

第四章

化学热力学

Chemical Thermodynamics

本章要点

1.基本概念

体系和环境、状态和状态函数、过程和途径、体积功 热力学能 (内能)

2.热力学第一定律

热力学第一定律的表达、功和热、理想气体的内能

3.热 化 学

化学反应的热效应、热化学方程式、盖斯定律、生成热 燃烧热

4.化学反进行的方向

过程进行的方式、化学反应进行的方向

研究化学反应的目的， 有两个方面

一、物质方面：

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ 制取氨

用硫粉处理洒落的汞： $\text{S} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{HgS}$ 消除单质汞，而不是制 HgS

二、能量方面：

煤炭燃烧 $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ ， 是获得能量， 不是制取 CO_2 。

蓄电池充电的化学反应， 是为了转化和储存能量

化学热力学：

研究和化学反应相关的**能量问题**， 研究化学反应的**方向和进行程度**的一门科学。

4-1 基本概念

一. 系统和环境

系统：研究的对象。

环境：系统外与其密切相关的部分。

如，研究杯子中的 H_2O ，则 H_2O 是系统，而水面上的空气、杯子皆为环境。当然，桌房屋、地球、太阳也皆为环境。但我们着眼于和系统密切相关的环境。

如，若以 N_2 和 O_2 混合气体中的 O_2 作为系统，则 N_2 是环境，容器也是环境。

•界面

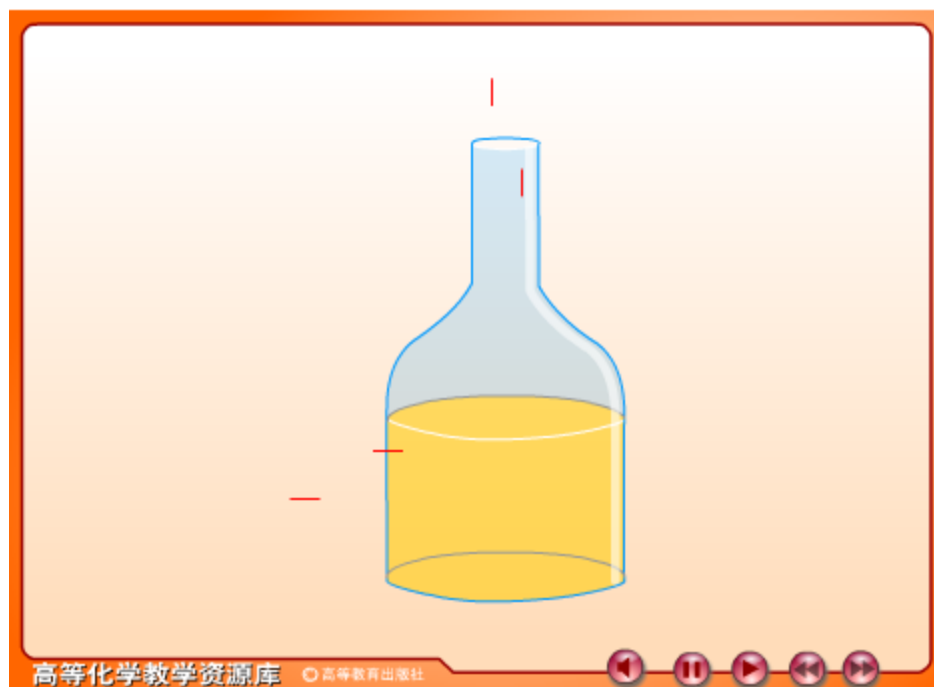
系统和环境之间有时有界面，如 H_2O 和杯子；有时又无明显界面，如 N_2 和 O_2 之间。此时，可以设计一个假想的界面，从分体积的概念出发，认为 V_{O_2} 以内是系统，以外是环境。

•宇宙

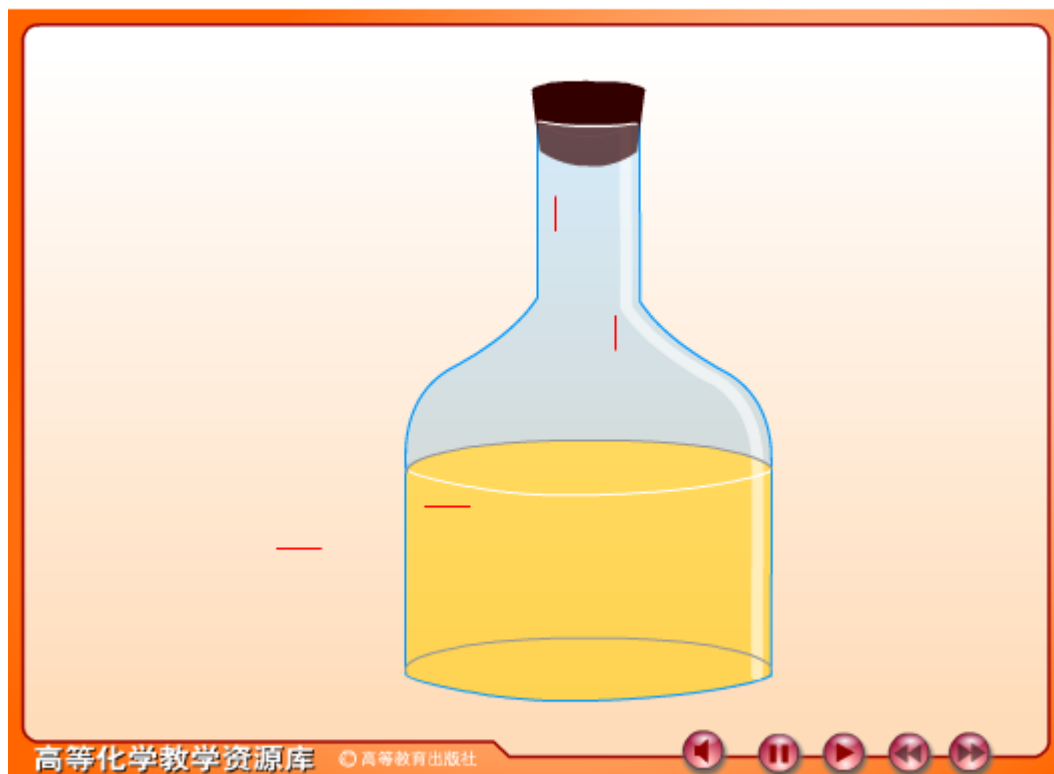
系统和环境放在一起，在热力学上称为宇宙。

系统和环境

敞开系统： 与环境既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。



隔离系统：与环境无物质、能量交换。



二. 状态和状态函数

状态: 一定条件下体系存在的形式

状态函数: 描述系统状态的物理量, 如 p 、 V 、 T 等

状态函数具有鲜明的特点:

(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, 但状态函数的
变化值只与始态、终态有关, 而与变化途径无关!

始态和终态：系统变化前的状态为始态；变化后的状态为终态。

状态函数的改变量：状态变化始态和终态一经确定，则状态函数的改变量是一定的，用 Δ 表示。

例如：温度的改变量用 ΔT 表示，

则 $\Delta T = T_{\text{终}} - T_{\text{始}}$

同样理解 Δn ， ΔP ， ΔV 等的意义。

状态函数可分为两类：

量度性质 (或广延性质)：

某些状态函数, 如 V 、 n 等所表示的体系的性质有**加合性**。它的数值与系统的物质的量成正比, 如体积、质量、熵等。

强度性质：

它的数值取决于系统自身的特点, 与**系统的数量无关**, **不具有加和性**, 如温度、压力等。

三. 过程和途径

过程：系统从始态到终态发生的一系列变化。

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。 $V_1=V_2$

四. 热力学能 (*Internal Energy*)

热力学能(U): 系统内所有微观粒子的全部能量之和, 也称内能。

U 是状态函数。

$$U_2 - U_1 = \Delta U$$

热力学能变化只与始态、终态有关, 与变化途径无关。

热力学能(U)



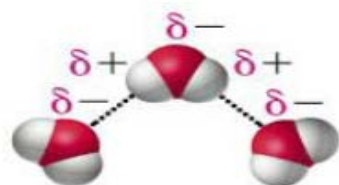
Translational



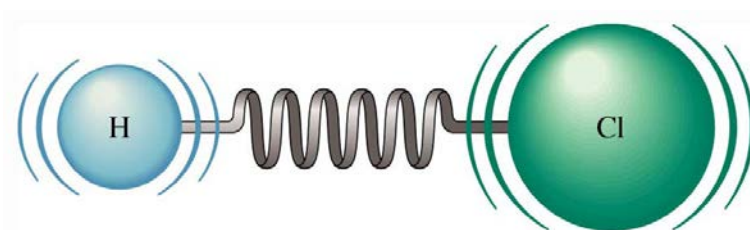
Rotational



Vibrational



Electrostatic
(Intermolecular attractions)



分子模型

体系内所含各种物质的分子和原子的动能（平动、转动、振动）、势能（各质点互相吸引和排斥）、电子和核的能量的总和。

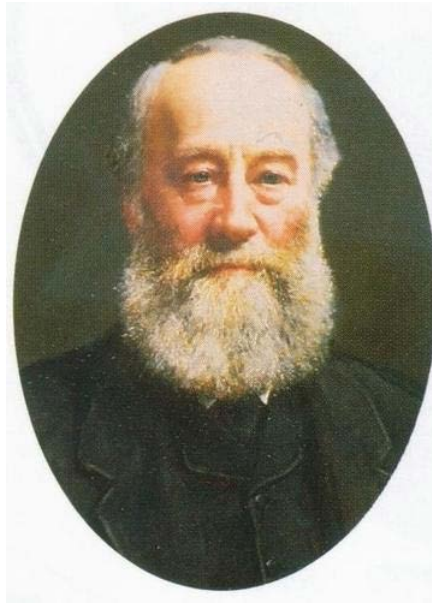
理想气体的热力学能只是温度的函数

二、热力学第一定律

The first law of thermodynamics



迈尔(Mayer)
德国物理学家



焦耳(Joule)
英国物理学家



赫姆霍兹(Helmholtz)
德国物理学家



二、热力学第一定律

1844年，德国物理学家 J·R·Meyer（迈尔）提出。

能量守恒定律在热现象领域的具体表达方式：

自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式。它可以从一种形式转化为另一种形式，可以从一种物质传递到另一种物质，在转化和传递过程中总能量不变。

You can't get something from nothing!

一、热力学第一定律的表示

对**封闭系统**（系统与环境没有物质交换）。

若环境对其做功 W 、系统从环境吸收热量 Q ，则系统的能量必有增加，根据能量守恒原理，增加的这部分能量等于 W 与 Q

$$\Delta U = Q + W$$

热力学第一定律的实质：能量守恒与转化

二. 热和功

1. 热(Q , *Heat Energy*)

系统与环境之间由于存在温差而传递的能量。

热不是状态函数。

规定： 系统吸热： $Q > 0$ ；

系统放热： $Q < 0$ 。

2.功(W , $Work$)

系统与环境之间除热之外以其它形式传递的能量 。

规定： 系统对环境做功， $W < 0$ （失功）

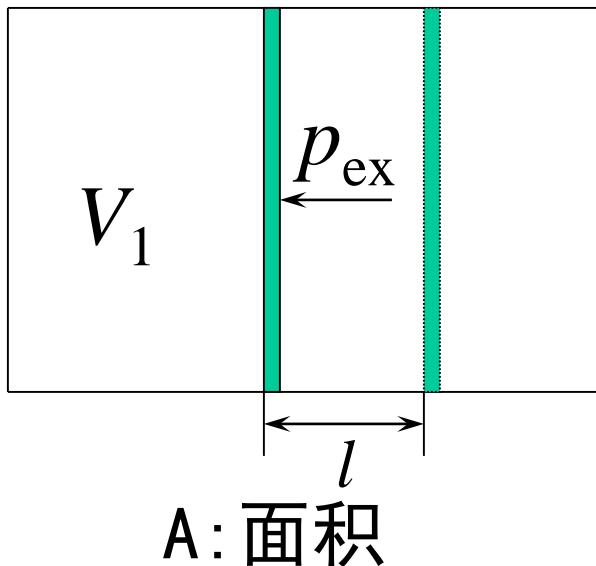
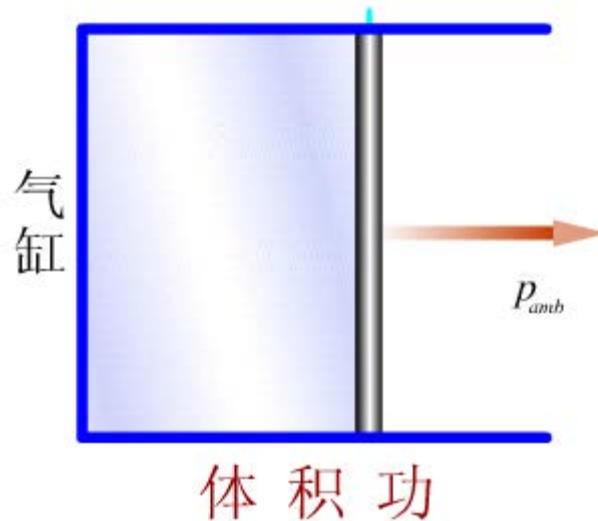
环境对系统做功， $W > 0$ （得功）

功不是状态函数

分类： 体积功， 非体积功

体积功的计算

系统反抗外压膨胀，
改变体积，产生体积
功。（对气体而言）



$$\begin{aligned} W &= -F_{ex} \times l \\ &= -p_{ex} \cdot A \cdot l \\ &= -p_{ex} (V_2 - V_1) \\ &= -p_{ex} \cdot \Delta V \end{aligned}$$



热和功均**不是状态函数**，**是过程量**。

(1) 热和功是与过程相联系的物理量，系统不发生变化，就没有热或功，故热和功均**不是状态函数**。

(2) 在处理热和功的问题时，不仅要考虑过程，还必须**考虑途径**。

功和热与途径有关

理想气体可逆过程做功

一次膨胀

$$p_1 = 6 \text{ atm}$$

$$V_1 = 2 \text{ dm}^3$$

$$\Delta T = 0$$



$$p_2 = 1 \text{ atm}$$

$$V_2 = 12 \text{ dm}^3$$

$$W_A = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$

$$= -1 \text{ atm} \times (12 - 2) \text{ dm}^3$$

$$= -10 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

功和热与途径有关

两次膨胀

$$p_1 = 6 \text{ atm}$$
$$V_1 = 2 \text{ dm}^3$$



$$p_2 = 3 \text{ atm}$$
$$V_2 = 4 \text{ dm}^3$$



$$p_3 = 1 \text{ atm}$$
$$V_3 = 12 \text{ dm}^3$$

$$W_{B1} = -p_{\text{ex}} \Delta V = -3 \text{ atm} \times (4 - 2) \text{ dm}^3 = -6 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

$$W_{B2} = -p_{\text{ex}} \Delta V = 1 \text{ atm} \times (12 - 4) \text{ dm}^3 = -8 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

$$W_B = W_{B1} + W_{B2} = -14 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

完成同一过程时，采用的途径不同，功不相同。

功和热与途径有关

三次膨胀

$$p_1 = 6 \text{ atm} \\ V_1 = 2 \text{ dm}^3$$



$$p_2 = 4 \text{ atm} \\ V_2 = 3 \text{ dm}^3$$



$$p_3 = 2 \text{ atm} \\ V_3 = 6 \text{ dm}^3$$

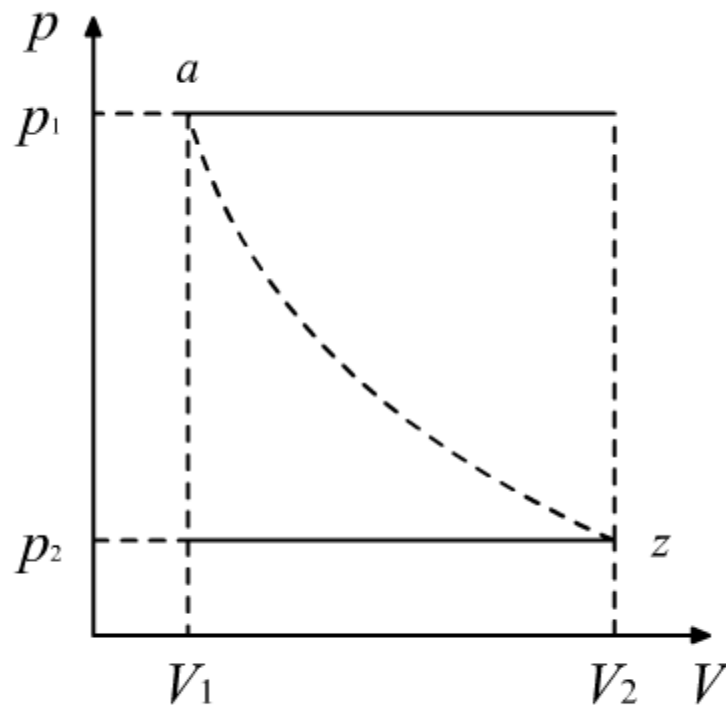
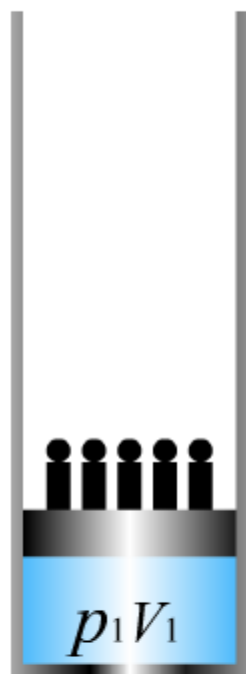


$$p_3 = 1 \text{ atm} \\ V_3 = 12 \text{ dm}^3$$

$$\begin{aligned} W_C &= -(p_{\text{ex}1} \Delta V_1 + p_{\text{ex}1} \Delta V_1 + p_{\text{ex}1} \Delta V_1) \\ &= -[4 \times (3 - 2) - 2 \times (6 - 3) - 1 \times (12 - 6)] \\ &= -16 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned}$$

$$W_C > W_B > W_A$$

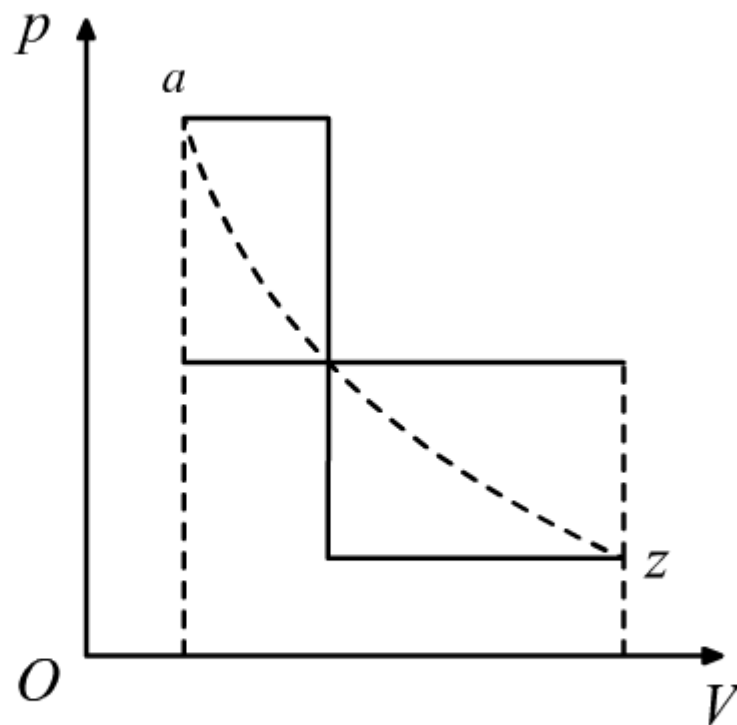
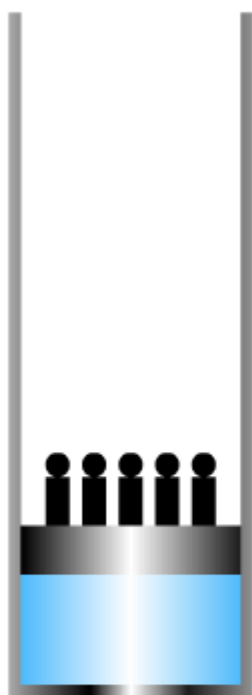
一次等外压膨胀、压缩



武汉理工大学物理化学教研室

(a) 过程一步完成

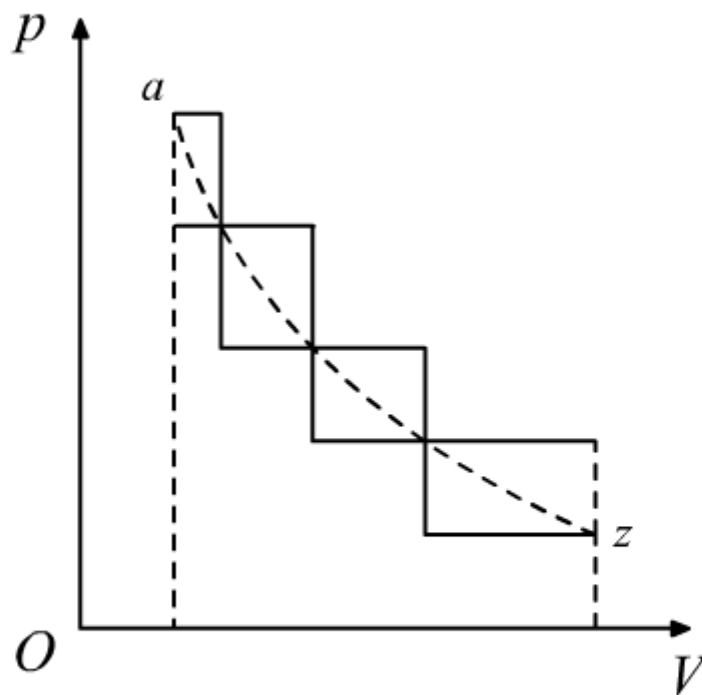
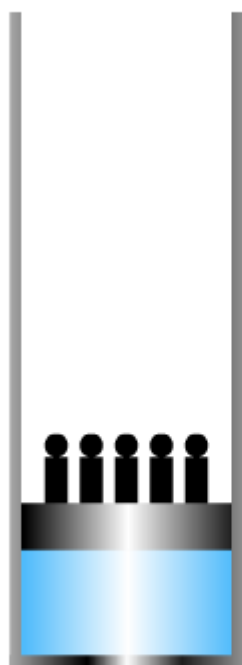
两次等外压膨胀、压缩



(b) 过程分两步完成



四次等外压膨胀

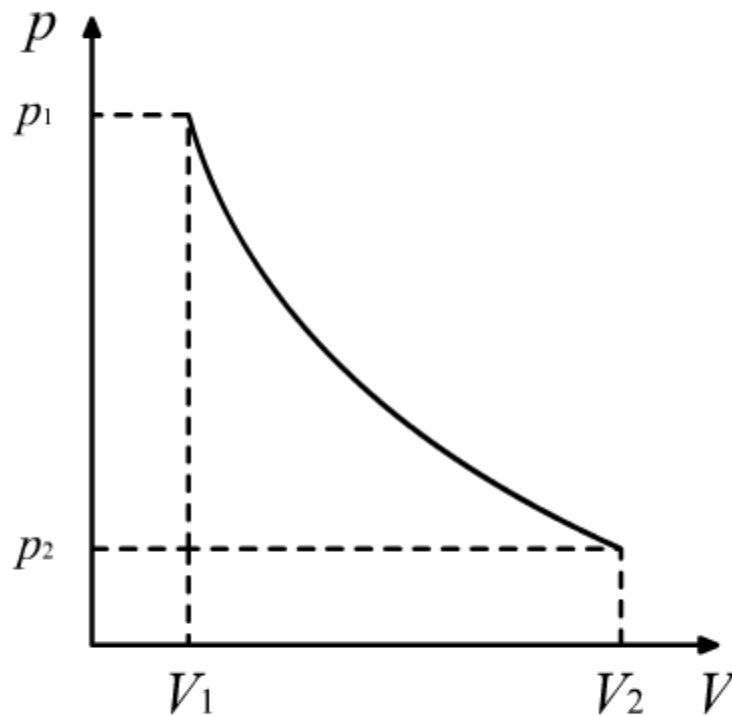


(c) 过程分四步完成



武汉理工大学物理化学教研室

无限多次等外压膨胀



同一过程，膨胀次数越多的途径， $p-V$ 折线越向
 $pV = nRT$ 曲线逼近，体系所做的功越大。则有

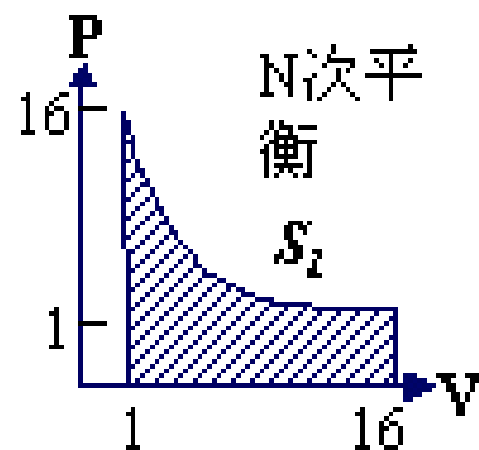
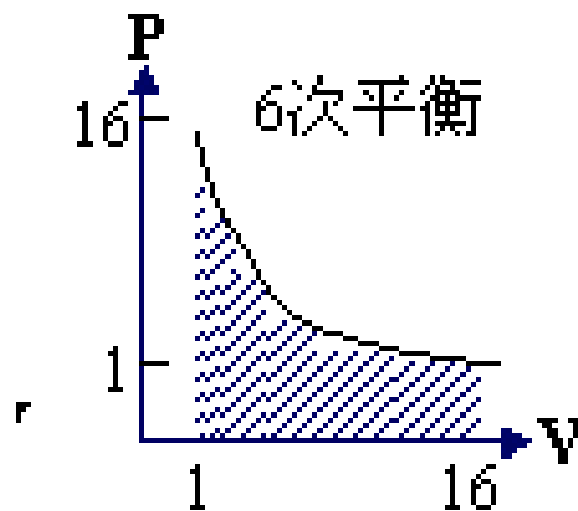
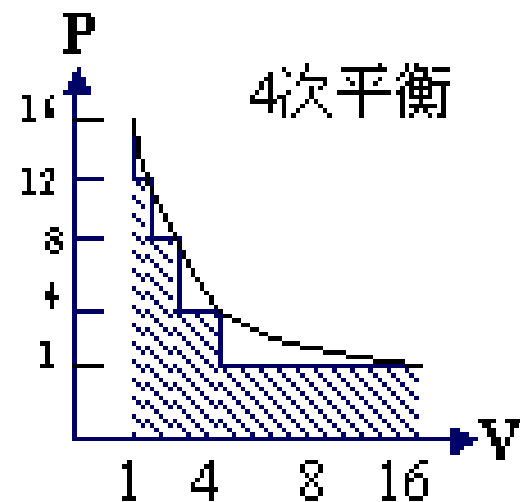
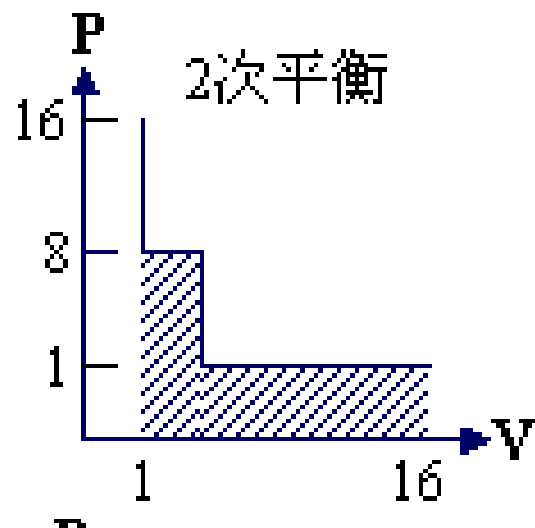
$$W = -\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=1}^{\infty} p_i \Delta V = -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

N 次膨胀途径时 $p-V$ 折线下的面积

$$W_D = -\int_2^{12} p_i dV = -\int_2^{12} \frac{12}{V} dV = -12(\ln 12 - \ln 2) = -21.5 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$W_D > W_C > W_B > W_A$$

将一条平衡曲线 $PV = C$ 画出：



结论

- 体系做功不是状态函数，因为它的大小与变化路径密切相关。
- 无限小变化做最大功，这种无限小变化过程又被称为“可逆过程”。因此所谓可逆过程是一种理想情况。

例题：设有1mol理想气体，由487.8 K、20 L的始态，反抗恒外压100 kPa迅速膨胀至100 kPa、414.6 K的状态。因迅速膨胀，体系与环境来不及进行热交换。试计算该体系的W、Q及体系的热力学变化能变 ΔU 。

解：根据题意，没有热交换，所以可以认为是绝热过程，故 $Q=0$ ； $W=p_{\text{外}}\Delta V=p_{\text{外}}(V_2-V_1)$ ；

根据气体状态方程 $pV=nRT$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1 \times 8.314 \times 414.6}{100} = 34.5L$$

$$W = -100 \times (34.5 - 20) = -1450 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 0 - 1450 = -1450J$$

表明，在绝热膨胀过程中体系对环境所做的功是消耗体系的热力学能。

例：某过程中，系统吸热 100 J，对环境做功 20 J，求系统的内能改变量和环境的内能改变量。

解：由第一定律表达式：

$$\Delta U (\text{系统}) = Q + W = 100 - 20 = 80 \text{ (J)}$$

从环境考虑，放热 -100 J，做功 20 J，

$$\text{所以：} \Delta U (\text{环境}) = (-100) + (20) = -80 \text{ (J)}$$

系统的内能增加了 80 J，环境的内能减少了 80 J。

任何形式的能都不能凭空产生、也不能凭空消失，能量是恒定的。

4-3 热化学

把热力学第一定律具体应用于化学反应中，讨论和计算化学反应的热量变化，称为**热化学**。

当生成物的温度恢复到反应物的温度时，化学反应中吸收或放出的热量，称为**化学反应热效应**，简称**反应热**。（主要研究无非体积功体系）

化学反应热要反映出与反应物和生成物的化学键相联系的能量变，**一定要求反应物和生成物的温度相同，以消除反应物和生成物因温度不同而产生的热量差异。**

一. 化学反应热

1. 恒容反应热 (Q_v)

若系统在变化过程中保持体积恒定，此时的热称为恒容热，用 Q_v 表示。

$$\Delta V = 0 \quad W_{\text{体}} = -P \cdot \Delta V = 0$$

$$Q_v = \Delta U - W_{\text{体}} = \Delta U$$

当 $\Delta U > 0$ 时， $Q_v > 0$ ，是吸热反应

$\Delta U < 0$ 时， $Q_v < 0$ ，是放热反应

则 Q_v 和状态函数的改变量 ΔU 建立了联系。

$Q_V = \Delta U$ 的物理意义

- ① 在定容且不做非体积功的过程中，
定容热在数值上等于系统热力学能的改变
- ② 由于热力学能是状态函数，所以虽然热不是状态函数，但定容热只与过程有关，而与途径无关。

2. 恒压反应热 (Q_p)

在恒压过程中完成的化学反应称为恒压反应，其热效应称为恒压反应热，用 Q_p 表示。

$$\Delta U = Q_p + W \quad \longrightarrow \quad Q_p = \Delta U - W$$

$$W = -p\Delta V \quad \longrightarrow \quad Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

由于恒压过程 $\Delta p = 0$ 即 $p_2 = p_1 = p$

$$\begin{aligned} Q_p &= U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \end{aligned}$$

U , p , V 都是状态函数，其组合也必为状态函数，热力学将 $U + pV$ 定义为新的状态函数—焓，符号 H

$$H = U + pV$$

所以 $Q_p = \Delta H$

在恒压反应过程中，体系吸收的热量全部用来改变系统的热焓

焓H (Enthalpy)

- ① 焓是系统的状态函数，其数值的大小只与始态和终态有关，与途径无关；
- ② 只能得到 ΔH ，无法得到其绝对值；
- ③ 焓是容量性质的函数，具有加和性。

$Q_p = \Delta H$ 的物理意义

- ① 在定压且不做非体积功的过程中，定压热在数值上等于系统的焓变。
- ② 焓是状态函数，故定压热只与过程有关，而与途径无关。

ΔH 与 ΔU 的关系

$$H = U + pV \qquad \Delta H = \Delta U + \Delta pV$$

① 对液体或固体： $\Delta V = 0$ $\Delta H \approx \Delta U$

② 对有气体变化的反应：

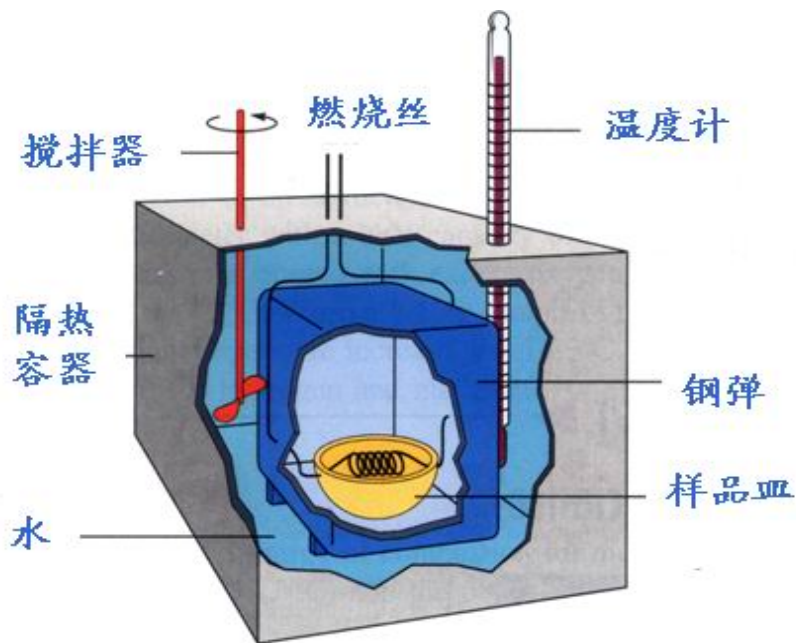
根据 $pV = nRT$

在恒温、恒压下， $p \Delta V = \Delta n_g RT$

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

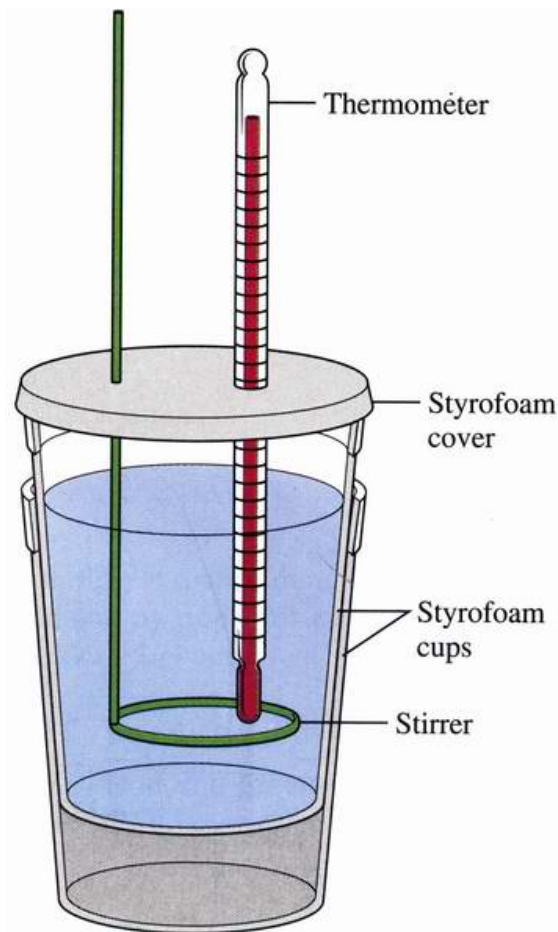
3. 反应热的测量

(1) 弹式量热计



弹式量热计适用于有机化合物的燃烧反应，
是恒容反应热(Q_V)。

(2) 杯式量热计



$$Q_p = \Delta T(C_p + C)$$

C_p : 产物的热容，指产物升高 1K 所需要的热量。

C : 量热计常数，整个量热计升高 1K 所需要的热量。

测量恒压反应热，适用于测中和热、溶解热等。

4. 反应进度

准确讨论计量化学反应的热效应

如：煤炭的燃烧： $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ （放热反应）

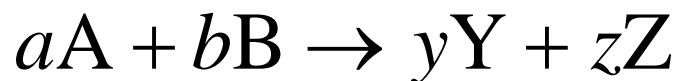
消耗掉 1 mol 和 2 mol 碳时，放热多少并不一样。

但，方程式给出的只是 C、 O_2 和 CO_2 的比例关系，
并不能说明某时刻这一反应实际进行多少，因而，
不能知道放热多少。

有必要规定一个物理量，表明反应进行多少。

反应进度 (ξ)

化学反应计量式:



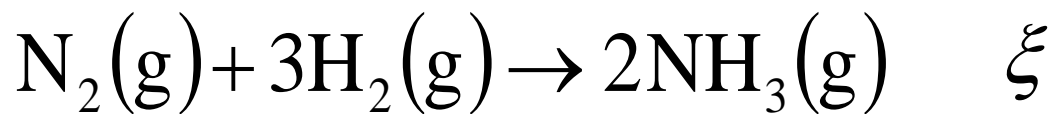
$$0 = -aA - bB + yY + zZ \qquad 0 = \sum_B \nu_B B$$

ν_B — 物质B的化学计量数

$$\nu_A = -a, \quad \nu_B = -b, \quad \nu_Y = y, \quad \nu_Z = z$$

反应进度:

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B(t) - n_B(0)}{\nu_B} \quad \text{单位是mol}$$



t_0 时	n_{B}/mol	3.0	10.0	0	0
---------	---------------------------	-----	------	---	---

t_1 时	n_{B}/mol	2.0	7.0	2.0	ξ_1
---------	---------------------------	-----	-----	-----	---------

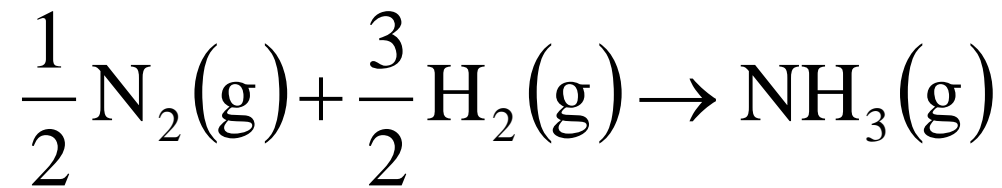
t_2 时	n_{B}/mol	1.5	5.5	3.0	ξ_2
---------	---------------------------	-----	-----	-----	---------

$$\xi_1 = \frac{\Delta n_1(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{(2.0 - 3.0)\text{mol}}{-1} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi_1 = \frac{\Delta n_1(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{(7.0 - 10.0)\text{mol}}{-3} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi_1 = \frac{\Delta n_1(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{(2.0 - 0)\text{mol}}{2} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi_2 = 1.5\text{mol}$$



$$t = 0 \quad 3.0 \quad 10.0 \quad 0 \quad (\text{mol})$$

$$t = t_1 \text{时} \quad 2.0 \quad 7.0 \quad 2.0 \quad (\text{mol})$$

$$\xi_1' = \frac{\Delta n_{(\text{N}_2)}}{\nu_{(\text{N}_2)}} = \frac{(2.0 - 3.0)\text{mol}}{-1/2} = 2.0\text{mol}$$

反应进度必须对应具体的反应方程式。

$\xi = 0 \text{ mol}$ 时，反应没有进行，这是 t_0 时刻的反应进度。

更重要的是理解 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的意义：

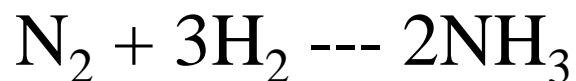
$\xi = 1 \text{ mol}$ 时：有 $\nu_A \text{ mol}$ 的 A（消耗）

$\nu_B \text{ mol}$ 的 B（消耗）

$\nu_C \text{ mol}$ 的 C（生成）

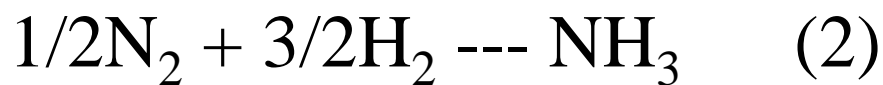
反应物消耗掉的摩尔数，产物生成的摩尔数，均等于各自的化学计量数时，反应进度为 1。

对于同一化学反应方程式，如(1)：



不论以 N_2 、 H_2 或 NH_3 来计算，同一时刻的 ξ 都是相等的。

对于同种化学反应，若反应方程式的化学计量数不同：

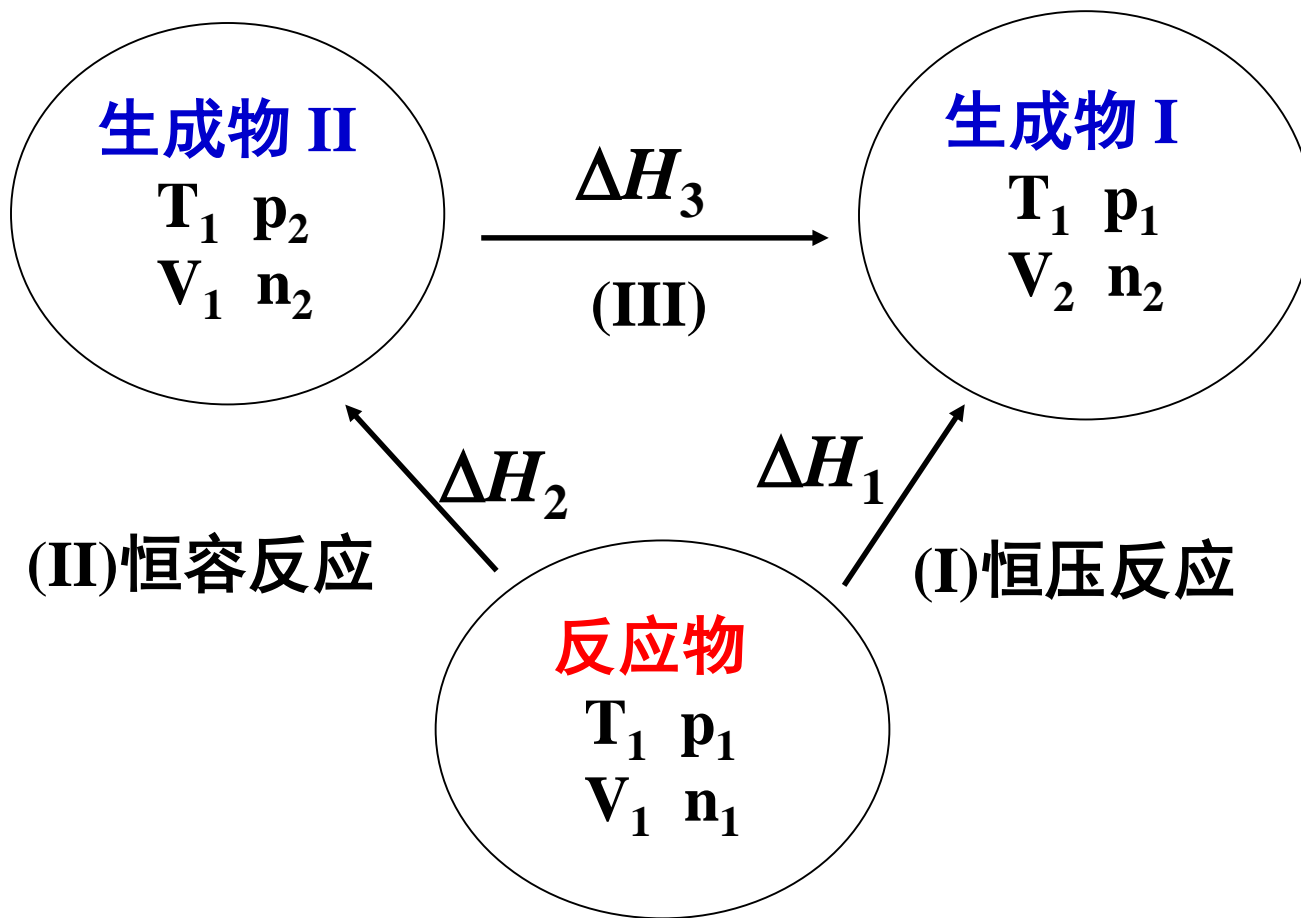


同样 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时，

(1)表示生成了2 mol 的 NH_3 ；

(2)表示生成了 1 mol 的 NH_3 。

5. Q_p 和 Q_v 的关系



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{即}$$

$$\Delta H_1 = \Delta U_2 + (P_2 V_1 - P_1 V_1) + \Delta U_3 + (P_1 V_2 - P_2 V_1)$$

对于生成物的等温变化（理想气体，U仅是温度的函数） $\Delta U_3=0$ ，则

$$\Delta H_1 = \Delta U_2 + (P_1 V_2 - P_1 V_1) = \Delta U_2 + P_1 (V_2 - V_1)$$

$$\Delta H_1 = \Delta U_2 + \Delta nRT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m$

当 $\xi=1$ 时的反应热效应为 $\Delta_r H_m$ ，即

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \xi \quad \text{单位：J mol}^{-1}$$

$$\text{由于， } Q_p = Q_v + \Delta n RT$$

$$\text{故， } \Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta n_g RT \quad \text{单位：J mol}^{-1}$$

(1) 当反应物、生成物气体的物质的量相等 ($\Delta n=0$) 时;

(2) 反应物与生成物全是固体或液体时,
恒压反应热与恒容反应热相等;

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$



$$Q_p = Q_v$$

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

解: $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l}) + 11 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 7 \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

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

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta n_g RT$$

$$= \{ -4807.12 + (-4) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

故其 Q_p 值为 -4817.03 kJ 。

小结:

$$\Delta U = Q + W$$

$$H = U + pV$$

$$Q_v = \Delta U$$

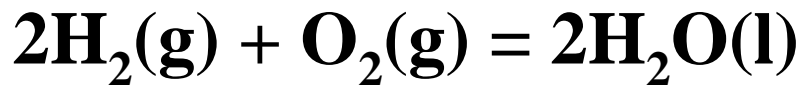
$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

二. 热化学方程式 (Thermochemical equations)

把热力学第一定律应用到化学反应上，讨论和计算化学反应的热量变化问题的学科称为热化学。

表示化学反应与其热效应关系的方程式，热化学方程。



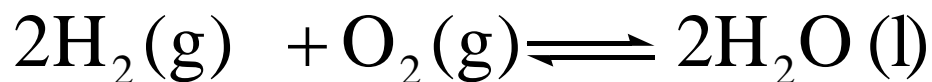
$$\Delta_r H^\ominus_m = -571.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (放热)}$$



$$\Delta_r H^\ominus_m = +571.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (吸热)}$$

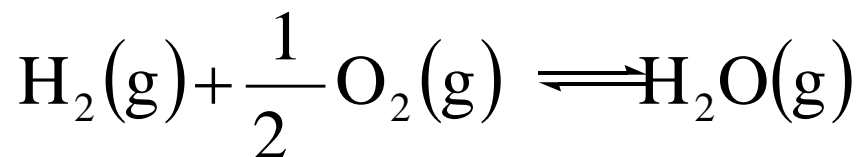


$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}(298.15\text{K}) = -483.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}(298.15\text{K}) = -571.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

聚集状态不同时, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}$ 不同



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}(298.15\text{K}) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

化学计量数不同时, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}$ 不同

书写“热化学方程式”注意事项：

1. 标明每种反应物和每种产物的聚集状态和晶形。

s – solid l = liquid g= gas

C（石墨）和 C（金刚石）

S（菱形）和 S（单斜）

2. 标明反应温度和压力。

若不写温度，是指298.15 K

上标“ \ominus ”表示“热力学标准态”，即：

① 各气体分压均为 p^\ominus （标准压力）

$$p^\ominus = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} \text{（IUPAC和GB）}$$

② 各溶液浓度（ $c = 1 \text{ mol/L}$ ）

③ 固态、液态物质为纯态

注意：“热力学标准态”不涉及温度。换言之每个温度下均有自己的“热力学标准态”。但按惯例，不标明温度时，将被视为298.15 K。若不是298.15 K，必须写出，
例： $\Delta H^\ominus(280\text{K}) = +165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. **写化学计量数**方程式是热量计算的基本单元，化学式系数表示反应中各化学式物质的量的比例，称化学计量数，无量纲。可以是整数，也可以是分数。

4. ΔH^\ominus 的单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，因此，离开热化学方程式，只写 ΔH^\ominus 值，毫无意义。

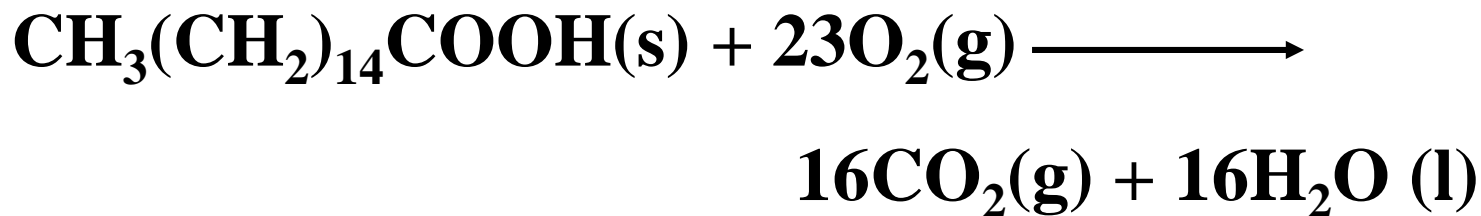
5. **反应逆向**进行时， ΔH^\ominus 绝对值相同，**符号相反**。

您要知道

您每天活动所需的热能哪里来？

过量的体脂肪的确可能增加心脏病、糖尿病和其他疾病发作的危险。但脂肪是人体的主要能量贮存系统。

在人体运动过程中，脂肪发生水解生成一组叫做脂肪酸的化合物，后者再通过一系列复杂反应转化为二氧化碳和水，肌肉运动正是由该过程释放的能量驱动的。



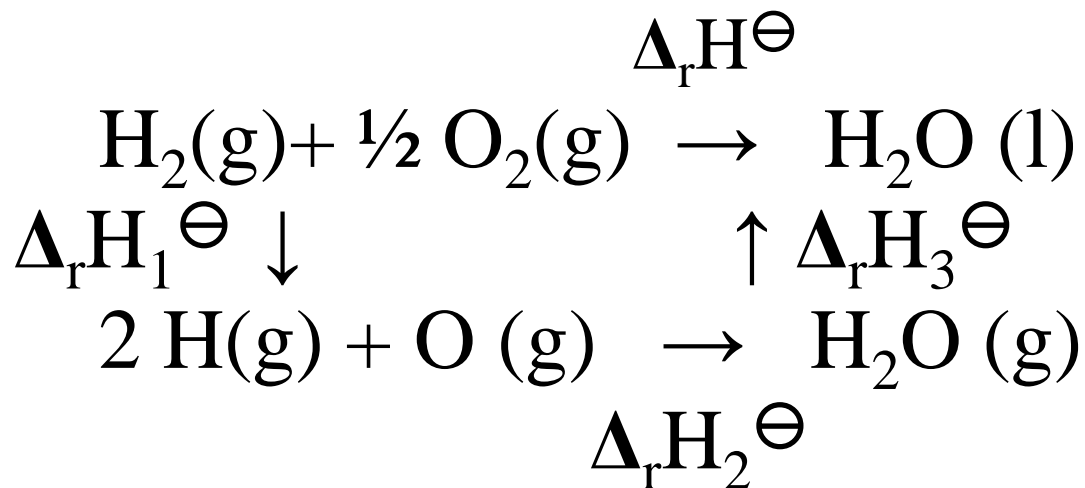
$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -9977 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三. 盖斯定律 (Hess' Law)

1840年，俄国化学家G. H. Hess提出：一个过程不论一步完成，还是分数步完成，其热效应总是相同。或说，“过程的热效应与途径无关”。



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},1}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},2}^{\ominus} \quad \text{或} \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \sum \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},i}^{\ominus}$$



测得： **途径I：** $\Delta_r H^\ominus = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

途径II： $\Delta_r H_1^\ominus = +676.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_2^\ominus = -917.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_3^\ominus = -44.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

盖斯定律的应用：

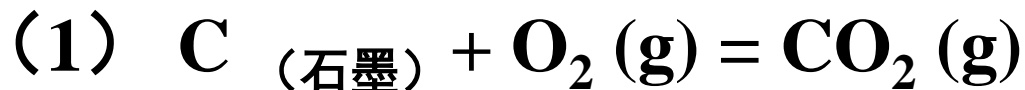
由已知的反应热，求出未知的反应热。

例：求下列反应的 $\Delta_r H^\ominus$ ：

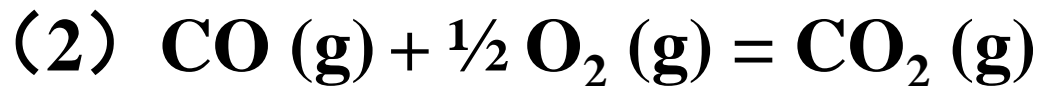


(无法直接用实验测定，因部分CO被氧化为CO₂)

但下列2个反应的可以直接测定：

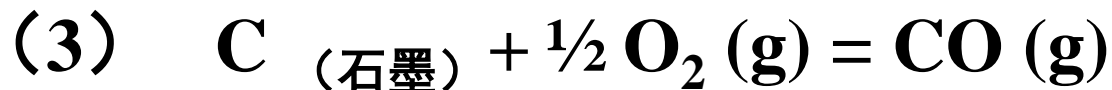


$$\Delta_r H_1^\ominus = - 394.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_2^\ominus = - 283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) - (2) , 得：



$$\begin{aligned} \Delta_r H_3^\ominus &= \Delta_r H_1^\ominus - \Delta_r H_2^\ominus \\ &= - 110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

利用盖斯定律时应注意：

- ① 正、逆反应的 $\Delta_r H_m$ ，绝对值相等，符号相反。
- ② 反应的 $\Delta_r H_m$ 与反应式的写法有关。
- ③ 各反应中，同一物质的聚集状态等条件应相同。
- ④ 所选取的有关反应，数量越少越好，以避免误差积累。

Hess's Law

- The overall reaction enthalpy is equal to the sum of the individual enthalpies for the reactions which make it up

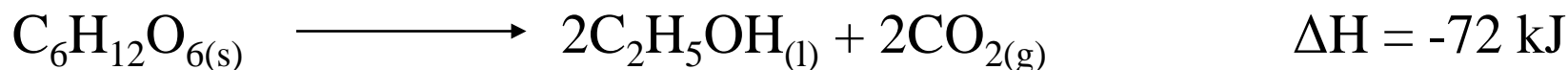
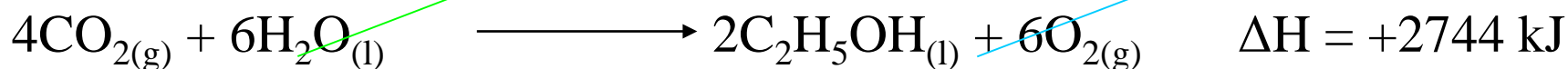
Given that for the combustion of glucose



and for the combustion of ethanol



Calculate ΔH (in kJ) for the fermentation of glucose:



Exothermic reaction

四. 生成热

1. 定义:

在热力学标准状态及指定温度下，由在指定单质生成1 mol某物质的过程的焓变，称为该物质的标准(摩尔)生成焓(热)。

符号: $\Delta_f H^\ominus_m (T)$, 简为 $\Delta_f H^\ominus$

单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

f = formation, **m** = molar,

\ominus = Standard State, **T** = temperature.

指定单质：

一般是指 298 K 单质最稳定的单质。

任意温度下，任何指定单质的标准摩尔生成焓为
0 kJ·mol⁻¹。

$$\Delta_f H^\ominus_m (\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

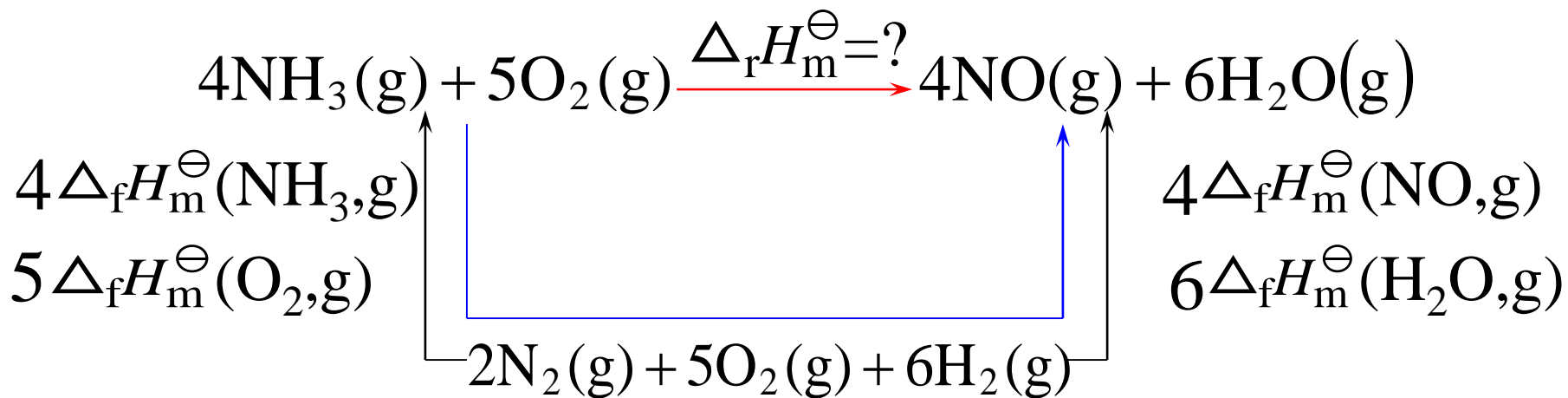
$$\Delta_f H^\ominus_m (\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus_m (\text{C}_{(\text{石墨})}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

但 $\Delta_f H^\ominus_m (\text{O}_3(\text{g})) = +143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f H^\ominus_m (\text{C}_{(\text{金刚石})}) = +1.987 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 由标准摩尔生成热计算 反应的标准摩尔生成热



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\
 &\quad - [4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\
 &= [4 \times 90.25 + 6 \times (-241.82) \\
 &\quad - 4 \times (-46.11) - 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -905.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

结论: $aA + bB \rightarrow yY + zZ$

$$\Delta_r H_m^\ominus = (\sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产}} - (\sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反}}$$

始态

反应物



例：计算 $3\text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 的反应热。

解：查表求出各物质的生成热如下：

$\Delta_f H^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹)	CO(g)	Fe ₂ O ₃ (s)	Fe(s)	CO ₂ (g)
	-110.5	824	0	-393.5

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= (\sum \Delta_f H^\ominus)_{\text{产}} - (\sum \Delta_f H^\ominus)_{\text{反}} \\ &= 3 \times (-393.5) - [3 \times (-110.5) + 824] = -1673 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

1、求反应热时, 要注意将生成热的数据乘上反应式中的相应计量系数。

注意

2、查表时, 要注意物质的物态相符。如 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热力学数据是不同的。

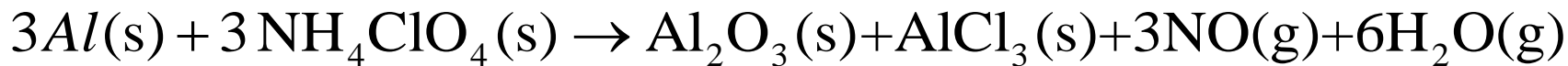
火箭发动机固体推进剂

由高氯酸铵(氧化剂, 占69.6% 质量), 铝(燃料, 16%), 铁氧化物(催化剂, 0.4%), 聚合物(如PBAN和HTPB, 作粘合剂, 次级燃料, 12.04%), 环氧树脂(固化剂, 1.96%)组成。这种推进剂亦称高氯酸铵组合推进剂(APCP)。用这种推进剂海平面比冲为242秒, 真空比冲268秒。



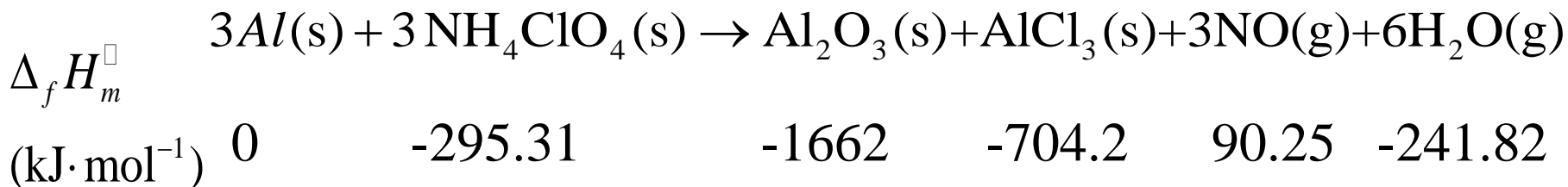
我国直径2米分段式
固体火箭助推器。

例：航天飞机的可再用固体火箭助推器(SRB)使用了金属铝和高氯酸铵为燃料，有关反应为



计算该反应的 $\Delta_f H_m^\ominus$

解：查表各物质的生成热



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= (\sum \Delta_f H^\ominus)_{\text{产}} - (\sum \Delta_f H^\ominus)_{\text{反}} \\ &= -2630 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

长征5号火箭



采用液氢、液氧作为推进剂

五. 燃烧热 (Heat of combustion)

1. 定义-在标准压力和一定温度下, 1mol 物质完全燃烧时产生的热效应, 称为该物质的标准摩尔燃烧热。

燃烧热终点的规定:

C: $\text{CO}_2(\text{g})$; H: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; S: $\text{SO}_2(\text{g})$; N: $\text{N}_2(\text{g})$; Cl: $\text{HCl}(\text{aq})$

符号: $\Delta_c H^\ominus_m$; 单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

一些物质的燃烧热 (298K) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$\text{CH}_4(\text{g})$ -590.31

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ -874.54

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ -1559.84

$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ -3267.54

$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ -2221.90

$\text{C}_7\text{H}_8(\text{l})$ 甲苯 -3908.69

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ -1410.97

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{l})$ -3226.87

$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ - 724.64

$\text{C}_5\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 苯酚 -3053.48

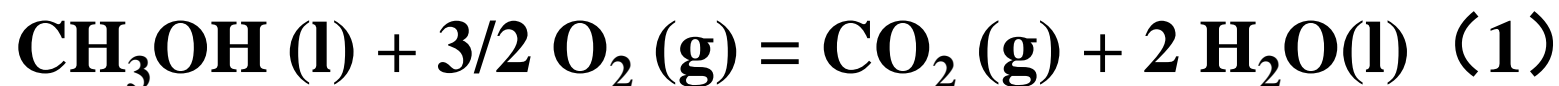
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ -1336.95

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$ 蔗糖 -5640.87

2. 应用--计算反应热

许多物质，特别是有机物，生成热难以测定，而其燃烧热易测定。

例：已知甲醇和甲醛各自的燃烧热：

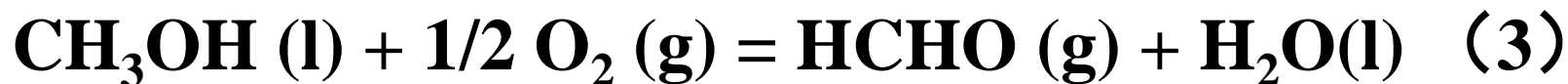


$$\Delta_{\text{c}}H^{\ominus}_{\text{m}}(\text{CH}_3\text{OH (l)}) = - 726.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{c}}H^{\ominus}_{\text{m}}(\text{HCHO (g)}) = - 563.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

求下列反应的标准反应热：



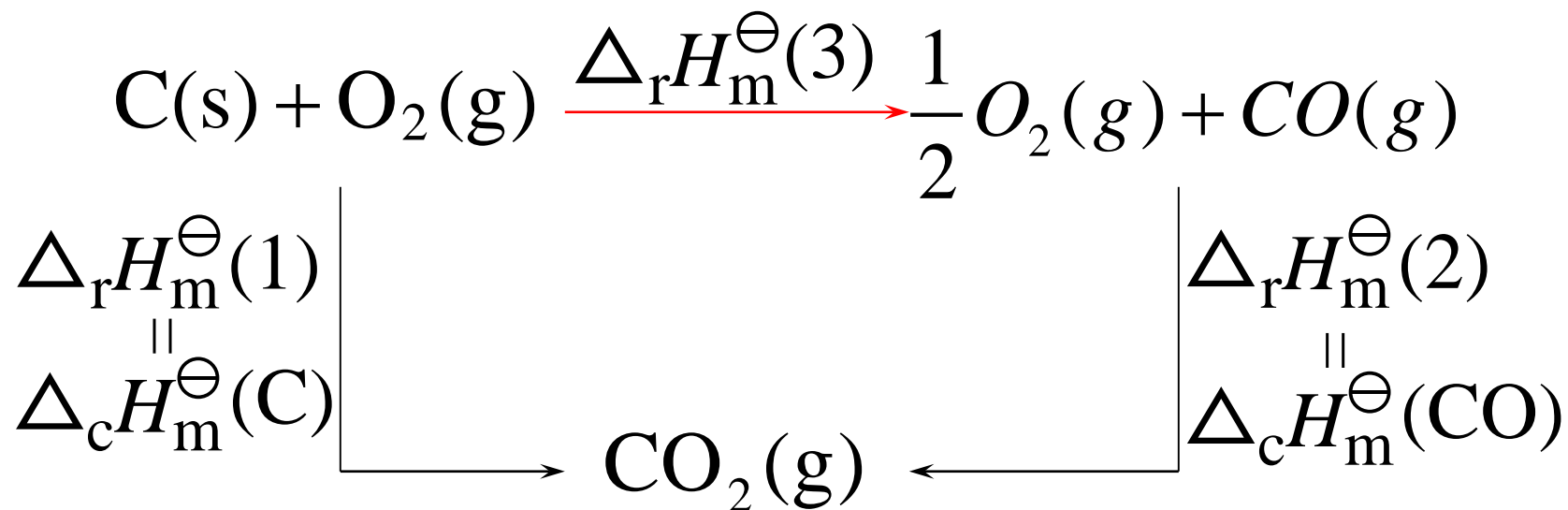
解： (1)-(2)得



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus_m &= \Delta_c H^\ominus_m (\text{CH}_3\text{OH} (\text{l})) \\ &\quad - \Delta_c H^\ominus_m (\text{HCHO} (\text{g})) \\ &= - 726.64 - (-563.58) \\ &= - 163.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由标准摩尔燃烧热计算

反应的标准摩尔反应热



$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = \Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$$

$$= \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO})$$

结论： $aA + bB \rightarrow yY + zZ$

$$\Delta_r H_m^\ominus = (\sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反}} - (\sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产}}$$

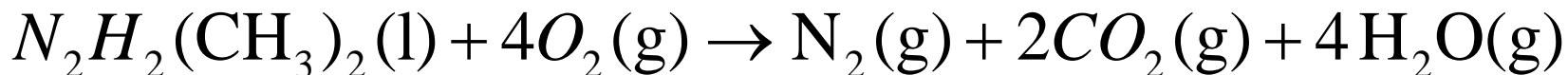
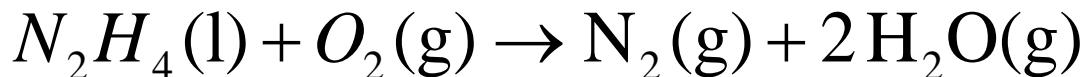
始态

反应物



问题？

联氨（ N_2H_4 ）和二甲基联氨均易与氧气发生反应，并可作火箭燃料。燃烧反应为：



试每克上述化合物燃烧，计算何者放出的热量多？

六. 从键能估算反应热

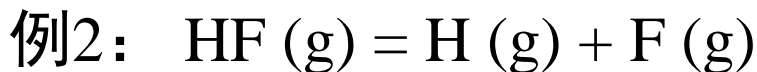
键能 (Bond Energy, B.E.) (又称键焓, Bond Enthalpy)

化学反应的实质，是反应物分子中化学键的断裂与生成物分子中化学键的形成。这些旧键断裂和新键形成过程的热效应的总结果，则是反应热。故通过键能可以估算反应热。

1. 定义——在指定温度和标准压力下，**气体分子**断开1mol
化学键成为**气态原子**的焓变，实际上是“键离解能”。



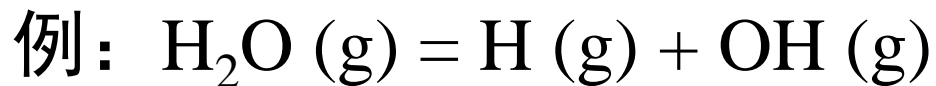
$$\Delta_r H^\circ_m = \text{B.E. (F-F)} = +155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ_m = \text{B.E. (H-F)} = +565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

注意:

- ① 断开化学键需吸收能量，故B.E.为正值。
- ② 断开第一个、第二个……同样的键所需能量不同，
B.E.也不同。



$$\Delta_r H^\circ_{\text{m}} = \text{B.E. (O-H)} = +502 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ_{\text{m}} = \text{B.E. (O-H)} = +426 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③ 断开不同化合物中的同一种键的键能也不相同：



∴ 键能数据只是若干化合物中某种键的键能的平均值。

2. 应用—估算反应热

例：由键能数据估算反应热：



该反应中，断开1个H-H键(吸热)，1个Cl-Cl键(吸热)，生成2个H-Cl键(放热)，(B.E.均取正值)

$$\Delta_r H^\theta_m = \sum \nu_i \text{B.E.}(\text{反应物}) - \sum \nu_i \text{B.E.}(\text{生成物})$$

(ν_i 是相应化学键的数目)

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\theta_m &= \text{B.E.}(\text{H-H}) + \text{B.E.}(\text{Cl-Cl}) - 2 \text{B.E.}(\text{H-Cl}) \\ &= 436 + 243 - 2 \times 431 = -183 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

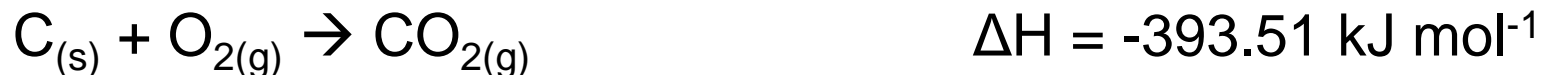
也可以由实验测定的某反应热数据和一些键能数据，估算某未知键能数据。

注意：

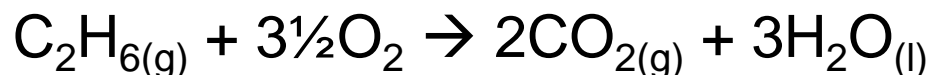
- ① “键能”从微观角度阐明了反应热实质.
- ② “键能”数值是平均值，计算是近似的.
- ③ “键能”数据不充分，供其应用范围受限制.
- ④ “键能”数值计算只适用于“气态”物质.

Questions

1. Given the following information:

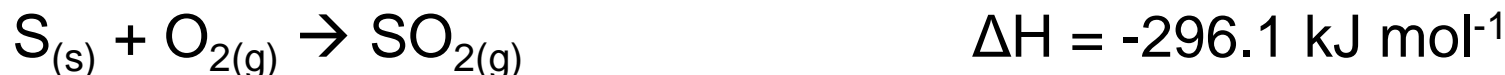


Calculate the standard enthalpy of combustion of ethane:

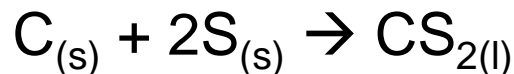


Answer: -1559.8 kJ mol⁻¹

2. Given the following information:



Calculate the enthalpy of formation of carbon disulfide, CS₂:



Answer: +86.3 kJ mol⁻¹

4-4 化学反应进行的方向

一、自发过程 (Spontaneous processes)

(一) 定义：自然界的一些过程不必环境对体系做非体积功，就可以自发进行，称为“自发过程”。

例：水 高处 → 低处 （水位差）

（推动水轮机做机械功发电：势能→机械能→电能）

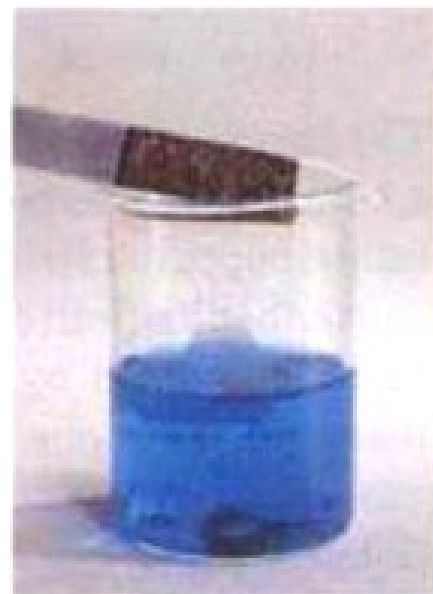
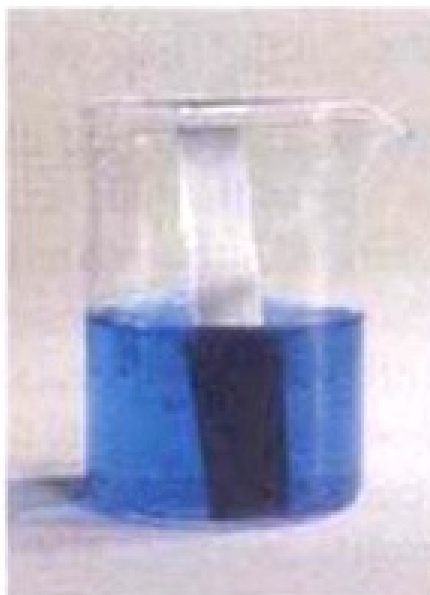
热 高温物体 → 低温物体 （温度差）

气体扩散、液体扩散、白磷自燃等

铁在潮湿的空气中锈蚀



锌置换硫酸铜溶液反应



在一定条件 (T 、 P ...) 下，不借助外力（即不需环境对体系做非体积功）就能进行的过程，称为“自发过程”。

（二）“自发过程”的特征

1. 有一定方向，不会自发逆转。

自发过程是热力学的“不可逆过程”。

“非自发” \neq “不可能”

例：电解： $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

需要环境对体系做功，而在“环境中留下痕迹”。

2. 可被用来做“有用功”；
3. 有一定限度—即单向趋向于平衡状态。

例： 水 高处 → 低处

热 高温物体 → 低温物体，

直致两物体温度相等（达到“热平衡”）



自发过程；室温

注意：以上讨

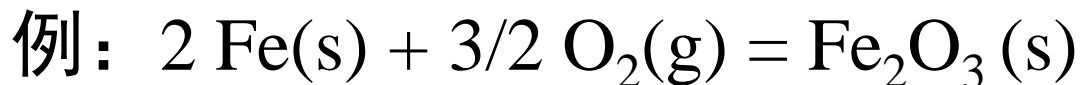
一定是迅速

对于化学反应，有无判据来判断它们进行的方向与限度呢？

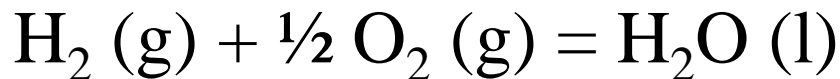
4. 有一定的物理量判断变化的方向与限度。

(三) 自发过程的焓判据

1. 许多放热反应自发进行:



$$\Delta_{\text{r}}H^{\theta}_{\text{m}} = -844 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



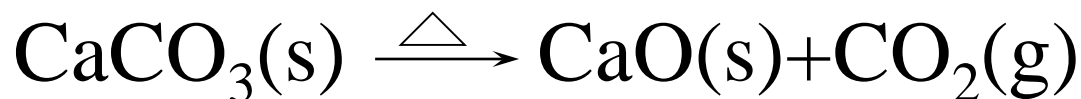
$$\Delta_{\text{r}}H^{\theta}_{\text{m}} = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

最低能量原理（焓变判据）：1878年，法国化学家 M. Berthelot 和丹麦化学家 J. Thomsen 提出：**自发的化学反应趋向于使系统放出最多的能量。**

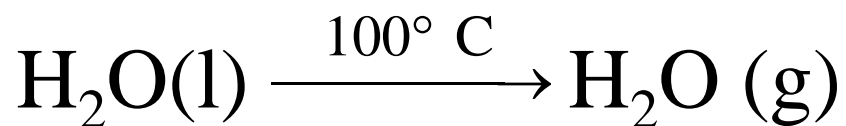
有些吸热反应也能自发进行。例如：



$$\Delta_r H_m^\ominus = 9.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

焓变只是影响反应自发性的因素之一，但不是唯一的影响因素。

二 混乱度、熵和微观状态数

1. 混乱度

许多自发过程有混乱度增加的趋势。

- 冰的融化
- 气体的扩散

系统有趋向于最大混乱度的倾向，系统混乱度增大有利于反应自发地进行。

2.熵(Entropy)和微观状态数

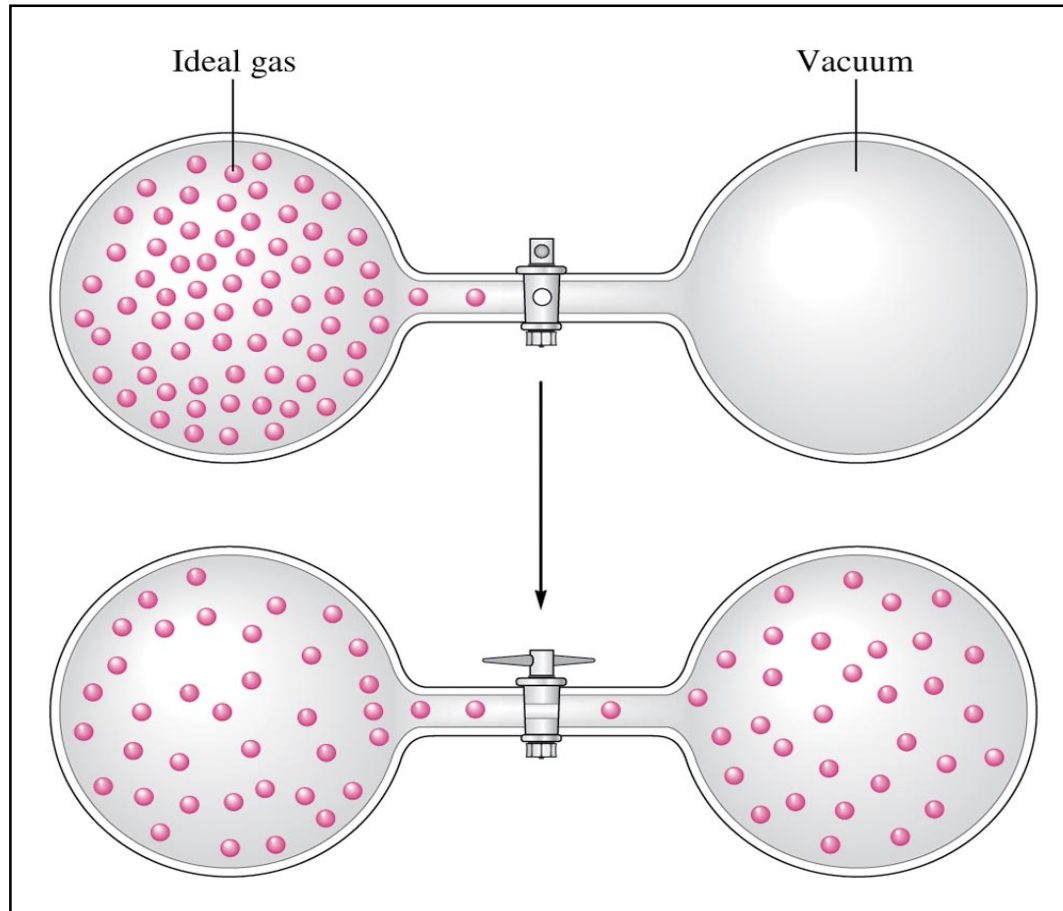
熵是表示系统中微观粒子混乱度的一个热力学函数，其符号为 S 。

系统的混乱度愈大，熵愈大。

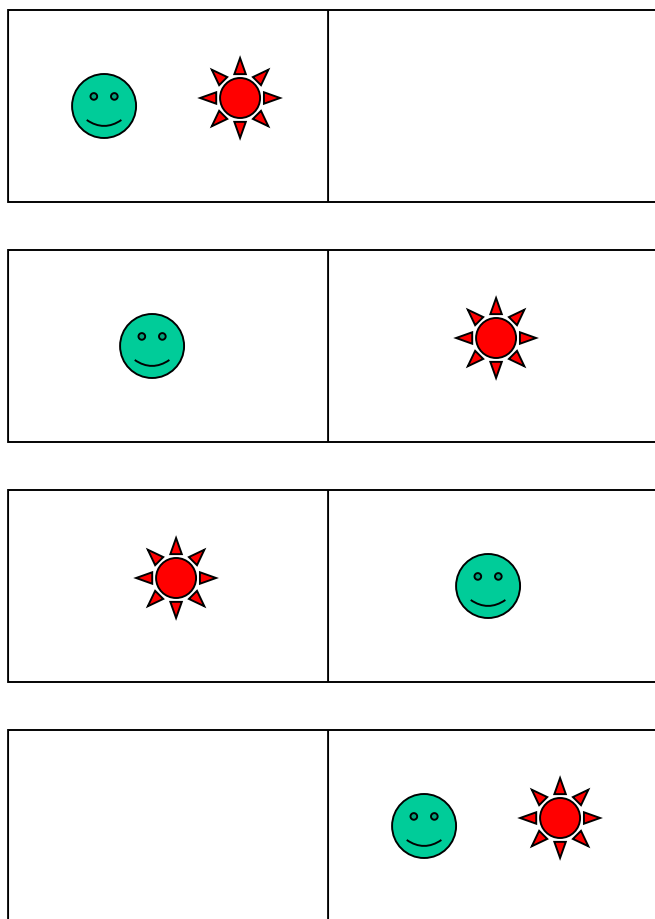
熵是状态函数。

熵的变化量只与始态、终态有关，而与途径无关。

理想气体的自由膨胀

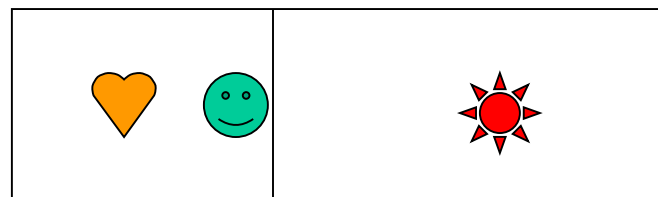
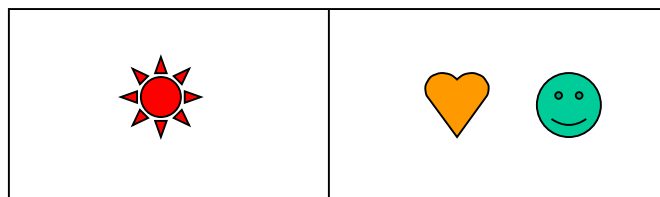
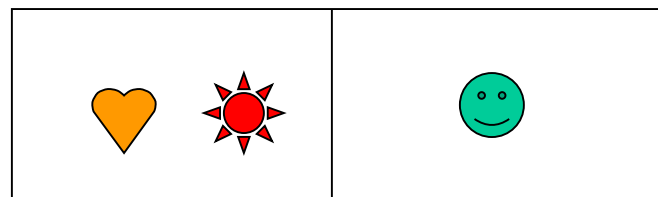
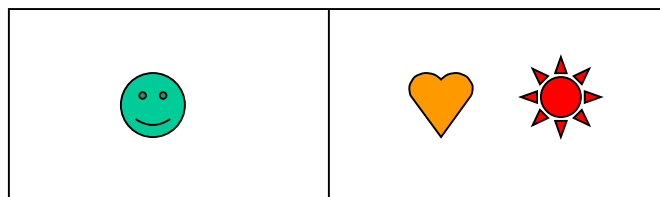
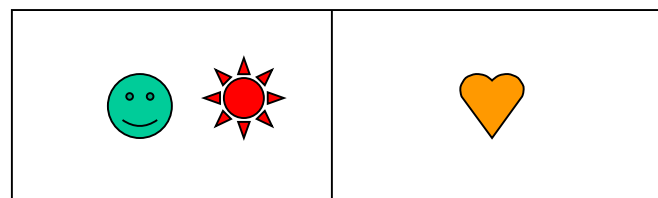
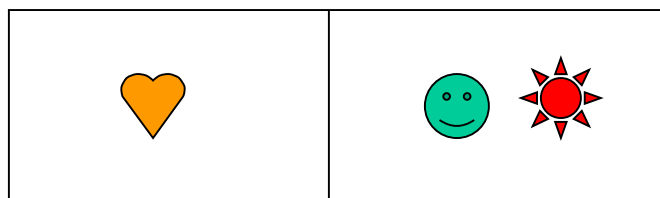
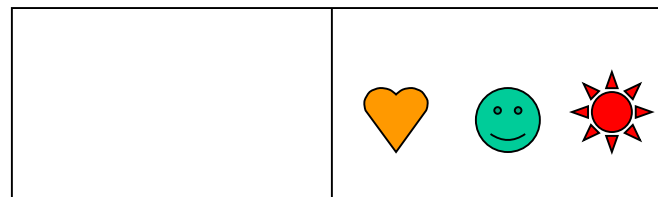
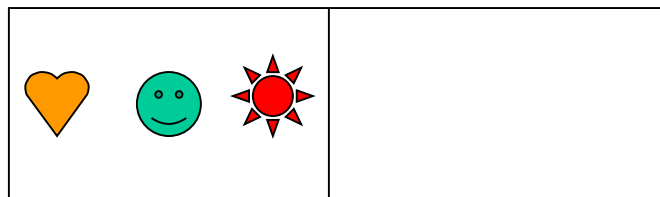


2个分子在左边球内的概率？



2个分子在左边球内的概率为 $1/4$

3个分子在左边球内的概率？



3个分子在左边球内的概率为 $1/8$

理想气体的自由膨胀

统计解释：

2个分子在左边球内的概率为 $1/4$

3个分子在左边球内的概率为 $1/8$

n 个分子在左边球内的概率为 $1/2^n$

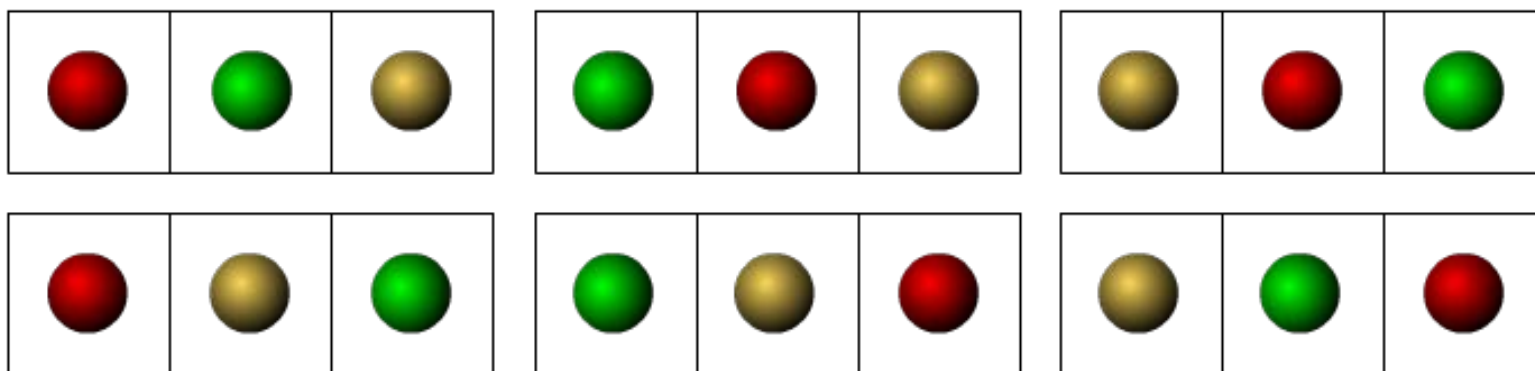
1 mol个分子在左边球内的概率 $1/2^{6.022 \times 10^{23}}$

概率如此小，可见是一种不可能的状态。

所以气体的自由膨胀是必然的。

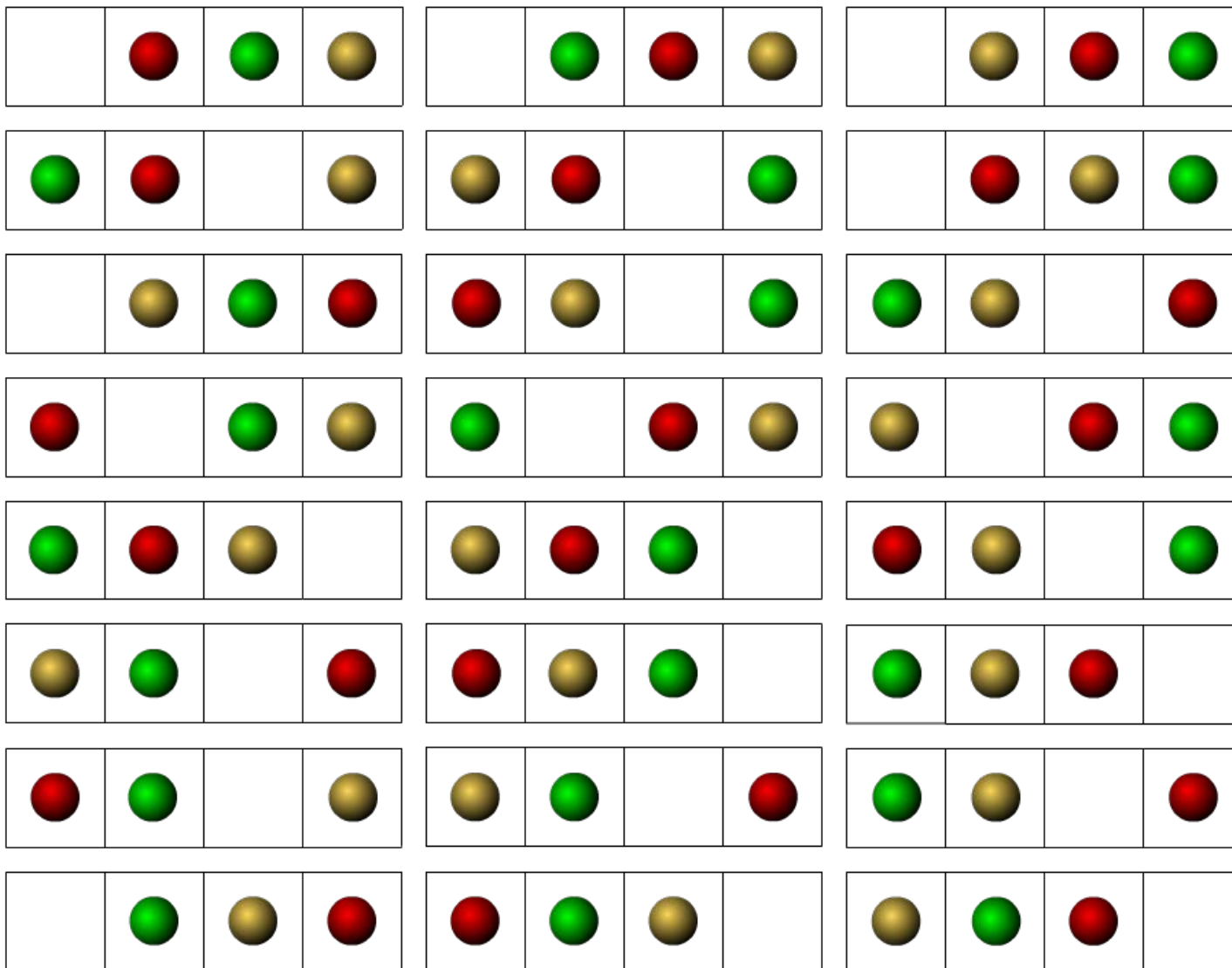
2. 微观状态数

3 分子、3位置，几种状态？



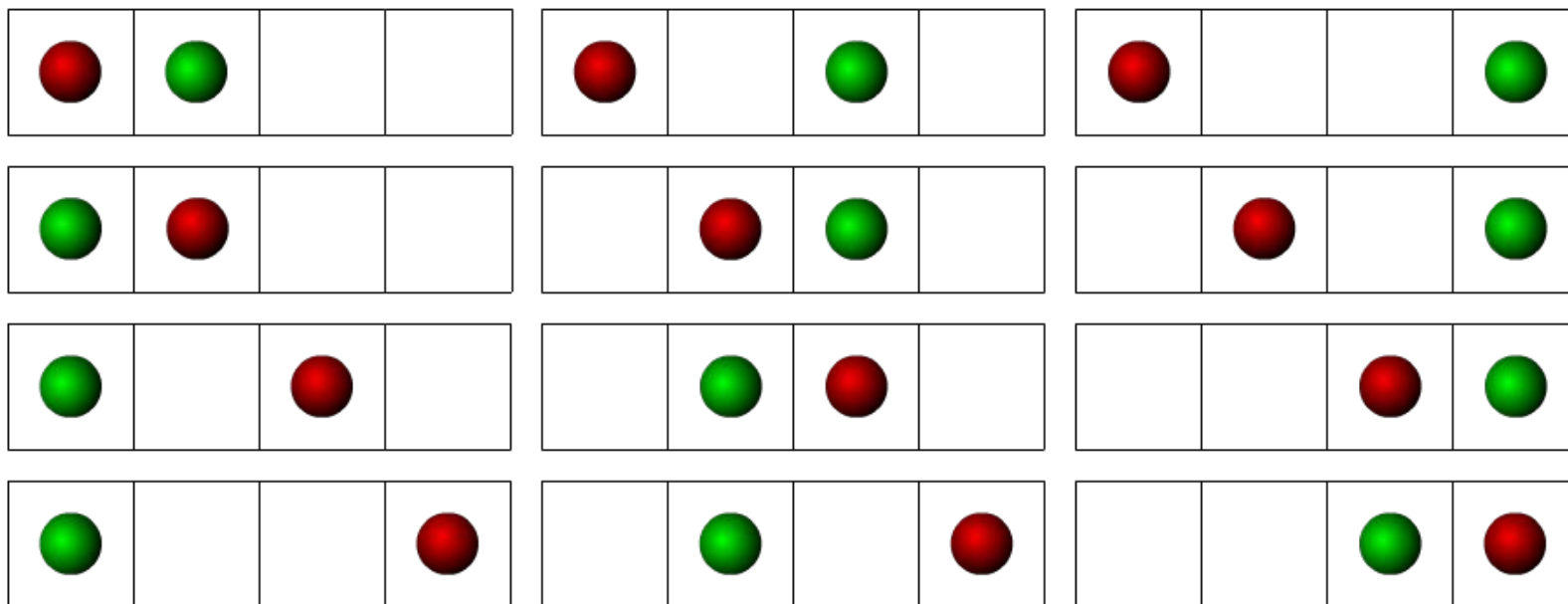
(6种状态)

3 分子、4位置， 几种状态？



(24种状态)

2 分子、4位置， 状态数？



(12种状态)

粒子的活动范围愈大，系统的微观状态数愈多，系统的混乱度愈大；

粒子的数目愈多，系统的微观状态数愈多，系统的混乱度愈大。

体系	微观粒子数	位置数	微观状态数
(1)	3	3	6
(2)	3	4	24
(3)	2	4	12

4. 熵与微观状态数

1878年，L. Boltzmann提出了熵与微观状态数的关系。

$$S = k \ln \Omega$$

S ---熵

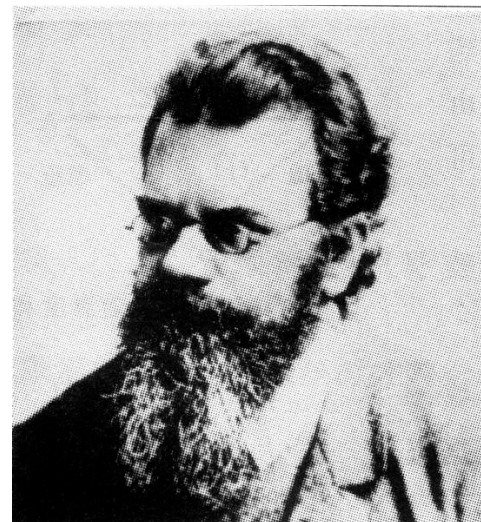
Ω ---微观状态数

k --- Boltzmann常量

R 是理想气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ,

N_A 是Avogadro数($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



玻耳兹曼

(Boltzmann L, 1844-1906)
奥地利物理学家

(二) 熵和熵变的特征

熵的意义:

“熵”是物质混乱度的量度。混乱度 \nearrow , $S \nearrow$

符号: S ; 单位: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

特征:

1. 熵是状态函数，量度性质。

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

2. 熵的绝对值可以测定（与 U 、 H 不同）。

热力学证明：

恒温可逆过程的熵变等于（热/温）商。

（rev-reversible可逆的, irrev-irreversible不可逆）

$$\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$$

例：373 K, 1.013×10^5 Pa时

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 相变热为44.0 kJ·mol⁻¹

相变过程的摩尔熵变为

$$\Delta S_m = Q_{\text{rev}} / T = 118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(三) 热力学第三定律

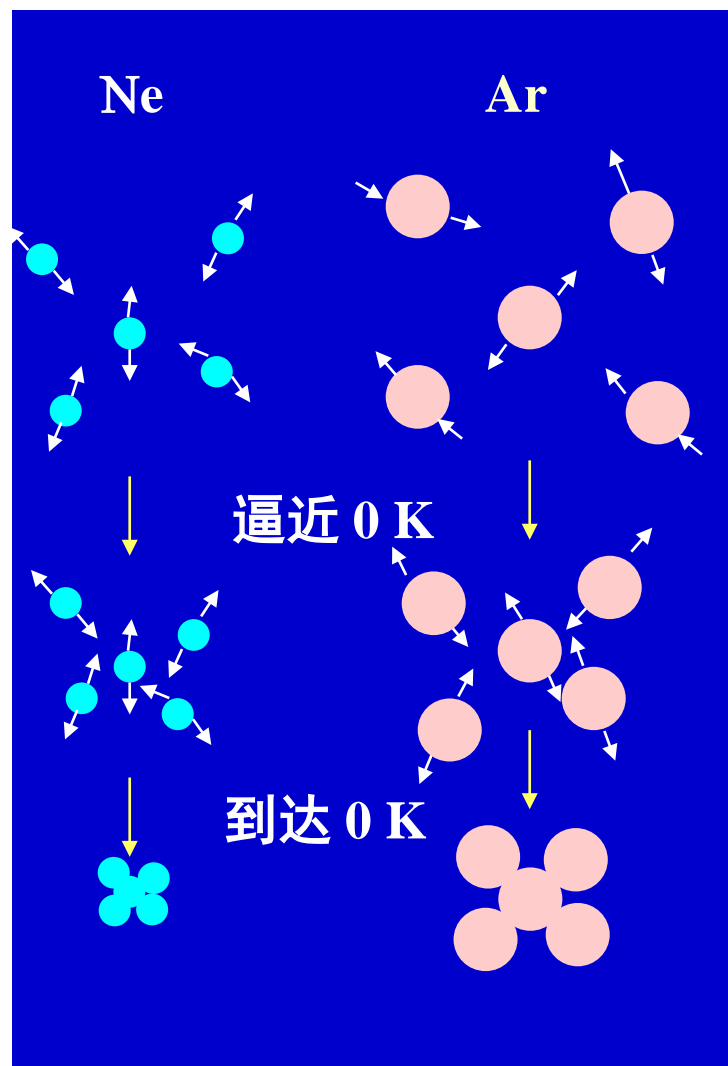
纯物质完整有序晶体在0时的
熵值为零

$$S_0(\text{完整晶体}, 0\text{ K}) = 0$$

物理意义：晶格结点上的质点的
热运动完全停止，无序度 = 0。

测定各种物质在指定温度下的熵
的绝对值，称为“规定熵”（或
“绝对熵”）。

最常用的“规定熵”是“标准
熵”。



(四) 标准摩尔熵

在标准压力 (p^θ) 下, 某温度下, 1mol物质的熵的绝对值。

符号: S_m^θ (简为 S^θ); 单位: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

注意:

- ① 不注明温度, 指298.15 K, 非此温度需注明;
- ② 最稳定单质在298 K, $\Delta_f H_m^\theta = 0$, $S_m^\theta \neq 0$.
- ③ 规定水合氢离子在298 K的 $S_m^\theta(\text{H}^+\infty\text{aq}) = 0$.

(五) 熵值与什么因素有关

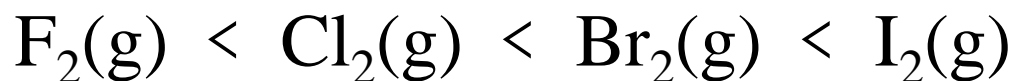
1. 与温度和物态的关系

(1) 无相变时: $T \nearrow$, $S \nearrow$

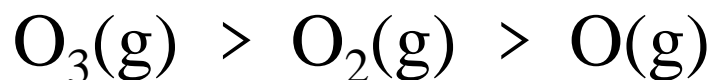
(2) 相变时 (T 不变): ΔS 大。

(3) 同一物质: $S^\theta_{(s)} < S^\theta_{(l)} < S^\theta_{(g)}$

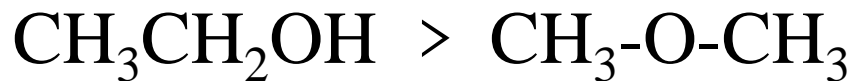
2. 同类物质: 摩尔质量 (M) \nearrow , 则 $S^\theta \nearrow$.



3. 气态: 多原子分子的 $S^\theta >$ 单原子分子的 S^θ .



4. 摩尔质量相同的物质: 结构复杂程度 \nearrow , 则 $S^\theta \nearrow$.



5. 固、液态物质熵值受压力变化影响较小；

6. 固、液态物质溶于水： $\Delta S > 0$ ($S \nearrow$)

气态物质溶于水： $\Delta S < 0$ ($S \searrow$)

7. 化学反应的熵变

(1) 有气体反应物或/和气体生成物：

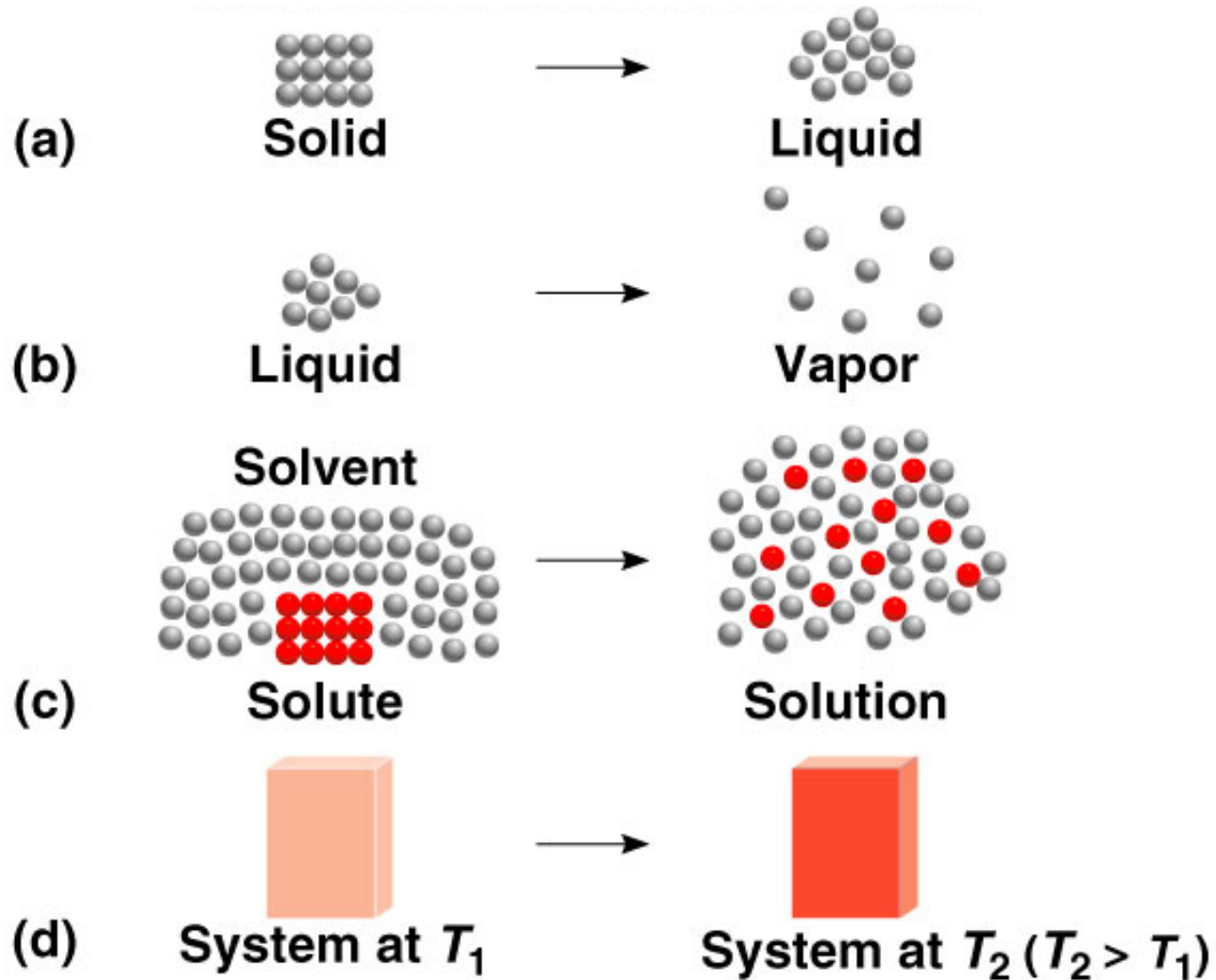
$$\Delta n(g) > 0, \Delta S > 0,$$

$$\Delta n(g) < 0, \Delta S < 0.$$

(2) 不涉及气体物质： ΔS 小。

以上变化规律，均可以从“熵”的物理意义—无序度（混乱度）来理解。

Entropy and Disorder



三. 化学反应熵变和热力学第二定律

1. 化学反应熵变的计算

对于化学反应：



根据状态函数的特征，利用标准摩尔熵，
可以计算298.15K时的反应的标准摩尔熵变。

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{产}) - \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反})$$

$\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 有利于反应正向自发进行。



Entropy Change in Chemical Reactions

- At constant temperature and pressure,

$$\Delta S^{\theta}_{\text{rxn}} = \sum n_{\text{p}} S^{\theta}_{\text{products}} - \sum n_{\text{r}} S^{\theta}_{\text{reactants}}$$

- In general, $\Delta S^{\theta}_{\text{rxn}} > 0$ if $\sum n_{\text{p}} > \sum n_{\text{r}}$

- Example-1:

- $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})} + 5\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 3\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}, \quad (\sum n_{\text{p}} > \sum n_{\text{r}})$

$$\Delta S^{\theta}_{\text{rxn}} = \{ (3 \times S^{\circ}\text{CO}_2) + (4 \times S^{\circ}\text{H}_2\text{O}) \} - \{ (S^{\circ}\text{C}_3\text{H}_8) + (5 \times S^{\circ}\text{O}_2) \}$$

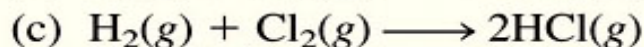
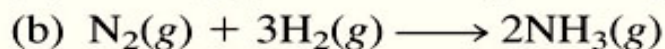
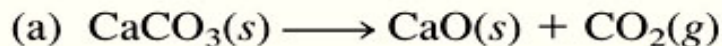
- $= \{ (3 \times 214) + (4 \times 189) \} \text{J/K} - \{ 270 + (5 \times 205) \} \text{J/K}$

- $= (642 + 756) \text{J/K} - (270 + 1025) \text{J/K}$

$$= 103 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Entropy Changes in the System

From the standard entropy values in Appendix 3, calculate the standard entropy changes for the following reactions at 25°C.



Solution

$$\begin{aligned}\text{(a)} \quad \Delta S^\circ_{\text{rxn}} &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(39.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Thus, when 1 mole of CaCO_3 decomposes to form 1 mole of CaO and 1 mole of gaseous CO_2 , there is an increase in entropy equal to 160.5 J/K · mol.

$$\begin{aligned}\text{(b)} \quad \Delta S^\circ_{\text{rxn}} &= [2S^\circ(\text{NH}_3)] - [S^\circ(\text{N}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2)] \\ &= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

This result shows that when 1 mole of gaseous nitrogen reacts with 3 moles of gaseous hydrogen to form 2 moles of gaseous ammonia, there is a decrease in entropy equal to -199 J/K · mol.

$$\begin{aligned}\text{(c)} \quad \Delta S^\circ_{\text{rxn}} &= [2S^\circ(\text{HCl})] - [S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{Cl}_2)] \\ &= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Thus the formation of 2 moles of gaseous HCl from 1 mole of gaseous H_2 and 1 mole of gaseous Cl_2 results in a small increase in entropy equal to 20 J/K · mol.

2. 热力学第二定律

在任何自发过程中，系统和环境的熵变化的总和是增加的。

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{总}} > 0 \quad \text{自发变化}$$

$$\Delta S_{\text{总}} < 0 \quad \text{非自发变化}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = 0 \quad \text{平衡状态}$$

不可逆过程和热力学第二定律

我们知道，可逆过程（对环境）做功最多，即：

$$W_{rev} > W_{irrev}$$

那么对于相同始态和相同终态，必然有：

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = Q_{irrev} + W_{irrev}$$

因此， $Q_{rev} > Q_{irrev}$

即对于相同始态和终态，可逆过程体系吸收的热量最多。

所以，根据热熵的定义 $\Delta S = Q_{rev}/T > Q_{irrev} / T$

合并可逆与不可逆情况，得到：

$$\Delta S \geq Q/T$$

对于孤立体系， $Q=0$ ，得到：

$$\Delta S \geq 0$$

热力学第二定律（第二种表达）

“孤立体系的熵值趋于增加”

热力学第二定律（Maxwell表达）

“当你把一杯水倒入大海之后，你不可能再从大海里取回这杯水”

五、吉布斯自由能（Gibbs' Free Energy）

根据以上分析: $\Delta H < 0$ 或/和 $\Delta S > 0$ 有利于过程“自发”进行, 即焓 (H)、熵 (S) 均是影响过程自发性的因素。

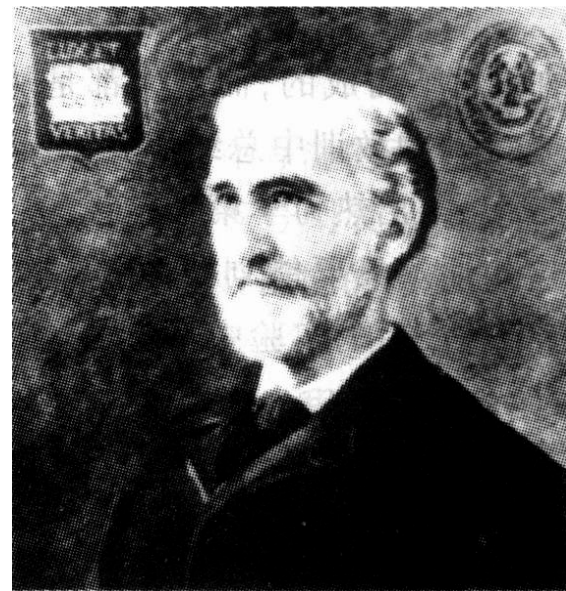
1876年, 美国科学家J. Gibbs提出一个新的热力学函数—吉布斯自由能 (G), 把 H 和 S 联系在一起。

(一) 吉布斯自由能定义：

$$G = H - TS$$

又称“自由焓” (Free Enthalpy) ,
简称“自由能”。

符号： G ；单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



(J. Gibbs, 1839-1903)

(二) 吉布斯自由能性质

1. 状态函数，绝对值不可测。

因为 H 、 T 、 S 均为状态函数，而 H 绝对值不可测定。

2. 量度性质

因为 H 、 S 皆为量度性质。

(三) 物质的标准摩尔生成自由能

在标态和指定温度下，由参考状态的单质生成 1mol 某物质时的 Gibbs 能变，称为标准摩尔生成 Gibbs 函数能变。

符号： $\Delta_f G^\phi_m$ 单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

规定最稳定单质及水合氢离子的

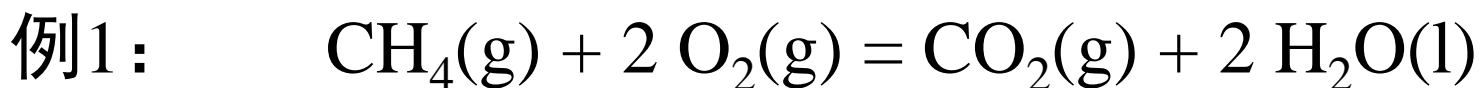
$$\Delta_f G^\phi_m (\text{参考状态}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

(四) 反应的标准吉布斯自由能变

设一反应为： $a A + b B = d D + e E$

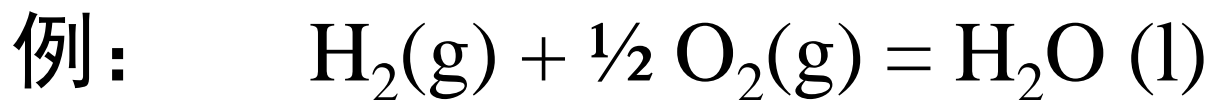
则该反应的标准吉布斯自由能变为：

$$\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\theta \text{ (生成物)} \\ - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\theta \text{ (反应物)}$$



$$\Delta_f G_m^\theta \quad -50.75 \quad \quad 0 \quad \quad -394.36 \quad -237.19 \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -394.36 + 2 \times (-237.19) - (-50.75) - 0 \\ = -817.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{f}} G^{\theta}_{\text{m}} \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad ? \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

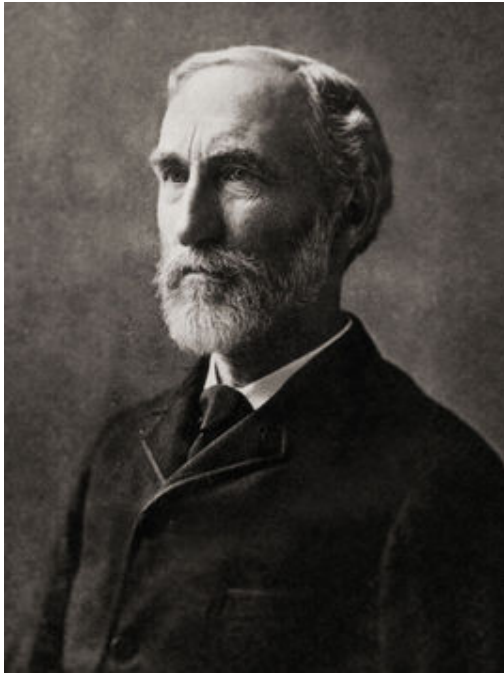
$$\Delta_{\text{r}} G^{\theta}_{\text{m}} = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_{\text{f}} G^{\theta}_{\text{m}} (\text{H}_2\text{O} (\text{l}))$$



$$\Delta_{\text{f}} G^{\theta}_{\text{m}} \quad 0 \quad \quad ? \quad \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}} G^{\theta}_{\text{m}} = +163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_{\text{f}} G^{\theta}_{\text{m}} (\text{O}_3 (\text{g}))$$

(五) 吉布斯——赫姆霍兹方程 (Gibbs-Helmholtz equation)



J. W. Gibbs
美国物理化学家
数学物理学家



H. L. F. von Helmholtz
德国物理学家、数学家、
生理学家、心理学家

吉布斯——赫姆霍兹方程

对于一封闭体系、等温过程（ $T_2=T_1=T_{\text{环境}}$ ），

$$G_1 = H_1 - TS_1, \quad G_2 = H_2 - TS_2$$

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

$$= (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{封闭体系、等温})$$

$$\text{包括: } \Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (\text{封闭体系、等温})$$

这就是热力学最重要的方程之一——吉—赫方程。

(六) 吉布斯自由能判据

由热力学第一定律公式 $\Delta U = Q + W$

热力学证明：等温可逆过程，对外做功最大，

$$Q_{rev} = \Delta U - W_{max} \quad (\text{等温可逆过程})$$

(rev – reversible 可逆的)

($p\Delta V$ ：系统对环境做功，负值)

$$\text{功： } W_{max} = (-p\Delta V) + W_{\text{非}}$$

体积功 非体积功(有用功)

等压条件 ($p_2 = p_1 = p_{\text{外}}$) 下： $W_{max} = -p\Delta V + W_{\text{非}}$

$$Q_r = \Delta U - W_{max}$$

$$= \Delta U - (-p\Delta V) - W_{\text{非}}$$

$$= \Delta U + (p\Delta V) - W_{\text{非}} \quad (\text{等压})$$

由 $H = U + pV$ 得： $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ ，代入上式，

$Q_r \geq \Delta H - W_{\text{非}}$ （封闭体系，等温，等压，可逆）

$\Delta S = Q_r / T$ （封闭体系，等温、可逆过程）

把 $Q_r = T \Delta S$ 代入上式，

$T \Delta S \geq \Delta H - W_{\text{非}}$ （封闭体系，等温、等压、可逆）

$-(\Delta H - T \Delta S) \geq -W_{\text{非}}$ （封闭体系，等温，等压，可逆）

以吉—赫方程代入，

$-\Delta G \geq -W_{\text{非}}$ （封闭体系，等温，等压，可逆）

物理意义：一封闭体系在等温、等压条件下，发生可逆过程中做的有用功最大。

或说： ΔG 表明体系做非体积功的最大限度。

其中， $-\Delta G = -W_{\text{非}}$ 可逆过程

$-\Delta G > -W_{\text{非}}$ 正向自发（不可逆过程）

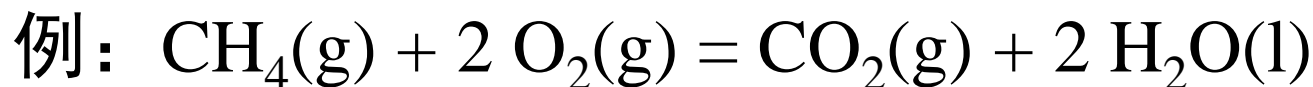
通常的化学反应在等温、等压（敞开容器）、封闭体系、不做非体积功（ $W' = 0$ ）条件下进行，则得：

$\Delta G = 0$ 可逆过程进行（热力学平衡态）

$\Delta G < 0$ 反应自发进行

$\Delta G > 0$ 反应非自发进行

物理意义：对于一封闭体系，在等温、等压、不做有用功条件下，吉布斯自由能减少（ $\Delta G < 0$ ）的过程是自发的；吉布斯自由能增加的过程是非自发的；而 $\Delta G = 0$ 表示一个可逆过程（热力学平衡态）。



$$\Delta_{\text{r}} G^{\ominus}_{\text{m}} = -818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设计为燃料电池，在等温、等压条件下发生的可逆过程中做的电功最大，为 $-818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ （系统对环境做功）。

在任何其他过程中：（封闭体系，等温，等压）

- $\Delta G > -W_{\text{非}}$ （自发进行）

- $\Delta G = -W_{\text{非}}$ （可逆方式进行）

- $\Delta G < -W_{\text{非}}$ （不能自发进行）

ΔG 可用于判断过程的自发性，而且包含了多个影响过程自发性的因素（ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ）

对于热力学标态，相应有：

$\Delta G^\circ = 0$ 可逆过程（热力学平衡态）

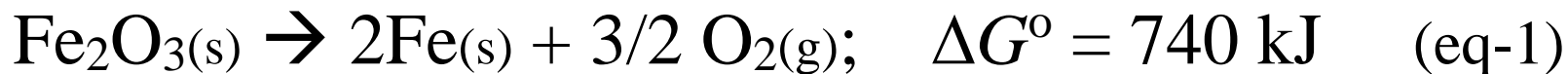
$\Delta G^\circ < 0$ 正反应自发（不可逆过程）

$\Delta G^\circ > 0$ 正反应不自发

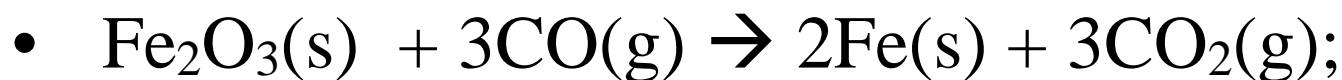
Coupling Reactions

- A nonspontaneous reaction can be coupled to a spontaneous one to make it happen.

Example:



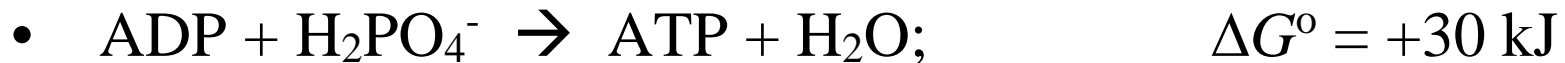
Combining eq-1 and eq-2,



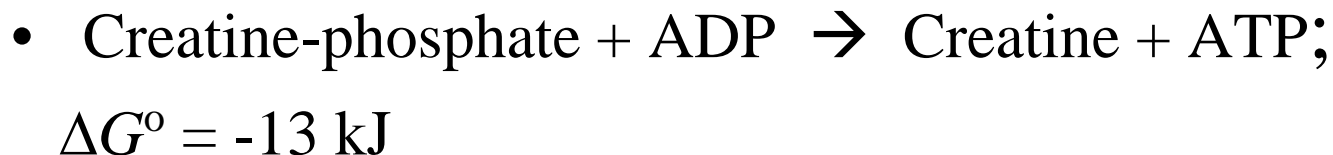
$$\Delta G^\circ = -109 \text{ kJ}$$

Coupling Reactions in Biological System

- The formation of **ATP from ADP and H_2PO_4^-** is nonspontaneous, but it can be coupled to the hydrolysis of creatine-phosphate that has a negative ΔG° .



Combining the two equations yields a spontaneous overall reaction:



(七) ΔG 与温度关系

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{等温、封闭体系})$$

吉布斯-赫姆霍兹方程

(Gibbs-Helmholtz equation)

Gibbs 函数(变)判据：

在定温定压下，任何自发变化总是系统的
Gibbs 函数减小。

Example

At 27°C, a reaction has $\Delta H = +10 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S = +30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. What is the value of ΔG ?

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad T = 300 \text{ K}$$

$$\Delta G = (+10 \text{ kJ mol}^{-1}) - (300 \text{ K})(+30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$\Delta G = +10 \text{ kJ mol}^{-1} - 9000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = +10 \text{ kJ mol}^{-1} - 9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = + 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Question

For the reaction



Calculate ΔG for the process at 298 K if $\Delta H = -144.3 \text{ kJ}$ and $\Delta S = -36.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Answer: -133.3 kJ

ΔG 受温度的影响

定温变化： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

① $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$

在所有温度下，反应能正向进行。

② $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$

高温时，反应正向进行。

③ $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$

低温时，反应正向进行。

④ $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$

在所有温度下反应不能正向进行。



$$\Delta H^\phi = -271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S^\phi = +8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta G^\phi = -273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

正反应恒自发，焓、熵双驱动。



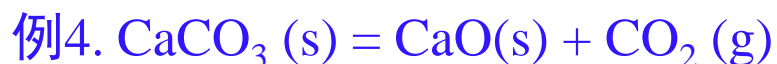
$$\Delta H^\phi = +221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S^\phi = -179.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta G^\phi = +274.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

正反应恒非自发，无反应动力。



$$\Delta H^\phi = -176.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S^\phi = -284 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta G^\phi = -91.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

低温正反应自发，高温逆反应自发。



$$\Delta H^\phi = +178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S^\phi = +160.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta G^\phi = +130.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

低温正反应非自发，高温正反应自发。

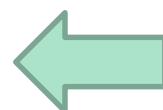
在298 K时, 反应 $\text{CCl}_4(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{HCl}(\text{g}) + \text{CHCl}_3(\text{l})$ 中四种物质的 $\Delta_f G_m^\theta$ 按顺序分别为 $-65.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-95.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-73.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该反应在 298K 和标准状态条件下是否为自发反应?

将相关数据代入下式

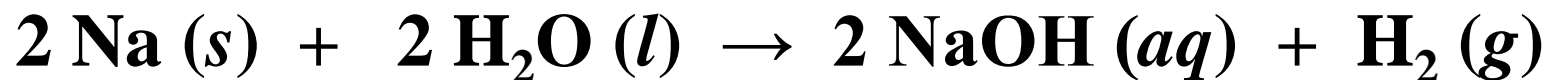
$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$$

$$\begin{aligned}\Delta_f G_m^\theta (298 \text{ K}) &= [1 \times (-95.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 1 \times (-73.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] - \\ &\quad [1 \times (-65.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 1 \times (0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] \\ &= -103.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\Delta_f G_m^\theta$ 为负值, 表明反应在给定条件下是自发反应。



**The reaction of
sodium metal
with water**



Is the reaction spontaneous?

Yes

What is the sign of ΔG ?

$\Delta G = \text{negative}$

What is the sign of ΔH ?

$\Delta H = \text{negative (exothermic!)}$

What is the sign of ΔS ?

$\Delta S = \text{positive}$

反应方向转变温度的估算:

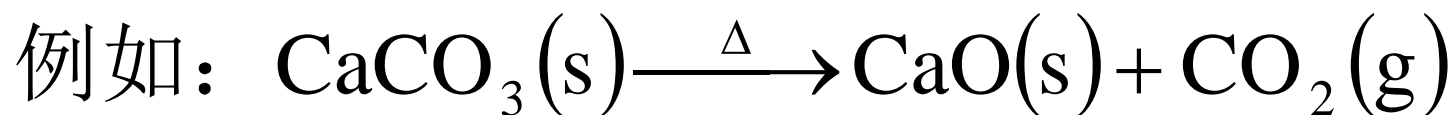
$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

如果忽略温度,压力对 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ 的影响, 则

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

当 $\Delta_r G_m = 0$ 时,

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})}$$



$$T_{\text{分解}} = \frac{178.32\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{160.6\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 1110\text{K}$$

本章小结

一、四大热力学函数 U 、 H 、 S 、 G

(一) 互相关系:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline U & pV \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline H & H = U + pV \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline TS & G & G = H - TS \\ \hline \end{array}$$

(二) 性质

1. 皆为状态函数，广度性质；
2. S 可测定绝对值， U 、 H 、 G 皆不可。

(三) 物质的 $\Delta_f H^\phi_m$, S^ϕ_m , $\Delta_f G^\phi_m$

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

(四) 反应的 $\Delta_r H^\phi_m$, $\Delta_r S^\phi_m$, $\Delta_r G^\phi_m$

$$\Delta_r H^\phi_m = \sum \nu_i \Delta_f H^\phi_m (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H^\phi_m (\text{反应物})$$

$$\Delta_r S^\phi_m = \sum \nu_i S^\phi_m (\text{生成物}) - \sum \nu_i S^\phi_m (\text{反应物})$$

$$\Delta_r G^\phi_m = \sum \nu_i \Delta_f G^\phi_m (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G^\phi_m (\text{反应物})$$

(五) 吉一赫方程

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{等温、封闭体系})$$

$$\Delta G^\phi = \Delta H^\phi - T\Delta S^\phi \quad (\text{等温、封闭体系})$$

二、热力学三大定律

(一) 第一定律

即热现象领域的“能量守恒与转化定律”。

解决过程中的“能量交换”问题。

公式： $\Delta U = Q + W$

其中： $\Delta U = Q_v$ （恒容，不做其他功）

$\Delta H = Q_p$ （恒压，不做其他功）

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ （等压）

利用“盖斯定律”计算反应热。

(二) 第二定律

在任何自发过程中，系统和环境的熵变化的总和是增加的。

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0$$

(三) 第三定律

0 K，任何纯物质的完美晶体的 $S_m = 0$ 。

指出熵变也是影响过程方向的因素之一。

三、尚未解决的问题

(一) 反应限度

属“化学热力学范畴”（见“化学平衡”章）。

(二) 反应速率与反应机理

属“化学动力学”范畴。

Exercise

The value of $\Delta H_{\text{vaporization}}$ of substance X is 45.7 kJ/mol, and its normal boiling point is 72.5 °C.

Calculate ΔS , ΔS_{surr} , and ΔG for the vaporization of one mole of this substance at 72.5 °C and 1 atm.

$$\Delta S = 132 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = -132 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G = 0 \text{ kJ/mol}$$

