

计算题:

1. 将装有 0.1 摩尔乙醚液体的微小玻璃泡, 放入充满氮气 (压力为 101325 Pa) 的恒容恒温 (10 dm³, 35°C) 容器中。将小玻璃泡打碎后, 乙醚完全汽化, 此时形成一混合理想气体。已知乙醚在 101325 Pa 时的沸点为 35°C, 其汽化焓为 25.104 kJ·mol⁻¹。请计算:

- (1) 混合气体中乙醚的分压;
- (2) 氮气变化过程的 ΔH , ΔS , ΔG ;
- (3) 乙醚变化过程的 ΔH , ΔS , ΔG 。 (15 分)

2. 某气体的状态方程为 $(p+a/V_m^2)V_m=RT$, 式中 a 为常数, V_m 为摩尔体积。试求 1 mol 该气体从 (2×10⁵ Pa, 10 dm³, 300K) 状态恒温可逆变至体积为 40 dm³ 状态时的 W , Q , ΔU , ΔH 。已知: $dU = C_V dT + [T(\partial p / \partial T)_V - p]dV$ (15 分)

3. 已知有关氧化物的标准生成自由能为:

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{MnO}) = (-3849 \times 10^2 + 74.48 T / \text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

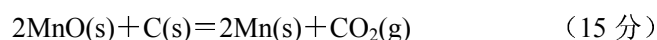
$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}) = (-1163 \times 10^2 - 83.89 T / \text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}_2) = -3954 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

试计算:

(1) 在 0.133 33 Pa 的真空条件下, 用炭粉还原固态 MnO 生成纯 Mn 及 CO 的最低还原温度是多少?

(2) 在 (1) 的条件下还原反应能否按下列方程式进行?



4. 由 A 和 B 组成的液态混合物为理想混合物, 在 85°C、101325 Pa 下, 混合物达到沸腾, 试求刚沸腾时液相组成。已知 B 的正常沸点为 80.10°C, 摩尔汽化焓为 34.27 kJ·mol⁻¹, 85°C 时, A 的饱和蒸气压为 46.00 kPa。设饱和蒸气为理想气体。

(15 分)

5. 根据下表所列数据 (表中 w_1 , w_2 分别表示溶液 1 和溶液 2 含 B 物质的质量百分数):

| $t / ^\circ\text{C}$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|----------------------|----|----|----|----|----|
| $w_1(\text{B})$ | 30 | 37 | 45 | 53 | 64 |
| $w_2(\text{B})$ | 94 | 90 | 87 | 84 | 80 |

- (1) 作出部分互溶液体 A 和 B 所形成的相图, 指出最高会溶温度大约为多少?
- (2) 在 10℃ 时, 往 100 g A 中慢慢的加入 B, 问加入多少克 B 时, 体系开始变浑浊?
- (3) 在 10℃ 时, 往 100 g A 中加入 B 的质量为 100 g 时, 两共轭溶液的组成和质量各为多少?
- (4) 在 10℃ 时, 至少应在 100 g A 中加入多少克 B, 才能使 A 层消失?
- (5) 将 100 g A 和 150 g B 的混合液加热至 30℃ 时, 计算此时两共轭溶液的组成和质量之比 [$m(\text{A 层}) : m(\text{B 层})$] 各为多少?
- (6) 若将 (5) 中的混合液在恒定压力下继续加热, 问大约加热到什么温度时体系由浑浊变清? (15 分)

6. 由固态铝、铝-锌合金及熔化物 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 为电解质组成原电池, 653 K 时, 当合金中 Al 的质量分数为 0.38 时, 测得电池电动势为 $7.43 \times 10^{-3} \text{ V}$, 电动势的温度系数 $\alpha = 2.9 \times 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

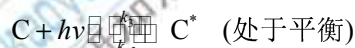
- (1) 写出电池表达式、电极反应和电池反应;
- (2) 求 653 K 时合金中 Al 的活度及活度系数;
- (3) 求 653 K 时合金中 Al 的偏摩尔自由能和纯固态 Al 的摩尔自由能之差 ΔG 、合金中 Al 的偏摩尔焓和纯固态 Al 的摩尔焓之差 ΔH 。 (15 分)

7. 1977 年, Campbell 提出了一个描述光合作用中的光合成速率方程:

$$\text{反应速率} = \frac{A \cdot I_{\text{abs}}}{B \cdot I_{\text{abs}} + 1}$$

其中 A 和 B 为常数, I_{abs} 为光吸收速率 (即单位时间单位体积中吸收光子的物质的量)。

- (1) 简要图示反应速率与 I_{abs} 之间的关系。
- (2) 从下面的反应机理推导上述反应速率方程, 并给出 A 和 B 以反应速率的表达式:



其中 E 为酶 (催化剂), C 为叶绿素, C^* 为电子激发态的叶绿素, EC^* 为酶与电子激发态叶绿素的复合物。 (15 分)

8. 异戊二烯是由生物体排放到大气中的主要有机化合物, 在大气中氧化后会造成大气污染, 如高臭氧浓度和高气溶胶颗粒浓度等。异戊二烯在大气中的消除主要为

由 $\text{OH}\cdot$ 自由基、 $\text{NO}_3\cdot$ 自由基和 O_3 引发的氧化反应。在 298K 下，异戊二烯与他们的反应速率常数分别为：

$$k_{\text{OH}\cdot} = 6.06 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{NO}_3\cdot} = 4.08 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{O}_3} = 7.71 \times 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

已知大气环境中 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{NO}_3\cdot$ 和 O_3 的平均分子数密度分别为 $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ， $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ，和 $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ， $L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。（分子数密度为单位体积中分子的个数）

- (1) 分别计算异戊二烯与 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{NO}_3\cdot$ 和 O_3 反应的速率和半衰期；
 - (2) 求异戊二烯在大气中的平均寿命；
 - (3) 异戊二烯被释放到大气中后会迁移。计算风速 $10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 时，异戊二烯在空气中的平均迁移距离。
- (15 分)

简答题：

9. 对于一定量的理想气体，分析下列过程是否可能？

- (1) 恒温下绝热膨胀。
 - (2) 恒压（压力不为 0）下绝热膨胀。
 - (3) 热完全转化为功。
- (7 分)

10. 在 25°C 时，某液体物质 A 可在水中溶解 x_A （摩尔分数），设水在此液体中不溶解，若以该物质纯液体为标准态，如何求 25°C 该液体在水的饱和溶液中的活度系数？

(7 分)

11. 写出三种利用测定电动势来计算溶液 pH 的方法，要求：

- (1) 列出电池的书面表示式（用摩尔甘汞电极为辅助电极，其电极电势为 0.2801 V ）。
 - (2) 列出计算 pH 的方法（已知醌-氢醌电极的标准电极电势为 0.6995 V ）。
- (9 分)

12. 简述毛细凝聚现象，说明其形成的原因和形成的条件。

(7 分)