方程为

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_{-1})^{1/2} c_{H_2} c_{Br_2}^{1/2}}{1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_3}\right) \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}}$$

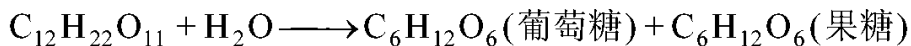
基元反应的活化能分别为： $E_1 = 189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_2 = 73.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_3 = 5.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_{-2} = 5.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_{-1} = 0$ 。试计算 (1) 反应开始时复合反应的活化能；(2) HBr 大为过量时复合反应的活化能。

12. 当有碘存在作为催化剂时，氯苯与氯在二硫化碳溶液中发生平行反应如下：



当温度和碘的浓度一定， C_6H_5Cl 和HCl在 CS_2 溶液中的初始浓度均为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，30 min 后有15%的 C_6H_5Cl 转变为邻二氯苯，25%转变为对二氯苯，试计算两反应(二级反应)的速率系数 k_1 和 k_2 。

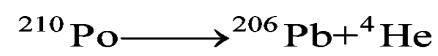
13. 蔗糖在稀溶液中，按照下式水解：



当温度与酸的浓度一定时，反应速率与蔗糖的浓度成正比。今有一溶液 1 dm^3 ，溶液中含有 $0.300 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}$ 及 0.1 mol HCl ，在 48°C 时，20min 内有32%的蔗糖水解。(1) 计算反应速率系数；(2) 计算反应开始时($t=0$)及20 min 时的反应速率；(3) 问40 min 后有多少蔗糖水解；(4) 若60%的蔗糖发生水解，需多少时间？(5) 反应40 min 要得到6 kg 葡萄糖，试求反应器的有效容积。

14. 放射性同位素的蜕变速率符合一级反应的规律(蜕变速率与放射性同位素的数量成正比)。

^{210}Po 经 α 蜕变生成稳定的 ^{206}Pb ：



实验测得14d 后放射性降低了6.85%，试求 ^{210}Po 的蜕变速率系数和半衰期，并计算它蜕变得掉90%时所需要的时间。

第十一章 化学动力学基础（一）参考答案

一、选择题

1. D; 2. C; 3. C 4. C; 5. D; 6. A; 7. C; 8. C; 9. D; 10. C; 11. B; 12. A;
13. B; 14. B; 15. B; 16. B; 17. B; 18. A; 19. B;

二、填空题

1. 总包反应对 O₂ 是一级 对 NO 是二级
2. 催化剂 在决速步后
3. 143 d
4. $k(\text{cat})/k_0 = \exp\{-E(\text{cat})-E\}/RT\}=10^{13}$
5. $k=0.1318 \text{ a}^{-1}$; 5.4 mg
6. 0.75×10^{-4} , 1.50×10^{-4} , 3.00×10^{-4}
7. 级数为1, $t = \ln 2 / k = 1.87 \times 10^4 \text{ s}$
8. $t_{1/2} = 0.693/k = 2310 \text{ s}$
9. 一级
10. 0.75×10^{-2} , 2.25×10^{-2} , 1.50×10^{-2} .
11. $63.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\ln(k_2/k_1) = \ln(50/5) = (E_a/8.314)(1/275 - 1/300)$
12. 小, 大。
13. 1
13. 加和, 快。

三 证明题

1. 证: 应用稳态近似法

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{Cl}_2} c_{\text{M}} - k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} - 2k_4 c_{\text{Cl}}^2 c_{\text{M}} = 0$$

$$\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} = 0$$

$$\text{解得: } c_{\text{Cl}} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}, \quad c_{\text{H}} = \frac{k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2}}{k_3 c_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} c_{\text{H}_2} + k_3 \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2} c_{\text{Cl}_2} \\ &= 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} \end{aligned}$$

2. 证明: 设两反应均为 n 级反应, 且指前因子相同, 则反应速率方程为

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = (k_1 + k_2) c_{\text{A}}^n = k c_{\text{A}}^n$$

$$k = (k_1 + k_2) \Rightarrow A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A \left[\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right]$$

上式对 T 求导数

$$\frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{1}{RT^2} \left[E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right]$$

$$kE = k_1 E_1 + k_2 E_2 \Rightarrow E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k}$$

3. 证: n 级反应的积分公式

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = kt, \text{ 令 } n = \frac{1}{2}, \text{ 则 } -2(c_A^{1/2} - c_{A,0}^{1/2}) = kt$$

$$\therefore c_{A,0}^{1/2} - c_A^{1/2} = kt/2$$

半衰期:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}} = \frac{2^{-1/2} - 1}{(-1/2)kc_{A,0}^{-1/2}} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) c_{A,0}^{1/2}$$

证毕。

4. 证: (1) 对于稀溶液, 离子的摩尔电导率近似等于 Λ_∞ ,

$$G \propto k = c\Lambda_\infty, \therefore G \propto c$$

t - $C_5H_{11}I$ 完全水解产生的电解质 H^+, I^- 的浓度等于 t - $C_5H_{11}I$ 的初始浓度。

$\therefore c_0 \propto (G_\infty - G_0)$, 反应进行到 t , 生成 H^+, I^- 的浓度为 $c_0 - c$, $\therefore c_0 - c \propto (G - G_0)$

(2) 由于是一级反应

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \Rightarrow \ln \frac{c_0 - (c_0 - c)}{c_0} = \ln \frac{G_\infty - G}{G_\infty - G_0} = -kt$$

$$\therefore \ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt$$

5.

$$\text{证: } v_C = k_2 c_B = k_2 \cdot \frac{c_{A0} k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

若 $k_1 \gg k_2$, 则 $e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t}$, $v_C \approx k_2 c_{A0} e^{-k_2 t}$

即 C 的生成速率决定于 k_2 。

若 $k_1 \ll k_2$, 则 $e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}$, $v_C \approx k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$

即 C 的生成速率决定于 k_1 。

$$\text{证: } \frac{[\text{CH}_3 \cdot]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6]} = K$$

$$6. \quad [\text{CH}_3 \cdot] = \{K[\text{C}_2\text{H}_6]\}^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_1[\text{CH}_3 \cdot][\text{H}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k_1[\text{CH}_3 \cdot][\text{H}_2] + k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 2k_1[\text{CH}_3 \cdot][\text{H}_2] \\ &= 2k_1K^{1/2}[\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}[\text{H}_2] \end{aligned}$$

三计算题

1. 11.2%)
2. 19.4 min。
3. $6.79 \times 10^{-5}\text{s}$; $1.02 \times 10^{-4}\text{s}$
4. 0.0433mol dm^{-3}
5. $1.54 \times 10^8\text{s}$
6. 4.99min
7. $0.00526\text{mol dm}^{-3}$; 9.999KJ mol^{-1}
8. 56 %; 60%; 50%。
9. 298.1K)
10. 1; $1000\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$; 1.61min
11. 168KJ mol^{-1} ; 168KJ mol^{-1}
12. $0.0166\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$; $0.0278 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
13. $0.0193 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$; $5.80 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$; $3.94 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$; 54%; 47min; 206dm^3
14. $t=454\text{d}$