



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.2.1 反应热(Heat of Reaction)

天津大学

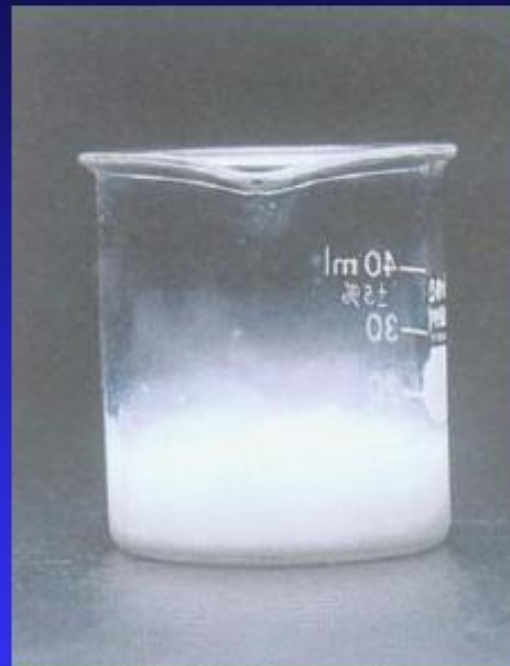
曲建强



反应热(Heat of Reaction)



铝热剂(thermite)可引发强烈的放热反应($\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), 其可熔化所产生的金属铁, 并产生“铁花”。



NH_4SCN 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的反应强烈吸热, 导致反应烧杯外壁能将空气中的水蒸气凝结成冰。



反应热(Heat of Reaction)

反应热：某化学反应发生后，系统不作非体积功，反应终态温度等于反应始态温度时，系统吸收或放出的热量。

根据反应过程等容还是等压，反应热可分为等容反应热(Q_v)和等压反应热(Q_p)。



反应热(Heat of Reaction)

等容反应热(heat of reaction under constant volume)

状态1(p_1 、 V 、 T_1) \rightarrow 状态2(p_2 、 V 、 T_2)

$$W = W_{\text{体}} = 0$$

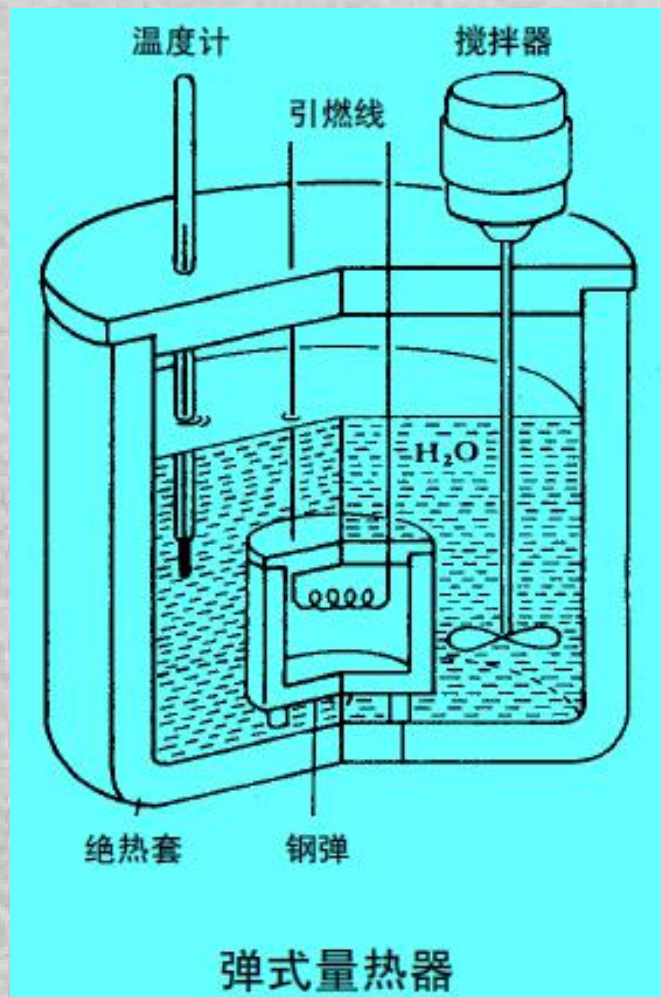
$$\Delta U = Q_V + W = Q_V$$

化学反应的等容反应热在数值上等于系统热力学能的变化。



反应热(Heat of Reaction)

等容反应热测定





反应热(Heat of Reaction)

等压反应热(heat of reaction under constant pressure)

状态1(p_1 、 V_1 、 T_1) \rightarrow 状态2(p_2 、 V_2 、 T_2)

$$W = W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V \quad p_{\text{外}} = p_1 = p_2$$

$$\Delta U = Q_p - p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

$$= (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$



反应热(Heat of Reaction)

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

$$\text{令 } H = U + pV \quad H: \text{焓(enthalpy)}$$

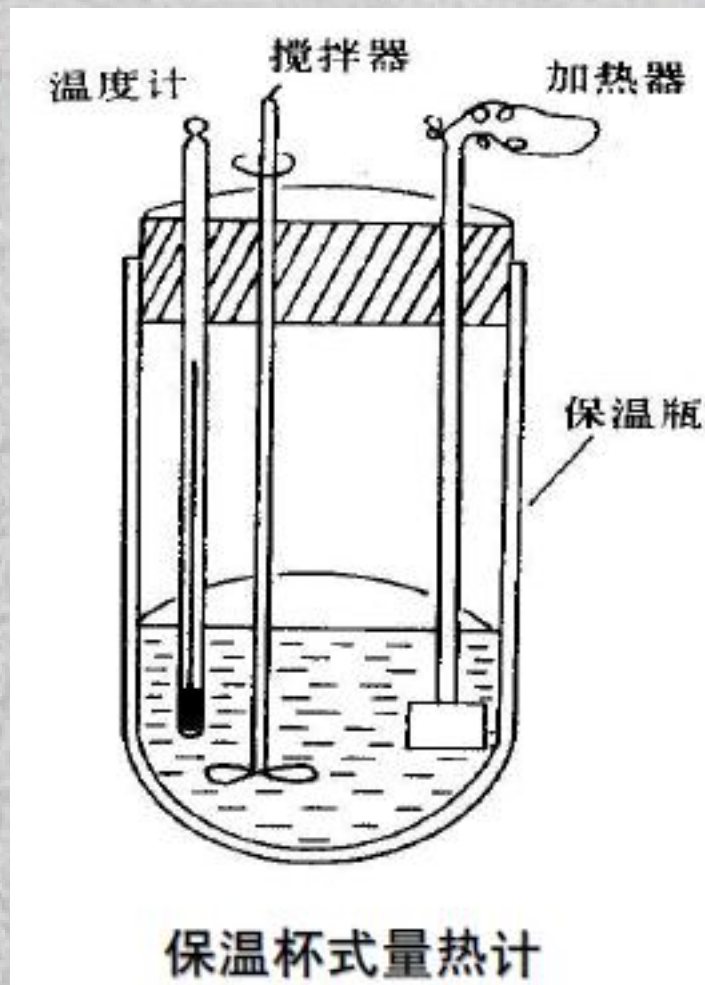
$$\text{则 } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

化学反应的等压反应热在数值上等于反应的焓变。



反应热(Heat of Reaction)

等压反应热测定





反应热(Heat of Reaction)

$$H = U + pV$$

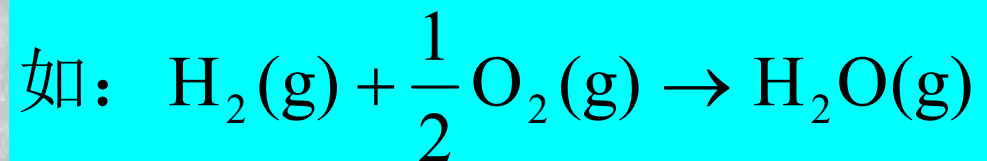
- U 绝对值无法求得, H 绝对值也无法求得。
- U 、 p 、 V 是系统的状态函数, 其组合 H 也应为系统的状态函数, ΔH 的值只与系统的始、终状态有关。
- H 是系统的容量性质, ΔH 的值与系统内物质的量有关。



反应热(Heat of Reaction)

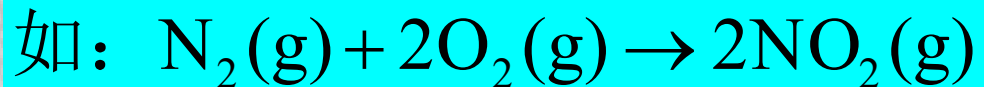
在等压过程中, $\Delta H = Q_p$

(1) $Q_p < 0$, $\Delta H < 0$, 为放热反应(exothermic reaction)。



$$\Delta H = -241.82\text{kJ}$$

(2) $Q_p > 0$, $\Delta H > 0$, 为吸热反应(endothermic reaction)。

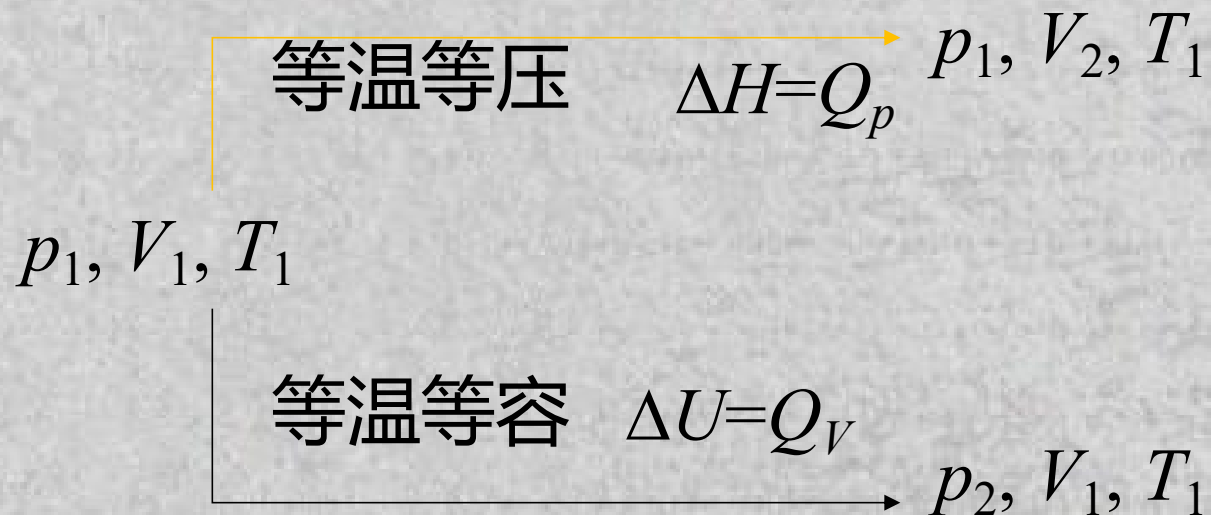


$$\Delta H = 66.36\text{kJ}$$



反应热(Heat of Reaction)

$\Delta U(Q_V)$ 与 $\Delta H(Q_p)$ 的关系



- 温度不低、压强不大时，实际气体可以看做是理想气体；
- 理想气体等温变化时热力学能不变。



反应热(Heat of Reaction)



$$\Delta U = Q_p - p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - p_{\text{外}} \cdot \Delta V \quad Q_V = Q_p - p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

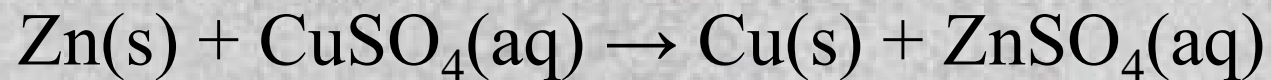
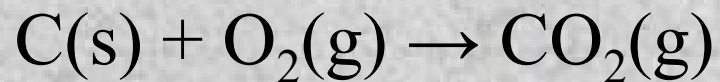
$$\Delta U = \Delta H - \Delta n(\text{g})RT$$



反应热(Heat of Reaction)

ΔU 与 ΔH 的关系

对于无气体参加（或反应前后气体分子数不变）的反应，



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n(\text{g})RT \qquad \Delta n(\text{g}) = 0$$

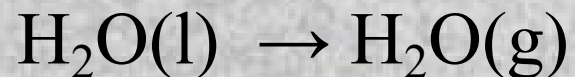
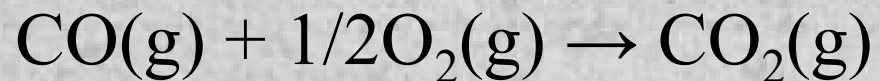
$$\Delta U = \Delta H$$



反应热(Heat of Reaction)

ΔU 与 ΔH 的关系

对于反应前后气体分子数变化的反应,



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n(\text{g})RT$$



反应热(Heat of Reaction)

思考题

1. 判断正误:

对于反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, $Q_v = Q_p$. ()

2. 焓是状态函数吗? 能否知道它的绝对数值?