

第1章 热化学与能源

主讲教师：赵睿

联系方式：ruizhao@uestc.edu.cn

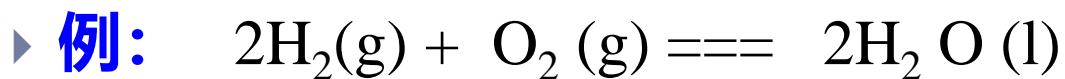
电子科技大学材料与能源学院

第1章 热化学与能源

教学基本要求:

1. 了解用弹式热量计测量等容热效应(q_v)的原理, 熟悉 q_v 的实验计算法。
2. 了解状态函数的意义。了解化学反应中的焓变在一般条件下的意义。理解等压热效应(q_p) 与反应中的焓变的关系。了解 q_v 与反应中的内能变的关系。初步掌握化学反应的标准摩尔焓变的近似计算。
3. 适当了解能源中的燃料燃烧反应的热效应。

问题：化学变化的条件是什么？



▶ 298.15K、1atm下放出热量是- 483.6kJ/mol

▶ 1、在通常情况下能否发生？

▶ 2、如果不能，那么又需要在什么条件下才能发生？

▶ 3、发生以后，反应能进行到什么程度，也就是说结果如何？

▶ 上述问题就属于化学热力学范畴。

▶ **化学热力学**——是研究在化学变化和物理变化中伴随发生的能量转化和传递的学科。

■ **化学热力学** { 化学反应的方向
化学反应的程度

■ **热化学**：研究化学反应中热与其他能量变化的定量关系的学科。（热量变化问题的学科）

■ 本章主要有两部分内容 { 测量化学反应的热效应
计算化学反应的热效应

■ **热效应**：化学反应时放出或吸收的热量。

1.1 反应热的测量

1.1.1 几个基本概念

1、系统与环境

系统：作为研究对象的那一部分物质和空间。

环境：系统之外，与系统密切联系的其它物质和空间。



开放系统
有物质和能量交换



封闭系统
只有能量交换



隔离系统
无物质和能量交换

图1.1 系统的分类

2、相 (phase)

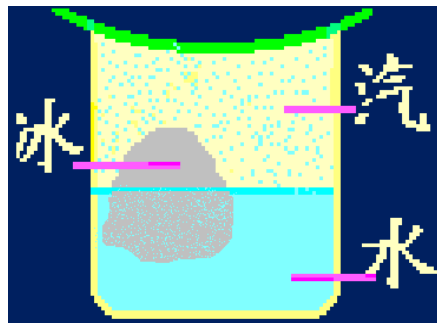
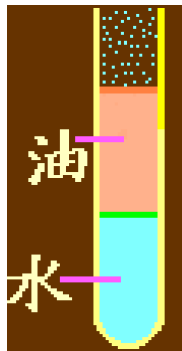
——系统中具有相同物理性质和化学性质的均匀部分

■系统可分为：

单相（均匀）系统；多相（不均匀）系统。

■应用相的概念需区分：

***相与聚集态不同； *相数与物质种类数； *相与数量无关。**



相的特征：

- a.相与相之间有明确的界面。
- b.从宏观看，界面处性质的改变是突跃的。

思考题：

- 1) 101.325kPa, 273.15K(0° C)下, $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{H}_2\text{O}(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(s)$ 同时共存时系统中的相数为多少?
- 2) $\text{CaCO}_3(s)$ 分解为 $\text{CaO}(s)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 并达到平衡的系统中的相数?
- 3) $\text{Cu}(s)+\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3=\text{CuNO}_3+\text{NO}(g)$ 体系的相数?

3 状态与状态函数

■ **状态**——系统一切性质的总和。

状态变化时，系统的宏观性质也必然发生部分或全部变化。

■ **状态函数**

——用于表示系统性质的物理量 X ，如气体的压力 p 、体积 V 、温度 T 等。

■ **状态函数的性质**

- 状态函数是状态的**单值函数**。
- 当系统的状态发生变化时，状态函数的变化量只与系统的始、末态有关，而与变化的实际途径无关。——**全微分性质**

以下例子说明：当系统由始态变到终态时，系统的状态函数
压力 p 和体积 V 的变化量与途径无关。

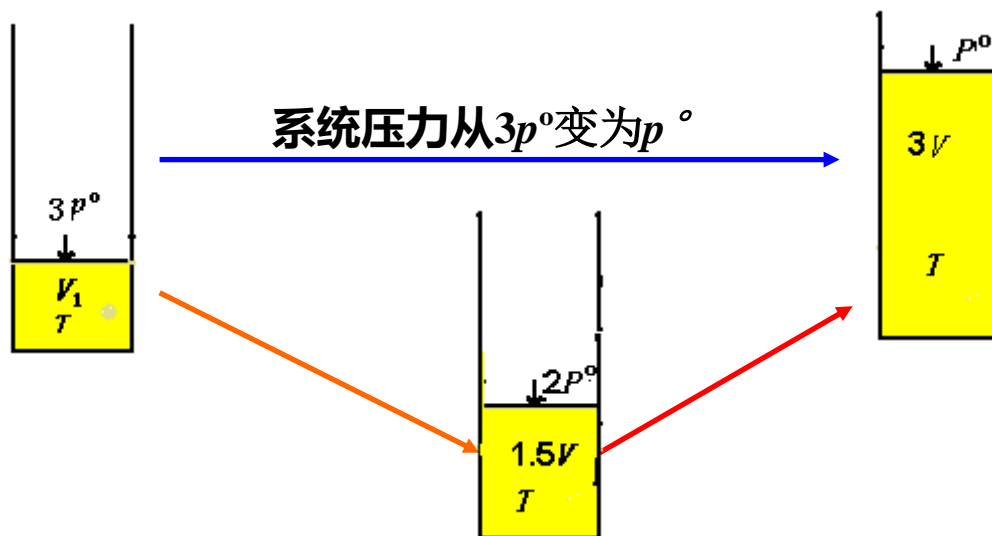


图1.2 状态函数的性质

广度性质和强度性质

状态函数可分为两类：

广度性质：其量值具有**加和性**，如体积、质量等。

强度性质：其量值**不具有加和性**，如温度、压力等。

思考题：力和面积是什么性质的物理量？它们的商即压强（热力学中称为压力）是强度性质的物理量。由此可以得出什么结论？

力和面积都是广度性质的物理量。结论是两个广度性质的物理量的商是一个强度性质的物理量。

问题：摩尔体积(体积除以物质的量)是什么性质的物理量？

推论：容量性质/容量性质=强度性质

小结:

- ▶ ■系统的状态确定之后，每一状态函数都具有单一确定的值——单值函数。
- ▶ 若测出某些易测的性质，就可以通过相互关联的数学式（如： $PV=nRT$ ）计算难测的性质。
- ▶ ■状态变化，状态函数的值也变化，其改变的数值只取决于系统的初、终状态，而与变化时体系所经历的具体途径无关——全微分性质。
- ▶ ■全微分性质（具体见高等数学）
- ▶ ■状态函数有特征，状态一定值一定，殊途同归变化等，周而复始变化零。

补充：状态函数的全微分性质

(1) Z值的变化值：状态由A态到B态

$$\Delta Z = Z_B - Z_A = \int_{Z_A}^{Z_B} dZ$$

若体系经过一个循环，则 $\oint dZ = 0$

(2) 二阶偏导数与求导顺序无

状态函数 $Z = f(T, P)$ ，其全微分为 $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T dP$

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T\right]_P$$

(3) 状态函数偏微商的三个关系式

a、Z随T的偏微商 $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

b、倒数关系 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}$

c、循环关系 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$

4、过程与途径

过程 (Process)

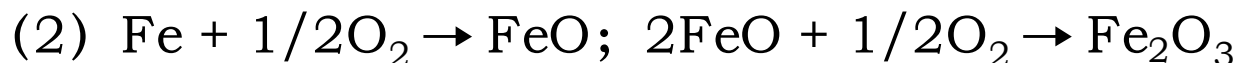
是体系状态发生的任何变化，是发生状态变化的方式（科学版）

根据过程发生时的条件，通常可将过程分为：

- (1) 等温过程——初态与终态温度相同，并等于环境温度的过程；
- (2) 等压过程——初态与终态压力相同，并等于环境压力的过程；
- (3) 等容过程——体系的容积不发生变化的过程；
- (4) 绝热过程——体系与环境间不存在热量传递的过程。

途径 (Path)

是完成某一变化的具体路线、具体步骤。如铁的氧化过程。



思考题：过程与途径有何区别？

设想如果你要把20 °C的水烧开，要完成“水烧开”这个过程，你可以有多种具体的“途径”：如可以在水壶中常压烧；也可以在高压锅中加压烧。

可逆过程：

体系经过某一过程，由状态I变到状态II之后，如果通过逆过程能使体系和环境都完全复原，这样的过程称为可逆过程。

它是在一系列无限接近平衡条件下进行的过程。

5、 化学计量数

■对于任意一化学反应：



a、 c、 d、 g——化学计量数。

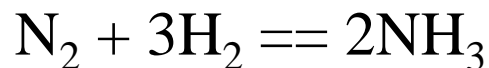
■一般用化学反应计量方程表示化学反应中质量守恒关系， 通式为：

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

ν_B 称为物质B 的化学计量数。

符号规定： 反应物： ν_B 为负； 产物： ν_B 为正。

附例1.1 应用化学反应统通式形式表示下列合成氨的
化学反应计量方程式：



解：用化学反应通式表示为：



问题：

对于反应物和产物的计量系数不同的反应，如何描述其化学反应进行的程度？

6、反应进度 ξ (extent of reaction)

若反应前 ($\xi=0$) 物质B的物质的量为 $n_{B(0)}$,
反应时间T后 ($\xi=\xi$) B的物质的量为 $n_{B(\xi)}$,
微分后得反应进度的定义式为:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

n_B 为物质B的物质的量, dn_B 表示微小的变化量。

或: $\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B$

对任一反应, 有:

$$\frac{\Delta n_A}{-\nu_A} = \frac{\Delta n_C}{-\nu_C} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G} = \Delta\xi$$

■ **ξ 单位为摩尔。** ξ 是不同于“物质的量”的另一种新的物理量，但具有相同的量纲。



反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时，

按定义： $\Delta n_{\text{N}_2} / -1 = \Delta n_{\text{H}_2} / -3 = \Delta n_{\text{NH}_3} / 2 = \Delta \xi = 1 - 0 = 1$

则： $\Delta n_{\text{N}_2} = -1\text{mol}$ ； $\Delta n_{\text{H}_2} = -3\text{mol}$ ； $\Delta n_{\text{NH}_3} = 2\text{mol}$

问题：

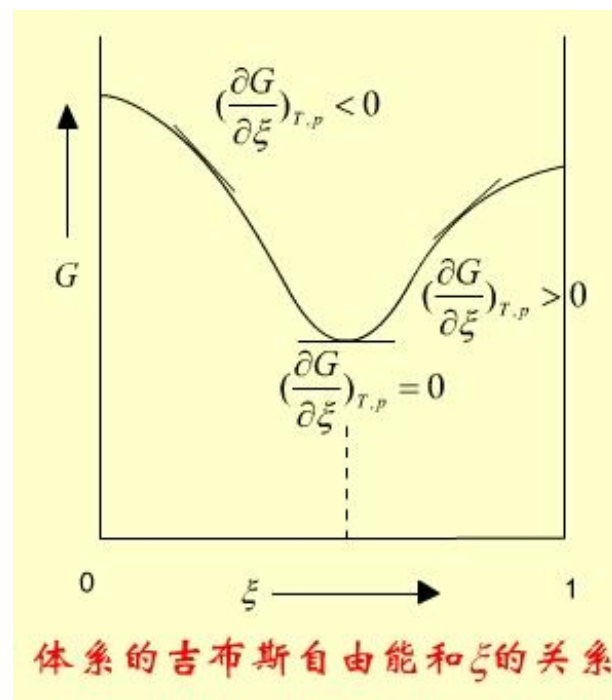
若反应为： $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ ， $\xi = 1\text{mol}$ 时物质的量？

■ **引入反应进度的优点：** 在反应进行到任何时刻时，**可用任一物质来表示反应进行的程度**，所得的值总是相等的。

反应进度讨论：

- 1、反应进度为正值；
- 2、 ξ 的单位是对整个反应而言，与方程式写法有关。未反应时 ξ 为零。
 n 是对某一物质而言。
- 3、反应进度按定义可取无穷大值；
- 4、在化学平衡中 ξ 常取0 ~ 1来讨论。

$$A \stackrel{\text{def}}{=} -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_B \nu_B \mu_B$$



1.1.2 反应热的测量

热化学规定：系统放热为负，系统吸热为正。

摩尔反应热：指当反应进度为1 mol时系统放出或吸收的热量
符号： q 或 Q ；单位： KJ mol^{-1}

测量方法：反应热可在**弹式量热计**中精确地测量。

问题：反应热有定容反应热和定压反应热之分。前者的反应条件是恒容，后者的反应条件是恒压。**用弹式量热计测量的反应热是定容反应热还是定压反应热？**

答：定容反应热

1、反应热的实验测量方法

1) 测量装置及原理



图1.3 弹式量热计

2) 测量方法与步骤:

- 准确称量反应物(固态或液态) 装入钢弹内, 密封, 通入氧气;
- 将钢弹安放在一钢质容器中, 向容器内加入足够的已知质量的水, 使钢弹淹没, 钢弹与环境绝热;
- 精确测定系统的起始温度(T_1);
- 电火花引发反应, 测量系统(包括钢弹及内部物质、水和金属容器等)的终态温度(T_2)。

3) 计算:

设有 n mol物质完全反应, 所放出的热量使弹式量热计与恒温水浴的温度从 T_1 上升到 T_2 , 则反应热为:

$$q = -c_s m_s (T_2 - T_1) = -C_s \Delta T$$

$$q = -\{q(\text{H}_2\text{O}) + q_b\}$$

$$= -\{C(\text{H}_2\text{O})\Delta T + C_b \Delta T\}$$

$$= -\sum C \cdot \Delta T$$

式中: 弹式量热计与恒温水浴的热容为 $C_s(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$, 比热容为 $C_s(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{kg}^{-1})$, C_b 为钢弹总热容。

$\sum C$ 叫做量热计常数 (calorimeter constant), 又称水当量, 为弹液(如水)和热量计部件热容之和。

示 例

例1.1 试计算联氨（阿波罗飞船发射火箭燃料）的燃烧热。已

知： $\text{N}_2\text{H}_4(l) + \text{O}_2(g) = \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ ，且

$$m(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.5000\text{g} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 1210\text{g}$$

$$c_b = 848\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad T_1 = 293.18\text{K} \quad T_2 = 294.82\text{K}$$

解：燃烧0.5g联氨放热为

$$\begin{aligned} q &= -[q(\text{H}_2\text{O}) + q_b] = -[c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})\Delta T + c_b\Delta T] \\ &= -(4.18 \times 1210 + 848) \times (294.82 - 293.18)\text{J} \\ &= -9690\text{J} = -9.69\text{kJ} \end{aligned}$$

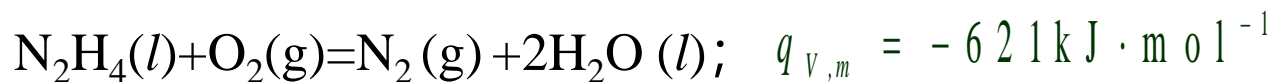
$$\xi = (0 - 0.5)\text{g} / \underline{32.0}\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} / (-1) = 0.0156\text{mol}$$

$$q_{V,m} = q / \xi = -9.69\text{kJ} / 0.0156\text{mol} = -621\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2、热化学方程式

■表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。

■标准写法：先写出反应方程，再写出相应反应热，两者之间用分号或逗号隔开。例如：



■若不注明 T, p ，皆指在 $T=298.15 \text{ K}$ ， $p=100\text{kPa}$ 下。

■书写热化学方程式时应注意：

➤ 标明反应温度、压力及反应物、生成物的状态；

➤ 反应热与反应式的化学计量数有关；

➤ 一般标注的是等压热效应 q_p 。 问题： q_p 与 q_v 相同吗？

1.2 反应热的理论计算

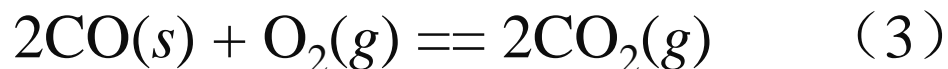
■ 并不是所有的反应热都可以用实验测定。

例如反应： $2\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$ (1)

问题：为什么上述反应的反应热无法实验测定？

实验过程中无法控制生成产物完全是CO。

思考题：如何设计实验方案，求得反应 (1) 的反应热。



1.2.1 热力学第一定律

■ **封闭体系：状态变化时能量的交换方式——热、功**

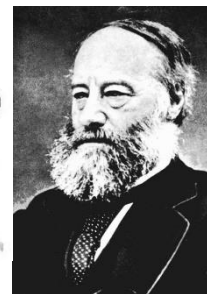
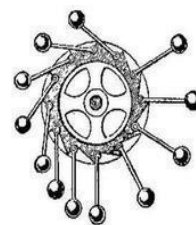
■ 1840 年Joule**热功当量** $J=4.1840$ 焦耳/卡

■ 能量守恒与转化定律

■ 永动机不能造成

■ **19世纪自然科学的三大发现：**

能量守恒和能量转化定律、细胞学说，进化论。



Joule (1818~1889)

1、热力学第一定律：

封闭系统内能的变化 ΔU 等于体系从环境吸收热 q ，加上环境对体系作的功 w 。其数学表达式为：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

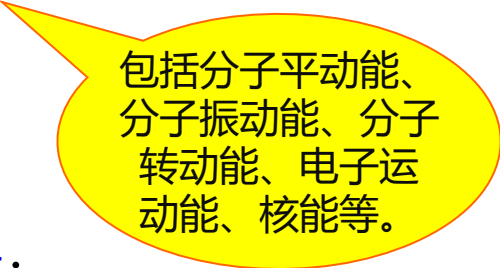
■ **热 q** ——无序能，系统吸热为正，系统放热为负，单位：J。

■ **功 w** ——有序能，系统得功为正，系统做功为负，单位：J。

讨 论：

(1) 热力学能即内能—系统内部能量的总和；

U 是状态函数；无绝对数值。



包括分子平动能、
分子振动能、分子
转动能、电子运
动能、核能等。

(2) 热 q 和功 w 是过程量，不是状态函数；

热是在物理或化学变化的过程中，系统与环境存在温度差而交换的能量。是大量质点以碰撞方式传递的能量。

功是系统与环境其他能量交换形式。是大量质点以有序运动而传递的能量。

表1：几种功的表示形式

功的概念最初来源于机械功，它等于力乘以在功方向上所发生的位移。

以后功的概念又扩大到其他形式，见下表

功的种类	强度性质	容量性质的改变	功的表示式 δW
机械功	f (力)	dl (位移)	$f dl$
电功	E (电压)	dQ (通过的电量)	$E dQ$
体积功	P (外压)	dV (体积的改变)	$P dV$
表面功	γ (表面张力)	dA (表面积的改变)	γdA
功的通式	x (广义力)	dy (广义位移)	$x dy$

小结：

各种功都可以表示为强度性质与容量性质变化量的乘积。强度性质决定了能量的传递方向，容量性质则决定了做功的大小。

2、体积功

在物理或化学变化的过程中，系统与环境除热以外的方式交换的能量都称为功。

由于系统体积发生变化而与环境所交换的功称为体积功 $w_{\text{体}}$ 。
所有其它的功统称为非体积功 w' 。

$$w = w_{\text{体}} + w'$$

热力学第一定律： 封闭系统内能的变化 ΔU 等于体系从环境吸收热 q ，加上环境对体系作的功 w 。

$$\Delta U = q + w = q + w_{\text{体}} + w'$$

思考题： 1mol理想气体，密闭在1) 气球中， 2) 钢瓶中；将理想气体的温度提高20°C时，体系是否做了体积功？

体积功计算公式的推导

$$p_{\text{外}} = F / A, \quad l = \Delta V / A$$

因此，体积功：

$$\begin{aligned} w_{\text{体}} &= F \cdot l \\ &= -(p_{\text{外}} \cdot A) \cdot (\Delta V / A) \\ &= -p_{\text{外}} \Delta V \end{aligned}$$

等外压过程中，体积功：

$$\begin{aligned} w_{\text{体}} &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -p_{\text{外}} \Delta V \end{aligned}$$

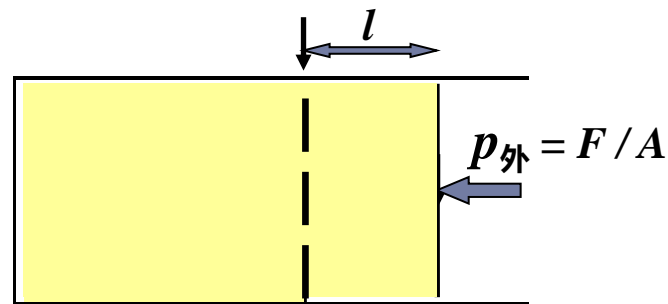
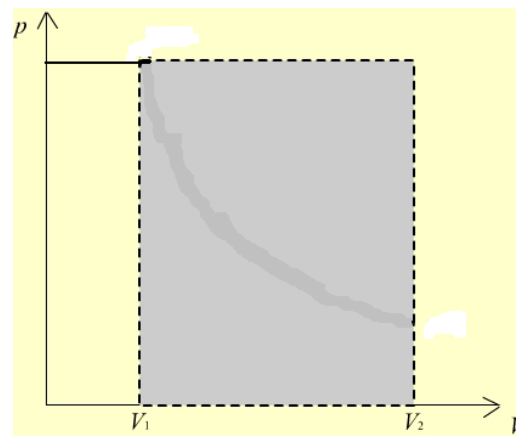


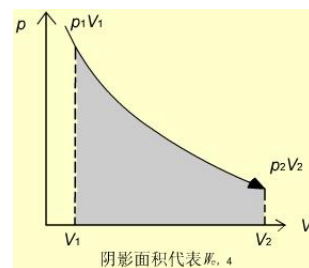
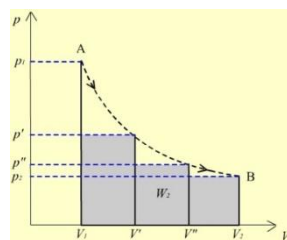
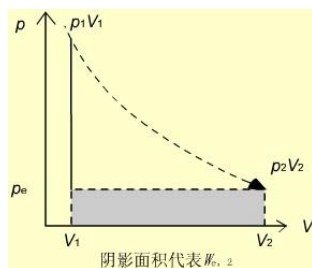
图1.4 体积功示意图



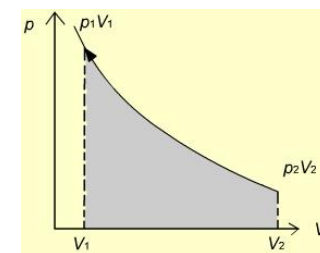
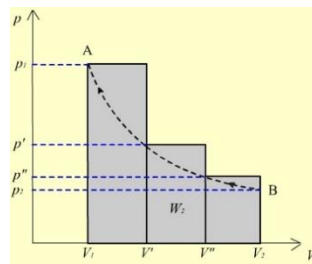
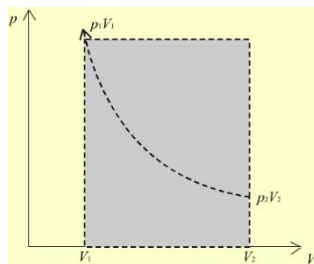
等压过程

讨论：功与过程的关系

膨胀过程



压缩过程



一步等压

三步等压

可逆过程

小结：

- 始终态相同，但途径不同，所作的功也大不相同。
- 可逆膨胀，体系对环境作最大功；
- 可逆压缩，环境对体系作最小功。

练习题1

设有一电炉丝浸入水中(见图1.1,水箱为绝热体系), 接上电源, 通以电流一段时间。分别按下列几种情况作为体系, 试问 U 、 Q 、 W 为正、为负, 还是为零?

- ▶ 1 以水和电阻丝为体系;
- ▶ 2 以水为体系;
- ▶ 3 以电阻丝为体系;
- ▶ 4 以电池为体系;
- ▶ 5 以电池、电阻丝为体系;
- ▶ 6 以电池、电阻丝、水为体系。

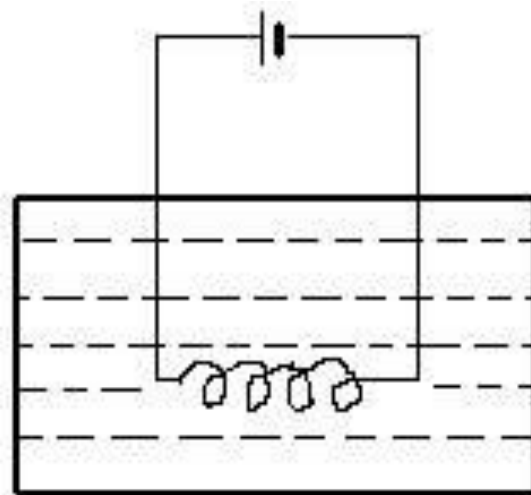


图 1.1

答案:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
W	+	0	+	-	0	0
Q	0	+	-	0	-	0
U	+	+	+	-	-	0

练习题2

设有一装置如图1.2所示，一边是水，另一边是浓硫酸，中间以薄膜分开，(1)绝热时,薄膜破了后两边的温度均为 T_1 升到 T_2 ，如果以水和浓硫酸为体系，问此体系的 U 是正、负，还是零。

(2)如果在薄膜破了以后，设法通入冷却水使浓硫酸和水的温度仍为 T_1 ，仍以原来的水和浓硫酸为体系，问 U 是正、负，还是零。

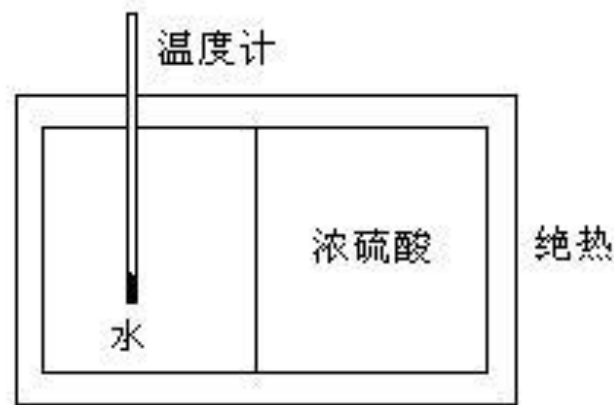


图 1.2

解:(1)当将薄膜弄破以后温度由 T_1 升到 T_2 ，因水和浓硫酸为体系，虽然体系的温度升高了，但无热量传给环境，所以 $Q = 0$ ，又 $W = 0$ ，根据第一定律 $U = Q + W$ ，则 $U = 0$ 。

(2) $Q < 0$ ，又 $W = 0$ ，根据第一定律 $U = Q + W$ ，则 $U < 0$ 。

1. 2. 2 化学反应的反应热与焓

通常把反应物和生成物具有相同温度时，系统吸收或放出的热量叫做**反应热**。

根据反应条件的不同，反应热又可分为：

➤ 定容反应热

恒容过程，体积功 $w_{\text{体}} = 0$ ，不做非体积功 $w' = 0$ 时，
所以， $w = w_{\text{体}} + w' = 0$ ， $q_V = \Delta U$

➤ 定压反应热

恒压过程，不做非体积功时， $w_{\text{体}} = -p(V_2 - V_1)$ ，
所以， $q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1)$

1、焓 (Enthalpy)

$$\begin{aligned}\because q_P &= \Delta U + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)\end{aligned}$$

定义: $H = U + p V$

则: $q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, H 称为焓, 单位: KJ

思考题: 焓是状态函数吗? 能否知道它的绝对数值?

■是状态函数, 但不能知道它的绝对数值。

$q_p = \Delta H$ 的物理意义:

■等压热效应等于焓的增量。问题: 等压热效应是状态函数?

■可以通过 ΔH 的计算求出 q_p 的值。

2、定容反应热与定压反应热的关系

已知 定容反应热: $q_V = \Delta U_V$;
定压反应热: $q_p = \Delta U_p + p(V_2 - V_1)$
等温过程, $\Delta U_p \approx \Delta U_V$, 则:

$$\Delta H - \Delta U = q_p - q_V = p(V_2 - V_1)$$

对于理想气体反应, 有:

$$q_p - q_V = n_2(g)RT - n_1(g)RT = \Delta n(g)RT = (n_G + n_D - n_A - n_C) RT$$

思考题: 若反应 $\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
的 $q_{p,m}$ 为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的 $q_{V,m}$ 为多少?

分析: 该反应的 $\Delta n(g) = 0$, $q_V = q_p$

所以 对于没有气态物质参与的反应或 $\Delta n(g) = 0$ 的反应, $q_V \approx q_p$

对于有气态物质参与的反应, 且 $\Delta n(g) \neq 0$ 的反应, $q_V \neq q_p$

摩尔热效应

因为： $\xi = \Delta n_B / \nu_B$

所以： $\Delta n_B = \xi \nu_B$

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum_B \nu_B(g) \cdot RT$$

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi}$$

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta_r U}{\xi}$$

标准摩尔反应焓 (热)

焓的变化

反应物和生成物都处于标准态

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15K)$$

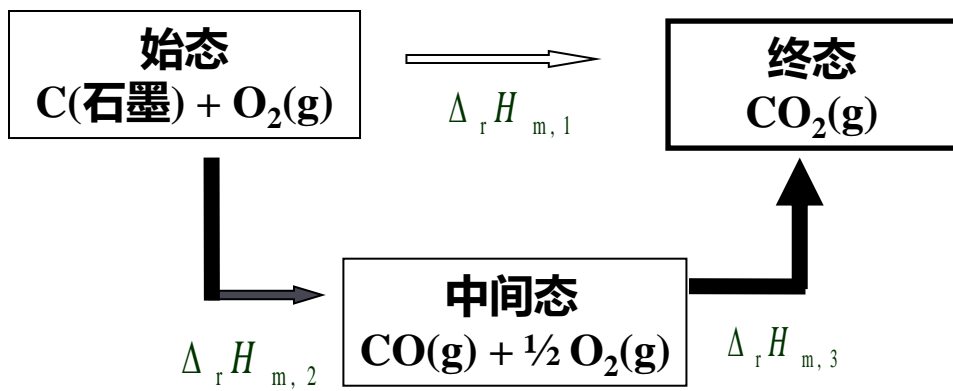
反应温度

反应进度为1 mol

反应 (reaction)

3、盖斯定律 (Hess, 1840)

化学反应的**恒压或恒容反应热**只与物质的**始态或终态**有关而与变化的途径无关。



$$\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3}$$



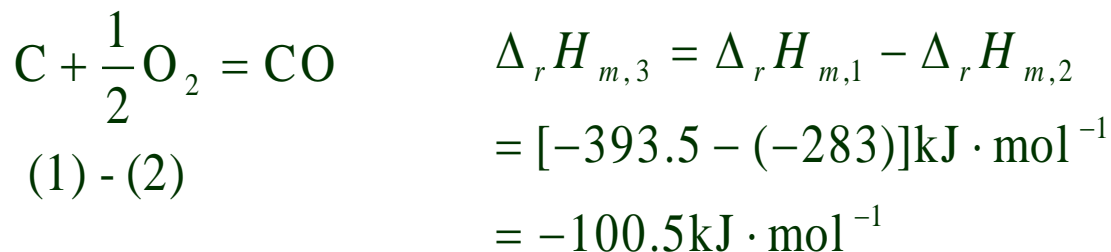
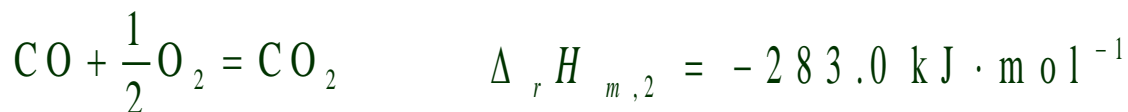
盖斯, G. H.

意义：热化学方程式可像代数式那样进行加减运算。

盖斯定律示例

附例1.3 已知反应 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ 和 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ 的反应焓，
计算 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$ 的反应焓。

解：



由盖斯定律知：

若化学反应可以加和，则其反应热也可以加和。

应用盖斯定律注意事项：

- ▶ ① 只有条件（如温度）相同的反应和聚集状态相同的同一物质，才能相加减。
- ▶ 该定律适用范围是：等压过程或等容过程。
- ▶ ② 将方程式同乘或除一系数时，该反应热效应也应同乘或除一系数。
- ▶ 即：反应热效应与反应方程式的书写方式有关。

1.2.3 反应标准摩尔焓变的计算

1 热力学标准态:

- **气体物质的标准态**: 标准压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 下表现出理想气体性质的纯气体状态。
- **溶液中溶质B的标准态**: 标准压力 p^\ominus 下, 质量摩尔浓度为 $m^\ominus (1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$, 并表现出无限稀溶液中溶质的状态; 本书采用近似 $c^\ominus = 1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
- **液体或固体的标准态**: 标准压力 p^\ominus 下的纯液体或纯固体。

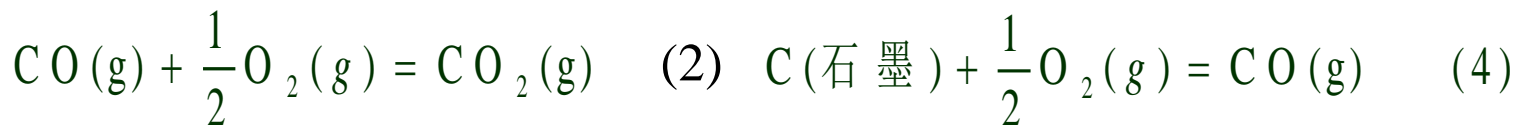
2、标准摩尔生成焓

■ **标准状态时由指定单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变称为标准摩尔生成焓**，记作： $\Delta_f H_m^\ominus$

■ **指定单质**通常指标准压力和该温度下最稳定的单质。如C：石墨(s)；Hg：Hg(l)等。但P为白磷(s)，即P (s, 白)。

■ **水和离子的相对焓值**：规定以水合氢离子的标准摩尔生成焓为零。 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}^+, 298.15) = 0$

问题：以下哪些反应的恒压反应热不是生成焓(反应物和生成物都是标准态)?



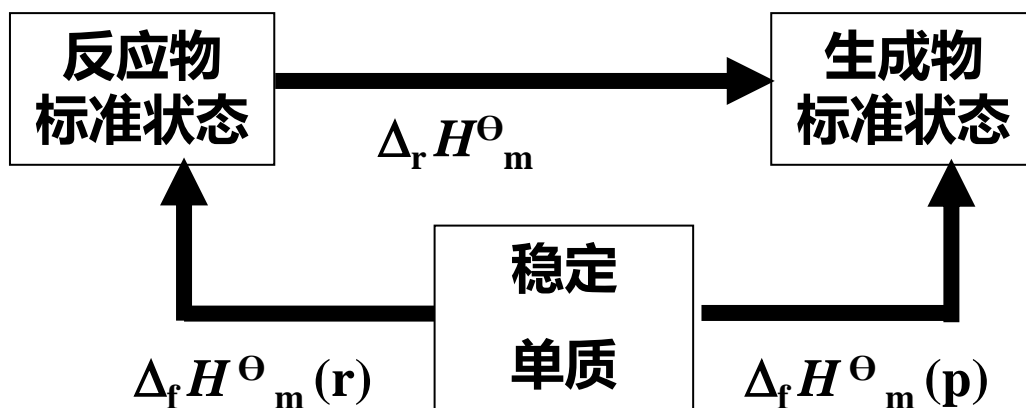
3、标准摩尔焓变及测定

标准状态下,反应进度 $\xi=1\text{mol}$ 的焓变称为反应的标准摩尔焓变: 记作 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(T)$

测定原理:

- 由于 $q_{\text{p}}=\Delta H$, 所以可以通过在标准状态下测定恒温恒压条件下的反应热得到反应标准摩尔焓变。
- 根据等压热效应和等容热效应的关系, 用弹式量热计间接测定。

4、反应的标准摩尔焓变的计算



由盖斯定律，得：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

可从手册数据计算298.15K时的标准摩尔反应焓。

标准摩尔反应焓变计算示例

例： 试计算铝热剂点火反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})$

反应计量式为： $\text{Al(s)} + \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Fe(s)}$

解： 从附录3查得298.15K时 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的标准摩尔生成焓分别为-824.2和-1675.7kJ·mol⁻¹。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, 298.15\text{ K}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, 298.15\text{ K}) \\ &= \frac{1}{2} [(-1675.7) - (-842.2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -425.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

注意事项:

■ 应用物质的标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓时需要注意:

- 物质的聚集状态, 查表时仔细
- 公式中化学计量数与反应方程式相符
- 数值与化学计量数的选配有关;
- 温度的影响 $\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})$
- 单位和有效数。

复 习:

■热力学第一定律: $\Delta U = q + w$
 $\Delta U = q_v$ (定容, $w' = 0$)
 $\Delta H = q_p$ (定压, $w' = 0$)

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum_B \nu_B(g) \cdot RT$$

■标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$

处于标准压力下的稳定单质生成标准压力下1mol纯物质的反应焓叫做物质的标准摩尔生成焓。

■反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\theta$

由标准摩尔生成焓计算反应的标准摩尔焓变公式为:

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m.B}^\theta(298.15K)$$

1.3 常见能源及其有效与清洁利用

- **能源是自然界中为人类提供能量的物质资源。**
- **能源是当今社会的三大支柱（材料、能源、信息）之一。**
- **能源是我们赖以生存的重要物质基础。**

思考题：

如何从热化学焓变的大小寻找高能原料？

■ 根据Hess定律，要能产生大的反应热效应，即 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是一很大的负值。则作为高能燃料必需满足下列条件：

- (1) 反应物（燃料）的标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$ 负值小，甚至为正值；
 - (2) 生成物（产物）的标准生成热负值要大；
 - (3) 反应物的相对分子质量要小，以保证单位质量的燃料可提供较大的热量；
 - (4) 不要产生有害、有毒的物质，这是环境保护的要求。
- 利用标准燃烧热和标准反应热的概念，可对燃料进行筛选，根据不同需要找到合适的燃料。

1.3.1 世界能源的结构与能源危机

1.能源的分类

表1.2 能源的分类

<div>利用 状况</div> <div>形成条件</div> <div>使用 性质</div>		一次能源	二次能源
常规 能源	燃料能源	煤炭、石油、天然气、生物质能	煤气、焦炭、成品燃油、液化气、酒精
	非燃料能源	水能	电力、蒸汽、热水
新能源	燃料能源	核能	人工沼气、氢能
	非燃料能源	太阳能、地热、风能、海洋能	激光

2、能量消耗前六名的国家

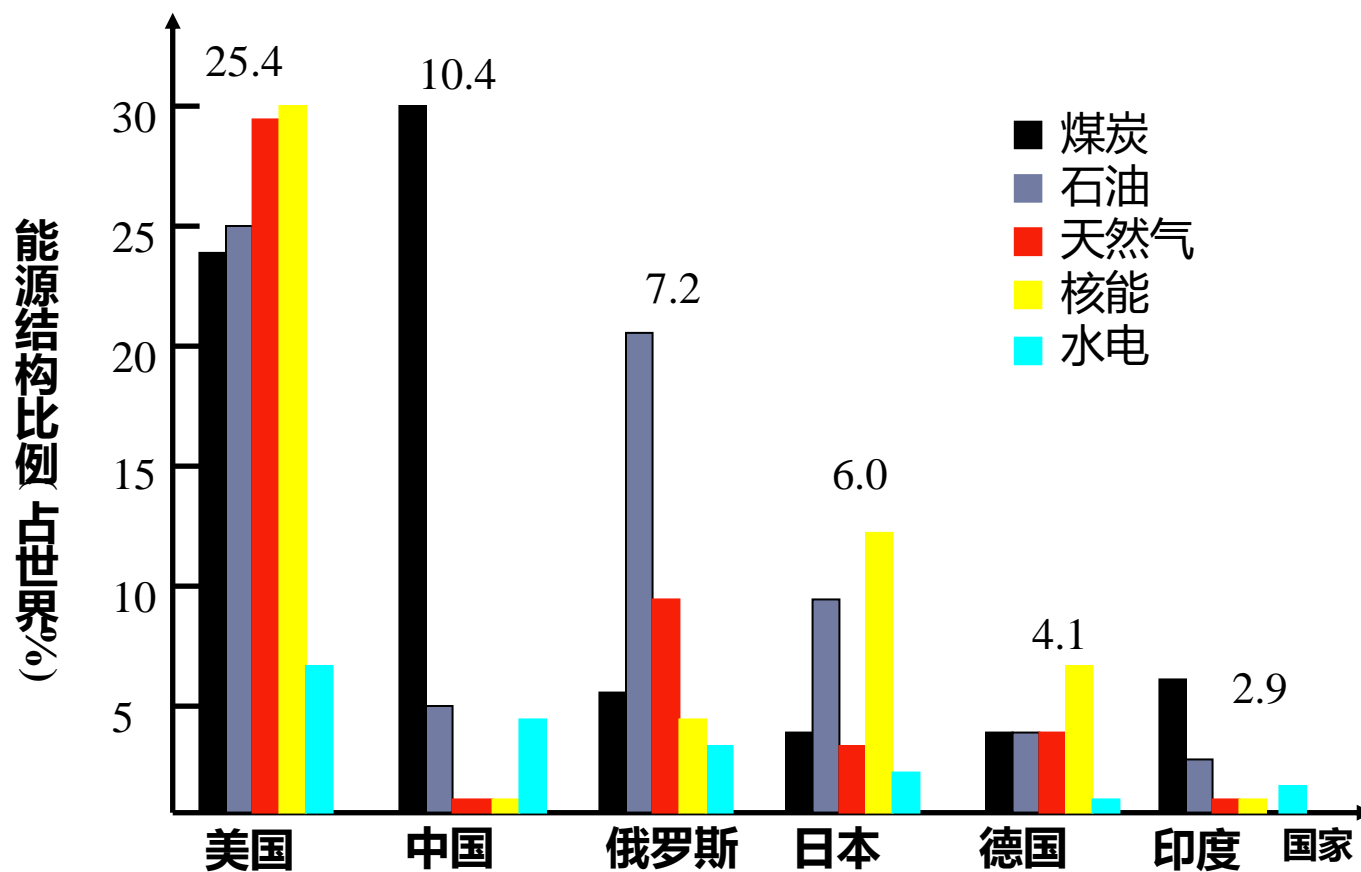


图1.8 世界六国消耗的一次能源比例及总比例（占世界）

2 世界能源的结构和消耗

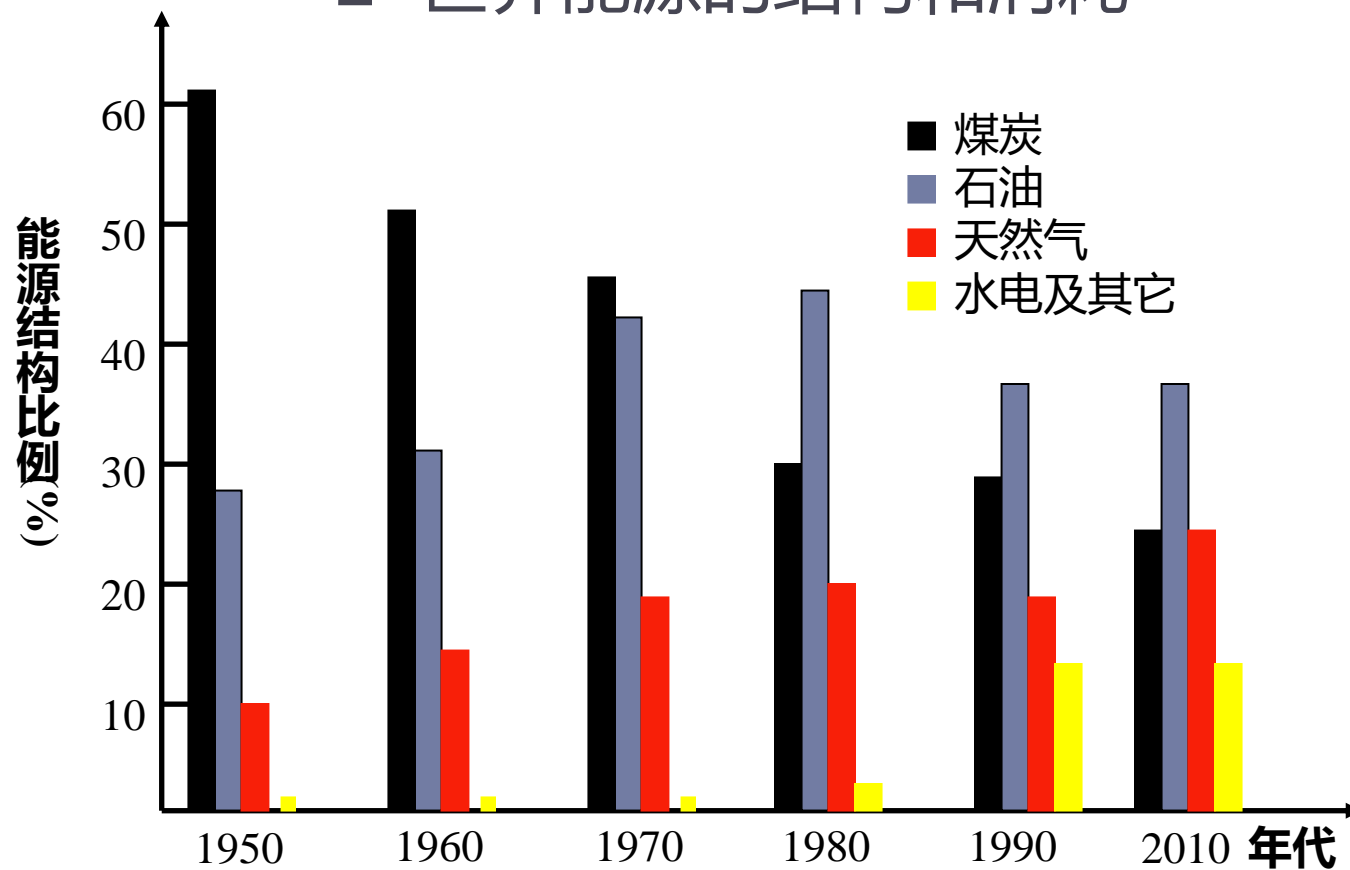


图1.7 世界消耗的一次能源结构

俄罗斯至亚洲的输油管线



1.3.2 煤炭与洁煤技术 煤炭的成分与热值

煤炭的主要成分：

碳、氢、氧；少量氮、硫、磷等。

煤炭的热值：

单位质量或体积的燃料完全燃烧放出的热量。

标准煤的热值为 $29.3\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

煤炭的分类：

- 无烟煤：低硫，较好；
- 烟煤：高硫，燃烧环境污染；
- 褐煤：储量大，但热值低。

思考：我国能源结构的特点是什么？

我国的能源结构中，煤炭占据重要地位：占总能量的70%以上。此外，我国也是世界上煤炭储量最大的国家之一，因此，如何高效、科学、清洁地利用煤炭资源是我国能源科学和研究中的重要课题。

我国煤炭的一个特点是煤炭中含**硫量较高**，煤炭中的硫在燃烧时生成二氧化硫。大气中的二氧化硫是造成酸雨的主要原因。

1.3.3 石油和天然气

石油

石油是**多种烃类**的混合物，其中含有链烷烃、环烷烃、芳香烃和少量含氧、含硫的有机物。

思考：世界原油储量最大的地区在哪儿？我国的原油产地在哪儿？

世界原油储量最大的地区是**中东**。我国的原油产地在东北、西北和山东（**黑龙江省的大庆油田、新疆的克拉玛依油田和山东省的胜利油田是中国三大油田**）。

1、石油燃料产品

石油经过分馏和裂解等加工过程后可得到石油气、汽油、煤油、柴油、润滑油和沥青等产品。

思考：以上产品中最重要的是什么？

汽油：

95%的汽油用于驱动汽车。衡量汽油质量的一个重要指标是**辛烷值**。直馏汽油的辛烷值约为55~72之间，在汽油中加入**少量四乙基铅**可以将辛烷值提高到79~88，为了防止铅在汽缸中沉积，加入少量**二溴乙烷**，使生成挥发性的**溴化铅**，与尾气一同排入大气。

思考：汽车尾气污染物是什么？如何解决？

主要污染物：NO、CO、HC和含铅化物等。

解决方法：采用无铅汽油，对汽车尾气进行催化净化。

2、天然气

天然气是低级烷烃的混合物，主要成分是**甲烷**，常与石油伴生。其**热值**约为 $55.6\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

天然气的优点：

- 可直接应用
- 易于管道输送
- 污染少

3、沼气和生物质能

植物残体在隔绝空气的情况下发生自然分解时产生的气体称为沼气。

沼气约含60%的**甲烷**，其余为**二氧化碳和少量的CO、H₂、H₂S等**。

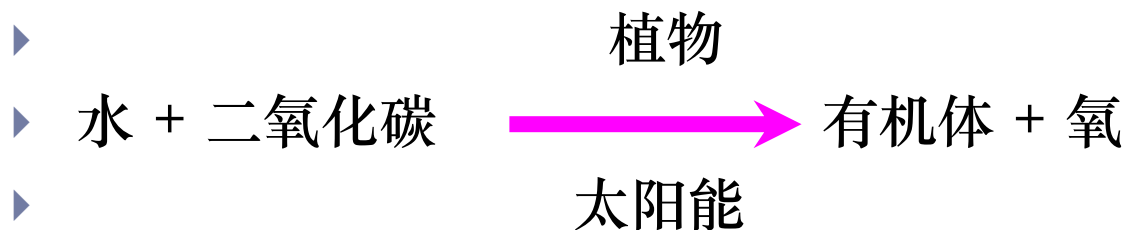
思考：可用哪些原料制备沼气？如果你来自农村，你家使用过沼气吗？

农村一般用人畜粪便、杂草等制取沼气。

思考：沼气和柴火是生物质能吗？

都是。沼气也属于生物质能。柴火是生物质能的直接利用。

- ▶ **■ 光合作用是生命活动中的关键过程，植物光合作用的简单过程如下：**



■ 生物质能的现代利用：

★将植物枝杆等在汽化炉中加压汽化制成可燃气体

★发电

4、可燃冰—未来的新能源

■天然气被包进水分子中，在深海的低温高压下形成的透明结晶，外形似冰，用火柴一点就着，故称“可燃冰”。 $\text{CH}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s)。

■形成条件：低温高压如 0°C ，76 MPa。

■储量：数据相差较大。总量相当于161万亿吨煤，可用100万年；是地球上煤、石油和天然气能量总和的2~3倍。

■分布：深水大陆架和陆地永久冻土带。我国东海、南海有大量可燃冰，约相当于全国石油储量的一半。

■特点：开采难，储量丰富。

1.3.4 煤气和液化气

煤气

煤的合成气及炼焦气都是城市煤气。

煤气的组成

H_2 : 50%; CO : 15%; CH_4 : 15%, 热值约
 $16\text{MJ} \cdot \text{M}^{-3}$

液化气

来源于石油，主要成分为丙烷、丁烷等，炼油厂的副产品。

思考：与煤气相比，液化气有哪些优点？

无毒、低污染、热值高于煤气。

液化气作动力 → 绿色汽车 ← 燃料电池（各国竞争发展）。

1.4 清洁能源与可持续发展

思考：目前使用的能源中，哪些是有限的，哪些是无限的(不考虑太阳的寿命)?

■ **矿物能源（煤炭和石油）是有限的，**

■ **来自宇宙的能源（如太阳能）和核能是无限的。**

1992年，联合国环境与发展大会上提出了社会、经济、人口、资源和环境协调发展的口号。能源作为最紧缺的资源对人类社会的可持续发展起着关键的作用。

1.4.1 能源开发与可持续发展

我国能源结构不合理，优质能源比重太小。必须合理开发及进一步开发新能源，才能实现可持续发展。

可持续发展三原则：公平性、共同性和持续性。

最有希望的清洁能源是氢能、太阳能以及核能和生物质能等。



图1.9 治理前的热电厂

1.4.2 氢能

氢能是一种理想的二次清洁能源。

氢能的优点：

- 热值高，其数值为 $142.9\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。
- 燃烧反应速率快，功率高
- 原料是水，取之不尽
- 产物是水，不污染环境

思考：用氢作能源目前还存在一些问题，你认为有哪些方面的问题？

经济的制备方法，安全高效的储运方法和有效地利用。

1、氢气的制取

➤ 电解

作为**氯碱工业的副产品**，是目前工业氢气的制备方法。



思考：用电解的方法大规模制取用作能源的氢气可行吗？

从经济上考虑是不可行的。

➤ 太阳能光解

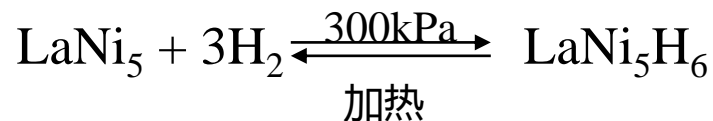
利用太阳光的能量催化分解水得到氢气，最有前途的制氢方法。是研究的热点。

2、氢气的储运

氢气的密度小，且极难加压液化，因此氢气的储存和运输是一个比较困难的问题。

合金贮氢法

原理：氢可以与某些合金在较高的压力下生成化合物，这些化合物在合适的条件下可以释放出氢气。如镧镍合金：



开发研究贮氢合金材料是当今材料科学领域的热门分支。

1.4.3 太阳能

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的天然核聚变能。太阳能的利用不会引起环境污染，不会破坏自然生态。因此是人类最可靠、最有前景的能源形式。

思考：如何利用太阳能？

太阳能的利用方法是将太阳能转换为更方便使用的能量形式，主要有以下三种：

- 转换为热能
- 转换为电能
- 转换为化学能



图1.10 太阳能电池

1、转换为热能

思考：太阳能热水器的工作原理？

太阳能热水器是目前广泛利用太阳能最典型的一个例子。其原理就是将太阳能转换为热能，是目前直接利用太阳能的最主要方式。

将光能转换为热能的关键是吸收材料，一般选用黑色、表面粗糙的材料以减少反射，增加对光子的有效吸收。

思考：太阳光能的缺点是什么？

- 1、能量密度低，因此设备的表面积必须很大。
- 2、对天气的依赖性强。

2、转换为电能

思考：你能举出光能转换为电能的例子吗？

光电池是人们最感兴趣的将光能转换为电能的一种设备。当光照射到一些半导体材料上时，半导体材料中的电子就可以吸收光子而跃迁到导带并产生电动势。

光电池在收音机、计算器、汽车、飞机、人造卫星等航天器的仪表等方面已经有广泛的应用。

3、转换为化学能

思考：你能举出一些将光能转换为化学能的例子吗？

植物能够从空气中的二氧化碳和根部吸收的水，利用太阳能进行光合作用合成碳水化合物而以化学能的形式储存能量。

■ 太阳能光解制氢是近几年的热门研究课题。这是将太阳能转换为化学能的一种最有效的方法。

■ 模拟光合作用也是各国科学家感兴趣的课题。

思考：如果你烧过柴火，你有没有意识到你正在间接地利用太阳能？

本章小结

- ▶ 掌握热力学基本概念（如状态函数、热力学标准态、反应进度、焓等）和定容热效应 q 的测定；
- ▶ 理解热化学定律及其应用；掌握反应的标准摩尔焓变的近似计算；
- ▶ 了解能源的概况和我国能源的特征，及可持续发展战略。

谢谢大家！