

第二次习题课

夏婷怡 PB18000035

复习

- $\Delta U = Q + W$

	>0	<0
ΔU	体系内能增加	体系内能减少
Q	体系吸收热量	体系放出热量
W	环境对体系做功	体系对环境做功

- 等容热效应 $\Delta U = Q_V$

- 等压热效应 $\Delta H = Q_p$ 不做其他功时

- $H = U + PV$

- $\Delta H = \sum H \text{ (生成物)} - \sum H \text{ (反应物)}$

- 熵 ΔS ：体系混乱度的量度

$$S = k \ln \Omega$$

- 任何理想晶体在热力学零度时，熵都等于零。
“绝对零度不能达到原理”

- $G = H - TS$

- 等温等压下判断反应的自发性

- $\Delta G = \Delta H - TS$

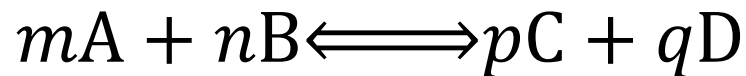
(1) 若 $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ 时, ΔG 必定是负值, 即焓降、熵增的化学反应, $\Delta G < 0$, 能自发进行;

(2) 反之, 若 $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ 时, ΔG 必定是正值, 即焓增、熵降的化学反应, $\Delta G > 0$, 不能自发进行;

(3) 若 $\Delta G = 0$, 体系处于平衡状态。

- ΔG 表示在等温等压条件下体系与环境交换的最大其他功 (p99)

- 平衡常数



(1) 经验平衡常数

$$K = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n}$$

(2) 标准平衡常数

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{[\text{C}]}{c^{\ominus}}\right)^p \left(\frac{[\text{D}]}{c^{\ominus}}\right)^q}{\left(\frac{[\text{A}]}{c^{\ominus}}\right)^m \left(\frac{[\text{B}]}{c^{\ominus}}\right)^n}$$
$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{p_{\text{C}}}{p^{\ominus}}\right)^p \left(\frac{p_{\text{D}}}{p^{\ominus}}\right)^q}{\left(\frac{p_{\text{A}}}{p^{\ominus}}\right)^m \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}}\right)^n}$$

- van't Hoff等温式



$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{\left(\frac{p_G}{p^{\ominus}}\right)^g \left(\frac{p_H}{p^{\ominus}}\right)^h \cdots}{\left(\frac{p_D}{p^{\ominus}}\right)^d \left(\frac{p_E}{p^{\ominus}}\right)^e \cdots}$$

Q (反应商)
并不要求是
平衡状态

$Q_p/K_p^{\ominus} < 1$, $Q_p < K_p^{\ominus}$, 则 $\Delta G(T) < 0$, 正向反应自发进行;

$Q_p/K_p^{\ominus} = 1$, $Q_p = K_p^{\ominus}$, 则 $\Delta G(T) = 0$, 反应处于平衡状态;

$Q_p/K_p^{\ominus} > 1$, $Q_p > K_p^{\ominus}$, 则 $\Delta G(T) > 0$, 逆向反应自发进行。

- 化学反应速率

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

- 基元反应

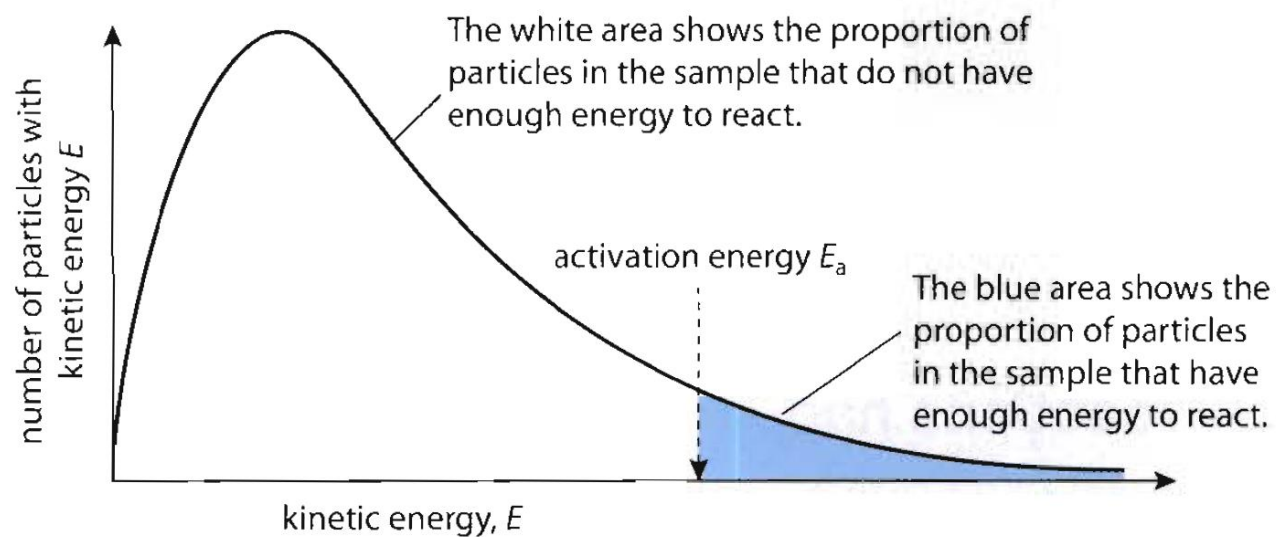
在一次化学行为中就能完成的反应。

基元反应的速率与反应物浓度的乘积成正比，其中各浓度的指数就是反应式中各反应物的计量系数。

一级反应	$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^1$ $\lg(A) \text{ 对 } t \text{ 作图, 呈直线}$	$\lg(A) = \lg(A)_0 - \frac{k}{2.30}t$ $\text{斜率} = -\frac{k}{2.30}$
二级反应	$-\frac{d(B)}{dt} = k(B)^2$ $\frac{1}{(B)} \text{ 对 } t \text{ 作图, 呈直线}$	$\frac{1}{(B)} = \frac{1}{(B)_0} + kt$ $\text{斜率} = k$
三级反应	$-\frac{d(C)}{dt} = k(C)^3$ $\frac{1}{(C)^2} \text{ 对 } t \text{ 作图, 呈直线}$	$\frac{1}{(C)^2} = \frac{1}{(C)_0^2} + 2kt$ $\text{斜率} = 2k$
零级反应	$-\frac{d(D)}{dt} = k(D)^0 = k$ $(D) \text{ 对 } t \text{ 作图, 呈直线}$	$(D) - (D)_0 = -kt$ $\text{斜率} = -k$

- Arrhenius经验公式

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$



大于活化能的分子有机会参与化学反应

作业

单位！！！！

2、25°C，101.325kPa 下，Zn 和 CuSO₄ 溶液的置换反应在可逆电池中进行，放热 6.00 kJ·mol⁻¹，做出电功 200 kJ·mol⁻¹，则此过程的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为 -20.1 J·mol⁻¹·K⁻¹，而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 -200 kJ·mol⁻¹。

书p99

ΔG 的物理意义还可从另一方面了解。 ΔG_T^p 表示在等温等压条件下体系与环境交换的最大其他功 W' ，即 $\Delta G = W'$ 。如 CH₄ 燃烧反应的 $\Delta G^\ominus = -818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，表示在 298 K 及标态条件下，1 mol CH₄

4. 当甲烷在煤气灯上燃烧时，它与空气中的氧化合生成二氧化碳与水蒸气。假设煤气灯经过调节，使空气量五倍于甲烷燃烧时所需要的空气量。计算在这些条件下煤气灯所能达到的最高温度（℃）。计算中可作下列假定：

- ① 空气与甲烷在 20℃时进入煤气灯；
- ② 空气由 N_2 和 O_2 组成，摩尔比为 4:1；
- ③ 在甲烷燃烧过程中放出的热量完全用于提高燃烧产物和过量空气的温度；
- ④ 已知气体的比热 $/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 分别是： CO_2 : 0.845 、 H_2O : 1.866 、 O_2 : 0.874 、 N_2 : 1.042 ；
生成热： $\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 分别是： CO_2 : -393.5 、 H_2O : -241.8 、 CH_4 : -74.8 ；
分子量分别是： CO_2 : 44.0 、 H_2O : 18.0 、 O_2 : 32.0 、 N_2 : 28.0 ；

{ 燃烧反应放热
未发生反应的气体温度升高吸热

恒温、恒压、可逆 $\rightarrow \Delta G = 0$

5. 在苯的正常沸点温度 353 K 和 101.325 kPa 下, 1 mol 液态苯气化为苯蒸气, 若已知苯的汽化热为 349.91 J·g⁻¹, 摩尔质量为 78.1 g·mol⁻¹。求此相变过程的 W 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

$$\begin{aligned} W &= p\Delta V = p(V_g - V_l) \approx pV_g = n_g RT \quad (\text{假定液体苯的体积可忽略}) \\ &= 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 353 = 2.935 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

苯的标准摩尔蒸发热为:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 349.91 \times 78.1 = 27.328 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{27.328 \times 10^3}{353} = 77.42 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\begin{aligned} &\downarrow \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \end{aligned}$$

同一物质的 $\Delta_f H$ 与 $\Delta_f G$ 不能换算!!
只有对于一个反应而言有
 $\Delta_f G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ (注意下标)

7. 说说热力学三定律分别是什么。

8. H , G 等热力学函数是否有绝对值? S 是否有绝对值?

9. 系统由 A 态变化到 B 态, 热力学函数的变化值是否与变化的过程有关? 系统对外做的功 (ΔW)、热交换 (ΔQ) 是否与过程有关? $\Delta W + \Delta Q$ 是否与过程有关? 简要说明原因。

一些拓展

- $dU = TdS - pdV$
- $dH = TdS + Vdp$
- $dG = -SdT + Vdp$

- 碰撞理论

互碰分子对的平动能不够大,则碰撞不会导致发生反应,碰撞后随即分离。只有那些相对平动能在分子连心线上的分量超过某一临界值的分子对,才能把平动能转化为分子内部的能量,使旧键断裂而发生原子间的重新组合。这种能导致旧键断裂的碰撞称为有效碰撞(effective collision)。碰撞理论认为只要知道分子的碰撞频率(Z),再求出可导致旧键分裂的有效碰撞在总碰撞中的分数(q),则从(Z, q)的乘积即可求得反应速率(r)和速率常数(k)。

$$A = \pi d_{AB}^2 N_A \sqrt{\frac{8k_B T e}{\pi \mu}}$$

• 过渡态理论

大意是：化学反应不是只通过简单碰撞就变成产物，而是要经过一个由反应物分子以一定的构型存在的过渡态，在形成过渡态的过程中要考虑分子的内部结构、内部运动，并认为反应物分子不只是在碰撞接触瞬间，而是在相互接触的全过程中都存在着相互作用，系统的势能一直在变化。要形成这个过渡态需要一定的活化能，故过渡态又称为活化络合物或活化复合物。活化络合物与反应物分子之间建立化学平衡，反应的速率由活化络合物转化成产物的速率来决定。这个理论还认为：反应物分子之间相互作用的势能是分子间相对位置的函数，在反应物转变为产物的过程中，系统的势能不断变化。可以画出反应过程中势能变化的势能面图，从中找出最佳的反应途径。过渡态理论原则上提供了一种计算反

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp \left[\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R} \right] \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$