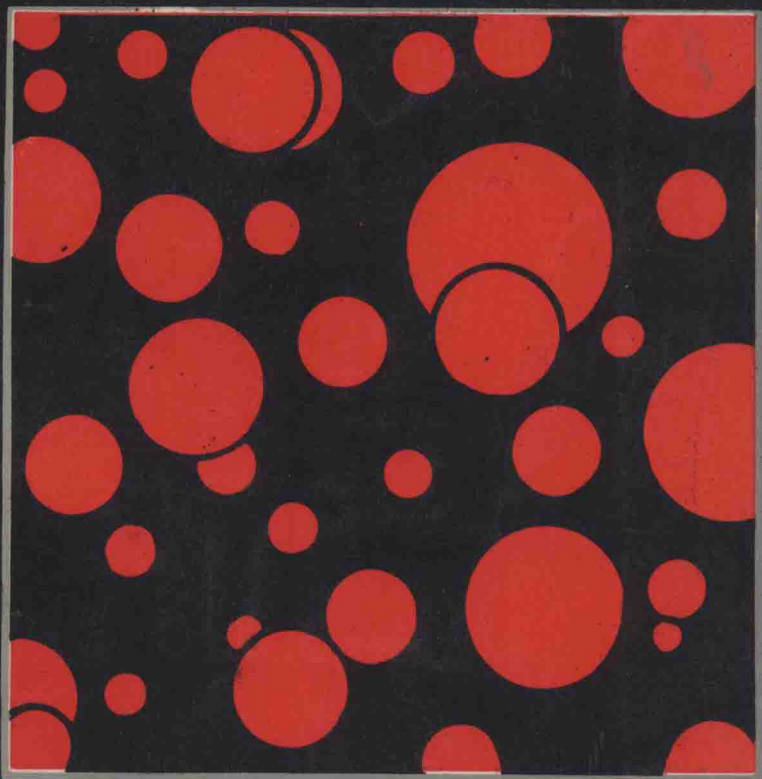


化学反应原理

李学明编著



西南师范大学出版社

化学反应原理

李学明 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

社

(川)新登字 019 号

责任编辑:卢旭

封面设计:王正端

高中物理·二

化学 反应 原理

李学明

西南师范大学出版社出版、发行

(重庆 北碚)

西南师范大学教材印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.25 字数:250千

1995年8月第一版 1995年8月第1次印刷

印数:1-1000

ISBN 7-5621-1361-0/O·49

定价:15.00元

编 者 的 话

《化学反应原理》是对《物理化学》理论和方法的概括和应用。本书是在过去由遵义师专指令编写,并经过审定使用了十六届学生,六次重大修改后的《物理化学》自编讲义的基础上重新整理出版的。它主要是将《物理化学》的原理、原则和方法侧重于化学上的应用。因此,《化学反应原理》所研究的主要问题有:

1. 任一化学反应,在通常情况或在任何温度下是放热还是吸热? 反应热效应如何计算?
2. 任一化学反应(包括任意假设的反应),在通常状况下能否进行? 如果不能进行,能否通过改变外界条件(如温度、压力等)促使反应朝着预期的方向进行? 如何计算化学反应在指定条件下的最大转化率和最高产率?
3. 如何对化学反应进行精心设计,有目的地将化学能转变为热能、电能、光能和机械能加以利用?
4. 化学反应中,产品如何分离、提纯? 如何根据需要控制原料的配比?
5. 在溶液中进行的化学反应,有很多要生成胶态产物,需要时怎样制备,怎样增强其稳定性? 不需要时怎样去破坏?
6. 如何通过外界条件(如温度、压力、催化剂等)去改变化学反应的速率?

本书不是对上述问题个别作答,而是按《物理化学》的系统,介绍化学反应的一些基本原理,为化学研究、化学反应和化学教学提供一些思路。化学反应是怎样? 为什么那样? 你准备怎样? 敬以此题、此书,与化学同仁交流。

由于水平有限,难免有错,望读者指正。

编者

1995. 春

目 录

第一章 化学反应的能量平衡与热力学第一定律.....	1
§ 1-1 基本概念.....	1
§ 1-2 热力学第一定律.....	5
§ 1-3 热函和热容.....	8
§ 1-4 化学反应的热效应	10
§ 1-5 不同温度下的化学反应热效应计算	15
第二章 化学反应的方向和限度与热力学第二定律	17
§ 2-1 自发过程的共同特征和热力学第二定律的表述	17
§ 2-2 熵	19
§ 2-3 自由能和功函	30
第三章 化学反应的物料平衡及转化率	38
§ 3-1 平衡常数	38
§ 3-2 标准生成自由能	49
§ 3-3 不同温度下的平衡常数的计算	50
第四章 化学反应中原料的混合和产品的分离提纯与相平衡	53
§ 4-1 相律	53
§ 4-2 单组分体系	54
§ 4-3 双液双组分体系	56
§ 4-4 液-固双组分体系	65
§ 4-5 三组分体系相图	71
第五章 化学反应中电能与化学能的互相转换与利用	75
§ 5-1 电解质溶液理论简介	75
§ 5-2 电解质溶液的电导	81
§ 5-3 电导测定的应用	88
§ 5-4 原电池及其表示法	91
§ 5-5 电动势的来源及其与浓度的关系	92
§ 5-6 电极电位	94
§ 5-7 电池电动势的测定	98
§ 5-8 电解	98
§ 5-9 金属的腐蚀和防腐.....	101

第六章 化学反应中胶态产物的制取和破坏.....	104
§ 6-1 引言.....	104
§ 6-2 胶体物系的运动性质.....	105
§ 6-3 胶体物系的光学性质.....	108
§ 6-4 胶体物系的电学性质.....	110
§ 6-5 溶胶的稳定和聚沉.....	113
第七章 化学反应的反应速率.....	120
§ 7-1 引言.....	120
§ 7-2 反应速度的表示法.....	120
§ 7-3 浓度对反应速度的影响.....	121
§ 7-4 温度对反应速度的影响.....	130
§ 7-5 反应速度理论.....	132
§ 7-6 反应速度与分子结构.....	139
§ 7-7 催化剂对反应速度的影响.....	144
§ 7-8 均相催化.....	146
§ 7-9 复相催化.....	148
§ 7-10 复相催化作用理论选讲	153
§ 7-11 关于新型催化剂的发展动向简介	156

第一章 化学反应的能量平衡与热力学第一定律

§ 1-1 基本概念

一、体系和环境

当我们用观察或实验等方法进行科学研究或解决生产实际问题时,首先要确定研究的对象,将一部分物体与其余的分开,这被划定的研究对象,就称体系(或称物系、热力学体系或系统等)。而体系以外的部分,则称为环境。根据体系和环境的关系,热力学体系可分为三种:

1. 敞开体系。这种体系与环境间既有物质交换,也有能量交换。
2. 封闭体系。这种体系与环境间没有物质交换,只有能量交换。
3. 孤立体系(隔绝体系)。这种体系与环境间既无物质交换也无能量交换。

我们究竟选择哪一部分物体作为体系,主要根据客观情况的需要,而没有什么一定的规则。

如我们研究水和蒸气的平衡,选水作体系,则是敞开体系,因为水可以蒸发成水蒸气,在蒸发时要从环境吸热。若把水和蒸气作为体系,则是封闭体系,因为此时体系和环境只有能量的交换了。虽然水同样要变成水蒸气,但这是体系内部的问题了,如果把整个实验放在一个绝热箱中进行,把水、蒸气和绝热箱都作为体系,则此时体系和环境就既无物质交换,也无能量交换,就成孤立体系了。

二、状态与性质

体系有若干客观性质,如温度(T)、压力(P)、体积(V)、密度(d)、粘度、表面张力等等。这些宏观性质可以区分为两类:

1. 广度性质(容量性质)。例如体积、重量、内能等,此种性质的数值与体系的量成正比例。
2. 强度性质。例如温度、压力(注意热力学中所说的“压力”即指物理学中的“压强”)、密度、粘度等。此种性质的数值取决于体系自身的特性,与体系的量无关。有时往往两个容量性质之比就成为体系的强度性质,如密度(质量与体积之比),摩尔体积(体积与以摩尔为单位的量之比)等等均是。

如果体系中物质的数量、化学成分、形态均已知道,并且体系的宏观性质如温度、压力、体积等都有确定值,就称这个体系处在一定的状态。因此,所谓体系的状态就是体系的物理性质和化学性质的综合表现,在热力学中我们通常采用温度、压力、体积等宏观性质来描述体系的状态。这些决定体系状态的性质,叫状态性质,也称为状态变数。当体系的某些状态性质发生变化时,就说体系的状态改变了。

广泛的实验事实证明,体系的宏观性质之间不是相互独立无关的,而是相互联系、相互影响的,对于纯物质单相体系而言,实验证明,一般说来,只要指定了两个强度性质,其它的强度性质也就随之而定了。如果再知道体系的总量,则广度性质也就定了。例如,指定水的粘度是

0.506厘泊,折射率是1.3289,则其密度是0.9881,温度是50℃,表面张力是67.9达因/厘米等等。这就是说,对纯物质单相体系,只有三个状态变数就可以决定体系的状态,状态定了,体系的其它宏观性质也就定了。通常选用物质的量 n 和另外两个容易测量的宏观性质温度和压力作为状态变数,体系的其它宏观性质(用 G 来表示)则表示为它们的函数,称为状态函数。

$$G=f(n, T, P) \dots\dots\dots (1-1)$$

如果不选 T, P 为状态变数,而选其它的宏观性质如体积、表面张力为状态变数,则 T, P 也就成了状态函数。所以,体系的状态性质都是状态函数。

对于多种物质组成的体系,若有 S 种物质,实验证明,则要用 $T, P, n_1, n_2 \dots n_s$ 个变数才能决定状态。这时体系的宏观性质(状态函数)表示为:

$$G=f(T, P, n_1, n_2 \dots n_s) \dots\dots\dots (1-2)$$

三、过程和途径

体系的状态不是永远静止不变的,事物总是在不断的变化中。体系状态所发生的一切变化就称为过程。在热力学中通常遇到以下一些过程:

等温过程:过程中体系的温度保持不变(或初态与终态温度相同)。

等压过程:过程中体系的压力保持不变。

等容过程:过程中体系的体积保持不变。

绝热过程:过程中体系与环境没有热量交换。

循环过程:体系经一系列过程之后仍回到原来的状态。

完成过程的具体步骤称为途径。

四、功、热、内能

1. 功:功的概念来自力学,其定义是力乘位移。例如一个物体受到 F 的力,顺着力的方向移动了 dl ,则该力作了 Fdl 之功;又如将一块质量为 m 的石头举了 dh 高,我们就作了 $mgdh$ 的功。在热力学中我们将功的范围大大推广了。因为做功的方式不同,故有各式各样的功。例如一桶气体对抗外压 P 而膨胀了 dV 时,它就作了 $p dV$ 的膨胀功;一个电池在外电势 E 下输送了 dq 的电量,它就作了 Edq 的电功,等等。

功用符号 W 表示,以 δW 表示一个微小过程的功。

下面我们进一步讨论三个问题:

a. 符号问题:在讨论体系做功时是指体系对抗外力做功,以膨胀功为例 $\delta W = P_{\text{外}} dV$

如果 $P_{\text{系}} > P_{\text{外}}$,则发生膨胀, $dV > 0$,此时体系对外作功,环境得到功。我们规定此功的符号为正。相反, $P_{\text{系}} < P_{\text{外}}$,则发生压缩, $dV < 0$,此时环境对体系作功。我们规定环境对体系作功时,功取负号。

b. 功与过程的关系:

仍以膨胀功为例,设有一圆筒,内盛定量理想气体,筒上有一个无重量无摩擦力的理想活塞,将此圆筒置于温度为 T 的热源上,此时外加在活塞上的压力为5个大气压(即 $P_{\text{外}} = 5$ 个大气压),活塞静止, $P_{\text{系}} = P_{\text{外}} = 5$ 个大气压,体积为 v_1 , (如图1-1,用砝码示意)。使该气体在等温下膨胀,自 v_1 膨胀 v_2 ,体系的压力相应地由 P_1 改变为 P_2 ,体系作功所需能量由热源供给。

设考虑下列几种不同的途径:

①使外压 $P_{\text{外}}$ 由5个大压一次减到1个大压(图1-1(a))。体系从开始到终了只对抗一个

大气压的外压,于是体系所作的功

$$W_1 = 1 \times \Delta V = 1 \times (V_2 - V_1) \text{ (在图 1-2 中用矩形面积 abcd 表示)}.$$

②若分四次膨胀,每次外压减少一个大气压(图 1-1(b)),则体系共作功

$$W_2 = 4\Delta V_1 + 3\Delta V_2 + 2\Delta V_3 + 1\Delta V_4 \text{ (在图 1-2 中用四个高度不等的矩形面积之和 } b_1 + b_2 + b_3 + b_4 \text{ 代表)}.$$

$$\because \Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3 + \Delta V_4 = \Delta V = V_2 - V_1$$

$$\therefore W_2 > W_1$$

③从①与②比较,显然外压逐渐减小较一次减小所作的功大。倘若我们每次将外压减小 dp ,则所作之功当然应该最大(图 1-1(c)(d))。活塞上一堆极细的粉末表示外压。

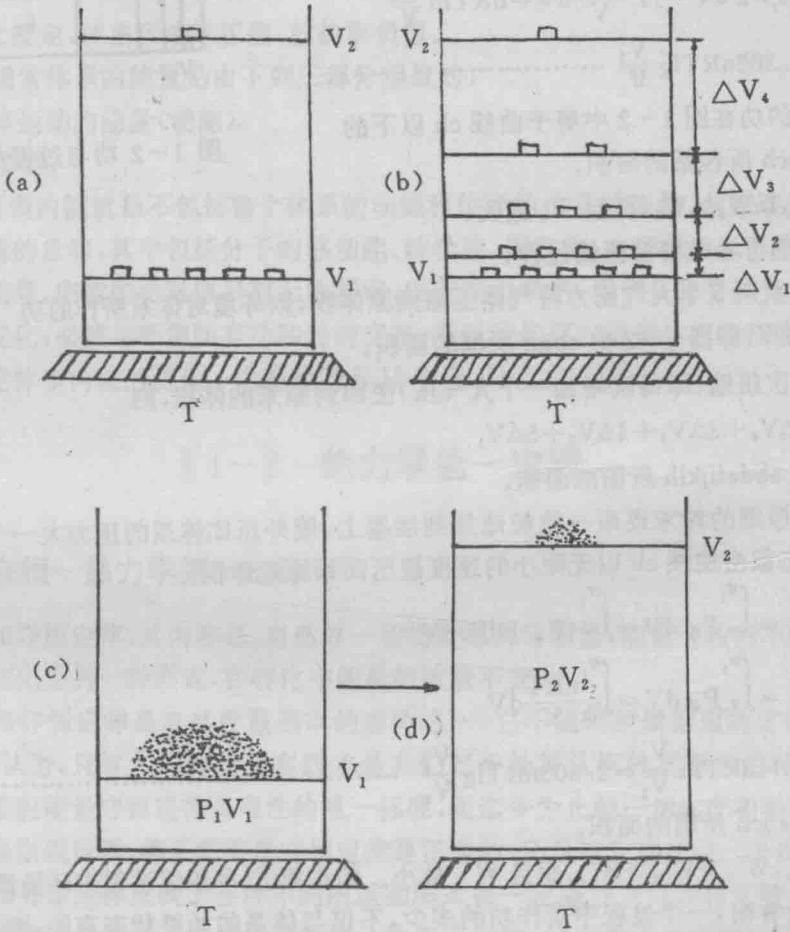


图 1-1 外压与膨胀功的关系

开始时,令外压力 $P_{\text{外}} = P_{\text{系}} - dP$,使与体系内的压力 $P_{\text{系}}$ 相差无限小的数值。当膨胀了 dV 之后,桶内压力降到了 $P_{\text{系}}$ ($P_{\text{系}} = P_{\text{系}} - dP$),此时内压与外压相等。如欲使气体再膨胀 dV ,则必须把外压再降低 dP 。依此类推,每次自活塞上取下一粒粉末,使活塞非常缓慢地上升,直至膨胀到 V_2 为止。此时体系所作之功应为最大:

$$\begin{aligned} W_3(\text{最大}) &= \sum P_{\text{外}} dV = \sum (P_{\text{系}} - dP) dV \\ &= \sum (P_{\text{系}} dV - dP dV) \\ &= \sum P_{\text{系}} dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{系}} dV \end{aligned}$$

上式中略去了二阶无穷小值 $dP dV_1$, 可以 $P_{\text{系}}$ 代替 $P_{\text{外}}$ 。这个关系用于理想气体的恒温过程, 由于 $P = \frac{nRT}{V}$, 于是:

$$\begin{aligned} W_3 &= \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{系}} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303nRT \lg \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1-3) \end{aligned}$$

过程③的功在图 1-2 中等于曲线 ch 以下的面积。即 abch 所包括的面积。

显然 $W_3 > W_2 > W_1$, 而且 W_3 最大。

现在我们先考虑等温压缩过程:

①'若一次用 5 个大气压力将气体压缩到原体积,则环境对体系所作的功 $W'_1 = 5\Delta V$,即图 1-2 中 abgh 所围的面积。

②'若逐次压缩(即每次增加一个大气压)使回到原来的体积,则

$$W'_{\text{总}} = 2\Delta V_1 + 3\Delta V_2 + 4\Delta V_3 + 5\Delta V_4$$

即图 1-2 中 $abdefijklh$ 所围的面积。

③若把极细的粉末逐渐一粒粒地加到活塞上,使外压比体系的压力大一个无限小量,这时气体的状态就沿曲线 ch 以无限小的速度被压回到原来体积。

$$\begin{aligned} W'_3 &= \int_{V_2}^{V_1} P_{\text{外}} dV = \int_{V_2}^{V_1} (P_{\text{系}} + dP) dV \\ &= \int_{V_2}^{V_1} P_{\text{系}} dV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 2.303nRT \lg \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (1-4) \end{aligned}$$

即图 1-2 中 abch 所围的面积。

显而易见, $W'_1 > W'_2 > W'_3$, 而且 W'_3 最小。即在第③'种压缩过程中环境消耗的功最小。

以上讨论看出,一个过程中所作功的多少,不仅与体系的始终状态有关,而且与作功的方式,即过程所经途径有关。功不是体系的性质(即非状态函数),而是能量传递的一种形式,只有在过程发生中才有意义。所以称功为“过程函数”。

c. 可逆过程

由以上讨论可知,在第③种无限缓慢膨胀过程中所作的功和第③'种无限缓慢压缩时环境消耗的功,大小相等而符号相反。这就是说,当体系经一循环过程,在环境中没有遗留下任何后果。也就是说,体系回复到原状态时环境也回复到原状。在热力学上,我们把这种能通过原来过程的反向变化而使体系回复到原来状态,同时在环境中没有遗留下任何永久性变化的过程称为热力学可逆过程。显然上面讨论的①、②两种过程不是可逆过程。

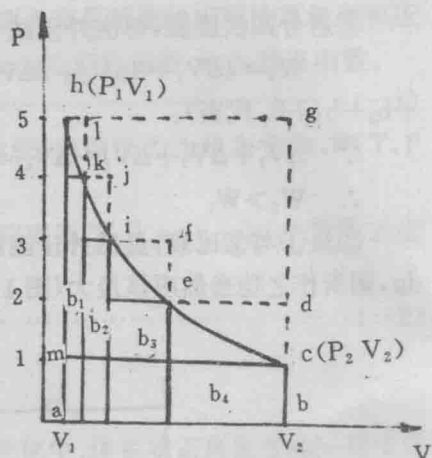


图 1-2 功与过程的途径

热力学可逆过程具有以下特征：

首先，可逆过程是一系列连续平衡过程，在过程中体系的作用力与作用于体系的力相等。

第二，只要循原来过程反向进行，当体系回复到原状后环境也回复原状。

第三，在恒温可逆过程中，体系对环境所作之功为最大功，环境对体系所作之功为最小功。

可见，只有在可逆过程这一特定条件下，功才有确定的极限的值。

以上特征虽然是根据可逆膨胀过程总结出来的，但也适用于其他任何可逆过程。

2. 热。和功一样，热也是能量在传递过程中的一种形式。当有温度差存在时，在环境和体系间就有可能以热的形式传递能量。事实证明，在过程中体系吸热和放热的多少，不仅与体系的始终状态有关，而且与途径有关。所以热不为体系的状态所决定，它不是体系的性质（不是状态函数）。我们常用符号 q 来表示热，用符号 δq 表示微小过程之热（功和热都非状态函数，故字母小写）。

在热力学上规定，体系吸热取正值，放热取负值。

3. 内能。通常体系的能量是由下列三部分组成的：

a. 体系整体运动的能量（动能）；

b. 体系的位能；

c. 内能。所谓内能就是不包括整个体系的动能和位能的体系的能量。从微观角度看，内能是体系内部能量的总和，其中包括分子的移动能、转动能、振动能，电子能和原子核的能量以及分子间的作用能等。内能的绝对值目前无法测定。但在热力学中，我们只需要研究内能的变化。体系内能发生变化，必然与环境间有功和热的交换，所以我们可以根据体系与环境间交换的功和热的量来确定体系内能的变化。内能用符号 U 表示。

§ 1—2 热力学第一定律

一、能量守恒—热力学第一定律

能量转化和守恒定律，其内容是：自然界一切物质都具有能量、能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，在转化中能量的数量不变。

能量转化和守恒定律是自然界最基本的定律之一，它不能用逻辑推理的方法加以证明。“马克思主义者认为，只有人们的社会实践才是人们对于外界认识的真理性的标准。”（《实践论》）实践就是检验能量守恒定律真理性的唯一标准，而迄今为止的一切生产和科研实践，无论是宏观世界还是微观世界，都证明能量守恒定律是正确的，还没有发现任何一个例外的情形。

能量转化和守恒定律反映了各种不同的运动形式在一定条件下可以相互转化，而且在数值上守恒。这就有力地论证了物质运动的统一性和不灭性，宇宙处于永恒的发展和变化过程中。因此，恩格斯对它给予了很高的评价，称它为当时自然科学界的三大发现之一，恩格斯指出：“自然界中的全部运动都归结为一种形式转化为另一种形式的不断过程”。“近代自然科学必须从哲学那里采取运动不灭的原理，它没有这个原理便不能继续存在。”

就宏观体系而言，能量转化和守恒定律就是热力学第一定律。在历史上，对热力学第一定律有许多种说法，其中比较典型的说法是：

1. 第一类永动机是不可能的。（不供给能量而可连续不断地作功的机器叫第一类永动机）
2. 在孤立体系中能量的形式可以变化，但能量的总值不变。

二、热力学第一定律的数学表达式

在各种过程中,如果体系的内能发生了变化,必然要伴随着与环境有热或功的交换,否则,内能不会变化。也就是说,在过程中体系内能的改变,可以通过与环境交换的热和功来量度。

让我们分析一个简单的例子(如图 1-3),加热锅炉内的水使之转化为高压蒸气,推动活塞对外做功。如果我们选取锅炉内的水为体系,当外界传给它 q 的热量,一部分使体系内能增加 ΔU ,另一部分为高压蒸气对外作了 W 的功。

根据能量守恒和转化定律,必然有如下等式:

$$q = \Delta U + W$$

$$\text{或 } \Delta U = q - W \dots\dots\dots (1-5)$$

对于一个微小的变化,上式可以写成:

$$dU = \delta q - \delta W \dots\dots\dots (1-6)$$

式(1-5)、(1-6)就是热力学第一定律的数学表达式。

这里要特别注意符号的规定,体系吸热为正,放热为负,对外做功为正,环境对体系做功为负。

三、内能是状态函数

内能就是体系内部能量的总和,所以是体系的性质,只决定于状态,在一定状态下应有一定数值。它的改变也只决定于起始和终了的状态,而与变化的途径无关。这是能量守恒和转化定律的必然结论。

内能的变化只由始态和终态决定,而与变化所走的具体途径无关。这一点可作证明如下(图 1-4 所示):

假定体系由状态 A 变到状态 B 有两条途径:途径 1 和途径 2。其内能变化分别为 ΔU_1 和 ΔU_2 ,那么根据能量守恒定律必须为:

$$\Delta U_1 = \Delta U_2$$

否则,如果二者不等,例如 $\Delta U_1 > \Delta U_2$,则我们先让体系经途径 1 从 A 到 B,再经途径 2 变回 A,完成一个循环过程,其总能量变化将不为零,即

$$\Delta U = \Delta U_1 - \Delta U_2 > 0 \quad (\text{假设 } \Delta U_1 > \Delta U_2)$$

这样,体系完全复原,而环境却可以凭空得到这份能量。据此就有可能构成一种机器,它无需付出任何代价,便可以无休止地向外输出能量,这就是一种永动机。显然,这是违反能量守恒定律的,因而是不可可能的。

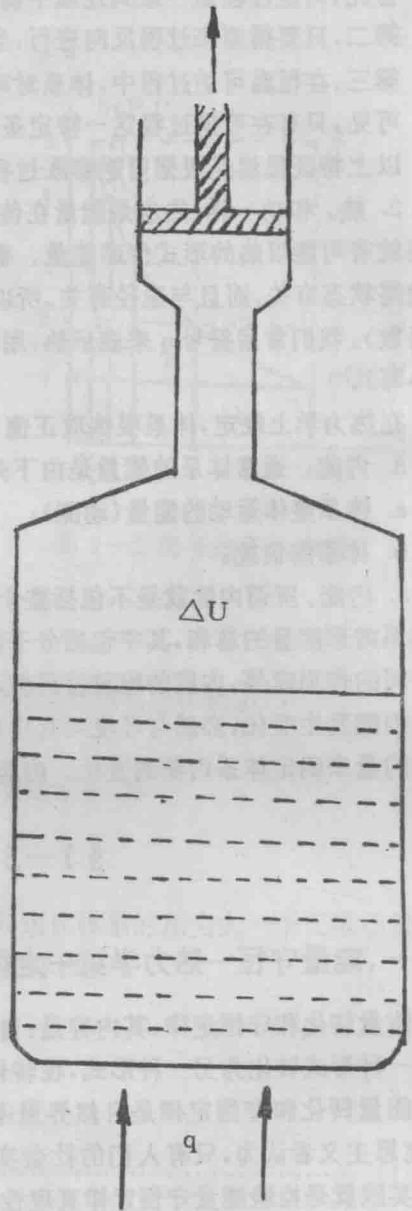


图 1-3

既然内能是状态函数,则它的微分 dU 便是全微分,故据全微分的定理 1 得:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U \dots\dots\dots (1-7)$$

对于循环过程,则据全微分定理 2 有:

$$\oint dU = 0 \dots\dots\dots (1-8)$$

当体系和环境之间发生能量传递时,内能可以转化为其它形式的能量。实践证明,转化的基本形式有两种:功和热。

四、膨胀功(体积功)的计算

功是体系的状态发生变化时,在体系和环境间传递的一种能量,它可以是机械功、膨胀功、电功、表面功等。在化学反应过程中,经常碰到膨胀功,它是指体系由于体积变化而反抗外压所作的功,故又称体积功,有时也叫做“无用功”。相对于此,便把其它非膨胀功称为“有用功”。当然,这种名称只有相对的意义,只是一种习惯的称呼,事实上,内燃机所利用的正是膨胀功。可见膨胀功并非真正无用。

如果对功作出上述区别,并用 W 表示膨胀功, W' 表示非膨胀功,则热力学第一定律也可以表示为:

$$\Delta U = q - W - W' \dots\dots\dots (1-9)$$

膨胀功的计算公式是:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV \dots\dots\dots (1-10)$$

1. 在等压过程中此式可化为:

$$W = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = P_{\text{外}} \Delta V \dots\dots\dots (1-11)$$

以 $Zn + H_2SO_4$ 的反应为例,反应的结果生成氢气,导致体系体积增大,因而其反抗外压作功。因 $P_{\text{外}} = 1$ 大气压, $V_1 = 0$,

$$V_2 = \frac{RT}{P} = 0.082 \times 298 = 24.5 \text{ 升}$$

$$\begin{aligned} W &= P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = 24.5 \text{ 升} \cdot \text{大气压/摩尔} \\ &= 24.5 \times 101.3 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 2.48 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

2. 对于恒容过程,1-10 式变成

$$W = 0$$

3. 理想气体的等温可逆过程,1-10 式即变成 1-3 式:

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4. 气体向真空膨胀(或自由膨胀过程),因为反抗的外压为零,故

$$W = 0$$

五、理想气体等温的 P, V, T 变化过程的内能变化

现在讨论理想气体的等温膨胀或等温压缩过程的内能变化。

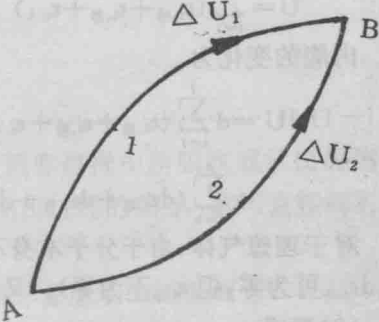


图 1-4

根据内能的定义,把气体的内能(U)看成是各气体分子的动能(以 $\epsilon_{i, \text{动}}$ 表示,包括分子的振动、转动和平动能量)、势能(以 $\epsilon_{i, \text{势}}$ 表示)和电子、原子核等的总能量(以 $\epsilon_{i, A}$ 表示)的总和。表示为:

$$U = \sum_{i=1}^j (\epsilon_{i, \text{动}} + \epsilon_{i, \text{势}} + \epsilon_{i, A}) \quad \cdots \cdots \cdots (1-12)$$

内能的变化为

$$\begin{aligned} dU &= d \sum_{i=1}^j (\epsilon_{i, \text{动}} + \epsilon_{i, \text{势}} + \epsilon_{i, A}) \\ &= \sum_{i=1}^j (d\epsilon_{i, \text{动}} + d\epsilon_{i, \text{势}} + d\epsilon_{i, A}) \quad \cdots \cdots \cdots (1-13) \end{aligned}$$

对于理想气体,由于分子本身不占有体积,可以把它当成质点来处理。于是 $d\epsilon_{i, A}$ 为零(注意, $d\epsilon_{i, A}$ 可为零,但 $\epsilon_{i, A}$ 不为零)。又由于理想气体的分子间不存在作用力,即 $d\epsilon_{i, \text{势}}$ 为零。于是(1-13)变成:

$$dU = \sum_{i=1}^j d\epsilon_{i, \text{动}} \quad \cdots \cdots \cdots (1-14)$$

对于理想气体的等温过程,由于在等温下体积的改变(或压力的改变)只影响分子之间的距离(或者说只改变分子的平均自由路程),而不影响分子的平均动能。于是

$$[d\epsilon_{i, \text{动}}]_T = 0 \quad (\text{注意, } \epsilon_{i, \text{动}} \text{ 不为零})。$$

代入(1-14),式得

$$dU = 0 \quad \cdots \cdots \cdots (1-15)$$

此式说明,对于理想气体,其等温过程的内能改变为零。

但是,对于实际气体,由于 $d\epsilon_{i, \text{势}}$ 不为零,故 dU 不为零。只有在低压下,分子之间的距离足够大,以致可以忽略分子之间的作用时,才能把实际气体近似地当成理想气体处理。

一般而言,气体的内能与 P 、 V 、 T 三个变量都有关,但 P 、 V 、 T 三者之间存在一定的依赖关系(如理想气体有 $PV = nRT$),因此,对于一定量的气体,独立变量只有两个,取 V 、 T 为独立变量即有: $U = f(V, T)$, 因为内能 U 是状态函数,它的微分是全微分,根据全微分的性质有:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \cdots \cdots \cdots (1-16)$$

式中右边第一项为等容时温度改变所引起的内能变化量;第二项为等温时容积变化所引起的内能变化量。

将(1-15)式($dU=0$)和 $dT=0$ 代入(1-16)式,由于 $dV \neq 0$ (对气体来说)

因此有:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

或 $U = f(T)$

即理想气体的内能是温度的函数,而和容积无关。换句话说,在等温过程中,理想气体的内能和容积无关(类似地可以证明:在等温过程中,理想气体的内能和压力无关)。

§ 1-3 热函和热容

一、热函的概念

对于只有膨胀功而无其它形式的功的体系而言。

$$\delta W = p dV$$

由热力学第一定律知:

$$dU = \delta q - \delta W = \delta q - p dV$$

$$\text{或 } \delta q = dU + p dV$$

在恒容时, $\therefore dV = 0$

$$\therefore \delta q_v = dU \text{ 或 } q_v = \Delta U \quad \dots\dots\dots (1-17)$$

(1-17)式的物理意义是:对于不作非膨胀功的体系,在恒容过程中所吸收或放出的热等于体系内能的改变。由此,我们很容易在一个恒容量热计中测出过程的热 q_v ,就可直接得到内能的改变值。

但一般化学反应多在恒压条件下进行,在恒压下,对不作非膨胀功的体系而言:

$$\delta q_p = dU + p dV = d(U + PV)_p$$

在计算时,把 $U + PV$ 并在一起考虑,把它叫做热函(或称为焓),用符号 H 表示,即 $H \equiv U + PV$,则上式可写成:

$$\delta q_p = dH \text{ 或 } q_p = \Delta H \quad \dots\dots\dots (1-18)$$

(1-18)式的物理意义是:对于不作非膨胀功的体系,恒压过程中吸收或放出的热等于体系热函的改变。

因为 U 和 pV 都是体系的性质,是状态函数,所以 H 也是状态函数。

在此,还必须再指出,内能(U)及热函(H)这两个函数只能测定变化值 ΔU 及 ΔH ,但不能确定体系在某种状态下内能及热函的绝对值。

二、热 容

1. 热容:在体系不发生相变和化学变化的情况下,体系每升高温度一度所需要吸收的热量,叫做热容,用符号 C 表示。对于一摩尔物质而言,称为摩尔热容,用符号 C_m 表示。因为热容本身也随温度变化而变化。所以用微分形式来定义:

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad \dots\dots\dots (1-18)'$$

2. 恒容热容和恒压热容

恒容下的热容叫恒容热容 用符号 C_v 表示,其定义为:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \dots\dots\dots (1-19)$$

$$\therefore \delta q_v = dU = C_v dT$$

$$\text{或 } q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \dots\dots\dots (1-20)$$

恒压下的热容量叫恒压热容,用符号 C_p 表示,其定义为:

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots\dots (1-21)$$

$$\therefore \delta q_p = dH = C_p dT$$

$$\text{或 } q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \dots\dots\dots (1-22)$$

3. 热容量与温度的关系

气体、液体和固体的热容量都与温度有关,其热容量数值随温度升高而逐渐增大,热容量与温度的关系,由实验数据归纳出一些经验公式,通常采用的有下列两种形式:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1-23)$$

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} + \dots \quad (1-24)$$

C_p 是恒压热容, T 为热力学温度; a 、 b 、 c 、 c' 是经验常数, 它随物质不同及温度范围不同而不同, 常数可在手册中查到。

§ 1-4 化学反应的热效应

化学反应中常伴随着放热或吸热的现象, 其原因是反应物和生成物的内能不同。研究化学反应热效应的科学叫热化学, 实质上, 热化学就是热力学第一定律在化学反应中的应用。

热化学对化工设计有很重要的意义, 如一个反应是放热的, 则发生反应温度就要升高, 如果我们要把反应控制在一定温度之下, 就需要设计冷却器。反之, 如果一个反应是吸热的, 则发生反应温度就要降低, 要保证反应正常进行, 就要维持一定温度, 则需要设计加热器, 这些冷却器或加热器, 需要通入多少冷却水, 需要通入多大电流使加热器加热等等计算都离不开热化学数据。

一、盖斯定律

1. 反应热(热效应)

a. 反应热的定义: 当产物的温度与反应物的温度相同, 而且反应过程中不作非膨胀功时, 由化学反应引起体系吸收或放出的热量, 称为反应的热效应或反应热。按前面的规定, 体系吸热为正, 放热为负。

若反应在恒压下进行, 则称为恒压反应热, 用符号 q_p 表示。

若反应在恒容下进行, 则称为恒容反应热, 用符号 q_v 表示。

实际上, 在工厂或实验室内进行的反应, 通常是在恒压下进行的, 因此, 经常用到的是恒压反应热的数据。可是用量热计测定反应热时, 大都是测定恒容反应热 q_v , 因此, 必须找出 q_v 和 q_p 的关系, 以便由实验测得的 q_v 值去计算 q_p 值。

b. q_v 和 q_p 的关系

根据式(1-18)和(1-20), $q_v = \Delta U$, $q_p = \Delta H$

$$\because H = U + PV$$

$$\therefore dH = dU + PdV + VdP$$

恒压下

$$\delta q_p = dH = dU + PdV$$

$$q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1-25)$$

上式中, ΔV 表示恒压下反应进程中体系总体积的变化, $P\Delta V$ 是恒压下反应进行时反抗外压做的膨胀功。由上式可以清楚地看出恒压反应热比恒容反应热大了 $P\Delta V$ 这一数量。这种差别的原因是因为在恒容反应时不需反抗外压做功, 所以体系吸收的热量就是内能的增加, 但是在恒压反应中, 体积可能有变化, 所以, 体系所吸收的热量, 除了内能增加以外, 还得加上反抗外压做功所需的热量。

对不同的化学反应来说, ΔH 和 ΔU 的相差亦是不同的, 如果反应中只有液体和固体, 则 ΔV 的变化很小, 相对于反应热来说, 可以忽略不计, 这时, $\Delta H = \Delta U$ 。如果反应中有气体, 则

ΔV 就可能比较大,在反应中,反应物和产物的 T 、 P 相同,因此,反应中的 ΔV 是以由摩尔为单位的量之变化而来的,假使把反应中气体看作理想气体,则

$$\Delta V = \Delta n \frac{RT}{P}, \text{代入(1-25)式得:}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \dots\dots\dots (1-26)$$

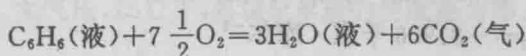
Δn 为产物中气体的量与反应物中气体的量的代数和。

当 $\Delta n > 0$ 时,则 $\Delta H > \Delta U$, $\Delta n < 0$ 时, $\Delta H < \Delta U$;

$$\Delta n = 0, \Delta H = \Delta U.$$

例如:在弹式量热计中测得 25°C 的一摩尔液体苯完全燃烧形成液体水和二氧化碳气体时,放出的热量为 3263.9 千焦,因弹式量热计测出的反应热为恒容反应热,试计算此反应的 ΔH 。

解: 此反应为:



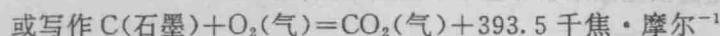
由反应式可以看出:

$$\Delta n = 6 - 7 \frac{1}{2} = -1.5$$

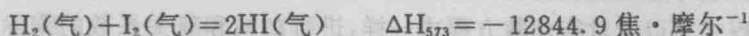
$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta H &= \Delta U + \Delta n RT = -3263.9 + 8.314 \times 298(-1.5) \times 10^{-3} \\ &= -3267.6 (\text{千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}) \end{aligned}$$

c. 热化学方程式的写法

热化学方程式除写出普通的化学方程式外,还须注明反应的条件:温度、压力(如不注明,即指 25°C , 1 大气压),各物质的聚集状态,如气体以(气)表示,固体以(固)表示,如晶型不同则也需要注明,如 C(石墨), C(金刚石)等,液体用(液)表示,如果是溶液则需标明浓度。最后,在方程式的后面加写上 ΔH 或 ΔU 的数值。例如:



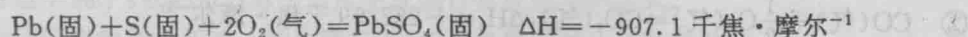
上式意味着当 12.01 克固体石墨和 32.00 克气体氧,在 25°C 恒压完全反应,生成 44.01 克气体二氧化碳,放出热量 393.5 千焦。应当特别强调指出,热化学方程式仅代表已经完成的反应,而不管反应是否能真正完成。例如,在 300°C , 一个大气压下,氢和碘的反应为:



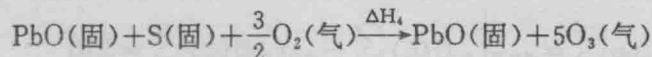
上式并不代表在 300°C 时,将一摩尔氢和一摩尔碘蒸气放在一起,就有了 12844.9 焦热量放出,而是代表有两摩尔碘化氢生成时才有 12844.9 焦热量放出。

2. 盖斯定律

盖斯在总结了大量实验结果的基础上,提出了一条定律:“一化学反应不管是一步完成,还是分几步完成,其热效应总是相同。”这就是说,反应热只与反应的始态和终态有关,而与反应所经历的途径无关。例如:



这个反应可以经两种方式完成,如下图所示:



$$\Delta H_1 = -87.5 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}, \quad \Delta H_2 = -819.6 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = -220.5 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}, \quad \Delta H_4 = -384.5 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$