

热化学

JULY 7



火的使用是人类进化史上的一个里程碑，燃烧释放出的热量可用于烹饪食物。化学反应所伴随的热现象是化学研究的一个重要方面。

学习内容

- 7.1 区分开放、封闭和孤立系统以及动能、势能、热量和功
- 7.2 使用物质的质量和比热容来量化系统与其周围环境之间交换的热量
- 7.3 根据使用量热计获得的数据确定反应热
- 7.4 使用压力-体积功方程来计算因气体压缩或膨胀导致的能量转移
- 7.5 将热力学第一定律描述为热和功的函数，解释术语状态函数的含义
- 7.6 区分定容反应热(q_v)和定压反应热(q_P)，并确定 q_v 、 q_P 、内能变化(U)和焓变(H)之间的关系。
- 7.7 使用赫斯定律确定未知的反应热
- 7.8 使用标准生成焓来确定未知的反应热
- 7.9 使用热化学数据评估作为能源的燃料，包括化石燃料和其他替代品
- 7.10 自发和非自发过程之间的区别，焓变不能可靠预测自发反应方向

7-1 入门：一些术语

- **系统**是选择用于研究的部分，可大可小，研究的大多数系统都很小
- 我们关注系统与其环境之间的能量（如热和功）和物质的传递
- **环境**是与系统有相互作用的部分
- 三种常见的系统：
 1. **开放系统**与其周围环境自由交换能量和物质
 2. **封闭系统**可以与其周围环境交换能量，但不能交换物质
 3. **孤立系统**不与其周围环境相互作用

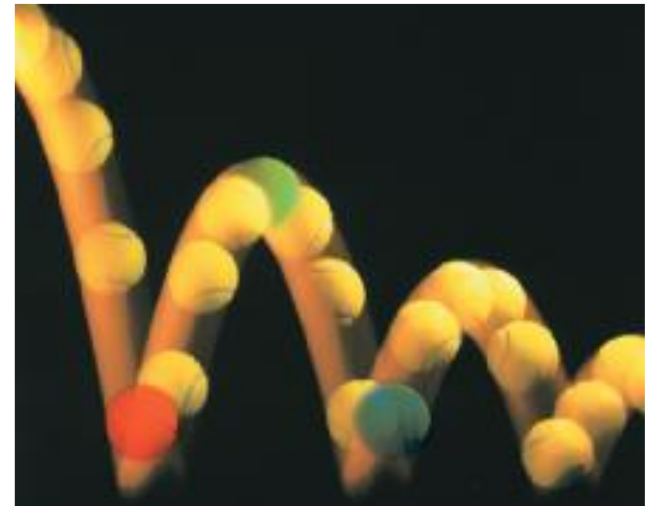


系统及其周围环境

从左至右分别可看成开放系统、封闭系统、孤立系统

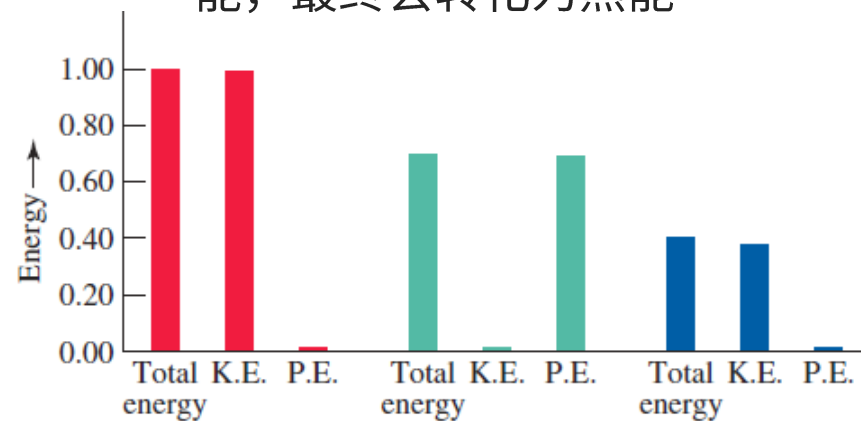
7-1 入门：一些术语

- **能量**是做功的能力
- 当力的作用通过一段距离时，**功**就完成了
- 运动物体的能量称为**动能**
- 动能 $E_k = \frac{1}{2}mu^2$ ，功 $W = m \times a \times d$ ，单位均为 $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ ，在SI单位中称之为焦耳(J) $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2}$
- **势能**是由条件、位置或组成产生的能量
- 与随机分子运动相关的动能称为**热能**
- 热能是广度性质，温度高的物体热能不一定多



动能和势能的转换

小球落下，势能转化为动能，最终会转化为热能



7-2 热

- 热是由于温差在系统与其周围环境之间传递的能量
- 热不仅可以引起温度变化，还能改变物质状态（如固体熔化）
- 系统所含的能量是内能，热只是能量的一种形式，其可在系统和环境之间传递
- 要改变物体温度所需的热量 q ，应当与温度的变化 ΔT 、物质的量 n 以及物质的性质有关
- 将1 g水改变1 °C所需的能量称为卡路里(cal)， $1 \text{ cal} = 4.181 \text{ J}$



詹姆斯·焦耳(1818–1889) 业余科学家

Joule 的主要职业是经营啤酒厂，但他也在家庭实验室进行科学研究。他对热量的精确测量构成了能量守恒定律的基础

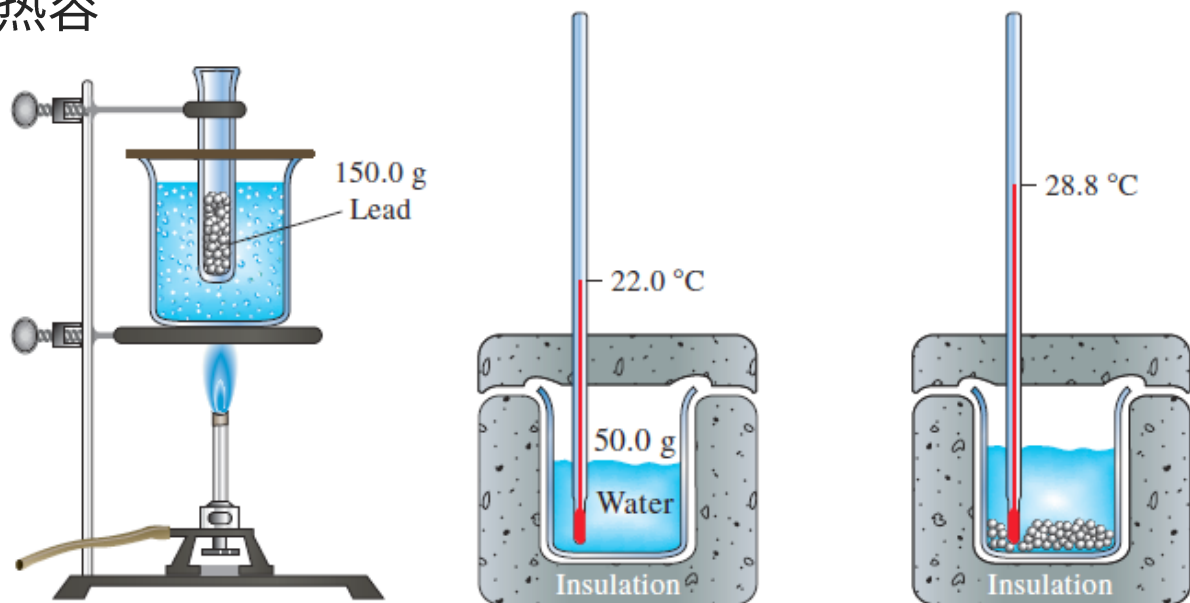
7-2 热

- 使系统温度改变 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需的热量称为系统的**热容**
- 热容 $C = \frac{q}{\Delta T}$ ，单位为 J K^{-1} ，知道热容可计算热量： $q = C\Delta T$
- 恒压下或恒容下测量的热容不同，分别称恒压热容 C_p 及恒容热容 C_V
- 纯物质的热容通常以每mol或每g物质表示，**摩尔热容** $C_{p,m}$ 是恒压下每mol物质温度升高 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需的热量；**恒压比热容**（比热）是恒压下每克物质温度升高 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需的热量
- 系统吸热， q 为正，系统获得能量；系统放热， q 为负，系统是去能量
- **能量守恒定律**：在系统与其周围环境之间的相互作用中，总能量保持不变——能量既不产生也不消失，即 $q_{\text{系统}} + q_{\text{环境}} = 0$ ，或者说系统失去（获得）的热量会被环境所吸收（放出）

7-2 热

- 能量守恒定律可用于测量物体的比热容
- 例题

一绝热容器装有50.0 g的水，水温为22.0 °C。150.0 g的铅在沸水中加热至100 °C，随后投入绝热容器中。平衡后水温升高至28.8 °C，计算铅的比热容和摩尔热容



7-2 热

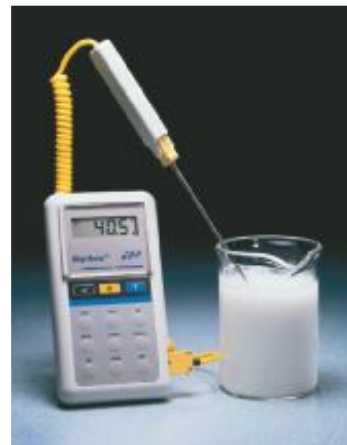
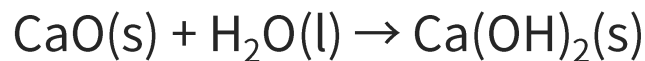
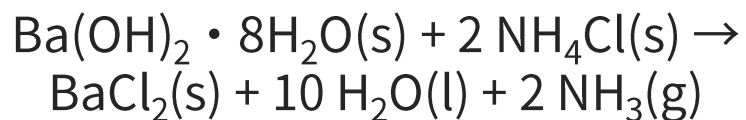
- 常见物质的比热容如表所示，多数物质的比热容小于 $1 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，但水的热容非常大
- 水分子之间可形成氢键（第12章）
- 不同状态的水（冰、水、水蒸气）的比热容也不一样
- $\text{CO}_2(\text{l})$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{l})$ 摩尔质量接近，但 C_3H_8 分子更加复杂，所以能额外吸收能量

不同物质的热容($\text{J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)

物质	热容	物质	热容	物质	热容	物质	热容
Pb(s)	0.130	Al(s)	0.897	$\text{CCl}_4(\text{l})$	0.850	$\text{N}_2(\text{g})$	1.040
Cu(s)	0.385	Mg(s)	1.023	乙酸(l)	2.15	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	1.67
Fe(s)	0.449	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	2.11	乙醇(l)	2.44	$\text{NH}_3(\text{g})$	2.06
$\text{S}_8(\text{s})$	0.708	Hg(l)	0.140	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	4.18	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	2.08
$\text{P}_4(\text{s})$	0.769	$\text{Br}_2(\text{l})$	0.474	$\text{CO}_2(\text{g})$	0.843	$\text{H}_2(\text{g})$	14.3

7-3 反应热和量热法

- **化学能**是与化学键和分子间吸引力相关的能量
- **反应热** q_{rxn} 是系统内在恒温下发生化学反应时，系统与其周围环境交换的热量
- **燃烧热**是燃烧反应释放的热量
- **放热反应**是在孤立系统中产生温度升高或在非孤立系统中向周围环境放热的反应，放热反应的反应热为负值
- **吸热反应**中，相应的情况是孤立系统中的温度降低或非孤立系统从环境中获得热量，吸热反应的反应热为正值

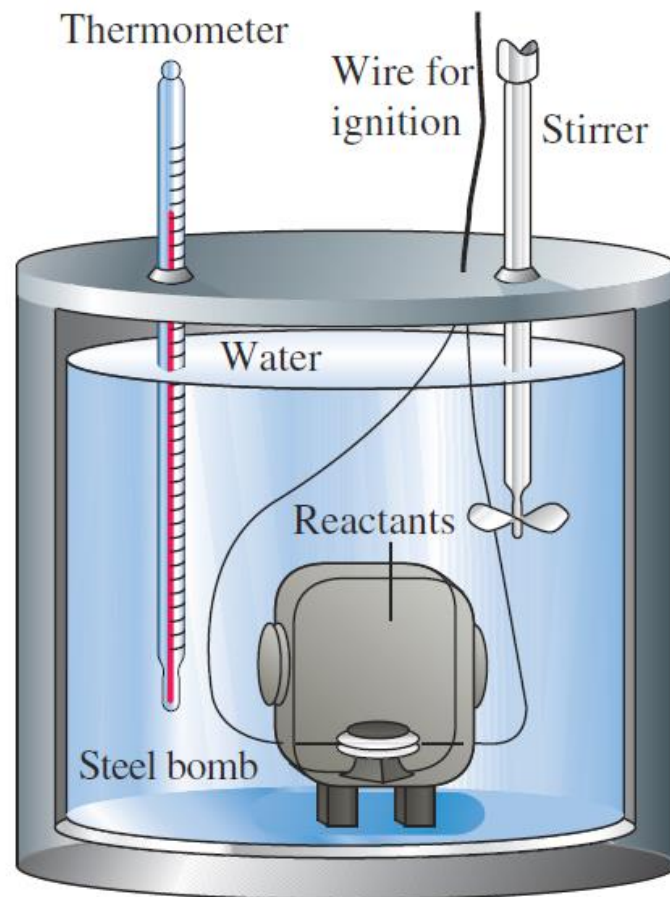


7-3 反应热和量热法

- 反应热是在**热量计（量热计）**中通过实验确定的，热量计可视为孤立系统
- **弹式热量计**适合测量燃烧反应中放出的热量
- **杯式热量计**更为简单



杯式热量计



弹式热量计

7-3 反应热和量热法

■ 练习:

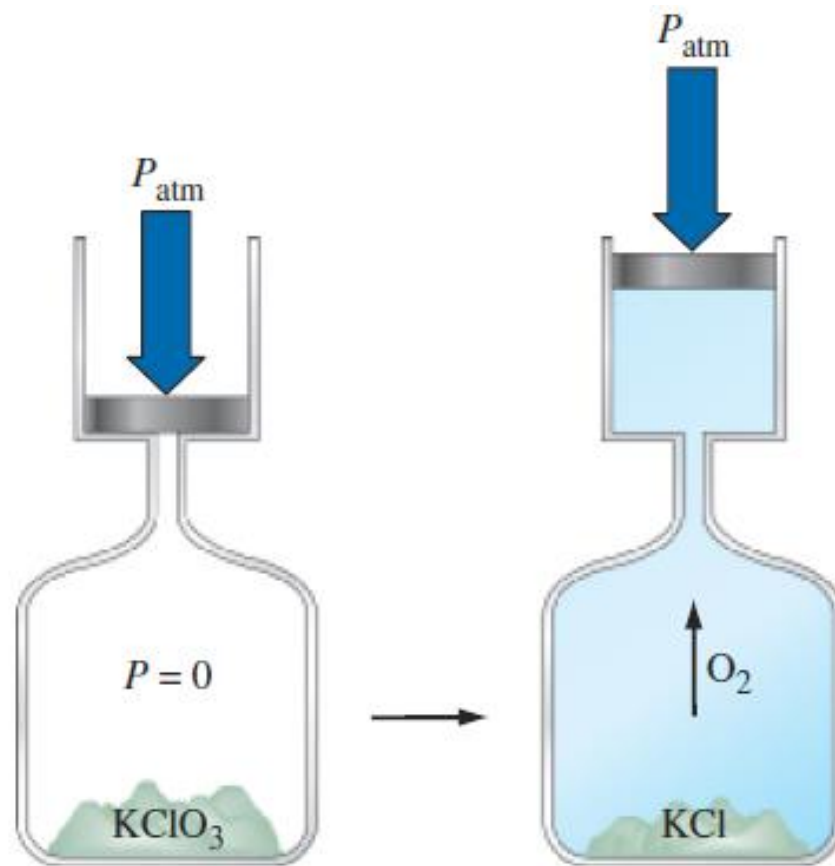
1.010 g蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 在弹式热量计中燃烧使得温度从 $24.92\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $28.33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。热量计组件的热容是 $4.90\text{ kJ}/^{\circ}\text{C}$ 。蔗糖的燃烧热是多少？（以 kJ/mol 表示）生产商声称一茶匙糖（约 4.8 g ）仅含19卡路里热量，说法是否正确？

在强酸与强碱中和时，基本反应是 $\text{H}^+(\text{aq})$ 和 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 结合生成水。 $21.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $25.00\text{ mL } 2.50\text{ M HCl}(\text{aq})$ 和 $25.00\text{ mL } 2.50\text{ M NaOH}(\text{aq})$ 加入杯式量热计并反应。温度升高至 $37.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，计算中和反应的热量。（以 kJ/mol 表示）

7-4 功

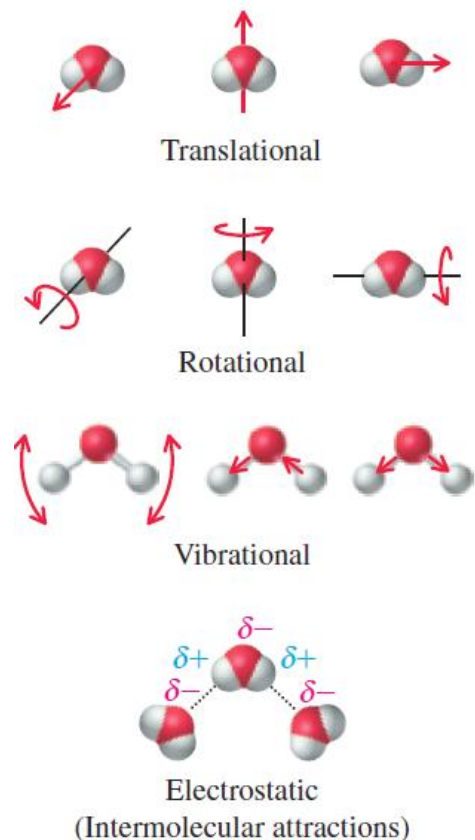
- 气体膨胀或压缩所涉及的功称为**体积功**
- 在图中所示的情况下，功用于抬起重物， $W = -mgh$
- 而重力与压力相等， $mg = PA$ ，因此 $W = -PAh = -P_{ext}\Delta V$
- 即**体积功**等于负的外压乘以体积变化
- 例题

298 K下的0.100 mol He在2.40 atm外压下加热，膨胀至体积翻倍。气体做了多少功？（以焦耳为单位）



7-5 热力学第一定律

- **内能 U** 是系统中的总能量（动能和势能），包括分子的平移动能、与分子旋转和振动相关的能量、储存在化学键和分子间吸引力中的能量、原子中的电子有关的能量、原子核中质子和中子相互作用相关的能量
- 无法确定 U 的绝对值，好在我们关心的是 ΔU
- 热和功是系统与其周围环境交换能量的手段，热和功仅在系统发生变化时才存在
- **热力学第一定律：** $\Delta U = q + w$ ，孤立系统的 $\Delta U = 0$ ，即孤立系统的能量是恒定的
- 使用热力学第一定律的公式需要注意：进入系统的能量带正号，离开系统的能量带负号；进入系统的能量多于离开系统的能量， ΔU 为正，反之亦然；孤立系统的 $\Delta U = 0$ ，因为 $\Delta U_{\text{系统}} = -\Delta U_{\text{环境}}$



7-5 热力学第一定律

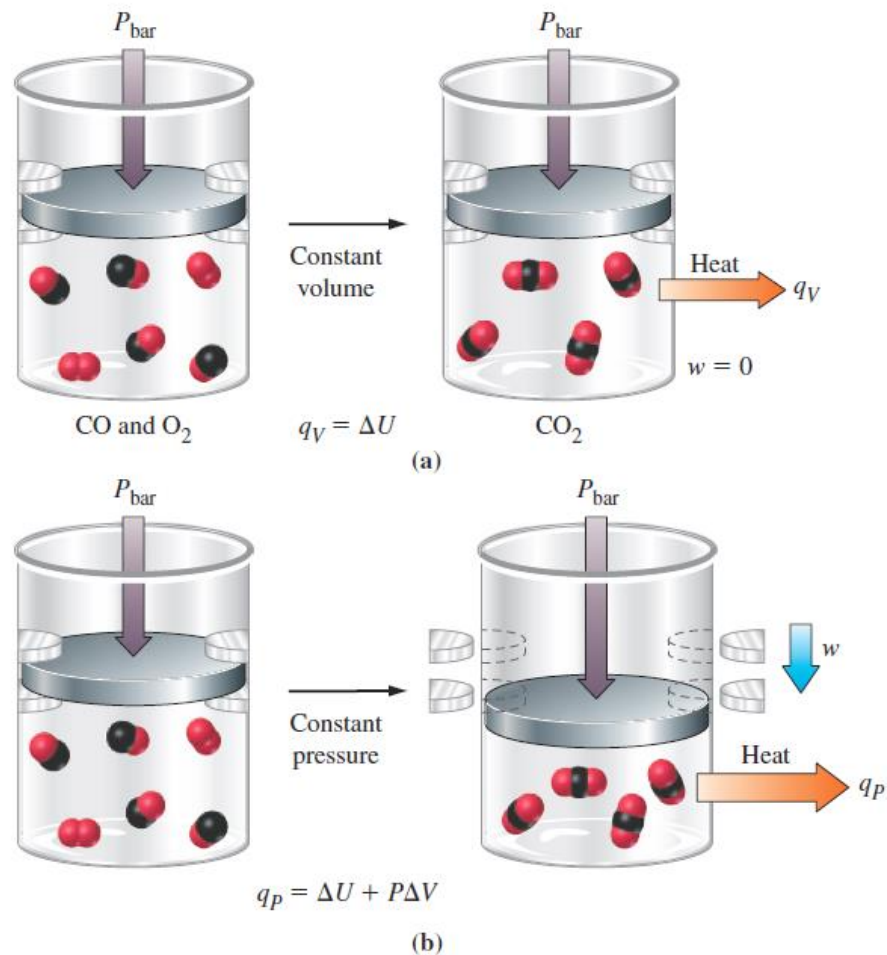
- 对于系统的特定状态具有唯一值的任何属性都称为**状态函数**
- 内能是状态函数，从状态1变为状态2再变回状态1的总过程 $\Delta U = 0$
- 热和功不是状态的函数，是**途径函数**，值取决于系统发生变化时所遵循的路径
- 273 K恒温下的10 L 1 atm He气体：在5 atm外压下压缩至2 L，然后在10 atm外压下压缩至1 L；直接在10 atm外压下压缩至1 L， W 和 q 不同
- **可逆过程**涉及无限多个中间状态，系统变量从初始值到最终值的变化幅度极小
- 273 K恒温下的10 L 1 atm He气体，外压无限缓慢地从1 atm增加至10 atm；外压从10 atm无限缓慢地减少到1 atm
- **不可逆过程**对环境和系统产生的变化不能通过颠倒步骤消除

7-6 第一定律在化学和物理变化中的应用

- 化学反应 $a \text{ mol A} + b \text{ mol B} \rightarrow c \text{ mol C} + d \text{ mol D}$ ，其中大写字母代表不同物质，或 $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow c \text{ C} + d \text{ D}$ ，上述反应的 $\Delta U = U_f - U_i = q + w$ ，若反应在弹式热量计中发生，体积无变化，有 $\Delta U = q_V$
- 恒定体积过程传递的热量等于系统的内能变化 ΔU
- 化学反应通常在恒压 P 下进行，会产生体积功 $W = -P_{\text{ext}}\Delta V$
- 因此化学反应的内能变化 $\Delta U = q_P - P_{\text{ext}}\Delta V = q_P - P_{\text{ext}}V_f + P_{\text{ext}}V_i$
- 因为 $P_{\text{ext}} = P_i = P_f$ ，有 $U_f - U_i = q_P - P_fV_f + P_iV_i$
- 也可写成 $(U_f + P_fV_f) - (U_i + P_iV_i) = q_P$
- 定义 $H = U + PV$ ， H 称为焓
- $\Delta H = H_f - H_i = q_P$

7-6 第一定律在化学和物理变化中的应用

- 在恒压下， $\Delta U = \Delta H + P\Delta V$ ，
 $P\Delta V = P(V_f - V_i) = \Delta n_{gas}RT$
- $2 \text{ mol CO(g)} + 1 \text{ mol O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ mol CO}_2\text{(g)}$ $\Delta H = -566.0 \text{ kJ (298 K)}$
- 可以算出298 K下 $\Delta U = -563.5 \text{ kJ}$
- 或者说 $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas}RT$ ； $q_P = q_V + \Delta n_{gas}RT$
- 简单一些的结论：化学反应前后气体物质的量相同时， $q_P = q_V$
- 反应后增加1 mol气体， q_P 比 q_V 大2.5 kJ (298K)



7-6 第一定律在化学和物理变化中的应用

- $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_{\text{r}}H = -566.0 \text{ kJ/mol}$
- 每摩尔反应的焓变，用 $\Delta_{\text{r}}H$ 表示，称为**反应焓**
- 例题：蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)燃烧的反应焓 $\Delta_{\text{r}}H = -5.65 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ 。1.00 kg蔗糖完全燃烧产生多少热量？
- 焓的物理意义： ΔH 代表在恒压条件下传递的热量， ΔH 表示系统的属性，而 q_P 则是测量的能量
- 焓没有微观意义，只是为了方便计算，否则就得用 $\Delta(U + PV) = q_P$
- 物质状态变化会产生能量变化，一定量液体气化所需的热量称为**汽化焓** $\Delta_{\text{vap}}H$ ，类似的还有**熔化焓** $\Delta_{\text{fus}}H$ 、**升华焓**、
- **标准反应焓** $\Delta_{\text{r}}H^\ominus$ 是**标准状态**下的焓变，为1 bar压力和指定的温度。若未注明温度，为298.15 K
- **焓图**是过程中焓变化的图解

7-7 $\Delta_r H$ 的间接确定：赫斯定律

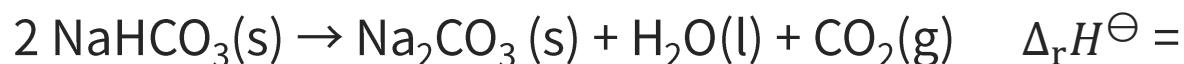
- 焓变具有以下性质：
- $\Delta_r H^\ominus$ 取决于反应的书写方式，与系数有关
- $\Delta_r H^\ominus$ 在逆反应过程中改变符号
- **赫斯定律**：如果一个过程分阶段或步骤发生（即使只是假设），则整个过程的焓变是各个步骤的焓变之和
- 赫斯定律能用于确定无法直接实验测定的反应热
- **标准燃烧焓**：燃烧反应（完全燃烧，生成液态水）的标准反应焓
- 例题：C(石墨)、H₂(g)和C₃H₈(g)的标准燃烧焓分别为-393.5、-285.8和-2219.9 kJ mol⁻¹。计算3 C(石墨) + 4 H₂(g) → C₃H₈(g)的 $\Delta_r H^\ominus$

7-8 标准生成焓

- 我们无法确定H的绝对值（某点距离地心的距离），但可以规定相对零点（海平面）
- 物质的**标准生成焓** $\Delta_f H^\ominus$ 是从标准状态的元素为参考，形成1 mol标准状态的物质时产生的焓变
- 对于参考形式的纯元素，标准生成焓为0
- 碳的单质包括石墨和金刚石， $C(\text{石墨}) \rightarrow C(\text{金刚石}) \Delta_r H^\ominus = 1.9 \text{ kJ/mol}$ ，选择更加稳定的石墨作为参考， $\Delta_f H^\ominus [C(\text{金刚石})] = 1.9 \text{ kJ/mol}$
- 298.15 K下溴是液体， $Br_2(l) \rightarrow Br_2(g) \Delta_r H^\ominus = 30.91 \text{ kJ/mol}$ ，选择液溴作为参考， $\Delta_f H^\ominus [Br_2(g)] = 30.91 \text{ kJ/mol}$
- 红磷比白磷稳定， $P(s,\text{red}) \rightarrow P(s,\text{white}) \Delta_r H^\ominus = 17.6 \text{ kJ/mol}$ ，但白磷更纯，因此以白磷为参考， $\Delta_f H^\ominus [P(s,\text{red})] = -17.6 \text{ kJ/mol}$

7-8 标准生成焓

- 利用标准生成焓表计算标准反应焓
- 对于反应 $a A + b B + \dots \rightarrow c C + d D + \dots$, $\Delta_r H^\ominus = \sum \nu \Delta_f H^\ominus$, 例如:



- $\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta_f H^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta_f H^\ominus[\text{CO}_2(\text{g})] - 2\Delta_f H^\ominus[\text{NaHCO}_3(\text{s})]$

7-8 标准生成焓

■ 例题：

苯[C₆H₆(l)]的标准燃烧焓是-3267.5 kJ/mol，计算苯的生成焓

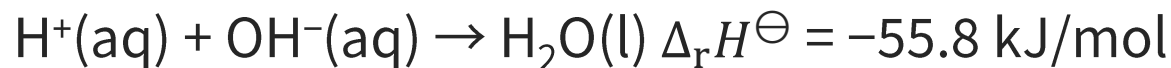
光合作用可写成： $6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g})$ ，计算标准反应焓

一些物质在298.15 K下的标准摩尔生成焓 kJ/mol

CO(g)	-110.5	C ₃ H ₈ (g)	-103.8	HBr(g)	-36.40	NO(g)	90.25
CO ₂ (g)	-393.5	C ₄ H ₁₀ (g)	-125.6	HI(g)	26.48	N ₂ O(g)	82.05
CH ₄ (g)	-74.81	甲醇(l)	-238.7	H ₂ O(g)	-241.8	NO ₂ (g)	33.18
C ₂ H ₂ (g)	226.7	乙醇(l)	-277.7	H ₂ O(l)	-285.8	N ₂ O ₄ (g)	9.16
C ₂ H ₄ (g)	52.26	HF(g)	-271.1	H ₂ S(g)	-20.63	SO ₂ (g)	-296.8
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	HCl(g)	-92.31	NH ₃ (g)	-46.11	SO ₃ (g)	-395.7

7-8 标准生成焓

- 很多反应是水溶液中发生的，我们也可写出离子的生成焓



- 因为阴阳离子总是成对出现的，规定 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的标准生成焓为0
- $\text{OH}^-(\text{aq})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.8 + 55.8 = -230.0 \text{ (kJ/mol)}$
- $\Delta_f H_m^\ominus [\text{BaSO}_4(\text{s})] = -1473 \text{ kJ/mol}$ ， Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 生成沉淀的焓变是多少？

一些离子在298.15 K下的标准摩尔生成焓 kJ/mol

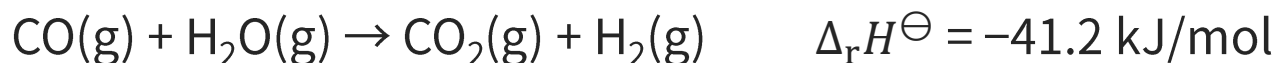
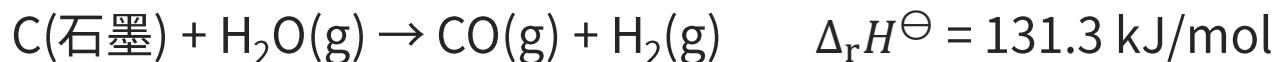
H^+	0	Mg^{2+}	-466.9	Cl^-	-167.2	SO_4^{2-}	-909.3
Li^+	-278.5	Ca^{2+}	-542.8	Br^-	-121.6	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-648.5
Na^+	-240.1	Ba^{2+}	-537.6	I^-	-55.19	PO_4^{3-}	-1277
K^+	-252.4	Cu^{2+}	64.77	NO_3^-	-205.0		
NH_4^+	-132.5	Al^{3+}	-531	CO_3^{2-}	-677.1		
Ag^+	105.6	OH^-	-230.0	S^{2-}	33.05		

7-9 能源与燃料

- 大部分能源来自石油、天然气和煤炭（化石燃料）
- 化石燃料源于很久以前的植物进行光合作用，产生碳水化合物 $C_m(H_2O)_n$ ，对于葡萄糖， $m=n=6$
$$6 CO_2(g) + 6 H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \quad \Delta_r H^\ominus = 2.8 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$
- 植物主要由纤维素组成，纤维素逐渐脱水，碳含量逐渐增加：
泥炭→褐煤(32% C)→次烟煤(40% C)→烟煤(60% C)→无烟煤(80% C)
- 煤是一种有机岩石，“化学式”可近似看成 $C_{153}H_{115}N_3O_{13}S_2$
- 古代海洋中的动植物残骸在压力的作用下，形成石油和天然气，天然气主要成分是甲烷，而石油是复杂的碳氢化合物混合物（如 $C_{40}H_{82}$ ）
- 燃烧热用于比较不同燃料，一般来说单位质量的燃料燃烧热越高越好

7-9 能源与燃料

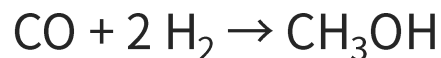
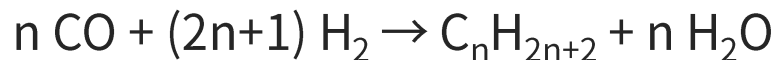
- 化石燃料是不可再生能源，煤中含有的硫会氧化成SO₂，发动机会让N₂和O₂产生少量NO，带来污染
- 产生的二氧化碳会造成全球变暖：二氧化碳、甲烷、水蒸气等分子可以吸收红外线，导致更多的太阳能被地球吸收
- 温室气体除了二氧化碳外，还有甲烷、臭氧、一氧化二氮以及氟氯烃
- **煤的气化**：煤与水蒸气和空气反应产生混合气体



- 现代的气化设施使用氧气代替空气，并去除CO₂和SO₂杂质。在催化剂作用下CO和H₂反应产生甲烷，得到类似天然气的合成气。

7-9 能源与燃料

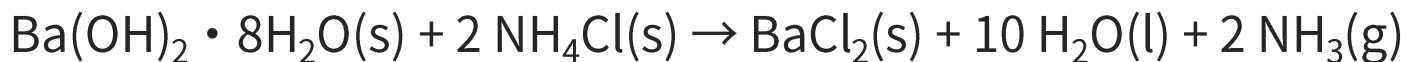
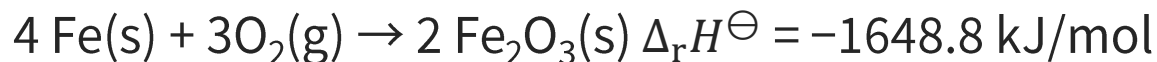
- **煤的液化：**一氧化碳与氢气催化产生长链烃，或者生产甲醇



- 甲醇又叫木醇，可通过木材的热分解得到
- 乙醇主要通过乙烯制得，也可通过发酵法从糖类生产。可在汽油中添加乙醇提高辛烷值
- 生物燃料是可再生能源。生物柴油是植物油和醇反应得到的物质
- 氢是无污染的能源，单位质量燃烧热是甲烷的两倍，汽油的三倍，大面积推广氢能主要的问题在如何高效获取氢气
- 代替能源包括电能（水电、风电、潮汐能发电、地热发电）以及核能

7-10 自发和非自发过程：简介

- 铁的表面会逐渐生锈： $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
- **自发过程**是发生在一个系统中的过程，一旦启动，就不需要来自系统外部的任何操作（无外部操作）来使过程继续
- 除非持续应用某些外部动作，否则不会发生**非自发过程**
- 焓变能否用于判断反应自发？



$$\Delta_r H^\ominus = 165 \text{ kJ/mol}$$

- 或者考虑冰的融化： $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H^\ominus = 6.010 \text{ kJ/mol}$ ，反应在0 °C以上自发，在0 °C以下不自发

7-10 自发和非自发过程：简介

- 焓变不能用于预测自发变化的方向，但我们目前了解到：
 1. 如果一个过程是自发的，则相反的过程是非自发的
 2. 自发和非自发过程都是可能的，但只有自发过程才会在没有干预的情况下发生
 3. 一些自发过程发生得非常缓慢，而另一些则发生得相当快
 4. 一些自发过程是放热的，而另一些是吸热的
- 如何判断反应自发方向，会在18章学习
- 习题：见下发的材料