

大学化学 I

化学反应焓变的计算

对于一般化学反应有

$$Q_p = \Delta_r H$$

所以，计算化学反应的热效应就是计算其焓变值。



热力学标准态

Standard Conditions

规定：

- 标准压力： $p^\theta = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
- 固体、液体为 p^θ 下的纯物质，
- 气体为在 p^θ 下表现出理想气体性质的纯气体

化学反应标准焓变

热力学标准态下化学反应的焓变称为化学反应标准焓变

符号: $\Delta_r H^\theta$

单位: **kJ**

298.15K, 记为: $\Delta_r H^\theta (298.15\text{K})$

任意温度, 记为: $\Delta_r H^\theta (TK)$

反应进度 extent of reaction

化学反应进度等于反应系统中任一物质的物质的量变化量除以反应式中该物质的化学计量数。

符号: ξ

单位: **mol**

对于化学反应 $aA + cC = dD + gG$

规定: 反应物的化学计量数(ν)为负, 产物的为正。

即: $\nu_A = -a$, $\nu_C = -c$, $\nu_D = d$, $\nu_G = g$

$$\begin{aligned}\text{所以, } \xi &= \Delta n_A / \nu_A = \Delta n_C / \nu_C \\ &= \Delta n_D / \nu_D = \Delta n_G / \nu_G\end{aligned}$$

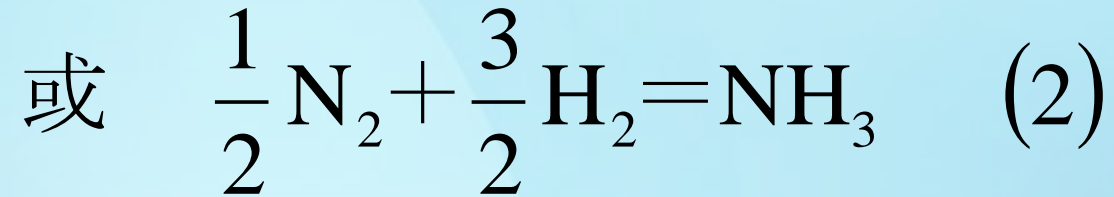
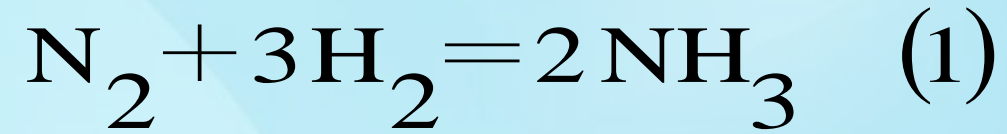
B表示反应方程式中任一物质。

$$\text{反应进度变 } \Delta \xi = \Delta n_B / \nu_B$$

对于微小的变化, 则有:

$$\begin{aligned}\xi &= dn_A / \nu_A = dn_C / \nu_C = dn_D / \nu_D \\ &= dn_G / \nu_G \\ d\xi &= dn_B / \nu_B\end{aligned}$$

合成氨的反应，可以写成：



当 1mol N_2 与 3mol H_2 生成 2mol NH_3 时

$$\Delta n_{\text{N}_2} = -1\text{mol}, \quad \Delta n_{\text{H}_2} = -3\text{mol}, \quad \Delta n_{\text{NH}_3} = 2\text{mol}$$

对于方程式(1)

$$\begin{aligned}\xi_1 &= \Delta n_{\text{N}_2} / \nu_{\text{N}_2} = -1\text{mol}/(-1) = 1\text{mol} \\ &= \Delta n_{\text{H}_2} / \nu_{\text{H}_2} = -3\text{mol}/(-3) = 1\text{mol} \\ &= \Delta n_{\text{NH}_3} / \nu_{\text{NH}_3} = 2\text{mol}/2 = 1\text{mol}\end{aligned}$$

与选择的
物质无关!

对于反应(2)

$$\begin{aligned}\xi_2 &= \Delta n_{\text{N}_2} / \nu_{\text{N}_2} = -1\text{mol}/(-1/2) = 2\text{mol} \\ &= \Delta n_{\text{H}_2} / \nu_{\text{H}_2} = -3\text{mol}/(-3/2) = 2\text{mol} \\ &= \Delta n_{\text{NH}_3} / \nu_{\text{NH}_3} = -2\text{mol}/1 = 2\text{mol}\end{aligned}$$

可见 $\xi_2 = 2\xi_1$

即反应进度与反应式的书写有关

化学反应标准摩尔焓变

在热力学标态下，发生**1mol 化学反应**的焓变称为化学反应的标准摩尔焓变。

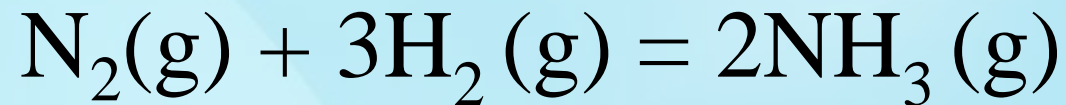
符号： $\Delta_r H_m^\theta$

单位： kJ mol^{-1}

常用298.15K的数据，记为 $\Delta_r H_m^\theta (298.15\text{K})$

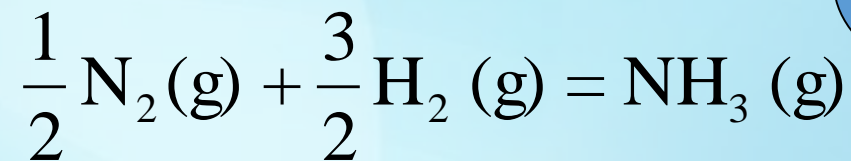
显然， $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H^\theta / \Delta \xi$

$\Delta_r H_m^\theta$ 与方程式的书写有关



$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = -92\text{kJ mol}^{-1}$$

热化学方程式



$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = -46\text{kJ mol}^{-1}$$

标准生成焓

在热力学标准状态下，由参考态单质生成1mol某物质时反应的标准摩尔焓变称为该物质的标准生成焓。

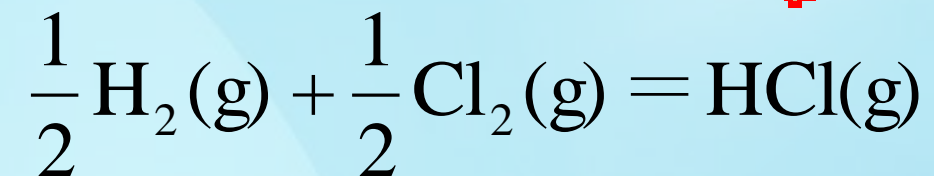
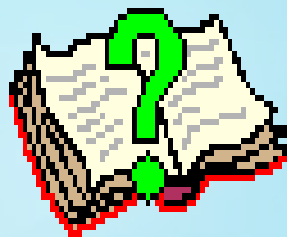
符号： $\Delta_f H_m^\theta(298.15\text{K})$

单位： kJ mol^{-1}

参考态单质：一般指常温、常压下的稳定单质

规定：参考态单质的 $\Delta_f H_m^\theta = 0$

例1 HCl(g)的标准生成焓?

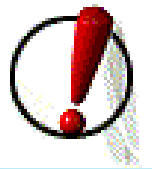


$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}(298.15\text{K}) = -92.3\text{kJ mol}^{-1}$$

∴ HCl(g)的标准生成焓

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\theta}(298.15\text{K}) = -92.3\text{kJ mol}^{-1}$$

注意：



参考态单质： $\Delta_f H_m^\theta = 0$

但非参考态单质的标准生成焓不为零。

例如 C(石墨)是参考态单质 $\Delta_f H_m^\theta = 0$

C(金刚石)不是参考态单质 $\Delta_f H_m^\theta \neq 0$

$\Delta_f H_m^\theta$ 与反应的条件有关

$\Delta_f H_m^\theta$ 与物质的聚集态有关

$\Delta_r H_m^\theta$ 的计算



$$\Delta_r H_m^\theta(298.15K) + \Sigma \{ \Delta_f H_m^\theta(298.15K) \}_{\text{反应物}} = \Sigma \{ \Delta_f H_m^\theta(298.15K) \}_{\text{生成物}}$$

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15K) = \Sigma \{ \Delta_f H_m^\theta(298.15K) \}_{\text{生成物}} - \Sigma \{ \Delta_f H_m^\theta(298.15K) \}_{\text{反应物}}$$

对于化学反应 $aA + bB = dD + gG$

$$\Delta_r H_m^\theta = \{ g\Delta_f H_m^\theta(G) + d\Delta_f H_m^\theta(D) \} \\ - \{ a\Delta_f H_m^\theta(A) + b\Delta_f H_m^\theta(B) \}$$

或 $\Delta_r H_m^\theta(298.15K) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B, 298.15K)$



小结

1. 热力学标态是体系处于 p^θ 下的纯固体、液体或理想气体；
2. 反应进度（ $\xi = \Delta n_A / \nu_A$ 或 $\xi = dn_B / \nu_B$ ）是量度反应进行程度的物理量，同一反应的 ξ 值与物质的选择无关，但与方程式的书写有关；
3. 与化学反应相关的焓变有 $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r H^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_f H_m^\theta$ ；
4. $\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(\text{B}, 298.15\text{K})$