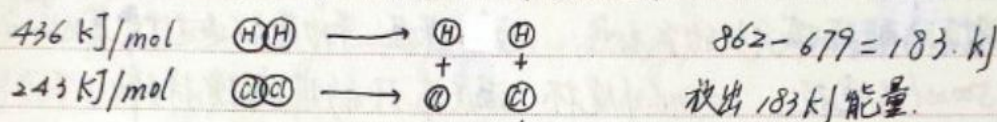


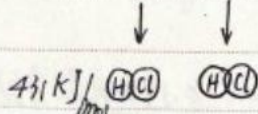
化学反应与能量

1. 焓变: ΔH 等压条件下 = 反应热 (kJ/mol)



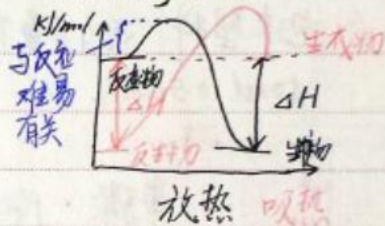
$$862 - 679 = 183 \text{ kJ}$$

放出 183 kJ 能量



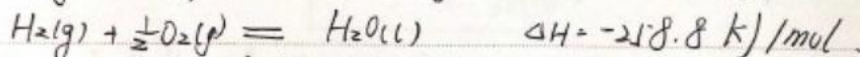
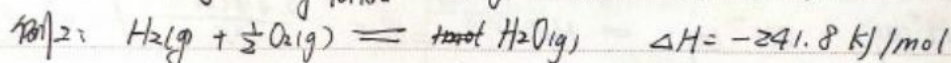
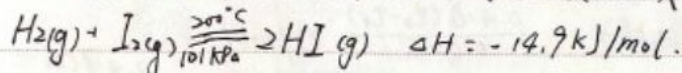
$$\Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol} \quad (\text{实验测得})$$

(生成物能量 - 反应物能量)



2. 热化学方程式

例1: 200°C / 101 kPa + 1 mol H_2 与 1 mol I_2 蒸气完全反应生成 HI.



25°C / 101 kPa 可不注明条件

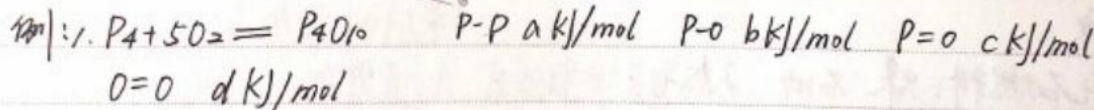
ΔH 正号也要标

① 注明聚集状态

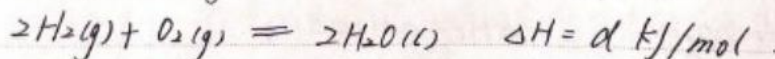
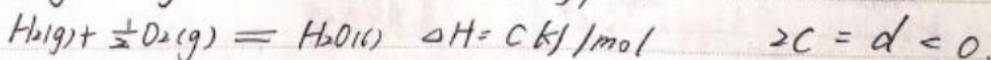
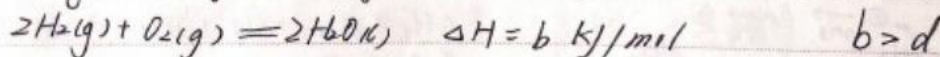
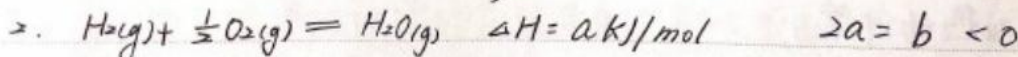
② 化学计量数只代表物质的量, 不能表示分子个数



$$6a + 5d - 12b - 4c$$



$$\Delta H = -(4c + 12b - 6a - 5d) \text{ kJ/mol}$$



中和热 (酸碱中和生成 1 mol 水时放出的热量)

CH_3COOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 1 mol 水, 中和放出的热量被弱电解质电离消耗, H_2SO_4 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 生成 1 mol 水时同时生成 BaSO_4 , 不能测定中和热.

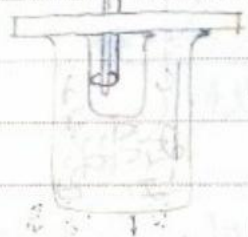
条件: 强酸强碱的稀溶液, 只生成 H_2O

中和热的测定

目的: 测定强酸强碱反应的反应热, 注意保温, 节约药品 (通过计算算出 1mol 生成物)

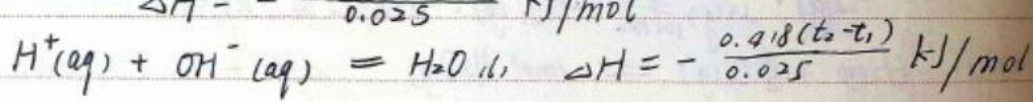
用品: 500ml 大烧杯, 100ml 小烧杯, 温度计, 环形玻璃搅拌棒 (上下), 泡沫塑料, 两个量筒.

$50\text{ml } 0.5\text{mol/L HCl}$ $50\text{ml } 0.55\text{mol/L 的 NaOH 溶液}$
保证 HCl 完全反应

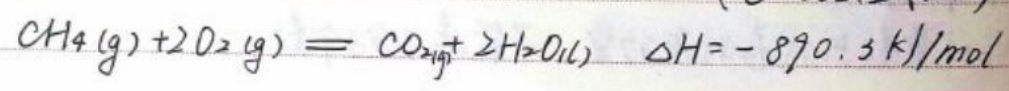


步骤 P5

$100\text{g } 4.18\text{J/(g}\cdot\text{C)}$
 $(m_1 + m_2) \cdot c \cdot (t_2 - t_1) = 0.418(t_2 - t_1) \text{ kJ}$
 $\Delta H = - \frac{0.418(t_2 - t_1)}{0.025} \text{ kJ/mol}$



燃烧热 101kPa , 1mol 物质完全燃烧生成稳定的氧化物时放出的热量
($\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$, 或 H_2O 必为液态)

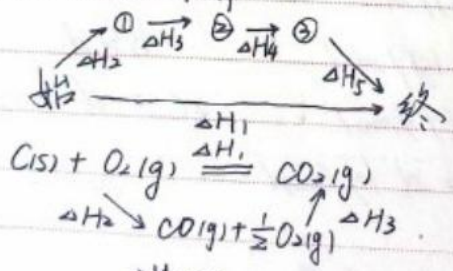


能源

再生化石燃料: 煤 石油 天然气

再生: 光 水 风

3. 化学反应热的计算:

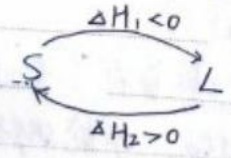


$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$

盖斯定律

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$



$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

已知: ① $\text{FeO}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H_1 = -25\text{ kJ/mol}$.

② $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H_2 = -47\text{ kJ/mol}$

③ $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H_3 = +19\text{ kJ/mol}$.

则 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H = ?$

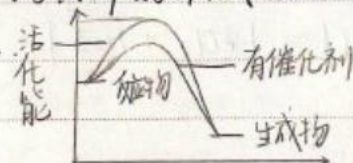
第二章 反应速率和化学平衡.

§1. 反应速率

1. 有效碰撞. 有足够的能量, 合适的取向.

2. 活化分子. 能发生有效碰撞的分子.

活化能. 活化分子具有的最低能量和反应物的平均能量的差值



催化剂: 降低活化能使反应变得容易发生.

3. 反应速率的表示

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$



0.1 mol/L.min 0.3 mol/L.min 0.2 mol/L.min.

4. 影响反应速率的因素

1. 浓度. 浓度越大, 反应速率越快

2. 压强 (对气体参加的反应).

影响浓度的压强变化才影响反应速率

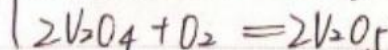
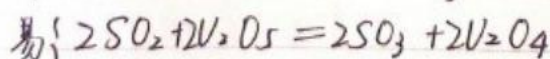
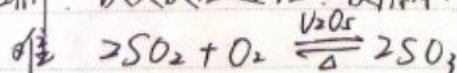
3. 温度. 温度越高, 反应越快

(大部分)

活化分子增多.

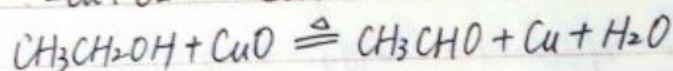
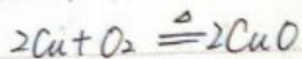
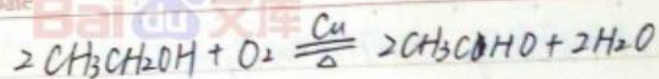
粒子运动速度大, 碰撞机会多

4. 催化剂. 改变反应途径, 使原本难发生的反应易发生



Date

Baidu 文库



浓度(增大) → 单位体积分子总数增多

压强(增大)

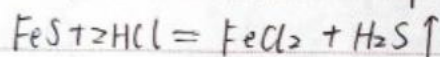
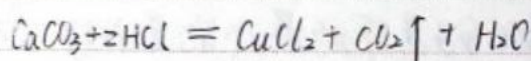
提高单位时间单位体积内活

升温 → 单位体积内活化能分子

化能分子数

催化剂 / 百分含量

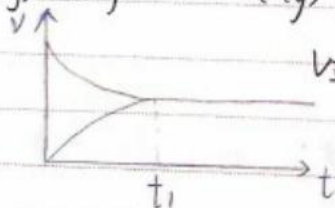
启普发生器



化学平衡

1. 可逆反应

2. 化学平衡状态



$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$ 动态平衡

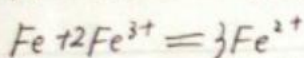
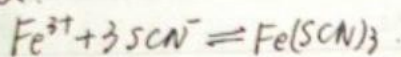
一定条件下, 可逆反应中当正反应速率等于逆反应速率时, 反应混合物中各组成的百分含量保持不变的状态

$$\text{转化率} = \frac{\text{平衡时转化了的量}}{\text{起始时原有的量}} \times 100\%$$

平衡状态的判断:

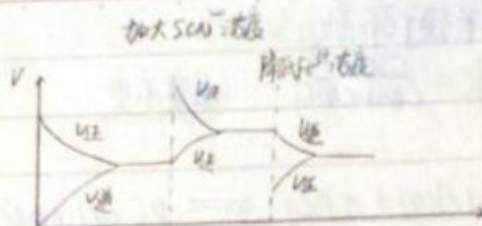
影响平衡的因素

1. 浓度

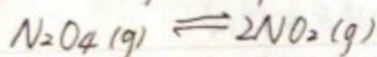


增大反应物浓度或减小生成物浓度 ($V_{\text{正}} > V_{\text{逆}}$)

则平衡向正反应方向移动

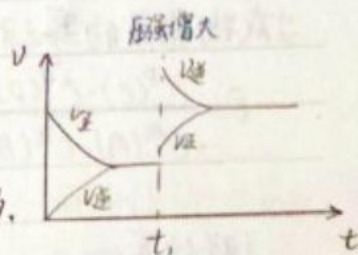


2. 压强 (只影响气体浓度)

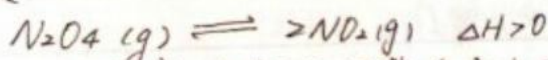


增大压强, 平衡向气体体积减小的方向移动

减小压强, 平衡向气体体积增大的方向移动

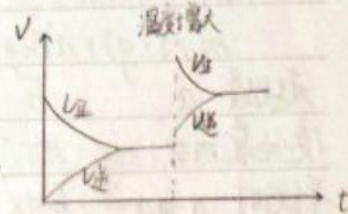


3. 温度



升高温度, 平衡向吸热反应方向移动

降低温度, 平衡向放热反应方向移动



4. 催化剂 缩短达到平衡所需的时间

不能使平衡移动

勒夏特列原理: 改变影响平衡的因素之一, 平衡总是向减弱这种改变的方向移动

工业合成氨条件的选择

1. 温度 温度越高反应速率越快

平衡时 NH_3 的百分含量越低

500°C 左右 (催化剂在 500°C 左右催化活性最大)

2. 压强 压强越大, 反应速率越快

平衡时 NH_3 的百分含量越高

$2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7 \text{ Pa}$

3. 催化剂

Date

化学平衡常数:

$$K = \frac{C(\text{产物})}{C(\text{反应物})} \quad \text{温度不变}$$



$$\frac{C^p(C) \cdot C^q(D)}{C^m(A) \cdot C^n(B)} = K \quad \text{仅与温度有关}$$

生成物浓度的幂之积和反应物浓度的幂之积之比是一个常数。

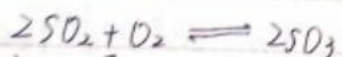
$$Q = \frac{C^p(C) \cdot C^q(D)}{C^m(A) \cdot C^n(B)}$$

若 $Q > K$ 向逆反应移动
若 $Q < K$ 向正反应移动
若 $Q = K$ 达到平衡

相关计算:



| | | | | |
|-----|--------|--------|------|------|
| 起始量 | a | b | 0 | 0 |
| 变化量 | mx | nx | px | qx |
| 平衡时 | $a-mx$ | $b-nx$ | px | qx |



充入过量 O_2 , SO_2 转化率提高.
 O_2 转化率降低.



同温同容充入 N_2O_4 , N_2O_4 转化率降低 (压强增大, 平衡移动).
缩小体积, 新平衡时颜色比原平衡深.

$$K = \frac{C(NO_2)^2}{C(N_2O_4)}$$

例: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 设在 2L 容器中充入 0.6 mol N_2 , 1.6 mol H_2 .
恒温恒容达到平衡, NH_3 的物质的量分数为 $\frac{4}{7}$. 问该条件下 N_2 的转化率及 K 值.

解: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

起始 0.6 1.6 0

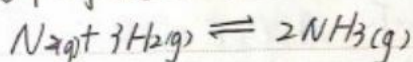
平衡 0.6-x 1.6-3x 2x

$$\frac{2x}{2.2-2x} = \frac{4}{7} \quad x = 0.4 \text{ (mol)}$$

$$\alpha(N_2) = \frac{0.4}{0.6} \times 100\% = 66.7\%$$

$$K = \frac{0.4^2}{0.1 \times (0.2)^3} = 200$$

- 化学平衡的建立与过程无关.



① 1mol 3mol 0

② 0 0 2mol

> 达到平衡时情况完全相同.
等效平衡

例: $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$. 恒温恒容两容器中分别充入 1mol, 2mol HI.

哪个容器中的颜色先达到不变状态.

充 2mol 的容器先达到.

1mol 2mol 与压强无关.

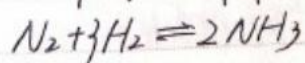
0mol 20mol

等效平衡:



同 T, V.

若 $m+n \neq p+q$. 折算后必须完全等量



1 3 0

0 0 2

a b c

0.1 0.3 1.8

$$a + \frac{c}{2} = 1 \quad b + \frac{3}{2}c = 3 \quad \frac{a}{b} = \frac{1}{3}$$

平衡时A的百分含量 $A\%$ $C(A)$ 体积分数 不变 完全等效

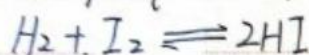


3 3 0

2 0 2

若 $m+n=p+q$ 等比

与压强无关



含量相同

4 5

物质的量不同

8 10

一若器中间有隔板可滑动, 各物质的量如下: A, B, C 均为 4 mol.

D 为 2 mol, E 为 3 mol, F 为 x mol. 当 x 在一定范围内均可通过调

节温度使两侧均平衡. 平衡时隔板恰好在反应容器的中间



(1) 若 $x=6$ 则在右侧起始时向逆反应方向进行 $6+3+2=11 < 12$

(2) 欲使起始维持向该方向移动, x 的取值范围 $\frac{4}{3} < x < 7$

$$3+x+2+0.5x > 12 \quad x > \frac{14}{3}$$

$$3+x+2 < 12 \quad x < 7$$

化学反应进行的方向

无序比有序状态更稳定

熵(S) 有序 \rightarrow 无序 熵增 固 \rightarrow 液 \rightarrow 气

自由能 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

若 $\Delta G < 0$ 反应能自发进行

与反应快慢无关

若 $\Delta G > 0$ 反应不能自发进行

与外界隔离

金钢石

礎

$$\Delta H > 0 \quad \Delta S < 0 \quad \Delta G > 0$$

高温高压下可使其发生

3-1. 弱电解质的电离

一、电解质 非电解质也是化合物

熔融状态下或水溶液中可以导电的化合物

有自由电子, 自由离子

(金屬石墨)

本身电离出的离子导电

強酸

砥石

NaOH. KOH. \cdot

化合物} 电解质

| | |
|------|----------|
| 强电解质 | 全部电离(接近) |
| 弱电解质 | 部分电离, 可逆 |

弱酸
弱碱
根数
水

非电解质、 炔、 醚、 酮。

1. 弱电解质 } 部分共价化合物

强电解质、弱电解质都是共价化合物

H^+ 在水中均以水合氢离子存在. $[H:\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:H]^+$

1 mol/L HCl

1 mol/L CH_3COOH

与Mg反应快

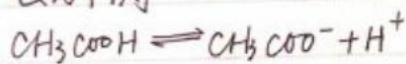
慢

pH 0. CH^+A 4. CH^+B

2. 导电能力: 离子浓度、离子电荷

强电解质溶液与弱电解质的导电能力强。 X

二. 电离平衡



$$(\alpha) \text{电高度} = \frac{\text{平衡时已电离高分子数}}{\text{溶液中原有分子总数}} \times 100\%$$

温度越高, 电离度越大

浓度越小, 电离度越大

大, CH_3COO^- 与 H^+ 碰撞
形成 CH_3COOH 的几率变小.

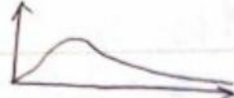
Date: Bai 文库
例: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸 $\alpha = 1.32\%$ 0.001 mol/L 醋酸 $\alpha = 13.2\%$

问谁的氢离子浓度大

$$C_1(\text{H}^+) = C_1 \cdot \alpha_1 = 0.1 \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3}$$

$$C_2(\text{H}^+) = C_2 \alpha_2 = 0.001 \times 13.2\% = 1.32 \times 10^{-4}$$

不断加水, 氢离子浓度逐渐减小.

冰醋酸 加水, CH^+ 先增大, 后减小.
导电能力 

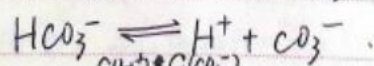
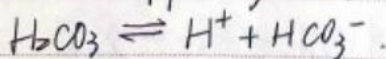
同种溶液, 电离程度越大, 离子浓度往往越少

$$K = \frac{C(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot C(\text{H}^+)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad \text{只与温度有关}$$

在一定强度醋酸溶液中加入少量下列物质

| | NaOH | HCl | CH_3COONa | 水 | 冰乙酸 |
|-----------------|------|-----|---------------------------|---|-----|
| 平衡移动 | 右 | 左 | 左 | 右 | 右 |
| K | — | — | — | — | — |
| $C(\text{H}^+)$ | ↓ | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ |
| 电离度 α | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ |

多元弱电解质分步电离



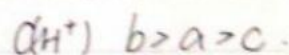
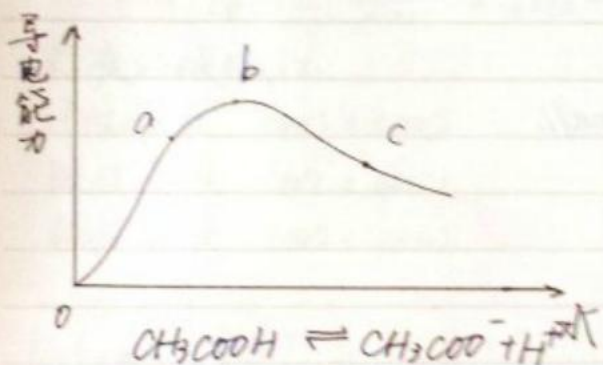
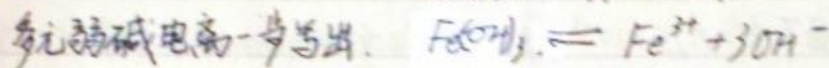
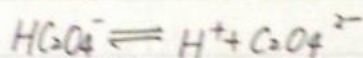
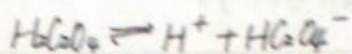
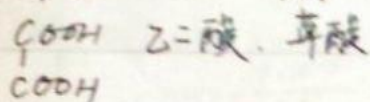
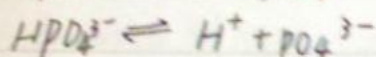
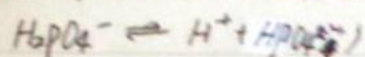
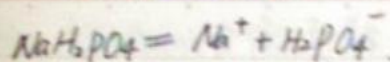
$$K_1 = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{HCO}_3^-)}{C(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

$$K_2 = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{CO}_3^{2-})}{C(\text{HCO}_3^-)}$$

$$K_2 \ll K_1$$

H_3PO_4 三级电离

$$K_1 \gg K_2 \gg K_3$$



电离度 $c > b > a$

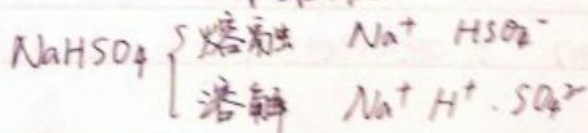
使b点 CH_3COO^- 浓度 \uparrow : ①加入冰醋酸 ②加 OH^- ③加活泼金属
④加 CH_3COONa ⑤加入比 CH_3COOH 弱的酸
对应的盐.

例 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 做如下改变

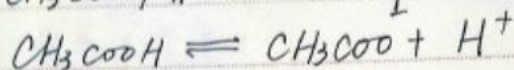
| | 平衡移动 | $c(\text{OH}^-)$ | $n(\text{OH}^-)$ | $c(\text{NH}_4^+)$ | α |
|--|------|------------------|------------------|--------------------|--------------|
| 加水 | 右 | \downarrow | \uparrow | \downarrow | \uparrow |
| 加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 右 | \uparrow | \uparrow | \uparrow | \downarrow |
| 加 NH_4Cl | 左 | \downarrow | \downarrow | \uparrow | \downarrow |



△ 弱电解质的电离 { 熔融状态 只断裂离子键, 不断共价键
水溶液



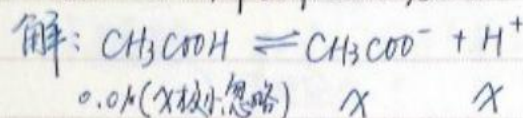
Δ. 1 mol CH_3COOH 和 1 mol HCl 中和的碱一样多 (都有 1 mol H)



随着 H^+ 与 OH^- 中和

相关计算:

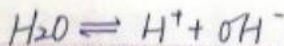
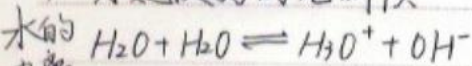
已知 CH_3COOH 常温下 $K = 1.75 \times 10^{-5}$. 0.01 mol/L 的 CH_3COOH 溶液 $c(\text{H}^+) = ?$



$$K = \frac{x^2}{0.01} \quad x = 4.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

§. 2. 水的电离和溶液的酸碱性.

水是极弱的电解质



$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

在电解质稀溶液中, 水的浓度可视为常数.

$$K_w = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

水的离子积常数.

温度升高 K_w 增大.

常温下 $K_w = 1 \times 10^{-14}$.

不仅适用于水, 也适用于电解质稀溶液

二. 溶液的酸碱性 with pH 值.

在水中加入下列物质.

| | 加水 | 加 HCl | 加 NaOH |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $c(\text{H}^+)$ | 不变 | 增大 | 减小 |
| $c(\text{OH}^-)$ | 不变 | 减小 | 增大 |
| $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 大小 | $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ | $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ | $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ |

例1. 常温下

0.01 mol/L 的 HCl, $C(H^+) = ?$

0.01 mol/L 的 NaOH, $C(H^+) = ?$

解: ① $C(H^+) = 0.01 \text{ mol/L}$

$$C(OH^-) = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.01} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

② $C(OH^-) = 0.01 \text{ mol/L}$

$$C(H^+) = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.01} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

溶液的酸碱性

中性溶液 $C(H^+) = C(OH^-)$

酸性溶液 $C(H^+) > C(OH^-)$

碱性溶液 $C(H^+) < C(OH^-)$

$K_w = 1 \times 10^{-14}$ (常温下)

中性溶液 $C(H^+) = C(OH^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

酸性溶液 $C(H^+) > C(OH^-)$ $C(H^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$pH = -\lg C(H^+)$$

常温下中性溶液 $pH = -\lg 1 \times 10^{-7} = 7$

例1. 0.1 mol/L 的 HCl, $pH = 1$

例2. 0.1 mol/L 的 NaOH, $pH = 13$

37°C 时 $K_w = 5.5 \times 10^{-14}$ 此时纯水 $pH =$ _____

$$C(H^+) = \sqrt{5.5 \times 10^{-14}} = 7.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\lg 7.4 \times 10^{-7} = 7 - \lg 7.4 = 6.13$$

酸碱指示剂

| | 变色范围 | 酸色 | 碱色 |
|-----|---------|------|------|
| 石蕊 | 5~8 | 红(5) | 蓝(8) |
| 酚酞 | 8~10 | 无色 | 红 |
| 甲基橙 | 3.1~4.4 | 红 | 黄 |

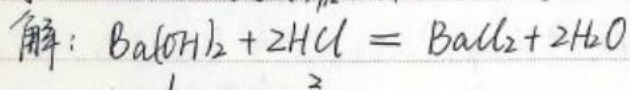
例1. 将2g NaOH溶于水制成500ml溶液 pH=?

解: $C(\text{OH}^-) = \frac{n}{V} = \frac{2/40}{0.5\text{L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$C(\text{H}^+) = \frac{K_w}{C(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{0.1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = 13$$

例2. 0.2 mol/L 的 Ba(OH)₂ 溶液 100 ml 与 0.2 mol/L 的 HCl 100 ml 混合后 pH=?



0.01 0.02

$$C(\text{OH}^-) = \frac{0.01 \times 2}{0.2} = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$C(\text{H}^+) = \frac{K_w}{C(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{0.1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 13$$

例3. 将 pH=1 的盐酸和 pH=3 的盐酸等体积混合 pH 约=?

$$C(\text{H}^+) = \frac{10^{-1} + 10^{-3}}{2} = \frac{10^{-1}}{2}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{10^{-1}}{2} = 1 + \lg 2$$

将 pH=14 NaOH 和 pH=10 的 NaOH 等体积混合 pH = 14 - lg 2

$$C(\text{OH}^-) = \frac{1 + 10^{-4}}{2} = \frac{1}{2}$$

$$C(\text{H}^+) = \frac{K_w}{C(\text{OH}^-)} = 2 \times 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = 14 - \lg 2$$

例4. 将 pH=A 的 NaOH 溶液与 pH=b 的 NaOH 溶液等体积混合 pH=

解: $C(\text{H}^+)_1 = 10^{-a} \quad C(\text{OH}^-)_1 = 10^{a-14}$

$$C(\text{H}^+)_2 = 10^{-b} \quad C(\text{OH}^-)_2 = 10^{b-14}$$

$$C(\text{OH}^-) = \frac{10^{a-14} + 10^{b-14}}{2} = \frac{10^{-14}(10^a + 10^b)}{2}$$

$$C(\text{H}^+) = \frac{10^{-14} \times 2}{10^{-14}(10^a + 10^b)} = \frac{2}{10^a + 10^b}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = \lg(10^a + 10^b) - \lg 2$$