

作 业

P14 习题

1、 2、 3、 6、 7、
8、 9、 11、 12

第1章 化学反应中的能量关系

两个问题：

➤ 化学反应中热量变化的规律——热化学

1.1 化学反应中的能量守恒和热化学

➤ 判断化学反应进行的方向

1.2 化学反应的自发性

1.1 化学反应中的能量守恒和热化学

热力学：研究与热现象有关的状态变化及能量转化规律的科学。

化学热力学：将热力学原理应用于化学变化以及与化学变化有关的物理变化，就形成了化学热力学——**热力学的一个分支**

热化学：化学热力学中从数量上研究化学变化时放热和吸热规律的科学。

1.1.1 基本概念及术语

1. 系统与环境

研究对象



系统以外的部分

界面(范围)

可以是具体的

也可以是想象的

按照体系和环境之间的物质及能量的交换关系，可以将体系分为三类：

敞开体系、封闭体系和孤立体系

敞开体系 既有能量（**功**、**热**和辐射）交换，又有物质交换；

封闭体系 有能量交换，无物质交换；

孤立体系 既无物质交换，又无能量交换。

★ 热力学中，我们主要研究封闭体系。

封闭体系

孤立体系

敞开体系

热 H_2O



2. 状态和状态函数

状态

系统一切性质的总和。

状态函数

由状态所决定的表征系统性质的参数称为状态函数。

如：根据理想气体状态方程 $pV=nRT$

理想气体的状态是用这些参数确定

若有一参数(如 T)改变，系统的状态就发生变化，故温度 T 为状态函数。同样 n , p , V 等也是状态函数。

例如某理想气体体系

$$***n* = 1 \text{ mol},**$$

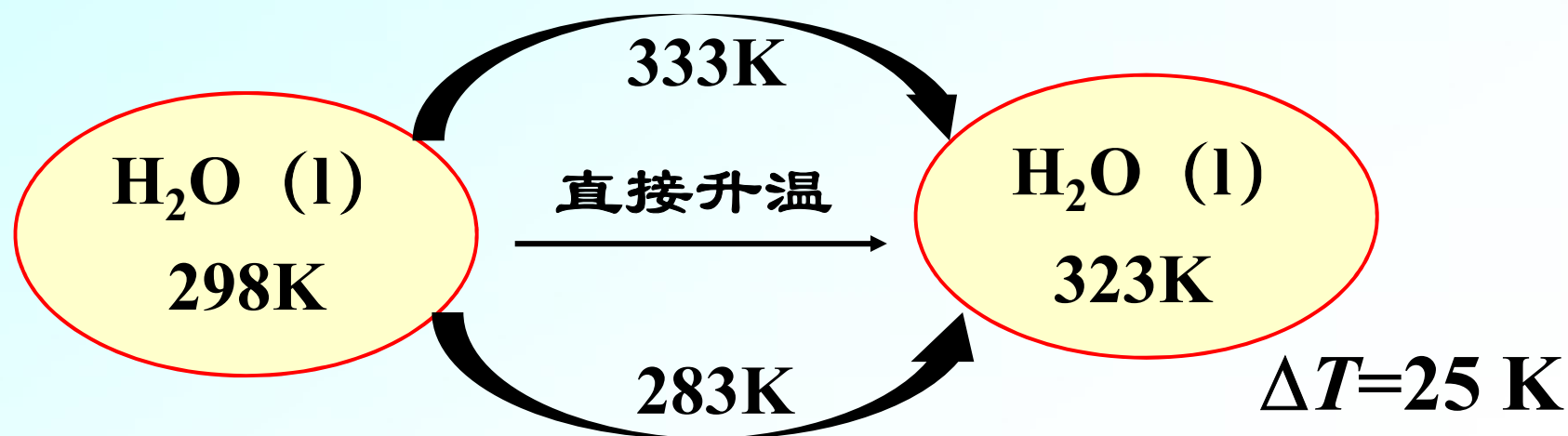
$$***p* = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa},**$$

$$***V* = 22.4 \text{ dm}^3,**$$

$$***T* = 273 \text{ K}**$$

状态函数的基本特征：

- (1) 状态一定，状态函数的值也一定。
- (2) 状态改变，状态函数值也改变，并且**改变值仅决定于初态和终态，与具体途径无关。**



状态函数的两种类型：

(1) **强度性质**的状态函数：系统中整体和局部取值相同，表现系统“**质**”的特征，**不具有加和性**。如温度 T 、压强 p 、浓度 c 等。

(2) **广延性质**（容量性质）的状态函数：系统中整体和局部的数值不同，表现系统“**量**”的特征，**具有加和性**。如溶液的体积 V 、物质的量 n 、热力学能 U 等。

3. 热 (Q) 和功 (W)

热——由于温度不同，系统与环境间传递的**能量**。**热**的单位：**J**

功——体系与环境间除热以外以其它各种形式传递的**能量**都叫做**功**。**功**的单位：**J**

Q 和 W 的符号规定

系统吸热： $Q > 0$;

系统得功： $W > 0$

系统放热： $Q < 0$;

系统做功： $W < 0$

功的计算

功有体积功(W)和非体积功(W')之分, 这里只考虑体积功。

若外压恒定:

$$W = -f \cdot \Delta l = -p_{\text{外}} \cdot A \cdot \Delta l = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

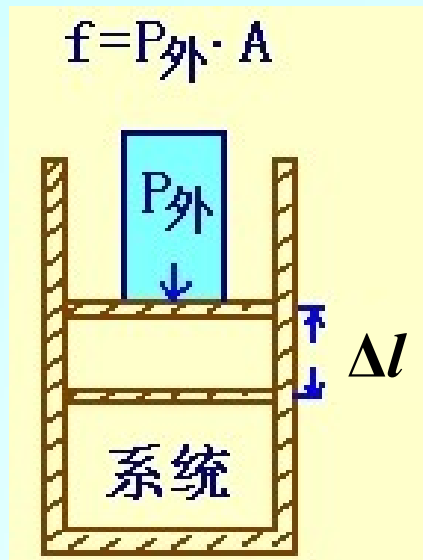
计算式中的负号是人为加进的

系统膨胀时, $V_2 > V_1$ $W < 0$

系统对环境做功

压缩系统时, $V_2 < V_1$ $W > 0$

系统得功(环境做功)



4. 过程

系统从一个平衡态变化到另一个平衡态经历的热力学过程简称过程。

恒温过程： $T=T_{\text{环}}$ ， 且 $\Delta T=0$

恒压过程： $p=p_{\text{环}}$ ， 且 $\Delta p=0$ 敞口容器

恒容过程： $\Delta V=0$

可逆过程： 是一种在无限接近平衡且没有摩擦力的条件下进行的理想过程。

1.1.2 化学反应热效应和盖斯定律

1. 热效应：

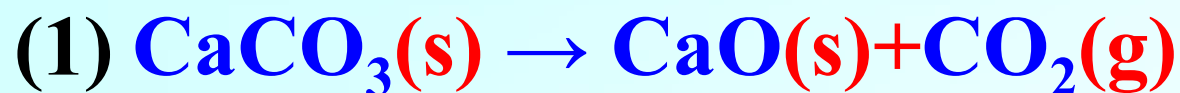
在恒 T 恒 p 或恒 T 恒 V ，且只做 $W_{\text{体}}$ 的条件下，化学反应所吸收或放出的热称为化学反应热效应，通常也称为反应热。

恒 T 恒 p ——恒压热效应 Q_p

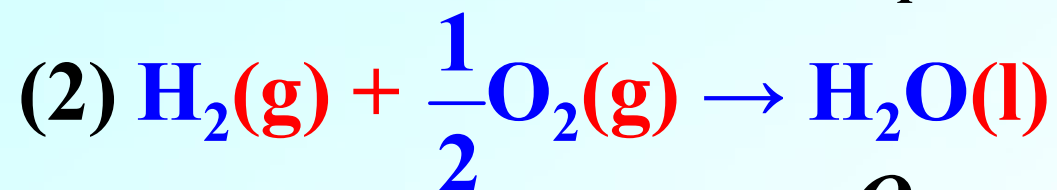
恒 T 恒 V ——恒容热效应 Q_V

2. 热化学方程式

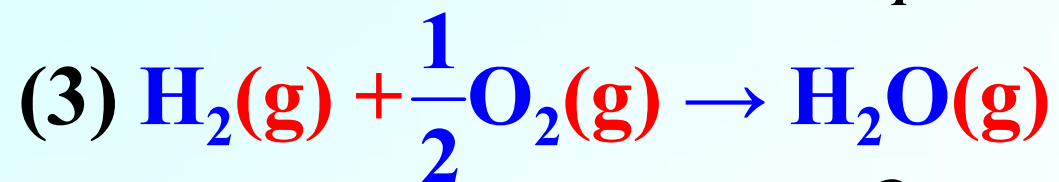
标出反应热效应的化学方程式



$$Q_p = +178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$Q_p = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$Q_p = -241.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

书写热化学方程式注意事项：

(1) 要注明反应的温度和压力

若不注明，则表示为 298 K , $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ ，即常温常压。

(2) 要注明物质的存在状态

必要时，要注明固体的晶型，如石墨，金刚石等。

固相 s 液相 l 气相 g 水溶液 aq

书写热化学方程式注意事项：

(3) 计量数可以是整数，也可以是分数

(4) 注明热效应

(5) 写出**化学计量方程式**。它表示在温度 T 、压力 P 下，按规定化学计量方程式进行的每摩尔反应($\xi=1\text{mol}$)放出或吸收的热量。

补充：反应进度 ξ

若任一物质 **B** 的物质的量，在反应开始时为 n_{B0} ，反应进行到某一程度时为 n_B ， ν_B 为相应的化学计量系数（对反应物取负值，对产物取正值），则反应进度 ξ 的定义为：

$$\xi = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

ξ 的单位为 mol。

从数量上统一表达化学反应进行的深度

(1) 对于反应: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$

$$\xi = 1 \text{ mol}$$

意味着1mol N_2 与3mol H_2 完全反应生成2mol NH_3

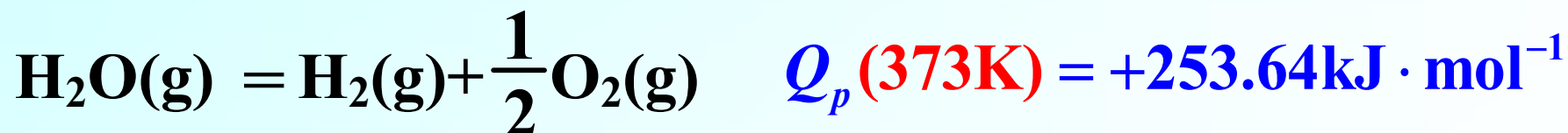
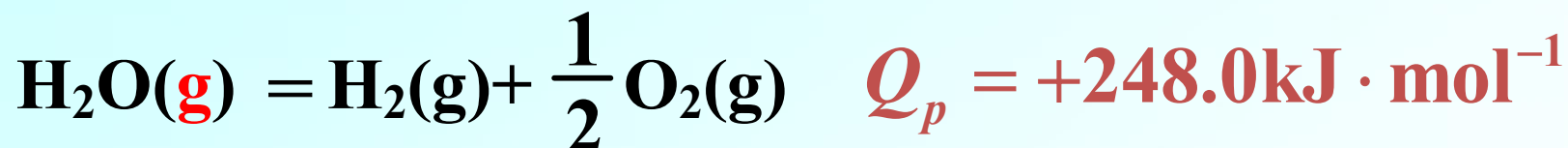
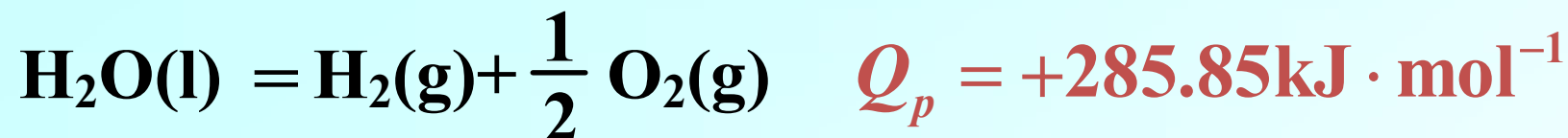
(2) 对于反应: $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$

$$\xi = 1 \text{ mol}$$

意味着0.5mol N_2 与1.5mol H_2 完全反应生成1mol NH_3

$\xi = 1\text{mol}$, 表示参与反应的物质按所给的化学计量关系
因此, 使用反应进度的概念时一定要指明相应的
进行了一个单位的化学反应 (完全反应)
化学计量方程式, 否则就是不明确的。
(完成一个全反应, 进行了1mol反应)

例：



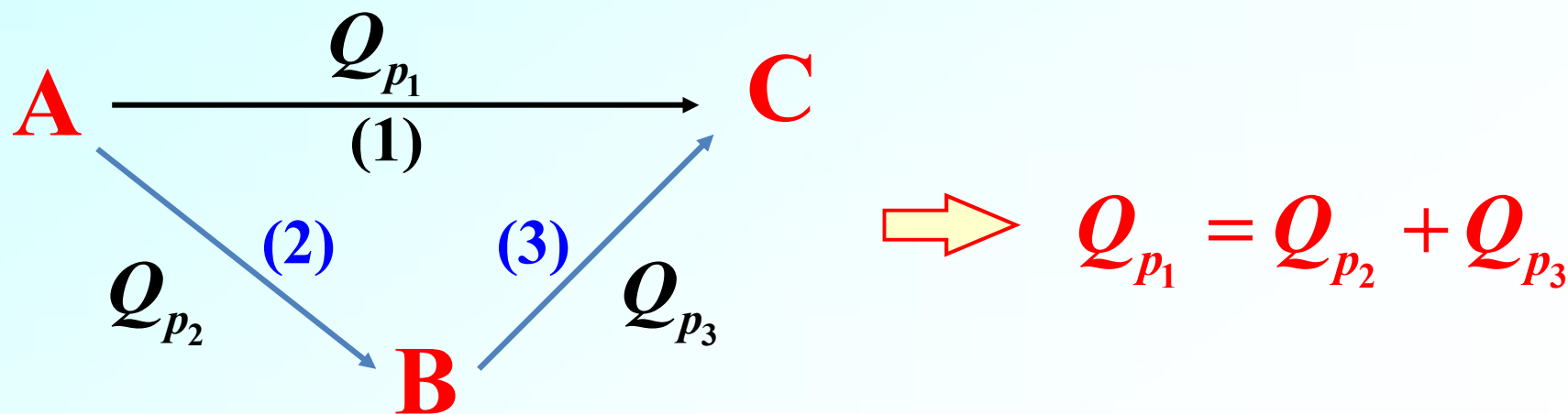
$$Q_{p_1} = \frac{1}{2} Q_{p_2} \neq Q_{p_3} \neq Q_{p_4}(373\text{K})$$

系数 聚集状态 温度

3. 盖斯定律

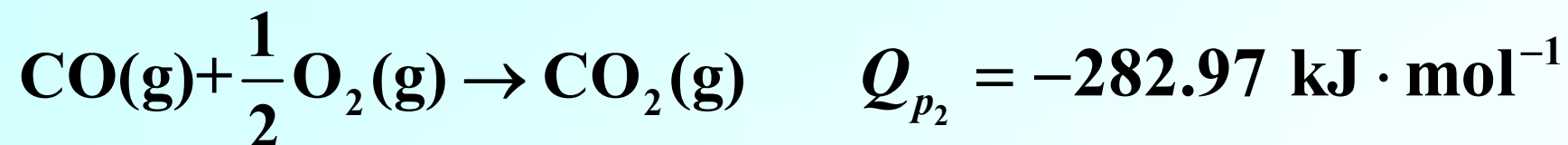
1840年，俄国化学家盖斯归纳出一个定律：

一个化学反应不论是一步完成，还是分几步完成，其**总的热效应是完全相同的**。

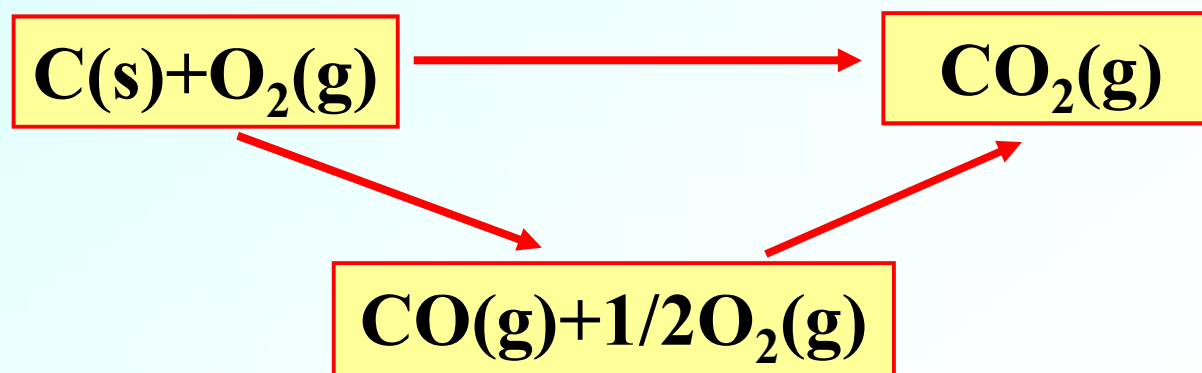


盖斯定律的应用—**化学反应热的间接计算**

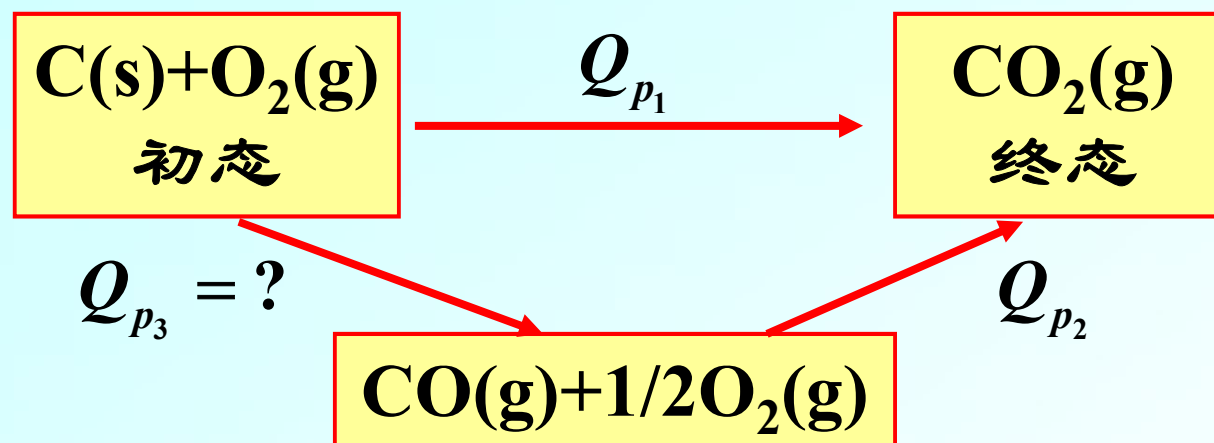
例：已知



求反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ 的热效应。



解 (1) 用图解法

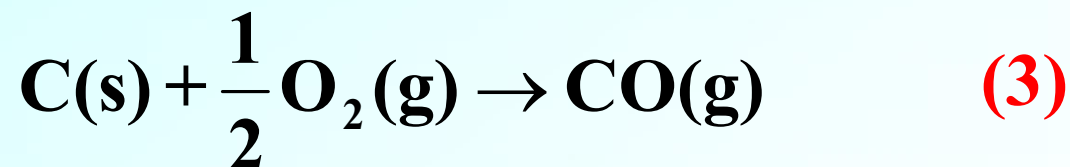
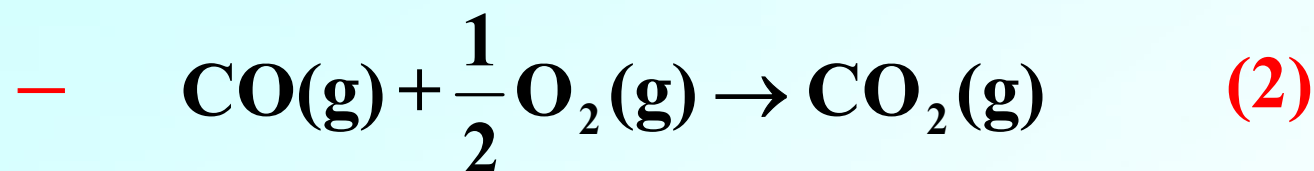


根据盖斯定律：

$$Q_{p_1} = Q_{p_2} + Q_{p_3}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Q_{p_3} &= Q_{p_1} - Q_{p_2} \\ &= -393.51 - (-282.97) = -110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

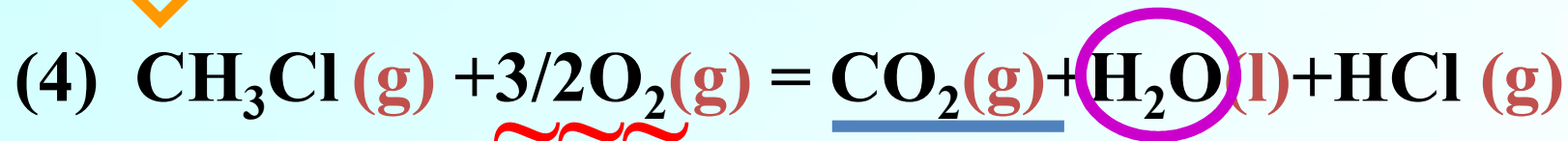
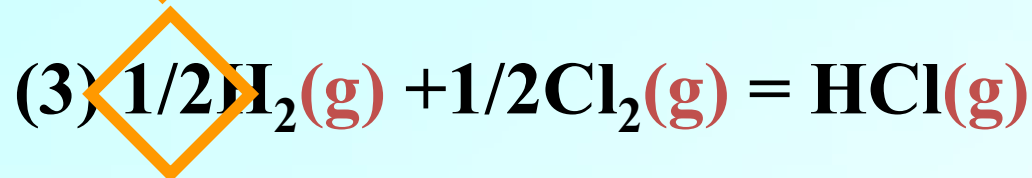
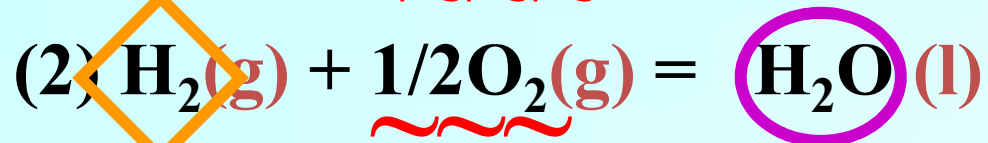
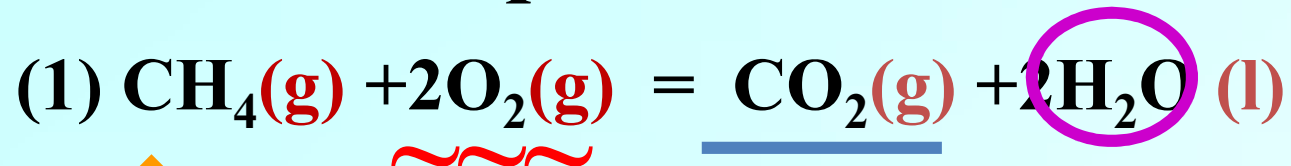
解 (2) 代数运算法



$$Q_{p_3} = Q_{p_1} - Q_{p_2}$$

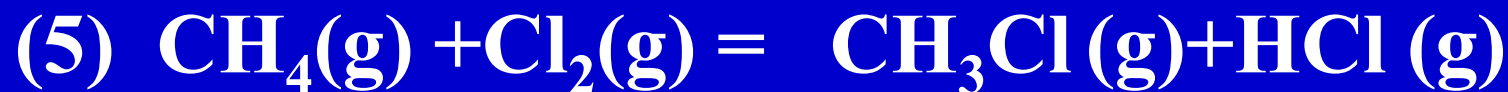
$$= -393.51 - (-282.97) = -110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例：在298K, p^θ 下，下列反应的热效应分别为：



$$\therefore (5) = (1) - (2) - (4) + 2 \times (3)$$

计算： $Q_{p5} = ?$



$$\therefore (5) = (1) - (2) - (4) + 2 \times (3)$$

Q_{p_1}	Q_{p_2}	Q_{p_3}	Q_{p_4}
$-890.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-286.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-92.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-686.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$Q_{p_5} = Q_{p_1} - Q_{p_2} - Q_{p_4} + 2Q_{p_3}$$

$$= -890.3 - (-286.1) - (-686.2) + 2 \times (-92.30)$$

$$= -102.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1.1.3 能量守恒定律和内能

1. 能量守恒定律 (热力学第一定律)

自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同的形式，能量既不能消灭，也不能创生，只能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，即**能量是守恒的**。

2. 内能

当封闭系统发生变化时，以热和功的形式传递的能量必定等于系统内能的变化。

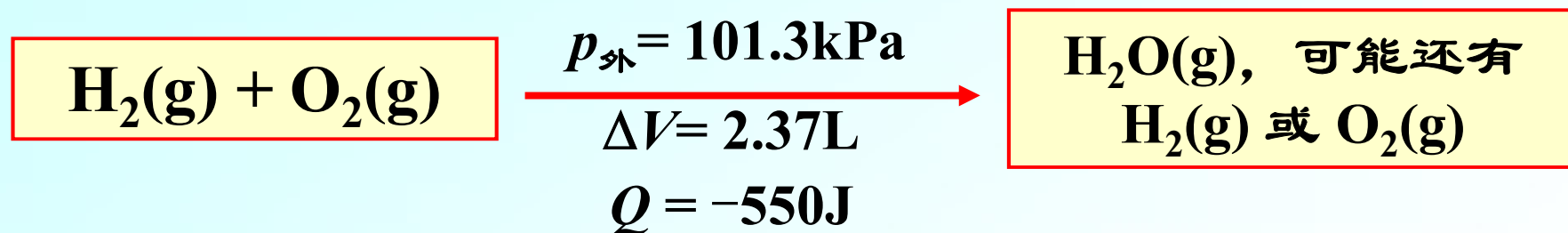
数学表达式：

$$\Delta U = Q + W$$

U ：系统的热力学能（或称内能），是系统内部能量的总和，为具有容量性质的状态函数。

例：气缸中总压为101.3kPa的H₂(g)和O₂(g)混合物经点燃化合时，系统体积在恒定外压下增大了2.37L，同时向环境放热550J。试求系统经此过程后热力学能的变化。

解：取气缸内的物质和空间为系统，题意为：



根据热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$

$$W = -\sum_i p_{\text{外}, i} \Delta V_i = -p_{\text{外}} \Delta V = -101.3\text{kPa} \times 2.37\text{L} = -240\text{J}$$

$$\therefore \Delta U = Q + W = -550\text{J} + (-240\text{J}) = -790\text{J}$$

1.1.4 焓和化学反应中的焓变

在密闭容器中的化学反应为**恒容过程**。

在敞口容器中的化学反应为**恒压过程**。

➤ **恒容过程**

$$\Delta U = Q + W$$

$$\because \Delta V = 0$$

$$\therefore W_{\text{体积}} = 0$$

$$\longrightarrow \Delta U = Q_V$$

在恒温、恒容、只做体积功时，化学反应热效应等于其内能的变化。

➤ 恒压过程

$$W = -p_{\text{外}}\Delta V$$

根据热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$

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

定义： $H = U + pV$

$$\longrightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

- H : 系统的焓, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- H 为具有广延性质的状态函数。
- $\Delta H > 0$ 吸热; $\Delta H < 0$ 放热。

在恒温、恒压、只做体积功时,
化学反应热效应等于反应的焓变。

1.1.5 标准摩尔生成焓和标准摩尔反应焓

1. 热化学标准态的规定：

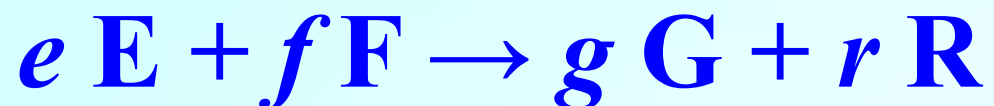
气体： p^\ominus (**100 kPa**) 压强下处于理想气体状态的气态纯物质。

液体和固体： p^\ominus 压强下的液态和固态纯物质。

溶液： p^\ominus 压强下物质的浓度为 **$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$**

标准态的热力学温度 T 未做具体规定

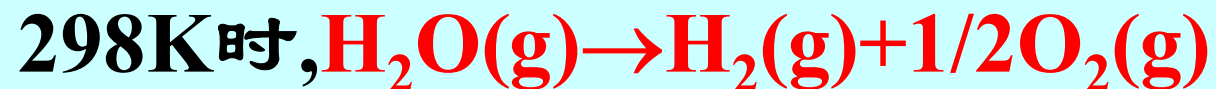
2. 标准摩尔反应焓(变)



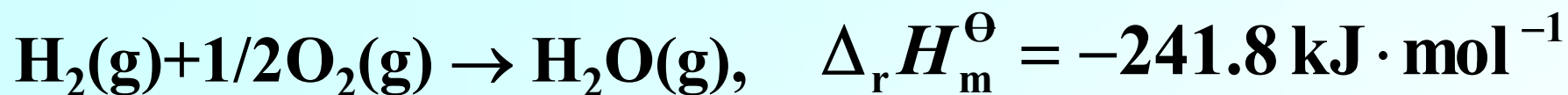
在 p^θ, T 时按计量关系进行反应（即由 $e \text{ mol E}$ 与 $f \text{ mol F}$ 反应生成 $g \text{ mol G}$ 与 $r \text{ mol R}$ ）的**反应热效应**。

$\Delta_r H_m^\theta(T)$ --- 标准摩尔反应焓(变), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

下标 “**r**”指反应, “**m**”指 $\xi=1 \text{ mol}$ 。



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



结论:

(1) 两反应互为逆反应时, 其焓变符号相反, 绝对值相同。

(2) 两个相同的反应, 如计量系数有倍数关系, 则焓变也有倍数关系。

与内能相似，物质的焓的绝对值难以确定。



采用相对值的方法

即规定物质的相对焓值



3. 标准摩尔生成焓

定义： 在**标准状态**下，由元素的最稳定单质生成**1mol**化合物时的标准反应焓称为该化合物的标准摩尔生成焓（或称为标准摩尔生成热）。

符号： $\Delta_f H_m^\theta$

如： $\text{C(石墨)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}), \Delta_r H_m^\theta = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{则 } \Delta_f H_{m(\text{CH}_4, \text{g})}^\theta = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1) 按定义, **最稳定单质**的标准摩尔生成焓等于**零**。

如: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C, 石墨}) = 0$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 0$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Hg, l}) = 0$

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}) = 0$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{l}) = 0$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{I}_2, \text{s}) = 0$

例: 下列物质中哪些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$?

	C _{金刚石}	C _{石墨}	O ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$	$\neq 0$	0	0
	Cl ₂ (g)	Cl ₂ (l)	CaCO ₃ (s)
	0	$\neq 0$	$\neq 0$

2) 物质的**聚集状态**不同，其标准摩尔生成焓也不同。

$$\Delta_f H_m^\ominus \text{H}_2\text{O(l)} = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus \text{H}_2\text{O(g)} = -241.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

相差一个蒸发焓变 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$

3) $\Delta_f H_m^\ominus$ 值与温度有关，**应注明温度**。

手册收集的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 温度为298K，可以省略。

例1: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

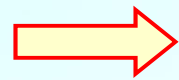
求 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

$$\Delta_f H_m^\ominus \text{NH}_3(\text{g}) = \frac{1}{2} \Delta_r H_m^\ominus = -46.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

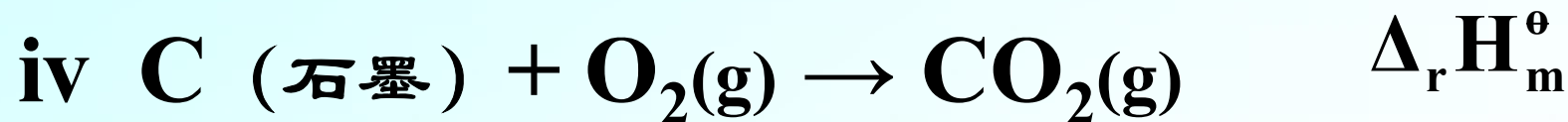
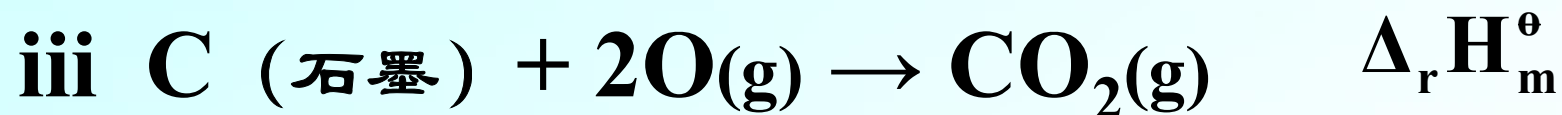
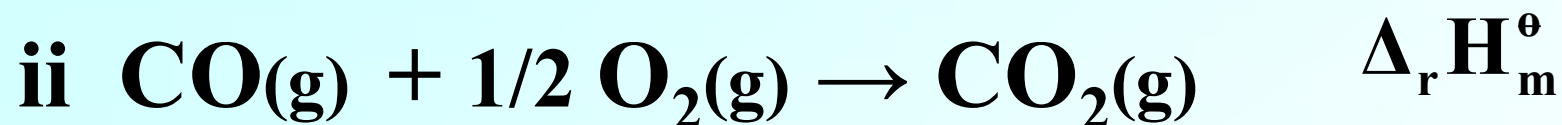
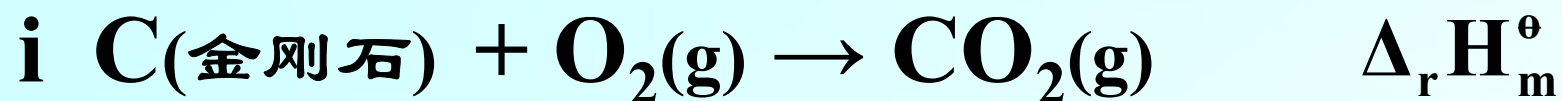
例2: $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus = 92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

求 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解：因为化学反应方向相反，反应焓变的符号相反。

 $\Delta_f H_m^\ominus \text{NH}_3(\text{g}) = -\frac{1}{2} \Delta_r H_m^\ominus = -46.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

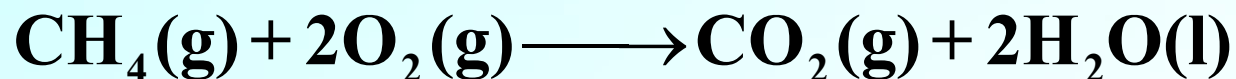
下列反应中哪个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$



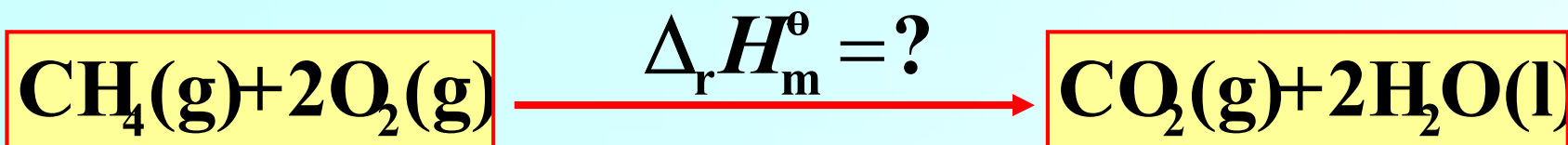
iv

4. 标准摩尔反应焓变的计算

例1.2: 利用附录物质的标准摩尔生成焓数据, 计算298K时下列反应的标准摩尔反应焓。



解: 因为反应物和产物是由相同单质生成的, 可以设想反应绕道进行: 甲烷先分解为氢和碳, 然后氢和碳再分别与氧化合生成水和二氧化碳。以框图表示出系统的初终状态, 见下图。



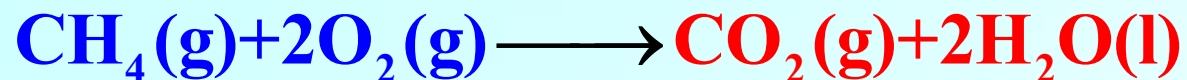
$$\Delta H_1 = -\Delta_f H_m^\ominus \text{CH}_4(\text{g}),$$

$$\Delta H_2 = \Delta_f H_m^\ominus \text{CO}_2(\text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$



因为 H 的变化仅取决于系统的初终态而与过程无关，故：

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta H_2 + \Delta H_1 \\ &= \Delta_f H_m^\ominus \text{CO}_2(\text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus \text{CH}_4(\text{g}) \end{aligned}$$



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} \text{CO}_2(\text{g}) + 2\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} \text{CH}_4(\text{g})$$

由附录查得： $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} \text{CO}_2(\text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} \text{CH}_4(\text{g}) = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -393.51 + 2 \times (-285.85) - (-74.85) = -890.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于任意反应： $e \text{E} + f \text{F} \rightarrow g \text{G} + r \text{R}$

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \left(g \Delta_{\text{f}} H_{\text{m G}}^{\ominus} + r \Delta_{\text{f}} H_{\text{m R}}^{\ominus} \right) - \left(e \Delta_{\text{f}} H_{\text{m E}}^{\ominus} + f \Delta_{\text{f}} H_{\text{m F}}^{\ominus} \right)$$

生成物 — 反应物

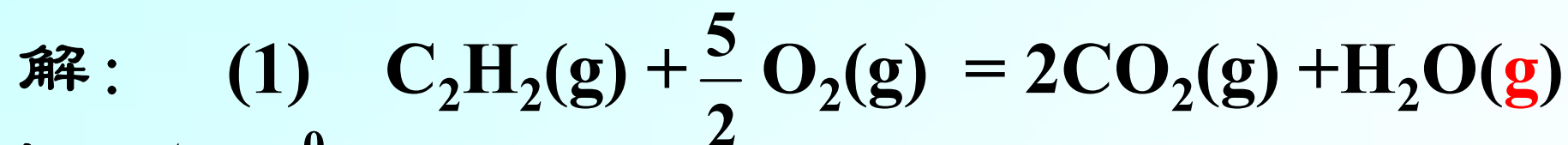
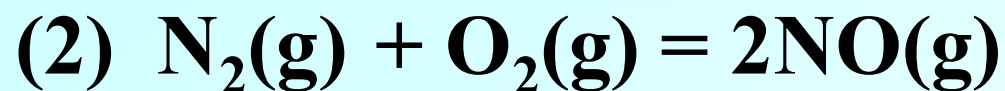
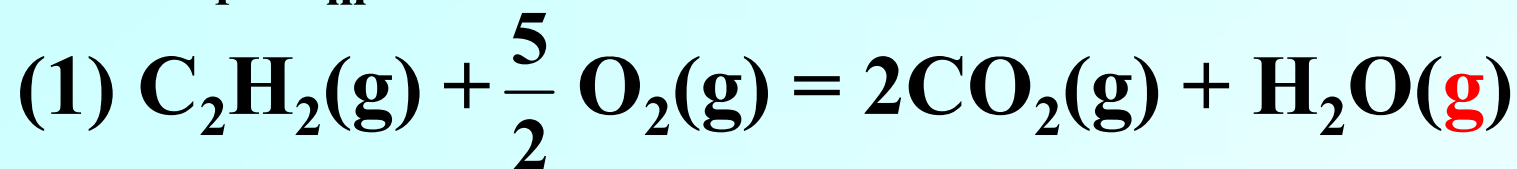
可得如下结论：

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus} (\text{B})$$

计算时应注意：

1. 计算 $\Delta_r H_m^\theta$ 时应指明**化学计量方程式**
2. $\Delta_f H_m^\theta$ 值与物质的**聚集状态**有关，查附录的值应与聚集状态相对应
3. 注意 $\Delta_r H_m^\theta$ 计算式的 **+, -号**

例：用 $\Delta_f H_m^\theta$ 数据计算下列反应在298K时的 $\Delta_r H_m^\theta$



查得 $\Delta_f H_m^\theta$ 226.75 0 -393.51 -241.84

(kJ·mol⁻¹)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \left[2\Delta_f H_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\theta + \Delta_f H_{m,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\theta \right] \\ &\quad - \left[\Delta_f H_{m,\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}^\theta + \frac{5}{2} \Delta_f H_{m,\text{O}_2(\text{g})}^\theta \right] \\ &= 2 \times (-393.51) + (-241.84) - (226.76) = -1255.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



查得 $\Delta_f H_m^\theta$ 0 0 90.25

(kJ·mol⁻¹)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= 2\Delta_f H_{m,\text{NO}_2(\text{g})}^\theta - \Delta_f H_{m,\text{N}_2(\text{g})}^\theta - \Delta_f H_{m,\text{O}_2(\text{g})}^\theta \\ &= 2 \times 90.25 = 180.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

需要指出：这里计算的是298K时的 $\Delta_r H_m^\theta$

近似计算中 $\Delta_r H_m^\theta(T) \approx \Delta_r H_m^\theta(298\text{K})$

例：在298.2K和101.3kPa的恒定压力下，0.5 mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 按下式进行反应，放热68.49 kJ。若1mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 进行如上反应，试求(1) ΔH ；(2) ΔU 。（设气体服从理想气体状态方程）



解：(1) 由于反应在恒压和只做体积功的条件下进行，因此0.5mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 进行反应时

$$\Delta H_1 = Q_{p_1} = -68.49 \text{ kJ}$$

因为焓 H 为广延性质，故1mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 进行反应时

$$\Delta H = 2\Delta H_1 = 2 \times (-68.49) = -136.98 \text{ kJ}$$



(2) 由 H 的定义: $H=U+pV$ 可得

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

因为过程**恒压**, 所以

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + pV_{\text{产物}} - pV_{\text{反应物}}$$

以理想气体状态方程代入,

$$\Delta H = \Delta U + (n_{\text{产物}} - n_{\text{反应物}})RT$$

$$\longrightarrow \underline{-136.98} = \Delta U + (1 - 2) \times 8.3145 \times 298.2 \times 10^{-3}$$

$$\Delta U = -136.98 + 2.48 = \underline{-134.50 \text{ kJ}}$$

作业

P14 习题

1、2、3

标明题号，不必抄题干

第1章 化学反应中的能量关系

1.1 化学反应中的能量守恒和热化学

1.2 化学反应的自发性

1.2 化学反应的自发性

1.2.1 焓变与反应的自发性

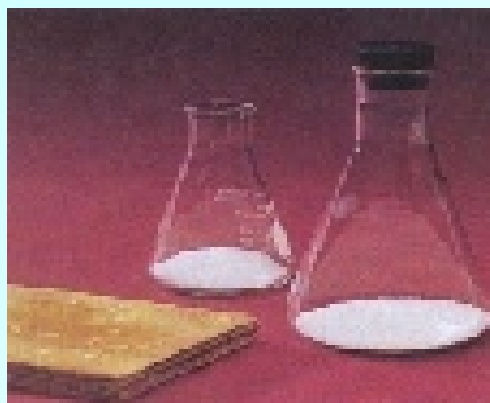
许多放热反应为自发过程，如：



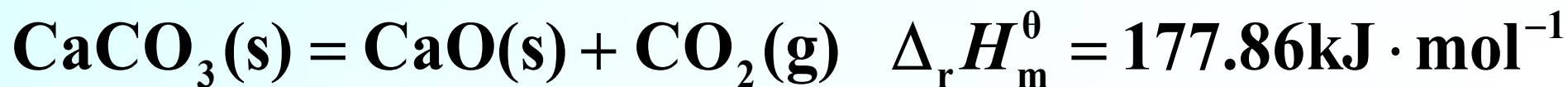
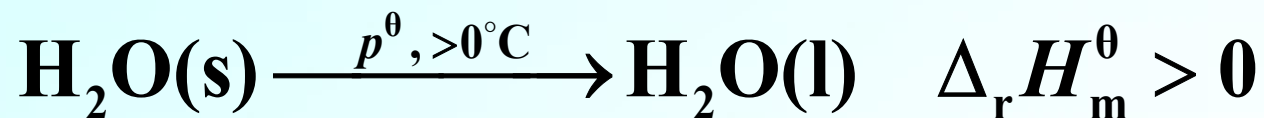
贝赛洛经验规则：在没有外界能量的参与下，化学反应总是向放热更多的方向进行。

1.2 化学反应的自发性

但许多吸热反应也为自发过程：



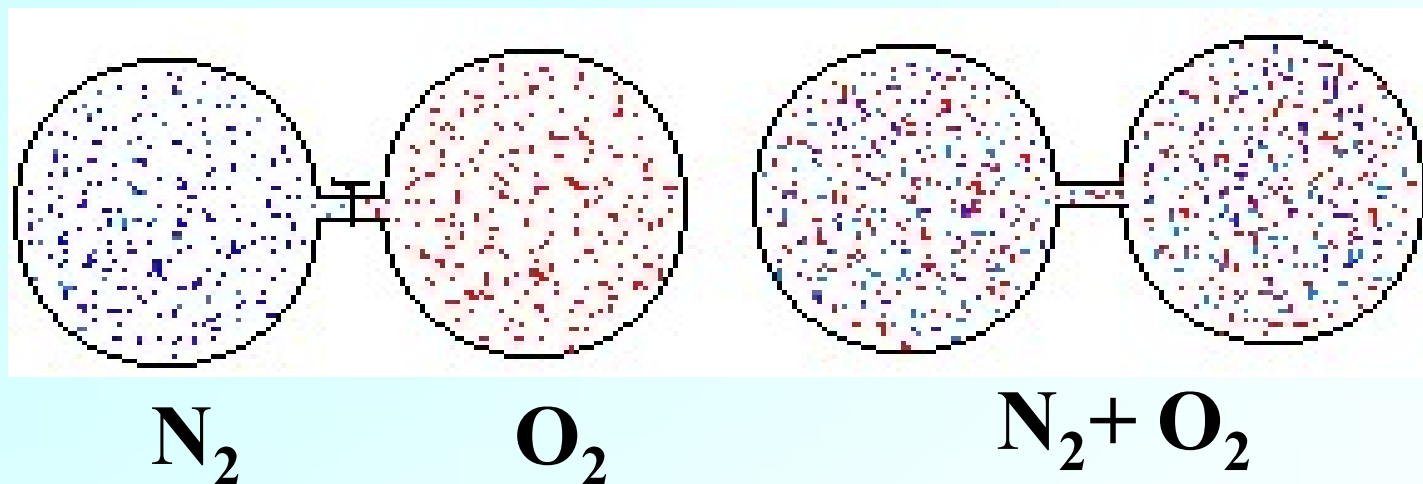
将 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 混合后，加水溶解吸热，将湿木板冻住。



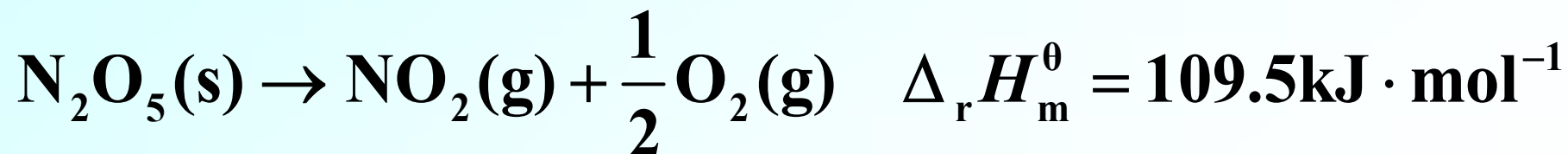
298K, 100kpa 非自发

1173K, 100kpa 自发

1.2.2 混乱度和熵



无序程度增加



经验规则2： 化学反应总是向系统**混乱度增大**的方向进行。

1. 熵

描述系统无序程度和混乱程度的物理量

用符号 S 表示

系统的混乱度越大，熵值越大

熵是状态函数，广延性质

2. 热力学规定：

➤绝对零度时，纯物质完美晶体的熵值等于零。

$$S_B^*(0\text{ K}) = 0$$

➤以此为基准，确定在任意温度下的熵值，称为物质的规定熵。

➤1mol 物质在一定温度和标准压力下的熵值为标准摩尔规定熵，简称标准摩尔熵，

记作 $S_m^\theta(T)$ 单位 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

3. 影响熵值的因素

注意：稳定单质的 $S_m^\theta \neq 0$

(1) 温度升高，物质的熵值增大

(2) 同一物质聚集状态不同，熵值不同

$$S_{\text{气}} > S_{\text{液}} > S_{\text{固}}$$

(3) 同系列物质的熵值随摩尔质量增加而增加

$$S_{\text{HF}}(\text{g}) < S_{\text{HCl}}(\text{g}) < S_{\text{HBr}}(\text{g}) < S_{\text{HI}}(\text{g})$$

(4) 压力增加，物质的熵值减小。

1.2.3 反应的熵变

对于任意反应： $eE + fF \rightarrow gG + rR$

在温度 T 和 p^θ 下，由 S_m^θ 计算反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\theta$ ，与由 $\Delta_f H_m^\theta$ 计算反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 相似，即：

$$\Delta_r S_m^\theta = \left(gS_{mG}^\theta + rS_{mR}^\theta \right) - \left(eS_{mE}^\theta + fS_{mF}^\theta \right)$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B)$$

例1.3：计算反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在298K时的标准摩尔熵变。

解： $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

查得 S_m^θ **92.7** **205.14** **191.60** **188.85**
(J·mol⁻¹·K⁻¹)

$$\Delta_r S_m^\theta = (2 \times 191.60 + 6 \times 188.85) - (3 \times 205.14 + 4 \times 92.70) = 130.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

注意：在近似计算中可忽略温度对反应熵变的影响，即 $\Delta_r S_m^\theta(T) \approx \Delta_r S_m^\theta(298\text{K})$

热力学两个重要的近似

实验证明，反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ ，受反应温度的影响不大：

$$\Delta_r H_m^\ominus (T \text{ K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K})$$

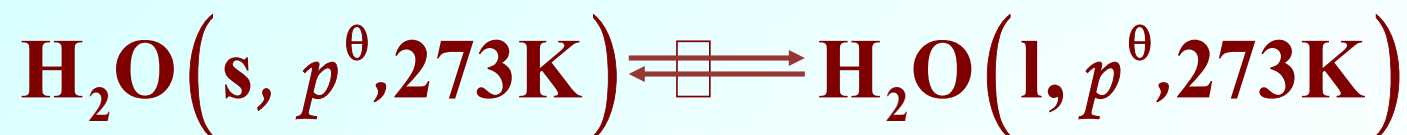
$$\Delta_r S_m^\ominus (T \text{ K}) \approx \Delta_r S_m^\ominus (298\text{K})$$

根据热力学推导，恒温，恒压的可逆过程热量

Q_r 和熵变 ΔS 的关系：

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

例如：



$$\Delta_r S_m^\theta = \frac{Q_{\text{fus}}}{T} = \frac{6007\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273\text{K}} = 22.0\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由上面讨论可知：

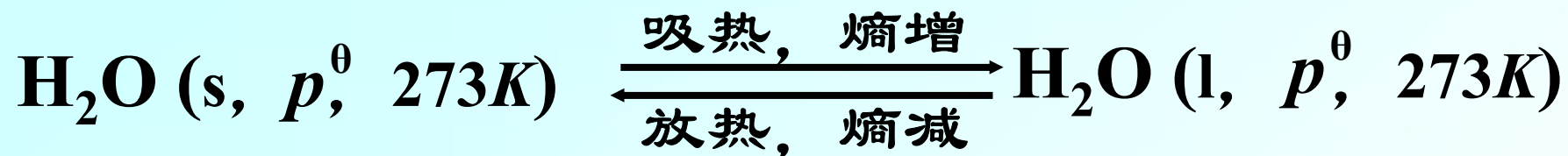
$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T\Delta S = Q_r = \Delta H$$

$\Delta H < 0$ (放热) 有利于反应的自发进行

$\Delta S > 0$ (熵增) 有利于反应的自发进行

能否把这两个因素以能量的形式组合在一起，
作为判断反应自发性的依据？

1. 2.4 吉布斯函数



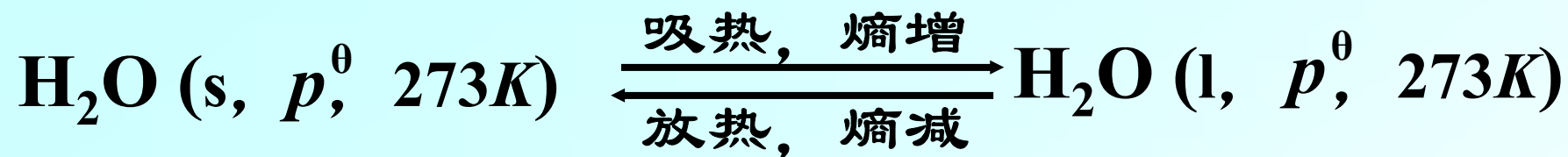
$$T = 273\text{K} \quad \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\theta = 22.0 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_{\text{fus}} = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\theta = 6007 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

用 $T\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\theta$ 和 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\theta$ 作定量比较

$$273\text{K} \times 22.0 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 6007 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\theta = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\theta \quad \text{冰水共存, 平衡状态}$$



➤ $T > 273\text{K}$ (如 300K)

$$300\text{K} \times 22.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} > 6007 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T\Delta_r S_m^\theta > \Delta_r H_m^\theta \quad \text{冰融化成水, 正向自发进行}$$

➤ $T < 273\text{K}$ (如 250K)

$$250\text{K} \times 22.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} < 6007 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T\Delta_r S_m^\theta < \Delta_r H_m^\theta \quad \text{水变为冰, 逆向自发进行}$$

小结：

$\Delta_r H_m^\theta < T \Delta_r S_m^\theta$ 冰 \rightarrow 水 过程自发进行

$\Delta_r H_m^\theta = T \Delta_r S_m^\theta$ 冰 \rightleftharpoons 水 平衡状态

$\Delta_r H_m^\theta > T \Delta_r S_m^\theta$ 冰 \leftarrow 水 逆过程自发进行

即自发过程的条件：

$$\Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta < 0$$

将此推论至 $T\Delta S$ 和 ΔH

自发过程的条件: $\Delta H - T\Delta S < 0$

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0$$

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) < 0$$

定义: $G = H - TS$

G ~ 吉布斯函数 状态函数, 广延性质

即, 恒温恒压下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔG ~ 吉布斯函数变 单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

所以自发过程的判据：

恒温、恒压下

$$\Delta G < 0$$

自发过程

$$\Delta G = 0$$

平衡状态

$$\Delta G > 0$$

非自发过程

上述结论也适用于恒温、恒压只做体积功的一般化学反应，即可用此结论判断反应方向。

2. 摩尔反应吉布斯函数变

在恒温、恒压只做体积功的条件下，每摩尔反应的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 为：

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

吉布斯-亥姆霍兹方程

现在可以用 $\Delta_r G_m$ 判断反应的方向

即 $\Delta_r G_m < 0$ 反应能正向进行

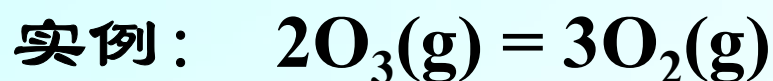
$\Delta_r G_m = 0$ 反应处于平衡状态

$\Delta_r G_m > 0$ 反应不能正向进行

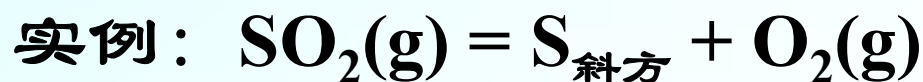
3. 反应方向的讨论 (定性判断)

根据吉布斯-亥姆霍兹方程： $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

$$1) \begin{cases} \Delta_r H_m < 0 & \text{正反应放热, 熵增大} \\ \Delta_r S_m > 0 & \text{任意温度下正反应都能自发进行} \end{cases}$$

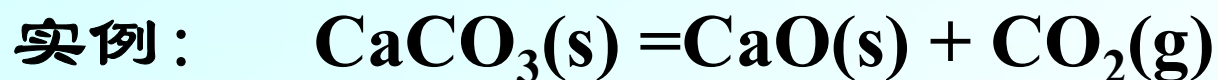


$$2) \begin{cases} \Delta_r H_m > 0 & \text{正反应吸热, 熵减小} \\ \Delta_r S_m < 0 & \text{任意温度下正反应都不能自发进行} \end{cases}$$



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

$$3) \begin{cases} \Delta_r H_m > 0 & \text{正反应吸热, 熵增大} \\ \Delta_r S_m > 0 & \text{升高温度对正反应有利} \end{cases}$$



$$4) \begin{cases} \Delta_r H_m < 0 & \text{正反应放热, 熵减小} \\ \Delta_r S_m < 0 & \text{降低温度对正反应有利} \end{cases}$$



4. 标准摩尔反应吉布斯函数变

1) 定义

化学反应中各物质均处于标准状态时的摩尔反应吉布斯函数变称为标准摩尔反应吉布斯函数变，表示为 $\Delta_r G_m^\theta$

$$298K \text{ 时 } \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

任意温度 T 时

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

对任意温度 T ，由于 $\Delta_r H_m^\theta, \Delta_r S_m^\theta$ 随温度变化不明显，可忽略温度对 $\Delta_r H_m^\theta, \Delta_r S_m^\theta$ 的影响。在近似计算中：

$$\Delta_r H_m^\theta(T) \approx \Delta_r H_m^\theta(298K)$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) \approx \Delta_r S_m^\theta(298K)$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298K) - T\Delta_r S_m^\theta(298K)$$

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

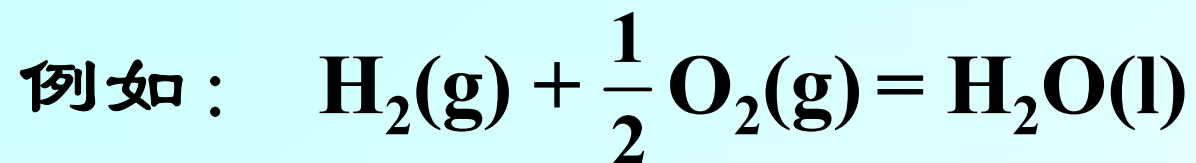
若反应处于标准态，可用 $\Delta_r G_m^\theta$ 判断反应方向

2) 标准摩尔生成吉布斯函数

某物质的标准摩尔生成吉布斯函数表示为 $\Delta_f G_m^\theta$

① 定义 (与 $\Delta_f H_m^\theta$ 类似)

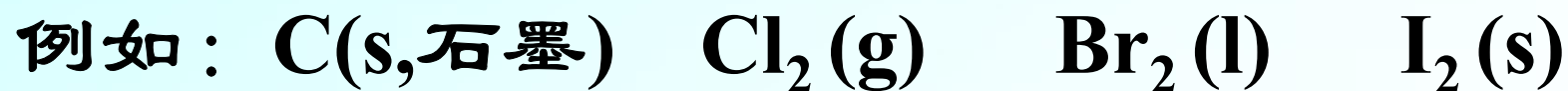
标准状态下, 由元素最稳定单质化合生成
1mol 纯物质时反应的吉布斯函数变称为该化
合物的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\theta$



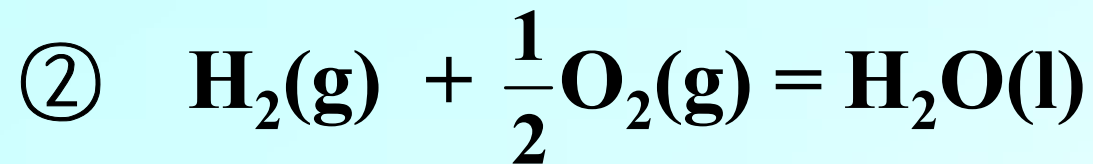
$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = -237 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta} = -237 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

最稳定的单质的 $\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}$ 为零



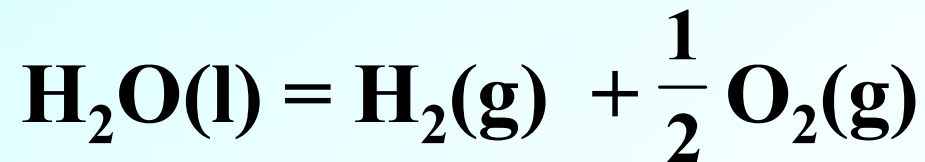
$$\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta} \qquad 0 \qquad 0 \qquad 0 \qquad 0$$



$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = -237 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

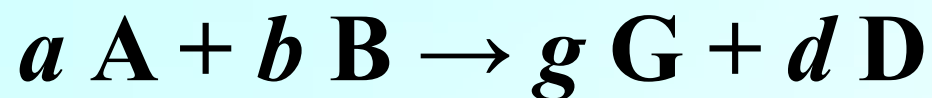


$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = -474 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = 237 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③ 对反应

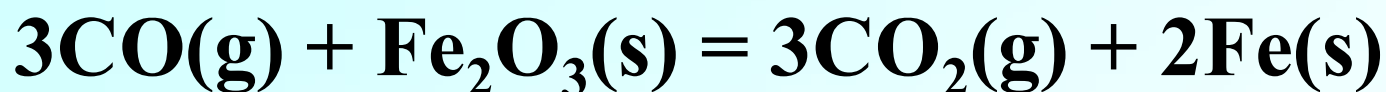


在温度 T 和 p^θ 下，由 $\Delta_f G_m^\theta$ 计算 $\Delta_r G_m^\theta$ ，与由 $\Delta_f H_m^\theta$ 计算反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 相似，即：

$$\Delta_r G_m^\theta = \left[g \Delta_f G_{m,G}^\theta + d \Delta_f G_{m,D}^\theta \right] - \left[a \Delta_f G_{m,A}^\theta + b \Delta_f G_{m,B}^\theta \right]$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\theta (\text{B})$$

例：利用 $\Delta_f G_m^\theta$ 的数据计算下列反应在298时的 $\Delta_r G_m^\theta$ ，并判断反应在标态下能否自发进行？



解： $3\text{CO(g)} + \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} = 3\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{Fe(s)}$

查得 $\Delta_f G_m^\theta$ (kJ·mol⁻¹)

-137.3	-741.0	-394.38	0
--------	--------	---------	---

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= [3 \times (-394.38)] - [3 \times (-137.3) + (-741.0)] \\ &= -30.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

∴ 反应在298K、标态下能自发进行

例：在石灰窑中煅烧石灰石产生石灰的反应为



查得

$\Delta_f H_m^\theta$ (kJ·mol ⁻¹)	-1207	-636	-393.5
$\Delta_f G_m^\theta$ (kJ·mol ⁻¹)	-1129	-604	-394.4
S_m^θ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	93	40	214

(1)分别计算298K, 1273K时的 $\Delta_r G_m^\theta$ 值, 说明分解反应能否进行?

(2)计算分解反应能进行的最低温度($p_{\text{CO}_2} = p^\theta$)

解：(1) 298K时 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B)$

$$\Delta_r G_m^\ominus = (-604) + (-394.4) - (-1129) = 130.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus > 0$$

所以在 298K、 $p_{\text{CO}_2} = p^\ominus$ 时，分解反应不能进行

1273K时，忽略温度对 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的影响

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

$$\Delta_r H_m^\theta = (-636) + (-393.5) - (-1207) = 177.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = 40 + 214 - 93 = 161 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta (1273\text{K}) &= \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta \\ &= 177.5 - 1273 \times (161 \times 10^{-3}) = -28.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta < 0$$

所以在1273K $p_{\text{CO}_2} = p^\theta$ 时分解反应能进行

(2) 因为: $\Delta_r H_m^\theta > 0$ $\Delta_r S_m^\theta > 0$

升高温度对反应有利

所以反应的最低温度为

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 0 \quad \text{时的温度}$$

即

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{\Delta_r S_m^\theta} = \frac{177.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{161 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1102 \text{ K}$$

$T > 1102 \text{ K}$, 分解反应能进行

总 结

➤ 四个状态函数：

内能 U ， 焓 H ， 熵 S ， 吉布斯函数 G

➤ 四个状态函数的变化量：

$$\begin{array}{cccc}\Delta U & \Delta H & \Delta S & \Delta G \\ & \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} & \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta} & \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta}\end{array}$$

➤ 注意符号的意义：

$$\begin{array}{ccc}\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta} & S_{\text{m}}^{\theta} & \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta} \\ \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} & \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta} & \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta}\end{array}$$

➤ 恒温恒压，只做体积功 $Q_p = \Delta H$

➤ 利用盖斯定律

298K

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta (\text{生成物}) - \sum |\nu_B| \Delta_f H_m^\theta (\text{反应物})$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_B S_m^\theta (\text{生成物}) - \sum |\nu_B| S_m^\theta (\text{反应物})$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta (\text{生成物}) - \sum |\nu_B| \Delta_f G_m^\theta (\text{反应物})$$

任意温度 T 时

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

($\Delta_r H_m^\theta$ $\Delta_r S_m^\theta$ 近似298K时的值)

➤ 反应方向的判据

$$\Delta_r G_m < 0$$

反应能正向进行

$$\Delta_r G_m = 0$$

反应处于平衡状态

$$\Delta_r G_m > 0$$

反应不能正向进行

若反应处于标准态条件，可用 $\Delta_r G_m^\theta$ 判断反应方向

➤ 要求：会查 会算

1. 查时要注意聚集状态和单位

注意：

稳定单质的 $\Delta_f H_m^\theta = 0$ $\Delta_f G_m^\theta = 0$ $S_m^\theta \neq 0$

2. 计算类型：

a) 由 $\Delta_f H_m^\theta \rightleftharpoons \Delta_r H_m^\theta$

b) 计算 T 时的 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ ，用 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 判断反应自发进行的方向

c) 计算使某反应能正向或逆向自发进行的温度