

热 化 学

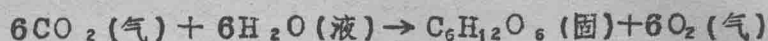
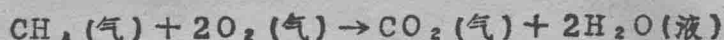
(一)

自学参考资料

华东化工学院无机化学教研组

一九八〇年九月

化学反应伴随各种不同形式的能量变化, 例如反应



当点燃天然气(甲烷)和空气混合物时, 进行第一个反应, 它供了在煤气灶炖牛肉和以本生灯 沸水所需要的热量。相反, 由光合作用形成葡萄糖的过程则需要从太阳光吸收光能。

本章讨论特定类型的能量变化——随着化学反应的热量变化。大多数我们常见的反应是释放热量的反应(放热反应), 例如上面例子甲烷的燃烧。放热反应中, 从反应混合物放出热量进入环境。通常这一热量的效应是提高环境的温度。环境可以是本生灯上面的一杯水或者煤气灶上面的一块牛肉。吸收热量的反应(吸热反应)是较少的, 一个熟悉的例子如冰融化时发生的相变反应。吸热反应中从环境吸收热量进入反应混合物。当一块冰在一杯茶中融化时, 常见降低了环境的温度, 这里环境是茶。

§ 14.3 变, ΔH

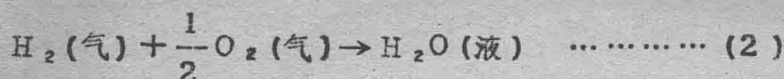
大体上, 我们可以将某一反应进行时所观察到的能量变化与产物和反应物间的能量差联系起来。如果产物的能量较高于反应物, 我们就必须提供能量使反应得以进行。相反, 如果产物的能量较低于反应物, 我们就能自反应取得能量。

为使这一论点定量化, 可以考虑在一恒压下进行的反应。我们在普通化学实验室中研究的大多反应是在此条件下进行的; “恒压”指的是大气的压力。例如当燃料在有焰炉中燃烧或当在烧杯, 试管, 坩埚中进行任何反应时, 即属此种情况。在这些反应中所伴随的热量变化完全与所涉及物质的一个重要性质有关, 这一重要性质即为这些物质的热焓, 用符号 H 表示。对任何一个完全在恒压下进行的反应, 其热量的变化正好等于产物和反应物焓之间的差。用 Q_p

表示某恒压过程的热量的变化, ΔH 为焓变, 可得

$$Q_p = H_{\text{产物}} - H_{\text{反应物}} = \Delta H_{\text{反应}} \dots\dots\dots (1)$$

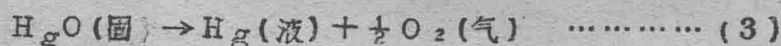
为理解 (1) 式的意义, 可以用点燃的薄木片插入充满 H_2 和 O_2 混合气体中为例来说明, 实验发生了强烈的放热反应, 可以下式表示: 的试管



当此反应在 25°C , 1 atm 下进行 (产物和反应物均在 25°C) 时, 每生成 1 摩尔液体水即有 68.3 kcal 热量释放于环境。这表示在这样条件下, 1 摩尔 $H_2O(\text{液})$ 的焓比反应物 1 摩尔 $H_2(\text{气})$ 和 $\frac{1}{2}$ 摩尔 O_2 的焓少 68.3 kcal :

$$Q_p = \Delta H = 1\text{ mole } H_2O(\text{液}) \text{ 的 } H - (1\text{ mole } H_2 \text{ 的 } H + \frac{1}{2} \text{ mole } O_2 \text{ 的 } H) = -68.3\text{ Kcal}(25^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$$

如 (2) 式的放热反应常伴随着焓的减少 ($\Delta H < 0$)。反应混合物焓的“损失”是流入环境的热量来源。相反吸热反应伴随着焓的增加 ($\Delta H > 0$)。热量流入反应系统便“升高”系统的焓。例如当在试管中加热氧化汞时, 即发生吸热反应:

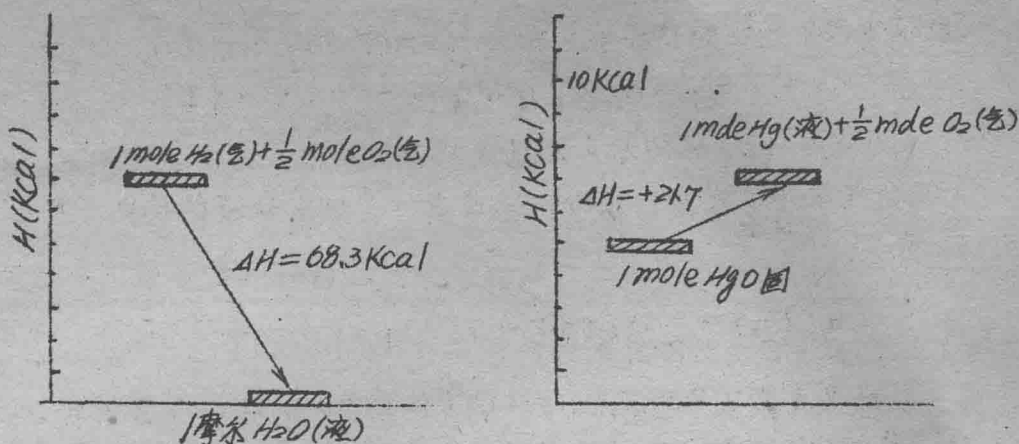


可以发现, 分解 1 mole HgO 时, 反应混合物必须吸收 21.7 kcal 热量。这表示产物 1 mole $Hg(\text{液})$ 和 $\frac{1}{2}\text{ mole } O_2(\text{气})$ 的焓比反应物 1 mole $HgO(\text{固})$ 的焓大 21.7 kcal :

$$Q_p = \Delta H = (1\text{ mole } Hg \text{ 的 } H + \frac{1}{2} \text{ mole } O_2 \text{ 的 } H) - 1\text{ mole } HgO \text{ 的 } H \\ = +21.7\text{ kcal l}(25^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$$

焓的性质

反应中热量的测定只能得到 ΔH 值, 即产物和反应物同焓之差。从实验中我们不能测出一个单独物质的焓。然而我们有充分的理由相信, 在已知温度和压力下, 一定量纯物质具有的焓是该物质的一个特性。在这意义上, 焓 H 与体积 V 相似。与 1 克水在 25°C , 1 atm 下有一定的体积相似, 它在这些条件下也有固定不变



(图1)

放热过程如 $\text{H}_2(\text{气}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{气}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{液})$,

$H_{\text{产物}} < H_{\text{反应物}}, \Delta H < 0$

吸收反应如 $\text{HgO}(\text{固}) \rightarrow \text{Hg}(\text{液}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{气})$, $H_{\text{产物}} > H_{\text{反应物}}, \Delta H > 0$

的确定的 ΔH 。

当我们指定了温度和压力(即物质的“状态”)后, H 和 V 值就固定不变, 这些量称为状态性质。它们的大小仅取决于物质的状态而与它们的过程无关。因此, 凡1克 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 在 25°C , 1atm 下的 ΔH 是相同的, 而不管水是如何形成的, 例如融化冰, 蒸汽冷凝, 反式(2)式, 或用其它的方法。

当温度变化时, 物质的 ΔH 无论怎样总有少量变化。1克水在 100°C 时的 ΔH 比 0°C 时为大。事实上我们必须加100 cal热量才能使1克水从 0°C 上升到 100°C , 这意味着 ΔH 也增加了那么多量。

在 100°C 时, 1克 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的 $H - 0^\circ\text{C}$ 时1克 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的 $H = 100 \text{ cal}$

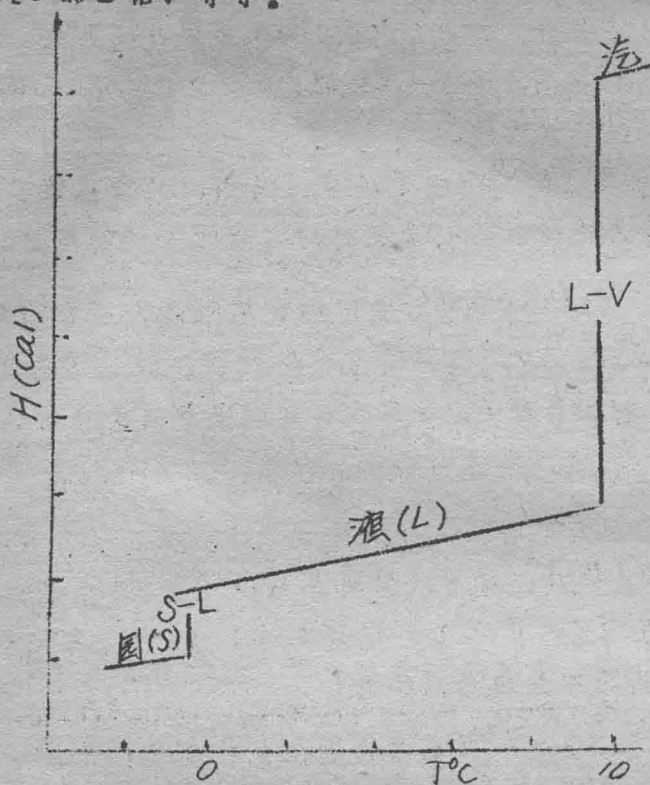
当物质发生相变时, 其 ΔH 也变化。由于在 0°C 时融化一克冰必须加入80 cal热量, 在 100°C 汽化1克液体 H_2O 须加入540 cal热量, 我们可断定:

0°C 时1克 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的 $H - 0^\circ\text{C}$ 时1克 $\text{H}_2\text{O}(\text{固})$ 的 $H = 80 \text{ cal}$

100°C 时1克 $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$ 的 $H - 100^\circ\text{C}$ 时1克 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的 $H = 540 \text{ cal}$

摩尔体积, 完全正比例于质量。在已知温度下1 mole (18.0克) $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的 ΔH 是1克液态水 ΔH 的18倍; 2摩尔 H_2O 所具有的 ΔH

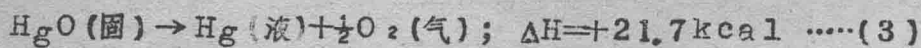
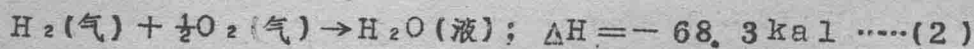
是1摩尔 H_2O 的2倍，等等。



1克 H_2O 在1 atm下随温度其焓的变化随温度增加而增加。注意在相变处焓增加很大；0°C时 $\Delta H_{\text{fusion}} = 80 \text{ cal/g}$ ，100°C时， $\Delta H_{\text{vaporization}} = 540 \text{ cal/g}$ 。纵坐标1格表示100cal

§ 2 热化学方程式

热化学方程式可由通常反应方程式加上伴随反应时的热量变化而组成。通常我们在方程式右边写出 ΔH 值 (kcal)。上节中二个反应可写成热化学方程式如下：



在写和说明方程式时一些习惯(规则)如下：

1. 系数常指摩尔数。因此，-68.3 kcal是指从1 mole H_2 (气)和 $\frac{1}{2}$ mole O_2 (气)形成1 mole H_2O (液)时的焓变。

2. 因为一物质的 ΔH 取决于它是液体、固体还是气体，因此在写方程式时必须指出。在反应(2)中如果产生的是 H_2O (气)而不是 H_2O (液)，则释放出的热量就较少，因为其中一份(约10.5kcal)在水的蒸发过程中被吸收。

3. 因为物质的 ΔH 取决于温度，我们必须指出该反应进行时的温度*。除非另外指出，一般我们对反应物和产物取25°C。

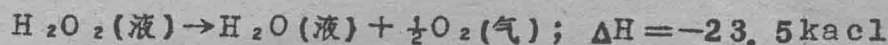
* 一个反应的 ΔH 对温度的敏感性不及所含的单独物质的 ΔH 。如果增加温度T，产物和反应物的 ΔH 均增加。这些效应趋于相互抵消，往往使 ΔH 在一相当宽的温度范围内几乎不变。

热化学定律

为了有效的使用热化学方程式，必须应用某些热化学的基本定律。这些定律可非常简单地用 ΔH 来表示。

1. 因为 ΔH 完全正比例于质量(见1)，故 ΔH 完全正比例于反应物质或在反应中生成物质的量。

例1， H_2O_2 是一常见漂白剂，分解如下：



当1克贮藏于一开口瓶中的 H_2O_2 分解时释放出多少热量？

解：从方程式可知，1 mole H_2O_2 分解时的 ΔH 为-23.5 kcal。

因此：1 mole $H_2O_2 = 34.0 \text{ 克 } H_2O_2 \approx -23.5 \text{ kcal}$

应用转换因式可得：

$$1.00 \text{ 克 } H_2O_2 \times \frac{-23.5 \text{ kcal}}{34.0 \text{ 克 } H_2O_2} = -0.691 \text{ kcal}$$

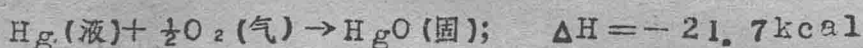
于是可得到，1克 H_2O_2 分解时释放出0.691kcal (691cal)的热量。

2. 一个反应的 ΔH 与其逆反应的 ΔH 大小相等但符号相反。

这一定律的正确性从图1显然可见。可看到在图右边 HgO (固)的 ΔH 在 Hg (液)和 $\frac{1}{2}O_2$ (气)的 ΔH 总和的下面21.7 kcal。因此，分解1摩尔 HgO 成为单质时必须吸收21.7kcal。

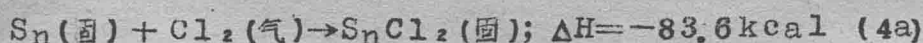


如果我们进行逆反应，从单质形成 1 摩尔 HgO ，则将释放出 21.7 kcal：



3. 因为 H 是一状态的性质， ΔH 必然与从原始状态到终止状态的途径无关。特别是， ΔH 必须相同而与途径中所包括的步骤数目无关。这意味着，如果一个反应能看成为二个或更多反应的总和，则总反应的 ΔH 必定是各个反应 ΔH 变的总和。

例如下述反应（图 3）



如果将 4a、4b 2 方程式相加，可得下述从单质形成 SnCl_4 的方程式：

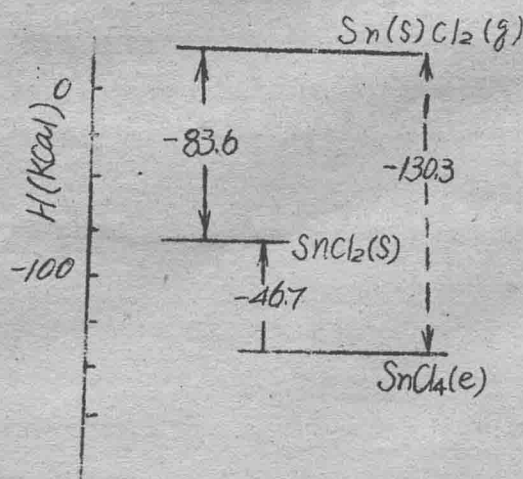
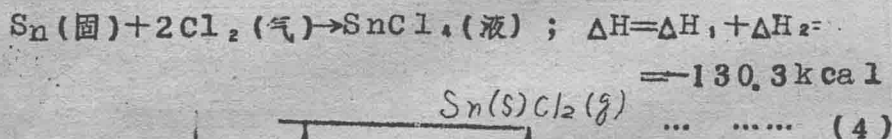


图 3 反应 $\text{Sn(s)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnCl}_4(\text{l})$
无论一步进行（虚线）或 2 步进行（虚线）
 ΔH 相同

(4) 式的焓变是 (4a、4b) 反应 ΔH 的总和。

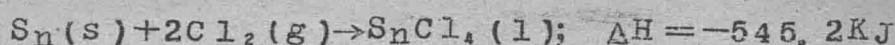
有关反应中焓变之间的关系称为盖斯 (Hess) 定律。它非常有助于确定对于一些难于进行或不能直接在一歩反应中进行反应的热量变化。

在所有我们所写的反应方程式中, ΔH 表示为卡或千卡。本章中仍如此应用。能量变化尚能以适当的转换因子用其它单位表示之。

我们仅需乘以 4.184, 就可以从卡转换成焦耳或从千卡转换成千焦这样的 SI 制中所推广的能量单位:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}; 1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ KJ}$$

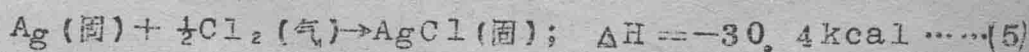
因此对反应 (4) 计算得 $\Delta H = -130.3 \text{ kcal} \times \frac{4.184 \text{ J}}{1 \text{ kcal}} = -545.2 \text{ KJ}$ 于是热化学方程式可写成:



§ 3 生成热

我们已写了一些热化学方程式, 每种情况均引用了相应的焓变 ΔH 。对已研究的所有反应成千这样的方程式已被写出并列出了 ΔH 值。显然, 我们需要某些更为简明的方法, 用一种形式来记录热化学数据。它能容易地用于计算任何我们感兴趣的反应的 ΔH 。实际上只要将例如生成热数据列出来就能完成这一点。下面首先考虑生成热的定义; 然后叙述如何应用于计算反应 ΔH 。

化合物的摩尔生成热 ΔH_f 等于 25°C , 1 atm 下从稳定形式的单质, 形成 1 摩尔化合物的焓变 ΔH 。因此从方程式



我们可断定 AgCl 的生成热和 NO_2 的生成热分别是一 30.4 kcal/mole 和 $+8.1 \text{ kcal/mol}$ 。不同化合物的生成热列表于表 (1), 注意少数例外, 如 NO , NO_2 和 C_2H_2 它们的生成热是负值。这反映了这一事实即, 从单质形成化合物通常是放热的。相反, 化合物分解成单质通常要吸收热量

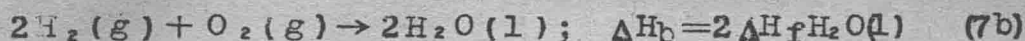
化合物的 $\Delta H_f > 0$ 时，往往是不稳定的。

为指出生成热如何能用于计算反应的热量变，现假设计算下述反应的 ΔH ： $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ； $\Delta H = ?$

我们设想能这一反应分两步进行，第一步是 SnO_2 分解为单质：



产生的 O_2 再与 H_2 反应生成 2 摩尔的 H_2O ：



将 7a、7b 相加得 (7) 式，Hees 定律告诉我们反应 (7) 的热量变必定是

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b = 2\Delta H_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f \text{SnO}_2(\text{s})$$

我们能够通过这种类型的分析将任何反应的 ΔH 与所涉化合物的生成热连系起来。事实上，不需要这样做。我们仅需应用上面例子所证实的一般规则即可：任何反应的 ΔH 等于产物生成热的总和（如 (7) 式中 2 摩尔 H_2O ）减去反应物（如 (7) 式中 1 摩尔 SnO_2 ）生成的总和。

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_f \text{产物} - \Sigma \Delta H_f \text{反应物} \quad \text{这是非常有用的方程式！}$$

..... (8)

多加反应中处于稳定形式的任意单质（如反应 (7) 中的 $\text{Sn}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ）在取上述总和时略去，因为由于 ΔH_f 的定义其生成热为零。

利用 (8) 式从生成热计算反应的热量变可以例 2 说明：

例 2 应用表 1 计算下述反应的 ΔH



解：按 (8) 式，并略去单质得

$$\Delta H = 4\Delta H_f \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) - 3\Delta H_f \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$$

$$\begin{aligned} \text{从表 1 得 } \Delta H &= 4(-399.1 \text{ kcal}) - 3(-267.0 \text{ kcal}) \\ &= -795.4 \text{ kcal} \end{aligned}$$

表1 25°C 1 atm 下生成热 (kcal/mole)

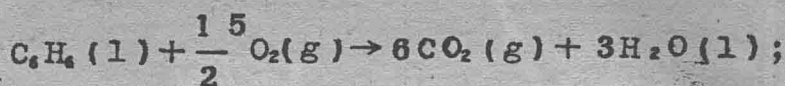
AgBr(s)	-23.8	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+12.5
AgCl(s)	-30.4	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-20.2
AgI(s)	-14.9	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-24.8
$\text{Ag}_2\text{O(s)}$	-7.3	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-29.8
$\text{Ag}_2\text{S(s)}$	-7.6	$n\text{-C}_4\text{H}_{12}(\text{l})$	-41.4
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-399.1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-66.4
$\text{BaCl}_2(\text{s})$	-205.6	COO(s)	-57.2
$\text{BaCO}_3(\text{s})$	-291.3	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	-269.7
BaO(s)	-133.4	CuO(s)	-37.1
$\text{Ba(OH)}_2(\text{s})$	-226.2	$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	-39.8
$\text{BaSO}_4(\text{s})$	-350.2	CuS(s)	-11.6
$\text{CaCl}_2(\text{s})$	-190.0	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-184.0
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-288.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-196.5
CaO(s)	-151.9	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	-267.0
$\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$	-235.8	HBr(g)	-8.7
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	-342.4	HCl(g)	-22.1
$\text{CCl}_4(\text{l})$	-33.3	HF(g)	-64.2
$\text{CH}_4(\text{g})$	-17.9	HI(g)	+6.2
$\text{CHCl}_3(\text{l})$	-31.5	$\text{HNO}_3(\text{l})$	-41.4
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-57.0	$\text{H}_2\text{O(g)}$	-57.8
CO(g)	-26.4	$\text{H}_2\text{O(l)}$	-68.3
$\text{CO}_2(\text{g})$	-94.1	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-44.8
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+54.2	$\text{H}_2\text{S(g)}$	-4.8

續表 1

$H_2SO_4(l)$	-193.9	$NO(g)$	+21.6
$HgO(s)$	-21.7	$NO_2(g)$	+8.1
$HgS(s)$	-13.9	$NiO(s)$	-58.4
$KBr(s)$	-93.7	$PbBr_2(s)$	-66.3
$KCl(s)$	-104.2	$PbCl_2(s)$	-85.9
$KClO_3(s)$	-93.5	$PbO(s)$	-52.1
$KF(s)$	-134.5	$PbO_2(s)$	-66.1
$KOH(s)$	-101.3	$Pb_3O_4(s)$	-175.6
$MgCl_2(s)$	-153.4	$PCl_3(g)$	-73.2
$MgCO_3(s)$	-266	$PCl_5(g)$	-95.4
$MgO(s)$	-143.8	$SiO_2(s)$	-205.4
$Mg(OH)_2(s)$	-221.0	$SnCl_2(s)$	-83.6
$MgSO_4(s)$	-305.5	$SnCl_4(l)$	-130.3
$MnO_2(s)$	-92.0	$SnO(s)$	-68.4
$Mn_2O_3(s)$	-124.5	$SnO_2(s)$	-138.8
$NaBr(s)$	-86.0	$SO_2(g)$	-71.0
$NaCl(s)$	-98.2	$SO_3(g)$	-94.5
$NaF(s)$	-136.0	$ZnO(s)$	-83.2
$NaI(s)$	-68.8	$ZnS(s)$	-48.5
$NaOH(s)$	-102.0		
$NH_3(g)$	-11.0		
$NH_4Cl(s)$	-75.4		
$NH_4O_3(s)$	-87.3		

(8)式也能用于从实验测得的反应热求得生热(见例3)

例3: 苯的烧燃热是 -781.2kcal/mole , 即



$$\Delta H = -781.2\text{kcal}$$

应用表1, 计算苯的生成热

$$\text{解: 从(8)式 } \Delta H = 6\Delta H_f\text{CO}_2(g) + 3\Delta H_f\text{H}_2\text{O}(l) - \Delta H_f\text{C}_6\text{H}_6(l)$$

$$-781.2\text{kcal} = 6(-94.1\text{kcal}) + 3(-68.3\text{kcal}) - \Delta H_f\text{C}_6\text{H}_6(l)$$

$$\text{得 } \Delta H_f\text{C}_6\text{H}_6(l) = -564.6\text{kcal} - 204.9\text{kcal} + 781.2\text{kcal} = +11.7\text{kcal/mole}$$

这一方法也许比其它测定生成热的方法用得更为广泛。它特别有用一些难于甚至不可能由单质直接生成的有机化合物。

§4 键能与~~键~~

我们已看到生成热表如何能应用于计算各种反应的 ΔH 。在某些情况下, ΔH 实际上是大的负数, 这表示反应强烈放热。在另一些反应中, ΔH 是正值, 反应中必须发生热量的吸收。在此, 你大概会奇怪为何 ΔH 从一个反应到另一个反应变化那么宽阔(大)。再进一步说, 是否反应物分子^{和产物}有某些基本的性质决定了 ΔH 的大小和范围?

这些问题在分子范畴内可以用键能数值或更为专用, 但不很普遍的键~~能~~值来予以回答。键能可以定义为在气体状态下当1摩键破裂时的~~完全~~变 ΔH 。从方程式



我们可断定H—H键和Cl—Cl键能分别是 $+104$ 和 $+58\text{kcal/mole}$ (图4.)

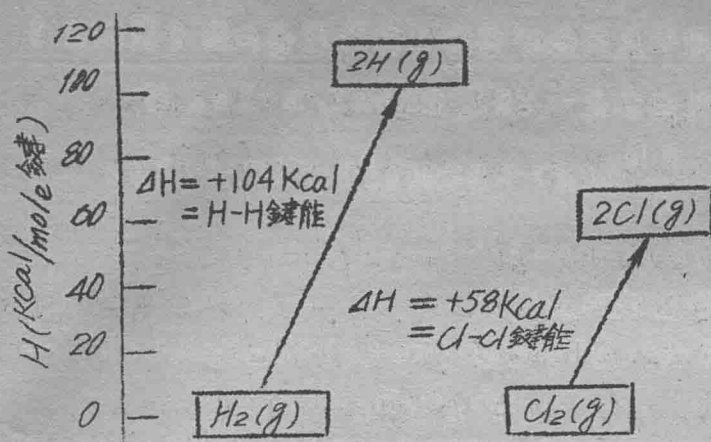


图4. 键能H—H键能是104kcal/mole键，因为分解1mole H₂成原子时需104kcal

注意，在上述情况下，我们均考虑的是气态原子和分子；键能仅在所有反应物和产物均是气体时才等于 ΔH 。

各种键的键能列于表2，可以注意键能常是正值；当分子中的化学键破裂时往往吸收能量。相反，从气态原子形成键时释放出热量。因此



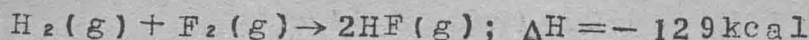
但 $\text{H}(g) + \text{F}(g) \rightarrow \text{HF}(g); \Delta H = -\text{B. E. H-F} = -135 \text{ kcal}$
 式中B. E缩写用表示键能(kcal/mole键)。

键能的概念在分子范畴内，可帮助我们理解为什么有些反应是放热的，另一些反应则是吸热的。如果产物分子中的键强于反应物分子中的键，则此反应是放热的。

弱键 $\rightarrow$ 强键， $\Delta H < 0$

如果进行相反的反应，则必须吸收热量，强键 $\rightarrow$ 弱键， $\Delta H > 0$

可将H₂和F₂间的反应引为特定的例子。

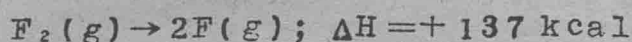


反应释放的热量这一事实意味着HF中键较强于单质H₂和F₂中的键。

更明确地说，形成2摩尔H—F键时所释放的热量是比破裂1摩尔H—H键和1摩尔F—F键所需要

吸收的热量大129Kcal。

分子的热稳定性完全与将之吸引在一起的键的强度有关。F₂分子相对地说含有较弱的F—F键，在1000℃有明显分解：



相反，HF分子是已知最稳定分子的一种。H—F间键如此强，以致高达5000℃时HF分子仍是稳定的。

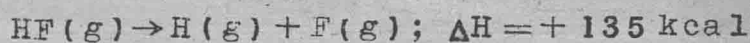


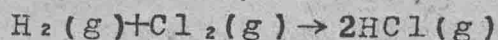
表2 单键键能 (kcal/mole) (25℃)

	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	104	99	93	111	81	135	103	88	71
C		83	70	84	62	116	79	65	57
N			38	53	—	65	48	58	—
O				33	—	44	49	48	48
S					54	68	61	51	—
F						37	61	61	—
Cl							58	52	50
Br								46	43
I									36

上述例子至少部分说明了氟化合物用作为火箭燃烧组分的重要性。燃料—氧化剂的结合被设计成在火箭排气中HF将是主要的产物。

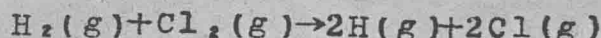
原则上，在简单情况下(例4)应用Hees定律和键能表可用于计算化学反应的 ΔH 。

例4. 应用表2，估计反应的 ΔH ：

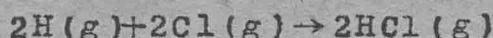


解：设想这一反应分两步进行：

(1) 反应物分子H₂和Cl₂破裂成自由原子



(2) (1)中形成的原子结合而生成HCl分子



在第一步中，破裂 1 mole H—H 键和 1 mole Cl—Cl 键时

$$\Delta H_1 = B.E. \text{H-H} + B.E. \text{Cl-Cl} = +104 \text{ kcal} + 58 \text{ kcal} \\ = +162 \text{ kcal}$$

在第二步中，形成 2 mole H—Cl 键：

$$\Delta H_2 = -2B.E. \text{H-Cl} = -2(103 \text{ kcal}) = -206 \text{ kcal}$$

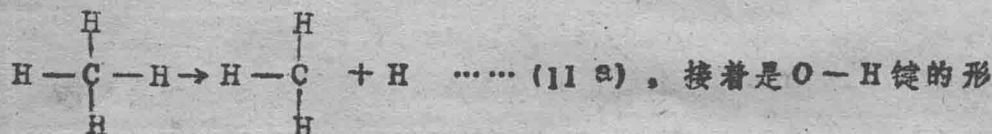
$$\text{根据 Hees 定律, } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +162 \text{ kcal} - 206 \text{ kcal} \\ = -44 \text{ kcal}$$

可以想起，例 4 的计算可以非常简单地用生成热来进行。即对反应 $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{HCl}(g)$

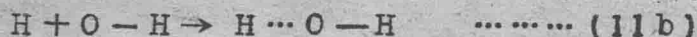
$\Delta H = 2\Delta H_f \text{HCl} = 2(-22.0 \text{ kcal}) = -44.0 \text{ kcal}$ 。显然，在此情况下不需要通过键能进行计算。然而，下述反应。



这一反应被认为是甲烷燃烧中所含的步骤之一。由于不稳定的自由基 OH 和 CH₃ 的生成热没有，我们不能利用表 I 计算 ΔH 。然而，如果我们从破裂和生成键的观点反应，我们可以看到涉及了 C—H 键的破裂。



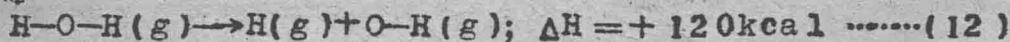
成：

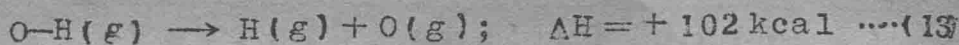


所以 (11) 式的 ΔH 必定是 (11a) 和 (11b) 变化的总和，它们均可与键能连系起来：

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b = B.E. \text{C-H} - B.E. \text{O-H} = 99 \text{ kcal} - 111 \text{ kcal} = -12 \text{ kcal}$$

实践中，如果参加反应的所有化合物其生成热均可得到的话，我们很少从键能来计算 ΔH 。其理由是大多数情况下不可能给键能以精确的值；在某种程度上随着形成键类型而变。例如下述两个反应的变化确实是不同的：





即使上述两反应均包含了O—H键的断裂。表2中所给O—H键的键能+111kcal/mole是一个从不同反应，例如(12)、(13) (其中O—H键发生断裂)的 ΔH 变计算而得的平均值。



图5 咖啡杯量热器也用于测定溶液中不同物质间的反应热或测定溶解热

§ 5 热量变化的测定—量热法

在过程中释放或吸收的热量是在量热器中进行测定的。在普通化学实验室中常用的简单“咖啡杯”量热器见图5所示。它主要是由部分充满水的苯乙烯泡沫杯组成。温度计从量热器盖插下，直至其球泡在水面以下。

为了说明在测定热量变化过程中的原理，先讨论测定金属比热的实验。一般过程是测定从热的金属样品进入量热器所含水中的热量变化。我们首先称量入量热器中一已知量的水例如50克。水温读得为25℃。然后在单独的容器(多半为一杯沸水)使重为20克

的金属样品达已知温度 100°C 。将热的金属投入量热器中，并旋转杯子使其内容物达到一恒定温度，假定此温度是 31.0°C 。

为了分析这里的热量变化，我们首先注意到，因为泡沫苯乙烯是一很好绝缘体，所以没有热量通过量热器壁而转移。因此金属在冷却中从 100°C 到 31°C 释放的热量，其值等于水从 25°C 到 31°C 温度所吸收的热量。

用另一种方式说，金属的热量变化与水的的变化大小相等但方向相反，因此符号也相反。以 Q 表示热量变化，

$$Q_{\text{金属}} = -Q_{\text{water}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

若量热器未盖上，方程式 (14) 就不能应用，为什么？

在上述的任一方向，热量变化的大小可用一般关系式进行计算：

$$Q = (\text{比热}) \times m \times \Delta t \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中 Q 是热量变化， m 是物质的质量 (克)， Δt 是最终和最始温度之差 ($^{\circ}\text{C}$)，

$$\Delta t = t_{\text{终}} - t_{\text{始}}$$

根据此方程式定义的比热可以认为是：将 1 克物质升高温度摄氏 1°C 所需要的热量，若 Q 以卡为单位时，比热单位为 $\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$ 。

为得到 $Q_{\text{水}}$ ，我们首先注意到水的比热是 $1.00 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ ，在本实验中水的质量是 50 克，其最终温度为 31.0°C ，最初温度为 25.0°C ，于是

$$Q_{\text{水}} = 1.00 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C} \times 50. \text{g} \times (31.0^{\circ}\text{C} - 25.0^{\circ}\text{C}) = +300 \text{ cal}$$

然后根据 (14) 式，金属的热量变化 $Q_{\text{金属}}$ 必定是 -300 cal 。这里简单地说明一下 $Q_{\text{金属}}$ 和 $Q_{\text{水}}$ 的符号。当物质吸收热量，如本实验中水，其温度上升， Δt 是正值，而 Q 如 (15) 式计算是正值。相反，当一物质 (这里指金属) 释放热量，其温度下降， Δt 是负值，因此， Q 以定是负值。

至此我们已能计算本实验中所涉及金属的比热。

例 5 求得金属比热 ($\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$) 以完成上述讨论。

解：我们仅需对金属应用方程式 (15) 式。我们已见 $Q_{\text{金属}}$ 是