

# 治学集

大学  
大化

大一上



文治学院  
WENZHI COLLEGE

## 写在前面

此次治学集主要是为了大一以及大二在学习大学化学的同学编辑的。本次编辑的蓝本为学校自己制作的白色教材《新大学化学》，尽量与教材内容相匹配相贴近，以便于各位同学结合书本复习。

编写此次治学集的主要目的是由于学校自编教材的整体难度较大，内容过于丰富，对于部分同学来说在复习的过程中可能会抓不住重点，因此我们决定将重要的考点筛选出来并整合起来，以便同学们把握复习的方向以及考试的重点。

其主要内容包括了共计八章的大学化学的主要知识点，我们将重要公式和概念都在治学集中罗列了出来并加以了简单的解释和补充，使同学们能够在阅读的时候形成一定的线性思维。对于重要的考点我们在后面标注了“(重点)”，这部分内容希望同学们能够熟练理解和掌握。

虽然该治学集由同学们参考书本编辑，但由于是从零开始制作所以可能会有少量的遗漏，还请各位同学结合教材复习。如果出现错误还请以教材为准。

如果有想练习题目的同学请首先完成所有《新大学化学》后面的思考题和课后习题，有时间的同学可以练习《大学化学（第二版）》（旧教材）里的思考题和课后习题，由于题型不断变化，所以做课后题较之于刷往年题目一定是受益匪浅的。

务必记住考试前要准备好计算器！

天气渐凉，请各位同学注意保暖

### 制作人员表

#### 制作统筹和安排

部长：唐子杨

#### 封面设计与后期编辑处理

部长：周寒松

#### 主要编辑人员

律·熙、江·阳、陈·欢、王·雨、周寒松

十分感谢参与制作治学集—大学化学知识指导的所有同学！

## 目录

第一章 物质结构与基础 .....	4
第二章 宏观物质及其聚集状态.....	10
第三章 化学热力学 .....	17
第四章 化学反应平衡移动.....	24
第五章 溶液解离与酸碱性.....	28
第六章 电化学基础 .....	30
第七章 化学反应速率.....	32
第八章 溶胶与张力等.....	35

# 第一章 物质结构与基础

## 1.四个量子数 (重点)

### 1) 主量子数 $n$

$n$  值对应电子层。 $n$  值主要决定原子核外电子能量大小、距核的远近。

$n$	1	2	3	4	5	6	7
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q

### 2) 角量子数 $l$

相同  $n$  下不同  $l$  取值对应着同一电子层的不同亚层。 $n$  值决定电子角动量大小、空间角度分布情况。

$n$	$l=0 \sim n-1$			
1	0			
2	0	1		
3	0	1	2	
4	0	1	2	3
亚层符号	s	p	d	f

### 3) 磁量子数 $m$ $m$ 对应轨道，不影响轨道的能量。

$l$	$m=0 \sim \pm l$							等价轨道数
0(s)				0				1
1(p)			+1	0	-1			3
2(d)		+2	+1	0	-1	-2		5
3(f)	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	7

等价轨道：对于  $d$  来说，等价轨道为： $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$

### 4) 自旋磁量子数 $m_s$

决定电子自旋方向，只有  $+1/2$  和  $-1/2$  两个数值， $\uparrow$  表示上自旋， $\downarrow$  表示下自旋。

### 5) 小结：

一组  $(n, l, m)$  确定一个波函数（原子轨道），一组  $(n, l, m, m_s)$  确定一个电子的运动状态（量子态）。

## 2.原子轨道

### 1) 电子云

波函数  $\psi$  没有实际意义，但其平方  $\psi^2$  表示电子在某一点出现的概率密度。形象地将电子在原子核周围的概率分布即  $\psi^2$  称为电子云。电子出现总概率为 90% 的曲面表示电子云的形状和边界，这样的图像称为电子云界面图。

### 2) 原子轨道的形状 $s$ 轨道——球形； $p$ 轨道——哑铃形。



## 3) 多电子原子轨道能级

参见书 P22, 能级组、能级分裂、能级交错(用屏蔽效应和钻穿效应解释)

可用公式  $E = n + 0.7l$  来大致判断能级大小 ( $n$  为主量子数,  $l$  为角量子数)

## 4) 屏蔽效应: 理解屏蔽效应的产生原因

屏蔽效应: 由于电子排斥导致原子核实际(有效)核电荷数下降。

引入屏蔽系数  $\sigma$ , 有效核电荷数  $Z^*$ , 得:

$$Z^* = Z - \sigma$$

有关 Slater 经验规则, 参见书 P24。

## 5) 钻穿效应

$n$  相同,  $l$  越小的电子, 钻穿效应越明显, 能量越低。

钻穿效应和屏蔽效应可以解释原子轨道的能级交错现象, 但该能级交错现象并不适合所有的原子。

## 3. 电子排布与周期性

## 1) 电子排布规则

1) 能量最低原理: 优先占据能量最低的轨道。(半充满或全充满的轨道能量最低)

填充顺序: ***1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p***

2) 泡利不相容原理: 同一原子中不可能存在运动状态(四个量子数)完全相同的电子。

3) 洪特规则: 电子进入在同一电子亚层, 先以自旋状态相同的方式分占不同的轨道, 这样可使原子能量最低。

## 2) 电子排布表示

电子构型: 电子填入轨道中的情况。可用**电子排布式**和**轨道表示式**表示。

电子排布式: 参见 P28 举例

轨道表示式: 参见 P28 举例

## 3) 周期性: 与高中知识相同, 不再赘述。

## 4. 元素性质周期性变化

1) 原子半径: 共价半径, 金属半径, 范德华半径。该三者半径依次增大:  $R_{\text{共}} < R_{\text{金属}} < R_{\text{范}}$

镧系收缩产生的原因: 由于原子核对外层电子屏蔽作用较大, 所以共价半径递减程度很小

2) 电离能: **基态气相原子**失去最外层一个电子成为气态+1 价离子**所需最小能量**叫第一电离能。



通常在元素周期表内越向右上第一电离能越大 (IIA 族和 V 族例外)

3) 电子亲和能: 一个气态原子得到一个电子形成 -1 价离子时放出或吸收的能量。大于零表示放出能量, 小于零表示吸收能量。可以用亲和能理解为得到电子的能力

其变化规律和第一电离能类似, 但要注意 IIA 族和 0 族的亲和能  $E_{aIIA} < 0$ ,  $E_{a0} < 0$

$E_{aO}$ ,  $E_{aF} < E_{aS}$ ,  $E_{aCl}$  (氯) 的原因:

由于 O、F 的原子半径小, 但是电子云密度较大, 所以外侧增加电子时斥力较大

在增加电子时放出的能量更小, 得到电子能力较弱, 所以亲和能比 S、Cl 小

4) 原子电负性: 分子中原子对成键电子的相对吸引力大小。

5) 氧化值: 氧化值 (氧化数) 表示一种元素的原子在化合物中所带的表观电荷数, 与化合价基本一致。多数元素的最高氧化数等于其原子的价层电子总数。

6) 各种属性值的变化规律请参见书 P31-35

## 5. 离子键 (重点)

1) 离子键的特点

**本质就是库仑力, 没有方向性, 没有饱和性**

2) 离子键的强度——晶格能

晶格能: 气态正、负离子形成 1mol 离子晶体时所放出的能量。晶格能越大, 离子晶体的熔点越高, 硬度越大。

3) 离子的极化

离子极化: 离子因变形而出现诱导偶极。其强弱决定于离子的极化力和离子的变形性。

1>极化力: 离子产生电场强度的大小。电场强度越大, 极化能力越强。

极化力取决于离子半径、离子电荷、离子的电子构型。最主要取决于离子电荷数

阴离子半径越大, 电荷数越多, 越容易极化

阳离子半径越小, 电荷数越多, 极化性越强

电子构型与极化能力关系: 8 电子 < 不规则离子 < 18/18+2 电子

## 6. 共价键与分子构型 (重点)

1) 共价键的本质: 来自两原子的自旋方向相反的电子成键, 使能量降低。

2) 特点: **饱和性, 方向性** (最大重叠原理, 同号重叠)

3) 种类:  $\sigma$  键、 $\pi$  键; 极性共价键、非极性共价键。

4) 键参数: 决定了键的性质

a) 键能: 100kPa, 298.15K, 1mol 气态分子 AB 断裂成理想气态原子所吸收的能量叫做 AB 的解离能。而键能就是标态下将 1mol 气态分子拆开成气态原子时, 每个键所需能量 (解离能) 的平均值, 键能用 E 表示。

b) 键长: 两个成键原子 A 和 B 的平均核间距离。

电负性之差越大, 极性越强, 则键长越短

双键比单键的键长更短, 能量更高, 三键更胜



c) 键角：分子中两个相邻共价键之间的夹角。

键角  $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{O}$  的原因：HO 键更短，更稳固，所以被孤电子对挤压更少，键角就更大一些

d) 键矩：两个成键原子对间的偶极矩。

## 6) 杂化轨道理论

1> 杂化是指原子在形成分子的过程中，同一原子中能量相近的不同原子轨道重新组合成一组能量相同的新轨道的过程，形成的新轨道称为杂化轨道。

2> 要点：能量相近的轨道才能相互杂化；

杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道总数；

杂化轨道在空间尽可能取较大的键角。

3> 类型：参见书 P47-48 举例与表格。

不等性杂化：若杂化后形成不完全等同的杂化轨道，则这种杂化称为不等性杂化。

## 7. 分子轨道 (重点)

### 1) 基本要点

分子轨道由原子轨道线性组合而成，组合前后轨道总数不变。

若组合得到的分子轨道能量比组合前的原子轨道能量低，所得分子轨道叫做“**成键轨道**”；反之，叫做“**反键轨道**”；若能量没有明显差别，所得分子轨道叫“**非键轨道**”。

### 2) 原子轨道有效组合成分子轨道的三条原则

a) 能量近似原则：能量近似的原子轨道才能组合成有效的分子轨道。

b) 对称性匹配原则：**成键轨道**由波函数**同号**区域重叠而成，**反键轨道**由波函数**异号**区域重叠而成。

c) 最大重叠原则

### 3) 与原子轨道一样的原则

a) 能量最低原理

b) 泡利不相容原理

c) 洪特规则

### 4) 键级

分子轨道中，用键级表示键的牢固程度。

键级 = (成键轨道上的电子数 - 反键轨道上的电子数) / 2

键级越高，键越稳定；键级为零，表明原子不可能结合成分子；键级越小，键长越大，化学键越不稳定。





### 5) 分子轨道能级图

分子轨道包括成键轨道 ( $\sigma$  轨道、 $\pi$  轨道) 和反键轨道 ( $\sigma^*$  轨道、 $\pi^*$  轨道)。成键轨道能级较低, 反键轨道能级较高。

电子优先填入能级低的轨道。

### 6) 简单双原子分子轨道的能级顺序

1> 2s、2p 能量相差较大( $> 1500\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 如  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

例:  $\text{O}_2$  ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) 分子的电子层排布:

$$\text{K K}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$$

键级为 2, 但氧分子有两个未成对电子, 所以具有顺磁性。

2> 2s、2p 能量相差较小( $< 1500\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 如 B、C、N 的双原子分子。

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

例:  $\text{N}_2$  ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) 分子的电子层排布:

$$\text{K K}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^2$$

键级为 3, 氮气分子全部电子都成对, 所以具有抗磁性。

请务必熟记:  $\text{B}_2$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$  的电子层排布

$\text{B}_2$ :  $\text{K K}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^1 (\pi_{2p_z})^1$  含有两个单电子, 键级为 1, 具有顺磁性

$\text{C}_2$ :  $\text{K K}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2$  不含单电子, 键级为 2, 具有抗磁性

$\text{F}_2$ :  $\text{K K}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^2 (\pi_{2p_z}^*)^2$  不含单电子, 键级为 1, 具有顺磁性

### 8) 价层电子对互斥理论 (重点)

1> 基本要点

$\text{AB}_n$  型多原子共价分子 (或原子团) 的几何构型主要由 A 原子价层电子对的相互排斥作用所决定。

当价层电子对数目一定时, 这些电子对排在彼此相距尽可能远的空间位置上, 以使价电子对之间的互斥作用尽可能最小, 这种构型最为稳定。

电子对间斥力大小顺序: 孤电子对 - 孤电子对 > 孤电子对 - 成键电子 > 成键电子 - 成键电子



## 2>确定中心原子 A 的价层电子对数

价层电子对数 = ( A 的价电子数 + B 的成键电子数  $\pm$  离子的电荷数 ) / 2

当氧族元素 O、S 等作为配位原子时，认为它们从中心原子接受两个电子成键，自身不提供电子，记为 0。氢和卤素原子各提供 1 个价电子。

## 3>确定价层电子对的空间构型、中心原子的孤电子对数、分子的几何构型

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	实例
2	直线形	AB <sub>2</sub>	0	直线形	BeH <sub>2</sub> 、BeCl <sub>2</sub> 、Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、 Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 、CO <sub>2</sub> 、CS <sub>2</sub>
3	正三角形	AB <sub>3</sub>	0	正三角形	BF <sub>3</sub> B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、SO <sub>3</sub> 、CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
		AB <sub>2</sub>	1	角形(V形)	SnCl <sub>2</sub>
4	正四面体	AB <sub>4</sub>	0	正四面体形	CH <sub>4</sub> CCl <sub>4</sub> SiH <sub>4</sub>
		AB <sub>3</sub>	1	三角锥形	PCl <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		AB <sub>2</sub>	2	角形(V形)	NH <sub>3</sub> 、NF <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> S
5	三角双锥	AB <sub>5</sub>	0	三角双锥	PF <sub>5</sub> 、PCl <sub>5</sub> SbCl <sub>5</sub> SbCl <sub>5</sub> NbCl <sub>5</sub>
		AB <sub>4</sub>	1	变形四面体	SF <sub>4</sub>
		AB <sub>3</sub>	2	T形	ClF <sub>3</sub>
		AB <sub>2</sub>	3	直线形	XeF <sub>2</sub>
6	正八面体	AB <sub>6</sub>	0	正八面体形	SF <sub>6</sub> 、MoF <sub>6</sub> [AlF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
		AB <sub>5</sub>	1	四方锥	IF <sub>5</sub>
		AB <sub>4</sub>	2	平面正方形	XeF <sub>4</sub>

## 9) 配合物

### 1>配合物的组成

a) 中心离子 ( 或原子 ) : 有空轨道

b) 配位体 : 提供孤对电子或  $\pi$  电子

形成配位键的是配位体里的配位原子。分为单基 ( 齿 ) 配位体、多基配位体。

c) 配位数



由配位体个数和多基配位体所含配位原子数共同决定。

d) 配离子电荷

配离子的电荷数等于中心离子和配位体电荷的代数和。

2> 配合物的命名

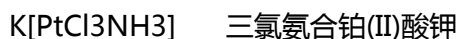
命名顺序：

(1) 先无机配体，后有机配体



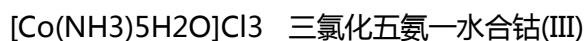
顺-二氯 二(三苯基磷)合铂(II)

(2) 先列出阴离子，后列出阳离子，中性分子的名称



(3) 同类配体（无机或有机类）按配位原子元素符号的

英文字母顺序排列。



## 第二章 宏观物质及其聚集状态

本章主要介绍了宏观物质的分子间作用力，气体、液体和固体的基本性质。需要重点掌握分子间作用力及稀溶液的依数性等知识。

分子是保持物质化学性质的最小粒子，是由原子通过不同的作用力结合而形成的。分子与分子之间也存在相互作用，由于相互作用力的不同，物质的聚集状态也不相同，且在一定条件下可以相互转化。宏观物质的聚集状态通常有三种：气态、液态、固态。

### 2.1 分子间作用力与氢键

分子间作用力是指存在于分子与分子之间的作用力，包括范德华力和氢键。

产生原因：分子间的静电作用。



## 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化学键极性相同；多原子分子的极性不但取决于分子中化学键的极性，还与分子的空间几何构型有关。

## 2.三类分子偶极与三种分子间作用力

瞬时偶极——产生色散力   固有偶极——产生取向力   诱导偶极——产生诱导作用

**色散力存在于一切分子间**，一般来说，分子量越大，色散力越显著；

取向力只存在于极性分子间；

诱导力存在于极性和极性分子、极性和非极性分子之间。

## 3.分子间作用力的特点（重点）：

### 1> 不同情况下分子间力的组成不同

极性分子——极性分子：取向力,诱导力和色散力;

极性分子——非极性分子：诱导力和色散力；

非极性——非极性分子：色散力.

在多数情况下,色散力占据分子间力的绝大部分。当有氢键存在时，取向力显著提高，甚至超过色散力。

### 2> 分子间力的范围很小，作用力相对于化学键很小。

### 3> 分子间力**无方向性和饱和性**。

分子间力主要影响物质的熔点、沸点、粘度、溶解度、表面张力、气化热等理化性质。

## 4.氢键（重点）

### 1) 形成的条件

H 与电负性极强的元素相结合时，共用电子对强烈偏向于高电负性原子，使 H 原子几乎成了不带电子、半径极小的带正电的核，进而对其它电子对表现出较强的吸引力，这种作用力就是氢键。一般与 H 结合的元素应具有下列两个条件：

电负性差异大   原子半径小（N、O、F 等）。



2) 氢键有分子内氢键与分子外氢键

3) 氢键的性质：具有饱和性和方向性；键能介于范德华力与化学键之间。

4) 氢键对物质性质的影响：

① 分子间氢键使物质熔点、沸点升高，蒸汽压下降。而分子内氢键使物质熔点、沸点下降

② 使溶解度增大

③ 使粘度增大

④ 影响物质密度

⑤ 使酸性降低

## 2.2 气体

气体没有固定的体积和形状，通常所说的气体体积都需要特定的条件：压力、温度。

气体的最基本特征：可压缩性和扩散性

### 1.理想气体状态方程（重点）

理想气体：分子之间没有相互吸引和排斥，分子本身体积相对于气体所占体积可以忽略（质点）。

实际气体在低压(< 101.325kPa)和高温(> 0°C)的条件下，接近理想气体。

理想气体状态方程

$$PV = nRT$$

### 2.化合体积定律

相同 T、P 条件下，参加同一化学反应的各种气体，其体积互成简单整数比。

### 3. 阿伏伽德罗定律

在相同 T、P 下，等体积的任何气体都含有相同数目的分子。

### 4. 分压定律（重点）

混合气体中，各组分气体分压总和等于总压，而各组分气体的分压等于其在混合气体中的摩尔分数乘以总压力。这一原理，称为 Dalton 分压定律。

$$p_i = x_i p_{\text{总}}$$



## 5.分体积定律：

气体混合物的总体积等于各组分气体分体积之和。

$$V_i = x_i V_{\text{总}}$$

## 6.速率分布与能量分布（可参看《大学物理》分子动理论）

### 2.3 液体

#### 1.液化 物质由气态转化为液态的过程（放热）

实现液化的途径：降温（温度下降减小分子动能，气体液化）；

压缩体积（压力增大分子间作用能，气体液化）

#### 2.蒸发 物质由液态转化为气态的相变过程（吸热）

蒸气压：一定温度下，真空容器内当液体的蒸发速率与蒸气的凝结速率相等时，气、液两相达到平衡。此时蒸气的压力叫做溶剂的饱和蒸气压，简称蒸气压。温度越高，饱和蒸气压越大。

沸腾和蒸发都属于汽化，在定  $P$  时，蒸发可以在任何  $T$  下进行；沸腾只能在特定  $T$  下进行，且气压越高，沸点越高。

蒸发快慢与液体的表面积、 $T$ 、 $P$ 、通风有关。

#### 3.凝固

一定压力下，液体温度降低到一定程度时凝结成固态，该过程称为凝固，该温度称为液体的凝固点  $T_f$ 。

液体在凝固过程中会发生过冷现象，只有在凝固点温度以下才能析出晶体。

#### 4. 水的相图

相图：表示相平衡系统的组成与环境参数的关系

了解气液平衡线，固液平衡线，气固平衡线，三相点，临界温度，临界压力



## 2.4 溶液

### 1. 分散系统

将一种或几种物质以粒子状态分散在另一种物质中的系统称为分散系统，简称分散系。被分散的物质称分散质，或分散相；把分散质分散开来的物质称分散剂，或分散介质。

按分散质粒子的大小，把分散系分为三类：**分子或离子分散系、胶体分散系、粗分散系。**

通常把分散系内物理和化学性质完全相同的部分称为一个相，相与相之间有明显相界面。只有一个相的分散系称为单相体系或均相体系；存在两个或两个以上的分散系为多相系。

### 2. 溶液

溶液指一种分散质以分子、离子或原子的形式均匀分散在分散剂中而形成均匀、稳定的分散系统。溶液有气态溶液、液态溶液、固态溶液之分。即溶液不都是液体。

溶液的特征：

- ①粒径  $< 1\text{nm}$  (大分子溶液除外)
- ②均匀透明的连续相
- ③单相体系，任何一部分的化学、物理性质相同

### 3. 溶液浓度的表示方法

#### 1) 分数

当溶质和溶液的量同时用质量、体积、或物质的量表示时，对应的浓度分别为质量分数( $\omega$ )、体积分数( $\varphi$ )或物质的量分数( $x$ ) (摩尔分数)。

#### 2) 物质的量浓度 ( $c$ )

指单位体积溶液中所含溶质的物质的量，又称物质的量浓度，单位： $\text{mol/L}$ 。

由于溶液体积随  $T$  变化而变化，对于温度波动较大的体系，采用  $c$  表示溶液浓度误差较大。

#### 3) 质量摩尔浓度 ( $m$ )

指  $1\text{kg}$  溶剂中所含溶质的物质的量，单位： $\text{mol/kg}$ 。

对于稀水溶液，忽略温度影响时，可以用物质的量浓度近似替代质量摩尔浓度。

#### 4. 难挥发非电解质稀溶液的依数性 (重点)

当溶液足够稀，溶质粒子完全被水分子包围时，分子间作用单一，稀溶液的某些性质只与溶质的粒子数目有关，而与溶质本性无关，这种性质称为稀溶液的通性(依数性)

##### 1) 蒸气压下降

$$\Delta p = K m_B$$

$\Delta p$  为溶液蒸气压的下降值，单位为 Pa;  $m_B$  为溶液的质量摩尔浓度，单位为 mol/kg; K 为一常数。

##### 2) 溶液的沸点升高和凝固点下降 (重点)

沸点升高

$$\Delta t_b = K_b \cdot m$$

凝固点下降

$$\Delta t_f = K_f \cdot m$$

##### 3) 溶液的渗透压 (重点)

$$\Pi = c_B RT$$

$\Pi$ : 稀溶液的渗透压, Pa;

$c_B$ : 溶质摩尔浓度, mol/m<sup>3</sup>;

R: 摩尔气体常数, 8.314 Pa·m<sup>3</sup>/(mol·K);

T: 热力学温度, K;

#### 5. 电解质溶液的依数性

电解质离解后溶液中粒子数增多，使溶液的依数性增大。但由于正负离子的相互作用，不符合前面的公式，需要乘一个校正系数，这是由实验得出。





## 2.5 晶体与非晶体

**1.晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体(重点)。**具有以下特性：

- (1) 晶体拥有规则的几何外形
- (2) 晶体拥有固定的熔点，熔化过程中，温度始终保持不变。
- (3) 晶体有各向异性。
- (4) 晶体可以使 X 光发生衍射现象
- (5) 对称性
- (6) 最小内能和稳定性

**2.晶体的基本类型(重点)**

按内部质点间作用力性质的不同，晶体可以分为离子晶体、原子晶体、分子晶体、金属晶体。

1) 离子晶体

离子晶体依靠正、负离子间的静电引力（离子键）相互吸引而成。

离子晶体一般具有 熔点较高， 硬度较大， 难挥发， 脆性较大， 难导热、导电的特性。

2) 原子晶体

原子晶体亦称共价晶体，它是由中性原子依靠共价键结合而成，整个晶体是由“无限”数目的原子构成的大分子。具有熔点高，硬度大； 难导热，不导电； 不溶于任何溶剂等特性。

3) 分子晶体

依靠较弱的分子间作用力和氢键相结合，排列在晶格结点上而构成的。硬度小，熔点低，易挥发，难导热，不导电。

4) 金属晶体

金属晶体是通过金属键形成的晶体。不透明，导电、导热，具有延展性。

## 第三章 化学热力学

通过本章的学习，应能够熟练掌握状态函数的特性、 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  和 Hess 定律等基本概念，能够运用  $\Delta G$  判断化学反应进行的方向和限度。

### 3.1 热力学基本概念

#### 1. 系统与环境

在热力学上，先要确定研究对象和界限。被划出来作为研究对象的空间，称为系统。系统以外的其他部分，就称为环境。注意：系统与环境的选取具有随意性。

根据系统与环境间物质和能量交换情况，系统可以分为三类：

- 1) 敞开系统：既有物质交换又有能量交换
- 2) 封闭系统：只有能量交换而无物质交换
- 3) 孤立系统：既无物质交换也无能量交换

#### 2. 状态和状态函数（重点）

系统的状态是指系统一切物理、化学性质的总和。如温度、压力、体积、质量、密度、能量等。

状态变化前叫始态，状态变化后叫终态。

把用来描述系统状态的宏观性质，叫做状态函数。如通常用  $P$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  四个物理量描述理想气体的状态。这四个量确定，该系统的状态就确定，他们就是状态函数。

状态函数有两个特征：

- 1) 状态不变，状态函数值也不变
- 2) 状态函数的改变值只与始态和终态有关，与变化的途径无关。

状态函数按其性质可以分为两类：

- 1) 广度（容量）性质：数值大小和系统中所含物质的量成正比，具有加和性。
- 2) 强度性质：数值大小和系统中所含物质的量无关，不具有加和性。

#### 3. 过程与途径

恒温过程、 恒压过程、 恒容过程、 可逆过程（在可逆过程中系统吸收最大热量、作最大功）

### 3.2 热力学第一定律

#### 1. 热力学能

系统内部原子和分子的热运动和相互作用而表现出来的各种形式的能量的总和,用  $U$  表示。

在确定状态下,任何物质都有确定的热力学能,但无法知道其确切数值。

系统的状态发生变化,热力学能也随着变化,我们可以测出其变化值。

#### 2. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

状态发生变化时,系统的热力学能变化值  $\Delta U$  等于系统从环境中吸收的热量  $Q$  加上环境对系统所做的功  $W$ 。

恒压、只作体积功时第一定律可写为:

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

#### 3. 功和热

功和热是在状态变化过程中系统与环境之间的能量交换,是伴随过程而发生的,没有过程就没有功和热。功和热均不是状态函数。

热:由系统与环境间的温度差异引起的能量交换,以  $Q$  表示。

$$Q > 0 \quad \text{吸热} \qquad Q < 0 \quad \text{放热}$$

功:是系统发生状态变化时与环境交换能量的另一种形式,以  $W$  表示。

$$W > 0 \quad \text{环境对系统作功} \qquad W < 0 \quad \text{系统对环境作功}$$

### 3.3 焓与 Hess 定律

#### 1. 焓

令  $H \equiv U + pV$ ,  $H$  称为焓,是状态函数。

#### 2. 焓的性质

1) 焓是状态函数,是能量的另一表达形式。系统确定的状态有确定的焓,状态变化伴随有焓的变化,称为焓变  $\Delta H$ 。  $\Delta H = H_2 - H_1$



2) 化学反应的焓变等于恒压反应热(只做体积功)

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}}$$

$\Delta H > 0$  系统吸热, 是吸热反应

$\Delta H < 0$  系统放热, 是放热反应

且有,  $\Delta H_{\text{正}} = -\Delta H_{\text{逆}}$

3)  $H_g > H_l > H_s$        $H_{\text{高温物}} > H_{\text{低温物}}$

4) 具有广度性质, 与系统中物质数量有关

### 3. 化学反应热效应

恒压下只作体积功, 反应前后温度相同时, 系统吸收或放出的热称为该反应的热效应。

#### 4. 恒压热效应与恒容热效应

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

二者都不是状态函数

### 3.4 化学反应热效应计算

#### 1、热力学标准态

热力学标准状态, 简称标准态, 即物质处于标准条件下的状态。国际标准规定: 100kPa 为标准压力, 记为  $p^\theta$ ; 标准态是在  $p^\theta$  下物质的确切聚集状态。

1) 气体: 在指定 T 下, 处于  $p^\theta$  时理想气体的状态

2) 纯液体和纯固体: 在指定 T 和  $p^\theta$  下, 纯液体和纯固体中最稳定的晶态。

3) 溶液: 在指定 T 和  $p^\theta$  下, 质量摩尔浓度  $m^\theta = 1\text{mol/kg}$  的状态。

在稀溶液中用  $c^\theta = 1\text{mol/L}^{-1}$  代替  $m^\theta$ , 为  $c^\theta$

**注意: 标准态没有规定温度。**



## 2、热化学方程式 (重点)

书写热化学方程式应注意以下几点：

- 1) 写出配平的化学计量方程式和反应条件。
- 2) 注明各物质的聚集状态和焓变。
- 3) 反应的焓变与化学计量方程式之间分号(;)隔开
- 4) 反应的焓变与化学计量方程式之间要对应

## 3.标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ ( kJ/mol )

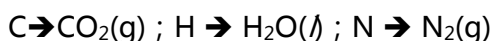
定义：在标准状态下，25℃ ( 298K ) 时，由参考态单质生成 1mol 化合物时的焓变，叫该化合物的标准摩尔生成焓，简称标准生成焓。

标准态和 298K 时，单质的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  为 0

## 4.标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ ( kJ/mol )

定义：在标准状态下，25℃ ( 298K ) 时，1mol 物质完全燃烧时的焓变，叫该物质的标准摩尔燃烧焓或标准燃烧热，简称标准燃烧焓。

规定：燃烧产物



C 的燃烧热等于  $CO_2$  的生成热。

$O_2$  燃烧热等于 0。

## 5.标准反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ ( kJ/mol ) (重点)

定义：在 25℃,标准状态下，反应进度为 1mol 的化学反应的焓变，与具体的方程式对应。

- (1) 由标准生成焓计算反应焓

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物})$$

- (2) 由标准燃烧焓计算反应焓

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_c H_m^\ominus (\text{反应物}) - \sum \Delta_c H_m^\ominus (\text{生成物})$$



## 6. Hess 定律

化学反应无论是一步完成还是分几步完成，其过程的热效应总是相等，称为盖斯定律。

Hess 定律只适用于等温等压或等温等容过程，各步骤反应的温度必须相同；

## 3.5 热力学第二定律

### 1. 自发过程

无需人为干涉而能自发发生的过程，或者，在满足一定条件后能够自发进行的过程。

自发过程的特点：

- 1) 方向不可逆性
- 2) 有一定的限度
- 3) 方向和限度可通过一定的物理量判断

### 2. 混乱度与熵

熵  $S$

熵是系统内微观粒子运动混乱度的宏观量度。熵值越大，对应混乱度越大或体系越处于无序的状态。

$$S = k \ln \Omega \quad \text{或} \quad \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

### 3. 熵的性质：

具有广度性质的状态函数

同一物质，气液固三态： $S_g > S_l > S_s$ ；

同一聚集态： $S_{\text{高温物}} > S_{\text{低温物}}；S_{\text{低压}} > S_{\text{高压}}；$

粒子越大，结构越复杂， $S$  越大；

$T$  降低， $S$  减小，且  $S(0K) = 0$ ；

熵变只与初态和终态有关：

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T, \quad T > 0K, \quad S > 0$$

系统处于平衡状态时，系统和环境的熵变之和为 0；系统处于自发状态时，总熵变大于 0。



#### 4. 化学反应的熵变(重点)

标准摩尔熵  $S_m^\ominus$

1mol 某纯物质在标准压力下的规定熵称为标准摩尔熵  $S_m^\ominus$  单位, J/mol·K

标准态下化学反应的熵变

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物})$$

#### 5. 化学反应自发性的判据

化学反应的热力学必须遵循的规律:

- (1) 任何体系都有取得能量最低的倾向(焓降)
- (2) 任何体系都有取得混乱度最大的倾向(熵增)

### 3.5 Gibbs 函数

#### 1. 定义:

在恒温、恒压(只做体积功)过程发生变化时, 其相应的 Gibbs 函数 变为

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{称为等温方程式}$$

#### 2. Gibbs 函数的物理意义

- 1) G 是具有广度性质的状态函数
- 2)  $\Delta G$  是自发过程的推动力
- 3)  $\Delta G$  是可以利用的能量

#### 3. Gibbs 函数判据(重点)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta G < 0$  正反应自发

$\Delta G = 0$  处于平衡状态

$\Delta G > 0$  正反应非自发, 逆反应自发



**4. 标准生成 Gibbs 函数变(重点)**  $\Delta_f G_m^\ominus$ , kJ/mol

定义：在标准状态下由指定单质生成 1mol 化合物时的 Gibbs 函数变(与 $\Delta_f H_m^\ominus$ 相似)。

指定单质的标准生成 Gibbs 函数变也等于 0。

溶液中离子的标准热力学数据是以  $H^+$  为参考标准得出的相对值。规定 P 下, 1mol/L  $H^+$  理想溶液  $\Delta_f H^\ominus(H^+)$ 、 $\Delta_f G^\ominus(H^+)$ 、 $S^\ominus(H^+)$  都等于 0。

**5 . 化学反应的 Gibbs 函数变  $\Delta_r G^\ominus$  的计算(重点)**

1) 利用 $\Delta_r G_m^\ominus$  计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \Delta_f G_m^\ominus (\text{反应物})$$

2) 利用等温方程式

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_{m,T}^\ominus - T \cdot \Delta_r S_{m,T}^\ominus$$

$$\approx \Delta_r H_{m,298}^\ominus - T \cdot \Delta_r S_{m,298}^\ominus$$

**3.6 Gibbs 函数的应用**

- 1.判断反应的方向和限度
- 2.判断物质的稳定性
- 3.估计反应进行的温度
- 4.设计耦合反应



## 第四章 化学反应平衡移动

### 1、了解化学平衡的基本特征

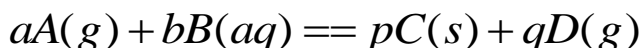
在同一条件下，既能向正反应方向又能向逆反应方向进行的反应称为可逆反应。（不等于可逆过程）

特征：

- 1、在可逆反应中，正逆反应的速率相等时，体系所处的状态称为化学平衡。
- 2、化学平衡是一种动态平衡，平衡时反应仍在进行。
- 3、条件改变，平衡将发生移动。

### 2、理解反应商及化学反应平衡的意义

#### (1) 反应商：(重点)



$$J = \frac{(P_D/P^\theta)^q}{(C_B/C^\theta)^b (P_A/P^\theta)^a}$$

J 定义为反应商。量纲为 1。

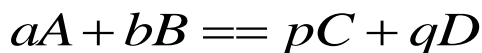
对于气体反应，J 为相对压力商；

对于溶液中的反应，在反应物和生成物的浓度都不大时，J 为相对浓度商（物质的量浓度）；

该式中固体和纯液体不计入。

#### (2) 实验平衡常数：

对于达到平衡的一般可逆反应：

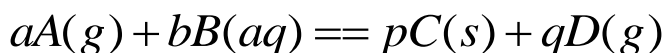


$$K_c = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

$$K_p = \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^a P_B^b}$$

Kc 称为浓度实验平衡常数。

Kp 称为压力实验平衡常数。

**(3) 标准平衡常数(重点)**

$$K^\theta = \frac{(p_D/p^\theta)^q}{(p_A/p^\theta)^a (c_B/c^\theta)^b}$$

1) 标准平衡常数表达式中各物质的浓度或分压均为平衡状态时值;

2) 标准平衡常数是量纲为 1 的数,其值与浓度、压力无关,改变 温度,标准平衡常数值改变;

3) 参加反应的固体或纯液体不写入平衡常数表示式,稀溶液中反应有水参加,水的浓度不写入平衡常数表示式中;

4) 平衡常数表示式及其数值与反应式写法有关。

标准平衡常数是反应达到平衡点时的反应商。

**3.掌握标准平衡常数和标准吉布斯函数变之间的关系。掌握非标态下化学反应吉布斯函数变的计算,理解其物理意义。(重点)**

1) 非标态下化学反应吉布斯函数变的计算

热力学中,恒温恒压条件下计算非标准态反应 Gibbs 函数变的化学反应等温式:

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln J$$

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + 2.303RT \lg J$$

$\Delta_r G_{m,T}^\theta$  为温度 T 下反应的标准 Gibbs 函数变(kJ·mol<sup>-1</sup>)

R 是摩尔气体常数 ( 8.314J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> ), T 是反应温度 ( K ), J 为反应商 **注意单位**

2) 标准平衡常数和标准吉布斯函数变之间的关系

$$\text{当反应达到平衡时, } \Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln J = 0$$

J 为达到平衡时的反应商, 即标准平衡常数  $K^\theta$ 。

$$\text{由 } \Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln K^\theta = 0$$



则有  $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$  或  $\Delta_r G_m^\theta = -2.303RT \lg K^\theta$  (重点)

在确定的温度 T 下  $\Delta_r G_m^\theta$  和  $K^\theta$  都是反应的固有属性，都是常数

#### 4. 了解浓度、压强及温度对化学平衡的影响(重点)

如果改变平衡体系的条件之一（如浓度、压力或温度等），平衡就会向减弱这个改变的方向移动。

##### 1) 浓度对化学平衡影响

增加反应物浓度（或减小生成物浓度），平衡向反应的正方向移动。

反应物的浓度减小（或生成物浓度增加），平衡逆向移动。

##### 2) 压力对化学平衡的影响

增加平衡系统中某气体的分压，平衡将向减少该气体分压的方向移动。反之，减少某气体的分压，平衡将向着增加该气体分压的方向移动。

增加总压力，系统的平衡向着反应中气体分子数少的方向

移动；减少总压，平衡则向气体分子数多的一方移动。

##### 3) 温度对化学平衡的影响

范特霍夫方程式：

$$\lg \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (\text{重点})$$

温度升高，化学平衡向吸热一方移动。温度降低，化学平衡向放热一方移动。

#### 5. 熟悉化学平衡系统的计算(重点)

##### 1) 标准平衡常数的计算(重点)

1. 等温方程式法

$$\Delta_r G_{m,T}^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum (\Delta_f G_m^\theta)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f G_m^\theta)_{\text{反应物}}$$



$$\Delta_r G_{m,T}^\theta = \Delta_r H_{m,T}^\theta - T \cdot \Delta_r S_{m,T}^\theta \approx \Delta_r H_m^\theta - T \cdot \Delta_r S_m^\theta$$

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum (\Delta_f H_m^\theta)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f H_m^\theta)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum S_{\text{生成物}}^\theta - \sum S_{\text{反应物}}^\theta$$

## 2. 多重平衡法则(重点)

一个可逆反应乘以系数  $q$ ，其平衡常数  $K$  变为  $(K^\theta)^q$  即新反应的平衡常数。 $q$  可为整数，也可分数。

当正反应的平衡常数为  $K^\theta_{\text{正}}$  时，逆反应的平衡常数为

$$K^\theta_{\text{逆}} = 1 / K^\theta_{\text{正}}$$

如果一个反应中可以表示为两个或多个反应之和，则总反应  $K^\theta$  等于同温度时各反应平衡常数的乘积，如

反应 (3) = 反应 (1) + 反应 (2)

$$K^\theta_3 = K^\theta_1 \cdot K^\theta_2$$

如果一个平衡是由两个平衡反应相减所得，则该反应的平衡常数等于后两个平衡常数之商。如

反应 (3) = 反应 (2) - 反应 (1)

$$K^\theta_3 = K^\theta_2 / K^\theta_1$$

## 4. 范特霍夫方程式(重点)

由平衡常数预计反应的方向和限度。(重点)

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J = -RT \ln K^\theta + RT \ln J = RT \ln \frac{J}{K^\theta}$$

$$\Delta_r G_{m,T} < 0, J < K^\theta, \text{正反应自发进行}$$

$$\Delta_r G_{m,T} = 0, J = K^\theta, \text{反应达到平衡}$$

$$\Delta_r G_{m,T} > 0, J > K^\theta, \text{逆反应自发进行}$$

可由平衡常数预计反应实现的可能性



## 第五章 溶液解离与酸性

1.影响电解质溶液导电能力的因素：浓度、温度、离子的价态

2.解离度 $\alpha = \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{原有分子总数}}$  **(重点)**

3.解离度小于 5%——弱电解质

大于 30%——强电解质

之间——中强度电解质

4.离子强度：定量表达离子间作用力

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2$$

单位：mol/kg  $b_i$ ——第  $i$  种离子的浓度  $z_i$ ——这种离子所带电荷数

5.酸碱理论：

1) 酸碱电离理论

2) 酸碱质子理论：提供质子——酸；

接受质子——碱。

3) 酸碱电子理论：接受电子对——酸；

提供电子对——碱。

4) 区分效应和拉平效应 (P167)：酸碱在溶液中表现出来的强度也与溶剂的本性有关。

6.弱酸、弱碱的解离平衡**(重点)**：

1) 一元弱酸碱： $K_a^\theta = \frac{c(H^+)c(Ac^-)}{c(HAc)}$ 、 $K_b^\theta = \frac{c(NH_4^+)c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O)}$

2)多元弱酸碱：前一步远远大一后一步，氢离子主要是第一步电离

(参考 P172 例 5-4)

8.同离子效应 (化学平衡移动，与高中相同不再赘述)



9.缓冲溶液： $\text{PH} = \text{PK}_a^\theta + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$ ，碱的公式需自行推导

当  $c_{\text{酸}} = c_{\text{碱}}$  时，缓冲溶液具有最大缓冲容量（能力）此时  $c(\text{H}^+) = \text{K}_a^\theta$

10.酸碱滴定：

酸碱指示剂：变色原理（P178）

变色范围：随温度、溶剂极性变化

选择：1）变色范围落在突跃之内

2）从无色到有色，从浅色到深色

3）碱滴酸，用酚酞；酸滴碱，甲基橙

4）尽量少加

11.沉淀滴定：

盐效应：加入不含相同离子的易溶强电解质，溶解度略有增加。

莫尔法：以硝酸银为标准溶液，铬酸钾为指示剂，测定氯离子和溴离子的含量

佛尔哈德法：用铁铵矾作指示剂

1）直接滴定法：以硫氰盐为标准溶液，测银离子含量

2）返滴定法：测卤素或硫氰根含量时，先加过量硝酸银，再用直接滴定法滴定过量硝酸银。





## 第六章 电化学基础

### 1、半反应的配平（和高中内容相同），这里介绍一些配平技巧

酸性环境：O 多加  $H^+$  再配平  $H_2O$

碱性环境 O 少加  $OH^-$  再配平  $H_2O$

中性环境：先配平  $H_2O$  再加  $H^+ / OH^-$

### 2、电极的种类：

①金属插入金属离子溶液 如： $Zn|Zn^{2+}(C_1) \text{ -- } Cu^{2+}(C_2)|Cu$  双液电极

②气体电极和惰性材料电极 如： $Pt|H_2(P_1) \text{ -- } HCl(C) \text{ -- } Cl_2(P_2)|Pt$  单液电极

③离子电极和惰性材料电极：如： $Pt|Sn^{2+}、Sn^{4+} \text{ ---- } Fe^{2+}、Fe^{3+}|Pt$  多液电极

④难溶金属电极：如： $Hg|Hg_2Cl_2 \text{ -- } KCl(C) \text{ -- } AgCl|Ag$  单液电极（左侧为甘汞电极）

### 3、电极电势(重点)

电极的电势为： $E(M^{n+}/M)$  或  $E(N/N^{m-})$

电动势为： $E_D = E(\text{正}) - E(\text{负})$

电极电势为参考氢电极  $E^\theta$  (100kpa, 298.15K)

与物质的量无关，只和本性有关。物质的量只影响原电池的电量大小

氧化态：氧化性  $> H^+$ ,  $E^\theta > 0$

还原态：还原性  $> H_2$ ,  $E^\theta < 0$

### 4、能斯特方程(重点)

用于计算非标准电极电势，以及浓度对于电势的影响

$$E = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c[\text{氧化态}]}{c[\text{还原态}]}$$

其中： $R=8.314J/mol \cdot ^\circ C$   $F=96485C/mol$   $n$  为得失电子数，单位为 mol(需要记忆 R,F，以防万一)



当  $T=298.15\text{K}$  时

$$E = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c[\text{氧化态}]}{c[\text{还原态}]}$$

备注：①  $\text{H}_2\text{O}$ 、纯液体、纯固体的浓度都视为 1

②  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的浓度需计入  $c[\text{氧化态}]$  和  $c[\text{还原态}]$

③ 电势变大说明氧化物的氧化性增强了（注意与标准电极电势区别）

## 5、计算标准电动势公式与推导(重点)

$$\Delta_r G^\theta_m = -nFE_D^\theta = -RT \ln K^\theta \quad \text{说明 } G^\theta、E_D^\theta、K^\theta \text{ 可以互相推导}$$

该公式用于计算反应的叠加或相消时，注意  $n$  的影响

$$\text{故 } E_D^\theta = \frac{RT}{nF} \ln K^\theta = \frac{0.059}{n} \lg K^\theta \quad (\text{该常数十分重要，注意 } \lg \text{ 和 } \ln \text{ 的区别})$$

## 6、氧化还原反应方向问题

对于任一标准态下的反应：若  $E_D^\theta = E_{\text{正}}^\theta - E_{\text{负}}^\theta > 0$  则可以自发进行，若  $=0$  则为可逆平衡

在非标准态下结论是类似的

## 7、电解物的判断(重点)

① 惰性电极电解： $\text{X}^-$  (卤离子) /  $\text{S}^{2-}$  则阳极产生  $\text{X}_2/\text{S}$  单质

$\text{AO}^{n-}$  则阳极产生  $\text{O}_2$

② 电解活泼金属盐水溶液，阴极产生  $\text{H}_2$ ，阳极产生物质由溶液阴离子决定

PS：若  $E^\theta$  小于但又接近  $E^\theta[\text{H}^+/\text{H}_2]$ （例如  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ）或  $E^\theta > 0$

则阴极上会产生对应的金属

③ 电解较活泼金属的阳极，阳极会溶解形成离子并进入溶液

## 8、电化学保护法(重点)：

① 牺牲阳极法（原电池，保护阴极材料）

② 外加电流保护法（电解池，阳极为惰性材料如石墨）

③ 外加电源正极使阳极金属钝化（电解池，提前形成保护膜如铝）



## 第七章 化学反应速率

### 1. 了解化学反应速率的概念

对于反应： $aA(g) + bB(g) = cC(g) + dD(g)$

$$\xi = -\frac{n_A - n'_A}{a} = -\frac{n_B - n'_B}{b}$$

$$= \frac{n_C - n'_C}{c} = \frac{n_D - n'_D}{d}$$

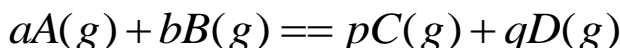
$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

### 2. 掌握浓度对反应速率的影响，了解反应速率方程式，掌握各简单级数（0,1）化学反应的相关计算。

#### 1) 基元反应

基元反应是指反应物（分子、原子、离子等）一步就直接转化为生成物的反应。绝大多数的反应都不是基元反应，而是分步完成的，这样的反应称为复杂反应。复杂反应的速率取决于反应速率最慢的一步。

#### 2) 质量作用定律与反应速率方程式(重点)



一定温度下，化学反应速率和各反应物浓度的乘积成正比，各浓度项的指数等于化学反应方程式中各反应物质的计量系数。这一规律，称作质量作用定律

$$v = kc^a(A) \cdot c^b(B)$$

上式称为反应速率方程式，k 为速率常数。

**大量实验证明质量作用定律只适用于基元反应。适用质量作用定律的反应不一定是基元反应**

#### 3) 反应级数 (重点) 公式 $v = kc^a(A) \cdot c^b(B)$

指数 a、b 分别表示物质 A、B 的浓度对反应速率的影响程度，称分级数。

分级数之和，称反应级数，用 n 表示。

若  $n = a + b = 1$ ，称一级反应；

若  $n = a + b = 2$ ，称二级反应；

如果反应速率与反应物浓度无关等于常数，则为零级反应，依此类推

#### 4) 计算

对于一般零级反应， $A \rightarrow$  生成物，**零级反应是唯一在有限时间内反应完全可以进行的反应**

零级反应是匀速进行的，与反应物浓度  $c_0$  时间 t 无关。有  $c = kt$  (k 为一常数)

固体表面发生的催化反应就是典型的零级反应



对一般的一级反应：

$$v = -\frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(B)$$

$$\lg\left(\frac{c_o(B)}{c_t(B)}\right) = \frac{kt}{2.303}$$

在一级反应中，反应物分解一半（时）所需的时间是一常数，与浓度无关。该时间就称为反应的半衰期。

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

### 3. 掌握温度对反应速率的影响，掌握阿伦尼乌斯公式及其相关 $E_a$ 和 $k$ 的计算，熟悉活化能的含义

#### 1) 自由碰撞理论

只有活化分子间的有效碰撞才能发生化学反应

产生活化能的原因：①克服反应物分子靠近电子云时产生的强烈斥力

②反应物能量高才能把动能转化为内部势能，用于断键重组

#### 2) 活化能

活化分子组的平均能量与反应分子组的平均能量的差值

#### 3) 阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式(重点)

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{常用})$$

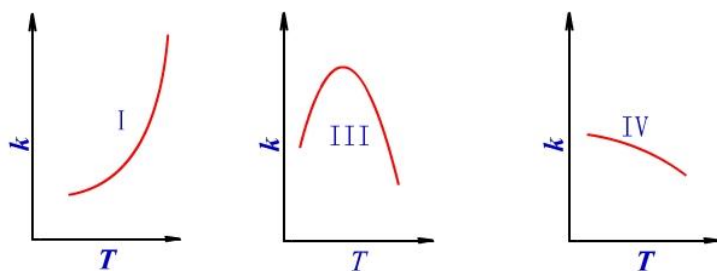
$A$  称为指前因子（常数）， $E_a$  称为活化能， $E_a$  的数值对反应速率常数影响非常大。

由该公式可得出以下几个结论

1. 温度与反应速率呈指数关系，即影响显著；
2.  $A$  相似的化学反应，活化能相对小的，反应速率相对大；
3. 温度一定，活化能越大的反应，反应速率越小；温度变化时，活化能越大的反应，反应速率变化越大。

#### 4) 温度对反应速率的影响（影响 $k$ ）

大多数反应，反应速率随温度升高而加快



#### 5) 计算(重点)

$$\lg\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

### 4. 掌握催化剂对反应速率的影响

#### 1) 催化剂与催化作用

能够改变化学反应速率，而本身的质量、组成和化学性质在反应前后保持不变的物质，称为催化剂。

#### 2) 催化剂特点

1.用量小、活性高，反应前后化学性质、质量不变，物理性质可能改变。

2.能够缩短达到平衡的时间，不影响化学平衡的位置。

3.催化剂具有特殊的选择性。

4.少量的杂质常可强烈影响催化剂的活性。

#### 3) 催化作用理论

催化剂参加了化学反应，改变了反应途径，降低了反应活化能，加快反应速率。

催化剂是正逆反应同时催化，在正向反应活化能降低的同时，逆向反应活化能也降低。

#### 4) 催化作用分类

单相（均相）催化：反应物与催化剂处于同一相中的反应

多相催化反应（非均相催化）：反应物与催化剂处于不同相中。

### \*5.几种特殊化学反应（书上打了星号，但是未必不考）

#### 1) 链反应

1.直链反应：链的引发（开始）、链的增长（链的传递）、链终止

2.支链反应：链引发、链传递

#### 3) 光化学反应

吸收光能而进行的化学反应

光化能反应的活化能较小，反应速率较大；光化学反应一般是使系统的 Gibbs 函数增加。



## 第八章 溶胶与张力等

### 1. 溶胶粒子的结构

**胶核:** 由分子, 原子或离子形成的固态微粒。胶核因含有吸附离子而带电。一般说来, 固态微粒更易于吸附那些构成该固态微粒的元素的离子, 这样有利于胶核的进一步长大。

**胶体粒子:** 胶核及相对固定的吸附层。(胶核+紧密吸附层+反号离子包围圈)

**胶团:** 整个扩散层及其所包围的电中性体, 包括胶体粒子和扩散层中的那部分过剩反离子。

**胶团结构式为**

1>AgNO<sub>3</sub> 过量, 固体微粒优先吸附与其自身有相同元素的离子,

即 Ag<sup>+</sup>。胶粒带正电, 电泳时朝负极移动。

胶团结构式为:  $[(AgI)_m nAg^+(n-x)NO_3^-]^{x+} xNO_3^-$

其中: (AgI)<sub>m</sub> 为胶核、nAg<sup>+</sup>(n-x)NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为吸附层, 胶核和吸附层是胶粒

胶粒:  $[(AgI)_m nAg^+(n-x)NO_3^-]^{x+}$ , 扩散层 xNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 整个为胶团

2>KI 过量, 胶团结构改变, 胶粒带负电, 电泳时朝正极移动。

胶团结构式为:  $[(AgI)_m nI^-(n-x)Ag^+]^{x-} xAg^+$

### 2. 表面张力

1. 表面张力

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad \sigma \text{ 为表面张力, 单位 } N \cdot m^{-1}.$$

2. 表面张力在数值上与比表面吉布斯函数相等, 且两者单位也相同。

3. 影响比表面吉布斯函数的因素

粒子相互作用、温度、压强

### 3. 杨氏方程

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{l-s}}{\sigma_{l-g}}$$

$\theta$  为气-液与液-固界面张力之间的夹角——接触角。



#### 4.弯曲液面下的附加压力

拉普特斯方程——
$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R'}$$

$\Delta P$  为附加压力， $R'$ 为弯曲液面的曲率半径

#### 5.毛细管现象

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R'} = (\rho_l - \rho_g)gh$$

气体密度可忽略得

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R'} = \rho_l gh$$

其中  $R' = \frac{R}{\cos \theta}$

**重点是溶胶问题和张力问题，其他部分考的内容并不多**

**其他知识较为琐碎，请自行阅读教材**