

第三节 化学反应的方向

[核心素养发展目标] 1.证据推理与模型认知：了解判断化学反应进行方向的三个判据，构建判断化学反应自发性的思维方法模型。2.科学态度与社会责任：根据三个判据的发展过程，理解科学知识的曲折发展历程，增强对化学反应自发性研究重要意义的认识。

一、自发过程和自发反应

	自发过程	自发反应
含义	在一定条件下， <u>不用借助外力</u> ，就能自发进行的过程	在给定的条件下，可以自发进行到显著程度的化学反应
特征	具有方向性，即过程的某个方向在一定条件下自发进行，而该过程逆方向在该条件下肯定不能自发进行	
举例	高山流水，自由落体，冰雪融化	钢铁生锈
应用	(1)可被用来完成有用功。如 H ₂ 燃烧可设计成原电池。 (2)非自发过程要想发生，必须对它做功。如通电将水分解为 H ₂ 和 O ₂	

【正误判断】

- (1)自发过程不需任何条件就能发生()
(2)室温下冰变成水属于自发过程()
(3)水由高处向低处流属于自发过程()
(4)能自发进行的反应速率一定很大()

答案 (1)× (2)√ (3)√ (4)×

【深度思考】

1. 已知：① $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{H}_2\text{O}$ ；

② $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 。

①是自发反应，②是非自发反应，通过对上述反应的分析，思考：

(1)自发反应不需要任何条件就能发生吗？

(2)非自发反应一定不能发生吗？

答案 (1)自发反应也需要一定条件引发反应，一旦反应后即可自发进行。

(2)非自发反应也能在一定条件下发生。

2. 知道了某个反应是自发反应后，能否知道某条件下是否发生？能否预测反应的快慢？

答案 判断某反应是否自发，只是判断反应的方向，与是否会发生、反应的快慢、反应的热效应无关。

自发过程的判断

- (1)根据条件判断：不是看是否需要条件，而是看是否需要持续施加外力(如加热等)。
 (2)根据其逆向过程是否自发判断：若逆向过程自发，则正向过程一定不自发；若逆向过程不自发，则正向过程一定自发。

二、化学反应进行方向的判据

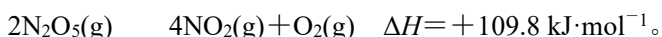
1. 焓变与反应的方向

(1)放热反应过程中体系能量降低，因此具有自发进行的倾向，科学家提出用焓变(能量变化)来判断反应进行的方向，这就是焓判据(能量判据)。

(2)焓变与化学反应进行方向的关系

①多数放热反应是自发进行的。例如燃烧反应、中和反应等。

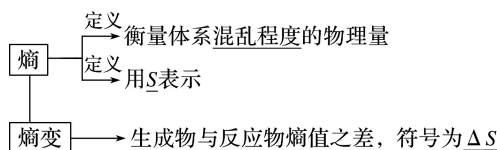
②有些吸热反应也可以自发进行，如：



结论：只用焓判据判断反应是否自发不全面。

2. 熵变与反应的方向

(1)熵、熵变的概念



(2)熵值大小

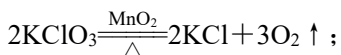
①体系的熵值：体系的混乱程度越大，体系的熵值就越大。

②同一物质的熵值： $S(\text{g}) \geq S(\text{l}) \geq S(\text{s})$ ，同一条件下，不同物质的熵值不同。

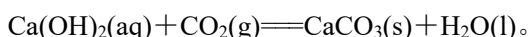
(3)熵判据：体系有自发地向混乱度增加(即熵增)的方向转变的倾向，因此可用熵变来判断反应进行的方向。

(4)熵变与化学反应进行方向的关系

①许多熵增的反应是自发的(多是气体分子数目增多的反应)，如



②有些熵减的反应也可以自发进行，如：



结论：只用熵判据判断反应是否自发不全面。

3. 自由能与化学反应的方向

(1)自由能变化

符号为 ΔG ，单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2)自由能变化与焓变、熵变的关系： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。 ΔG 不仅与焓变有关，还与温度有关。

(3)反应方向与自由能的关系

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。

①当 $\Delta G < 0$ 时，反应能自发进行；

②当 $\Delta G = 0$ 时，反应处于平衡状态；

③当 $\Delta G > 0$ 时，反应不能自发进行。

【正误判断】

(1)放热反应一定能自发进行()

(2)同种物质不同状态时熵值不同，气态时最大()

(3)熵增的反应一定能自发进行()

(4)自发反应在任何条件下均可发生()

(5)过程自发性不仅能用于判断过程的方向，还能确定过程发生的速率()

答案 (1)× (2)√ (3)× (4)× (5)×

【深度思考】

1. 根据复合判据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 能自发进行，请分析 $\Delta H > 0$ ， $\Delta S > 0$ 和 $\Delta H < 0$ ， $\Delta S < 0$ 的反应分别在低温还是高温下自发进行？

提示 $\Delta H > 0$ ， $\Delta S > 0$ 的反应在高温下， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ，能自发进行； $\Delta H < 0$ ， $\Delta S < 0$ 的反应在低温下， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ，能自发进行。

2. (2019·洛阳期中)25 °C 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，反应： $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = +109.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 能自发进行，其原因是_____。

答案 熵增效应大于能量效应

解析 根据熵判据，该反应是熵增反应，能自发进行；根据焓判据，该反应是吸热反应，不能自发进行。事实上该反应能自发进行，说明熵增效应大于能量效应。

■ 归纳总结 ■

判断化学反应自发性的方法

焓变(ΔH)	熵变(ΔS)	反应在某状况下能否自发进行
< 0	> 0	能自发进行
> 0	< 0	不能自发进行
< 0	< 0	取决于温度，低温自发
> 0	> 0	取决于温度，高温自发

随堂演练 知识落实

1. (2019·邯郸高二质检)以下自发反应可用焓判据来解释的是()

- A. 硝酸铵自发溶于水
- B. $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +109.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- C. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = +74.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- D. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

答案 D

解析 焓判据能够说明放热反应为自发反应，而 A、B、C 三项中的自发过程均为吸热过程，显然不能单用焓判据来解释，只有 D 项可以用焓判据来解释。

2. 下列对熵变的判断中不正确的是()

- A. 少量的食盐溶于水中: $\Delta S > 0$
- B. 炭和氧气反应生成 $\text{CO}(\text{g})$: $\Delta S > 0$
- C. 气态水变成液态水: $\Delta S > 0$
- D. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 受热分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$: $\Delta S > 0$

答案 C

解析 食盐溶于水是典型的熵增加过程; $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, 气体的物质的量增大, 为熵增加的反应; 气态水变成液态水是体系混乱度减小的过程, 为熵减小的过程; $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解产生了气体, 为熵增加的反应。

3. (2020·兰州期中) 下列说法正确的是()

- A. 凡是放热反应都是自发的, 因为吸热反应都是非自发的
- B. 自发反应的现象一定非常明显, 非自发反应的熵一定减小
- C. 常温下, 反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 不能自发进行, 则该反应的 $\Delta H > 0$
- D. 反应 $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{MgO}(\text{s})$ 能自发进行, 则该反应的 $\Delta H > 0$

答案 C

解析 不能仅仅根据焓变判断反应的自发性, 放热反应不一定是自发进行的, 吸热反应也可能是自发进行的, A 项错误; 自发进行的反应, 其现象不一定非常明显, 非自发反应的熵不一定减小, B 项错误; 根据反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 不能自发进行可知, 该反应的 $\Delta H - T\Delta S > 0$, 又知该反应 $\Delta S > 0$, 则该反应的 $\Delta H > 0$, C 项正确; 反应 $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{MgO}(\text{s})$ 能自发进行, 则 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 因 $\Delta S < 0$, 则 $\Delta H < 0$, D 项错误。

4. (2019·浙江十校联合体联考) 某反应 $2\text{AB}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + 3\text{D}(\text{g})$ 在高温时能自发进行, 其逆反应在低温时能自发进行, 则该反应的正反应的 ΔH 、 ΔS 应为()

- A. $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ B. $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$
- C. $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ D. $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S < 0$

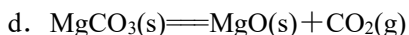
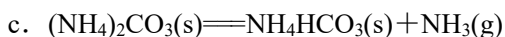
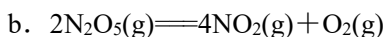
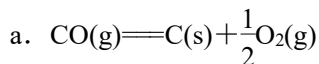
答案 C

解析 由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 能自发知, 高温自发, 低温不自发的为 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ 。

5. 回答下列问题:

(1)汽车燃油不完全燃烧时产生CO,有人设想按下列反应除去CO: $2\text{CO}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{C}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})$ 。已知该反应的 $\Delta H>0$,简述该设想能否实现的依据:

(2)下列反应中,在高温下不能自发进行的是_____ (填字母)。



答案 (1)该反应是 $\Delta H>0$, $\Delta S<0$ 的反应,任何温度下均不能自发进行 (2)a

解析 (1)该反应 $\Delta H>0$ 、 $\Delta S<0$,根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G>0$,故不能实现该反应。

(2)a、b、c、d的 $\Delta H>0$, b、c、d反应的 $\Delta S>0$ 。 $\Delta H - T\Delta S<0$ 时,反应才能自发进行。a的 $\Delta S<0$, $\Delta H - T\Delta S>0$,所以在高温时该反应不能自发进行。

课时对点练

对点训练

题组一 自发过程和自发反应

1. 下列关于自发过程的叙述中,正确的是()
- A. 只有不需要任何条件就能够自动进行的过程才是自发过程
- B. 需要加热才能进行的过程肯定不是自发过程
- C. 同一可逆反应的正、逆反应在不同条件下都有自发的可能
- D. 非自发过程在任何条件下都不可能变为自发过程

答案 C

解析 在一定条件下,不用借助外力即可自发进行的过程为自发过程,所以自发过程也是需要特定的条件的,A、B项错误;可逆反应在不同的条件下,可以向不同方向自发进行,C项正确;改变条件,可以使某些非自发过程转变为自发过程,D项错误。

2. 下列反应属于非自发反应的是()

- A. 钠与水反应
- B. 氢气在氧气中燃烧生成水
- C. 水分解变成氢气和氧气
- D. 氨气和氯化氢相遇变成氯化铵

答案 C

题组二 焓变和熵变与反应进行方向的判断

3. 对于化学反应方向的判断,下列说法中正确的是()

- A. 温度、压强一定时，放热的熵减小的反应一定能自发进行
- B. 温度、压强一定时，焓因素和熵因素共同决定一个化学反应的方向
- C. 反应焓变是决定反应能否自发进行的唯一因素
- D. 固体的溶解过程与熵变无关

答案 B

解析 化学反应的方向由焓变和熵变共同决定，不能仅用焓变或熵变判断反应的方向。

4. (2020·日照调研)已知： $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = +74.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，下列说法正确的是()

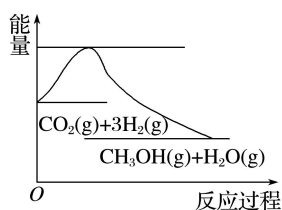
- A. 该反应中熵变、焓变皆大于 0
- B. 该反应是吸热反应，因此一定不能自发进行
- C. 碳酸盐分解反应中熵增加，因此任何条件下所有碳酸盐分解一定能自发进行
- D. 能自发进行的反应一定是放热反应，不能自发进行的反应一定是吸热反应

答案 A

解析 根据反应方程式可知该反应中熵变、焓变都大于 0，A 项正确；该反应是吸热反应，但也是熵增大的反应，所以也可能自发进行，B 项错误；碳酸盐分解反应中熵增加，但在任何条件下碳酸盐分解都能够自发进行，如 CaCO_3 的分解仅在高温下自发，C 项错误；能自发进行的反应不一定是放热反应，不能自发进行的反应也不一定是吸热反应，D 项错误。

5. 实现“节能减排”和“低碳经济”的一个重要课题就是如何将 CO_2 转化为可利用的资源。目前工业上有一种方法是用 CO_2 来生产燃料甲醇。一定条件下发生反应： $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，如图表示该反应过程中能量(单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的变化。

关于该反应的下列说法中，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. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$

答案 C

解析 根据反应过程中能量变化的情况可知反应物的总能量高于生成物的总能量，反应放热， $\Delta H < 0$ ；该反应发生后气体的物质的量减小， $\Delta S < 0$ 。

6. (2019·湖南长沙雅礼中学月考)下列对熵的理解不正确的是()

- A. 同种物质气态时熵值最大，固态时熵值最小
- B. 体系越有序，熵值越小；越混乱，熵值越大
- C. 与外界隔离的体系，自发过程将导致体系的熵减小

D. 25 °C、 1.01×10^5 Pa 时, $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 是熵增反应

答案 C

解析 C 项, 体系都有从有序自发转变为无序的倾向, 此过程为熵增过程, 故错误。

题组三 自由能(复合判据)与反应进行方向的判断

7. 反应: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在某温度下自发向右进行, 若反应的 $|\Delta H| = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $|\Delta H - T\Delta S| = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则下列选项正确的是()

A. $\Delta H > 0$, $\Delta H - T\Delta S < 0$ B. $\Delta H < 0$, $\Delta H - T\Delta S > 0$

C. $\Delta H > 0$, $\Delta H - T\Delta S > 0$ D. $\Delta H < 0$, $\Delta H - T\Delta S < 0$

答案 A

解析 该反应在一定温度下能够自发的向右进行, 这说明 $\Delta H - T\Delta S$ 一定小于 0, 根据方程式可知该反应的 $\Delta S > 0$, 所以如果 $\Delta H < 0$, 则该反应在任何温度下都是自发进行的, 而该反应在一定温度下能够自发的向右进行, 因此该反应的反应热 $\Delta H > 0$, 故选 A。

8. 下列反应在任何温度下均能自发进行的是()

A. $2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. $\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s}) \quad \Delta H = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $\text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

答案 D

解析 反应能自发进行的前提条件是反应的 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 温度的变化可能使 $\Delta H - T\Delta S$ 的符号发生变化。对于 A 项, $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, 在任何温度下, $\Delta H - T\Delta S > 0$, 即任何温度下, 反应都不能自发进行; 对于 B 项, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, 在较低温度下, $\Delta H - T\Delta S < 0$, 即反应温度不能过高; 对于 C 项, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 若使反应自发进行, 即 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 必须提高温度, 即反应只有在较高温度时能自发进行; 对于 D 项, $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, 在任何温度下, $\Delta H - T\Delta S < 0$, 即在任何温度下反应均能自发进行。

9. 灰锡结构松散, 不能用于制造器皿, 而白锡结构坚固, 可以制造器皿。现把白锡制成的器皿放在 0 °C、100 kPa 的室内存放, 它会不会变成灰锡而不能再继续使用(已知: 在 0 °C、100 kPa 条件下白锡转化为灰锡的反应焓变和熵变分别为 $\Delta H = -2180.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -6.61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot$

K^{-1})()

A. 会变成灰锡

B. 不会变成灰锡

C. 不能确定

D. 升高温度才会变成灰锡

答案 A

解析 在等温、等压条件下, 自发反应总是向着 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 的方向进行, 直至达到平衡状

态。因此，在 0 °C、100 kPa 条件下，白锡会不会变为灰锡的问题就转化为求算反应：白锡→灰锡的 $\Delta H - T\Delta S$ 值的问题。 $\Delta H - T\Delta S = -2180.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} - 273 \text{ K} \times (-6.61 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -376.37 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$ ，因此在该条件下白锡会变为灰锡。

10. (2019·宁夏育才中学期中)下列反应中，一定不能自发进行的是()

- A. $2\text{KClO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -78.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S = +1110 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- B. $\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}, \text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +110.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S = -89.36 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- C. $4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \quad \Delta H = -444.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S = -280.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- D. $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{COONH}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +37.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S = +184.05 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

答案 B

解析 依据反应自发的判据： $\Delta H - T\Delta S < 0$ 进行判断。A 项， $\Delta H < 0$ ， $\Delta S > 0$ ，所有温度下反应都能自发进行，不符合题意；B 项， $\Delta H > 0$ ， $\Delta S < 0$ ，所有温度下反应都不能自发进行，符合题意；C 项， $\Delta H < 0$ ， $\Delta S < 0$ ，在低温下反应能自发进行，不符合题意；D 项， $\Delta H > 0$ ， $\Delta S > 0$ ，在高温下反应能自发进行，不符合题意。

题组四 由浓度商和平衡常数判断平衡状态或反应进行的方向

11. 在 1 000 K 时，已知反应 $\text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K = 0.059$ ，当水蒸气和氢气的物质的量浓度相等时，此反应()

- A. 已达到平衡状态
- B. 未达到平衡状态，反应正向进行
- C. 未达到平衡状态，反应逆向进行
- D. 无法确定

答案 C

解析 当水蒸气和氢气浓度相等时， $Q = 1$ ， $K = 0.059$ ， $Q > K$ ，反应逆向进行。

12. 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 850 °C 时 $K = 1$ 。今在某密闭容器中充入 1.0 mol CO、3.0 mol H₂O、1.0 mol CO₂ 和 x mol H₂，下列说法不正确的是()

- A. 900 °C 时，该反应的平衡常数 $K < 1$
- B. 850 °C 时，若 $x = 5.0$ ，则起始时反应向逆反应方向进行
- C. 850 °C 达到化学平衡后，通入 CO，化学平衡逆向移动
- D. 850 °C 时，若要使上述反应开始时向正反应方向进行，则 x 应满足 $x < 3.0$

答案 C

解析 由于该反应是一个放热反应，升高温度平衡常数减小，A 项正确；850 °C， $x = 5.0$ 时，

$Q = \frac{5}{3} > K = 1$, 反应向逆反应方向进行, B项正确; 达到平衡时, 通入CO, 反应物浓度增大, 化学平衡正向移动, C项错误; 850℃时, 若要使上述反应开始时向正反应方向进行, 由 $K = 1$, 可求得应满足 $x < 3.0$, D项正确。

13. 对于 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, 某温度下平衡常数 K 为 1, 向一密闭容器内同时通入 CO(g) 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 各 1 mol, 在该温度下建立平衡时, CO 的物质的量 ()

- A. 大于 1 mol B. 小于 1 mol
C. 等于 1 mol D. 无法确定

答案 C

解析 由于 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 反应前与反应后气态物质的化学计量数之和相等, 故可使用各物质的物质的量代替物质的量浓度进行计算。由于 $Q = K$, 说明一开始就建立了平衡。

综合强化

14. (2019·青岛期末)氨的工业合成工艺的成熟推动了人类文明的进步, 不少科技工作者为了寻找廉价的氨的制备方法, 进行了前赴后继的探索性工作。用氢气和氮气合成氨是一个可逆反应, 化学方程式为 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3$ 。已知, 在常温下, 1 g H_2 完全转化为 NH_3 , 放出的热量为 15.4 kJ。

(1) 请写出该反应的热化学方程式:

_____。

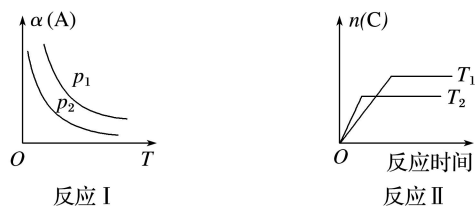
(2) 如果一个反应的 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 则该反应能够自发进行。已知上述氨的合成反应的 $\Delta S = -198.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 则其在常温下_____ (填“能”或“不能”) 自发进行。

答案 (1) $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)} \quad \Delta H = -92.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 能

解析 (2) $\Delta H - T\Delta S = -92.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-0.1982 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) < 0$, 所以常温下该反应可以自发进行。

15. (2019·济南调研) 某化学科研小组研究在其他条件不变时, 改变某一条件对某类反应 [$a\text{A(g)} + b\text{B(g)} \rightleftharpoons c\text{C(g)}$] 的化学平衡的影响, 得到如下图像(图中 p 表示压强, T 表示温度, n 表示物质的量, α 表示转化率)。



分析图像, 回答下列问题:

(1)在反应 I 中,若 $p_1 > p_2$, 则该反应的正反应为_____ (填“放热”或“吸热”)反应,且为气体分子数_____ (填“减小”或“增大”)的反应;若此反应能自发进行,则必须满足的条件是_____。

(2)在反应 II 中, T_1 _____ (填“>”“<”或“=”) T_2 , 该反应的正反应为_____ (填“放热”或“吸热”)反应。

答案 (1)放热 减小 低温 (2)< 放热

解析 (1)反应 I 中,恒压下温度升高, $\alpha(A)$ 减小,即升高温度平衡逆向移动,则该反应的正反应为放热反应, $\Delta H < 0$;由 $p_1 > p_2$ 知,恒温时压强增大, $\alpha(A)$ 增大,说明此反应为气体分子数减小的反应,即为熵减反应, $\Delta S < 0$ 。放热、熵减反应只能在低温条件下自发进行。

(2)反应 II 中, T_2 条件下反应先达到平衡状态,说明 $T_2 > T_1$,温度越高,平衡时 C 的物质的量越小,即升高温度平衡逆向移动,则该反应的正反应为放热反应。

16. 已知一个可逆反应,若正反应为自发过程,则其逆反应为非自发过程,反之,亦然。

(1)已知 $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$, $T=980 \text{ K}$ 时, $\Delta H - T\Delta S = 0$ 。当体系温度低于 980 K 时,估计 $\Delta H - T\Delta S$ _____ 0 (填“大于”“小于”或“等于”,下同);当体系温度高于 980 K 时,估计 $\Delta H - T\Delta S$ _____ 0。

(2)电子工业中清洗硅片上的 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 的反应为 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H(298.15 \text{ K}) = -94.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta S(298.15 \text{ K}) = -75.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 设 ΔH 和 ΔS 不随温度而变化,则此反应自发进行的温度范围是_____。

答案 (1)小于 大于 (2) $T < 1\ 240 \text{ K}$

解析 (1) $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的反应为吸热反应, $\Delta H > 0$, 则 $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$ 为放热反应, $\Delta H < 0$, 且该反应 $\Delta S < 0$, 则当 $T < 980 \text{ K}$ 时, $\Delta H - T\Delta S < 0$, $T > 980 \text{ K}$ 时, $\Delta H - T\Delta S > 0$ 。

(2)由题给信息可知,要使反应能自发进行,应有 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 即 $-94.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - T \times$

$[-75.8 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}] < 0$, 则 $T < \frac{94.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{75.8 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \approx 1\ 240 \text{ K}$ 。