

注：中学相关知识没有在此收录

参考资料：《工科化学概论》（ISBN：978-7-122-00807-7）

经常用到的常数：F——96485C·mol；R——8.314 J/(mol·K)

2018©Fu_Qingchen, Typora&Atom

化学反应基本规律

化学反应中的能量关系

1. 一个比较重要的方程： $PV=nRT$
2. 功和热不是状态函数
3. 系统热力学能变化有两个方面：吸收的热量Q，得到的功W。即 $U_2=U_1+Q+W$
4. 焓变 $\Delta H=\Delta U+p\Delta V$ （焓无明确物理意义；通过式子可计算 $\Delta U/\Delta H$ ），反应的焓变随温度变化较少。
5. 恒压反应热在数值上等于焓变 ΔH
6. 恒容反应热在数值上等于系统改变的能量 ΔU
7. 标准态：100kPa，1.0mol，任意温度
8. 298.15K为参考温度
9. 盖斯定理：对于给定的总反应，无论是一步直接完成还是分步完成，其热效应不变(注意：只有条件（如温度）相同的反应和聚集状态相同的同一物质，才能相加减。)
10. 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m$ (kJ/mol)：在给定温度下（可以不是298.15K），由参考状态单质生成单位物质的量（1mol）的某物质化合物时的反应焓变。**参考状态的单质 $\Delta_f H_m=0$** 。（注：金刚石不是参考状态下单质，石墨是的）
11. 标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ (kJ/mol)：对于反应式而言吸收/放出的能量。**标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m=\Delta_f H_m$ （生成物）- $\Delta_f H_m$ （反应物）**

化学反应的方向和吉布斯自由能

12. 最低能量原理：自发过程一般都朝着能量降低的方向进行。能量越低，体系的状态就越稳定。
13. 熵是表示系统中微观粒子混乱度（或无序度）的一个热力学函数，符号为S，常用单位： $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 。系统的混乱度愈大，熵愈大。反应熵是状态函数。（ $T\uparrow\rightarrow S\uparrow$ ；分子复杂程度 $\uparrow\rightarrow S\uparrow$ ；相对分子质量 $M_r\uparrow\rightarrow S\uparrow$ ）
14. 标准摩尔熵 ΔS_m (J/mol)：某温度标准状态下，单位物质的量的某纯物质B的规定熵（注：参考状态下的单质标准摩尔熵不为0）
15. 标准摩尔焓变 $\Delta_r S_m$ (J/mol)：标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m=\Delta S_m$ （生成物）- ΔS_m （反应物）（一般来说： $\Delta_r S_m(T)\approx\Delta_r S_m(298.15K)$ ）
16. 吉布斯自由能变： $\Delta_r G=\Delta_r H-T\Delta_r S$ （ $\Delta_r G<0\rightarrow$ 自发； $\Delta_r G=0\rightarrow$ 平衡； $\Delta_r G>0\rightarrow$ 不自发）其中 $\Delta_r G=0$ 时的T称为**转向温度**。（恒温标准状态下的单质标准吉布斯自由能变=0）

17.非标准状态下吉布斯自由能变 $\Delta_r G$ (非标准) = $\Delta_r G^\ominus$ (标准) + $RT \times \ln J$, 其中R是摩尔气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; J为反应商, 气相反应表达式为 $J = \frac{[p'(Y)/p^\ominus]^y [p'(Z)/p^\ominus]^z}{[p'(E)/p^\ominus]^e [p'(F)/p^\ominus]^f}$; 溶液反应表达式为 $J = \frac{[c'(Y)/c^\ominus]^y [c'(Z)/c^\ominus]^z}{[c'(E)/c^\ominus]^e [c'(F)/c^\ominus]^f}$ 。其中标准气压为 $p^\ominus=100 \text{ kPa}$, 标准浓度 $c^\ominus=1 \text{ mol/L}$

化学反应进行的程度和化学平衡

18.标准平衡常数 K^\ominus : 标准平衡常数写法与反应商相似, 就是平衡状态下的反应商。需要注意: K^\ominus 只是温度的函数, 与浓度、分压无关。平衡常数的意义: 反应进行的程度。

19.标准吉布斯自由能与平衡常数之间的关系: $\Delta_r G^\ominus = -RT \times \ln K^\ominus$

20.平衡移动原理: 当体系达到平衡后, 若改变平衡状态的任一条件(如浓度、压力、温度), 平衡就向着能减弱其改变的方向移动。平衡移动原理只适用于已达平衡的体系, 而不适用于非平衡体系。

化学反应速率

21.对于给定的反应 $aA + bB \rightarrow yY + zZ$: 化学反应速率 v 定义为: $v = -1/a \cdot dc(a)/dt = dc(a)/(a \cdot dt)$

22.基元反应: 反应物分子在碰撞中一步直接转化为生成物分子的反应称为简单反应或基元反应, 简称元反应。

23.复合反应: 由两个或两个以上元反应组合而成的总反应称为复合反应。复合反应是分多步进行的反应, 可用实验的方法检测到中间产物的存在。

24.质量作用定律: 基元反应的反应速率与反应物浓度(以方程式中化学计量数为指数)的乘积成正比。例如: 对基元反应 $aA + bB \rightarrow yY + zZ$: $v = k \times [c(a)]^a \times [c(b)]^b$ 注意: 在 $v = k \times [c(a)]^a \times [c(b)]^b$ 中, a、b为反应级数, k为反应速率常数。反应物级数之和为反应级总级数。

25.阿仑尼乌斯方程: $k = A e^{(-E_a/RT)}$ 或 $\ln(K/A) = -E_a/RT$ 。其中k为化学反应速率, A为指前因子, 是给定反应的特性常数, 量纲与速率常数相同; $e=2.71828$; E_a 为反应活化能; A与 E_a 都是反应的特性常数, 基本与温度无关, 均由实验求得。根据上式可知 $\ln(k_1/k_2) = -E_a/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$

溶液化学与离子平衡

溶液的通性

26.依数性: 难挥发的非电解质稀溶液有一定的共同性和规律性。该类性质称为稀溶液的通性, 或称为依数性。即: 难挥发的非电解质所形成的稀溶液的性质与一定量溶剂中所溶解溶质的数量(物质的量)成正比, 而与溶质的本性无关。包括:

项目	变化(与原溶液相比)	增量计算公式	说明	解释
蒸气压	下降	$\Delta p = p_A \cdot x_B$	A为溶剂, B为溶质	难挥发电解质使表面溶剂分子数量减少, 挥发数目减少, 蒸气压下降
沸点	上升	$\Delta T_{bp} = k_{bp} \cdot m_B$	k_{bp} 为溶剂的摩尔沸点上升常数	当蒸气压与外界压力相同时沸腾, 由于蒸汽压的下降, 使得达到外界压力时所需温度更高
凝固点	下降	$\Delta T_{fp} = k_{fp} \cdot m_B$	k_{fp} 为溶剂的摩尔凝固点下降常数	固体的蒸气压变化不大, 由于溶液蒸气压下降, 当固体蒸气压与溶液蒸气压相同时, 所需温度更低
渗透压	与其相关	$\Pi = c_B \cdot R \cdot T$	Π 为蒸气压	$\Pi V = nBRT$ 形式上与理想气体状态方程相似, 但气体的压力和溶液的渗透压产生的原因不同。

- ①质量摩尔浓度 m : 1kg溶剂中所含溶质的物质的量; ②摩尔分数 x (或物质的量分数)

27.气体的压力和溶液的渗透压产生的原因不同。气体的压力是由于分子的运动碰撞器壁而产生的, 但溶液的渗透压是溶剂分子渗透的结果。

28.电解质溶液蒸气压下降, 沸点上升和凝固点下降, 以及溶液渗透压的数值变化均比同浓度的非电解质大。有以下规律: $A_2B(AB_2)$ 强电解质> AB 强电解质> AB 弱电解质>非电解质

离子平衡

29.大多数为高中相关知识

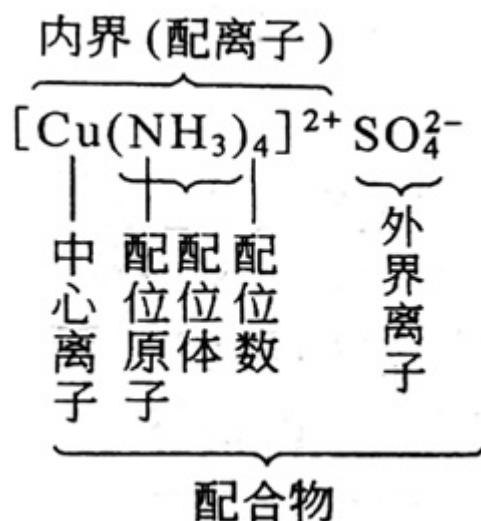
名称	符号	反应式	相关性质
水的离子积常数	K_w	$H_2O = H^+ + OH^-$	对共轭酸碱对 $K_a \cdot K_b = K_w$; 25°C下: $K_w = 10^{-14}$; 温度越高, K_w 越高
解离常数	$K_i [i=a, b(\text{酸, 碱})]$	$HA = H^+ + A^-$; $BOH = B^+ + OH^-$	K_a 越大, 酸性越强, 对应共轭碱酸性越弱
配离子的解离常数 (不稳定常数)	K_d	例如: $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = Cu^{2+} + 4NH_3$	K_d 越大, 配离子越不稳定
稳定常数	K_f	例如: $Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$K_f \cdot K_d = 1$; K_f 越大, 配离子越稳定
溶度积常数	K_{sp}	$A_mB_n = mA^{n+} + nB^{m-}$	$K_{sp} = (m_s)^{m \cdot (ns)} n, s$ 为溶度积;

30.当 $c_0/K_i > 500$ 时, 可以使用简便计算 $\alpha \approx \sqrt{K_i/c_0}$

31.对于缓冲溶液: $pH = pK_a + \lg[c(\text{盐})/c(\text{酸})]$; $pOH = pK_b + \lg[c(\text{盐})/c(\text{碱})]$

32.配合物：由中心离子或原子（称为形成体）与围绕在它周围的一组中性分子或负离子（称为配位体）以配位键结合而成的化合物，称为配位化合物，（简称配合物，又称络合物）

33.



34.配合物的命名：

- 服从一般无机化合物的命名原则：如果化合物的酸根是一个简单离子，便叫做某化某，如果酸根是一个复杂阴离子，便称为某酸某。
- 配合单元：配体数目（汉字）+配体名+“合”字+中心离子名(氧化态,罗马数字)（多种配体，以·分隔）
- 配体名称列在中心元素之前，配体数目用倍数词头二、三、四等数字表示（配体数为一时省略），不同配体名称之间以“·”分开，在最后一个配体名称之后缀以“合”字。形成体的氧化值用带括号的罗马数字表示（氧化值为0时省略）。
- 配体的顺序原则是①先无机配体，后有机配体 $\text{cis} - [\text{PtCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ ：顺-二氯·二（三苯基磷）合铂(II) ②先列出阴离子，后列出中性分子 $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ ：三氯·氨合铂(II)酸钾 ③同类配体（无机或有机类）按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ：三氯化五氨·水合钴(III)

氧化还原反应与电化学

氧化还原反应

35.电负性：分子中原子吸收电子的能力

36.氧化数：中学的化合价在大学为氧化数。在单质或化合物中，假设把每个化学键中的电子指定给所连接的两原子中电负性较大的一个原子，这样所得的某元素一个原子的电荷数就是该元素的氧化数。

37.化合价：一种元素一定数目的原子与其他元素一定数目的原子化合的性质，叫做这种元素的化合价。（与氧化数区别：①反映的本质不同，化合价反映化学键的性质，是从物质的微观结构出发得到的。而氧化数是从化学式出发算得的。②化合价只能是整数，而氧化数即可为整数，也可分为分数。如 Fe_3O_4 。）

38.离子-电子法配平

- 以离子式写出主要反应物和产物（气体、纯液体、固体和弱电解质则写分子式）。 $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2$
- 分别写出氧化剂被还原和还原剂被氧化的半反应。 $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$
- 分别配平两个半反应方程式。 $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ③; $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ ②

4. 确定两半反应方程式得、失电子数目的最小公倍数，配平氧化还原反应的离子方程式。①×2+②×5

原电池

基本概念

39.原电池电池符号 示例： $(-)\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{c}_1)||\text{CuSO}_4(\text{c}_2)|\text{Cu(s)}(+)$

1. 负极在左，正极在右，|表示相的界面，||表示盐桥
2. 半电池中两相界面用“|”分开，同相不同物种用“,”分开，溶液、气体要注明cB, pB。 示例： $\text{Fe}^{2+}(\text{c}), \text{Fe}^{3+}(\text{c}); \text{PbSO}_4(\text{s}), \text{PbO}_2(\text{s})$
3. 氧化还原电对中不存在金属单质时需外加一种不参与电极反应的惰性材料作电极导电体，常用的固体导体有铂和石墨。 示例： $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(\text{c}_1), \text{Fe}^{3+}(\text{c}_2)$
4. 参加氧化还原反应及电极反应的物质有的没有发生氧化还原反应，但在原电池符号中仍需表示出来，尤其注意 H^+ 。
5. 当两电极直接由电解质溶液连接时，则不需要盐桥， 示例： $(-)\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, p)|\text{HCl}(\text{aq}, c)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(+)$

40.原电池正极（发生还原反应）、负极（发生氧化反应）间的电势差，就是原电池的电动势E。 $E = \varphi(+)-\varphi(-)$ 。标准状态下，原电池的电动势称为标准电动势 E^\ominus 。

41.标准氢电极：将镀有铂黑的铂片置于氢离子浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸溶液中，不断通入压力为 100kPa 的纯氢气达到饱和。此时铂片与溶液间的电势差称为标准氢电极，并规定其值为0，即 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$

42.标准电极：参加电极反应各项物质都处于标准状态的电极。 φ^\ominus 小的电对对应的还原型物质还原性强； φ^\ominus 大的电对对应的氧化型物质氧化性强。一些电对的 φ^\ominus 与介质的酸碱性有关。

电极电势相关概念

43.标准电极电势：标准电极与标准氢电极构成原电池的电动势。 $E^\ominus = \varphi^\ominus(+)-\varphi^\ominus(-)$ ，其中 $\varphi^\ominus(+)(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$

44.原电池电动势与电池反应的摩尔吉布斯自由能变： $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$ 。其中：z为电子转移的计量数；F为法拉第常数， $F=96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。注意单位。

45.电池电动势的Nernst方程式： $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J$ 。当 $T=298.15\text{K}$ 时， $E = E^\ominus - 0.05917\text{V}/z \cdot \lg J$ 将 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$ 代入 $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln J$ 中即可推导出 其中：E为电池电动势；R为摩尔气体常数；z为电池反应中电子转移数

注： $\Delta_r G_m^\ominus$ 具有加合性，而 E^\ominus 不具加合性，为强度量。

46.非标准状态下电极电势： $\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J$ 。当 $T=298.15\text{K}$ 时， $\varphi = \varphi^\ominus - 0.05917\text{V}/z \cdot \lg J$ 。注：若有 H^+ 或 OH^- 参加原电池或电极反应，则这些离子也应在方程式中列出。

47.若某电极电势代数值越小，则该电极上越容易发生氧化反应，该电极的还原态物质越容易失去电子，是较强的还原剂；若某电极电势代数值越大，则该电极上越容易发生还原反应，该电极的氧化态物质越容易得到电子，是较强的氧化剂。

48. $E>0$ 反应正向自发进行； $E<0$ 反应逆向自发进行。 $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -zFE^\ominus$

49.特别注意，根据定义，有： $\varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = \varphi(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})$ [其中： $c(\text{Cl}^-) = 1\text{mol/L}$]

电解

50.该部分与中学内容相同

项目	原电池负极	原电池正极	电解池阴极	电解池阳极
电子流向	流出	流入	流入	流出
电极反应	氧化反应	还原反应	还原反应	氧化反应

四、物质结构基础

原子结构

51.原子，电子等微观粒子遵循着特有的运动特征和规律，即**能量量子化、波粒二象性和统计性**

52.描述一个电子的运动状态需要4个量子数

项目	别称	取值	符号	描述内容	说明
主量子数 (n)	电子层数, 周期数	任意正整数	K, L, M, N, O, P, Q	原子轨道能量高低	在氢的轨道能量只取决于n
角量子数 (l)	n,l不同的层为不同的电子亚层	$l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$	s(球形), p(哑铃型), d(四瓣梅花形), f...	原子轨道和电子云的形状	
磁量子数 (m)	m的数量为轨道数	$m = 0, 1, 2, \dots \pm l$	$p_x, p_y, p_z, d_{yz}, d_{xz} \dots$	原子轨道和电子云的轨道取向	例如: $l=1$ 时, $m=0, \pm 1$; 电子云取向为 p_x, p_y, p_z 三种
自旋量子数 (ms)	-	$m_s = \pm 1/2$	通常用 \uparrow, \downarrow 表示	电子自旋方向 (顺时针/逆时针)	-

53.能量大小:

对H原子轨道: 仅决定于主量子数n, 各轨道能量关系为: $E_{1s} < E_{2s} = E_{2p} < E_{3s} = E_{3p} = E_{3d} < \dots$

对原子轨道: **(n+0.7l)** 越高, 能量越高

对离子轨道: **(n+0.4l)** 越高, 能量越高

总顺序: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p...

54.核外电子分布原理

- 泡利不相容原理: 在同一原子中, 不可能存在状态完全相同的电子, 即在一原子中不可能存在四个量子数完全相同的两个电子。每一原子轨道最多只能容纳自旋相反的两个电子。各电子层的最大容量为 $2n^2$ 。
- 能量最低原理: 电子总是优先占据能级较低的轨道, 使系统能量处于最低。
- 洪特规则:
 - ①相同n和l的电子, 将尽可能分占m值不同的轨道, 且 m_s 相同, 即自旋平行。
 - ②等价轨道被电子半充满、全充满或全空状态时较为稳定[洪特规则特例]。

55.元素周期律相关与高中知识相同

56.一般以电负性2.0为金属分界线（常见除了Pt, Au, Si）

分子结构

57.杂化轨道理论

①成键时能级相近的价电子轨道混合杂化，形成新的价电子轨道：杂化轨道。

②杂化前后轨道数目不变。

③杂化后轨道伸展方向，形状发生改变

58.杂化轨道的组成：参加杂化的原子轨道平均化。例如： $sp-s/2 + p/2$; $sp^2-1/3 \cdot sp + 2/3 \cdot p$ [sp^2 杂化， p 轨道占2/3]

59.注意：杂化只有在形成分子的过程中才会发生，孤立原子不会杂化。

60.杂化轨道的类型与分子的空间构型

杂化轨道类型	sp	sp ²	sp ³	不等性sp ³
参加杂化的轨道	s+p	s+(2)p	s+(3)p	s+(3)p
杂化轨道数	2	3	4	4
成键轨道夹角	180°(极性分子)	120°(极性分子)	109°28'(极性分子)	<109°28'
分子空间构型	直线形	平面正三角形	正四面体	V形；三角锥形
实例	BeCl ₂ , HgCl ₂	BF ₃ , BCl ₃	CH ₄ , SiH ₄	H ₂ O, H ₂ S; NH ₃ , PH ₃
说明	由中心原子的一条ns轨道和一条np轨道组合而成的轨道称为sp杂化轨道	由中心原子的一条ns轨道和两条np轨道组合而成的轨道称为sp ² 杂化轨道	由中心原子的一条ns轨道和三条np轨道组合而成的新轨道称为sp ³ 杂化轨道	由于有孤电子对占据杂化轨道而产生不完全等同的杂化轨道的过程称为不等性杂化

61.偶极矩：用于定量地表示极性分子的极性大小。非极性分子 $\mu = 0$ ；极性分子 $\mu \neq 0$

62.分子间力

1. 色散力：（非-非；非-极；极-极）； \propto 分子量大小；主导作用
2. 诱导力：（非-极；极-极）
3. 取向力：（极-极）
4. 氢键：（N, O, F与H形成）；键长特殊；键能小；具有饱和性和方向性

63.决定物质的熔、沸点、气化热、熔化热、蒸气压、溶解度及表面张力等物理性质的重要因素。

元素	He Ne Ar Kr Xe
分子量	小————>大
色散力	小————>大
分子间力	小————>大
熔沸点	低————>高
溶解度	小————>大

晶体

与高中知识相同，此处列举基本知识

晶体类型	组成粒子	粒子作用力	熔沸点	硬度	熔融导电性	例
金属晶体	原子、离子	金属键	高或低	大或小	好	Cr,K
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	SiO2
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

64.混合晶体（石墨）

位置	结构
同 一 层	C - C 键长为142pm，C 原子采用 sp2 杂化轨道，与周围三个C 原子形成三个σ键，键角为 120°，每个 C 原子还有一个2p 轨道，垂直于sp2杂化轨道平面，2p 电子参与形成了π键，这种包含着很多原子的π键称为大π键。
层 与 层 间	距离为 340pm，靠分子间力结合起来。

大π键的电子与自由电子相似，因此具有良好的导热性与导电性

65.对离子晶体，有：

元素	MgO CaO SrO BaO
离子间的距离	小————>大
晶格能	大————>小
熔沸点	高————>低
硬度	大————>小

66.金属晶体：

原子堆集方式	元素	原子空间利用率
六方密堆积	Be,Mg,Ti,Co,Zn,Cd	74 %
面心立方密堆积	Al,Pb,Cu,Ag,Au,Ni,Pd,Pt	74 %
体心立方堆积	碱金属, Ba,Cr,Mo,W,Fe	68 %