

无机及分析化学复习笔记

作者：左可杨

日期：28, December, 2024

审核：艾明睿

1 原子结构与元素周期表

1.1 核外电子运动状态

1.1.1 轨道运动状态

1. 主量子数 n : 表示原子中电子出现概率最大的区域离核的远近, 取值为 $1, 2, 3, \dots, n$ 等正整数, 常称 n 相同的电子为一个电子层。
当 $n = 1, 2, \dots, 7$ 时, 对应 K, L, M, N, O, P, Q 电子层。
2. 角量子数 l : 决定了原子轨道的形状。
在多原子电子中, l 也决定了原子轨道的能量。
3. 磁量子数 m : 决定原子轨道在空间的取向。取值受 l 限制, 为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。每个 l 有 $(2l + 1)$ 个不同的 m 值, 对应 $(2l + 1)$ 种取向, $(2l + 1)$ 个原子轨道。

主量子数 n 和角量子数 l 的取值都相同, 但 m 取值不同的各原子轨道能量相同, 称为简并轨道或等价轨道。

核外电子排布规则:

1. 能量最低原理: 核外电子优先占据能量最低的轨道。
2. 泡利不相容原理: 每个原子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。
3. 洪特规则: 电子在简并轨道上排布时, 应尽可能以自旋方向相同的方式分占不同的轨道, 因为同一轨道上的两个电子之间存在排斥能, 分散排布时体系能量最低。

洪特规则特例: 简并轨道在全充满和半充满时比较稳定, 原子的能量最低。

1.1.2 自旋运动状态

自旋量子数 m_s : 描述电子的自旋方向, 依据实验得到, 取值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$, 表示顺时针和逆时针两种电子自旋方向。

1.2 元素周期律

元素周期表 Periodic Table of the Elements																		18																	
1																	2																		
1 H hydrogen 1.00784(7)																	2 He helium 4.002602																		
3 Li lithium 6.938(2)	4 Be beryllium 9.009(2)																	5 B boron 10.81(1)	6 C carbon 12.0107(8)	7 N nitrogen 14.00643(4)	8 O oxygen 15.999(3)	9 F fluorine 18.9984032(7)	10 Ne neon 20.1797(6)												
11 Na sodium 22.98976928(2)	12 Mg magnesium 24.304(6)	13 Al aluminum 26.9815385(3)	14 Si silicon 28.0855(3)	15 P phosphorus 30.973761998(5)	16 S sulfur 32.059(5)	17 Cl chlorine 35.45(3)	18 Ar argon 39.948(1)	19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955912(2)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938044(3)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933194(6)	28 Ni nickel 58.6934(4)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.921595(6)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(4)										
37 Rb rubidium 85.468(3)	38 Sr strontium 87.62(2)	39 Y yttrium 88.90584(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.90638(2)	42 Mo molybdenum 95.94(1)	43 Tc technetium 98(1)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.90550(2)	46 Pd palladium 106.36(2)	47 Ag silver 107.8682(1)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(1)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.757(3)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90509(2)	54 Xe xenon 131.29(4)	55 Cs cesium 132.9054519(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 Lanthanides lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium	72 Hf hafnium 178.49(3)	73 Ta tantalum 180.94788(2)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(2)	77 Ir iridium 192.222(1)	78 Pt platinum 195.084(2)	79 Au gold 196.966569(4)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.384(1)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980399(2)	84 Po polonium 209	85 At astatine 210	86 Rn radon 222
87 Fr francium 223	88 Ra radium 226	89-103 Actinides actinium, thorium, protactinium, uranium, neptunium, plutonium, americium, curium, berkelium, californium, einsteinium, fermium, mendelevium, nobelium, lawrencium	104 Rf rutherfordium 261	105 Db dubnium 262	106 Sg seaborgium 266	107 Bh bohrium 264	108 Hs hassium 277	109 Mt meitnerium 268	110 Ds darmstadtium 271	111 Rg roentgenium 272	112 Cn copernicium 285	113 Nh nihonium 284	114 Fl flerovium 289	115 Mc moscovium 288	116 Lv livermorium 293	117 Ts tennessine 294	118 Og oganeson 294																		
57 La lanthanum 138.90547(3)	58 Ce cerium 140.127(2)	59 Pr praseodymium 140.90765(2)	60 Nd neodymium 144.24(1)	61 Pm promethium 144.9127(2)	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.964(2)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925(2)	66 Dy dysprosium 162.50(3)	67 Ho holmium 164.93032(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934(2)	70 Yb ytterbium 173.054(2)	71 Lu lutetium 174.967(1)																					
89 Ac actinium 227	90 Th thorium 232.0377(2)	91 Pa protactinium 231.03688(2)	92 U uranium 238.02891(3)	93 Np neptunium 237.048172(2)	94 Pu plutonium 244.06422(2)	95 Am americium 243.061371(2)	96 Cm curium 247.070351(2)	97 Bk berkelium 247.070351(2)	98 Cf californium 251.083288(2)	99 Es einsteinium 252.083288(2)	100 Fm fermium 257.10351(2)	101 Md mendelevium 258.10351(2)	102 No nobelium 259.10351(2)	103 Lr lawrencium 262.10351(2)																					

1.2.1 周期

近似能级图的 7 个能级组对应周期表的 7 个周期。

1.2.2 族

元素周期表有 18 个列, 1-2 列、13-18 列元素为主族元素, 分别用

2 分子结构-共价键

2.1 现代价键理论

2.1.1 基本要点:

- ① 自旋反向的单电子互相配对成键。

两原子配对一对电子形成共价单键，配对两对、三对电子，则分别形成共价双键和三键。

- ② 原子轨道重叠时，成键电子的原子轨道重叠越多，两核间电子云密度就越大，形成的共价键就越牢固。因此，共价键将尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向形成，这就是原子轨道最大重叠原理。
- ③ 能量最低原理，电子配对放出能量越多形成的化学键越稳定。

本质：

共价键是通过成键原子的价电子原子轨道有效重叠而形成的化学键。

2.1.2 共价键的特征

- ① 饱和性
- ② 方向性

2.1.3 共价键的类型

- ① σ 键：头碰头

原子轨道沿键轴方向进行同号重叠(头碰头)。

σ 电子云密集在两核之间，键较强。

共价单键均为 σ 键。

- ② π 键：肩并肩

非最大重叠，两原子轨道垂直键轴以“肩并肩”同号重叠。

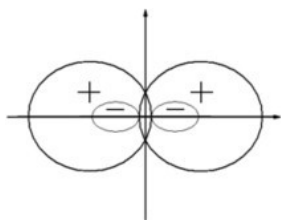
轨道重叠程度比 σ 键小，键能也小，易断裂，稳定性低，活泼性较高，是化学反应的积极参加者。

在共价双键或三键中，有一个为 σ 键，其余为 π 键。

2.2 杂化轨道理论

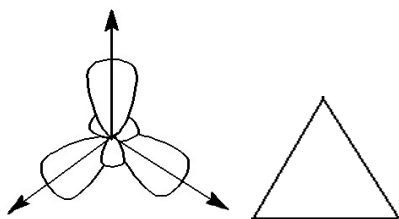
1. sp 杂化

两条杂化轨道呈直线形分布。互成 180° 角。



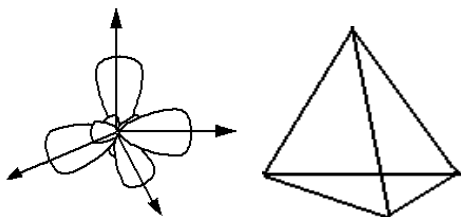
2. sp^2 杂化

3 条杂化轨道指向正三角形的三个顶点。



3. sp^3 杂化

4 条杂化轨道，指向正四面体的 4 个顶点。



不等性杂化：

杂化后所形成的几个杂化轨道所含原来轨道成分的比例不同，能量不完全相同，轨道间夹角不同，这种杂化称为不等性杂化。

通常，若参加杂化的原子轨道中，有的已被孤对电子占据，有的是单电子或者空轨道，其杂化是不等性的。

3 化学热力学

3.1 反应热

1. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

2. 等压条件下:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

固体或液体, ΔV 很小, 可忽略:

$$Q_p \approx Q_v$$

气体 ΔV 较大, 不能忽略:

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT$$

一般 Q_v 可通过弹式量热计测得

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. Hess 定律

方程式按一定系数比加和时, 反应热也按该系数比加和。

4. 反应的标准摩尔焓变的计算

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \sum_B [\nu(B) \cdot \Delta_f H_m^\ominus(B)]$$

(反应焓受温度影响不大)

3.2 反应方向

标态

1. 吉亥方程

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$$

(反应熵受温度影响不大)

2. 反应标准摩尔自由能变的计算

$$\Delta_r G_m^\ominus(298K) = \sum_B [v(B) \cdot \Delta_f G_m^\ominus(B)]$$

非标态

Van 't Hoff定温式

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$$

3.3 反应限度

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

3.4 平衡移动

1. 浓度、压力变化对平衡的影响

范特霍夫定温式 $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$

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

$$\Delta_r G_m(T) = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus}$$

当 $Q < K^\ominus$ 时：平衡向右移动。

当 $Q = K^\ominus$ 时：反应达到平衡状态。

当 $Q > K^\ominus$ 时：平衡向左移动。

2. 温度变化对平衡的影响

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

4 水溶液中的解离平衡

4.1 酸碱平衡

溶液中 $c(H^+)$ 的计算

1. 一元弱酸弱碱

近似式: $c(H^+) = \sqrt{[c_a - c(H^+)]K_a^\ominus}$ ($c_a \cdot K_a^\ominus \geq 10K_w^\ominus$ 忽略水的电离)

最简式: $c(H^+) = \sqrt{c_a \cdot K_a^\ominus}$ ($c_a \cdot K_a^\ominus \geq 10K_w^\ominus$ 且 $\frac{c_a}{K_a^\ominus} \geq 100$)

2. 多元弱酸弱碱

只考虑第一级解离

$$K_1^\ominus \gg K_2^\ominus \gg K_3^\ominus \text{ (即 } K_1^\ominus/K_2^\ominus \geq 10^3 \text{)}$$

二元弱酸酸根离子的浓度等于第二步解离常数。

3. 两性物质

两性物质是指既能给出质子(H^+)又能接受质子的物质, 如酸式盐($NaHCO_3$)、弱酸弱碱盐(NH_4Ac)和氨基酸(如氨基乙酸)等。

最简式:

$$c(H^+) = \sqrt{K_{a1}^\ominus \cdot K_{a2}^\ominus}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1}^\ominus + pK_{a2}^\ominus)$$

4. 缓冲溶液

缓冲溶液是一种能够抵抗少量外来酸、碱或稀释的影响, 而保持自身 pH 值相对稳定的溶液。

$$\begin{aligned}
 HA &\rightleftharpoons H^+ + A^- \\
 \text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) &\approx c_a \quad c(H^+) \approx c_b \\
 K_a^\ominus &= \frac{c(H^+) \cdot c_b}{c_a} \\
 c(H^+) &= K_a^\ominus \frac{c_a}{c_b} \\
 pH &= pK_a^\ominus - \lg \frac{c_a}{c_b}
 \end{aligned}$$

影响缓冲能力：

- (1) 缓冲对的总浓度越大；
- (2) 缓冲比越接近 1；

5. 混合溶液

先分析，再计算。

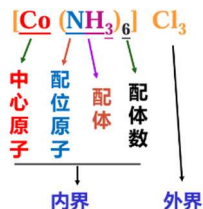
(1) 强酸弱酸混合或强碱弱碱混合：忽略弱酸或弱碱。

(2) 强酸弱碱混合或强碱弱酸混合：发生化学反应→判断反应后溶液类型→计算。

4.2 配位平衡

4.2.1 配合物的概念

1. 配合物的组成：

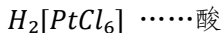
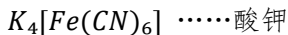
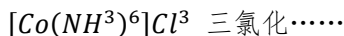


配合比：中心离子与配体数目之比；

配位数：与一个中心离子连接的配位原子数目；

2. 系统命名法：

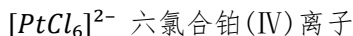
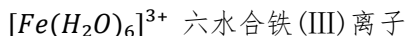
整体上遵循无机物的命名规则，即…化…、…酸…、…酸



内界：配体数→配体名称→合→中心原子（氧化数）

配体数用汉字数字一、二、三、……等表示

中心原子氧化数以罗马数字I、II、III、……等标出



配体的命名：

原则：先阴离子，后阳离子；先简单后复杂。

(1) 先无机配体，后有机配体；

(2) 先阴离子，后阳离子，再中性分子；

(3) 同类配体按配位原子元素符号的英文字母顺序排列；

(4) 同类配体同一配位原子时，将含较少原子数的配体排在前面；

3. 螯合物

多齿配体：每个配体中含两个甚至多个配位原子，形成环状配合物（螯合物）。如：乙二胺(en)，草酸根(ox)，EDTA(Y)等。

螯合剂：多齿配体

螯合比：配合比

螯合物与简单配合物的差异：

(1) 螯合物具有环状结构。

(2) 螯合物稳定性较高，高于具有相同配位数的简单配合物。

影响螯合物稳定性的主要因素：

(1) 环的大小：五元环和六元环最稳定。

(2) 环的数量：中心离子相同时，螯合环数越多，所形成的螯合环越稳定。

4.2.2 配位平衡的计算

例题：将 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 分别与 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水、氰化钠溶液等体积混合，计算溶液中 Ag^+ 浓度。

$K_f^\ominus = \frac{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{c(\text{Ag}^+) \cdot [c(\text{NH}_3)]^2} = \frac{0.10}{x \times 0.8^2} = 1.7 \times 10^7$ $c(\text{Ag}^+) = x = 9.2 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$												
<p>解法二：</p> $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ <table border="1"> <tr> <td>$c(\text{平衡})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$</td> <td>$x$</td> <td>$0.8+2x \approx 0.8$</td> <td>$0.10-x \approx 0.10$</td> </tr> <tr> <td>$c(\text{刚好反应完})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$</td> <td>$0$</td> <td>$1.0-0.2$</td> <td>$0.10$</td> </tr> </table>	$c(\text{平衡})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	x	$0.8+2x \approx 0.8$	$0.10-x \approx 0.10$	$c(\text{刚好反应完})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	$1.0-0.2$	0.10				
$c(\text{平衡})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	x	$0.8+2x \approx 0.8$	$0.10-x \approx 0.10$									
$c(\text{刚好反应完})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	$1.0-0.2$	0.10									
<p>解法一：</p> $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ <table border="1"> <tr> <td>$c(\text{混合瞬间})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$</td> <td>$0.10$</td> <td>$1.0$</td> <td>$0$</td> </tr> <tr> <td>$c(\text{平衡})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$</td> <td>$x$</td> <td>$1.0-2(0.10-x)$</td> <td>$0.10-x \approx 0.10$</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>$=0.8+2x \approx 0.8$</td> <td></td> </tr> </table>	$c(\text{混合瞬间})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	1.0	0	$c(\text{平衡})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	x	$1.0-2(0.10-x)$	$0.10-x \approx 0.10$			$=0.8+2x \approx 0.8$	
$c(\text{混合瞬间})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	1.0	0									
$c(\text{平衡})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	x	$1.0-2(0.10-x)$	$0.10-x \approx 0.10$									
		$=0.8+2x \approx 0.8$										

4.3 沉淀溶解平衡

溶度积规则

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_{sp} = RT \ln \frac{Q_{sp}}{K_{sp}^\ominus}$$

分布沉淀

分步沉淀的条件：先满足 $Q_{sp} > K_{sp}$ 的沉淀先析出。

完全沉淀条件：当第二种沉淀开始析出时，先沉淀的离子已沉淀完全。

沉淀完全的标志

常规化学操作： $c < 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

不同类型沉淀的沉淀顺序

同一类型的沉淀： K_{sp} 越小越先沉淀，且 K_{sp} 相差越大分步沉淀越完全。

不同类型的沉淀：其沉淀先后顺序要通过计算才能确定。

例题：若溶液中 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 的浓度均为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，用 NaOH 调 pH 。

已知： $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1.1 \times 10^{-36}$ ， $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.8 \times 10^{-11}$

(1) 哪种离子先沉淀？

(2) 要使这两种离子分步沉淀， pH 应控制在什么范围？

解：(1) 当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时，所需 OH^- 的最低浓度为

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.10}} = 1.3 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 开始沉淀时， OH^- 的最低浓度：

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-36}}{0.10}} = 2.2 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$\therefore c'(\text{OH}^-) < c(\text{OH}^-)$ $\therefore \text{Fe}(\text{OH})_3$ 先沉淀

(2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 刚好沉淀完全时： $c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-36}}{10^{-6}}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 10.00 = 4.00$$

当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 刚开始沉淀时， $c(\text{OH}^-) = 1.3 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{pH} = 9.11$

因此要使 Fe^{3+} 沉淀完全而 Mg^{2+} 不沉淀， pH 应控制在 $4.00 \sim 9.11$

当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀完全时， $c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{10^{-6}}} = 4.2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11.62$$

因此要使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全沉淀，溶液 pH 需大于 11.62

4.4 多重平衡

三大效应：

稀释效应

同离子效应：在弱电解质溶液中，加入与该弱电解质含有相同离子的强电解质时，从而降低弱电解质的电离度的现象；

盐效应：加入易容强电解质而使难溶电解质的溶解度增大。

当同离子效应和盐效应同时存在，且易溶性强电解质浓度较小时，可忽略盐效应。

1. 定性：平衡移动

- (1) 同时平衡原理，写方程式，计算 K^\ominus 。
- (2) *Van't Hoff*定温式：比较 Q 和 K^\ominus ，判断方向。

2. 定量：平衡计算

- (1) 计算 K^\ominus 。
- (2) 总平衡常数式：计算浓度。

例题：将 $0.30\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液与含有 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3$ 和 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 的溶液等体积混合，通过计算说明，混合后有无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。

解：总反应为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+ \quad K_{\text{混}}^\ominus = ?$

混合瞬间的浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1.0 1.0 0.15

混合瞬间总反应熵为： $Q_{\text{混}}^\ominus = \frac{c^2(\text{NH}_3) \cdot c^2(\text{NH}_4^+)}{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{1.0^2 \times 1.0^2}{0.15} = 6.7$

该总反应是由以下三个反应通过 $2 \times (1) - (2) - (3)$ 得：

(1) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_{\text{a}}^\ominus = K_{\text{b}}^\ominus(\text{NH}_3)$

(2) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad K_{\text{f}}^\ominus = K_{\text{f}}^\ominus[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

(3) $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad K_{\text{sp}}^\ominus = K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Cu}(\text{OH})_2]$

$\therefore Q_{\text{混}}^\ominus > K_{\text{混}}^\ominus$ ，总反应向左自发

\therefore 无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 出现

5 氧化还原

5.1 基本概念与配平

氧化数：化合物中某元素一个原子的表观电荷数。

假设把每个键中的电子指定给电负性较大的原子。

原电池符号书写规则：

- (1) 左负(“-”), 右正(“+”), 金属电极材料在最外侧;
- (2) 两相界面“|”, 同相不同种“,”, 盐桥“||”;
- (3) 标注各物质状态, 溶液、气体要注明浓度或分压;
- (4) 若电池中无固体作电极, 则需引入惰性电极, 起电子导体的作用,

如Pt, C(石墨)等;

- (5) 电极中含有不同氧化态同种离子时, 按氧化数从高到低排列;
- (6) 参与电极反应的其它物质也应写入电池符号中;
- (7) 注明电池所处的温度和压强, 若为 298K 和标准压强, 可省略不写;

5.2 计算

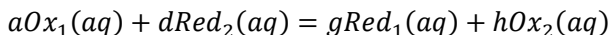
5.2.1 反应方向的判断

标态: $E^{\ominus} = \varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus}$

非标态:

Nernst方程

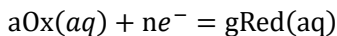
电池电动势



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \lg Q$$

电极电势



$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{Red})/c^{\ominus}]^g}{[c(\text{Ox})/c^{\ominus}]^a} = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln Q_h$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[c(\text{Red})/c^{\ominus}]^g}{[c(\text{Ox})/c^{\ominus}]^a} = \varphi^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \lg Q_h$$

5.2.2 反应进行程度

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = W'_{\max} = -nFE^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln K^{\ominus}$$

$$E^{\ominus} = \frac{0.0592}{n} \lg K^{\ominus}$$

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

非标准状态下:

$E^{\ominus} > 0.2$, $E > 0$, 反应正向进行

$-0.2 < E^{\ominus} < 0.2$, 用 E 判断

$E^{\ominus} < -0.2$, $E < 0$, 逆

5.2.3 影响反应的因素

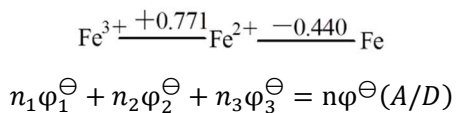
浓度

酸碱性

生成沉淀

生成配合物

5.2.4 电极电势图



- (1) 判断歧化反应能否发生
- (2) 计算点对的标准电极电势

5.2.5 应用

比较氧化剂和还原剂强弱

E^\ominus 小的电对对应的还原型物质还原性强；

E^\ominus 大的电对对应的氧化型物质氧化性强；

判断氧化还原反应进行方向

见 5.2.2

确定反应限度

$T = 298.15K$ 时：

$$\ln K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0257V}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592V}$$

6 误差与数据处理

6.1 误差的分类与计算

6.1.1 系统误差

系统误差是在分析过程中由某些固定原因造成的。

特点：

- a. 对分析结果的影响比较恒定；
 - b. 在同一条件下，重复测定，重复出现；
 - c. 影响准确度，不影响精密度；d. 可以消除；
- 具有单向性、重复性、是可测误差。

6.1.2 随机误差

在分析过程中由某些随机因素造成。

特点：

- a. 不恒定；
- b. 难以校正；
- c. 服从正态分布(统计规律)；

规律：

绝对值相等的正误差和负误差发生的频率相等；
小误差发生的频率较高，大误差发生的频率较低。

6.1.3 过失

过失不属于误差。

6.1.4 误差的计算

准确度用误差表示。

绝对误差： $E = x - x_0$

相对误差： $\delta = \frac{E}{x_0} \times 100\% = \frac{x - x_0}{x_0} \times 100\%$

6.2 偏差的计算

偏差：多次测量值之间相吻合的程度。偏差越小，精密度越高。

平均偏差：

对于一组测量值 x_1, x_2, \dots, x_n

其平均值 $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ ，平均偏差 $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$

相对平均偏差 $d_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

样本标准偏差 $s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ ，这里 n 是样本容量， \bar{x} 是样本均值。

使用 n-1 是为了得到无偏估计。

相对标准偏差 $CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$

6.3 有效数字的运算

加减法：

小数点后位数最少。

乘除法：

有效数字位数最少。

在有些乘除法运算中，首位数为 8 或 9 的数要多算一位有效数字。

例：8.2（首位数 8，视作 3 位有效数字） \times 3.14（3 位有效数字），结果按 3 位有效数字保留。计算结果： $8.2 \times 3.14 = 25.748$ ，保留三位有效数字得 25.7。

对数运算：

规则：对数运算结果的有效数字位数，应与原数据 x （真数）的有效数字位数相同。

例： $pH = 4.3$ ， $[H^+] \approx 5.0 \times 10^{-5} mol/L$ ，只有一位有效数字。

6.4 可疑值的舍弃

Q 检验法

$$Q_{\text{计算}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{相邻}}|}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}}$$

7 滴定分析法-酸碱滴定

7.1 滴定分析概述

7.1.1 滴定反应的要求

- 1) 反应必须定量完成
按一定的化学反应方程式进行；
反应完全程度要求达到 99.9% 以上；
无副反应；
- 2) 反应速率要快
滴定反应要求在瞬间完成；
对于速率较慢的反应，可加热或加催化剂使反应加速。
- 3) 要有较简便的方法确定滴定终点
指示剂法；电位滴定法。

7.1.2 滴定方式

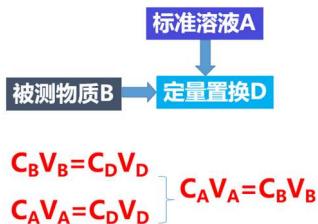
(1) 直接滴定法



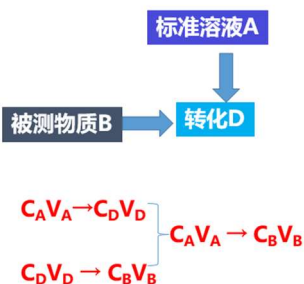
(2) 返滴定法



(3) 置换滴定



(4) 间接滴定



7.1.3 标准溶液配制

直接法：（用基准物质直接配制）

准确称取一定量的纯物质，用水溶解后，定量转移到容量瓶中，加水稀释至标线，根据所称取物质的质量和容量瓶的体积，可算出溶液的准确浓度。直接配制法简便，溶液配好便可使用。

间接法（标定法）：（先粗配，再标定）

先配成相近浓度的溶液，然后用基准物质或另一种已知浓度的标准溶液来确定(标定)它的准确浓度。

7.1.4 指示剂

指示剂	$pK_a(HIn)$	变色范围	酸式色	过渡色	碱式色
甲基橙	3.4	3.1~4.4	红	橙	黄
甲基红	5.2	4.4~6.2	红	橙	黄
酚酞	9.1	8.0~10.0	无色	粉红	红

7.2 酸碱滴定的计算

强酸强碱的滴定较简单，不会着重考。

7.2.1 一元弱酸弱碱

判断能否滴定：

$$c_a \cdot K_a^\ominus \geq 10^{-8}$$

$$c_b \cdot K_b^\ominus \geq 10^{-8}$$

计算 pH：计量点、突跃范围、任意点

以强碱滴定弱酸为例：

$$\text{滴前：} c(H^+) = \sqrt{c_a \cdot K_a^\ominus}$$

$$\text{起点（缓冲溶液）：} E_r = -0.1\%, \quad pH = pK_a^\ominus + 3$$

$$\text{计量点：} c(H^+) = \sqrt{0.5c_0 \cdot K_a}$$

$$\text{终点：} E_r = +0.1\%, \quad c(OH^-) = 0.05\% \cdot c_0$$

比较：

强碱滴定一元弱酸

突跃范围： $pH = pK_a^\ominus + 3.0$ 至 $pH = 9.7$

强酸滴定一元弱碱

突跃范围： $pH = 11 - pK_b^\ominus(NH_3)$ 至 $pH = 4.3$

选择指示剂：根据突跃范围或者计量点

7.2.2 多元弱酸弱碱

分布滴定条件：

$$c_a \cdot K_{a,i}^\ominus \geq 10^{-8}$$

$$\frac{K_{a,i}^\ominus}{K_{a,i+1}^\ominus} \geq 10^4$$

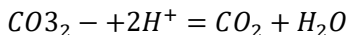
和一元弱酸碱一样，多了分步滴定，少了突跃范围

7.2.3 酸碱溶液的标定

7.2.3.1 酸标准溶液的标定

无水碳酸钠

- 标定时用甲基橙作指示剂，标定反应为：



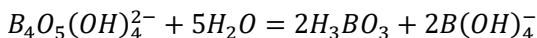
- 计量点 $pH = 3.89$
- 优点：容易制得纯品，价格便宜
- 缺点：分子量较小，滴定误差稍大
- 有强烈的吸水性，使用前必须在 $270\text{ }^\circ\text{C} \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热约 1 小

时，然后置于干燥器中冷却后备用。

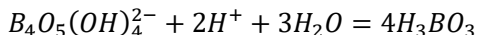
- 注意：烘箱温度不应超过 300°C ，否则 Na_2CO_3 会分解为 Na_2O 和 CO_2 。

硼砂

- 水中解聚：



- 硼砂的标定反应：



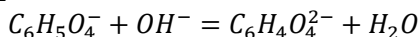
标定时，计量点的产物为很弱的硼酸， $K_a = 7.3 \times 10^{-10}$ ，这时溶液的 $\text{pH} = 5.1$ 。

- 指示剂：甲基红
- 优点：相对分子量较大，吸湿性小，容易制得纯品。
- 缺点：含结晶水，当空气中相对湿度小于39%时，易风化、脱水的现象。
- 保存在相对湿度60%的恒湿器中。
(放入盛有食盐和蔗糖饱和溶液的干燥器中即可)

7.2.3.2 碱标准溶液的标定

邻苯二甲酸氢钾

- 标定反应为： $K_{b1}^{\ominus} = 2.6 \times 10^{-9}$



- 计量点：邻苯二甲酸根 P^{2-}
- 溶液的 $\text{pH} = 9.0$
- 指示剂：酚酞
- 容易制得纯品，没有结晶水，在空气中不吸湿，容易保存，而且相对分子质量较大。
- 邻苯二甲酸氢钾通常于 $100 \sim 125^{\circ}\text{C}$ 时干燥后备用。干燥温度不宜过高，否则会引起脱水而成为邻苯二甲酸酐。

二水合草酸

- 标定反应： $H_2C_2O_4 + 2OH^- = C_2O_4^{2-} + 2H_2O$
- 指示剂：酚酞
- 优点： $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 相当稳定，相对湿度在5~95%时不会风化而失水，因此可保存在密闭容器中以备应用。
- 缺点：相对分子质量较小，水溶液的稳定性较差，能自动分解为 CO_2 和 CO ，故溶液长期保存后浓度会下降。

附录

标准状态：

在指定温度和标准压强下：

气体： $p^{\ominus} = 10^5 Pa$

纯液体或纯固体： $p^{\ominus} = 10^5 Pa$

溶液中的溶质： $p^{\ominus} = 10^5 Pa$ 下

物质的量浓度 $c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 或质量摩尔浓度 $b^{\theta} = 1 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$

摩尔气体常数

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

法拉第常数

$$F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$