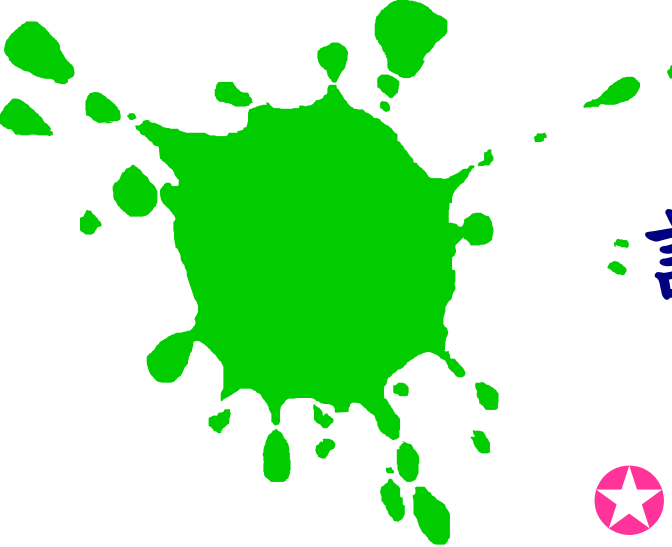


熱化學





課程大綱

- ★ 能量守恆定律
 - ★ 反應熱的定義
 - ★ 化學反應與能量的關係
 - ★ 反應熱的類型
 - ★ 黑斯定律
- 



能量的型式

★機械能

- ❖位能：位置改變而定的能

- ❖動能：物體運動所具有的能

★熱能：分子所具有的動能

★化學能：化學反應時由於反應物分子重組而放出的能量。

★輻射能：是磁電輻射，能量大小由頻率決定。

能量的單位

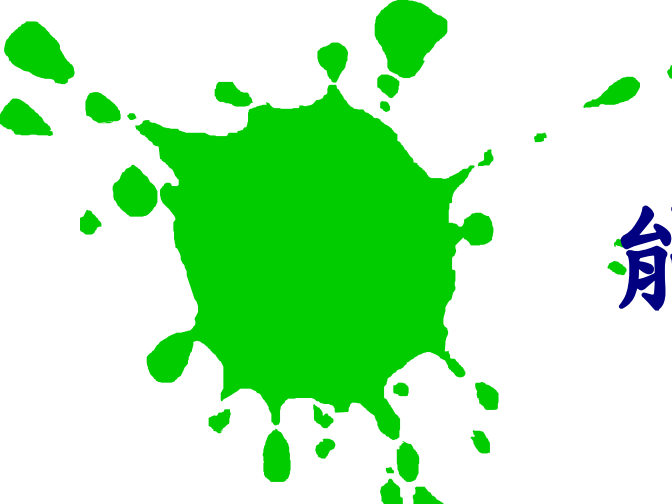
★卡：使一克水由 14.5°C 升高到 15.5°C 所需的熱量稱為1卡。

$$1\text{cal}=4.18\text{焦耳}$$

★耳格： $1\text{erg}=1\text{dyne-cm}$

★焦耳： $1\text{焦耳}=1\text{N-m}=10^{-7}\text{erg}$

★電子伏特= 1.602×10^{-19} 焦耳



能量守恆定律

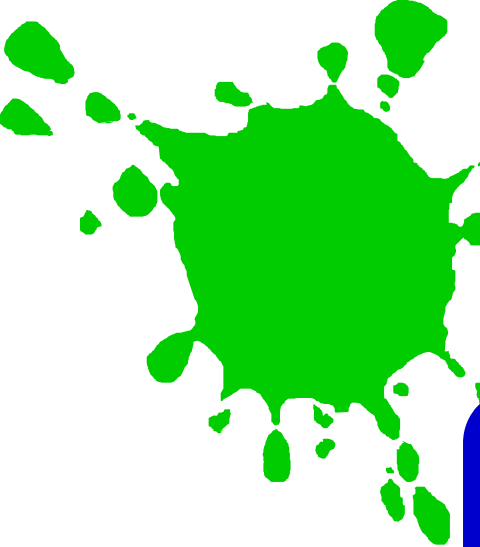
在一個系統中，能量可以從一種形式轉變為另一種形式，但系統的總能量不變。

反應熱的定義(一)

因化學反應吸收或放出的熱量都稱為**反應熱**

通常以H表示物質的熱含量，
 ΔH 表示反應時熱含量的改變

反應熱 = 生成物之熱含量 - 反應物之熱含量
= 生成物的生成熱的和 - 反應物的生成熱的和



反應熱的定義(二)

$$\Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反應物}}$$

$$\Delta H > 0$$

吸熱反應

$$\Delta H < 0$$

放熱反應

反應熱會隨著溫度的改變而改變



熱化學的標準狀態

★ 1atm及25°C為標準狀態。

★ 標準狀態下測得的反應熱稱為
「標準反應熱」



化學反應與能量的關係

★化學反應乃由於粒子間的碰撞，使原有的化學鍵斷裂，之後粒子重新排列組合，生成新的化學鍵。

★化學鍵的斷裂須吸收能量；化學鍵的生成常釋放能量。

★放熱反應：反應時會吸收熱量

★吸熱反應：反應時會放出熱量

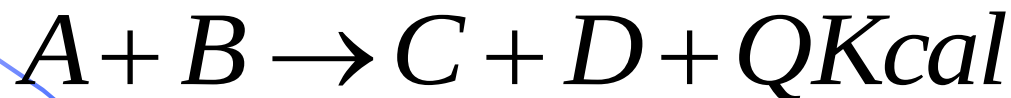


熱化學反應方程式(一)

★ 一個化學反應是併記其反應熱者，稱之熱化學方程式。

★ 書寫方式有二：

❖ 將熱量的變化寫在方程式內



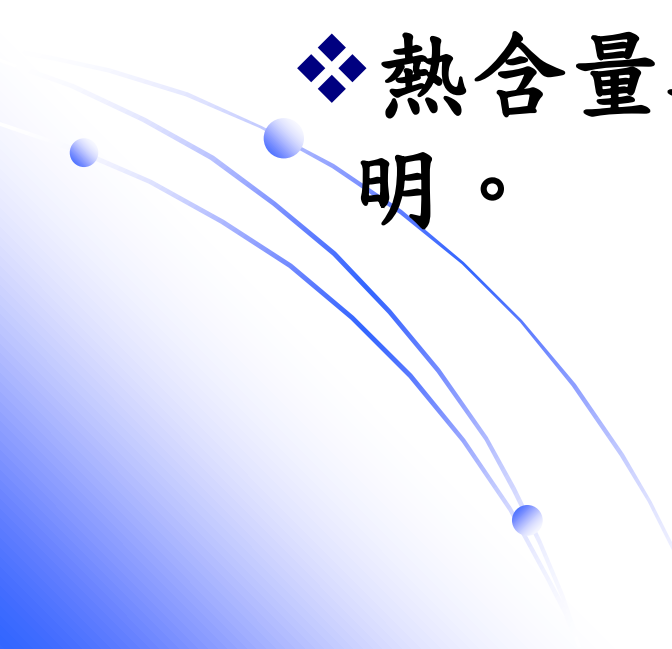
❖ 用 ΔH 表示



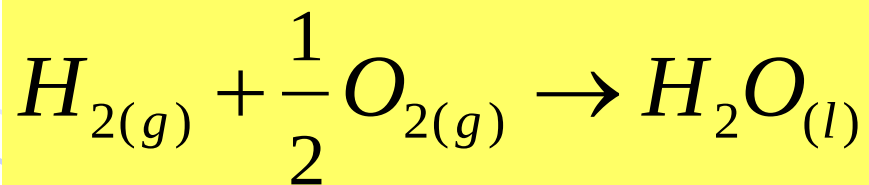
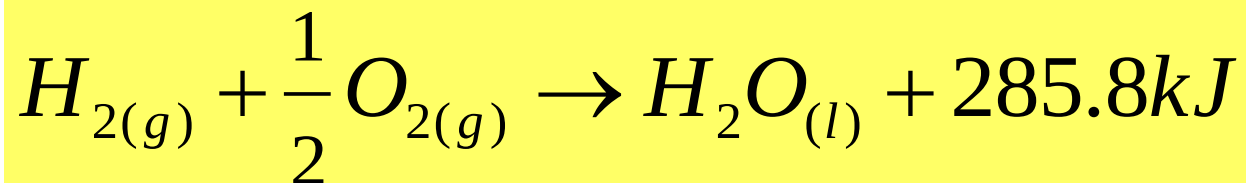


熱化學反應方程式(二)

★熱化學方程式應注意事項

- ❖各反應物及生成物的狀態(固、液、氣)應註明
 - ❖熱含量與溫度及壓力有關，應註明。
- 

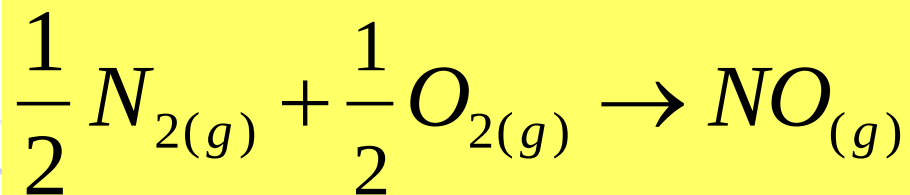
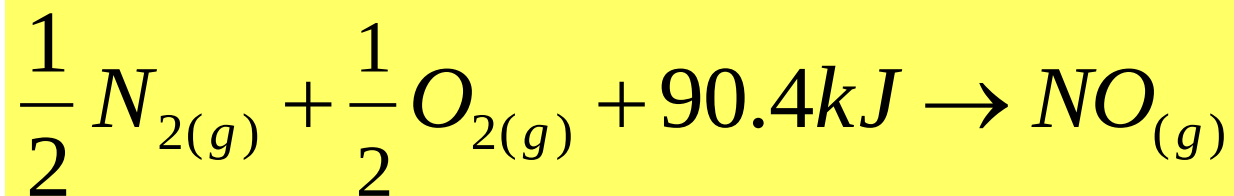
熱化學反應方程式(三)



$$\Delta H = -285.8kJ \text{ (負值)}$$

屬於放熱反應

熱化學反應方程式(四)

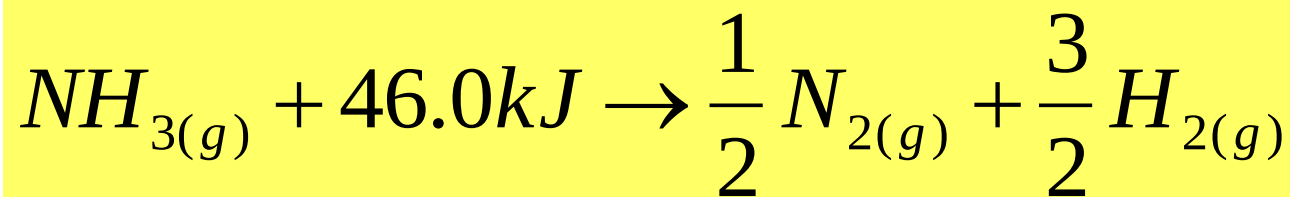


$$\Delta H = +90.4kJ \text{ (正值)}$$

屬於吸熱反應

例題一

氨分解反應：



試問

- (1) 此反應為吸熱或放熱反應？
- (2) 反應物之總能量與生成物之總能量何者較大？
- (3) 分解5.0克NH₃需吸收或放出多少能量？

例題一解

(1) 此反應為吸熱反應

(2) 生成物之總能量 > 反應物之總能量

(3) 吸收的熱量為：

$$46.0(kJ / mol) \times \frac{5.0gNH_3}{17.0g / molNH_3} = 13.53kJ$$



反應熱的類型

由於化學反應類型的不同反應熱亦隨之有不同的稱謂：

♣ 燃燒熱

♣ 生成熱

♣ 分解熱

♣ 解離熱

♣ 溶解熱

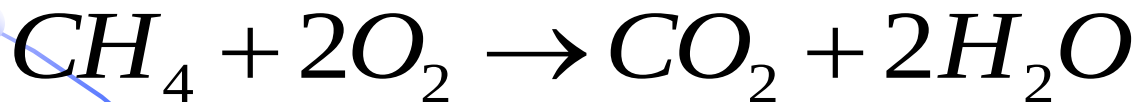
♣ 中和熱

♣ 稀釋熱

燃燒熱(一)

1莫耳物質在氧中燃燒時，
所涉及的熱量稱為**燃燒熱**。

★燃燒熱的 ΔH 恆為負值



$$\Delta H = -212.8Kcal$$

表一 常見物質燃燒熱

反應	燃燒熱(kJ/mol)
$\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$	-393.7
$\text{CH}_{4(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-980.4
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-1559.8
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-1410.8
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-1299.6
$\text{CO}_{(\text{g})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$	-282.8
$\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-285.8
$\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241.8
$\text{NH}_3(\text{g}) + 3/4\text{O}_{2(\text{l})} \rightarrow 2/3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 1/2\text{N}_{2(\text{g})}$	-382.4

生成熱(一)

1莫耳物質，由常溫常壓之元素直接化合時所涉及的熱量稱為**生成熱**。

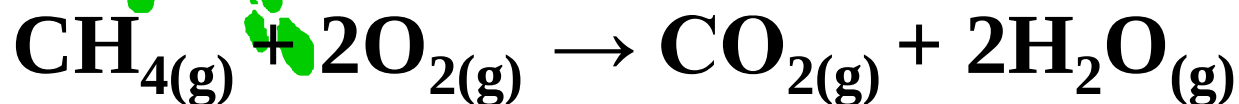
反應熱 = 生成物之生成熱 - 反應物之生成熱

$$\Delta H = \Delta H_{\text{生成物}} - \Delta H_{\text{反應物}}$$

元素的生成熱 = 0

生成熱(二)

以甲烷之燃燒反應為例：



由表中查得：

$\text{CO}_{2(g)}$ 的生成熱 = -393.7kJ

$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 的生成熱 = -241.8kJ

$\text{CH}_{4(g)}$ 的生成熱 = -74.8kJ

$\text{CH}_{4(g)}$ 的燃燒熱 = $(-393.7) + (-241.8 \times 2) - (-74.8)$
= -952.1kJ

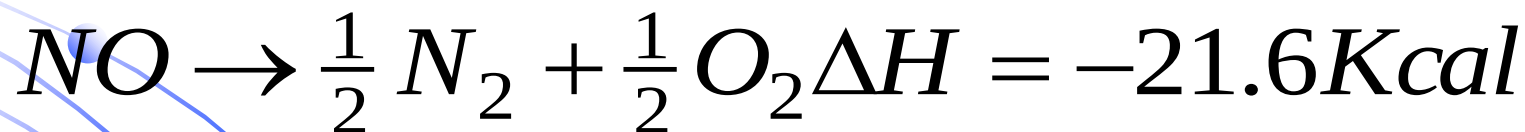
表二 常見物質生成熱

反 應	生成熱(kJ/mol)
$\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$	-393.7
$\text{C}_{(\text{s})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})}$	-110.5
$\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-285.8
$1/2\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{F}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HF}_{(\text{g})}$	-268.6
$\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{g})}$	-74.8
$1/2\text{N}_{2(\text{g})} + 3/2\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{g})}$	-46.0
$1/2\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HCl}_{(\text{g})}$	-92.0
$\text{C}_{(\text{s})} + 3/2\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{g})}$	-82.0
$\text{Mg}_{(\text{s})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{MgO}_{(\text{s})}$	-601.7

分解熱

1莫耳化合物分解為其成分元素時，
所涉及的熱量稱為**分解熱**。

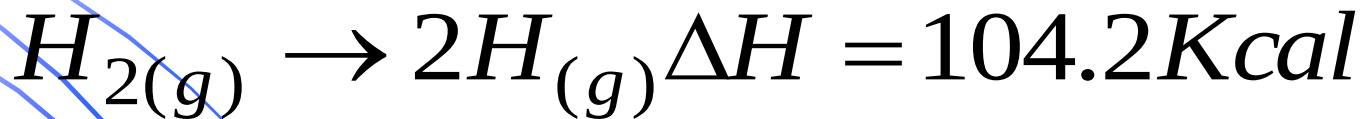
★ 分解熱與生成熱是絕對值相等



解離熱

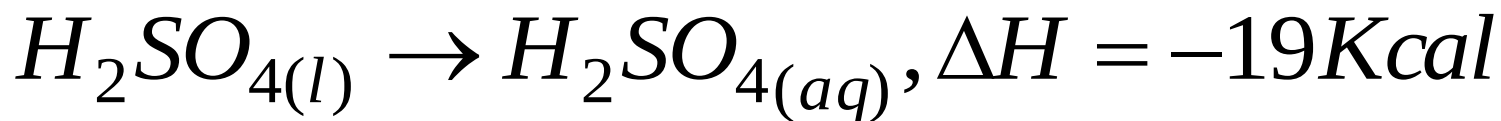
1莫耳元素分子解離為其原子單質時，
所吸收的熱量稱為解離熱。

★解離熱的 ΔH 恆為正值



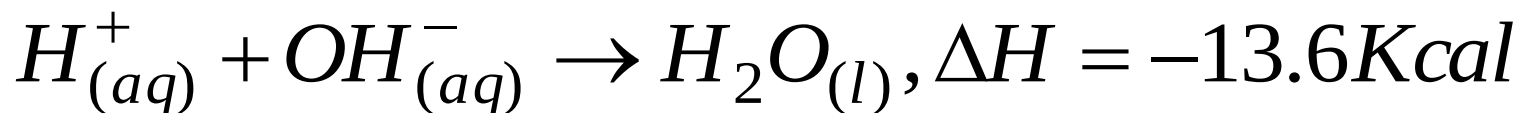
溶解熱

1莫耳物質溶於大量溶劑時，
所吸收或放出的熱量稱為**溶解熱**。



中和熱

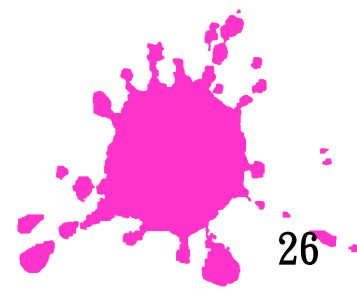
酸鹼反應生成1莫耳水時，
所放出的熱量稱為**中和熱**。





稀 釋 熱

含1莫耳溶質的溶液，由高濃度稀釋至另一濃度時，所涉及的熱量稱為**稀釋熱**。





反應熱的三定則

- ★ 反應熱的大小與反應物的莫耳(質量)數成正比
 - ★ 正逆反應之反應熱其值相等，符號相反
 - ★ 反應熱具有可加成性
- 

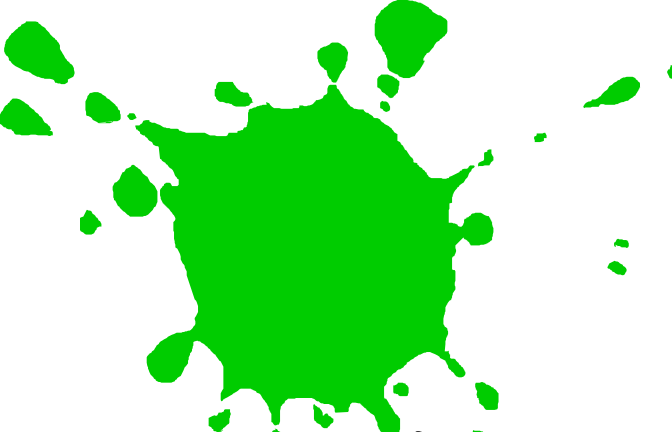
黑斯定律

1840年黑斯(G. H. Hess)發現：
若一反應能以兩個或數個其他反應
的代數和來表示時，則其反應熱為
此數個反應熱的代數和，稱為
反應熱的加成性定律，亦稱為
黑斯定律。

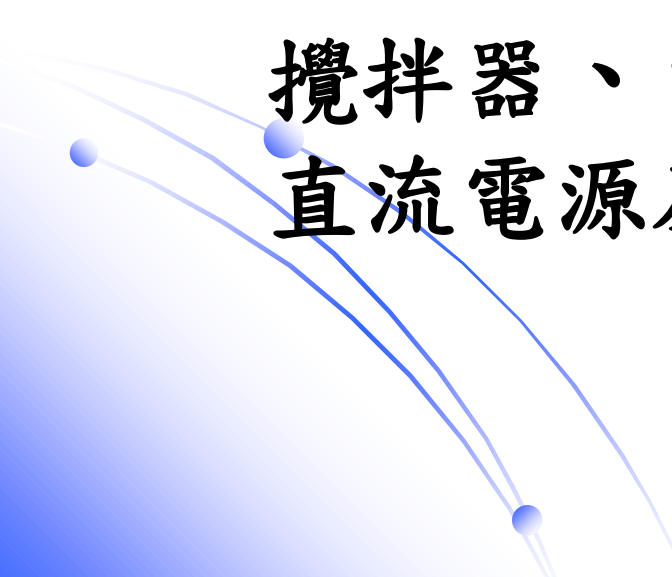


黑斯定律

- ★ 一化學反應在定壓下的反應熱是一定的，不管此反應是一步或數步完成的。
 - ★ 一反應在定壓下完成時，其反應熱僅與反應物的種類及反應前後各物的狀態有關，與反應途徑無關。
 - ★ 由黑斯定律可以預測某反應的反應熱。
- 



卡計

- ★用來測量物質熱含量變化的一種裝置。
 - ★包含有絕熱容器，其中含一定量水、攪拌器、電阻線、反應室、溫度計、直流電源及絕緣裝置。
- 

卡計

★原理：當反應室中的物質燃燒後，及會使卡計中的水溫發生變化，即可計算出其反應熱大小。

★反應熱 $\Delta H = \text{水}(\text{質量} \times \text{比熱} \times \text{溫差}) + \text{容器}(\text{質量} \times \text{比熱} \times \text{溫差})$

★註

❖卡計內使用的水量愈多愈好

❖反應初溫與末溫愈接近，欲能表示定溫下測得的反應熱。

測定反應熱的類型

- ★定壓反應熱 ΔH_p ：由開口式卡計測得，反應系中的壓力一定，若反應過程中有體積的變化，則 ΔH_v 中含有功的變化。功變化 $W=P\Delta V$
- ★定容反應熱 ΔH_v ：由閉口式卡計測得，反應系中的體積一定，反應熱與反應中的內能變化 ΔE 相等。 $\Delta H_v = \Delta E$

ΔH_p 與 ΔH_v 關係

$$\star \Delta H_p = \Delta H_v + P\Delta V$$
$$= \Delta H_v + \Delta nRT$$

$$\diamond R = 1.987 \text{ cal/mol-K}$$

$$\diamond \Delta n = \text{氣體生成物莫耳數} - \text{氣體反應物莫耳數}$$