

自发过程的判据:

- 可以用无序度或混乱度的增加来判断自发过程的方向。



5.7.1 熵的定义

熵 (S): 体系混乱度(或有序度)的量度

- 是一种热力学状态函数。
- 混乱度与体系中可能存在的微观状态数目 (Ω) 有关, 即有:

$$S = f(\Omega)$$

体系中可能存在的微观状态数越多, 体系的外在表现就越混乱, 熵也就越大。

$$S = k \ln \Omega$$

式中 k 是 Boltzmann 常数, 且 $k = R/N_A$ 。



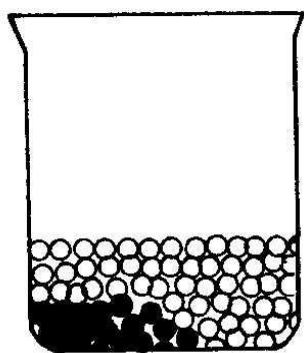
Ludwig Boltzmann
(1844-1906), 奥地利物理学家

微观状态

状态(宏观)：由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的存在形式。如**能量、压力、体积**

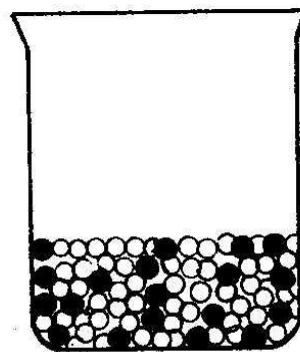
热力学平衡时，这些物理量不随时间变化

微观状态：某一时刻，每个微观粒子的状态（**位置、动量**）
即使在热力学平衡状态，微观状态也在时刻改变



状态 I

状态I

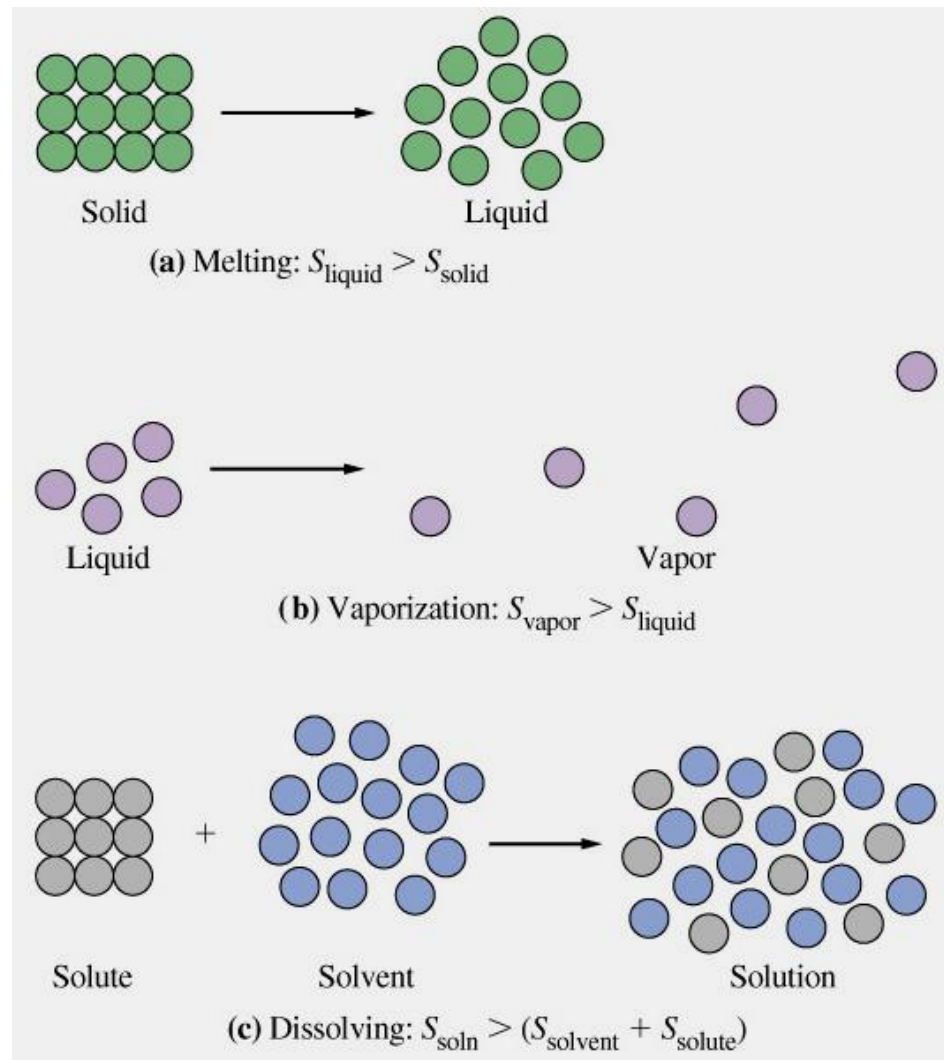


状态 II

状态II

由状态I变成状态II，混乱度增加

固体、液体、气体以及溶液熵的比较



5.7.2 热力学第三定律

热力学第三定律：在绝对零度时，完整晶体的纯物质，其熵值规定为零

$$S_0 = 0$$

5.7.3 标准熵

标准熵 (绝对熵): 1 mol物质在标准态所计算出的熵值叫标准熵

- 符号: S_m^\ominus (或简写为 S^\ominus)
- 单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
- 各种物质在热力学标准状态的熵可以根据实验数据, 按一定规律计算。也可以按统计力学方法计算。

5.7.4 熵的物理意义

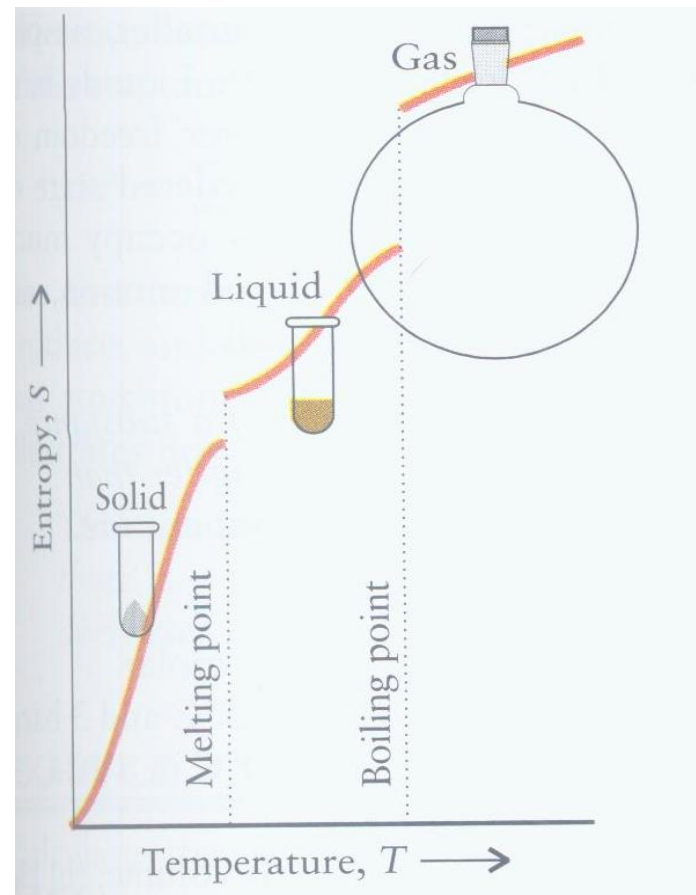
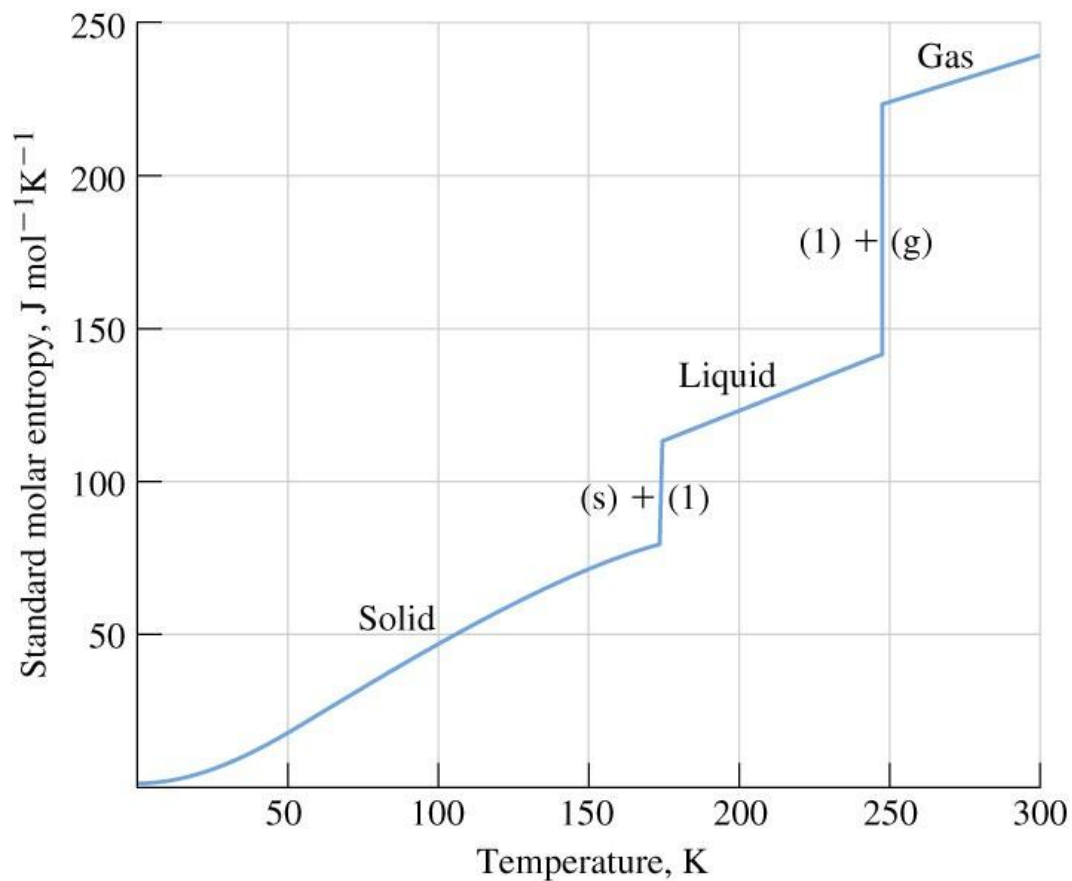
熵是体系混乱度的量度，体系越混乱，熵值越大。

熵变的宏观热力学定义： Clausius (1854)

$$dS = \delta Q_r / T \quad \text{或} \quad \delta Q_r = TdS$$

- 体系的熵变等于该可逆过程所吸收的热除以温度
- δQ_r 为可逆过程所吸收的热量

Entropy as a Function of Temperature



常见物质的标准熵 (298K)

固 体		液 体	S_m^θ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	气 体	S_m^θ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
C(金刚石)	2.38	Hg	176.0	He	126.04
C(石墨)	5.74	Br ₂	152.23	Ar	154.73
Si	18.8	H ₂ O	69.94	H ₂	130.57
Fe	27.3	H ₂ O ₂	110	N ₂	191.5
Fe ₂ O ₃ (赤铁矿)	87.40	CH ₃ OH	127	O ₂	205.03
Na	51.21	C ₂ H ₅ OH	191	F ₂	202.7
NaCl	72.13	HCOOH	129.0	Cl ₂	222.96
KCl	82.59	CH ₃ COOH	160	NO	210.65
CaO	39.75	C ₆ H ₆	172.8	NO ₂	240.0
CaSO ₄	107	n-C ₈ H ₁₈	357.7	N ₂ O ₄	304.2
CuSO ₄	109	CH ₂ Cl ₂	178	CO	197.56
CuSO ₄ ·5H ₂ O	300	CCl ₄	216.4	CO ₂	213.6

物质	H ₂ O	Br ₂	Na	I ₂
S_m^θ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	188.7(g) 69.9(l)	245.4(g) 152.2(l)	57.9(g) 51.2(s)	260.6(g) 116.1(s)

- 同一物质气态的标准熵总是大于其液态的标准熵，液态的总是大于固态的。

$$S_m^\theta(\text{g}) > S_m^\theta(\text{l}) > S_m^\theta(\text{s})$$

- 微粒的运动自由度是气态大于液态，液态大于固态的

物 质	$\text{F}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\text{I}_2(\text{g})$
$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	38.0	70.9	160.8	253.8
$S_{\text{m}}^{\theta}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	203	223	245	261
物 质	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	16.0	30.0	44.0	58.0
$S_{\text{m}}^{\theta}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	186	230	270	310

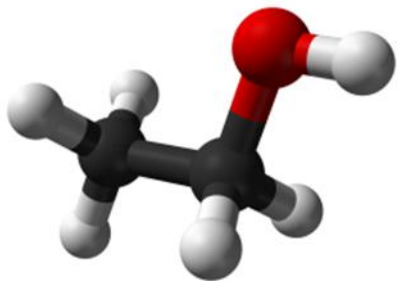
- 同类物质摩尔质量 M 越大，标准熵值越大
- 原子数、电子数越多，微观状态数目也越多

物 质	O	O ₂	O ₃
S_m^θ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	161	205	238
物 质	N	NO	NO ₂
S_m^θ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	153	210	240

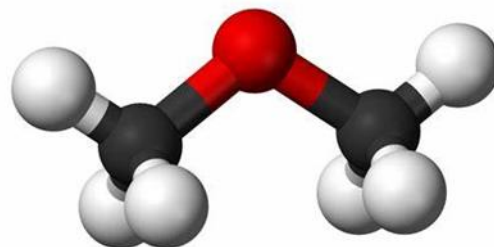
- 气态多原子分子的标准熵值比单原子大
- 原子数越多，微观状态数目也就越多

摩尔质量相同的不同物质，结构越复杂， S_m^\ominus 值越大。

例如，乙醇和二甲醚是同分异构体，乙醇的对称性不如二甲醚，所以具有更大的标准熵。



乙醇



二甲醚

- 同一种物质熵值随着温度的升高增大。
- 压力对固态、液态物质的熵值的影响较小，
- 压力对气态物质熵值的影响较大。

5.7.5 化学反应的熵变

- 熵是状态函数，具有容量性质，
- 热化学定律的计算方法同样适用于熵变计算

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus$$

化学反应的熵变

气体计量系数增加的反应，熵增；
气体计量系数减小的反应，熵减；
气体计量系数不变的反应，熵变值很小。

化 学 反 应	$\frac{\Delta_r S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\Delta n_{\text{气}}$	$\Delta n_{\text{总}}$
$2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	+558	+3	--
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	+15	0	--
$\text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$	-189	-1	--
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$	-198	-2	--
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$	+25	0	--
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	+176	+1	--
$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s})$	+5	--	+1
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+75	--	+1
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+159	--	+5

化学反应的熵变

凡涉及气体计量系数变化的反应，压力对熵变有明显影响，所以压力条件必须强调。

温度对化学反应熵变的影响不大。

5.7.6 自发过程的熵判据与热力学第二定律

熵判据：

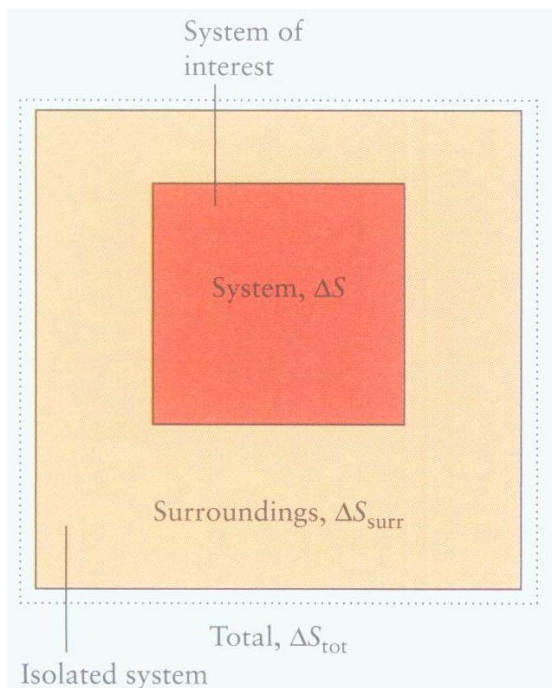
热力学第二定律：孤立体系的自发过程，熵永远增加。

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$$

孤立体系

- $\Delta S > 0$ ，反应自发进行；
- $\Delta S < 0$ ，反应不自发，或逆反应自发；
- $\Delta S = 0$ ，反应达平衡。

问题：-10 °C 水的自发凝固，水的熵如何变化？



孤立体系的总熵变是自发性的判据。

若 $\Delta S_{\text{总}} > 0$

则过程自发。

$\Delta S_{\text{环}}$ 往往与体系的 ΔH 有关。

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$$

5.8 Gibbs自由能

- Gibbs自由能的定义
- Gibbs自由能的计算
- 自由能判据
- 标准Gibbs自由能
- Gibbs自由能与温度、压力的关系

5.8.1 自由能判据

(以**封闭体系**、**等压条件**为例)

假定一个扩大的孤立体系，即封闭体系的体系+环境，

自发过程 $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$

体系放热全部被环境吸收，即： $-Q_{\text{体}} = Q_{\text{环}}$

在等压条件下， $Q_P = \Delta H_{\text{体}}$ 。

假设环境很大，因此与体系交换能量后环境的温度近似不变：

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_r}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{体}}}{T}$$

合并体系和环境的熵变：

$$\begin{aligned} \text{自发过程} \quad \Delta S_{\text{体}} - \frac{\Delta H_{\text{体}}}{T} &> 0 \\ \Delta H - T\Delta S &< 0 \end{aligned}$$

自发过程 $\Delta H - T\Delta S < 0$

分别代入 $H_2 - H_1 = \Delta H$, $S_2 - S_1 = \Delta S$, 则有:

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0$$

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) < 0$$

引入**Gibbs自由能**和**Gibbs自由能变化**:

$$G = H - TS$$

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

(等温变化过程)

因此, 封闭体系, 等温等压条件的自发过程的判据:

$$\Delta G < 0$$

5.8.2 Gibbs-Helmholtz方程

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

自由能判据（封闭体系、等压、等温条件）

- 反应自发： $\Delta G_T^p < 0$
- 反应不自发： $\Delta G_T^p > 0$
- 反应平衡： $\Delta G_T^p = 0$

5.8.3 标准Gibbs生成自由能

自由能变化 ΔG_T^0 的计算

- 状态函数，广度量
- 热化学定律也都适用

$$\Delta G_{\text{总}}^0 = \Delta G_1^0(T) + \Delta G_2^0(T) + \dots$$

标准Gibbs生成自由能 $\Delta_f G_m^0(T)$

- 由指定单质生成1 mol某种物质（化合物或其他形式的物种）时的Gibbs自由能变

$$\Delta_r G_m^0 = \sum \nu_i \Delta_f G_m^0$$

- 状态函数
- 广度量

续表

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
MgO(cr)	-601.6	-569.3	27.0
Mg(OH) ₂ (cr)	-924.5	-833.5	63.2
MgCO ₃ (cr)	-1095.8	-1012.1	65.7
MgSO ₄ (cr)	-1284.9	-1170.6	91.6
Mn(cr)	0.0	0.0	32.0
Mn ²⁺ (aq)	-220.8	-228.1	-73.6
MnO ₂ (cr)	-520.0	-465.1	53.1
MnO ₄ ⁻ (aq)	-541.4	-447.2	191.2
MnCl ₂ (cr)	-481.3	-440.5	118.2
N ₂ (g)	0.0	0.0	191.6
NH ₃ (g)	-45.9	-16.4	192.8
NH ₃ (aq)*	-80.29	-26.6	111.3
NH ₃ · H ₂ O(aq, 非电离)*	-361.2	-254.0	165.5
NH ₄ ⁺ (aq)	-132.5	-79.3	113.4
NH ₄ Cl(cr)	-314.4	-202.9	94.6
NH ₄ NO ₃ (cr)	-365.6	-183.9	151.1
(NH ₄) ₂ SO ₄ (cr)	-1180.9	-910.7	220.1
N ₂ H ₄ (g)	95.4	159.4	238.5
N ₂ H ₄ (l)	50.6	149.3	121.2
NO(g)	91.3	87.6	210.8
NO ₂ (g)	34.2	52.3	240.1
N ₂ O(g)	81.6	103.7	220.0
N ₂ O ₄ (g)	11.1	99.8	304.4
N ₂ O ₄ (l)	-19.5	97.5	209.2
NO ₃ ⁻ (aq)	-207.4	-111.3	146.4

5.8.4 化学反应自由能变的计算

1. 利用各种物质的标准Gibbs生成自由能值可以计算化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ （简写 ΔG^\ominus ）：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus$$

例如，对于甲烷燃烧的化学反应：



在标态和298K下，

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus &= \Delta G_{\text{f}^\ominus \text{CO}_2(\text{g})}^\ominus + 2\Delta G_{\text{f}^\ominus \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus - [\Delta G_{\text{f}^\ominus \text{CH}_4(\text{g})}^\ominus + 2\Delta G_{\text{f}^\ominus \text{O}_2(\text{g})}^\ominus] \\ &= -818.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

ΔG^\ominus 与温度的关系

2. 利用各种物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和标准熵 S_m^\ominus 分别计算反应的标准反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准熵变化 $\Delta_r S_m^\ominus$ ，再由两者计算计算化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ （简写 ΔG^\ominus ）：

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

ΔG^\ominus 与温度的关系

例如，对于碳酸钙的分解：



在标态下，

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) = + 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ominus = S^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + S^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - S^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) = + 0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = 179 - 0.160T$$

当 $T = 1.12 \times 10^3 \text{ K}$ 时， $\Delta G^\ominus < 0$

ΔG 与压力的关系

表 5.4 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 ΔG 随温度与压力的变化

$\frac{\Delta G}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ 温度 T/K	压力	p/kPa			
		1×10^2	1	1×10^{-2}	1×10^{-4}
298		+132	+121	+109	+98
473		+104	+86	+67	+50
673		+72	+47	+20	-5
873		+40	+8	-27	-60
1073		+8	-32	-75	-114
1273		-24	-71	-122	-169

- 同一温度下，压力下降， ΔG 减少
- 压力下降， $\Delta G=0$ 的温度下降

5.8.5 Gibbs自由能和Helmholtz自由能

- Gibbs自由能 G

$$G = H - TS$$

- Helmholtz自由能 A

$$A = U - TS$$

- A 和 G 的差异

5.8.6 ΔG 的物理意义

等温等压的可逆过程，体系所能做的最大其它功(W')

$$\Delta G_T^p = W'$$

证明：

$$\Delta U = Q_{rp} + W = Q_{rp} - p\Delta V + W'$$

$$Q_{rp} = \Delta U + p\Delta V - W' = \Delta H - W'$$

$$T\Delta S = \Delta H - W' \quad (\text{引入等温条件})$$

$$W' = (\Delta H - T\Delta S)$$

$$\Delta G = W'$$

ΔG 的物理意义

Gibbs自由能降低的物理意义

- 等温等压条件下，体系在可逆过程中所做最大其它功。
- $W < 0$ ，体系对环境做功， ΔG 为负值，反应能自发进行；
- $W > 0$ ，环境对体系做功， ΔG 为正值，反应不能自发进行。

可逆过程：

如果体系对环境做功，则做最大功；

如果环境对体系做功，只需做最小功。

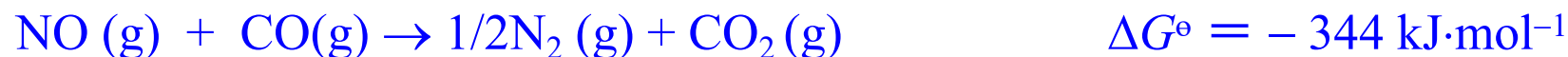
5.9 Gibbs-Helmholtz方程的应用

$$G = H - TS$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- 焓变与化学键的断开和生成有关。焓降表示断开了弱键，生成了强键，有利于自发。
- 熵变与混乱度有关，熵增表示混乱度增加，有利于自发。
- Gibbs自由能变 ΔG 综合了 ΔH 和 ΔS 的总效应。在等温等压条件下，可以作为化学反应方向性的判据。

Gibbs-Helmholtz方程的应用

例如，在298K时，



前者 $\Delta G^\circ < 0$ ，所以在298K和标态条件下有毒气体CO和NO能自发起反应变成无害的CO₂和N₂，而后者则在同一条件下不可能自发进行。

各种反应的自发性判断

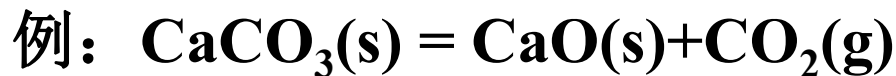
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG	判 断
-	+	-	永远自发
+	-	+	永不自发
-	-	+ (高温)	不能自发
-	-	- (低温)	自发
+	+	- (高温)	自发
+	+	+ (低温)	不能自发

转变温度 ($T_{\text{转}}$): ΔH 和 ΔS 符号相同时
在转变温度处, $\Delta G_T^\circ = 0$

$$\Delta H^\circ = T_{\text{转}} \Delta S^\circ \Rightarrow T_{\text{转}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

‘++型’ 反应



$$\Delta H^\circ = +178 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = +0.160 \text{ kJ/mol}$$

298K时： $\Delta G^\circ = 178 - 298 \times 0.160$
 $= 130 \text{ kJ/mol} > 0$ 正向非自发

1273K时： $\Delta G^\circ = 178 - 1273 \times 0.160$
 $= -25.7 \text{ kJ/mol} < 0$ 正向自发

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_{\text{转}} \Delta S^\circ = 0 \text{ (平衡态)}$$

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

$$T_{\text{转}} = 178 / 0.161 = 1.11 \times 10^3 \text{ K}$$

‘--型’ 反应



$$\Delta H^\theta = -92.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\theta = -0.198 \text{ kJ/mol}$$

500K时： $\Delta G^\theta = -92.4 - 500 \times (-0.198)$
 $= +6.6 \text{ kJ/mol} > 0$ 正向非自发

400K时： $\Delta G^\theta = -92.4 - 400 \times (-0.198)$
 $= -13.2 \text{ kJ/mol} < 0$ 正向自发

$$T_{\text{转}} = (-92.4) / (-0.198) = 467 \text{ K}$$

对于合成氨反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

$$\Delta H^\ominus = -92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad \Delta S^\ominus = -0.199 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1};$$

$$\Delta G^\ominus_{\text{T}} = -92.2 + 0.199 T$$

热力学因素：

- 低温下 $\Delta G^\ominus_{\text{T}}$ 为负值，而在高温时为正值：合成氨反应不易在高温进行。
- $\Delta G^\ominus_{\text{T}}$ 由负值转变为正值的温度 $T = \Delta H^\ominus / \Delta S^\ominus = 463 \text{ K}$ (标态)
- 实际合成塔压力一般是30MPa。反应温度高于463 K，反应还能自发进行，常用温度为500°C。

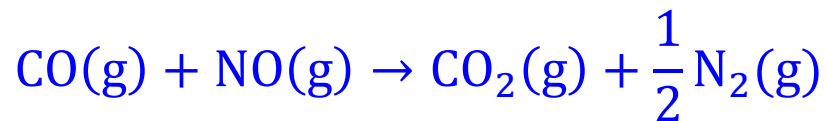
动力学因素：

- 低温化学反应速度慢，高温化学反应速度快

NOTE:

- 1) 热力学数据提供一般原则，具体条件的确定仍需实验。
- 2) ΔG 是等温等压反应自发性的正确判据。而 ΔH 判别自发性是有局限性的。由于 ΔH 一般是几十或几百 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而 ΔS 则是几十或几百 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。相比之下， ΔH 项一般总比 $T\Delta S$ 项对 ΔG 的贡献大些，所以用 ΔH 判别反应自发性也有相当的可行性。但不全面，有时须考虑 $T\Delta S$ 的贡。

习题5.18 求下列反应的 ΔH° 、 ΔG° 和 ΔS° ，并利用这些数据讨论利用此反应净化汽车尾气中NO和CO的可能性。



$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) \\ &= -374.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{CO}, \text{g}) - S^\circ(\text{NO}, \text{g}) \\ &= -0.989 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) \\ &= -344.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = 3.78 \times 10^3 \text{ K}$$

该反应室温下 $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$ 为较大的负值，
是（-，-）型反应，标态下温度低于 $T_{\text{转}}$ 反应都可自发进行
有害的NO和CO可转化为无害的 N_2 和 CO_2

小结

- 体系、环境及其分类
- 过程、途径及状态函数
- 四种热力学函数定义及其隐含条件
- 热化学方程式的书写及相关定律
- 热力学第一、二、三定律
- 非标准状态下热力学函数的计算（第6章）

- 如何从热力学的角度理解溶液蒸气压下降？
- 如何从热力学的角度理解溶液沸点上升和凝固点下降？
- 如何从热力学的角度理解液体过冷？