

# 第1章 化学基本概念和热力学知识初步



## 学习要求

1. 掌握物质的量的概念及有关计算；
2. 理想气体状态方程式及混合气体的分压定律；
3. 掌握热化学方程式的书写和从物质的标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓变。

本章首先简述化学基本量并巩固中学化学中有关概念,在此基础上引入化学计量系数、反应进度等表述化学反应中的质量关系的概念,在中学化学和大学化学之间起到承上启下的作用。叙述理想气体状态方程和分压定律,并从化学反应热量变化引入标准摩尔生成焓及计算。

## 1.1 化学基本量和化学计算

### 1.1.1 物质的量

物质的量是七个国际基本物理量之一。这七个基本物理量包括长度、时间、质量、电流、温度、发光强度和物质的量。

表 1-1 SI 基本单位

物理量名称	符号	单位名称	单位符号
长度	$L$	米	m
质量	$m$	千克	kg
时间	$t$	秒	s
电流	$I$	安【培】	A
热力学温度	$T$	开【尔文】	K
发光强度	$I_v$	坎【德拉】	cd
物质的量	$n$	摩【尔】	mol

物质的多少可用物质的量表示,物质的量与组成物质的基本单元数成正比,即:任何物质都可以认为是由某种基本单元组成的;组成物质的基本单元数的大小可表示物质的多少。物质的量就是用组成物质的基本单元数的大小来表示物质多少的物理量;也可以说,物质的量就是物质的基本单元数。在一般情况下,由于组成物质的基本单元数目巨大,读写、表示都不方便,故规定以

摩尔为物质的量的单位。每摩尔物质的基本单元数为  $N_A$ ,  $N_A$  为阿佛加德罗常数, 约为  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。每摩尔物质的基本单元数与  $0.012 \text{ kg}^{12}\text{C}$  物质中的 C 原子个数相同。因此, 如果某物质系统中所含的基本单元数目为  $N_A$  时, 即为  $1 \text{ mol}$  某物质。又根据相对原子或相对分子质量的概念, 可以引申出摩尔质量  $M$  的概念。

$1 \text{ mol}^{12}\text{C}$  表示有  $N_A$  个  $^{12}\text{C}$  原子, 其质量为  $12 \text{ g}$ , 则摩尔质量  $M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$1 \text{ mol H}_2$  表示有  $N_A$  个  $\text{H}_2$  分子,  $\text{H}_2$  的相对分子质量为  $2.016$ , 其质量为  $2.016 \text{ g}$ , 则摩尔质量  $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由此可见, 某些物质的摩尔质量在数值上等于其基本单元的相对分子质量。

某物质 B 的物质的量  $n_B$  可定义为 B 的质量除以摩尔质量  $M_B$ , 即

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1-1)$$

**【例 1-1】**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的摩尔质量为  $98.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  $100.0 \text{ g}$  硫酸, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  表示时的物质的量为:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{100.0 \text{ g}}{98.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.02 \text{ mol}$$

若特定基本单元为  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ , 则物质的量为:

$$n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{100.0 \text{ g}}{49.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.04 \text{ mol}$$

由此可知, 同样质量的一种物质, 以不同的基本单元表示物质的量时其数值不同, 所以物质的量必须注明其基本单元, 才有真实意义。

### 1.1.2 物质的量浓度

物质的量浓度是指单位体积溶液中所含溶质的物质的量。物质 B 的物质的量浓度, 用符号  $c_B$  表示, 化学上也可简称为物质 B 的浓度, 即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-2)$$

其单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  或  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**【例 1-2】**  $98.0 \text{ g H}_2\text{SO}_4$  溶解在水中形成  $1 \text{ L}$  溶液时, 其浓度为多少?

解: 
$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98.0 \text{ g}}{98.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}$$

则

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{1.00 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 1.1.3 物质的质量分数

物质 B 的质量分数是指物质 B 的质量与混合物质量之比, 一般用符号  $\omega_B$  表示, 即

$$\omega_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-3)$$

式中,  $m$  为混合物有质量。物质的质量分数无量纲, 一般用百分数表示其结果。

### 1.1.4 物质的质量浓度

物质 B 的质量浓度是指单位体积溶液中所含溶质 B 的质量, 一般用符号  $\rho_B$  表示, 即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-4)$$

式中,  $V$  为溶液的体积。物质的质量浓度的单位为  $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 也可以用  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 1.1.5 物质的质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度  $b_B$ , 被定义为溶液中溶质 B 的物质的量  $n_B$  除以溶剂的质量  $m$ 。即

$$b_B = \frac{n_B}{m} \quad (1-5)$$

其单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

**【例 1-3】** 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解在 0.5 kg 水中, 则  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量摩尔浓度为:

$$b(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{水}}} = \frac{1.00 \text{ mol}}{0.5 \text{ kg}} = 2.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

## 1.2 化学反应中的计量关系与化学计算

### 1.2.1 化学反应中的计量关系

对于确定的化学反应  $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$

当  $a \text{ mol} A$  恰好与  $b \text{ mol} B$  反应完全时, 有

$$n_A : n_B = a : b$$

则

$$n_A = \frac{a}{b} n_B \text{ 或 } n_B = \frac{b}{a} n_A$$

### 1.2.2 化学计算

化学反应中的物质的量关系, 可根据已配平的化学方程式进行计算。例如, 硫酸和氢氧化钠中和生成硫酸钠和水的反应, 可用下列化学方程式表示:



由此可知, 1 分子  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与 2 分子  $\text{NaOH}$  反应生成 1 分子  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 2 分子  $\text{H}_2\text{O}$ 。亦即物质的量关系为: 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与 2 mol  $\text{NaOH}$  反应生成 1 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ 。

**【例 1-4】** 现欲制备 100 kg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 问理论上需要多少  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{NaOH}$  ?

解: 已知各物质的摩尔质量:  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$M(\text{NaOH})=40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;依题意把质量  $100 \text{ kg Na}_2\text{SO}_4$  转算成物质的量为:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{100 \times 10^3 \text{ g}}{142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 704 \text{ mol}$$

根据反应方程式,可知理论上需要  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ ,  $n(\text{NaOH}) = 2n(\text{Na}_2\text{SO}_4)$

即需要:  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{H}_2\text{SO}_4)$

$$= 704 \text{ mol} \times 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 69 \text{ kg}$$

$$m(\text{NaOH}) = 2n(\text{Na}_2\text{SO}_4)M(\text{NaOH}) = 2 \times 704 \text{ mol} \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 56.32 \text{ kg}。$$

如果从原料出发,经过多步反应才能得到产品时,也可以从产品的化学式推算出所需的原料量。

**【例 1-5】** 某硫酸厂以含 S 40% 的黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 为原料生产硫酸,现需生产 1 万吨 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,问理论上需此种黄铁矿多少吨?

解:从理论上  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{S}) = 1 : 1$ ,要生产 1 万吨 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,即含有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为 0.98 万吨。

$$\text{则} \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.98 \times 10^4 \times 10^6 \text{ g}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 \times 10^8 \text{ mol}$$

因为  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{S}) = 1 \times 10^8 \text{ mol}$

$$\text{则} \quad m(\text{S}) = n(\text{S})M(\text{S}) = 1 \times 10^8 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.2 \times 10^9 \text{ g} = 3.2 \times 10^3 \text{ 吨}$$

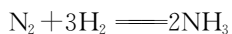
所以需含 S 40% 的黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 的为:

$$m(\text{FeS}_2) = \frac{3.2 \times 10^3 \text{ t}}{0.4} = 8.0 \times 10^3 \text{ 吨}$$

由上计算可知,应用化学反应中物质的量关系,可简化化学反应中的有关计算。

### 1.2.3 化学计量系数

在研究化学反应的过程,常常需要了解物质的量的变化情况。例如在合成氨反应中:

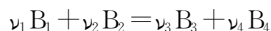


若  $\text{N}_2$  消耗了 1 mol,  $\text{H}_2$  消耗 3 mol,而  $\text{NH}_3$  则增加了 2 mol。反应式中,分子式前面的系数称为化学计量系数(以下简称为计量系数)。对反应物来讲是量的减少,取负值;对生成物来讲是量的增加,取正值。因而在表示化学反应过程中量的变化时,用不同的物质来表示时将有不同的值。

### 1.2.4 反应进度

#### 1. 反应进度的概念

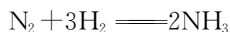
众所周知,任何化学变化都是在原子这一物质层次上进行的,因此在化学反应中,反应前后原子数或质量是守恒的,故反应物及产物的物质的量之比可由此确定,这就是化学反应的计量系数原理:由此,我们对任何化学反应可写出其计量方程式,例如



写成通式

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1-6)$$

式中, B 表示反应中任一产物或反应物的分子式;  $\nu_B$  表示相应物质 B 的计量系数, 对产物取正值, 对反应物取负值。例如以下计量方程式:



或写成

$$0 = 2\text{NH}_3 + (-1\text{N}_2) + (-3\text{H}_2)$$

根据(1-6)式, 在化学反应进行的过程中, 很容易得出: 若反应起始时某物质 B 的量为  $n_B(0)$ , 则反应进行到某一程度  $\xi$  时, B 物质的量即为:

$$n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi (\nu_B \text{ 的取号同前})$$

因此定义

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (1-7)$$

$\xi$  用来表示反应进行的程度, 称为化学反应进度(简称反应进度)。

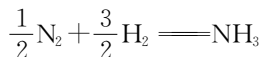
由于  $\nu_B$  是个纯数, 所以  $\xi$  的量纲是 mol。

根据反应进度的定义, 可明确以下几点:

(1) 反应进度  $\xi$  的值与反应中物质的选择无关, 例如对反应:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  若有 0.25 mol  $\text{N}_2$  进行了反应, 则  $n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}(0) = -0.25 \text{ mol}$ ,  $\nu_{\text{N}_2} = -1$ , 根据(1-7)式  $\xi = \frac{-0.25 \text{ mol}}{-1} = 0.25 \text{ mol}$ 。若选择反应物  $\text{H}_2$  或产物  $\text{NH}_3$  求  $\xi$ , 根据其计量方程式可知 0.25 mol  $\text{N}_2$  和 0.75 mol  $\text{H}_2$  反应, 生成 0.5 mol  $\text{NH}_3$ , 故  $n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}(0) = -0.75 \text{ mol}$ ,  $\nu_{\text{H}_2} = -3$ ,  $\xi = \frac{-0.75 \text{ mol}}{-3} = 0.25 \text{ mol}$ ; 而  $n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}(0) = 0.5 \text{ mol}$ ,  $\nu_{\text{NH}_3} = 2$ ,  $\xi = \frac{0.5 \text{ mol}}{2} = 0.25 \text{ mol}$ 。

(2)  $\nu_B$  是计算系数, 无量纲, 因而是无单位的数; 而  $n_B$  的量纲是物质的量, SI 单位制规定其单位用摩尔(mol), 故反应进度的量纲和单位与  $n_B$  相同, 其量纲为物质的量, 其单位为摩尔(mol)。当反应按计量方程的摩尔数进行, 例如 1 mol  $\text{N}_2$  和 3 mol  $\text{H}_2$  反应生成 2 mol  $\text{NH}_3$  时, 则  $\xi = 1 \text{ mol}$ , 称为进行了 1 mol 反应。

(3) 若用不同的计量系数值表示同一反应时, 尽管反应物质的量相同,  $\xi$  值则不同。例如上述合成氨反应写成:



若同样有 0.25 mol  $\text{N}_2$  进行反应, 而  $\xi = \frac{-0.25 \text{ mol}}{-\frac{1}{2}} = 0.5 \text{ mol}$ , 故  $\xi$  值须对应指定化学反应方

程式才有意义。

(4) 反应进度是用来描述反应进行到某一程度时体系中各物质变化的量的物理量。对于封闭体系, 当起始物质的量一定时, 该反应体系的状态由温度  $T$ 、压力  $P$  和反应进度  $\xi$  可完全确定, 因此,  $\xi$  也同样是反应体系的状态函数。

## 1.3 气体

在自然界,物质通常以气、液、固三种状态存在。这是因为在自然条件下,不同物质的分子之间相互作用不同所导致的。本节主要讨论气体与化学反应中的质量和能量关系。与液体、固体相比,气体是物质的一种较简单的聚集状态。许多生化过程和化学过程都是在空气中发生的,动物的呼吸、植物的光合作用、燃烧、生物固氮等都与空气密切相关,在实验研究和工业生产中,许多气体参与了重要的化学反应。在认识世界的历史长河中,科学家们首先对气体的研究给予了特别的关注。

### 1.3.1 理想气体及状态方程

#### 1. 理想气体

理想气体是分子之间没有相互吸引和排斥,分子本身的体积相对于气体所占有体积完全可以忽略的一种假想情况。对于真实气体,只有在低压高温下,才能近似地看成理想气体。

2. 理想气体状态方程式:  $PV=nRT$

理想气体状态方程式

$$PV=nRT$$

其中, $R$  为摩尔气体常数(又叫气体常数)。

在标准状况(STP)下, $P=101.325\text{ kPa}$ ,  $T=273.15\text{ K}$

$n=1.0\text{ mol}$  时,  $V=22.414\text{ L}=22.414\times 10^{-3}\text{ m}^3$ , 故

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} = \frac{101.325\text{ kPa} \times 22.414\text{ L}}{1.0\text{ mol} \times 273.15\text{ K}} = 8.314\text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在不同的条件下, $PV=nRT$  有着不同的表达式,各种表达式有着不同的应用:

(1)  $n$  一定时,  $p, V, T$  改变, 则有:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

(2)  $n, T$  一定时, 即为波义耳(Boyle)定律:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

(3)  $n, p$  一定时, 即为盖·吕萨克(Gay-lussac)定律:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

(4)  $T, p$  一定时, 即为阿伏加德罗(Avogadro)定律:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

在同温同压下同体积气体含有相同数目的分子。

## 3. 理想气体状态方程式的应用

根据  $PV=nRT$  可以确定气体所处的状态或状态变化。

(1) 计算  $P, V, T, n$  四个物理量之一

$PV=nRT$  适用于温度不太低, 压力不太高的真实气体。

(2) 气体摩尔质量、分子量的计算, 并由此推断其分子式

$$PV=nRT \quad n=m/M$$

$$PV=mRT/M \quad M=\frac{m}{PV}RT$$

(3) 气体密度的计算

$$M=\frac{m}{PV}RT \quad \rho=\frac{m}{V}$$

$$M=\frac{\rho RT}{P} \quad \rho=\frac{PM}{RT}$$

理想气体与实际气体之间的偏差可以应用半经验性的 Van der Waals 状态方程来修正:

$$\left(P+a\frac{n^2}{V_m}\right)(V_m-nb)=nRT$$

## 1.3.2 分压定律

## 1. 道尔顿(Dalton)分压定律

理想气体混合物: 当几种不同的气体在同一容器中混合时, 相互间不发生化学反应, 分子本身的体积和它们相互间的作用力都可以忽略不计, 这就是理想气体的混合物。

组分气体: 理想气体混合物中每一种气体叫做组分气体。

例如: 空气中,  $N_2, O_2, Ar, CO_2, H_2O$  等, 每一种气体都为该体系中的一个组分气体。

分压: 在相同温度下, 组分气体 B 占有与混合气体相同体积时所产生的压力, 叫做组分气体 B 的分压。

Dalton 分压定律: 混合气体的总压等于混合气体中各组分气体分压之和。

$$p=p_1+p_2+\cdots+p_B$$

或 
$$p=\sum p_B \quad p_B=\frac{n_B RT}{V}$$

分压的求解

$$p_B=\frac{n_B RT}{V} \quad p=\frac{nRT}{V} \quad p_B=\frac{n_B}{n}p=x_B p$$

$x_B$  表示气体的物质的量分数, 又称为摩尔分数。

Dalton 分压定律是处理混合气体的基本定律, 也是处理与气体反应有关的化学平衡、反应速率等问题中经常应用的重要公式。

## 2. 分压定律的应用

**【例 1-6】** 在潜水员自身携带的水下呼吸器中充有氧气和氮气的混合气体(氮气在血液中的

溶解度较大,易导致潜水员患上气栓病,所以以氦气代替氮气)。对一特定的潜水操作来说,将 25°C, 0.10 MPa 的 46 L O<sub>2</sub> 和 25°C, 0.10 MPa 的 12 L He 充入体积为 5.0 L 的储罐中,计算 25°C 下在该罐中两种气体的分压和混合气体的总压。

解:混合前后温度保持不变,氦气和氧气的物质的量不变。

混合前,  $p_1(\text{O}_2) = p_1(\text{He}) = 0.10 \text{ MPa}$ ,  $V_1(\text{O}_2) = 46 \text{ L}$ ,  $V_1(\text{He}) = 12 \text{ L}$

混合后气体总体积  $V = 5.0 \text{ L}$ , 则其中

$$p(\text{O}_2) = \frac{p_1(\text{O}_2)V_1(\text{O}_2)}{V_2(\text{O}_2)} = \frac{0.10 \text{ MPa} \times 46 \text{ L}}{5.0 \text{ L}} = 9.2 \times 10^2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{He}) = \frac{p_1(\text{He})V_1(\text{He})}{V_2(\text{He})} = \frac{0.10 \text{ MPa} \times 12 \text{ L}}{5.0 \text{ L}} = 2.4 \times 10^2 \text{ kPa}$$

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{He}) = (9.2 + 2.4) \times 10^2 \text{ kPa} = 1.16 \times 10^3 \text{ kPa} = 1.16 \text{ MPa}$$

**【例 1-7】** 某学生在实验室中用金属锌与盐酸反应制取氢气,所得到的氢气用排水集气法收集。温度为 18°C,室内气压计为 753.8 mmHg,湿氢气体积为 0.567 L。用分子筛除去水分,得到干氢气。计算同样温度和压力下干氢气的体积以及氢气的物质的量。

解:排水法收集气体时,通常将所收集气体中的水蒸气看作饱和蒸气。由化学手册中查出 18°C 时,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 15.477 \text{ mmHg}$ 。在湿氢气中,氢的分压为:

$$p_1(\text{H}_2) = (753.8 - 15.477) \text{ mmHg} = 738.3 \text{ mmHg}$$

$$\text{即 } p_1(\text{H}_2) = \frac{738.3 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \times 101.325 \text{ kPa} = 98.43 \text{ kPa}$$

干氢气的  $p_2(\text{H}_2) = 753.8 \text{ mmHg} = 100.5 \text{ kPa}$ , 体积为  $V_2(\text{H}_2)$

$$V_2(\text{H}_2) = \frac{p_1(\text{H}_2) \times V}{p_2(\text{H}_2)} = \frac{98.43 \text{ kPa} \times 0.567 \text{ L}}{100.5 \text{ kPa}} = 0.555 \text{ L}$$

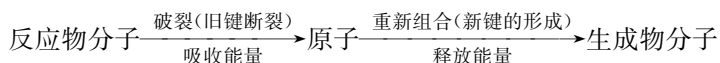
$$n(\text{H}_2) = \frac{p_1(\text{H}_2) \times V}{RT} = \frac{98.43 \text{ kPa} \times 0.567 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 18) \text{ K}} = 2.31 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

## 1.4 化学反应中的质量关系和能量关系

人们从长期实践中认识并总结出—条规律:化学方法只能改变物质的组成形式,而不能改变物质的质量,它遵守质量守恒定律。在化学反应过程中还常常伴有能量的变化,在能量的转化过程中,遵守能量守恒定律。

### 1.4.1 质量守恒定律

参加化学反应各物质的质量总和,等于反应后生成的各物质的质量总和,这个规律叫做质量守恒定律。运用物质结构知识,化学反应的过程可表示如下:



因为反应前后原子的种类没有改变,原子的数目也没有增减,原子的质量也没有变化,所以,



反应前后物质的质量总和必然相等。

### 1.4.2 反应的热效应

#### 1. 基本概念

##### (1) 系统和环境

物质世界是无穷尽的,研究问题只能选取其中的一部分。

系统:系统是被人为地划定的作为研究对象的物质(又叫体系或物系)。

系统具有边界,这一边界可以是实际的界面,也可以是人为确定的用来划定研究对象的空间范围。系统是由大量微观粒子组成的宏观集合体。

环境:系统边界之外的,与系统之间产生相互作用和相互影响的部分,称为环境。

按照系统与外界之间物质交换和能量交换的不同,将系统分为:

敞开系统:与环境既有物质交换又有能量交换。例如一个敞口的盛有一定量水的广口瓶,就是一个敞开系统。因为这时瓶内既有水的不断蒸发和气体的溶解(物质交换);又可以有水和环境间的热量交换。

封闭系统:与环境无物质交换而有能量交换。如在对盛有水的广口瓶上加一个塞子,即成为封闭系统。因为这是水的蒸发和气体的溶解只限制在瓶内进行,体系和环境间仅有热量交换。

孤立系统:与环境既无物质交换又无能量交换。例如将水盛在加塞的保温瓶(杜瓦瓶)内,即是孤立系统。如果一个体系不是孤立系统,只要把与此体系有物质和能量交换的那一部分环境,统统加到这个体系中,组成一个新体系,则此新体系就变成孤立系统了。

##### (2) 状态和状态函数

热力学中,系统的性质确定体系的状态。系统的状态是体系一切性质的综合表现。性质指温度、压力、体积和物质的量。当系统的所有性质各具有确定的值而不再随时间变化时,系统处于一定的状态。如果系统有一种性质发生了变化,则系统的状态发生变化。

状态确定的系统所有的性质均有确定的值,即系统的各种性质均随状态的确定而确定,与达到状态的经历无关,因此各种性质均称状态函数。各个状态函数相互制约(如: $P$ 、 $V$ 、 $T$ )。

状态一定,状态函数一定。即系统处于一定的状态时,状态函数有确定的值,而当系统的状态发生变化时,状态函数也要发生相应的变化,其变化值完全由始终态决定,与状态变化的途径无关。

常常表示为:始态(1)→终态(2)

循环过程中,状态函数的变化为零。

状态函数有两个重要特征:状态函数的值取决于状态;状态函数的微小变化是全微分。

##### (3) 过程

系统状态的变化称为过程。过程进行的具体方式称为途径。变化前系统所处的状态称为初始状态(简称初态),变化后系统所处的状态称为最终状态(简称终态)。系统从同一始态变化到同一终态,可以经过各种不同的途径。

常见的变化过程:

等温过程(isothermal process):在变化过程中,系统的始态温度与终态温度相同,并等于环境温度( $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$ ),并且过程中始终保持这个温度。

等温变化和等温过程不同,它只强调始态和终态的温度相同,而对过程中的温度不作任何要求。

等压过程(isobaric process):在变化过程中,系统的始态压力与终态压力相同,并等于环境压力( $\Delta P = P_2 - P_1 = 0$ ),并且过程中始终保持这个压力。

等容过程(isochoric process):在变化过程中,系统的容积(密闭容器)始终保持不变。( $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$ )

绝热过程(adiabatic process):在变化过程中,系统与环境不发生热传递。对那些变化极快的过程,如爆炸、快速燃烧,系统与环境来不及发生热交换,那个瞬间可近似作为绝热过程处理。( $\Delta Q = Q_2 - Q_1 = 0$ )

循环过程(cyclic process):系统从始态出发,经过一系列变化后又回到了始态的变化过程。在这个过程中,所有状态函数的变量等于零。

注:上式中,下标 1、2 分别表示始态和终态,下同。

#### (4) 系统的性质

热力学系统有许多宏观性质,如温度、压力、体积、质量、体积质量、组成、热容、能量等,都称为系统的热力学性质,简称为性质。它们都是可以改变的量。在热力学中,有些性质如温度、压力、体积、质量、体积质量等可通过实验直接测定;另外一些性质不能由实验直接测定,如热力学能、焓、熵等。

系统的性质按其系统与系统物质的量是否有关或分为两大类:

广延性质(广度量):性质与物质的数量成正比,具有加和性,如:质量  $m$ , 体积  $V$ , 定压热容  $C_p$ , 热力学能  $U$  等。

强度性质(强度量):性质与物质的数量无关,没有加和性,如温度  $T$ , 压力  $P$ , 体积质量  $\rho$  等。

往往两个广延性质相除就成为系统的强度性质,如体积质量,它等于质量除以体积,是强度性质。

#### (5) 相

系统中物理性质和化学性质完全相同的,而与其他部分有明确界面分隔开来的任何均匀部分叫做相。

相可以是气、液、固等不同形式的集聚状态。

只含一个相的系统叫做均相系统或单相系统。例如,NaCl 水溶液、碘酒、天然气、金刚石等。相可以由纯物质或均匀混合物组成。

系统内可能有两个或多个相,相与相之间有界面分开,这种系统叫做非均相系统或多相系统。例如一杯水中浮有几块冰,水面上还有水蒸气和空气的混合气体,这是一个三相系统。又如油浮在水面上的系统是两相系统。为书写方便,通常以 g, l, s 分别代表气态、液态和固态,用 aq 表

示水溶液。

### 1.4.3 热力学第一定律

#### 1. 热和功

热和功是系统发生变化时与环境进行能量交换的两种形式。也就是说,只有当系统经历某过程时,才能以热和功的形式与环境交换能量。热和功均具有能量的单位,如J、kJ等。

##### (1) 热

系统和环境由于存在温度差而交换的能量称为热。习惯上,用 $Q$ 表示。 $Q$ 值的正负表示热传递的方向。

热力学规定:

如果系统从环境吸热  $T_{\text{体}} < T_{\text{环}}$ , 则  $Q > 0$ ;

如果系统向环境放热  $T_{\text{体}} > T_{\text{环}}$ , 则  $Q < 0$ ;

如果系统绝热没有热交换, 则  $Q=0$ 。

$Q$  与具体的变化途径有关, 所以热不是状态函数。

系统进行的不同过程所伴随的热均可由实验测定。

##### (2) 功

系统与环境之间除热以外以其他形式交换的能量统称为功。习惯上用 $W$ 表示。

热力学规定:

环境对系统做功, 则  $W > 0$ ;

系统对环境做功, 则  $W < 0$ ;

环境与系统间没有以功的形式交换能量时,  $W=0$ 。

$W$  与系统所经历的途径有关, 所以功也不是状态函数。

热力学将功分为两大类:

体积功( $W_e$ ): 由于系统体积变化而与环境交换的功, 称为体积功,  $W_e = -P\Delta V$ 。如气缸中气体的膨胀或被压缩。

非体积功( $W_f$ ): 体积功以外的所有其他形式的功, 称为非体积功。如电功、表面功等。

##### (3) 热力学能

热力学能: 系统内部能量的总和, 也称为内能, 用符号“ $U$ ”表示, 单位为“J”(焦耳)。

热力学能是系统内部的能量, 与物质的数量成正比, 具有加和性。

热力学能是状态函数。内能的变化只与始态、终态有关, 与变化的途径无关, 即  $\Delta U = U_2 - U_1$ 。

不能测定 $U$ 的绝对值。

##### (4) 热力学第一定律

能量具有各种不同的形式, 各种不同形式的能量可以相互转化, 也可以从一个物体传递给另一物体, 而在转化和传递过程中能量的总值保持不变。或简言之: “能量在转化和传递中, 不生不

灭”。

热力学第一定律的实质就是能量守恒与转化定律。

当封闭系统与环境之间的能量传递除功的形式之外,还有热的形式时,则能量守恒与转化定律的数学表达式为:

$$\Delta U = Q + W$$

规定:系统从环境吸热, $Q > 0$ ;系统向环境放热, $Q < 0$

这是一个经验定律,可以得到下列过程中热力学第一定律的特殊形式:

●隔离系统的过程:因为  $Q = 0$ 、 $W = 0$ ,所以,  $\Delta U = 0$ 。即隔离系统的热力学能  $U$  是守恒的。

●循环过程:系统由始态经一系列变化又回复到原来状态的过程叫做循环过程。  $\Delta U = 0$ ,所以,  $Q = -W$ 。

第一定律是人类经验的总结。

第一类永动机(first kind of perpetual motion mechine):一种既不靠外界提供能量,本身也不减少能量,却可以不断对外作功的机器称为第一类永动机,它显然与能量守恒定律矛盾。历史上曾一度热衷于制造这种机器,均以失败告终,也就证明了能量守恒定律的正确性。

#### 1.4.4 化学反应的热效应

##### 1. 恒容热、恒压热和焓

当生成物与反应物的温度相同时,并且反应过程中系统只做体积功时,化学反应过程中吸收或放出的热量,称为化学反应的热效应,简称反应热。反应热与系统的组成、状态及反应条件有关,如与反应进度、温度、压力等条件有关。

##### (1) 恒容反应热

系统进行没有非体积功的恒容过程时与环境交换的热,称为恒容热,用符号“ $Q_V$ ”表示。下标“ $V$ ”表示恒容过程且无非体积功。

因为在恒温恒容条件下, $W = 0$  ( $\Delta V = 0$ ,若非体积功也为零),

所以  $\Delta U = Q_V$ 。

故恒容过程体系吸收或放出的热量全部用来改变体系的热力学能。

反应吸热:  $Q_V > 0$ ,即  $\Delta U > 0$ ;

反应放热:  $Q_V < 0$ ,即  $\Delta U < 0$ 。

化学反应的恒容(定容)反应热可以用弹式量热计精确地测量。

##### (2) 恒压反应热

系统进行没有非体积功的恒压过程时与环境交换的热,称为恒压热,用符号“ $Q_P$ ”表示。下标“ $P$ ”表示恒压过程且无非体积功。

在恒温恒压过程中,体积功  $W = -P\Delta V$ ,若非体积功为零,

$$\Delta U = Q_P - P_{\text{外}} \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$P_1 = P_2 = P_{\text{外}}$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

### (3) 焓

热力学中为了方便解决恒压过程反应热的计算,引入一个重要的状态函数——焓。用符号“ $H$ ”表示。

$$\text{焓的定义式} \quad H = U + PV$$

$H$  就是焓。单位: 焦耳(J)。

$\Delta H = H_2 - H_1$   $\Delta H$  为焓变化或焓变。

$$Q_p = \Delta H$$

在定压和不做非体积功的过程中,封闭体系从环境所吸收的热量等于系统焓的增加。

$H$  是状态函数; $H$  与热力学能的单位相同,同样也不能测定它的绝对值。在实际应用中涉及的都是焓变  $\Delta H$ 。

热力学规定:

对于吸热反应, $\Delta H > 0$ ; 放热反应, $\Delta H < 0$ 。

$H$  只是温度的函数。通常温度对化学反应的焓变影响很小。在本课程范围内,一般不考虑温度变化对焓变的影响。

化学反应的定压反应热可以用杯式量热计测量。

恒压反应热与恒容反应热的关系:

$$\Delta U = Q_v \quad Q_p = \Delta H \quad H = U + PV$$

$$Q_p = Q_v + P\Delta V$$

$$= Q_v + \Delta n RT$$

式中  $\Delta n$  是反应前后气体物质计量数的变化量

### (4) 摩尔反应焓和摩尔热力学能

化学反应的反应热大小与反应进度  $\xi$  有关。

摩尔热力学能:

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta U}{\Delta n_B}$$

表示反应进度为 1 mol 时,热力学能的变化量。

摩尔反应焓:

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta H}{\Delta n_B}$$

上式表明反应进度为 1 mol 时,焓的变化量。

引入  $\Delta_r U_m$  和  $\Delta_r H_m$  的概念后,则

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta \nu_B RT$$

式中  $\nu_B$  为反应组分 B 的化学计量系数,量纲为 1。

## 2. 热化学方程式

## (1) 标准状态

热力学标准状态:当系统中各种气态物质的分压均为标准压力  $P^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ , 溶液中各物质的浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 这个热力学系统处于热力学标准态。

热力学标准态没有对温度有限定, 所以它不同于环境状态(298 K, 101325 Pa), 也不同于理想气体标准状态(273 K, 101325 Pa)。许多物质的热力学数据多是在  $T=298.15 \text{ K}$  下得到的。本书中涉及的热力学函数均以 298.15 K 为参考温度。

## (2) 热化学方程式

表示化学反应及其反应的标准摩尔焓变关系的方程式叫做热化学方程式。例如:



反应的标准摩尔焓变与许多因素有关, 正确的书写热化学反应方程式应注意以下几点:

- 标明各物质的聚集状态(g, l 或 s)。
- 反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  要与反应方程式对应。
- 注明反应温度。 $\Delta_r H_m^\ominus$  随反应温度变化而改变, 但一般变化不大。
- 配平反应方程式。

## 3. 标准摩尔生成焓

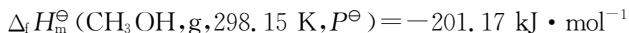
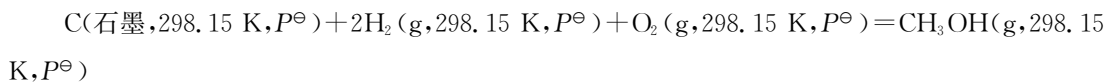
在某温度为  $T$  时, 由参考状态的单质生成 1mol 纯物质时的标准摩尔焓变, 叫做该温度下该纯物质的标准摩尔生成焓, 或称为标准生成热。用符号“ $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ ”表示, 单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。f: 表示生成(formation)。

参考状态的单质是指  $T$  和标准压力下最稳定的单质。

在任何温度下, 处于标准状态下的各元素的最稳定的单质的标准生成热为零。举例,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{石墨}, \text{s}, T) = 0$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{P}_4, \text{s}, T) = 0$ 。

生成反应: 由元素的稳定单质生成化合物的反应,

实际上,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$  是物质 B 的生成反应的标准摩尔生成焓变。书写 B 的生成反应时, 要使 B 的化学计量数  $\nu_B = +1$ 。如  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的生成反应:



各种物质的标准摩尔生成焓多数小于零, 通过比较某些相同类型化合物的标准摩尔生成焓数据, 可以推断这些化合物的相对稳定性。

水合氢离子的标准生成焓为 0,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, T) = 0$ 。

表中数据是 298 K 时的数据, 单质标准生成焓在不同温度下数据相差不大, 可用 298 K 的数据近似计算。

4. 标准摩尔燃烧热 $[\Delta_c H_m^\ominus(\text{B, 相态}, T)]$ 

定义:在温度  $T$  下,1 mol 物质  $\text{B}(\nu_{\text{B}} = -1)$  完全燃烧时的标准摩尔焐变,叫做该物质的标准摩尔燃烧热,或简称标准燃烧热。符号“ $\Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, \beta, T)$ ”;  $c$ : 表示燃烧 (combustion);  $\beta$ : 相态。单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

所谓完全燃烧反应是指物质通过与  $\text{O}_2$  反应,物质中的  $\text{C}$  燃烧后变为  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}$  变为  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{S}$  变为  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{N}$  变为  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cl}$  变为  $\text{HCl}(\text{aq})$  溶液等。

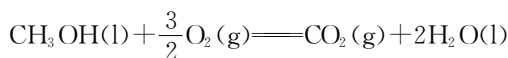
根据标准摩尔燃烧热的定义可知:

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

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, T) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}, \text{s}, T)$$

书写相应的燃烧反应计量式时,要使  $\text{B}$  的化学计量数  $\nu_{\text{B}} = -1$ 。

如 298.15K 下,  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  的燃烧反应为的生成反应:



查附表 2,  $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -726.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\Delta_f H_m^\ominus = -726.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 5. Hess 定律

1840 年化学家盖斯(Hess)从大量的实验事实中总结出—条定律:化学反应,在恒容或恒压条件下,不管是一步完成还是分几步进行,其总反应所放出的热或吸收的热总是相同的。这就是盖斯定律,是热化学的一条基本定律。

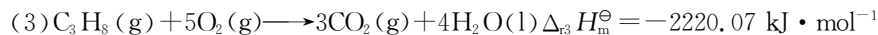
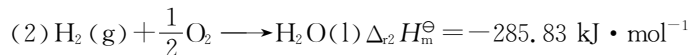
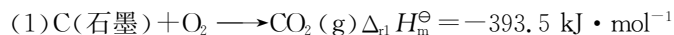
表示为:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_{r1} H_m^\ominus + \Delta_{r2} H_m^\ominus + \cdots + \Delta_{rn} H_m^\ominus$$

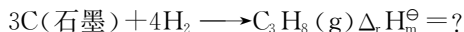
其实质是,焐是状态函数,化学反应的焐变只与始态和终态有关,而与变化的途径无关。

盖斯定律的建立,使热化学反应方程式可以像普通代数方程—样进行计算,有很大的实用性。可以从已知的反应热效应数据,经过加减运算得到实验难以测定的热效应数据。

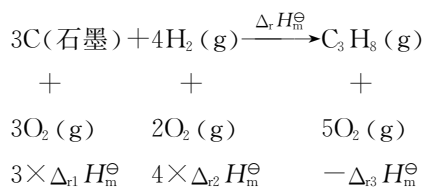
**【例 1-8】** 已知 298K,  $P^\ominus$  时,以下各步反应的焐变值



试计算下列反应的恒压热效应:



解:  $\text{C}_3\text{H}_8$  的生成可设想成通过以下不同途径来实现



根据盖斯定律

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= (3 \times \Delta_{\text{r}1} H_m^\ominus) + (4 \times \Delta_{\text{r}2} H_m^\ominus) - \Delta_{\text{r}3} H_m^\ominus \\
 &= 3 \times (-393.5) + 4 \times (-285.83) - (-2220.07) = -103.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

### 1.4.5 反应热的计算

#### 1. 由标准摩尔生成焓计算反应热

在定温定压反应过程中,标准摩尔反应焓变等于产物的标准摩尔生成焓之和减去反应物的标准摩尔生成焓之和。

$$\text{即: } \Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物})$$

式中  $\Delta_r H_m^\ominus$  为 298K 时标准摩尔反应焓, kJ/mol;

$\nu_B$  为反应组分 B 的化学计量系数,量纲为 1;

$\Delta_f H_m^\ominus$  为 298K 时反应组分 B 的标准摩尔生成焓, kJ/mol。

对化学反应  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta_r H_m^\ominus = c\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}) + d\Delta_f H_m^\ominus (\text{D}) - a\Delta_f H_m^\ominus (\text{A}) - b\Delta_f H_m^\ominus (\text{B})$$

**【例 1-9】** 计算反应  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解:查表得

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= 2 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) - 3 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) \\
 &= 2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.83) - 277.7 - 3 \times 0 \\
 &= -1366.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

#### 2. 由标准摩尔燃烧焓计算反应热

许多有机物的生成热难以测定,然而燃烧热却易得。因此,常用燃烧热数据计算有机化合物的生成热。

$$\text{即: } \Delta_r H_m^\ominus (T) = \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{反应物}) - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{生成物})$$

式中  $\Delta_r H_m^\ominus$  为 298 K 时标准摩尔反应焓, kJ/mol;

$\nu_B$  为反应组分 B 的化学计量系数,量纲为 1;

$\Delta_c H_m^\ominus$  为 298 K 时反应组分 B 的标准摩尔燃烧焓, kJ/mol。

对化学反应  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$



$$\Delta_r H_m^\ominus = a\Delta_c H_m^\ominus (A) + b\Delta_c H_m^\ominus (B) - c\Delta_c H_m^\ominus (C) - d\Delta_c H_m^\ominus (D)$$

## 本章小结

### 一、基本概念

物质的量、阿伏加德罗常数、物质的量浓度、反应进度、理想气体、系统、环境、状态、状态函数、过程、热、功、热力学能。

### 二、主要定律、关系式及定义式

#### 1. 物质的量

$$n = N/N_A, n = m/M, n = V/V_m, n = cV$$

#### 2. 理想气体状态方程

$$PV = nRT$$

根据  $PV = nRT$  可以确定气体所处的状态或状态变化。

#### (1) 计算 $p, V, T, n$ 四个物理量之一

$PV = nRT$  用于温度不太低, 压力不太高的真实气体。

#### (2) 气体摩尔质量、分子量的计算, 并由此推断其分子式

$$PV = nRT \quad n = m/M$$

$$PV = mRT/MM = \frac{m}{PV}RT$$

#### (3) 气体密度的计算

$$M = \frac{m}{PV}RT \quad \rho = \frac{m}{V}$$

$$M = \frac{\rho RT}{P} \quad \rho = \frac{PM}{RT}$$

#### 3. 道尔顿(Dalton)分压定律

$$p = \sum p_B \quad p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

#### 4. 封闭系统热力学第一定律的表达式

$$\Delta U = Q + W$$

#### 5. 焓

$$H = U + PV$$

### 三、相关计算

化学反应热的计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{反应物}) - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{生成物})$$

## 本章习题

1.1. 分辨如下概念的物理意义:

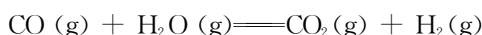
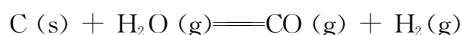
- (1) 封闭系统和孤立系统。
- (2) 功、热和能。
- (3) 热力学能和焓。
- (4) 生成焓、燃烧焓和反应焓。
- (5) 过程的自发性和可逆性。

1.2. 判断以下说法的正确与错误, 尽量用一句话给出你作出判断的根据。

- (1) 碳酸钙的生成焓等于  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$  的反应焓。
- (2) 单质的生成焓等于零, 所以它的标准熵也等于零。

1.3. 在 373K 时, 水的蒸发热为  $40.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算在  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 373 K 下, 1 mol 水气化过程的  $\Delta U$  和  $\Delta S$  (假定水蒸气为理想气体, 液态水的体积可忽略不计)。

1.4. 制水煤气是将水蒸气自红热的煤中通过, 有下列反应发生



将此混合气体冷至室温即得水煤气, 其中含有  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  及少量  $\text{CO}_2$  (水蒸气可忽略不计)。若 C 有 95% 转化为  $\text{CO}$ , 5% 转化为  $\text{CO}_2$ , 则  $1 \text{ dm}^3$  此种水煤气燃烧产生的热量是多少 (燃烧产物都是气体)? 已知各物质的标准摩尔生成焓如下表, 单位  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
-110.5	-393.5	-241.8

1.5. 在一密闭的量热计中将 2.456 g 正癸烷 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , l) 完全燃烧, 使量热计中的水温由 296.32 K 升至 303.51 K。已知量热计的热容为  $16.24 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ , 求正癸烷的燃烧热。

1.6. 阿波罗登月火箭用联氨 ( $\text{N}_2\text{H}_4$ , l) 作燃料, 用  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  作氧化剂, 燃烧产物为  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。计算燃烧 1.0 kg 联氨所放出的热量, 反应在 300 K, 101.3 kPa 下进行, 需要多少升  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ?

已知各物质的标准摩尔生成焓如下, 单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
50.6	9.16	-285.8