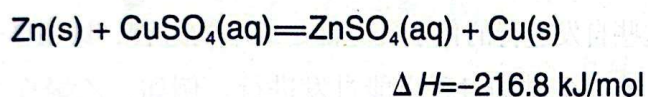
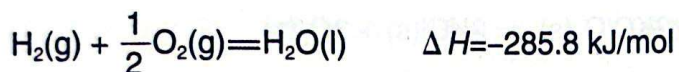


第三节 ✓

化学反应的方向

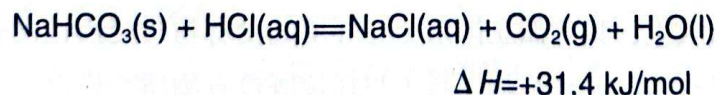
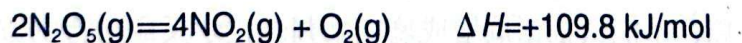
自然界中有一些过程是自发进行的，而且是有方向性的。例如，水总是自发地从高处流向低处（如图2-9），而相反的过程却不能自发进行。有些化学反应也是自发进行的，而且具有方向性。那么，如何判断化学反应自发进行的方向呢？

实验发现，大多数放热反应是可以自发进行的。例如，下列反应：



因此，有人认为，只有放热的反应才能自发进行，可以根据化学反应是吸热的还是放热的来判断化学反应的方向。而事实表明，有些吸热反应也可以自发进行。

例如，通过实验知道， $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体与 NH_4Cl 晶体的反应是吸热的，但是这个反应却是可以自发进行的。又如：



这些吸热反应都是可以自发进行的。所以，不能只根据放热或者吸热来判断化学反应的方向。

实验还发现，自发过程进行的方向还与“混乱度”有关。如图2-10所示，两个集气瓶中分别盛有氯气和氢气，开始时中间用玻璃片隔开，当抽掉玻璃片后，可以观察到

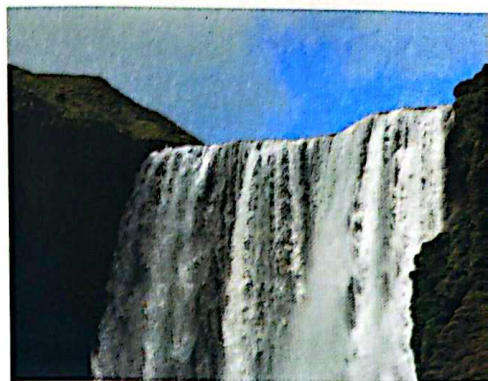


图2-9 水总是自发地从高处流向低处



图2-10 气体的自发扩散过程

盛放氯气的瓶内气体颜色逐渐变浅，而盛放氢气的瓶内显现出了浅黄绿色，最后两瓶中气体的颜色相同。不需要外界的任何作用，气体通过分子的扩散自发地混合均匀。又如，硝酸铵溶于水的过程可以自发进行。溶解前， NH_4^+ 和 NO_3^- 在硝酸铵晶体中有序地排列；溶解后，被水分子包围着的 NH_4^+ 和 NO_3^- 则在溶液中自由移动。

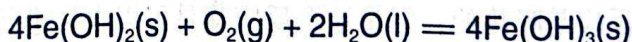
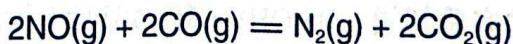
显然，这些过程都是自发地从混乱度小（有序）向混乱度大（无序）的方向进行。

科学家用熵（符号为 S ）来度量这种混乱的程度。对于同一种物质，气态时的熵值最大、液态时的次之、固态时的最小。从上面的例子似乎可以得出，体系有自发地向混乱度增加（即熵增， $\Delta S > 0$ ）的方向转变的倾向。例如：



这些自发进行的化学反应都是熵增的过程，即 $\Delta S > 0$ 。但是，有些熵减的过程也能自发进行。例如，乙烯聚合为聚乙烯的反应，是熵减的过程，即 $\Delta S < 0$ ，却能够自发进行。

再如：



这些化学反应的 $\Delta S < 0$ ，但是都可以自发进行。所以，不能只根据熵增或熵减来判断化学反应进行的方向。事实上，只有孤立体系（与环境既没有物质交换也没有能量交换）或者绝热体系（与环境既没有物质交换也没有热量交换），自发过程才向着熵增的方向进行。

自发反应的方向与焓变和熵变有关，但焓变和熵变又都不能单独作为判断反应自发进行方向的依据。要判断反应自发进行的方向，必须综合考虑体系的焓变和熵变。

大量事实告诉我们，综合考虑焓变和熵变可以判断反

应自发进行的方向。正确判断反应自发进行的方向对于生产实践具有重要的意义。在工业生产中,对能够发生的化学反应,研究和选择合适的反应条件才有实际意义,否则,可能是徒劳无功的。因此,判断化学反应的方向非常重要。综合焓变和熵变判断化学反应的方向已经超出了中学化学的要求,有兴趣的同学可以通过下面的“资料卡片”做一些简单的了解。

资料卡片

自由能与化学反应的方向

在等温、等压条件下的封闭体系中(不考虑体积变化做功以外的其他功),自由能(符号为 G ,单位为 kJ/mol)的变化综合反映了体系的焓变和熵变对自发过程的影响: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。这时,化学反应总是向着自由能减小的方向进行,直到体系达到平衡。即:

当 $\Delta G < 0$ 时,反应能自发进行;

当 $\Delta G = 0$ 时,反应处于平衡状态;

当 $\Delta G > 0$ 时,反应不能自发进行。

ΔG 不仅与焓变和熵变有关,还与温度有关。

由上述关系式可推知:

当 $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 时,反应能自发进行;

当 $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ 时,反应不能自发进行;

当 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ 或 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ 时,反应能否自发进行与温度有关。一般低温时 ΔH 的影响为主,高温时 ΔS 的影响为主,而温度影响的大小要视 ΔH 、 ΔS 的数值而定。

练习与应用

1. 举出几种日常生活中常见的由于熵增使其过程自发进行的实例。

2. 在下列变化中,体系的熵将发生怎样的变化?

(1) 冰熔化

(2) 水蒸气冷凝

(3) 蔗糖在水中溶解

(4) $\text{HCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)} = \text{NH}_4\text{Cl(s)}$

3. 水凝结成冰的过程中,其焓变和熵变正确的是()。

A. $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$

B. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$

C. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$

D. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$

4. 下列说法中,正确的是()。

A. 冰在室温下自动融化成水,这是熵增的过程

B. 能够自发进行的反应一定是放热反应

C. $\Delta H < 0$ 的反应均是自发进行的反应

D. 能够自发进行的反应一定是熵增的过程