

反应热与温度和压力的关系

王卫东

(湖北师范学院化学与环境工程系, 湖北黄石 435002)

摘要: 推导了化学反应的反应热与温度和压力的关系, 讨论了压力对反应热的影响。

关键词: 反应热; 温度; 压力

中图分类号: O642 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)01-0070-02

现行的物理化学教材中^{[1],[2]}, 对于化学反应的反应热只谈及了反应热与温度的关系—基尔霍夫公式。而对于反应热与温度和压力的关系及其压力对反应热的影响未涉及。现推导和讨论如下:

1 理论推导

任一化学反应的反应热(ΔH)与温度(T)、压力(P)关系可推导如下:

$$\because \Delta_r H_m = \sum_i \nu_i H_m(i) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \therefore d(\Delta_r H_m) &= [\partial(\Delta_r H_m) / \partial T]_p dT \\ &+ [\partial(\Delta_r H_m) / \partial P]_T dP \\ &= \sum_i \nu_i C_{p,m}(i) dT + \sum_i \nu_i [V_m \\ &- T(\partial V_m / \partial T)_p] dP \\ &= \Delta C_p dT + \Delta [V_m - T(\partial V_m / \partial T)_p] dP \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m(T_2, P_2) &= \Delta_r H_m(T_1, P_1) + \int_{(T_1, P_1)}^{(T_2, P_2)} \\ &\Delta C_p dT + \int_{(P_1, T_2)}^{(P_2, T_2)} \\ &[\Delta V_m - T(\partial V_m / \partial T)_p] dP \end{aligned} \quad (3)$$

由(3)式可知, 若压力不变, $dp = 0$, (3)式即还原为基尔霍夫公式:

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{(T_1)}^{(T_2)} \Delta C_p dT \quad (4)$$

(4)式中 $\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,m}(i)$, 注意: 在

使用(4)式时, 应注意在 T_1 到 T_2 之间内, 反应物和产物没有聚集状态的变化。

若温度不变, $dT = 0$, (3)式变为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(P_2) &= \Delta_r H_m(P_1) \\ &+ \int_{(P_1)}^{(P_2)} \Delta [V_m - T(\partial V_m / \partial T)_p] dP \end{aligned} \quad (5)$$

只要知道一个压力下的反应热 $\Delta_r H_m(P_1)$ 及各物质 $[V_m - T(\partial V_m / \partial T)_p]$, 就得出任何压力下的反应热。

下面我们分别讨论几种情况^[3]:

(1)理想气体的反应: 对于理想气体而言, $(V_m - T(\partial V_m / \partial T)_p) = 0$, 则对于理想气体的反应, 反应热与压力无关;

(2)实际气体的反应: 若知物态方程, 可得出 $[V_m - T(\partial V_m / \partial T)_p]$ 。如方程为范德华方程 $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ 可得: $[V_m - T(\partial V_m / \partial T)_p] \approx b$, 故 $(\partial \Delta_r H_m / \partial P)_T = \sum_i \nu_i b(i)$, 一般 b 值都比较小, 除非压力变化特别大, 所以压力对实际气体反应的反应热影响不大。

(3)凝聚态之间的反应: 对于凝聚态 $V_m \gg T(\partial V_m / \partial T)_p$, 因而 $(\partial H_m / \partial P)_T \approx V_m$, 于是 $(\partial \Delta_r H_m / \partial P)_T \approx \Delta V = \sum_i \nu_i V_m(i)$, 由此可知压力对凝聚态反应的反应热影响也不大。

2 实验验证

在定温条件下(25 °C), 改变实验体系的压力, 对于实际气体的反应和凝聚态物质之间的

反应, 反应体系的反应热与压力的关系测定数据如下:

从上述实验结果可知, 压力对于实验气体

表 1 反应体系的反应热与压力的关系

Talbe 1 Relationship between the reaction heat and pressure of a reaction system

反应体系	具体反应	反应热(kJ/mol)		
		101. 33kPa	202. 66kPa	50. 94kPa
实际气体	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	- 282. 980	- 282. 990	- 282. 982
凝聚态	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^+(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	- 55. 880	- 55. 880	- 55. 880

的反应和凝聚态物质之间的反应体系的反应热影响不大, 可以忽略不计, 与理论分析相符。

综上所述, 压力对化学反应的反应热影响不大。

参考文献:

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(上)(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [2] 印永嘉, 李大珍, 奚正楷. 物理化学简明教程(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [3] 韩德刚, 高执棣. 化学热力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.

Relation of Reaction Heat and Temperature and Pressure

WANG Wei-dong

(Department of Chemistry of Hubei Normal University, Hubei Huangshi 435002, China)

Abstracts: In this paper, the author devises the relation of reaction heat with temperature and pressure, and discusses the influence of the pressure on the reaction heat

Key words: Reaction heat; Temperature; Pressure