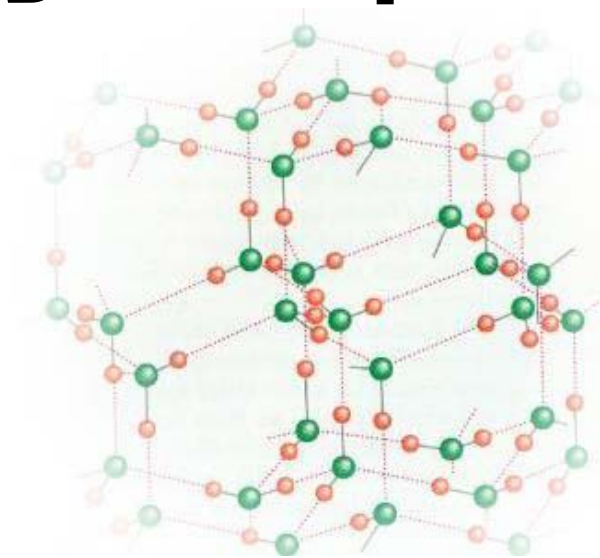




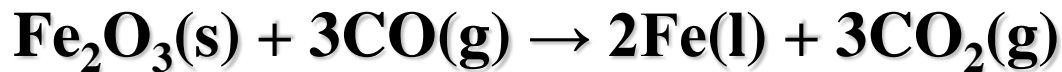
西安交通大学化学学院
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY SCHOOL OF CHEMISTRY

第四章 化学热力学基础

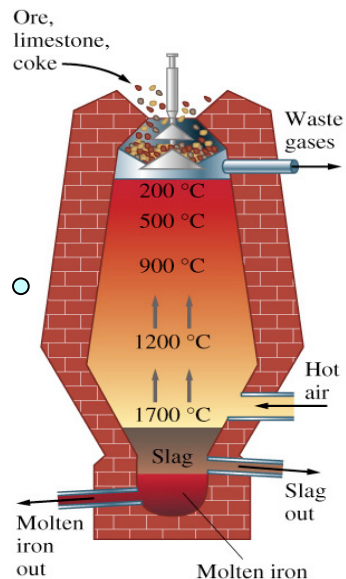
参考学时：6



什么是化学热力学?



为什么不能用同样的方法
进行高炉炼铝?



高炉炼铁

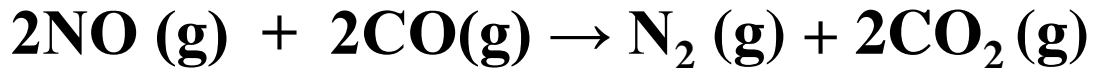
什么是化学热力学?



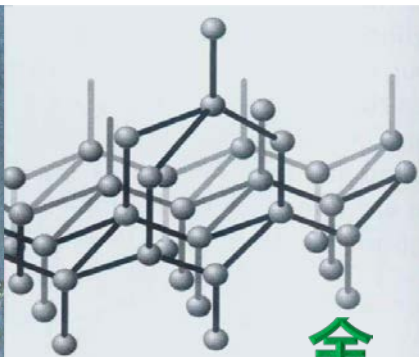
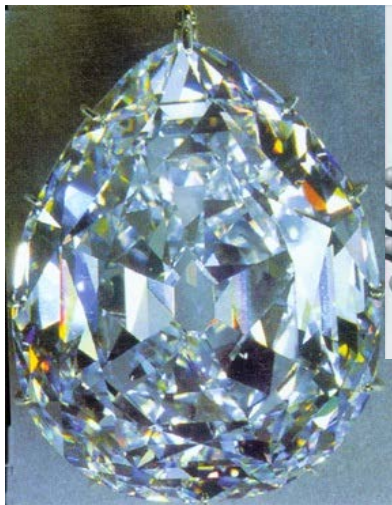
NO, CO



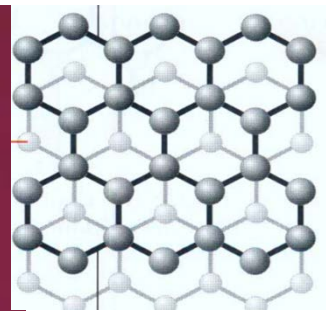
NO和CO是汽车尾气中的有毒成分，它们能否相互反应生成无毒的N₂和CO₂?



什么是化学热力学?



金刚石



石墨



Part 4

第四章 化学热力学基础

- 4.1 热力学的基本概念
- 4.2 热力学第一定律
- 4.3 焓与Hess定律
- 4.4 热力学第二定律
- 4.5 Gibbs函数与化学反应自发性的判据



4.1 热力学的基本概念

□ 4.1.1 系统与环境

□ 4.1.2 状态与状态函数

□ 4.1.3 过程与途径



4.1.1 系统与环境

□ 系统，环境

系统分类：敞开系统，封闭系统，孤立系统

单相系统，多相系统

问题：一杯水中有一块冰，有几个相？如果有很多块冰？



4.1.1 系统与环境

- 在热力学上，先要确定**研究对象**和**界限**。
- 被划出来作为研究对象的这一部分物体空间，称为**系统**。
- 系统以外的其他部分，就称为**环境**。



4.1.1 系统与环境

■ 思考：

若放有锌粒的盐酸溶液是系统，溶液上的空气和烧杯及外部空间，就是环境；

也可以取烧杯以内的物质和空间作为系统，那么，烧杯以外的部分就是环境。



4.1.1 系统与环境

□ 通常有三种系统

依据

敞开系统

封闭系统

孤立系统

能量交换



物质交换





4.1.1 系统与环境

□ 系统另一种分类法

- 系统中，具有相同物理、化学性质的均匀部分叫系统的相。不同的相有明显的界面，叫**相界面**。

单相系（均匀系）：

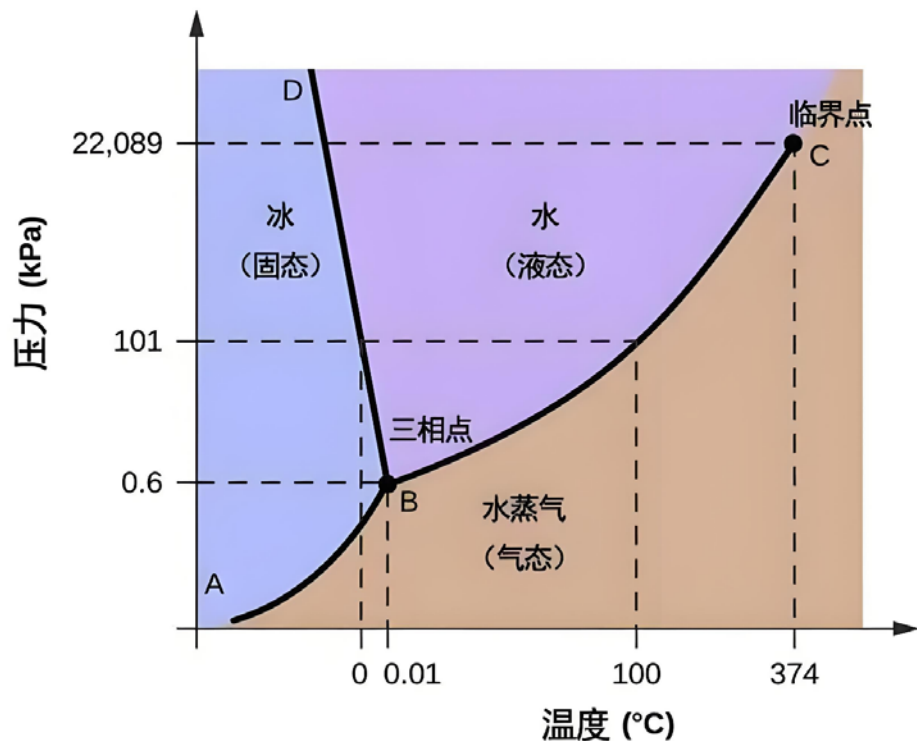
只有一个相的系统

多相系（不均匀系）：

具有两个或两个以上相的系统

4.1.1 系统与环境

□ 水的三相图





4.1.2 状态和状态函数

- **状态，状态函数**

- **状态：**
- **状态函数：**
- **状态函数的特征：**
- **强度性质、容量性质：**

问题：强度性质与容量性质能否相互转化？



4.1.2 状态和状态函数

- 描述一个系统，必须确定它的一系列物理、化学性质，如**温度、压力、体积、质量、密度、能量……**这些性质的总和，确定了系统所处的**状态**。
- 把用来描述系统状态的**宏观性质**，叫做**状态函数**。
- 如理想气体的状态通常可以用 p 、 V 、 T 、 n 四个物理量来描述。这四个量确定，该系统的状态就确定，它们就是状态函数。
- 状态变化前叫**始态**，状态变化后叫**终态**。



4.1.2 状态和状态函数

□ 状态函数的特征和性质

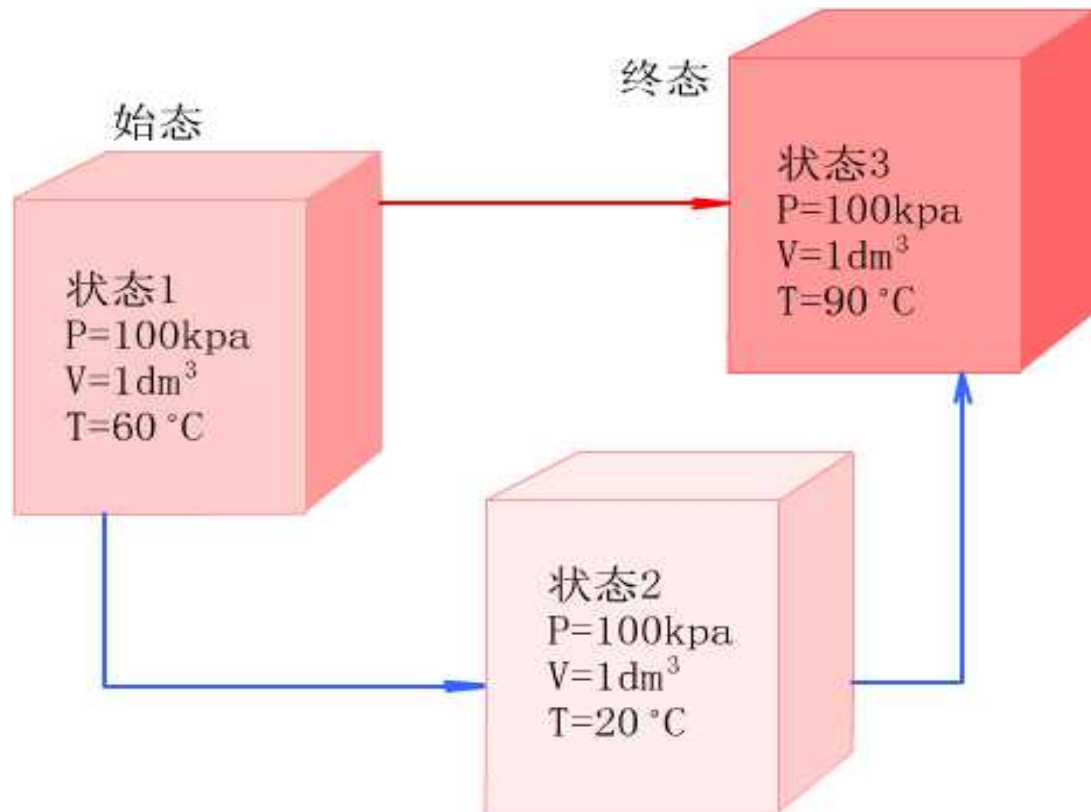
两个特征：

- 对应一个状态有一个确定值。
- 状态函数的改变值只与始态和终态有关，与变化的途径无关。

两种性质：

- **容量性质(广度性质)：**其数值大小和系统中所含物质的量成正比，具有加和性。
- **强度性：**数值大小和系统中所含物质的量无关，不具有加和性。

4.1.2 状态和状态函数





4.1.3 过程与途径

- **过程与途径**

- **过程：**
- **过程分类：**
- **恒温，恒容，恒压：**
- **可逆过程：**

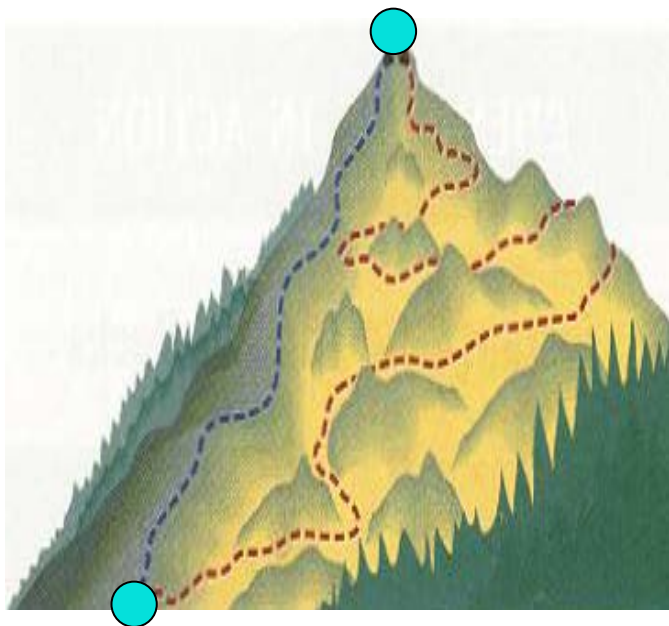
问题：可逆过程的关键是什么？

4.1.3 过程与途径

◆ 系统的状态发生的任何变化，称为**过程**。

包括：

- ✓ **单纯状态参数变化**，如 T 、 P 、 V 变化，但化学组成、聚集状态不变；
- ✓ **相变化**，组成不变，聚集状态变化；
- ✓ **化学变化**，化学组成发生变化。



完成一个过程所经历的具体路线、步骤称为**途径**。



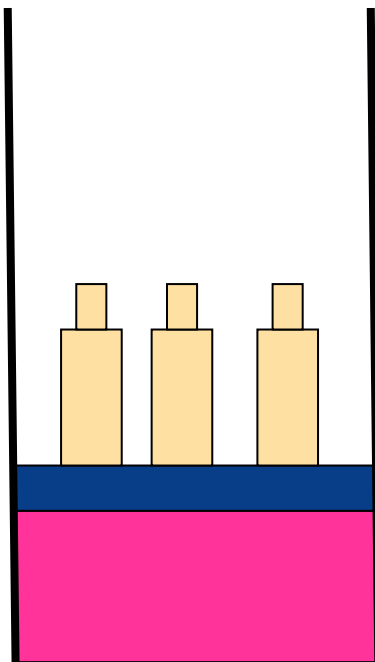
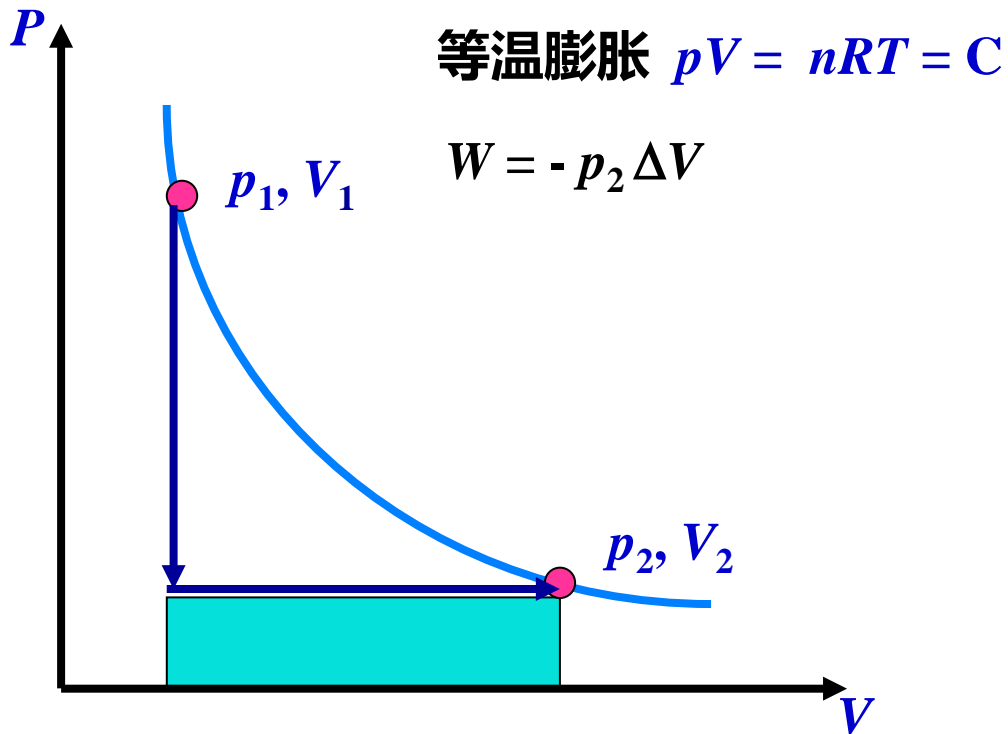
4.1.3 过程与途径

□ 常见过程

- 恒温过程
- 恒压过程
- 恒容过程
- 可逆过程

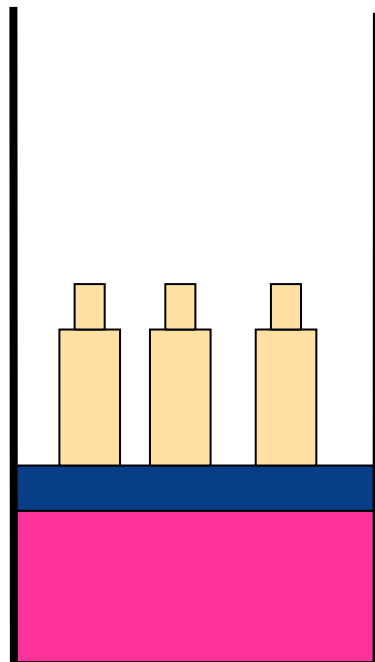
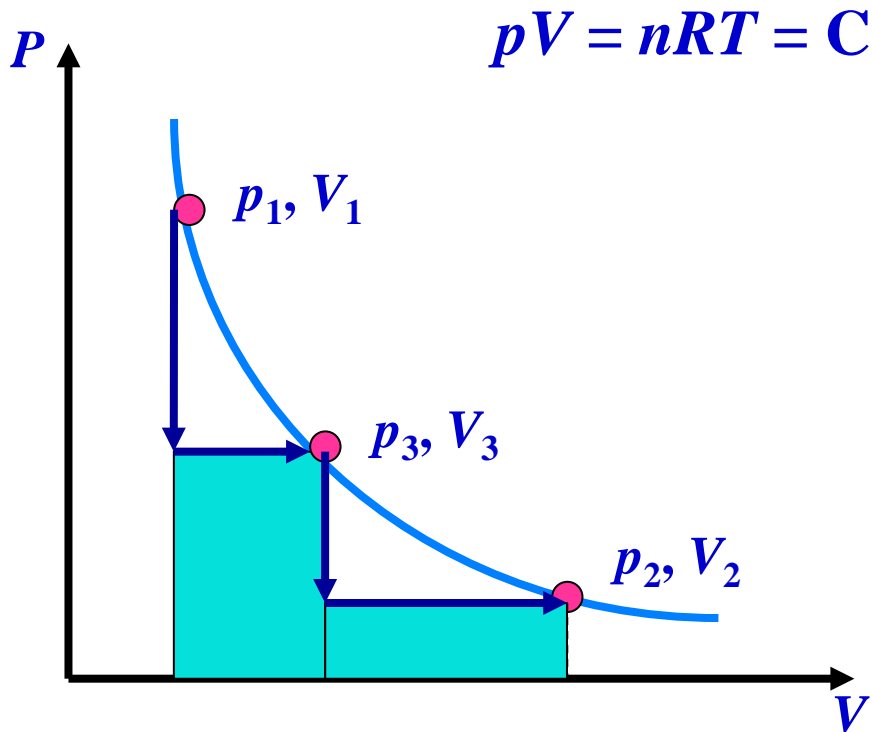
4.1.3 过程与途径

■ 可逆过程



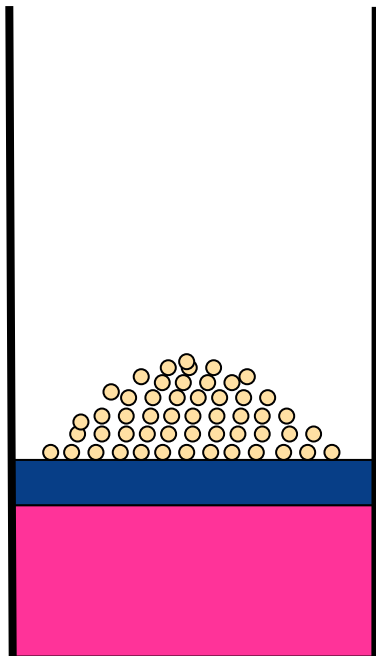
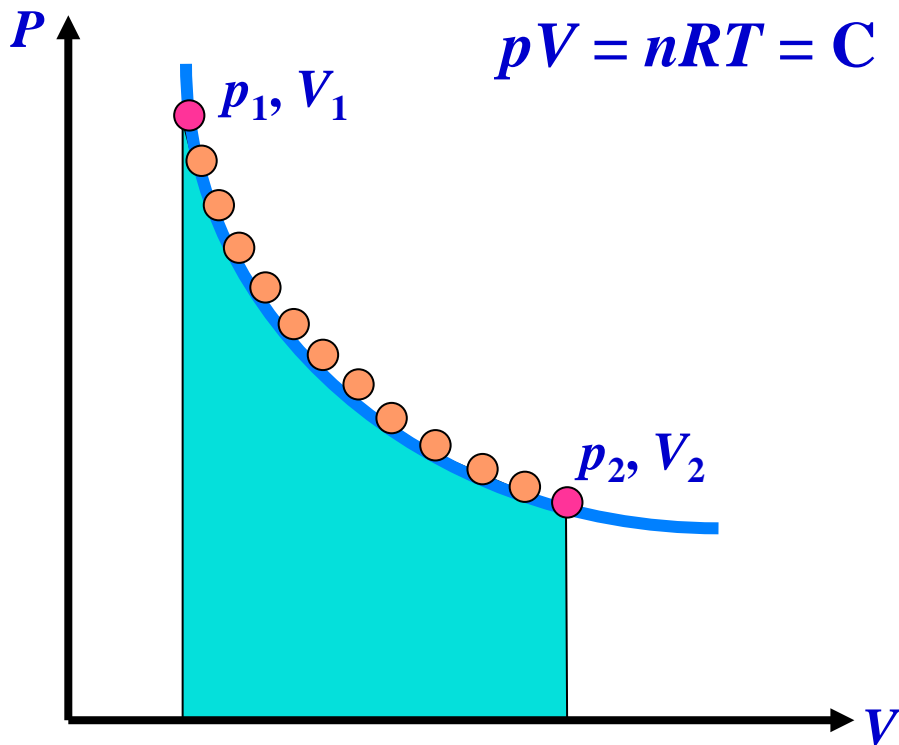
4.1.3 过程与途径

■ 可逆过程



4.1.3 过程与途径

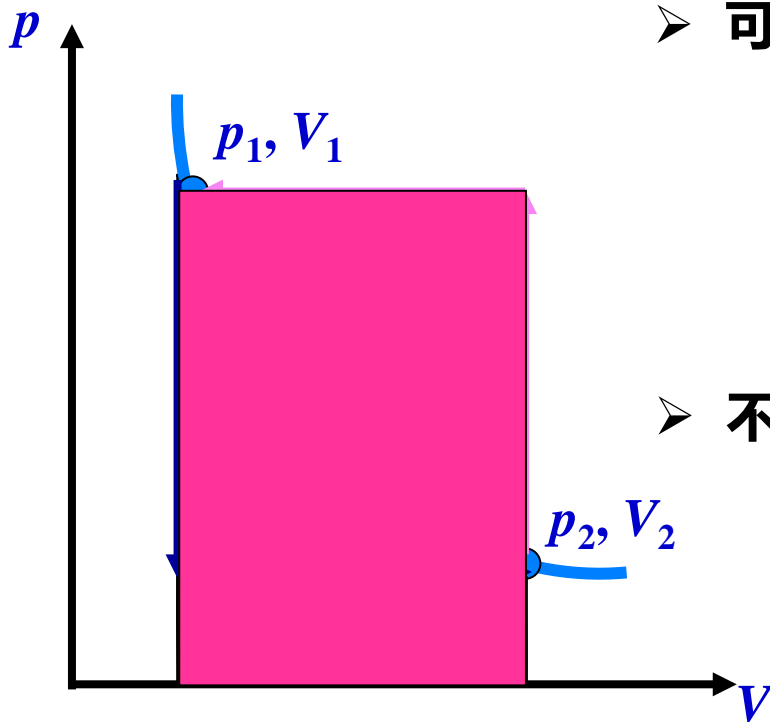
■ 可逆过程



4.1.3 过程与途径

■ 可逆过程

$$pV = nRT = C$$



- 可逆过程：从起点-终点-起点时
可沿同一条路线返回
对环境不留痕迹

体系作最大功

- 不可逆过程：从起点-终点-起点时
不能沿同一条路线返回
对环境留下痕迹

Part 4

第四章 化学热力学基础

- 4.1 热力学的基本概念
- 4.2 热力学第一定律
- 4.3 焓与Hess定律
- 4.4 热力学第二定律
- 4.5 Gibbs函数与化学反应自发性的判据



4.2 热力学第一定理

□ 4.2.1 热力学能

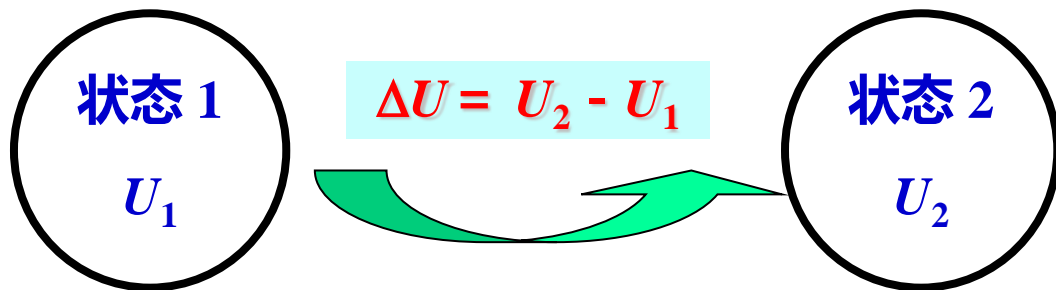
□ 4.2.2 热和功

□ 4.2.3 热力学第一定律



4.2.1 热力学能

- 系统内部的原子和分子不停地运动和相互作用而表现出来的各种形式的能量的总和。称为**热力学能**，用 U 表示。
- 任何物质在确定状态下，有确定的热力学能，但我们无法知道其确切数值。
- 物质的状态发生变化，热力学能也随着变化，我们可以测出其变化值。

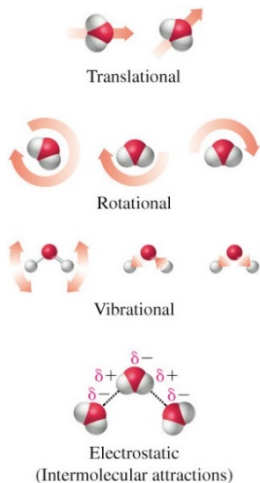


4.2.1 热力学能

□ 内能

- **内能**(U , internal energy): 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**。
- 换句话说讲, 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。

以气体分子体系为例,
其内能包括如右图所示各项内容。



- **Translational kinetic energy**
- **Molecular rotation**
- **Bond vibration**
- **Intermolecular attractions**
- **Electrostatic**

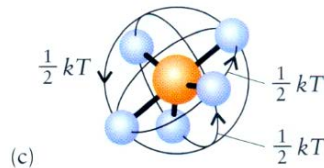
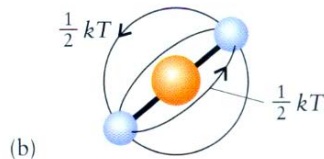
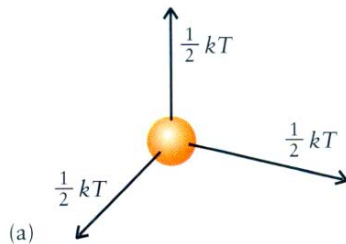
4.2.1 热力学能

□ 动能的来源

- 源于构成体系的分子和原子的(热)运动。高温体系的内能大于低温体系。
- 气体分子的动能：可细分为“平动能”、“转动能”、“振动能”。各不同运动能量的贡献可从温度估算。

The translational and rotational modes of atoms and molecules and the corresponding average energies at a temperature T .

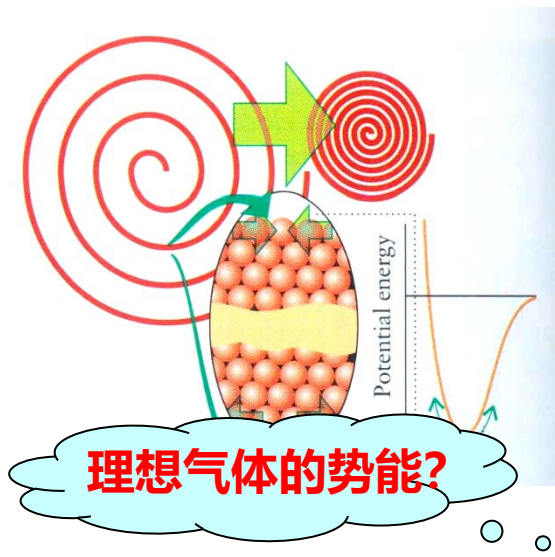
- An atom or molecule can undergo translational motion in three dimensions.
- A linear molecule can also rotate about two axes perpendicular to the line of atoms.
- A nonlinear molecule can rotate about three perpendicular axes.



4.2.1 热力学能

□ 势能的来源

体系内分子（或原子）的相互作用及相对位置的改变。



When we wind a spring, the potential energy of the atoms changes because they are **squashed together** on the inside of the curve and **pulled apart** on the outside. The internal energy of the spring rises as a result of this increase in potential energy. The graph shows how the potential energy of an atom in the spring changes with distance from its neighbor. The lowest point of the graph corresponds to the unwound, relaxed spring.

- 对理想气体而言，由于不存在相互作用，压缩或膨胀并不改变体系的势能，因此内能只与温度有关，而与体积无关。

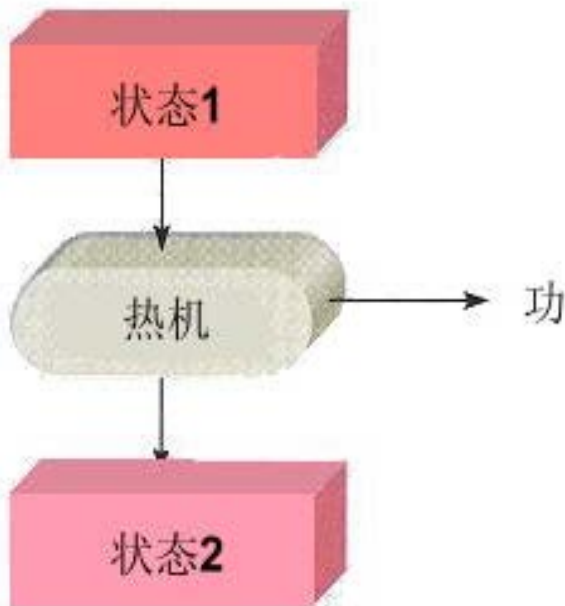


4.2.1 热力学能

- **内能**是属于物质的一种属性，**由其所处的状态决定**：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，如果又回到原来的状态，则其内能也恢复原值。
- 对体系做功，则体系内能增加。在绝热条件下压缩气缸中的气体导致内能增加，因为压缩后的气体可做更多的功。
- 实验上只能测定内能的变化，而不能测定其绝对值。

4.2.2 热和功

- ◆ 功和热是在过程中，系统 \longleftrightarrow 环境之间的能量交换，是伴随过程而发生的，**没有过程就没有功和热。**



- ◆ 只有联系到某一具体过程，功与热才能计算出来。功与热均与过程有关，它们都**不是状态函数。**

4.2.2 热和功

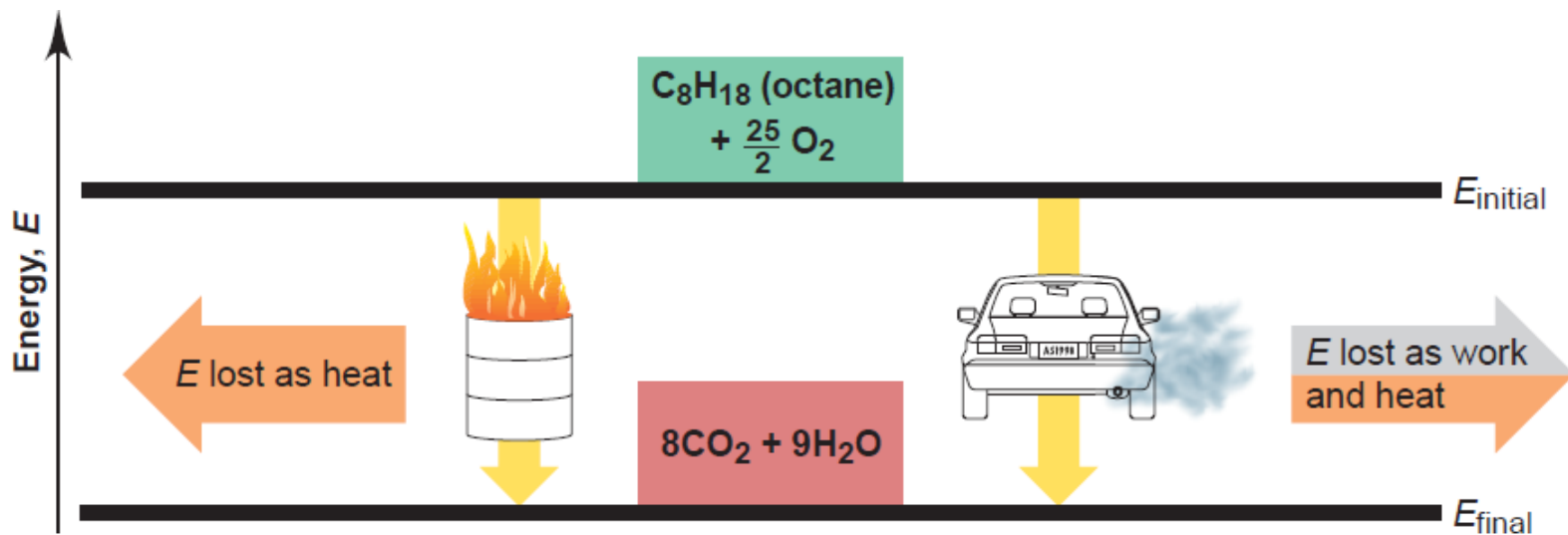


FIGURE 6.4 Two different paths for the energy change of a system. The change in internal energy when a given amount of octane burns in air is the same no matter how the energy is transferred. On the left, the fuel is burned in an open can, and the energy is lost almost entirely as heat. On the right, it is burned in a car engine; thus, a portion of the energy is lost as work to move the car, and less is lost as heat.

4.2.2 热和功

□ 热

- 由系统与环境间的温度差引起的能量交换，以 Q 表示。

$Q > 0$ 吸热 $Q < 0$ 放热 (单位: J 或 kJ)

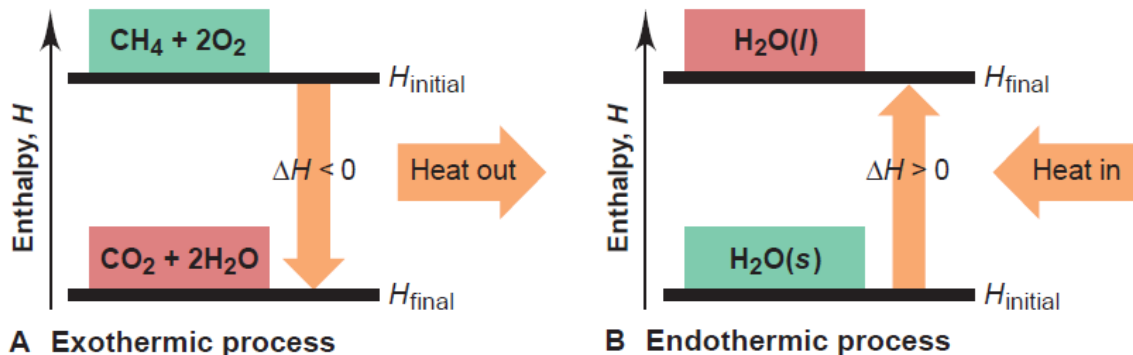


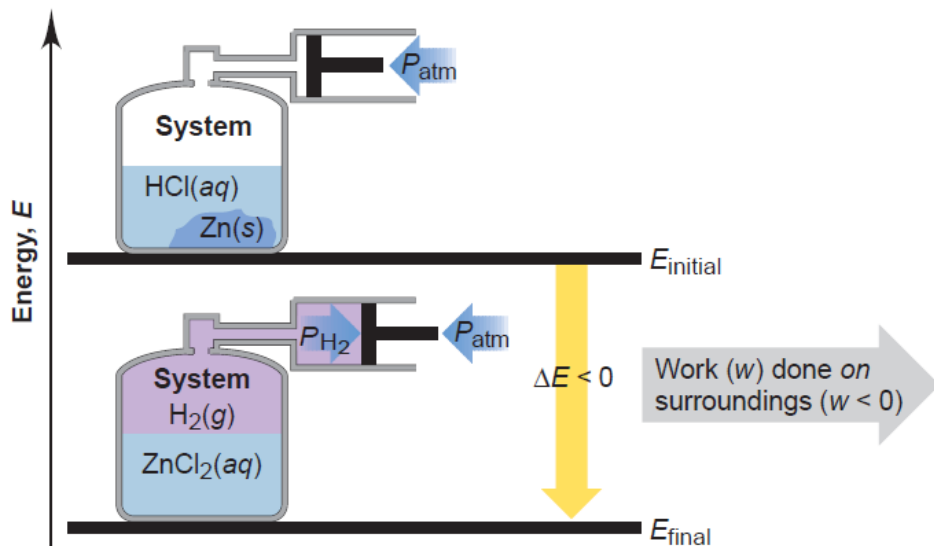
FIGURE 6.6 Enthalpy diagrams for exothermic and endothermic processes. **A**, Methane burns with a decrease in enthalpy because heat *leaves* the system. Therefore, $H_{\text{final}} < H_{\text{initial}}$, and the process is exothermic: $\Delta H < 0$. **B**, Ice melts with an increase in enthalpy because heat *enters* the system. Therefore, $H_{\text{final}} > H_{\text{initial}}$, and the process is endothermic: $\Delta H > 0$.

4.2.2 热和功

功

- 是系统发生状态变化时与环境交换能量的另一种形式，以 W 表示。

$W > 0$ 环境对系统做功； $W < 0$ 系统对环境做功（单位：J）



4.2.2 热和功

□ 功的种类

功的种类很多，如伸长功、重力功、电功、表面功、体积功...
我们通常把除体积功以外的其他形式的功，称为有用功，于是

功: $\left\{ \begin{array}{l} \text{体积功 } W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} \Delta V \\ \text{非体积功 (有用功) } W, \end{array} \right.$

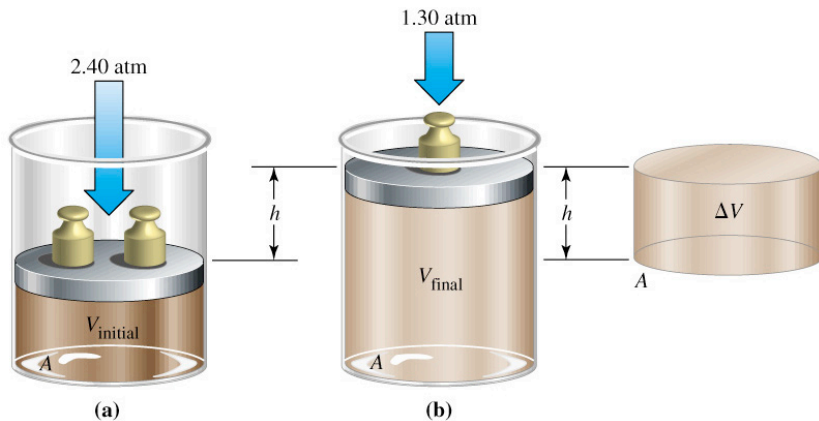
只作体积功，不做有用功时，第一定理可写为：

$$\Delta U = Q - p_{\text{外}} \Delta V \quad \underline{\underline{\text{可逆过程}}} \quad Q - p \Delta V$$

在可逆过程中系统**吸收最大热量、做最大功。**

4.2.2 热和功

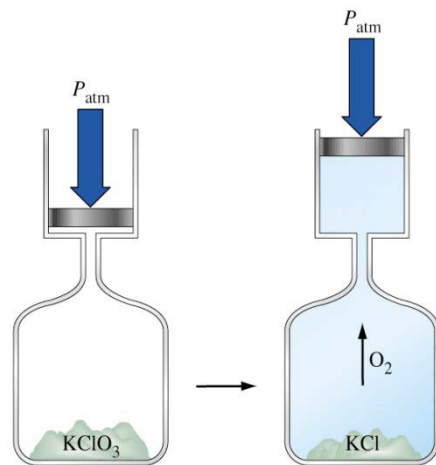
□ 体积膨胀功的计算



$$W = F \cdot d = (p \cdot A) \cdot h$$

$$= p \cdot \Delta V$$

$$W = p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$



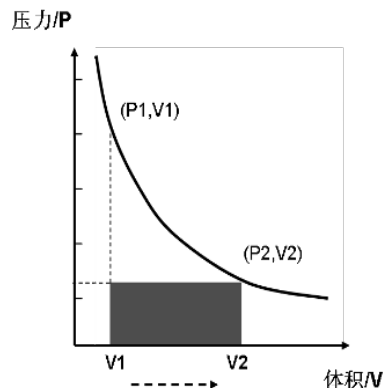
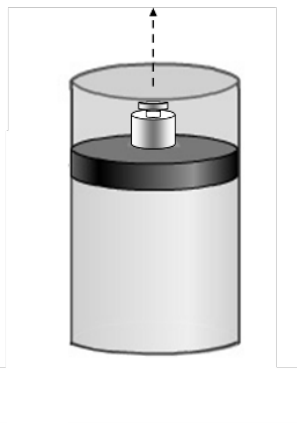
氯酸钾的热分解

- 体积功是系统反抗外压力而改变体积时，系统对环境做的功。无论体积是**压缩**还是**膨胀**，体积功都等于 $-p\Delta V$ （此处 $\Delta V < 0$ ）。

4.2.2 热和功

□ 理想气体一步膨胀

始态气缸上放置一大砝码，理想气体状态为 P_1V_1T ，将大砝码取走使理想气体恒外压等温膨胀，则末态理想气体的状态为 P_2V_2T ，气体对外做功为 $-W = P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$ ，即为 $-W = P_2(V_2 - V_1)$ ，为图中阴影部分面积。



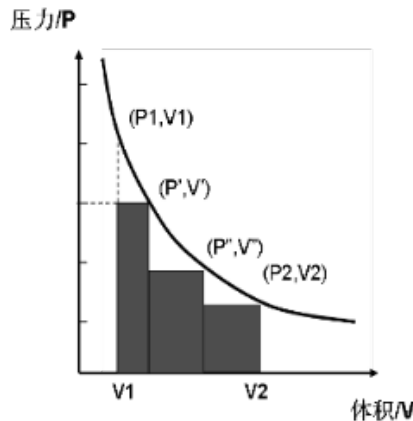
一步恒外压膨胀



4.2.2 热和功

理想气体多步膨胀

始态气缸上放置三个与大砝码等质量的小砝码，理想气体状态为 P_1V_1T ，将三个小砝码依次取走使理想气体多次恒外压等温膨胀，则末态理想气体的状态为 P_2V_2T ，气体对外做功为 $-W = P'(V' - V_1) + P''(V'' - V') + P_2(V_2 - V'')$ ，即为图中阴影部分面积。

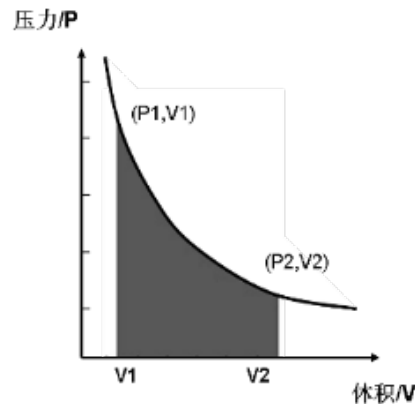


多步恒压膨胀

4.2.2 热和功

□ 理想气体恒温可逆膨胀

始态气缸上放置与大砝码相等质量的小沙粒，理想气体状态为 P_1V_1T ，将沙粒缓慢取走使系统的压强逐渐变为 P_2V_2T ，由于每一粒沙粒引起的压强变化非常小，认为系统的压力始终与外压相同，系统对环境所做的功为 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$ ，即等于 p - V 曲线下积分的阴影部分面积。



恒温可逆膨胀



4.2.2 热和功

- **等温膨胀**

理想气体等温可逆膨胀时，系统对环境所做的功最大

- **类比等温压缩**

理想气体等温可逆压缩时，环境对系统所做的功最小

4.2.3 热力学第一定律

◆ 能量守恒与转化定律（如何表述？）

数学表达式： $\Delta U = Q + W$

就是说状态发生变化时，系统的热力学能变化 ΔU 等于系统从环境中吸收的热量 Q 加上环境对系统所做的功 W 。

换句话说，系统的热力学能的变化，以热和功两种方式体现出来。

$$\Delta E_{\text{universe}} = \Delta E_{\text{system}} + \Delta E_{\text{surroundings}} = 0$$

4.2.3 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

只作体积功，不做有用功时，第一定理可写为：

$$\Delta U = Q - p_{\text{外}} \Delta V \quad \underline{\underline{\text{可逆过程}}} \quad Q - p \Delta V$$

在可逆过程中系统吸收最大热量、做最大功。

Part 4

第四章 化学热力学基础

- 4.1 热力学的基本概念
- 4.2 热力学第一定律
- 4.3 焓与Hess定律
- 4.4 热力学第二定律
- 4.5 Gibbs函数与化学反应自发性的判据



4.3 焓与Hess定律

- 4.3.1 焓及其性质
- 4.3.2 化学反应热效应
- 4.3.3 化学反应热效应计算
- 4.3.4 Hess定律及其应用



4.3.1 焓及其性质

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V \quad (p \text{ 一定}, W' = 0)$$

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

$$= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

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

令 $H \equiv U + pV$ H 称为焓，是状态函数

则 $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ Q_p 是等压热效应



4.3.1 焓及其性质

- 焓是状态函数，是能量的另一表达形式。系统确定的状态有确定的焓，状态变化伴随有焓的变化，称为**焓变 ΔH** 。 $\Delta H = H_2 - H_1$
- 化学反应的焓变等于恒压反应热（只做体积功）

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}}$$

$\Delta H > 0$ 系统吸热，是吸热反应

$\Delta H < 0$ 系统放热，是放热反应

且有 $\Delta H_{\text{正}} = -\Delta H_{\text{逆}}$

- $H_g > H_l > H_s$ $H_{\text{高温物}} > H_{\text{低温物}}$
- 具有**容量性质**，与系统中物质数量有关



4.3.2 化学反应热效应

- ◆ 化学反应的热效应是特定的反应热。
- ◆ 恒压下只作体积功，反应前后温度相同时，系统吸收或放出的热称为该反应的热效应。



4.3.2 化学反应热效应

□ 反应热的测定 — 通过量热计测定

➤ 恒压热效应 Q_p

恒压条件下化学反应过程的热效应 称为**恒压热效应**。

显然, $\Delta H = Q_p$

大多数反应在等压下进行, 所以 Q_p 比较符合实际, 也容易获得, 但不够精确。

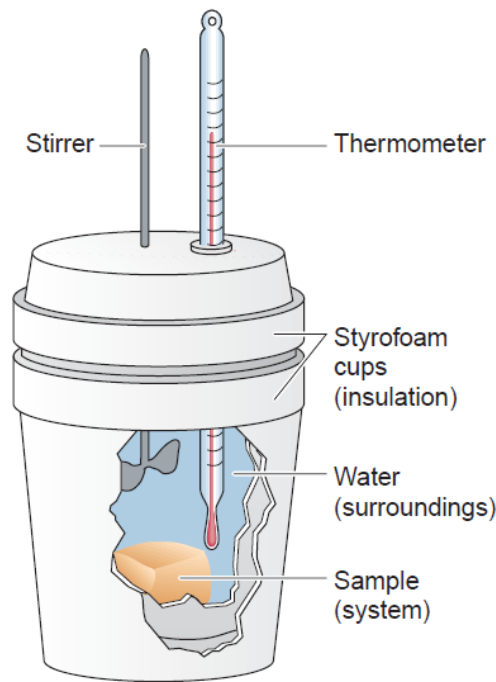


FIGURE 6.7 Coffee-cup calorimeter. This apparatus is used to measure the heat at constant pressure (q_p).

4.3.2 化学反应热效应

➤ 恒容热效应 Q_V

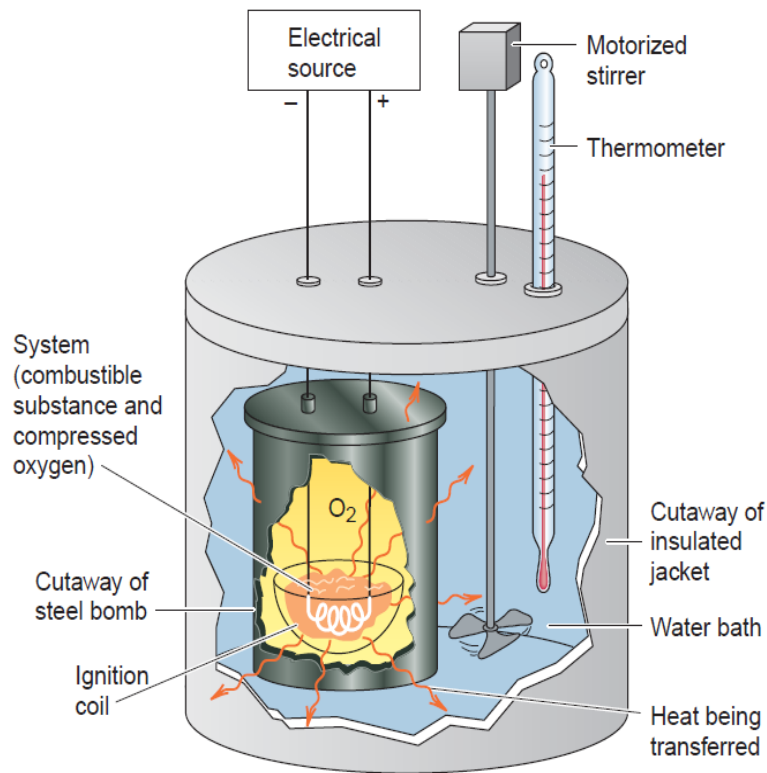
恒容条件下化学反应过程的热效应称**恒容热效应**。

由于 $\Delta U = Q - p\Delta V$

显然 $\Delta U = Q_V$

Q_V 测定的数值较为准确，
通过其可换算出 Q_p 。

即 $Q_V = Q_p - p\Delta V$



4.3.2 化学反应热效应

➤ 恒容热效应 Q_v

或者
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Q_p 、 Q_v 都不是状态函数，但它们的数值很重要，分别等于 ΔH 、 ΔU 的变化量，而后者是状态函数，与途径无关。

对于化学反应而言，以后不特别指明，通常所说的反应焓（或反应热、反应热效应）就是指 ΔH 。



4.3.2 化学反应热效应

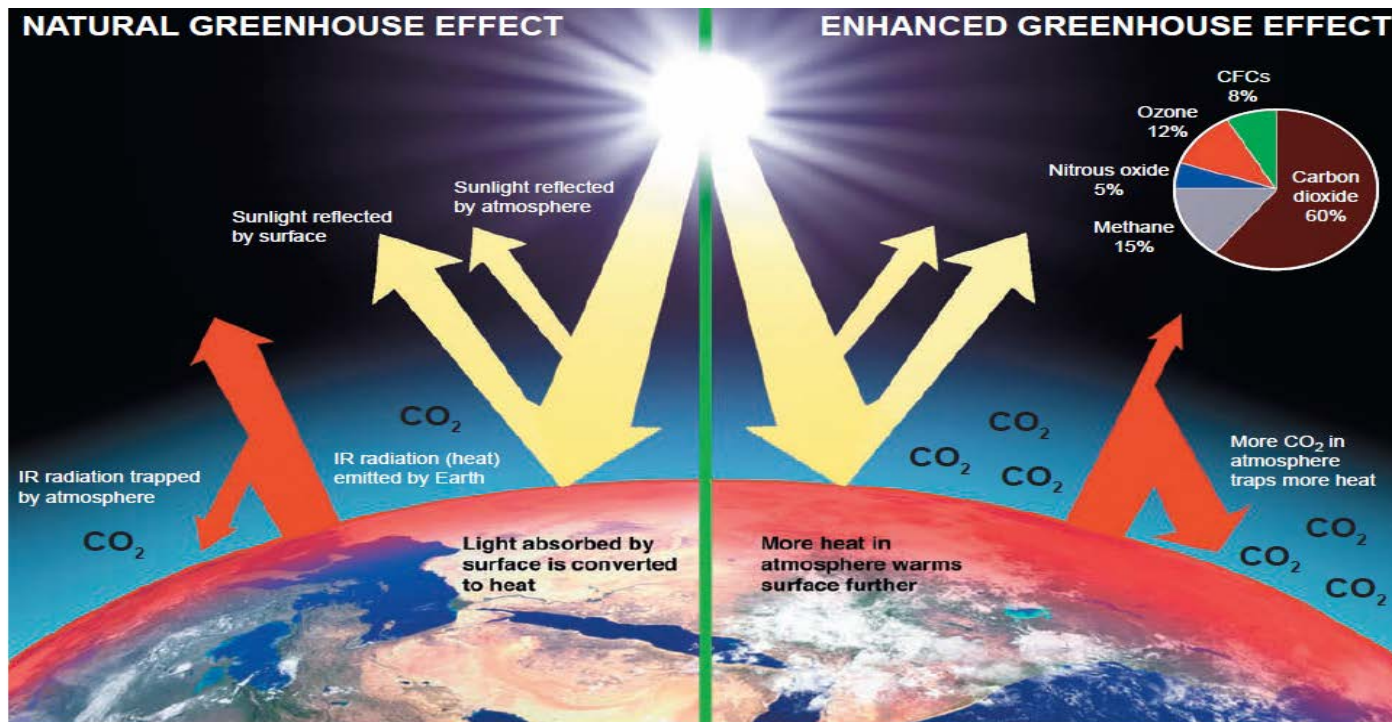


FIGURE 6.11 The trapping of heat by the atmosphere. Of the total sunlight reaching Earth, some is reflected by the atmosphere and some by the surface (especially snow, ice, and water). The remainder is absorbed by the surface and converted to IR radiation (heat). When this IR radiation is emitted by the surface, some is trapped by atmospheric components, especially CO₂. Without this *natural* greenhouse

effect (left), Earth's surface would have an average temperature of -18°C , far below water's freezing point, rather than its current average of 13°C . Since the early 19th century, and particularly in the past several decades, human activity has increased the amount of CO₂, along with several other greenhouse gases (pie chart), and created an *enhanced* greenhouse effect (right).



4.3.3 化学反应热效应计算

- 热力学标准状态
- 反应进度 (ξ)
- 热化学方程式
- 标准生成焓
- 标准燃烧焓
- 化学反应焓的计算



4.3.3 化学反应热效应计算

◆ 概念学习：

热力学标准态，反应进度，热化学方程式；

◆ 问题：

1. 热力学标准态中标准包括哪些？
2. 对温度如何规定？
3. 对溶液的规定？
4. 热化学方程式中系数能否随意改变？

4.3.3 化学反应热效应计算

□ 热力学标准状态

- 热力学标准态，简称**标准态**，即物质处于标准条件下的状态。
- 国际标准规定：100 kPa为标准压力，记为： p^\ominus
- 标准态是在 p^\ominus 下物质的确切聚集状态：
 - 气体：在温度 T 时， $p_i = 100 \text{ kPa} = p^\ominus$
 - 纯液体和纯固体中最稳定的形态：在 p^\ominus 下，温度为 T 时的状态。
 - 溶液：在温度为 T ，压力为 p^\ominus 下，质量摩尔浓度 $m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的状态。在稀溶液中用 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代替 m^\ominus ，通常记为 c^\ominus 。

注意：标准态没有规定温度。

4.3.3 化学反应热效应计算

□ 反应进度 (ξ)

对反应 $a A + b B = c C + d D$

$$\xi = \frac{n_A - n'_A}{-a} = \frac{n_B - n'_B}{-b} = \frac{n_C - n'_C}{c} = \frac{n_D - n'_D}{d}$$

ξ 始终为正, 单位(mol)

例: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

10 s

Δ -0.1 -0.3 0.2

$$\begin{aligned}\xi &= -(-0.1)/1 = -(-0.3)/3 \\ &= 0.2 / 2 \\ &= 0.1 \text{ mol}\end{aligned}$$

- 我们所说的进行了0.1 mol 反应, 实际上是指进行了0.1 mol 反应进度, 而不是针对某一物质。

4.3.3 化学反应热效应计算

□ 热化学方程式

- 既能表示出反应中物质的量的关系，又能表明反应热效应的化学方程式。

****书写热化学方程式应注意以下几点：**

- 写出**配平**的化学计量方程式和反应条件；
- 注明各物质的**聚集状态**和**焓变**；
- 反应的焓变与化学计量方程式之间**要隔开**；
- 反应的焓变与化学计量方程式之间**要对应**。

4.3.3 化学反应热效应计算

■ 例如：



注明物质的聚集状态

交换的热与方程式分开书写



正确写出化学反应
计量方程式



4.3.3 化学反应热效应计算

◆ 概念学习:

标准摩尔反应焓，标准摩尔生成焓，标准摩尔燃烧焓，键焓。

1. 不同概念中“摩尔”的含义？
2. 1摩尔反应进度指的是什么？
3. 为什么必须规定298 K？

4.3.3 化学反应热效应计算

□ *键焓(Bond Enthalpy) — ΔH_m^\ominus (kJ·mol⁻¹)

在标准状态下，温度 T 时，（通常指25 °C (298 K)），气态分子断开1mol化学键的焓变，叫**标准摩尔键焓**，用符号**BE**或 **EH_m^\ominus** 表示。



$$\Delta H^\ominus = \text{BE}(\text{F-F}) = +159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\ominus = \text{BE}(\text{Cl-Cl}) = +243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



4.3.3 化学反应热效应计算

Table 9.2 Average Bond Energies (kJ/mol) and Bond Lengths (pm)

Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length
Single Bonds											
H—H	432	74	N—H	391	101	Si—H	323	148	S—H	347	134
H—F	565	92	N—N	160	146	Si—Si	226	234	S—S	266	204
H—Cl	427	127	N—P	209	177	Si—O	368	161	S—F	327	158
H—Br	363	141	N—O	201	144	Si—S	226	210	S—Cl	271	201
H—I	295	161	N—F	272	139	Si—F	565	156	S—Br	218	225
			N—Cl	200	191	Si—Cl	381	204	S—I	~170	234
C—H	413	109	N—Br	243	214	Si—Br	310	216			
C—C	347	154	N—I	159	222	Si—I	234	240	F—F	159	143
C—Si	301	186							F—Cl	193	166
C—N	305	147	O—H	467	96	P—H	320	142	F—Br	212	178
C—O	358	143	O—P	351	160	P—Si	213	227	F—I	263	187
C—P	264	187	O—O	204	148	P—P	200	221	Cl—Cl	243	199
C—S	259	181	O—S	265	151	P—F	490	156	Cl—Br	215	214
C—F	453	133	O—F	190	142	P—Cl	331	204	Cl—I	208	243
C—Cl	339	177	O—Cl	203	164	P—Br	272	222	Br—Br	193	228
C—Br	276	194	O—Br	234	172	P—I	184	243	Br—I	175	248
C—I	216	213	O—I	234	194				I—I	151	266
Multiple Bonds											
C=C	614	134	N=N	418	122	C≡C	839	121	N≡N	945	110
C=N	615	127	N=O	607	120	C≡N	891	115	N≡O	631	106
C=O	745	123	O ₂	498	121	C≡O	1070	113			
(799 in CO ₂)											

4.3.3 化学反应热效应计算

□ 反应焓变的计算

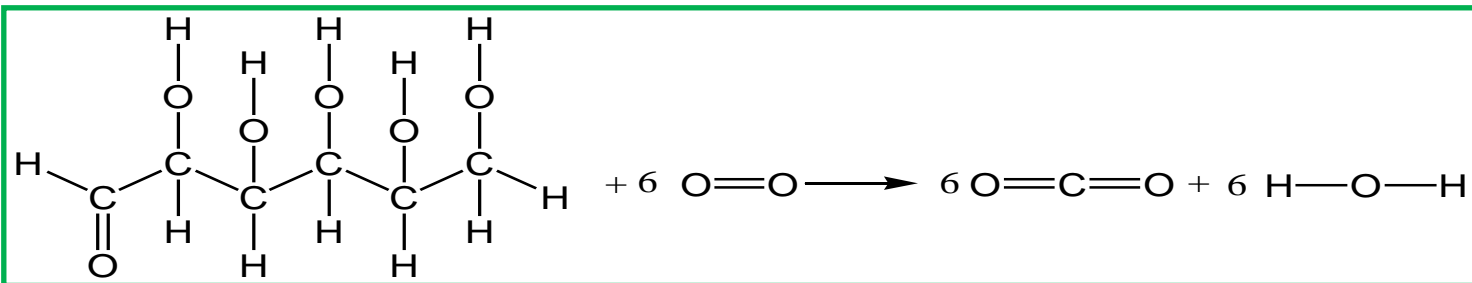
$$\Delta H = -\Sigma BE(\text{生成物}) + \Sigma BE(\text{反应物}) = -\Delta(\Sigma BE)$$



$$\Delta H_r^\ominus = -2819 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



4.3.3 化学反应热效应计算



$$\underbrace{[(\overset{7}{\text{C-H}}) + (\overset{5}{\text{O-H}}) + (\overset{5}{\text{C-O}}) + (\overset{5}{\text{C-C}}) + (\overset{1}{\text{C=O}}) + (\overset{6}{\text{O=O}})]}_{\text{断掉的键}} - \underbrace{[(\overset{12}{\text{C=O}}) + (\overset{12}{\text{O-H}})]}_{\text{生成的键}}$$

ΣBE (反应物)

$$= 12452 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ΣBE (生成物)

$$= 15192 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$-2740 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$-2816 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4.3.3 化学反应热效应计算

□ 标准生成焓 — $\Delta_f H^\ominus_m$ (kJ·mol⁻¹)

- 在标准状态下, 25 °C (298 K) 时, 由参考态单质生成1 mol 化合物时的焓变, 叫标准摩尔生成焓, 简称标准生成焓 (数据见附录: 二)



- 规定在标准状态下, 25°C (298 K) 时, 参考态单质的标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus_m$ 为 0。

4.3.3 化学反应热效应计算

□ **标准燃烧焓** — $\Delta_c H^\ominus_m$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

- 在标准状态下, 25°C (298 K) 时, 1 mol 物质**完全燃烧**时的焓变, 叫**标准燃烧焓**。
- **规定: 燃烧产物**



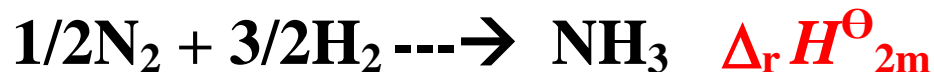
C 的燃烧热等于 CO_2 的生成热。

O_2 燃烧热等于0。

4.3.3 化学反应热效应计算

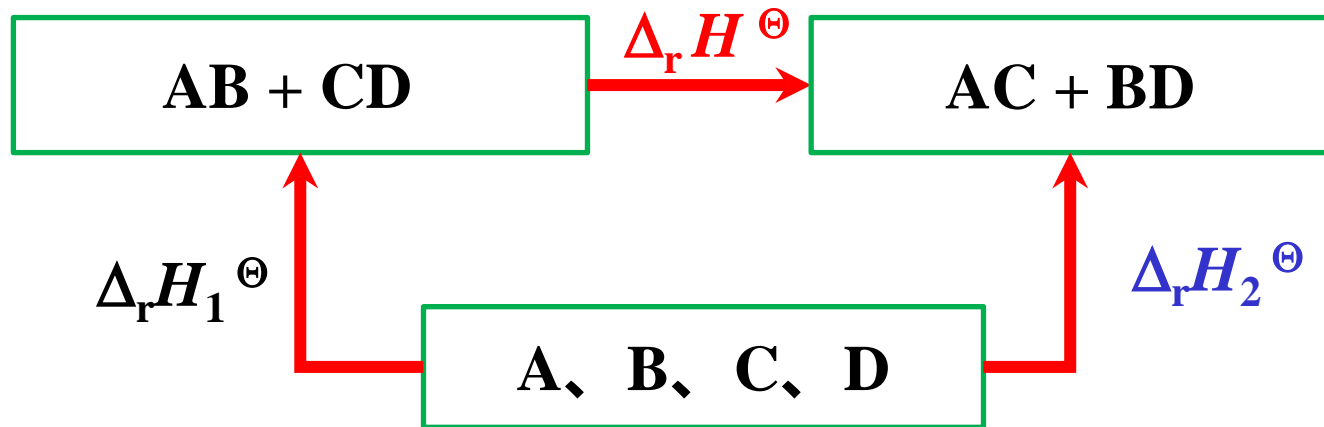
□ 化学反应焓计算 — 标准反应焓 $\Delta_r H^\ominus_m$ (kJ·mol⁻¹)

定义：在标准状态下，25°C (298 K) 时，1 mol 反应进度的反应焓的变化值，与具体的方程式对应。



$$\Delta_r H^\ominus_{1\text{m}} = 2 \Delta_r H^\ominus_{2\text{m}}$$

4.3.3 化学反应热效应计算

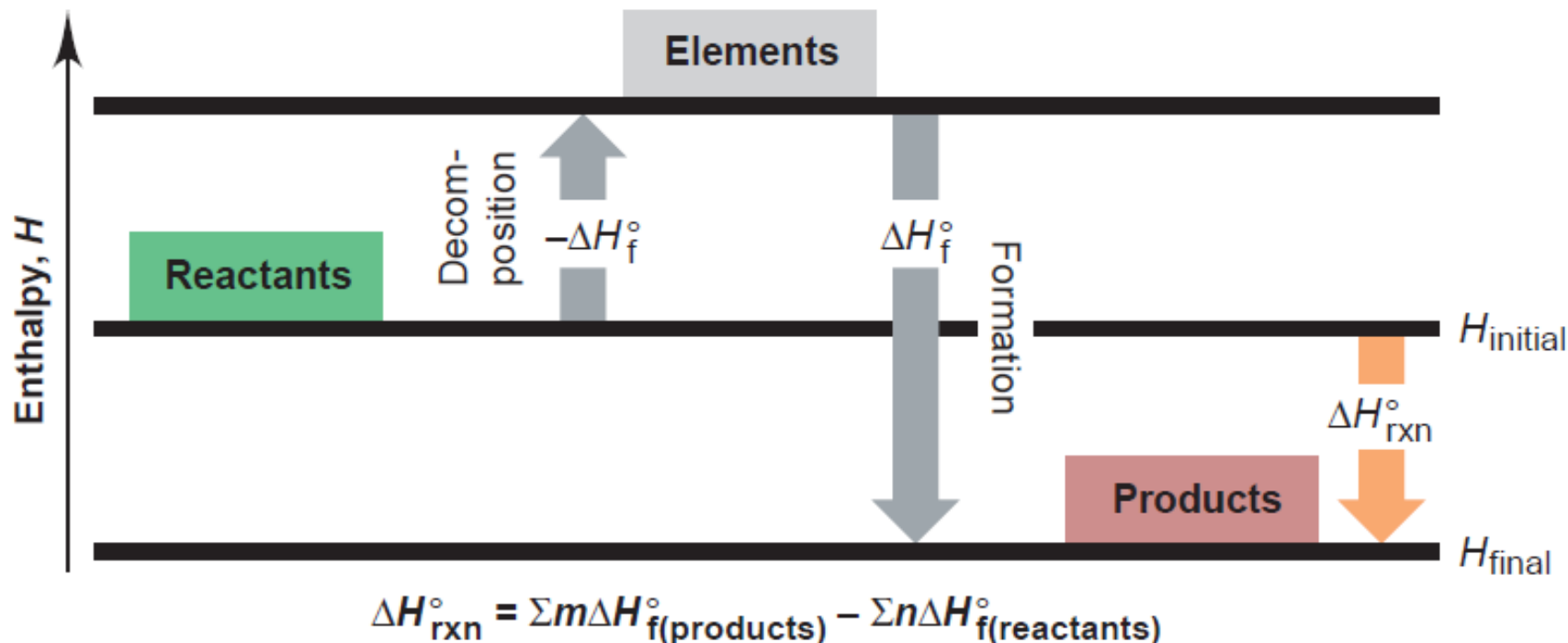


$$\Delta_r H_2^\ominus = \Delta_r H^\ominus + \Delta_r H_1^\ominus$$

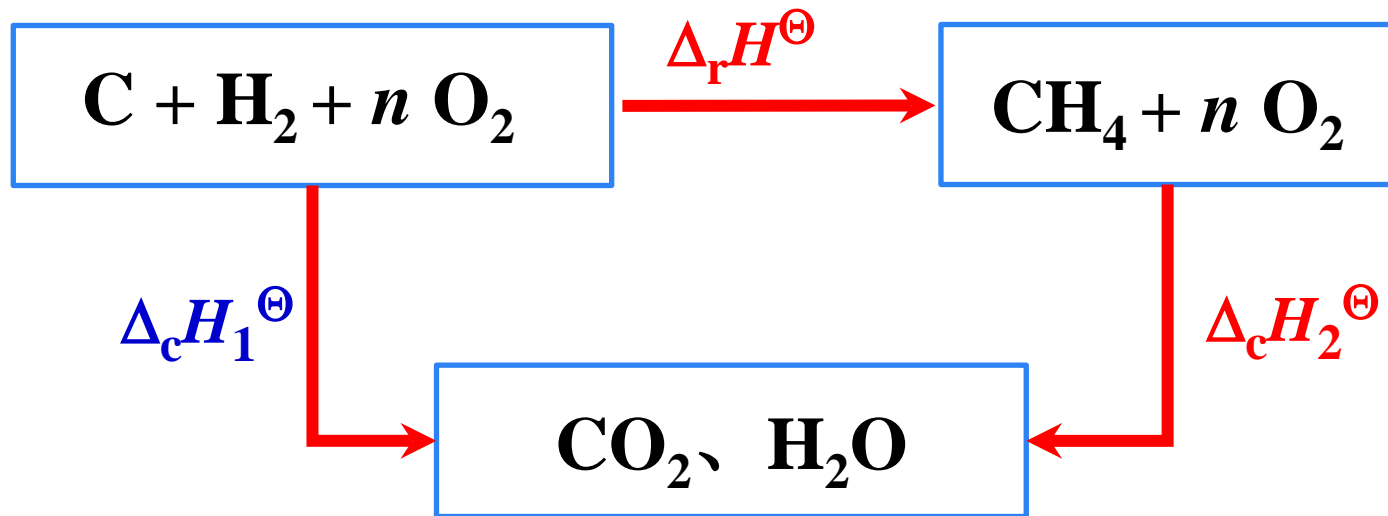
$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H_2^\ominus - \Delta_r H_1^\ominus$$

$$= \sum (\Delta_f H^\ominus)_{\text{生成}} - \sum (\Delta_f H^\ominus)_{\text{反应}}$$

4.3.3 化学反应热效应计算



4.3.3 化学反应热效应计算



$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \Delta_c H_1^\ominus - \Delta_c H_2^\ominus \\ &= \sum (\Delta_c H^\ominus)_{\text{反应}} - \sum (\Delta_c H^\ominus)_{\text{生成}}\end{aligned}$$

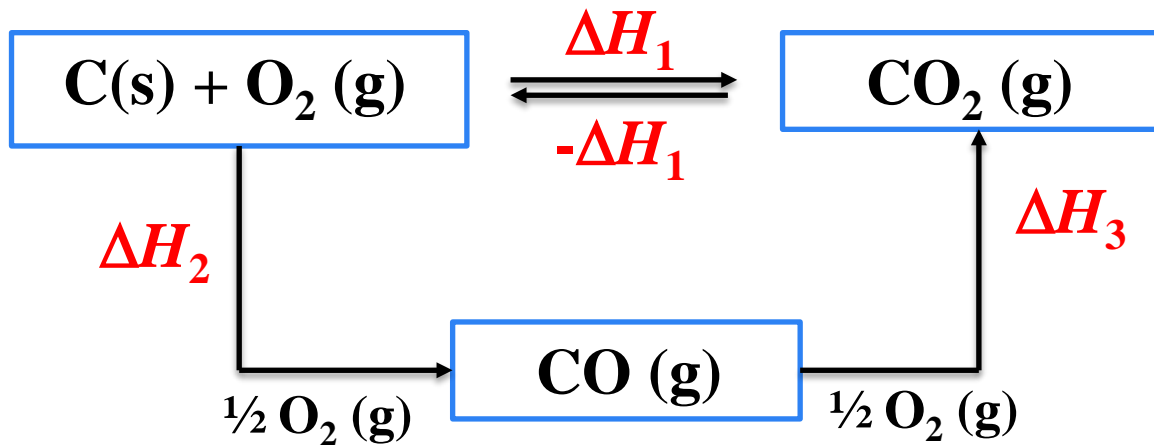
4.3.3 化学反应热效应计算

□ 反应焓的计算

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus \\&= \sum (\Delta_f H^\ominus)_{\text{生成}} - \sum (\Delta_f H^\ominus)_{\text{反应}} \\&= \sum (\Delta_c H^\ominus)_{\text{反应}} - \sum (\Delta_c H^\ominus)_{\text{生成}} \\&= \sum (\text{BE})_{\text{反应}} - \sum (\text{BE})_{\text{生成}}\end{aligned}$$

4.3.4 Hess定律及其应用

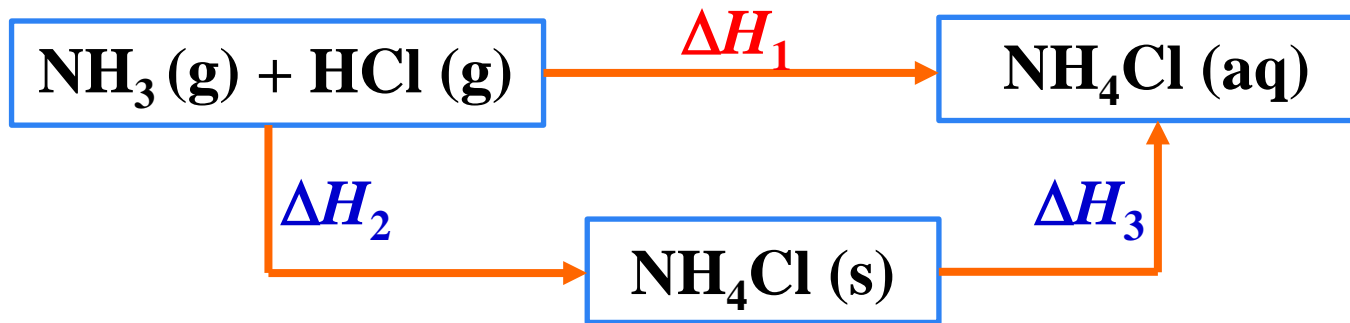
- ◆ 化学反应无论是一步完成还是分几步完成，该过程的热效应相等，称为**盖斯定理**。



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

4.3.4 Hess定律及其应用

➤ 例1: 由 HCl 和 NH₃ 生成 NH₄Cl (aq) 可有两种途径

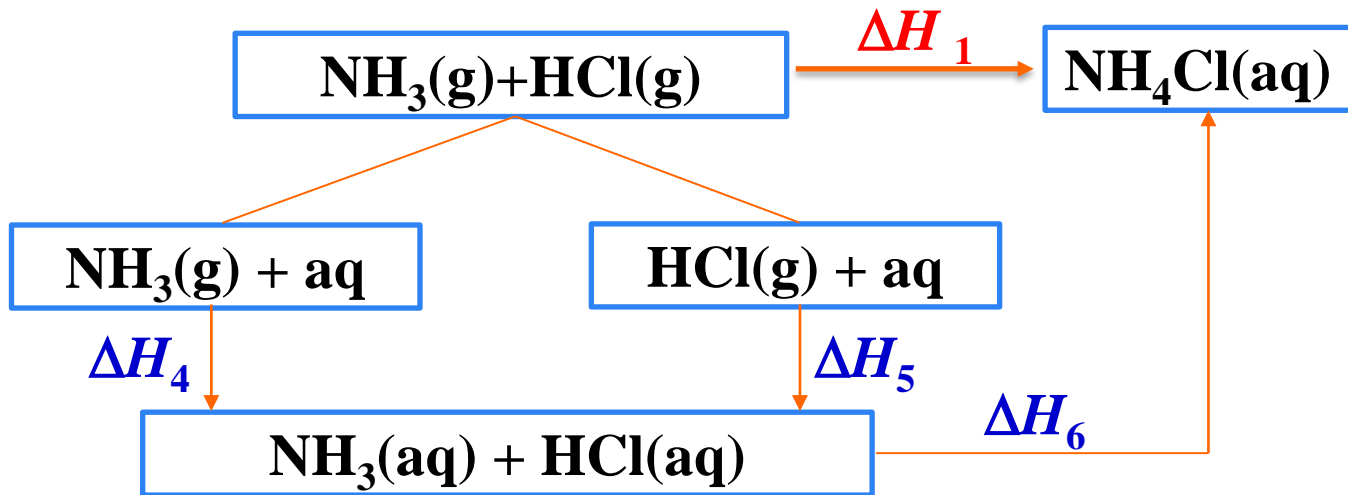


$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$



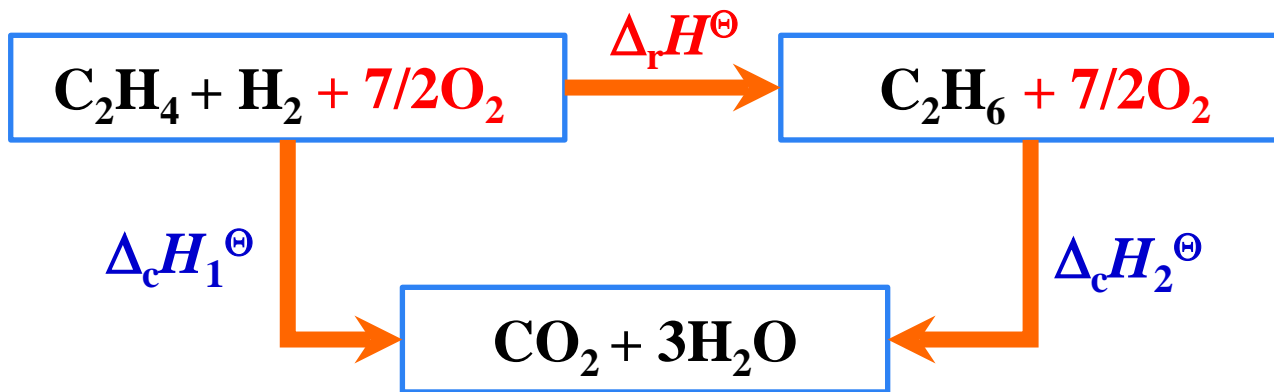


4.3.4 Hess定律及其应用



4.3.4 Hess定律及其应用

➤ 例2: 根据 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_r H^\ominus$



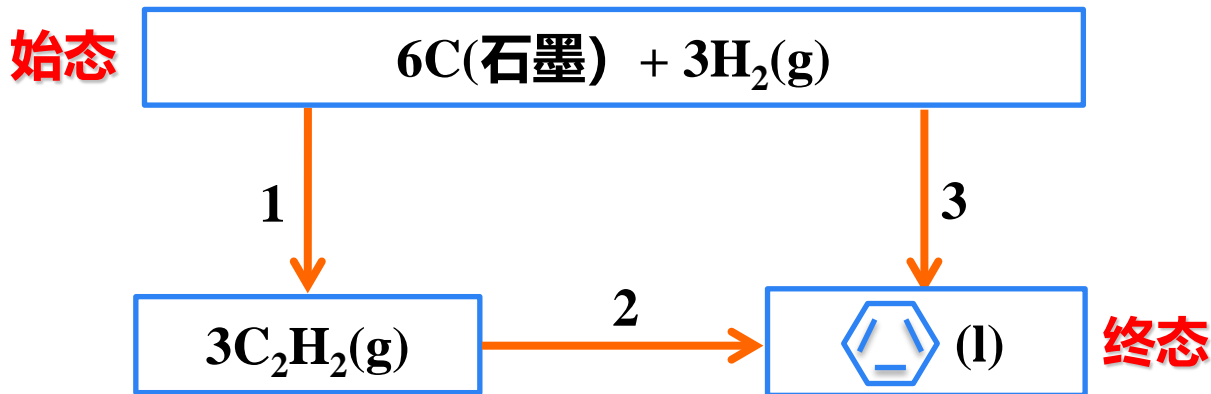
$$\Delta_r H^\ominus + \Delta_c H_2^\ominus = \Delta_c H_1^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_c H_1^\ominus - \Delta_c H_2^\ominus$$

$$= \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

4.3.4 Hess定律及其应用

➤ 例3: 求反应 $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$



$$\Delta_r H_1^\ominus + \Delta_r H_2^\ominus = \Delta_r H_3^\ominus$$

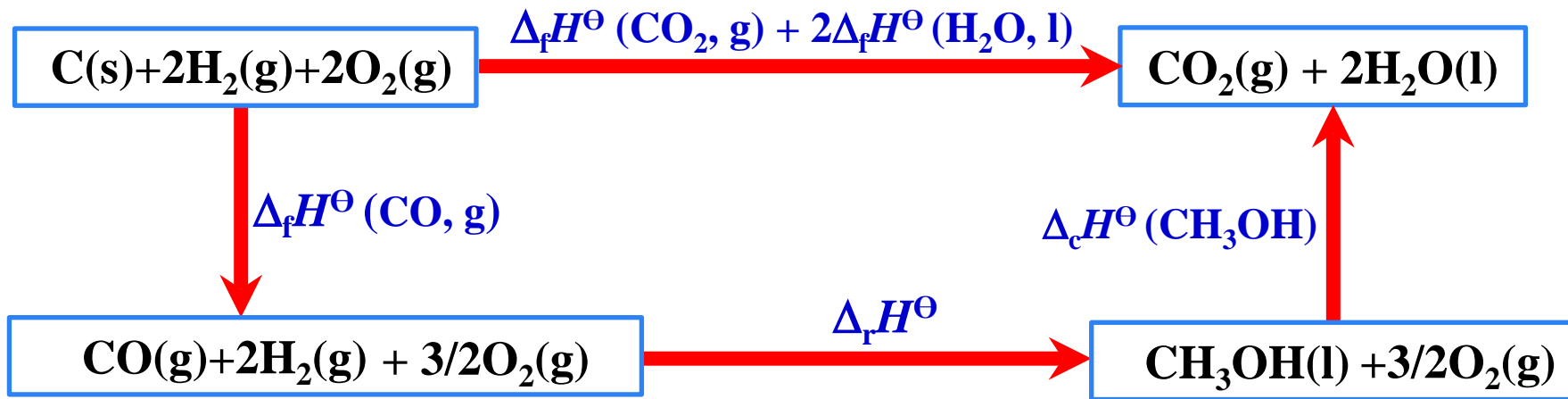
即: $3\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_r H_2^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})$

$$\Delta_r H_2^\ominus = 49.0 - 3 \times 226.73 = -631.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4.3.4 Hess定律及其应用

➤ **例4:** 已知CO、CO₂和 H₂O(l) 的 $\Delta_f H^\ominus_m$ 分别为: -110.5、 -393.5、 -285.9 kJ·mol⁻¹ , CH₃OH(l) 的 $\Delta_c H^\ominus_m$ 为: -726.51 kJ·mol⁻¹ , 求: $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$ 的 $\Delta_r H^\ominus$

4.3.4 Hess定律及其应用



解: $\Delta_f H^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

$= \Delta_f H^\ominus (\text{CO}, \text{g}) + \Delta_r H^\ominus + \Delta_c H^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$

$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\ominus (\text{CO}, \text{g}) - \Delta_c H^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$

$= -128.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



4.3.4 Hess定律及其应用

- 寻找高能燃料
- 发展化学蓄热技术
- 热化学循环法制氢

4.3.4 Hess定律及其应用

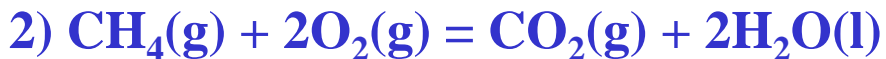
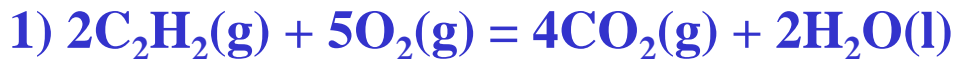
□ 寻找高能燃料



4.3.4 Hess定律及其应用

□ 寻找高能燃料

有三个反应:



试回答:

1. 各反应的 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$
2. 分别燃烧等体积的气体 C_2H_2 、 CH_4 、 CO , 哪一个的发热量最大?

参考答案: 1. $-2599 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $-890.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $-566 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. $\text{C}_2\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}$

4.3.4 Hess定律及其应用

□ 发展化学蓄热技术



$$\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} = 81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

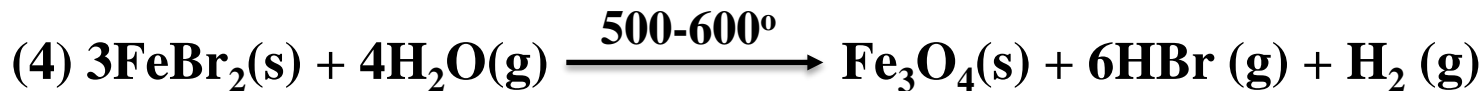
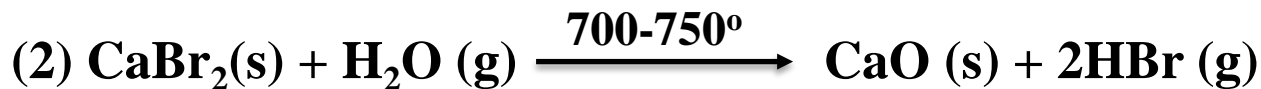
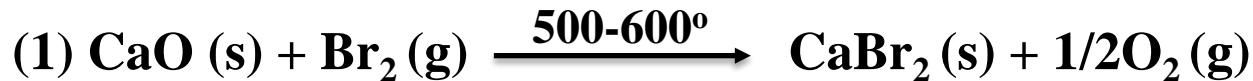


$$\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} = -186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

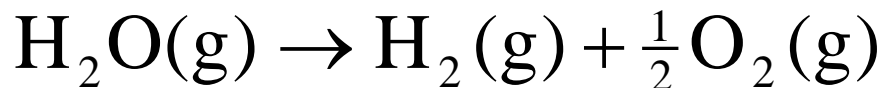
4.3.4 Hess定律及其应用

□ 热化学循环法制氢

下述的四步循环：



循环的总结果是水在较低温度（不超过 750°C 或 1023 K）下分解：



Part 4

第四章 化学热力学基础

- 4.1 热力学的基本概念
- 4.2 热力学第一定律
- 4.3 焓与Hess定律
- 4.4 热力学第二定律
- 4.5 Gibbs函数与化学反应自发性的判据



4.4 热力学第二定律

- 4.4.1 自发过程
- 4.4.2 混乱度与熵
- 4.4.3 熵的性质
- 4.4.4 化学反应的熵变
- 4.4.5 热力学第二定律



4.4.1 自发过程

3分钟阅读4.4.1， 3分钟讨论：

1. 自发过程：
2. 非自发过程：
3. 自发过程的特点：



4.4.1 自发过程

不需要人为干涉而能自发发生的过程。

过程	方向	过程推动力	过程终止
水流	高水位→低水位	$-\Delta h$	$\Delta h = 0$
传热	高温→低温	$-\Delta T$	$\Delta T = 0$
电流	高电压→低电压	$-\Delta V$	$\Delta V = 0$
气流	高压→低压	$-\Delta P$	$\Delta P = 0$
扩散	高浓度→低浓度	$-\Delta C$	$\Delta C = 0$
化学反应	?	?	?





4.4.1 自发过程

- 一定条件下**不需外界做功**一经引发就能自动进行的过程称为自发过程。
 - **自发过程的特点：**
 - ✓ 具有不可逆性
 - ✓ 有一定的限度
 - ✓ 有一定的物理量判断方向和限度



4.4.1 自发过程

□ 自发反应与非自发反应

- **自发反应**：一旦引发，无需“外力”的推动就能自发进行下去的反应。如：钢铁在空气中生锈，氧化钙跟水生成消石灰等在常温时就能自发地进行；氢气在氧气中燃烧，碳燃烧，铁粉跟硫粉的反应等需要点燃或加热。
- **非自发反应**：不能自发进行，需要持续“外力”的推动，“外力”停止后反应立即停止下来的反应。如：氧化铜在氢气中的还原反应、室温时水电解生成氢气和氧气的反应等，一旦停止加热或通电，反应立即停止下来。

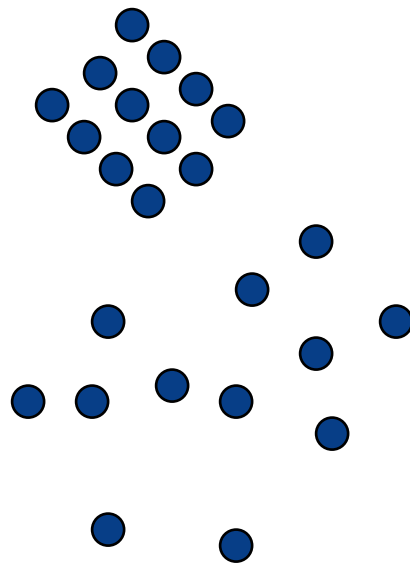


4.4.2 混乱度与熵

□ 混乱度

- **微观状态（数）**：例如将一些不同的分子放在两个格子里，各种摆放的方式为微观状态数

分子数	可能的分布方式	微观状态数
1	2	2^1
2	4	2^2
3	8	2^3
...
100		2^{100}
N		2^N

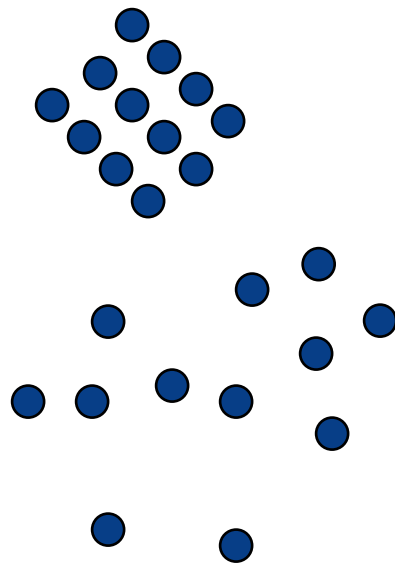


4.4.2 混乱度与熵

□ 混乱度

如上例所示，我们把系统的每一个粒子的位置都确定的状态称为**微观状态**，于是一个宏观状态可能出现的微观状态就很多了。系统越复杂，微观状态数越多，越混乱。

我们把一定宏观状态下系统可能出现的微观状态的数目定义为这一宏观状态的混乱度，以 Ω 表示。



4.4.2 混乱度与熵

熵的物理意义

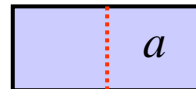
在一个**绝热箱**中
不同宏观状态出现的几率

1个
分子



1/2

简记为a/



1/2

简记为a/

2个
分子

ab/

1/4

a/b
b/a

2/4

/ab

1/4

不同宏观状态出现的几率

3个
分子

abc/

1/8

ab/c
ac/b
bc/a

3/8

a/bc
b/ac
c/ab

3/8

/abc

1/8

不同宏观状态出现的几率

4个
分子

abcd/

1/16

abc/d
abd/c
acd/b
bcd/a

4/16

ab/cd
ac/bd
ad/bc
bc/ad
bd/ac
cd/ab

6/16

a/bcd
b/acd
c/abd
d/abc

4/16

/abcd

1/16

不同宏观状态出现的几率

故熵是系统混乱度的反映

4.4.2 混乱度与熵

□ 熵 S (Entropy)

$$S = k \ln \Omega \quad (1877, \text{Ludwig Boltzmann})$$

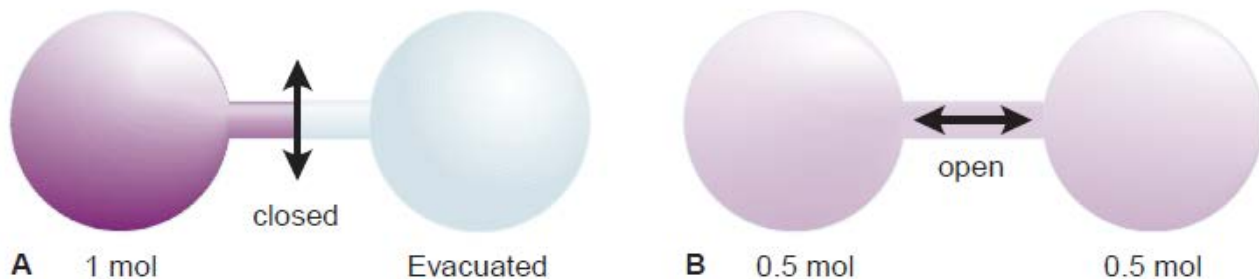
$$k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{Boltzmann 常数}$$

微观性质	平均动能	平均动量	平均距离	混乱度
宏观物理量	T	P	V	S

- S 是系统中粒子运动混乱度的**宏观量度**。熵值越大，则对应混乱度越大或体系越处于无序的状态。

4.4.2 混乱度与熵

□ 统计学熵变与热力学熵变的统一



$$\frac{\Omega_{\text{final}}}{\Omega_{\text{initial}}} = 2^{N_A}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= \frac{R}{N_A} \ln 2^{N_A} = \left(\frac{R}{N_A} \right) N_A \ln 2 = R \ln 2 \\ &= (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(0.693) = 5.76 \text{ J/mol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

4.4.2 混乱度与熵

□ 统计学熵变与热力学熵变的统一



对于任一可逆过程

$$\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1718 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 5.76 \text{ J/K}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 0 ?$$

如何得到?

4.4.3 熵的性质

□ 熵的性质

➤ 具有容量性质的**状态函数**

$$S_g > S_l > S_s;$$

$$S_{\text{高温物}} > S_{\text{低温物}};$$

$$S_{\text{低压}} > S_{\text{高压}};$$

$$S_0 (0 \text{ K, 完整晶体}) = 0; \quad (\text{第三定理})$$

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T \quad \text{规定熵 (绝对熵)}$$

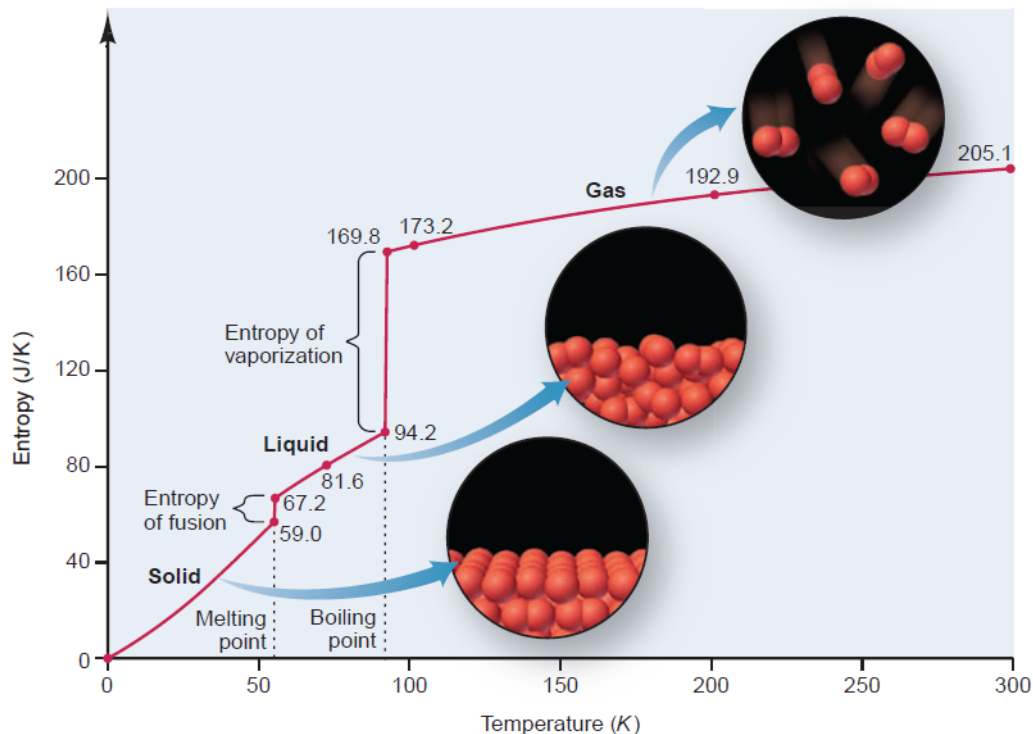
注意与 ΔH 定义的区别。



4.4.3 熵的性质

□ 状态改变对熵的影响

FIGURE 20.6 The increase in entropy from solid to liquid to gas. A plot of entropy vs. temperature for O_2 includes selected entropy values (in $J/mol \cdot K$). Note the gradual increase in entropy within a phase and the abrupt increase at a phase change. The molecular-scale views depict the increase in freedom of motion as the solid melts and, even more so, as the liquid vaporizes.





4.4.3 熵的性质

□ 温度改变对熵的影响

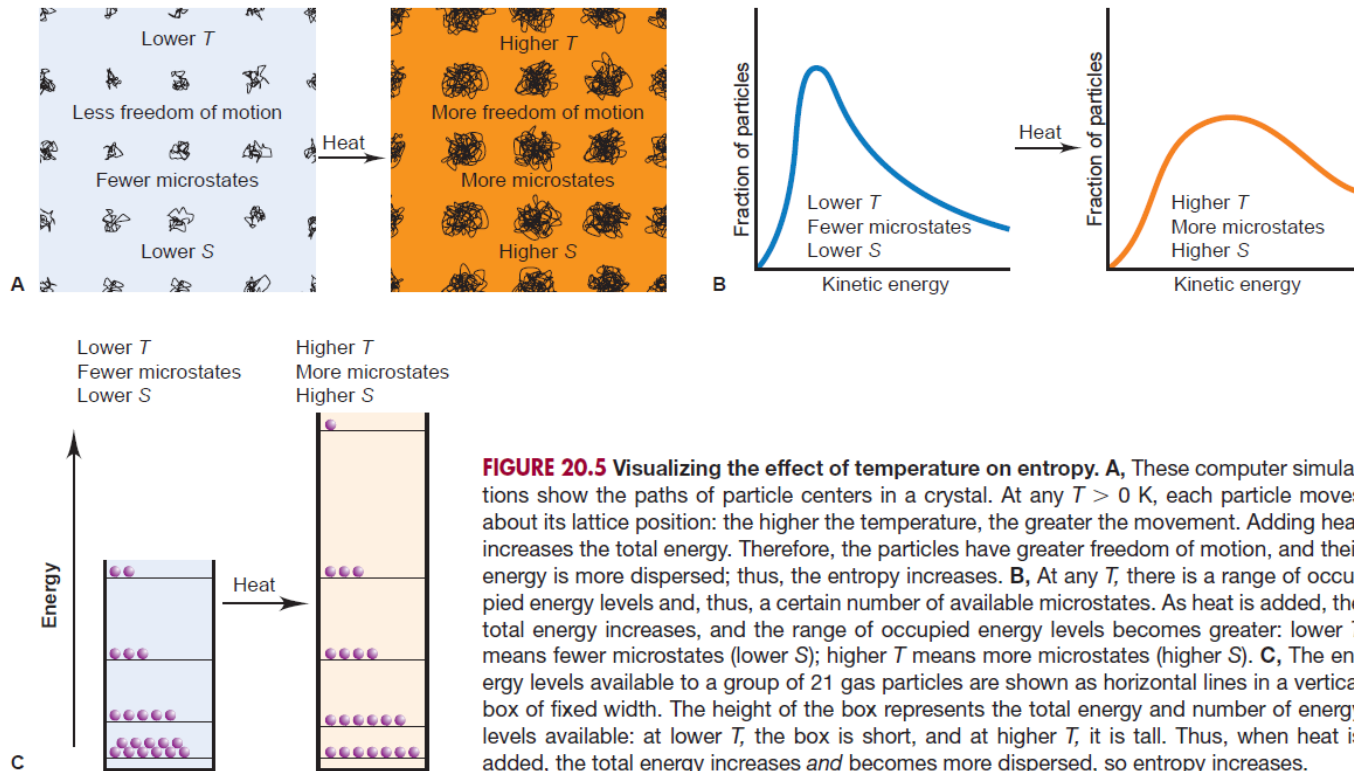
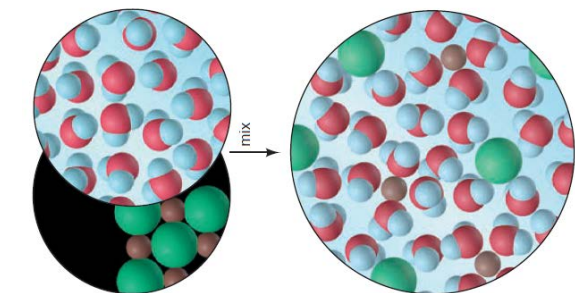


FIGURE 20.5 Visualizing the effect of temperature on entropy. **A**, These computer simulations show the paths of particle centers in a crystal. At any $T > 0$ K, each particle moves about its lattice position: the higher the temperature, the greater the movement. Adding heat increases the total energy. Therefore, the particles have greater freedom of motion, and their energy is more dispersed; thus, the entropy increases. **B**, At any T , there is a range of occupied energy levels and, thus, a certain number of available microstates. As heat is added, the total energy increases, and the range of occupied energy levels becomes greater: lower T means fewer microstates (lower S); higher T means more microstates (higher S). **C**, The energy levels available to a group of 21 gas particles are shown as horizontal lines in a vertical box of fixed width. The height of the box represents the total energy and number of energy levels available: at lower T , the box is short, and at higher T , it is tall. Thus, when heat is added, the total energy increases and becomes more dispersed, so entropy increases.

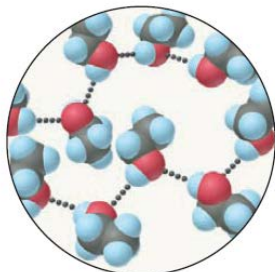


4.4.3 熵的性质

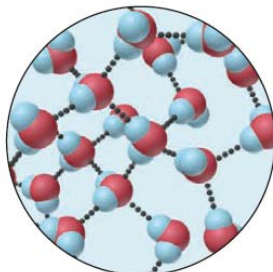
□ 固体或液体溶解对熵的影响



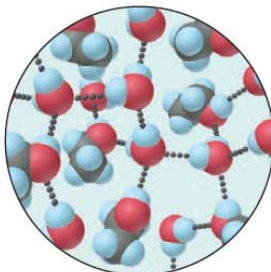
	NaCl	AlCl ₃	CH ₃ OH
$S^\circ(s \text{ or } l):$	72.1(s)	167(s)	127(l)
$S^\circ(aq):$	115.1	-148	132



A Ethanol



B Water



C Solution of water and ethanol

FIGURE 20.8 The small increase in entropy when ethanol dissolves in water. Pure ethanol (A) and pure water (B) have many intermolecular H bonds. C, In a solution of these two substances, the molecules form H bonds to one another, so their freedom of motion does not change significantly. Thus, the entropy increase is relatively small and is due solely to random mixing.

哪些液体
可以混溶?

4.4.3 熵的性质

□ 气体溶解对熵的影响

碳酸饮料的制备?
为什么不用 N_2 ?

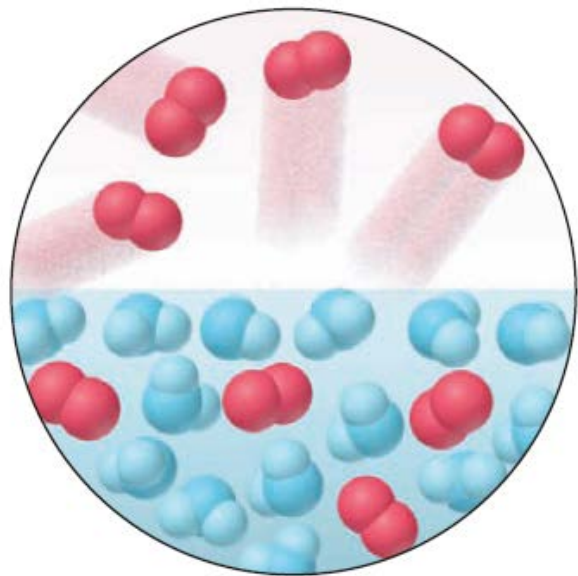


FIGURE 20.9 The large *decrease* in entropy of a gas when it dissolves in a liquid. The chaotic movement and high entropy of molecules of O_2 are reduced greatly when the gas dissolves in water.

4.4.3 熵的性质

□ 分子大小对熵的影响

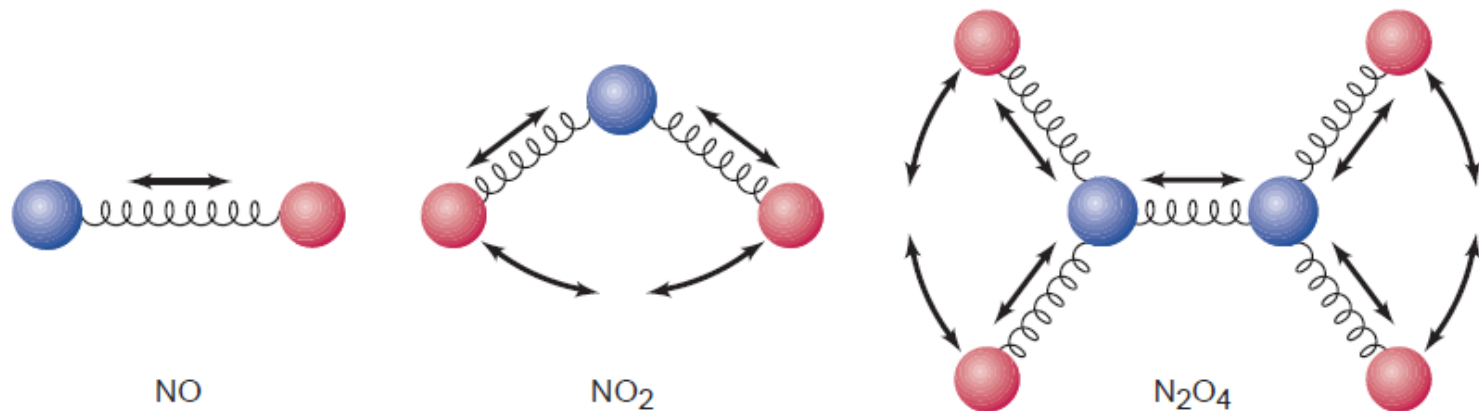


FIGURE 20.10 Entropy and vibrational motion. A diatomic molecule, such as NO, can vibrate in only one way. NO₂ can vibrate in more ways, and N₂O₄ in even more. Thus, as the number of atoms increases, a molecule can disperse its vibrational energy over more microstates, and so has higher entropy.

	CH ₄ (g)	C ₂ H ₆ (g)	C ₃ H ₈ (g)	C ₄ H ₁₀ (g)	C ₅ H ₁₀ (g)	C ₅ H ₁₀ (cyclo, g)	C ₂ H ₅ OH(l)
S°:	186	230	270	310	348	293	161

4.4.3 熵的性质

■ 课堂练习 1

指出下列过程的符号，即熵是增加还是减少？

1. 水结成冰

$$\Delta S < 0$$

2. 干冰蒸发

$$\Delta S > 0$$

3. 从海水中提取纯水和盐

$$\Delta S < 0$$

4. $2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta S > 0$$

5. $\text{AgNO}_3 + \text{NaBr} \longrightarrow \text{AgBr}(\text{s}) + \text{NaNO}_3$

$$\Delta S < 0$$



4.4.4 化学反应的熵变

□ 标准摩尔熵

单质或化合物的 S^\ominus :

1 mol 某纯物质在标准压力下的规定熵称为**标准摩尔熵** S^\ominus 。

标准摩尔熵, S^\ominus , $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (附录二)

4.4.4 化学反应的熵变

□ 标准态下反应的熵变

➤ 对于化学反应

$$\Delta_r S_m^\ominus = \Sigma(S)^\ominus_{\text{生成}} - \Sigma(S)^\ominus_{\text{反应}}$$

➤ 对于任一可逆过程

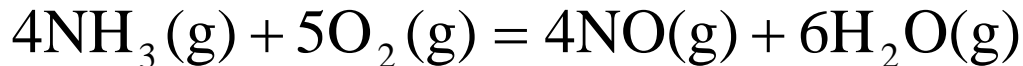
$$\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$$



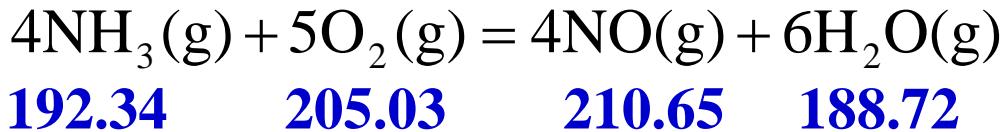
4.4.4 化学反应的熵变

□ 标准态下反应的熵变

试计算下列反应的标准熵变：



解：查附录二可得反应中各物质的标准熵 $S^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= [4S_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] - [4S_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + 5S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= [(4 \times 210.65 + 6 \times 188.72) - (4 \times 192.34 + 5 \times 205.03)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 180.4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

4.4.5 热力学第二定律

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。实际上，熵变也可以从宏观热力学的角度来定义。

十九世纪，Carnot在研究影响热机效率的因素时，提出了Carnot循环的概念，并提出了著名的卡诺定理（1824年）。在此基础上，Clausius等人（1854年）总结提出以下关系式：



Nicolas Leonard Sadi Carnot
(1796-1832), 法国工程师

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

上式是熵差的定义式，其中 δQ_{rev} 为可逆过程所吸收的热量，体系的熵变等于该可逆过程所吸收的热除以温度，熵的中文含义即由其定义“**热温商**”而得名，而其英文原名的含义是“转变”，指热量可以转变为功的程度。 TdS 也可看作是功的一种形式。上式表示：在温度 T 时进行一无限小的可逆过程，吸收微量热 δQ_{rev} ，使体系的熵增加无限小 dS ，则 dS 等于 δQ_{rev} 除以绝对温度 T 。



4.4.5 热力学第二定律

□ 熵的物理意义

熵是**状态函数**，这可以从数学上给以证明。根据**热力学第一定律**，

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T = (dU + pdV)/T$$

- 由于 U 和 V 都是体系的容量性质，所以 S 也是体系的容量性质，单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
- 须指出，尽管 Q 不是状态函数，与路径有关，但可逆过程的 Q_{rev} 与路径无关。
- 内能 U 和焓 H 是体系自身的性质，要认识它们，需凭借体系和环境之间热量和功的交换从外界的变化来推断体系 U 和 H 的变化，例如， $\Delta U = Q_v$ ， $\Delta H = Q_p$ 。熵也是这样，体系在一定状态下有一定的值，当体系发生变化时要用可逆变化过程中的热温熵来衡量它的变化值。



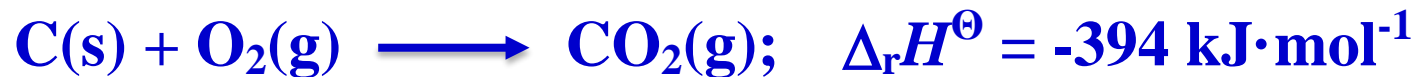
4.4.5 热力学第二定律

自发过程可以用一定的物理量来判断其变化的方向和限度。如 ΔH 、 ΔT 、 Δp 等。

化学反应用什么物理量来判断其变化的方向和限度??

4.4.5 热力学第二定律

■ 例1:



此类反应发生时系统的能量降低，这是一切自然变化进行的方向。放热反应就是遵循**能量最低原理**的。任何系统都有趋向于能量最低的倾向。

19世纪曾提出“没有任何**外界能量**的参与，化学反应总是朝着**放热最多**的方向进行”。

4.4.5 热力学第二定律

■ 例2:



$$\Delta_r H_m^\ominus = 62.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = 4.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



- 虽然是吸热过程但反应发生时，系统中微粒运动状态从有序变成无序，即混乱度增加。任何系统都有趋向于最大混乱度的倾向 (**热力学第二定律**)

✓ 化学热力学规律

- 任何体系都有取得**最低势能**的倾向
- 任何体系都有取得**最大混乱度**的倾向

4.4.5 热力学第二定律

□ 自发过程的熵判据与热力学第二定律

从卡诺定理出发（温度相同的低温热源和高温热源之间工作的不可逆热机的效率不能大于可逆机的效率），可以导出Clausius不等式，再应用于**孤立体系**，即可得到自发过程的熵判据：

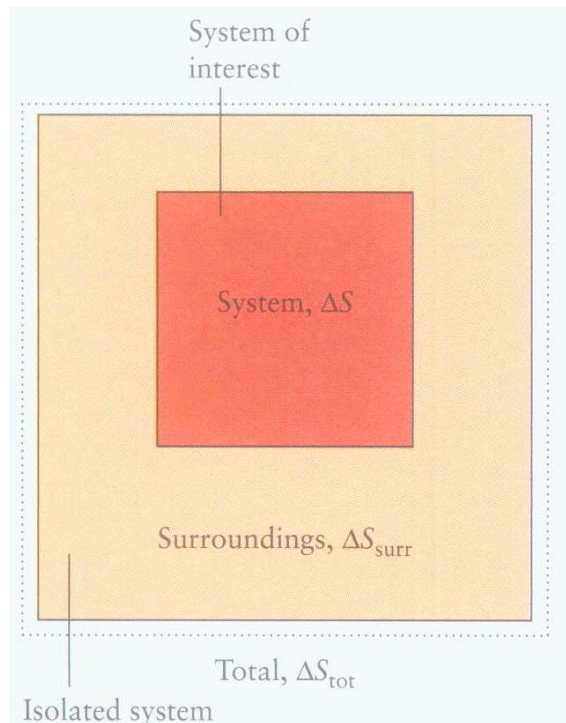
$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$$

其中， $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$ 代表自发过程， $\Delta S_{\text{孤立}} = 0$ 代表可逆过程（平衡态）。

也就是说，**孤立体系的自发过程是熵增加的过程，这是热力学第二定律的一种表述方法**。孤立体系的总熵变是自发性的判据，凡总熵变大于零的过程必定自发，或者说，总熵增的过程必定是自发的，这就是所谓的“**熵增原理**”。任何自发过程都是由非平衡态趋向于平衡态，到了平衡态时熵函数达到最大值。

4.4.5 热力学第二定律

□ 自发过程的熵判据与热力学第二定律



➤ 严格地说，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。

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

4.4.5 热力学第二定律

熵增原理

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$$

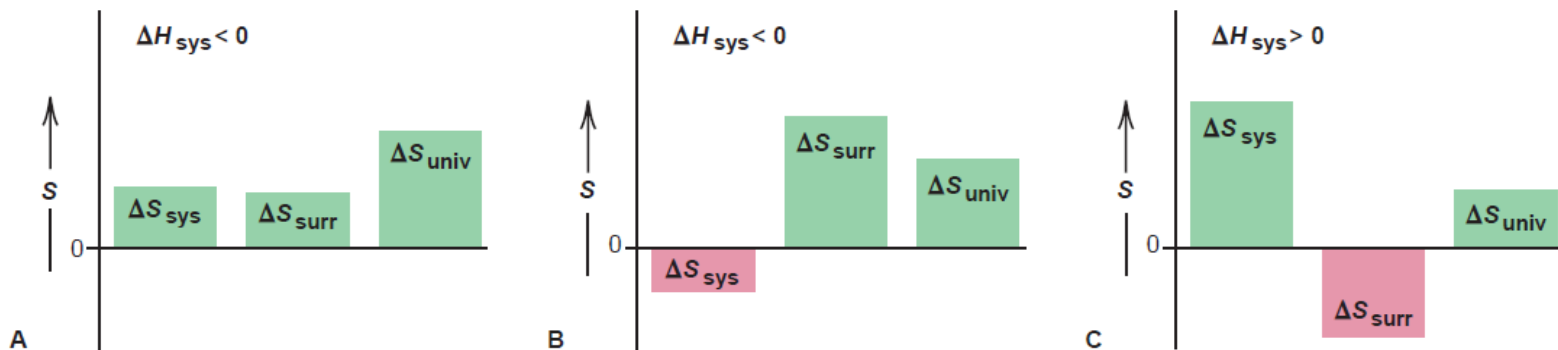


FIGURE 20.11 Components of ΔS_{univ} for spontaneous reactions. For a reaction to occur spontaneously, ΔS_{univ} must be positive. **A**, An exothermic reaction in which ΔS_{sys} increases; the size of ΔS_{surr}

is not important. **B**, An exothermic reaction in which ΔS_{sys} decreases; ΔS_{surr} must be larger than ΔS_{sys} . **C**, An endothermic reaction in which ΔS_{sys} increases; ΔS_{surr} must be smaller than ΔS_{sys} .

4.4.5 热力学第二定律

□ 热力学第二定律

熵增原理 (热力学第二定律, 1865年, 克劳修斯)

孤立系统的熵永自动减少, 熵在可逆过程中不变, 在不可逆过程中增加。

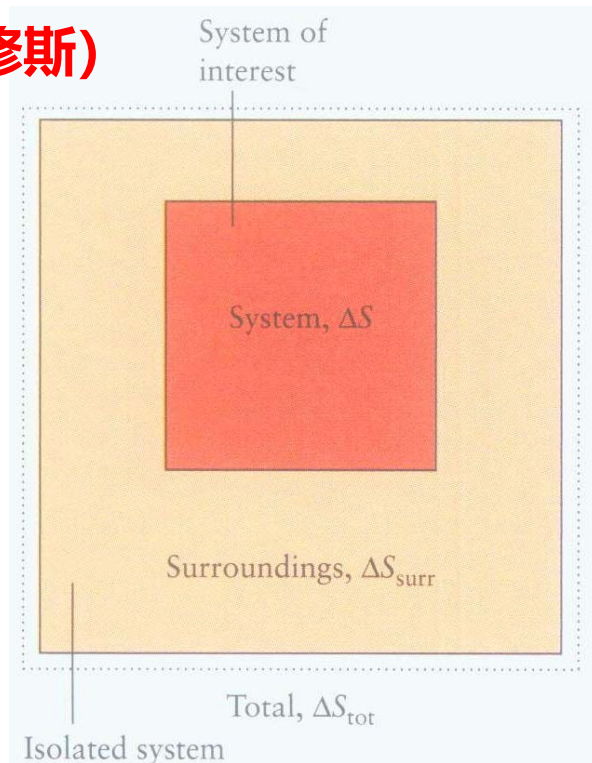
自发过程 $\Delta S_{univ} > 0$

平衡过程 $\Delta S_{univ} = 0$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

$$\Delta S_{surr} = \frac{-Q_{sys}}{T} = \frac{-\Delta H_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} \geq 0$$

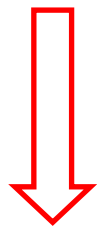


4.4.5 热力学第二定律

□ 热力学第二定律与吉布斯函数判据

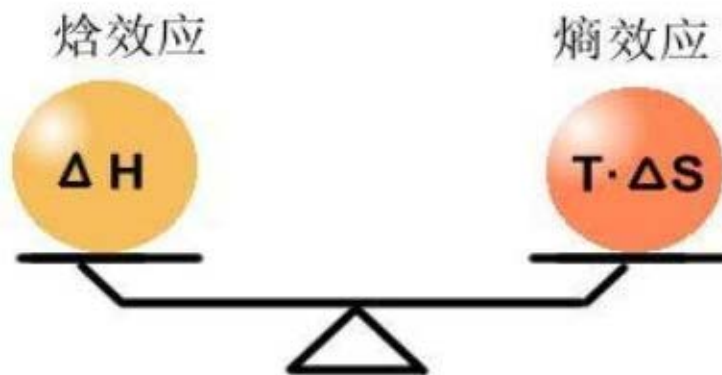
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} \geq 0$$

$$-T \Delta S_{univ} = \Delta H_{sys} - T \Delta S_{sys} \leq 0$$



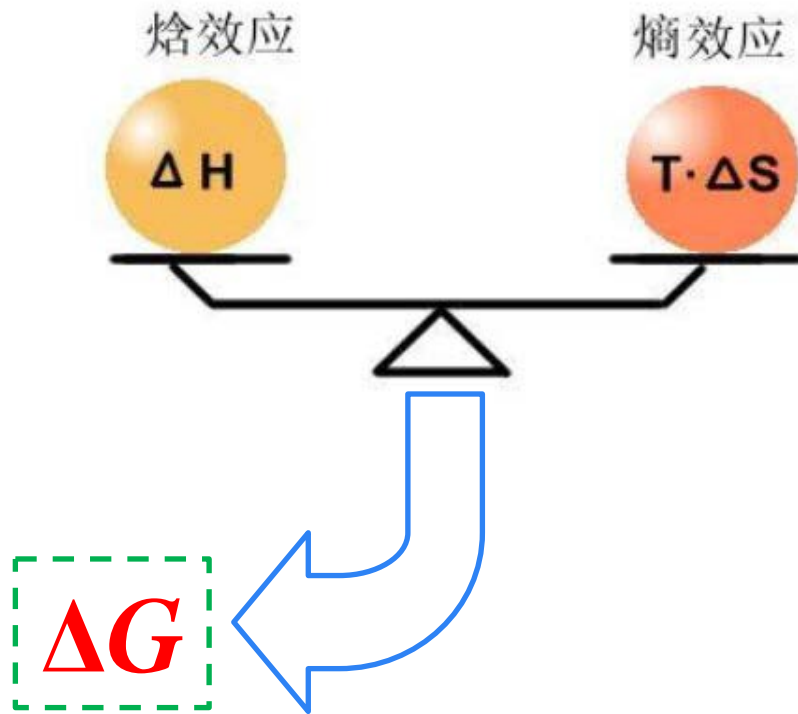
ΔG

Gibbs函数变化



4.4.5 热力学第二定律

- 过程的自发性取决于**焓变**和**熵变**两大因素。
- 从能量的角度看，即受过程的焓效应和熵效应 ($\Delta_r H$ 和 $T\Delta_r S$) 的影响。



Part 4

第四章 化学热力学基础

- 4.1 热力学的基本概念
- 4.2 热力学第一定律
- 4.3 焓与Hess定律
- 4.4 热力学第二定律
- 4.5 Gibbs函数与化学反应自发性的判据



4.5 Gibbs函数与化学反应自发性的判据

- 4.5.1 Gibbs函数的判据
- 4.5.2 Gibbs函数变的物理意义
- 4.5.3 化学反应的Gibbs函数变的计算
- 4.5.4 Gibbs函数的应用

4.5.1 Gibbs函数判据

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

$\Delta G < 0$ or $\Delta H - T\Delta S < 0$ 自发过程

$\Delta G = 0$ or $\Delta H - T\Delta S = 0$ 过程处于平衡状态

$\Delta G > 0$ or $\Delta H - T\Delta S > 0$ 非自发过程

4.5.1 Gibbs函数判据

□ 化学反应的 $\Delta_r G$ 及符号

	反应情况	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$
1	放热, 熵增	—	+	所有温度都为负
2	放热, 熵减	—	—	低温为负, 高温为正
3	吸热, 熵增	+	+	低温为正, 高温为负
4	吸热, 熵减	+	—	所有温度都为正



4.5.2 Gibbs函数变的物理意义

□ Gibbs函数 (Gibbs自由能)

- **定义:** 19世纪80年代, J.W. Gibbs (美)提出

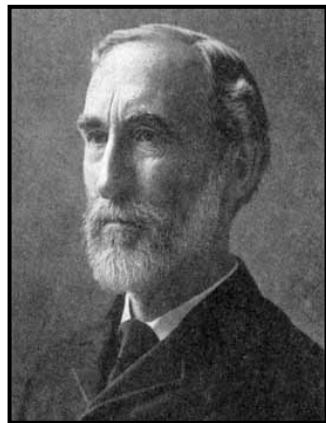
$$G \equiv H - TS$$

- **Gibbs函数判据:**

在恒温、恒压 (只做体积功) 过程发生变化时, 其相应的Gibbs函数变为:

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

称为**等温方程式**。



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

1901年吉布斯获得当时的科学界最高奖赏柯普利奖章, 未被提名诺贝尔奖。



4.5.2 Gibbs函数变的物理意义

■ 吉布斯

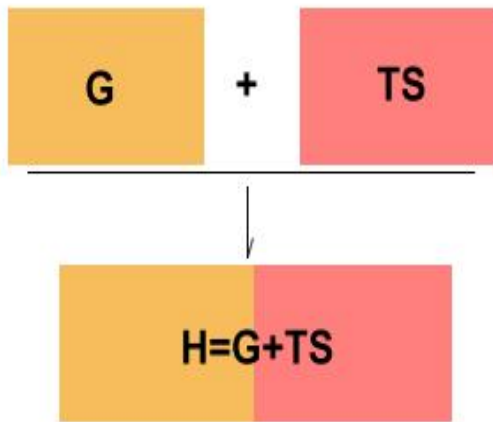
1. 1873年34岁的吉布斯发表他的第一篇重要论文，采用图解法来研究流体的热力学，并在其后的论文中提出了**三维相图**。
2. 1876年吉布斯在康涅狄格科学院学报上发表了奠定化学热力学基础的经典之作 **《论非均相物体的平衡》** 的第一部分，1878年他完成了第二部分。这一长达三百余页的论文被认为是化学史上最重要的论文之一，其中提出了**吉布斯自由能**，**化学势**等概念，阐明了**化学平衡**、**相平衡**、**表面吸附**等现象的本质。
3. 1889年之后吉布斯撰写了一部关于统计力学的经典教科书 **《统计力学的基本原理》**，他使用刘维尔的成果，对玻尔兹曼提出的系综这一概念进行扩展，从而将热力学建立在了统计力学的基础之上。



4.5.2 Gibbs函数变的物理意义

- G 是具有容量性质的状态函数
- ΔG 是可以利用的能量
- ΔG 是化学反应的推动力

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



即 $G = H - TS$



4.5.2 Gibbs函数变的物理意义

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

式中： ΔH 即系统的焓变； $T\Delta S$ 是该温度下维持系统内部一定的混乱度所需的能量变化； ΔG 是可以自由利用来做有用功的能量（热力学第二定理）

在可逆过程中 $\Delta G = W'_{\max}$

$$S = Q_{\text{rev}} / T = (\Delta U + p\Delta V - W'_{\max}) / T = (\Delta H - W'_{\max}) / T$$

(T 、 p 一定)

$$T\Delta S - \Delta H = -\Delta G = -W'_{\max}$$

即： $\Delta G = W'_{\max}$

4.5.2 Gibbs函数变的物理意义

□ 热力学第一定理

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q + W \\ &= Q_p + (-p\Delta V) \quad (T, p \text{ 一定}, W' = 0) \\ &= \Delta H + (-p\Delta V) \\ &= \Delta G + T\Delta S + (-p\Delta V)\end{aligned}$$

热力学中， $W' = 0$ 时， ΔG 是指有用的热，假如 W' 不为零呢？

4.5.3 化学反应的Gibbs函数变计算

□ 标准生成 Gibbs函数变 $\Delta_f G_m^\ominus$ (kJ·mol⁻¹)

➤ 定义：在标准状态下由**指定单质**生成 **1 mol 化合物**时的Gibbs函数变。数据见附录二

- **指定单质的标准生成Gibbs函数变也等于0。**
- **溶液中离子的标准热力学数据是以 H^+ 为参考标准得出的相对值。**
- **规定 p 下, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H^+$ 理想溶液**

$\Delta_f H^\ominus(H^+)$ 、 $\Delta_f G^\ominus(H^+)$ 、 $S^\ominus(H^+)$ 都等于0。

4.5.3 化学反应的Gibbs函数变计算

□ 化学反应中 $\Delta_r G^\ominus$ 的计算

- 标准状态下, $\Delta_r G^\ominus$ 的计算
- 非标准状态下, $\Delta_r G$ 的计算

4.5.3 化学反应的Gibbs函数变计算

□ 标准状态下, $\Delta_r G^\ominus$ 的计算

- 利用 $\Delta_f G^\ominus$ 计算

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= \sum \nu_i \Delta_f G^\ominus(i) \\ &= \sum (\Delta_f G^\ominus)_{\text{生成}} - \sum (\Delta_f G^\ominus)_{\text{反应}}\end{aligned}$$

- 利用等温方程式

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus_T &= \Delta_r H^\ominus_T - T \Delta_r S^\ominus_T \quad \text{计算} \\ &\approx \Delta_r H^\ominus_{298} - T \Delta_r S^\ominus_{298}\end{aligned}$$

4.5.3 化学反应的Gibbs函数变计算

□ 非标准状态下，化学反应的Gibbs函数变计算

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\ominus + 2.303RT \lg J$$

式中 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, J 为反应商。

对于反应：



$$J = (p_{\text{E}} / p^\ominus)^e (c_{\text{A}} / c^\ominus)^{-a}$$

4.5.3 化学反应的Gibbs函数变计算

□ 利用 $\Delta_f G^\ominus$ 计算

例：计算298.15 K标准状态时 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 分解反应的Gibbs函数变。

解：写出化学方程式并摘录有关数据



$$\Delta_f G^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -623.42 \quad \quad -237.19 \quad -394.38$$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G^\ominus (\text{i})$$

$$= \Delta_f G^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f G^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f G^\ominus (\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq})$$

$$= [(-237.19) + (-394.38) - (-623.42)]$$

$$= -8.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

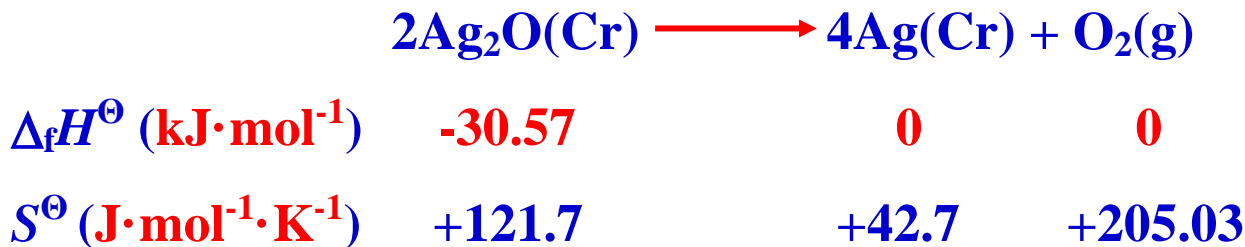


4.5.3 化学反应的Gibbs函数变计算

□ 利用等温方程式 $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ 计算

例：计算298.15 K和200°C的标准状态时 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{Cr})$ 分解反应的Gibbs函数变。

解：写出化学方程式并摘录有关数据





4.5.3 化学反应的Gibbs函数变计算

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus = 4 \Delta_f H^\ominus (\text{Ag}) + \Delta_f H^\ominus (\text{O}_2) - 2 \Delta_f H^\ominus (\text{Ag}_2\text{O})$$
$$= 61.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum \nu_i S^\ominus = 4 S^\ominus (\text{Ag}) + S^\ominus (\text{O}_2) - 2 S^\ominus (\text{Ag}_2\text{O})$$
$$= 132.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = (61.14 - 298.15 \times 132.4 \times 10^{-3})$$
$$= 21.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \quad \text{注意} \Delta_r H^\ominus \text{和} \Delta_r S^\ominus \text{的量纲}$$

$$\Delta_r G^\ominus (473) = \Delta_r H^\ominus (298.15) - T \Delta_r S^\ominus (298.15)$$
$$= (61.14 - 473 \times 132.4 \times 10^{-3}) = -1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

- 对此反应来说，温度升高使熵增的有利因素超过焓增的不利影响，才导致分解反应在200°C时可自发发生。



4.5.4 Gibbs函数的应用

- 判断反应的方向和限度
- 判断物质的稳定性
- 估计反应进行的温度
- 设计耦合反应



4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断反应的方向和限度

例 1: 在1000 °C下, 碳酸钙会分解成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{CaO}(\text{s})$, 估计硫酸钙在同样温度下的反应方向。

解:	反应	$\Delta H^\theta(298)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta(298)$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G^\theta(1273)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	碳酸钙	177.7	0.160	-25.98
	硫酸钙	400.9	0.189	+159.4

- 所以, 在1000 °C下, 硫酸钙不会分解成 $\text{SO}_3(\text{g})$ 和 $\text{CaO}(\text{s})$, 而逆反应自动进行。

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断反应的方向和限度

例 2: 试确定氨的分解反应



- 1) 在298.15 K标准状态时能否自发发生?
- 2) 欲在标准状态下可自发发生, 对温度有何要求?
- 3) 若 $T = 298.15 \text{ K}$, $p(\text{NH}_3) = p(\text{N}_2) = 101 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2) = 1.01 \text{ kPa}$, 此时氨能否自发分解?

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断反应的方向和限度

1) 在298.15K标准状态时能否自发发生?



$$\Delta_f G^\ominus (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad -16.64 \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad -46.19 \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$S^\ominus (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \quad +192.5 \quad \quad +191.49 \quad +130.59$$

$$\triangleright \Delta_r G^\ominus = +33.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\triangleright \Delta_r H^\ominus = +92.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\triangleright \Delta_r S^\ominus = 198.26 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{所以, 298.15 K 时, 氨不分解。}$$

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断反应的方向和限度

2) 欲在标准状态下可发生，对温度有何要求？

解：若要氨在标准态时自发分解， $\Delta G^\ominus_T < 0$,

$$\text{即 } \Delta_r G^\ominus_T = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus < 0$$

$$\text{则 } T > \Delta_r H^\ominus / \Delta_r S^\ominus$$

$$> 92.38 / (198.26 \times 10^{-3}) > 466.0 \text{ K}$$

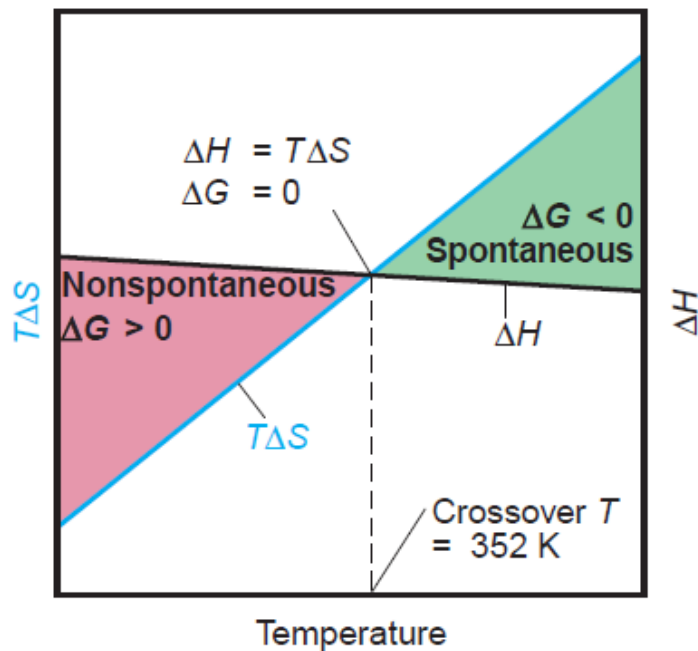
- 注意： $\Delta_r G^\ominus_T = 0$ 的温度为 $\Delta_r G^\ominus_T$ 改变正负号的温度，定义为转变温度，记为 $T_{\text{转}} = \Delta_r H^\ominus / \Delta_r S^\ominus$

$$\approx \Delta_r H_{298}^\ominus / \Delta_r S_{298}^\ominus$$

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断反应的方向和限度

改变 ΔG^\ominus_T 符号的温度 T



其它情况?

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断反应的方向和限度

3) 若 $T = 298.15 \text{ K}$, $p(\text{NH}_3) = p(\text{N}_2) = 101 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2) = 1.01 \text{ kPa}$, 此时氨能否自发分解?

$$\text{解: } \Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\ominus + 2.303 RT \lg Q$$

$$\begin{aligned} \lg Q &= \lg [p(\text{N}_2)/p^\ominus] [p(\text{H}_2)/p^\ominus]^3 [p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^{-2} \\ &= -6.003 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r G &= [33.28 + 2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 \times (-6.003)] \\ &= -0.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

题设条件下氨能自发分解。

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断物质的稳定性

例 1: 在室温下铜金属线暴露在空气中，其表面逐渐覆盖一层黑色氧化铜，

当此铜线被加热超过一定温度后，黑色氧化铜就变为红色氧化亚铜，

在更高温度，氧化物覆盖层又逐渐消失，**如何解释这种实验现象？**

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断物质的稳定性

解：反应为



反应	ΔH^\ominus $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^\ominus $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	ΔG^\ominus $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T(\text{K})$
1)	+143.7	+ 0.12	+ 108	1200
2)	+166.7	+ 0.068	+ 146.4	2448

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 判断物质的稳定性

例2：根据下列数据说明298 K下，锡的稳定单质是哪一种同素异形体？

	Sn (白)	→	Sn (灰)
$\Delta_f H^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹)	0		-2.1
S^\ominus (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	51.55		44.14

解： $\Delta_r H^\ominus = -2.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\ominus = -7.41 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = +0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在298 K标准状态下，白锡是稳定单质。

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 估计反应进行的温度

例 1: 标准状态下, 利用甲醇来制备甲烷, 反应如下:



问: 多少温度以上反应才能自发进行?

解:
$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= 74.8 - (-238.6) \\ &= +163.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= 1/2 (205) + 186.2 + 126.7 \\ &= +162 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$T_{\text{转}} \geq \Delta_r H^\ominus / \Delta_r S^\ominus \geq 1010 \text{ K}$$

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 估计反应进行的温度

例 2: 已知空气中的 CO_2 分压为30 Pa, 试问在298.15K和850K温度下, 固体 CaCO_3 在空气中能否自动分解?

已知: $\Delta_r H^\ominus_{298} = 178.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\ominus_{298} = 144.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta_r G^\ominus_{298} = 135.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

解: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\ominus + 2.303 RT \lg Q$$

$$\lg Q = p_i / p^\ominus$$

$$T_{\text{转}} = \Delta_r H^\ominus / \Delta_r S^\ominus$$

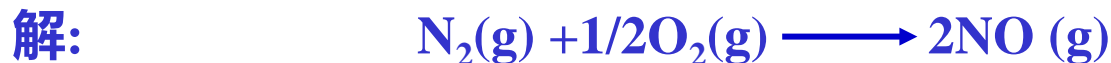
解得 $T_{\text{转}} = 1237.5 \text{ K}$

所以, 298 K 和 850 K时不能自动分解; (? ?)

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 估计反应进行的温度

例 3: 标准态下, 在什么温度下, $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 可自发反应生成 NO ?



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

$S^\ominus (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	191.5	205.03	210.65
--	-------	--------	--------

$\Delta_f G^\ominus (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	0	86.57
--	---	---	-------

$$T_{\text{转}} = \Delta_r H^\ominus / \Delta_r S^\ominus = 7287 \text{ K}$$

自然界只有打雷放电时才能产生这样的高温。

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 设计耦合反应

- 根据Hess定理, $\Delta_r G^\ominus$ 既是状态函数, 就具有加和性。
- 根据这一性质, 将一个不能自发进行的反应与一个自发趋势很大的反应组合成可自发进行的反应, 称为**耦合反应**。
- 耦合的关键是设计化学反应将第一个反应的产物除去, 使总反应的 $\Delta_r G^\ominus < 0$

4.5.4 Gibbs函数的应用

□ 设计耦合反应

例如：(1) $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = 173.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{反应不能发生}$$

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

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{反应趋势很大}$$

将二者耦合，即(1) + (2) 得：



$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -220.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{反应可以发生}$$



☆☆作业☆☆

- 课后习题

2、3、5 (1、2)、7、10 (1、2)、
11、12 (1、2)、14、18、20