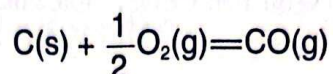


## 第二节

# 反应热的计算

在科学研究和工业生产中，常常需要了解反应热。许多反应热可以通过实验直接测定，但是有些反应热是无法直接测定的。例如，对于化学反应：



C燃烧时不可能全部生成CO，总有一部分CO<sub>2</sub>生成，因此该反应的反应热是无法直接测定的。但这个反应热是冶金工业中非常有用的数据，应该如何获得呢？能否利用一些已知反应的反应热来计算其他反应的反应热呢？

### 一、盖斯定律

1836年，化学家盖斯(G. H. Hess, 1802—1850)从大量实验中总结出一条规律：一个化学反应，不管是一步完成的还是分几步完成的，其反应热是相同的。这就是盖斯定律。

盖斯定律 Hess law

盖斯定律表明，在一定条件下，化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关，而与反应的途径无关。这与登山时人的势能变化相似。如图1-7所示，某人要从山下A点到达山顶B点，他从A点出发，无论是翻山越岭攀登而上，还是乘坐缆车直奔山顶，当最终到达B点时，他所在位置的海拔相对于起点A来说都高了300 m。即此人的势能变化只与起点A和终点B的海拔差有关，而与由A点到B点的途径无关。

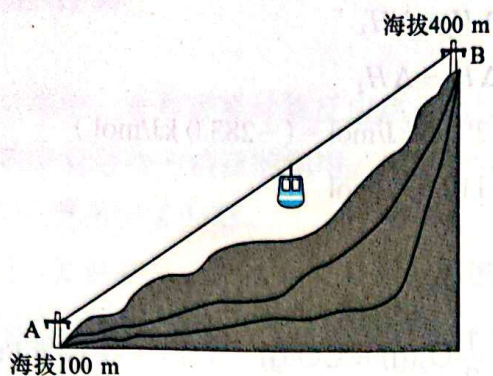
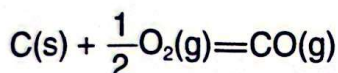


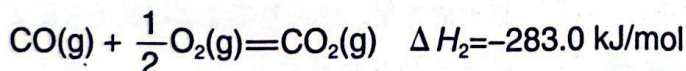
图 1-7 人的势能变化与上山的途径无关

盖斯定律在科学研究中具有重要意义。在众多的化学反应中，有些反应进行得很慢，有些反应不容易直接发生，有些反应往往伴有副反应发生，这给直接测定反应热造成了困难。利用盖斯定律，可以间接地将它们的反应热计算出来。

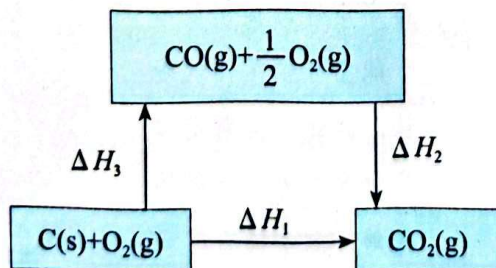
例如，对于前面提到的反应：



虽然该反应的反应热无法直接测定，但下列两个反应的反应热却可以直接测定：



上述三个反应具有如下关系：



$\text{C(s)}$  与  $\text{O}_2(\text{g})$  生成  $\text{CO}_2(\text{g})$  的反应可以一步完成（反应热为  $\Delta H_1$ ），也可以分两步完成：第一步， $\text{C(s)}$  与  $\text{O}_2(\text{g})$  反应生成  $\text{CO(g)}$ （反应热为  $\Delta H_3$ ）；第二步， $\text{CO(g)}$  与  $\text{O}_2(\text{g})$  反应生成  $\text{CO}_2(\text{g})$ （反应热为  $\Delta H_2$ ）。根据盖斯定律，则有：



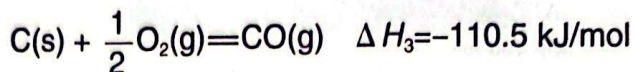
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= -393.5 \text{ kJ/mol} - (-283.0 \text{ kJ/mol})$$

$$= -110.5 \text{ kJ/mol}$$

即:



可见, 根据盖斯定律, 我们可以利用已知反应的反应热来计算未知反应的反应热。例如, 若某个化学反应的  $\Delta H = +a \text{ kJ/mol}$ , 则其逆反应的  $\Delta H = -a \text{ kJ/mol}$ ; 若某个反应的化学方程式可由另外几个反应的化学方程式相加减而得到, 则该反应的反应热也可以由这几个反应的反应热相加减而得到。

## 科学史话

### 热化学研究的先驱——盖斯

1802年, 盖斯出生于瑞士的日内瓦, 三岁时全家迁居俄国。1825年, 盖斯获得医学博士学位, 1838年当选为俄国科学院院士。

最早研究反应热的是法国化学家拉瓦锡和法国数学家、天文学家拉普拉斯 (P.-S. Laplace, 1749—1827), 他们利用冰量热计 (即以被熔化了了的冰的质量来计算热量) 测定了碳单质的燃烧热, 测得的数值与现代精确测定值十分接近。1836年, 盖斯受炼铁中热现象的启发, 利用自己设计的量热计测定了大量的反应热, 并依据氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、石灰分别与硫酸反应的反应热总

结出了盖斯定律。

盖斯定律的提出, 为反应热的研究提供了极大的方便, 使一些不易测准或无法测定的化学反应的反应热可以通过推算间接求得。盖斯定律的提出要早于能量守恒定律的确认, 因此, 盖斯定律是化学热力学发展的基础, 至今仍有广泛的应用。



图1-8 盖斯

## 二、反应热的计算

在实际应用中,常常需要计算反应热。例如,化工生产中对于化学反应过程中热量的利用、化学反应条件的控制等都涉及反应热的计算问题。

【例题1】黄铁矿(主要成分为 $\text{FeS}_2$ )的燃烧是工业上制硫酸时得到 $\text{SO}_2$ 的途径之一,反应的化学方程式为:

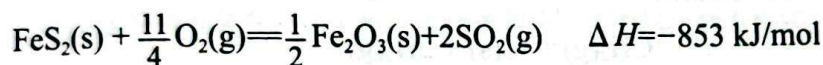


在25℃和101 kPa时,1 mol  $\text{FeS}_2(\text{s})$ 完全燃烧生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ 和 $\text{SO}_2(\text{g})$ 时放出853 kJ的热量。这些热量(工业中叫做“废热”)在生产过程中得到了充分利用,大大降低了生产成本,对于节约资源、能源循环利用具有重要意义。

(1) 请写出 $\text{FeS}_2$ 燃烧的热化学方程式。

(2) 计算理论上1 kg黄铁矿( $\text{FeS}_2$ 的含量为90%)完全燃烧放出的热量。

【解】(1) 根据题意, $\text{FeS}_2$ 燃烧的热化学方程式为:



(2)  $\text{FeS}_2$ 的摩尔质量为 $120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1 kg黄铁矿含 $\text{FeS}_2$ 的质量为:  $1\,000 \text{ g} \times 90\% = 900 \text{ g}$

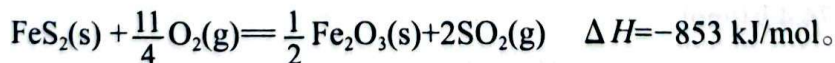
900 g  $\text{FeS}_2$ 的物质的量为:

$$\frac{900 \text{ g}}{120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.5 \text{ mol}$$

理论上1 kg黄铁矿完全燃烧放出的热量为:

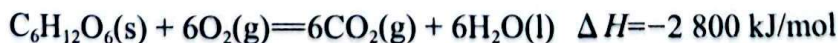
$$7.5 \text{ mol} \times 853 \text{ kJ/mol} = 6\,398 \text{ kJ}$$

答:(1)  $\text{FeS}_2$ 燃烧的热化学方程式为:



(2) 理论上1 kg黄铁矿完全燃烧放出的热量为6 398 kJ。

【例题2】葡萄糖是人体所需能量的重要来源之一,设它在人体组织中完全氧化时的热化学方程式为:



计算100 g葡萄糖在人体组织中完全氧化时产生的



热量。

【解】根据热化学方程式可知，1 mol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  在人体组织中完全氧化时产生的热量为 2 800 kJ。

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  的摩尔质量为  $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

100 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  的物质的量为：

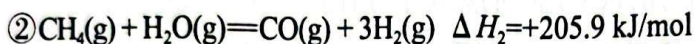
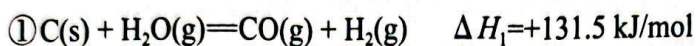
$$\frac{100 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.556 \text{ mol}$$

0.556 mol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  完全氧化时产生的热量为：

$$0.556 \text{ mol} \times 2800 \text{ kJ/mol} = 1557 \text{ kJ}$$

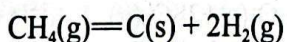
答：100 g 葡萄糖在人体组织中完全氧化时产生的热量为 1 557 kJ。

【例题3】焦炭与水蒸气反应、甲烷与水蒸气反应均是工业上制取氢气的重要方法。这两个反应的热化学方程式分别为：

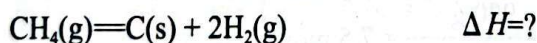
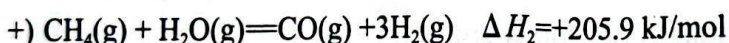


试计算  $\text{CH}_4\text{(g)} = \text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$  的  $\Delta H$ 。

【解】分析各化学方程式的关系可以得出，将反应①的逆反应与反应②相加，得到反应：



即：



根据盖斯定律：

$$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_2$$

$$= \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$= +205.9 \text{ kJ/mol} - 131.5 \text{ kJ/mol}$$

$$= +74.4 \text{ kJ/mol}$$

答： $\text{CH}_4\text{(g)} = \text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$  的  $\Delta H = +74.4 \text{ kJ/mol}$ 。