



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.3.3 影响化学反应方向的因素—熵变、温度

(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction— Entropy Change, Temperature)

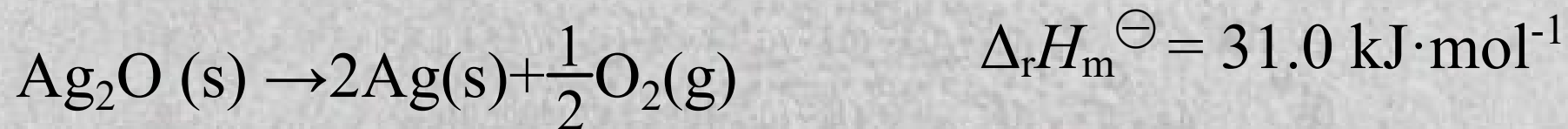
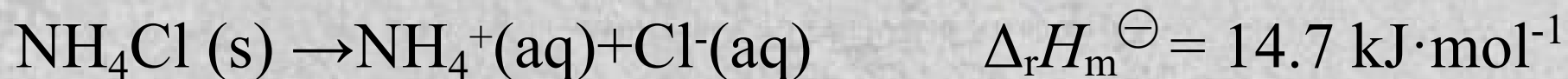
天津大学

曲建强



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

实践表明，有些吸热反应也能自发进行。





影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)



该反应在298.15 K, 标准态下非自发进行。当温度升到1123 K (850 °C)时, 反应自发进行, 而此时反应的焓变仍近似等于178.32 kJ·mol⁻¹。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

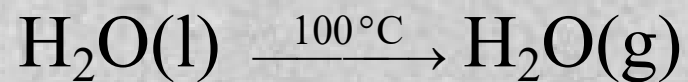
把焓变作为化学反应自发性的判据是不准确的、不全面的，
焓变只是影响反应自发性的因素之一，但不是唯一的。除了反应焓变以外，**系统混乱度(randomness, disorder)的增加和温度的改变**，也是许多化学反应和物理过程自发进行的影响因素。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)



$$\Delta_r H_m^\ominus = 14.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



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



$$\Delta_r H_m^\ominus = 31.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



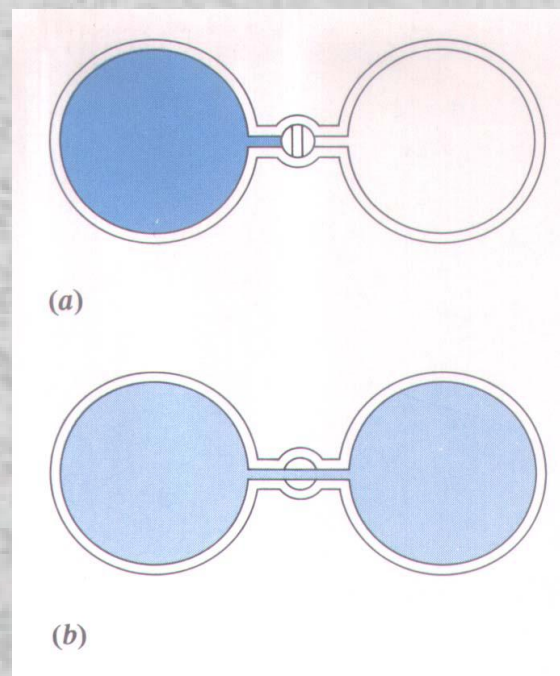
$$\Delta_r H_m^\ominus = 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

实践表明，许多自发过程有混乱度增加的趋势。

- 冰的融化
- 建筑物的倒塌
- 理想气体的自由膨胀





影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

熵(entropy): 热力学上用来表示系统内组成物质粒子运动的
混乱程度的一个函数, 其符号为 S 。

系统的混乱度愈大, 对应的熵愈大。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

一定条件下处于一定状态的物质及整个系统都有其各自确定的熵值，所以熵也是系统的**状态函数**(容量性质)。熵的变化只与始态、终态有关，而与途径无关。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

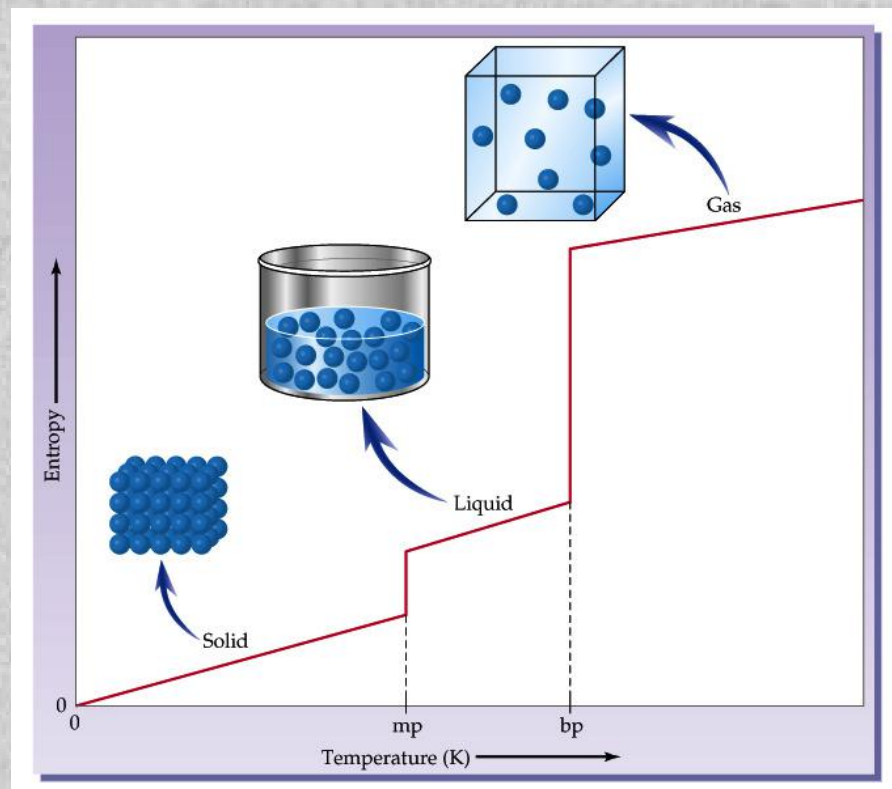
标准摩尔熵 S_m^\ominus (standard molar entropy): 1 mol某纯物质在标准态下的绝对熵值, 单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 通常所见的298.15 K时的 S_m^\ominus 见附录。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

标准摩尔熵的一些规律：

- 同一物质, $S_m^\ominus(s) < S_m^\ominus(l) < S_m^\ominus(g)$ 。

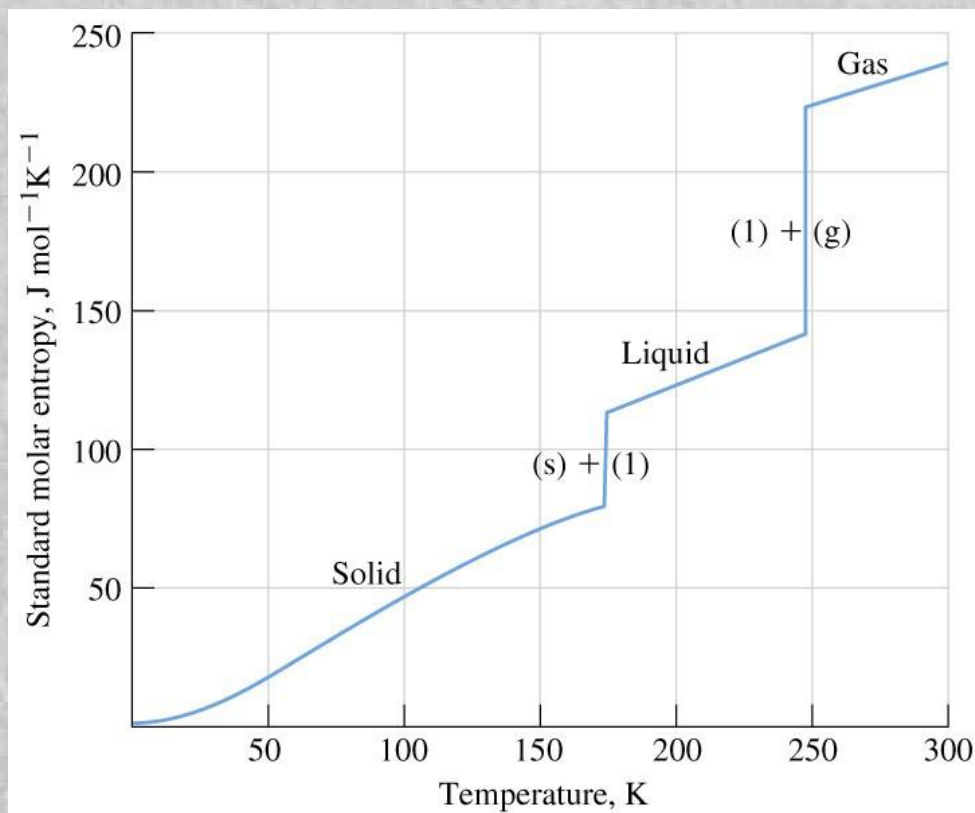


物质	状态	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
H_2O	g	188.7
	l	69.9
Br_2	g	245.5
	l	152.2
Na	g	57.9
	s	51.2
I_2	g	260.6
	s	116.1



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

- 同一物质的某种聚集态，温度升高， S_m^\ominus 增大。





影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

- 组成元素、聚集状态相同的分子，内部原子越多，分子量越大， S_m^\ominus 越大。

气态物质	$S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	气态物质	$S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
O_2	205.138	C_2H_2	200.94
O_3	238.93	C_2H_4	219.3
NO	210.761	C_2H_6	229.2
NO_2	240.06	CH_3Cl	234.58
N_2O_4	304.4	CH_2Cl_2	270.2
		CHCl_3	295.7



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

- 同分异构体，对称性高的异构体的 S_m^\ominus 低于对称性低的异构体。

$$S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}) < S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{g})$$

物质	$S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	306.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	343
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	348.40



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

- 气态物质的熵值随压强的增大而变小，固态和液态物质则受压强影响较小。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

化学反应的标准摩尔熵变等于同温度下反应前后各物质的标准摩尔熵与其化学计量数的乘积之和。

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus(B)$$



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

例：计算反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$, 298.15 K 时的 $\Delta_r S_m^\ominus = ?$

解： $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$

$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 248.22 205.138 256.76

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 256.76 - 2 \times 248.22 - 205.138 = -188.06 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

当温度升高(或降低)时，化学反应生成物和反应物的熵都增大(或减小)，故反应的熵变随温度的变化就很小。在实际应用时，在一定温度范围内可忽略温度对反应熵变的影响。

同理，化学反应的焓变随温度的变化也是很小的，在一定温度范围内，可忽略温度对焓变的影响。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

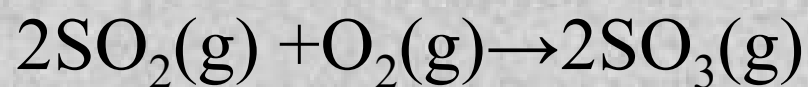


这两个自发反应都向熵增的方向进行。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

但同焓变一样，不能仅仅用熵变来作为反应自发性的依据。



$$\Delta_r S_m^\ominus = -188.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

又如水→冰， $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ ，但 $T < 273.15 \text{ K}$ 时自发进行，故判断过程(或反应)的自发性必须考虑温度条件。



影响化学反应方向的因素—熵变、温度(Factors Affecting the Direction of Chemical Reaction—Entropy Change, Temperature)

思考题

下列过程熵值减少的是()。

(A) NaCl晶体从溶液中析出

(B) $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$

(C) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于水

(D) 固体 I_2 升华