

大学化学 I

吉布斯自由能与化学反应方向

吉布斯自由能G

$$\mathbf{G = U + pV - TS}$$

$$\because \mathbf{H = U + pV}$$

$$\therefore \mathbf{G = H - TS}$$

吉布斯自由能的性质

1) 是体系的状态函数

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

2) 是体系的容量性质，具有加和性。

3) 绝对值无法确定

4) Gibbs判据

5) 是体系稳定性的量度

在等温、等压只做体积功的条件下，体系由状态1变到状态2，吉布斯自由能变化 $\Delta G = G_2 - G_1$ 与过程自发性的关系如下：

$\Delta G < 0$ 自发过程

$\Delta G = 0$ 体系处于平衡态

$\Delta G > 0$ 非自发过程

Gibbs判据

热力学第二定律

在等温、等压只做体积功的条件下，自发过程进行的方向是体系吉布斯自由能减少的方向。

体系的吉布斯自由能越大，它自发地向吉布斯自由能小的状态变化的趋势就越大，此时体系的稳定性较差；反之，吉布斯自由能较小的状态稳定性较大。因此，吉布斯自由能也是体系稳定性的一种量度。

化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变

在热力学标准状态下，发生1mol化学反应的吉布斯自由能变化叫做化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变。

符号： $\Delta_r G_m^\theta$

单位： kJ mol^{-1}

298.15K，记为 $\Delta_r G_m^\theta (298.15\text{K})$

标准生成吉布斯自由能

热力学标准状态下，由参考态单质生成1mol某物质时的标准摩尔吉布斯自由能变称为该物质的标准生成吉布斯自由能。

符号： $\Delta_f G_m^\theta$ (298.15K)

单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

✦ $\Delta_f G_m^\theta$ (参考态单质)=0

✦ $\Delta_f G_m^\theta$ 与物质的聚集态有关

✦ $\Delta_f G_m^\theta$ 与反应的条件有关

$\Delta_r G_m^\theta$ 的计算

对于化学反应 $aA + cC = dD + gG$

$$\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) = \{g\Delta_f G_m^\theta(G) + d\Delta_f G_m^\theta(D)\} \\ - \{a\Delta_f G_m^\theta(A) + c\Delta_f G_m^\theta(C)\}$$

或写成

$$\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta(B, 298.15\text{K})$$

$$\Delta_r G_m^\theta < 0$$

自发过程

$$\Delta_r G_m^\theta = 0$$

体系处于平衡态

$$\Delta_r G_m^\theta > 0$$

非自发过程

例题

计算下列反应的标准摩尔Gibbs自由能变，并判断该反应在标准态、298.15K是能否自发进行？



解：查表

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\theta (298.15\text{K})/\text{kJ mol}^{-1}$	-137.3	0	-394.4

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta (298.15\text{K}) &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta (\text{B}, 298.15\text{K}) \\ &= 2 \times (-394.4 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1 \times (-137.3 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -514.2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\because \Delta_r G_m^\theta < 0 \quad \therefore$ 该反应可以自发进行。



小结

1. 吉布斯自由能（G）是体系的状态函数，是体系稳定性的量度；
2. 关于自由能有G、 ΔG 、 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_f G_m^\theta$ ；
3. 等温、等压只做体积功的化学反应有

$$\Delta_r G_m^\theta < 0 \quad \text{自发过程}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = 0 \quad \text{平衡态}$$

$$\Delta_r G_m^\theta > 0 \quad \text{非自发过程}$$

$$4. \Delta_r G_m^\theta (298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta (\text{B}, 298.15\text{K})$$