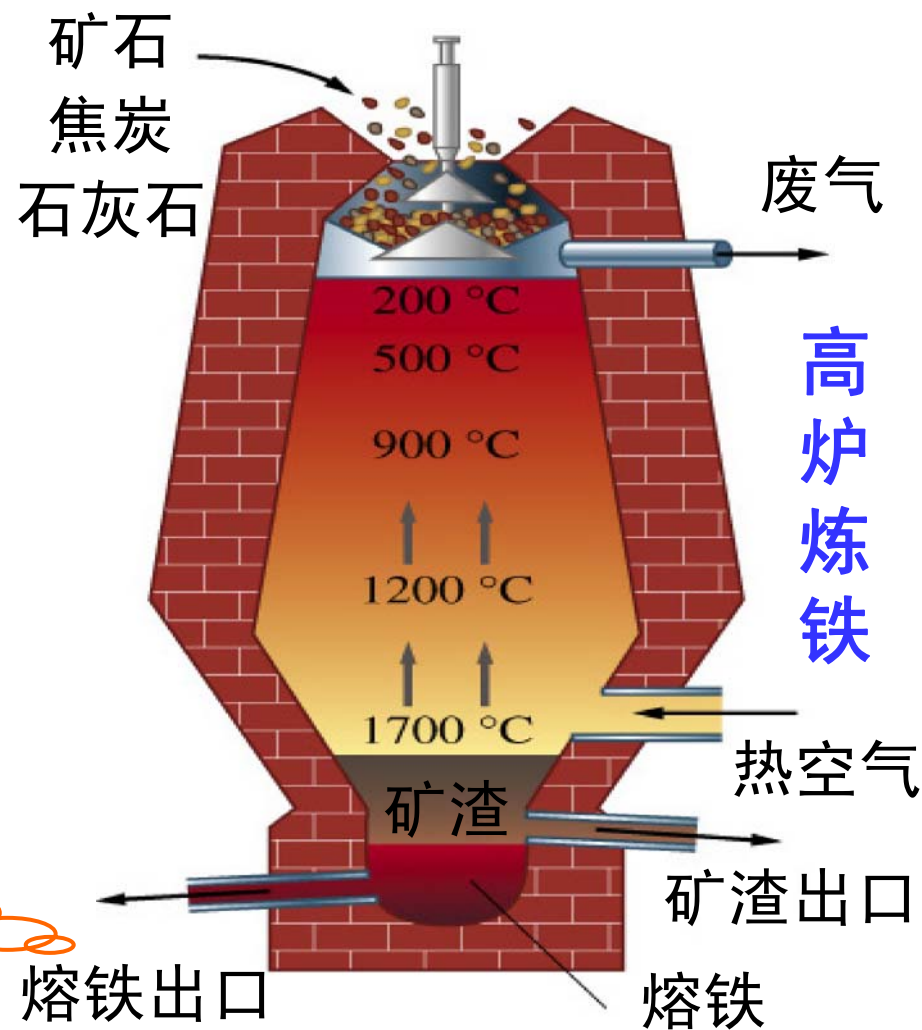


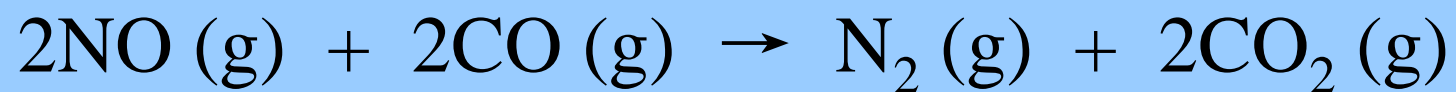
为什么不能用同样的方法进行高炉炼铝?

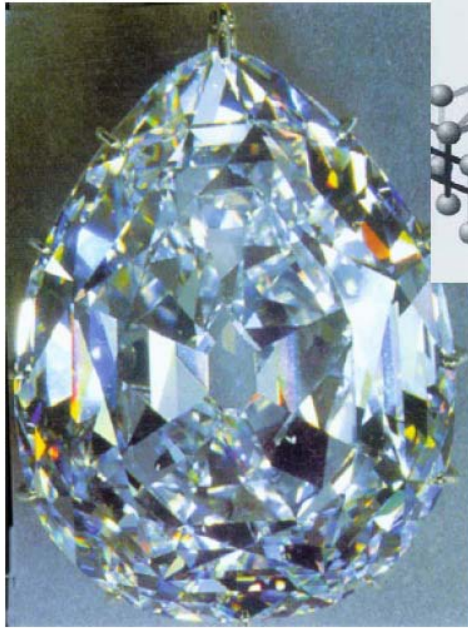


NO, CO

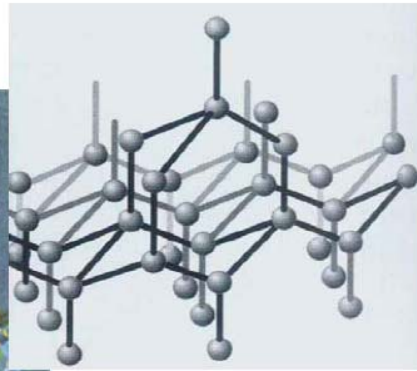


NO 和 CO 是汽车尾气中的有毒成分，它们能否相互反应生成无毒的 N_2 和 CO_2 ?

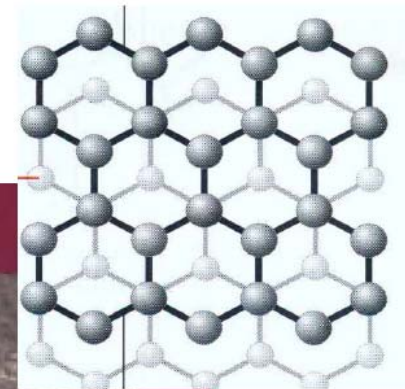




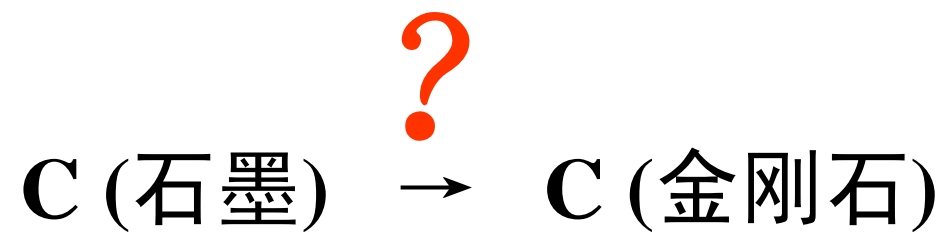
库里南1号



金刚石



石墨



各种能量转换的例子



热力学的概念



James Joule
(1818-1889)



Lord Kelvin
(1824-1907)



Rudolf Clausius
(1822-1888)

研究宏观系统在能量相互转换过程中所遵循的规律的科学，即热力学

简单地讲，热力学研究**热和其他形式能量之间的转换**，包含当体系变化时引起的物理量的变化，或当一些量变化时，引起体系状态的变化

广义地说，热力学是**研究体系宏观性质变化间的关系**

化学热力学

用热力学的基本原理**研究化学**及有关物理现象，
称**化学热力学**

➤ 研究内容

化学反应及相关过程中的能量效应 (热力学第一定律)

化学反应过程的方向和限度 (热力学第二定律)

阐明绝对熵的数值 (热力学第三定律)

➤ 作 用

(1) 预测反应发生的可能性

(2) 判断反应进行的方向 (判据)

(3) 判断反应进行的限度 (平衡问题)

化学热力学研究的特点

➤ 研究对象

大量粒子组成的宏观体系 (**不适用于微观体系中**
单独粒子或少量粒子的行为)

➤ 研究方法

在经验定律的基础上，通过演绎得出一般性的规律 (**高度的普适性和可靠性**)

➤ 局限性

只考虑过程的初、末态，不考虑过程的细节 (**知其然，不知其所以然**)

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

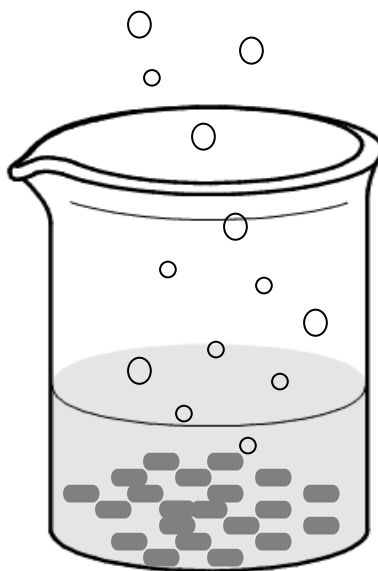
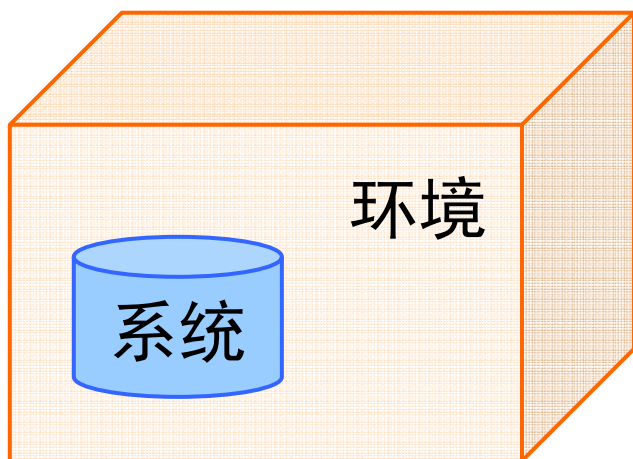
4.4 热力学第二定律

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

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部分物体或空间，称**系统**。系统以外其他部分称**环境**



► 系统的分类

系统与环境间通过物质和能量的交换而相互作用。

系统分为三种类型：

能量交换

物质交换

(1) 敞开系统

有

有

(2) 封闭系统

有

无

(3) 孤立系统

无

无



本章主要讨论的是封闭系统

➤ 系统的其他分类法

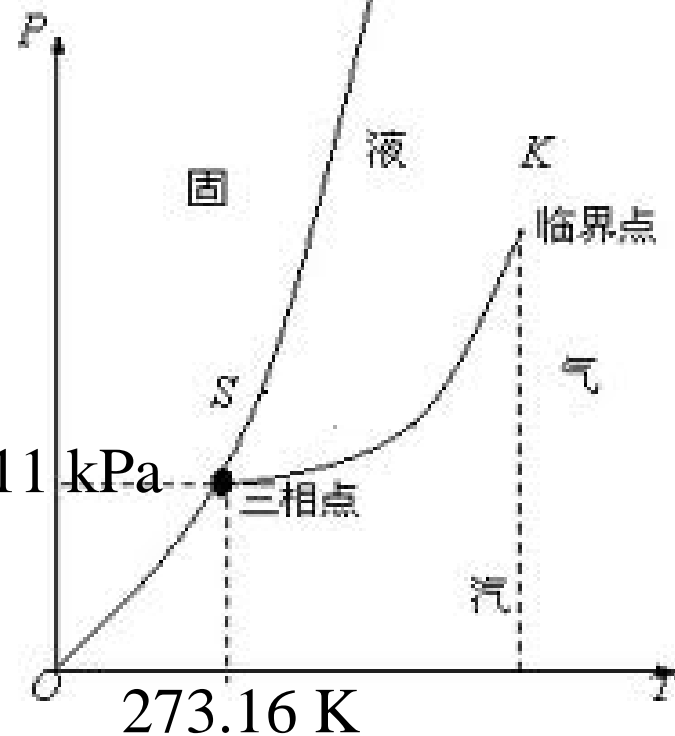
系统中具有相同物理、化学性质的均匀部分叫系统的**相**。不同的相有明显的界面，叫**相界面**

单相系统 (均相系统):

只有一个相的系统

多相系统 (非均相系统):

具有两个或两个以上相的系统



水的相图

2. 状态与状态函数

➤ 系统的状态

指系统一切物理、化学性质的总和。例如： 质量、温度、压力、体积、密度、能量等

当这些性质都有确定值时，系统就处于一定的状态，即热力学状态；系统处于一定的状态时，其状态性质就有确定值。如其中任一性质发生变化，系统的状态就发生变化

变化前的状态称**始态**，变化后的状态称**终态**

➤ 状态函数

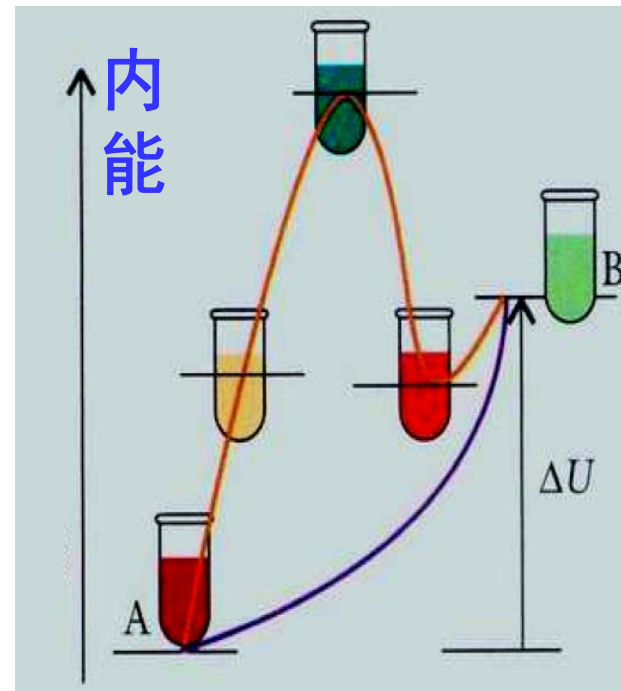
系统的状态可由状态量进行描述。状态量就是描述系统状态的宏观性质，称为**状态函数**

如理想气体的状态可用 p , V , T 和 n 四个物理量描述。这四个量确定，该系统的状态就确定，它们就是状态函数

➤ 状态函数的特征

- (1) 系统的状态一定，状态函数的数值就有定值
- (2) 状态函数的变化值**仅决定于系统的始终状态**，与变化的途径无关

异途同归
值变相等
周而复始
数值还原



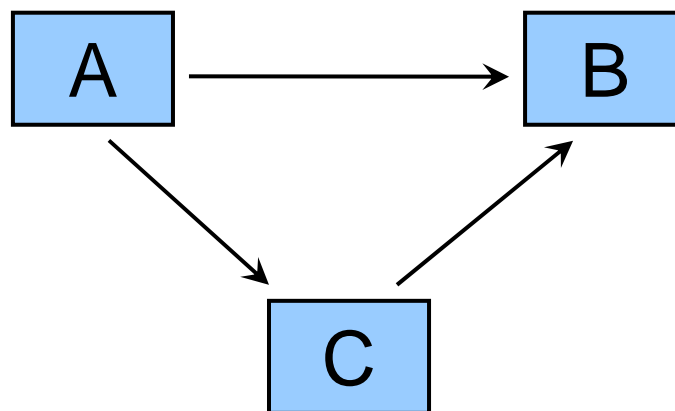
➤ 状态函数的性质

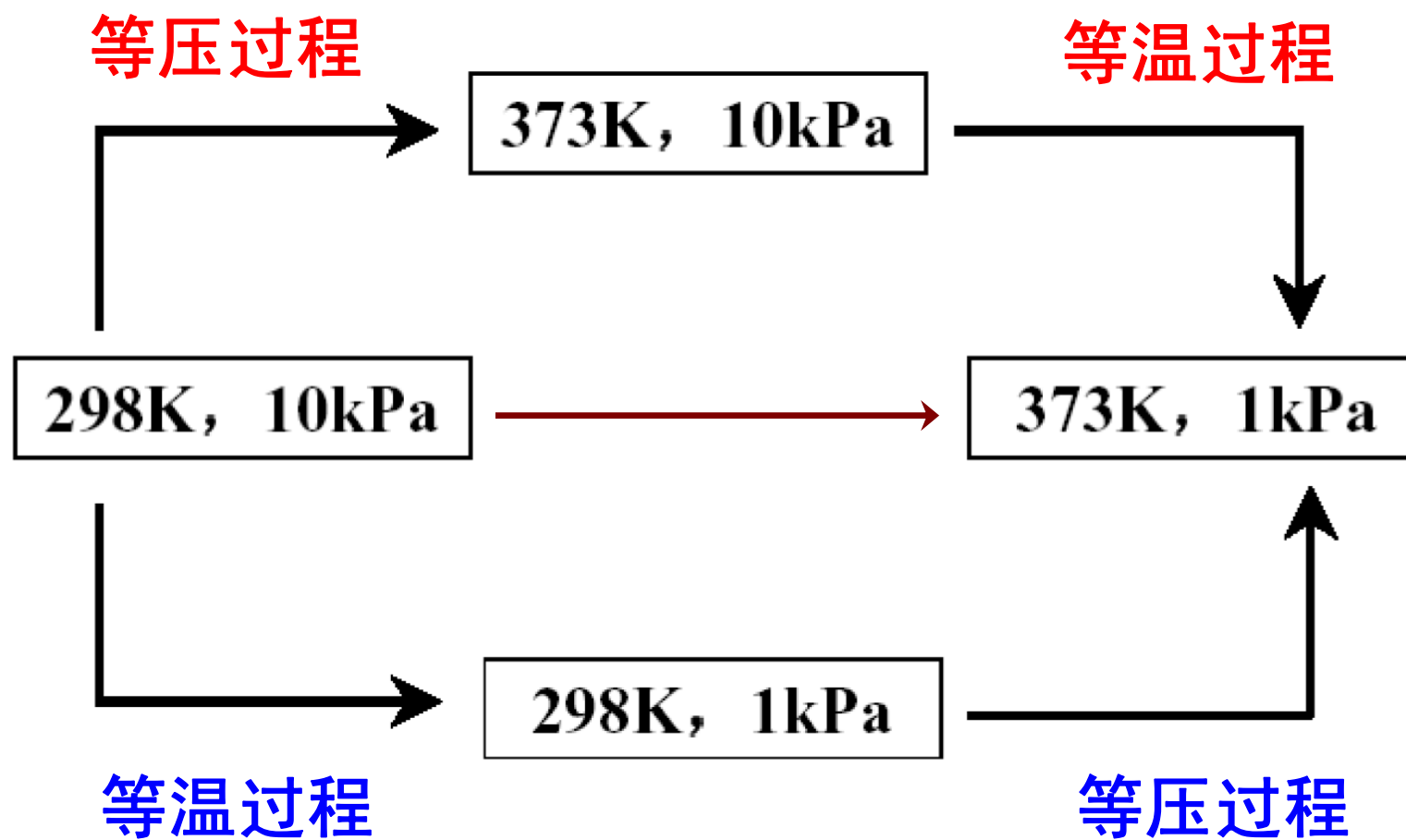
- (1) **强度性质：**数值大小和系统中所含物质的量多少无关，仅取决于系统本身的性质，不具有加和性。如：温度、压力等
- (2) **广度性质：**数值大小和系统中所含物质的量多少有关，具有加和性。如：质量，体积，热力学能等

3. 过程与途径

系统状态发生任何变化的经过，称为**过程**

完成一个过程所经历的具体路线、步骤称为**途径**。
一个过程可由各种不同的途径来实现





➤ 常见的热力学过程

- (1) **简单状态变化过程**：系统的化学组成、聚集态不变，仅温度、压力、体积等参量发生变化
- (2) **相变过程**：系统的化学组成不发生变化而聚集态发生变化
- (3) **化学变化过程**：系统中进行化学了反应，化学组成发生变化

➤ 简单状态变化过程的分类

恒温过程：整个过程中，温度恒定

恒压过程：整个过程中，系统的压力不变，并等于环境的压力

恒容过程：整个过程中，系统的体积保持不变。刚性密闭容器中发生的是此过程

绝热过程：某一过程中，系统与环境没有热量交换

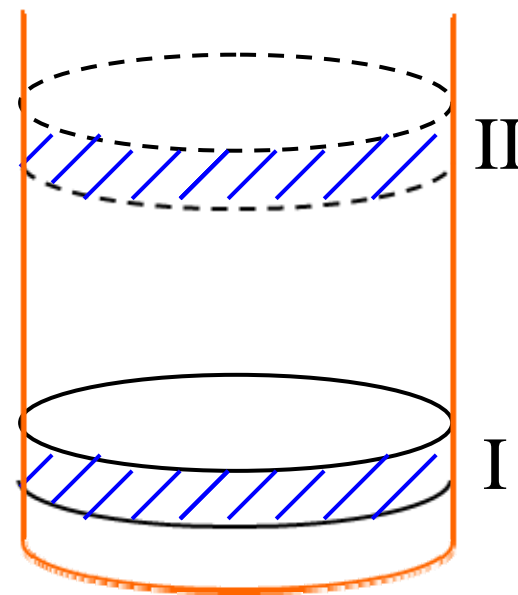
可逆过程和不可逆过程

- 封闭气缸有一定量理想气体，恒温下由状态 I ($p_1 = 6 \text{ atm}$, $V_1 = 2 \text{ L}$) 变为状态 II ($p_2 = 1 \text{ atm}$, $V_2 = 12 \text{ L}$) 经不同过程，**气体对环境做多少功？**

(1) 气体向真空扩散
不对抗外压做功

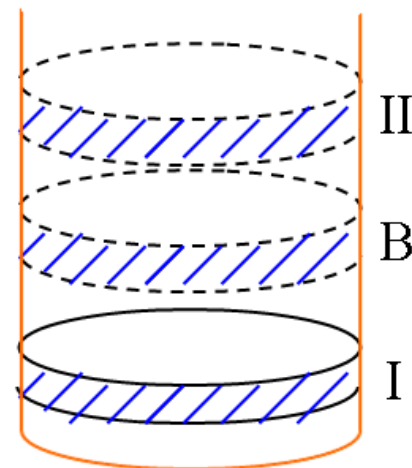
(2) 一步减压，对抗恒外压 p_2

$$\begin{aligned} W_a &= -p_2(V_2 - V_1) = -1 \times (12 - 2) \\ &= -\mathbf{10} \text{ atm}\cdot\text{L} \end{aligned}$$



(3) 分两步减压，由 I ($p_1 = 6 \text{ atm}$, $V_1 = 2 \text{ L}$) 至中间态 B
对抗恒外压 $p_B = 3 \text{ atm}$ ，由 B 变到 II ($p_2 = 1 \text{ atm}$, $V_2 = 12 \text{ L}$) 对抗恒外压 p_2

$$\begin{aligned} W_b &= -p_B (V_B - V_1) + [-p_2 (V_2 - V_B)] \\ &= -3 \times (4 - 2) - 1 \times (12 - 4) \\ &= -14 \text{ atm}\cdot\text{L} \end{aligned}$$



(4) 分三步减压，由 I ($p_1 = 6 \text{ atm}$, $V_1 = 2 \text{ L}$) 至中间态 C
对抗恒外压 $p_C = 4 \text{ atm}$ ，由 C 变到中间态 D 对抗恒外压
 $p_D = 2 \text{ atm}$ ，由 D 变到 II ($p_2 = 1 \text{ atm}$, $V_2 = 12 \text{ L}$) 对
抗恒外压 p_2 $W_c = -16 \text{ atm}\cdot\text{L}$

随着减压分步次数增加， $W_c > W_b > W_a$

(5) 分无限步减压，每步减压幅度 $\Delta p \sim 0$ atm

此时，气体做功用积分式表示：

$$\begin{aligned} W_d &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ &= -21.5 \text{ atm}\cdot\text{L} \end{aligned}$$

∴ 无限小步减压过程做功最大

上述计算表明：

气体膨胀做功与路径有关，**功不是状态函数**；
同理，**热也不是状态函数**

(6) 由 II ($p_2 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 12 \text{ L}$) 一步到 I ($p_1 = 6 \text{ atm}$, $V_2 = 2 \text{ L}$) 对抗恒外压 p_1 路径 2 的逆过程

环境对气体做功:

$$W_e = -p_1(V_2 - V_1) = -6 \times (2 - 12) = 60 \text{ atm}\cdot\text{L} \neq W_a$$

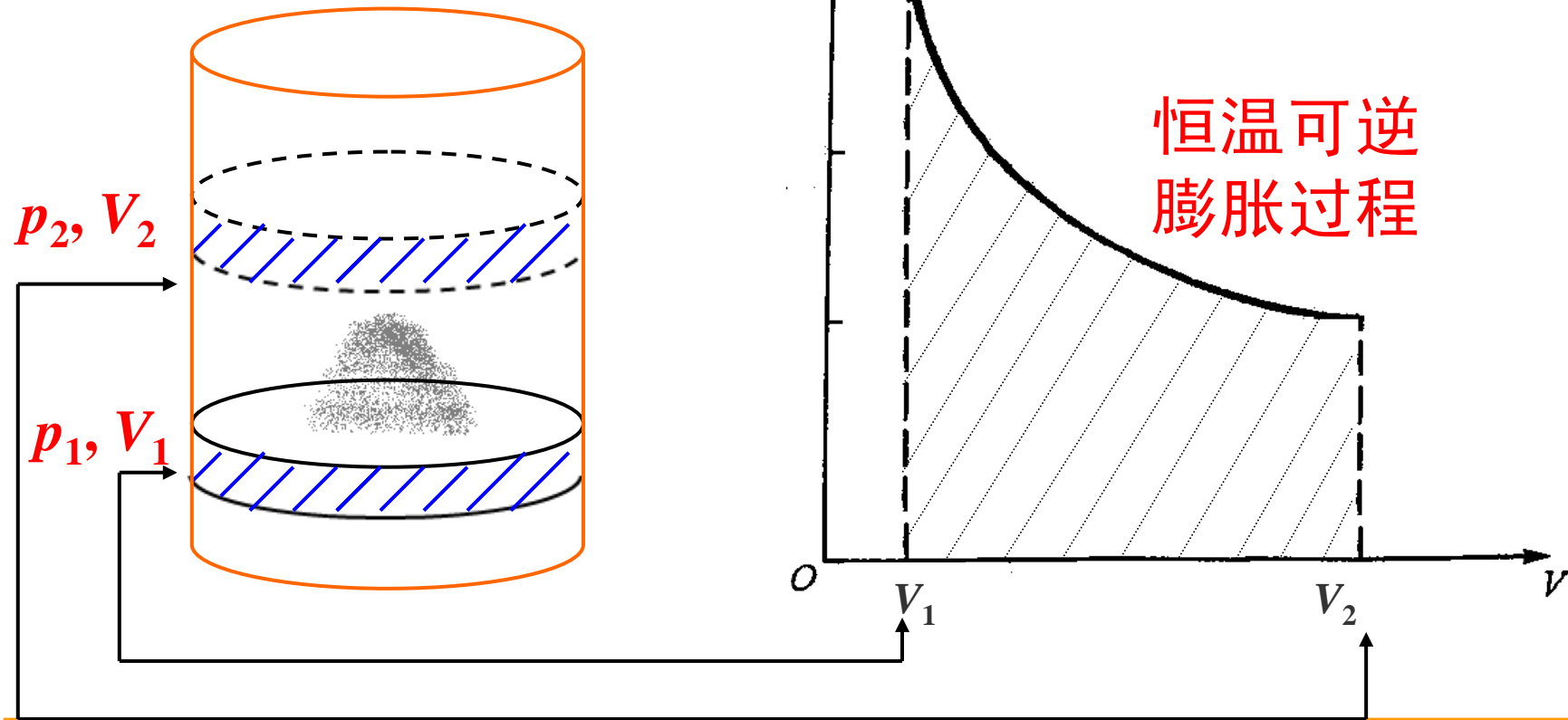
不可逆过程

当沿原路径体系恢复始态时, 过程对环境造成不可恢复的影响, 2~4 均为不可逆过程

可逆过程

当沿原路径体系恢复始态时, 未对环境造成不可恢复的影响, 5 为可逆过程

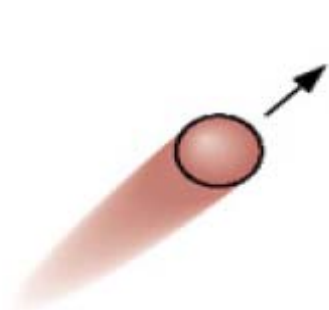
可逆过程：过程进行中，系统为无摩擦的理想状态，且变化无限小，变化速率无限慢，时间无限长，使得在任何时刻系统都接近于**平衡状态**。包括恒温可逆、绝热可逆等



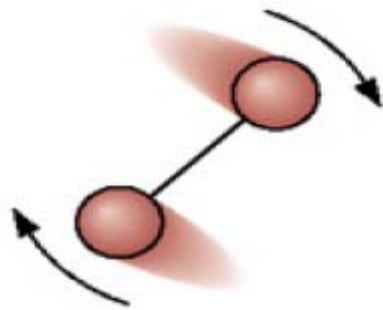
➤ 可逆过程的特征

- (1) 能通过原过程的反向变化而系统和环境同时复原、不留下任何痕迹
- (2) 过程进行时，系统始终无限接近平衡态，过程的推动力和阻力相差无穷小
- (3) 是一种理想过程的极限，完成一个可逆过程需耗时无穷长
- (4) 可逆过程效率最高，指出了系统能量可利用的最大限度

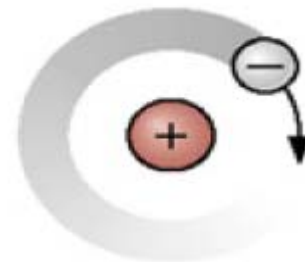
4.2 热力学第一定律



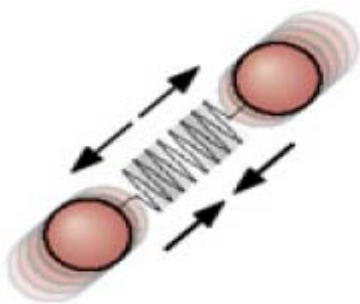
分子跃迁



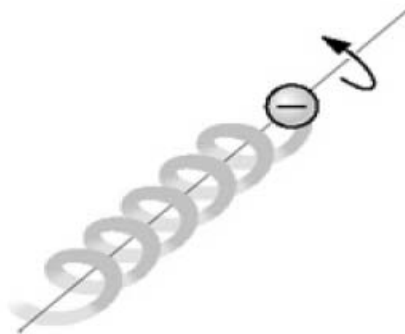
分子旋转



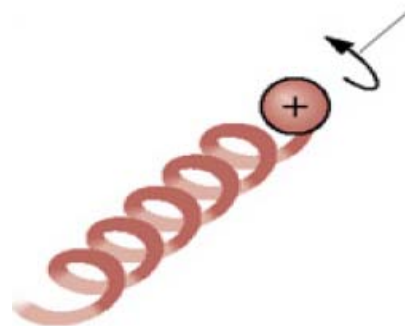
电子跃迁



分子振动



电子自旋



原子核自旋

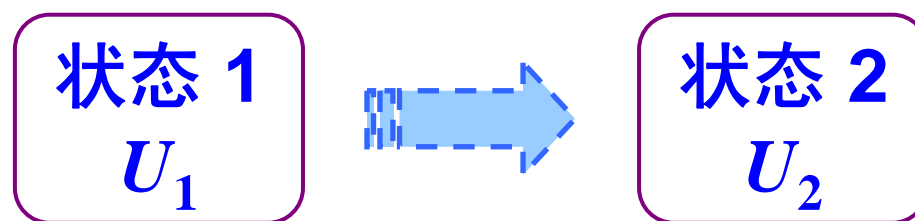
➤ 热力学能

宏观静止的物质内部各种能量的总和，称热力学能 (内能)。用 U 表示，单位 J

宏观静止的物质内部有多种形式的能量：分子的动能，分子间的势能，分子中原子、电子运动的能量，核能等。**热力学能**是系统的**状态函数**，具有**广度性质**

热力学能是状态函数？

- (1) 确定状态下, 有确定的热力学能
- (2) 系统状态变化时, 热力学能的变化值只与系统的始终态有关, 与变化途径无关



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

注意:

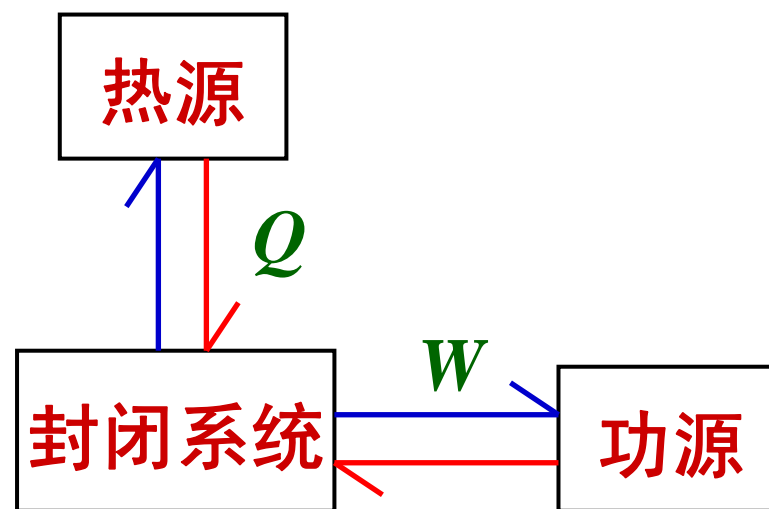
- a. 与 p 、 V 、 T 、 n 等状态函数不同，热力学能是一种能量的状态函数
- b. 由于物质内部结构的复杂性、能量形式的多样性，热力学能的**绝对值无法测定**。但物质的状态变化，热力学能也随之变化，可**测出其变化值**

➤ 热力学第一定律

在封闭系统中，状态发生变化时，系统的热力学能的变化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

数学表达式：

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1 \\ &= Q + W\end{aligned}$$



即系统热力学能的变化，以**热和功**两种方式体现；
是封闭系统表达式，但**适用任何系统**

➤ 热力学第一定律的本质

—— 能量守恒定律

热力学第一定律表述为：

能量有各种不同的形式，能够从一种形式转变为另一种形式，从一种物质传递到另一种物质，而在转化和传递的过程中能量的数量保持不变

➤ 热和功

热：由于系统与环境之间的温差引起的能量传递，以 Q 表示，单位 J，是无序运动的产物

功：除了热以外的其他各种形式的能量传递均称为功，以 W 表示，单位 J，是有序运动的结果

➤ 热和功的性质

第一，热和功都是能量，在系统获得能量后，不再区分为热或功

第二，热和功是在过程中，系统与环境间的能量交换。是伴随过程发生的，是过程量；无过程就无功和热，只有联系到某具体过程，热与功才能计算。

热和功都不是状态函数

➤ ΔU 、 Q 和 W 的符号

从系统的角度来界定：增加为 +，减少为 -

$Q > 0$ ，系统吸热； $Q < 0$ ，系统放热

$W > 0$ ，环境对系统做功； $W < 0$ ，系统对环境做功

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

➤ 功的种类

功的种类很多，如伸长功、重力功、电功和体积功等。通常把功分为**体积功**和**非体积功**

体积功 (W): 在一定外压下，系统反抗外压而改变体积时，系统对环境做的功

非体积功 (W'): 除体积功外的其他形式的功

设系统变化时，压力恒为 p ，体积变化为 ΔV (V_1 、 V_2 分别为系统始终态的体积)，则体积功为

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$$

若系统对环境做膨胀功：

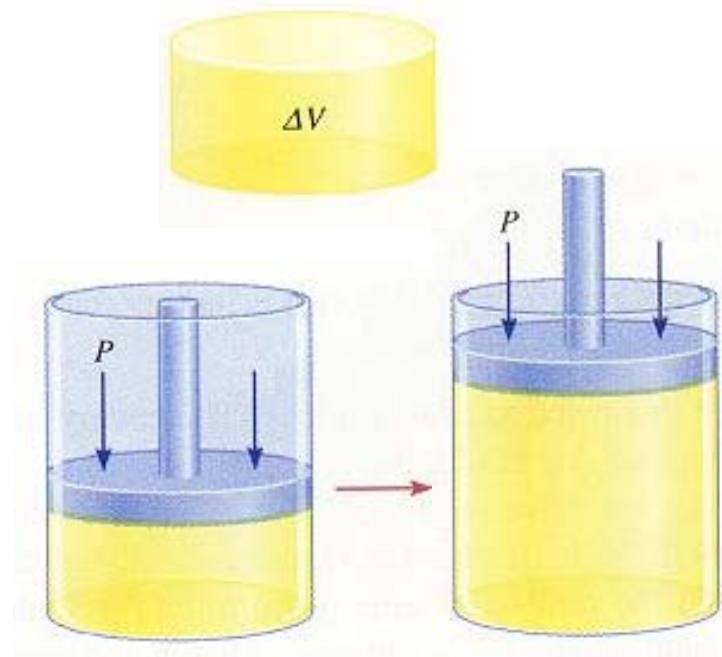
$$V_2 > V_1, \Delta V > 0, W < 0$$

系统能量减少

若环境对系统做功：

$$V_2 < V_1, \Delta V < 0, W > 0$$

系统能量增加



在**恒压**、**只作体积功**时，热力学第一定律可写为：

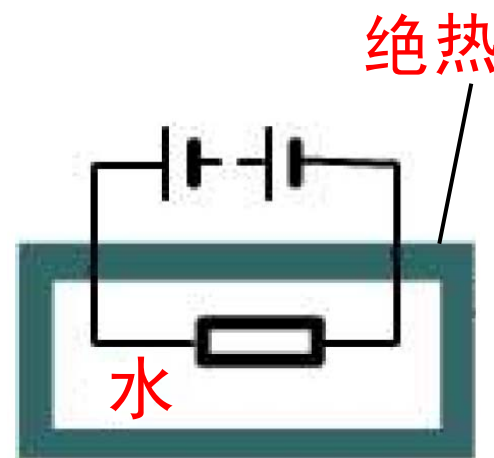
$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

【例题1】设有一电炉丝浸于水中，接上电源，通以电流一段时间。如果按以下几种情况作为系统，问 ΔU 、 Q 、 W 为正、为负还是为零？(1) 以水为系统；(2) 以电炉丝和水为系统；(3) 以电炉丝、水、电源及其他一切有影响的部分为系统

解：(1) $Q > 0$, $W = 0$, $\Delta U > 0$

(2) $Q = 0$, $W > 0$, $\Delta U > 0$ (绝热过程)

(3) $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$ (孤立系统)



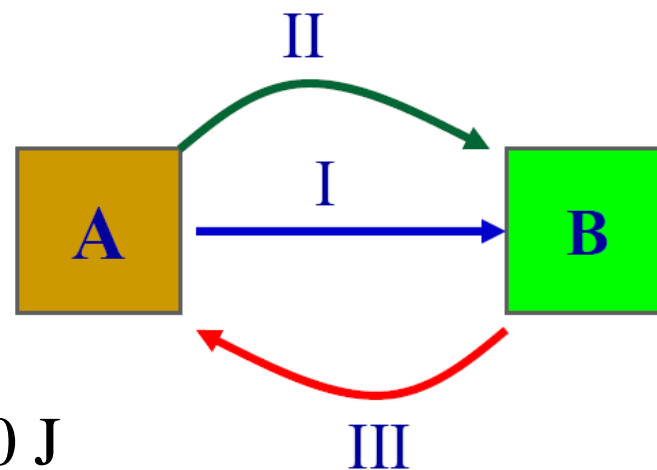
【例题2】一体系由 A 变化到 B，沿途径 I 放热 100 J，对系统做功 50 J，问：(1) 由 A 沿途径 II 到 B，体系做功 80 J，则过程 Q 值为多少？(2) 如体系再由 B 沿途径 III 回到 A，得到 50 J 的功，体系是吸热还是放热， Q 值是多少？

解：途径 I， $Q = -100 \text{ J}$ ， $W = 50 \text{ J}$

$$(1) \Delta U_{A-B} = Q + W = -100 + 50 \\ = -50 \text{ J}$$

$$\therefore Q = \Delta U_{A-B} - W = -50 - (-80) = 30 \text{ J}$$

$$(2) \Delta U_{B-A} = \Delta U_{A-B} = 50 \text{ J} \quad \therefore Q = \Delta U_{B-A} - W = 50 - 50 = 0$$



【例题3】判断下列说法对否？一封闭系统，当始终态确定后：

- (1) 若经历一绝热过程，则功有定值；
- (2) 若经历一等容过程，则 Q 有定值；
- (3) 若经历一等温过程，则热力学能的变化有定值；
- (4) 若经历一多方过程，则热和功的和有定值；
- (5) 当 n mol 气体仅反抗一定压力做绝热膨胀时，内能总是减少的

解： $\Delta U = Q + W$

(1) \checkmark (2) \times (3) \checkmark

(4) \checkmark (5) \checkmark

多方过程： $p \cdot V^n = \text{恒量}$

p ：压强； V ：体积；

n ：常量，称多方指数

包括了理想气体的各种等值过程

4.3 焓与 Hess 定律

4.3.1 焓

➤ 等压过程热效应

用 Q_p 表示系统在恒压条件下吸收或放出的热，则系统在**恒压**条件下，**仅做体积功**的热力学能变

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

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= \underbrace{(U_2 + pV_2)}_{\text{终态}} - \underbrace{(U_1 + pV_1)}_{\text{始态}} \end{aligned}$$

恒压过程热效应 Q_p ，只与系统始终态有关，与变化途径无关

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

在热力学上将 $(U + pV)$ 定义为焓，由系统的状态函数 U 、 p 、 V 组成一个新的状态函数，用 H 表示，具有能量量纲，即

$$H \equiv U + pV$$

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

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

也即**只做体积功**的条件下，系统的焓变 ΔH 等于**恒压**过程中所吸收或放出的热，即

$\Delta H > 0$ ，系统吸热； $\Delta H < 0$ ，系统放热

将 $Q_p = \Delta H$ 代入 $\Delta U = Q_p - p\Delta V$ 可得到，**恒压条件下只做体积功** (化学反应发生的条件) 的热力学第一定律：

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

4.3.2 焓的性质

焓是**状态函数**，是能量的另一表达形式。系统有确定的状态就有确定的焓，状态变化伴随焓的变化，称焓变 ΔH

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

(1) 对同一物系，

$\Delta H > 0$ ，系统吸热，焓值增加；

$\Delta H < 0$ ，系统放热，焓值降低

同一物质不同温度时 $H_{\text{高温物}} > H_{\text{低温物}}$

同一物质不同聚集态时 $H_{\text{气}} > H_{\text{液}} > H_{\text{固}}$

(2) 对化学反应，系统的焓变等于恒压反应热

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

若 $H_{\text{生成物}} > H_{\text{反应物}}$ ， $\Delta H > 0$ ，系统吸热焓值 \uparrow ，吸热反应

若 $H_{\text{生成物}} < H_{\text{反应物}}$ ， $\Delta H < 0$ ，系统放热焓值 \downarrow ，放热反应

(3) 正过程的焓变与逆过程的焓变数值相等，符号相反

$$\text{对正过程: } \Delta H_{\text{正}} = H_2 - H_1$$

$$\text{则逆过程: } \Delta H_{\text{逆}} = H_1 - H_2 = -(H_2 - H_1) = -\Delta H_{\text{正}}$$

(4) 焓具有广度性质，数值与物质的量成正比

类似热力学能 U ，焓 H 的绝对值无法确定，但其
变化量 ΔH 可测定

化学上，用 ΔH 表示恒压过程中吸收或放出的热

反应热，用 $\Delta_r H$ 表示， $r = \text{reaction}$

熔化热，用 $\Delta_{\text{fus}} H$ 表示， $\text{fus} = \text{fusion}$

气化热，用 $\Delta_{\text{vap}} H$ 表示， $\text{vap} = \text{vaporization}$

升华热，用 $\Delta_{\text{sub}} H$ 表示， $\text{sub} = \text{sublimation}$

【例题1】判断下列过程中各个量的符号

(1) 在一封闭的铝锅内装半锅水，放在炉子上加热，以水和蒸汽为体系，则 Q __0； W __0； ΔU __0； ΔH __0。

(2) 273 K、 p^θ 下，1 mol 固体冰融化为水，其 Q __0； W __0； ΔU __0； ΔH __0。

解：(1) $Q > 0$ ； $W = 0$ ； $\Delta U > 0$ ； $\Delta H > 0$

(2) $Q > 0$ ； $W = 0$ ； $\Delta U > 0$ ； $\Delta H > 0$

【例题2】讨论下列各组物质的焓变情况：

- (1) 273 K 1 mol CO (g) 经加热变为373 K 1 mol CO (g);
- (2) 298 K 1 mol C₆H₆ (l) 经加热变为298 K 1 mol C₆H₆ (g);
- (3) 向298 K、 p^θ 下 1 mol HCl (g) 中加入相同物质至 2 mol;
- (4) 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的焓变;
- (5) 反应 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 的焓变;

解：(1) $H_{\text{高温物}} > H_{\text{低温物}}$, $\Delta H > 0$

(2) $H_{\text{气}} > H_{\text{液}} > H_{\text{固}}$, $\Delta H > 0$

(3) ΔH 具有容量性质, 数值 \propto 物质的量, $\Delta H > 0$

(4) 吸热反应, $\Delta H > 0$

(5) 放热反应, $\Delta H < 0$

4.3.3 化学反应热效应

是特定的反应热：恒压下只做体积功、反应前后温度相同时，反应系统吸收或放出的热，称该反应的热效应，也称反应热

一般分两种：

恒压热效应：恒压条件下化学反应的热效应， Q_p 表示

恒容热效应：恒容条件下化学反应的热效应， Q_v 表示

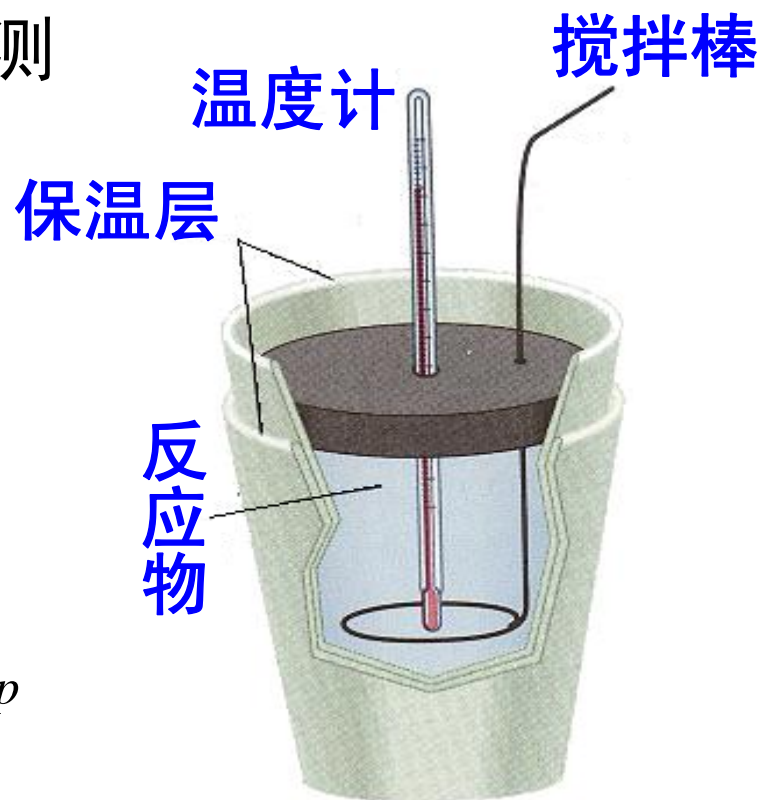
许多化学反应的热效应可直接测量

➤ 反应热的测定

许多反应的热效应可直接测量，测量的仪器称为**热量计**

恒压热效应 Q_p 的测定

简易量热计可用于测 Q_p ，
大多反应在等压下进行，测 Q_p
符合实际，易获得



简易热量计

显然,

$$\Delta H = Q_p$$

$$\begin{aligned} Q_p &= mC_{\text{液}} \Delta T + \bar{C}_{\text{计}} \Delta T \\ &= (mC_{\text{液}} + \bar{C}_{\text{计}}) \Delta T \end{aligned}$$

m : 溶液总质量

$C_{\text{液}}$: 溶液的热容

$\bar{C}_{\text{计}}$: 热量计的平均热容

ΔT : 反应前后溶液温差

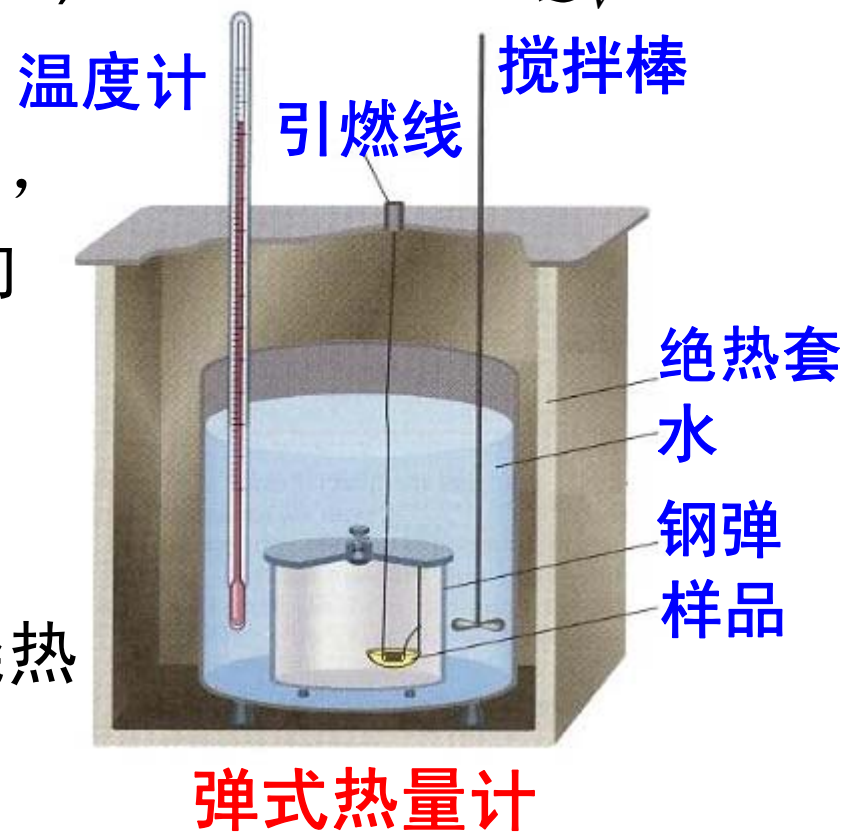
恒容热效应 Q_V 的测定

弹式量热计使化学反应在一个密闭厚壁全钢容器中进行，由于总体积不变 ($\Delta V = 0$)，故可用于测 Q_V

由于化学系统只做体积功，
因为 $\Delta V = 0$ ，则 $W = 0$ ，即

$$\Delta U = Q_V + W = Q_V$$

该装置主要用于测定燃烧热
等，如食物可提供的热量值



反应热与反应条件密切相关

恒压、只做体积功的化学反应热效应

$$Q_p = \Delta H$$

恒容、只做体积功的化学反应热效应

$$Q_v = \Delta U$$

注意：

- (1) H 、 U 是状态函数，与途径无关
- (2) Q_p 、 Q_v 非状态函数，数值重要，分别等于 ΔH 、 ΔU
- (3) 两式表示的相等是特定条件下的数值相等，非物理意义上的恒等

Q_V 与 Q_p 间的换算

通常化学反应在敞口容器中恒压条件下进行，用 Q_p 更方便，但 Q_V 测定更精确，通过其可换算 Q_p

在恒压下只做体积功时，有

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

$$\text{因为 } Q_V = \Delta U, \quad Q_p = \Delta H$$

$$\therefore Q_V = Q_p - p \Delta V$$

对化学反应，以后不特别指明，通常所说反应热效应（或反应热、反应焓）就是指 ΔH

对于 $Q_V = Q_p - p \Delta V$

若是理想气体，在一定温度下

$$p \Delta V = (n_2 - n_1) RT = \Delta n_g RT$$

$$\therefore Q_V = Q_p - \Delta n_g RT$$

$$\text{或 } \Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

Δn_g ：反应前后理想气体物质的量的变化

若反应中只有固体或液体参与，或反应前后理想气体的物质的量不变：

$$Q_V = Q_p$$

4.3.4 化学反应热效应计算

1. 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。国际标准中规定：100 kPa 为标准压力，用 p^θ 表示

对于各种物质的标准态规定如下：

- (1) **气体**：温度为 T 、处于标准压力 p^θ 下的理想气体的状态

(2) **液体和固体**：温度为 T 、处于标准压力 p^θ 下，纯液体和纯固体中最稳定的晶态

(3) **溶液**：温度为 T 、处于标准压力 p^θ 下，质量摩尔浓度 $m^\theta = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的状态。在稀溶液中用物质的量浓度 c^θ 代替 m^θ ，记为 $c^\theta = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

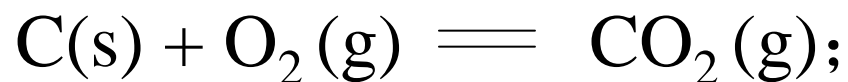
注意：

标准态没有规定温度，通常用的是 298.15 K 的数值；若处于该温度下可不必指出，如为其他温度，需在右下角标出

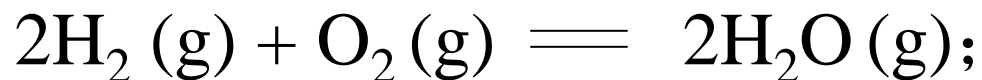
对某一化学反应，各物质均处于标准态，反应物和生成物温度相同，状态函数变化值 $\Delta X = X_2 - X_1$ ，即为**该状态函数的标准变化值 ΔX^θ**

2. 热化学方程式

既能表示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，称**热化学方程式**



$$\Delta H^\theta = -393.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\theta = -483.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

书写热化学方程式**注意**:

(1) 写出配平的化学计量方程式

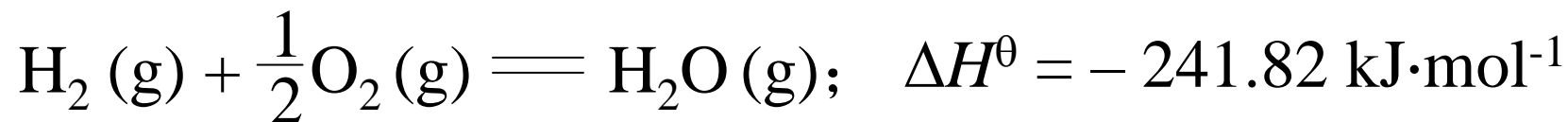
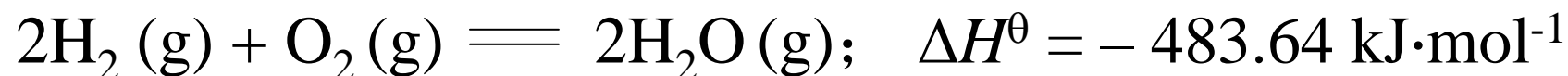
(2) 注明各物质的聚集状态和反应条件

聚集状态: s, l, g, aq

若温度为298 K可省略, 否则**需指明温度**

(3) 反应的焓变与化学计量方程式之间要隔开

(4) 反应的焓变与化学计量方程式之间要对应



3. 标准生成焓

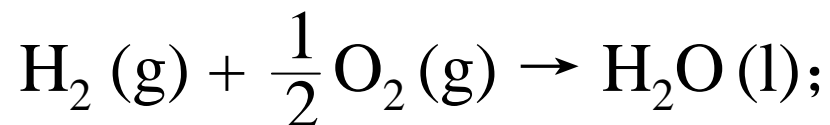
在标态下、 T K时，由参考态单质生成单位物质的量的化合物时的焓变，称该化合物的**标准摩尔生成焓**或**标准生成热**，简称**标准生成焓**，用 $\Delta_f H_m^\theta$ 表示；f 表示生成反应，m 表示 1 mol 反应，单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

参考态单质的标准生成焓为 0

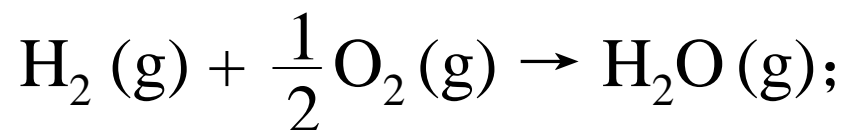
各物质的标准生成焓是很重要的热力学数据。常见物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 的数值见**附录二**



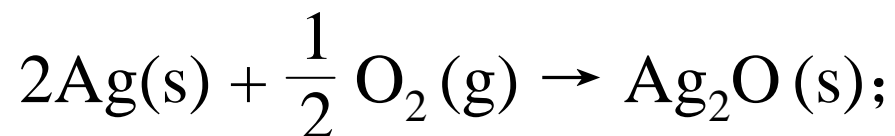
$$\Delta_f H_m^\theta(\text{SO}_2, \text{g}) = -296.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

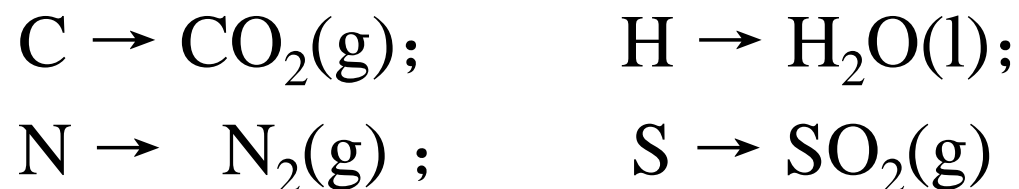


$$\Delta_f H_m^\theta(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = -31.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. 标准燃烧焓

在标态下、 T K 时，单位物质的量的物质完全燃烧时的焓变，称该物质的**标准摩尔燃烧焓**或**标准燃烧热**，简称**标准燃烧焓**，用 $\Delta_c H_m^\theta$ 表示，单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

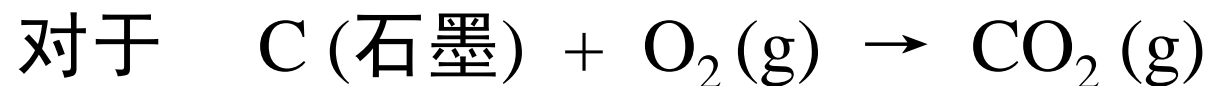
对燃烧产物的规定：



$$\therefore \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0$$

$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{N}_2, \text{g}) = \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{SO}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$



$$\therefore \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{C}, \text{石墨}) = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{CO}_2, \text{g})$$



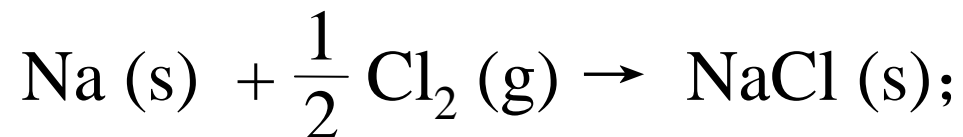
$$\therefore \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

5. 化学反应热效应计算

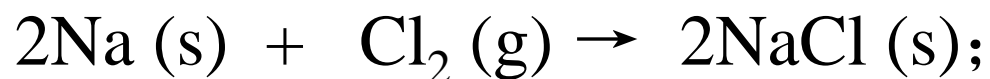
➤ 标准反应焓 $\Delta_r H_m^\theta$

在标准状态化学反应的焓变，称为该反应的**标准摩尔反应焓**或**标准反应热**，简称**标准反应焓**，用 $\Delta_r H_m^\theta$ 表示：r 表示化学反应，m 表示 1 mol 反应，单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

标准反应焓的大小与化学反应式的书写有关，如：



$$\Delta_r H_m^\theta = -411.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\theta = -822.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

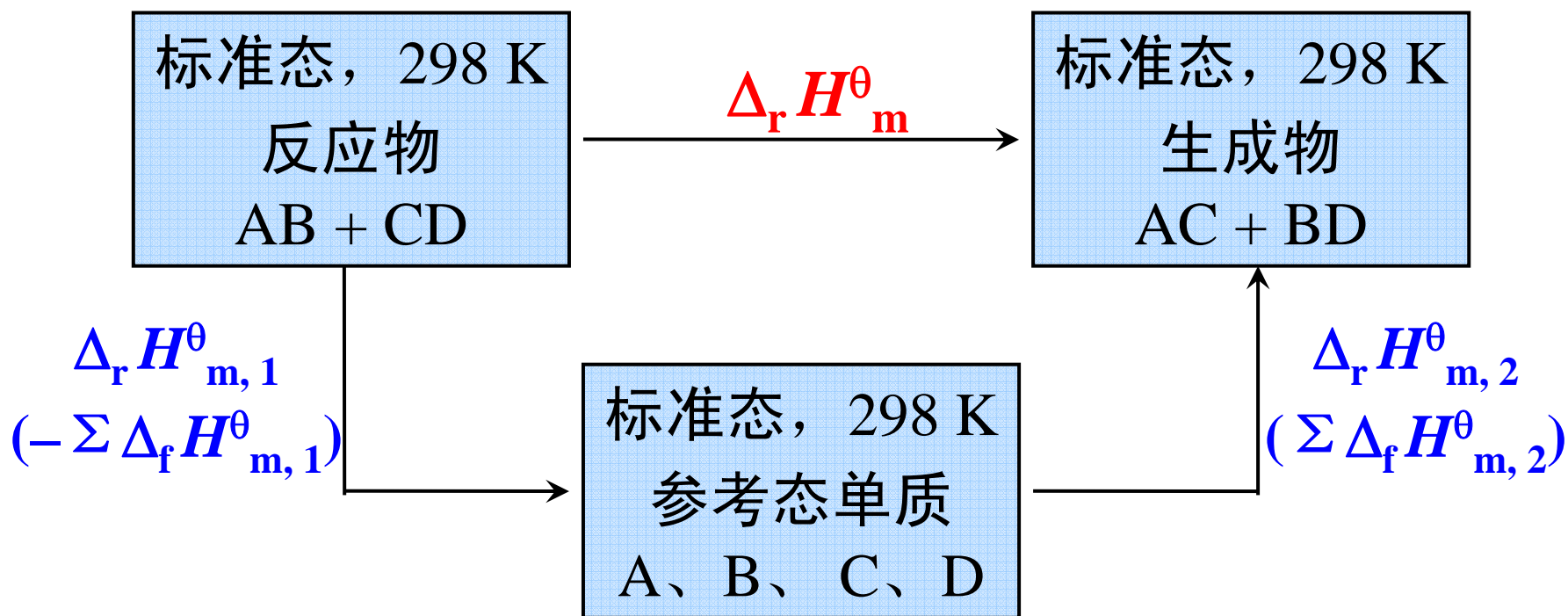


$$\Delta_r H_m^\theta = 822.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

各物质的标准生成焓是唯一的，是标准反应焓的特例

➤ 标准反应焓 (化学反应热效应) 的计算

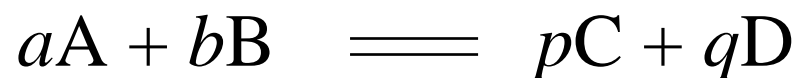
(1) 用标准生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 计算标准反应焓 $\Delta_r H_m^\theta$



$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_{m,1}^\theta + \Delta_r H_{m,2}^\theta$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = \sum \Delta_f H_{m,2}^\theta - \sum \Delta_f H_{m,1}^\theta$$

对于一般反应：

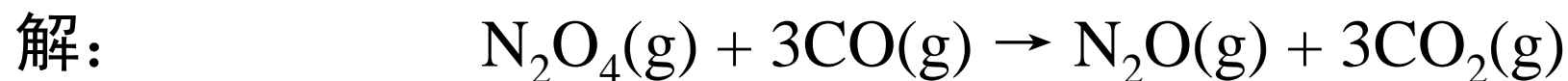
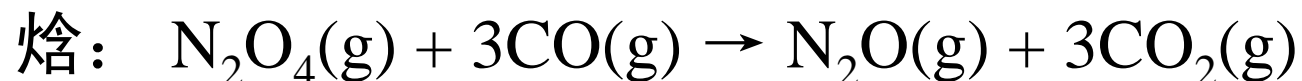


a, b, p, q : 反应中各物质的化学计量数

计算反应热效应 $\Delta_r H_m^\theta$ 公式为：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= [p \cdot \Delta_f H_m^\theta(C) + q \cdot \Delta_f H_m^\theta(D)] - \\ &\quad [a \cdot \Delta_f H_m^\theta(A) + b \cdot \Delta_f H_m^\theta(B)] \\ &= \sum \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \sum \Delta_f H_m^\theta(\text{反应物})\end{aligned}$$

【例题1】利用标准生成焓数据计算下列反应的标准反应

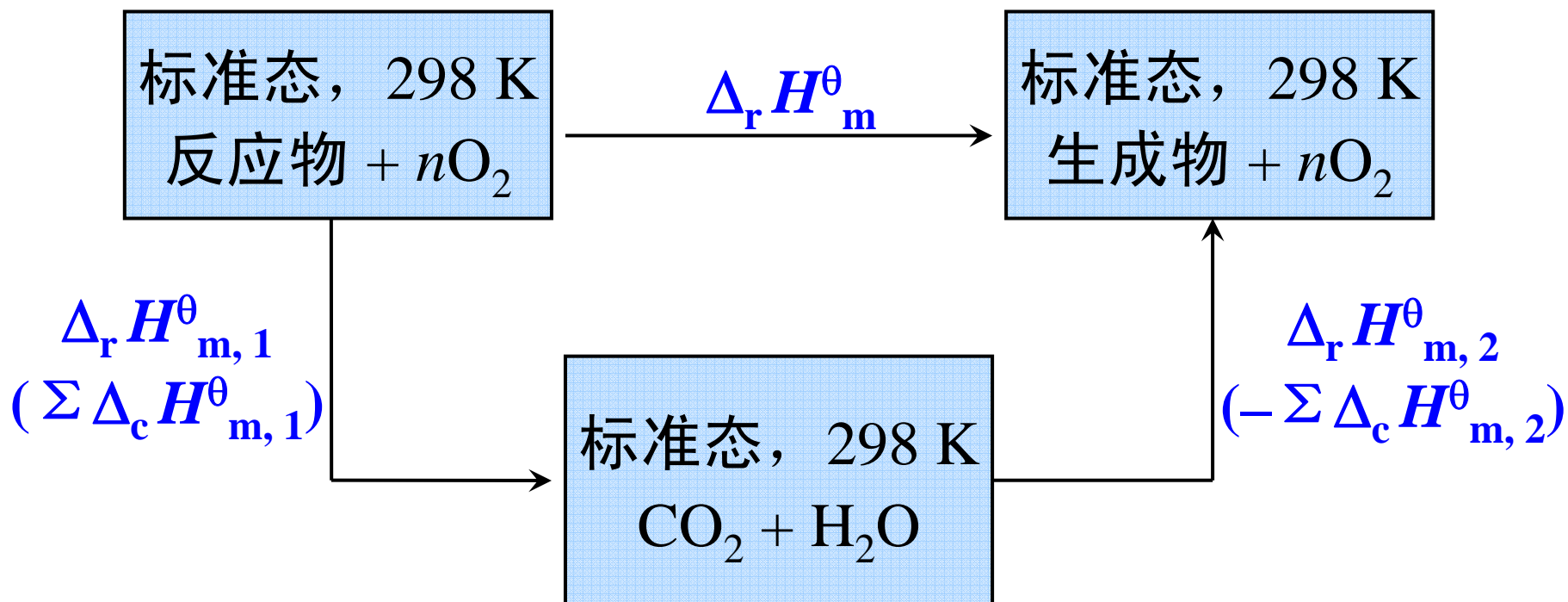


$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 9.16 \quad -110.52 \quad 81.05 \quad -393.14$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m^\theta &= \Sigma \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \Sigma \Delta_f H_m^\theta(\text{反应物}) \\ &= [3 \times (-393.14) + 81.05] - [3 \times (-110.52) + 9.16] \\ &= -775.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

即该反应为放热反应

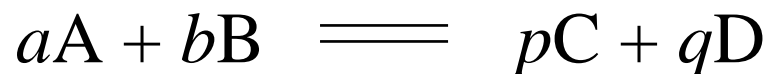
(2) 用标准燃烧焓 $\Delta_c H^\theta_m$ 计算标准反应焓 $\Delta_r H^\theta_m$



$$\Delta_r H^\theta_m = \Delta_r H^\theta_{m,1} + \Delta_r H^\theta_{m,2}$$

$$\therefore \Delta_r H^\theta_m = \Sigma \Delta_c H^\theta_{m,1} - \Sigma \Delta_c H^\theta_{m,2}$$

对于一般反应：



a, b, p, q : 反应中各物质的化学计量数

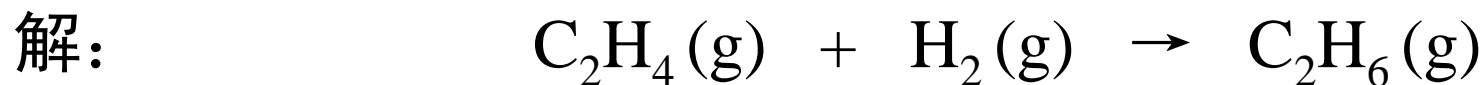
计算反应热效应 $\Delta_r H_m^\theta$ 公式为：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= [a \cdot \Delta_c H_m^\theta(A) + b \cdot \Delta_c H_m^\theta(B)] - \\ &\quad [p \cdot \Delta_c H_m^\theta(C) + q \cdot \Delta_c H_m^\theta(D)] \\ &= \sum \Delta_c H_m^\theta(\text{反应物}) - \sum \Delta_c H_m^\theta(\text{生成物})\end{aligned}$$

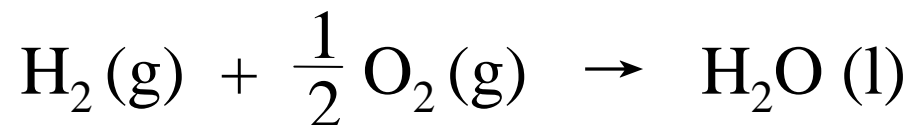
注意：

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

【例题2】根据表 4-1 中 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的标准燃烧焓数据，计算反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准热效应



$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1411.0 \quad ? \quad -1559.8$$



$$\therefore \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = \Sigma \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{反应物}) - \Sigma \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{生成物})$$

$$= [-1411.0 + (-285.83)] - (-1559.8)$$

$$= -137.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{即该反应为放热反应}$$

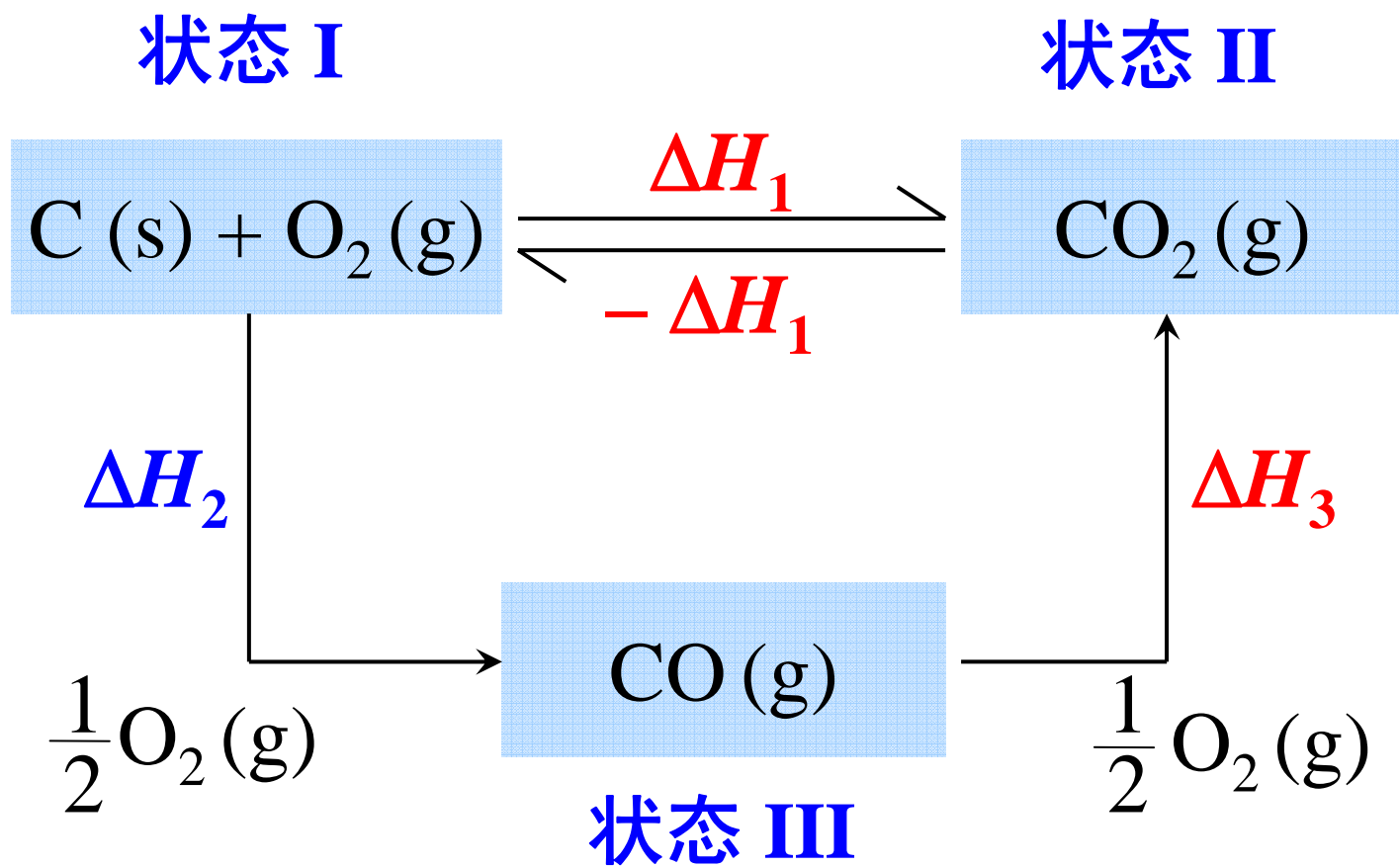
4.3.5 Hess 定律及其应用

➤ Hess 定律

不管化学反应是一步或分几步完成，其反应的热效应总是相同的，或者说：总反应的热效应等于各分反应热效应之和

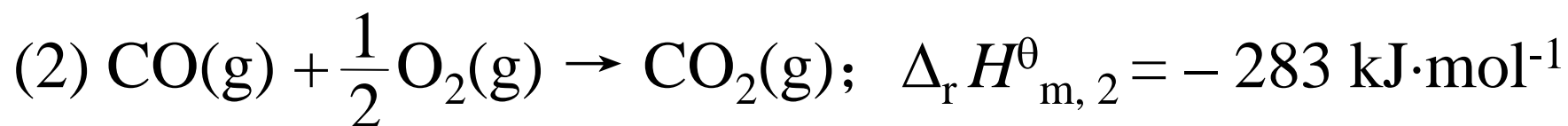
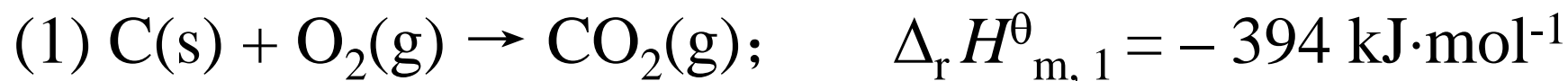
Hess 定律是**状态函数特性**的反应：反应热只与反应的始终态有关，与反应所经历的途径无关

Hess 定律的实际意义重大：间接计算难以实现的化学反应的热效应



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

【例题1】已知 298 K 下列两个反应热的实验值：



求 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ 的 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}, 3}^{\theta} = ?$

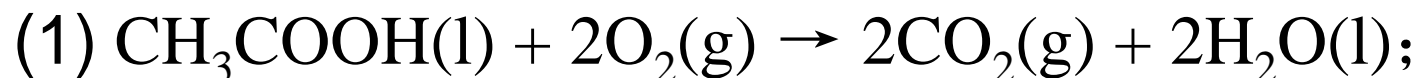
解：待求反应 $(3) = (1) - (2)$

$$\therefore \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}, 3}^{\theta} = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}, 1}^{\theta} - \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}, 2}^{\theta} = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

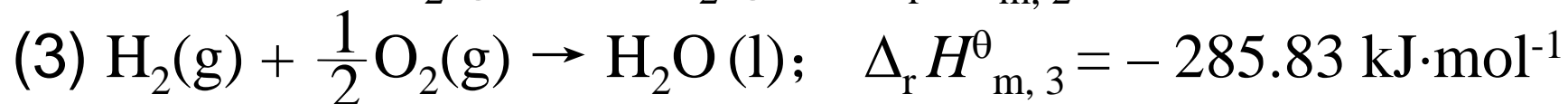
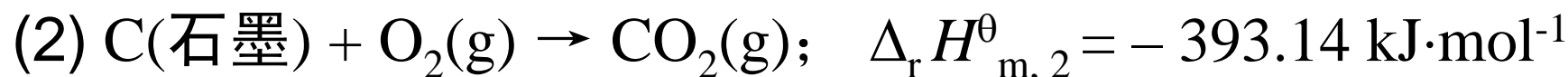
碳和氧生成 CO 的反应热虽无法直接测量，但利用 Hess 定律不难间接计算

➤ 利用 Hess 定律计算 $\Delta_r H_m^\theta$

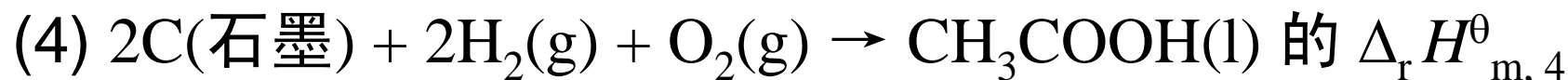
【例题2】已知：



$$\Delta_r H_{\text{m},1}^\theta = -873.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



试求反应：

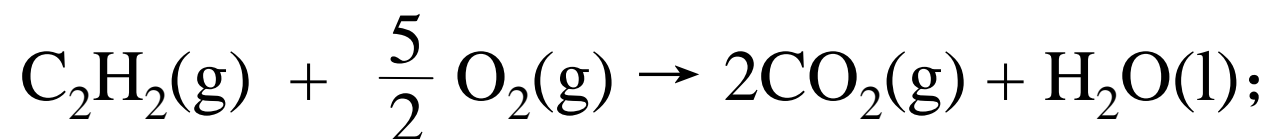


解：(4) = (2) \times 2 + (3) \times 2 - (1)

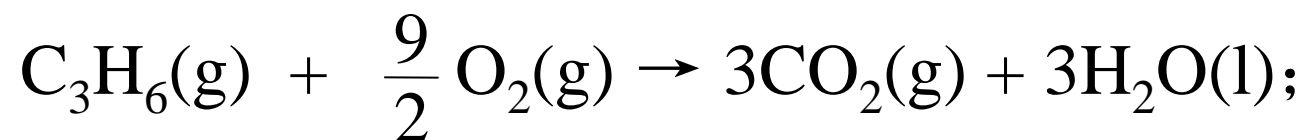
$$\begin{aligned}\therefore \Delta_r H_{\text{m},4}^\theta &= 2 \times \Delta_r H_{\text{m},2}^\theta + 2 \times \Delta_r H_{\text{m},3}^\theta - \Delta_r H_{\text{m},1}^\theta \\ &= -484.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Hess 定律的应用

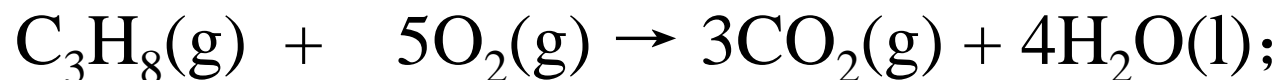
1. 寻找高能燃料



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -1299.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

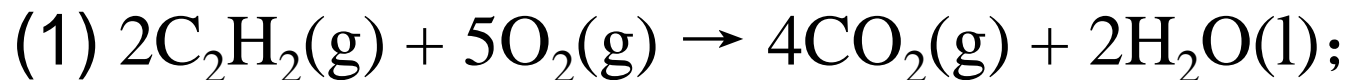


$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -2058.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

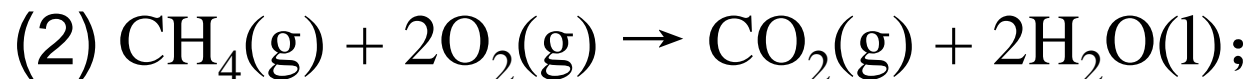


$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -2219.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

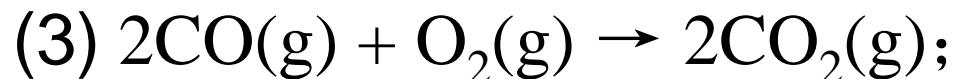
有三个反应：



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -2599.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



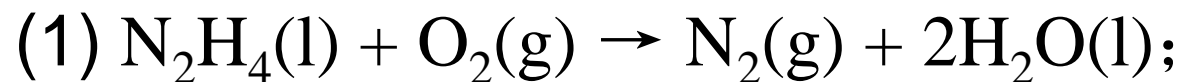
$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -890.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



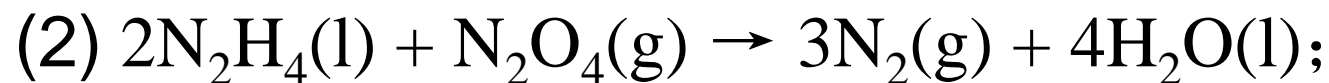
$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -565.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

试回答：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？

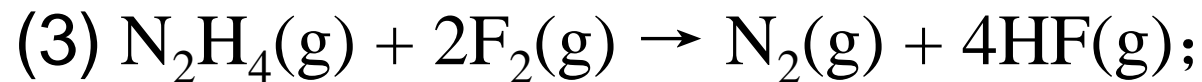




$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -622.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

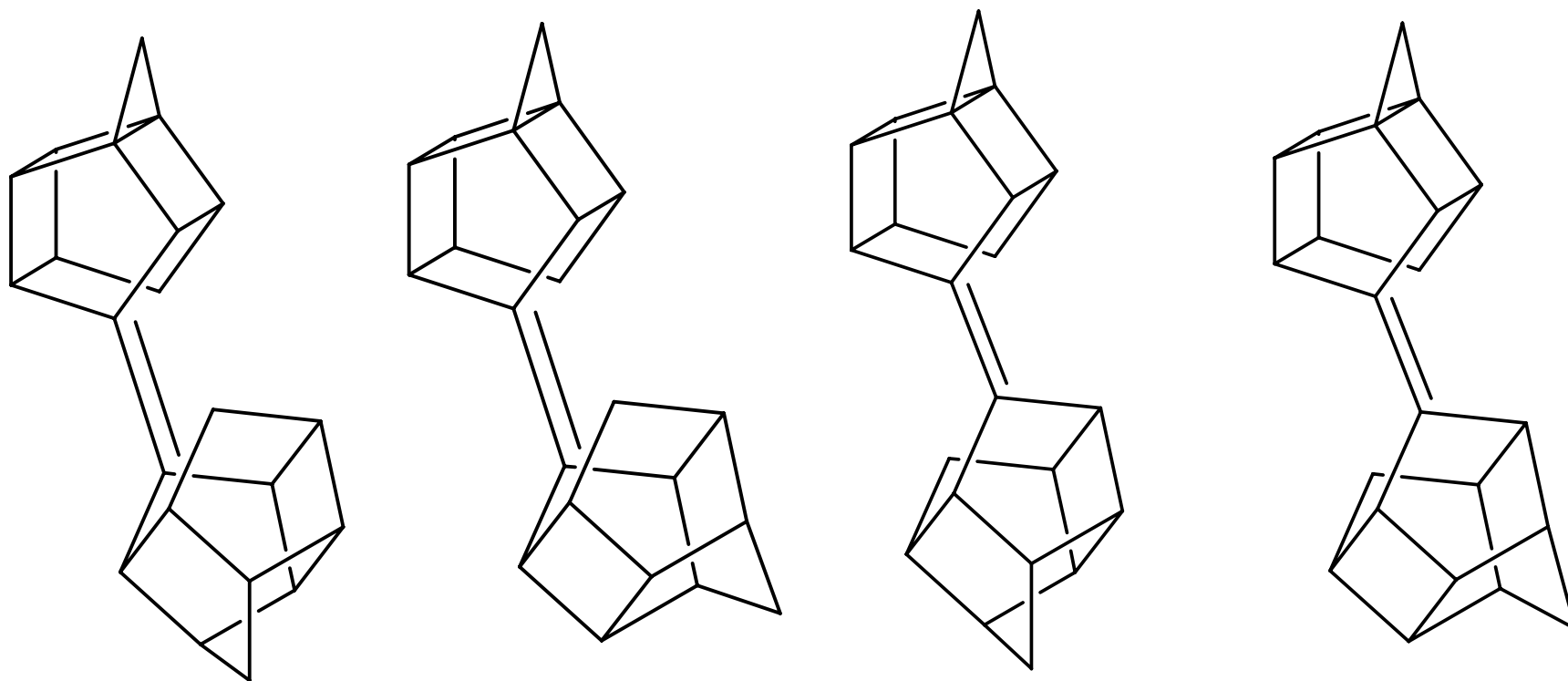


$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -1253.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\theta} = -1135.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

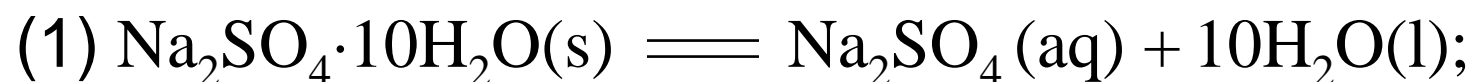




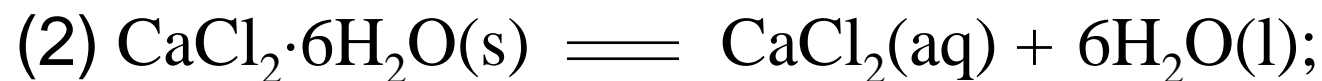
$C_{22}H_{24}$ 系列的多环烃类化合物

2. 相变储能和化学储能

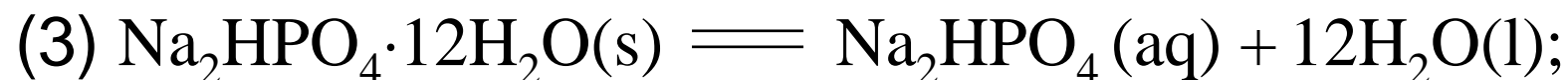
相变储热，就是利用物质相变过程的热效应进行能量的存储和释放



$$\Delta_r H_m^\theta = 81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



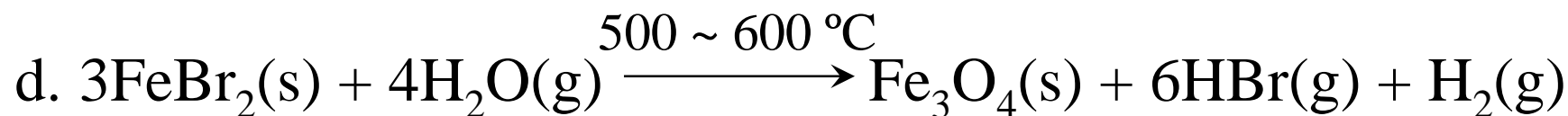
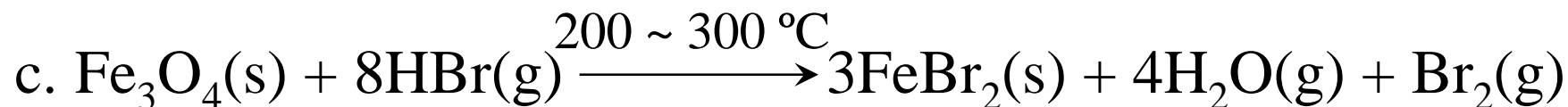
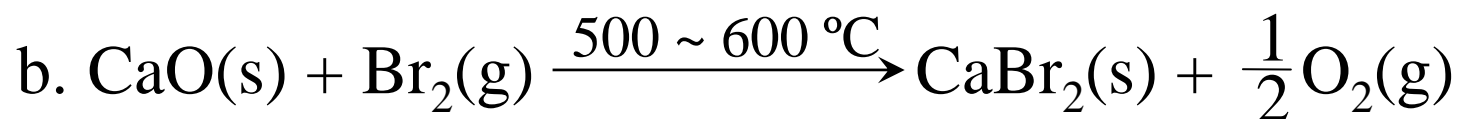
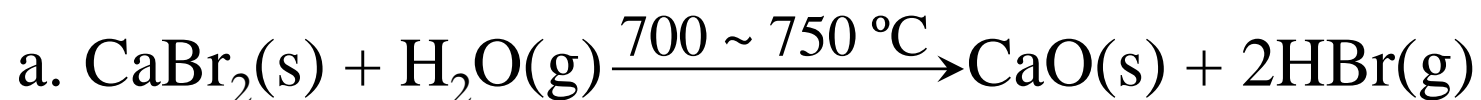
$$\Delta_r H_m^\theta = 39.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



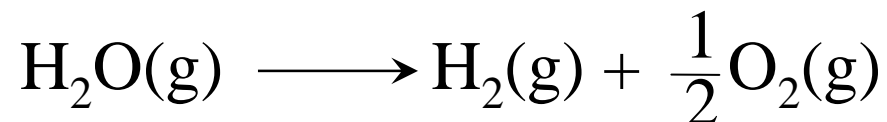
$$\Delta_r H_m^\theta = 73.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 热化学循环法

钙-铁-溴热化学循环：



循环的总结果是水在较低温度(不超过750 °C)下分解：



$$H \equiv U + pV$$

$$Q_p = \Delta H$$

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

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

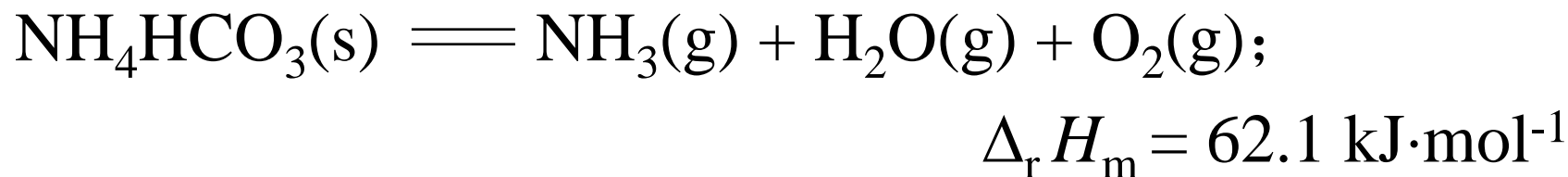
利用 Hess 定律计算 $\Delta_r H_m^\theta$: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

目的：判断化学反应的方向，不是简单的概念游戏

单凭 ΔH 能否对化学反应的方向做出可靠判断？

19 世纪中叶 Berthelot 和 Thomson 等人主张用 ΔH 来判断反应发生的方向：放热反应因系统能量降低，应该能自发进行

但确实存在一些能自发进行的吸热反应，如：

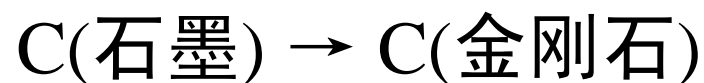
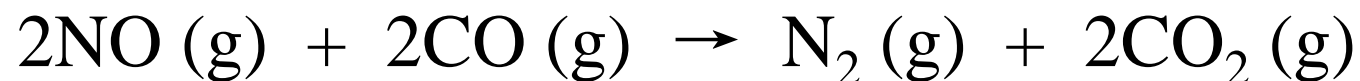


因此 ΔH 不足以作为反应方向的判据

➤ 热力学第一定律应用的局限性:

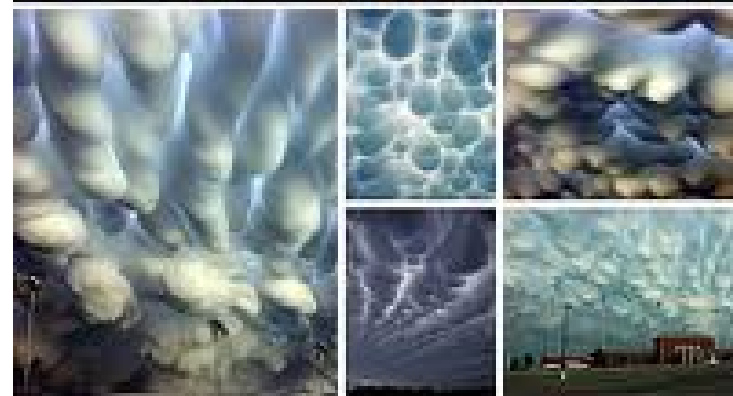
1. 对在指定条件下，系统中某一状态的变化 (物理的、化学的、遵循热力学第一定律的反应) 是否自动发生？
2. 若能发生，能进行到什么程度？
3. 若不能发生，能否改变条件促使其发生？

例如：



4.4 热力学第二定律

4.4.1 自发过程



➤ 自发过程

没有外力作用或人为干预而能自动进行的过程

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	$-\Delta E$	$\Delta E = 0$
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	?	?	?

➤ 自发过程的特征

(1) **具有不可逆性**：只能朝某一确定的方向进行

自发过程的逆过程不能自发进行。若要进行，必须借助外力，即环境对系统做功

(2) **过程有一定的限度，最终将达到平衡状态**

(3) **由一定的物理量判断变化的方向和限度**

对于化学反应，有无判据判断进行的方向和限度？

热力学第二定律可判断自发过程方向和限度

4.4.2 熵

熵的发现



Sadi Carnot
(1796–1832)
法国工程师

- 1824 年，法国青年工程师Sadi Carnot 发现**理想热机效率存在上限**，且与两个热源的温度相关
- 1850 年，Clausius 首次提出**热温熵**的概念，并给出**热力学第二定律**的数学表达式

熵的热力学定义

- **热温熵**：恒温下 **熵是状态函数**

$$S_{\text{终}} - S_{\text{始}} = \Delta S = Q_{\text{rev}}/T$$

熵与自发过程的方向

由于熵是**状态函数**，对任何过程（可逆或不可逆）：

$$\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}}$$

对**可逆过程**：

$$\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = (Q_{\text{rev}}/T) + (-Q_{\text{rev}}/T) = 0$$

对**不可逆过程**：

$$\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} > (Q_{\text{irrev}}/T) + (-Q_{\text{irrev}}/T) = 0$$

合并得

$$\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0$$

此式即为**热力学第二定律**的表达式

热力学第二定律

➤ 熵增原理 (第一种表达形式)

宇宙 (孤立系统) 的熵趋向于增加 ($\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$)

➤ 其他表达形式

Maxwell表达

当你把一杯水倒入大海之后，你不可能再从大海里取回这杯水

Clausius 表达

不可能使热量由低温物体传递到高温物体，而不引起其他变化，即热量不可能自动地由低温物体向高温物体传递

➤ 混乱度和微观状态

例：将一些不同分子放在两个不同的格子里，各种摆放的方式设想为**微观状态**

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}	2^{100}
N	2^N	2^N

微观状态数越多，系统越混乱，越复杂

熵的统计力学定义

把一定宏观状态下系统可能出现的微观状态数目定义为此宏观状态的**混乱度**，以 Ω 表示

➤ Boltzmann 方程

1877 年，Boltzmann 提出一简洁的微观统计方程：

$$S = k \ln \Omega$$

Ω ：混乱度，微观状态数

k ：Boltzmann 常数， $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

S 是**宏观量**， Ω 是**微观量**，连接物质**宏观**和**微观**性质



玻尔兹曼
奥地利物理学家
现代物理学奠基人

根据 Boltzmann 方程 $S = k \ln \Omega$

$$\Delta S = k \ln(\Omega_2 / \Omega_1)$$

➤ 不同因素对系统熵的影响

体积 体积增大，微观状态数增加，熵增

温度 根据气体分子运动论，温度上升，分子运动加剧，分子间碰撞次数增加，导致微观状态数增加，熵增

粒子个数 粒子个数增多，微观状态数增加，熵增

4.4.3 熵的性质

熵是状态函数，具有广度性质，具有加和性

(1) 对同一物质， $S(s) < S(l) < S(g)$

(2) 对同一聚集态， $S_{\text{高温物}} > S_{\text{低温物}}$ ； $S_{\text{低压}} > S_{\text{高压}}$

(3) 对不同物质，粒子越大，结构越复杂，其运动状态越复杂，混乱度越大，熵值越大

(4) 温度降低，物质熵值减小



Walther Nernst
(1864~1941)
德国化学家
1920年获 Nobel
化学奖

➤ 热力学第三定律

1906 年，Nernst 提出**热力学第三定律**：当温度接近绝对零度时，**完美晶体**的熵趋近于零

➤ 以上定律可由完美晶体的微观状态数判断：0 K 时，晶体中各质点不存在热运动，微观状态数为1

➤ 实际上存在**零点能**和**零点熵**，上述定律只是定义了熵的一个**相对零点**

(5) 熵是状态函数,

$$\therefore \Delta S = S_{\text{终}} - S_{\text{始}}$$

如系统从 0 K 加热至某温度 T , 则

$$\Delta S = S_T - S_0$$

因为 $S_0(0 \text{ K, 完整晶体}) = 0$

$$\therefore \Delta S = S_T$$

过程的熵变 ΔS 就是该物质在热力学温度 T 时的熵值

与 U 和 H 不同:

在任意温度下, 任何物质都有确定的熵值; 绝对零度以上的任何温度的熵值总是正值

4.4.4 化学反应的熵变

➤ 标准摩尔熵

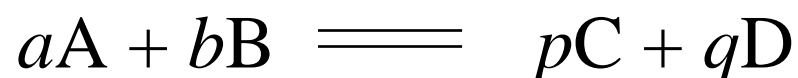
在热力学标准态下，单位物质的量的纯物质的熵值，称为**标准摩尔熵** (简称为**标准熵**)，用 $S_m^\theta(T)$ 表示，单位 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

若干物质的 $S_m^\theta(298.15\text{ K})$ 见附录二

➤ 标准态下化学反应的熵变

根据熵的状态函数性质，一个化学反应前后的熵变等于生成物 (终态) 的熵之和减去反应物 (始态) 的熵之和

对于一般反应：



a, b, p, q : 反应中各物质的化学计量数

计算化学反应熵变 $\Delta_r S_m^\theta$ 公式为：

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= [p \cdot S_m^\theta(C) + q \cdot S_m^\theta(D)] - [a \cdot S_m^\theta(A) + b \cdot S_m^\theta(B)] \\ &= \sum S_m^\theta(\text{生成物}) - \sum S_m^\theta(\text{反应物})\end{aligned}$$

【例题2】 根据附录二中标准熵的数据，计算下列反应的标准熵变：
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

解：
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

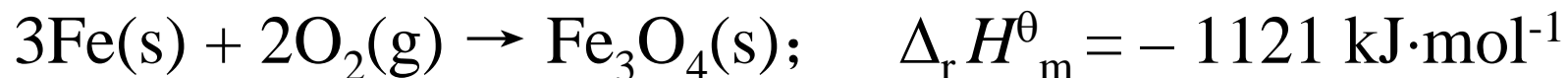
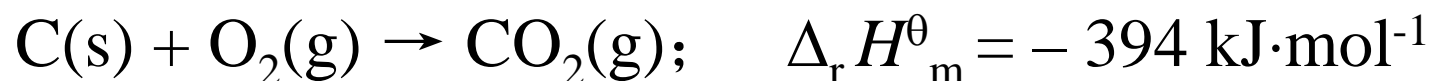
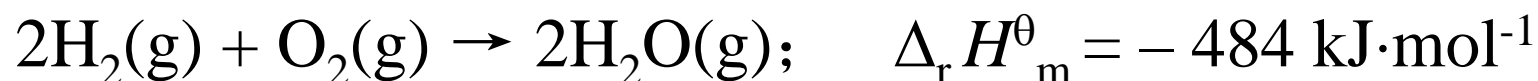
$$S^\theta_{\text{m}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 186.15 \quad 188.72 \quad 213.64 \quad 130.57$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_{\text{r}} S^\theta_{\text{m}} &= [S^\theta_{\text{m}}(\text{CO}_2, \text{g}) + 4S^\theta_{\text{m}}(\text{H}_2, \text{g})] - \\ &\quad [S^\theta_{\text{m}}(\text{CH}_4, \text{g}) + 2S^\theta_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] \\ &= (213.34 + 4 \times 130.57) - (186.15 + 2 \times 188.72) \\ &= 172.33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

化学自发反应的判据

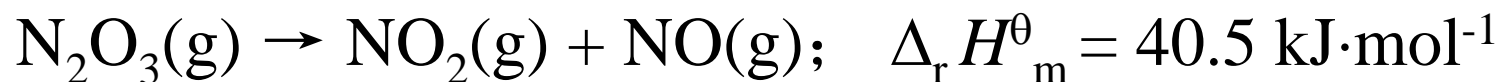
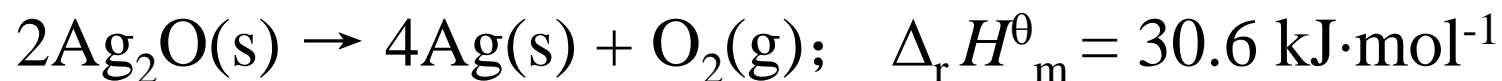
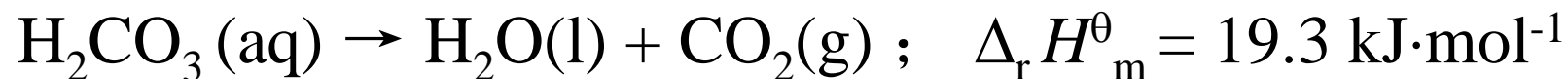
自发过程可用一定的物理量来判断变化的方向和限度，**化学反应用什么物理量判断变化的方向和限度？**

焓变 $\Delta_r H$



此类反应发生时系统能量降低，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。任何系统都有趋于能量最低的倾向

熵变 $\Delta_r S$



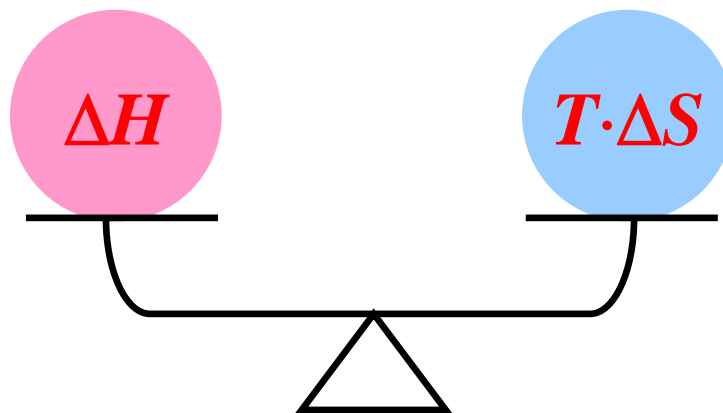
此类反应是吸热过程，也能自发进行。反应发生时，系统中微粒运动状态从有序变成无序，混乱度增加。任何系统都有趋于最大混乱度的倾向

熵增原理可判断过程的方向性和限度

孤立系统中自发过程总是向混乱度增大的方向进行，达到平衡状态时混乱度最大 \rightarrow 难于计算

因此，过程的自发性取决于焓变和熵变两大因素

从能量角度看，即受过程的焓效应和熵效应 ($\Delta_r H$ 和 $T \cdot \Delta_r S$) 的影响



4.5 Gibbs函数与化学反应自发性的判据

➤ Gibbs 函数



Josiah Willard Gibbs
(1839~1903)
美国应用数学家
Yale University

1873 年，美国化学家 Gibbs 引进一个新的函数：Gibbs 函数 (**Gibbs 自由能**)，用 G 表示，单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，将 H 和 S 统一起来，判断自发反应方向

Gibbs 函数的定义式为

$$G \equiv H - TS$$

H 、 S 和 T 都是状态函数， G 是一组合的状态函数

4.5.1 Gibbs 函数判据

由 Gibbs 函数定义式 $G \equiv H - TS$

在恒温恒压下，系统的 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gibbs 等温方程式}$$

➤ 化学反应自发性与 ΔG 的关系

根据热力学第二定律，孤立系统自发过程 $\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$

$$\therefore \Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{系统}} + (-\Delta H_{\text{系统}} / T) \geq 0$$

在上式中代入 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ，得到

$$\text{对于自发过程} \quad \Delta G_{\text{系统}} \leq 0$$

恒温恒压，只做体积功

恒温恒压、只做体积功，某过程自发性的 Gibbs
函数判据：

$\Delta G < 0$ ，或 $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ ，过程自发

$\Delta G > 0$ ，或 $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ ，过程非自发

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

即在恒温恒压下，只做体积功的系统：

发生自发过程时， $G \downarrow$ ；

系统达到平衡时， $G \downarrow$ 至最小，并保持恒定不变

(Gibbs 函数最小原理)

G 变大，需要依靠外力做功，过程才能发生，非自发过程

➤ 化学反应自发性的判据

某过程自发性的 Gibbs 函数判据：

恒温恒压、只做体积功

$$\Delta G \leq 0$$

也是化学反应自发性的最常用判据

(1) 恒温恒压、只做体积功的化学反应，总是向 $\downarrow G$ 的方向进行；

(2) 化学反应的推动力，是反应中生成物与反应物的 $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \sum \Delta G (\text{生成物}) - \sum \Delta G (\text{反应物})$$

对于 $\Delta_r G = \Sigma \Delta G (\text{生成物}) - \Sigma \Delta G (\text{反应物})$

$$\Delta_r G < 0, \quad \Sigma \Delta G (\text{生成物}) < \Sigma \Delta G (\text{反应物})$$

反应的 $G \downarrow$, 化学反应自发进行;

$$\Delta_r G > 0, \quad \Sigma \Delta G (\text{生成物}) > \Sigma \Delta G (\text{反应物})$$

反应的 $G \uparrow$, 需外界做功反应才可进行, 非自发反应;

$$\Delta_r G = 0, \quad \Sigma \Delta G (\text{生成物}) = \Sigma \Delta G (\text{反应物})$$

化学反应处于平衡状态

➤ 化学反应的 $\Delta_r G$ 和符号

Gibbs 等温方程式: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

ΔG 的符号? 由于 $T > 0$

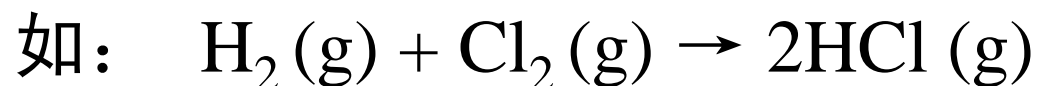
$\therefore \Delta G$ 的符号 $\leftarrow \Delta H$, ΔS 的符号和大小
对化学反应, 存在以下四种情况:

$$\Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0; \quad \Delta_r H > 0, \Delta_r S < 0;$$

$$\Delta_r H < 0, \Delta_r S < 0; \quad \Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0$$

Gibbs 等温方程式: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

- (1) $\Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G$ 恒为负值 } 该反应可在任何温度下进行
对应于化学反应: 放热, 熵增



- (2) $\Delta_r H > 0, \Delta_r S < 0, \Delta_r G$ 恒为正值 } 该反应在任何温度下都不可能自发进行
对应于化学反应: 吸热, 熵减

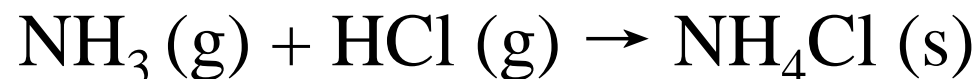


Gibbs 等温方程式: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

(3) $\Delta_r H < 0, \Delta_r S < 0$

对应于化学反应: 放热, 熵减

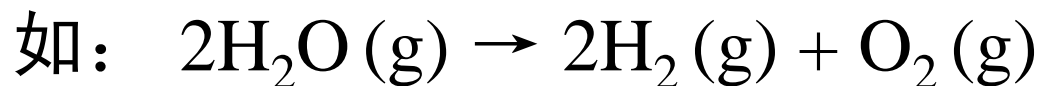
} 该反应可在低温下自发进行



(4) $\Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0$

对应于化学反应: 吸热, 熵增

} 该反应可在高温下自发进行



Gibbs 等温方程式: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

化学反应的 $\Delta_r G$ 和符号

反应情况	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	化学反应
(1) 放热、熵增	—	+	所有温度均为 —	任何温度都自发
(2) 吸热、熵减	+	—	所有温度均为 +	任何温度都不自发
(3) 放热、熵减	—	—	低温为 — 高温为 +	低温下自发
(4) 吸热、熵增	+	+	低温为 + 高温为 —	高温下自发

考虑温度的自发性判据

Gibbs 等温方程式: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

若化学反应的熵变极小, $\Delta_r S \approx 0$,

$$\therefore \Delta_r G \approx \Delta_r H$$

反应方向直接由 $\Delta_r H$ 决定:

放热反应, $\Delta_r H < 0$, 即 $\Delta_r G < 0$, 反应能自发进行

吸热反应, $\Delta_r H > 0$, 即 $\Delta_r G > 0$, 反应不能自发进行

综上所述, 一个自发过程趋向于:

- (1) 降低系统的能量 ($\Delta_r H$, 焓效应)
- (2) 增加系统的混乱度 ($T \cdot \Delta_r S$, 熵效应)

4.5.2 Gibbs 函数的物理意义

1. Gibbs 函数是状态函数

Gibbs 函数的定义式为

$$G \equiv H - TS$$

Gibbs 函数是状态函数，**具有下列性质：**

- (1) 始终态一定，系统的 ΔG 是一定值，与过程无关；
- (2) $\Delta G_{\text{正过程}} = -\Delta G_{\text{逆过程}}$ ；
- (3) 具有加和性：若一个过程可看作几个过程之和，该过程的 $\Delta G_{\text{总}}$ 等于各分过程的 $\Delta G_{\text{分}}$ 之和；
- (4) G 的绝对值无法确定， ΔG (自发过程的判据) 更重要

2. Gibbs 函数变是自发过程的推动力

某过程自发性的 Gibbs 函数判据：

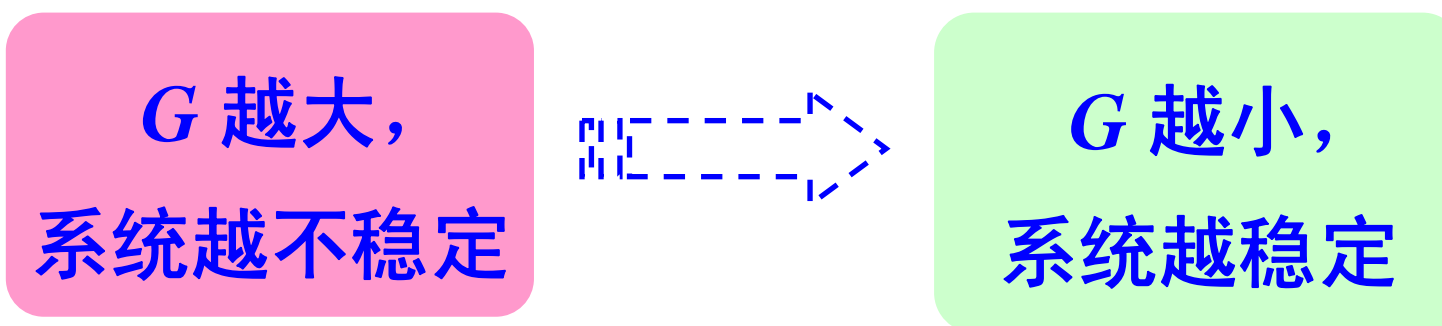
在恒温恒压下，只做体积功，

$$\Delta G \leq 0$$

自发过程的方向是使系统的 Gibbs 函数减小

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	$-\Delta T$	$\Delta T = 0$
化学反应	G 大 → G 小	$-\Delta G$	$\Delta G = 0$

过程	方向	过程推动力	过程终止
化学反应	$G \text{ 大} \rightarrow G \text{ 小}$	$-\Delta G$	$\Delta G = 0$



Gibbs 函数是系统稳定性的量度，任何系统都有减小其 Gibbs 函数的自发趋势

3. Gibbs 函数是可利用的能量

Gibbs 函数的定义式为：

$$G \equiv H - TS$$

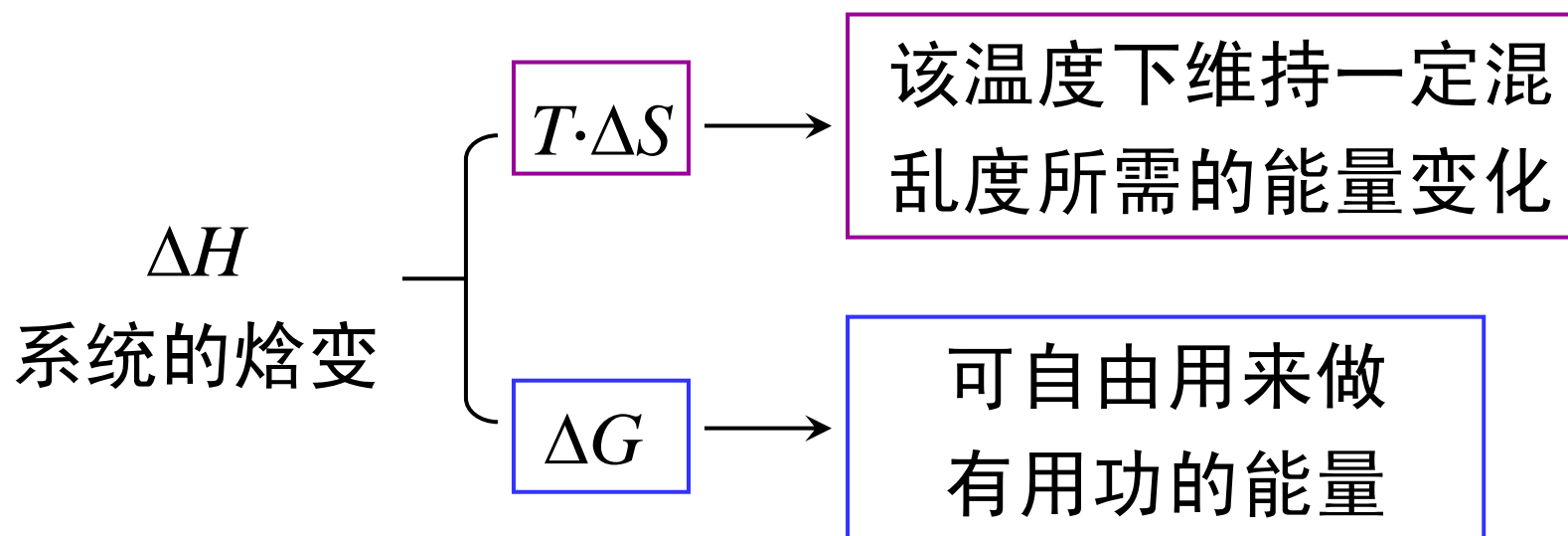
$$\therefore H = G + TS$$

可自由转变为
其他形式的能量

维持温度和
混乱度所耗能量

对于 $H = G + TS$

若恒温变化 $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$



ΔG 物理意义： 恒温恒压下，系统所做的**最大有用功**

恒温恒压下 $\Delta G = W'_{\max}$

3.5.3 化学反应的 Gibbs 函数变计算

1. 化学反应中标准 Gibbs 函数变

在热力学标准态下，由参考态单质生成单位物质的量的化合物的 Gibbs 函数变，称该物质的**标准摩尔生成 Gibbs 函数变**，简称**标准生成 Gibbs 函数变**，记作 $\Delta_f G_m^\theta$ ，单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

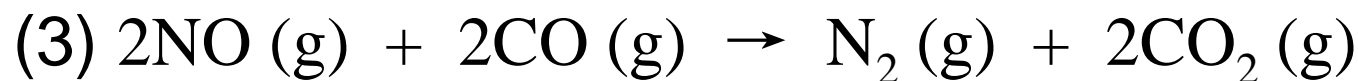
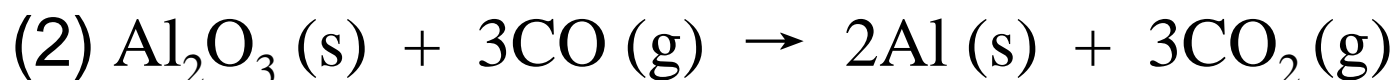
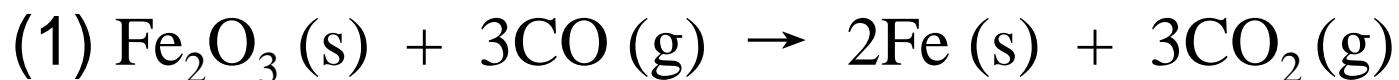
参考态单质的标准生成 Gibbs 函数变为 0

常见各物质的 $\Delta_f G_m^\theta$ 的数值见**附录二**

一个化学反应的标准 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\theta$ ，等于该反应中各生成物的标准生成 Gibbs 函数变之和，减去各反应物的标准生成 Gibbs 函数变之和

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

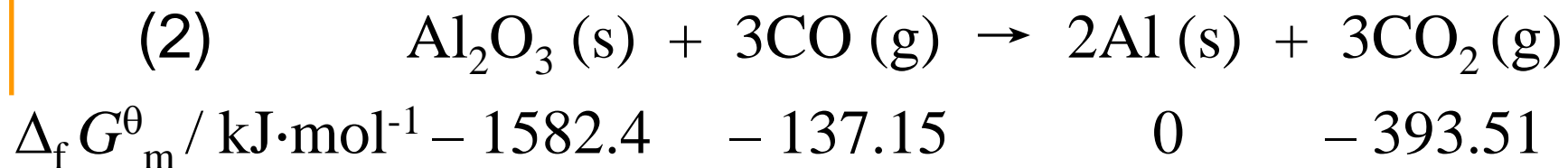
【例题1】 根据各物质的标准生成 Gibbs 函数变 $\Delta_f G_m^\theta$, 计算下列反应在 298 K 时的标准 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\theta$:



$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -742.24 \quad -137.15 \quad 0 \quad -393.51$$

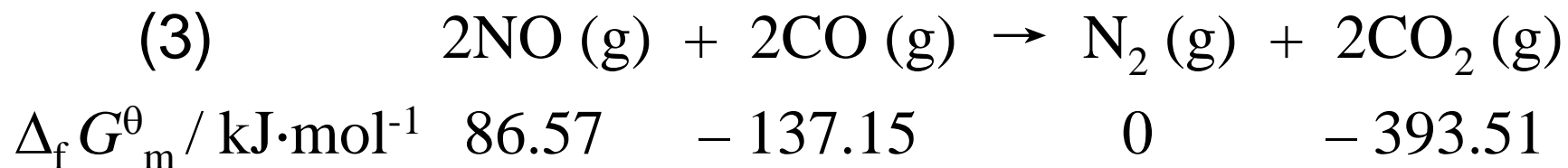
$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m^\theta &= \Sigma \Delta_f G_m^\theta (\text{生成物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\theta (\text{反应物}) \\ &= 3 \times (-393.51) - [3 \times (-137.15) + (-742.24)] \\ &= -26.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

该反应在标态下、298 K 能自发进行



$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m^\theta &= \sum \Delta_f G_m^\theta (\text{生成物}) - \sum \Delta_f G_m^\theta (\text{反应物}) \\ &= 3 \times (-393.51) - [3 \times (-137.15) + (-1582.4)] \\ &= 813.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

该反应在标态下、298 K 不能自发进行



$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m^\theta &= \sum \Delta_f G_m^\theta (\text{生成物}) - \sum \Delta_f G_m^\theta (\text{反应物}) \\ &= 2 \times (-393.51) - [2 \times (-137.15) + 86.57] \\ &= -685.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

该反应在标态下、298 K 能自发进行，进行的可能性很大

➤ 溶液中离子的标准热力学数据

在 100 kPa 下，对于 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 理想溶液中的 H^+

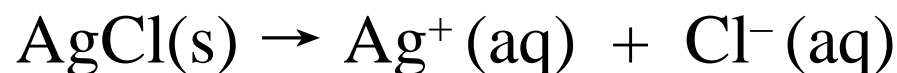
$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}^+) = 0, \quad \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}^+) = 0, \quad S_{\text{m}}^{\theta}(\text{H}^+) = 0$$

由此可得出其他离子的标准热力学数据

理想溶液：溶液中的任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液

利用附录，可进行有关离子反应的热力学计算

【例题2】 根据各物质的标准生成 Gibbs 函数变 $\Delta_f G_m^\theta$ ，计算下列离子反应在 298 K 时的标准 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\theta$ ：



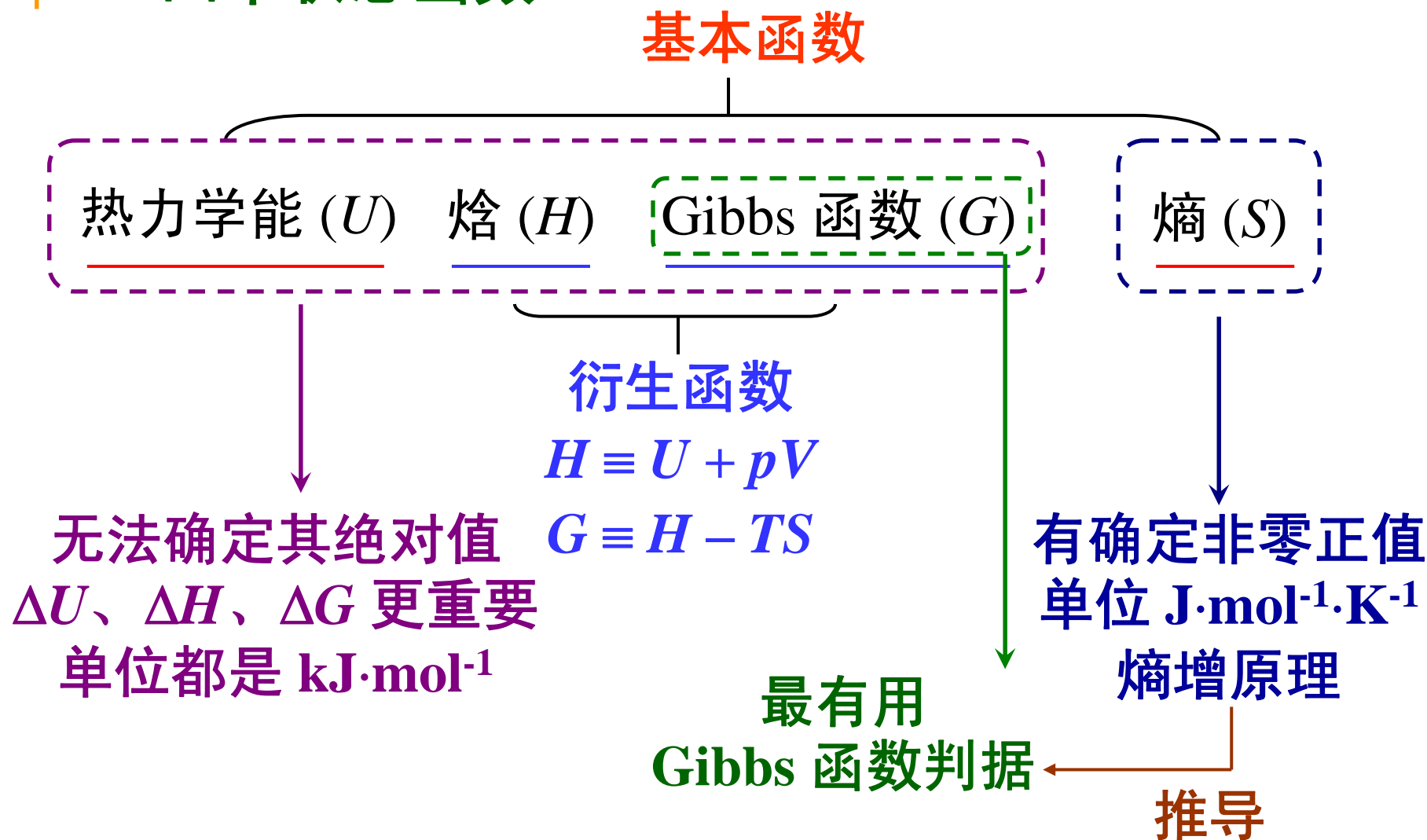
解： $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -109.80 \quad 77.11 \quad -131.17$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m^\theta &= \sum \Delta_f G_m^\theta(\text{生成物}) - \sum \Delta_f G_m^\theta(\text{反应物}) \\ &= (-131.17 + 77.11) - (-109.80) \\ &= 55.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

该反应在标态下、298 K 不能自发进行

➤ 四个状态函数



2. 利用等温方程式的计算

Gibbs 等温方程式: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

➤ 298 K 下 $\Delta_r G_m^\theta$ 的计算

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

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

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

再代入等温方程式计算即得,

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta \quad T = 298 \text{ K}$$

【例题3】根据标准态下各物质的热力学数据，计算下列反应在 298 K 时的标准 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\theta$ ：



铝热反应

$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -742.24 \quad -1582.4 \quad 0$$

解：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= \Sigma \Delta_f G_m^\theta(\text{生成物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\theta(\text{反应物}) \\ &= -1582.4 - (-742.24) \\ &= -840.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

或



$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -824.25 \quad -1675.7 \quad 0$$

$$S_m^\theta / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad 28.32 \quad 87.40 \quad 50.92 \quad 27.28$$

$$\text{解: } \Delta_r H_m^\theta = -1675.7 - (-824.25) = -851.45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\theta &= (2 \times 27.28 + 50.92) - (87.40 + 2 \times 28.32) \\ &= -38.56 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta \\ &= -851.45 - 298 \times (-38.56) \times 10^{-3} \\ &= -840.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

两种算法结果是一致的

➤ 其他温度下 $\Delta_r G_{m,T}^\theta$ 的计算

附录二中 $\Delta_f G_m^\theta$ 是**标准态、298 K**的数据，大多反应不在 298 K 进行， $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 都是温度的函数

近似计算：

$\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta \rightarrow$ 近似看作与温度无关

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

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

再代入等温方程式计算即得，

$$\Delta_r G_{m,T}^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta$$

【例题4】 计算反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ 在 1200 K 时的标准 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\theta$:

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

$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -393.14 \quad -110.52$$

$$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 5.74 \quad 213.64 \quad 197.56$$

$$\Delta_r H_m^\theta = [2 \times (-110.52)] - (-393.14) = 172.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = (2 \times 197.56) - (213.64 + 5.74) = 175.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

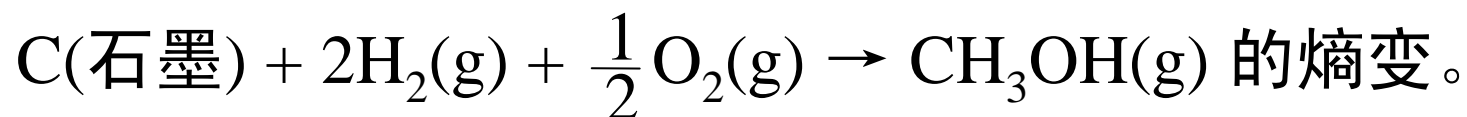
$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta \\ &= 172.10 - 1200 \times 175.74 \times 10^{-3} = -38.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

该反应在标态下、1200 K 的高温下自发进行

利用等温方程式： $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta$

已知 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 中任两项，可求第三项

【例题5】已知 298 K 时 $\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = -201.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f G_m^\theta(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = -161.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试计算反应：



解： $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_f G_m^\theta(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = -161.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = -201.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta_r S_m^\theta &= (\Delta_r H_m^\theta - \Delta_r G_m^\theta) / T \\ &= [-201.08 - (-161.42)] \times 10^3 / 298 \\ &= -133.09 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

4.5.4 Gibbs函数的应用

1. 判断反应进行的方向和限度

➤ 非标准状态下化学反应的 $\Delta_r G_m$ (化学平衡内容)

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln J$$

$\Delta_r G_m$: 非标准态下化学反应的 Gibbs 函数变;

T : 反应温度; R : 摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

J : **反应商**, 与系统中反应物和生成物的相对分压或相对浓度有关

当反应各物质处于标准态时, $J = 1$, $\ln J = 0$,

$$\therefore \Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T)$$

➤ 化学反应自发进行的 Gibbs 函数判据

恒温恒压下，只做体积功的化学反应自发进行的

条件：

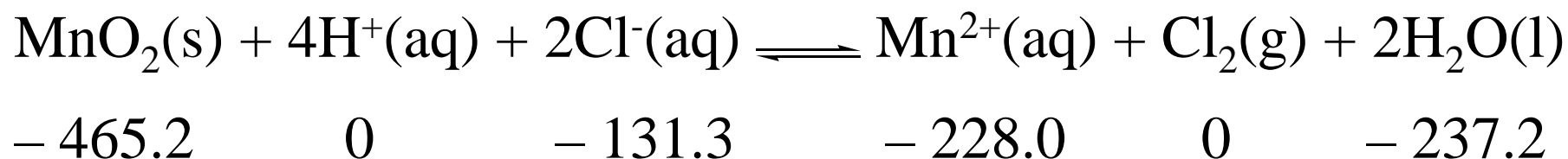
$$\Delta_r G_m \leq 0$$

非 $\Delta_r G_m^\theta$

判断化学反应进行的方向和限度

非标准态	化学反应进行的方向和限度
$\Delta_r G_m < 0$	正反应方向自发
$\Delta_r G_m > 0$	正反应方向非自发，逆反应方向自发
$\Delta_r G_m = 0$	化学平衡状态，最大限度

【例题6】298 K 标准状态下，由 MnO_2 和 HCl 制备 Cl_2 反应的 $\Delta_f G_m^\theta$ 为：



问：(1) 标态下 298 K 时，反应能否自发？

(2) 若用 $12.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl ，其他物质仍为标态，298 K 时，反应能否自发？

解：(1) $\Delta_r G_m^\theta = \sum \Delta_f G_m^\theta (\text{生成物}) - \sum \Delta_f G_m^\theta (\text{反应物})$
 $= [2 \times (-237.2) - 228.0] - [2 \times (-131.3) + (-465.2)]$
 $= 25.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0 \quad \therefore \text{反应非自发}$

(2) $\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln J < 0 \quad \therefore \text{反应自发}$

一些反应标态下不能进行，但非标态下可进行

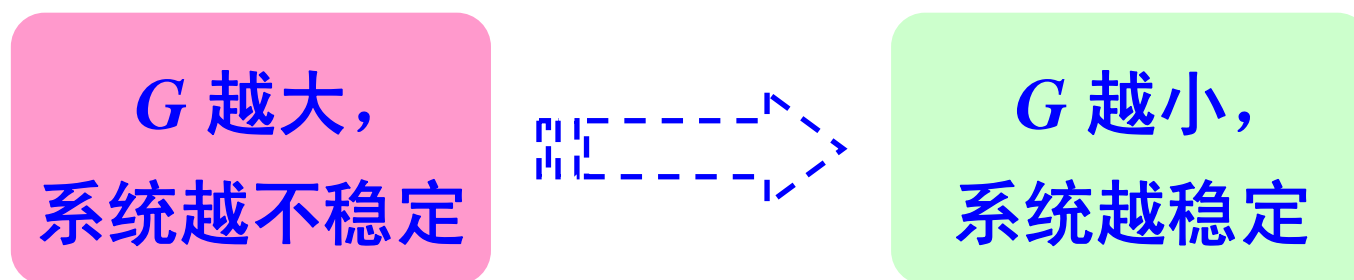
2. 判断物质的稳定性

某过程自发性的 Gibbs 函数判据：

在恒温恒压下，只做体积功，

$$\Delta G \leq 0$$

自发过程的方向是使系统的 Gibbs 函数减小



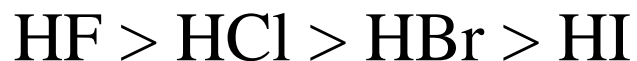
Gibbs 函数是系统稳定性的量度。任何系统都有减小其 Gibbs 函数的自发趋势

对化合物个体， $\Delta_f G_m^\theta$ 越大，稳定性越小；
 $\Delta_f G_m^\theta$ 越小，稳定性越大

【例题7】根据标准态下各物质的热力学数据判断 HF、HCl、HBr、HI 的稳定性。

解：	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_f G_m^\theta(298\text{ K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-273.21	-95.30	-53.43	1.72

在 298 K 时，稳定性的顺序：



Gibbs 等温方程式: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

为说明化合物稳定性, 需针对具体情况分析

【例题8】 标准态下, 分别计算说明 298 K 和 200 K 时, 灰锡和白锡的稳定性

解:	Sn(白)	\rightleftharpoons	Sn(灰)
$\Delta_f H_m^\theta(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0		- 2.09
$S_m^\theta(298 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	51.55		44.14
$\Delta_f G_m^\theta(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0		0.13

在标态、 298 K 时, 稳定性的顺序: $\text{Sn(白)} > \text{Sn(灰)}$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= \Delta_f H_m^\theta (\text{Sn, 灰}) - \Delta_f H_m^\theta (\text{Sn, 白}) \\ &= (-2.09) - 0 = -2.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= S_m^\theta (\text{Sn, 灰}) - S_m^\theta (\text{Sn, 白}) \\ &= 44.14 - 51.55 = -7.41 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta_r G_m^\theta (200 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta \\ &= -2.09 - 200 \times (-7.41) \times 10^{-3} \\ &= -0.608 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

在标态、200 K 时，稳定性的顺序： $\text{Sn(白)} < \text{Sn(灰)}$

3. 估算反应进行的温度

等温方程式

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

恒温恒压，只做体积功时，化学反应自发进行的判据：

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

即
$$\Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta \leq 0$$

$\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta \rightarrow$ 近似看作与温度无关

利用判据，可近似估算化学反应进行的温度

$$\Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta \leq 0$$

近似估算化学反应进行的温度

若 $\Delta_r H_m^\theta > 0$, $\Delta_r S_m^\theta > 0$, 可自发进行的温度:

$$T \geq \Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta$$

若 $\Delta_r H_m^\theta < 0$, $\Delta_r S_m^\theta < 0$, 可自发进行的温度:

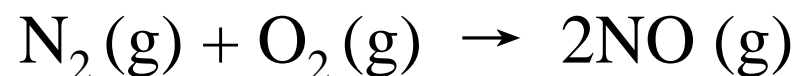
$$T \leq \Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta$$

定义 $\Delta_r G_m^\theta(T) = 0$ 时的温度为转变温度 $T_{\text{转}}$,

$$T_{\text{转}} = \Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta$$

【例题9】在什么温度下，空气中的 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 可自发反应生成 $\text{NO}(\text{g})$ ？

解：



$\Delta_f H_m^\theta(298 \text{ K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	90.25
--	---	---	-------

$S_m^\theta(298 \text{ K}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	191.50	205.03	210.65
--	--------	--------	--------

$\Delta_f G_m^\theta(298 \text{ K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	86.57
--	---	---	-------

$$\Delta_r H_m^\theta = 2 \times 90.25 = 180.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = 2 \times 210.65 - (205.03 + 191.50) = 24.77 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\therefore T_{\text{转}} \geq \Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta = 180.5 \times 1000 / 24.77 = 7287 \text{ K}$$

自然界只有打雷放电时才能产生这样的高温

4. 设计耦合反应

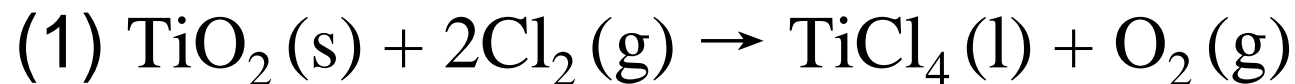
根据 Hess 定理， G 是状态函数，具有加和性

$$\text{反应(1)} = \text{反应(2)} + \text{反应(3)}$$

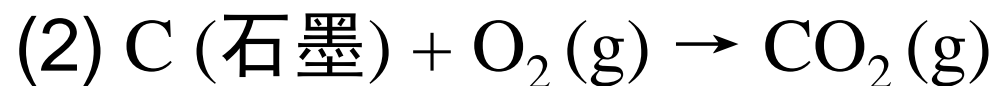
$$\Delta_r G_{m,1} = \Delta_r G_{m,2} + \Delta_r G_{m,3}$$

工业上：将一个不能自发进行的反应与一个自发趋势很大的反应耦合，组成可自发进行的反应，称**耦合反应**

耦合的关键：设计化学反应将第一个反应的产物除去，使总反应的 $\Delta_r G_{m, \text{总}} < 0$



$\Delta_r G_m^\theta = 173.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 反应不能自发进行



$\Delta_r G_m^\theta = -393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 反应趋势很大

将二者耦合，即(1) + (2) 得：



$$\Delta_r G_m^\theta = 173.2 + (-393.51) = -220.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

反应的自发倾向很大

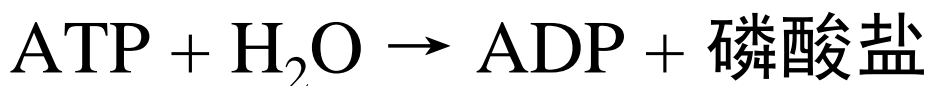
➤ 光合作用与耦合反应

光合作用为**非自发过程**



$$\Delta_r G_m^\theta = 2880 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

为使上述反应发生，生物体利用**耦合反应**实现正向自发。光合作用的驱动力来自于 ATP 水解：



$$\Delta_r G_m^\theta = -30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

通过上述两个反应的耦合，生命利用自发反应驱动非自发反应



绿色植物的光合作用是自然界中最重要的化学反应之一

耦合反应：生命系统、材料科学

ΔG^θ 其他应用：化学平衡、电化学

第四章 小结

■ 1. 热力学基本概念

状态函数；标准状态；功；热；热力学能；焓；熵；
Gibbs 函数

■ 2. 化学反应中的能量关系

热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$

化学反应的热效应 (Q_p 、 Q_v) 及其测量

化学反应热的计算

Hess 定律

■ 3. 化学反应的自发性

自发过程、自发过程的推动力

混乱度、熵； 化学反应熵变的计算

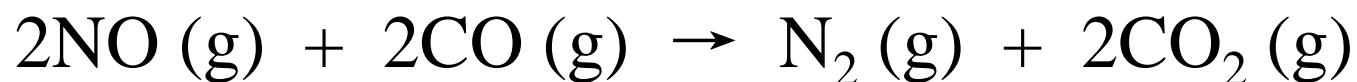
化学反应自发性的判据

Gibbs 函数变的计算

Gibbs 函数的应用：判断化学反应的方向和限度；

估算反应温度； 判断稳定性； 耦合反应

NO, CO



$$\Delta_r G_m^\theta = -668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

尽管该反应进行的可能性很大，但反应速率极慢，不能付诸实用。研制该反应的催化剂是人们非常感兴趣的课题

对于合成氨反应



$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



化学热力学判断常温常压下反应能进行，且转化率很高，但实际反应速率太慢，毫无工业价值

化学热力学和**化学动力学**是化学反应问题的两大不可分割的方面，均十分重要