



## \* 第四章 化学热力学基础

### 学习目标

1. 理解体积功、变温过程热、相变热的相关计算；
2. 理解热力学能、焓、摩尔热容、热力学标准态、标准摩尔反应焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓的概念及意义；
3. 理解熵的概念、熵增原理、标准摩尔反应熵变的概念；
4. 理解吉布斯函数判据及应用；
5. 熟悉系统、环境、过程、途径、热和功等基本概念；
6. 熟悉热力学第一定律、第二定律、第三定律的内容；
7. 掌握化学反应的标准摩尔反应焓、标准摩尔反应熵的计算方法；
8. 掌握化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数变的计算方法。

### 能力目标

1. 能够计算不同过程的体积功、变温过程热、相变热；
2. 能够计算化学反应的标准摩尔反应焓变、标准摩尔反应熵变；
3. 能够计算化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数变；
4. 能够运用吉布斯函数判据判断化学反应进行的方向。

例 4-5 根据附录中的标准摩尔燃烧焓数据,计算 298.15 K 时下列丙烷裂解反应的标准摩尔反应焓。



解 由附录二查得,各反应物和生成物在 298.15 K 时的标准摩尔燃烧焓如下:

| 物质                                                               | $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ | $\text{CH}_4(\text{g})$ | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| $\Delta_c H_m^\ominus(\text{B})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | -2 219.9                         | -890.3                  | -1 411.0                         |

$$\text{由式(4-23)} \quad \Delta_r H_m^\ominus = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B})$$

$$\begin{aligned} \text{得} \quad \Delta_r H_m^\ominus &= -[(-1) \times (-2 219.9) + 1 \times (-890.3) + 1 \times (-1 411.0)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 81.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

热效应为正值,表明上述反应为吸热反应。



#### 知识拓展

若已知反应各组分的  $C_{p,m}$ ,则其他温度下的  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  可由下式计算:

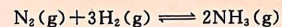
$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,m}(T - 298.15 \text{ K})$$

式中,  $\Delta_r C_{p,m}$  为化学反应热容差,  $\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(\text{B})$ 。

## 第四节 化学反应方向的判断

### 一、自发过程

【实例分析】合成氨反应:



在 673 K, 30.4 MPa, 用铁剂催化时, 其平衡转化率仅为 65%。

可见, 可逆反应还存在方向和限度(平衡)问题, 这也是化学热力学研究的内容之一。在一定条件下, 不需借助外力就能自动进行的过程, 称为自发过程。



#### 想一想

河水流动、气流流动、热传导及溶液扩散的自发进行方向如何?

自发过程的特点: 有推动力, 如河水的位差、气流的压力差、物体的温差及溶液的浓



度差等;自动向推动力减少的方向进行,当推动力为零时,自发过程达到最大限度,即自发过程具有方向(趋于平衡)和限度(达到平衡状态);此外自发过程还具有做功的能力。

自发过程的逆过程必须借助外力做功才能实现,如水泵可将水抽至高处;真空泵可将空气由低压输向高压;空调可将热从低温传向高温;而电解可使溶质由低浓度向高浓度移动。

## 二、热力学第二定律

一个过程是不是自发过程可以用热力学第二定律来判断。热力学第二定律有两种表达方式。第一种表达为克劳修斯说法,即不可能将热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。第二种表达为开尔文说法,即不可能从单一热源取出热完全变成功而不引起其他变化。

## 三、化学反应熵变计算

### 1. 熵

熵是表示系统中微观粒子运动混乱度(有序性的反义词)的热力学函数。用符号  $S$  表示,单位为  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。熵与热力学能、焓一样,也是具有广延性质的状态函数。

熵的基本规律:同一物质的不同聚集状态遵循  $S(\text{s}) < S(\text{l}) < S(\text{g})$ ;同一种物质的相同聚集状态遵循  $S_{\text{低温}} < S_{\text{高温}}$ ,  $S_{\text{高压}} < S_{\text{低压}}$ 。

### 2. 熵增原理

隔离系统不与环境发生能量和物质传递,不受外力影响,其自发过程的判据为

$$\Delta S_{\text{隔}} \geq 0 \begin{cases} ">0" \text{ 自发过程(不可逆过程)} \\ "=0" \text{ 平衡态(可逆过程)} \end{cases} \quad (4-24)$$

式(4-24)的意义是:隔离系统中发生的自发过程总是向熵增大的方向进行,平衡时达到最大值,这就是熵增原理,又称为熵判据。熵增原理可以看作热力学第二定律的一个表达式。

为使熵增原理的应用范围更广,对热力学经常面对的封闭系统做如下处理:将环境和系统包括在一起,构成一个大隔离系统,其总熵的变化( $\Delta S_{\text{总}}$ )就是大隔离系统的熵变( $\Delta S_{\text{隔}}$ )。

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{隔}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} \geq 0 \begin{cases} ">0" \text{ 自发过程} \\ "=0" \text{ 平衡态} \end{cases} \quad (4-25)$$

但由于熵判据需要分别计算环境和系统的熵度,所以应用较少。

### 3. 热力学第三定律

1920年美国物理化学家路易斯(G N Lewis)等人根据前人的研究提出了热力学第三定律:在 0 K 时,纯物质完美晶体的熵值等于零。即

$$S_{\text{p}}^0(0 \text{ K}) = 0 \quad (4-26)$$

完美晶体,是指晶格结点上的粒子(分子、原子或离子)完全有序的排列,其振动、转

动,以及原子核和电子的运动均处于基态,其混乱度为零。

4. 化学反应熵变计算

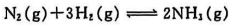
根据式(4-26)可以确定任意温度下纯物质的熵值(规定熵)。单位物质的量的物质在标准状态下的规定熵称为标准摩尔熵,符号  $S_m^\ominus(B)$ ,单位为  $J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$ 。

298.15 K 时,各物质的标准摩尔熵数据可由附录一查得。

298.15 K 时,各组分均处于标准状态时的化学反应熵变( $\Delta_r S_m^\ominus$ )为

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B) \quad (4-27)$$

例 4-6 利用附录一的数据,计算合成氨反应:



在 298.15 K 时的标准摩尔反应熵。

解 由附录一查得各反应物、生成物在 298.15 K 时的标准摩尔熵如下:

| 物质                                            | $N_2(g)$ | $H_2(g)$ | $NH_3(g)$ |
|-----------------------------------------------|----------|----------|-----------|
| $S_m^\ominus(B)/[J \cdot (K \cdot mol)^{-1}]$ | 191.61   | 130.68   | 192.45    |

根据式(4-27)

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= [(-1) \times 191.61 + (-3) \times 130.68 + 2 \times 192.45] J \cdot (K \cdot mol)^{-1} \\ &= -198.75 J \cdot (K \cdot mol)^{-1} \end{aligned}$$

四、化学反应方向的判断

1. 吉布斯函数

吉布斯函数是由美国科学家吉布斯(J W Gibbs)于 1876 年在热力学第二定律的基础上提出来的,因此称为吉布斯函数,用符号  $G$  表示,定义为

$$G = H - TS \quad (4-28)$$

吉布斯函数是状态函数,是系统的广延性质,其单位为 J 或 kJ。

在等温、等压、非体积功为零的过程中,封闭系统的吉布斯函数变化为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4-29)$$

2. 吉布斯函数判据

热力学研究表明:封闭系统在等温、等压且非体积功为零的条件下,系统发生自发过程时,吉布斯函数减小;当系统达到平衡时,吉布斯函数不变;吉布斯函数大于零的过程不能发生。即

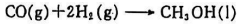
$$\Delta G \leq 0 \begin{cases} "<0" & \text{自发过程} \\ "&=0" & \text{平衡态} \end{cases} \quad (4-30)$$

式(4-30)就是过程自发进行方向的吉布斯函数判据,也是热力学第二定律表达式之一。

3. 化学反应吉布斯函数的计算

(1) 应用定义式计算

例 4-7 根据附录一中的标准摩尔生成焓和标准摩尔熵数据,计算反应:



在 298.15 K 时的标准摩尔反应吉布斯函数( $\Delta_r G_m^\ominus$ ),并判断反应自发进行的方向。

解 由附录一查得各反应物、生成物在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵如下:

| 物质                                                                           | CO(g)   | H <sub>2</sub> (g) | CH <sub>3</sub> OH(l) |
|------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|-----------------------|
| $\Delta_f H_m^\ominus (\text{B}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$        | -110.52 | 0                  | -238.66               |
| $S_m^\ominus (\text{B}) / [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$ | 197.67  | 130.68             | 126.8                 |

由 
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B})$$

得 
$$\Delta_r H_m^\ominus = [(-1) \times (-110.52) + (-2) \times 0 + 1 \times (-238.66)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -128.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 
$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus (\text{B})$$

得 
$$\Delta_r S_m^\ominus = [(-1) \times 197.67 + (-2) \times 130.68 + 1 \times 126.8] \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$
$$= -332.2 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} = -0.332 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = [-128.14 - 298.15 \times (-0.332)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -29.154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx -29.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ,所以在给定条件下,反应能自发向右进行。

当温度变化时,化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  均随之改变,但  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  的变化一般不明显,因此可近似用 298.15 K 的数值代替,则在温度为  $T$ ,各物质均处于热化学标准态时,有

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \quad (4-31)$$



练一练

某反应在 298.15 K 时为反自发的,若其  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  不随温度的变化而改变,则升高温度可使反应转变为自发反应的条件是( )。

- A.  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$       B.  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$   
C.  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$       D.  $\Delta_r H_m^\ominus = 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$

(2) 用标准摩尔生成吉布斯函数计算

在温度  $T$  的标准状态下,由稳定相态单质生成 1 mol 指定相态化合物时的吉布斯函数变化,称为标准摩尔生成吉布斯函数,用符号  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$  表示,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,若非

298.15 K,则必须注明温度,物质必须标注相态。

附录一中列出了一些物质在 298.15 K 时的标准摩尔生成吉布斯函数值。

热力学中规定:标准状态下,稳定相态单质的标准摩尔生成吉布斯函数为零。



### 想一想

有人说 273.15 K,100 kPa 时, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O},\text{s})=0$ ,正确吗?

应用标准摩尔生成吉布斯函数,可以计算标准摩尔反应吉布斯函数变。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B) \quad (4-32)$$

式中: $\Delta_r G_m^\ominus$ ——标准摩尔反应吉布斯函数, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$\Delta_f G_m^\ominus(B)$ ——反应物质 B 在指定相态的标准摩尔生成吉布斯函数, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$\nu_B$ ——化学计量数,量纲为 1。

如果反应温度不是室温,则不能用室温下的标准摩尔生成吉布斯函数计算。



### 练一练

应用附录一中的  $\Delta_f G_m^\ominus(B)$  数据,计算例 4-7 中的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。