

化 学 期 末 复 习

第一章 热化学与能源

一、基本概念

1、系统与环境

(1) 系统：有目的地将某一部分物质与其余物质分开（**可以是实际的，也可以是假想的**），**被划定的研究对象**称为系统。

①**敞开系统** 与环境既有物质交换，又有能量交换。

②**封闭系统** 与环境只有能量交换。

③**隔离系统** 与环境既无物质交换，有无能量交换。

(2) 环境：与系统密切相关、影响所能及的部分称为环境。

2、相：系统中具有相同的**物理和化学**性质的**均匀**部分称为相。

(1) 均匀：指其分散程度达到分子或离子大小的尺度。（例如：浓度均匀糖水为一个相）

(2) 相于相之间有明确的界面，超过此相的界面，一定有某些宏观性质发生突变。

（注意：气体平衡存在时为一个相）

(3) 系统按相的分类：①单相（均相）系统 ②多相（非均相）系统

3、状态与状态函数

(1) 系统的状态：指用来描述系统的诸如**压力 p**、**体积 V**、**温度 T**、**物质的量 n** 和组成等各种**宏观性质**的综合表现。

(2) 状态函数：用来描述系统状态的**物理量**称为状态函数。

①状态函数是单值函数，其变化值只取决于系统的始态和终态。

比如：p、V、T、U、H、S、G 为状态函数，q 不是状态函数

$\Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta p, \Delta T, \Delta V, \Delta U$ 不是状态函数，而是状态函数增量

②按状态函数的量值是否与物质的数量有关，状态函数分为

广度性质：广度性质的量值与系统中物质的量成正比，具有加和性。

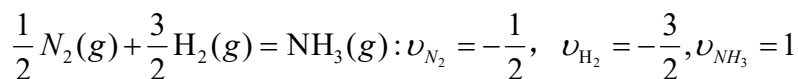
比如：V、C、m、H、S、U 等

强度性质：强度性质的量值与系统中物质的量无关，不具有加和性。

比如：T、p、 ρ 、 V_m 等

4、化学计量数与反应进度

(1) 化学计量数 (ν_B)



(2) 反应进度 (ξ)

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}; \Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad [\text{计算时, 注意化学计量数的正负}]$$

5、热效应&热力学第一定律

(1) 热效应：化学反应引起吸收或放出的热量称为化学反应热效应，简称反应热。

(2) 摩尔反应热 (q_m) : $q_m = \frac{q}{\xi}$

(3) 等容反应热 (q_v) : 等温等容过程发生的热效应称为等容反应热。

等容反应热 (q_p) : 等温等压过程发生的热效应称为等压反应热。

(4) 热力学第一定律:

① 热力学能 (U) : 指系统内分子内部能量的总和, 又称内能。(无法绝对测量)

② 热力学第一定律:

$$\Delta U = U_{\text{末}} - U_{\text{始}} = w + q$$

q 为热—系统与环境之间由于存在温差而交换的能量。正: 吸热 q : 放热

w 为功—正: 环境对系统做功 负: 系统对环境做功

(5) 体积功 (w) : 由于系统的体积发生变化而与环境交换的功。

$$w = -\sum p_{\text{外}} \Delta V = -\sum p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = -\sum \Delta nRT$$

(6) 反应热与焓

① 等容反应热: $q_v = \Delta U$

② 等压反应热: $q_p = \Delta H$ ($H = U + pV$)

③ $q_p - q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta n(g)RT = [n_2 - n_1]RT = -w$

6、热力学标准状态

我国国家规定: 在任一温度 T 、标准压力 $p^\ominus = 100\text{KPa}$ 表现出理想气体性质的纯气体状态为气态物质的标准状态。液体、固体物质的标准状态为在任一温度 T 下、标准压力下的纯液体、纯固体。

7、标准摩尔生成焓与反应的标准摩尔焓

(1) 标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$) : 规定在标准状态时由指定单质生成单位物质的量纯物质时反应的焓变叫做该物质的标准摩尔生成焓。

指定单质: $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 、 $\text{Br}_2(\text{l})$ 、 C (石墨), S (正交) 白磷....

(2) 反应的标准摩尔焓 ($\Delta_r H_m^\ominus$) : 在标准状态时化学反应的摩尔焓变为标准摩尔焓变。

$$(3) \Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(T)$$

注: 反应的焓变基本不随温度而改变, 即 $\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$

8、能源

(1) 常规能源: 煤气、石油、天然气

(2) 新能源: 氢能、太阳能、核能、生物质能等

第二章 化学反应的基本原理与大气污染控制

一、基本概念

1、化学反应方向和吉布斯函数变

(1) 自发过程：在给定条件下能自动进行（不需要外加功）的反应或过程叫做自发反应。

(2) 影响化学反应的因素：

A.焓变 B.熵变 (ΔS)

①熵：由玻尔兹曼定理定义 $S = k \ln \Omega$ (k 为玻尔兹曼常量, Ω 为混乱度)

②隔离系统中满足熵增加原理

热力学第二定律: $\Delta S_{\text{隔离}} \geq 0$ ($=$ —平衡状态, $>$ —自发过程)

③热力学第三定律：在 0K 时，一切纯物质的完美晶体的熵值都等于 0.

④物质的标准摩尔熵 (S_m^\ominus)：单位物质的量的纯物质在标准状态下的规定熵叫

做该物质的标准摩尔熵。并规定处于标准状态下水合 H^+ 的标准摩尔熵值为 0.

⑤熵值一般规律：

1) $S_g > S_l > S_s$ 2) $S_{\text{高温}} > S_{\text{低温}}$ (但差别不大, 常被忽略)

3) $S_{\text{复杂分子}} > S_{\text{简单分子}}$ 4) $S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯物质}}$

$$\textcircled{6} \Delta S = \frac{q_r}{T}$$

C.反应的吉布斯函数变 (ΔG)

①吉布斯函数 $G=H-TS$

②吉布斯等温方程: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

(3) 反应自发性的判断:

①隔离系统的任何过程：熵判据（熵增加原理）

②恒温、恒压、不做非体积功：吉布斯函数判据（最小自由能原理）

$\Delta G_{T,p,w'=0} < 0$ 自发过程，过程能向正方向进行

$\Delta G_{T,p,w'=0} = 0$ 平衡状态

$\Delta G_{T,p,w'=0} > 0$ 非自发过程，过程能向逆方向进行

③	ΔH	ΔS	ΔG	反应的自发性
	+	+	升高 T 到某值 $\Delta G < 0$	升温自发
	-	-	降低 T 到某值 $\Delta G < 0$	降温自发
	-	+	$\Delta G < 0$	自发
	+	-	$\Delta G > 0$	非自发

$$\textcircled{4} \text{转化温度: } T_c = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15K)}$$

⑤标准吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + \ln Q \quad (Q = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B})$$

2、反应进行的程度和化学平衡

(1) 反应限度的判据: $\Delta_r G = 0$

(2) 平衡常数和多重平衡规则

①标准平衡常数 (K^\ominus)

$$\text{定义式: } K^\ominus = \exp \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \quad \text{浓度比计算式: } K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B^{eq}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

注意: 标准平衡常数只是温度的函数, 但是与化学方程式的写法有关

②多重平衡: 方程相加 K 相乘, 方程相减 K 相除。

(3) 化学平衡的移动和温度对平衡的影响

①化学平衡的移动: 因条件的改变使化学反应从原来的平衡状态转变到新的平衡状态的过程叫化学平衡移动。

②吕·理查德原理: 假如改变平衡系统的**条件之一**, 如浓度、压力、温度, 平衡就向能减弱这个改变的方向移动。

③从浓度、压强角度分析

当 $Q < K^\ominus$, 反应正向自发进行当 $Q = K^\ominus$, 平衡状态当 $Q > K^\ominus$, 反应向逆方向自发进行

④从温度的角度分析: 范特霍夫等压方程

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

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

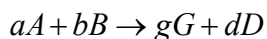
3、化学反应速率

(1) 化学反应速率: $v = \frac{dc_B}{\nu_B dt}$ (恒容)

(2) 浓度对反应速率的影响:

①基元反应: 即一步完成的反应, 是组成复合反应的基本单元。

②基元反应满足质量作用定律, 是基元反应的速率方程, 又称动力学方程。



$$v = kc_A^a c_B^b$$

③反应级数 $n=a+b$ A 物质的反应分级数 a B 物质的反应分级数 b

(3) 阿伦尼乌斯方程 (并不是所有情况都适用, 比如酶促反应) 77

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

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

(4) 反应的活化能和催化剂

①活化能：活化络合物与反应物分子平均能量之差称为活化能。

降低活化能可加快反应速率。

②催化剂：又称触媒，是能显著增加化学反应速率，而本身的组成、质量、化学性质在反应前后保持不变的物质。

催化剂可降低反应活化能。

4、大气污染

大气污染的主要问题：平流层臭氧层破坏（ CCl_4 、 CH_4 、 NO 、 N_2O 、哈龙）

温室气体（ CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、 CFC 、 O_3 ）

酸雨（ SO_2 、 NO_x ）

第三章 水溶液化学

一、基本概念

1、溶液的通性

(1) 难挥发非电解质稀溶液的通性：依数性（稀溶液定律）

①物质的量浓度增大，溶液蒸汽压下降

1) 蒸气压：在一定条件下，液体内部那些能量较大的分子会克服液体分子的引力而从液体表面逸出，成为蒸气分子，这个过程叫做蒸发。蒸发出来的蒸气分子也可能撞到液面，受液体分子吸引而重新进入液体中，这个过程叫凝聚。当凝聚的速率和蒸发的速率达到相等时，液体和它的蒸气就处于平衡状态。此时，蒸气所具有的压力等于该温度下液体的饱和蒸气压，简称蒸气压。

2) 蒸气压是物质的本性，它与温度一一对应，且随温度升高而增大。

3) 蒸气压下降：同一温度下，纯溶剂蒸气压与溶液蒸气压之差叫做溶液的蒸气压下降，计算公式为 $\Delta p = p_A^* - p_A = x_B p_A = \frac{n_B}{n} p_A$

②物质的量浓度增大，溶液沸点（ T_{bp} ）升高、凝固点（ T_{fp} ）降低

1) 示意图

2) $\Delta T_{bp} = k_{bp} m$ (m 为1kg溶剂中
 $\Delta T_{fp} = k_{fp} m$ 所含溶质的物质的量)

3) 应用：

汽车散热器（水箱）用水假如乙二醇
 雪天路上撒盐

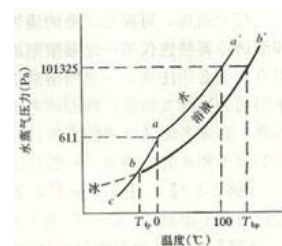


图 3-2-1 水、冰和溶液的蒸汽压曲线

③物质的量浓度增大，溶液渗透压（ Π ）增大

$$\Pi = c_B RT$$

(2) 电解质溶液的通性

①电解质溶液，或者浓度较大的非电解质溶液也与非电解质稀溶液一样具有溶液蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压等性质。

②稀溶液定律所表达的依数性与溶液浓度的定量关系不适用于浓溶液或电解质。

2、水溶液中的单相离子平衡

(1) 酸碱的定义—酸碱质子理论

①酸碱质子理论：凡能给出质子的物质都是酸；凡能与质子结合的物质都是碱。

② “酸=质子+碱”这种相互依存、相互转化的关系叫做酸碱的共轭关系。

③共轭酸碱对

(2) 酸和碱的解离平衡及 pH 的计算

解离常数 (酸 K_a^\ominus 、碱 K_b^\ominus)

①大多数酸和碱在水溶液中存在着解离反应，其标准平衡常数叫做解离平衡。

②一元酸的解离平衡

①定义式

$$② K_a^\ominus \approx c\alpha^2 \quad c(H^+) = c\alpha \quad pH = -\lg c(H^+)$$

③多元酸的解离平衡：一般情况下计算多元酸 H^+ 浓度时，可忽略二级解离平衡，与计算一元酸 H^+ 方法相同。

④碱的解离平衡

$$K_b^\ominus \approx c\alpha^2 \quad c(OH^-) = c\alpha \quad pOH = -\lg c(OH^-) \quad pH + pOH = 14$$

⑤共轭酸碱对关系

$$K_a^\ominus \cdot K_b^\ominus = K_w^\ominus \quad pH + pOH = 14$$

(2) 缓冲溶液和 pH 控制

①同离子效应：在弱酸溶液中加入该酸的共轭碱，或在弱碱中加入该碱的共轭酸时，可使这些弱酸或弱碱的解离度降低。这种现象叫做同离子效应。

②缓冲溶液：对酸或碱有缓冲作用或缓冲能力的溶液叫做缓冲溶液。

③pH 及浓度控制：

$$pH = pK_a - \lg \frac{c^{eq}(\text{共轭酸})}{c^{eq}(\text{共轭碱})} \quad pH = 14 - pK_b + \lg \frac{c^{eq}(\text{共轭碱})}{c^{eq}(\text{共轭酸})}$$

④缓冲溶液的选择

1) 缓冲溶液中共轭酸的 pK_a 值：缓冲溶液的 pH 在其 pK_a 值附近时，缓冲能力最大。

2) 缓冲对的浓度：缓冲对的浓度均较大时，缓冲能力较大。

3) 缓冲对的浓度比：为 1:1 或相近 (0.1~10) 时，缓冲能力较大。

3、难溶电解质的多相离子平衡

(1) 多相离子平衡：在一定条件下，当溶解于结晶的速率相等时，达到溶解平衡，建立了固相和液相中离子之间的动态平衡，这是一个多相离子平衡。

(2) 溶度积：难溶电解质的饱和和溶液中，当温度一定时，其离子浓度的乘积为一常数，这个平衡常数 K_s^\ominus ，叫做溶度积常数，简称溶度积。

对于同一类型的难容电解质，可以通过溶度积的大小来比较他们的溶解度大小，溶度积越大，溶解度也越大。但对于不同类型的难容电解质，则不能认为溶度积小的，溶解度也一定小。

(3) 溶度积规则及应用

①溶度积规则：

$Q > K_s$ 有沉淀析出

$Q = K_s$ 饱和溶液

$Q < K_s$ 不饱和溶液，无沉淀析出，或可使沉淀溶解

②溶度积规则应用

1) 沉淀的转化：一般来说，一种难溶的电解质转化为更难溶的电解质的过程是很容易实现的。当涉及两种溶解度或溶度积相差不大的难溶物质的转化，尤其有关离子的浓度有较大差别时，必须进行具体分析或计算，才能明确反应进行的方向。

2) 沉淀的溶解：利用酸碱反应、配位反应、氧化还原反应。

第四章 电化学与金属腐蚀

一、基本概念

1、原电池

(1) 原电池是一种利用氧化还原反应对环境输出电功的装置。

(2) 盐桥作用：使正负离子能够在左右溶液之间移动，又能防止两边溶液迅速混合。

(3) 电极的表示：

①标明氧化态和还原态的物质种类，及对应物质的相态、压力（或浓度）。

②不包含固态导体的电极，需要一种能导电而本身不发生氧化还原反应的材料，称为惰性电极（如金属 Pt 或石墨）。并标明所用惰性电极。

③相的界面用“|”表示，同一相中不同物质用“，”隔开。

例如：Pt|Cl₂ (g, p)|Cl⁻(aq, c) 或 Pt|Cl₂ (p)|Cl⁻(c)

Pt|Fe³⁺(c₁), Fe²⁺(c₂)

(4) 电极反应：电极上发生的氧化反应或还原反应。（标明浓度，压强）

电池反应：两极上的电极反应之和。

(5) 原电池的图示：

(-) Zn|Zn²⁺(c₁)||Cu²⁺(c₂)|Cu (+)

2、原电池热力学

(1) 原电池的电动势

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \Delta_r G_m &= w' = -QE = -nFE & \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -nFE^\ominus & \textcircled{2} -nFE &= -nFE^\ominus + RT \ln Q \\ & & E &= E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q \end{aligned}$$

$$\textcircled{3} E = E^\ominus - \frac{0.05917V}{n} \ln Q \quad (\text{与反应计量式无关})$$

$$\textcircled{4} \lg K^\ominus = \frac{n}{0.05917V} E^\ominus$$

(2) 电极电势 [φ (氧化态/还原态)]

$$\textcircled{1} E = \varphi^\ominus(\text{正极}) - \varphi^\ominus(\text{负极})$$

$$\textcircled{2} \text{规定标准氢电极电势 } \varphi^\ominus(H^+/H_2) = 0V$$

参比电极：甘汞电极、氯化银电极

$$a(\text{氧化态}) + ne^- = b(\text{还原态})$$

$$\textcircled{3} \varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{c(\text{还原态})/c^\ominus\}}{\{c(\text{氧化态})/c^\ominus\}}$$

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.05917V}{n} \lg \frac{\{c(\text{还原态})/c^\ominus\}}{\{c(\text{氧化态})/c^\ominus\}}$$

(3) 电动势与电极电势在化学上的应用

①氧化剂还原剂相对强弱比较：电极电势代数值越小，则该电对中的还原态物质是越强的还原剂；电极电势代数值越大，则该电对中的氧化态物质是越强的氧化剂。

②氧化还原反应方向的判断：电极代数值较大的氧化态物质与电极电势代数值较小的还原态物质发生氧化还原反应，在非体积功为 0 的等温等压条件下，能自发进行。

$$\textcircled{3} \text{氧化还原反应进行程度的衡量：} \lg K^\ominus = \frac{n}{0.05917V} E^\ominus; \Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

第五章 物质结构基础

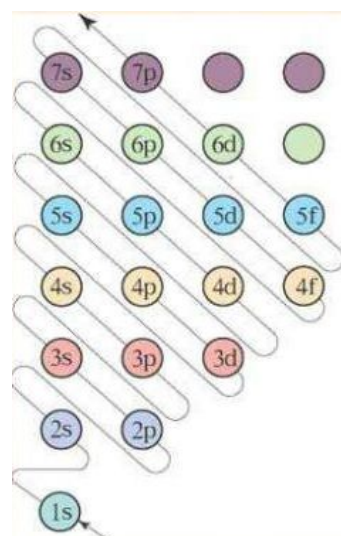
一、基本概念

1、波函数和量子数

- (1) 主量子数(n): 可取数值 1, 2, 3, ...。n 值时确定电子离原子核远近(平均距离)和能级的主要参数, n 值越大, 表示电子离核的平均距离越远, 所处状态的能级越高。
- (2) 角量子数(l): 可取数值 0, 1, 2, 3, ... (n-1)。l 值反应波函数的形状。l=0, 1, 2, 3 的轨道称为 s, p, d, f 轨道。
- (3) 磁量子数(m): 可取数值为 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ..., $\pm l$, 共可取 (2l+1) 个, m 值反应波函数在空间的取向。
- (4) 自旋量子数(m_s): 可取数值为 +1/2, -1/2。

2、多电子原子的电子分布方式

- (1) 氢原子轨道的能量决定于主量子数 n, 但多电子原子中, 轨道能量除决定于主量子数 n 意外, 还与角量子数 l 有关。
- (2) 核外电子分部的三个原理
 - ①泡利不相容原理: 同一个原子的核外电子不可能四个量子数完全相同。第 n 电子层最多可容纳电子数最多为 $2n^2$ 。
 - ②能量最低原理: 核外电子尽可能优先占据能量较低的轨道, 使系统能量处于最低。
 - ③洪德规则: 主量子数和角量子数都相同的轨道中, 电子尽先占据磁量子数不同的轨道, 而且自旋量子数相同, 即自旋平行。洪德规则的补充: 等价轨道在完全充满状态、半充满状态或全充满状态时比较稳定。



(3) 外层电子分布式

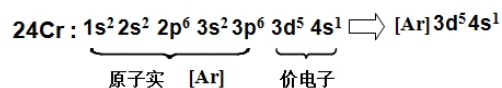
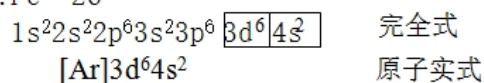
- ①原子外层电子构型与周期表分区

				1s
ns^{1-2} s区元素	$(n-1)d^{1-8}ns^2$ d区元素	$(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ ds区元素	ns^2np^{1-6} P区元素	
$(n-2)f^{1-14}ns^2$ f 区元素				

分区	通式	对应族
s 区	ns^{1-2}	I A- II A
p 区	$ns^2 np^{1-6}$	IIIA-VIIA [2+(1~5)] 0 [2+6]
ds 区	$(n-1) d^{10} ns^{1-2}$	B I -B II
d 区	$(n-1) d^{1-8} ns^2$	IIIB-VIIB [(1~5)+2] VIII [(6~8)+2]
f 区	$(n-2) f^{1-14} ns^2$	IIIB (镧系、锕系)

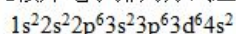
②电子分布式:多电子原子核外电子分布的表达式。

例: Fe 26



③离子的外层电子分布式：需将最外层电子全部写出。

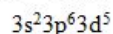
原子序数为26，因此核外电子排列方式应是



特征电子构型则是:



Fe³⁺离子的特征电子构型则是:



3、元素的性质

(1) 元素的氧化值 (表中已体现其规律)

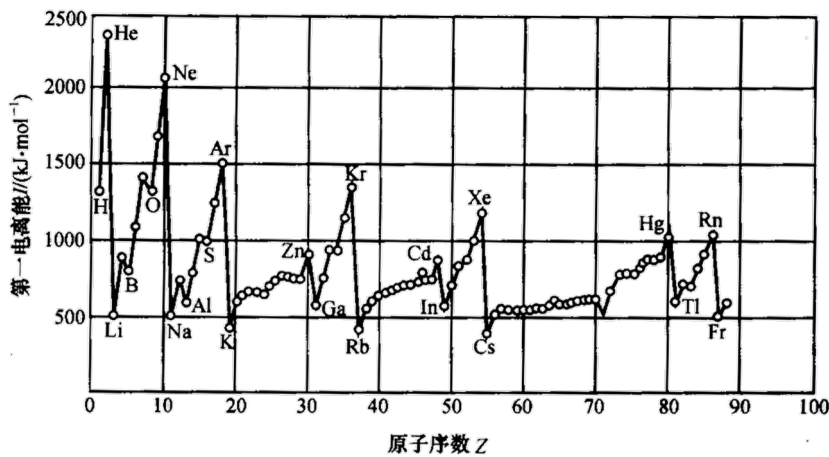
IA	元素的氧化值								IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
+1	IIA								+3	-4 <u>+4</u>	-3 <u>+1</u> <u>+3</u> <u>+5</u>	-2 <u>+4</u> <u>+6</u>	-1 <u>+1</u> <u>+5</u> <u>+7</u>
	变价元素中，下划线的较稳定												
	III B	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	IIB					
+2	+3	+2 <u>+4</u>	+3 <u>+5</u>	+3 <u>+6</u>	+2 <u>+7</u>	+2 <u>+3</u> <u>+8</u>	+1 <u>+2</u> <u>+3</u>	+2	+3 <u>+1</u>	+4 <u>+2</u>	+5 <u>+3</u>	+6 <u>+4</u>	

(2) 电离能：元素的原子在气态时失去电子的难易，可以用电离能来衡量。气态原子失去一个电子成为气态 $+1$ 价离子，所需吸收的能量叫做该元素的第一电离能 I_1 。

①电离能的大小反应原子得失电子的难易，电离能越大，失电子越难。

②对主族元素来说,同一周期原子的电子层数相同,从左至右,原子核电荷数增加,原子核对外层电子吸引力增加,原子半径减小,电离能增大。同一主族,从上到下,电子层数增加,原子核对外层电子吸引力减小,原子半径增大,电离能减小。

③电离能的周期性



(3) 元素的电负性：分子中各原子吸引电子的能力。

- ①电负性数值越大的原子在分子中吸引电子的能力越强；电负性数值越小的原子在分子中吸引电子的能力越弱；
- ②主族元素电负性规律：同一周期从左到右电负性递增，从上到下电负性递减。
- ③

元素的电负性																					
H 2.1																					
Li 1.0	Be 1.5																B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2																Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8					
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5					
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0~1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9							

4、化学键

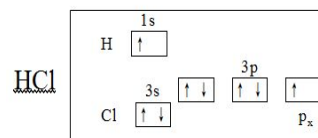
(1) 化学键种类

化学键	定义	本质	性质
金属键	金属的电离能较小，最外层的价电子容易脱离原子的束缚而形成自由电子。金属离子紧密堆积。所有自由电子在整个堆积体间自由运动，形成金属键。	金属离子与自由电子之间的库仑引力	没有方向性 没有饱和性
离子键	当电负性值较小的活泼金属和电负性值较大的活泼非金属元素的原子互相接近时，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。	异号离子之间的静电引力	没有方向性 没有饱和性

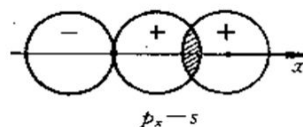
共价键	同种非金属元素，或者电负性数值相差不是很大的不同种元素（一般均为非金属，有时也有金属与非金属），一般以共价键结合，形成共价性单质或共价型化合物。	具有方向性：除 s 轨道外，其它原子轨道均有方向性，要取得最大程度的重叠，成键的两个轨道必须在有利的方向上。 具有饱和性：共价键的数目取决于成键原子所拥有的未成对电子的数目。 本质：原子轨道重叠 (原子共享电子)
-----	--	---

(2) 共价键

①价键理论：两个原子轨道重叠后，使两核间电子密度增大，加强了对原子核的吸引，系统能量降低而形成稳定分子。

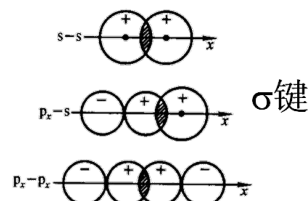


- 1) 自旋相反的未成对电子相互配对成键
- 2) 配对成键时原子轨道最大重叠
- 3) 原子轨道同号重叠成键,异号重叠不成键

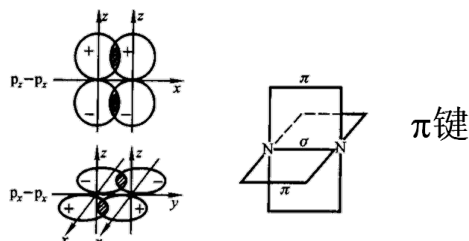


②共价键类型：

- 1) σ 键——原子轨道重叠部分沿着键轴呈圆柱形对称，即原子轨道以“头碰头”方式重叠。s 轨道总形成 σ 键，p 轨道间只形成一个 σ 键。



- 2) π 键——原子轨道重叠部分对于通过键轴的一个平面呈镜面对称，即原子轨道以“肩并肩”方式重叠。 π 键中原子轨道的重叠程度较小，因此 π 键的强度一般不及 σ 键。



③共价键参数

- 1) 键长：分子中成键原子的两核间的距离称为键长。键长与键的强度有关，键长越小，键的强度越大。
- 2) 键角：分子中相邻两键间的夹角称为键角。
——分子的空间构型与键长和键角有关。
- 3) 键能：298.15K，标准状态下单位质量的气态物质的共价键断裂生成气态原子所需的能量称为键解离能 (D)，键能的数值为同类键各级解离能的均值，但习惯上取正值。 $E = -D$ 。

5、分子极性、空间构型、杂化轨道

(1) 分子极性

- ①分子中正、负电荷重心重合的分子称为非极性分子，不能重合的分子则称为极性分子。
- ②分子极性大小可以用电偶极矩衡量。设正、负电荷中心所带的电量为 q ，距离为 l ，则电偶极矩为： $\mu = q \cdot l$ 。 μ 的值越大，分子的极性就越大。显然，我们无法测定 q 或 l ，但 μ 却是可以测定的。

③分子极性规律:

- 1) 双原子分子: 同种元素的双原子分子必然是非极性分子。异种元素的双原子分子必然是极性分子。
- 2) 多原子分子: 多原子分子的极性, 取决于键的极性和分子的空间构型。空间结构对称的多原子分子 $\mu = 0$, 是非极性分子。

(2) 分子空间构型和杂化轨道理论

①杂化轨道理论: 原子轨道在成键过程中并不是一成不变的。同一原子中能量相近的某些原子轨道, 在成键过程中重新组合成一系列能量相等的新轨道。

原子轨道杂化的规则:

- 1) 参与杂化的原子轨道能量要接近。
- 2) 杂化前后轨道数目不变。
- 3) 杂化轨道的形状和空间伸展方向发生变化, 在空间分布采取最大夹角。

②举例:

sp 杂化	sp ² 杂化
<p>BeCl₂</p> <p>Be原子轨道</p> <p>2个sp杂化轨道</p> <p>轨道夹角: 180° 空间构型: 直线形</p>	<p>BF₃</p> <p>B原子轨道</p> <p>3个sp²杂化轨道</p> <p>轨道夹角: 120° 空间构型: 平面三角形</p>
sp ³ 等性杂化	sp ³ 不等性杂化
<p>CH₄</p> <p>C原子轨道</p> <p>4个sp³杂化轨道</p> <p>轨道夹角: 109° 28' 空间构型: 正四面体</p>	<p>NH₃</p> <p>N原子轨道</p> <p>SP³杂化</p> <p>孤对电子</p> <p>H₂O</p> <p>O原子轨道</p> <p>SP³杂化</p> <p>2对孤对电子</p> <p>104.5°</p>

③总结:

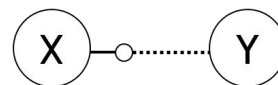
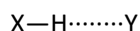
杂化轨道类型	sp	sp ²	sp ³ 等性	sp ³ 不等性	
参加杂化的轨道	1 个 s, 1 个 p	1 个, 2 个 p	1 个 s, 3 个 p	1 个 s, 3 个 p	
杂化轨道数	2	3	4	4	
成键轨道夹角	180°	120°	109° 28'	$90^\circ < \gamma < 109^\circ 28'$	
空间构型	直线型	平面三角形	正四面体型	三角锥型	V 字型
实例	BeCl ₂ , HgCl ₂	BF ₃ , BCl ₃	CH ₄ , SiCl ₄	NH ₃ PH ₃	H ₂ O H ₂ S
中心原子	Be, Hg	B	C, Si	N, P	O, S

6、分子间相互作用力

(1) 范德华力：取向力、诱导力、色散力

范德华力	定义	存在	示意
取向力	分子固有电偶极之间的作用力	存在于极性分子中	
诱导力	固有偶极与诱导偶极之间的作用力	存在于极性分子之间或极性分子与非极性分子之间	
色散力	当非极性分子相互靠近时,由于电子和原子核的不断运动,正负电荷中心不能始终保持重合,产生瞬间偶极,瞬间偶极之间的相互作用称为色散力。	色散力存在于所有分子之间 同类型分子距离相等时,相对分子质量越大,其色散力越大。	——

(2) 氢键：电负性很大的原子 X (F、O、N) 与 H 原子成键时,由于 X 吸引电子的能力很强,使氢原子带有较多正电荷,它与另一个电负性大且半径又小的原子 Y (F、O、N) 形成氢键。



①氢键具有方向性和饱和性。

②氢键可以是分子间的也可以是分子内的。

(3) 分子间力和氢键对物质性质的影响

①熔点和沸点：分子间氢键使物质的熔点和沸点大幅升高,无氢键时,同类单质和化合物的熔点和沸点随分子摩尔质量的增加而升高。

②溶解性：溶剂与溶质间的氢键或分子间作用力大于溶质之间的作用力,或溶质与溶剂之间有相似的结构、极性等,有利于溶质的溶解,即相似相溶原理。

7、晶体类型：原子晶体（金刚石、Si、SiO₂、SiC 等）、

金属晶体

离子晶体（NaOH、KOH、Na₂O、MgO、大多数盐等）

分子晶体（BeCl₂、AlCl₃、S、P、HNO₃ 等）

不同晶体的熔沸点：原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体

判断物质熔沸点大小：①区分晶体类型 ②判断氢键和分子量 ③离子晶体看化学键强弱。