



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.3.6 利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度

(Estimation of Spontaneous Reaction Temperature by
 $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ of the Reaction)

天津大学

曲建强



利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度 (Estimation of Spontaneous Reaction Temperature by $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ of the Reaction)

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

$\Delta_r H_m^\ominus$ 符号	$\Delta_r S_m^\ominus$ 符号	$\Delta_r G_m^\ominus$ 符号	反应情况	举例
+	+	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	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

$\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ **符号相同**的反应，分别存在反应自发进行的**最高和最低温度**，可用 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$ 估算。



利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度 (Estimation of Spontaneous Reaction Temperature by $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ of the Reaction)

自发反应, 即 $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$

$$\Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus < 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus、\Delta_r S_m^\ominus \text{均为正号} \quad T > \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus、\Delta_r S_m^\ominus \text{均为负号} \quad T < \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$$



利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度 (Estimation of Spontaneous Reaction Temperature by $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ of the Reaction)

例：估算下列反应在标准态下自发进行的转折温度。



解： $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad 0 \quad 90.25$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 191.61 \quad 205.14 \quad 210.76$$



利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度 (Estimation of Spontaneous Reaction Temperature by $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ of the Reaction)

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times 90.25 = 180.50 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 210.76 - 191.61 - 205.14 = 24.77 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

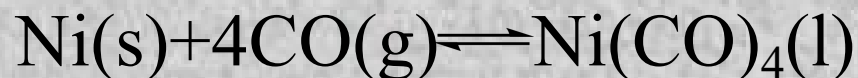
$$T \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{180.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{24.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 7287 \text{ K}$$



利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度 (Estimation of Spontaneous Reaction Temperature by $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ of the Reaction)

思考题

制取纯镍是先将粗镍与CO在323 K下反应生成Ni(CO)₄(l)，经蒸馏后在423 K下分解Ni(CO)₄制得。计算反应的转折温度。



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

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