

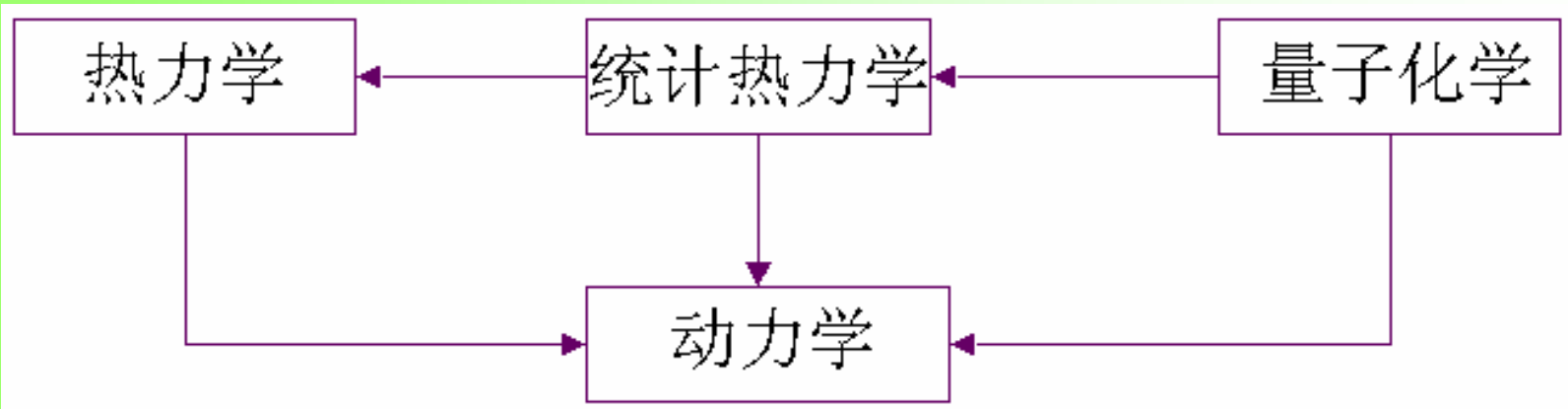


物理化学

化学科学的基本理论

物理化学

- 绪论：
- 物理化学：用物理学原理研究化学过程所具有的性质和行为的科学。
- 物理化学又由热力学、统计热力学、量子化学和动力学四大学科所组成。其关系如图：



物理化学的建立和发展

萌芽阶段：十八世纪.

从燃素说到能量守恒与转化定律。俄国科学家罗蒙诺索夫最早使用“物理化学”这一术语。

学科的形成：十九世纪中叶

1887年俄国科学家W.Ostwald (1853 ~ 1932)

荷兰科学家J.H.van't Hoff (1852 ~ 1911)

合办了第一本“物理化学杂志”(德文)。

标志着物理化学学科的正式建立。

迅速发展： 二十世纪

新测试手段和新的数据处理方法不断涌现，形成了许多新的分支学科：
热化学，化学热力学，电化学，溶液化学，胶体化学，表面化学，化学动力学，催化作用，量子化学和结构化学等。

化学学科的发展趋势

1. 从宏观到微观

单用宏观的研究方法是不够的，只有深入到微观，研究分子、原子层次的运动规律，才能掌握化学变化的本质和结构与物性的关系。

2. 从体相到表相

纳米材料的特异性与其极其巨大的表面积有密切的关系, 纳米科学的迅猛发展, 要求对物质表相的性质有更深入的研究.

复相化学反应总是在物质的表相上进行, 随着测试手段的进步, 了解表相反应的实际过程, 将推动表面化学和多相催化反应动力学的发展.

3. 从单一学科到交叉学科

化学学科与其他学科以及化学内部更进一步相互渗透、相互结合，形成了许多极具生命力的交叉科学，如：

生物化学、生物物理化学、生物热化学、生物电化学、分子生物学、地球化学、天体化学、计算化学、金属有机化学、物理有机化学等。

4. 从平衡态到研究非平衡态

- 自然界中的所有实际过程都是开放体系的非平衡热力学过程.
- 经典热力学只研究平衡态和封闭体系或孤立体系.
- 非平衡态的开放体系的研究更具有实际意义, 自Prigogine提出耗散结构以来, 逐渐形成了非线性非平衡态热力学学科, 并成为现代科学研究的前沿领域.

物理化学的学习方法：

- 1. 紧紧抓住基本概念，反复讨论与思考.
- 2. 多做习题.
- 好的习题是如何解决实际问题的范例.
- 3. 重视物理化学实验, 通过做实验加深对理论的理解.
- 4. 注意前后知识的连贯性.

• 主要参考书:

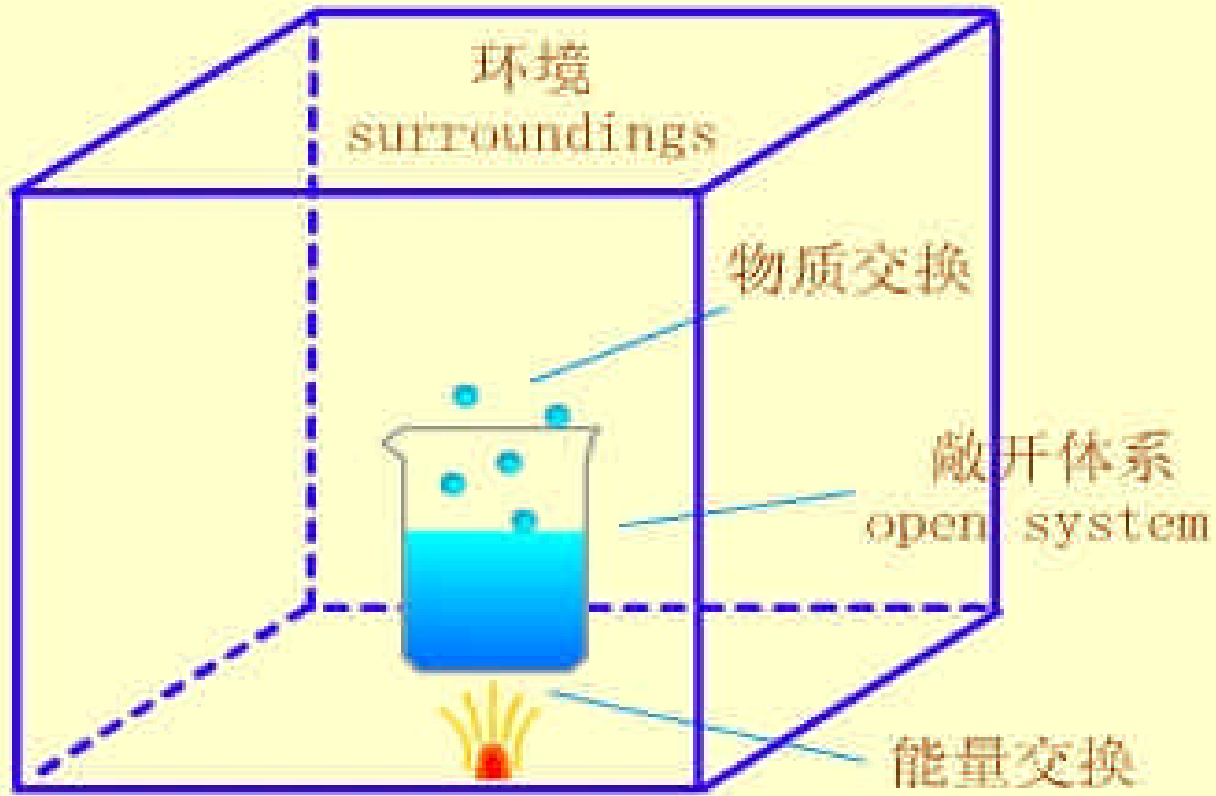
- 南京大学编: 《物理化学》
- 南开大学编: 《物理化学》
- 山东大学编: 《物理化学》
- Atkins: “Physical Chemistry”
- Levin: “Physical Chemistry”
(北京大学翻译)

基本定义与概念

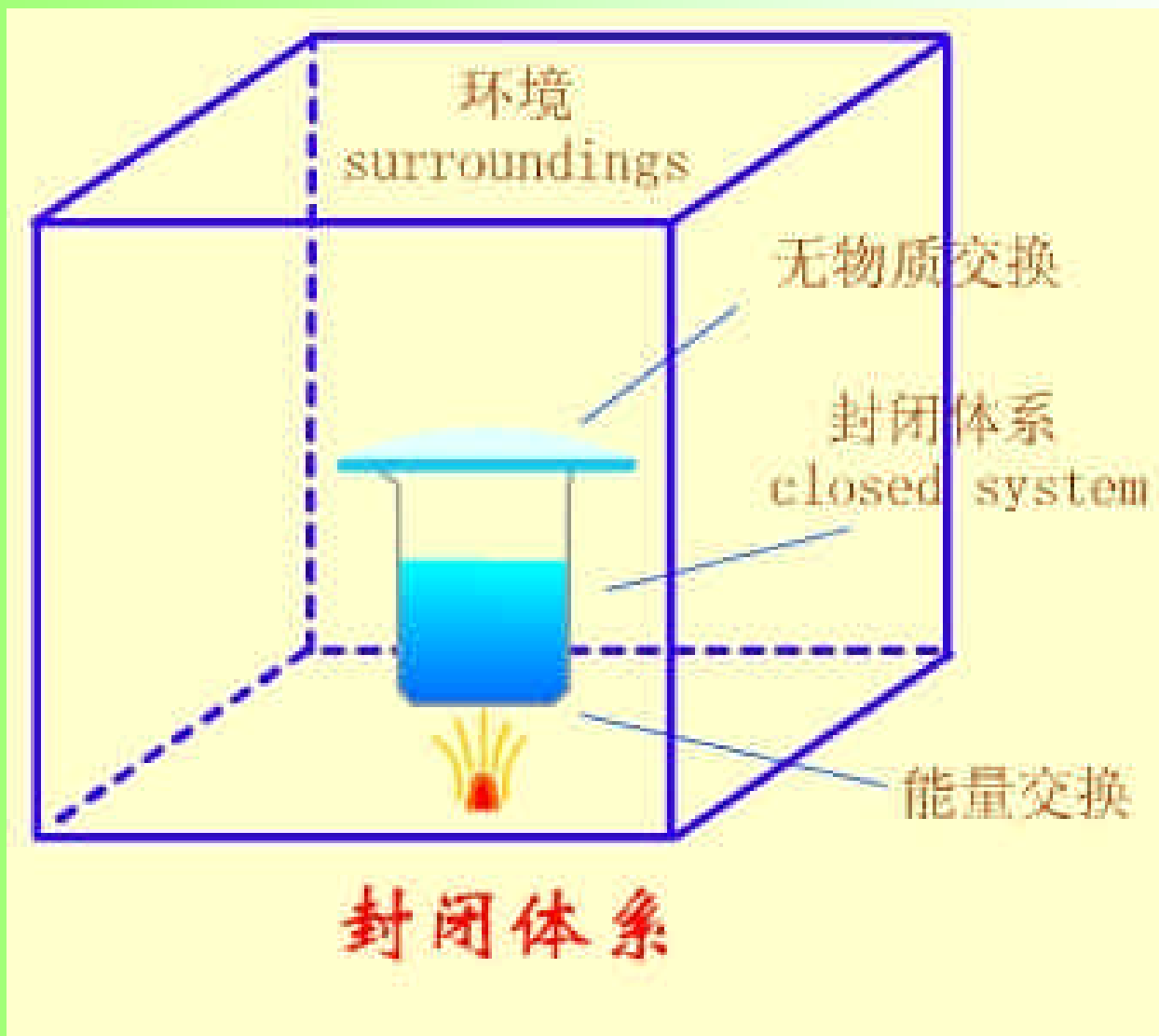
- 1. 热力学(Thermodynamics):
 - 研究体系宏观性质间的关系
- 2. 体系(system): 被研究的对象
- 环境(surrounding): 与体系相关联的事物
- 严格地说:
 - $\text{体系} + \text{环境} = \text{宇宙}$
- 实际处理 :
- 与体系相关的部分称为环境。

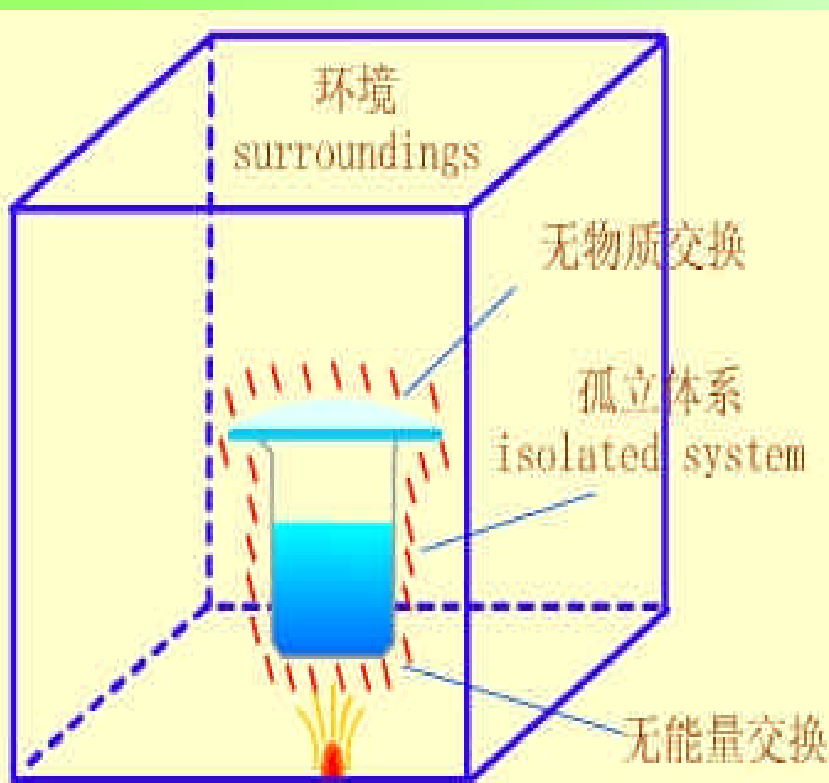
体系的分类

- 热力学上因体系与环境间的关系不同而将其分为三种不同的类型:
- 开放体系 (open system): 体系与环境之间既有能量又有物质的交换
- 封闭体系 (closed system): 体系与环境间只有能量的交换没有物质的交换
- 隔离体系 (isolated system): 体系与环境间既无能量又无物质的交换

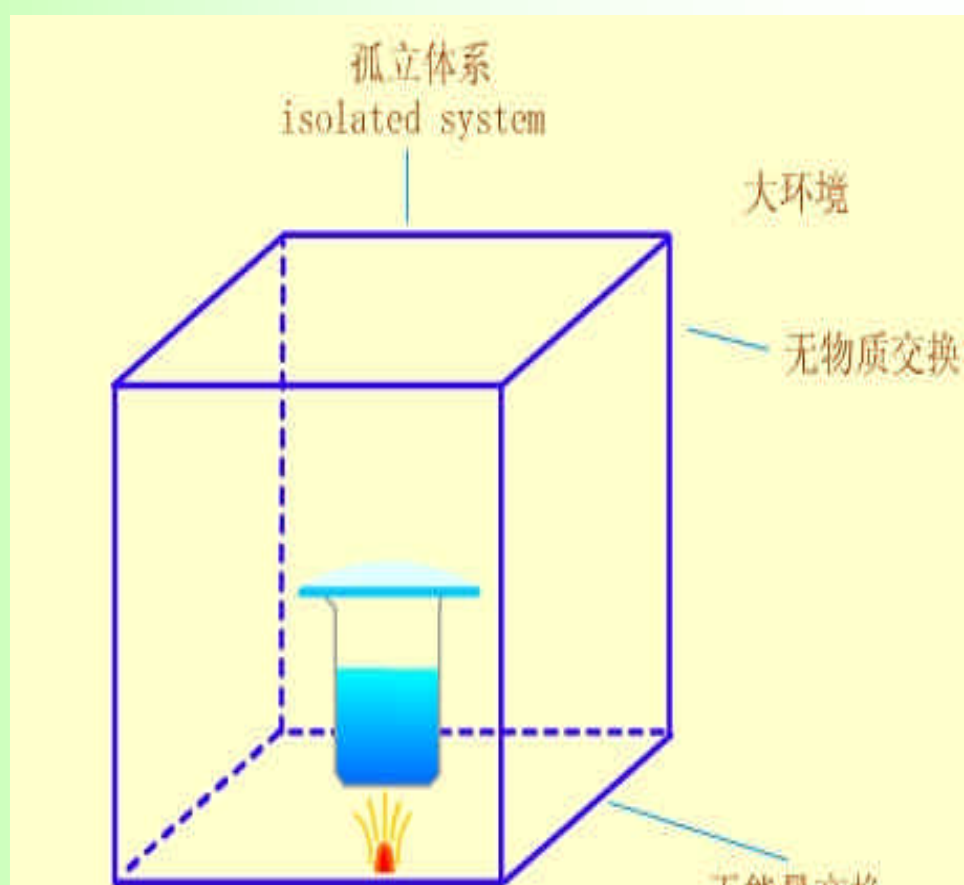


敞开体系





孤立体系(1)



孤立体系(2)

如图:体系和环境可划分为:

1)体系:电源+电路+容器+加热器+水

环境: 其它

2)体系:容器+水+加热器

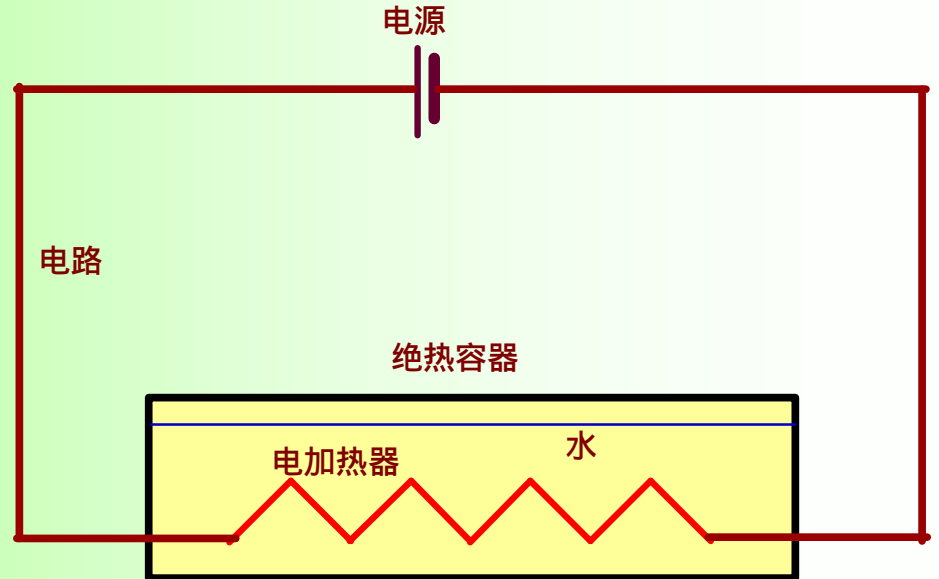
环境: 电源+电路

3)体系:水+加热器

环境:容器+电源+电路

4)体系:水

环境:电源+电路+容器+加热器



- **3. 体系的状态：达热力学平衡后的状态**
- 体系与环境间须达到以下四个条件时，才可认为体系达热力学平衡，此时体系的状态称为热力学平衡态，简称状态。
- **1. mechanical equilibrium: 体系处处压力(p)相等, 且与环境相等**
- **2. thermal equilibrium: 体系处处温度(T)相等, 且与环境相等**
- **3. phase equilibrium: 体系内各相间处于平衡相变(m)**
- **4. chemical equilibrium: 体系内各化学反应达平衡(K)**
- 对于简单体系只要求达力平衡和热平衡

4. 热力学函数

物理化学中的热力学函数可分为两大类:

广度量(extensive properties):

其数值不仅与体系的性质有关,与体系的大小也有关. 如体积V,物质的量n等.

强度量(intensive properties):

其数值与体系大小无关. 如温度T,压力p等.

强度量的值取决于体系的状态和体系中所含物质的性质,而与体系所含物质的量的多少无关.

一般而言,两个广度量的比值是一强度量,如:

$$r=G/V$$

5. 热和功

- **A. 热(heat)：**体系与环境间因温差的存在而传递的能量称为热。
- 热的符号为**Q**
- 体系放热为负；
- 体系吸热为正。
- 热量总是从高温物体传至低温物体，当体系与环境温度相等时，达热平衡，没有热量的传递。
- 热量传递的途径有三条：
 - 1 热传导：如金属的传热。
 - 2 对流换热：如冷水倒入热水，搅拌使温度均匀。
 - 3 热辐射：如阳光普照大地。

- **B. 功(work)：以其它形式所传递的能量.**
- **功的符号为W, 其规定为：**
 - **体系对环境做功（失去能量）为负；
环境对体系做功（得到能量）为正.**
 - (另一种规定为：体系对外做功为正；环境对体系做功为负。)
- **广义功的一般表达式为：**
 - **$W = - \int x dx$**
 - **x**是广义力：可以是牛顿力、压强、电压等；
dx是广义位移：可以是距离、体积、电量等。

| 功的种类 | 广义力 | 广义位移 | 功的表达式 |
|------|----------|------|---------------|
| 机械功 | f | dl | $dW = - fdl$ |
| 体积功 | p | dV | $- pdV$ |
| 电 功 | E | dQ | $- EdQ$ |
| 势 能 | mg | dh | $mgdh$ |
| 表面功 | γ | dA | $- \gamma dA$ |
| 化学功 | μ | dn | μdn |

- 在物理化学中，最常见的功体积功，因体系的体积发生变化所引起的功。除体积功之外的一切功，在物理化学中统称为有用功。

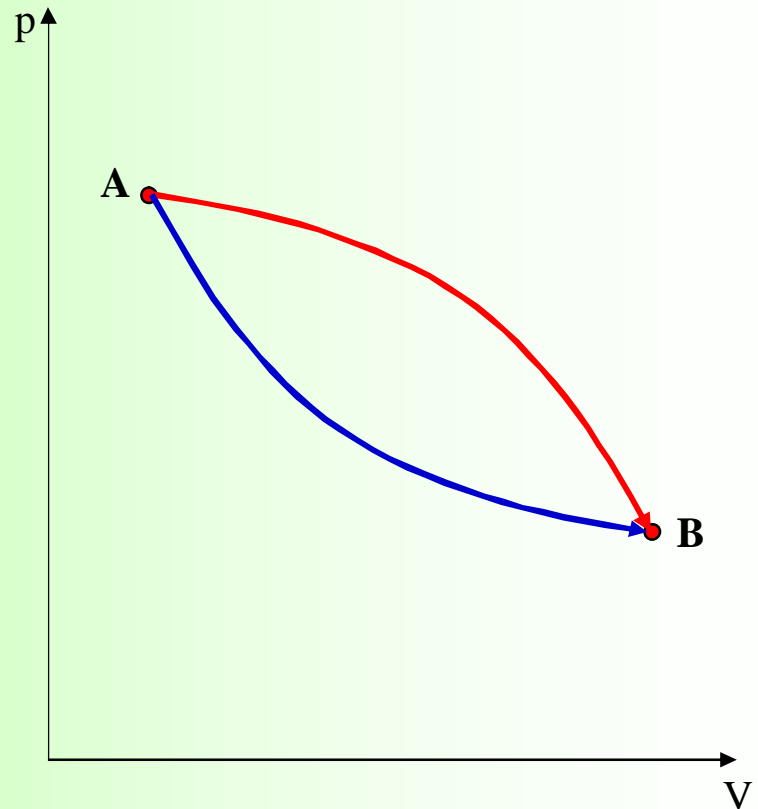
6. 热力学第零定律

- 热力学第零定律即是**热平衡原理**
- 热平衡原理的表述为:
- **体系与环境达热平衡时,两者温度相等.**
- 温度是达到热平衡的标志,若体系与环境的温度不同,热量将从高温流向低温;若体系与环境的温度相同,则无热量的传递.

- 温标: 温度计量常采用的温标系统有:
- 1. 摄氏温标: 1大气压下,水的冰点为摄氏零度; 水的沸点为100 .
- 2.理想气体温标: 由理想气体方程所定义的温标. $T = pV_m / R$
- 3.热力学温标: 其值等同于理想气体温标.由热力学第二定律导出.

7. 状态函数和过程量

- 状态函数(state function)：只取决于体系状态的热力学函数。
- 状态函数的性质：
 1. 体系状态确定，状态函数值便被确定；
 2. 体系经历一过程的状态函数差值，只取决于体系的始末两态。



如图：体系分别沿途径1和途径2从始态A到达末态B，体系的任一状态函数Z，有：

$$DZ_1 = DZ_2$$

- 状态函数口诀：
- 殊途同归，值变相等；
- 周而复始，值变为零。
- 已学的状态函数：
- T 、 p 、 V

- **过程量**：不仅与体系的始末态有关，还与体系所经历的途径有关的热力学量称为过程量。
- **最常见的过程量为 Q 和 W**
- 物质的热容 C 也可视为过程量，如同一物质的等容热容 Q_V 与等压热容 Q_p 是不同的。
- 过程量与过程密切相关，过程量只伴随过程而存在。
- 热和功是最重要最常见的过程量。体系从一始态变化到末态，当始末态确定时，不论体系经历哪一种具体途径，体系所有状态函数的变化值都是确定的；但，体系所作的功和所放的热确与经历的途径密切相关，不同途径所具有的热和功的数值不尽相同。

- 体积功的计算：

- 基本公式：

- $$W = - p_{\text{抗}} dV$$

- 注意：体积功是体系反抗外压所作的功；
或者是环境施加于体系所作的功。

- W 的数值不仅仅与体系的始末态有关，还与具体经历的途径有关。

- 在计算体积功时，首先要弄清反抗的压力与体系体积的关系。

- 例：在300K下，分别经历下列恒定外压途径将1mol理想气体从5atm膨胀到1atm，A：外压为1atm；B：外压为0.5atm，求不同途径的功？

- 解：A.
$$\begin{aligned} W_1 &= - p_{\text{外}} dV \\ &= - 101325(V_2 - V_1) \\ &= - RT(1 - 0.2) = - 0.8RT = - 1995.4 \text{ J} \end{aligned}$$

- B.
$$\begin{aligned} W_2 &= - p_{\text{外}} dV = - 50662.5(V_2 - V_1) \\ &= - 0.4RT = - 997.7 \text{ J} \end{aligned}$$

- 此题的结果说明虽然体系的始末态相同，但不同途径不同，过程的功不同，故功为过程量。

- 多元函数的微积分：
- 多元函数的微积分方法与一元函数的微积分类似。
- $U=f(x,y)$
- U 是自变量 x,y 的函数， U 的增量将取决于 x,y 的变化：
- $DU = U(x+Dx,y+Dy) - U(x,y)$
- $= [U(x+Dx,y+Dy) - U(x+Dx,y)] + [U(x+Dx,y) - U(x,y)]$

$$\left(\frac{dU}{dy}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta y} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{U(x, y + \Delta y) - U(x, y)}{\Delta y}$$

$$\approx \lim_{\Delta y \rightarrow 0, \Delta x \rightarrow 0} \frac{U(x + \Delta x, y + \Delta y) - U(x + \Delta x, y)}{\Delta y}$$

$$\lim_{\Delta y \rightarrow 0, \Delta x \rightarrow 0} U(x + \Delta x, y + \Delta y) - U(x + \Delta x, y) \approx \left(\frac{dU}{dy}\right)_x dy = \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\lim_{\Delta y \rightarrow 0, \Delta x \rightarrow 0} U(x + \Delta x, y) - U(x, y) \approx \left(\frac{dU}{dx}\right)_y dx = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx$$

$$dU = \lim_{\Delta U \rightarrow 0} \Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy$$

- 一般多元函数的微分方法与二元函数的类似。
- 例： $U=xy$

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial(xy)}{\partial x} = y \frac{\partial x}{\partial x} = y$$

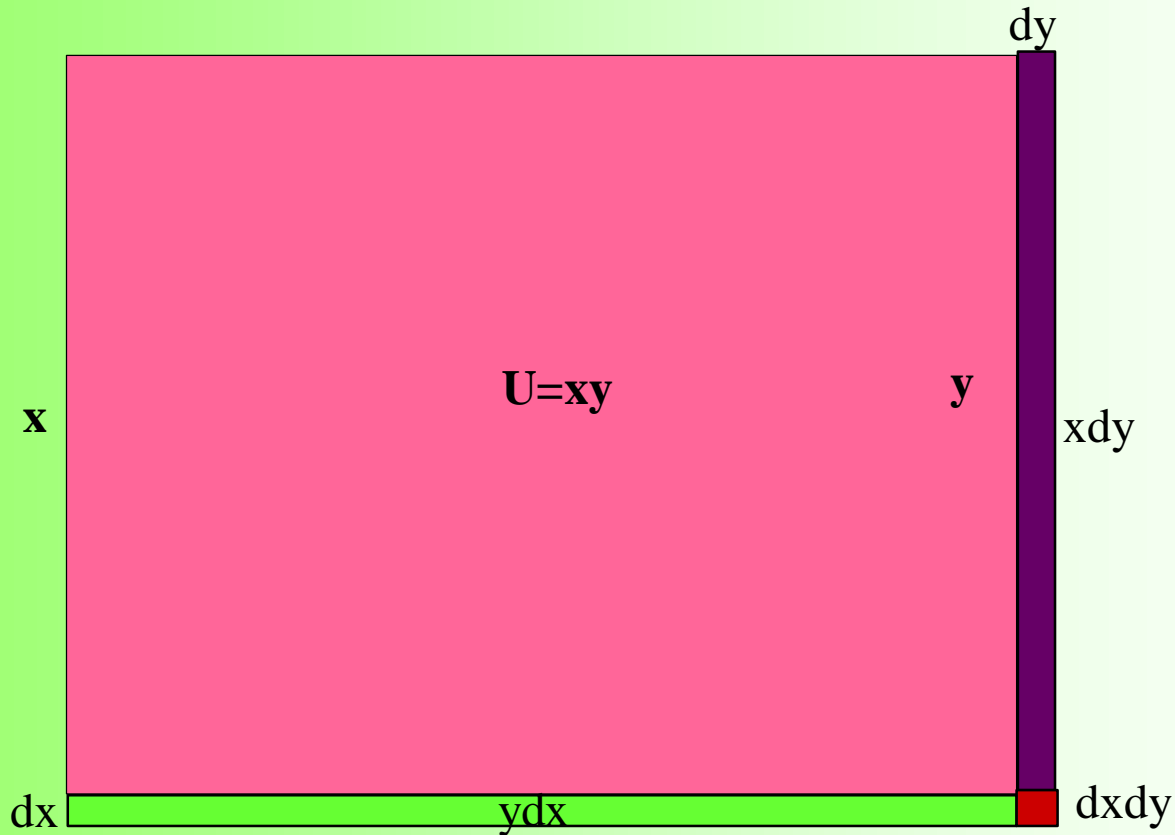
$$\frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial(xy)}{\partial y} = x \frac{\partial y}{\partial y} = x$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy = ydx + xdy$$

$$U=x^2y^3$$

$$dU = d(x^2y^3) = 2xy^3dx + 3x^2y^2dy$$

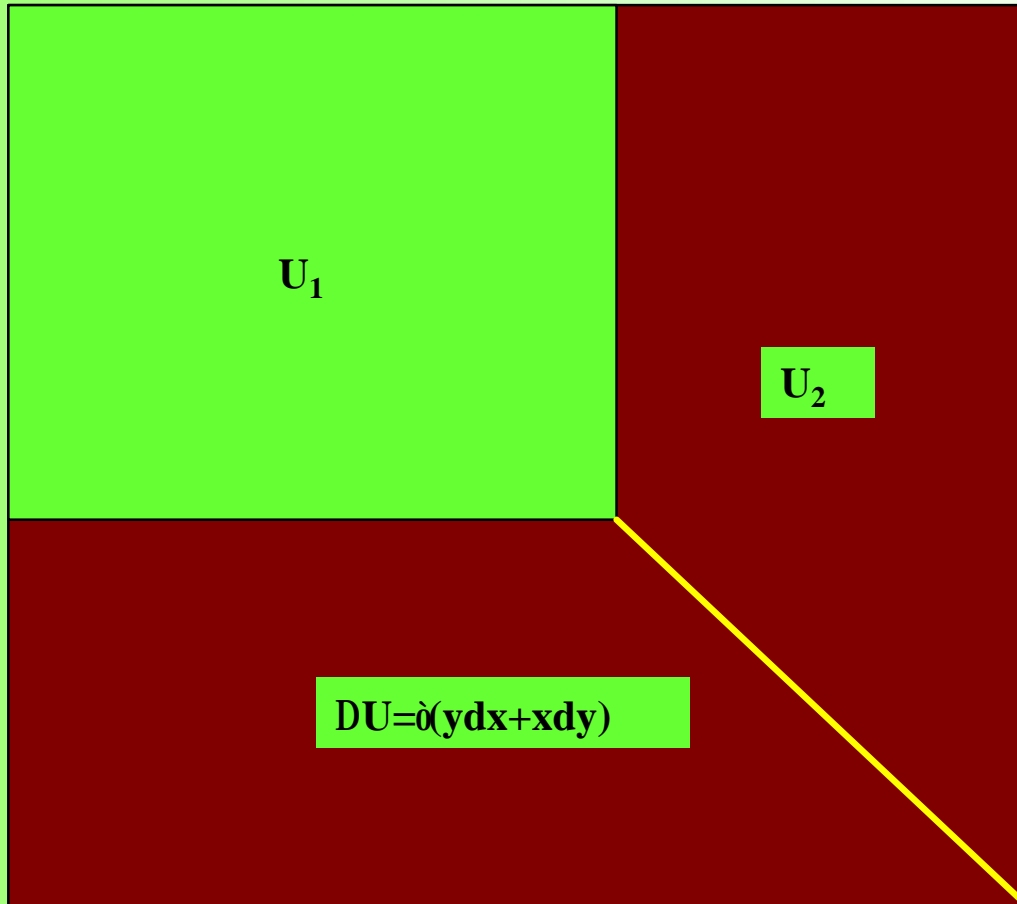
- 多元函数微分的几何意义：
- U (面积) = x (长) \times y (宽)



$$dU = ydx + xdy + dxdy \approx ydx + xdy = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right) dy$$

- $\Delta U = U_2 - U_1$

$$U = xy$$





物理化学

第一章 热力学第一定律

热力学第一定律

- 天长地久
- 人法地 地法天
 天法道 道法自然
- 老子：“道德经”

热力学第一定律

- ❖ 物质的内能、 热力学第一定律
- ❖ 物质的焓
- ❖ 理想气体
- ❖ 物质的热容
- ❖ 等温过程、 等压过程、 绝热过程
- ❖ 可逆过程、 不可逆过程、 准静过程
- ❖ 实际气体、 焦汤效应
- ❖ 热化学

第一章 热力学第一定律

(first law of thermodynamics)

- 物质的能量：任何物质所包含的能量为：

- $$E = U + T + V$$

- **E**: 物质所含的全部能量,即总能量.
- **T**: 物质具有的宏观动能, 如: $T = 1/2 \cdot mV^2$.
- **V**: 物质所具有的势能, 如重力势能等.
- **U**: 物质的内能,含粒子的平动能、转动能、振动能、核运动能量、电子运动能量和分子间势能等.

• 第一节 热力学第一定律

• 一、热力学第一定律(first law of thermodynamics)

• 自然界的能量既不能创生,也不会消灭.

• 热力学第一定律即为： 能量守恒原理.

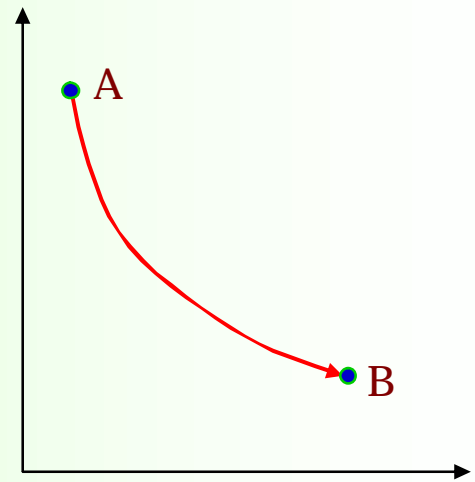
• 更广泛地可定义为： 物质不灭定律.

• 第一定律可表述为： 第一类永动机不可能

二、第一定律数学表达式

- 当体系经历任一变化，从一始态到一末态，体系的总能量将发生变化，对于一般化学体系，其T、V等能量不会变化，主要是体系的内能发生变化，故体系总能量的变化等于体系内能的改变值：

$$DE = DU$$



因为宇宙的总能量是不变的，故体系能量的变化必来自于周围环境。

若体系的能量**增加**，则环境的能量**减少**；
若体系的能量**减少**；则环境的能量**增加**。

体系与环境之间的能量交换形式只有热与功两种，故有：

$$DU = Q + W \quad (\text{体系对外做功为负})$$

上式即为热力学第一定律的数学表达式。

其物理意义是：

自然界的能量是恒定的，若体系的内能发生了变化（ DU ），其值必定等于体系与环境之间能量交换量（ Q 、 W ）的总和。

由于功 W 的符号系统的不同，热力学第一定律也可表示为：

$$DU = Q - W \quad (\text{体系对外做功为正})$$

建立热力学第一定律的历史背景：

在人们尚未认识到热力学第一定律（即能量守恒原理）以前，对热量的本质缺乏正确的认识。当时的科学界普遍认为热是以某种形式存在的物质，并称之为热素。

物体温度高，意味着所含的热素较多；温度低，则所含热素少。

当高温物体与低温物体相接触时，热素将从多的一方流向少的一方，于是，高温物体温度降低，低温物体温度升高。

1840年，英国科学家Joule做了一系列实验，证明了热量就是能量。并从实验数据得出了热功当量：Joule发现把一磅水提高一华氏度，需消耗772英尺 - 磅的机械能，相当于 $1\text{cal}=4.157\text{ J}$ 。

常用的热量单位是卡(cal)：

一克纯水从 14.5°C 升至 15.5°C 所需的热量

热力学所采用的热功当量为：

$$1\text{cal} = 4.184\text{ J}$$

第二节 焓 (enthalpy)

• 一. 等压过程和焓

• 若体系经历一等压过程, 且不作有用功, 由热力学第一定律:

$$\bullet \quad DU = Q + W = Q - p_{\text{外}} dV$$

$$\bullet \quad \text{等压过程: } p_{\text{外}} = p_2 = p_1$$

$$\bullet \quad DU = Q - p_{1\text{or}2}(V_2 - V_1)$$

• 对上式进行改写:

$$\bullet \quad (U_2 - U_1) = Q - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\bullet \quad (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_p \quad (1)$$

- 上式的左边全是状态函数，而右边为过程量 Q ，对于等压过程，式中括号中的量总是一起出现，故可定义：

$$H = U + pV \quad (2)$$

- H 称为焓(enthalpy)。
- 因为 H 是状态函数的组合，所以 H 必为**状态函数**。
- 把 H 代入(1)式，可得：

$$dH = Q_p \quad (3)$$

- 上式物理含义是：
- 无有用功的**等压过程热效应**等于体系的**焓变**。

- **注意：** 公式 $DH = Q_p$ 所适用的条件除等压过程外，要求此过程没有有用功。

- **焓的量纲为能量，SI单位为J,或J/mol.**

- **简单体系等压过程($W_f=0$)的焓变值为：**

- $$DH = Q_p = \int C_p dT$$
- $$= C_p DT \quad (\text{当体系的热容为常量时})$$

- 例：1. 实验室中所进行的化学反应，一般在等压条件下操作，反应过程也不作有用功，故一般常见化学反应的热效应等于反应体系的焓变。利用此原理，等压下操作的工业中的化学反应过程的热效应不必实际去测量，可由反应的焓变直接精确求出反应热效应。化学反应的焓变可通过物质的标准焓求出。反应热效应的求算在大型现代化工企业中极其重要，反应器的结构、换热器换热面积、反应单元以致整个工段的能量平衡均依赖于反应热即反应焓变的求算。
- 2. 化学电池的热效应：人们常用的电池是一种将化学能转变为电能的装置。电池的使用条件自然是常压，但电池在使用过程中所释放的热量却远远小于电池反应的焓变，故电池发电过程的热效应不等于其反应焓变。其原因是电池的使用条件虽为恒压，但此过程存在有用功，即电功，正因为存在电功，所以，反应的焓变不等于反应的热效应。实际上，电池反应的焓变相当大的一部分不是以热的形式释放，而是转变成了功（电能）。

二. 等容过程的热效应

设体系只作 体积功, 对于等容过程有:

$$DU = Q + W = Q_V \quad (W = -pdV=0)$$

上式的物理含义为:

不作有用功的等容过程热效应等于体系内能的变化

简单体系的等容过程一般为变温过程, 其热量为:

$$Q_V = C_V dT$$

简单体系等容过程的内能改变值为:

$$DU = Q_V = C_V dT$$

$$= C_V DT \quad (\text{当体系的热容为常量时})$$

注意: 等容过程的热效应等于体系内能的变化是有条件的, 此条件是, 在此过程中, 体系**不作有用功**。

第三节

理想气体

- 理想气体的微观模型: 满足以下两个条件的体系为理想气体.
- 1 . 分子之间没有作用力, 分子间不存在作用势能;
- 2 . 分子的体积可以忽略不计, 可视为数学上的点.
- 热力学定义: 满足理想气体状态方程的体系. 方程为:
- $$pV = nRT$$
- 式中n为体系所含物质的量,R为气体常数, $R=8.314\text{J/mol.K}$.

- 由理想气体的模型, 无论分子间的距离大或小, 其分子间均无作用势能, 故理想气体的内能与体系的体积无关, 因而与体系的压力也无关.
- 对于理想气体体系, 其内能不含分子间作用势能这一项, 所以, 内能与体系的体积无关, 只与体系的温度有关. 在体系的物质的量已确定的条件下, 理想气体体系的内能只是温度的函数, 即:

$$U=U(T)$$

- 并有下式成立: $(\partial U / \partial V)_T = 0$ (内能与体积无关)
- $(\partial U / \partial p)_T = 0$ (内能与压力无关)

• 同样可以证明，理想气体的焓也只是温度的函数：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial V}\right)_T \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial pV}{\partial V}\right)_T \\ &= 0 \end{aligned}$$

• 恒温下 pV 的乘积为一常数

• 同理：
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

• 理想气体的：

$$U = U(T)$$

$$H = H(T)$$

- 理想气体温标的计算式:

- $$T=pV/nR$$

- 实际上的气体温度计便是利用上述原理来测定物体的温度.

- 实际气体因为分子之间**存在作用势能**,且分子的**体积不为零**,故实际气体不遵守理想气体方程式.但:

- **实际气体** **理想气体** (**当p → 0时**)

- 此时的实际气体将遵守理想气体方程式.热力学温标T与理想气体温标在数值上相同, T的准确值在实际操作上,需用气体温度计来校准.

第四节 可逆过程和不可逆过程

- 热力学函数中的过程量(Q,W)的数值与体系经历的途径密切相关。
- 体系从一始态到一末态，理论上可以通过无数条途径，所有这些途径，按其性质可分为两大类：
 - **可逆过程和不可逆过程**
- 当体系的状态发生变化时，环境的状态也多少有所变化，若将体系的状态还原为始态，环境的状态可能还原，也可能未还原，正是根据**环境是否能完全还原**，将过程分为可逆过程和不可逆过程。

•可逆过程：

体系经历某一过程从始态到达末态，若可以找到一条途径，使体系状态还原为始态的同时，环境也还原到其始态，则体系从始态到末态的此途径为可逆过程。

•不可逆过程：

在上述表述中，若不可能找到这样一条途径，使体系的状态还原的同时，环境的状况也还原，则体系所经历的从始态到末态的途径为不可逆过程。

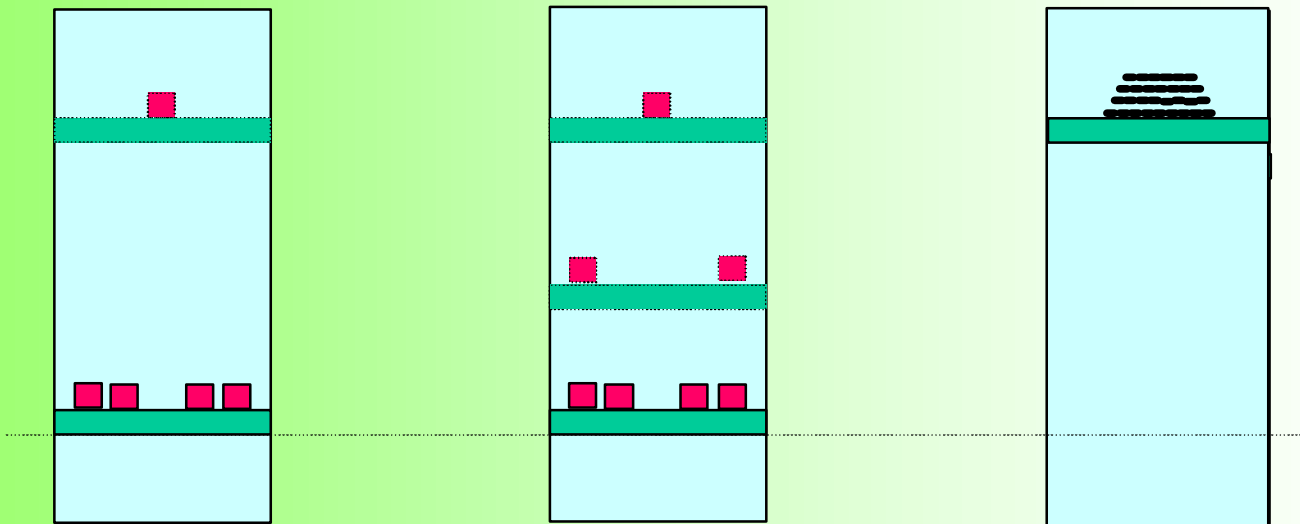
•注意：可逆过程的定义不是直接根据过程本身的某性质来定义，而是通过能否找到一条合适的还原途径来定义。

例：300K下，1mol理想气体的初始压力为4atm，经三种途径等温膨胀到1atm：(1)外压恒为1atm下膨胀；(2)分两次等外压膨胀，第一次外压恒为2atm，第二次外压恒为1atm；(3)分无数次膨胀到相同末态，每次外压减少 dp ，体系时时刻刻处于平衡状态.求三种途径体系所作的功和热？

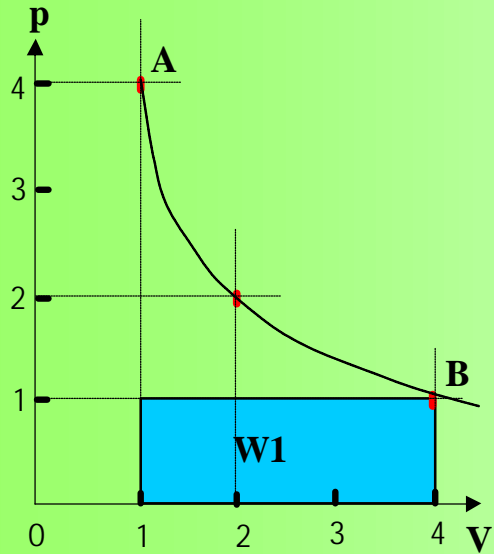
如图,理想气体被密封在一气缸中,活塞与气缸间没有摩擦力.体系在恒定外压(1atm)下一次膨胀到末态.

体系在恒定外压(2atm)下膨胀到中间态,然后在外压等于1atm下膨胀至末态。

如图,活塞上堆放极细的砂子,使其所产生的压力为4atm,每次移走一粒砂子,体系在无限接近平衡态条件下膨胀一点,当得到平衡后,再移走一粒砂子,体系将再次膨胀,如此循环进行无数次,最后得到相同的末态.

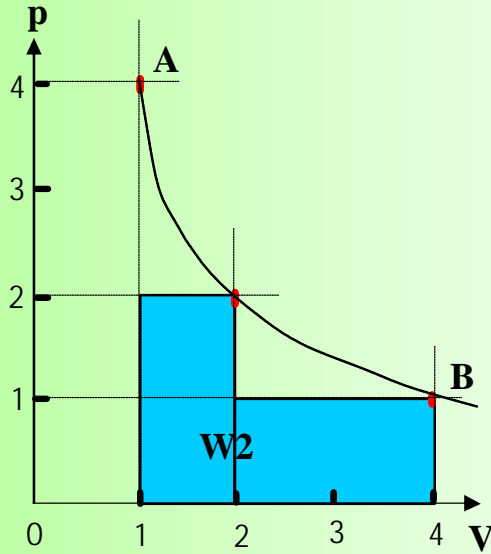


三种途径所作的功如下图所示:



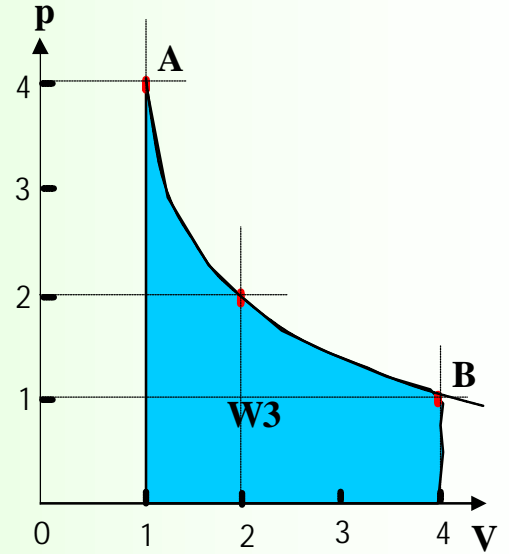
体系经一次膨胀到末态, 体系所作的功为:

$$\begin{aligned}
 W1 &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_2(V_2 - V_1) \\
 &= -RT(1 - 0.25) \\
 &= -0.75RT = -0.75 * 8.314 * 300 \\
 &= -1871 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$



体系经二次膨胀到末态, 体系所作的功为:

$$\begin{aligned}
 W2 &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \\
 &= -p_3(V_3 - V_1) - p_2(V_2 - V_3) \\
 &= -RT(1 - 0.5) - RT(1 - 0.5) \\
 &= -RT \\
 &= -2494 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

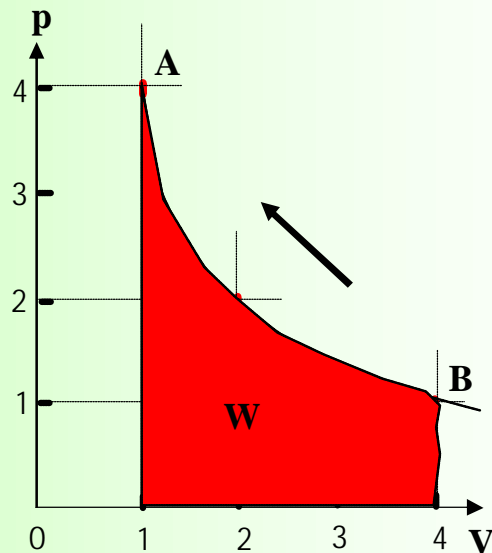
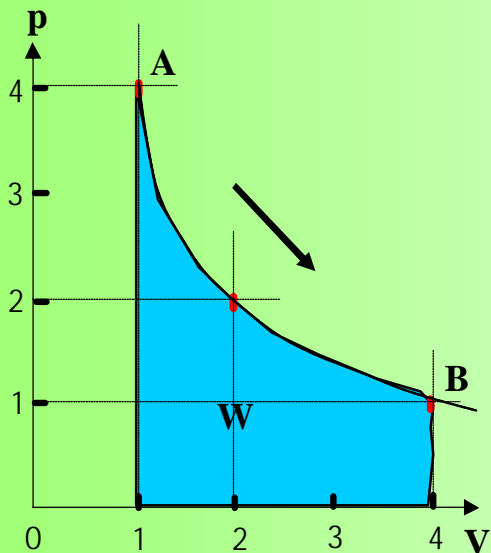


体系经无数次膨胀到末态, 体系所作的功为:

$$\begin{aligned}
 W3 &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\
 &= - \int_{V_1}^{V_2} (RT/V) dV \\
 &= -RT \ln(V_2/V_1) \\
 &= -RT \ln 4 = -3458 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

若体系沿BA等温线逆向返回A态, 体系还原, 环境也还原, 因环境付出的功等于其所得到的功:

$$\begin{aligned}
 W3(\text{逆}) &= - \int_{V_2}^{V_1} p dV = RT \ln(V_1/V_2) \\
 &= 3458 \text{ J}
 \end{aligned}$$



第三条途径：当体系从A可逆膨胀至B时
体系沿等温线从B回到A

$$Q = -W = 3458\text{J};$$

$$Q = -W = -3458\text{J}.$$

体系经历此循环, 状态必还原, 环境在两过程中的热和功的绝对值相等, 但符号相反, 两者正好完全抵消, 故环境也完全还原.

正因为可以找到一条途径, 使体系的状态还原的同时, 环境的状态也同时还原, 按可逆过程的定义, 体系从A经无数次无摩擦力膨胀达到B的过程是一可逆过程.

可以证明, 对题中给出的第一和第二条途径, 无法找到一条途径, 使体系状态还原的同时, 环境的状态也同时还原, 故它们均为不可逆过程.

- 热力学中几种常见的过程:
- **准静过程(quasistatic process):**体系经历无数相连的平衡态,从某始态达到状态终态,在整个过程中,体系可以近似地认为始终处于平衡态,则此过程为准静过程.
- **可逆过程(reversible process):**体系从A态经历某一过程到达B态,若能使体系状态完全还原的同时,环境的状态也完全还原,则体系从A到B所经历的过程为可逆过程.
- **不可逆过程(irreversible process):**体系从A态经历某一过程到达B态,若无论如何也不能使体系状态完全还原的同时,环境的状态也完全还原,则体系从A到B所经历的过程为不可逆过程.

- 自然界中,有些过程很接近可逆过程,如物质的平衡条件下的相变过程等.
- 可逆过程的特点:
 - 1 可逆过程的进程是由无数个无限小的过程所组成,体系在整个可逆过程中,始终处于平衡态;
 - 2 体系沿来路按同样方式回到始态时,则体系和环境的状态均完全还原;
 - 3 在相同条件下:
体系对环境作最大功;
环境对体系作最小功.
- 严格意义上的可逆过程是不存在的,可逆过程是一种理想过程.但可逆过程在热力学理论中,极其重要.

第五节

物质的热容

- 一、热容(heat capacity)
- 热容的定义：将物体温度升高一度所需要的热量称为物质的热容。
- 定义式： $C = dQ/dT$
- 物质的热容随升温的条件不同而不同。常见的有等容热容和等压热容两种。
- $C_V = (dQ/dT)_V = (dU/dT)_V$ $DU=Q_V$
- $C_p = (dQ/dT)_p = (dH/dT)_p$ $DH=Q_p$
- 在化学中，最常用的是等压热容。

- 物质的热容的值可从量热实验直接测得，但也可由热容计算公式求出，最准确的热容公式为维里方程式：

- $$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots$$

- $$= a + bT + c'/T^2 + \dots$$

- 此热容表达式中， a, b, c 等为与物质本身性质有关的经验常数，一般由量热数据求出，但也可由统计力学直接计算得到。

- 热容的单位是： $J \cdot K^{-1}$ ，单位重量物质的热容称为比热，单位是： $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ 。

- 1mol物质的热容称为摩尔热容($J/K \cdot mol$)，记为：

- $$C_{V,m} \text{ 或 } C_{p,m}$$

• 二、物质的热容

• 1. 理想气体的热容：

• 能量均分原理：

• 每个分子能量表达式中的一个平方项对内能的贡献为 $1/2kT$ ，对热容的贡献为 $1/2k$.

• 单原子分子理想气体: 分子只具有3个平动自由度, 根据能量均分原理, 每个分子对内能的贡献为 $3/2kT$, 故1mol单原子分子理想气体的内能为:

•
$$U_m = N_A \times (3/2kT) = 3/2RT$$

•
$$C_{V,m} = (\partial U / \partial T)_V = 3/2R$$

- **双原子分子理想气体:** 分子有3个平动自由度, 2个转动自由度, 1个振动自由度, 因一般温度下, 分子的振动运动总处在最低能级, 对热容无贡献, 故在求算热容时, 只考虑平动和转动的贡献, 每个双原子分子的平动和转动对内能的贡献为 $5/2kT$, 故双原子分子理想气体的摩尔等容热容为:

$$C_{V,m}=5/2R$$

- **多原子分子理想气体:** 分子具有3个平动自由度和3个转动自由度, 每个分子对内能的贡献为 $3kT$, 多原子分子理想气体的摩尔等容热容为(不考虑振动):

$$C_{V,m}=3R$$

• 2. 理想气体等压热容与等容热容之差

- $C_{p,m} - C_{V,m} = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_V$
- $= (\partial (U + pV) / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_V$
- $= (\partial U / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_V + (\partial (pV) / \partial T)_p$
- $(\partial U / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_V = dU/dT = C_V$ (理想气体)
- $C_{p,m} - C_{V,m} = (\partial (RT) / \partial T)_p$
- **$C_{p,m} - C_{V,m} = R$**

• 对于一般体系，可以证明：

- $C_p - C_V = [(\partial U / \partial V)_T + p] (\partial V / \partial T)_p$

• 上式可适用与任意物质，不论是气体、液体或固体，其等压热容与等容热容的差都可由上式计算。

- 理想气体的摩尔热容总结如下：

- 单原子分子： $C_{V,m}=3/2R$ $C_{p,m}=5/2R$

- 双原子分子： $C_{V,m}=5/2R$ $C_{p,m}=7/2R$

- 多原子分子： $C_{V,m}=3R$ $C_{p,m}=4R$

- 令： $g=C_p/C_v$

- 理想气体的等压热容与等容热容的比值为：

- 单原子分子： $g=5/3=1.667$

- 双原子分子： $g=7/5=1.400$

- 多原子分子： $g=4/3=1.333$

- 3. 固体的热容:
- 晶体的热容 :
- 若体系是由同种原子所组成的晶体, 如金、银、铜、铁、锡等金属物体, 体系可视为一个大分子, 组成此大分子的每个原子具有3个振动自由度(因固体中的分子只能在各自的平衡位置上来回摆动不再有平动和转动自由度), 每个振动自由度有**位移**和**速度**两个平方项, 故, 每个原子对体系内能的贡献为:

- $$3 \times 2 \times 1/2kT = 3kT$$

- 1摩尔晶体所具有的内能为 :

- $$3N_A kT = 3RT$$

- 固体物质(晶体)的摩尔等容热容为 :

- $$C_{V,m} = 3R$$

- 上式适用于晶体物质, 而且温度愈高, 晶体的热容值愈接近此理论值。

第六节 绝热过程

(adiabatic process)

- 主要讨论理想气体绝热可逆过程(有用功为零)：

- 理想气体的绝热过程方程式：

- $Q=0$ (绝热过程)

- $dU = dW = -p_{\text{外}}dV = -pdV$ (可逆过程外压等于内压)

- 理想气体： $dU = C_V dT$

- 代入上式，得：

$$C_V dT = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV = -nRTd \ln V$$

- 在方程的两边同除以($C_V T$), 得:

- $$dT/T = - nR/C_V d \ln V$$

- $$d \ln T = - (C_p - C_V)/C_V d \ln V$$

- $$d \ln T = (1 - g) d \ln V$$

- 积分:
$$\ln T = (1 - g) \ln V + K' \quad K \text{ 为积分常数}$$

- $$\ln T = \ln V^{(1 - g)} + K'$$

- $$\ln(TV^{g - 1}) = K'$$

- 去对数
$$TV^{g - 1} = K$$

- 上式即为理想气体绝热可逆过程方程式。

- 理想气体绝热可逆过程方程式有三种等价的形式:

- $$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1)$$

- $$pV^{\gamma} = \text{常数} \quad (2)$$

- $$p^{1-\frac{\gamma}{\gamma-1}} T^{\gamma} = \text{常数} \quad (3)$$

- 绝热过程所作的功为:

- $$W = - \int p dV = - \int K/V^g dV = -K/[(1-g)V^{g-1}]$$

- 代入积分的上下限:

- $$W = - \frac{p_2 V_2^g}{(1-g)} [(1-g)V_2^{g-1}] + \frac{p_1 V_1^g}{(1-g)} [(1-g)V_1^{g-1}]$$
- $$= -p_2 V_2 / (1-g) + p_1 V_1 / (1-g)$$

- 整理可得绝热可逆过程功的数学表达式:

- $$W = -(p_1 V_1 - p_2 V_2) / (g - 1) \quad (4)$$

- $$W = -nR(T_1 - T_2) / (g - 1)$$

- 理想气体的内能只是温度的函数, $DU = C_V DT$

- $$W = DU = C_V(T_2 - T_1) \quad (5)$$

- 式(4)与式(5)是等价的, 均可适用于理想气体任何绝热过程.

绝热及恒温可逆过程的功

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W$$
$$(\delta Q = 0)$$

线AB: 等温可逆膨胀

$$p \propto \frac{1}{V}$$

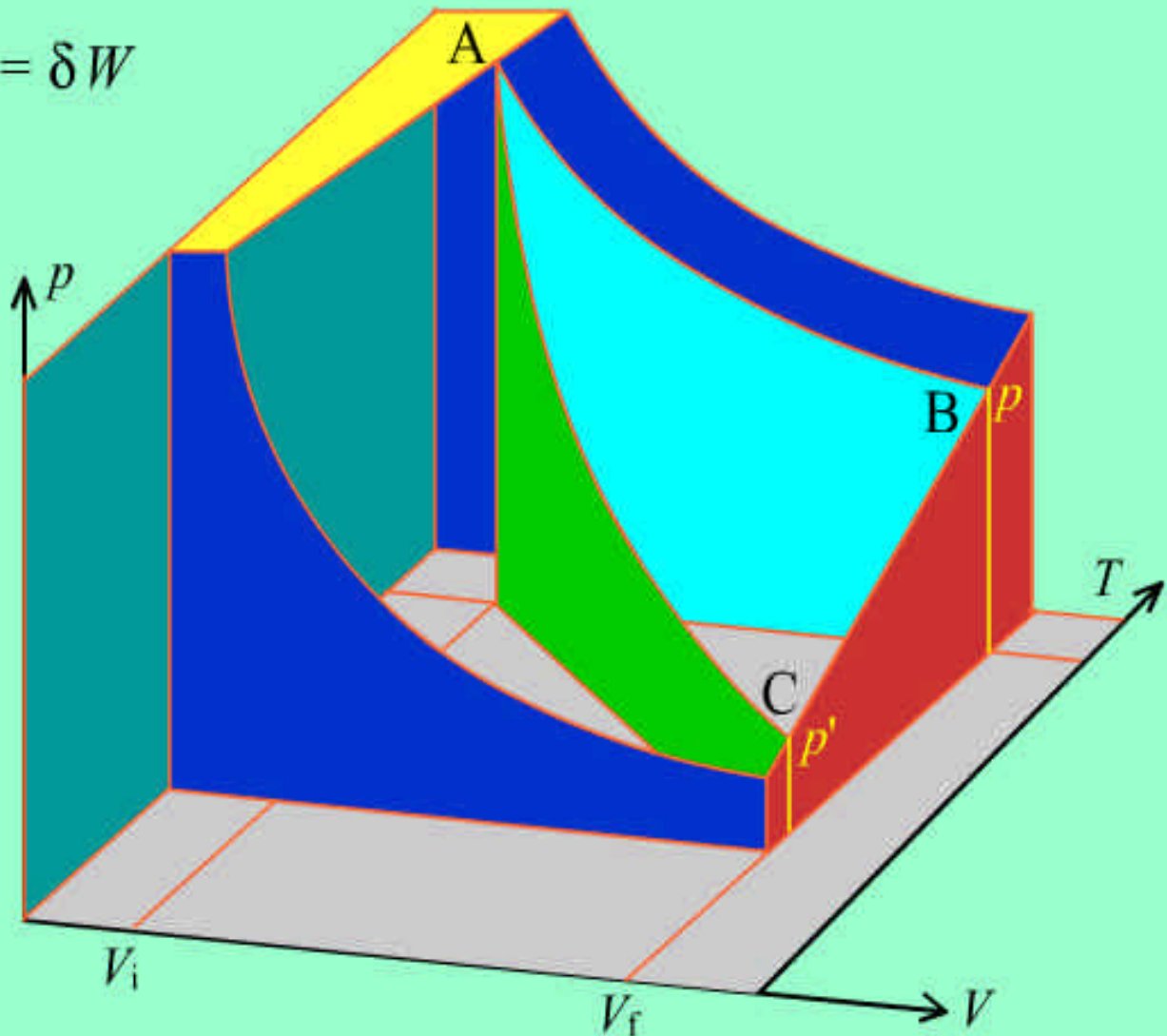
线AC: 绝热可逆膨胀

$$p' \propto \frac{1}{V^\gamma}$$

因为 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$

所以 V_f 相同时,

$$p' < p$$



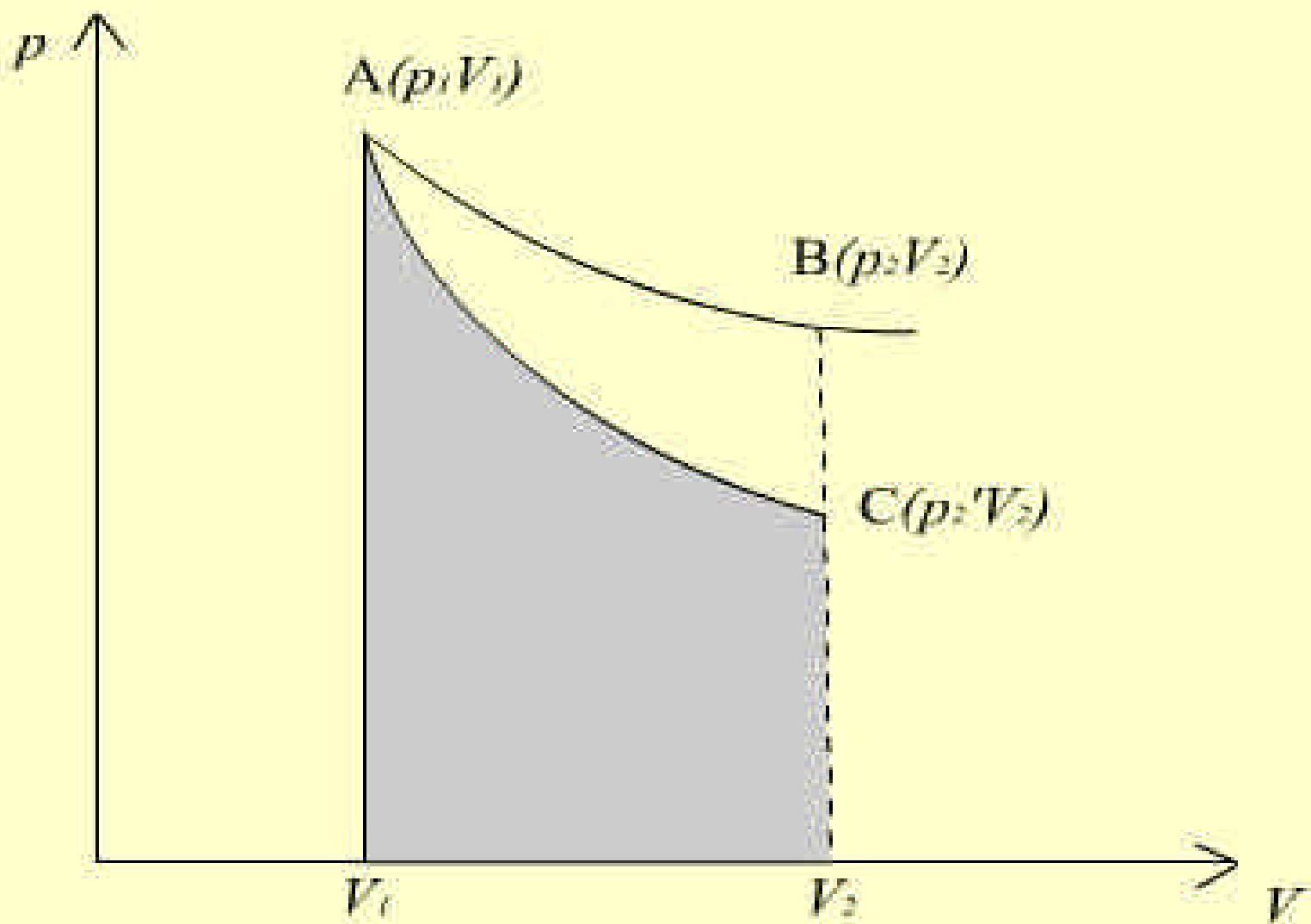
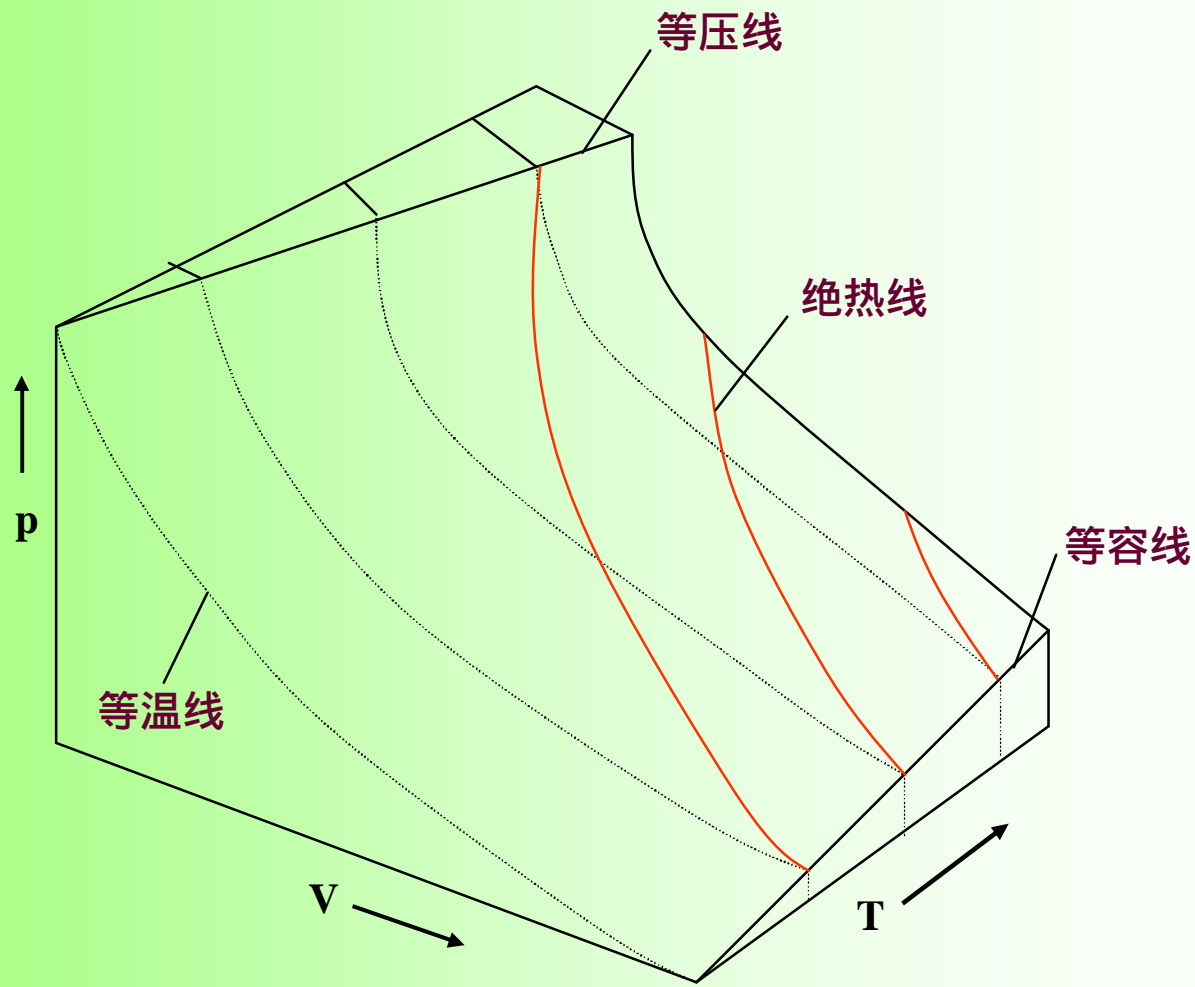


图1.6 绝热可逆过程 (AC) 与等温可逆过程 (AB) 功的图解 (示意图)

几种过程方程式的关系



- 实际上，严格意义上的绝热过程是不存在的，体系与环境之间多少会有热量的传递。实际过程往往即不是严格意义上的绝热过程，也不是严格意义上的等温过程，处于等温过程和绝热过程之间的过程称为多方过程。

- 一般地可将多方过程表达为：

- $$pV^n = \text{常数} \quad (1 \leq n \leq g) \quad (1)$$

- 当指数n等于1时, 式(1)变为理想气体方程式：

- $$pV = nRT = \text{常数} \quad (dT=0) \quad (2)$$

- 当n等于g时, 式(1)即成为理想气体绝热过程方程式：

- $$pV^g = \text{常数} \quad (Q=0, \text{可逆}) \quad (3)$$

第七节 实际气体

- 一、物质的状态方程(state equation)
- 任何纯物质的状态均可用状态方程来表示，所谓状态方程是联系体系p-V-T三者之间关系的方程式。
- 气态、液态和固态纯物质的性质均由状态方程描述。
- 最常见的状态方程是理想气体状态方程：
$$pV=nRT$$
- 实际气体因分子之间的作用势能不能忽视，故不遵守理想气体状态方程。对于实际气体人们从大量的实验数据总结出几百种状态方程，

- 最著名、最常用的非理想气体的状态方程式是范氏方程，即van der Waals equation：

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

- 式中的a,b均为取决于物质本身性质的常数。
- a/V_m^2 ：表示分子间的作用力所产生的压力, 称为内压力;
- **b**：是对体系体积的修正,理论上，统计热力学可以证明, b的数值等于分子体积的4倍.

- 常用的状态方程还有:

- 维里方程: (与热容的维里方程式相似)

- $$pV_m = A + B/V_m + C/V_m^2 + \dots$$

- 贝赛罗方程:

- $$p = RT/(V_m - b) - a/(TV_m^2)$$

- 贝蒂方程:

- $$V = (a + b)(1 - e) - A/RT$$

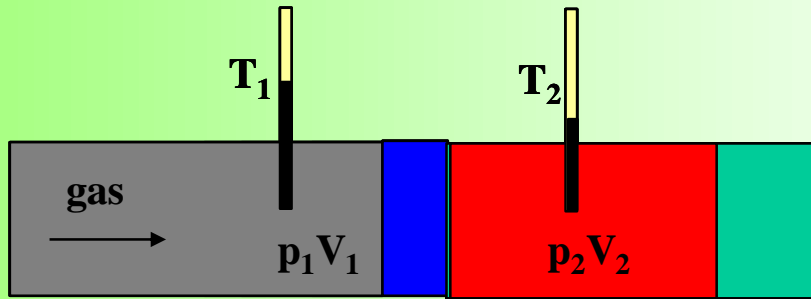
- 式中:

- $$a = RT/p \qquad b = B_0(1 - b/a)$$

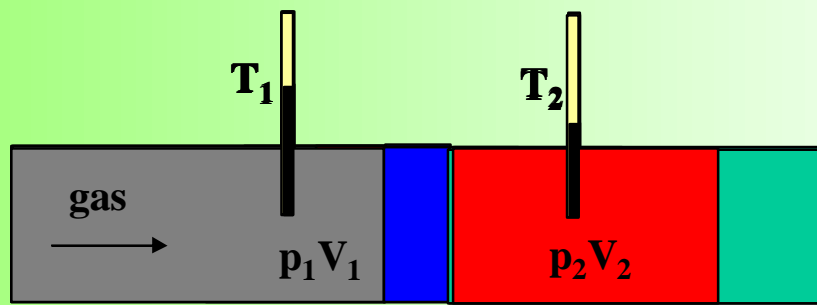
- $$e = c/aT^3 \qquad A = A_0(1 - a/a)$$

二、节流过程

- 1843年Joule曾进行过气体自由膨胀的实验, 并由此得出理想气体的U与体积V无关的结论. 但当时的实验是不精确的.
- 1852年, Joule-Thomson设计了新的装置重新测定气体的体积发生变化时, 其温度随之变化的情况. 焦耳与汤姆逊设计了一种节流装置:



节流装置在管道中设置了一个多孔塞, 起节流作用, 气体经多孔塞后, 压力降低, 同时气体的温度也发生变化. 如图, 保持气体一定速向右边移动, 活塞左边的压力为 p_1 , 右边的压力为 p_2 , 管道的外边有保温层, 这个过程可视为绝热过程. 可设体系在左边是体积为 V_1 , 经节流膨胀后, 压力降为 p_2 , 体积变为 V_2 .



- 左边: 环境对体系做功 $W_1 = p_1 V_1$
- 右边: 体系对环境做功 $W_2 = - p_2 V_2$
- 因为可视为绝热过程 $Q = 0$
- 由热力学第一定律:
- $$DU = W = W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$
- $$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$
- 整理可得:
- $$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$
- $$H_2 = H_1$$
- 上式说明: 气体绝热节流过程是等焓过程。

- 气体经J - T等焓节流后，温度会发生变化：

- 令：
$$m = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

- m: J-T系数

- $m < 0$ $dp < 0$ $dT > 0$ 气体节流后温度升高;
- $m > 0$ $dp < 0$ $dT < 0$ 气体节流后温度降低;
- $m = 0$ 气体节流后温度不变.

- 大多数气体的m在常温下大于零, 故节流后温度降低.

- 利用J-T效应, 可以使液化.
- 氢气曾被认为是不可液化的气体, 因为在常温下, 氢气经节流膨胀后, 温度不但不降低, 反而升高. 这是因为氢气的J-T系数在常温下小于零的缘故. 当将氢气温度降至195K以下时, 氢气的 m 才变为正值, 在此温度之下, 对氢气进行节流膨胀, 氢气才会液化.
- 气体的J-T系数是温度的函数. 在某一特定温度值下, 气体的J-T系数等于零: $m=0$, 此时所对应的温度称为:
转化温度(inversion temperature)
- 气体在转化温度下进行节流膨胀, 气温不会发生变化.

- 对J-T系数m的分析:

- J-T节流膨胀是一等焓过程, $dH=0$, 故:

- $dH=(\partial H/\partial T)_p dT + (\partial H/\partial p)_T dp=0$

- $(\partial H/\partial T)_p dT = - (\partial H/\partial p)_T dp \quad (dH=0)$

- 整理:

- $m=(\partial T/\partial p)_H = - (\partial H/\partial p)_T / (\partial H/\partial T)_p$

- $= - 1/C_p [(\partial(U+pV)/\partial p)]_T \quad ? \quad (\partial H/\partial T)_p = C_p$

- $m = - 1/C_p [(\partial U/\partial p)_T + (\partial(pV)/\partial p)]_T$

- A. 理想气体:

- $(\partial U / \partial p)_T = 0$ $(\partial(pV) / \partial p)_T = 0$

- $m = -1/C_p [(\partial U / \partial p)_T + (\partial(pV) / \partial p)_T] = 0$

- 理想气体: $m=0$,

- 节流膨胀后温度不变.

- **B. 实际气体:**

- $m = -1/C_p[(\partial(U/\partial p)_T)] - 1/C_p[(\partial(pV)/\partial p)_T]$

- **第一项:** 实际气体分子间存在范德华引力

- **p 降低, V 增加, 分子间距增大, 需吸收能量以克服分子间的引力, 体系的势能升高, 故有:**

- $(\partial U/\partial p)_T < 0 \quad dp < 0, \quad dU > 0$

- **实际气体 m 的第一项总是正值.**

第二项: 见pV-p关系图:

蓝线:理想气体, pV值为常数.

绿线:CH₄, 在E点之前斜率为负,

$$[(\partial(pV)/\partial p)_T]_{\text{CH}_4} < 0$$

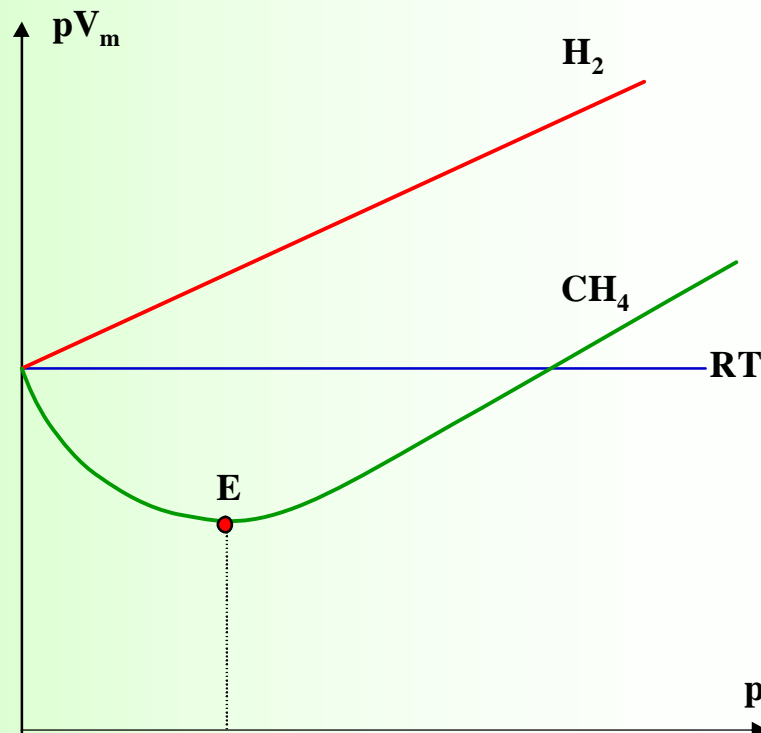
CH₄: m的第一项>0, 第二项>0, 故
 $m(273\text{K}, \text{CH}_4) > 0$, 节流降温.

红线是H₂的曲线, 曲线斜率一直
为正值, 即:

$$[(\partial(pV)/\partial p)_T]_{\text{H}_2} > 0$$

H₂: m的第一项>0, 第二项<0, 且
第二项的绝对值大于第一项的绝对值, 故有:

$m(273\text{K}, \text{H}_2) < 0$, 节流升温.

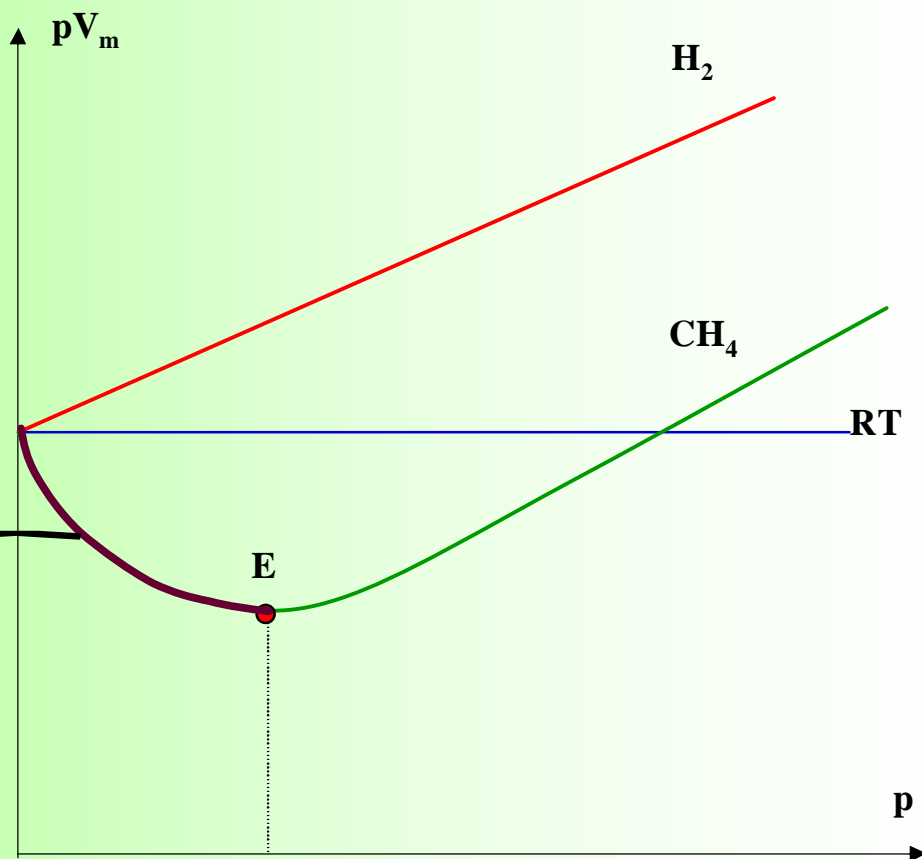


273K下的pV_m-p关系图

气体在曲线的斜率为负值区间的焦汤系数才会大于零。

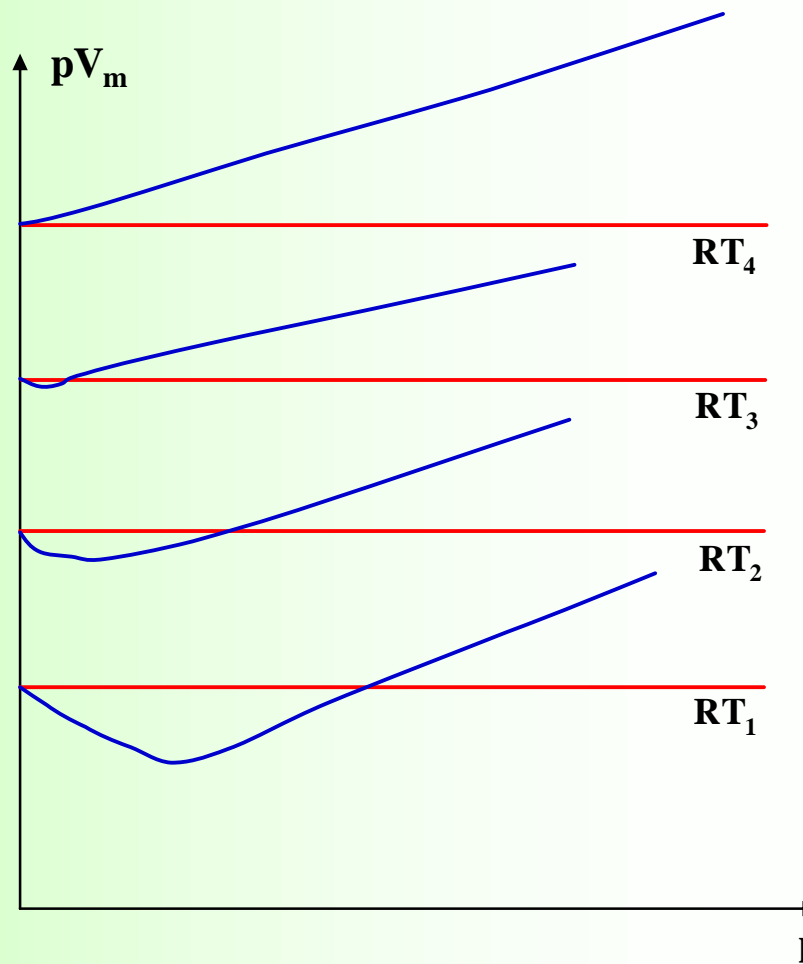
在此区间才可能用节流膨胀的方法液化。

节流降温



273K下的 pV_m - p 关系图

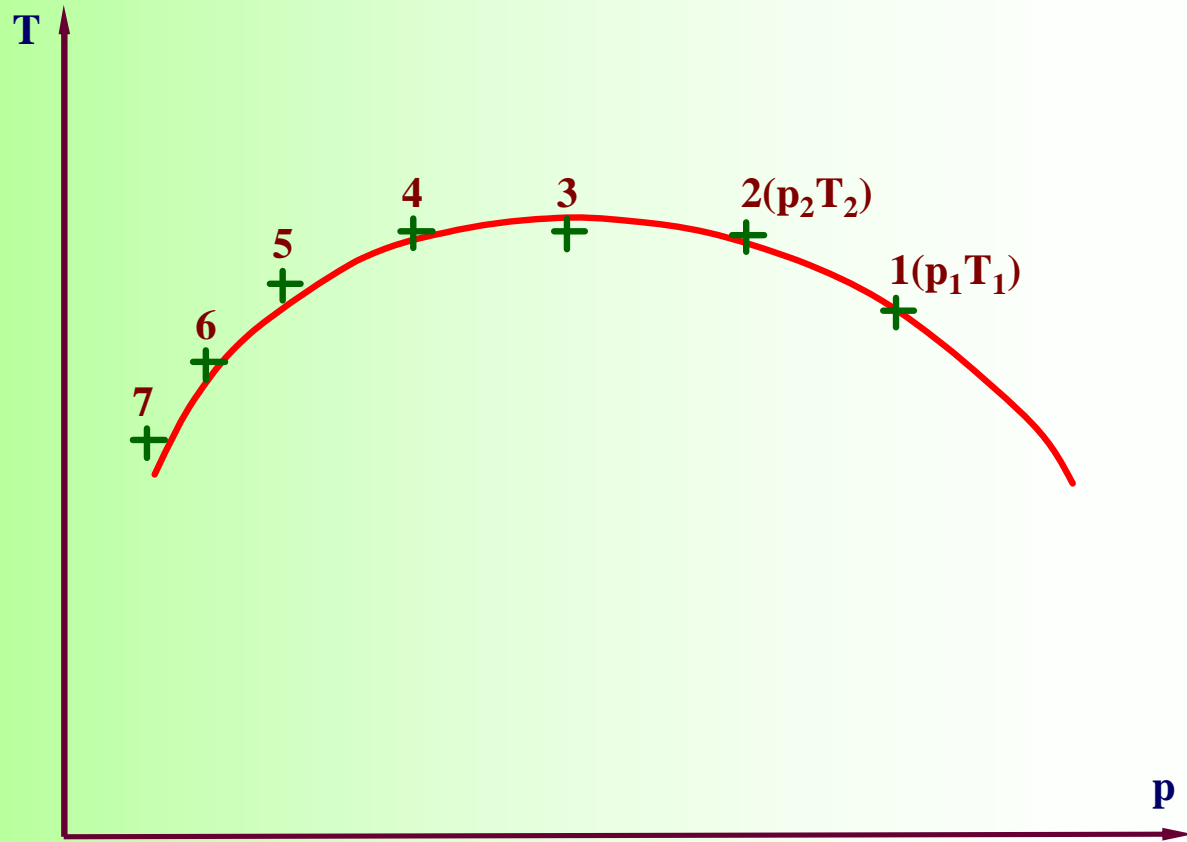
- 一般气体的 pV_m - p 关系如图.
- 低温下, 气体的 pV_m 值先随 p 的升高而下降, 在此区间, 气体的J-T系数 μ 才可能大于零, 气体节流降温.
- 温度升高时, 曲线斜率为负的区域将会缩小, 当体系达到一定温度时, pV_m - p 关系曲线不再出现凹陷现象, 此时的温度记为 T_B . 称为波义尔温度. 气体在波义尔温度以上时, 无法用节流膨胀的方法使之液化.
- H_2 的波义尔温度是195K, 约 $-78^\circ C$, 故欲液化氢气, 首先需把氢气的温度降至195K以下.



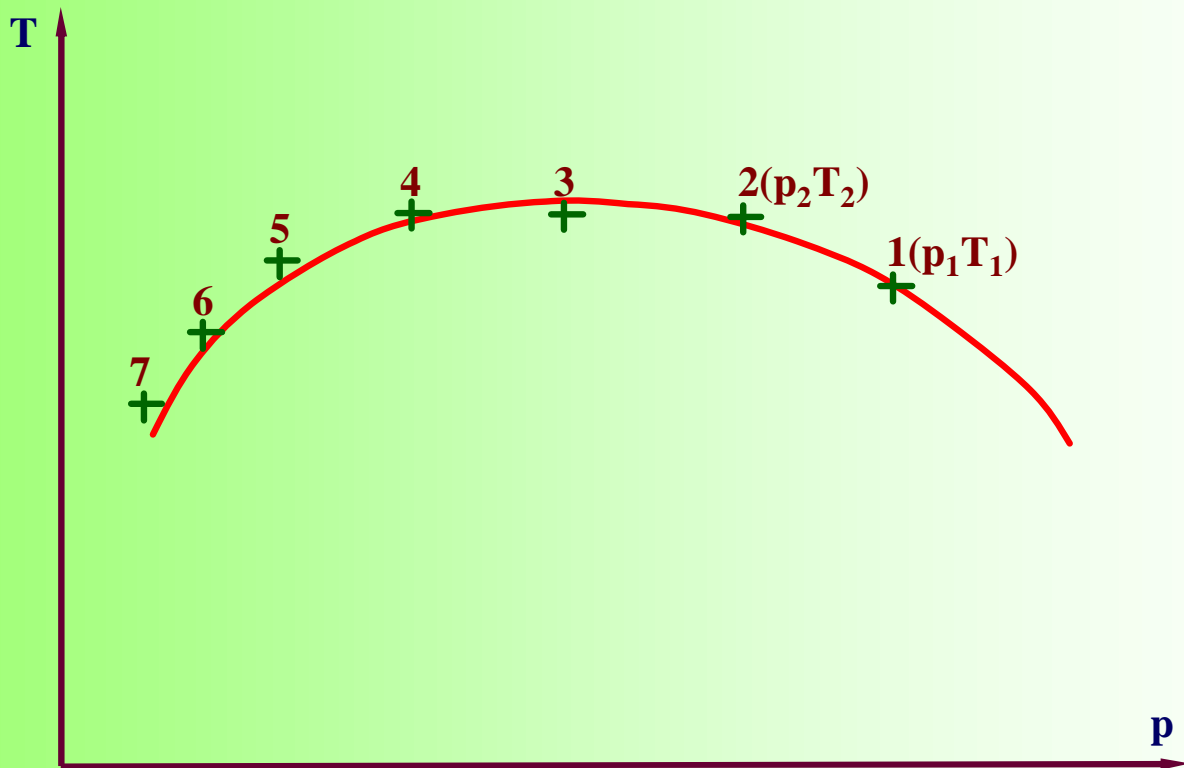
等焓线 (*isenthalpic curve*)

作节流实验：左方维持在 $p_1 T_1$ ，右方为 $p_2 T_2$ ，在 $T - p$ 图中标出点1与2。

左方继续维持在 $p_1 T_1$ ，右方维持在 $p_3 T_3$ ，相应地在图中标出点3，重复可得一系列的等焓点。



将点连起来便得到等焓线，线上各体系点的焓相等。

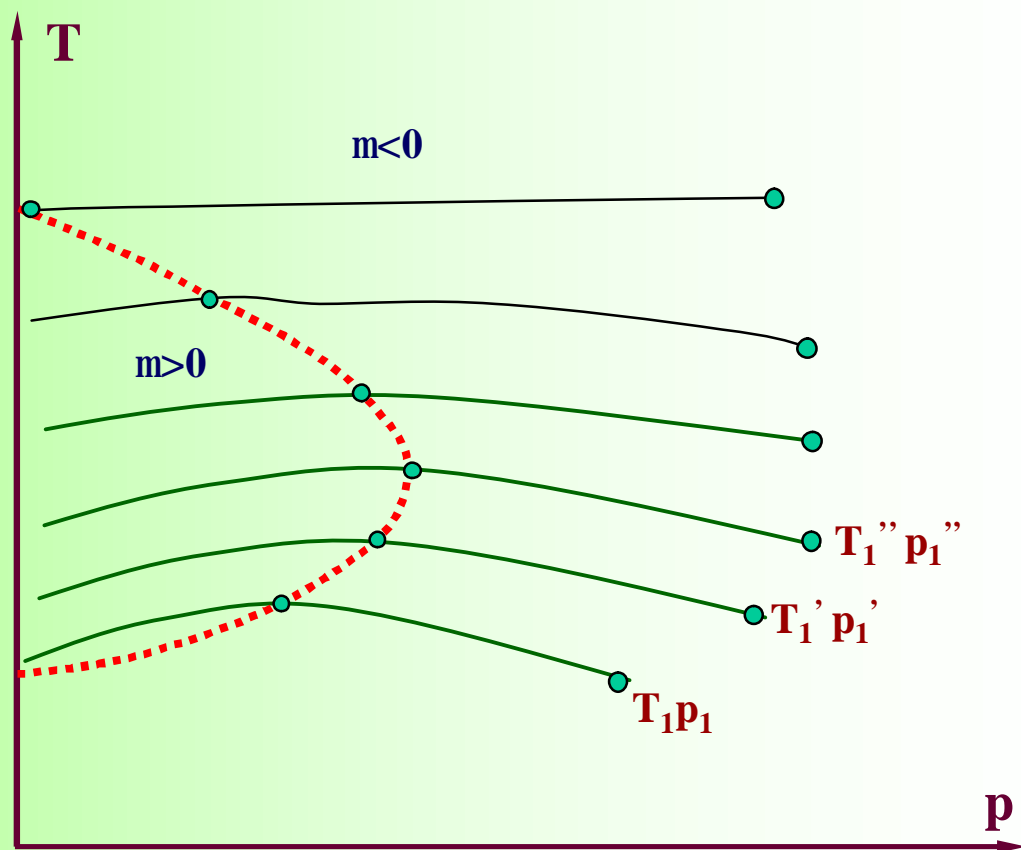


等焓曲线上任意一点的斜率为 $(\partial T / \partial p)_H = m$, 即为焦 - 汤系数, 在极点(点3)处 $m = 0$ 。

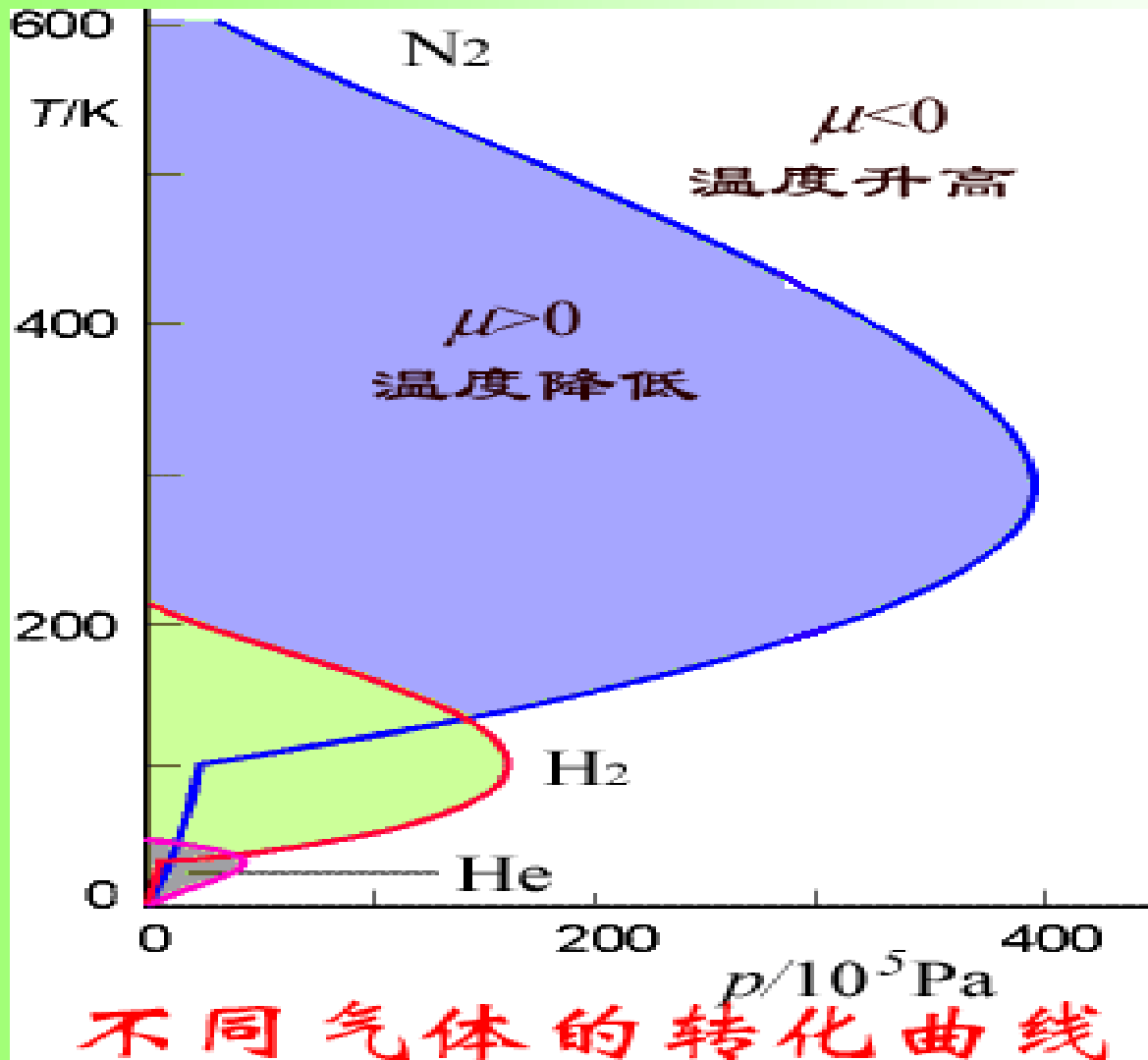
在点3的左边, $m > 0$, 节流降温;
在点3的右边, $m < 0$, 节流升温.

转化曲线 (*inversion curve*)

由 $T_1 p_1$ 为起点, 由节流实验可得一条等焓线。
另由 $T_1' p_1'$ 为起点, 可得第二条等焓线。重复此操作, 绘出多条等焓线。
将各条等焓线的极点用虚线连接起来, 虚线左边所包围的区域为致冷区, $m > 0$; 虚线外的区间, $m < 0$, 节流时气体的温度反而升高。



不同气体的转化曲线



三、 实际气体的DU和DH

- 实际气体的U和H不仅仅是温度的函数，也与压力和体积相关。

- 以范德华气体为例：

- $$(p+a/V_m^2)(V_m-b)=RT$$

- $$p=RT/(V_m-b) - a/V_m^2$$

- $$\begin{aligned} dU &= (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \\ &= C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \end{aligned}$$

- 由热力学第二定律，可得下式：

- $$\begin{aligned} (\partial U / \partial V)_T &= T (\partial p / \partial T)_V - p \\ &= T (\partial [RT / (V_m - b) - a / V_m^2] / \partial T)_V - p \\ &= TR / (V_m - b) - [RT / (V_m - b) - a / V_m^2] \\ &= a / V_m^2 \end{aligned}$$

- $$dU = C_V dT + a / V_m^2 dV$$

- $DU_m = [C_{V,m}dT + a/V_m^2 dV]$

- 积分可得范德华气体 DU_m 的计算式：

- $DU_m = C_V(T_2 - T_1) + a(1/V_{m,1} - 1/V_{m,2})$

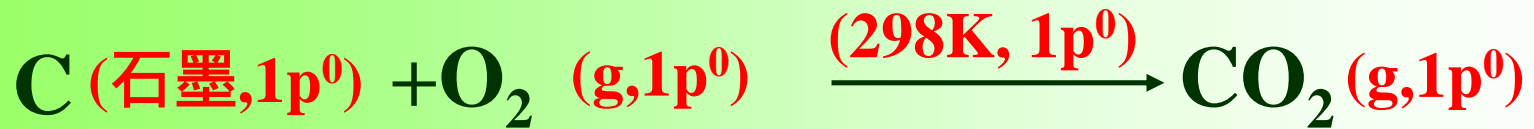
- $DH_m = DU + D(pV)$

- 可以证明恒温下：

- $DH_m = RT(V_{m,2}/(V_{m,2}-b) - V_{m,1}/(V_{m,1}-b)) + 2a(1/V_{m,1} - 1/V_{m,2})$

- 热化学(thermochemistry)是一个古老的学科,但有新的发展,热化学在化学动力学,生命科学,农学和医学等领域都有广泛地应用.
- 一 热化学方程式
- 热化学方程式是表示化学反应始末态之间关系的方程,它不考虑反应实际上能否进行到底,只表示反应前后物质的量的反应热效应之间的关系.

- 热化学反应方程式须注明参加反应物质的状态, 温度, 压力和反应进行的各种条件等.
- 例: 石墨与氧反应生成二氧化碳的热化学方程式为:



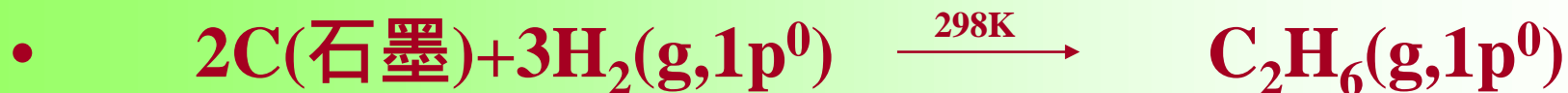
$$\Delta_r H_m(298\text{K}) = - 393.5 \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

二 Hess定律(Hess's Law)

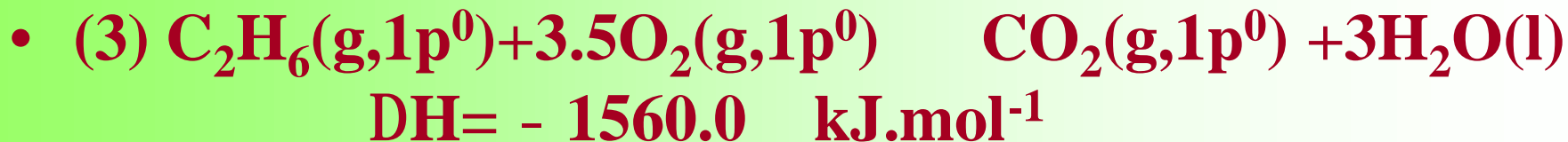
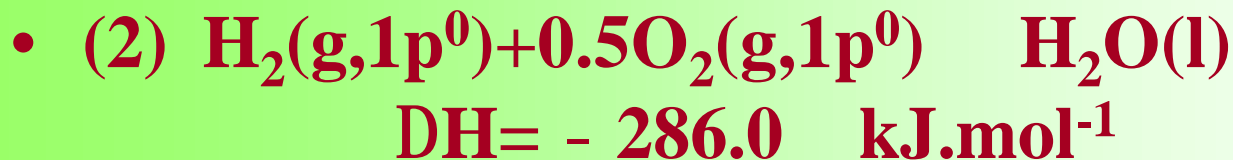
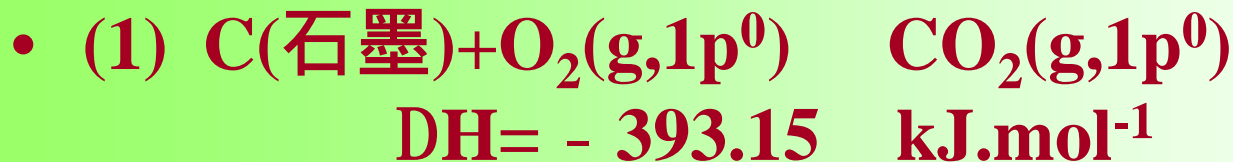
- 1840年, 盖斯从大量实验数据中总结出著名的Hess定律.
- Hess定律: 化学反应的热效应只与反应的始态和末态有关, 与反应的具体途径无关. 也称热效应总值一定定律.
- 盖斯定律的使用不是无条件的, 只有满足一定条件才能使用. 其条件为: 需规定反应进行的环境条件.
- 等容反应: $Q_V = D_r U$
- 等压反应: $Q_p = D_r H$
- 当反应分别在等容和等压条件下进行时, 本来是过程量的热效应则分别与体系的状态函数 $D_r U$ 和状态函数 $D_r H$ 联系起来, 而后者是与反应经历的途径无关的, 故在规定了反应的进行条件(等容或等压)时, 反应的过程量 Q 也可能具有某种状态函数的性质.
- 注意: 应用盖斯定律时, 反应不能有有用功, 如电功等.

- 用盖斯定律可以求算许多难以直接测定的化学反应的热效应。

- 例1. 求下列化学反应的热效应,即反应的DH?



- 已知如下反应在298K下的热效应:



- 解：题给反应可以由已知条件中所列的三个反应组合得到，反应的总热效应便可由此三个反应的热效应求出。

- 将(1) × 2 + (2) × 3 - (3)即得题给的反应，故有：

- $$\begin{aligned} D_r H &= D_r H_1 \times 2 + D_r H_2 \times 3 - D_r H_3 \\ &= 2 \times (-393.15) + 3 \times (-286) - (-1560) \\ &= -85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- 实际上，由石墨和氢气直接化合生成乙烷是非常困难的，用量热的手段直接测定此反应的热效应几乎是不可能的，但是，用热化学方法，利用盖斯定律，可以由其它较容易获得的反应热效应求出。

三 反应热效应的计算

- 1. 生成焓(enthalpy of formation):
- $1p^0$ 下, 由最稳定的单质化合生成 $1p^0$ 下的 1mol 纯化合物的反应焓变, 称为此物质的标准摩尔生成焓. 记为:

$$D_f H_m^0$$

- 一切最稳定单质的标准生成焓等于零:

$$D_f H_m^0(\text{稳定单质})=0$$

- 与标准生成焓对应的标准状态: 温度为 T , 压力为 $1p^0$.

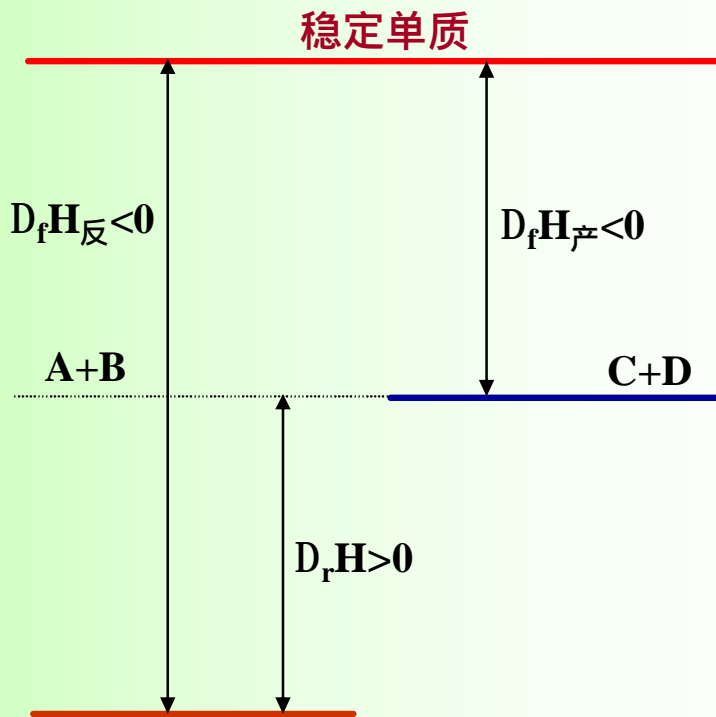
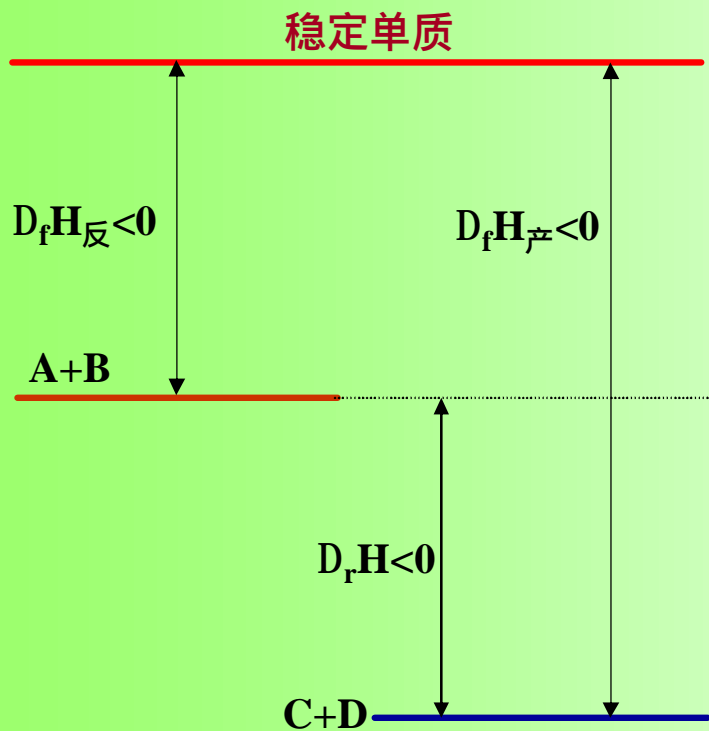


- 测得: $D_r H_m^0 = -92.31 \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 因为此反应即为HCl的生成反应, 所以, 此反应的焓变即为HCl的生成焓, 因反应在标准条件下进行, 故所得反应焓即为标准摩尔生成焓。

- $D_f H_m^0(\text{HCl}, \text{g}, 298\text{K}) = -92.31 \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 由物质的生成焓可直接求出化学反应的热效应：
- $$D_r H_m^0 = (n_i D_f H_{m,i}^0)_{\text{产物}} - (n_i D_f H_{m,i}^0)_{\text{反应物}}$$
- 其理由可用下图表示. 注意, 相对化合物而言, 单质的能级一般比较高.
- 设有反应: $A+B=C+D$



- 2. 燃烧焓(combustion enthalpy):
- 1mol 纯化合物在1p⁰下完全燃烧所放出的热量, 称为该化合物的燃烧焓, 记为:

$$D_c H_m^0$$

- 燃烧焓一般适用于有机化合物, 规定燃烧后的产物是:

- C CO₂ (气态)

- H H₂O (液态)

- S SO₂ (气态)

- N N₂ (气态)

- Cl HCl (aq)

- Br HBr (aq)

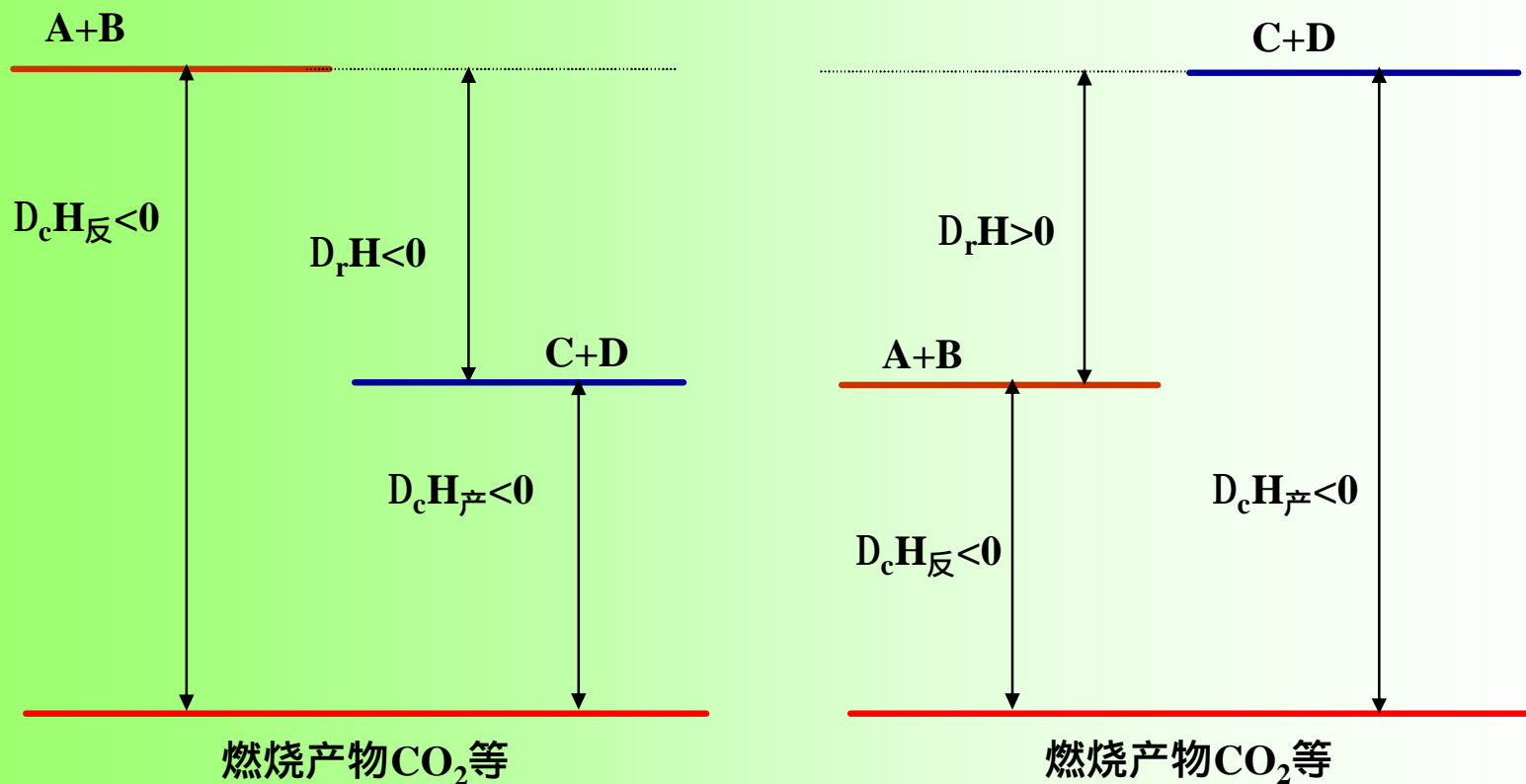
- 若燃烧后的产物不是上述产物, 在计算物质的燃烧焓时, 需对测定结果进行校正. 如有机化合物燃烧后, C不一定完全燃烧, 可能由未燃烧的碳黑, N也可能生成NO₂等, 在进行物质的燃烧焓测定时, 对这些误差必须进行校正.

• 由物质的燃烧焓可直接求出化学反应的热效应：

$$D_r H_m^0 = (n_i D_c H_{m,i}^0)_{\text{反应物}} - (n_i D_c H_{m,i}^0)_{\text{产物}}$$

• 其理由可用下图表示. 注意, 相对有机化合物而言, 燃烧产物的能级一般比较低.

• 设有反应: $A+B=C+D$



3. 键焓

- 由化学键的键焓可以估算化学反应的热效应。
- 化学反应实质上是分子中的原子或原子团进行重新组合, 一些化学键断裂, 一些化学键生成. 反应的焓变就是这些键能的代数和, 所以由化学键能可以估算化学反应的焓变。
- 因为化学键键焓影响因素很多, 故由键焓求出的反应焓变精度不高, 一般在无其它数据时, 可用键焓对反应热进行估算。

• 常见的化学键的键焓如下:

| | | | |
|---|--------------|-------|---------------------------------|
| • | H - H | 435.9 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| • | C - C | 342 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| • | C = C | 613 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| • | C \equiv C | 845 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| • | N - N | 85 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| • | O - O | 139 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| • | O - H | 463 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| • | N - H | 354 | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

4. 离子生成焓

- 溶液中的化学反应热效应的求算需用到离子生成焓数据.
- 溶液中的离子总是成对出现的, 不可能获得单个离子的绝对值.
- 为解决此问题, 人为地规定溶液中 H^+ 在无限稀释状态下的离子生成焓等于零, 由此即可推出溶液中其它所有离子的生成焓.
- 如此规定的离子生成焓并不是离子自身的绝对值, 只是相对值, 但用以求算溶液反应的热效应是适用的.

- 以HCl水溶液为例：
- 反应： $\text{HCl(g)} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq, 298.15K}) + \text{Cl}^-(\text{aq, 298.15K})$
- $D_{\text{sol}}H_{\text{m}}(298.15\text{K}) = -75.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 从离子生成焓求算上述反应的焓变：
- $D_{\text{sol}}H_{\text{m}}(298.15\text{K}) = D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{H}^+, \text{aq, 298.15K}) + D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{Cl}^-, \text{aq, 298.15K}) - D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{HCl, g})$
- 已知： $D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{HCl, g}) = -92.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 可以求得：
- $D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{H}^+, \text{aq, 298.15K}) + D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{Cl}^-, \text{aq, 298.15K}) = -167.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **定义：** $D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{H}^+, \text{aq, 298.15K}) = 0$
- $D_{\text{f}}H_{\text{m}}(\text{Cl}^-, \text{aq, 298.15K}) = -167.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 一旦定义氢离子的生成焓等于零, 其它离子的生成焓可以推出来:

- 由H⁺推出阴离子的生成焓:



- ...

- 由上述阴离子的生成焓又可推出许多阳离子的生成焓:



- ...

- 如此反复下去, 便可求出所有离子的生成焓.

- 溶液反应的热效应可以用离子生成焓直接求算.

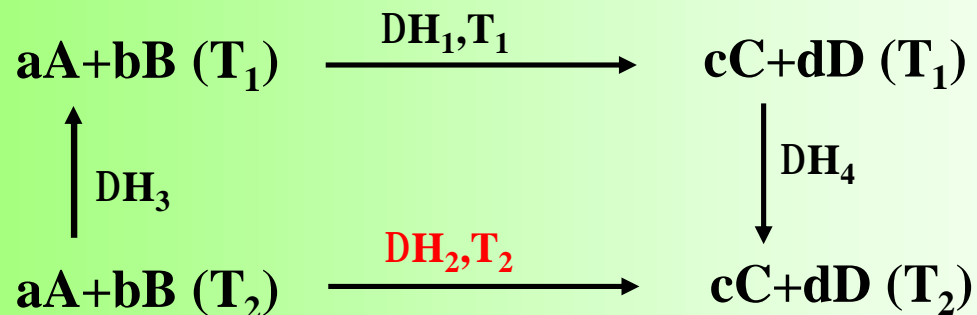
- $$D_r H_m^0 = (n_i D_f H_{m,i}^0)_{\text{生成离子}} - (n_i D_f H_{m,i}^0)_{\text{反应离子}}$$

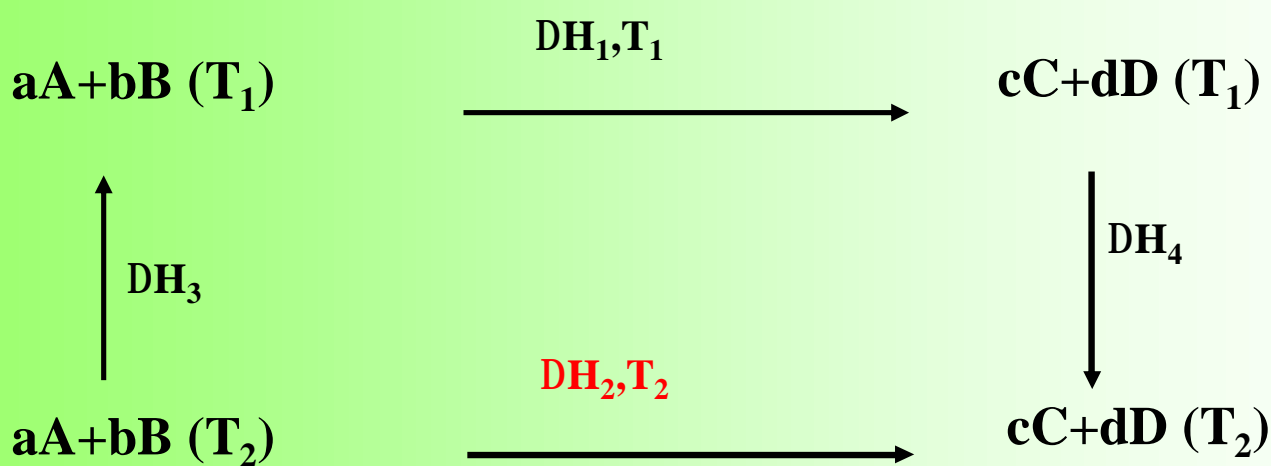
• 5 溶解热和稀释热

- 将物质溶于溶剂所产生的热量为溶解热。
- 在求算离子生成焓时, 需用到物质的溶解热, 溶解热可用反应热量计直接测定。
- 离子标准生成焓的数据需用到稀释热的数据, 离子的标准状态定义为无限稀释状态下的离子。
- 稀释热有微分稀释热和积分稀释热两种:
- 微分稀释热是将极少量物质溶于大量溶剂中所产生的热量与加入物质的量的比值。
- 积分稀释热是溶液从某一浓度稀释到另一浓度的热效应。

四 基尔霍夫定律(Kirchoff's Law)

- 由前面介绍的热化学数据可以计算某温度下的化学反应焓变, 手册中所收录的热化学数据, 一般是298.15K下的数据, 但化学反应的反应温度往往不在298.15K, 其它反应温度条件下进行的反应焓变, 可以借助于基尔霍夫定律求算.
- 设已知 T_1 下化学反应: $A+B \rightarrow C+D$ 的焓变, 求 T_2 下此反应的焓变?
- 设计一热化学循环:





• 由上图, 根据Hess定律, T_2 下的反应焓变可由下式计算:

$$DH_2 = DH_1 + DH_3 + DH_4$$

$$= DH_1 + \int_{T_1}^{T_2} [aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)] dT + \int_{T_1}^{T_2} [cC_{p,m}(C) + dC_{p,m}(D)] dT$$

$$DH_2 = DH_1 + \int_{T_1}^{T_2} D_r C_p dT$$

• 定义: $D_r C_p = \sum n_i C_{p,m}(i)$

• n_i : 产物为正; 反应物为负.

- 基尔霍夫定律的微分式:

- $$\left(\frac{D_r H}{D_r T}\right)_p = D_r C_p$$

- 基尔霍夫定律的不定积分式:

- $$D_r H_m(T) = \int D_r C_{p,m} dT + I \quad I \text{ 为积分常数}$$

- 基尔霍夫定律的定积分式:

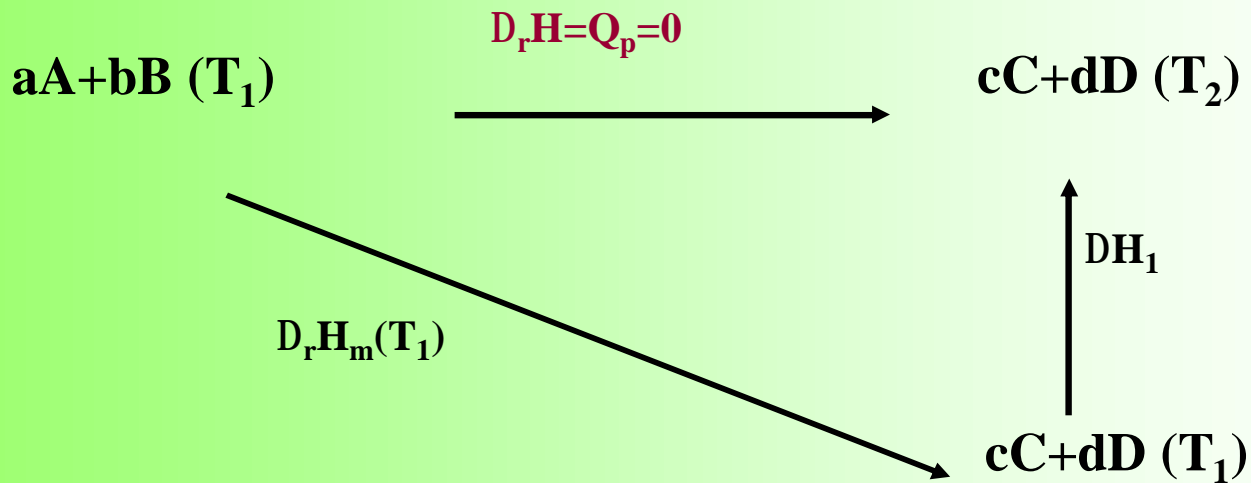
- $$D_r H_m(T_2) = D_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} D_r C_{p,,m} dT$$

- $$= D_r H_m(T_1) + D_r C_{p,,m} (T_2 - T_1)$$

$D_r C_{p,,m}$ 为常数

五 绝热反应

- 当化学反应在绝热条件下进行时, 反应热被反应体系所吸收.
- 若为放热反应, 则反应体系的温度将上升;
- 若为吸热反应, 则反应体系的温度将下降.
- 设绝热反应在等压下进行, 且 $W_f=0$, 于是有:
 - $D_r H = Q_p = 0$
- 设计适当热化学循环可以求解绝热反应的最后温升.



$$D_r H = D_r H_m(T_1) + DH_1 = 0$$

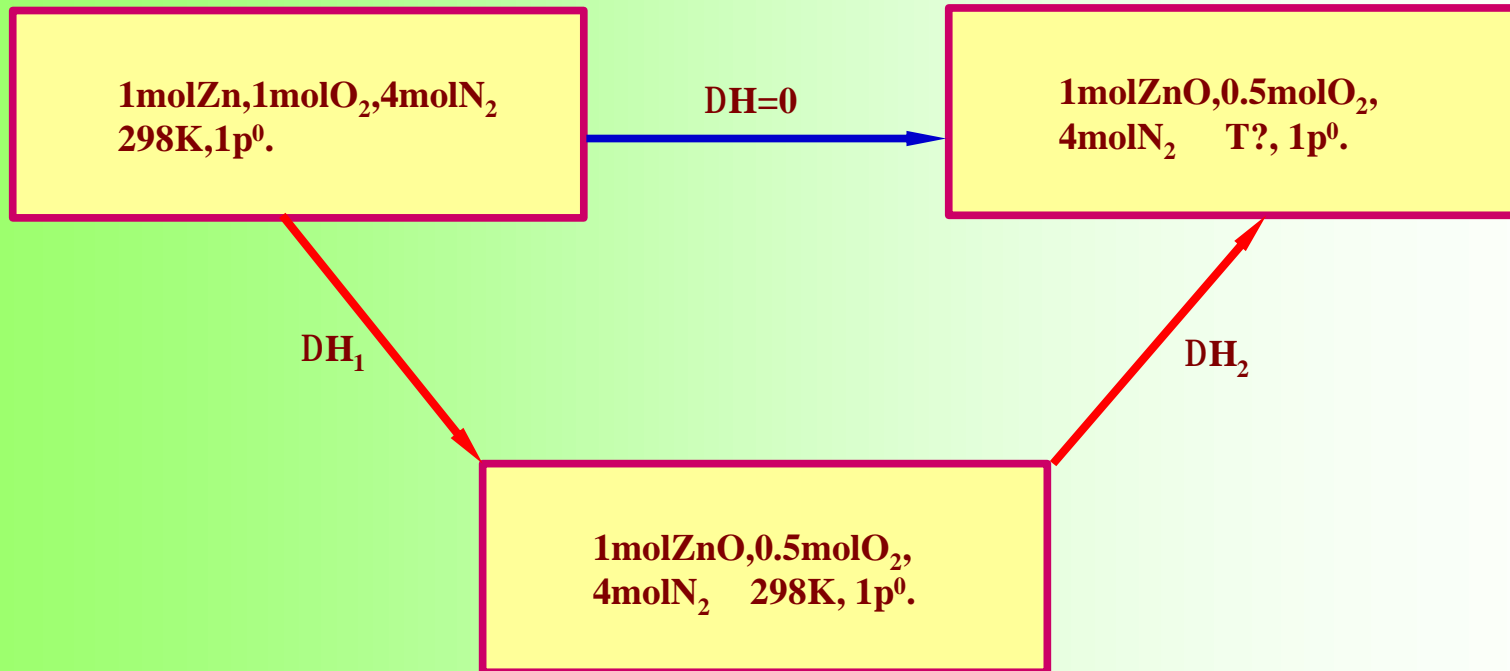
$$D_r H_m(T_1) = - DH_1 = - \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{产物}) dT$$

一般可取反应的初始温度 T_1 为298.15K, 有:

$$D_r H_m(298.15K) = - DH_1 = - \int_{298.15K}^{T_2} C_p(\text{产物}) dT$$

由上式可解出 T_2

- 例.** 金属锌遇空气会氧化而放热,在298K,1个标准大气压下,将1摩尔金属锌的粉末通入5摩尔空气中,求体系的最高温升? 已知:空气组成: $N_2:80\%(V); O_2:20\%(V)$. $C_{p,m}(O_2)=C_{p,m}(N_2)=29 \text{ J/K.mol}$; $C_{p,m}(ZnO)=40 \text{ J/K.mol}$. $D_fH_m(ZnO,298K)=-349 \text{ kJ/mol}$.
- 解:** 设反应体系为绝热体系,反应热全部用于体系的温升.设计如下热力学循环过程求算:



- ZnO的生成热即为此反应热:

- $DH_1 = D_f H_m(\text{ZnO}, 298\text{K}) = -349000 \text{ J}$

- $DH_2 = C_p(\text{产物})dT = C_{p,m}(\text{ZnO}) + 0.5C_{p,m}(\text{O}_2) + 4C_{p,m}(\text{N}_2) dT$

- $= 40(T-298) + 0.5 \times 29 \times (T-298) + 4 \times 29 \times (T-298)$

- $= 170.5(T-298)$

- $DH = DH_1 + DH_2 = 0$

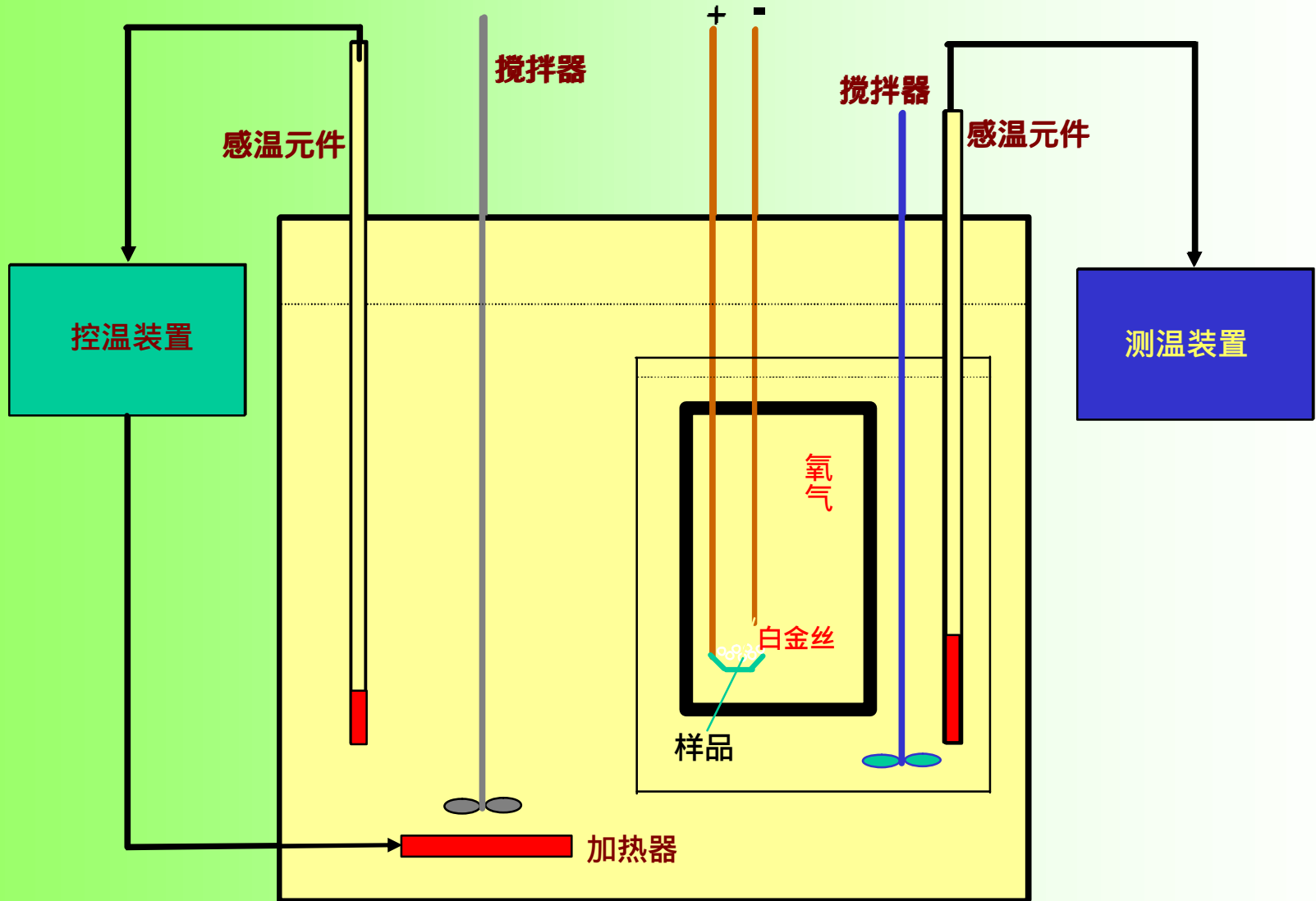
- $-349000 + 170.5(T-298) = 0$

- $T-298 = 349000/170.5 = 2047$

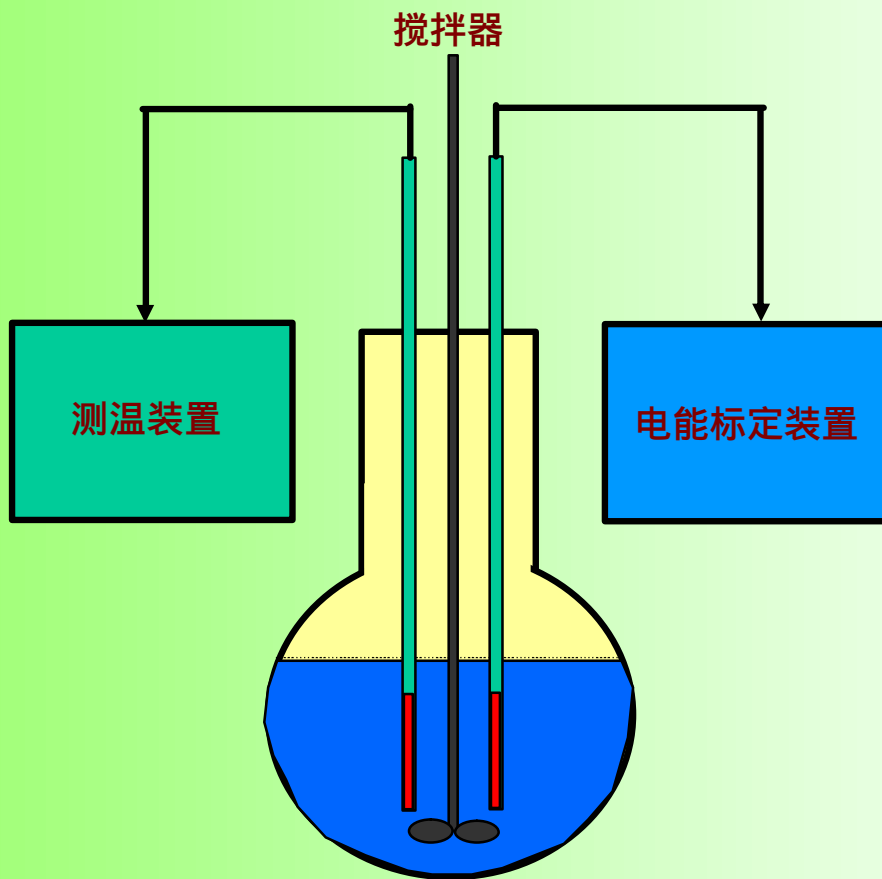
- $T = 2345 \text{ K}$

- 此反应的最终温升为2345K

弹式热量计原理图



反应热量计示意图:

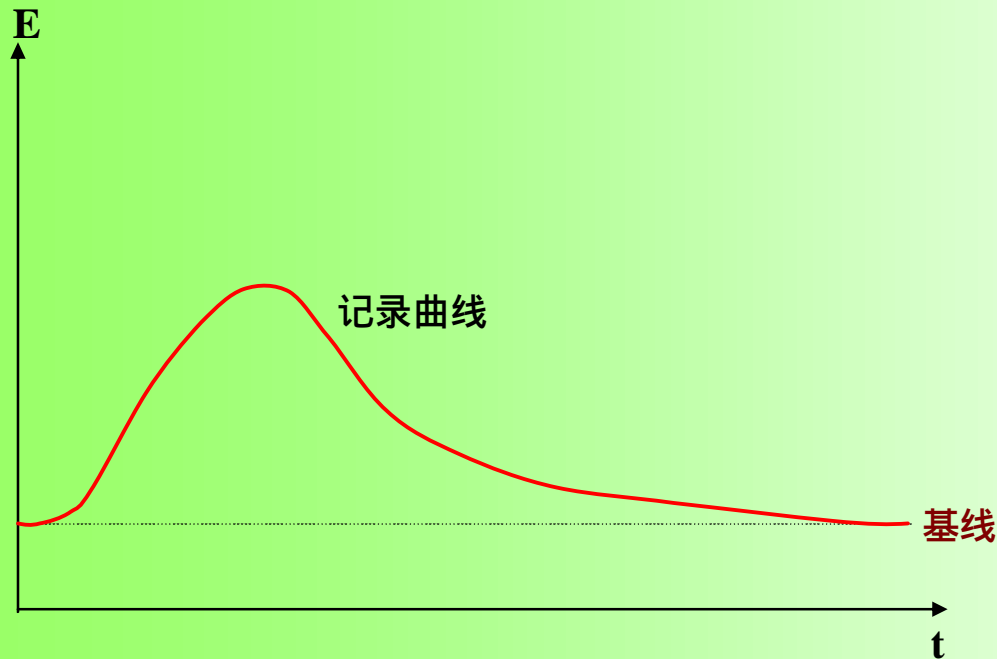
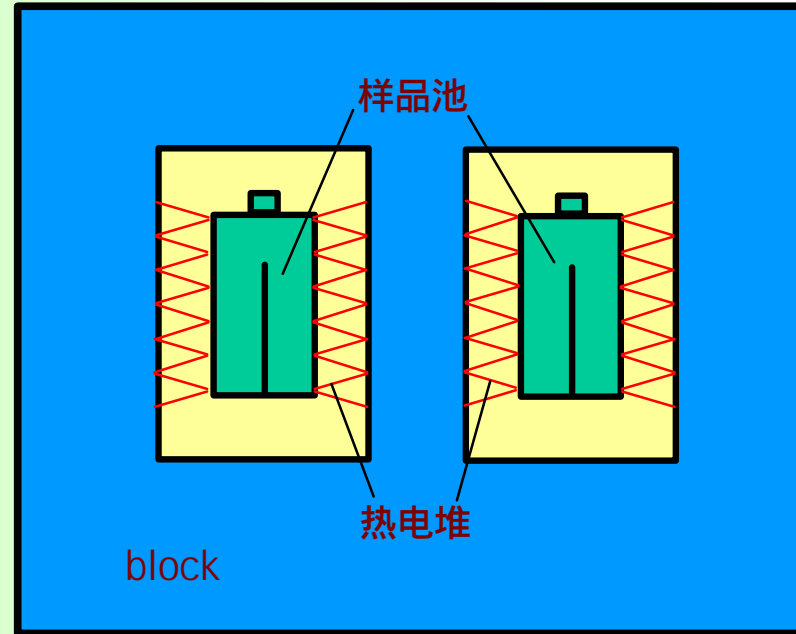


热导式热量计原理图:

为孪生式结构,以抵消外界环境对热量计本体的影响.

热量由热电堆传出,同时测量反应池与参比池的温差.

输出信号如下图.







ANALYTICAL INSTRUMENT

LINDSAB

E1



S FRS 5 R

METTLER TOLEDO



