

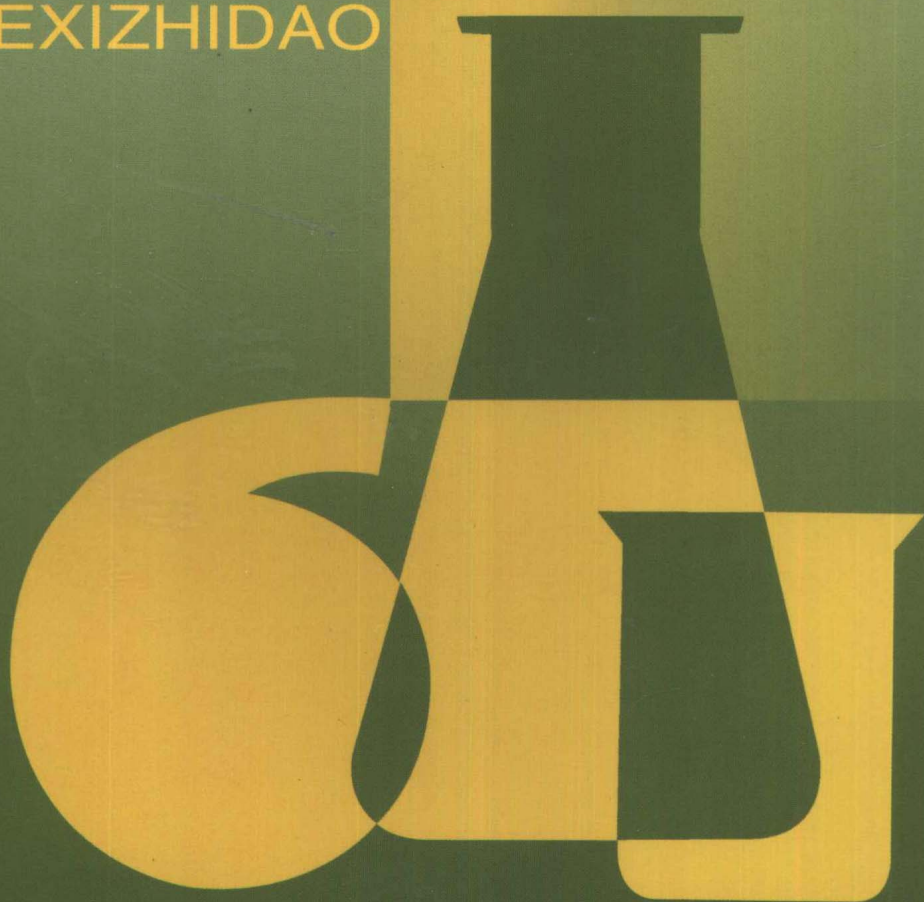
# 普通化学学习指导

陶雷 编著

PUTONGHUAXUE  
XUEXIZHIDAO

PUTONGHUAXUE  
XUEXIZHIDAO

PUTONGHUAXUE  
XUEXIZHIDAO



同济大学出版社

652

C6-42

743

# 普通化学学习指导

陶雷 编著

同济大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

普通化学学习指导/陶雷编. —上海:同济大学出版社,2002.6  
ISBN 7-5608-2369-6

I. 普… II. 陶… III. 普通化学—高等学校—自学参考资料 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 091375 号

**普通化学学习指导**

作者 陶 雷

责任编辑 陶文文 责任校对 张 颖 装帧设计 刘 燕

---

出 版 同济大学出版社  
发 行 (上海四平路 1239 号 邮编 200092 电话 021-65985622)  
经 销 全国各地新华书店  
印 刷 同济大学印刷厂印刷  
开 本 787mm×1092mm 1/16  
印 张 18.25  
字 数 467000  
印 数 1—3000  
定 价 25.00 元  
版 次 2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 7-5608-2369-6/O · 204

---

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换

## 前 言

本书是一本为高等工科院校非化工类工科学生编写的普通化学学习指导书。根据全国工科大学化学课程教学指导委员会制定的普通化学课程教学基本要求,本书由同济大学普通化学及无机化学教研室编著,内容按同济大学出版社出版的《普通化学》(第二版)的章节顺序,参考近期内各高等院校所编写的有关教材、辅导材料和习题解析及国外部分教材,结合编者多年的教学实践,以及广大学生学习中普遍存在的、具有代表性的典型问题及难点编写。

为便于广大学生学习普通化学,本书每章的内容均包含基础知识点、重点及难点解析、题型及其解析和自测题,并附加各自测题的参考答案。其中,基本知识点为学生必须掌握的内容;而每章的重点及难点解析中涉及的内容,则是学生较难理解或普遍存在的问题,编者对此作了较为详细的叙述,并由浅入深地帮助学生理解和掌握;每章例题的题型及其解析,着重从解题思路入手,充分利用已掌握的知识来引导学生解题;以提高学生分析问题、解决问题的能力;自测题则包含选择题、填空题及相关的计算题,使读者能自检学习的效果和掌握知识的程度。至于自测题的参考答案,仅供读者参考。

本书是应广大学生的要求,并在同济大学理学院化学系博士生导师施宪法教授的指导下编写完成的。在编写过程中,得到同济大学理学院化学系普通化学及无机化学教研室全体教师的支持和帮助,书稿由系博士生导师吴庆生教授、杨勇副教授和教研室全体教师共同审阅,并提出许多宝贵意见;同时,本书在出版过程中得到同济大学出版社的支持和合作,在此一并表示衷心感谢!

由于编者的水平所限,书中一定存在错误和不妥之处,敬请各位同仁、专家和广大读者给予批评和指正。

编 者

2001年10月于同济大学

# 目 录

<b>第一章</b>	<b>化学反应的基本规律</b> .....	(1)
	一、基本知识点.....	(1)
	二、重点及难点解析.....	(9)
	三、题型及其解析.....	(13)
	四、自测题.....	(26)
	五、自测题参考答案及提示.....	(30)
<b>第二章</b>	<b>溶液与胶体</b> .....	(33)
	一、基本知识点.....	(33)
	二、重点及难点解析.....	(42)
	三、题型及其解析.....	(48)
	四、自测题.....	(62)
	五、自测题参考答案及提示.....	(65)
<b>第三章</b>	<b>电化学与金属腐蚀</b> .....	(67)
	一、基本知识点.....	(67)
	二、重点及难点解析.....	(76)
	三、题型及其解析.....	(80)
	四、自测题.....	(94)
	五、自测题参考答案及提示.....	(98)
<b>第四章</b>	<b>原子结构与周期系</b> .....	(100)
	一、基本知识点.....	(100)
	二、重点及难点解析.....	(118)
	三、题型及其解析.....	(127)
	四、自测题.....	(133)
	五、自测题参考答案及提示.....	(137)
<b>第五章</b>	<b>分子结构与晶体结构</b> .....	(140)
	一、基本知识点.....	(140)
	二、重点及难点解析.....	(149)
	三、题型及其解析.....	(160)
	四、自测题.....	(168)

五、自测题参考答案及提示	(171)
<b>第六章 非金属元素及其化合物</b>	(174)
一、基本知识点	(174)
二、重点及难点解析	(182)
三、题型及其解析	(187)
四、自测题	(196)
五、自测题参考答案及提示	(200)
<b>第七章 金属及配位化合物</b>	(202)
一、基本知识点	(202)
二、重点及难点解析	(210)
三、题型及其解析	(218)
四、自测题	(227)
五、自测题参考答案及提示	(230)
<b>第八章 有机高分子化合物</b>	(233)
一、基本知识点	(233)
二、重点及难点解析	(241)
三、题型及其解析	(243)
四、自测题	(248)
五、自测题参考答案及提示	(251)
<b>附录 I 我国法定计量单位</b>	(253)
<b>附录 II 一些常用的物理学和化学常数及参数</b>	(255)
<b>附录 III 国际原子量表(1985年)</b>	(277)
<b>附录 IV 一些化合物的相对分子质量</b>	(280)
<b>参考文献</b>	(284)

# 第一章 化学反应的基本规律

本章主要从化学热力学和化学动力学的角度,讨论化学反应中最重要的两大问题:一是化学反应的自发性及化学反应的程度;二是化学反应的速率及如何改变反应条件,使化学反应速率达到人们预计的结果。由此涉及到的化学反应基本规律,即为本章所要讨论的内容。

## 一、基本知识点

### 1. 化学反应速率表示法

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的推荐和我国国家标准,目前国际上及我国普遍采用的化学反应速率表示法是:用化学反应进度随时间的变化率来表示化学反应的速率,符号为 $\xi$ ,单位为 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这里涉及到下面两个基本概念。

#### (1) 化学反应中的化学计量数

化学计量数对反应物而言取负值,生成物而言取正值。但化学计量数的绝对值与化学系数的数值相同,其符号为 $\nu$ ,无单位。

#### (2) 化学反应中的反应进度

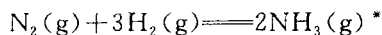
反应进度是用来描述和表征化学反应的程度的物理量,用符号 $\xi$ 表示,其单位为 $\text{mol}$ 。反应进度可用某化学反应(已配平)中任何一种物质(反应物或生成物)在反应某一阶段中物质量的改变 $\Delta n$ ,或在某一瞬时(微量进程)物质的改变 $dn$ 与其化学计量数的商来度量。其表达式为:

$$\xi = \frac{\Delta n}{\nu} \quad (1-1)$$

或

$$d\xi = \frac{dn}{\nu} \quad (1-2)$$

例如,合成氨反应为:



若反应开始后一段时间内有 $2\text{mol}$ 氨生成,则该反应的反应进度可表示为:

$$\xi_{\text{N}_2} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{\nu_{\text{N}_2}} = \frac{-1\text{mol}}{-1} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi_{\text{H}_2} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{-3\text{mol}}{-3} = 1.0\text{mol}$$

\* 反应方程式中,括号内s指固态,l指液态,g指气态,aq指水溶液状态。

$$\xi_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{\nu_{\text{NH}_3}} = \frac{+2 \text{ mol}}{+2} = 1.0 \text{ mol}$$

可见,若用反应进度来描述化学反应的程度,则反应程度与物质的种类无关。

由此可见,化学反应速率的表达式为:

$$\dot{\xi} = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} \quad (1-3)$$

或

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \quad (1-4)$$

式 1-3 表示该反应的平均速率;当  $\Delta t \rightarrow 0$  时,则用式 1-4 表示反应的瞬时速率。

若反应在等容(体积为  $V$ ,单位为  $\text{dm}^3$ )条件下、单相体系\*中进行(指单相反应),通常用单位体积内反应进度随时间的变化率来表示化学反应速率(见式 1-5)。

$$v = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{\nu dt} = \frac{dc}{\nu dt} \quad (1-5)$$

式 1-5 中  $v$  表示瞬时反应速率,其值等于当  $\Delta t \rightarrow 0$  时的平均反应速率(见式 1-6)。

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\nu \Delta t} \quad (1-6)$$

经数学处理后可见,化学反应速率同样可用反应中任何物质的浓度变化来表示,而且与取何种物质无关;单位同样是  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$  或  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

## 2. 影响化学反应速率的外界因素

决定某化学反应速率的主要因素是其反应的本性,即反应速率由反应的活化能大小决定。活化能越小,则反应速率越快;活化能越大,则反应速率越慢。一般认为,活化能  $E_a < 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应可视为瞬时能发生的反应,而活化能  $E_a > 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应则可视为无法发生的反应。

然而,可利用改变下列几种外界因素来达到改变某化学反应速率的目的。

### (1) 浓度的影响

可从定性和定量的不同角度来理解此意。为此,必须了解如下一些基本概念:

1) 有效碰撞——根据碰撞理论\*\*,能发生化学反应的碰撞称为有效碰撞。单位时间内有效碰撞的次数越多,则反应速率越快。

2) 活化分子——具有较高能量、能产生有效碰撞而发生化学反应的分子称为活化分子。单位体积内活化分子的数目越多,即活化分子的百分含量越高,则反应速率越快。

3) 活化能——活化分子所具有的最低能量(又称临界能量)与反应物分子的平均能量的差值,用符号  $E_a$  表示,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对某一反应而言,在一般温度范围内,可认为

\* 单相体系,又称均相体系。“相”指热力学体系中任何具有相同物理性质及化学性质的均匀部分。相与相之间有界面隔开。若化学反应在单相体系中进行,则为单相反应;若在多相体系中进行,则为多相反应。

\*\* 碰撞理论——1918年,美国化学家路易斯(Lewis)运用气体分子运动的成果,提出了反应速度的碰撞理论。该理论认为,反应物分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件,反应物碰撞的频率越高,则反应速率越大。



该反应的活化能是一定值。

4) 基元反应与非基元反应——基元反应又称简单反应,就是指那些由反应物分子经有效碰撞一步转化成生成物分子的反应;而那些不能一步完成的反应,则为非基元反应。

由此,可从定性角度来解释浓度(气体分压)对反应速率的影响;若增大反应物的浓度(气体分压),则使反应物的分子总数增多,活化分子总数也增多,有效碰撞次数增大,因此正反应速率加快。

同样,也可用质量作用定律从定量的角度说明之。

若某化学反应为:



则 
$$v = kc_A^x c_B^y \quad (1-7)$$

式中  $v$ ——正反应的瞬时速率;

$k$ ——正反应速率常数,单位与反应级数有关;

$c_A, c_B$ ——反应物 A 和 B 的浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );

$x, y$  数值由实验测得,  $x+y$  为该反应的反应级数,故反应级数是无量纲的纯数。

在式 1-7 中,若  $x=a$ ,同时  $y=b$ ,则该反应是一个基元反应,其反应级数为  $a+b$  级。反之,就是非基元反应,其反应级数为  $x+y$  级。

这里值得一提的是反应速率常数  $k$ ,其大小与反应的本性有关,还与反应的温度有关。 $k$  值越大,反应速率越快;而反应的活化能越小,则反应速率常数  $k$  值越大;反应温度越高, $k$  值亦越大。由式 1-7 可知,当  $c_A = c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, $k$  的数值与  $v$  相等,故  $k$  值可由实验测得。 $k$  的物理意义是单位浓度时的反应速率。但  $k$  值的单位与反应级数有关,其零级反应\* 的单位为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,一级反应的单位为  $\text{s}^{-1}$ ,二级反应的单位为  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而  $n$  级反应的单位是  $\text{dm}^{3(n-1)} \cdot \text{mol}^{-(n-1)} \cdot \text{s}^{-1}$ 。可见,若给出某反应速率常数的单位,即可判断出该反应的反应级数。

对于非基元反应而言,其反应速率方程式应由多步完成反应中反应速率最慢的一步决定。

## (2) 温度的影响

温度对化学反应速率的影响特别显著。温度升高,体系内的分子平均动能增大,活化分子的百分率增多,分子间碰撞频率加快,有效碰撞次数增多,反应速率加快。而且无论是吸热反应还是放热反应,温度升高均使其反应速率加快。

温度对反应速率的影响,可用阿仑尼乌斯(Arrhenius)公式给出反应速率常数和温度间的定量关系(见式 1-8)。

$$k = Ze^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1-8)$$

式中  $R$ ——摩尔气体常数;

---

\* 零级反应,系指反应速率与反应物浓度无关的反应。这类反应在某温度下以匀速进行,其反应速率方程为  $v=k$ 。例如,反应  $2\text{Na}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons 2\text{NaOH}(aq) + \text{H}_2(g)$  为零级反应。反应级数也可以为分数。

$T$ ——指定的温度；

$Z$ ——反应的特征常数，又称反应的指前因子或频率因子。其仅与反应本性有关，在一般的温度范围内与温度无关，是无单位的常数，其大小可用作图法求出。

有关阿仑尼乌斯公式定量关系详见本章重点及难点解析部分。

### (3) 催化剂的影响

催化剂可改变原化学反应的历程，即改变原化学反应的活化能，使原化学反应速率发生变化，而反应前后其本身的质量和化学组成均不改变。故凡能加快反应速率的催化剂称为正催化剂，凡能减缓反应速率的催化剂称为负催化剂。一般未标明正、负催化剂的，一律为正催化剂。有关这方面内容见本章重点及难点解析部分。

## 3. 化学反应的方向

可以从化学热力学的角度，讨论化学反应的自发性，即讨论正反应方向自发进行的可能性。为此必须掌握如下基本概念：

### (1) 化学热力学函数

化学热力学研究化学问题(化学反应)，只需知道研究对象的起始状态(化学反应中的反应物，简称始态)和最终状态(化学反应中的生成物，简称终态)，而无需知道化学反应的历程(过程)；只需知道始态和终态物质宏观性质的变化(化学热力学函数的变化)，而无需知道其微观结构的变化。故化学热力学可以解决化学反应中的能量变化问题，也可解决化学反应方向和程度问题。

故此，将决定体系状态的物理量称为状态函数，例如压力( $p$ )，体积( $V$ )，温度( $T$ )、物质的量( $n$ )以及本章所涉及的化学热力学函数，其中有热力学能( $U$ )、焓( $H$ )、熵( $S$ )与吉布斯自由能( $G$ )等。状态函数具有一特性：状态函数的改变量仅取决于过程的始态和终态，而与采取哪种途径来完成这个过程无关。这为用化学热力学讨论问题提供了方便。

#### 1) 热力学能

体系内一切能量的总和称为体系的热力学能，即以前称为的“内能”，用符号  $U$  表示，其包括体系内各物质的分子或原子的平均动能、位能、振动能、转动能、电子动能及核能等。可见，热力学能的数值目前还难以求得，但反应前后两种状态的热力学能的变量  $\Delta U$ ，却可由实验测得。其数值等于反应的等容反应热(见式 1-9)。

$$\Delta U = \sum U_{\text{生成物}} - \sum U_{\text{反应物}} = Q_v \quad (1-9)$$

#### 2) 焓与焓变

由热力学第一定律(能量守恒定律)推导，焓是状态函数的复合形式(见式 1-10)。

$$H = U + pV \quad (1-10)$$

由式 1-10 可见，由于热力学能的具体数值无法确定，焓的具体数值也无法确定。但焓变  $\Delta H$  却可根据  $\Delta U$  与恒压过程中的  $\Delta V$  变化而求得(见式 1-11)。

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-11)$$

可见，焓变数值可与反应的等压反应热  $Q_p$  等同。但须注意， $Q_p$  仅是等压过程中化学反应的热效应，不是状态函数，而焓却是一种状态函数，故有本质上的不同。为了计算化学反

应的焓变( $\Delta_r H$ ),可根据状态函数的特性,运用盖斯定律\*,得出计算公式(见式 1-12)。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_j \nu_j \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-12)$$

式 1-12 中,  $\Delta_f H_m^\ominus$  为某化学反应的标准摩尔焓变,符号的右上标 $\ominus$ 表示热力学标准状态。所谓标准状态,对理想气体而言,即为分压 100kPa 时的状态;对理想溶液而言,即为浓度  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的状态。符号的右下标 m 表示化学反应进度为 1 mol;反应的标准摩尔焓变是指在标准状态下,当化学反应进度为 1 mol 时的焓变,故标准摩尔焓变的单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

式 1-12 中的  $\nu_i$  指化学反应中各物质的化学计量数,而  $\Delta_f H_m^\ominus$  指化学反应中各物质的标准摩尔生成焓(其数据可由附录表 II-2 查得)。式 1-12 中未注明反应温度,则表明温度为 298K。这里应指出的是,化学反应的标准摩尔焓变与温度变化关系不大,故一般计算中可进行近似处理,即  $\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus$ 。

根据式 1-12 可推导出对某一化学反应的标准摩尔焓变的计算通式(见式 1-13)。



$$\Delta_r H_m^\ominus = [d\Delta_f H_m^\ominus(D) + e\Delta_f H_m^\ominus(E)] - [a\Delta_f H_m^\ominus(A) + b\Delta_f H_m^\ominus(B)] \quad (1-13)$$

### 3) 熵与熵变

熵是体系混乱度的度量。熵值的具体数值也无法确定,但始态和终态的熵变却可测出,故引出一个人为的状态函数——标准摩尔规定熵,简称物质的规定熵,用符号  $S_m^\ominus$  表示。其未标明温度,即表示为温度 298K 时的标准熵,单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。其数值可由附录表 II-2 查出。

那么,某化学反应的标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  可用下式计算(式 1-14):

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_i \nu_i S_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_j \nu_j S_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-14)$$

由式 1-14 可推出标准摩尔熵变的计算通式(见式 1-15)。



$$\Delta_r S_m^\ominus = [dS_m^\ominus(D) + eS_m^\ominus(E)] - [aS_m^\ominus(A) + bS_m^\ominus(B)] \quad (1-15)$$

这里值得注意的是,任何物质的规定熵均大于零\*\*,而且反应的标准摩尔熵变与温度变化关系也不大,故一般计算中也可作近似处理,即  $\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus$ 。

### 4) 吉布斯自由能与吉布斯自由能变

为了全面地判断等温、等压条件下的化学反应方向,1876 年,美国物理化学家吉布斯(Gibbs)综合了判断化学反应方向的多种因素(焓、熵及温度),提出新的概念——热力学函数  $G$ ,并定义  $G = H - TS$ 。 $G$  就是吉布斯函数,亦称为吉布斯自由能(体现出能量单位的物

\* 盖斯定律——1840 年,俄国科学家盖斯(Гесс)根据大量实验总结出一条规律:在等压条件下,一个化学反应若能分解成几步来完成,总反应的焓变等于各步分反应的焓变之和。

\*\* 化学热力学规定,水合  $\text{H}^+$  离子在标准状态下,即  $c_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,其规定熵为零。据此,对于水合离子的规定熵有些会出现负值。

理量)。可见,吉布斯自由能是状态函数( $H, S, T$ )的复合形式,故其本身也是一个状态函数;同样, $G$ 的具体数值无法确定,但其变量——吉布斯自由能变可由下面两个公式计算(见式 1-16、式 1-17)。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (1-16)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (1-17)$$

式 1-16 中,  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  为某温度下化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

千万注意,  $\Delta_r G_m^\ominus(T) \neq \Delta_r G_m^\ominus$ 。也就是说,只有当温度等于 298K 时,其数值才等于  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

式 1-17 中  $\Delta_r G_m^\ominus$ ——298K 时化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变;

$\Delta_f G_m^\ominus$ ——反应中某物质的标准摩尔生成吉布斯自由能( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),其数值可查书后附录表 II-2。

同样,对指定的某化学反应——



其标准摩尔吉布斯自由能变的计算通式见式 1-18,式 1-19。

$$\Delta_r G_m^\ominus = [d\Delta_f G_m^\ominus(D) + e\Delta_f G_m^\ominus(E)] - [a\Delta_f G_m^\ominus(A) + b\Delta_f G_m^\ominus(B)] \quad (1-18)$$

或 
$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \{ [d\Delta_f H_m^\ominus(D) + e\Delta_f H_m^\ominus(E)] - [a\Delta_f H_m^\ominus(A) + b\Delta_f H_m^\ominus(B)] \}$$

$$- T \{ [dS_m^\ominus(D) + eS_m^\ominus(E)] - [aS_m^\ominus(A) + bS_m^\ominus(B)] \} \quad (1-19)$$

那么,当化学反应处在标准状态下,可直接用标准摩尔吉布斯自由能变符号来判断化学反应的自发性。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0 \quad \text{自发(正反应方向)}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) > 0 \quad \text{非自发(逆反应方向)}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0 \quad \text{处于平衡状态}$$

请注意,一定要用某温度下的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  来判断,决不可用式 1-17 查表计算出的  $\Delta_r G_m^\ominus$  来判断任何温度下标准状态的化学反应方向。因为  $\Delta_r G_m^\ominus$  仅指 298K 时的标准摩尔吉布斯自由能变,只能判断 298K 时某化学反应在标准状态下的自发性。另外,还应特别注意的是,若化学反应处于非标准状态(通常多处于非标准状态)时,则既不能用  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ ,更不能用于判断化学反应的方向,而一定要用非标准状态下化学反应的摩尔吉布斯自由能变[符号为  $\Delta_r G_m(T)$ ]来准确判断反应方向。即:

$$\Delta_r G_m(T) < 0 \quad \text{自发(正反应方向)}$$

$$\Delta_r G_m(T) > 0 \quad \text{非自发(逆反应方向)}$$

$$\Delta_r G_m(T) = 0 \quad \text{处于平衡状态}$$

有关  $\Delta_r G_m(T)$  与  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的关系及准确无误地判断化学反应方向等内容,请见本章重点及难点解析部分。

## (2) 热力学三定律

### 1) 热力学第一定律(又称能量守恒定律)

能量是不能自生自灭的,但它可以变换形式。即不论状态如何变化,体系的总能量保持不变。其数学表达式见式 1-20。

$$\Delta U = Q - W \quad (1-20)$$

式 1-20 指出,若某体系由状态 I 变化到状态 II,在这一过程中,体系向环境吸热为  $Q$  (若体系向环境放热则取负值),并向环境作体积功  $W$  (若环境向体系作体积功则取负值),则体系热力学能的改变量  $\Delta U$  有上列的关系式(式 1-20)。

式 1-20 若处于等压条件下,则可经数学处理推出焓变的数学表达式(见式 1-11)。

## 2) 热力学第二定律

在孤立体系中发生的任何变化或化学反应,总是向着熵值增大的方向,即向着  $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$  的方向进行的。此定律为判断任何变化或化学反应的自发方向提供了依据。但注意,这里是指“孤立体系”——体系与环境之间既无能量交换,又无物质交换。故不难看出, $\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}}$ 。式中的  $\Delta S_{\text{体系}}$  通常指敞开体系的熵变, $\Delta S_{\text{体系}}$  可用式 1-15 计算(对化学反应而言),但  $\Delta S_{\text{环境}}$  难以计算,故热力学第二定律的定量运用有一定的难度,但原则上是正确的,而且可作定性运用。例如,在常压条件下,当  $T \leq 273\text{K}$  时,水会自发地结冰。

## 3) 热力学第三定律

在绝对零度(0K)时,任何纯物质的完整晶体的熵值等于零。即在 0K 时,任何完整晶体中的原子或分子只有一种排列形式,可视为体系的混乱度不存在,则用熵值等于零表示,即  $S(0\text{K}) = 0$ 。

由热力学第三定律,可推出的物质的标准熵定义:将 1 mol 纯物质从绝对零度(熵值为零)的状态开始,缓慢升温,使体系变化到压力为  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  和温度为 298.15 K 时,体系的熵变称为该物质的标准摩尔规定熵,简称标准熵。

$$S_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) - S_{\text{m}}^{\ominus}(0\text{K}) = S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K})$$

## 4. 化学平衡

化学平衡可从下列两方面来加以定义和理解。一是从化学动力学角度定义:当化学反应的正反应速率与逆反应速率相等的那一时刻,可认为是平衡状态,即该反应达到化学平衡;二是从化学热力学角度定义:当化学反应的吉布斯自由能变  $\Delta_r G(T) = 0$  的时刻,可认为是平衡状态,即该反应达到化学平衡。

反应达到化学平衡时,反应中的反应物和生成物的浓度或分压不再发生改变。但决非是停止反应,而是不断地有反应物变成生成物,同时有生成物变成反应物,并且其速率相等。可见,化学平衡是一种动态平衡。

化学平衡包括化学反应中的四大平衡:酸、碱电离平衡(通常指弱酸、弱碱的电离平衡),难溶电解质的沉淀溶解平衡,氧化剂和还原剂之间的氧化还原平衡,以及配位化合物的配合解离平衡。化学平衡的讨论贯穿整个普通化学教学,是普通化学教学的一条主线和学习的重点,当然也是本章学习的重点。

本节主要应彻底理解以下知识点:

- 1) 化学平衡的含义是动态平衡,是反应程度的表现。
- 2) 标准平衡常数  $K^{\ominus}(T)$  (见本章重点及难点解析):

- 标准平衡常数表达式；
- 标准平衡常数的含义；
- 标准平衡常数的有关计算。

3) 化学平衡的移动——影响化学平衡移动的因素有浓度、压力与温度。

增加反应物或减少生成物的浓度,可使化学平衡向正反应方向移动;反之,则可使化学平衡向逆反应方向移动。对气相反应,增加总压,可使化学平衡向气体摩尔数减小的方向移动;减小总压,可使化学平衡向气体摩尔数增大的方向移动。若是反应前后气体摩尔数相等的气相反应,改变总压,对化学平衡无影响。同时,可从化学热力学等温等压方程式(式 1-21)及  $\Delta_r G_m(T)$  的符号来判断化学平衡移动的方向。

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + 2.303RT \lg J \quad (1-21)$$

式中  $\Delta_r G_m(T)$ ——反应的非标准状态摩尔吉布斯自由能变;  
 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ ——同一温度下该反应的标准摩尔吉布斯自由能变;  
 $R$ ——理想气体常数,其值为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  
 $T$ ——绝对温度;  
 $J$ ——非平衡状态下的浓度商( $J_c$ )或分压商( $J_p$ )。

当  $\Delta_r G_m(T) = 0$  时,化学反应处于平衡状态,可将式 1-21 写成化学平衡状态下的形式(见式 1-22)。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -2.303RT \lg K^\ominus(T) \quad (1-22)$$

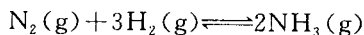
式 1-22 中的  $K^\ominus(T)$  是该反应在该温度下的标准平衡常数,也可认为标准平衡常数是平衡状态时的浓度商或分压商。现将式 1-22 代入式 1-21 中,得式 1-23。

因为 
$$\Delta_r G_m(T) = -2.303RT \lg K^\ominus(T) + 2.303RT \lg J$$

故 
$$\Delta_r G_m(T) = 2.303RT \lg \frac{J}{K^\ominus(T)} \quad (1-23)$$

由式 1-23 可见,增加反应物或减少生成物的浓度,可使  $J$  值减小;而当  $J = K^\ominus(T)$  时,  $\Delta_r G_m(T) = 0$ , 处于平衡状态。但现在  $J < K^\ominus(T)$ , 使  $\Delta_r G_m(T) < 0$ , 则反应的平衡状态被打破,该反应必定向正反应方向移动(反应自发),使  $J$  值增大;只有当  $J$  值重新等于  $K^\ominus(T)$  值时,反应才会达到新的平衡状态。反之,减少反应物或增加生成物的浓度,使  $J > K^\ominus(T)$ , 导致  $\Delta_r G_m(T) > 0$ , 该反应必定向逆方向移动(反应非自发)。

同理,对反应前后气体摩尔数不等的气相反应,增大压力时,若  $\Delta n < 0$ , 使  $J_p < K^\ominus(T)$ , 导致  $\Delta_r G_m(T) < 0$ , 反应向正反应方向移动。如下述反应:



若  $\Delta n > 0$ , 增大压力,可使  $J_p > K^\ominus(T)$ , 导致  $\Delta_r G_m(T) > 0$ , 反应向逆反应方向移动。如下述反应:



若增大压力,显然可使上述反应向气体摩尔数减小的方向移动。

温度也是影响化学平衡移动的因素。升高温度,反应向吸热方向移动;降低温度,反应向放热方向移动。同时,可由式 1-22 给出的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  与  $\lg K_m^\ominus(T)$  的关系,及利用  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  与反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  及标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  的关系(见式 1-16),得出如下关系式(式 1-24):

$$\lg \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_2 - T_1)}{2.303 R T_1 T_2} \quad (1-24)$$

由式 1-24 可进行如下讨论:

1) 当  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 即为放热反应。升温时( $T_2 > T_1$ ), 使  $\lg K^\ominus(T_2)/K^\ominus(T_1) < 0$ , 即使  $K^\ominus(T_2) < K^\ominus(T_1)$ , 其结果不利于正反应的进行( $K^\ominus(T)$  越小, 正反应的趋势越小)。也可认为其结果有利于逆反应(吸热反应), 即平衡向吸热反应方向移动。

2) 当  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 即为吸热反应, 升温时( $T_2 > T_1$ ), 使  $\lg K^\ominus(T_2)/K^\ominus(T_1) > 0$ , 即使  $K^\ominus(T_2) > K^\ominus(T_1)$ , 其结果有利于正反应的进行( $K^\ominus(T)$  越大, 正反应的趋势越大), 即平衡也是向吸热方向移动。

3) 当  $T_2 - T_1$  值一定, 即升高或降低一定幅度温度时, 若反应温度越高( $T_1$  和  $T_2$  值越大), 由于  $\lg K^\ominus(T_2)/K^\ominus(T_1)$  的绝对值越小, 也就是  $K^\ominus(T_2)$  与  $K^\ominus(T_1)$  差值越小, 故温度对该反应平衡移动的作用越小; 反之, 反应温度越低, 则温度对该反应平衡移动的作用越大。

催化剂对化学平衡的移动无影响, 这可用热力学等温等压方程式的另一种形式(见式 1-23)来解释。由式 1-23 中可见, 化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  仅与反应的标准平衡常数  $K^\ominus(T)$ 、非平衡状态下反应的浓度商( $J_c$ )、分压商( $J_p$ )及温度有关。可见, 加入催化剂不会使  $K^\ominus(T)$ ,  $J_c$ ,  $J_p$  及  $T$  变化, 故不会使  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  发生变化, 所以不会影响化学平衡的移动。但由于加入催化剂可使反应速率加快(见式 1-8、式 1-25), 故可加快达到化学平衡的速率, 缩短达到化学平衡的时间。或可以认为, 加入催化剂仅改变反应历程, 未改变化学反应的始态和终态。由于  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  是状态函数的变量, 与变化的途径(反应历程)无关, 故加入催化剂不能改变  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的数值, 不影响化学平衡的移动。

## 二、重点及难点解析

### 1. 阿仑尼乌斯公式

为了便于讨论, 现将阿仑尼乌斯公式(式 1-8)经数学处理后所得式列于下:

$$\lg k = A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (1-25)$$

式中  $k$ ——反应速率常数;

$A$ ——常数,  $A = \lg Z$ , 其数值随反应的不同而不同, 且与温度及活化能无关;

$E_a$ ——反应的活化能;

$T$ ——绝对温度;

$R$ ——理想气体常数。

由式 1-25 可见, 温度一定时, 某反应的活化能越大, 则  $\lg k$  值越小,  $k$  值也越小, 故反应

速率越慢；反之，活化能越小的反应，其反应速率越快。若活化能一定（对某一反应），温度越高， $\lg k$  值越大， $k$  值越大，其反应速率越快；反之，温度越低，其反应速率越慢。

为进一步从定量角度讨论温度、活化能对反应速率的影响，可将不同温度下的阿仑尼乌斯公式表达式联列，经数学处理得式 1-26：

$$\lg k_2 = A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad \text{①}$$

$$\lg k_1 = A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad \text{②}$$

①-②得

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2.303RT_1T_2} \quad (1-26)$$

对式 1-26，现作如下讨论：

1) 当  $T_1$  一定时， $T_2$  越大（即升温越高）， $T_2 - T_1$  值越大。由于对某一反应， $E_a$  在一定范围内不变，那么， $\lg(k_2/k_1)$  值越大（即  $k_2 \gg k_1$ ），说明温度升高幅度越大，则反应速率变得越大，反应速率越快。详见本章题型及其解（例 1-3）。

2) 当  $T_1$  和  $T_2$  一定时（即温度升高相等幅度），对  $E_a$  不同的两个反应，其温度对反应速率的影响也不同。对活化能较大的反应而言，由式 1-26 可知， $T_1$ 、 $T_2$  及  $T_2 - T_1$  为定值，但  $E_a$  越大，使  $\lg(k_2/k_1)$  值越大，则  $k_2$  越大于  $k_1$ ，所以温度对活化能大的反应影响显著，其反应速率随温度升高增加较快；反之，对活化能较小的反应，其反应速率随温度升高增加不显著。

3) 由式 1-25 可见， $\lg k$  与  $1/T$  为直线关系，直线的斜率为  $-E_a/2.303R$ 。因此，可通过实验，用作图法求出直线方程，然后求出该反应的活化能。另外，通过实验数据，运用阿仑尼乌斯公式，也可求出该反应的活化能（见本章题型及其解（例 1-4））。

同时发现，升高温度对活化能较大的反应效果显著。在图 1-1 中，两条斜率不同的直线分别代表活化能不同的两个反应，斜率较小的直线 I 代表活化能较小的反应，其反应速率随温度升高增加较慢；而斜率较大的直线 II 代表活化能较大的反应，其反应速率随温度升高增加较快。

由此可见，选用合适的催化剂，使反应的活化能大大降低，从而迅速有效地提高化学反应速率。故寻找合适的催化剂是化工生产及化学研究的重大课题之一。

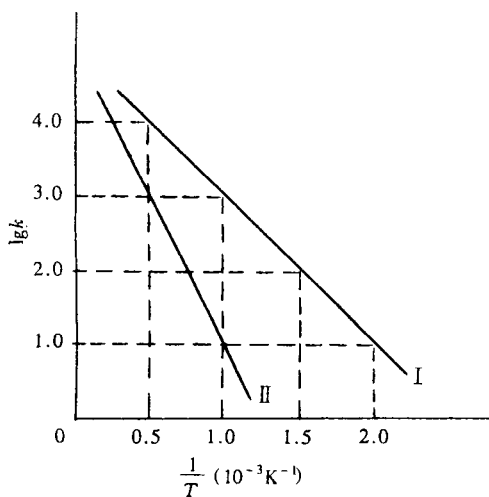


图 1-1 温度与反应速率常数的关系



## 2. 化学反应方向的判断

化学反应方向的判断是用化学热力学的方法讨论化学反应的可能性。化学反应的可能性(自发性)与三个因素有关,即反应的标准摩尔焓变( $\Delta_r H_m^\ominus$ )、反应的标准摩尔熵变( $\Delta_r S_m^\ominus$ )和温度。由于反应的吉布斯自由能变 $[\Delta_r G(T)]$ 就包含了上述三个因素,故也可直接用反应的吉布斯自由能变来判断化学反应的方向:

$$\Delta_r G(T) < 0 \quad \text{反应向正反应方向}$$

$$\Delta_r G(T) > 0 \quad \text{反应向逆反应方向}$$

$$\Delta_r G(T) = 0 \quad \text{反应处于平衡状态}$$

当化学反应进度  $\xi$  为 1 mol 时,也可直接用反应的摩尔吉布斯自由能变 $[\Delta_r G_m(T)]$ 来判断:

$$\Delta_r G_m(T) < 0 \quad \text{反应自发(正反应方向)}$$

$$\Delta_r G_m(T) > 0 \quad \text{反应非自发(逆反应方向)}$$

$$\Delta_r G_m(T) = 0 \quad \text{化学平衡状态}$$

反应的非标准摩尔吉布斯自由能变( $\Delta_r G_m(T)$ )与反应的标准摩尔吉布斯自由能变( $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ )的关系,可由热力学等温等压方程式决定(见式 1-21)。虽然式 1-21 中  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  数值可用式 1-16 计算,但要判断化学反应的自发性,原则上要用  $\Delta_r G_m(T)$  来判断。也就是不但要知道  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的数值,还要知道非平衡状态下的浓度商或分压商( $J$ )方能判断反应在该状态下的自发性。如此较为麻烦,但可依据化学反应的标准平衡常数是反应正方向进行程度的象征来判别。一般认为,当  $K^\ominus(T) \geq 1 \times 10^7$  时,该反应正反应程度极大,即认为该反应能自发;而当  $K^\ominus(T) \leq 1 \times 10^{-7}$  时,该反应正反应趋势极小,即认为该反应非自发。由此,若再用式 1-22 表示的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  与  $K^\ominus(T)$  关系式处理,即可得出如下结论:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{反应自发}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{反应非自发}$$

$$-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta_r G_m^\ominus(T) < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

需用  $\Delta_r G_m(T)$  判断,即用  $\Delta_r G_m^\ominus(T) + 2.303RT \lg J$  后的正负值来判断。若二者之和小于零,是自发;大于零,为非自发。

$$T_{\text{临界}} = \frac{|\Delta_r H_m^\ominus|}{|\Delta_r S_m^\ominus|} \quad (1-27)$$

若反应处在热力学标准状态下,则化学反应的自发性有四种情况,现列于 1-1 中。

表 1-1 标准状态下反应自发性的判断依据

$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r S_m^\ominus$	$\Delta_r G_m^\ominus$	反应自发性的结论
<0	>0	<0	在任何温度下反应均自发
>0	<0	>0	在任何温度下反应均不自发
<0	<0	高温时 >0 低温时 <0	在小于 $T_{\text{临界}}$ 时反应自发
>0	>0	高温时 <0 低温时 >0	在大于 $T_{\text{临界}}$ 时反应自发