# 第二章 化学热力学导习题及参考答案

**（乔正平）**

1. 为什么说绝热过程不一定是等温过程？

解：绝热过程只是系统与环境没有热量交换，不代表没有其他形式的能量交换。如果环境给系统做电功，系统的温度是有可能上升的。所以，绝热过程不一定是等温过程。

2. 可逆过程和循环过程是同一个过程吗？

解：不是。循环过程是指从始态出发，经过一系列变化再回到始态的过程。可逆过程，是指从始态到终态，若回到始态，系统和环境都不发生变化的过程。始态和终态不一定是同一个状态。

3. 在298.15K标准状态下，Na与水在烧杯中发生反应，放出2mol的氢气（理想气体）。系统对环境所做的体积功是多少？

解：理想气体: *pV* = *nRT* *V*= *nRT/p*   
在烧杯中反应，属于恒外压膨胀：体积功*W* = ·Δ*V=*·*nRT/p*

= *p* 所以*W* = - *nRT* = - 2mol × 8.314 J/ K·mol × 298.15K = - 4.958 kJ

4. 求下列两个过程系统内能变化值是多少？

（1）系统从环境吸收了140J的热，对环境做了85J的功。  
（2）系统向环境散热1150J，体积膨胀对系统做480J的体积功。

解：Δ*U* ＝ *Q* + *W*（1）Δ*U* ＝ 140J - 85J = 55J  
（2）Δ*U* ＝ -1150J - 480J = -1630J

5. 已知反应 2Mg(s) + O2(g) → 2 MgO(s) = -1204 kJ/mol，求标准状态及恒压条件下，2.40g Mg燃烧放出多少热？7.50g MgO分解需要吸收多少热？（Mg 的原子量为24.3，MgO的分子量为40.3）

解：此条件下反应热数值上等于焓变，所以  
2.4g Mg燃烧放出的热： = -59.5 kJ  
7.5g MgO分解吸收热： = 112 kJ

6. 已知下列反应的焓变

|  |  |
| --- | --- |
| N2O4 (g) → 2 NO2 (g) | = 57.20 kJ·mol-1 |
| NO ( g) + O2 (g) → NO2 (g) | =–57.07 kJ·mol-1 |

计算下列反应的焓变:

|  |  |
| --- | --- |
| 2 NO (g) + O2 (g) → N2O4 (g) | = ? |

解: 按顺序将反应方程式排序：

|  |  |
| --- | --- |
| N2O4 (g) → 2 NO2 (g) | (1) |
| NO ( g) + O2 (g) → NO2 (g) | (2) |
| 2 NO (g) + O2 (g) → N2O4 (g) | (3) |

反应 (3) = (2) × 2 – (1)

7. 已知反应 CuO (s) + H2(g) → Cu (s) + H2O (l) = -129.7 kJ·mol-1，以及[H2O (l)] = -285.830 kJ·mol-1，求CuO (s)固体的。

解: = [H2O (l)] -[CuO (s)]  
-129.7 kJ·mol-1 = -285.830 kJ·mol-1 [CuO (s)]  
[CuO (s)] = -156.1 kJ·mol-1

8. 根据下列热力学数据，求75.0 ml 0.100 mol·L-1 Na2SO4(aq) 与 25.0 ml 0.200 mol·L-1 AgNO3(aq) 反应吸收（或放出）多少热量？

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Ag+(aq) | SO42-(aq) | Ag2SO4(s) |
| / kJ·mol-1 | 105.9 | -909.3 | -715.2 |

解: 2Ag+(aq) + SO42-(aq) → Ag2SO4(s)

= [Ag2SO4(s)] – 2 × [Ag+(aq)] - [SO42-(aq)]  
= (-715.2 kJ·mol-1)- 2×105.9 kJ·mol-1 – (-909.3 kJ·mol-1)  
= - 17.7 kJ·mol-1

反应共生成25.0 ml × 0.100 mol·L-1 = 2.50 × 10-3 mol Ag2SO4(s)  
反应放热：2.50 × 10-3 mol × (- 17.7 kJ·mol-1) = -44.3 J

9. 根据下列热力学数据，求甲醚CH3OCH3(g)的

（1）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | C (石墨) | H2(g) | CH3OCH3(g) |
| / kJ·mol-1 | -393.5 | -285.8 | -1461 |

（2）C (石墨) → C (g) = 717 kJ·mol-1 以及

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化学键 | */* kJ·mol-1 | 化学键 | */* kJ·mol-1 |
| H–H | 436 | C–O | 358 |
| O=O | 495 | C–H | 415 |

解: 2 C (石墨) + 1/2 O2(g)+ 3H2(g) → CH3OCH3(g) = [CH3OCH3(g)]

（1）  
= 2 × (-393.5 kJ·mol-1) + 3 × (-285.8 kJ·mol-1) – (-1461 kJ·mol-1)  
= -183.4 kJ·mol-1

（2） 2 × 1/2   
   
 = 2 ×717 kJ·mol-1 + 1/2×495 kJ·mol-1 + 3×436 kJ·mol-1   
 - 6×415 kJ·mol-1-2×358 kJ·mol-1 = -216.5 kJ·mol-1

两种方法得到的结果略有差别，因为键焓是平均数据。

10. 预测下列反应 的正负。  
（1）HCl(g) + NH3(g) → NH4Cl(s)  
（2）2SO2(g) + O2(g) → 2SO3(g)  
（3）N2 从20°C 冷却到 -50°C

答：从系统的混乱度是降低判断得出，都是负数。

11. 以下说法是否正确，为什么？  
（1）恒温恒压下，放热反应都可以自发进行  
（2） > 0的反应不能自发进行  
（3）标准状态，都大于零的反应是在高温下可能自发进行  
（4）不管有没有发生相变，物质温度越高，熵值越大。  
（5）纯物质的、、值都等于零

答：（1）不对，恒温恒压下，反应是否自发进行取决于是否小于零，而不是焓。  
（2） > 0的反应是在标准状态下不能自发进行，非标准状态下有可能自发进行。  
（3）对。  
（4）未发生相变，物质温度越高熵值越大。如果发生相变，根据相变前后晶体结构判断。

（5）纯物质的、值不一定等于零，是指定单质的、等于零。但指定单质的不等于零，只有0K 纯物质 完美晶体的等于零。

12. 醋酸在气相时可以通过氢键结合为二聚体，反应方程式如下：

2 CH3COOH(g) [CH3COOH- HOOCCH3] = –66.5 kJ mol-1

（1） 请判断该反应的熵变是增加还是减少，并简述理由。

（2） 根据25°C的自由能变 (+16.5 kJ mol-1)计算该反应的熵变，与你的预测结果比较。

解：（1）该反应的熵变是负值，因为反应过程中物质的总计量数减少，混乱度降低，*S*减小，所以Δ*S*＜0，为负值。

（2） 根据 = – *T* 有  
 = –279 J K-1 mol-1

13. 利用下列热力学数据计算：

2RbCl(s) + 3O2(g) → 2RbClO3(s)

（1）25°C 反应的 , 和 。  
（2）60°C 反应的 。

（3）25°C O2(g) 的标准摩尔熵 。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 物质 | (kJ mol-1) | (kJ mol-1) | (J K-1 mol-1) |
| RbCl | –430.5 | –412.0 | 92 |
| RbClO3 | –392.4 | –292.0 | 152 |

解：

（1） = 2[]–{2[RbCl(s)]+3[(g)]  
=2×(–292.0 kJ mol-1)–[2×(–412.0 kJ mol-1)+ 0 kJ mol-1 ]  
=240.0 kJ mol-1

= 2[]–2[RbCl(s)]

=2×(–392.4 kJ mol-1 )–2×(–430.5 kJ mol-1 ) =76.2 kJ mol-1

= = – 550J K–1·mol–1

（2） (60 °C) ≈(25 °C) – *T*(25 °C)

=76.2 kJ mol-1 –333K ×[–550 J K-1 mol-1)]=259 kJ mol-1

（3） =2[]–2[RbCl(s)]–3[(g)]

–550 J K-1 mol-1 =2×152 J K-1 mol-1 –2×92 J K-1 mol-1 –3[(g)]

得[(g)]=223 J K-1 mol-1

14. 利用热力学数据计算标准状态下合成氨反应的转变温度。通过查找资料，了解该反应在实际工业生产中的条件。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | N2(g) | H2(g) | NH3(g) |
| / kJ·mol-1 | 0 | 0 | −16.4 |
| / kJ·mol-1 | 0 | 0 | −45.94 |
| / J·K-1·mol-1 | 191.609 | 130.68 | 192.776 |

解：

N2(g) + 3 H2(g) = 2 NH3(g)

|  |  |
| --- | --- |
|  | ＝ |
|  | ＝ -32.8 kJ·mol−1 |
|  |  |
|  | ＝ |
|  | ＝ -91.88 kJ·mol−1 |
|  |  |
|  | ＝ |
|  |  |
|  | ＝ |

该反应是一个放热熵减的反应，低温自发、高温非自发。

= 463.81 K

表明标准状态下：*T* < 463.81 K， 正反应自发进行；*T* ˃ 463.81 K，逆反应自发进行。 实际上工业上合成氨是在450 °C、10,000 kPa条件下合成的，产品为液氨，并非标准状态。

15.通过查找资料，以及热力学数据计算铝热反应、中和反应、汽油的主要成分辛烷燃烧反应、氢气燃烧反应、火箭燃料甲基肼[CH6N2 (l)]、肼[N2H4(l)] 燃烧反应的。分析火箭燃料的特点。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 物质 | C8H18(l) | CH6N2 (l) | N2H4(l) |
| (kJ mol-1) | –250.1 | 54.2 | 50.6 |

（开放式答案）

写出各物质燃烧反应的方程式，计算燃烧反应的；此外分析火箭燃料的特点还需考虑物态、单位体积和单位质量燃料可析出的热、能否瞬间燃烧、易否保存等诸多因素。