



### 《复旦大学学生纪律处分条例》

- 1. 学生携带通讯设备参加考试的,即予以记过处分;
- 2. <u>学生考试时使用通讯设备或者其他器材作弊的,即予以开除学籍;</u>
- 3. 学生考试违纪的,不允许参加补考。

考试时间: 2019年1月14日上午8: 30-10: 30

答疑: 2020年1月13日9:00-18:00

地点: 化学楼102会议室





# 第一章

理想气体: 定义?

PV = nRT

R的取值: 0.082061 atm·dm³·mol-¹·K-¹

 $62.366 torr(mmHg) \cdot dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 

8.314 kPa· dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> = Pa· m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

=**J**·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

Dolton分压定律:在恒定温度恒定体积的条件下,混合气体的总压等于各组分气体的分压强之和。

分压,分体积定义

 $P_iV_{\bowtie} = P_{\bowtie}V_i = n_iRT$ 

 $P_1V_1=P_2V_2$ 

 $P_{\bowtie}V_{\bowtie}=n_{\bowtie}RT$ 

特别注意灵活运用





#### 六种相变过程、三类的相平衡:

**临界温度:**每种气体各有一个临界温度,在**临界温度**以上,不论怎样加大压力都不能使气体液化,气体的液化必须在**临界温度**之下才能发生。

#### 永久气体、可压缩气体。

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + B \quad (不定积分形式)$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) (定积分形式)$$

#### 饱和蒸气压

蒸气压方程

#### Clapeyron-Clausius 方程

注意公式中Lg和Ln的区别

$$\lg \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

特别注意:此时ΔH<sub>vap</sub>单位:J/mol





相图:水的三相点、临界点

要求会看相图(点、线、面以及横坐标、纵坐标变化)

给出关键点绘画出草图

会计算相律:  $\mathbf{F} = \mathbf{C} - \mathbf{P} + \mathbf{2}$ 

#### 溶液 (Solutions)

1. 质量分数:

$$\frac{W_{\rm ff}}{W_{\rm ff}+W_{\rm fl}} \times 100\%$$

两组分体系

2. 物质的量分数:

$$x_{\text{ff}} = \frac{\frac{W_{\text{ff}}}{M_{\text{ff}}}}{\frac{W_{\text{ff}}}{M_{\text{ff}}} + \frac{W_{\text{fl}}}{M_{\text{fl}}}} = \frac{n_{\text{ff}}}{n_{\text{ff}} + n_{\text{fl}}}, \quad x_{\text{fl}} + x_{\text{ff}} = 1$$

3. 质量摩尔浓度: 
$$b_{\mathbb{M}} = \frac{n_{\mathbb{M}} \times 1000}{W_{\mathbb{M}}} \mod kg^{-1}$$





4. 物质的量浓度(体积摩尔浓度)

$$c_{\text{f}} = \frac{n_{\text{f}}}{1.00 \, dm^3 \tilde{r} \tilde{r} \tilde{m}} \, mol \cdot L^{-1}$$
 注意: 稀的水溶液:  $c = b$ 

5. 体积分数 (Volume Percent) φ

#### 气体的溶解:

气体在液体中的溶解以及溶解度的表达:

$\frac{V}{kg$ 溶剂	或	$rac{V}{L$ 溶剂
mol	_或.	mol
kg溶剂		L溶剂

特别注意: 当用气体的体积V来表示气体溶解度时,要 注意V是T和P的函数,T或者P不同时,相同的V可能代 表不同的溶解度。PV=nRT



在一定温度下,气体的溶解度随着压强的增大而线性

增加,满足Henry定律:  $X_i = K_H P_i$ 

# 非电解质稀溶液的依数性

$$P = P^{o} \times x_{\mathfrak{H}}$$

Raoult 定律: 
$$P = P^{\circ} \times x_{\text{A}}$$
  $\Delta P = P^{\circ} \times x_{\text{质}}$ 

$$\Delta T_b = K_b \times b_{\sharp}$$

$$\Delta T_f = K_f \times b$$

$$\Delta T_b = K_b \times b_{f}$$

$$\Delta T_f = K_f \times b$$

$$\Pi = c \times R \times T = \frac{n}{V} \times R \times T$$

非电解质稀溶液的依数性的应用: 计算分子量

### 电解质溶液(离子溶液)

$$\Delta P' = iP^{\circ}x_{\text{ff}}$$
  $\Delta T_b' = iK_bb$   $\Delta T_f' = iK_fb$   $\Pi' = icRT$ 

$$\Delta T_b' = iK_b b$$

$$\Delta T_f' = iK_f b$$

$$\Pi' = icRT$$





#### 根据Dalton分压定律和Raoult 定律可推导:

在理想双液系达气液相平衡时,气相组成和液相组成不同,蒸气相中蒸气压大的那个组分的含量比在液相中高。

#### 固体

晶格、晶胞、晶格中结点的计算

金属晶体中两种密堆积和两种非密堆积形式

不同金属晶体的固体体积占有率 (四种)





#### 试讨论不同结构的金属固体的空间占有率。

#### 1. 简单立方晶格 (金属原子数 1)

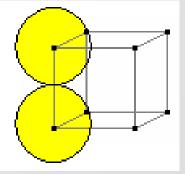
立方体边长为 a

球的半径为r

$$a = 2r$$
  $r = a/2$ 

$$r = a/2$$

球体积: 4/3πr³



空间利用率: 
$$\frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3$$
  $\times 100\% = 52\%$ 

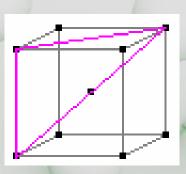
#### 2. 体心立方晶格 (金属原子数 2)

$$(4r)^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$

$$4r = (3)^{1/2} a$$

$$r = (3)^{1/2} a/4$$

$$\mathbf{r} = (3)^{1/2} \mathbf{a}/4$$
空间利用率: 
$$\frac{2[\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}a}{4})^3]}{a^3} \times 100\% = 68\%$$





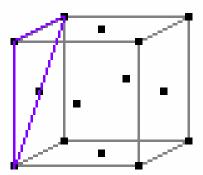


#### 3. 面心立方晶格 (金属原子数 4)

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$
  $4r = (2)^{1/2} a$ 

$$r = (2)^{1/2} a/4$$

空间利用率: 
$$\frac{4\left[\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^{3}\right]}{a^{3}} \times 100\% = 74\%$$



#### 4. 六方晶格(金属原子数2)

空间利用率: 74%

♣ 周期表中约有2/3的金属原子是配位数为12的密堆积结构。

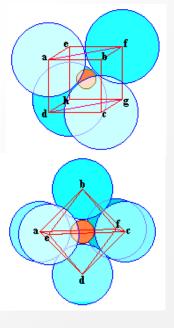
在其它非密堆积结构中,配位数也达到8,极少数为6。

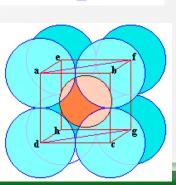


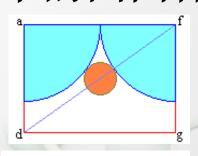


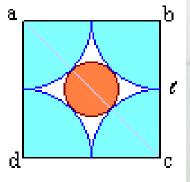
#### 三种典型的离子晶体: NaCl、ZnS、 CsCl

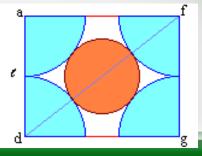
#### 球密堆积结构中的四面体空隙和八面体空隙











r<sub>+</sub>/r<sub>-</sub> = 0.225 ~ 0.414 ZnS型 配位数: 4

r<sub>+</sub>/r<sub>-</sub> = 0.414~0.732 NaCl型 配位数: 6

r<sub>+</sub>/r<sub>-</sub> = 0.732 ~ 1 CsCl型 配位数: 8





共价晶体: 金刚石、石墨基本结构

分子晶体

# 第二章

# 氢原子光谱

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{{n_1}^2} - \frac{1}{{n_2}^2})$$

 $n_2 > n_1$ 

R = 1.09737×10<sup>7</sup> m<sup>-1</sup> (里德堡常数)





#### 玻尔理论中的两个重要假设

- 1. 量子化条件
- 2. 频率条件  $\Delta E = hc/\lambda$

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h$$

$$\Delta E = \frac{E_{h}}{2} \left( \frac{1}{n_{1}^{2}} - \frac{1}{n_{2}^{2}} \right)$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \qquad \bar{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_{h}}{2hc} \left( \frac{1}{n_{2}^{2}} - \frac{1}{n_{2}^{2}} \right)$$

微观粒子的波粒二象性

$$\Delta \mathbf{x} \cdot \Delta \mathbf{P} = \frac{\mathbf{h}}{4\pi}$$





#### 薛定谔方程---描述原子核外电子运动的一个波动方程

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8n^2 h^2 \varepsilon_0^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h$$

$$R(r) = -\sqrt{\frac{2Z}{na_0}} \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$
 种运动状态

$$Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

代表电子在原子中的各原子中的各种运动状态 Ψ<sub>n, l, m</sub> (r, θ, φ)

要求:理解波函数,径函数,角函数,理解通解代表的意义,记住四个量子数以及相关轨道形状和取值。

n, l, m, ms以及s、p、d、f轨道。

径节面、角节面、总节面取值





# 多电子原子的结构与周期律

要求掌握:中心场近似、屏蔽效应、穿透作用

1. Slater规则 分组: (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)

 $Z^* = Z - \sigma$ 

会计算一个特定轨道的Z\*和能量。

$$E = -\frac{Z^{*2}}{2n^2}E_1$$

- 2. 元素周期表构建原则和排列规律;
- 注意元素失去电子时, 从能量最高的轨道开始。
- 3. 能够做到元素的基态电子构型、元素符号、原子序数的对应
- 、特定元素在元素周期表位置的判断以及元素周期表特定位置元素的原子序数确定。





### 元素基本性质的周期变化规律

要求掌握:

原子半径周期性变化规律、镧系缩容概念; 元素电离能、亲和能定义以及周期性变化规律及特例 (半充满、全充满): 元素电负性变化规律。







	能级组 (周期)					电子容量 (周期内元素数)
特短周期	(—)	$1s^{1-2}$				2
短周期	(二)	$2s^{1-2}$			2p <sup>1-6</sup>	8
	(三)	$3s^{1-2}$			$3p^{1-6}$	8
长周期	(四)	$4s^{1-2}$		$3d^{1-10}$	$4p^{1-6}$	18
	(五)	$5s^{1-2}$		$4d^{1-10}$	$5p^{1-6}$	18
特长周期	$(\overleftarrow{\lambda})$	$6s^{1-2}$	4f 1-14	$5d^{1-10}$	$6p^{1-6}$	32
	(七)	$7s^{1-2}$	$5f^{1-14}$	$6d^{1-10}$	7 <i>p</i>	32(未完)
超长周期?	若有(八)	如何排	?			?

目前元素周期表: 4个区、7个周期、18个族

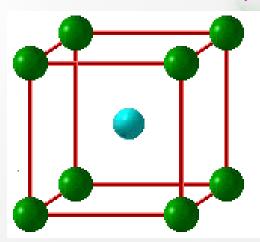


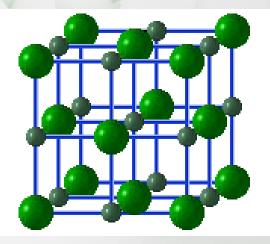
# 第三章

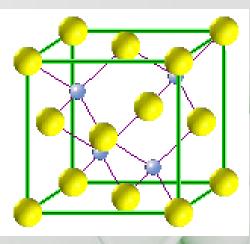
离子键 一 原子间通过正、负离子电性吸 引的互相作用 称为离子键。

几种常见离子晶体的结构形式:

(正负离子必须接触,同号可以不接触)







**CsCl** 

点 阵:简单立方晶 系:立方晶系

**NaCl** 

点 阵:面心立方晶 系:立方晶系

ZnS

点 阵:面心立方晶系:立方晶系





#### 离子键的强度

晶格能(U):由气态离子形成1 mol离子晶体的过程中所释放 的 能量称为晶格能。(1mol离子晶体解离成气态离子 时所吸收 的能量)

根据晶格能公式定性判断晶格能大小 
$$U = -\frac{Z_{+}Z_{-}AN_{A}e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r}(1 - \frac{1}{n})$$

热化学数据估算晶格能(波恩-哈勃循环)

#### 要求掌握:

几种典型离子晶体结构、对应的R+/R-比、配位数、晶胞中 的离子数,晶胞参数和半径关系等

晶格能的概念、计算,特别要求掌握热化学方法计算晶格 能,要会画波恩-哈勃循环。

离子半径大小以及周期性变化规律





#### 共价键

经典的路易斯学说: 价电子、键、键长、键 能、键角;

价键理论: σ 键、π 键;

杂化轨道理论: SP、SP<sup>2</sup>、SP<sup>3</sup>、SP<sup>3</sup>d杂化

价层电子对互斥理论(VSEPR法):

基本要点、分子空间指向预测

要求最终掌握:能够预测共价分子的结构、杂化 类型、以及键长、键角关系。





# 分子轨道

理解分子轨道理论的要点\原子轨道线性组合的 原则

要求最终掌握:同核双原子(第二周期)分子轨道能级图、基态电子构型、计算键级、判断键长、键能大小。CO、NO

分子偶极,偶极矩,分子极性

分子间作用力(德) 诱导力(营)、氢键要求最终掌握:判断分子极性、分子间存在哪种分子间力、判断分子间作用力大小对化合物性质影响。





# 第四章

热力学函数和术语、功和热、状态函数、 广延性质、强度性质、摩尔热容、内能、 焓

热力学第一定律:

 $\Delta U = q - w$   $\Delta U = q + w$ 

 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、q、W的计算

(分体系计算: 理气、相变、化学反应)





恒温过程、恒压过程、恒容过程、可逆过程、绝热过程、

真空膨胀过程

无论什么过程,理想气体体系的内能变化:  $\Delta U = nC_v \Delta T$ 无论什么过程,理想气体体系的焓变:  $\Delta H = nC_p \Delta T$ 

热化学方程式、盖斯定律、焓变的计算 要求最终掌握:

> 不同过程理想气体的热、内能变化、焓变、功的计算,以及焓变和内能变化的区别; Hess定律、四种焓变的确切定义以及热化学方程与 四种定义焓变之间的一一对应;

> 化学反应焓变计算,特别注意相变过程的能量变化。