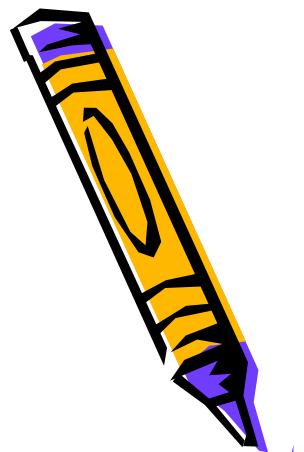


第五章

平衡常数与标准平衡常数

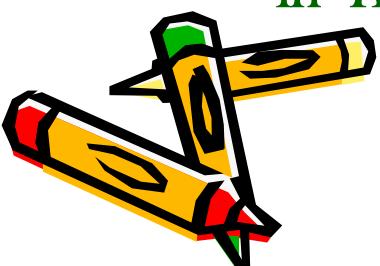


$$\Delta G_T = -RT \ln K^\vartheta + RT \ln Q$$

$$\Delta G_T^\vartheta = -RT \ln K^\vartheta \quad \log K^\vartheta = -\frac{\Delta G_T^\vartheta}{2.303RT}$$

影响化学平衡的因素：浓度、压强、温度

$$\ln K^\vartheta = -\frac{\Delta H^\vartheta}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\vartheta}{R}$$



$$\ln \frac{K_2^\vartheta}{K_1^\vartheta} = \frac{\Delta H^\vartheta}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

第六章

化学反应速率和速率定律

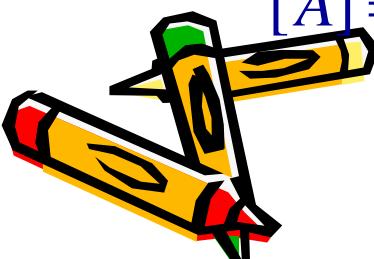
$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n$$

零级反应:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$[A] = -kt + [A]_0$$



k : 反应物浓度均为1 mol/l 的反
应速率, 仅是温度的函数

注意: k有单位, 反应级数不同
单位不同, 书写时必须带单位

一级反应:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

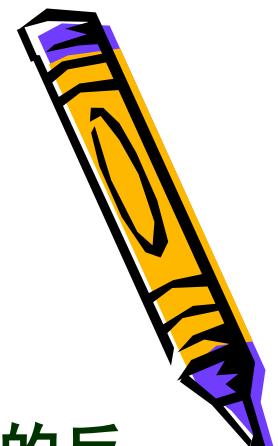
$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

二级反应:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$



一级反应的半衰期：

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln 2 = -kt_{\frac{1}{2}}$$

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

$t_{1/2}$ 与 A_0 无关！

零、二级反应的半衰期：

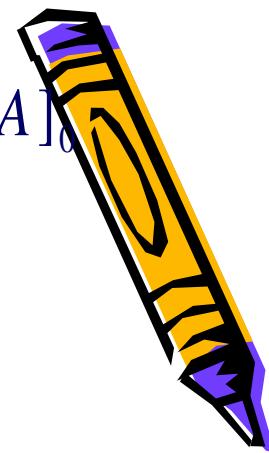
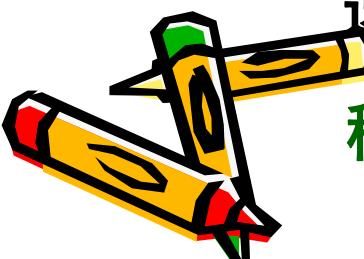
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

反应机理：基元反应（速率定律可直接写出来）

速率决定步骤（适用于反应机理中出现‘慢’的）

稳定态近似（设定中间体生成速度等于消失速度）



温度对化学反应速率的影响

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

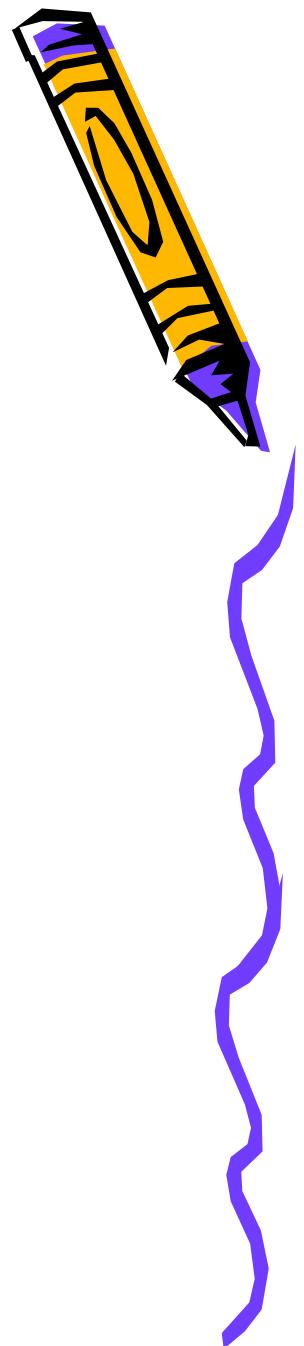
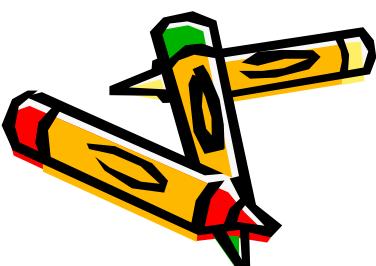
$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

活化能 Ea与反应热的关系：

E_{a+} = 正向反应的活化能

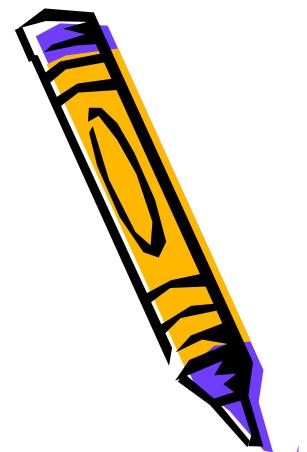
E_{a-} = 逆向反应的活化能

$$\Delta H = E_{a+} - E_{a-}$$



第七章

共轭酸碱对：共轭酸碱对之间只差一个质子

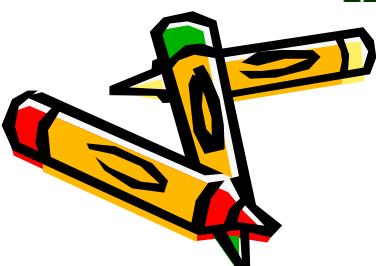


一元弱酸弱碱的电离平衡

1. $C_{HA} / K_a < 400$:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{HA}}}{2}$$

2. $C_{HA} / K_a > 400$:



$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$$



多元弱酸弱碱的电离平衡：

😊 $K_{a_1} >> K_{a_2}$, 当作一元弱酸处理。

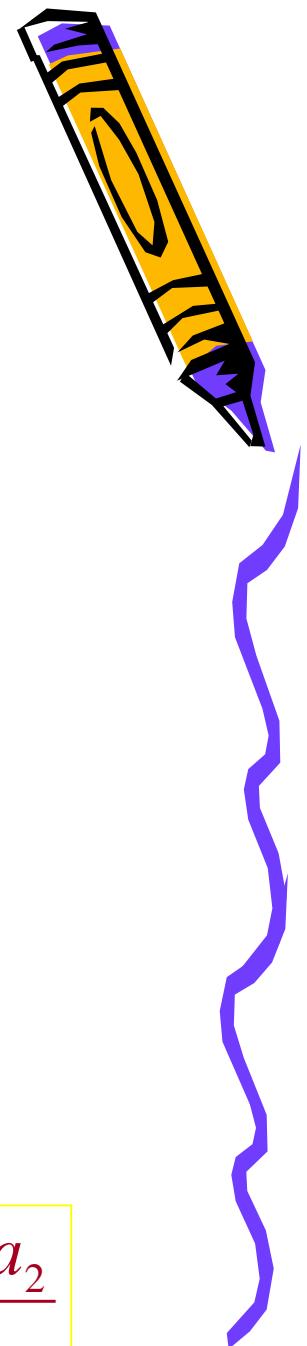
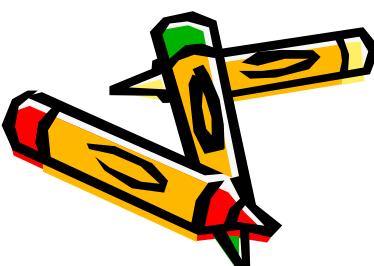
😊 纯二元弱酸水溶液中的 $[A^{2-}] = K_{a_2}$

酸式盐的电离平衡： $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$

氨基酸及其等电点（当作酸式盐）：



$$pI = pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$$



混合溶液：

(a) 一元弱酸和弱碱的混合溶液

同离子效应

缓冲溶液：

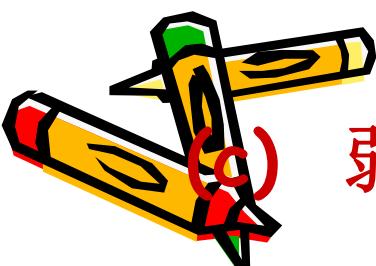
共轭酸碱对共存

$C_{\text{共轭酸}} / C_{\text{共轭碱}}$ 在 $0.1 \sim 10$ 之间、 K_a 在 $10^{-3} \sim 10^{-11}$ 之间

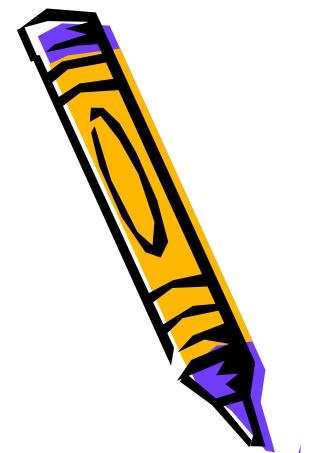
$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

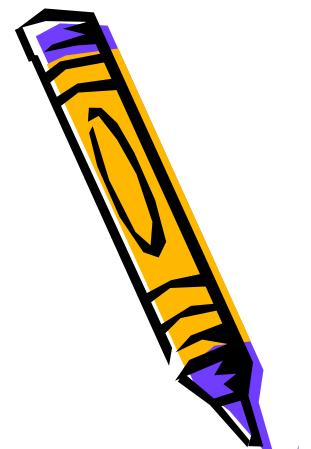
(b) HA 和 HX 的混合溶液



弱碱和强碱共存的溶液



酸碱中和反应



弱酸强碱（弱碱强酸）的中和反应

等摩尔反应时溶液的 pH $\neq 7.0$!

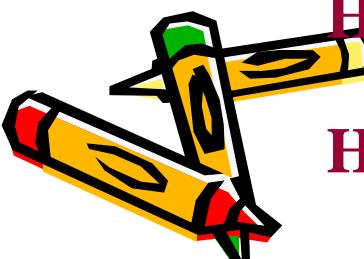
非等摩尔反应时溶液为缓冲溶液

多元酸的中和：



H_3A 与 OH^- 等摩尔反应 $\rightarrow \text{H}_2\text{A}^-$ 溶液

H_3A 与 OH^- 不等摩尔反应 $\rightarrow \text{H}_3\text{A} / \text{H}_2\text{A}^-$ 混合溶液



H_2A^- 与 OH^- 等摩尔反应 $\rightarrow \text{HA}^{2-}$ 溶液

H_2A^- 与 OH^- 不等摩尔反应 $\rightarrow \text{H}_2\text{A}^- / \text{HA}^{2-}$ 混合溶液

HA^{2-} 与 OH^- 等摩尔反应 $\rightarrow \text{A}^{3-}$ 溶液

HA^{2-} 与 OH^- 不等摩尔反应 $\rightarrow \text{HA}^{2-} / \text{A}^{3-}$ 混合溶液

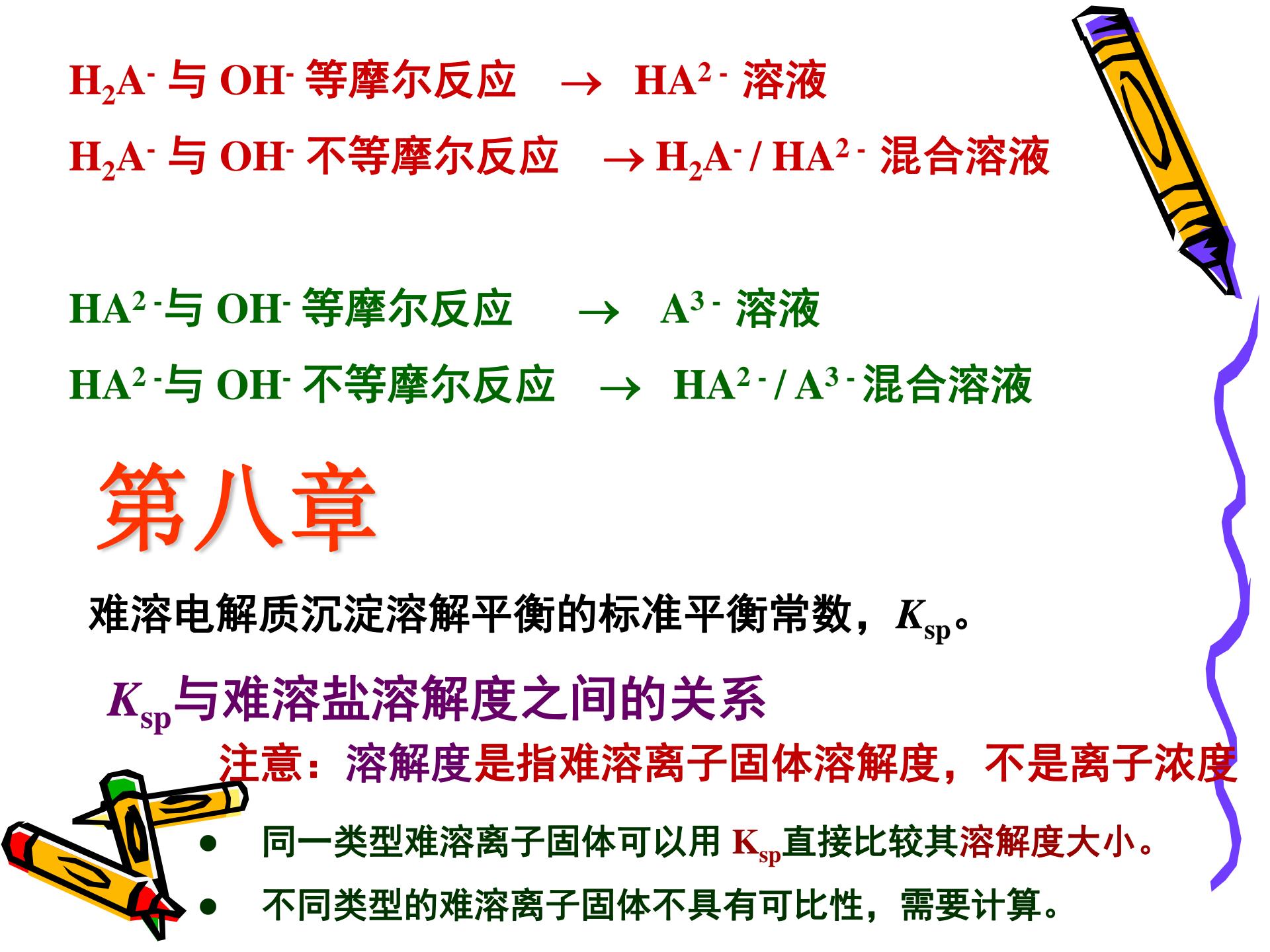
第八章

难溶电解质沉淀溶解平衡的标准平衡常数， K_{sp} 。

K_{sp} 与难溶盐溶解度之间的关系

注意：溶解度是指难溶离子固体溶解度，不是离子浓度

- 同一类型难溶离子固体可以用 K_{sp} 直接比较其溶解度大小。
- 不同类型的难溶离子固体不具有可比性，需要计算。





影响沉淀溶解平衡的因素：同离子效应、温度、盐效应

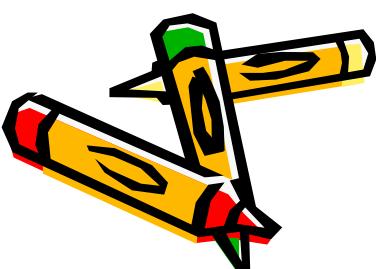
沉淀的溶解（酸溶）：弱酸、强酸

离子的选择性沉淀

第九章

配位化合物的命名：要求掌握基本的命名规则

配位化合物的异构体：要求掌握四配位（正四面体、正方形）配合物的几何异构和立体异构



配位价键理论：高自旋（外轨型）、低自旋（内轨型）化合物

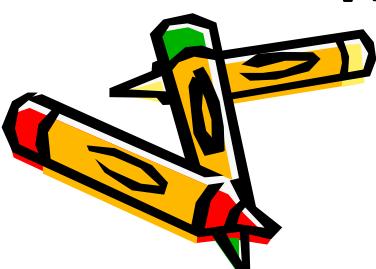
晶体场理论：

掌握正八面体、正四面体配合物能级分裂方式以及分裂能表达和关系、强弱场配体顺序

能够计算正八面体、正四面体配合物d轨道电子填充规则（**分裂能、成对能**）以及强弱场电子填充后的晶体场稳定化能（CFSE）的计算

配位平衡及平衡常数 K_f 、 K_d 、 β

络合与沉淀的多重平衡



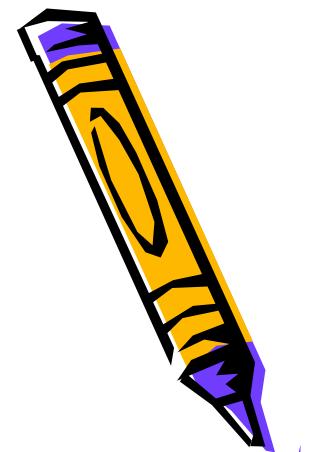
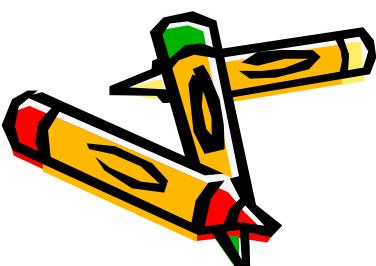
第十章

元素氧化数及其计算

离子 - 电子法配平氧化还原方程式（酸性、碱性）

电池符号与电池、电极反应之间的互转

电池的电动势和电极电势 $\Delta\epsilon = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$



电池电势、自由能变化、平衡常数之间的关系

$$-\Delta G^0 = E^0_{\text{池}} nF$$

$$-E^0_{\text{池}} nF = RT \ln K^0$$

$$\ln K^0 = E^0_{\text{池}} nF / RT$$

$$\log K^0 = E^0_{\text{池}} nF / 2.303RT$$

注意：

$$E^0_{\text{池}} \rightarrow \Delta G^0 \rightarrow K^0$$

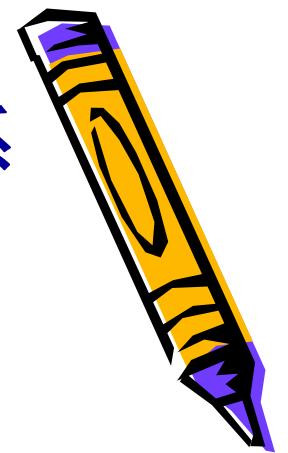
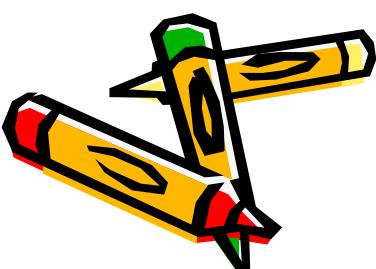
$$K^0 \rightarrow \Delta G^0 \rightarrow E^0_{\text{池}}$$

K^0 只和 $E^0_{\text{池}}$ 有关！

如果反应在 298 K 的特定条件下：

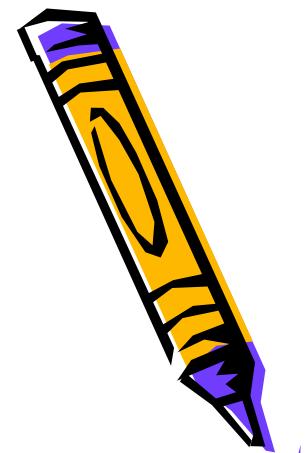
$$\log K^{\vartheta} = \frac{nE^{\vartheta}_{\text{池}} 96485}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$\log K^{\vartheta} = \frac{nE^{\vartheta}_{\text{池}}}{0.0592}$$



浓度对电极电势的影响

对任意的电极反应: $aOx + ne^- \rightarrow cRed$



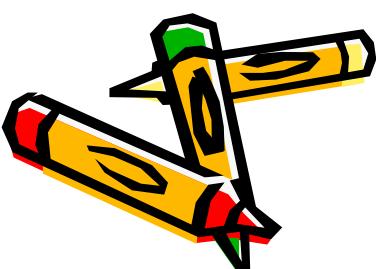
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Re d)^c}{(Ox)^a} \quad (\text{Nernst 方程})$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF 2.303} \log \frac{(Re d)^c}{(Ox)^a}$$

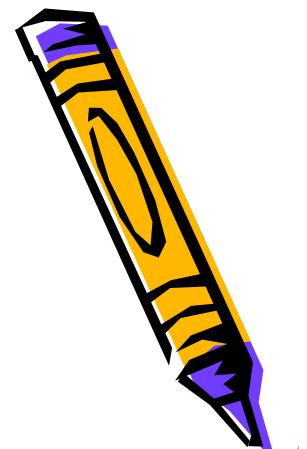
298 K 时:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(Re d)^c}{(Ox)^a}$$

$$= E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q_c$$



酸度、沉淀形成、络合形成对电极电势的影响



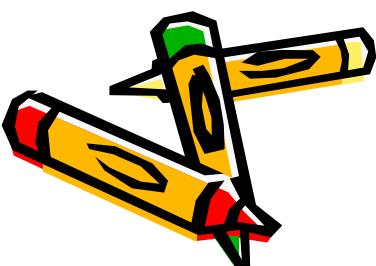
要求大家掌握：

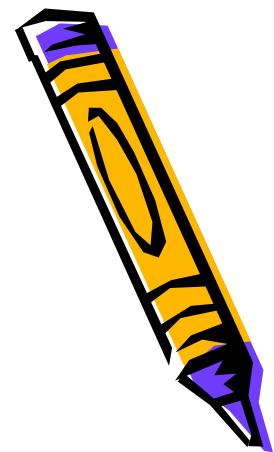
Nernst方程的灵活运用；

物态变化引起的标准电极电势变化以及推导过程；

利用Nernst方程计算 K_w , K_a , K_{sp} , $K_{f/d}$ ；

通过热力学过程检验标准电极电势推倒及其计算。





浓差电池: $E^0_{\text{正}} = E^0_{\text{负}}$, $E^0_{\text{池}} = 0$

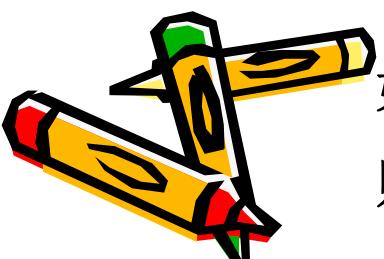
$$E_{\text{池}} \neq 0$$

氧化还原平衡计算 (平衡常数只与 $E^0_{\text{池}}$ 有关)

注意！！！ 平衡时: $\Delta G = E_{\text{池}} = 0$

$$\log K = \frac{nE^{\vartheta}_{\text{池}}}{0.0592}$$

元素电势图，会画，会计算标准电极电势，
会判断歧化反应



如果: $(i) = (1) + (2) + (3) + \dots + (i-1)$

则有: $n_i E^{\varTheta}_i = n_1 E^{\varTheta}_1 + n_2 E^{\varTheta}_2 + n_3 E^{\varTheta}_3 + \dots + n_{i-1} E^{\varTheta}_{i-1}$