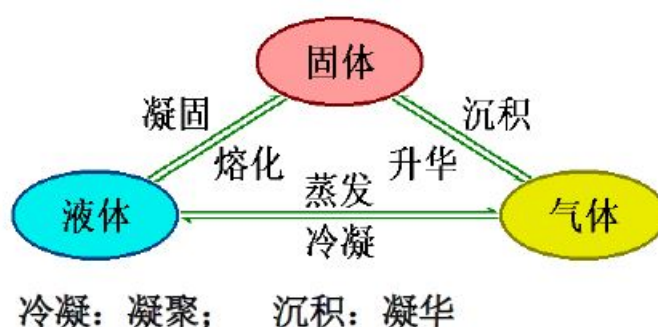


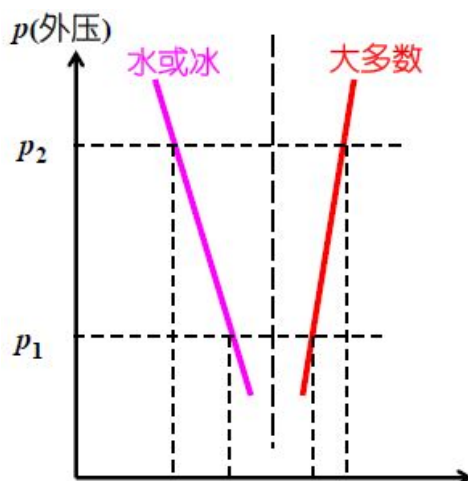
# Chapter 1

## 物质的聚集状态

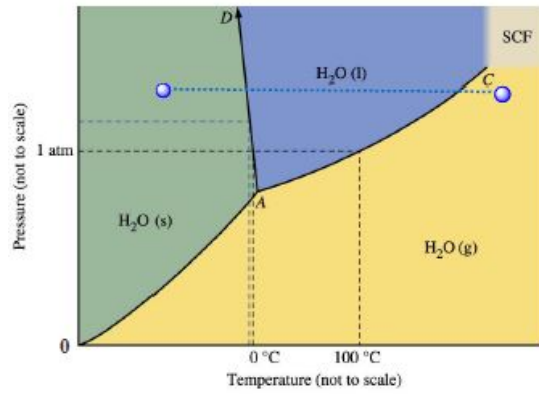
- 理想气体状态方程:  $PV = nRT$
- Dalton分压定律
  - $P_{\text{总}} = P_A + P_B + \cdots + P_i$  (温度和总体积恒定)
  - 物质的量分数:  $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$ ,  $P_i = P_{\text{总}} \cdot x_i$
  - $V_{\text{总}} = V_A + V_B + V_C + \cdots + V_i + \cdots$  (温度和总压强恒定)
- 相 (phase): 物理和化学性质完全均匀的部分称为相。
  - 气体-一个气相, 液体-一、二、三相共存, 固体-一个固体一个相



- 气体的液化
  - 永久气体: 室温下不会液化的气体
  - 可凝聚气体: 临界温度高于室温
- 液体的蒸发
  - 气-液两相达平衡时的压强——饱和蒸汽压
  - Clausius-Clapeyron方程
    - $\ln(P_2/P_1) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}(1/T_2 - 1/T_1)$
- 凝固和融化



- 水的相图
  - AC线不能无限延长



## 溶液

- 表示浓度的方法

- 质量分数:  $\frac{W_{\text{质}}}{W_{\text{质}} + W_{\text{剂}}}$
- 物质的量分数:  $x = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$
- 质量摩尔浓度:  $b = \frac{n_{\text{质}}}{1000g_{\text{溶剂}}}$
- 物质的量浓度:  $c = \frac{n_{\text{质}}}{1.00L_{\text{溶液}}}$

- 溶解度

- $g/100g_{\text{溶剂}}, mol/1L_{\text{饱和溶液}}$

- 影响溶解度的因素

- 温度:  $\ln S_2/S_1 = -\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{R}(1/T_2 - 1/T_1)$  (温度越高溶解度越小)
- 压强:  $c = K_{H,c} \times P$  (亨利定律)

- 非电解质稀溶液的依数性

- 浓度越高蒸气压下降
  - Raoult定律:  $P = P_i^o \times x_{\text{剂}}$
- 浓度越高沸点升高
- 浓度越高凝固点下降

- 渗透压

- $\Pi = \rho gh = \frac{n}{V}RT$

## Chapter 2

### 原子的量子力学模型

- 径函数, 由n, l决定; 角函数, 由l, m决定。

n为主量子数, n=1, 2, 3, ...

l为角量子数, l=0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), ..., n-1

m为磁量子数, m=0, ±1, ±2, ..., ±l

$n$	能层	$l$	$m$	原子轨道名称	原子轨道总数
1	K	0	0	1s	1
2	L	0	0	2s	1
		1	0, $\pm 1$	2p <sub>z</sub> , 2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub>	3
3	M	0	0	3s	1
		1	0, $\pm 1$	3p <sub>z</sub> , 3p <sub>x</sub> , 3p <sub>y</sub>	3
		2	0, $\pm 1, \pm 2$	3d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>xz</sub> , 3d <sub>yz</sub> , 3d <sub>xy</sub> , 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	5
4	N	0	0	4s	1
		1	0, $\pm 1$	4p <sub>z</sub> , 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub>	3
		2	0, $\pm 1, \pm 2$	4d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>xz</sub> , 4d <sub>yz</sub> , 4d <sub>xy</sub> , 4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	5
		3	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	4f	7

- 对于径函数 $R(r)$   
径节面指径函数为零的地方，径节面数= $n-l-1$   
 $R^2(r)$ 是电子沿径向出现的概率密度
- 对于角函数 $Y(\theta, \phi)$   
只取决于 $l$ 和 $m$ ，而与 $n$ 无关  
 $Y(\theta, \phi)$ 是电子沿角向出现的概率密度  
角节面数= $l$   
总节面数= $n-1$
- 小结  
主量子数 $n$ 决定电子的能量和电子距离核的远近  
角量子数 $l$ 决定电子轨道的形状  
磁量子数 $m$ 决定角动量的分量大小

电子层 $n$	能层 符号	$l$	亚层符号 (能级)	$m$	轨道数	$m_s$	电子最大容量
1	K	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2
2	L	0	2s	0	1	$\pm 1/2$	2
		1	2p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
3	M	0	3s	0	1	$\pm 1/2$	2
		1	3p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
		2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	10
4	N	0	4s	0	1	$\pm 1/2$	2
		1	4p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
		2	4d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	10
		3	4f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	7	$\pm 1/2$	14

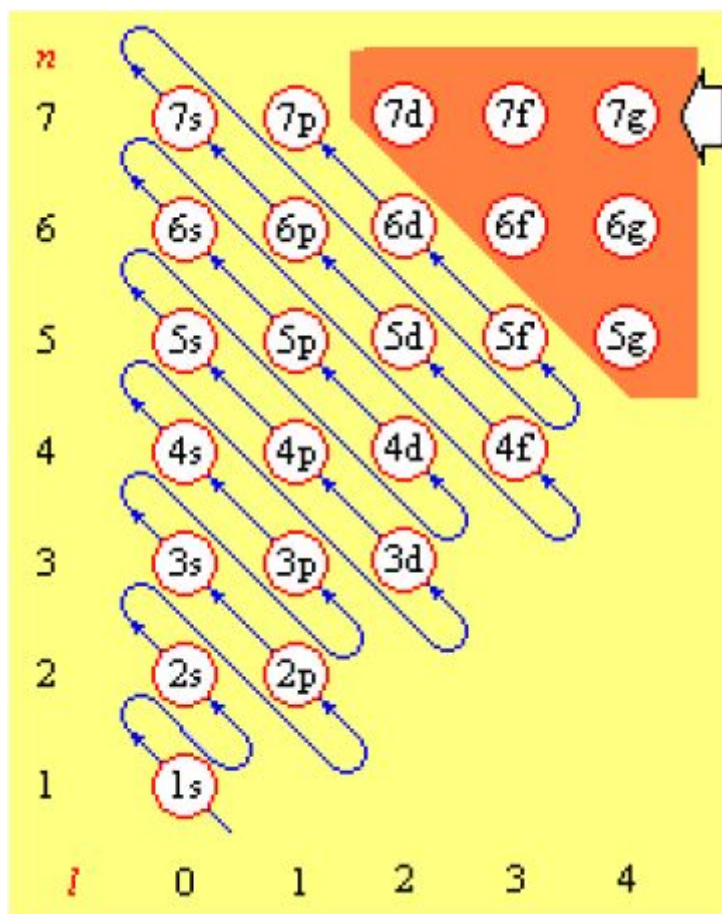
## 多电子原子结构

基态：原子处于能量最低的状态，电子排布是唯一的

激发态：电子的排布不是唯一的

构造原理：按照核内加一个质子、核外加一个电子的方式逐渐构建原子，新增加的核外电子将按以下顺序陆续填满各个原子轨道。

(1s)(2s2p)(3s3p)(4s3d4p)(5s4d5p)(6s4f5d6p)(7s5f6d7p)



### • 排布规则

1. 泡利不相容原理——原子中不存在四个量子数完全相同的两个电子，每个轨道最多接纳两个自旋相反的电子
2. 能量最低原理——不违反泡利不相容原理的前提下，电子总是先进入能量最低的轨道
3. 洪特规则
  1. 填充主量子数和角量子数相同的各个轨道时，电子总是先按自旋平行的方式占有各个轨道
  2. 轨道处于半满或全满的状态时，体系能量低

原子序数	元素符号	基态电子构型	电子构型的轨道图式
		电子排布式	轨道表示式
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$ 或 $[\text{He}] 2s^2 2p^1$	<div> <div>1s</div> <div>2s</div> <div>2p</div> <div> <div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑</div> </div> </div>
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$ 或 $[\text{He}] 2s^2 2p^2$	<div> <div>1s</div> <div>2s</div> <div>2p</div> <div> <div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑↑</div> </div> </div>
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$ 或 $[\text{He}] 2s^2 2p^3$	<div> <div>1s</div> <div>2s</div> <div>2p</div> <div> <div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑↑↑</div> </div> </div>
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $[\text{He}] 2s^2 2p^4$	<div> <div>1s</div> <div>2s</div> <div>2p</div> <div> <div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑↑↓</div> </div> </div>
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$ 或 $[\text{He}] 2s^2 2p^5$	<div> <div>1s</div> <div>2s</div> <div>2p</div> <div> <div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑↑↑</div> </div> </div>
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$ 或 $[\text{He}] 2s^2 2p^6$	<div> <div>1s</div> <div>2s</div> <div>2p</div> <div> <div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑↑↑</div> </div> </div>

- 顺磁性：具有不成对电子成单电子、不成对电子数越多，原子或离子的顺磁性越大

# Chapter 3

## 离子键

离子键：原子间通过正、负离子电性吸引的互相作用称为离子键

- 离子键的本质是静电引力（库仑力）
  - 离子电荷越大，间距越小，引力越大，离子键越强
  - 无方向性、无饱和性
  - 电负性差值越大，键的离子性越大
  - 阴离子：大球；阳离子：小球
- 离子键的强度

晶格能（U）：气态离子形成1mol离子晶体的过程释放的能量

影响因素：离子间距，离子电荷数，晶体类型

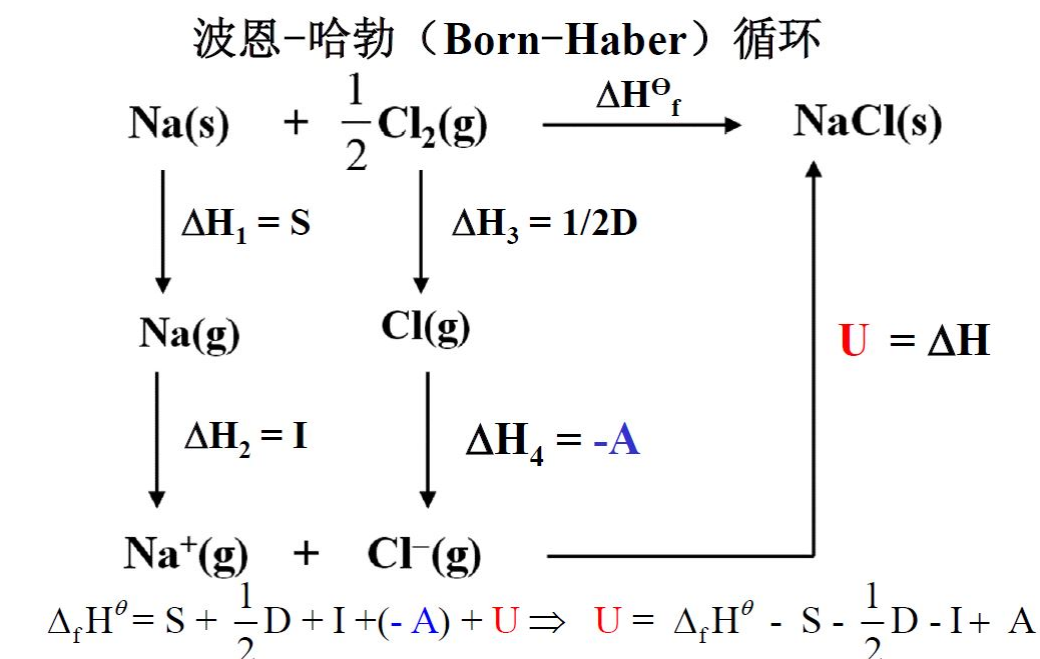
晶格能越大，硬度越大，熔点越高

- 离子半径

正离子的离子半径比同一元素的原子半径小

负离子的原子半径比同一元素的原子半径大

- 波恩-哈勃循环

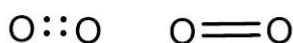


## 共价键

### 经典路易斯学说

原子通过共用电子对形成的化学键称为共价键

#### 价电子结构式    价键式



两个成键原子的核间距离称为**键长**，原子之间的共享电子对数目称为**键级**

键角：分子中键与键之间的夹角

**极性共价键**：成键电子对在其中一个原子周围出现几率大的共价键

**非极性共价键**：没有极性

## 价键理论

形成共价键的两个必要条件

1. 2个原子的夹层轨道上有不成对电子，自旋相反
2. 2个原子轨道必须有最大程度的重叠

共价键的本质：原子相互接近时轨道重叠，原子通过共用电子对使能量降低而成键

共价键的特点：饱和性（不成对电子用完了，就不能再形成共价键）和方向性（形成的共价键会有一定的角度）

共价键的类型：

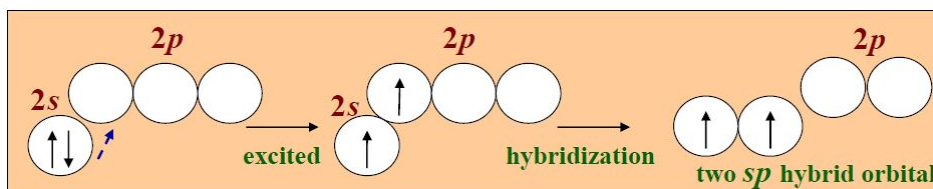
- $\sigma$ 键：头碰头
- $\pi$ 键：肩并肩，没有 $\sigma$ 键稳定

简单的价键理论不能解释分子的空间构型

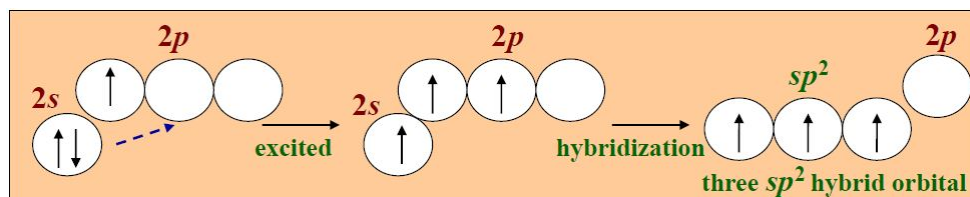
## 杂化轨道理论

需要掌握外轨型杂化轨道

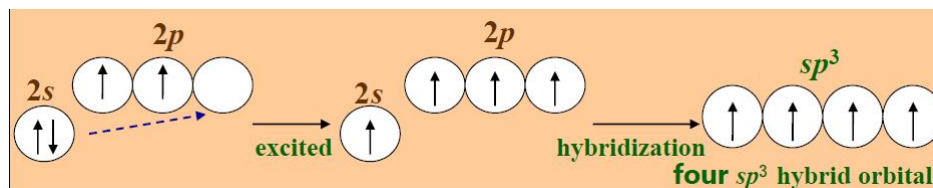
- $sp$ 杂化轨道：两个 $sp$ 杂化轨道互成 $180^\circ$ ，直线型（激发-杂化）



- $sp^2$ 杂化轨道：1个 $ns$ 轨道和2个 $np$ 轨道组成三个 $sp^2$ 杂化轨道，夹角为 $120^\circ$ ，平面三角形

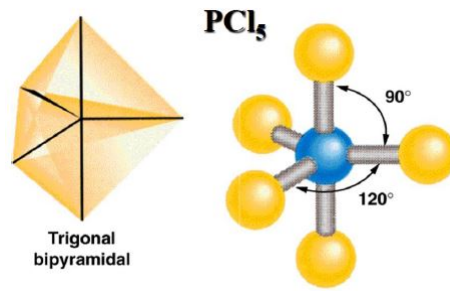


- $sp^3$ 杂化轨道：1个 $ns$ 轨道和3个 $np$ 轨道组成四个 $sp^3$ 杂化轨道，夹角为 $109^\circ 28'$ ，四面体

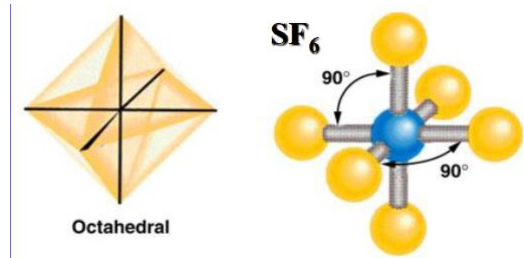


- $sp^3d$ 杂化轨道：1个 $ns$ 轨道、3个 $np$ 轨道和1个 $nd$ 轨道组合成5个能量相等的 $sp^3d$ 杂化轨道，夹角为 $90^\circ$ 、 $120^\circ$ ，三角双锥



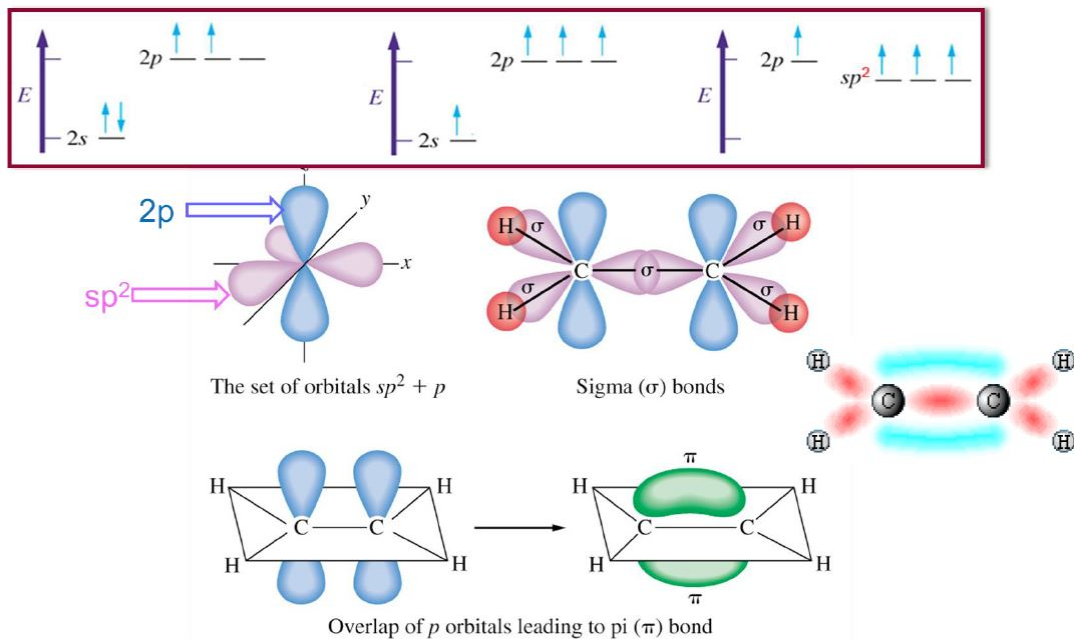


- $sp^3d^2$ 杂化轨道：1个ns轨道、3个np轨道和2个nd轨道组成6个能量相等的 $sp^3d^2$ 杂化轨道，夹角为90°，八面体



- 乙烯分子：一个 $\sigma$ 键，一个 $\pi$ 键

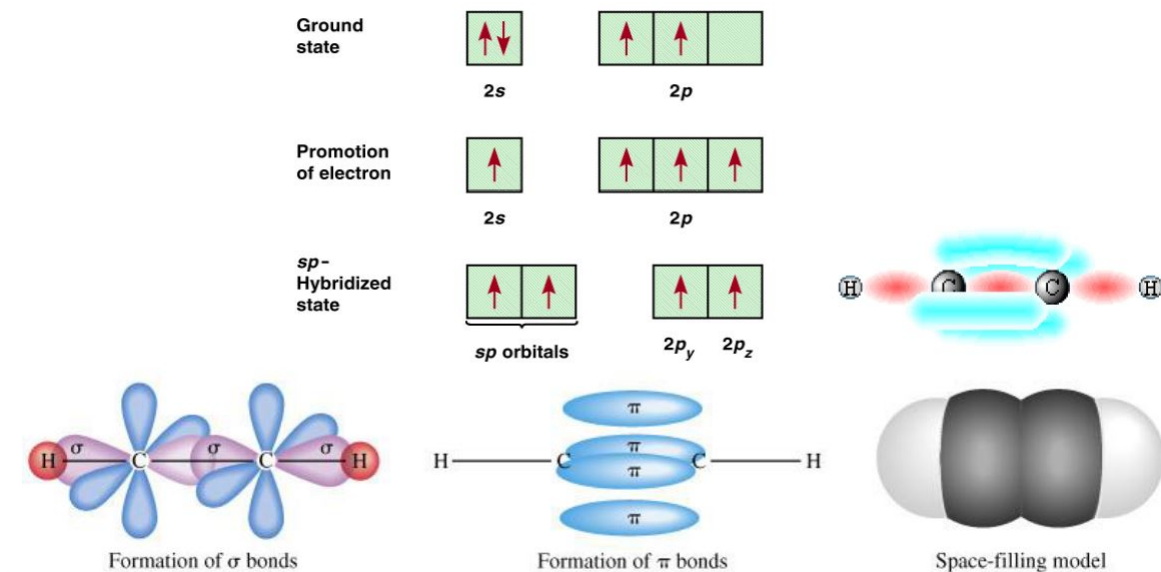
### 乙烯分子中C原子的 $sp^2$ 杂化及成键结构



- 乙炔分子：一个 $\sigma$ 键，两个 $\pi$ 键

## 乙炔分子中C原子的 $sp$ 杂化及成键结构

### $sp$ Hybridization of a Carbon Atom



- 杂化轨道随着s成分的增加键能增大键长减小
- 杂化轨道分为等性（成键）和不等性（成键+孤对电子）杂化轨道两种

杂化轨道	键角	杂化轨道的空间指向	实例	分子的空间构型
$sp$	$180^\circ$	直线形	$BeCl_2$	直线形
$sp^2$	$120^\circ$	平面三角形	$BF_3$	平面三角形
$sp^3$	$109^\circ 28'$	四面体	$CH_4$	四面体
$sp^3$	$107.3^\circ$	四面体	$NH_3$	三角锥
$sp^3$	$104.45^\circ$	四面体	$H_2O$	V型
$sp^3d$	$90^\circ$ $120^\circ$	三角双锥	$PCl_5$	三角双锥
$sp^3d^2$	$90^\circ$	八面体	$SF_6$	八面体

### 价层电子对互斥理论 (VSEPR)

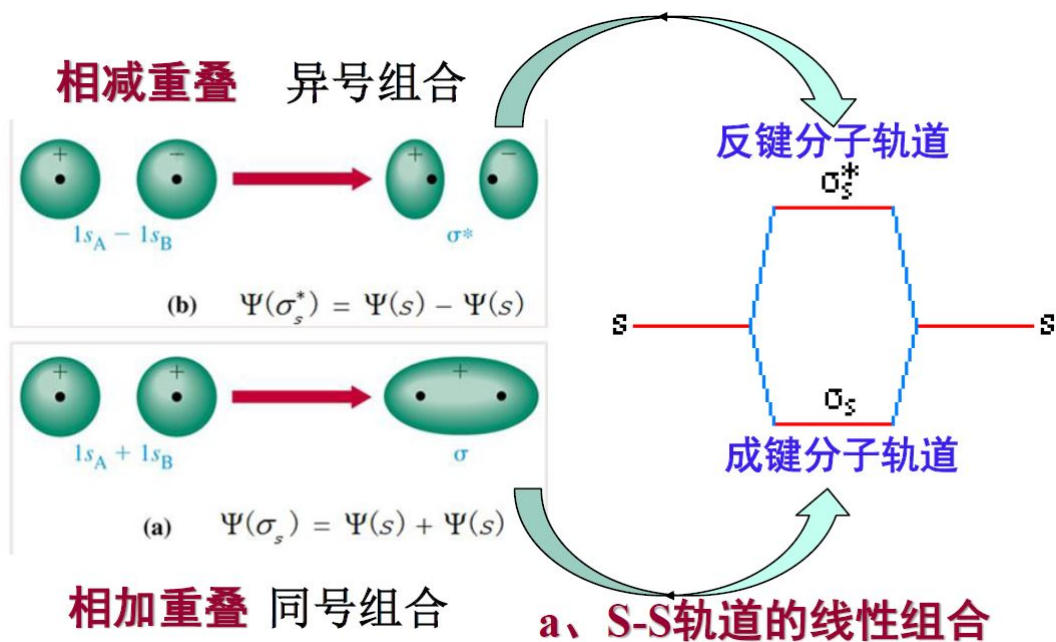
- 价层电子对=成键 $\sigma$ 电子对+价层孤对电子
- 

### 分子轨道理论

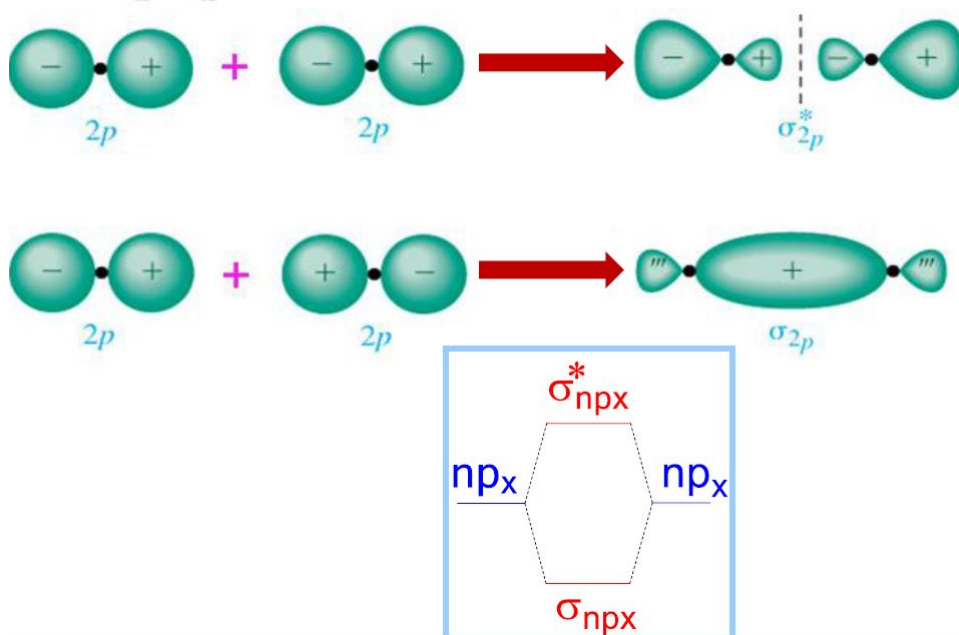
- 要点
  1. 分子中，电子不再属于单个原子
  2. 分子轨道近似由原子轨道线性组合形成
  3. 满足
    1. 泡利原理：每个轨道最多容纳2个自旋相反的电子
    2. 能量最低原理：能量较低的轨道填满之后，才能填入能量较高的轨道
    3. 洪特规则：当电子填入2个以上等能量轨道时，电子总是先以自旋相同的方式占据这些轨道直到半充满。
- 两个原子的原子轨道线性组合形成两个分子轨道



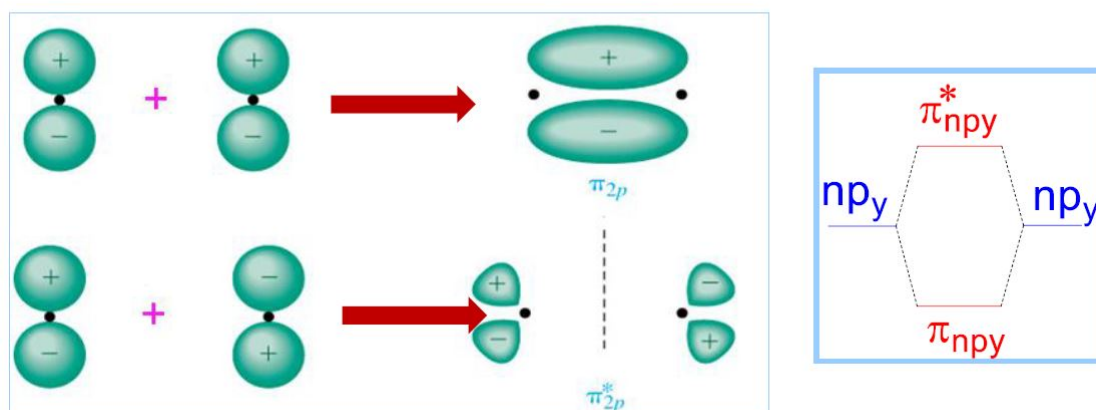
- 成键分子轨道：能量低，电子云密度大
- 反键电子轨道：能量高，电子云密度为零
- 波函数叠加，相位相同波增强，能量降低。



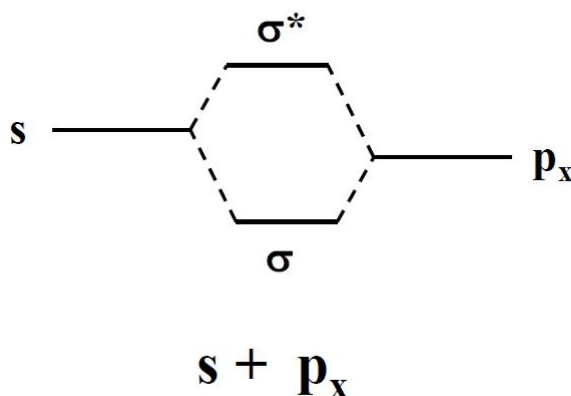
## b、 $P_x$ - $P_x$ 轨道的线性组合



## c、 $P_y$ - $P_y$ / $P_z$ - $P_z$ 轨道的线性组合



## d、S-P<sub>x</sub>轨道的线性组合



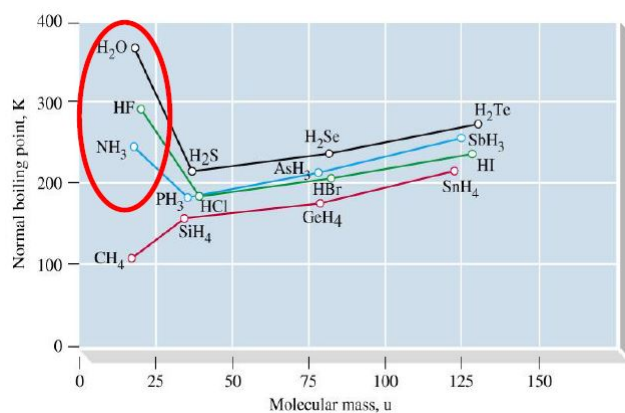
S、P<sub>x</sub>原子轨道能量不同，所以不在一条平线上

- 原子轨道线性组合的原则
  - 能量匹配原则：只有能量相近的原子轨道之间可以进行线性组合
  - 对称性匹配原则
    - 对称轨道：s-s, p<sub>x</sub>-p<sub>x</sub> ( $\sigma$ 轨道)
    - 反对称轨道：p<sub>x</sub>-p<sub>y</sub> ( $\pi$ 轨道)
  - 最大重叠原则
    - 键级 =  $\frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2}$
    - 键级越高，键能越大，键长越短
- 同核双原子分子
  - 有单电子，有顺磁性
  - 键级不是0，就能稳定存在
  - 详见ppt

## 分子间作用力

- 分子与分子之间存在一种比化学键弱得多的相互作用力
  - 短程作用，对距离非常敏感
  - 无方向性和饱和性
- 分子的极性
  - 同核双原子分子：非极性键
  - 异核双原子分子：极性键
  - 结构对称的多原子分子，键有极性，分子没有极性
- 分子间作用力
  - 取向力（取向力）
    - 极性分子与极性分子之间的作用力
  - 诱导力（德拜力）
    - 极性分子与非极性分子之间的作用力，使非极性分子有极性
    - 极性分子与极性分子之间也会有
  - 色散力（伦敦力）
    - 核外电子不断运动的过程中产生的正负电荷重心分离，产生瞬时偶极
  - 氢键

- 存在于分子之间和分子之内的作用力
- 分子中与高电负性原子X以共价键相连的H原子与另一分子中一个高电负性原子Y之间形成的弱键
- N、O、F的氢化物分子
- 氢键的强弱与X, Y的电负性与大小密切相关
- 分子内氢键降低沸点, 分子间氢键升高沸点



- 大部分分子间作用力以色散力为主
  - 非极性分子, 分子间色散力随分子量增加而加强
  - 稀有气体, 水分子与稀有气体间的诱导力随分子量增加而增大

## Chapter 4

[4 化学热力学-2022.pdf](#)

### 热力学第一定律

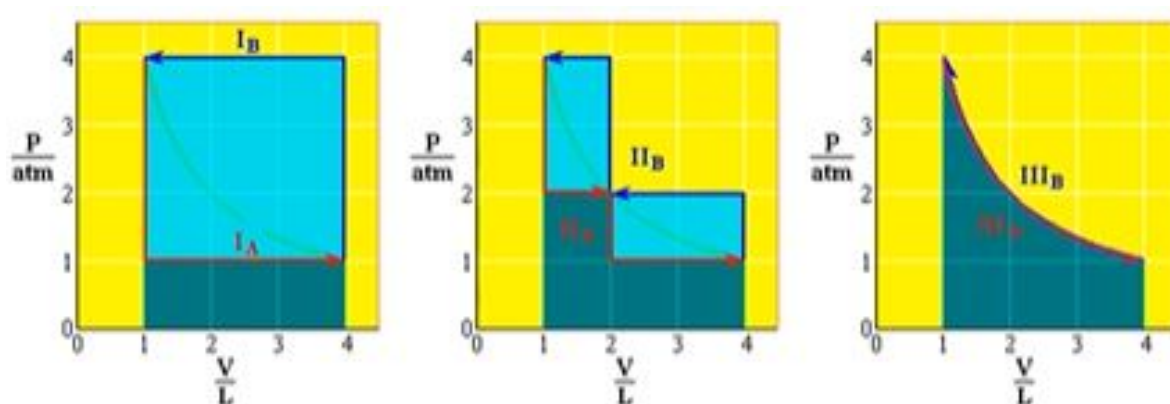
- 体系: 指研究的对象, 包含一定种类和数量的物质
- 环境: 在体系之外, 与体系密切相关的部分
- 体系分类
  - 敞开体系: 能量+物质
  - 封闭体系: 能量
  - 孤立体系: 无交换
- 状态: 体系所有物理性质和化学性质的综合表现
  - 始态
  - 终态
- 状态函数
  - 内能U、焓H、熵S、自由能G
  - 广延性质: 有加和性
  - 强度性质: 与物质的量无关
- 过程与途径
  - 过程: 体系的状态随时间发生变化
  - 途径: 体系变化过程中具体经历的状态
- 热力学第一定律: 能量守恒定律
 
$$\Delta U = q + w, \quad w\text{-功 (+: 环境}\rightarrow\text{体系)}, \quad q\text{-热 (+: 环境}\rightarrow\text{体系)}$$
- 体积功的计算
  - 膨胀功:  $w = -F \cdot \Delta L = -P_{\text{外}} \Delta V$

- 可逆过程和最大功

- $dw = -P_{\text{外}} \times dv \approx -P_{\text{体}} \times dv$
  - $w = -\int (nRT/V) dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2)$

- 压缩功 (压缩次数越多, 环境对体系做功越小)

- $dw = -P_{\text{体}} \cdot dv$
  - $w = -\int (nRT/V) dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2)$



- 可逆过程

- 相变点发生相变

## 热化学

- 恒容热效应

- $V = C, dV = 0$
  - $\Delta U = q_V$

- 恒压热效应

- $P_{\text{体}} = P_{\text{外}} = C, dP = 0$
  - $\Delta U = q_P + w_P = q_P - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV$
  - $q_P = \Delta U + P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = \Delta(U + PV)$

- 焓与焓变

- 定义:  $U + PV = H$
  - $\Delta H = q_P$
  - 如果只有固态和液态的反应,  $\Delta(PV)$ 较小,  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U$
  - $\Delta(PV) = \Delta nRT$

- 热容

- $C = q/(T_2 - T_1)$
  - 比热容:  $c = C/m$ , 摩尔热容:  $C_m = C/n$
  - $C_{V,m}$ : 摩尔恒容热容,  $C_{p,m}$ : 摩尔恒压热容
  - 单原子分子理想气体:  $C_{V,m} = 3/2R$ ,  $C_{p,m} = 5/2R$
  - 双原子分子理想气体:  $C_{V,m} = 5/2R$ ,  $C_{p,m} = 7/2R$
  - $\Delta H = C_p \Delta T$ ,  $\Delta U = C_V \Delta T$

- 盖斯定律

- $\Delta_f H_m^\theta = \sum n_i \Delta_f H_{m,\text{生成物}i}^\theta - \sum n_j \Delta_f H_{m,\text{反应物}j}^\theta$

