

第一章 物质的聚集状态 热化学基础

§ 1-1 引 言

自然科学研究的对象是运动着的物质。化学是自然科学的一门分支。人类认识物质是从自己周围的事物开始的。从地球上各式各样的物体到宇宙间的繁星，从分子、原子到基本粒子都是物质的各种具体形态。按物质的相对大小，可以分割成一系列容易分清的层次。这种物质构造的无限层次大致可分为：……恒星系—太阳系—地球上宏观物体—分子—原子—原子核—基本粒子……。

基本粒子包括有电子、质子、中子等等。目前，我们发现的基本粒子有三百多种。这些基本粒子仍有复杂的结构，可以继续无限分割下去。物质构造各个层次之间，既有质和量的区别，也存在着中间过渡状态，没有绝对的界限。

化学上，为了叙述方便，通常把各式各样的物质具体形态，说成是各种不同的物质。例如，水是由水分子组成，水是一种物质；氢气是由氢分子组成，它不同于水，所以氢气是另一种物质。分子是物质中能够独立存在，并保持该物质一切化学特性的最小微粒。它是由原子（包括离子）组成。原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成。在化学反应中，原子核不发生变化。所以，化学主要从原子和分子这两个层次去研究物质的运动。化学运动形式区别于其它运动形式（例如机械运动、物理运动、生物运动）的特殊矛盾就是化分与化合这一对矛盾。

碳氢化合物及其衍生物称为有机（化合）物。除有机物以外的所有物质（也包括所有元素）都称为无机物。无机化学的内容，主要是研究无机物的组成、结构、性质、制备、应用以及其物质变化的基本原理。

任何物质都是以一定的聚集状态存在。我们日常生活中看到的气体、液体和固体就是物质的三种聚集状态，也就是我们通称的“三态”。同一物质的气、液、固三态，依一定条件可以相互转化。晶体熔化为液体，需要吸收一定的热量。液体蒸发为气体也要吸收热量。由此可见，同一物质具有的能量，以在固态时为最低，液态次之，气态最高。

§ 1-2 气 体

气体的特点是：分子间距离比较大，相互作用力小，容易压缩，没有一定的形状。把它充入容器内，总是自动扩散充满整个容器。气体分子作无规则热运动，它们不断与器壁碰撞而产生压力。我们常常通过测量气体的压力、温度和体积，来计算气体质量的多少。这四者之间的关系，可用气体方程式来表示。

（一）气体方程式

从中学物理学知道：对一定量气体来说，气体的压力（ p ）、体积（ V ）和温度（ T ）三者之

间存在如下关系：

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (1-1)$$

通过 (1-1) 式，可以把一定量的气体，从非标准状况下的体积，换算为标准状况下的体积。

在标准状况下（温度 273.15K 压力 101325Pa），1mol 理想气体①的体积为 $22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。

故

$$\begin{aligned} \frac{pV}{T} &= \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1.01 \times 10^5 \text{Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3 / \text{mol}}{273 \text{K}} \\ &= 8.31 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{②} \end{aligned}$$

设 $R = 8.31 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则

$$pV = RT \quad (1-2)$$

R 称为摩尔气体常数。若气体体积用 L（升）作单位，则 R 为 $8.31 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若是 $n \text{mol}$ 的气体， R 值仍不变。因在标准状况下， $n \text{mol}$ 的气体体积为 $n \times 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。

故

$$\frac{pV}{T} = \frac{1.01 \times 10^5 \times n \times 22.4 \times 10^{-3}}{273} = n \times 8.31 = nR$$

$$\text{即 } pV = nRT \text{ 或 } pV/n = RT \quad (1-3)$$

$$\text{令 } V_m = \frac{V}{n}, \text{ 则 } pV_m = RT$$

式中 V_m 称为摩尔体积。

(1-3) 式称为理想气体方程式。根据物质的量的定义， n 应为

$$n = \frac{\text{物质的质量}(m)}{1 \text{ mol 物质的质量}(M)}$$

若质量单位为 g ，则 M 的数值等于相对分子质量，将 n 代入 (1-3) 式得

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1-4)$$

在上式 p, V, m, M, T 五个量中，知其任四个即可求另一个。

这里需要指出：(1) 理想气体方程式中，温度的单位一律用开[尔文](K)，而体积的单位则应与 R 常数所用的相符；(2) 由于分子本身占有有一定体积和分子间存在着作用力，所以理想气体方程式应用于实际气体时，会出现不同程度的偏差③。在一般情况下，这种偏差是不大的。因此，本章的有关计算，我们假定都是理想气体。

(二) 分压定律

在生产和科学实验中，常会遇到由几种气体组成的气体混合物。实验研究表明，上述有关气

人们把假想的、严格遵循有关气体基本定律的气体称为理想气体。从微观的角度来看，它们是分子本身的体积和分子间的作用力都可以忽略不计的气体。

② 准确数字请参阅附录 1，这里取三位有效数。因 $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ，所以 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$ ，则 $R = 8.31 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

③ 对真实气体方程式可以写作： $pV_m = ZRT$ 。式中 Z 称为压缩因子。 $Z \neq 1$ 。 Z 的数值与温度、压力有关，须从实验确定。

体定律同样适用于气体混合物。只要各组分气体之间互不反应、互不干扰，就可视为它们各自单独存在时一样。在这混合气体中，某组分气体所产生的压力称为该组分气体的分压。它等于在温度相同条件下，该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。事实上，我们不可能测量出混合气体中某组分气体的分压，而只能测出混合气体的总压。根据国家标准规定，组分气体 B 的分压等于总压力乘物质 B 的物质的量分数（摩尔分数）：

$$p_B = p_{\Sigma} \cdot x_B \quad (1-5')$$

因为

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\Sigma}}$$

所以

$$p_B = p_{\Sigma} \left(\frac{n_B}{n_{\Sigma}} \right) \quad (1-5'')$$

上述分压的定义，不仅适用于理想气体，也适用于真实气体。

由分压的定义可以引申出分压定律：混合气体中各组分气体的分压之和等于该混合气体的总压力。证明如下：设混合气体由 C 和 D 两组分组成。则

$$p_C + p_D = p_{\Sigma} x_C + p_{\Sigma} x_D = p_{\Sigma} (x_C + x_D)$$

因为

$$x_C + x_D = 1$$

所以

$$p_C + p_D = p_{\Sigma}$$

同理，在一定温度和压力下，混合气体中组分的分体积（ V_B ）也可以定义为混合气体总体积乘物质 B 的物质的量分数 即

$$V_B = V_{\Sigma} \cdot x_B = V_{\Sigma} \left(\frac{n_B}{n_{\Sigma}} \right) \quad (1-6)$$

显然，各分体积之和等于总体积。

根据 (1-5) 式和 (1-6) 式 可以整理为

$$\frac{p_B}{p_{\Sigma}} = \frac{V_B}{V_{\Sigma}} = \frac{n_B}{n_{\Sigma}} \quad (1-7)$$

【例 1】 有一煤气罐容积为 30L，27℃ 时压力为 600kPa，经气体分析，煤气中 CO 的体积分数 0.60，H₂ 的体积分数 0.10，其它气体的体积分数为 0.30。求储罐中 CO、H₂ 物质的量。

解：根据 1-6 式 解此题的关键就是要先求出 n_{Σ} ，然后把它代入 (1-6) 式便可求得。

已知 $V = 30\text{L} = 0.030\text{m}^3$, $p_{\Sigma} = 600\text{kPa} = 6.00 \times 10^5\text{Pa}$, $T = (273 + 27)\text{K} = 300\text{K}$

$$p_{\Sigma} V_{\Sigma} = n_{\Sigma} RT$$

$$n_{\Sigma} = \frac{p_{\Sigma} V_{\Sigma}}{RT} = \frac{6.00 \times 10^5 \text{Pa} \times 0.030 \text{m}^3}{8.31 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{K}} = 7.2 \text{mol}$$

$$\frac{n_B}{n_{\Sigma}} = \frac{V_B}{V_{\Sigma}} \quad n_B = n_{\Sigma} \cdot \frac{V_B}{V_{\Sigma}}$$

$$n(\text{CO}) = 7.2 \text{mol} \times 0.60 = 4.3 \text{mol} \quad (\text{答})$$

$$n(\text{H}_2) = 7.2 \text{mol} \times 0.10 = 0.72 \text{mol} \quad (\text{答})$$

§ 1-3 液体和溶液

将气体冷却到某一特定温度，可转化为液体。液体无一定形状，相似于气体。液体分子间的距离比气体的小得多，可压缩性小，因而液体又相似于固体。液体有许多基本性质，例如沸点、密度、粘度、表面张力、蒸气压等等。这里只讨论液体的蒸气压。

(一) 液体的蒸气压

在普通温度下，敞口容器中的水会逐渐减少。这说明液体经常在进行蒸发。

为了研究液体的蒸发情况，我们可以把液体置于一个真空的密闭容器内（图 1-1）液体表面

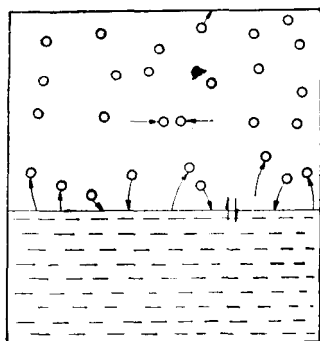


图 1-1 液体的蒸气压示意图

上一部分动能较高的分子，可以克服液体分子之间的引力脱离液面，进入容器的空间而成为蒸气。这一过程叫做蒸发。蒸气分子在密闭容器的空间，向着各个方向不停地运动，其中一部分的蒸气分子可能撞到液面重新变为液体，这一过程叫做凝结。凝结的速率是以单位时间内回到单位液面上的分子数目来表示的。显然，蒸气的密度越大，单位体积内的蒸气分子数目越多，碰撞到单位液面的机会就越多，凝结的速率也就越快。蒸发和凝结是对立的两个过程，它们在密闭容器中建立了相互的联系，组成了矛盾的对立统一体。当液体放入容器之初，蒸发一旦开始，凝结也就同时开始。

不过，由于蒸发刚开始，蒸气分子不多，凝结的速率小于蒸发的速率，所以这时蒸发是矛盾的主要方面。随着蒸发的进行，容器空间的蒸气分子越来越多，蒸气的密度逐渐增大，凝结的速率也就随之加快。最后，当凝结的速率和蒸发的速率达到相等时，液体和它的蒸气便处于平衡状态。这是动态平衡，即在单位时间内，从气态中回到单位液面上的分子数目和单位液面上进入气态中的分子数目相等。这时，外观上气态中分子数目不再变化。我们把在一定温度下，液体和它的蒸气处于平衡状态时，蒸气所具有的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压或简称为蒸气压。表 1-1 列出了一些常见液体的蒸气压。

表 1-1 一些液体的蒸气压 (20)

液体名称	水	乙醇	苯	乙醚	汞	液氨
蒸气压/kPa*	2.338	5.853	9.959	57.73	1.60×10^{-4}	860

本表数据是由原来的压力单位 mmHg，转换成 Pa 单位。转换时，采用 $1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$ 。以下蒸气压的数据皆仿此。

从表 1-1 可见：不同的液体有不同的蒸气压。这说明蒸气压的大小与液体的本性有关。但要注意，在温度一定时，液体中动能较大的分子数目占总分子数目的比是恒定的。所以，在一定温度下，每一种液体的蒸气压是恒定的。蒸气压与蒸气和液体的量都无关。例如，在恒温下，上述气-液平衡体系，若从气态中抽出一些蒸气，便减少了凝结的速率，此时液体将自动蒸发一部分以恢复原来的蒸气压力；反之，如果从外界通入一部分蒸气，则增大了凝结的速率，此时将有部分

表 1-2 水的蒸气压与温度的关系

温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa
0	0.6106	40	7.375
4	0.8132	50	12.33
5	0.8720	60	19.92
10	1.228	70	31.16
15	1.705	80	47.34
20	2.338	90	70.09
25	3.167	100	101.3
30	4.238	374	22070

蒸气凝结成液体，直至恢复到原来的蒸气压。

蒸气压与温度有关。表 1-2 列出水的蒸气压与温度的关系。从表 1-2 可见 温度升高 水的蒸气压增大。这主要是温度升高时，分子的动能增大，逸出液面的分子数目也就增加；同时由于液体受热膨胀而使分子间引力减弱，具有稍小能量的分子，也可能从液面逸出。这样，使得单位时间内，从单位液面上逸出的分子数目大为增加。因此 达到气-液平衡时，蒸气压就增加。如果以水的蒸气压为纵坐标，温度为横坐标作图，便得到水的蒸气压曲线（图 1-2 中曲线 I）。

曲线上各点都是气-液平衡时 对应的压力和温度。

给盛有液体的敞口容器加热，当液体的蒸气压等于外界压力（大气压力）时，液体就会沸腾。此时的温度称为沸点。同一种液体，外界压力越高，沸点越高。当外界压力一定时，沸点的高低，便决定于液体的本性。蒸气压大的液体，沸点低。工业上或实验室内，应用沸点与外界压力的关系，用减压蒸发（或蒸馏）的方法，使液体的沸点降低，从而加速蒸发（或蒸馏）。此法应用于沸点高、难蒸发的物质和在正常沸点时容易分解的物质。相反，为得到温度超过 100 的水蒸气，则必需使锅炉内的压力大于 101325Pa。

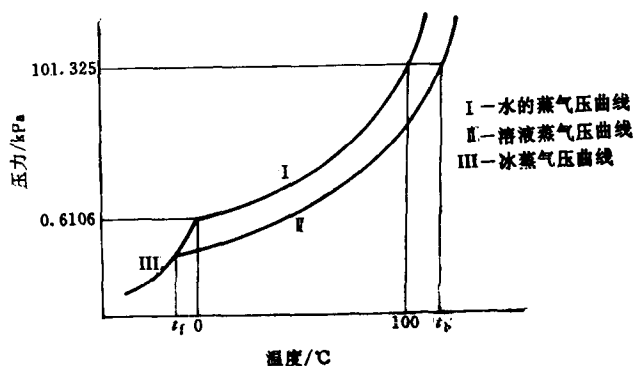


图 1-2 水及其溶液的蒸气压曲线示意图

（二）溶液的蒸气压

这里讨论的溶液是指液态溶液。任何溶液都包含溶质和溶剂两部分。我们把液体组分称为溶剂；把溶解在其中的物质称为溶质。若是两种液体组成的溶液，则根据研究需要可认定那个是溶质或溶剂。下面讨论溶液的蒸气压。

当纯溶剂溶解有难挥发物质时，由于被溶解的粒子（分子或离子溶剂合物）或多或少地占据着溶剂的表面。使得在单位时间内，从单位液面上逸出的溶剂分子数目减少，在达到平衡状态

时，溶液的蒸气压就会比纯溶剂的小。由于这里讨论的溶质是难挥发的，所以溶液的蒸气压实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。纯溶剂的蒸气压与溶液蒸气压之差称为溶液的蒸气压下降（ Δp ）。如图 1-2 的中曲线 II

1887 年拉乌尔^①从难挥发的非电解质的稀溶液中总结出一个重要的经验定律，即拉乌尔定律。该定律指出：“恒温下，在稀溶液中，溶液（溶剂）的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数，而与溶质的本性无关”。即

$$p_A = p_A^* x_A$$

式中 p_A^* 代表纯溶剂的蒸气压， x_A 代表溶液中溶剂 A 的摩尔分数。若溶液中仅有 A、B 两个组分，则 $x_A + x_B = 1$ ，上式可改写为

$$p_A = p_A^* (1 - x_B)$$

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B$$

即溶液的蒸气压下降值与纯溶剂的蒸气压之比等于溶质的摩尔分数，这是拉乌尔定律的另一种表达式。由此可见，溶液的蒸气压下降值仅与溶质的粒子数目有关，而与溶质的本性无关。

拉乌尔定律应用于浓溶液或电解质溶液时，会出现较大的偏差。这是因为在浓溶液或电解质溶液中，溶质分子（或离子）数目很多，它们之间以及与溶剂分子之间的相互作用比较大，而不能忽略的缘故。化学上，把某一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液称为理想溶液。

由于溶液的蒸气压下降，为此要使溶液沸腾，溶液的蒸气压必需达到与外界压力相等，显然溶液沸腾的温度就要比纯溶剂的高。在实验室内，为了提高水浴加热的温度，常常在水浴中加入一些食盐，可使水浴温度高于 100℃。溶液的蒸气压下降除了可使溶液的沸点上升外，还可使溶液的凝固点下降。物质的凝固点是它们固态蒸气压等于液态蒸气压时的温度。例如，纯水冷却到 0℃ 结冰，这时冰的蒸气压等于水的蒸气压（0.6106kPa），冰与水共存。若此时加入食盐，则由于溶液的蒸气压下降，在 0℃ 时水溶液的蒸气压小于冰的蒸气压，则冰就会溶解，也就是说凝固点下降了。人们利用这个道理，在清除道路上的积雪时，常撒些盐使雪熔化；还常常把食盐和冰的混合物用作冷冻剂。

§ 1-4 固 体

将液体冷却到一定温度，便可得到固体。固体与液体、气体不同，具有一定体积和形状。用 X 射线研究固体结构表明，固体可分为晶体和非晶体两大类。一切晶体是由微粒（分子、原子、离子）在空间有规律地排列而成的；而在非晶体中，微粒在空间的排列则是无规律的。图 1-3 示出了在晶体与非晶体中，微粒排列的情况。自然界中，绝大多数的固体物质是晶体。整个岩石矿物界（除极少数例外）、工业产品中的金属、合金、硅酸盐制品（玻璃除外）大多数的无机化合物和有机化合物，甚至是植物纤维都是晶体。无定形物质例如玻璃、沥青、石蜡等都是非晶体。

由于微粒在晶体和非晶体中排列的规律性不同，表现出宏观性质也不一样。晶体与非晶体比较，通常具有如下一些特性：

① 拉乌尔（F. M. Raoult）是法国化学家。

(1) 晶体的各向异性

晶体的物理性质，在不同的方向上是不同的，这就称为各向异性。例如，云母片上涂上一层均匀的蜡，以烧热的金属丝接触之，蜡即熔化，熔化的区域形状呈椭圆形。这说明云母片，在不同方向上的导热速率是不同的。方解石晶体只能沿一定方向劈裂成小菱面体。食盐只能劈裂成小立方体。晶体这种沿一定方向劈裂开的性质，称为解理性。

非晶体则是各向同性。例如，石蜡片（或在玻璃片涂上一层均匀的蜡），以烧热的金属丝接触之，蜡熔化的区域成圆形。这就说明石蜡（或玻璃）在不同的方向上，导热是相同的。

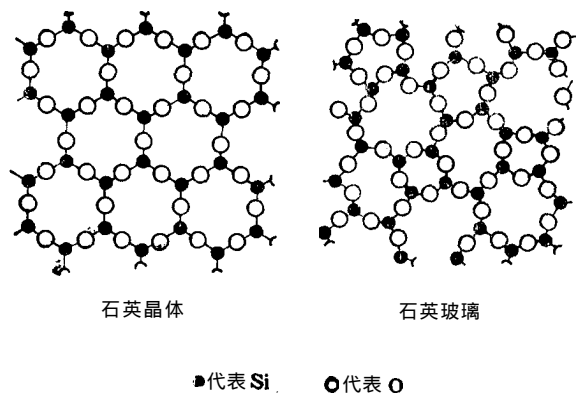


图 1-3 晶体和非晶体结构特点的比较

(2) 晶体有固定的熔点

在一定压力下，把晶体加热到某一温度，它就开始熔化。在没有全部熔化之前，继续加热，温度不再上升，这时所供给的热量，都用于使固态变液态。这说明晶体有固定的熔点。而非晶体在熔化过程中，是逐渐升高温度的，故无一定的熔点。

(3) 晶体有一定的几何外形

晶体一般都具有一定的几何外形。例如，食盐晶体是立方体，水晶是六角柱体，方解石是菱面体。有的晶体，由于生成时条件的影响，不具备整齐的外形，如金属和很多化学沉淀物，外形很不像晶体，但用光学方法证明，就其内部结构和性质来说，它们也是晶体。

非晶体则没有一定的几何外形。

晶体与非晶体没有鲜明的界限。有许多无定形物质（如炭黑）实际上是由极微小晶体组成。在一定条件下，晶体与非晶体也可以相互转化。例如，石英晶体可以转化为石英玻璃（非晶体）；玻璃（非晶体）也可以转化为晶态玻璃。

物质聚集状态发生改变时，常伴随着热量的变化。同样，物质在发生化学变化时，也常伴随着热量的变化，有时放出热量，有时要吸收热量。研究化学反应和状态变化过程中热效应规律的科学称为热化学。在本门课程学习中，有时要用到热化学的有关知识来阐明物质的性质，下面介绍热化学的有关基本知识。

§ 1-5 一些概念和术语

在讨论热化学的内容之前，我们必需先明确一些有关的概念和术语。

(一) 系统、环境和相

化学上，为了研究问题的方便，常常把研究的对象，从周围环境划分出来。当以一定种类和质量的物质所组成的整体作为研究对象时，这个整体就称为系统。例如，为研究水的蒸发情况，我们就把水和蒸气所组成的整体作为一个系统（以往书刊常用体系这一术语），而把盛装溶液的容

器以及其周围空间称为环境。

依照系统与环境之间物质与能量交换的情况，可以将系统分为三类：系统与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统称为敞开系统；系统与环境之间只有能量交换而无物质交换的系统称为封闭系统；系统与环境之间既无物质交换又无能量交换的系统称为孤立系统。

把系统中任何具有相同组成，相同物理性质和相同化学性质的均匀部分叫做相。相与相之间有明确的界面。例如，溶液虽是溶质和溶剂组成的整体，但由于其内部均匀，任取一部分都能代表整个溶液的性质，所以凡是溶液都是一个相；油和水组成的系统虽然油水都是液态，但是由于油水互不相溶，彼此之间仍有界面，界面两边油和水性质不同，所以这系统为两个相（油为一相，水为另一相）水和冰共存的系统，其组成虽同是 H_2O ，但水和冰具有不同的物理性质，且有界面，所以也是两个相。

化学上，把只有一个相的系统叫做单相系统（或叫均相系统）。

含两个相或两个相以上的系统叫做多相系统（或叫非均相系统）。

（二）系统的状态函数

我们通常用系统的宏观可测性质如体积、压力、温度、粘度、表面张力等来描述系统的状态。只要系统所有的性质都一定时，系统的状态就一定，而任何一个个性质发生了变化，状态也就发生了变化。但是系统的这些性质彼此之间是相互关联的。例如，对纯水来说，若温度和压力一定，则密度、粘度、摩尔体积就都有一定的数值；对理想气体， p 、 V_m 、 T 之间可通过气体状态方程式联系起来，在这三个变量中，只要任二个变量确定了，第三个变量也就定了。这些用来描述系统特性的物理量叫做状态函数。例如，体积、温度、压力等都是状态函数。状态函数的特征，就是当系统从一种状态（初态或称始态）变化到另一种状态（末态或称终态）时，它们变化值，仅取决于系统的始态和终态，而与变化时所经历的途径无关。例如，水的温度从 10（始态）变化到 50（终态）温度的改变值 ΔT 为 40。但是水的温度从 10 变化到 50，可以通过好几个途径来实现。例如，可用明火加热，也可以用电加热。

系统的状态函数可以分成两大类：

（1）广度性质 它的数值与系统的数量成正比。例如体积、质量等。此种性质具有加和性，即整个系统的某种广度性质是系统中各部分该种性质的总和。

（2）强度性质 它的数值取决于系统自身的特性，与系统的数量无关。例如温度、压力、密度、粘度等。此种性质不具有加和性。

系统的某种广度性质状态函数除以总质量或物质的量（或者把系统的两个广度性质状态函数相除）之后就成为强度性质状态函数。例如，体积是广度性质状态函数，而摩尔体积（体积除以物质的量）、密度（质量除以体积）就是强度性质状态函数。由于强度性质状态函数与系统的量无关，通常总是尽可能用易于直接测定的一些强度性质状态函数，再加上必要的广度性质状态函数来描述系统的状态

（三）内能

内能 U 是指系统内部能量的总和。它包括分子运动的平动能、转动能、振动能、电子及核的能量，以及分子与分子相互作用的位能等。当系统的状态确定后，内能也有一定值。它的改变值

也只决定于系统的始态和终态，而与途径无关。由于人们对物质运动形式的认识有待于深入，认识永无止境，所以无法确定内能的绝对值。但是当系统从始态变到终态时，内能的变化值可以通过环境的变化来衡量。

(四) 热和功 ——非状态函数

当系统的状态发生变化时，往往会观察到系统和环境之间发生能量的变换。由于系统与环境间存在着温度差，而在系统与环境间交换或传递的能量，就叫做热。通常化学上规定，用 Q 表示热量，若系统从环境吸收热量，则 $Q > 0$ ，若系统放出热量给环境，则 $Q < 0$ 。

人们把除热以外，其它各种形式被传递的能量都叫做功。功有不同种类，例如，有机机械功、体积功（膨胀功）、电功、表面功等。化学上，把体积功以外的功，统称为非体积功。所谓体积功，乃是指系统对抗外压而体积膨胀时所做的功。体积功 W_v

$$W_v = p_{\text{外}} \Delta V$$

如果外压小于系统内压力，即 $p_{\text{外}} < p_{\text{内}}$ ，则系统发生体积膨胀， $\Delta V > 0$ ，体积功 $W_v > 0$ ，此时系统对环境做功。如果 $p_{\text{外}} > p_{\text{内}}$ ，则系统的体积缩小， $\Delta V < 0$ ， $W_v < 0$ ，此时环境对系统做功。

热和功是系统与环境之间的能量交换或传递的形式，因此它们不是状态函数，而是与状态变化时所经历的途径有关的物理量。

根据能量守恒定律，能量既不能消灭也不能创造，只能从一种形式转化为另一种形式，而在转化和传递过程中能量的总值不变。现设系统的内能从始态 U_1 变化到终态 U_2 时，系统从环境吸收了热量 Q 并对环境作了功 W ，则有

$$U_2 = U_1 + (Q - W),$$

或

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1-8)$$

(1-8) 式表明， U 状态函数， ΔU 是状态函数的变化， Q 与 W 则不是状态函数，而是因过程（途径）不同而异的物理量。例如，一克纯水在 101.325 kPa 压力下经历几种不同的过程，由 14.5 变为 15.5，其 ΔU 恒为 4.1855J，但 Q 与 W 值则随过程不同而异。在绝热过程（系统与环境无热量交换） $Q = 0$ ， $W = -4.1855\text{J}$ ；在无功过程（系统与环境之间无功传递）， $Q = 4.1855\text{J}$ ， $W = 0$ ；也可以环境对系统既做功又加热， $Q = 1.0000\text{J}$ ， $W = -3.1855$ 或 $Q = 2.0000\text{J}$ ， $W = -2.1855$ 等等。这说明 Q 、 W 与 U 的性质不同，它们的数值不仅取决于始态和终态，还决定于具体过程（途径）。

(五) 焓

设系统在变化过程中只做体积功而不做非体积功，则 (1-8) 式可改写为

$$\Delta U = Q - W_v = Q - p\Delta V \quad (1-9)$$

如果系统的变化是恒容过程，则 $\Delta V = 0$ ，因此 (1-9) 式改写为

$$\Delta U = Q_v \quad (1-10)$$

① 本书规定：环境对系统做功， W 为负值，系统对环境做功 W 为正值。

如果系统的变化是恒压过程，则 $p_2 = p_1 = p_{\text{外}}$ ，因此 (1-9) 式改写为

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

移项得：

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1-11)$$

若将 $(U + pV)$ 合并起来考虑，把 $U + pV$ 叫做焓，并用符号 H 表示 即

$$H = U + pV \quad (1-12)$$

由于我们不能确定系统内能的绝对值，所以也就不能确定焓的绝对值。但因 U 、 p 、 V 都是状态函数 其组合得到的 H 也应是状态函数，具有能量的单位。同内能一样，当系统从状态 1) 变化到状态 2) 时 根据定义和 (1-11) 式可得：

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p \quad (1-13)$$

从 (1-10) 式和 (1-13) 式可知，虽然系统的内能和焓的绝对值目前无法知道，但在一定条件下，我们可以从系统和环境间热量的传递来衡量系统的内能与焓的变化值。在不作非体积功的条件下，系统在恒容过程中所吸收的热量全部用来增加内能；系统在恒压过程中所吸收的热量、全部用来使焓值增加。由于一般的化学反应大都是在恒压下进行的，所以焓更有实用价值。

§ 1-6 化学反应的焓变

在讨论化学反应的焓变之前，我们先来明确一下化学反应进行程度的表示方法。

(一) 反应进度

反应进度 用符号 ξ (希腊字母 读作 ksai) 表示。这个量最早是由比利时热化学家唐德引入的 后来经 IUPAC^② 推荐使用。通常反应式的写法是将反应物置于方程式等号的左方，而把生成物置于右方。例如：



当我们讨论反应进度时，可以把反应物移至右方，得下式：

$$0 = 2\text{NH}_3 - \text{N}_2 - 3\text{H}_2 \quad (1-14'')$$

这样我们就可把上式概括为如下通式：

$$0 = \sum \nu_B B \quad (1-15)$$

式中： B 表示反应式中任一物质； ν_B 表示物质 B 的化学计量数，它是无单位的纯数，若物质 B 是反应物 则 ν_B 取负值 若 B 是生成物则取正值； $\sum$ 表示各项的代数和。

要指出的是：符号 ν_B 是概括的书写形式。当用具体物质标明时，为简明、打字及排印方便，一般把具体物质的化学符号（化学式）不置于下标位置，而是紧随 ν 之后并加圆括号^③。例如，当 B 物质是 NH_3 ，则写成 $\nu(\text{NH}_3)$ 。在反应 1-14 式中， $\nu(\text{NH}_3) = 2$ ， $\nu(\text{N}_2) = -1$ ， $\nu(\text{H}_2) = -3$ 。

唐德 (T. de Doner)

② IUPAC 是 International Union of Pure and Applied Chemistry 一词的缩写，国际纯粹和应用化学联合会。

③ 这种表示方法带有普遍性。例如符号 $\nu_B B$ 中 B 是指 NH_3 时 则写成 $\nu(\text{NH}_3)$ ， $c(\text{NH}_3)$ 而不宜写成 ν_{NH_3} 、 c_{NH_3} 。

在反应进行过程中, 物质 B 的物质的量 n_B 在变化中 (即反应物在减少而生成物在增加), 这个变化量用 Δn_B 表示。反应中物质的变化有一定的关系。例如 (1-14) 式中, 当有 0.2mol NH_3 生成 (增加), 则相应地有 0.1mol N_2 和 0.3mol H_2 消失 (减少), 这可表示为 $\Delta n(\text{N}_2) = -0.1\text{mol}$, $\Delta n(\text{H}_2) = -0.3\text{mol}$ 。当我们比较各物质的 $\Delta n_B/\nu_B$ 时, 发现它们的值都相等。

$$\frac{0.2\text{mol}}{2} = \frac{-0.1\text{mol}}{(-1)} = \frac{-0.3\text{mol}}{(-3)} = 0.1\text{mol}$$

即

$$\frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)}$$

$\Delta n_B/\nu_B$ 随着反应的进行总是增大的。因此, 我们把反应进度 ξ 定义为 某一反应 $0 = \sum \nu_B B$,

当某一物质 B 的物质的量从开始的 $n_B(0)$ 变到 $n_B(\xi)$ 时 其反应进度为

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (1-16')$$

或写成

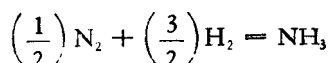
$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (1-16)$$

(1-16) 式中物质的量单位为 mol, 化学计量数为纯数, 所以反应进度的单位为 mol。

若反应按所给反应式进行, 当某一物质 B 的性质的量变化值达到 ν_B 值时, 这时称反应进度为 1mol 的反应①。

$$\frac{\Delta n_B}{\nu_B} = 1\text{mol} \text{ 或 } \frac{\Delta n_B}{\text{mol}} = \nu_B$$

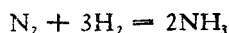
值得注意的是: 对同一反应, ξ 的数值与方程式的书写表达式有关。例如, 合成氨的反应, 如写成:



当反应物 NH_3 有 0.2mol NH_3 生成, 其反应进度:

$$\xi = \left(\frac{0.2\text{mol}}{1}\right) = 0.2\text{mol}$$

如写成:



当反应物 NH_3 有 0.2mol NH_3 生成, 其反应进度:

$$\xi = \left(\frac{0.2\text{mol}}{2}\right) = 0.1\text{mol}$$

从上可见, 引入反应进度这个量的最大的优点, 是在反应进行到任意时刻时, 可用任一反应物或任一生成物来表示反应进行的程度, 它们所得值总是相等的, 即, 对反应式:

① 有些书把反应按所给定反应式的系数进行的反应, 看作一个特定单元组合, 称之为摩尔反应。例如, 按 (1-14') 式进行的反应, 即 1mol N_2 与 3mol H_2 生成 2mol NH_3 反应 看作 1mol $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3)$ 的反应, 称之为摩尔反应。

$$dD + eE + \dots = gG + hH + \dots$$

$$0 = gG + hH + \dots - dD - eE - \dots$$

$$\xi = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G} = \frac{\Delta n_H}{\nu_H}$$

或

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G} = \frac{\Delta n_H}{\nu_H}$$

以前利用化学方程式有关的计算,均可用反应进度进行计算。

【例 2】53.96 克铝粉,在充足的氧气中燃烧,能生成多少克的 Al_2O_3 。

解:用反应速度进行有关计算,关键就要想办法求出进度,因为,同一反应式中各物质表示的反应进度都相同的。设

$$2\text{Al} + (3/2)\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$0 = \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{Al} - (3/2)\text{O}_2$$

$$\nu(\text{Al}) = -2 \quad \nu(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$$

$$\frac{\Delta n(\text{Al})}{\nu(\text{Al})} = \frac{\Delta n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{\nu(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

$$\Delta n(\text{Al}) = n(\text{Al}, \xi) - n(\text{Al}, 0) = 0 - \frac{W(\text{Al})}{M(\text{Al})} = -\frac{53.96\text{g}}{26.98\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -2\text{mol}$$

$$\Delta n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}_2\text{O}_3, \xi) - n(\text{Al}_2\text{O}_3, 0) = n(\text{Al}_2\text{O}_3, \xi) - 0 = n(\text{Al}_2\text{O}_3, \xi)$$

$$\left(\frac{-2\text{mol}}{-2} \right) = \left(\frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{1} \right)$$

解得

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3, \xi) = 1\text{mol}$$

$$W(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}_2\text{O}_3, \xi) \times M(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$= 1\text{mol} \times 101.96\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 101.96\text{g} \quad (\text{答})$$

【例 3】50mL $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 恰能与 40mL NaOH 溶液完全中和,试求 NaOH 溶液的浓度。

解:依题意,已知 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\text{mL} = 0.050\text{L}, \quad V(\text{NaOH}) = 40\text{mL} = 0.040\text{L}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

则有

$$\frac{\Delta n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{\Delta n(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH})}$$

$$\Delta n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0 - c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = -c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\Delta n(\text{NaOH}) = 0 - c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = -c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = -1 \quad \nu(\text{NaOH}) = -2$$

$$\frac{-c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{-c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH})}$$

$$\frac{-2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.050\text{L}}{-1} = \frac{-c(\text{NaOH}) \cdot 0.040\text{L}}{-2}$$

解得

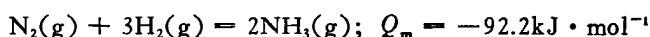
$$c(\text{NaOH}) = 5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(二) 化学反应热

化学反应常伴随着吸热或放热。化学反应时，如果系统不作非体积功，那么当反应终了的温度恢复到反应前的温度时，系统所吸收或放出的热量，称为该反应的反应热 (Q)。反应热一般可由实验测定。通常化学反应是在恒容 (密闭容器) 或恒压 (敞口容器) 的条件下进行的。前者称为恒容反应热 (Q_v)，后者称为恒压反应热 (Q_p)。标出反应热的化学反应式称为热化学方程式。因为反应热的数值与反应进度有关，所以通常热化学方程式中标出的数值实际上是摩尔反应热 (Q_m)。

$$Q_m = \left(\frac{Q}{\xi} \right) \quad (Q_m \text{ 的单位常用 } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

又因反应热的数值与物质的状态有关，所以方程式中要标注出物态、温度、压力等。通常用 “g” 代表气体 (gas)，用 “l” 代表液体 (liquid)， “s” 代表固体 (solid)。习惯上，如果不注明温度和压力 则是指 298.15K 和 101.325kPa。例如：



表示在恒温 298.15K 和恒压 101.325kPa 下，按列出的反应式完成了反应进度为 1mol 时，系统所放出的热量为 92.2kJ。或者说，在该条件下，1mol N_2 和 3mol H_2 反应生成 2mol NH_3 时放出的热量为 92.2kJ。但是，不能认为 1mol N_2 和 3mol H_2 混合后，反应放出的热量为 92.2 kJ。这是因为这个反应是可逆反应，其反应结果不可能生成 2mol NH_3 。

上例中合成氨反应的反应热，亦可表示为：



两者反应热的数值不同，是因为表达的反应式不同而引起的。

此外，正反应与逆反应的反应热绝对值相同，但符号相反。

(三) 化学反应焓变

根据 (1-13) 式的讨论，恒压过程的热效应等于系统的焓变。那么，恒压反应热就应等于化学反应焓变 ($\Delta_r H$)。 Δ 的下标 r 是 reaction (反应) 的缩写。
即

$$\Delta_r H = \Delta U + p\Delta V = Q_p$$

两边除以反应进度 ξ ，则有

$$\frac{\Delta_r H}{\xi} = \frac{Q_p}{\xi} = Q_m$$

式中 $\frac{\Delta_r H}{\xi}$ 称为摩尔反应焓变，用 $\Delta_r H_m$ 表示之。即

$$\Delta_r H_m = Q_m$$

化学反应焓变可以通过实验测定出，也可查手册算出。 H 是状态函数。它的变化值仅决定于系统的终态和始态。因此恒压下化学反应焓变应该等于生成物焓的总和 (终态) 与反应物焓的总和 (始态) 之差。即

$$\Delta_r H = \sum H(\text{生成物}) - \sum H(\text{反应物}) \quad (1-17)$$

但是，各种物质焓的绝对值是无法测定的，为了解决这一困难，人们采用了一个相对标准来计算反应焓变，从而引出了化合物的标准生成焓的概念。

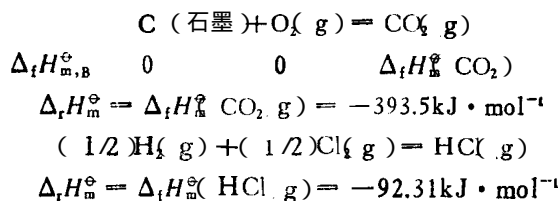
(四) 化合物的标准摩尔生成焓

1. 标准状态

在研究化学反应中能量关系时，人们通常选定某些状态作为标准状态（简称标准态）。对纯固体或纯液体而言，规定压力为 101.325kPa 和温度为 T 的状态作为标准态。标准压力 101.325kPa 用符号 $p^\ominus$ 表示之。例如，纯固体和纯液体在 $p^\ominus$ 和 298.15K 的摩尔体积用 $V_m(298.15\text{K})$ 表示。上标符号 $\ominus$ 表示“标准”。每一个温度都有一个标准态。对于纯气体，则选择温度为 T 、压力为 $p^\ominus$ 时具有理想气体性质的状态作为标准态。由于实际气体压力为 $p^\ominus$ 时，其行为并不理想，故纯气体的标准态是一种假想状态。对于溶液中溶质的标准态则规定在温度为 T 、压力为 $p^\ominus$ 时溶质的浓度 $m^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 具有理想溶液性质的状态作为标准态，以 $m^\ominus$ 或 $c^\ominus$ 表示之。同理， $m^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，其行为也并不理想，也是一种假想的标准态。

2. 标准摩尔生成焓

人们为了计算标准摩尔反应焓变，引入了化合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。它被定义为：在恒温 and 标准压力 $p^\ominus$ 下，由指定稳定的单质合成标准状态下 1mol 物质的反应焓变（或反应热） $\Delta_r H_m^\ominus$ ，并规定指定的稳定单质的生成焓等于零。例如，碳的稳定单质有金刚石、石墨等，指定石墨的 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{石墨}) = 0$ 而金刚石的 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{金刚石}) \neq 0$ 。根据 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义，在标准压力和 298.15K 下，下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 均等于化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。



应注意，用 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 表示的反应，其 $\Delta_r H_m^\ominus \neq \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g})$ 而是 $\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g})$ 。

化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 是个常数值，可以从手册中（本书在附录 II）查到。我们可以用它来计算各种反应的标准摩尔反应焓变。

(五) 标准摩尔反应焓变的计算

[例 4] 计算 $2\text{NaOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

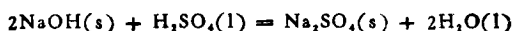
解：查表得

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{s}) &= -1387.08\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= -285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

m 表示溶质的质量摩尔浓度。其定义为溶液中溶质 B 的物质的量 (n_B) 除以溶剂的质量。例如， 0.1mol NaOH 溶于 0.1kg 水中，其 $m(\text{NaOH}) = \left(\frac{0.1\text{mol}}{0.1\text{kg}} \right) = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{NaOH}, s) = -425.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_4, l) = -813.989 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



始态 n_B/mol	2	1	0	0
终态 n_B/mol	0	0	1	2
$\Delta n_B/\text{mol}$	-2	-1	1	2
ξ/mol	1	1	1	1

$$\Delta_r H^\ominus = [1 \text{ mol} \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{Na}_2\text{SO}_4, s) + 2 \text{ mol} \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l)] \text{ 生成物 (终态)} \\ - [2 \text{ mol} \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaOH}, s) + 1 \text{ mol} \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_4, l)] \text{ 反应物 (始态)}$$

将有关数据代入上式得：

$$\Delta_r H^\ominus = -293.53 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\xi} = \frac{-293.53 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -293.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{答})$$

从上面计算过程，可以概括出计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的通式为：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\xi} = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad (1-18)$$

【例 5】计算 $\text{NaOH}(s) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4(l) = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$ 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

$$\text{解：} \nu(\text{NaOH}) = -1, \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = -\frac{1}{2}, \nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}, \nu(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = (-1) \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaOH}, s) + \left(-\frac{1}{2}\right) \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_4, l) \\ + \frac{1}{2} \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{Na}_2\text{SO}_4, s) + 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l)$$

查出有关物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ ，代入上式，解得：

$$\Delta_r H_m^\ominus = -146.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{答})$$

从[例 4]和[例 5]两例可知，同是表示 NaOH 与 H_2SO_4 的中和反应，但反应式写法不同时其 $\Delta_r H_m^\ominus$ 数值不同，但其两者关系为：

$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{例 4}) = 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{例 5})$$

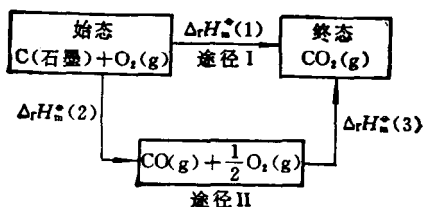
(六) 盖斯定律及其应用

1840 年盖斯 从大量的实验事实中总结出一条规律：化学反应不管是一步完成，还是多步完成，其热效应都是相同的。换言之，化学反应的热效应，只决定于反应物的始态和生成物的终态，而与过程的途径无关。这就是盖斯定律。对恒压过程的化学反应，盖斯定律可表述为：化学反应的焓变，决定于反应物的始态和生成物的终态，而与过程的途径无关。

盖斯定律的应用之一，就是间接计算一些难于测定的化合物的标准摩尔生成焓。例如，碳燃烧时有两种产物，即 CO 和 CO_2 。 CO_2 的标准摩尔生成焓（生成热）容易直接测定，而 CO 的标准摩尔生成焓却很难直接测定，因为碳在不充足的氧气中燃烧时，可能生成 CO 的同时还有 CO_2 。

① 盖斯 (G. H. Hess) 是俄国籍的瑞士人。

生成。现通过盖斯定律可间接计算出 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO})$ 。



途径 I 始态一步变到终态, $\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$

途径 II 始态经二步变到终态, 即

第一步 $\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$

或 ① $\text{C(石墨)} + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}); \Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO})$

第二步 ② $\text{CO}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H_m^\ominus(3)$

+ 得 $\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$
 $\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$

即

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$$

已知

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

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (答)}$$

应用盖斯定律, 可以从 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。例如, 已知:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

求甲烷燃烧的标准摩尔燃烧热①, 即 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

现假设反应分几步进行:

$$\textcircled{1} \quad \text{CH}_4(\text{g}) = \text{C(石墨)} + 2\text{H}_2(\text{g}); \Delta_r H_m^\ominus(1)$$

$$\textcircled{2} \quad \text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H_m^\ominus(2)$$

$$\textcircled{3} \quad \text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \Delta_r H_m^\ominus(3)$$

$$\textcircled{1} + \textcircled{2} + 2 \times \textcircled{3} \text{ 得: } \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2) + 2 \times \Delta_r H_m^\ominus(3)$$

其中

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -(-74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将有关数据代入得:

$$\Delta_r H_m^\ominus = 74.81 + (-393.5) + 2(-285.8) = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (答)}$$

习 题

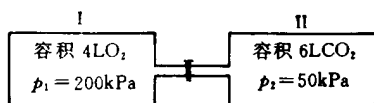
1. 将 1 mol KClO_3 加热完全分解, 在 101.325 kPa 和 298 K 情况下, 能制得多少体积的 O_2 ?

① 在标准状态下, 1 mol 物质完全燃烧时的热效应, 称为该物质的标准摩尔燃烧热 (燃烧焓)。

2. $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液 0.5 m^3 与足量锌反应, 在压力为 100 kPa 和 300 K 时, 能制得多少体积的氢气?

3. 某气体在 298 K 、 101.325 kPa 下测得其密度为 1.165 kg/m^3 , 求这气体的摩尔质量。

4. 计算下列情况混合气体的总压力和各组分的摩尔分数(假定在等温条件下混合)。

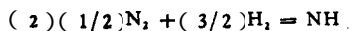
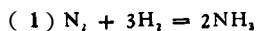


(1) 把中间开关打开。

(2) 把容器 II 的气体压缩到容器 I 中。

5. 有一煤气罐, 容积为 30 L , 测得其压力为 600 kPa , 经气体分析各组分的体积分数为: CO 0.60 , H_2 0.10 , 其它气体 0.30 。求温度在 27°C 下气罐中 CO 、 H_2 的分压以及 CO 和 H_2 的物质的量。

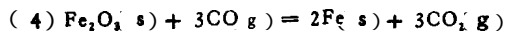
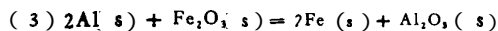
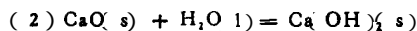
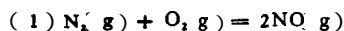
6. 设有 10 mol N_2 和 20 mol H_2 在合成氨装置中混合, 反应后有 5 mol NH_3 生成, 试计算用下列反应式表示时的反应进度。



7. 用反应进度的概念, 计算 80 g NaOH 能中和 $0.50\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液多少升。

8. 某理想气体在恒定外压 93.3 kPa 下膨胀, 其体积从 50 L 膨胀到 150 L ; 同时吸收 648 kJ 的热量。试计算其内能的变化。

9. 试用附录 II 提供的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



10. 已知下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, 求 C_2H_2 (乙炔) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$

