

自发反应的概念与条件

浙江省诸暨海亮实验中学 311800 施红兵

高中化学教学中有一节内容是比较令学生与教师困惑的,就是怎样才是自发反应,怎样才是非自发反应?以及影响自发反应能否发生的因素到底有哪些?

1. 怎样才是自发反应,怎样才是非自发反应?

先举两个例子:

例 1 氢气与氧气在常温常压下混合,看不到有水生成,但在点火或使用催化剂(铂黑)条件下迅速生成水的反应是否为自发的化学反应呢?如果不是自发的化学反应,那么苏教版《实验化学》教材第 48 页“催化剂能增大化学反应速率,但是它不能改变反应进行的方向,也不可能使那些不可能发生的化学反应得以发生”这句话又该做如何解释?

例 2 水在常温常压下是不会分解的,必须通电才能分解,大家都知道该反应为非自发的化学反应。但如果把水加热到足够高的温度下也会分解为氢气和氧气的,那么此时的化学反应还是非自发反应吗?

先看苏教版《化学反应原理》教材第 43 页对“自发反应”的定义:在一定温度与压强下,无需外界帮助就能自动进行的反应,称之为自发反应。注意两个条件:“一定温度与压强”和“无需外界帮助”。一定的温度与压强只是决定了该反应所处状态,判断的也恰恰是“一定的温度与压强”的状态下反应是否能够自发进行。由此定义出发,可知高温下水的分解是自发反应,可以说:水在某压强和某一高温这一状态下是会发生自发反应分解为氢气与氧气的。那么“无需外界帮助”这句中的“外界帮助”是指什么?根据热力学第二定律,是指非体积功(如电功)。可以把自发反应的定义改为“在一定温度与压强下,无需外界做非体积功的情况下就能自动进行的反应,称之为自发反应”。由此得出第一个结论“改变温度与压强”不属于外界帮助,“外界帮助”是指非体积功(如电功)。

所以例 2 中,水在常温常压下不会分解的,必须通电才能分解,当然为非自发的化学反应。但如果把水加热到足够高的温度下是会分解为氢气和氧气的,那么此状态下的化学反应自然为自发反应。例 1 氢气与氧气在常温常压下混合,看不到有水生成,那么在常温常压下氢气与氧气在点火或使用催化剂(铂黑)条件下迅速生成水的反应是否为自发的化学反应?这个当然也是自发反应,点火或使用催化剂不属于外界帮助。

这时第二个问题又困扰了学生,常温常压下氢气与氧气的反应既然是自发的,为什么在没有点火引发或使用催化剂的条件下,看不到水生成呢?

首先应将热力学的“自发反应”概念与大众脑中“反应发生了”认识区分开来。学生理解一个反应能够自发进行,就应该看得到明显的反应现象,这其实是个误区。一个反应在热力学上判定为自发反应,但能不能看到明显现象,这是由反应速率决定的,而反应速率的快慢不是化学热力学能解决的,是属于化学动力学的范畴。所以,如果一个化学反应虽然在化学热力学上判定为自发反应,但它在动力学上如果存在障碍的话,反应速率过慢,那么照样看不到反应的发生。就像例 1 氢气与氧气在常温常压下混合,其实可以判断它是一个自发的化学反应,但如果点火引发或使用催化剂的话,混合放置一百年,恐怕也看不到一滴水生成。但一旦点火或使用催化剂,反应瞬间完成。由此得出第二个结论:自发反应可以很快进行,也可能很慢进行,在有催化剂或引发剂的情况下,反应可以加速。“非自发反应”并不是绝对不发生,而是要对它做了非体积功后才能发生。

这样就自然理解苏教版《实验化学》教材第 50 页那句话的含义了,因此水在常温下分解为氢气和氧气的反应是非自发的化学反应,如果还想着寻找常温下分解水的催化剂,无异于缘木求鱼。

2. 影响自发反应能否发生的因素到底有

聚焦物质的分离与提纯

四川省成都市双流中学实验学校 610200 张 颖

一、物质的分离

1. 原理

所谓物质的分离就是指将混合物中的各物质通过某种方式分离后各自得到纯净物的过程。实际上有时为了得到一种物质(物质的提纯中的一个操作步骤),剩下的物质也可以不是纯净物,如从含少量氯化钠的硝酸钾中提纯硝酸钾,用冷却热饱和溶液得到的溶液是混合物。

2. 常见方法

(1) 过滤

- ①定义: 过滤是分离固体与液体的一种方法。
- ②适用范围: 把不溶性固体和液体进行分离。
- ③仪器: 漏斗、烧杯、玻璃棒、铁架台(带铁圈)、滤纸。

④装置: 如图 1 所示。

⑤操作要领 “一贴”——滤纸紧贴漏斗内壁; “二低”——滤纸边缘应略低于漏斗的边缘; 所倒入的液体的液面应略低于滤纸的边缘,

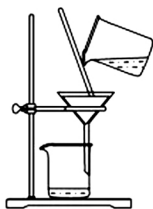


图 1

以免液体溢出。“三靠”——倾倒液体的烧杯口要紧靠引流的玻璃棒,用于引流的玻璃棒应靠在三层滤纸处,漏斗颈的下端要紧靠承接滤液的烧杯内壁。

温馨提示: 分离可溶性物质与难溶性物质的混合物常用过滤法,如分离 BaSO_4 和 Na_2SO_4 的混合物。

(2) 蒸发

①定义: 通过加热,使液体溶剂挥发,溶质过饱和和从溶液中析出的过程。

②仪器: 铁架台(带铁圈)、酒精灯、蒸发皿、玻璃棒。

③装置: 如图 2 所示。

④操作要领: i. 液体的体积不超过蒸发皿容积的 $\frac{2}{3}$; ii. 加热蒸发时,要用玻璃棒沿一定方向不断搅动溶液,防止局部液体温度过高,造成液滴飞溅; iii. 如果要蒸干溶液,当蒸发皿中出现较多的固体时就应停止加热,利用余热蒸干,

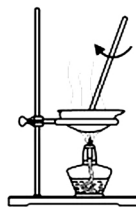


图 2

► 哪些?

高中教学中限于学生的认知水平,只要求学生掌握以下有关知识: 放热有利于反应自发进行,吸热不利于反应自发进行; 熵增有利于反应自发进行,熵减不利于反应自发进行。由此总结了以下四种情况: (1) 对于一个放热熵增的反应,在任何温度下都可以自发进行, (2) 对于一个放热熵减的反应,在低温有利自发进行, (3) 对于一个吸热熵减的反应,在任何温度下都不能自发进行, (4) 对于一个吸热熵增的反应,在高温有利自发进行。

我们知道,吉布斯自由能变公式为标准态下 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_{m,T}^\ominus - T\Delta_r S_{m,T}^\ominus$ 和非标准态下 $\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT\ln Q$, 而 Q 为反应商,它是各生成物的相对分压(对气体而言)或相对浓度(对溶液而

言)的相应次方的乘积与各反应物的相对分压(对气体而言)或相对浓度(对溶液而言)的相应次方的乘积之比。由此可见,影响一个化学反应能否自发进行的因素有焓变、熵变、温度、压强、浓度等因素。

那么,为什么有人会认为压强对石墨转化为金刚石的反应无影响的? 是因为在处理大多数化学反应反应商时,若反应中有纯固体及纯液体时,则其相对压强和相对浓度以 1 表示。所以认为压强对固体石墨、金刚石的吉布斯自由能变无影响,在压强不大的情况下,这种近似处理的方法是正确的。但在高压下,压强对纯固体、纯液体的自由能变影响就不能忽略了。

(收稿日期: 2017-11-25)