

大学化学



中国地质大学（北京）

第一章 热化学与能源

化学反应发生时，伴随有能量的变化，通常多以热的形式放出或吸收。燃料燃烧所产生的热量和化学反应中所发生的能量转换和利用都是能源的重要课题。



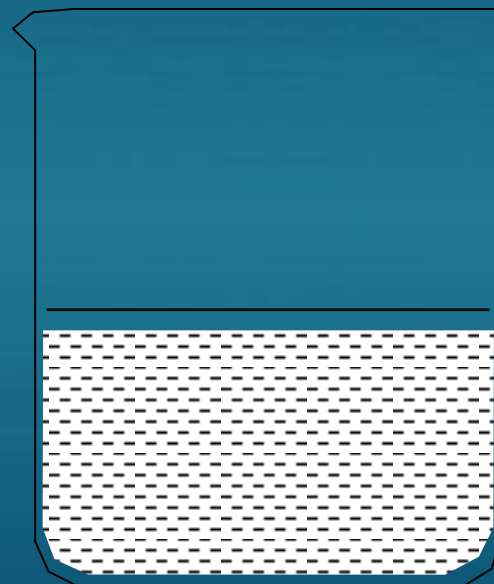
第一节 几个基本概念

一、系统和环境

进行科学研究的时候，需要划定待研究物质的范围，这种被划定的研究对象叫**系统**；而体系以外的其他物质叫做**环境**。

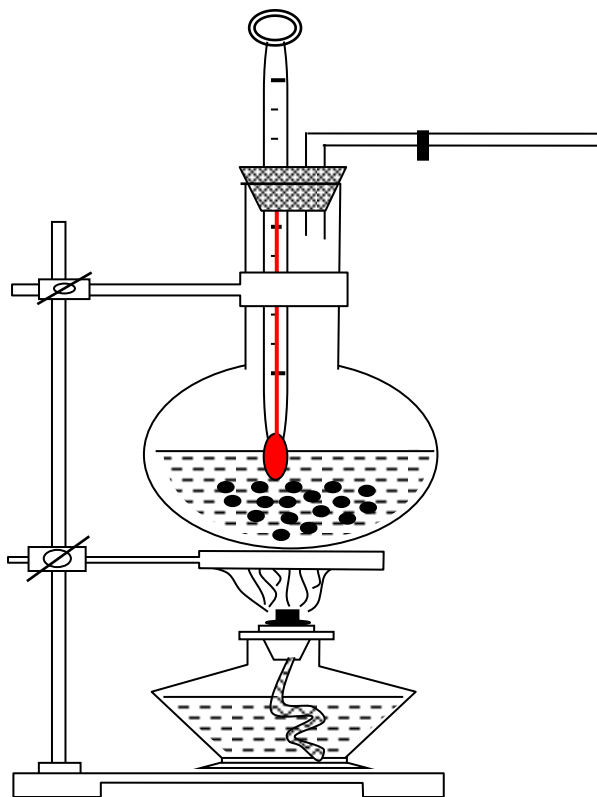
例：研究物质在水溶液中的反应时（无物质交换）

- 溶液——系统
- 烧杯、溶液上方的空气——环境
- 注意：系统与环境的界面是人为划分的。

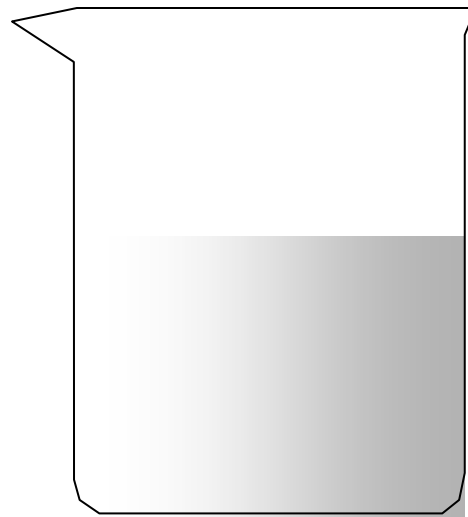


有物质交换， 比如有气体的产生。

密封条件下：



敞开条件下：



真空条件下:



按照系统与环境之间有无物质和能量交换，
可将系统分成三类

1. 既有物质交换 又有能量交换——**敞开系统**
2. 有能量交换，无物质交换——**封闭系统**。
通常是指在密封容器中的系统，热力学
中主要讨论封闭系统。
3. 无物质交换，也无能量交换的系统——
孤立系统，也叫隔离系统，是假想出来
的。



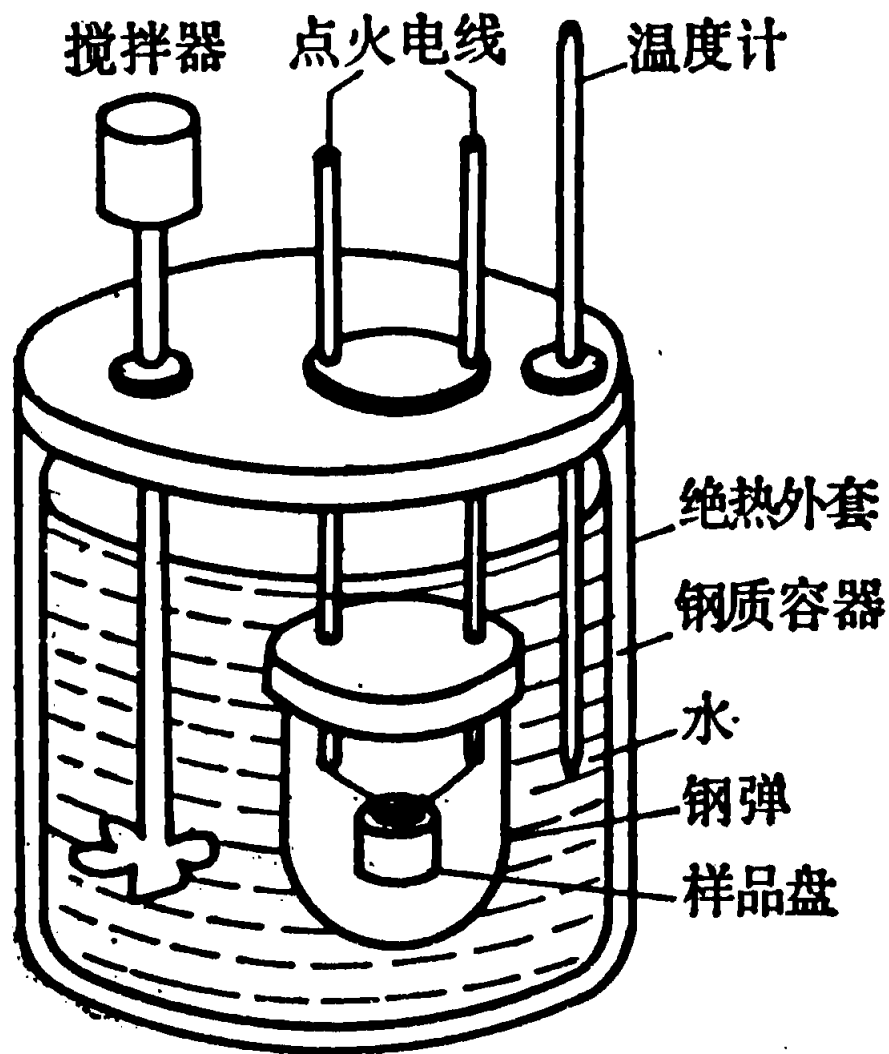


图 1.1 弹式热量计示意图

系统内部

系统内部还可以划分出不同的相态

相态也就是物质的状态（或简称相，也叫物态）指一个宏观物理系统所具有的一组状态。一个态中的物质拥有单纯的化学组成和物理特性（如密度、晶体结构、折射率等）。

最常见的物质状态有固态、液态和气态，俗称「物质三态」。

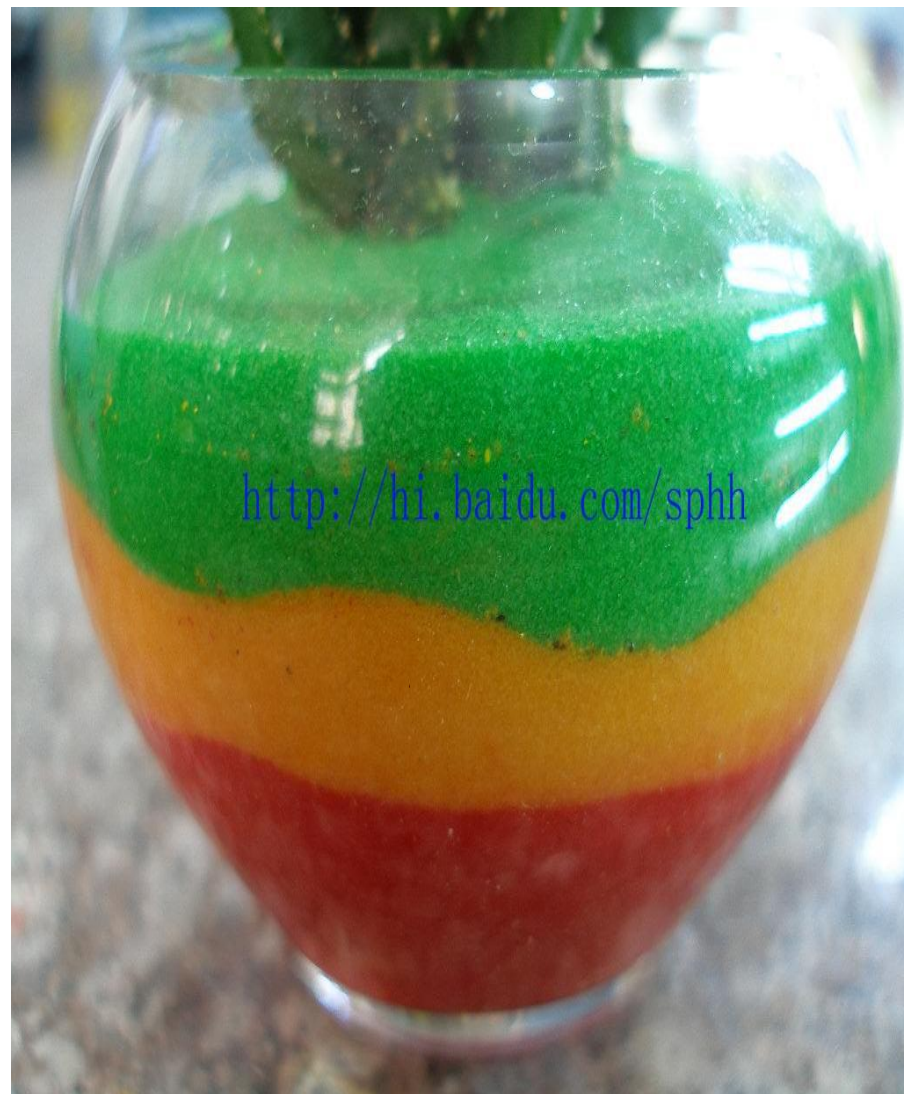
少见一些的物质状态包括等离子态、夸克-胶子等离子态、玻色-爱因斯坦凝聚态、费米子凝聚态、酯膜结构、奇异物质、液晶、超液体、超固体、和磁性物质中的顺磁性、逆磁性等等。







<http://hi.baidu.com/sphh>



<http://hi.baidu.com/sphh>

二、状态和状态函数

- 一个系统的状态可以由它的一系列物理性质和化学性质来确定。例如气体的状态可以由 P 、 V 、 T 及各组分的物质的量 n_i 来确定，当这些参数都有确定数值的时候，就说系统处在一定的状态；如果其中的一个或几个参数发生变化，系统就从一种状态转变为另外一种状态。
- 我们把描述系统状态的性质的物理量叫做状态函数，例如 P 、 V 、 T 、 n 。它有三个基本特征。

Windows XP



- 1、状态一定，其值一定。
- 2、殊途同归，值变相同。

例如：1mol理想气体（服从 $PV=nRT$ ）

始态

$$\begin{aligned} P_1 &= 101325 \text{ Pa} \\ V_1 &= 22.4 \text{ dm} \\ T_1 &= 273 \text{ K} \end{aligned}$$

终态

$$\begin{aligned} P_2 &= 1013250 \text{ Pa} \\ V_2 &= 4.48 \text{ dm} \\ T_2 &= 546 \text{ K} \end{aligned}$$

不论中间采取那些途径，这些状态函数的改变量都是：

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 911925 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -17.9 \text{ L}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 273 \text{ K}$$

- 3、周而复始，值变为零。

按其性质来分，可分为两类：

1、广度性质（容量性质）：具有加和性，与体系中物质的量多少有关。例如体积、热容、质量，后面要讲的焓、熵和吉布斯自由能等。
 V, C, n, H, S, G

2、强度性质：与物质的量多少无关，只决定于系统本身的性质。温度、压力、密度、粘度等。

系统的任何两个广度性质相除以后就成为强度性质。体积、焓、熵等是广度性质，但是摩尔体积、摩尔焓、摩尔熵、摩尔吉布斯自由能、比热容、摩尔分数等就是强度性质。

三、过程与可逆过程

- 系统发生的变化我们称作**过程**，实现这种变化的具体步骤称为**途径**。
- 当系统经过若干的过程，再经过这些过程的逆过程回复到初始时候的状态，而原来过程对环境产生的影响同时被消除（即环境也同时复原），这种理想化的过程称为**热力学可逆过程**。例如等温可逆等。

实际上过程都是不可逆，可逆过程是一种**理想化的过程**。



四、化学计量数和反应进度

- ν_B 是化学反应B的**化学计量数**，与化学方程式的写法有关，为无量纲系数，对产物取正值，对反应物取负值。



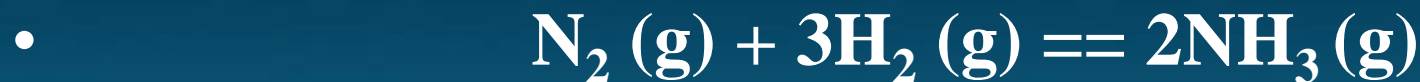
$$\nu(\text{N}_2) = -1 \quad \nu(\text{H}_2) = -3 \quad \nu(\text{NH}_3) = 2$$

- ν_B 只是化学反应时的比例数，而不表示化学反应进行的程度，所以我们引入**化学反应进度** ξ

$$d\xi = dn_B / \nu_B$$



有限进度 $\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B$ ，起始时候的 $\xi = 0$



反应前mol数n 10 30 0

反应t时刻mol数n' 8 24 4

化学反应进度为:

$$\xi = [n' (\text{N}_2) - n (\text{N}_2)] / \nu (\text{N}_2)$$

$$\xi = [n' (\text{H}_2) - n (\text{H}_2)] / \nu (\text{H}_2)$$

$$\xi = [n' (\text{NH}_3) - n (\text{NH}_3)] / \nu (\text{NH}_3)$$

反应进度不论选用哪种物质表示都是一样的。

- 如果反应进度 $\xi=1\text{mol}$ 的时候，我们就可以称为进行了1mol的反应或者**摩尔反应**。



第二节 热力学第一定律

一、第一定律：能量守恒定律。

二、能量的划分：热力学中把能量分为体系内部的能量（**内能**）和体系与环境交换的能量（**热和功**）两部分。

1.内能

包括体系内部分子（或离子、原子）的平动能，转动能、振动能、分子间势能、原子间键能、电子运动能、原子核能等。

体系内部这些能量的总和称为**内能**。



内能是体系的状态函数，绝对值无法计算，但是有用的 ΔU 却是可以计算的。

2.热和功

- 热

当体系与环境之间存在温度差时，体系与环境之间所交换的能量。以 Q 表示，并规定：

体系从环境吸热， $Q > 0$ ；体系放热， $Q < 0$

- 功

除热以外体系与环境之间的一切能量交换形式统称为功，以 W 表示。规定：

体系对环境做功， $W < 0$ ；环境对体系做功， $W > 0$



功又分为**体积功**（由于体系体积变化反抗外力作用而与环境交换的功）和**非体积功**（除体功外所有的功的总称，如电功、摩擦功等）

对于相同的始态和终态来说，过程不同，热和功的数值就可能不同，因此**热和功不是状态函数**。



三、热力学第一定律表达式

设有一个体系，始态内能为 U_1 ，该体系与环境交换热为 Q ，同时交换功为 W ，结果体系从始态变化到终态（内能为 U_2 ），由于吸热使体系内能增加，对环境做功使内能减少，根据能量守恒原理：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

由于 U 的绝对值无法计算，因此 ΔU 是通过 Q 和 W 来计算的。



第三节 反应热效应的理论计算

一、盖斯定律

- 1840年盖斯根据大量反应热效应的实验结果总结出如下结论：

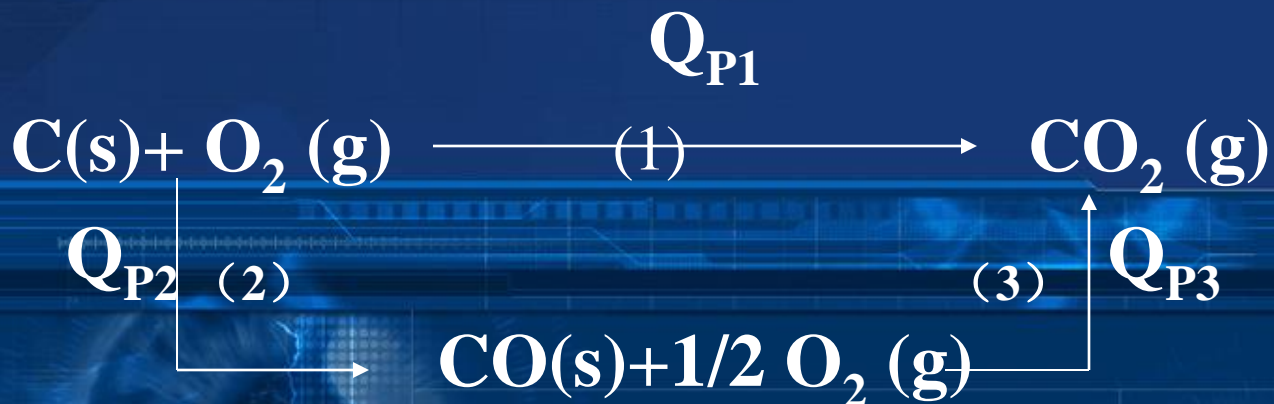
在等压 ($P = P_{\text{外}} = \text{常数}$) 或等容 ($V = \text{常数}$) 条件下，任一化学反应不管是一步完成还是分几步完成，其过程的热效应总是相同的。

例：在煤气生产过程中，下列反应很重要

Windows



利用盖斯定律，在101325Pa和298.15K时



已知 $Q_{P1} = -393.5 \text{ kJ/mol}$ ， $Q_{P3} = -283.0 \text{ kJ/mol}$ ，

因为 反应1 = 反应2 + 反应3

所以 $Q_{P1} = Q_{P2} + Q_{P3}$

$$Q_{P2} = Q_{P1} - Q_{P3} = -110.5 \text{ kJ/mol}$$

注意：反应式如何组合，则反应热也应当如何组合。

二、等容反应热

刚性密闭容器， $\Delta V = 0$ ，即体系与环境之间不交换体积功，如果假定反应中不存在非体积功，则有 $W = 0$ ，故而

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

也就是说，在等容条件下，反应体系的内能变在数值上等于等容热效应。



反应热的测量

精确的反应热的测定是
通过测定 Q_v 得来

右图就是测定 Q_v 的弹式
热量计

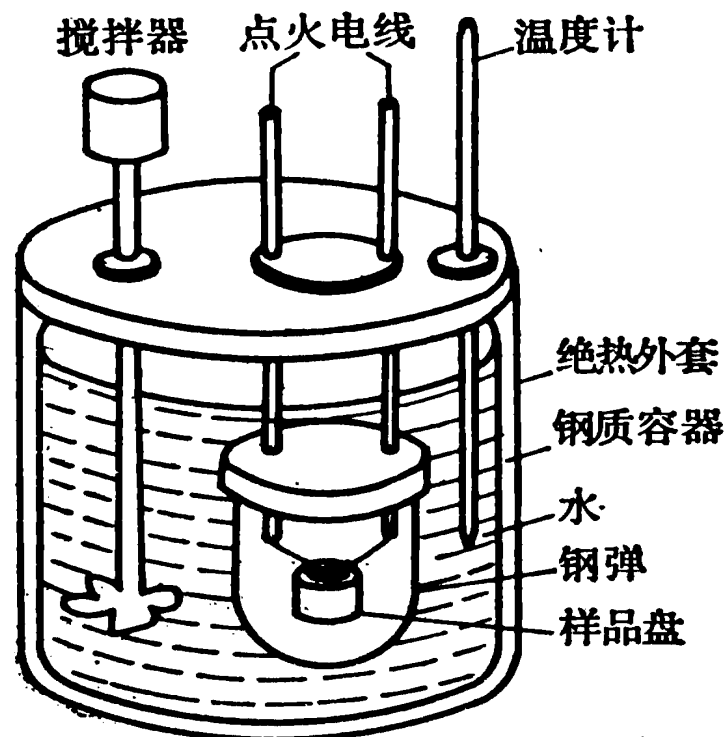


图 1.1 弹式热量计示意图



三、等压反应热与焓

如果体系的变化为不做非体积功的等压过程，则

$$\Delta U = Q + W = Q_p - P_{\text{外}} \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = Q_p - P_{\text{外}}V_2 + P_{\text{外}}V_1$$

$$Q_p = (U_2 + P_{\text{外}}V_2) - (U_1 + P_{\text{外}}V_1)$$

由于U、P、V均为状态函数，所以（U+PV）也是状态函数，热力学中定义为焓，用H表示，即

$H = U + PV$ ，H的数值取决于体系的状态， ΔH 取决于始终态，而于途径无关，H的绝对值无法测量，由前式可知

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

即等压反应体系的焓变数值上等于等压热效应此即盖斯定律

四、标准摩尔生成焓（热）和反应的标准摩尔焓变

1. 物质的标准摩尔生成焓

由于化学反应通常是在常压下进行，因此等压热效应 ΔH 要比等容热效应 ΔU 更为常用。利用盖斯定律虽然可以求出 ΔH ，但既不经济，也不方便，为此，人们采用了相对值的办法，规定了物质的相对焓值。

在标准条件下，由稳定单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变叫该物质的标准摩尔生成焓，记作 $\Delta_f H_m^\circ$ ，简称标准生成焓，其中f表示生成。 $^\circ$ 表示标准条件，m表示mol。

“稳定单质”指在标准条件下元素的最稳定状态，如常温下C的稳定单质是石墨，而不是金刚石；氧的稳定单质是氧气，而不是液态氧、固态氧，也不是臭氧。碘的稳定单质为固态。磷为白磷。

化学中通常将298.15K时物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ 汇编成表，供人们查找。

由标准摩尔生成焓的定义可推知，**稳定单质的标准摩尔生成焓为零。**

例：在298.15K，101.325KPa下，石墨在氧气中燃烧生成的二氧化碳， $\Delta_f H_m^\circ = -393.5 \text{ KJ/mol}$ 。求该反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ ？





$$\Delta_f H_m^\circ(\text{石墨}) = 0, \quad \Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2) = 0,$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta_r H_m^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ KJ/mol}$$

对于水合离子，规定水合氢离子的标准生成焓为零。

2.反应的标准摩尔焓变

根据盖斯定律，在标准条件下，298.15K时反应的摩尔焓变

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\circ$$

例2：试计算铝粉与 Fe_2O_3 反应的 $\Delta_r H_m^\circ, 298.15$

解：首先写出反应方程式，然后查出各物质的标准生成焓。



思考：如果方程式除2， $\Delta_r H_m^\circ, 298.15 = ?$

