

物理化学在中学化学教学中的应用

——确定反应的产物

李冬美

摘要: 本文主要是运用化学热力学的有关知识,对中学化学教材中的几个“模糊”反应进行分析、处理,以确定其反应的产物,为解决类似的问题提供了一条可行的途径。

关键词: 化学热力学 反应的产物 焓变 熵变 自由能变

中图分类号: G633.8

在中学化学教材中,有许多知识点是无法用中学化学知识的原理来解释的,作为中学化学教师,若不将这些知识点研透,只是人云亦云,就会将知识教死,使学生的思维僵化。若能仔细的去探究其原理,挖掘其原因,就能站得高、看得远,深入浅出、挥洒自如的引导学生科学、准确地掌握化学知识,激发学生的求知欲。

中学化学教材中的疑难点并不少,若能合理地运用大学化学知识,应该是可以迎刃而解的。在这里,试着用物理化学的有关知识来分析几个化学反应,以确定其反应的产物,同时也为我们以后碰到类似的问题,找出一条解决问题的途径。

我们知道,同一反应物条件不同时,有可能导致产物不同,为什么呢?这就必须追溯到反应方向的确,而反应的方向可由来估计。

当反应的 $\Delta G^\ominus < 0$ (一般: $\Delta G^\ominus < -40\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)时,正反应可自发进行。

当反应的 $\Delta G^\ominus > 0$ (一般: $\Delta G^\ominus > 40\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)时,正反应不能自发进行,而逆反应可自发进行。

当反应的 $\Delta G^\ominus = 0$ 时,反应处于平衡状态。

又由于 $\Delta G^\ominus = -RT\ln K^\ominus$, ΔG^\ominus 与平衡常数直接相关,因而 ΔG^\ominus 又可以用来衡量一个反应的限度,如果 ΔG^\ominus 越负,则说明 K^\ominus 越大,正反应进行得越完全,逆反应进行得越不完全。因此,我们可以据反应的 ΔG^\ominus 值的大小来判断反应的方向,即反应的可能性。

由于 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 可通过热力学数据表查得,因此,又可以通过反应的焓变和熵变来讨论反应的可能性。据焓变和熵变的情况,一般可将反应分为以下四类:

(1)吸热($\Delta H^\ominus > 0$)熵减($\Delta S^\ominus < 0$)的反应:此时 ΔG^\ominus 恒大于零,因而反应在任何温度下都难以自发正向进行。

(2)放热($\Delta H^\ominus < 0$)熵增($\Delta S^\ominus > 0$)反应:此时 ΔG^\ominus 恒小于零,因而反应在任何温度下都易自发正向进行。

收稿日期:2000-06-12

作者简介:李冬美,湖北教育学院化学系。

(3)吸热($\Delta H^\circ > 0$)熵增($\Delta S^\circ > 0$)反应:显然 ΔG° 只有在 $T\Delta S^\circ$ 项大于 ΔH° 项时才有负值。而许多化学反应是在 $P = P^\circ$ 下进行的,据基尔霍夫定律:

$\Delta H_{(T_2)}^\circ = \Delta H_{(T_1)}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ 和 $\Delta S_{(T_2)}^\circ = \Delta S_{(T_1)}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$ 可知, ΔH° 和 ΔS° 受温度影响较小,一般可视为不变(下面的反应都是如此处理的,不再赘述)。因此改变温度只会改变 $T\Delta S^\circ$ 的大小,显然 $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$ 的情况下,温度越高, $-T\Delta S^\circ$ 越负,对正反应越有利。可见,这类反应通常在高温下易进行,反应温度越高,反应的 ΔG° 越小,当反应温度由低到高变化时,反应的 ΔG° 将由大于零变到小于零,即正反应由非自发变成自发。当 $\Delta G^\circ = 0$ 时,则是反应的转折点,故称 $\Delta G^\circ = 0$ 时对应的温度为反应的转折温度。据 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,反应的转折温度可用下式计算:

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

(4)放热($\Delta H^\circ < 0$)熵减($\Delta S^\circ < 0$)反应:据 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (ΔH° , ΔS° 可视为不变),此类反应通常在低温下易进行,高温不利于正反应的进行。温度越低,反应的 ΔG° 越小, ΔG° 将由大于零变到小于零,即正反应由非自发变成自发。 $\Delta G^\circ = 0$ 所对应的温度为反应的转折温度。

据上述的理论知识,结合中学化学中的实例,我们来讨论一下在给定条件下,在各种可能的产物中,究竟生成的是何种产物或者说主要生成的是何种产物:

1 硫在空气中燃烧

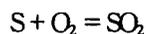
硫与氧气反应生成的是硫的氧化物,而硫的氧化物有 SO_2 和 SO_3 ,那么硫在空气中燃烧生成的是 SO_2 还是 SO_3 ,还是二种都有呢?

在 SO_2 、 SO_3 中硫元素分别是 +4 价、+6 价,按硫元素的价态逐渐升高的顺序,我们把硫与氧气反应的过程设计成如下的分步反应: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$,即 S 与 O_2 反应先生成低价的 SO_2 并放热,接着在热的环境中 SO_2 继续与 O_2 作用,生成高价的 SO_3 。

在 298K 和 $1.0325 \times 10^5 \text{Pa}$ 下,与反应有关的物质的热力学性质如下:

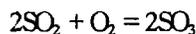
物质	S	O_2	SO_2	SO_3
$\Delta H_f^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-296.9	-395.18
$\Delta G_f^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-300.37	-370.37
$\Delta S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	31.88	205.029	248.53	256.23

上述两步反应的 ΔG° 、 ΔH° 、 ΔS° 及转折温度 $T_{\text{转}}$ 分别表示如下:



$$\Delta H^\circ = -296. \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = 11.621 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{(298\text{K})}^\circ = -300.37 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

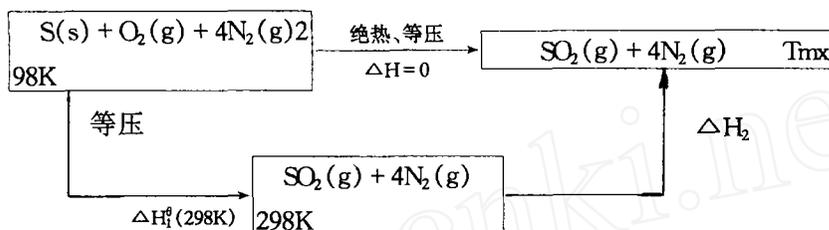


$$\Delta H^\circ = -196.5 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = -189.629 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_{\text{转}} = 1036.5 \text{K} \quad \Delta G_{(298\text{K})}^\circ = -70 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从所计算的数据知: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ 这一反应为放热熵增反应,任何温度下都易自发正向进行。而 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ 这一反应为放热熵减反应,该反应在低温下易自发正向进行。只是当

>1036.5K 时,该瓜砂能自发正向进行。而 S 与 O₂ 反应生成 SO₂ 时要放热,放出的热会使系统的温度升高,温度最高升高到多少呢?为了计算出系统可能达到的最高温度 T_{max},可对系统作如下的处理:由于是燃烧反应,所以反应的速度极快,可近似地认为反应是绝热情况下进行的,可取值为零。假如 1molS(s)在燃烧时耗氧 1mol,同时剩余 4molN₂(g),N₂(g)虽未参加反应,但温度随反应的进行而改变,因此也需要吸收热量。整个过程设计如下:



据盖斯定律知: $\Delta H = \Delta H_1^\circ(298\text{K}) + \Delta H_2 = 0$

又 $\because \Delta H_1^\circ(298\text{K}) = -296.9\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

ΔH_2 可据 H 随 T 的变化公式 $\Delta H = \int \Delta C_p dT$ 求出:

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \int_{298}^{T_{\max}} \sum C_p(\text{产物}) dT \\ &= \int_{298}^{T_{\max}} [(43.43 + 27.30 \times 4) + (10.63 \times 10^{-3} + 5.23 \times 10^{-3} \times 4)T] dT \\ &= 15.775 \times 10^{-3} T_{\max}^2 + 152.63 T_{\max} - 46884.6231\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H = -296.9 \times 10^{-3} + 15.775 \times 10^{-3} T_{\max}^2 + 152.63 T_{\max} - 46884.6231 = 0$$

$$\therefore T_{\max} = 1885\text{K}$$

从计算知:S 与 O₂ 反应生成 SO₂ 时,放出的热使系统的温度高达 1885K,远高于 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ 的转折温度,使 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ 难正向自发进行。即 S 燃烧的产物为 SO₂。

另外,S + O₂ = SO₂ (I) 的 $\Delta G_{(298\text{K})}^\circ$ 较 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ (II) 的 $\Delta G_{(298\text{K})}^\circ$ 要负得多,据 $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$,在相同条件下反应(I)的 K^o 较反应(II)的 K^o 要大许多,也说明 S 燃烧的反应产物主要为 SO₂。

事实上,在 H₂SO₄ 的工业生产中,FeS₂ 矿焙烧的沸腾炉的炉温一般都会超过 1000℃。但为保证炉气的产量、质量及生产的可行性,沸腾炉的最佳炉温是控制在 850℃ 900℃ 之间,多余的热量都通过热交换转移走了。从理论上来看,在 850℃ 900℃ 之间生成的 SO₂ 会自发的氧化成 SO₃,主要产物应是 SO₃。而实际上,炉气中只有很少量的 SO₃。这是因为 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ 的平衡常数 K_p 与温度 T 的关系为: $\lg K_p = \frac{490.5}{T} - 4.6455$ (此式可通过范特荷夫定律: $\frac{d \ln k}{dT} = -$

$\frac{\Delta H}{RT^2}$ 及基尔霍夫定律导出)利用该式计算出 SO₂ 氧化为 SO₃ 的平衡常数 K_p 与温度 T 的关系为:

温度 T(°C)	400	450	500	550	600	650	850
平衡常数 K _p	440.1	137.9	50.18	20.65	9.41	4.67	0.53

从表中数据知:随温度的升高,平衡常数 K_p 值减小,当 T=850℃ 即沸腾炉的炉温时,虽然此时 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ 的 $\Delta G^\circ < 0$,该反应可自发正向进行,但由于此条件下该反应的 K_p = 0.53,很小,即生成的 SO₃ 的量很少。所以从沸腾炉排出的炉气的主要成分为 SO₂ (实际上,SO₂ 氧化

为 SO_3 的最佳温度为 400°C 500°C 之间,而沸腾炉的温度却远远超过了此温)。总之,无论是理论推导,还是实践经验,都证明 S 燃烧时生成的主要产物是 SO_2 而非 SO_3 。

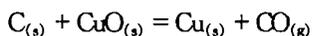
2 碳与氧化铜反应

碳与氧化铜在高温时反应生成 Cu 与 CO 还是 Cu 与 CO_2 呢? 现从热力学角度分析如下:

与反应相关的物质在 198K 、 $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$ 下的热力学性质为:

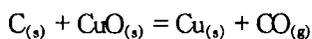
物质 热力学性质	C	Cu	CuO	CO	CO_2
$\Delta H_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-155.2	-110.525	-393.514
$\Delta G_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-127.2	-137.269	-394.389
$\Delta S_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	5.694	33.30	42.7	197.907	213.639

碳与 CuO 反应的历程可设计成 $\text{C}_{(s)} + \text{CuO}_{(s)} = \text{Cu}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{(g)} + \text{CuO}_{(s)} = \text{Cu}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ 二步来完成,此二步反应的 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 、 ΔG^\ominus 及 $T_{\text{转}}$ 分别为:



$$\Delta H^\ominus = 44.675 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta S^\ominus = 182.813 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ominus (298\text{K}) = -10.069 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{转}} = 2444\text{K}$$



$$\Delta H^\ominus = -127.789 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta S^\ominus = 6.332 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ominus (298\text{K}) = -129.92 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从上述数据可知: $\text{C} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{CO}$ 的反应为吸热熵增反应,温度越高,对正反应越有利。且 $T_{\text{转}} = 244.4\text{K}$, 很低,从热力学角度看,即使在常温(298K)下,反应是可以自发正向进行的,但因动力学等因素的影响,以使其在常温下,反应的行为难以被察觉。必须要加热,反应才能进行,且温度越高,正反应越易进行。

$\text{CO} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$ 为一放热熵增反应,此反应在任何温度下都易自发正向进行,且 $\Delta G^\ominus (298\text{K}) = -129.92 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 很小,由于 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 若 ΔG^\ominus 越负,则说明 K^\ominus 越大,反应进行的越完全。而在相同的条件下, $\text{C} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{CO}$ 的 ΔG^\ominus 较 $\text{CO} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$ 的要大,说明在该反应条件下,只要有 CuO, CO 就不会稳定存在,就会立即与 CuO 反应生成 Cu 和 CO_2 , 所以碳与 CuO 在高温下反应主要生成的是 Cu 与 CO_2 。

3 Fe 与水蒸气的反应

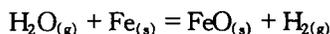
Fe 与 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 反应生成的铁的氧化物是 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 中的哪一种呢? 这一直是个令人费解的问题。与前面类似,我们来看看反应的情况。

三种铁的氧化物中铁的价态各不相同,按 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 的顺序,铁的价态逐个升高。因此可以将 Fe 被 H_2O 氧化的情况按分步进行的反应来讨论,即假设 Fe 与 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 反应,先生成低价的 FeO,生成的 FeO 继续与 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 反应生成 Fe_3O_4 , 最后 Fe_3O_4 又与 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 反应生成 Fe_2O_3 。

与反应相关的物质在 298K 、 $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$ 下的热力学性质如下:

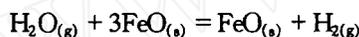
物质 热力学性质	H ₂ O	Fe	FeO	H ₂	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
ΔH_f^\ominus (kJ·mol ⁻¹)	-241.827	0	-266.5	0	-1117.1	-822.2
ΔG_f^\ominus (kJ·mol ⁻¹)	-228.597	0	-244.3	0	-1014.2	-741.0
ΔS^\ominus (K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	188.724	27.15	59.4	130.587	146.4	90

三步反应的 ΔG^\ominus 、 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 及 $T_{\text{转}}$ 分别为:



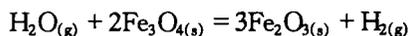
$$\Delta G_{298\text{K}}^\ominus = -15.703\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H^\ominus = -24.673\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ominus = -25.887\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad T_{\text{转}} = 953\text{K}$$



$$\Delta G_{298\text{K}}^\ominus = -52.703\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H^\ominus = -75.773\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ominus = -89.937\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad T_{\text{转}} = 842.5\text{K}$$



$$\Delta G^\ominus(298\text{K}) = 33.997\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H^\ominus = 9.427\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ominus = -80.937\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}_{(s)} + \text{H}_2_{(g)}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 3\text{FeO}_{(s)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2_{(g)}$ 均为放热熵减反应,其 $T_{\text{转}}$ 也很接近。温度越低,越有利于反应正向进行。由于二者的 $\Delta G_{298\text{K}}^\ominus < 0$,理论上,在常温下均可自发正向进行。但因动力学等因素的影响,致使其常温下反应不明显,须加热才能进行。事实上, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 与 $\text{Fe}_{(s)}$ 反应须加热才能进行。不过,温度不能超过其 $T_{\text{转}}$ 。由于在相同的条件下,温度较低时反应(II)的 ΔG^\ominus 小于反应(I)的 ΔG^\ominus ,而 $\Delta G^\ominus = -RT\ln K^\ominus$, ΔG^\ominus 越负的, K^\ominus 越大,该反应越易正向进行。即较低温度时反应(II)较反应(I)易进行。而对于反应(II),反应物一边有 $\text{FeO}_{(s)}$,产物一边有 Fe_3O_4 ,而该反应的 K^\ominus 较大,说明平衡倾向于产物一边,即 Fe_3O_4 为主要产物。

$\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} = 3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2_{(g)}$ 为吸热熵减反应,说明在任何温度下,该反应都不能正向自发进行,而其逆反应却可自发进行,所以 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 与 Fe 反应最终主要产物为 Fe_3O_4 而非 Fe_2O_3 。

前面从热力学的角度出发,确定了几个化学反应的产物,以后若碰到类似问题,可作类似处理,以找到准确的答案。不过,化学反应本身是很复杂的。任何解决问题的方法都不可能是万能的。在这里,只不过是抛砖引玉,让大家在大学化学与中学化学之间找到最佳的契合点。

参考文献

- [1] 万洪文主编. 物理化学. 华中师范大学出版社, 1990. 12 第 1 版.
- [2] 陈文生, 闻明主编. 中学化学基础与拓广. 华中理工大学出版社, 1996. 4.
- [3] 江苏师范, 华中师范等合编. 物理化学. 人民教育出版社, 1980. 12 第 1 版.
- [4] 李世丰, 曾庆衡编. 物理化学. 高等教育出版社出版, 1983. 10 第 1 版.
- [5] 华南师范, 广西师范, 湖南师范, 昆明师范合编. 化学工程基础简明教程. 1982. 10.