

一、填空题。在题中“____”处填上答案。

1、解: $\frac{v_B}{|v_B|}$

2、解: $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{x_A} = 0$

3、解: $\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_A c_B c_M$

$\frac{E_2 + E_1 - E_{-1}}{RT^2}$

4、解: $\frac{1}{v_B} \frac{dn_B}{V dt}$

$\frac{1}{v_B} \frac{dc_B}{dt}$

5、解: $\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)$

$171.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

二、选择题。在题后括号内，填上正确答案代号。

1、解: (1) 2、解: (3) 3、解: (3) 4、解: (3) 5、解: (3) 6、解: (3) 7、解: (3)

8、解: (1) 9、解: (2)

三、是非题。在题后括号内，正确的打“√”，错误的打“×”。

(本大题分7小题，每小题1分，共7分)

1、解: 是 2、解: 不是 3、解: 是 4、解: 是 5、解: 不是 6、解: 是 7、解: 是

四、计算题。请计算下列各题。

解: $k = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$, $\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$;

$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln\{k_1\}}{dT} + \frac{d \ln\{k_2\}}{dT} + \frac{d \ln\{k_3\}}{dT} - \frac{d \ln\{k_{-1}\}}{dT} \right)$

即 $\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_1}{RT^2} + \frac{E_2}{RT^2} + \frac{E_3}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2} \right)$

$E_a = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + E_3 - E_{-1})$

$= \frac{1}{2} (423 + 201 + 29 - 0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

五、计算题。请计算下列各题。

解: 该反应为二级反应

$v_A = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$ $2kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}}$

$$(1) 300 \text{ K 时 } v_{A,0} = kc_{A,0}^2 \quad v_A = v_{A,0}/2 = kc_A^2$$

$$\text{则 } c_A = c_{A,0}/\sqrt{2}$$

$$2kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = \frac{\sqrt{2}-1}{c_{A,0}}$$

$$2kt = \frac{1}{c_{A,0} \cdot 15 \text{ min}} t$$

$$t = 15(\sqrt{2}-1) \text{ min} = 6.21 \text{ min} ;$$

$$(2) \ln \frac{k(310 \text{ K})}{k(300 \text{ K})} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}} \right) = \ln \frac{\left(\frac{1}{10c_{A,0}} \right)}{\left(\frac{1}{30c_{A,0}} \right)}$$

$$E_a = 84.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

六、计算题。请计算下列各题。

解：(1) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$

按一级反应动力学公式计算得：

t/s	0	142	284	426
$\ln(p_{\text{N}_2\text{O}_5,0} / p_{\text{N}_2\text{O}_5})$	0	0.693	1.386	2.079
k/s^{-1}		0.00488	0.00488	0.00488

$$\text{则 } \langle k \rangle = 0.00488 \text{ s}^{-1}$$

(2) $t=100 \text{ s}$ 时

$$0.00488 \times 100 = \ln(p_{\text{N}_2\text{O}_5,0} / p_{\text{N}_2\text{O}_5})$$

$$\text{则 } p_{\text{N}_2\text{O}_5} = 49104 \text{ Pa}$$

$$\text{转化率} = \frac{79993 - 49104}{79993} = 38.61\%$$

$$v = 0.00488 \text{ s}^{-1} \times 49104 \text{ Pa} = 239.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$$

七、计算题。请计算下列各题。

解：(1) 由 $\ln \frac{1}{1-x_A} = (k_1 + k_2)t$

代入已知条件： $k_1(400 \text{ K}) = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ； $k_2(400 \text{ K}) = 0.01 \text{ s}^{-1}$

$$\text{则 } \ln \frac{1}{1-x_A} = (0.1 \text{ s}^{-1} + 0.01 \text{ s}^{-1}) \times 10 \text{ s}$$

解得: $x_A = 0.667$

因为 $c_Y / c_Z = k_1 / k_2$, $c_Y + c_Z = c_{A,0} x_A$

所以 $c_Y = 0.0606 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_Z = 0.00606 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

$$(2) 400 \text{ K 时, } c_Y / c_Z = \frac{k_1(400 \text{ K})}{k_2(400 \text{ K})} = 10 ;$$

$$500 \text{ K 时, } c_Y / c_Z = \frac{k_1(500 \text{ K})}{k_2(500 \text{ K})} = 1$$

故在 400 K 反应对产物更有利。

八、计算题。请计算下列各题。

$$\text{解: } -\text{d}c_{A_2} / \text{d}t = kc_{A_2}^\alpha c_B^\beta$$

当 $c_{A_2,0} = c_{B,0} / 2 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 即 $c_{B,0} = 2c_{A_2,0}$ 时

$$-\text{d}c_{A_2} / \text{d}t = 2^\beta kc_{A_2}^{\alpha+\beta} = k'c_{A_2}^n \quad (n = \alpha + \beta)$$

$t \sim c_{A_2}$ 数据表明 $T_{1/2}$ 不是常量, 故 $\alpha \neq 1$, $T_{1/2} = Lc_{A_2,0}^{1-\alpha}$ L 为常量

$$\frac{(T_{1/2})_2}{(T_{1/2})_1} = \left(\frac{c_{A_2,0,2}}{c_{A_2,0,1}} \right)^{1-\alpha} \ln \frac{[T_{1/2}]_2}{[T_{1/2}]_1} = (\alpha - 1) \ln \frac{c_{A_2,0,1}}{c_{A_2,0,2}}$$

$$\alpha = 1 + \frac{\ln(T_{1/2})_2 - \ln(T_{1/2})_1}{\ln c_{A_2,0,1} - \ln c_{A_2,0,2}} = 1 + \frac{\ln(217 - 90) - \ln 90}{\ln 0.01 - \ln 0.005} = 1.5$$

又知两种不同初浓度条件下反应初始速率之比为 1.414, 即

$$\frac{(v_3)_0}{(v_1)_0} = \frac{kc_{A_2,0,3}^\alpha c_{B,0}^\beta}{kc_{A_2,0,1}^\alpha c_{B,0}^\beta} = \frac{c_{A_2,0,3}^\alpha}{c_{A_2,0,1}^\alpha} = 2^\alpha = 1.414$$

(因为 $c_{B,0,1} = c_{B,0,3}$)

故得 $\alpha = 0.5$, $\beta = 1$ 。

九、计算题。请计算下列各题。

$$\text{解: } -\frac{\text{d}c_A}{\text{d}t} \approx (k_A c_{B,0}^\beta) c_A^\alpha, \text{ 当 } c_{B,0} \text{ 相同时, } T_{1/2} \propto \frac{1}{c_{A,0}^{\alpha-1}}$$

$$\text{由第 2、第 3 组数据得 } \frac{(T_{1/2})_2}{(T_{1/2})_3} = \frac{320 \text{ min}}{160 \text{ min}} = 2, \left[\frac{(c_{A,0})_3}{(c_{A,0})_2} \right]^{\alpha-1} = \left(\frac{2.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{1.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \right)^{\alpha-1} = 2^{\alpha-1}$$

故 $\alpha = 2$ 。

$$-\frac{dc_A}{dt} \approx (k_A c_{B,0}^\beta) c_A^2, \quad T_{1/2} = \frac{1}{(k c_{B,0}^\beta) c_{A,0}},$$

当 $c_{A,0}$ 相同时, $T_{1/2} \propto \frac{1}{c_{B,0}^\beta}$,

由第 1、第 2 组数据得 $\frac{(T_{1/2})_1}{(T_{1/2})_2} = \frac{160 \text{ min}}{320 \text{ min}} = \frac{1}{2}$, $\left[\frac{(c_{B,0})_2}{(c_{B,0})_1} \right]^\beta = \left(\frac{26.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{53.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \right)^\beta = \left(\frac{1}{2} \right)^\beta$

则 $\beta=1$ 。