

第五章 化学热力学

An abstract graphic in the background of the title banner, featuring a network of blue and green circles (nodes) connected by thin lines, resembling a molecular structure or a network diagram.

化学热力学

什么是化学热力学？

化学热力学研究化学反应或化学过程中的能量转化。

化学热力学的作用：

- 1) 判断反应进行的方向 (判据)
- 2) 判断反应进行的限度 (平衡问题)
- 3) 化学反应中的能量转化

化学反应进行的快慢， 化学动力学

5.1 化学热力学常用术语

- 体系 (System)
- 环境 (Surrounding)
- 热
- 功
- 内能
- 状态函数
- 可逆过程
- 广度性质
- 强度性质
- 热力学标准态(简称标态)
- 焓

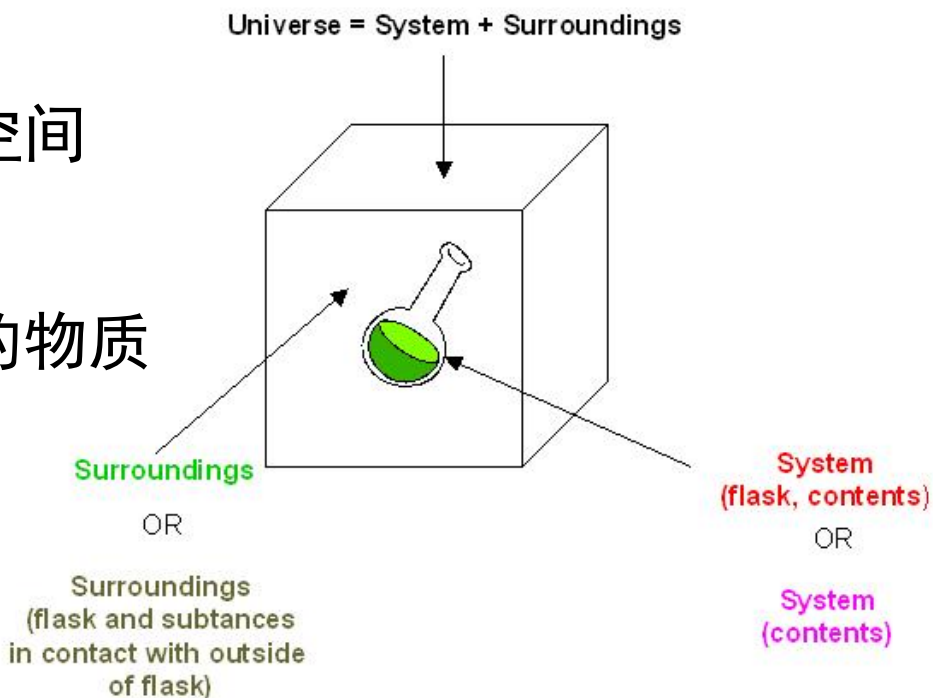
(一) 体系和环境

体系 (System)

研究对象的物质及其所在的空间

环境 (Surrounding)

体系之外又与体系密切相关的物质和空间



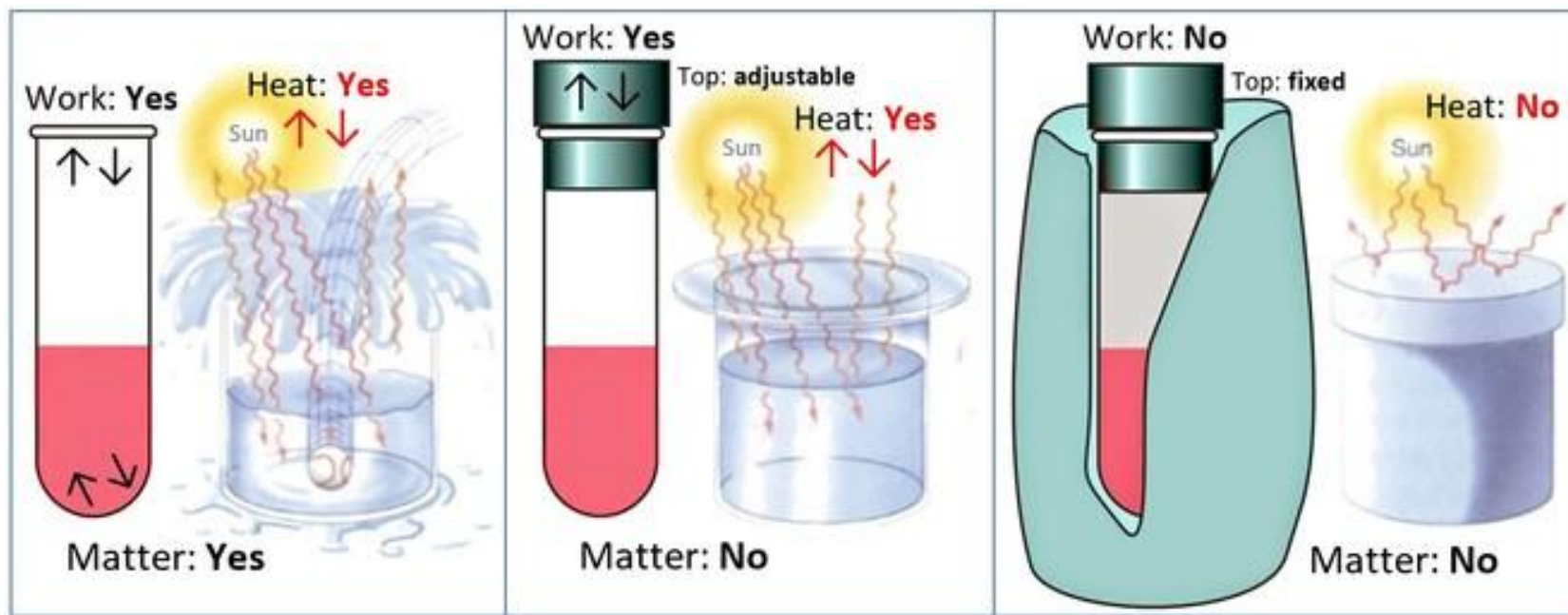
- 体系与环境的划分是任意的，无本质差别
- 体系与环境之间存在边界，该边界可以是真实的或者假设的

体系

开放（open）体系：同时有能量和物质交换

封闭（closed）体系：有能量交换，没有物质交换

孤立（isolated）体系：与环境没有能量和物质交换



Open

Closed

Isolated

状态

由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的存在形式。

物理量：

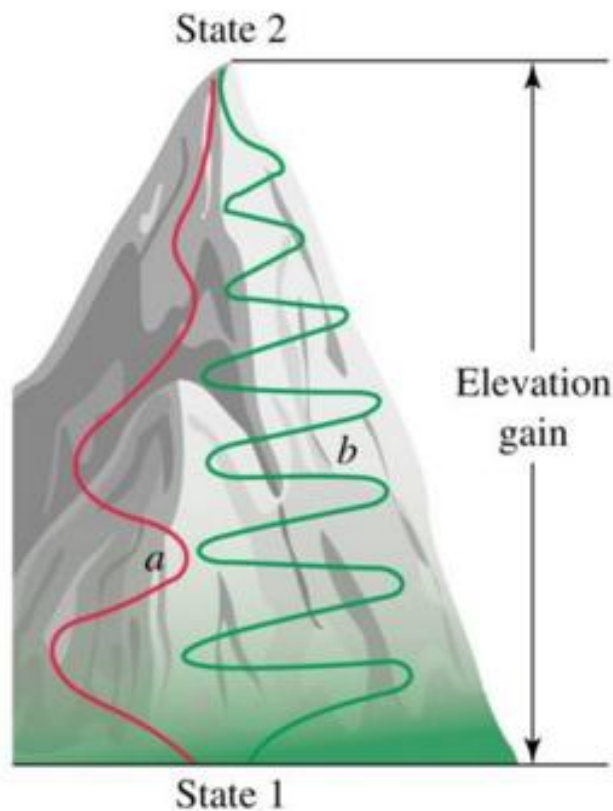
温度、压力、体积、物质的量、密度、粘度等。

对于一个理想气体体系 p, V, T, n 中有三个确定，则体系的全部性质就确定了。

状态函数

凡只与体系所处状态有关，而与变化路径无关的物理量

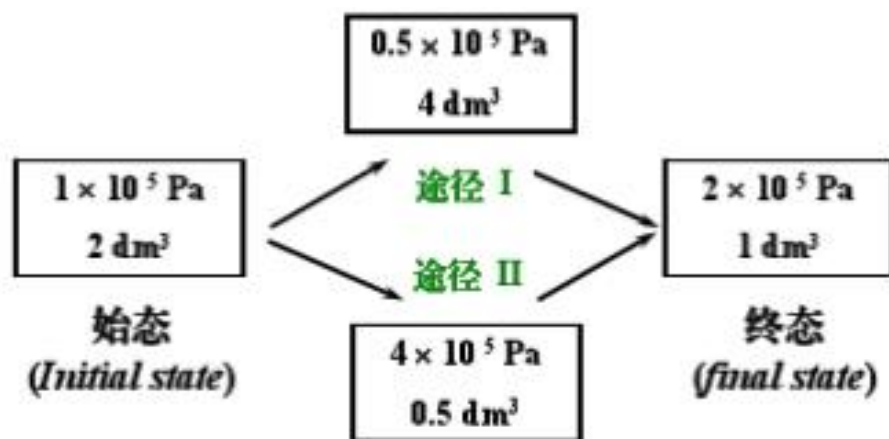
例如， p , V , T , U 等都是状态函数。



- 1) 各种状态函数之间相互联系相互制约。一定量物质在一定温度和压力下，其体积、内能、焓都是确定的。(数学上的独立变量概念)
- 2) 能量是状态函数；热和功都不是状态函数，它们均与变化的路径有关。

过程和途径

- **过程**：体系的状态发生变化，由始态到终态的经过。
- **途径**：体系由始态变到终态的具体路径或方式。
- 过程着重于始态和终态；途径着重于具体方式。



同一过程可以经过不同的途径来完成

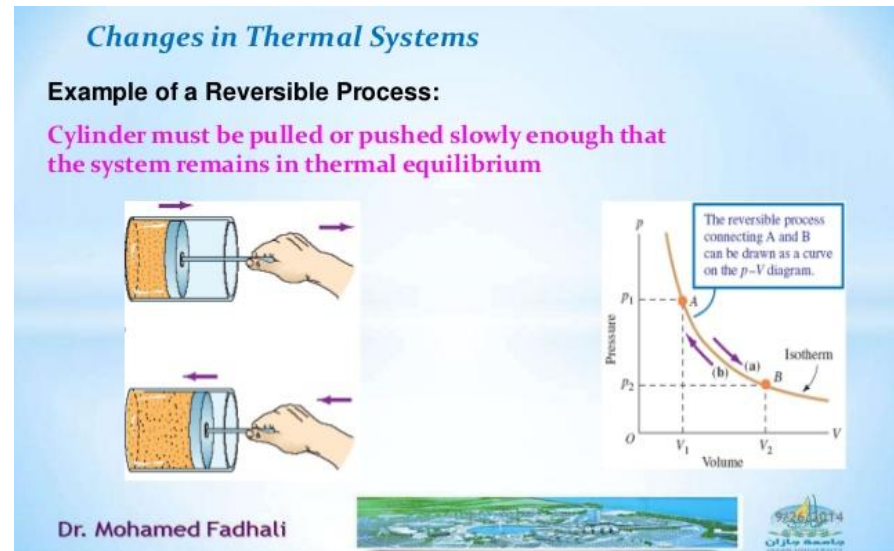
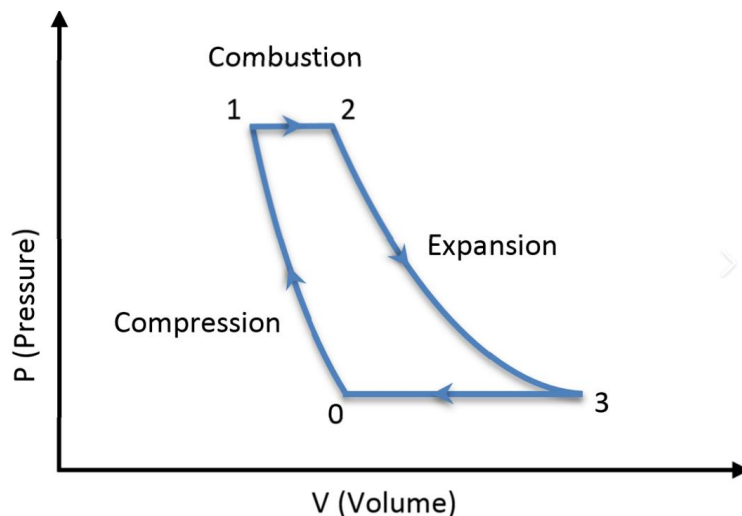
常见的过程

- 循环过程

始态经一系列过程又回到始态的过程。
循环过程中，所有状态的改变量均为0。

- 可逆过程

始态经一系列过程又回到始态的过程，**体系和环境都不发生改变**。无限接近平衡态的**理想过程**。



体系的性质

广度性质 (extensive property)

与物质的量有关的状态函数，如体积，内能，焓等。

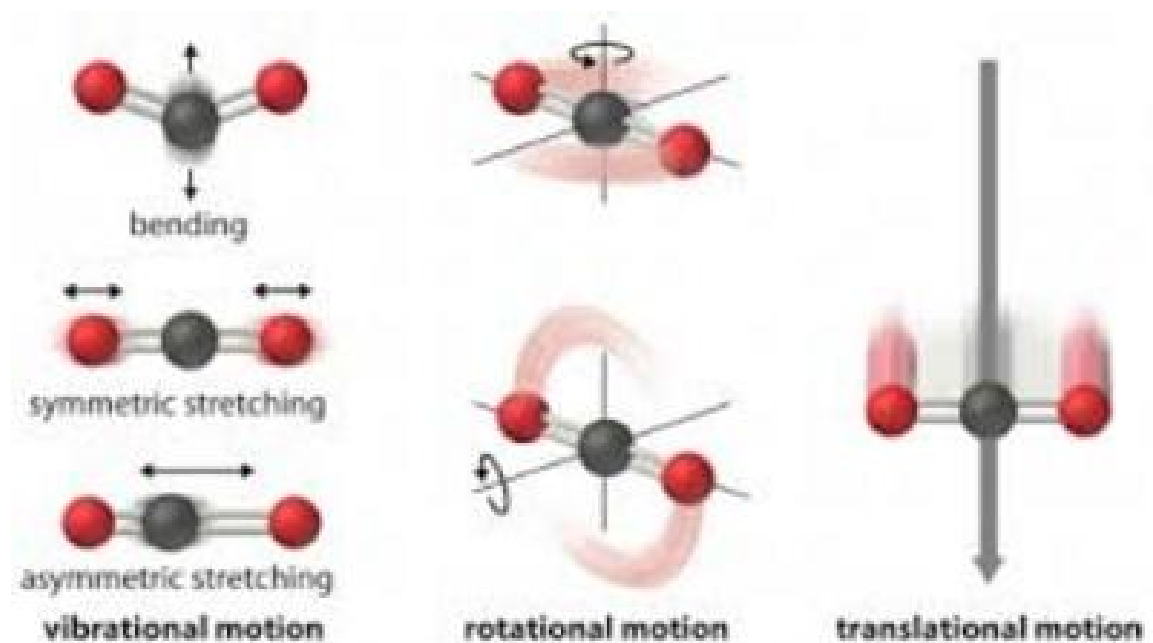
强度性质 (intensive property)

与物质的量无关的状态函数，如温度，压力等。

- 各种形式的功都可以解析为这两类物理量的乘积。

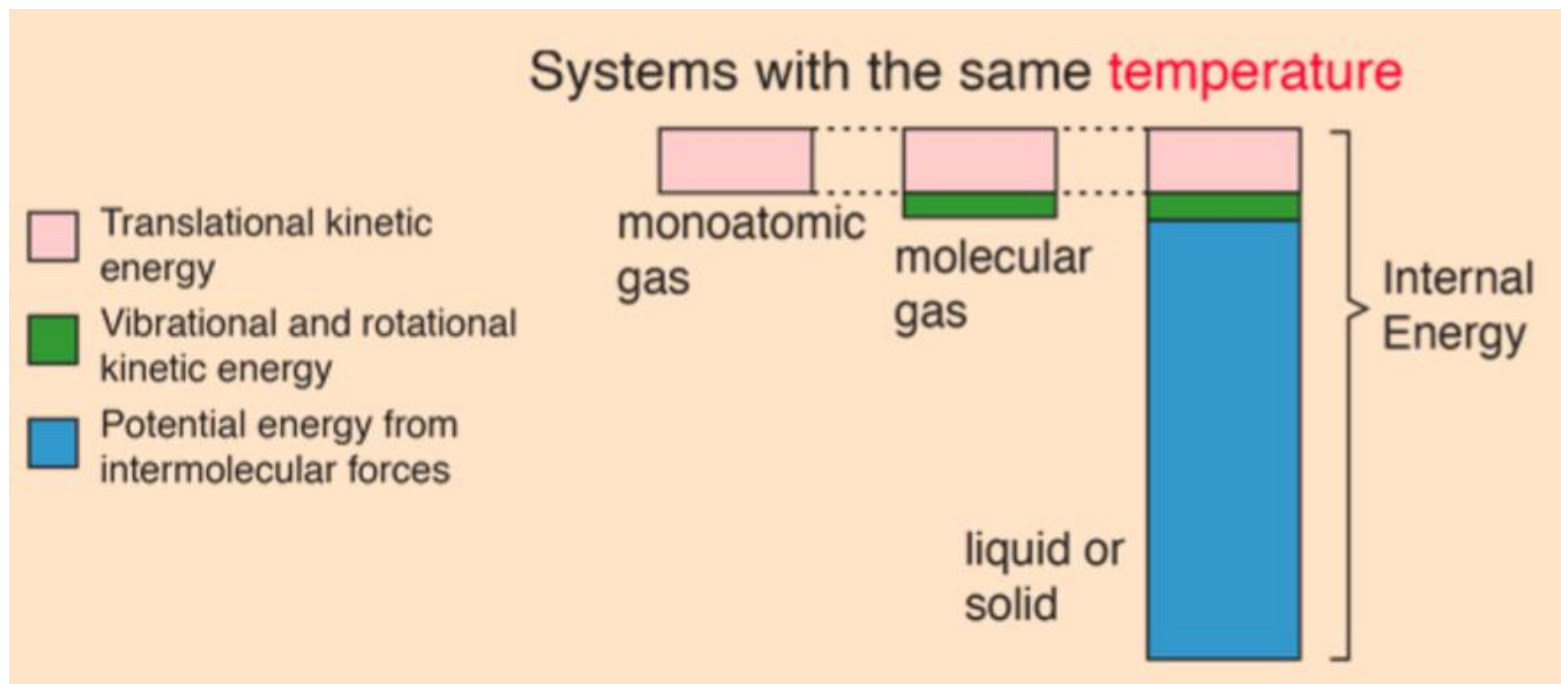
功的形式	强度性质	广度性质的变化
膨胀功	压力(p)	体积(ΔV)
电功	电势(V)	电量(Q)
机械功	力(F)	距离(S)

内能(U , internal energy)



- 体系内物质所含分子及原子的动能、势能、**核能**、电子能等的能量总和叫作内能。
- 内能即体系做功的总能力(total capacity)。内能是以动能和势能的形式储存在体系中的能量。

内能(U , internal energy)



- 体系内物质所含分子及原子的动能、势能、**核能**、电子能等的能量总和叫作内能。
- 内能即体系做功的总能力(total capacity)。内能是以动能和势能的形式储存在体系中的能量。

问题1：相同的棒球，在运动时和静止时谁的内能大？

问题2：相同的静止棒球，在一楼和三楼时谁的内能大？

- 内能不包括体系宏观运动的动能和体系在外力场中的势能

- 内能的量纲：kJ
- **内能是状态函数**：物质处于一定状态，就具有一定的内能；状态发生改变，内能也随之改变。物质经过一系列变化之后，如果又回到原来状态，则其内也恢复原值。
- 实验上只能测定内能的变化 (ΔU)，不能测定其绝对值。
- **对于理想气体，内能是温度的函数。**（*没有非体积功）
- **温度一定，内能不变。**

问题：273 K时，1 mol N_2 在体积为 1 dm³和2 dm³ 时，哪种状态内能高？

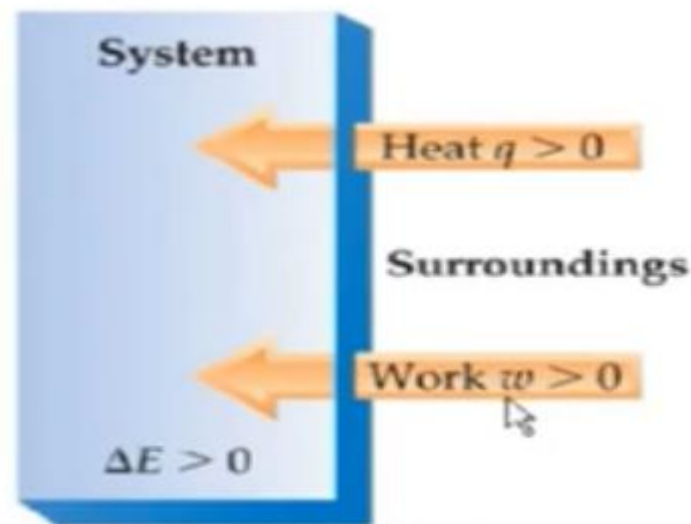
5.2 热力学第一定律与焓的概念

(1) 热力学第一定律 (能量守恒定律):

体系内能的变化 (ΔU)

$$\Delta U = Q + W$$

式中 W 可以是机械功、电功、
体积膨胀功等各种形式的功。



Copyright © 2008 Pearson Education, Inc.

热力学第一定律

体系内能的变化 (ΔU)

$$\Delta U = Q + W$$

- 封闭体系，体系和环境之间的能量交换形式只有两种：热和功
- 要求掌握：量纲，正负号定义
- Q ：热
- W ：功

热 (Q , heat)

由于**温差**导致体系与环境交换能量的一种形式。体系的吸热或放热会导致体系内能的改变。

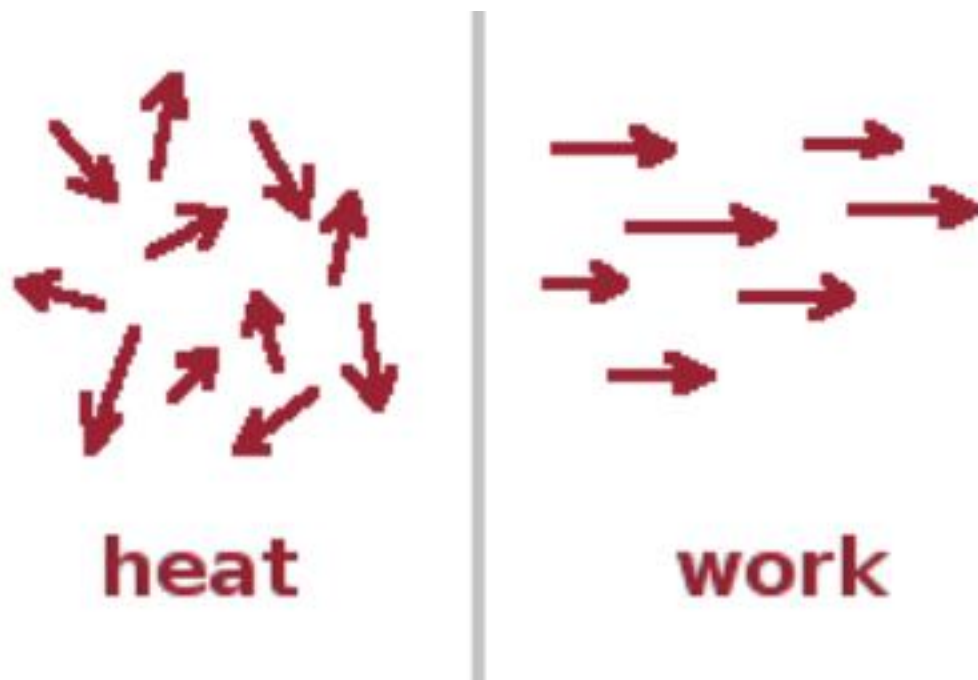
- Q 的符号： 体系吸热取正值，放热取负值。
- 量纲： kJ

功 (W , work)

除了热以外的其它能量传递方式。

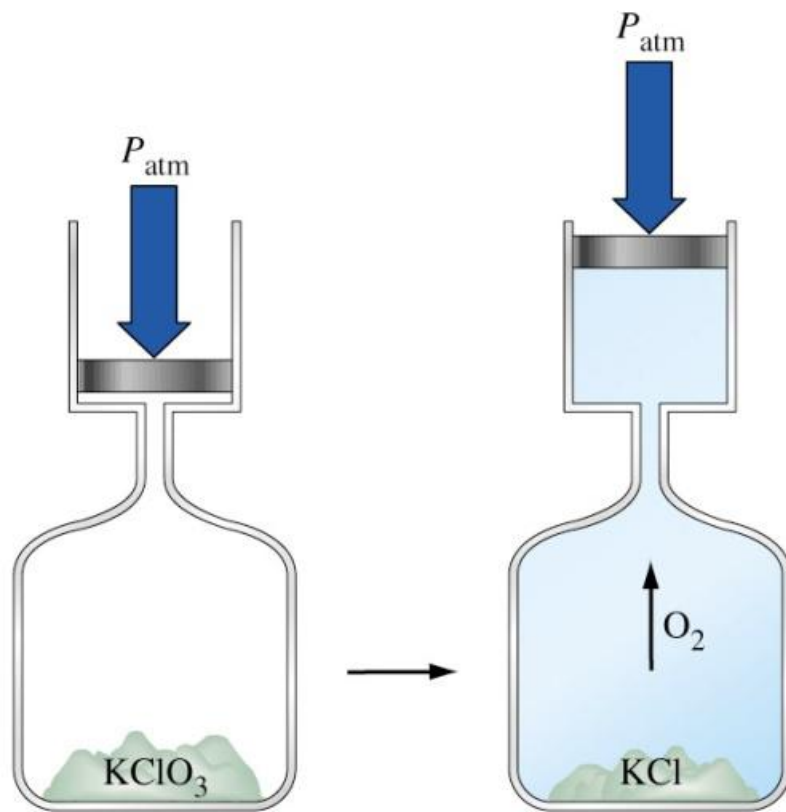
- 量纲：kJ
- 功可以分为机械功、电功、体积膨胀功等各种形式的功。
- 许多常见的化学变化或物理变化往往只做**等压体积膨胀功** (W_e)而不做其他类型的功(W')。
- **W 的符号：体系对环境做功取负值，环境对体系做功取正值**

- 热传递的是大量粒子**无规运动**的能量
- 功是体系和环境之间因物质微粒**有序运动**而交换的能量。



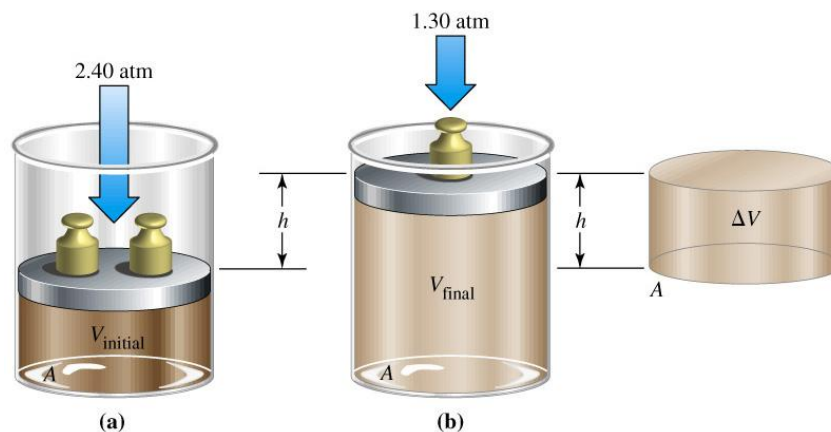
等压体积膨胀功：

- 许多常见的化学变化或物理变化往往只做等压体积膨胀功(W_e)而不做其他类型的功(W')。



氯酸钾的热分解

等压体积膨胀功：



$$\begin{aligned} W &= -F \cdot d = -(p \cdot A) \cdot h \\ &= -p \cdot \Delta V \\ &= -p_{\text{ext}} \cdot \Delta V \end{aligned}$$

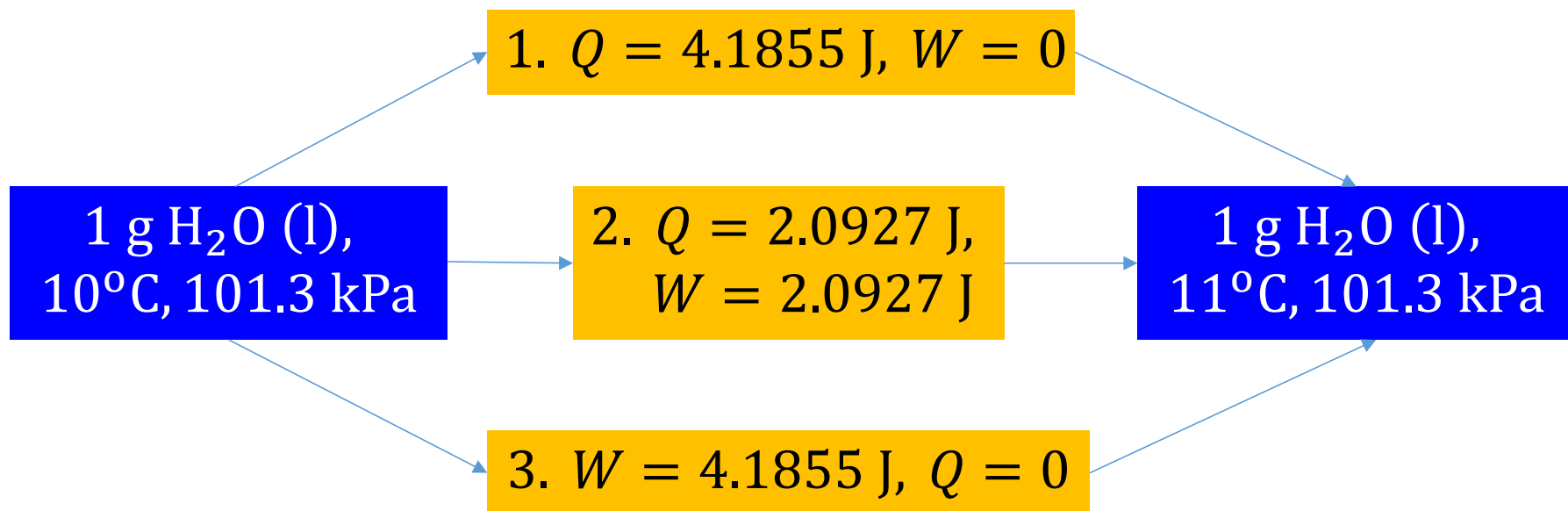
* 在体积功的计算中，压力为外压

思考：真空膨胀的体积功如何计算？

热力学第一定律 (能量守恒定律)

注意：以体系为基准

- 吸热 Q 为正，放热 Q 为负；
- 对环境做功 W 为负，反之 W 为正；
- ΔU 为正表示体系内能增加，为负表示体系内能减少。
- 内能为状态函数，广度量，无绝对值。



不同途径的 ΔU ?

U 是状态函数, W 和 Q 不是

焓的定义

化学反应：等压过程、不做非体积功

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

或 $U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p$$

在热力学中把 $U + pV$ 定义为焓(H),

即 $H = U + pV$, 从而有

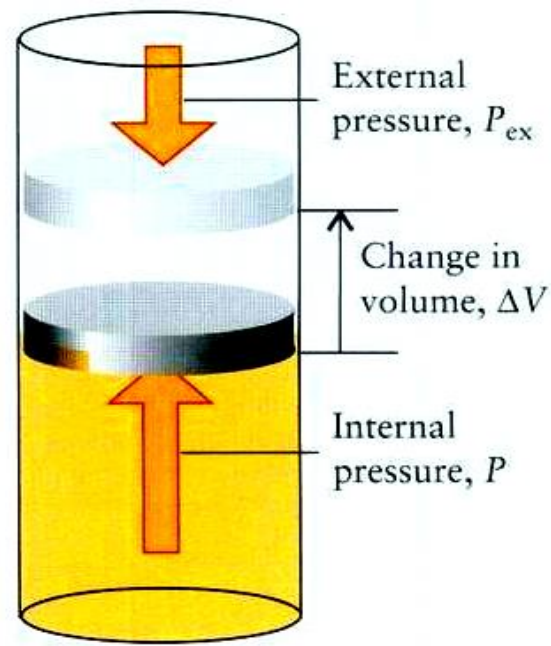
$$H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p$$

代入热力学第一定律表达式, 则在等压条件下有

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

焓变的物理意义就是等压过程的吸热

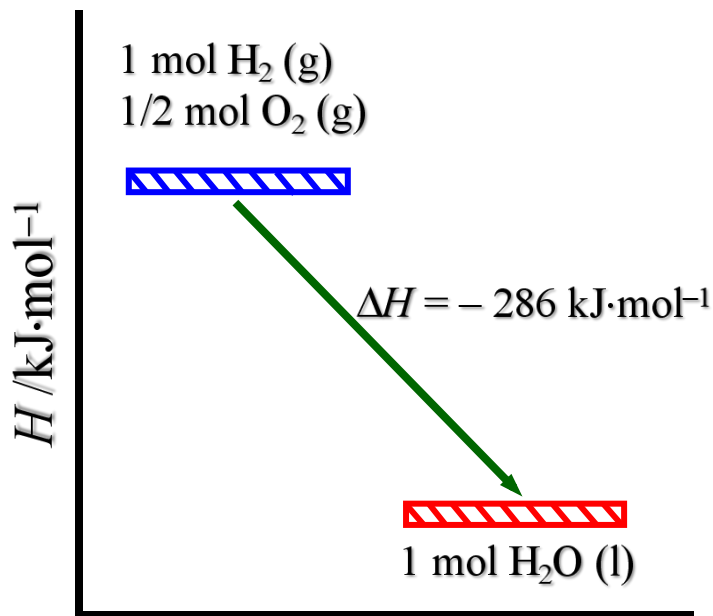
注：非体积功不涉及体积变化的做功，如电功等



焓的物理意义

- 焓一个状态函数，其定义为 $H = U + pV$ 。
- 焓是一个广度量
- 焓没有绝对值
- 在等压条件下，体系的焓变等于体系的内能变化和体系所做的等压体积膨胀功之和，即 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 。
- 焓变等于等压热可以直接测定： $\Delta H = Q_p$ 。此即焓变的具体物理意义。
- 对理想气体而言， $p\Delta V = \Delta nRT$ ，所以 $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ 。
- 多数化学反应的 ΔH 和 ΔU 相差不大。

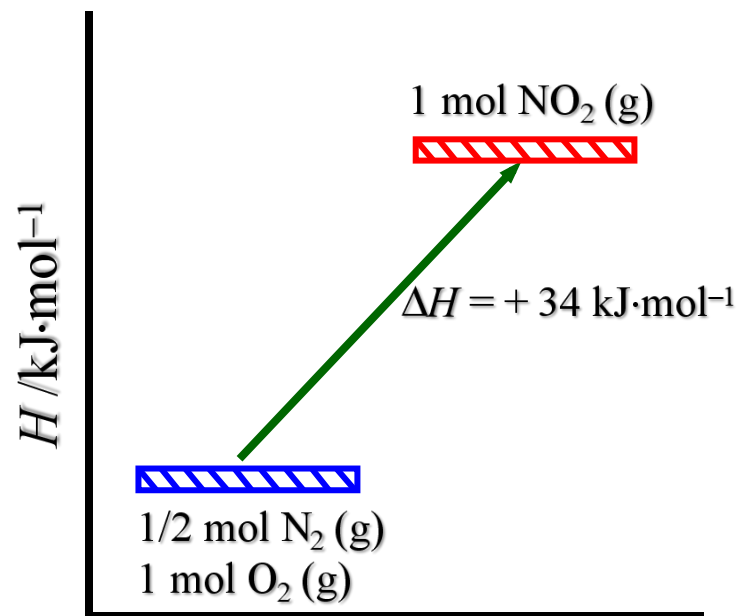
化学反应的焓变： $\Delta H = \sum H_{\text{生成物}} - \sum H_{\text{反应物}}$



$$\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sum H_{\text{生成物}} < \sum H_{\text{反应物}}$$

$\Delta H < 0$, 放热反应



$$\Delta H = +34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sum H_{\text{生成物}} > \sum H_{\text{反应物}}$$

$\Delta H > 0$, 吸热反应

恒容反应热 (Q_v)

恒容情况(**体积不变**), 热力学第一定律的数学表述:

体积不变 $\Delta V=0$, 体积膨胀功 $W_e = 0$ 。

若 $W' = 0$, 即 $W = 0$ (没有其它功)

此时反应热为恒容反应热 Q_v , 代入热力学第一定律表达式

$$\Delta U = Q_v$$

在不作其它功的情况下, 恒容变化过程的热效应 Q_v 等于体系内能的变化。

Q_V : 等容热效应

量纲: kJ

对于气体参加的反应, 如果终态温度相同

$$Q_p - p\Delta V = Q_V$$
$$Q_p = Q_V + \Delta n_g RT$$

$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$ 等压条件

对于理想气体, 内能是温度的函数。 (*没有非体积功)

Δn_g : 气态物质的物质的量变化

没有气体参加的反应

$$\longrightarrow Q_p = Q_V$$

气体物质的量没有变化的反应

例：1.00 g 可作为火箭燃料的联氨（ N_2H_4 ）在氧气中完全燃烧（等容）时，放热20.7 kJ（ $25\text{ }^\circ\text{C}$ ）。试求1 mol N_2H_4 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 燃烧时的内能变化和等压反应热。

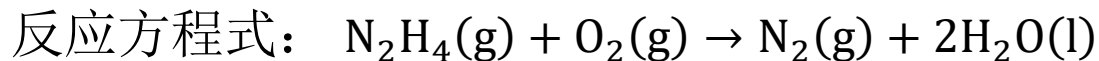
解：根据等容反应热的物理含义，

$$\Delta U = Q_V = -20.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据等压反应热 Q_p 和等容反应热 Q_V 之间的关系：

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

需要求 Δn



2 mol气态反应物生成1mol气态产物， $\Delta n = 1 - 2 = -1$

T: Q_V 是 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 测量的，取 $T=273+25=298\text{ K}$

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

$$= -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-1) \times 0.00831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}$$

$$= -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta nRT}{Q_V} < 1\%$$

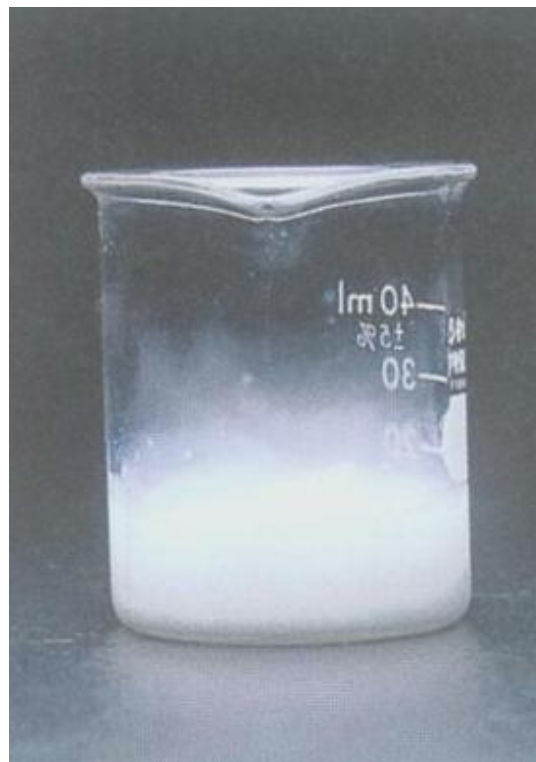
由于恒压反应热 $Q_p = \Delta H$ ；恒容反应热 $Q_v = \Delta U$ ，
所以量热数据不直接用 Q 表示，而用 ΔH 或 ΔU 表示。

反应热的测量

恒压反应热(Q_p)和恒容反应热(Q_v)



铝热剂(thermite)可引发强烈的放热反应($\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), 其可熔化所产生的金属铁, 并产生“铁花”。

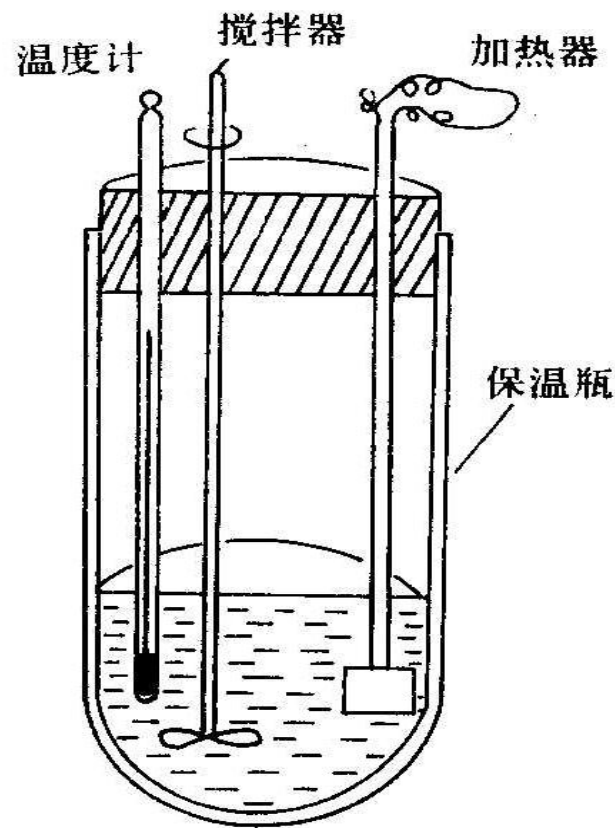


NH_4SCN 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的反应强烈吸热, 导致反应烧杯外壁能将空气中的水蒸气凝结成冰。

量热计 (calorimeter)

(1) 保温杯式量热计-恒压反应热(Q_p)

- 适用于一般溶液反应的热效应测定。缺点是温度测量精度不高、摩擦生热以及绝热不佳等。
- 此类量热计法所测定的反应热都是在恒压条件下的热效应，称为恒压反应热(Q_p)。
- 中和热、溶解热、其它溶液反应的热效应



保温杯式量热计

量热计 (calorimeter)

反应热的计算方法

热量衡算，反应所放热量 Q 应该等于量热计和反应后溶液升温所需的热量

$$Q_p = cV\rho\Delta t + C\Delta t = (cV\rho + C)\Delta t$$

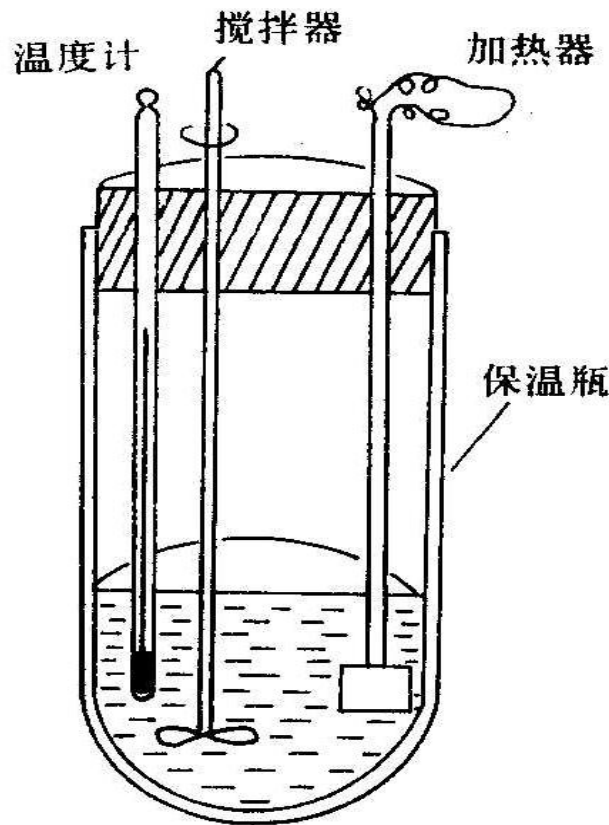
C 是**量热计**常数，即量热计每升高 1°C 所需的热量，可通过混合已知冷水和热水的能量衡算求得；

Δt 是**溶液**温升值；

c 为**溶液**的比热；

V 为反应后**溶液**的总体积；

ρ 为溶液**密度**。



保温杯式量热计

(2) 弹式量热计-恒容反应热(Q_v)

适用于测定燃烧热。也叫“氧弹”。

由于反应过程中总体积可认为不变，因此称为恒容反应热(Q_v)。

反应热的计算方法：

$$Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}} \quad Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}$$

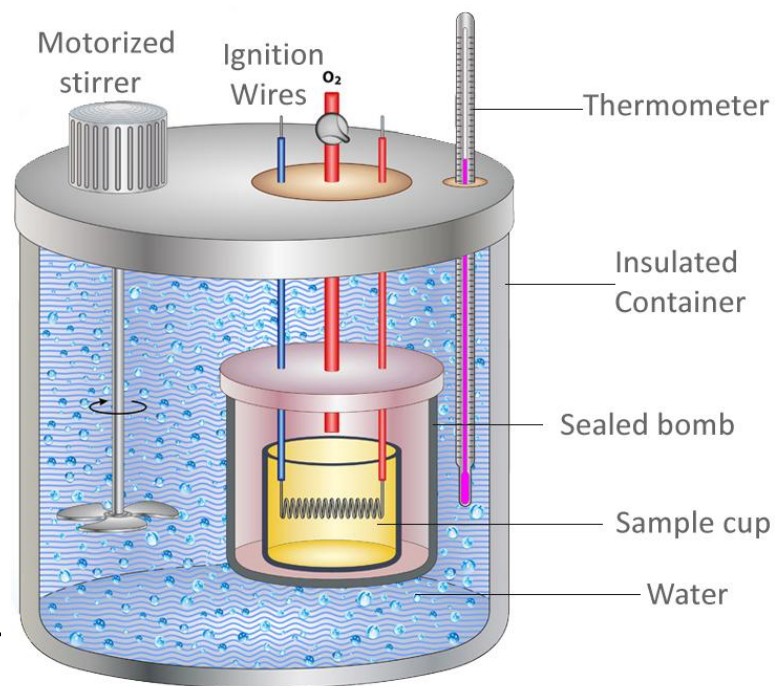
设水浴中水量为 m (g)，水的比热是 $4.18 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ ，温升为 Δt ($^\circ\text{C}$)，则有

$$Q_{\text{水}} = 4.18 m \Delta t$$

而 $Q_{\text{弹}} = C\Delta t$

其中 C 也是量热计常数，各个量热计的 C 值不同，所以先要用标准物质进行标定。

常用的标准物是苯甲酸，它的燃烧热为 $3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



总热量的计算

$$Q_p = Q_{\text{水}} + Q_{\text{量热器}} = cV\rho\Delta t + C\Delta t = cm_{\text{水}}\Delta t + C\Delta t$$

$$Q_V = Q_{\text{水}} + Q_{\text{量热器}} = cV\rho\Delta t + C\Delta t = cm_{\text{水}}\Delta t + C\Delta t$$

c : 水的热容量, C : 量热计

1. 如何应用: 根据量热计常数和温度变化, 求各种热?

$$X_{\text{热}} = \frac{Q_X}{n}$$

2. 如何测量 C : 量热计常数

把参数已知的物质加入上述量热计, 量取温度变化

例 1.01 g 苯甲酸在盛有2.80 kg水的弹式量热计中燃烧时，
温度由23.44 °C升高到25.42 °C，求弹式量热计常数C。
苯甲酸摩尔燃烧热= $3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$Q_V = cm_{\text{水}}\Delta t + C\Delta t$$

$$X_{\text{热}} = \frac{Q_X}{n}$$

$$Q_V = \text{苯甲酸摩尔燃烧热} \times \text{苯甲酸物质的量}$$

$$= 3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1.01 \text{ g}}{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 26.7 \text{ kJ}$$

$$Q_V = cm_{\text{水}}\Delta t + C\Delta t$$

$$= 4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 2.80 \times 10^3 \text{ g} \times (25.42 - 23.44)^\circ\text{C} \\ + C \times (25.42 - 23.44)^\circ\text{C}$$

$$C = 1.8 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

例 保温杯式量热计常数为 $C = 46.1 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。分别量取浓度为 $1.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的HCl溶液和 $1.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的NaOH溶液各 100 cm^3 倒入。两种溶液起始温度均为 $t_1 = 22.30 ^\circ\text{C}^{-1}$ 。反应后体系温度升至 $29 ^\circ\text{C}^{-1}$ 。已知水的密度为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，比热容 $c=4.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。实验所得NaCl溶液密度为 $\rho = 1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，计算HCl和NaOH反应的摩尔中和热。

$$Q = cm_{\text{水}}\Delta t + C\Delta t$$

假设混合后溶液总体积不变： $V = V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}$

$$Q_p = cV\rho\Delta t + C\Delta t = (cV\rho + C)\Delta t$$

$$\begin{aligned} &= (4.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 200 \text{ cm}^3 \times 1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} + 46.1 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \times (29.00 - 22.30) ^\circ\text{C}^{-1} \\ &= 5.82 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$X_{\text{热}} = \frac{Q}{n}$$

$$\text{摩尔中和热} = \frac{5.82 \text{ kJ}}{1.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.100 \text{ dm}^3} = 57.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可逆过程

理想气体，体积功与状态变化的途径相关

例：理想气体（温度不变）

状态1： $p_1=6 \text{ atm}$, $V_1 = 2 \text{ dm}^3$

状态2： $p_2=1 \text{ atm}$, $V_2 = 12 \text{ dm}^3$

比较状态1到状态2不同变化途径对应的体积功

路径A： 一步完成

$$W^A = -p_2(V_2 - V_1) = 1 \text{ atm} \times (12 - 2) \text{ dm}^3 = -10 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

路径B： 分两步完成

第一步压强下降到3 atm，体积变为4 dm³

第二步压强降到1 atm，体积变为12 dm³

$$W^B = -3 \times (4 - 2) - 1 \times (12 - 4) = -14 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

$W^B > W^A$ ： W 与路或者过程有关

路径C:

分三步完成:

第一步压力下降到4 atm,

第二步降到2 atm,

第三步降到1 atm

$$\begin{aligned} W^C &= -4 \times (3 - 2) - 2 \times (6 - 3) - 1 \times (12 - 6) \\ &= -16 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned}$$

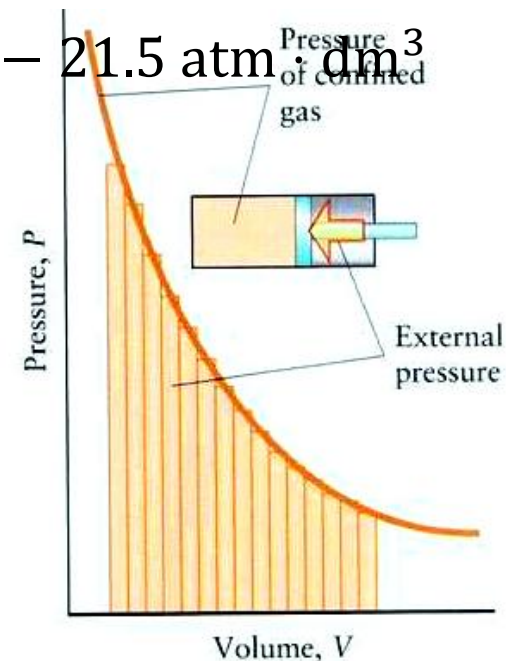
$W^C > W^B > W^A$: 步骤越多, 做功越大

路径D：分为无限小步骤完成，每一步体积膨胀无限小量 ΔV (dV)

$$W^D = - \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{\infty} p_i \Delta V_i = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$= - \int_2^{12} \frac{12}{V} dV = 12 \times (\ln 12 - \ln 2) = -21.5 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

$$W^D > W^C > W^B > W^A$$



例：理想气体（温度不变）

状态1： $p_1=6 \text{ atm}$, $V_1 = 2 \text{ dm}^3$

状态2： $p_2=1 \text{ atm}$, $V_2 = 12 \text{ dm}^3$

路径A： 一步完成

路径B： 分两步完成

第一步压强下降到3 atm，体积变为4 dm³

第二步压强降到1atm，体积变为12 dm³

路径C： 分三步完成

第一步压力下降到4 atm，

第二步降到2 atm，

第三步降到1 atm

路径D： 分为无限小步骤完成

每一步体积膨胀无限小量 ΔV (dV)

过程	A	B	C	D
$W/\text{atm} \cdot \text{dm}^3$	-10	-14	-16	-21.5
$Q/\text{atm} \cdot \text{dm}^3$	10	14	16	21.5

过程	A	B	C	D
$W/\text{atm} \cdot \text{dm}^3$	-10	-14	-16	-21.5
$Q/\text{atm} \cdot \text{dm}^3$	10	14	16	21.5

- 体系**做功不是状态函数**：它的大小与变化路径相关。
- **可逆过程**：无限小变化过程。
 每一步都**接近平衡态**，是对平衡态的微扰。
 可逆过程是一种理想情况，**无限缓慢**

可逆过程：

- 可逆膨胀过程体系做功最多，吸热也最多；
- 可逆压缩过程体系做功最小，吸热也最小。
- W_{\max} 、 Q_r

注意： 热力学可逆过程与化学反应的可逆性之间的区别。

例：理想气体

$$p_1 = 6 \text{ atm}, p_2 = 1 \text{ atm}, \\ V_1 = 2 \text{ dm}^3, V_2 = 12 \text{ dm}^3$$

路径A： 一步完成

$$W^A = p_2(V_2 - V_1) = 1 \text{ atm} \times (12 - 2) \text{ dm}^3 = 10 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$$

问题：为什么路径A不可逆？
对环境的影响是什么？
对系统的影响是什么？

5.3 热化学方程式和热化学定律

一、化学反应进度的表示方式



反应进度 ξ 的定义：

$$\xi = \frac{n(A) - n_0(A)}{\nu_A} = \frac{n(B) - n_0(B)}{\nu_B} = \frac{n(G) - n_0(G)}{\nu_G} = \frac{n(D) - n_0(D)}{\nu_D} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

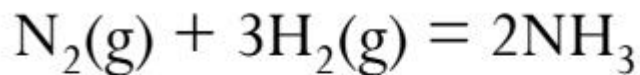
- 初始时刻各物质的量 $n_0(A)$, $n_0(B)$, $n_0(G)$, $n_0(D)$
- 终态时刻各物质的量 $n(A)$, $n(B)$, $n(G)$, $n(D)$
- 各物质的化学计量数 ν_A , ν_B , ν_G , ν_D (反应物计量数为负值)

$$\nu_A = -a, \nu_B = -b, \nu_G = g, \nu_D = d$$

- ξ 量纲: mol

化学反应进度 ξ

1 mol 反应（反应进度）



3mol 6mol 0

2mol 3mol 2mol

$$\frac{2 - 3}{-1} = \frac{3 - 6}{-3} = \frac{2}{2} = 1 \text{ mol}$$

➤ 引入反应进度的意义

解释反应焓变单位中“每摩尔”的含义

衡量反应的快慢

每个物种的反应进度相同

热化学方程式： 注明反应热的化学方程式



- 反应式先配平；
- H 左下角的 **r** 代表化学反应(reaction)；
- 右下角**m** 代表摩尔(mol)；
- 右上角 **⊖** 代表**热力学标准状态**(简称标态)；
- 括号内的数字代表热力学温度，单位为K；
- **ΔH** 代表焓变。

热化学方程式的书写

1. 标出 p 、 T ，若压力为100 kP，可省略
2. 焓变值随温度变化，尽管在一定温度范围内变化不大。因此焓变须注明温度。

$$\Delta_r H_m^\circ(T) \approx \Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K})$$

3. 焓变值应该与一定的反应式相对应，以使“1 mol反应”有明确的含义。



注意事项

4. 应注明物态，因物态变化时伴随着焓变。

气态 g， 液体 l， 固体 s



热力学标准态(简称标态)的定义

热力学规定的物质标准态

$$p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$$

气体的标准态: $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$

溶液中溶质的标准态: $m^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (稀溶液)

液体和固体 (纯物质) : $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$

热力学标准态未规定温度,
通常取298 K为参考温度

热力学标准态(简称标态)的定义

- 最常用的焓变值是298K (25°C)
- 凡未注明温度的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 就代表298 K及标态时的焓变, 也可简写为 ΔH^\ominus 。

例:

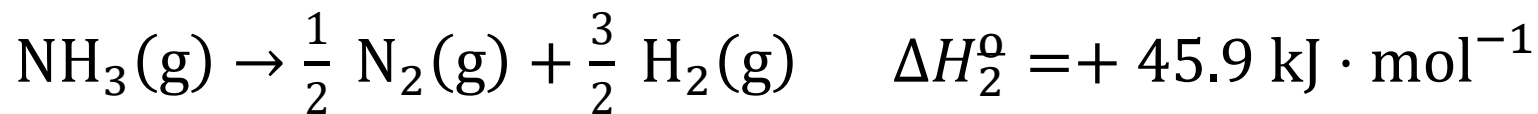
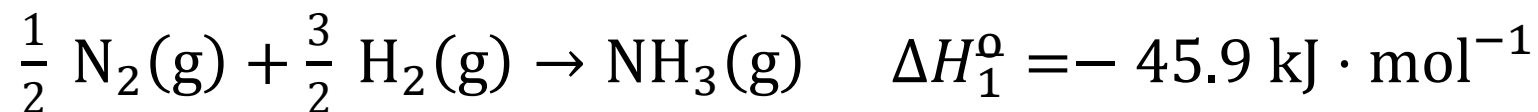
- ΔH : 泛指任意状态的焓变;
- $\Delta_r H_m^\ominus(T)$: 代表压力在标态、温度为 T 时的化学反应摩尔焓变;
- ΔH^\ominus : 在标态和298K时的化学反应摩尔焓变。

(三) 热化学定律

两个热化学定律：

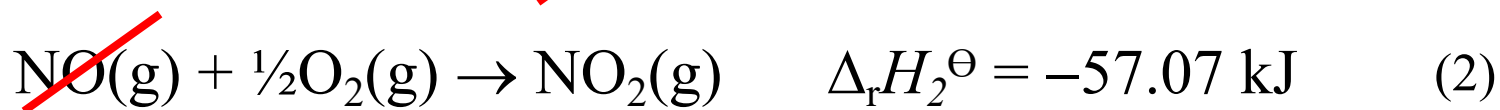
1. 在相同条件下

正向反应和逆向反应的 ΔH 数值相等，符号相反。

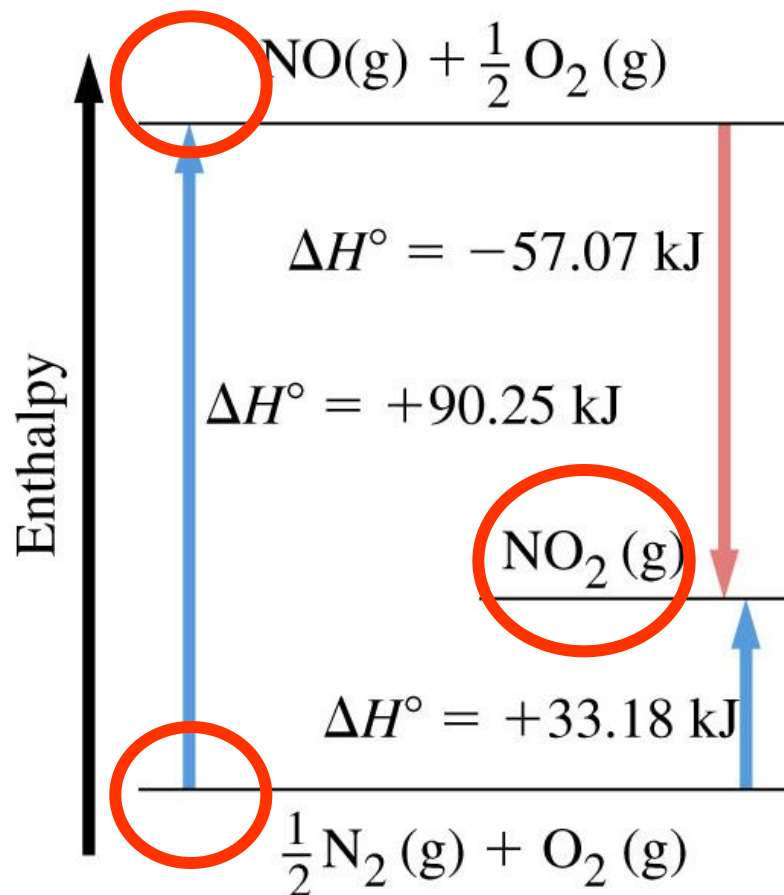
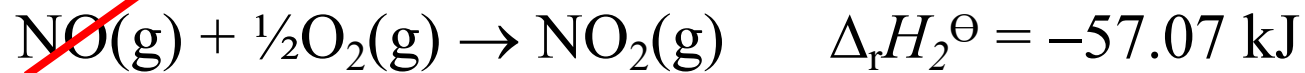


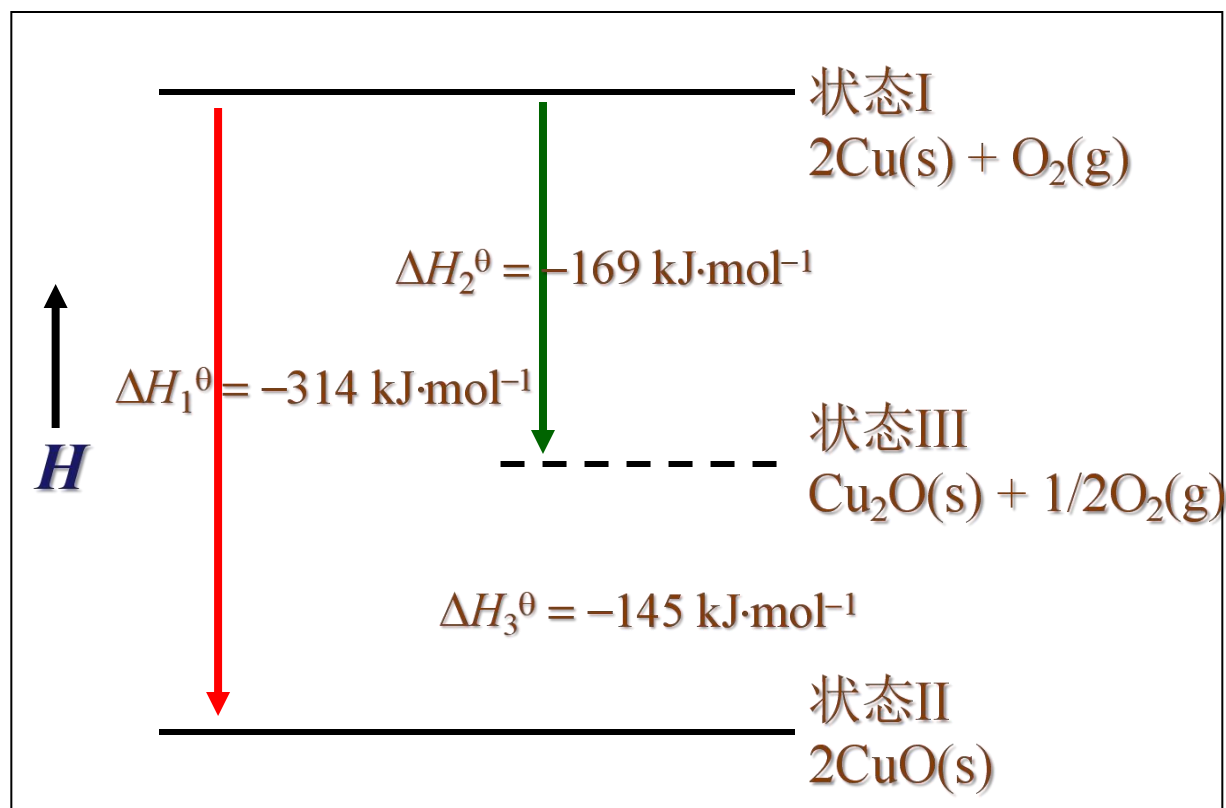
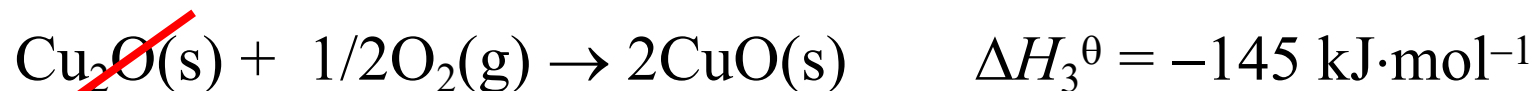
(三) 热化学定律

2. 一个反应若能分解成二步或几步实现，则
总反应的 ΔH 等于各分步反应 ΔH 值之和
(Hess定律或反应热加和定律)。

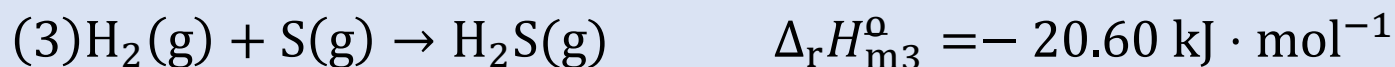
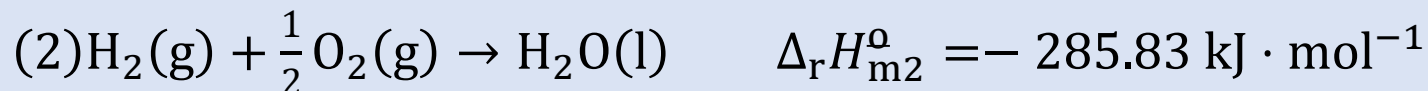
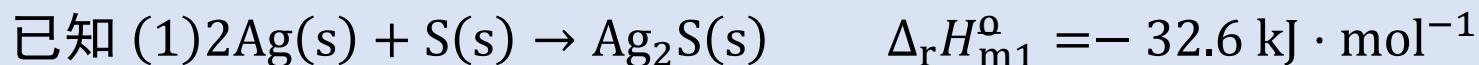
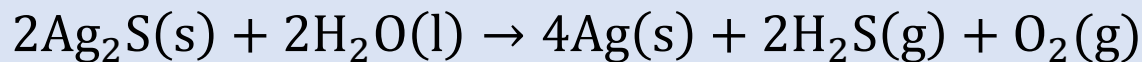


为什么 Hess定律会成立：焓是状态函数，广度量





例：求下列反应的热效应



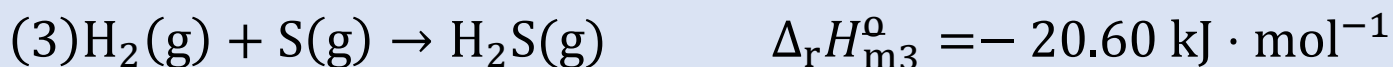
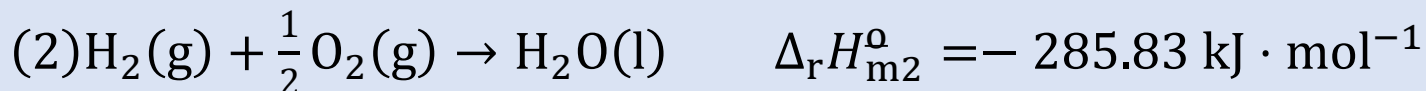
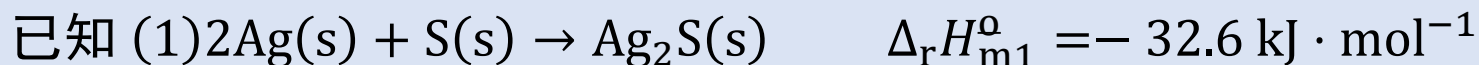
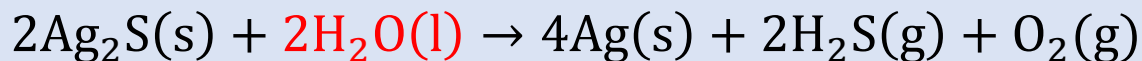
解：对比发现 $[(3) \times 2 - (1) \times 2 - (2) \times 2]$ 可求得反应式的热效应

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ} &= 2 \times \Delta_r H_{\text{m}3}^{\circ} - 2 \times \Delta_r H_{\text{m}1}^{\circ} - 2 \times \Delta_r H_{\text{m}2}^{\circ} \\ &= 595.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

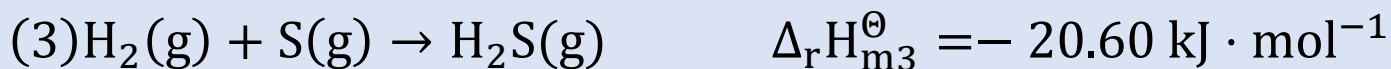
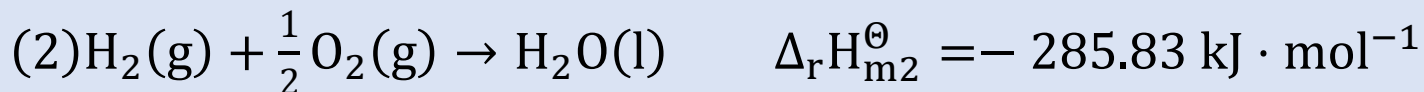
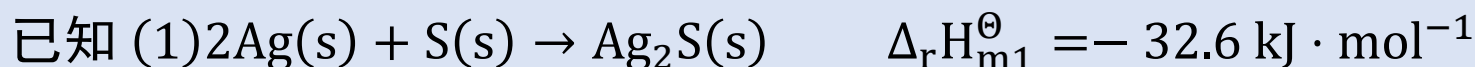
Hess定律

- ✓ 各个反应式必须是严格完整的热化学方程式，各个途径的始终态相同。
- ✓ 体系不做非体积功。
- ✓ 同一物质在相关反应式中几次出现时，只要不发生相变或溶解等现象，其状态应相同。

例：求下列反应的热效应



例：求下列反应的热效应



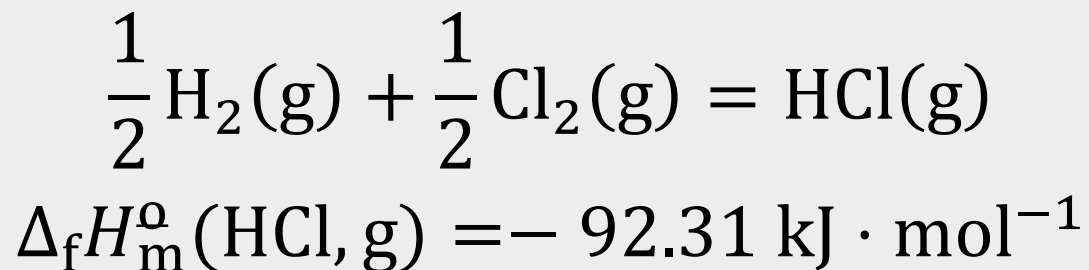
如果状态不一样怎么处理？

考虑相变或者溶解过程对应的热效应，把相变过程等效看成一种反应，如 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

5.4 生成焓

标准生成焓的定义：

在标态和 $T(K)$ 条件下，由**指定单质**生成1 mol某种物质（化合物或其它形式的物种）的焓变



指定单质：一般是最稳定的单质，如石墨。例外：白磷。

符号： $\Delta_f H_m^\circ(T)$ ，简称生成焓，生成热

量纲： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔH_f° ：在298K的标准生成焓

关于生成焓：

1. 稳定态单质的生成焓 $\Delta_f H_m^\circ = 0$

例： 石墨（C的稳定单质）和金刚石（C的非稳定单质）



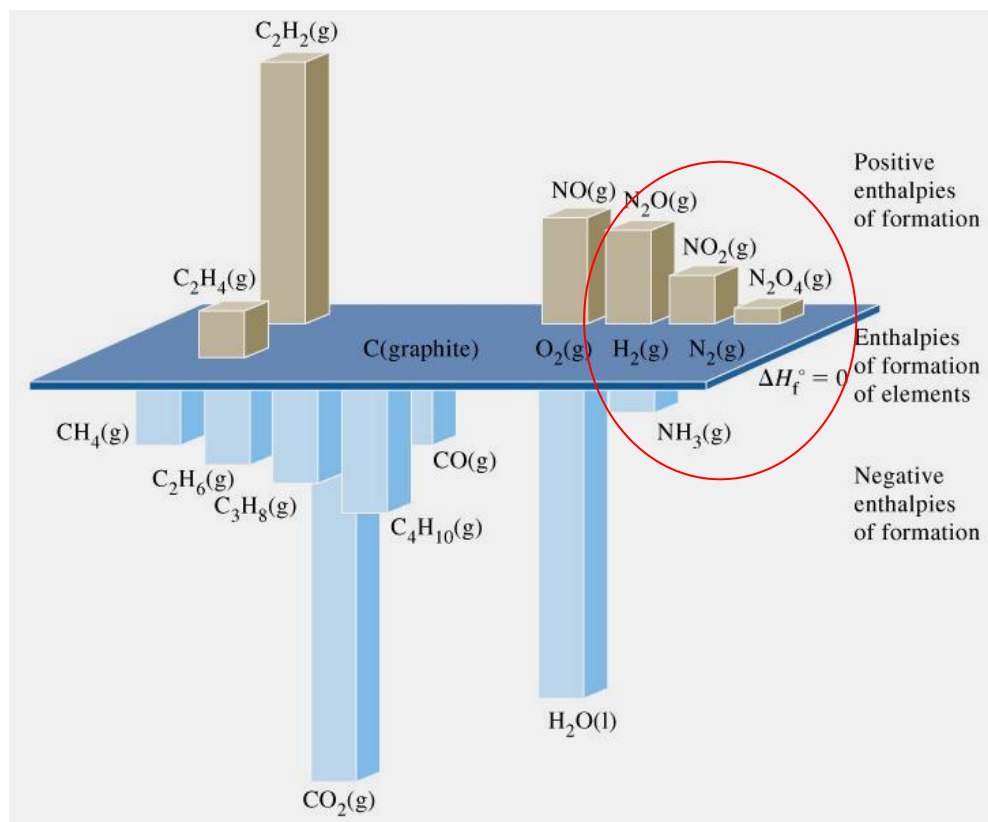
白磷和红磷

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{白磷}) = 0, \Delta_f H_m^\circ(\text{红磷}) = -17.6 \text{ kJ/mol}$$

2. 生成焓并非一个新概念，而只是一种特定的焓变。
3. 物质焓的绝对值 H 无法测定，生成焓是一种相对值

4. $\Delta_f H_m^\ominus$ 可判断化合物的相对稳定性:

$\Delta_f H_m^\ominus$ 数值越负, 化合物越稳定



化学反应的焓变

等于生成物生成焓之和减去反应物生成焓之和

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物})$$

例如，计算以下化学反应的焓变：



- | | |
|--|--|
| (1) $\text{C(石墨)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO(g)}$ | $\Delta H_1 = \Delta H_{\text{f}}^\circ \text{CO(g)} = -111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| (2) $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$ | $\Delta H_2 = \Delta H_{\text{f}}^\circ \text{H}_2\text{O(g)} = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| (3) $\text{C(石墨)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$ | $\Delta H_3 = \Delta H_{\text{f}}^\circ \text{CO}_2\text{(g)} = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| (4) $\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)}$ | $\Delta H_4 = \Delta H_{\text{f}}^\circ \text{H}_2\text{(g)} = 0$ |

总反应式 = [(3) + (4)] - [(1) + (2)]，所以该反应的焓变为：

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_3 + \Delta H_4] - [\Delta H_1 + \Delta H_2] = -41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

标准摩尔燃烧热

在一定温度（如298 K）和标准状态下，1 mol某物质完全燃烧（氧化）生成规定物质时的反应热

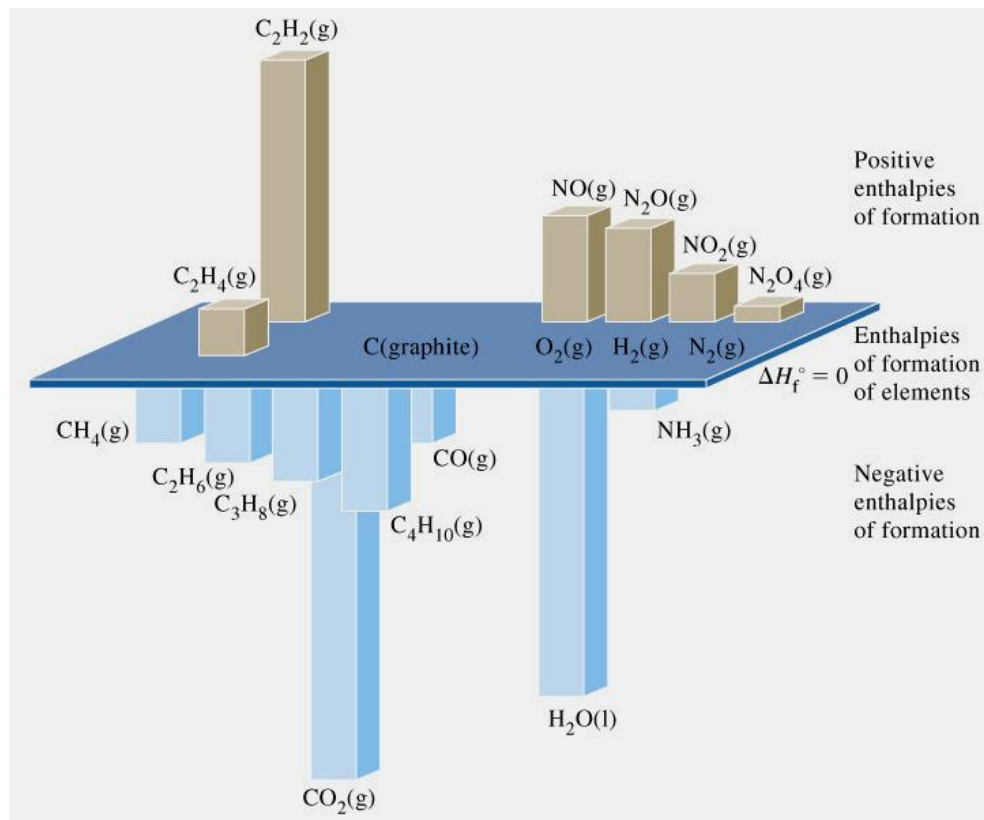
$\Delta_c H_m^\circ$ c(combustion)

量纲 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

完全燃烧（氧化）

即生成物质为 $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{O}_{2(g)}$ 等

5.5 键焓



不同物质摩尔生成焓数据差异的来源？

例如： $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{OH}(\text{g}) \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = + 502 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{HO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = + 426 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

键焓的定义(键能):

在温度 T 与标准压力时，**气态分子** 断开 1 mol 化学键的焓变。

符号：BE 或 EH_{m}^{\ominus} 代表键焓。

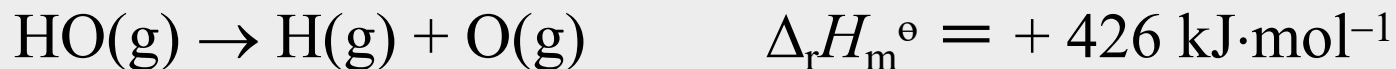
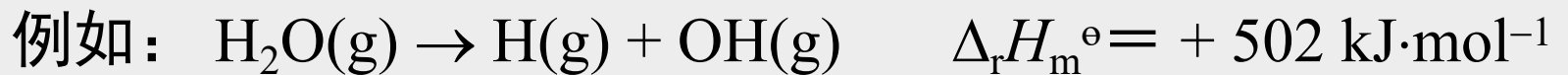
量纲： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

意义：键焓越大，原子间结合力越强

键焓通常也叫键能(bond energy)。

因为在此类反应中焓变值是实验平均值，其误差范围较大， $\Delta H \approx \Delta U$ ，常常把键焓、键能两词通用，数值也相同。

- 相同的化学键在不同的分子环境下数值会有所不同。
- 键焓是平均值，近似值，**而不是直接的实验结果**。



关于键焓

键焓永远为正值

- 与摩尔生成焓正好相反，因为键焓是指破坏一个键、而不是生成一个键所涉及的能量。
- 断开化学键需要吸收热量。

关于键焓

键焓只限于气态物质

- 双原子分子气体的 ΔH_f^\ominus 与B.E.的关系是很明显的，而对于多原子分子两者关系就不一定相符。
- 若反应涉及液态和固态，就不能用键焓简单地估算 ΔH_f^\ominus 值，因为分子间更为复杂的相互作用也对反应热有贡献。

对于非气态物质，如何应用键焓的概念？

关于键焓

化学反应的焓变等于生成物成键时所放出的热量和反应物断键时所吸收的热量的代数和：

$$\begin{aligned}\Delta H &= -\Sigma BE_{\text{生成物}} + \Sigma BE_{\text{反应物}} \\ &= -(\Sigma BE_{\text{生成物}} - \Sigma BE_{\text{反应物}}) \\ &= -\Delta(\Sigma BE)\end{aligned}$$

例：利用键焓数据估算氢和氧化合生成水的反应热：



$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= -[2\text{BE}_{(\text{H}-\text{O})} - \text{BE}_{(\text{H}-\text{H})} - 1/2\text{BE}_{(\text{O}-\text{O})}] \\ &= - 243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

氢和氧化合生成水的反应热可直接测定

实际上是由 $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ 的生成焓来推算H-O键焓。

非气态物质如何应用键焓的概念？

例 5.8 已知在298 K 时， $\text{CH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta H_f^\ominus = -74.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的

$$\Delta H_f^\ominus = -84.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 且}$$

$$\text{C(石墨)} \rightarrow \text{C(g)} \quad \Delta H^\ominus = 716.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H(g)} \quad \Delta H^\ominus = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据上述数据，计算C-H和C-C的键焓

解：(1) $\text{C(石墨)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta H_1^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $2\text{C(石墨)} + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \quad \Delta H_2^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -84.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\text{C(石墨)} \rightarrow \text{C(g)} \quad \Delta H_3^\ominus = 716.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H(g)} \quad \Delta H_4^\ominus = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(5) $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C(g)} + 4\text{H(g)}$

根据盖斯定律有 $\Delta H_5^\ominus = \Delta H_3^\ominus - \Delta H_1^\ominus + 2 \times \Delta H_4^\ominus = 1663 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据键焓的定义有 $\Delta H_5^\ominus = 4EB(\text{C}-\text{H}) \Rightarrow EB = 416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

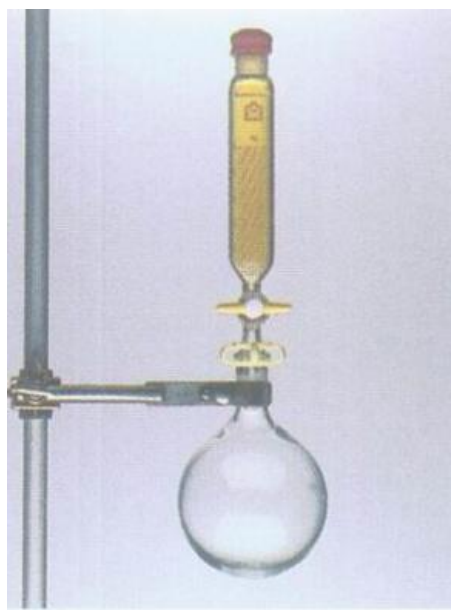
(6) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow 2\text{C(g)} + 6\text{H(g)}$

根据盖斯定律有 $\Delta H_6^\ominus = 2\Delta H_3^\ominus - \Delta H_2^\ominus + 3 \times \Delta H_4^\ominus = 2825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

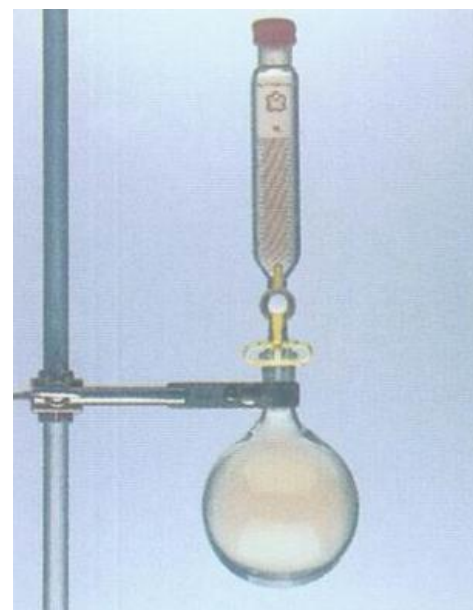
根据键焓的定义有 $\Delta H_6^\ominus = EB(\text{C}-\text{C}) + 4EB(\text{C}-\text{H}) \Rightarrow EB = 329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

自发过程 (spontaneous process)

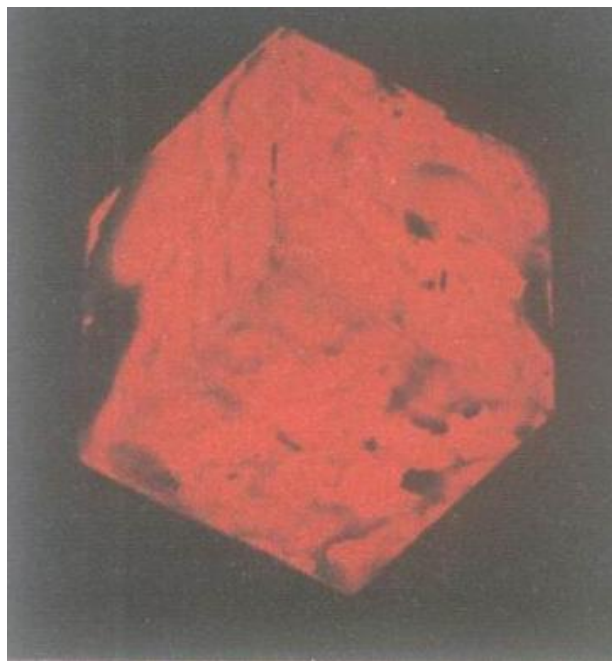
- 不需借助外界环境，可自行发生，反向过程不能发生。
- 常见自发过程
气体扩散、液体扩散、白磷可以自燃、铁器生锈



自发过程
→
非自发过程
←



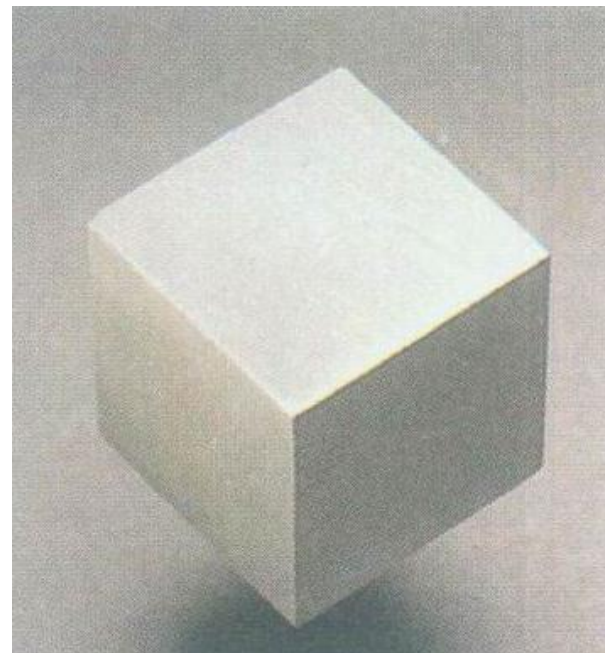
气体的自发扩散过程



自发过程



非自发过程



从热金属块向冷金属块的自发传热过程

自发过程，具有对外作功能力的过程。

自发过程也不一定是快过程。

问题：能否通过焓变判断化学反应的方向？

例如：下述反应即为自发进行的吸热反应



问题：下列过程吸热还是放热？

- 室温下冰的熔化
- -10 °C水的凝固

问题：影响因素是什么？

$$\Delta H + a \cdot T \cdot X$$

自发过程的判据:

可以用有无做功能力作为过程自发性的判断依据（判据）

水的自发流动:

由水位差的大小可知正向流动，还是反向流动，还是不流动，即达到平衡。

热的流动:

始态和终态的温差来判断，或者说用温差作为判据。

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 熵

熵 (S): 体系混乱度(或有序度)的量度

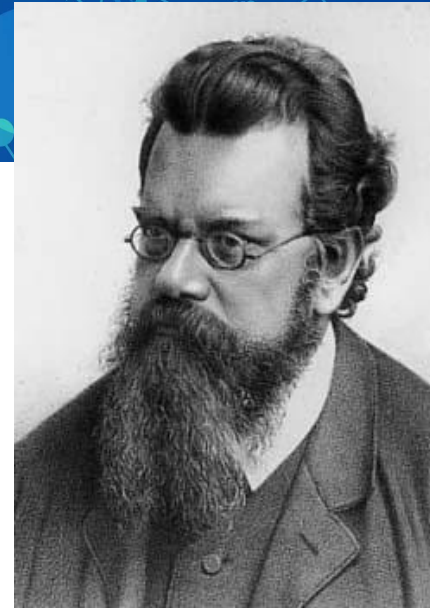
- 是一种热力学状态函数。
- 混乱度与体系中可能存在的微观状态数目 (Ω) 有关, 即有:

$$S = f(\Omega)$$

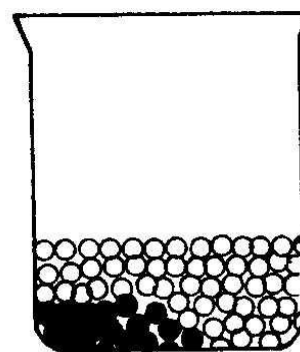
体系中可能存在的微观状态数越多, 体系的外在表现就越混乱, 熵也就越大。

$$S = k \ln \Omega$$

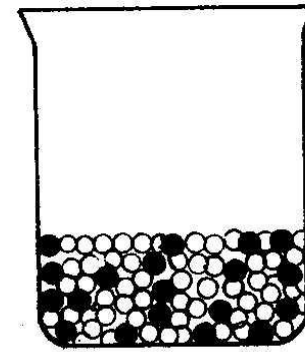
式中 k 是 Boltzmann 常数, 且 $k = R/N_A$ 。



Ludwig Boltzmann
(1844-1906), 奥地利物理学家

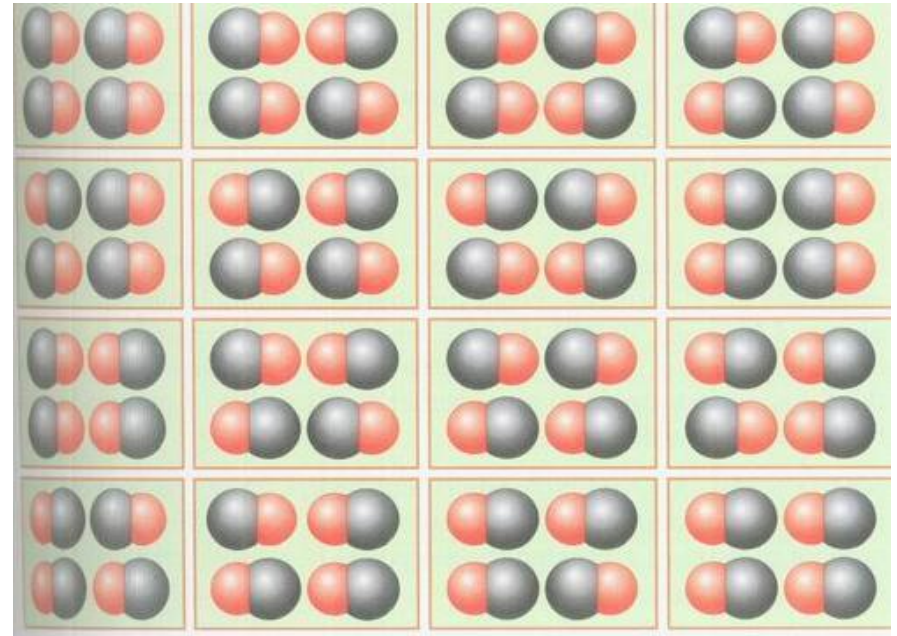
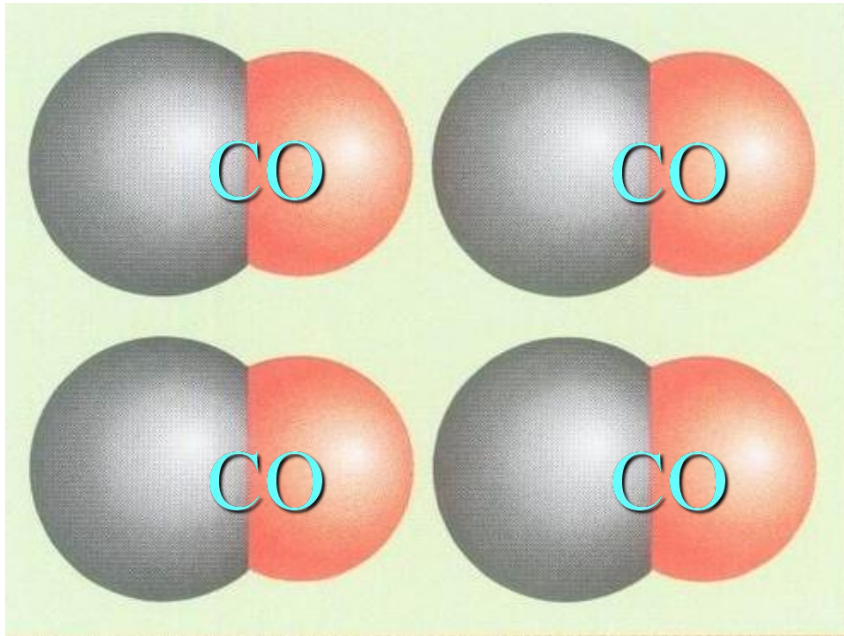


状态 I
状态I



状态 II
状态II

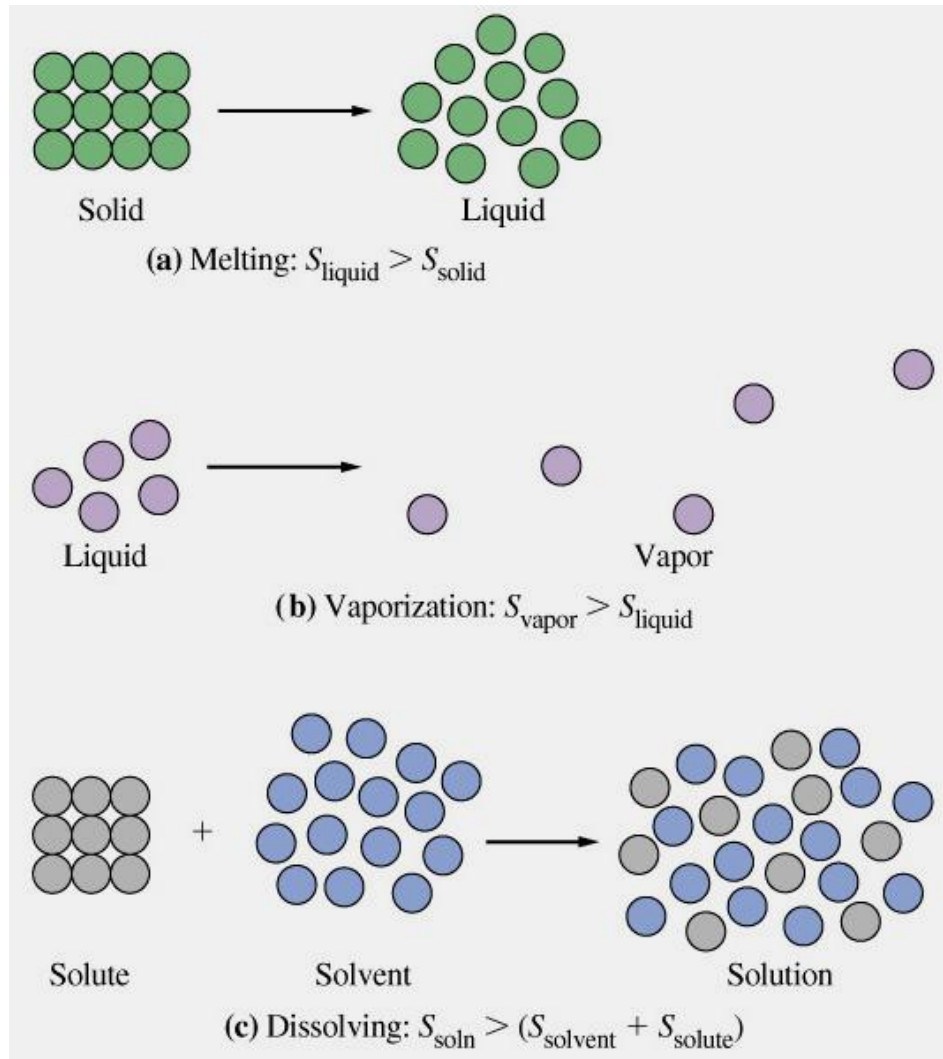
由状态I变成状态II, 混乱度增加



$$(\Omega = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16)$$

四个CO分子组成的固体的状态数
 状态：分子相对于其它分子的取向

固体、液体、气体以及溶液熵的比较



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

$$S_0 = 0$$

- 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° (或简写为 S°)

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。

熵的物理意义

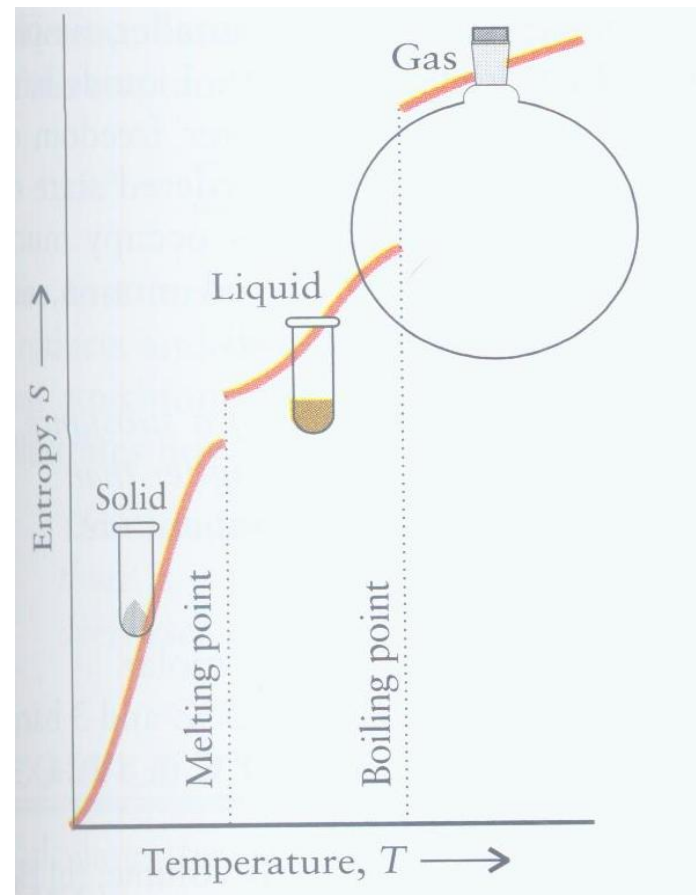
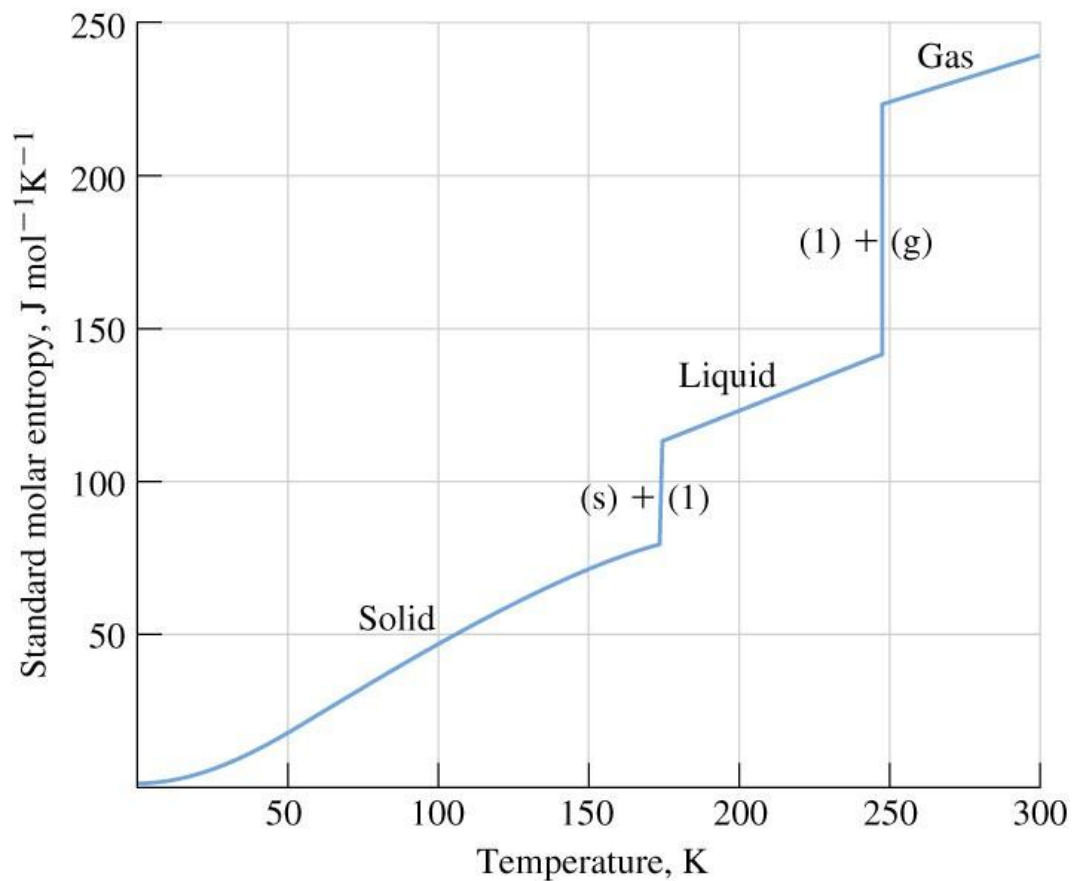
熵是体系混乱度的量度，体系越混乱，熵值越大。

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	$\frac{S_m^\theta}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	气 体	$\frac{S_m^\theta}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
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
$\frac{S_m^\theta}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	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

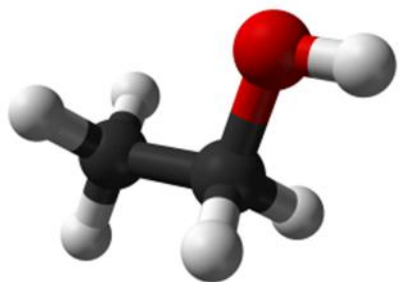
- 同类物质摩尔质量 M 越大，标准熵值越大
- 原子数、电子数越多，微观状态数目也越多

物 质	O	O ₂	O ₃
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	161	205	238
物 质	N	NO	NO ₂
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	153	210	240

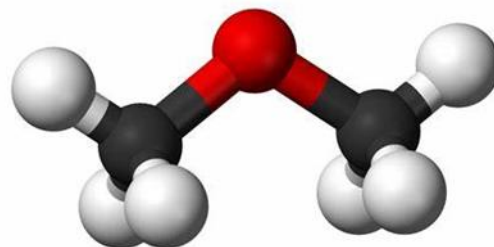
- 气态多原子分子的标准熵值比单原子大
- 原子数越多，微观状态数目也就越多

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。

化学反应熵变的计算：

- 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

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

化学反应熵变的计算：

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

化学反应熵变的计算：

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。

自发过程的熵判据与热力学第二定律

熵判据：

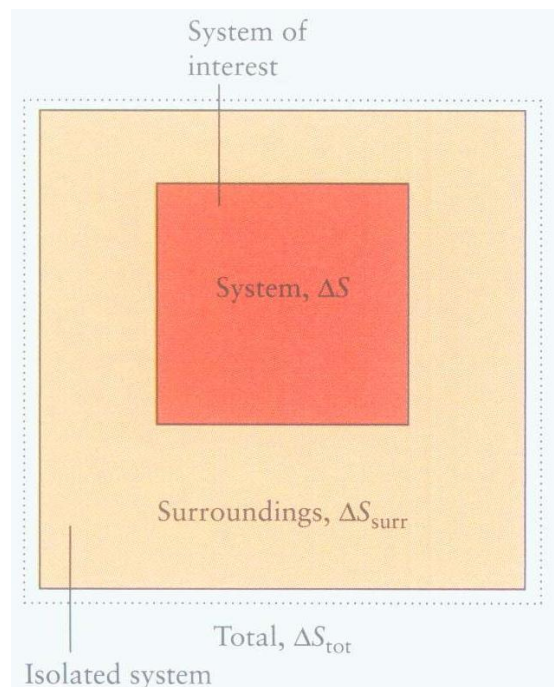
热力学第二定律：孤立体系的自发过程，熵永远增加。

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$$

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。

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

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:

$$\Delta G < 0$$

Gibbs-Helmholtz方程:

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


吉布斯

Josiah Willard Gibbs

1839-1903

美国数学物理学家



亥姆霍兹

Hermann Ludwig Ferdinand
von Helmholtz

1821-1894

德国物理学家

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: $\Delta G_T^p = 0$

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

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

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

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，

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

化学反应自由能变的计算： 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 ）：

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

例如，对于碳酸钙的分解：



在标态下，

$$\begin{aligned}\Delta H^\ominus &= \Delta H_f^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) = + 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S^\ominus &= S^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + S^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - S^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) = + 0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

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

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

化学反应自由能变的计算： 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

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

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：

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

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

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

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

$$\Delta G = W'$$

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。

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。

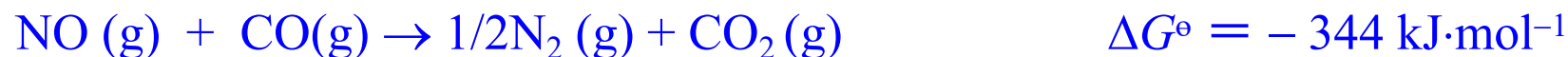
Gibbs-Helmholtz方程的应用

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

- 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 则综合了 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

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

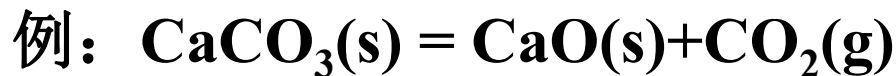
ΔH	ΔS	ΔG	判 断
-	+	-	永远自发
+	-	+	永不自发
-	-	+ (高温)	不能自发
-	-	- (低温)	自发
+	+	- (高温)	自发
+	+	+ (低温)	不能自发

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。

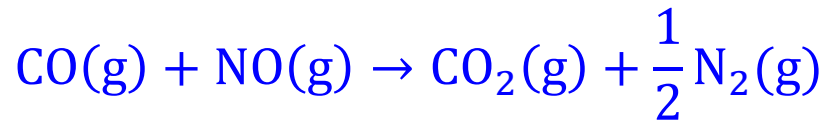
动力学因素：

- 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？