

Chapter 2 化学热力学初步

the basic chemical thermodynamic

1. 化学热力学的体系与状态
2. 热力学第一定律
3. 热化学
4. 热力学第二定律

§ 1. 化学热力学的体系与状态

一、化学热力学的特点和范围：

在研究化学反应时，人们总会思考一些问题：当几种物质放在一起时？

a.能否发生反应：**b.**反应速率多大？**c.**会发生怎样的能量变化？**d.**到什么程度时反应达到平衡？**e.**反应机理如何？

1. 化学热力学的范围：

a, c, d 属于化学热力学问题，而 **b, e** 属于化学动力学问题。

热力学研究范围为：化学反应方向，限度以及伴随能量的变化

2.特点:

化学热力学解决化学反应中能量是如何转换的-能量守恒定律;
解决问题**c**——热力学第二定律

化学热力学解决在指定条件下，化学反应朝哪个方向进行以及反应的限度，解决问题**a, d**，——热力学第二定律。

3.局限性

对于个别分子、原子的性质，即微观粒子的性质的解决是无能为力的，所以对于被研究对象无需知道过程的微观进程，更不需要物质结构方面的知识。

化学热力学研究问题时没有时间概念，不涉及变化过程的速率问题。

态

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。

化学热力学的体系与状

二、体系和环境 (system & surrounding)

体系的分类

- 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
- 封闭体系 (**Closed system**)：体系与环境之间有能量交换，无物质交换
- 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

态

三、状态和状态函数（States and State of functions）

1.定义：决定体系热力学状态的物理量称为状态函数

例：对于理想气体， p, v, t, n 确定了，体系的状态就确定了，但由于 $pV=nRT$ ，中只有三个变量独立，再若物质的量 n 确定，就只有二个变量独立了。因此状态函数也有状态变数的称呼首先指定为独立的状态变数，称为状态函数。
（实际上状态函数与状态变数是不同的两个概念）

2.过程（**Process**）和途径（**Path**）

- 在外界条件改变时，体系的状态就会发生变化，这种变化称为过程，变化前称为始态，变化达到的状态称为终态。
- 实现过程的方式称为途径。
- 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， p 、 V 、 T 等都是状态函数，我们在下面引入的 **U** 、 **H** 、 **S** 、 **G** 也是状态函数

化学热力学的体系与状

态

四、内能(Internal energy)又称为热力学能

- 定义：内能是指体系内部所包含的各种能量之总和。它不包括体系整体运动的动能及体系在外场中的位能
- 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
- 内能的绝对数量是无法测量的（即不可知的）
- 我们只关心内能的变化量 $\Delta U = U_2 - U_1$
- 理想气体的内能只是温度的函数

$$\Delta U = f(T) \quad \Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{constant}$$

$$pV = \frac{m}{3} N \bar{u}^2 = \frac{2N}{3} \frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \frac{2N}{3} \bar{E}_k$$

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT \quad \Rightarrow \quad \Delta U = \Delta(pV) = nR\Delta T$$

§ 2. 热力学第一定律 (First law of thermodynamics)

进为正
出为负

一、热力学第一定律：

1. 能量的符号

(1) 物理学中规定：外界对物体做功为+，从外界吸热为+，
物体对外做功为-，向外界放热为-。

(2) 在化学中规定：体系对环境做功为+，体系吸热为+，
环境对体系做功为-，体系放热为-。

一出一进为正
进一出为负

- 它们在热量上符号一致，但在功的符号上相反
我们只使用化学上的符号规定。

热力学第一定

律

2. 一些特殊情况的讨论

- 一个物体既不作功，也不与外界发生热交换，则内能变化为零。
- 如果一个物体与外界不发生热交换，外界对其做功，则

$$Q=0; \Delta U = -W$$

- 若物体只与外界发生热交换，而不做功，设从外界吸收 Q ，即 $W=0, \Delta U=Q$
- 一般情况下： $\Delta U = Q - W$

律

包括一切形式的功。

热力学第一定律

3. 热力学第一定律的表达式： $\Delta U = Q - w$

- 我们一般把除膨胀功之外的功叫有用功,且我们一般只讨论有用功为零的情况.

在恒外压的条件下： $w = F \cdot s = p_{\text{外}}(V_f - V_i)$
 $\Delta U = Q - w = Q - p_{\text{外}}(V_f - V_i)$

必须是外压

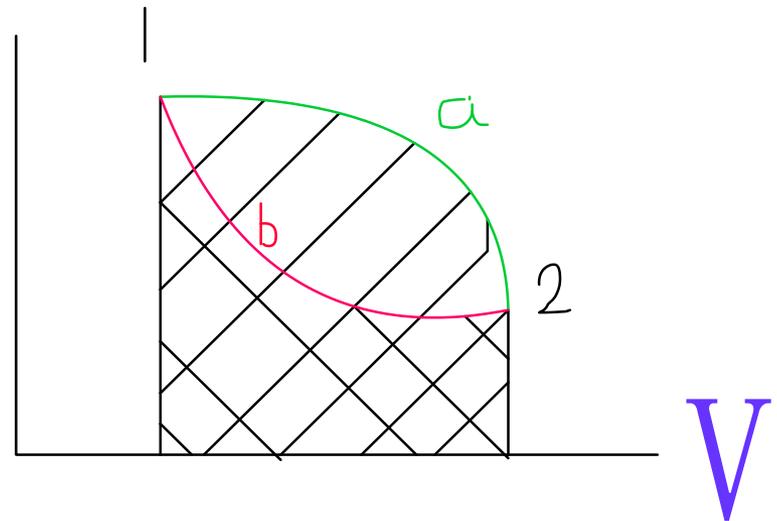
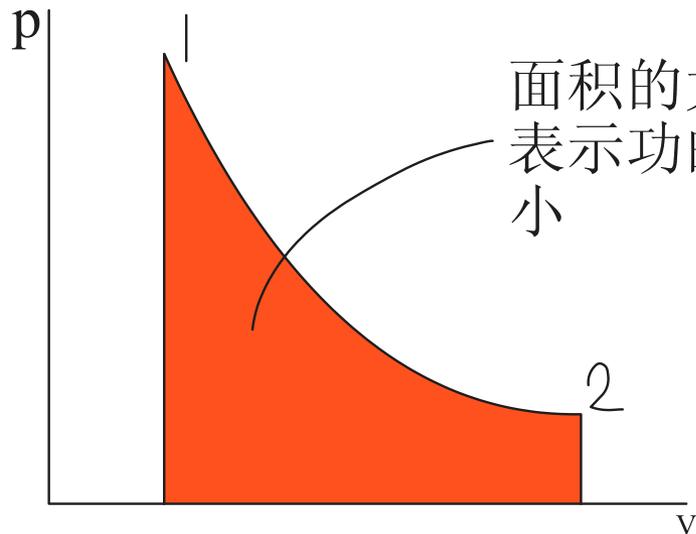
例：恒温下，压力为10bar的 2m^3 理想气体抵抗恒外压5bar而膨胀，直至平衡。求气体所做的功？

解： $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{10}{5} = \frac{V_2}{2} = 4\text{m}^3$

$\therefore W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = 10^6 \text{ J}$

(功的图示)

热力学第一定律



途径a, b不同,但始终态一样.故功是过程量

热力学第一定律

- 不是状态函数的 w, Q 的差值是一个状态函数 U ，是热力学第一定律的特点。
- 什么时候可以用体系的压力来代替外压？
- 由数学的无穷小的知识可知，当且仅当体系的压力比外压高一个无穷小量时可用体系的压力($p_{\text{体}}$)代替外压，即：

$$\begin{aligned} p_{\text{外}} &= p_{\text{体}} \pm dp, \quad w = p_{\text{外}} dV = (p_{\text{体}} \pm dp) dV \\ &= p_{\text{体}} dV + dp dV = p_{\text{体}} dV \text{ (舍去高阶去高)} \end{aligned}$$

热力学第一定律

4.热力学第一定律的叙述:

在任何过程中，能量是不能自生自灭的，或者说任何过程中的总能量是守恒的。也可以说第一永动机是不可能的——这是热力学第一定律的另一种说法

所谓第一类永动机，就是不从外界接受任何能量的补偿，永远可以作功的装置

例：在 $\Delta U=Q-w$ 中，从外界不接受热量， $Q=0$ ，但作为一个机械完成一个动作循环，必须回到原来的位置才能永远作功，但 U 是状态函数，当机械回到原来位置始态、终态相同， $\Delta U=0$ ，就不能作功，若要作功，又不从外界获得能量，只有使 U 降低，那么机械回不到原来的位置，因此这就不是循环过程，也就不能永远做功。

热力学第一定律

5. 讨论几种过程：

(1) 绝热自由膨胀：

$$\begin{aligned} \because \text{绝热} \therefore Q = 0, \because \text{自由膨胀} \therefore p_{\text{外}} = 0 \\ \Rightarrow \Delta U = 0 \end{aligned}$$

(2) 理想气体的等温膨胀：

$$\begin{aligned} \because \text{理想气体的 } U = f(T) \text{ 当 } \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \\ \therefore Q = w \end{aligned}$$

热力学第一定律

二.恒容(isochoric)条件下的化学反应热

- 若一个化学反应在一个密闭的容器内进行，称为恒容反应，其热效应称为恒容反应热。表示为： Q_v

$$V = \text{constant} \Rightarrow w = 0 \quad Q_v = \Delta U$$

三.恒压(isobaric)条件下的化学反应热

- 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

$$p_{\text{外}} = \text{constant} \Rightarrow w = p_{\text{外}} \Delta V \quad \therefore Q_p = \Delta U + W = \Delta U + p_{\text{外}} \Delta V = \Delta(U + p_{\text{外}} V)$$

记： $H = U + pV$ (enthalpy) 所以 $Q_p = \Delta H$

热力学第一定律

四. 热焓(enthalpy)

1. 定义: $H = U + pV$

2. 在恒压条件下的反应热等于焓变.

3. ΔH 与 ΔU 的关系:

(1) $T = \text{constant}, n = \text{constant} \therefore \Delta U = 0, \Delta(pV) = 0 \Rightarrow \Delta H = 0$

(2) $\Delta n \neq 0, pV = nRT (T = \text{constant})$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + \Delta nRT$$

例: 在298K时, 反应 $\text{B}_4\text{C}(\text{s}) + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta U = -2850 \text{ kJ mol}^{-1}$, 求 ΔH

解: $\Delta n = 1 - 4 = -3, \Delta H = \Delta U + \Delta nRT = -2827 \text{ kJ mol}^{-1}$

§ 3 热化学 (Thermochemistry)

- 弹式量热计是用来测定燃烧热的装置，定量的固体（或液体）放在弹内，压入高压氧气，通电流将铁丝熔融，此热引起固体燃烧，再利用温度升高来计算燃烧热；它也可用来研究溶解，中和，水合以及一般在溶液中的反应而用的，前者称为恒容反应热，后者称为恒压反应热

一.量热结果的表示法

1. **生成热** 又称为生成焓 (**Enthalpy of formation**) 表示为: $\Delta_f H_m^o$

2. **燃烧热**(**Heat of combustion**) ,
表示为: $\Delta_c H_m^o$

1. 其它一些热焓: 中和焓, 溶解热, 升华热, 键能, 晶格能等

1.生成热

定义：在指定温度和**1 atm**下，由稳定单质反应生成**1mol**化合物时的反应热，称为生成热

(1) 注意

- a. 单质的稳定态是指在该条件下的自然的最稳定的状态
- b. 一定是生成**1 mol**化合物.
- c. 温度一般为**298K**

热化学

- 由于 $H=U+pV$ 中， U 的绝对量无法知道，所以化合物的绝对焓也无法求得，于是确定一个相对的标准：在指定温度和一个大气压下，最稳定的单质的焓为零
- 标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\circ$
- 表示法：
$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_f H_m^\circ = -264.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\text{C}(\text{g}) + 2\text{S}(\text{s}) = \text{CS}_2(\text{g}) \quad \Delta_f H_m^\circ = 108.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

这种表示方法好，因为热是能量单位，把它与反应物，生成物写在同一个方程式中不妥。

有机物很难由单质直接合成，但许多有机物都能燃烧，可以用燃烧热来计算化学反应热

热化学

2. 燃烧热

- (1) 定义：在**298K**和**1 atm**下，**1 mol**物质完全燃烧时发生的热量变化（或称热效应），称为此物质的燃烧热或燃烧焓 表示 $\Delta_c H_m^\circ$
- (2) 完全燃烧： $C \rightarrow CO_2(g)$ ， $H \rightarrow H_2O(l)$ ， $Cl \rightarrow HCl(g)$ ， $S \rightarrow SO_2(g)$ ， $N \rightarrow N_2(g)$

反应的热效应不难测量，但有些反应常常伴随副反应，

例如 $C + O_2 \rightarrow CO$ 的反应难免有 CO_2 生成，所以很难测准 CO 的反应热。

但我们可以借助两个反应：



来求 CO 的反应热。1840年Hess根据他多年对热的研究的结果提出了Hess定律。

二. 盖斯定律(也称为热能加合定律)

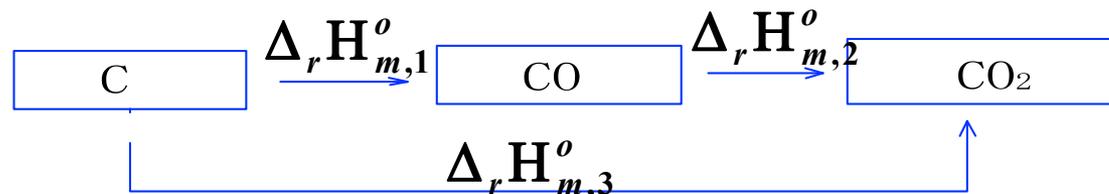
1. **Hess' law**内容：若一个反应可以分成几步进行，则一切局部反应的反应热之总和与这个反应一次发生时的反应热相同

Hess' law states that if a reaction is carried out in a series of steps, ΔH for the reaction will be equal to the sum of the enthalpy changes for the individual steps.

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

3. 生成焓与化学反应的反应热之间的关系：

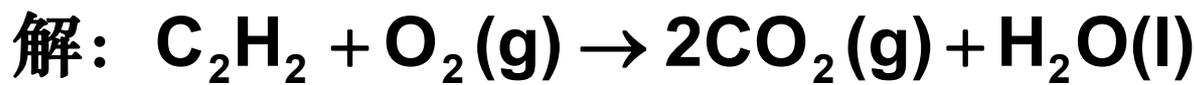
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus (\text{产物}) - \sum \nu_j \Delta_f H_{m,j}^\ominus (\text{反应物})$$



$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus + \Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_r H_{m,3}^\ominus$$

例1 例2

例：已知乙炔的燃烧热为 $\Delta_c H_m^o = -1297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
求乙炔的生成热。



查表： $\Delta_c H_m^o = -393.1$ $\Delta_c H_m^o = -285.5$

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

$$\therefore \Delta_c H_{m, \text{C}_2\text{H}_2}^o = \Delta_f H_{m, \text{H}_2\text{O}}^o + 2\Delta_f H_{m, \text{CO}_2}^o - \Delta_f H_{m, \text{C}_2\text{H}_2}^o$$

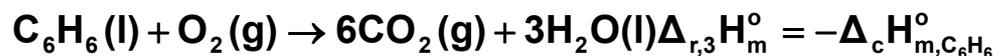
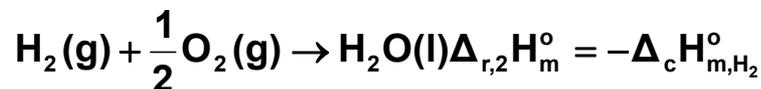
$$\therefore \Delta_f H_{m, \text{C}_2\text{H}_2}^o = 225.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

热化学

例：已知石墨， H_2 和 C_6H_6 的燃烧热 $\Delta_c H_m^\circ$ 分别为 $-393kJmol^{-1}$ ， $-285.5kJmol^{-1}$ 和 $-3269kJmol^{-1}$ 。

试求 $6C(\text{石墨}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$ 的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

解： $C(\text{石墨}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \Delta_{r,1} H_m^\circ = -\Delta_c H_{m,\text{石墨}}^\circ$



$$\Delta_r H_m^\circ = 6\Delta_{r,1} H_m^\circ + 3\Delta_{r,2} H_m^\circ - \Delta_{r,3} H_m^\circ = 54.5kJmol^{-1}$$

苯的生成反应热相当于碳,氢气的燃烧热减去苯的燃烧热这说明由燃烧热来计算反应热，应该是反应物的燃烧热减去生成的燃烧热，同学们可以思考一下，用燃烧热求反应热与用生成热求反应热是否矛盾呢？

4. 由燃烧热求反应热.

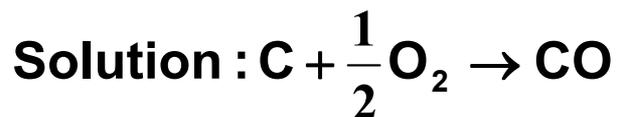
$$\Delta_r H_m^{\circ} = \sum \nu_i \Delta_c H_{m,i}^{\circ} (\text{反应物}) - \sum \nu_j \Delta_c H_{m,j}^{\circ} (\text{产物})$$

Sample exercise :

1. the enthalpy of combustion of C to CO₂ is -393.5 kJ mol⁻¹,

and the enthalpy of combustion CO to CO₂ is -283.0 kJ mol⁻¹

Using these data, calculate the enthalpy of combustion of C to CO.



$$\therefore \Delta_r H_m^{\circ} = \Delta_c H_m^{\circ} (\text{C}) - \Delta_c H_m^{\circ} (\text{CO}) = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$$

热力学第二定律 (The second law of thermodynamic)

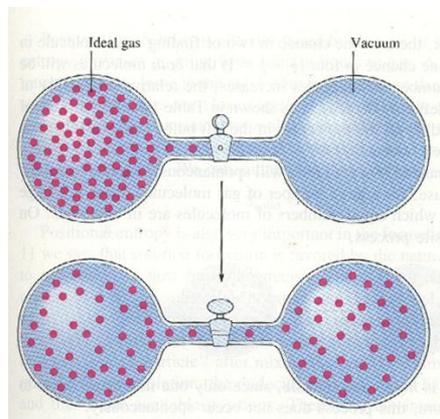
一、自然界中变化的方向和限度 人们的实际经验告诉我们

a. 水总是从高处向低处流.

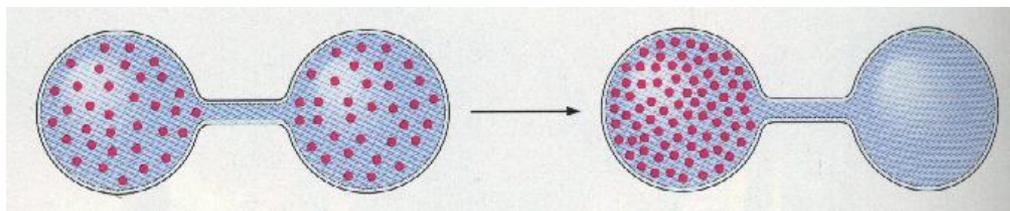
b. 充满高压空气的轮胎，如果扎一个小孔，轮胎就会瘦下来.

c. 热从高温物体向低温物体传递.

熵的统计学解释(图)



自发



非自发

热力学第二定律

- “自发”是指没有任何外力作用下能够“自己”进行。自发过程可以很快，但也不一定很快，但只要有催化剂或引发剂。反应可以加速；“非自发”并不是绝对不发生，而是要对它作功后才能发生
- 自发吸热过程。
所以单纯的热效应不是反应方向的判断依据。

二. 混乱度（**disorder**）和熵（**entropy**）

从微观分析上述例子，可以得出共同结论：自发过程是从有序到无序，从无序变为更加无序，条件是：外界不给体系以热或作功就可以看作孤立体系，因为在外力作用下，可以使混乱度大的状态变成有序状态。

1. 在孤立体系中，自发过程总是朝着体系混乱度增大的方向进行而混乱度减少的过程是不可能实现的
2. 当混乱度达到最大时，体系就达到平衡状态，这就是自发过程的限度。

3.熵（entropy）-----一个新的状态函数 S

- 定义：熵是体系混乱度的一种量度，即体系的混乱度越大，体系的熵越高。**The more disordered a system, the large its entropy.**
- 表达式： $S = k \ln \Omega$
- 叙述：在孤立体系中，自发过程就是熵增加的过程。这就是熵增加原理，也是热力学第二定律的一种表达形式。

热力学第二定律

- 在孤立体系中，变化方向和限度的判据：

a. $S_{\text{univ}} = S_{\text{sys}} + S_{\text{surr}} = 0$ Reversible process

b. $S_{\text{univ}} = S_{\text{sys}} + S_{\text{surr}} > 0$ Irreversible process

Unlike energy, entropy is not conserved; entropy is continually increasing

- 影响熵（或熵变）的因素：

内因：1. 状态

2. 分子越大，越复杂，**S**值越大

3. 对同分异构体而言，对称性越高，混乱度越小，其**S**越低

4. 对于有气体参回的反应，当 $\Delta n=0$ 时，**S**变化很小， $\Delta n>0$ 时， $\Delta S>0$ ； $\Delta n<0$ 时， $\Delta S<0$ **(例)**

热力学第二定律

	H₂O(g)	H₂O(l)	H₂O(s)		
S(Jmol⁻¹K⁻¹)	188.7	69.96	39.33		
	CH₄	C₂H₂	C₃H₈	n-C₄H₁₀	n-C₅H₁₂
S(Jmol⁻¹K⁻¹)	186.15	229.49	269.81	310.03	345.40
	C(CH₃)₄	(CH)₂CHCH₂CH₃	CH₃(CH₂)₃CH₃		
S(Jmol⁻¹K⁻¹)	306.4	343			348.40

热力学第二定律

外因：

1. 热量：**S** 正比于 **Q**

2. 温度；在低温时，温度的变化会引起体系的很大的混乱度变化；但在极高的温度下，同样的温度的变化，对体系的混乱度仅构成相对小的变化，即**S**反比于**T**，这说明仅用热量来表示体系

的

混乱度是不够的，必需用**T, Q**

- 熵变的表达式： $\Delta S = \int_r \frac{dQ}{T}$
- 单位： $J \cdot mol^{-1} k^{-1}$

S也是状态函数，它只决定始态和终态。
积分必须是可逆的准静态过程。

热力学第二定律

a. 在等温过程中：
$$\Delta S = \int_r \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}$$

b. 在等温，等压过程中：
$$\Delta S = \int_r \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H_{rev}}{T}$$

在有相变时：
$$\Delta S = \int_r \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta H_{相变}}{T}$$

热力学第二定律

三.绝对熵（Absolute entropy）

1.热力学第三定律（The third law of thermodynamics）

在绝对零度时，任何纯净的、完美晶体物质的熵等于零。

解释： $T=0$ 时所有分子的运动都停止了，所谓完美无缺的晶体是指晶体内部无缺陷，并且只有一种微观结构，如果是分子晶体，则分子的取向必须一致，有些分子晶体CO,NO等，在0 K时可能还会有两种以上的排列：**NONONONONO.....**，**NOONNOON.....**，这些排列出现在同一晶体中，不能称为完美无缺的晶体，即熵不为零。

有了热力学第三定律，我们可以确定物质在标准状态下的绝对熵。

2. 标准绝对熵 (Standard absolute entropy)

- 定义：在指定温度和1 atm下,1 mol物质的规定熵，称为该物质的标准绝对熵，用符号 $S_{m,T}^o$ 表示。
- 标准绝对熵的获得： $\Delta S = S_{m,T}^o - S_{m,T_0}^o$ 令： $S_{m,T_0}^o = S_{m,0K}^o = 0$
- 对于一个反应： $S_{m,T}^o = \Delta S$ 即： $\Delta_r S_{m,298K}^o = S_{m,298K}^o$
$$\Delta_r S_{m,298K}^o = \sum \nu_i S_{m,298K}^o (\text{生成物}) - \sum \nu_j S_{m,298K}^o (\text{反应物})$$

热力学第二定律

● 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1 mol化合物时的反应熵变。
- c. 正反应的熵变在数值上等于逆反应的熵变，但符号相反。
- d. 由于熵变随温度变化不大，可近似认为熵变不随温度而变，即

$$\Delta_r S_{m,T}^o = \Delta_r S_{m,298K}^o$$

上面我们谈到的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。因为一般的化学反应都不是在等温、等压的情况下进行，并且与外界有能量的交换。于是，我们必须引入一个新的状态函数-----自由能，来判断等温、等压条件下，化学反应的自发过程（或者称化学反应的反应方向）

热力学第二定律

四. 吉布氏自由能 The Gibbs free energy

- 首先看一个实例：
- 在等压情况下,化学反应的热效应总是包括两部分
 1. 消耗体系混乱度增大的无用功的能量：
 $\Delta Q = T\Delta S$
 2. 用于有效功（或称有用功），我们令有用功为 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加熵变增加那部分的热量。

热力学第二定律

已知298 K,101bar时，下列各物质的标准绝对熵分别是：

$$S_{m,C_2H_2(g)}^{\circ} = 219.45 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}, S_{m,H_2O(g)}^{\circ} = 188.74 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1},$$

$$S_{m,C_2H_5OH}^{\circ} = 160.70 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}. \text{ 计算反应：的标准熵变。}$$

$$\text{解：} \Delta_r S_m^{\circ} = 219.45 + 188.74 - 160.70 = +247.49 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

该反应的熵变为正值，能否判断该反应能自发进行。不能，因为该反应是在恒温、恒压下进行，用熵变来判断某变化是否自发进行必须是在绝热条件下或孤立体系中

能否用吸热来说明该反应不能自发进行？也不能。因为例外的情况太多，太多。

热力学第二定律

- 吉布斯----赫姆霍兹方程式(**Gibbs-Helmholtz equation**)

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

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

对于一个化学反应，在标况下， $\Delta_r G_{m,T}^{\circ} = \Delta_r H_{m,T}^{\circ} - T\Delta_r S_{m,T}^{\circ}$

上例中 $\Delta_r G_{m,T}^{\circ} = 41 - 298 \times 0.2475 = -33 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 在等温等压下，体系变化的自发性和限度的判据

G>0 逆反应方向自发

G=0 反应平衡

G<0 正反应方向自发

不自发的反应如果借助外力也是可以进行的

G的数值是体系对外做有用功的度量，负值表示可做有用功，所以自发

热力学第二定律

4. 温度对吉布氏自由能的影响：

ΔH	ΔS	ΔG	反应方向
-	+	永远负	任何温度下,正反应自发
+	-	永远正	任何温度下,逆反应自发
+	+	$T < \Delta H/\Delta S$ 为正	低温下,逆反应自发
		$T > \Delta H/\Delta S$ 为负	高温下,正反应自发
-	-	$T < \Delta H/\Delta S$ 为负	低温下,正反应自发
		$T > \Delta H/\Delta S$ 为正	高温下,逆反应自发

热力学第二定律

5. 标准自由能变 (Standard free energy change)

● 标准生成自由能

规定:在标态下,任何稳定的标准自由能为零.

生成1mol纯物质的自由能变为该物质的标准摩尔生成自由能变.记: $\Delta_f G_m^o$

● 标准态:

State of matter	Solid	liquid	gas	Solution	element
Standard state	pure solid	pure liquid	at 1 atm	1M	0

热力学第二定律

对于一个反应：

$$\Delta_r G_{m,298K}^o = \sum \nu_i G_{m,298K}^o (\text{生成物}) - \sum \nu_j G_{m,298K}^o (\text{反应物})$$

Sample exercise

Using the standard free energies of formation tabulated in Appendix, calculate $\Delta_r G$ for the following reaction(298K)



Solution :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,298K}^o &= \sum \nu_i G_{m,298K}^o (\text{生成物}) - \sum \nu_j G_{m,298K}^o (\text{反应物}) \\ &= 2 \times (-394.4) + 4 \times (-228.6) - 2 \times (-116.2) = -1371 \text{kgmol}^{-1} \end{aligned}$$

热力学第二定律

6. Gibbs-Helmholtz方程的应用

- 可以求出化学反应转向温度 $T_{\text{转}}$ ，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，我们把这个转变温度叫转向温度。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0, T_{\text{转}} = \Delta H / \Delta S \approx \frac{\Delta_r H_{m,298K}^{\circ}}{\Delta_r S_{m,298K}^{\circ}}$$

热力学第二定律



$$\Delta_f \mathbf{H}_{\text{m},298\text{K}}^\circ (\text{kJmol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad -395.72 \quad -635.09 \quad -1434.11$$

$$\mathbf{S}_{\text{m},298\text{K}}^\circ (\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad 256.65 \quad 39.75 \quad 106.69$$

求该反应的转向温度。

解：
$$\Delta_r \mathbf{H}_{\text{m},298\text{K}}^\circ = -1434.11 - (-635.09) - (-395.72) = -403.3(\text{kJmol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

$$\Delta_r \mathbf{S}_{\text{m},298\text{K}}^\circ = 106 - 39.75 - 256.65 = -189.71(\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

$$\mathbf{T}_{\text{转}} = (-403.3)/(-0.1897) = 2126\text{K}$$

$\therefore \Delta_r \mathbf{H}_{\text{m},298\text{K}}^\circ < 0, \Delta_r \mathbf{S}_{\text{m},298\text{K}}^\circ < 0 \therefore$ 低温下自发。

热力学第二定律

- 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 TS 一项可以忽略，即 $G=H$ 。此时可以直接利用 H 来判别反应自发性。许多反应都属于这种情况，因此这点对判断化学反应进行方向带来很大的方便。如锌置换硫酸铜

所以许多放热反应是自发的，其原因也在于此

热力学第二定律

非标准状态下的自由焓变可由**Van't Hoff** 等温方程式示：

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^{\circ} + RT \ln Q$$

式中 Q 为反应商，是各相对浓度或相对压强的乘积比。

例如：对 $aA(aq) + bB(l) \rightarrow dD(g) + eE(s)$

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

热力学第二定律

例：已知反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta_f \mathbf{G}_{\text{m},298\text{K}, \text{NH}_3}^{\circ} = -16.48\text{kJmol}^{-1}$

试问：在 $p_{\text{N}_2} = 100\text{kPa}$ 、 $p_{\text{H}_2} = 1\text{kPa}$ 、 $T = 298\text{K}$ 时合成氨反应是否自发？

解： $\Delta_r \mathbf{G}_{\text{m},298\text{K}, \text{NH}_3}^{\circ} = 2\Delta_f \mathbf{G}_{\text{m},298\text{K}}^{\circ} = -32.96\text{kJmol}^{-1}$

$$\Delta_f \mathbf{G}_{\text{m},298\text{K}} = \Delta_f \mathbf{G}_{\text{m},298\text{K}}^{\circ} + \ln \frac{(p_{\text{NH}_3} / p^{\circ})^2}{(p_{\text{N}_2} / p^{\circ})(p_{\text{H}_2} / p^{\circ})^3} = -21.55\text{kJmol}^{-1} < 0$$