

# 第 1 章 化学反应中的能量关系

## 1.2 化学反应的自发性

### 1.2.1 焓变与反应的自发性

### 1.2.2 混乱度和熵

### 1.2.3 反应的熵变

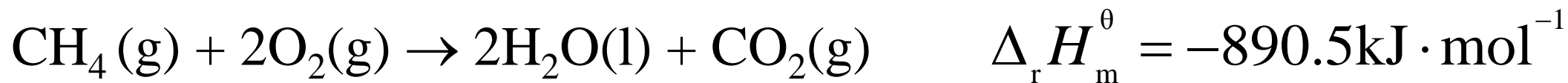
### 1.2.4 吉布斯函数

## 1.2.1 焓变与反应的自发性

### 自发过程

一定条件下，不需环境对系统做非体积功就能进行的过程

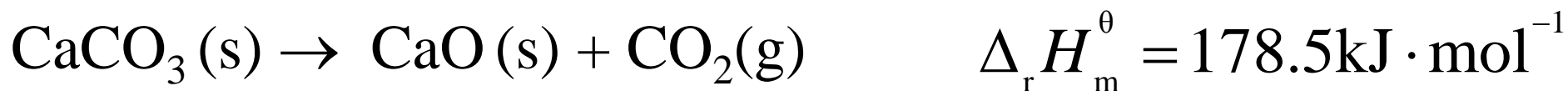
许多放热反应能够自发进行。例如： 298K、 $p^\theta$  下，



焓变规则：

在没有外界能量的参与下，化学反应总是向放热更多的方向进行

1173K、 $p^\theta$  下，

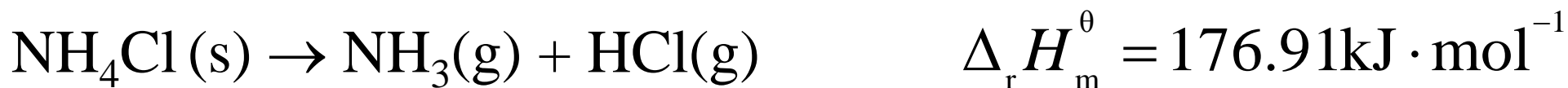


焓变只是影响反应自发性的因素之一，并不是唯一的影响因素

## 1.2.2 混乱度和熵

### 1. 混乱度与反应的自发性

温度高于621K时



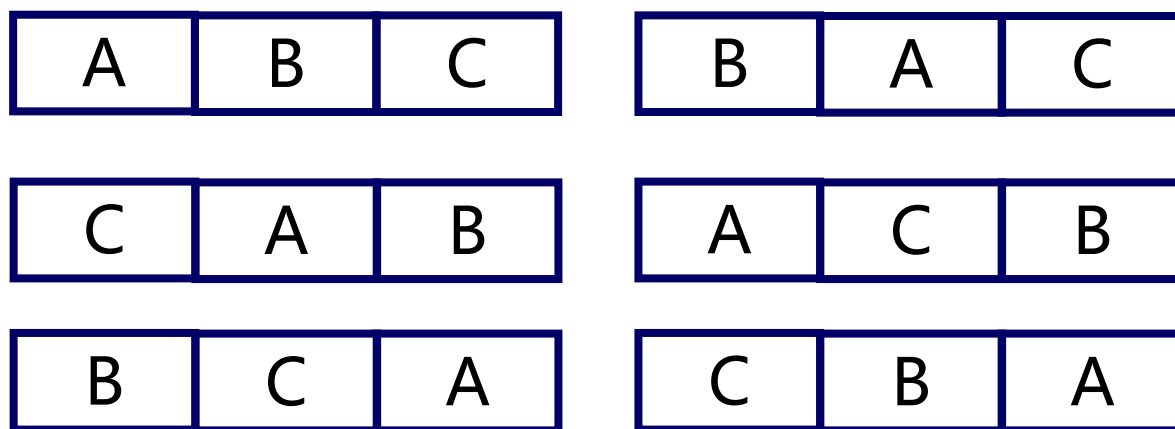
气态  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  在324K以上，可以分解为  $\text{NO}_2(\text{g})$



经验规则 2：化学反应总是向系统混乱度增大的方向进行

## 2. 混乱度和微观状态数

第一个体系：3 个微观粒子处于 3 个位置



6 种微观状态

即  $\Omega = 6$

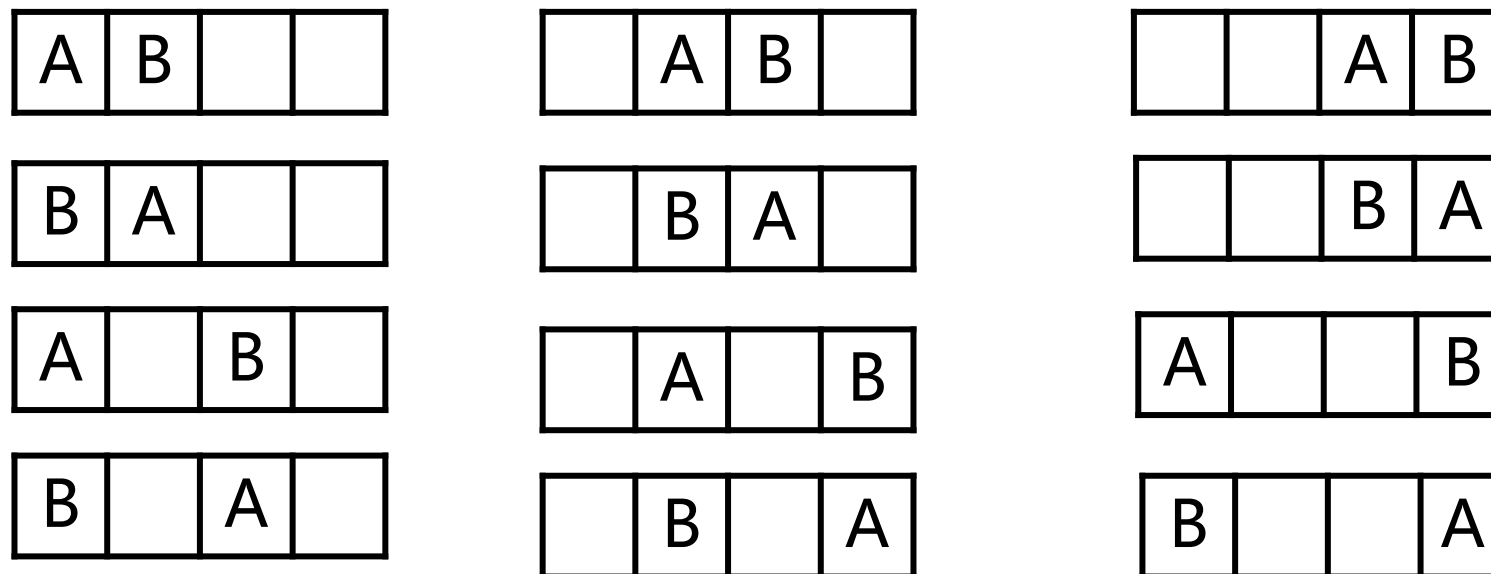
第二个体系：3 个微观粒子处于 4 个位置

	A	B	C
A		B	C
A	B		C
A	B	C	
	A	C	B
A		C	B
A	C		B
A	C	B	
	B	A	C
B		A	C
B	A		C
B	A	C	
	B	C	A
B		C	A
B	C		A
B	C	A	
	C	A	B
C		A	B
C	A		B
C	A	B	
	C	B	A
C		B	A
C	B		A
C	B	A	

24 种微观状态

即  $\Omega = 24$

第三个体系：2 个微观粒子处于 4 个位置



12 种微观状态

即  $\Omega = 12$

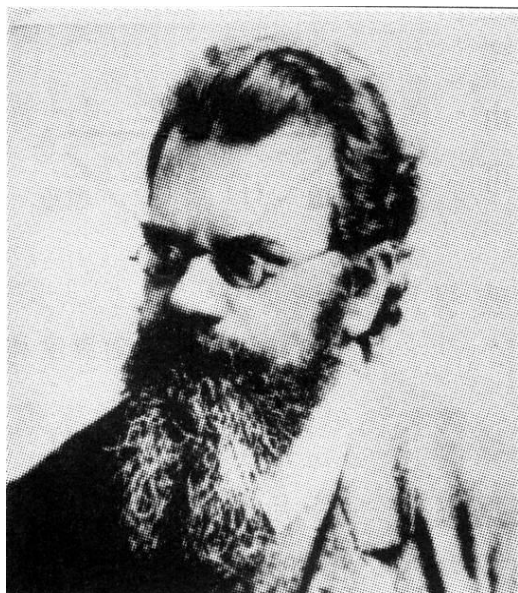
系统	微观粒子数	位置数	微观状态数
一	3	3	6
二	3	4	24
三	2	4	12

- ① 粒子的活动范围越大, 体系的微观状态数越多 ;
- ② 粒子数越多 , 体系的微观状态数越多。

微观状态数可以定量地表明体系的混乱度



### 3. 状态函数 — 熵 $S$



玻耳兹曼

(*Boltzmann L*, 1844-1906)  
奥地利物理学家

$$S = k \ln \Omega$$

波尔兹曼关系式

$S$  : 系统的熵

$\Omega$  : 系统内部微观状态总数

$k$  : 波尔兹曼常数  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

# 熵 $S$

- (1) 熵是系统的混乱度的量度。系统熵值越高，表示系统混乱度越大；
- (2) 熵是具有加和性的状态函数；
- (3) 熵的 SI 单位为  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

### 1.2.3 反应的熵变

#### 1. 热力学第三定律的表述

热力学第三定律：在0 K时，纯物质完美晶体的熵值等于零

$$S^*(0\text{K}, \text{完美晶体}) = 0$$

## 2. 标准摩尔规定熵

某纯物质完美晶体  $0\text{ K} \rightarrow p=100\text{kPa}$  和  $T$

$$S(\text{B}, T) = \Delta S = S(\text{B}, T) - S^*(\text{B}, 0\text{K}, \text{完美晶体})$$

B 的规定熵

TK 时B 的终态熵

0K B 纯物质的熵

在某温度  $T$  和标准压力下，1 摩尔某纯物质 B 的规定熵称为该物质的**标准摩尔规定熵**，简称**标准摩尔熵**

$$S_{\text{m}}^{\theta}(\text{B, 相态}, T)$$

(1) 稳定单质的  $S_{\text{m}}^{\theta}(\text{单质, 相态}, 298\text{K}) \neq 0$

(2) 熵的符号为  $S_{\text{m}}^{\theta}$ ，不是  $\Delta_{\text{f}} S_{\text{m}}^{\theta}$

(3) 标准摩尔熵的单位是  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 3. 物质熵值变化的一般规律

(1) 温度升高，同种物质的摩尔熵值增大

(2) 同种物质的聚集状态不同，摩尔熵值不同

$$S_m^\theta(g) > S_m^\theta(l_2) > S_m^\theta(s)$$

(3) 对于同一温度下的分散体系而言，溶液的熵值总大于纯溶质加纯溶剂的熵值

(4) 同系列物质，摩尔质量越大，摩尔熵值越大

$$S_m^\theta(\text{F}_2, \text{g}) < S_m^\theta(\text{Cl}_2, \text{g}) < S_m^\theta(\text{Br}_2, \text{g}) < S_m^\theta(\text{I}_2, \text{g})$$

$$S_m^\theta(\text{HF}, \text{g}) < S_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) < S_m^\theta(\text{HBr}, \text{g}) < S_m^\theta(\text{HI}, \text{g})$$

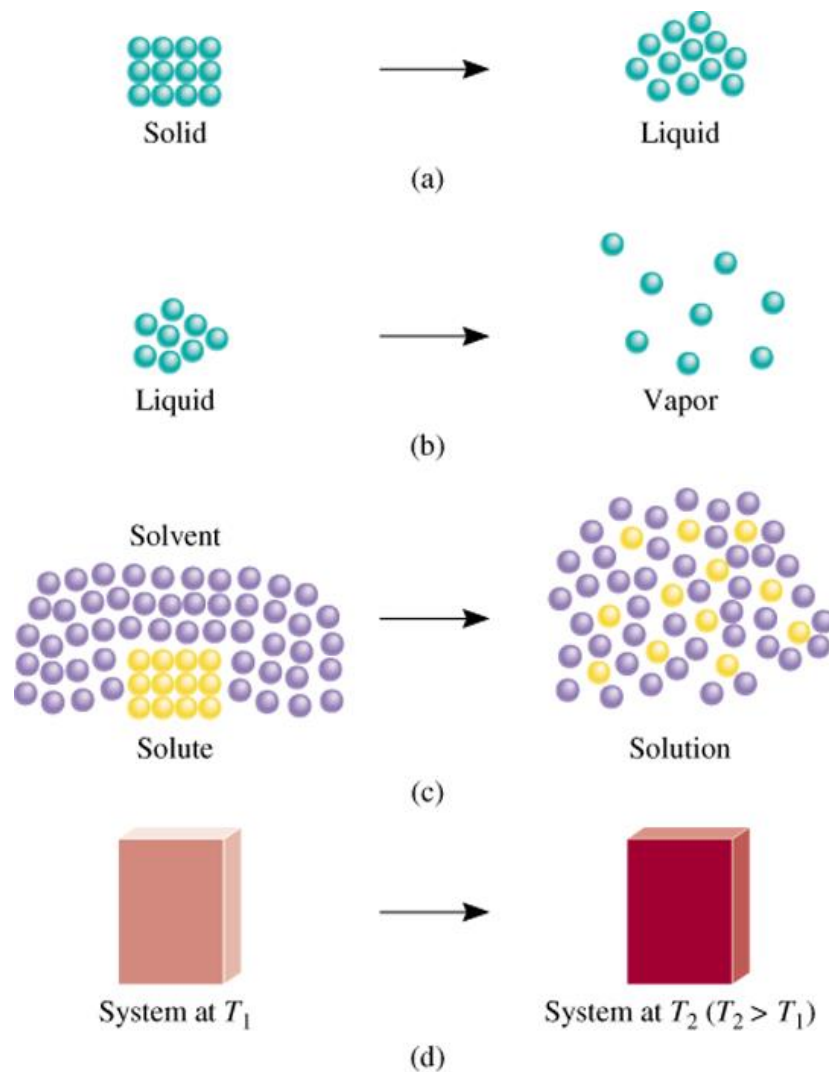
(5) 同种物质，相同聚集状态，密度大者熵值小

$$\text{如 } S_m^\theta(\text{金刚石}) < S_m^\theta(\text{石墨})$$

(6) 压力增大，气态物质的熵减小；压力对固态和液态物质的熵影响很小

# 物质熵值变化的一般规律

$$\Delta S > 0$$





## 4. 反应的熵变

对于气体物质的量增加的反应

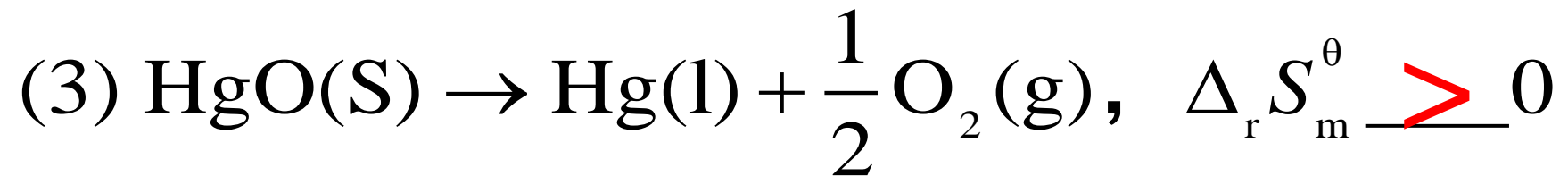
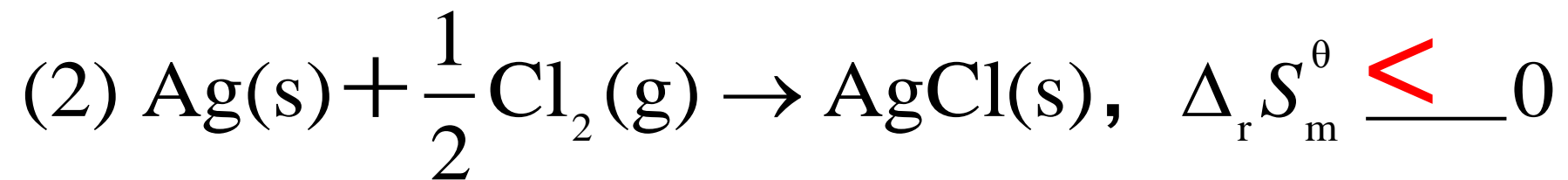
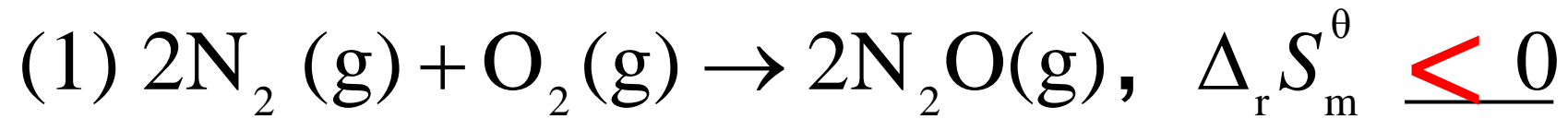
熵变总是正值

对于气体物质的量减少的反应

熵变总是负值

对于气体物质的量不变的反应

熵变一般总是很小



## 5. 标准摩尔熵变的计算

对于任意反应： $eE + fF \rightarrow gG + rR$   $\Delta_r S_m^\theta = ?$

在标准态下，温度为  $T$  时，单位反应进度时反应的熵变，称为标准摩尔熵变（标准摩尔熵反应熵）

$$\Delta_r S_m^\theta = gS_m^\theta(G) + rS_m^\theta(R) - eS_m^\theta(E) - fS_m^\theta(F)$$

$$\Delta S_m^\theta = \sum \nu_B S_m^\theta$$



## 1.2.4 吉氏函数

**吉布斯 (1839 ~ 1903年)**

**-- 天才与白痴/热力学大师**

吉布斯1839年生于美国的一个书香门第，祖上几代都毕业于哈佛大学。父亲是耶鲁大学的教授，母亲是一位博士的女儿。吉布斯本人于1863年获得耶鲁大学博士学位，一直担任耶鲁大学的数学物理教授。吉布斯在数学和物理化学方面的造诣极为高深。

他奠定了化学热力学的基础，提出了**吉布斯自由能与吉布斯相律**。他创立了向量分析并将其引入数学物理之中。

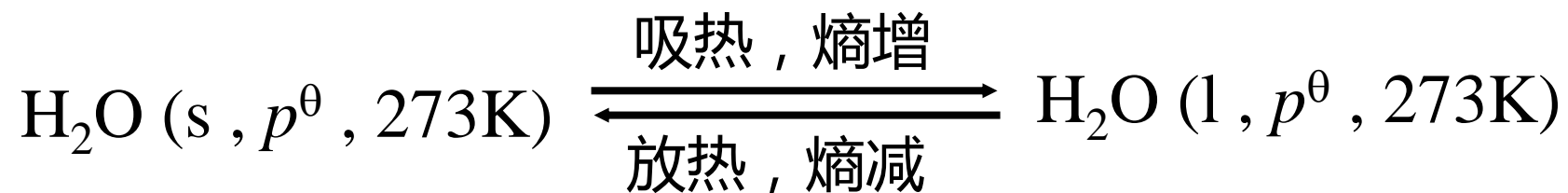
# 1. 吉布斯函数和自发过程

定义：吉布斯(Gibbs)自由能  $G = H - TS$

- (1)  $G$  是状态函数， $G$  的 SI 单位为 J
- (2)  $G$  的绝对值无法测量，可测量的只是  $\Delta G$
- (3)  $G$  具有加和性

由  $G = H - TS$  可得恒温条件下  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

吉布斯—赫姆霍兹方程 (吉布斯等温方程)



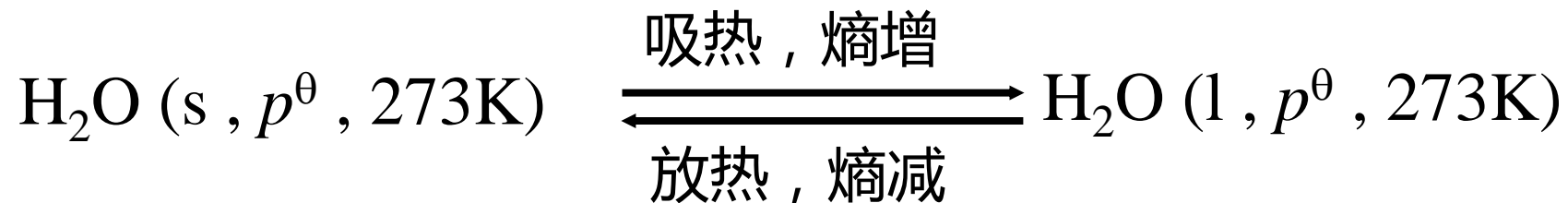
$$T = 273\text{K} \quad \Delta_r S_m^\theta = 22.0\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_{\text{fus}} = \Delta_r H_m^\theta = 6007\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

用  $T\Delta_r S_m^\theta$  和  $\Delta_r H_m^\theta$  作定量比较

$$T\Delta_r S_m^\theta = 273\text{K} \times 22.0\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 6007\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r H_m^\theta$$

冰水共存，平衡状态



➤  $T > 273\text{K}$  (如300K)

$$T\Delta_r S_m^\theta = 300\text{K} \times 22.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} > 6007 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T\Delta_r S_m^\theta > \Delta_r H_m^\theta \quad \text{冰融化成水, 正向自发进行}$$

➤  $T < 273\text{K}$  (如250K)

$$T\Delta_r S_m^\theta = 250\text{K} \times 22.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} < 6007 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T\Delta_r S_m^\theta < \Delta_r H_m^\theta \quad \text{水变为冰, 逆向自发进行}$$

$$\text{即自发过程的条件: } \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta < 0$$

若封闭体系

恒温恒压下，且不做非体积功，即  $W_{\text{非}} = 0$ ，化学反应方向的判据：

$\Delta G < 0$ ，反应以不可逆方式自发进行

$\Delta G = 0$ ，反应以可逆方式进行

$\Delta G > 0$ ，反应不能自发进行



当化学反应进度为 1 mol 时:  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

$\Delta_r G_m$  : 摩尔反应吉氏函数      单位 : (kJ)·mol<sup>-1</sup>

## 化学反应自发方向的判断

$\Delta_r G_m < 0$ , 化学反应正向自发进行

$\Delta_r G_m > 0$ , 化学反应的逆过程自发

$\Delta_r G_m = 0$ , 化学反应系统处于平衡状态

## 2. 摩尔反应吉布斯函数变与反应自发性

在 ( )  $T$ 、 $p$ 、 $W' = 0$  时,

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m$	反应特征
$< 0$	$> 0$	$< 0$	任何温度下均自发进行
$> 0$	$< 0$	$> 0$	任何温度下均非自发进行
$< 0$	$< 0$		低温有利于自发进行
$> 0$	$> 0$		高温有利于自发进行

### 3 . 标准摩尔反应吉布斯函数变

若参与化学反应的各物质均处于标准状态，则可用标准摩尔反应吉氏函数  $\Delta_r G_m^\theta(T)$  来判断反应方向

$$\Delta_r G_m^\theta(T) < 0 \quad \text{反应正向进行}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = 0 \quad \text{反应达到平衡状态}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) > 0 \quad \text{反应逆正向进行}$$

**注意：**若参与化学反应的物质不处于标准状态时，  
不能用  $\Delta_r G_m^\theta$  来判断反应方向，必须用  $\Delta_r G_m$  来判断！

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta}(T) = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta}(T) - T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta}(T)$$

实验证明，无论是摩尔反应熵还是摩尔反应焓，受反应温度的影响不大，所以在实际应用中，在一定温度范围内可忽略温度对二者的影响。

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta}(T) \approx \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta}(298\text{K})$$

$$\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta}(T) \approx \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta}(298\text{K})$$

$$\therefore \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta}(T) = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta}(T) - T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta}(T)$$

$$\approx \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta}(298\text{K}) - T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta}(298\text{K})$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} - T \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\theta}$$

标准摩尔生成吉氏函数  $\Delta_f G_m^\theta$

某温度在标准状态下，由规定单质生成 1mol 某物质的标准摩尔反应吉布斯函数，称为该物质的标准摩尔生成吉布斯函数(或标准摩尔生成吉布斯自由能)

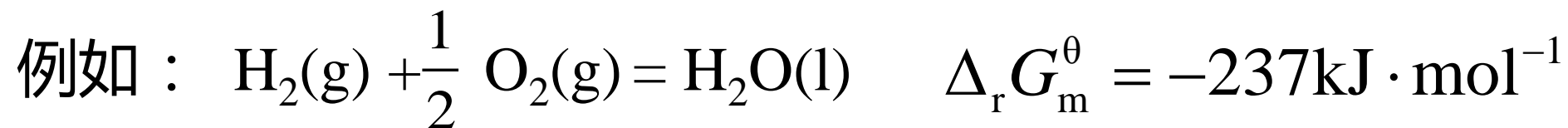
处于标准状态下的规定单质的  $\Delta_f G_m^\theta = 0$

单位：kJ·mol<sup>-1</sup>

对于任意反应： $e\text{E} + f\text{F} \rightarrow g\text{G} + r\text{R}$

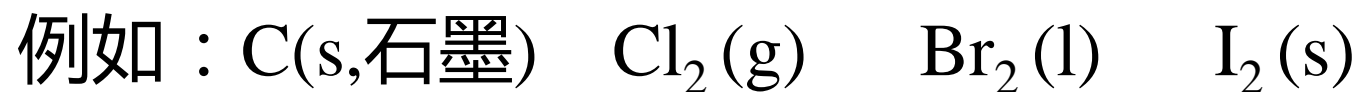
$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = g\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{G}) + r\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{R}) - e\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{E}) - f\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{F})$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{B}, \text{相态}, T)$$



则  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta} = -237 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

规定单质的  $\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}$  为零



$\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}$	0	0	0	0
---	---	---	---	---



## 4. 吉氏函数应用的延伸

在 ( )  $T$ 、 $p$ 、 $W' = 0$  时,  $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m$	反应特征
$< 0$	$< 0$	$< 0$	低温有利于自发进行
$> 0$	$> 0$	$> 0$	高温有利于自发进行

估算反应进行的温度---反应方向的转变温度

计算反应转变方向的温度

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}} - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} = 0$$

$$T = \frac{\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}}{\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}}$$

例6: 在石灰窑中煅烧石灰石产生石灰的反应为：



查得有关热力学数据如下表所示：

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1207	-636	-394
$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1129	-604	-394
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	93	40	214

分别计算  $25^\circ\text{C}$  和  $1000^\circ\text{C}$  时该反应的  $\Delta_r G_m^\theta$ ，说明分解反应能否进行，并计算分解反应能进行的最低温度(  $p_{\text{CO}_2} = p^\theta$  )。

解：25 °C时:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} &= \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= -604 + (-394) - (-1129) \\ &= 131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

所以在25°C的标准状态( $p_{\text{CO}_2} = p^{\theta}$ )时该分解反应不能进行

续解： 1000℃时，  $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= \Delta_f H_m^\theta(\text{CaO,s}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2,\text{g}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CaCO}_3,\text{s}) \\ &= (-636) + (-394) - (-1207) = 177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= S_m^\theta(\text{CaO,s}) + S_m^\theta(\text{CO}_2,\text{g}) - S_m^\theta(\text{CaCO}_3,\text{s}) \\ &= 40 + 214 - 93 = 161 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta(1273\text{K}) &= \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = 177 - 1273 \times (161 \times 10^{-3}) \\ &= -28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

在1000℃的标准状态( $p_{\text{CO}_2} = p^\theta$ )时该分解反应可以进行

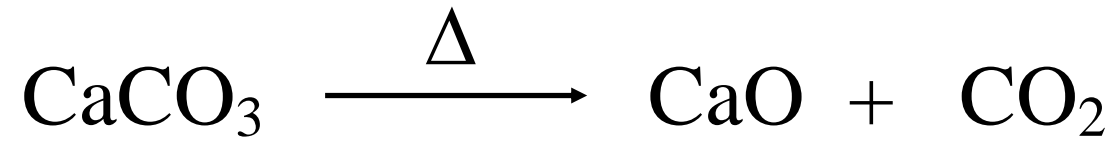
续解： 计算分解反应能进行的最低温度

分解反应所需最低温度对应于  $\Delta_r G_m^\theta(T) = 0$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = 0$$

$$177 - T \times (161 \times 10^{-3}) = 0$$

$$T = 1100\text{K}$$



CO<sub>2</sub> 的分压为 100 kPa 时碳酸钙的分解温度为 837°C (1110K)

