

第 1 章 化学反应中的质量关系与能量关系

Part 1 化学反应中的质量关系

一 化学反应计量式

化学反应计量式 根据质量守恒定律，用元素符号和化学式表示化学变化中质和量关系的式子

- 计量式，表达的是各物质之间量的关系，并不代表反应的本质
- For What? → 反应物量和生成物量之间的理论关系

例 1 某硫酸厂以黄铁矿 (FeS_2) 为原料生产硫酸 (H_2SO_4)，其基本反应为：



现需生产 $1 \times 10^4 \text{ t}$ 98% 的硫酸，问需投入含硫 40% 的黄铁矿多少吨？

解 假设需要的黄铁矿质量为 m ，根据反应式，所有 S 元素都转移到了硫酸中，根据 S 元素平衡：

$$\frac{m \times 40\%}{32.07 \text{ g/mol}} = \frac{1 \times 10^4 \text{ t} \times 98\%}{98.09 \text{ g/mol}} \rightarrow \text{解得 } m \approx 8000 \text{ t} \quad \therefore \text{共需黄铜矿约 } 8000 \text{ t}$$

知识点 2 化学计量数与反应进度

1. 化学反应计量式的通式

化学反应通式

$$\sum_B \nu_B B = 0$$

化学计量数 ν_B 反应式中各物质的系数

- 规定：反应物 $\nu_B < 0$ （代表减少），生成物 $\nu_B > 0$ （代表增加）
- 反应计量式可以乘任意系数，因此化学计量数不唯一

2. 反应进度 ξ

化学反应进度 ξ 与具体物质无关的表示反应进行程度的参数

化学反应进度 定义式

$$dn_B = \nu_B d\xi$$

化学反应进度 常用式

$$\Delta n_B = \nu_B \xi$$

- 不管我们用哪种物质的变化量计算，反应进度都是相同的
- 由于反应式写法影响 ν_B ，因此反应进度必须与明确的计量式绑定
- 实际上，大家还是常用反应物的变化量表示进度

Part 2 化学反应中的能量关系（热化学）

一 热力学基本概念

1. 体系与环境

| | | | |
|--------|----------------------|------|------|
| 体系（系统） | 所需研究的物质或空间 | | |
| 环境 | 体系之外与体系有一定联系的其它物质或空间 | | |
| | 孤立体系 | 封闭体系 | 敞开体系 |
| 物质交换 | × | × | ✓ |
| 能量交换 | × | ✓ | ✓ |

2. 状态函数

| | |
|------|------------------------------|
| 状态 | 描述系统的所有宏观性质的总和，我们主要研究的是平衡状态 |
| 平衡 | 系统的所有宏观性质不随时间变化，且与环境隔离开后也是如此 |
| 状态函数 | 可测的描述系统特性的宏观物理量 |

特点：① 体系状态确定，状态函数即确定

② 体系状态发生变化时，各状态函数的改变量，只与始态和终态有关，与变化的路径无关

$$\Delta Y = Y_2 - Y_1$$

③ 描述同一体系的各状态函数之间存在关联 → 封闭体系自由度为 2

3. 热和功

| | |
|----------------------------|-------------------|
| 热 Q | 体系和环境之间因温度不同传递的能量 |
| · 规定：体系吸热 Q 正；体系放热 Q 负 | |
| 功 W | 以除热之外传递或交换的能量 |

· 规定：环境对体系做功 W 正；体系对环境做功 W 负

· 分类：体积功：体系体积变化反抗外力 p_e 所做的功（ $\delta W = -p_e dV$ ）

非体积功：除体积功外的功，如电功

· 功和热都是过程量，不是状态函数，与路径有关

4. 热力学能/内能 U

| | |
|------------------------------------|-----------|
| 热力学能/内能 U | 体系内部能量的总和 |
| · 状态函数，单位 J 或 kJ | |
| · 包括体系内的分子动能、分子间相互作用能、分子内部能量等 | |
| 不包括体系整体运动的动能和在外力场中的势能（如重力、电场力等） | |
| · 由于体系内部质点的运动及相互作用复杂， U 的绝对值无法测知 | |

5. 热力学第一定律

热力学第一定律

在任何变化过程中，能量不会生成和毁灭，只能从一种形式转化为另一种形式，能量总值不变

热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

二 反应热与焓变

1. 反应热

(等压) 反应热 等温等压且体系不做非体积功的化学反应与外界交换的热量

· 等温等压：反应终态的温度、压力恢复到始态的温度、压力 即 $T_2 = T_1$, $p_2 = p_1$

2. 焓

焓变 过程前后焓的变化，等压过程的热等于焓变

焓

$$H = U + pV$$

等压热与焓变

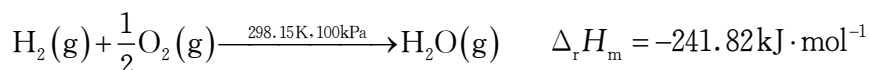
$$Q_p = \Delta H$$

- 状态函数，与过程无关，没有物理意义，绝对值不可知
- 令焓 $H = U + pV$ (本身没有物理意义) \rightarrow 等压热 $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

三 热化学方程式与反应焓变的计算

1. 热化学方程式

热化学方程式 表示化学反应与热效应的方程式



- 要求：① 标出各物质的状态 ② 标出反应的摩尔反应焓变

2. 反应焓变

① 摩尔反应焓变

摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m$ $\xi = 1\text{mol}$ 时反应的焓变

- 因此， $\Delta_r H_m$ 与反应式写法有关

② 标准反应摩尔反应焓变

标准态 标准压力 ($p^\ominus = 100\text{kPa}$) 下的纯物质状态，或标准压力 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (溶液) 的状态

标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 反应在各物质都处于标准态下的摩尔反应焓变

标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 标准态下由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质的焓变

3. 反应焓变的计算

① 通过盖斯定律计算

盖斯定律

若一个反应由其它反应线性组合得到, 则该反应的焓变等于这些反应焓变的相同的线性组合

· 前提: 各反应的进行条件要相同

② 通过标准摩尔生成焓计算

由标准摩尔生成焓计算反应焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

例 2 计算等压反应: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$, 各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 如下:

| | $\text{NH}_3(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ | $\text{NO}(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |
|--|-------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| $\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -46.11 | 0 | 90.25 | -241.82 |

解 由 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$:

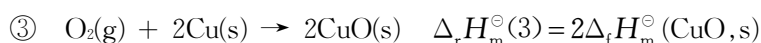
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) - 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 4 \times 90.25 + 6 \times (-241.82) - 4 \times (-46.11) - 5 \times 0 \\ &= -905.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 3 已知以下反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, 求 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CuO}, \text{s})$

| | 反应 | $\Delta_r H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|---|---|--|
| ① | $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{CuO}(\text{s})$ | -292 |
| ② | $\text{CuO}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ | -11.3 |

解 方法一

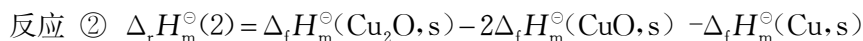
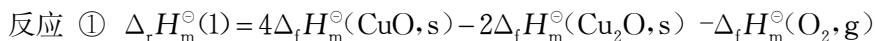
由生成焓的定义, $\text{CuO}(\text{s})$ 的生成反应



由盖斯定律 $\textcircled{3} = \textcircled{1} + 2 \times \textcircled{2} \quad \therefore \Delta_r H_m^\ominus(3) = \Delta_r H_m^\ominus(1) + 2\Delta_r H_m^\ominus(2)$

$$\therefore \Delta_f H_m^\ominus(\text{CuO}, \text{s}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(1) + 2\Delta_r H_m^\ominus(2)}{2} = \frac{-292 + 2 \times (-11.3)}{2} = -157.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

方法二



单质生成焓为 0, 因此将两式联立即可解出 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CuO}, \text{s})$