

大学化学 I

吉布斯-赫姆霍兹公式

Gibbs—Helmholtz公式

三个状态函数之间的关系：

$$G = H - TS$$

能量的
变化

ΔH 、 ΔS 、
 ΔG

混乱度

方向
限度

吉布斯—赫姆霍兹公式

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

(T)

对于热力学标态的化学反应

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



298.15K时

$$\Delta_r G_m^\theta(298.15K) = \Delta_r H_m^\theta(298.15K) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15K)$$



若将 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 视为常数，则

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15K) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15K)$$



$\Delta_r G_m^\theta(T)$ 与温度的关系

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$$

将T看成自变量(x), $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 看成因变量(y)

$$y = ax + b$$

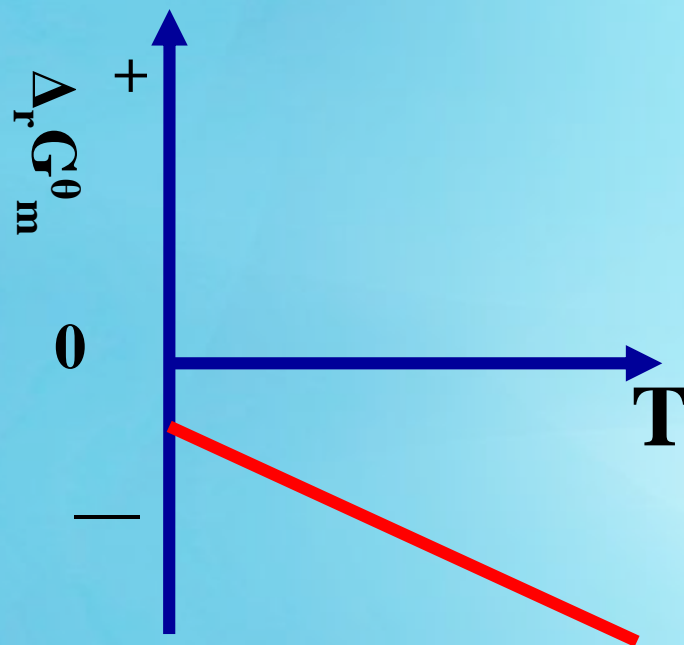
其中, 直线的斜率 $a = -\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$

截距 $b = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$

Gibbs—Helmholtz公式讨论

反应类型	温度条件	$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$			反应的自发性
焓减、熵增	任意温度	< 0	< 0 (-)	> 0 (+)	均自发进行
焓增、熵减	任意温度	> 0	> 0 (+)	< 0 (-)	均非自发进行
焓增、熵增	$T > T_{\text{转}}$	< 0	> 0	> 0	高温自发进行
	$T < T_{\text{转}}$	> 0	(+)	(+)	低温非自发
焓减、熵减	$T > T_{\text{转}}$	> 0	< 0	< 0	高温非自发
	$T < T_{\text{转}}$	< 0	(-)	(-)	低温自发进行

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) < 0 \quad \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) > 0$$

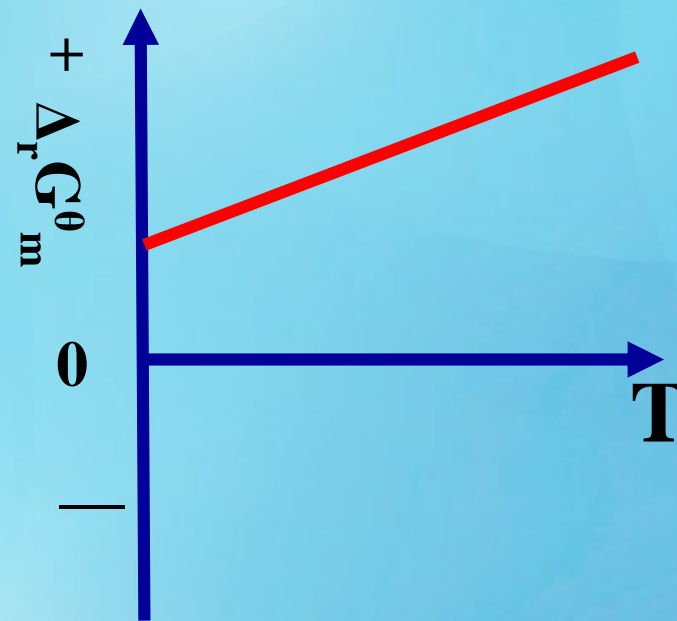


斜率 $a < 0$

截距 $b < 0$

任何温度下 $\Delta_r G_m^\theta(T) < 0$,
反应均能自发进行

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) > 0 \quad \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) < 0$$



斜率 $a > 0$

截距 $b > 0$

任何温度下 $\Delta_r G_m^\theta(T) > 0$,
反应均不能自发进行

通常体系中： $|\Delta_r H_m^\theta| \gg |\Delta_r S_m^\theta|$

● 温度较低 $|\Delta_r H_m^\theta| > |T\Delta_r S_m^\theta|$

● 温度较高 $|\Delta_r H_m^\theta| < |T\Delta_r S_m^\theta|$

● 转变温度 $|\Delta_r H_m^\theta| = |T\Delta_r S_m^\theta|$

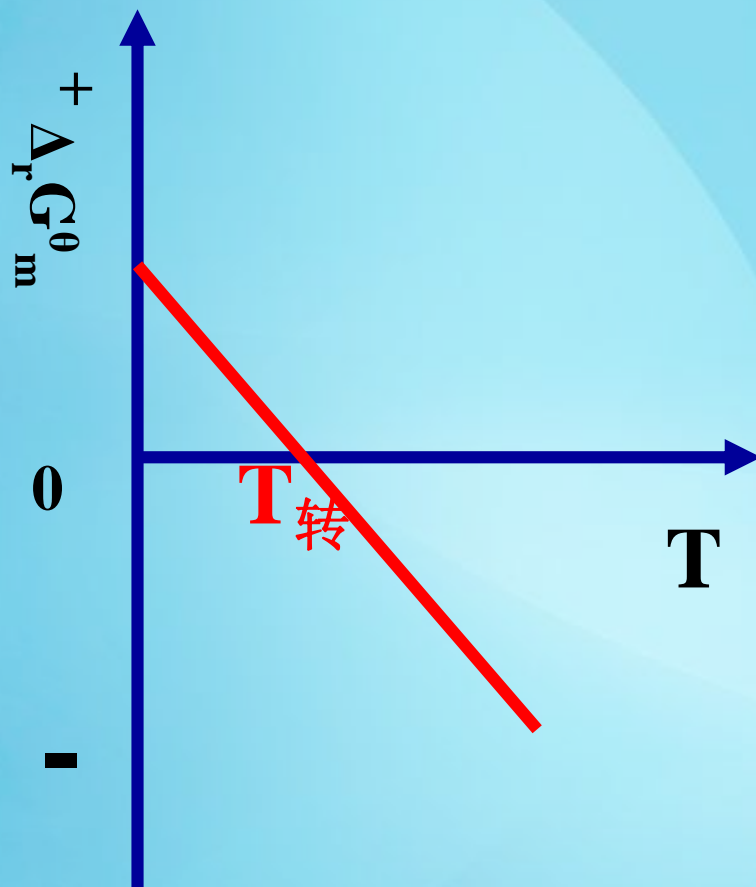
$$\Delta_r G_m^\theta(T) = 0$$

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) = 0$$

$$T\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$$

$$T_{\text{转}} = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) / \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$$

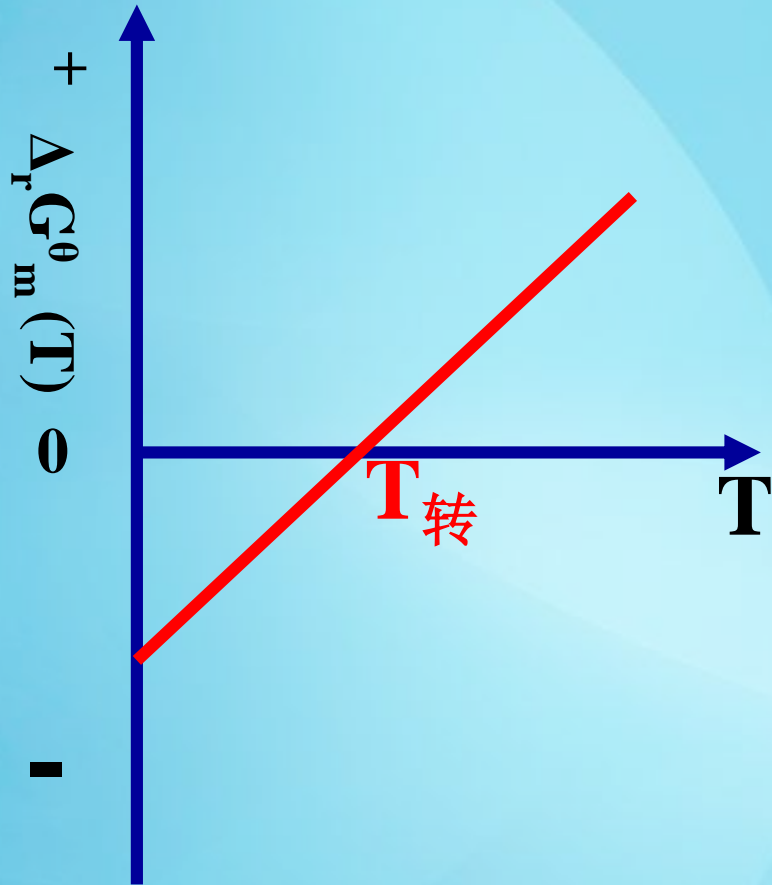
$$\Delta_r H_m^\theta (298.15\text{K}) > 0 \quad \Delta_r S_m^\theta (298.15\text{K}) > 0$$



当 $T < T_{\text{转}}$ 时，反应非自发
当 $T = T_{\text{转}}$ 时，平衡态
当 $T > T_{\text{转}}$ 时，反应自发进行

低温非自发，高温自发

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) < 0 \quad \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) < 0$$



当 $T < T_{\text{转}}$ 时，反应自发进行
当 $T = T_{\text{转}}$ 时，平衡态
当 $T > T_{\text{转}}$ 时，反应非自发

低温自发，高温不自发

小结

01

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$$

02

$$T_{\text{转}} = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) / \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$$