

无机及分析化学复习知识点(大一-老师整理)

第一章 绪论	3
第三章 化学热力学初步	错误!未定义书签。
<u>基本概念</u>	错误!未定义书签。
<u>$\Delta_f H^\ominus$ 的计算</u>	错误!未定义书签。
<u>反应的方向</u>	错误!未定义书签。
<u>$\Delta_r G^\ominus$ 的计算</u>	7
第四章 化学反应速率和化学平衡	8
$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$	9
<u>非标态下化学反应方向的判据为：当 $Q < K^\ominus$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应正向自发；当 $Q = K^\ominus$ $\Delta_r G_m = 0$ 处于平衡状态；当 $Q > K^\ominus$ $\Delta_r G_m > 0$ 反应正向非自发</u>	10
<u>多重平衡规则</u>	10
<u>化学平衡的移动(吕. 查德里原理)</u>	10
<u>有关化学平衡的计算</u>	10
第五章 物质结构基础	11
<u>原子轨道(波函数)的角度分布图</u>	12
<u>电子云的角度分布图</u>	13
<u>电子云的径向分布图</u>	13
<u>四个量子数的取值及物理意义</u>	14
<u>核外电子分布的一般原则</u>	15
<u>电子层结构与元素周期律(通过电子排布式能知道元素在周期表中的位置, 反之亦然)</u> ..	16
<u>价键理论</u>	18
<u>杂化轨道理论</u>	19
<u>NaCl, KCl</u>	22
第六章 酸碱平衡与酸碱滴定法	23
<u>酸碱质子理论</u>	23
<u>各种溶液 pH 值的计算</u>	23
<u>滴定分析概述</u>	26
第七章 沉淀溶解平衡及在分析化学中的应用	30
第八章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	30

电动势和吉布斯函数变的关系 $\Delta G = -nF \varepsilon$	31
氧化还原反应的平衡常数的计算	32
氧化还原滴定法	33
第九章 配位平衡与配位滴定	34
配离子在溶液中的解离平衡	34
乙二胺四乙酸：简称 EDTA，通常用 H_4Y 表示，由于乙二胺四乙酸溶解度小，所以滴定时用的	
是乙二胺四乙酸二钠，还是称为 EDTA	错误!未定义
书签。	
稳定常数：	36
配位滴定法	36

无机化学及分析化学总结

第一章 绪论

- 系统误差：由固定因素引起的误差，具有单向性、重现性、可校正
 - 偶然误差：随机的偶然因素引起的误差，大小正负难以确定，不可校正，无法避免，服从统计规律
- (1) 绝对值相同的正负误差出现的概率相等

(2) 大误差出现的概率小，小误差出现的概率大。

- 准确度：在一定测量精度的条件下分析结果与真值的接近程度，用误差衡量

- 精密度(precision):多次重复测定某一量时所得测量值的离散程度。用偏差衡量

- 准确度与精密度的关系：精密度好是准确度好的前提；精密度好不一定准确度高

- 测定结果的数据处理

- (1)对于偏差较大的可疑数据按 Q 检验法进行检验，决定其取舍；

- (2) 计算出数据的平均值、平均偏差与标准偏差等；复习 p12 例题

- 有效数字及其计算规则

有效数字:实际能测得的数据，其最后一位是可疑的。对于可疑数字一般认为有 ± 1 的误差

例： 滴定管读数 21.09 mL 分析天平读数 0.2080 g 最后一位为可疑值

注意: (1) “0”的作用：有效数字（在数字的中间或后面）定位作用（在数字的前面）

(2)对数值(pH、pOH、pM、pK 等)有效数字的位数取决于小数部分的位数。

计算规则：(1) 加减法:计算结果小数点后的位数与小数点后位数最少的数据一样。

(2)乘除法（乘方、开方、对数）计算结果的有效位数与有效位数最少的数据一样。

第三章 化学热力学初步

基本概念：化学反应进度、体系与环境、状态与状态函数(状态函数的特征)、热与功(热与功的符号、体积功的计算 $W = -p \cdot \Delta V$)、内能和热力学第一定律(热力学定律第一定律数学表达式 $\Delta U = Q + W$)

$\Delta_r H_m^\theta$ 的计算

$\Delta_r H_m$ ：摩尔反应焓变，对于给定的化学反应，反应进度为 1mol 时的反应热

$\Delta_r H_m^\theta$ ：化学反应中，任何物质均处于标准状态下，该反应的摩尔反应焓变

$\Delta_f H_m^\theta$ ：在温度 T 及标准态下，由参考状态单质生成 1mol 物质 B 的标准摩尔反应焓变即为物质 B 在 T 温度下的标准摩尔生成焓。参考状态单质的标准生成焓为零。

1.利用 $\Delta_f H_m^\theta$ 计算 $\Delta_r H_m^\theta$

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\theta(298.15\text{K}) \quad , \quad \Delta_r H_m^\theta \approx \Delta_r H_m^\theta$$

(298.15K);

2.盖斯定律：在恒容或恒压同时只做体积功的情况下，任一化学反应，不论是一步完成的，还是分几步完成的，其化学反应的热效应总是相同的，即化学反应热效应只与始、终状态有关而与具体途径无关。根据盖斯定律若化学反应可以加和，则其反应热也可以加和。

反应的方向

热力学中，有两条重要的自然规律控制着所有物质系统的变化方向

(1)从过程的能量变化来看，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。

热力学中，体系的混乱度用熵来量度的。符号： S 对于物理或化学变化而论，几乎没有例外：一个导致气体分子数增加的过程或反应总伴随着熵值增大，即： $\Delta S > 0$ ；如果气体分子数减少， $\Delta S < 0$ 。

标准摩尔反应熵变的计算：

$$\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\theta(298.15\text{K}),$$

$$\Delta_r S_m^\theta \approx \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$$

- 用熵变判断反应自发性的标准是,对于孤立系统:

$\Delta S(\text{孤}) > 0$ 自发过程; $\Delta S(\text{孤}) = 0$ 平衡状态; $\Delta S(\text{孤}) < 0$ 非自发过程

- 判断反应方向的判据是 ΔG (适用条件: 恒温恒压只做体积功):

$\Delta G < 0$ 自发过程; $\Delta G > 0$ 非自发过程; $\Delta G = 0$ 平衡状态

- ΔH 、 ΔS 对反应自发性的影响 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$, 则 $\Delta G < 0$, 任意温度下均自发

$\Delta H > 0, \Delta S < 0$, 则 $\Delta G > 0$, 任意温度下均非自发

$\Delta H > 0, \Delta S > 0$, 则高温下 $\Delta G < 0$, 低温下 $\Delta G > 0$, 即高温自发, 低温非自发

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$, 则高温下 $\Delta G > 0$, 低温下 $\Delta G < 0$, 即高温自发, 低温非自发

$\Delta_r G_m^\theta$ 的计算

(1) 利用标准摩尔生成吉布斯函数计算

$$\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\theta(298.15\text{K}) \quad (\text{只有 } 298.15\text{K} \text{ 时的})$$

$\Delta_f G_{m,B}^\theta$ 数据，该方法只能计算 298.15K 时的 $\Delta_r G_m^\theta$)

(2)任意温度下的 $\Delta_r G_m^\theta$ 可按吉布斯——亥姆霍兹公式近似计算

$$\Delta_r G_m^\theta(T) \approx \Delta_r H_m^\theta(298.15K) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15K)$$

($\Delta_r H_m^\theta$ —KJ·mol⁻¹, $\Delta_r S_m^\theta$ —J·mol⁻¹·K⁻¹ 注意单位换算)

● 反应自发进行的温度范围的计算

$$\Delta_r G_m^\theta(T) \approx \Delta_r H_m^\theta(298.15K) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15K)$$
$$\Delta_r H_m^\theta(298.15K) - T\Delta_r S_m^\theta(298.15K) < 0 \text{ (反应自发)}$$

$\Delta_r H_m^\theta(298.15K)$ 和 $\Delta_r S_m^\theta(298.15K)$ 可以通过热力学数据算出，从而可求出自发进行的温度范围。(p58 例 3-7)

第四章 化学反应速率和化学平衡 化学反应速率

- 化学反应速率的表示方法（浓度随时间的变化）瞬时速率、平均速率
- 化学反应速率理论（碰撞理论、过渡状态理论）活化分子、活化能（能用化学反应速率理论解释浓度、温度、催化剂对反应速率的影响）
- 质量作用定律（只适用于基元反应）、速率方程、反应级数
- 影响反应速率的因素

(1) 内因：反应的活化能大小；(2) 外因：浓度、温度、催化剂（不要求计算）

● 标准平衡常数 K^θ

(1) K^θ 表达式的书写

溶液用相对平衡浓度表示， $\frac{c_B}{c^\theta}$ 即平衡浓度除以 c^θ

(1 mol·L⁻¹)

气体用相对平衡分压表示， $\frac{p_B}{p^\theta}$ 即平衡分压除以 p^θ

(100 kPa), 标准平衡常数是量纲为 1 的量。复相反应中，固体、纯液体和溶剂不写入式中，即用“1”表示

(2) K^θ 的求算：a 通过表达式求得；b 由 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 求得

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

(1) 此式把动力学与热力学联系起来，只要知道了某温度下反应的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\theta$ ，就可以求出反应的标准平衡常数 K^θ 。

(2) $\Delta_r G_m^\theta$ 值愈小（越负），则 K^θ 值愈大，反应达到平衡时进行得愈完全。

非标态下化学反应方向的判据为: 当 $Q < K^\theta$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应正向自发; 当 $Q = K^\theta$ $\Delta_r G_m = 0$ 处于平衡状态; 当 $Q > K^\theta$ $\Delta_r G_m > 0$ 反应正向非自发

多重平衡规则

若干反应方程式相加(减)所得到的反应的平衡常数为这些反应的平衡常数之积(商)。

反应 1 = 反应 2 + 反应 3 $K_1^\theta = K_2^\theta \cdot K_3^\theta$; 反应 1 = 反应 2 - 反应 3 $K_1^\theta = K_2^\theta / K_3^\theta$

反应 1 = m × 反应 2 $K_1^\theta = (K_2^\theta)^m$

化学平衡的移动(吕.查德里原理)

1. 浓度(分压)、总压力对化学平衡的影响(此时温度不变, 因而 K^θ 为定值)

2. 温度对化学平衡的影响(影响 K^θ)

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,

有关化学平衡的计算

1. 写出反应方程式; 2. 找出各物质的初始浓度(分压); 3. 设定未知数表示出各物质的平衡浓度(分压); 4. 表示出平衡常数(标准平衡常数或实验平衡

常数) → 得到方程 5. 求解方程解出未知数 (p87 例 4-10)

第五章 物质结构基础

- 微观粒子运动的特征是波粒二象性, 具体体现为量子化(能量不连续)和统计性
- 微观粒子质量小, 运动速度大, 如电子在原子核为 10^{-10}m 的范围内以 $10^6 \sim 10^8 \text{m/s}$ 的速度运动 (没有固定的轨迹, 不服从牛顿定律) → 微观粒子的位置与动量不能同时准确测定

- 微观粒子运动的统计性

单个电子的位置和动量不能同时准确测定, 但是一个电子的多次运动, 或大量电子的运动是有规律的。即电子在原子核外任何空间都能出现, 只是在某些空间范围出现的概率大, 某些空间范围出现的概率小

- 波函数

(1) 波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 和其对应的能量 E 代表了核外电子的一种运动状态, 所以波函数又称为原子轨道(函), 原子轨道不再是经典力学中描述的某种确定的几何轨迹。

(2) 波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 没有明确的物理意义, 只是电子的运动状态满足波函数的函数式。

$|\psi|^2$ 表示空间某处体积内电子出现的概率(即概率密度)

原子轨道(波函数)的角度分布图

将波函数角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 随 θ, ϕ 的变化作图, 即得波函数的角度分布图, 即原子轨道的角度分布图。

作图方法是: 从原点(原子核)引出不同 (θ, ϕ) 的直线, 直线的长度为 $|Y|$, 将所有直线的端点连接起来, 在空间则形成一个封闭的曲面, 并给曲面标上 Y 值的正、负号。

则曲面上任意一点到原点的距离就是此时 (θ, ϕ) 对应的 $Y(\theta, \phi)$ 函数值的绝对值

(1) s 原子轨道的角度分布图——球面形, 即 S 轨道角度部分函数值在在 r 一定时, 每个方向上取值相同

(2) p 原子轨道的角度分布图——双球面形, d 原子轨道的角度分布图——四橄榄形

即 p、d、f 原子轨道角度部分函数值在 r 一定时, 在各个方向上有大小、正负不同的分布

电子云的角度分布图

电子云角度分布图是波函数角度部分函数 $Y(\theta, \phi)$ 的平方 $|Y|^2$ 随 θ 、 ϕ 角度变化的图形

作图方法与波函数角度分布图一样，只是线段的长度为 $|Y|^2$

与原子轨道角度分布图的区别在于：

(1) 原子轨道角度分布图中 Y 有正、负之分，而电子云角度分布图中 $|Y|^2$ 全为正

(2) 由于 $|Y| < 1$ ， $|Y|^2 < |Y|$ ，电子云角度分布图要比原子轨道角度分布图稍“瘦”些。

$|\psi|^2$ 表示电子在核外空间某处出现的概率密度，

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

则 $|Y|^2$ 表示 r 一定时电子在核外空间某方向上出现的概率(密度)(方向一定，体积为单位体积)

s 轨道上电子在离核的距离一定时，在每个方向上出现的概率相同

p, d, f 轨道上电子在离核的距离一定时，在不同方向上出现的概率有一定大小分布，某些方向上（对称轴）出现的概率最大。

电子云的径向分布图

$|R|^2$ 表示方向 (θ, ϕ) 一定时电子，电子离核远近不

同时出现的概率密度，离核越远，电子出现的体积空间越大，则 概率=概率密度× 体积；即概率
 $=R^2(r) \cdot 4\pi r^2$

$R^2(r) \cdot 4\pi r^2$ 对 r 作图即可得电子云径向分布图，
电子云的径向分布图反映电子在核外空间出现的概率离核远近的变化

(1) 当 l 相同时, n 越大, 主峰(具有最大值的吸收峰) 距核越远, 即电子出现的最大概率区域离核的距离越远

(2) 当 n 相同时, l 不同时, 主峰离核的距离相近, 即电子出现的最大概率区域离核的距离相近。→ 电子（最大概率区域）分层分布

四个量子数的取值及物理意义

(1) 主量子数 n : 取值: 1, 2, 3, ... n 等正整数。描述原子中电子(出现概率最大区域)离核的远近, n 越大, 电子(出现概率最大区域)离核的距离越远, 能量越高, 同时 n 决定电子层

(2) 角量子数 l : 0 1 2 3... $n-1$

物理意义 1: 决定波函数角度分布图和电子云角度分布图的形状

物理意义 2: 在多电子原子中与主量子数 n 一起

决定电子的能量 n 相同, l 越大能级越高
 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} \dots$

(3) 磁量子数 m $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$

物理意义: 波函数和电子云角度分布图在空间的伸展方向, 即取向数目

n, l 相同, m 不同的轨道叫等价轨道(简并轨道)

(4) 自旋量子数 m_s , 电子有两种自旋方向;
 $m_s = +1/2$ 或 $m_s = -1/2$; 图示用箭头 $\uparrow$ 、 $\downarrow$ 符号表示

- n 、 l 、 m 三个量子数决定一个原子轨道(波函数); n 、 l 、 m 、 m_s 四个量子数决定一个电子的运动状态
- 能级组 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

核外电子分布的一般原则

能量最低原理、泡利不相容原理、洪特 (Hund) 规则

注意洪特规则 (不容易理解): 当电子在 n, l 相同的数个等价轨道上分布时, 每个电子尽可能占据磁量子数不同的轨道且自旋平行。

洪德规则的补充: 简并轨道全充满、半充满或全

空的状态比较稳定,全充满: p^6, d^{10}, f^{14} 半充满: p^3, d^5, f^7 全空: p^0, d^0, f^0

能级交错时(4s3d, 5s4d, 6s4f5d, 7s5f6d), 可以 s 轨道未填满, 而让简并轨道半满, 全满, 这时能量更低更稳定, 如 24Cr $[Ar]3d^5 4s^1$, 29Cu $[Ar]3d^{10} 4s^1$

电子层结构与元素周期律(通过电子排布式能知道元素在周期表中的位置, 反之亦然)

1.能级组与元素周期(行)

(1)各周期元素数目=对应能级组中原子轨道的电子最大容量

(2)原子的电子层数=原子所在的周期数(钯 Pd 除外)

2.价电子构型与元素周期表中族的划分(列)

价电子: 原子发生化学反应时参与形成化学键的电子
价电子构型: 价电子层的电子排布

主族元素(A): 最后一个电子填入 ns 或 np 轨道的元素

主族元素的价电子: 最外层电子 (nsnp)
IA~VIIIA(VIIIA 也称零族)

副族元素(B): 最后一个电子填入 (n-1)d 或

(n-2)f 轨道的元素

副族元素的价电子：最外层 s 电子,及(n-1)d 电子(甚至(n-2)f 电子)

**IIIB~ VIIIB, I B ,IIB ， 其中 VIIIB 元素有 3 列
族号数=价电子总数**

(VIII A 为 8 或 2, I B, II B d10 不计入, VIII 8~10)

3. 价电子构型与元素的分区

s 区 ： 最后一个电子填入 s 轨道的元素

p 区： 最后一个电子填入 p 轨道的元素

d 区：最后一个电子填入 d 轨道且 d 轨道未满的元素

ds 区：最后一个电子填入 d 轨道且 d 轨道填满的元素

f 区：最后一个电子填入 f 轨道的元素

● 元素基本性质的周期性

掌握主族元素原子半径、电离势、电负性的递变规律

● 离子键

离子键——当活泼金属原子和活泼非金属元素原子互相接近时，前者失去电子形成正离子，后者得到电子形成负离子。正、负离子通过静电相互作用结合成离子型化合物

离子键的本质是静电作用力

生成离子键的条件：原子间电负性相差足够大，一般要大于 1.8 左右

离子键的特征：没有方向性、没有饱和性

离子化合物的熔点和沸点：离子的电荷越高、半径越小，静电作用力就越强，熔点和沸点就越高

价键理论

共价键的本质：原子轨道发生重叠，两核间电子出现概率增大，降低了两核间的正电排斥，又增强了两核对电子云密度大的区域的吸引，系统能量降低，形成稳定的共价键

价键理论要点：

- 成键原子的未成对电子自旋相反；
- 最大重叠原理：成键原子的原子轨道重叠程度(面积)越大，键越牢。
- 对称性匹配原理：原子轨道的重叠必须发生在角度分布图中正负号相同的轨道之间

● 共价键的特征

饱和性——电子配对后不再与第三个电子成键

方向性——共价键具有方向性的原因是因为原

子轨道(p, d, f)有一定的方向性, 所以必须沿着特定的方向重叠, 它和相邻原子的轨道重叠才能达到最大重叠。

● 共价键的类型

σ 键: 原子轨道沿键轴方向“头碰头”式重叠; π

键: 原子轨道沿键轴 方向“肩并肩”式重叠

● σ 键与 π 键的识别

共价单键为 σ 键; 共价双键 (及三键) 中: 有一个 σ 键, 其余为 π 键。

σ 键, 重叠程度大, 较稳定; π 键, 重叠程度小, 较活泼。

杂化轨道理论

杂化轨道理论的要点

(1) 同一原子中若干不同类型、能量相近的原子轨道混合起来, 重新组成数目相同、能量完全相同的新轨道→杂化轨道

(2) 杂化轨道(一头大, 一头小)在某些方向上的角度分布更集中, 因而杂化轨道比未杂化的原子轨道成键能力强

注意只有在形成分子的过程中, 中心原子的能量相近的原子轨道才能进行杂化

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/418000013104006024>