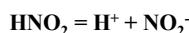


例题: 已知 $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的 $\varphi^\circ_1 = 0.93\text{V}$,
求反应 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ 的 $\varphi^\circ_2 = ?$
(HNO_2 的 $K_a^\circ = 4.6 \times 10^{-4}$)

解: 把方程 1 看成方程 2 的非标态:

$$\varphi_2^\theta = \varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]}$$

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-] = [\text{OH}^-] = 1\text{ mol/L}$$



$$K_a^\circ = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

1

$$[\text{HNO}_2] = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{K_a^\circ}$$

$$[\text{HNO}_2] = \frac{1.0 \times 10^{-14} \times 1.0}{4.6 \times 10^{-4}}$$

$$\varphi_2^\theta = \varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]}$$

$$= 0.93 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1.0 \times (1.0 \times 10^{-14})^3}{1.0 \times 10^{-14} \times 1.0 / 4.6 \times 10^{-4}} = 0.002\text{V}$$

2

例: 已知 $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447\text{V}$

(1) 试计算 $\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$ $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = ?$

(2) 设计电池, 并计算 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$ 的平衡常数.

解: 1. (1) $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi_1^\circ = 0.771\text{V}$

(2) $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$ $\varphi_2^\circ = -0.447\text{V}$

(1)+(2) 式, 即为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$

则有 $\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$

$nF\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = n_1FE_1^\circ + n_2FE_2^\circ$

$\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = [1 \times 0.771 + 2 \times (-0.447)]/3 = -0.041\text{V}$

3

例: 选择一种氧化剂能使含 Cl^- , Br^- , I^- 的混合溶液中的 I^- 被氧化成 I_2 , 而 Br^- 和 Cl^- 却不发生变化.
根据 φ° 值推断 H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} 三种氧化剂中哪种合适?

电对	I_2/I^-	Br_2/Br^-	Cl_2/Cl^-	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
φ°/V	0.535	1.085	1.358	0.770	1.23	1.776

只有 $\varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) < \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < \varphi^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$ 和
 $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, 所以 Fe^{3+} 合适.

4

第11章 氢和稀有气体 (Hydrogen and Noble Gases)

§1 氢

§2 稀有气体

§1 氢

Li	Be	H	He
Na	Mg		
K	Ca	Sc	B
Rb	Sr	Y	C
Cs	Ba	La	N
Fr		Hf	O
s blo		Ta	F
		W	Ne
		Re	
		Os	
		Ir	
		Pt	
		Au	
		Hg	
		Dl	
		Ph	
		Pr	
		Mn	
		Lu	

氢是周期表中唯一尚未找到确切位置的元素· · · · ·

一、氢的存在和物理性质

1、存在

- 氢是宇宙中最丰富的元素，在地壳和海洋中的丰度排在第9位；
- 某些矿物(例如石油、天然气)和水是氢的主要资源；
- 大气中 H_2 的含量很低是因为它太轻而容易脱离地球引力场。

7

氢有三种同位素。重氢以重水(D_2O)的形式存在于天然水中，平均约占氢原子总数的 0.0156%。

中文名称	英文名称	表示方法	符号	说明
氕*(音撇)	protium	1H	H	稳定同位素
氘(音刀)	deuterium	2H	D	稳定同位素
氚(音川)	tritium	3H	T	放射性同位素

氕这个名称只在个别情况下使用，通常直接叫氢；氘有时又叫“重氢”。

8

Urey(尤里) was an American physical chemist whose pioneering work on isotopes earned him the Nobel Prize in Chemistry in 1934 for the discovery of deuterium. He played a significant role in the development of the atom bomb, but may be most prominent for his contribution to theories on the development of organic life from non-living matter.



Harold Clayton Urey
(April 29, 1893–January 5, 1981)

9

2、物理性质

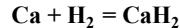
- 所有气体中最轻的；
- 氢是无色、无味无臭的可燃性气体；
- 易被 Rh、Ni、Pd、Pt 等金属吸附；

10

二、 H_2 的化学性质和氢化物

1、离子型氢化物 (Ionic hydride)

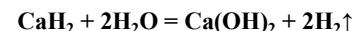
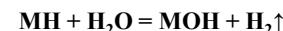
H_2 与活泼金属反应而得：



特点：熔点较高，熔融时能导电。

11

该离子型氢化物剧烈水解：

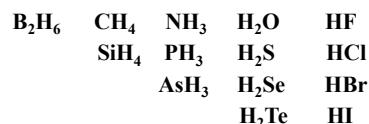


该性质可用来除去有机溶剂或惰性气体中微量水，但溶剂中有大量水不能采用这种方法，因强放热反应会使产生的 H_2 燃烧。

12

2、共价型氢化物 (Covalent hydride)

H₂与大多非金属元素反应而得：



特点：熔沸点低，易挥发，不导电。

13

3、金属型氢化物 (Metallic hydride)

H₂与 d 区和 f 区元素形成的二元化合物(H原子填充至许多过渡金属晶格空隙中)，常具金属的外貌和传导性：

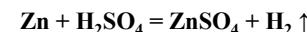


特点：氢原子在较高温度下能在固体中快速扩散，组成是可变的(非化学计量化合物)，是潜在的储氢材料。

14

三、H₂的制备

1. 活泼金属与稀酸：

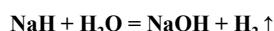
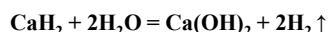


2. 硅或两性金属与强碱：



15

3. 氢化物水解：



4. 电解食盐水的副产物：



16

当今制氢最经济的原料是煤和以甲烷为主要成分的天然气，而且都是通过与水(最廉价的氢资源)的反应实现的。

5. 水蒸气转化法：



其中产物氢的三分之一来自于水。

17

6. 水煤气反应：



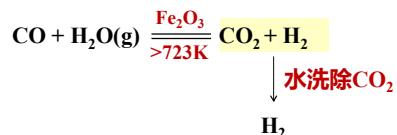
其中产物氢百分之百来自于水。

H₂(g) + CO(g) 就是水煤气，可做工业燃料，使用时不必分离，但若为了制氢，必须分离出 CO。

18

如何分离?

可将水煤气连同水蒸气一起通过红热的氧化铁催化剂, CO 变成 CO₂, 然后用水洗涤 CO₂ 和 H₂ 的混合气体, 使 CO₂ 溶于水而分离出 H₂。

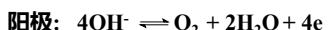


19

7. 电解水:



把太阳能电池板与水电解槽连接在一起, 电解液为质量分数为25%的 NaOH 或 KOH 溶液。电解部分的材料: 产生H₂一侧使用的是铝氧化锆, 产生O₂一侧则使用镍氧化锆, 使用 1m² 太阳能电池板和 100 ml 电解溶液, 每小时可制作氢气 20 升, 纯度高达 99.9% (日本)。



20

我国已建成大型制氢设备



大容量电解槽体



大型制氢站



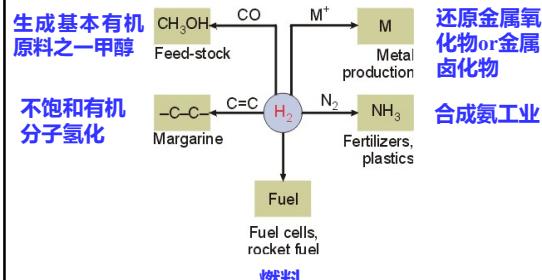
氢气纯化装置



氢气储罐群

21

四、氢能源



22

燃料	燃烧值 / kJ·kg ⁻¹
氢气 (H ₂)	120918
辛烷 (C ₈ H ₁₈)	48270
戊硼烷 (B ₅ H ₉)	64183
戊烷 (C ₅ H ₁₂)	43367

23

氢能源—21世纪的清洁能源

- 氢燃烧速率快, 反应完全, 热值高, 1kg 氢燃烧放出的热量为 1kg 汽油的 3 倍。
- 氢能源是清洁能源, 燃烧产物是水, 没有环境污染。
- 与煤气、天然气一样, 可采用管道输送。
- 与电能不同, 氢可储存起来, 在需要时使用。

24

氢能源研究面临的几大问题：

- 氢气的发生 (降低生产成本)
- 氢气的储存
- 氢气的输送 (利用)
- 氢气的安全问题

25

§2 稀有气体

一、概述

性 质	He(氦)	Ne(氖)	Ar(氩)	Kr(氪)	Xe(氙)
价电子层结构	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$
原子半径/ pm	122	160	191	198	217
$I_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2372.2	2080.5	1520.4	1350.6	1170.3
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-272.25	-248.6	-189.4	-157.2	-111.8
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-268.9	-246.1	-185.9	-153.4	-108.1

沸点是已知物质
中最低的。

26

主要用途：

He	大型反应堆的冷却剂, He-O ₂ 呼吸气可防“气塞病”, 飞船的飞升气体, 保护气
Ne	霓虹灯, 电子工业中的充气介质, 低温冷冻剂
Ar	灯泡填充气, 保护气
Kr	灯泡填充气, 同位素测量
Xe	Xe-O ₂ 深度麻醉剂, 制造高压“人造小太阳”
Rn	“氡管”用于治疗癌症和中子源

27

气塞病

He气可用来代替 N₂ 作人造空气, 供深海潜水员呼吸。因为在压强较大的深海里, 用普通空气呼吸, 会有较多的N₂溶解在血液里。当潜水员从深海处上升, 体内逐渐恢复常压时, 溶解在血液里的N₂会放出来形成气泡, 对微血管起阻塞作用, 引起“气塞症”。He气在血液里的溶解度比N₂小得多, 用He-O₂混合气体(人造空气)代替普通空气, 就不会发生上述现象。

28

氦在放电管内放射出美丽的红光, 加入一些汞蒸气后又发射出蓝光。



通电后的氦气

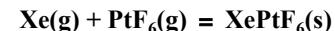


氦的多条谱线使离子化的氦气放电管呈白色, 注入氦气的电灯泡是很光亮的白色光源, 常用于制作荧光灯。

29

二、稀有气体化合物

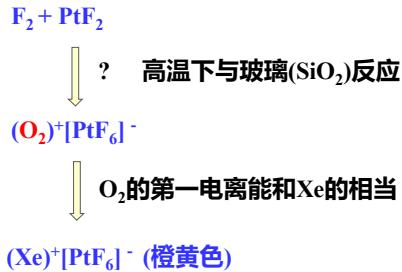
英国化学家巴特列在 1962 年制得了第一个稀有气体化合物: Xe⁺[PtF₆]⁻ (橙黄色)



六氟化铂

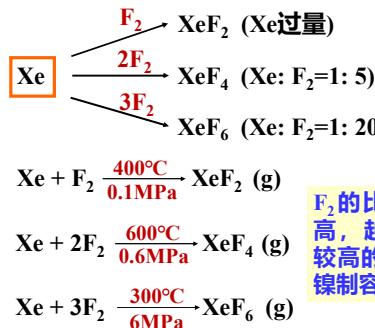
六氟合铂酸氙

30



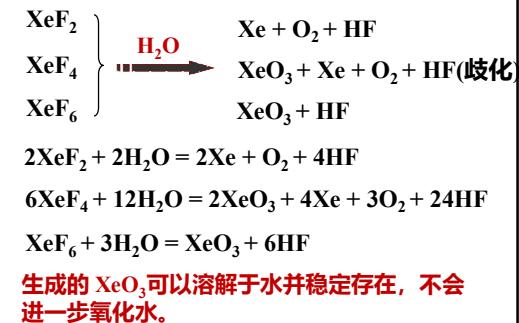
31

1、氟化物



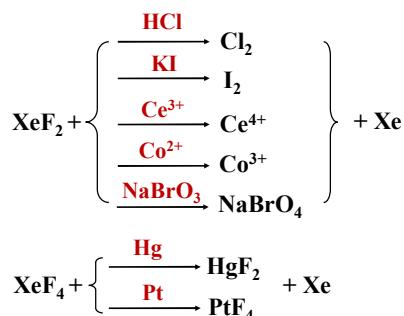
32

(1) 氟化氙易水解：



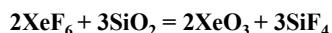
33

(2) 氟化氙的强氧化性：



34

(3) 氟化氙作氟化剂：



2、氧化物

XeO₃易爆炸，向XeO₃的水溶液中通入O₃将生成 H₄XeO₆。



35

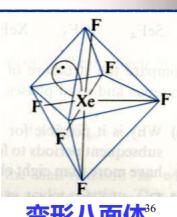
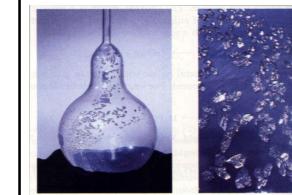
直线型

12 Xenon difluoride, XeF₂

平面正方形

13 Xenon tetrafluoride, XeF₄

14 Xenon hexafluoride, XeF₆



sp^3d 孤电子对=1



(a)



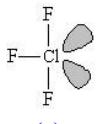
(b)

	a	b
LP-BP	2	3

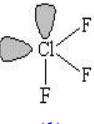
所以: a 的排斥力最小, 分子应为变形四面体。

37

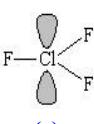
sp^3d 孤电子对=2



(a)



(b)



(c)

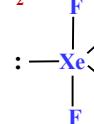
电子对呈 90° 的排斥:

	a	b	c
LP-LP	0	1	0
LP-BP	4	3	6
BP-BP	2	2	0

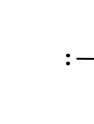
所以: a 的排斥力最小, 分子应为 T型。

38

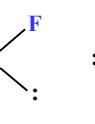
sp^3d 孤电子对=3



(a)



(b)



(c)

电子对呈 90° 的排斥:

	a	b	c
LP-LP	0	2	2
LP-BP	6	3	4
BP-BP	0	1	0

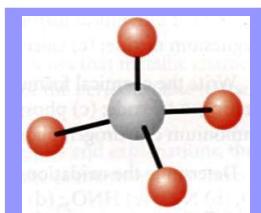
所以: a的排斥力最小, 分子应为直线形。

39



Crystals of XeF_4

平面正方形



Xenon tetroxide, XeO_4

正四面体

40

氙的主要化合物的构型

化合物	杂化方式	分子构型
XeF_2	sp^3d	直线型
XeF_4	sp^3d^2	平面正方形
XeF_6	sp^3d^3	变形八面体
$XeOF_4$	sp^3d^2	四方锥
XeO_3	sp^3	三角锥
XeO_4	sp^3	正四面体

41