

# 普通化学知识点整理

## 第1章 热化学与能量

### 1. 几个基本概念

1) 系统：作为研究对象的那一部分物质和空间

a. 开放系统：有物质和能量交换 b. 封闭系统：只有能量交换 c. 隔离系统：无物质和能量交换

2) 环境：系统之外，与系统密切联系的其它物质和空间

3) 相：系统中任何物理和化学性质完全相同的、均匀部分——单相（均匀），多相（不均匀）

注意：一个气态（固体）一个相；液体，若相溶，一个相，若不相溶，几种液体，几个相

同一物质不同状态就是不同相：碳元素同素异形体不同相

4) 状态：用来描述系统；状态函数：描述系统状态（如  $pV=nRT$ ）

5) 状态函数的性质：状态函数是状态的单值函数；当系统的状态发生变化时，状态函数的变化量只与系统的始、末态有关，而与变化的实际途径无关

6) 状态函数的分类：广度性质：其量值具有加和性，如体积、质量，热容，焓，熵等

强度性质：其量值不具有加和性，如温度、压力，密度，摩尔体积等

两个广度性质的物理量的商是一个强度性质的物理量

7) 过程：系统状态发生任何的变化 VS 途径：实现一个过程的具体步骤

8) 化学计量数

$0 = \sum_B \nu_B B$  其中  $\nu_B$  称为 B 的化学计量数（根据具体的反应式子系数） 反应物： $\nu_B$  为负；产物： $\nu_B$  为正

9) 反应进度  $\xi$ ：  $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$   $\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B}$  反应进度只与化学反应方程式的书写有关

2. 反应热：化学反应过程中系统放出或吸收的热量；热化学规定：系统放热为负，系统吸热为正

注意：摩尔反应热指当反应进度为 1mol 时系统放出或吸收的热量

3. 热效应：等容热效应（弹式量热计）；等压热效应（火焰热量计）

$$q_V = \Delta U \quad q_P = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$

反应热： $q = -c_s m_s (T_2 - T_1) = -C_s \Delta T$ （两种液体时比热容不同需分开，注意比热单位） 摩尔反应热： $q_m = q/n$

4. 热化学方程式：表示化学反应与热效应关系的方程式

注意：先写出反应方程，再写出相应反应热，两者之间用分号或逗号隔开

若不注明 T, p, 皆指在  $T=298.15\text{ K}$ ,  $p=100\text{ kPa}$  下

标明反应温度、压力及反应物、生成物的量和状态

### 5. 热力学第一定律

封闭系统，不做非体积功时，若系统从环境吸收热  $q$ ，从环境得功  $w$ ，则系统热力学能的增加  $\Delta U (U_2 - U_1)$  为：

$$\Delta U = q + w \text{（热力学能从前称为热能）}$$

6. 内能的特征：状态函数（状态确定，其值确定；殊途同归；周而复始）、无绝对数值、广度性质

7. 热：系统吸热为正，放热为负 热量  $q$  不是状态函数

8. 功：系统对外功为负，外部对系统做功为正 功  $w$  不是状态函数

9. 体积功  $w$  体的计算

$$w_{\text{体}} = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \Delta V$$

10. 焓（状态函数）（ $\text{kJ/mol}$ ）  $\Delta_r H_m$ ：反应的摩尔焓

$$H = U + pV \quad q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \text{（} \Delta H < 0 \text{ 放热；} \Delta H > 0 \text{ 吸热）}$$

注意： $q_V = \Delta U$ （定容）VS  $q_P = \Delta H$ （定压） $\longrightarrow q_P - q_V = n_2(g)RT - n_1(g)RT = \Delta n(g)RT$

对于没有气态物质参与的反应或  $\Delta n(g)=0$  的反应,  $q_v \approx q_p$

对于有气态物质参与的反应, 且  $\Delta n(g) \neq 0$  的反应,  $q_v \neq q_p$

11. 盖斯定律:

化学反应的恒压或恒容反应热只与物质的始态或终态有关而与变化的途径无关  $\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3}$

标准压力  $p^\ominus = 100\text{kPa}$

12. 标准摩尔生成焓: 标准状态时由指定单质生成单位物质的量的纯物质 B 时反应的焓变称为标准摩尔生成焓, 记作  $\Delta_f H_m^\ominus$

注意: 标准态指定单质的标准生成焓为 0。生成焓的负值越大, 表明该物质键能越大, 对热越稳定

13. 标准摩尔焓变: 标准状态下, 反应进度  $\xi = 1\text{mol}$  的焓变称为反应的标准摩尔焓变:  $\Delta_r H_m^\ominus$

注意: f 表示生成, r 表示反应

标准摩尔焓变与摩尔焓变法的区别

14. 反应的标准摩尔焓变的计算:  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$

## 第 2 章 化学反应的基本原理与大气污染控制

1. 自发反应 (自发过程): 在给定条件下能自动进行的反应或过程

2. 熵 (状态函数, 具有加和性): 系统内物质微观粒子的混乱度 (或无序度) 的量度  $S = k \ln \Omega$

熵增加原理: 在隔离系统中发生的自发进行反应必伴随着熵的增加, 或隔离系统的熵总是趋向于极大值

$\Delta S_{\text{隔离}} \geq 0$  自发过程; 平衡状态

3. 物质的标准摩尔熵: 单位物质的量的纯物质在标准状态下的规定熵, 以  $S_m^\ominus$  (或简写为  $S^\ominus$ ) 表示, 注意单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  指定单质的标准熵值是零

4. 熵的性质: (1) 对于同一种物质:  $S_g > S_l > S_s$

(2) 同一物质在相同的聚集状态时, 其熵值随温度的升高而增大  $S_{\text{高温}} > S_{\text{低温}}$

(3) 对于不同种物质:  $S_{\text{复杂分子}} > S_{\text{简单分子}}$

(4) 对于混合物和纯净物:  $S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯净物}}$

气体分子数增加, 熵增大

5. 标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus$

6. 吉布斯等温方程:  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$

最小自由能原理  $\begin{cases} \Delta G < 0, \text{自发过程, 过程能向正方向进行} \\ \Delta G = 0, \text{平衡状态} \\ \Delta G > 0, \text{非自发过程, 过程能向逆方向进行} \end{cases}$  在非体积功  $w'$   $\begin{cases} -\Delta G > -w' \text{ 即 } \Delta G < w' \text{ 自发过程} \\ -\Delta G = -w' \text{ 即 } \Delta G = w' \text{ 平衡状态} \\ -\Delta G < -w' \text{ 即 } \Delta G > w' \text{ 非自发状态} \end{cases}$

7. 标准摩尔吉布斯函数变:  $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$

一般  $aA(l) + bB(aq) \rightleftharpoons gG(s) + dD(g)$ , 可以表示  $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \frac{(p_D/p^\ominus)^d}{(c_B/c^\ominus)^b}$

8. 标准摩尔生成吉布斯函数:  $\Delta_f G_m^\ominus$ , 常用单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  若为单质或  $H^+$  则  $\Delta_f G_m^\ominus = 0$

$$\text{反应的标准摩尔吉布斯函数变} \begin{cases} \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \\ \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - 298.15 \text{ K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \end{cases}$$

$$\text{其他温度时: } \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \quad T_c \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})}$$

$$\text{非标准态: } \Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$$

9.  $\Delta_r G = 0$  就是化学平衡的热力学标志或称反应限度的判据

10. 标准平衡常数  $K^\ominus$  (与方程式的写法有关),  $K^\ominus$  值越大, 说明反应进行得越彻底, 反应物的转化率越高

$$\text{某反应物的转化率} = \frac{\text{该反应物已转化的量}}{\text{该反应物起始的量}} \times 100\%$$

$$\text{平衡时 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus \quad \text{或} \quad \ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}$$

$$11. \text{多重平衡: } \Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus \quad K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$$

12. 化学平衡的移动: 因条件的改变(浓度、压力、温度)使化学反应从原来的平衡状态转变到新的平衡状态过程

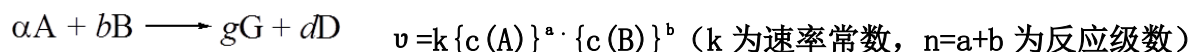
$$\text{因为 } \Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus}, \text{ 由此可判断} \begin{cases} \text{当 } Q < K^\ominus, \text{ 则 } \Delta_r G_m < 0, \text{ 反应正向自发进行} \\ \text{当 } Q = K^\ominus, \text{ 则 } \Delta_r G_m = 0, \text{ 平衡状态} \\ \text{当 } Q > K^\ominus, \text{ 则 } \Delta_r G_m > 0, \text{ 反应逆向自发进行} \end{cases}$$

13. 范特霍夫等压方程式: 某一反应在不同温度  $T_1$  和  $T_2$  时的平衡常数分别为  $K_1$  和  $K_2$ , 则

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$14. \text{化学反应的速率: 用单位时间单位体积内发生的反应进度} \quad v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}, \text{ 单位 } \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

15. 速率方程和反应级数



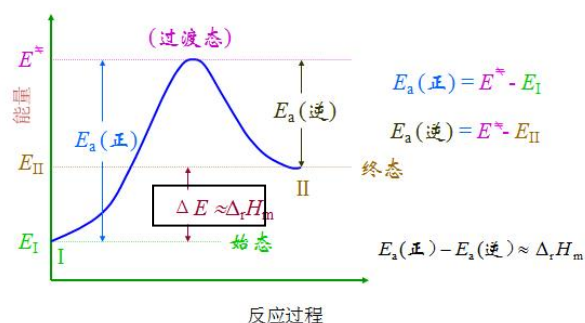
16. (基)元反应: 由反应物一步直接生成产物

17. 一级反应的三个特征:  $\ln\{c\}$  对  $t$  作图为一横线;  $t_{1/2}$  与反应物起始浓度无关; 速率常数  $k$  的量纲为  $(\text{时间})^{-1}$

18. 阿伦尼乌斯公式

$$\ln\{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\{A\} \longrightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (E_a \text{ 为活化能, } k \text{ 为速率常数})$$

19. 反应的活化能



|              | 分子总数 | 活化分子分数 | 活化分子总数 | 反应速率 |
|--------------|------|--------|--------|------|
| 增大浓度(或压力)    | ↑    | —      | ↑      | ↑    |
| 升高温度         | —    | ↑      | ↑      | ↑    |
| 使用催化剂(降低活化能) | —    | ↑      | ↑      | ↑    |

20. 加快反应速率(如表)

加快反应速率

## 21. 催化剂

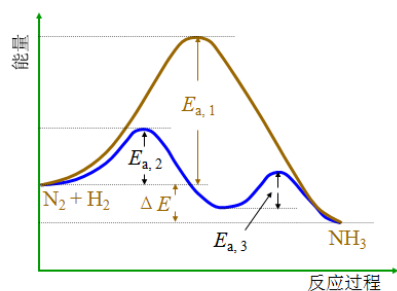


图2.5 合成氨反应

### 催化剂的主要特征

- (1) 改变反应途径，降低活化能，使反应速率增大
- (2) 只能改变达到平衡的时间而不能改变平衡的状态
- (3) 有特殊的选择性
- (4) 对某些杂质特别敏感

#### 助催化剂

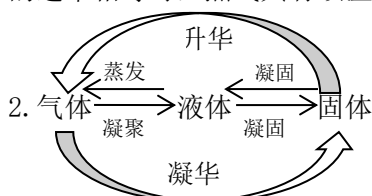
合成氨的铁催化剂 $\alpha\text{-Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ 中 $\alpha\text{-Fe}$ 是主催化剂， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等是助催化剂。

#### 催化剂毒物

如CO可使合成氨铁催化剂中毒

## 第3章 水溶液化学

1. 与溶液中溶质的独立质点数有关(溶液的**依数性**，也称**稀溶液定律**)：粒子数越多，溶液的蒸气压(当凝聚和蒸发的速率相等时，蒸气具有该温度下的压力)、凝固点越低；沸点和渗透压越高



相同溶剂温度升高，蒸气压增大

3. (往溶剂中加入难挥发的溶质) 蒸气压下降：同一温度下，**纯溶剂**蒸气压(大)与**溶液**蒸气压(小)之差；**溶液浓度越大，溶液的蒸气压下降越多**

4. 质量摩尔浓度  $m$ ：**1kg 溶剂中所含溶质的物质的量**，SI 单位  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$   $m_B = n_B/w_A$

$n_B$  — 溶质 B 的物质的量，单位为 mol， $w_A$  — 溶剂的质量，单位为 kg

摩尔分数(或物质的量分数)：任何一物质的量除以溶液中的总物质的量，用  $x_n$  表示

5. 在一定温度下，难挥发的非电解质稀溶液的**蒸气压下降  $\Delta p$**  与**溶质的摩尔分数成正比**

$\Delta p = p_A \cdot x_B = k \cdot m_B$  其中  $x_B$  是溶质 B 在溶液中的摩尔分数， $k$  为蒸气压下降常数， $m_B$  为溶液的质量摩尔浓度， $p_A$  是**纯溶剂的蒸汽压**

6. 溶液的沸点上升：**难挥发物质的溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点**

$\Delta T_{bp} = T_{bp} - T_b = k_{bp} \cdot m$   $k_{bp}$  称为溶剂的**摩尔沸点上升常数**，单位为  $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. 凝固点的降低： $\Delta T_{fp} = T_{fp} - T_f = k_{fp} \cdot m$   $k_{fp}$  称为溶剂的**摩尔凝固点下降常数**

NOTICE:  $K_{fp}, k_{bp}$  只与溶剂种类有关 同种溶剂： $k_{fp} > k_{bp}$  (**即凝固点下降多**)

冰水共存温度  $0^\circ\text{C}$ ；水汽共存点  $100^\circ\text{C}$

水的蒸气压小于冰的蒸气压

8. 渗透现象：被半透膜隔开的两边溶液的**浓度不等**(**单位体积内溶质的分子数不等**)，**溶剂通过半透膜进入溶液或溶剂从稀溶液通过半透膜进入浓溶液的现象(单向扩散)**

渗透压：阻止渗透进行所施加的最小外压，用  $\Pi$  表示， $\Pi V = nRT$  或  $\Pi = nRT/V = cRT$  (是溶剂分子渗透的结果)

等渗溶液：渗透压与人体内的**基本相等**的溶液

反渗透：若**外加在溶液上的压力大于渗透压**，则会**使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动**，使纯溶剂体积增加的过程广泛用于**海水淡化、工业废水的处理及溶液的浓缩等**

9. 解离度：溶液中**已解离**的电解质的分子数与电解质总分子数之比：解离度  $\alpha = \frac{\text{已解离的电解质浓度}}{\text{电解质的起始浓度}} \times 100\%$

10.1 酸碱电离理论(阿氏水离子论)：在水溶液中解离时所生成的**正离子全部是  $\text{H}^+$  的化合物是酸**；所生成的**负离子全部是  $\text{OH}^-$  的化合物是碱**

2) 酸碱质子理论(适用于水溶液，也适用非水溶液)：凡能**给出质子**的物质都是**酸**；凡能**结合质子**的物质都是**碱**



## 酸 质 子 + 碱

11. 酸碱共轭关系：酸与对应的碱相互依存、相互转化的关系。酸失去质子后形成的碱被称为该酸的共轭碱；碱结合质子后形成的酸被称为该碱的共轭酸

12. 共轭酸与它的共轭碱一起称为共轭酸碱对（**酸越强，其共轭碱越弱**）

HAc/Ac<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O, HCN/CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>

13. 两性物质: H<sub>2</sub>O, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (所有酸式根)

无盐的概念: NH<sub>4</sub>Cl (酸碱复合物)

14. 大多数酸和碱溶液都存在解离平衡，其平衡常数称为解离常数 K<sub>a</sub> (酸) 或 K<sub>b</sub> (碱)

15. 一元弱酸

$$K_a = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \approx c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{K_a / c}$$

$$c(H^+) = ca = \sqrt{K_a c}$$

★  
氢离子的单位为摩尔每立方分米，求 K 和 α 时无需化单位

16. 一元弱碱

$$c(OH^-) = \sqrt{K_b c}$$

$$c(H^+) = K_w / c(OH^-)$$

$$pH = -\lg\{c(H^+)\}$$

17. 水的离子积 K<sub>w</sub>=1.0\*10<sup>-14</sup>

18. 同离子效应：在弱酸的溶液中加入该酸的共轭碱，或在弱碱的溶液中加入该碱的共轭酸，使得弱酸或弱碱的解离度大大下降的现象，如 HAc 的水溶液中加入 NaAc，使得 HAc 解离平衡向左移动，HAc 的解离度降低

19. 缓冲溶液：对外加的酸和碱具有缓冲能力的溶液

以 HAc 和 NaAc 的混合溶液为例：



系统中大量 HAc、Ac<sup>-</sup> 存在，使 H<sup>+</sup> 相对较少。当溶液中加入少量强酸时，H<sup>+</sup> 与 Ac<sup>-</sup> 结合生成 HAc，使 H<sup>+</sup> 的浓度保持基本不变；若往系统加入少量强碱，则 H<sup>+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 结合生成 H<sub>2</sub>O，使 HAc 解离平衡右移，HAc 的浓度减少，而 H<sup>+</sup> 的浓度仍保持基本不变

组成缓冲溶液的一对共轭酸碱：HAc-Ac<sup>-</sup> / NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NH<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等

20. 缓冲溶液的 pH：共轭酸 = 共轭碱 + H<sup>+</sup>

$$K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(\text{共轭碱})}{c(\text{共轭酸})}$$

$$c(H^+) = K_a \cdot \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})} = -\lg \left( K_a \cdot \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})} \right)$$

其中 K<sub>a</sub> 为共轭酸的解离常数，pK<sub>a</sub> 为 K<sub>a</sub> 的负对数

缓冲能力主要与以下因素有关：

a) 缓冲溶液中共轭酸的 pK<sub>a</sub> 值：缓冲溶液的 pH 在其 pK<sub>a</sub> 值附近时，缓冲能力最大

b) 缓冲对的浓度：缓冲对的浓度均较大时，缓冲能力较大

c) 缓冲对的浓度比：为 1:1 或相近 (0.1~10) 时，缓冲能力较大

21. 一般认为，当缓冲对的浓度比在 0.1 和 10 之间才具有缓冲作用

因此，缓冲溶液的 pH 和 pK<sub>a</sub> 之间有以下关系：pH = pK<sub>a</sub> ± 1 (pK<sub>a</sub> 可查附录)

22. 难溶盐的定义：习惯上将 100gH<sub>2</sub>O 中溶解度小于 0.01g 的物质称作难溶物

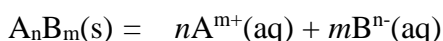
多相离子平衡：难溶电解质在水溶液中，溶解和结晶速率相同，存在固体和溶液中离子之间的动态平衡  
**难溶**（还是会有溶解的，如沉淀）VS **不溶**

23. 溶度积：难溶电解质的饱和溶液中，当温度一定时，其离子浓度的乘积为一常数，这个平衡常数 K<sub>sp</sub>

$$K_{sp}(A_nB_m) = \{c^{eq}(A_{m+})\}^n \cdot \{c^{eq}(B_{n+})\}^m$$

**同类型的物质可以用 K<sub>sp</sub> 的大小判断溶解度，不同类型时不能判断**

24. 溶度积规则





$Q_c = c(A^{m+})^n \cdot c(B^{n-})^m$   $Q_c$  为任意状态下有关离子浓度的乘积即**浓度商**

$Q_c > K_s$  有沉淀析出直至达饱和  $Q_c = K_s$  溶解达平衡, **饱和溶液**  $Q_c < K_s$  无沉淀析出, 或**沉淀溶解**

25. 沉淀溶解的条件: 降低溶度积常数中相关离子的浓度, 使得  $Q_c < K_s$

1) 利用酸碱反应

2) 利用氧化还原反应

3) 利用络合(配位)反应 ( $AgCl(s) + NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ )

26. 同离子效应: 在**难溶电解质**饱和溶液中, 加入含有与难溶物**组成中相同离子**的强电解质, 使难溶电解质的**溶解度降低**的现象

27. 沉淀转化应用:  $CaSO_4$  不溶于酸, 难以除去。若用  $Na_2CO_3$  溶液处理, 可转化为更难溶但质地疏松、易溶于酸的物质—— $CaCO_3$

## 第4章 电化学与金属腐蚀

1. 原电池: 将氧化还原反应的化学能转变为电能的装置(分别在**两只烧杯**中进行, 用**盐桥**{含有琼胶的饱和氯化钾溶液}联系)

原电池是由两个半电池组成的; 半电池中的反应就是半反应, 即电极反应, 因此将半电池又叫电极

电池反应:  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

正极反应:  $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$  {得电子被还原发生还原反应, 是氧化剂(即氧化态), 反应使化合价降低}

负极反应:  $Zn^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$  {失电子被氧化发生氧化反应, 是还原剂(即氧化态), 反应使化合价升高}

★ **得电子者氧化剂, 发生还原反应, 化合价升高是被氧化, 化合价降低是被还原**

**原电池: “负氧正还” VS 电解池: “阳氧阴还”**

电子通过**导线**, **离子**通过**盐桥**(正离子流向铜, 负离子流向锌)

图示表示:

$(-) Zn | Zn^{2+}(c_1) || Cu^{2+}(c_2) | Cu (+)$  “|”表示两相的界面, “||”表示盐桥, 盐桥两边是所处的溶液  
电势: Zn—低, Cu—高

2. 常见电极类型

| 电极类型   | 电对(举例)            | 电极                                |
|--------|-------------------|-----------------------------------|
| 金属电极   | $Zn^{2+}(c)   Zn$ | $Zn^{2+}/Zn$                      |
| 非金属电极  | $Cl_2/Cl^-$       | $Cl^-(c)   Cl_2(p)   Pt$          |
| 氧化还原电极 | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}(c_1), Fe^{2+}(c_2)   Pt$ |
| 难溶盐电极  | $AgCl/Ag$         | $Cl^-(c)   AgCl   Ag$             |

3. 法拉第: 单位物质的量的电子所带电荷量(F)  $1F=96485C/mol$

4. 电池反应: 原电池放电过程所发生的化学反应, 是两电极上的电极反应之和

5. 标准摩尔生成吉布斯函数与标准电动势的关系:  $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$

电动势的能斯特方程:  $E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{产物})/c]^\nu}{[c(\text{反应物})/c]^\nu}$

电极电势的能斯特方程:  $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.05917V}{n} \lg \frac{[c(\text{氧化态})/c]^\nu}{[c(\text{还原态})/c]^\nu}$  (n表示转移的电子数)

**注意:** 1) 电极反应中某物质若是气体, 则用相对分压  $p/p^\ominus$  (100kPa) 表示 2) 纯液体、纯固体不表示在式中  
电极电势:  $\varphi(\text{氧化态/还原态})$

标准电动势:  $E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{正极}) - \varphi^\ominus(\text{负极})$  电动势:  $E = \varphi(\text{正极}) - \varphi(\text{负极})$

注意: 1) 人为规定标准氢电极电势  $\phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$

2) 电势越大氧化性越强, 电势越小还原性越强

3)  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$  与  $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Zn}$   $\phi^\ominus$  数值相同

4)  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$  与  $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$   $\phi^\ominus$  数值相同

## 6. 氧化还原反应方向的判断

|                          |                 |
|--------------------------|-----------------|
| $E > 0$ 即 $\Delta G < 0$ | 反应正向自发          |
| $E = 0$ 即 $\Delta G = 0$ | 反应处于平衡状态        |
| $E < 0$ 即 $\Delta G > 0$ | 反应正向非自发(逆过程可自发) |

7. 氧化还原反应进行程度的衡量: 氧化还原反应标准平衡常数  $K^\ominus$  的大小

可由公式:  $K = \frac{nE}{0.05917 \text{ V}}$  求得

## 8. 化学电源

1) 一次电池: 放电后不能充电或补充化学物质使其复原的电池

锌-锰干电池 (1.5 伏, 携带方便) / 锌-氧化汞电池 (能量高, 电压平稳, 但不环保) / 锂-铬酸银电池 (能量高, 稳定)

2) 二次电池: 放电后通过充电使其复原的电池

铅蓄电池 (廉价, 实用, 太笨重)

3) 连续电池: 在放电过程中可以不断地输入化学物质, 通过反应把化学能转变成电能, 连续产生电流的电池  
燃料电池

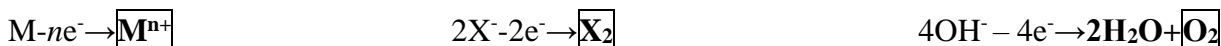
9. 电解: 利用外加电能的方法迫使反应进行的过程, 电能转变为化学能

电解池: 阳极氧化, 阴极还原

10. 电解池中两极的电解产物

在**阳极**上进行氧化反应的首先是析出**电势**(考虑超电势因素后的实际电极电势)代数值**较小**的还原态物质; 在**阴极**上进行还原反应的首先是析出**电势代数值较大**的氧化态物质

阳极析出的物质: 金属电极,  $\text{X}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , 含氧酸根 (还原态)



阴极析出的物质: 不活泼金属正离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ),  $\text{H}^+$ , (活泼金属离子(如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )在水溶液中不放电) (氧化态)



## 11. 电解的应用

1) 电镀: 应用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的过程, 既可防腐蚀又可起装饰的作用 (电镀液一般为含镀层金属配离子的溶液)

2) 阳极氧化: 用电解的方法通以阳极电流, 使金属表面形成氧化膜以达到防腐耐蚀目的的一种工艺

3) 电刷镀: 把适当的电镀液刷镀到受损的机械零部件上使其回生的技术

## 12. 腐蚀的分类

A. 化学腐蚀: 金属与周围介质直接发生氧化还原反应而引起的腐蚀 (钢铁的高温氧化脱碳、石油或天然气输送管部件的腐蚀等)

B. 电化学腐蚀: 金属与周围介质发生电化学作用而引起的金属腐蚀 (钢铁在潮湿的环境中生锈)

1) 析氢腐蚀(酸性较强的条件下, 产生氢气)阴极产生氢气

2) 吸氧腐蚀 (弱酸性或中性条件下) 阴极氧气被还原

3) 差异充气腐蚀

### 13. 金属腐蚀的防止

- 1) 改变金属的内部结构
- 2) 保护层法
- 3) 缓蚀剂法 (无机缓蚀剂, 有机缓蚀剂, 气相缓蚀剂)
- 4) 阴极保护法

牺牲阳极保护法: 用较活泼的金属或其三元合金如(Zn、Al)连接在被保护的金属上, 被保护的金属作为腐蚀电池阴极而达到不遭腐蚀的目的 (腐蚀电池)

外加电流法: 将被保护金属与另一附加电极作为电解池的两个电极, 被保护金属作为电解池阴极, 在直流电的作用下阴极受到保护 (电解池)

## 第 5 章 物质结构基础

1. 波函数:  $\lambda = h/mv$  ( $\lambda$  为粒子波的波长;  $v$  为粒子的速率,  $m$  为粒子的质量)

2. 薛定谔方程:  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \phi; \quad y = r \cdot \sin \theta \sin \phi; \quad z = r \cdot \cos \theta; \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2;$$

### 3. 量子数

a. 主量子数  $n$  ( $n=1, 2, 3, 4 \cdots$  对应电子层 K, L, M, N  $\cdots$ )

- 表示核外的电子层数并确定电子到核的平均距离
- 确定单电子原子的电子运动的能量

$n$  的值越大, 离核的平均距离越远, 电子能级就越高

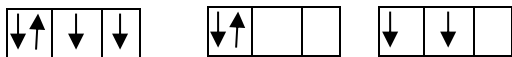
b. 角量子数  $l$  (电子亚层) 受限于  $n$

- $l$  的取值:  $l = 0, 1, 2, 3, \cdots, (n-1)$
- $l = 0, 1, 2, 3$  的原子轨道习惯上分别称为 s、p、d、f 轨道
- 表示亚层, 基本确定原子轨道的形状
- 对于多电子原子, 与  $n$  共同确定原子轨道的能量

c. 磁量子数  $m$

- $m$  的取值:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, l$ , 共可取  $2l + 1$  个值
- 确定原子轨道的伸展方向 (注: s—1, p—3, d—5, f—7)

d. 自旋量子数  $m_s$



对

错

对

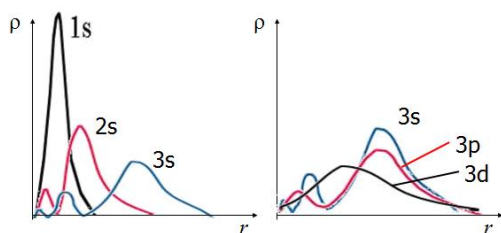
4. 电子云: 空间某单位体积内找到电子的概率分布的图形, 故也称为概率密度

氢原子基态波函数的平方: (表明 1s 电子出现的概率密度是离核距离  $r$  的函数,  $r \downarrow$ , 概率密度  $\uparrow$ )

氢原子基态电子云呈球状

注意: 波函数角度分布有正、负之分, 电子云角度分布无正、负之分

电子云的径向分布 (即离核远近情况)





当主量子数增大时，离核的距离越来越远；当主量子数相同时，角量子数可取不同的值

## 5. 多电子原子轨道的能级

1) 主量子数  $n$  相同时， $l$  越大，能量越高  $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$

2) 角量子数  $l$  相同时， $n$  越大，能量越高  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$

3) 当主量子数  $n$  和角量子数  $l$  都不同时，可以发生能级交错的现象  $E_{4s} < E_{3d}, E_{5s} < E_{4d} < E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$

若  $n, l$  都相同的轨道，能量相同，称为**等价轨道**。

## 6. 核外电子分布原理与方式

1) 泡里不相容原理：在同一个原子中，不允许两个电子的四个量子数完全相同，即同一个原子轨道**最多只能容纳两个电子，且自旋相反**（量子数为  $n$  的电子层内允许排布的电子数**最多为  $2n^2$  个**）

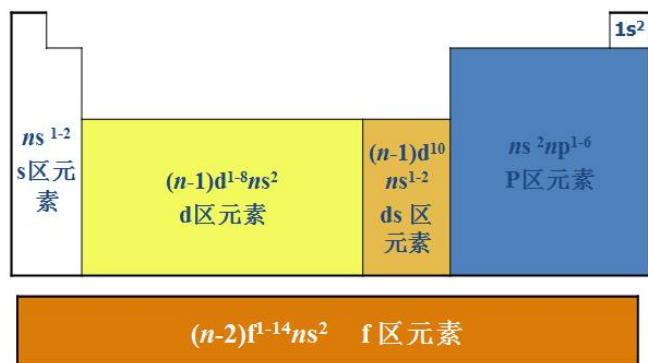
2) 能量最低原理

3) 洪德规则：当电子在  $n, l$  相同的数个等价轨道上分布时，每个电子尽可能占据磁量子数不同的轨道且自旋平行  
补充：当相同能量的轨道为**全充满、半充满或全空**的状态时，**能量较低，比较稳定**

## 7. 原子与离子的特征电子构型（电子分布式）1-30 号元素

## 8. 多电子原子轨道的能量估算 $E \propto (n + 0.7l)$

## 9. 元素周期表分区



当特征电子构型只含 s 轨道电子(通式为  $ns^{1-2}$ )时，分为 s 区；当特征电子构型中 s 轨道已满，p 轨道电子数为 1~6(通式为  $ns^2np^{1-6}$ )时，分为 p 区；s 区和 p 区元素又称为**主族元素**；当特征电子构型中内层 d 轨道电子数为 1~8（通式为  $(n-1)d^{1-8}ns^2$ ）时，分为 d 区。内层 d 轨道电子数为 10，外层 s 轨道电子数为 1~2（通式为  $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ ）时，分为 ds 区

## 10. 原子半径

在同一周期中，从左到右减小；在同一族中，从上到下增加

11. 第一电离能：处于基态的 1mol **气态原子**失去一个电子成为气态+1 价阳离子所需吸收的能量，单位 kJ/mol

规律：原子半径 **r** 大时，电子离核远，受核的引力小，较易电离，从而**电离能较小**

金属活泼性越强，电离能越小

同一周期中，自左至右，第一电离能一般增加；同一族中，主族元素自上而下第一电离能依次减小

12. 电负性：元素的原子在分子中吸引电子的能力，反映了元素的金属性和非金属性强弱

电负性是一个相对数值，在同一周期中，从左到右电负性增加；在同一族中，自上而下电负性下降  
一般金属元素（除铂系外）的电负性数值小于 2.0，而非金属元素（除 Si 外）则大于 2.0

## 13. 元素的氧化值



- 1)  $\text{HgCl}_2$  分子 直线型、两个  $\text{sp}$  杂化轨道性质完全相同、成键轨道夹角为  $180^\circ$
- 2)  $\text{BF}_3$  分子 平面三角形、三个  $\text{sp}^2$  杂化轨道、成键轨道夹角为  $120^\circ$
- 3)  $\text{CH}_4$  ( $\text{CCl}_4$ 、金刚石) 分子 正四面体结构、四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道、成键轨道夹角为  $109^\circ 28'$
- 4)  $\text{NH}_3$  分子 三角锥形、极性分子、成键轨道夹角为  $107^\circ$
- 5)  $\text{H}_2\text{O}$  分子 V 字形、极性分子、 $104^\circ 40'$

19. 分子间作用力：范德华力（取向力、诱导力、色散力）、氢键、疏水作用等，比化学键要弱得多，**范德华力存在于所有分子中**

范德华力的特点：永远存在于分子间的弱相互作用；短程力；没有方向性、没有饱和性；**以色散力为主**

- 1) 取向力（正负相吸）：分子固有电偶极之间的作用力，存在于极性分子中
- 2) 诱导力：固有偶极与诱导偶极之间的作用力，存在于极性分子之间或极性分子与非极性分子之间
- 3) 色散力（最主要）：当非极性分子相互靠近时，由于电子和原子核的不断运动，正负电荷中心不能始终保持重合，**产生瞬间偶极**，瞬间偶极之间的相互作用

色散力存在于所有分子之间，同类型分子距离相等时，**相对分子质量越大，其色散力越大**

★非极性分子与非极性分子之间只存在色散力；极性分子之间存在色散力、诱导力、取向力

只有当分子的极性很大时（如  $\text{H}_2\text{O}$ ）才以色散力为主

- 4) 氢键：负性很大的原子 X (**F、O、N**) 与 H 原子成键时，由于 X 吸引电子的能力很强，使氢原子带有较多正电荷，它与另一个电负性大且半径又小的原子 Y (F、O、N) 形成氢键 (F-H/O-H/N-H)  $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$

20. 分子间力和氢键对物质性质的影响

- 1) 分子间氢键使物质的熔点和沸点大幅升高，无氢键时，同类单质和化合物的熔点和沸点随分子摩尔质量的增加而升高
- 2) 物质的溶解性：极性溶质易溶于极性溶液；非极性溶（弱极性）易溶于非极性（弱极性）溶液  
 $\text{I}_2$  溶于乙醇、 $\text{CCl}_4$ ；离子键—极性大

21. 晶体（固定形状、熔点、各向异性）结构

- 1) 离子晶体：点阵点上的物质微粒是**正、负离子**，粒子之间作用力是**离子键力**

特点：熔点高，硬度大，质脆，延展性差，融状态可导电；离子晶体的熔点、硬度等性质主要与**晶格能**有关  
晶体的晶格能：298.15K，标准状态下，由气态正、负离子**形成单位物质的量的离子晶体所释放的能量**

- 2) 原子晶体：点阵点上的物质微粒是**原子**，微粒之间的作用力是**共价键**

特点：一般低配位、硬度高，强度大与熔点高

金刚石， $\text{SiC}$ ， $\text{SiO}_2$ （方石英）， $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，BN，AlN

- 3) 金属晶体：点阵点上的物质微粒是**金属离子**，微粒之间作用力是**金属键** **书 P195 表格**

特点：展延性；导电导热性；金属晶体的硬度、强度、熔点等相差很大

**金属钨熔点最高；汞硬度最低；铬硬度最高；氢沸点最低；自然界金刚石硬度最高**

- 4) 分子晶体：点阵点上的物质微粒是**分子**，微粒之间作用力是**分子间力**

★熔点，若有氢键则高，无氢键看分子量

## 第 6 章 无机化合物

### 1. 单质的熔点、沸点、硬度

单质的熔点、沸点和硬度一般具有相同的变化趋势，即熔点高的单质其沸点一般也高，硬度也较大

第 2、3 周期元素的单质：从左到右，逐渐升高，**第四主族的元素最高**，随后降低

第 4、5、6 周期元素的单质：从左到右，逐渐升高，第六副族的元素最高，随后总趋势是逐渐降低

### 2. 金属单质活泼性规律



FeO 黑色粉末；Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（氧化性高） 棕红色或黑色粉末、氧化性高、具有两性；Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>（FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>） 黑色晶体、有磁性  
**铁丝燃烧生成四氧化三铁**

#### 9. 酸碱性

从左到右(同周期)：酸性增强，碱性减弱；自上而下(同族)：酸性减弱，碱性增强

高价态的酸性比低价的态强；低价态的碱性比高价态的态强

#### 10. 氯化物

活泼金属的氯化物：钾、钠、钡的氯化物在水中解离并水合，但不与水发生反应；不太活泼金属的氯化物：镁、锌、铁等氯化物会不同程度地与水发生反应(水解)，酸性增强；非金属氯化物：除CCl<sub>4</sub>外，高价态氯化物与水完全反应