
第一章物质存在的状态.....	2
一、气体	2
二、液体	4
①溶液与蒸汽压.....	4
②溶液的沸点升高和凝固点的下降	5
③渗透压	5
④非电解质稀溶液的依数性.....	6
三、胶体	6
<u>第二章 化学动力学初步.....</u>	<u>5</u>
一、化学反应速率.....	7
二、化学反应速率理论	9
三、影响化学反应速率的因素	10
2、温度	10
<u>第三章 化学热力学初步.....</u>	<u>8</u>

一、热力学定律及基本定律.....	12
二、化学热力学四个重要的状态函数.....	14
4、自由能.....	16
①吉布斯自由能.....	16
②自由能 G ——反应自发性的判据.....	17
③标准摩尔生成自由能 $\Delta_f G^\theta$	17
④有关 ΔG^θ 的计算.....	17
三、化学热力学的应用.....	18
一、化学平衡.....	19
二、化学平衡常数.....	19

无机化学（上） 知识点总结

第一章 物质存在的状态

一、气体

1、气体分子运动论的基本理论

- ①气体由分子组成，分子之间的距离 $\gg$ 分子直径；
- ②气体分子处于永恒无规则运动状态；

③气体分子之间相互作用可忽略，除相互碰撞时；

④气体分子相互碰撞或对器壁的碰撞都是弹性碰撞。碰撞时总动能保持不变，没有能量损失。

⑤分子的平均动能与热力学温度成正比。

2、理想气体状态方程

①假定前提：a、分子不占体积；b、分子间作用力忽略

②表达式： $pV=nRT$ ； $R \approx 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

③适用条件：温度较高、压力较低使得稀薄气体

④具体应用：a、已知三个量，可求第四个；

b、测量气体的分子量： $pV = \frac{W}{M} RT$ ($n = \frac{W}{M}$)

c、已知气体的状态求其密度 ρ ： $pV = \frac{W}{M} RT \rightarrow p = \frac{WRT}{MV} \rightarrow \rho \frac{RT}{MV} = p$

3、混合气体的分压定律

①混合气体的四个概念

a、分压：相同温度下，某组分气体与混合气体具有相同体积时的压力；

b、分体积：相同温度下，某组分气体与混合气体具有相同压力时的体积

c、体积分数： $\varphi = \frac{V_i}{V}$

d、摩尔分数： $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$

②混合气体的分压定律

a、定律：混合气体总压力等于组分气体压力之和；

某组分气体压力的大小和它在混合气体中体积分数或摩尔数成正比

b、适用范围：理想气体及可以看作理想气体的实际气体

c、应用：已知分压求总压或由总压和体积分数或摩尔分数求分压、

4、气体扩散定律

①定律：T、p 相同时，各种不同气体的扩散速率与气体密度的平方根成反比：

$$\sqrt{\frac{u_1}{u_2}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad (\rho \text{ 表示密度})$$

②用途：a、测定气体的相对分子质量；b、同位素分离

二、液体

1、液体

①蒸发气体与蒸发气压

A、饱和蒸汽压：与液相处于动态平衡的气体叫饱和气，其气压叫做饱和蒸汽压

简称饱和气；

B、特点：a、温度恒定时为定值；

b、气液共存时不受量的变化而变化；

c、物质不同，数值不同

②沸腾与沸点

A、沸腾：当温度升高到蒸汽压与外界压力相等时，液体就沸腾，液体沸腾时的温度叫做沸点；

B、特点：a、沸点的大小与外界压力有关；外界压力等于 101kPa 时的沸点为正常沸点；b、沸腾是液体表面和内部同时气化的现象

2、溶液

①溶液与蒸汽压

a、任何物质都存在饱和蒸汽压；

b、纯物质的饱和蒸汽压只与物质本身的性质和温度有关；

c、一定温度下饱和蒸汽压为常数；

d、溶液蒸汽压的下降： $\Delta p = p_{\text{纯液体}} - p_{\text{溶液}} = K \cdot m$

②溶液的沸点升高和凝固点的下降

a、定量描述：沸点升高 $\Delta T_b = K_b \cdot m$

凝固点下降 $\Delta T_f = K_f \cdot m$

仅适用于非电解质溶液

b、注意：① T_b 、 T_f 的下降只与溶剂的性质有关

② K_b 、 K_f 的物理意义：1kg 溶剂中加入 1mol 难挥发的非电解质溶质时，沸点的升高或凝固点下降的度数

c、应用计算：i、已知稀溶液的浓度，求 ΔT_b 、 ΔT_f

ii、已知溶液的 ΔT_b 、 ΔT_f 求溶液的浓度、溶质的分子量

d、实际应用：i、制冷剂：电解质如 NaCl、 CaCl_2

ii、实验室常用冰盐浴： $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -22^\circ\text{C}$

$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -55^\circ\text{C}$

iii、防冻剂：非电解质溶液如乙二醇、甘油等

③渗透压

a、渗透现象及解释：

渗透现象的原因：半透膜两侧溶液浓度不同；

渗透压：为了阻止渗透作用所需给溶液的额外压力

b、定量描述：Vant'Hoff 公式：

$$\Pi V = nRT \quad \Pi = \frac{nRT}{V} \quad \text{即} \Pi = cRT$$

Π 为溶液的渗透压， c 为溶液的浓度， R 为气体常量， T 为温度。当浓度 c 较小时，可近似为 $c \approx m$

④非电解质稀溶液的依数性

a、难挥发非电解质稀溶液的蒸汽压下降、凝固点下降、沸点上升和渗透压变化都与溶液中所含的种类和性质无关，只与溶液的浓度有关，总称溶液的依数性，也叫非电解质稀溶液的通性。

b、注意：上述非电解质稀溶液的有关计算公式用于电解质稀溶液时要乘以相应电解质中溶液中的质点数；但浓溶液不能用上述公式计算。

三、胶体

1、胶体的组成：分散相+分散介质+稳定剂

2、胶体的性质：

①光学性质：丁达尔效应——胶团对光的散射现象；

②动力性质：布朗运动——胶团粒子的不规则运动；

③电学性质：电泳现象——胶粒在电场下的不规则运动

3、溶胶的稳定性

①动力学稳定性：胶团运动

②聚集稳定性：胶粒的带电性使同种电荷有排斥作用；

③热力学稳定性：胶体粒子因很大的比表面积而能聚集成大颗粒

4、胶体的聚沉——关键：稳定性的去除

①加电解质，如明矾使水净化（吸附电荷）；

②与相反电性的溶胶混合；

③加热

第二章 化学动力学初步

一、化学反应速率

①表达：化学反应速率可用反应物或生成物的浓度随时间的变化率来表示。

②数学表达式：对于反应 $A \rightarrow B$ ： $\bar{v}_A = \frac{-\Delta c_A}{t}$ 或 $\bar{v}_B = \frac{\Delta c_B}{t}$

注：以反应物浓度减少和生成物浓度增大和生成物浓度增大表示是符号不同；

用不同物质浓度来表示反应速率不同。

2、反应进度

①定义：对于化学计量方程式，若定义 $d\xi = \frac{1}{\nu_B} \cdot dn_B$ ，称 ξ 为反应进度。 ξ 表示物质变化量除以相应的计量系数。

②表达式： $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B}$ ， ν_B 表示化学计量系数。

③表式意义：表示一个反应进行的程度；其纲量为摩尔； $\xi = 1\text{mol}$ 指按化学计量方程式进行一个单位的反应

④注意：反应进度 ξ 的表示与计量方程式的写法有关。

3、速率方程和速率常数

①速率方程：把反应物浓度和反应速率联系起来的数学表达式。

对于反应： $aA + bB \rightarrow gG + hH$

反应速率 $v = k \cdot c_m(A) \cdot c_n(B)$ ，即为速率方程式，式中的常数 k

即为反应速率常数。

②反应速率常数：

a、物理意义： k 只取决于反应的本性（ E_a ，活化能）和温度；

b、注意事项： k 是温度的函数，与浓度的大小无关；

k 的单位即量纲，随速率方程变化而变化；

k 一般由实验测得，只有基元反应可以直接写出。

③速率方程的实验测定

作图法：由浓度—时间动力学曲线可得到斜率 k 及速率常数；

初速法：可得到个反应的反应级数

4、基元反应和非基元反应

①基元反应：反应物分子在有效碰撞过程中经过一次化学变化就能转化为产物的反应；

注 意：由一个基元反应构成的化学反应又称简单反应；

只有基元反应才能根据质量作用定律直接写出速率方程

②非基元反应：反应分子需经过几步反应才能转化为反应产物的反应。

注 意：非基元反应的速率方程不能根据反应式写出速率方程，必须根据实验测定的结果有反应历程推出，并验证；

复杂的非基元反应→分成若干个基元反应→最慢一步发宁作为苏空反应步骤

5、反应级数

①定义：速率方程中各反应物浓度的指数；

②说明：如 $v=k \cdot c_m(A) \cdot c_n(B)$ 则反应物 A 的反应级数为 m，反应物 B 的反应级数为 n；总反应级数为 m+n

③注意：a、反应级数表示了反应物浓度对反应速率影响的大小关系；反应级数只能由实验测定；

b、反应级数可以是整数、分数、零或负数；

c、零级反应的反应速率与反应物浓度无关

④反应级数的确定

基本方法

a、测定反应物浓度 c 随时间 t 的变化；

b、作 $c-t$ 图像，求个时刻的速度 v ；

c、分析 v 与浓度 c 的变化关系，确定 m 、 n

二、化学反应速率理论

1、碰撞理论

①主要内容：反应物分子间的相互碰撞是反应进行的必要条件，反应物分子碰撞频率越高，反应速率越快，但并非每次碰撞都能引起反应发生，能发生化学反应的碰撞为有效碰撞

②有效碰撞发生的条件：

a、相互碰撞的分子应有适合的碰撞取向；

b、相互碰撞的分子必须具有足够的能量。把能够发生有效碰撞的分子称为活化分子

③根据碰撞理论，增大化学反应速率的方法：

a、增大单位时间内分子碰撞的总数——增大浓度；

b、增大碰撞总数中有效碰撞的百分数——升高温度

④活化能：碰撞理论认为，活化能是活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差

2、过渡态理论

①主要内容：化学反应并不是通过简单碰撞就能完成的，而是在反应物到生成物的过程中经过一个高能的过渡态，处于过渡态的分子叫做活化络合物。活化络合物是一种高能量的不稳定的反应物原子组合体，它能较快的分解为新的能量较低的生成物。

②活化能 E_a ：过渡态理论认为，活化能是反应物分子能量与处于过渡态的活化络合物分子的平均能量之差

3、活化能：决定反应速率的内在因素

- ①活化能在一定温度范围内可认为是常数；
- ②活化能对反应速率的影响很大； E_a 越小，反应速率越大；
- ③催化剂可以改变反应的活化能，故可以降低化学反应速率

三、影响化学反应速率的因素

1、浓度：由速率方程 $v=k \cdot c_m(A)c_n(B)$ 知，浓度对化学反应速率有一定的影响
压强对化学反应速率的影响是通过浓度来实现的。

2、温度

①范特霍夫规则：对于一般的化学反应，温度每升高10K，反应速率增加2-4倍

②阿伦尼乌斯公式：

a、表达式： $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ ，其中，A 为特征常数，既指前因子； E_a 为经验常数即活化能，k 为反应速率常数，R 为摩尔气体常数 $8.314 J \cdot mol \cdot K^{-1}$ ，e 为自然对数底，该公式的对数形式为

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

b、应用：（1）求某一温度下某反应的 k：

作图法： $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可得一直线关系；斜率： $-\frac{E_a}{2.303R}$ ；截距 $\lg$

斜率大的活化能 E_a 大，反应速率随温度的升高增加较快

二点法：不同温度下反应速率常数 k 的计算

(2) 由 $\lg k - \frac{1}{T}$ 的图像得出的结论：

- i、同一反应，低温低和高温时变化同样的温度，低温时反应速率变化大；即一个反映在低温时速率随温度变化比高温区更显著
- ii、不同反应，变化相同的温度时， E_a 大的反应 k 变化大。升高温度有利于 E_a 大的反应

3、催化剂及基本特征

a、催化剂和催化作用：正催化剂；负催化剂(阻化剂)

b、催化剂的特征：i、催化剂只改变反应速率，不改变反应方向；

ii、催化剂同等程度地改变正逆反应的活化能，同时提高正逆化学反应速率；

iii、催化剂具有一定的选择性；

iv、催化剂在反应前后不发生变化，但在反应过程中会变化

第三章 化学热力学初步

一、热力学定律及基本定律

1、基本概念

①环境与体系

a、体系

i、定义：人为划出的作为研究对象的一部分空间。

ii、分类：敞开体系（与外界可进行物质能量交换）

封闭体系（只有能量交换）

孤立体系（物质、能量均不与外界交换）

b、环境：出体系以外的其他部分，与体系存在能量交换

②功和热：

a、热（ Q ）：i、系统与环境由于温差而传递的能量

$Q > 0$ ，体系从环境中吸热； $Q < 0$ ，体系从环境中放热；

物体之间可通过功、热、辐射三种形式交换能量

ii、热容、比热容、摩尔热容

b、功：i、热力学中除热外，其它各种被传递的能量统称为功

气体膨胀做功： $W = -p\Delta V$

环境对体系做功， $W > 0$ ；体系对环境做功， $W < 0$

③状态及状态函数

a、状态：体系的某种存在状况。它由一系列的物理量决定，如气体的 p 、 V 、 T

等，一旦体系处于一定的状态，体系的所有其它性质都有确定值

b、 状态函数：在特定状态下，某一性质具有唯一值，则称该状态为状态函数。

c、 结论：状态一定值一定，殊途同归变化同，周而复始变化零。

④过程与途径

a、 过程：体系变化状态变化的经过

b、 途径：变成一个过程所经历的具体步骤

c、 注意：体系状态函数的变化只取决于体系始终变化的过程，而与变化的路径无关

⑤广度性质与强度性质

a、 广度性质：及容量性质，与体系中物质的量成正比的量，具有加和性

b、 强度性质：数值上不随体系中物质总量的变化而变化的物理量，不具加和性

⑥热力学标准态：

当系统中各种气态物质的气压均为标准压力 p^θ ，固态和液态物质表面承受的压力等于压力 p^θ ，溶液中各物质的浓度均为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，我们就说物质处于热力学标准态。

注：热力学标准态并未对温度有限制，热和温度都有热力学标准态。

2、热力学定律：

①热力学第一定律

a、 实质：能量守恒与转化定律

b、 数学表达式： $\Delta U = Q + W$

c、注意：i、Q 与 W 的符号；ii、功和热不是状态函数，但两者之和是状态函数

②热力学第二定律：揭示了宏观过程的方向与限度

熵增加原理：孤立体系有自发向混乱度增加的方向变化的趋势

③热力学第三定律：任何纯物质的完整晶体在 $T=0K$ 时的熵值为零

二、化学热力学四个重要的状态函数

1、热力学能(内能)

①符号 U，是系统内各种形式能量的总和

②内能的变化 ΔU

a、对于孤立体系，环境改变，内能不变；对于非体系， $\Delta U = U_t - U_0$

b、标准摩尔反应热力学能变化（反应内能变化）：符号 $\Delta_r U_m^\theta$ ，表示反应是在热力学标准态下进行的，其值的大小与化学反应方程式的书写一一对应。

2、焓

①焓

a、定义： $H \equiv U + pV$

b、焓变： $\Delta H = H_{\text{终态}} - H_{\text{始态}} = \Delta U + pV$

c、符号规定：放热反应， $\Delta H < 0$ ；吸热反应， $\Delta H > 0$

d、单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

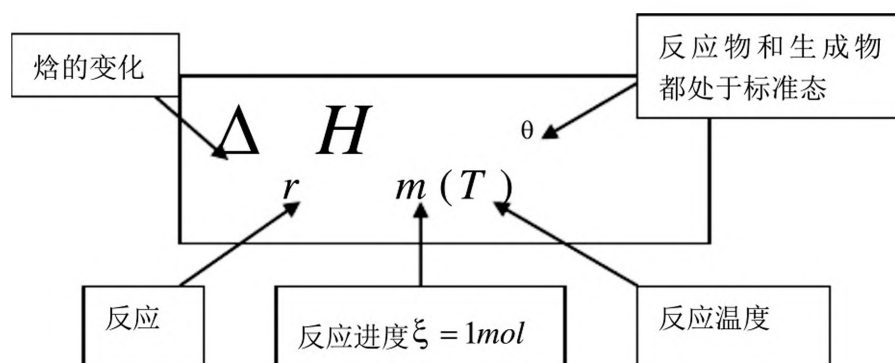
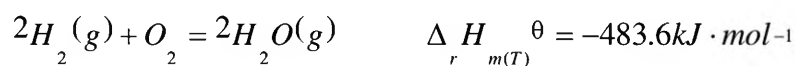
e、表式意义：化学反应在等温等压下发生，不做其它功时，化学反应的热效应等于系统状态函数的变化量

f、注意： ΔH 表示每摩尔反应即 $\xi = 1\text{mol}$ 时，而不是每摩尔反应物

②热化学方程式

a、 表式意义：表示化学反应与其热效应关系的化学方程式

b、 标准写法（以下列为例）：



c、 书写化学方程式的注意事项

- i、 需注明反应条件；
- ii、 需注明各物质的存在状态；
- iii、 正确表达反应的热效应

d、 标准反应焓 $\Delta_r H_m^\theta$

定义：当反应物和生成物都处于标准态时的反应焓变，用 $\Delta_r H_m^\theta$ 来表示

非标准态（压力不为 p^θ ）时，则表示为 $\Delta_r H_m$

单位： $kJ \cdot mol^{-1}$ ，标准状态下，反应进度为 $\xi = 1mol$ 时的焓变

3、熵

①混乱度和熵

混乱度：即无序度，其大小与体系中存在的微观粒子数目有关

熵：体系混乱度的热力学度量

表示符号： S ；单位： $J \cdot K^{-1}$ ；熵是状态函数，具有广度性质

②绝对熵：任何温度下的熵值，及温度为 T 时， $\Delta S = S_T - S_0 = S^\theta(T)$

注：绝对熵为相对值

③反应熵：发生 1mol 时熵变化的简称，

化学反应的上增大还是减小，有时很容易判断：

凡气体分子增多的反应，一定是熵增反应；反之是熵减小反应；反应

前后气体分子数目不变的反应难以熵增还是熵减

④标准熵

a、定义：在标准状态下，1mol 纯净物质的绝对熵叫标准熵

b、符号： $S_m^\theta(T)$ ；单位： $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ；注：应指定温度 T

c、熵的可比性

i、在相同条件下， $S_{\text{气}} > S_{\text{液}} > S_{\text{固}}$ ；

ii、结构相似，相对分子量不同的物质， S_m 随相对分子量的增加而增大

iii、相对分子量接近，分子结构越复杂的， S_m 也越大

⑤标准摩尔反应熵变

a、热力学标准态下，反应终始态物质的熵值之差

b、标准摩尔反应熵变（标准反应熵）： $\Delta_r S_m^\theta = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B)$

c、意义：i、正值（熵增加）倾向自发过程；

ii、负值倾向非自发过程

4、自由能

①吉布斯自由能

a、定义：封闭系统在等温等压条件下向环境可能做的最大有用功对应的状态函数，符号为 ΔG ；

b、计算公式： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

在等温条件下可以理解为，焓变 (ΔH) = 自由能变化 (ΔG) + 热力学温度 (T) $\times$ 熵变 (ΔS)

c、意义：当 $\Delta G < 0$ 时， $W'_{\max} > 0$ ，表明自由能被用来做最大有用功，是自发的过程；

当 $\Delta G > 0$ 时， $W'_{\max} < 0$ ，表明过程非自发进行，必需由环境对体系做功

②自由能 G ——反应自发性的判据

定温定压下，任何自发变化总是反应吉布斯自由能函数减少

$\Delta G < 0$ ，自发过程，正向反应自发；

$\Delta G > 0$ ，非自发过程，其逆反应为自发过程

③标准摩尔生成自由能 $\Delta_f G_m^\theta$

定义：在热力学标准态下，稳定单质的生成自由能为零。由稳定单质生成 1mol 纯物质时反应的自由能变化为该物质的标准摩尔生成自由能。

符号： $\Delta_f G_m^\theta$ 单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

标准状态下，稳定单质的 $\Delta_f G_m^\theta = 0$

④有关 ΔG^θ 的计算

方法一： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

已知标态下的 $\Delta_r H_m^\theta$ ， $\Delta_r S_m^\theta$ ，求 $\Delta_r G_m^\theta$

当温度变化不大时，可近似认为是常数，为 298K 时的值

方法二：由 $\Delta_f G_m^\theta$ 求 $\Delta_r G_m^\theta$ $\Delta_r G_m^\theta = \sum_j \nu_j \Delta_f G_m^\theta(\text{产物}) - \sum_j \nu_j \Delta_f G_m^\theta(\text{生成物})$

方法三：根据盖斯定律求 $\Delta_r G_m^\theta$

方法四：对 $\Delta_r G_m^\theta$ 的修正公式

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) - R \ln J$$

$$J = \left(\frac{c}{c^\theta}\right)^{\nu_i} \cdot \pi \cdot \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\nu_i}$$

三、化学热力学的应用

1、盖斯定律

①内容：如果一个反应可以分几步进行，则总反应的焓变等于各分步反应焓变之和，前提是保持反应条件（温度、压力）不变。

②应用：用于进行太慢或反应速率不易控制而无法直接测得反应热的化学反应。

③应用条件：a、某化学反应是在等压（或等容）的条件下进行的，在分步完成时各分步反应也要在等压（等容）条件下进行
b、要消去某一物质时，不仅要求物质的种类相同，其物质的聚集状态也要相同。

第四章 化学反应的热平衡

一、化学平衡

1、化学平衡的建立：在一定的条件下，可逆化学反应的正负反应速率相等时的状态。

2、化学平衡的特点：①是一个动态的过程；②在平衡状态下， $\Delta_r G = 0$ ；③化学平衡的组成与到达平衡的途径无关。

3、注意：化学平衡是相对的、有条件的、暂时的动态平衡；

从热力学（宏观）上讲，在一定条件下达到平衡状态时，系统的吉布斯自由能达到最低时的状态， $\Delta_r G = 0$ ，在宏观上表现为静止；

从动力学（微观）上分析，处于平衡的反应不过是正逆反应速率相等时的状态，是整个反应保持平衡，实际上正逆反应仍在进行

二、化学平衡常数

1、标准平衡常数

①定义：在一定的温度下，可逆反应达到平衡时，以产物计量系数为幂的平衡浓度的乘积与以反应物计量系数为幂的平衡浓度的乘积的比值为常数，即化学反应的标准平衡常数，用符号 $K^\ominus$ 表示。

②表达式：对于反应 $aA + bB = cC + dD$ ，
$$K^\ominus = \frac{\left\{\frac{[A]}{c^\ominus}\right\}^a \cdot \left\{\frac{[B]}{c^\ominus}\right\}^b}{\left\{\frac{[C]}{c^\ominus}\right\}^c \cdot \left\{\frac{[D]}{c^\ominus}\right\}^d}$$
，量纲为 1

③平衡常数的意义：化学平衡常数是反应进行程度的标志。 $K^\ominus$ 值越大，反应进行程度越大，反应进行得越彻底。

④影响因素： $K^\ominus$ 的大小与反应物自身的性质和反应的温度有关，而与体系中各组分的浓度、分压无关

⑤书写标准平衡表达式的注意事项

- a、式中各组分浓度或分压为反应平衡时的浓度或分压；
- b、反应中有固体和纯液体物质时，其浓度视为常数，不写在表达式中；对于非水溶液，当水作为溶质时，其浓度应视为常数，写在表达式中；
- c、 K^θ 的表达式与方程式的书写有关；
- d、多重平衡原则：总反应的 K^θ 等于各相加反应的 K^θ 之积；正逆反应的标准平衡常数互为倒数
- e、平衡常数的大小与温度有关，除 298K 温度外，在其它状态下，书写时标明温度

⑥有关计算：已知反应的 K_a 求平衡转化率

2、实验平衡常数

①定义：实验得到的平衡常数叫做实验平衡常数或经验平衡常数。

②分类：浓度平衡常数；分压平衡常数

③表达式：浓度平衡常数表达式

$$K_a = \prod_i c_i^{v_i}$$

压强平衡常数表达式

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i}$$

二者关系： $K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum v}$

④与标准平衡常数的比较

a、标准平衡常数的量纲统一为 1；

b、实验平衡常数有 K_p 、 K_c 之分，且量纲不统一，特殊情况下才为 1；

3、反应熵 J (分压熵 Q_p 或浓度熵 Q_c)

①表达式：对于反应 $aA + bB = cC + dD$

$$\text{浓度商 } Q_c = \frac{\left\{ \frac{c(C)}{c^\theta} \right\}_c \left\{ \frac{c(D)}{c^\theta} \right\}_d}{\left\{ \frac{c(A)}{c^\theta} \right\}_a \left\{ \frac{c(B)}{c^\theta} \right\}_b}$$

$$\text{压强商 } Q_p = \frac{\left\{ \frac{p(C)}{p^\theta} \right\}_c \left\{ \frac{p(D)}{p^\theta} \right\}_d}{\left\{ \frac{p(A)}{p^\theta} \right\}_a \left\{ \frac{p(B)}{p^\theta} \right\}_b}$$

②与平衡常数的比较

$J > K$ 时, $\Delta_r G_m > 0$, 反应逆向进行;

$J = K$ 时, $\Delta_r G_m = 0$, 反应达到平衡;

$J < K$ 时, $\Delta_r G_m < 0$, 反应正向进行

三、化学平衡的移动

1、平衡移动：从旧的平衡状态转移到新的平衡状态的过程

2、勒沙特列原理：一旦改变维持化学平衡的条件，平衡就会向着减弱这个改变的方向移动。

注意:①该原理不能实际判定某一系统是否达到平衡，只是预言了平衡打破后，体系的新的平衡移动的方向；

②平衡移动的结果是建立了新的平衡体系；

③利用勒沙特列原理不能进行定量计算

第五章 酸碱平衡

一、酸碱理论介绍

①酸碱的概念：凡是在水溶液中电离产生的阳离子全部是 H^+ 的物质叫做酸；

凡是电离产生的阴离子全部是 OH^- 的物质叫做碱；在水溶液中电离产生的阳离子除 H^+ 外尚有其它离子或电离产生的阴离子除 OH^- 外尚有其它离子的物质的物质叫做盐。

②中和反应的实质： $H^+ + OH^- = H_2O$

③局限性：a、该理论的立论基础是水溶液中电解质的电离，不能脱离水溶液的范畴，非水体系不适用；

b、只适用于含 H^+ 、 OH^- 的物质，无法解释 NH_3 、 Na_2CO_3 呈碱性的事实；

2、布伦斯惕——劳伦酸碱质子理论

①酸碱的概念：凡是能给出 H^+ 的物质都是酸；凡是能接受 H^+ 的物质都是碱

②共轭酸碱对：质子酸碱不是孤立的，它们通过质子相互联系，质子酸释放质子转化为它的共轭碱，质子碱得到质子转化为它的共轭酸。这种关系称为酸碱共轭关系，其酸碱称为共轭酸碱对。

③酸碱反应

实质：质子转移的过程；

中和反应的实质：质子的传递；

电离作用的实质：水与分子酸碱之间的质子传递；

阿伦尼乌斯酸碱理论中盐类水解的实质：水与离子酸碱之间的质子传

递

④注意：a、在质子酸碱理论中，酸和碱可以是分子，可以是离子；

b、同一物质有时可以做酸，有时可以做碱；

c、质子理论中没有盐的概念，也无水解反应；

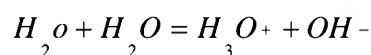
d、单独一对共轭酸碱对本身是不能发生酸碱反应的

3、路易斯酸碱理论

二、水的电离和 pH 标度

1、水的离子自递

①水即是质子酸又是质子碱，水分子之间可以进行质子传递：



简写为 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ，即为水的电离

②水的离子积

纯水的电离平衡常数称为质子自递常数，简称为水的离子积。

298K 时，纯水的 $K_w = 10^{-14}$ ， $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$

水的质子自递是吸热反应，故 K_w 随温度的升高而增大

2、水溶液的 pH 值

①溶液的 pH 值 $pH = -\lg \frac{c[H^+]}{c^\theta}$

方便起见，当 H^+ 的浓度小于 $1 mol \cdot L^{-1}$ 时，用 pH 表示溶液的酸度；当溶液的浓度大于 $1 mol \cdot L^{-1}$ 时，用 H^+ 的浓度，表示溶液的酸度。

pOH 也可以表示溶液的酸碱度， $pOH = -\lg \frac{c(OH^-)}{c^\theta}$

$pH + pOH = pK_w$ 298K 时， $pH + pOH = 14$

另外，水溶液的酸碱性取决于 H^+ 与 OH^- 的浓度的相对大小

$[H^+] > [OH^-]$ 时，溶液呈酸性； $[H^+] < [OH^-]$ 时，溶液呈碱性； $[H^+] = [OH^-]$ 时，溶液呈中性

②酸碱测定计

③生物学意义

④酸碱指示剂

假设 In 表示石蕊， $HIn(\text{红}) \rightleftharpoons H^+ + In^-(\text{蓝})$

当 $c(HIn) > c(In^-)$ 时，溶液呈红色，是酸性；

当 $c(HIn) < c(In^-)$ 时，溶液呈蓝色，是碱性

甲基橙变色范围：---红---3.1---橙---4.4---黄---

酚酞变色范围：---无色---8.0---粉红---9.8---红---

三、水溶液中的酸碱电离平衡

1、电离度与稀释定律：

①电离度（ α ）：已电离的弱电解质分子数和溶液中弱电解质分子初始分子数

的百分比： $\alpha = \frac{\text{已电离的浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\% = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_0} \times 100\%$

②稀释定律：在一定温度下，（ K_a^θ 为定值），某弱电解质的电离度随溶液浓度的减小而增加

2、酸碱的强弱

①电离平衡常数

对于任意酸，达到电离平衡时， $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $K_a^\theta = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

K_a^θ 为弱酸电离平衡常数，用来衡量酸的强弱， K_a^θ 值越大，酸性越强

$K_a^\theta > 1$ 时，为强酸； $K_a^\theta < 1$ 时为弱酸

多元弱酸对应多级电离平衡常数

同理，对于弱碱来讲， K_b^θ 越大，碱性越强

注意：酸碱的电离平衡常数表征了酸碱给出质子或接受质子的能力

②共轭酸碱 K_a^θ 与 K_b^θ 的联系： $K_a^\theta K_b^\theta = K_W$

③区分效应与拉平效应

a、区分效应：溶剂使酸的强度得以显出差别的效应
称为区分效应，该溶剂被称为区分溶剂。

b、拉平效应：溶剂将酸的强度拉平的效应称为拉平效应，该溶剂称为拉平溶剂。

④、酸碱强度大小与：a、酸碱本身；b、溶剂有关

3、同离子效应和盐效应

①同离子效应：在弱电解质电离平衡体系中，加入和弱电解质含有相同离子的强电解质会使弱电解质的电离度减小的现象。

②盐效应：向弱电解质溶液中加入强电解质会使弱电解质电离度增大的现象。

③注意：同离子效应一定会产生盐效应，盐效应不一定会产生同离子效应

4、相关计算

①一元弱酸或弱碱的电离平衡；

②多元弱酸或弱碱的电离平衡

5、盐类水解

①盐类水解与水溶液的相互作用：

强酸强碱盐——无水解作用；

强酸弱碱盐、弱酸强碱盐、弱酸弱碱盐——有水解作用

②水解反应

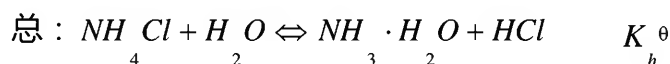
a、
定义：指盐的组分离子与水电离出来的 H^+ 或 OH^- 结合生成电解质的过程

b、
实质：中和反应的逆反应

③类型

A、
强酸弱碱盐电离的实质——弱酸的电离

以 NH_4Cl 为例： $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$

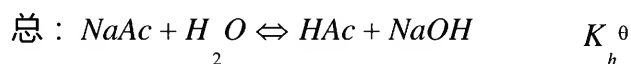


$$K_h^\theta = K_1^\theta K_2^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_b^\theta(NH_3)} = K_a^\theta(NH_4^+)$$

溶液水解后产生 H^+ ，因此溶液呈酸性，溶液 pH 可按一元弱酸处理

B、
弱酸强碱盐电离实质——弱碱的电离

以 $NaAc$ 为例： $NaAc = Na^+ + Ac^-$

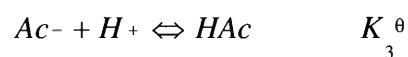


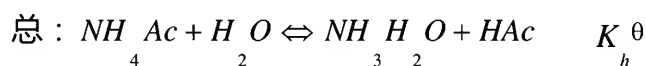
$$K_h^\theta = K_1^\theta K_2^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_a^\theta(HAc)} = K_b^\theta(Ac^-)$$

溶液中水解后产生 OH^- ，因此溶液呈碱性，溶液 pH 可按一元弱碱处理

C、
弱酸弱碱盐电离的实质——两性物质电离

以 NH_4Ac 为例： $NH_4Ac = NH_4^+ + Ac^-$





$$K_h = K_1^\theta K_2^\theta K_3^\theta = \frac{K_w K_a^\theta}{K_b^\theta}$$

水解后产生 H^+ 和 OH^- ，溶液的酸碱性由 K_a^θ 、 K_b^θ 的相对大小决定

④影响盐类水解的因素

- a、盐的浓度：同一温度下，盐的浓度越小，水解程度越大；
- b、温度：水解反应为吸热反应，温度升高，水解程度增大；
- c、溶液的酸碱性及同离子效应。

⑤注意：有些盐类，如 Al_2S_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 可以完全水解

四、缓冲溶液

1、缓冲溶液的定义、组成、原理

①缓冲溶液的定义：缓冲溶液是外加酸碱 pH 变化很小的溶液

②缓冲溶液的组成：弱酸及其盐组成的溶液，弱碱及其共轭酸组成的溶液，多元弱酸弱碱的共轭酸碱对组成的溶液。

③缓冲溶液的原理：同离子效应，电离平衡的移动

2、缓冲容量和缓冲范围

①缓冲容量：缓冲能力大小的衡量，指单位体积缓冲溶液的 pH 值改变极小值所需的酸或碱的物质的量。

②有效缓冲范围：缓冲溶液具有稳定溶液 pH 值的能力，但这种能力是有限的，即有效缓冲范围。

如果外加酸碱过多，超过缓冲范围，缓冲溶液会失去缓冲能力。

3、影响缓冲溶液的因素

①缓冲溶液的 pH 主要由 pK_a 或 $14 - pK_a$ 决定

②缓冲对的浓度：缓冲容量与体系共轭缓冲对的总浓度有关。总浓度越大，缓冲容量越大。

③缓冲对的浓度之比：当 $c(\text{酸})/c(\text{碱}) = 1$ 时，缓冲容量最大。

④有效缓冲范围：缓冲对浓度之比在 10^{-1} 到 10^1 范围内，有较好的缓冲能力。

即最有效的缓冲范围一般在 $pH = pK_a \pm 1$ 或 $pOH = pK_b \pm 1$

4、缓冲溶液的选择与配制

①选择：

a、所选择的溶液除了参与 H^+ 、 OH^- 的有关反应外，不能与反应系统中的其他物质发生副反应；

b、所选的弱酸的 K_a 或弱碱的 K_b 尽可能的接近缓冲溶液的 pH；

c、一般要求缓冲溶液的组分浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -- $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，缓冲溶液有足够的缓冲能力；

d、缓冲溶液廉价易得，避免污染。

②配制

a、根据要求选择缓冲对；

b、计算缓冲物质的浓度之比，使所配溶液的 pH 为

$$\text{所需值： } pH = pK_a - \lg \frac{c(\text{酸})}{c(\text{共轭碱})} \quad pOH = pK_b - \lg \frac{c(\text{碱})}{c(\text{共轭酸})}$$

c、根据计算结果配制缓冲溶液，并使酸碱浓度均在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -- $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间；

d、用酸度计或试纸测定所配溶液的 pH

5、缓冲现象的应用

- ①自然界与生物界
- ②用标准缓冲溶液标定其他物质的酸度
- ③许多反应要求反应在一定范围内进行

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/126243122151010032>