

2009 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 36 分, 每题 2 分)

- 1、处于下列哪种情况时, 实际气体的行为与理想气体相近。
A. 高温高压 B. 高温低压
C. 低温高压 D. 低温低压
- 2、下列各组量中皆为状态函数的是
A. T, C_p, S, W B. $V, C_{V,m}, S, \Delta U$
C. T, C, S, Q D. p, C_p, S, U
- 3、隔离系统发生一不可逆反应, 以下各量为零的是
A. U B. ΔS
C. ΔU D. S
- 4、25°C 下, $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 溶于水的 $\Delta H_m^\ominus = 9.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估计其 ΔS_m^\ominus
A. 大于零 B. 小于零
C. 等于零 D. 无法确定
- 5、某理想气体由 0°C、1MPa 绝热可逆膨胀至终态压力为 0.1MPa, 温度降至 141.4 K。若在恒定外压 0.1MPa 下绝热膨胀至终态, 其终态温度将
A. 等于 141.4 K B. 低于 141.4 K
C. 高于 141.4 K D. 缺少条件无法确定
- 6、下列过程中 $\Delta H = 0$ 的是
A. 只做体积功的绝热可逆过程 B. 只做体积功的定压绝热过程
C. 不做非体积功的定容绝热过程 D. 只做体积功的绝热过程
- 7、若规定标准态 T 温度下稳定单质的焓值为零, 那么稳定单质的内能将

- A. 总为正值 B. 总为负值
C. 总为零 D. 无法确定
- 8、 具有相同温度压力、等摩尔的理想气体 A、B，在该温度压力下混合至平衡态，过程的熵变为
- A. $-nR\ln 2$ B. $2nRT\ln 2$
C. $nR\ln 2$ D. $-2nR\ln 2$
- 9、 水与乙醇可形成氢键，该情形下乙醇水溶液中水的偏摩尔体积比同温度纯水的摩尔体积
- A. 一样 B. 偏摩尔体积大小与是否形成氢键无关
C. 大 D. 小
- 10、 过冷水结成同温度下的冰，环境熵变
- A. 一定为正值 B. 一定为负值
C. 一定为零 D. 无法确定
- 11、 溶液的凝固温度与熔化温度
- A. 可能重合 B. 不可能重合
C. 一定重合 D. 凝固温度总是高于熔化温度
- 12、 同温同质量摩尔浓度的蔗糖水溶液与食盐水溶液的渗透压比较
- A. $\pi(\text{蔗糖}) = \pi(\text{食盐})$ B. $\pi(\text{蔗糖}) > \pi(\text{食盐})$
C. $\pi(\text{蔗糖}) < \pi(\text{食盐})$ D. 无法比较
- 13、 由 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$ 及 CO_2 组成的平衡物系的相数为
- A. $P = 2$ B. $P = 5$
C. $P = 3$ D. $P = 4$
- 14、 上题中平衡物系的自由度为

A. $f=3$

B. $f=2$

C. $f=1$

D. $f=0$

15、将 $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s})$ 置于恒温真空容器中，测得反应

$\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡压力为 p ，平衡常数 K 为

A. $\frac{1}{9}p^3$

B. $\frac{1}{4}p^2$

C. $\frac{4}{27}p^3$

D. $\frac{4}{9}p^3$

16、水珠落在荷叶表面时，其接触角 θ 为

A. $\theta > 90^\circ$

B. $\theta < 90^\circ$

C. $\theta = 0^\circ$

D. 无法确定

17、以下关于化学吸附的描述中，不正确的是

A. 吸附层是单分子层的

B. 吸附作用力来源于范德华力

C. 吸附具有选择性

D. 低温下吸附速率较小

18、某反应的速率常数为 $k = 2.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当反应物初始浓度为

$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，反应的半衰期为

A. 15 s

B. 30 s

C. 21.65 s

D. 43.29 s

二、简答题（本题共 42 分，每小题 7 分）

1、一定温度下，纯理想气体的摩尔熵是否与压力有关？若无关请说明理由；

若有关，摩尔熵随压力的变化率为何，是正还是负？为什么？

2、对反应 $a\text{A} + d\text{D} = y\text{Y} + z\text{Z}$ 来说，只要一定温度压力下 Y 与 Z 的化学势之

和小于 A 与 D 的化学势之和，该条件下反应就能自发，对吗，为什么？

3、对于稀溶液的溶质来说，其化学势等温式可表示为：

$$\mu_B(l, T) = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln \left(\frac{b_B}{b^\ominus} \right)。$$
请描述式中 $\mu_B^\ominus(l, T)$ 所指状态，如何理

解该状态为假想态？

4、锌排在金属活动性顺序表氢之前，但电解含有 Zn^{2+} 的酸性水溶液时，仍有可能使 Zn 先于 H_2 在某金属阴极析出，为什么？

5、当毛细玻璃管插入某液体时，发现管内液面低于管外，请解释原因并指出影响液面降低程度的几个主要因素。

6、对于反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ ，测量得到不同时刻反应物 A 的浓度，如何利用微分法确定反应级数？

三、计算题（本题 18 分）

已知 25°C 下，液态及气态乙醇的标准摩尔生成焓分别为 $-277.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-235.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；摩尔定压热容分别为 $111.46 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $65.44 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； 100 kPa 下乙醇的沸点为 78.4°C 。求：

(1) 沸点下乙醇的标准摩尔汽化焓和标准摩尔汽化熵；

(2) 25.0°C 下水的标准摩尔汽化熵和标准摩尔汽化吉布斯函数变，并判断该条件下的自发性；

四、计算题（本题 18 分）

已知反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H_m^\ominus(400\text{K}) = 56.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta S_m^\ominus(400\text{K}) = 174.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

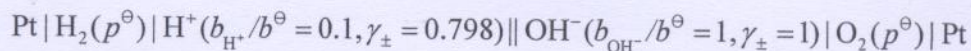
(1) 用热力学原理分析总压及局外气体对 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡转化率的影响；

(2) 求总压为 $0.8p^\ominus$ 、 400 K 和 350 K 下， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率（设反应的标准摩尔焓变不随温度而变化）；

五、计算题（本题 18 分）

已知 25°C 下 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成吉布斯函数为 $-237.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的离子积 $K_w^\ominus = 10^{-14}$ 。

(1) 写出如下电池的电极反应、电池反应, 并求 25°C 下电池反应的 ΔG_m^\ominus ;



(2) 求 25°C 下正极的 $E^\ominus[\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}]$ 和电池的电动势。

六、计算题 (本题 18 分)

利用水解速率可考查农药的杀虫效果。已知某农药在酸性溶液中, 30°C 水解半衰期为 5.68 h; 70°C 下水解速率常数为 0.173 h^{-1} ; 求:

(1) 水解反应的活化能;

(2) 70°C 下该农药水解的 7/8 衰期。

2009 年攻读硕士学位研究生入学考试北京市联合命题

物理化学试题答案

一、选择题（本题共 36 分，每题 2 分）

- 1、处于下列哪种情况时，实际气体的行为与理想气体相近。
A. 高温高压 B. 高温低压
C. 低温高压 D. 低温低压
- 2、下列各组量中皆为状态函数的是
A. T, C_p, S, W B. $V, C_{V,m}, S, \Delta U$
C. T, C, S, Q D. p, C_p, S, U
- 3、隔离系统发生一不可逆反应，以下各量为零的是
A. U B. ΔS
C. ΔU D. S
- 4、25°C 下， $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 溶于水的 $\Delta H_m^\ominus = 9.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，估计其 ΔS_m^\ominus
A. 大于零 B. 小于零
C. 等于零 D. 无法确定
- 5、某理想气体由 0°C、1MPa 绝热可逆膨胀至终态压力为 0.1MPa，温度降至 141.4 K。若在恒定外压 0.1MPa 下绝热膨胀至终态，其终态温度将
A. 等于 141.4 K B. 低于 141.4 K
C. 高于 141.4 K D. 缺少条件无法确定
- 6、下列过程中 $\Delta H = 0$ 的是
A. 只做体积功的绝热可逆过程 B. 只做体积功的定压绝热过程
C. 不做非体积功的定容绝热过程 D. 只做体积功的绝热过程
- 7、若规定标准态 T 温度下稳定单质的焓值为零，那么稳定单质的内能将

中国科学院金属研究所代用

- A. 总为正值 B. 总为负值
C. 总为零 D. 无法确定
- 8、 具有相同温度压力、等摩尔的理想气体 A、B，在该温度压力下混合至平衡态，过程的熵变为
- A. $-nR\ln 2$ B. $2nRT\ln 2$
C. $nR\ln 2$ D. $-2nR\ln 2$
- 9、 水与乙醇可形成氢键，该情形下乙醇水溶液中水的偏摩尔体积比同温度纯水的摩尔体积
- A. 一样 B. 偏摩尔体积大小与是否形成氢键无关
C. 大 D. 小
- 10、 过冷水结成同温度下的冰，环境熵变
- A. 一定为正值 B. 一定为负值
C. 一定为零 D. 无法确定
- 11、 溶液的凝固温度与熔化温度
- A. 可能重合 B. 不可能重合
C. 一定重合 D. 凝固温度总是高于熔化温度
- 12、 同温同质量摩尔浓度的蔗糖水溶液与食盐水溶液的渗透压比较
- A. $\pi(\text{蔗糖}) = \pi(\text{食盐})$ B. $\pi(\text{蔗糖}) > \pi(\text{食盐})$
C. $\pi(\text{蔗糖}) < \pi(\text{食盐})$ D. 无法比较
- 13、 由 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$ 及 CO_2 组成的平衡物系的相数为
- A. $P = 2$ B. $P = 5$
C. $P = 3$ D. $P = 4$
- 14、 上题中平衡物系的自由度为

A. $f=3$ B. $f=2$

C. $f=1$ D. $f=0$

15、将 $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s})$ 置于恒温真空中，测得反应

$\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡压力为 p ，平衡常数 K 为

A. $\frac{1}{9}p^3$ B. $\frac{1}{4}p^2$

C. $\frac{4}{27}p^3$ D. $\frac{4}{9}p^3$

16、水珠落在荷叶表面时，其接触角 θ 为

A. $\theta > 90^\circ$ B. $\theta < 90^\circ$

C. $\theta = 0^\circ$ D. 无法确定

17、以下关于化学吸附的描述中，不正确的是

A. 吸附层是单分子层的 B. 吸附作用力来源于范德华力

C. 吸附具有选择性 D. 低温下吸附速率较小

18、某反应的速率常数为 $k = 2.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当反应物初始浓度为

$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，反应的半衰期为

A. 15 s B. 30 s

C. 21.65 s D. 43.29 s

二、简答题（本题共 42 分，每小题 7 分）

1、一定温度下，纯理想气体的摩尔熵是否与压力有关？若无关请说明理由；若有关，摩尔熵随压力的变化率为何，是正还是负？为什么？

答：有关，且变化率为负值。

中国科学院金属研究所代用

由麦克斯韦关系 $\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ ，理想气体 $-\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p} < 0$

表明，一定温度下，纯理想气体的摩尔熵随压力的增加而减小。

- 2、对反应 $aA + dD = yY + zZ$ 来说，只要一定温度压力下 Y 与 Z 的化学势之和小于 A 与 D 的化学势之和，该条件下反应就能自发，对吗，为什么？

答：不对。

化学势是强度量不具加和性。一定温度压力条件下反应自发应满足 $y\mu_Y + z\mu_Z < a\mu_A + d\mu_D$ ；而不是 $\mu_Y + \mu_Z < \mu_A + \mu_D$ 。

- 3、对于稀溶液的溶质来说，其化学势等温式可表示为：

$\mu_B(l, T) = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln\left(\frac{b_B}{b^\ominus}\right)$ 。请描述式中 $\mu_B^\ominus(l, T)$ 所指状态，如何理解该状态为假想态？

答： $\mu_B^\ominus(l, T)$ 所指状态为溶质 B 的标准态，即 $T, p^\ominus, b_B = b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时仍服从亨利定律的假想态。

式中 $\mu_B^\ominus(l, T) = \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln\left(\frac{k_b}{p^\ominus}\right)$ 以亨利定律为前提，条件是

$b_B \rightarrow 0$ 。而 $b_B = b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时已不满足亨利定律，所以称为假想态。

- 4、锌排在金属活动性顺序表氢之前，但电解含有 Zn^{2+} 的酸性水溶液时，仍有可能使 Zn 先于 H_2 在某金属阴极析出，为什么？

答：这是利用了 H_2 在该金属阴极上产生较大超电势，使其电极电势降至 Zn 的电极电势以下，从而使电极电势较高的 Zn 首先析出。

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)} \right) - \eta_{\text{H}_2}$$

- 5、当毛细玻璃管插入某液体时，发现管内液面低于管外，请解释原因并指出影响液面降低程度的几个主要因素。

答：是由于该液体不能润湿玻璃，进入玻璃管后形成凸面，产生向下的附加压力 Δp ，导致液面下降。

附加压力与液体表面张力成正比，与液面的曲率半径成反比： $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ 。

液面的曲率半径又与液体与管的接触角及毛细管半径 R 有关： $r = \frac{R}{\cos \theta}$

- 6、对于反应 $A \rightarrow P$ ，测量得到不同时刻反应物 A 的浓度，如何利用微分法确定反应级数？

答：设速率方程 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$

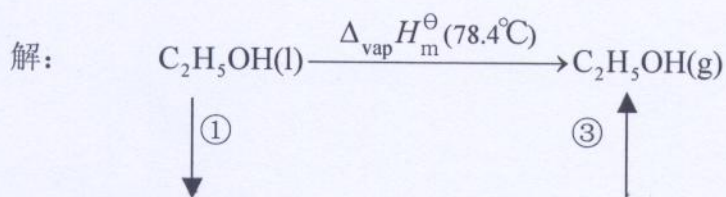
求 $c-t$ 曲线各点斜率，根据方程 $\lg\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = n \lg c_A + \lg k$ 作图，

求 $\lg\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) - \lg c_A$ 直线的斜率 n 即为级数；

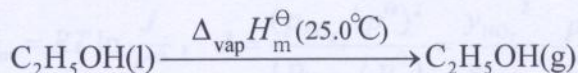
三、计算题（本题 18 分）

已知 25°C 下，液态及气态乙醇的标准摩尔生成焓分别为 $-277.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-235.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；摩尔定压热容分别为 $111.46 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $65.44 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； 100 kPa 下乙醇的沸点为 78.4°C 。求：

- (1) 沸点下乙醇的标准摩尔汽化焓和标准摩尔汽化熵；
- (2) 25°C 下乙醇的标准摩尔汽化熵和标准摩尔汽化吉布斯函数变，并判断该条件下的自发性；



中国科学院金属研究所代笔



$$\begin{aligned} (1) \quad \Delta H_{\text{m}}^{\ominus}(351.6\text{K}) &= \Delta H_{\text{m}}^{\ominus}(298.2\text{K}) + \int_{298.2\text{K}}^{351.6\text{K}} [C_{\text{p,m}}(\text{g}) - C_{\text{p,m}}(\text{l})] \text{d}T \\ &= [-235.10 - (-277.69)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \int_{298.2\text{K}}^{351.6\text{K}} [65.44 - 111.46] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{d}T \\ &= 42.59 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2.46 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 40.13 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S_{\text{m}}^{\ominus}(351.6\text{K}) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus}(351.6\text{K})}{351.6\text{K}} = 114.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta S_{\text{m}}^{\ominus}(298.2\text{K}) &= \Delta S_{\text{m}}^{\ominus}(351.6\text{K}) + \int_{351.6\text{K}}^{298.2\text{K}} \frac{C_{\text{p,m}}(\text{g}) - C_{\text{p,m}}(\text{l})}{T} \text{d}T \\ &= \left\{ 114.1 + (65.44 - 111.46) \ln \frac{298.2}{351.6} \right\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 121.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} G_{\text{m}}^{\ominus}(298.2\text{K}) &= \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus}(298.2\text{K}) - 298.2 \text{K} \Delta_{\text{vap}} S_{\text{m}}^{\ominus}(298.2\text{K}) \\ &= (40.13 - 298.2 \times 121.7 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= 3.84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0, \text{非自发 (此时乙醇的蒸汽压为 } 100 \text{ kPa, 大于}$$

该温度下的饱和蒸汽压, 所以应自发凝结而非蒸发)

四、计算题 (本题 18 分)

已知反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}(400\text{K}) = 56.91 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\Delta S_{\text{m}}^{\ominus}(400\text{K}) = 174.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(1) 用热力学原理分析总压及局外气体对 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡转化率的影响;

(2) 求总压为 $0.8p^{\ominus}$ 、400 K 和 350 K 下, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率 (设反应的标准摩尔焓变不随温度而变化);

解: (1) $\Delta G_m = RT \ln \frac{J}{K^\ominus}$, $J = \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\ominus)} = \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{p}{p^\ominus} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{p}{np^\ominus}$

$p \nearrow$ 时 $J \nearrow$, 使 $\Delta G_m = RT \ln \frac{J}{K^\ominus} > 0$, 即 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡转化率降低;

$n \nearrow$ 时 $J \searrow$, 使 $\Delta G_m = RT \ln \frac{J}{K^\ominus} < 0$, 即 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡转化率提高;

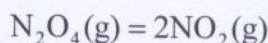
(2) $\Delta G_m^\ominus(400\text{K}) = \Delta H_m^\ominus(400\text{K}) - 400 \text{ K} \Delta S_m^\ominus(400\text{K})$

$$= (56.91 - 400 \times 174.4 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -12.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(400\text{K}) = \exp\left[-\frac{\Delta G_m^\ominus(400\text{K})}{RT}\right] = \exp\left(\frac{12.85 \times 10^3}{8.314 \times 400}\right) = 47.65$$

$$\ln \frac{K^\ominus(350\text{K})}{K^\ominus(400\text{K})} = \frac{\Delta H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{400\text{K}} - \frac{1}{350\text{K}} \right) = -2.445$$

$$K^\ominus(350\text{K}) = 4.134$$



平衡摩尔数 n/mol : $1-x$ $2x$ $n_{\text{总}}/\text{mol} = 1+x$

$$K^\ominus = \left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{eq}} \cdot \frac{p}{np^\ominus} = \frac{(2x)^2}{1-x^2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

$$400 \text{ K 下}, \frac{(2x)^2}{1-x^2} \cdot \frac{0.8p^\ominus}{p^\ominus} = 47.65, \quad x = 0.937$$

平衡转化率为 93.7%

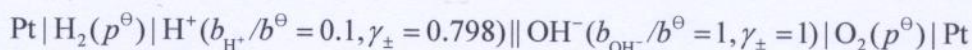
$$350 \text{ K 下}, \frac{(2x)^2}{1-x^2} \cdot \frac{0.8p^\ominus}{p^\ominus} = 4.134, \quad x = 0.564$$

平衡转化率为 56.4%

五、计算题 (本题 18 分)

已知 25℃ 下 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成吉布斯函数为 $-237.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水的离子积 $K_w^\ominus = 10^{-14}$ 。

(1) 写出如下电池的电极反应、电池反应，并求 25℃ 下电池反应的 ΔG_m^\ominus ；



(2) 求 25℃ 下正极的 $E^\ominus[\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}]$ 和电池的电动势。

解：(1) 负极反应 $2\text{H}_2 - 4e^- = 4\text{H}^+$

正极反应 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^- = 4\text{OH}^-$

电池反应 $2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^-$

反应 $2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^-$ 的 ΔG_m^\ominus

已知 ① $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\Delta G_{m,1}^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = -474.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ， $K_w^\ominus = 10^{-14}$

可得 $\Delta G_{m,2}^\ominus = -RT \ln K_w^\ominus = 79.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

所求反应 = ① + 4 × ②，

$$\therefore \Delta G_m^\ominus = \Delta G_{m,1}^\ominus + 4\Delta G_{m,2}^\ominus$$

$$= -474.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \times 79.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -154.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $E^\ominus[\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g})] = 0$ ， $\therefore E^\ominus[\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = E^\ominus$

$$\therefore E^\ominus[\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = -\frac{\Delta G_m^\ominus}{zF} = \frac{154.58 \times 10^3}{4 \times 96500} \text{ V} = 0.400 \text{ V}$$

$$E = E^\ominus[\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}] - E[\text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}]$$

$$\begin{aligned}
 &= 0.400 \text{ V} - \left(0 \text{ V} + \frac{0.0592}{4} \text{ V} \ln a_{\text{H}^+}^4 \right) \\
 &= 0.400 \text{ V} - (0 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \ln(0.1 \times 0.798)) \\
 &= 0.400 \text{ V} - (-0.150 \text{ V}) = 0.550 \text{ V}
 \end{aligned}$$

六、计算题（本题 18 分）

利用水解速率可考查农药的杀虫效果。已知某农药在酸性溶液中，30℃水解半衰期为 5.68 h；70℃下水解速率常数为 0.173 h⁻¹；求：

- (1) 水解反应的活化能；
- (2) 70℃下该农药水解的 7/8 衰期。

解：由速率常数的单位可知该农药水解反应为一级反应。

$$(1) \quad k_1(30^\circ\text{C}) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}(30^\circ\text{C})} = 0.122 \text{ h}^{-1}$$

由 Arrhenius 方程：

$$\begin{aligned}
 E_a &= \frac{RT_2T_1 \ln(k_2/k_1)}{(T_2 - T_1)} \\
 &= \left\{ \frac{8.314 \times 343.15 \times 303.15}{343.15 - 303.15} \ln \frac{0.173}{0.122} \right\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

- (2) 70℃下该农药水解的 7/8 衰期：

一级反应的半衰期与初始浓度无关，同样适用于 3/4 衰期和 7/8 衰期。

$$\text{则：} \quad t_{7/8} = 3t_{1/2} = \frac{3 \ln 2}{0.173 \text{ h}^{-1}} = 12.0 \text{ h}$$