

# 巧用吉布斯自由能化解判断 化学反应的方向的疑难问题

邵敦农

(会宁县第五中学,甘肃 白银 730799)

**摘要:**高中化学人教版选修四《化学反应原理》,无论利用焓变( $\Delta H$ )还是熵变( $\Delta S$ )作为判断化学反应方向的依据都具有一定的可行性,但相对比较片面,二者都不能独立地作为化学反应自发进行的判据,但是充分地利用吉布斯自由能判断化学反应进行的方向就比较准确,并且能很清晰地知道反应在什么条件下才能自发进行。

**关键词:**吉布斯自由能 化学反应方向 疑难问题

## 一、从实践提出问题

化学反应体系趋于高能态向低能态转化。对于放热反应来说,是从高能向低能转变,故是一种自发进行的趋势。所以一般放热反应具有自发性,即 $\Delta H < 0$ 自发倾向大, $\Delta H > 0$ 非自发倾向大。

虽然几乎所有的焓变小于零的放热反应都是自发的,但是有不少的焓变大于零的吸热反应也属于自发,例如: $2N_2O_5(g) = 4NO_2(g) + O_2(g)$ ,  $\Delta H = +56.7 kJ/mol$ ;该反应的焓变虽然大于零,但能自发进行;还有一些焓变大于零在室温条件下不能自发进行,可在较高温度下则能自发进行,例如: $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ ,  $\Delta H(298K) = +178.2 kJ/mol$ ,  $\Delta H(1200K) = +176.5 kJ/mol$ ;该反应温度在298K条件下 $\Delta H$ 大于零不能自发进行,却在较高温度1200K条件下 $\Delta H$ 同样大于零能自发进行。由此可见,焓变只是影响反应自发性因素之一,但不是唯一的影响因素。

化学反应体系趋于“有序”向“无序”的转化,熵变是表征混乱度的物理量,混乱度增大的反应概率大,有自发进行的倾向。针对高中阶段判断熵变可总结为:①同物质的量的同物质而言(气态>液态>固态);②物质的量越多,分子数越多,混乱度越大,熵值越大;③固体溶解过程、液体、气体的扩散过程熵变均为正值即 $S > 0$ 。即熵增加的反应,也就是 $\Delta S > 0$ (或者反应前后气体分子数增加)的反应是自发的;熵减小的反应,也就是 $\Delta S < 0$ (或者反应前后气体分子数减小)的反应是非自发的。在上述结论中可知, $\Delta S > 0$ 的反应自发倾向大, $\Delta S < 0$ 的反应混乱度减小的概率小非自发倾向就大。但一些熵(混乱度 $\Delta S < 0$ )减小的反应在一定的条件下可以自发进行,例如: $2Al(s) + Fe_2O_3(s) = Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$ ,  $\Delta S = -39.4 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;该反应属于 $\Delta S < 0$ 的反应可是能自发进行。还有些熵增加的反应在常温、常压下不能自发进行,但在较高温度下可以自发进行,例如: $C(s, 石墨) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$ ,  $\Delta S = +133.8 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ,该反应在常温下不能自发进行,虽属于同一反应但在较高温度下可以自发进行。事实证明,熵变只是影响反应自发性因素之一,但不是唯一的影响因素。由此看来,化学反应过程中无论体系能量降低还是混乱度增加,都有促使反应自发进行的倾向,即焓变和熵变共同制约着化学反应进行的方向,要准确地判断一个化学反应是否自发进行,必须综合考虑反应的焓变和熵变及体系的温度,所以单从焓变或熵变判断一个反应能否自发,都是不够全面的。吉布斯自由能判据就是建立在焓判据和熵判据的基础之上一种较准确的判据,因此引入吉布斯自由能判断一个化学反应是最全面的。具体表述为: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ;  $\Delta G < 0$ 反应一定能自发,  $\Delta G > 0$ 反应一定不能自发,  $\Delta G = 0$ 反应处于平衡状态。

## 二、解决问题策略探究

吉布斯自由能判据: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,要确定 $\Delta G$ 是大于零、小于零还是等于零,需确定反应的焓变和熵变,必要时还须知道温度。

1.当 $\Delta H < 0$ (自发倾向大); $\Delta S > 0$ (自发倾向大); $T$ 无论高温还是低温, $\Delta H - T\Delta S < 0$ ,即 $\Delta G$ 一定小于零则化学反应一定能自发进行。

2.当 $\Delta H > 0$ (非自发倾向大); $\Delta S < 0$ (非自发倾向大); $T$ 无论

高温还是低温,由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知 $\Delta G > 0$ ;则化学反应一定能非自发。

3.当 $\Delta H < 0$ (自发倾向大); $\Delta S < 0$ (非自发倾向大); $\Delta G$ 的正负就由温度 $T$ 来决定。若 $T$ 很小(低温), $T\Delta S$ 的绝对值小于 $\Delta H$ 绝对值,则 $\Delta G < 0$ ,反应能自发;反过来若 $T$ 很大(高温), $T\Delta S$ 的绝对值大于 $\Delta H$ 绝对值,则 $\Delta G > 0$ ,反应不能自发进行。

4.当 $\Delta H > 0$ (非自发倾向大); $\Delta S > 0$ (自发倾向大), $\Delta G$ 的正负也由温度 $T$ 来决定。若 $T$ 很小(低温), $T\Delta S$ 的绝对值小于 $\Delta H$ 绝对值,则 $\Delta G > 0$ ,该反应不能自发进行;反过来若 $T$ 很大(高温), $T\Delta S$ 的绝对值大于 $\Delta H$ 绝对值,则 $\Delta G < 0$ ,反应能自发进行。接下来通过充分利用上述综合判断策略解决实际经典疑难问题。

## 三、策略解决问题

典例鉴赏1:已知反应 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 常温( $T = 298k$ )下, $\Delta H = +178.2 kJ/mol$ ,根据上述熵变的判据,可知 $\Delta S > 0$ ;  $\Delta S = +169.6 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 请问反应能否在常温下自发进行?若不能,那在什么条件下能自发进行?

解析:由题给信息可知, $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 都是大于零的,根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 要使反应自发进行,则 $\Delta H - T\Delta S < 0$ ,即 $T\Delta S > \Delta H$ ,所以 $T > \Delta H / \Delta S$ 代入数据计算可得 $T > 1051k$ (即778℃),也就是说,这个反应要自发进行体系的温度至少要达到778℃;

典例鉴赏2:已知 $NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s)$ 的 $\Delta H < 0$ 判断该反应在什么条件下自发进行?

解析:由题给信息可知, $\Delta S < 0$ ,所以要使得 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ,则 $T\Delta S > \Delta H$ ,所以 $T < \Delta H / \Delta S$ ,即反应在较低温度(低于 $\Delta H / \Delta S$ )下就可以自发进行,在高于 $\Delta H / \Delta S$ 这个温度下就不能自发进行。

综合上述,一个化学反应能否自发进行,既与反应的焓变有关,又与反应熵变有关,一般来说,体系能量减小和混乱度增加都能促使反应自发进行,焓变和熵变共同制约化学反应进行方向,但焓变和熵变不是唯一因素,我们不能单纯根据焓变或熵变判断某个反应是否自发进行,在等温、等压条件下要准确地判断一个化学反应进行的方向,要通过综合判据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 判断,利用总判据判断一个化学反应进行的方向,还能培养学生良好的思维品质和科学素养,同时能使使学生逐渐体会到化学反应原理中的方向,速率与限度之间的辩证与统一关系。

## 参考文献:

- [1]傅献彩,沈文彼,姚天杨,编.《物理化学》(第四版).高等教育出版社,1990.
- [2]万洪文,主编.物理化学.华中师范大学出版社,(1990).
- [3]许英慧.反应进行的方向教学案例和设计[J].化学教学,2008(10):8.
- [4]吴晓妮.判断化学反应方向的依据教学设计中学化学教学参考,2010年11期.1002-2201(2010)11-0019-03.

甘肃省教育科学2016年度“十三五”规划课题“高中化学教学中‘疑难问题’解决策略研究”(课题编号:GS[2016]GHB0070)成果之一。