

# 化学原理小班辅导 医21

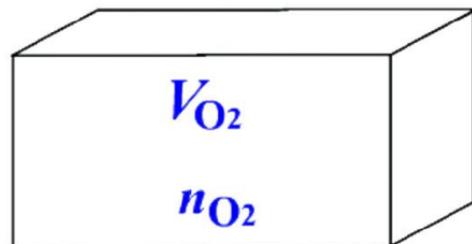
清华大学化学系 王焯

2022.12.22

## 1.2 状态和状态函数

由一系列表征体系性质的物理量所确定的体系的存在形式，称为体系的**状态**。借以确定体系状态的物理量称为体系的**状态函数**。

若体系某状态函数的数值与体系中物质的量成正比，具有加和性，则体系的这类性质称为**量度性质**或**广延性质**( $n, V$ )。



若状态函数表示的体系的性质不具有加和性，即状态函数的数值与体系中物质的量无关，则体系的这类性质称为**强度性质**( $p, T$ )。

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

高温热源  $T_1$

$Q_1$

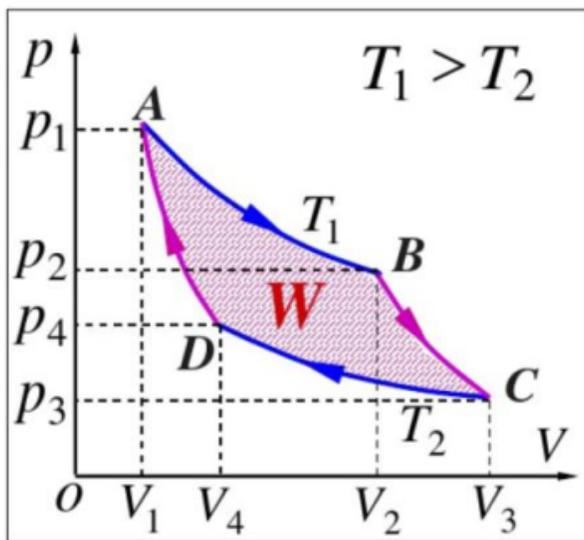
热机

$Q_2$

低温热源  $T_2$

$W$

# 卡诺循环



A—B 等温膨胀(从高温热源吸热)

B—C 绝热膨胀 (热机降温)

C—D 等温压缩 (向低温热源放热)

D—A 绝热压缩 (热机升温)

$$\text{热机效率} = \frac{\text{输出功}(W)}{\text{吸收的热量}(Q_1)}$$

卡诺热机效率

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

化学补习班

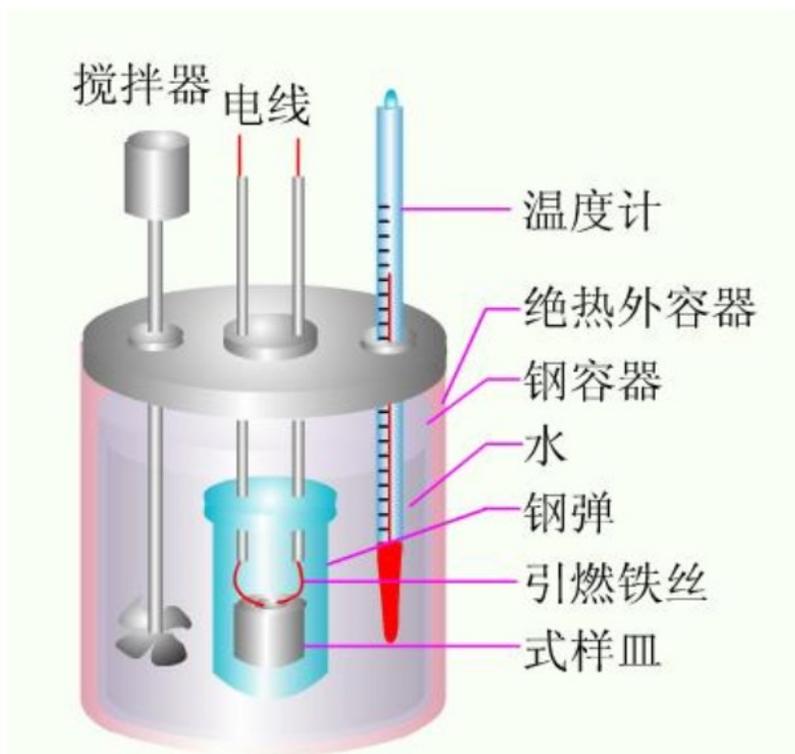
## 恒容热效应 $Q_v$

若反应在恒容下进行，其热效应称为恒容热效应  $Q_v$ 。

$$\Delta V = 0, \quad W = -p\Delta V, \quad \text{故 } W = 0$$

$$\Delta U = Q_v + W$$

$$\therefore \Delta U = Q_v$$



在恒容反应中，体系的热效应全部用来改变体系的内能。

### 弹式量热计

$$Q_v = \Delta T (C_{\text{水}} + C_{\text{量热计}})$$

## 恒压热效应 $Q_p$

若反应在恒压条件下进行，其热效应称为恒压热效应  $Q_p$ 。

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \\ = \Delta(U + pV)$$

定义：

焓

$$H = U + pV$$

则：

$$Q_p = \Delta H$$

在恒压反应中，体系的热效应全部用来改变体系的焓。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$$

$$= \Delta U + \Delta nRT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$\Delta n$  是反应前后气体物质的量的变化

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta \nu RT$$

## 物质的标准态

**气体**：在标准压力下，具有理想气体性质的纯气体状态。

**纯固(液)体**：在标准压力下的纯固(液)体状态。

**标准压力**： $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$  (历史上  $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$ )

**一种物质的标准摩尔生成焓(热)**：在标准压力和指定温度

下，由**最稳定的单质**生成**1mol 该物质**时的恒压热效应。

用符号 $\Delta_f H_m$ 表示，简称为生成热。单位： $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

**一种物质的焓的绝对值 $H$ 无法测定，而生成焓是一种相对值**

根据 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ 的定义，在任何温度下，参考状态

单质的标准摩尔生成焓为零。

**石墨,  $\text{O}_2(\text{g}), \text{H}_2(\text{g}), \text{Br}_2(\text{g}), \text{I}_2(\text{s}), \text{Hg}(\text{l})$  等是  $T$  ( $=298.15\text{K}$ ),  $p$  下相应元素的最稳定单质, 选作参考状态。**

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨}, \text{s}, T) = 0$$

注意系数!

注意状态!

标准摩尔熵?

标准摩尔生成吉布斯自由能?

## 燃烧热

生成热选择的是相对起点做参照，燃烧热则选择的是相对终点做为参照物。

化学热力学规定，在  $10^5$  Pa 压强下 **1mol 物质完全燃烧时** 的热效应，称为该物质的**标准摩尔燃烧热**，简称**燃烧热**。

用符号  $\Delta_c H_m^\ominus$  表示，单位： $J \cdot mol^{-1}$

燃烧终点的规定，必须严格：



**键焓**定义：在指定温度下，在气相中键（化学计量数为 1 时）断开时的标准摩尔焓变，又称为键解离焓，记作  $\Delta_B H_m$ ，习惯又用  $D$  表示。

注意系数！

这些吸热反应在一定条件下均能自发发生，说明放热只是有助于反应自发进行的因素之一，但并不是唯一因素。

化学反应趋向于熵值的增加，即趋向于 $\Delta_r S > 0$ 。熵增是有助于反应自发进行的另一个因素。

Gibbs自由能的定义

$$G = H - TS$$

因 $H$ 、 $T$ 、 $S$ 均为体系的状态函数，所以 $G$ 也必然是体系的状态函数。

化学反应的Gibbs自由能判据

当一个化学反应或物理变化过程，在恒温恒压且不作非体积功的条件下进行时：

$\Delta G < 0$  反应是自发的，能正向进行。

$\Delta G > 0$  反应是非自发的，能逆向进行。

$\Delta G = 0$  反应处于平衡状态。

小班辅导  
化学系  
王辉

小班辅导  
化学系  
王辉

对于一般的化学反应：

- 由于物种物质的量浓度变化受计量系数的制约。
- 除以反应方程式中的计量系数，一个反应只有一个反应速率值。



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

## 理论要点:

1. **频率问题:** 反应物分子必须**碰撞**才能发生反应, 反应速率与**碰撞频率** ( $Z$ ) 成正比。

碰撞频率 ( $Z$ ): 单位时间内分子碰撞次数, 受浓度、温度、分子大小和质量等的影响

2. **碰撞问题:** 只有**能量足够高** (大于临界能  $E_a$ ) 的分子间碰撞**(有效碰撞)**才能发生反应。

$$\begin{aligned} \text{能量因子 } (f) &= \frac{\text{有效碰撞频率}}{\text{总碰撞频率}} \\ \text{(活化分子分数)} &= e^{-E_a / RT} \end{aligned}$$

$E_a$ : 活化能

3. **方位问题:** 分子必须处于**有利方位**上才能发生有效碰撞。

方位因子 (概率因子)  $P$

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

## 注意：

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots$$

(1)  $\alpha$ 、 $\beta$  不一定等于化学方程式中该物种的化学计量数，可为正、负、整、分数，要靠实验确定 (如：初始速率法)。

(2) 同样形式的化学反应方程式，速率方程式不一定相同



(3) [B]可能是反应物，也可能是产物

(4)  $k$  反映了反应速率的相对大小，通常温度升高， $k$ 值增大，反应速率加快。 $k$ 数值的大小与温度有关，与浓度无关。 $k$ 的单位与反应级数有关。

呀

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

王焱

反应物分子在有效碰撞中一步直接转化为产物的反应称为**基元反应**。基元反应只可能是**单分子/双分子/三分子反应**。

正反应为基元反应，则逆反应也一定是基元反应。

由两个或两个以上的基元反应构成的化学反应称为**非基元反应**或**复杂反应**。对于复杂反应而言，总反应速率近似地等于**速控步**的反应速率。

由基元反应构成的反应途径称为**反应机理**。

恒温下，基元反应的反应速率与各反应物的浓度系数次方的乘积成正比，称为**基元反应的质量作用定律**。

从**正逆反应分子数**初步判断某一反应是否为基元反应

反应速率与各反应物浓度系数次方乘积成正比的反应不一定是基元反应

# 反应级数与反应分子数的差别

## 反应级数与反应分子数的差别

比较的结果 对象	项目	概念所属范围	定义或意义	各个不同 反应中的 允许值	对指定反 应是否有 固定值	是否肯定存在
反应级数	是对宏观化学反应包括简单反应和复杂反应而言的。	是对宏观化学反应包括简单反应和复杂反应而言的。	反应速率与浓度的几次方成正比, 就是几级反应。	可为零、简单正、负整数和分数。	可依反应条件不同而有所不同。	对速率方程不能纳入 $v = kc_A^f \cdot c_B^g \dots$ 形式的复杂反应, 级数无意义。
反应分子数	是对基元步骤或简单反应所对应的微观化学变化而言的。	是对基元步骤或简单反应所对应的微观化学变化而言的。	参加反应的反应物微粒数目。	只可能是一、二、三。	为固定值	任何基元步骤或简单反应所对应的微观化学变化, 肯定存在反应分子数。

$$\frac{dc(\text{HBr})}{dt} = \frac{kc(\text{H}_2) \cdot \{c(\text{Br}_2)\}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c(\text{HBr})}{c(\text{Br}_2)}}$$

小班辅导  
化学系  
王焯

王焯  
小班辅导

# 1. 一级反应 ( First – order reaction )

对于一级反应:



速率方程式为:  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k'[A]$

$$-\frac{d[A]}{dt} = ak'[A] = k[A] \quad -\frac{1}{[A]} d[A] = kdt$$

反应时间从 0 到  $t$  时, 积分得:

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

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

通过积分式可求任意时刻  $t$  时, 物种的浓度

$k$  的单位:  $t^{-1}$  ( $s^{-1}$ ,  $min^{-1}$ ,  $h^{-1}$ )

半衰期 (half-life):

反应物消耗掉一半所需的时间

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \longrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关

## 2. 二级反应 ( Second-order reaction )

对反应:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

在反应时间从 0 到  $t$  时, 积分得:

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

半衰期:  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

$k$  的单位: (浓度)<sup>-1</sup> (时间)<sup>-1</sup> 如:  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

### 3. 零级反应 ( Zero-order reaction )

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

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

半衰期:  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

$k$  的单位: (浓度)·(时间)<sup>-1</sup>

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

# 1. 阿累尼乌斯方程 (Arrhenius equation)

1889年, Arrhenius 研究蔗糖水解速率与温度关系时, 提出了  $k$  与  $T$  关系的方程式:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \dots\dots\dots \text{指数式}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$E_a$ : 实验活化能

$A$ : 指前参量 (或指前因子)

可用来计算反应活化能( $E_a$ )和不同温度( $T$ )时的速率常数( $k$ )

将阿累尼乌斯方程取对数:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots \text{对数式}$$

## (1) 活化能的物理意义:

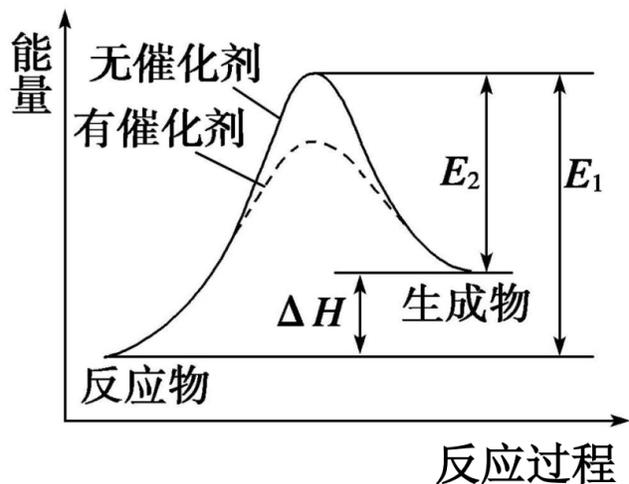
Arrhenius 认为: 化学反应时, 由普通分子转化为活化分子所需能量。

Tolman 的统计解释: 活化分子的平均能量  $E^*$  与反应物分子平均能量  $E_k$  之差。  $E_a = E^* - \bar{E}_k$

小班辅导  
化学系  
王辉

### 3. 催化作用的机理

催化剂参与了化学过程，改变了反应途径，降低了反应的活化能。



### 4. 催化剂的特征

- (1) 催化剂只能对热力学上可能发生的反应起加速作用。
- (2) 催化剂不能改变反应物和生成物的相对能量，不能改变反应的始态和终态。加催化剂与不加催化剂，反应热不发生改变。催化剂只能改变反应途径，不能改变反应方向。
- (3) 加入催化剂，正逆反应的活化能降低相等，它同等程度地加快了正、逆反应的速率。

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

# 经验平衡常数:

$K_c$ 的值与化学反应的浓度无关, 仅决定于反应温度, 反应温度不同,  $K_c$ 的值也不相同。

## $K_c$ 与 $K_p$ 的关系



$$K_p = \frac{(p_G)^g (p_H)^h}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

$p_G V = n_G RT$ , 将 $p_G = \frac{n_G RT}{V} = [G]RT$ 代入:

$$K_p = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \cdot (RT)^{(g+h)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^{(g+h)-(a+b)}$$

令 $\Delta n = (g+h) - (a+b)$ , 气体摩尔数变化

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

# 标准平衡常数:

对于溶液相反应:



物质标准态浓度 $c^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$K^\ominus \text{数值} = K_c$$

对于气相反应:



物质标准态压力 $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$

$$K^\ominus \text{数值} = K_p \cdot \left(\frac{1}{p^\ominus}\right)^{\Delta n}$$

对于多相反应:



纯固体、纯液体、水溶液中大量存在的水, 其相对浓度看成 1。

$$K^\ominus = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

### 三、标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系

#### 化学反应的Gibbs自由能判据

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 反应是自发的, 能正向进行。

$\Delta_r G_m^\ominus = 0$ , 反应处于平衡状态。

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$ , 反应是非自发的, 能逆向进行。

#### 化学反应的反应商判据

$Q < K^\ominus$ , 反应正向进行。

$Q = K^\ominus$ , 反应已达平衡。

$Q > K^\ominus$ , 反应逆向进行。

对任意反应:



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

该关系式为化学反应等温式, 可由  $\Delta_r G_m^\ominus$  求出任意时刻、任意浓度的  $\Delta_r G_m$ 。

$\Delta_r G_m < 0$ , 反应是自发的, 能正向进行。

$\Delta_r G_m = 0$ , 反应处于平衡状态。

$\Delta_r G_m > 0$ , 反应是非自发的, 能逆向进行。

当体系处于平衡状态时,  $\Delta_r G_m = 0$ , 且  $Q = K^\ominus$ , 则:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

## 浓度对化学平衡的影响

增加反应物的浓度，或减小生成物的浓度，可使化学平衡向增加生成物浓度的方向移动。

增加生成物的浓度，或减小反应物的浓度，可使化学平衡向逆反应的方向移动。

## 压力对化学平衡的影响

结论：压力变化只是对那些反应前后气体分子数目有变化的反应才有影响。

在恒温条件下：

增大压力，平衡向气体分子数减少的方向移动；减少压力，则平衡向气体分子数增加的方向移动。

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

# 温度对化学平衡的影响

对于放热反应( $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ):

升高温度 ( $T_2 > T_1$ ), 平衡常数变**小**, 平衡向**逆**反应方向移动。

降低温度 ( $T_2 < T_1$ ), 平衡常数变**大**, 平衡向**正**反应方向移动。

对于吸热反应( $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ):

升高温度 ( $T_2 > T_1$ ), 平衡常数变**大**, 平衡向**正**反应方向移动。

降低温度 ( $T_2 < T_1$ ), 平衡常数变**小**, 平衡向**逆**反应方向移动。

## 里·查德里原理

1. 在一个平衡体系中, 增加反应物的浓度, 将使化学平衡向生成更多产物的方向移动。
2. 对有气体参加的反应, 减小体积增大压力, 平衡向气体体积缩小的方向移动。
3. 升高平衡体系的温度, 平衡将向吸热的方向移动。

**平衡移动原理: 如果对一个平衡施加外力, 平衡将沿着减小此外力的方向移动。**

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

# Bronsted酸碱质子理论:

## 1.2.2 共轭酸碱对

酸和碱不是彼此孤立的，而是统一在与质子的关系上，酸给出质子后生成碱，碱接受质子后就变成酸。



满足这一关系的一对酸和碱叫**共轭酸碱对**

Acid	Proton	Conjugate Base	Base	Proton	Conjugate Acid
HCl	→	H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	+ H <sup>+</sup>	→ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	→	H <sup>+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	+ H <sup>+</sup>	→ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
H <sub>2</sub> O	→	H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	→ H <sub>2</sub> O
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	→	H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	→ HS <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	→	H <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	→ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	→	H <sup>+</sup> + [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>	→ HF
			[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>2+</sup>	+ H <sup>+</sup>	→ [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>

分子  
阴离子  
阳离子

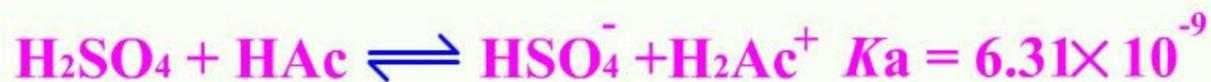
小班辅导  
化学系  
王辉

酸碱的强度首先取决于其本身的性质，其次与溶剂的性质等因素有关。

**拉平效应**：溶剂将酸或碱的强度拉平的作用，称为溶剂的“拉平效应”，水对这些酸来说是拉平溶剂。

**区分效应**：用一个溶剂可把酸或碱的相对强弱区分开来，称为溶剂的“区分效应”。

对于大多数弱酸， $\text{H}_2\text{O}$ 是很好的分辨试剂。  
如以冰醋酸为溶剂，则可以区分开下列酸的强弱：



# Lewis酸碱电子理论:

酸是电子对接受体，碱是电子对给予体，酸碱反应的实质是配位键的生成。

酸碱电子理论中，一种物质究竟属于酸还是碱，应该在具体反应中确定。

## 软硬酸碱(HSAB)理论:

1. Lewis酸和碱都可分为软和硬两类。

**软碱:** 以电负性小、半径较大，易被氧化，容易变形的原子为配位原子的碱。

如 $I^-$ ,  $-SCN^-$ ,  $S^{2-}$

**硬碱:** 以电负性大、半径小、难被氧化、不易变形的原子为配位原子的碱。

如 $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $-NCS^-$

**软酸:** 电荷数较少、半径较大、外层电子被原子核束缚的较松、容易变形的阳离子。

如 $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$

**硬酸:** 电荷数较多、半径较小、外层电子被原子核束缚的较紧、不易变形的阳离子。

如 $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H^+$

介于硬碱和软碱之间的碱叫做**交界碱** (如 $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ); 介于硬酸和软酸之间的酸称为**交界酸** (如 $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ )。

小班辅导  
化学系  
王辉

$$K_a^\ominus \cdot K_b^\ominus = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w^\ominus = 1 \times 10^{-14}$$

共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 互成反比，它们的乘积为 $K_w^\ominus$

$K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 不随电解质的浓度而变化。



起始浓度	0.10	0	0
平衡浓度	0.10-x	x	x

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

当  $c_0 / K_a^\ominus \geq 400$  时,  $c_0 - x \approx c_0$  ( $c_0$ 为酸的起始浓度)

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x = \sqrt{K_a^\ominus(\text{HAc}) \cdot c_0} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

解一元二次方程:  $x = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

小班辅导  
用心辅导

小班辅导  
化学系  
王辉

小班辅导  
化学系  
王辉

## 同离子效应

在已经建立离子平衡的弱电解质溶液中，加入与其含有相同离子的另一种强电解质，使平衡向降低弱电解质解离度的方向移动的作用，称为同离子效应。

**缓冲溶液**：能抵抗少量强酸或强碱的加入，而能保持溶液pH值基本不变的溶液。

一般由共轭弱酸和弱酸盐、弱碱和弱碱盐所组成。



## 3.2 多元弱酸、弱碱的解离平衡

$K_{a1}^{\ominus} / K_{a2}^{\ominus} > 10^3$ ， $\text{H}_2\text{S}$ 二级电离产生的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 浓度可忽略不计， $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 主要由一级电离产生， $[\text{HS}^-] \approx [\text{H}^+]$

1. 多元弱酸的 $K_{a1}^{\ominus} \gg K_{a2}^{\ominus} \gg K_{a3}^{\ominus} \dots$ 时，可当作一元弱酸处理， $K_{a1}^{\ominus}$ 可作为衡量多元弱酸酸强度的标记。
2. 二元弱酸溶液中，酸根的浓度近似等于 $K_{a2}^{\ominus}$ ，其浓度极低。

## 四、配位反应与配位平衡

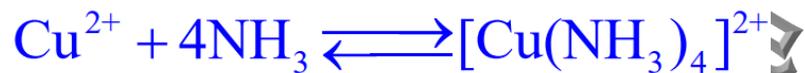
配合物的不稳定常数 (解离常数,  $K_d^\ominus$ )

教材P353



$$K_d^\ominus = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

配合物的稳定常数(生成常数)



$$K_f^\ominus = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

小班辅导  
化学

小班辅导  
化学

小班辅导  
化学

溶解度 $S(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和溶度积( $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ )的定量关系:

AB型难溶盐:

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-] \\ = S^2$$

AB<sub>2</sub> (A<sub>2</sub>B)型难溶盐:

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]^2 \\ = S(2S)^2 = 4S^3$$

AB<sub>3</sub>型难溶盐:

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]^3 \\ = S(3S)^3 = 27S^4$$

A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>型难溶盐:

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{A}^+]^3 \cdot [\text{B}^-]^2 \\ = (3S)^3(2S)^2 = 108S^5$$

溶液中的多种离子在一定条件下, 先后沉淀的现象, 叫**分步沉淀**。

分步沉淀能否进行要根据溶度积规则判断: 一要看 **$K_{\text{sp}}^{\ominus}$** 的大小, 二要看**离子的浓度**。(离子积首先达到溶度积的物质先沉淀)

是否可由 **$K_{\text{sp}}^{\ominus}$** 大小直接判断分步沉淀的顺序?  **$K_{\text{sp}}^{\ominus}$** 越小的一定优先沉淀?

**$K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 形式相同的可以, 形式不同的要具体计算。**

小班辅导  
化学

小班辅导  
化学

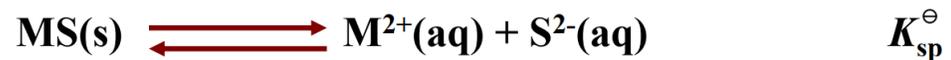
## ① 难溶氢氧化物



$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{M(OH)}_n] &= [\text{M}^{n+}] \times [\text{OH}^-]^n \\ &= [\text{M}^{n+}] \times (K_{\text{w}}^{\ominus}/[\text{H}^+])^n \end{aligned}$$

$$\lg[\text{M}^{n+}] = \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{M(OH)}_n]}{(K_{\text{w}}^{\ominus})^n} - np\text{H}$$

## ② 金属硫化物



### 总反应



$$K_{\text{spa}}^{\ominus} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{K_{\text{a}1}^{\ominus} \cdot K_{\text{a}2}^{\ominus}} = \frac{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

### 3. 生成配位化合物



$K_{\text{sp}}^{\ominus}$



$K_{\text{f}}^{\ominus}$



$$\begin{aligned} K^{\ominus} &= K_{\text{sp}}^{\ominus} K_{\text{f}}^{\ominus} \\ &= \frac{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \end{aligned}$$

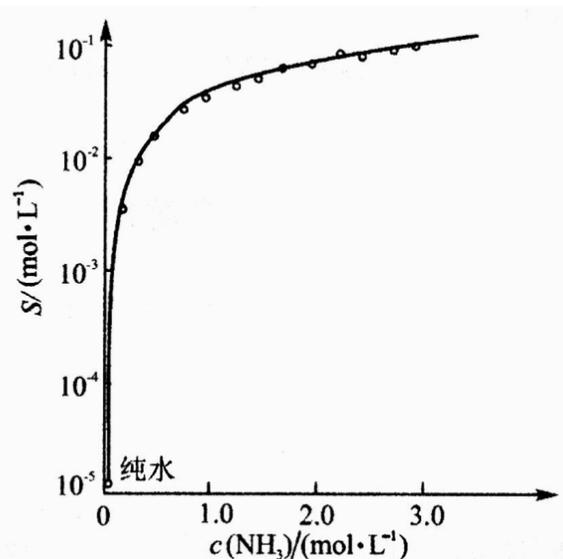


图 6-4 AgCl 在 NH<sub>3</sub> 中的溶解度

氧化还原电对在反应过程中，**氧化剂降低氧化数的趋势越强**，它的氧化能力就越强，其**共轭的还原剂还原能力越弱**。

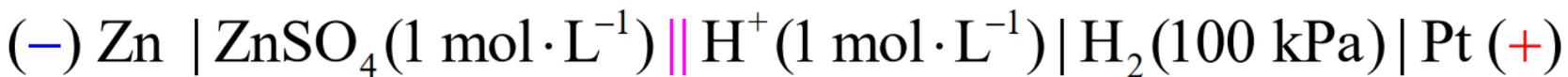
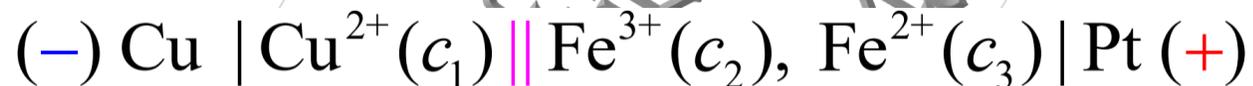
同理，**还原剂还原能力越强**，其**共轭氧化剂氧化能力就越弱**。

原电池装置可以用电池符号来表示，如Cu-Zn原电池可以表示为：



“|”表示界面，“||”表示盐桥

$c_1$ 、 $c_2$ 分别表示 $\text{ZnSO}_4$ 和 $\text{CuSO}_4$ 溶液的浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )



## 4. 标准电极电势和标准氢电极

### 标准电极电势

当组成电极的物质均处于标准态时，电极的电势为标准电极电势，用  $\varphi^\ominus$  表示。

(温度 298K)，离子浓度： $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，

气体分压：100 kPa，液体和固体为纯物质

小班辅导  
化学系

小班辅导  
化学系

• 金属-难溶盐(氧化物)-离子电极

**电极组成：**将金属表面沉积该金属的难溶盐(或氧化物)，将其浸在与该盐有相同阴离子溶液中。

**氯化银电极的电极反应：**  $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

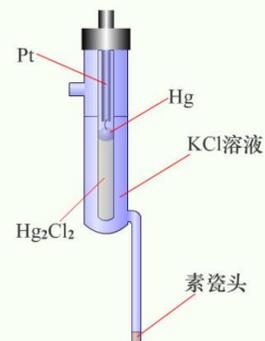
**电极符号：**  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Cl}^-$

• 甘汞电极

**电极反应：**  $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}^-$

**电极符号：**  $\text{Pt} | \text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Cl}^-$

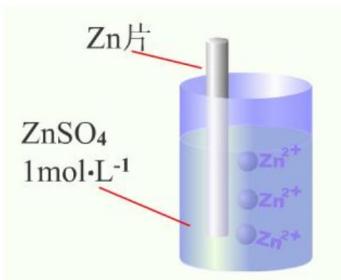
$\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0.268\text{ V}$



呀

### 电极的类型

• 金属-金属离子电极

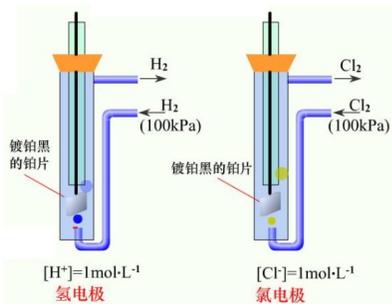


**电极反应：**



**电极符号：**  $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}$

• 气体-离子电极

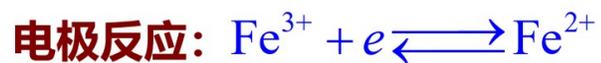
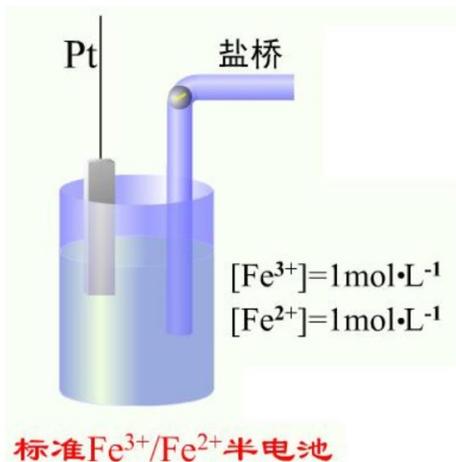


**电极反应：**



**电极符号：**  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+$   
 $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Cl}^-$

# 氧化还原电极



小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

## 能斯特方程

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}} = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{\text{正极}} - \varphi^\ominus_{\text{负极}} = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]$$



$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{氧化型}]^m}{[\text{还原型}]^q}$$

化学系  
王焱

化学系  
王焱

## 酸度对电极电势的影响



固定 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 改变 $[\text{H}^+]$ :

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg [\text{H}^+]^{14}\end{aligned}$$

## 沉淀对电极电势的影响



若加入NaCl, 生成AgCl沉淀后溶液中 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

则 $[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 电极的电极电势 = ?

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Ag}^+]}{1} \\ &= 0.799 + 0.0592 \cdot \lg(1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 0.221 \text{ V}\end{aligned}$$

辅导班

小班辅导班  
化学系  
王焯

小班辅导班  
化学系  
王焯

## 2. 求氧化还原反应的平衡常数



$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

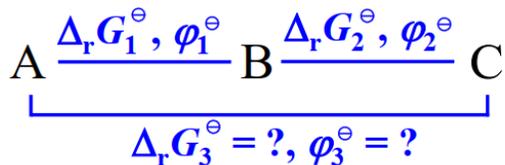
$$-RT \ln K^\ominus = -nFE^\ominus$$

$$E^\ominus = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298 \times \lg K^\ominus}{n \times 96500} = \frac{0.0592}{n} \lg K^\ominus$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592} = \frac{n(\varphi_{\text{正极}}^\ominus - \varphi_{\text{负极}}^\ominus)}{0.0592}$$

使用时应注意  $n$  的取值

## 1. 求算电对的未知标准电极电势



$$\varphi_3^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus}{n_1 + n_2}$$

$$\varphi^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + \dots + n_i \varphi_i^\ominus}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

一、填空题(共30分, 每空2分)

1. 标准状态下, 1 mol Hg(l)在沸点(630 K)蒸发, 其标准摩尔蒸发焓(热)为54.56 kJ·mol, 则该蒸发过程的 $\Delta_r U_m^\theta$ 为\_\_\_\_\_。
2. 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在高温下正反应自发进行, 其逆反应在298K时自发进行, 则逆反应的 $\Delta_r H_m^\theta$  ( $>0, <0, =0$ ).
3. 已知298K时,  $\text{I}_2$ 的蒸气压为0.041kPa, 则298K时 $\Delta_r G_m^\theta(\text{I}_2, \text{g})$ 等于\_\_\_\_\_。
4. 在反应历程势能图上, 反应物与活化络合物的势能差为\_\_\_\_\_。
5. 某酶催化反应的活化能是51 kJ mol<sup>-1</sup>, 正常人的体温为37°C, 问病人发烧至39.5°C时, 酶催化反应速率增加的百分数为\_\_\_\_\_。
6. 对于\_\_\_\_\_反应, 其反应级数一定等于反应物计量数之和。
7. 在含有固体BaSO<sub>4</sub>的溶液中, 加入NaCl溶液, 则BaSO<sub>4</sub>的溶解度\_\_\_\_\_。

1. 标准状态下, 1 mol Hg(l)在沸点(630 K)蒸发, 其标准摩尔蒸发焓(热)为54.56 kJ·mol, 则该蒸发过程的 $\Delta_r U_m^\theta$ 为 49.32 kJ mol<sup>-1</sup>。

### $Q_p$ 和 $Q_v$ 的关系

对于同一化学反应, 如: 在恒压下进行:  $Q_p = \Delta H$

在恒容下进行:  $Q_v = \Delta U$

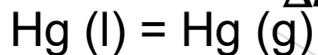
$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta(pV)$$

反应体系中的液体和固体, 其  $p\Delta V$  可忽略不计, 有气体参加的恒压反应,  $p\Delta V$  不能忽略。假设反应体系中的气体为理想气体:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(nRT) \\ &= \Delta U + \Delta nRT\end{aligned}$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$\Delta n$  是反应前后气体物质的量的变化。



$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r U_m^\theta + \Delta nRT$$

$$\Delta_r U_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - \Delta nRT$$

$$= 54.56 - 1 \times 8.314 \times 630 \times 10^{-3}$$

$$= 49.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. 反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  在高温下正反应自发进行, 其逆反应在 298K 时自发进行, 则逆反应的  $\Delta_r H_m^\theta < 0$  ( $>0, <0, =0$ ).

## 小结:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m(298.15\text{K})$$

在不同温度下反应进行的方向取决于  $\Delta H$  和  $T\Delta S$  的相对大小:

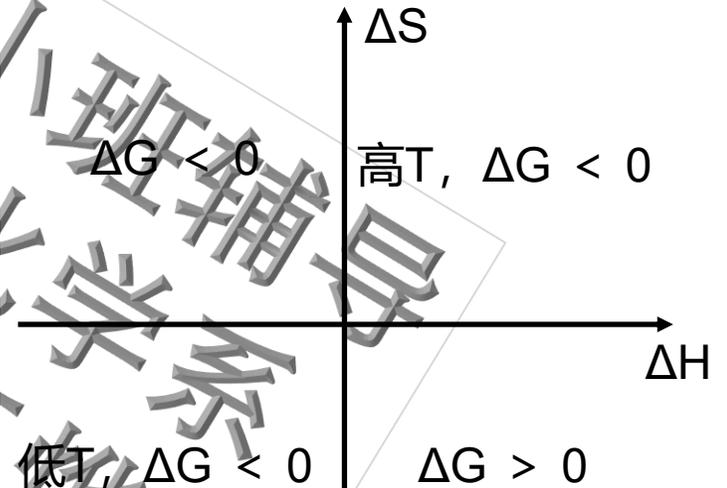
- $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ , 放热熵增的反应在所有温度下  $\Delta G < 0$ , 反应能正向进行;
- $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ , 吸热熵增反应, 温度升高, 有可能使  $T\Delta S > \Delta H$ ,  $\Delta G < 0$ 。高温下反应正向进行;
- $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ , 放热熵减反应, 在较低温度下有可能  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ,  $\Delta G < 0$ 。低温下反应正向进行;
- $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ , 吸热熵减反应, 在所有温度下反应不能正向进行。(298K)

$$\Delta_r G_+^\theta = \Delta_r H_+^\theta - T\Delta_r S_+^\theta$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_-^\theta &= \Delta_r H_-^\theta - T\Delta_r S_-^\theta \\ &= (-\Delta_r H_+^\theta) - T(-\Delta_r S_+^\theta) \end{aligned}$$



在高温下正反应自发进行, 则  $\Delta_r H_+^\theta > 0, \Delta_r H_-^\theta < 0$ 。



3. 已知298K时,  $I_2$ 的蒸气压为0.041kPa, 则298K时 $\Delta_r G_m^\ominus(I_2, g)$ 等于 19.32 kJ mol<sup>-1</sup>。

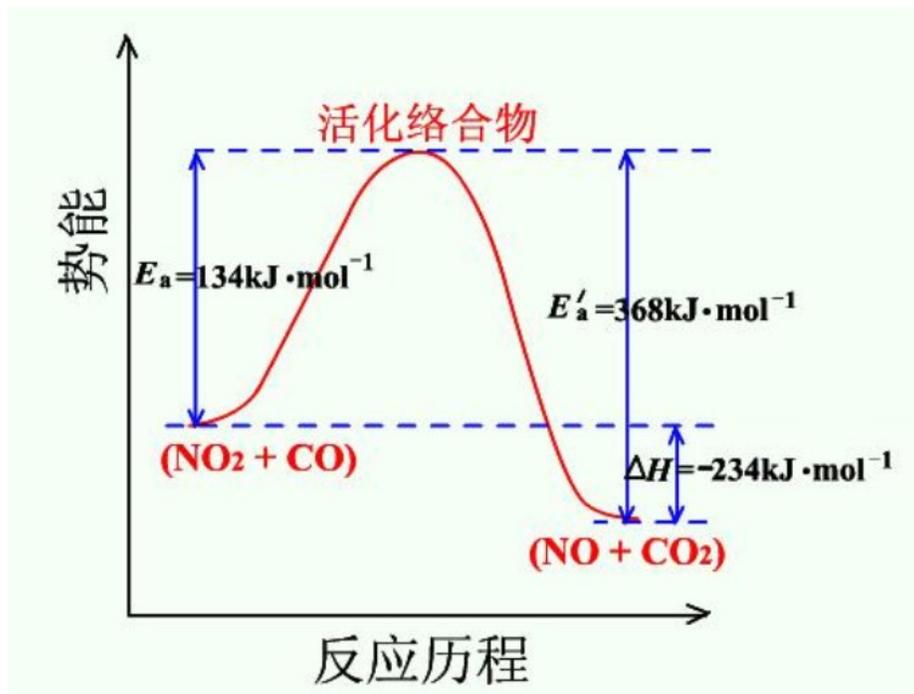
当体系处于平衡状态时,  $\Delta_r G_m = 0$ , 且  $Q = K^\ominus$ , 则:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$K^\ominus = p_{I_2}/p^\ominus = 0.041 \text{ kPa}/10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

4. 在反应历程势能图上, 反应物与活化络合物的势能差为 活化能。



• 正反应的活化能( $E_a$ ): 过渡态与始态的位能差

• 逆反应的活化能( $E_a'$ ): 过渡态与终态的位能差



•  $\Delta_r H_m = E_a - E_a'$

•  $\Delta_r H_m < 0$ , 放热反应;  $\Delta_r H_m > 0$ , 吸热反应

小班辅导  
化学  
王焯

班辅导  
焯

5. 某酶催化反应的活化能是 $51 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，正常人的体温为 $37^\circ\text{C}$ ，问病人发烧至 $39.5^\circ\text{C}$ 时，酶催化反应速率增加的百分数为 17.15%。

当温度变化范围不大时， $E_a$  和  $A$  可看作常量，则在  $T_1$  到  $T_2$  区间：

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

两式相减：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

可用来计算反应活化能( $E_a$ )和不同温度( $T$ )时的速率常数( $k$ )

6.对于 **基元** 反应, 其反应级数一定等于反应物计量数之和。

## 5. 反应分子数

反应分子数指的是, 基元反应或复杂反应的基元步骤中, 发生反应所需要的微粒的数目 (分子、原子、离子等)。非基元反应不能谈反应分子数。



小班辅导  
化学  
王焯

小班辅导  
化学  
王焯

# 反应级数与反应分子数的差别

反应级数与反应分子数的差别

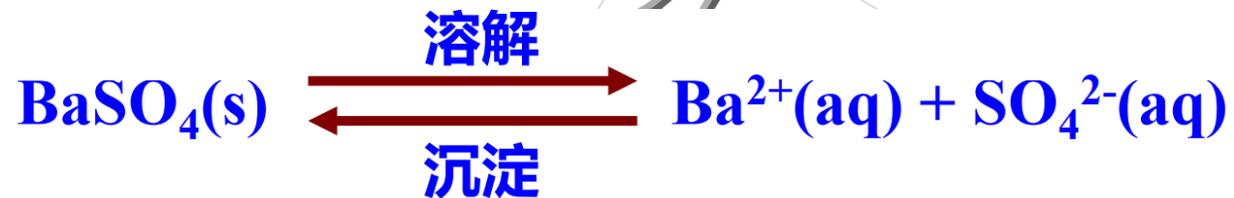
比较的结果 对象	项目	概念所属范围	定义或意义	各个不同 反应中的 允许值	对指定反 应是否有 固定值	是否肯定存在
反应级数	是对宏观化学 反应包括简 单反应和复 杂反应而言 的。	反应速率 与浓度的几 次方成正比, 就是几级反 应。	可为 零、简单 正、负整 数和分 数。	可依反 应条件不 同而有所 不同。	对速率方程不 能纳入 $v = kc_A^f \cdot c_B^g \dots$ 形式的复杂反 应, 级数无意 义。	
反应分子数	是对基元步 骤或简单反 应所对应的 微观化学变 化而言的。	参加反应 的反应物微 粒数目。	只可能 是一、二、 三。	为固定 值	任何基元步骤 或简单反应所 对应的微观化 学变化, 肯定 存在反应分子 数。	

$$\frac{dc(\text{HBr})}{dt} = \frac{kc(\text{H}_2) \cdot \{c(\text{Br}_2)\}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c(\text{HBr})}{c(\text{Br}_2)}}$$

小班辅导  
化学系  
王焯

班辅导  
化学系

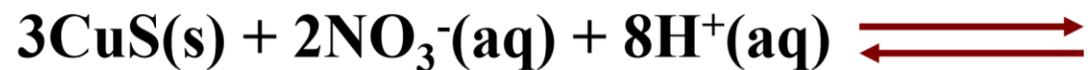
7. 在含有固体BaSO<sub>4</sub>的溶液中，加入NaCl溶液，则BaSO<sub>4</sub>的溶解度 **增大**。



含有固体难溶电解质的饱和溶液中，存在着电解质与由它解离产生的离子之间的平衡，叫**沉淀 - 溶解平衡**。

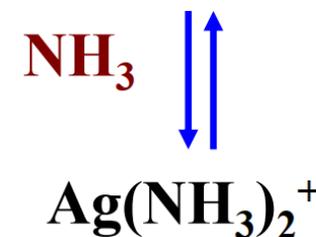
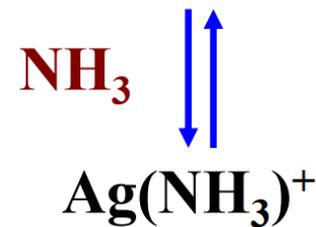
在难溶电解质的溶液中，因加入含有与难溶盐相同离子的电解质，而使难溶盐溶解度下降的现象，称为**同离子效应**。

## 2. 通过氧化还原反应



### 3. 生成配位化合物

若溶液中存在可与难溶盐的离子形成可溶性配合物的配位剂时，能促使沉淀平衡向溶解方向移动，使难溶盐的溶解度增加，甚至完全溶解的现象称为**配位效应**。



### 4. 利用沉淀的转化

$K_{sp}^\ominus$  大的沉淀很容易转化为  $K_{sp}^\ominus$  小的沉淀

### 5. 盐效应

在难溶盐的溶液中加入适量的与难溶盐既不发生化学反应，又无共同离子的**强电解质**，会使难溶盐的溶解度**增大**的现象，称为**盐效应**。

当溶液中加入具有相同离子的电解质浓度较大时：

既要考虑同离子效应，也要考虑盐效应。

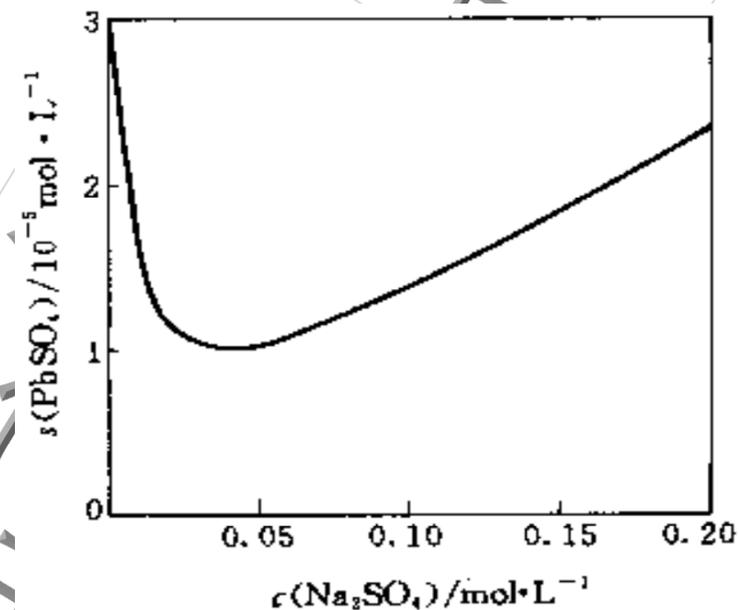
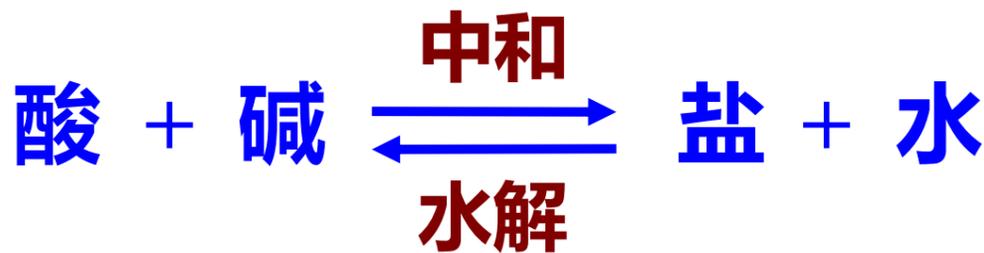


图 8.2  $\text{PbSO}_4$  在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度

**盐的水解反应：**盐溶于水时，盐的离子与水离解出的离子相互作用，生成了弱酸弱碱，使水的电离平衡移动，改变了溶液中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 。



8. 电对  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$  的  $\varphi$  值随溶液 pH 值的增大而\_\_\_\_\_。

9. 甘汞电极的电极符号(作为负极时)为\_\_\_\_\_。

10. 若  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3) > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ , 则  $\varphi^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2)$  \_\_\_\_\_  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 。

11. 请判断正误(√或×)

① 原电池反应的平衡常数与反应方程的系数无关。

② 升高温度, 使吸热反应的反应速率增大, 放热反应的反应速率减小。

③ 催化剂通过改变反应机理来改变正逆反应速率。

④ 一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关。

⑤ 一个化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  的值越负, 其自发进行的倾向越大,  $\times$  反应速率越快。

8.电对 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}$ 的 $\varphi$ 值随溶液pH值的增大而**减小**。

## 酸度对电极电势的影响



固定 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 改变 $[\text{H}^+]$ :

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg [\text{H}^+]^{14} \end{aligned}$$

当 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,  $\varphi = 1.33 \text{ V}$

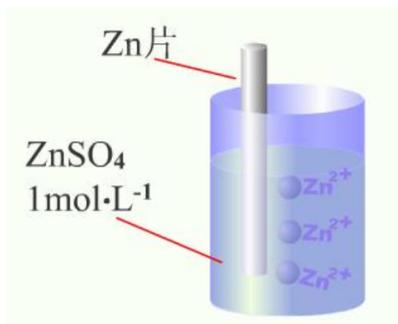
当 $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,  $\varphi = 0.92 \text{ V}$

可见, 随酸度增加,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化性增强, 可通过调节 $[\text{H}^+]$ 调节它的电极电势。

9. 甘汞电极的电极符号(作为负极时)为 Pt | Hg(l) | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s) | Cl<sup>-</sup>。

## 电极的类型

### • 金属-金属离子电极

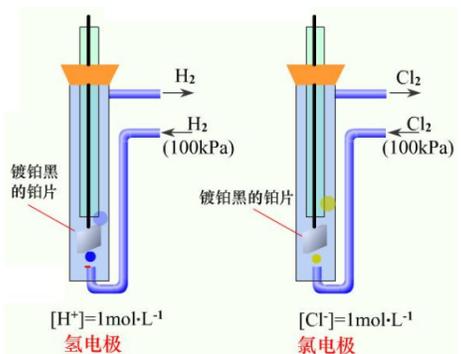


电极反应:



电极符号:  $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}$

### • 气体-离子电极



电极反应:



电极符号:  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+$

$\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Cl}^-$

### • 金属-难溶盐(氧化物)-离子电极

电极组成: 将金属表面沉积该金属的难溶盐(或氧化物), 将其浸在与该盐有相同阴离子溶液中。

氯化银电极的电极反应:  $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

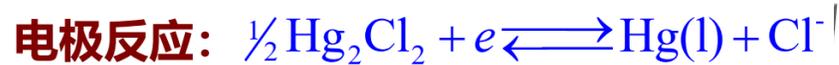
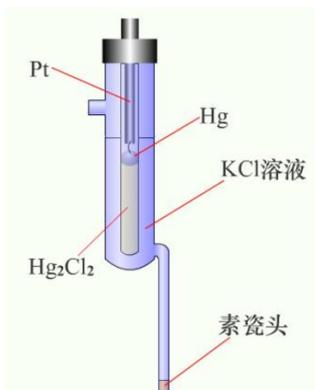
电极符号:  $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^-$

小班辅导  
化学老师  
王焱

小班辅导  
化学老师  
王焱

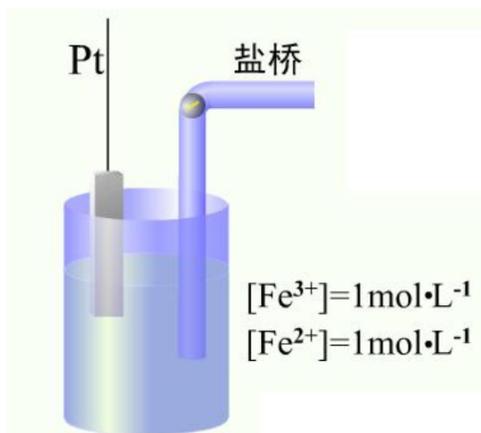
小班辅导  
化学老师  
王焱

## 甘汞电极

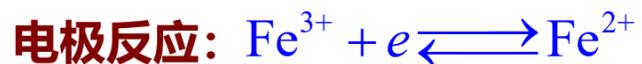


$$\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0.268 \text{ V}$$

## 氧化还原电极



标准 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 半电池



将 Pt 丝插入含  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的溶液中:



小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

11. 请判断正误(√或x)

- ① 原电池反应的平衡常数与反应方程的系数无关。 (x)
- ② 升高温度，使吸热反应的反应速率增大，放热反应的反应速率减小。 (x)
- ③ 催化剂通过改变反应机理来改变正逆反应速率。 (√)
- ④ 一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关。 (√)
- ⑤ 一个化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值越负，其自发进行的倾向越大，反应速率越快。 (x)

①  $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$   $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

- ② 升高温度，使吸热反应的反应速率增大，放热反应的反应速率增大。
- ⑤ 一个化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值越负，其自发进行的倾向越大。与反应速率无关

## 二、单项选择题(共30分, 每题2分)

1. 热力学标准状态下进行的气相化学反应是指

- (A) 各反应物、各产物的浓度都是  $1 \text{ mol L}^{-1}$
- (B) 各反应物、各产物的分压都是  $1 \text{ atm}$
- (C) 各反应物、各产物的分压都是  $100 \text{ kPa}$
- (D) 反应物和产物的总压为  $100 \text{ kPa}$

2. 下列说法正确的是

- (A) 理想晶体的熵为零。
- (B)  $\Delta_r H_m^\ominus$  表示各个反应物与生成物均处于标准态时一个反应的摩尔焓变。
- (C)  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus$  时, 反应处于平衡态。
- (D) 任何一个可以自发进行的过程, 体系的熵总是向增加的趋势进行的。

3. 对于一个给定条件下的反应, 随着反应的进行

- (A) 速率常数  $k$  变小
- (B) 平衡常数变大
- (C) 正反应速率降低
- (D) 逆反应速率降低

4. 下列说法正确的是

- (A) 零级反应必定是基元反应。
- (B) 在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的水溶液中,  $\text{H}_2\text{O}$  作为一种质子酸存在于体系中。
- (C) 热力学能是物质内部所包含的全部能量。
- (D) 按照酸碱质子理论, 共轭酸碱对不一定要同时存在。

1.热力学标准状态下进行的气相化学反应是指(C)

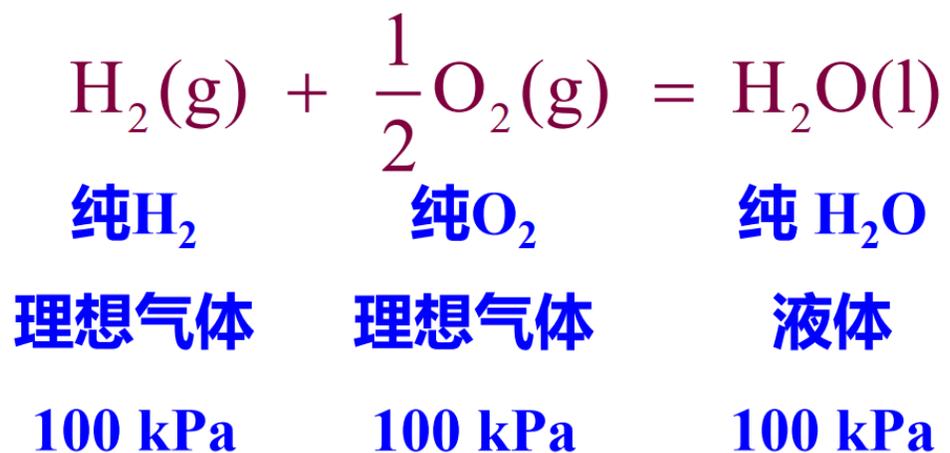
- (A)各反应物、各产物的浓度都是 $1 \text{ mol L}^{-1}$
- (B)各反应物、各产物的分压都是 $1 \text{ atm}$
- (C)各反应物、各产物的分压都是 $100 \text{ kPa}$
- (D)反应物和产物的总压为 $100 \text{ kPa}$

## 物质的标准态

**气体：** 在标准压力下，具有理想气体性质的纯气体状态。

**纯固(液)体：** 在标准压力下的纯固 (液) 体状态。

**标准压力：**  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$  (历史上  $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$ )



2. 下列说法正确的是(B)

- (A) 理想晶体的熵为零。
- (B)  $\Delta_r H_m^\ominus$  表示各个反应物与生成物均处于标准态时一个反应的摩尔焓变。
- (C)  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus$  时, 反应处于平衡态。
- (D) 任何一个可以自发进行的过程, 体系的熵总是向增加的趋势进行的。

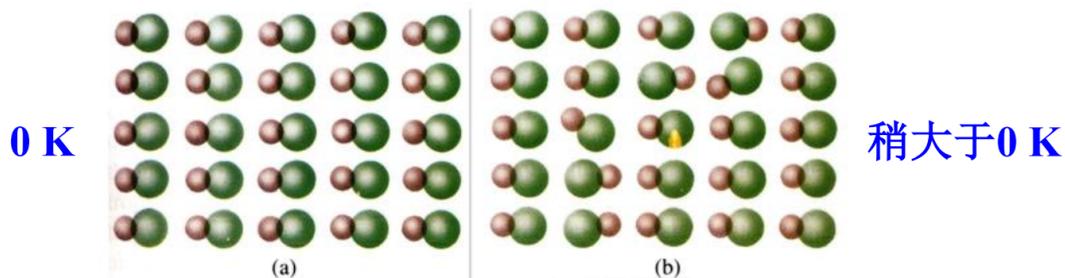
A

### 4.3 物质的标准摩尔熵

#### 热力学第三定律

在0 K 时, 一切纯物质的完美晶体的熵值为零。(微观状态数只有一种)

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_{\text{完美晶体}} = 0$$



$$\begin{matrix} S = 0 \\ T = 0 \text{ K} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} T = 298 \text{ K} \\ p = 10^5 \text{ Pa} \end{matrix}$$

这一过程的  $\Delta S$  值即为终态体系的绝对熵值。这个数值可通过热力学数据求出。

#### 标准摩尔熵

在指定温度及标准态下, 1 mol 物质的绝对熵值称为此物质在该温度下的标准摩尔熵值, 记作  $S_m^\ominus$ 。单位:  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$0\text{K} \xrightarrow{\Delta_r S} T, 100 \text{ ka}, 1 \text{ mol}$$

$$S(0\text{K}) = 0 \qquad S_m^\ominus(T) = \Delta_r S$$

p465, 附录C.2

标准摩尔熵  $S_m^\ominus$  与标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  不同。  $\Delta_f H_m^\ominus$  是相对数值,  $H$  的实际数值不能得到, 而  $S_m^\ominus$  可由热力学第三定律求得。

## B 反应的标准摩尔焓变和反应的标准摩尔内能变

当反应体系中所有的物质都处于各自的标准态时，反应的摩尔焓变称为反应的标准摩尔焓变。记作：

$$\Delta_r H_m^\ominus$$

同样，反应的标准摩尔内能变记作：

$$\Delta_r U_m^\ominus$$

C 对任意反应：



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

该关系式为化学反应等温式，可由 $\Delta_r G_m^\ominus$  求出任意时刻、任意浓度的 $\Delta_r G_m$ 。

$\Delta_r G_m < 0$ ，反应是自发的，能正向进行。

$\Delta_r G_m = 0$ ，反应处于平衡状态。

$\Delta_r G_m > 0$ ，反应是非自发的，能逆向进行。

当体系处于平衡状态时， $\Delta_r G_m = 0$ ，且 $Q = K^\ominus$ ，则：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

### 三、标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系

#### 化学反应的Gibbs自由能判据

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 反应是自发的, 能**正**向进行。

$\Delta_r G_m^\ominus = 0$ , 反应处于平衡状态。

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$ , 反应是非自发的, 能**逆**向进行。

#### 化学反应的反应商判据

$Q < K^\ominus$ , 反应**正**向进行。

$Q = K^\ominus$ , 反应已达平衡。

$Q > K^\ominus$ , 反应**逆**向进行。

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

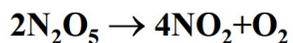
3. 对于一个给定条件下的反应，随着反应的进行 (C)

- (A) 速率常数  $k$  变小
- (B) 平衡常数变大
- (C) 正反应速率降低
- (D) 逆反应速率降低

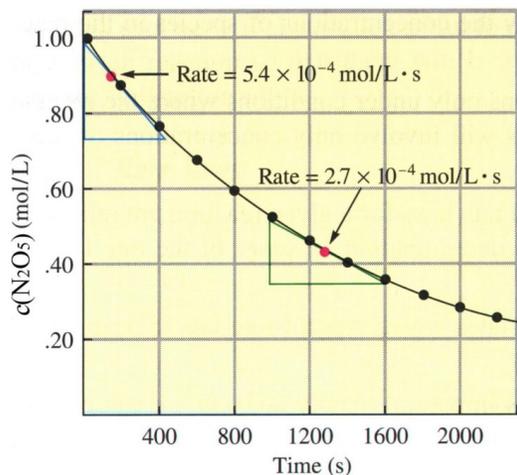
(4)  $k$  反映了反应速率的相对大小，通常温度升高， $k$  值增大，反应速率加快。 $k$  数值的大小与温度有关，与浓度无关。 $k$  的单位与反应级数有关。

可见，转化率与反应物的初始浓度有关，平衡常数只与反应的平衡温度有关。

例如对于反应 (45 °C) :



$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$
$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v}$$



$[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Rate/ $\text{mol}(\text{L}\cdot\text{s}^{-1})$
0.90	$5.4 \times 10^{-4}$
0.45	$2.7 \times 10^{-4}$

4. 下列说法正确的是 (C)

(A) 零级反应必定是基元反应。

(B) 在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的水溶液中,  $\text{H}_2\text{O}$  作为一种质子酸存在于体系中。

(C) 热力学能是物质内部所包含的全部能量。

(D) 按照酸碱质子理论, 共轭酸碱对不一定要同时存在。

## A 反应级数与反应分子数的差别

反应级数与反应分子数的差别

比较的结果 对象	项目	概念所属范围	定义或意义	各个不同 反应中的 允许值	对指定反 应是否有 固定值	是否肯定存在
反应级数		是对宏观化学反应包括简单反应和复杂反应而言的。	反应速率与浓度的几次方成正比, 就是几级反应。	可为零、简单正、负整数和分数。	可依反应条件不同而有所不同。	对速率方程不能纳入 $v = kc_A^f \cdot c_B^g \dots$ 形式的复杂反应, 级数无意义。
反应分子数		是对基元步骤或简单反应所对应的微观化学变化而言的。	参加反应的反应物微粒数目。	只可能是一、二、三。	为固定值	任何基元步骤或简单反应所对应的微观化学变化, 肯定存在反应分子数。

$$\frac{dc(\text{HBr})}{dt} = \frac{kc(\text{H}_2) \cdot \{c(\text{Br}_2)\}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c(\text{HBr})}{c(\text{Br}_2)}}$$

小班辅导  
化学系  
王焯

小班辅导  
化学系  
王焯

4. 下列说法正确的是 (C)

(A) 零级反应必定是基元反应。

(B) 在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的水溶液中,  $\text{H}_2\text{O}$  作为一种质子酸存在于体系中。

(C) 热力学能是物质内部所包含的全部能量。

(D) 按照酸碱质子理论, 共轭酸碱对不一定要同时存在。



电离 > 水解,  $\text{H}_2\text{O}$  作为碱接受质子

**C** 热力学能(内能), 符号为  $U$ , 是体系内一切能量的总和, 例如分子运动的动能, 电子的动能等

### D 1.2.2 共轭酸碱对

酸和碱不是彼此孤立的, 而是统一在与质子的关系上, 酸给出质子后生成碱, 碱接受质子后就变成酸。



满足这一关系的一对酸和碱叫**共轭酸碱对**

Acid	Proton	Conjugate Base	Base	Proton	Conjugate Acid
$\text{HCl}$	$\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$+ \text{H}^+ \longrightarrow$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	$\text{NH}_3$	$+ \text{H}^+ \longrightarrow$	$\text{NH}_4^+$
$\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\text{OH}^-$	$+ \text{H}^+ \longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{HSO}_4^-$	$\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	$+ \text{H}^+ \longrightarrow$	$\text{HS}^-$
$\text{NH}_4^+$	$\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{NH}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$	$+ \text{H}^+ \longrightarrow$	$\text{HCO}_3^-$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\longrightarrow$	$\text{H}^+ + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	$\text{F}^-$	$+ \text{H}^+ \longrightarrow$	$\text{HF}$
			$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	$+ \text{H}^+ \longrightarrow$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

5. 反应  $\text{CuCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuCl}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$ , 在298K及100kPa下不自发, 但在高温时能自发进行, 则此反应的

- (A)  $\Delta_r H_m^\theta < 0$
- (B)  $\Delta_r H_m^\theta > 0$
- (C)  $\Delta_r S_m^\theta < 0$
- (D)  $\Delta_r G_m^\theta < 0$

6. 当一个反应以  $\ln k \sim 1/T$  作图时, 直接影响直线斜率的因素是

- (A) 反应热
- (B) 自由能
- (C) 内能
- (D) 活化能

7. 在298K, 当反应  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  达到平衡时,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 330\text{Pa}$ 。在某一时刻,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 220\text{Pa}$ , 则此时反应的  $\Delta_r G_m$  为

- (A)  $-4.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (B)  $-1.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (C)  $+14.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (D)  $-14.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. 某反应的速率常数  $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ , 初始浓度为  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则反应的半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 为

- (A) 15min
- (B) 30min
- (C) 216min
- (D) 无法确定

5. 反应  $\text{CuCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuCl}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$ , 在298K及100kPa下不自发, 但在高温时能自发进行, 则此反应的 (B)

(A)  $\Delta_r H_m^\theta < 0$

(B)  $\Delta_r H_m^\theta > 0$

(C)  $\Delta_r S_m^\theta < 0$

(D)  $\Delta_r G_m^\theta < 0$

反应  $\Delta_r S_m^\theta > 0$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

高温  $\Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta < 0$

低温  $\Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta > 0$

表明  $\Delta_r H_m^\theta > 0$

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

小班辅导  
化学系  
王焱

6. 当一个反应以  $\ln k \sim 1/T$  作图时, 直接影响直线斜率的因素是(D)

- (A) 反应热
- (B) 自由能
- (C) 内能
- (D) 活化能

### 1. 阿累尼乌斯方程 (Arrhenius equation)

1889年, Arrhenius 研究蔗糖水解速率与温度关系时, 提出了  $k$  与  $T$  关系的方程式:

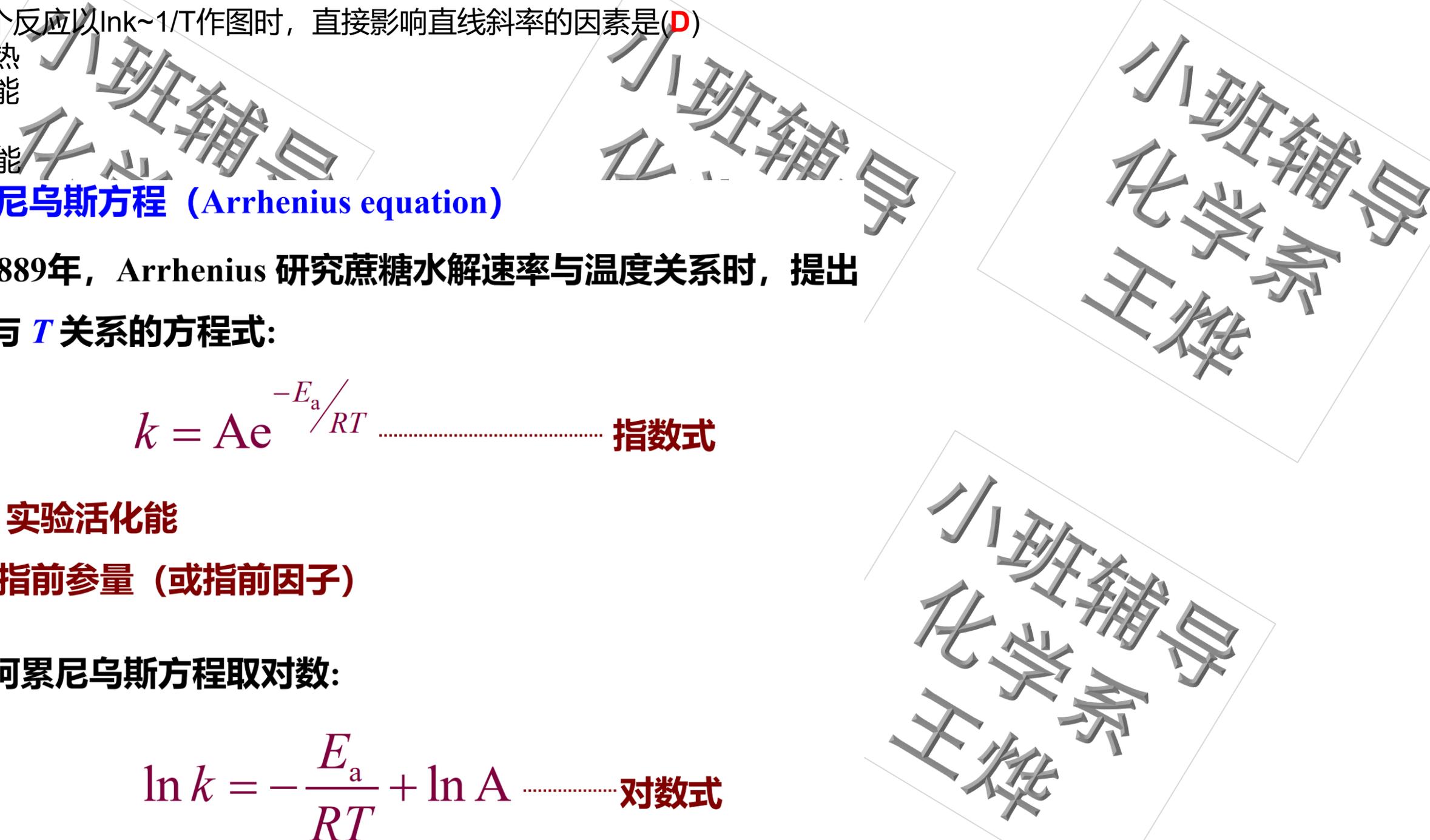
$$k = Ae^{-E_a/RT} \dots\dots\dots \text{指数式}$$

$E_a$ : 实验活化能

A: 指前参量 (或指前因子)

将阿累尼乌斯方程取对数:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots \text{对数式}$$



当温度变化范围不大时,  $E_a$  和  $A$  可看作常量, 则在  $T_1$  到

$T_2$  区间:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

两式相减:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

可用来计算反应活化能( $E_a$ )和不同温度( $T$ )时的速率常数( $k$ )

小班辅导班  
化学系  
王焯

小班辅导班  
化学系  
王焯

7. 在298K, 当反应  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  达到平衡时,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 330 \text{ Pa}$ 。在某一时刻,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 220 \text{ Pa}$ , 则此时反应的  $\Delta_r G_m$  为 (B)

- (A)  $-4.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (B)  $-1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (C)  $+14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (D)  $-14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 对于溶液相反应:



物质标准态浓度  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K^\ominus \text{数值} = K_c$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

### 对于气相反应:



物质标准态压力  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$

$$K^\ominus \text{数值} = K_p \cdot \left(\frac{1}{p^\ominus}\right)^{\Delta n}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

### 对于多相反应:



纯固体、纯液体、水溶液中大量存在的水, 其相对浓度看成 1。

$$K^\ominus = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

8. 某反应的速率常数  $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 初始浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则反应的半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 为 (A)

- (A) 15min
- (B) 30min
- (C) 216min
- (D) 无法确定

### 3.2 浓度与时间的定量关系

一级反应:  $v = k[A]$

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

二级反应:  $v = k[A]^2$

零级反应:  $v = k$

半衰期 (half-life):

反应物消耗掉一半所需的时间

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \longrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关

#### 1. 一级反应 (First-order reaction)

$n = 1$  的反应称为一级反应, 反应速率与反应物浓度的一次方成正比。

常见的一级反应有各种分解反应, 如:



$k$  的单位:  $t^{-1}$  ( $\text{s}^{-1}, \text{min}^{-1}, \text{h}^{-1}$ )

## 2. 二级反应 ( Second-order reaction )

$n = 2$  的反应为二级反应, 反应速率与反应物浓度的二次方成正比。

$k$  的单位: (浓度)<sup>-1</sup> (时间)<sup>-1</sup> 如:  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

半衰期:  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

## 3. 零级反应 ( Zero-order reaction )

凡是反应速率与浓度无关的反应称为零级反应。

零级反应大多是发生在催化剂表面的反应

$k$  的单位: (浓度)·(时间)<sup>-1</sup>

半衰期:  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

对于 $n$ 级反应,  $k$ 单位为 (浓度)<sup>1-n</sup> (时间)<sup>-1</sup>

9. 为了区分  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HI}$  酸性的强弱, 可选择溶剂

- (A) 冰乙酸
- (B) 去离子水
- (C) 液氨
- (D) 乙醚

10. 已知  $\varphi^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}) = 1.43 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) = 1.21 \text{ V}$ , 则  $\varphi^\ominus(\text{HClO}_2/\text{HClO}) =$

- (A) 0.22V
- (B) 1.32V
- (C) 1.65V
- (D) 2.64V

11. 钒的元素电势图为:  $\text{V}(\text{V}) \xrightarrow{1.00} \text{V}(\text{IV}) \xrightarrow{0.36} \text{V}(\text{III}) \xrightarrow{-0.25} \text{V}(\text{II})$ 。  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.15 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0.14 \text{ V}$ , 欲将  $\text{V}(\text{V})$  还原到  $\text{V}(\text{IV})$ , 应选用下列哪种还原剂

- (A)  $\text{FeSO}_4$
- (B)  $\text{Zn}$
- (C)  $\text{SnCl}_2$
- (D)  $\text{H}_2\text{S}$

12. 由反应  $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$  组成的原电池, 若将  $\text{Ag}^+$  浓度减小到原来浓度的  $1/10$ , 则电动势的变化为()

- (A) 增加 0.0592V
- (B) 降低 0.0592V
- (C) 降低 0.118V
- (D) 增加 0.118V

9.为了区分 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HI}$ 酸性的强弱,可选择溶剂(A)

- (A)冰乙酸
- (B)去离子水
- (C)液氨
- (D)乙醚

## 1.2.4 质子论中的酸碱强弱

酸碱的强度首先取决于其本身的性质, 其次与溶剂的性质等因素有关。

### 水中酸碱的相对强弱

	HAc	HCN
$K_a^\ominus$	$1.8 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-10}$

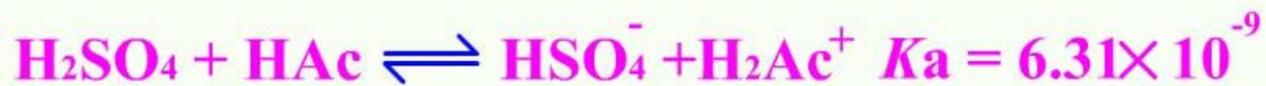
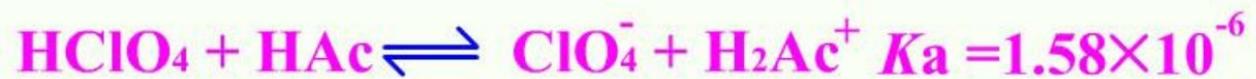
强酸( $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ ) >  $\text{HF}$  >  $\text{HAc}$  >  $\text{H}_2\text{O}$



**拉平效应:** 溶剂将酸或碱的强度拉平的作用, 称为溶剂的“拉平效应”, 水对这些酸来说是拉平溶剂。

**区分效应**：用一个溶剂可把酸或碱的相对强弱区分开来，称为溶剂的“区分效应”。

如以冰醋酸为溶剂，则可以区分开下列酸的强弱：



HAc是个**分辨试剂**



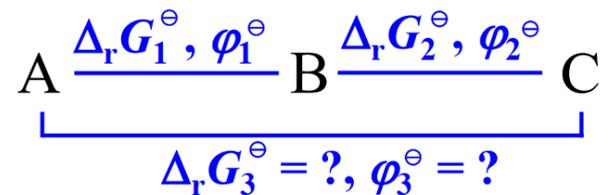
小班辅导  
化学老师  
王辉

小班辅导  
化学老师  
王辉

10. 已知  $\varphi^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}) = 1.43 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) = 1.21 \text{ V}$ , 则  $\varphi^\ominus(\text{HClO}_2/\text{HClO}) =$  (C)

- (A) 0.22V
- (B) 1.32V
- (C) 1.65V
- (D) 2.64V

### 1. 求算电对的未知标准电极电势



根据:  $\Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus$

以及  $\Delta_r G_1^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus$   $\Delta_r G_2^\ominus = -n_2 F \varphi_2^\ominus$   $\Delta_r G_3^\ominus = -n_3 F \varphi_3^\ominus$

得  $-n_3 F \varphi_3^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus - n_2 F \varphi_2^\ominus$

$n_1, n_2, n_3$  为相应电对的电子转移数, 其中  $n_3 = n_1 + n_2$ , 所以:

$$-n_3 F \varphi_3^\ominus = -(n_1 + n_2) F \varphi_3^\ominus$$

代入到上式后, 得

$$\varphi_3^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus}{n_1 + n_2}$$

首先写出拉提莫图:  $\text{ClO}_3^- \xrightarrow{1.21} \text{HClO}_2 \xrightarrow{?} \text{HClO}$

$$n_1 = 2, n_2 = 2$$

$$\varphi^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}) = (2 \times \varphi^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) + 2 \times \varphi^\ominus(\text{HClO}_2/\text{HClO})) / (2+2)$$

$$\varphi^\ominus(\text{HClO}_2/\text{HClO}) = 1.65\text{V}$$

11. 钒的元素电势图为:  $V(V) \xrightarrow{1.00} V(IV) \xrightarrow{0.36} V(III) \xrightarrow{-0.25} V(II)$ 。  $\varphi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = 0.15 V$ ,  $\varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$ ,  $\varphi^\ominus(S/H_2S) = 0.14 V$ , 欲将V(V)还原到V(IV), 应选用下列哪种还原剂 (A)

- (A)  $FeSO_4$
- (B)  $Zn$
- (C)  $SnCl_2$
- (D)  $H_2S$

$$E = \varphi(\text{正极}) - \varphi(\text{负极})$$

推广到一般式, 如果有  $i$  个相邻电对, 则:

$$\varphi^\ominus = \frac{n_1\varphi_1^\ominus + n_2\varphi_2^\ominus + \dots + n_i\varphi_i^\ominus}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1, n_4 = 1$$

$$\varphi^\ominus(V(V)/V(III)) = (1 \times \varphi^\ominus(V(V)/V(IV)) + 1 \times \varphi^\ominus(V(V)/V(III))) / (1+1) = 0.68 V$$

$$\varphi^\ominus(V(V)/V(II)) = (1 \times \varphi^\ominus(V(V)/V(IV)) + 1 \times \varphi^\ominus(V(V)/V(III)) + 1 \times \varphi^\ominus(V(V)/V(II))) / (1+1+1) = 0.37 V$$

12. 由反应  $\text{Fe(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$  组成的原电池, 若将  $\text{Ag}^+$  浓度减小到原来浓度的  $1/10$ , 则电动势的变化为(B)

- (A) 增加  $0.0592\text{V}$
- (B) 降低  $0.0592\text{V}$
- (C) 降低  $0.118\text{V}$
- (D) 增加  $0.118\text{V}$

$$E = \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

推广到一般电对:



$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{氧化型}]^m}{[\text{还原型}]^q}$$

$\varphi$ : 指定浓度下电极的电极电势

$\varphi^\ominus$ : 标准状态下电极的电极电势

$n$ : 电极反应中得、失电子的数目

$[\text{氧化型}]^m / [\text{还原型}]^q$ : 参与电极反应的所有物质浓度次方之积 / 产物浓度次方之积, 浓度次方应该等于系数。

13. 将氢电极( $p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$ )插入纯水中, 与标准氢电极组成原电池, 则电池的电动势 $E$ 为

- (A) 0.414V
- (B) -0.414V
- (C) 0V
- (D) 0.828V

14. 给定下列半反应及其 $\varphi^\theta$ , 判断下列关系中正确的是



- (A)  $\varphi_3^\theta = \varphi_1^\theta + \varphi_2^\theta$
- (B)  $\varphi_3^\theta = (\varphi_1^\theta + 2\varphi_2^\theta)/3$
- (C)  $\varphi_3^\theta = \varphi_1^\theta + 2\varphi_2^\theta$
- (D)  $\varphi_3^\theta = (2\varphi_1^\theta + \varphi_2^\theta)/3$

15. 已知 $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)=0.1607\text{V}$ ,  $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})=0.866\text{V}$ , 则 $K_{\text{sp}}^\theta(\text{CuI})$ 为

- (A)  $1.2 \times 10^{-6}$
- (B)  $4.3 \times 10^{-18}$
- (C)  $1.2 \times 10^{-24}$
- (D)  $1.2 \times 10^{-12}$

13. 将氢电极( $p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$ )插入纯水中, 与标准氢电极组成原电池, 则电池的电动势 $E$ 为(A)

- (A) 0.414V
- (B) -0.414V
- (C) 0V
- (D) 0.828V

### 标准氢电极



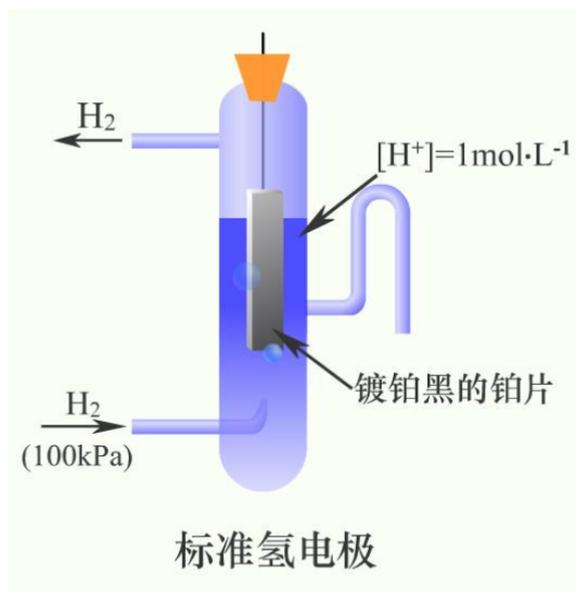
由公式

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\ominus}$$

$$\varphi^+ = 0 + 0.0592/2 \times \lg[(10^{-7})^2 / (100\text{kPa}/100\text{kPa})]$$

$$\varphi^- = 0 + 0.0592/2 \times \lg[(1)^2 / (100\text{kPa}/100\text{kPa})]$$

$$E = \varphi^+ - \varphi^- = 0.414 \text{ V}$$



吸附了 $\text{H}_2$ 的铂片与溶液中的 $\text{H}^+$ 构成标准氢电极。



在标准氢电极和酸溶液之间的电势, 叫氢的标准电极电势, 令其值为0。

## 例8：计算下面原电池的电动势



解：正极和负极的电极反应均为



由公式 
$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\ominus}$$

$$\varphi_- = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg(10^{-3})^2 \quad \varphi_+ = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg(10^{-2})^2$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 0.059 \text{ V}$$

仅由于溶液浓度差别构成的原电池，叫**浓差电池**。

辅导班  
学  
班

呀

15. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.1607\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0.866\text{V}$ , 则  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuI})$  为 (D)

- (A)  $1.2 \times 10^{-6}$
- (B)  $4.3 \times 10^{-18}$
- (C)  $1.2 \times 10^{-24}$
- (D)  $1.2 \times 10^{-12}$

溶度积倒数:  $\text{Cu}^+ + \text{I}^- = \text{CuI}$

左右各加上  $\text{Cu}^{2+}$  得  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+ + \text{I}^- = \text{CuI} + \text{Cu}^{2+}$

正极:  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$

负极:  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$

$E = 0.866 - 0.1607 = 0.7053\text{V}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$-RT \ln K^\ominus = -nFE^\ominus$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592} = \frac{n(\varphi_{\text{正极}}^\ominus - \varphi_{\text{负极}}^\ominus)}{0.0592}$$

$$\lg K^\ominus = 11.91$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuI}) = 1/K^\ominus$$

### 三、计算题(共40分,每题10分)

1.碘钨灯发光效率高,使用寿命长。灯管中所含少量碘会与沉积在管壁上的钨化合生成 $WI_2(g)$ :  $W(s) + I_2(g) = WI_2(g)$ , 此时 $WI_2$ 又可扩散到灯丝周围的高温区, 分解成钨蒸气沉积在钨丝上。已知298 K时,  $\Delta_f H_m^\theta(WI_2, g) = -8.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $S_m^\theta(WI_2, g) = 250.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\theta(I_2, g) = 62.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $S_m^\theta(I_2, g) = 260.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $S_m^\theta(W, s) = 33.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- (1)计算上述反应: $W(s) + I_2(g) = WI_2(g)$ 在623 K时的  $\Delta_r G_m^\theta$ ;  
(2)计算标准状态下 $WI_2(g) = I_2(g) + W(s)$ 发生时的最低温度是多少?

解:

$$(1) \Delta_r S_m^\theta = S_m^\theta(WI_2, g) - S_m^\theta(I_2, g) - S_m^\theta(W, s) = (250.4 - 260.0 - 33.5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -43.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(WI_2, g) - \Delta_f H_m^\theta(I_2, g) = (-8.37 - 62.24) \text{ kJ mol}^{-1} = -70.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = -70.61 - 298 \times (-43.1) \times 10^{-3} = -43.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(2) 题中反应为(1)中逆反应,

$$\Delta_r H_m^{\prime\theta} = -\Delta_r H_m^\theta = 70.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S_m^{\prime\theta} = -\Delta_r S_m^\theta = 43.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

令  $\Delta_r G_m^{\prime\theta} = \Delta_r H_m^{\prime\theta} - T \Delta_r S_m^{\prime\theta} = 0$   
得  $T = 1638.3 \text{ K}$

**一种物质的标准摩尔生成焓 (热):** 在标准压力和指定温度下, 由最稳定的单质生成 1mol 该物质时的恒压热效应。

**用符号  $\Delta_f H_m$  表示, 简称为生成热。单位:  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$**

**一种物质的焓的绝对值  $H$  无法测定, 而生成焓是一种相对值** 根据  $\Delta_f H_m^\ominus(B, \text{相态}, T)$  的定义, 在任何温度下, 参考状态单质的标准摩尔生成焓为零。

2. 某同位素样品质量为3.50 mg,经过6.3 h后,该同位素只有2.73 mg,求该样品的半衰期。

解: 同位素衰变反应为一级反应

$$\ln(2.73/3.50) = -k \times 6.3 \text{ h}$$

$$\text{得 } k = 0.039 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{半衰期 } t_{1/2} = 0.693 / k = 0.693 / (0.039 \text{ h}^{-1}) = 17.77 \text{ h}$$

对于一级反应:



速率方程式为:  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k'[A]$

$$-\frac{d[A]}{dt} = ak'[A] = k[A] \quad -\frac{1}{[A]} d[A] = kdt$$

反应时间从 0 到  $t$  时, 积分得:

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

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

通过积分式可求任意时刻  $t$  时, 物种的浓度

半衰期 (half-life):

反应物消耗掉一半所需的时间

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \longrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关

## 2. 二级反应 ( Second-order reaction )

$n = 2$  的反应为二级反应, 反应速率与反应物浓度的二次方成正比。

对反应:  $aA \rightarrow \text{产物 (一种反应物)}$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

在反应时间从 0 到  $t$  时, 积分得:

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

半衰期:  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

## 3. 零级反应 ( Zero-order reaction )

凡是反应速率与浓度无关的反应称为零级反应。

零级反应大多是发生在催化剂表面的反应



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

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

半衰期:  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

3. 求把100mL, 0.20 mol L<sup>-1</sup>的HAc与50mL, 0.20mol L<sup>-1</sup>的NaOH溶液混合后的pH值。已知:  $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$

解: 混合后 $[\text{HAc}] = 0.20 \times 100 / (100 + 50) = 0.13 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.20 \times 50 / (100 + 50) = 0.067 \text{ mol L}^{-1}$



$c_0$	0.13	0.067	0
$\Delta c$	0.067	0.067	0.067
$c_{\text{终}}$	0.067	0	0.067



$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

4. 某溶液中原来Fe<sup>3+</sup>和Fe<sup>2+</sup>的浓度相等, 若向溶液中加入KCN固体, 使CN<sup>-</sup>离子浓度为1.0 mol·L<sup>-1</sup>, 计算此时电极反应Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> = Fe<sup>2+</sup>的电极电势是多少? 已知 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$ , Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>的 $K_f^\ominus = 1.0 \times 10^{35}$ , Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>的 $K_f^\ominus = 1.0 \times 10^{42}$

解:  $\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $K_{f1}^\ominus = 1.0 \times 10^{35}$ ,

$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $K_{f2}^\ominus = 1.0 \times 10^{42}$ ,

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 / n \times \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

$$= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 / 1 \times \lg [(1/[\text{Fe}^{2+}]) / (1/[\text{Fe}^{3+}])]$$

$$= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \times \lg [1 / ([\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6)] / \lg [1 / ([\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6)]$$

$$= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \times \lg (K_{f1}^\ominus / K_{f2}^\ominus)$$

$$= 0.771 + 0.0592 \times \lg [(1.0 \times 10^{35}) / (1.0 \times 10^{42})]$$

$$= 0.357 \text{ V}$$



反馈二维码

预祝大家在期末考试  
中取得好成绩！