

# 第三章 化学热力学-反应的方向

## 3.0 引言

## 3.1 化学热力学常用术语

- 3.1.1 体系（系统）与环境
- 3.1.2 状态、状态函数与状态方程
- 3.1.3 过程与途径
- 3.1.4 热与功
- 3.1.5 内能

## 3.2 热化学

- 3.2.1 \*反应热的测定
  - 1) 恒压热效应 $Q_p$
  - 2) 恒容热效应 $Q_v$
- 3.2.2 焓与焓变
  - 1) 热力学第一定律
  - 2) 焓与焓变
- 3.2.3 热化学方程式
- 3.2.4 热效应的计算
  - 1) Hess 定律 (反应热加和定律)
  - 2) 标准生成焓( $\Delta H_f^\theta(T)$ )

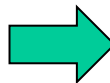
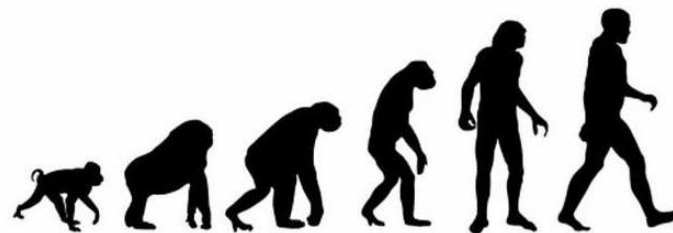
## 3) 键焓

## 3.3 化学反应的方向

- 3.3.1 焓变与自发反应
- 3.3.2 熵变与自发反应
  - 1) 熵(S)的定义及其意义
  - 2) 标准熵
  - 3) 熵值的一些规律
  - 4) 熵变及其计算
  - 5) 熵变与反应的自发性
- 3.3.3 Gibbs 自由能变 与自发反应
  - 1) Gibbs 自由能的定义
  - 2) 标准Gibbs 自由能
  - 3)  $\Delta G^\theta(\Delta G)$ 的计算
  - 4)  $\Delta G$  与反应的自发性
  - 5)  $\Delta G$  的物理意义
  - 6) G-H 方程的应用

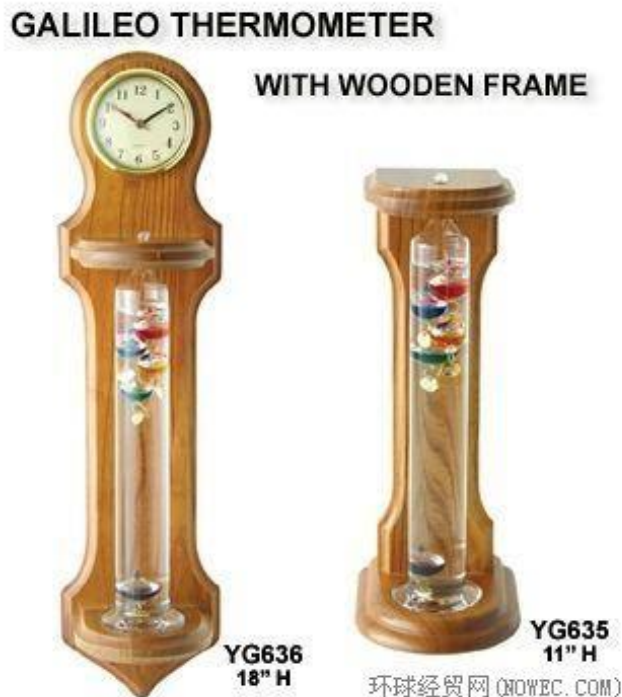
# 3.0 引言

认识、利用“热”



# 3.0 引言

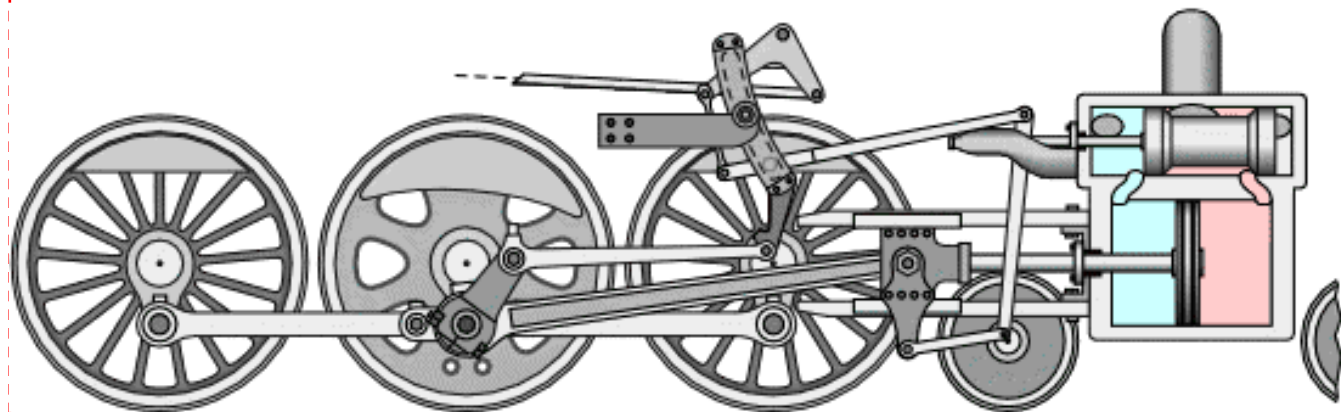
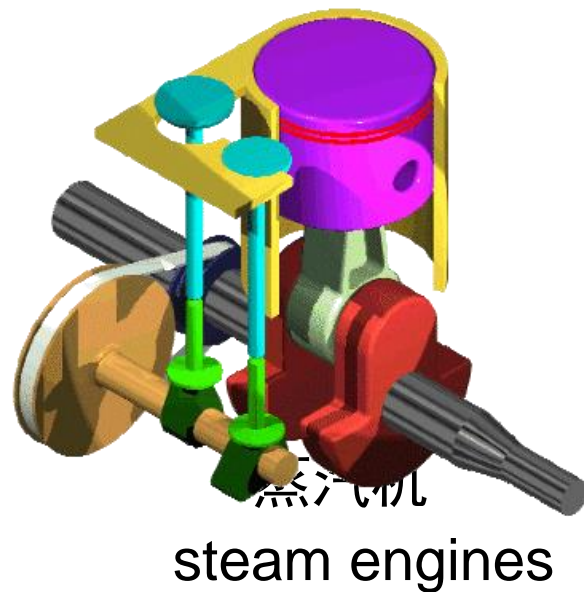
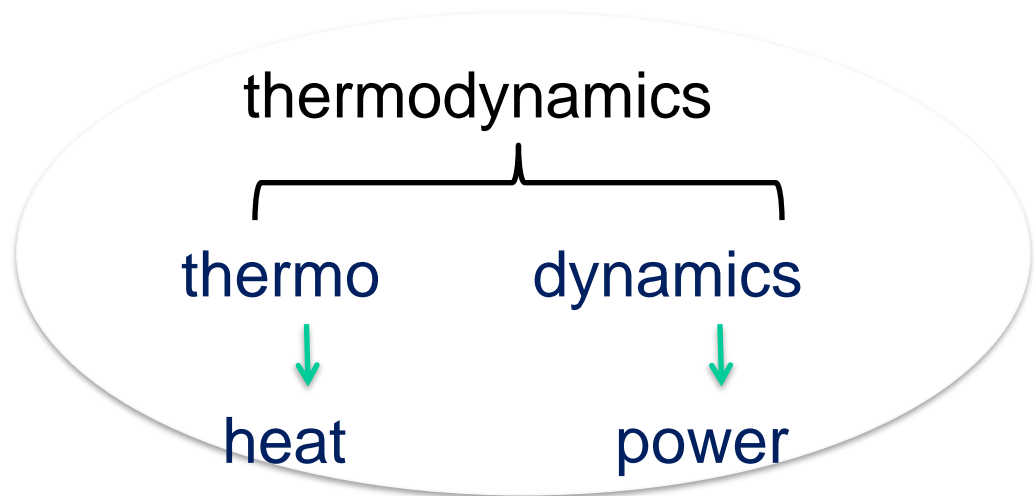
17世纪末，热力学成为一门科学并有定量研究  
温度计的制造技术成熟



伽利略温度计：当室温超过玻璃球下端吊牌所示的温度后，则玻璃球会下沉，反之会上浮。因此，温度越低，浮起的小球越多，温度越高下沉的小球越多。

# 3.0 引言

**热力学：**是研究宏观系统在能量相互转移过程中所遵循的规律的科学，研究**热和机械功**的相互转化。



## 3.0 引言

### 什么是化学热力学？

定量研究化学变化与能量变化的科学，主要用热力学的基本原理来研究化学及其有关物理现象

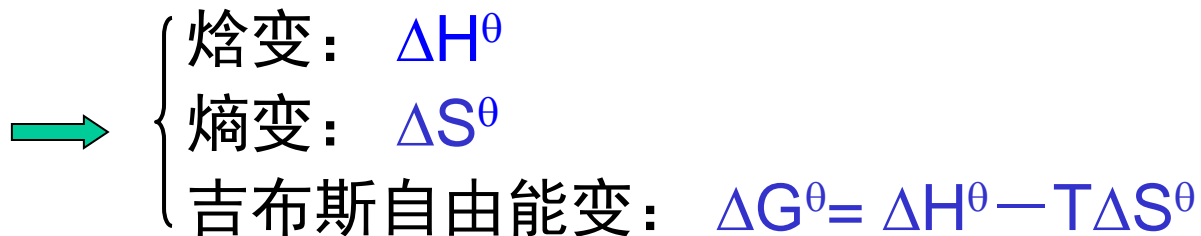
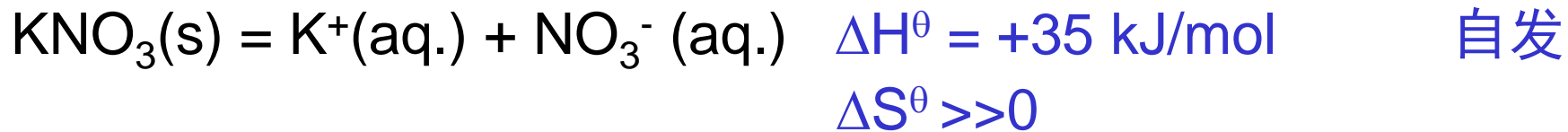
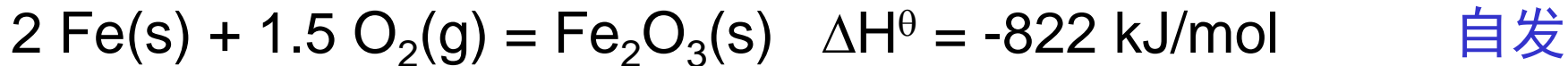
### 化学热力学的研究内容

研究化学反应及相关过程中的能量效应、方向和限度问题。主要包括利用热力学第一定律计算化学反应中的热效应；利用热力学第二定律解决化学和物理变化的方向和限度、以及相平衡和化学平衡等问题；利用热力学第三定律阐明绝对熵的数值。

### 化学热力学的作用

- 1) 研究反应过程的能量变化
- 2) 判断反应进行的方向(判据)
- 3) 判断反应进行的限度(平衡问题)

## 3.0 引言





# 第三章 化学热力学-反应的方向

## 3.0 引言

## 3.1 化学热力学常用术语

- 3.1.1 体系（系统）与环境
- 3.1.2 状态、状态函数与状态方程
- 3.1.3 过程与途径
- 3.1.4 热与功
- 3.1.5 内能

## 3.2 热化学

- 3.2.1 \*反应热的测定
  - 1) 恒压热效应 $Q_p$
  - 2) 恒容热效应 $Q_v$
- 3.2.2 焓与焓变
  - 1) 热力学第一定律
  - 2) 焓与焓变
- 3.2.3 热化学方程式
- 3.2.4 热效应的计算
  - 1) Hess 定律 (反应热加和定律)
  - 2) 标准生成焓( $\Delta H_f^\theta(T)$ )

## 3) 键焓

## 3.3 化学反应的方向

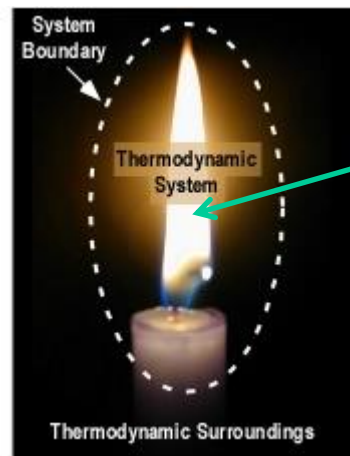
- 3.3.1 焓变与自发反应
- 3.3.2 熵变与自发反应
  - 1) 熵(S)的定义及其意义
  - 2) 标准熵
  - 3) 熵值的一些规律
  - 4) 熵变及其计算
  - 5) 熵变与反应的自发性
- 3.3.3 Gibbs 自由能变 与自发反应
  - 1) Gibbs 自由能的定义
  - 2) 标准Gibbs 自由能
  - 3)  $\Delta G^\theta(\Delta G)$ 的计算
  - 4)  $\Delta G$  与反应的自发性
  - 5)  $\Delta G$  的物理意义
  - 6) G-H 方程的应用

# 3.1 化学热力学常用术语

## 3.1.1 体系（系统）与环境

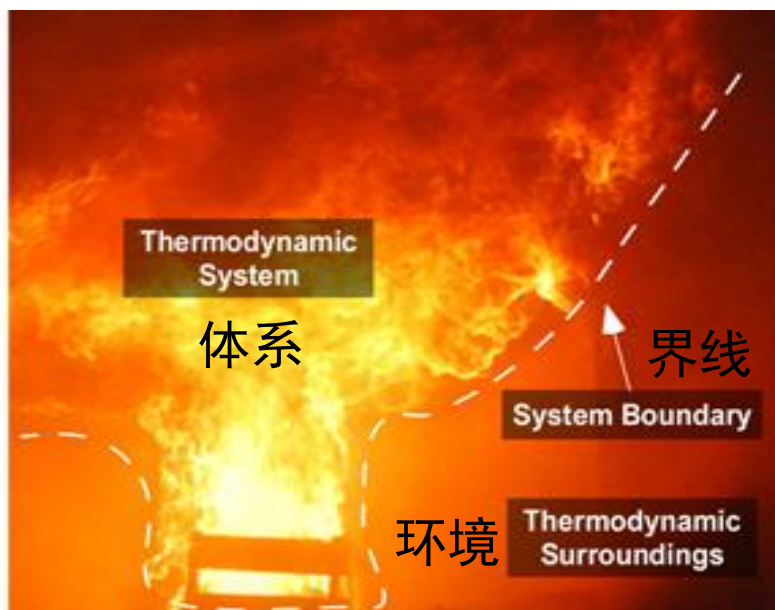
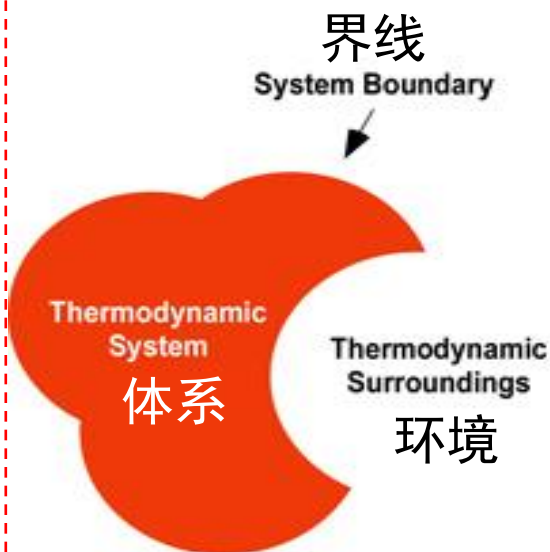
体系：被研究的对象

环境：体系以外与体系密切相关的部分



体系

环境



体系和环境之间有明显界面也有虚构的界面。



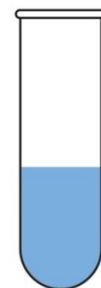
# 3.1 化学热力学常用术语

体系有三种：敞开体系、封闭体系、孤立体系。

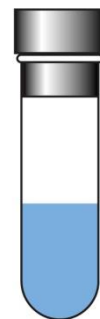
**敞开体系：**体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。

**封闭体系：**只有能量交换，没有物质交换。

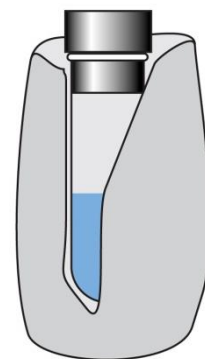
**孤立体系：**既无能量交换，也无物质交换。



敞开体系

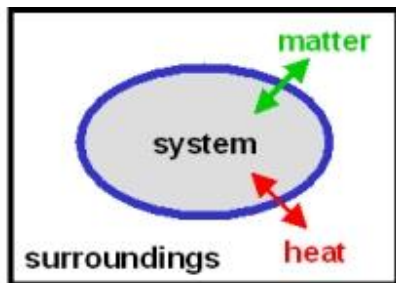


封闭体系

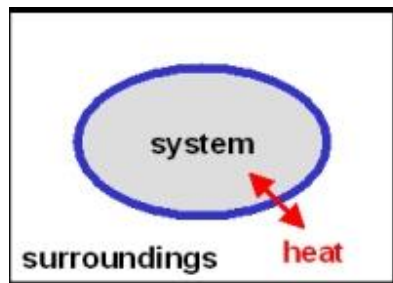


孤立体系

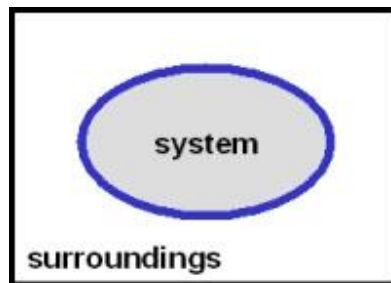
open system



closed system



isolated system



本章讨论的主要是封闭体系

### 3.1 化学热力学常用术语



假设在一个全封闭、外墙又绝热的房间内，有电源和一台正在工作的冰箱，

- 1) 如果选择冰箱为体系，则电源和房间为环境，是 封闭体系；
- 2) 如果选择冰箱和电源为系统，是 封闭体系；
- 3) 如果选择冰箱、电源和房间为系统，是 孤立体系。

# 3.1 化学热力学常用术语

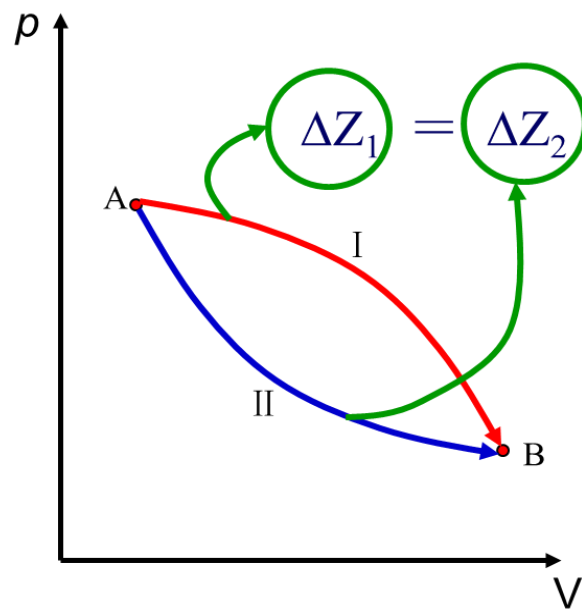
## 3.1.2 状态、状态函数与状态方程

**状态 (state)**：是体系各性质 (如质量、压力、密度、温度、体积等) 的总和。体系处于一定的状态时，体系的各状态性质就有一确定的值，这些性质中只要有一个发生了变化，体系的状态就发生了变化。

**状态函数 (state function)**：决定物质状态的物理量。例如气体物质的  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$  等，都是状态函数。

**状态函数的性质：**

1. 体系状态确定，状态函数值便被确定，如A点的  $P$  或  $V$ ；
2. 体系经历一过程的状态函数差值 ( $\Delta Z$  如  $\Delta P$  或  $\Delta V$ )，只取决于体系的始末两态，与途径 (I、II) 无关；
3. 状态函数的集合 (和、差、积、商) 也是状态函数



殊途同归，值变相等；周而复始，值变为零

# 3.1 化学热力学常用术语

## 3.1.2 状态、状态函数与状态方程

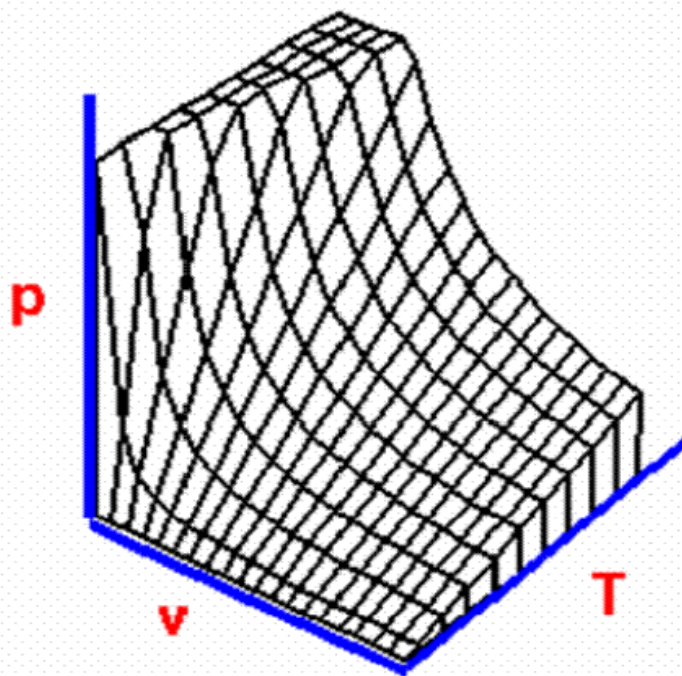
**状态方程(state function):** 体系状态函数之间的定量关系式称为状态方程。

对于一定量的单组分均匀体系，经验证明，状态函数间有一定的关系。比如T、p、V之间的联系可表示为：

$$T=f(p, V)$$

f就是与体系性质有关的函数。

比如 $pV=nRT$ 就是理想气体的状态方程，表明了几个状态函数p、V、n、T之间的联系。

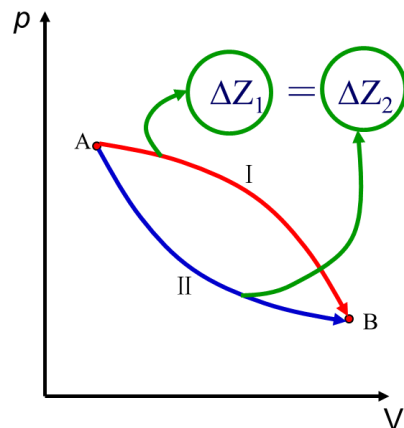


# 3.1 化学热力学常用术语

## 3.1.3 过程与途径

**过程：**系统状态随时间而发生的变化称之为过程。

**途径 (path)：**在系统状态发生变化时，从同一始态到同一终态可以有不同的方式，这种不同的方式就称为不同的途径。



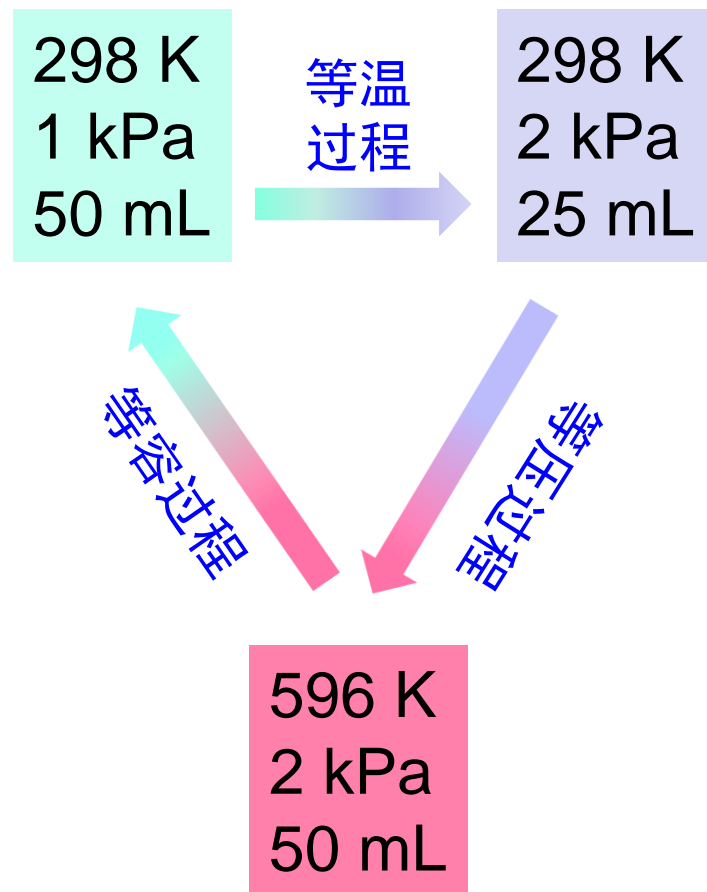
**常见的热力学过程：**

- ① **简单状态变化过程：**指系统的化学组成、聚集态不变，只有温度、压力、体积等参量发生变化的过程；
- ② **相变过程：**系统的化学组成不变而聚集态发生变化的过程；
- ③ **化学变化过程：**系统中进行了化学反应，系统中分子内部原子结合方式及运动形态发生了变化，因而系统的组成发生变化的过程。

# 3.1 化学热力学常用术语

几种常见的简单状态变化过程：

1. **等温过程** — 体系的始态温度等于终态的温度， $T_{\text{始}} = T_{\text{终}}$
2. **等压过程** — 体系的始态压强等于终态的压强， $P_{\text{始}} = P_{\text{终}}$
3. **等容过程** — 体系的始态体积等于终态的体积的过程。 $V_{\text{始}} = V_{\text{终}}$ ，刚性密闭容器中发生的是这种过程
4. **循环过程** — 系统从一状态出发，经过一系列过程又回到原来的状态
5. **绝热过程** — 绝热体系中进行的过程，体系与环境无热交换





# 3.1 化学热力学常用术语

## 3.1.4 热与功

**热 (Q)：** 体系与环境之间因温度不同而交换或传递的能量。

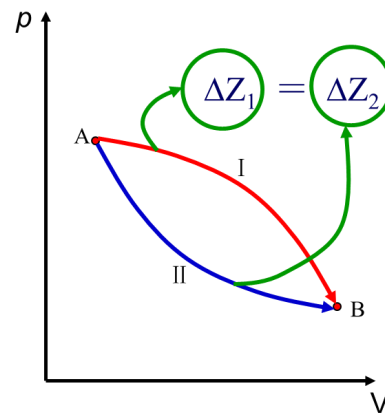
$Q>0$ ，体系吸收热量； $Q<0$ ，体系释放热量

**功 (W)：** 除热外，体系与环境之间以其它形式交换或传递的能量。

$W>0$ ，环境对体系做功； $W<0$ ，体系对环境做功

热和功只存在于变化过程之中，体系自身不包含热和功

热和功不是状态函数，途径不同时，对应的功和热不同



# 3.1 化学热力学常用术语

## 3.1.4 热与功

功是一个过程量，什么样的途径，可以使在同样始态和终态之间作出最大的功呢？

以体积功（因系统体积变化而引起的系统与环境间交换的功）的计算为例：

将一定量的气体置于一活塞圆筒中，假设活塞的质量、活塞与桶之间的摩擦力可以忽略，求气体在等温下从体积  $V_1$  膨胀到  $V_2$ ，压力由  $p_1$  到  $p_2$  时系统经由不同过程对环境做的功。

设活塞的横截面积为  $A$ ，筒内气体膨胀时抵抗的外力为  $f_{\text{外}}$ ，活塞在抵抗外力方向移动的距离为  $dL$ ，系统克服外力做的功为  $W$ ，则：

$$W = - f_{\text{外}} dL = -p_{\text{外}} AdL = -p_{\text{外}} dV$$

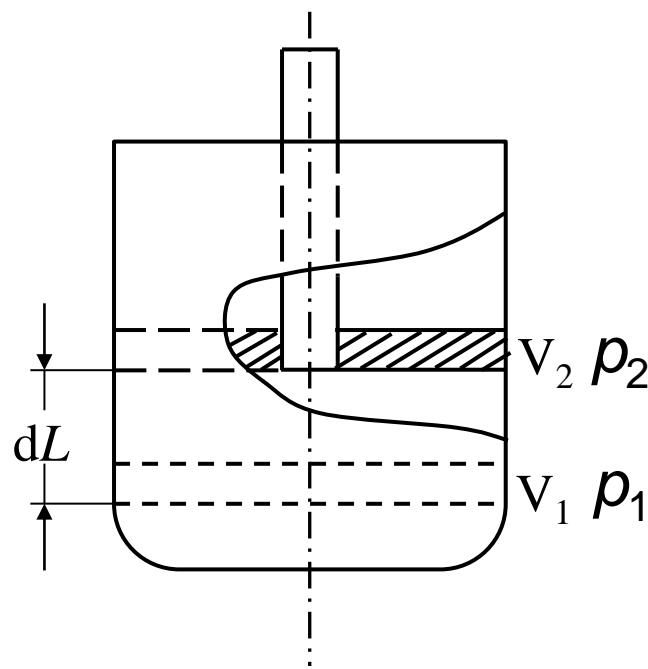


图3.7 膨胀功示意图

### 3.1 化学热力学常用术语

$$W = - f_{\text{外}} dL = -p_{\text{外}} AdL = -p_{\text{外}} dV$$

#### 途径1：自由膨胀过程

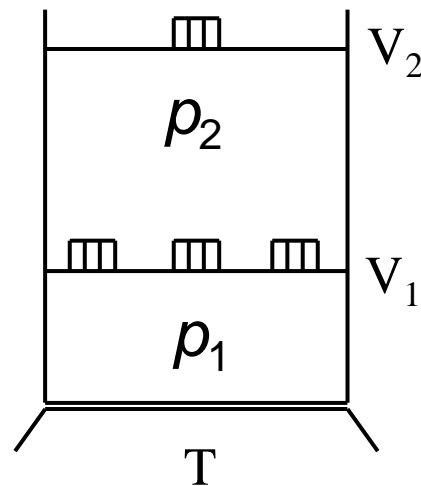
$p_{\text{外}}=0$ 的膨胀称为自由膨胀，因为系统克服的外压为0

$$W_1 = -p_{\text{外}} dV = 0$$

#### 途径2：一次膨胀过程

瞬间降压至 $p_2$ ，然后等压膨胀至终态

$$W_2 = -p_{\text{外}} dV = -p_2(V_2 - V_1)$$



(a)

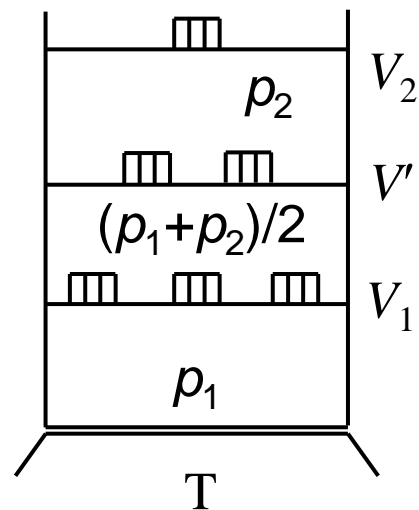
### 3.1 化学热力学常用术语

$$W = - f_{\text{外}} dL = -p_{\text{外}} AdL = -p_{\text{外}} dV$$

#### 途径3：二次膨胀过程

外压先降为 $(p_1+p_2)/2$ ，气体体积膨胀到 $V'$ ；  
然后外压降为 $p_2$ ，气体体积再膨胀到 $V_2$

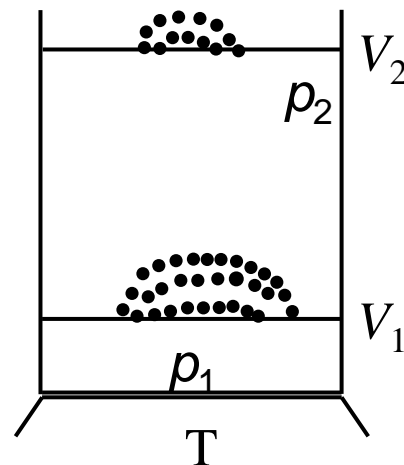
$$W_3 = -[(p_1+p_2)/2](V'-V_1)+p_2(V_2-V')$$



#### 途径4：准静态膨胀过程

外压每次以无穷小量 $dp$ 下降，系统非常接近于平衡状态，功的总值可由积分求算

$$W_4 = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$$



### 3.1 化学热力学常用术语

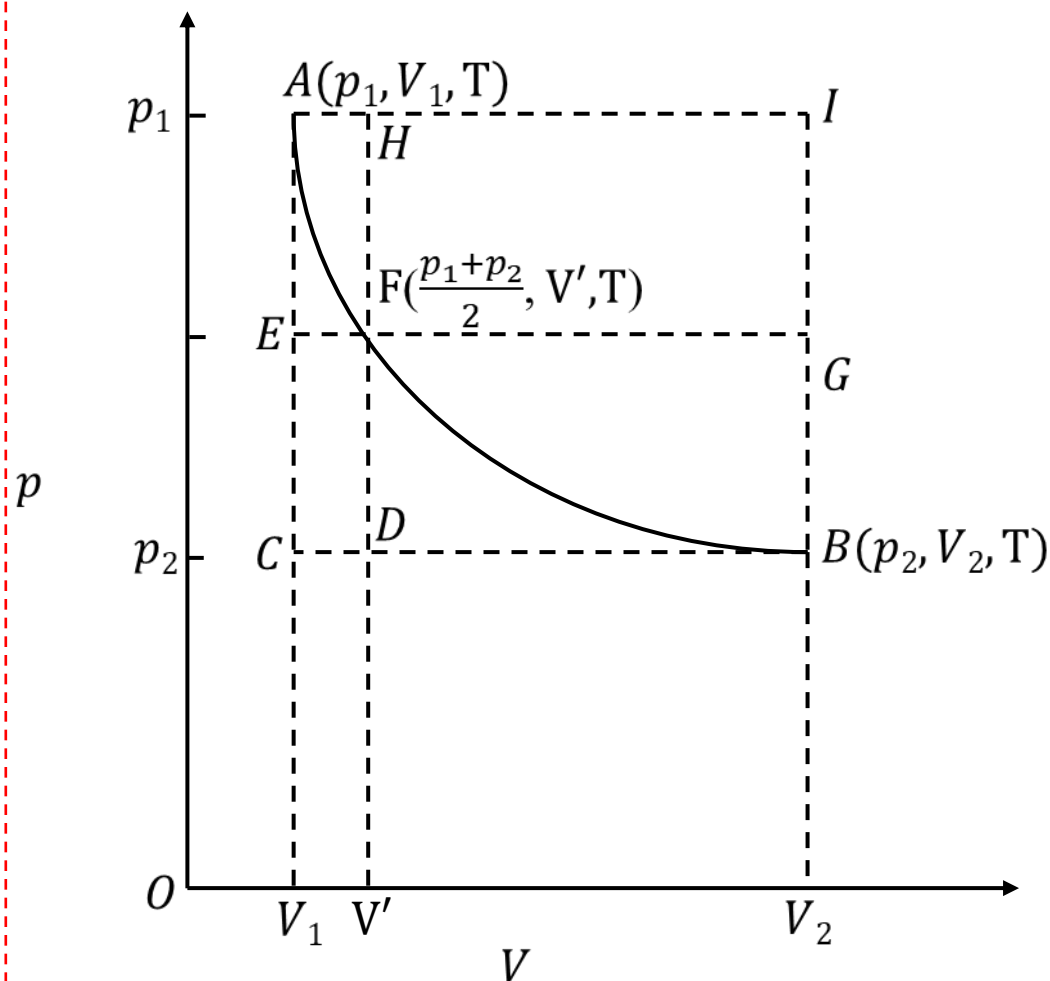


图3-9 功与过程

A态到B态的膨胀

途径1：自由膨胀过程

$$W_1 = -p_{\text{外}} dV = 0$$

途径2：一次膨胀过程

$$W_2 = -p_{\text{外}} dV = -p_2(V_2 - V_1)$$

途径4：准静态膨胀过程

$$W_4 = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$$

途径3：二次膨胀过程

$$W_3 = -[(p_1 + p_2)/2](V' - V_1) + p_2(V_2 - V')$$

# 3.1 化学热力学常用术语

## 可逆过程

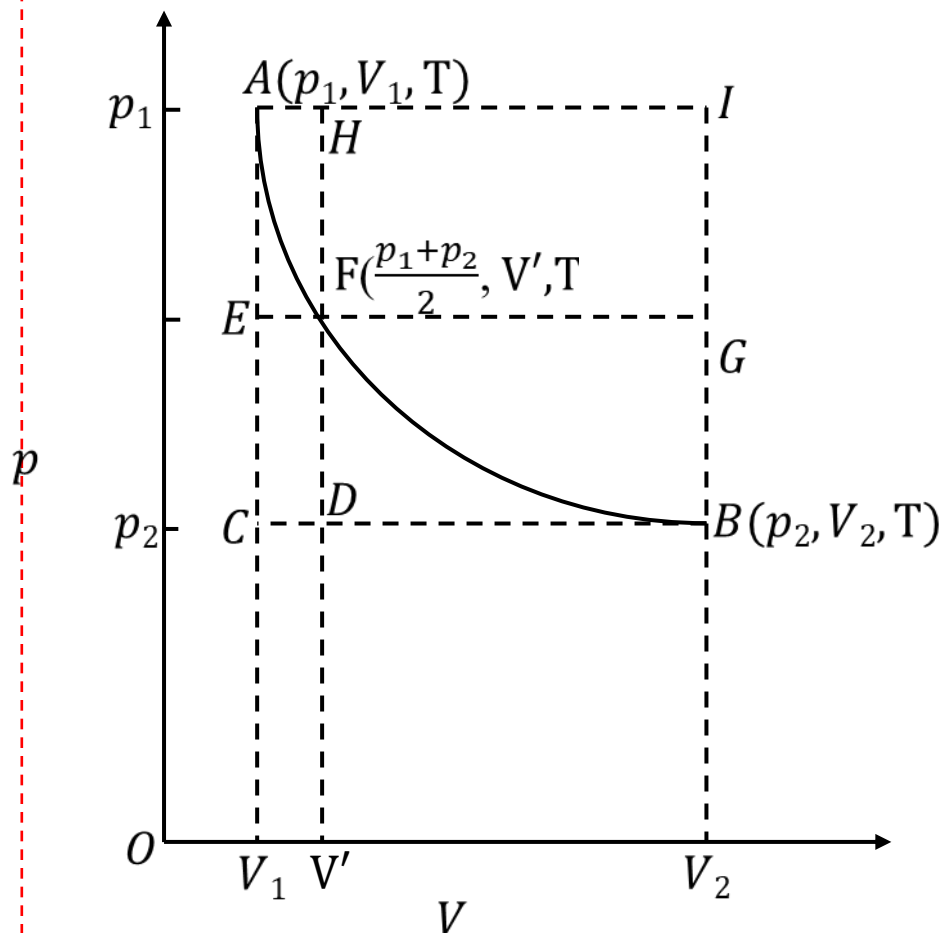


图3-9 功与过程

系统从A态出发，通过准静态过程等温膨胀到B态，又通过准静态过程等温压缩回到A态，完成一个循环。这个循环过程中， $\Delta U=0$ ， $W=(W_{\text{膨胀}}+W_{\text{压缩}})=0$ ，所以 $Q=0$ 。这说明，系统经历一个由准静态过程构成的循环过程之后，系统与环境之间，既无功的交换，又无热的交换，系统复原，环境也复原，没有留下任何痕迹。这就引出了热力学中一个重要的概念——**可逆过程**。



# 3.1 化学热力学常用术语

## 可逆过程

可逆过程：体系以某种途径经过某一过程发生了状态变化，如果能以相反方向，经过与原来相同的途径回到其原始状态，而且环境也同时恢复其原始状态，则任一方向的状态变化都是可逆的，相应的过程称为可逆过程。即能通过原来过程的反方向变化而使系统和环境都同时复原、不留下任何痕迹的过程称为可逆过程。

## 可逆过程具有3个特征：

1. 可逆过程进行时，系统始终无限接近平衡态，过程的推动力和阻力只相差无穷小
2. 可逆过程是一种理想化过程的极限，完成一个可逆过程需耗时无穷长
3. 在等温的可逆过程中，系统对环境所作的功为最大功；环境对体系所作的功为最小功

### 3.1 化学热力学常用术语

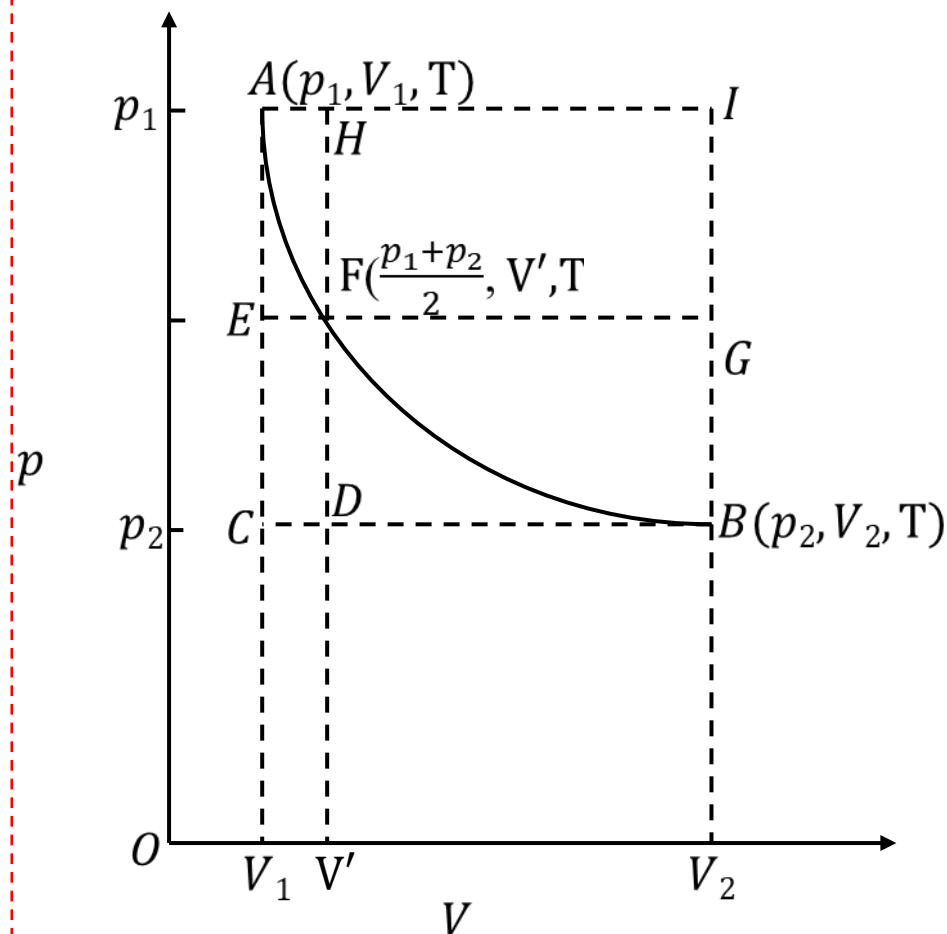


图3-9 功与过程

B态到A态的压缩

途径2：一次压缩过程

$$W_2 = p_{\text{外}} dV = p_1(V_2 - V_1)$$

途径4：准静态压缩过程

$$W_4 = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$$

途径3：二次压缩过程

$$W_3 = ((p_1 + p_2)/2)(V_2 - V') + p_1(V' - V_1)$$

## 3.1 化学热力学常用术语

### 相变过程中的体积功

物质发生相变，特别是凝聚相变成气相时也作体积功，其数值与具体过程有关。以水蒸发为例：

1、自由蒸发：将1 mol 373 K、 $p^\theta$ 的水向真空蒸发变成373 K、 $p^\theta$ 的水蒸气。

由于 $p_{\text{外}}=0$ ，系统对外做功：

$$W_1 = -p_{\text{外}}dV = 0$$

## 3.1 化学热力学常用术语

2、水在外压为 $0.5 p^\theta$ 、373 K时汽化为水蒸气，再将此水蒸气等温可逆压缩为373 K、 $p^\theta$ 的水蒸气。

若将水蒸气视为理想气体，系统对外所作的功为两步所作的功之和

$$W_2 = -p_{\text{外}}(V_g - V_l) - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

式中  $V_l$  为液体的体积， $V_g$  为水蒸气的体积， $V_g \gg V_l$ ， $V_l$  可忽略

$$\begin{aligned} W_2 &= -p_{\text{外}} V_g - nRT \ln(p_1/p_2) \\ &= -0.5p^\theta (nRT/0.5p^\theta) - nRT \ln(0.5p^\theta/p^\theta) \\ &= -nRT(1 + \ln 0.5) \end{aligned}$$

## 3.1 化学热力学常用术语

3、水在373 K、 $p^\theta$ 下，等温等压气化成373 K、 $p^\theta$ 的水蒸气。

由于 $p^\theta$ 是水在373 K时的饱和蒸气压，故373 K、 $p^\theta$ 时，气液两相平衡共存，此时蒸发是一个可逆过程， $p_{\text{外}} = p^\theta$ （水的饱和蒸气压）。

$$\begin{aligned} W_3 &= -p_{\text{外}}(V_g - V_l) \\ &= -p^\theta V_g = -nRT \end{aligned}$$

$$W_1 = -p_{\text{外}} dV = 0$$

$$W_2 = -nRT(1 + \ln 0.5)$$

由于 $\ln 0.5 < 0$ ，故 $|W_3| > |W_2| > |W_1|$

## 3.1 化学热力学常用术语

### 3.1.5 内能

**内能(internal energy):** 体系内部储存的总能量，用 $U$ 表示。包括体系内分子的内能（平动能、振动能、转动能等）、分子间的位能，分子中原子、电子相互作用和运动的能量，以及原子核内的中子与质子的相互作用能量等。

**内能是状态函数：**

- (1) 状态一定，内能有确定的值与它相对应；
- (2) 体系的状态发生变化时，内能的变化值，只跟体系的始态与终态有关，而与变化途径无关。

注：由于物质内部结构复杂，能量形式多样，内能的绝对值尚无法测定



# 第三章 化学热力学-反应的方向

## 3.0 引言

## 3.1 化学热力学常用术语

### 3.1.1 体系（系统）与环境

### 3.1.2 状态、状态函数与状态方程

### 3.1.3 过程与途径

### 3.1.4 热与功

### 3.1.5 内能

## 3.2 热化学

### 3.2.1 \*反应热的测定

#### 1) 恒压热效应 $Q_p$

#### 2) 恒容热效应 $Q_v$

### 3.2.2 焓与焓变

#### 1) 热力学第一定律

#### 2) 焓与焓变

### 3.2.3 热化学方程式

### 3.2.4 热效应的计算

#### 1) Hess 定律 (反应热加和定律)

#### 2) 标准生成焓( $\Delta H_f^\theta(T)$ )

### 3) 键焓

## 3.3 化学反应的方向

### 3.3.1 焓变与自发反应

### 3.3.2 熵变与自发反应

#### 1) 熵(S)的定义及其意义

#### 2) 标准熵

#### 3) 熵值的一些规律

#### 4) 熵变及其计算

#### 5) 熵变与反应的自发性

### 3.3.3 Gibbs 自由能变 与自发反应

#### 1) Gibbs 自由能的定义

#### 2) 标准Gibbs 自由能

#### 3) $\Delta G^\theta(\Delta G)$ 的计算

#### 4) $\Delta G$ 与反应的自发性

#### 5) $\Delta G$ 的物理意义

#### 6) G-H 方程的应用

## 3.2.1 反应热的测量

### 化学反应的热效应（化学反应热）

在没有其它功（非体积功）的情况下，系统发生化学反应后，使产物的温度回到反应开始前反应物的温度，系统所吸收或放出的热量，称为该反应的热效应。通常也称为反应热。规定系统吸热为正，放热为负。

反应热效应一般分为两种：

若反应在等容条件下进行，其热效应称为等/恒容反应热，用 $Q_V$ 表示；  
若反应在等压条件下进行，其热效应称为等/恒压反应热，用 $Q_p$ 表示。

## 3.2.1 反应热的测量

### 1) 恒容热效应 $Q_v$

如图所示的弹式量热计可用于测定恒容热效应。

$$Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}}$$

$$Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}$$

设：水浴中水量为  $m$  (g)，水的比热是  $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ，

温升为  $\Delta t$   $^\circ\text{C}$ ，则：

$$Q_{\text{水}} = 4.18 \times m \times \Delta t$$

$$Q_{\text{弹}} = C \times \Delta t$$

$C$  是量热计常数，可由标准物质（如苯甲酸）进行标定。

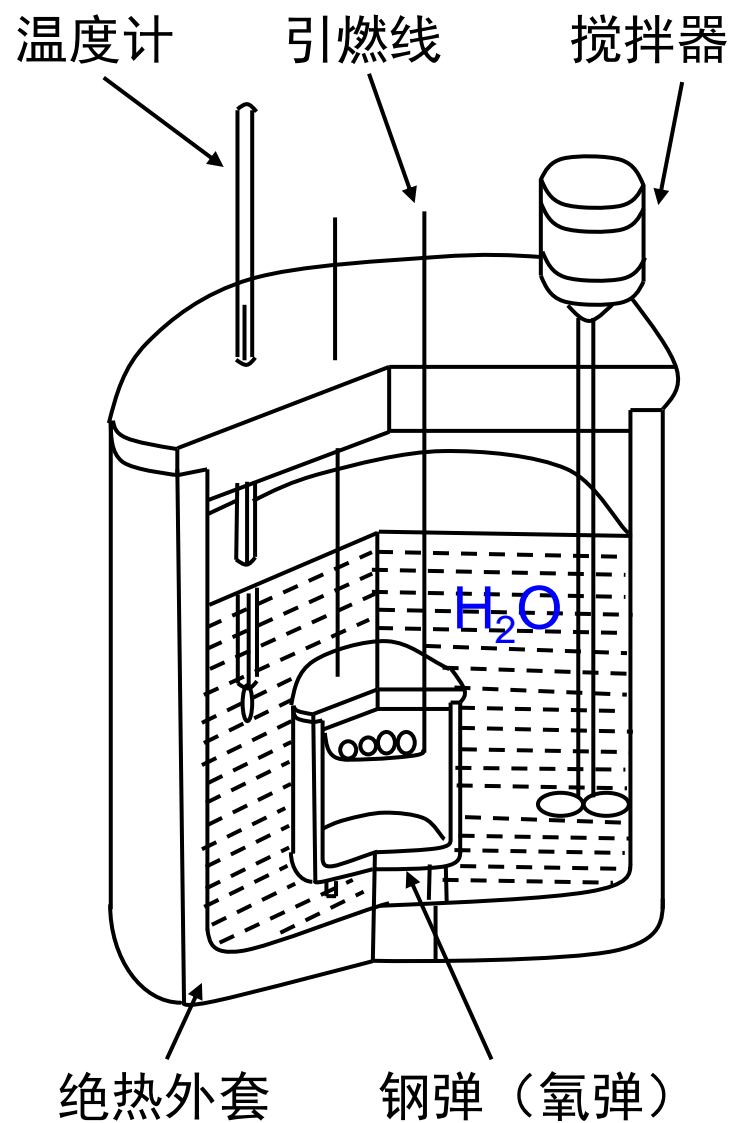


图3-3 弹式量热计

## 3.2.1 反应热的测量

### 2) 恒压热效应 $Q_p$

如图所示的保温杯式量热计可用于测定中和热、溶解热等大气压下的恒压热效应。

$$Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}}$$

$$Q_p = Q_{\text{溶液}} + Q_{\text{杯}}$$

设： $c$  为溶液的比热； $V$  为反应后溶液的总体积； $\rho$  为溶液的密度； $C$  叫做量热计常数，它代表量热计各部件热容量之总和，即量热计每升高  $1^\circ\text{C}$  所需的热量。又设溶液温升为

$$\Delta t = t_{\text{终}} - t_{\text{始}}^\circ\text{C}, \text{ 则:}$$

$$Q_p = cV\rho\Delta t + C\Delta t$$

( $c$ : 又称比热容或比热容量, 单位:  $\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C}) = \text{kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$ , 焦/(克·度))

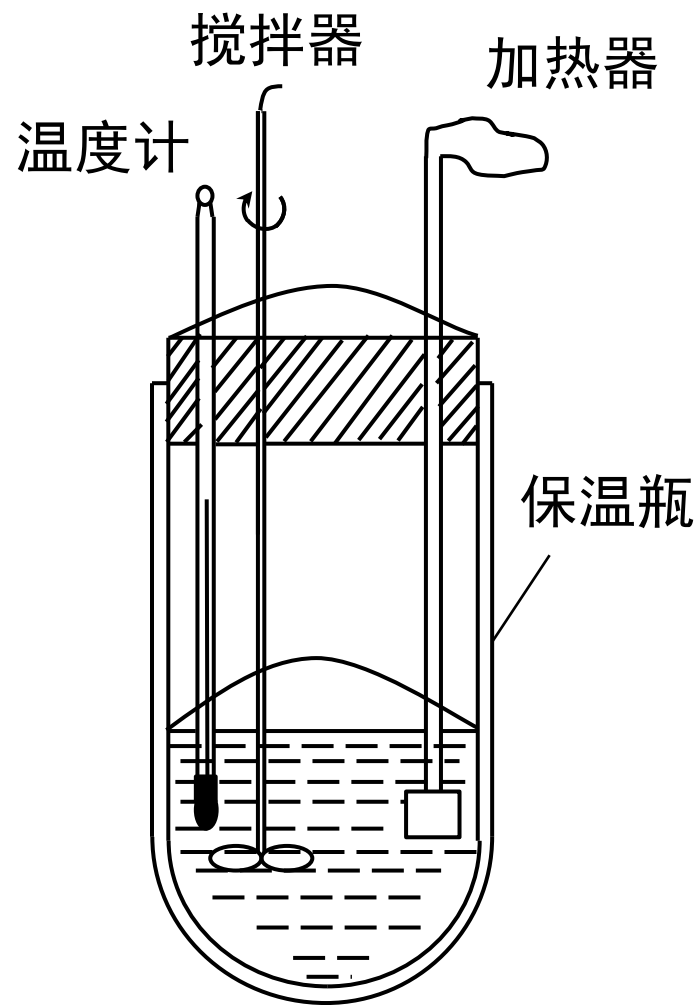


图3-2 保温杯式量热计

## 3.2.2.1 热力学第一定律

### 热力学第一定律

任何封闭体系，在平衡态有一内能 $U$ ，它是状态函数。当系统从平衡态A出发经任一过程达到另一平衡态B时，系统内能的改变量等于在该过程中系统从环境吸收的热 $Q$ 与环境对系统所作的功 $W$ 之和。

$$\Delta U = Q + W$$

$\Delta U$ ：体系内能的改变； $Q$ ：体系吸的热； $W$ ：环境对体系所做的功，可以是机械功、电功、体积膨胀功等。**注意正负号：体系得到为正，失去为负。**如体系吸热为正，环境对体系做功为正，相反则为负。

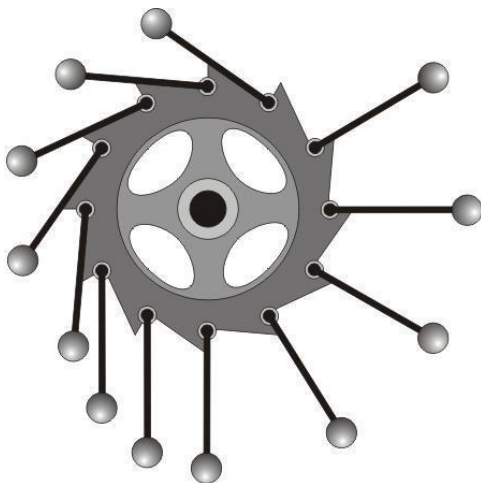
1. 严格地说，这是封闭体系的热力学第一定律的表达式，但也适用于孤立体系。
2. 指定始终态，热和功之和（ $Q+W$ ）都与途径无关，即体系内能的变化只取决于始终态，与途径无关。 $\Delta U$ 与过程无关， $Q$ 、 $W$ 与过程有关。

### 3.2.2.1 热力学第一定律

#### 热力学第一定律的实质是能量守恒定律

一切物质都具有能量，能量不能自生自灭，它只能从一种形式转化为另一种形式，从一种物质传递到另一种物质，其总能量是不变的。

曾经有一些人企图设计一种不需外界供给能量而能做功的机器——第一类永动机。因为它违反能量守恒定律，所以经多次尝试均告失败。到1850年科学界公认能量守恒是自然界的规律之后，才科学地提出“第一类永动机不可能制成”这一论断，这也是热力学第一定律的一种说法。





### 3.2.2.1 热力学第一定律

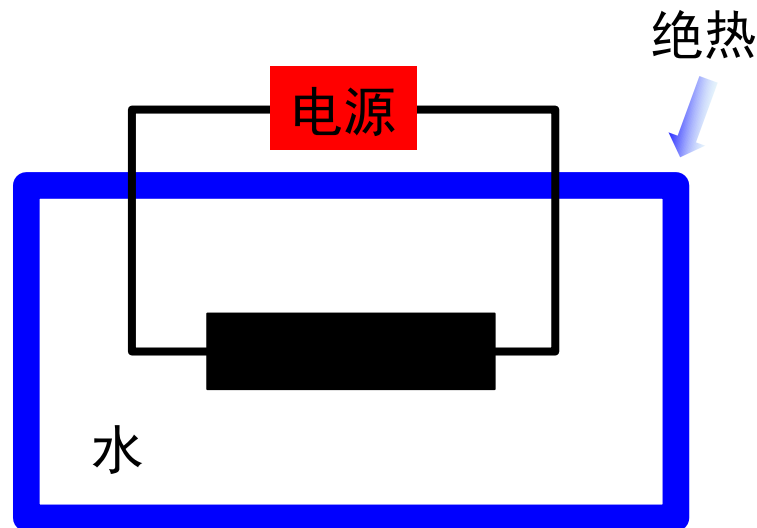
例题：设有一电炉丝浸于水中，接上电源，通以电流一段时间。如果按以下几种情况作为系统，试问 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 为正、为负还是为零？

- (1) 以水为系统；
- (2) 以电炉丝和水为系统；
- (3) 以电炉丝、水、电源以及其他一切有影响的部分为系统。

(1)  $Q > 0$ ;  $W = 0$ ;  $\Delta U > 0$

(2)  $Q = 0$ ;  $W > 0$ ;  $\Delta U > 0$

(3)  $Q = 0$ ;  $W = 0$ ;  $\Delta U = 0$



### 3.2.2.1 热力学第一定律

例题：一体系由A态变化到B态，沿途径I放热100 J，对体系做功50 J，问：(1) 由A态沿途径II到B态，体系做功80 J，则过程Q值为多少？

(2) 如果体系再由B态沿途径III回到A态，得到50 J的功，体系是吸热还是放热，Q值是多少？

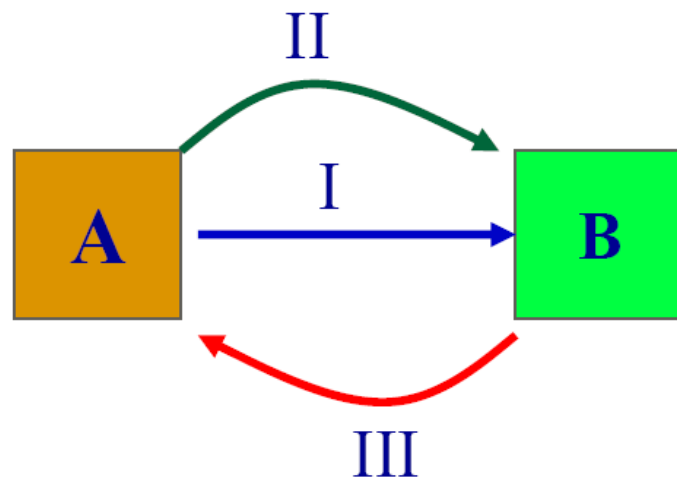
解：途径I， $Q = -100\text{J}$ ， $W = 50\text{ J}$

$$(1) \Delta U_{A-B} = Q + W = -100 + 50 = -50\text{ J}$$

$$\therefore Q = \Delta U - W = -50 - (-80) = 30\text{ J}$$

$$(2) \Delta U_{B-A} = -\Delta U_{A-B} = 50\text{ J}$$

$$\therefore Q = \Delta U - W = 50 - 50 = 0$$



### 3.2.2.2 焓与焓变

$$\Delta U = Q + W$$

在恒容条件下， $\Delta V = 0$ ，体系不做体积功（假设也不做其它功），即  $W = 0$ ，此时，热力学第一定律可表示为：

$$Q_V = \Delta U$$

说明在没有其它功的条件下，体系在等容过程中所吸收的热全部用于改变内能

因此，通过恒容热效应的测定可以得到体系内能的改变

### 3.2.2.2 焓与焓变

$$\Delta U = Q + W$$

在恒压条件下，只做体积(膨胀)功时（假设不做其他功）， $W = -p\Delta V$ （体系对环境做功），而对应的热为恒压热 $Q_p$ ，则有：

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

$$\text{或 } Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

恒压热用于改变内能和做功

$$= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

定义： $H \equiv U + pV$ （焓enthalpy的定义）

$$\text{得： } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \text{ 即： } Q_p = \Delta H$$

说明在没有其它功的条件下，系统在等压过程中所吸收的热全部用于改变焓，即改变内能和做体积功（ $\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V$ ）。

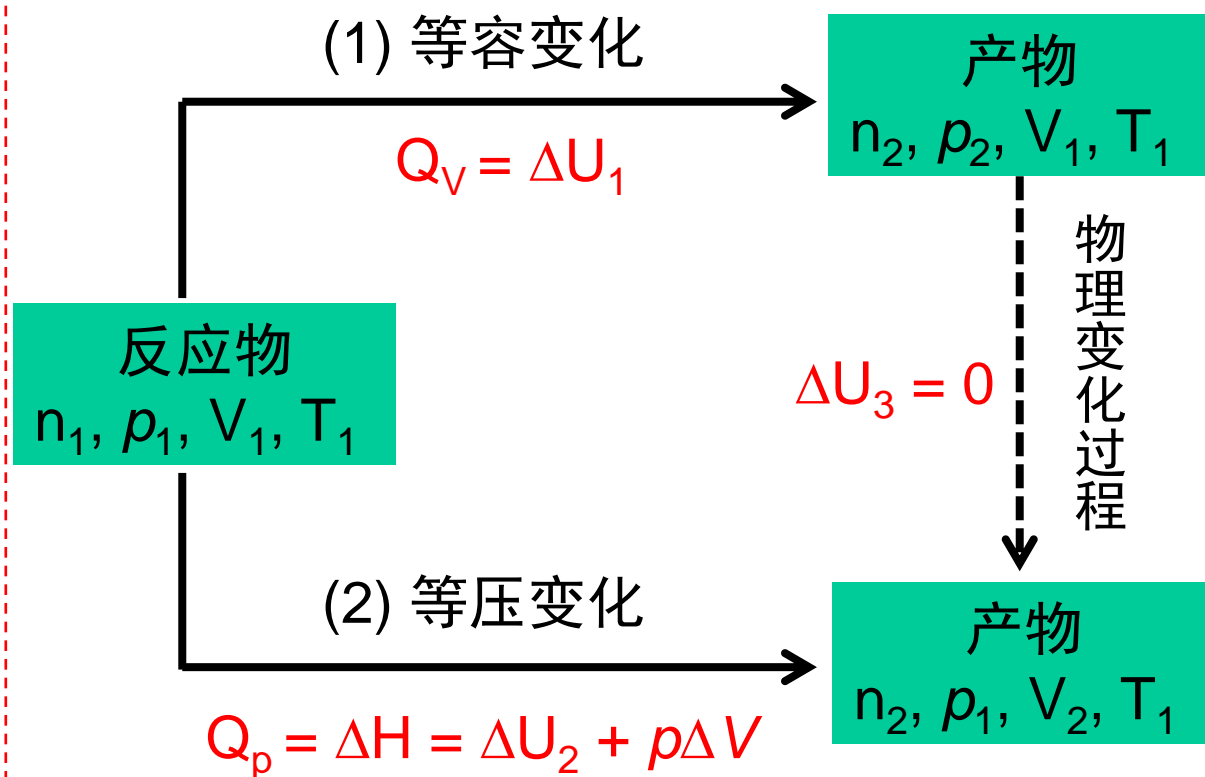
因此，通过恒压热效应的测定可以得到体系的焓变

### 3.2.2.2 焓与焐变

恒容热 ( $Q_v$ ) 和恒压热 ( $Q_p$ ) 的关系 (没有其它功)

$Q_v = \Delta U$ : 系统在等容过程中所吸收的热全部用于改变内能

$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$ : 系统在等压过程中所吸收的热全部用于改变焓



如果产物是理想气体，在温度不变时， $U$ 和 $H$ 都不变，故 $\Delta U_3 = 0$

，而 $U$ 为状态函数， $\Delta U_1 = \Delta U_2$

若产物是其它物质， $\Delta U_3 \neq 0$ ，

但与 $\Delta U_1$ 、 $\Delta U_2$ 相比可忽略不计， $\Delta U_1 = \Delta U_2$

### 3.2.2.2 焓与焐变

恒容热 ( $Q_v$ ) 和恒压热 ( $Q_p$ ) 的关系 (没有其它功)

$Q_v = \Delta U$ : 系统在等容过程中所吸收的热全部用于改变内能

$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$ : 系统在等压过程中所吸收的热全部用于改变焓

若是理想气体:

$$Q_p = Q_v + p\Delta V = Q_v + \Delta nRT$$

式中,  $\Delta n$ 表示反应前后, 理想气体物质的量变化。下标r表示reaction

若反应物和产物都是凝聚相:

$$Q_p \approx Q_v$$

### 3.2.2.2 焓与焓变

例题：在101.3 kPa 和100 °C 条件下，反应： $\text{H}_2 (\text{g}) + 0.5\text{O}_2 (\text{g}) = \text{H}_2\text{O} (\text{g})$  的  $\Delta H = -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求 $\Delta U$ 。

解：恒温、恒压过程， $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

$$p\Delta V = \Delta n_g RT$$

$\Delta n_g$  为产物和反应物气体的量之差。

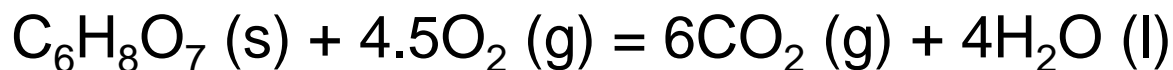
$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta n_g RT \\ &= -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - [(1-1.5) \times 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}] \\ &= -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-1.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \approx -240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

可以看出： $\Delta n_g RT$ 相对于 $\Delta H$ 项数值小得多，一般来说可以用 $\Delta H$ 来近似估算 $\Delta U$ 。

### 3.2.2.2 焓与焐变

例题：1 mol柠檬酸（固体）在298 K恒容燃烧放热1989.7 kJ。计算10 g固体柠檬酸在298 K恒压下燃烧时放的热。

解：柠檬酸燃烧反应式为：



$$\Delta n_g = 6 - 4.5 = 1.5$$

1 mol柠檬酸恒压燃烧时放出的热量为：

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta n_g RT \\ &= -1989.7 \text{ kJ} + 1.5 \text{ mol} \times 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \\ &= -1986.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

10 g柠檬酸等压燃烧时放出的热量为：

$$Q_p = 10/192 \times (-1986.0 \text{ kJ}) = -103.4 \text{ kJ}$$



### 3.2.2.2 焓与焓变

例题：① 1.00 mol水在373 K、 $p=101325\text{ Pa}$ 下蒸发为理想气体，吸热 $2259\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。问此过程的 $Q_1$ ， $W_1$ ，以及水的 $\Delta U_1$ 和 $\Delta H_1$ 。

② 始态同①，当外界压力恒定为 $0.5p$ 时，将水蒸发，然后将此 $0.5p$ 、373 K的水气恒温可逆压缩为 $p$ 、373 K的水气，求此过程的 $Q_2$ ， $W_2$ ，以及水的 $\Delta U_2$ 和 $\Delta H_2$ 。

③ 将1.00 mol水在373 K、 $p$ 下突然放在373 K的真空箱中，水气立即充满整个真空箱（水全部汽化），测其压力为 $p$ ，求该过程的 $Q_3$ ， $W_3$ ，以及水的 $\Delta U_3$ 和 $\Delta H_3$ 。

④ 比较①、②、③的结果，可总结出哪些结论？（已知 $M(\text{H}_2\text{O})=18.01\text{ g/mol}$ ）

### 3.2.2.2 焓与焓变

① 1 mol水在373 K、 $p=101325$  Pa下蒸发为理想气体，吸热2259 J·g<sup>-1</sup>。问此过程的 $Q_1$ ， $W_1$ ，以及水的 $\Delta U_1$ 和 $\Delta H_1$ 。

解：正常相变温度、压力下为可逆相变

$$Q_1 = 2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \times 1.00 \text{ mol} \times 18.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 40.7 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} W_1 &= -p_{\text{外}}(V_g - V_l) = -pV_g = -nRT \\ &= -1.00 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} = -3.10 \text{ kJ} \end{aligned}$$

由热力学第一定律： $\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 40.7 - 3.10 = 37.6 \text{ kJ}$

恒压过程，所以 $\Delta H_1 = Q_p = Q_1 = 40.7 \text{ kJ}$

### 3.2.2.2 焓与焐变

② 始态同①: 1.00 mol水在373 K、 $p=101325\text{ Pa}$ ，当外界压力恒定为 $0.5p$ 时，将水蒸发，然后将此 $0.5p$ 、373 K的水气恒温可逆压缩为 $p$ 、373 K的水气，求此过程的 $Q_2$ ， $W_2$ ，以及水的 $\Delta U_2$ 和 $\Delta H_2$ 。

解：过程分为两步：对抗外压 $0.5p$ 汽化为 $0.5p$ 、373K的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，然后恒温可逆压缩至终态。

$$\begin{aligned} W_2 &= -p_{\text{外}}(V_g - V_1) + (nRT \int_{V_1}^{V_2} p dV) = -0.5p(nRT/0.5p - V_1) + nRT \ln(V_2/V_1) \\ &= -nRT(1 - \ln 2) = -1.00\text{mol} \times 8.31\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\text{K} \times 0.307 \\ &= -0.952\text{kJ} \end{aligned}$$

内能和焓为状态函数， $\Delta U_2$ 和 $\Delta H_2$ 与过程无关，所以：

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 = 37.6\text{kJ}; \Delta H_2 = \Delta H_1 = 40.7\text{kJ}$$

由热力学第一定律： $\Delta U_2 = Q_2 + W_2$ 得  $37.6\text{kJ} = Q_2 + (-0.952)$

$$\text{所以 } Q_2 = 38.6\text{kJ}$$

### 3.2.2.2 焓与焐变

③ 将1.00 mol水在373 K、 $p$ 下突然放在373 K的真空箱中，水气立即充满整个真空箱（水全部汽化），测其压力为 $p$ ，求该过程的 $Q_3$ ， $W_3$ ，以及水的 $\Delta U_3$ 和 $\Delta H_3$ 。

解：向真空气化， $W_3 = 0$

$$Q_3 = \Delta U_3 = \Delta U_1 = 37.6 \text{ kJ}; \quad \Delta H_3 = \Delta H_1 = 40.7 \text{ kJ}$$

过程	1	2	3
$W \text{ (kJ)}$	-3.10	-0.952	0
$Q \text{ (kJ)}$	40.7	38.6	37.6
$\Delta U \text{ (kJ)}$	37.6	37.6	37.6
$\Delta H \text{ (kJ)}$	40.7	40.7	40.7

$W$ 和 $Q$ 不是状态函数，与过程有关；

$U$ 和 $H$ 为状态函数，开始态和终态确定，则 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 为确定值。

### 3.2.3 热化学方程式

#### 常见物理过程的热效应：

通常物质呈气（g）、液（l）和固（s）三种相态，所以，当：

液态→ 气态所吸收的热称为蒸发热，用 $\Delta_{\text{vap}}H$ 表示；

固态→ 液态所吸收的热称为熔化热，用 $\Delta_{\text{fus}}H$ 表示；

固态→ 气态所吸收的热称为升华热，用 $\Delta_{\text{sub}}H$ 表示；

以上过程反过程的热效应，显然等于这些焓变的负值。

#### 化学过程的热效应：热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。

### 3.2.3 热化学方程式

25 °C，标准状态下，石墨氧化反应放热393.5 kJ/mol，热反应式为：



其中r: reaction (化学反应); m: mol (摩尔);  $\theta$ : 热力学标准状态 (标态); 298为热力学温度，单位K;  $\Delta H$ 为焓变，单位kJ/mol。

**标态：** 气态( $p^\theta$ ): 为1 bar ( $1.0 \times 10^5$  Pa 或 100 kPa), 曾用1 atm、760 mmHg、101.3 kPa;

溶液: 溶质浓度1 mol/kg, 稀溶液时 1 mol /dm<sup>3</sup>;

纯液体、固体: 处于标准压力 (1 bar) 下的纯净物。

### 3.2.3 热化学方程式

25 °C, 标准状态下, 石墨氧化反应放热393.5 kJ/mol, 热反应式为:



注意:

- 应在  $\Delta_r H_m^\theta$  右侧标注温度, 未注明时表示298 K,  $\Delta_r H_m^\theta$  可简写为  $\Delta H^\theta$ ,  $\Delta H^\theta$  与  $\Delta H$  的区别在于前者为**标态下**298 K时的摩尔焓变, 而后者是任意状态下298 K时的摩尔焓变;
- 标明物质的状态(气、液、固), 固体物质应注明其结晶状态, 如C的固态有石墨和金刚石之分;
- 反应的焓变(热变化), 是指“1 mol 反应”, 与反应式的写法有关: 当反应乘以一定系数时, 对应的焓变也相应的乘以一定的系数; 当方程式反过来写时, 焓变正负号改变。

### 3.2.3 热化学方程式

$Q_v = \Delta U$ : 系统在等容过程中所吸收的热全部用于改变内能

$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$ : 系统在等压过程中所吸收的热全部用于改变焓

$\text{C(石墨)} + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$   
反应很难控制完全生成CO而没有 $\text{CO}_2$

$\Delta H$ 如何获得?

1. 盖斯定律（反应热加和定律）
2. 标准生成焓
3. 键焓

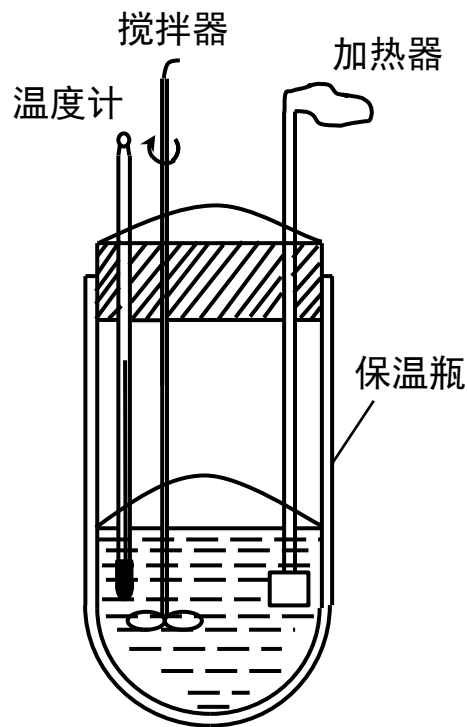


图3-2 保温杯式量热计  
 $Q_p$ 的测量

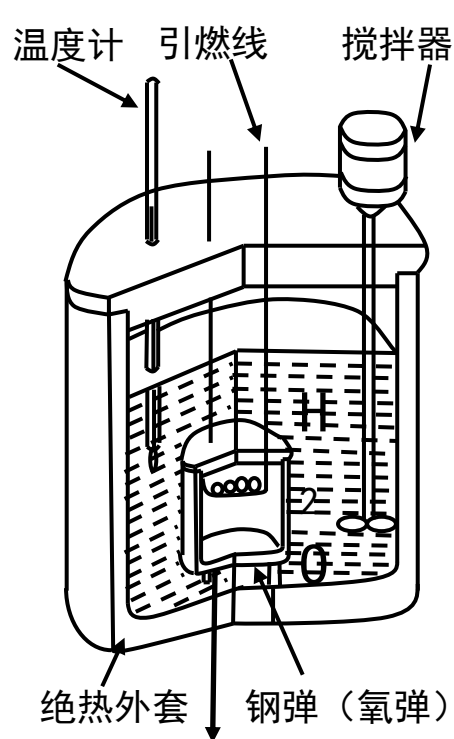


图3-3 弹式量热计  
 $Q_v$ 的测量



## 3.2.4.1 盖斯定律

### 1) 盖斯定律计算热效应

**盖斯定律**—恒温、恒压条件下，某化学反应无论是一步完成还是分几步完成，总的热效应（焓变）是相同的。即反应热（焓）只与反应的始、终态有关，而与反应所经历的途径无关。

反应热是状态函数吗？

热力学第一定律告诉我们，热效应与途径有关，但是在以下两个条件的限制下，则过程的热效应就与途径无关。

- 1) 系统只作体积功，不作其它功。
- 2) 过程进行时压力或体积恒定不变：

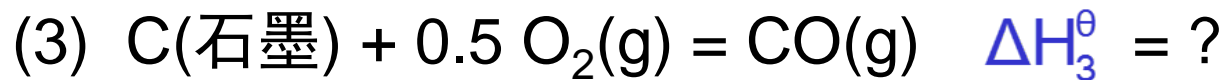
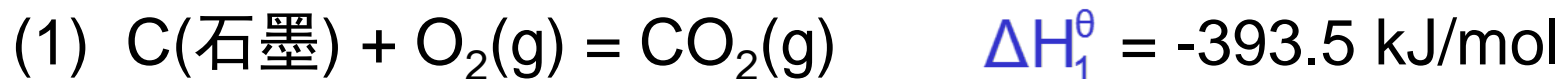
恒压下：  $Q_p = \Delta H$

恒容下：  $Q_v = \Delta U$

### 3.2.4.1 盖斯定律

如何用盖斯定律计算热效应？

$\text{C(石墨)} + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$  反应  
很难控制完全生成CO而没有 $\text{CO}_2$



因为反应(1) 可以看做是分为反应(3)和反应(2)两步完成

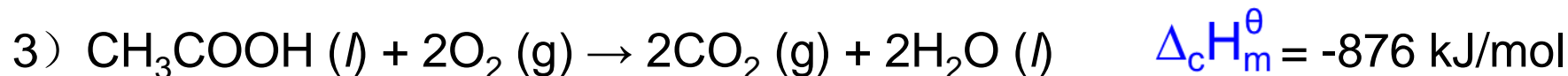
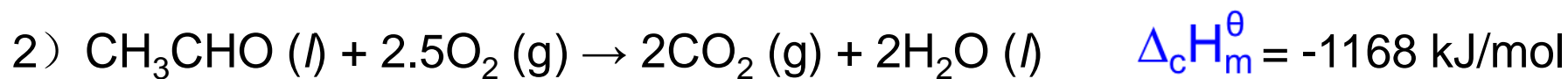
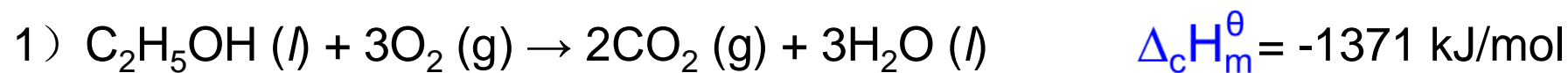
所以 
$$\Delta H_3^\theta = \Delta H_1^\theta - \Delta H_2^\theta = -393.5 - (-283.0) \text{ kJ/mol}$$
$$= -110.5 \text{ kJ/mol}$$

### 3.2.4.1 盖斯定律

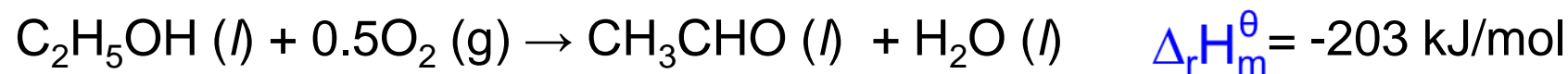
例题：在生物体内，分步氧化过程对菌体的生长、营养的消耗都十分重要，如醋酸杆菌可通过乙醇的氧化而获得生长所需的能量，其过程分两步进行：



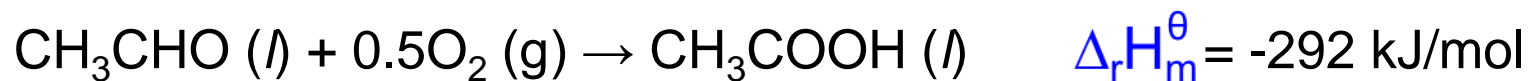
可查到的数据(燃烧焓：Combustion Enthalpy)：



(1)－(2) 为乙醇氧化成乙醛的反应热



(2)－(3) 为乙醛氧化成乙酸的反应热



(1)－(3) 为乙醇氧化成乙酸的反应热



## 3.2.4.2 标准生成焓

### 2) 标准生成焓计算热效应

在标态和  $T(K)$  条件下, 由**稳定态单质**生成 1 mol 化合物 (或不稳定态单质或**其它物种**) 时的焓变叫做该物质在  $T(K)$  时的**标准生成焓**。记作  $\Delta_f H_m^\theta(T)$ , 简写为  $\Delta_f H^\theta(T)$ 。(通常为 298 K) 单位: kJ/mol

**稳定态单质**: 在标态及指定温度下能稳定存在的单质。

如:

$H_2(g)$ ,  $Hg(l)$ ,  $Na(s)$

$H_2(l)$ ,  $Hg(g)$ ,  $Na(g)$

C (石墨)

C (金刚石)

白磷

红磷

稳定态单质  $\Delta_f H^\theta(T)$

是

否

是

否

是

否

0

1.9

0

- 17.6

**稳定态单质的生成焓等于零**

## 3.2.4.2 标准生成焓

对稳定态单质的讨论：

**对稳定态单质的要求：**反应活性高、有利于生成一系列化合物；应无副反应发生；结构要清楚单一、便于纯化；容易得到、价格比较便宜。

（石墨价格便宜，也比较稳定；红磷的结构至今不是太清楚，是在发明了高压技术以后才被发现的，而白磷结构清楚，容易得到）

**其它说法：**任何指定单质的标准摩尔生成焓为零。

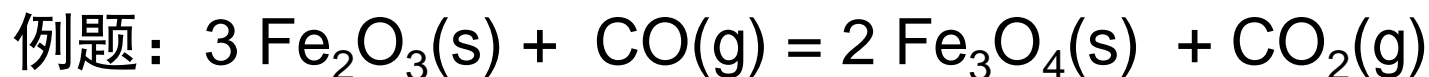
**问题的关键：**最重要的是反应过程的焓变，而不是焓值的绝对大小。

## 3.2.4.2 标准生成焓

如何用标准生成焓计算热效应？

$$\Delta H^\theta = \sum v_i \Delta H_f^\theta (\text{生成物}) - \sum v_i \Delta H_f^\theta (\text{反应物})$$

相关数据可查表获得



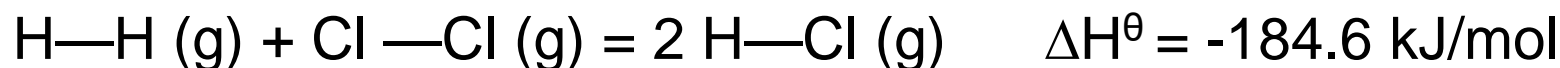
$$\begin{aligned}\Delta H^\theta &= [2 \times \Delta H_f^\theta, \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \Delta H_f^\theta, \text{CO}_2(\text{g})] \\ &\quad - [3 \times \Delta H_f^\theta, \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \Delta H_f^\theta, \text{CO}(\text{g})] \\ &= [2 \times (-1118.4) + (-393.5)] - [3 \times (-824.2) + (-110.5)] \\ &= -47.2 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

### 3.2.4.3 键焓

#### 3) 键焓计算热效应

**键焓：**在标准状态和指定温度下，断开**气态物质**的1 mol化学键，并使之成为**气态原子**时的焓变，称为该化学键的键焓。用符号 BE 表示。单位为 kJ/mol.

**化学反应的本质：** 原子间化学键的变化。



**说明：**

- 1) 键焓与键能有一定差别，但常混用，单键分子键焓与键能相等，多原子分子键焓是一种平均近似值，如水分子中两个O—H键的键能不同，不同化合物中的O—H键能也略有差别；
- 2) 键焓都是正值，因为断开化学键当然需要吸收热量；

### 3.2.4.3 键焓

3) 键焓越大，表示要断开这种键时需吸收的热量越多，即原子间结合力越强；反之，键焓越小，即原子间结合力越弱；

4) 键焓虽从微观角度阐明了反应热的实质，但键焓数据不完善，并且只是平均的近似值，**而且只限于气态物质**（如反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ）则不能直接计算），所以由键焓估算反应热有一定局限性。

**用键焓计算反应热：**  $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta H^\theta &= -\sum v_i \text{BE}_{(\text{生成物})} + \sum v_i \text{BE}_{(\text{反应物})} = \sum v_i \text{BE}_{(\text{反应物})} - \sum v_i \text{BE}_{(\text{生成物})} \\ &= [\text{BE}_{\text{H-H}} + 0.5 \times \text{BE}_{\text{O=O}}] - 2\text{BE}_{\text{H-O}} = [436 + 0.5 \times 495] - 2 \times 463 \\ &= -242.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

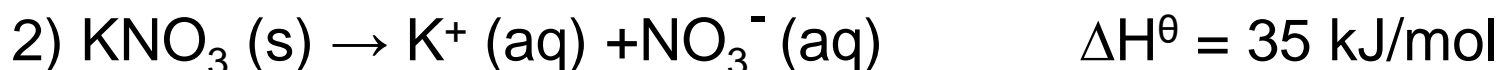
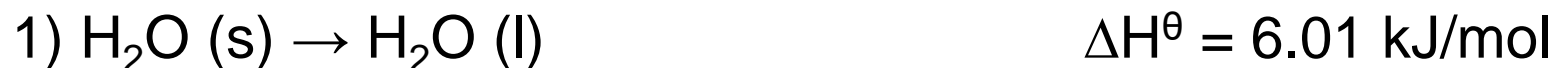
此反应的焓变即为与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准生成焓，与表中-241.8 kJ/mol接近



### 3.2.4.4 热效应的计算

焓的引入以及化学反应焓变的计算是为了判断化学反应的方向。放热反应因体系能量降低，应该能自发进行，这一观点实际上有一定的合理性，但也有反例，确实存在一些能自发进行的吸热，所以单凭焓变还是不能对化学反应的方向做出可靠的判断。

例如：下述反应即为自发进行的吸热反应：



**如何可靠的判断化学反应的方向？**

# 第三章 化学热力学-反应的方向

## 3.0 引言

## 3.1 化学热力学常用术语

### 3.1.1 体系（系统）与环境

### 3.1.2 状态、状态函数与状态方程

### 3.1.3 过程与途径

### 3.1.4 热与功

### 3.1.5 内能

## 3.2 热化学

### 3.2.1 \*反应热的测定

#### 1) 恒压热效应 $Q_p$

#### 2) 恒容热效应 $Q_v$

### 3.2.2 焓与焓变

#### 1) 热力学第一定律

#### 2) 焓与焓变

### 3.2.3 热化学方程式

### 3.2.4 热效应的计算

#### 1) Hess 定律 (反应热加和定律)

#### 2) 标准生成焓( $\Delta H_f^\theta(T)$ )

### 3) 键焓

## 3.3 化学反应的方向

### 3.3.1 焓变与自发反应

### 3.3.2 熵变与自发反应

#### 1) 熵(S)的定义及其意义

#### 2) 标准熵

#### 3) 熵值的一些规律

#### 4) 熵变及其计算

#### 5) 熵变与反应的自发性

### 3.3.3 Gibbs 自由能变 与自发反应

#### 1) Gibbs 自由能的定义

#### 2) 标准Gibbs 自由能

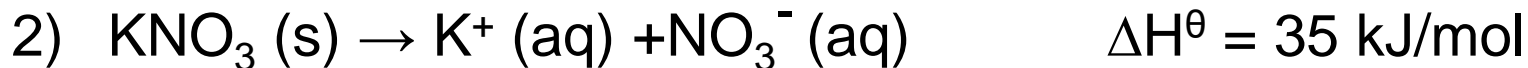
#### 3) $\Delta G^\theta(\Delta G)$ 的计算

#### 4) $\Delta G$ 与反应的自发性

#### 5) $\Delta G$ 的物理意义

#### 6) G-H 方程的应用

### 3.3.1 焓变与自发反应



反应1：水由固态变成了液态；

反应2：硝酸钾由固态变成了溶液中的水合离子，且质点数增多；

反应3：反应前后均为气体，但反应后分子数目增多。

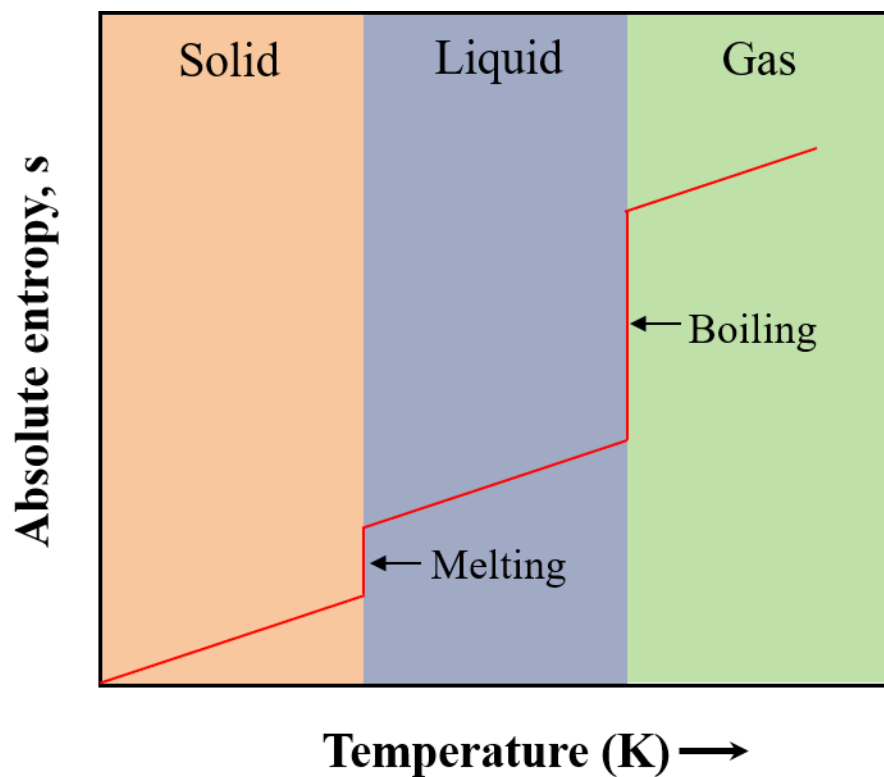
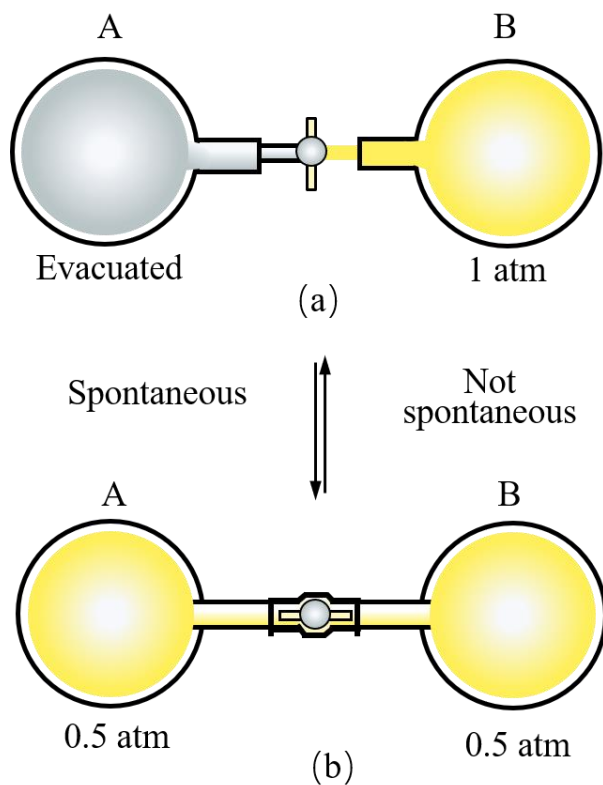
物质状态的变化或分子数目的变化可以用焓变来描述

焓变与自发反应的关系？

### 3.3.2 熵变与自发反应

#### 1. 熵(S, Entropy)的定义及其意义

熵是体系或物质无序度（混乱度、自由度）的量度。



$$S_{\text{冰}} < S_{\text{水}} < S_{\text{汽}}$$

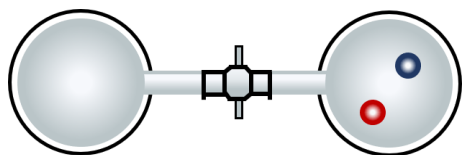
### 3.3.2 熵变与自发反应

#### Boltzmann 公式

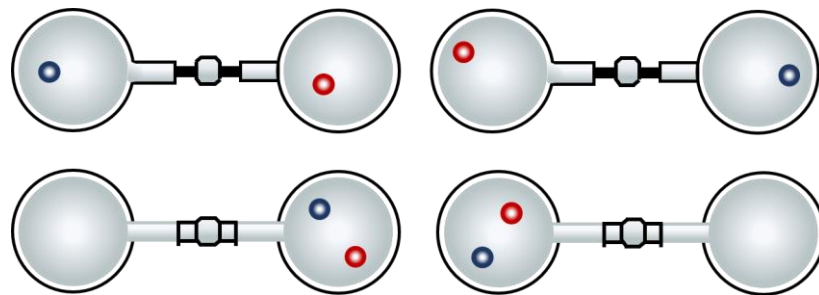
$$S = k \ln W$$

$k$ : Boltzmann 常数 ( $k = R/N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )

$W$ : 微观状态数



1种微观状态



4种微观状态

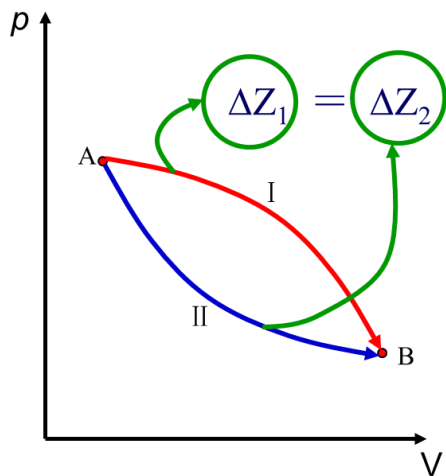
$S$ 是状态函数,  $\Delta S = S_{\text{终}} - S_{\text{始}}$ ,  $\Delta S > 0$ 表示体系熵增加, 即体系的混乱度增加;  $\Delta S < 0$ 表示体系的混乱度降低, 即有序度增加。

### 3.3.2 熵变与自发反应

熵变 $\Delta S$ 也可以从宏观热力学的角度定义。19世纪人们在广泛使用热机的基础上，总结提出关系式：

$$\Delta S = Q_r/T \text{ 或 } Q_r = T\Delta S$$

其中 $Q_r$ 是可逆过程中所吸收的热量，体系的熵变 $\Delta S$ 等于该可逆过程所吸收的热（ $Q_r$ ）除以温度（ $T$ ），熵即由“热温商”而得名。



$$\Delta S - \sum_{A \rightarrow B} \left( \frac{\delta Q}{T} \right) \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

可看作热力学第二定律的数学表达式

## 3.3.2 熵变与自发反应

### 2. 标准熵

**标准熵**：1 mol 物质在标准状态和指定温度下所具有的熵值叫标准熵，也叫**绝对熵**。符号： $S_m^\theta$ ，单位： $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

为什么也叫绝对熵？

假设1 mol物质在100 kPa，温度由0 (K) 变化到T (K)，其熵变为：

$$\Delta S_m^\theta = S_m^\theta(T) - S_m^\theta(0)$$

**热力学第三定律**：任何理想晶体在热力学零度时的熵值为零，即

$$S_m^\theta(0) = 0$$

$$\Delta S_m^\theta = S_m^\theta(T) \quad \text{实验数据+热力学方法计算}$$

**理想晶体**：纯净而完美的晶体。在热力学零度时质点完全停止了运动。

### 3.3.2 熵变与自发反应

表3-2 一些物质的标准摩尔熵 (298 K)

物质	$S_m^\theta$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	物质	$S_m^\theta$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
气体		液体	
$\text{H}_2 (\text{g})$	130.7	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	70.0
$\text{O}_2 (\text{g})$	205.2	$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l})$	173.4
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	188.8	固体	
$\text{NH}_3 (\text{g})$	192.8	$\text{Fe} (\text{s})$	27.3
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$	237.2	$\text{FeS}_2 (\text{s}, \text{黄铁矿})$	52.9
$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{g})$	269.2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})$	87.4



## 3.3.2 熵变与自发反应

### 3. 熵值的一些规律：

- (1) 同种物质： $S_m^\theta(g) > S_m^\theta(l) > S_m^\theta(s)$ ，如 $H_2O$ 等；
- (2) 同类物质摩尔质量  $M$  越大 $S_m^\theta$  越大。（因为原子数、电子数越多，微观状态数目也就越多），如卤素、烷烃等系列；
- (3) 气态多原子分子的 $S_m^\theta$  值较单原子的大，如  $O_3 > O_2 > O$ ；
- (4) 摩尔质量相等或相近的物质，结构越复杂 $S_m^\theta$  值越大。 $CH_3CH_2OH > CH_3OCH_3$ （后者的对称性好）；
- (5) 温度增加， $S_m^\theta$  值升高；
- (6) 压力对液态、固态物质的熵值影响较小，而对气态物质的影响较大。压力增加 $S_m^\theta$  值降低。

### 3.3.2 熵变与自发反应

#### 4. 熵变及其计算：

标态：
$$\Delta_r S_m^\theta = \sum v_i S_m^\theta(\text{生成物}) - \sum v_i S_m^\theta(\text{反应物})$$

标态简写：
$$\Delta S^\theta = \sum v_i S^\theta(\text{生成物}) - \sum v_i S^\theta(\text{反应物})$$

任意态：
$$\Delta S = \sum v_i S(\text{生成物}) - \sum v_i S(\text{反应物})$$

例题：计算25 °C 及标准状态下，反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的熵变。

解：
$$\begin{aligned}\Delta S_m^\theta &= [S_m^\theta(\text{CaO}(\text{s})) + S_m^\theta(\text{CO}_2(\text{g}))] - S_m^\theta(\text{CaCO}_3(\text{s})) \\ &= 38.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} + 213.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} - 91.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 160.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

一般来说，有气体生成、气体变多的反应为熵增反应；气体减少的反应为熵减反应，气体计量系数不变的反应熵变很小。

## 3.3.2 熵变与自发反应

### 5. 熵变与反应的自发性：

熵增加原理：孤立体系有自发倾向于混乱度增加的趋势。

（热力学第二定律的熵表述）

$\Delta S_{\text{孤}} > 0$	自发
$\Delta S_{\text{孤}} < 0$	非自发
$\Delta S_{\text{孤}} = 0$	体系处于平衡状态

但对于封闭体系，上述结论不适用：

-10 °C 的液态水会自动结冰，尽管是熵减少。因为结冰过程中，体系放热到环境（ $\Delta H < 0$ ）。

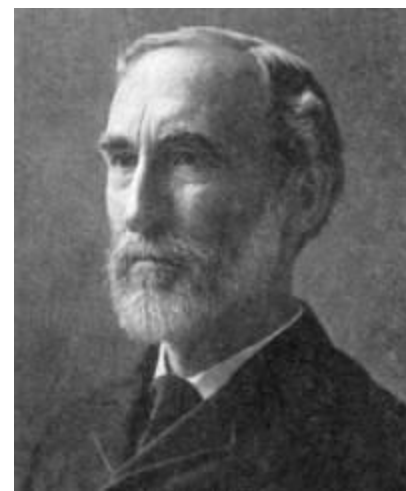
$\Delta H$ 和 $\Delta S$ 都是与反应自发性相关的函数，但一般又都不能单独作为反应自发性的判断根据，因此需要结合二者综合考虑

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

#### 1. Gibbs 自由能的定义：

$$G \equiv H - TS \quad (\text{是状态函数})$$

等温过程：  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  （封闭体系）  
Gibbs – Helmholtz ( $G - H$  方程)



J. Willard Gibbs

#### 2. 标准Gibbs 生成自由能

在标准状态和指定温度下，由稳定态单质生成1 mol化合物(或非稳定态单质或其它形式的物种)时的Gibbs自由能变。符号为  $\Delta_f G_m^\theta(T)$  。  
简写为  $\Delta G_f^\theta(T)$  。单位：kJ/mol

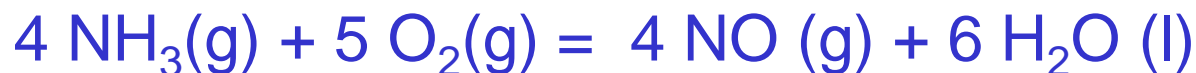
和标准焓的定义类似；稳定态单质的标准Gibbs生成自由能为0。

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

#### 3. 化学反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ (简写: $\Delta G^\theta$ )

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

例题：计算化学反应的 $\Delta_r G_m^\theta$  (简写:  $\Delta G^\theta$ )



$$\Delta G^\theta = [4 \times \Delta G_f^\theta, (\text{NO}(\text{g})) + 6 \times \Delta G_f^\theta, (\text{H}_2\text{O}(\text{l}))]$$

$$- [4 \times \Delta G_f^\theta, (\text{NH}_3(\text{g})) + 5 \times \Delta G_f^\theta, (\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$= [4 \times 87.6 + 6 \times (-237.1)] - [4 \times (-16.4) + 0]$$

$$= -1006.6 \text{ kJ/mol}$$

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

#### 4. $\Delta G$ 与反应的自发性

$$\Delta G < 0$$

正向自发

$$\Delta G > 0$$

正向非自发

$$\Delta G = 0$$

体系处于平衡

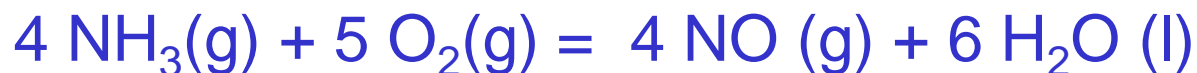
需要获得反应的 $\Delta G$ 值？

方法一：查表获得反应各物质的标准Gibbs 生成自由能 $\Delta G_f^\theta$ ，进而获得反应的 $\Delta G^\theta$

局限性：得到的是标态、298 K条件下反应的自发性

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

例题：计算化学反应的  $\Delta_r G_m^\theta$  (简写：  $\Delta G^\theta$  )



$$\begin{aligned}\Delta G^\theta &= [4 \times \Delta G_f^\theta, (\text{NO}(\text{g})) + 6 \times \Delta G_f^\theta, (\text{H}_2\text{O}(\text{l}))] \\ &\quad - [4 \times \Delta G_f^\theta, (\text{NH}_3(\text{g})) + 5 \times \Delta G_f^\theta, (\text{O}_2(\text{g}))] \\ &= [4 \times 87.6 + 6 \times (-237.1)] - [4 \times (-16.4) + 0] \\ &= -1006.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G^\theta < 0$ ，只能说明在标态、298 K条件该反应可以正向自发进行

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

需要获得不同温度下反应的 $\Delta G$ 值？

等温过程、封闭体系： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

因为 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 随反应温度变化不大，所以：

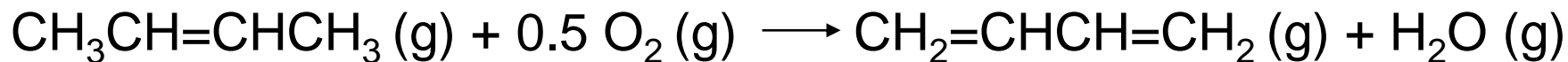
$$\Delta G^{\theta}(T) = \Delta H_{298}^{\theta} - T\Delta S_{298}^{\theta}$$

可以用标态、298 K下的焓变和熵变计算任意温度(T)下的标准Gibbs自由能变，进而研究不同温度对反应自发性/方向的影响



### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

例题：



$$\Delta H^\theta = -77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\theta = +0.072 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\theta (T) = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta = -77 - 0.072 T$$

属于 (−, +) 型

在任意温度下时， $\Delta G^\theta (T)$  都小于零，从热力学上来说，正向反应在标态下能自发进行。实际上，丁烯与氧气在常温常压下反应太慢，需要使用催化剂。

热力学只能说明反应的可能性，需要同时考虑动力学因素。

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

例题：  $\text{CO (g)} \longrightarrow \text{C (s)} + 0.5 \text{ O}_2 \text{ (g)}$

$$\Delta H^\theta = + 111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\theta = -0.090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\theta (T) = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta = 111 + 0.090 T$$

属于 (+ , -) 型

在任意温度下时，  $\Delta G^\theta (T)$  都大于零，即在标态和任意温度下，正向反应都不能自发进行。

寻找催化剂的任何努力都将是徒劳的

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

例题：  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g})$

$$\Delta H^\theta = +182.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\theta = +0.0248 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\theta(T) = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta = 182.6 - 0.0248 T$$

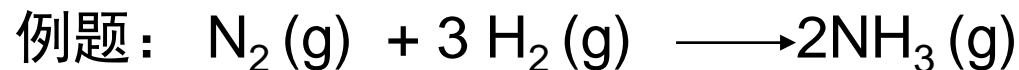
属于 (+, +) 型

低温时， $\Delta G^\theta(T)$  为正，非自发；高温时， $\Delta G^\theta(T)$  为负，自发

$$T_{\text{转}} = \Delta H^\theta / \Delta S^\theta = 182.6 / 0.0248 = 7362 \text{ K}$$

空气中的氧气在常压常温下，不能与氮气反应。但在雷电时，瞬间局部高温有可能使该反应发生。 “雨水肥田”

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应



$$\Delta H^\theta = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\theta = -0.199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\theta(T) = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta = -92.2 + 0.199 T$$

属于 (－, －) 型

低温时,  $\Delta G^\theta(T)$  为负, 自发; 高温时,  $\Delta G^\theta(T)$  为正, 非自发

$$T_{\text{转}} = \Delta H^\theta / \Delta S^\theta = 92.2 / 0.199 = 463 \text{ K} \quad (190 \text{ }^\circ\text{C})$$

在标态时, 在190 °C以下, 反应自发, 在高压下(30 MPa), 反应温度可更高, 由实验具体条件来定。

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

#### 4. $\Delta G$ 与反应的自发性

$\Delta H^\theta$	$\Delta S^\theta$	$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$ 低温      高温		正向反应自发性 随温度的变化
-	+	-	-	任何温度下均自发
+	-	+	+	任何温度下均非自发
-	-	-	+	低温时自发；高温时非自发
+	+	+	-	低温时非自发；高温时自发

当  $\Delta G^\theta = 0$  时,  $\Delta H^\theta = T_{\text{转}}\Delta S^\theta$ ,

$$T_{\text{转}} = \Delta H^\theta / \Delta S^\theta$$

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

三行情书

焓变为负，熵变为正，  
即使世界绝对零度，  
爱你依然自发。



北师大的“三行情书”

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

#### 5. $\Delta G$ 的物理意义

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{热力学第一定律})$$

$$= Q - p\Delta V + W' \quad (\text{等压过程, } W' \text{ 为非体积功})$$

$$= T\Delta S - p\Delta V + W' \quad (\text{等温可逆过程: } Q_r = T\Delta S)$$

$$\text{移项: } \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = W'$$

$$\text{根据: } \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{等压过程})$$

$$\therefore \Delta H - T\Delta S = W'$$

$$\text{又根据: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\therefore \Delta G = W'$$

热力学已经证明, 等温可逆过程所做的功最大, 用  $W'_{\max}$  表示。因此,

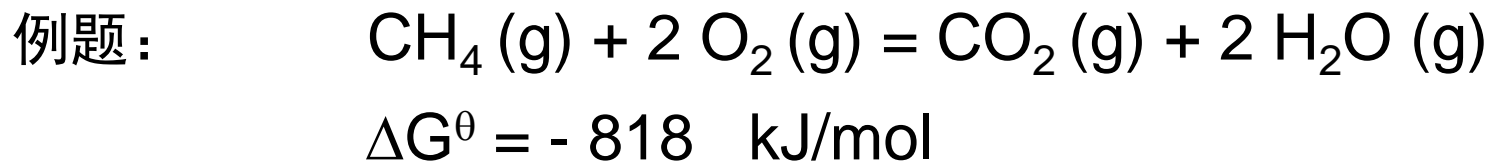
$$\Delta G = W'_{\max}$$

可逆过程Gibbs自由能的减少等于恒温、恒压下体系所做最大非体积功。

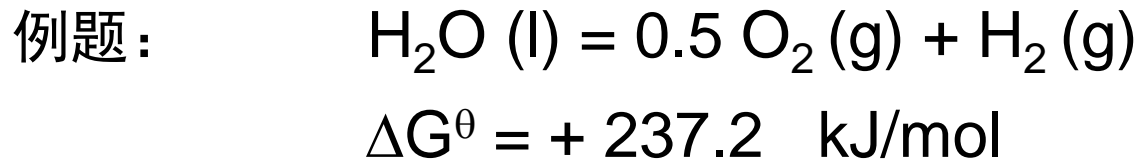
若  $W'_{\max} < 0$ , 即体系对环境做功, 此时  $\Delta G < 0$ , 反应能自发进行; 反之,  $W'_{\max} > 0$ , 环境对体系做功, 此时  $\Delta G > 0$ , 反应不能自发进行。

### 3.3.3 Gibbs自由能变与自发反应

$\Delta G = W'_{\max}$  关系式的运用



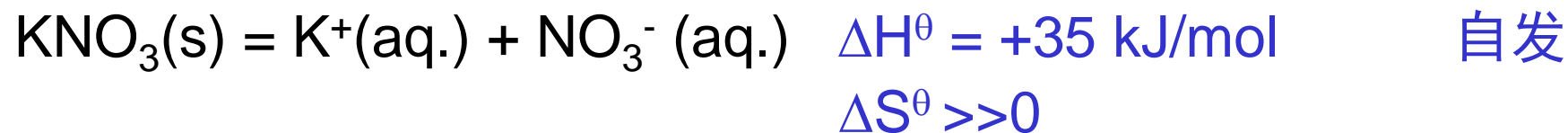
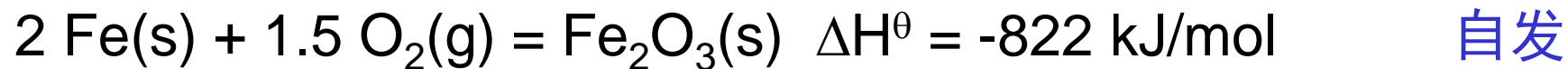
表示在标态 298 K 时，1 mol  $\text{CH}_4(\text{g})$ 在理想的可逆燃料电池中最多能提供 818 kJ 的电功。



说明在常温常压下， $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 不能自发分解为 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 。外界需对体系做功（电解），要使1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  分解，至少要提供237.2 kJ 的电功。



# 本章小结



→ { 焓变:  $\Delta H^\theta$   
熵变:  $\Delta S^\theta$   
吉布斯自由能变:  $\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$

# 本章小结

1. **基本概念**：体系与环境；状态、状态函数与状态方程；过程与途径；热和功；可逆过程；内能；广度量与强度量等；
2.  **$\Delta H$** ：热力学第一定律 ( $\Delta U = Q + W$ ) ；等容热效应 ( $Q_V = \Delta U$ ) ；等压热效应 ( $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ) ；热化学方程式；焓变 $\Delta H$ 的获得（测量和计算，Hess定律、标准生成焓、键焓）等；
3.  **$\Delta S$** ：熵的定义；标准熵；热力学第二定律；热力学第三定律； $\Delta S$ 的计算； $\Delta S$ 与反应自发性等；
4.  **$\Delta G$** ：标准Gibbs自由能； $\Delta G$ 与化学反应的方向；G-H方程， $\Delta G$ 与最大非体积功等。

逐渐深入学习，寻找判断化学反应方向的方法

# 本章小结

## 1. 基本概念：

### a) 体系与环境：

体系与环境：被研究的对象；体系以外与体系密切相关的部分；

体系有三种：敞开体系、封闭体系、孤立体系。根据有无能量和物质交换划分；

学会体系种类的判断。

### b) 状态、状态函数与状态方程：

状态：是体系各性质(如质量、压力、密度、温度、体积等)的总和；

状态函数：决定物质状态的物理量。如 $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$ 等。性质是殊途同归，值变相等；周而复始，值变为零；

状态方程：体系状态函数之间的定量关系式。如 $pV=nRT$ 。

# 本章小结

## 1. 基本概念：

### c) 过程与途径：

过程：系统状态随时间而发生的变化称之为过程。常见热力学过程有简单状态变化过程（等压、等容、等温、循环、绝热等）、相变过程和化学变化过程；

途径：从同一始态到同一终态的不同方式。状态函数与途径无关（如  $p$ 、 $V$ 、 $T$  等），但非状态函数与途径有关（如  $Q$ 、 $W$  等）。

### d) 热和功：

热( $Q$ )：体系与环境之间因温度不同而交换或传递的能量。吸热时  $Q>0$ ，放热时  $Q<0$ 。非状态函数；

功( $W$ )：除热外，体系与环境之间以其它形式交换或传递的能量。“吸功”时  $W>0$ ，“放功”时  $W<0$ 。

# 本章小结

## 1. 基本概念：

### e) 可逆过程：

可逆过程：能通过原来过程的反方向变化而使系统和环境都同时复原、不留下任何痕迹的过程；

可逆过程的特点：系统始终无限接近平衡态；理想过程且耗时无限长；在等温的可逆过程中，系统对环境所作的功为最大功；环境对体系所作的功为最小功。

### f) 内能：

内能( $U$ )：体系内部储存的总能量；

内能的特点：状态函数，即状态确定则内能值确定，但具体是多少还不能测定；内能的变化与途径无关。

# 本章小结

## 1. 基本概念：

g) 广度量与强度量：

广度量：一类与物质的量有关的状态函数，如体积 $V$ ，内能 $U$ 等，具有加和性；

强度量：一类与物质的量无关的状态函数，如温度 $T$ ，不具有加和性。

## 2. $\Delta H$ ：

等容热效应 ( $Q_v$ ) 的测量；

等压热效应 ( $Q_p$ ) 的测量；

热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$ （一定要注意正负号）；

恒容、体系不做其他功时  $Q_v = \Delta U$ 。说明在没有其它功的条件下，系统在等容过程中的热效应全部用于改变体系内能；

恒压、体系不做其他功时  $Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$ 。说明在没有其它功的条件下，系统在等压过程中的热效应全部用于改变体系的焓；

# 本章小结

## 2. $\Delta H$ :

$Q_v$ 与 $Q_p$ 的关系:  $Q_p = Q_v + p\Delta V = Q_v + \Delta nRT$  (理想气体); 若均为凝聚相则 $Q_p \approx Q_v$ ;

热化学反应式及其书写;

反应焓变 $\Delta H$ 的获得方式: 1) 实验测量 $Q_p$ ; 2) 热力学数据计算。

$\Delta H$ 的热力学数据计算方法:

1) 盖斯定律: 恒温、恒压条件下, 某化学反应无论是一步完成还是分几步完成, 总的热效应(焓变)是相同的。

2) 标准生成焓: 在标态和  $T(K)$  条件下, 由稳定态单质生成 1mol 化合物(或不稳定态单质或其它物种)时的焓变。记作  $\Delta_f H_m^\theta(T)$ , 简写为  $\Delta H_f^\theta(T)$ 。

$$\Delta H^\theta = \sum v_i \Delta H_f^\theta (\text{生成物}) - \sum v_i \Delta H_f^\theta (\text{反应物})$$

稳定态单质: 在标态及指定温度下能稳定存在的单质。具有人为指定性, 但不影响焓变。

# 本章小结

## 2. $\Delta H$ :

3) 键焓：在标准状态和指定温度下，断开气态物质的 1 mol 化学键，并使之成为气态原子时的焓变，称为该化学键的键焓。用符号BE表示，单位为 kJ/mol。

$$\Delta H^\theta = \sum v_i BE_{(\text{反应物})} - \sum v_i BE_{(\text{生成物})}$$

注意事项：反应物的减生成物的，与其它的相反；物相均为气态

## 3. $\Delta S$ :

熵（S）是体系或物质无序度（混乱度、自由度）的量度。S是状态函数， $\Delta S > 0$ 表示体系熵增加，即体系的混乱度增加； $\Delta S < 0$ 表示体系的混乱度降低，即有序度增加。

标准熵：1 mol 物质在标准状态和指定温度下所具有的熵值叫标准熵，也叫绝对熵。符号： $S_m^\theta$ ，单位： $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



# 本章小结

## 3. $\Delta S$ :

热力学第三定律：任何理想晶体在热力学零度时的熵值为零，即

$$S_m^\theta(0) = 0$$

熵值的一些基本规律。

熵变及其计算：

标态：
$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_i S_m^\theta(\text{生成物}) - \sum \nu_i S_m^\theta(\text{反应物})$$

标态简写：
$$\Delta S^\theta = \sum \nu_i S^\theta(\text{生成物}) - \sum \nu_i S^\theta(\text{反应物})$$

任意态：
$$\Delta S = \sum \nu_i S(\text{生成物}) - \sum \nu_i S(\text{反应物})$$

熵增加原理：孤立体系有自发倾向于混乱度增加的趋势。

（热力学第二定律的熵表述）： $\Delta S_{\text{孤}} > 0$  自发； $\Delta S_{\text{孤}} < 0$  非自发； $\Delta S_{\text{孤}} = 0$  处于平衡状态。

$\Delta H$ 和 $\Delta S$ 均不能单独作为反应自发性的判断根据，需要综合考虑

# 本章小结

## 4. $\Delta G$ :

Gibbs 自由能的定义:  $G \equiv H - TS$  (是状态函数)

等温过程:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (封闭体系,  $G-H$  方程)

标准Gibbs生成自由能: 在标准状态和指定温度下, 由稳定态单质生成1 mol化合物(或非稳定态单质或其它形式的物种)时的Gibbs自由能变。符号为  $\Delta_f G_m^\theta(T)$ 。简写为  $\Delta G_f^\theta(T)$ , 单位: kJ/mol

化学反应的  $\Delta_r G_m^\theta$  (简写:  $\Delta G^\theta$ )

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

$\Delta G$  与反应的自发性:  $\Delta G < 0$  正向自发;  $\Delta G > 0$  正向非自发;  $\Delta G = 0$  体系处于平衡

如何获得反应的 $\Delta G$ 值? 查表可计算标态及298 K条件下 $\Delta G$ , 其他呢?

# 本章小结

## 4. $\Delta G$ :

不同温度下反应的 $\Delta G$ 值?

根据等温过程、封闭体系:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , 因为 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 随反应温度变化不大, 所以:

$$\Delta G^\theta(T) = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta$$

$\Delta G$  与反应的自发性

$\Delta H^\theta$	$\Delta S^\theta$	$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$		正向反应自发性 随温度的变化
		低温	高温	
-	+	-	-	任何温度下均自发
+	-	+	+	任何温度下均非自发
-	-	-	+	低温时自发; 高温时非自发
+	+	+	-	低温时非自发; 高温时自发

当  $\Delta G^\theta = 0$  时,  $\Delta H^\theta = T_{\text{转}}\Delta S^\theta$ ,  $T_{\text{转}} = \Delta H^\theta / \Delta S^\theta$

$\Delta G$ 的物理意义:  $\Delta G = W'_{\text{max}}$ , 即可逆过程Gibbs自由能的减少等于恒温、恒压下体系所做最大非体积功。

# 第三章 化学热力学-反应的方向

作业三：

习题： 3.3 3.5 3.9 3.13 3.18 3.19

思考题： 3.1

Thank you !