

例析化学反应进行方向的三大判据

■ 王维德

摘要:根据体系存在着力图使自己的能量趋于“最低”和“有序”的自然规律,来理解化学反应方向判断的焓判据及熵判据。本文通过典型例题介绍化学反应进行方向的三大判据。

关键词:能量;熵;综合

一、能量判据

对于有能量变化的自发过程共同特点:体系的能量趋向于从高能状态转变为低能状态(这时体系会对外部做功或者释放热量),因为能量越低越稳定。

例1 下列关于焓变的叙述正确的是()

- (A) 化学反应的焓变与反应的方向性无关
- (B) 化学反应的焓变直接决定了反应的方向
- (C) 焓变为正的反应都是吸热反应
- (D) 焓变为正的反应都能自发进行

思路:放热的化学反应容易自发进行,这就是所谓的能量判据。

解析:焓变指的是某一变化过程的能量变化,决定了该反应是吸热还是放热,焓变为正的反应是由低能物质变为高能物质的过程,必为吸热反应,但该反应是否能自发进行是无法由此判定,还必须结合熵变,故(C)对、(D)错;化学反应的焓变是与反应的方向有关的一个因素,但不是唯一因素,所以化学反应的焓变不能直接决定反应的方向,故(A)(B)都错。

深度透析:体系的能量趋向于从高能状态转变为低能状态(这时体系会对外部做功或者释放热量),因为能量越低越稳定。那么吸热反应就一定不自发进行吗?不一定。多数自发进行的化学反应是放热反应,但也有不少吸热反应能自发进行,如: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = +56.7 \text{ kJ/mol}$; $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{COONH}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = +37.3 \text{ kJ/mol}$ 。

二、熵判据

在密闭条件下,体系有从有序自发地转变为无序的倾向。因为与有序体系相比,无序体系“更加稳定”。

例2 下列过程的熵变的判断不正确的是()

- (A) 溶解少量食盐于水中: $\Delta S > 0$
- (B) 纯碳和氧气反应生成 $\text{CO}(\text{g})$: $\Delta S > 0$
- (C) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 变成液态水: $\Delta S > 0$
- (D) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 加热分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$: $\Delta S > 0$

思路:熵增加的化学反应容易自发进行,这就是所谓的熵判据。

解析: $\Delta S > 0$ 即熵增的过程是气体物质的量增大或混乱度增大的过程,(C)为气体物质的量减少的过程即 $\Delta S < 0$,故选(C)。

深度透析:对于与能量状态的高低无关的自发过程还存在着另一种能够推动体系变化的因素:在与外界隔离的体系中,自发过程将导致体系的熵增加。即体系的混乱(或无序)的程度越大体系“更加稳定”。

三、综合判据(自由能判据)

由焓变和熵变判据组合的复合判据见表1。

表1

反应热 ΔH	混乱度 ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	自发性
> 0	> 0	低温 > 0 , 高温 < 0	较高温度能自发
> 0	< 0	> 0	任何温度都不能自发
< 0	> 0	< 0	任何温度都能自发
< 0	< 0	高温 > 0 , 低温 < 0	较低温度能自发

例3 下列反应中一定不能自发进行的是()

- (A) $2\text{KClO}_3(\text{s}) = 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = -78.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S = 1110 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- (B) $\text{CO}(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = 110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S = -89.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- (C) $4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ $\Delta H = -4440.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S = -280.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- (D) $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{COONH}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = +37.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S = 184.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

思路:要判断反应进行的方向,必须综合考虑体系的焓变和熵变,也就是综合考虑焓判据和熵判据的复合判据,即考虑体系的自由能变化。

答案:(B)

解析:根据自由能判据 $\Delta H - T\Delta S$, 计算只有(B)中 $\Delta H - T\Delta S > 0$, 故选(B)。

深度透析:体系自由能变化:符号为 ΔG , 单位 kJ/mol 。数学表达式: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

在温度、压强一定的条件下, $\Delta G < 0$, 反应能自发进行; $\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态; $\Delta G > 0$, 反应不能自发进行。另外还要注意:①在讨论过程的方向问题时,我们指的是没有外界干扰时体系的性质。②大量事实证明,过程的自发性只能用于判断过程的方向,不能确定过程是否一定会发生和过程发生的速率。

[黑龙江省鸡西市第一中学(158100)]

作者简介:王维德(1959-),男,特级教师,主要从事中学化学教学研究