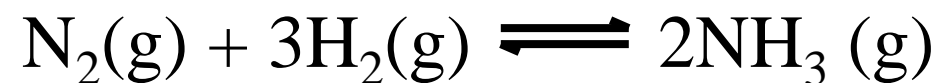


第 1 章

化学反应中的能量关系

例：298 K，各气体分压为101.325 KPa，



1. 反应过程的热量转换

2. 反应的方向

化学热力学

3. 反应的限度

4. 反应机理

化学动力学

5. 反应速率

第 1 章 化学反应中的能量关系

- 化学反应中的热量变化规律— 热化学

1.1 化学反应中的能量守恒和热化学

- 判断化学反应进行的方向

1.2 化学反应的自发性

第 1 章 化学反应中的能量关系

1.1 化学反应中的能量守恒和热化学

1.1.1 一些常用术语

1.1.2 化学反应热效应和盖斯定律

1.1.3 能量守恒定律和内能

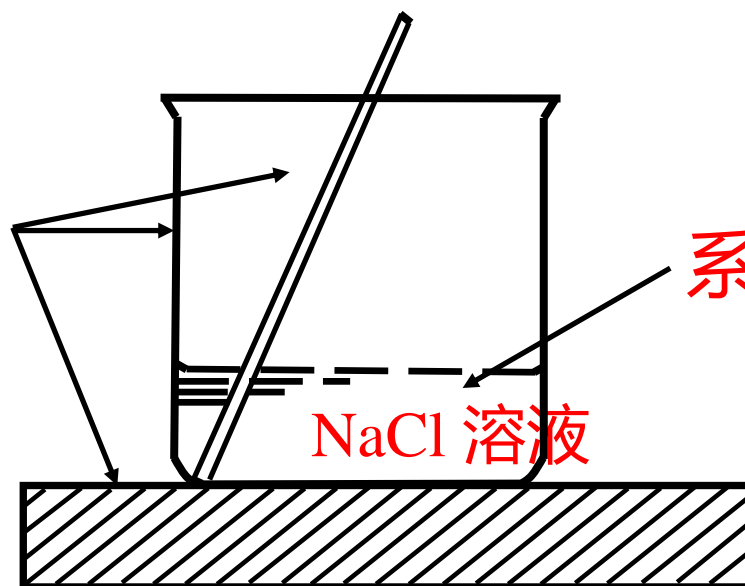
1.1.4 焓和化学反应中的焓变

1.1.5 标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变

1.1.1 一些常用术语

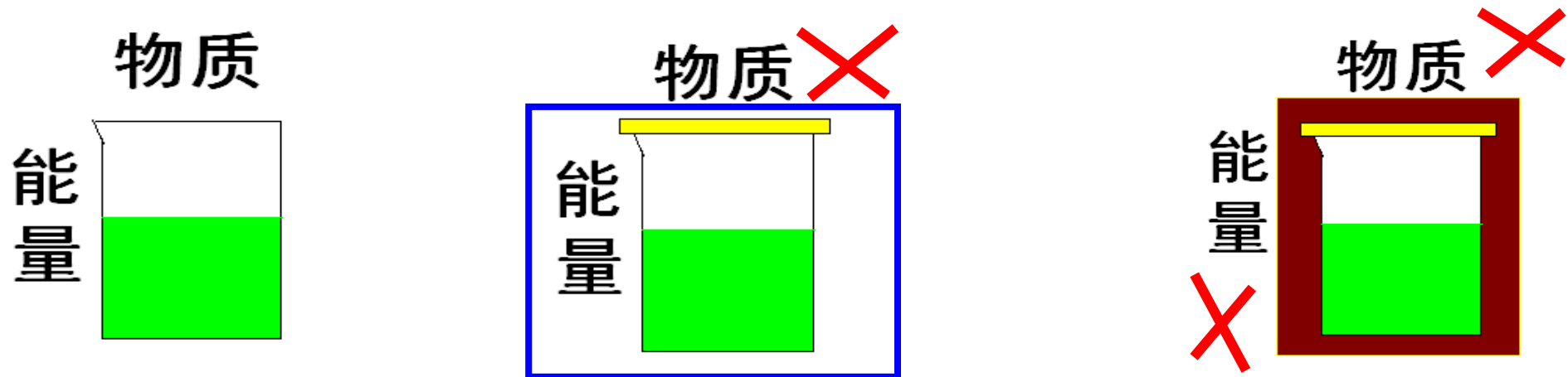
1. 系统和环境

环境：系统外对系统产生影响的部分



系统(体系)：研究对象

系统	系统与环境之间的关系
敞开系统	既有物质交换又有能量交换
封闭系统	无物质交换而有能量交换
孤立系统	既无物质交换又无能量交换



2. 状态和状态函数

状态 --- 系统一切性质的总和

由一系列表征系统性质的物理量所确定下来的系统的一种存在形式

如气体的状态，可用宏观性质 p 、 V 、 T 和 n
来描述 $pV = nRT$ (理想气体状态方程)

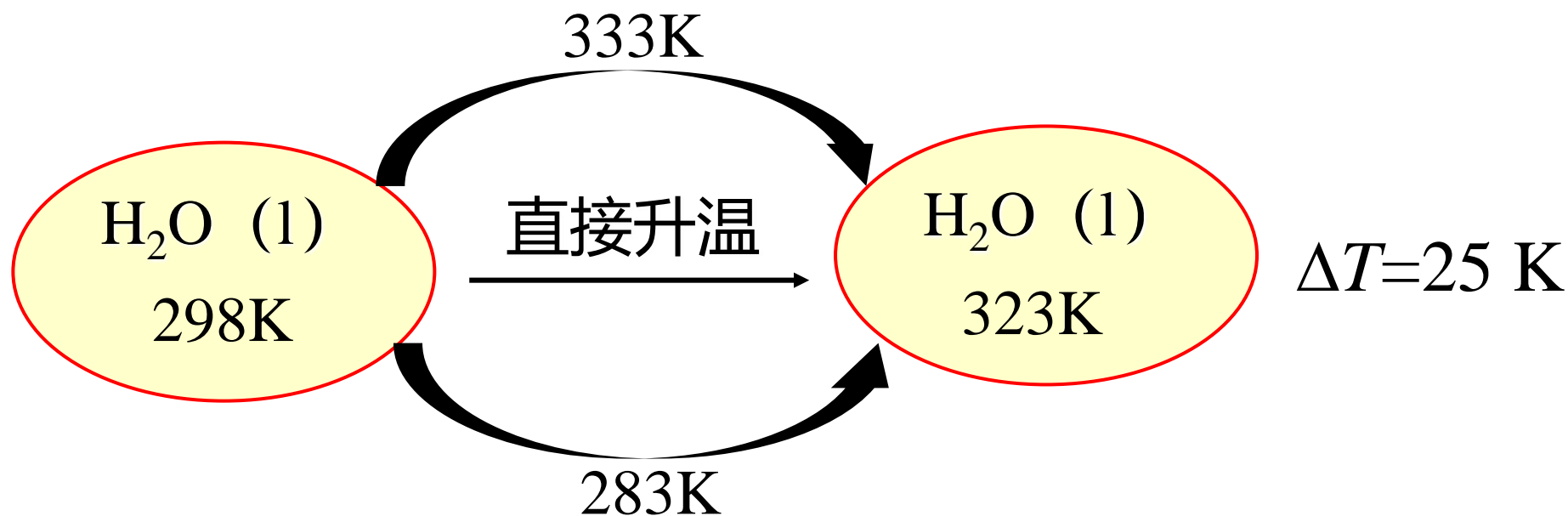
状态函数 --- 确定体系状态的物理量

始态 (初态) : 体系变化前的状态

终态 : 体系变化后的状态

状态函数的基本特征

- (1) **单值性**：状态一定，所有状态函数均有确定的值
- (2) 当系统的状态改变时，**状态函数的变化**，仅决定于系统的初态和终态，**与变化途径无关**



两类状态函数

(1) 强度性质的状态函数：系统中整体和局部数值相同，表现系统“质”的特征，不具有加和性

如溶液的温度 T 、浓度 c 等

(2) 广延性质(容量性质)的状态函数：系统中整体和局部的数值不同，表现系统“量”的特征，具有加和性

如溶液的体积 V 、物质的量 n 等

补充

3. 反应进度

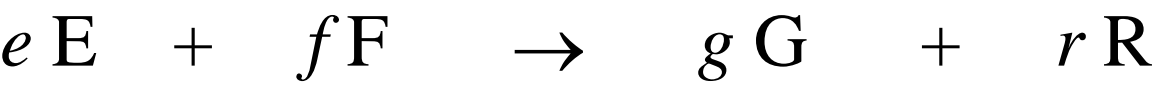


简化式 $0 = \sum \nu_B B$

B - 反应式中任一物质

ν_B — 化学计量数(纯数), 对反应物 ν_B 取负值, 生成物 ν_B 取正值

反应进度是表示化学反应进行程度的物理量，符号 ξ (ksi 克西)，单位为 mol



t_0	$n_0(\text{E})$	$n_0(\text{F})$	$n_0(\text{G})$	$n_0(\text{R})$
---	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

t	$n(\text{E})$	$n(\text{F})$	$n(\text{G})$	$n(\text{R})$
---	---------------	---------------	---------------	---------------

$$\xi = \frac{n(\text{E}) - n_0(\text{E})}{\nu_{\text{E}}} = \frac{n(\text{F}) - n_0(\text{F})}{\nu_{\text{F}}} = \frac{n(\text{G}) - n_0(\text{G})}{\nu_{\text{G}}} = \frac{n(\text{R}) - n_0(\text{R})}{\nu_{\text{R}}}$$

对于任意一个反应 $e \text{ E} + f \text{ F} \rightarrow g \text{ G} + r \text{ R}$

$\xi = 0 \text{ mol}$ 时, 表示反应开始时刻的反应进度

$\xi = 1 \text{ mol}$ 时, 表示反应消耗掉 $e \text{ mol}$ 的 E 和 $f \text{ mol}$ 的 F, 生成了 $g \text{ mol}$ 的 G 和 $r \text{ mol}$ 的 R

$\xi = 1 \text{ mol}$ 意义: 参与化学反应的物质, 按所给的化学计量数, 发生了一个单位的化学反应

使用反应进度的概念时一定要指明相应的化学计量方程式

对于反应 (1) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ $\xi = 1 \text{ mol}$

1 mol N_2 与 3 mol H_2 完全反应生成 2 mol NH_3

对于反应 (2) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ $\xi = 1 \text{ mol}$

0.5 mol N_2 与 1.5 mol H_2 完全反应生成 1 mol NH_3

1.1.2 化学反应热效应和盖斯定律

1. 化学反应热效应

在等温条件下，化学反应所放出或吸收的热量

封闭系统只做 $W_{\text{体}}$ ，在 $()_{T,p}$ 或 $()_{T,V}$ 条件下，化学反应所放出或吸收的热称为化学反应热效应或反应热

$()_{T,p}$ —— 恒压热效应 Q_p $()_{T,V}$ —— 恒容热效应 Q_V



TiO₂ 合成方法：水热法

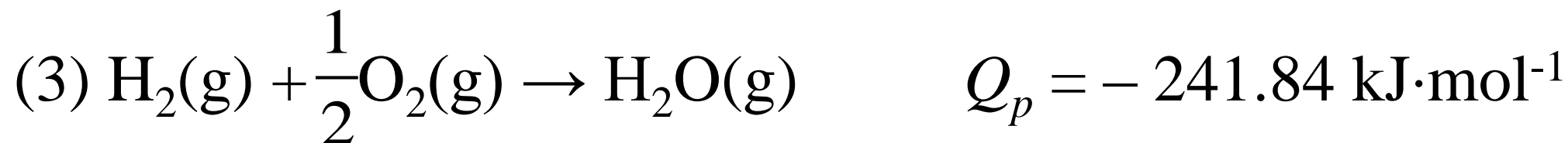
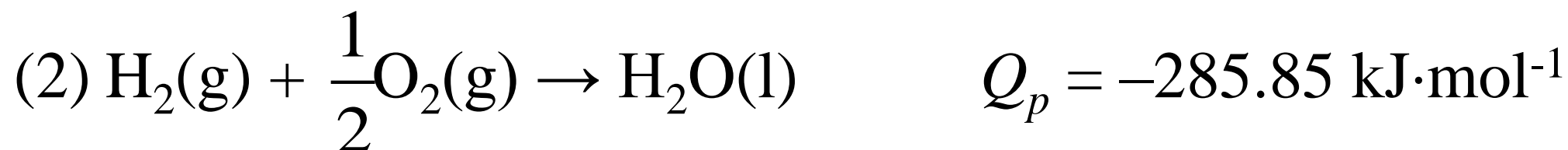
在特制的**密闭**反应容器中，以水溶液或蒸汽等流体为介质，通过加热创造一个**高温高压**反应环境，使通常难溶或者不溶的物质溶解并重结晶，再经过分离和热处理得到产物的一种方法。



2. 热化学方程式

既能表示出反应中物质的量的关系，又能表明反应热效应的化学方程式

$T = 298\text{K}$ ，标准压力下



书写热化学方程式的注意事项

- 1) 写出化学计量方程式，热效应数值是指“1mol 反应”，与反应式的写法有关；反应式的计量系数可以是分数
- 2) 注明聚集状态，气、液、固分别用 g, l, s 表示, 对于固态物质应注明其晶型, 如石墨，金刚石
- 3) 标出 p, T (若压力为 $p^\theta=(100\text{kPa})$ ，温度为 298K 时可以省略)



盖斯, G.H.

3. 盖斯定律 (Hess's Law)

一个化学反应不论是一步完成，还是分几步完成，其总的热效应是完全相同的

盖斯定律又名**反应热加成性定律**

若一反应为两个反应式的代数和时，其反应热为此二反应热的代数和

适用条件：**等温等压或等温等容**过程，各步反应的**温度相同**

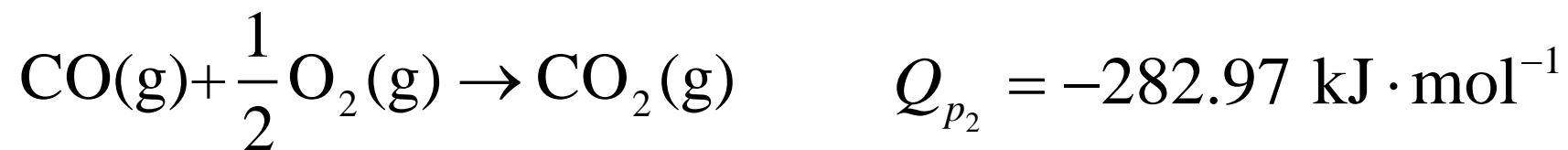
盖斯定律的应用

由已知化学反应热效应**间接计算**相关的其它反应热效应，
尤其是一些**难于直接测量**的反应

关键：设计一个过程

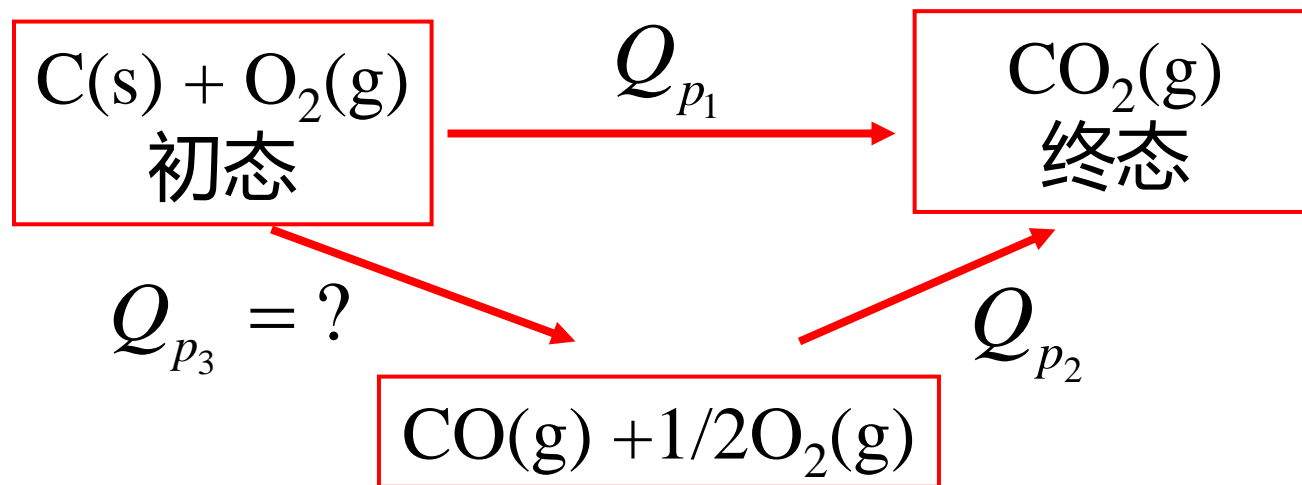
- (1) 不一定是实际发生的过程
- (2) 选择尽可能短的途径

例1：已知



求反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ 的反应热效应。

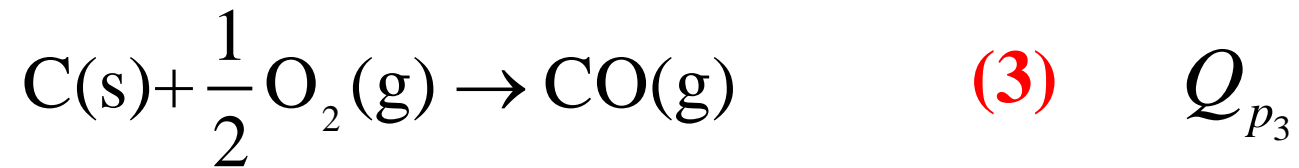
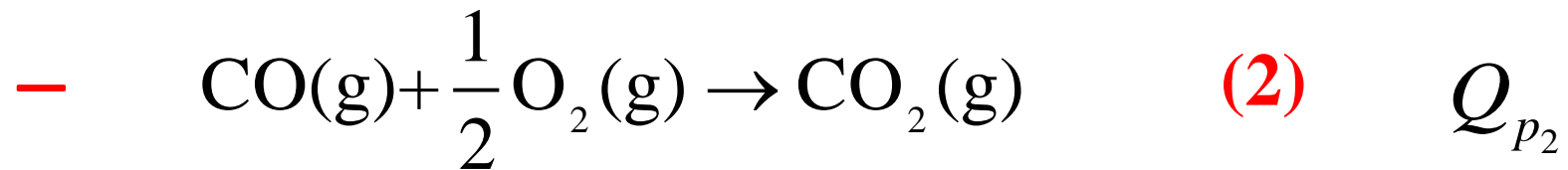
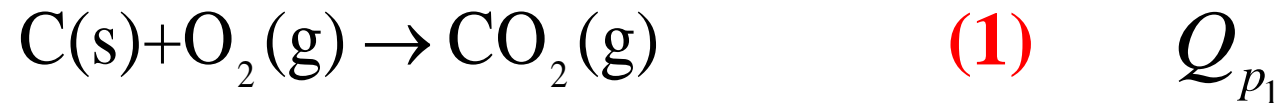
解: (1) 用图解法



根据盖斯定律： $Q_{p_1} = Q_{p_2} + Q_{p_3}$

$$Q_{p_3} = Q_{p_1} - Q_{p_2} = -393.51 - (-282.97) = -110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解: (2) 代数运算法



$$Q_{p_3} = Q_{p_1} - Q_{p_2} = -393.51 - (-282.97) = -110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.1.3 能量守恒定律和内能

1 . 能量守恒定律

自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同的形式，能量既不能消灭，也不能创生，只能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，即**能量是守恒的**。

2. 内能 U (热力学能)

系统中各物质的各种运动形态的能量总和

- (1) SI 单位为 J
- (2) 是具有容量性质的状态函数，具有加和性
- (3) U 的绝对值无法测量，但可测量 $\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$

3. 热 (Q) 和功 (W)

热力学中，只研究系统在过程中与环境以

传热 和 做功 两种形式交换的能量

Q — 热 (单位 : kJ, J)

由于温度差引起的能量在环境和系统之间的传递

系统从环境吸热 $Q > 0$; 系统向环境放热 $Q < 0$

W — 功 (单位 : kJ, J)

系统反抗外压改变体积 , 系统体积变化时所做的功为**体积功** , 又叫**膨胀功**

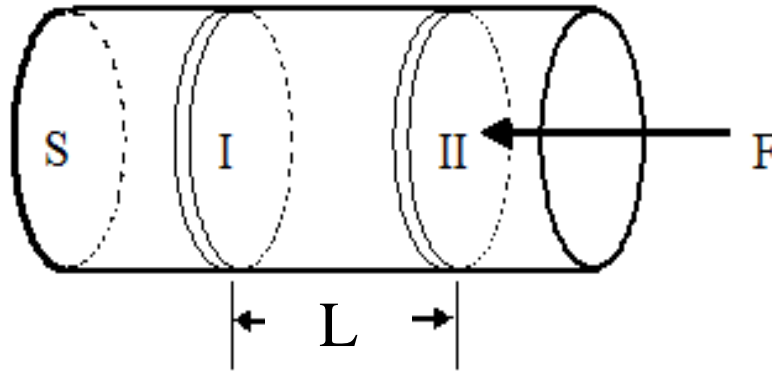
环境对系统做功 $W > 0$; 系统对环境做功 $W < 0$

本章中所研究的体系及过程都只涉及**体积功** !

计算理想气体在恒压膨胀过程 (I-II) 中所作的体积功

恒压过程：外压 $p = \text{常数}$

$$W = -F \cdot l = -p \cdot S \cdot l = -p \cdot \Delta V$$



$$W = -p_{\text{外}} \Delta V$$

系统膨胀 $\Delta V > 0$ $W < 0$ 系统对环境做功

系统压缩 $\Delta V < 0$ $W > 0$ 环境对系统做功

4. 热力学第一定律

当系统经历变化时，以**热**和**功**的形式传递的能量，
必定等于系统**热力学能**的变化

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{封闭系统})$$

热力学第一定律的实质是**能量守恒与转化定律**

孤立系统的过程：

孤立系统 $Q = 0$, $W = 0$, 所以 $\Delta U = 0$

循环过程：

系统一系列变化又回到原来的状态的过程 $\Delta U = 0$, $Q = -W$

热和功均不是状态函数

- ① 热和功是与过程所经历的途径相联系的物理量，系统不发生变化, 就没有热或功, 不能说系统在某种状态下具有多少功和多少热
- ② 随着途径的不同，功和热的数值都有变化

例2: 气缸中总压为 101.3 kPa 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 混合物经点燃化合时, 系统体积在恒定外压下增大了 2.37 L, 同时向环境放热 550 J。试求系统经此过程后热力学能的变化。

解：取气缸内的物质和空间为系统，题意为：

$$p_{\text{外}} = 101.3 \text{ kPa} \quad \Delta V = 2.37 \text{ L} \quad Q = -550 \text{ J}$$

根据热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -101.3 \text{ kPa} \times 2.37 \text{ L} = -240 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta U = Q + W = -550 \text{ J} + (-240 \text{ J}) = -790 \text{ J}$$

第 1 章 化学反应中的能量关系

1.1 化学反应中的能量守恒和热化学

1.1.1 一些常用术语

1.1.2 化学反应热效应和盖斯定律

1.1.3 能量守恒定律和内能

1.1.4 焓和化学反应中的焓变

1.1.5 标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变

1.1.4 焓和化学反应中的焓变

在敞口容器中的化学反应为恒压过程

在封闭系统中，只做体积功的条件下，经历一个恒压过程

$p_{\text{系统}} = p_{\text{环境}} = p$ ，体积由 $V_1 \rightarrow V_2$ ，

由热力学第一定律： $\Delta U = W + Q_p$

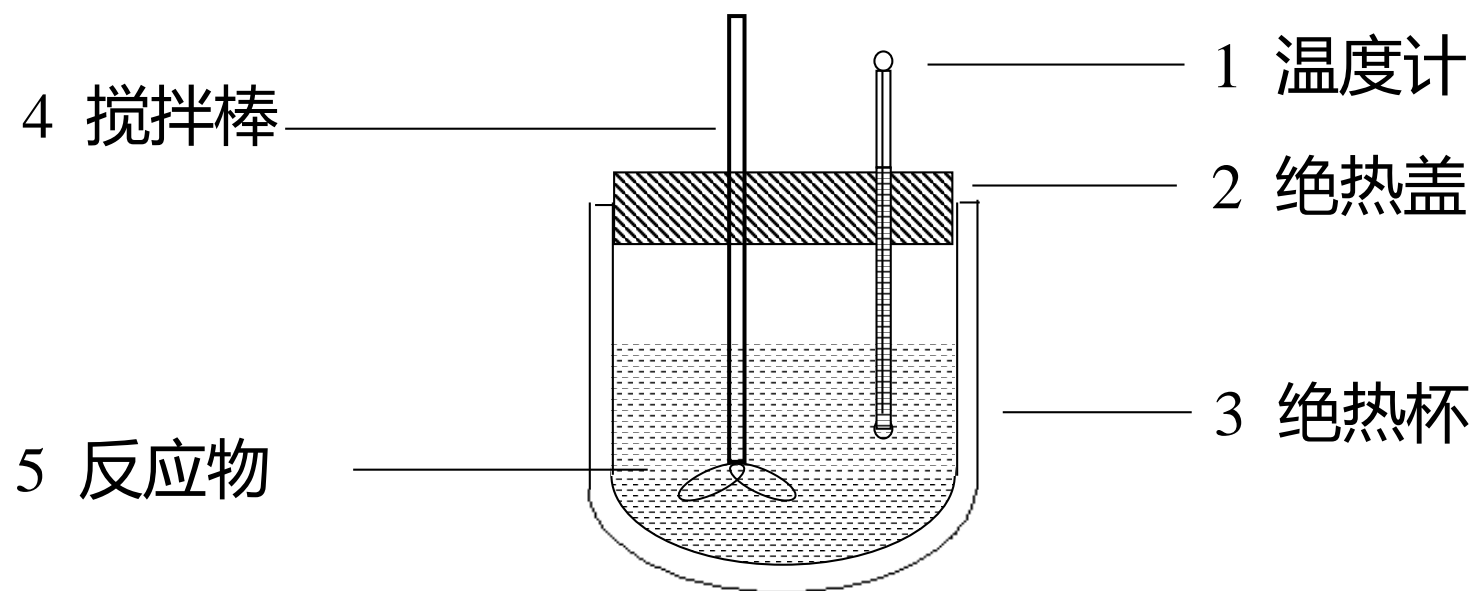
$$\therefore Q_p = \Delta U - W = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

定义： $U + pV = H$ (焓)，代入上式： $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

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

- ① 在封闭系统中、只做体积功、恒压的过程中，系统与环境交换的热量等于系统的焓变
- ② 由于焓是系统的状态函数，所以虽然热不是状态函数，但 Q_p 只取决于系统的初、终状态，与途径无关

杯式热量计，被用来测量恒压反应热，适用于测量中和热、溶解热等



例3：在 298.2K 和 101.3kPa 的恒定压力下，0.5 mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 按下式进行反应，放热 68.2 kJ。若 1mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 进行如下反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

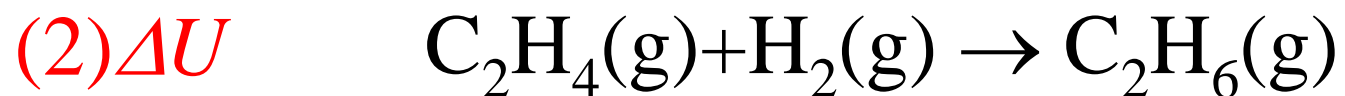
试求 (1) ΔH ；(2) ΔU 。(设气体服从理想气体状态方程)

解：(1) 由于反应在恒压和只做体积功的条件下进行，因此

0.5mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 进行反应时 $\Delta H_1 = Q_{p_1} = -68.2 \text{ kJ}$

因为焓 H 为广延性质，故 1mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 进行反应时

$$\Delta H = 2\Delta H_1 = 2 \times (-68.2) = -136.4 \text{ kJ}$$



解：(2) 由 H 的定义：可得 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

因为恒压，所以 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \underline{p(V_{\text{产物}} - V_{\text{反应物}})}$

以理想气体状态方程代入，

$$\Delta H = \Delta U + \underline{(n_{\text{产物}} - n_{\text{反应物}})RT} = \Delta U + \Delta n RT$$

$$-136.4 = \Delta U + (1 - 2) \times 8.3145 \times 298.2 \times 10^{-3}$$

$$\Delta U = -136.4 + 2.48 = -133.9 \text{ kJ}$$

Δn 等于生成物的气体摩尔数减反应物的气体摩尔数

1.1.5 标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变

1. 热化学标准状态 (热力学标准状态 , 标准态)

$p^\theta = 100\text{kPa}$ 温度可另行制定,文献值一般取 298K

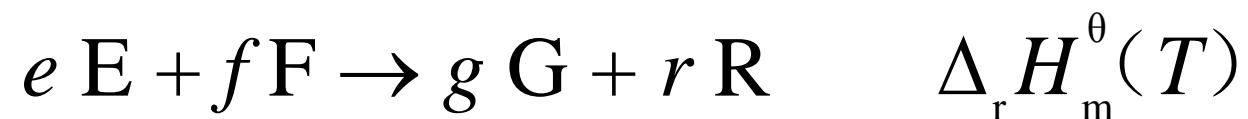
气体: p^θ 压力下的理想气体 ;

在气体混合物中 , 是指各气体物质的分压均为标准压力

液体和固体 : p^θ 压力下的液态和固态的纯物质

溶液 : p^θ 压力下 , 溶质的标准浓度 $c^\theta = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. 标准摩尔焓变



各物质的温度均相同，且均处于热化学标准状态，
则 $g \text{ mol G}$ 与 $r \text{ mol R}$ 的焓与 $e \text{ mol E}$ 与 $f \text{ mol F}$ 的
焓之差，为该反应在该温度下的标准摩尔反应焓



在标准状态下，反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时的反应热效应

$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta}(T)$ 标准摩尔焓变, 单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

“**r**” — 反应

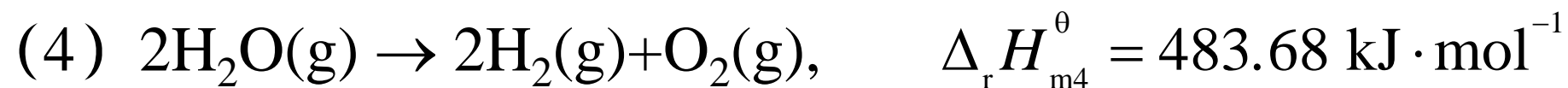
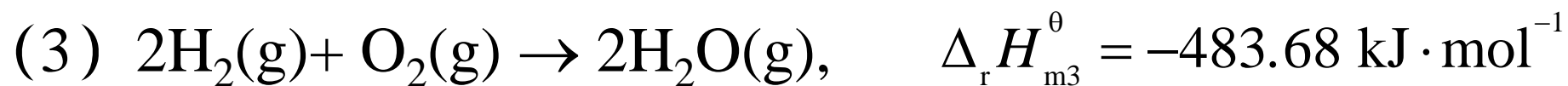
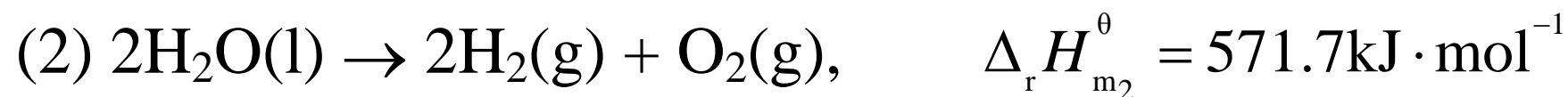
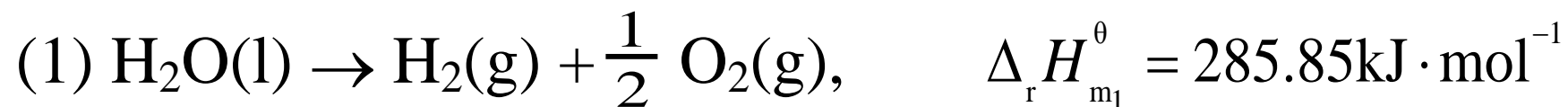
“ **θ** ” — 热力学标准状态

“**m**” — $\xi = 1 \text{ mol}$

$\xi = 1 \text{ mol}$ 指 “**每摩尔反应**” 而不是指 “每摩尔反应物”

在化学热力学中，对于状态函数的改变量的表示法与单位，有严格的规定

	热力学函数的改变量	单位
泛指一个过程时	$\Delta H, \Delta U$	J , kJ
指明某一反应而没有指明 ξ (不作严格的定量计算)	$\Delta_r H$	J , kJ
指明某反应的 $\xi = 1 \text{ mol}$	$\Delta_r H_m \quad \Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi}$	J·mol ⁻¹ , kJ·mol ⁻¹

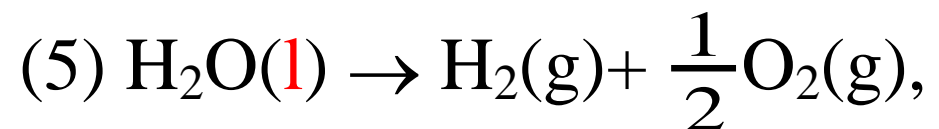


(1) (2) 化学计量系数关系

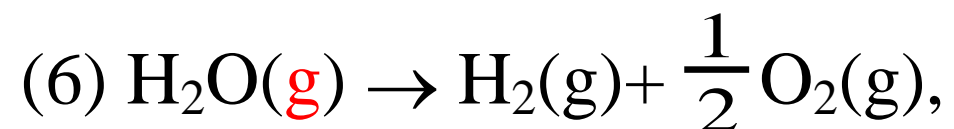
$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}2}^{\theta} = 2\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}1}^{\theta}$$

(3) (4) 两反应互为逆反应

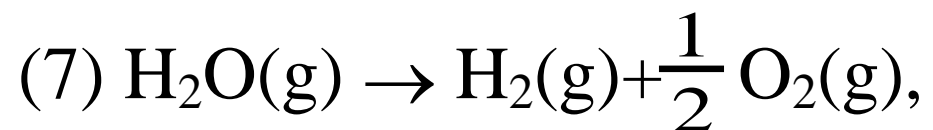
$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}3}^{\theta} = -\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}4}^{\theta}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}5}^{\theta} = 285.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}6}^{\theta} = 248.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}8}^{\theta} (373\text{K}) = 253.64 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(5) (6) 物质的聚集状态不同

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}5}^{\theta} \neq \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}6}^{\theta}$$

(6) (7) 反应温度不同

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}6}^{\theta} \neq \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}7}^{\theta} (373\text{K})$$

在书写热化学时，化学反应的方向，物质的
化学计量系数，反应的温度和压力，物质的
聚集状态甚至固体的晶型的标注都非常重要

3. 标准摩尔生成焓(热)

在温度 T 下，由各种元素的**规定单质**生成
1mol 某纯物质时的标准摩尔焓变

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{B, 相态}, T) \quad \text{单位: kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

f — 生成 m — $\xi=1$ mol θ — 标准状态

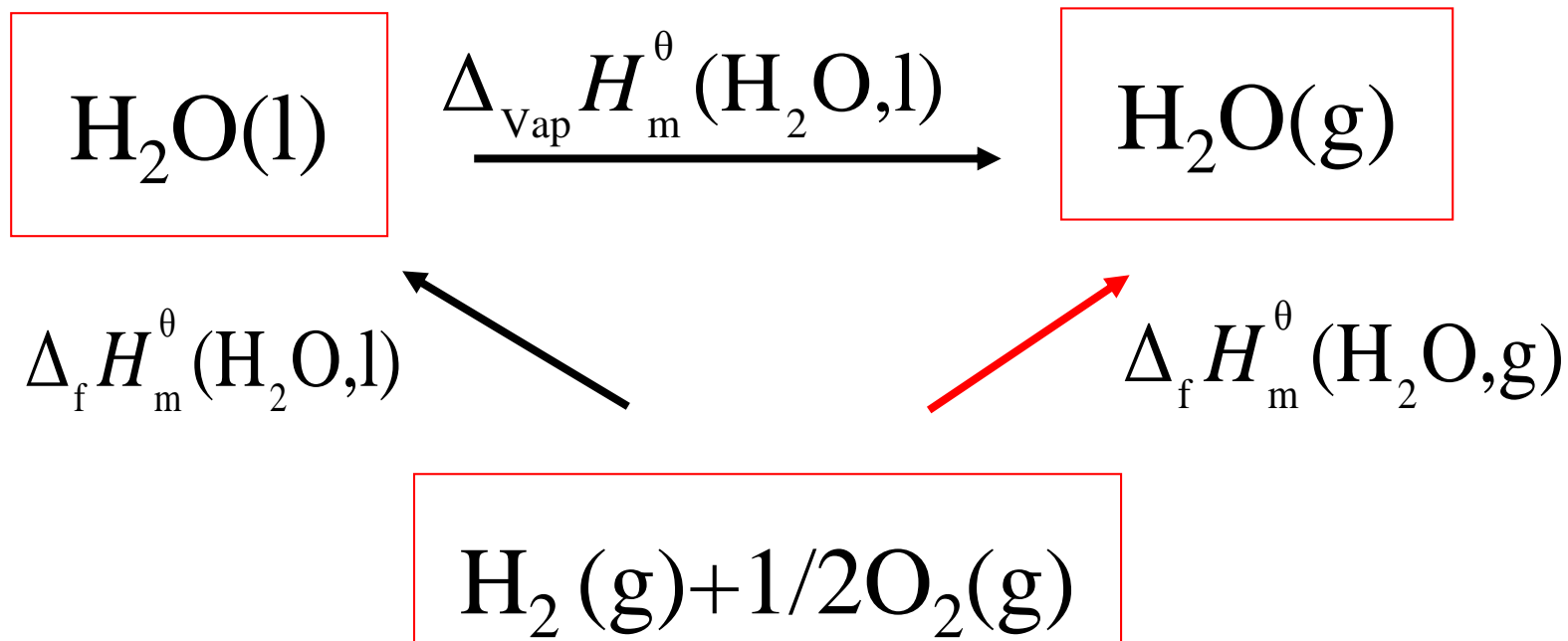
对标准摩尔生成焓的几点理解

- (1) 标准摩尔生成焓可以理解为一个特定反应的标准反应焓
- (2) 任意温度下，处于标准状态下的各元素的规定单质的标准摩尔生成焓为 0

C(石墨, s), S(正交硫, s), $\text{Cl}_2(\text{g})$, **$\text{Br}_2(\text{l})$, $\text{I}_2(\text{s})$, $\text{Hg}(\text{l})$**

- (3) 标准摩尔生成焓的数值与**温度**、物质的**聚集状态**有关，在书写时应注明(298K可以省略)

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -245.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

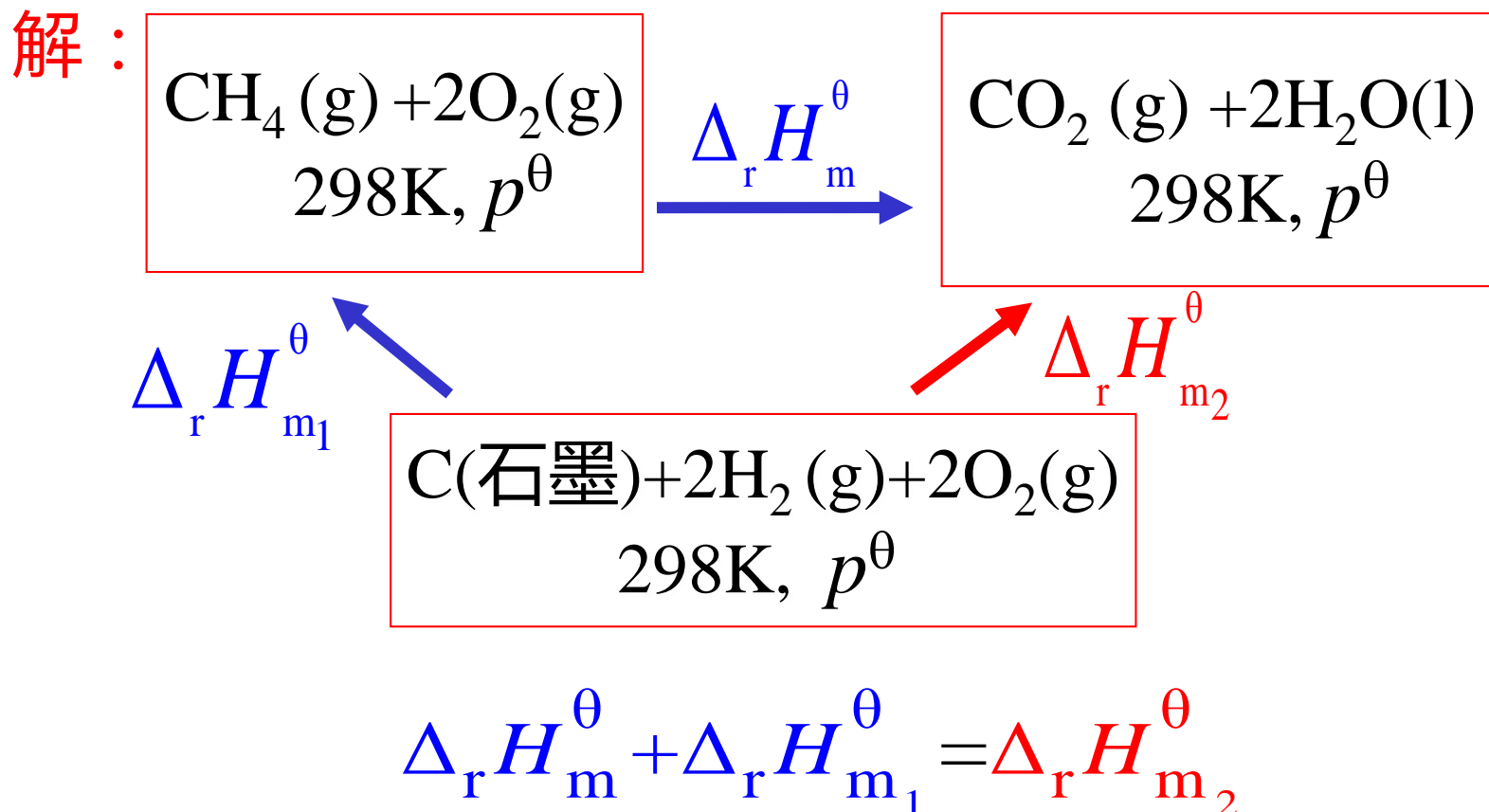


$$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

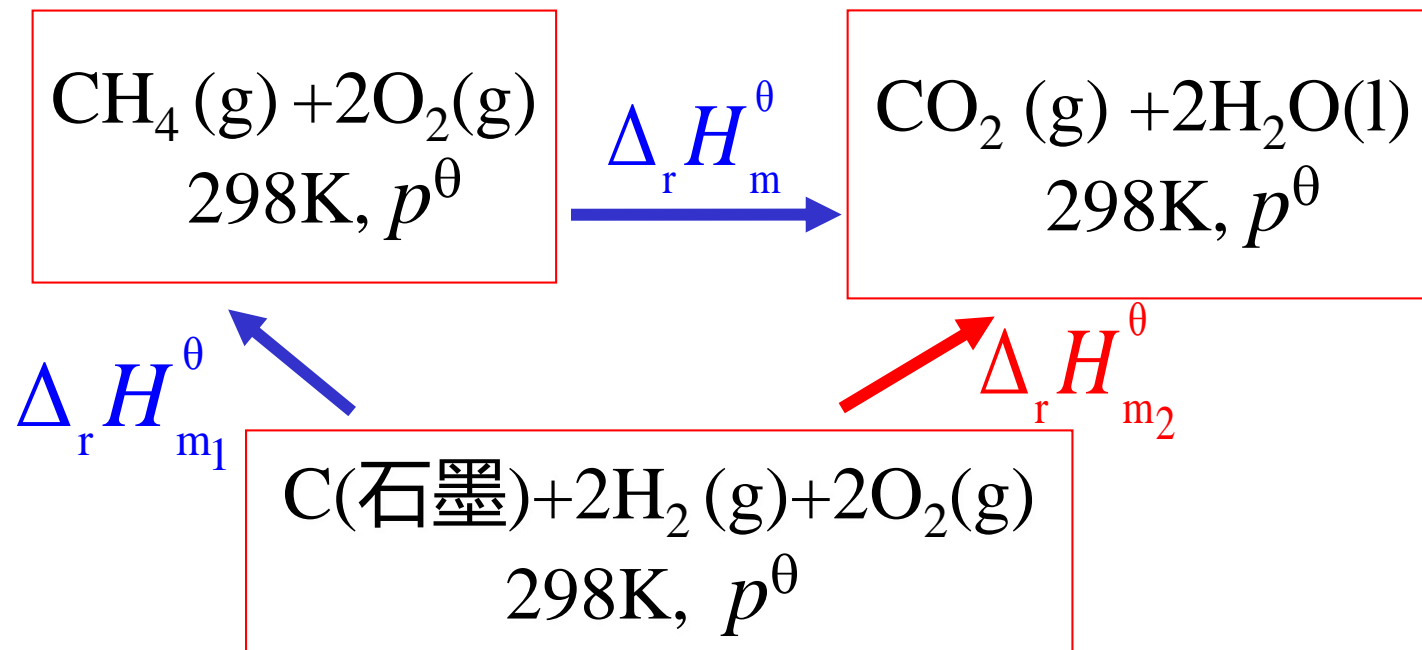
蒸发焓

4 . 标准摩尔反应焓变的计算

例7. 利用附录物质的标准摩尔生成焓数据，计算298K时反应
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔反应焓。



解：

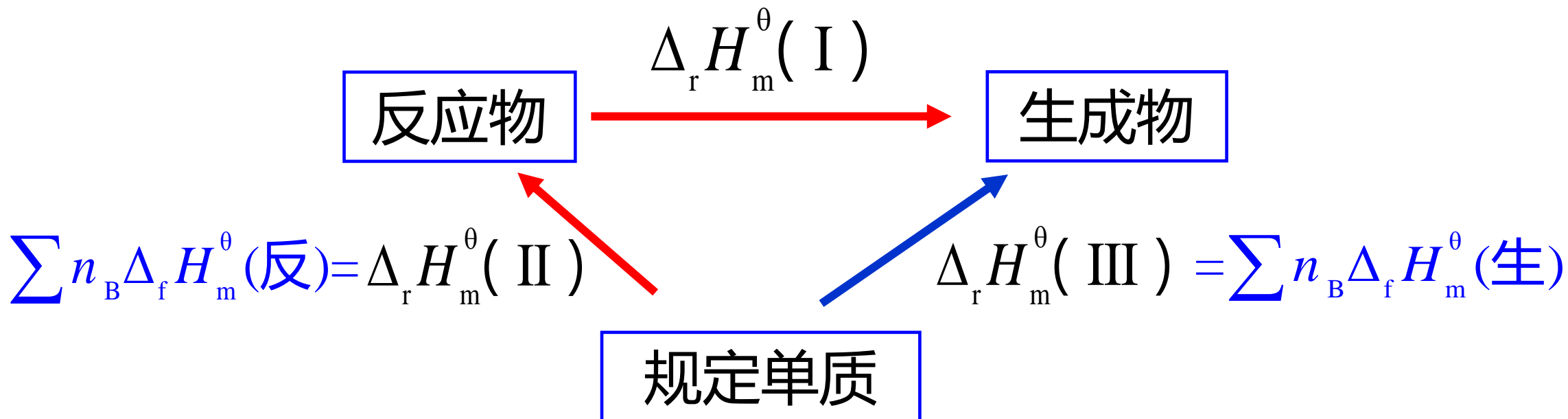


$$\Delta_r H_m^\theta + \Delta_r H_{m_1}^\theta = \Delta_r H_{m_2}^\theta$$

$$\Delta_r H_{m_1}^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_4, \text{g})$$

$$\Delta_r H_{m_2}^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_{m_2}^\theta - \Delta_r H_{m_1}^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_4, \text{g})$$

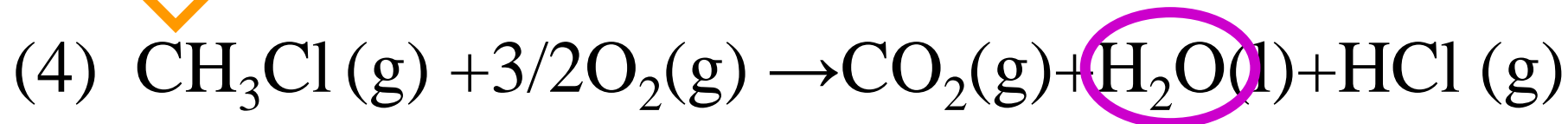
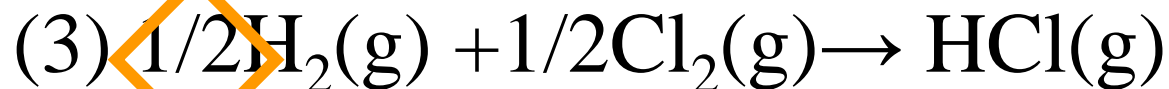
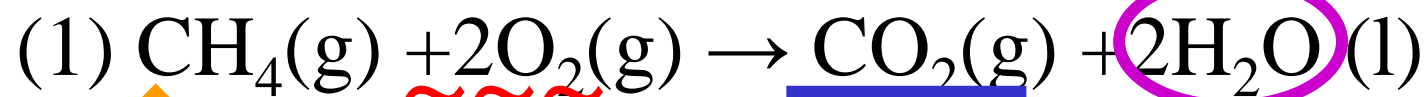


$$\Delta_r H_m^\theta(\text{I}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{II}) = \Delta_r H_m^\theta(\text{III})$$

$$\Delta_r H_m^\theta(\text{I}) = \sum n_B \Delta_f H_m^\theta(\text{生}) - \sum n_B \Delta_f H_m^\theta(\text{反})$$

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(\text{B}, \text{相态}, T)$$

例4：在298K、 p^θ 下，下列反应的热效应分别为：



$$\therefore (5) = (1) - (2) - (4) + 2 \times (3)$$



$$\therefore (5) = (1) - (2) - (4) + 2 \times (3)$$

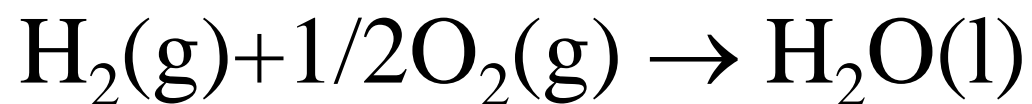
	$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},1}^{\theta}$	$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},2}^{\theta}$	$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},3}^{\theta}$	$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},4}^{\theta}$
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-890.3	-286.1	-92.30	-686.2

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},5}^{\theta} = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},1}^{\theta} - \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},2}^{\theta} - \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},4}^{\theta} + 2\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},3}^{\theta}$$

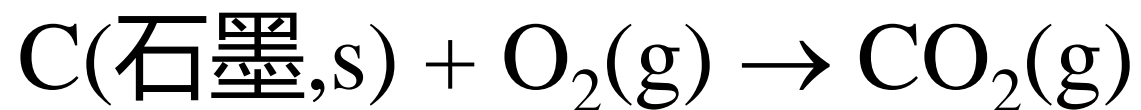
$$= -890.3 - (-286.1) - (-686.2) + 2 \times (-92.30)$$

$$= -102.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

两个重要的等式



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta} (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta} (\text{CO}_2, \text{g})$$

