

Unit1-Atomic Structure and Properties 原子结构和性质

● Moles and Molar Mass 摩尔和摩尔质量

A mole is the amount of a substance that contains as many elementary entities (atoms, molecules, or other particles) as there are atoms in exactly 12 g of the carbon-12 isotope.

1 mole = 6.0221415×10^{23} particles

又叫阿伏伽德罗常数 Avogadro constant。

本质上 mole 是一个数量，12g 碳-12 (^{12}C) 所包含的原子个数就是 1 摩尔

◆ 摩尔和质量的转换计算

MASS \longleftrightarrow MOLES CONVERSION	
Moles to Mass	Mass to Moles
$\text{Moles} \times \frac{\text{grams}}{1 \text{ mol}} = \text{grams}$ ↑ molar mass	$\text{Grams} \times \frac{1 \text{ mol}}{\text{grams}} = \text{moles}$ ↑ 1/molar mass

做化学题目时候，要养成良好的习惯，无论什么都要转化为 mole 进行计算

● Elemental composition of pure substances 纯净物的元素组成

- ◆ Element (单质) : substance that is composed of only one type of atoms。只有一种元素组成。
- ◆ Compound (化合物) : substance that is composed of two or more different elements held together by chemical bonds。两种或者多种元素通过化学键结合在一起的物质。
- ◆ 注意 Element 和 compound 都属于 pure substances，都是纯净物。
- ◆ 计算化合物中的元素质量构成

Problem What is the mass percent of each element in propane, C_3H_8 ? What mass of carbon is contained in 454 g of propane?

(a) The molar mass of C_3H_8 is 44.097 g/mol.

(b) Mass percent of C and H in C_3H_8 :

$$\frac{3 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8} \times \frac{12.01 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 36.03 \text{ g C}/1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8$$

$$\text{Mass percent of C in } \text{C}_3\text{H}_8 = \frac{36.03 \text{ g C}}{44.097 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_8} \times 100\% = 81.71\% \text{ C}$$

$$\frac{8 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8} \times \frac{1.008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 8.064 \text{ g H}/1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8$$

$$\text{Mass percent of H in } \text{C}_3\text{H}_8 = \frac{8.064 \text{ g H}}{44.097 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_8} \times 100\% = 18.29\% \text{ H}$$

◆ 首先计算出1mole化合物中，化合物自身的质量；

◆ 根据1mole化合物对应含有的某种元素的mole数，以及这种元素的摩尔质量，计算出1mole化合物中这种元素的质量；（此类题的核心是找出两者的mole比）

◆ 计算元素所占比例；

● Atomic structure and electron configuration 原子结构和电子构型

- ◆ Atom 原子: the smallest particles of an element that retains the characteristic chemical properties of that element。一种元素的最小粒子，保留了该元素的特征化学性质

- ◆ **Proton** 质子: 1 relative unit mass and 1 charge; proton number is atomic number。1 相对单位质量和 1 电荷; 质子数是原子序数。Proton 决定了这个 atom 是什么, 所以也叫做 atomic number。
- ◆ **Neutron** 中子: 1 relative unit mass and 0 charge。1 相对单位质量和 0 电荷
- ◆ **Electron** 电子: 0 relative unit mass and -1 charge。相对单位质量和-1 电荷
- ◆ 只有 proton 和 neutron 带质量, 所以 mass number 就是这两者相加, electron 不是没有质量而是相对于 proton 和 neutron 质量非常小就忽略不计了
- ◆ 在 atom 里 proton 和 electron 数量相等, 因为 atom 是 neutral 中性的。

Mass number → $^A_Z X$ ← Element symbol
 Atomic number → Z

$$A = \text{mass number} = \text{number of protons} + \text{number of neutrons}$$

- ◆ **Isotopes** 同位素: atoms that has same proton number but different neutron number。指质子数相同但中子数不同的原子。

● Electron arrangement for atoms 原子电子排列

轨道编码 $[n][l][ml]$ (分别表示 shell, subshell, orbital), 其中 shell 和 subshell 和电子所具有的能量有关。

- ◆ 原子轨道

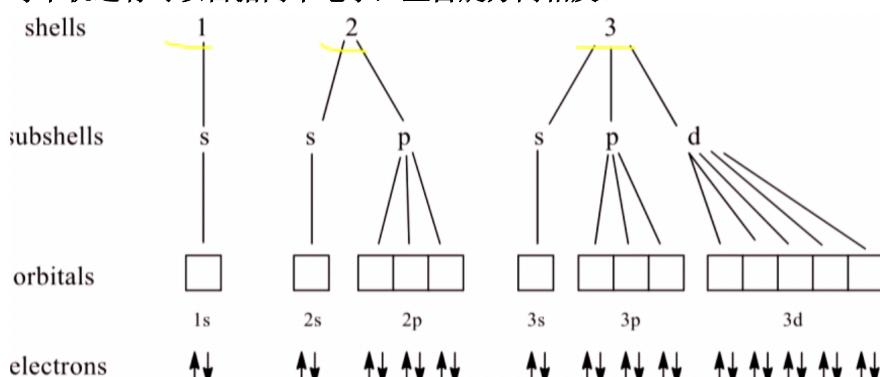
◆ **Shell (n)** : 能层, 分别对应元素周期表第一周期, 第二周期, 第三周期.....。每个 shell 所含有 subshell 数等于 shell 编号。

例如 $n=1$, subshell=1s; $n=2$ 时, subshell = 2s, 2p, $n=3$, subshell=3s, 3p, 3d, 依次类推;

◆ **Subshell (l)** : 原子里分为 s, p, d, f, g.....能级

其中每个能级所含轨道数 orbital (ml) 是不同的, s 包含 1 个轨道 ($ml=1$), p 包含 3 个轨道 ($ml=3$), d 包含 5 个 ($ml=5$), f 包含 7 个 ($ml=7$), 以此类推。

每个轨道有可以占据两个电子, 且自旋方向相反。

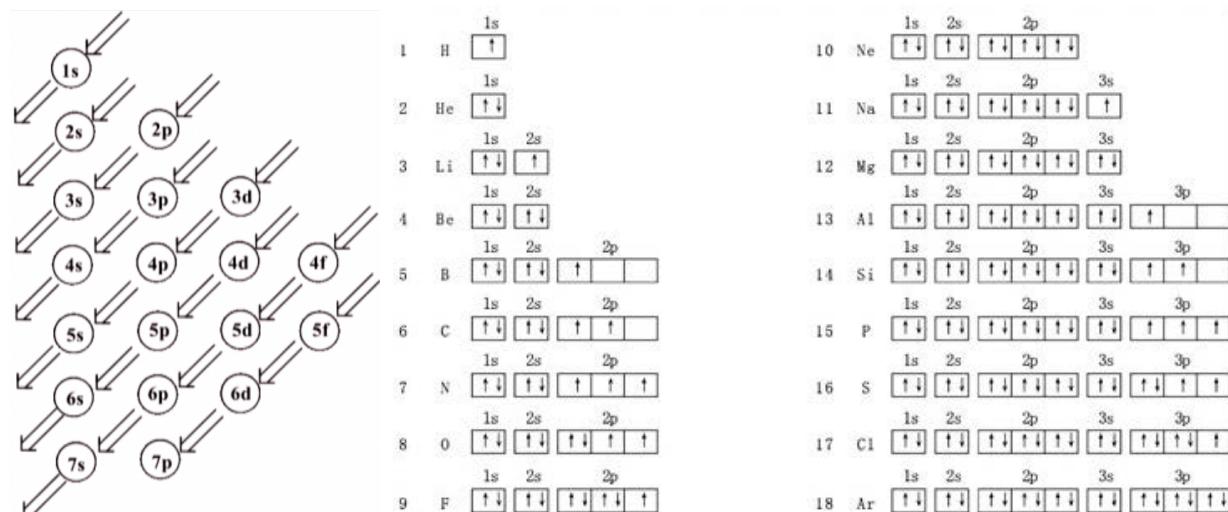


电子层	亚层	轨道	最多容纳电子数	
n	l	m_l	每亚层中	每层中
1	0(s)	0	2	2
	1(p)	-1, 0, +1	6	8
2	0(s)	0	2	18
	1(p)	-1, 0, +1	6	
	2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	10	
3	0(s)	0	2	32
	1(p)	-1, 0, +1	6	
	2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	10	
	3(f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	14	

- ◆ 电子填入轨道的顺序遵循能级交错原理, 电子的排布总是尽量使整体原子体系能量最低, 即电子总是先占据能量最低的轨道。

注意有些低能层的亚层（能级）比相邻的高能层的亚层能量要高。比如 3d 的能量高于 4s。因此是排布是先填充 4s，之后填充 3d。

同一个亚层的轨道上，电子全满，半满，全空时，原子状态比较稳定。



◆ Hund's Rules(洪特规则)能量相等的轨道上，电子尽可能先以相同的自旋方向占据不同的轨道，如上图所示。（也有特例，但不考）

◆ 电子排布式写法

Carbon: spdf notation $1s^2 2s^2 2p^2$ or $[\text{He}]2s^2 2p^2$

Box notation $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \end{array}$ 知乎 @麦小琪777

Oxygen: spdf notation $1s^2 2s^2 2p^4$ or $[\text{He}]2s^2 2p^4$

Box notation $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \\ \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \end{array}$ 知乎 @麦小琪777

Silicon: spdf notation $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ or $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$

Box notation $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline 1s & 2s & 2p & 3s \\ \hline \end{array}$ 知乎 @麦小琪777

spdf notation 中，可以内层电子排布可以使用相应的稀有气体元素符号加括号来表示，以进行简化。比如 Oxygen 电子排布式 $1s^2 2s^2 2p^4$ 可以简写成 $[\text{He}]2s^2 2p^4$

● Electron arrangement for ions 离子电子排布

注意：原子得失电子成为离子的时候，一定从最外层失去电子

例如：Fe: $[\text{Ar}]3d6 4s2$ 虽然在排列的时候先填 4s orbital，后填 3d orbital，但是失去电子的时候，4s 的电子在第四层，3d 的电子在第三层，所以还是应该先失去第四层的电子。

Fe^{2+} 的电子排列为 $[\text{Ar}]3d6$

● Relative atomic mass 相对原子质量

一个原子的所有同位素相对于碳-12的1/12的平均质量。

- ◆ 质谱 Mass spectrum: 质谱仪用来分离和检测同位素。根据带电粒子在电磁场中偏转的原理，对物质原子/分子或者分子碎片的质量差异进行分离和检测。
- ◆ abundance of elements 丰度：一种同位素在这种元素的所有天然同位素中所占的比例。

$$\text{Atomic weight} = \left(\frac{\% \text{ abundance isotope 1}}{100} \right) (\text{mass of isotope 1}) + \left(\frac{\% \text{ abundance isotope 2}}{100} \right) (\text{mass of isotope 2})$$

Example: relative atomic mass of boron

For boron with two isotopes (^{10}B , 19.91% abundant; ^{11}B , 80.09% abundant), we find

$$\text{Atomic weight} = \left(\frac{19.91}{100} \right) \times 10.0129 + \left(\frac{80.09}{100} \right) \times 11.0093 = 10.81$$

● 元素周期表 Periodic Table

Periodic Table of the Elements																							
Periods	Alkali metals (except H)		Alkaline earth metals		Atomic number		Atomic mass		Group designation								Halogens		Noble gases				
	1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	1B (9)	2B (10)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)	2 He 4.003	10 Ne 20.18	18 Ar 39.95	18 Kr 83.80			
1	1 H 1.008	2 Be 9.012	3 Li 6.941	4 Mg 9.012	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 56.93	28 Ni 56.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 F 39.95
2																	1 He 4.003	10 Ne 20.18	18 Ar 39.95	18 Kr 83.80			
3																	1 He 4.003	10 Ne 20.18	18 Ar 39.95	18 Kr 83.80			
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 56.93	28 Ni 56.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	1 He 4.003	10 Ne 20.18	18 Ar 39.95	18 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 131.29	54 Xe 131.29	1 He 4.003	10 Ne 20.18	18 Ar 39.95	18 Kr 83.80	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	58 Hf 178.49	59 Ta 180.95	60 Re 183.84	61 Os 186.21	62 Os 190.23	63 Ir 192.22	64 Au 195.08	65 Hg 196.97	66 Pb 200.59	67 Tl 204.38	68 Bi 207.2	69 Po 208.98	70 At [210]	71 Rn [222]	1 He 4.003	10 Ne 20.18	18 Ar 39.95	18 Kr 83.80		
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [272]	108 Hs [270]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Uut [284]	114 Uuq [289]	115 Uup [288]	116 Uuh [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]	1 He 4.003	10 Ne 20.18	18 Ar 39.95	18 Kr 83.80	
Lanthanides																							
Actinides																							
58 Ce 140.12																							
59 Pr 140.91																							
60 Nd 144.24																							
61 Pm [145]																							
62 Sm 150.36																							
63 Eu 151.96																							
64 Gd 157.25																							
65 Tb 158.93																							
66 Dy 162.50																							
67 Ho 164.93																							
68 Er 167.26																							
69 Tm 168.93																							
70 Yb 173.04																							
71 Lu 174.97																							

- ◆ 周期 period: 每一行叫一个周期，同周期元素电子层数相同。
- ◆ 族 group: 每一列叫一个族。
- ◆ 主族 main group: H (IA)、Be (IIA)、B (IIIA)、C (IV A)、N (VA)、O (VIA)、F (VIIA)、He (0) 八种元素所在的族。同一主族元素最外层电子 (价电子数 valence electron) 相同，化学性质相似。
 - ◆ IA: 碱金属 alkali metal: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
 - ◆ IIA: 碱土金属 alkaline earth metal, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
 - ◆ VIIA: 卤素 halogen: F, Cl, Br, I, At
 - ◆ VIIIA (或第0族/VIII族): 惰性气体 noble gas: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
- ◆ 原子/离子半径
 - 原子 atoms
 - ◆ 同周期: 从左到右, 原子半径逐渐减小。(同周期电子层数相同, 核电荷数越大, 对核外电子吸引力越强, 因此原子半径减小。)
 - ◆ 同族: 从上到下, 原子半径逐渐增大。(同族元素随电子层数增加, 半径越大)
 - 离子 ions
 - ◆ 同族元素, 阳离子比中性原子半径小 (电子少), 阴离子比中性原子半径大 (电子多)。
 - ◆ 不同族元素, 当核外电子数相同时, 核电荷数越大, 离子半径越小 (吸引力大)

◆ Ionization Energy 电离能

将电子从气态基态原子、离子、或分子中移到无限远处所需要的能量。

第一电离能 (the first ionization energy) : 气态原子失去第一个电子所需要的能量。

◆ 同周期元素电子层数相同，从左到右，核电荷数增加，质子对核外电子吸引力增大，因此第一电离能增大。

◆ 同族元素，从上到下电子层数增加，最外层电子离核越远，第一电离能逐渐减小。

◆ Electron Affinity 电子亲和势

气态原子加上一个电子引起的能力变化。

同周期：从左到右，核电荷数增加，电子亲合势递增。

同族：变化不明显。

◆ Electronegativity 电负性

形成共价键的分子中，一个原子吸引电子云的能力。

◆ 同周期：从左到右，核电荷数增加，电负性越大。

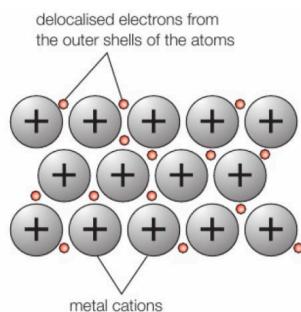
◆ 同族，从上到下，原子半径增加，电负性越小。

化学键

- Ionic bond: 离子键，通常是金属原子和非金属原子之间形成。
- Metallic bond: 金属键
- Covalent bond: 共价键，共享电子对，通常是非金属原子之间形成。

Metallic bond 金属键

- 金属原子通常是以 positive ions (金属阳离子) 和 free electrons (自由电子) 形式存在。



金属阳离子堆积在一起，电子在缝隙中（仿佛在一个海洋中 A sea of free electrons）。

These free electrons are delocalized (离域的，非固定的，可以自由移动的)。

- 金属特性：

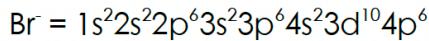
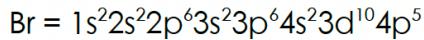
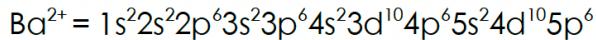
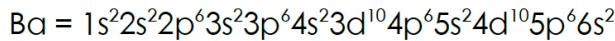
- Malleable: 可塑性，指可以变形，因为金属键形成的 giant metallic lattice 结构
- Ductile: 延展性，指可以拉伸，因为金属键形成的 giant metallic lattice 结构
- Melting and boiling points high 熔沸点高，因为金属键很强
- Hard and dense 很硬，密度大，也是因为金属键很强
- Good Conductor of electricity 导电，因为有自由电子
- Good conductors of heat, 导热，因为自由电子运动，热实际上是运动的微观体现
- 通常是灰白色 grey (除了金和铜)
- 金属可以被抛光 polished, 很亮

Ionic Substances 离子晶体

- 原子失电子，阳离子 cation
 - 通常金属原子容易失去电子，非金属比较典型的阳离子是 NH_4^+ (氨根离子)
 - 原子得电子，阴离子 anion
 - 得失电子的目的是为了形成更稳定的结构
- Inert gases configuration 惰性气体电子排布原则 (8 电子排布原则)，即最外层电子达到 8 个稳定状态。
- **Ionic Bond 离子键** (离子键的本质是阴离子和阳离子之间的静电引力)

- 离子键特性：无饱和性，无方向性
- 离子键比较强，因此离子化合物熔沸点都比较高。

- 举例



Ba 形成离子的时候，最外层 6s2，容易失去两个电子形成 Ba^{2+}

Br 形成离子的时候，最外层 4s24p5，容易得到 1 个电子形成 Br^-

- Polyatomic ions 多原子离子

NH_4^+	ammonium ion
CO_3^{2-}	carbonate ion
HCO_3^-	bicarbonate ion (hydrogen carbonate)
ClO_2	hypochlorite ion
ClO_2^-	chlorite ion
ClO_3^-	chlorate ion
ClO_4^-	perchlorate ion
NO_2^-	nitrite ion
NO_3^-	nitrate ion
SO_3^{2-}	sulfite ion
HSO_3^-	bisulfite ion (hydrogen sulfite)
SO_4^{2-}	sulfate ion
HSO_4^-	bisulfate ion (hydrogen sulfate)
MnO_4^-	permanganate
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	dichromate ion
CrO_4^{2-}	chromate ion
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfate ion
PO_4^{3-}	phosphate ion
HPO_4^{2-}	hydrogen phosphate ion
H_2PO_4^-	dihydrogen phosphate ion

- 影响离子键强弱的因素： 离子键的本质是阴离子和阳离子之间的静电引力，库伦定律 $F = \frac{kq_1 q_2}{r^2}$

- 离子的电荷：离子的电荷数越高，形成的离子键也就越强。比如 CaO 的熔点 2590 度比 KF856 度高。
- 离子半径：半径较小的阴阳离子之间形成的离子键的核间距小，形成的离子化合物的熔沸点高，硬度大。比如 KCl 熔点 776 度比 NaCl 熔点 801 度低。

定性分析，与电荷数成正比，与距离成反比。

- Lattice energy 晶格能

指 1mole 的离子化合物拆开（拆开离子键）所需要消耗的能量。

- Ionic reactions 离子反应

大多数离子化合物溶于水，在水中以水溶液形式存在。

- Solubility Rules

◆ Compounds containing Na^+ or K^+ or the NH_4^+ are soluble.

◆ Compounds containing NO_3^- are soluble. 硝酸盐都可溶

➤ Net Ionic Equations 净离子方程式，需要掌握。

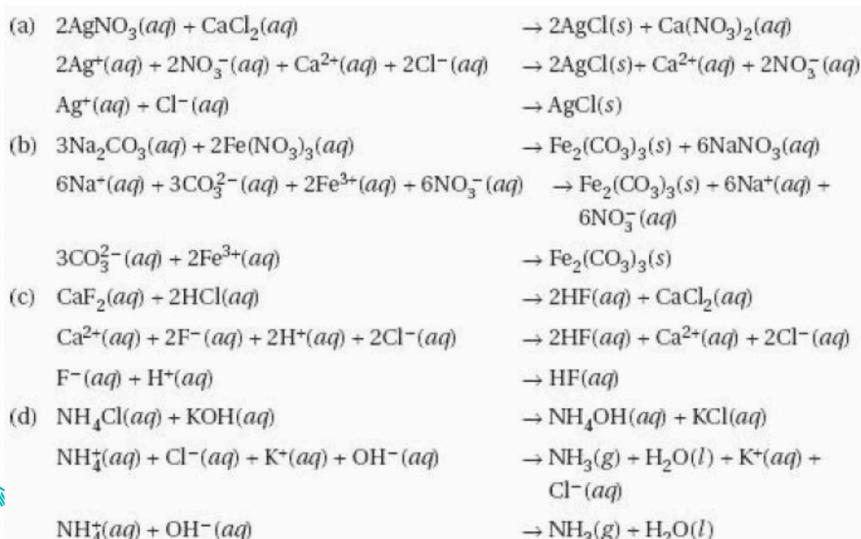
- Chemical Driving forces
 - 复分解反应发生的条件: 有 water 产生, 有 precipitate 沉淀, 有 gas 气体, 或者有 organic acids (有机酸) 产生, 才能发生复分解反应。

- 举例:

Write the balanced equation for each of the following pairs of ionic substances.

Then write the ionic and net ionic equations for these reactions.

- AgNO₃ and CaCl₂
- Na₂CO₃ and Fe(NO₃)₃
- CaF₂ and HCl
- NH₄Cl and KOH



注意: AgCl 是沉淀, Fe₂(CO₃)₃ 是沉淀, HF 是弱酸

Covalent bonds 共价键

- 通常在两个非金属原子之间, 分享电子形成的键。
- **Lewis structures** (Lewis electron-dot structures)

把电子使用点和线来表示的图像。注意在 Lewis structure 中, 电子一定要成对儿画。



- **Bonding pairs:** 用于形成共价键的电子对, 叫做成键电子对。
- **Lone pairs:** (non-bonding pairs) 没有用于形成共价键的电子对, 叫做孤电子对。
- **The octet rule** (8 电子规则)

通常 lewis structure 每个原子价电子层都达到 8 电子稳定结构, 但是也会有例外, 比如 BF₃ (三对共价键, F 满足 8 电子, 但是 B 不满足)。
- **练习:** 写出化合物 Lewis structures (注意 lone pairs 也要画出来, 且电子要成对儿)

* Construct the Lewis structure for each of the following compounds.

- CH₃Cl
- CS₂
- PH₃
- SiF₄
- H₂S



➤ 原子之间 single bond (一对儿共价键), double bond (两对儿), triple bond (三对儿)

Summary of Multiple Bonds			
Bond type:	Single	Double	Triple
Bond designation:	One sigma (σ)	One sigma (σ) and one pi (π)	One sigma (σ) and two pi (π)
Bond order:	One	Two	Three
Bond length:	Longest	Intermediate	Shortest
Bond energy:	Least	Intermediate	Greatest

- ✧ Bond 分两类: sigma bond 会比 pi bond 强一些。
- ✧ Bond length: 可以理解成 single bond 较长, 所以 energy 较小。其中三键键能最大, 键长最短。

➤ Formal charges

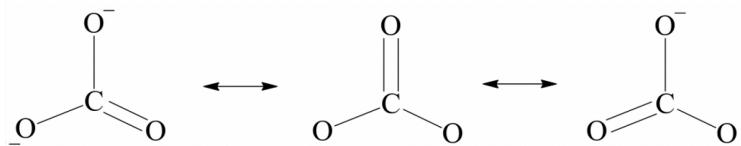
当原子在 Lewis structure 中的电子数与其 valence electrons (价电子) 数不相等时, 二者之差叫做 formal charges。



- ✧ 比如上图中水的 lewis structure, O 有 6 个电子与 O 的 valence electrons 相等, H 有 1 个电子也与价电子相等, 因此没有 formal charges。
- ✧ 上图中 SO₂, lewis structure 左边的 O 周围 7 个电子, 但是 O 的价电子为 6, 所以存在 formal charges。
- ✧ 存在 formal charges 的原因是, 要让每个原子尽可能达到 8 电子稳定结构, 比如 SO₂ 如果没有 formal charges, 无法让 O 和 S 都满足 8 电子结构。

➤ Resonance 共振

当一种分子可以写出两种或更多种的路易斯结构时, 出现共振现象, 共振现象表现为双键在多原子分子中的移动。



CO₃²⁻ 中存在三个σ键再加一个π键, 由于共振, 它们平均分给三个碳氧键, 平均每个碳氧键的键级为 4/3。

➤ Paramagnetism 顺磁性 and Diamagnetism 抗磁性

当有电子没有成对儿 (unpaired electrons), 属于顺磁性 (就是有磁性)。

如果没有未成对儿的电子, 就是抗磁性 (没磁性)。

- ✧ 例题

* Consider the two chemical species S and S²⁻.

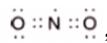
Which of the two species would be attracted into a magnetic field? Explain.

S: 1S²2S²2P⁶3S²3P⁴, 有未成对电子, 所以会被磁场吸引。Paramagnetism。

S²⁻: 1S²2S²2P⁶3S²3P⁶, 没有未成对电子, 没有磁性 Diamagnetism。

➤ Odd Electron Compounds

自然界中也存在一些化合物其分子的 lewis structure 包含未成对儿电子 (称为 free radicals 自由基)。由于存在未成对儿电子, 所以其电子总数为奇数, 未成对儿电子会让分子非常活跃。

比如, NO_2 , , 会自己和自己反应。 $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

➤ **Polarity 极性**

- ✧ 极性共价键 (polar covalent bond) 是指原子间电负性不相同的元素形成共价键时, 电子会偏向电负性较大的一方, 导致正负电荷中心不重合, 产生了偶极 (dipole)。
- ✧ 两个相同的原子形成共价键时, 由于电子不偏向任何一方, 叫做非极性共价键 (non-polar covalent bond)。

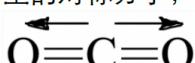
共价键的偶极矩 (dipole moment) 是衡量共价键的极性大小的物理量

HCl 分子中, H-Cl 键就是极性共价键, 电子偏向氯原子一侧, 分子偶极矩不为零, HCl 分子为极性分子。

举例: H_2O , 水分子是一个 v 型结构 (不对称, 因为电子对 lone pairs 之间的作用力比 bonding pair 大), 而 O 的电负性比 H 大, 因此电子偏向 O 原子一端 (negative end), H 原子一端是 positive end。

注意: 由极性键组成的分子不一定是极性分子, 还与分子的结构有关。比如:

CO_2 结构中, 虽然两个碳氧双键均为极性键, 偶极矩不为 0, 但由于 CO_2 的结构是直线型的对称分子, 两个碳氧双键偶极矩矢量和为 0, 使得 CO_2 分子整体为非极性分子



题目中, 如果判断多个分子中, 哪个极性最强, 就是看组成分子的原子之间电负性差异最大的, 以及分子结构不对称的。The molecule with the greatest electronegativity difference and an asymmetric molecular geometry will be the most polar

➤ **Network (covalent) bonds, 网状共价键**

金刚石 (diamond) 是自然界中最硬的固体, 其主要原因就是因为它的分子是由网状共价键连接起来的碳原子组成的。类似的物质还有二氧化硅 SiO_2 。

● **VSEPR theory (是一种预测分子/离子几何构型的理论)**

➤ **理论内容:**

分子或者离子的几何构型, 取决于与中心原子相关的电子对之间的排斥作用 (该电子对可以是成键的, 也可以是 lone pairs), 只有中心原子的价层电子才能对分子的形状产生有意义的影响。

lone pairs 之间的排斥 >

lone pair 和 bonding pair 之间的排斥 >

bonding pairs 之间的排斥

因此如果要预测一个分子 (或离子) 的几何形状, 只看最外层电子 (价层电子) 分布情况即可。

中心原子上孤对电子越多, 对周围化学键的排斥作用就越大, 化学键的键角越小。

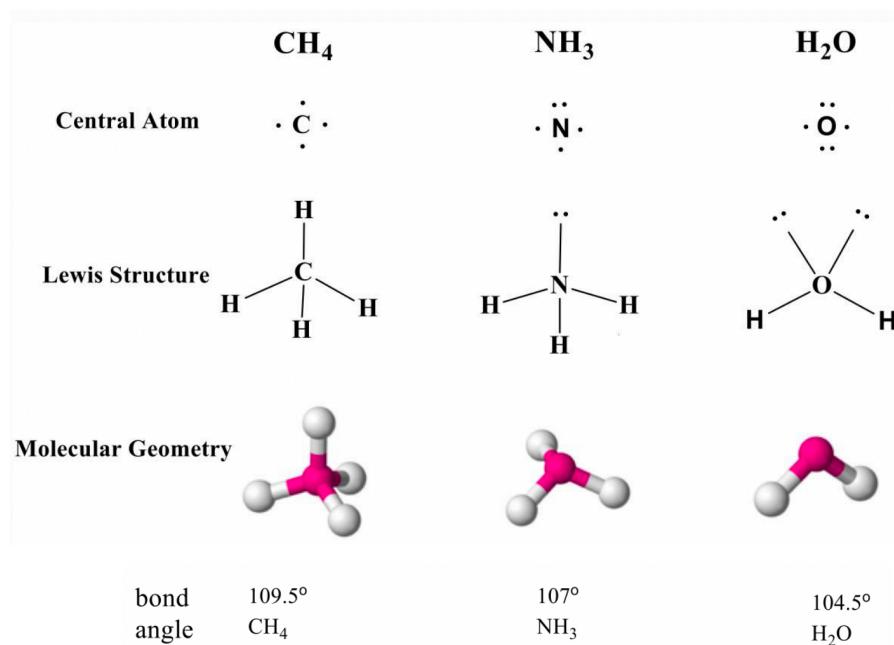
➤ **基本构型 base structure**

an atom that may have one to six pairs bonded to a central atom AX , AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_5 , and AX_6

AX^*	Linear	HBr	—	线型
AX_2	Linear	CS_2	180°	线型
AX_3	Planar triangle	BCl_3	120°	平面三角形
AX_4	Tetrahedron	CCl_4	109.5°	四面体
AX_5	Trigonal bipyramidal	PCl_5	$120^\circ, 90^\circ$	三角双锥
AX_6	Octahedron	XeF_6	90°	八面体

注意：其中的 X 表示一个电子对（包括 lone 和 bonding）

- 分子构型具体判断方法：
 - ✧ 写出 Lewis structure
 - ✧ Lone pair 孤电子对的排斥作用大于 bonding pairs
 - ✧ 留下 bonding pairs 的表达，去掉 lone pairs



➤ 例题：

Construct the Lewis structure and predict the shape of each of the following molecules and ions:

- | | |
|----------------------------|------------------------|
| (a) CH_3Cl | (a) tetrahedron |
| (b) CS_2 | (b) linear |
| (c) PH_3 | (c) triangular pyramid |
| (d) SiF_4 | (d) tetrahedron |
| (e) H_2S | (e) bent |
| (f) NO_3^- | (f) triangular planar |
| (g) CO_3^{2-} | (g) triangular planar |

- | | |
|------------------------|-----------------|
| (h) PO_4^{3-} | (h) tetrahedron |
| (i) SO_3^{2-} | (i) tetrahedron |
| (j) ClO_4^- | (j) tetrahedron |
| (k) SO_2 | (k) bent |
| (l) NO_2^- | (l) bent |

➤ 判断分子/离子极性 polar or nonpolar

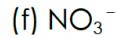
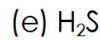
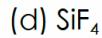
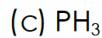
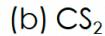
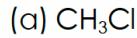
判断分子极性，主要看其分子构型是否对称（导致正负电荷中心是否重合）

如果是对称结构就是 nonpolar，不对称的就是 polar。

◆ 注意：CH₃Cl 分子是 tetrahedron 四面体型，但是因为 C-Cl 键的键矩与 C-H 键的键矩不相等，故分子的偶极矩不等于零。所以是 Polar。而 CH₄ 就是 nonpolar。

◆ 例题：

* Predict the polarity of each of the following:



(a) polar with Cl the negative end

(b) nonpolar

(c) polar with P the negative end

(d) nonpolar

(e) polar with S the negative end

(f-j) nonpolar because of resonance; charge on ion is distributed evenly over the ion. These ions are charged but not polar.

● Valence Bond Theory 价键原理

两个原子之间共享电子（共价键）是由于轨道重合导致的。

➤ Sigma bond (head to head) 键能大

σ 键 (sigma bond) 是指两原子轨道沿键轴方向进行“头碰头”的重叠，电子配对共用成键。这样轨道发生最大程度的重叠，所以键能大，稳定性高。

➤ Pi bond (shoulder to shoulder) 键能小

π 键 (pi bond) 是指两原子的 p 轨道进行“肩并肩”的重叠，电子配对共用成键，这种轨道重叠程度比 σ 键的差，稳定性比 σ 键低。

➤ 一般来说，

◆ 单键是 σ 键；

◆ 双键中有一个 σ 键，另一个是 π 键；

◆ 三键中有一个 σ 键，另两个是 π 键。

● Hybrid Orbital Theory 杂化轨道理论

➤ 理论内容：

原子轨道在成键的过程中并不是一成不变的，同一原子中能量相近的不同类型的几个轨道，在成键过程中可重新组合成相同数目的新的轨道，而改变了原来原子轨道的状态，这一过程称为杂化 hybridization，形成的新轨道叫做杂化轨道，由此决定了分子的空间几何构型不同。

比如：CH₄ 的 4 个 C-H 共价键是完全相同的，就是因为中心原子 C 的 2 个 2S 和 2 个 2P 的 4 个电子轨道先杂化成 4 个 sp³ 杂化轨道。

(1) 公式为 $n = \frac{1}{2}$ (中心原子的价电子数 + 配位原子的成键电子数 ± 电荷数)

说明：配位原子为氧原子或硫原子时，成键电子数视为 0；当电荷数为正值时，公式中取“-”号，当电荷数为负值时，公式中取“+”号。

(2) 根据 n 值判断杂化类型

当 $n=2$ 时为 sp 杂化； $n=3$ 时为 sp^2 杂化； $n=4$ 时为 sp^3 杂化。

注意：对于有机物来说，中心碳原子之间：

- ◆ 如果是 $C-C$ (单键)，一般是 SP^3 杂化；(单键为 sigma bond)
- ◆ 如果是 $C=C$ (双键)，一般是 SP^2 杂化；(1 个 sigma bond, 1 个 pi bond)
- ◆ 如果是 $C\equiv C$ (三键)，一般是 SP 杂化；(1 个 sigma bond, 2 个 pi bond)

● Ideal Gas Law 理想气体

Ideal Gas：忽略气体分子所占体积，忽略气体分子之间的作用力

➤ $PV = nRT$

R: universal gas constant (单位 $L \cdot atm / (K \cdot mol)$ ，或者 $J / (K \cdot mol)$ 焦耳/开尔文.mol)

n: mole of gas

P: 压强 (单位 atm，或者转换为毫米汞柱)

V: 体积 (单位 L)

T: 温度 (单位 K，注意如果温度是摄氏度，必须转换为 K 开尔文)

➤ 例题：

A gas has a density, at STP, of 3.48 g/L. The most reasonable formula for this compound is

- (A) C_2H_6
- (B) C_6H_6
- (C) CCl_4
- (D) HF

解析：任何气体在 STP 下，1 mole 气体都是 22.4 L，因此可计算出 gas 的分子质量，答案 B

➤ Kinetic Molecular Theory 气体分子运动理论

- ◆ 气体分子不停的做随机运动
- ◆ 气体分子之间碰撞都是弹性碰撞
- ◆ 忽略气体分子体积
- ◆ 忽略气体分子之间相互作用力
- ◆ 气体分子的动能和温度成正比

气体运动理论认为温度升高，运动会加剧，因此动能增加。

$$KE = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$$

➤ 例题

The effect that increasing the temperature has on the pressure may be explained by the kinetic molecular theory as due to

- (A) the increase in force with which the gas molecules collide with the container walls
- (B) the increase in rotational energy of the gas molecules
- (C) the increase in average velocity of the gas molecules, which causes a corresponding increase in the frequency of collisions with the container walls
- (D) a combination of (A) and (C)

解析：在气体分子运动理论中，气体分子不停的运动，碰撞到容器壁产生力，力/面积产生压强。当温度升高，运动加剧，碰撞的容器壁的频率和力都会增大。所以压强也会增大。Answer: D

➤ **Graham's Law of effusion 扩散定律**

$$\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \frac{v_2}{v_1}$$

公式描述了两种气体的扩散速度对比。

➤ **Real Gases 实际气体**

✧ 实际气体就是不能忽略气体体积，不能忽略气体分子之间的作用力。

✧ 当温度很高，压强很低的时候，Real gas 接近 Ideal gas

✧ 例题：

Compared to ideal gases, real gases tend to have

(A) larger volumes

(B) lower average kinetic energies

(C) lower pressures

(D) both (A) and (C)

Answer: 实际气体不能忽略体积和分子间作用力，同时不能忽略分子间作用力，因此实际气体分子碰撞容器壁的力会变小（气体分子间引力作用），因此答案D

➤ **Dalton's Law of Partial Pressures 分压定律**

即多种气体混合在一起，总的压强=每种气体压强之和

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

✧ 例题

What will the total pressure be in a 2.50 L flask at 25 ° C if it contains 0.016 mol of CO₂ and 0.035 mol of CH₄?

(A) 31.4 mm Hg

(B) 380 mm Hg

(C) 0.041 mm Hg

(D) 935 mm Hg

解析：根据PV=nRT，气体混合在一起总的V还是2.5L，计算P_{total}即可（n就是2者mole相加），注意根据公式计算出的P是atm单位，需要转换mmHg。答案B

✧ 例题

A mixture of gases contains 2.00 mol of O₂, 3.00 mol of N₂, and 5.00 mol of He. The total pressure of the mixture is 850 torr. What is the partial pressure of each gas?

解析：混合后的总压强850torr（托），根据PV=nRT定性分析，P与n成正比，因此可以直接根据n的比例计算各自gas的压强。

Answer:

O₂ : 170 torr

N₂ : 255 torr

He : 425 torr

InterMolecular Forces 分子间作用力

之前所学的离子键/共价键等都是指分子内部（原子与原子之间）的作用力。而分子与分子之间也存在作用力。

● **London Forces:**

所有分子（不论是极化分子还是非极化分子）之间都存在 London forces。这个力的本质是 electron cloud polarization（电子云极化）所产生的。

London force 又叫 instantaneous dipole - dipole force (瞬时偶极 - 偶极作用力) 也称为色散力 (dispersion force)。

- Dipole-Dipole forces

在极性分子之间存在 (polar molecules)。

- 判断一个分子是不是极性分子，就看这个分子结构是否完全对称，不完全对称就是极性分子。
- 在多个分子中判断哪一个极化最强，先判断是否极性分子，然后一般来说所含的电子越多，极性越强。
- 举例：

* Which element is expected to have the greatest polarizability?

- (A) Fe
- (B) Ca
- (C) Ne
- (D) S

解析：Fe 核电荷数 26，相比其他电子最多，因此极性最强。A

- Hydrogen bond 氢键

是一种非常强的 dipole-dipole 力。是在 H 和 N, O, F 之间直接结合产生的力。

- 三种分子间力的大小对比

London < dipole-dipole < hydrogen bonds

Chapter6 ThermoChemistry 热化学

- Energy 化学视角下的动能和势能

➤ Potential Energy 势能：在化学中，这通常是键 bonds 中储存的能量（反应物和产物中的原子核和电子之间的吸引力存在差异），当键 broken (原子分离) 时，PE 会升高，因为必须吸收能量来克服每个原子核和共享电子之间的库仑吸引力。当键生成时 (原子结合)，上述库仑吸引力会导致能量释放，PE 会降低。

➤ Kinetic energy 动能：运动能量 (指粒子的平移、旋转和振动运动)，动能取决于物体的质量和速度。与温度成正比 (温度越高，粒子运动速度越快)。 $KE = \frac{1}{2}mv^2$

➤ Law of Conservation of Energy 能量守恒定理(first law of thermodynamics)
系统能量的任何变化都必须通过能量的转移来平衡，无论是进入系统还是从系统转移。

➤ Heat (q) 热量

Heat is what is transferred during a temperature change.

两个温度不同的系统在热接触时会交换热能的数量称为热量。过程中的能量转移从较热的物体流向较冷的物体，由于温差而传递热量，但请记住，**温度不是能量的量度 - 它只是反映粒子的运动**

➤ Temperature (T) 温度

与分子的平均动能 KE_{ave} 成正比。(温度反应例子的运动，温度越高，运动越快)

➤ Enthalpy 焓 (H) - 两个系统接触时在恒定压力下的能量流动 (热交换)。单位 kJ/mol
焓是用来描述体系能量变化的状态函数。用符号 H 表示，变化值 ΔH

$\Delta H > 0$, 表示反应吸热, endothermic

$\Delta H < 0$, 表示反应放热, exothermic

➤ Standard Conditions, STP 标准条件 (标准实验室条件) 1 个大气压 (1 atm)、25° C, 如果是液体，浓度为 1M。在符号后加°表示标准条件下。比如 ΔH° 表示在 STP 下的焓变。

- Energy and Work 能量与功

一个系统的能量变化。 $\Delta E = q(\text{heat}) + w(\text{work})$

q 的符号：当吸收热量，+q，当放出热量，-q

w 的符号：

当对系统作功 work done on the system (比如被压缩)，+w

当系统对外作功 work done by the system (比如 expansion 扩张)，-w

当涉及到气体时，work is a function of pressure. **work = -P.ΔE**

● 比热容

➢ Heat capacity 热容量，温度升高 1 度需要的能量 (J/°C)

➢ Specific heat capacity (CP) 比热容，1g 物质在实验室恒定压力下，温度升高 1 度需要的能量。

$$\text{Specific heat} = \frac{\text{quantity of heat transferred}}{(\text{g of material})(\text{degrees of temperature change})}$$

➢ Molar heat capacity: 1mole 物质温度升高 1 度需要的能量。

● ΔH_f^o Enthalpy of formation 生成焓

ΔH_f^o = enthalpy of formation

= production of 1 mole of compound from its Elements in their standard states.

= ZERO(0) for Elements in standard states.

是指在标准状态下（通常是 25°C, 1atm），从其最稳定形态的元素形成 1 摩尔化合物时所伴随的热量变化。

元素 Element 在 STP 下的 $\Delta H_f^o = 0$ ，可以理解元素在其标准状态下没有形成新化合物，因此没有能量的释放或吸收。

● ΔH_{rxn} 反应焓

$$\Delta H_{rxn} = \sum \Delta H_f(\text{products}) - \sum \Delta H_f(\text{reactants})$$

注意：反应中如果有单质（比如 O₂），当其处于常态下时， $\Delta H_f = 0$

可以理解成单质的元素处在最稳定状态，所以反应焓=0。

另外反应焓是指形成化合物时伴随的热量变化。对于单质而言，它们本身就是最稳定的形态，没有形成新化合物的过程，因此没有能量的释放或吸收。

● 键能 (Bond Energy)

化学反应式反应物旧键断裂（吸收能量），生成物新键的生成（释放能量）的过程。

$$\Delta H = \sum \text{Bond Energies}_{\text{broken}} - \sum \text{Bond Energies}_{\text{formed}}$$

● 物态变化的吸热和放热

➢ Fusion(melting)熔化, vaporization(汽化), sublimation(升华): 吸热(require energy)。
 ⇒ 固体→液体→气体 (固体→气体)：吸热

➢ Condensation (凝结), Freezing 冷冻, deposition (凝华) : 放热 (release energy)。
 ⇒ 气体→液体→固体 (气体→固体)：放热。

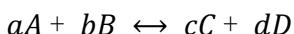
化学平衡和平衡常数 Chemical equilibrium

● 化学平衡性质：

化学平衡发生在可逆反应（Reversible Reaction）中。

是一个动态平衡（dynamic equilibrium），反应到达平衡时，反应物和产物的浓度均不再发生变化。实际上正反应和逆反应仍在进行，只不过是二者的速率相等。

● 平衡常数 Equilibrium constant

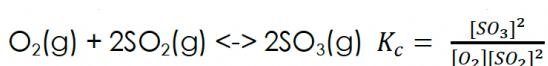


$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

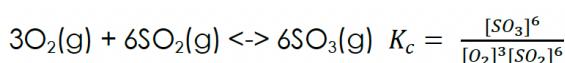
其中[A]、[B]、[C]、[D]是反应达到平衡时的浓度。a、b、c、d 分别是各物质的系数。

注意：反应体系中的纯固体(s)、纯液体或水(l)，浓度均为1。

➤ Multiplying or Dividing Coefficients by a Constant 反应乘以/除以某个系数

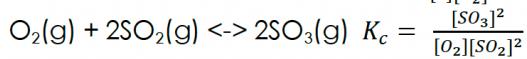
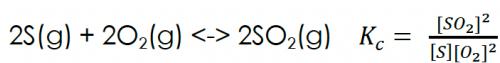


反应物和产物两边分别乘以某个系数 n，比如 n=3



因此 $K'_c = [K_c]^n$

➤ Adding Chemical Reactions 化学反应相加



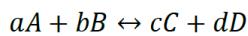
因此: $K_c = K_{c1} \cdot K_{c2}$

● Spontaneous Reactions 自发反应

一个可逆反应如果平衡常数>1,就是一个自发反应（即从左向右反应）

Nonspontaneous reaction 非自发反应，平衡常数<1

● Reaction quotient 反应熵



$$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

其中，[A]、[B]、[C]、[D]是反应初始阶段，未达到平衡时的浓度。

➤ If Q does not change with time, the reaction is in a state of equilibrium and $Q = K_c$.

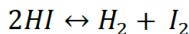
➤ If $Q = K_c$, the reaction is in a state of equilibrium.

➤ If $Q < K_c$, the reaction will move in the forward direction(to the right) in order to reach equilibrium.

➤ If $Q > K_c$, the reaction will move in the reverse direction(to the left) in order to reach equilibrium

● 利用平衡常数进行化学计算

➤ 例题



the equilibrium constant is 0.020. If 0.200 mol of HI is placed in a 10.0-L flask, how many moles of $I_2(g)$ will be in the flask when equilibrium is reached?

- (A) 0.022
- (B) 0.025
- (C) 0.0022
- (D) 2.2

解析：此类题目都列出 **Initial/Change/Final** (平衡时) 的浓度来计算

	HI	H_2	I_2
Initial:	0.02mol/L,	0	0
Change:	-2x	+x	+x (假设过程中 H_2 增加浓度 x, 则 HI 减少 2x)
Final:	0.02-2x	x	x

根据平衡常数公式: $\frac{x \cdot x}{(0.02-2x)^2} = 0.020$, 解方程 $x=0.0022 \text{ mol/L}$

特别注意：题目问的是 I_2 的 **moles**, 而平衡常数计算得到的是浓度，所以还需要进一步计算。

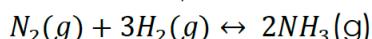
I_2 平衡时的浓度为 0.0022 mol/L , 一共 10 L , 所以 I_2 的 **moles**= 0.022 mol

答案 A。

● Gas-Phase Reactions

➤ 压力平衡常数 K_p (pressure)

气态反应中，除了用混合气体中各物质浓度 K_c 来表示平衡常数外，还可以使用压力平衡常数 K_p 比如反应：

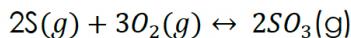


有：

$$K_{eq} = K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$K_{eq} = K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

➤ 例题：



* With the known value of $K_p = 2.2 \times 10^8$, determine whether each of the following systems is in equilibrium. If a system is not, determine in which direction the reaction will proceed.

System 1: $P(SO_3) = 1.25 \text{ atm}$ $P(O_2) = 0.256 \text{ atm}$ $P(S) = 0.112 \text{ atm}$

System 2: $P(SO_3) = 0.00677 \text{ atm}$ $P(O_2) = 0.122 \text{ atm}$ $P(S) = 0.212 \text{ atm}$

System 3: $P(SO_3) = 0.123 \text{ atm}$ $P(O_2) = 0.00145 \text{ atm}$ $P(S) = 0.0332 \text{ atm}$

解析：直接根据压力常数公式计算即可。

$$Q = \frac{P_{SO_3}^2}{P_S^2 P_{O_2}^3} = \frac{(1.25)^2}{(0.256)^3 (0.112)^2} = 7.4 \times 10^5$$

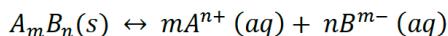
$$Q = \frac{P_{SO_3}^2}{P_S^2 P_{O_2}^3} = \frac{(0.00677)^2}{(0.122)^3 (0.212)^2} = 5.6 \times 10^{-1}$$

$$Q = \frac{P_{SO_3}^2}{P_S^2 P_{O_2}^3} = \frac{(0.123)^2}{(0.00145)^3 (0.0332)^2} = 4.5 \times 10^9$$

● 难溶电解质的沉淀溶解平衡

➤ 溶度积 (Solubility Product, K_{sp})

对于一个难溶电解质 A_mB_n , 溶解后其溶度积定义如下:



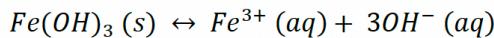
$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

K_{sp} 定义与平衡常数 K_c 一致, 只是由于 A_mB_n 是固体, 浓度记为 1。

◆ K_{sp} 越大, 表示难溶电解质在此温度下的溶解度越大。

◆ K_{sp} 只与温度和难溶物本身性质有关, 不受外界条件变化的影响。

➤ 例题



$$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3$$

K_{sp} has a value of 1.6×10^{-39} for $Fe(OH)_3$

What are the final concentrations when equilibrium is reached.

解析:	Fe^{3+}	OH^{-}
initial	0	0
change	$+x$	$+3x$
final	x	$3x$

因此: $x \cdot (3x)^3 = 1.6 \times 10^{-39}$

Answer: $[Fe^{3+}] = 8.8 \times 10^{-11} M$ $[OH^{-}] = 2.6 \times 10^{-10} M$

● the Common Ion Effect 同离子效应

a decrease in the solubility of a compound when it is dissolved in a solution that already contains an ion in common with the salt being dissolved.

* 1L 的饱和 $AgCl$ 溶液, 由于已知 (在 25°C) 氯化银的溶度积 $K_{sp}=1.6 \times 10^{-10}$, 可以计算出溶液中氯离子和银离子的浓度

Answer: $[Ag^{+}] = 1.26 \times 10^{-5} M$

当向溶液中加入 0.1mol $NaCl$ 后, 溶液中的 Cl^- 浓度大约变为 0.1mol/L

Answer: $[Ag^{+}] = 1.6 \times 10^{-9} M$

也就是说当溶液中已经有了 Cl^- 离子后 ($NaCl$ 溶解), 再溶解 $AgCl$, 由于同离子效应, 会发现 $AgCl$ 的溶解度大幅下降。

● 酸碱的解离常数

➤ 弱酸的解离常数 K_a (Acid)

弱酸的电离平衡中, 平衡常数叫做 K_a , K_a 越大 (即 H^+ 浓度高), 表明弱酸的酸性越强。

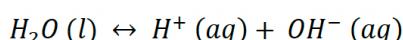
➤ 弱碱的解离常数 K_b (Base)

弱酸的电离平衡中, 平衡常数叫做 K_b 。 K_b 越大 (即 OH^- 浓度高), 表明弱酸的酸性越强。

➤ 水的解离常数 K_w (Water)

水的电离平衡中, 平衡常数叫做 K_w 。它表明在一定温度下, 氢离子和氢氧根的浓度乘积是一定值。

在室温下 (25°C) 是 1.0×10^{-14} 。不同的温度, K_w 不同。



$$K_w = K_{eq} = [H^+][OH^-] = K_a \cdot K_b$$

● Le Châtelier's Principle 勒沙特列原理 (描述了平衡是如何移动的)

如果改变平衡状态的任意条件, 如浓度, 压强, 温度等, 平衡则向减弱这个变化的方向移动。

➤ 浓度对平衡的影响

◆ 增大反应物浓度或者减少产物的浓度, $Q < K$, 反应向正方向移动。

◆ 增大产物浓度或减少反应物浓度, $Q > K$, 反应向逆方向移动。

➤ 压力对平衡的影响

压力只改变有气体参加的反应的平衡。

- ◆ 增大压力，平衡向气体分子数减少的方向移动；
- ◆ 减小压力，平衡向气体分子数增大的方向移动；
- ◆ 对于反应前后计量数不变的气相反应，压力不影响平衡。

➤ **温度对平衡的影响**

- ◆ 反应体系的温度升高，则平衡向吸热(*endothermic*)方向移动；
- ◆ 温度降低，平衡向放热(*exothermic*)反应方向移动。