



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.3.4 化学反应的吉布斯自由能变—化学反应方向的判据

(Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction— Criterion of Chemical Reaction Direction)

天津大学

曲建强

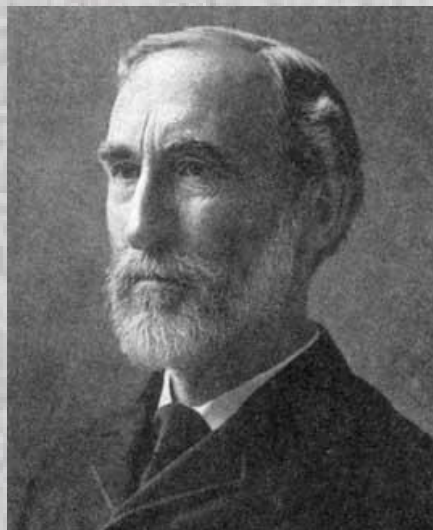


化学反应的吉布斯自由能变—化学反应方向的判据

(Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction—Criterion of Chemical Reaction Direction)

1876年，美国科学家J. W. Gibbs提出一个把焓和熵归并在一起的热力学函数，称为**Gibbs自由能**(曾称为自由焓)，用符号 G 表示，其定义为 $G=H-TS$

Josiah Willard Gibbs
1839-1903, 美国物理学家





化学反应的吉布斯自由能变—化学反应方向的判据

(Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction—Criterion of Chemical Reaction Direction)

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

在等温、等压条件下

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

Hermann von Helmholtz, 1821~
1894, 德国物理学家、生理学家





化学反应的吉布斯自由能变—化学反应方向的判据

(Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction—Criterion of Chemical Reaction Direction)

Gibbs提出，在等温等压的封闭系统内，不做非体积功的前提下， $\Delta_r G_m$ 可作为热化学反应自发过程的判据。

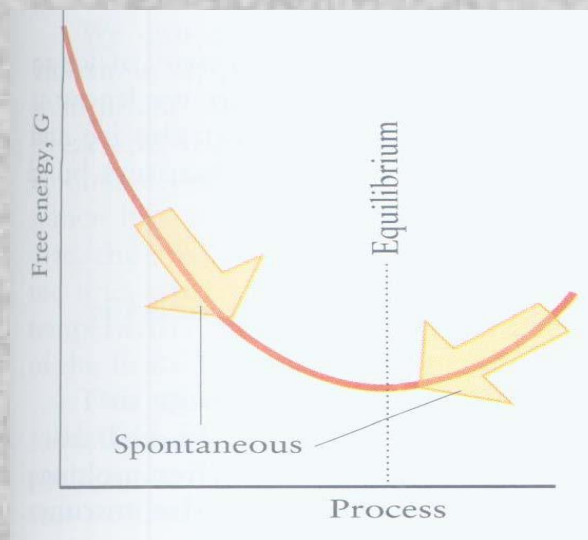
$$\Delta_r G_m \begin{cases} < 0 & \text{反应自发进行} \\ > 0 & \text{不能自发进行，逆反应自发进行} \\ = 0 & \text{正、逆反应达到平衡} \end{cases}$$



化学反应的吉布斯自由能变—化学反应方向的判据

(Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction—Criterion of Chemical Reaction Direction)

最小自由能原理：在等温等压条件下，任何自发反应总是向吉布斯自由能 G 减小的方向进行，当 $\Delta_r G_m = 0$ 时，反应达平衡，系统的 G 降低到最小值。





化学反应的吉布斯自由能变—化学反应方向的判据

(Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction—Criterion of Chemical Reaction Direction)

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

恒压条件下 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ 及 T 对 $\Delta_r G_m$ 及反应自发性的影响

| $\Delta_r H_m$ 符号 | $\Delta_r S_m$ 符号 | $\Delta_r G_m$ 符号 | 反应情况 | 举例 |
|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|---|
| - | + | - | 任何温度下 均自发 | $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$ |
| + | - | + | 任何温度下 均非自发 | $\frac{1}{2} \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g})$ |
| + | + | 低温+ 高温- | 低温下非自发 高温下自发 | $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ |
| - | - | 低温- 高温+ | 低温下自发 高温下非自发 | $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ |



化学反应的吉布斯自由能变—化学反应方向的判据

(Gibbs Free Energy Change of Chemical Reaction—Criterion of Chemical Reaction Direction)

思考题

某熵增的吸热反应，它的变化方向为()。

(A) 高温非自发，低温自发。

(B) 高温自发，低温非自发。

(C) 任何温度均自发。

(D) 任何温度均非自发。