

第一章 化学热力学基础
(Fundamentals of Chemical Thermodynamics)

§ 1 理想气体
§ 2 化学反应中的能量守恒
§ 3 化学反应的自发性

苏州大学

§ 1 理想气体 (The Perfect Gas)

气体 实际气体 → 如何把实际气体看成理想气体?
理想气体

假设: (1) 分子本身不占体积
(2) 分子之间的作用力忽略不计

eg. 1L空气, 分子本身体积 5×10^{-4} L
在高温、低压下, 分子距离大, 分子间作用小
— 理想气体

1.1 理想气体状态方程

(The equation of state of perfect gas)

$pV = nRT$ — 理想气体状态方程

各物理量的 SI (国际单位) 制单位:
 p — Pa V — m³ n — mol
 T — K R : 摩尔气体常数 (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)

温标: $T = t + 273.15$

注意: R 的单位! !
8.314 L·kPa·mol⁻¹·K⁻¹
8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹

例1. 淡蓝色氧气钢瓶体积为 50 dm³, 在室温 20 °C, 当它压力为 1.5 MPa 时, 估算钢瓶中所剩氧气的质量。

解: $pV = nRT$

必须代入原始数据

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.5 \times 10^6 \times 50 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273 + 20)} = 30.8 \text{ mol}$$

钢瓶中所剩 O₂ 的质量为: $m = 30.8 \times 32 = 985 \text{ g}$

答: 钢瓶中所剩 O₂ 的质量为 985 g。

4

例2. 一个敞口瓶在 280 K 时所盛的气体加热到什么温度, 才能使其三分之一的气体逸出瓶外?

加热前: $pV = nRT_1$
加热后: $pV = \frac{2}{3}nRT_2$

$$\left. \begin{array}{l} T_2 = \frac{3}{2}T_1 \\ T_1 = \frac{2}{3}T_2 = \frac{2}{3} \times 280 = 420 \text{ K} \end{array} \right\} T_2 = \frac{3}{2} \times 280 = 420 \text{ K}$$

答: 需加热到 420 K, 才能使三分之一的气体溢出瓶外。

5

1.2 混合理想气体 (Mixtures of perfect gases)

条件: 有 n 种气体, 彼此间不发生化学反应

气体 A: n_A, p_A
气体 B: n_B, p_B
.....
If: $\begin{cases} n_A, p_A \\ n_B, p_B \end{cases} \rightarrow \begin{cases} n_A + n_B, \\ p_{总}=? \end{cases}$

6

一、分压定律 (Law of Partial Pressure)

If: $\begin{cases} n_A, p_A \\ n_B, p_B \end{cases} \rightarrow \begin{cases} n_A + n_B, \\ p_总=? \end{cases}$

1. 分压: 在一定温度下, 各组分气体的分压等于它单独占有整个容器($V_{总}$)时所产生的压力 (即各组分气体占有与混合气体相同体积时所产生的压力。)

7

2. 总压 ($p_{总}$): $p_{总} = p_A + p_B$

推导: 对 A 组分: $p_A V_{总} = n_A RT$ — (1)
对 B 组分: $p_B V_{总} = n_B RT$

混合气体(A+B):

$$\begin{aligned} p_{总} V_{总} &= (n_A + n_B) RT &— (2) \\ &= n_A RT + n_B RT \\ &= p_A V_{总} + p_B V_{总} \end{aligned}$$

所以: $p_{总} = p_A + p_B$

8

3. 摩尔分数 (x_i): 组分气体的物质的量与混合气体物质的量总数之比。

$$x_A = \frac{n_A}{n_{总}} \quad x_B = \frac{n_B}{n_{总}}$$

假设只有 A、B 两种气体:

$$x_A + x_B = 1$$

上述(1)/(2), 得到: $\frac{p_A}{p_{总}} = \frac{n_A}{n_{总}} = x_A$

9

4. 推广

$$\left. \begin{array}{l} 1, 2, 3, \dots, i \\ n_1, n_2, n_3, \dots, n_i \\ p_1, p_2, p_3, \dots, p_i \end{array} \right\} p_{\text{总}} = \sum_i p_i$$

$$x_i = \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

对于第*i*种组分: $p_i V_{\text{总}} = n_i RT$

整个组分(混合气体): $p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$

10

例3. 某温度下, 把 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 N_2 2 L 和 $0.5065 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 O_2 3 L 放入 6 L 的真空容器中, 求 N_2 、 O_2 的分压、摩尔分数和混合气体的总压力。

解: 据分压定义 $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 2}{6} = 3.376 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0.5065 \times 10^5 \times 3}{6} = 2.533 \times 10^4 \text{ Pa}$$

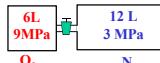
$$p_{\text{总}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} = 3.376 \times 10^4 + 2.533 \times 10^4 = 5.909 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{总}}} = \frac{3.376 \times 10^4}{5.909 \times 10^4} = 0.5713$$

$$x_{\text{O}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 0.4287$$

11

例4. 现有一个 6L、9MPa 的 O_2 贮罐和一个 12L、3MPa 的 N_2 贮罐。两容器由活塞连接, 打开活塞待两种气体混合均匀后(设混合前后温度不变), 求此时 O_2 及 N_2 的分压力。



解: 据分压定义 $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{6 \times 9}{6 + 12} = 3 \text{ MPa}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{3 \times 12}{6 + 12} = 2 \text{ MPa}$$

12

二、分体积定律 (Law of Partial Volume)

1. 分体积: 在一定的温度下, 各组分气体具有与混合气体相同压力($p_{\text{总}}$)时所占的体积。

2. 总体积($V_{\text{总}}$): $V_{\text{总}} = V_A + V_B$

对 A 组分: $p_{\text{总}} V_A = n_A RT$

对 B 组分: $p_{\text{总}} V_B = n_B RT$

混合气体(A+B): $p_{\text{总}} V_{\text{总}} = (n_A + n_B)RT$
 $= n_A RT + n_B RT$

所以: $V_{\text{总}} = V_A + V_B$

13

$$3. x_A = \frac{V_A}{V_{\text{总}}} \quad x_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$$

4. 对 A 组分: $p_{\text{总}} V_A = n_A RT$

混合气体: $p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$

5. 推广: $V_{\text{总}} = \sum V_i \quad x_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}}$

某一组分: $p_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad p_i V_{\text{总}} = n_i RT$

由上式可得: $p_{\text{总}} V_i = p_i V_{\text{总}}$

思考: $p_i V_{\text{总}} = n_i RT$ 是否正确? 为什么?

14

例5. 求例3中 N_2 、 O_2 的分体积。

解: 上例中总压已求得, 据 $p_{\text{总}} V_{\text{总}} = p_i V_i$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{N}_2} V_{\text{总}}}{p_{\text{总}}} = \frac{3.376 \times 10^4 \times 6}{5.909 \times 10^4} = 3.428 \text{ L}$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} V_{\text{总}}}{p_{\text{总}}} = \frac{2.533 \times 10^4 \times 6}{5.909 \times 10^4} = 2.572 \text{ L}$$

$$\text{或: } V_{\text{O}_2} = V_{\text{总}} - V_{\text{N}_2} = 6 - 3.428 = 2.572 \text{ L}$$

15

例6. 在 100 kPa 和 20°C 时, 从水面上收集 28.4 cm^3 的 H_2 , 干燥后 H_2 的体积是多少? (已知在 20°C 时水的饱和蒸汽压 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33 \text{ kPa}$)

提示: 用排水集气法收集到的气体其实是混合气体。

解: $V_{\text{总}} = 28.4 \text{ cm}^3 \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33 \text{ kPa} \quad p_{\text{总}} = 100 \text{ kPa}$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 2.33 = 97.7 \text{ kPa}$$

16

干燥 H_2 的体积即为在 100 kPa 和 20°C 的分体积 V_{H_2}

$$V_{\text{H}_2} p_{\text{总}} = V_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{总}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{总}}} = \frac{28.4 \times 97.7}{100} = 27.7 \text{ cm}^3$$

17

例7. 在 273 K 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 将 1.0 L 干燥的空气缓慢通过二甲醚(CH_3OCH_3)液体, 在此过程中液体损失 0.0335 g 。求二甲醚在 273 K 时的饱和蒸气压?

解: 通入空气的物质的量:

$$n_{\text{总}} = \frac{p_{\text{总}} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 1.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} = 0.0446 \text{ mol}$$

被空气带走的二甲醚的物质的量:

$$n_{\text{二甲醚}} = \frac{0.0335}{46} = 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

18

$$P_{\text{二甲醚}} = x_{\text{二甲醚}} \cdot P_{\text{总}}$$

$$= \frac{n_{\text{二甲醚}}}{n_{\text{二甲醚}} + n_{\text{水}}} \cdot P_{\text{总}} = \frac{7.28 \times 10^{-4}}{7.28 \times 10^{-4} + 0.0446} \times 1.013 \times 10^5$$

$$= 1.63 \times 10^3 \text{ Pa}$$

19

1.3 气体扩散定律 (Law of Gas Diffusion)

实验:



20

1831年英国化学家格雷姆(Graham)提出。

一、定义

气体扩散定律: 同温同压下, 各种不同气体的扩散速度(v)与气体密度(ρ)的平方根成反比。

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\because pV = \frac{\rho V}{M} RT \quad \therefore p = \frac{\rho}{M} RT$$

$$\text{同温同压下: } \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{M_2}{M_1}$$

21

二、应用

1、可以测定未知气体的分子量(或原子量)

Ramsay 曾用此法测定了稀有气体 Rn 的原子量。

22

例8. 0.05 L 的 O₂ 通过多孔性隔膜扩散需要 20 s, 0.02 L 某气体通过该多孔性隔膜扩散需要 9.2 s, 求该气体的相对分子质量。

$$\begin{aligned} \text{解: } \frac{v_1}{v_2} &= \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \\ \frac{v_{O_2}^2}{v_{\text{未}}^2} &= \frac{M_{O_2}}{M_{\text{未}}} \\ \left[\frac{0.05/20}{0.02/9.2} \right]^2 &= \frac{M_{O_2}}{32} \quad M_{\text{未}} = 42 \end{aligned}$$

23

2、可以分离同位素

例如: 通过铀的挥发性化合物 UF₆ 扩散速率的差别分离富集²³⁵U。

{ ²³⁵U: 受热中子轰击可以裂变释放很大的能量, 但丰度只有 0.72%;

²³⁸U: 受热中子轰击不可以裂变, 但丰度高达 99.28%;

24

²³⁵UF₆ 和 ²³⁸UF₆ 扩散速率之比:

$$\frac{v_{235}}{v_{238}} = \sqrt{\frac{M_{238}}{M_{235}}} = \sqrt{\frac{238.05 + 6 \times 18.998}{235.04 + 6 \times 18.998}} = \sqrt{\frac{352.04}{349.03}} = 1.0043$$

两者差别很小, UF₆ 气体须通过一种多孔隔板经过几千次的扩散分离才能达到²³⁵UF₆ 富集的要求。

25

§ 2 化学反应中的能量守恒 (The Conservation of Energy)

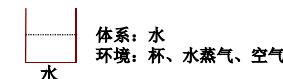
2.1 热力学基本概念

Basic Concepts of Thermodynamics

一、体系(系统)与环境 (System and Surroundings)

体系: 所研究的对象

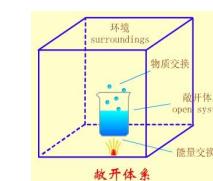
环境: 对象以外的其他部分



26

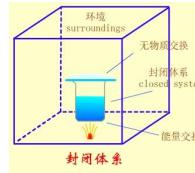
体系与环境之间可能进行物质或能量的交换。根据交换的情况不同, 体系分为如下三类:

1、敞开体系 (Open System): 既有物质、又有能量交换



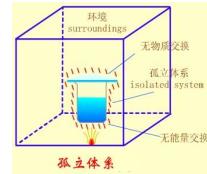
27

2、封闭体系 (Closed System): 有能量交换, 无物质交换



28

3、孤立体系(Isolated System): 既无物质、也无能量交换



热力学所研究的体系: 达热力学平衡态的封闭体系。

29

广度性质: 其数值与体系的物质的量成正比, 具加和性, 如 V、W、S 等。

强度性质: 其数值取决于体系自身的特点, 不具加和性, 如 T、p 等。

31

2、状态函数

用来描述体系的状态的物理量。(只与体系所处状态有关, 而与变化路径无关的物理量, p、T、V、G、H、S、U)。

3、状态函数的改变量

改变量只取决于体系的始态与终态, 与变化的具体途径无关。

32

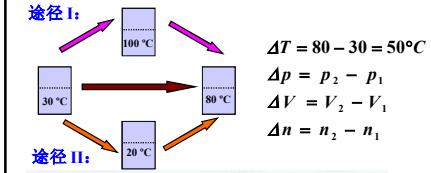
二、状态和状态函数 (State and State Functions)

1、状态

描述体系一切性质(物理性质或化学性质)的总和。
例如: T、p、V、m.....的总和。

体系性质 {
 广度性质 (容量性质, extensive properties)
 强度性质 (intensive properties)

30



33

2.2 能量守恒定律(热力学第一定律) The First Law of Thermodynamics

在任何过程中能量是不会自生自灭的, 只能从一种形式转化成为另一种形式, 在转化过程中能量的总值不会变。

$$\Delta U = Q + W$$

U (Internal energy): 内能;
Q (Heat): 热;
W(Work): 功

34

一、内能 (U): 体系内部能量的总和。

内能 {
 分子平、转、振动能
 分子间势能
 电子运动能
 原子间键能

U 的单位: J

35

说明:

1. U 取决于体系的状态, 是状态函数。
2. U 的绝对值无法测得。
3. 但 ΔU 可测得。

$$\Delta U = U_f - U_i$$

U_f : 终态 (Final state of internal energy)

U_i : 始态 (Initial state of internal energy)

ΔU : 简称为内能变

36

化学变化或物理变化发生时，常伴有体系与环境之间的能量转化和传递，且以热和功的形式表现出来。

二、热(Q)和功(W)

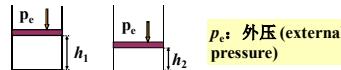
1. 热：由于体系和环境之间的温度不同而造成的能力交换，不是状态函数，**与过程有关**。

Q的取值：**体系放热，Q<0**
体系吸热，Q>0

Q的单位：**J**

37

2. 功：除了热以外各种被传递的能量，**与过程有关**。



$$W = FS = p_e A(h_1 - h_2) = p_e(V_1 - V_2) \\ = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e \Delta V = -p \Delta V$$

如果 $\Delta V > 0$, $W < 0$, 体系对环境做功，膨胀功；
 $\Delta V < 0$, $W > 0$, 环境对体系做功，压缩功。

38

W的取值：**体系做功，W<0**；
体系得功，W>0。

W的单位：**J**

功的形式 $\left\{ \begin{array}{l} \text{体积功: } W = -p_e \Delta V \\ \text{非体积功(其他功: 电功、表面功等)} \end{array} \right.$

39

功与过程有什么样的关系呢？

(1) 自由膨胀 (Free expansion)

活塞承受的 $p_e = 0$ ，这种膨胀过程称为自由膨胀。

$$W_1 = -p_e \Delta V = 0$$

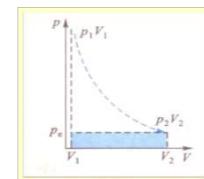
即体系对外不做功。

40

(2) 等压膨胀

外压 p_e 保持恒定不变： $p_e = p_{\text{始态}} = p_{\text{终态}}$

$$W_2 = -p_e \Delta V$$



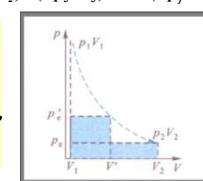
41

(3) 多次等外压膨胀 (外压分别为 $p_1, p_2, p_3, \dots, p_i$)

膨胀分多次进行，外压一次比一次小：

$$W_3 = (-p_1 \Delta V_1) + (-p_2 \Delta V_2) + (-p_3 \Delta V_3) + \dots + (-p_i \Delta V_i)$$

显然，在始态、终态相同时，系统对环境分步等外压膨胀所做的功比一步等外压膨胀的功多。依此类推，分步越多，系统对外所做的功就越大。



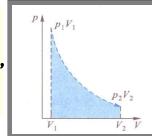
42

(4) 可逆膨胀

膨胀分无限多次连续不断地进行，外压 p_e 总是比 $p_{\text{始态}}$ 小一个无限小的膨胀，即不断调整外压，始终使外压比上一次小一个无限小量。

$$W_4 = -\sum p_e dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_{\text{终态}}}{V_{\text{始态}}}$$

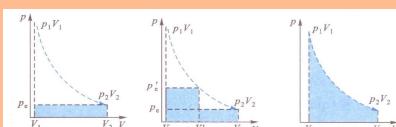
所以，从相同的始态到相同的终态，由于过程不同，环境所得到功的数值并不一样，所以功与变化途径有关，它是一个与**过程**有关的量。



可逆过程 (reversible process)

某一体系经过某一过程，由始态变到终态，再由终态回到始态，一个循环，对体系和环境不留任何“痕迹”，这样的过程称为可逆过程；否则为不可逆过程 (irreversible process)。eg: 液体在其沸点时的蒸发，固体在其熔点时的熔化。

44



(2) 等压膨胀 (3) 多次等外压膨胀 (4) 可逆膨胀

$$|W_4| > |W_3| > |W_2| > |W_1|$$

功的绝对值最大的是可逆膨胀，
功的绝对值最小的是自由膨胀。

45

三、能量守恒定律数学表达式

$$\Delta U = Q + W$$

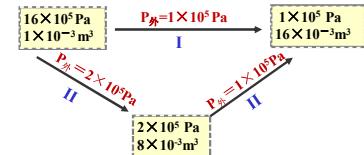
	+	-
ΔU	体系内能增加	体系内能减少
Q	体系吸收热量	体系放出热量
W	环境对体系做功	体系对环境做功

例9. 体系吸热300J, 体系对环境做功100J, 则 $\Delta U=?$

$$\text{解: } \Delta U = Q + W = 300 + (-100) = 200 \text{ J}$$

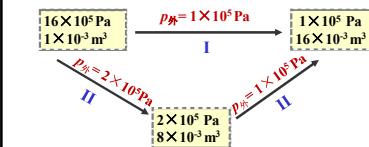
46

例10. 在一定温度下, 一定量的气体发生以下反应:



已知: $Q_I = -1000 \text{ J}$, 求 W_I , W_{II} , ΔU_I , ΔU_{II} , Q_{II}

47



解:

$$\begin{aligned} W_I &= -p_e \Delta V = -1 \times 10^5 \times (16 - 1) \times 10^{-3} = -1500 \text{ J} \\ W_{II} &= (-p_e \Delta V_1) + (-p_e \Delta V_2) \\ &= -2 \times 10^5 \times (8 - 1) \times 10^{-3} - 1 \times 10^5 \times (16 - 8) \times 10^{-3} \\ &= -2200 \text{ J} \end{aligned}$$

48

路径I和II具有相同的始末态, 所以:

$$\Delta U_I = \Delta U_{II} = Q_I + W_I = -1000 - 1500 = -2500 \text{ J}$$

$$\Delta U_{II} = Q_{II} + W_{II}$$

$$Q_{II} = \Delta U_{II} - W_{II} = -2500 - (-2200) = -300 \text{ J}$$

49

四、焓与焓变

当体系发生化学变化之后, 体系温度回到反应前始态的温度, 体系放出或吸收的热量, 称为该反应的热效应。

1、等容热效应 Q_V (不做体积功, $\Delta V=0$)

$$W = -p_e \Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q + W = Q_V$$

所以: $\Delta U = Q_V$

物理意义: 体系在等容过程中所吸收的热全部用以增加内能。

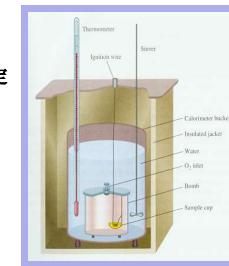
适用条件: 达平衡态的封闭体系, 不做非体积功的等容过程。

50

实验(右图):

用弹式量热计测定
恒容反应热:

点火
燃烧
反应结束



51

已知水的比热为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 设水浴中水的质量为 m 克, 温度升高 Δt $^\circ\text{C}$:

$$\text{由于: } Q_{放} = Q_{吸} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_{放} = Q_V \\ Q_{吸} = Q_{水} + Q_{罩} \end{array} \right.$$

$$Q_V = Q_{水} + Q_{罩}$$

$$Q_{水} = 4.18 m \Delta t$$

$$Q_{罩} = C_{罩} \Delta t$$

$$Q_V = Q_{水} + Q_{罩} = 4.18 m \Delta t + C_{罩} \Delta t$$

52

例11: 1.01g苯甲酸在盛有2.80 kg 水的弹式量热计中燃烧时, 温度由 23.44°C 升高到 25.42°C , 求弹式量热计常数 C (已知苯甲酸燃烧热为 $3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解: 1.01g苯甲酸燃烧所放出的热量:

$$Q_f = 3.23 \times 10^3 \times \frac{1.01}{122} = 26.7 \text{ kJ}$$

2.80 kg水所吸收的热量:

$$\begin{aligned} Q_{水} &= 4.18 m \Delta t = 4.18 \times 10^{-3} \times 2.80 \times 10^3 \times (25.42 - 23.44) \\ &= 23.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

53

量热计部件所吸收的热量:

$$Q_{罩} = C_{罩} \Delta t = C_{罩} (25.42 - 23.44) = 1.98 C_{罩}$$

因为: $Q_V = Q_{水} + Q_{罩}$

$$26.7 = 23.2 + 1.98 C_{罩}$$

$$C_{罩} = 1.77 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

54

2、等压热效应 Q_p (等压条件下只做体积功)

若在定压条件下由于系统与环境之间有体积功W, 则此时的反应效应为等压热效应, 则有:

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$p_{\text{外}} = p_1 = p_2 = p$$

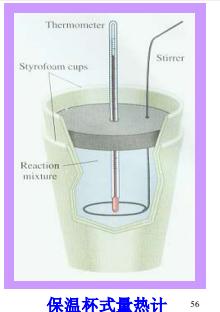
$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

适用条件: 达平衡态的封闭体系, 不做非体积功的等压过程。

55

实验(右图):

保温杯式量热计测定
酸碱反应的热效应
(以酚酞做指示剂)



保温杯式量热计 56

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

令 $H = U + pV$, H 叫作系统的焓。

$$\left. \begin{aligned} H_2 &= U_2 + pV_2 \\ H_1 &= U_1 + pV_1 \end{aligned} \right\} \text{上式: } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ΔH 是反应或过程中焓的变化, 简称焓变。它是系统的一个状态函数。

所以: 反应的焓变 ΔH 在数值上等于等压热效应 Q_p ,
即 $\Delta H = Q_p$

57

因为: $H = U + pV$

$$\text{等压下: } \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

$$Q_v = Q_p - p\Delta V$$

理想气体的热力学能和焓都仅为温度的
函数, 而与 p 、 V 无关。

58

3、 Q_v 与 Q_p 的关系

(1) 对于只有固体、液体参加的反应:

$$\Delta V \approx 0 \quad Q_p \approx Q_v$$

(2) 有气体参加的反应

$$pV = nRT \quad \text{——理想气体状态方程}$$

$$T \text{不变, 反应前: } V_1 = \frac{n_1 RT}{p}$$

$$\text{反应后: } V_2 = \frac{n_2 RT}{p}$$

59

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (n_2 - n_1) \frac{RT}{p} = \frac{\Delta n RT}{p}$$

$$p\Delta V = \Delta n RT$$

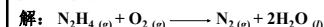
$$Q_v = Q_p - p\Delta V = Q_p - \Delta n RT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{g}} RT$$

Δn_{g} 指气体分子
物质的量的变化

60

例12: 1.00 g 火箭燃料联氨 $N_2H_4(g)$ 在 O_2 中完全燃烧(等容时), 放热20.7 kJ (25°C), 试求 1 mol N_2H_4 在 25 °C 燃烧时的内能变化和等压反应热。



1 mol N_2H_4 在等容下燃烧放热:

$$Q_v = -20.7 \times 32.0 = -662 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta U = Q_v = -662 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{g}} RT \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{g}} RT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n_{\text{g}} RT = -662 + (1-2) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$$

$$= -664 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

注意: Q_v 与 $\Delta n RT$ 物理量单位的统一!

61

例13: 在 78.3 °C 及 101.3 kPa 下, 1.00 g 乙醇蒸发变成 626 cm^3 乙醇蒸气时, 吸热 204 cal, 求内能变化 ΔU 是多少焦耳?

$$\text{解: } Q_v = 204 \text{ cal} = 204 \times 4.18 = 854 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W = 854 - p\Delta V \\ &= 854 - 101.3 \times 10^3 \times 626 \times 10^{-6} \\ &= 791 \text{ J} \end{aligned}$$

62



(1) Q_v 、 Q_p 是否为状态函数?

(2) ΔH 与 ΔU 的关系?

思想方法: 在一定条件下发生一个热力学过程的物理量, 可以用某个状态函数的变化量来度量。

$$\Delta U = Q_v$$

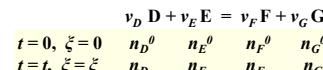
$$\Delta H = Q_p$$

63

五、化学反应进度

1、反应进度(extent of reaction) — ξ

反应进度：表达反应进行程度的物理量。



$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{v_B} = \frac{\Delta n_B}{v_B}$$

64

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{v_B} = \frac{\Delta n_B}{v_B}$$

v_B : 计量系数, 对反应物取负值; 对生成物取正值

B: 指某一组分

n_B^0 : B组分在起始时的物质的量

n_B : B组分在反应进度为 ξ 时的物质的量

ξ : 单位为 mol

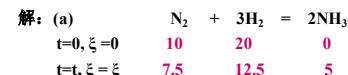
65

当反应按所给反应式的系数比例进行了一个单位的化学反应时, 即: $\xi = 1 \text{ mol}$

例14: 当 10mol N_2 和 20mol H_2 混合通过合成氨塔, 经过多次循环反应, 最后有 5mol NH_3 生成。试分别以如下两个反应方程式为基础, 计算反应的进度。

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

66

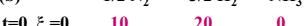
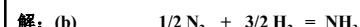


用 NH_3 的物质的量的变化计算 ξ : $\xi = \frac{5-0}{2} = 2.5 \text{ mol}$

用 H_2 的物质的量的变化计算 ξ : $\xi = \frac{12.5-20}{-3} = 2.5 \text{ mol}$

用 N_2 的物质的量的变化计算 ξ : $\xi = \frac{7.5-10}{-1} = 2.5 \text{ mol}$

67



分别用 NH_3 、 H_2 、 N_2 的物质的量变化来计算 ξ :

$$\xi = \frac{5-0}{1} = \frac{12.5-20}{-1.5} = \frac{7.5-10}{-0.5} = 5 \text{ mol}$$

68



不论用反应物还是生成物的物质的量变化来计算 ξ , 所得值都相同, 但是 ξ 的数值与方程式的书写有关。

$$\xi = \frac{\Delta n_D}{v_D} = \frac{\Delta n_E}{v_E} = \frac{\Delta n_F}{v_F} = \frac{\Delta n_G}{v_G}$$

69

2、热化学方程式

标明反应热效应的化学方程式称为热化学方程式。



$\Delta_r H_m^\circ$ 指的是反应进度 $\xi=1\text{mol}$ (按指定化学计量方程式一次完全进行的反应) 时的反应热效应。

70

$\Delta_r H_m^\circ$: 标准摩尔反应焓变

r: reaction, 代表化学反应

m: 摩尔

o: 热力学标准状态(标志)

298K: 热力学温度

71

如何规定热力学标准状态呢?

(1) 气体: 在压力为 100 kPa 下进行反应, p° (标准压力);

(2) 溶液: 指溶质浓度或活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 稀溶液可用 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

(3) 纯液体、纯固体: 处于标准压力 (100 kPa) 下的纯物质。

注意: 热力学状态不同于理想气体标准状态 (273K, 101325Pa)

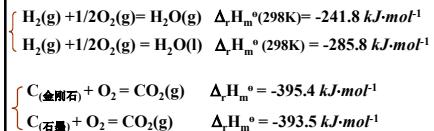
72

热化学方程式的正确表示方法:

- (1) Δ_rH 、 Δ_rU 分别表示等压热效应和等容热效应
- (2) 注明反应温度: $\Delta_rH_m^\circ(T)$, 若 $T=298K$, 可省略
 Δ_rH° : 标准反应焓变
 $\Delta_rH^\circ(298K)$: 298K时的标准反应焓变
 $\Delta_rH^\circ(373K)$: 373K时的标准反应焓变
 $\Delta_rH_m^\circ(T)$: 压力在标态, 温度为T时的化学反应的标准摩尔反应焓变.

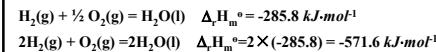
73

(3) 注明物态

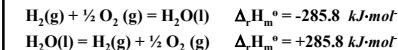


74

(4) 反应的系数可以是分数, 但反应热不同。



(5) 在相同条件下正向反应和逆向反应的 ΔH 数值相等, 符号相反。



75

2.3 盖斯定律 (Hess's Law)

对于某些反应, 其热效应难以直接用实验测得。

eg: 在煤气生产过程中:



但单质碳与氧不能直接生成纯粹的CO, 总会有一些 CO_2 生成。

上述反应的热效应如何计算?

76

盖斯定律: 总反应的热效应只与反应的始态和终态有关, 而与变化的途径无关。也即一个反应若能分解成几步实现, 总反应的 ΔH 等于各步反应的 ΔH 之和。

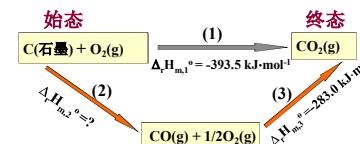
注意: 盖斯定律只对等容过程或等压过程才完全正确。

据此, 可计算一些很难直接或尚未用实验方法测定的反应热效应。

77

方法1: 图解法

例如: 在101.325kPa和298.15K下, 1mol C(石墨)完全燃烧生成, 可以有两种途径, 如下图中的(1)及(2)+(3)。



78

途径1:

反应(1), 将1mol C(石墨)直接完全燃烧成 CO_2 。
 $C(\text{石墨}) + O_2(g) = CO_2(g)$, 其反应热效应为:
 $\Delta_rH_{m,1}^\circ(298.15K) = -393.5 \text{ kJ/mol}$ (可测知)

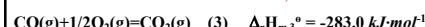
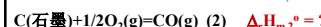
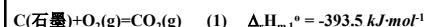
途径2:

分步反应, 即反应(2)+(3), 设两步反应都完全, 其反应热效应分别为 $\Delta_rH_{m,2}^\circ$ (难以直接测知) 和 $\Delta_rH_{m,3}^\circ$. 其中, $\Delta_rH_{m,3}^\circ = -283.0$ (可测知)。

$$\begin{aligned} \text{由盖斯定理知: } \Delta_rH_{m,1}^\circ &= \Delta_rH_{m,2}^\circ + \Delta_rH_{m,3}^\circ \\ \Delta_rH_{m,2}^\circ &= \Delta_rH_{m,1}^\circ - \Delta_rH_{m,3}^\circ \\ &= (-393.5) - (-283.0) \\ &= -110.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

79

方法2: 代数运算法



$$\text{解: } (2) = (1) - (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_rH_{m,2}^\circ &= \Delta_rH_{m,1}^\circ - \Delta_rH_{m,3}^\circ \\ &= (-393.5) - (-283.0) \\ &= -110.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

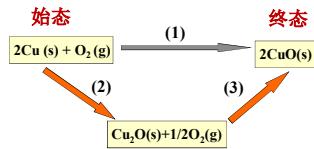
80

小结:

石墨不完全燃烧的热效应 (-110.5 kJ/mol) 只有完全燃烧生成 CO_2 放出的热量 (-393.5 kJ/mol) 的 $1/4$ 多一点, 可以理解使燃料完全燃烧的经济意义。

81

例15: (1) $2\text{Cu}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CuO}_{(s)}$ $\Delta_f H_m^\circ = -314 \text{ kJ/mol}^1$
 (2) $2\text{Cu}_{(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ $\Delta_f H_m^\circ = -169 \text{ kJ/mol}^1$
 求 (3) $2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 4\text{CuO}_{(s)}$ $\Delta_f H_m^\circ = ?$



82

解: $2 \times [(1)-(2)] \quad 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 4\text{CuO}_{(s)} \quad (3)$

即: (3) = $2 \times [(1)-(2)]$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ &= 2 (\Delta_f H_{m,1}^\circ - \Delta_f H_{m,2}^\circ) \\ &= 2 \times [-314 - (-169)] \\ &= -290 \text{ kJ/mol}^1\end{aligned}$$

小结: 盖斯定律可以使化学方程式像代数方程式一样相加或相减.

83

Δ_fH_m[°]怎么求算?

- 通过其它反应间接求算 — 盖斯定律

自身反应各物质的不同热效应 $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_f H_m^\circ \\ \Delta_c H_m^\circ \\ E \end{array} \right.$

84

2.4 几种热效应

一、标准摩尔生成焓 (附录四, P305)

1、定义:

在标准态和温度T(K)下, 由最稳定单质生成1mol某物质时的反应焓变叫做该物质的标准摩尔生成焓(*standard molar enthalpy of formation*)。而最稳定单质的标准摩尔生成焓为零。

符号: $\Delta_f H_m^\circ(T)$ (在T K时的标准生成热)

单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

85

一些物质298K时的标准摩尔生成焓

物质	$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	物质	$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
Br ₂ (l)	0	Br ₂ (g)	+30.907
O ₂ (g)	0	O ₃ (g)	+142.7
C(s, 石墨)	0	C(s, 金刚石)	+1.895
P(白色)	0	P(红色)	-17.6
CO(g)	-110.52	NaOH(s)	-426.73
CO ₂ (g)	-393.51	NO ₂ (g)	+33.18
H ₂ O(l)	-285.83	BaO(s)	-553.5
HBr(g)	-36.40	SiO ₂ (s)	-859.39
HI(g)	+26.5	HNO ₃ (l)	-173.21

86

eg: (1) $\text{H}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{H}_{2(l)}$ $\Delta_f H_m^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}^1$
 即 $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_{2(l)}) = -285.8 \text{ kJ/mol}^1$

(2) $\text{C}_{(s, \text{石墨})} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$ $\Delta_f H_m^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}^1$
 即 $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393.5 \text{ kJ/mol}^1$

(3) $\text{CaCO}_3(s)$ 的 $\Delta_f H_m^\circ = -1206.9 \text{ kJ/mol}^1$, 是哪一个反应的反应热?



87

2、由标准摩尔生成焓求反应热(焓变)

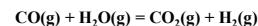
例16: $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ $\Delta_f H_m^\circ = ?$

物质	CO(g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\circ(298\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110.5	-241.8	-393.5

- ① $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}(g)$ $\Delta H_1^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}, g)$
- ② $\text{H}_2(g) + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}(g)$ $\Delta H_2^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g)$
- ③ $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g)$ $\Delta H_3^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g)$
- ④ $\text{H}_2(g) = \text{H}_2(g)$ $\Delta H_4^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2, g) = 0$

88

解: $[(3) + (4)] - [(1) + (2)]$, 得:



$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ &= (\Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ) - (\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ) \\ &= [\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2, g)] - [\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}, g) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g)] \\ &= (-393.5 + 0) - (-110.5 - 241.8) \\ &= -41.2 \text{ kJ/mol}^1\end{aligned}$$

89

任何一个反应的反应热(焓变)等于生成物的生成热之和减去反应物的生成热之和。

对反应 $aA + bB = gG + hH$

$$\Delta_f H_m^\circ = \underbrace{[g\Delta_f H_m^\circ(G) + h\Delta_f H_m^\circ(H)]}_{\text{生成物}} - \underbrace{[a\Delta_f H_m^\circ(A) + b\Delta_f H_m^\circ(B)]}_{\text{反应物}}$$

90

例17：计算100 g 辛烷(C_8H_{18})燃烧时放出的热量(298K)。(C_8H_{18} 是汽油的主要成分)

解：燃烧反应 $C_8H_{18} + 25/2O_{2(g)} = 8CO_{2(g)} + 9H_2O_{(l)}$

$$\Delta_rH_m^\circ = (8\Delta_rH_m^\circ(CO_{2(g)}) + 9\Delta_rH_m^\circ(H_2O_{(l)})) - (\Delta_rH_m^\circ(C_8H_{18}) + 25/2\Delta_rH_m^\circ(O_{2(g)}))$$

$$= [8 \times (-393.50) + 9 \times (-285.83)] - (-208 + 0)$$

$$= -5512.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = -5512.47 \times (100/114.2)$$

$$= -4827.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

91

注意：

附录四中给出的 $\Delta_rH_m^\circ$ 数据都是 298 K 下的，假如在其他温度，反应热 $\Delta_rH_m^\circ$ 与反应温度有关，但受温度的影响较小，在无机化学课程中，近似认为在一般温度范围内 $\Delta_rH_m^\circ$ 和 298 K 的 $\Delta_rH_m^\circ$ 相等。

$$\Delta_rH_m^\circ(T) \approx \Delta_rH_m^\circ(298K)$$

92

二、标准摩尔燃烧焓(补充)

1、定义：

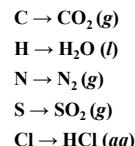
在标准和温度 T(K) 下，1 mol 物质完全燃烧(氧化)生成同温下的指定产物时的反应焓变叫做该物质的标准摩尔燃烧焓 (standard molar enthalpy of combustion)。

符号： $\Delta_cH_m^\circ(T)$ (在 T K 时的标准摩尔燃烧焓)

单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

93

完全燃烧或完全氧化指定为：



94

一些物质的标准摩尔燃烧焓(298K)

物质	$-\Delta_cH_m^\circ$ (kJ/mol)	物质	$-\Delta_cH_m^\circ$ (kJ/mol)
C(石墨)	393.5	HCHO(g)	563.6
CO(g)	283.0	CH ₃ CHO(g)	1192.4
H ₂ (g)	285.8	HCOOH(l)	269.9
CH ₄ (g)	890.3	CH ₃ COOH(l)	871.5
C ₂ H ₂ (g)	1299.6	H ₂ C ₂ O ₄ (s)	246.0
C ₂ H ₄ (g)	1411.0	CH ₃ OH(l)	726.6
C ₂ H ₆ (g)	1559.9	C ₂ H ₅ OH(l)	1366.7

95

2、由摩尔燃烧焓求反应热(焓变)

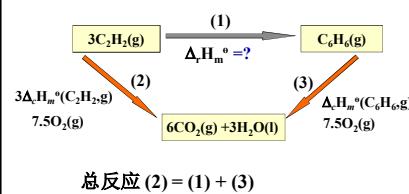
任何一个反应的反应热(焓变)等于反应物的燃烧焓之和减去生成物的燃烧焓之和。

对反应 $aA + bB = gG + hH$

$$\Delta_rH_m^\circ = [\underbrace{a\Delta_cH_m^\circ(A) + b\Delta_cH_m^\circ(B)}_{\text{反应物}}] - [\underbrace{g\Delta_cH_m^\circ(G) + h\Delta_cH_m^\circ(H)}_{\text{生成物}}]$$

96

例题18：已知 $C_6H_{6(g)}$ 及 $C_2H_{2(g)}$ 的标准摩尔燃烧焓分别为 -3301.3 及 -1299.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求 $3C_2H_{2(g)} = C_6H_{6(g)}$ 的反应焓变 $\Delta_rH_m^\circ$ 。



97

解：根据盖斯定律：

$$3\Delta_cH_m^\circ(C_2H_2, g) = \Delta_rH_m^\circ + \Delta_cH_m^\circ(C_6H_6, g)$$

$$\Delta_rH_m^\circ = 3\Delta_cH_m^\circ(C_2H_2, g) - \Delta_cH_m^\circ(C_6H_6, g)$$

$$\Delta_rH_m^\circ = 3 \times (-1299.6) - (-3301.3)$$

$$\Delta_rH_m^\circ = -597.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

98

三、利用键能估算反应热(补充)

1、键能(E)

(1) 离解能(D)

$$AB(g) \xrightarrow[100kPa]{298K} A(g) + B(g) \quad \Delta_rH_m^\circ = D(A-B)$$

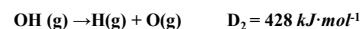
在 298 K 和 100 kPa 下，断开气态物质中 1 mol 化学键生成气态原子时所吸收的能量。

双原子分子：

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \quad D(H-H) = E(H-H) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

99

(2) 平均键能



$$E(O-H) = \frac{1}{2}(D_1 + D_2) = \frac{1}{2}(498 + 428) = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

通常共价键的键能指平均键能。

100

(3) 利用键能估算反应热

$$\Delta H = \sum E_{(\text{反应物})} - \sum E_{(\text{生成物})}$$

例题19: 已知 $\text{N}_2\text{H}_4\text{(g)}$ 的 $\Delta_f H_m^\circ = 95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H-H 键能为 $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ 键能为 $941 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, N-N 键能为 $167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 N-H 键的平均键能为多少?

解: $\text{N}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{N}_2\text{H}_4\text{(g)} \quad \Delta_f H_m^\circ = 95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H = [E_{(\text{N}\equiv\text{N})} + 2E_{(\text{H-H})}] - [E_{(\text{N-N})} + 4E_{(\text{N-H})}]$$

$$95.8 = (941 + 2 \times 435) - (167 + 4E_{(\text{N-H})})$$

$$E_{(\text{N-H})} = 387.05 \text{ kJ/mol}$$

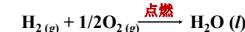
101

§ 3 化学反应的自发性 (Spontaneity of Chemical Reactions)

3.1 反应的自发性

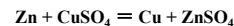
一、自发反应:

定义: 在给定条件下, 不需外力而能自己进行的反应或过程。

(1) 点燃 H_2 和 O_2 

102

(2) 铁在潮湿空气中生锈

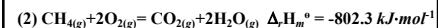
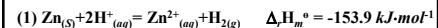
(3) Zn 片投入 CuSO_4 溶液

- 自发反应是有方向性的, 是不可逆的。
- 自发反应可在适当条件下对外做功, 例如: H_2 和 O_2 的反应可以设计燃料电池。

103

二、焓变与反应的自发性

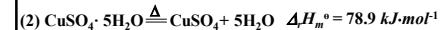
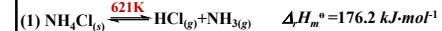
1、放热反应 (298K):



有人以焓变作为反应能否自发进行的判断依据, 认为 ΔH° 越负, 反应越自发进行, 但有些反应却自发向吸热方向进行。

104

2、吸热反应:



可见, 化学反应也可以自发地向吸热方向进行, 但放热使体系能量降低对自发反应总是有利的。



单从 ΔH° 的正负判断反应是否自发不合理。

105

三、熵(S)的基本概念 (Basic Concepts of Entropy)

实验1:

一滴墨水滴入一盆清水中



实验1

实验2:

两种不同颜色的小球



实验2

体系有自发使混乱度增加的趋势可用熵来表达。

106

1. 熵(S):

描述体系混乱程度的状态函数, 体系的混乱程度越大, 体系的熵值越大。

2. 热力学第三定律:

绝对零度(0 K)时, 任何纯净的完整晶态物质的熵值等于零。

只有温度 $T = 0 \text{ K}$ 时, 物质的熵值才为零; 298K 时, 所有物质的熵值是正值。

107

3. 标准摩尔熵 (S_m°):

定义: 1 mol 纯物质在标准和温度 $T(\text{K})$ 下的熵值。

符号: $S_m^\circ(T)$

单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Note:

cf $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H^\circ \\ \Delta U \end{array} \right\}$ 只有相对值
 S° —— 有绝对值

108

4. 对反应过程熵变情况的估计

(1) 同一物质相同温度下: $S_m^{\circ}(s) < S_m^{\circ}(l) < S_m^{\circ}(g)$
因为微粒的运动自由程度是: 气态 > 液态 > 固态

(2) 同类物质相同物理状态, 分子量越大, S_m° 越大。
 $S_m^{\circ}(F_2(g)) < S_m^{\circ}(Cl_2(g)) < S_m^{\circ}(Br_2(g)) < S_m^{\circ}(I_2(g))$

(3) 同一物质, 温度越高, 熵值越大。因温度高其动能增大, 其分子热运动的速率增大和活动范围增大。

(4) 物态相同, 分子越复杂, S_m° 越大。
 $S_m^{\circ}(CH_4) < S_m^{\circ}(C_2H_6(g)) < S_m^{\circ}(C_3H_8) < S_m^{\circ}(C_4H_{10})$

109

一些物质在 298 K 时的标准熵

物质	S_m° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	物质	S_m° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	物质	S_m° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
F ₂ (g)	202.78	La(s)	57.0	CuSO ₄ (s)	109
Cl ₂ (g)	223.07	H ₂ O(g)	188.825	NO(g)	210.76
Br ₂ (l)	152.23	H ₂ O(l)	69.91	NO ₂ (g)	240.06
I ₂ (s)	116.14	HF(g)	173.78	NaCl(s)	72.13
Li(s)	29.12	NH ₃ (g)	192.45	Fe ₂ O ₃ (s)	90.0
Na(s)	51.21	CH ₄ (g)	186.26	HgO(s)	70.29
Ca(s)	41.42	C ₂ H ₆ (g)	229.49	ZnO(s)	43.64
Fe(s)	27.28	CO(g)	197.67	Ag ⁺ (aq)	72.68

110

5. 求算标准摩尔熵变($\Delta_rS_m^{\circ}$): 类似 $\Delta_rH_m^{\circ}$ 求法

对反应 $aA + bB = gG + hH$

$$\Delta_rS_m^{\circ} = \underbrace{[gS_m^{\circ}(G) + hS_m^{\circ}(H)] - [aS_m^{\circ}(A) + bS_m^{\circ}(B)]}_{\text{生成物}} - \underbrace{[aS_m^{\circ}(A) + bS_m^{\circ}(B)]}_{\text{反应物}}$$

111

例21: 求反应 $3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$ 在 298K 的 $\Delta_rS_m^{\circ}$

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_rS_m^{\circ} &= 2S_m^{\circ}(NH_3(g)) - (3S_m^{\circ}(H_2(g)) + S_m^{\circ}(N_2(g))) \\ &= 2 \times 192.45 - (3 \times 130.7 + 191.6) \\ &= -198.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

思考:

稳定单质的 $S_m^{\circ} = 0$ 吗?

112

6. 标准摩尔熵变与气体分子数的关系

反 应	$\Delta S^{\circ}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta n_{\text{气体}}$
$3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$	-2	
$2Fe_2O_3(s) + 3C(s) = 4Fe(s) + 3CO_2(g)$	+3	
$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$	+1	
$Fe_3O_4(s) + 4CO(g) = 3Fe(s) + 4CO_2(g)$	0	

$\Delta n_{\text{气体}}$ 增大的反应, ΔS° 正值;
 $\Delta n_{\text{气体}}$ 减小的反应, ΔS° 负值。

7. $\Delta_rS_m^{\circ}(T) \approx \Delta_rS_m^{\circ}(298K)$

113

以下列 3 个自发反应为例:

	ΔS° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	ΔH° (kJ · mol ⁻¹)
氢气在空气中燃烧:		
$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$	< 0	< 0
金属钠与水的反应		
$Na(s) + H_2O(l) = NaOH(aq) + 1/2H_2(g)$	> 0	< 0
氯化铵在水中溶解		
$NH_4Cl(s) = NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$	75.3	14.76

上述反应均可自发进行, 因此不能单纯用 ΔH 和 ΔS 来判断反应的自发性, 必须将这两个函数结合起来考虑 — G(吉布斯自由能)。

114

四、吉布斯自由能 (Gibbs free energy)

1、吉布斯自由能(G)和吉布斯自由能变(ΔG):

$$G = H - TS \quad G: \text{状态函数}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

2、摩尔吉布斯自由能变: 符号 Δ_rG_m

在等温等压的条件下: $\Delta_rG_m = \Delta_rH_m - T\Delta_rS_m$

吉布斯-亥姆霍兹方程

115

3.2 反应自发性判断

一、以 Δ_rG_m 作判断标准

等温等压、不做其他功:

$\Delta_rG_m < 0$ 自发正向进行

$\Delta_rG_m = 0$ 平衡状态

$\Delta_rG_m > 0$ 非自发过程, 反应逆向进行

116

因为 $\Delta_rG_m = \Delta_rH_m - T\Delta_rS_m$ 包含 ΔH 、 ΔS 两因素, 而 ΔH 和 ΔS 均可为正、负值, 出现以下四种情况:

Δ_rH_m	Δ_rS_m	Δ_rG_m	反应自发性	实例
-	+	-	任何温度自发	$2O_3(g) = 3O_2(g)$
+	-	+	任何温度非自发	$SO_2(g) = S(s, \text{斜方}) + O_2(g)$
+	+	高温 - 低温 +	高温自发 低温非自发	$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$
-	-	低温 -	低温自发	$NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s)$
-	-	高温 +	高温非自发	$NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s)$

可见, 温度对 ΔG 具有非常大的影响。

117

二、 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^\circ$ 的关系

$\Delta_r G_m$: 任意条件下反应的摩尔吉布斯自由能变
 $\Delta_r G_m^\circ$: 标态下反应的摩尔吉布斯自由能变
在标态下: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ$

118

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H_m^\circ(T) \approx \Delta_r H_m^\circ(298K) \\ \Delta_r S_m^\circ(T) \approx \Delta_r S_m^\circ(298K) \end{array} \right\} \Delta_r H_m^\circ(T) \text{ 和 } \Delta_r S_m^\circ(T) \text{ 受温度变化较小}$$

$$\Delta_r G_m^\circ \text{ 受温度变化大}$$

119

3.3 标准摩尔吉布斯自由能变($\Delta_r G_m^\circ$)的计算

一、标准摩尔生成吉布斯自由能变 (p305 附录四)

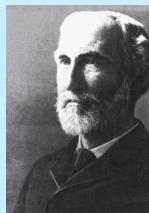
定义: 在100 kPa下, 由最稳定单质生成1 mol 纯物质时反应的吉布斯自由能变化。(而标态时, 最稳定单质的 $\Delta_f G_m^\circ = 0$ 。)

符号: $\Delta_f G_m^\circ(T)$ (TK时的标准摩尔生成吉布斯自由能变)

单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

120

美国物理学家和化学家,
耶鲁大学数学物理教授,
1897年当选为英国皇家
学会会员。吉布斯主要
从事物理和化学的基础
理论研究, 提出了描述
物相变化和多相物系平
衡条件的相律及吉布斯
自由能及化学势, 在热
力学领域作出了划时代的
贡献。



吉布斯 (1839~1903)

121

二、 $\Delta_r G_m^\circ$ 的计算

对反应 $aA + bB = gG + hH$

1、298 K 时:

方法一: 适用于已知各物质 $\Delta_f G_m^\circ$ 的情况下

$$\Delta_r G_m^\circ = [g\Delta_f G_m^\circ(g) + h\Delta_f G_m^\circ(H)] - [a\Delta_f G_m^\circ(A) + b\Delta_f G_m^\circ(B)]$$

生成物 反应物

122

方法二: 适用于已知各物质的 $\Delta_f H_m^\circ$ 和 $\Delta_f S_m^\circ$ 的情况下

(1) 利用 $\Delta_f H_m^\circ(298K)$ 先计算 $\Delta_r H_m^\circ(298K)$:

$$\Delta_r H_m^\circ(298K) = \sum [v_i \Delta_f H_m^\circ(i)]$$

(2) 利用 $\Delta_f S_m^\circ(298K)$ 的数据计算 $\Delta_r S_m^\circ(298K)$:

$$\Delta_r S_m^\circ(298K) = \sum [v_i \Delta_f S_m^\circ(i)]$$

(3) 然后据吉布斯-亥姆霍兹方程:

$$\Delta_r G_m^\circ(298K) = \Delta_r H_m^\circ(298K) - 298 \times 10^{-3} \Delta_r S_m^\circ(298K)$$

123

2、任意温度T K时:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ(T) &\approx \Delta_r H_m^\circ(298K) \\ \Delta_r S_m^\circ(T) &\approx \Delta_r S_m^\circ(298K) \\ \Delta_r G_m^\circ(T) &= \Delta_r H_m^\circ(298K) - T \Delta_r S_m^\circ(298K) \end{aligned}$$

注意: 各单位的统一性!

124

三、 ΔG° 和 ΔG 的应用

- 判断反应的自发性
- 估算反应自发进行的温度

125

例22: 在标准压力下, 讨论温度对反应



解:(1) 298K: $\Delta_r H_m^\circ = -635.1 - 393.5 - (-1206.9) = 178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\circ = 213.6 + 39.7 - 92.9 = 160.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ \\ &= 178.3 - 160.4 \times 298 \times 10^{-3} \\ &= 130.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

或查表: $\Delta_r G_m^\circ(298K) = -604.2 - 394.4 - (-1128.8)$

$$= 130.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为 $\Delta_r G_m^\circ > 0$, 所以反应不能自发进行。

126

(2) 设自发反应的温度为T
由 $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$
 $178.3 - 160.4 \times 10^{-3} T < 0$
 $T > 1112\text{K}$

所以：上述反应必须在1112K以上才能自发进行。

127

3.4 吉布斯自由能变与有用功的关系

在恒温恒压下，封闭体系吉布斯自由能的降低等于体系对外所作的最大有用功：

$$-\Delta_r G_m^\circ = W'_{\max}$$

若非体积功只有电功一种：

$$W'_{\max} = W_{\text{电}} = QE = nFE$$

$$\text{即: } \Delta_r G_m^\circ = -nFE$$

128

本章知识要点：

1、理想气体状态方程 $pV=nRT$

2、分压定律 $p_{\text{总}}=p_A+p_B$

3、分体积定律 $V_{\text{总}}=V_A+V_B$

4、气体扩散定律 $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$

5、能量守恒定律数学表达式 $\Delta U=Q+W$

129

- 6、等容热效应 Q_v 和等压热效应 Q_p 的关系
 $Q_v = Q_p - \Delta n_{\text{g}} RT$
- 7、盖斯定律及相关计算
- 8、三种热效应以及反应焓变的计算
 $\Delta_f H_m^\circ$ 、 $\Delta_r H_m^\circ$ 、E
- 9、掌握四种物理量 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 以及反应的相关值的计算
- 10、反应自发性判断

130

几个热力学函数之间的关系:

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

```

    graph LR
      H[H] --> U[U]
      H --> pV[pV]
      U --> TS[TS]
      pV --> TS
      TS --> G[G]
      G --- TS
      G --- pV
  
```

131