

大学化学 I

平衡常数与T的关系

K^θ 与温度的关系

Relation between K^θ and temperature

$$\because \Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta(T)$$

$$\text{而 } \Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

$$\therefore -RT \ln K^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

$$\ln K^\theta(T) = -\Delta_r H_m^\theta / RT + \Delta_r S_m^\theta / R \quad (3.17)$$

若温度变化幅度不大时，可视 $\Delta_r H_m^\theta$ ， $\Delta_r S_m^\theta$ 为常数，

式3.17表示在标准态下， K^θ 与温度T的关系。

温度对化学平衡的影响

Effect of temperature on chemical equilibrium

设：某一可逆反应在温度为 T_1 ， T_2 时平衡常数分别为 K_1^θ ， K_2^θ

根据式3.17有

$$\ln K_1^\theta(T) = -\Delta_r H_m^\theta / RT_1 + \cancel{\Delta_r S_m^\theta / R} \quad (1)$$

$$\ln K_2^\theta(T) = -\Delta_r H_m^\theta / RT_2 + \cancel{\Delta_r S_m^\theta / R} \quad (2)$$

(2) - (1)，整理后得

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right] \quad (3.18)$$

讨论

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right]$$

1) $\Delta_r H_m^\theta > 0$, 吸热反应,

- T升高, $T_2 > T_1$, $\ln K_2^\theta / K_1^\theta > 0$, $K_2^\theta > K_1^\theta$
平衡向正反应 (吸热) 方向移动。
- T降低, $T_2 < T_1$, $\ln K_2^\theta / K_1^\theta < 0$, $K_2^\theta < K_1^\theta$
平衡向逆反应 (放热) 方向移动。

2) $\Delta_r H_m^\theta < 0$, 放热反应,

- T升高, $T_2 > T_1$, $\ln K_2^\theta / K_1^\theta < 0$, $K_2^\theta < K_1^\theta$
平衡向逆反应 (吸热) 方向移动。
- T降低, $T_2 < T_1$, $\ln K_2^\theta / K_1^\theta > 0$, $K_2^\theta > K_1^\theta$
平衡向正反应 (放热) 方向移动。

结论

(Conclusion):

升高温度，平衡将向吸热的方向移动

Increasing temperature, equilibrium
will shift to endothermic direction