

第四章 化学反应原理

✿ 4.1 化学热力学

✿ 4.2 化学平衡

✿ 4.3 化学动力学

无机化学

BACK

4.1 化学热力学

- ★ 4.1.1 基本概念
- ★ 4.1.2 热力学第一定律
- ★ 4.1.3 焓与反应热、盖斯定律
- ★ 4.1.4 熵、热力学第二和第三定律
- ★ 4.1.5 吉布斯自由能与反应方向

4.1.1 基本概念

1. 系统和环境

1) 定义

为了研究的需要, 被人为地划分出来的部分(即研究的对象)称为**系统**(又叫**体系**或**物系**), 系统以外的与系统有密切联系的其它部分称为**环境**.

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

2) 系统的分类

21世纪高等院校教材

系统与环境之间是存在联系的,按照它们之间的物质与能量的交换关系,将系统分为三类:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. **敞开(开放)系统**: 系统与环境之间即有物质交换也有能量交换的体系。
2. **封闭系统**: 系统与环境无物质交换但有能量交换的体系。

3. **隔离(孤立)系统**: 系统与环境即无物质又无能量交换的体系。

通常的化学反应是在封闭系统中发生, 若不特殊声明, 本书讨论的系统都是封闭系统.

体系的性质会随着研究对象的划分标准不同而发生改变.

2. 状态和状态函数

21世纪高等院校教材

1) 状态和状态函数定义

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称为**体系的状态**；而这些决定体系状态的物理量（如体积，质量，压力，温度等）称为体系的**状态函数**。

体系的状态是由一系列状态函数确定下来的，**状态一定**，则体系的**各状态函数就有一个确定的值**。体系的一个状态函数或者几个状态函数发生改变，则体系的状态也就发生变化。

2) 状态函数的性质

体系发生变化前的状态称为**始态**, 变化后的状态称为**终态**. 显然, **体系的始态和终态一经确定, 各状态函数的改变量也就确定了**, 该改变量与具体的途径无关.

3) 体系性质的分类

21世纪高等院校教材

无机化学

(1) 广度性质

体系的性质(如体积, 质量等)在一定条件下**具有加和性**, 即其数值与体系中物质的量成正比, 是体系中各部分该性质的总和, 这种性质称为**广度性质**.

(2) 强度性质

体系性质的数值不随体系物质的量的变化而变, 它仅由体系本身的特征所决定, 也就是**没有加和性**, 这种性质称为**强度性质**.

无机化学

朱强 钟声亮 吴云彰

4.1 指出下列物理量哪些是强度性质，
哪些是广度性质？

- (1) 体积； (2) 压力； (3) 温度；
- (4) 物质的量； (5) 浓度； (6) 密度；
- (7) 粘度

3. 过程和途径

1) 过程

体系的状态发生变化时, 状态变化的途径称为**过程**. 如果这一变化过程的温度恒定, 则称为**等(恒)温过程**; 体积不变, 称为**等(恒)容过程**; 压力不变, 称为**等(恒)压过程**; 体系与环境之间没有热量交换, 称为**绝热过程**.

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

2) 途径

体系由同一始态变到同一终态, 可以经由几种不同的方式, 我们把每一种具体的方式称为一种**途径**.

状态函数的改变量决定于过程的始态和终态, 与采取哪种途径来完成这个过程无关.

练习题

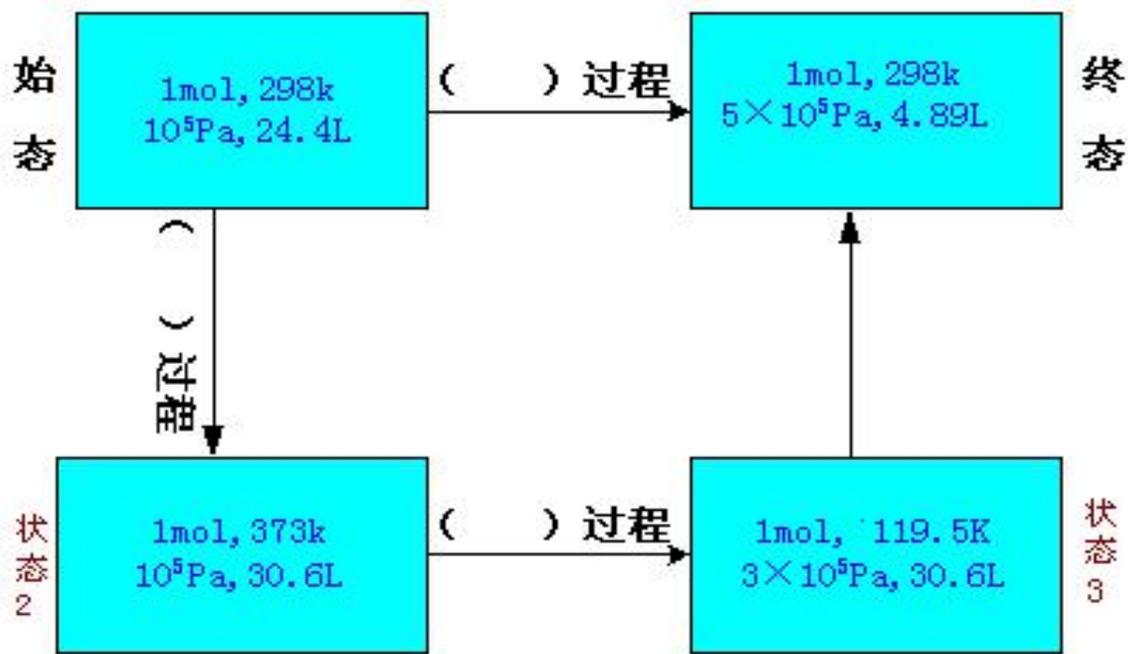
21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.2 下图为某气体的变化流程图, 据图回答问题:



(1) 从始态到终态经历了几个途径？计算每个途径中的变化值 Δp 和 ΔV ，并由结果得出结论。

(2) 在括号中填入正确过程名称。

(3) 描述气体的性质参数包括物质的量 (mol)，温度 ($^{\circ}\text{C}$)，压力 (Pa) 和体积 (L) 中，哪些是状态函数？哪些是广度性质的函数，哪些是强度性质的函数？

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解：(1) 共两个途径；

途径1：为等温过程。

$$\Delta p = 5 \times 10^5 - 10^5 = 4 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$\Delta V = 4.89 - 24.4 = -19.51 \text{ (L)}$$

途径2：始态-状态2-状态3-终态

$$\begin{aligned} \Delta p &= (10^5 - 10^5) + (3 \times 10^5 - 10^5) + (5 \times 10^5 - 3 \times 10^5) \\ &= 4 \times 10^5 \text{ (Pa)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= (30.6 - 24.4) + (30.6 - 30.6) + (4.89 - 30.6) \\ &= -19.51 \text{ (L)} \end{aligned}$$

由上述计算结果可知：两个不同的途径所得的 Δp 和 ΔV 值相等，说明只要始态和终态确定，其状态函数的变化值就确定。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 由始态直接到终态为等温过程，始态到状态2为等压过程，状态2到状态3为等容过程。

(3) 描述气体性质的四个参数均为状态函数，其中物质的量和体积为广度性质，压力和温度为强度性质。



4. 相

21世纪高等院校教材

相是指系统中具有相同的物理和化学性质，且与其它部分有明确界面分开的任何均匀部分。按照系统中相的多少，系统可分为**单相系统**和**多相系统**。



单相

多相



单相

5. 热力学标准态

国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 规定, 在 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的压力 (标准压力 p^\ominus) 和某一指定温度下纯物质的物理状态为**热力学标准态**, 简称标准态。

注意: 热力学标准态只指定压力, 不限定温度。即每一个温度都对应有一个热力学标准态。

6. 化学反应计量式和反应进度

高等院校教材

无机化学

化学反应计量式是指根据质量守恒定律，用规定的化学符号和化学式来表示化学反应的方程式。

化学式前的“系数”称为**化学计量数**，以 ν 表示，它是纯数，是无量纲的物理量。同时规定，**对于反应物，化学计量数 ν 为负；对于产物，化学计量数 ν 为正。**

对任一反应： $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$

反应进度(ξ)

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B}$$

式中， $n_B(0)$ 和 $n_B(\xi)$ 分别代表反应进度为0（反应未开始）和某一时刻反应物B的物质的量，反应进度的单位为mol。

4.1.2 热力学第一定律

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 钟声亮 吴云影

1. 热力学能

热力学能是系统内所有微观粒子的一切能量的总和，以符号“U”表示。

热力学能包括系统内物质所有分子或原子的动能、分子间的相互作用势能、电子的动能和核内部粒子间的相互作用能等多种形式。因此，热力学能的绝对值是无法测得的。

热力学能U是状态函数，其变化
值与途径无关。

$$\Delta U = U_{\text{终态}} - U_{\text{始态}}$$

U是一种广度性质的函数，与体
系物质的量成正比。

2. 热和功

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 热和功的定义

(1) 热：我们把由于温度不同而在体系和环境之间传递的能量叫做热量，用符号“ Q ”表示，单位为焦(J)或千焦(kJ)

(2) 功：将除了热的形式以外，其它各种被传递的能量均称为功，用符号“ W ”表示，单位为焦(J)或千焦(kJ)。

在热力学中,功被分为两种.一种是伴随体系的体积变化所作的功称为**体积功**(或膨胀功).除体积功以外所有其它形式的功统称为**其它功**(或称**有用功**).

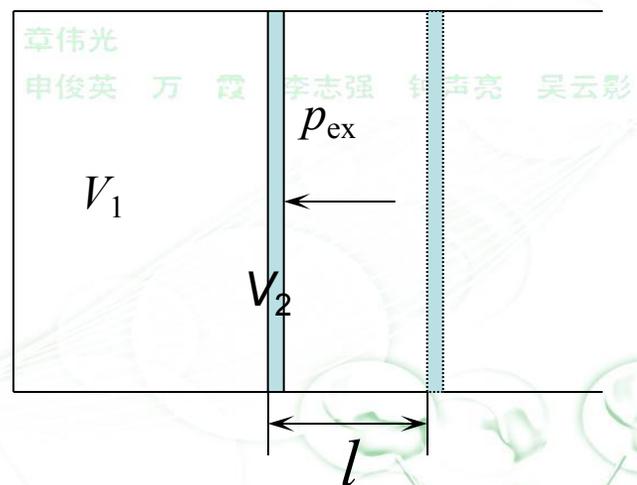
在热力学中一般假设体系只做体积功。

① 体积功：由系统体积改变而产生的功叫体积功，它主要针对气体而言。

无机化学

在等温等压下，体系所做的体积功

$$\begin{aligned} W &= -F_{\text{ex}} \times l = -p_{\text{ex}} \cdot A \cdot l \\ &= -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1) = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \end{aligned}$$



② 非体积功：除了体积功之外的其他所有形式的功称为非体积功，如电功和表面功等。

2) 热和功符号的规定

(1) 当热由环境流入体系, Q 为正值 ($Q > 0$);
而热由体系流入环境, Q 为负值 ($Q < 0$).

(2) 当环境对体系做功, W 为正值; 反之体系对环境做功, W 为负值.

3) 热和功的性质

热和功总是与状态的变化联系着的. 若无过程, 而体系处于定态, 则不存在体系与环境之间的能量交换, 也就没有功和热. 因此, **热和功不是状态函数**. 当始态和终态一定时, 其变化值并不恒定, 还与变化的过程有关.

4.3 热力学中的“热”与我们平时所说的物体冷热中的“热”是否含义相同？能否说“温度高的物体比温度低的物体有更多的热”？为什么？

4.4 “凡是体系的温度升高就一定吸热，而温度不变时体系即不吸热也不放热”这种说法对吗？



解:不同. 在热力学中, 把由于温度不同而在体系和环境之间传递的能量叫做热. 而平时所说的物体的“冷或热”是指物体温度的高低, 而物体的温度反映的是物体内部质点无序运动的强弱, 即温度高的物体其物体内部质点无序运动程度也越高. 它可以把这种无序运动产生的能量以热的形式传递给环境(如果与环境存在温度差), 也可以做功的形式把能量传递给环境, 而热和功的比例分配与具体条件有关. 因此温度高的物体不一定比温度低的物体有更多的热, 即上述说法不对.



解: 不对. 体系温度升高除可通过体系吸热来实现, 也可通过环境对体系做功来达到. 温度不变时, 体系根据具体情况既可吸热也可放热, 例如水在 100°C 时由液态变为气态的过程中, 体系温度是不变的, 但体系必须吸热才能完成此过程.



3. 热力学第一定律

21世纪高等院校教材

自然界一切物质都具有能量, 能量有不同的形式, 能够从一种形式转换成另一种形式, 从一个物质传递给另一个物质, 而在转化和传递过程中能量的总数量是不变的.

对于封闭系统, 热力学第一定律的数学式为:

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

内能的
变化值

热

功

无机化学

主 编 章伟光

副 主 编

曹

亮 吴云影

例题

4.5 在100kPa和298K时，水的气化热为43.98 kJ·mol⁻¹，计算1mol水完全汽化时系统热力学能的变化量 ΔU 。

解：1mol 液态水蒸发变成水蒸气，系统吸热 $Q = 43.98 \text{ kJ}$ 。水蒸发后，体积膨胀，相当于系统对环境做功。

$$\begin{aligned} W &= -p \times \Delta V \approx -\Delta nRT \\ &= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \\ &= -2.48 \text{ kJ} \end{aligned}$$

由热力学第一定律可知，

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W = 43.98 \text{ kJ} + (-2.48) \text{ kJ} \\ &= 41.50 \text{ kJ} \end{aligned}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.1.3 焓与反应热、盖斯定律

高等院校教材

无机化学

反应热的定义

在恒压或恒容而且不做其它功的条件下, 当一个化学反应发生后, 若使产物的温度回到反应物的起始温度, 这时体系放出或吸收的热量称为**反应热**. 化学反应热是重要的热力学数据, 可通过实验测定.

常见的反应热有恒(等)压 Q_p 和恒(等)容 Q_v 反应热.

1. 等容反应热与热力学能

21世纪高等院校教材

等容反应是指在等容条件下完成的化学反应，其热效应称为等容反应热，以 Q_v 表示。

由热力学第一定律可知： $\Delta U = Q_v + W$

在等容条件下进行反应， $\Delta V=0$ ，不做体积功，同时也不做非体积功， $W = 0$ ，所以：

$$\Delta U = Q_v$$

即等容反应的反应热等于体系内能的变化值。

科学出版社

2. 等压反应热与焓

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 焓的定义

如果反应在封闭体系中, 等温等压, 且不作其它功的条件下进行, 则:

$$W = -p\Delta V$$

由热力学第一定律可知:

$$\Delta U = Q_p + W$$

最后推出:

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

U, p, V 都是体系的状态函数, 它们的组合 $(U+pV)$ 一定也具有状态函数的性质. 在热力学中将 $(U+pV)$ 人为地定义为新的状态函数, 叫做焓, 用 H 来表示. 其单位为 J 或 kJ .

$$H \equiv U + pV$$

2) 焓的性质

焓无明确的物理意义，其绝对值也无法获得。焓是状态函数，也是广度性质的函数。

焓的数值与温度和压力有关，但在温度(和压力)变化范围不大的情况下，其变化值 ΔH 可近似认为与温度(和压力)无关。

如果反应在等温等压条件下进行,且不作其它功,则等压热效应 Q_p 有下列关系式:

$$\Delta H = Q_p$$

焓变

等压
热效应

3 ΔH 与 ΔU 的关系

21世纪高等院校教材

无机化学

$$\Delta H^\theta = Q_p$$

$$\Delta U^\theta = Q_v$$

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

用 Δn 表示反应前后气体的物质的量之差

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

在热力学标准状态下，同一反应，其

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r U^\theta + \Delta nRT$$

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

4.6 如果体系经过一系列变化，最后又变回到初始状态，则体系的()

- (A) $Q=0$ $W=0$ $\Delta U=0$ $\Delta H=0$
- (B) $Q \neq 0$ $W \neq 0$ $\Delta U=0$ $\Delta H=Q$
- (C) $Q=-W$ $\Delta U=Q+W$ $\Delta H=0$
- (D) $Q \neq W$ $\Delta H=Q$ $\Delta H=0$

4. 热化学反应方程式

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

钟声亮 吴云影

1) 摩尔反应热

按照所给反应计量方程式中物质前面的系数进行反应后吸收或放出的热量叫做**摩尔反应热**. 单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 也是反应进度 $\xi = 1 \text{mol}$ 时的焓变. **离开了具体的反应方程式谈摩尔反应热是没有意义的.**

例题

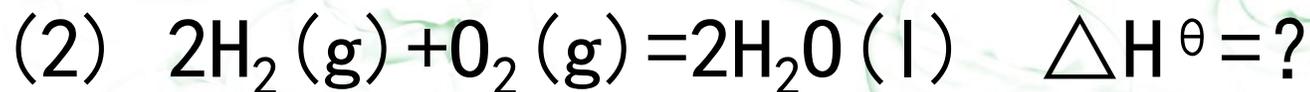
21世纪高等院校教材

无机化学
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.7 指出下列反应中，“反应进行了1摩尔”的含义，反应(1)和(2)的摩尔反应热是否相等？如果有2mol的O₂反应掉了，应放出多少热量？



$$\Delta H^\theta = -285.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



解：对于反应(1)，“反应进行了1摩尔”是指由1mol的H₂气与0.5mol的O₂气反应生成1mol的液态H₂O的反应。而对于反应(2)，“反应进行了1摩尔”是指由2mol的H₂气与1mol的O₂气反应生成2mol的液态H₂O的反应。反应(2)的摩尔反应热为反应(1)的2倍。当2mol的O₂反应掉，放出的热量

$$Q = -(2 \div 0.5) \times 285.8 = -1143.2 \text{ (kJ)}$$



2) 热化学方程式的书写规则

21世纪高等院校教材

表示化学反应与热效应关系的方程式叫做**热化学方程式**.

因化学反应的热效应不仅与反应进行时的条件(温度, 压力等)有关, 也与反应物和生成物的物态及物质的量有关, 所以书写热化学方程式须注意以下几点:

(1) 用 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 分别表示恒压和恒容反应的摩尔热效应. 正负号采用热力学习惯.

(2) 需标明反应的温度及压力. 采用 10^5Pa 为标准压力, 用右上标“ θ ”表示标准态. 不注明温度时, 可看作是 298.15K 的热效应.

(3) 化学式前的系数是化学计量数, 它是无量纲的, 可以是整数或简单分数.

(4) 必须在化学式的右侧注明物质的物态或浓度. 分别用小写的s, l, g表示固, 液, 气. 如果物质有几种晶型, 也应注明是哪一种.

练习题

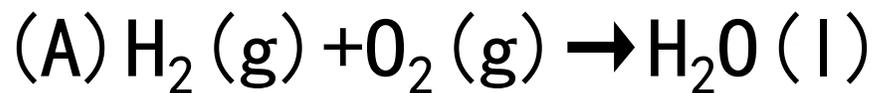
21世纪高等院校教材

无机化学

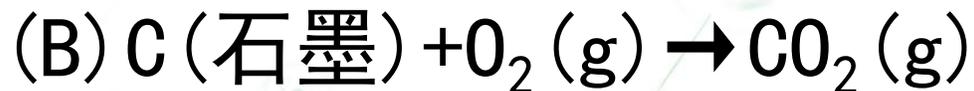
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.8 判断下列热化学方程式的正误, 并改正.



$$\Delta_r H_m^\theta = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\theta = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\theta = -786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\theta = -238.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

科学出版社

5. 盖斯定律及其应用



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

或

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

化学反应不管是一步完成还是分几步完成，其反应热总是相同的。

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英 万露 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万露 李志强 钟声亮 吴云影

4.9 在热力学标准态下:



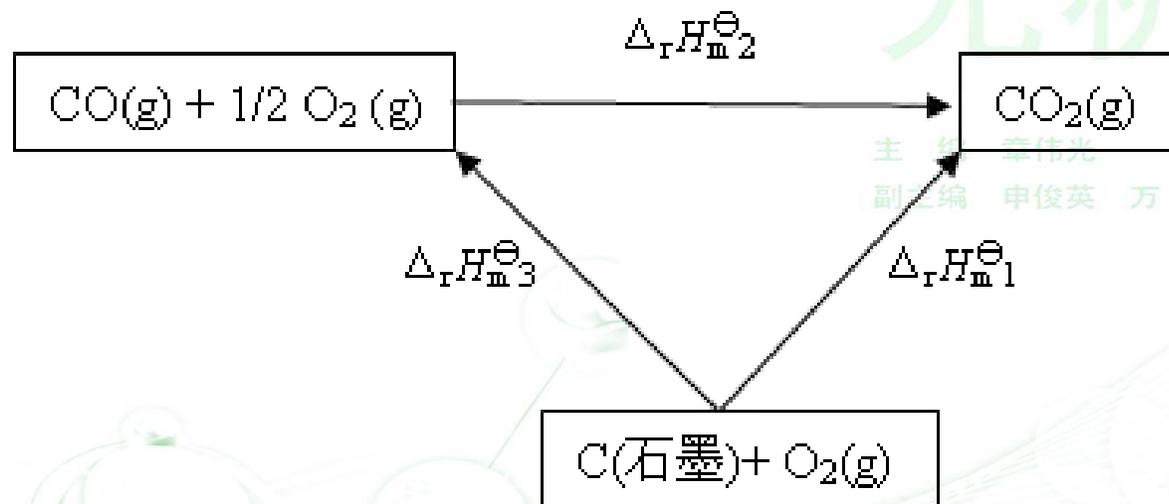
$$\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) = -393.509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) = -282.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

计算反应: $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\theta$

解：首先设计如下的一个热力学循环步骤，
通过两条途径来实现从始态到终态的转变。



由盖斯定律知：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus (1) &= \Delta_r H_m^\ominus (2) + \Delta_r H_m^\ominus (3) \\ \Delta_r H_m^\ominus (3) &= \Delta_r H_m^\ominus (1) - \Delta_r H_m^\ominus (2) \\ &= (-393.509) - (-282.98) \\ &= -110.53 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$



6. 标准摩尔生成焓

21世纪高等院校教材

1) 标准摩尔生成热(焓)的定义

一种物质的**标准摩尔生成热(焓)**是指:在热力学标准态和指定温度下,由**参考(稳定)单质**生成1mol该物质时反应的**等压热效应**. 用符号 $\Delta_f H_m^\theta$ (物质, 状态) 表示, 简称生成热(焓). 如 $\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g})$ 为 $-393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

按照上述定义, **参考单质的标准摩尔生成焓都等于零**.

离子生成热是指从标准状态的参考(稳定)单质生成1摩尔溶于足够大量水(即无限稀溶液)中的离子时所产生的热效应。

因实验无法测得离子生成热的绝对值,则规定以 $\text{H}^+ \cdot \infty \text{aq}$ 为基础而指定其生成热为零。由此可利用热化学的结果求得其他离子的生成热。

4.10 什么是热力学上的“参考态单质”？
“单质的标准摩尔生成焓都等于零”这种说法对吗？为什么？

4.11 指出下列哪些物质的 $\Delta_f H_m^\theta$ 为零？

$O_3(g)$; $I_2(g)$; P(红磷) ; P(白磷) ; 石墨 ; 金
刚石 ; $O_2(aq)$; $I_2(aq)$



解：热力学上的“参考态”是指在常温常压下由同一元素形成的自然单质状态，而并非是其最稳定的单质形态。

例如，磷的单质有白磷，红磷和黑磷，它们的稳定性依次增强，但热力学上磷的“参考态单质”是白磷而非黑磷，因白磷是常温常压下磷单质的自然形态，而黑磷是将白磷在1200MPa高压或常压下用Hg做催化剂并以少量黑磷做晶种，在493~643K温度加热8天得到。



无机化学

主编 章伟光

副主编 李志强 钟声亮 吴云影

单质的标准摩尔生成焓都等于零的说法是不对的, 因为根据规定, 只有参考态单质才成立. 例如, 只有 I_2 单质固态的 $\Delta_f H^\theta(I_2, s) = 0$, 而气态的 $\Delta_f H^\theta(I_2, g) \neq 0$.



2) 反应热 ($\Delta_r H_m^\theta$) 的求算

21世纪高等院校教材

对于任意反应: $aA + bB = dD + eE$

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

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数 (正值)

主 编 章伟光

钟声亮 吴云影

恒压
反应热

B物质的标准
摩尔生成焓

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta (B, \text{物态})$$

代表物质B在方程式中的化学计量数，
对于产物是正值，对于反应物是负值。

练习题

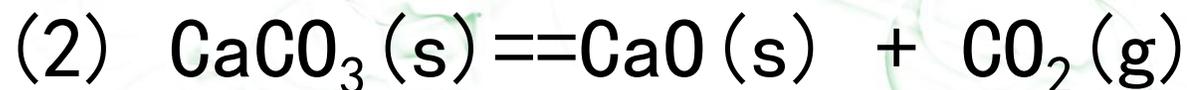
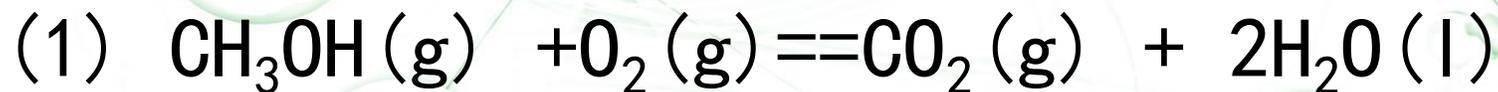
21世纪高等院校教材

无机化学

主编 李伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.12 碳酸钙的标准摩尔生成焓等于反应：
 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的反应焓变 $\Delta_r H_m^\theta$ ，
此说法对吗？为什么？

4.13 查教材附表中的 $\Delta_f H_m^\theta$ 数据，计算下列反应式的(等压)反应热 $\Delta_r H_m^\theta$



科学出版社

7. 标准摩尔燃烧焓

21世纪高等院校教材

在温度T下，1mol物质B完全氧化成指定产物时的标准摩尔焓变，称为物质B的**标准摩尔燃烧焓**。其符号和单位是：

$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B, 物态, T}), \text{单位是} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

完全氧化的标准：

C和H元素完全氧化的指定产物是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ；其他元素一般数据表上会注明。

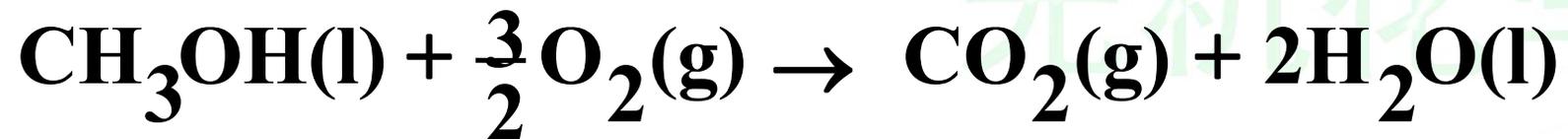


无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如：



$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -440.68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g}, \text{T}) = 0$$

$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, \text{T}) = 0$$

对于任意反应： $aA + bB = dD + eE$

21世纪高等院校教材

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

钟声亮 吴云影

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数(正值)。或者用

$$\Delta_r H_m^\theta = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta (B, \text{物态})$$

该方法比较适合于有机化合物，因它们的标准摩尔生成焓难以准确测量。

科学出版社

8. 从键能估算反应焓变

21世纪高等院校教材

反应热近似等于各反应物键能总和减去各生成物键能总和. 其数学表达式

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

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数

化学键的键焓 (ε): 是在标准状态和指定温度下, 气态物质断开1.0 mol键并使之成为气态原子时的焓变。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副 编 申俊英

钟声亮 吴云影

4.14 已知键能: C-H为 $414\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Cl-Cl为 $244\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C-Cl为 $326\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H-Cl为 $431\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算反应:

$\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CCl}_4(\text{l}) + 4\text{HCl}(\text{g})$ 的反应热.

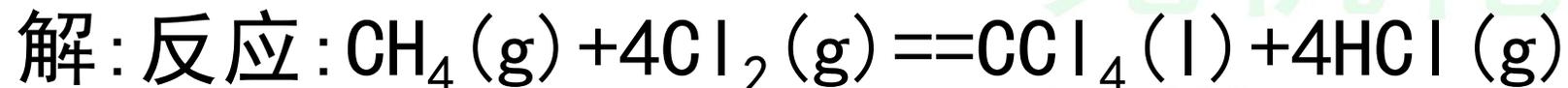
科学出版社

BACK

无机化学

主 编 章伟光

副 编 李志强 钟声亮 吴云影



$$\Delta H = (4C-H+4Cl-Cl) - (4C-Cl+4H-Cl)$$

$$= (4 \times 414 + 4 \times 244) - (4 \times 326 + 4 \times 431)$$

$$= -396 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

4.1.4 熵、热力学第二和第三定律

1. 自发变化(过程)

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

自然界发生的过程都具有一定的方向性. 这种在一定条件下不需任何外力作用就能自动进行的变化, 我们称它为**自发变化**. 而它们的逆过程, 即需在外力作用下才能自动进行的变化叫**非自发变化**.

自发过程的特点

1. 自发变化有一定的方向, 可被利用来完成有用功.
2. 自发变化不一定是迅速的.



自发过程



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

将Zn片放入CuSO₄溶液

科学出版社

4. 15 在室温下, 把氢气和氧气点燃即可自发生成水, 因此将水分解为氢气和氧气的反应是不可能自发进行的. 这种说法对吗? 为什么?

4. 16 反应: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 经计算在室温下是一个自发反应, 但当把氢气和氧气混合在一反应器中后, 长时间内也未观察到水的生成, 是否判断有错, 说明原因.

2. 熵与混乱度

21世纪高等院校教材

系统的有序程度的高低用混乱度来描述。

系统有趋向于最大混乱度的倾向，系统混乱度增大有利于反应自发地进行。

熵是系统微观状态的混乱度的度量。熵越大，系统越混乱。熵与内能，焓等一样，也是系统的一个重要热力学性质，为广度性质的状态函数，用符号" S "表示。

3. 热力学第三定律和标准熵

新世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

编 者 钟声亮 吴云影

钟声亮 吴云影

1) 热力学第三定律

在0K时, 任何物质的完美晶体, 其熵值为零. 因在0K下, 任何完美晶体只有唯一的一种微观状态, 所以其熵值为0. 也就是说, 在298K下, 所有物质的熵值一定为正值.

2) 标准熵

(1) 定义

根据热力学第三定律的规定, 在**标准压力**下**一摩尔纯物质的熵值叫标准熵**, 用符号 S^θ 表示, 其单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

水溶液中单个离子的标准熵是相对于指定水合氢离子的标准熵为零而求得的.

(2) 熵的特点

21世纪高等院校教材

把熵与焓进行比较,发现它们既有相同点又有不同点.

(1) 相同点:都是状态函数,并皆为广度性质.

(2) 不同点:

a. 纯单质的标准熵不等于零,而参考单质的标准摩尔生成焓为零.

b. 熵有明确的物理意义,而焓却没有.

c. 熵不是个能量项, 而焓却具有能量的量纲(即单位). 因此熵的单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 必须乘上绝对温度才是能量量纲.

d. 熵在数值上比其体系的焓值或内能值要小得多.

(3) 熵的性质

- ① 对同一物质, 其 $S_{\text{固}} < S_{\text{液}} < S_{\text{气}}$
- ② 对不同的物质, 其分子量越大, 分子组成越复杂, 分子构象越丰富, 熵值就越大.
- ③ 体系的 n 值越大, 其熵值越大.
- ④ 熵随着体系温度的升高而增大.
- ⑤ 随着体系压力的加大, 熵值减小.

4. 化学反应的熵变和热力学第二定律

1) 热力学第二定律

对于孤立体系, 自发过程的方向一定是熵增的方向, 即 $\Delta S_{\text{孤}} > 0$, 这就是热力学第二定律.

对于孤立系统, 当系统由状态 I 变化到状态 II 时:

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

$$\Delta S_{\text{总}} > 0$$

自发变化

$$\Delta S_{\text{总}} < 0$$

非自发变化

$$\Delta S_{\text{总}} = 0$$

平衡状态

对于可逆过程, 有:

$$\Delta S_{\text{孤}} = \frac{Q_R}{T}$$

恒温可逆过程的热效应

绝对温度

某一过程进行之后, 若体系恢复原状的同时, 环境也恢复到原状而未留下永久性的变化, 则该过程称为**热力学可逆过程**。它是一种理想过程, 实际过程只能无限地趋近于它。

思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

4.17 -10°C 的过冷水自发结成 -10°C 的冰，其 $\Delta S < 0$ ，与熵增加原理相矛盾吗？是否自发过程一定是熵增过程？为什么？

解： -10°C 的过冷的水结成 -10°C 的冰，其 $\Delta S < 0$ ，这与熵增加原理并不矛盾。因该体系并非孤立体系，所以熵减的过程也可自发进行，因为这时环境的熵增更大，使得 $\Delta S_{\text{总}} > 0$ ，所以 -10°C 的过冷水可自发结成 -10°C 的冰。对于封闭体系，自发过程不一定是熵增的过程，但对于孤立体系，自发过程一定是熵增过程。

2) 标准摩尔反应熵变 ($\Delta_r S_m^\theta$) 的计算

21世纪高等院校教材

对于任何一个反应: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

其熵变 ($\Delta_r S_m^\theta$)

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

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

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数 (正值)

反应的
熵变

物质B的标
准摩尔熵

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_B S_m^\theta (B, \text{物态})$$

方程中各物质的化学计量系数，
对生成物为正，反应物为负

化学反应熵变大小的定性判断

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 熵变 ($\Delta_r S^\theta$) 与体系中反应前后物质的量的变化值 Δn 有关:

a. 对有气体参加的反应:

主要看反应前后**气体**“物质的量”的变化值即 $\Delta n(g)$, $\Delta n(g)$ 正值越大, 反应后熵增加越大; $\Delta n(g)$ 负值越大, 反应后熵减越多.

b. 对没有气体参加的反应:

主要看各物质总的“物质的量”的变化值即 $\Delta n(\text{总})$, $\Delta n(\text{总})$ 正值越大, 熵增越大; 但总的来说熵变在数值上都不是特别大.

(2) 熵变 ($\Delta_r S^\theta$) 值随温度的改变变化不大, 一般可不考虑温度对反应熵变的影响.

(3) 熵变 ($\Delta_r S^\theta$) 值随压力的改变变化也不大, 所以可不考虑压力对反应熵变的影响.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.18 下列物质 S_m^θ 最大的是()

(A) $\text{Br}_2(\text{l})$ (B) $\text{NaCl}(\text{s})$ (C) $\text{H}_2(\text{g})$ (D) $\text{Cl}_2(\text{g})$

4.19 下列过程的熵变的正负号分别是:

(1) 溶解少量食盐于水中, $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号;

(2) 纯碳和氧气反应生成 $\text{CO}(\text{g})$, $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号

(3) 液态水蒸发变成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号;

(4) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 加热分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号。

科学出版社

BACK

4.1.5 吉布斯自由能与反应方向

等院校教材

1. 吉布斯自由能

无机化学

人们最早认为放热反应都能自发进行，后来发现某些吸热反应也是自发反应，什么反应能自发进行？即判断自发反应的标准是什么？

吉布斯提出了一个函数，称为**吉布斯自由能**，用符号 G 表示，它与焓和熵有以下关系：

$$G \equiv H - TS$$

熵

吉布斯
自由能

焓

绝对温度

因H, S和T均是状态函数, 则G也是状态函数, 且是广度性质的状态函数. ΔG 值只取决于始态和终态, 另外不同温度下的 ΔG 值是不同的, 绝对不能忽略温度对 ΔG 的影响。

自由能变可理解为体系做最大有用功的本领大小, 即有: $-W_{\max} = \Delta G$, 由此推出

反应自发进行的判据:

在等温等压不做非体积功条件下:

1. 如果 $\Delta G < 0$, 过程为自发的;
2. 如果 $\Delta G > 0$, 过程为非自发的;
3. 如果 $\Delta G = 0$, 体系处于平衡态.

2. 标准摩尔生成自由能及应用

高等院校教材

无机化学

1) 标准摩尔生成自由能

在热力学标准态下, 由参考态单质生成 1. 0mol 某纯物质时反应的吉布斯自由能变化, 即为该物质的**标准摩尔生成(吉布斯)自由能**, 用化学符号 $\Delta_f G_m^\theta$ 表示, 其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据定义可知:**参考态单质的标准摩尔生成自由能等于零**. 如:



水合离子的标准摩尔生成自由能是指从标准状态下的参考态单质生成1.0mol溶于足够大量水中的离子时的吉布斯自由能变化值。

与离子生成焓一样,规定 $\text{H}^+(\infty\text{aq})$ 的标准摩尔生成自由能为零.依据此值,再计算出其他离子的标准摩尔生成自由能。

2) 反应自由能变 ($\Delta_r G_m^\theta$) 的求算

21世纪高等院校教材

对于化学反应: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta (B, \text{物态})$$

钟声亮 吴云影

方程中各物质的化学计量系数,
生成物为正, 反应物为负

物质B的标准摩尔生成自由能

3. 吉布斯-亥姆霍兹公式及应用

21世纪高等院校教材

当体系处在恒温恒压状态时, 体系的自由能变化 ΔG 满足下式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

自由能变

焓变

绝对温度

熵变

该公式称为吉布斯-亥姆霍兹公式.

当温度改变不是很大时, ΔH 和 ΔS 随温度的变化其差值改变不是很大, 可忽略不计. 但 ΔG 则不同, T 改变, ΔG 值变化很大, 不能忽略.

既然近似认为温度变化, 反应的焓变和熵变基本不变, 则可用298K时的 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 来代替, 则上式变为:

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(298K) - T\Delta_r S(298K)$$

如果在标准状态下反应, 则:

$$\Delta_r G^\theta(T) = \Delta_r H^\theta(298K) - T\Delta_r S^\theta(298K)$$

$\Delta_r G^\theta(T)$ 表示标准状态, 任意温度(T)下的自由能变化值.

$\Delta_r H^\theta$ 、 $\Delta_r S^\theta$ 和T对反应自发性的影响

反应的 $\Delta_r H^\theta$ 和 $\Delta_r S^\theta$ 的正负号不同,对反应的自发方向是有影响的,它可将反应分成四类:

类型	$\Delta_r H^\theta$	$\Delta_r S^\theta$	$\Delta_r G^\theta$	反应的自发性
1	-	+	永远是-	任何温度下都是自发
2	+	-	永远是+	任何温度下都是非自发
3	-	-	温度改变可能导致符号改变	反应自发性会因温度变化而改变
4	+	+		

注意: 以上关系仅适用于热力学标准态。而对于非标准态, 只能使用范特霍夫等温方程通过计算来判断自发的方向。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

4.20 已知，某反应的 $\Delta_r H^\theta (298\text{K}) = -122\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\theta (298\text{K}) = -231\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 问:

(1) 反应在298K下的 $\Delta_r G^\theta$ 为多少? 此条件下是否自发?

(2) 反应在598K下的 $\Delta_r G^\theta$ 为多少? 自发方向如何?

解：(1) $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$
 $= -122 - 298 \times (-231) \times 10^{-3}$
 $= -53.16 \text{ (kJ/mol)} < 0$

∴ 反应在298K下是自发的。

(2) $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$
 $= -122 - 598 \times (-231) \times 10^{-3}$
 $= 16.14 \text{ (kJ/mol)} > 0$

∴ 反应在598K下是非自发的。



思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 孙俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

4. 21 判断下列叙述是否正确, 并简述原因

(A) 恒温条件下 $\Delta_r G = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$

(B) 在T温度下可逆反应达平衡时,

$$\Delta_r G^\theta = 0, \quad \Delta_r H^\theta = 0, \quad \Delta_r S^\theta = 0$$

(C) 当温度为0K时, 所有放热反应都将是自发反应.



无机化学

解：(A) 错误. 公式应为 $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$

(B) 错误. 可逆反应达平衡时, $\Delta_r G^\theta = 0$, 但 $\Delta_r H^\theta$ 和 $\Delta_r S^\theta$ 一般不为0, 而是满足:
 $\Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta = 0$.

(C) 对. 因0K时, $T \Delta_r S = 0$, 则 $\Delta_r G = \Delta_r H$, 如果 $\Delta_r H < 0$, 即 $\Delta_r G < 0$, 反应为自发反应.

热力学分解温度的求算

21世纪高等院校教材

利用吉布斯-亥姆霍兹公式可估算反应自发进行的温度。

编 章伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

要使反应自发向右进行, 则 $\Delta_r G_m^\theta < 0$,
以平衡态来计算, 则

$$\Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 0$$

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

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

4.22 根据热力学近似计算，判断氯化铵的升华分解反应在什么温度下能自发进行？



在25°C, 100kPa下	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-314.4	-46.1	-92.3
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	94.56	192.34	186.82



解: 反应: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= \Delta_f H_m^\theta(\text{NH}_3, \text{g}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\theta \\ &(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = -46.1 - 92.3 + 314.4 \\ &= 176 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= S_m^\theta(\text{NH}_3, \text{g}) + S_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) - S_m^\theta \\ &(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = 192.34 + 186.82 - 94.56 \\ &= 284.6 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})\end{aligned}$$

要使反应自发向右进行, 则 $\Delta_r G_m^\theta < 0$, 即

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta &< 0 \\ \therefore T &> \Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta \\ &= 83.7 \times 10^3 / 284.6 = 618.4 (\text{K})\end{aligned}$$



4. 范特霍夫等温方程

21世纪高等院校教材

用 $\Delta_r G_m^\theta$ 只能判断标准状态下反应的方向, 但大部分反应都是在非标准状态下进行, 则非标准状态下的 ΔG 的计算式:

绝对温度

反应商

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

非标态下
自由能变

标态下自
由能变

气体常数

$8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

对于气体反应： $b\text{B} + d\text{D} \rightleftharpoons g\text{G} + h\text{H}$

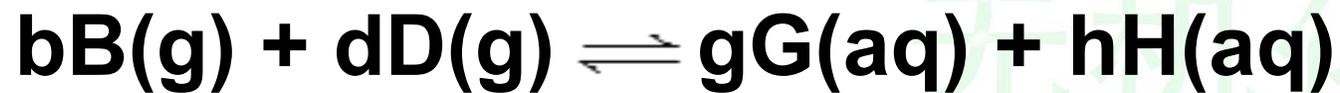
$$J = \frac{(p_{\text{G}} / p^{\theta})^g (p_{\text{H}} / p^{\theta})^h}{(p_{\text{B}} / p^{\theta})^b (p_{\text{D}} / p^{\theta})^d}$$

方程式
系数非标态下
分压商组分气
体分压

标准压

 10^5Pa

若反应为：



浓度

标准浓度

 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$J = \frac{(C_{\text{G}} / C^{\theta})^g \cdot (C_{\text{H}} / C^{\theta})^h}{(p_{\text{B}} / p^{\theta})^b \cdot (p_{\text{D}} / p^{\theta})^d}$$

方程式
系数非标态下
浓度商

分压

标准压力

因此, 在等温等压条件下, 判断化学反应自发进行方向的判据是:

$\Delta_r G < 0$ 反应可自发向右进行

$\Delta_r G = 0$ 反应处于平衡状态

$\Delta_r G > 0$ 反应可自发向左进行

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 李俊英 方霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.23 室温下, 锌粒放置在空气中表面易被氧化, 生成ZnO膜. 如将锌放在真空度为 1.3×10^{-4} Pa空气氛的密封器中, 试通过计算说明其表面是否还会被氧化?

已知反应: $\text{Zn}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s})$

$$\Delta_r G_m^\theta = -318.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解: 已知反应: $\text{Zn(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO(s)}$ 的 $\Delta_r G^\theta = -318.3 < 0$. 说明在标态下锌可被氧化. 但在非标态下:

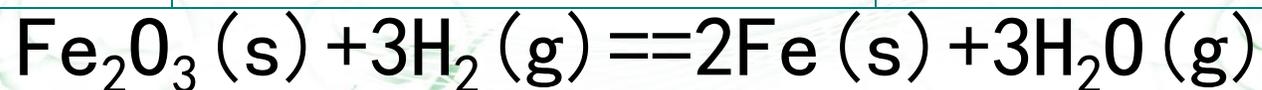
$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^\theta + RT \ln J = \Delta_r G^\theta + RT \ln (p_{\text{O}_2}/p^\theta)^{-0.5} \\ &= -318.3 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \\ &\quad \ln(1.3 \times 10^{-4} \times 0.21 \div 1 \times 10^5)^{-1/2} \\ &= -318.3 + 27.28 = -291.0 < 0\end{aligned}$$

\therefore 锌在此条件下仍会被氧化.

4. 24 已知下列热力学数据和反应方程式：

21世纪高等院校教材

	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fe₂O₃(s)	-822.1	90.0
H₂(g)	0.0	130.59
Fe(s)	0.0	27.2
H₂O(g)	-241.83	188.72



判断在1000K, 用压力为101.3kPa含有饱和H₂O(g) ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.17\text{kPa}$) 的H₂气能否将Fe₂O₃还原为金属铁.

$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta_r H_m^\theta &= 2 \times 0 + 3 \times (-241.83) - (-822.1) - 3 \times 0 \\ &= 96.61 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= 2 \times 27.2 + 3 \times 188.72 - 90.0 - 3 \times 130.59 \\ &= 138.79 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta_r G_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 96.61 - 1000 \times \\ &138.79 \times 10^{-3} = -42.18 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

由范特霍夫等温方程得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\theta}{p_{\text{H}_2} / p^\theta} \right)^3$$

$$\begin{aligned} &= -42.18 + 8.314 \times 10^{-3} \times 1000 \times \ln\left(\frac{3.17}{101.3 - 3.17}\right)^3 \\ &= -128.1(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta_r G_m < 0,$$

\therefore 在此条件下 H_2 气能将 Fe_2O_3 还原为金属铁。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

化学热力学小结

21世纪高等院校教材

1. 重点掌握几个重要的热力学函数的定义及性质, 如热 (Q), 功 (W), 内能 (U), 焓 (H), 熵 (S), 自由能 (G), 标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta$), 标准熵 (S_m^θ), 标准摩尔生成自由能 ($\Delta_f G_m^\theta$) 等.
2. 重点掌握一个化学反应的 $\Delta_r H^\theta$, $\Delta_r S^\theta$ 和 $\Delta_r G^\theta$ 的计算, 并判断在此条件下反应是否自发进行.
3. 掌握反应分解温度的求算.
4. 掌握非标态下反应的自发方向的判断.

科学出版社

BACK