

§ 2.11 热化学

化学反应的热效应

反应进度



等压热效应与等容热效应

反应热效应

当系统发生反应之后，使产物的温度回到反应前始态时的温度，系统放出或吸收的热量，称为该反应的热效应。

等压热效应 Q_p 反应在等压下进行所产生的热效应为 Q_p ，如果不作非膨胀功，则 $Q_p = \Delta_r H$

等容热效应 Q_v 反应在等容下进行所产生的热效应为 Q_v ，如果不作非膨胀功， $Q_v = \Delta_r U$ ，氧弹热量计中测定的是 Q_v



Q_p 与 Q_V 的关系

$$Q_p = Q_V + \Delta n(RT)$$

或
$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$$

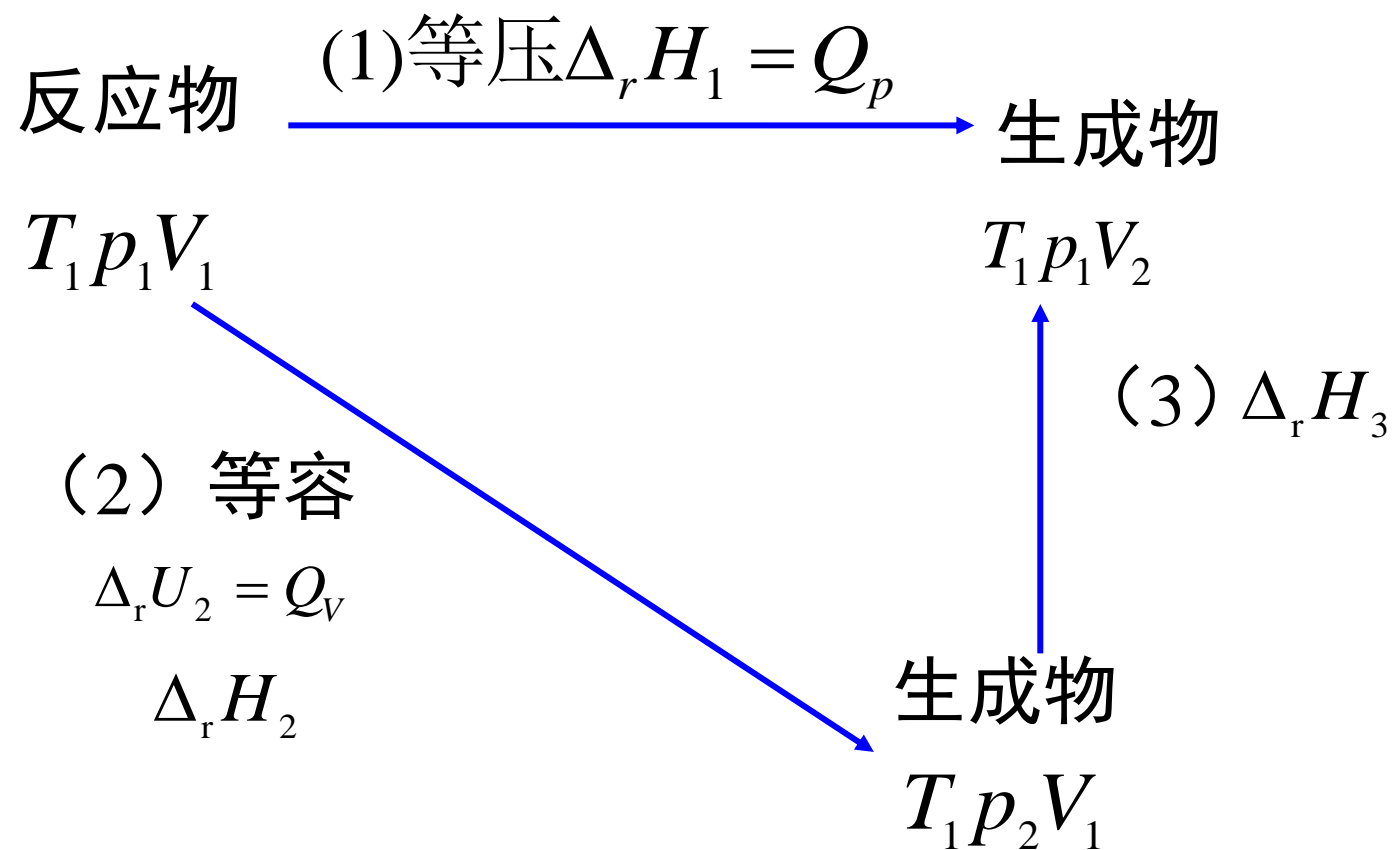
式中 Δn 是生成物与反应物气体物质的量之差值，并假定气体为理想气体。

当反应进度为 1 mol 时：

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT$$



Q_p 与 Q_v 的关系的推导



$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 = \Delta_r U_2 + \Delta(pV)_2 + \Delta_r H_3$$

对于理想气体

$$\Delta_r H_3 = 0$$

反应物 $\xrightarrow{(1) \text{等压 } \Delta_r H_1 = Q_p}$ 生成物

$$\Delta(pV)_2 = \Delta n(RT) \quad \begin{array}{ccc} T_1 p_1 V_1 & & T_1 p_1 V_2 \\ & \searrow & \uparrow \\ & & (3) \Delta_r H_3 \end{array}$$

所以

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n(RT)$$

(2) 等容

$$\Delta_r U_2 = Q_v$$

$$\Delta_r H_2$$

生成物

$$T_1 p_2 V_1$$



反应进度 (extent of reaction)

设某反应 $\nu_D D + \nu_E E + \cdots \rightarrow \nu_F F + \nu_G G + \cdots$

$$t = 0, \xi = 0 \quad n_{D,0} \quad n_{E,0} \quad n_{F,0} \quad n_{G,0}$$

$$t = t, \xi = \xi \quad n_D \quad n_E \quad n_F \quad n_G$$

20世纪初比利时Dekonder引进反应进度 ξ 的定义为:

$$n_B(\xi) \underline{\text{def}} n_{B,0} + \nu_B \xi \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \xi \text{ 单位: mol}$$

$n_{B,0}$ 和 n_B 分别代表任一组分B 在起始和 t 时刻的物质的量。 ν_B 是任一组分B的化学计量数，对反应物取负值，对生成物取正值。



引入反应进度的优点：

在反应进行到任意时刻，可以用任一反应物或生成物来表示反应进行的程度，所得的值都是相同的，即：

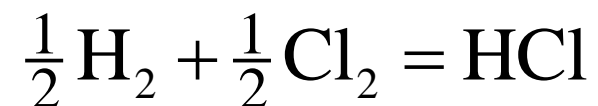
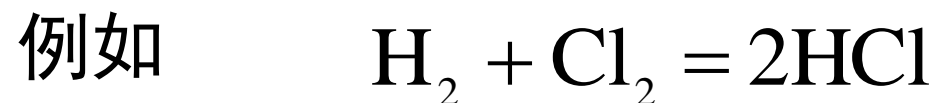
$$d\xi = \frac{dn_D}{\nu_D} = \frac{dn_E}{\nu_E} = \frac{dn_F}{\nu_F} = \frac{dn_G}{\nu_G} = \dots$$

反应进度被应用于反应热的计算、化学平衡和反应速率的定义等方面。



注意

应用反应进度，必须与化学反应计量方程相对应。



当 ξ 都等于 1 mol 时，两个方程所发生反应的物质的量显然不同。

