

化学热力学基础

Guangyao Zhao

2022-09-11

Contents

热力学定律	1
热力学第一定律	1
热力学第二定律	1
热力学第三定律	2
概念	2

化学热力学基础主要围绕 2 个问题展开，第一为热力学里的常规概念：功，热效应/反应热，盖斯定律，生成热，燃烧热；第二是反应进行的方向：焓，熵，吉布斯自由能。

热力学定律

热力学第一定律

体系和环境的能量交换方式只有两种：热传递和做功。本章中的功指的是体积功，不考虑非体积功。在能量交换的过程中，体系的热力学能（即内能）发生变化：

$$\Delta U = Q + W$$

其中 U 为内能， Q 为从环境中吸收的热能， W 为体积功。不难看出热力学第一定律的实质就是能量守恒。即传入到体系的能力和体系增加的内能相等。

热力学第二定律

热力学过程的不可逆性，孤立系统自发地朝着热力学平衡的方向，即最大熵状态进行。

热力学第三定律

热力学系统到达绝对零度时，物质内部的热运动将完全停止，任何完美晶体中的原子或分子排列将只有一种排列形式，此时人为规定其熵值为零。

热力学第三定律是个很优美也很残酷的观点，它也暗示出内能活着热力学能的本质就是温度（即温度是体系一系列能量之和的综合指标，是一个相对的概念）。物质内部的热运动永不停息，从而有动能、势能、化学能、电离能以及原子核内部的核能等等能量。当达到绝对零度的时候，万籁俱寂，大到整个宇宙，小到一个粒子，将绝对静止。此时已无生命可言。

概念

1. 体积功 (Volume work): 体系的体积发生变化，**反抗外界压强**发生体积变化时，有功产生，这种功称之为体积功。此处需要注意的是研究对象是体系，即当体积减小时环境对体系做正功；反之为负功。
2. 热力学能/内能 (Internal energy): 体系内部一切能量的总和，包括体系内部各种分子或原子的位能、振动能、转动能、平动能、电子的动能和核能等。不必具体理解这些能量的具体含义，只需要理解体系内部有很多粒子，粒子本身或粒子间的某些相互作用能产生一定的能量即可，而热力学能便是这些能量之和的描述。从定义便可知，热力学能是一个不可能得出具体值的指标，但可以通过某些手段得到相对热力学能。
3. 热效应 (Thermal effects): 在化学反应中，必然伴随着化学键的合成和断裂，合成放热，断裂吸热，合成和断裂引起的热量变化便是热效应。热效应通常简称为反应热。能引起体系产生热效应的有两个因素，即热传递 Q 和体积功 W ，所以热力学第一定律表达为 $\Delta U = Q + W$
4. 恒容反应热 (Q_v): 因为体积不变，即不存在体积功，所以 $\Delta U = Q$
5. 恒压反应热 (Q_p): 体积存在变化，所以 $\Delta U = Q + p\Delta V$ ，做一些简单的变换后 $Q = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$ 。此处要引出一个重要的概念：焓。初次见到『焓』这个定义时一头雾水，无法理解其含义。其实很简单， U, p, V 都是体系的状态描述 ($H = U + pV$)，其运算后的结果也必将是体系的状态函数。为了将其综合表述出来，就有了焓这个概念。 U 只是温度的函数，那么从公式可以看出焓也是温度的函数，即温度不变，焓值不变。
6. Q_p 和 Q_v 的关系: $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ ，当反应前后体系内的物质的量不变时，两者相等。
7. 盖斯定律: 在测量反应方程式的热效应时有些反应很慢，不容易测得，此时可以将其拆分为几步完成，则总热效应为各步反应热效应之和。
8. 标准摩尔生成热 (Formation heat):
9. 标准摩尔燃烧热 (combustion heat): 1mol 物质完全燃烧时的热效应，用符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ ，注意是反应物减去生成物。
10. 反应焓变对反应方向的影响: 焓变描述的是反应的热效应，即是吸热还是放热反应。一般而言，放热反应可自发进行，即 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 。

11. 状态函数熵：并不是说放热反应一定可自发进行。放热反应可以自发进行的条件时生成物分子的活动范围变大了，用形象的说法就是混乱度增加了，描述混乱度的度量叫做熵： $S = k \ln \Omega$ ，其中 k 为玻尔兹曼常量， Ω 为微观状态数（参考 P75）。
12. 吉布斯自由能：吸热反应且为熵增，则可以自发进行；放热反应且为熵减，则不可以自发进行。那么剩余两种状态该怎么评价？此时就需要用到吉布斯自由能综合评价热效应和熵。状态函数 G 描述的是在恒温恒压下做非体积功的能量。 $\Delta G < 0$ 反应可以不可逆方式进行。