



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



新大学化学学习导引

(第三版)

黄如丹 贺欢 迟瑛楠 主编

 科学出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

新大学化学学习导引

(第三版)

黄如丹 贺 欢 迟瑛楠 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是与《新大学化学》(第四版)(科学出版社,2018年)教材配套的教学参考书。全书共12章,与教材相对应,具体包括化学反应基本规律、溶液与离子平衡、氧化还原反应和电化学、物质结构基础、金属元素与金属材料、非金属元素与无机非金属材料、有机高分子化合物及高分子材料、化学与能源、化学与环境保护、化学与生命、化学与生活、化学与国防等内容学习导引。每章包括两大部分内容:本章小结(基本要求、基本概念、计算公式集锦)和习题及详解。在本章小结部分,给出了该章的知识点及重点,并对基本概念进行了详细解说。习题部分涵盖判断题、选择题、填空题、简答题、计算题等各类题型,易、中、难等各种题目,配有详细的解答,并提供了八套综合练习题。此外,本书配备了第1~6章部分习题的视频讲解,读者可扫描封底二维码下载“爱一课”APP,观看视频讲解。

本书可作为高等院校理工科非化学化工类本科生学习大学化学课程的指导书,也可作为大学化学通识课素质教育的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新大学化学学习导引/黄如丹,贺欢,迟瑛楠主编. —3版. —北京:科学出版社,2018.6

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-03-058125-9

I. ①新… II. ①黄… ②贺… ③迟… III. ①化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 134398 号

责任编辑:陈雅娴 侯晓敏 / 责任校对:何艳萍

责任印制:师艳茹 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中画美凯印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年4月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年3月第 二 版 印张:13 1/2

2018年6月第 三 版 字数:312 000

2018年9月第十六次印刷

定价:39.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第三版前言

随着《新大学化学》(第四版)(科学出版社,2018年)教材的出版,配套的辅助教材《新大学化学学习导引》(第三版)也与读者见面了。本书仍保持了第二版的体例,在基本内容和习题的选取上,紧紧围绕教材的知识点、重点展开,附加题做了适当扩充,综合练习题增加到了八套。

为了加深读者对本书相关内容及解题思路的认识和理解,编者选择部分习题录制了视频讲解,读者可扫描封底二维码下载“爱一课”APP,观看视频讲解。视频讲解从具体的习题入手,将相关的概念、理论、计算公式等知识进行再总结、再复习,力求进一步提高学生的学习效率。配套的数字化教学资源使教与学的互动更直观、生动。

第三版修订由北京理工大学黄如丹、贺欢、迟瑛楠完成,其中视频讲解由贺欢(第1~4章)、迟瑛楠(第5、6章)完成。

借本书出版之际,诚挚感谢参加第一版、第二版编写的朱湛老师、许颜清老师,感谢她们为本书做出的卓越贡献。

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请读者在使用本书时,提出宝贵意见和建议。

编者

2018年2月于北京理工大学

第二版前言

为配合《新大学化学》(第三版)教材的出版,我们修订了第一版《新大学化学学习导引》一书。经观察,这本教学辅助教材在使用的几年中,对非化学化工类的学生更好地理解教材内容,提高大学化学课程的学习效率,起到了应有的作用,受到学生的赞许。

第二版保留了第一版的结构,对部分内容进行了调整和修改,使之与新版教材更融合。第二版由北京理工大学黄如丹担任主编。参加修订工作的有:北京理工大学黄如丹(第1章、第3章、索引)、朱湛(第2章、第4章)、迟瑛楠(第5~7章)、许颜清(第8章、第9章)、贺欢(第10~12章)。综合练习题素材由北京理工大学、吉林大学两校提供。全书由黄如丹统稿、修改和定稿。

恳请使用本书的老师和同学能及时反馈意见和建议,使本书更好地发挥其教学辅助作用。

编者

2011年10月于北京理工大学

第一版前言

对于工科非化学化工类学生而言,学习“大学化学”对拓宽知识面、改善知识和能力结构、提高素质是非常重要的。2007年,科学出版社出版了由吉林大学和北京理工大学合编的《新大学化学》第二版教材。该书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。在教学中,学生渴望能有一本相应的教学指导书来辅助学习。为了搭建教学辅助平台,应科学出版社之邀,我们编写了本书。本书对《新大学化学》第二版教材中的全部习题给出了详细的参考解答,并对教材中的基本概念做了全面总结和详细解说。这是本书的一大特色,它起到了工具书的作用。本书可较好地辅助学生的课后学习,大大提高学习效率。在目前课堂教学时数不断缩减、知识本身又不断膨胀的矛盾状况下,本书更显示了其优越性,对辅助课堂教学、提高教学质量有很好的帮助作用。

本书由北京理工大学黄如丹教授主编。参加本书编写工作的有:北京理工大学朱湛(第2、4、5章)、许颜清(第1~4章基本概念部分)、黄如丹(第1、3、6章,索引),吉林大学贾琼(第7~12章)。综合练习题素材由北京理工大学和吉林大学提供。全书由黄如丹统稿、修改和定稿。书中的习题解答内容请北京理工大学朱炳林教授主审,研究生储伟、傅继光等同学帮助整理书稿,做了大量工作,在此一并表示感谢!

由于编者水平有限,时间也比较仓促,出现错误和疏漏在所难免,恳请同仁和读者指正。

编者

2007年11月于北京

目 录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

第 1 章 化学反应基本规律	1
1.1 本章小结	1
1.1.1 基本要求	1
1.1.2 基本概念	2
1.1.3 计算公式集锦	9
1.2 习题及详解	11
第 2 章 溶液与离子平衡	24
2.1 本章小结	24
2.1.1 基本要求	24
2.1.2 基本概念	25
2.1.3 计算公式集锦	28
2.2 习题及详解	29
第 3 章 氧化还原反应和电化学	47
3.1 本章小结	47
3.1.1 基本要求	47
3.1.2 基本概念	47
3.1.3 计算公式集锦	51
3.2 习题及详解	52
第 4 章 物质结构基础	64
4.1 本章小结	64
4.1.1 基本要求	64
4.1.2 基本概念	65
4.1.3 计算公式集锦	74
4.2 习题及详解	74
第 5 章 金属元素与金属材料	82
5.1 本章小结	82
5.1.1 基本要求	82
5.1.2 基本概念	82
5.2 习题及详解	86

第6章 非金属元素与无机非金属材料	93
6.1 本章小结	93
6.1.1 基本要求	93
6.1.2 基本概念	93
6.2 习题及详解	101
第7章 有机高分子化合物及高分子材料	107
7.1 本章小结	107
7.1.1 基本要求	107
7.1.2 基本概念	108
7.2 习题及详解	111
第8章 化学与能源	117
8.1 本章小结	117
8.1.1 基本要求	117
8.1.2 基本概念	118
8.2 习题及详解	119
第9章 化学与环境保护	124
9.1 本章小结	124
9.1.1 基本要求	124
9.1.2 基本概念	124
9.2 习题及详解	127
第10章 化学与生命	132
10.1 本章小结	132
10.1.1 基本要求	132
10.1.2 基本概念	132
10.2 习题及详解	134
第11章 化学与生活	138
11.1 本章小结	138
11.1.1 基本要求	138
11.1.2 基本概念	139
11.2 习题及详解	143
第12章 化学与国防	148
12.1 本章小结	148
12.1.1 基本要求	148
12.1.2 基本概念	148
12.2 习题及详解	150
综合练习题	152
综合练习题(一)	152
综合练习题(二)	157

综合练习题(三).....	162
综合练习题(四).....	167
综合练习题(五).....	171
综合练习题(六).....	177
综合练习题(七).....	182
综合练习题(八).....	186
索引.....	194

第1章 化学反应基本规律

1.1 本章小结

1.1.1 基本要求

第一节

系统与环境、相的概念

第二节

化学反应的质量守恒定律——化学反应计量方程式

状态与状态函数、热、功、热力学能的概念

化学反应的能量守恒定律——热力学第一定律

焓、化学反应热——定容热和定压热、赫斯定律、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓、
化学反应热(反应的标准摩尔焓变)的计算

第三节

熵、热力学第三定律、标准摩尔熵、标准摩尔熵变的计算

吉布斯函数、定温定压下化学反应方向的判据、熵变及焓变与吉布斯函数变之间的关系(吉布斯-亥姆霍兹公式)、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔吉布斯函数变的计算、定温定压下任意状态摩尔吉布斯函数变的计算(化学反应等温方程式)

第四节

气体分压定律、标准平衡常数、标准摩尔吉布斯函数变与标准平衡常数之间的关系、混合气体系统的总压改变对化学平衡的影响及其定量计算、温度对化学平衡的影响及其计算

第五节

化学反应速率的表示法、反应进度

反应速率理论、活化能、化学反应热效应(焓变)与正、逆反应活化能之间的关系

基元反应与非基元反应、质量作用定律——基元反应速率方程、速率常数、反应级数

温度与反应速率常数之间的关系及其计算

催化剂对反应速率的影响

1.1.2 基本概念

第一节

系统与环境(三类热力学系统) 系统是人为划定作为研究对象的物质;环境是系统以外并与之密切相关的其他物质。系统和环境之间通过物质和能量的交换相互作用,按照物质和能量交换的不同情况,可将系统分为三类。

- (1) 敞开系统:与环境之间既有物质交换,又有能量交换。
- (2) 封闭系统:与环境之间仅存在能量交换,不存在物质交换。
- (3) 隔离系统:与环境之间既无物质交换,也无能量交换。

相(相与聚集态) 系统中的任何物理和化学性质完全相同的部分称为相。不同相之间有明显的界面,但有界面不一定就是不同的相,如相同的固态物质。对于不同的相,在相界面两侧的物质某些宏观性质(如折射率、相对密度等)会发生突变。聚集状态相同的物质在一起,并不一定是单相系统(如油与水的混合),同一种物质可因聚集状态不同而形成多相系统(如冰、水及水蒸气)。

单相(均匀)和多相(不均匀)系统 系统由一个相组成,称为单相系统或均匀系统,如气体(单一组分、混合)和溶液都是单相系统。

系统由两个或两个以上相组成,称为多相系统或不均匀系统,如不同液体、不同固体之间或同一种物质不同聚集状态共存的系统等。

第二节

质量守恒定律(物质不灭定律——化学反应计量方程式) 在化学反应中,原子本身不发生变化,发生变化的是原子的组合方式,即化学反应发生前后,原子的种类和数量保持不变。物质的质量既不能创造,也不能毁灭,只能由一种形式转变为另一种形式。可用化学反应计量方程式表述反应物与生成物之间的原子数目和质量的平衡关系,即参加反应的全部物质的质量等于全部反应生成物的质量。

化学计量数 在化学反应计量方程式中,各物质的化学式前的系数称为化学计量数,用符号 ν_B 表示,量纲为 1。将反应物的计量数定为负值,而生成物的计量数定为正值。化学计量方程通式即 $0 = \sum_B \nu_B B$ 。

状态 用来描述系统的宏观性质(如压力、体积、温度、物质的量)的总和。系统的性质确定,其状态也就确定了。反之,系统的状态确定,其性质也就有确定的值。

状态函数 用来确定系统状态性质的物理量,如压力、体积、温度、物质的量、热力学能、焓、熵、吉布斯函数等称为状态函数,它是系统自身的性质。状态函数有三个主要特点:

- (1) 状态一定,其值一定。
- (2) 殊途同归,值变相等。
- (3) 周而复始,值变为零。

热力学能及其特征 宏观静止系统中,在不考虑系统整体运动的动能和系统在电磁

场、离心力场等外场中的势能的情况下,系统内各种能量的总和称为系统的热力学能(U),包括系统内部各种物质的分子平动能、分子间转动能、分子振动能、电子运动能、核能等。

其特征表现在:①无法知道一个热力学系统的热力学能的绝对值;②热力学能是一个状态函数,其改变量只与始态和终态有关,而与变化的途径无关;③热力学能具有加和性,与系统中物质的量成正比。

热 由于温度不同而在系统与环境之间能量传递的形式称为热,用符号 Q 表示,它是系统和环境发生能量交换的一种形式。热不是状态函数,与过程有关。

功(体积功、有用功) 系统与环境之间除热以外的其他传递能量的形式称为功,用符号 W 表示。热力学中将功分为体积功和非体积功两类。在一定外压下,由于系统体积的变化而与环境交换能量的形式称为体积功(又称膨胀功);除体积功以外的一切功称为非体积功(或称有用功、其他功),用符号 W' 表示,书中遇到的非体积功有表面功、电功等。功与热一样都不是状态函数,其数值与途径有关。功的单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{J}$ 。

Q 和 W 的符号规定 一般规定,系统吸收热, Q 为正值;系统放出热, Q 为负值。系统对环境做功, W 为负值;环境对系统做功, W 为正值。

热力学第一定律数学表达式 若封闭系统由始态(热力学能为 U_1)变到终态(热力学能为 U_2),同时系统从环境吸热 Q ,得功 W ,则系统热力学能的变化为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

它表示封闭系统以热和功的形式传递能量,必定等于系统热力学能的变化。

化学反应的反应热 通常把只做体积功,且始态和终态具有相同温度时,系统吸收或放出的热量称为化学反应的反应热。按照反应条件的不同,又可分为定容反应热和定压反应热。

定容(恒容)反应热 在定容、不做非体积功的条件下, $\Delta V=0, W=-p\Delta V=0, W'=0$,所以 $\Delta U=Q+W=Q_V$ 。其意义是:在定容条件下进行的化学反应(该系统既不做体积功,也不做非体积功),其反应热等于该系统中热力学能的改变量。

定压(恒压)反应热 在定压、只做体积功的条件下, $W=-p\Delta V, W'=0, \Delta U=Q+W=Q_p-p\Delta V$,所以 $Q_p=\Delta U+p\Delta V=(U_2-U_1)+p(V_2-V_1)=(U+pV)_2-(U+pV)_1=H_2-H_1=\Delta H$ 。其意义是:等压过程(该系统只做体积功,不做非体积功)反应热等于系统焓的改变量。

焓及其特征 热力学状态函数,符号为 $H, H=U+pV$ 。焓具有加和性。由于热力学能的绝对值无法测得,因此焓的绝对值也无法知道。

赫斯定律 化学反应的反应热(在定压和定容下)只与过程的始态和终态有关,而与变化的途径无关。也可表述为,一个总反应的反应热 $\Delta_r H_m$ 等于其所有分步反应的反应热($\Delta_r H_{m,i}$)的总和,即

$$\Delta_r H_m = \sum_i \Delta_r H_{m,i}$$

标准摩尔生成焓(热) 在一定温度和标准状态下,由参考态单质生成 1mol 物质 B 时反应的焓变,以符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,SI 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。参考态单质的标准摩尔生成焓

$\Delta_f H_{m,B}^\ominus(T)$ (参考态单质) 为 0; 水合 H^+ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(H^+, aq)$ 为 0。一般附表中列出的是物质在 298.15K 时的标准摩尔生成焓的数据。

标准摩尔燃烧焓(热) 在一定温度和标准状态下, 1mol 物质 B 完全燃烧反应的摩尔焓变, 以符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示, SI 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这里所说的“完全燃烧”是指可燃物分子中的各种元素, 如碳变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、氢变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、硫变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、磷变为 $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ 、氮变为 $\text{N}_2(\text{g})$ 、氯变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ 等, 热力学上规定这些产物为最终产物。由于标准摩尔燃烧焓是以燃烧终点为参照物的相对值, 因此这些燃烧最终产物的标准摩尔燃烧焓规定为零。单质氧没有燃烧反应, 也可以认为它的燃烧焓为零。

标准摩尔焓变 在标准状态和某一温度下, 任一化学反应的标准摩尔焓变等于生成物标准摩尔生成焓的总和减去反应物标准摩尔生成焓的总和, 以符号 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。温度变化不大时, 反应的焓变可以看成是不随温度变化的, 即

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$$

对于有机化学反应, 其标准摩尔焓变也等于反应物标准摩尔燃烧焓总和减去生成物标准摩尔燃烧焓总和。

热力学标准态 气体物质的标准态: 标准压力 $p^\ominus = 100.00\text{kPa}$ 时的(假想的)理想气体状态。溶液(溶质为 B)的标准态: 标准压力时, 标准质量摩尔浓度 $b^\ominus = 1.0\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 并表现为无限稀溶液特性时溶质 B 的(假想)状态。液体和固体的标准态: 标准压力 $p^\ominus = 100.00\text{kPa}$ 下的纯液体和纯固体。

参考态元素(单质) 一般指在所讨论 T, p 下最稳定状态的单质或规定的单质。根据标准摩尔生成焓的定义, 参考态元素的标准摩尔生成焓为零。

第三节

自发过程 在一定条件下不需任何外力作用就能自动进行的过程。

控制系统变化方向的自然规律

- (1) 从过程的能量来看, 物质系统倾向于取得最低能量状态。
- (2) 从系统中质点分布和运动状态来分析, 物质系统倾向于取得最大混乱度。
- (3) 凡是自发过程通过一定的装置都可以做有用功。

熵及其特征 熵用来表征系统内部质点的无序度或混乱度, 符号为 S , 是状态函数, 具有加和性, 与系统中物质的量成正比。

(1) 物质的熵值随温度升高而增大, 这是因为动能随温度升高而增大, 导致微粒运动的自由度增大。

(2) 同一物质在气态的熵值总是大于液态的熵值, 液态的熵值又大于固态的熵值。

(3) 气态多原子分子的 $S_{m,B}^\ominus$ 比单原子分子大。

(4) 压力对气态物质的熵值影响较大, 压力越高, 熵值越小。

(5) 对于摩尔质量不同的不同物质, 其结构越复杂, 对称性越低, $S_{m,B}^\ominus$ 值越大。

(6) 混合物的熵值总是大于纯净物的熵值。

规定熵(绝对熵) 根据热力学第三定律, 规定 0K 纯净的完整晶态物质的熵为零。因此, 如果知道某物质从 0K 到指定温度下的热力学数据, 如热容、相变热等, 便可求出此

温度下的熵值,称为规定熵。

摩尔熵 单位物质的量的物质 B 的规定熵称为摩尔熵。

标准摩尔熵 在一定温度和标准状态下的摩尔熵称为标准摩尔熵,符号为 $S_{m,B}^{\ominus}$,单位为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。注意,参考态元素的标准摩尔熵不等于零。一般附表中列出的是物质在 298.15K 时的标准摩尔熵的数据。

标准摩尔熵变 在一定温度和标准态条件下,终态与始态之间标准摩尔熵的改变量。化学反应的标准摩尔熵变等于生成物标准摩尔熵的总和减去反应物标准摩尔熵的总和。对于同一个反应,由于反应物和生成物的熵值随温度升高而同时相应增加,标准摩尔熵变随温度变化较小,因此

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) \approx \Delta_r S_m^{\ominus}(298.15K)$$

吉布斯函数及其特征 吉布斯函数是热力学系统的状态函数,其定义式为 $G=H-TS$ 。吉布斯函数具有加和性。由于焓的绝对值无法测得,因此吉布斯函数的绝对值也无法知道。

吉布斯函数变与焓变、熵变的关系 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

类型	ΔH	ΔS	ΔG	评论
1	-	+	-	任何温度均自发
2	+	-	+	任何温度非自发
3	-	-	低温- 高温+	低温自发 高温非自发
4	+	+	高温- 低温+	高温自发 低温非自发

吉布斯函数变与有用功的关系 系统吉布斯函数的减少等于它在定温、定压下对环境所可能做的最大有用功,即

$$\Delta G = W'_{\max}$$

标准摩尔生成吉布斯函数 在一定温度和标准状态下,由参考态元素生成单位物质的量的某物质时反应的吉布斯函数变,以符号 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 表示,SI 单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。

标准摩尔吉布斯函数变 在标准状态和某一温度下,化学反应的标准摩尔吉布斯函数变等于生成物标准摩尔生成吉布斯函数的总和减去反应物标准摩尔生成吉布斯函数的总和,以符号 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 表示。

非标准态摩尔吉布斯函数变与标准摩尔吉布斯函数变的关系 根据化学反应等温方程式有

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^{\ominus}(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_B}$$

式中: \prod_B 为连乘算符。

熵判据 在隔离系统中,自发过程朝着熵增大的方向进行,即 ΔS 为正值的过程(熵增过程)是自发过程,而 ΔS 为负值的过程(熵减过程)是非自发过程。

吉布斯函数判据 在等温、等压和系统不做非体积功的条件下:

$\Delta G < 0$, 过程可正向自发进行;

$\Delta G > 0$, 正向过程非自发, 逆向过程可自发进行;

$\Delta G = 0$, 系统处于平衡状态。

第四节

可逆反应 若一个化学反应系统, 在相同条件下可以由反应物之间相互作用生成生成物(正反应), 同时生成物之间也可以相互作用生成反应物(逆反应), 这样的反应称为可逆反应。可逆性是化学反应的普遍特征。

化学平衡状态 当可逆反应进行到最大限度时, 系统中反应物和生成物的浓度不再随时间而改变, 反应似乎已经“停止”, 系统的这种表面上静止的状态称为化学平衡状态。化学平衡是动态平衡, 是有条件的、相对的、暂时的。

标准平衡常数 当反应达到动态平衡时, 用各组分在平衡时的相对浓度或相对分压(气相反应)来定量表达化学反应的平衡关系的常数称为标准平衡常数。它表达反应进行的程度: K^\ominus 值越大, 平衡系统中生成物越多而反应物越少, 反之亦然。标准平衡常数是反应的特性常数, 是由反应的本性决定的, 仅与温度有关, 与系统组分的浓度和压力无关; 量纲为 1; 其值与反应方程式的写法有关。对于反应



(1) 如果四种物质都是气体, $K^\ominus = \frac{[p_C/p^\ominus]^c [p_D/p^\ominus]^d}{[p_A/p^\ominus]^a [p_B/p^\ominus]^b}$, $p^\ominus = 100.00 \text{ kPa}$ 。

(2) 如果是稀溶液, $K^\ominus = \frac{[b_C/b^\ominus]^c [b_D/b^\ominus]^d}{[b_A/b^\ominus]^a [b_B/b^\ominus]^b}$, $b^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3) 如果是多相共存的反应, 如 $aA(g) + fF(l) \rightleftharpoons gG(s) + dD(aq)$, 则平衡常数 $K^\ominus = \frac{[b_D/b^\ominus]^d}{[p_A/p^\ominus]^a}$, 纯液体和纯固体不用考虑。

分体积 相同温度下, 组分气体具有混合气体相同压力时所占有的体积。

体积分数 某组分气体的分体积与总体积之比。

$$\varphi = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$$

摩尔分数 某组分气体的物质的量与混合气体的总物质的量之比。

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

分压力 在气相反应中, 每一组分气体的分子都会碰撞容器壁产生压力, 这种压力称为组分气体的分压力。

分压定律 在温度相同、容器的体积固定不变的条件下, 几种不同的理想气体混合, 该气体混合物的总压力等于各组分气体的分压力之和。这就是道尔顿提出的气体分压定律。分压和总压之间的关系可以表示为

$$p_A = p \frac{n_A}{n} = px_A$$

式中: p_A 为气体混合物中 A 组分的分压力。

多重平衡规则 如果多个化学反应计量方程式经过线性组合得到一个总的化学反应

计量方程式,则总反应的标准平衡常数等于各反应的标准平衡常数的积或商。这一结论称为多重平衡规则,即

如果反应 3=反应 1+反应 2,则 $K_3^\ominus = K_1^\ominus K_2^\ominus$;

如果反应 3=反应 1-反应 2,则 $K_3^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$ 。

平衡转化率 某指定反应物的平衡转化率是指该反应物在平衡状态时,已消耗的部分占该反应物初始用量的百分数。

标准吉布斯函数变与标准平衡常数的关系 由化学反应等温方程式可推导出

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus$$

可逆反应进行的方向

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} < K^\ominus \quad \Delta_r G_m < 0 \quad \text{正向反应自发进行}$$

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = K^\ominus \quad \Delta_r G_m = 0 \quad \text{反应处于平衡状态}$$

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} > K^\ominus \quad \Delta_r G_m > 0 \quad \text{正向反应非自发进行,逆向反应自发进行}$$

化学平衡的移动(压力、温度对平衡的影响) 外界条件改变时一种平衡状态向另一种新的平衡状态的转化过程称为化学平衡的移动。对于化学平衡系统,外界条件指的是浓度、压力和温度,前两者引起的化学平衡移动不改变标准平衡常数,而温度在引起化学平衡移动的同时其标准平衡常数也会改变。另外,催化剂同等程度地提高正、逆反应的速率,从而加快平衡状态的到达,不改变标准平衡常数。具体如下:

(1) 浓度的影响。增大反应物浓度或减小生成物浓度时平衡正向移动;反之,平衡逆向移动。

(2) 压力的影响。压力对平衡的影响实质是通过浓度的变化起作用。由于固液相浓度几乎不随压力变化,因此改变压力对无气相参与的系统影响甚微。另外,压力变化只对反应方程式两端气体分子数不相同的反应有影响。增大系统的总压力,平衡向气体分子数减少的方向移动;减小压力,平衡向气体分子数增加的方向移动。需要指出的是,改变系统的总压,各组分的分压都会发生改变。

(3) 温度的影响。升高温度,平衡向吸热反应方向移动;降低温度,平衡向放热反应方向移动。可以定量讨论温度对标准平衡常数的影响,即

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

或

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

勒夏特列原理 如果改变平衡系统的条件之一,如浓度、压力或温度,平衡就向减弱这个改变的方向移动。这一定性判断平衡移动的规则是 1884 年由法国科学家勒夏特列(Le Châtelier)提出来的。

第五节

化学反应速率表示法 瞬时速率 $v = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

反应进度 对于一个反应 $bA \longrightarrow yY$

反应开始时, Y 的物质的量/mol $n_0(Y)$

反应经时间 t 后, Y 的物质的量/mol $n(Y)$

定义 $n(Y) = n_0(Y) + \nu(Y)\xi$, 则

$$\xi = \frac{n(Y) - n_0(Y)}{\nu(Y)} = \frac{\Delta n(Y)}{\nu(Y)}$$

式中: ξ 表示反应进度, mol。

反应级数 在反应速率方程式中, 各反应物浓度指数之和称为反应级数。基元反应的反应级数与其计量数一致, 非基元反应的反应级数必须通过实验来确定, 而不能根据总反应方程式的计量数直接写出。反应的分级数和总级数可以是整数、负数以及零, 也可以是分数。

活化能 碰撞理论认为: 活化分子具有的最低能量与反应系统中分子的平均能量之差称为活化能。过渡状态理论认为: 活化络合物所具有的最低势能和反应物分子的平均势能之差称为活化能。

活化能与反应热之间的关系 $\Delta H = E_{a,1}(\text{正}) - E_{a,2}(\text{逆})$

当 $E_{a,1} > E_{a,2}$, $\Delta H > 0$ 时, 为吸热反应;

当 $E_{a,1} < E_{a,2}$, $\Delta H < 0$ 时, 为放热反应。

浓度、温度、催化剂对反应速率的影响

(1) 增大反应物的浓度(或气体压力), 可增加单位体积反应物分子总数, 使单位体积中活化分子总数增加, 反应速率加快。

(2) 升高温度, 能增加活化分子的百分数, 从而使反应速率加快。

(3) 加入催化剂, 改变反应的机理, 降低反应的活化能, 能增加活化分子的百分数, 进而反应速率加快。

质量作用定律 在一定温度下, 基元反应的反应速率与各反应物的浓度的幂的乘积成正比, 即基元反应为



其反应速率为

$$v = kc_A^a c_F^f$$

基元反应与非基元反应 基元反应指一步完成的简单反应; 非基元反应则是由两个或两个以上基元反应构成的复杂化学反应。

反应速率常数 其值由反应本性决定, 与反应温度、催化剂以及溶剂等因素有关, 与反应物浓度无关。k 的大小直接决定反应速率的大小及反应进行的难易程度。k 的量纲与反应级数有关, 其单位的通式为(浓度) $^{1-n}$ (时间) $^{-1}$, 即 $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

阿伦尼乌斯公式 阿伦尼乌斯公式是描述反应温度与反应速率关系的经验公式, 即