

第二章 化学热力学基础

2-1 什么叫状态函数？什么叫广度性质？什么叫强度性质？

解：体系的性质是由体系的状态确定的，这些性质是状态的函数，称为状态函数；

体系的广度性质在数值上与体系中物质的量成正比，即具有加和性。体系某一广度性质的数值等于体系中各部分该广度性质的加和。

体系的强度性质在数值上与体系中物质的量无关，即不具有加和性。平衡体系某一强度性质的数值与体系中任一部分该强度性质的数值相等。

2-2 自发过程的特点是什么？

解：（1）自发过程具有方向性；

（2）自发过程具有一定的限度；

（3）进行自发过程的体系具有做有用功（非体积功）的能力。

2-3 什么叫混乱度？什么叫熵？它们有什么关系？

解：混乱度也称为无序度，它的大小与体系中可能存在的微观状态数目有关。

熵就是用来描述体系混乱程度大小的函数。

体系的混乱度越高，熵值就越大。

2-4 什么叫自由能判据？它的应用条件是什么？

解：用自由能的改变量来判断过程的自发性就叫自由能判据。

应用条件：定温、定压不作有用功。

2-5 298K 时 6.5g 液体苯在弹式量热计中完全燃烧，放热 272.3kJ。求该反应的 $\Delta_r U_m^q$ 和

$\Delta_r H_m^q$ 。

解：因为： $C_6H_6(l) + 7.5O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(l)$

$$\Delta_r U_m^q = -272.3 \div (6.5/78) = -3267.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^q &= \Delta_r U_m^q + \sum_B \nu_B(g)RT \\ &= -3267.6 + (6-7.5) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} \\ &= -3270.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2-6 298K, 标准状态下 HgO 在开口容器中加热分解, 若吸热 22.7kJ 可生成 Hg(l) 50.10g, 求该反应的 $\Delta_r H_m^q$, 若在密封的容器中反应, 生成同样量的 Hg(l) 需吸热多少?

解： $HgO(s) = Hg(l) + 1/2O_2(g)$

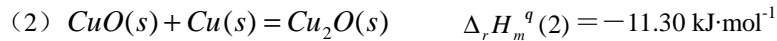
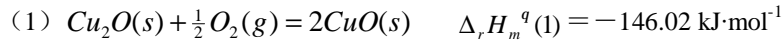
$$\Delta_r H_m^q = 22.7 \div (50.10/200.59) = 90.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^q = \Delta_r U_m^q + \sum_B \nu_B(g)RT$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta_r U_m^q &= \Delta_r H_m^q - \sum_B \nu_B(g)RT = 90.89 - 0.5 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} \\ &= 89.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$Q = 89.65 \times 50.10 \div 200.59 = 22.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

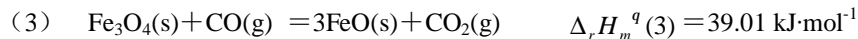
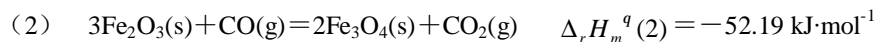
2-7 已知 298K, 标准状态下



求(3) $\text{CuO}(s) = \text{Cu}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^q$ 。

解: 因为反应 (3) = -[(1)+(2)], 所以 $\Delta H_3^\circ = -(-146.02 - 11.30) = 157.32(\text{kJ/mol})$

2-8 已知 298K, 标准状态下



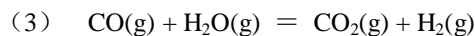
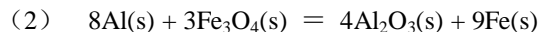
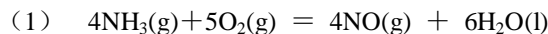
求(4) $\text{Fe}(s) + \text{CO}_2(g) = \text{FeO}(s) + \text{CO}(g)$ 的 $\Delta_r H_m^q$ 。

解: 因为反应 (4) = [(3)×2 + (2) - (1)×3]÷6

$$\Delta_r H_m^q(4) = [39.01 \times 2 + (-52.19) - (-24.77) \times 3] \div 6$$

$$= 16.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2-9 由 $\Delta_f H_m^q$ 的数据计算下列反应在 298K、标准状态下的反应热 $\Delta_r H_m^q$ 。



解: (1) $\Delta H_{298}^\circ = [4 \times 90.25 + 6 \times (-285.84)] - 4 \times (-46.11) = -1169.6(\text{kJ/mol})$

(2) $\Delta H_{298}^\circ = 4 \times (-1676) - 3 \times (-1120.9) = -3341.3(\text{kJ/mol})$

(3) $\Delta H_{298}^\circ = (-393.51) - [(-110.53) + (-241.82)] = -41.16(\text{kJ/mol})$

2-10 由 $\Delta_f H_m^q$ 的数据计算下列反应在 298K、标准状态下的反应热 $\Delta_r H_m^q$ 。

解: (1) $\Delta H_{298}^\circ = [(-3226.87) + (-285.84)] - [(-3267.54) + (-254.64)] = 9.47(\text{kJ/mol})$

(2) $\Delta H_{298}^\circ = [(-254.64) + (-1166.37)] - [(-871.54) + (-570.78)] = 21.31(\text{kJ/mol})$

2-11 由葡萄糖的燃烧热和水及二氧化碳的生成热数据, 求 298K 标准状态下葡萄糖的

$\Delta_f H_m^q$ 。

解: 由 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s) + 6\text{O}_2(g) = 6\text{CO}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$ 可知:

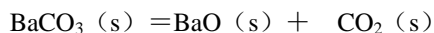
$$\Delta_r H_m^q = [\Delta_c H_m^q(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)] = [6\Delta_f H_m^q(\text{CO}_2) + 6\Delta_f H_m^q(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^q(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]$$

$$\therefore \Delta_f H_m^q(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \Delta_c H_m^q(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - [6\Delta_f H_m^q(\text{CO}_2) + 6\Delta_f H_m^q(\text{H}_2\text{O})]$$

$$= -2803.03 - [6 \times (-393.51) + 6 \times (-241.82)]$$

$$= 1008.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2-12 已知 298K 时, 下列反应



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1216.29 \quad -548.10 \quad -393.51$$

$$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 112.13 \quad 72.09 \quad 213.64$$

求 298K 时, 该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$, 以及该反应可自发进行的最低温度。

解: $\Delta H_{298}^\ominus = (-548.10) + (-393.51) - (-1216.29) = 274.68(\text{kJ/mol})$

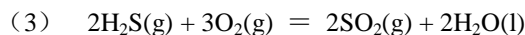
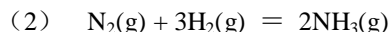
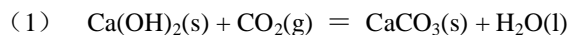
$$\Delta S_{298}^\ominus = (72.09 + 213.64) - 112.13 = 173.6(\text{J/mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta G_{298}^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T \Delta S_{298}^\ominus = 274.68 - 298 \times 173.6 \times 10^{-3} = 222.95(\text{kJ/mol})$$

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T \Delta S_{298}^\ominus < 0,$$

$$\text{自发反应温度 } T > \Delta H_{298}^\ominus / \Delta S_{298}^\ominus = 274.68 / 0.1736 = 1582(\text{K})$$

2-13 由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus 数据, 计算下列反应在 298K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



解: (1) $\Delta G_{298}^\ominus = (-1128.8 - 237.19) - (-898.56 - 394.36) = -73.07(\text{kJ/mol})$

$$\Delta S_{298}^\ominus = (92.88 + 69.94) - (83.39 + 213.64) = -134.21(\text{J/mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta H_{298}^\ominus = \Delta G_{298}^\ominus + T \Delta S_{298}^\ominus = -73.07 + 298 \times (-134.21) \times 10^{-3} = -113.06(\text{kJ/mol})$$

(2) $\Delta G_{298}^\ominus = 2 \times (-16.5) - 0 = -33.0(\text{kJ/mol})$

$$\Delta S_{298}^\ominus = 2 \times 192.3 - (191.5 + 3 \times 130.57) = -198.61(\text{J/mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta H_{298}^\ominus = \Delta G_{298}^\ominus + T \Delta S_{298}^\ominus = -33.0 + 298 \times (-198.61) \times 10^{-3} = -92.19(\text{kJ/mol})$$

(3) $\Delta G_{298}^\ominus = [2 \times (-300.19) + 2 \times (-237.19)] - 2 \times (-33.6) = -1007.56(\text{kJ/mol})$

$$\Delta S_{298}^\ominus = 2 \times 248.1 + 2 \times 69.94 - (2 \times 205.7 + 3 \times 205.03) = -390.41(\text{J/mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta H_{298}^\ominus = \Delta G_{298}^\ominus + T \Delta S_{298}^\ominus = -1007.56 + 298 \times (-390.41) \times 10^{-3} = -1123.9(\text{kJ/mol})$$