

2010 年攻读硕士学位研究生入学考试北京市联合命题

物理化学试题

(请把答案写在答题纸上)

一、选择题 (本题共 48 分, 每题 2 分)

- 1、 某系统分别经两条不同途径 1 和 2, 从 A 状态变到 B 状态, 下列等式中正确的是

A. $S_1 = S_2$ B. $\Delta U_1 + \Delta H_2 = \Delta U_2 + \Delta H_1$

C. $Q_1 = Q_2$ D. $\Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

- 2、 某理想气体从 0°C 、 1MPa 的初态, 对抗恒定外压 0.1MPa 绝热膨胀至 16.9 L ; 若绝热可逆膨胀至 0.1MPa , 其终态体积将

A. 等于 16.9 L B. 大于 16.9 L

C. 小于 16.9 L D. 缺少条件无法确定

- 3、 液体在其沸点汽化时, 若将蒸汽视为理想气体, 由于温度恒定, 则

A. 内能不变 B. 焓不变

C. 无热效应 D. 蒸汽压不变

- 4、 下列等式中正确的是

A. $\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$

B. $\Delta_c H_m^\ominus(\text{金刚石}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$

C. $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO})$

D. $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2)$

- 5、 根据热力学第三定律, 纯物质非 0 K 温度下的熵值

A. 总大于零 B. 由过程是吸热还是放热决定

C. 总小于零 D. 由可逆过程是吸热还是放热决定

6、 当缺乏数据时，下列近似中，不合理的是

A. $\Delta H_m^\ominus(T) \approx \Delta H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

B. $\Delta S_m^\ominus(T) \approx \Delta S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

C. $\Delta G_m^\ominus(T) \approx \Delta G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

D. 凝聚态反应 $\Delta H_m^\ominus(T) \approx \Delta U_m^\ominus(T)$

7、 水在常温下自动挥发，下列说法中，不正确的是

A. 是吸热过程

B. 水蒸气未饱和

C. 是熵增过程

D. 水的饱和蒸汽压小于当时气相水分压

8、 下列说法或等式中，正确的是

A. 单质的标准摩尔生成焓均为零

B. $S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$

C. 单质的标准摩尔熵为零

D. $G_m^\ominus(\text{石墨}) = 0$

9、 下列稀溶液中，溶质一定不服从亨利定律的是

A. NH_3 水溶液

B. O_2 溶于水

C. HCl 溶于苯

D. 乙醇水溶液

10、 液态溶液中某组分 A 的饱和蒸汽压 p_A 与同温度下的纯液体 A 的饱和蒸汽压 p_A^* 相比较

A. 总有 $p_A^* = p_A$

B. 总有 $p_A^* > p_A$

C. 总有 $p_A^* < p_A$

D. 无法确定

11、 具有相同温度压力的等摩尔的液体 A、B，在该温度压力下混合成理想液态混合物，混合过程将

A. 吸热

B. $\Delta U = 0$

C. 放热

D. $\Delta G = 0$

- 12、一定温度压力下 A、B 组成的二元液体混合物，当 B 组分的 G_B 随 x_B 的增加而增加时，A 组分的 G_A 随 x_B 的增加将
- A. 增加 B. 可能增加也可能减小
C. 减小 D. 可能不变
- 13、同温同质量摩尔浓度的蔗糖水溶液 A 与食盐水溶液 B 的沸点比较
- A. $T_b(A) = T_b(B)$ B. $T_b(A) > T_b(B)$
C. $T_b(A) < T_b(B)$ D. 食盐为电解质无法比较
- 14、常压下 CHCl_3 与水部分互溶达两相平衡，该系统的
- A. $C = 2, f = 1$ B. $C = 1, f = 1$
C. $C = 2, f = 2$ D. $C = 1, f = 0$
- 15、硫有正交硫和单斜硫 2 种晶型，对于纯硫系统，下列说法不正确的是
- A. 一定条件下正交硫和单斜硫可以共存
B. 总可以找到气态硫、液态硫、正交硫和单斜硫共存的条件
C. 最多只能三相共存
D. 最小自由度为零
- 16、下列各组数据中最接近纯水三相点的是
- A. 0°C 、101 kPa B. 0°C 、0.610 kPa
C. 0.01°C 、0.610 kPa D. 0.01°C 、101 kPa
- 17、水(A)—苯酚(B)的共轭溶液中，已知某一温度下，水相酚的质量分数为 0.17，酚相酚的质量分数为 0.55。若将 90 g 水与 30 g 苯酚混合，平衡时水相的质量是
- A. 25.3 g B. 90 g
C. 0.25 g D. 94.7 g
- 18、 25°C 下，理想气体反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，其平衡常数 $K^\ominus = 0.148$ 。

当该温度下反应器内的 N_2O_4 、 NO_2 分压分别为 200 kPa 和 50 kPa 时，反应的方向为

- A. 正向
B. 逆向
C. 正向至两物质分压相等
D. 无法判断

19、对于反应： $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，在常温常压下是放热熵减的过程。为增加 CO 平衡转化率，适合的条件为

- A. 升温、加压 B. 加入局外气体及催化剂
C. 降温、加入催化剂 D. 增加水蒸气在原料中的比例

20、对于一定温度浓度不同的乙酸溶液，下列说法正确的是

- A. 浓度越大 pH 值越大 B. K^{\ominus} 相同但解离度不同
C. 浓度越大解离度越大 D. 浓度越小 pH 越大解离度越小

21、已知某反应的 $\Delta G_m^\ominus(298\text{ K}) < -40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，下列说法不正确的是

- A. 正向自发倾向很大 B. 平衡常数很大
C. 转化率不一定很高 D. 速率常数很大

22、一定温度下，基元反应 $2A \rightarrow P$ 中，使反应物 A 的半衰期减小的方法是

- A. 增大 A 的初始浓度 B. 减小 A 的初始浓度
C. 增大 P 的浓度 D. 减小 P 的浓度

23、 常温下在水中加入下列物质, 一定不能降低液体表面张力的是

- A. 食盐 B. 食醋
C. 洗衣粉 D. 卵磷脂

24、101 kPa 下加热液体，下列叙述正确的是

- A. 液体蒸汽压达到 101 kPa 时开始沸腾
- B. 表面张力小的液体不会过热
- C. 同条件下表面张力越大的液体过热温度越高
- D. 溶入任何溶质, 都使沸点升高

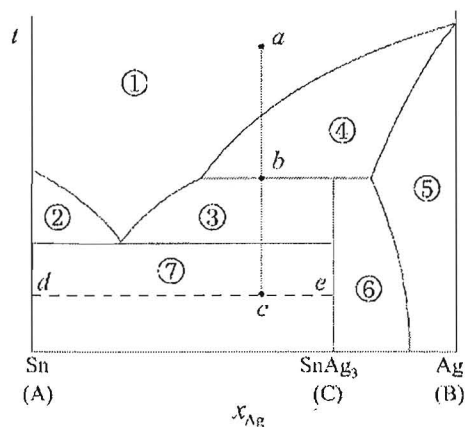
二、 回答题（本题共 30 分，每小题 6 分）

- 1、纯物质的化学势随温度及压力的变化是怎样的？
- 2、 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 溶于水发生解离 $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$,
 $\Delta H_m^\ominus(298\text{ K}) = 9.76\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 问：温度对其溶解倾向有何影响？说明理由。
- 3、101 kPa 的水在恒温 100℃下向真空蒸发成为 101 kPa 的水蒸气，试分析该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔS 、 ΔG 的正或负。
- 4、溶剂中加入溶质后，就会使溶液的蒸汽压降低，沸点升高，凝固点下降，这种说法是否正确？说明理由。
- 5、试用开尔文方程说明人工降雨的基本原理。

三、 相图分析题（本题 18 分）

Sn 和 Ag 的二元液固平衡相图示意图，如下图所示。

- (1) 指出图中各相区的相；
- (2) 熔融液从 a 点冷却到 b 点时，有什么新相析出？这时系统的自由度是多少？
- (3) 当进一步冷却到 c 点时，系统两相物质的量之比如何表示？



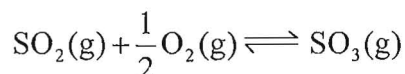
四、 计算题（本题 18 分）

已知在 298K 时，下列物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus 如下：

	SO ₃	SO ₂	O ₂
$\Delta_f H_m^\ominus(B)/(kJ \cdot mol^{-1})$	-395.76	-296.90	0
$S_m^\ominus(B)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	256.60	248.11	205.04

总压力为 p^\ominus ，反应前气体中含 SO₂（摩尔分数）0.06，O₂（摩尔分数）

0.12，其余为惰性气体。求反应：

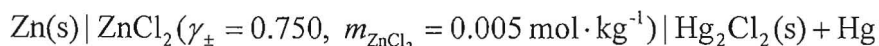


(1) 在 298K 时的平衡常数 K_p^\ominus 。

(2) 在什么温度反应达平衡时有 80% 的 SO₂ 被转化？（设反应 $\Delta C_p = 0$ ）

五、计算题（本题 18 分）

298K 时，下列电池的电动势为 1.227V：



(1) 写出该电池的电极反应和电池反应。

(2) 试求该电池的标准电动势 E^\ominus 。

六、计算题（本题 18 分）

在一恒容均相反应系统中，某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比。在不同起始压力和温度下，测得分解反应的半衰期如下：

T / K	967	1030
p_0 / kPa	39.20	48.00
$t_{1/2} / s$	1520	212

(1) 试推断其反应级数，并计算两种温度时的 k 值。

(2) 求反应的实验活化能。

(3) 求 967 K 时 Arrhenius 经验式中的指前因子。

2010 年攻读硕士学位研究生入学考试北京市联合命题

物理化学试题

(请把答案写在答题纸上)

一、选择题 (本题共 48 分, 每题 2 分)

- 1、 某系统分别经两条不同途径 1 和 2, 从 A 状态变到 B 状态, 下列等式中正确的是

A. $S_1 = S_2$

B. $\Delta U_1 + \Delta H_2 = \Delta U_2 + \Delta H_1$

C. $Q_1 = Q_2$

D. $\Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

- 2、 某理想气体从 0°C、1MPa 的初态, 对抗恒定外压 0.1MPa 绝热膨胀至 16.9 L; 若绝热可逆膨胀至 0.1MPa, 其终态体积将

A. 等于 16.9 L

B. 大于 16.9 L

C. 小于 16.9 L

D. 缺少条件无法确定

- 3、 液体在其沸点汽化时, 若将蒸汽视为理想气体, 由于温度恒定, 则

A. 内能不变

B. 焓不变

C. 无热效应

D. 蒸汽压不变

- 4、 下列等式中正确的是

A. $\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$

B. $\Delta_c H_m^\ominus(\text{金刚石}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$

C. $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO})$

D. $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2)$

- 5、 根据热力学第三定律, 纯物质非 0 K 温度下的熵值

A. 总大于零

B. 由过程是吸热还是放热决定

C. 总小于零

D. 由可逆过程是吸热还是放热决定

6、 当缺乏数据时，下列近似中，不合理的是

A. $\Delta H_m^\ominus(T) \approx \Delta H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

B. $\Delta S_m^\ominus(T) \approx \Delta S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

C. $\Delta G_m^\ominus(T) \approx \Delta G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

D. 凝聚态反应 $\Delta H_m^\ominus(T) \approx \Delta U_m^\ominus(T)$

7、 水在常温下自动挥发，下列说法中，不正确的是

A. 是吸热过程

B. 水蒸气未饱和

C. 是熵增过程

D. 水的饱和蒸汽压小于当时气相水分压

8、 下列说法或等式中，正确的是

A. 单质的标准摩尔生成焓均为零

B. $S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$

C. 单质的标准摩尔熵为零

D. $G_m^\ominus(\text{石墨}) = 0$

9、 下列稀溶液中，溶质一定不服从亨利定律的是

A. NH_3 水溶液

B. O_2 溶于水

C. HCl 溶于苯

D. 乙醇水溶液

10、 液态溶液中某组分 A 的饱和蒸汽压 p_A 与同温度下的纯液体 A 的饱和蒸汽压 p_A^* 相比较

A. 总有 $p_A^* = p_A$

B. 总有 $p_A^* > p_A$

C. 总有 $p_A^* < p_A$

D. 无法确定

11、 具有相同温度压力的等摩尔的液体 A、B，在该温度压力下混合成理想液态混合物，混合过程将

A. 吸热

B. $\Delta U = 0$

C. 放热

D. $\Delta G = 0$

- 12、一定温度压力下 A、B 组成的二元液体混合物，当 B 组分的 G_B 随 x_B 的增加而增加时，A 组分的 G_A 随 x_B 的增加将
- A. 增加 B. 可能增加也可能减小
C. 减小 D. 可能不变
- 13、同温同质量摩尔浓度的蔗糖水溶液 A 与食盐水溶液 B 的沸点比较
- A. $T_b(A) = T_b(B)$ B. $T_b(A) > T_b(B)$
C. $T_b(A) < T_b(B)$ D. 食盐为电解质无法比较
- 14、常压下 CHCl_3 与水部分互溶达两相平衡，该系统的
- A. $C = 2, f = 1$ B. $C = 1, f = 1$
C. $C = 2, f = 2$ D. $C = 1, f = 0$
- 15、硫有正交硫和单斜硫 2 种晶型，对于纯硫系统，下列说法不正确的是
- A. 一定条件下正交硫和单斜硫可以共存
B. 总可以找到气态硫、液态硫、正交硫和单斜硫共存的条件
C. 最多只能三相共存
D. 最小自由度为零
- 16、下列各组数据中最接近纯水三相点的是
- A. 0°C 、101 kPa B. 0°C 、0.610 kPa
C. 0.01°C 、0.610 kPa D. 0.01°C 、101 kPa
- 17、水(A)—苯酚(B)的共轭溶液中，已知某一温度下，水相酚的质量分数为 0.17，酚相酚的质量分数为 0.55。若将 90 g 水与 30 g 苯酚混合，平衡时水相的质量是
- A. 25.3 g B. 90 g
C. 0.25 g D. 94.7 g
- 18、 25°C 下，理想气体反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，其平衡常数 $K^\ominus = 0.148$ 。

当该温度下反应器内的 N_2O_4 、 NO_2 分压分别为 200 kPa 和 50 kPa 时，反应的方向为

- A. 正向
B. 逆向
C. 正向至两物质分压相等
D. 无法判断

19、对于反应： $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，在常温常压下是放热熵减的过程。为增加 CO 平衡转化率，适合的条件为

- A. 升温、加压
B. 加入局外气体及催化剂
C. 降温、加入催化剂
D. 增加水蒸气在原料中的比例

20、对于一定温度浓度不同的乙酸溶液，下列说法正确的是

- A. 浓度越大 pH 值越大
B. K^\ominus 相同但解离度不同
C. 浓度越大解离度越大
D. 浓度越小 pH 越大解离度越小

21、已知某反应的 $\Delta G_m^\ominus(298\text{ K}) < -40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，下列说法不正确的是

- A. 正向自发倾向很大 B. 平衡常数很大
C. 转化率不一定很高 D. 速率常数很大

22、一定温度下,基元反应 $2A \rightarrow P$ 中,使反应物 A 的半衰期减小的方法是

- A. 增大 A 的初始浓度 B. 减小 A 的初始浓度
C. 增大 P 的浓度 D. 减小 P 的浓度

23、 常温下在水中加入下列物质, 一定不能降低液体表面张力的是

- A. 食盐 B. 食醋
C. 洗衣粉 D. 卵磷脂

24、101 kPa 下加热液体，下列叙述正确的是

- A. 液体蒸汽压达到 101 kPa 时开始沸腾
- B. 表面张力小的液体不会过热
- C. 同条件下表面张力越大的液体过热温度越高
- D. 溶入任何溶质, 都使沸点升高

二、回答题（本题共 30 分，每小题 6 分）

1、纯物质的化学势随温度及压力的变化是怎样的？

答： $\mu = (\partial\mu/\partial T)_p = (\partial G_m/\partial T)_p = -S_m < 0$ ，所以温度升高化学势减小。

$\mu = (\partial\mu/\partial p)_T = (\partial G_m/\partial p)_T = V_m > 0$ ，所以压力增大化学势增大。

2、 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 溶于水发生解离 $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ，

$\Delta H_m^\ominus(298\text{ K}) = 9.76\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，问：温度对其溶解倾向有何影响？说明理由。

答：温度升高溶解倾向增大。

由 $\Delta H_m^\ominus(298\text{ K}) = 9.76\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表明过程吸热，对自发不利；但过程发生后系统无序性增加，熵增加却对自发有利。

由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知，当 $T > \Delta H/\Delta S$ 时溶解过程自发，且 T 越高 ΔG 越负，溶解倾向越大。

3、101 kPa 的水在恒温 100℃ 下向真空蒸发成为 101 kPa 的水蒸气，试分析该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔS 、 ΔG 的正或负。

答：向真空蒸发 $W=0$ ；过程吸热 $Q=\Delta U>0$ ；

凝聚态变为气态，系统无序性增加 $\Delta S>0$ ；

初末态为：101 kPa、100℃ $\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow$ 101 kPa、100℃ $\text{H}_2\text{O(g)}$ ， $\Delta G=0$ 。

4、溶剂中加入溶质后，就会使溶液的蒸汽压降低，沸点升高，凝固点下降，这种说法是否正确？说明理由。

答：不正确。只有溶质是不挥发性的，并且与溶剂不生成固溶体才能满足上述说法。若溶质是挥发性的，则溶质加入后，有时可使溶液的蒸汽压升高，其结果必使沸点降低。若溶质与溶剂形成固溶体时，溶液的凝固点有可能升高。

5、试用开尔文方程说明人工降雨的基本原理。

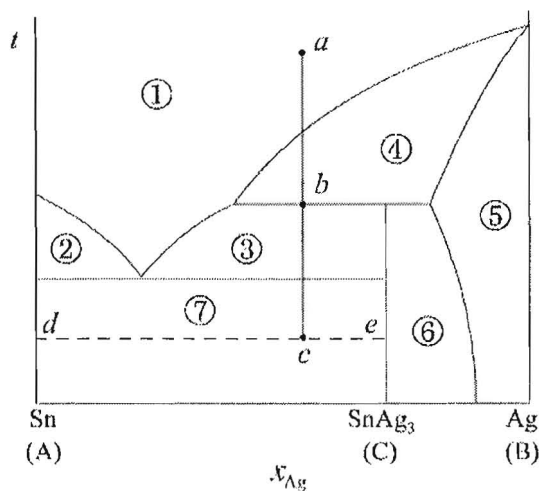
答：过饱和水蒸汽的压力虽然大于平面液体水的饱和蒸汽压力也难以凝

结为液体。开尔文方程表明, $p_{\text{平}} < p_{\text{凸}}$, 即过饱和蒸汽的压力虽然对平面液体的来说, 已经是过饱和了, 但对于将要形成的小液滴来说, 尚未饱和, 因此小水滴难以形成, 不会下雨。人工降雨的基本原理就是向云层中的过饱和水蒸汽提供凝结中心, 渡过形成小水滴的过程, 而小水滴一旦形成, 原来过饱和水蒸汽的状态就被破坏, 就可以顺利形成小水滴而下雨了。

三、相图分析题 (本题 18 分)

Sn 和 Ag 的二元液固平衡相图示意图, 如下图所示。

- (1) 指出图中各相区的相;
- (2) 熔融液从 a 点冷却到 b 点时, 有什么新相析出? 这时系统的自由度是多少?
- (3) 当进一步冷却到 c 点时, 系统两相物质的量之比如何表示?



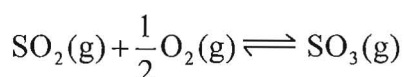
- 解: (1) ① L; ② L+S_A; ③ L+S_C; ④ L+S_B; ⑤ S_B; ⑥ S_C+S_B; ⑦ S_A+S_C。
- (2) 化合物 C 析出, $f=0$ 。
- (3) $n_A / n_C = ce / dc$ 。

四、计算题（本题 18 分）

已知在 298K 时，下列物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus 如下：

	SO ₃	SO ₂	O ₂
$\Delta_f H_m^\ominus(B)/(kJ \cdot mol^{-1})$	-395.76	-296.90	0
$S_m^\ominus(B)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	256.60	248.11	205.04

总压力为 p^\ominus ，反应前气体中含 SO₂（摩尔分数）0.06，O₂（摩尔分数）0.12，其余为惰性气体。求反应：



（1）在 298K 时的平衡常数 K_p^\ominus 。

（2）在什么温度反应达平衡时有 80% 的 SO₂ 被转化？（设反应 $\Delta C_p = 0$ ）

解：（1） $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - 298K \times \Delta_r S_m^\ominus$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(SO_3, g) - \Delta_f H_m^\ominus(SO_2, g) = -98.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(SO_3, g) - \frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2, g) - S_m^\ominus(SO_2, g) = -94.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -70839 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

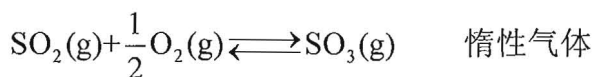
因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$

所以 $K_p^\ominus(298K) = 2.61 \times 10^{12}$

（2）设平衡温度为 T ，因为题中已假设反应的 $\Delta C_p = 0$ ，故 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 均与温度无关。则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298K) = -RT \ln K_p^\ominus$$

在转化率为 80% 时，反应的 K_p^\ominus 求算如下，设反应前总物质的量为 100mol：



开始 6 12 0 82

平衡 6(1-0.8) 12-3×0.8 6×0.8 82

平衡时总物质的量为 97.6mol。

$$K_p^\ominus = \frac{p_{\text{SO}_3}(p^\ominus)^{1/2}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{p \frac{6 \times 0.8 \text{ mol}}{97.6 \text{ mol}} (p^\ominus)^{1/2}}{\frac{6 \times 0.2 \text{ mol}}{97.6 \text{ mol}} \left(\frac{9.6 \text{ mol}}{97.6 \text{ mol}} \right)^{1/2} p^{3/2}}$$

因为 $p = p^\ominus$ ，所以 $K_p^\ominus = 12.75$

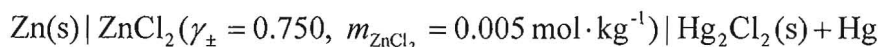
代入上式得

$$-98.86 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + (94.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) T = (-8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) T \ln 12.75$$

$$T = 858 \text{ K}$$

五、计算题（本题 18 分）

298K 时，下列电池的电动势为 1.227V：



(1) 写出该电池的电极反应和电池反应。

(2) 试求该电池的标准电动势 E^\ominus 。

解：(1) 负极 $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{e}^-$

正极 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

净反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) + \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}})$

$$(2) \quad E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln(a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E^\ominus = E + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \gamma_{\pm}^3 \cdot \left(\frac{m_-}{m^\ominus} \right)^2 \left(\frac{m_+}{m^\ominus} \right) \right\}$$

$$E^\ominus = 1.227 + \frac{RT}{2F} \ln \{ (0.750)^3 \cdot (0.01)^2 (0.005) \} = 1.030 \text{ V}$$

六、计算题（本题 18 分）

在一恒容均相反应系统中，某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比。在不同起始压力和温度下，测得分解反应的半衰期如下：

T / K	967	1030
p_0 / kPa	39.20	48.00
$t_{1/2} / \text{s}$	1520	212

(1) 试推断其反应级数，并计算两种温度时的 k 值。

(2) 求反应的实验活化能。

(3) 求 967K 时 Arrhenius 经验式中的指前因子。

解：(1) 已知半衰期与起始压力成反比，这是二级反应的特点，所以该反应为二级反应。用二级反应的半衰期公式计算速率常数：

$$t_{1/2} = \frac{1}{k p_0}, \quad k = \frac{1}{t_{1/2} p_0}$$

$$k(967\text{K}) = \frac{1}{1520\text{s} \times 39.20\text{kPa}} = 1.68 \times 10^{-5} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(1030\text{K}) = \frac{1}{212\text{s} \times 48.00\text{kPa}} = 9.83 \times 10^{-5} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 计算反应的实验活化能

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k(1030\text{K})}{k(967\text{K})} = \frac{E_a}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{967\text{K}} - \frac{1}{1030\text{K}} \right)$$

解得

$$E_a = 232.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \quad A &= k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \\
 &= 1.68 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \exp\left(\frac{232000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 967 \text{ K}}\right) \\
 &= 5.72 \times 10^7 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$