

第一章 化学反应热

1.1: 基本概念

化学热力学研究的系统与环境

化学热力学：研究化学变化、相转变等过程的能量变化、方向和限度

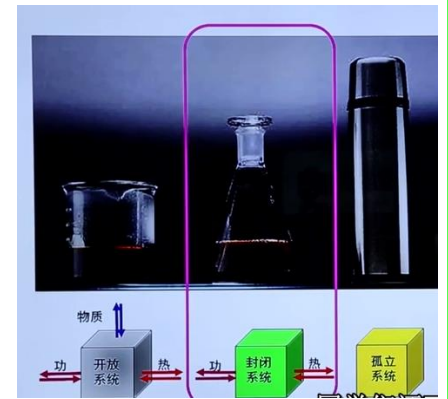
划定的研究对象：系统；其余部分：环境

热力学平衡态：在不受外界环境影响下，宏观性质不随时间变化的状态

研究的过程：等温等压、等温等容

例： $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$

- 敞开系统：有物质交换，有能量交换
- 封闭系统：没有物质交换，可以有能量交换
- 孤立系统：没有物质和能量的交换



状态、状态函数

系统的状态: 系统的宏观性质的综合表现 (总和)。

温度 T 、压力 p 、体积 V 、能量 U 、密度 ρ 、组成 n_i

一般是可测量物理量，分强度性质与广度性质

状态函数、热力学变量: 描述系统状态的单值函数

单值性 (要求: 系统处于平衡态), 其改变量与过程无关

状态方程: $pV=nRT$

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

(对于理想气体、稀薄气体适用)

1.2: 热力学第一定律

热力学第一定律

热力学第一定律：能量守恒定律

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad U: \text{系统内能}$$

Q : 系统吸热为正，放热为负

W : 外界对系统**做功**为正，系统对外界做功为负

$$W = W_{\text{体}} + W_{\text{有用}} \quad W_{\text{体}} = -p\Delta V$$


有用功（电功、表面功） \sim 体积功（**并非无用**）

1.3: 化学反应的热效应

反应热：焓变

热力学第一定律： $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$

等容反应热： $W = 0 \rightarrow \Delta U = Q_V$

等压反应热：
$$\left\{ \begin{array}{l} W_{\text{体}} = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) \\ \Delta U = U_2 - U_1 = Q_p + W_{\text{体}} \end{array} \right.$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

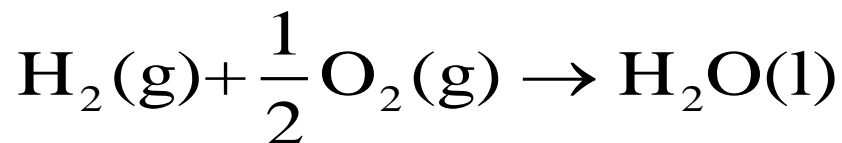
令 $H \equiv U + pV$ 则 $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

焓：热力学状态函数，单值性，与过程无关

两种反应热的关系

$$Q_p = Q_v + p\Delta V = Q_v + \Delta nRT \quad \Delta n = \sum n_{\text{气态产物}} - \sum n_{\text{气态反应物}}$$

例：在298.15K和101.3kPa下，2 mol H₂与1 mol O₂反应生成2 mol H₂O放热 571.66kJ。求该反应生成 1mol H₂O的等压反应热与等容反应热。



$$Q_p = -571.66/2 \text{ kJ} = -285.83 \text{ kJ}$$

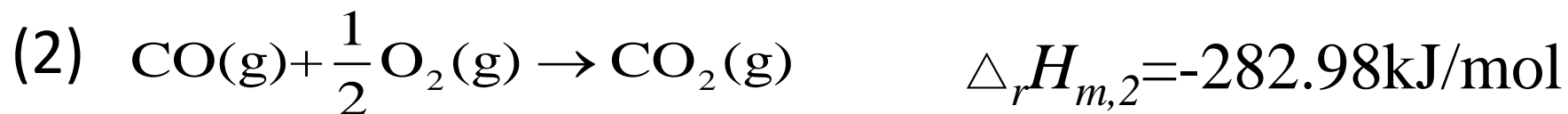
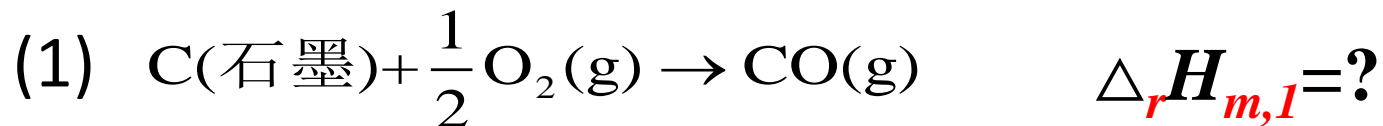
$$Q_v = Q_p - p \Delta V = Q_p - \Delta nRT$$

$$= -571.66/2 \text{ kJ} - (-1.5 RT) = -285.83 - (-3.72) \text{ kJ} = -282.11 \text{ kJ}$$

盖斯（赫斯Hess）定律

盖斯（Hess）定律：

总反应的焓变为其所有分步反应的焓变之和



由： $\Delta_r H_{m,3} = \Delta_r H_{m,1} + \Delta_r H_{m,2}$

得： $\Delta_r H_{m,1} = -110.53 \text{kJ/mol}$

瑞士化学家



标准(摩尔)生成焓

热力学标准态:

物质处于温度 T , 标准压力 p^\ominus (100kPa)下的状态

适用于: 气体、混合气体、纯液体、固体、溶液

温度: 无限制, 通常使用298.15 K

标准摩尔生成焓 (标准生成焓):

标准状态下, 由最稳定的单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变: $\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ/mol)

例: $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = 1.9 \text{ kJ/mol}$

溶液中的水合离子: $\Delta_f H_m^\ominus$ (aq) 以水合 H^+ 为基准

化学反应标准焓变

$$aA + fF = gG + dD \quad 0 = -aA - fF + gG + dD = \sum_B \nu_B B$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= g\Delta_f H_{m,G}^\ominus + d\Delta_f H_{m,D}^\ominus - a\Delta_f H_{m,A}^\ominus - f\Delta_f H_{m,F}^\ominus \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \end{aligned}$$



$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = ?$$



$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = -\Delta_f H_{m,AB}^\ominus - \Delta_f H_{m,CD}^\ominus$$



$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = \Delta_f H_{m,AC}^\ominus + \Delta_f H_{m,BD}^\ominus$$

$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_f H_{m,AC}^\ominus + \Delta_f H_{m,BD}^\ominus - \Delta_f H_{m,AB}^\ominus - \Delta_f H_{m,CD}^\ominus$$

化学反应标准焓变



$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ/mol}) \quad 0 \quad -824.2 \quad -1675.7 \quad 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -1675.7 - (-824.2) = -851.5 \text{ (kJ/mol)}$$



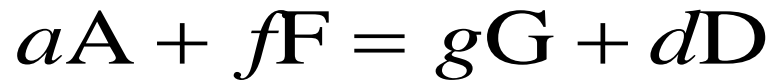
$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ/mol}) \quad 50.63 \quad 9.66 \quad 0 \quad -241.84$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -1078.28 \text{ (kJ/mol)}$$

计算化学反应热的注意事项

- 需明确反应物质的状态（气、液、固），晶型等特征；
- 依据配平的化学方程式计算；
- 正反应与逆反应，数值相等，符号相反；
- 具有弱温度依赖关系，一般讨论298.15K下的数值。

化学反应进度： ξ



$$0 = -aA - fF + gG + dD : 0 = \sum_B \nu_B B$$

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B - n_{B_0}}{\nu_B} \quad \nu_B \text{ 为：正/负（产物/反应物）}$$

- 单位：mol
- 与物质种类无关，与方程式相关

标准摩尔燃烧焓

标准摩尔燃烧焓：

标准状态下，1mol物质与氧发生完全氧化反应时的反应

热： $\Delta_c H_m^\ominus$ (kJ/mol)

以 CO_2 ， N_2 ， H_2O 为准



$$\Delta_c H_m^\ominus \text{ (kJ/mol)} \quad -1299.6 \quad -285.83 \quad -1411.0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = [(-1299.6) + (-285.83) - (-1411.0)] = -174.43 \text{ (kJ/mol)}$$



$$(1) = (2) + (3) - (4), \Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_r H_{m,2}^\ominus + \Delta_r H_{m,3}^\ominus - \Delta_r H_{m,4}^\ominus$$

习题

第一章 (P18)

1, 7, 10

回顾

■ 1.1 基本概念

- 系统与环境（敞开、封闭、孤立）
- 状态、状态函数、状态方程

■ 1.2 热力学第一定律

■ 1.3 化学反应的热效应

- 等容反应热
- 等压反应热
- 热力学标准态
- 标准摩尔生成焓
- 化学反应的焓变