

## 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



### § 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  $5 \times 10^{-4}$  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  $V$  ——  $m^3$   $n$  —— mol

$T$  —— K  $R$ : 摩尔气体常数 ( $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

温标:  $T = t + 273.15$

注意: R的单位!!

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

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

例1. 淡蓝色氧气钢瓶体积为  $50 dm^3$ , 在室温  $20^\circ C$ , 当它压力为  $1.5 MPa$  时, 估算钢瓶中所剩氧气的质量。

解:  $pV = nRT$

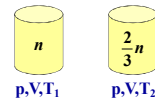
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.5 \times 10^6 \times 50 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273 + 20)} = 30.8 \text{ mol}$$

必须代入  
原始数据

钢瓶中所剩  $O_2$  的质量为:  $m = 30.8 \times 32 = 985 \text{ g}$

答: 钢瓶中所剩  $O_2$  的质量为  $985 \text{ g}$ 。

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:  $pV = nRT_1$

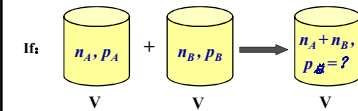
加热后:  $pV = \frac{2}{3}nRT_2$  }  $T_2 = \frac{3}{2}T_1 = \frac{3}{2} \times 280 = 420 K$

答: 需加热到  $420 K$ , 才能使其三分之一的气体溢出瓶外。

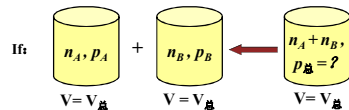
### 1.2 混合理想气体 (Mixtures of perfect gases)

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:  $n_B, p_B$



### 一、分压定律 (Law of Partial Pressure)



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。)

### 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):

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

所以:  $p_{总} = p_A + p_B$

### 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:  $\frac{p_A}{p_{总}} = \frac{n_A}{n_{总}} = x_A$

## 4. 推广

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

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  $\text{N}_2$  2 L 和  $0.5065 \times 10^5 \text{ Pa}$  的  $\text{O}_2$  3 L 放入 6 L 的真空容器中, 求  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  的分压、摩尔分数和混合气体的总压力。

解: 据分压定义  $p_1 V_1 = p_2 V_2$

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

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

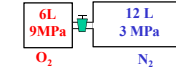
$$p_{\text{总}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} = 3.376 \times 10^4 + 2.533 \times 10^4 = 5.909 \times 10^4 \text{ Pa}$$

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

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

11

例4. 现有一个 6L、9MPa 的  $\text{O}_2$  贮罐和一个 12L、3MPa 的  $\text{N}_2$  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  $\text{O}_2$  及  $\text{N}_2$  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:  $p_i V_i = n_i RT$  是否正确? 为什么?

14

例5. 求例3中  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  的分体积。

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

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

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

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<sup>3</sup> 的  $\text{H}_2$ , 干燥后  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  的体积即为在 100 kPa 和 20 °C 的分体积  $V_{\text{H}_2}$

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

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

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 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) 液体, 在此过程中液体损失 0.0335 g。求二甲醚在 273 K 时的饱和蒸汽压?

解: 通入空气的物质的量:

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

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

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

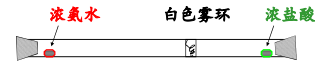
$$= \frac{n_{\text{二甲醚}}}{n_{\text{二甲醚}} + n_{\text{空}}} \cdot p_{\text{总}} = \frac{7.28 \times 10^{-4}}{7.28 \times 10^{-4} + 0.0446} \times 1.013 \times 10^5$$

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

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。

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

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

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

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  $\text{O}_2$  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。

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

$$\frac{v_{\text{O}_2}}{v_{\text{某}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{某}}}{M_{\text{O}_2}}}$$

$$\left[ \frac{0.05/20}{0.02/9.2} \right]^2 = \frac{M_{\text{某}}}{32} \quad M_{\text{某}} = 42$$

23

### 2、可以分离同位素

例如: 通过铀的挥发性化合物  $\text{UF}_6$  扩散速率的差别分离富集  $^{235}\text{U}$ 。

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

$^{238}\text{U}$ : 受热中子轰击不可以裂变, 但丰度高达有99.28%;

24

$^{235}\text{UF}_6$  和  $^{238}\text{UF}_6$  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,  $\text{UF}_6$  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  $^{235}\text{UF}_6$  富集的要求。

25

## § 2 化学反应中的能量守恒

(The Conservation of Energy)

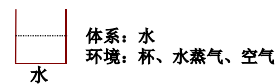
### 2.1 热力学基本概念

Basic Concepts of Thermodynamics

#### 一、体系(系统)与环境 (System and Surroundings)

体系: 所研究的对象

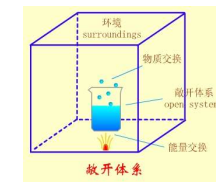
环境: 对象以外的其他部分



26

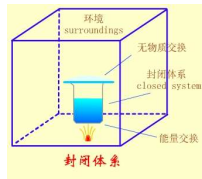
体系与环境之间可能进行物质或能量的交换。根据交换的情况不同, 体系分为如下三类:

1、敞开体系 (Open System): 既有物质、又有能量交换



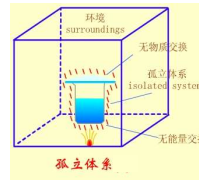
27

## 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

## 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  $\left\{ \begin{array}{l} \text{广度性质 (容量性质, extensive properties)} \\ \text{强度性质 (intensive properties)} \end{array} \right.$

30

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

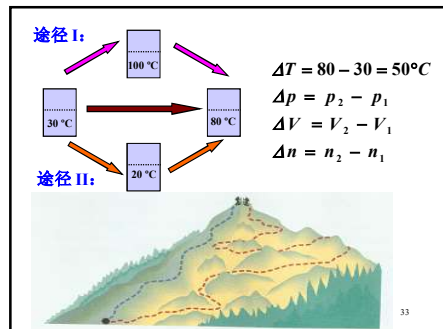
## 2、状态函数

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



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  $\left\{ \begin{array}{l} \text{分子平、转、振动能} \\ \text{分子间势能} \\ \text{电子运动能} \\ \text{原子间键能} \\ \text{.....} \end{array} \right.$

$U$  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  $\Delta U$  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)

$\Delta U$ : 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)

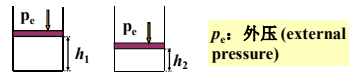
1. 热：由于体系与环境之间的温度不同而造成的能量交换，不是状态函数，与过程有关。

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。



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

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：体积功： $W = -p_c \Delta V$   
非体积功(其他功：电功、表面功等)

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  $p_c = 0$ ，这种膨胀过程称为自由膨胀。

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

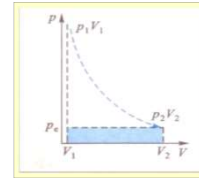
即体系对外不做功。

40

### (2) 等压膨胀

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

$$W_2 = -p_c \Delta V$$



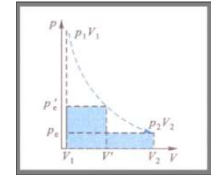
41

### (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。



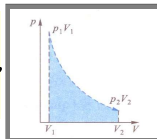
42

### (4) 可逆膨胀

膨胀分无限多次连续不断地进行，外压  $p_c$  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。

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

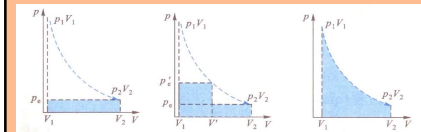
所以，从相同的始态到相同的终态，由于过程不同，环境得到功的数值并不一样，所以功与变化途径有关，它是一个与过程有关的量。



## 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

$$\Delta U = Q + W$$

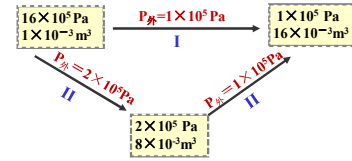
	+	-
$\Delta U$	体系内能增加	体系内能减少
$Q$	体系吸收热量	体系放出热量
$W$	环境对体系做功	体系对环境做功

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

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:  $Q_1 = -1000 \text{ J}$ , 求  $W_1$ ,  $W_{II}$ ,  $\Delta U_1$ ,  $\Delta U_{II}$ ,  $Q_{II}$

47

解:

$$W_I = -p_e \Delta V = -1 \times 10^5 \times (16 - 1) \times 10^{-3} = -1500 \text{ J}$$

$$W_{II} = (-p_{e1} \Delta V_1) + (-p_{e2} \Delta V_2)$$

$$= -2 \times 10^5 \times (8 - 1) \times 10^{-3} - 1 \times 10^5 \times (16 - 8) \times 10^{-3}$$

$$= -2200 \text{ J}$$

48

路径 I 和 II 具有相同的始终态, 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,  $\Delta V = 0$ )

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

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

$$\text{所以: } \Delta U = Q_V$$

物理意义: 体系在等容过程中所吸收的热量全部用以增加内能。

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

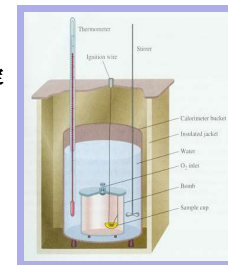
实验(右图):

用弹式量热计测定  
恒容反应热:

点火

燃烧

反应结束



弹式量热计

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  $\Delta t$   $^\circ\text{C}$ :

$$\text{由于: } Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}} \begin{cases} Q_{\text{放}} = Q_V \\ Q_{\text{吸}} = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}} \end{cases}$$

$$Q_V = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}$$

$$Q_{\text{水}} = 4.18 m \Delta t$$

$$Q_{\text{弹}} = C_{\text{弹}} \Delta t$$

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

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  $23.44$   $^\circ\text{C}$  升高到  $25.42$   $^\circ\text{C}$ , 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:

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

2.80 kg 水所吸收的热量:

$$Q_{\text{水}} = 4.18 m \Delta t = 4.18 \times 10^{-3} \times 2.80 \times 10^3 \times (25.42 - 23.44)$$

$$= 23.2 \text{ kJ}$$

53

量热计部件所吸收的热量:

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

$$\text{因为: } Q_V = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}$$

$$26.7 = 23.2 + 1.98 C_{\text{弹}}$$

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

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：

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$p_{\text{外}} = p_1 = p_2 = p$$

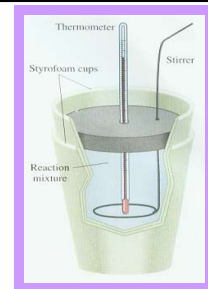
$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

**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

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

令  $H = U + pV$ ， $H$  叫作系统的焓。

全是状态函数

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

$\Delta H$  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  $\Delta H$  在数值上等于等压热效应  $Q_p$ ，

$$\text{即 } \Delta H = Q_p$$

57

因为： $H = U + pV$

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

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

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

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

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

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

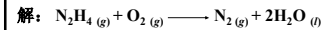
$$Q_v = Q_p - p\Delta V = Q_p - \Delta n RT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

$\Delta n_g$  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:

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

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

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n_g RT = -662 + (1-2) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -664 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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  $\Delta U$  是多少焦耳?

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

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

62

问题:

(1)  $Q_v$ 、 $Q_p$  是否为状态函数?

(2)  $\Delta H$  与  $\Delta U$  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、化学反应热效应

### 1、反应进度 (extent of reaction) — $\xi$

反应进度：表达反应进行程度的物理量。

$$\begin{array}{l} \nu_D D + \nu_E E = \nu_F F + \nu_G G \\ t=0, \xi=0 \quad \begin{array}{cccc} n_D^0 & n_E^0 & n_F^0 & n_G^0 \end{array} \\ t=t, \xi=\xi \quad \begin{array}{cccc} n_D & n_E & n_F & n_G \end{array} \end{array}$$

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

64

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

$\nu_B$ ：计量系数，对反应物 $\nu$ 取负值；对生成物 $\nu$ 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 $\xi$ 时的物质的量  
 $\xi$ ：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： $\xi = 1 mol$

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)  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$   
 (b)  $1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$

66

解：(a)  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$   
 $t=0, \xi=0$   $10$   $20$   $0$   
 $t=t, \xi=\xi$   $7.5$   $12.5$   $5$

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

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

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

67

解：(b)  $1/2 N_2 + 3/2 H_2 = NH_3$   
 $t=0, \xi=0$   $10$   $20$   $0$   
 $t=t, \xi=\xi$   $7.5$   $12.5$   $5$

分别用 $NH_3$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 的物质的量变化来计算 $\xi$ ：

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

68



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

$$\xi = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} = \frac{\Delta n_F}{\nu_F} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G}$$

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。



$\Delta_r H_m^\ominus$  指的是反应进度 $\xi=1mol$  (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

### $\Delta_r H_m^\ominus$ ：标准摩尔反应焓变

$r$ ： reaction, 代表化学反应

$m$ ： 摩尔

$\ominus$ ： 热力学标准状态(标态)

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， $p^\ominus$  (标准压力)；  
 (2) **溶液**：指溶质浓度或活度为 $1 mol \cdot kg^{-1}$ ，稀溶液可用 $1 mol \cdot dm^{-3}$ ；  
 (3) **纯液体、纯固体**：处于标准压力( $100 kPa$ )下的纯物质。

注意：热力学标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)  $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r U$  分别表示等压热效应和等容热效应  
 (2) 注明反应温度： $\Delta_r H_m^\circ(T)$ ，若  $T=298K$ ，可省略

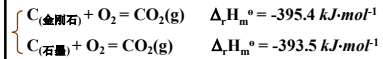
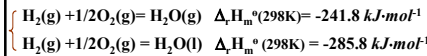
$\Delta_r H^\circ$ ：标准反应焓变

$\Delta_r H^\circ(298K)$ ：298K 时的标准反应焓变

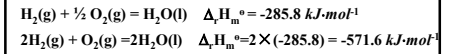
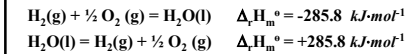
$\Delta_r H^\circ(373K)$ ：373K 时的标准反应焓变

$\Delta_r H_m^\circ(T)$ ：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

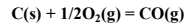
**(4) 反应的系数可以是分数，但反应热不同。****(5) 在相同条件下正向反应和逆向反应的  $\Delta H$  数值相等，符号相反。**

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种的 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  $\Delta H$  等于各分步反应的  $\Delta H$  之和。

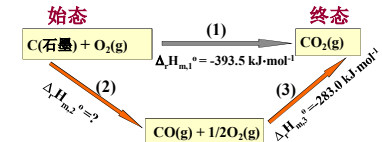
**注意：盖斯定律只对等容过程或等压过程才完全正确。**

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 101.325 kPa 和 298.15 K 下，1 mol C(石墨)完全燃烧生成  $CO_2$ ，可以有两种途径，如下图中的 (1) 及 (2)+(3)。



78

**途径1：**

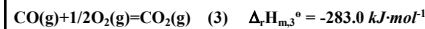
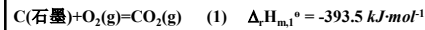
反应 (1)，将 1 mol C(石墨) 直接完全燃烧成  $CO_2$ 。  
 $C(\text{石墨}) + O_2(g) = CO_2(g)$ ，其反应热效应为：  
 $\Delta_r H_{m,1}^\circ(298.15 \text{ K}) = -393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (可测知)

**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  $\Delta_r H_{m,2}^\circ$  (难以直接测知) 和  $\Delta_r H_{m,3}^\circ$ 。其中， $\Delta_r H_{m,3}^\circ = -283.0$  (可测知)。

由盖斯定理知： $\Delta_r H_{m,1}^\circ = \Delta_r H_{m,2}^\circ + \Delta_r H_{m,3}^\circ$   
 $\Delta_r H_{m,2}^\circ = \Delta_r H_{m,1}^\circ - \Delta_r H_{m,3}^\circ$   
 $= (-393.5) - (-283.0)$   
 $= -110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

79

**方法2：代数运算法**

解：(2) = (1) - (3)

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

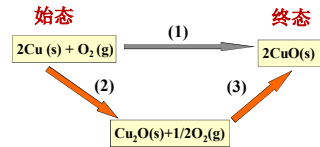
80

**小结：**

石墨不完全燃烧的热效应 ( $-110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 只有完全燃烧生成  $CO_2$  放出的热量 ( $-393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 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)  $2\text{Cu(s)} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CuO(s)}$   $\Delta_r H_m^\circ = -314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (2)  $2\text{Cu(s)} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Cu}_2\text{O(s)}$   $\Delta_r H_m^\circ = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 求 (3)  $2\text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{O}_{2(\text{g})} = 4\text{CuO(s)}$   $\Delta_r H_m^\circ = ?$



82

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

即:  $(3) = 2 \times [(1) - (2)]$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,3}^\circ &= 2 (\Delta_r H_{m,1}^\circ - \Delta_r H_{m,2}^\circ) \\ &= 2 \times [-314 - (-169)] \\ &= -290 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

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

$\Delta_r H_m^\circ$  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:

在标态和温度  $T(K)$  下, 由最稳定单质生成  $1\text{mol}$  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  $T\text{ K}$  时的标准生成焓)

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

85

#### 一些物质 298K 时的标准摩尔生成焓

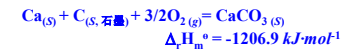
物质	$\Delta_f H_m^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	物质	$\Delta_f H_m^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\text{Br}_2(\text{l})$	0	$\text{Br}_2(\text{g})$	+30.907
$\text{O}_2(\text{g})$	0	$\text{O}_3(\text{g})$	+142.7
$\text{C(s, 石墨)}$	0	$\text{C(s, 金刚石)}$	+1.895
$\text{P(白色)}$	0	$\text{P(红色)}$	-17.6
$\text{CO(g)}$	-110.52	$\text{NaOH(s)}$	-426.73
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	$\text{NO}_2(\text{g})$	+33.18
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-285.83	$\text{BaO(s)}$	-553.5
$\text{HBr(g)}$	-36.40	$\text{SiO}_2(\text{s})$	-859.39
$\text{HI(g)}$	+26.5	$\text{HNO}_3(\text{l})$	-173.21

86

eg: (1)  $\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O(l)}$   $\Delta_r H_m^\circ = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 即  $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $\text{C(s, 石墨)} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$   $\Delta_r H_m^\circ = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 即  $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)  $\text{CaCO}_3$  的  $\Delta_f H_m^\circ = -1206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 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)

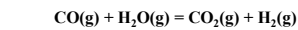
例16:  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$   $\Delta_r H_m^\circ = ?$

物质	$\text{CO(g)}$	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ(298\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110.5	-241.8	-393.5

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

88

解:  $[(3) + (4)] - [(1) + (2)]$ , 得:



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

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  $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + h\text{H}$

$$\Delta_r H_m^\circ = [g\Delta_f H_m^\circ(\text{G}) + h\Delta_f H_m^\circ(\text{H})] - [a\Delta_f H_m^\circ(\text{A}) + b\Delta_f H_m^\circ(\text{B})]$$

生成物                      反应物

90

例17：计算100 g 辛烷(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)燃烧时放出的热量(298K)。(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>是汽油的主要成分)

解：燃烧反应  $\text{C}_8\text{H}_{18} + 25/2\text{O}_{2(\text{g})} = 8\text{CO}_{2(\text{g})} + 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

$$\Delta_r H_m^\circ = (8 \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 9 \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})) - (\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18(\text{l})}) + 25/2 \Delta_f H_m^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}))$$

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

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

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

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

91

注意：

附录四中给出的  $\Delta_f H_m^\circ$  数据都是 298 K 下的，假如在其他温度，反应热  $\Delta_r H_m^\circ$  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  $\Delta_f H_m^\circ$  和 298 K 的  $\Delta_f H_m^\circ$  相等。

$$\Delta_r H_m^\circ(T) \approx \Delta_r H_m^\circ(298\text{K})$$

92

## 二、标准摩尔燃烧焓 (补充)

### 1、定义：

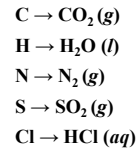
在标态和温度T(K)下，1 mol 物质完全燃烧(氧化)生成同温下的指定产物时的反应焓变叫做该物质的标准摩尔燃烧焓 (standard molar enthalpy of combustion)。

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

95

### 2、由摩尔燃烧焓求反应热(焓变)

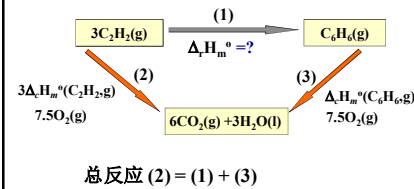
任何一个反应的反应热(焓变)等于反应物的燃烧焓之和减去生成物的燃烧焓之和。

对反应  $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + h\text{H}$

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

96

例题18：已知C<sub>6</sub>H<sub>6(g)</sub>及C<sub>2</sub>H<sub>2(g)</sub>的标准摩尔燃烧焓分别为-3301.3及-1299.6 kJ·mol<sup>-1</sup>，求 3C<sub>2</sub>H<sub>2(g)</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6(g)</sub> 的反应焓变 $\Delta_r H_m^\circ$ 。



97

解：根据盖斯定律：

$$3\Delta_c H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_r H_m^\circ + \Delta_c H_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta_r H_m^\circ = 3\Delta_c H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g})$$

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

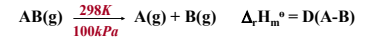
$$\Delta_r H_m^\circ = -597.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

98

## 三、利用键能估算反应热 (补充)

### 1、键能(E)

#### (1) 离解能(D)



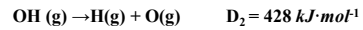
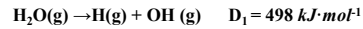
在 298 K 和 100 kPa 下，断开气态物质中 1mol 化学键生成气态原子时所吸收的能量。

双原子分子：



99

## (2) 平均键能



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

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 $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , N≡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:  $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\circ = 95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

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

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

101

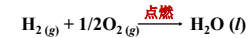
## § 3 化学反应的自发性

(Spontaneity of Chemical Reactions)

## 3.1 反应的自发性

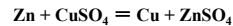
## 一、自发反应:

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 $\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2$ 

102

## (2) 铁在潮湿空气中生锈

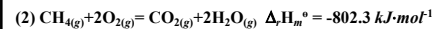
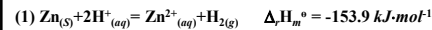
(3) Zn片投入 $\text{CuSO}_4$ 溶液

- 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:  
 $\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2$ 的反应可以设计燃料电池。

103

## 二、焓变与反应的自发性

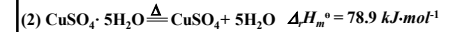
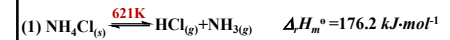
## 1、放热反应 (298K):



有人以焓变作为反应能否自发进行的判断依据, 认为 $\Delta H^\circ$ 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 $\Delta H^\circ$ 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:

一滴黑墨水滴入一盆清水中

一盆黑水(反之则不成立)

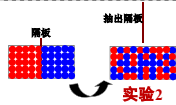


实验1

## 实验2:

两种不同颜色的小球

打开隔板轻摇  
红蓝小球混合(反之也不成立)。



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( $S_m^\circ$ ):

定义: 1 mol 纯物质在标准态和温度T(K)下的熵值。

符号:  $S_m^\circ(\text{T})$

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

Note:

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

$S^\circ$  — 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,  $S_m^\circ$  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,  $S_m^\circ$  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	$S_m^\circ$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	物质	$S_m^\circ$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	物质	$S_m^\circ$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
F <sub>2</sub> (g)	202.78	La(s)	57.0	CuSO <sub>4</sub> (s)	109
Cl <sub>2</sub> (g)	223.07	H <sub>2</sub> O(g)	188.825	NO(g)	210.76
Br <sub>2</sub> (l)	152.23	H <sub>2</sub> O(l)	69.91	NO <sub>2</sub> (g)	240.06
I <sub>2</sub> (s)	116.14	HF(g)	173.78	NaCl(s)	72.13
Li(s)	29.12	NH <sub>3</sub> (g)	192.45	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	90.0
Na(s)	51.21	CH <sub>4</sub> (g)	186.26	HgO(s)	70.29
Ca(s)	41.42	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229.49	ZnO(s)	43.64
Fe(s)	27.28	CO(g)	197.67	Ag <sup>+</sup> (aq)	72.68

110

#### 5. 求算标准摩尔熵变( $\Delta_r S_m^\circ$ ): 类似 $\Delta_r H_m^\circ$ 求法

对反应  $aA + bB = gG + hH$

$$\Delta_r S_m^\circ = [gS_m^\circ(G) + hS_m^\circ(H)] - [aS_m^\circ(A) + bS_m^\circ(B)]$$

生成物                      反应物

111

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

解:  $\Delta_r S_m^\circ = 2S_m^\circ(NH_3, g) - (3S_m^\circ(H_2, g) + S_m^\circ(N_2, g))$   
 $= 2 \times 192.45 - (3 \times 130.7 + 191.6)$   
 $= -198.8 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

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,  $\Delta S^\circ$  正值;  
 $\Delta n_{\text{气体}}$  减小的反应,  $\Delta S^\circ$  负值。

7.  $\Delta_r S_m^\circ(T) \approx \Delta_r S_m^\circ(298K)$

113

以下列3个自发反应为例:

	$\Delta S^\circ$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
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  $\Delta H$  和  $\Delta S$  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( $\Delta G$ ):

$G = H - TS$       G: 状态函数

$\Delta G = G_2 - G_1$

##### 2、摩尔吉布斯自由能变: 符号 $\Delta_r G_m$

在等温等压的条件下:  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

吉布斯-亥姆霍兹方程

115

#### 3.2 反应自发性判断

##### 一、以 $\Delta_r G_m$ 作判断标准

等温等压、不做其他功:

$\Delta_r G_m < 0$       自发正向进行

$\Delta_r G_m = 0$       平衡状态

$\Delta_r G_m > 0$       非自发过程, 反应逆向进行

116

因为  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$  包含 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 两因素, 而 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 均可为正、负值, 出现以下四种情况:

$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m$	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	$SO_2(g) = S(s) + O_2(g)$
+	+	高温- 低温+	高温自发 低温非自发	$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$
-	-	低温- 高温+	低温自发 高温非自发	$NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s)$

可见, 温度对  $\Delta G$  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

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

$\Delta_r G_m^\circ$  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)

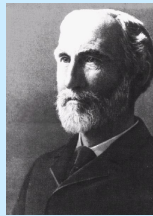
定义: 在100 kPa 下, 由最稳定单质生成 1 mol 纯物质时反应的吉布斯自由能变化。(而标态时, 最稳定单质的  $\Delta_f G_m^\circ = 0$ )。

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体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  $\Delta_r H_m^\circ$  和  $S_m^\circ$  的情况下

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

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

(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TK时:

$$\Delta_r H_m^\circ(T) \approx \Delta_r H_m^\circ(298K)$$

$$\Delta_r S_m^\circ(T) \approx \Delta_r S_m^\circ(298K)$$

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298K) - T \Delta_r S_m^\circ(298K)$$

注意: 各单位的统一性 !

124

## 三、 $\Delta G^\circ$ 和 $\Delta G$ 的应用

- 1、判断反应的自发性
- 2、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:  $\Delta_r H_m^\circ = -635.1 - 393.5 - (-1206.9) = 178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

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

$$\begin{aligned} \text{或查表: } \Delta_r G_m^\circ(298K) &= -604.2 - 394.4 - (-1128.8) \\ &= 130.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$$

$$178.3 - 160.4 \times 10^{-3} T < 0$$

$$T > 1112 \text{ K}$$

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：

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

若非体积功只有电功一种：

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

$$\text{即： } \Delta_r G_m = -nFE$$

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

$$Q_v = Q_p - \Delta n_m RT$$

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

$$\Delta_f H_m^\circ, \Delta_c H_m^\circ, E$$

9、掌握四种物理量 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$

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：

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ G &= H - TS \end{aligned}$$

131