



药品



# 第六章

# 化学热力学基础

袁欣

山东医学高等专科学校



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



# 目录



**第一节 热力学第一定律**



**第二节 化学反应的热效应**



**第三节 热力学第二定律**



## 学习目标

- ◆ **掌握** 热力学第一定律、第二定律、盖斯定律等的意义及数学表达；热力学中重要的状态函数的概念、特点；会运用热力学数据计算焓变、熵变、自由能变，并能熟练判断化学反应自发进行的方向。
- ◆ **熟悉** 热力学的基本概念和常用术语；热力学的标准态及热化学方程式； $\Delta U = Q_V$ 和 $\Delta H = Q_p$ 成立的条件。
- ◆ **了解** 可逆过程的定义及特点。



# 第一节

## 热力学第一定律





- **热力学**：是研究物理变化和化学变化中能量相互转化规律的一门科学。
- **化学热力学**：利用热力学的基本理论和方法来研究化学变化及其伴随的能量变化，即形成了化学热力学。

**本章内容枯燥，概念多而抽象，学习时注意：**

- ✚ 在理解概念上下功夫。
- ✚ 掌握定律，利用定律进行计算。

本章的概念和定律在生理生化中讨论能量代谢时得到应用。





# 一、基本概念和常用术语

---

## (一) 体系与环境

**体系**：被划定的研究对象称为体系，或系统。

**环境**：体系以外与体系有密切联系的其余部分。

例如研究生理盐水，含有NaCl的水溶液就是体系，而溶液之外的一切东西（如瓶子、瓶盖、溶液上方的空气等）都是环境。



# 一、基本概念和常用术语

## (一) 体系与环境

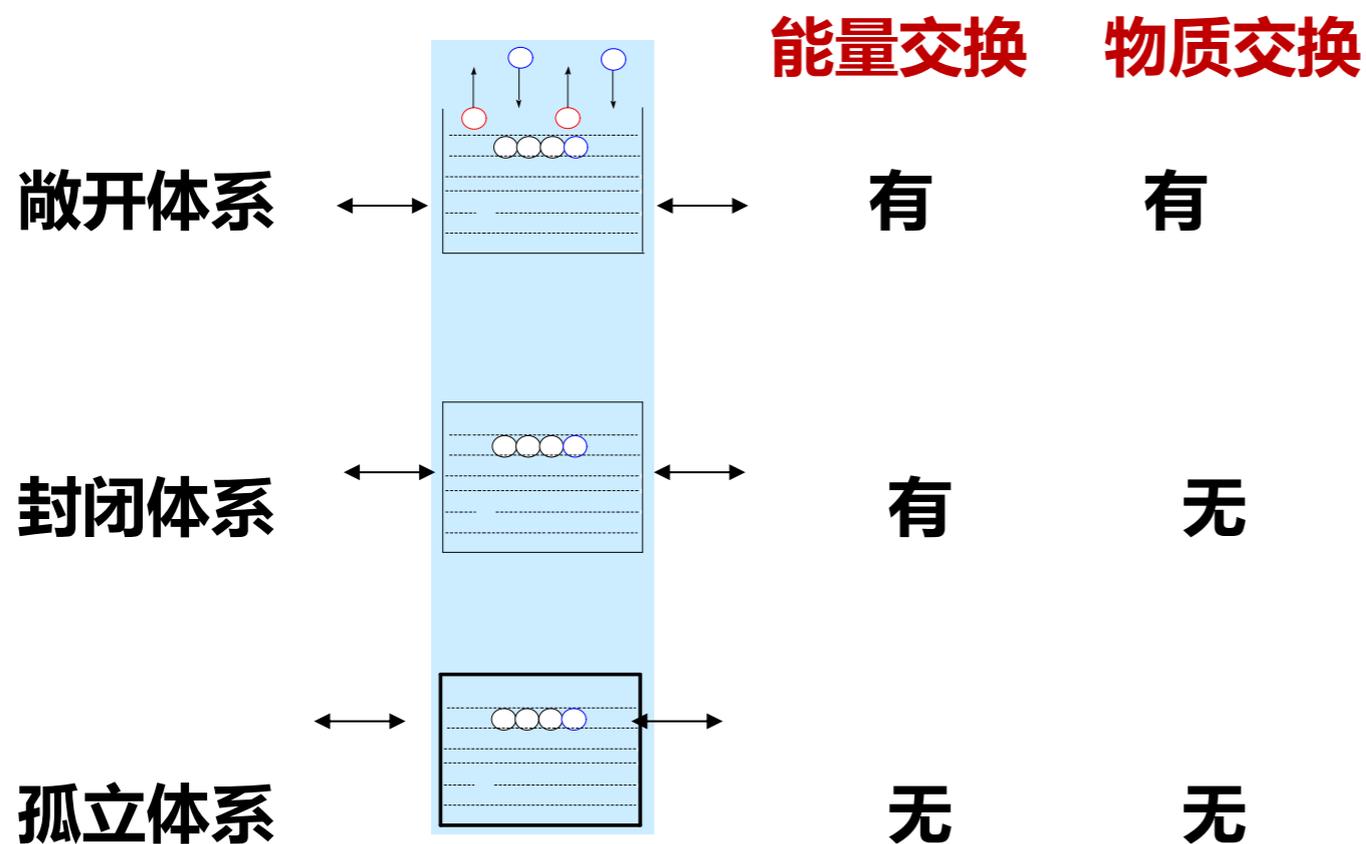
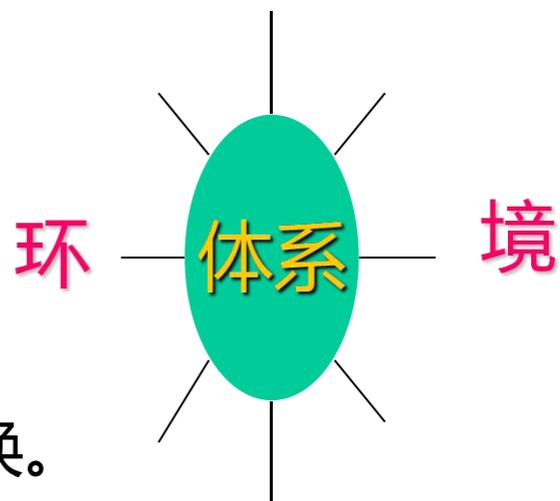
### 1. 基本概念

根据体系与环境之间的关系，体系可分为以下3类：

**敞开体系：**体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

**封闭体系：**体系与环境之间没有物质交换，只有能量交换。

**孤立体系：**体系与环境之间既没有物质交换，也没有能量交换。



想一想：各属于哪种体系？



## 一、基本概念和常用术语

### (一) 体系与环境

#### 2. 体系的性质

用来描述体系状态的宏观物理量称为体系的性质。

如温度、体积、压强、质量、浓度、密度以及本章将要学习的内能、焓、熵、自由能等。

➤ 根据体系的性质与体系物质的量之间的关系，可分为**广度性质**和**强度性质**。

(1) **广度性质**：也叫容量性质，广度性质的数值与体系的物质的量成正比，即具有加和性。如**体积、质量、焓、熵**等。

(2) **强度性质**：其数值取决于体系自身的性质，与体系中物质的量无关，不具有加和性。如**温度、密度、压强**。

$$P_1, V_1 \quad P_2, V_2$$

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2$$

$$P_{\text{总}} \neq P_1 + P_2$$



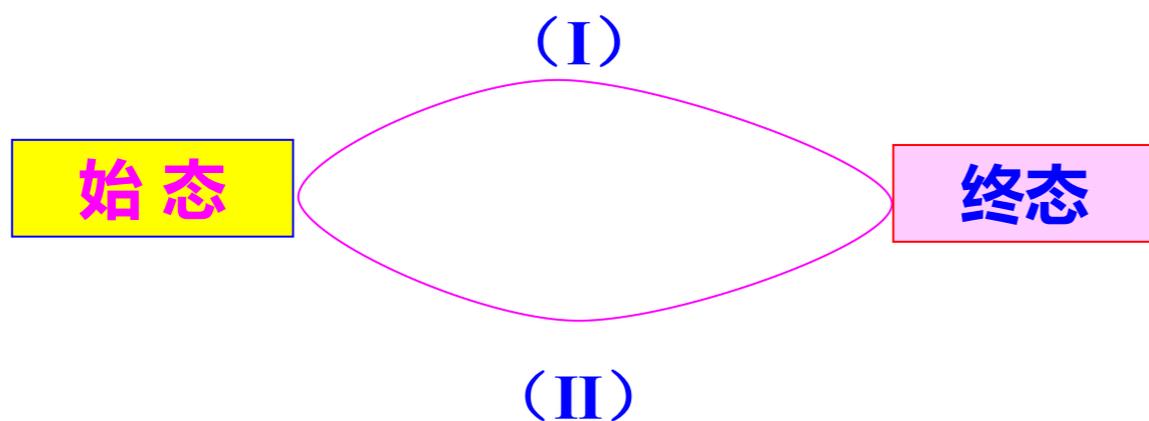
## 一、基本概念和常用术语

### (二) 状态和状态函数

**状态**：如温度、压力、体积、质量、浓度、密度等，当描述体系性质的上述物理量都有确定的数值时，我们就说体系处于一定的状态。

**状态函数**：热力学上，能够确定体系状态的物理量称为体系的状态函数。

➤ **状态函数的特点**：状态函数的变化值只与体系的始态和终态有关，而与变化的途径无关。



**状态一定值一定，  
殊途同归变化等，  
周而复始变化零。**



## 一、基本概念和常用术语

### (三) 过程和途径

**1.过程** 体系状态的变化，即体系从一个状态（始态）变成另一个状态（终态）。

**恒温过程：**  $T$ 一定  $\Delta T=0$

**恒压过程：**  $p$ 一定  $\Delta p=0$

**恒容过程：**  $V$ 一定  $\Delta V=0$

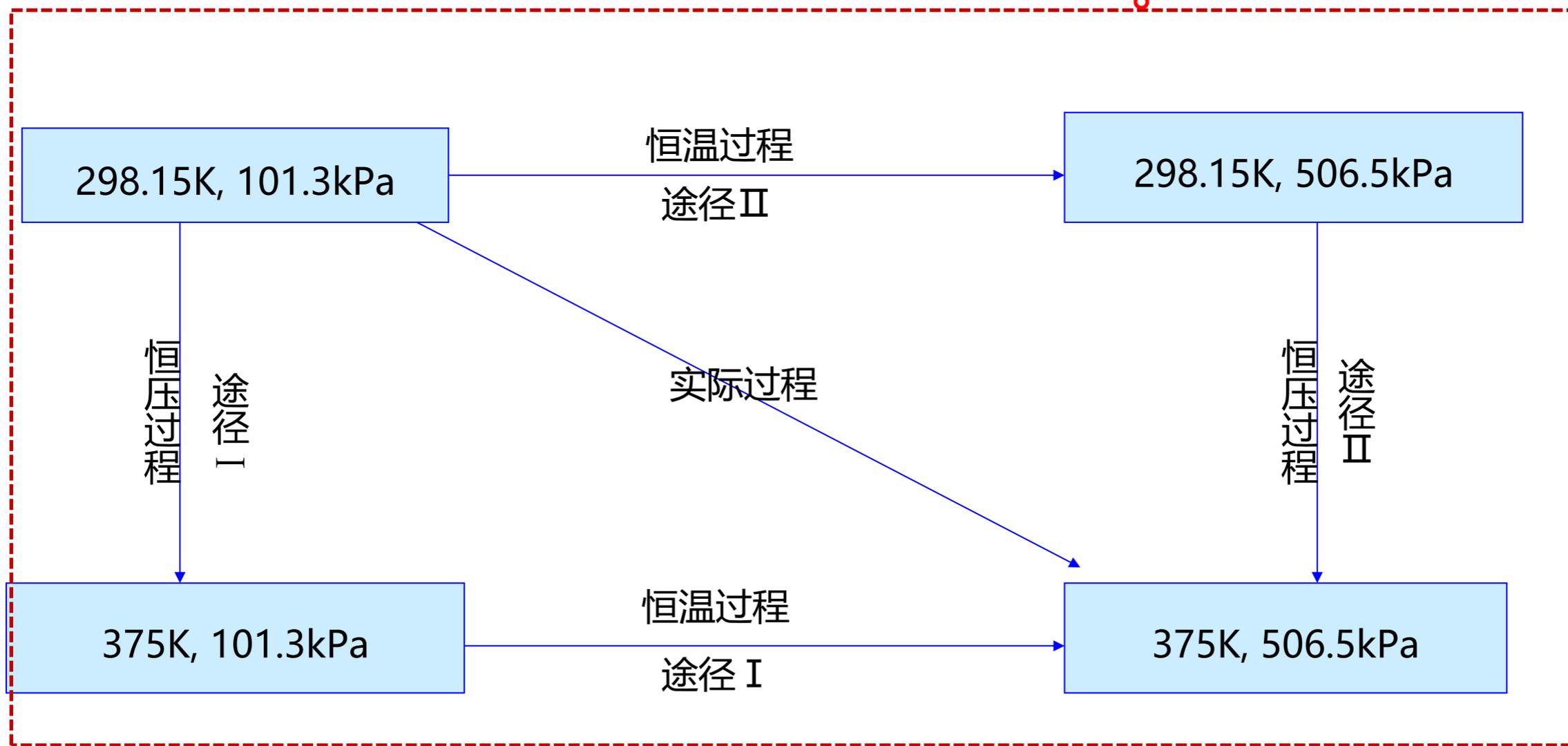
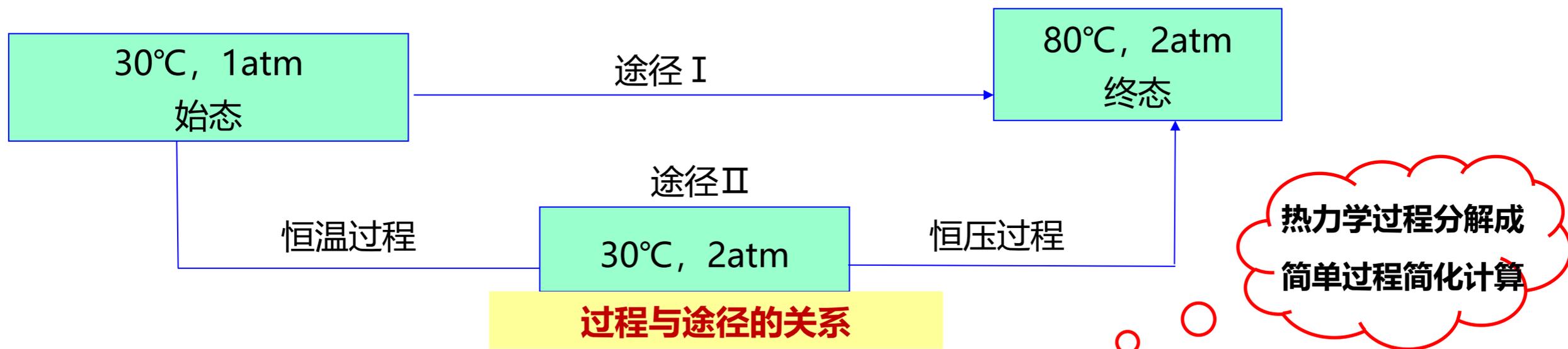
**绝热过程：** 体系与环境间无热交换， $Q=0$

**2.途径** 体系由始态到终态，完成一个变化过程经历的具体步骤。

**注意：过程和途径是密不可分的两个概念，有过程发生必然存在途径，过程侧重于始终态的变化，而途径着重于具体方式。体系由同一始态变到同一终态，可以采取不同的具体步骤。**



# 第一节 热力学第一定律





## 一、基本概念和常用术语

### (四) 热和功

**热 ( $Q$ )** : 由于体系与环境之间的温度差, 而在体系与环境间所传递的能量。

**功 ( $W$ )** : 系统与环境之间除热之外以其他形式传递的能量。

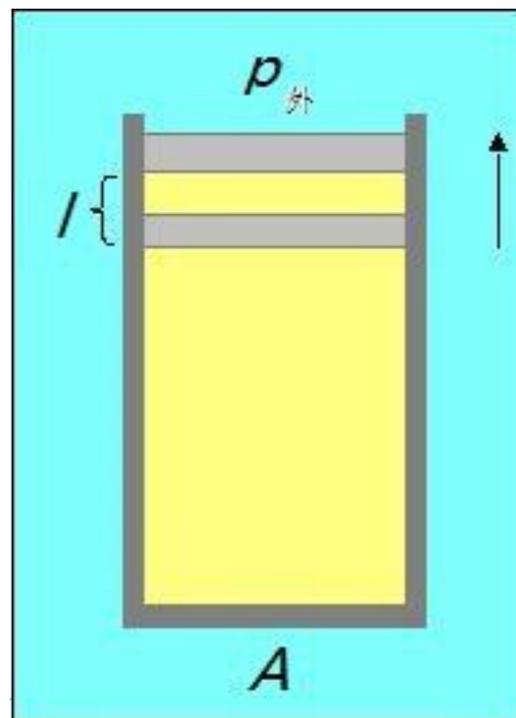
功  
的  
分  
类

**体积功**: 当体系的体积变化时抵抗环境压力所做的功。

**非体积功**: 除体积功以外所有其他形式的功 (如电功、机械功、表面功等)。

化学反应一般只做体积功:

$$\begin{aligned} W &= F \times l = p \times A \times l \\ &= p \times \Delta V \\ w &= p \times \Delta V \end{aligned}$$





## 一、基本概念和常用术语

### (四) 热和功

**规定：**

体系从环境吸热	$Q > 0$	为正值
体系向环境放热	$Q < 0$	为负值
体系对环境做功	$W < 0$	为负值
环境对体系做功	$W > 0$	为正值

热和功的单位为焦（J）或千焦（kJ）。

热和功都是体系状态变化过程中与环境交换的能量形式，只有在能量传递过程中才能表现出来，没有过程就没有热和功。

**热和功不是体系固有的性质，其数值的大小和正负号均与变化的途径有关，因而不是状态函数。**



## 一、基本概念和常用术语

### (五) 热力学能

体系内部所含有的能量的总和称为热力学能，用符号  $U$  表示。

**热力学能（内能）**：整个体系内部所有微观形式的动能和势能的总和  
(不包括体系整体运动的动能和在外力场中的势能)。

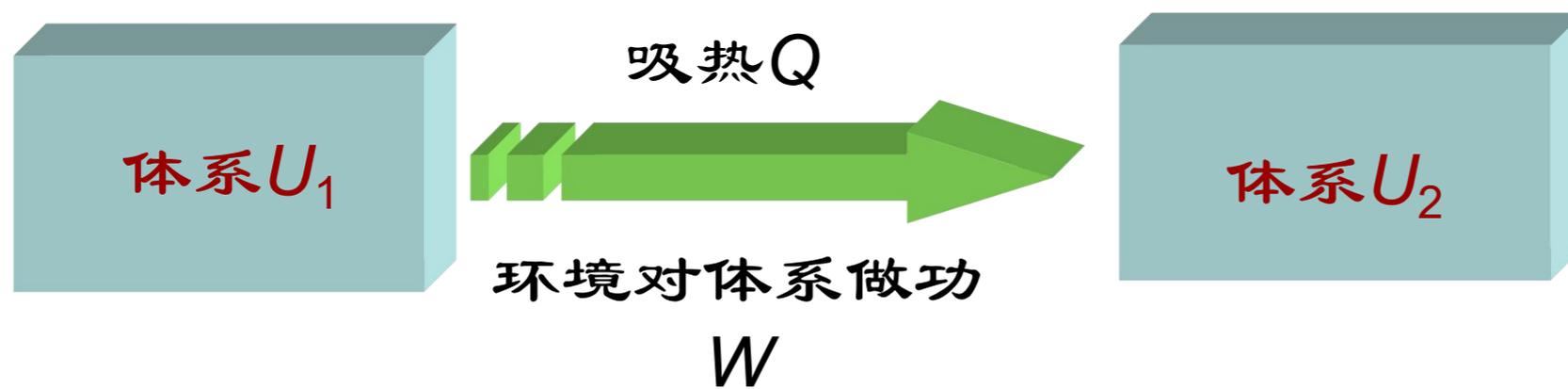
- 一定状态下体系的  $U$  为定值。
- $U$  是状态函数。
- $U$  的绝对值不能测定。



## 二、热力学第一定律

**能量守恒定律：** 能量只能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，而在转化和传递过程中能量的总值不变。

体系的热力学能改变是由于体系与环境之间进行热和功传递的结果。



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta U = Q + W$$

热力学第一定律





**例6-1** 某体系从始态变到终态：（1）从环境吸收热量700kJ，同时对环境做功 450kJ；（2）向环境放热150kJ，同时环境对体系做功 400kJ。试计算上述两种途径下体系热力学能的变化。

**解：**（1）已知 $Q = 700\text{kJ}$ ， $W = 450\text{kJ}$ ，得

$$\Delta U = Q + W = 700 - 450 = 250\text{kJ}$$

（2）已知 $Q = -150\text{kJ}$ ， $W = -400\text{kJ}$ ，得

$$\Delta U = Q + W = -150 - (-400) = 250\text{kJ}$$

**能量的增量 $\Delta U$ 等于能量的收入减去支出——能量守恒。**

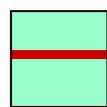


## 第二节

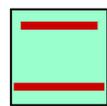
# 化学反应的热效应



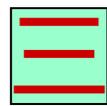
化学反应总是伴随着吸热或放热，在恒温、恒压或恒温、恒容且不做非体积功的反应过程中，体系吸收或放出的热称为化学反应的**热效应**，简称**反应热**。



恒容反应热和恒压反应热



热化学方程式



热效应的计算



# 一、恒容反应热和恒压反应热

## 1. 恒容反应热

$$\Delta U = Q_V$$

不做非体积功和恒容条件下，反应热  $Q_V$  在数值上等于体系热力学能的变化  $\Delta U$ 。

## 2. 恒压反应热

根据热力学第一定律，可推出  $\Delta U = Q_P - P\Delta V$

则：

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V$$
$$= U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$U$ 、 $P$ 、 $V$  为体系的状态函数  
( $U + PV$ ) 也是体系的状态函数

令：  $H = U + PV$  (焓变) 则：  $Q_P = H_2 - H_1 \longrightarrow Q_P = \Delta H$

不做非体积功和恒压条件下，反应热  $Q_P$  在数值上等于体系的焓变  $\Delta H$ 。



## 二、热化学反应方程式

**热化学方程式：**表示化学反应与热效应关系的化学方程式。



$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}$  —— 化学反应的标准摩尔焓变

$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\theta}$

**气态物质**的标准状态为100kPa;  
**溶液的标准状态**是指活度（可近似看作浓度）为1mol/L; **液体或固体的标准状态**是指标准压力下的纯物质。

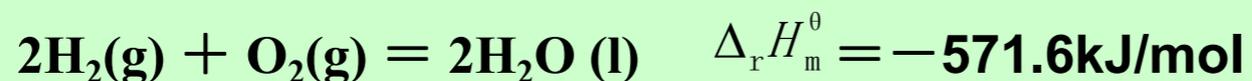




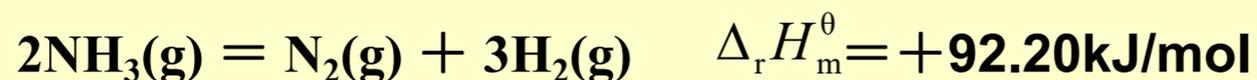
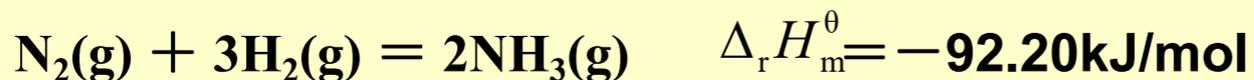
## 二、热化学反应方程式

### 书写热化学反应方程式必须注意以下几点：

- 要注明反应物和产物的状态：s、l、g。
- 注明反应时的温度、压力。如果在298K和100kPa下进行，习惯上可不再予以注明。
- 焓变值与一定的反应式相对应。



- 在相同的条件下，正向反应和逆向反应的反应热绝对值相等、符号相反。



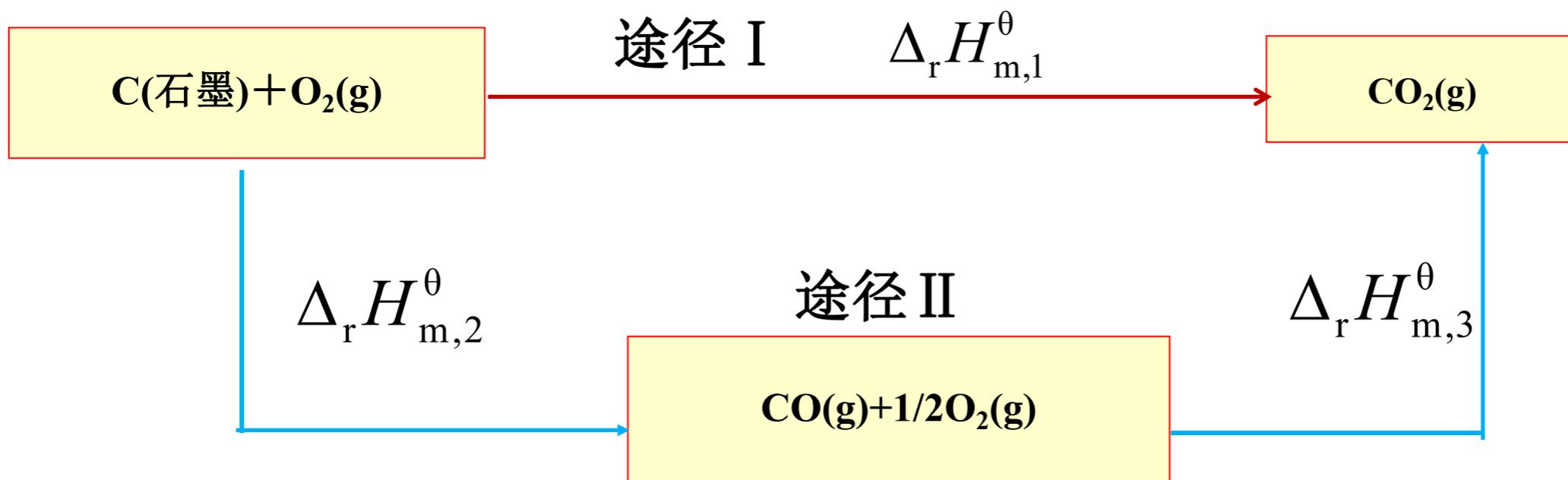


### 三、热效应的计算

#### (一) 盖斯定律

**盖斯定律：**一个化学反应若能分为几步进行，则总反应的反应热等于各分步反应的反应热的代数和。反应热只与过程有关，与途径无关。

**例如：**C(石墨)生成CO<sub>2</sub>(g)的反应可通过以下两种途径来完成：



根据盖斯定律，途径 I 的反应热等于途径 II 的反应热。即：

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



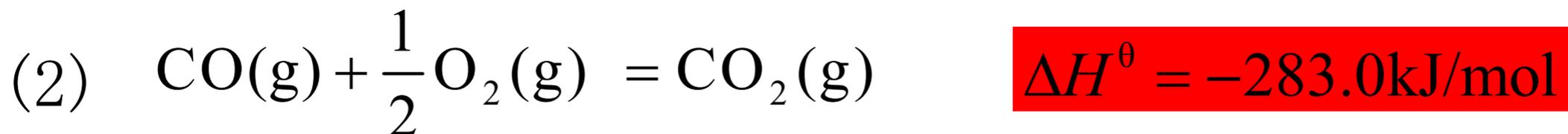
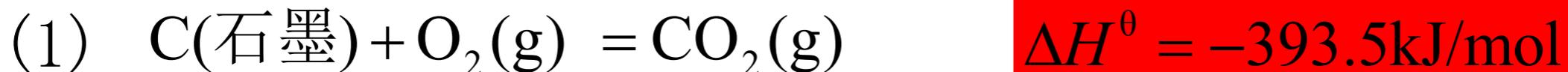
### 三、热效应的计算

#### (一) 盖斯定律

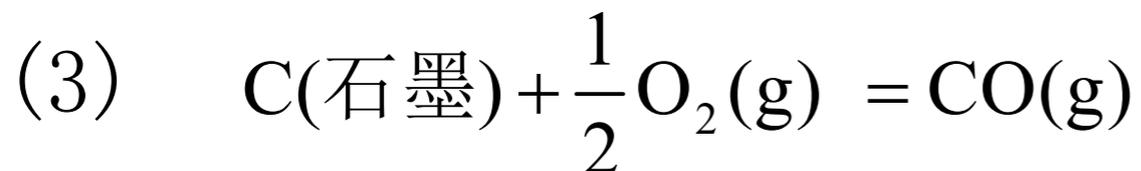
➤ 盖斯定律的提出奠定了热化学的基础，其重要意义在于可借助于某些已知其反应热的辅助反应，将反应设计成分步进行，并可以对热化学方程式如同对普通代数方程式一样进行加、减运算，利用易于测定的反应热来计算难以测定或反应速率太慢的某些反应的反应热。至于反应是否按照设计的途径进行则无关紧要，因为它不影响反应热的计算值。



**例6-2** 已知298K、100kPa时的反应:



根据盖斯定律计算以下难于测定的反应的  $\Delta H^\theta$ ，并判断该反应为吸热还是放热反应。



解: 经分析, 式 (1) - 式 (2) 即得反应式 (3), 根据盖斯定律得:

$$\Delta H^\theta (3) = \Delta H^\theta (1) - \Delta H^\theta (2)$$

$$\Delta H^\theta (3) = -393.5 - (-283.0) = -110.5(\text{kJ/mol})$$

$$\therefore \Delta H^\theta (3) < 0$$

$\therefore$  该反应为放热反应



### 三、热效应的计算

#### (二) 标准摩尔生成焓

在标准状态下，由最稳定的单质生成1mol某物质时的焓变称为该物质的**标准摩尔生成焓**，用符号 $\Delta_f H_m^\theta$ 表示，常用单位为kJ/mol（简称**生成焓**，也叫**生成热**。在298K时，标准生成焓的符号可简写为 $\Delta H_f^\theta$ ）。

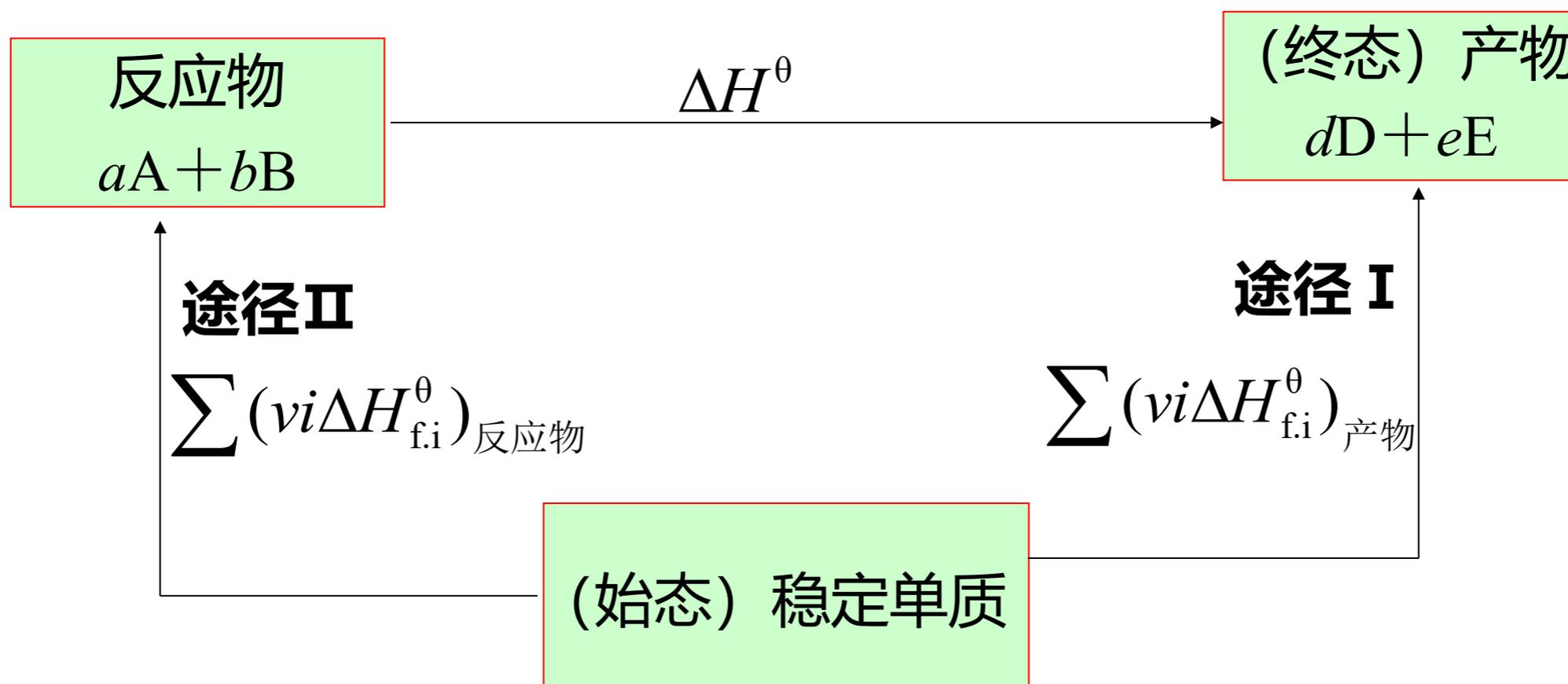
**稳定单质是指在101.3kPa和298K下元素的最稳定的形态，并且规定稳定单质的标准生成焓 $\Delta H_f^\theta = 0$ 。**

如常温常压下碳最稳定的单质是石墨，即C(石墨)的标准生成焓为0，而金刚石却不是碳的最稳定的单质，C(金刚石)的标准生成焓 $\Delta H_f^\theta = 1.896\text{kJ/mol}$



## 第二节 化学反应的热效应

根据盖斯定律，可以利用标准生成焓方便地计算任一反应的标准反应热。



用标准生成焓计算标准反应热示意图

➤ 由盖斯定律可推出：

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^\theta)_{\text{产物}} - \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^\theta)_{\text{反应物}}$$

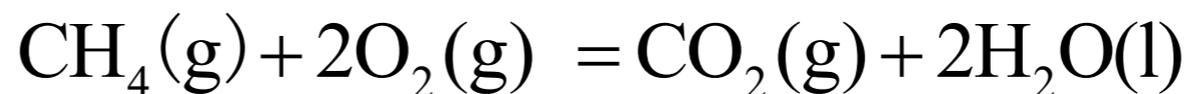
公式A

式中， $v_i$  为反应方程式中物质的计量系数。由此可见，标准反应热等于产物的标准生成焓总和减去反应物的标准生成焓总和。



## 第二节 化学反应的热效应

**例6-3** 根据标准摩尔生成焓计算下列反应在298K下的标准摩尔焓变，并判断该反应是吸热反应还是放热反应？



解：查表得

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\theta$ (kJ/mol)	-74.6	-393.5	-285.8

得：

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^\theta)_{\text{产物}} - \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^\theta)_{\text{反应物}}$$

$$= \left[ \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\theta + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\theta \right] - \left[ \Delta_f H_{\text{CH}_4(\text{g})}^\theta + 2\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^\theta \right]$$

$$= [-393.5 + 2(-285.8)] - [(-74.6) + 0]$$

$$= -890.5 \text{ kJ/mol}$$

$\therefore \Delta H^\theta < 0$

$\therefore$  此反应为放热反应



### 三、热效应的计算

#### (三) 标准摩尔燃烧焓

标准状态下，1 mol 纯物质完全燃烧时的标准摩尔焓变称为该物质的**标准摩尔燃烧焓**，用符号  $\Delta_c H_m^\theta$  表示，下标 c 代表燃烧，常用单位为  $\text{kJ/mol}$ 。（标准摩尔燃烧焓简称燃烧焓，简写作  $\Delta H_c^\theta$ ）

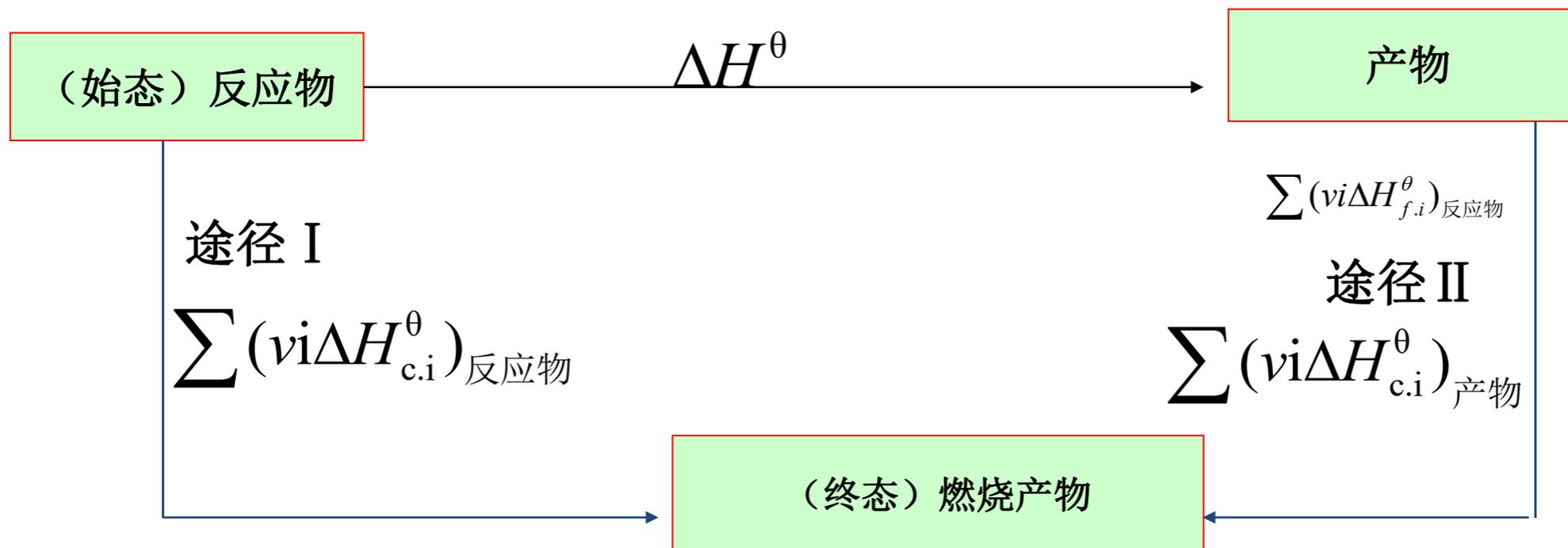
➤ **完全燃烧**：是指有机物中的各元素均氧化为稳定的高氧化数状态物质，如 C 氧化为  $\text{CO}_2(\text{g})$ 、H 氧化为  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、N 氧化为  $\text{N}_2(\text{g})$ 、S 氧化为  $\text{SO}_2(\text{g})$  等，并规定这些完全燃烧产物的标准燃烧焓  $\Delta H_c^\theta = 0$ 。

标准燃烧焓  $\Delta H_c^\theta$  也是一种基础热数据，可以用它来计算标准反应热  $\Delta H^\theta$ 。



## 第二节 化学反应的热效应

- 有了标准燃烧焓数据，同样可以计算任一反应的标准反应热



### 用标准燃烧焓计算标准反应热示意图

- 根据盖斯定律，可推出

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum (v_i \Delta_c H_{m,i}^\theta)_{\text{反应物}} - \sum (v_i \Delta_c H_{m,i}^\theta)_{\text{产物}}$$

公式B

上式表明，标准反应热等于反应物的标准燃烧焓总和减去产物的标准燃烧焓总和。

**注意：**公式A 和公式B相比较，其相减次序恰恰相反，这是因为对化合物来说，生成反应与燃烧反应的反应方向恰好相反。



综上，某化学反应的标准反应热可通过3种方式求算：

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

➤ 一是从已知反应的标准反应热求算；

➤ 二是从标准生成焓求算；

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^\theta)_{\text{产物}} - \sum (v_i \Delta_f H_{m,i}^\theta)_{\text{反应物}}$$

➤ 三是从标准燃烧焓求算。

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum (v_i \Delta_c H_{m,i}^\theta)_{\text{反应物}} - \sum (v_i \Delta_c H_{m,i}^\theta)_{\text{产物}}$$



## 第三节

# 热力学第二定律





## 热力学第二定律

---

- 热力学第一定律是能量守恒定律，它只能用于处理某一过程确已发生时将伴随有怎样的能量变化，而不能用来判断某一能量转化过程是否可能发生，即不能判断转化过程的方向和限度。
- 判断过程的方向和限度要依赖于热力学第二定律。

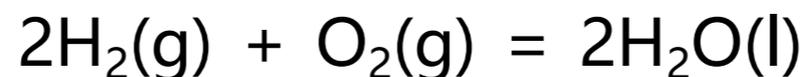


## 一、自发过程

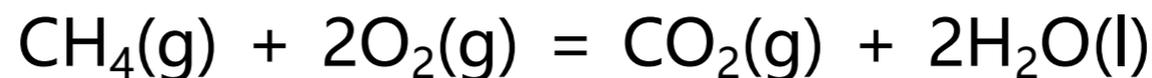
- **自发过程**：指定条件下不需要消耗外力（功或热）而能够自动进行的过程。
- **非自发过程（反自发过程）**：指定条件下需要消耗外力（功或热）才能发生的过程。

标准状况时以下反应：

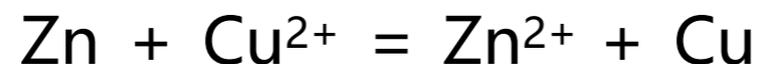
氢气与氧气合成水：



甲烷和氧气混合后点火发生的燃烧反应：



将锌片放入铜盐溶液中的反应：



**以上过程在指定条件下都是自发过程，而其逆过程是非自发过程。**



## 一、自发过程

### 自发过程的特点：

- 自发过程都有确定的方向。
- 自发过程可用来做有用功（非体积功）。

### 两个基本规律控制着所有自发过程的方向：

- 一是过程向体系能量降低的方向进行。
- 二是过程向体系混乱度增大的方向进行。

练一练

1. 结合日常生活，举出几个自然界或生活中进行自发过程的现象。
2. 电冰箱工作时将冰箱内（温度较低）的热量传给外界空气（温度较高）是自发过程吗？为什么？





## 二、熵与熵变

**熵 ( $S$ )**：是体系内部质点运动的混乱度的量度，单位为 $J/(K \cdot mol)$ 。

**熵 ( $S$ )**为一状态函数，是体系的广度性质，具有加和性。体系的熵越大，其混乱度就越大；体系的熵越小，其混乱度就越小。当体系内质点的聚集状态发生改变时，其熵值就会改变。

### 熵的规律

(1)对于同一物质而言，气态熵大于液态熵，液态熵大于固态熵。

(2)温度升高，物质的熵增大。

(3)固体或液体溶于水时，熵值增大；气体溶于水时，熵值减小。

(4)压力增大时，物质的熵减小。压力对固体或液体物质的熵影响很小，对气体物质的熵影响较大。

(5)气体计量系数增加的反应，熵增大；反之，熵减小。



## 二、熵与熵变

热力学规定，在 0K 时，任何物质完美晶体的熵值规定为 0。

若将一种纯物质从 0K 升温到任一温度，并测量出这个过程的熵变，就可得到这种纯物质在该温度时的熵值。在标准压力下 1mol 某纯物质的熵值称为标准摩尔熵，用符号  $S_m^\theta$  表示，一些物质在 298K 时的标准摩尔熵可从附录中查得。

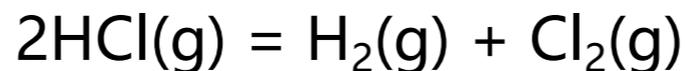
利用反应物和产物的标准摩尔熵可计算化学反应的**标准摩尔熵变**。

公式如下：

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \left( \nu_i S_{m,i}^\theta \right)_{\text{产物}} - \sum \left( \nu_i S_{m,i}^\theta \right)_{\text{反应物}}$$



例6-4 求298K时, 下列反应的标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\theta$ 。



解: 查表得:

$S_m^\theta [\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$

HCl(g)

H<sub>2</sub>(g)

Cl<sub>2</sub>(g)

186.7

130.68

223.07

得:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= \sum (\nu_i S_{m,i}^\theta)_{\text{产物}} - \sum (\nu_i S_{m,i}^\theta)_{\text{反应物}} \\ &= S_{m,\text{H}_2(\text{g})}^\theta + S_{m,\text{Cl}_2(\text{g})}^\theta - 2S_{m,\text{HCl}(\text{g})}^\theta \\ &= 130.68 + 223.07 - 2 \times 186.7 \\ &= -19.65 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})\end{aligned}$$





## 三、吉布斯自由能与自发过程

### (一) 吉布斯-亥姆霍兹公式

综合考虑能量降低和熵增加两个自发过程的推动力，定义了“**吉布斯自由能**”，简称“**自由能**”，用符号  $G$  表示。其SI单位为J，常用单位为kJ。并定义为：

$$G = H - TS$$

吉布斯自由能也是状态函数。

自由能的改变量：

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

吉布斯-亥姆霍兹  
公式



## 三、吉布斯自由能与自发过程

### (一) 吉布斯-亥姆霍兹公式

#### 吉布斯自由能判据

对于封闭体系在恒温、恒压、不做非体积功的条件下，利用  $\Delta G$  可以判断过程的自发方向。

$$\Delta G < 0 \quad \text{过程正向自发}$$

$$\Delta G > 0 \quad \text{过程逆向自发}$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{过程处于平衡状态}$$

热力学第二定律  
(自由能最低原理)

封闭体系在恒温恒压和不做其他功的条件下，其自发过程总是向自由能降低的方向进行，当自由能降低到最低值时就达到平衡。



## 三、吉布斯自由能与自发过程

### (二) 标准摩尔生成吉布斯自由能

标准状态下，由稳定单质生成1 mol某化合物时的吉布斯自由能改变称为该化合物在此温度下的标准摩尔生成自由能，用符号  $\Delta_f G_m^\ominus$  表示，简写为  $\Delta G_f^\ominus$ 。

**由定义可知，稳定单质的标准摩尔生成吉布斯自由能为0。**

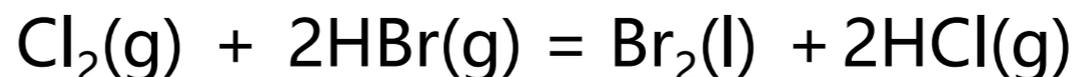
化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变等于产物的标准摩尔成吉布斯自由能总

和减去反应物的标准摩尔生成吉布斯自由能总和。计算通式如下：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \left( \nu_i \Delta_f G_{m,i}^\ominus \right)_{\text{产物}} - \sum \left( \nu_i \Delta_f G_{m,i}^\ominus \right)_{\text{反应物}}$$



**例6-6** 计算298K、标准状态时下列反应的标准摩尔吉布斯自由能变，并判断反应能否自发进行。



解：查表得

$\Delta G_f^\theta$  (kJ/mol)

HBr(g)

HCl(g)

-53.6

-95.4

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= \sum (\nu_i \Delta_f G_{m,i}^\theta)_{\text{产物}} - \sum (\nu_i \Delta_f G_{m,i}^\theta)_{\text{反应物}} \\ &= \left[ \Delta_f G_{m, \text{Br}_2(\text{l})}^\theta + 2\Delta_f G_{m, \text{HCl}(\text{g})}^\theta \right] - \left[ \Delta_f G_{m, \text{Cl}_2(\text{g})}^\theta + 2\Delta_f G_{m, \text{HBr}(\text{g})}^\theta \right] \\ &= [0 + 2 \times (-95.4)] - [0 + 2 \times (-53.6)] \\ &= -83.6(\text{kJ/mol})\end{aligned}$$

$\because \Delta G^\theta < 0$

$\therefore$  此反应自发进行



## 三、吉布斯自由能与自发过程

### (二) 标准摩尔生成吉布斯自由能

其他温度下反应的标准摩尔吉布斯自由能变计算公式为：

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

由于温度对化学反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变的影响较小，温度  $T$  时反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变可以近似用298K时的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变代替。上式可改写为：

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



**例6-7** 利用有关物质标准摩尔生成焓和标准摩尔熵，计算下列反应：



(1) 在1000K时该反应的标准摩尔吉布斯自由能变，并判断该反应在此条件下能否自发进行。

(2) 计算标准状态下反应能自发进行的最低温度。

解：(1) 查表得：

	CaCO <sub>3</sub> (s)	CaO(s)	CO <sub>2</sub> (g)
--	-----------------------	--------	---------------------

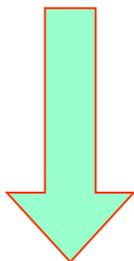
$\Delta_f H_m^\theta$ (kJ/mol)	-1206.921	-635.1	-393.51
--------------------------------	-----------	--------	---------

$S_m^\theta$ [J/(K·mol)]	92.9	39.7	213.74
--------------------------	------	------	--------

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_{m, \text{CaO}(\text{s})}^\theta + \Delta_f H_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\theta - \Delta_f H_{m, \text{CaCO}_3(\text{s})}^\theta$$

$$= (-635.1) + (-393.51) - (-1206.92)$$

$$= 178.31(\text{kJ/ mol})$$





### 第三节 热力学第二定律

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= S_{m, \text{CaO(s)}}^\theta + S_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\theta - S_{m, \text{CaCO}_3(\text{s})}^\theta \\ &= 39.7 + 213.74 - 92.9 = 160.54 [\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]\end{aligned}$$

1000K时该反应的标准摩尔吉布斯自由能变为：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta(1000) &= \Delta_r H_m^\theta - 1000\Delta_r S_m^\theta \\ &= 178.31 - 1000 \times 160.54 \times 10^{-3} \\ &= 17.77 (\text{kJ}/\text{mol})\end{aligned}$$

$\therefore \Delta_r G_m^\theta(1000) > 0$ ，故在1000K、标准状态时该反应也不能自发进行。

(2) 由热力学第二定律知，当  $\Delta_r G_m^\theta < 0$  时，反应才能自发进行。

设在温度  $T$  时反应可自发进行，则： $\Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta < 0$

$$178.31 - T \times 160.54 \times 10^{-3} < 0 \quad \text{则：} \quad T > 1111\text{K}$$

即温度高于1111K时，该反应才能自发进行。

# 小结

## ➤ 热力学第一定律

- 一、基本概念和常用术语
- 二、热力学第一定律

## ➤ 化学反应的热效应

- 一、恒容反应热和恒压反应热
- 二、热化学反应方程式
- 三、热效应的计算

## ➤ 热力学第二定律

- 一、自发过程
- 二、熵与熵变
- 三、吉布斯自由能与自发过程



药品

第六章 化学热力学基础

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE