

三 盖斯定律 (Hess's law)

某些反应的热效应难以直接用实验测得，如：

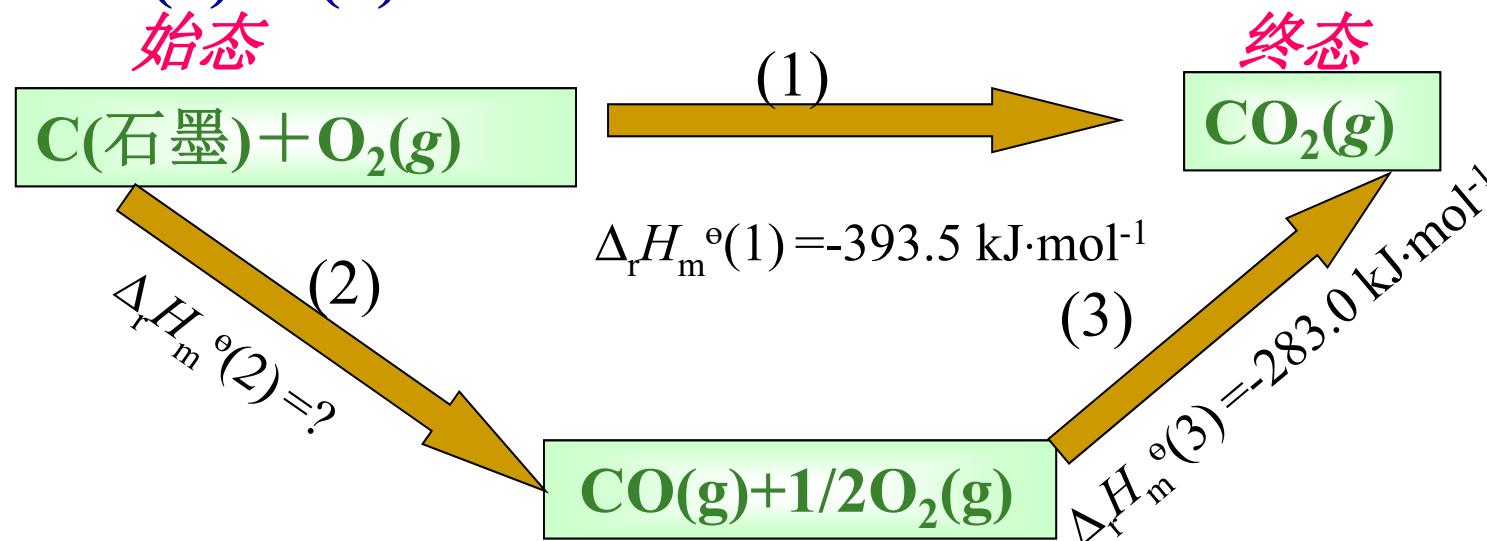


1840年盖斯总结出：

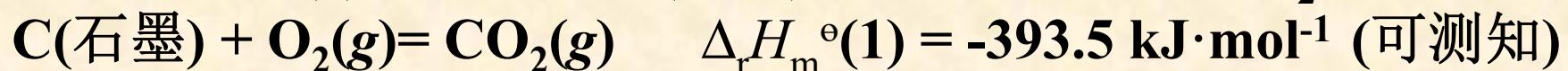
总反应的热效应只与反应的始态和终态有关，而与变化的途径无关。即一个反应若能分解成几步实现，总反应的 ΔH 等于各分步反应的 ΔH 之和。

据此，可计算一些很难直接或尚未用实验方法测定的反应热效应。

例2.11 在100 kPa和298.15 K下,1mol C(石墨)完全燃烧生成CO₂, 可以有两种途径, 如下图中的(1)及(2)+(3)。



途径1: 反应(1), 将1mol C(石墨)直接完全燃烧成CO₂



途径2: 分步反应, 即反应(2)+(3), 设两步反应都完全, 其反应热效应分别为 $\Delta_r H_m^\circ(2)$ (难以直接测知)和 $\Delta_r H_m^\circ(3)$ 其中, $\Delta_r H_{m,3}^\circ = -283.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (可测知)。

解法1 由盖斯定律知: $\Delta_rH_m^\ominus(1) = \Delta_rH_m^\ominus(2) + \Delta_rH_m^\ominus(3)$, 可得:

$$\begin{aligned}\Delta_rH_m^\ominus(2) &= \Delta_rH_m^\ominus(1) - \Delta_rH_m^\ominus(3) \\ &= (-393.5) - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

盖斯定律可以使化学方程式像代数方程式一样相加或相减:

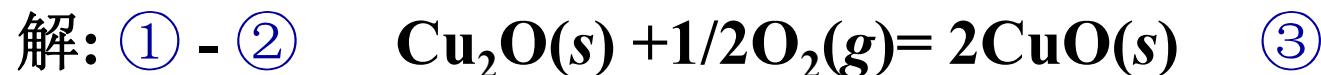
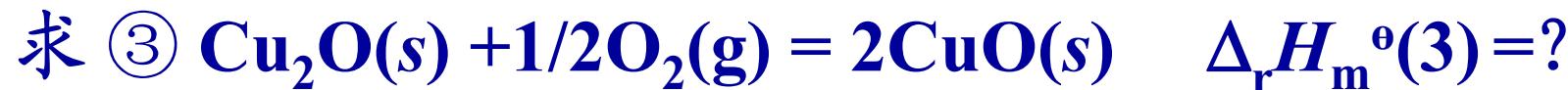
解法2 写出热化学方程式:



①式减去③式即得待求的反应式②: ② = ① - ③

$$\Delta_rH_m^\ominus(2) = \Delta_rH_m^\ominus(1) - \Delta_rH_m^\ominus(3) = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

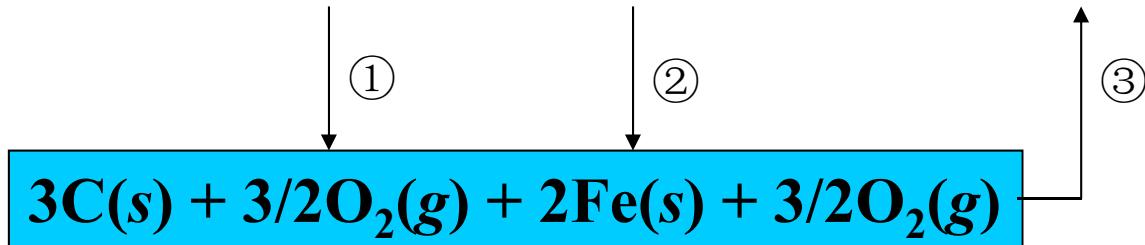
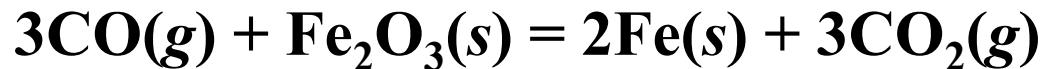
例2.12: 已知



$$\begin{aligned}\Delta_rH_m^\ominus(3) &= \Delta_rH_m^\ominus(1) - \Delta_rH_m^\ominus(2) \\ &= -314 - (-169) \\ &= -145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

盖斯定律不仅可以用于反应热的计算，也可以用于熵(S)，吉布斯自由能(ΔG)等其他具有**广度性质**的**状态函数**的计算

由摩尔生成焓求反应热(反应的摩尔焓变)



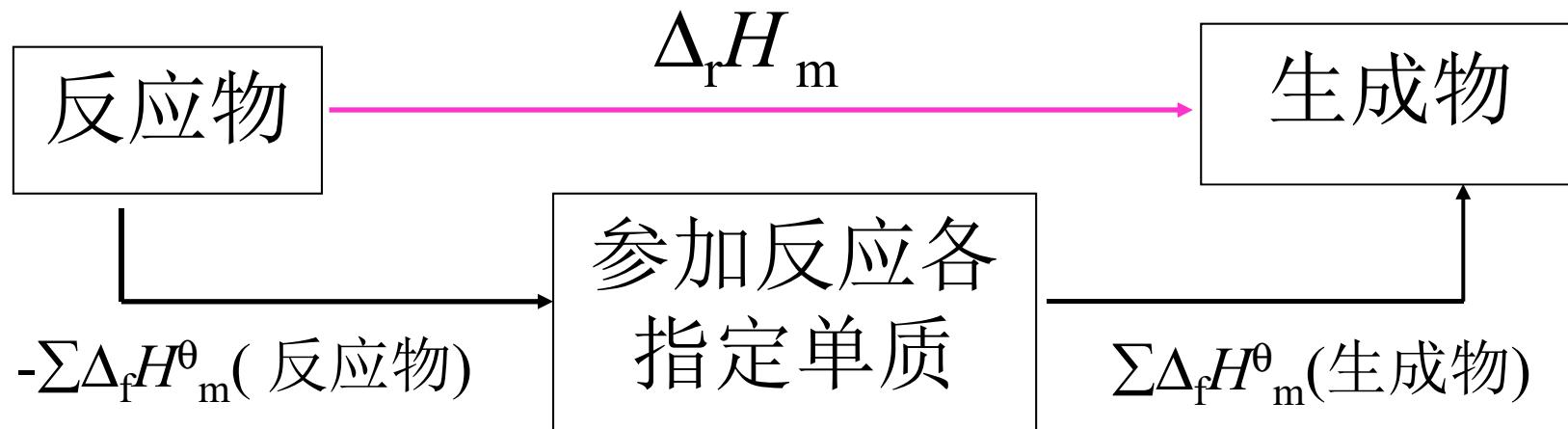
根据盖斯定律：

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3) \\ &= 3 \times [-\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, g)] - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) + 3 \times [\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, g)] \\ &= 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, g) - 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, g) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) \end{aligned}$$

对任一反应 $aA + bB = gG + hH$

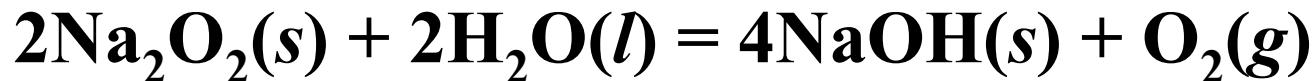
$$\Delta_r H_m^\theta = [g \Delta_f H_m^\theta(G) + h \Delta_f H_m^\theta(H)] - [a \Delta_f H_m^\theta(A) + b \Delta_f H_m^\theta(B)]$$

任何一个反应的标准反应热(焓变)等于生成物的标准生成焓之和减去反应物的标准生成焓之和



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= \sum \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \sum \Delta_f H_m^\theta(\text{反应物}) \\ &= \sum v_B \Delta_f H_m^\theta(B)\end{aligned}$$

例2.13 求下列反应的摩尔反应热 $\Delta_rH_m^\theta$



解：

$$\begin{aligned}\Delta_rH_m^\theta &= \sum v_B \Delta_f H_m^\theta(B) \\ &= [4 \Delta_f H_m^\theta(\text{NaOH}, s) + \Delta_f H_m^\theta(\text{O}_2, g)] \\ &\quad - [2 \Delta_f H_m^\theta(\text{Na}_2\text{O}_2, s) + 2 \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, l)] \\ &= [4 \times (-426.73) + 0] - [2 \times (-513.2) + 2 \times (-285.83)] \\ &= -108.9 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

例2.14：计算100g辛烷(C_8H_{18})燃烧时放出的热量(298K)。
(C_8H_{18} 是汽油的主要成分)

解：燃烧反应 $C_8H_{18} + 25/2O_2(g) = 8CO_2(g) + 9H_2O(l)$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 8 \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + 9 \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \\ &\quad [\Delta_f H_m^\ominus(C_8H_{18}, l) + 25/2 \Delta_f H_m^\ominus(O_2, g)] \\ &= [8 \times (-393.50) + 9 \times (-285.83)] - (-208 + 0) \\ &= -5512.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$Q = -5512.47 \times (100/114.2) = -4827.03 \text{ kJ}$$

燃烧焓

在一定条件下， 1mol 物质完全燃烧生成指定产物时的焓变称为该物质的摩尔燃烧焓或摩尔燃烧热，用符号 $\Delta_c H_m$ 表示。如果燃烧反应处于标准状态，则称为标准摩尔燃烧焓变或标准摩尔燃烧热，用符号 $\Delta_c H_m^\Theta$ 表示，单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- 热力学上规定：
- C的燃烧产物为 $\text{CO}_2(\text{g})$,
 - H的燃烧产物是 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - N的燃烧产物是 $\text{N}_2(\text{g})$
 - S的燃烧产物是 $\text{SO}_2(\text{g})$
 - Cl的燃烧产物是 $\text{HCl}(\text{aq})$

部分有机化合物的标准摩尔燃烧热

| 物质 | $\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 物质 | $\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|--|--|--|--|
| $\text{CH}_4(\text{g})$ 甲烷 | -890.31 | $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 醋酸 | -874.54 |
| $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 乙烷 | -1559.84 | $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 苯 | -3267.54 |
| $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ 丙烷 | -2219.90 | $\text{C}_7\text{H}_8(\text{l})$ 甲苯 | -3908.69 |
| $\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$ 甲醛 | -563.58 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{l})$ 苯甲酸 | -3226.87 |
| $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 甲醇 | -726.64 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$ 苯酚 | -3053.48 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 乙醇 | -1366.95 | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$ 蔗糖 | -5640.87 |

反应物

III $\Delta_r H_m^\theta$

生成物

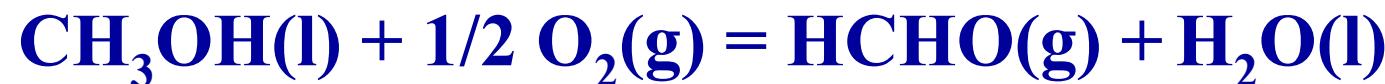
I $\sum \Delta_c H_m^\theta$ (反应物)

II $-\sum \Delta_c H_m^\theta$ (生成物)

各种燃烧产物

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= \sum \Delta_c H_m^\theta \text{ (反应物)} - \sum \Delta_c H_m^\theta \text{ (生成物)} \\ &= -\sum v_B \Delta_c H_m^\theta (B)\end{aligned}$$

例2.15 求下面反应的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$

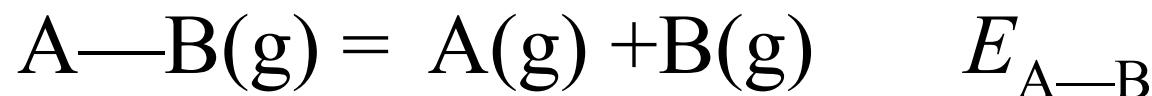


解: $\Delta_r H_m^\ominus = -\sum v_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$

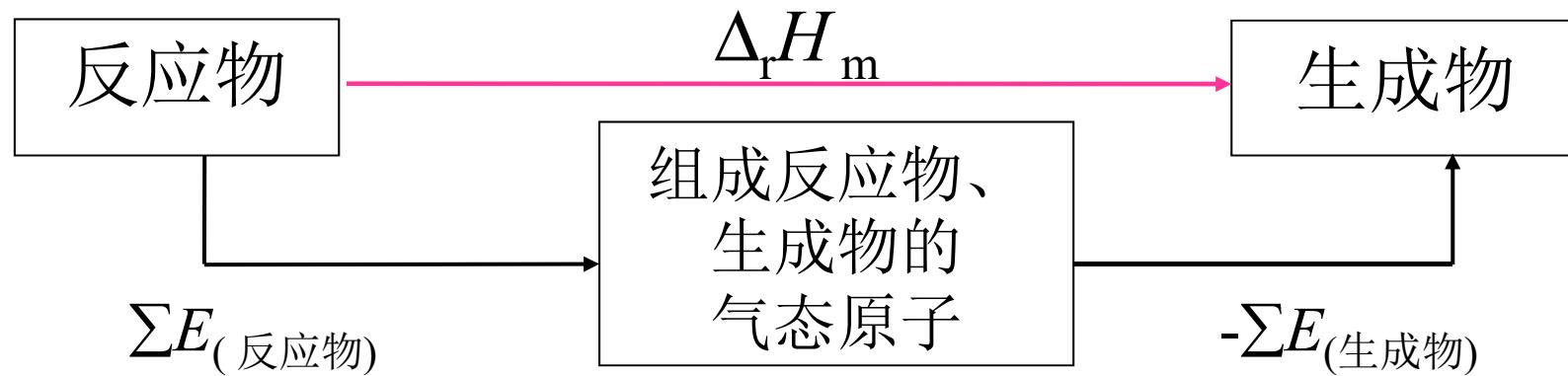
$$= \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH,l}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{HCHO,g})$$
$$= 1 \times (-726.64) - 1 \times (-563.58)$$
$$= -163.06 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

由键能估算反应热

键能: 气态物质AB分解为气态原子A和B所需要的能量叫化学键A—B的键能，用 $E_{\text{A}-\text{B}}$ 表示，单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



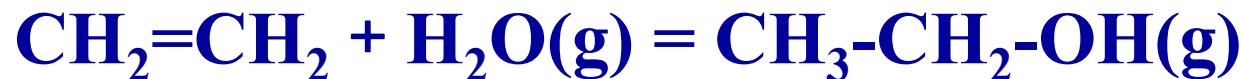
| 化学键 | C=C | C—C | C—O | H—C | H—O |
|---|-----|-------|-------|-----|-------|
| 键能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 602 | 345.6 | 357.7 | 411 | 458.8 |



$$\Delta_r H_m^\theta = \sum E_{(\text{反应物})} - \sum E_{(\text{生成物})}$$

$$= -\sum v_B E(B)$$

例2.16 计算乙烯和水反应制备乙醇的反应热：



$$\Delta_r H_m^\theta = 4E_{\text{C-H}} + E_{\text{c=c}} + 2E_{\text{O-H}} - 5E_{\text{C-H}} - E_{\text{C-C}} - E_{\text{O-C}} - E_{\text{O-H}}$$

$$= E_{\text{c=c}} + E_{\text{O-H}} - E_{\text{C-H}} - E_{\text{C-C}} - E_{\text{O-C}}$$

$$= 602 + 458.8 - 411 - 345.6 - 357.7$$

$$= -53.5 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

2.4 化学热力学的应用-反应的方向

Direction of Chemical Reaction

一 反应的自发性

自发反应：在给定条件下，不需外加能量而能自己进行的反应或过程。

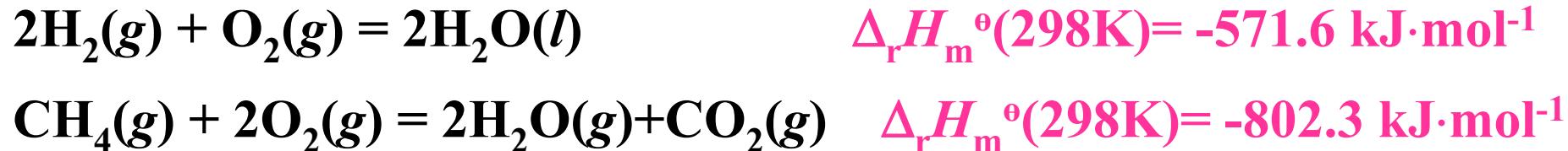


(3) 铁在潮湿的空气中会生锈

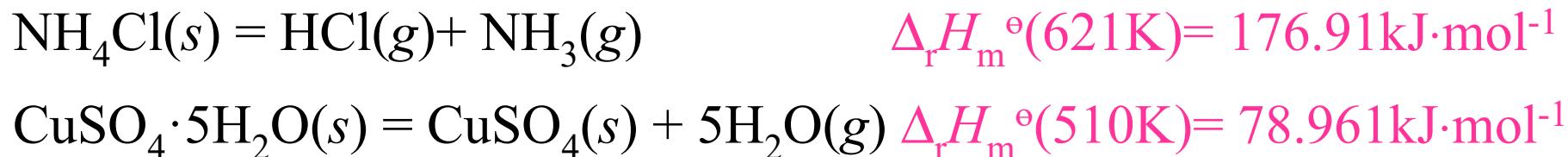
哪些因素可以影响
反应的自发性？

自发反应可以用来做有用功，例如：氢气和氧气的燃烧可以用来作燃料电池。(即H₂—O₂燃料电池)

二 焓变与反应的自发性



有人以焓变作为反应能否自发进行的判断依据，认为 ΔH° 越负，反应越自发进行，即放热对自发反应总是有利的。



有些化学反应也可以自发的向吸热方向进行，说明反应的焓变不是决定反应是否自发的唯一因素。

三 熵的基本概念 Basic Concepts of Entropy

1、**熵(S)**: 描述系统混乱程度的状态函数。
 熵值越大，体系的混乱程度越大。

从人类各方面的经验总结来看，各种自然进行的过程都伴随混乱程度的增加。

实验1：一滴黑墨水滴入一盆清水中
 →一盆黑水（反之则不成立）

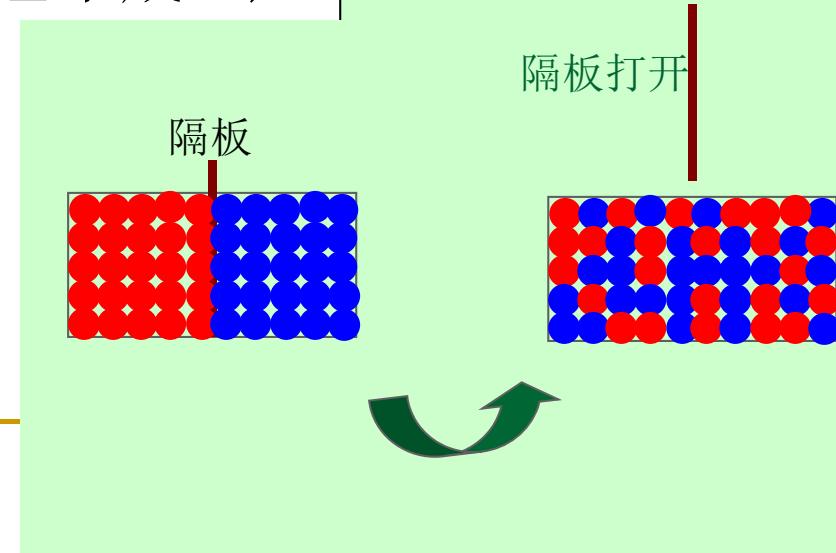
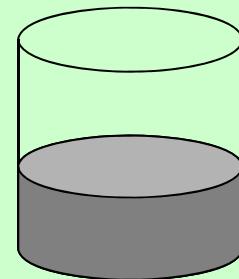
实验2：两种不同颜色的小球混合
 →红蓝小球混合。（反之也不成立）。

混乱度与体系可能存在的微观状态数有关(Ω):

$$S = k \ln \Omega$$

波耳兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

S是状态函数，广度性质



2、熵增加原理(热力学第二定律)

孤立系统内自发进行的反应的熵总是增加的。

另一表述：热不能由低温物体传给高温物体

“热寂论”是
不成立的

3、标准摩尔熵(S_m^\ominus)

定义：1mol纯物质在热力学标准态下的熵值。简称**标准熵**。

单位： $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 有时简写为 S^\ominus 附录4

热力学第三定律：绝对零度(0K)时，任何物质的完美晶体
(理想晶体)的熵值都等于零。

注意

- 熵有绝对值 S 和相对值 ΔS ，而 U 和 H 只有相对值；
- 最稳定态单质 S_m^\ominus 不等于零
- 溶液中离子的标准熵：指定 H^+ 的标准熵为零求得

一些物质298K时的标准摩尔熵

| 物质 | $S_m^\ominus/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ | 物质 | $S_m^\ominus/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ |
|-----------|---|-----------|---|
| $H_2(g)$ | 130.57 | $H_2O(g)$ | 188.715 |
| $F_2(g)$ | 202.67 | $H_2O(l)$ | 69.91 |
| $Cl_2(g)$ | 222.96 | $HI(g)$ | 206.48 |
| $I_2(s)$ | 116.14 | $NH_3(g)$ | 192.34 |
| $O_2(g)$ | 205.03 | $CH_4(g)$ | 196.15 |
| C(石墨) | 5.740 | $NaCl(s)$ | 72.38 |
| $Na(s)$ | 51.30 | $CaO(s)$ | 39.75 |

4、标准熵的大小比较

(1) 同一物质: $S_m^\ominus(s) < S_m^\ominus(l) < S_m^\ominus(g)$

微粒的运动自由程度是 气态>液态>固态

(2) 同物, 同态, T 越高, S_m^\ominus 越大。

温度高其动能增大, 其分子热运动的速率增大和活动范围增大。

(3) 同类物质相同状态, 分子量 M 增大, S_m^\ominus 增大,

$S_m^\ominus(F_2, g) < S_m^\ominus(Cl_2, g) < S_m^\ominus(Br_2, g) < S_m^\ominus(I_2, g)$

(4) 压力对气态物质的熵值影响大, 压力增加其熵值减小。

5、化学反应的标准摩尔熵变 ($\Delta_r S_m^\ominus$)

定义：热力学标准态下反应进度为1mol时的熵变。

常简写为 ΔS_m^\ominus 或 ΔS^\ominus

S是状态函数，广度性质，可以利用盖斯定律计算

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= \sum v_B S_m^\ominus(B)\end{aligned}$$

熵变受温度影响较小，一般认为 $\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298K)$

例2.17 求反应 $3\text{H}_2(g) + \text{N}_2(g) = 2\text{NH}_3(g)$ 在298K的 $\Delta_rS_m^\ominus$

$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta_rS_m^\ominus &= 2S_m^\ominus(\text{NH}_3, g) - (3S_m^\ominus(\text{H}_2, g) + S_m^\ominus(\text{N}_2, g)) \\ &= 2 \times 192.8 - (3 \times 130.7 + 191.6) \\ &= -198.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

有气体参与反应的熵变:

| 反 应 | $\Delta S^\ominus(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | $\Delta n_{\text{气体}}$ |
|--|--|------------------------|
| $3\text{H}_2(g) + \text{N}_2(g) = 2\text{NH}_3(g)$ | -198.7 | -2 |
| $2\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{C}(s) = 4\text{Fe}(s) + 3\text{CO}_2(g)$ | +558 | +3 |
| $\text{N}_2\text{O}_4(g) = 2\text{NO}_2(g)$ | +176 | +1 |

小结: $\Delta n_{\text{气体}} > 0$ 的反应, $\Delta S^\ominus > 0$; $\Delta n_{\text{气体}} < 0$ 的反应, $\Delta S^\ominus < 0$

思考

焓变和熵变与化学反应的自发性：

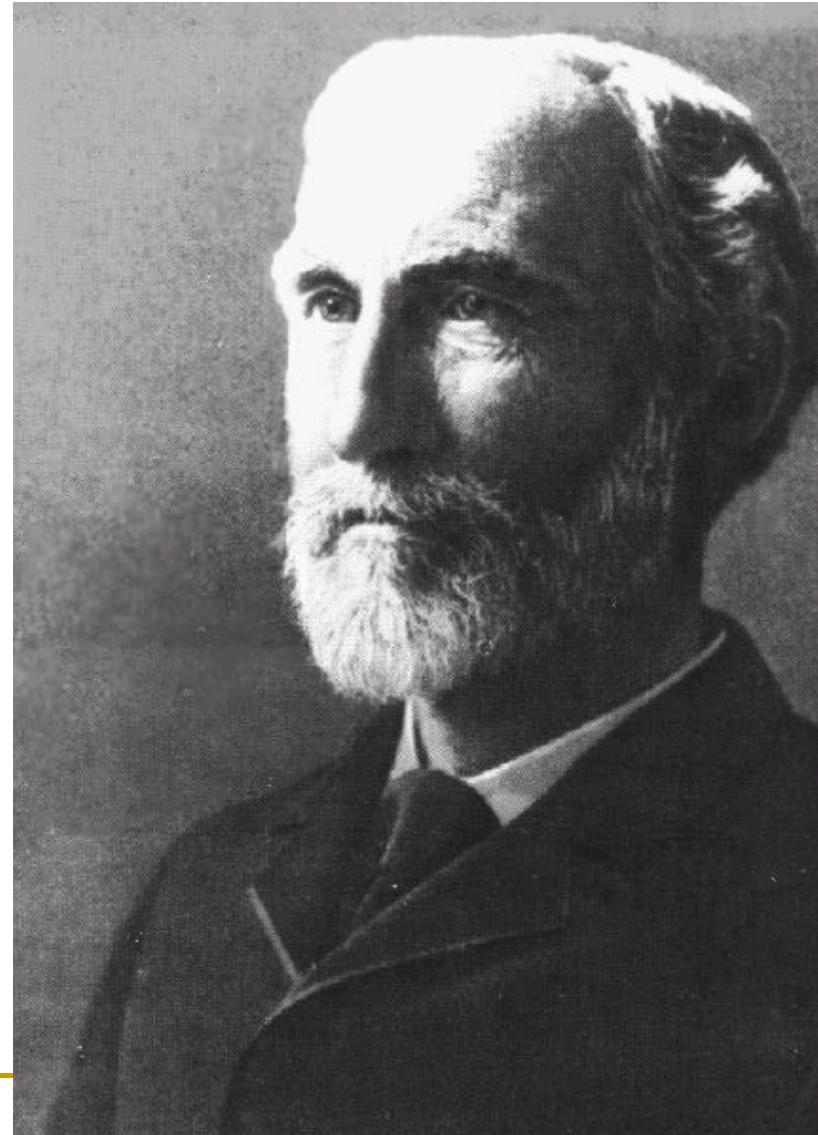
| | ΔS^θ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹) | ΔH^θ (kJ · mol ⁻¹) |
|---|---|--|
| 氢气在空气中燃烧： $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{H}_2\text{O}(l)$ | <0 | <0 |
| 金属钠与水的反应 $\text{Na}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{NaOH}(aq) + 1/2\text{H}_2(g)$ | >0 | <0 |
| 氯化铵在水中溶解 $\text{NH}_4\text{Cl}(s) = \text{NH}_4^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ | 75.3 | 14.76 |

$\Delta H < 0$ 对自发反应有利， $\Delta S > 0$ 对自发反应有利，但不能单纯用 ΔH 和 ΔS 来判断反应的自发性，必须将两个函数结合起来考虑，这就引出了一个新的函数——G(自由能)

四 吉布斯自由能 Gibbs free energy

吉布斯（1839~1903）：

美国物理学家和化学家。
耶鲁大学数学物理教授。
1897年当选为英国皇家学
会会员。吉布斯主要从事
物理和化学的基础理论研
究，提出了描述物相变化
和多相物系平衡条件的相
律及吉布斯自由能及化学
势，在热力学领域作出了
划时代的贡献。



1 吉布斯自由能 G

1875年由Gibbs提出，又称吉布斯函数(Gibbs function)或自由能

$$G = H - TS$$

G 是 状态函数，广度性质，无绝对值，有相对值。
可以利用盖斯定律计算

2 吉布斯自由能变： $\Delta G = G_2 - G_1 = W_{\max}$

ΔG 的意义：封闭系统在等温等压条件下向环境可能做的最大有用功。 ΔG 越负，系统做功能力越强

吉布斯－亥姆霍兹方程(吉布斯等温方程 Gibbs-Helmhotz equation)

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

3 吉布斯自由能与反应自发性的判断

等温等压、不做非体积功的过程：

$\Delta G < 0$ 正反应自发，逆反应非自发(向右)

$\Delta G = 0$ 平衡状态

$\Delta G > 0$ 正反应非自发，逆反应自发(向左)

4 温度对反应自发性的影响

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

| ΔH | ΔS | ΔG | 自发性 |
|------------|------------|------------|----------------|
| - | + | - | 始终自发 |
| + | - | + | 始终非自发 |
| - | - | 低温 - 高温 + | 低温自发，高温非自发 |
| + | + | 低温 + 高温 - | 。 。 低温非自发，高温自发 |

如何计算转变温度 T_c ?

5 ΔG_m^\ominus 的计算和应用

(1) 标准摩尔生成吉布斯自由能变 $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 与反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

$\Delta_f G_m^\ominus(T)$: 热力学标准态和指定温度下, 由指定单质生成1mol物质时的吉布斯自由能变

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum v_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

附录4只有
298.15K数据

(2) 任意温度下 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的求算: ΔH 和 ΔS 受温度影响小

利用 $\Delta_f H_m^\ominus(298K)$ 、 $S_m^\ominus(298K)$ 的数据先算出
 $\Delta_r H_m^\ominus(298K)$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(298K)$:

任意温度T时:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298K)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298K)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298K)$$

例2.18 求反应: $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{CO}_2(g)$ 的标准吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$

解: 查表, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, g) = -137.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, g) = -394.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum v_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

$$= 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, g) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, g)$$

$$= 2 \times (-394.36) - 2 \times (-137.15)$$

$$= -514.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例2.19 试计算石灰石(CaCO_3)热分解反应的 $\Delta_rG_m^\ominus(298.15\text{K})$ 和 $\Delta_rG_m^\ominus(1273\text{K})$

解：



$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -1128.79 \quad -604.03 \quad -394.359$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -393.509$$

$$S_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad 92.9 \quad 39.75 \quad 213.74$$

$$\text{方法1: } \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

$$= -604.03 - 394.359 - (-1128.79)$$

$$= 130.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{方法2: } \Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -635.09 - 393.509 - (1206.92) = 178.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = 39.75 + 213.74 - 92.9 = 160.59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = 178.32 - 298.15 \times 160.59 \times 10^{-3} = 130.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1273\text{K}) \approx 178.32 - 1273 \times 160.59 \times 10^{-3} = -26.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 求转变温度 T_c

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298K) - T \Delta_r S_m^\ominus(298K) = 0$$

$\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$ 时, 如各物种处于标准态, 反应达到平衡

$$T_c \approx \Delta_r H_m^\ominus(298K) / \Delta_r S_m^\ominus(298K)$$

例2.20 试计算石灰石(CaCO_3)的理论热分解温度

解: $T_c \approx \Delta_r H_m^\ominus(298K) / \Delta_r S_m^\ominus(298K)$

$$= 178.32 / (160.59 \times 10^{-3}) = 1110.4 \text{ K}$$

例2.21 计算 $\text{CO}(g) = \text{C}(s) + 1/2\text{O}_2(g)$ 的转变温度

解: $\Delta_rH_m^\ominus(298\text{K}) = 111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_rS_m^\ominus(298\text{K}) = -90 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta_rG_m^\ominus(T) \approx \Delta_rH_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_rS_m^\ominus(298\text{K}) = 111 + 0.09T$$

$\Delta_rG_m^\ominus(T)$ 始终大于零, 始终非自发

例2.22 计算 $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{NO}(g)$ 的转变温度

解: $\Delta_rH_m^\ominus(298\text{K}) = 181 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_rS_m^\ominus(298\text{K}) = 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$$T_c \approx \Delta_rH_m^\ominus(298\text{K}) / \Delta_rS_m^\ominus(298\text{K}) = 7200 \text{ K}$$

常温下, 空气中 N_2 , O_2 不会反应, 但雷电时会有少量NO生成

此结果对应 $\Delta G^\ominus = 0$, 即各气体分压均为 p^\ominus