

§ 2.7 化学反应焓

1、反应进度

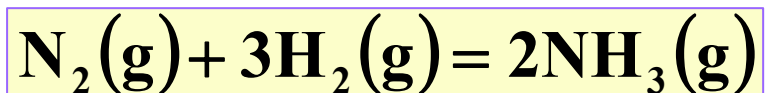
(1) 化学计量数

将任一化学反应方程式：

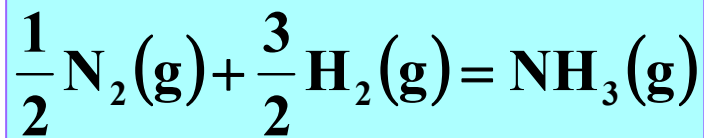


B：任一反应组分 ν_B ：B的化学计量数
反应物取“-”；产物取“+”

化学计量数与反应方程式的写法有关



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



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



§ 2.7 化学反应焓

(2) 反应进度 ξ

表示反应进行的程度

对反应



$t = 0$ 时刻

$$n_A^\circ \quad n_B^\circ \quad n_Y^\circ \quad n_Z^\circ$$

$t = t$ 时刻

$$n_A \quad n_B \quad n_Y \quad n_Z$$

据方程式有

$$\frac{n_A - n_A^\circ}{\nu_A} = \frac{n_B - n_B^\circ}{\nu_B} = \frac{n_Y - n_Y^\circ}{\nu_Y} = \frac{n_Z - n_Z^\circ}{\nu_Z}$$

定义:

$$\Delta \xi = \frac{n_B - n_B^\circ}{\nu_B}$$

($B = A, B, Y, Z$)

微小变化,

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

(反应进度定义式)

若规定反应开始时 $\xi_0 = 0$

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$



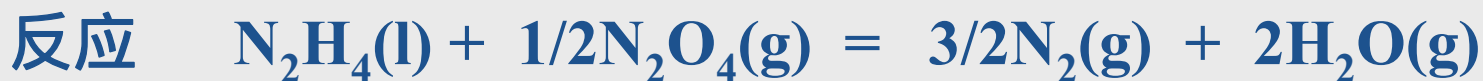
§ 2.7 化学反应焓

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

讨论：
 ξ 的单位为 mol；
同一反应 ξ 的与物质的选择无关；
 ξ 与方程式的书写有关；
对于指定的化学反应方程式，当 n_B 的数值等于 ν_B 时， ξ 等于 1 mol，即进行了 1 mol 反应。



进行了 1 mol 反应是指，2 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 与 1 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 完全反应可生成 3 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 4 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。



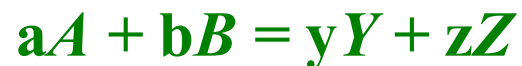
进行了 1 mol 反应是指，1 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 与 1/2 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 完全反应可生成 3/2 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。



§ 2.7 化学反应焓

2. 摩尔反应焓 (变)

对于纯物质发生的化学反应



反应的焓变 (反应焓): 一定的温度压力下, 化学反应产物的焓与反应物的焓之差

$$\Delta_r H = yH_m^*(Y) + zH_m^*(Z) - aH_m^*(A) - bH_m^*(B)$$

$$\therefore \Delta = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_Y}{\nu_Y} = \frac{\Delta n_Z}{\nu_Z}$$

所以 $\Delta_r H = \left(\nu_Y H_m^*(Y) + \nu_Z H_m^*(Z) + \nu_A H_m^*(A) + \nu_B H_m^*(B) \right) \Delta \xi$

定义: $\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi}$ 称为摩尔反应焓

所以有: $\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B H_m^*(B)$

说明: [1] 使用摩尔反应焓时应指明化学反应方程式。

[2] 若反应物和产物不处于纯态, 用物质的偏摩尔焓替换摩尔焓



3、标准摩尔反应焓

(1) 标准态

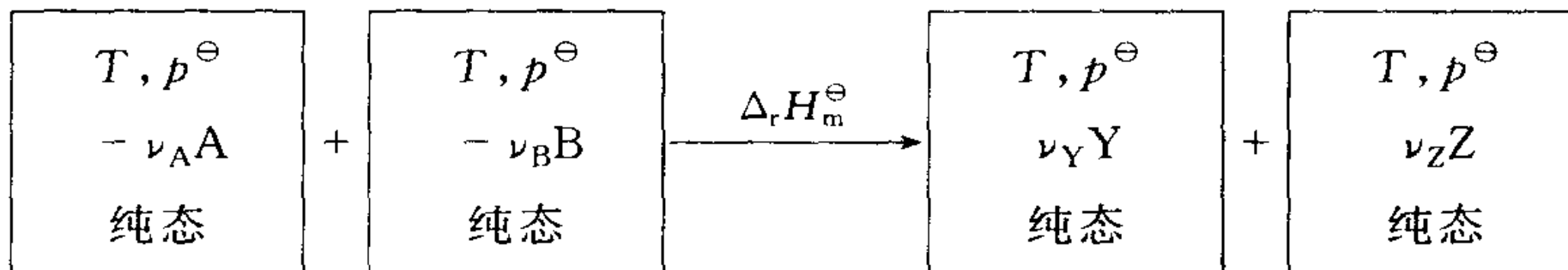
气体：任意温度 T ，标准压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 下表现出理想气体性质的纯气体状态。

液体或固体：任意温度 T ，压力为标准压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 的纯液体或纯固体状态。

注意：热力学标准态的温度 T 是任意的。

许多物质的热力学数据，是在 $T = 298.15\text{K}$ 时的标准态下求得

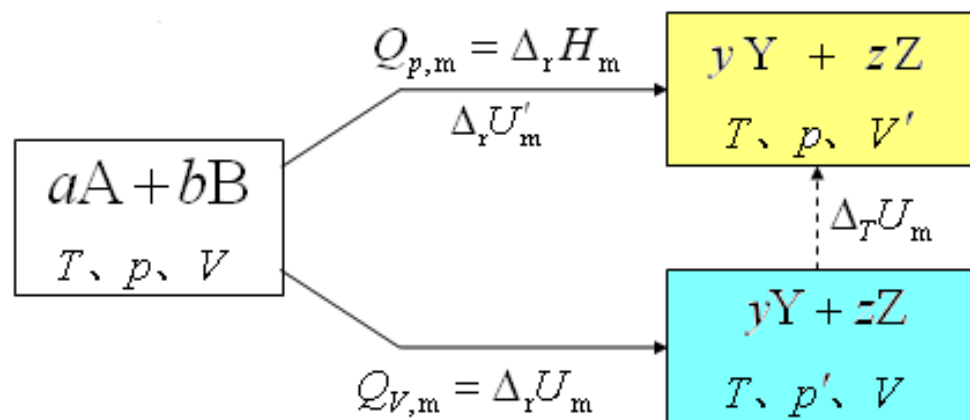
(2) 标准摩尔反应焓



$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_m^\ominus (B)$$



4. $Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 的关系



$$\Delta_r U'_m = \Delta_r U_m + \Delta_T U_m$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U'_m + p\Delta V$$

$$= \Delta_r U_m + \Delta_T U_m + p\Delta V$$

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \Delta_T U_m + p\Delta V$$

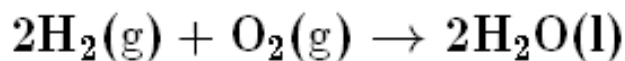
$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \Delta_T U_m + p\Delta V$$

理想气体、固、液体： $\Delta_T U_m = 0$ $Q_{p,m} - Q_{V,m} = p\Delta V$

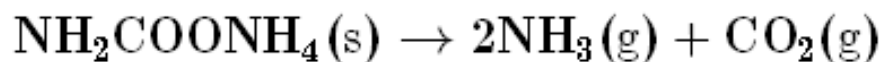
有液、固、气相的反应，只考虑气体体积的变化，若气体为理想气体

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \sum \nu_{B(g)} RT$$

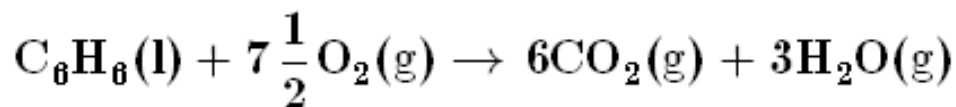
$\sum \nu_{B(g)}$ 仅为参与反应的气态物质计量数代数和



$$\sum \nu_{B(g)} = -3$$



$$\sum \nu_{B(g)} = 3$$



$$\sum \nu_{B(g)} = 1.5$$