

第二章

化学热力学基础

Basic of Thermodynamics

化学热力学的研究对象

研究化学时，以下几个问题重要：

- 化学反应能否发生
- 化学反应的限度
- 化学反应中的能量变化
- 化学反应的历程和速度

化学热力学
Thermodynamics

化学动力学
kinetics

2.1 热力学的基本概念

Basic Concepts of Thermodynamics

一 化学热力学 (Thermodynamics)

研究在化学变化和物理变化中伴随发生的能量转换和传递的学科，简称 热力学。

反应热 (Heat): 化学反应时放出或吸收的热

二 系统与环境 (System & Surroundings)

系统: 所研究的对象 (体系)

环境: 对象以外的其他部分

系统与环境间

开放系统(open system)	有物质交换, 有能量交换
封闭系统(closed system)	无物质交换, 有能量交换
孤立系统(isolated system)	无物质交换, 无能量交换

如无声明，本课程中讨论的系统均为封闭系统



三 状态和状态函数(state & state functions)

状态(state): 由一系列表征系统性质的物理量所确定下来的系统的存在形式

性质(property): 描述系统状态的宏观物理量

广度性质(extensive property) 数值与物质的量成正比,
有加和性 (m, V, \dots)

强度性质(intensive property) 数值与物质的量无关,
无加和性 (T, ρ)

状态函数(state functions): 决定系统状态的物理量

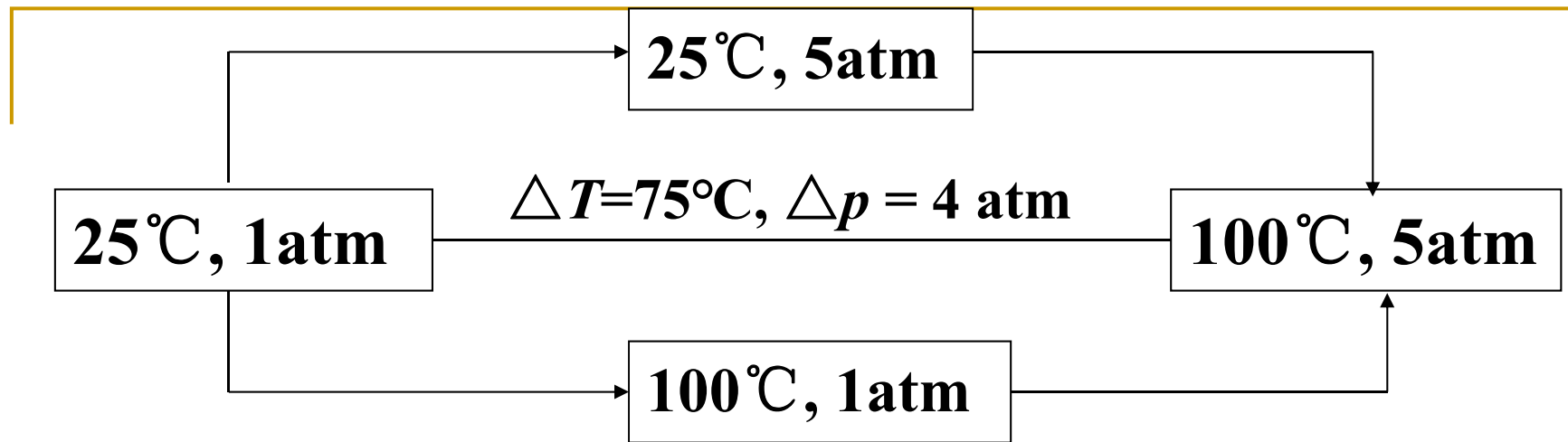
(只与系统所处状态有关, 而与变化路径无关的物理量)
(p 、 V 、 T 、 G 、 U 等)

功和热不是状态函数!!

若系统的状态一定, 就意味着系统的各个状态函数都具有
唯一确定的值;

只要状态函数之一发生变化, 系统的状态必然发生变化。

状态函数的改变量: 只取决于系统起始状态和最终状态, 而与
变化过程无关



四 过程和可逆过程 (process & reversible process)

过程(**process**): 系统状态发生的变化。实现此过程的步骤称为步骤 (**step**)

等温过程: 过程中温度始终保持不变

等压过程: 过程中压力始终保持不变

等容过程: 过程中体积始终保持不变

可逆过程(**reversible process**): 系统回复初始态, 环境也可以复原的过程。 (实际上不存在)

五 相 (phase)

系统中物理状态，物理性质和化学性质完全均匀的部分。
相与相之间存在着明显的界面。

相和态(state)的区别：

系统中的气体为一相

相溶的液体为一相

不相溶的液体由于存在界面，为两相或多相

固体混合物为多相

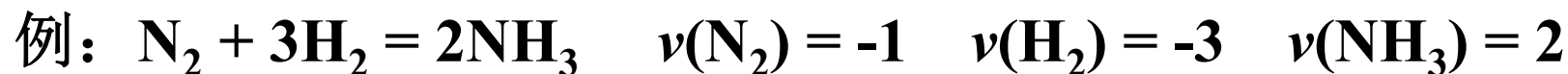
相和组分(species)的区别：

单相系统可能含有多个组分 (NaCl溶液)

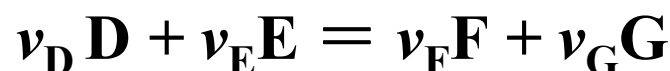
单组份系统可能有数个相(态) (水，冰，水蒸气混合物)

六 化学计量数与反应进度(ν [nju:], ξ [ksai])

化学计量数 ν_B ：方程式中物质的计量系数，对反应物为负值，
对产物为正值



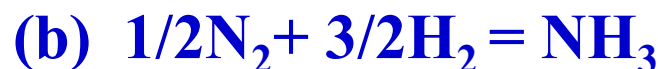
反应进度 ξ ：任一时刻，反应物消耗或产物生成的量与其计量数的比值



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

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： $\xi = 1\text{mol}$ ，称为 **摩尔反应** (molar reaction)

例2.1 当10mol N₂和 20 mol H₂混合通过合成氨塔，经过多次循环反应，最后有5mol NH₃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。



解: (a)

	n_{N_2}	n_{H_2}	n_{NH_3}
$t = 0, \xi = 0$	10	20	0
$t = t, \xi = \xi$	7.5	12.5	5

用NH₃的物质的量的变化计算 ξ :

$$\xi = \frac{5 - 0}{2} = 2.5 \text{ mol}$$

用H₂的物质的量的变化计算 ξ :

$$\xi = \frac{12.5 - 20}{-3} = 2.5 \text{ mol}$$

用N₂的物质的量的变化计算 ξ :

$$\xi = \frac{7.5 - 10}{-1} = 2.5 \text{ mol}$$

(b) 分别用NH₃、H₂、N₂的物质的量变化来计算 ξ

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



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。

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

七 物质的量分数（摩尔分数 x_i ）

混合物中，组分物质的量与混合物的总物质的量之比。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_j}$$

$$\sum x_i = 1$$

八 浓度 (concentration): 一定量溶液或溶剂中溶质的量

物质的量浓度：每升**溶液**中溶质**B**的物质的量，

也称“**体积摩尔浓度**”或“**摩尔浓度**”

$$c_B \equiv n_B / V$$

随温度
变化

符号

单位：mol/L, mol·dm⁻³

质量摩尔浓度：1kg **溶剂**中溶质的“物质的量”

$$m_B \equiv n_B / w_A = n_B / (n_A M_A)$$

不随温
度变化

溶质

溶剂

单位：mol/kg

九 气体 gas

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

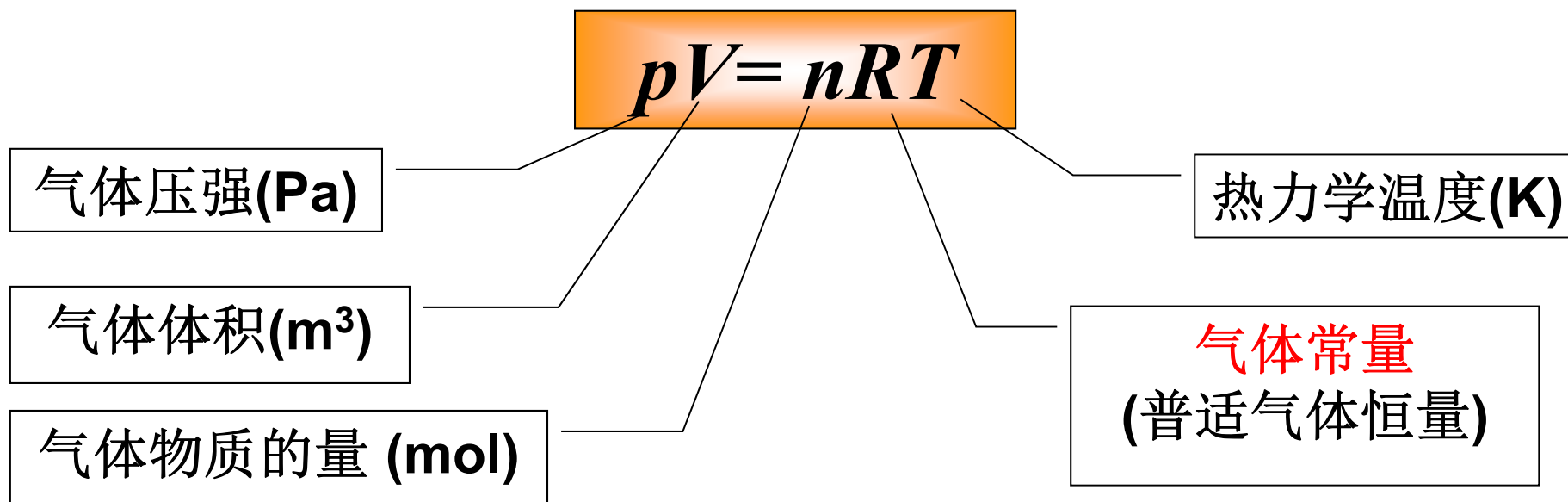
1dm³空气，分子本身体积
 $5 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$

实际气体

在**高温、低压**下，分子距离大，分子间作用小

——理想气体

1 理想气体状态方程



气体常量*R*的取值和单位与*p*、*V*的单位有关

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325\text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} \\ &= 8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

<i>p</i>	<i>V</i>	<i>R</i>	<i>R</i> 的单位	备注
Pa	m³	8.314	J.mol⁻¹.K⁻¹	SI单位制
kPa Pa	dm³ dm³ 或 L	8.314 8314	J.mol⁻¹.K⁻¹ Pa.L.mol⁻¹.K⁻¹	我国使用单位
atm	dm³ 或 L	0.08206	atm.l.mol⁻¹.K⁻¹	已废止

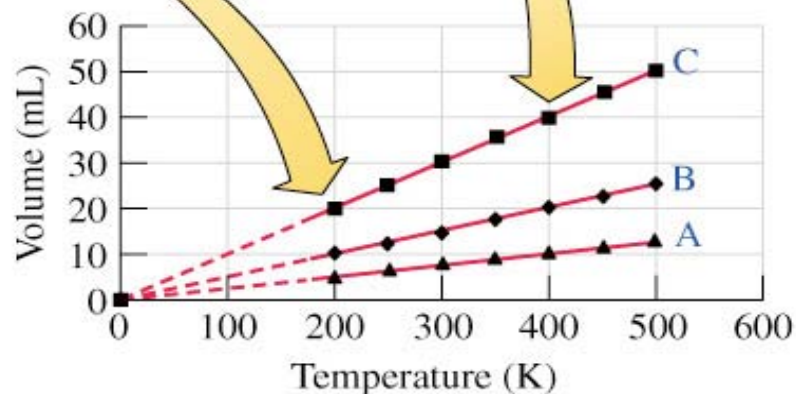
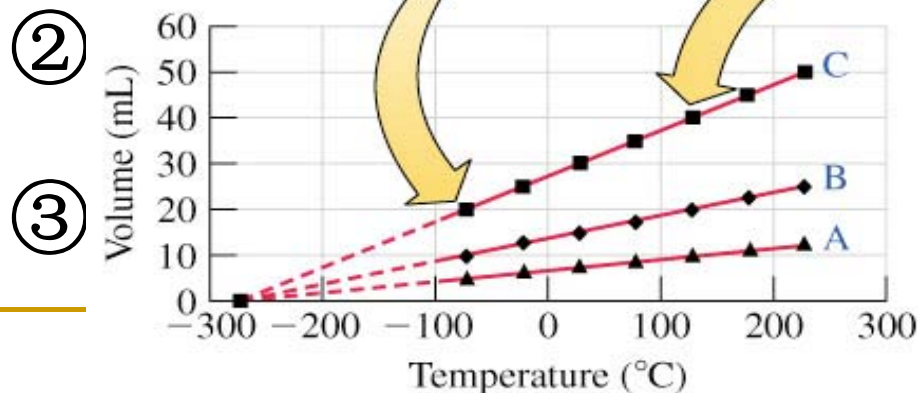
理想气体状态方程的应用 $pV = nRT$

① 热力学温度(T)

查理—盖·吕萨克定律：任何温度下一一定量的气体（理想气体），在压力一定时，气体的体积 V 与用 T 为温标表示的温度呈正比。

$$V \propto T$$

$V_t/V_0 = (t+273)/273$
热力学温标概念的引出



例2.2 淡蓝色氧气钢瓶体积为50 dm³，在室温20°C，
当它的压力为1.5 MPa时，估算钢瓶中所剩的
氧气的质量。

解： $pV = nRT$

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

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

例2.3 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？

解：

$$\begin{array}{cc} \boxed{n} & \boxed{\frac{2}{3}n} \\ p, V & p, V \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{加热前: } pV = nRT_1 \\ \text{加热后: } pV = (2/3)nRT_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} T_2 = (3/2) T_1 \\ = (3/2) \times 280 = 420 \text{ K} \end{array}$$

例2.4 实验测得，在310°C、101.3 kPa时，磷蒸气的密度为2.64 g.dm⁻³。试通过计算求310°C时磷蒸气的分子式。

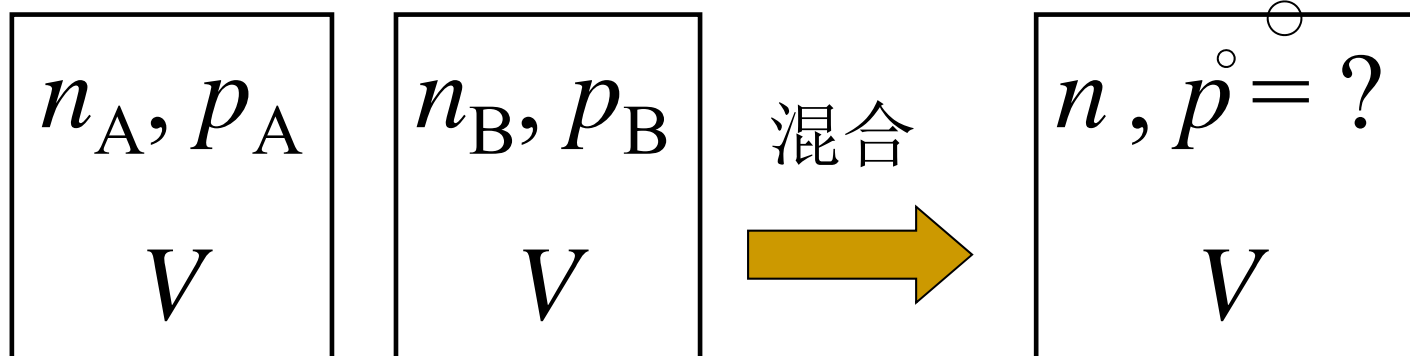
解： $\rho = (pM) / (RT) \longrightarrow M = (\rho RT) / p$

$$M = [2.64 \times 10^3 \times 8.314 \times (310 + 273)] / (101.3 \times 10^3) \\ = 126.3 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$$

$$126.3 / 31 = 4.07 \approx 4, \text{ 分子式 } P_4$$

2 混合理想气体

① Dalton分压定律



在同温下，把A、B两种理想气体混合，混合气体的压强是多少？

$$\text{A单独存在: } p_A V = n_A RT \quad \text{B单独存在: } p_B V = n_B RT$$

$$\begin{aligned} \text{混合气体: } p_{\text{总}} V_{\text{总}} &= n_{\text{总}} RT = (n_A + n_B) RT = n_A RT + n_B RT \\ &= p_A V + p_B V = (p_A + p_B) V = (p_A + p_B) V_{\text{总}} \end{aligned}$$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B$$

分压

在相同温度下，某组分气体单独存在且具有与混合气体相同体积时的压强，称为该组分的分压。

分压定律：混合气体总压等于各组分气体的分压之和

$$p_{\text{总}} = \sum p_i$$

$$p_A = n_A RT/V = (n_A/n_{\text{总}}) n_{\text{总}} RT/V = x_A p_{\text{总}}$$

$$p_i = x_i p_{\text{总}}$$

$$x_i = p_i / p_{\text{总}}$$

例2.5 将一定量的氯酸钾和二氧化锰混合物加热分解后，称得其质量减少0.480 g，同时用排水法收集到氧气0.377 dm³，此时的温度和压强为294 K、99.6 kPa。试求O₂的相对分子量。已知，294 K时水的饱和蒸气压为2.48 kPa。

解： 用排水集气法收集到的气体其实是混合气体。

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{总}} - p_{\text{水}} = 99.6 - 2.48 = 97.1 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{O}_2} V_{\text{总}} = n_{\text{O}_2} RT = (m/M) RT$$

$$97.1 \times 0.377 = (0.480/M) \times 8.314 \times 294$$

$$M = 32.0(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{O}_2 \text{的相对分子量为} 32.0$$

例2.6 298K下，将101.3 kPa的2升N₂和50.65 kPa的3升O₂放入6升的真空容器中，求N₂和O₂的分压、摩尔分数和混合气体总压强。

解：据分压定义 $p_1V_1=p_2V_2$

$$p_{N_2} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 2}{6} = 3.38 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{O_2} = \frac{0.5065 \times 10^5 \times 3}{6} = 2.53 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{总}} = p_{N_2} + p_{O_2} = 3.38 \times 10^4 + 2.53 \times 10^4 = 5.91 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{p_{N_2}}{p_{\text{总}}} = 0.57$$

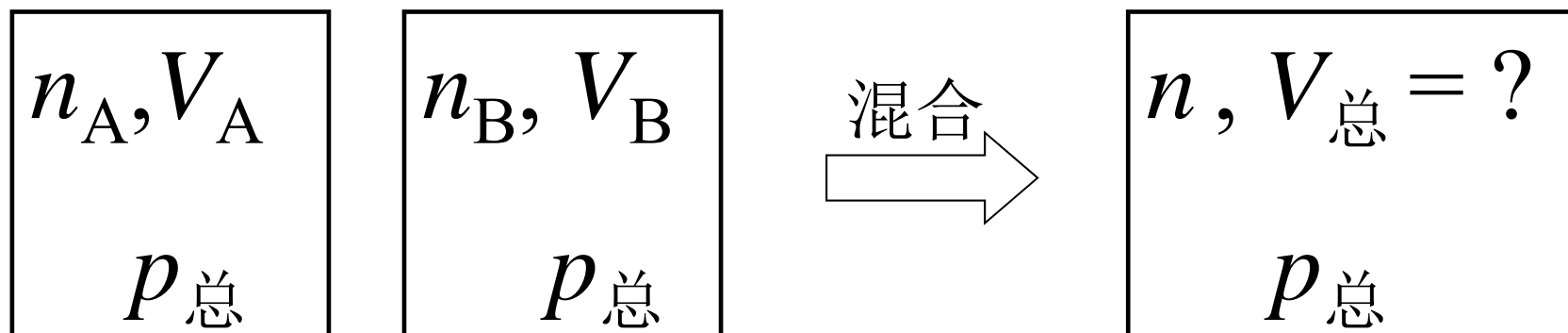
$$x_{O_2} = 1 - x_{N_2} = 0.43$$

O ₂	N ₂
p _{O2}	p _{N2}

$$p_{\text{总}} = p_{O_2} = p_{N_2}$$

$$V_{\text{总}} = ?$$

② 分体积定律



分体积：在相同温度下，某组分气体单独存在且与混合气体具有相同压强时的体积，称为该组分的分体积。

$$V_{\text{总}} = \sum V_i$$

$$V_i = x_i V_{\text{总}}$$

$$x_i = V_i / V_{\text{总}}$$

推广： $p_{\text{总}} V_i = p_{\text{总}} x_i V_{\text{总}} = p_i V_{\text{总}}$ ~~$\neq p_i V_i$~~ ?

p_i 和 V_i 不可同时使用

例2.7 在100 kPa和20°C时，从水面上收集28.4 cm³的H₂，干燥后H₂的体积是多少？(已知在20°C时水的饱和蒸汽压 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33 \text{ kPa}$)

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

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

干燥H₂的体积即为在**100 kPa**和 **20 °C**的分体积 V_{H_2}

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

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

3 气体扩散定律



1831年英国物理学家**Graham**提出：

同温同压下，气态物质的扩散速度与其密度的平方根成反比。

$$\frac{u_B}{u_A} = \sqrt{\frac{\rho_A}{\rho_B}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{nV_m} = \frac{M}{V_m}$$

气态物质的扩散速度单位： $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 等

应用：

① 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。

例2.8 臭氧和氯气扩散速率的比值是1.193. 试计算臭氧的分子量及分子式.

解:

$$\frac{u_{\text{臭氧}}}{u_{\text{Cl}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{臭氧}}}} = 1.193$$

$$M_{\text{臭氧}} = \frac{M_{\text{Cl}_2}}{1.193^2} = \frac{35.45 \times 2}{1.193^2} = 49.8$$

$$\frac{49.8}{16} \approx 3$$

臭氧的分子式应为: O_3

② 分离同位素 分离挥发性 $^{235}\text{UF}_6$

$^{235}\text{UF}_6$ 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， 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。