

化学热力学初步和化学平衡

- 主要内容：
- (1) 初步了解焓，熵，自由能等几个热力学函数的意义
 - (2) Hess定律
 - (3) ΔH , ΔG 在无机化学中的应用
 - (4) 自由能和平衡常数的关系及平衡移动的原理

当几种物质放在一起时：

- a. 能否发生反应？——→ 化学热力学
- b. 反应速率多大？——→ 化学动力学
- c. 会发生怎样的能量变化？——→ 化学热力学
- d. 到什么程度时反应达到平衡？——→ 化学热力学
- e. 反应机理如何？——→ 化学动力学

热力学：研究热和其他形式能量之间转化规律的科学。

化学热力学：用热力学的原理和方法来研究化学反应过程及其伴随的能量变化。

- 统计学意义
- 研究反应可能性，但不是可行性。

第五章 § 5.1 化学热力学常用术语 (the nomenclature of Chemical Thermodynamics)

一、体系和环境 (System & Surrounding)

1. 定义:

在热力学中, 被指定为研究的对象称为**体系**;
与体系密切相关的周围部分称为**环境**。

“宇宙” = 体系 + 环境

2. 体系的分类 (Classification of system)

- (1) **敞开体系** (opened system): 体系与环境之间既有能量交换, 又有物质交换。
- (2) **封闭体系** (closed system): 体系与环境之间有能量交换, 无物质交换。
- (3) **孤立体系** (isolated system): 体系与环境之间既无能量交换, 又无物质交换。

二、状态和状态函数 (States and State Functions)

- **体系的状态**: 由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系的存在形式
- **状态函数**: 确定体系状态的物理量。

□ 状态函数的特点:

只取决于体系的状态，而与达到此状态的**途径**无关

□ 状态函数按性质可分为强度性质和广度性质:

- **强度性质**: 与物质的数量无关的性质，不具有加和性。如 T 、 p 、 ρ 等。
- **广度性质**: 数值与体系中物质的数量成正比；整个体系中的某广度性质数值是体系中各部分该性质数值的总和，具有加和性。体积、质量、热容量等都是广度性质。

三、过程和途径 (Process and Path)

- 变化前称为始态，变化达到的状态称为终态。
- **过程**——体系从始态变到终态，我们说体系经历了一个热力学过程。

常见的热力学过程: **恒温过程, 恒压过程, 恒容过程**

- **途径**——实现过程的方式或所经历的具体步骤称为途径。变化过程可以采取许多种不同的方式，我们把每一种具体的方式称为一种途径。

- ✓ 过程的关键是 **始、终态**
- ✓ 途径则着眼于 **具体方式**。

四、内能（Internal Energy）又称为热力学能

1. 定义：内能是指体系内部所包含的各种能量之总和。
2. 内能是体系的一种性质，所以它只取决于状态。即内能是状态函数。
3. 内能的绝对数量是无法测量的（即不可知的）。只有内能的变化量才有意义。

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad \text{2-终态, 1-始态}$$

4. 内能是广度性质，有加和性。
5. 理想气体的内能只是温度的函数，即 $\Delta U_{id} = f(T)$

五、热和功 (heat and work)

- 热和功是体系与环境交换能量的两种主要方式；分别以符号 Q 和 W 表示。
- 热的本质是大量的分子作无序运动
- 体系与环境之间除热之外以其它形式交换的能量一般称为功。

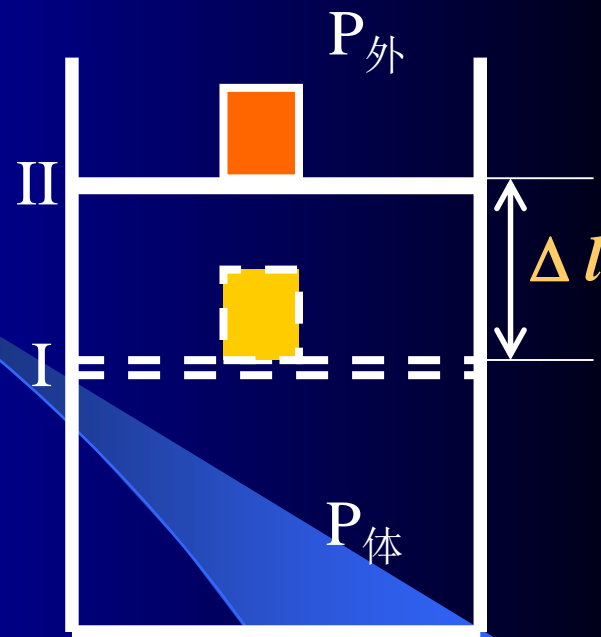
功分为两部分：体积功和非体积功

- ✓ 体积功(又称膨胀功/无用功)，即体系反抗外压使体积发生变化而做的功
- ✓ 非体积功(又称非膨胀功/有用功/其它功)，即除体积功之外体系所做的一切功，非体积功通常指电功
- 热和功都不是状态函数，与变化过程有关。

□ 体积功：状态I到状态II

按照功的定义，

$$\begin{aligned} W &= F \cdot \Delta l \\ &= P_{\text{外}} \cdot S \cdot \Delta l \\ &= P_{\text{外}} \Delta V \end{aligned}$$



！！注意：这里P为环境压强，作膨胀功的大小与体系的压强无关。体系实际对外做功的多少与体系本身做功能力的大小是两个不同的概念。

自由膨胀对外不做功

- 如果体系压力和外界压力相差无穷小，可以用体系压力代替。

Sample Exersis: 恒温下, 压力为 10^6Pa 的 2m^3 理想气体抵抗恒外压 $5 \times 10^5\text{Pa}$, 直到平衡为止, 在此变化中, 该气体做功多少?

Solution: $\because \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$

$$\therefore \frac{10^6}{5 \times 10^5} = \frac{V_2}{2} = 2\text{m}^3$$

$$\therefore V_2 = 4\text{m}^3$$

$$\therefore w = p_{\text{外}} \times (V_2 - V_1) = 5 \times 10^5 \times (4 - 2) = 10^6 J$$

§ 5.2 热力学第一定律

(First Law of Thermodynamics)

一、热力学第一定律的表述：

文字表述：体系内能的增加等于体系从环境中吸收的热量减去体系对环境所作的功。

数学表达式为： $\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$ 。

其中Q为吸收的热量，W为体系对环境作的功。

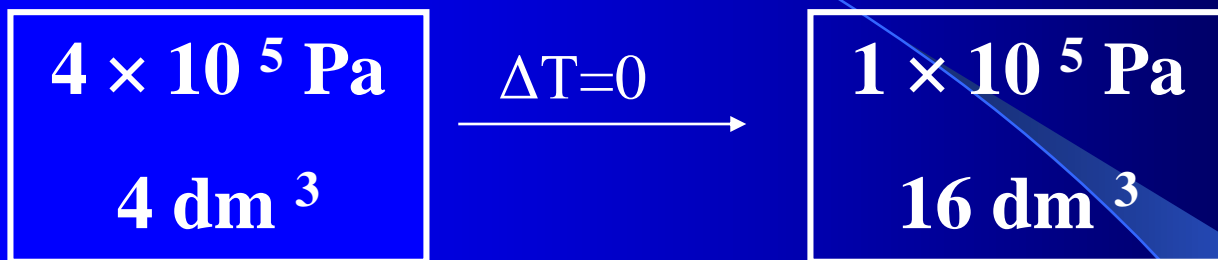
- 热力学定律的实质是能量守恒与转化定律

1. 能量的符号 (The symbols of energy)

- 化学中规定：
体系吸热为+；体系放热为一。
体系对环境做功为+，环境对体系做功为一，
 $\Delta U = Q - W$
- 物理学中规定：
从外界吸热为+，向外界放热为一
(进为正，出为负)
物体对外做功为一，外界对物体做功为+。
 $\Delta U = Q + W$

2、功和热与途径的关系

理想气体恒温膨胀



途径 A: 反抗外压 $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, 一次膨胀

$$W_A = p \Delta V = 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times (16 - 4) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = \mathbf{1200 \text{ J}}$$

途径 B: 两步膨胀

1) 先反抗外压 $p_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 膨胀到 8 dm^3

2) 再反抗外压 $p_2 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 膨胀到 16 dm^3

$$W_B = P_{\text{外}1} \Delta V_1 + P_{\text{外}2} \Delta V_2 = \mathbf{1600 \text{ J}}$$

途径不同，完成同一过程（由同一始态变化至相同终态）时体系的功不相等。

∴ 功不是状态函数

由于是理想气体体系，

当 $\Delta T = 0$ ，所以 $\Delta U = 0$

$$\therefore \Delta U = Q - W$$

$$\therefore Q_A = 1200 \text{ J}$$

$$Q_B = 1600 \text{ J}$$

∴ 热也不是状态函数

3. 可逆途径 (Reversible Path)

- 以理想气体体积功为例:

不同途径等温膨胀体系对环境做的功

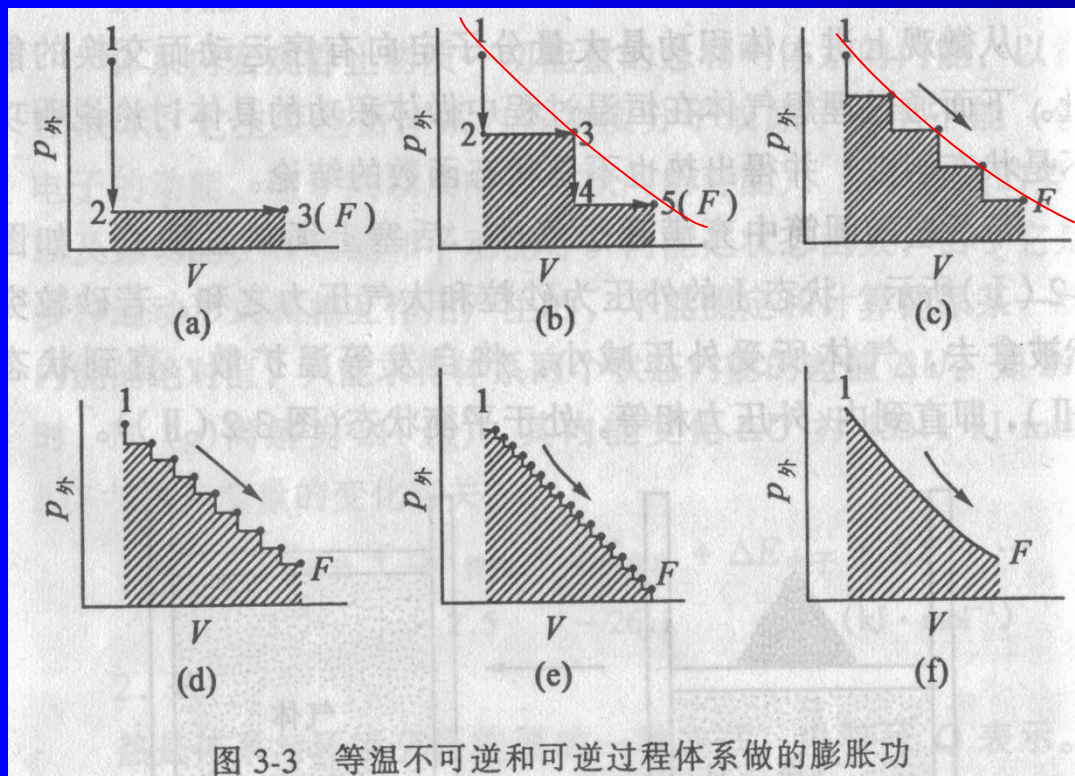
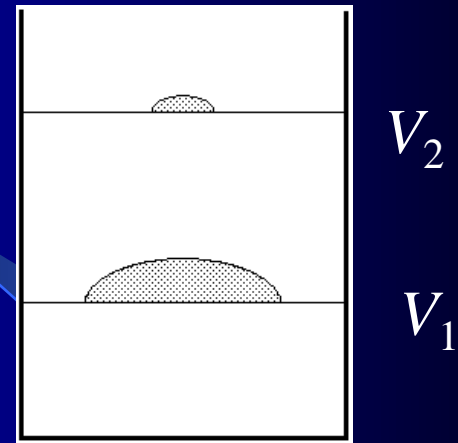
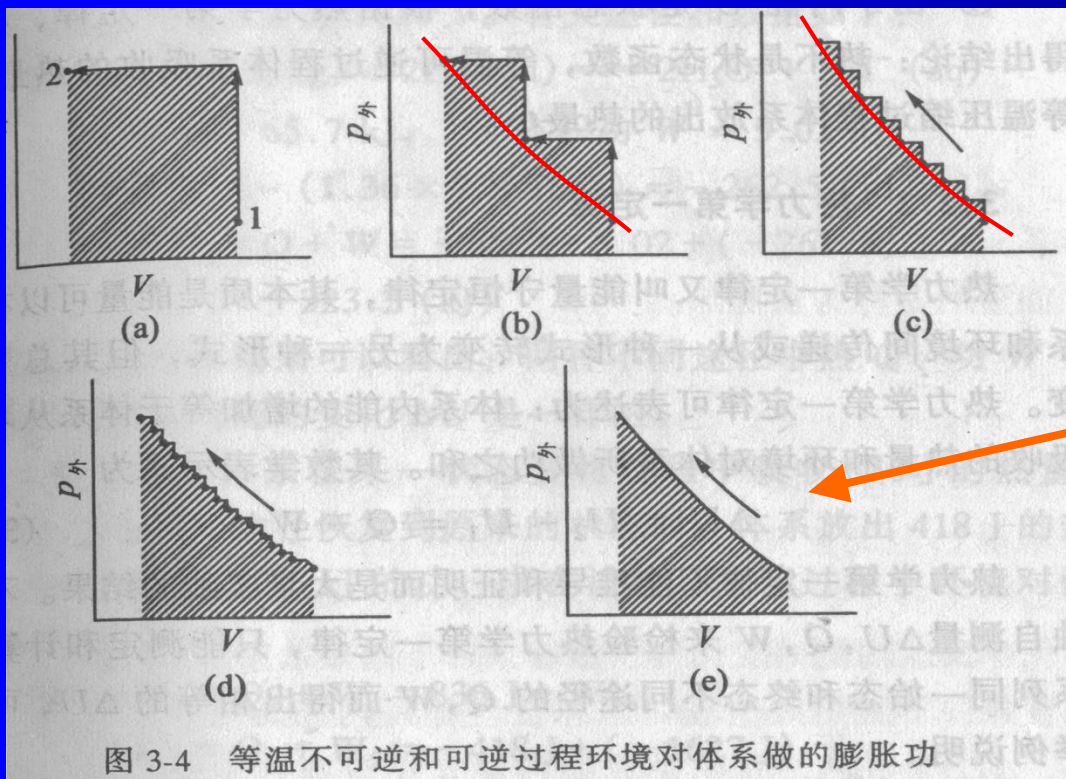
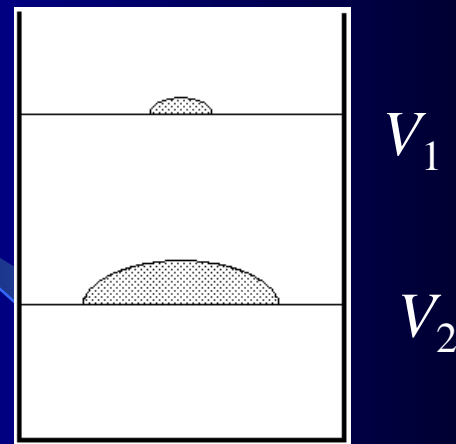


图 3-3 等温不可逆和可逆过程体系做的膨胀功

设想活塞上有一堆细沙，其重力造成对气体的压力为 p_1 ，然后每次拿下一粒沙子，使外压降低很小一个量 Δp ，相应体积会膨胀 ΔV 。如此缓慢地进行，

不同途径等温压缩环境对体系做的功

将气体从终态一次次地加上一粒沙子，使外压增加 Δp ，相应的体积会压缩 ΔV ，那么环境对体系作的压缩功与体系所作的膨胀功大小相等



可逆途径

图 3-4 等温不可逆和可逆过程环境对体系做的膨胀功

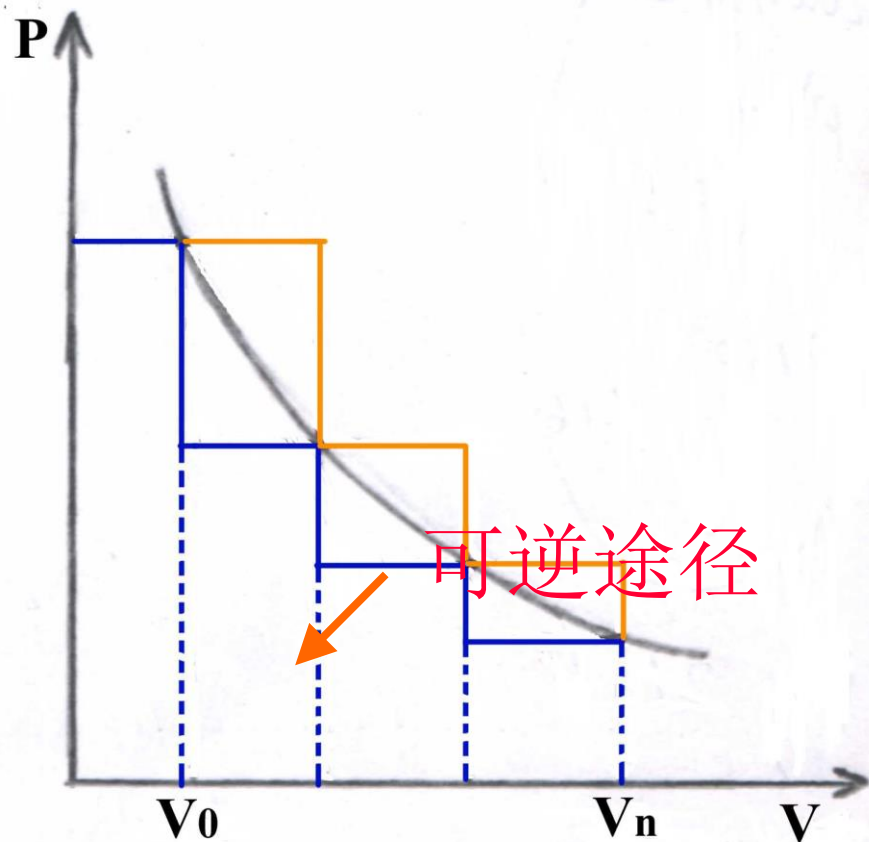
可逆途径

$V_0 \rightarrow V_n$ 膨胀

$\sum p \Delta V$ (曲线下方的面积, 是膨胀时体系对环境所做的**最大功**)

$V_n \rightarrow V_0$ 压缩

$\sum p \Delta V$ (曲线下方的面积, 是压缩时环境对体系所做的**最小功**)



这种能通过原来过程的反方向变化而使体系和环境同时复原, 不留下任何痕迹的过程, 称为**可逆过程**

可逆途径的基本特点

1. 可逆途径中, 体系的状态函数与环境相差无限小的量, 如气体膨胀或压缩时:

$$p_{\text{体系}} = p_{\text{环境}} \pm dp$$

2. 可逆过程中, 当体系恢复为原来的状态时, 体系对环境做的功和环境对体系做的功数值相等。

3. 可逆途径是一种理想途径, 它是通过连续无限多热力学平衡态完成的, 自然过程都是不可逆的。

4. 第一类永动机是不可能造成的

所谓第一类永动机，就是不从外界接受任何能量的补给，永远可以作功的装置。

证明：在 $\Delta U = Q - W$ 中，

\because 从外界不吸收能量 $\therefore Q=0$

\because 作为一个机械完成一个循环，必须要回到原来位置才能永远对外做功，而 U 是状态函数，当机械回到原来位置，始态和终态相同，则， $\Delta U=0$ 。

$\therefore W=0$ ，所以就不能在原来水平上作功。若要作功，又不从外界获得能量，只有使 U 降低，那么机械就回不到原来的位置，因此就不成为循环过程，也就不能永远做功。

§ 5.3 热化学 (Thermochemistry)

一、化学反应的热效应

指反应体系的反应物和生成物温度相同，且反应过程中体系只反抗外压做膨胀功时（即不做其他功），化学反应体系吸收或放出的能量，此能量通常也称为反应热。

热力学第一定律变为：

$$U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}} = \Delta U = Q - P\Delta V$$

下面讨论恒容、恒压条件下的热效应。

1、恒容条件 (Isochoric Condition) 下的化学反应热 (Q_v)

1) 若化学反应在密闭的容器内进行, 该反应称为恒容反应。其热效应称为恒容反应热, 表示为 Q_v 。

2) 在恒容条件下, $\Delta V = 0$, 体系不可能作体积功, 即 $W = P \cdot \Delta V = 0$, $\therefore Q_v = \Delta U$

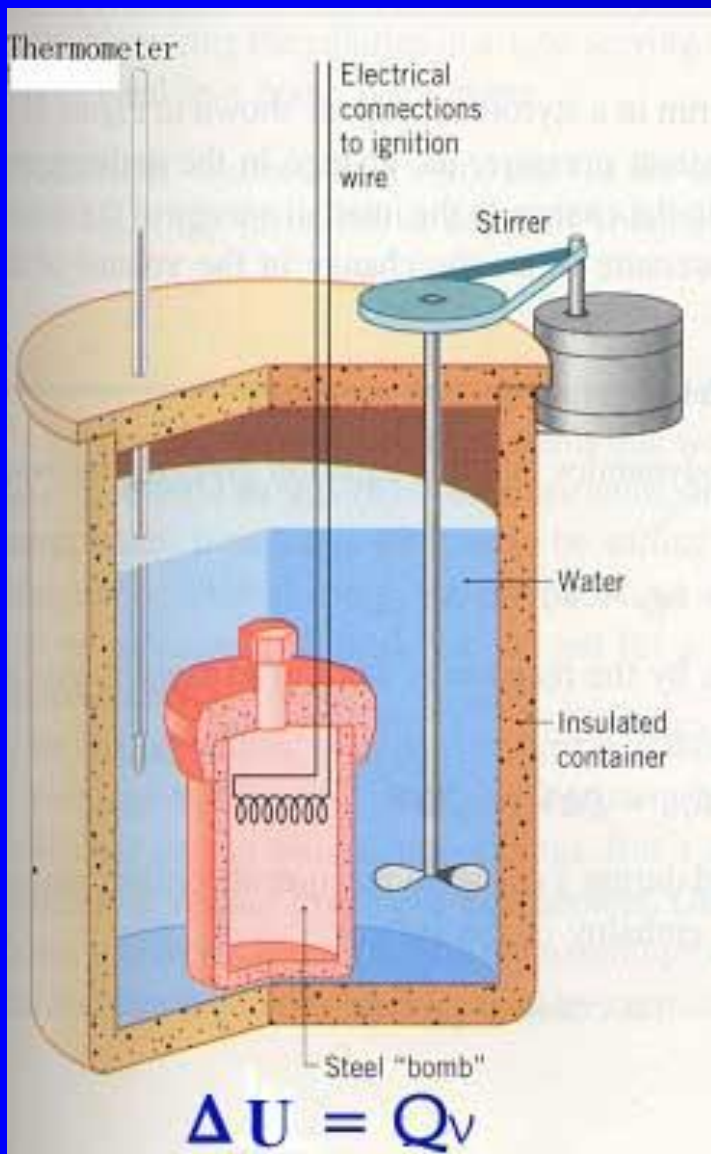
3) 恒容条件下的反应热等于体系内能的变化量。

$\Delta U = Q_v > 0$, 反应是吸热的 (endothermic)

$\Delta U = Q_v < 0$, 反应是放热的 (exothermic)。

4) 恒容反应热一般用弹式量热计测定。

弹式量热计示意图



将定量的固体（或液体）放入，压入高压氧气，通电流将铁丝熔融，此热引起固体燃烧，再利用温度的升高来计算燃烧热。

容器的形状像小炸弹，所以又叫--钢弹

2、恒压条件 ($p_{\text{始}}=p_{\text{终}}=p_{\text{外}}=p$) 下的化学反应热 (Q_p)

1) 在恒压过程中完成的化学反应，称为恒压反应。其热效应称为恒压反应热，表示为 Q_p

2) 如反应前后体积变化不大，则 $Q_p=\Delta U$ 。但是若反应过程中有气体产生和消耗并且压力不是很低，体积功不能忽略。

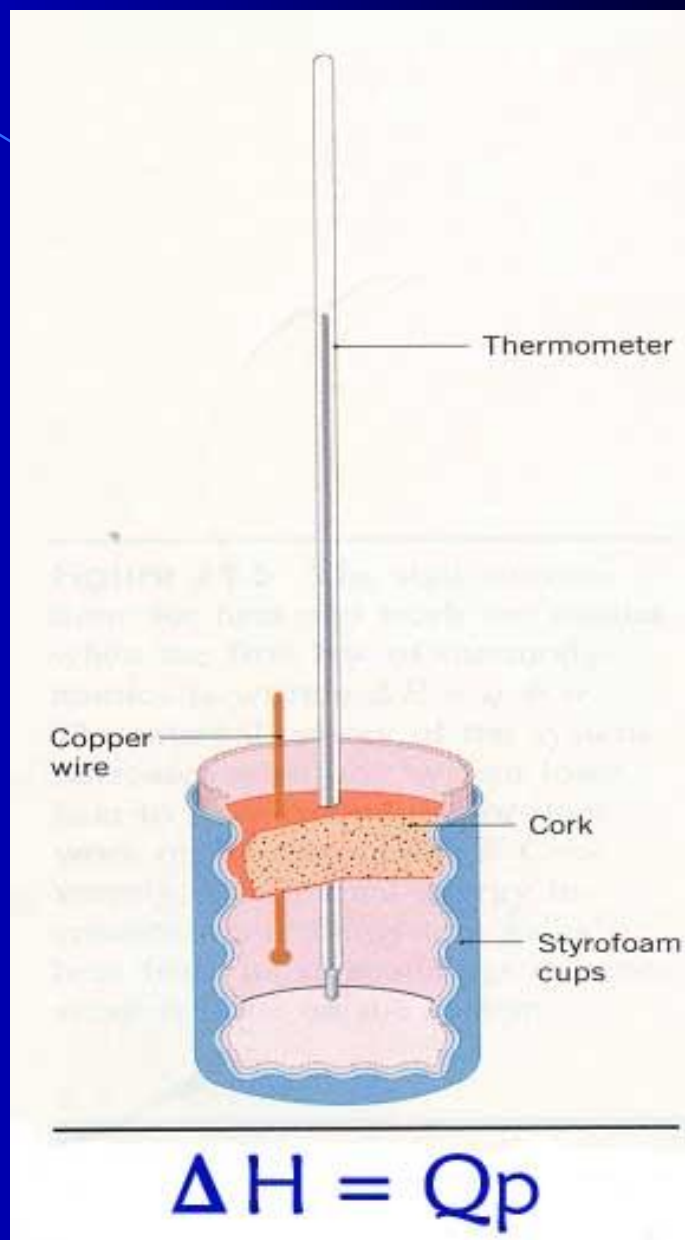
例如： $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，其体积变化从67升变为0.036升。（指标准状态下2摩尔 H_2 和1摩尔 O_2 ）。假设反应在一个有活塞的气缸中进行，活塞对体系施加的压力恒为1atm。完成反应时：

$$w = p \cdot \Delta V = 1 \times (0.036 - 67) \cong -67 \text{ L} \cdot \text{atm} = -6.79 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

保温杯式量热计示意图

3) 恒压反应热一般用
保温杯式量热计测定。

研究溶解、中和、
水合以及一般在溶
液中的反应热



3. 焓与焓变 (enthalpy and the change in enthalpy)

$$\because \Delta U = Q - W = Q - P\Delta V \quad (\text{只做膨胀功})$$

$$\text{恒压时}(p_{\text{体系}}=p_{\text{环境}}; p_{\text{始}}=p_{\text{终}}): \quad \Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV)$$

由于U, P, V都是体系的状态函数, $U+PV$ 也一定是体系的状态函数, 这一新的状态函数定义为焓(亦称“热焓”), 以符号H表示。

$$\text{定义: } H = U + PV$$

恒压条件下, 体系吸收的热量全部用来改变体系的热焓。

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{等压过程、只做膨胀功})$$

注意

- (1) H 无明确物理意义→处理热化学问题方便
- (2) H 是广度性质的状态函数
- (3) 单位J、kJ
- (4) 绝对值无法测知
- (5) 恒压条件下，体系吸收的热量全部用来改变体系的热焓。

$$Q_p = \Delta H \quad (\text{等压过程、只做膨胀功})$$

恒容条件下的反应热等于体系内能的变化量。

$$Q_v = \Delta U$$

4. 化学反应 ΔU 与 ΔH 之间的关系

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{只做膨胀功})$$

1) 固体液体的压缩性小, $\Delta V \rightarrow 0$ $\Delta H \approx \Delta U$

2) 当是气体反应时, $P\Delta V = \Delta n RT$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad \Delta n \text{为气体摩尔数变化}$$

3) 对于在一定温度下, 一定摩尔数的理想气体,

$$\Delta U = 0, \quad \Delta PV = P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1 = 0 \quad \therefore \Delta H = 0$$

例题：在298K时，反应 $\text{B}_4\text{C}(\text{s}) + 4\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta U = -2850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求此反应的 ΔH 。

解： $\because \Delta n(\text{g}) = 1 - 4 = -3$,

$$\begin{aligned}\therefore \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT \\ &= -2850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-3) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2857 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

一般反应， ΔH ， ΔU 有数百个 KJ,
 $\Delta nRT = \Delta n \times 8.3 \times 298 = \Delta n \cdot 2.5 \text{ KJ (298K)}$

➤ 有时，也可以把 $\Delta U \approx \Delta H$

• 热化学方程式

表明化学反应与热效应关系的方程式。



(1) 反应式一般与热效应一一对应。

a. 系数

b. 反应式的正反

c. 物质的状态

(2) 如果反应按照反应式进行的话，那么热效应就是 ΔH ，并不反映什么时候反应结束，反应完全不完全。

在298K、1atm下，化学反应的热焓变化，称为标准反应热焓，用 $\Delta_r H_m^\theta$ 表示

反应物和生成物都处于热力学标准态

$\Delta_r H_m^\theta(T)$ ———> 反应温度（未注明为298.15K）

以摩尔（mol）计，每摩尔反应

反应（reaction）

单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r H_m^\theta(T)$ 有时记作 ΔH

► 化学反应热焓单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中摩尔就**1摩尔反应**



- **1摩尔反应**—把反应看成一个整体单元, 1摩尔反应是a个分子A和b个分子B反应生成c个分子C. 相同反应, 当系数不同时, ΔH 值也不同

► 热力学标准态:

- 气体: T , 某一指定温度时

$$p = p^\theta = 100 \text{ kPa} \text{ 或 } = 101.325 \text{ kPa}$$

- 液、固体: T, p^θ 下的纯物质

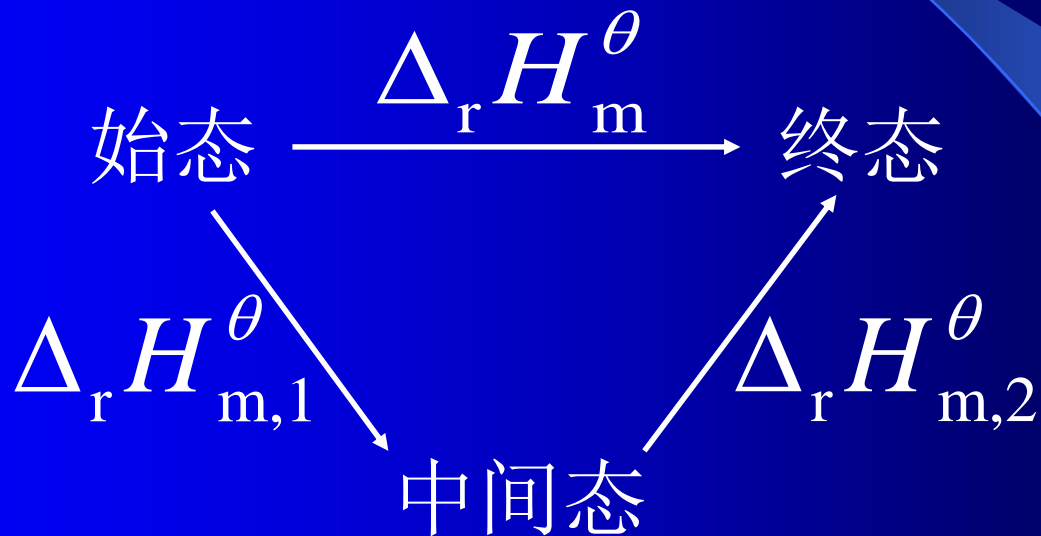
- 溶液: 溶质的浓度或活度 $= 1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

(稀溶液可用 $= 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

四、化学反应热的求得

1. 盖斯定律 (Hess's Law) (又称为热能加和定律)

任意化学反应，不论是一步完成的还是几步完成的，其反应热的总值相等。



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

或
$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \Delta_r H_{m,i}^\theta$$

盖斯定律的应用

设计热循环，求出无法通过实验直接测出反应的 ΔH 。--> 焓是状态函数，其变化量(焓变值)与物质的终、始态有关，与变化的途径无关

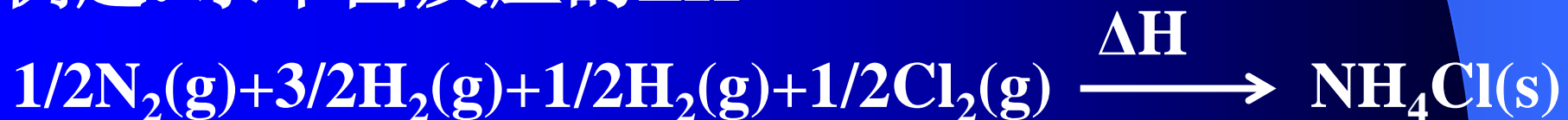
要点: ** 注意箭头方向

** 注意系数

** 注意物质状态-->

消除物质项时，不仅物质种类同，计量数同，状态也要相同，不然不能相互消除

例题: 求下面反应的 ΔH



2. 标准生成焓 (Enthalpy of formation)

(1) 定义：在标态和温度 T (K) 的条件下，由稳定单质生成一摩尔化合物的焓变叫该物质在 T (K) 时的标准生成焓，以符号 $\Delta_f H_m^\theta(T)$ 表示。在298K时可简写为 $\Delta_f H_m^\theta$ ，甚至简写为 ΔH_f 。

** 单质的稳定态是指在该条件下的自然的最稳定的状态；

** 一定是生成1mol化合物；

** 温度一般为 25 °C (298K)

** 大多数生成焓为负值，表明由单质生成化合物时放出能量。

标准摩尔生成焓

物质	$\Delta_f H^\theta_m(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	物质	$\Delta_f H^\theta_m(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C(石墨)	0.000	HF(g)	-271
C(金刚石)	+1.987	HCl(g)	-92.31
P(s, 红磷)	-17.6	HBr(g)	-36.40
P(s, 白磷)	0.000	HI(g)	+25.9
H ₂ O(g)	-241.80	NaCl(s)	-411.15
H ₂ O(l)	-285.84	PCl ₃ (g)	-287
SO ₂ (g)	-296.83	PCl ₅ (g)	-343
SO ₃ (g)	-395.7	H ₂ S(g)	-20.6
CO(g)	-110.25	NH ₃ (g)	-46.11
CO ₂ (g)	-393.51		

→多数化合物的 $\Delta_f H^\theta_m$ 值 <0 ，说明从稳定单质形成化合物时放热

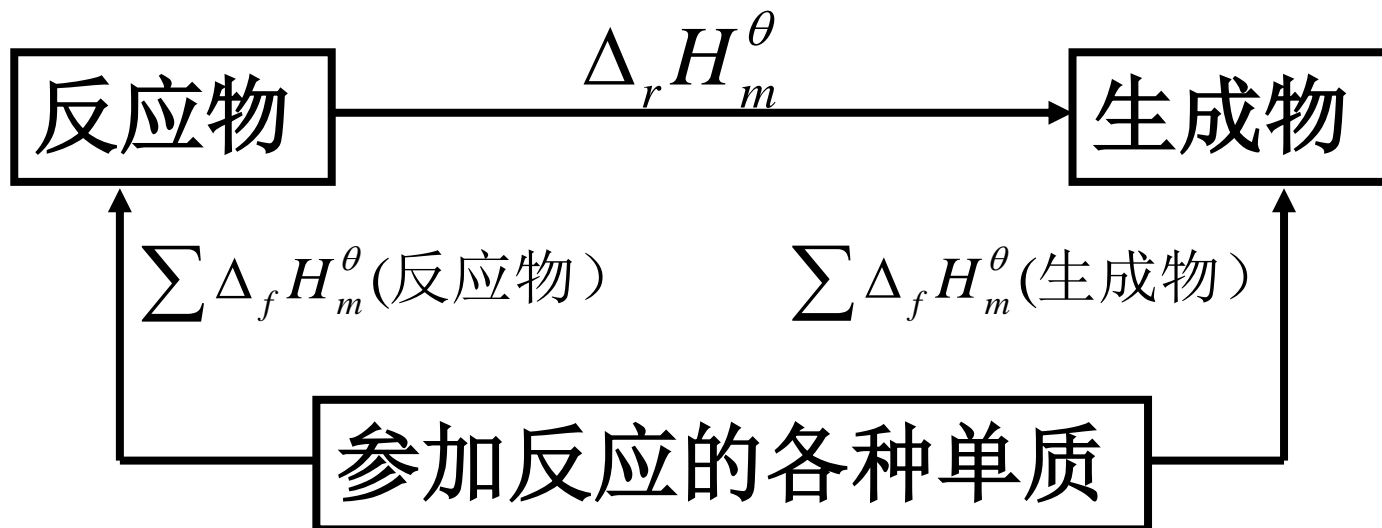
→由 $\Delta_f H^\theta_m$ 值可判断化合物的相对稳定性：

$\Delta_f H^\theta_m$ 值负值越大，化合物越稳定

→由 $\Delta_f H^\theta_m$ 值可计算任何反应的 $\Delta_r H^\theta_m$ 值

→稳定单质的标准摩尔生成焓为零

(2) 意义: (i) 计算化学反应的 $\Delta_r H_m^\theta$



据盖斯定律:

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

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

(ii) 讨论化合物的稳定性.

$$\Delta H_f^\ominus (\text{N}_2\text{H}_4, \text{l}) = 50.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\ominus (\text{NH}_3, \text{g}) = -46.11 \text{ kJ/mol}$$

稳定性 $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4$

◆ 即 ΔH_f 越负则该化合物越稳定

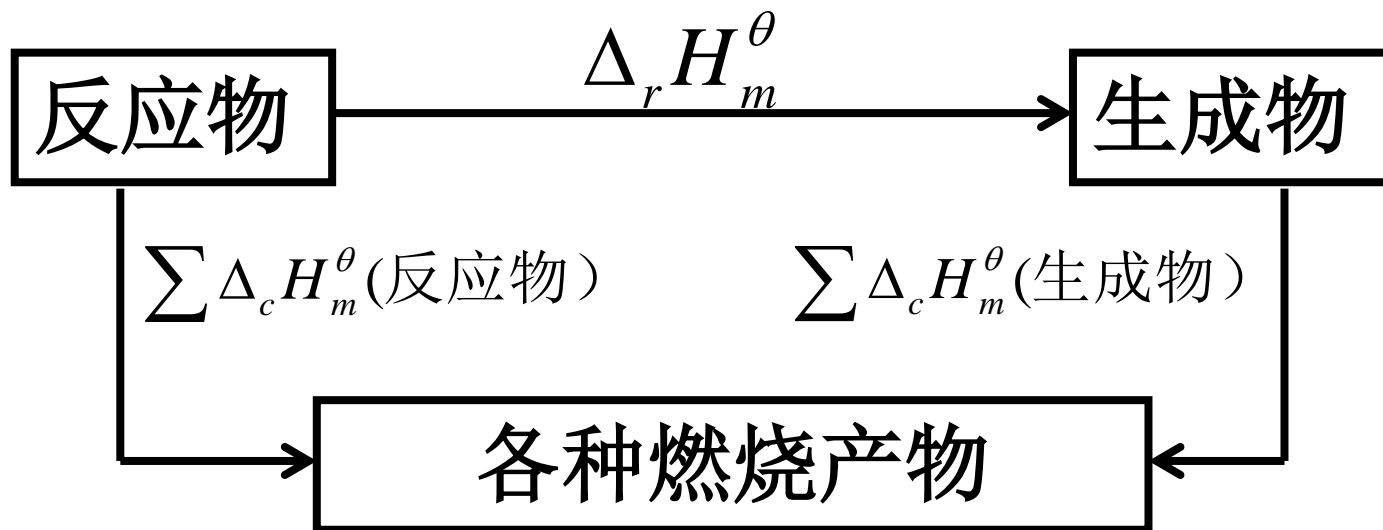
3. 燃烧热

(1) 定义：在标态和温度 T (K) 条件下，1 mol 物质**完全燃烧**时发生的热量变化（或称热效应），以 $\Delta_c H_m^\theta(T)$ 表示，c指combustion。

****** 与前面相同，如果温度为298 K，后面的 (T) 可省略。

****** 注意：**完全燃烧**指： $C \rightarrow CO_2(g)$ 、 $H \rightarrow H_2O(l)$ 、 $Cl \rightarrow HCl(aq)$ 、 $S \rightarrow SO_2(g)$ 、 $N \rightarrow N_2(g)$ 等。

(2) 燃烧热 $\Delta_c H_m^\theta$ 与反应热 $\Delta_r H_m^\theta$ 之间的关系:

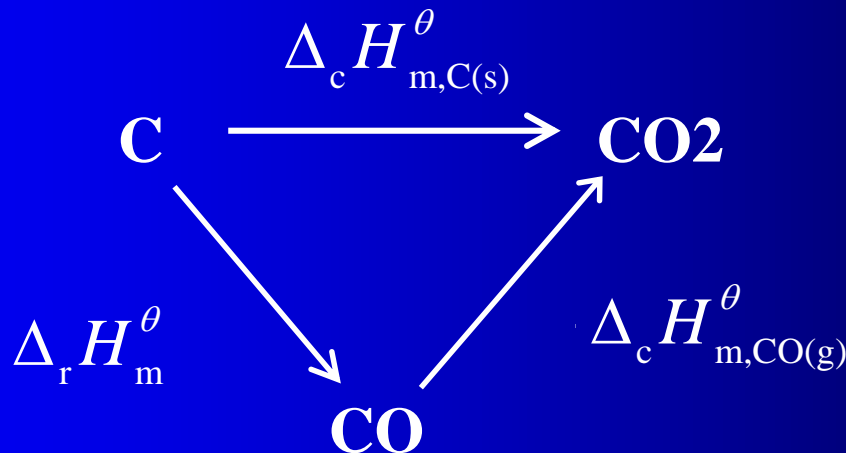


据盖斯定律:

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

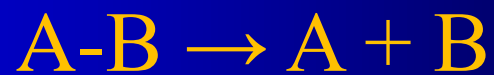
$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \Delta_c H_m^\theta (\text{反应物}) - \sum \Delta_c H_m^\theta (\text{生成物})$$

Sample Exercise: The enthalpy of combustion of C to CO_2 is $-393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the enthalpy of combustion of CO to CO_2 is $-283.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Using these data, calculate the enthalpy of combustion of C to CO.



$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_c H_{m,\text{C(s)}}^\theta - \Delta_c H_{m,\text{CO(g)}}^\theta = -393.5 - (-283.0) = -110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. 键焓



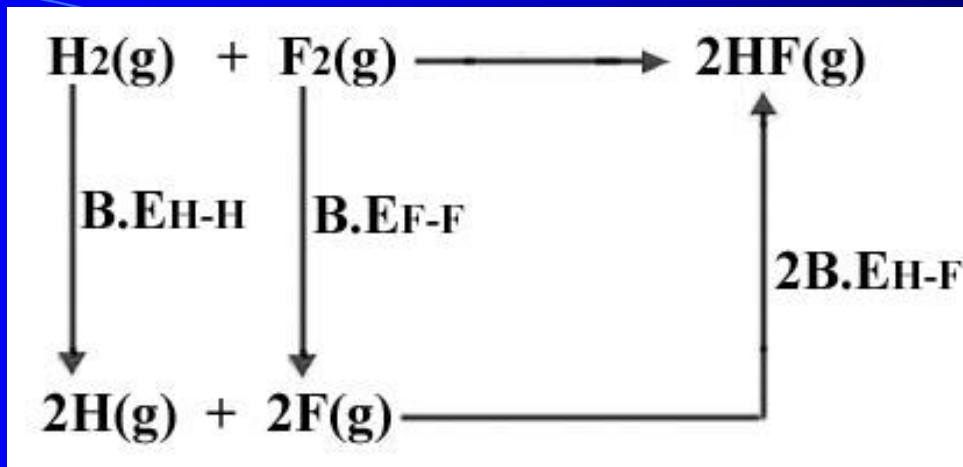
➤ 化学反应：旧的化学键断开，新化学键形成；
断开化学键吸热，形成化学键放热。

➤ 定义：1 atm, 298K时，一摩尔理想气态AB分子断开键生成气态A, B原子的焓变，称为键焓，也叫键能，以缩写符号

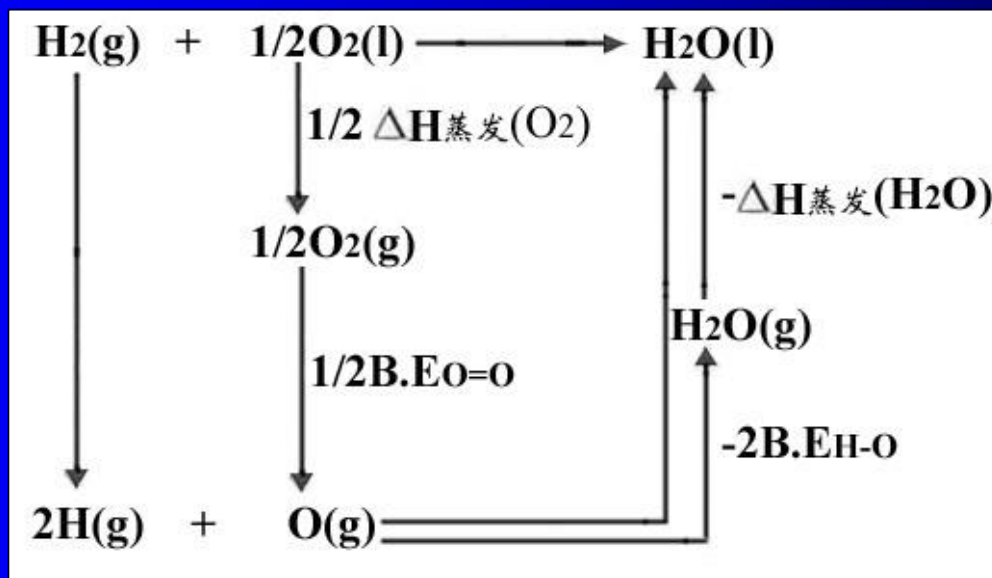
$B.E_{A-B}$ ($B.E_{A=B}$, $B.E_{A \equiv B}$) 表示

** 键焓是从分子角度去理解化学反应放热和吸热现象，但其数据往往不是唯一，有时难以得到，故由表册查出的数据不能精确计算真实的 ΔH 。

** 对有机物相对可靠



$$\Delta H_r^\theta = -2 B.E_{\text{H-F}} + B.E_{\text{H-H}} + B.E_{\text{F-F}}$$

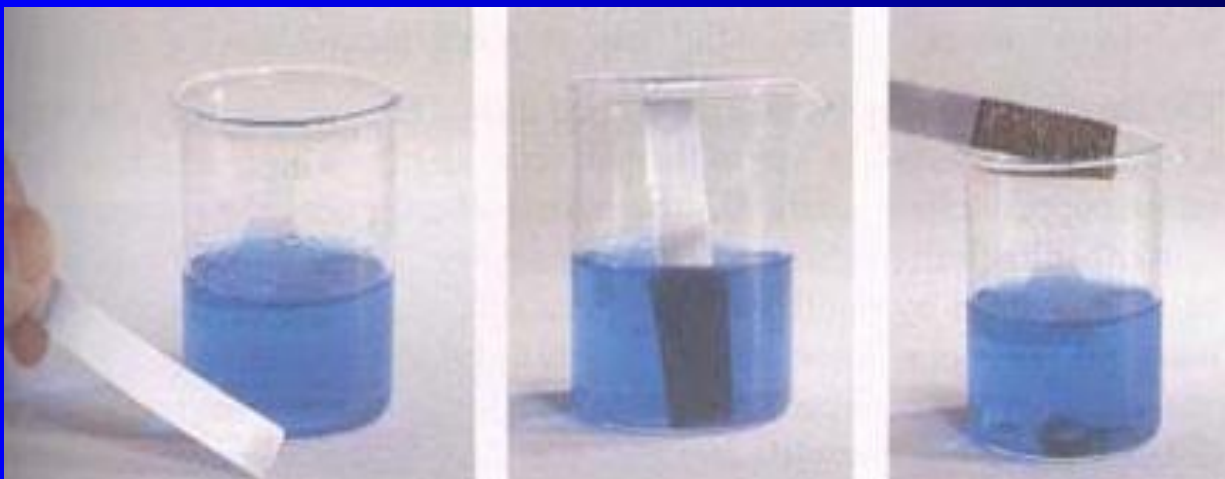


$$\Delta H_r^\theta = -\sum BE(\text{生成物}) + \sum BE(\text{反应物}) = -\Delta(\sum BE)$$

§ 5.4 化学反应的方向性

一、自发过程 在没有外界作用下，系统自身发生变化的过程称为自发变化。

- 水从高处流向低处
- 热从高温物体传向低温物体
- 铁在潮湿的空气中锈蚀
- 锌置换硫酸铜溶液反应



1. 自发过程的特征

- (1) 自发过程具有确定的方向和限度;
- (2) 自发过程的不可逆性;
- (3) 自发过程可以用来做功。

一切自发过程都是自发地、单向地趋于给定条件下的平衡状态。

2. 自发过程的判断

**** 有两条重要的基本自然规律控制着所有物质体系的变化方向**

- a. 物质体系倾向于取得**最低的势能状态**
(势能变化做有用功)
- b. 物质体系倾向于取得**最大的混乱度**

化学变化也不能例外地遵守这两个自然规律

3. 化学反应方向的判断

热效应（即 ΔH ）来衡量反应的自发性??



$$\Delta_r H_m^\theta = -1648.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$



$$\Delta_r H_m^\theta = 6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

曾用热效应来衡量反应的自发性，此判据可以解释不少现象，但不全面
不能单单用 $\Delta H > 0$ 或 < 0 来判断过程的自发性

混乱度大小 \longleftrightarrow ? ? ?

二、混乱度 (Disorder) 和熵 (Entropy)

1. 定义：熵是体系混乱度（微状态数）的一种量度，即体系的混乱度越大，体系的熵越高。

2、统计解释 (statistical interpretation of entropy)

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

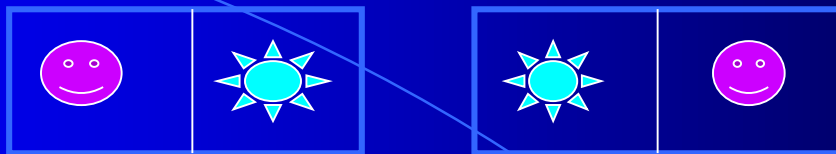
S 是体系的熵

Ω 是体系微观状态数，表示混乱度。

k —— 玻耳兹曼常数 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

混乱度与微观状态数

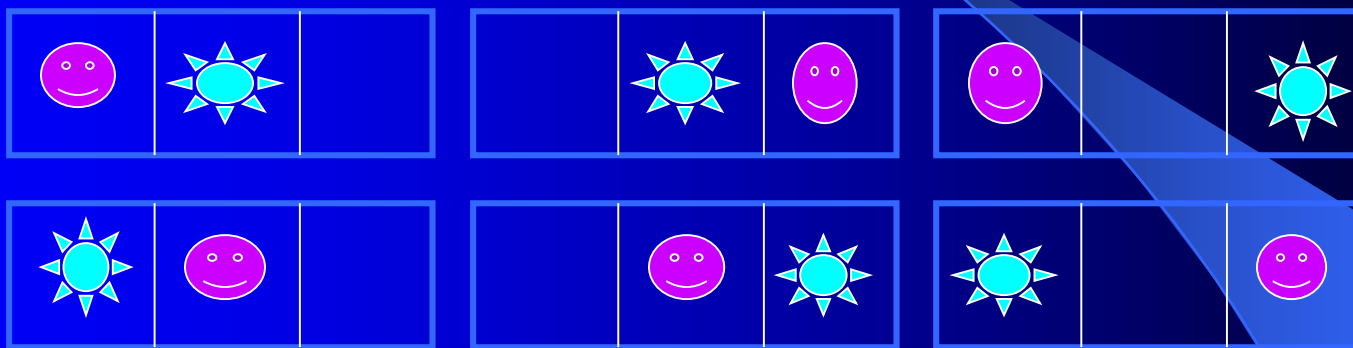
2 分子
(2位置)



状态数

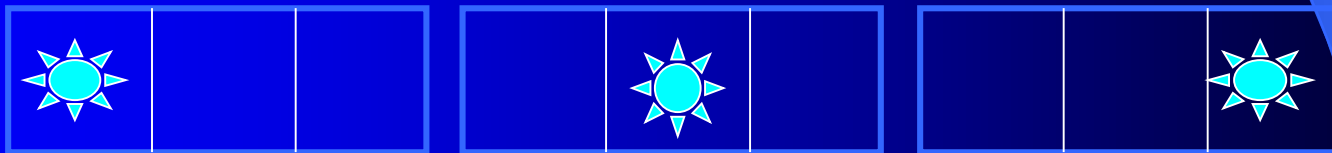
2

2 分子
(3位置)



6

1 分子
(3位置)



3

粒子的活动范围愈大，粒子的数目愈多，体系的微观状态数愈多，则体系的混乱度愈大。

3. 熵的性质

(1) 状态函数

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

(2) 可逆状态(reversible)时, $\Delta S = Q/T$

低温 给一个体系加一定能量, 可以造成混乱度相对较大变化, 即 Δs 大。

高温 给一个体系加一定能量, 可以造成混乱度相对较小变化, 即 Δs 小。

—— 体系的熵变 (ΔS_m) 与温度成反比

(3) 广度性质

4. 影响熵的因素：分为内因和外因

a. 内因 (i) 同一种物质，不同的物态： $S(g) > S(l) > S(s)$

(ii) 分子越大，越复杂， S 值越大



(iii) 对同分异构体而言，对称性越高，混乱度越小，其 S 越小；



(iv) 对于有气体参加的反应，

$\Delta n(g) = 0$ 时， $\Delta_r S$ 变化很小，

$\Delta n(g) > 0$ 时， $\Delta_r S > 0$ ，

$\Delta n(g) < 0$ 时， $\Delta_r S < 0$ 。

b. 外因:

(i) 热量: 给体系提供的热量越多, 混乱度越大, $\Delta S \propto Q$

(ii) 温度: 同样的热量在低温引起的熵变更大

5. 注意点:

a. 单质的标准绝对熵不等于零;

b. 某一化合物的标准绝对熵不等于由稳定单质形成 1mol 化合物时的反应熵变;

$$\therefore \Delta_r S_m^\theta = S_{m, \text{化合物}}^\theta - \sum S_{m, \text{单质}}^\theta$$

$$\therefore S_{m, \text{化合物}}^\theta = \Delta_r S_m^\theta + \sum S_{m, \text{单质}}^\theta$$

c. 正反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 在数值上等于逆反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 但符号相反;

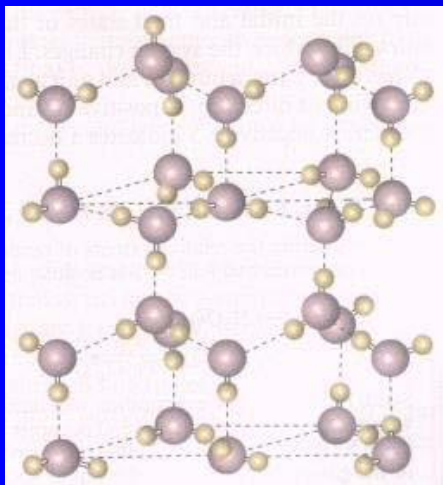
d. 由于 $\Delta_r S_m^\theta$ 随温度变化不大, 可近似认为 $\Delta_r S_m^\theta$ 不随温度而变, 即 $\Delta_r S_{m, T}^\theta \cong S_{m, 298K}^\theta$

混乱度 许多自发过程有混乱度增加的趋势

- 冰的融化

- 建筑物的倒塌

体系有趋向于最大混乱度的倾向，
体系混乱度增大有利于反应自发地进行。



三、热力学第二定律

（把体系与环境看作一个整体，就定义一个孤立体系）

在孤立体系中，自发过程总是朝体系熵增加的方向进行，或者说，在任何自发过程中，体系和环境的总熵值是增加的（又叫总熵值增加原理）→热力学第二定律。

◆ 其他表达形式

Kelvin说法——不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他变化，也就是说第二类永动机是不可能制造的。

Clausius说法——不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

◆ 变化方向和限度的判据:

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{环境}} + \Delta S_{\text{体系}}$$

> 0 (自发 spontaneous, irreversible)

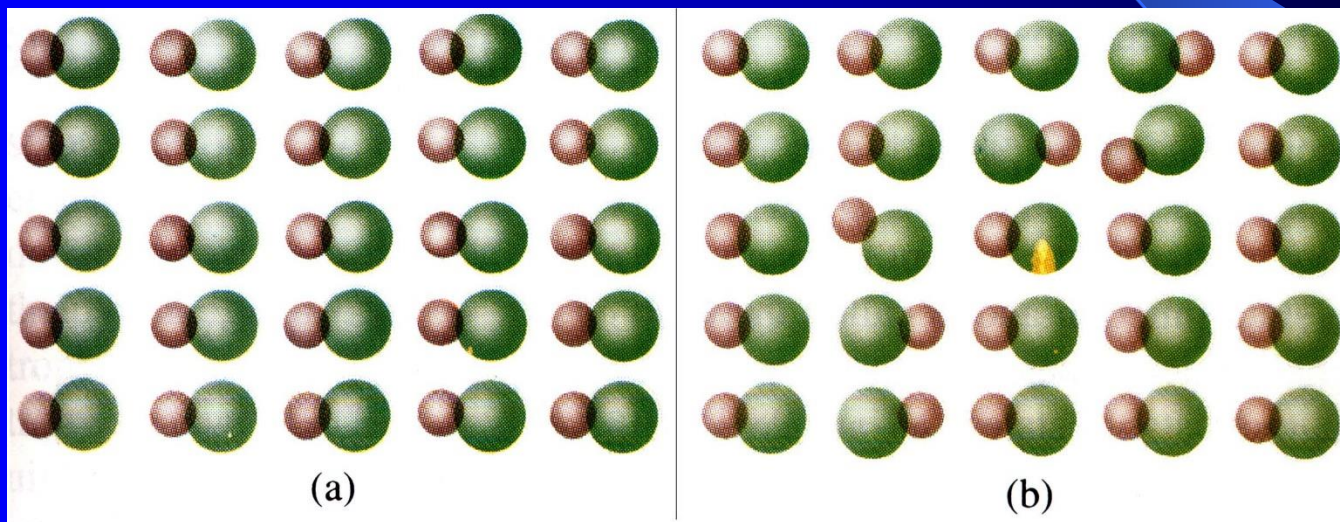
$= 0$ (平衡, reversible)

< 0 (不自发, impossible)

用 $\Delta S \geq 0$ ，必须搞清体系与环境的 ΔS 。

四. 热力学第三定律

绝对零度时，完美晶体中有着完美的秩序，混乱度为 0。



0 K

稍大于0 K

绝对熵: $\Delta S = \Delta S_T - \Delta S_{0\text{ K}} = S_T$

标准绝对熵: 标准状态下的绝对熵 S_{298}^θ
单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 可查表。

化学反应的熵变 $\Delta S = \sum \Delta S_{\text{生成物}}^\theta - \sum \Delta S_{\text{反应物}}^\theta$

注意: 单质的绝对熵不等于0, 一个化合物的绝对熵也不是由单质生成化合物时的熵变。

►熵增原理只能适用于判断孤立体系中自发反应的方向，不能解决通常的化学变化的方向。

►一般的化学反应都是在恒温恒压条件下进行，并且与外界有能量的交换。→是封闭体系

►引入一个新的状态函数——自由能（free energy），来判断恒温恒压条件下化学反应的自发过程（或者称化学反应的方向）

五、吉布斯自由能 (The Gibbs Free Energy)

□ 十九世纪末, Josiah Willard Gibbs指出, 反应自发发生的正确标准是它所做的有用功的能力。

在恒压情况下, 化学反应的热效应 $Q_p (= \Delta H)$ 包括两部分。

(1) 使体系混乱度增大的无用功的能量, 在等温条件下这部分能量为 $\Delta Q = T\Delta S$ 。

(2) 用于做有用功, 即Gibbs自由能变 (ΔG)

→ 即在等温、等压下, 化学反应的热焓的变化等于自由能变化+使熵变增加的那部分热量。

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta (H - TS)$$

$$\therefore G \equiv H - TS$$

在298K、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 下， 对于一个化学反应应有

$$\Delta_r G_{m, 298K}^\ominus = \Delta_r H_{m, 298K}^\ominus - T\Delta_r S_{m, 298K}^\ominus$$

► 反应自发性的正确标准是它产生“有用功”的能力，即在恒温恒压下某一反应，可被利用来作有用功，则该反应就是自发的。有用功，即Gibbs自由能变（ ΔG ）

► 如果必须从环境吸收功，才能使某一反应进行，则该反应就是非自发反应。

根据热力学的推导→ 等温等压下化学反应进行方向和方式的判据：

▶当 $\Delta G > 0$ ，不可能自发进行
(环境对体系至少要做有用功，使反应进行)

▶当 $\Delta G < 0$ ，可自发进行
(体系对环境做的最大有用功)

在定温定压下，任何自发变化总是体系的Gibbs 函数减小.

▶当 $\Delta G = 0$ ，平衡（可逆进行）

注意点:

- 反应体系必须是封闭体系——与外界没有物质的交换

- $\Delta_r G_m$ 只能说明某条件下反应的可能性

如: 298K、标态下 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$

$\Delta_r G_m^\circ < 0$, 标态下反应自发向右进行。

- $\Delta_r G_m < 0$ 的反应与反应速率无关

例如: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta_r G_m^\circ(298.15\text{K}) = -228.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$

但因反应速率极小, 可认为不发生反应

(3) 自由能性质

a. 状态函数

b. 广度性质（具有加和性）

c. 随温度变化大， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

d. 随压力变化也大，但大多数反应在常压下进行

六：标准生成吉布斯自由能

定义：某温度下处于标准状态的各种元素的最稳定的单质生成1mol某纯物质的吉布斯自由能改变量.

用符号 $\Delta_f G_m^\theta(T)$ 表示 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 处于标准状态下的各元素最稳定单质的标准生成吉布斯自由能为零
- 反应吉布斯自由能变化计算：

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \Delta_f G_{m,(\text{products})}^\theta - \sum \Delta_f G_{m,(\text{reactants})}^\theta$$

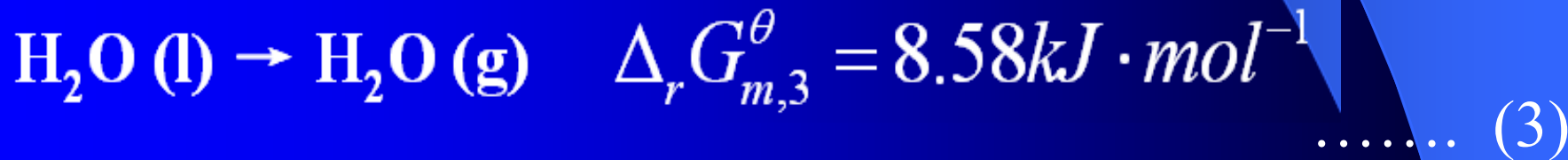
例题： 求 $\Delta_f G_{m,HCl(g)}^\theta$



$$\Delta_r G_{m,1}^\theta = -237.18 kJ \cdot mol^{-1}$$



$$\Delta_r G_{m,2}^\theta = 38.1 kJ \cdot mol^{-1}$$



解:

$$\text{由 (2)} \quad \Delta_r G_{m,2}^\theta = 2\Delta_f G_{m,\text{HCl(g)}}^\theta - \Delta_f G_{m,\text{H}_2\text{O(g)}}^\theta$$

$$\Delta_f G_{m,\text{HCl(g)}}^\theta = \frac{1}{2}(\Delta_r G_{m,2}^\theta + \Delta_f G_{m,\text{H}_2\text{O(g)}}^\theta)$$

由 (1), (3) 得:

$$\Delta_f G_{m,\text{H}_2\text{O(g)}}^\theta = \Delta_r G_{m,3}^\theta + \Delta_f G_{m,\text{H}_2\text{O(l)}}^\theta$$

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

$$\Delta_f G_{m,\text{HCl(g)}}^\theta = \frac{1}{2}(\Delta_r G_{m,2}^\theta + \Delta_r G_{m,1}^\theta + \Delta_r G_{m,3}^\theta)$$

$$= 95.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. Gibbs-Hemlholtz 方程的应用 (application of Gibbs-Hemlholtz equation)

由定义式 $G = H - TS$

恒温恒压下有公式

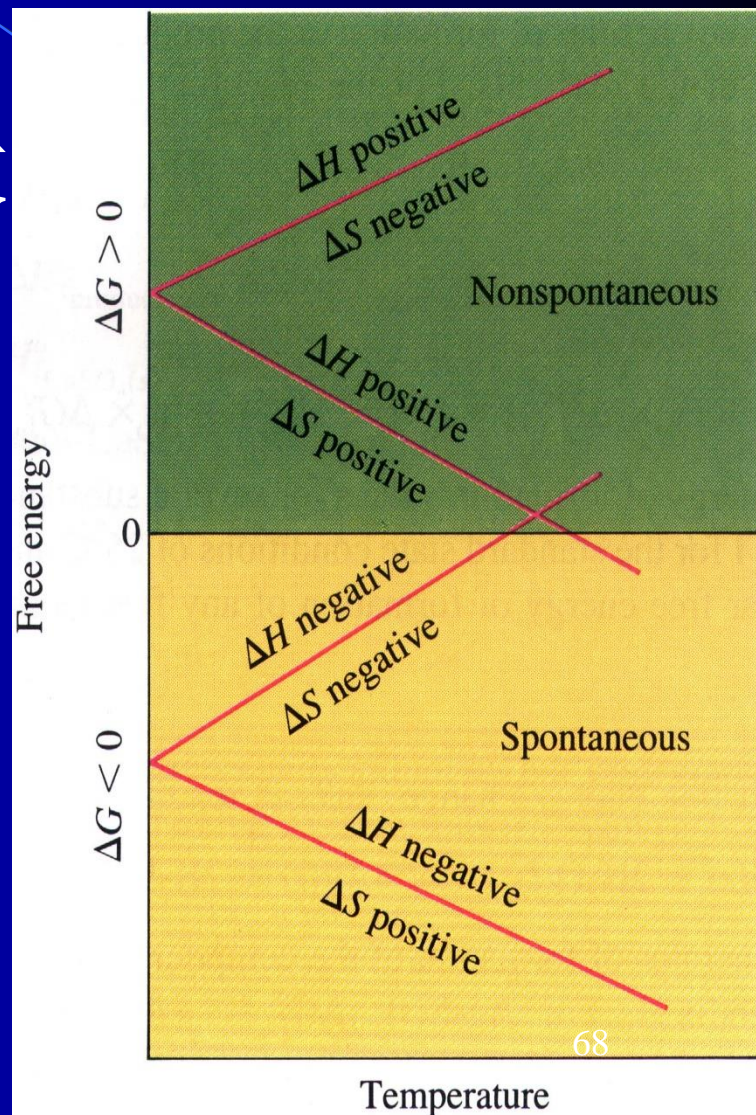
$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

吉布斯 - 赫姆霍兹方程

(1) 判断反应的自发方向(ΔG 受温度影响的几种情况)

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

ΔH	ΔS	ΔG	反应情况
—	+	—	任何温度自发
+	—	+	任何温度不自发
—	—		低温自发 高温不自发
+	+		低温不自发 高温自发



举 例

ΔH	ΔS	ΔG	反应情况	
—	+	—	任何温度自发	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
+	—	+	任何温度不自发	$3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
—	—		低温自发 高温不自发	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
+	+		低温不自发 高温自发	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

(2)可以求化学反应转向温度 ($T_{\text{转}}$)

对于 ΔH 与 ΔS 符号相同的情况，当改变反应温度时，存在从自发到非自发（或从非自发到自发）的转变，这个转变温度称为**转向温度**。

$$\text{转向时: } \Delta_r G_m^\theta(T) = 0$$

$$\therefore T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m^\theta(T)}{\Delta_r S_m^\theta(T)} \approx \frac{\Delta_r H_{m,298K}^\theta}{\Delta_r S_{m,298K}^\theta}$$

例题： 已知： $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \longrightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$

$\Delta_f H_{m,298K}^\theta (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-395.72	-635.09	-1434.11
$S_{m,298K}^\theta (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	256.65	39.75	106.69

求该反应的转向温度。

解： $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_{m,\text{CaSO}_4(\text{s})}^\theta - \Delta_f H_{m,\text{CaO}(\text{s})}^\theta - \Delta_f H_{m,\text{SO}_3(\text{g})}^\theta$

$$= -1434.11 - (-635.09) - (-395.72)$$
$$= -403.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = S_{m,\text{CaSO}_4(\text{s})}^\theta - S_{m,\text{CaO}(\text{s})}^\theta - S_{m,\text{SO}_3(\text{g})}^\theta$$
$$= 106 - 39.75 - 256.65$$
$$= -189.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore T_{\text{转}} \approx \frac{\Delta_r H_{m,298K}^\theta}{\Delta_r S_{m,298K}^\theta} = -403.3 / -0.1897 = 2123 \text{ (K)}$$

\therefore 该反应在2123K以下是自发的。

例题： 已知 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$

$\Delta_f H_{m,298\text{K}}^\theta$ (kJ·mol ⁻¹)	-820	0	0	-111
$S_{m,298\text{K}}^\theta$ (J·mol ⁻¹ ·K)	180	5.5	207	198

问常温下反应能否自发进行？

如要自发进行，需要多高的温度？

解： $\Delta_r H_{m,298\text{K}}^\theta = 3 \times (-111) + 820 = 487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{m,298\text{K}}^\theta &= 3 \times 198 + 2 \times 207 - 3 \times 5.5 - 180 \\ &= 451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 353 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \quad \text{不能自发进行}$$

若使反应向右进行可考虑：

$$\Delta G = 0, \quad T = \Delta H / \Delta S = 1078 \text{ K}$$

****若一个反应熵变化很小（指绝对值），而且反应又在常温下进行，则吉布斯方程中 $T\Delta S$ 一项与 ΔH 相比可以忽略，即 $\Delta G \approx \Delta H$ 。此时可以直接利用 ΔH 来判断化学反应方向。**

(3) 计算非标准状态下的自由能变化

--- **van't Hoff 等温式** (van't Hoff isotherm), 也叫做**化学反应等温式**。



$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^{\theta} + RT \ln Q = \Delta_r G_{m,T}^{\theta} + 2.303RT \log Q$$

式中 Q 称为**反应商**，它是各生成物相对分压（对气体）或相对浓度（对溶液）的相应次方的乘积与各反应物的相对分压（对气体）或相对浓度（对溶液）的相应次方的乘积之比。**若反应中有纯固体及纯液体，则其浓度以1表示。**



反应商

$$Q = \frac{(p_D / p^{\ominus})^d \times 1}{(c_A / c^{\ominus})^a \times 1}$$

- 即固体及纯溶液均取浓度为1

H和G有许多共同性质

1. 它们都是一种特殊的能量形式: $H=U+PV, G=H-TS$
2. 都是状态函数
3. 都无法测得绝对值, 分别引入 $\Delta_f H^\theta_m$ 和 $\Delta_f G^\theta_m$
可计算得到反应的 $\Delta_r H^\theta_m$ 和 $\Delta_r G^\theta_m$
4. 正逆反应的 $\Delta_r H^\theta_m$ 和 $\Delta_r G^\theta_m$ 数值相等, 符号相反
5. 都符合盖斯定律