

从物理化学的角度看化学能的利用

张诗奇, 张恒*, 雷爱文

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

摘要: 化学能在目前及今后一个时期会在能源结构中占据重要地位。化学能的利用涉及化学热力学、电化学、动力学等诸多与物理化学密切相关的内容。从物理化学的角度分析了化学能转化为电能的各种方法以及化学能在能量存储中的作用。通过对化学能利用的分析可以达到深化物理化学学习的目的。

关键词: 化学能; 物理化学; 热机; 燃料电池; 热电转换

中图分类号: G64; O6

The Utilization of Chemical Energy from the Perspective of Physical Chemistry

Shiqi Zhang, Heng Zhang*, Aiwen Lei

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

Abstract: Chemical energy is expected to play a critical role in the energy structure both today and in the foreseeable future. Its utilization involves various aspects closely related to physical chemistry, such as chemical thermodynamics, electrochemistry, and kinetics. This paper analyzes the methods of converting chemical energy into electrical energy and explores the role of chemical energy in energy storage from the standpoint of physical chemistry. The analysis aims to enhance the understanding of physical chemistry and deepen students' knowledge of its applications.

Key Words: Chemical energy; Physical chemistry; Heat engine; Fuel cell; Thermoelectric conversion

人类的发展伴随着对能源利用的发展, 从早期利用畜力、风力和水力等自然界的能量, 到发轫于工业革命的蒸汽动力, 再到现代的核能, 无不体现着对能源利用的进步。在我们现在所处的时代, 尽管太阳能、风能、水能、核能等能源形式发挥着越来越大的作用, 但是对于化学能的利用仍然会在相当长的时间内发挥重要的作用。化学能可以理解为物质发生化学变化(化学反应)时释放或吸收的能量^[1,2]。尽管化学反应可能放热, 也可能吸热, 但总体来说放热的反应居多, 以至于在化学发展的早期, Thomson和Berthelot错误地认为化学反应总是向放热的方向进行^[3]。从人类开始利用“火”开始, 可以说就和化学能结下不解之缘^[4]。例如篝火就是通过木柴的燃烧将化学能转化为热能用于加热食物、取暖等用途, 同时一部分能量也转化为光能实现照明。就我们人自身而言, 吃进去的食物在提供身体物质基础的同时, 食物中蕴含的化学能转化为人体代谢、运动等所需的能量。如果将这一过程简化为葡萄糖与氧气反应生成二氧化碳和水, 那么相比葡萄糖的燃烧过程, 这是一个温和条件下高效利用化学能的例子。梳理一下化学能的转化过程, 可以发现化学能的利用过程必然同时

收稿: 2024-08-30; 录用: 2024-11-04; 网络发表: 2025-01-20

*通讯作者, Email: hengzhang@whu.edu.cn

基金资助: 2024年武汉大学本科教育建设综合改革项目; 湖北省自然科学基金项目(2024AFB761)

伴随着物质的转化。物理化学学科的发展可以说与化学能的利用紧密联系，化学热力学的发展过程就是起源于对热能向机械能(功)的转化以及后续热能利用的探索，而电化学的研究对象就是电能和化学能之间转化的问题。尽管对于化学能的利用属于工程热物理、工程热力学等众多学科的内容，近年来发展了燃料化学能与物理能综合梯级利用的方法^[5,6]，但是万变不离其宗，其中的基本原理还是可以从物理化学的角度去认识和理解，这对于物理化学及相关课程的学习以及对化学能的认识无疑是具有意义的。

1 化学能的利用

尽管化学能可以直接转化为热能、电能、光能等各种其他的能量形式，但是从化学能到电能的转化在化学能的利用中无疑发挥着极为重要的作用。电能作为一种二次能源，具有清洁、方便控制、易于通过电网传输等诸多优势，而且电能很容易高效率地转化为其他形式的能量，如机械能、热能、光能、化学能等。因此很多时候希望将其他形式的能量如化学能、太阳能、水能、风能等先转化为电能，然后再使用。尽管从化学能到电能的转化有多种方法(如图1所示)，最经典的方式是通过燃烧将化学能先转化为热能，再通过热机将热能转化为机械能，然后机械能通过发电机的电磁感应转化为电能。含有化学能的物质涵盖面很广，除了化石能源之外，生物质能从本质上也是化学能，但是目前用到的富含化学能的资源主要还是煤、石油和天然气。地球的大气环境中氧气约占五分之一，对煤、石油和天然气化学能的利用主要是基于他们与氧气的氧化反应生成二氧化碳和水的同时释放的热量。根据化学热力学知识可知，化学反应的热力学能变化 ΔU 等于等容过程的热效应 Q_V (式1)，由于实际过程大部分在等压条件下反应，所以更感兴趣的是等压过程的热效应 Q_p (式2)，也就是化学反应的焓变 ΔH 。从式2可看出，在等压条件下，化学反应的焓变 ΔH 和热力学能变化 ΔU 一般并不相等，对于放热并且反应前后体积增大的化学反应，焓变的绝对值要小于热力学能变化的绝对值。考虑到化学能的利用大部分时候都需要先转化为热能，以及化学能转化为热能一般都是通过与氧气反应生成二氧化碳和水的燃烧反应，因此可以用化学反应的焓变，如燃烧焓表征化学能的大小。

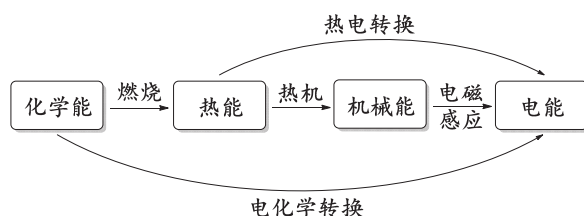


图1 化学能转化利用的路线

$$\Delta U = Q_V \quad (1)$$

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (2)$$

1.1 从化学能到机械能

如图1所示，在化学能的利用过程中，热机发挥着重要的作用。从卡诺定理可知，要提高热机的理论效率，可以提高高温热源的温度和降低低温热源的温度。尽管卡诺定理告诉我们，热机的理论效率与工作介质无关，但是要提高热机的效率，需要采用可以达到更高温度的工作介质。蒸汽机作为最早出现的热机，即是以易于获得的水蒸气作为工作介质。水的相图告诉我们，在1个大气压的条件下，水蒸气与水的两相共存温度为100 °C。由Clausius-Clapeyron方程可知，要获得具有更大做功能力的高压水蒸气，需要将其加热到更高的温度。这一点对于火力发电厂尤其如此，现在建立的超临界、超超临界发电的概念，就与水的临界点有关^[7]。从水的相图可知，水的临界点的温度是374 °C，压力是22.1 MPa，超过这个温度和压力即进入超临界区，火力发电中的超临界和超超临界只是对更

高温和压力的一种人为划分。超超临界参数一般是指温度高于580 °C，蒸汽压力大于25 MPa，此时发电煤耗会显著降低。以标准煤的燃烧热为29307 kJ·kg⁻¹，每发电1 kWh需260 g标准煤计算，发电过程的热效率可达47% (作为对比，亚临界火力发电煤耗一般都在每千瓦时300 g标准煤以上)。远期要发展的700 °C，35 MPa的超超临界燃煤发电技术，在进一步提高能量利用效率的同时显然也对材料科学提出了更高的要求^[8]。从热力发电的发展来看：从蒸汽机到核能发电始终是在“烧开水”，这一调侃的说法也是不无道理的。

热机当然也可以不采用水蒸气作为工作介质，这就是相对蒸汽机这种“外燃机”而言的内燃机。内燃机中以燃气为工作介质，燃气可以很容易地达到几千摄氏度的高温，显然根据卡诺定理，其理论效率会大大提升。并且内燃机容易做到结构紧凑，这也是现在汽油机、柴油机、燃气轮机等在车辆中取代蒸汽机的原因。

对于将化学能转化为热能的燃烧过程，如何让燃烧更充分，将化学能完全转化为热能，对于提高热机的能量利用效率也是具有实际意义的，例如将煤粉末化处理以增大表面积，采用富氧燃烧等方法均有利于完全燃烧，这些具体方法均可以从物理化学中热力学和动力学的角度去理解。对于采用增程式混合动力的新能源汽车，尽管还是需要消耗汽油，但是其燃油发动机可以工作在最优的工况模式下，然后带动发电机稳定地发电以供电动机驱动汽车，而不用像普通的燃油汽车那样，其汽油发动机仅在很有限的条件下才工作在最优工况。与此相类似，以氢气作为燃料燃烧的氢气发动机也是目前在探索的一个方向。由于氢气燃烧的产物只有水，因此氢气燃烧不会产生碳排放，而且氢气相对汽油、柴油、天然气等化石燃料来说其分子结构简单，纯度高，可以充分利用氢气与氧气反应机理的研究成果，设计出高效的氢气发动机，这完全有可能成为继氢氧燃料电池之外另一条利用氢能的技术路线。

化学链燃烧(chemical looping combustion, CLC)是将化学能转化为热能的另一方式，其原理如图2所示，其中氧载体通常是一些金属氧化物^[9]。在燃料反应器中，燃料与氧载体(Me_xO_y)反应生成二氧化碳和水，同时氧载体脱氧(式3)；在空气反应器中，脱氧的氧载体($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$)与空气中的氧气反应完成氧载体的再生(式4)并放热。尽管从总的结果来说，仍然是燃料与氧气反应生成二氧化碳和水(式5)，但是化学链燃烧相比普通燃烧具有无火焰燃烧、燃烧效率高、有利于能量梯级利用、生成的二氧化碳易于分离等优势，因而成为研究的热点方向。从动力学的角度来看，氧载体可视为燃烧反应的催化剂，因此氧载体的选择不会影响燃烧反应的热力学，但是会影响到燃烧反应的动力学，因此选择合适的氧载体可以调控反应的速率。同时，普通燃烧生成的二氧化碳中除水之外还有大量的氮气，而化学链燃烧的气体产物理论上只有二氧化碳和水，水冷凝后即可得到二氧化碳，能降低二氧化碳分离过程的能耗。

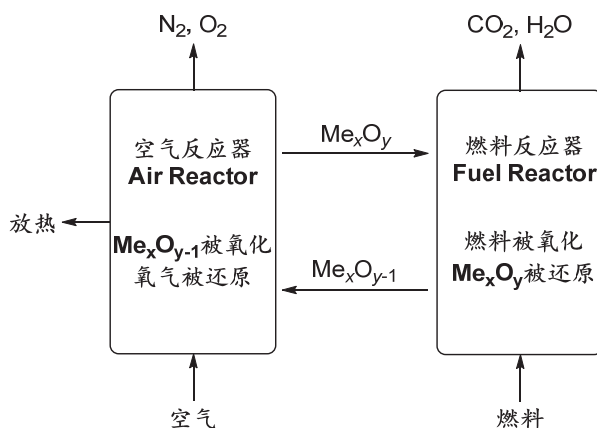
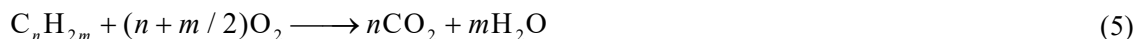
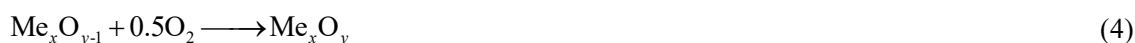
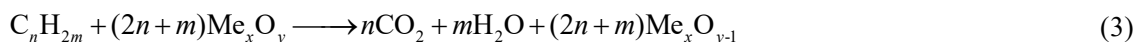


图2 化学链燃烧的原理示意图



1.2 化学能直接转化为电能

当然，化学能也可以规避以上这些步骤而直接转化成为电能，如通过燃料电池可以直接将化学能转化为电能。对于燃料电池，理论上其最大优势是可以规避热机在将热能转化为机械能的过程中所必须遵守的卡诺定理，因此其理论效率可以大于热机^[10]。

在等温等压的条件下，化学反应的 $-\Delta G$ 代表了体系所能做的最大非体积功，对于燃料电池也就是理论的最大电功。燃料电池的理论热效率可根据式(6)计算，由于在数值上反应的熵变一般相对焓变而言要小不少，所以 ΔG 与 ΔH 的比值，也就是燃料电池的理论能量转化效率会接近于100%，如25 °C时氢氧燃料电池的理论能量效率为84%，相比热机的能量转化效率(40%左右)要高得多^[11]。特别地，如果反应的 $\Delta S > 0$ ，对于放热反应， $\Delta H < 0$ ，所以这种情况下燃料电池的理论能量转化效率甚至会大于100%，此时电池会从环境吸热并将其转化为电能。

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (6)$$

尽管燃料电池具有很多优势，但是在目前仍然面对很大的挑战。对于燃料电池的燃料，氢气应该是一个很好的选择，作为最简单的双原子分子，氢气的电化学氧化过程的机理相对简单，更容易实现^[12]，但是由于氢气自身的特点，其存储、运输和安全等方面都还存在不少需要解决的问题，此外燃料电池中贵金属催化剂的使用也限制了目前氢氧燃料电池的大规模应用。当前的新能源汽车中，燃料电池汽车占比很小无疑也说明了这一现状。

1.3 热能直接转化为电能

热机从高温热源吸热并对外做功以后，需要向低温热源放热。向低温热源释放的热尽管还具有一定的能量，但是由于其温度降低，做功能力下降，这一点从卡诺定理中也是显而易见的。对于这一部分热能，一种方式是直接利用，如热电厂利用废热向城市供暖或联产水蒸气。此外正如电能可以通过焦耳效应直接转化为热能，热能也可以绕过机械能而直接转化为电能，这对于低温废热的利用尤为重要。将热能直接转化为电能是目前研究的热点领域^[13]，我们主要介绍两种方式：基于Seebeck效应的热电转化和基于电化学的热再生电池。

在电化学的学习中，我们知道电池的电动势一般由三部分组成：电极电势、接触电势和液体接界电势。其中接触电势是当两种不同的金属接触时，由于不同金属的电子逸出功不同，在金属间所产生的电势差^[11]。这种效应也就是Seebeck效应，由于这个电势差与温度差在一定的条件下存在确定的函数关系，因此可以用于温度的测量，这也是热电偶测温的原理。利用这一原理，还可以将热能直接转化为电能^[14]。由于一般金属间的Seebeck系数通常不大于 $10 \mu V \cdot K^{-1}$ ，而半导体热电材料的Seebeck系数可达数百 $\mu V \cdot K^{-1}$ ，目前广泛采用的一般都是基于半导体材料的温差发电。我国嫦娥四号着陆器使用的同位素温差电池(RTG, radioisotope thermoelectricity generator)也是将放射性同位素衰变释放的热通过Seebeck效应转化为电能^[15]。

图3所示的是一种基于电化学的热再生氨电池^[16]。在该电池中，阳极是 $Cu | [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 电极，阴极是 $Cu | Cu^{2+}$ 电极，电解质是硝酸铜溶液，向阳极中通入 NH_3 ，铜电极上的铜失去电子后与 NH_3 结合生成铜氨离子(式7)，阴极发生溶液中的铜离子得电子被还原为铜的反应(式8)。当 NH_3 被消耗后，可以通过加热铜氨离子释放 NH_3 (例如可通过0.1大气压，50 °C的真空蒸馏实现)，将释放的 NH_3 导入原来的阴极，此时原来的阴极变为阳极，阳极变为阴极，可以让电池继续对外放电。通过这样的循环，可以实现热能到电能的直接转化。可以看出这种巧妙的设计，利用了铜氨离子易于在较低温度下分解的特点，实现了对低温热能的利用，而且相比基于Seebeck效应的热电转换，这一方式还具有一定

的储能效果。

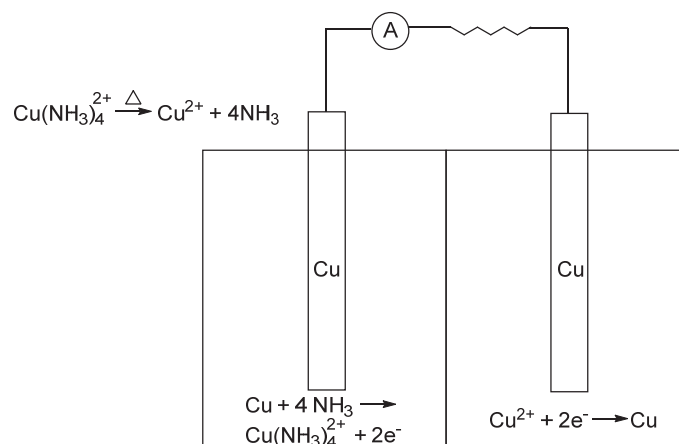
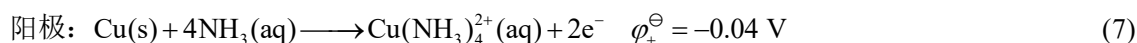


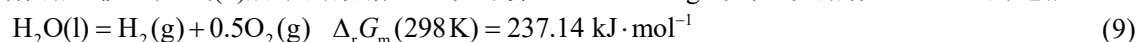
图3 一种基于电化学的热再生氨电池示意图



2 化学能与能量存储

能量的存储也是能量利用中的一个重要环节。相比抽水蓄能电站、飞轮储能等基于物理方式的储能，基于化学能的储能也是十分重要的一种储能方式，并且有其独特的优势。常见的铅酸蓄电池、锂离子电池、液流电池等二次电池的充电过程就是以化学能的形式存储电能的方式。

对于现在大力发展的氢能产业，就是希望利用氢气的化学能。电解水制氢是将电能以氢气化学能的形式存储，按照如式(9)所示的数据，可以计算出理论上1 kg氢气可以储存32.9 kWh的电能。



现在方兴未艾的电化学合成，采用电子这一无痕试剂作为氧化剂或还原剂，无需消耗计量的化学氧化剂和还原剂，为合成化学提供了更多的可调控因素。电化学合成可以实现热力学不自发的反应，通过消耗电能完成物质的转化，从本质上看也是将电能存储为化学能。

电能固然很好，但是电能的特点决定了其存储的特殊和困难。光伏发电和风力发电这些绿电在近些年得到大力发展，但是这些发电方式天然具有随时间、气候和季节等变化的不确定性，这也决定了要充分利用这些绿电而不浪费，并且保障电网的安全运行，在目前储能电站发展尚不完善的条件下，还需要发挥火力发电厂的调峰功能。从这一角度来说，尽管火力发电不可避免地会产生碳排放，但如果没有更合适、更完善的储能方法，火力发电这一传统利用化学能的方式仍将发挥不可替代的作用。

3 化学能利用中的哲学思考

正如热力学第一定律告诉我们的，能量既不能被创造，也不能被消灭，而只能从一种形式转化为另外一种形式，能量是守恒的。化学能作为一种能量形式与其他能量形式是互相联系并能互相转化的。化学能的利用从本质上说是将化学能转化为其他所需要的能量形式，而从化学能到电能的高效转化无疑是目前及今后一段时间的主要矛盾。从转化方式上看，化学能到电能的转化主要还是通过火力发电实现，这也是矛盾的主要方面。为了提升火力发电的能量利用效率，在遵循卡诺定理的前提下不断提高高温热源的温度以及对低温废热的合理利用显然是可行的。此外，如果能够绕过热

机以及卡诺循环的制约, 寻求通过燃料电池直接将化学能转化为电能则是更有优势的技术路线, 这也体现了具体问题需要具体分析, 矛盾可以互相转化的思想。对煤和石油这些含碳化石能源能量属性的利用必然会产生大量碳排放。世界是变化发展的, 将来随着绿色能源以及储能技术的蓬勃发展, 煤和石油可能回归其物质属性, 主要用作煤化工和石油化工的原料, 实现从化学能到化学能的转化, 大幅度减少碳排放。

4 结语

我国政府于2020年提出在2030年“碳达峰”、2060年“碳中和”的“双碳”目标。在我国的能源结构中, 煤、石油和天然气提供的能源在能源消费总量中的占比在2010、2015、2020和2022年分别为90.6%、88.0%、84.1%和82.5%^[17]。尽管煤、石油和天然气在能源消费总量中的占比逐年降低, 但是可以预见在今后的一段时间内, 化石能源仍会在能源结构中占据重要地位。因此为实现“双碳”目标, 能源的合理和高效利用无疑会发挥重要的作用。化学能的利用其中涉及的基本原理都可以从物理化学的角度去理解和认识, 并且更容易看到问题的本质。

参 考 文 献

- [1] 中国大百科全书. 第3版网络版. [2024-08-28]. <https://www.zgbk.com/>
- [2] 张树永, 韩喜江. 中国大学教学, **2020**, No. 8, 19.
- [3] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 106.
- [4] 陈佳琪, 栾春晖, 孙玥, 马琦芸, 郝王菲, 王宴佳, 吴旭. 大学化学, **2024**, *39* (9), 214.
- [5] 金红光. 科学通报, **2017**, *62* (23), 2589.
- [6] 金红光, 宣益民, 何雅玲, 郭烈锦, 赵天寿. 中国科学: 技术科学, **2020**, *50* (10), 1245.
- [7] 李晶. 煤炭经济研究, **2023**, *43* (6), 28.
- [8] 王倩, 王卫良, 刘敏, 吕俊复, 刘吉臻, 岳光溪. 热力发电, **2021**, *50* (2), 1.
- [9] 白歆慰, 刘金昌, 白磊. 洁净煤技术, **2021**, *27* (2), 31.
- [10] Kunze, J.; Stimming, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (49), 9230.
- [11] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 154, 78.
- [12] 张文博, 徐运鑫, 颜静, 耿旺昌, 闫毅. 大学化学, **2023**, *38* (7), 6.
- [13] Zhou, H.; Inoue, H.; Ujita, M.; Yamada, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62* (2), e202213449.
- [14] 何元金, 陈宏, 陈默轩. 工科大学物理, **2000**, *10* (2), 36.
- [15] 宋馨, 陈向东, 雷英俊, 王录, 柏江, 李海飞, 张丽丽, 王珊. 航天器工程, **2019**, *28* (4), 65.
- [16] Zhang, F.; Liu, J.; Yang, W.; Logan, B. E. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (1), 343.
- [17] 中国统计年鉴2023. [2024-10-05]. <https://www.stats.gov.cn/sj/ndsj/2023/indexch.htm>