

化学反应焓的图解分析*

胡光辉** 潘湛昌

(广东工业大学轻工化工学院 广东广州 510006)

摘要 化学反应焓是物理化学学习的重点和难点,通过教学实践发现,设计生成焓与反应焓关系、燃烧焓与反应焓关系的能级图,能够简化计算过程,而且可以清楚得区别反应焓、生成焓和燃烧焓。

关键词 能级图 反应焓 生成焓 燃烧焓 离子生成焓

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2014060128

华罗庚说:“人之可贵在于能创造性地思维”。每一个正常的人都可以进行创造性思维活动,这种活动在图形创意中具有典型的、原始的创造力作用。就图形本身来说,相对于文字具有更直观的优势,更能在“第一眼”吸引住人们,所以有人说图像具有“一图胜千言”的功效^[1-2]。把教材中的基本原理和基本概念的特征从图像化的角度呈现,会减少学生对科学知识和文本表述的理解落差^[2]。在课堂上应用富有创意的图片,能刺激学生的大脑,激发学生的学习欲望,从而深入观察事物的本质^[1]。实践证明,图像在教学中的使用,不仅能够把知识直观化,还能够提升记忆力^[3]。

热力学知识是物理化学学习的重点和难点,尤其是热力学中焓的理解与计算较为复杂,如焓的概念有反应焓 $\Delta_r H$ 、生成焓 $\Delta_f H$ 、燃烧焓 $\Delta_c H$ 、溶解焓 $\Delta_{sol} H$ 、稀释焓 $\Delta_{dil} H$ 等概念。不同物理意义的焓,给教学过程和记忆过程,特别是给计算过程造成了一定的困难。因为焓是状态函数,焓变只与始末状态有关,与过程无关,因此在确定始末状态后,可以设计各种不同的反应途径,并且可由已知焓变的反应途径,计算另一途径的未知焓变。根据这一原理,本文通过能级图的设计把焓的文字表达和数学表达转化为图形表达。教学实践发现,能级图可以快速把握焓的概念和本质,同时起到加深记忆和提升计算效率的作用。

1 由生成焓计算反应焓

在温度为 T 的标准态下,由稳定相态的单质生成化学计量数为 1 的 β 相态的化合物 B (β),该生成反应的焓变即为该化合物在温度为 T 时的标准摩尔生成焓,以 $\Delta_f H_m^\circ(B, \beta, T)$ 表示,其单位为

kJ/mol 。

除核反应外,化学反应都具有一共同特性,即始态反应物与末态产物均可由相同种类和相同物质的量的单质生成。根据这一原理,可以设计能级图计算化学反应的焓变,如图 1 所示。以单质为始态,产物为末态,即确立了化学反应的始末状态,始末状态确定了以后,因为焓变只与始末状态有关,与途径无关,故而图 1 中所示的 2 种途径的焓变相等。即途径 I:由单质直接生成产物;途径 II:单质先生成反应物,后由反应物变成产物。

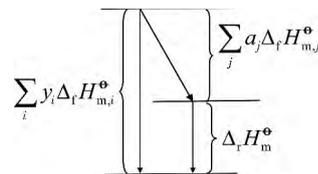


Fig 1 Calculation diagram of reaction enthalpy by formation enthalpy

图 1 生成焓计算反应焓示意图

由图 1 可知,对于 $a_j A + \dots \rightarrow y_i Y + \dots$ 的化学反应,单质生成产物的生成焓之和为 $\sum_j a_j \Delta_f H_{m,j}^\circ$,而单质生成反应物所具有的生成焓之和为 $\sum_i y_i \Delta_f H_{m,i}^\circ$,式中 y_i 和 a_j 分别为化学反应中产物和反应物的化学计量数。则反应物发生化学反应变为产物的标准摩尔反应焓为

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_i y_i \Delta_f H_{m,i}^\circ - \sum_j a_j \Delta_f H_{m,j}^\circ \quad (1)$$

2 由燃烧焓计算反应焓

在温度为 T 的标准态下,由化学计量数为 -1 的 β 相态的物质 B (β) 与氧进行完全氧化反应时,该反应的焓变即为该物质在温度为 T 时的标准摩尔燃烧焓,以 $\Delta_c H_m^\circ(B, \beta, T)$ 表示,其单位为 kJ/mol 。

* 2014 年广东省“质量工程”建设项目 (ZYGX012)

** 通信联系人, E-mail: qhxy123@126.com

在化学反应中,若令其反应物、产物分别进行完全氧化反应,会生成种类、物质的量完全相同的完全氧化物。依据这一原理,可以对 $a_j A + \dots \rightarrow y_i Y + \dots$ 的化学反应设计能级图,计算该反应的焓变,如图 2 所示。

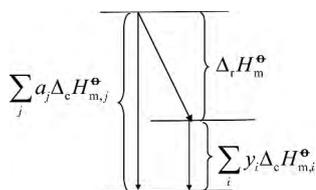


Fig 2 Calculation diagram of reaction enthalpy by combustion enthalpy

图 2 燃烧焓计算反应焓示意图

反应物完全氧化具有的燃烧焓之和为 $\sum_j a_j \Delta_c H_{m,j}^\ominus$, 而产物完全氧化所具有的燃烧焓之和为 $\sum_i y_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus$ 。因此,反应物发生化学反应变为产物所具有的标准摩尔反应焓为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_j a_j \Delta_c H_{m,j}^\ominus - \sum_i y_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus \quad (2)$$

3 离子标准摩尔生成焓

水溶液中进行离子反应时,也会伴有热的交换,为了计算这种热,需要引入离子的标准摩尔生成焓。由于溶液中离子总是同时存在,为了获得单一离子无限稀释时的标准摩尔生成焓,热力学规定 $H^+(aq, \infty)$ 的标准摩尔生成焓为零,即 $\Delta_f H_m^\ominus(H^+, aq, \infty) = 0$ 。基于此规定可以获得其他离子无限稀释时的标准摩尔生成焓。

以 $HCl(g)$ 为例,若要计算 298.15 K 时, Cl^- 离子无限稀释标准摩尔生成焓,可设计如图 3 所示的能级图。图中 $\Delta_f H_m^\ominus(H^+, aq, \infty)$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, aq, \infty)$ 分别代表无限稀释时 H^+ 和 Cl^- 离子的标准摩尔生成焓; $\Delta_f H_m^\ominus(HCl)$ 代表标准摩尔生成焓; $\Delta_{sol} H_m^\ominus(HCl, aq, \infty)$ 代表无限稀释标准摩尔溶解焓。

如图 3 所示,若已知 298.15 K 时, $HCl(g)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(HCl) = -92.31 \text{ kJ/mol}$ 和无限稀释标准摩尔溶解焓 $\Delta_{sol} H_m^\ominus(HCl, aq, \infty) = -74.77 \text{ kJ/mol}$ ^[4-5], 则有如下等式成立,即

$$\Delta_f H_m^\ominus(H^+, aq, \infty) + \Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, aq, \infty) = \Delta_f H_m^\ominus(HCl) + \Delta_{sol} H_m^\ominus(HCl, aq, \infty)$$

因为规定 $\Delta_f H_m^\ominus(H^+, aq, \infty) = 0$, 所以

$$\Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, aq, \infty) = \Delta_f H_m^\ominus(HCl) + \Delta_{sol} H_m^\ominus(HCl, aq, \infty) = -167.08 \text{ kJ/mol}$$

同理,可以设计类似的能级图进行其他离子无

限稀释标准摩尔生成焓的计算。

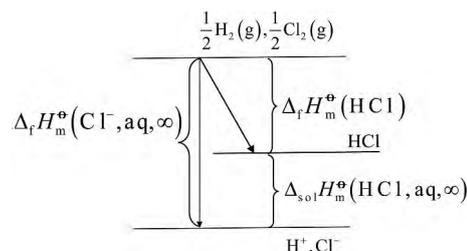


Fig 3 Calculation diagram of ionic standard molar formation enthalpy

图 3 离子标准摩尔生成焓计算示意图

4 应用举例

许多有机化合物与氧进行完全氧化反应很容易,而由单质直接合成却很难在实验中进行。因此,有些有机化合物的标准摩尔生成焓是通过标准摩尔燃烧焓推算得到的。如已知 298.15 K 时苯乙烯 ($C_6H_5C_2H_3, g$) 的燃烧焓为 $\Delta_c H_m^\ominus = -4437 \text{ kJ/mol}$, 试求其同温度下的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。对于该计算过程,可以设计相应的能级图,如图 4 所示。

解:由图 4 可知,要计算苯乙烯的标准摩尔生成焓,可通过单质石墨和氢气的燃烧焓与苯乙烯的燃烧焓进行计算。由于苯乙烯中含 C 原子 8 个,含氢原子 8 个,故单质石墨和氢气的物质的量分别为 8 mol 和 4 mol。所以苯乙烯的标准摩尔生成焓为:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 8\Delta_c H_{m,C}^\ominus + 4\Delta_c H_{m,H_2}^\ominus - \Delta_c H_{m,苯乙烯}^\ominus$$

经查表^[4-5]可知,石墨和氢气的标准摩尔燃烧焓分别为 -393.51 和 -285.83 kJ/mol , 所以苯乙烯的标准摩尔生成焓为:

$$\Delta_f H_m^\ominus = [8 \times (-393.51) + 4 \times (-285.83) - (-4437)] = 145.6 \text{ kJ/mol}$$

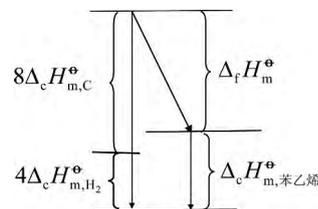


Fig 4 Calculation diagram of formation enthalpy of styrene

图 4 苯乙烯生成焓计算示意图

5 结论

把已知焓变以及未知的焓变设计到能级图中,可以从整体上观察各焓变之间的关系,并且可以建立能量平衡的等式,从而进行反应焓或者离子标准摩尔生成焓的计算。发现使用能级图可以明确图中各项的物理意义,令计算过程清晰可见。

参 考 文 献

- [1] 姚远, 贾丽, 刘维尚. 高校招生: 理论研究, 2010 (5): 42
- [2] 刘冠运, 麦裕华, 钱扬义. 化学教育, 2010, 31 (9): 21-23
- [3] 张培, 张龙革. 中国高等医学教育, 2011 (4): 12-14
- [4] 刘俊吉, 周亚平, 李松林. 物理化学. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 66-69, 74
- [5] Borgnakke C, Sonntag R E. Thermodynamic and Transport Properties. New York: John Wiley & Sons Inc, 1997

Graphic Analysis of Chemical Reaction Enthalpy

HU Guang-Hui** PAN Zhan-Chang

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract The key and difficult points of physical chemistry may be the calculation of reaction enthalpy. Reaction enthalpy, formation enthalpy and combustion enthalpy often make the beginners confused in the calculation process. By designing energy level diagrams, including reaction enthalpy, formation enthalpy, combustion enthalpy and so on, it was discovered that those diagrams were helpful to simplify the calculation process and to clearly make a distinction about different enthalpies above-mentioned.

Keywords energy level diagram; reaction enthalpy; formation enthalpy; combustion enthalpy; ionic formation enthalpy