

§ 5.4

温度对标准平衡常数的影响

1. 范特霍夫方程

吉 - 亥方程 $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$ 应用于标准压力下
化学反应 \rightarrow $\frac{d(\Delta_r G_m^\ominus / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$

$$\because \Delta_r G_m^\ominus / T = -R \ln K^\ominus$$

$$\therefore \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

称为范特霍夫方程

讨论：

(1) T 对 K^\ominus 的影响与反应的标准摩尔反应焓有关

(2) 定性讨论反应的 K^\ominus 随温度的变化关系

$$\Delta_r H_m^\ominus > 0 \quad \frac{d \ln K^\ominus}{dT} > 0 \quad K^\ominus \text{ 随温度升高而增大}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus < 0 \quad \frac{d \ln K^\ominus}{dT} < 0 \quad K^\ominus \text{ 随温度升高而减小}$$

2、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化时 K^\ominus 的计算

按基希霍夫公式 $\frac{d\Delta_r H_m^\ominus}{dT} = \Delta_r C_{p,m}$ 当反应前后 $\Delta_r C_{p,m} \approx 0$

化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值，与温度无关

$$\therefore \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\therefore \int_{K_1^\ominus}^{K_2^\ominus} d \ln K^\ominus = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT$$

定积分

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

不定积分

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$\ln K^\ominus - \frac{1}{T}$ 作图，得一直线，由直线的斜率可确定 $\Delta_r H_m^\ominus$

例 5.4.1 由 25 °C 时的 $\Delta_r H_m^\ominus = 173.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = 130.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 估算在 101.325 kPa 外压下 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解温度(分解反应按 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 处理)
 (实验值 $t = 895$)

解法一： 碳酸钙的分解反应是： $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

25 °C, $\Delta_r G_m^\ominus = 130.401 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \gg 0$, $\therefore K^\ominus \ll 1$ 分解反应不能进行

$$K^\ominus(T_1) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T_1)}{RT_1}\right] = \exp\left[-\frac{130.4 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15}\right] = 1.424 \times 10^{-23}$$

25 °C 时平衡常数非常小，说明 CaCO_3 基本不分解。升温可使 CO_2 气体压力上升，在分解温度下， CO_2 气体的压力将达到环境的压力 101.325 kPa。

$$K^\ominus(T_2) = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} = \frac{101.325}{100} = 1.013 \quad \therefore \ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_1)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{1.013}{1.424 \times 10^{-23}} = -\frac{178.32 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15} \right)$$

$$T_2 = 1110 \text{ K (837 } ^\circ\text{C)}$$



例 5.4.1 由 25 °C 时的 $\Delta_r H_m^\ominus = 173.32 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = 130.40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 估算在 101.325kPa 外压下 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解温度(分解反应按 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 处理) (实验值 $t = 895$ °C)

解法二：

假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为定值，

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

若反应能自发进行： $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$

$\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解温度为

$$T > \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = (178.321 \times 10^3 / 160.59) \text{K} = 1110 \text{ K}$$



3、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化时 K^\ominus 的计算

若参加化学反应的任一物质均有

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$d\Delta H = \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3$$

上式代入 $\int d \ln K^\ominus = \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT$

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - I RT$$

例 5.4.2 对于反应 $\text{ZnS}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 其 25 °C 的下的热力学数据见下表。($\bar{C}_{p,m}$ 为物质在温度 298 ~ 1 000 K 的平均摩尔定压热容)

	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-22.18	205.6	45.7
$\text{Zn}(\text{s})$		41.6	29.3
$\text{ZnS}(\text{s})$	-184.10	57.7	56.3
$\text{H}_2(\text{g})$		130.5	29.0

(1) 计算反应在 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 当压力为 101.325 kPa 的 H_2 通过加热至 1 000 K 的 ZnS 上时, H_2S 的分压为多少?

解:(1) 首先根据 25 °C 的热力学数据计算 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (25 \text{ }^\circ\text{C}) &= \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{S}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{ZnS}) \\ &= [-22.18 - (-184.10)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 161.92 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,m} &= C_{p,m} (\text{H}_2\text{S}) + C_{p,m} (\text{Zn}) - C_{p,m} (\text{ZnS}) - C_{p,m} (\text{H}_2) \\ &= (45.7 + 29.3 - 56.3 - 29.0) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -10.3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (1\,000\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus (25 \text{ }^\circ\text{C}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT = \Delta_r H_m^\ominus (25 \text{ }^\circ\text{C}) + \Delta_r C_{p,m} (T_2 - T_1) \\ &= [161.92 + (-10.3) (1\,000 - 298) \times 10^{-3}] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 154.69 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 5.4.2 对于反应 $\text{ZnS}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 其 25 °C 的下的热力学数据见下表。($\bar{C}_{p,m}$ 为物质在温度 298 ~ 1 000 K 的平均摩尔定压热容)

	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-22.18	205.6	45.7
$\text{Zn}(\text{s})$		41.6	29.3
$\text{ZnS}(\text{s})$	-184.10	57.7	56.3
$\text{H}_2(\text{g})$		130.5	29.0

(1) 计算反应在 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 当压力为 101.325 kPa 的 H_2 通过加热至 1 000 K 的 ZnS 上时, H_2S 的分压为多少?

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(25\text{ }^\circ\text{C}) &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{S}) + S_m^\ominus(\text{Zn}) - S_m^\ominus(\text{ZnS}) - S_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &= (205.6 + 41.6 - 57.7 - 130.5) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 59.0 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(1\text{ }000\text{K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(25\text{ }^\circ\text{C}) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT = \Delta_r S_m^\ominus(25\text{ }^\circ\text{C}) + \Delta_r C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left[59.0 + (-10.3) \ln \frac{1\text{ }000}{298.15} \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 46.54 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1\text{ }000\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(1\text{ }000\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(1\text{ }000\text{K}) \\ &= (154.69 \times 10^3 - 1\text{ }000 \times 46.54) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 108.15 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 5.4.2 对于反应 $\text{ZnS}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 其 25 °C 的下的热力学数据见下表。($\bar{C}_{p,m}$ 为物质在温度 298 ~ 1 000 K 的平均摩尔定压热容)

	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-22.18	205.6	45.7
$\text{Zn}(\text{s})$		41.6	29.3
$\text{ZnS}(\text{s})$	-184.10	57.7	56.3
$\text{H}_2(\text{g})$		130.5	29.0

(1) 计算反应在 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 当压力为 101.325 kPa 的 H_2 通过加热至 1 000 K 的 ZnS 上时, H_2S 的分压为多少?

(2) 由 1 000 K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 K^\ominus

$$K^\ominus(1\,000\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{108.15 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\text{K}}\right) = 2.242 \times 10^{-6}$$

因 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为很大的正值, K^\ominus 很小, 可认为正反应几乎不进行, $p(\text{H}_2) \approx 101.325 \text{ kPa}$

$$\begin{aligned} \text{由 } K^\ominus = \frac{p(\text{H}_2\text{S})/p^\ominus}{p(\text{H}_2)/p^\ominus} \text{ 可得 } p(\text{H}_2\text{S}) &= K^\ominus \cdot p(\text{H}_2) \\ &= 2.242 \times 10^{-6} \times 101.325 \times 10^3 \text{ Pa} = 0.227 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$\text{ZnS}(\text{s})$ 是很稳定的化合物, 即使是在 1 000K 的高温下也很难被氢气还原