

第五章 化学平衡学习要点和学习目标

- 1. 掌握化学反应等温式的各种形式，并会用于判断反应方向和限度。
- 2. 了解标准平衡常数的定义，掌握标准平衡常数的各种表示形式和计算方法。
- 3. 掌握标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在数值上的联系，熟练用热力学方法计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，从而获得标准平衡常数的数值。
- 4. 了解标准摩尔生成Gibbs自由能的定义和它的应用。
- 5. 掌握温度对化学平衡的影响，记住van't Hoff公式及其应用。
- 6. 了解压力和惰性气体对化学平衡的影响。

1. 掌握化学反应等温式的各种形式，会判断反应的方向和限度。

- 把本章放在多组分系统之后的目的，就是要利用多组分系统**化学势**的概念和各种表示方式，来导出**化学反应等温式**，从而用来**判断化学反应的方向与限度**。
- 本章又用到了**反应进度**的概念，不过其值处在**0-1mol**的区间之内。因为在利用化学势的表示式来计算反应的**Gibbs**自由能的变化值时，是将化学势看作为一个定值，也就是在有限的反应系统中，化学进度为 $d\xi$ ，如果在一个很大的系统中， $\xi = 1\text{mol}$ 。

2. 了解标准平衡常数的定义，掌握其各种表示形式和计算方法。

- 从标准平衡常数的定义式可知，**标准平衡常数与标准化学势一样，都仅是温度的函数**，因为压力已指定为标准压力。
- 对于液相反应系统，标准平衡常数有其相应的形式。
- **对于复相化学反应**，因为纯的凝聚态物质本身就作为标准态，它的化学势就是标准态化学势，已经归入 $\Delta_r G_m^\ominus$ 中，所以在**计算标准平衡常数时，只与气体物质的压力有关**。
- 学习化学平衡的主要目的是如何判断反应的方向和限度，知道如何计算平衡常数，了解温度、压力和惰性气体对平衡的影响，而无需过多地去考虑各种浓度表示式和各种平衡常数表示式之间的换算。

3. 关于 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$

- 由于标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在数值上有联系, $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$, 所以有了 K^\ominus 的值, 就可以计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值。
- 定义了标准摩尔生成Gibbs自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$, 就可以很方便地用热力学数据表中物质的值, 来计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 从而可以求出标准平衡常数。
- 为什么说 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 K^\ominus 仅是在数值上有联系呢? 因为它们处于不同的状态, $\Delta_r G_m^\ominus$ 处于**标准态**, 而 K^\ominus 处于**平衡态**, 它们之间的关系可以这样来理解。根据公式:

- $$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

- 在等温、等压不做非膨胀功时，化学反应达到平衡， $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ ，才得到

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = -RT \ln K_p^\ominus$$

- 所以， K_p^\ominus 是处于平衡状态时的压力商，而它又与标准化学势有关（根据它的定义式），故将 K_p^\ominus 称为标准平衡常数，它始终与系统的化学平衡状态相连。而

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$$

- 是处于标准态时化学势的代数和，故称为反应的标准摩尔Gibbs自由能变化值，它是处于标准状态下的物理量。只有在化学反应达到平衡时，才与 K_p^\ominus 联系在一起。
- 之所以要强调这一点是因为，如果把反应的标准摩尔吉布斯自由能看作是平衡状态下的物理量，它的数值永远等于零；如果把 K_p^\ominus 看作是标准状态下的平衡常数，那它就永远等于1，显然这些结论是荒谬的。

- 4. 标准平衡常数 K_p^θ 与方程式的计量系数有关
- 标准平衡常数的数值与 $\Delta_r G_m^\theta$ 一样，因为用到了化学反应进度的概念，所以 K_p^θ 与方程式的计量系数是有关系的。如果方程式的计量系数成倍数的关系，则 $\Delta_r G_m^\theta$ 的值也呈倍数的关系，而 K_p^θ 则成指数的关系。所以在计算 K_p^θ 时，一定要与化学计量方程对应。

5. 掌握温度对化学平衡的影响，记住van't Hoff公式及其应用。

- 温度是影响化学平衡的最主要的因素，温度会改变平衡常数的数值。根据van't Hoff 公式，对于吸热反应，升高温度，使平衡常数数值增大，平衡向产物一方移动。反之，对于放热反应，降低温度，使平衡常数数值增大。
- 掌握van't Hoff 定积分公式的应用。

6. 了解压力和惰性气体对化学平衡的影响

- 压力不影响平衡常数的数值，只影响有气体参与反应的平衡组成。对于反应前后气体分子数不变的反应，或凝聚相反应体系，则压力对平衡几乎没有影响。
- 只有在反应前后，气体分子数发生改变的反应，压力才会影响平衡的组成，增加压力对气体分子数减少的反应有利，使产物的比例提高。反之，降低压力对气体分子数增加的反应有利。
- 把不参与反应的气体称为惰性气体，惰性气体对平衡的影响与压力相似，只有在反应前后气体分子数改变的反应，加入惰性气体才会影响平衡的组成。
- 加入惰性气体，降低了各个组成的分压，相当于起了降压和稀释作用，对气体分子数增加的反应是有利的。
- 反之，对气体分子数减少的反应，惰性气体的存在会使产物在平衡组成中的比例下降，必须定期清除这种反应物带入的或反应中产生的惰性气体。

关于《化学平衡》掌握如下几点

1. 为什么化学反应通常不能进行到底？使反应能够进行到底的条件是什么？为什么？
2. 化学反应的方向、限度与判据的选择与应用；
3. 从热力学平衡条件导出化学反应等温方程；不同体系化学反应等温方程式的共同点与应用；
4. 理解标准平衡常数的定义以及与反应限度的关系；标准平衡常数的测定与计算方法；
5. 理解标准摩尔生成吉布斯自由能的定义. 通过物质标准摩尔吉布斯生成自由能计算标准状态下化学反应的吉布斯自由能变化。
6. 标准平衡常数与标准吉布斯自由能变化之间的相互计算与应用；
7. 理解经验平衡常数 K_p 、 K_x 与 K_c 的区别联系；理解经验平衡常数与标准平衡常数之间的联系。
8. 能通过标准平衡常数计算经验平衡常数；或通过经验平衡常数计算标准平衡常数，熟练平衡常数与平衡组成的计算；最大转化率(理论转化率)的计算。
9. 理解温度、压力、惰性气体对化学平衡的影响；会分析温度、压力、惰性气体对不同化学反应体系的影响。
10. 理解温度对标准平衡常数的影响, 熟练应用VAN' t Hoff (范霍夫方程)。
11. 偶合反应的定义；简单理解偶合反应原理与作用结果。