

# 1 气体和液体

## 1.1 理想气体状态方程

$$pv = nTR$$

理想气体：低压高温，分子之间无相互作用力，分子本身体积为0

p 为气体的压力，v为气体的体积， $R = 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

**注意：**p(B)是B组分气体在温度 T 下占有体积 V，而不是V (B) 时产生的压力；V (B) 是B组分气体在温度 T 下压力为 P，而不是p (B) 时所占有的体积，可以通过想象气体在整个体系中的状态来考虑此事

## 1.2 van der Waals方程

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nTR$$

其中 $a \frac{n^2}{V^2}$ 是气体内部压力， $V - nb$ 是修正后气体分子运动的自由空间

方均根速度： $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

## 1.3 溶液相关

名称	数学表达式	单位
物质的量浓度	$c(B) = \frac{n(B)}{V}$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
质量分数	$w(B) = \frac{m_B}{m}$	1
质量摩尔浓度	$b(B) = \frac{n(B)}{m}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
物质的量分数	$x(B) = \frac{n(B)}{n}$	1
质量浓度	$\rho(B) = \frac{m_B}{V}$	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

### 1.3.1 稀溶液的依数性

$$\Delta X = kb_B$$

#### 蒸气压下降

即溶液被作用力束缚在液体表面下，不再能自由逸出（由于蒸气压是由液体上方的蒸气所形成的）

$$p = p^o - x_A$$

x(A)为溶剂的摩尔分数

#### 沸点升高

$$\Delta T_b = k_b \cdot b_B$$

k (b) 是溶剂的沸点升高系数，只与溶剂的性质相关

由此可见其沸点升高与溶液的质量摩尔浓度成正比

#### 凝固点降低

$$\Delta T_f = k_f \cdot b_B$$

$k_f$  是溶剂的凝固点系数，只与溶剂的性质相关

此公式可以用于计算溶质的摩尔质量

$$M_B = \frac{k_f m_b}{\Delta T_f m_A}$$

**渗透压上升**

$$\Pi = c_B RT$$

该式表明，在一定温度下，非电解质稀溶液的渗透压与溶质的浓度成正比，而与溶质的本质无关，对于水溶液，稀溶液也可换成下式

$$\Pi = b_B RT$$

同理可以用此式计算溶质的摩尔质量，但是基本只适用于测定高分子化合物的平均摩尔质量

## 2 化学反应一般原理

化学平衡（体系/环境）（平衡常数）（平衡的移动）

反应速率：单位时间的反应速率

瞬时速率，平均速率

动力学

基元反应， $k$  零级 一级 二级

反应势能图

$k = A e^{-E_a/RT}$  阿伦尼乌斯方程

各种平衡 酸碱 沉淀 配位 氧化还原 电极电势 电动势 能斯特方程及其应用 元素电势图

### 2.1 化学反应进度

**化学计量数**

反应物为负数，生成物为正数，字符是  $\nu_B$

**化学反应进度**

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

同一个反应方程式的所有  $\xi$  是相等的

### 2.2 化学平衡及其移动

化学平衡：对于可逆反应，当  $\Delta_r G_m = 0$  时，反应达到平衡

#### 2.2.1 实验平衡常数

对于任何可逆反应：

$$K_p = \prod_B (p_B)^{\nu_B}$$

有时候会有单位，要注意

### 2.2.2 标准平衡常数

K 表达式写法：所有的溶液中的溶质用相对浓度表示，所有气体的分压用相对分压表示，所以K为量纲为 1 的量

相对浓度： $c_i/c$ ，其中  $c = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

相对分压： $p_j/p$ ，其中  $p = 100\text{kPa}$

在反应中纯固体或纯液体其标准态为其本身，因而其相对浓度为“1”

### 2.2.3 多重平衡规则

分步反应的总反应的 K 为所有分步反应的 K 乘积或是商

### 2.2.4 平衡移动原理

- 浓度（气体分压）对平衡的影响

定量：看反应商 Q 或 J

恒容不移动，恒压即减压

## 2.3 热力学基本知识

### 2.3.1 体系与环境

在热力学中被研究的对象叫做**体系**，而体系外的其他部分被称为**环境**，总称为**宇宙**

根据物质与能量的交换关系，通常将体系分为三类

- 敞开体系，有物质与能量交换
- 封闭体系，只有能量交换，没有物质交换
- 孤立体系，没有任何交换

我们主要研究封闭体系

### 2.3.2 状态与状态函数

由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系的存在形式称为体系的状态

用以确定体系的状态的物理量称为体系的状态函数

例如： $pV=nTR$ ，可知  $n$ ， $p$ ， $V$ ， $T$  这样的物理量就是体系的状态函数

### 2.3.3 过程与途径

体系只要有一个性质在随着时间发生变化，就叫做发生着“过程”

体系由始态到终态的变化过程可以有很多中“途径”

途径是不影响状态函数的变化值的

### 2.3.4 热力学能（内能）

体系内的一切能量的总和叫做体系的热力学能，通常用U表示，虽然现在无法求出热力学能的数值，但是热力学能是体系的状态函数，具有量度性质

### 2.3.5 热和功

由于温度不同，而在体系和环境之间传递的能量叫做“热量”，用符号  $Q$  表示，

同时将除了热的形式以外的各种被传递的能量叫做功，用符号“ $W$ ”表示

热力学中通常会把功分为“体积功”与“其他功”

热力学中有  $W = -P \times \Delta V$  以及  $\Delta U = Q + W$

### 2.3.6 热力学正篇

#### 热力学第一定理:

能量守恒，任何过程中的总能量是恒定不变的

在热力学中用热量 $Q$ 和 $W$ 的正负号表示以热量或功的形式传递能量的方向。符号按照惯例是由体系的观点出发的

- 化学反应的热效应

$$H \stackrel{def}{=} U + pV$$

在**恒压反应**中，体系吸收或放出的热量等于体系焓的变化

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

恒压反应热可导出我们熟知的焓变（保温杯式量热计）

理想气体的焓变只是温度的函数，温度不变， $\Delta H = 0$

化学反应的焓变也是随温度而变化的，有的反应变化大有的变化小

在**恒容反应**中，体系吸收的热量全部用来改变体系的热力学能（弹式量热计）

$\Delta U = Q_V$  因为  $V$  的变化为 0

#### 生成热

一种物质的 **标准摩尔生成热** 或称为 **标准摩尔生成焓** 是：“在标准压力和指定温度下，由最稳定单质生成一摩尔该物质时的等压热效应”用符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示

根据Hess定理就可以通过生成热，以产物生成热减去反应物生成热来计算一个反应的反应热

#### 标准摩尔燃烧焓

完全燃烧： $\Delta_c H_m^\ominus$

#### 熵

在 0 K，纯物质的完美晶体的熵值为零

在 298.15K，稳定单质的标准摩尔熵  $S_m(B) \neq 0$

温度上升，熵增

聚集状态显然是  $s < l < g$

相同状态下，分子结构相似的物质， $M$ 越大，熵越大

结构越复杂，熵越大，越不对称，熵越大

对于水合离子, 其标准摩尔熵是以  $S_m(H^+, aq) = 0$  为基准求得的相对值

### 标准摩尔反应熵变

和焓变一样加一加就好了

### Gibbs自由能

$$G \stackrel{def}{=} H - TS$$

什么标准反应吉布斯自由能, 标准生成吉布斯自由能都是相似的

化学反应的方向: 详情见课件

易知可以通过计算**反应商**来判断这个反应发生的进程, 有:

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -RT \ln K_a + RT \ln J_a \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln J_a\end{aligned}$$

$J_a$  是反应商

$$\ln K = -\frac{-\Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r S_m^\ominus T}{RT}$$

进一步可以推导出

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

只需要记住一个公式即可:

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

## 3 化学动力学基础

### 3.1 化学反应速率的概念

#### 平均速率

某一有限时间间隔内浓度的变化量:

$$\bar{v} = \frac{\Delta C_B}{V_B \cdot \Delta t}$$

#### 瞬时速率

时间间隔  $\Delta t$  趋于无限小时的平均速率的极限

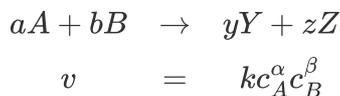
$$v = \frac{dC_B}{dt}$$

## 3.2 浓度对化学反应速率的影响

### 反应速率方程式

例如，在40°C的时候， $\text{CCl}_4$ 中 $\text{N}_2\text{O}_5$ 分解反应的  $v = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$  因为他的分解速率和 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的浓度的比值是恒定的

对于一般化学反应：



其中 $\alpha$ 和 $\beta$ 是反应级数，若 $\alpha=1$ ，A为一级反应， $\beta=2$ ，B为二级反应，则总反应级数为3， $\alpha$ 与 $\beta$ 必须通过实验测得其值

k为反应速率系数，通常温度升高 K 增大，确定一个反应速率方程是有简单方法的：即**初始速率法**。

要求反应速率系数K也很简单，只要在知道级数后，随便带入一组数据就可以了

需要知道的级数特征值：

反应级数	反应速率方程	积分速率方程式	$T_{\frac{1}{2}}$
0	$v = k$	$c_A = c_{0(A)} - kt$	$\frac{c_0}{2k}$
1	$v = kc(A)$	$\ln(c_b) = \ln c_0 - kt$	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$v = k[c(A)]^2$	$1/c_b = kt + 1/c_0$	$\frac{1}{kc_0}$

## 3.3 温度对反应速率的影响

### Arrhenius方程

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k_0$  指前参量， $E_a$  实验活化能，单位为 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

对数形式：

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

显然  $\ln k \sim \frac{1}{T}$ ，斜率为 $-\frac{E_a}{R}$ ，截距为  $\ln k_0$

通常是列两个状态下的方程，然后以对数形式的方程相减

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

对式子进行分析后，可知，升高温度，在高温区对 K 增加较小，因此对原本反应温度不高的反应，可以采用这个升温办法

对不同反应，升高相同温度，活化能大的反应增大的倍数多，因此升温对慢反应有明显的加速作用

### 上式还有一种形式

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

## 3.4 反应速率理论和反应机理简介

### 碰撞理论

1. 满足能量足够高
2. 满足碰撞几何方位适当

### 活化络合物理论

过渡态理论

### 活化能与反应速率

浓度影响：温度一定时，浓度增大，分子总数增加，活化分子数随之增多，反应速率增大

温度影响：温度升高，活化分子百分比增多，活化分子总数增多，反应速率增大

### 反应机理与基元反应

意义：通过实验一旦证实某一有确定反应物和生成物的反应为基元反应，就可以根据化学反应计量方程式直接写出其反应速率方程式

一般的过程是通过分子光谱等研究手段检测反应过程的中间产物，据此推断反应历程，再以实验获得的速率方程验证

## 3.5 催化剂和催化作用

### 催化剂

1. 只能对热力学上可能发生的反应起作用
2. 通过改变反应途径以实现快速达到平衡
3. 有选择性，需要特定条件

### 均相催化

催化剂与反应物在同一相中的催化反应

### 多相催化

催化剂与反应物种不属于同一物相的催化反应

# 4 酸碱平衡

## 4.1 酸碱质子理论

理论：凡是能给出质子的都是个酸，凡是能接受质子的都是碱

### 共轭酸碱对

就是通过加减质子能够相互转化的二者

显然一者强，对应的另一者就弱

### 酸的相对强度和碱的相对强度

酸和碱的强度是指酸给出质子的能力和碱接受质子的能力的强弱

- 区分效应

用一个溶剂把酸碱的相对强弱区分开来，称为溶剂的“区分效应”

- 拉平效应

溶剂将酸碱的强度拉平

eg: 水对于强酸不起区分作用, 水能够同等地将三大强酸的质子全部夺取过来  
但是选取比水酸性更强的酸, 如冰醋酸为溶剂对水中的强酸可提出现出区分效应

### 水的解离平衡

25°C的纯水:  $K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$ , 100°C的纯水:  $K_w^\ominus = 5.43 \times 10^{-13}$

温度升高,  $K_w^\ominus$ 也升高

## 4.2 弱酸, 弱碱的解离平衡

解离度 ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{\text{已解离的浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\%$$

当  $\frac{K_a^\ominus(HA)}{c} < 10^{-4}$  时,  $\alpha < 10^{-2}$ , 有  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a^\ominus(HA)}{c}}$

稀释定律: 在一定温度下, 溶液越稀, 则解离度越大

## 4.3 缓冲溶液

### 同离子效应

在弱电解质溶液中, 加入与其含有相同离子的易溶性强的电解质而使弱电解质的解离度降低的现象

### 缓冲溶液

**缓冲溶液的原理:** 溶液中较大量的HA与外加的少量的OH<sup>-</sup>生成A<sup>-</sup>和H<sub>2</sub>O, 当达到新平衡时, c(A<sup>-</sup>)略有增加, c(HA)略有减少, 变化不大, 因此溶液的c(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)或pH值基本不变。

### 缓冲溶液的PH计算

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus(HA) - \lg\left(\frac{c(HA)}{c(A^-)}\right)$$

其实也就是:

$$c(H^+) = K_a^\ominus \frac{\text{共轭酸}}{\text{共轭碱}}$$

### Lewis的酸碱电子理论

可以接受电子对的分子, 原子团, 离子都可以称为是酸, 凡是给出电子对的物质都可以称之为碱

Lewis酸与Lewis碱之间以配位键结合生成酸碱加合物

## 4.4 配位反应和配位平衡

### 配合物的组成

配合物是Lewis酸碱的加合物, 例如[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>是Lewis酸Ag<sup>+</sup>和NH<sub>3</sub>的加合物

Lewis酸称为**形成体** (中心离子)

Lewis碱称为**配体**

单齿配体, 多齿配体, 配位数

### 配盐

从溶液中析出配合物时, 配离子常与带有相反电荷的其他离子结合成盐,

这类盐称为配盐。配盐的组成可以划分为内层和外层。

配离子属于内层, 配离子以外的其他离子属于外层。

外层离子所带电荷总数等于配离子的电荷数。

### 配合物的化学式的命名

配酸: xxx酸

配碱: xxx碱

配盐: 先阴离子后阳离子, 简单酸根加“化”字, 复杂酸根加“酸”字

命名规则:

配位数 + 配体名称 + 合 + 形成体名称 + (氧化态值)

①以二, 三, 四表示

②不同配体以“·”分开

③以罗马数字II, III, IV表示

### 配体次序

1. 先离子后分子
2. 英文字母顺序
3. 少原子在先
4. 再看非配位原子英文字母顺序
5. 先无机后有机

### 配合物的解离常数和稳定常数

$K_f$ 是生成,  $K_d$ 是解离

列方程即可

### 配合物稳定性

软硬酸碱理论:

硬酸: 电荷多, 半径小外层电子被原子核束缚, 比较紧而不易变形的正离子

软算: 反之

硬碱: 配位原子是电负性大, 吸引电子能力强, 半径较小, 难失去电子, 不易变形的元素

软碱: 反之

硬亲硬, 软亲软, 更加稳定

### 配合物的稳定性

螯合效应: 螯合物比具有相同配位原子的简单配合物稳定

逐级稳定常数与累计稳定常数

# 5 沉淀平衡

---

## 5.1 溶解度与溶度积

溶解度：一定质量的溶剂中含有的溶质的质量，叫做溶解度，通常以符号  $s$  表示

溶度积：就是  $K_{sp}$ ，可以通过简单的计算转化为溶解度

## 5.2 沉淀的生成和溶解

溶度积规则：**即通过反应商进行判据**

一个字：算就完了

### 同离子效应与盐效应

同离子：在难溶电解质溶液中加入有与之相同的离子的易溶电解质，使其溶解度降低

盐效应：在难溶电解质溶液中，加入易溶强电解质而使难溶电解质的溶解度增大的作用

可在同一种离子中出现

## 5.3 两种沉淀之间的平衡

没啥好说，算就完了

# 6 氧化还原与电化学基础

---

## 6.1 氧化还原反应的基本概念

### 氧化值

是指某元素的一个原子的荷电数。该荷电数是假定把每一个化学键中的电子指定给电负性更大的原子而求得的

似乎就是化合价

### 氧化还原方程式中的配平

电荷守恒 + 质量守恒

## 6.2 化学电池

### 原电池

# 原电池符号(电池图示)



## 书写原电池符号的规则:

- ① 负极“-”在左边，正极“+”在右边，盐桥用“ $\parallel$ ”表示。
- ② 半电池中两相界面用“ $\mid$ ”分开，同相不同物种用“ $,$ ”分开，溶液、气体要注明 $c_B$ ,  $p_B$ 。
- ③ 纯液体、固体和气体写在惰性电极一边用“ $,$ ”分开。

关键是要标注浓度和压强，并且准确写明位置

## 电解池与Faraday定律

电解池：利用电能发生氧化还原反应的装置被称为电解池

Faraday定律：在电化学电池中，两极所产生或消耗的物质B的质量与通过电池的电量成正比

例如：铜电极， $Z=2$ ，析出铜的质量  $m \propto \frac{63.55}{2} g \cdot mol^{-1}$

1mol电子所带的电量：

$$\begin{aligned} F &= 1.6021773 \times 10^{-19} C \times 6.022137 \times 10^{23} mol^{-1} \\ &= 9.648531 \times 10^4 C \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

## 原电池电动势的测定

$E_{MF}$ ：电动势，可由数字电压表或是电位差计来测定

$E_{MF}^\ominus$ ：标准电动势，例如，铜-锌原电池  $E_{MF}^\ominus = 1.10V$

## 原电池的最大功与Gibbs函数

电功 (J) = 电量 (C) × 电势差 (V)

$$W_{\max} = -zFE_{MF}$$

$$\Delta_r G_m = W_{\max} = -zFE_{MF}$$

其中： $E_{MF}$ 为电动势 (V)

F为法拉第常数96485 ( $C \cdot mol^{-1}$ )

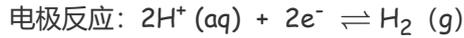
z为电池反应中转移的电子的物质的量

标准状态： $\Delta_r G_m^\ominus = W_{\max} = -zFE_{MF}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

## 6.3 电极电势

### 标准氢电极和甘汞电极

- 标准氢电极 (SHE)



电对:  $\text{H}^+/\text{H}_2$

$$E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000\text{V}$$

表示为  $\text{H}^+|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt}$

- 甘汞电极



标准甘汞电极:  $c(\text{Cl}^-) = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  对应的  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.268\text{V}$

饱和甘汞电极:  $c(\text{Cl}^-) = 2.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  对应的  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.2415\text{V}$

### 标准电极电势

电对的标准电极电势:  $E^\ominus(\text{电对})$

似乎电对都是 (氧化态/还原态)

原电池的标准电动势:  $E_{\text{MF}}^\ominus = E_{(+)}^\ominus - E_{(-)}^\ominus$

标准电极电势表:

- 采用还原电势;  $E^\ominus$  小的电对对应物质的还原性物质还原性强
- $E^\ominus$  无加和性

### Nernst方程

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

也可以换成 lg 形式

一般氧化型都在左边, 还原型都在右边

### 影响电极电势的因素

显然氧化型或是还原型的浓度或分压是有影响的

其次是介质的酸碱性

沉淀:  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{氧化型}) < K_{\text{sp}}^\ominus(\text{还原型})$  则  $E$  下降

## 6.4 电极电势的应用

### 判断氧化剂, 还原剂的相对强弱

$E^\ominus$  小的电对, 对应物质的还原型物质还原性强

### 判断氧化还原反应进行的方向

反应自发进行的条件为  $\Delta_r G_m < 0$

又因为 $\Delta_r G_m = -zFE_{MF}$

所以当 $E_{MF} > 0$ 时, 反应正向进行, 当 $E_{MF} < 0$ 时, 反应逆向进行

### 确定氧化还原反应进行的限度

直接联立方程:

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -zFE_{MF} \end{aligned} \quad (1)$$

只需要倒一倒公式即可算出平衡时的 $K$

### 元素电势图

表示方法: 各物质按氧化值从高到低向右排列

各物质用直线相连, 上方写明对应的 $E^\ominus$ , 线下方写明电子转移数

### 判断能否发生歧化反应

就是看 $E^\ominus_{\text{左}}$ 与 $E^\ominus_{\text{右}}$ , 只要右大于左就可以歧化反应

### 计算分步电势的总合

$$E_x^\ominus = \frac{Z_1 E_1^\ominus + Z_2 E_2^\ominus + Z_3 E_3^\ominus}{Z_x}$$

上述的 $Z$ 也不是定数, 始态与终态隔了多少就是多少个

## 7 原子结构

### 7.1 原子结构的Bohr理论

#### 历史回顾

高中知识

#### 氢原子光谱

不连续光谱, 线状光谱, 频率具有一定的规律性

经验公式:

$$\begin{aligned} \nu &= 3.289 \times 10^{15} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) s^{-1} \\ n &= 3, 4, 5, 6 \end{aligned}$$

#### Bohr原子结构理论

Planck量子论 + Einstein光子论

$$E = h\nu$$

$h$ 是Planck,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$

理论内容:

1. 核外电子只在确定半径和能量的轨道上运动
2. 通常电子在能量最低的轨道上运动，但是电子被激发到高能级状态时，原子处于激发态
3. 从激发态回到基态释放光能，光的频率取决于轨道间的能量差

$$h\nu = E_1 - E_2$$

$$\text{能级间的能量差 } \Delta E = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中： $R_H$ 为Rydberg常数，其值为氢原子的电离能  $R_H = 2.179 \times 10^{-18} \text{J}$

## 7.2 微观粒子的运动的基本特征

### 微观粒子的波粒二象性

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

### 不确定原理与微观粒子运动的统计规律

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

测不准原理

## 7.3 氢原子结构的量子力学描述

### Schrodinger方程与波函数

物理意义：在一个电势场中运动的粒子可以以一个波函数描述

### 量子数

- ①主量子数： $n$   $k, l, m, n$ , 电子层数
- ②角量子数： $l$   $l = 0, 1, 2, 3$ 即s, p, d, f
- ③磁量子数： $m$   $m = 0, \pm 1, \pm 2$

补充：自旋量子数  $m_s = \pm 1/2$

$l = 1, m = 0$ , s轨道为球形，只有一个空间取向

$l = 2, m = 0, \pm 1$  代表  $p_z, p_x, p_y$  三个轨道

$l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$  代表  $d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$  五个轨道

### 波函数

$$\phi_{n,l,m} = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$R(r)$ : 径向分布

$Y(\theta, \phi)$ : 角度分布, s,p,d形状

$D(r)$ : 径向分布函数

## 7.4 多电子原子结构

**屏蔽效应:**由核外电子云抵消一些核电荷的作用

$Z^*$ : 有效核电荷数,

**钻穿效应:** 电子进入原子内部空间, 受到核的较强的吸引力作用

### 核外电子的排布

1. 能量最低原理

2. Pauli不相容原理

3. Hund规则

## 7.5 元素周期表

### 元素的周期性

$r$ , 半径就是高中所学

$I$ , 电离能, 也是高中所学

$A$ , 电子亲和能

同一周期: 从左到右,  $A$ 的负值增加, 卤素的 $A$ 呈现最大负值,  $IIA$ 族为正值, 稀有气体为最大正值

同一族, 大多数 $A$ 的负值变小

$A(N)$ 为正值

$AD$ 的最大负值不出现在 $F$ 而出现在 $Cl$

$\chi$ , 常见的是Pauli标度, 从左到右, 增大, 从上到下变小

# 8 分子结构

## 8.1 Lewis理论

八隅体规则

共用电子对成键

但仍有很多违背八隅体规则的分子, 比如 $BF_3$ ,  $PCl_5$ 等等

也不能解释共价键的方向性与饱和性

### 价键理论

共价键的本质: 原子轨道重叠, 原子核间电子概率密度大, 吸引原子核而成键

### Slater的电子配对法

① 电子配对原理: 未成对且自旋相反, 则可以相互配对构成共价键

② 能量最低原理: 配对过程中会放出能量, 放出能量越多, 则形成的化学键越稳定

③ 原子轨道最大重叠原理: 成键的原子轨道一定发生重叠, 会增加两核间的电子云概率密度, 也就像一双手拉住了两个核

## 8.2 杂化轨道理论

同一个原子中能量相近的原子轨道之间可以通过叠加混杂，形成成键能力更强的新轨道，即杂化轨道

原子轨道杂化时，一般使成对电子激发到空轨道而成单电子，其所需要的能量完全由成键时放出的能量予以补偿

一定数目的原子轨道杂化后可得到数目相同、能量相等的各杂化轨道

sp 直线型

sp<sup>2</sup>平面三角形

sp<sup>3</sup>四面体型 其角度为109°28'

sp<sup>3</sup>d三角双锥

sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>八面体型

## 8.3 价层电子对互斥理论

大概意思就是孤对电子排斥力是最大的，成键电子排斥力较小，叁键斥力也大于双键，大于单键排布非常简单，就是高中内容

可能需要额外注意的是AX<sub>4</sub>L是变形四面体型，跷跷板，AX<sub>3</sub>L<sub>2</sub>是T型（很容易误以为是平面三角形），AX<sub>2</sub>L<sub>3</sub>是直线型，AX<sub>5</sub>L是四方锥型，AX<sub>4</sub>L<sub>2</sub>是正方体型

氧族元素中心原子时，作为6，配位原子时作为0

## 8.4 分子轨道理论

着重于分子的整体性，把分子作为一个而整体来处理

### 原子轨道线性组合遵循三大原则

能量相近

对称性匹配

最大重叠

### 电子在分子轨道中充填的原则

最低能量原理

Pauli不相容原理

Hund规则

适合O<sub>2</sub>与F<sub>2</sub>的分子轨道能级图中2p轨道的顺序： $\sigma_{2p}, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*, \sigma_{2p}^*$

适合N<sub>2</sub>与C<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>的轨道能级图中2p轨道的顺序： $\pi_{2p}, \sigma_{2p}, \pi_{2p}^*, \sigma_{2p}^*$

键级 = 1/2 (成键轨道中的电子数-反键轨道中的电子数)

### 异核双原子分子的轨道图

背一个HF的电子构型[1σ<sup>2</sup>2σ<sup>2</sup>3σ<sup>2</sup>1π<sup>4</sup>]

### 关于原子轨道和分子轨道的对称性

$\sigma$ 对称:  $180^\circ$ , 波函数数值恢复, 例如 $p_x$ 轨道

$\pi$ 对称:  $180^\circ$ , 波函数形状不变, 符号相反例如 $p_z, p_y, d_{xy}$ 等等

## 8.5 键参数

**键级:**  $B.O = 1/2$  (成键轨道中的电子数-反键轨道中的电子数)

**键能:** 1.键解离能 $D$ : 在双原子分子中, 于100kPa下将气态分子断裂成气态原子所需要的能量, 多原子分子中, 断裂成两个碎片所需要的能量, 更具体地说, 就是那根键断裂的精确的能量。

2.原子化能 $E_{atm}$ : 气态多原子分子的键全部断裂形成各组成元素的气态原子时所需要的能量

3.键能 $E$ : 标准状态下气体分子拆分成气态原子是, 每种键所需能量的平均值

**键焓**约等于键能

**标准摩尔反应焓变** =  $\Sigma E$  (反应物) -  $\Sigma E$  (生成物)

**键长:** 越短能量越大 |

**键角:** 很容易理解  $\theta$

**键矩:** 表示键的极性, 记作  $\mu = ql$ ,  $q$ 为电荷量,  $l$ 为核间距

**部分电荷** = 某原子的价电子数 - 孤对电子数 - 共用电子数  $\times$  电负性分数

# 9 固体结构

## 9.1 晶体结构和类型

### 晶体的结构特征

规则外形多面体, 各向异性, 固定熔点

### 晶格理论

可以把粒子当成是几何的点, 晶体是由这些点在空间中按照一定的规则排列而成的, 这些点的总和称为晶格

在晶体中切割出一个能代表晶格一切特征的最小部分称为**晶胞**

### 晶体缺陷

1. 本征缺陷: 由于晶体中晶格结点上的微粒热涨落所导致的缺陷
2. 杂质缺陷: 由于杂质进入晶体后所形成的缺陷

### 非化学计量化合物

组成非化学计量化合物的各个元素原子的相对数目不能用整数比表示

### 非晶体, 准晶体

### 晶体类型

	组成粒子	粒子间作用力	物理性质			例
			熔沸点	硬度	熔融导电性	
金属晶体	原子 离子	金属键	高低	大小	好	Cr, K
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	SiO <sub>2</sub>
离子晶体	离子	离子键	高	大	好	NaCl
分子晶体	分子	分子间力	低	小	差	干冰

## 9.2 金属晶体

金属晶体的结构：等径球的密堆积

六方密堆积，配位数 12

面心立方密堆积，配位数 12

体心立方堆积，配位数 8

空隙：四面体空隙，八面体空隙

### 金属键理论

①电子海模型

②能带理论

要点：

1. 在固体中原子紧密堆积十分靠近，相邻原子的价层轨道可以线性组合，形成许多分子轨道。n个原子轨道可以组合成n个分子轨道，能量相近分子轨道的集合称为能带（energy band）
2. 一定能量范围内的许多能级，彼此相隔很近而形成一条带，在能带中各轨道间能量相差极小，电子很容易从一个分子轨道进入另一个分子轨道
3. 不同原子轨道组成不同的能带，各种固体的能带数目和能带宽度都不相同
4. 相邻两能带间的能量范围称为“能隙”（energy gap）或“禁带”（forbidden band），在能隙或禁带中电子不能占据
5. 完全被电子占满的能带称“满带”（filled band），满带中的电子在满带中无法移动，不会导电
6. 部分被电子占据的能带称“导带”（conductive band），该能带内分子轨道未填满电子，其中电子很易吸收微小能量而跃迁到稍高能量的轨道上去，而具有导电能力
7. 由原子的价电子组合而成的价电子轨道，被价电子占据称为价带（valence band），价带可以是满带也可以是导带，但能量比价带低的各能带一般是满带
8. 完全未被电子占据的能带称“空带”（empty band），其由固体原子的外电子层上的空轨道组合而成能量较高，如禁带不太宽，电子获得能量跃迁到空带后则被部分电子占据变成了导带，或满带和空带重叠形成了导带

## 9.3 离子晶体

结构：大球阴离子，密堆积，形成空隙

小球阳离子，填充空隙

配位数大，阴阳离子相互接触，稳定

三种典型的AB型离子晶体：

NaCl，面心立方，配位比：6：6，

CsCl，简单立方，配位比：8：8，

ZnS，面心立方，配位比：4：4

探究半径比与配位比的关系：

半径比 ( $\frac{r^+}{r^-}$ )	配位比
0.225 - 0.414	4
0.414 - 0.732	6
0.732 - 1.000	8

再大，则为12配位，再小，则为3配位

### 晶格能

在标准状态下，按下列化学反应计量式使离子晶体变为气体正离子和气态负离子时所吸收的能量称为晶格能，用 $U$ 表示

离子电荷数大，离子半径小离子晶体晶格能大，相应表现为熔点高，硬度大等性能

### 极化率

半径越大，电子越多极化率越大

### 离子极化力

半径小，极化力大

电荷多，极化力大

外层电子多，极化力大

正负离子混合，考虑正离子的极化力，负离子的极化率

### 离子极化的结果

键型过度，离子键向共价键过度，核间距缩短

晶型改变，极化后，配位数变少

性质改变，eg：更难溶

## 9.4 分子晶体

### 分子的偶极矩和极化率

**分子的偶极矩( $\mu$ ):** 用于定量地表示极性分子的极性大小

多原子分子的偶极矩 = 键矩的矢量和

**分子的极化率:** 用于定量地表示分子的变形性大小。分子的变形性大小指的是正电中心与负电中心发生位移(由重合变不重合, 由偶极长度小变偶极长度大)

外因: 外加电场愈强, 分子变形愈厉害

内因: 分子愈大, 分子变形愈厉害

### 分子间的吸引作用

①色散作用: 由于瞬时偶极而产生的分子间相互作用, 色散力与分子极化率有关。 $\alpha$  大, 色散力大

②诱导作用: 由于诱导偶极而产生的分子间相互作用;

1. 极性分子的偶极矩:  $\mu$ 愈大, 诱导作用愈强。

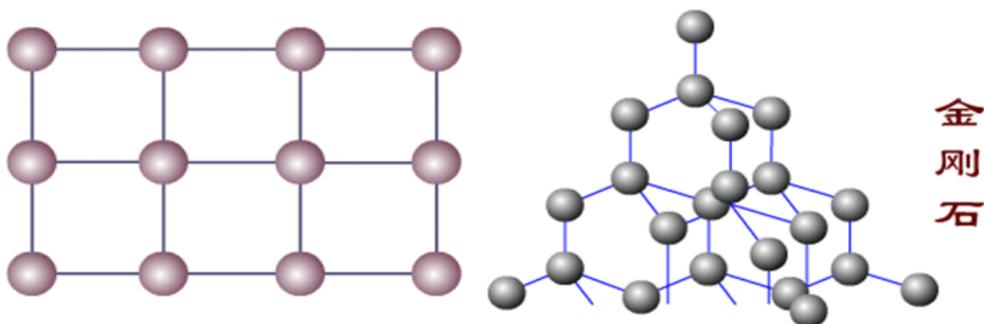
2. 非极性分子的极化率:  $\alpha$ 愈大, 诱导作用愈强

③取向作用: 两个固有偶极间存在的同极相斥、异极相吸的定向作用称为取向作用

### 氢键

高中内容

## 9.5 原子晶体



原子型晶体是一类共价型非金属单质(如金刚石、硅、硼)和化合物(如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ ), 这类晶体中不存在独立的小分子, 把整个晶体看成是一个大分子。原子型晶体一般具有高硬度, 高熔、沸点, 极低或没有挥发性, 不导电, 难导热, 在极性或非极性溶剂中基本都不溶。熔化时也不导电。硅、碳化硅等半导体, 可以有条件地导电。

# 10 配位化学

## 10.1 配合物的命名

命名规则:

配体数 + 配体名称 + 合 + 形成体名称 + (氧化态值)

①以二, 三, 四表示

②不同配体以“·”分开

③以罗马数字II, III, IV表示

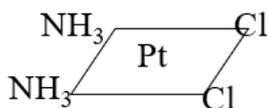
配体次序

1. 先离子后分子
2. 英文字母顺序
3. 少原子在先
4. 再看非配位原子英文字母顺序
5. 先无机后有机
6. 配位原子的标记: 若一个配体上有几种可能的配位原子, 为了标明哪个原子配位, 必须把配位原子的元素符号放在配体名称之后

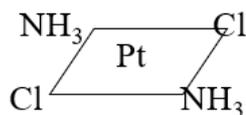
几何异构体的命名

顺 - (cis -)、反 - (trans -)、面 - (fac -)、经 - (mer -)

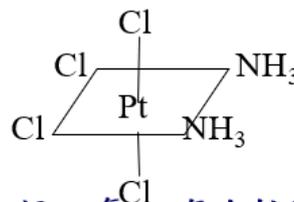
## 几何异构体的命名



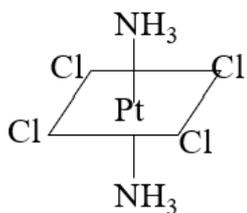
顺-二氯·二氨合铂(II)



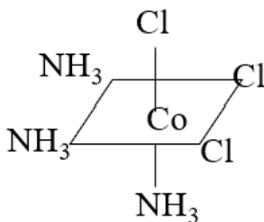
反-二氯·二氨合铂(II)



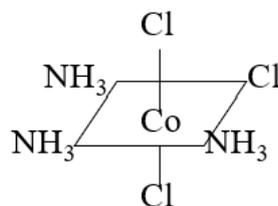
顺-四氯·二氨合铂(IV)



反-四氯·二氨合铂(IV)

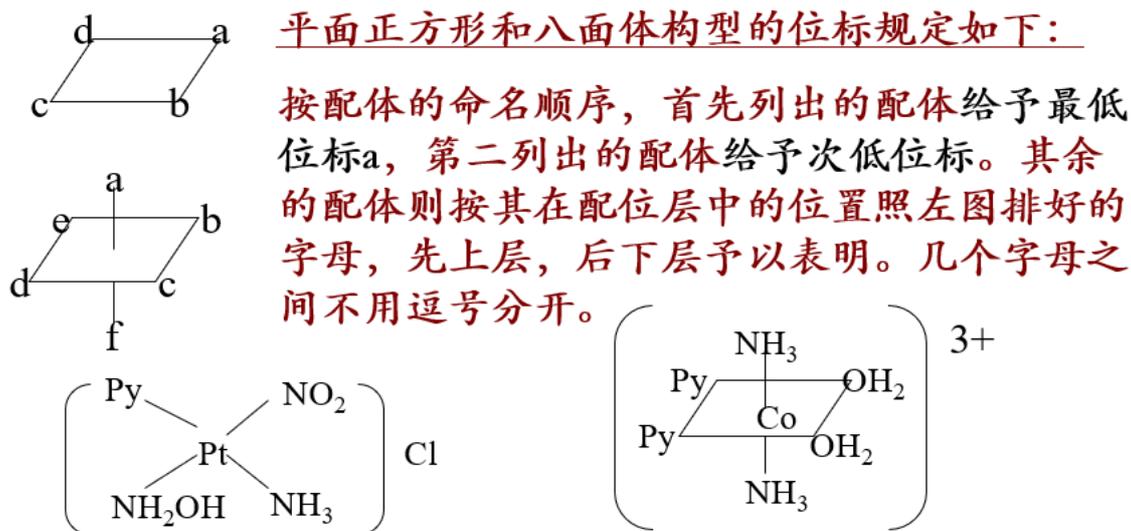


面-三氯·三氨合钴(III)



经-三氯·三氨合钴(III)

2、若配合物含有多种配体，上述词头不够用，则用小写英文字母作位标来标明配体的空间位置。

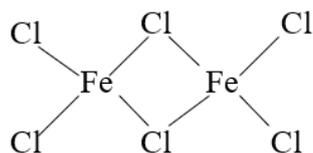


氯化a-硝基·b-氨·c-羟氨·d-(吡啶)合铂(II)离子

af-二氨·bc-二水·de-二(吡啶)合钴(III)离子

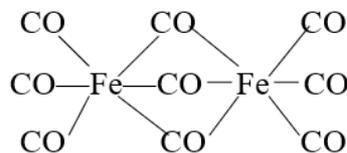
### 3、桥基多核配合物的命名

1、在桥联基团或原子的前面冠以希腊字母 $\mu$ -，并加中圆点与配合物其它部分隔开。两个或多个桥联基团，用二( $\mu$ -,读音缪)等表示。



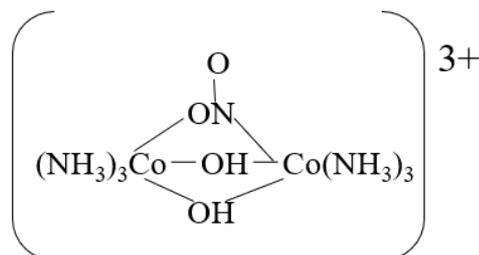
二( $\mu$ -氯)·四氯合二铁(III)

二( $\mu$ -氯)·二(二氯合铁(III))



三( $\mu$ -羰基)·二(三羰基合铁)

2、如果桥基以不同的配位原子与两个中心原子连接，则该桥基名称的后面加上配位原子的元素符号来标明。



二( $\mu$ -羟)· $\mu$ -亚硝酸根(O·N)·六氨合二钴(III)离子

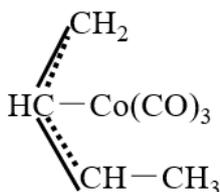
# 含不饱和配体配合物的命名

1、若链上或环上所有原子皆键合在中心原子上，则这配体名称前加词头 $\eta$  (艾塔)。

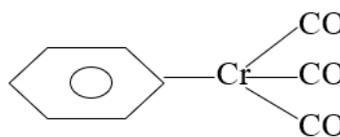
$K[PtCl_3(C_2H_4)]$  三氯·( $\eta$ -乙烯)合铂(II)酸钾

$[Fe(C_5H_5)_2]$  二( $\eta$ -环戊二烯)合铁(II) (简称二茂铁)

2、若配体链上或环上只有部分原子参加配位，则在 $\eta$  前列出参加配位原子的位标(1-n)；若着重指出配体只有一个原子与中心原子成键，则应将词头 $\sigma$ -加在此配体前。



三羰基·(1-3- $\eta$ -2-丁烯基)合钴(I)



三羰基·( $\sigma$ -苯)合铬(I)

## 10.2 配合物的化学键理论

### 价键理论

根据轨道参与杂化的情况，配合物可分为外轨型和内轨型。

1. 配位原子电负性较小，如C (在 $CN^-$ 、 $CO$ 中)，N (在 $NO_2^-$ 中)等，形成内轨型配合物 (有不同主层的价层轨道参与反应)。键能大，稳定
2. 配位原子的电负性较大，如卤素、氧等，形成外轨型配合物 (参与杂化的都是同一主层的轨道)。键能小，不稳定
3. 可通过对配合物磁矩的测定来确定内、外轨型；与自由电子相比较，外轨型配合物磁矩不变；内轨型配合物磁矩变小

跟之前的什么直线形，平面三角形还是很像的

通过计算 $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ 磁矩，可以看出其内部的电子分布

然后判断其内部的成键关系

配位化合物中的反馈 $\pi$ 键，有羰基，氰根，乙烯

强场配体： $CN^-$ 、 $CO$ 和 $NO_2^-$ 等，容易形成内轨型；

弱场配体，如 $X^-$ 和 $H_2O$ 等，容易形成外轨型

中心原子， $d^{10}$ 稳定结构的肯定容易形成外轨型，有内层空轨道的才容易形成内轨型

磁矩，看单电子的数目，单电子多，则是高自旋配合物，单电子少，则是低自旋配合物

### 10.3 配合物的结构与异构现象

解离异构：内外界离子互换，解离出来的离子不一样（特殊，水合异构）

配位异构：内外界之间，互换配位体

键合异构：配体中有两可配体， $-\text{NO}_2$  与  $-\text{ONO}-$

配体异构：配位体互为异构体

#### 立体异构

空间异构，建连关系相同

配位数为6的

$\text{Ma}_2\text{b}_4$ 有两种：顺势与反式（同种配体位于对角线位置，即为反式，在同一边上，即为顺式）

$\text{Ma}_3\text{b}_3$ 也有两种：面式与经式（看同一种配体形成的平面的空间位置关系，是两个平面相互平行就是面式，两个面相互垂直就是经式）

一反两顺等等其他也是上述结构的排列组合

### 10.4 配位化合物的晶体场理论

在  $n = 3, l = 2$  的五种3d轨道，这五种3d轨道之间只是磁量子数m不同，在自由原子中，这五种3d轨道能量简并

**球形电场**：仍为简并

**晶体场**：在六配位的化合物中，配位原子形成正八面体的对称性的电场

在四配位时，有正四面体电场，正方形电场

在八面体场中，每个轨道能量都有升高，但不均一

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 受电场作用力大，能量上升最高，二者在光谱学中称为 $d_\gamma$ 轨道

而剩下的三条轨道则升高的少，在光谱学中称为 $d_\epsilon$ 轨道

有个分裂能  $\Delta_o$ 。

在正四面体场中，会发现，他刚刚好与四面体场相反，能量高低相反

有个分裂能  $\Delta_t \ll \Delta_o$ 。

**正方形电场**：算了不掌握了

#### 分裂能

分裂后最高能级 $e_g$ ,最低能级 $t_{2g}$ 之间能量差即为分裂能

1.  $s > o > t$
2. 中心离子的电荷数越高，同一金属原子高价离子，分裂能越大
3. 周期越大，分裂能大
4. 配体中配位能力越强，给电子能力越强，其分裂能越大

#### 光谱化学序列

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{ONO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- (\text{CO})$

一般规律，卤素 < 氧 < 氮 < 碳

## 能量相关

$\Delta$  和  $P$  的值常用波数形式给出，波数越大，波长越短，频率越高

$P$ 是成对能， $\Delta$ 是分裂能，比较他们的大小以判断电子排布

在弱场下，就是按顺序像高中一样排电子

在强场下，先排满 $t_{2g}$ 再排 $e_g$

排完电子就可以算磁矩，自旋状态

**晶体场稳定化能CFSE**：d电子从未分裂的d轨道进入分裂后的d轨道，所产生的能量下降值

$$CFSE = - (0.4n_t - 0.6n_e) \Delta_o$$

$$= n_1(-4Dq) + n_2(6Dq) \quad (\text{弱场})$$

$$\text{通式: } CFSE = n_1(-4Dq) + n_2(6Dq) + (m_1 - m_2)P$$

$m_1$ ：八面体场中d轨道的成对电子数

$m_2$ ：球形电场中d轨道的成对电子数

当 $\Delta_o$ 一定时，进入低能轨道的电子数越多，则稳定化能越大，配合物越稳定

## 磁性

就是单电子数，套那个公式

## 颜色

我们可以记住：红黄绿蓝紫

$$\Delta_o = h\nu = hc/\lambda$$

颜色深浅与跃迁的电子数目有关

**d-d 跃迁**，吸收某光，可以显现出他的互补色

## 电荷迁移

