

附录3 天津大学2012年硕士学位 研究生入学考试试题

所有答案必须写在答题纸上,并写清楚题号,写在试题上无效

一、选择、填空题(40分)

1. 对理想气体, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T =$ _____。
2. 下列反应中, 反应_____的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 定义为 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。
(A) $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(B) $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(C) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(D) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
3. 某真实气体经节流膨胀后温度下降, 则该气体的节流膨胀系数 μ_{J-T} _____。
(A) 大于零 (B) 等于零 (C) 小于零 (D) 大于零、等于零、小于零均有可能
4. 热力学第三定律规定_____。
5. 一定温度下, 由 B、C 形成一定组成的二组分液态混合物。若向该混合物中再加入少量液态纯 B 组分, 混合物中 B 组分的偏摩尔熵减小了(与原组成混合物中 B 组分的偏摩尔熵相比), 则混合物中 C 组分的偏摩尔熵会_____。
(A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 增大、减小、不变均有可能
6. 恒温条件下, 刚性容器中进行分解反应 $\text{A}(\text{g}) = \text{Y}(\text{g}) + \text{Z}(\text{g})$ 并达到平衡。若在恒温、恒容条件下加入惰性气体, 则 $\text{A}(\text{g})$ 的解离度_____。
(A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 增大、减小、不变均有可能
7. 过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入密闭真空容器中, 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$, 该平衡系统的组分数 $C =$ _____, 相数 $P =$ _____, 自由度数 $F =$ _____。
8. 理想液态混合物中组分 B 的化学势表达式为 $\mu_B =$ _____。
9. 对于稀 Na_2SO_4 水溶液, Na_2SO_4 的整体活度 a 与阳离子 (Na^+) 活度 a_+ 、阴离子 (SO_4^{2-}) 活度 a_- 、平均离子活度 a_{\pm} 的关系为 $a =$ _____。
10. 一定压力下, 测得某原电池的电动势 E 随温度 T 升高而下降, 则该原电池可逆放电时, 电池_____。
(A) 从环境吸热 (B) 向环境放热
(C) 不吸热也不放热 (D) 吸热、放热均有可能
11. 在一个电导池系数 $K_{\text{cell}} = 125.4 \text{ m}^{-1}$ 的电导池中装入浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CaCl_2 溶液, 测得其电阻为 1050Ω , 则该溶液的电导率 $\kappa =$ _____, 摩尔电导率 $\Lambda_m =$ _____。
12. 电解 NiCl_2 水溶液时, 其分解电压 $E_{\text{分解}}$ 大于相应原电池的电动势 $E_{\text{理论}}$, 其主要原因是_____。
13. 粒子的配分函数 q 与 q^0 (基态能级的能量为零时的配分函数) 之间的关系为_____。
14. 朗格缪尔 (Langmuir) 吸附等温式为_____。推导此式时进行的四点假设是:
① _____。
② _____。
③ _____。
④ _____。

15. 一级平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \\ \xrightarrow{k_3} D \end{cases}$ 中, A 的半衰期 $t_{1/2} =$ _____。

16. 依据 HI 光解反应的机理, 有 $2HI + h\nu \longrightarrow H_2 + I_2$, 则该反应的量子效率 $\varphi =$ _____。

17. 气体反应的碰撞理论中, 若硬球分子 A 与 B 的半径分别为 r_A 和 r_B , A 对 B 的相对运动速率为 u_{AB} , 则一个 A 分子运动单位时间时, 所有球心落在 _____ 体积内的 B 分子, 一定与该 A 分子发生碰撞。

18. 溶胶是热力学不稳定系统, 但往往能在一定的时间范围内稳定存在, 其三个重要原因是 _____、_____、_____。

19. 请写出压缩因子 Z 的定义式 _____; 依据对应状态原理, 可绘制出双参数压缩因子图。对应状态原理的内容是 _____。

二、(13 分)

101.325kPa 下 2mol 20℃ 的液态水被加热转化成 200℃ 的水蒸气, 试计算该过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、Q 和 W。已知 100℃、101.325kPa 下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_f^\circ H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 水、水蒸气的平均摩尔定压热容分别为 $\bar{C}_{p,m}(l) = 75.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\bar{C}_{p,m}(g) = 30.02 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

三、(4 分)

证明: $dS = \frac{n\bar{C}_{p,m}}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

四、(8 分)

在 25℃ 时, 向 1kg 溶剂 A (H_2O , $M_A = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 0.3mol 溶质 B 形成的稀溶液中又加入 0.5kg 的纯溶剂 A, 若溶液可视为理想稀溶液, 求该过程的 ΔG 。

五、(6 分)

A 和 B 两液体形成真实液态混合物。已知 30℃ 时纯 A 的饱和蒸气压 $p_A^* = 40 \text{ kPa}$, 纯 B 的饱和蒸气压 $p_B^* = 120 \text{ kPa}$ 。现有 30℃ 摩尔分数为 0.5 的真实液态混合物达到气液平衡, 其蒸气总压为 100kPa, 该液态混合物中 A 的活度因子为 1.1。试计算:

- (1) 该液态混合物中 B 的活度因子;
- (2) 平衡时气相组成。

六、(5 分)

- (1) 请在 p - T 图上示意画出水的相图, 并标出各相区的稳定相。
- (2) 利用克拉佩龙 (Clapeyron) 方程对相图中液-固平衡线的斜率予以简单讨论。

七、(12 分)

PCl_5 分解反应 $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 在 25℃ 时的 $\Delta_f H_m^\ominus = 87.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^\ominus = 37.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算:

- (1) 25℃ 时该反应的标准平衡常数 K^\ominus ;
- (2) 220℃、200kPa 下达到平衡时 PCl_5 的解离度 (假设 25℃ 至 220℃ 范围内该反应的 $\Delta_f c_{p,m} \approx 0$)。

八、(15 分)

将化学反应 $Ag(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g, p^\ominus) \longrightarrow AgCl(s)$ 设计成原电池。已知 25℃ 时, $\Delta_f H_m^\ominus (AgCl, s) = -127.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^\ominus (AgCl, s) = -109.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准电极电势 $E^\ominus (Ag^+ | Ag) = 0.7994 \text{ V}$, $E^\ominus (Cl^- | Cl_2(g) | Pt) = 1.3579 \text{ V}$ 。

- (1) 写出电极反应和电池图示;
- (2) 求 25℃、电池可逆放电 2F 电量时的热 Q_r ;
- (3) 求 25℃ 时 $AgCl$ 在水中的溶解度。

九、(6 分)

- (1) 写出二体刚性转子的能级公式, 并指出其量子数的取值。
- (2) 写出转动配分函数 q_r 计算式。
- (3) 写出转动热力学能 U_r 与 U_r^\ominus (以基态作为能量零点时的转动热力学能) 的关系。

十、(6分)

水蒸气迅速冷却至 298.15K 时可达到过饱和状态。该温度下水的表面张力为 $71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。当过饱和水蒸气压力为平液面水的饱和蒸气压的 3 倍时, 计算:

- (1) 开始形成水滴的半径;
- (2) 开始形成的水滴所受的附加压力 Δp 。

十一、(14分)

1. 一定温度下, $\text{A}_2\text{B}(\text{g})$ 的热分解反应 $2\text{A}_2\text{B}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g})$ 的半衰期与初始压力成反比。已知温度为 694°C 、初始压力 $p_0 = 3.91 \text{ kPa}$ 时, 半衰期为 1520 秒; 温度为 757°C 、初始压力 $p_0 = 4.79 \text{ kPa}$ 时, 半衰期为 212 秒。求:

- (1) 694°C 及 757°C 时上述反应的速率常数;
- (2) 该反应的活化能;
- (3) 在 757°C 下, 若初始压力 $p_0 = 5.32 \text{ kPa}$ 且保持体积不变时, 求系统压力变为 6.38 kPa 时需要多长时间? 假设最初只有 $\text{A}_2\text{B}(\text{g})$ 。

2. 由复合反应的机理推导速率方程时常用到近似处理方法。

- (1) 请举出三种近似处理方法;
- (2) 分别简述各种方法是如何进行近似处理的。

十二、(6分)

以等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 溶液制备 AgCl 溶胶。

- (1) 写出胶团结构式, 指出 ζ 电势的符号;
- (2) 分别加入电解质 MgSO_4 , AlCl_3 和 Na_3PO_4 使上述溶胶发生聚沉, 则电解质聚沉能力大小顺序是什么?

十三、(15分)

- (1) 示意画出用于测定原电池电动势的对消法示意图。
- (2) 示意画出具有一个低共熔点的二组分固态部分互溶系统液-固平衡相图; 通过实验绘制此类相图 (如 Pb-Sn 系统相图) 采用的是什麼方法? 其基本原理是什麼? 需要测定什麼量?

附录 4 天津大学 2012 年硕士学位研究生 入学考试试题参考答案

一、选择、填空题 (40 分)

1. $\frac{nR}{V}$; 2. C; 3. A; 4. 纯物质、完美晶体、0K 时的熵为零, $S^*(0K, \text{完美晶体})=0$
5. A; 6. C; 7. 1, 2, 1; 8. $\mu_{B(D)} = \mu_{B(D)}^* + RT \ln x_B$ 或 $\mu_{B(D)} = \mu_{B(D)}^\ominus + RT \ln x_B$
9. $a = a_{\pm}^3 = a_{+}^2 \cdot a_{-}$; 10. B; 11. $0.1194 S \cdot m^{-1}$, $0.02388 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$;
12. 存在极化; 13. $q^0 = e^{\epsilon_0 / K T} q$;
14. $\frac{V_a}{V_m} = \theta = \frac{bp}{1+bp}$, ①单分子层吸附, ②固体表面是均匀的
- ③ 被吸附在固体表面上的分子相互之间无作用力, ④吸附平衡是动态平衡
15. $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2 + k_3}$; 16. 2; 17. $\pi(r_A + r_B)^2 u_{AB}$;
18. 分散相粒子带电、溶剂化作用、布朗运动
19. $Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$; 不同气体有两个对比参数相等时, 第三个对比参数也相等。

二、(13 分)

过程图示如下:

$$\begin{array}{ccccccc}
 H_2O(l) & \longrightarrow & H_2O(l) & \longrightarrow & H_2O(g) & \longrightarrow & H_2O(g) \\
 20^\circ C & & 100^\circ C & & 100^\circ C & & 200^\circ C
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \sum \Delta H_i = n[\bar{C}_{p,m}(l)\Delta T_1 + \Delta_i^* H_m + \bar{C}_{p,m}(g)\Delta T_2] \\
 &= 2 \times [75.31 \times (100 - 20) + 40.67 \times 10^3 + 30.02 \times (200 - 100)] J = 99.39 kJ \\
 \Delta S &= \sum \Delta S_i = n\left[\bar{C}_{p,m}(l) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_i^* H_m}{T_2} + \bar{C}_{p,m}(g) \ln \frac{T_3}{T_2}\right] \\
 &= 2 \times \left(75.31 \times \ln \frac{373.15}{293.15} + \frac{40670}{373.15} + 30.02 \times \ln \frac{473.15}{373.15}\right) J \cdot K^{-1} = 268.58 J \cdot K^{-1} \\
 \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - pV_g = \Delta H - nRT \\
 &= (99.39 - 2 \times 8.314 \times 473.15 \times 10^{-3}) kJ = 91.52 kJ \\
 Q_p &= \Delta H = 99.39 kJ \\
 W &= \Delta U - Q = (91.52 - 99.39) kJ = -7.87 kJ
 \end{aligned}$$

三、(4 分)

证明: $dS = \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

设 S 是 T 、 p 的函数, 即 $S = S(T, p)$, 其全微分为 $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$ 。将式 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T}$ 及麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 代入上式, 即可证明。

四、(8 分)

理想稀溶液溶剂和溶质的化学势表达式分别为

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A, \quad \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$$

稀溶液 1 (1kg A + 0.3mol B) + 0.5kg 纯 A \rightarrow 稀溶液 2 (1.5kg A + 0.3mol B)

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= (n_{A,2}\mu_{A,2} + n_{B,2}\mu_{B,2}) - (n_{A,1}\mu_{A,1} + n_{B,1}\mu_{B,1} + n_A\mu_A^*) \\
 &= (n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1} + n_{B,2} \ln x_{B,2} - n_{B,1} \ln x_{B,1}) RT
 \end{aligned}$$

其中:

$$n_{A,1} = \frac{m_{A,1}}{M_A} = \frac{1000}{18} \text{ mol} = 55.56 \text{ mol}$$

$$n_{A,2} = \frac{m_{A,2}}{M_A} = \frac{1500}{18} \text{ mol} = 83.33 \text{ mol}$$

$$x_{A,1} = \frac{n_{A,1}}{n_{A,1} + n_B} = \frac{55.56}{55.56 + 0.3} = 0.9946, \quad x_{B,1} = 1 - x_{A,1} = 0.0054$$

$$x_{A,2} = \frac{n_{A,2}}{n_{A,2} + n_B} = \frac{83.36}{83.36 + 0.3} = 0.9964, \quad x_{B,2} = 1 - x_{A,2} = 0.0036$$

代入有

$$\begin{aligned} \Delta G &= (n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1} + n_{B,2} \ln x_{B,2} - n_{B,1} \ln x_{B,1}) RT \\ &= (83.33 \times \ln 0.9964 - 55.56 \times \ln 0.9946 + 0.3 \ln \frac{0.0036}{0.0054}) \times 8.314 \times 298.15 \text{ J} \\ &= -300.76 \text{ J} \end{aligned}$$

五、(6分)

(1) 液态混合物中 B 的活度因子:

对真实液态混合物有

$$\begin{cases} p_A = p_A^* a_A = p y_A \\ p_B = p_B^* a_B = p y_B \end{cases}$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* a_A + p_B^* a_B = p_A^* x_A f_A + p_B^* x_B f_B$$

$$100 = 40 \times 0.5 \times 1.1 + 120 \times 0.5 \times f_B$$

代入数值有

解得

$$f_B = 1.3$$

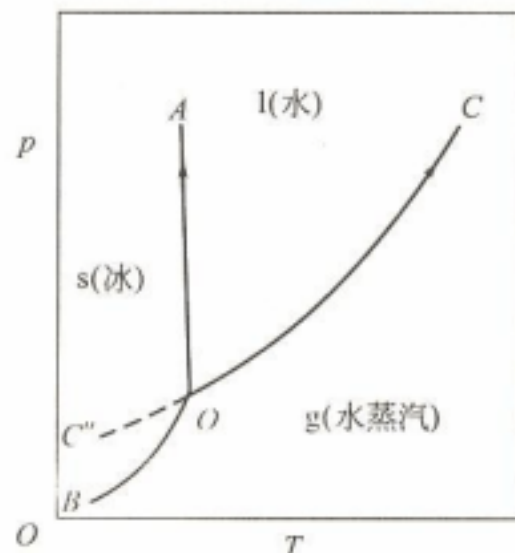
(2) 平衡时气相组成:

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* a_A}{p} = \frac{40 \times 0.5 \times 1.1}{100} = 0.22$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.78$$

六、(5分)

(1) 水的相图:



(2) Clapeyron 方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s^l H_m}{T \Delta_s^l V_m}$: 对液-固平衡线, 水的摩尔熔化焓 $\Delta_s^l H_m > 0$, 而 $\Delta_s^l V_m < 0$, 则斜率 $\frac{dp}{dT} < 0$ 。

七、(12分)

(1) 25°C 时:

由公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_1^\ominus$ 有

$$37200 = -(8.314 \times 298.15) \ln K_1^\ominus$$

$$\text{解得 } K_1^\ominus = 3.037 \times 10^{-7}$$

(2) 先计算 220°C 时反应的标准平衡常数 K_2^\ominus :

由 $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, 代入数据有

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{3.037 \times 10^{-7}} = -\frac{87900}{8.314} \times \left(\frac{1}{493.15} - \frac{1}{298.15} \right)$$

求解得 $K_2^\ominus = 0.3732$

再计算 220℃、200kPa 下 PCl_5 的解离度 α ：

设 220℃，200kPa 下 PCl_5 的初始的物质的量为 1mol，解离度为 α ，则

| | | | | |
|---------------------------------|--|----------|----------|--------------------------------|
| | $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ | | | |
| 初始时 n_{B}/mol | 1 | 0 | 0 | |
| 平衡时 n_{B}/mol | $1-\alpha$ | α | α | $\sum n_{\text{B}} = 1+\alpha$ |
| $\sum \nu_{\text{B}} = 1+1-1=1$ | | | | |
| 反应的标准平衡常数 | | | | |

$$K_2^\ominus = \prod_{\text{B}} (p_{\text{B}}^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_{\text{B}}} = K_p \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_{\text{B}}} \right)^{\sum \nu_{\text{B}}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus (1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

代入数据， $\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{200\text{kPa}}{100\text{kPa}} = \frac{2\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.3732$ 得 $\alpha = 39.66\%$

八、(15 分)

(1) 阳极 $\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^-$

阴极 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$

电池图示： $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-)\} | \text{Cl}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{Pt}$

(2) 25℃，电池可逆放电 2F 电量时

$$Q_r = \xi \cdot T \Delta_r S_m^\ominus = \xi (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) = 2 \times \{-127.07 - (-109.79)\} \text{kJ} = -34.56 \text{kJ}$$

(3) 求 AgCl 的溶解度，即求其活度积 K_{sp} ：

将反应 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ 设计成原电池：

阳极 $\text{Ag}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

阴极 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$

$E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag})$ 计算：由题给电池

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}) - E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{109.79 \times 10^3}{1 \times 96485} \text{V} = 1.1379 \text{V}$$

$$E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}) = E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}) - E^\ominus(1) = (1.3579 - 1.1379) \text{V} = 0.2200 \text{V}$$

对于设计的电池

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.2200 \text{V} - 0.7994 \text{V} = -0.5794 \text{V}$$

达到平衡时， $E^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}$ ， $K_{\text{sp}} = 1.605 \times 10^{-10}$

则 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}} \cdot c^\ominus = 1.268 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

九、(6 分)

(1) 二体刚性转子能级公式： $\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ 量子数 J 的取值：0, 1, 2, ...

(2) 转动配分函数 q_r 计算式： $q_r = \frac{T}{\Theta_r \sigma} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \sigma}$

(3) U_r 与 U_r^0 关系： $U_r = U_r^0$

十、(6 分)

(1) 由开尔文公式 $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$ 得：

$$r = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln(p_r/p)} = \frac{2 \times 71.97 \times 10^{-3} \times 0.018}{997 \times 8.314 \times 298.15 \ln 3} \text{m} = 9.54 \times 10^{-10} \text{m}$$

(2) $\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 71.97 \times 10^{-3}}{9.54 \times 10^{-10}} \text{Pa} = 1.51 \times 10^8 \text{Pa}$

十一、(14 分)

1. 半衰期 $t_{1/2} \propto \frac{1}{p_0}$ ，为二级反应， $t_{1/2} = \frac{1}{\kappa_p p_0}$

$$(1) 694^{\circ}\text{C时: } \kappa_{p,1} = \frac{1}{t_{1/2} \cdot p_0} = \frac{1}{1520\text{s} \times 3.91\text{kPa}} = 1.683 \times 10^{-4} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$757^{\circ}\text{C时: } \kappa_{p,2} = \frac{1}{t_{1/2} \cdot p_0} = \frac{1}{212\text{s} \times 4.79\text{kPa}} = 9.848 \times 10^{-4} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 由阿伦尼乌斯方程:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{k_{p,2} \cdot RT_2}{k_{p,1} \cdot RT_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{9.848 \times 10^{-4} \times 1030.15}{1.683 \times 10^{-4} \times 967.15} = -\frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{1030.15} - \frac{1}{967.15} \right)$$

$$E_a = 240.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\begin{array}{ccc} p_0 & 0 & 0 \\ p_0 - 2p_{\text{B}_2} & 2p_{\text{B}_2} & p_{\text{B}_2} \end{array}$$

$$\sum p_i = p_0 + p_{\text{B}_2} = 5.32\text{kPa} + p_{\text{B}_2} = 6.38\text{kPa}, \text{ 即 } p_{\text{B}_2} = 1.06\text{kPa}$$

$$p_{\text{A}_2\text{B}} = p_0 - 2p_{\text{B}_2} = 5.32 - 2 \times 1.06 = 3.2\text{kPa}$$

由二级反应积分式 $kt = \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}}$ 有

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}} \right) = \frac{1}{9.848 \times 10^{-4}} \left(\frac{1}{3.2} - \frac{1}{5.32} \right) = 126.4\text{s}$$

2. 近似处理方法: 选取控制步骤法、平衡态近似法、稳态近似法

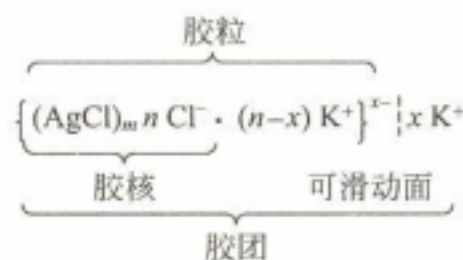
选取控制步骤法: 反应的总速率取决于最慢一步反应(控制步骤)的速率。

平衡态近似法: 反应机理中, 若存在快速平衡步骤, 可认为其平衡时刻成立, 则参与快速平衡反应的中间组分的浓度可由快速平衡反应的平衡常数表示。

稳态近似法: 反应机理中出现的活泼中间组分, 可认为其浓度不随时间变化(生成速率与消耗速率相等), 即处于定态或稳态, 有 $dc_B/dt = 0$ 。

十二、(6分)

(1) 胶团结构式:



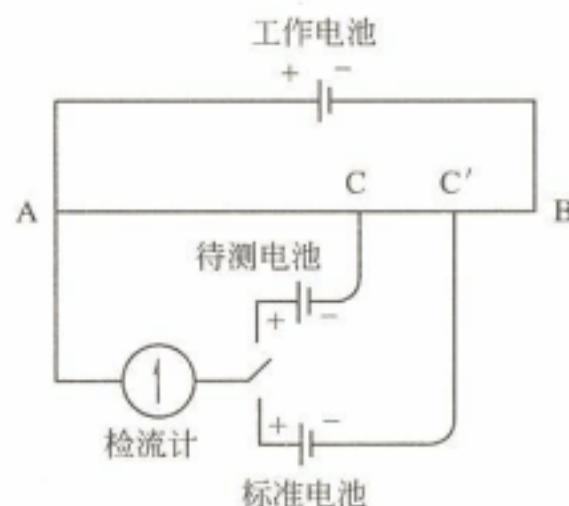
ζ 电势的符号: 带负电, $\zeta < 0$

(2) 起聚沉作用的是正离子, 根据价数规则, 聚沉能力大小顺序为:

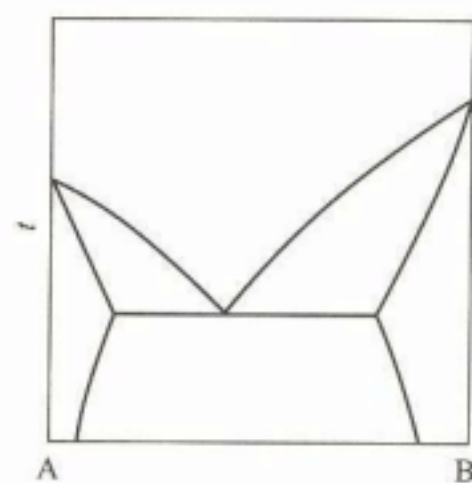


十三、(15分)

(1) 对消法示意图:



(2) 具有一个低共熔点的二组分固态部分互溶系统液-固平衡相图:



通过实验绘制该类相图的方法：热分析法

基本原理：将不同组成的样品完全熔化，根据系统在冷却过程中，温度随时间的变化情况来判断系统中是否发生了相变化。发生相变化时伴随有热交换，降温速率会发生改变。

需要测定：不同时刻的温度数据（温度随时间的变化）

