

第5章 化学热力学基础

5-1 化学热力学的研究对象

5-2 基本概念

5-3 化学热力学的四个重要状态函数

5-4 化学热力学的应用



教学要求:

- 1、掌握热力学的有关基本概念
- 2、掌握热力学函数 U 、 H 、 S 、 G 的物理意义。
- 3、应用热力学函数进行计算，根据热力学函数进行反应自发性的判断。
- 4、掌握吉布斯-赫姆霍兹公式，计算及其应用。理解盖斯定律。

本章重点：四个状态函数，用吉布斯自由能变化去判断化学反应的方向及平衡常数的计算。

本章难点：状态函数概念的理解，运用热力学状态函数进行有关计算。



5-1 化学热力学的研究对象

化学热力学：

应用热力学的基本原理研究化学反应，化和化学变化过程的能量变化问题。

热力学： 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。



化学热力学的特点

化学热力学在讨论物质的变化时，是着眼于宏观性质的变化，并不需涉及物质的微观结构。因此运用化学热力学方法研究化学问题时，只需知道研究对象的起始状态和最终状态即可对许多过程的一般规律加以探讨，而无需知道变化的机理。这是化学热力学最成功的一面。但化学热力学方法没有时间的概念，因此不能解决变化进行的速率及其它和时间有关的问题。这又使得化学热力学的应用有一定的局限性。



5-2 基本概念

一、系统与环境

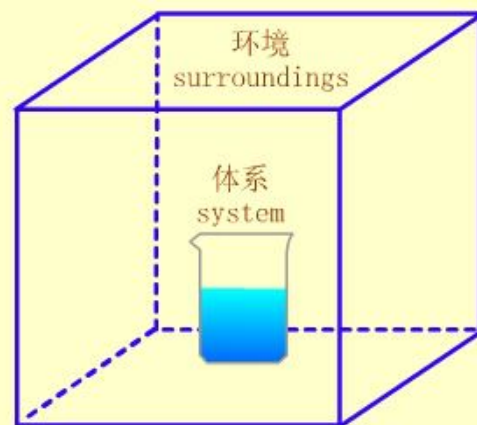
系统：被研究对象。即作为研究对象的一部分物体，包含一定种类和一定数量的物质。

环境：除体系以外的与体系密切相关的部分称为环境。

敞开系统：与环境有物质交换也有能量交换。

封闭系统：与环境无物质交换有能量交换。

孤立系统：与环境无物质、能量交换。



体系与环境



规定：
环境温度：298.15K (K热力学温度单位，开尔文，注意K不能小写)
环境压力：1 atm = 765 mmHg = 1.01325×10^5 Pa (帕斯卡)
热力学标准压力： $p^\theta = 1\text{bar}$ (巴) = 100 kPa
(单位中的k表示“千”，不能大写，如KPa则是错的)

二、物质的量 n

定义：系统**物质的量**，指某一系统的基本单元数目的物理量。该系统中所包含的基本单元数与0.0012kg碳-12的原子数目相等。

在使用**物质的量**时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。

“物质的量”的单位是摩尔(mol)。

0.0012kg碳-12的原子数目 = 6.022×10^{23} 。即一个基本单元的粒子数目(1摩尔)为 6.022×10^{23} 。(阿佛加德罗常数)。

1 mol任何物质的指定基本单元，都含有相同的基本单元数。
如：



1mol H_2O 分子中含有水分子的个数是 6.022×10^{23} 。
含有的氢原子的个数是 $2 \times 6.022 \times 10^{23}$ 。含有的氧原子的
个数是 6.022×10^{23} 。

摩尔质量

每1摩尔物质的量的质量称为该物质的摩尔质量 (M)。
其数学表达式为：
$$M = m/n$$

M: 摩尔质量，单位是 kg/mol （一般使用 g/mol ）

m: 某系统的质量。 n: 某系统物质的量。

当使用 g/mol 作为摩尔质量的单位时，任何元素原子的摩尔质量，在数值上等于其相对原子质量；任何分子的摩尔质量，在数值上等于其相对分子质量；任何离子的摩尔质量，在数值上等于其离子式量。

摩尔分数: 在混合物中，某组分的“物质的量”与混合物的“物质的量”之比称为某组分的摩尔分数。x

三、气体

1、理想气体方程

符合理想气体状态方程式的气体，称为理想气体。

理想气体分子之间没有相互吸引和排斥，分子本身的体积相对于气体所占有体积完全可以忽略。

理想气体状态方程式：

$$pV = nRT$$

R ：摩尔气体常量， 8.314J/mol.K

在STP下， $p = 101.325\text{kPa}$ ， $T = 273.15\text{K}$

$n = 1.0\text{ mol}$ 时， $V_m = 22.414\text{L} = 22.414 \times 10^{-3}\text{m}^3$

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325\text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3}\text{ m}^3}{1.0\text{mol} \times 273.15\text{ K}} \\ &= 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



例： 某气体在293K和 $9.97 \times 10^4 \text{Pa}$ 时的体积为 0.19dm^3 ，质量为 0.132g 。求该气体的相对分子质量。它可能是什么气体？

解： $pV = nRT$

$$n = m/M$$

$$pV = mRT/M$$

$$M = mRT/(pV) \quad \text{即：}$$

$$\begin{aligned} M &= 0.132 \text{g} \times 8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{K} / (9.97 \times 10^4 \text{Pa} \times 0.19 \times 10^{-3} \text{m}^3) \\ &= 17 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

该气体的相对分子质量 17 g/mol ，它可能是 NH_3



例：一个280K的敞开广口瓶里的气体需加热到什么温度才能使三分之一的气体逸出瓶外？

解：

$$pV = nRT$$

因 p, V 一定，所以有 $nT = \text{常数}$, 即是 $n_1 T_1 = n_2 T_2$

而 T_2 时瓶中的气体物质的量为： $n_2 = n_1 \times 2/3$

所以 $T_2 = n_1 T_1 / n_2 = T_1 \times 3/2 = 280\text{K} \times 3/2 = 420\text{K}$

当温度达到420K时有三分之一的气体逸出瓶外。



例：在300K， $3.03975 \times 10^6 \text{Pa}$ 时，一气筒含有480g的氧气，若此筒被加热到373K，然后启开门，温度不变，一直到气体压力降低到 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 时，问共放出多少g的氧气？

解：设气筒乘余氧气的质量为 m_2 ；根据气态方程要求出气筒的体积：

$$p_1 V = nRT_1$$

$$V = nRT_1/p_1 = m_1 RT_1/(p_1 M)$$

同样： $V = m_2 RT_2/(p_2 M)$

$$m_1 RT_1/(p_1 M) = m_2 RT_2/(p_2 M)$$

$$m_2 = m_1 p_2 T_1/(p_1 T_2)$$

$$= 480 \times 1.01325 \times 10^5 \times 300 / (3.03975 \times 10^6 \times 373)$$

$$= 12.868 \text{ (g)}$$

则放出氧气的质量为： $480 - 12.868 = 467.13 \text{ (g)}$

2、分压定律:

组分气体: 理想气体混合物中每一种气体叫做组分气体

分压: 组分气体B在相同温度下占有与混合气体相同体积时所产生的压力, 叫做组分气体B的分压。

$$P_B = x_B P$$

式中 x_B 为气体B的摩尔分数, P 为混合气体在同温度下的总压。

混合气体的总压等于混合气体中各组分气体分压之和。

$$P = p_1 + p_2 + \dots$$

$$\text{或 } P = \sum P_B$$

对于理想气体则有:

$$P_B = n_B RT / V$$



例：在常温常压下用排水法收集到 H_2 为 $2.500 \times 10^{-1} \text{L}$ ，已知 298K 下水的饱和蒸气压为 3.167kPa 。问：收集到的 H_2 的物质的量和干燥 H_2 的体积多大？

解：设 P 为总压，即是常压。 101.325 kPa

$$P = P_{(\text{H}_2\text{O})} + P_{(\text{H}_2)}$$

$$P_{(\text{H}_2)} = P - P_{(\text{H}_2\text{O})} = (101.325 - 3.167) \text{kPa} = 98.158 \text{ kPa}$$

$$P_{(\text{H}_2)} V = n_{(\text{H}_2)} RT$$

$$n_{(\text{H}_2)} = P_{(\text{H}_2)} V / RT$$

$$= 98.158 \text{ kPa} \times 0.2500 \text{L} / (8.314 \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.2 \text{K})$$

$$= 9.898 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{(\text{H}_2)} = P_{(\text{H}_2)} / P = 98.158 \text{ kPa} / 101.325 \text{ kPa} = 0.9687$$

$$V_{(\text{H}_2)} = x_{(\text{H}_2)} / V = 0.9687 / 0.2500 \text{L}$$

$$= 0.2422 \text{ L}$$



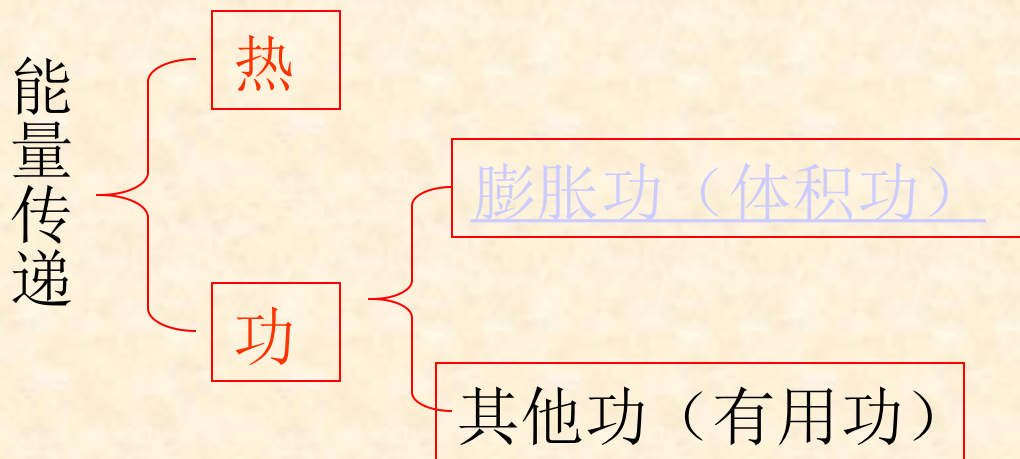
四、热和功

热： 体系与环境之间因温度不同而交换或传递的能量称为热； 表示为 Q 。单位为焦耳（J）

规定：体系从环境吸热时， Q 为正值；
体系向环境放热时， Q 为负值。

功： 除了热之外，其它传递能量的形式叫做功。表示为 W 。单位为焦耳（J）

规定：环境对体系做功时， W 为正值；
体系对环境做功时， W 为 负值

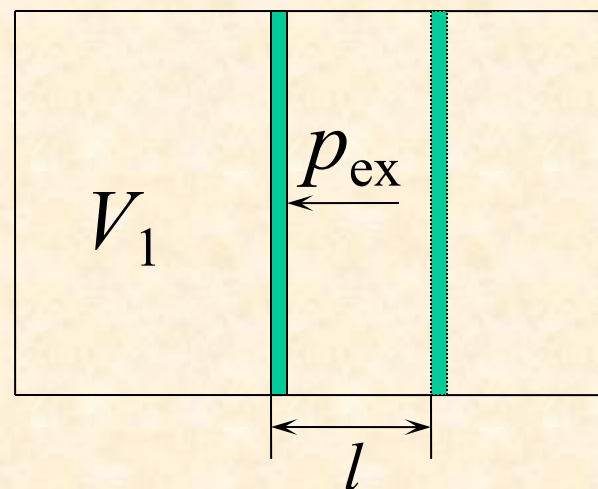


体积功：
$$W = -F_{\text{ex}} \times L$$

$$= -p_{\text{ex}} \times A \times L$$

$$= -p_{\text{ex}} \times (V_2 - V_1)$$

$$= -p_{\text{ex}} \times \Delta V$$



外压	膨胀方式	膨胀功
$p = p_{\text{终}}$	(一次)等压膨胀	$W = -p \times \Delta V$
$p = 0$	自由膨胀	$W = 0$
$p_1, p_2, p_3, \dots = p_{\text{终}}$	(多次)等压膨胀	$W = -\sum p \times \Delta V$
由 $p = p_{\text{始}}$ 连续减小至 $p = p_{\text{终}}$	可逆膨胀	$W = -nRT \ln(V_2/V_1)$

做功过程

设在定温下，一定量理想气体在活塞筒中克服外压 P_e ，经4种不同途径，体积从 V_1 膨胀到 V_2 所作的功。

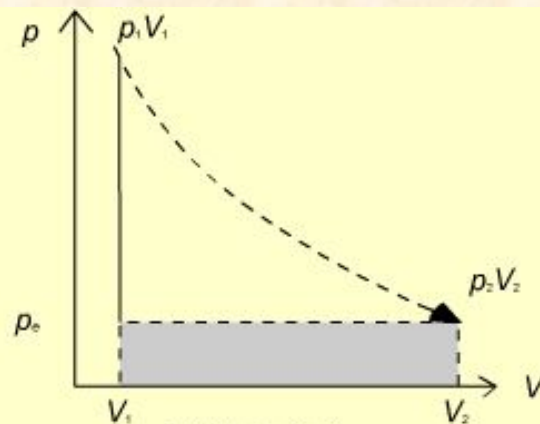
1. 自由膨胀 (free expansion)

因为 $p_e = 0$ $\delta W_{e,1} = -p_e dV = 0$

2. 等外压膨胀 (p_e 保持不变)

$$W_{e,2} = -p_e (V_2 - V_1)$$

体系所作的功如阴影面积所示。



阴影面积代表 $W_{e,2}$

图1.3.1 等外压膨胀



3. 多次等外压膨胀

- (1) 克服外压为 p' ，体积从 V_1 膨胀到 V' ；
- (2) 克服外压为 p'' ，体积从 V' 膨胀到 V'' ；
- (3) 克服外压为 p_2 ，体积从 V'' 膨胀到 V_2 。

$$\begin{aligned} W_{e,3} = & -p'(V' - V_1) \\ & -p''(V'' - V') \\ & -p_2(V_2 - V'') \end{aligned}$$

所作的功等于3次作功的加和。

可见，外压差距越小，膨胀次数越多，做的功也越多。

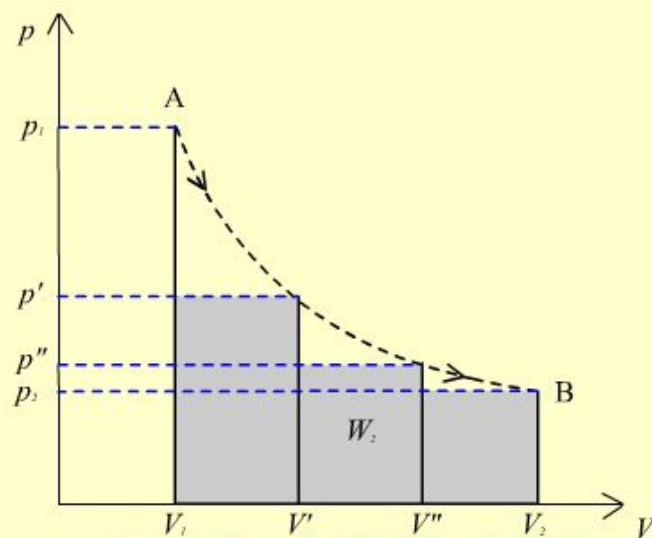


图1.3.2 多次等外压膨胀

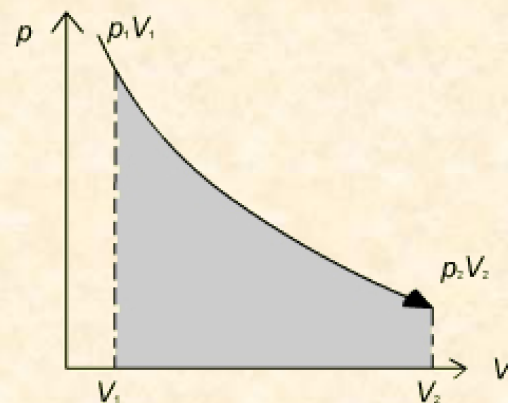
4、外压比内压小一个无穷小的值

外压相当于一杯水，水不断蒸发，这样的膨胀过程是无限缓慢的，每一步都接近于平衡态。所作的功为：

$$W_{e,4} = -\sum p_e dV = -\sum (p_i - dp) dV$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV$$

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



阴影面积代表 $W_{e,4}$

图1.3.3 可逆膨胀

这种过程近似地可看作可逆过程，所作的功最大。



五、状态与过程

状态：系统的宏观性质的综合表现。即由一系列表征体系性质的物理量（如温度、压力、形态等）所确定下来的体系的存在形式称为体系的状态。

例如：气体的状态，可用宏观性质中 p 、 V 、 T 和 n （物质的量）来描述。 $pV = nRT$ （理想气体状态方程）

过程：系统从一个状态(始态)变化到另一个状态(终态)。

定温过程：始态、终态温度相等，并且过程中始终保持这个温度。 $T_1 = T_2$

定压过程：始态、终态压力相等，并且过程中始终保持这个压力。 $p_1 = p_2$

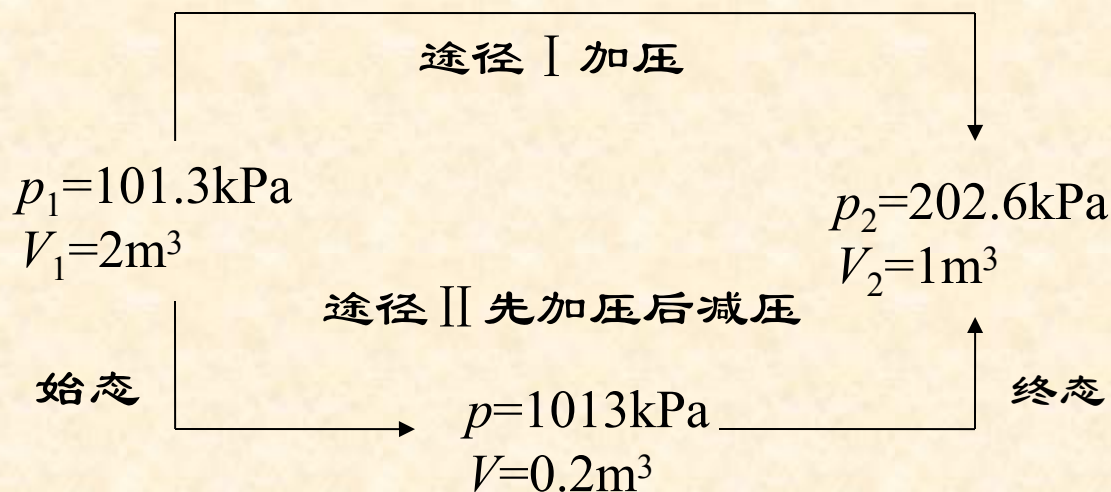
定容过程：始态、终态容积相等，并且过程中始终保持这个容积。 $V_1 = V_2$

绝热过程：过程中系统与环境始终没有热的交换。

过程亦分为**自发过程**和**非自发过程**。

途径——体系由始态到终态的变化过程可以采取多种不同的方式。每一种具体方式称为一种途径。

例如，一定量的某理想气体由始态 $p_1=101.3\text{kPa}$ ， $V_1=2\text{m}^3$ 变成终态 $p_2=202.6\text{kPa}$ ， $V_2=1\text{m}^3$ ，此过程可以有**下列两种途径**。



可逆过程 (*reversible process*)

体系经过某一过程从状态 (1) 变到状态 (2) 之后, 如果能使体系和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化, 则该过程称为热力学可逆过程。否则为不可逆过程。

上述准静态膨胀过程若没有因摩擦等因素造成能量的耗散, 可看作是一种可逆过程。过程中的每一步都接近于平衡态, 可以向相反的方向进行, 从始态到终态, 再从终态回到始态, 体系和环境都能恢复原状。



六、热力学标准态

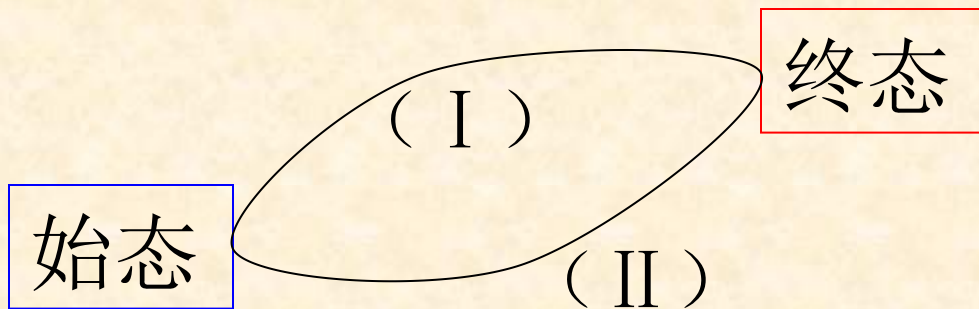
热力学标准态：是指当系统中各种气态分压均为标准压 p^θ ，固态和液态物质表面承受的压力都等于标准压力 p^θ ，溶液中各溶质的浓度均为 1 mol/L 时的状态。（与温度无关）

七、状态函数

状态函数：若决定体系某种性质的物理量仅与体系所处的状态有关，那么这一物理量称为状态函数。如： p ， V ， T ， n ， ρ （密度）， U （热力学能或内能）， H （焓）， S （熵）， G （自由能）等。

特点：1、状态一定，状态函数一定。

2、状态变化，状态函数也随之而变，且状态函数的变化值（如 ΔT ）只与始态、终态有关，而与变化途径无关。



5-3 化学热力学的四个重要状态函数

一、热力学能（内能 U ）

热力学能：系统内所有微观粒子的全部能量之和，包括分子运动的动能，分子间的位能以及分子、原子内部所蕴藏的能量。也称内能。单位是焦耳(J)

U 是状态函数。

* U : ① 绝对值无法确定；

② 体系状态发生改变时，体系和环境有能量交换，有热和功的传递，因此可确定体系热力学能的变化。
即系统的始态与终态确定，则 ΔU 可确定。

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



热力学第一定律 (The First Law of Thermodynamics)

热力学第一定律实际上就是能量守恒定律，其内容为：在任何过程中能量是不能自生自灭的，任何过程中总能量是恒定不变的。是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式，说明热力学能、热和功之间可以相互转化，但总的能量不变。

一种既不靠外界提供能量，本身也不减少能量，却可以不断对外作功的机器称为第一类永动机，它显然与能量守恒定律矛盾。

热力学第一定律也可以表述为：第一类永动机是不可能制成的。

第一定律是人类经验的总结。



热力学第一定律的数学表达式：

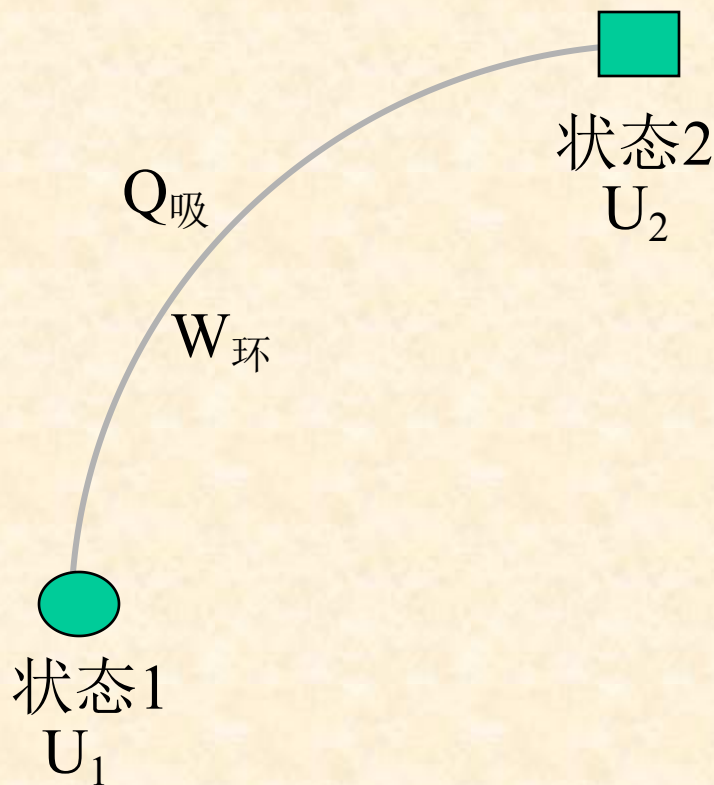
过程中系统吸热为 Q 、环境对系统做功为 W ，

状态(I) U_1 ；状态 (II) U_2

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

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

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（ $U_2 = U_1 + Q + W$ 。）



化学反应的热效应

在恒压或恒容且生成物和反应物的温度相同、体系只做体积功时，化学反应中吸收或放出的热量称为**化学反应的热效应或反应热**。种类有：中和热、溶解热、氢化热、相变热等等。

1、恒容反应热。 Q_v

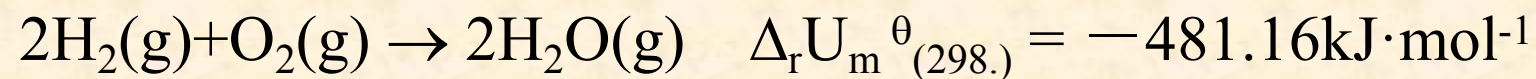
在体系容积恒定时的化学反应热称为恒容反应热。 Q_v 。

$$\Delta U = Q + W = Q + P \Delta V。$$

不考虑非体积功，则 $\Delta V = 0$

$$\Delta U = Q = Q_v$$

物理意义：在恒容下，体系只做体积功时，体系的热力学能（内能）改变量等于反应的反应热。

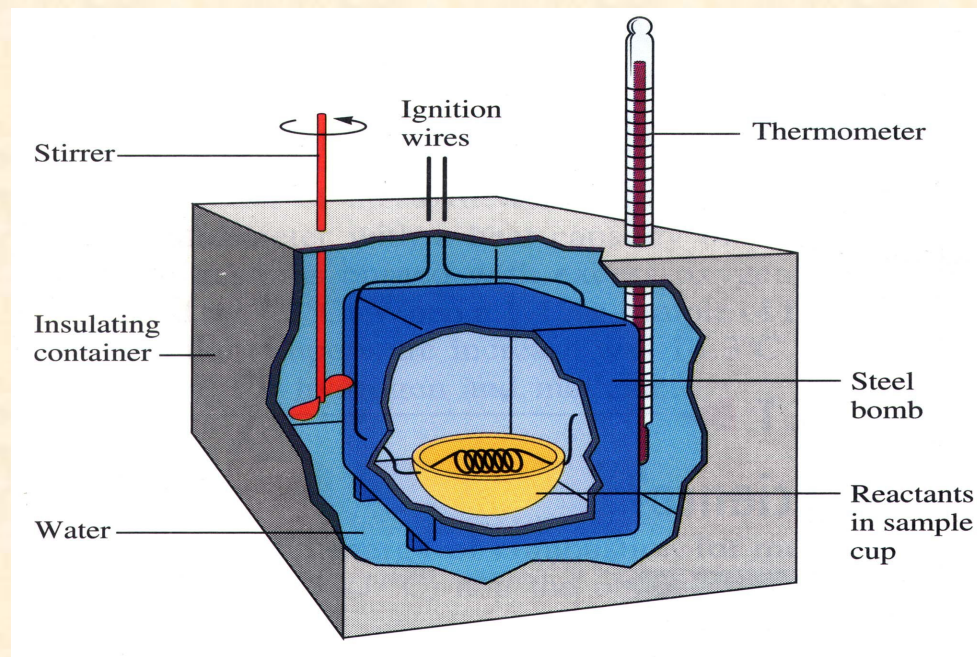


$\Delta_r U_{\text{m}}^\theta(298.)$ 符号中，下标 r 是反应的意思，m 是发生 1mol 的反应(指具体的反应方程式而言)，298K 是反应的温度。上标 θ 是表示在标准状态下。 $\Delta_r U_{\text{m}}^\theta(298.)$ 的值与化学反应式的书写方式有关。

$\Delta_r U_{\text{m}}^\theta(298.)$ 称为反应的**标准摩尔内能变**。

热量计 测定化学反应热效应的装置叫热量计(calorimeter)。

下面是测定恒容反应热的装置：



2、恒压反应热----焓 (H)

恒压反应热：

在体系压力恒定时的化学反应热称为恒压反应热。 Q_p 。

由于是恒压，故 $P_1=P_2=P$ （从状态1到状态2）。

$$\Delta U = Q + W = Q_p - P \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V$$

$$= (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

由于 U 、 P 、 V 都是状态函数，所以它们的组合也是体系的一个状态函数。

$$Q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$\text{令 } U + PV = H \quad (\text{焓})$$

$$\text{则 } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\text{焓变})$$



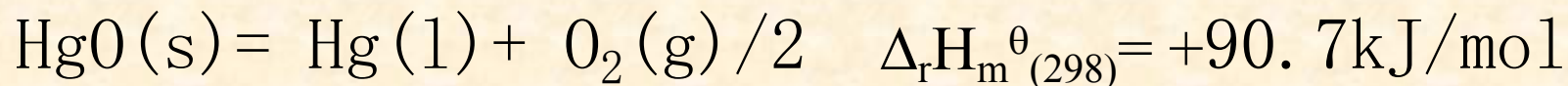
$$U + PV = H \quad (\text{焓})$$

$$\text{则 } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\text{焓变})$$

对于一个封闭体系，在恒压下且只做体积功时，化学反应的反应热在数值上等于体系的焓变。（物理意义）

Q_p 与 ΔH 的符号相同。

如果化学反应的焓变为正数，则表示体系从环境吸收热能，称此反应为吸热反应，反之则然。 如：



$\Delta_r H_m^\theta(298)$ 称为反应的标准摩尔焓变。

注意： ΔH 是状态函数，而 Q_p 不是。

U 、 H 是状态函数，体系不论发生什么过程都有 ΔH 和 ΔU ，而不是说只有定容定压下才有 ΔH 、 ΔU ，只不过计算方法有所不同。

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

3、 $\Delta_r U_m$ 与 $\Delta_r H_m$ 的关系

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = \Delta H - p_{\text{ex}} \Delta V$$

对于无气体参加的反应, $W = -p_{\text{ex}} \Delta V = 0$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus$$

有气体参加的反应:

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - p_{\text{ex}} \Delta V = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta n(\text{g})RT \\ &= \Delta_r H_m^\ominus - RT \sum \nu_B(\text{g})\end{aligned}$$



例：298K下水的蒸发热为43.98kJ/mol，求蒸发 1 mol 水的 Q_v 、 Q_p 、 W 、 $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r H$ 。

解： $H_2O(l) = H_2O(g)$

$$\Delta_r H = Q_p = 43.98 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} W &= -p \Delta V = -RT \sum \nu_B(g) \\ &= -8.314 \text{ kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times (1 - 0) \\ &= -2.48 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m &= Q_v = Q_p + W = 43.98 \text{ kJ/mol} + (-2.48 \text{ kJ/mol}) \\ &= 41.45 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

例：用燃烧弹测出，氯气和氢气每合成 1mol HCl气体放出92.307kJ的热。求反应的焓。

解： $1/2 H_2(g) + 1/2 Cl_2(g) = HCl(g)$

$$Q_v = -92.307 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r U_m^\theta = -92.307 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \Delta_r U_m^\theta + RT \sum \nu_B(g) \\ &= \Delta_r U_m^\theta = -92.307 \text{ kJ} \end{aligned}$$

=、自由能(G)

1、自发过程和非自发过程。

自发过程：在一定条件下不需要外力作用就能自动进行的过程称为自发过程。

自发过程的特征：

A、自发过程只能单向自发进行。（方向性）

B、自发过程都可以用来作功。

C、自发过程有一定的限度。（达到平衡）

自发反应：如果在给定的一组条件下,一个反应可以自发地正向进行到显著程度,就称为自发反应. 如:



2、**熵**：体系内部粒子混乱度的量度。 S 。 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

许多自发过程有混乱度增加的趋势。如冰的熔化、盐在水中的溶解、建筑物的倒塌等。

熵反映了体系中粒子运动的混乱程度，熵越大，表示体系的混乱度越大。即是说凡是使体系混乱度增大的过程，都会使该体系的熵增加。体系有趋向于最大混乱度的倾向，体系混乱度增大有利于反应自发地进行。(熵增加原理)

熵是状态函数，体系的状态一定时，熵有确定的值，体系的状态发生变化时，熵的变化量只与始、终态有关，而与变化的途径无关。

熵与微观粒子状态数关系

1878年，L.Boltzman提出了
熵与微观状态数的关系

$$S = k \ln \Omega$$

S ---熵

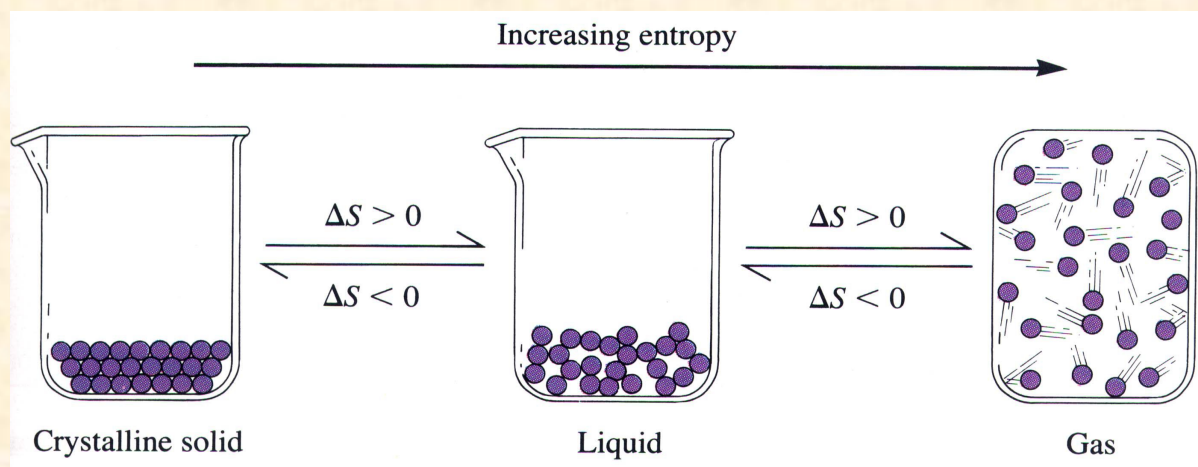
Ω ---微观状态数

k --- Boltzman常量

$$K = R/N_A = 1.3806 \times 10^{-23} \text{J/K}$$

影响物质熵的因素：

- A、聚集状态。（同一物质的S有 $s < l < g$ ）。
- B、温度和压力。（ $T \nearrow, S \nearrow$ 。 $P \nearrow, S \searrow$ ）
- C、物质的分子结构。（在聚集状态相同、分子量相近时，结构复杂的S大。如乙醇与二甲醚）
- D、物质的分子量。（在聚集状态相同，分子结构相似时，M大则S大。如HCl与HI）



熵的计算

A、熵变：当体系发生变化时，终态的熵与始态的熵之差称为熵变。 $\Delta S = S_2 - S_1$ 。

B、第三定律：在绝对零度，任何纯物质完美晶体的熵值为零。 $S_0 = 0$

C、绝对熵：是某纯物质在某温度下的熵值。 S_T （相对于零度时的熵变）即： $\Delta S = S_T - S_0 = S_T$

D、标准熵：在标准状态下和给定温度下，1mol纯物质的绝对熵称为标准熵。 S_m^θ

规则：A、凡反应过程中气体计量系数增加的反应，反应 $\Delta S^\theta > 0$ ；

B、凡反应过程中气体计量系数减少的反应，反应的 $\Delta S^\theta < 0$

C、凡反应过程中气体计量系数不变的反应，反应的 $\Delta S^\theta = 0$

D、没有气体参加的反应，反应中物质总计量系数增加的反应 $\Delta S^\theta > 0$ ；反应中物质计量系数减少的反应，反应的 $\Delta S^\theta < 0$

某一化学反应的标准熵变计算

$$\Delta S_m^\theta = (\sum S_m^\theta_{\text{生成物}}) - (\sum S_m^\theta_{\text{反应物}})$$

如： $aA + bB = gG + hH$

$$\text{则：} \Delta S_m^\theta = (gS_G^\theta + hS_H^\theta) - (aS_A^\theta + bS_B^\theta)$$

例：求反应 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 的标准熵变。

解：查表得：

$$S_m^\theta(H_2, g) = 130.67 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_m^\theta(N_2, g) = 191.62 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_m^\theta(NH_3, g) = 192.47 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= 2S_m^\theta(NH_3, g) - 3S_m^\theta(H_2, g) - S_m^\theta(N_2, g) \\ &= 2 \times 192.47 - 3 \times 130.67 - 191.62 \\ &= -198.69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$



3、自由能(G) 某一过程是否是自发过程可用吉布斯自由能的改变量判断：

$$G = H - TS \quad (\text{定义式}) \quad (\text{状态函数})$$

ΔG ：表示化学反应从始态完全转变为终态的自由能变化。

用 ΔG 作为化学反应方向的判别方法如下：

- 1、 $\Delta G < 0$ 表示生成物的自由能小于反应物的自由能，反应可以自发进行。
- 2、 $\Delta G > 0$ 表示生成物的自由能大于反应物的自由能，反应不可以自发进行。
- 3、 $\Delta G = 0$ 表示生成物的自由能等于反应物的自由能，反应处于平衡状态。

 在恒温恒压下，过程自发变化总是向吉布斯自由能减小的方向进行。

4、吉布斯--亥姆霍兹公式:

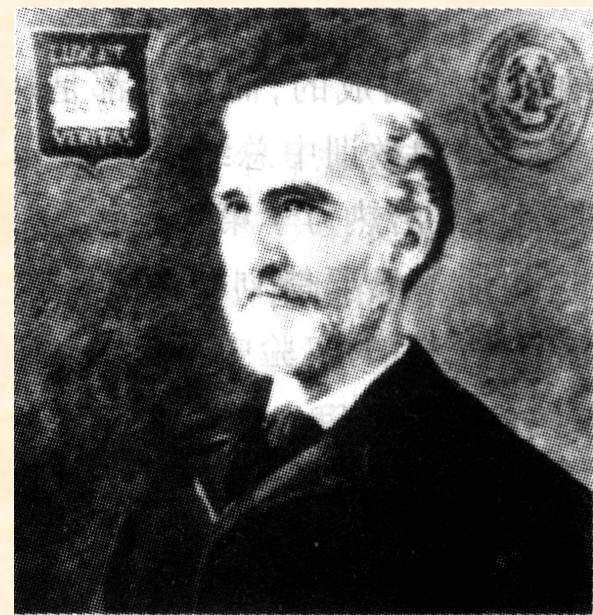
设一个体系在状态1时, 自由能是 G_1 , 焓是 H_1 , 熵是 S_1 , 在恒温恒压下变化到状态2时, 自由能是 G_2 , 焓是 H_2 , 熵是 S_2 , 根据自由能的定义式有:

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

则体系的自由能的变化为:

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_2 - G_1 \\ &= (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \\ &= (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) \\ &= \Delta H - T \Delta S\end{aligned}$$



吉布斯

(Gibbs J W, 1839-1903)
伟大的数学物理学教授.



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

从上式可知，在恒温恒压下，能用来判断过程进行的方向和限度的 ΔG 包括了 ΔH 和 $T \Delta S$ 两项，如果这两项使得 ΔG 小于 0，则该过程是一个自发过程。这充分说明了在恒温恒压下，过程进行的方向是焓变和熵变综合作用的结果。

对于化学反应，在恒温恒压下，吉布斯方程可写成：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

在标准状态下，则有：

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

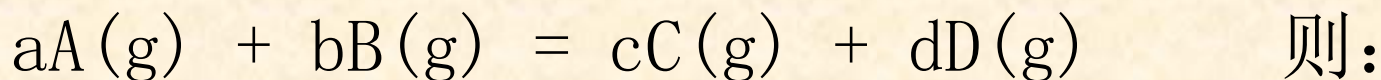
由于温度对自由能的影响较大，而对焓变和熵变的影响小，因此可用 298.15K 时的焓变和熵变代表任意温度时的焓变和熵变。



5、范特霍夫等温方程

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta}(T) + RT \ln J$$

$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T)$ 是温度 T 时的非标准反应自由能变，
 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta}(T)$ 是温度 T 时的标准反应自由能变， J 是参与反应的各物质的浓度积（或是分压积）。如：



$$J = p_{\text{C}}^c \times p_{\text{D}}^d / (p_{\text{A}}^a \times p_{\text{B}}^b)$$

当系统达到平衡时，则有：

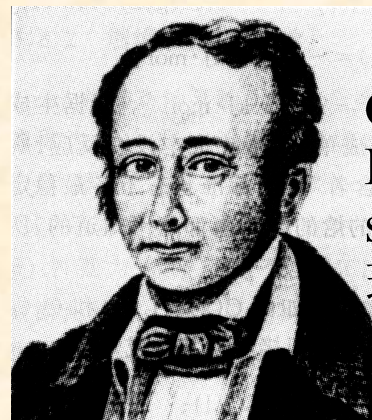
$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = 0$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta}(T) = -RT \ln K$$

K 是平衡常数



5-4 化学热力学的应用



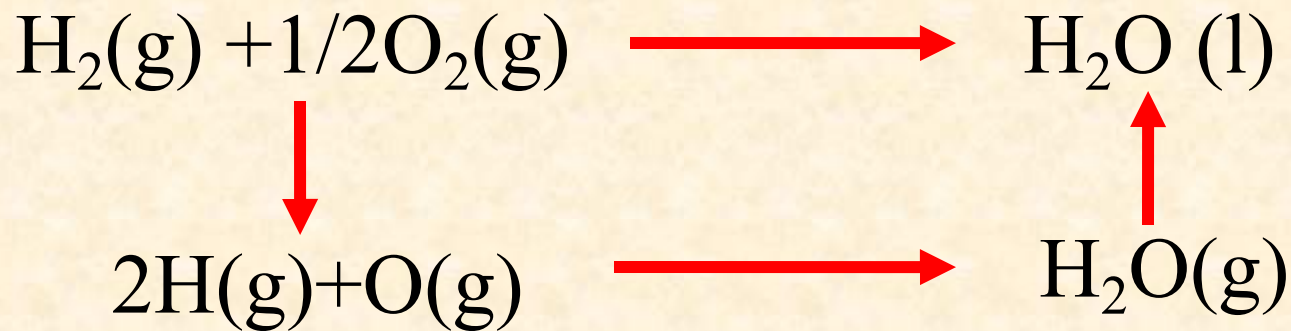
G.H.
Hess;
瑞士
科学家

一、盖斯定律

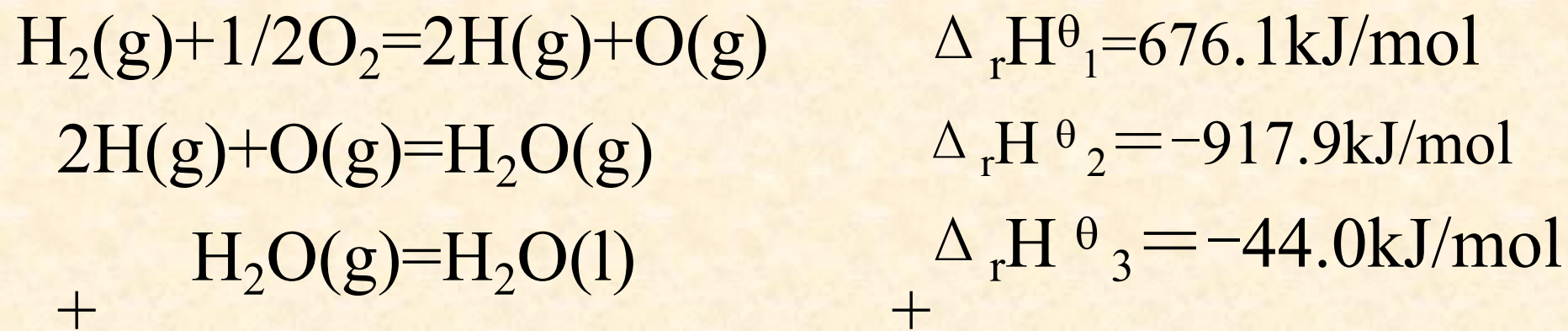
盖斯定律： 一个化学反应，不论是一步完成还是分成几步完成，其热效应总是相同的。即是反应的热效应只与起始状态和终了状态有关，而与变化的途径无关。(在恒容或恒压条件下)

注意： 完成的反应的一步或几步所处的条件应是相同的，如同为等压或等容，而且反应所指的始态和终态也应该完全相同。

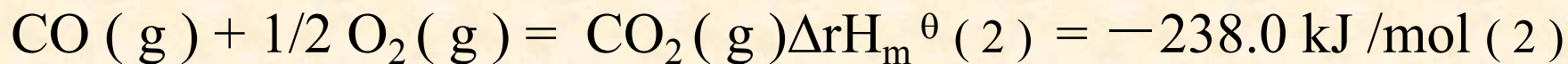
盖斯定律是热力学第一定律应用于恒压或恒容过程的必然结果，因为 $Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$ ，而焓和热力学能都是状态函数，只要化学反应的始终态一定，则 ΔH 或 ΔU 便是定值，与变化的途径无关。



分步进行的热效应如下:



例 已知:

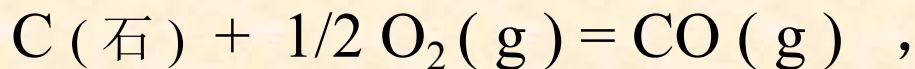


求 $\text{C}_{(\text{石})} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 。

解: 反应 (2) 的逆反应为



(1) 式 + (3) 式, 得



所以有 $\Delta_r H_m = \Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(3)$

$$= -393.5 + 283.0$$

$$= -110.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$



二、生成焓与生成自由能及其应用

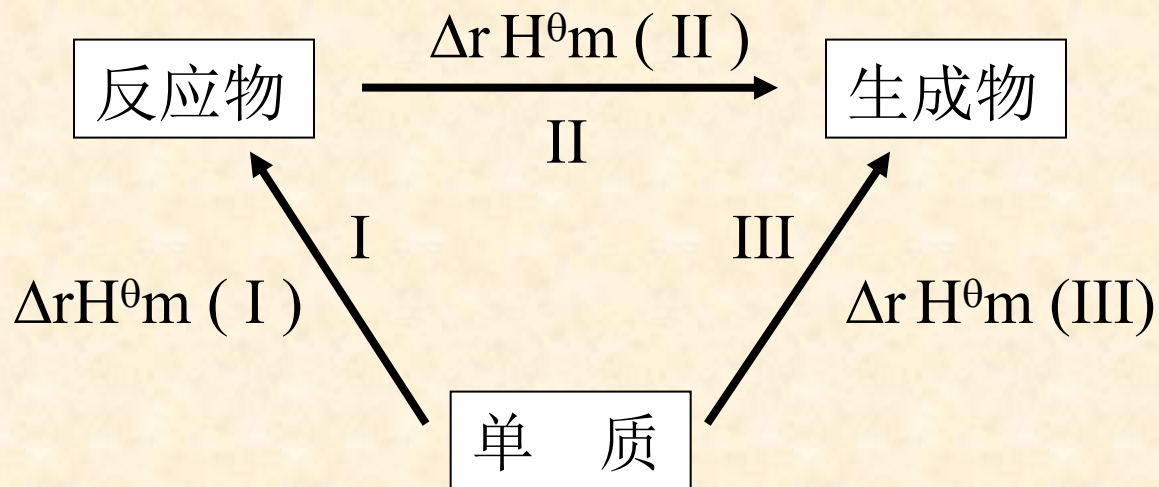
物质都可以看做是由单质合成的，若以单质的热焓做为相对零点，去规定各种物质的相对热焓值，即可达到求 ΔH 目的。

生成焓定义： 某温度时，由处于标准状态的各种元素的指定单质，生成标准状态的 1 mol 某物质时的热效应，叫做该物质的标准摩尔生成热。简称标准生成热（或生成焓）。用符号 $\Delta_f H^0_m$ 表示。单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

这个反应，称为该物质的生成反应。

指定单质，通常是最稳定的单质，它的 $\Delta_f H^0_m$ 当然为零。





根据 Hess 定律

$$\Delta_r H^\theta_m (\text{I}) + \Delta_r H^\theta_m (\text{II}) = \Delta_r H^\theta_m (\text{III})$$

所以 $\Delta_r H^\theta_m (\text{II}) = \Delta_r H^\theta_m (\text{III}) - \Delta_r H^\theta_m (\text{I})$

即 $\Delta_r H^\theta_m = \sum v_i \Delta_f H^\theta_m (\text{生}) - \sum v_i \Delta_f H^\theta_m (\text{反})$

由于各种物质的 $\Delta_f H^\theta_m$ 有表可查, 故利用公式,

$$\Delta_r H^\theta_m = \sum v_i \Delta_f H^\theta_m (\text{生}) - \sum v_i \Delta_f H^\theta_m (\text{反})$$

可以求出各种反应的焓变 $\Delta_r H^\theta_m$, 即求出反应的热效应。



标准生成吉布斯自由能

热力学规定，某温度时，由处于标准状态的各种元素的指定单质，生成标准状态的 1 mol 某物质时的自由能改变量，叫做这种温度下该物质的**标准摩尔生成自由能**，简称生成自由能。用 $\Delta_f G^\theta_m$ 表示，单位 kJ/mol。

根据上述定义可知：最稳定单质的标准生成吉布斯自由能为零。

对于水合离子，则指定 $H^+(\infty aq)$ 的标准生成自由能为零。

用下面公式可计算已知反应的自由能变 $\Delta_r G^\theta_m$ 。

$$\Delta_r G^\theta_m = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\theta_m (\text{生}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G^\theta_m (\text{反})$$



试判断在298.15K、标准态下，反应
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 能否自发进行？

解：	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$		
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1128.79	-604.03	-394.359
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1206.92	-635.09	-393.509
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	92.9	39.75	213.74

(1)解法

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \{ \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) \} - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= \{ (-604.03) + (-394.359) - (-1128.79) \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 130.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

在298.15K、标准态下,反应不能自发分解。



(2)解法



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -393.509$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 92.9 \quad 39.75 \quad 213.74$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= [\Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)] - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= \{[(-635.09) + (-393.509)] - (-1206.92)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= [S_m^\ominus(\text{CaO}) + S_m^\ominus(\text{CO}_2)] - S_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= [(39.75 + 213.74) + 92.9] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 106.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ \Delta_r G_m^\ominus &= [178.32 - 298.15 \times 106.6 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 130.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

在298.15K、标准态下，反应不能自发分解。

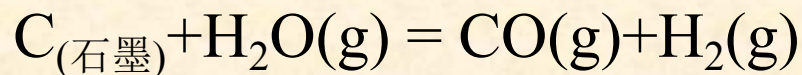
ΔH 、 ΔS 、 T 对 ΔG 的影响

根据 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 可知，化学反应的自发性除受焓变和熵变的影响外，还受温度的影响，现分析如下：

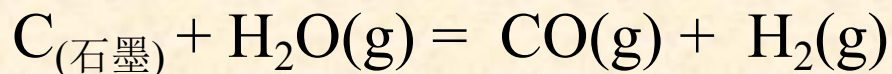
ΔH	ΔS	ΔG	正反应的自发性
—	+	永远为—	均自发
+	—	永远为+	均非自发
+	+	低温为+	低温非自发
		高温为—	高温自发
—	—	低温为—	低温自发
		高温为+	高温非自发



例：试求算欲使下列反应自发进行的最低温度。



解：查出有关物质在298K时的 $\Delta_f H_m^\theta$ 和 S_m^θ ，并计算反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$



$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -241.98 \quad -110.6 \quad 0$$

$$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 5.74 \quad 188.84 \quad 197.7 \quad 130.7$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \sum (n_i \Delta_f H_m^\theta)_{\text{生成物}} - \sum (n_i \Delta_f H_m^\theta)_{\text{反应物}} \\ &= -110.6 - (-241.98) = 131.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\theta &= (\sum S_m^\theta)_{\text{生成物}} - (\sum S_m^\theta)_{\text{反应物}} \\ &= 130.7 + 197.7 - 188.84 - 5.74 = 133.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

要使反应进行，必须使 $\Delta_r G_m$ 小于0，所以反应自发进行的转变温度是 $\Delta_r G_m = 0$ 的温度，即

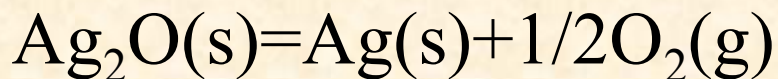
$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 0$$

$$T = \Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta = 131.28 \times 1000 / 133.82 = 982 \text{ K}$$



在25°C时 $\Delta_f H^\theta = -30.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f S^\theta = -66.1 \text{ J/mol.K}$,
问在何温度上才能使 Ag_2O 分解完全? 假设 ΔH , ΔS 不随温度而变。

解: Ag_2O 分解:



而这个反应的 $\Delta H^\theta = -\Delta_f H^\theta = 30.5 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S^\theta = -\Delta_f S^\theta = 66.1 \text{ J/mol}$$

那么, 可以计算 $\Delta G=0$ 时的温度, 高于这个温度就能使 $\Delta G < 0$

根据题目所设, 则 $\Delta G = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta$

当 $\Delta G=0$ 得 $T=461 \text{ K}$

由于 ΔH^θ 和 ΔS^θ 都是正值, 则必须 $T > 461 \text{ K}$, 才能使 Ag_2O 的分解自发进行。

