



第二章 化学热力学初步

学习要求

1. 了解热力学能/焓/熵和吉布斯自由能等状态函数的概念。
2. 理解热力学第一定律、第二定律、第三定律的基本内容。
3. 掌握化学反应的标准摩尔焓变的各种计算方法。
4. 掌握化学反应的标准摩尔熵变和标准摩尔吉布斯自由能变的计算方法。
5. 会用 ΔG 来判断化学反应的方向，并了解温度对 ΔG 的影响。



化学热力学：

应用热力学的基本原理研究化学反应，化学变化过程的能量变化问题

主要解决化学反应中的三个问题：

- ① 化学反应中能量是如何转化；
- ② 化学反应的方向性；
- ③ 反应进行的程度。



热力学方法的特点是：

(1) 只研究物质变化过程中各**宏观性质**的关系，不考虑物质的微观结构；

(2) 只研究物质变化过程的**始态和终态**，而不追究变化过程中的中间细节，也不研究变化过程的速率和完成过程所需要的时间。

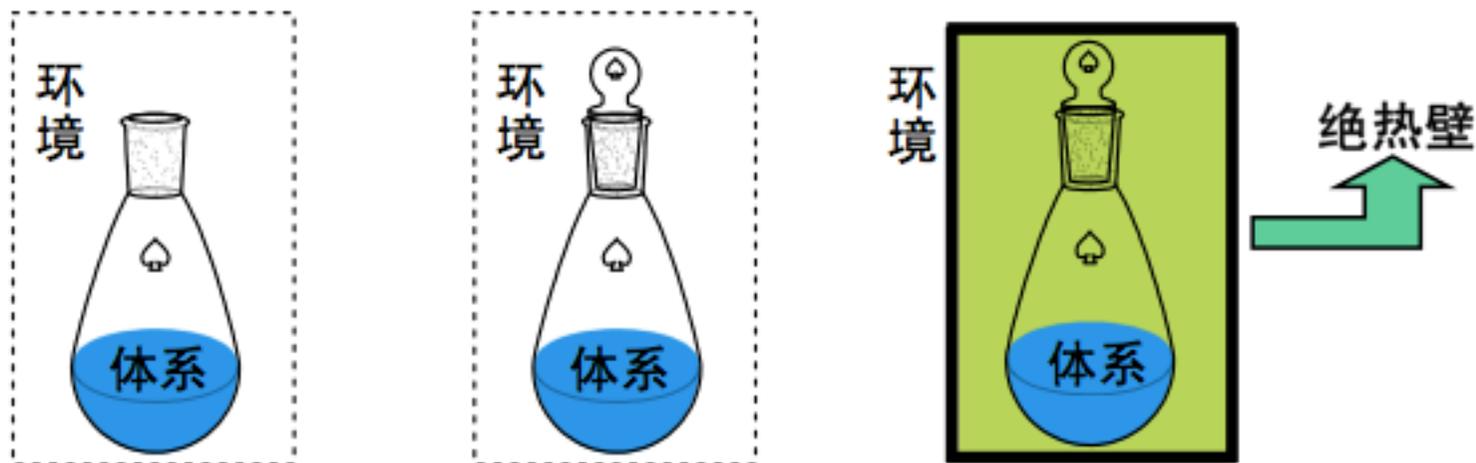
因此，**热力学方法属于宏观方法。**



2.1 热力学第一定律

- 对于热力学体系而言，能量守恒原理就是热力学第一定律：能量不能创造，不能消灭，仅由一种形式转化来另一种形式。实质：能量守恒。
- 热力学一些常用术语：
 - (1) **系统**（体系）：热力学中称研究的对象为系统，称系统以外的其它部分为环境。
- 按造系统（体系）与环境之间的物质和能量的交换关系，通常将体系分为三类：

体系类型	体系与环境之间 物质交换	能量交换 (以热和功的形式)
敞开体系	有	有
封闭体系 (热力学常研究体系)	无	有
孤立体系	无	无



系统类型	系统与环境之间 物质的质量传递	能量的传递 (以热和功的形式)
开放体系	有	有
封闭体系	无	有
孤立体系	无	无



- (2) **状态**: 由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系的存在形式称为体系的状态。
- 确定体系状态的**物理量**称为状态函数。
- 体系的状态是由一系列**状态函数**确定下来的, 状态一定, 则体系各状态函数有一定的值。
- 体系的一个**状态函数**或几个**状态函数**发生了变化, 则体系的状态发生了变化。
- 体系发生变化前的状态称为**始态**, 变化后的状态称为**终态**。
- 体系变化的**始态**和**终态**一经确定, 各状态函数的改变量也就确定了。



(I) 加 压

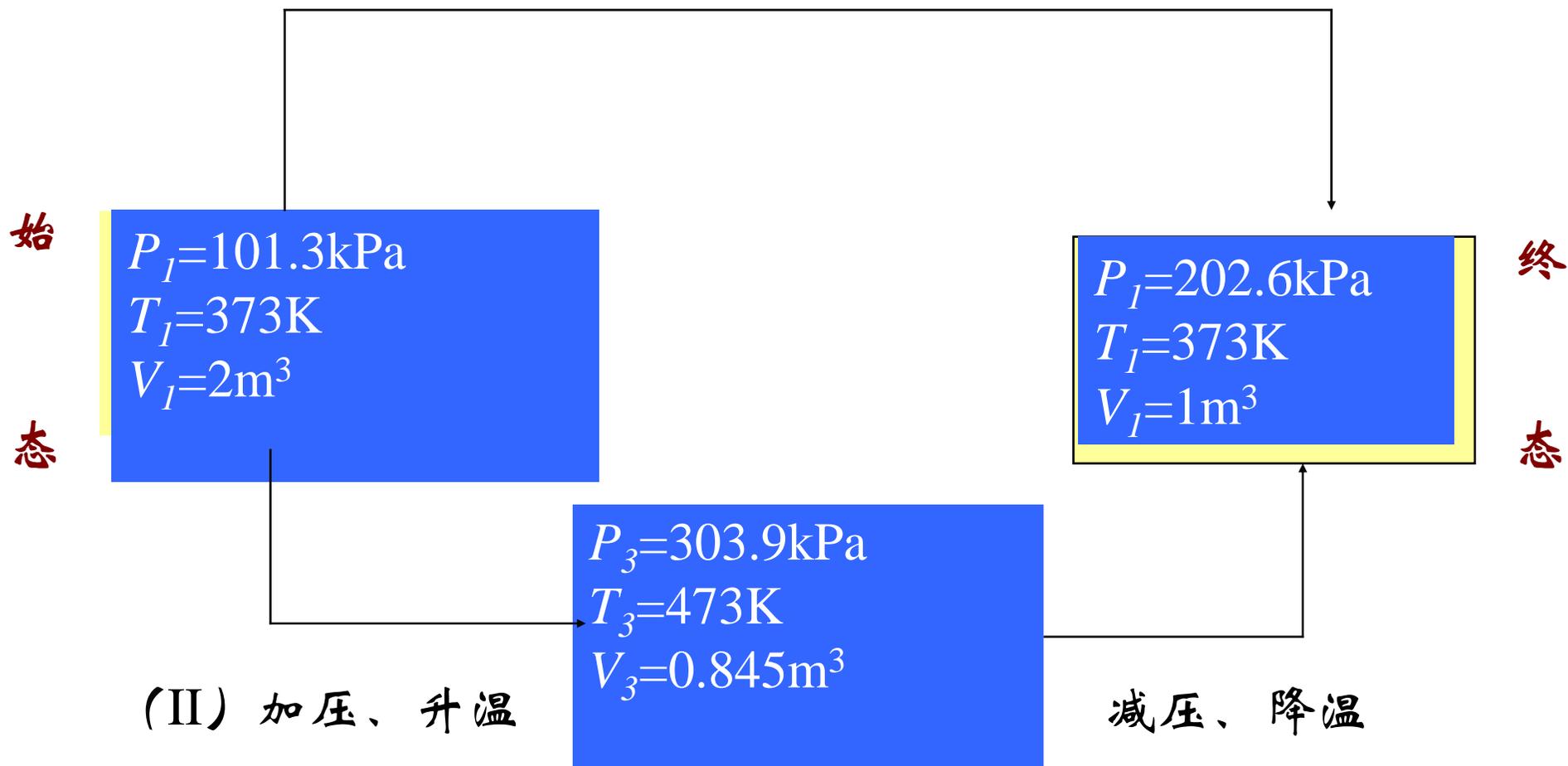


图2-1理想气体两种不同变化过程



状态函数的改变量只决定于体系的始态和终态，而与变化的过程或途径无关。即

状态函数的改变量 = 体系终态的函数值 - 体系始态的函数值，如 $\Delta T = T_2 - T_1$

状态性质：容量性质和强度性质。

容量性质：状态函数如V和n等所表示的体系的性质具有加和性，或称体系的量度性质或广延性质。

强度性质：状态函数如T和P等所表示的体系的性质不具有加和性，不能说体系的温度等于各部分的温度之和。

(3) 过程与途径

过程：在一定环境条件下，体系的状态发生变化，由始态变化到终态，我们说体系经历了一个热力学过程。

体系的变化过程如，等（恒）压过程：体系的始态、终态和外界压强保持不变的过程；还有等（恒）容过程、等（恒）温过程、绝热过程（过程中体系和环境没有热量传递）等。

途径：体系经历一个过程，由始态 ----- \rightarrow 终态，这种变化过程可以采取许多种不同方式，把每一种具体的方式称为途径。

状态函数的改变量决定于过程的始、终态，与采取那种途径来完成这个过程无关。

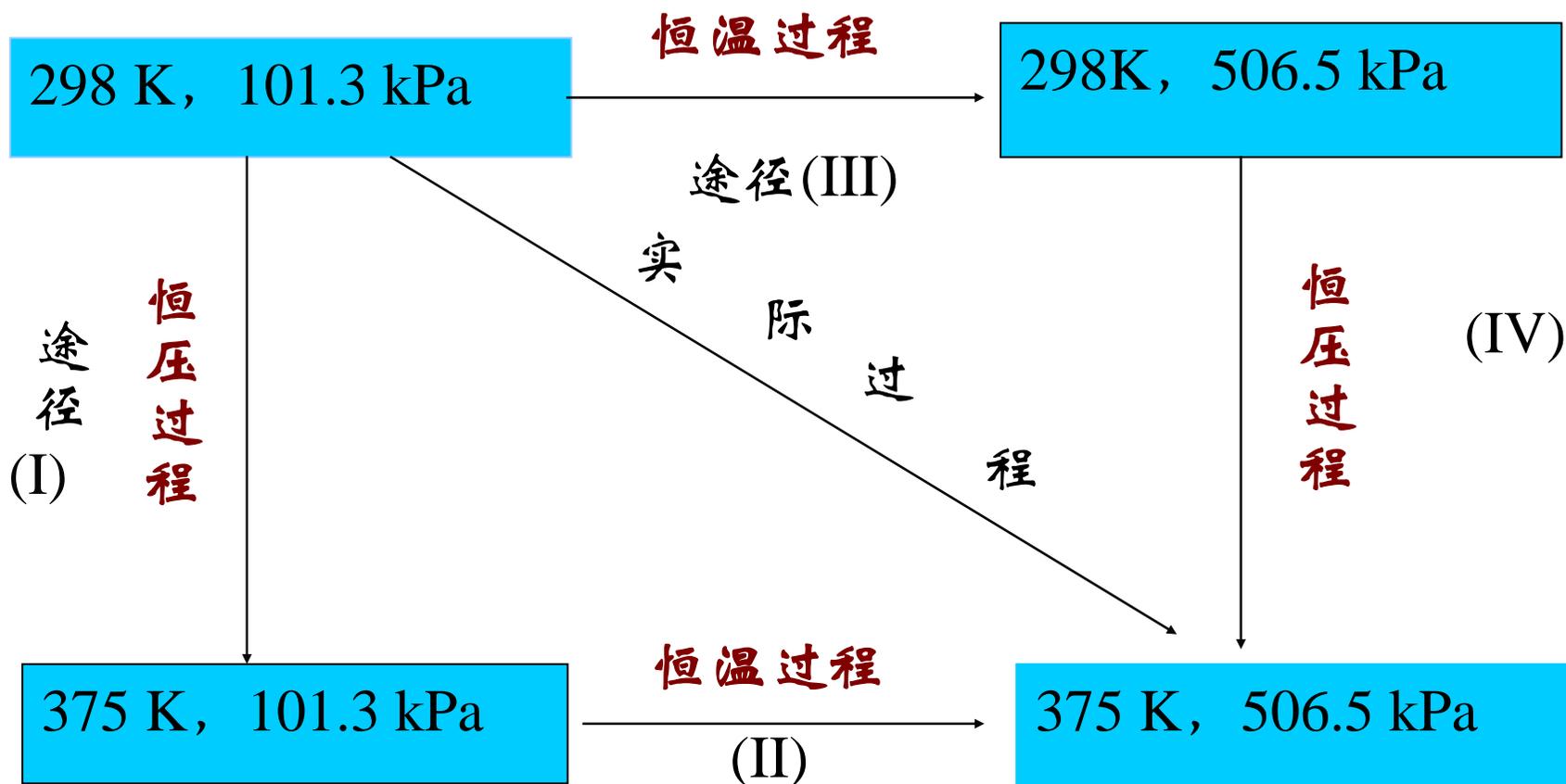


图2-2 实际过程与完成过程的不同途径



(4) 热力学能 — — — — 系统内部蕴藏的总能量。

热力学能是体系内部所有能量之和，包括分子原子的动能，势能，核能，电子的动能··· 以及一些尚未研究的能量。

热力学上用符号U表示热力学能（经常称为内能）。

虽然体系的内能尚不能求得，但是体系的状态一定时，内能是一个固定值。因此，热力学能U是体系的状态函数。

体系的状态发生变化，始终态确定，则内能变化量 ΔU 是一定值， $\Delta U = U_{终} - U_{始}$ 。



注意：

- U 为状态性质， ΔU 只取决于体系的始态和终态，与变化的途径无关。



内能的绝对值现在还无法测量，对于热力学来说，重要的不是内能的绝对值，而是内能的变化值，可以用实验测量的物理量。

对于纯物质单相密闭体系来说，通常只要确定两个状态性质，体系的状态就确定了，内能 U 亦随之确定了。例如，将 U 看作是温度 T 和体积 V 的函数， $U = f(T, V)$ 。



(5) 热与功的概念

1. 热

热——由于体系与环境间温度差的存在而引起的能量传递形式。用符号 Q 表示。

$Q > 0$ ——体系从环境吸热， $Q < 0$ ——体系向环境放热。

Q 不是状态函数,与体系所进行的具体过程相联系, 没有过程就没有热。



2.功

功——由于体系与环境间压力差或其它机电“力”的存在引起的，用符号 W 表示。能量传递的另一种形式。

$W < 0$ ——体系对环境做功

$W > 0$ ——环境对体系做功

功 {
 体积功 —— 体系体积 V 变化时与环境传递的功；
 非体积功 —— 体积功以外的其它功，以 W' 表示，如，
 机械功，电功，表面功等。



问题：热和功是否为状态函数？

热和功不是状态函数，不取决于过程的始、终态，而与途径有关。

如图1-3所示，截面积： A ；环境压力： p ；位移： dl ，系统体积改变 ΔV 。环境作的功 W 。

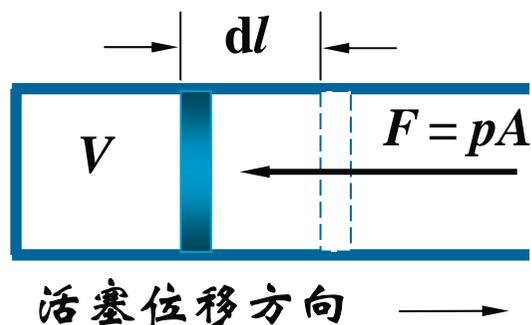


图2-3(a) 系统膨胀

$$\begin{aligned}
 W &= -F \times dl \\
 &= -p \cdot A \cdot dl \\
 &= -p (V_2 - V_1) \\
 &= -p \cdot \Delta V
 \end{aligned}$$

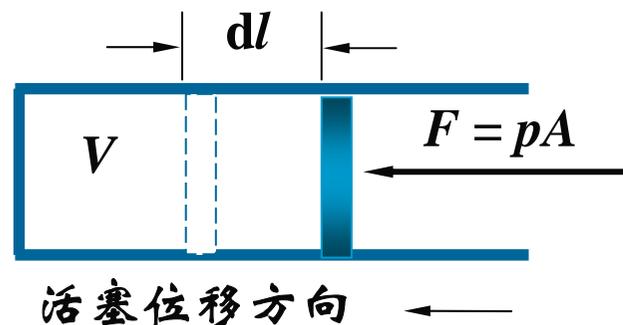


图2-3(b) 系统压缩

$$\begin{aligned}
 W &= -F \times dl \\
 &= -p \cdot A \cdot dl \\
 &= -p (V_2 - V_1) \\
 &= -p \cdot \Delta V
 \end{aligned}$$



定容过程的功 $\Delta V = 0$ $W = 0$

体积功: $W = -P \Delta V$

单位: J、kJ

J: Pa.m³ kJ: Kpa.m³



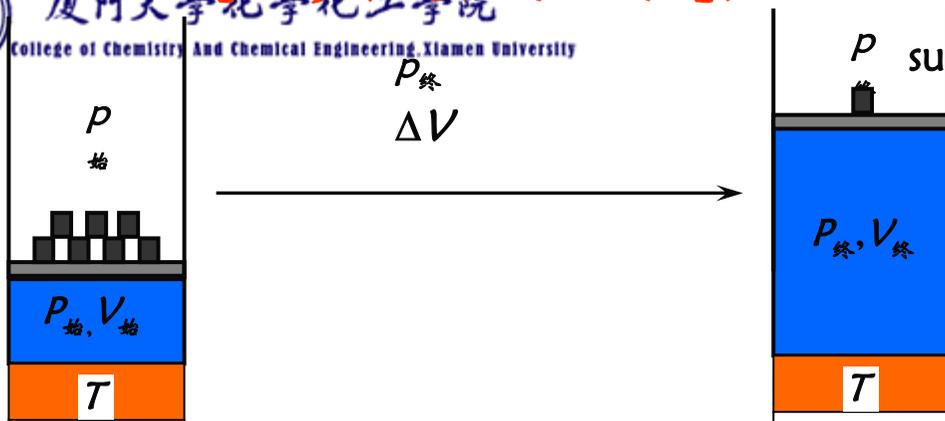
6. 可逆过程与可逆过程的功

(1) 可逆过程

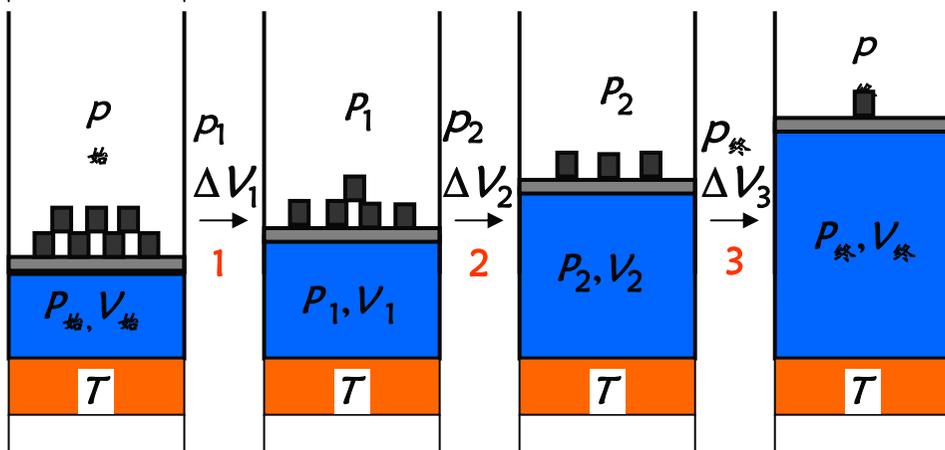
定义：若系统由始态到终态的过程是由一连串无限邻近且无限接近于平衡的状态构成，则这样的过程可以认为是可逆过程。



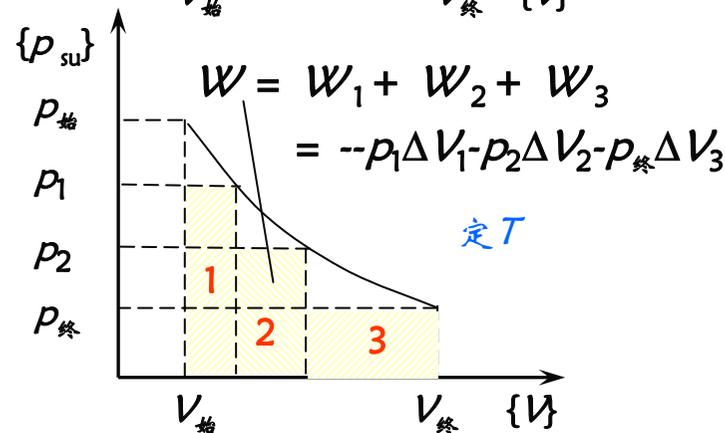
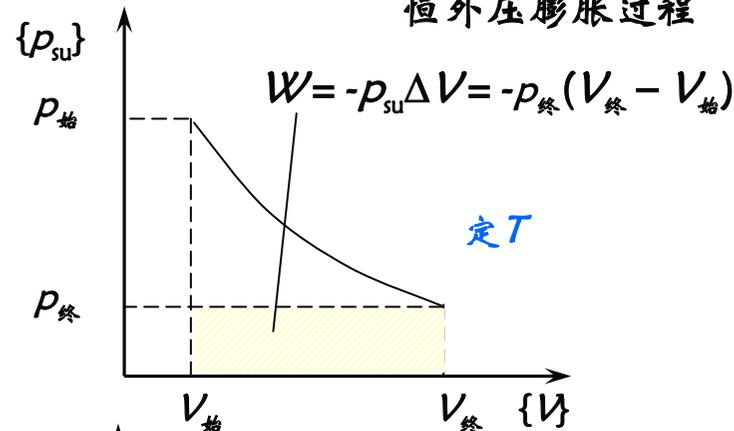
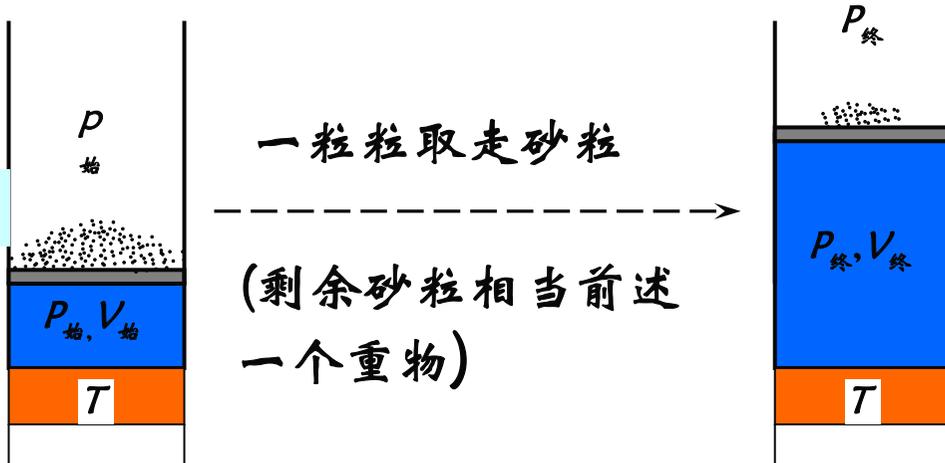
(i)



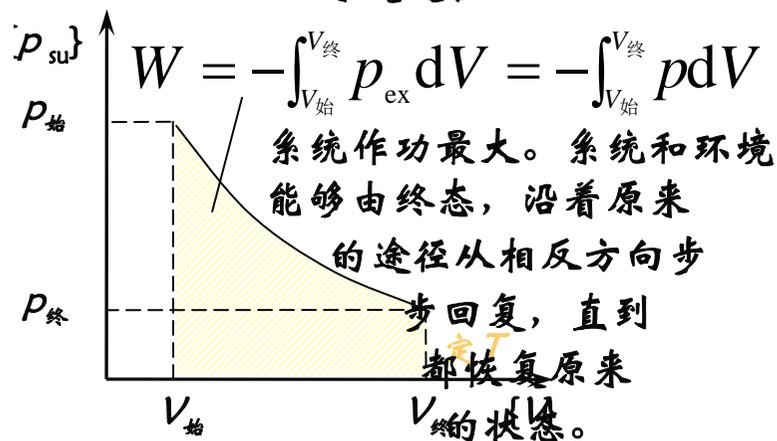
(ii)

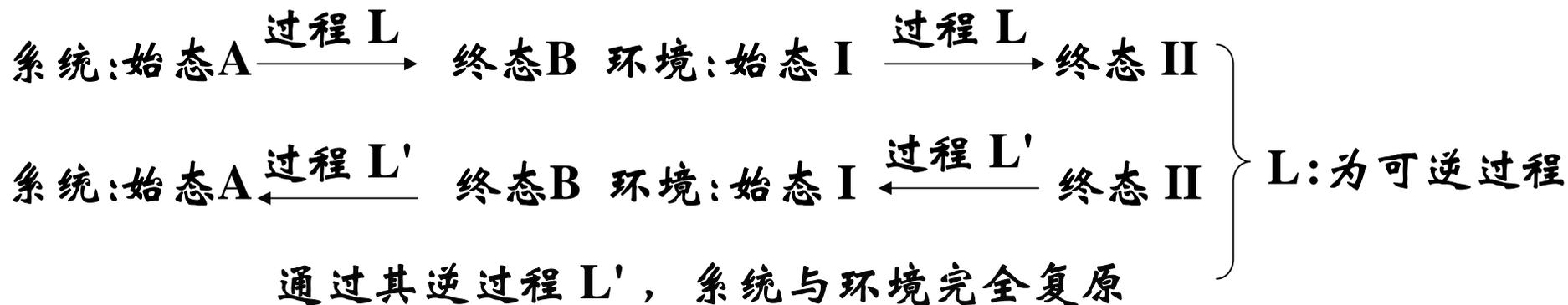


(iii)



可逆过程





热力学可逆过程具有下列特点:

- (i) 在整个过程中, 系统内部无限接近于平衡;
- (ii) 在整个过程中, 系统与环境之间的相互作用无限接近于平衡, 过程的进展无限缓慢; $T_{\text{su}} = T$; $p_{\text{su}} = p$ 。
- (iii) 系统和环境能够由终态, 沿着原来的途径从相反方向步步回复, 直到都恢复原来的状态。



(3)可逆过程的体积功

理想气体定温膨胀, T 为恒量, 则

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



7. 热力学第一定律的数学表达式:

状态 (I, U_1) $\xrightarrow{\text{体系吸 } Q (+), \text{ 做 } W (-)}$ 状态 (II, U_2)

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

封闭系统

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

或
$$\Delta U = Q + W$$

即：体系由状态I变化到状态II，在这一过程吸收了Q焦耳的热量，同时做了W焦耳的体积功。 $\Delta U > 0$ 时，意味着体系内能增加了， $\Delta U < 0$ 时，体系内能减少了。



热力学第一定律:

能量具有不同的形式，它们之间可以相互转化，而且在转化过程中，能量的总值不变。



● Q 与 W 的正负号:

体系从环境吸热, Q 取+; 体系向环境放热, Q 取-; 当体系对环境做功时, W 取-; 反之, W 取+。

例1: 某封闭体系在某一过程中从环境中吸收了50kJ的热量, 对环境做了30kJ的功, 则体系在过程中热力学能变为:

$$\Delta U_{\text{体系}} = (+50\text{kJ}) + (-30\text{kJ}) = 20\text{kJ}$$

体系热力学能净增为20kJ;

问题: $\Delta U_{\text{环境}} = ?$



2.2 热化学

- 研究化学过程中热效应的科学叫做“热化学”。
- 热化学对实际工作有很大的意义，例如：确定化工设备的设计和生程序，常常需要有关热化学的数据；计算平衡常数，热化学的数据更是不可缺少。
- 热化学中诸定律均由热力学第一定律而来的，实际上热化学就是热力学第一定律在化学过程中的应用。



1. 化学反应热效应

- 在研究无非体积功的体系反应中，化学反应的热效应可以定义为：当生成物与反应物的温度相同时，化学反应过程中的吸收或放出的热量。化学反应的热效应一般称为**反应热**。
- 强调生成物的温度与反应物的温度相同，是为了避免将使生成物温度升高或降低所引起的热量变化混入反应热中。只有这样，反应热才是化学反应热引起的热量变化。



- 一个化学反应，若将**反应物看成**的系统的始态，**生成物看成系统的终态**，当反应发生后，生成物的总热力学能（内能）与反应物的总热力学能就不相等，总热力学能变化在反应过程中就以热和功的形式表现出来，
- 体系的总热力学能（内能）改变量 ΔU 与反应物生成物的总热力学能（内能）关系：
 - $\Delta U = U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}} = Q + W$
 - （热力学第一定律在化学反应中的具体体现）
 - 式中的反应热 Q ，因化学反应的具体方式不同，可分为恒压反应热 Q_p 与恒容反应热 Q_v 。



2.恒容反应热: 若体系在变化过程中, 体积始终保持不变 ($\Delta V = 0$), 则体系不做体积功, 即 $W = 0$; 这个过程放出的热量为 Q_V , 其热效应称为恒容反应热。

根据热力学第一定律,

$$\Delta U = Q_V + W, \quad W = P \Delta V = 0, \quad \text{则 } Q_V = \Delta U$$

说明: 在恒容过程中, 体系吸收的热量 Q_V (右下标V, 表示恒容过程) 全部用来增加体系的热力学能 (内能)。

当 $\Delta U > 0$ 时, 则 $Q_V > 0$, 该反应是吸热反应;

当 $\Delta U < 0$ 时, 则 $Q_V < 0$, 该反应是放热反应,



3. 恒压反应热 Q_p 与焓变 ΔH :

College of Chemistry And Chemical Engineering, Xiamen University

无机化学B 林丽榕

若体系在变化过程中，压力始终保持不变，完成的化学反应称为恒压反应，其热效应称为**恒压反应热**。用 Q_p 表示（右下标 p 表示等压过程）。

$$Q_p = \Delta U - W \quad \because \quad W = -P\Delta V = -p(V_2 - V_1)$$

$$\begin{aligned} \therefore Q_p &= \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

令 $H = U + pV$

H : 新的函数----- (热) 焓 (U 、 P 、 V 为状态函数， H 也是状态函数，具有加和性的物理量，但无法测量其绝对值)

则 $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ (ΔH 称为焓变)

即：在等压过程中，体系吸收的热量 Q_p 用于增加体系的焓。

注意：理想气体的的焓 H 也只是温度的函数，温度不变， $\Delta H = 0$



4. ΔH 的物理意义: 在封闭体系中, 在等压及不做其它功的条件下, 过程吸收或放出的热全部用来增加或减少体系的焓。 ΔH 表示

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

焓(H):是状态函数, 等压反应热就是体系的焓变, 用 ΔH 表示。



问题： Q_p 与 Q_v 之间的关系？

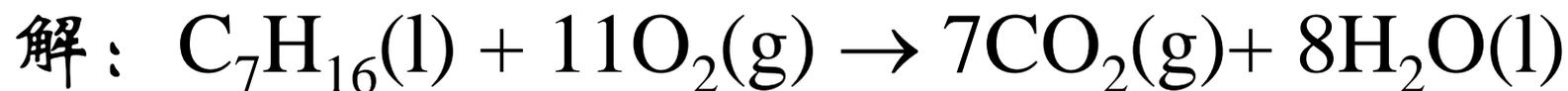
- $Q_p = \Delta H = \Delta U + p \Delta V = Q_v + \Delta nRT$
- 对液态和固态反应， $Q_p \approx Q_v$ ， $\Delta H \approx \Delta U$
- 对于有气体参加的反应， $\Delta V \neq 0$ ， $Q_p \neq Q_v$
- $\Delta H +$ 体系从环境吸收热量，吸热反应；
- $\Delta H -$ 体系向环境放出热量，放热反应。

适用条件：

封闭体系，等温等压条件，不做有用功。



例1: 用弹式量热计测得298K时, 燃烧1mol正庚烷的恒容反应热为 $-4807.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求其 Q_p 值



$$\Delta n = 7 - 11 = -4$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$= -4807.12 + (-4) \times 8.314 \times 298/1000$$

$$= -4817.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

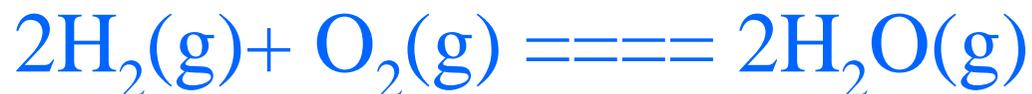
$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ kPa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



例2: 在101.3 kPa条件下, 373 K时, 反应



的等(恒)压反应热是 $-483.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求生成1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应时的等压反应热 Q_p 及恒容反应热 Q_v 。

解:

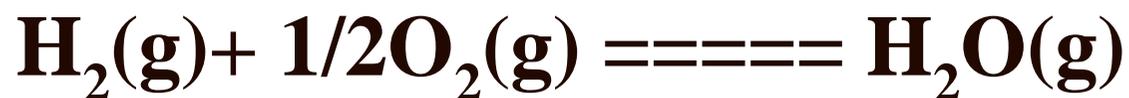


\therefore 反应在等压条件下进行,

$$\therefore Q_p = \Delta H = 1/2(-483.7) = -241.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



②求 Q_v



的期间体物质的化学计量数 $\sum \nu_B (\Delta n) = -0.5$

$$\begin{aligned} \therefore p \Delta V &= \sum \nu_B RT = -0.5 \times 8.314 \times 373 \\ &= -1550 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore Q_p = Q_v + \Delta n RT$$

$$\therefore Q_v = Q_p - \Delta n RT$$

$$= -241.9 - (-1.55) = -240.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



6. 反应热的测定:

7. 热化学方程式:

表示化学反应与其热效应关系的化学方程式叫做热化学方程式。



$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298) = -483.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

r : reaction, $\Delta_r H_m$ 表示反应的焓变

m : 表示反应进度变化为1mol

\ominus : 热力学标准态:



反应进度 (extent of reaction) : 衡量化学进行程度的物理量, 用 ξ 表示。

化学反应: $aA + bB = cC + dD$

$\nu_a, \nu_b, \nu_c, \nu_d$, 代表各物质 ABCD 前的系数, 称为物质的化学计量数。

用 ν_x 表示化学计量数 (x 表示参与反应的各种物质, ν_x 表示各物质前面的系数), 则 $\nu_a = -a, \nu_b = -b, \nu_c = c, \nu_d = d$.

对反应物来说, 化学计量数为负值。与化学反应中, 反应物减少和生成物增加相一致。



反应进度 ξ 为：当反应进行后，某一参与反应的物质的量从始态 n_1 变到终态 n_2 ，该物质的化学计量数为 ν ，
则 $\xi = (n_2 - n_1) / \nu$

ξ 与化学计量数有 ν 关，因此与反应式书写有关。
但无论用反应式中哪种物质表示，反应进行到某一程度的 ξ 值是一样的。

若化学反应物质的量改变量正好等于反应式中该物质的化学计量数时，该反应的反应进度即为 1mol。



始态 n/mol 3 8 0

终态 n/mol 1 2 4

用 N_2 的变化表示反应进度,

$$\xi = (1 - 3) / (-1) = 2 \text{ mol}$$

用 H_2 的变化表示反应进度

$$\xi = (2 - 8) / (-3) = 2 \text{ mol}$$

用 NH_3 的变化表示反应进度

$$\xi = (4 - 0) / 2 = 2 \text{ mol}$$



8. 热力学标准态(9) :

- (1) 表示反应物或生成物都是气体时，各物质分压为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ (为计算方便，原为 101325 pa) ;
 - (2) 反应及生成物都是溶液状态时，各物质的浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (近似 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ;
 - (3) 固体和液体的标准态则指处于标准压力下的纯物质。
- 标准态对温度没有规定
 - 热力学标准态与“标准状况”(指压力 101.325 kPa , 温度为 273.15 K) 不同。



※书写热化学方程式:

- 注明反应的温度和压强条件
- 注明反应物与生成物的聚集状态,
g-气态; l-液态; s-固态
- $\Delta_r H_m^\theta$ 值与反应方程式的写法有关, ($\Delta_r H_m^\theta$ 标准摩尔焓变, 表示反应在标准态下, 反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时所产生的焓变)





● 不同计量系数的同一反应，其摩尔反应热不同



$$\Delta_r H_m^\ominus (298) = -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus (298) = -483.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

● 正逆反应的反应热效应数值相等，符号相反



$$\Delta_r H_m^\ominus (298) = -483.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus (298) = +483.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



9. 反应的焓变:



$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta H^\ominus (\text{生成物}) - \sum \Delta H^\ominus (\text{反应物})$$

10. 标准摩尔生成焓

在热力学标准态下, 在某一确定温度下, 由最稳定单质生成1mol纯物质时的等压热效应

$\Delta_f H_m^\ominus$ 表示, 简称该温度下的生成焓,

单位: 为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$\Delta_r H_m^\ominus (298) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (298), \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



11. 关于标准生成焓:

(1) 同一物质不同聚集态下, 标准生成焓数值不同

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 只有最稳定单质的标准生成焓才是零;

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}, \text{石墨}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}, \text{金刚石}) = 1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 附录中数据是在 298.15K 下的数据。

(4) 同一物质在不同温度下有不同的标准生成焓;
但标准焓在不同温度下数据相差不大, 可用
298 K 的数据近似计算。



- 没有规定温度，一般298.15 K时的数据可查。
- 生成焓仅是个相对值，
相对于稳定单质的焓值
等于零。

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})$ /kJ·mol ⁻¹
C(石墨)	0.000
C(金刚石)	+1.987
P(s,红)	-17.6
P(s,白)	0.000
H ₂ O(g)	-241.80
H ₂ O(l)	-285.84
HF(g)	-271
HCl(g)	-92.31
HBr(g)	-36.40
HI(g)	+25.9
NaCl(s)	-411.15
PCl ₃ (g)	-287



(5) 反应热效应的计算:



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= \sum \Delta_f H_m^\theta, (\text{生成物}) - \sum \Delta_f H_m^\theta, (\text{反应物}) \\ &= c \times \Delta_f H_m^\theta, c + d \times \Delta_f H_m^\theta, d - \\ &\quad a \times \Delta_f H_m^\theta, a - b \times \Delta_f H_m^\theta, b\end{aligned}$$



例:

计算 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 反应的热效应

解:



查表: $\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -1206.9 -635.6 -393.5

$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = [(-635.6) + (-393.5) - (-1206.9)] = 177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
吸热反应。



1.3 盖斯定律，标准生成焓和反应热计算



1. 盖斯定律：1840

G.H.Hess(瑞士科学家)：从热化学实验中总结出规律

不管化学反应是一步完成或分几步完成，这个过程的热效应是相同的，即总反应的热效应等于各步反应的热效应之和。与反应物到生物的途径无关。



2. 应用条件:

注意:

- ① 某化学反应是在等压（或等容）下一步完成的，在分步完成时，各分步也要在等压（或等容）下进行；
- ② 要消去某同一物质时，不仅要求物质的种类相同，其物质的聚集状态也相同。



例：求反应

C(石墨) + 1/2 O₂(g) → CO(g) 的反应热?



$$\Delta_r H_m^\theta = -393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\theta = -283.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

则(1) - (2)

得：**C(石墨) + 1/2 O₂(g) → CO(g) 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 为：**

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta_1 - \Delta_r H_m^\theta_2 = -110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



内能、焓的绝对值无法得到。

如何求一个化学反应的焓变？

根据盖斯定律有： $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta_1 + \Delta_r H_m^\theta_2$



令最稳定单质的焓为零，

$$\text{则 } \Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta, \text{CO}_2(\text{g})$$

$$\Delta_r H_m^\theta_1 = \Delta_f H_m^\theta, \text{CO}(\text{g})$$

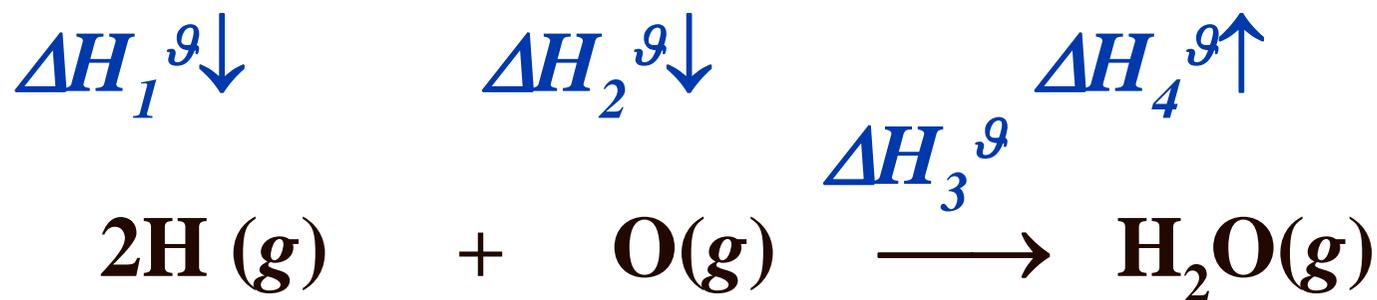
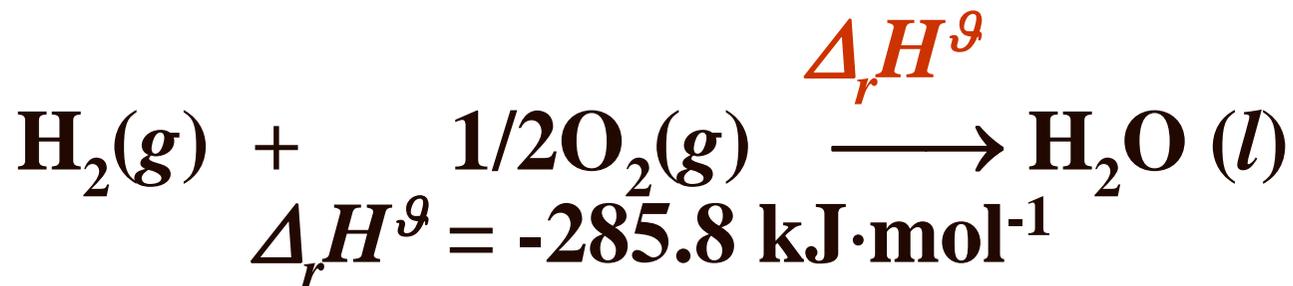
反应 $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ (2) 的焓变

$\Delta_r H_m^\theta_2$ 为：

$$\Delta_r H_m^\theta_2 = \Delta_f H_m^\theta, \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta_f H_m^\theta, \text{CO}(\text{g})$$



可以两种不同途径进行



显然, $\Delta_r H^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus + \Delta H_4^\ominus$
 $= -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$$\Delta_r H_m^\ominus = -349.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = -195.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

试求： $\text{Sn}(s) + 2\text{Cl}_2(g) = \text{SnCl}_4(l)$ 的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus_1 + \Delta_r H_m^\ominus_2 = -349.8 + (-195.4) \\ &= -545.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



3.*

① **溶解热**：将定量溶质溶于定量溶剂时的热效应

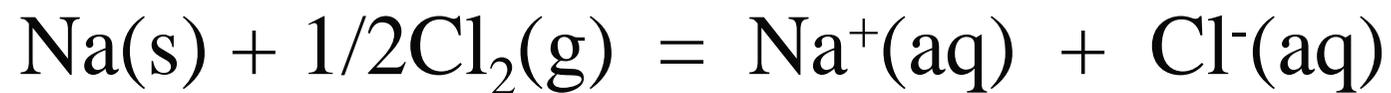
与温度、压力、溶剂种类及溶液浓度有关

② **离子生成热**：热力学标准态下，由稳定单质生成1mol

溶于足够大量水，形成相应的离子的无限稀释溶液时产生的热效应。

相对值：以 $\text{H}^+(\infty, \text{aq})$ 的生成热为零

无限稀释溶液：指当向溶液加入溶剂时，不再产生热效应时的溶液， ∞ 表示



$$\Delta_r H_m^\ominus = -407.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



- 例、已知反应 $\text{HCl}(\text{g}) + \infty \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+(\infty\text{aq}) + \text{Cl}^-(\infty\text{aq})$
的 $\Delta_r H_m^\theta = -74.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) = -92.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
，求 $\Delta_f H_m^\theta, \text{Cl}^-(\text{aq}) = ?$

$$\Delta_f H_m^\theta (\text{H}^+, \infty, \text{aq}) = 0.00$$

$$\Delta_r H_m^\theta = -74.7 = 0 + \Delta_f H_m^\theta (\text{Cl}^-, \infty\text{aq}) - \Delta_f H_m^\theta (\text{HCl}, \text{g})$$

$$\therefore \Delta_f H_m^\theta (\text{Cl}^-, \infty \text{aq}) = -167.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



4. 键能与反应焓变的关系:

键能: 在标准压力和298K下, 将1mol气态分子AB的化学键断开, 成为气态的中性原子A和B所需的能量。

键焓: 上述过程的焓变。

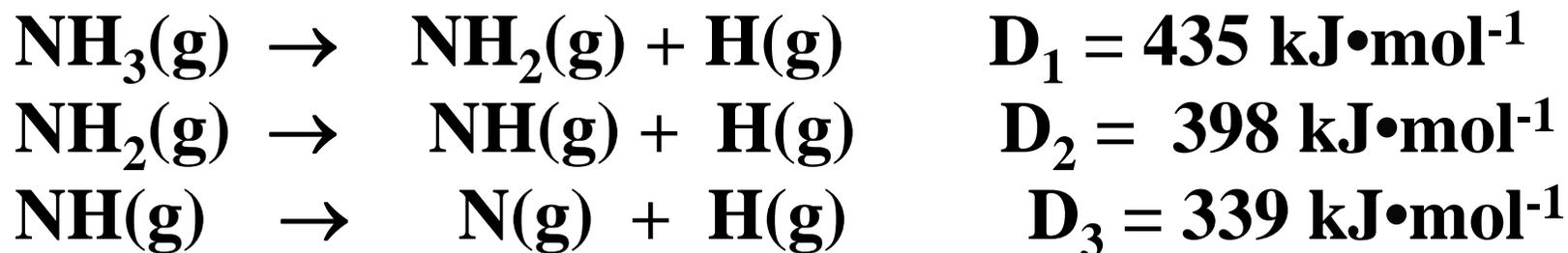
例如: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ 键能 $\Delta U^\theta = 433.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
键焓 $\Delta H^\theta = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

注意: ①由于 $\Delta U = \Delta H - p\Delta V$, 而 $p\Delta V \ll \Delta H$, 所以一般情况下不严格区分键能和键焓, 二者可通用。

②键能和键离解能(D, 由光谱数据计算得出)是有区别的



对多原子分子NH₃来说，N-H键能是3个N-H键的平均键能。



$$\Delta_b H (\text{N-H}) = (D_1 + D_2 + D_3)/3 = 391 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



化学反应的实质就是原子或原子团在反应前后重新地排列和组合

反应过程就是反应物中旧键的断裂和生成物中新键的形成。

断键要吸收能量，成键会放出能量。所以利用键能的数据可估算反应的焓变，也可从反应的焓变判断化学键的强弱。

由键能估算反应热

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \text{反应物键能} - \sum \text{生成物键能}$$



例：利用共价键的键能计算如下反应在250℃气态下的反应热。



解：

$$\Delta H = \Delta_b H (\text{C}\equiv\text{C}) + 2 \Delta_b H (\text{C-H}) + \Delta_b H (\text{Br-Br}) - (2 \Delta_b H (\text{C-Br}) + \Delta_b H (\text{C=C}) + 2 \Delta_b H (\text{C-H}))$$

$$= \Delta_b H (\text{C}\equiv\text{C}) + \Delta_b H (\text{Br-Br}) - 2 \Delta_b H (\text{C-Br}) - \Delta_b H (\text{C=C})$$

$$= 835.1 + 188.3 - 2 \times 284.5 - 610$$

$$= -155.6 \text{ KJ/mol}$$



①用键能来计算反应热效应时，为了简化起见也可以不考虑反应中没有变化的化学键(如上述反应中的两个C-H键)。

②若参与反应的有关物质的生成热数据均可得到时，实际上很少用键能来计算 ΔH ，因为有关键能的数据既不全也不够准确。

但是，若缺乏有关物质的生成热数据时，用这种方法估算反热还是有效的(键能法只适用于气态化学反应)。



在进行热化学计算时，还有几个问题值得注意：

- (1) 必须注明反应物和产物的状态(g, l, s)，对于同质异晶物质来说还必须注明什么晶型(如：石墨、金刚石、球烯等)。
- (2) 由于热力学能(U)和焓(H)与物质的量成正比，所以必须依据配平的化学方程式来计算 ΔU 和 ΔH 。
- (3) 正反应的 ΔH ， ΔU 与其逆反应的 ΔH ， ΔU 数值相等而符号相反。
- (4) 化学反应的 ΔH 一般随温度(T)而变化，但变化不大。因此在温度变化不是很大的情况下，可以不考虑温度对 ΔH 的影响。



化学反应热效应的常用的三种方法：

1. 通过用量热计实际测量和计算得出；
2. 通过查表得到参与反应的各物质的标准摩尔生成焓通过公式计算得到；
3. 已知相关的化学反应的热效应，通过热化学定律（Hess定律）计算得出。



2.4 热力学第二定律

一、反应的自发性

- 自发变化：不凭借外力就能自动发生的变化。
- 自发反应：不凭借外力就能发生的反应。
- 凡体系能量升高的过程都是不能自发进行的。（物体从高出自由落下，落在地面停止运动能量减小了，但能量的放出不是判断自发性的唯一标准。）



$$\Delta_r H_m^\ominus = -184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = -802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = 111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

矛盾， NH_4Cl 固体溶解于水，吸热、自发

二、熵

1. 熵：可以看作是体系混乱度(或无序度)的量度。

用S表示

S描述体系混乱程度的宏观热力学状态函数，只取决于体系的始态和终态，与途径无关。 $S = k \ln \Omega$ 单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

(Ω ：微观状态数；波耳兹曼常数 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

熵值小，对应于混乱度小或较有秩序的状态；

熵值大，则对应于混乱度大或较无秩序的状态



熵的另一种定义方式是：系统在可逆过程中吸收的热量 Q_r 与系统的热力学温度 T 之商，称为热温商。

等温过程的熵变： $\Delta S = Q_r / T$ (r: reversible 可逆)

不等温过程的熵变：

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T}$$



可粗略理解为：

对于一种处于 0K 温度的晶体，因完全有序，体系的熵值最小；

当晶体受热时，晶格上质点的热运动(振动)增强，使一些分子的取向产生混乱，体系的熵值增加。传入的热量越多，则晶体越混乱。因此体系的 ΔS 正比于传入体系的热量。

而 ΔS 反比于体系的温度：因为一定的热量传入一个低温体系(如接近0K),则体系从几乎完全有序变成有一定混乱程度，混乱度有一个较明显的变化；而同样的热量传入一个高温体系，体系原本已经相当混乱，相对来说体系的混乱度只有较小的变化。



3. 熵的规律:

(1) 在绝对零度时,任何纯净完整晶态物质的熵等于零;

热力学第三定律指出:在热力学温度0K时,任何纯物质的完整晶体的熵值等于0。(分子间排列整齐,分子任何热运动停止,体系完全有序化)

(2) 某物质从 0K 到 TK 的熵变就是该物质在TK时熵的绝对值。
$$S_T - S_0 = \Delta S \quad \because S_0 = 0 \quad \therefore S_T = \Delta S$$

※在任意温度下,任何物质都有一确定的熵值。而热力学能和焓的绝对数值无法求得。

(3) 标准摩尔熵(S_m^θ): 在标准态下 1mol 纯物质的熵值,简称标准熵,单位 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

※水合离子的标准摩尔熵不是绝对值,是规定标准态下水合氢离子的熵为零的相对值。

4.①对同一物质而言，固态熵值最小，液态较高，气态时最高，

$$\text{即： } S(s) < S(l) \ll S(g)$$

$$H_2O(g): 188.7 \quad H_2O(l): 69.91 \quad H_2O(s): 39.33$$

②对同一聚集态来说，温度升高，热运动增加，系统的混乱度增大，熵值也随之变大。对于气体物质，压力降低时，体积

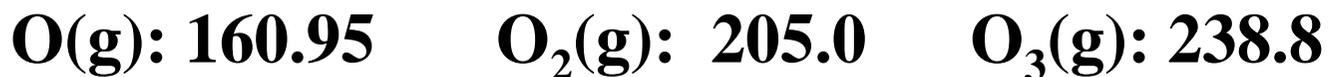
增大，粒子在较大空间里运动，将更为混乱，故有：

$$S(\text{高温}) > S(\text{低温}); \quad S(\text{低压}) > S(\text{高压})$$

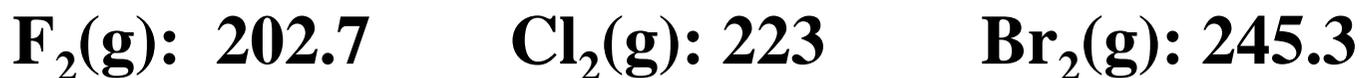
③对不同物质，熵值大小与其组成和结构有关。一般说，粒子越大，结构越复杂，其运动情况也越复杂，混乱度就大，熵值也越大。结构相似的物质，相对分子质量大的熵值大；相对分子质量相同的，分子构型复杂的熵值大。



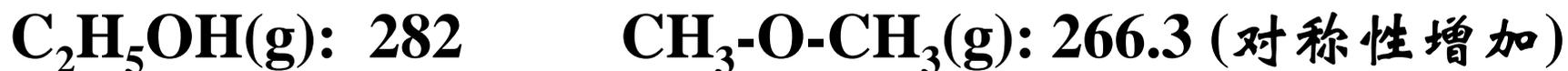
聚集态相同，复杂分子比简单分子有较大的熵值：



结构相似的物质，相对分子量大的熵值大：



相对分子量相同，分子构型复杂的熵值大：



一个化学反应前后的熵变应等于生成物（终态）的熵之总和减去反应物（始态）的熵之总和。因为熵是状态函数。

一般地，对于反应： $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\theta &= \sum S^\theta, (\text{生成物}) - \sum S^\theta, (\text{反应物}) \\ &= c \times S^\theta, c + d \times S^\theta, d - a \times S^\theta, a - b \times S^\theta, b \end{aligned}$$



例：试估算反应 $3\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r S_m^\theta$ 的正负，并用计算加以验证

解：由于反应 $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 是气体分子数目减少的反应， $\Delta_r S_m^\theta$ 应是负值：



$$S^\theta/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 130.5 \quad 191.5 \quad 192.5$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r S_m^\theta &= 192.5 \times 2 - (130.5 \times 3 + 191.5) \\ &= -198.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



例:试估计氯化铵溶于水反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 正负, 并查表计算反应熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

解:



由于固体溶于水熵增加的过程,因此反应的 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$,为正值。

查表:



$$S^\ominus/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 94.6 \quad 113.4 \quad 55.2$$

$$\therefore \Delta_r S_m^\ominus = 113.4 + 55.2 - 94.6 = 74.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



反应熵变规律:

- ① 凡反应过程中气体计量系数增加的反应，反应 $\Delta S^{\ominus} > 0$;
- ② 凡反应过程中气体计量系数减少的反应，反应的 $\Delta S^{\ominus} < 0$
- ③ 凡反应过程中气体计量系数不变的反应，反应的 $\Delta S^{\ominus} = 0$
- ④ 没有气体参加的反应，反应中物质总计量系数增加的反应 $\Delta S^{\ominus} > 0$ ；反应中物质计量系数减少的反应，反应的 $\Delta S^{\ominus} < 0$



熵的应用

热力学证明：

孤立体系（绝热体系，与环境不发生物质和能量交换的系统）的自发过程是体系熵增加的过程，即：状态I \rightarrow 状态II，

$$S_{II} > S_I \quad \Delta S_{\text{孤}} = S_{II} - S_I > 0$$

真正的孤立体系是不存在的，因能量交换不能完全避免。若将体系与体系有物质和能量交换的那一部分环境组成新的体系，可认为是一个孤立体系，则有：

$$\Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) > 0$$



$\Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) > 0$, 过程自发

$\Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) < 0$, 不可能发生,
但逆过程自发



3. 热力学第二定律:

体系的熵变是过程变化的推动力之一。在自然界中孤立体系的自发过程是熵增加的过程。

强调的是：当用熵作过程自发性判据时必须用 $\Delta S_{\text{孤立}}^{\ominus}$ ，孤立体系的条件是不能少的。

对于非孤立体系，则焓变与熵变均对化学反应的方向有影响

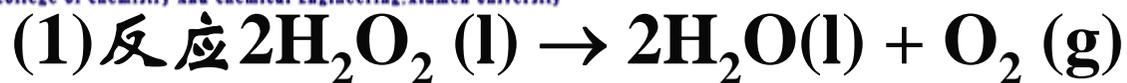


4. $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 对反应自发性的影响

$\Delta_r H_m^\ominus$ 是较负的数值时,反应正向自发;

如果 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是正值,反应正向自发条件必须是 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 时,才有可能在高温时使反应自发进行。

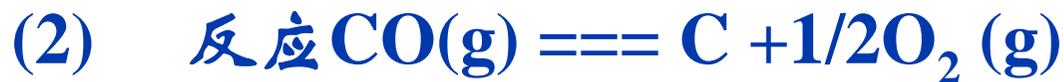
体系的熵变是过程变化的推动力之一。



$$\Delta_r H_m^\ominus = -196.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \text{ (放热)}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 160.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

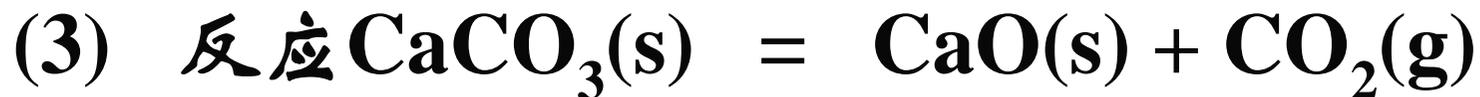
$\text{H}_2\text{O}_2(l)$ 分解的反应在任何温度下都是自发的，因为它受到 ΔH^\ominus 及 ΔS^\ominus 两因素的推动



$$\Delta_r H_m^\ominus = 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0 \text{ (吸热)}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -189.72 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{CO}(g)$ 不管在任何温度下都不会自发地生成 C 和 O_2 ，说明这一反应无任何推动力。



$$\Delta_r H_m^\ominus = 177 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 164.69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

这一反应在低温下不能自发进行，逆反应由于放热，可自发进行，说明 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是反应正向进行的阻力；而高温时，该反应自发进行，说明是反应的熵变推动了反应进行。



$$\Delta_r H_m^\ominus = -176.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \text{ (放热)}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -284.23 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

该反应在低温下能自发进行, ($\Delta_r H_m^\ominus$ 起推动作用); 而在高温下, 由于逆向反应 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 逆向反应将自发进行, 正向反应不进行。



5. 结论:

常温下:

① $\Delta_r H_m^\ominus \ll 0$ 时, 反应正向自发;

② $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 时, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 高温下, 反应可能自发进行,

— 引入G: 自由能



2.5 吉布斯自由能及其应用

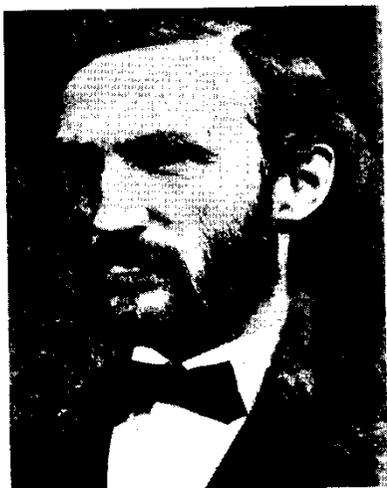


Figure 19.8 Josiah Willard Gibbs (1839–1903) was the first person to be awarded a Ph.D. in science from an American university (Yale, 1863). From 1871 until his death he held the chair of mathematical physics at Yale. Gibbs developed much of the theoretical foundation that led to the development of chemical thermodynamics. (Culver Pictures)

1876年美国科学家Gibbs证明在等温等压下，如果一个反应能被用来作功，则该反应是自发的，反之为非自发



1. 吉布斯自由能(Gibbs)(自由焓, G)

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{孤立}) &= \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) \\ &= \Delta S(\text{体系}) + \frac{Q(\text{环境})}{T} \\ &= \Delta S(\text{体系}) + \frac{-\Delta H(\text{体系})}{T}\end{aligned}$$

$\Delta S(\text{环境})$ 是传入环境的热量除以传热时的温度，对于等温等压过程，传入环境的热量等于传入体系热量的负值，即

$Q(\text{环境}) = -\Delta H(\text{体系})$ ，代入上式

$$T\Delta S(\text{孤}) = T\Delta S(\text{系}) - \Delta H_{\text{系}} = -(\Delta H_{\text{系}} - T\Delta S_{\text{系}})$$



$$T\Delta S(\text{孤}) = T\Delta S(\text{系}) - \Delta H(\text{系}) = -(\Delta H_{\text{系}} - T\Delta S_{\text{系}})$$

对自发变化, $\Delta S(\text{孤}) > 0$, $T\Delta S(\text{孤}) > 0$

因此, $(\Delta H_{\text{系}} - T\Delta S_{\text{系}}) < 0$, 即等温等压过程中, 系统的 $(\Delta H_{\text{系}} - T\Delta S_{\text{系}})$ 小于零, 则其变化是自发的。

引入另一个热力学函数, 吉布斯自由能(Gibbs)(自由焓, G)

定义: $G = H - TS$ (H, T, S 都是状态函数, 则它们的组合 G 也是状态函数)

对与一个等温等压过程, 设始态的吉布斯自由能为 G_1 , 终态的为 G_2 , 则该过程的吉布斯自由能变

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S$$

吉布斯-赫姆霍兹方程式(Gibbs-Helmholtz):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{等温等压过程})$$



吉布斯-赫姆霍兹方程式(Gibbs-Helmholtz):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{等温等压过程})$$

可以用来判断过程的自发性。

$$\Delta G < 0 \quad \text{过程自发进行}$$

当 $\Delta G > 0$ 过程不可能自发进行 (其逆过程可以自发进行)

$$\Delta G = 0 \quad \text{过程处于平衡状态}$$

ΔG 的物理意义: 它代表在等温等压过程中, 能被用来做有用功 (即非体积功) 的最大值。

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG 是体系焓变与体系熵变所分别表示的能量差值。

体系与环境能量间的交换是以热焓及熵变二种形式进行的, 因此推动过程变化的动力有**焓因素和熵因素**;



① $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 时, 不管什么温度下, $\Delta G < 0$,
过程总是自发的;

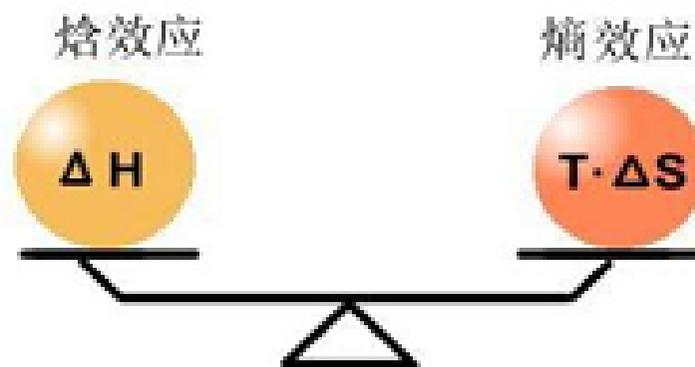
② $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ 时, 不管什么温度下, $\Delta G > 0$,
过程都不能自发进行

③ $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ 时, 温度将起重要作用。

$|\Delta H| > |T\Delta S|$ 时, $\Delta G < 0$, 温度越低对过程越有利, 如水结冰,
 $|\Delta H| < |T\Delta S|$ 时, $\Delta G > 0$, 如冰融化

④ $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ 时, 只有 $|T\Delta S| > |\Delta H|$ 时才有 $\Delta G < 0$, 此时温度越高对过程越有利。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$





2. 标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$

在指定温度和热力学标准态下 (100kPa)，由稳定单质生成1mol某物质的Gibbs自由能变，称该物质的标准生成Gibbs自由能，用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示，单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，与 $\Delta_f H_m^\ominus$ ，298 相同。

规定：在指定温度(一般298K)和热力学标准态下 (100kPa) 稳定单质的标准Gibbs自由能变为零。 $\Delta_f G_m^\ominus = 0$

反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B (\nu_B \cdot \Delta_f G_{m,B}^\ominus)$$



化学反应中过程自由能变 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的计算



过程自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Sigma[\Delta_f G_m^\ominus(生成物)] - \Sigma[\Delta_f G_m^\ominus(反应物)] \\ &= c \times \Delta_f G_m^\ominus, c + d \times \Delta_f G_m^\ominus, d - \\ &\quad a \times \Delta_f G_m^\ominus, a - b \times \Delta_f G_m^\ominus, b\end{aligned}$$



① 热力学能U、焓H、自由能G和熵S等4个状态函数，其中前三者的绝对数值无法确知，但它们的变化是 ΔU 、 ΔH 和 ΔG 使用起来却十分方便；而熵S则有一个确定的非零的正值；

② ΔU 、 ΔH 和 ΔG 的单位是相同的，均为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而标准熵的单位则为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

③ 溶液中离子的标准热力学数据，是以 H^+ 为参考标准而得到的相对值：规定在 100kPa 下， $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 理想溶液中 H^+ 的标准生成焓、标准生成Gibbs自由能和标准熵都等于零。

④ 一般说来温度变化时， ΔH 和 ΔS 随温度变化不大，而 ΔG 却变化很大；当温度变化不太大时，近似认为 ΔH 和 ΔS 是不随温度变化的常数。



3. ΔG 与温度的关系

ΔG , ΔH , ΔS 都随温度、压力而变化

$\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 可以用298K的数据代替温度(T)时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ ，但 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 随温度变化很大

问题：在什么条件下可用？

(无相变条件)

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298) - T\Delta_r S_m^\ominus(298)$$



$$\textcircled{1} \quad \Delta_r H_m^\ominus < 0, \quad \Delta_r S_m^\ominus > 0$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus < 0$$

自发过程

②

$$\Delta_r H_m^\ominus > 0, \quad \Delta_r S_m^\ominus < 0$$

$$\Delta G^\ominus > 0$$

非自发过程

在标准态、任何温度下都不能正向自发进行

$$\textcircled{3} \quad \Delta_r H_m^\ominus > 0, \quad \Delta_r S_m^\ominus > 0$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

低温时 $\Delta G^\ominus > 0$

非自发过程

高温时 ΔG^\ominus 有可能 < 0

可能自发进行

$$\textcircled{4} \quad \Delta_r H_m^\ominus < 0, \quad \Delta_r S_m^\ominus < 0$$

低温时 $\Delta G^\ominus < 0$

正向自发

高温时 $\Delta G^\ominus > 0$

正向非自发



由 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 可见

ΔH	ΔS	ΔG	讨论
-	+	-	任何温度下均自发
+	-	+	任何温度下均非自发
+	+	低温+ 高温-	高温下自发 (熵驱动)
-	-	低温- 高温+	低温下自发 (焓驱动)



非标准态下,反应的方向性由 ΔG 的正负值确定

$\Delta G < 0$ 自发

$\Delta G > 0$ 非自发

$\Delta G = 0$ 平衡

$\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 应与具体的化学反应式相联系

用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m$ 判断某一反应自发性倾向时,只表明反应的热力学倾向,而不表示实际反应的速率

反应的自发性与反应的可能性不是同一概念,
非自发的反应不等于不可能



4. 范托夫等温方程

给出了任意态下 $\Delta_r G$ 的计算式:

$$\Delta_r G = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q$$

Q称为活度商。

对任一化学反应: $bB + dD = eE + fF$

$$Q = \alpha_E^e \cdot \alpha_F^f / \alpha_B^b \cdot \alpha_D^d$$

α 表示各物质的活度, 活度与浓度不同, 活度的量纲为1, 热力学的标准态就是单位活度为1, 即 $\alpha = 1$, 物质的活度也可看作所处的状态与标准态相比后的数值。



不同类型的反应， Q 的表达式有所不同。

1, 气体反应，理想气体的活度为气体的压力与标准压力的比值。

$$\alpha = p / p^\theta \quad Q = (p_E / p^\theta)^e \cdot (p_F / p^\theta)^f / (p_B / p^\theta)^b \cdot (p_D / p^\theta)^d$$

2, 溶液反应，理想溶液（或浓度稀的真实溶液）的活度是溶液浓度与标准浓度 C^θ （ $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的比值

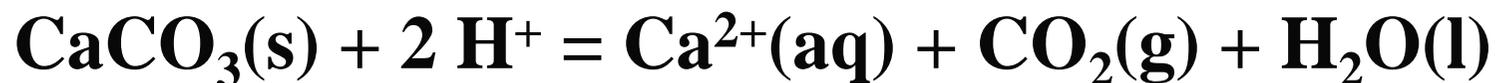
$$\alpha = c / c^\theta \quad Q = (c_E / c^\theta)^e \cdot (c_F / c^\theta)^f / (c_B / c^\theta)^b \cdot (c_D / c^\theta)^d$$

3, 复相反应



3, 复相反应

反应系统中存在两个相以上的反应, 如



固相和纯液相的标准态就是其本身的纯物质, 固相和液相均为单位活度, 不必列入活度商中,

$$\text{所以 } Q = (c_{\text{Ca}^{2+}}/c^\theta) \cdot (p_{\text{CO}_2}/p^\theta) / (c_{\text{H}^+}/c^\theta)^2$$



Gibbs函数判据有许多实际应用:

1、判断反应进行的方向和限度

状态函数具有加和性，工业上常利用这种加和性，将一个不能自发进行的反应和一个自发趋势很大的反应相耦合（称耦合反应），组成一个可以自发进行的反应。



2、判断物质的稳定性

3、选择合理的合成方法

4、估算反应进行的温度

5、在化学平衡方面的应用

6、离子平衡和可逆电池电动势等方面的应用



例：试根据各物质的标准生成Gibbs函数变，计算下列反应在298K时，标准态下能否自发进行？



解：先从附录中查出各物质相应的 $\Delta_f G_{m,298}^\circ$ 值，注意有关物质的状

态：	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$+ 2\text{H}_2(\text{g})$	$=$	$\text{Si}(\text{s})$	$+ 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f G_{m,298}^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-856.67	0	0	0	-228.59

根据 $\Delta_r G_m^\circ = \sum (\Delta_f G_m^\circ)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f G_m^\circ)_{\text{反应物}}$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= [\Delta_f G_m^\circ(\text{Si}, \text{s}) + 2\Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] - [\Delta_f G_m^\circ(\text{SiO}_2, \text{s}) + 2\Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2, \text{g})] \\ &= \{[0 + 2(-228.59)] - [(-856.67) + 2 \times 0]\} \text{kJ mol}^{-1} \\ &= +399.49 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

已知：在标准态下各物质的有关热力学数据，试判断下列反应在 298K 时能否自发进行？



$\Delta_r H_{m,298}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-742.2	-1675.7	0
$S_{m,298}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	28.32	87.40	50.92	27.28

解：先分别算出反应的标准热效应和标准熵变

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= [\Delta_f H_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, s) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{Fe}, s)] - [2\Delta_f H_m^\circ(\text{Al}, s) + \Delta_f H_m^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, s)] \\ &= \{[(-1675.7 + 2 \times 0) - [2 \times 0 + (-742.2)]]\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -933.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\circ &= [S_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, s) + 2S_m^\circ(\text{Fe}, s)] - [2S_m^\circ(\text{Al}, s) + S_m^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, s)] \\ &= [(50.92 + 2 \times 27.28) - [2 \times 28.32 + 87.40]] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -38.56 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - T\Delta_r S_m^\circ \\ &= [-933500 - 298 \times (-38.56)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -922.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

直接查 ΔG 计算即可，



可以阅读的文献, 可以在厦大图书馆网站的中国期刊网上查阅下载

- 1 朱志昂. 关于化学平衡教学的几个问题. 化学通报, 1987, (7): 38
- 2 吴琴媛. 化学反应平衡常数. 大学化学, 1990, (6): 46
- 3 王正烈等. 标准态压力的改变对标准热力学函数值的影响. 化学通报, 1993, (5): 12
- 4 Freeman, R. D. 著, 方锡义译. 热力学数据中新的标准态压力. 大学化学, 1986(2): 31
- 5 王国雄. 熵与混乱度. 化学通报, 1974, (5): 48
- 6 王运刚. 总熵判据和自由焓判据. 化学通报, 1982, (12): 45
- 7 严宣申, 王长富. 反应平衡常数的某些应用. 化学教育, 1983, (2): 6
- 8 王军民, 刘芸. 在热化学中引入反应进度的概念. 大学化学, 1988, 3(5): 16
- 9 刘晓地, 童汝婷. 标准态的压力选择及其有关问题的一点分析. 化学通报, 1998(5): 50
- 10 刘建军, 刘洪波. 热化学中关于反应热的两个问题. 化学通报, 1997, (1): 49
- 11 池通书. 生成热与化学键类型. 大学化学, 1988, 3(3): 20
- 12 邵美成. 谈谈对热力学定律的一些看法. 化学通报, 1977, (6): 325
- 13 郑克祥. Gibbs对化学热力学的贡献. 大学化学, 1987, 2(6): 55
- 14 邵美成. 熵的概念及其在化学中的应用. 化学通报, 1974, (2): 120
- 15 王刚. 总熵判据和自由焓判据. 化学通报, 1982, (2): 45
- 16 王莹容. 吉布斯—亥姆霍兹公式之几何意义. 化学通报, 1995, (2): 62
- 17 高盘良. 现代熵理论与《物理化学》教学. 大学化学, 1994, 9(2): 21
- 18 王明华. 大一化学如何处理平衡常数. 大学化学, 1993, 8(3): 19
- 19 魏益海. 对大一化学引入标准平衡常数的几点方法. 大学化学, 1993, 8(3): 22
- 20 陈景福, 华彤文. 实验平衡常数K与标准平衡常数. 大学化学, 1994, 9(4): 23
- 21 朱文涛, 邱新平. 热力学标准状态与平衡常数. 化学通报, 1999, (10): 50
- 22 薛万华, 杨宏秀. 谈谈热力学. 化学通报, 2000, (3): 55