

Van't Hoff 等压方程的积分形式及其 积分常数与 ΔS° 关系

郑 向 敏

(应用化学系)

摘 要

本文提出一个推导简单、形式简练的 Van't Hoff 等压方程积分形式的普遍式, 并与通常根据 ΔT° 是否与反应温度成函数而导出为两种不同的积分形式进行比较, 进而讨论积分常数与反应熵变 ΔS° 的关系及其物理意义。

一、问题的提出

在化学平衡的讨论中, 常用 Van't Hoff 等压方程

$$\frac{d \ln k_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1)$$

描述反应温度对化学平衡的影响, 方程(1)是根据 Gibbs-Helmholtz 方程

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

和方程

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_a \quad (2)$$

而导出^[1]。Van't Hoff 方程在实际计算运用中常采用其积分形式, 现行的教科书和有关文献中所采用的 Van't Hoff 方程的积分形式均按以下两种情况对方程(1)积分而得:

(i) $\Delta H^\circ \approx$ 常数。若反应温度变化范围不大, ΔH° 可视为与温度无关的常数。则方程(1)的积分形式为

$$\ln k_a = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + I, \quad (3)$$

式中反应热 ΔH° 与积分常数 I 均为常数。 $\ln k_a$ 相对于 $1/T$ 关系为线性关系。

(ii) $\Delta H^\circ = f(T)$ 。若温度变化范围较大, 则必须考虑反应热与温度的函数关系。当 $\Delta H^\circ - T$ 的函数关系采用 Kirchhoff 公式

本文于1987年8月12日收到。

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_i c_{p,i} = \Delta c_p^0 \quad (4)$$

而各组分的摩尔热容 $c_{p,i}$ 与温度的关系采用经验式

$$c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots$$

时, 方程(1)的积分形式为:

$$\ln k_a = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \dots + I' \quad (5)$$

式中, I' 为积分常数; ΔH^0 是方程(4)的积分常数。

由上述两种情况所导出的 Van't Hoff 等压方程的积分形式(3)、(5)不仅方程形式复杂, 计算繁琐, 而且积分常数 I 、 I' 以及方程(5)中所出现的 ΔH^0 均没有明确的物理意义^[1-3]。适用于(i)、(ii)两类情况的两种不同的 Van't Hoff 等压方程积分形式, 以及物理意义不明确的数量 I 、 I' 和 ΔH^0 的存在, 不仅使方程(3)、(5)在实际的计算应用中产生某种局限性(方程(3)不适用于情况(ii), 方程(5)虽可适用于情况(i), 但其计算复杂), 而且造成方程(3)、(5)的物理意义不明确。

本文讨论了一个物理意义明确, 同时适用于(i)、(ii)两种情况的 Van't Hoff 等压方程积分形式的普遍式及其积分常与数 ΔS^0 的关系。

二、普遍式的建立

根据方程

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (6)$$

和方程(2), 可以获得一个形式简单、大家熟悉的方程

$$\ln k_a = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

式中, ΔH^0 为化学反应的恒压反应热; ΔS^0 为反应的恒压熵变化, 由下面可以证明式(7)中 $\Delta S^0/R$ 是方程(1)的积分常数。

方程(7)就是 Van't Hoff 等压方程积分形式的普遍式, 由方程(7)可以导出 Van't Hoff 等压方程(1)(方程(14a))。用方程(7)代替方程(3)、(5), 不仅能同时表达(i)、(ii)两种不同情况下 Van't Hoff 方程的积分形式, 且公式简单, 积分常数 $\Delta S^0/R$ 物理意义明确。如果认为方程(6)仅适用于恒温恒压(1大气压)条件下化学反应过程, 方程(7)却适用于任何反应温度的恒压过程而怀疑方程(7)作为 Van't Hoff 方程积分形式的可靠性, 那显然是错误的。因为在恒压下, 不管反应过程中温度如何变化, 只要反应达平衡时反应物的温度与产物的温度相同(即反应物与产物处于同一温度), 则可满足由平衡常数所定义的化学平衡条件^[4], 方程(6)仍可适用。因此, 基于方程(6)而导出的方程必然满足 Van't Hoff 等压方程的使用条件。傅鹰先生^[2]从熵出发讨论平衡常数问题时也曾提出一个类似方程(7)的方程:

$$\ln k_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{1}{R} \sum \nu_i \int c_{q,i} d \ln T + \sum \frac{\nu_i S_i^0}{R},$$

并认为用此方程来讨论温度对平衡的影响很方便。若将方程(7)与上式比较, 显然有

$$\Delta S^\circ = \sum v_i \int c_{m,i} d \ln T + \sum v_i S_{i,0}^\circ$$

三、讨论与应用

现按上述(i)、(ii)两种情况对方程(7)进行分析和讨论。

(1) $\Delta H^\circ \approx$ 常数。如果反应温度变化范围较小,则方程(7)中的 ΔH° 和 ΔS° 均可视为与温度无关的常数量。将方程(7)与方程(3)比较,则方程(3)的积分常数

$$I = \Delta S^\circ / R = \text{常数}$$

方程(7)成为与方程(3)一样的线性方程。以 $\ln k_a$ 对 $1/T$ 作图得一直线,由直线斜率可求反应热 ΔH° , 直线外延至 $1/T$ 等于零处与 $\ln k_a$ 轴交点值(直线的截距)等于方程(7)的积分常数 $\Delta S^\circ / R$ 。表1列出了利用方程(7)的 $\ln k_a - 1/T$ 直线关系而求出的某些化学反应达平衡时的 ΔH° , ΔS° 值并与相应的文献值 $\Delta H_{\text{文}}^\circ$ 和计算值 $\Delta S_{\text{计}}^\circ$ 的比较情况。

表1 某些反应的 ΔH° 、 ΔS° 值与 $\Delta H_{\text{文}}^\circ$ 、 $\Delta S_{\text{计}}^\circ$ 比较

化学反应平衡式 ^[1,3]	$\Delta T(K)$	反应热(kJ)		熵变化(J/K)	
		$\Delta H_{\text{文}}^\circ$	ΔH°	$\Delta S_{\text{计}}^\circ$	ΔS°
$\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	400	-283.4,	-282.9	-86.8	-87.1
$\text{HCHO} + (1/2)\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	400	-234.2,	-233.9	65.0	70.8
$\text{CH}_3\text{OH} + (1/2)\text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	400	-154.0	-154.6	65.2	71.8
$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	100	-58.0**	-58.0	-176.6	-176.5

* $\Delta S_{\text{计}}^\circ$ 按 $\Delta S_{\text{计}}^\circ = \sum (v_i S_{i,0}^\circ)_{\text{产物}} - \sum (v_i S_{i,0}^\circ)_{\text{反应物}}$ 计算;

** 按 $\Delta H_{\text{计}}^\circ = \sum (v_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{产物}} - \sum (v_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{反应物}}$ 计算。

从上面讨论及计算实例可见,在 ΔH° 约等于常数的情况下,用方程(7)代替方程(3),不仅使积分常数 I 具有明确的物理意义:积分常数 I 是反应的恒压熵变化与气体常数 R 之比值,而且能够根据 $\ln k_a - 1/T$ 的线性关系同时求出反应热 ΔH° 和反应熵变 ΔS° , 将所求出的 ΔH° , ΔS° 值与相应的文献值和理论计算值比较,吻合性也较好。

(2) $\Delta H^\circ = f(t)$ 。若温度变化范围较大,则方程(7)中的 $\ln k_a - 1/T$ 呈曲线关系。将方程(7)与方程(5)比较有

$$\frac{\Delta H^\circ(T)}{RT} = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} \cdot T + \frac{\Delta c}{6R} \cdot T^2 + \dots,$$

$$I' = \frac{\Delta S^\circ(T)}{R}, \quad (8)$$

若令 $1/T = x$, 则方程 (7) 可写为

$$\ln k_a = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot x + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (8)$$

方程 (8) 对 x 偏微分

$$\frac{d \ln k_a}{dx} = -\frac{\Delta H^0}{R} - \frac{x}{R} \cdot \frac{d(\Delta H^0)}{dx} + \frac{1}{R} \frac{d(\Delta S^0)}{dx}, \quad (9)$$

考虑到 ΔH^0 和 ΔS^0 是温度的函数, 其函数关系可以用

$$\frac{d(\Delta H^0)}{dT} = \Delta c_p^0; \quad (10)$$

$$\frac{d(\Delta S^0)}{dT} = \frac{\Delta c_p^0}{T} \quad (11)$$

表示。将 $T = 1/x$, $dT = -(1/x^2)dx$ 代入方程 (10)、(11), 则

$$-\frac{d(\Delta H^0)}{dx} = \frac{\Delta c_p^0}{x^2}, \quad (12)$$

$$-\frac{d(\Delta S^0)}{dx} = \frac{\Delta c_p^0}{x}. \quad (13)$$

将式 (12)、(13) 代入方程 (9) 得

$$\frac{d \ln k_a}{dx} = -\frac{\Delta H^0(x)}{R}, \quad (14a)$$

或

$$\frac{d \ln k_a}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0(T)}{R}. \quad (14b)$$

可见, 当 ΔH^0 为温度的函数时, $\ln k_a - 1/T$ 曲线在某任意温度点 ($1/T'$) 上的切线方程为线性方程

$$\ln k_a = -\frac{\Delta H^0(T')}{RT'} + I', \quad (15)$$

式中 $\Delta H^0(T')$ 是反应在某一指定温度 T' 时的反应热, 它可由方程 (7) 中的 $\ln k_a - 1/T$ 曲线在温度为 T' 时的切线的斜率求得。而 I' 是在温度为 T' 时的切线外延至 $1/T$ 等于零时与 $\ln k_a$ 轴的交点值 (切线方程的截距), 将方程 (15) 与方程 (7) 比较, 显然有

$$I' = \frac{\Delta S(T')}{R}.$$

因此, 通过求出 T' 点时 $\ln k_a - 1/T$ 曲线上切线方程的截距就可获得反应在温度为 T' 时的熵变化值 $\Delta S^0(T')$ 。

方程 (7) 在 $\Delta H^0 = f(T)$ 情况时应用的普遍性可以通过下面二个实例的计算得到论证。

例 1: 甲醇热分解反应

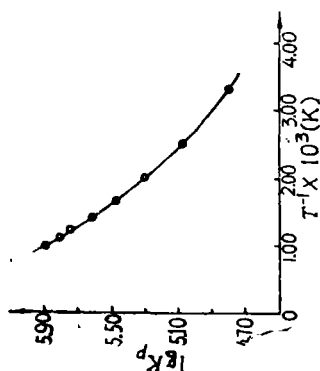


根据反应 (a) 在不同反应温度 T 时的 $\Delta H^0(T)$ 和 $\Delta S^0(T)$ 值, 利用方程 (7) 而计算出对应于不同温度时的平衡常数 ($\lg k_p$) 值, 并与文献值 ($\lg k_p$) 文比较而列于表 2。

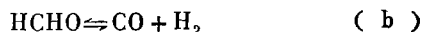
表2 按方程(7)计算反应(a)的 $\lg k_p$ 值与 $(\lg k_p)_{\text{文}}$ 值比较

$T(K)$	$\Delta H^0(T)^{[1]}$ (kJ)	$\Delta S^0(T)^*$ (J/K)	$\lg k_p$	$(\lg k_p)_{\text{文}}^{[1]}$
600	91.2	129.06	-1.20	-1.22
700	92.0	129.34	-0.11	-0.14
800	92.5	129.18	0.71	0.69
900	92.9	129.22	1.35	1.33
1000	93.3	129.20	1.87	1.86

* $\Delta S^0(T)$ 按方程^[7] $\Delta S^0(T) = \frac{\Delta H^0(T)}{T} - \frac{\Delta G^0(T)}{T} = \frac{\Delta H^0(T)}{T} - \sum_i \nu_i \left(\frac{H_i^0}{T} + \frac{G_i^0 - H_i^0}{T} \right)$, 计算, 式中 H_i^0 , $(G_i^0 - H_i^0)/T$ 数据取自文〔6〕。

图1 反应(b)的 $\lg k_p$ - $1/T$ 曲线图

例2: 甲醛分解反应(气相)



根据方程^[5,6]

$$\lg k_p = \sum_i \nu_i \lg k_{p,i}$$

可以求出反应(b)在不同反应温度下的 $\lg k_p$ 值(表3), 并根据方程(7)作 $\lg k_p - 1/T$ 曲线于图1。由图1曲线可作出各不同温度点的切线, 从切线的斜率和截距可分别求出反应(b)在不同反应温度时的反应热 $\Delta H^0(T)$ 和反应熵变化 $\Delta S^0(T)$ 。将利用上述方法所求得反应(b)的 $\Delta H^0(T)$ 、 $\Delta S^0(T)$ 值与相应的文献值或计算值进行比较而列于表3。

由表2、3可见, 利用方程(7), 不管是在已知反应 $\Delta H^0(T)$ 、 $\Delta S^0(T)$ 的条件下求反应在不同温度时的平衡常数($\lg k_p$)值(例1), 或根据 $\lg k_p - 1/T$ 曲线在任意温度 T' 时的切线而求出与反应温度有关的反应热 $\Delta H^0(T)$ 和反应熵变 $\Delta S^0(T)$ 值(例2)都与文献值非常吻合。这个结果不仅意味着方程(7)对 $\Delta H = f(T)$ 情况具有普遍性而且计算方法简便。除此以外, 利用方程(7)代替方程(5)还可以避免出现物理意义不明确的数量 ΔH^0 , 并使积分常数 I' 有明确的物理意义 $I' = \Delta S^0(T)/R$ 。

四、结 束 语

从上面讨论可见, 用方程(7)代替方程(3)、(5)作为Van't Hoff等压方程积分形式的普遍式, 其推导过程容易, 方程形式简单, 实际应用方便, 能从 $\lg k - 1/T$ 图上直接求出反应

表 3 应用方程(7)求得反应(b)的 $\Delta S^\circ(T)$ 、 $\Delta H^\circ(T)$ 值与相应的文献值和计算值比较

T(K)	$\frac{1}{T} \times 10^{-3} (\text{K}^{-1})$	$\lg k_p$	反应热(kJ)		反应熵变(J/K)	
			$\Delta H^\circ_{\text{文}}^{[1]}$	$\Delta H^\circ(T)$	$\Delta S^\circ_{\text{计}}^*$	$\Delta S^\circ(T)$
300	3.53	4.798		5.5	109.7	110.2
400	2.50	5.075		7.3	115.4	115.5
500	2.00	5.293	9.2	9.1	119.5	119.5
600	1.67	5.464	10.9	10.2	121.4	121.4
700	1.43	5.603	11.7	11.1	123.1	123.0
800	1.25	5.733	12.5	12.1	124.9	123.5
900	1.11	5.803	13.0	13.2	125.8	126.0
1000	1.00	5.879	13.0	13.4	126.0	126.4

* $\Delta S^\circ_{\text{计}} \Delta S^\circ_{\text{计}} = \frac{\Delta H^\circ(T) + 2.303RT \lg k_p}{T}$ 计算而得。

在 (i)、(ii) 两种不同情况下的反应热 ΔH° 和反应熵变 ΔS° 。同时, 方程(7)还能明确指出方程(3)、(5)中的积分常数实际上就是反应熵变与气体常数的比值, 并能避免象方程(5)中所出现的物理意义不明确量 ΔH° 。用方程(7)代替方程(3)、(5)作为Van't Hoff等压方程积分形式普遍式的另一优点是它能明确指出反应温度变化对化学反应平衡的影响应归结于温度变化对反应热 ΔH° 和反应熵变 ΔS° 影响结果的加和, 从而使Van't Hoff等压方程积分形式物理意义明确。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩、陈瑞华编, 物理化学, 高等教育出版社(上册), (1986), 366—368, 406—409.
- [2] K. G 登比著, 戴冈夫等译, 化学平衡原理, 化学工业出版社, (1985), 147—148.
- [3] 傅鹰著, 化学热力学导论, 科学出版社, (1981), 156—157, 174.
- [4] Harris, W. F., J. Chem. Educ, 59, 12(1982), 1034.
- [5] 天津大学基本有机教研室编, 基本有机化学工程, 人民教育出版社(下册), (1978), 246—248.
- [6] 罗伯特·霍勒布等著, 黄仲涛等译, 气态物系的化学平衡, 化学工业出版社, (1981), 223, 269—280.
- [7] A. W. 亚当森著, 华南工学院等译, 物理化学教程, 高等教育出版社, (1983), 263.

The Integrated Form of Van't Hoff Equation and the Relationship between Integration Constant and ΔS°

Zheng Xianmin

Abstract

This paper poses a general equation of the integrated form of Van't Hoff isoba-

ric equation, which is easy in deriving and simple in form. This general equation is compared here with two different integrated forms of Van't Hoff equation derived usually in the light of whether the reaction enthalpy change ΔH° is the function of temperature.

The furthermore discussions involve the relationship between the integration constant and reaction entropy change ΔS° as well as its physical significance.