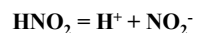


解：把方程 1 看成方程 2 的非标态：

$$\varphi_2^\theta = \varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[NO_3^-][H^+]^3}{[HNO_2]}$$

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



$$K_a^\theta = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

1

$$[HNO_2] = \frac{[H^+][NO_2^-]}{K_a^\theta}$$

$$[HNO_2] = \frac{1.0 \times 10^{-14} \times 1.0}{4.6 \times 10^{-4}}$$

$$\varphi_2^\theta = \varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[NO_3^-][H^+]^3}{[HNO_2]}$$

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

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

解: 1. (1) $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^\ominus_1 = 0.771\text{V}$

$$(2) \text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe} \quad \varphi^\ominus = -0.447\text{V}$$

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

则有 $\Delta G^\theta = \Delta G^\theta_1 + \Delta G^\theta_2$

$$nF\phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = n_1FE^0_1 + n_2FE^0_2,$$

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

电对	I_2/I^-	Br_2/Br^-	Cl_2/Cl^-	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	H_2O_2/H_2O
φ^0/V	0.535	1.085	1.358	0.770	1.23	1.776

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

4

§1 氢

§2 稀有气体



§1 氫

Hydrogen (H) is the only element in the periodic table whose position has not yet been found.

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

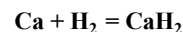
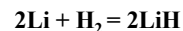
- 所有气体中最轻的；
- 氢是无色、无味无臭的可燃性气体；
- 易被 Rh、Ni、Pd、Pt 等金属吸附；

10

二、 H_2 的化学性质和氢化物

1、离子型氢化物 (Ionic hydride)

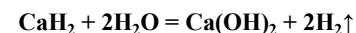
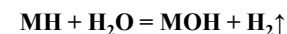
H_2 与活泼金属反应而得：



特点：熔点较高，熔融时能导电。

11

该离子型氢化物剧烈水解：

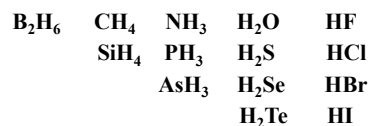


该性质可用来除去有机溶剂或惰性气体中微量水，但溶剂中有大量水不能采用这种方法，因强放热反应会使产生的 H_2 燃烧。

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:

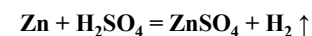


特点: 氢原子在较高温度下能在固体中快速扩散, 组成是可变的 (非化学计量化合物), 是潜在的储氢材料。

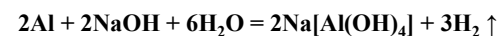
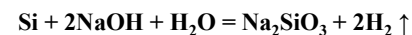
14

三、H₂的制备

1. 活泼金属与稀酸:

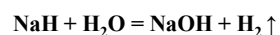
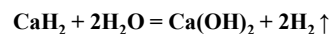


2. 硅或两性金属与强碱:



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:



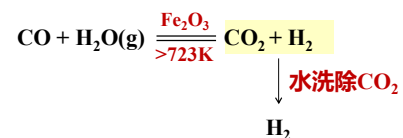
其中产物氢百分之百来自于水。

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 一侧使用的是铂氧化钴，产生 O₂ 一侧则使用镍氧化钴，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)。

阳极：4OH⁻ ⇌ O₂ + 2H₂O + 4e⁻

阴极：2H₂O + 2e⁻ ⇌ H₂ + 2OH⁻ + 2H₂O

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

生成基本有机原料之一甲醇

CH₃OH
Feed-stock

CO

M⁺

还原金属氧化物或金属卤化物

M
Metal production

不饱和和有机分子氢化

-C-C-

Margarine

C=C

合成氨工业

N₂
Fertilizers, plastics

Fuel

Fuel cells, rocket fuel

燃料

22

燃 料	燃烧值 / kJ·kg ⁻¹
氢 气 (H ₂)	120918
辛 烷 (C ₈ H ₁₈)	48270
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/°C	-272.25	-248.6	-189.4	-157.2	-111.8
沸点/°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，供探海潜水员呼吸。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

氖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。



通电后的氖气

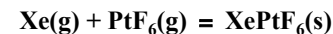


氙的多条谱线使离子化的氙气放电管呈白色，注入氙气的电灯泡是很光亮的白色光源，常用于制作荧光灯。

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)

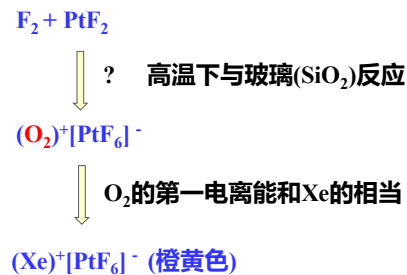


六氟化铂



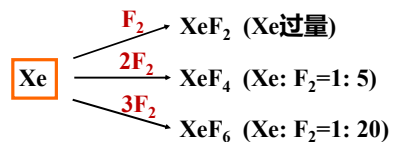
六氟合铂酸氙

30



31

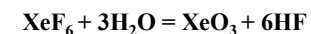
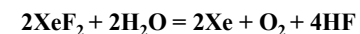
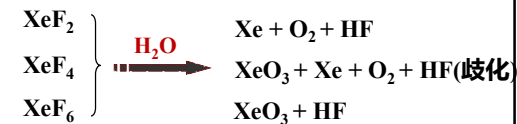
1、氟化物



F_2 的比例和压力越高，越有利于含氟较高的氟化物(使用镍制容器反应)。

32

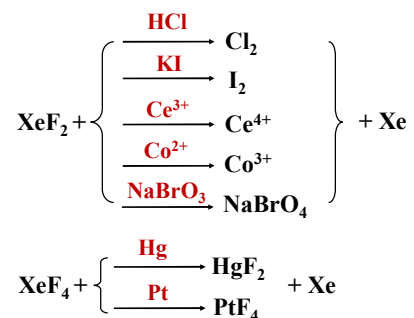
(1) 氟化氙易水解:



生成的 XeO_3 可以溶解于水并稳定存在，不会进一步氧化水。

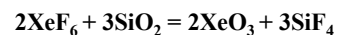
33

(2) 氟化氙的强氧化性:



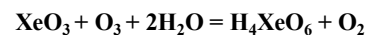
34

(3) 氟化氙作氟化剂:



2、氧化物

XeO_3 易爆炸，向 XeO_3 的水溶液中通入 O_3 将生成 H_4XeO_6 。

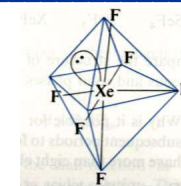
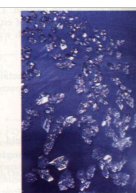
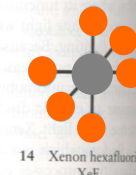


35

直线型



平面正方形



变形八面体³⁶

sp^3d 孤电子对=1

SCl_4



(a)



(b)

	<i>a</i>	<i>b</i>
LP-LP	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

ClF_3



(a)



(b)



(c)

电子对呈 90° 的排斥:

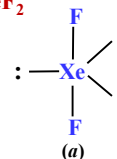
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LP-LP	0	1	0
LP-BP	4	3	6
BP-BP	2	2	0

所以: *a* 的排斥力最小, 分子应为 T 型。

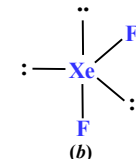
38

sp^3d 孤电子对=3

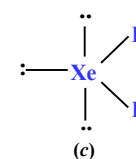
XeF_2



(a)



(b)



(c)

电子对呈 90° 的排斥:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LP-LP	0	2	2
LP-BP	6	3	4
BP-BP	0	1	0

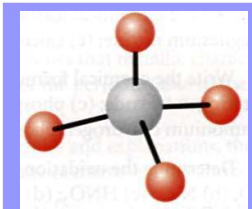
所以: *a* 的排斥力最小, 分子应为直线形。

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