

第三章 化学热力学基础

热力学是研究能量相互转换过程中应遵循的科学规律。它研究在各种物理和化学变化过程中所发生的能量效应,并通过能量之间的相互转换关系判定过程变化的方向和限度。例如,19世纪末人们进行了由石墨制造金刚石的大量尝试,所有的试验都以失败告终。以后通过热力学计算得知,只有当压力超过大气压 15000 倍时,使石墨转变成金刚石才有可能。现在已经成功地实现了这个转变过程。因此,热力学是解决实际问题的一种非常有效的方法,具有极其重要的理论和实际意义。

热力学第一定律和第二定律是热力学的主要理论基础,是人类经验的总结,有着牢固的实验基础。把热力学的基本原理用于解决与化学有关的问题,就称为化学热力学。化学热力学研究的主要内容有:利用热力学第一定律计算过程变化前后系统与环境间能量交换的情况;利用热力学第二定律解决各种物理和化学过程变化的方向和限度问题,以及相平衡、化学平衡、电化学、界面现象和胶体化学中的有关基础理论问题。热力学第三定律是一个关于低温现象的定律,主要阐明了规定熵的数值,理论上只要利用热化学的有关数据就能解决有关化学平衡的计算问题。

热力学研究的对象是极大量粒子的集合体,它所得出的结论具有统计意义。因此,热力学方法只适用于有极大量粒子系统的平均行为,不适用于个别或少数粒子。用热力学方法处理问题,不需要了解微观结构,也不讨论过程的具体细节,只要知道其起始状态和最终状态就能得到可靠的结论。这些都是热力学的优点,但同时也带来了它的局限性。热力学可以表明在一定条件下某种变化是否可能发生,如果发生,变化引起的能量转换关系以及可能进行到什么程度;但热力学不能表明某过程发生所需要的时间、发生的原因以及所经过的历程。经典热力学只考虑平衡问题,只计算变化前后的净结果,而不考虑变化进行的细节,也无须知道物质的微观结构知识。尽管热力学有这样的局限性,但因其方法严谨、结论可靠,依然是一种非常有用的基础理论。

本章主要介绍热力学的一些基本概念、热力学三大定律与热化学原理以及应用这些基本原理分析和计算物理和化学变化过程中的能量变化,判断化学反应的方向与限度。

第一节 热力学基本概念

一、系统与环境

在用观察和实验的方法进行科学研究时,必须先确定研究对象,热力学将作为研究对象的那部分物质称为系统,而将与系统密切相关(即可能有物质或能量交换)的有限部分物质称为环境。系统与环境之间可能有实际存在的界面来分隔。例如,研究硝酸银和氯化钠在

水溶液中的反应,含有这两种物质的溶液就是系统,把溶液以外的部分(如容器和空气等)当作环境,界面即为容器的内壁。系统与环境之间的联系包括能量交换与物质交换两类。针对两者之间联系情况的差别,可把系统分成隔离系统、封闭系统和敞开系统三类。

(1)隔离系统。隔离系统与环境之间既无物质交换,亦无任何形式的能量交换,所以系统完全不受环境的影响。隔离系统也常称为孤立系统。

(2)封闭系统。封闭系统与环境之间只有能量交换而无物质交换。当物质被封闭于实际的容器内或假想的界面内时,系统仅能与环境有热、功等形式的能量交换。

(3)敞开系统。敞开系统与环境之间既有能量交换,又有物质交换。实验及生产中常遇到一些连续进料、出料的装置,若把装置中的物质与空间确定为系统,则系统与环境间的进、出料就构成了两者之间的物质交换,这种系统就是敞开系统。敞开系统又称作开放系统。

应注意,研究对象不同,即可视为不同的系统。例如,在一个刚性绝热的容器内放入装有一些水的烧杯。若仅研究烧杯内的液态水,则为敞开系统(水蒸气为环境);若研究容器内所有的水(包括水蒸气),则为封闭系统;若研究容器内的所有物质,则为隔离系统。

二、系统的性质

物质的性质可分为微观性质和宏观性质两类,前者包括分子的极性、偶极矩、磁矩等;后者包括温度 T 、压力 p 、体积 V 、密度 ρ 、粘度 η 、表面张力 σ 、热力学能 U 等。热力学研究的是由极大量粒子构成的系统的宏观性质,简称性质。微观性质不在热力学讨论的范围内。

系统的(宏观)性质又可按是否有加和性分为广度性质和强度性质两类。

(1)广度性质。广度性质也可称为容量性质,是指与系统的物质的量有关的性质,它们具有加和性,即将系统分割为若干部分时,系统的任一广度性质等于各部分该性质之和。例如,一盛有气体的容器用隔板分隔成两部分,则气体的总体积 V 和物质的量 n 为两部分气体体积和物质的量之和,即 $V = V_1 + V_2$; $n = n_1 + n_2$ 。下面将要讨论的系统的热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、吉布斯函数 G 等都属于广度性质。

(2)强度性质。强度性质是指与系统中物质的量无关的性质,它们不具有加和性。上述分隔为两部分的容器,其气体的温度 T 、压力 p 、密度 ρ 等都不具有加和性,故皆为强度性质。

应指出,在一定条件下,广度性质可转化成强度性质。例如,摩尔体积($V_m = V/n$)是物质的量为 1 mol 时物质所具有的体积,因强调的是 1 mol 物质的量,故不具有加和性,亦即广度性质的摩尔值应为强度性质。换言之,某些广度性质的比值往往是强度性质。

三、状态与状态函数

在热力学中,系统所处的状态是由系统的物理性质和化学性质确定的。状态是系统所有性质的总体表现。换言之,系统所有的性质确定后,状态就完全确定。反之,系统状态确定后,它的所有性质均有确定值,与系统到达该状态前的经历无关。鉴于状态与性质之间的这种单值对应关系,所以系统的热力学性质又称作状态函数。

状态函数是热力学中一个极为重要的概念。从上面的讨论可知,状态函数有两个基本性质:其一,定态有定值,即一定状态下,所有的状态函数皆有确定的值;其二,系统状态函数的变化值只取决于系统的始态和末态,与变化的具体历程无关。

四、热力学平衡态

当系统的状态不随时间而改变时,则称该系统处于热力学的平衡状态。本书所述的状

态如无特殊说明,都是指热力学平衡状态。它一般满足以下四个平衡:热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡。

作为一个平衡态,严格地说以上四条均应满足,但是当化学变化或相变化的速度极慢,在一定时间内组成变化极微小,难以觉察时,只要符合热平衡与力平衡条件,仍可作为平衡态进行研究。热力学强调平衡态的原因在于,只有这时它的性质才有确切的含义。如果系统偏离平衡态,系统中就会出现温度、压力或组成的不均匀,系统的温度、压力、组成以及其他物理量就没有讨论的意义了。

五、过程与途径

系统由一个状态变化至另一状态,这种变化即称为发生了一个过程。通常分为简单 p 、 V 、 T 变化过程、相变化过程和化学变化过程。实现过程变化的具体步骤称为途径。常见的特定变化过程有以下几种。

1. 定温过程

定温过程是指状态变化的过程中,系统的温度始终不变,而且等于环境温度的过程,即 $T(\text{系}) = T(\text{环}) = \text{常数}$ 。严格地说,此过程应称为恒温过程。若系统状态变化时,仅是系统的始态温度等于终态温度且等于环境温度,但具体变化过程中并非为常数,则此过程应称等温过程。严格地说,恒温过程与等温过程是不同的,但在多数情况下,可将两者等同处理,仅在特殊要求的情况下,才强调两者的区别。

2. 定压过程

状态变化的过程中, $p(\text{系}) = p(\text{环}) = \text{常数}$ 的过程称为定压过程。若系统的始态压力 p_1 及终态压力 p_2 与环境压力相等,即 $p_1 = p_2 = p(\text{环}) = \text{常数}$ 时,称为等压过程。

3. 定外压过程

当系统状态改变时,环境压力恒定,即 $p(\text{环}) = \text{常数}$,而系统的始态压力 p_1 不等于环境压力 $p(\text{环})$,但终态压力 p_2 等于 $p(\text{环})$ 的过程,称为定外压过程。定压过程与定外压过程是两个不同的概念。

4. 定容过程

状态变化的过程中,系统的体积始终保持不变的过程,称为定容过程。

5. 绝热过程

状态变化的过程中,系统与环境交换的热为零的过程称为绝热过程。应注意,绝热过程中系统与环境无热交换,但可以有功的交换。

6. 循环过程

循环过程是指系统由始态出发,经历一系列具体变化途径后又回到原来状态的过程。循环过程的特点是系统所有状态函数变化量均为零,但变化过程中,系统与环境交换的功与热却往往不为零。

7. 可逆过程

可逆过程是热力学中一个重要的概念,指在系统状态变化的全过程中,不仅系统内部任何瞬间都无限接近平衡态,而且系统与环境间也无限接近平衡。例如,系统与环境间在无限

小的温度差下发生的热交换过程,即 $T(\text{环}) = T \pm dT$ (dT 为具有正值的无限小量);又如在无限小的压力差下发生的体积变化过程,即 $p(\text{环}) = p \pm dp$ (dp 为具有正值的无限小量)。上述在一系列无限接近平衡条件下进行的过程,在热力学中称为可逆过程。可逆过程是一种理想化的过程。这种过程实际上是不可能的,因为每个过程的发生都要引起状态的改变,而状态的改变一定会破坏平衡。

六、热与功

热与功是系统状态变化时系统与环境交换能量的两种不同形式。换言之,仅当系统经历某过程时才会以热和功的形式与环境交换能量。热与功的数值不仅与系统始、末状态有关,而且还与状态变化时所经历的途径有关,故将热与功称作途径函数。热与功均具有能量单位 J、kJ 等。

1. 热

系统状态变化时,与环境之间存在温度差交换的能量称为热,用符号 Q 表示。若系统吸热, Q 为正值,即 $Q > 0$;系统放热,则 Q 为负值,即 $Q < 0$ 。

热是物质运动的一种表现形式,它总是与极大量分子的无规则运动联系着。分子无规则运动的强度越大,则表征强度大小的物理量——温度就越高,所以热实质上是系统与环境间因内部粒子无序运动强度不同而交换的能量。热 Q 是途径函数,不是状态函数的变化量。

2. 功

系统状态变化时,除热之外,以其他各种形式与环境交换的能量均称为功,用符号 W 表示。若环境对系统做功, W 为正值,即 $W > 0$;若系统对环境做功, W 为负值,即 $W < 0$ 。

和热一样,功也是途径函数。功和热虽然都是系统与环境之间交换的能量,但热是因粒子无序运动的强度不同交换的能量,而功则是系统与环境间因粒子的有序运动而交换的能量。热力学中涉及的功可分为体积功 $W(\text{体})$ 和非体积功 W' 两大类。即

$$W = W(\text{体}) + W' \quad (3-1)$$

由于系统体积变化而与环境交换的功称为体积功,它实质上是机械功;除此之外的功称为非体积功,如电功、表面功等。在本教材中,如无特别注明,功都指体积功。

设有一个带活塞的容器,内盛气体,如图 3-1 所示。假定活塞本身没有质量,且与容器内壁间没有摩擦力。若环境压力为 $p(\text{环})$,活塞面积为 A ,则活塞所受总外力为 $p(\text{环})A$ 。假设活塞向上移动的距离为 Δl ,按照对功的符号的规定,则有

$$W = -p(\text{环}) \cdot A \cdot \Delta l = -p(\text{环}) \cdot \Delta V \quad (3-2)$$

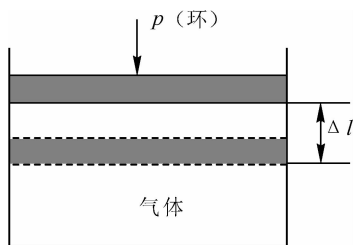


图 3-1 体积功示意图

由式(3-2)知,系统膨胀时, $\Delta V > 0, W < 0$,表示系统对环境做功;当系统被压缩时, $\Delta V < 0, W > 0$,表示环境对系统做功。

要计算式(3-2),须知 $p(\text{环})$ 与 V 的关系, $p(\text{环})$ 是环境的压力, V 是系统的体积, $p(\text{环})$ 与 V 的关系随过程不同而不同。下面列举几种简单情况:

(1) 定容过程。此过程中系统体积恒定不变,过程的每一步都有 $\Delta V = 0$,所以 $W = 0$ 。

(2) 自由膨胀(即向真空膨胀)。因自由膨胀时因为 $p(\text{环}) = 0$,所以 $W = 0$ 。

(3) 定外压过程。此过程中 $p(\text{环})$ 始终保持不变,所以 $W = -p(\text{环})(V_2 - V_1) = -p(\text{环})\Delta V$ 。

七、热力学能

若将盛有一定量水的导热容器加热,设有 Q 的能量以热的形式传递给了水,那么,以热的形式传递的这部分能量变成了系统的什么形式能量呢? 要认识这个问题,需引入一个新的概念——热力学能,过去称之为内能,以符号 U 表示。当环境以热的形式将能量 Q 传给水后,使得水的热力学能 U 增加。

热力学能 U 是系统内所有粒子除整体势能及整体动能外全部能量的总和。系统内每个粒子的能量是粒子的微观性质, U 是这种微观性质的总体表现,是系统的一种宏观性质,即为状态函数。显然, U 具有能量的单位,是广度性质。它由分子的内动能、分子间相互作用的内势能和分子内部的能量三部分构成。

1. 分子的内动能

系统内分子热运动所具有的动能,称为内动能。分子热运动的剧烈程度可由系统温度高低来反映,所以内动能是温度的函数,即 $U(\text{内动能}) = f(T)$ 。

2. 分子间相互作用的内势能

分子间因相互作用所具有的能量称作内势能。内势能的大小取决于分子间的作用力和分子间的距离。当物种确定后,分子间力可表示为分子间距离的函数。因此,系统的内势能与系统内分子的平均间距有关,也与系统的体积有关,所以内势能可认为是系统体积的函数,即 $U(\text{内势能}) = f(r)$ 或 $U(\text{内势能}) = f(V)$ 。

3. 分子内部的能量

分子内部的能量包括分子内部各种微粒运动的能量与粒子间相互作用能量之和。当系统内物种、组成及物质的量确定后,这部分能量可认为有确定的数值,它不随系统的 p, V, T 等性质的变化而变化。

由上述分析可知,当构成系统之物质的种类、数量、温度、体积确定后,亦即系统状态确定后,热力学能 U 就有确定的数值,因此, U 是系统的状态函数。经验证明,当系统的物质种类及数量确定后,只要不发生化学变化与相变化,即通常所说的进行一个单纯 p, V, T 变化时,则在 p, V, T 三个性质中任意确定其中两个,系统状态即可确定,热力学能 U 就应当有确定的值。若选用 T, V 为两个独立变量,可得

$$U = f(T, V) (\text{单纯 } p, V, T \text{ 变化}) \quad (3-3)$$

若系统为理想气体,因理想气体分子间无相互作用力,故系统热力学能中的内势能为零。这样,对种类、数量确定的理想气体系统,其热力学能只是系统温度的函数,即

$$U = f(T) \quad (3-4)$$

由于系统内部粒子运动以及粒子间相互作用的复杂性,所以迄今为止无法确定系统在某一状态下热力学能 U 的绝对数值。但是, U 的这一特性并不妨碍它的实际应用,因为热力学计算中涉及的仅是热力学能的变化量 ΔU ,而不使用各状态下热力学能 U 的绝对数值。

思考题 3-1 当体系的状态一定时,所有的状态函数有定值;当体系的状态发生变化时,所有的状态函数的数值亦随之而变。这种说法对吗?为什么?

第二节 热力学第一定律

一、热力学第一定律的文字表述

能量不能无中生有,也不能无形消灭,这一原理早就为人们所知。1840 年左右,焦耳(J. Joule)和迈耶(Mayer)做了大量的实验,结果表明,能量可以从一种形式转变为另一种形式,而且不同形式的能量在相互转化时有着严格的变换关系,这就是著名的热功当量: $1\text{ cal} = 4.184\text{ J}$ 。焦耳的热功当量为能量守恒原理提供了科学的实验证明。到 1850 年,科学界已经公认了能量守恒定律,所谓能量守恒与转化原理,即自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同形式,能够从一种形式转化为另一种形式,在转化中,其总量不变。换言之,在隔离系统中,能量的形式可以转化,但能量的总值不变。将能量守恒原理应用在以热与功进行交换的热力学过程中,就称为热力学第一定律。

热力学第一定律是人类经验的总结。从第一定律所导出的结论,还没有发现与实践经验相矛盾的,这就有力地证明了这个定律的正确性。根据第一定律,要想制造一种机器,它既不靠外界供给能量,本身也不减少能量,却能不断地对外工作,这是不可能的。人们把这种假想的机器称为第一类永动机。因此,热力学第一定律也可以表述为:第一类永动机是不可能造成的。

二、封闭系统热力学第一定律的数学表达式

如图 3-2 所示,一封闭系统由始态 1 变至终态 2,系统从环境吸收热量为 Q ,得到功为 W 。根据热力学第一定律,环境传递给系统的这两部分能量只能转变为系统的热力学能。即 $U_2 = U_1 + W + Q$,故

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q + W \quad (3-5)$$

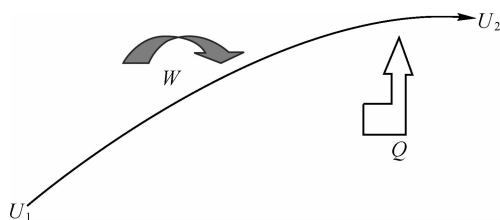


图 3-2 封闭系统的能量变换示意图

上式就是封闭系统热力学第一定律的数学表达式。式中, Q 和 W 的正负号如前述规定:

系统得功, $W > 0$; 系统做功, $W < 0$ 。系统吸热, $Q > 0$; 系统放热, $Q < 0$ 。

应指出, 这里的功 W 包括了体积功和非体积功, 即

$$W = W(\text{体}) + W' \quad (3-6)$$

式中, W' 表示除体积功以外的所有其他功。

由式(3-5)或(3-6)可得到如下结论:

(1) 隔离系统与环境之间既无物质交换又无能量交换, 则在隔离系统内进行任何过程时, Q 与 W 均为零, 故隔离系统的热力学能 U 不变。换言之, 隔离系统的热力学能守恒, 这是热力学第一定律的又一种说法。

(2) 由热力学第一定律可知, 系统从规定的始态变至规定的终态, ΔU 不会因途径不同而不同。由式(3-5)可看出, $(Q+W)$ 也应与途径无关, 但这并不表示 Q 与 W 是状态函数, 只是当始、末状态确定后, 据 $\Delta U = Q + W$, 不同途径的热与功之和 $(Q+W)$ 只取决于始、末状态, 而与具体途径无关。

三、热力学第一定律的应用与焓的导出

与化学反应有关的工业生产或科学研究的各种过程, 绝大多数是在定容或在定压条件下进行的。所以, 将热力学第一定律数学式应用于定容、非体积功 W' 为零或定压、 W' 为零的过程, 以计算这两类过程的热效应, 有着重要的实际价值。

定容热 Q_V 是系统在定容且非体积功为零的条件下进行一过程中与环境交换的热。

$$Q_V = \Delta U \quad (3-7)$$

定压热 Q_p 是系统在定压且非体积功为零的条件下进行一过程中与环境交换的热。

若封闭系统发生一个不做非体积功的定压过程, 即 $p = p(\text{环}) = \text{常数}$, 由式(3-5)可得

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(\text{环})(V_2 - V_1)$$

整理后得

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (3-8)$$

由于 U 、 p 、 V 都是状态函数, 定态有定值, 故它们的组合 $(U + pV)$ 也是定态有定值, 是状态函数, 以符号 H 表示, 称作焓, 定义式为

$$H = U + pV \quad (3-9)$$

于是有

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (3-10)$$

由焓的定义可知, 焓 H 和热力学能 U 具有相同的单位; 又因 U 、 V 都是广度性质, 所以焓也是系统的广度性质; 由于系统热力学能的绝对数值无法确定, 所以焓的绝对数值也无法确定。

需注意的是, 虽然从定压过程引入焓的概念, 但并不是说只有定压过程才有焓这个热力学函数。焓是状态函数, 是系统的性质, 无论在何种确定的状态下都有确定的值; 无论什么过程, 只要系统的状态改变了, 系统的焓就可能有所改变; 仅在不做非体积功的定压过程中才有 $Q_p = \Delta H$; 而非定压过程或有非体积功的定压过程中 $Q_p \neq \Delta H$ 。

对于任意一个过程, 有

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV) = Q + W + \Delta(pV) \quad (3-11)$$

式(3-11)即是任意过程中 ΔH 和 Q 的关系。

如果进行一个定压过程, 又有非体积功 W' 存在, 因为 $W = -p\Delta V + W'$, $\Delta(pV) = p\Delta V$,

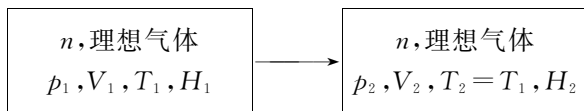
所以式(3-11)变为

$$\Delta H = Q_p + W' \quad (3-12)$$

式(3-12)反映了定压、非体积功不为零时 ΔH 与 Q_p 的关系。

例 3-1 有物质的量为 n 的理想气体由始态 p_1, V_1, T_1 变至终态 p_2, V_2, T_2 。若始态温度 T_1 等于终态温度 T_2 , 求理想气体焓的变化。

解: 系统的始态与终态表示如下:



由焓的定义式 $H = U + pV$, 得

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

因 $T_1 = T_2$, 而且是理想气体系统, 故

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

再根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得

$$p_2 V_2 - p_1 V_1 = nRT_2 - nRT_1 = 0$$

故

$$\Delta H = 0$$

结果说明, 当一定量理想气体仅 p, V, T 性质发生变化, 而且始态温度与终态温度相等时, 则该理想气体的焓不变, 即 $\Delta H = 0$ 。换言之, 和热力学能 U 一样, 理想气体的焓 H 也仅是温度的函数, 而与系统的压力或体积无关, 即

$$H = f(T) \text{ (理想气体单纯 } p, V, T \text{ 变化)}$$

第三节 热 化 学

热化学是研究系统物理化学过程中热效应的科学。化学反应热效应是指系统在不作非体积功的定温反应中所放出或吸收的热, 简称为反应热。

系统进行化学反应时, 物质种类和数量都发生了变化。反应物分子的化学键被破坏, 形成产物分子的新化学键。因而系统能量发生变化, 并在定温条件下与环境进行热与功的交换。计算化学反应过程的热效应, 不仅需要掌握计算化学反应热的基础数据——标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓, 而且首先要掌握如何表达热化学反应方程式、物质的标准态及标准摩尔反应焓等基本概念。

一、物质的标准态及标准摩尔反应焓

1. 物质的标准态

化学反应系统一般是混合物, 为避免同一物质的某热力学状态函数在不同反应系统中数值不同, 热力学规定了一个共同的参考状态——标准状态, 以使同一物质在不同的化学反应中具有同一数值。

热力学规定: 在任一温度 T 、标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 下, 纯理想气体 B 的状态为气体物质 B 的标准态。液体、固体物质的标准态为在任一温度 T 、标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 下的纯液体或纯固体状态。由上述定义可知, 物质的标准态强调物质的压力必为标准压力, 对温度并

无限定。按国家标准的规定,标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ (精确值)不是过去所规定的 101.325 kPa 。当某纯气体 B 的温度为 T 、压力为 100 kPa 且具有理想气体性质时,则称该气体处于标准状态。1 mol 该气体具有的焓值称为标准摩尔焓,以 $H_m^\ominus(\text{B}, T)$ 表示,右上角的符号“ \ominus ”表示标准态。其他广度性质的标准摩尔值表示方法相同,如 $U_m^\ominus(T)$ 为标准摩尔热力学能。

2. 标准摩尔反应焓

设有反应:
$$\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$$

反应计量式中的 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 都处在温度为 T 的标准状态下。若反应进行了 1 mol 的反应进度,系统焓的变化值称为标准摩尔反应焓,以 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。

上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 与反应各物质的标准摩尔焓有如下关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = H_m^\ominus(\text{CO}_2, T) - H_m^\ominus(\text{CO}, T) - (1/2)H_m^\ominus(\text{O}_2, T)$$

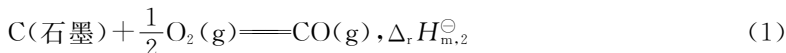
任一化学反应方程式 $0 = \sum_B \nu_B \text{B}$ 的标准摩尔反应焓可用下式表示:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B H_m^\ominus(\text{B}, T) \quad (3-13)$$

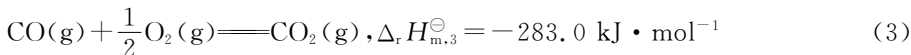
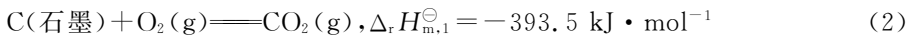
上式说明,任一反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 仅为温度的函数。应指出,不论温度 T 是多少,只要某化学反应中各反应的物质均处于标准态,则该反应进行 1 mol 反应进度的焓变均称标准摩尔反应焓。 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 的数值与反应计量方程式的写法有关。

二、盖斯定律

盖斯(G. H. Hess)于 1840 年从实验中总结出如下规律:化学反应所吸收或放出的热量仅取决于反应的始态和终态,与反应是一步或者分为数步完成无关。利用盖斯定律可求算一些难以直接测定的反应热。例如,很难控制碳的燃烧只生成 CO 而不生成 CO_2 , 因此反应



反应式(1)中的 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$ 很难直接从实验得到。根据盖斯定律,可由下列两个反应计算:



根据盖斯定律可知,石墨直接氧化为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 与石墨先氧化为 $\text{CO}(\text{g})$ 再进一步氧化为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的热效应相同,如图 3-3 所示。

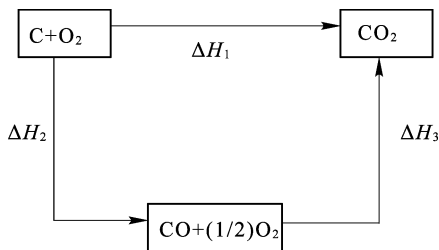


图 3-3 盖斯定律示意图

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

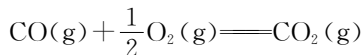
所以
$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,2}^\ominus &= \Delta_r H_{m,1}^\ominus - \Delta_r H_{m,3}^\ominus = -393.5 - (-283.0) \\ &= -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

实际上,反应式(1)可由反应式(2)减去反应式(3)后消去相同物质并经移项得到。因此,对待热化学方程式可以像对待代数方程式一样处理:如果一个化学反应可由其他化学反应相加减而得,则该反应的热效应也可由这些反应的热效应相加减而得到。但要注意,物质的聚集状态和化学计量数必须一致,式中有些项才可以相消或合并。

应注意,盖斯定律只对定压或定容过程才有效。

三、热化学方程式

系统进行化学反应,必然有反应物的消耗与产物的生成。可用方程式表示参与反应物质的种类、相态与数量的变化关系。此方程称为化学反应的计量方程式,例如:



上式表明,参与反应的物质有 CO(g) 、 $\text{O}_2\text{(g)}$,且生成 $1 \text{ mol CO}_2\text{(g)}$ 需消耗 1 mol CO(g) 和 $0.5 \text{ mol O}_2\text{(g)}$ 。

化学反应方程式中的化学计量数仅表示反应过程中各物质的量之间转化的比例关系,并不说明在反应进程中各物质所转化的量。

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。一个热化学方程式的正确表示应注意以下几点:

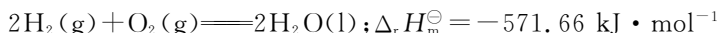
(1)写出该反应的计量方程式,计量方程式不同,其热效应也不同;

(2)指明是摩尔定压热效应还是摩尔定容热效应,前者用 $\Delta_r H_m$ 表示,后者用 $\Delta_r U_m$ 表示。吸热反应 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 均为正值,放热反应则为负值;

(3)必须标明反应的温度和压力。标准态时的摩尔定压热效应或摩尔定容热效应称作标准摩尔定压热效应或标准摩尔定容热效应,用 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 或 $\Delta_r U_m^\ominus(T)$ 表示,若温度为 298.15 K ,可以省略温度;

(4)必须标明物质的聚集状态,聚集状态不同,热效应也不同。气体、液体和固体分别用 g 、 l 和 s 表示;固体有不同晶态时,还需将晶态注明,如 S(斜方) 、 S(单斜) 、 C(石墨) 、 C(金刚石) 等;如果参与反应的物质是溶液,则需注明其浓度,用 aq 表示水溶液,如 NaOH(aq) 表示氢氧化钠的水溶液。

下面写出一个完整的热化学方程式:



计量方程式和反应热之间用分号隔开。上式表示 298.15 K 时,反应物和生成物都处于标准态时,按计量方程式发生一个单位的反应,放热 571.66 kJ 。

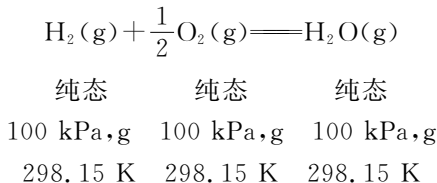
四、热化学基础数据与反应焓变的计算

标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是计算化学反应系统的 Q_p 、 Q_v 、 $\Delta_r H$ 或 $\Delta_r U$ 等的基础。但 $\Delta_r H_m^\ominus$ 如何求得?人们希望用最少的的基础热数据,再利用状态函数的特点来解决 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的计算问题。本节讨论的标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓就是基础热数据。

1. 标准摩尔生成焓

由单质生成化合物的反应称为该化合物的生成反应,如 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是水蒸气的生成反应。

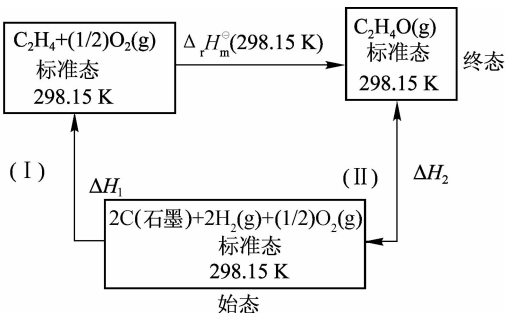
在温度为 T 、参与反应各物质均处于标准态下,由稳定相单质生成 1 mol β 相某化合物 B 的标准摩尔反应焓,称为化合物 B(β)在温度 T 下的标准摩尔生成焓,以符号 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \beta, T)$ 表示。符号中的下标“f”表示生成反应,括号中的 β 表示化合物 B 的相态。 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。例如:



上述反应表明,在 298.15 K、反应各物质均处在标准状态下,由稳定相的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成了 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,此反应的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 称为 298.15 K 下水蒸气的标准摩尔生成焓,表示为 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15 \text{ K})$ 。

应注意,当某单质在温度 T 下有不同相态时,应采用该温度下最稳定的相态。例如,碳在 298.15 K 下有石墨、金刚石与无定形三种相态,其中以石墨为最稳定。由此可知,稳定相单质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 应为零,如 298.15 K 的石墨;而不稳定相的单质,如 298.15 K 的金刚石,其 $\Delta_f H_m^\ominus$ 不为零。

现举例说明如何用标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的数据来求任一反应在同温度下的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。例如,乙烯与氧作用生成环氧乙烷,求其在 25 °C 下的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



由上述可知,将稳定相单质定为始态,环氧乙烷定为终态。由稳定相单质 C(石墨)、 H_2 、 O_2 反应生成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$ 可采用直接一步完成,如上述的途径(II);也可采取先生成 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$,然后再将 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 氧化生成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$ 的途径(I)。根据状态函数变化值只与始、终态有关而与所经途径无关的特点,经途径(I)或途径(II),环氧乙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为同一数值。

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_2 = \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{g}, 298.15 \text{ K})$$

$$\Delta H_1 = \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}, 298.15 \text{ K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}, 298.15 \text{ K})$$

式中,环氧乙烷为产物,乙烯为反应物。故一般反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 计算式可写成

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = [\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})]_{\text{产物}} - [\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})]_{\text{反应物}}$$

将此例的方法推广至温度 T 下的任一化学反应,可总结出以下关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \left[\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T) \right]_{\text{产物}} - \left[\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T) \right]_{\text{反应物}} \quad (3-14)$$

或写成

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T) \quad (3-15)$$

此式说明,在温度 T 下任一反应的标准摩尔反应焓等于同温度下产物的标准摩尔生成焓之和减去反应物的标准摩尔生成焓之和。

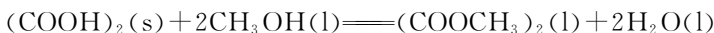
2. 标准摩尔燃烧焓

若温度为 T 的反应中,各物质均处在标准态下,1 mol β 相的化合物 B 在纯氧中完全氧化为指定的稳定产物时的标准摩尔反应焓,称为该化合物 B(β) 在温度 T 时的标准摩尔燃烧焓,用符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示。通常收集的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 都是在 298.15 K 时的数据。燃烧产物规定为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 等,它们的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 都是零。需注意,不同手册所指定的稳定产物可能会不相同,利用标准摩尔燃烧焓数据时,应先查看氧化的产物是什么物质。

由标准摩尔燃烧焓求同温下的标准摩尔反应焓,仍是利用状态函数的特点。应用与标准摩尔生成焓相似的方法,读者可自己推出任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与反应物和产物的 $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ 间存在下列关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T) \quad (3-16)$$

例 3-2 由标准摩尔燃烧焓计算下列反应在 25 °C 时标准摩尔反应焓。



已知 $\Delta_c H_m^\ominus[(\text{COOCH}_3)_2] = -1678\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\ominus[(\text{COOH})_2] = -246.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) = -726.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 根据式(3-16)可得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_c H_m^\ominus[(\text{COOH})_2] + 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_c H_m^\ominus[(\text{COOCH}_3)_2] \\ &= -246.0 + 2 \times (-726.5) - (-1678) \\ &= -21.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第四节 化学反应的方向与限度

一、自发过程

自然界发生的过程都有一定的自发性,如水往低处流、高温物体向低温物体的传热过程、气体的真空膨胀、溶质自高浓度向低浓度的扩散过程等。这种无需外力帮助就能自动发生的过程称为自发过程。

上述自发过程都有一定的变化方向,并且都不会自动逆向进行。如果借助外力,如环境向体系做功,则自发过程的逆向过程能够进行。例如,通过泵做机械功可以把水从低处提升到高处;通过冷冻机可以把热从低温物体转移到高温物体;通过压缩机可以使气体从低压容器中抽出并注入到高压容器中。同样,对于其他的自发过程也有相同的结论。所以自发过

程的共同特征是有方向性,是不可逆的。所谓的不可逆过程,就是指不能简单逆转完全复原的过程。人类在长期实践的基础上总结出—条规律:—切自发过程都是不可逆过程。这就是热力学第二定律的经验表述。

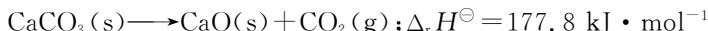
自发过程都可以用来做功,如水从山上流下来可以推动水轮机做机械功,气体膨胀做体积功,而这些自发过程一旦发生,体系做功能力就会下降。当然,自发过程的进行有一个限度,如在两个有温差的物体之间的传热只能进行到等温状态,即达到热平衡。也就是说自发过程总是单向地趋于平衡状态。

思考题 3-2 若有人想制造—种使用于轮船上的机器,它只是从海水中吸热而将热全部转变为功。你认为这种机器能造成吗?为什么?这种设想违反热力学第—定律吗?

二、化学反应的自发性

根据自发过程的特点,可以根据高度差判断水流的方向,根据温差判断热传递方向,根据压力差判断气体膨胀的方向,那么,化学反应的自发性可否客观地进行判断呢?判断的依据又是什么呢?

化学家从大量的客观事实中发现,绝大多数放热反应在 298 K 和 101.325 kPa 下往往是自发进行的。—百多年前,贝塞罗(Berthelot)和汤姆逊(Thomson)曾提出根据化学反应热效应来判断化学反应的自发性。焓变 $\Delta_r H$ 为负值的反应能自发进行,反之,焓变 $\Delta_r H$ 为正值的是非自发反应,且 $\Delta_r H$ 的值越负,自发进行的倾向性就越大。放热反应之所以能够使反应自发进行是因为反应体系总是趋向最低势能状态。 $\Delta_r H$ 越负,反应放热量越多,反应进行得越完全。但放热反应并不是判断反应自发性的唯一标准,有些吸热反应在一定条件下也能自发进行,如碳酸钙的高温分解反应。



尽管反应焓变 $\Delta_r H$ 是正值,是吸热反应,但在高温下反应也能够进行。可见反应能否自发进行除了反应体系倾向最低势能状态—原因外,还有其他原因起作用。

三、熵的概念

在研究碳酸钙分解反应中可以发现,排列有序的碳酸钙晶体除了生成氧化钙以外,还生成了二氧化碳气体,反应前后物种数增加了,而且反应体系也从—种非常有序的晶体状态变成了无序的混乱状态,这种混乱程度较大的状态变化就是使反应能够自发进行的另—个推动力。

混乱度是有序性的反义词。体系的混乱度和体系分子运动程度直接有关,也和体系能量输入的大小有关。固态晶体中分子间引力占主导作用,结构粒子被紧紧束缚并固定在具有完美秩序的晶格位置上,混乱度很低;加热晶体使晶格粒子的热运动加剧,混乱度增加,当升温到熔点时,分子运动很大程度上克服了分子间引力,由晶格点上的摆动运动变到无固定位置的自由运动,分子运动处于更大的混乱状态;继续升温到液体沸点时,分子获得足够的势能和动能,基本上克服了分子间引力而进入混乱度更大的气体分子运动状态,且随着温度的增加,混乱度更大。

热力学上用体系的宏观性质熵来度量体系的混乱度,混乱度越大熵值越高,熵用符号

“S”表示,单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。体系状态一定时,就有了一个确定的混乱度,熵值也是确定的。因此,熵 S 与热力学能 U 和焓 H 一样也是状态函数,不同之处在于纯态单质的熵在 298 K 时不等于零。

普朗克于1927年提出假设:温度趋于 0 K 时,任何纯物质完美晶体的熵值都等于零。所谓完美晶体,是指晶格结点上排布的粒子(分子、原子、离子等)只以一种方式整齐排列而完美无缺。有两种或两种以上排列方式的则不是完美晶体。

从普朗克假设出发可以计算出在标准状态下的标准摩尔熵,记作 $S_{\text{m}}^{\ominus}(T)$ 。一些物质 298 K 下的标准摩尔熵列于书末附录中。

四、熵变和反应方向

体系状态发生变化,混乱度也随之变化,体系混乱度的变化称之为熵变,用 ΔS 表示。

1. 绝热过程

发生绝热过程时,系统与环境间无热交换,根据热力学第二定律可以导出:

$$\Delta S \geq 0 (\Delta S > 0 \text{ 为不可逆过程, } \Delta S = 0 \text{ 为可逆过程}) \quad (3-17)$$

式(3-17)表明,在可逆绝热过程中,系统的熵不变;在不可逆绝热过程中,系统的熵增加;绝热系统不可能发生 $\Delta S < 0$ 的变化,即一个封闭系统从一个平衡态出发,经过绝热过程到达另一个平衡态,它的熵不会减少。这个结论是热力学第二定律的一个重要结果,即在绝热条件下,趋向于平衡的过程使系统的熵增加。

2. 隔离系统

隔离系统与环境无任何能量的交换,故环境对系统无任何影响。将式(3-17)用于隔离系统,可得出:

$$\Delta S(\text{隔}) \geq 0 (\Delta S > 0 \text{ 时,过程能自发进行; } \Delta S = 0 \text{ 时,平衡状态}) \quad (3-18)$$

式(3-18)表明,不受环境的任何影响,在隔离系统中发生的不可逆过程一定是自发过程,它使系统熵值增大;隔离系统中的可逆过程亦即系统达到了平衡状态;在隔离系统中不可能发生熵值减小的过程,这就是著名的熵增加原理。故可用隔离系统熵变的符号作为过程方向与限度的判据,这就是熵判据。熵判据适用的条件必须是隔离系统。

3. 非隔离系统

一般的系统大多是非隔离系统,此时若应用熵判据,需将系统与环境合并为一个大的隔离系统,分别求出原系统和原环境的熵变,它们的和即为该大的隔离系统的熵变,利用该大隔离系统熵变的符号即可判断过程的自发性或平衡状态。

$$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) \geq 0 (\Delta S > 0 \text{ 为自发过程, } \Delta S = 0 \text{ 为平衡状态}) \quad (3-19)$$

在很多情况下,环境可视为热容量很大、温度不变的热源,不论系统进行任何过程,与环境的热交换,对环境来说,都可视为可逆。故有

$$\Delta S(\text{环}) = \frac{-Q}{T(\text{环})} \quad (3-20)$$

这就解决了多数情况下环境熵变的计算问题。这样,只要求出了系统的熵变,两者之和的符号即可用于判断过程是自发还是达到了平衡状态。

需要注意的是,计算环境熵变时使用系统与环境实际交换热的负值,而求取系统的熵变则必须使用可逆过程的热温商之和。

4. 标准摩尔反应熵

在标准状态下,按化学反应计量方程式进行一个单位反应时,反应系统的熵变称为标准摩尔反应熵,记作 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 。对任意一个化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$,其 298.15 K 时的标准摩尔反应熵为

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \quad (3-21)$$

式中, ν_B 对反应物取负值,产物取正值。

例 3-3 试用附录中的数据,计算 298.15 K 时合成甲醇反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 。反应计量式为 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 。

解:由附录 $\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 数据查得 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 及 $\text{H}_2(\text{g})$ 的 $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 依次为 $239.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $197.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $130.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。代入式(3-21)得

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \\ &= S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) - S_m^\ominus(\text{CO}) - 2S_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &= 239.8 - 197.67 - 2 \times 130.68 \\ &= -219.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

这里 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 不能说明该反应不能自发进行,因为这个反应体系与环境有热量交换,不符合隔离体系的条件,如果把环境熵也作为隔离体系的一部分,就可以适用熵增原理来判断反应的自发性。为了计算环境的熵,需知道反应热效应,可以由附录中的标准生成热数据求得。

五、自由能变和反应方向

1. 自由能变

1876 年美国科学家吉布斯(Gibbs)提出并证明了自发性的标准是它产生有用功的本领,他证明了在恒温恒压下如果一个反应无论在理论上和实践上都能用来做有用功,则这个反应是自发的,如果需要环境提供有用功反应才能发生,则这样反应就不能自发进行。为了衡量体系在恒温和恒压下做功的本领,热力学定义了一个新函数 G ,称为吉布斯函数,亦称作吉布斯自由能,简称自由能,且 $G = H - TS$ 。与热力学能和焓相同,它也是系统的广度性质,单位也是 J 或 kJ。

一个化学反应产生有用功的本领可以用反应前后自由能的变化 ΔG 来阐明。可以证明:系统自由能的减小值等于定温定压的可逆过程中系统所做的最大有用功,即非体积功。

$$-\Delta G_{T,p} = -W'_{\text{可逆}} = -W'_{\text{最大有用功}} \quad (3-22)$$

此式说明,体系自由能的减少表示在恒温恒压下做有用功的本领。反应体系自由能降低($\Delta G < 0$)说明反应进行时可以提供有用功,反应能自发进行;反应体系自由能增加($\Delta G > 0$)说明体系不能提供有用功,要使反应进行,必须由环境向体系做功,该反应是非自发的,而其逆反应是自发的;反应前后体系自由能不变($\Delta G = 0$)表明反应处于平衡态。总之,任何恒温恒压的自发过程,体系的自由能总是减少的,体系自发变化的倾向达到自由能最小的状态,并趋向于平衡。

2. $\Delta_f G_m^\ominus$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

在温度为 T 、参与反应各物质均处于标准态下,由稳定相单质生成 1 mol β 相某化合物 B 的标准摩尔反应焓,称为化合物 B(β)在温度 T 下的标准摩尔生成吉布斯函数,记作 $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 。根据 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的定义,稳定单质的标准摩尔生成吉布斯函数等于零。

由标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法,与由标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的方法相似:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,\beta}^\ominus \quad (3-23)$$

上式表明,标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 等于产物的标准摩尔生成吉布斯函数减去反应物的标准摩尔生成吉布斯函数。

例 3-4 计算反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解:由附录查得: $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -137.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= -394.36 + 0 - (-137.17) - (-228.57) \\ &= -28.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

对任何一个定温过程都有 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。应用于标准状态下的反应:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (3-24)$$

式中的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可通过标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 或标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 求出,标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可通过标准摩尔熵 S_m^\ominus 求出。

3. 用 $\Delta_r G_m$ 判断化学反应方向

化学反应大多是在定温、定压、不做非体积功的条件下进行的。所以式 $\Delta_r G_m$ 同样适合作化学反应方向的判据,即

$$\begin{cases} \Delta_r G_m < 0, \text{反应正方向自发进行} \\ \Delta_r G_m = 0, \text{反应达到平衡态} \\ \Delta_r G_m > 0, \text{反应逆方向自发进行} \end{cases} \quad (3-25)$$

因为在定温、定压下 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$,所以 $\Delta_r G_m$ 的符号依赖于熵和焓两个状态函数的变化。

(1)放热、熵增反应即 $\Delta_r H_m < 0, \Delta_r S_m > 0$,因而在任何温度下 $\Delta_r G_m < 0$,反应正向自发进行。

(2)放热、熵减反应即 $\Delta_r H_m < 0, \Delta_r S_m < 0$,此时 $\Delta_r G_m$ 的符号取决于 $\Delta_r H_m$ 和 $T\Delta_r S_m$ 的相对大小。一般温度较低时, $\Delta_r G_m < 0$,反应正向自发进行;温度较高时, $\Delta_r G_m > 0$,反应不能正向自发进行。

(3)吸热、熵增反应即 $\Delta_r H_m > 0, \Delta_r S_m > 0$,此时 $\Delta_r G_m$ 的符号也取决于 $\Delta_r H_m$ 和 $T\Delta_r S_m$ 的相对大小。一般在高温时, $\Delta_r G_m < 0$,反应正向自发进行;低温时, $\Delta_r G_m > 0$,反应不能正向自发进行。

(4)吸热、熵减反应即 $\Delta_r H_m > 0, \Delta_r S_m < 0$,此时 $\Delta_r G_m$ 总是大于零,反应不能正向自发进行,其逆反应却能自发进行。

习 题

3-1 一封闭系统经两条不同途径从始态变化到终态,下列式子哪些可以成立? ()

- A. $Q_1 = Q_2$ B. $W_1 = W_2$ C. $\Delta U_1 = \Delta U_2$ D. $Q_1 = \Delta H_1$

3-2 假设有一个与环境完全绝热的寝室,室内有一电冰箱正在工作,打开冰箱门,冷气传向室内,试问室内温度将如何变化? ()

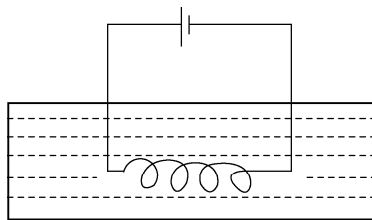
- A. 不断升高 B. 不断降低 C. 保持不变 D. 无法判断

3-3 在封闭系统内,当热从系统传向环境时,系统的热力学能和焓()。

- A. 必降低 B. 必升高 C. 保持不变 D. 不一定降低

3-4 如附图所示,有一电炉丝浸入水中,接上电源,通以电流一段时间。分别按下列几种情况作为体系,试问 ΔU 、 Q 、 W 为正、为负,还是为零?

- (1) 以水和电阻丝为体系;
- (2) 以水为体系;
- (3) 以电阻丝为体系;
- (4) 以电池为体系;
- (5) 以电池、电阻丝为体系;
- (6) 以电池、电阻丝、水为体系。



习题 3-4 附图

3-5 为什么摩尔反应热 $\Delta_r H_m$ 的单位与摩尔生成热 $\Delta_f H_m$ 的单位相同,都为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

3-6 下列说法对吗?为什么?

(1) 热的东西比冷的东西温度更高。所以,体系温度升高一定是从环境吸热,而体系温度不变则与环境无热交换。

(2) 热力学能的绝对值可通过功和热的测定而得到。

(3) 在一绝热容器中将等量的 100°C 水与 0°C 冰混合,体系温度最后将低至 50°C 。

3-7 1 mol 水蒸气($\text{H}_2\text{O}, \text{g}$)在 100°C 、 101.325 kPa 下全部凝结为液态水,求过程的功。假设相对于水蒸气,液态水的体积可以忽略不计。

3-8 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的生成焓分别为 $-111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的热效应。

3-9 计算 1 mol 理想气体在下列四个过程中所做的体积功。已知始态体积为 25 dm^3 ,终态体积为 100 dm^3 ;始态及终态温度均为 100°C 。(1)向真空膨胀;(2)在外压恒定为气体终态的压力下膨胀;(3)先在外压恒定为体积等于 50 dm^3 时气体的平衡压力下膨胀,当膨胀到 50 dm^3 (此时温度仍为 100°C)以后,再在外压等于 100 dm^3 时气体的平衡压力下膨胀。试比较这三个过程的功。比较的结果说明了什么?

3-10 有 273.2 K 、压力为 $5 \times 101325 \text{ Pa}$ 的氮气 2 dm^3 ,在外压为 101325 Pa 下等温膨胀,直到氮气的压力也等于 101325 Pa 时为止。求过程中的 W 、 ΔU 、 ΔH 和 Q 。假定气体是理想气体。