

联想·质疑

汽车尾气中的主要污染物是一氧化氮和一氧化碳，它们是现代化城市中的重要大气污染物。

为了减轻大气污染，人们提出通过以下反应来处理汽车尾气的想法。



请判断该想法是否可行，并说明理论依据。



图2-1-1 城市中越来越多的汽车

现代社会从环境保护、可持续发展以及循环经济等方面不断地对化学家提出更高的要求。为了满足人类生存和发展的需要，化学家需要创造性地研究和设计新的化学反应。

一个化学反应在给定条件(通常指温度、压强)下能否自发进行以及在什么条件下有可能按预期的方向发生，仅用实验方法来摸索可能要付出极大的代价，甚至会徒劳无功，因此有必要寻求一种客观的判据，用它来判断一个化学反应能否正向自发进行。

自发过程与自发反应

1. 自发过程：

在一定条件下，不用借助于外力就可以自动进行的过程称为自发过程

2. 自发反应与非自发反应：

在给定的条件下，无需外力，一经引发即能自动进行的反应，称为自发反应不能自发地进行，必须借助于某种外力才能进行的反应称为非自发反应

问题：自发反应不需要任何条件就能发生吗？

常见的自发过程和自发反应：

(1)自然界中水总是从高处往低处流

(2)电流总是从电势高的地方向电势低的地方流动

(3)室温下冰块自动融化

(4)铁器暴露在潮湿的空气中会生锈

(5)Zn 与 CuSO_4 溶液反应生成 Cu 和 ZnSO_4 是自发过程，其逆反应是非自发过程

自发反应与焓变的关系

分析下列反应进行的方向与 ΔH 之间的关系

- (1) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta H < 0$, 常温下能自发进行。
- (2) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$, $\Delta H < 0$, 常温下能自发进行。
- (3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H > 0$, 该反应在常温下能自发进行。
- (4) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$,

该反应在常温下不能自发进行, 但在较高温度下能自发进行。

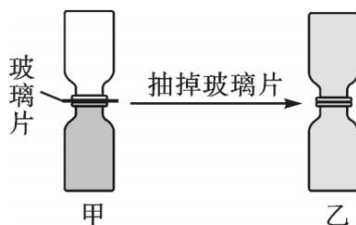
自发反应与焓变的关系:

大多数放热反应可以自发进行, 但也有很多吸热反应能自发进行, 因此, 反应焓变是与反应进行的方向有关的因素之一, 但不是决定反应能否自发进行的唯一因素。

反应熵变与反应方向

混乱度及自发过程: H_2 和 Cl_2 的扩散实验如图所示。

- (1) 实验操作及现象: 如图所示, 两个广口瓶中分别盛有 H_2 和 Cl_2 , 开始时中间用玻璃片隔开, 当抽掉玻璃片后, 可观察到盛放 Cl_2 的瓶内气体颜色逐渐变浅, 而盛放 H_2 的瓶内显现出了浅黄绿色, 最后两瓶中的颜色相同。
- (2) 原因解释: 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, 体系的混乱度增加。



熵 (S) 的概念

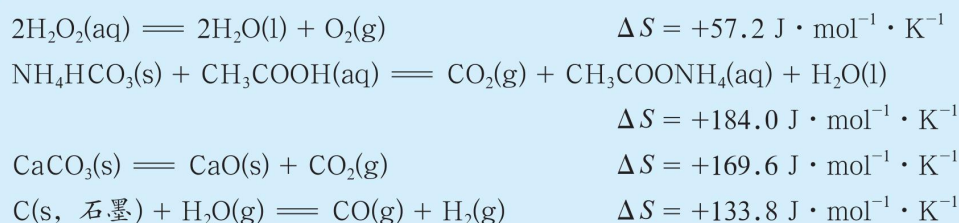
1. 自发过程的体系趋向于由有序转变为无序, 体系的混乱度增大。体系的混乱度常用熵来描述, 熵的概念是表示体系的混乱或无序程度的物理量, 其符号为 S 。熵值越大, 体系的混乱度越大。
2. 影响熵大小的因素
 - (1) 同一条件下, 不同的物质熵值不同。
 - (2) 同一物质的熵与其聚集状态及外界条件有关, 如对同一种物质不同状态时熵值大小为 $S(\text{g}) > S(\text{l}) > S(\text{s})$ 。
 - (3) 物质的量越大, 分子数越多, 熵值越大。

熵变 (ΔS) 的概念

1. 熵变: 反应前后体系熵的变化, 符号为 ΔS 。反应熵变(ΔS)=生成物总熵-反应物总熵。

2. 常见的熵增加过程：固体的溶解过程、气体的扩散过程、水的汽化过程及墨水的扩散过程都是体系混乱度增大的过程，即熵增加过程。

3. 产生气体或气体物质的量增大的反应，熵变通常都是正值，为熵增加反应。



(本教材中，如不做特别说明，所列化学反应的焓变或熵变均指在 298 K 时的焓变或熵变。)

4. 熵判据 (熵增原理)：自发过程的体系趋向于由有序转变为无序，导致体系的熵增加，这一经验规律叫做熵增原理，也就是判断反应进行方向的熵判据。

5. 反应熵变(ΔS)是与反应进行的方向有关的因素之一，但不是决定反应能否自发进行的唯一因素。

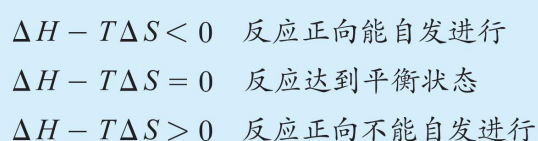
如： $2\text{Al}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{s})$ $\Delta S = -39.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，上述反应为熵减少的反应，但在一定条件下，该反应也能自发进行。说明“熵判据”也具有一定的局限性。

(人教版补充) 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。

用焓变与熵变综合判断反应方向

●焓变(ΔH)和熵变(ΔS)都与反应的自发性有关，却又都不能独立地作为反应自发性的判据。要判断反应进行的方向，必须综合考虑体系的焓变和熵变。

●体系的自由能变化(ΔG , kJ/mol)是由焓判据和熵判据组合成的复合判据。它不仅与 ΔH 、 ΔS 有关，还与温度 T 有关，其表达式为 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。研究表明，在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，其规律是：



类型	ΔH	ΔS	反应的自发性
1	<0	>0	$\Delta H - T\Delta S < 0$, 一定能自发进行
2	>0	<0	$\Delta H - T\Delta S > 0$, 一定不能自发进行
3	<0	<0	($\Delta H - T\Delta S$) 因温度的变化而可能大于 0 或小于 0, 反应的自发性也因温度的变化而改变。一般来说, 低温时焓变影响为主, 高温时熵变影响为主, $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ 的反应在较低温度下能自发进行; $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ 的反应在较高温度下能自发进行
4	>0	>0	