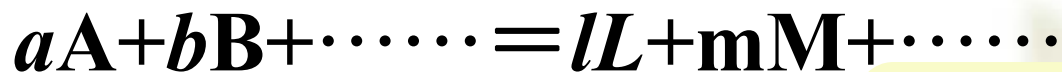


§ 2.9 标准摩尔反应焓

化学变化常伴有放热或吸热现象，对这些热效应进行精密的测定，并做较详细的讨论，成为物理化学的一个分支——**热化学** (Thermochemistry)

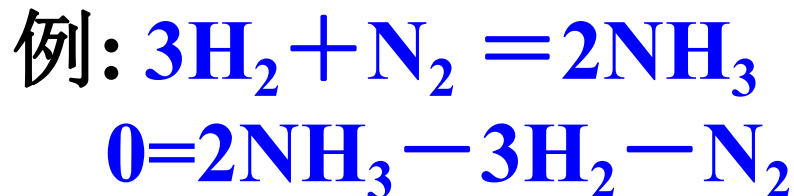
1、化学反应的计量式



$$0 = \sum_B \nu_B B$$

反应物
或产物

计量
系数



2. 反应进度 (*extent of reaction*)

用反应系统中某一物质的量的变化来表示反应进行的程度是不方便的.



在反应的同一时刻, 参加反应的各物质的量的变化是不同的

$$\Delta n(\text{NH}_3) = 2\text{mol}$$

$$\Delta n(\text{N}_2) = -1\text{mol}$$

$$\Delta n(\text{H}_2) = -3\text{mol}$$

$$\Delta \xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_{\text{B}} - n_{\text{B}}(0)}{\nu_{\text{B}}}$$

$$d\xi = \frac{dn_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}}$$

ξ 与 n_{B} 具有相同的量纲, 其单位为 **mol**。对于同一个化学反应, 计量方程的写法不同, 发生 1mol 反应所对应的各物质的改变量亦不同。



3. 摩尔反应焓

- ❖ 在恒T、恒p及组成不变的情况下，反应
 $aA + bB = lL + mM$ 进行了一个变化 $\Delta \xi$ ，引起系统H的变化为：

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= H_L \Delta n_L + H_M \Delta n_M + H_A \Delta n_A + H_B \Delta n_B \\ &= lH_L \Delta \xi + mH_M \Delta \xi - aH_A \Delta \xi - bH_B \Delta \xi \\ &= \sum \nu_B H_B \Delta \xi \quad (\Delta \xi = \Delta n_B / \nu_B)\end{aligned}$$

定义摩尔反应焓：

$$\Delta_r H_m = \sum \nu_B H_B = \Delta_r H / \Delta \xi$$

$\Delta_r H_m$ 的单位：J/mol

$\Delta_r H_m$ 的数值与计量式的写法有关。

4. 物质的标准态及标准摩尔反应焓

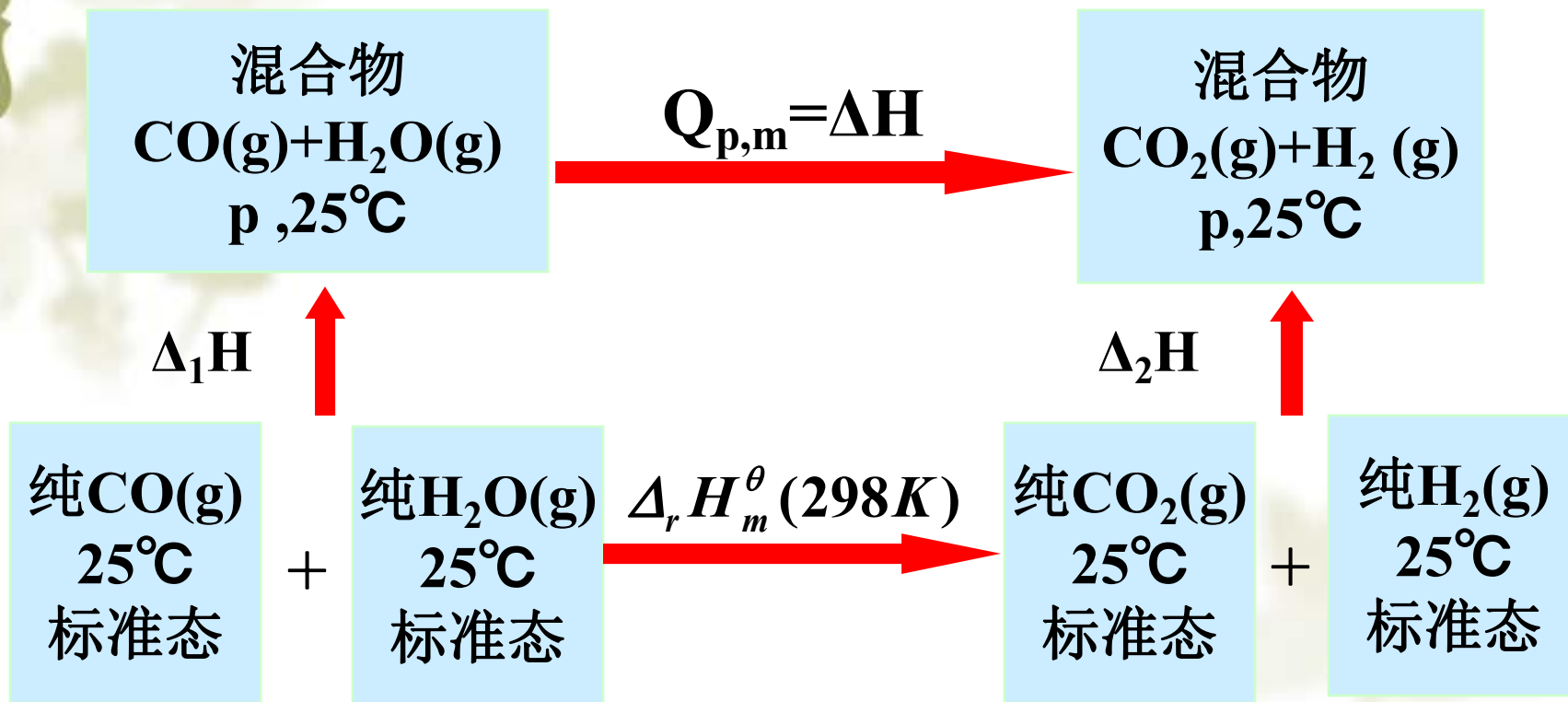
❖ 热力学规定物质的标准态为：

气体——在标准压力 ($p^\theta = 100\text{kPa}$) 下，理想气体，纯态。

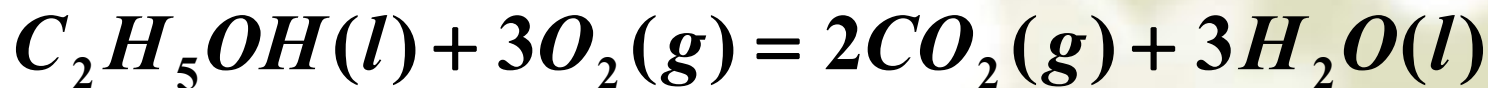
液体、固体——在标准压力下的纯液体或纯固体。

标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum \nu_B H_B^\theta(T) = f(T)$$



只有 $\Delta_1 H = 0$, $\Delta_2 H = 0$ 时, $\Delta_r H_m^\theta = Q_{p,m}$



$$\Delta_r H_m^\theta = Q_{p,m}$$

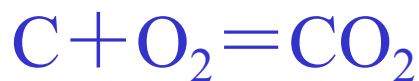
§ 2.10 标准摩尔生成焓

与标准摩尔燃烧焓

1. 标准摩尔生成焓

(*standard molar enthalpy of formation*)

生成反应—由单质生成化合物的反应

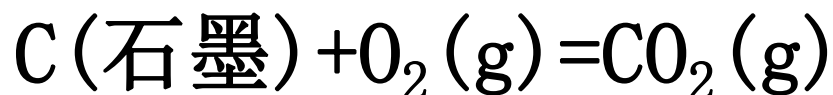


标准摩尔生成焓—在指定温度T时，由处于标准状态的稳定单质生成1 mol标准状态下指定相态的化合物的反应焓变。

用符号 $\Delta_f H_m^\theta(B)$ 表示

对 $\Delta_f H_m^\theta(B)$ 的理解:

(1) 稳定相态单质是指在反应温度、压力下能够稳定存在的相态，C有三种形态：石墨、金刚石、无定形碳。



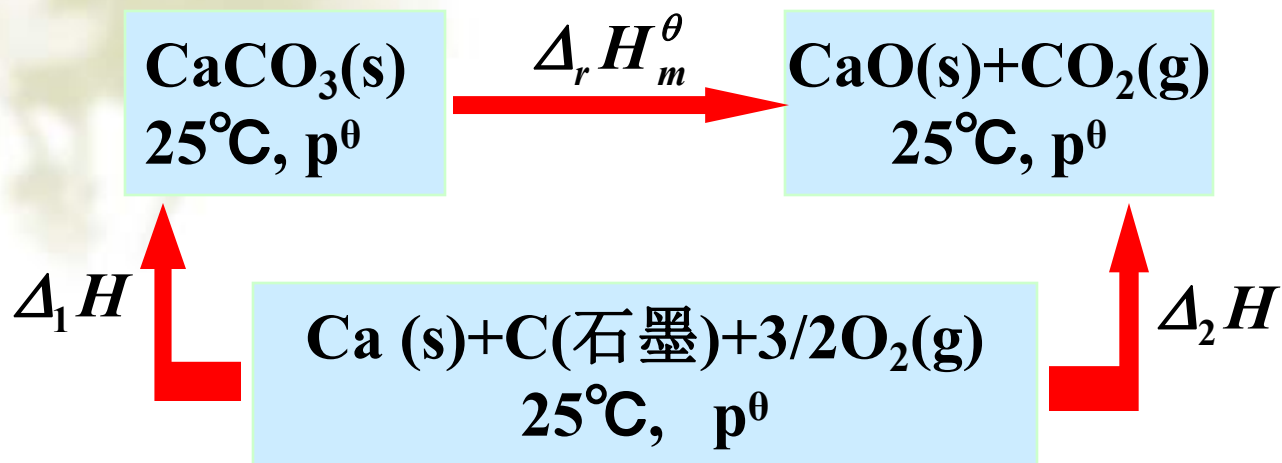
(2) 标准摩尔生成焓对温度没有规定。

(3) 稳定相态单质的标准生成焓为0。

(4) 指定相态及1mol要牢记，

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, l) \neq \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, g)$$

2. 由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓



$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_2 H - \Delta_1 H$$

$$= \Delta_f H_m^\theta(\text{CaO}, s) + \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, g) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CaCO}_3, s)$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B)$$

3. 标准摩尔燃烧焓

(*Standard molar enthalpy of combustion*)

标准摩尔燃烧焓—1mol指定相态的物质在指定温度下完全氧化（燃烧）反应的标准摩尔焓变

用符号 $\Delta_c H_B^\theta(B)$ 表示

所谓完全氧化是指：

$C \rightarrow CO_2(g)$	$H \rightarrow H_2O(l)$
$S \rightarrow SO_2(g)$	$N \rightarrow N_2(g)$
$Cl \rightarrow HCl(aq.)$	

氧气及燃烧产物的燃烧焓为0

4. 由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B)$$

❖ 有机化合物的燃烧热有着重要的意义。工业一燃料的热值（燃烧焓）是燃料品质好坏的重要标志。而脂肪、碳水化合物和蛋白质的燃烧热在营养学的研究中就很重要，因为这些物质是食物提供能量的来源。

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B)$$

例:已知苯在298.15K的标准摩尔燃烧焓为
—3267.5kJ·mol⁻¹·K⁻¹,试求其标准摩尔生成焓.

解: $6\text{C}(\text{石墨}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) =$$

$$6 \Delta_c H_m^\circ (\text{C}, \text{石墨}) + 3 \Delta_c H_m^\circ (\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\circ (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})$$

C (石墨)的燃烧反应为: $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

此即CO₂的生成反应,所以

$$\Delta_c H_m^\circ (\text{C}, \text{石墨}) = \Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g})$$

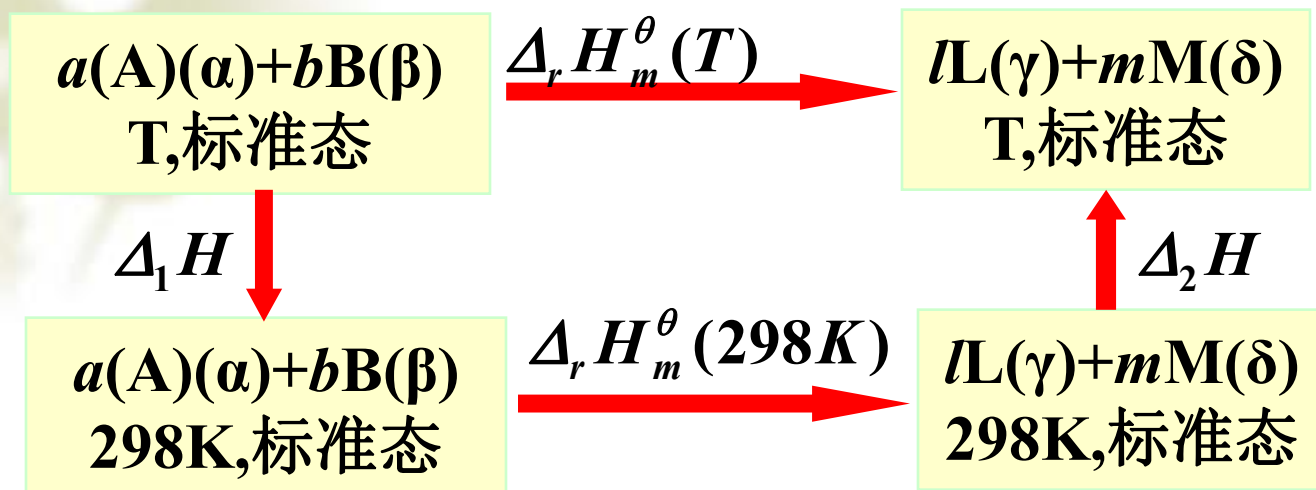
同理: $\Delta_c H_m^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})$$

$$= 6 \Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H_m^\circ (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})$$

$$= 48.95 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 温度对标准摩尔反应焓的影响



$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) + \Delta_1 H + \Delta_2 H$$

$$\Delta_1 H = \int_{298\text{K}}^T [aC_{m,p}(A, \alpha) + bC_{m,p}(B, \beta)] dT$$

$$\Delta_2 H = \int_{298\text{K}}^T [lC_{m,p}(L, \gamma) + mC_{m,p}(M, \delta)] dT$$

$$\Delta_1 H + \Delta_2 H = \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298K) + \int_{298K}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$

注意：在所计算的温度范围内，各反应组分的相态均不能发生变化。如果反应组分发生了相变，则不能直接用基希霍夫公式计算。

$$\Delta_r C_{p,m}^\theta = \text{常数}$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta H^\theta(298.2K) + \Delta_r C_{p,m}(T - 298.2K)$$

$$\frac{d\Delta_r H_m^\theta}{dT} = \Delta_r C_{p,m}$$

**基希霍夫
(Kirchhoff) 公式**

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2$$

$$\Delta_r a = \sum_B \nu_B a(B)$$

$$\Delta_r b = \sum_B \nu_B b(B)$$

$$\Delta_r c = \sum_B \nu_B c(B)$$

$$\frac{d\Delta_r H_m^\ominus}{dT} = \Delta_r C_{p,m}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(T) &= \Delta H_0 + \int \Delta_r C_{p,m} dT \\ &= \Delta H_0 + \Delta_r aT + \frac{\Delta_r bT^2}{2} + \frac{\Delta_r cT^3}{3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(T) &= \Delta_r H_m(298K) + \Delta_r a(T - 298K) \\ &\quad + \frac{\Delta_r b[T^2 - (298K)^2]}{2} + \frac{\Delta_r c[T^3 - (298K)^3]}{3} \end{aligned}$$

例：已知 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\theta(298\text{K}) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，
 373K时 H_2O 的 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在298—
 423K的温度范围内， $\text{H}_2\text{O}(l)$ 与 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 的 $\bar{C}_{p,m}$ 分别为
 75.7和 $33.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，试计算 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 在423K的
 $\Delta_f H_m^\theta$ 。

解：

$$\Delta_1 H = [\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2, g) + \frac{1}{2}\bar{C}_{p,m}(\text{O}_2, g)](298\text{K} - 423\text{K})$$

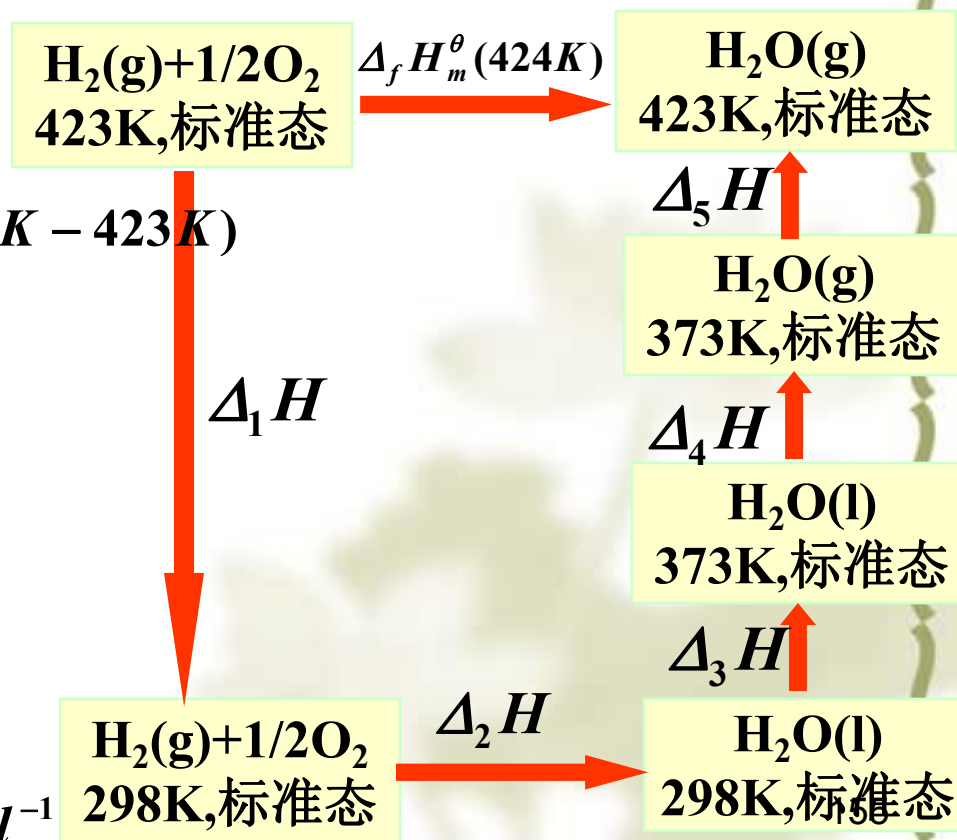
$$\Delta_2 H = \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, l, 298\text{K})$$

$$\Delta_3 H = \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l)(373\text{K} - 298\text{K})$$

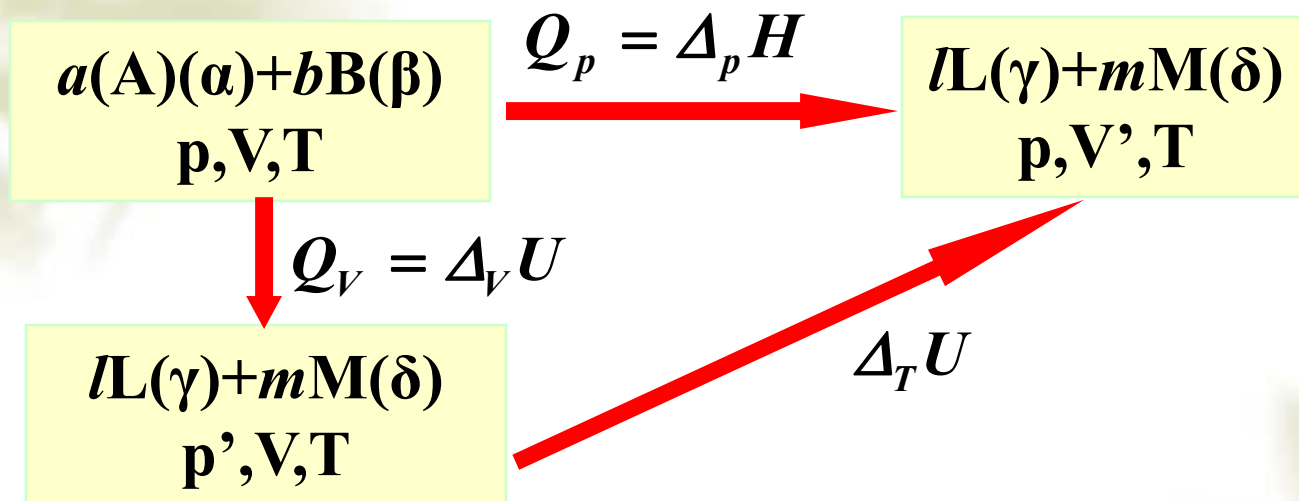
$$\Delta_4 H = \Delta_{\text{vap}} H_m(373\text{K})$$

$$\Delta_5 H = \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g)(423\text{K} - 373\text{K})$$

$$\Delta_f H_m^\theta(424\text{K}) = \sum \Delta H = -243.35\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



6. 化学反应恒压热与恒容热



$$\begin{aligned} Q_p - Q_v &= \Delta_p H - \Delta_v U = (\Delta_p U + p\Delta V) - \Delta_v U \\ &= \Delta_v U + \Delta_T U + p\Delta V - \Delta_v U \\ &= \Delta_T U + p\Delta V \end{aligned}$$

$$Q_p - Q_v = \Delta_T U + p\Delta V$$

(1) 反应系统为理想气体

$$\Delta_T U = 0$$

$$p\Delta V = pV' - pV \\ = \Delta nRT$$

$$Q_p - Q_V = \Delta nRT = \Delta\xi \sum \nu_B RT$$

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \sum \nu_B RT$$

(2) 反应系统为凝聚态

$$p\Delta V \approx 0, \Delta_T U \approx 0 \Rightarrow$$

$$Q_p - Q_V \approx 0$$

(3) 多相系统

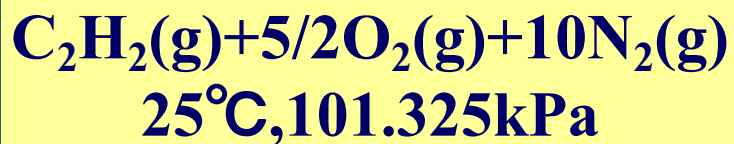
$$Q_p - Q_V = \Delta n(g)RT = \Delta\xi \sum \nu_B(g)RT$$

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \sum \nu_B(g)RT$$

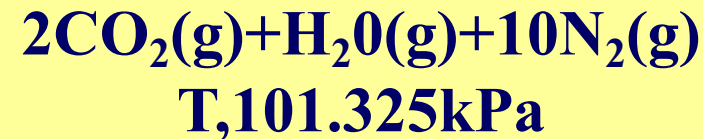
关于最高火焰温度和爆炸所能达到的最高温度

- ❖ 火焰—恒压燃烧过程。
- ❖ 爆炸—恒容反应因温度、压力升高而引起的破坏。
- ❖ 最高温度—反应系统中无任何热损失
- ❖ $Q_p = \Delta H = 0$ (可达燃烧最高温度)
- ❖ $Q_v = \Delta U = 0$ (可达爆炸反应最高温度)

例：在工业上常用燃烧的乙炔来焊接或切割金属。现在25℃将乙炔与理论用量的空气混合，试估算燃烧产物能达到的最高温度。

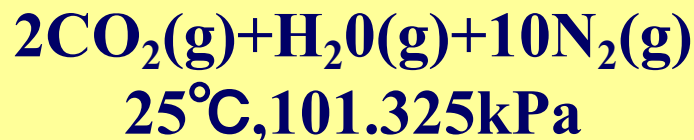


$$Q_p = \Delta H = 0$$



$$\Delta H_1$$

$$\Delta H_2$$



$$\Delta_r H_m \approx \Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(298\text{K})$$

$$= 2\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})$$

$$= -1255.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_1 = \Delta_r H_m \cdot \Delta \xi$$

$$\Delta H_2 = \sum \nu_B \bar{C}_{p,m}(B) \Delta T = 399 \times (T - 298\text{K}) \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \Rightarrow T = 3445\text{K}$$

上次课主要内容

1. 反应进度

$$\Delta \xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B - n_B(0)}{\nu_B}$$

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

2. 摩尔反应焓 $\Delta_r H_m = \sum \nu_B H_B = \Delta_r H / \Delta \xi$

3. 物质的标准态及标准摩尔反应焓

• 热力学规定物质的标准态为：

$$\Delta_r H_m^\theta(T)$$

气体——在标准压力 ($p^\theta = 100\text{kPa}$) 下，理想气体，纯态。

液体、固体——在标准压力下的纯液体或纯固体。

4. 标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B)$$