



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.3.5 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算

(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

天津大学

曲建强



化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

标准摩尔生成自由能(standard molar free energy of formation):

在标准条件下, 温度为 T K时, 由稳定单质生成1 mol纯物质时的吉布斯自由能变, 用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 表示。 温度为298.15 K时, T 可略去。



化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

化学反应的**标准摩尔自由能变**等于同温度下反应前后各物质的标准摩尔生成自由能与其化学计量数的乘积之和。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$



化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$$

该式计算得到的均为 $T = 298.15 \text{ K}$ 时的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$;

对其它温度, 由于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 随 T 变化较小, 可近似计算

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$



化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

例：(1)298.15K，标准压强下， CaCO_3 能否分解CaO和 CO_2 ？

(2)1123K，标准压强下呢？

解：(1) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ -1128.79 -604.04 -394.359

$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 1206.92 -635.09 -393.51

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

$\Delta_r G_m^\ominus = (-604.04 - 394.359) - (-1128.79) = 130.39 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$



化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-635.09 - 393.51) - (-1206.92) = 178.32 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (39.75 + 213.74) - 92.9 = 160.6 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus = 178.32 - 298.15 \times 160.6 \times 10^{-3} \\ &= 130.44 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 故 CaCO_3 标准压强下不能分解。



化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

$$\begin{aligned}(2) \Delta_r G_m^\ominus(1123\text{K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= 178.32 - 1123 \times 160.6 \times 10^{-3} = -2.03 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < 0\end{aligned}$$

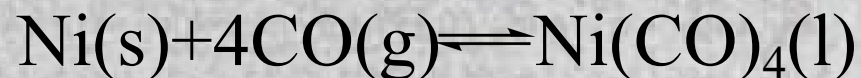
故标准压强下，此温度时 CaCO_3 能分解。



化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算(Calculation of Standard Molar Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction)

思考题

制取纯镍是先将粗镍与CO在323K下反应生成Ni(CO)₄(l)，经蒸馏后在423K下分解Ni(CO)₄制得。通过计算说明反应Ni(s)+4CO(g)⇌Ni(CO)₄(l)在上述两个温度及标准态下自发进行的方向。



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad -110.5 \quad -605.0$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 29.9 \quad 197.9 \quad 402.0$$