

# 第1篇 化学反应的基本规律

## 1 化学热力学

# 1 化学热力学

1、定义：

热力学

化学热力学

## 2、化学热力学研究的内容：

- (1) 化学和物理变化中的能量转换问题 以热力学第一定律为基础，计算化学和物理变化中的热效应，常称热化学。
- (2) 化学和物理变化进行的方向和限度 以热力学第二定律为基础，通过它判断化学、物理过程的方向；引用热力学数据计算反应的平衡常数，确定过程进行的限度。
- (3) 利用热力学基本原理研究热力学平衡系统的热力学性质以及各种性质间相互关系的一般规律。

### 3、热力学采用宏观的研究方法：

- (1) 依据系统的初始，终了状态及过程进行的外部条件（均是可以测量的宏观物理量）对系统的变化规律进行研究。
- (2) 它只需知道被研究对象的始态和终态以及变化时的条件就可进行相应的计算，不需要考虑物质的微观结构和反应机理。
- (3) 热力学的研究不涉及速率问题。

# §1.1 基本概念

## 1.1.1 体系与环境

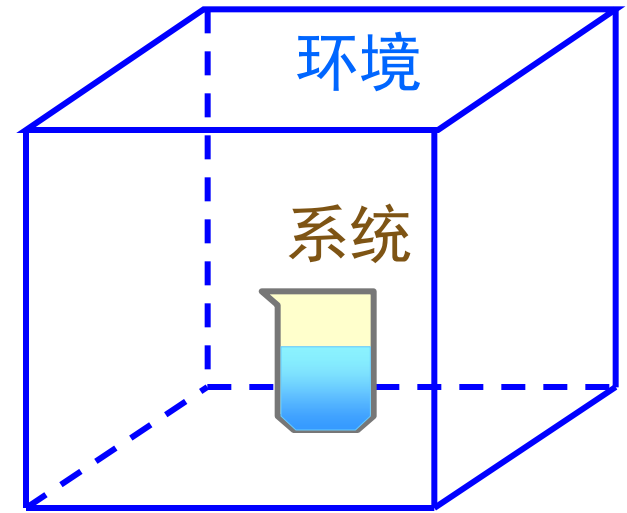
### 体系 (System)

在科学研究时必须先确定研究对象，把一部分物质与其余分开，这种分离可以是实际的，也可以是想象的。

这种被划分出来作为研究对象的这部分物质或空间，称为体系，亦称为系统或物系。

### 环境 (surroundings)

体系以外与其密切相关的其他部分称为环境。



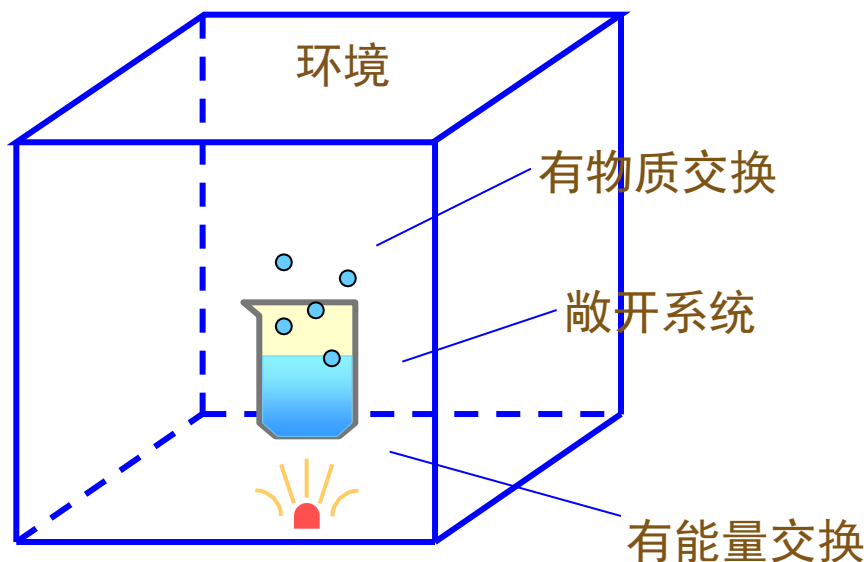
系统与amp;环境

## 体系的分类

根据体系与环境之间的关系，把系统分为三类：

(1) 敞开系统 (open system)

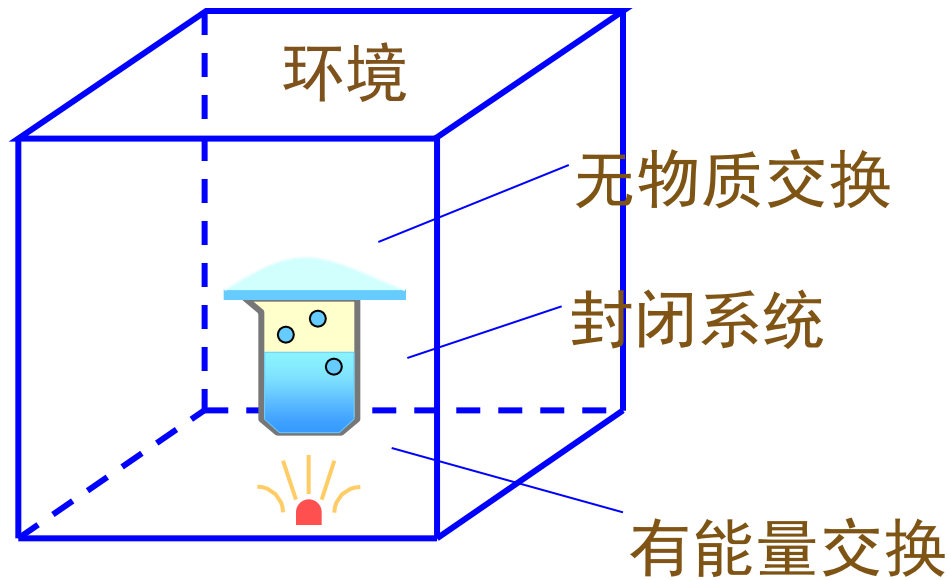
系统与amp;环境之间既有物质交换，又有能量交换



经典热力学不研究敞开系统

## (2) 封闭系统 (closed system)

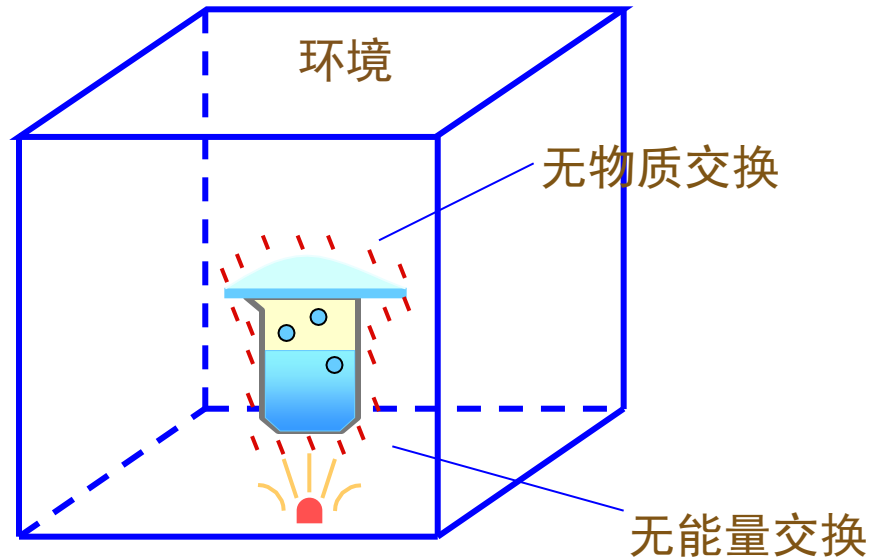
系统与环境之间无物质交换，但有能量交换



经典热力学主要研究封闭系统

### (3) 孤立系统 (isolated system)

系统与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为孤立系统。





## 1.1.2 体系的性质

质量、体积、温度、压力、密度、组成等体系的一切宏观性质叫做体系的热力学性质，简称**体系的性质**。可分为两类：

**广度性质 (extensive properties)**

又称为**容量性质**，它的**数值与系统的物质的量成正比**，如体积、质量、热容量等。这种性质有加和性。

**强度性质 (intensive properties)**

它的数值取决于系统自身的特点，**与系统的数量无关**，不具有加和性，如温度、压力等。

## 1.1.3 体系的状态与状态函数

**状态：**要描述一个体系，就必须确定它的温度、体积、压力、组成等一系列物理、化学性质。这些性质的总和，就确定了体系的状态。**通常说的体系的状态就是体系的物理性质和化学性质的综合表现。**

**状态函数：**体系的性质和状态间，存在着一一对应的关系，也就是说存在着一定的函数关系。**体系的每一个物理、化学性质都是状态的函数，简称状态函数。**常见的温度、压力、体积、浓度以及以后要学的内能、焓等都是状态函数。

# 状态函数的特性

- ①同一体系，体系的各状态函数之间是互相联系的。
- ②状态函数的改变，只与过程有关，而与途径无关。

在计算有关状态函数变化的问题时，只需明确系统的始态和终态即可，而不需考虑具体的变化途径。

- ③定值性——

状态确定，状态函数确定。

系统的变化，用状态函数的改变来描述。

# 过程和途径

过程 (process)

在一定的环境条件下，系统发生了一个从始态到终态的变化，称为系统发生了一个热力学过程。

途径 (path)

从始态到终态的具体步骤称为途径。

# 理想气体状态方程式

气体的最基本特征：

具有可压缩性和扩散性。

人们将符合理想气体状态方程式的气体，称为理想气体。

理想气体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。

## 理想气体状态方程式:

$$pV = nRT \quad R\text{--- 摩尔气体常数}$$

在标准状态下,  $p = 101325\text{Pa}$ ,  $T = 273.15\text{K}$

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

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325\text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3}\text{m}^3}{1.0\text{mol} \times 273.15\text{K}}$$

$$= 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

# 理想气体状态方程式的应用

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. 气体摩尔质量的计算

$$pV = nRT \quad n = \frac{m}{M}$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

### 3. 气体密度的计算

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad \rho = m / V$$

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$



# 1.2 热化学和焓

## 1.2.1 热力学第一定律

# 1.2 热化学和焓

## 1.2.1 热力学第一定律

体系总能量通常有三部分组成：

- (1) 体系整体运动的动能
- (2) 体系在外力场中的位能
- (3) 热力学能，也称为内能，以符号 $U$ 表示。

热力学中一般只考虑静止的系统，无整体运动，不考虑外力场的作用，所以只注意热力学能。

## 能量守恒定律

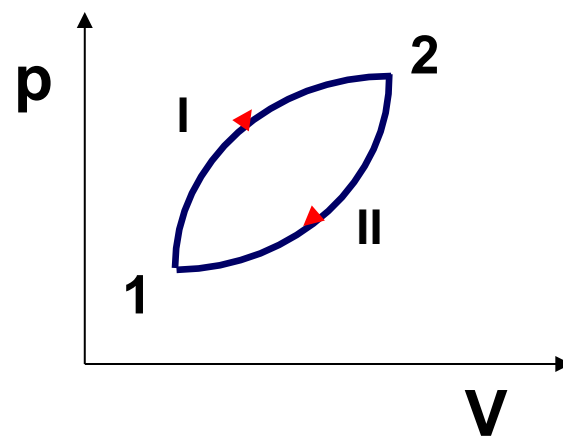
到1850年，科学界公认能量守恒定律是自然界的普遍规律之一。能量守恒与转化定律可表述为：

自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，能够从一种形式转化为另一种形式，但在转化过程中，能量的总值不变。

把能量守恒与转化定律用于热力学中即称**热力学第一定律**。

系统由**1**→**2**, 其热力学能变化为:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



热力学能的变化与途径无关

## 热力学第一定律的数学表达式

设想系统由状态（1）变到状态（2），体系从环境吸入热 $Q$ ，对环境做功 $W$ ，则体系的热力学能的变化为：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

热力学能的单位：**J**

它表明此过程体系内能的增加等于体系所吸得热减去体系对环境所做的功。

# (1)内能 $U$ （热力学能）

**体系的内能**即体系内部所有粒子除整体势能及动能外，全部能量的总和。包括体系内各物质分子的**动能**、**分子间相互作用的势能**及**分子内部的能量**。

**①热力学能是系统内部能量的总和，是系统自身的一种性质，在一定的状态下有一定值。**

**②热力学能是状态函数。**

**③绝对值无法测量，只能测变化值。**

## (2) 热

体系与环境之间因温度差别而交换的能量称为热量，简称热。用符号 $Q$ 表示。

$Q$ 的取号：

$T_{\text{环境}} > T_{\text{体系}}$     体系吸热， $Q > 0$

$T_{\text{环境}} < T_{\text{体系}}$     系统放热， $Q < 0$

热不是体系的状态函数，计算热一定要与系统与环  
境之间发生热交换的过程联系在一起，不能说体系含有多少热，而只能说体系在某一过程中吸收或放出多少热。

### (3) 功

体系与环境之间传递的除热以外的其他能量都称为功，用符号 $W$ 表示。

$W$ 的取号：

体系对环境做功， $W>0$

环境对体系做功， $W<0$

$Q$ 和 $W$ 的单位都用能量单位“J”表示

$Q$ 和 $W$ 都不是状态函数，其数值与变化途径有关。

**体积功**：体系体积变化而与环境交换的功，也叫膨胀功。

**非体积功**：如表面功，电功等。也称为有用功 $W_{有用}$ 。



# 体积功的计算

$$W = F_{\text{外}} \cdot \Delta l = p_{\text{外}} \cdot A \cdot \Delta l$$

$$W = p_{\text{外}} \Delta V$$

$$\Delta V = A \cdot \Delta l = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$$

气体膨胀，  $\Delta V > 0$ ，  $W > 0$  体系对环境做功

气体被压缩，  $\Delta V < 0$ ，  $W < 0$  环境对体系做功

体系做功的多少与膨胀的途径有关。

功和热都不是状态函数，而是状态变化过程中体系与环境间交换的能量。换言之，功和热只有在过程中才出现，做功或放热的多少只有联系到某一具体的变化过程才能算出来。

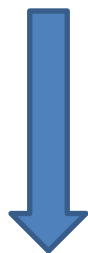
## 1.2.2 焓与化学反应的热效应

### (1) 焓

等压过程  $p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$

只做体积功  $W = p_{\text{外}}\Delta V$

等压过程的热用 $Q_p$ 表示



焓——热力学上很重要的状态函数

由热力学第一定律  $Q = \Delta U + W$

$$\begin{aligned} Q_p &= U_2 - U_1 + p_{\text{外}}\Delta V \\ &= U_2 - U_1 + p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \end{aligned}$$

焓

$$H = U + pV$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

在封闭体系中当发生只做体积功的等压过程时，体系与环境交换的热 $Q_p$ 等于体系的焓变 $\Delta H$

# 焓的意义和性质

①焓是状态函数。

$$H = U + pV$$

U, p, V都是状态函数，焓是复合的状态函数，具有能量的量纲，单位为焦耳(J)。绝对值无法确定。

② 在封闭体系中发生只做体积功的等压过程，这一特定条件下：  
 $\Delta H = Q_p$

吸热过程： $Q_p > 0, H_{终} > H_{始}, \Delta H > 0$  焓增

放热过程： $Q_p < 0, H_{终} < H_{始}, \Delta H < 0$  焓减

➤ ③焓 $H$ 是体系的广度(容量)性质, 它的量值与物质的量有关, 具有加和性。

➤ ④对一定量的某物质而言

$$H(g) \succ H(l) \succ H(s)$$

$$H(\text{高温}) \succ H(\text{低温})$$

➤ ⑤对于化学反应, 等压过程的热  $Q_p$  等于体系的焓变  $Q_p = \Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}}$

$H_{\text{生成物}} \succ H_{\text{反应物}}, \Delta H \succ 0$  体系吸收热量使焓增加, 为吸热反应。

$H_{\text{生成物}} \prec H_{\text{反应物}}, \Delta H \prec 0$  体系放出热量使焓降低, 为放热反应。

➤⑥当过程反向进行时， $\Delta H$  要改变符号。

$$\Delta H(\text{正})=H_2 - H_1$$

$$\Delta H(\text{逆})=H_1 - H_2 = -\Delta H(\text{正})$$

正过程与逆过程的焓变数值相等，符号相反。

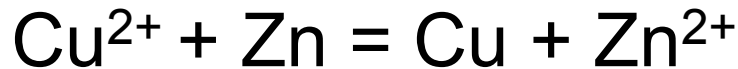
## (2)热效应

定义：体系在物理的或化学的等温等压或等温等容过程中，不做非体积功时**所吸收或放出的热**叫做此过程的热效应。

### 注意

①要求此过程 $T_{\text{始}}$ 等于 $T_{\text{终}}$ ，并等于环境温度的等温过程。

②由于热不是状态函数，和变化的途径有关，途径不同，吸收或放出的热是不相等的。





## 等压过程

- 通常在大气压下发生的化学反应或物质的聚集态的变化都是在等压下进行的，属于等压过程，这时的热效应就叫做等压热效应，用 $Q_p$ 表示。
- 由于等压热效应应用比较多，今后若未特别指明，所涉及的热效应都是指等压热效应。
- 热效应是热力学的重要数据，可以通过实验直接测定。在实验室中可在保温杯式量热器中测定等压热效应。由于 $\Delta H = Q_p$ ，测定等压热效应也就测定了体系的焓变。

一般的化学反应的热效应记为  $\Delta_r H$

熔化过程 ( $s \rightarrow l$ );  $\Delta_r H = \Delta_{fus} H$  (熔化热)

凝固过程 ( $l \rightarrow s$ );  $\Delta_r H = \Delta_{sol} H$  (凝固热)

$$\Delta_{fus} H = -\Delta_{sol} H$$

气化过程 ( $l \rightarrow g$ );  $\Delta_r H = \Delta_{vap} H$  (气化热)

凝结过程 ( $g \rightarrow l$ );  $\Delta_r H = \Delta_{coa} H$  (凝结热)

$$\Delta_{vap} H = -\Delta_{coa} H$$

升华过程 ( $s \rightarrow g$ );  $\Delta_r H = \Delta_{sub} H$  (升华热)

## 等容过程

◆在密闭容器中发生的反应，体积不变，是等容过程

◆过程中不做非体积功，只做体积功。

$$Q \Delta V = 0, Q W = 0$$

$$\text{由第一定律, } \Delta U = Q - W$$

$$\text{所以, } \Delta U = Q_V$$

◆  $Q_V$  称为等容热效应。

◆ **意义**：在等容条件下，过程的热效应等于体系的内能的变化。

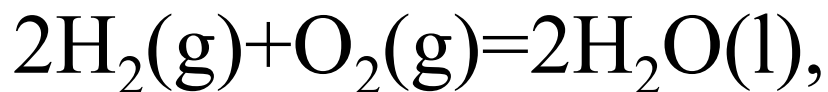
### (3) 化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$

#### 热力学标准态与 $\Delta_r H^\ominus(298.15K)$

- ✓ 在热力学中，指定  $1 \times 10^5 Pa$  为标准压  $p^\ominus$  力，记为  $p^\ominus$
- ✓ 把体系中各固体、液体物质都处于  $p^\ominus$  下的纯物质，气体则是  $p^\ominus$  下表现出理想气体性质的纯气体状态称为热力学标准态。
- ✓ 标准状态下  $\Delta_r H^\ominus$  反应的焓变称为化学反应的标准焓变，用  $\Delta_r H^\ominus$  表示。
- ✓ 温度不是标准状态的规定条件，但许多重要数据都是在  $298.15K$  时测定的，故记作  $\Delta_r H^\ominus(298.15K)$

# 热化学方程式

- 定义：标出了化学反应过程中热效应的化学反应方程式，称为热化学方程式。



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -571.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 书写热化学方程式应注意的问题：

注意：方程式中应标明物态、温度、压力、组成等。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$$

表示反应物和生成物都处于标准态时，在298.15 K，反应进度为1 mol 时的焓变。

# 反应进度

定义：反应进度是描述反应进行程度的物理量，用符号  $\xi$  表示。

对于任一化学反应，其计量方程式为：



定义， $\nu_A = -a, \nu_B = -b, \nu_G = g, \nu_D = d$ ，称为物质A,B,G,D的  
化学计量数。

反应进度

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D}$$

- 计算反应进度，无论选取反应物或产物，无论选取哪一种物质，反应进度都具有相同的数值，与计量方程式中物质种类的选择无关。 $\xi$  的量纲与物质的量的量纲相同，为mol。

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\{n_B(\xi) - n_B(0)\}}{\nu_B}$$

当反应刚开始时,  $n_B(\xi) = n_B(0)$ ,  $\Delta n_B = 0$ ,  $\xi = 0$  反应进度为0.

当反应进行到  $\Delta n_B = \nu_B \text{ mol}$  时,  $\xi = \nu_B \text{ mol} / \nu_B = 1 \text{ mol}$ , 称为发生了一个单位的反应, 或1mol的反应。



- 任意两个状态之间，发生有限量的变化时，反应进度变化为

$$\begin{aligned}\Delta\xi = \xi_2 - \xi_1 &= \frac{n_B(\xi_2) - n_B(0)}{\nu_B} - \frac{n_B(\xi_1) - n_B(0)}{\nu_B} \\ &= \frac{n_B(\xi_2) - n_B(\xi_1)}{\nu_B}\end{aligned}$$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

### (3) 化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$

- 定义：在标态下，发生1mol的化学反应的焓变称为化学反应的**标准摩尔焓变**。
- $\Delta_r H_m^\ominus$ 符号中的m即表示发生1mol的反应，反应进度为1mol的意思。
- $\Delta_r H_m^\ominus$ 单位为kJ/mol
- 常用298.15K下的数据，298.15K下化学反应的标准摩尔焓变记为  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$ 。
- 由于化学反应的进度与计量方程密切相关，所以  $\Delta_r H_m^\ominus$  的量值与热化学方程式的书写方法是联系在一起的。

- 在用  $\Delta_r H_m^\ominus$  准确计入量值的热化学方程式中，应当标明物质的聚集态，甚至晶型。
- 根据焓的状态函数的性质，过程反向进行， $\Delta H$  要变号。

$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{正反应}) = -\Delta_r H_m^\ominus(\text{逆反应})$$

## (4) 化学反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 的测定

- 在实验室里，先由量热法测定  $Q_p$ ，即  $\Delta_r H$ （因为  $\Delta H = Q_p$ ）；由主观加入反应的物质的量算出  $\Delta \xi$ ，根据给定的计算方程式确定  $\nu_B$ ，即可由下式计算出

。

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

例1.1

$\Delta_r H_m$  与  $\Delta_r H$  的不同

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/937124144124006115>