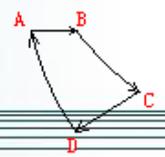


普通化学

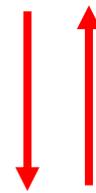
化学热力学





热

电



温度变化

压力变化

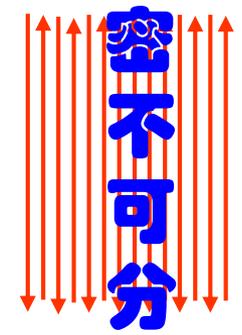
体积变化

相态变化

化学反应

原子、分子间的分离与组合
(超过 10^{20} 以上个分子
每秒超过 10^{20} 次碰撞)

化学

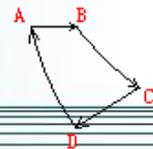


物理学



光

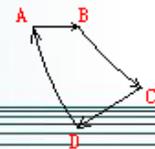
磁



粉尘爆炸事故



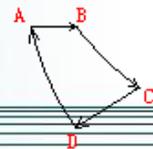
2014年8月2日7时34分，昆山某金属制品有限公司发生重大铝粉尘爆炸事故，当天造成75人死亡，直接经济损失3.51亿元。



为什么粉尘会爆炸？

表面吉布斯自由能

$$\Delta G = \sigma \Delta A$$

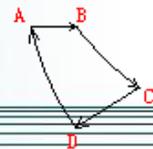


1g水作为液滴存在时，
表面能为 3.5×10^{-5} J



1g水分散成半径为 10^{-7} cm
的微粒时，表面能为216 J

相差600万倍！



化学热力学：用热力学的基本原理研究物质体系中的化学现象和规律。

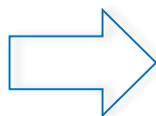
主要内容：

- 研究化学反应的能量变化
- 预测化学反应自发进行的方向
- 预测化学反应的限度(化学平衡)

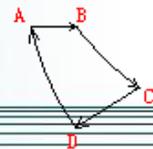
特点：

- 研究对象是宏观物体，不考虑分子的个体行为
- 关注从初始状态到最终状态变化的净结果
- 没有时间概念

体系宏观可测性质



物质平衡态行为



§ 1 热力学第一定律

(一) 基本概念

● 体系 (System)

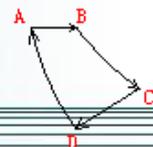
指研究的对象，包含一定种类和一定数量的物质。

● 环境 (Surrounding)

在体系之外，与体系密切相关的部分。



体系和环境的划分随需要而变，但是体系一旦选定，在完成某变化的过程中就不能再改变。



体系分类

敞开体系(open system):

体系和环境之间既有能量交换也有物质交换的体系。

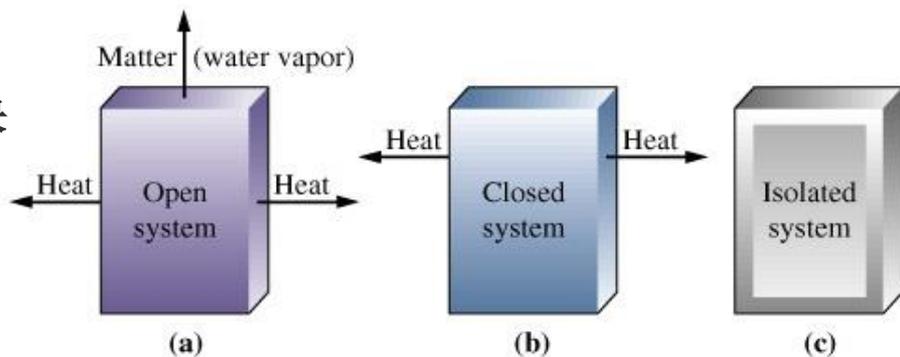
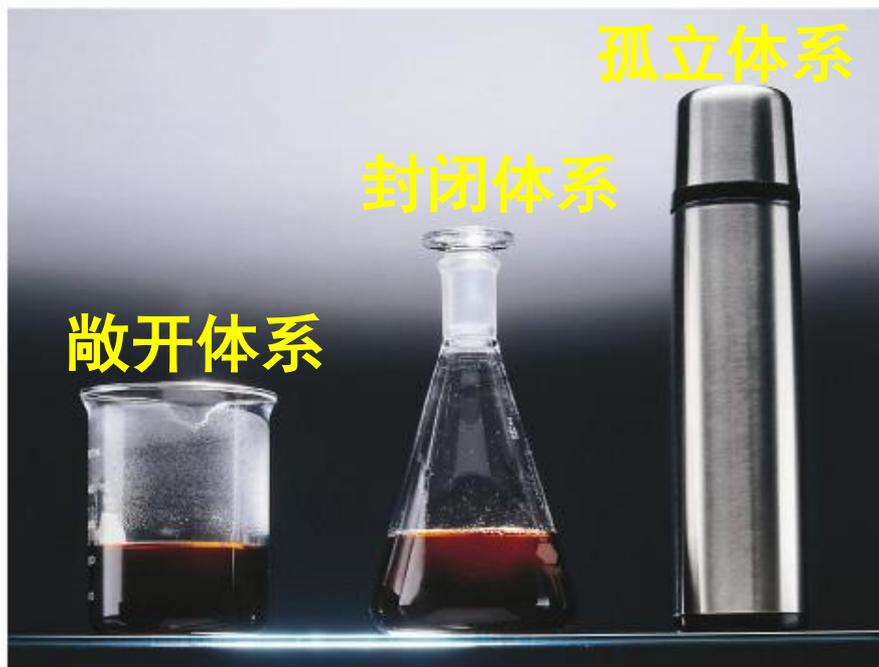
封闭体系(closed system):

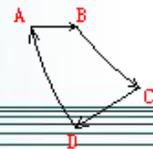
体系和环境之间可以有能量交换而没有物质交换的体系。

孤立体系(isolated system):

和环境既没有物质交换也没有能量交换的体系。（为方便研究而假想的体系）

(体系 + 环境) ≡ 孤立体系





● **状态：** 体系所有物理性质和化学性质的综合表现。

始态： 变化前的状态 (如气体： P_1, V_1, n_1, T_1)

终态： 变化后的状态 (如气体： P_2, V_2, n_2, T_2)

1 mol H_2



1 mol H_2

0 °C , 1atm

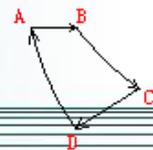
0 °C , 0.5 atm

22.4 dm³

44.8 dm³

状态 1 (始态)

状态 2 (终态)



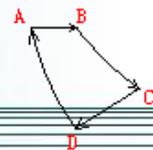
● 状态函数

描述体系宏观状态的物理量（体系的性质）。

如内能U、焓H、熵S、自由能G等

特点： 只与始态和终态有关，与途径无关。





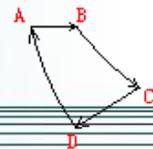
● 广延性质与强度性质

广延性质

与体系中物质的量成正比，相同条件下有加和性。如体积 V 、摩尔数 n 、内能 U 、焓 H 、熵 S 、自由能 G 等。

强度性质

体系中各处的性质是均匀的，与物质的量无关。如压强 P 、温度 T 、摩尔体积 V_m 、浓度 C 、密度 ρ 等。



● 过程和途径

过程： 体系的状态随时间发生的一系列变化。

按变化的性质分： ➤ 物理

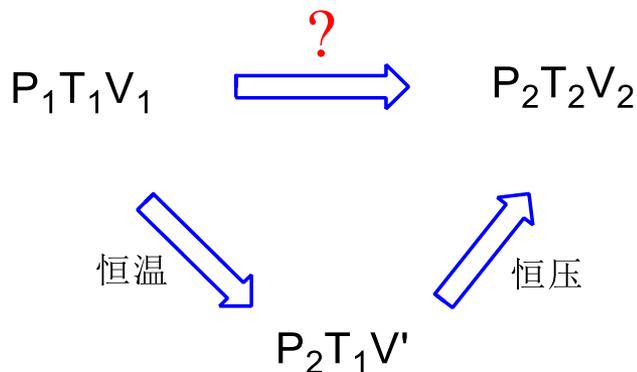
➤ 化学

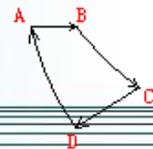
按变化的条件分： ➤ 恒温 ($\Delta T = 0$)

➤ 恒容 ($\Delta V = 0$)

➤ 恒压 ($\Delta P = 0$)

途径： 体系变化过程中具体经历的状态



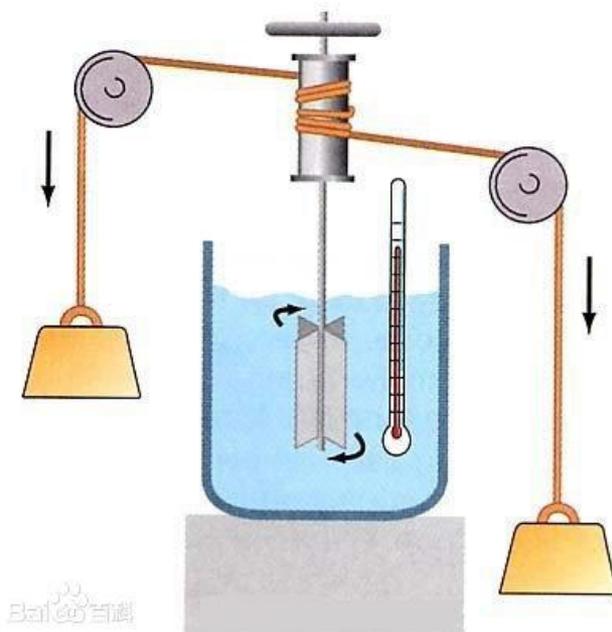


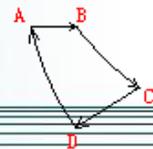
(二) 热力学第一定律的表述

焦耳(Joule)和**迈尔(Mayer)**自1840年起，历经20多年，用各种实验求证热和功的转换关系。

即： **$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$**

这就是著名的**热功当量**，为能量守恒原理提供了科学的实验证明。



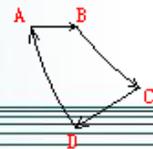


热功当量与能量守恒定律

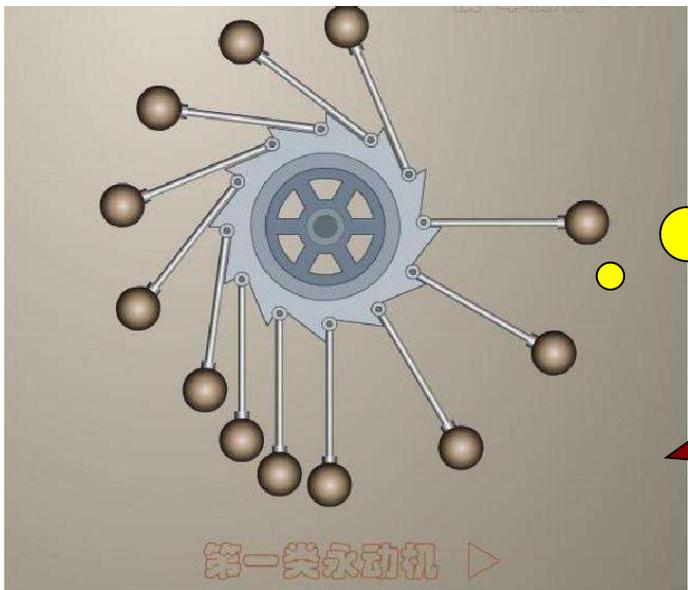
到1850年，科学界公认能量守恒定律是自然界的普遍规律之一。能量守恒与转化定律可表述为：**自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，能够从一种形式转化为另一种形式，但在转化过程中，能量的总值不变。**

把**能量守恒与转化定律**应用在热力学体系中就得到了**热力学第一定律**（The First Law of Thermodynamics）它是能量守恒定律在热现象领域内所具有的特殊形式。

热力学第一定律是人类经验的总结。

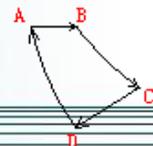


能否制造一种机器：
它既不消耗任何燃料和动力，
本身也不减少能量，却能
源源不断地对外做功？



第一类永动机是
不可能制成的！！
(与能量守恒定律矛盾)

历史上曾一度热衷于制造这种机器，均以失败告终！！



(三) 热力学第一定律的数学表达式

➤ 数学表达式:

$$\Delta U = q + w$$

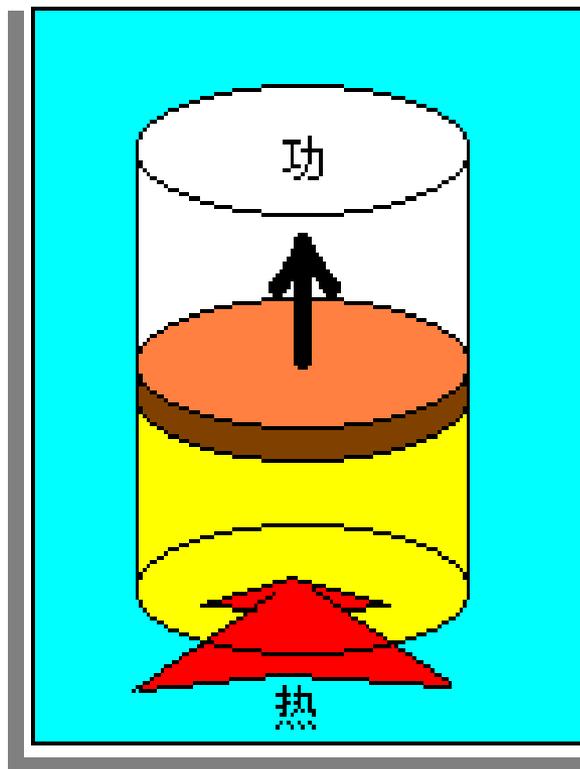
U — 内能 (J)

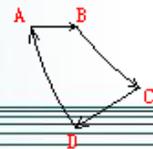
w — 功 (+: 环境 → 体系)

q — 热 (+: 环境 → 体系)

➤ 物理意义:

体系内能增加 = 体系从环境吸热 + 环境对体系做功

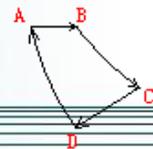




➤ 对微小变化: $dU = \delta q + \delta w$

因为热力学能是状态函数，数学上具有全微分性质，微小变化可用 dU 表示； q 和 w 不是状态函数，微小变化用 δ 表示，以示区别。

有的教材用 $\Delta U = q - w$ 表示，两种表达式完全等效，只是 w 的取号不同。

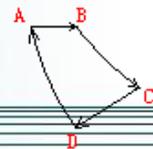


(四) 内能 U 的概念

内能 (internal energy) 又称为**热力学能**, 它是指体系内部能量的总和, 包括化学键、van der Waals 力、分子运动的平动能、分子内的转动能、振动能、电子能、核能以及各种粒子之间的相互作用位能等。

内能是状态函数, 即只与始终态有关, 而与过程无关。**内能用符号 U 表示**。

如果内能不是状态函数, 就可以造出第一类永动机。



❖ **内能**的**绝对值无法确定**，但这并不影响我们讨论问题，我们关心的焦点是体系由始态变到终态后内能的改变量是多少。

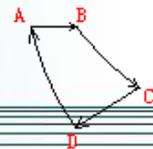
内能的几点特性：

(a) **内能**是体系状态的**单值函数**，即状态一定内能就有一个确定的值。（此值无法确知）

(b) **内能**是**广度性质**。

(c) 对简单体系（封闭体系，无相变，无化学变化...），只需两个热力学函数定，体系状态定。 $U = f(T, V)$

(d) **内能**的**循环积分为零**。即循环过程内能不变。



(五) 功和热 (体系和环境之间能量传递或交换的两种形式)

热 (heat, 用符号 q 表示)

体系与环境之间因温差而传递的能量称为热

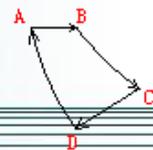
q 符号规定: $\left\{ \begin{array}{l} \text{体系吸热, } q > 0 \\ \text{体系放热, } q < 0 \end{array} \right.$

功 (work, 用符号 w 表示)

体系与环境之间传递的除热以外的其它能量都称为功

如: 膨胀功、压缩功 (体积功); 机械功、电功、表面功 (有用功) 等

w 符号规定: $\left\{ \begin{array}{l} \text{环境对体系做功, } w > 0 \\ \text{体系对环境做功, } w < 0 \end{array} \right.$



- ❖ 有些过程，体系仅仅发生相的变化（在相变点）或化学变化，则无温度的变化。

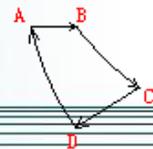
例如：**相变热**

沸点温度的液体 → 沸点温度的气体

熔点温度的固体 → 熔点温度的液体

反应热

T 温度的反应物 → T温度的产物

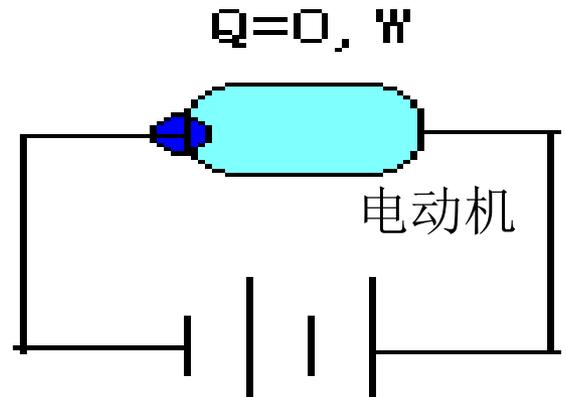
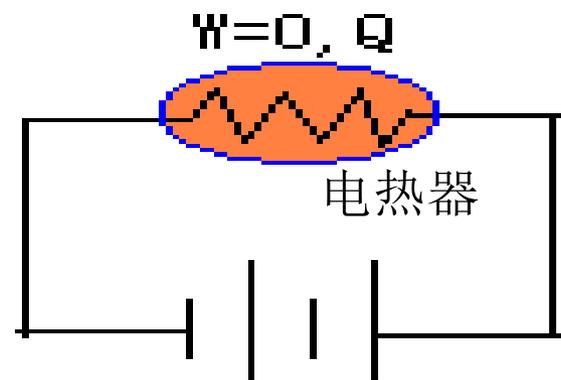


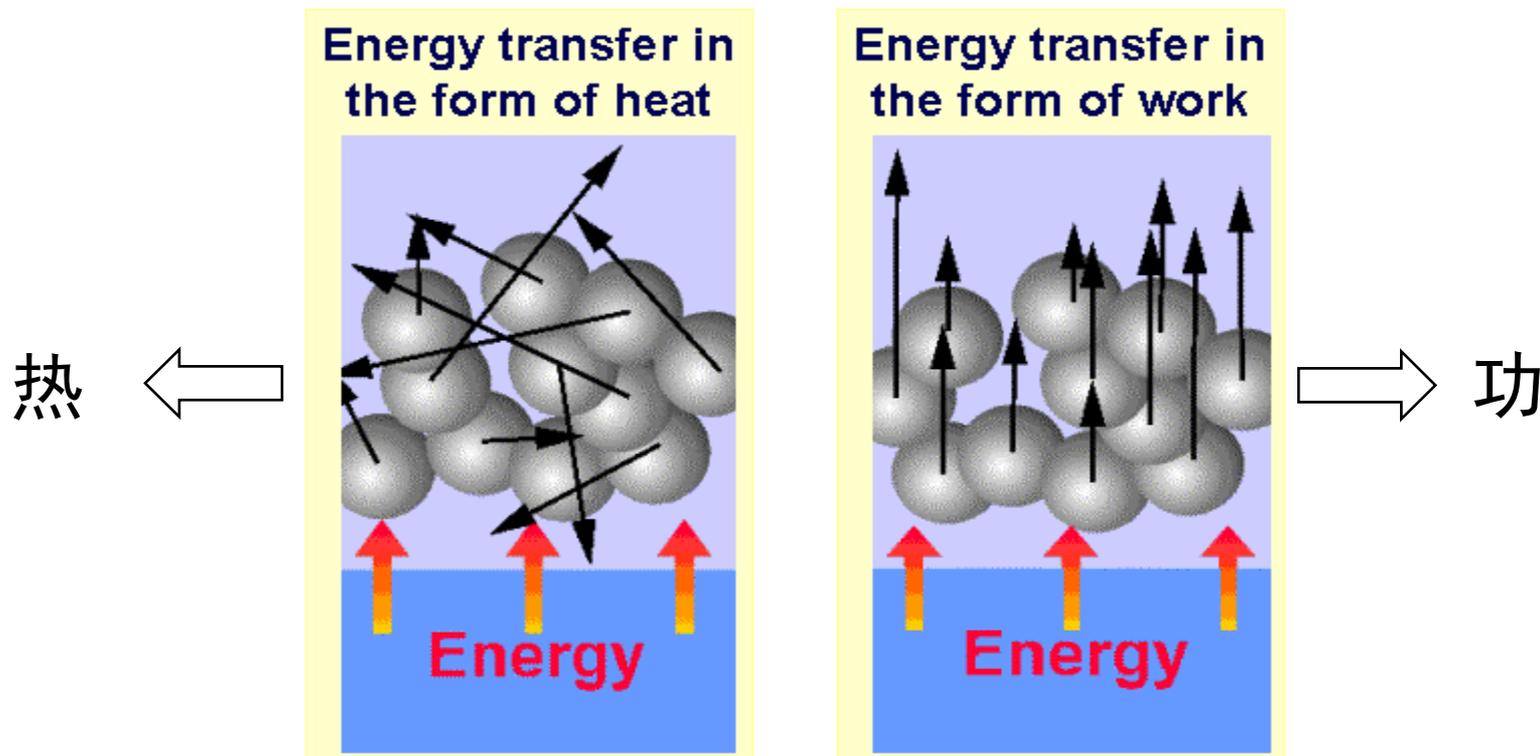
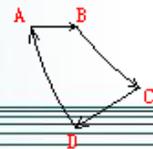
q 和 w 都不是状态函数，其数值与变化过程有关。

量与物质运动的过程有关
 从同一始态至终态，
 过程不同，数值不同

不是状态函数！

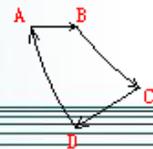
功和热是能量的传递形式，只有在能量的传递过程中存在，过程结束，功和热都转变为体系的内能。





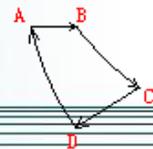
热：以分子无序运动相互碰撞传递能量的方式

功：体系和环境间以物质分子宏观有序运动传递能量的方式



例题： 一个体系从环境吸热 3000 kJ，体系对环境作功 2500 kJ，体系内能变化值 ΔU 为多少？

解： $\Delta U = 3000 \text{ kJ} - 2500 \text{ kJ} = 500 \text{ kJ}$



例题:一热力学体系由A态到B态, 沿途径I时, 放热 100 kJ, 环境对体系做功 50 kJ, 计算: 1) 体系由A态沿途径II到B态, 体系对环境做功 80 kJ, 则 q 为多少? 2) 体系由A态沿途径III到B态, 吸热40 kJ, 则 W 为多少? 3) 体系由B态沿途径IV到A态, 放热50 kJ, 则 W 为多少?

$$1. \Delta U_1 = q_1 + w_1 = -100 + 50 = -50 \text{ kJ}$$

$$q_2 = \Delta U_2 - w_2 = \Delta U_1 - w_2 = -50 - (-80) = 30 \text{ kJ}$$

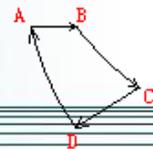
即体系从环境吸热 **30 kJ**。

$$2. w_3 = \Delta U_3 - q_3 = \Delta U_1 - q_3 = -50 - 40 = -90 \text{ kJ}$$

即体系对环境做功 **90 kJ**。

$$3. w_4 = \Delta U_4 - q_4 = -\Delta U_1 - q_4 = 50 - (-50) = 100 \text{ kJ}$$

即环境对体系做功 **100 kJ**。



(六) 功的计算和可逆过程

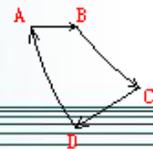
(1) 体积功的计算

体积功是体系由于体积变化导致的体系和环境之间的能量交换。是热力学中最重要的功的形式之一。

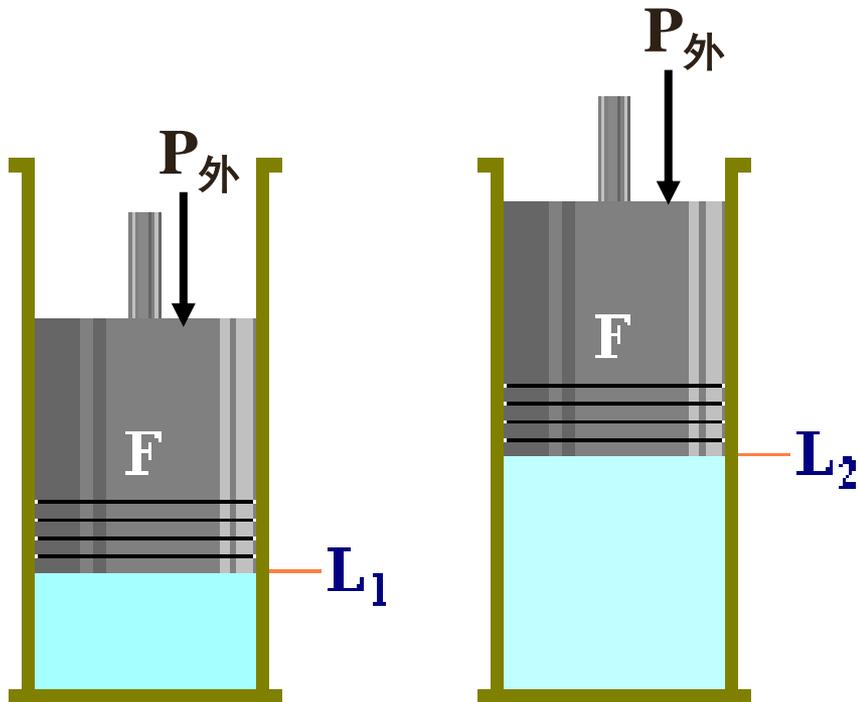
通常物理化学变化多遇到体积变化，



虽然实际上体积功不属于有用功，一般不加以利用，但搞清楚体积功的概念对学习热力学十分重要!!!



a. 膨胀功（反抗外压做功）



底面积 = A

初始高度: L_1

膨胀后高度: L_2

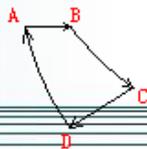
活塞移动距离: ΔL

$$w = -F \cdot \Delta L \quad (\text{力} \cdot \text{距离})$$

$$F/A = P_{\text{外}} \quad F = P_{\text{外}} \cdot A$$

$$w = -P_{\text{外}} \cdot A \cdot \Delta L$$

$$w = -P_{\text{外}} \cdot \Delta V$$



例题：圆桶内 n mol 理想气体的压强为 $P_{\text{体}} = 1.0 \text{ atm}$ ， $V = 22.4 \text{ L}$ ， $T = 273.15 \text{ K}$ 。计算相同温度下，气体反抗 0.5 atm 恒定外压的膨胀过程中，体系对环境做的体积功？

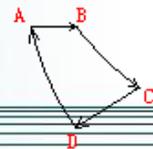
解：当达到第二次平衡时气体的压强为 0.5 atm ，此时体积为 44.8 L ，气体的体积膨胀，体系对环境做功

$$W = - P_{\text{外}} \cdot \Delta V \quad P_{\text{外}} = 0.5 \text{ atm} \quad \Delta V = 22.4 \text{ dm}^3$$

$$W = - 0.5 \text{ atm} \times 22.4 \text{ dm}^3 = - 11.2 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

$$= - 11.2 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \times 101.3 \text{ kPa} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$= - 1132.9 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 = - 1132.9 \text{ J}$$



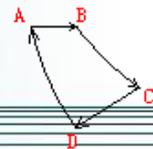
例题： 1 mol 液体 H_2O 在 1.0 atm、100 °C 时蒸发成 1 mol H_2O 蒸气。计算此过程中体系对环境作的膨胀功？

解： $W = -P_{\text{外}} \cdot \Delta V$ $P_{\text{外}} = 1 \text{ atm}$

$$\Delta V = V_{\text{气}} - V_{\text{液}} \quad \Delta V \cong V_{\text{气}}$$

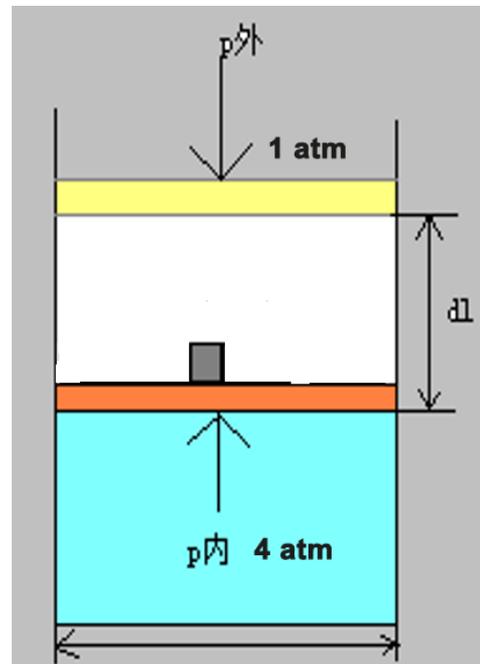
$$V_{\text{气}} = \frac{nRT}{P} = \frac{0.08206 \times 373.15}{1.0} = 30.62 \text{ dm}^3$$

$$W = -P_{\text{外}} V_{\text{气}} = -1 \text{ atm} \times 30.62 \text{ dm}^3 \times 101.3 \text{ kPa} \cdot \text{atm}^{-1} = -3102 \text{ J}$$



(2) 可逆过程和最大功

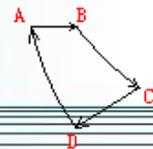
始态	理想气体	终态
n mol 气体		n mol 气体
$P_{\text{体}1} = 4 \text{ atm}$	\rightarrow	$P_{\text{体}2} = 1 \text{ atm}$
$V_1 = 1 \text{ dm}^3$	$\Delta T = 0$	$V_2 = 4 \text{ dm}^3$



第一条途径:

一次膨胀, 即体系克服1 atm外压做功

$$w_I = -P_{\text{外}} \times \Delta V = -1 \times (4 - 1) \times 101.3 = -303.9 \text{ J}$$



第二条途径：二次膨胀 $P_{\text{外}1} = 2 \text{ atm}$, $P_{\text{外}2} = 1 \text{ atm}$

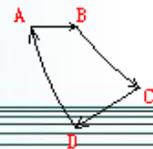
$$W_{\text{II}} = -[2 \times (2 - 1) + 1 \times (4 - 2)] \times 101.3 = -405.2 \text{ J}$$

第三条途径：三次膨胀 $P_{\text{外}1} = 3 \text{ atm}$, $P_{\text{外}2} = 2 \text{ atm}$,
 $P_{\text{外}3} = 1 \text{ atm}$

$$W_{\text{III}} = -[3 \times (4/3 - 1) + 2 \times (2 - 4/3) + 1 \times (4 - 2)] \times 101.3 = -439.0 \text{ J}$$

膨胀途径	一次膨胀	二次膨胀	三次膨胀	无限多次膨胀
做功	-303.9 J	-405.2 J	-439 J	?

膨胀次数越多，体系对环境作的功越大！



如果无限多次膨胀：

$$P_{\text{外}} = P_{\text{体}} - dp \quad \text{体积变化} \quad dv$$

$$\text{环境对体系做功} \quad dw = -P_{\text{外}} \times dv$$

$$dw = -(P_{\text{体}} - dp) \times dv = -P_{\text{体}} \times dv$$

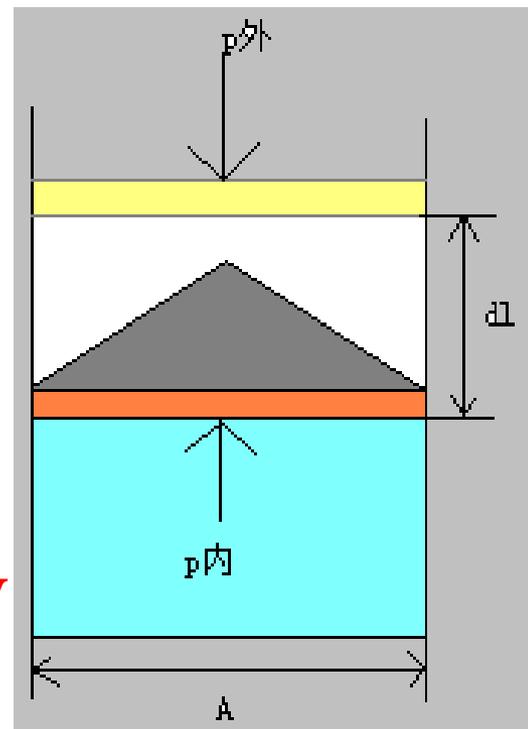
无限多次的累加： $\Sigma dw \equiv$ 积分：

$$w = -\int P_{\text{体}} \cdot dv \quad \text{理想气体：} P_{\text{体}} = nRT / V$$

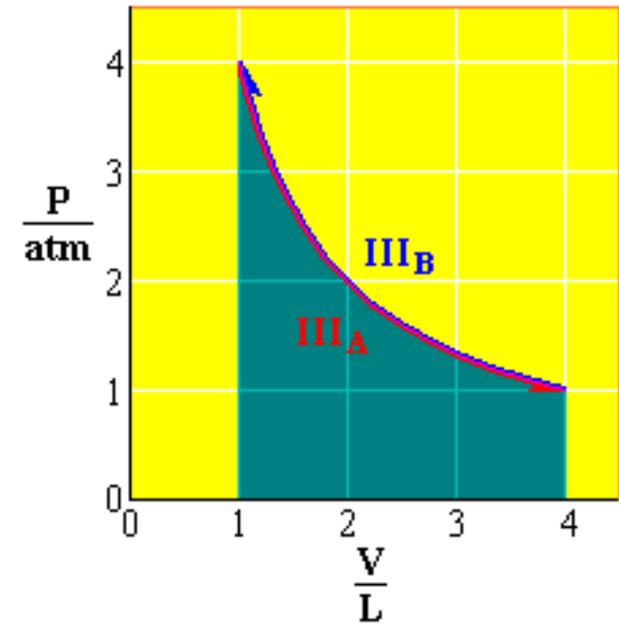
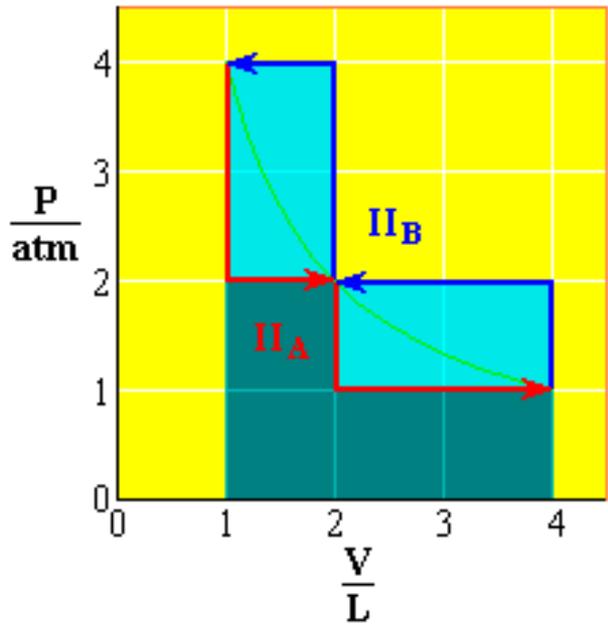
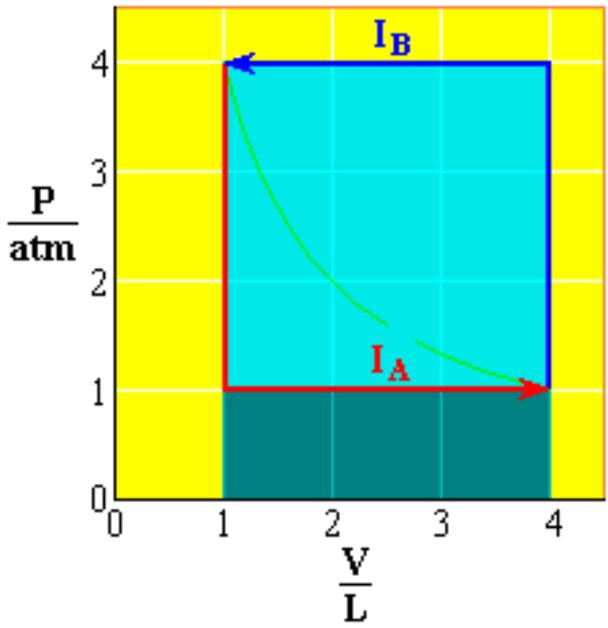
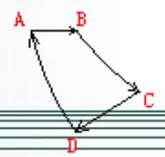
$$w = -\int (nRT / V) \times dV = -nRT \int_{v_1}^{v_2} dV / V$$

$$= -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2)$$

$$= -4 \times 101.3 \times 1 \times \ln(4/1) = -561.7 \text{ J}$$



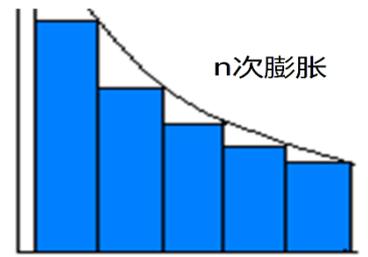
无限多次膨胀体系对环境作的功最大！

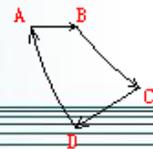


I_A: 一次膨胀，体系克服1 atm外压做功

II_A: 二次膨胀， $P_{外1} = 2 \text{ atm}$ ， $P_{外2} = 1 \text{ atm}$

III_A: 无限多次膨胀





b. 压缩功

终态

理想气体

始态

$n \text{ mol}$ 气体

$n \text{ mol}$ 气体

$P_{\text{体}2} = 4 \text{ atm}$

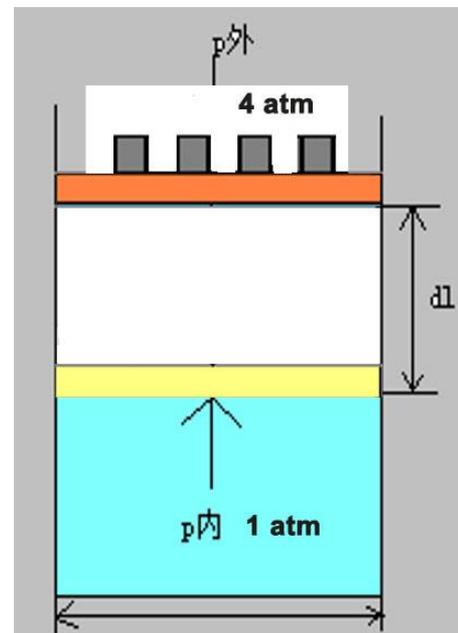
←

$P_{\text{体}1} = 1 \text{ atm}$

$V_2 = 1 \text{ dm}^3$

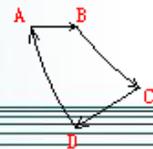
$\Delta T = 0$

$V_1 = 4 \text{ dm}^3$



第一条途径：一次压缩，即环境克服4 atm外压做功
环境对体系作的功为：

$$w_{\text{I}} = -P_{\text{外}} \times \Delta V = -4 \times (1-4) \times 101.3 = 1215.6 \text{ J}$$



第二条途径：二次压缩 $P_{\text{外}1} = 2 \text{ atm}$, $P_{\text{外}2} = 4 \text{ atm}$

环境对体系作的功为：

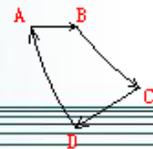
$$W_{\text{II}} = -[2 \times (2-4) + 4 \times (1-2)] \times 101.3 = 810.4 \text{ J}$$

第三条途径：

三次压缩 $P_{\text{外}1} = 2 \text{ atm}$, $P_{\text{外}2} = 3 \text{ atm}$, $P_{\text{外}3} = 4 \text{ atm}$

$$\begin{aligned} W_{\text{III}} &= -[2 \times (2-4) + 3 \times (4/3-2) + 4 \times (1-4/3)] \times 101.3 \\ &= 742.9 \text{ J} \end{aligned}$$

压缩次数越多，环境对体系作的功越小！



无限多次压缩:

$$P_{\text{外}} = P_{\text{体}} + dp \quad \text{体积变化 } dv$$

环境对体系做功 $dw = -P_{\text{外}} \times dv$

$$dw = -(P_{\text{体}} + dp) \times dv = -P_{\text{体}} \cdot dv$$

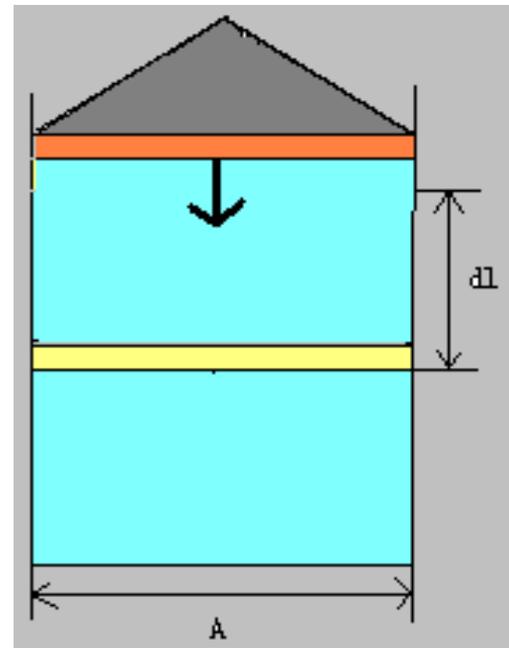
无限多次的累加:

$$w = -\int P_{\text{体}} \cdot dV \quad \text{理想气体: } P_{\text{体}} = nRT / V$$

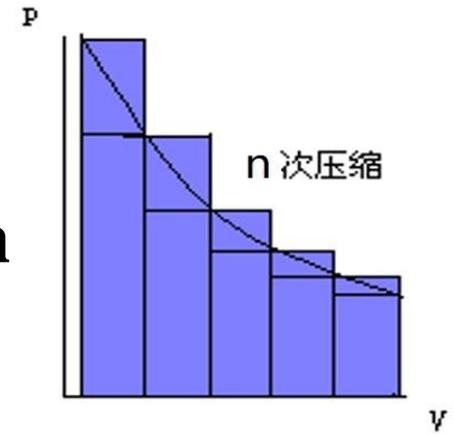
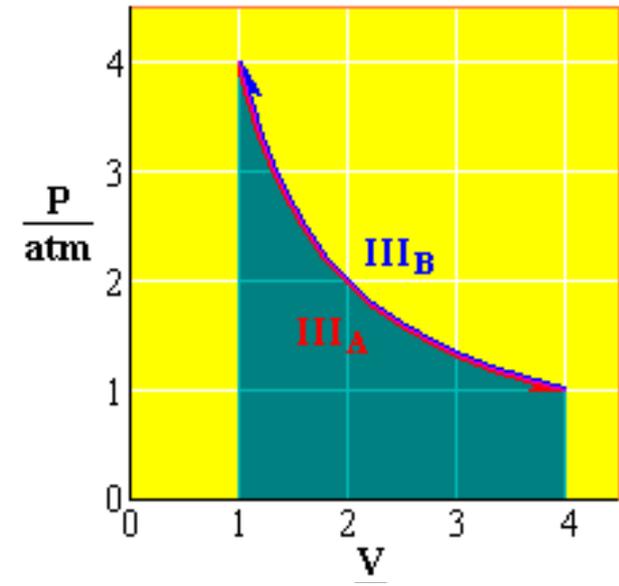
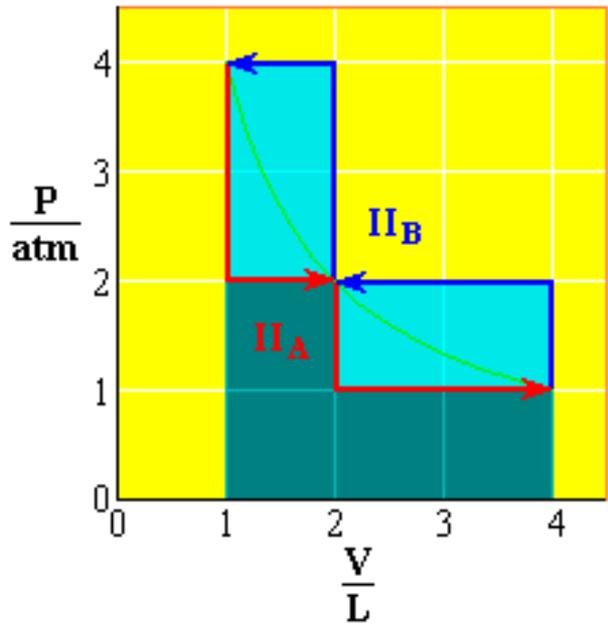
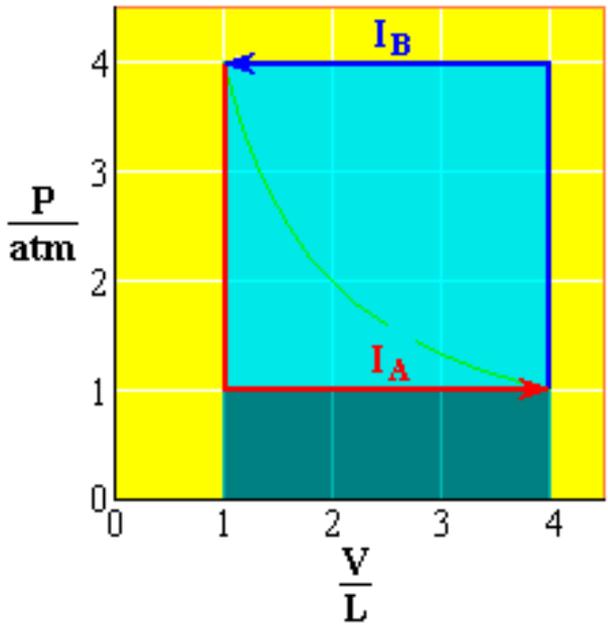
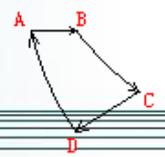
$$w = -\int (nRT / V) \times dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} dV / V$$

$$= -nRT \ln(V_2 / V_1) = -nRT \ln(P_1 / P_2)$$

$$= -1 \times 101.3 \times 4 \times \ln(1/4) = 561.7 \text{ J}$$



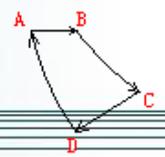
无限多次压缩环境对体系作的功最小!



I_B: 一次压缩，环境克服4 atm外压做功

II_B: 二次压缩， $P_{外1} = 2 \text{ atm}$ ， $P_{外2} = 4 \text{ atm}$

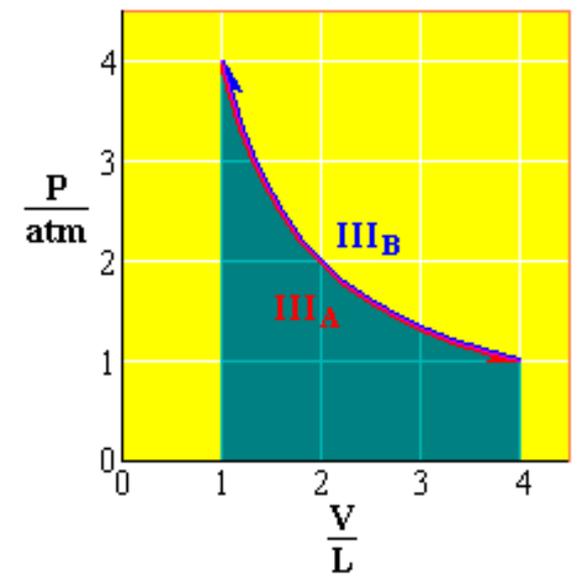
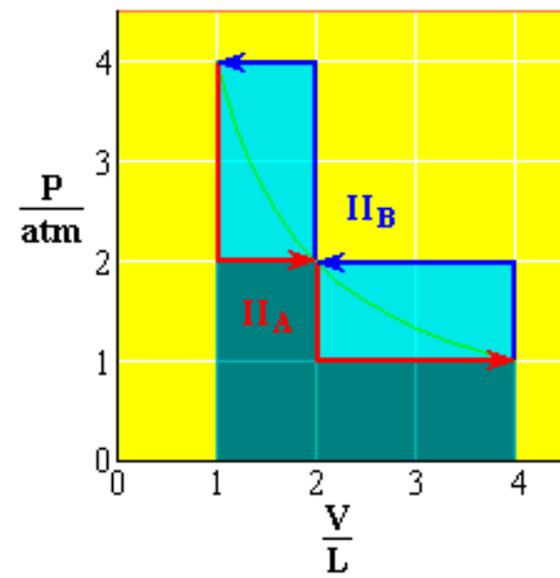
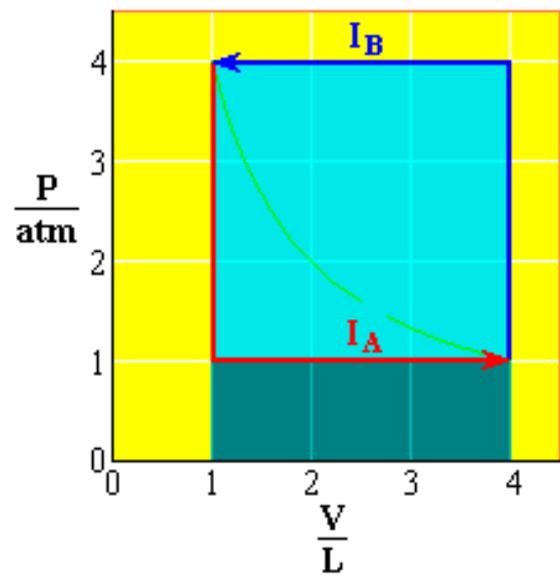
III_B: 无限多次压缩



一次

二次

无限多次

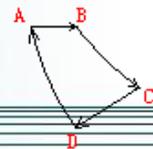


膨胀功 -303.9 J
 压缩功 1215.6 J

膨胀功 -405.2 J
 压缩功 810.4 J

膨胀功 -561.7 J
 压缩功 561.7 J

操作次数越多，二者差距越小，无限多次，二者相等



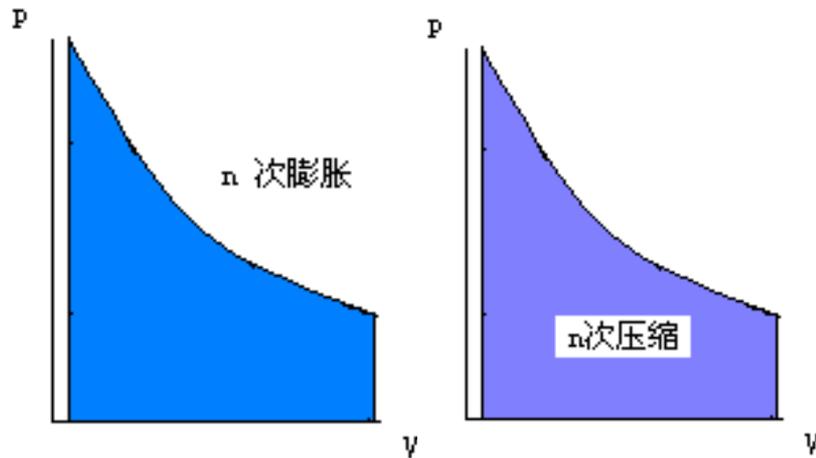
如果无穷次膨胀和压缩构成一个循环：

功数值相等，符号相反

$$w_{\text{总}} = w_{\text{膨}} + w_{\text{压}} = -561.7 + 561.7 = 0$$

$$\Delta U_{\text{总}} = 0 \quad (\text{循环复原})$$

$$q_{\text{总}} = 0 \quad (\text{第一定律})$$



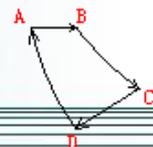
即：当体系以无穷多次缓慢操作一个来回，
体系对环境净功=0，净热=0

体系和环境同时恢复原状 **可逆过程**



无限多次膨胀：可逆过程 — 等温可逆膨胀

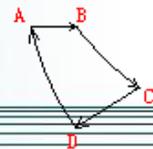
无限多次压缩：可逆过程 — 等温可逆压缩



➤ 可逆过程特点:

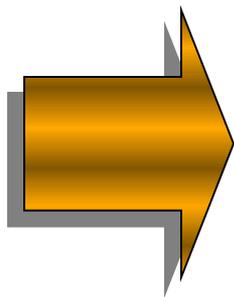
- 1、无限缓慢，无时间概念
- 2、无限小变化，每一步均无限近平衡（准静态途径）
- 3、反向变化后，环境和体系同时复原
- 4、体系对环境做最大功，环境对体系做最小功
- 5、完成同一过程可人为安排用可逆或非可逆途径实现





可逆过程是一个理想过程，任何实际过程都不是可逆过程，只能无限接近于可逆过程。

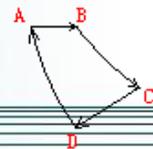
在相变点发生相变可以近似看作是可逆过程！



液体沸点蒸发

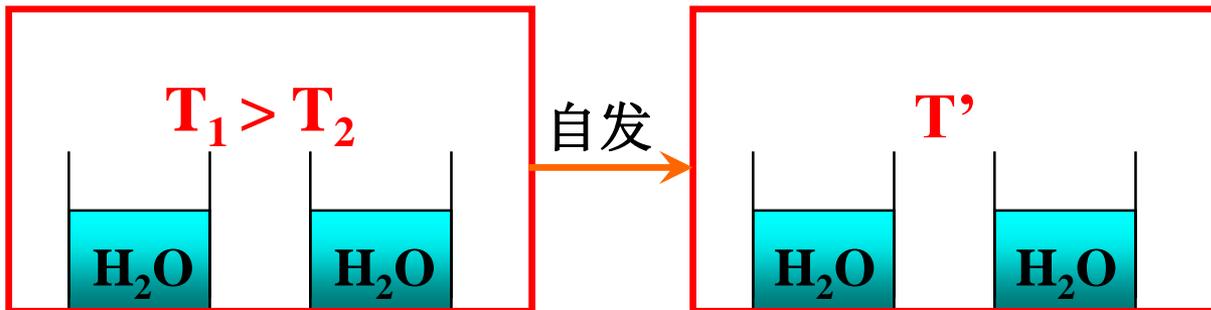
固体熔点熔化

可逆电池充放电

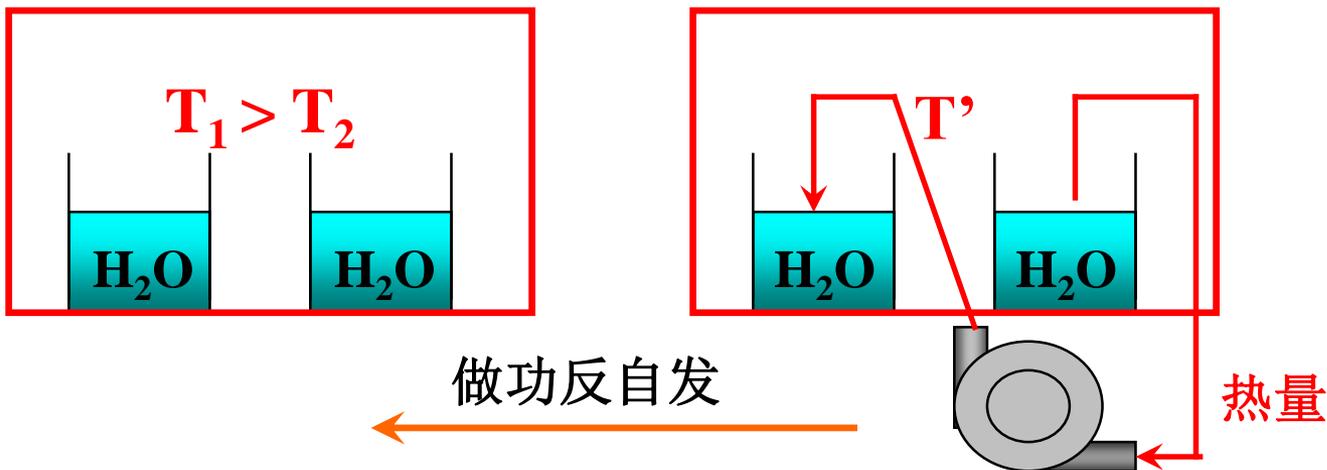


不可逆过程:

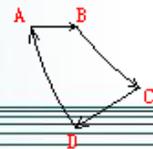
$$T_1 > T' > T_2$$



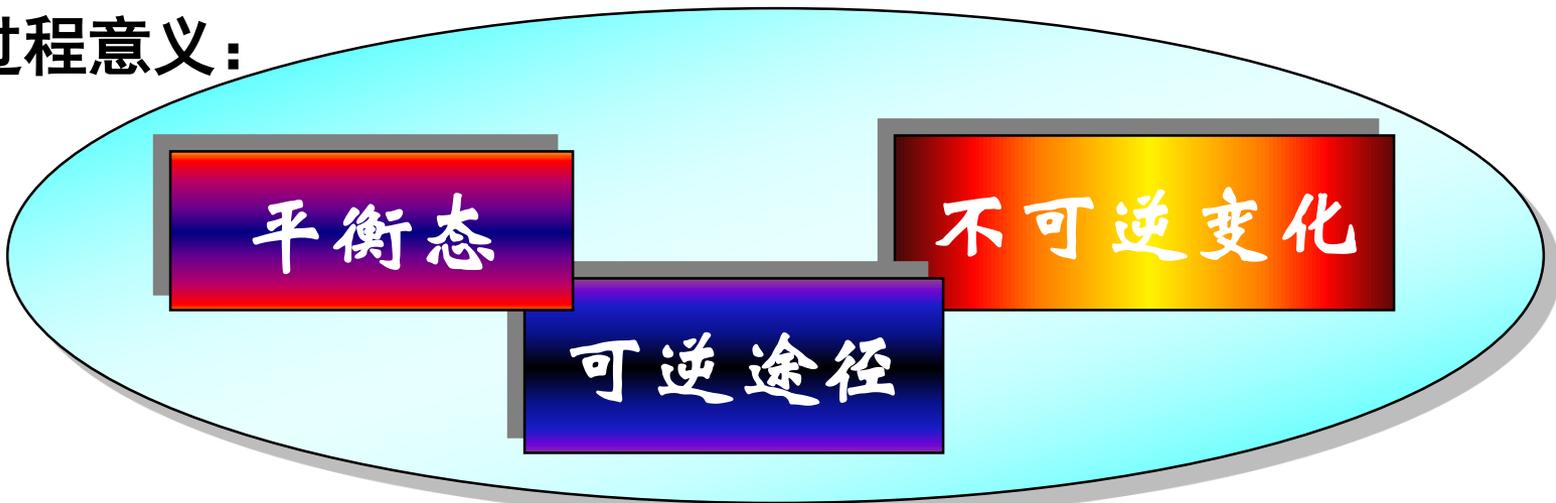
$$T_1 > T' > T_2$$



体系复原时，对环境的影响不能消除 !!!

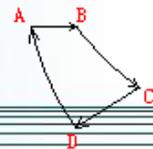


可逆过程意义：



可逆体系把完全静止的行为（平衡态）与动态变化联系起来。完全静止的平衡态体系不会产生任何变化；而快速的不可逆变化（如自发变化）却与平衡状态无任何共同之处。
。人为设想的可逆变化正好在二者之间建立起一个桥梁。

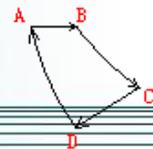
因为热力学函数只和始终态有关，不可逆过程计算通过设计可逆过程计算。



§ 2 热化学

化学反应总是伴随着能量的吸收和释放，特别是热的吸收和释放。用热力学第一定律来讨论化学反应的热量变化称为热化学。

- ❖ 化工生产的实际过程一般都在一定条件下进行，应用热力学第一定律时应加以具体分析。



◆ 恒容热效应

$$V = C, \quad dV = 0$$

由第一定律: $\Delta U = q + w$

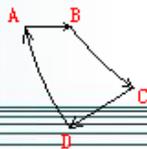
只做体积功时, 有 $\Delta U = q_V + w_V$

恒容时, $dV = 0,$

$$\therefore w_V = \int -P_{\text{外}} dV = 0, \quad \text{则} \Delta U = q_V$$



一般而言, q 是途径的函数, 但恒容、只做体积功的热效应 q_V 却等于状态函数 U 的增量, 只取决于始态和终态。



◆ 恒压热效应

$$P_{\text{体}} = P_{\text{外}} = C, \quad dP = 0$$

$$\text{有 } \Delta U = q_P + w_P = q_P - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV$$

$$= q_P - P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

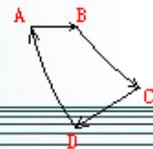
$$\text{则, } q_P = \Delta U + P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

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

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

$$= (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$





(一) 焓和焓变

热力学定义： $U + PV = H$ 焓

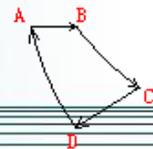
➤ 为什么引入焓？ **方便计算：**

$$H_2 - H_1 = \Delta H \quad \text{焓变}$$

$$(U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = q_p$$

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

当恒压，体系不做非体积功时 $\Delta H = q_p$



◆ 恒容热效应

$$V = C, \quad dV = 0$$

由第一定律: $\Delta U = q + w$

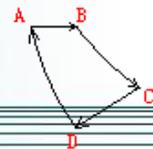
只做体积功时, 有 $\Delta U = q_V + w_V$

恒容时, $dV = 0,$

$$\therefore w_V = \int -P_{\text{外}} dV = 0, \quad \text{则} \Delta U = q_V$$



一般而言, q 是途径的函数, 但恒容、只做体积功的热效应 q_V 却等于状态函数 U 的增量, 只取决于始态和终态。



◆ 恒压热效应

$$P_{\text{体}} = P_{\text{外}} = C, \quad dP = 0$$

$$\text{有 } \Delta U = q_P + w_P = q_P - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV$$

$$= q_P - P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

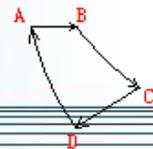
$$\text{则, } q_P = \Delta U + P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

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

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

$$= (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$





(一) 焓和焓变

热力学定义： $U + PV = H$ 焓

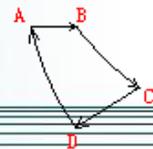
➤ 为什么引入焓？方便计算：

$$H_2 - H_1 = \Delta H \quad \text{焓变}$$

$$(U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = q_p$$

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

当恒压，体系不做非体积功时 $\Delta H = q_p$



焓的讨论:

1) H 是状态函数, 广度性质

$$H = f(U, p, V)$$

2) 恒压无其它功 ($p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = p$)

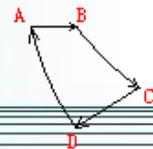
$$\Delta H = \Delta U + p_{\text{ex}}\Delta V = q_p$$

只适于恒压过程

3) H 是状态函数, 任意变化均焓变

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV)$$

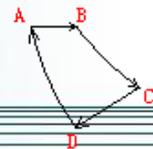
适于任意过程



焓和内能不同，内能 U 有明确的物理意义，它表示体系内部各种能量的总和，但焓是人为定义的。仅表示 $H = U + pV$ ，其增量 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 或 $dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$ 均无明确物理意义。

只在特定条件下，封闭体系、恒压、只做体积功时， ΔH 才与恒压热效应发生定量关系： $q_p = \Delta H$

[问] 一般计算 ΔH 的通用公式应如何书写？
答： $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 。



如果只有固态和液态的反应， $\Delta(PV)$ 较小：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U$$

如果涉及到气态的反应：

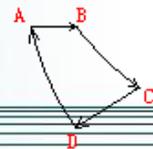
状态1 (反应物) : $P_1 V_1 = n_{g1} RT$

状态2 (生成物) : $P_2 V_2 = n_{g2} RT$

$$\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = n_{g,2} RT - n_{g,1} RT = \Delta n_g RT$$

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

理想气体
内能和焓
都仅仅是
温度的单
变量函数

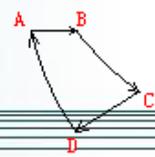


对于一个化学反应：

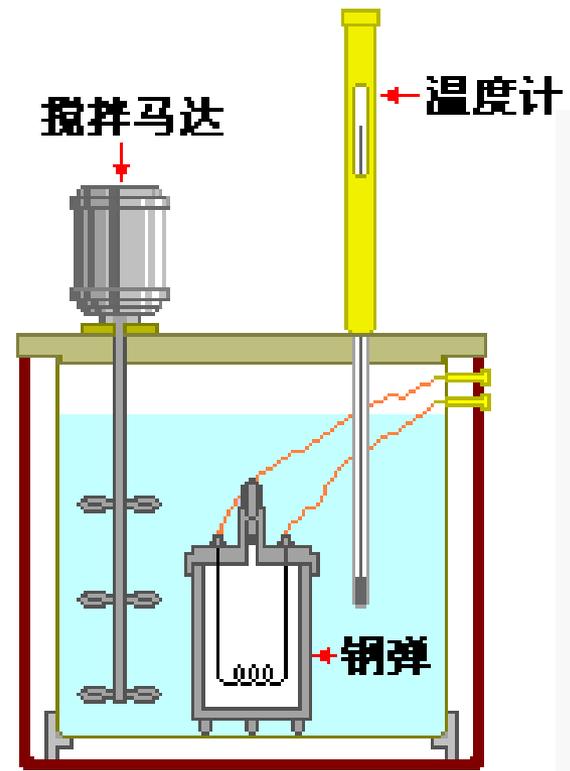


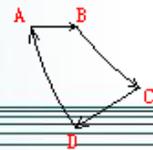
恒压下，反应热： $q = q_P = \Delta H$

恒容下，反应热： $q = q_V = \Delta U$

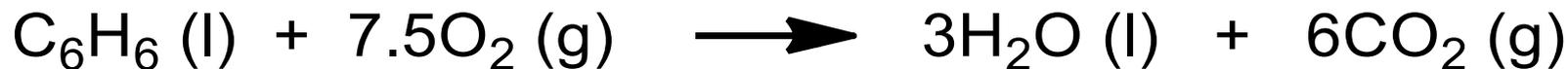


测量反应热的氧弹量热计 (恒容, q_v)





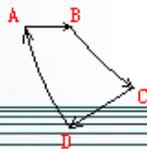
例1: 298 K、1 atm 时, 苯的燃烧反应:



已知该反应的 $\Delta U = -3263.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求反应的 ΔH 。

$$\Delta n_g RT = -1.5 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -3.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT = -3263.9 - 3.72 = -3267.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



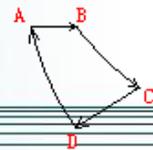
例2. 2 mol 甲苯在 1 atm 和 111°C (沸点) 蒸发为气体, 蒸发热为 362 J/g, $M_{\text{甲苯}} = 92.0 \text{ g/mol}$, 计算过程的 w 、 q 、 ΔU 、 ΔH 。

解: 始态: 1 atm, 111°C, 2 mol 甲苯(l)

终态: 1 atm, 111°C, 2 mol 甲苯(g)

从始态到终态, 恒压, 只作体积功, 因此, 体系从环境中吸收的热为:

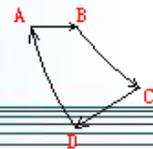
$$q = q_p = \Delta H = \frac{362}{92.0} \times 2 = 6.66 \times 10^4 \text{ (J)}$$



环境对体系所作的功为：

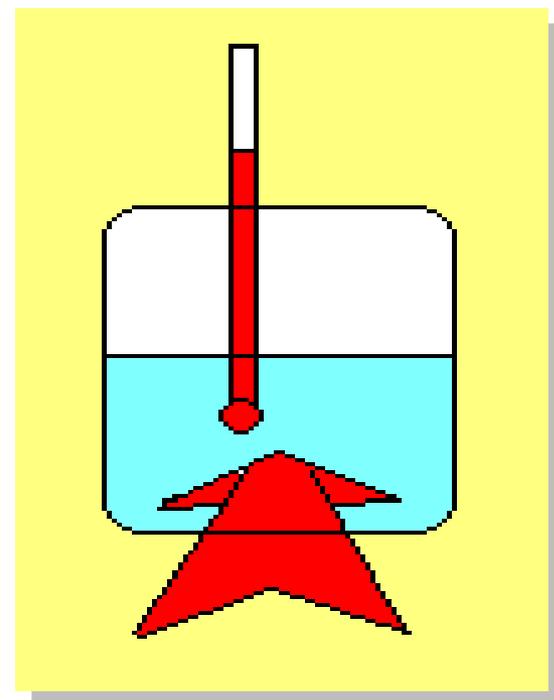
$$\begin{aligned}w &= w_{\text{体}} = -P_{\text{外}} \times \Delta V = -P_{\text{外}} \times (V_{\text{g}} - V_{\text{l}}) = -P_{\text{外}} \times V_{\text{g}} \\ &= -2 \times 8.314 \times (273.15 + 111) = -6.39 \times 10^3 \text{ (J)}\end{aligned}$$

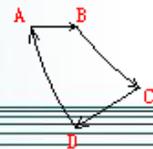
$$\Delta U = q + w = 6.66 \times 10^4 - 6.39 \times 10^3 = 6.021 \times 10^4 \text{ (J)}$$



(二) 热容的概念

- ◆ 在没有相变化、化学变化，只做体积功的条件下，体系从环境吸收热量，体系温度上升。温度升高值与吸收热量成正比。比例常数为 $\langle C \rangle$
- ◆ $\langle C \rangle = q / (T_2 - T_1) = f(T)$
 ---- 平均热容 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
- ◆ 比热容: $c = C / m$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
- ◆ 摩尔热容: $C_m = C / n$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)





● **摩尔热容** (1 mol 物质温度升高1 K所吸收的热量) ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

$C_{V,m}$: 摩尔恒容热容

$C_{p,m}$: 摩尔恒压热容

单原子分子的理想气体:

$$C_{V,m} = 3/2 R \quad C_{p,m} = 5/2 R$$

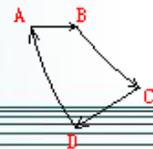
双原子分子的理想气体:

$$C_{V,m} = 5/2 R \quad C_{p,m} = 7/2 R$$

n mol 物质从 T_1 变到 T_2 的热量变化为:

$$\text{恒压条件下: } q_p = \Delta H = nC_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$\text{恒容条件下: } q_v = \Delta U = nC_{v,m} (T_2 - T_1)$$



(三) 热化学方程式和盖斯定律

热化学方程式： 注明反应热的化学方程式



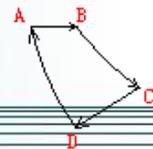
H左下角的 r 代表化学反应(reaction);

右下角m代表摩尔(mol);

右上角 θ 代表热力学标准状态(简称标态);

括号内的数字代表热力学温度, 单位为K;

ΔH 代表焓变。

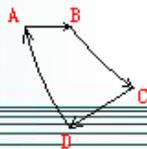


热力学标准态(标态)的定义:

气态物质: 温度为 $T(\text{K})$, 压力为 101.325 kPa 的理想气体作为纯气体的热力学标态, 符号 p^θ 。

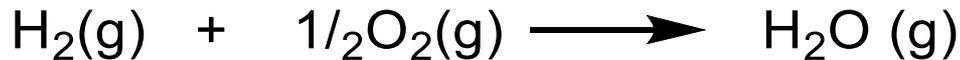
溶液: 温度为 T (单位为 K), 溶质浓度或活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 的溶液作为溶液的标态。对稀溶液而言, 也可用 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

液体和固体: 温度为 T (单位为 K), 处于 101.325 kPa 压力下的纯物质作为它们的标态。



书写热化学方程式时要注意以下几点：

(a) 反应物和产物要注明聚集状态，因为H是状态函数

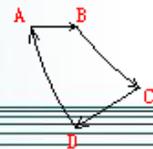


(b) ΔH^\ominus : 吸热用“+”号，放热用“-”号

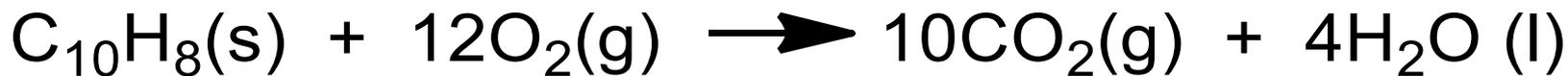
(c) 1摩尔化学反应：按化学反应的计量系数进行。化学反应的计量数不同， ΔH^\ominus 不同



(d) 最常用的焓变值是298K (25°C)



例：萘燃烧反应的热化学方程式为：



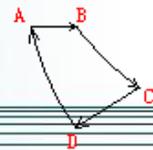
$$\Delta_r H_{m,298}^\theta = -5.13 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算10克萘燃烧时放出多少热量？ 已知 $M_{\text{萘}} = 128 \text{ g/mol}$

解：

$$n_{\text{萘}} = \frac{10}{128} = 0.078 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} q_p &= \Delta_r H_m^\theta \times 0.078 = -5.13 \times 10^3 \times 0.078 \\ &= -4.02 \times 10^2 \text{ kJ} \end{aligned}$$



盖斯定律 (化学反应热效应恒定定律)

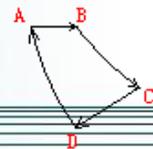
例：计算反应(3) $2\text{Cu(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CuO(s)}$ 的 ΔH^\ominus_3 ?

已知：



解： (3) = (1) + (2)

$$\Delta H^\ominus_3 = \Delta H^\ominus_1 + \Delta H^\ominus_2 = -167 + (-143) = -310 \text{ kJ/mol}$$



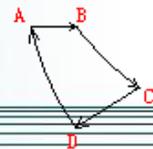
(四) 化学反应焓变的计算

a. 用物质的标准生成焓计算

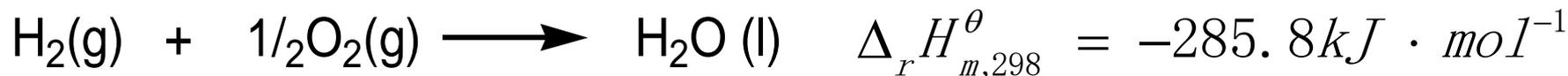
物质**标准**生成焓：

在一定温度的标准态条件下，由**热力学稳定的单质**反应，生成 1 mol 化合物（或者不稳定单质或其他形式的物种）时的焓变，称为该物质的标准生成焓，用 $\Delta_f H_m^\theta$ 或 ΔH_f^θ 表示。

*** 所有稳定单质的标准生成焓都等于零， $\Delta_f H_m^\theta = 0$!**

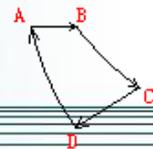


例如：



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

- ★ 每种元素只有一种最稳定单质。如：**碳元素最稳定单质是石墨。**
- ★ 是从单质 \rightarrow 化合物（注意反应方向，1 mol）
- ★ 有些物质的标准生成焓不能直接测量，而是利用盖斯定律计算得到
- ★ 物质标准生成焓 (298 K) 可查手册获得，**查表时注意状态**



$$\Delta_r H_m^\theta = \sum n_i \Delta_f H_{m, \text{生成物}i}^\theta - \sum n_j \Delta_f H_{m, \text{反应物}j}^\theta$$



方程式 (1)=(2)+(3)+(4)、根据盖斯定律, $\Delta_r H_m^\theta = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

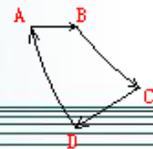
$$\Delta_r H_m^\theta = (-\Delta H_f^\theta [\text{HCOOH(l)}]) + (\Delta H_f^\theta [\text{H}_2\text{O(l)}] + \Delta H_f^\theta [\text{CO(g)}])$$



$$-\sum n_j \Delta H_f^\theta (\text{反应物}j)$$



$$\sum n_i \Delta H_f^\theta (\text{生成物}i)$$

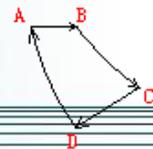


不稳定，极易氧化成NO₂

该反应焓变不能直接测量！

	NH ₃ (g)	O ₂ (g)	NO(g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H_m^\theta$ (kJ/mol)	-46.19	0	90.37	-241.83

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= 4 \times 90.37 + 6 \times (-241.83) - 4 \times (-46.19) \\ &= -904.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



b. 用物质的**标准燃烧焓**计算

物质的**标准燃烧焓**定义：

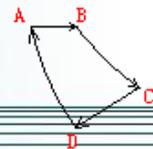
在一定温度和热力学标准态条件下，1 mol 物质在氧气中完全燃烧变成稳定产物的过程中所发生的焓变，用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 或 ΔH_c^\ominus 表示。 单位：kJ/mol

★ 一般是有机物，一定是负值

★ 完全燃烧后的稳定产物：



★ 氧气和所有稳定产物的标准燃烧焓都为零

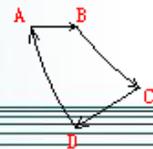


$$\Delta H^{\ominus} = \sum n_i \Delta H^{\ominus}_{\text{C(反应物i)}} - \sum n_j \Delta H^{\ominus}_{\text{C(产物j)}}$$

求： $6\text{C(石墨)} + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 。

$\Delta H^{\ominus}_{\text{C}} (\text{kJ/mol})$	-393.51	-285.83	-3267.58
---	---------	---------	----------

$$\begin{aligned} \text{解： } \Delta H^{\ominus} &= 6 \times (-393.51) + 3 \times (-285.83) - (-3267.58) \\ &= 49.03 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



c. 用键焓(B. E.)估算化学反应焓变

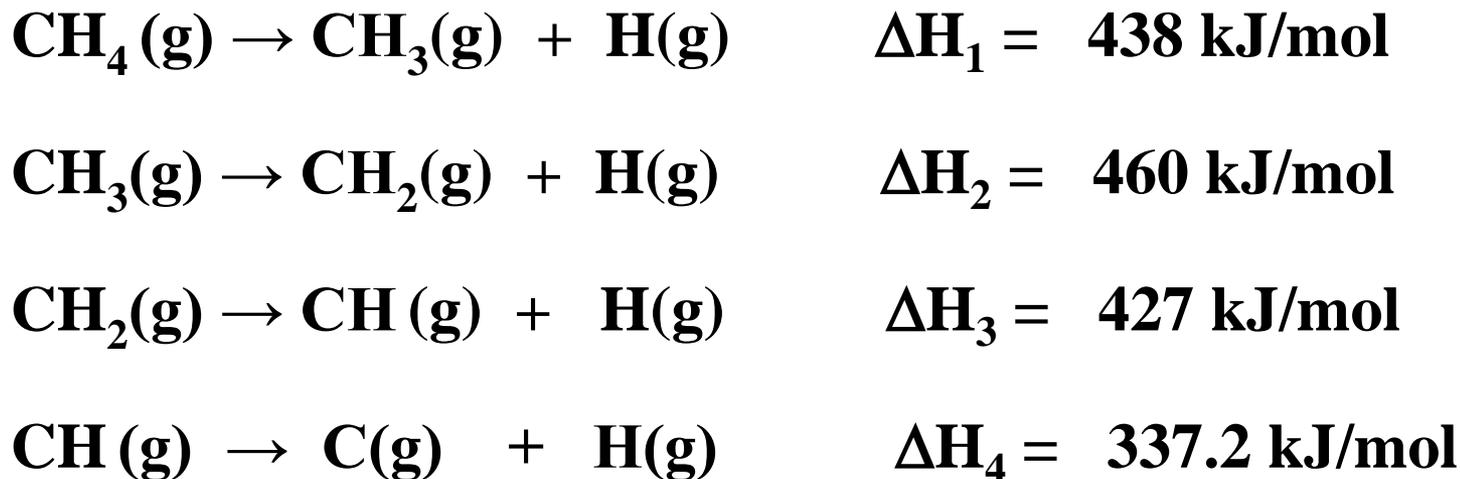
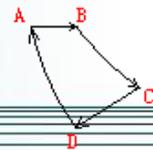
键焓的定义：一定温度的标准态条件下，气体分子

断开 1 mol 键，生成气态原子或自由基时发生的焓变称为键焓，用 B. E. (或用 D) 表示。



$$\Delta\text{H} = \text{B. E.}_{(\text{H-H})} = 436 \text{ kJ/mol}$$

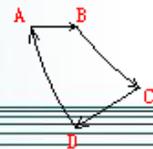
此焓变也称键解离焓。



★ 键焓是许多相同键解离焓的平均值

手册上查 B.E. (C-H) = 415 kJ/mol

★ 查表时注意: C-C、C=C、C≡C 键焓不相同



$$\Delta H^\theta = \sum(\text{B.E.})_{\text{反应物}} - \sum(\text{B.E.})_{\text{生成物}}$$

用键焓估算反应： $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 ΔH^θ 。

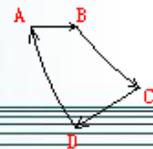
已知： $\text{B.E.}_{(\text{H-H})} = 436 \text{ kJ/mol}$ $\text{B.E.}_{(\text{O=O})} = 498 \text{ kJ/mol}$

$\text{B.E.}_{(\text{O-H})} = 465 \text{ kJ/mol}$

解： $\Delta H^\theta = \text{B.E.}_{(\text{H-H})} + \frac{1}{2}\text{B.E.}_{(\text{O=O})} - 2\text{B.E.}_{(\text{O-H})}$

$$= 436 + \frac{1}{2}(498) - 2(465) = -245 \text{ kJ/mol}$$

注意： 反应物 - 生成物



作业： P141： 1

P146： 2, 4

P147： 10 (氫气的摩尔质量为39.95 g/mol, 氫气看成是理想气体)

P152： 5 (苯的摩尔质量为78.1 g/mol)

P154： 1, 4

对应书上的内容：

P135 – 148上 (小体字部分不要；绝热过程计算不要)

P147 – 150 P152 – 154