

基础化学（II）

化学热力学基础-6

王 帅

2025年3月31日

化学热力学提纲

1. 化学热力学引言

2. 熵增加原理

3. 温度及其特性

4. 能量守恒定律

5. 可逆过程

6. 熵与热容

7. 吉布斯自由能

8. 化学反应变化

9. 化学平衡



$$\Delta S = q_{\text{可逆}}/T$$



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



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

可逆过程 vs 不可逆过程

在热力学中，系统经过某一过程后，如果其逆过程能使系统和环境都完全复原，则这样的过程就称为**可逆过程**。反之，如果无论采用何种办法都不能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为**不可逆过程**。

普适性结论

reversible processes:

- *infinitely slow*
- *at equilibrium*
- *do maximum work*

irreversible processes
(spontaneous):

- *go at finite rate*
- *not at equilibrium*
 - *do less than the maximum work*

可逆传热过程是否有自发的、固定的方向？任意时刻均处于准平衡态。

统一观点：自发过程必然是不可逆过程，但不可逆过程并不一定属于自发过程，还包括需外界干预的非自发过程。

热力学函数计算小结

过程	W	Q	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀	0	0	0	0
理想气体等温可逆	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	0
等容可逆	任意物质	0	$\int C_v dT$	Q_v
	理想气体	0	$\int C_v dT$	$\int C_p dT$
等压可逆	任意物质	$-p_{\text{外}} \Delta V$	$\int C_p dT$	$Q_p - p\Delta V$
	理想气体	$-p_{\text{外}} \Delta V$	$\int C_p dT$	$\int C_p dT$

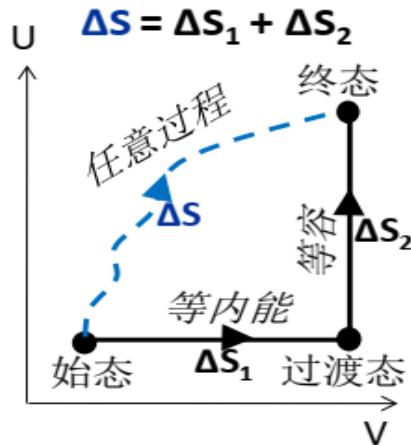
对于实际气体和非理想气体，以及固体和液体，内能则不仅仅依赖于温度。在这些情况下，分子间的相互作用力不可忽视，因此分子势能也是内能的一个重要组成部分。此时，内能会随着体积或压力的变化而变化，即使温度保持不变。

状态熵与过程熵变的计算

组成不变封闭系统、非机械功等于零
过程的系统熵变通用公式

$$dS = \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{dw_{\text{可逆}}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dU}{T} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{PdV}{T}$$



根据上式，任意过程的系统熵变可以分成两个过程计算。过程（1）为等内能过程，而过程（2）为等容过程。

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}} = -nR \ln \frac{P_{\text{终}}}{P_{\text{始}}}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} + nR \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dU}{T} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_P dT}{T} \quad \Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_V dT}{T}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} \quad \Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}}$$

该熵计算通用公式只是用来计算一个任意过程的系统熵变，而给定过程的环境熵则需要另外考虑。

如反复提到的，在给定始末态时，任意过程的可逆性与环境熵变有莫大干系。不过，在可逆过程热力学里，环境的一切过程都近似为可逆过程，导致环境熵变计算很简单。

$$\Delta S_{\text{环}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dq}{T_{\text{环}}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dU}{T_{\text{环}}} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dw}{T_{\text{环}}}$$

Gibbs自由能的定义

根据热力学第二定律，需要计算 ΔS_{univ} 来判断过程的自发性

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{surr}}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

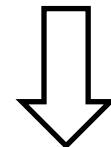
$$dS_{\text{univ}} = -\frac{\delta q_{\text{sys}}}{T_{\text{surr}}} + dS_{\text{sys}}$$

若过程为等压且系统与环境具有相同温度，则

建立
关联

$$dS_{\text{univ}} = -\frac{dH_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + dS_{\text{sys}}$$

$$-\frac{\Delta G_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} + \Delta S_{\text{sys}}$$



$$G = H - TS$$

定义新的
状态函数

Gibbs自由能的定义

Gibbs自由能可以方便地用来判定否会发生自发过程！

□ 热力学第二定律:

孤立系统中，一个封闭体系的吉布斯自由能在定温定压下总是不可逆自发地朝自由能减小的方向发展。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

- $-\Delta G/T$ 代表了孤立体系的熵变。
- 自发过程要求 ΔH 足够负，或 ΔS 足够正。
- 达到平衡时，吉布斯自由能再不改变 ($\Delta G = 0$)。

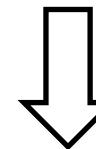
Helmholtz自由能的定义

对于定温定容过程 ($\delta q = dU$)，热力学第二定律可转化为

建立
关联

$$dS_{\text{univ}} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + dS_{\text{sys}}$$

$$\frac{dA_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + dS_{\text{sys}}$$



$$A = U - TS$$

定义新的
状态函数

□ 热力学第二定律：

孤立系统中，一个封闭体系的亥姆霍兹自由能在定温定容下总是不可逆自发地朝自由能减小的方向发展。

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0$$

Gibbs自由能的定义

封闭系统中定温定压过程的自发性判据

$$dS_{\text{总}} = dS + dS_{\text{环}} = dS - \frac{dq}{T_{\text{环}}} = dS - \frac{dU - (-PdV + dw_{\text{非}})}{T} \geq 0$$

$$(dU + PdV + VdP) - (TdS + SdT) \leq dw_{\text{非}}$$

$$d(H - TS) \leq dw_{\text{非}}$$

非机械微功不等于零: $dG = dH - TdS \leq dw_{\text{非}}$

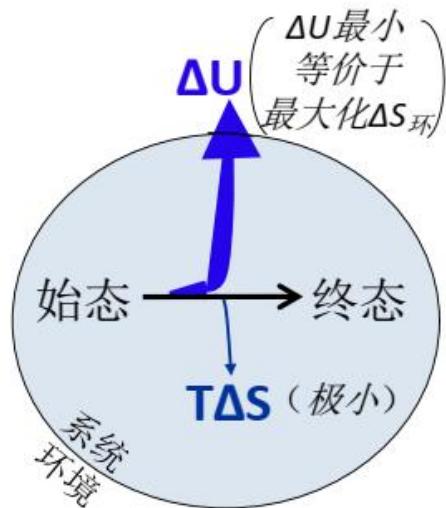
非机械微功等于零: $dG = dH - TdS \leq 0$

定温定容过程且非机械功不等于零判据: $dA \leq dw_{\text{非}}$

能量最低原理的热力学基础

定容定温的自发性判据揭示，如果过程的内能变化相比于第二项 (TdS) 很大，我们就会得到系统能量最低作为自发性判据。

$$dA = dU - TdS \approx dU \leq 0$$



能量最低原理的宏观图像

一方面，若过程的温度极低或过程的熵变极小，可以使 TdS 小到忽略不计的程度。例如，在绝对零度附近， TdS 就总是很小。

另一方面，若内能变化很大，那么，在一般温度下，都可以使用能量最低原理，这也和统计热力学的结论一致。

因此，在经典热力学框架内，能量最低原理可看做是环境熵变远远大于系统熵变的情况。

热力学基本状态函数

热力学第一定律

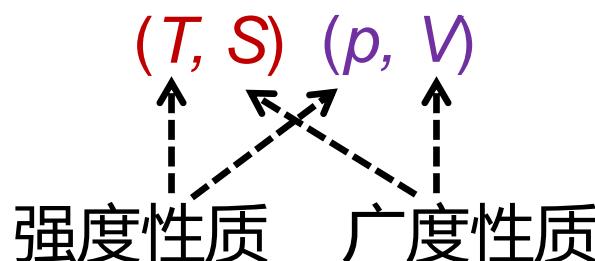
$$\Delta U = q + w$$



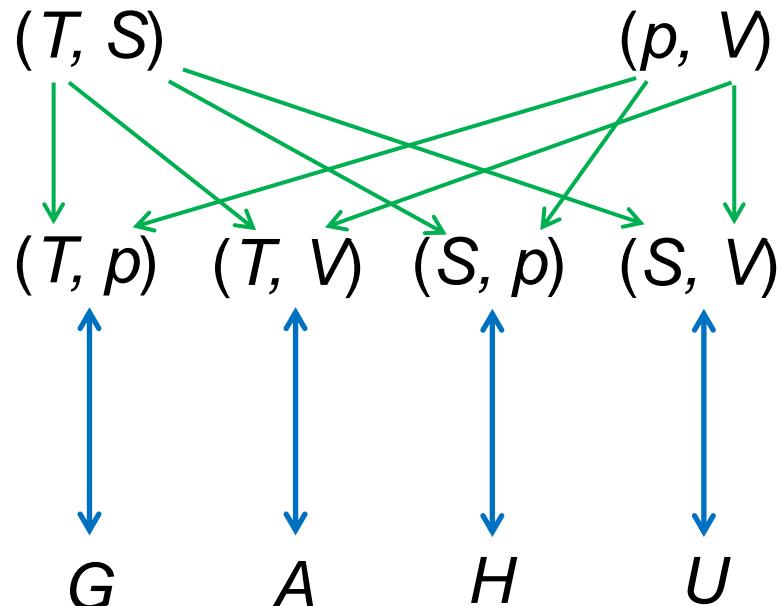
热平衡



力平衡



两对共轭状态函数



四个能量类函数与对应的
四套独立变量组

**组分不变，非机械功为零的封闭系统中状态函数变化量
需两个独立变量来确定**

热力学基本方程

对于无非体积功的可逆过程，有如下关系

$$\left. \begin{array}{l} dU = \delta q - p dV \\ dS = \delta q_{\text{rev}} / T \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} dU = T dS - p dV \\ \text{(热力学基本方程)} \end{array}$$

基本方程
(系统内)

$$dU = -PdV + TdS$$

$$dU = -P_{\text{外}} dV + dq$$

第一定律
(环境对系统)

经典可逆过程热力学基本方程不等价于第一定律、更不是第一定律和第二定律的结合。原则上第一定律只要求封闭系统，而不必对系统内部情况有任何要求，而基本方程则对系统内部状态有明确要求。一般而言，基本方程只适用于可逆过程热力学，也就是系统内部处于准平衡态。例如，如果系统内部完全不均匀，基本方程将不能使用，而第一定律依然有效。

热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n}$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$$

虽然本表的第一个公式被列为 U 的变量方程，但它同时又是其他三个公式的基础。就像内能，既是一个能量类函数，同时又是构成其他能量类函数的基础。因为这个原因，我们称其为“热力学第一基本方程”。

麦克斯韦方程

数学上，函数的二阶微分具有如下特性：如果状态函数 B 可以用另外两个状态函数 (X, Y) 完全表达，那么， B 的两个交叉二阶导数相等。

$$\frac{\partial^2 B}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 B}{\partial Y \partial X}$$

$$\left(\frac{\partial((\partial B / \partial X)_Y)}{\partial Y} \right)_X = \left(\frac{\partial(\partial B / \partial Y)_X}{\partial X} \right)_Y$$

$$dU = TdS - PdV$$
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,n} = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n}$$

同理，可应用于另外三个基本方程

麦克斯韦方程

$$dU = TdS - PdV$$
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$$

$$dH = TdS + VdP$$
$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n}$$

$$dA = -SdT - PdV$$
$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} \quad -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n}$$

$$dG = -SdT + VdP$$
$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}$$



麦克斯韦方程

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n}$$
$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n}$$
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n}$$
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n}$$

该组公式的意义在于把一些难以计算（观测）的状态函数转变为简单的、常见的可观测量。

热力学基本方程的应用

证明：理想气体的内能只与温度相关而与体积无关

$$dU \equiv C_V dT$$

$$\boxed{(\frac{\partial U}{\partial V})_{T,n} = 0}$$

$$P = -(\frac{\partial A}{\partial V})_{T,n} = -(\frac{\partial(U-TS)}{\partial V})_{T,n} = T(\frac{\partial S}{\partial V})_{T,n} - (\frac{\partial U}{\partial V})_{T,n}$$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_{T,n} = T(\frac{\partial S}{\partial V})_{T,n} - P = T(\frac{\partial P}{\partial T})_{V,n} - P$$

$$= T[\frac{\partial(nRT/V)}{\partial T}]_{V,n} - P = T \bullet \frac{nR}{V} - P = 0$$

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial V})_{T,n} dV + (\frac{\partial U}{\partial T})_{V,n} dT \equiv (\frac{\partial U}{\partial T})_{V,n} dT \equiv C_V dT$$

同样思路，可证明理想气体的焓变只与温度相关。

热力学基本方程的应用

$$dU = TdS - pdV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n}$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$$

虽然本表的第一个公式被列为 U 的变量方程，但它同时又是其他三个公式的基础。就像内能，既是一个能量类函数，同时又是构成其他能量类函数的基础。因为这个原因，我们称其为“热力学第一基本方程”。

Gibbs自由能 vs 温度

对于等压过程 ($dp = 0$), G 可表示为

$$dG = V dp - SdT = -SdT$$

考虑 G/T 对 T 的导数,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dT} (GT^{-1}) &= T^{-1} \frac{dG}{dT} - T^{-2}G \\ &= T^{-1}(-S) - T^{-2}(H - TS) \\ &= -T^{-2}H\end{aligned}$$

Gibbs–Helmholtz 方程:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

Gibbs自由能 vs 压力

对于等温过程 ($dT = 0$), G 可表示为

$$dG = V dp - SdT = V dp$$

当体系为理想气体,

$$dG = \frac{nRT}{p} dp$$

$$G(p_2) - G(p_1) = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{const. } T$$

因 p 与 V 成反比, 故易得

$$G(V_2) - G(V_1) = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

混合体系的Gibbs自由能

以1 bar为标准态，则纯理想气体的摩尔自由能可表示为：

$$G_m(p) = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad \text{const. } T$$

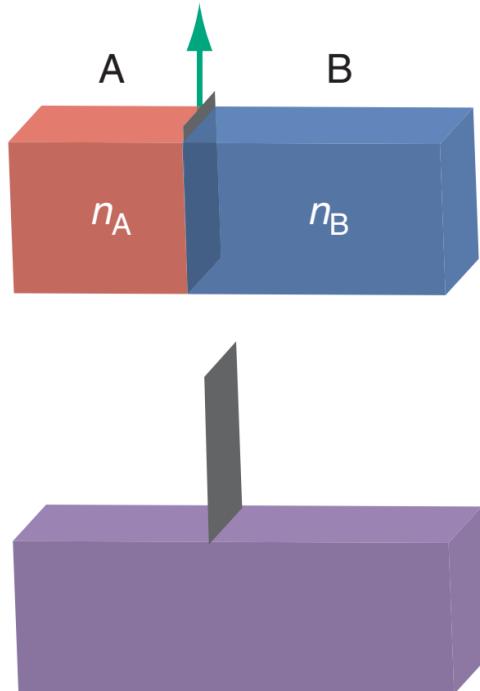
对于理想气体混合物，组分 i 的压力由分压 p_i 代替：

$$G_{m,i}(p_i) = G_{m,i}^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$$

其中： $p_i = x_i p_{\text{tot}}$, $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$

$$G = n_A G_{m,A}(p_A) + n_B G_{m,B}(p_B) + n_C G_{m,C}(p_C) + \dots$$

混合体系的Gibbs自由能



考慮兩理想氣體等溫混合的 ΔG :

$$G_{\text{before mixing}} = \underbrace{n_A \left[G_{m,A}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \right]}_{\text{Gibbs energy of A}} + \underbrace{n_B \left[G_{m,B}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \right]}_{\text{Gibbs energy of B}}.$$

$$G_{\text{after mixing}} = \underbrace{n_A \left[G_{m,A}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) \right]}_{\text{Gibbs energy of A}} + \underbrace{n_B \left[G_{m,B}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right) \right]}_{\text{Gibbs energy of B}}.$$



$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right)$$

$\Delta G_{\text{mix}} < 0$, 混合是自发過程!

Fig. 19.11 Two (ideal) gases A and B are separated by a partition; there are n_A moles of A and n_B moles of B, and both are at the same pressure p . When the partition is removed, the gases mix spontaneously.

化学势的引入

从气体混合物拓展至任意混合体系：

$$G = n_A G_{m,A}(p_A) + n_B G_{m,B}(p_B) + n_C G_{m,C}(p_C) + \dots$$



$\mu_i \equiv (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{p,T,n \neq n_i}$ 化学势，即偏摩尔吉布斯自由能

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + \dots$$

理想气体： $\mu_i(p_i) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}$

理想溶液： $\mu_i(c_i) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$

纯固体或液体： $\mu_i = \mu_i^\circ$

引入活度(activity)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

化学势的引入

从气体混合物拓展至任意混合体系：

$$G = n_A G_{m,A}(p_A) + n_B G_{m,B}(p_B) + n_C G_{m,C}(p_C) + \dots$$



$\mu_i \equiv (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{p,T,n \neq n_i}$ 化学势，即偏摩尔吉布斯自由能

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + \dots$$



$$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

完整的热力学基本方程

本章小结

- ✓ At constant pressure and temperature, the Gibbs energy of the system falls in a spontaneous process and reaches a minimum at equilibrium.
- ✓ The Master Equations (基本方程) are used to express the pressure and temperature variation of the Gibbs energy.
- ✓ Chemical potentials are used to compute the Gibbs energy of a mixture.
- ✓ Chemical potentials vary with the partial pressure (for a gas) or the concentration (for a solute).

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i , \quad \mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n \neq n_i}$$

麦克斯韦方程完整版

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,V,n \neq n_i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{S,V,n \neq n_i}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n \neq n_i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n \neq n_i}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,P,n \neq n_i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S,P,n \neq n_i}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n \neq n_i}$$

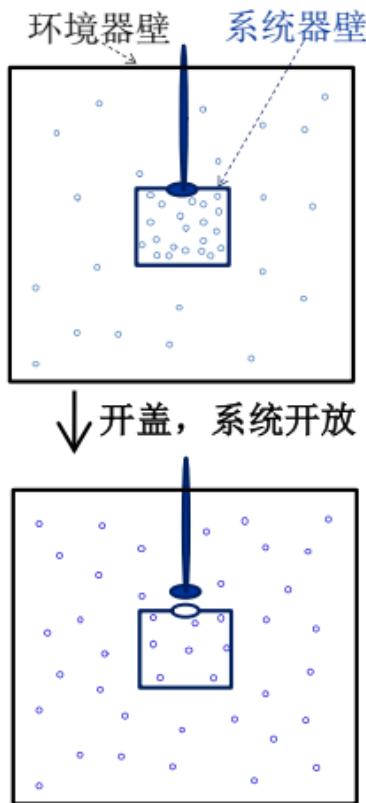
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n \neq n_i}$$

对于理想气体，其摩尔浓度 (c) 与该理想气体的压强 (P) 存在下述关系：

$$c = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (dc)_{T,n} = \frac{1}{RT} (dP)_{T,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,n} = RT \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = RT \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = \frac{RT}{c} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\begin{aligned} \mu &= \mu^o + RT \ln(P/P^o) \\ \mu &= \mu^o + RT \ln(c/c^o) \end{aligned}}$$

化学势的普世意义



开放系统：组分可变系统的简单模型

$$\mu - \mu_{\text{环}} = RT \ln \frac{c}{c^o} - RT \ln \frac{c_{\text{环}}}{c^o} = RT \ln \frac{c}{c_{\text{环}}} > 0$$

$$\begin{aligned} dS_{\text{总}} &= \frac{1}{T} dU_{\text{总}} + \frac{P - P_{\text{环}}}{T} dV_{\text{总}} - \frac{1}{T} (\mu - \mu_{\text{环}}) dn \\ &= -R \left(\ln \frac{c}{c_{\text{环}}} \right) dn \end{aligned}$$

化学势作为摩尔数变化过程的基本强度性质，决定了扩散过程的自发方向、扩散平衡是否建立。化学势和衡量力学平衡和热平衡的强度性质 (P , T) 一样，可用来判断摩尔数变化平衡是否已经达到。进一步地，对于纯理想气体，其化学势是该组分浓度的增函数（注意，不是组分的摩尔数！）。

图 6.7 开放系统模型。被研究小系统的器壁刚性导热，而作为环境的巨大容器由刚性绝热壁制成。开放系统和作为环境的巨大容器构成大孤立系统。

化学热力学提纲

1. 化学热力学引言
2. 熵增加原理
3. 温度及其特性
4. 能量守恒定律
5. 可逆过程
6. 焓与热容
7. 吉布斯自由能
8. 化学反应变化
9. 化学平衡



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



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

8. 化学反应变化

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

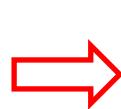
化学反应的标准自由能变化

对于化学反应: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta_r G^\circ = \underbrace{c \times G_{m,C}^\circ + d \times G_{m,D}^\circ}_{\text{products}} - \underbrace{[a \times G_{m,A}^\circ + b \times G_{m,B}^\circ]}_{\text{reactants}}$$



$$G_{m,A}^\circ = H_{m,A}^\circ - TS_{m,A}^\circ$$



$$\boxed{\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}$$

$$\Delta_r H^\circ = \underbrace{(cH_{m,C}^\circ + dH_{m,D}^\circ)}_{\text{products}} - \underbrace{(aH_{m,A}^\circ + bH_{m,B}^\circ)}_{\text{reactants}},$$

$$\Delta_r S^\circ = \underbrace{(cS_{m,C}^\circ + dS_{m,D}^\circ)}_{\text{products}} - \underbrace{(aS_{m,A}^\circ + bS_{m,B}^\circ)}_{\text{reactants}}.$$

热力学的标准状态

phase	definition of standard state
gas	the <i>pure</i> gas at a pressure of 1 bar and at the stated temperature
liquid	the <i>pure</i> liquid at the stated temperature
solid	the <i>pure</i> solid at the stated temperature
solution	an (ideal) solution with the solute at the standard concentration of 1 mol dm ⁻³ , and at the stated temperature

A superscript degree symbol ($^\circ$) denotes a standard quantity or standard-state conditions. An alternative symbol for this purpose, used extensively outside the U.S., is a superscript Plimsoll mark (\ominus).

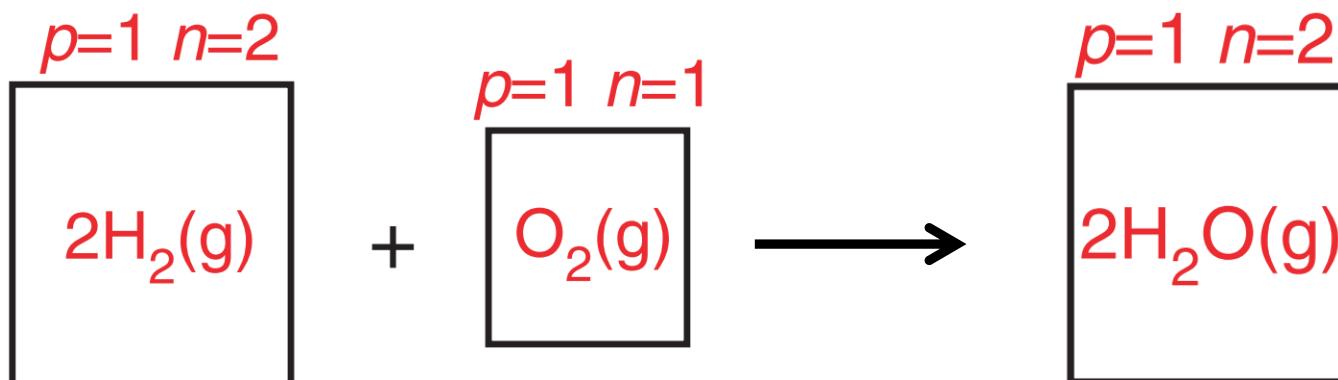
The Plimsoll mark is named after the British merchant Samuel Plimsoll, at whose instigation Parliament passed an act in 1875 requiring the symbol to be placed on the hulls of cargo ships to indicate the maximum depth for safe loading.



热力学的标准状态

phase	definition of standard state
gas	the <i>pure</i> gas at a pressure of 1 bar and at the stated temperature
liquid	the <i>pure</i> liquid at the stated temperature
solid	the <i>pure</i> solid at the stated temperature
solution	an (ideal) solution with the solute at the standard concentration of 1 mol dm ⁻³ , and at the stated temperature

如何计算 ΔH° : $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$



反应焓变的定性分析

□ 化学键生成/断裂所产生的能量变化显著影响焓变

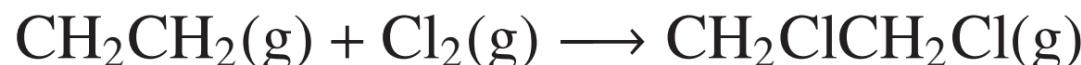


Table 7.1 Average bond enthalpies at 298 K

bond	enthalpy / kJ mol ⁻¹	bond	enthalpy / kJ mol ⁻¹	bond	enthalpy / kJ mol ⁻¹
C–H	414	C–C	346	C=C (double)	614
N–H	391	C–N	286	C=N (double)	615
O–H	463	C–O	358	C=O (double)	804
P–H	322	C–F	485		
S–H	364	C–Cl	327	O=O (double)	498
Si–F	597	C–Br	285		
P–F	490	C–I	178	C≡C (triple)	839
P–Cl	322			C≡N (triple)	890

反应焓变的定性分析

□ 化学键生成/断裂所产生的能量变化显著影响焓变



$$\Delta_rH^\circ = \underbrace{(242 + 268)}_{\text{bonds broken}} - \underbrace{(2 \times 327)}_{\text{bonds made}} = -144 \text{ kJ mol}^{-1}$$

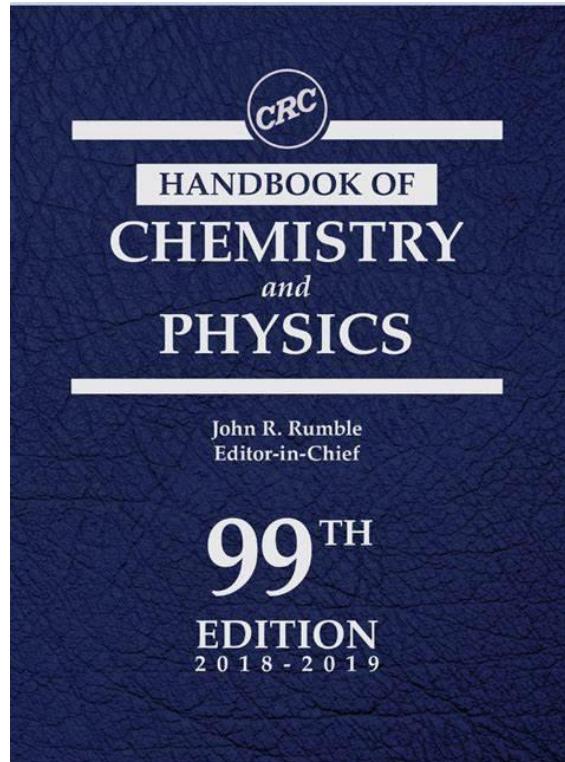
实验值
-179 kJ mol⁻¹

□ 反应物/产物的物理状态也会影响焓变



标准摩尔生成焓

在标准压力 (100 kPa) 和一定温度下，由元素最稳定的单质生成生成1 mol纯化合物时的反应焓变 ($\Delta_f H_m^\circ$; SI: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

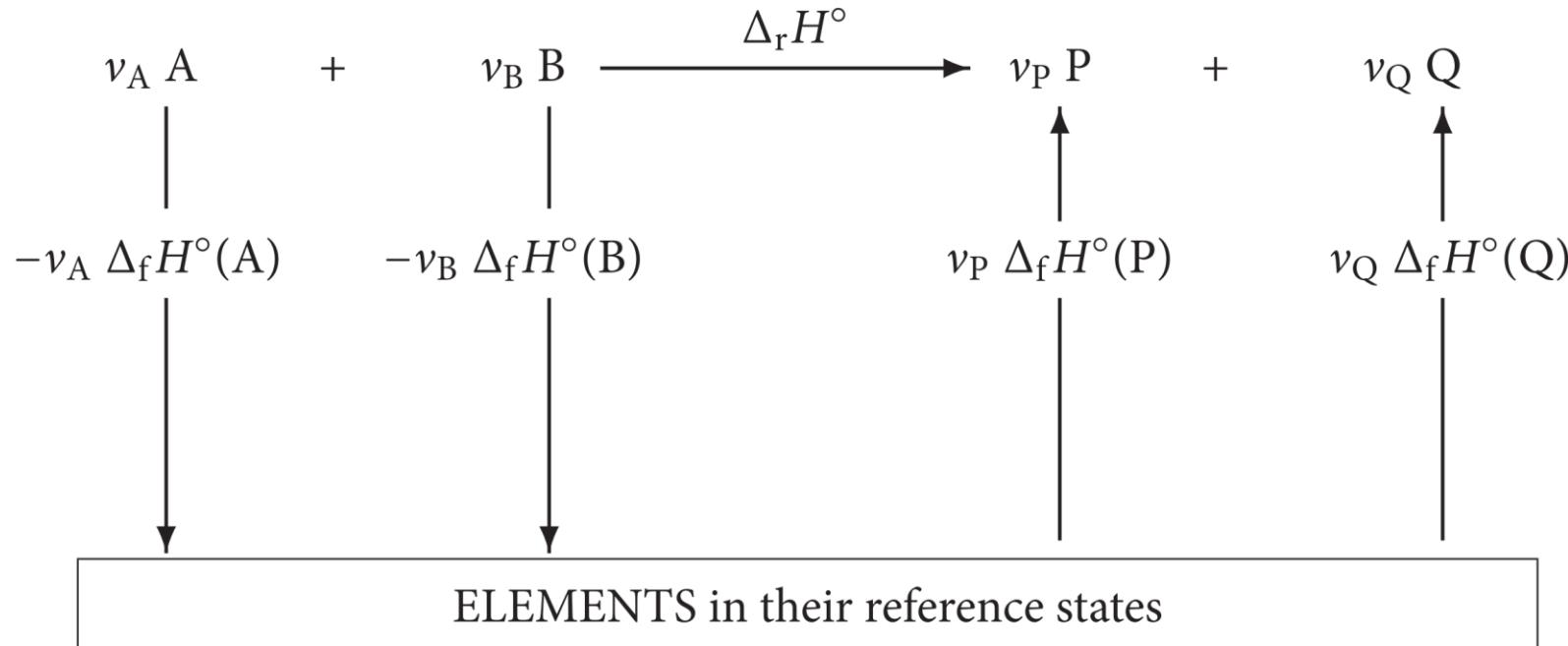


标准摩尔生成焓 (298.15 K)

Compound	$\Delta_f H_m^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
O ₂ (g)	0
C (graphite)	0
H ₂ O (g)	-187.78
H ₂ O (l)	-285.83
NaCl (s)	-411.15

反应热加成性定律

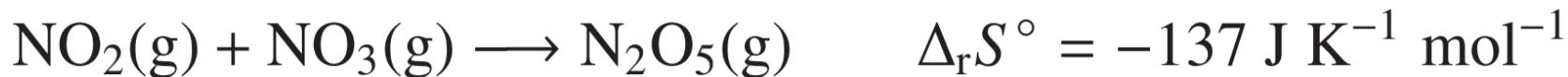
Hess定律：一个反应，在定压或定容条件下，不论是一步完成还是分几步完成，其反应热是相同的，即总反应方程式的焓变等于各部分分步反应按一定系数比加和的焓变。



$$\Delta_r H^\circ = v_P \Delta_f H^\circ(P) + v_Q \Delta_f H^\circ(Q) - v_A \Delta_f H^\circ(A) - v_B \Delta_f H^\circ(B)$$

反应熵变的定性分析

由于气体具有远多于液体和固体的可及能级，其比后两者具有大得多的熵值。因此，化学反应的熵变主要取决于气体分子数目的变化。

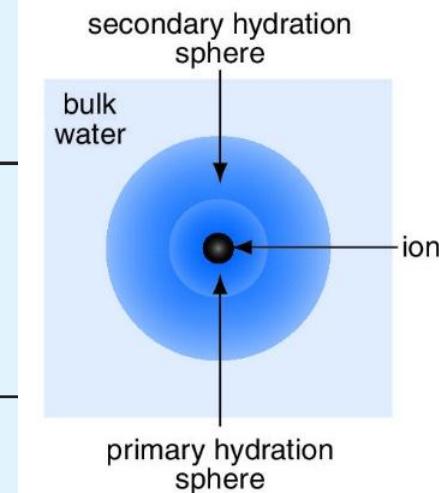


对应溶液反应，因溶剂化的影响，焓/熵的变化要复杂得多！

离子的水合焓与水合熵

Table 7.2 Standard enthalpies and entropies of hydration of ions at 298 K

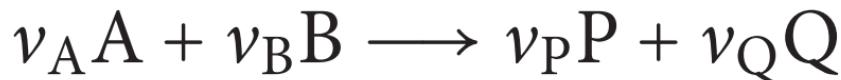
ion	$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}}S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ionic radius / pm
Li^+	-538	-141	76
Na^+	-424	-110	102
K^+	-340	-72.5	138
Rb^+	-315	-63.8	152
Cs^+	-291	-57.9	167
Be^{2+}	-2524	-308	45
Mg^{2+}	-1963	-329	72
Ca^{2+}	-1616	-250	100
Sr^{2+}	-1483	-203	118
F^-	-504	-139	133
Cl^-	-359	-76.3	181
Br^-	-328	-60.0	196
I^-	-287	-41.9	220



$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(298 \text{ K}) = -\frac{z^2}{r(\text{pm})} \times (6.98 \times 10^4) \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

化学反应的标准熵变

常见单质和化合物在标准状态下的熵值可直接查表获得。



$$\Delta_r S^\circ = \nu_P S_m^\circ(P) + \nu_Q S_m^\circ(Q) - \nu_A S_m^\circ(A) - \nu_B S_m^\circ(B)$$

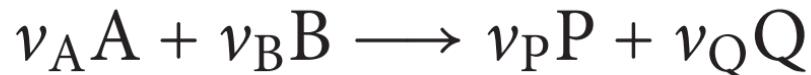
TABLE 17.1

Standard Molar Entropies for Some Common Substances at 25°C

Substance	Formula	S° [J/(K · mol)]	Substance	Formula	S° [J/(K · mol)]
Gases					
Acetylene	C_2H_2	200.8	Liquids	Acetic acid	CH_3CO_2H 160
Ammonia	NH_3	192.3	Ethanol	CH_3CH_2OH	161
Carbon dioxide	CO_2	213.6	Methanol	CH_3OH	127
Carbon monoxide	CO	197.6	Water	H_2O	69.9
Ethylene	C_2H_4	219.5	Solids		
Hydrogen	H_2	130.6	Calcium carbonate	$CaCO_3$	92.9
Methane	CH_4	186.2	Calcium oxide	CaO	39.7
Nitrogen	N_2	191.5	Diamond	C	2.4
Nitrogen dioxide	NO_2	240.0	Graphite	C	5.7
Dinitrogen tetroxide	N_2O_4	304.2	Iron	Fe	27.3
Oxygen	O_2	205.0	Iron(III) oxide	Fe_2O_3	87.4

温度对反应焓/熵变的影响

在恒定压力下，反应的热容变化为



$$\Delta_r C_p^\circ = \nu_P C_{p,m}^\circ(P) + \nu_Q C_{p,m}^\circ(Q) - \nu_A C_{p,m}^\circ(A) - \nu_B C_{p,m}^\circ(B)$$

若假设**热容不随温度发生变化**，则有

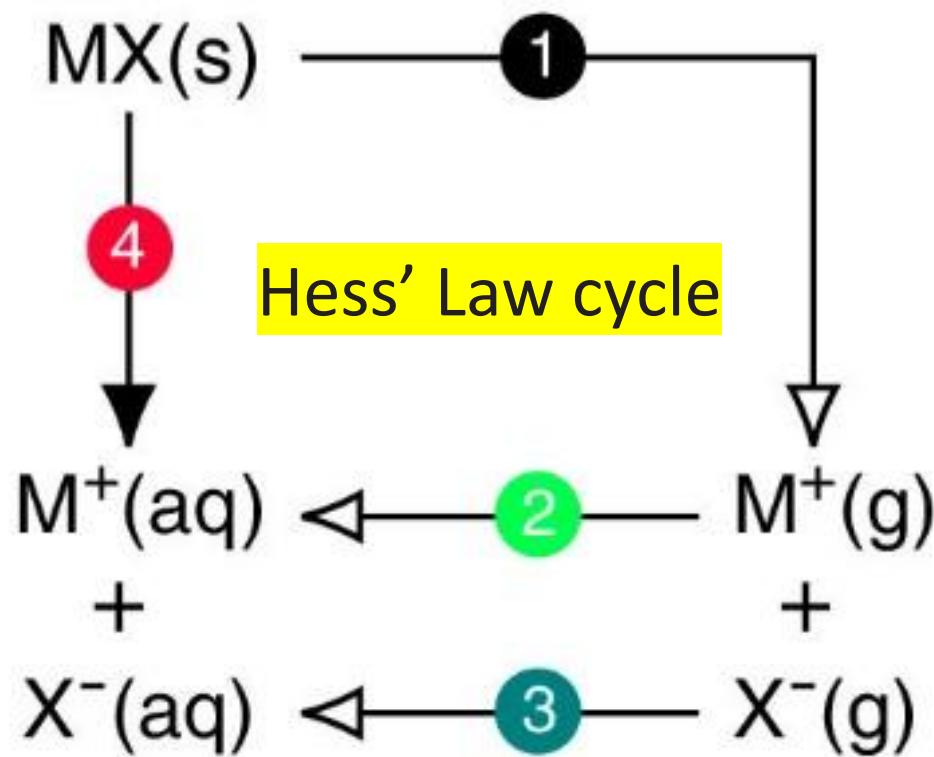
焓变
$$\left\{ \begin{array}{l} H_m(T_2) = H_m(T_1) + C_{p,m} [T_2 - T_1] \\ \Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ [T_2 - T_1] \end{array} \right.$$

熵变
$$\left\{ \begin{array}{l} S_m(T_2) = S_m(T_1) + C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ \Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} \end{array} \right.$$

应用：离子化合物的溶解

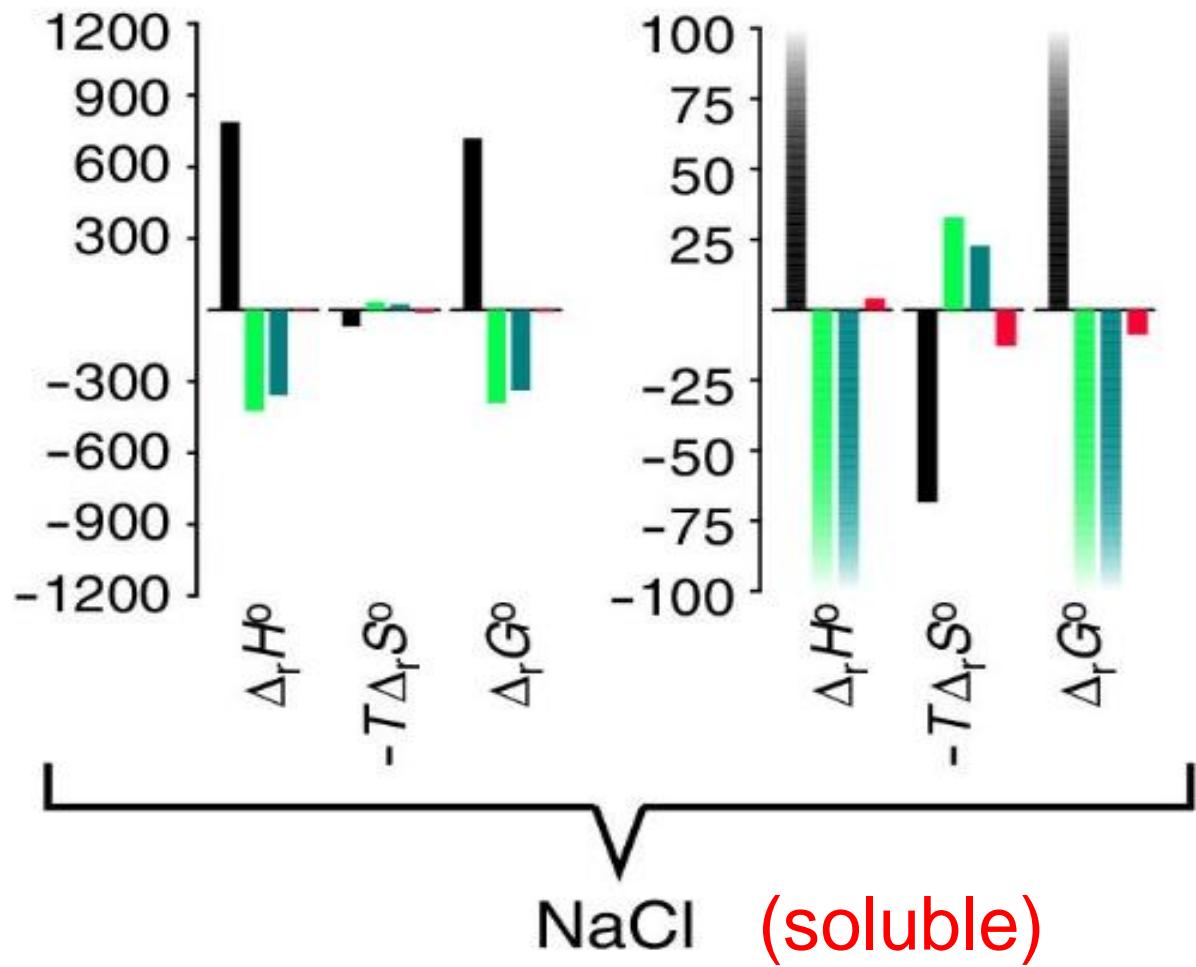
离子化合物在水中溶解： $\text{MX(s)} \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$

为何 NaCl 易溶， LiF 难溶？



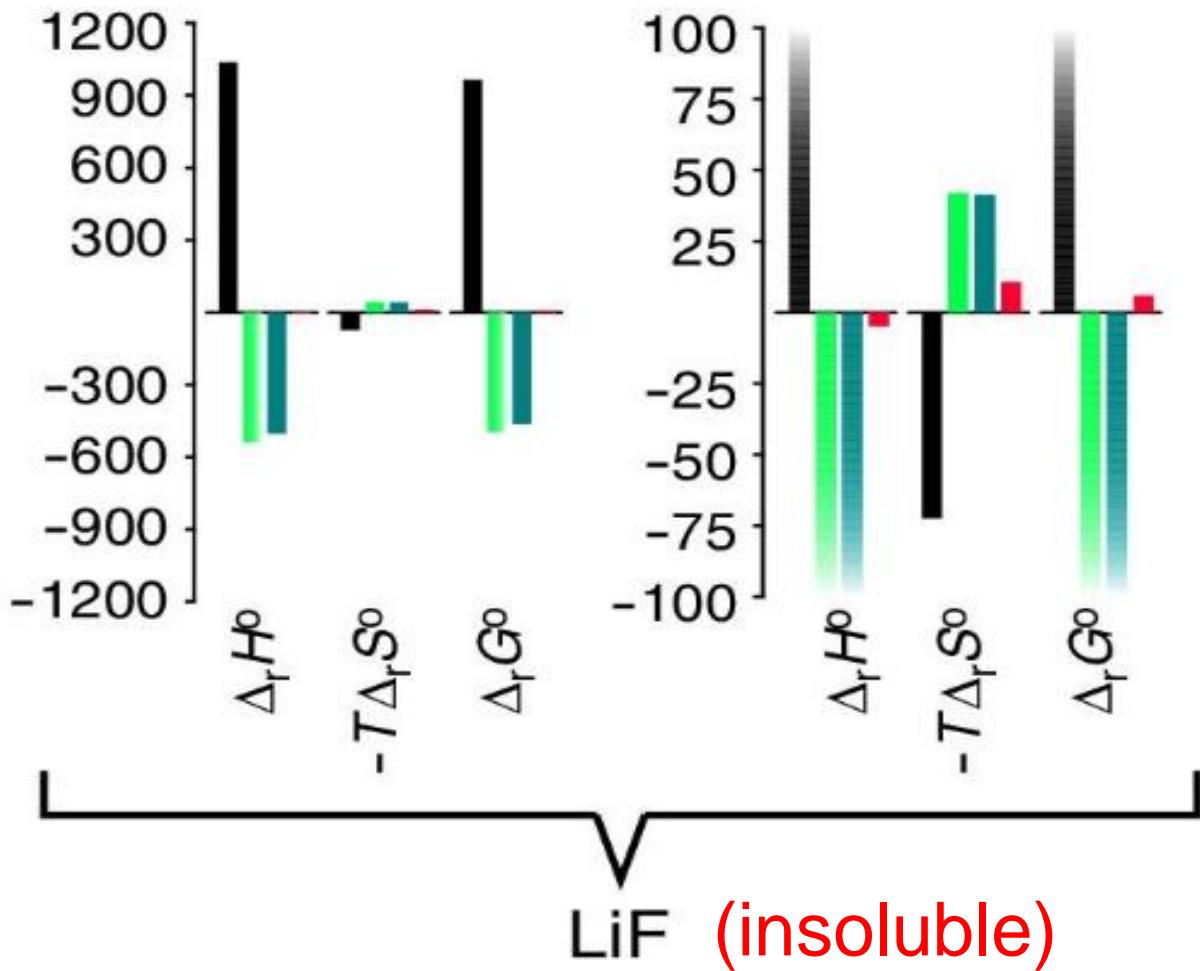
- 1: 气相解离
- 2: M⁺溶剂化
- 3: X⁻溶剂化
- 4: 溶解过程

应用：离子化合物的溶解



- 1: 气相解离
- 2: M^+ 溶剂化
- 3: X^- 溶剂化
- 4: 溶解过程

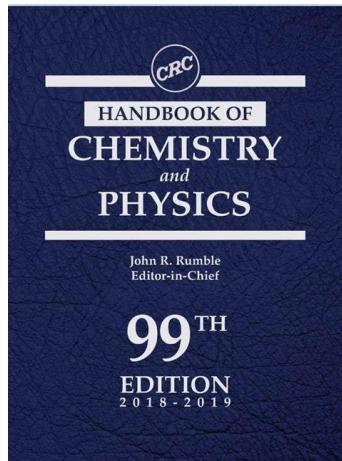
应用：离子化合物的溶解



- 1: 气相解离
- 2: M^+ 溶剂化
- 3: X^- 溶剂化
- 4: 溶解过程

本章小结

- ✓ The standard state of a substance is that substance in its pure form and at a pressure of 1 bar, the temperature being stated.
- ✓ Tabulated values of enthalpies of formation and absolute entropies can be used to determine the standard enthalpy, entropy, and Gibbs energy change for a reaction.
- ✓ Standard enthalpies and entropies of reaction can be converted from one temperature to another using heat capacities.



The image is a screenshot of the NIST Chemistry WebBook homepage. At the top, there is a header with the "NIST" logo and the text "National Institute of Standards and Technology U.S. Department of Commerce" and "NIST Chemistry WebBook, SRD 69". Below the header, there is a navigation bar with links for "Home", "Search ▾", "NIST Data ▾", and "About ▾".

NIST Chemistry WebBook

NIST Standard Reference Database Number 69

Last update to data: 2018

DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

View: [Search Options](#), [Models and Tools](#), [Special Data Collections](#), [Documentation](#), [Changes](#), [Notes](#)

<https://webbook.nist.gov/chemistry/>

化学热力学提纲

1. 化学热力学引言
2. 熵增加原理
3. 温度及其特性
4. 能量守恒定律
5. 可逆过程
6. 焓与热容
7. 吉布斯自由能
8. 化学反应变化
9. 化学平衡



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



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

本周作业： 4道题

第一题：

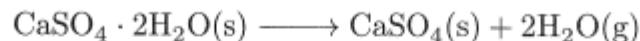
在以 (T, P) 为独立变量的条件下，证明理想气体的内能只决定于温度。

第二题：

对于理想气体，证明 $(\frac{\partial S}{\partial V})_{T,n} = \frac{P}{T}$

第三题：

在 600 K, 100 kPa 下，生石膏的脱水反应为



试计算该反应进度为 1 mol 时的 $Q, W, \Delta U_m, \Delta H_m, \Delta S_m, \Delta A_m$ 和 ΔG_m 。已知各物质在 298 K, 100 kPa 下的热力学数据如下：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$	-2021.12	193.97	186.20
$\text{CaSO}_4(s)$	-1432.68	106.70	99.60
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241.82	188.83	33.58

本周作业：4道题

第四题：将 1 mol H₂O(g) 从 373 K, 100 kPa 的始态，小心等温压缩，在没有灰尘等凝聚中心存在下，得到了 373 K, 200 kPa 的介稳水蒸气，但不久介稳水蒸气全变成了液态水，即



求该过程的 ΔH , ΔG 和 ΔS 。已知在该条件下，水的摩尔蒸发焓为 46.02 kJ·mol⁻¹，水的密度为 1000 kg·m⁻³。设气体为理想气体，液体体积受压力的影响可忽略不计。

提示：可设计如下循环过程

