

大学化学复习宝典

南洋学辅

审核：南洋党总支

“纵使困顿难行，亦要砥砺前行”

更新：2023 年 5 月 1 日

前言

学习大化，每个章节重要的概念(如稀溶液的依数性)和重要的公式(比如吉布斯自由能计算)一定要熟记于心。同时也要注意一些容易混淆的概念，比如：电子云和电子云密度，标准态是否对温度有要求？用质量浓度还是物质的量浓度？等等。课后可以多多列条梳理，形成自己的知识体系。

记忆一些原理上的知识点时，也可以多理解性记忆，比如氢键的形成与原子电负性大小的关系等。如果有余力，也可以参考教材配套资料，看看例题，做做章末检测题，期末考试时可以做做书后的往年题。值得注意的是，大学化学与高中化学有所不同，前者更注重知识广度的提升，后者更注重细节的掌握。对于一些细节上的小点，同学们大可不必过分深究。

本大化学习资料，里面涵盖重点多多，详略得当，考前过一遍，高分不是梦！但由于整编时间仓促，本稿中难免存在错误，欢迎大家批评指正。预祝大家取得优异的成绩！

编者：南洋学辅 电气越杰 2201 陈雨昂

审核者：电气学院南洋书院师生联合第三党支部 电气 007 刘清秋

目录

1	原子结构	3
2	分子结构	6
3	宏观物质及其聚集状态	11
4	化学热力学基础	15
5	化学反应平衡	19
6	水溶液的平衡	21
7	电化学基础	24
8	化学反应速率	27
9	表面现象与胶体	30

1 原子结构

1. 道尔顿 → 汤姆逊 → 卢瑟福 → 波尔

波函数 Ψ : 又称原子轨道, 表示原子的运动状态, 没有直观的物理意义。

波函数的平方 $|\Psi|^2$: 表示电子在空间出现的概率密度, 有确切的物理含义。

注意: 波函数的平方 $|\Psi|^2$ 越大, 电子出现的概率越大。(X)

概率 = 概率密度 \times 体积

2. 四个量子数: n, l, m, m_s

(1) 主量子数 n : 主要决定了原子核外电子能量高低和离核远近。

取值 $n=1, 2, 3, \dots, 7$ 且 n 越大, 离核越远, 能量越大

(2) 角量子数 l : 主要决定了电子轨道的角动量, 即轨道在空间的角度分布情况。

取值 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ 可以取 n 个值, 分别对应 s, p, d, f, \dots

注意: 在单电子原子中, 能量由 n 决定, 在多电子原子中, n 相同, l 越大, 能量越高。

(3) 磁量子数 m : 主要决定了电子轨道的角动量在磁场分量的大小。

取值: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 可以取 $2l+1$ 个值。

注意: 当两个轨道 n, l 相同, m 不同时, 这两个轨道为等价轨道。

(4) 自旋磁量子数: 主要决定了电子的自旋状态。

取值: 只有 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两个值

注意: 一个原子轨道由三个量子数 (n, l, m) 决定, 一个电子的运动状态由四个量子数 (n, l, m, m_s) 决定!

3. 原子轨道:

(1) 原子轨道的形状: s 轨道为对称球形; p 轨道为哑铃形。

(2) 屏蔽效应: 电子间的相互排斥导致原子核对电子的实际吸引力下降

表现: 等价核电荷数下降, 即有效电荷数 $Z^*=Z-\sigma$, 导致被屏蔽电子的能量升高。

(3) 钻穿效应：在原子核附近出现概率较大的电子，可以降低其它电子对自己的屏蔽效应。

表现：会使该电子能量降低，但会对其它电子产生屏蔽效应，使其它电子能量升高。

(4) 多电子原子轨道的能级顺序：

a. 当角量子数 l 相同时，主量子数 n 越大，能量越高。如： $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$

b. 当主量子数相同时，角量子数 l 越大，能级越高，发生能级分裂的情况。如： $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$

c. 当 n 和 l 不同时，还可能出现能级交错的现象。如： $E_{4s} < E_{3d}$

可以用公式 $E = n + 0.7l$ 来进行判断。 $E_{4s} = 4 + 0.7 \times 0 = 4$ ， $E_{3d} = 3 + 0.7 \times 2 = 4.4$

4. 电子排布与元素周期律：

(1) 电子排布规则：

a. 能量最低原理：优先使电子占据能量较低的轨道。

b. 泡利不相容原理：每一个原子轨道上最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。

c. 洪特规则：电子在能量相同的轨道上排布时，首先以自旋相同的方式占据不同轨道。同一电子亚层的电子。

处于全充满、半充满状态时能量最低。(特别注意：Cr 为半充满，Cu 为全充满)

注意：作答时需按主量子数 n 从小到大、角量子数 l 从小到大的顺序书写。

(2) 原子结构的周期性：

a. 元素周期表中有七个周期，每个周期为一个能级组。周期数与主量子数 n 对应。

b. 元素周期表中有七个主族、八个副族、一个零族。同一主族元素价电子构型相似，具有相似化学性质。

c. 依据价电子构型，元素周期表可被划分为不同区域。s 区包含 IA 和 IIA 族元素；p 区包含剩下的主族元素和零族元素；d 区为过渡金属元素；ds 区指 IB 和 IIB 族元素；f 区指内过渡元素，包括镧系和锕系。

(3) 元素性质的周期性变化：

a. 原子半径：同一族，从上至下逐渐增大；同一周期，从左至右逐渐减小。(共价半径、金属半径、范德华半径)

b. 电离能：气相基态原子失去最外层一个电子变成气态 +1 价离子所需的能量称为第一电离能 (I_1) 同样还有第二、第三电离能。电离能反应了元素的金属性强弱，电离能越小，原子就更容易失去电子，金属性就越强。同一周期中，第一电离能从左至右一般逐渐增大，同一族中从上至下一般逐渐减小。具有半充满或全充满构型的原子具有较大的电离能。

c. 电子亲合能：指一个气态原子得到一个电子变成-1 价离子时的能量变化值。变化趋势与电离能基本上相同。

d. 电负性：表示分子中原子对成键电子的相对吸引力大小，用 χ 表示。变化趋势与电离能基本上相同。

2 分子结构

1. 离子键：

(1) 离子键的特点：本质上是静电作用，没有方向性和饱和性。

(2) 晶格能：气态正负离子结合形成 1mol 离子晶体时放出的能量。晶格能越大，离子键强度越大，离子晶体的熔点越高，硬度越大，熔化热和汽化热越高。

(3) 离子的极化：

a. 离子极化：在外电场作用下，离子发生变形，出现诱导偶极。

b. 极化力和变形性：极化力指使异号离子极化的能力。取决于离子半径、离子电荷（最主要）和离子的构型。

阳离子的半径越小，电荷越多，极化力越强。

变形性指离子发生变形的难易程度。同样取决于离子半径、离子电荷（最主要）和离子的构型。

阴离子半径越大，电荷越多，变形性越大。

在离子半径和电荷量接近时，不同电子构型的离子极化力、变形性的顺序为：

18、18+2 电子构型 > 9~17 电子构型 > 8 电子构型

一般来说，阳离子极化力大，变形性小；阴离子极化力小，变形性大。（注意附加极化的作用）

c. 离子极化的意义：引起化学键的过渡，使离子键向共价键过渡，引起物质性质的变化。

2. 共价键与分子假说：

(1) 共价键的形成：未配对的电子相互靠近时，自旋方向相反的电子占据成键轨道，降低了体系能量，进而形成共价键。

(2) 共价键的特点：具有饱和性与方向性。

(3) 常见类型：以头碰头形式重叠的 σ 键和以肩并肩形式重叠的 π 键。

(4) 极性与非极性：当成键原子吸引电子对的能力相同（即电负性相同）时，共价键为非极性共价键，反之则为极性共价键。

(5) 电负性差：键含的离子成分与电负性差 ($\Delta\chi$) 成正比。 $\Delta\chi=0$ 时，化学键为非极性共价键； $0<\Delta\chi<1.7$ 时，为极性共价键； $\Delta\chi>1.7$ 时，化学键以离子键为主。

杂化轨道	杂化轨道数目	键角	分子几何构型	实例
sp	2	180°	直线型	BeCl ₂
sp ²	3	120°	平面三角形	BF ₃
sp ³	4	109.5°	四面体	CH ₄
sp ³ d	5	90°, 120°	三角双锥	PCl ₅
sp ³ d ²	6	90°	八面体	SF ₆

3. 杂化轨道理论：

(1) 概念：同一原子中能量相近的、不同类型的原子轨道重新组合成一组新原子轨道的过程。如 s 轨道和 p 轨道，s 轨道、p 轨道和 d 轨道。

(2) 轨道数与性质：杂化后轨道数与参与杂化的轨道数目相等。杂化后的轨道只能是 σ 轨道。

(3) 特点：杂化轨道的成键能力更强，形成的共价键更加稳定。

(4) 不等性杂化：杂化后每个杂化轨道的成分不完全相等。

4. 分子轨道理论：

(1) 要点：分子轨道由原子轨道线性组合而成，即组合前后轨道总数不变。

若组合后的分子轨道能量低于原子轨道能量，则称为成键轨道；反之则称为反键轨道；若无明显差别，则为非键轨道。

(2) 原则：原子轨道组合成分子轨道时，必须满足三条原则。

a. 能量近似原则：能量相近的原子轨道才能组合成为分子轨道。

b. 对称性匹配原则：成键轨道由波函数同号区域组合而成，反键轨道由波函数异号区域组合而成。

c. 最大重叠原则：轨道重叠时，需保证重叠区域最大。

d. 遵循与电子在原子轨道相同的排布规则。

(3) 键级：表示键的牢固程度，键级越大，键越稳定，若键级为零，则不能成键。

键级 = (成键轨道电子数 - 反键轨道电子数) / 2

(4) 轨道：成键轨道有 σ 轨道和 π 轨道，反键轨道有 σ^* 轨道和 π^* 轨道。

电子优先填满能量较低成键轨道，再填入反键轨道。

(5) 能级 (主要是 σ_{2p} 轨道和 π_{2p} 轨道的区别)：

$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^*$, 若 1s 轨道已填满, 可简写为 KK

a. 对于 O、F: $\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$

b. 对于 B、C、N: $\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p} < \sigma_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$

(6) 磁性: 分子中有未成对电子时, 表现为顺磁性; 反之则表现为抗磁性。

(7) 常见同核分子的电子排布:

B_2 : $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})(\pi_{2pz})$, 含有单电子, 表现为顺磁性。

C_2 : $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$, 不含单电子, 表现为抗磁性。

N_2 : $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2p}^2)$, 不含单电子, 表现为抗磁性。

O_2 : $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p}^2)(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)(\pi_{2pz}^*)$, 含有单电子, 表现为顺磁性。

F_2 : $KK\sigma_{2s}^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p}^2)(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^2(\pi_{2pz}^*)^2$, 不含单电子, 表现为抗磁性。

5. 价层电子互斥理论:

(1) 基本要点:

a. AB_n 型分子或离子的几何构型取决于中心原子 A 的价电子对数。价电子包含成键电子对和孤对电子。

b. 电子对间斥力大小排序: 电子孤对之间 > 电子孤对和成键电子对 > 成键电子对之间

(2) 计算中心原子价电子对数:

价电子对数 = (A 的价电子数 + B 的成键电子对 \pm 离子电荷数)/2

当 O 族元素作为配对元素时, 本身不提供电子, 此时成键电子对为 0

孤电子对 = 价电子对数 - 成键电子对

(3) 判断分子的几何构型: 见第二章结尾处图 1

6. 配合物:

(1) 基本概念:

a. 中心离子 (或原子): 配合物的核心, 通常是金属离子 (或原子)。

b. 配位体: 带有孤对电子, 与中心离子 (或原子) 配位的部分。

c. 配位原子：配位体中与中心离子(或原子)成键的原子，通常是如 N、O 等非金属性较大的原子。只含有一个配位原子的配位体称为单基配位体，含有两个及以上的配位体称为多基配位体。

d. 配位数：形成配位键的配原子的个数。一个 en(乙二胺) 一般提供两个配位数。

e. 电荷数：中心离子和配位体的电荷代数和。

(2) 配合物的命名：

a. 顺序：阴离子配位体 -> 中性配位体 -> “合” -> 中心离子(用罗马数字标明氧化数)

b. 若有多种阴离子配位体，则书写顺序为由简单到复杂，由无机到有机。

c. 配位体的个数用数字一、二、三写在配位体名称前面，不同配位体之间用 “·” 隔开

例如：

$NH_4[Cr(SCN)_4((NH)_3)_2]$ 四硫氰根·二氨合铬(III) 酸铵

$[Co(en_3)]Cl_3$ 三氯化三乙二胺合铬(III)

$(NH_4)_2[FeCl_5(H_2O)]$ 五氯·一水合铁(III) 酸铵

$Fe(CO)_5$ 五羰基合铁(0)

价层电子对数目	电子对的排列方式	分子类型	孤电子对数目	分子构型	示意图	实例
2	直线型	AB ₂	0	直线型		BeH ₂ , BeCl ₂ , Ag(NH ₃) ₂ ⁺ , CO ₂ , CS ₂
3	正三角形	AB ₃	0	正三角形		BF ₃ , SO ₃ , CO ₃ ²⁻
		AB ₂	1	角形 (V 形)		SnCl ₂
4	正四面体	AB ₄	0	正四面体		CH ₄ , CCl ₄ , SiH ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
		AB ₃	1	三角锥形		NH ₃ , NF ₃
		AB ₂	2	角形 (V 形)		H ₂ O, H ₂ S
5	三角双锥	AB ₅	0	三角双锥		PF ₅ , PCl ₅ , SbCl ₅ , NbCl ₅
		AB ₄	1	变形四面体		SF ₄
		AB ₃	2	T 形		ClF ₃
		AB ₂	3	直线型		XeF ₂
6	正八面体	AB ₆	0	正八面体		SF ₆ , MoF ₆ , [AlF ₆] ³⁻
		AB ₅	1	四方锥		IF ₅
		AB ₄	2	平面正方形		XeF ₄

图 1: AB_n 型分子的几何结构

3 宏观物质及其聚集状态

1. 分子的极性

极性分子：正负电荷中心不重合

非极性分子：正负电荷中心重合

双原子分子的极性与键的极性保持一致，多原子分子的极性不仅与键的极性有关，也与分子空间构型有关。(如 CH_4 只有极性键 C-H ，但是是极性分子)

2. 分子间作用力

(1) 分子偶极类型：固有偶极、诱导偶极、瞬时偶极。

(2) 分子间作用力的类型：

a. 取向力：由固有偶极产生，分子偶极矩越大，取向力越大。

b. 诱导力：由诱导偶极产生，大小与分子偶极矩与变形性有关。

c. 色散力：由瞬时偶极产生，大小与分子的大小和分子的形状有关。分子体积越大，色散力越大。

色散力存在于一切分子之间；

诱导力存在于极性分子之间以及极性分子与非极性分子之间；

取向力只存在于极性分子之间。

(3) 分子间作用力的特点：

a. 分子间作用力弱于化学键。

b. 分子间作用力是近距离的，且没有方向性和饱和性。

c. 三种作用力中，色散力是最主要的，取向力只在极性较大的分子中才占有较大比例。

3. 氢键

(1) 形成：H 原子与电负性较强的原子结合时，共用电子对强烈偏向于电负性较强的原子，导致 H 原子成为几乎不带电子且半径很小的核。此时 H 原子对相邻分子中半径很小、电负性很大的原子的电子对表现出较强的吸引力，这种作用力就是氢键。

具体模型表现为： $X-H \cdots Y-Z$ Y 元素一般为 F、O、N

作用于分子内部的氢键称为分子内氢键，作用于分子间的氢键称为分子间氢键。

(2) 特点：

a. 大多数氢键比共价键弱得多，键能与分子间作用力处于一个数量级且键能大小与 X、Y 的电负性成正比、与其原子半径成反比。

b. 与分子间作用力不同的是，氢键具有饱和性与方向性。

(3) 影响：氢键对物质的熔沸点、密度、粘度等均有影响。

a. 分子间氢键使物质的熔沸点升高，分子内氢键使物质的熔沸点降低。

b. 氢键会使物质溶解度和粘度增大。

c. 氢键会影响物质密度，如水凝结成冰后，由于分子间氢键作用，呈高度取向性的（类似金刚石）的正四面体结构排列，空间利用率降低，密度变小。

d. 氢键会使酸度下降。

4. 理想气体状态方程：

(1) 理想气体：假设气体分子本身不占体积，分子间没有作用力，这样的气体为理想气体。当气体在温度不太低 ($>0^{\circ}\text{C}$)、气压不太高 ($<$ 一个标准大气压) 条件下时，可以看作理想气体。

(2) 理想气体状态方程： $pV = nRT$

5. 气体分压定律和气体分体积定律：

(1) 气体分压定律：在一定温度下，混合气体总压强等于各组分气体的分压强之和。

同理，混合气体中某组分气体分压等于总压强乘以气体的物质的量分数。

(2) 气体分体积定律：在一定温度下，混合气体总体积等于各组分气体的分体积之和。

同理，混合气体中某组分气体分体积等于总体积乘以气体的物质的量分数。

这两条定律适用于理想气体或接近理想气体的气体混合物。

6. 液体：

(1) 液化：物质处于气态还是液态由温度和压强两个因素决定。温度越高，压力越低，液体气化倾向更大；温度越低，压力越大，气体液化倾向更大。

(2) 蒸汽压：

a. 基本概念：把液体置于密闭容器中，在一定温度下，当液体的蒸发速率与气体的凝结速率相等时，气、液两相达到平衡，此时气体的压力称为饱和蒸汽压。

b. 意义：蒸汽压直接反映了液态分子的分子间作用力大小。

c. 影响因素：液体本身性质和系统的温度。温度越高，分子间作用力越小，蒸汽压越大。

(3) 凝固：在一定压强下，液体降温到一定温度就会凝结为固体。该过程为从无序到有序的过程，故需吸热。在温度下降的过程中，有一段温度低于凝固点，但液体仍未凝固，该现象称为过冷现象。

(4) 水的相图：如下图所示，了解三条平衡线、临界点、三相点的含义以及改变某因素后相态的变化。

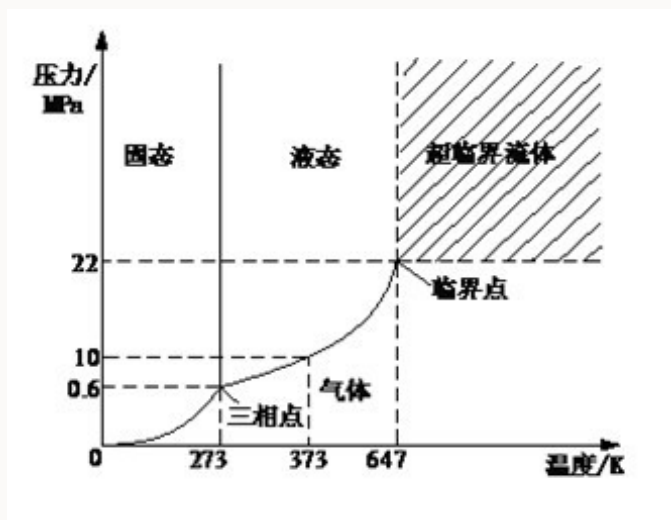


图 2: 水的三相图

7. 溶液：

(1) 溶液的浓度：

a. 质量百分浓度：溶质质量占全部溶液质量的百分数，简称质量浓度。

b. 摩尔分数：溶质物质的量占溶液物质的量的百分数。

c. 物质的量浓度 (c)：1L 溶液中含有溶质的物质的量。

d. 质量摩尔浓度 (m)：1kg 溶液中含有溶质的物质的量。

(2) 稀溶液的依数性：所有的难挥发非电解质稀溶液都具有一些共同的性质，这些性质与溶质本性无关，只与溶质粒子数有关，这些性质称为稀溶液的依数性，也叫通性。

a. 溶液的蒸汽压下降：向纯溶剂中加入一定量难挥发溶质，溶液蒸汽压总是低于纯溶剂蒸汽压。公式为 $\Delta p = K_c m_B$

Δp 为蒸汽压下降值，单位为 Pa， K_c 为一常数， m_B 为质量摩尔浓度。

例如：在一个密闭容器中放一杯盐水和一杯纯水，若经历的时间足够长，纯水会全部进入盐水之中。

b. 稀溶液的沸点升高、凝固点下降：公式为 $\Delta T = K m_B$

例如：盐水的凝固点低于纯水，在冰上撒盐会有助于冰融化。

c. 溶液的渗透压：公式为 $\Pi = c_B RT$

其中 Π 为溶液渗透压，单位为 Pa， c_B 为物质的量浓度， R 为摩尔气体常数，大小为 $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$ (需牢记)， T 为热力学温度，单位为 K。

8. 晶体与非晶体：

(1) 晶体：晶体微粒的空间排列有一定规律，可分为单晶、多晶、微晶。

(2) 非晶体：非晶体微粒的空间排列杂乱无章。

(3) 区别如下表：

晶体	非晶体
有规则的几何外形	没有规则的几何外形
有固定的熔点	没有固定的熔点
一般都有最低能量，较为稳定	一般能量较高，不太稳定

(4) 晶体的基本类型：根据**微粒间的作用力的不同**，将晶体分为离子晶体、原子晶体、金属晶体、分子晶体和混合型晶体。

晶体类型	离子晶体	原子晶体	金属晶体	分子晶体
微粒间作用	离子键	共价键	金属键	分子间作用力
构成晶体微粒	阴阳离子	原子	金属离子、自由电子	分子
熔沸点	高	很高	较高	低
硬度	硬、脆	很硬	较硬	软
导热性	不良导体	不良导体	良导体	不良导体
导电性	固态时不良导体	非导体	良导体	非导体
溶解性	易溶于极性溶剂	不溶于一般溶剂	不溶于一般溶剂	相似相溶

4 化学热力学基础

1. 热力学基本概念：

(1) 系统与环境：系统是人为指定的研究对象，环境是系统外、与系统相关的其他部分。

a. 敞开系统：系统与环境之间既有能量传递，又有物质交换。

b. 封闭系统：系统与环境之间只有能量传递。(主要讨论)

c. 孤立系统：系统与环境之间既没有能量传递，也没有物质交换。

(2) 状态和状态函数：

状态：系统性质的表现。

状态函数：确定系统状态的物理量，可以分为以下两种。

a. 容量性质的状态函数：具有加和性质，如体积、质量等，大小与物质的量有关。

b. 强度性质的状态函数：不具有加和性质，如温度、压强，大小与物质的量无关。

状态不变，状态值不变；状态值的改变只和状态的始末态有关！

(3) 过程与途径：

主要可分为等温过程、等压过程、等容过程、绝热过程、可逆过程。

其中可逆过程的推动力无限小，可认为每一点都处于平衡态。

(4) 功和热：热 (Q) 是由温差变化导致的能量传递，功 (W) 是除热外的其他能量传递形式。两者均是在系统变化过程中产生的物理量，与系统状态无关，故不是状态函数。

系统从环境吸热则 $Q > 0$ ，反之则 $Q < 0$ ；环境对系统做功则 $W > 0$ ，反之则 $W < 0$ 。

等温可逆膨胀系统对环境做功最大，系统吸收热量最多！

(5) 内能：系统内部一切能量的总和，用 U 表示。

a. 内能具有容量性质。

b. 内能具体的值无法测量或计算，但是可以测定内能的改变量 ΔU ，即为终态内能与始态内能之差。

c. 对理想气体来说，内能大小只和温度有关，且温度越高，内能越大。(分析等温变化时常用)

2. 热力学第一定律：能量在转化和传递的过程中总和保持不变。即 $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$

3. 化学反应的热效应：

当反应物和生成物的温度相同且反应只作体积功时，系统吸收或放出的能量。

(1) 焓：定义焓 $H = U + pV$ ，可知 H 为状态函数，且具有加和性质。

(2) 等容热效应 Q_v ： $\Delta U = Q_v + W$ ，又因为只作体积功， $\Delta V = 0$ ，则 $W = 0$ ，故 $\Delta U = Q_v$ 。

(3) 等压热效应 Q_p ： $\Delta U = Q_p + W$ ，又因为压强不变，则 $W = p\Delta V$ ， $Q_p = p\Delta V + \Delta U$ ，即 $\Delta H = Q_p$ 。

(4) Q_v 和 Q_p 的关系： $Q_p - Q_v = \Delta(pV) = \Delta(nRT)$ ，由于始末态温度不变，则 $\Delta(nRT) = \Delta nRT$ ，故 $Q_p - Q_v = \Delta nRT$

4. 热化学方程式：

(1) 注意标注温度（常温常压下可不标），标注物质状态，标注焓变。

(2) 涉及不同晶型的也需标注，如 C(石墨)，C(金刚石)。

5. 化学反应热效应的计算：

(1) 热力学标准态：规定 100KPa 为标准压力，记为 p^θ ；1mol/L 为标准浓度，记为 c^θ

注意：标准态没有特别规定温度！

(2) 标准生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta$)：在标准状态下、一定温度下，由参考态单质生成 1mol 化合物时的焓变，叫该化合物的标准摩尔生成焓，简称标准生成焓。

处于标准状态下的最稳定单质的标准生成焓为 0。

注意：相同条件下石墨比金刚石稳定，故标态下金刚石的标准生成焓大于 0！

反应的焓变即可写为： $\Delta_r H_m^\theta = \sum v_P \Delta_f H_m^\theta (\text{生成物}) - \sum v_R \Delta_f H_m^\theta (\text{反应物})$

(3) 标准燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\theta$)：在标准状态、一定温度下，1mol 物质完全燃烧时的焓变称为标准燃烧焓。完全燃烧的产物必须是最稳定的氧化物或单质。

如： $C \rightarrow CO_2(g)$ ； $N \rightarrow NO_2$ ； $S \rightarrow SO_2$ ； $H \rightarrow H_2O(l)$

$O_2(g)$ 为助燃剂，不能燃烧，标准燃烧焓为 0。

故反应的焓变可表示为： $\Delta_r H_m^\theta = \sum v_R \Delta_c H_m^\theta (\text{反应物}) - \sum v_P \Delta_c H_m^\theta (\text{生成物})$

注意前者是 (生成物-反应物)；后者是 (反应物-生成物)！

(4) 用键能估算焓：在估算反应焓变时，可以将键能数值当作键焓使用。用 E_B 表示键能。

故反应的焓变： $\Delta_r H_m^\theta = \sum E_B(\text{反应物}) - \sum E_B(\text{生成物})$

(5) 盖斯定律：总反应的焓变等于分反应焓变的代数和，适用于等温等压或等温等容的条件。

6. 化学反应的自发性：

(1) 自发过程：在给定条件下，不需要任何外力做功就可以自动进行的过程。该过程为不可逆过程，且最终会到达一定限度，保持在平衡状态。

(2) 混乱度：系统内部的混乱程度。如水结冰后，混乱度减小。温度升高，混乱度变大。

(3) 熵：熵是混乱度的量度，用符号 S 表示，单位为 $J/(mol \cdot K)$ 若用 ω 表示微观状态数，则得到熵的统计学定义： $S = k \ln \Omega$

同时，熵的热力学定义为：系统在可逆过程中吸收或放出的热量与相应温度之比，即 $S = \frac{Q}{T}$

熵具有如下性质：

a. $S(s) < S(l) < S(g)$ ； $S(\text{低温}) < S(\text{高温})$ ； $S(\text{高压}) < S(\text{低压})$ ；

b. 熵是状态函数，一个过程的熵变为始末态熵之差。一个反应的熵变即为生成物熵值之和与反应物熵值之和的差，即 $\Delta_r S_m^\theta = \sum v_P S_m^\theta(\text{生成物}) - \sum v_R S_m^\theta(\text{反应物})$

注意：焓和内能无法求得具体数值，而熵可以求得具体数值。

c. 粒子越大，结构越复杂， S 越大；

d. 0K 纯物质的完整晶体熵值为 0；

e. 当系统处于平衡态时，系统和环境熵变和为 0；当系统处于自发态时，系统和环境熵变和大于 0。

(4) 热力学第二定律和熵判据：系统倾向于往熵增大的方向进行，即 $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$

7. 吉布斯函数： $H = G + TS$

(1) 吉布斯等温方程式： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

(2) 标准生成吉布斯函数变：一定 T 下，由参考单质生成 1mol 物质的吉布斯函数变。

标准状态下，元素指定单质的标准生成吉布斯函数变为 0。

计算某温度下的吉布函数变：

a. 先由题 (表) 中数据计算出 298K 下的吉布斯函数变: $\Delta_r G_{m,298K}^\theta = \sum v_P \Delta_f G_m^\theta(\text{生成物}) - \sum v_R \Delta_f G_m^\theta(\text{反应物})$

b. 再由等温方程式进行计算: $\Delta_r G_{m,T}^\theta = \Delta_r H_{m,298K}^\theta - T \Delta_r S_{m,298K}^\theta$

(3) 吉布斯函数的意义:

a. 自发过程的推动力。

b. 可利用的能量。系统的焓分为两个部分, 一部分是 TS, 用于维持系统特定温度消耗的能量, 另一部分则是 G, 表示系统中可以利用的能量。

8. 过程自发的判定依据:

(1) 熵增判据: 孤立系统中过程始终朝着熵增方向进行。

(2) 吉布斯函数判据: 在等温等压、只做体积功的系统中, 过程始终朝着吉布斯函数变小的方向进行。

$\Delta G > 0$ 时, 过程非自发; $\Delta G < 0$ 时, 过程自发; $\Delta G = 0$ 时, 处于平衡态。

5 化学反应平衡

1. 化学平衡的特征：

- (1) 能达到化学平衡的反应都是可逆反应；
- (2) 化学平衡是动态平衡，平衡是正、逆反应仍在进行，且正逆反应速率相等；
- (3) 一定温度下，化学反应达到平衡时，存在一常数，即化学反应平衡常数。

2. 反应商：对于反应 $aA(g) + bB(aq) \rightleftharpoons pC(s) + qD(g)$

$$\text{反应商定义为 } J = \frac{\left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^q}{\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)^a \left(\frac{c(B)}{c^\theta}\right)^b}$$

其中 $\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)$ 、 $\left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)$ 分别称为 A、D 的相对分压， $\left(\frac{c(B)}{c^\theta}\right)$ 称为 B 的相对浓度。当物质为纯液体或纯固体时，相对分量记为 1(如上式中 C 物质)

注意：相对分量没有浓度，量纲为 1！

3. 标准平衡常数：对于反应 $aA(g) + bB(aq) \rightleftharpoons pC(s) + qD(g)$ 当反应达到平衡时，标准平衡常数

$$\text{定义为 } K^\theta = \frac{\left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^q}{\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)^a \left(\frac{c(B)}{c^\theta}\right)^b}$$

注意：虽然反应商和标准平衡常数定义式一样，但表达的含义完全不同。反应商是一个动态的量，随反应的进行而发生变化，标准平衡常数为反应达到平衡时的反应商。

4. 标准平衡常数的常用计算方法 (公式需牢记)：

$$(1) \text{ 等温方程式法：化学等温方程式为 } \Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln J$$

$$\text{当反应到达平衡时 } \Delta_r G_{m,T} = 0, \text{ 即 } \Delta_r G_{m,T}^\theta = -RT \ln K^\theta = -2.303 RT \lg K^\theta$$

(2) 将平衡时的数据代入反应商。

$$(3) \text{ 范托夫等压方程式： } \ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

5. 化学平衡的移动

(1) 浓度对平衡的影响：由等温方程式可得 $\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln J = -RT \ln K^\theta + RT \ln J = RT \ln \frac{J}{K^\theta}$ 则反应物浓度增加，导致 $J < K$ ， $\Delta_r G_{m,T} < 0$ ，平衡正向移动；生成物浓度增加，导致 $J > K$ ， $\Delta_r G_{m,T} > 0$ ，平衡逆向移动。

(2) 压强对平衡的影响：压强变化不大时，压强的改变对液体或固体的影响很小，因此一般只考虑压强对气体的影响。

当某部分分压减小时，平衡向该部分分压增大的方向移动；反之，则向该部分分压减小的方向移动。

注意：向刚性容器、已达到平衡的体系中冲入惰性气体，平衡不发生变化。

(3) 温度对平衡的影响：由范托夫等压方程式 $\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

当温度升高， $T_2 > T_1$ 时，总有 $K_2^\theta > K_1^\theta$ ，平衡正向移动。

当温度降低， $T_1 > T_2$ 时，总有 $K_1^\theta > K_2^\theta$ ，平衡逆向移动。

6 水溶液的平衡

1. 强电解质溶液理论：

(1) 解离度：已解离分子数与原分子数之比。

(2) 理论要点：

a. 强电解质在水中完全解离。

b. 离子间存在库伦作用力。

因为离子间存在库伦作用力，实验中测得的强电解质解离度小于 100%，称为表观解离度。

(3) 活度 (a) 和活度因子 (γ)：离子活度即离子的有效浓度。 $a = \gamma c$

一般来说，溶液浓度越大，活度因子就越小。

中性粒子或弱电解质的活度因子一般视为 1。

离子的平均活度因子： $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$

(4) 离子强度和平均活度因子：

a. 离子强度 (I)： $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ 其中 c_i 为浓度， z_i 为这种离子所带电荷数。离子强度的单位为 mol/kg

离子强度反映了离子间作用力的强弱，I 越大，作用力越强，活度因子就越小。当 $I < 10^{-5}$ 时，可以认为 $\gamma = 1$

b. 离子强度和平均活度因子的关系：

当 $c < 0.01 \text{mol/L}$ 时， $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$

当 $c \geq 0.01 \text{mol/L}$ 时， $\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

其中，A 为常数，当 $T = 298 \text{K}$ 时， $A = 0.509$ 。

2. 酸碱质子理论及电子理论：

(1) 质子酸碱：凡是能提供质子的都是酸，凡是能接受质子的都是碱。既是酸又是碱的称为中性物质。

(2) 共轭酸碱对：酸和其失去一个质子后得到的碱构成共轭酸碱对。

(3) 酸碱电子理论：凡是能够接受电子对的物质称为酸，能够提供电子对的物质称为碱。

3. 酸碱平衡及酸碱滴定法：

(1) 酸碱解离平衡：

a. 水的离子积： $K_w^\theta = [H_3O^+][OH^-]$ 为水解离出质子和氢氧根并形成水合质子过程的平衡常数。

水离子积与共轭酸碱对解离平衡常数的关系： $K_w^\theta = K_a^\theta K_b^\theta$

b. 弱酸弱碱中 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 的计算公式

对于一元弱酸弱碱： $[H_3O^+] = \sqrt{K_a^\theta c_A}$ ， $[OH^-] = \sqrt{K_b^\theta c_B}$

适用条件：

$$K_a^\theta \cdot c(A) \geq 20K_w^\theta (\text{忽略水的电离}) \text{ 且 } \frac{c(A)}{K_a^\theta} > 500 \quad K_b^\theta c(B) \geq 20K_w^\theta \text{ 且 } \frac{c(B)}{K_b^\theta} > 500$$

对于多元弱酸弱碱：将第一级电离常数当作上式中的电离常数即可。

适用条件：在上述适用条件中加入 $\frac{K_{a1}^\theta}{K_{a2}^\theta} > 10^3$ (忽略二级电离) $\frac{K_{b1}^\theta}{K_{b2}^\theta} > 10^3$ 即可

(2) 缓冲溶液：

a. 定义：能够抵抗外加少量强酸强碱或稍加稀释 pH 基本不变的溶液。

b. pH 计算公式： $pH = pK_a^\theta + \lg \frac{c(B)}{c(A)}$ 或者 $pH = pK_a^\theta + \lg \frac{n(B)}{n(A)}$

c. 缓冲容量：单位体积缓冲溶液 pH 改变一个单位时，所需加入的一元强酸或强碱的物质的量。

$c(B)$ 与 $c(A)$ 之比称为缓冲比。缓冲比越接近 1， $c(B)$ 与 $c(A)$ 之和越大，缓冲溶液抵抗外界变化的能力就越大。

缓冲溶液的有效缓冲范围为 $pH = pK_a^\theta \pm 1$

(3) 酸碱滴定法：常见的指示剂为有机弱酸或弱碱。以 HIn 为例，当溶液的 $pH = pK_{HIn}^\theta$ 时，称为理论变色点。且将 $pH = pK_{HIn}^\theta \pm 1$ 称为理论变色范围。

酸碱指示剂的选择：

a. 变色范围在滴定突跃范围之内。

b. 加入剂量应尽量少，但不能过于少，否则变色不易观察。

c. 用碱滴定酸时，指示剂为酚酞；用酸滴定碱时，指示剂为甲基橙。

4. 盐效应：在若电解质溶液中加入含不同离子的盐溶液，会使弱电解质的电离度增大。

4. 其他滴定方法：除酸碱滴定法外，还有沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法。

抓住**反应方程式、反应商和标准平衡常数、指示剂的选择、物质的性质以及滴定现象以及滴定的基本操作**仔细分析即可

7 电化学基础

1. 原电池的组成: $(-)\text{Zn}|\text{Zn}_{(c1)}^{2+}||\text{Cu}_{(c2)}^{2+}|\text{Cu}(+)$

书写的规定:

a. 负极在左, 正极在右, 正负号标电极;

b. 双竖线代表盐桥, 两侧写相应溶液以及浓度(或相应气体以及分压); 单竖线代表相界面, 不同相用其隔开;

c. 本身未得失电子但参与反应的离子(如 H^+ 、 OH^-) 也应写入相应电极一侧;

d. 未参与反应的惰性电极(如 Pt 电极) 也应写入。

2. 电极反应与电池反应:

(1) 电极反应: 正负极发生的氧化还原半反应。

(2) 电池反应: 原电池的总反应。电池反应不一定为氧化还原反应, 如浓差电池。

3. 电极电势和电动势:

(1) 电极电势的产生: 可用能斯特双电层理论解释。电极金属上的金属离子离开电极进入溶液, 溶液中的金属离子受到电极上电子吸引, 在电极上沉积。该过程达到平衡后, 就在金属和溶液两相界面上形成双电层, 产生电势。

正极的电极电势: $E(\text{M}^{n+}/\text{M})$; 负极的电极电势: $E(\text{N}/\text{N}^{m-})$

(2) 电动势: 原电池的电动势等于**没有电流通过时**正负极的电极电势之差, 即 $E = E^+ - E^-$

(3) 标准电极电势: 将标准氢电极和任意标准电极构成原电池, 该原电池的电动势即为该电极的标准电极电势。

注意: a. 标准电极电势是平衡电势, E^θ 值的正负号不随电极反应的方向而改变。

b. E^θ 值的大小和氧化态物质的氧化能力与还原态物质的还原能力的相对强弱有关, 和参与电极反应物质的量无关。

4. 可逆电池的热力学:

(1) 可逆电池满足的条件:

a. 电池充放电的反应互为可逆反应。

b. 通过原电池的电流无限小。

c. 电池中的其他过程也必须可逆。

(2) 电动势与吉布斯函数变：在等温、等压条件下， $\Delta G_m^\theta = -nFE^\theta$

其中 E^θ 为标准电动势， F 为法拉第常数 96500， n 为得失电子数。

注意：电动势具有强度性质，与电池的写法无关；吉布斯函数具有容量性质，与电池的写法有关！电池反应的写法不同时， G_m^θ 和 n 也会不同。

(3) 标准电动势与标准平衡常数：在标准状态下， $\Delta G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

由上述两公式可得 E^θ 和 K^θ 的关系： $E^\theta = \frac{RT}{nF} \ln K^\theta$

只要测出来标准电动势，就可以计算出热力学平衡常数。

5. 能斯特方程： $E = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b} = E^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^a}{[\text{还原态}]^b}$

需要注意的几点：

(1) 电极电势的大小首先取决于构成电极物质自身的特性，其次受到离子浓度、分压等因素的影响。

(2) 氧化/还原态表示发生对应氧化/还原态物质的标准浓度或标准分压， a 、 b 为其化学计量数。若有介质 (H^+ 、 OH^-) 参加反应时，也应写入氧化/还原态一侧。

(3) 若有纯固体、纯液体参加反应，不能计入方程。

(4) 当氧化型物质或还原型物质形成沉淀、弱电解质、配合物时都会影响电极电势大小。

如 $E^\theta(Ag^+/Ag) = 0.7996V$ ， $E^\theta(AgCl/Ag) = 0.2227V$ ， $E^\theta(Ag(NH_3)_2^+/Ag) = 0.373V$

6. 电动势和电极电势的应用

(1) 判断氧化剂和还原剂的强弱：电对电极电势值越小，对应还原态的还原能力越强；电对电势值越大，对应氧化态的氧化能力越强。

(2) 判断反应进行的方向与限度：若 $E > 0$ ，则 $\Delta G < 0$ ，反应能自发进行；若 $E < 0$ ，则 $\Delta G > 0$ ，反应不能自发进行。

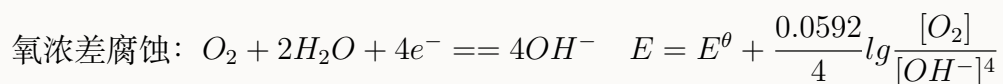
若各物质处于标准状态下，可以根据标准电极电势表进行判断，即左下方的氧化态物质可以和右上方的还原态物质发生反应。

反应限度可以通过 E^θ 与 K^θ 的关系进行计算。

(3) 求难溶盐的溶度积：将难溶盐溶解后形成离子的反应组装成原电池，则该反应标准平衡常数则为 K_{sp}^θ 的倒数，根据公式即可求得。

(4) 计算溶液 pH：用能斯特方程可计算氢离子的浓度。

7. 金属的腐蚀：化学腐蚀和电化学腐蚀 (析氢腐蚀、吸氧腐蚀)



O_2 浓度高的一侧电势高，为阴极；另一侧电势低，为阳极，发生氧化反应。

8. 电化学保护法：

(1) 牺牲阳极保护法：利用原电池原理，将被保护金属与更活泼的金属连接形成原电池。

(2) 外加电流保护法：利用电解池原理，将被保护金属当作阴极，阳极一般是惰性电极 (如石墨电极)。

(3) 外加电源正极使阳极材料钝化：如金属铝的保护，接上正极形成氧化铝保护膜。

8 化学反应速率

1. 化学反应速率的表示方法：化学反应速率一般为单位体积反应进度随时间的变化率。

对于反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ，系统体积为 V ，则

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\epsilon}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dc(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(D)}{dt}$$

2. 反应速率方程：

(1) 定义：一定 T 下，表示反应速率和浓度之间的函数关系的方程。

(2) 基元反应：没有中间反应，反应物分子经过碰撞直接变成生成物分子的反应。一般反应都由多个基元反应构成，反应速率取决于反应速率最慢的基元反应。

(3) 质量作用定律：基元反应的反应速率与反应物的幂乘积成正比，浓度的方次为对应的化学计量数。

质量作用定律只适用于基元反应。

(4) 反应级数和速率常数：对于基元反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ，由质量作用定律， $v = kc^a(A)c^b(B)$

a 和 b 为反应级数，该反应的总级数为 $n = a + b$ ，若反应速率和反应物浓度无关，则该反应称为零级反应，**零级反应是唯一一种能在有限时间内完全反应的反应！** 其他反应称为 n 级反应。

k 称为反应速率常数，其单位与总级数 n 有关。

如果该反应不是基元反应，则 $v = kc^\alpha(A)c^\beta(B)$ ，其中 α 、 β 的值可以通过实验确定。

3. 简单级数反应的速率方程：简单级数反应即指一级、二级和零级反应。

下表概括了不同的特点：

级数	速率方程微分式	速率方程积分式	半衰期	k 的单位
1	$-\frac{1}{a} \frac{dc(A)}{dt} = kc(A)$	$\ln \frac{c(A_0)}{c(A)} = kt$	$\frac{0.693}{k}$	时间 ⁻¹
2	$-\frac{1}{a} \frac{dc(A)}{dt} = kc^2(A)$	$\frac{1}{c(A)} - \frac{1}{c(A_0)} = kt$	$\frac{1}{kc(A_0)}$	时间 ⁻¹ · 浓度 ⁻¹
0	$-\frac{1}{a} \frac{dc(A)}{dt} = k$	$c(A_0) - c(A) = kt$	$\frac{c(A_0)}{2k}$	时间 ⁻¹ · 浓度

4. 温度对反应速率的影响：

大多数反应遵循阿伦尼乌斯经验公式，即 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，两边取对数可得 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

其中, A 为常数前因子; E_a 为活化能, 表示 1mol 活化分子平均能量与 1mol 反应物分子平均能量的差值; R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。

E_a 和 T 处于指数位置, 对 k 值影响非常显著。

不同温度下 k 值大小的关系: $\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A$ $\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$

两式作差可得 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$, 可用于作图法求活化能。

5. 基元反应速率理论:

(1) 碰撞理论:

- a. 只有有效碰撞才能发生反应。有效碰撞的要求为: 分子能量足够、碰撞取向合适。
- b. 单位时间、单位体积内反应分子的碰撞数为 Z , 能发生有效碰撞分子占比为 f , 则 $v = Zf$

(2) 过渡态理论:

- a. 反应物分子变成产物分子要经历一个中间过渡态, 该过渡态产物旧键未完全断裂, 新键未完全形成, 具有较高的能量。
- b. 过渡态产物既能与反应物建立热力学平衡, 又能分解成产物。且分解成产物为慢反应步骤, 决定了整个化学反应的速率。

6. 催化反应

(1) 催化剂: 催化剂是能够加快反应速率, 反应前后**数量和化学性质都不发生改变的物质**。注意催化剂的性质在反应过程中可能发生改变, 但反应结束后性质会恢复。

(2) 催化剂的特征:

- a. 能够降低反应活化能, 增大速率常数 k , 进而增大反应速率。注意是同时降低正逆反应活化能
- b. 改变反应速率, 但不改变反应的平衡状态。
- c. 对化学反应有特殊选择性, 可以显著增大目标产物的生成比例。
- d. 对一些杂质很敏感。

(3) 催化类型:

- a. 均相催化: 催化剂和反应物质处于同一相态。如浓硫酸催化乙酸和乙醇的酯化反应。

b. 非均相催化：催化剂和反应物质不是同一相态。如 Pt 催化乙炔的加氢反应。

非均相催化的反应速率不仅和催化剂本身的性质有关，还和催化剂与反应物的接触面积 S 有关，一定范围内 S 越大， v 越大。

9 表面现象与胶体

1. 表面现象：

(1) 产生的本质原因：相表面的分子受力与相内部的分子不同。

(2) 比表面吉布斯函数：将液体分子从内部转移到表面，增大表面积时，要克服该分子收到的指向液体内部的力做功。在等温等压、非体积功为 0、系统组成条件不变的情况下， $dG_{T,p,n} = \sigma dA$

其中 $dG_{T,p,n}$ 为系统表面吉布斯函数的变化， dA 为表面积的变化， σ 为比表面吉布斯函数。

若 $dG_{T,p,n} = \sigma dA < 0$ ，则系统有自动减少表面积和比表面吉布斯函数的趋势。

(3) 表面张力：在两相表面上处处存在与两相表面相切，且使表面积减少的力，称为表面张力。表面张力在数值上与比表面吉布斯函数相等，且单位也相同。

(4) 影响比表面吉布斯函数的因素：

a. 基本粒子之间相互作用力的影响：一般作用力越强，表面张力越大。

一般情况下：金属键 > 离子键 > 极性共价键 > 非极性共价键 > 分子间作用力

b. 温度的影响：一般来说，温度越高，表面张力下降。

2. 常见的界面现象：

(1) 固液界面：

a. 液体在固体表面上铺展：铺展前，液体以球形存在，表面积可忽略，只存在固气面，铺展后则有固液面和液气面。通过系统吉布斯函数的变化，可以判断液体是否可以铺展。 $\Delta G = (\sigma_{s,l} + \sigma_{l,g} - \sigma_{s,g})dA$ ，若 $\Delta G < 0$ ，则可铺展。

b. 液体对固体表面的润湿：由杨氏方程 $\cos\theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{l-s}}{\sigma_{l-g}}$

当 $0 < \theta < 90$ 时，液体可以润湿固体表面。

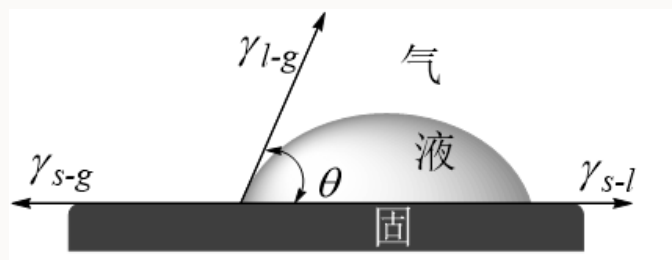


图 3: 各接触面接触角

(2) 气液界面：

a. 弯曲液面下的附加压力：任何液面都有尽量收缩而减小表面积的趋势，因此液面弯曲并附加产生压力。由拉普拉斯方程： $\Delta p = \frac{2\sigma}{R'}$

对于水平液面， R' 趋近于无穷，附加压力为 0；对于凹液面， $R' < 0$ ，附加压力小于 0；对于凸液面， $R' > 0$ ，附加压力大于 0。

b. 毛细管现象：将一根毛细管垂直插入液体中，如果液体 (如水银) 在毛细管内形成凸液面，则附加压力向下，管内液体降低；反之，如果液体 (如水) 在毛细管内形成凹液面，则附加压力向上，管内液体上升。

$$\text{关系式为 } \Delta p = \frac{2\sigma}{R'} = (\rho_l - \rho_g)gh$$

一般情况下气体密度相比很小，所以 ρ_g 可忽略。当液体完全润湿毛细管时， $R' = R$ ，即 R' 与毛细管半径相等。

2. 胶体：

(1) 胶体分散系统：粒径为 1 至 100 nm 的难溶物固体粒子分散在液体介质中形成的分散系统。

(2) 特性：

a. 特有的分散程度：不能通过半透膜，具有一定稳定性和乳光性。

b. 多相不均匀性：粒子结构复杂，大小不一，相界面明显。

c. 热力学不稳定性：粒子小，比表面大，表面吉布斯函数高，**小粒子会自动凝聚为大粒子**。

(3) 胶体的结构：

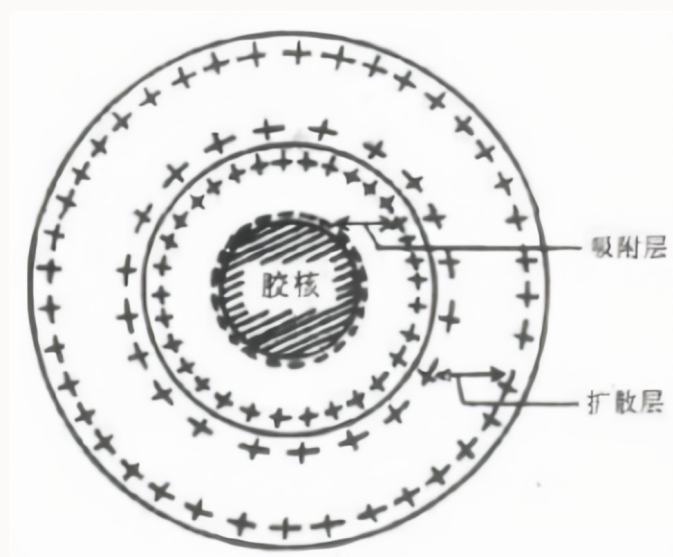


图 4: 胶体结构示意图

胶核：胶粒的中心，由难溶物分子凝聚成。

紧密吸附层：胶核选择性吸收稳定剂中的一种离子，形成紧密吸附层。胶核吸收粒子时，首先吸附与胶核结构中相同的某种离子，其次吸附水化能力较弱的负离子。

包围圈：紧密层外面由于正负电荷相吸引又形成反号离子包围圈。

上述三种组成部分共同构成胶粒。

胶团：整个扩散层以及其包围的电中性体胶粒。

(4) 胶团的结构式：以 $AgNO_3$ 和 KCl 反应制备 $AgCl$ 胶体为例。

若用稍过量的 $AgNO_3$ 作稳定剂，则胶体带正电荷，

结构式为 $[(AgCl)_m \cdot nAg^+(n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot xNO_3^+$

若用稍过量的 KCl 作稳定剂，则胶体带负电荷，

结构式为 $[(AgCl)_m \cdot nCl^-(n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$

其他相关详细知识请同学们自行阅读教材，预祝同学们在期末取得一个好成绩！

(本资料所用图片源自网络)