

# 关于焓变的几个问题讨论

江苏省锡山高级中学 214174 李 伟

焓变是新教材中新引入的一个概念,在计算反应热、比较反应热大小、判断反应方向等起到重要作用,但是在具体应用过程中要注意概念的适用范围。本文就几个常见的焓变问题加以讨论。

## 一、利用键能计算焓变

各种资料上有一道经典题目:通常把拆开 1 mol 某化学键所吸收的能量看成该化学键键能。利用键能可以计算化学反应的反应热,已知下列键能数据(见表 1),计算

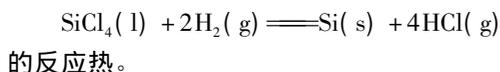


表 1

化学键	Si-O	Si-Cl	H-H	H-Cl	Si-Si	Si-C
键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	460	360	436	431	176	347

根据计算公式很容易算出  $\Delta H = +236 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。还可以通过标准摩尔生成焓计算反应热。查表各物质标准摩尔生成焓见表 2。

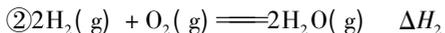
表 2

物质	$\text{SiCl}_4$	$\text{H}_2$	Si	4HCl
标准摩尔生成焓/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-687	0	0	-92

根据计算公式得出  $\Delta H = +319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。为什么差距这么大呢?因为在化学变化中,除了化学键发生变化外,如果参加反应的物质有固体或液体,那么在反应中还伴随着气体、液体、固体之间的相互转化,这些转化都伴随着较大的能量变化,尤其是固体和液体之间的转化,其能量变化是巨大的,不可忽略的。所以利用键能估算反应热,只适合只有气体参加和生成的化学反应,而不能有液体或固体参加或生成。

利用键能计算反应热,只适合只有气体参加和生成的化学反应。

## 二、不同温度下焓变大小的比较与计算焓变大小比较的一道题:



比较焓变大小。根据盖斯定律生成液态水相当于在生成气态水放热的基础上,从气态水转化为液态水又放出一部分热量,所以生成液态水放出更多的热量,即  $\Delta H_1 < \Delta H_2$ 。但是仔细推敲上述的推理过程,其实存在一定的逻辑错误。

根据中学化学教材焓变的定义为:在恒温、恒压的条件下,化学反应过程中吸收或释放的热量称为反应的焓变。以上述氢气燃烧为例,既然产物水的状态不同说明反应的温度不同。假设反应①的条件是压强为 101 kPa,温度是 20℃;反应②的条件是压强为 101 kPa,温度是 120℃。设计如图 1 所示流程,其中  $\Delta H_3$  是把氢气氧气由 20℃ 升高到 120℃ 的焓变,所以  $\Delta H_3 > 0$ ;  $\Delta H_4$  是把 120℃ 的水转化为 20℃ 的水过程焓变,所以  $\Delta H_4 < 0$ 。

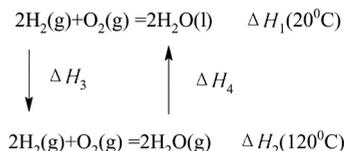


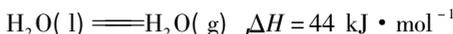
图 1

根据盖斯定律得出  $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$  的关系,  $\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2 + \Delta H_4$ , 由于  $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta H_4 < 0$ , 所以不能得出  $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$  的大小关系。当然实际上在数值上  $\Delta H_3$  远小于  $\Delta H_4$ , 所以  $\Delta H_1 < \Delta H_2$ , 即生成液态水放热更多。同样的道理,



我们无法直接比较  $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$  的大小关系。

研究下面一道习题:0.3 mol 气态高能燃料乙硼烷在氧气中燃烧,生成固态三氧化二硼和液态水,放出 649.5 kJ 的热量,写出该反应的热化学方程式。又已知



写出生成气态水的热化学方程式。假设液态水的条件是压强为 101 kPa,温度是 20℃;生成气态水的条件是压强为 101 kPa,温度是 120℃。设计如图

2 所示循环  $\Delta H_1$  是生成液态水的反应热  $\Delta H_2$  是生成气态水的反应热  $\Delta H_3$  是 20℃ 气态乙硼烷和氧气升温至 120℃ 的焓变 和  $\Delta H_4$  是 120℃ 固态三氧化硼降温为 20℃ 的焓变  $\Delta H_5$  是 120℃ 液态水降温至 100℃ 的焓变  $\Delta H_6$  是水的汽化热  $\Delta H_7$  是 100℃ 的水升温至 120℃ 的焓变。

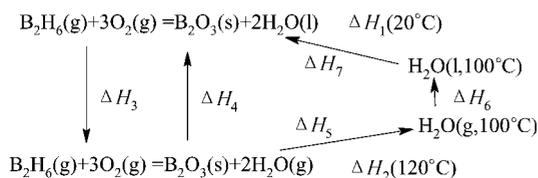


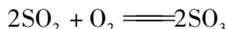
图 2

根据盖斯定律  $\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7$ , 事实上题目信息只给出  $\Delta H_6$ , 即水的汽化热, 所以从严格意义上说根本无法求出生成气态水的反应热。

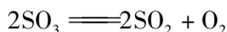
无法直接比较同一化学反应在不同状态下反应热; 有限条件下 根据一个温度下的某一反应的反应热, 无法知道另一温度下某一反应的反应热; 必须在相同的温度和压强下才能根据已有的热化学方程式运算得到未知的热化学方程式。

### 三、利用焓变判断反应方向

化学反应方向的判断依据是焓变和熵变, 某反应  $\Delta H < 0$  和  $\Delta S > 0$  都有利于向正向反应。可以用综合判据吉布斯自由能作为反应方向的判据  $\Delta G < 0$  正向自发,  $\Delta G > 0$  逆向自发。如果一个化学反应正反应自发, 则正反应  $\Delta G < 0$ , 所以逆反应  $\Delta G > 0$ , 那么逆反应一定非自发。但是实际情况是对于一个可逆反应无论从正方向开始还是逆方向开始, 都能达到相同的平衡, 就是说相同条件下正向反应是自发的逆向反应也是自发的。例如在一定条件下密闭容器中加入 2 mol 二氧化硫和 1 mol 氧气, 自发进行下列反应:



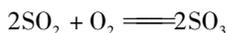
在相同条件下加入 2 mol 三氧化硫, 则也能自发进行下面的反应:



为什么会出现这种和自由能判据相矛盾的情况呢?

无论是物质的焓、熵还是自由能, 都是状态函数, 都是在一定温度、压强(或浓度)的函数, 随着

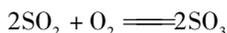
温度、压强(或浓度)的变化而变化。例如 25℃ 下标准焓是指物质在 25℃ 下, 如果是气体则处于 101 kPa, 如果是溶液, 浓度是  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如果压强或浓度改变焓也随之改变。某一反应的焓变是指某一反应进度为 1 mol 时生成物与反应物的焓差。例如 25℃ 标准状态下, 反应



标准焓变 ( $\Delta H^\ominus$ ) 是指  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_3$  都是 101 kPa 下, 反应进行 1 mol, 各物质的焓变。同理  $\Delta G^\ominus$  是指反应的各物质都处于标准状态自由能变。如果  $\Delta G^\ominus < 0$ , 则说明该反应所有物质在标准状态下, 反应正向自发;  $\Delta G^\ominus > 0$  则说明该反应所有物质在标准状态下, 反应逆向自发。所以利用标准吉布斯自由能变判断反应方向, 所有物质(既包括反应物也包括生成物)都要处于热力学标准状态。查表  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{SO}_2) = -297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{SO}_3) = -395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以



在标准状态下正向非自发, 逆向自发。但是如果改变体系的组成, 使之不处在标准状态, 可以根据范特霍夫等温方程求出任意状态下的吉布斯自由能再判断反应的方向或自发性。所以反应



如果只加反应物或只加产物, 一定都能反应。

所以焓和熵是状态函数, 利用焓变和熵变判断方向, 必须在一定状态下判断。例如氯化铵在常温下分解是否自发? 根据自由能判据, 能否发生于体系中氯化氢和氨的浓度(压强)有关, 如果氯化铵处于真空状态, 一定自发, 但是如果氨和氯化氢浓度较大则不能自发。

在实际运用过程中  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , 在一定温度范围内不变, 所以虽然不知道反应体系中各物质浓度, 但仍然可以定性分析改变温度而改变  $\Delta G$  的正负性, 即定性分析反应自发的温度条件, 是相对高温还是相对低温。比如氯化铵分解, 虽然不知道氨和氯化氢的浓度, 但是  $\Delta S > 0$ , 该反应总是在较高温度自发, 而在相对低温非自发。

焓和熵是状态函数, 只有物质都处在标准状态才能利用焓变和标准熵变判断方向。但是实际判断方向中, 可以定性分析任意状态下反应自发的条件是相对高温还是相对低温。