



普通化学 IB

Author: Jose 胡冠洲 @ ShanghaiTech

普通化学 IB

绪论 Introduction

化学研究目标

基本概念区分

科学研究方法

经典原子理论 Classic Atoms

相关的法则历史

原子物理结构的发现

元素记号 & 同位素

相对原子质量 & 摩尔单位

化学键 & 分子: Chemical Bonding

分子的概念

元素周期表

粒子间的能量计算

电子层结构 & 第一电离能

电子亲和能 & 电负性

元素周期律

晶格能计算

键长, 键角 & 键能

路易斯点结构 Lewis Dot Structure

路易斯点规则

形式电荷

路易斯点结构一般过程

Rule 6

路易斯酸 / 碱

共振结构

价壳层电子对互斥理论 VSEPR

VSEPR 规则

空间构型总结

键角比较

波粒二象性 Wave-Particle Duality

粒子性

波动性

量子化

光的波粒二象性

氢原子光谱和经验公式

玻尔模型

驻波 & 德布罗意波

不确定性原理

原子结构模型 Atom Structures

薛定谔方程及其解

有限空间的盒子

氢原子轨道的能量

轨道量子数

氢原子波函数与概率

多电子原子模型

分子轨道理论 Molecular Orbitals

原子轨道线性组合理论 LCAO

价键理论 Valence Bond Theory

有机化学基础 Organics

有机物概念

简单有机化合物

同分异构 & 有机物命名法

各类有机反应

核磁共振氢谱

过渡金属 Transition Metals

过渡金属特征

软硬酸碱理论

配合物 & 18 电子规则

晶体场理论

配合物颜色 & 光谱

晶体 Crystals

晶体种类

晶格结构分类

原子堆积方式

杂原子填充 & 缺陷

晶格能计算

晶体原子间距测定

能带 & 半导体 P-N 结

光化学 Photochemistry

光效应基本规则

光效应的应用

绪论 Introduction

化学研究目标

1. Create entirely new substances designed to have specific properties.
2. Properties of substances.
3. Reactions that transform A to B.
4. How & Why specific reactions occur.
5. Tailor properties of existing substances to meet new requirements.

基本概念区分

- 元素 *Element* ; 原子 *Atom* ; 分子 *Molecule*
- 质子 *Proton* ; 中子 *Neutron* ; 电子 *Electron*
- 单质 *Elemental* ; 化合物 *Compound*
- 纯净物 *Substance* ; 混合物 *Mixture*
- 阳极 *Anode* ; 阴极 *Cathode*
- 阳离子 *Cation* ; 阴离子 *Anion*
- 均相 *Homogeneous* ; 非均相 *Heterogeneous*
 - Homogeneous: Can be *Homogeneous Mixture / Substance*
- xxx carbon^{ite} 亚碳酸xxx ; xxx carbon^{ate} 碳酸xxx | 其他同理

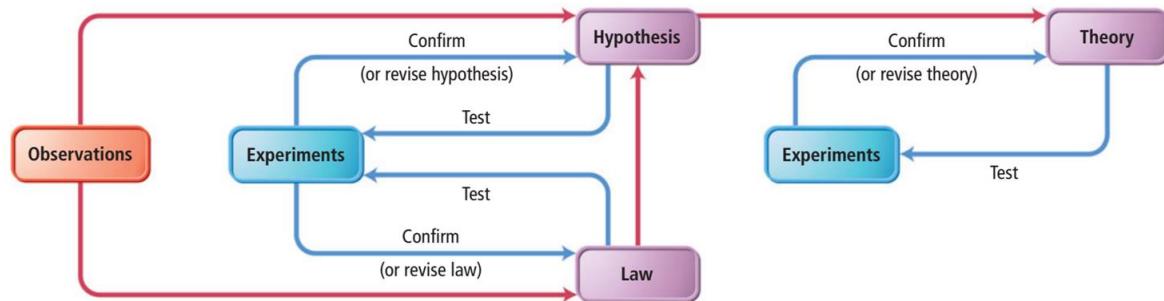
- $1\text{\AA} (\text{Angstrom}) = 10^{-10} \text{ m}$
- 化学反应 *Chemical Changes*; 物理反应 *Physical Changes*

科学研究方法

A **Scientific Law** summarizes a series of related observations.

- NOT always fact!
- NOT an observation explaining why nature does something!

Scientific Method:



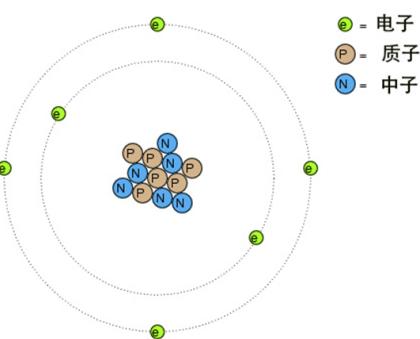
经典原子理论 Classic Atoms

相关的法则历史

1. Lavoisier: 化学计量学 (*Stoichiometry*)
 - 化学反应中, 质量守恒
2. Proust: **Law of Definite Proportions**
 - 大部分化合物可以被转换为对应单质, 同种化合物中某元素的含量固定 (无论化合物来源)
 - 化合物应该可以被公式 (*Formulas*) 表达
3. Dalton: **Atomic Theory**
 - 原子不可再分
 - 某种元素对应的原子是唯一的 (*Identical*)
 - 原子在化学反应中不可改变
 - 原子可以被给予符号, 并有固定的相对原子质量 A_r
 - ⇒ 最简式 (*Empirical Formula*)
4. **Law of Multiple Proportions**
 - 同两种元素A、B可以形成不同的配比的化合物 α, β
 - 固定 α, β 中A元素的质量, B元素的质量成一定的比例
 - 已知 α 的化学式, 则可推出 β 的化学式
5. Gay-Lussac:
 - 定量定容, 温度正比于压强
 - 定量定压, 温度正比于体积
6. Avogadro:
 - 对所有气体, 分子数决定了体积
 - 相对分子质量 $M_r \propto \frac{\text{Mass}}{\text{Volume}}$
 - ⇒ 化学式 (*Molecular Formula*)

原子物理结构的发现

1. 阴极射线管实验 (Cathode Ray Tube, CRT): $\frac{e}{m_e} \propto \frac{S}{L}$, 其值与阴极材料无关
 - 发现带负电的电子存在
 - 测得电子的 $\frac{e}{m_e} \approx -1.8 \times 10^{11} C/kg$
2. 油滴实验: $m_{oil}g = q_{oil}E \Rightarrow q_{oil} = ?$
 - 测得不同油滴所带电荷 q_{oil} 后, 相互差值都是 $1.602 \times 10^{-19} C$ 的倍数
 - 得知最小份的电量 (即电子带电量) $e = 1.602 \times 10^{-19} C$
3. 阳极射线管实验 (Anode Ray Tube)
- 测得质子的 $\frac{q_p}{m_p} \approx 1.0 \times 10^8 C/kg$
- 所以质子质量为电子质量的 1.8×10^3 倍
4. α -粒子轰击金箔
 - 枣糕模型 \rightarrow 卢瑟福轨道模型



元素记号 & 同位素

同位素 (Isotope): 相同质子数而中子数不同 (\Rightarrow 原子质量不同) 的元素

元素记号: ${}^A_Z X$

- $A = p + n$, 质子数 + 中子数, 质量数
- $Z = p$, 质子数, 核电荷数, 原子序数

精确的原子质量数 (Mass Number, A) = $A_{\text{同位素1}} \cdot xx\% + A_{\text{同位素2}} \cdot xx\% + \dots$

同位素发现: 质谱仪实验, $\frac{q}{m}$

相对原子质量 & 摩尔单位

相对原子质量 (A_r): 以 ${}^{12}\text{C}$ 的 $\frac{1}{12}$ 为单位质量, 某原子的相对质量数

N_A (Avogadro's Number): 12g ${}^{12}\text{C}$ 中所含碳原子个数 $\approx 6.02 \times 10^{23}$

- 1 摩尔 (Mole, mol) 即为 N_A 个

化学键 & 分子: Chemical Bonding

分子的概念

分子: 2 或以上个原子, 以某种化学力结合在一起形成 1 个分子

- 表示方式
 - 化学式 (Molecular Formula): e.g. NH_3

- 结构式 (Structural Formula): e.g. $\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
- 以点表示最外层电子的共价 (Lewis Dot Diagram): $\begin{array}{c} \text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
- 三维结构式, 球棍模型, ...
- 类别
 - 共价化合物
 - 离子化合物

元素周期表

元素周期表 (*Periodic Table*): [跳转元素周期表](#)

创始: 门捷列夫 (Mendeleev), 1871 年

粒子间的能量计算

电子伏特单位 (eV): 一个电子由静止被 1V 静电场加速后所带能量

- $1 \text{ eV} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ (i.e. 电子电荷量的值)
- 注意题目中的能量单位 (kJ / J / eV) !
- 微观尺度下习惯将单位化为 eV.

真空介电常数 $\epsilon_0 \approx 8.85 \times 10^{-12}$

势能 (Potential Energy): $V(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$ J

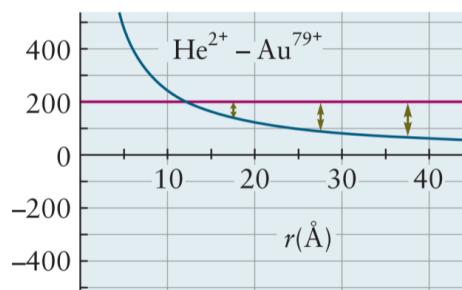
- 以相隔无穷远为 0 势能
 - 同极性越靠近势能越大, 故为 +
 - 异极性越靠近势能越小, 故为 -
- e.g. 对于电子 v.s. 原子核 $q_1 q_2 = (-e) \cdot Ze = -Ze^2$

作用力 (Force): $|F| = \left| \frac{d}{dr} V(r) \right| = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ N

- 方向可由电荷极性确定

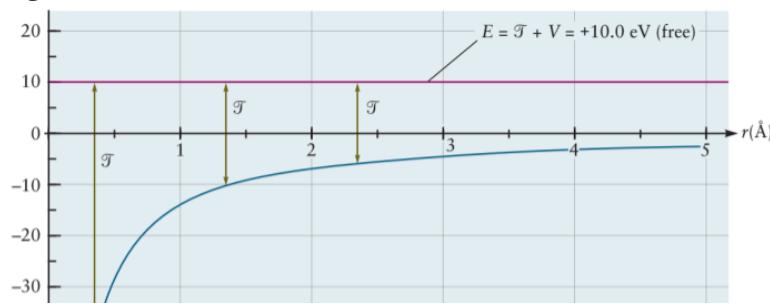
动能 (Kinetic Energy): = 总能量 - 势能

- e.g. He 和 Au 原子核相互靠近的体系:



- 体系总能量为定值 (即无穷远处初始动能)
 - 势能越来越大, 动能越来越小
 - 动能不可能到负, 因此 距离为交点位置 时两粒子速度为 0, 不能再靠近

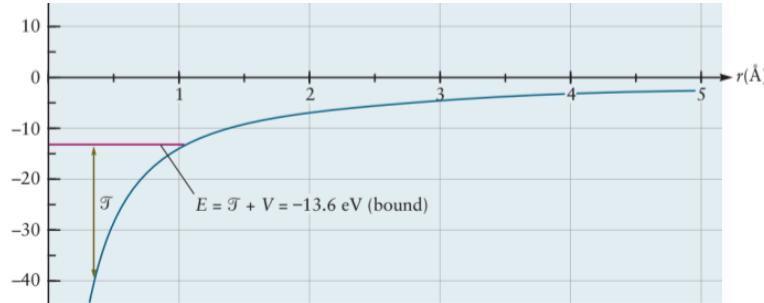
- e.g. 原子核 和 电子 组成的体系, 总能量为 +:



- 总能量 $E = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

- 电子可以离原子核无限远, 势能可以无限趋近 0

- e.g. 原子核 和 电子 组成的体系, 总能量为 -:



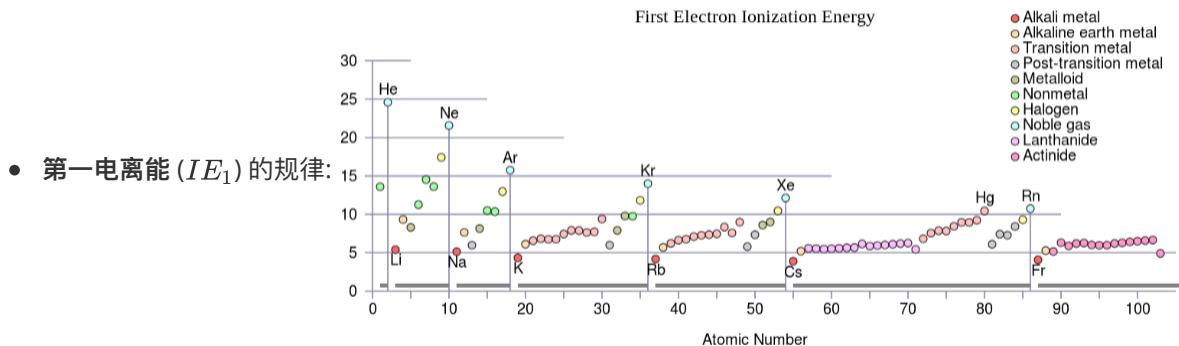
- 电子只能离原子一定距离, 上限为交点距离

- 基态原子总能量必为负

- |交点处能量| 称为 *Bond State Energy*

电子层结构 & 第一电离能

第 n 电离能 (*Ionization Energy, IE*): 由 $X^{(n-1)+} \rightarrow X^{n+} + e$ 所需吸收的能量



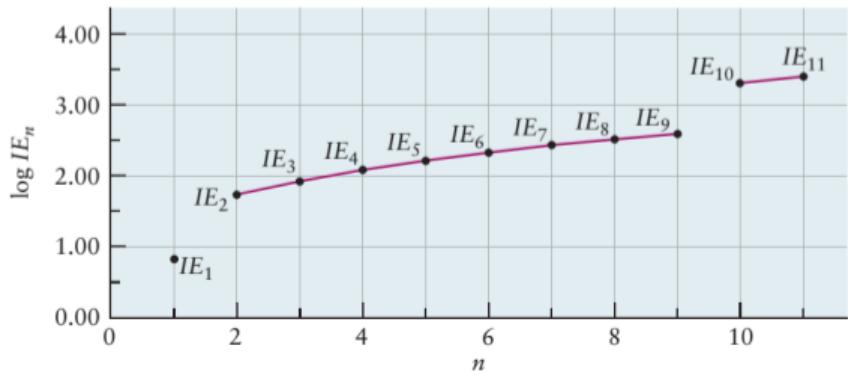
- 第一电离能 (IE_1) 的规律:

- 周期表中每向下一行, 第一电离能 ↓, 因为最外层电子所在层数更大了 (离得更远)

- 周期表中每行越向右, 第一电离能 ↑, 因为最大层数一样但核电荷更多 (吸引力更强)

- 惰性气体第一电离能很大, 因为最外层电子已经为稳定结构

- 某元素电离能的规律变化:



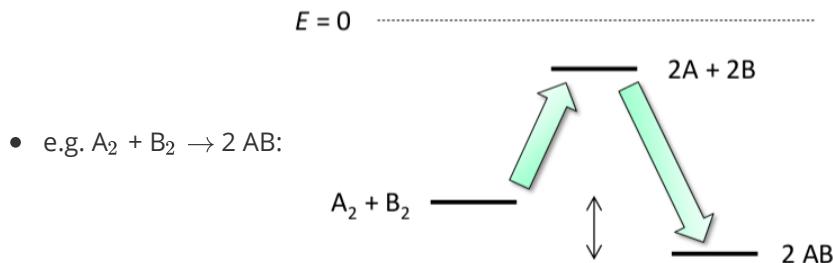
- 第 n 电离能 $>$ 第 $n - 1$ 电离能
 - 每向内一层电子, 电离能有跳跃增长

电子亲和能 & 电负性

电子亲和能 (Electron Affinity, EA): 原子吸引一个电子成为阴离子, 所释放的能量

- = 阴离子释放一个电子, 转化为原子所需吸收的能量
- 向周期表右上角移动, 电子亲和能 \uparrow
 - 惰性气体除外

电负性 (Electronegativity, χ): 原子从附近另一个原子吸引电子的能力



- $\Delta = \Delta E_{AB} - \sqrt{\Delta E_{AA} \Delta E_{BB}} \propto q^2$
 - $\chi \propto \frac{1}{2}(IE_1 + EA) \propto \Delta \propto q^2$
 - 以 $\chi_F = 4.0, \chi_H = 2.2$ 为参考计算得到所有元素电负性
- 向周期表右上角移动, 电负性 \uparrow
 - 惰性气体除外
 - F 为最大, 金属偏小

预测两元素之间成键类型:

- 电负性差 $\Delta\chi > 2.0$, 为离子键 (Ionic Bonding)
- 电负性差 $\Delta\chi < 0.4$, 为共价键 (Covalent Bonding)
- 介于两者之间, 则为极性共价键 (Polar Covalent Bonding)

元素周期律



• 氢化物 (Hydride) 形成规律:

LiH	BeH ₂		δ^- BH ₃	δ^+ CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂		AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
				Ionic		Covalent	

• 酸碱性 (Acid / Base):

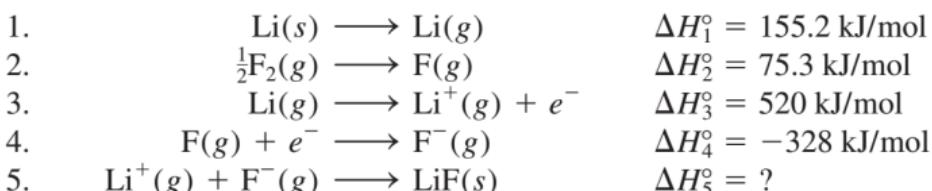
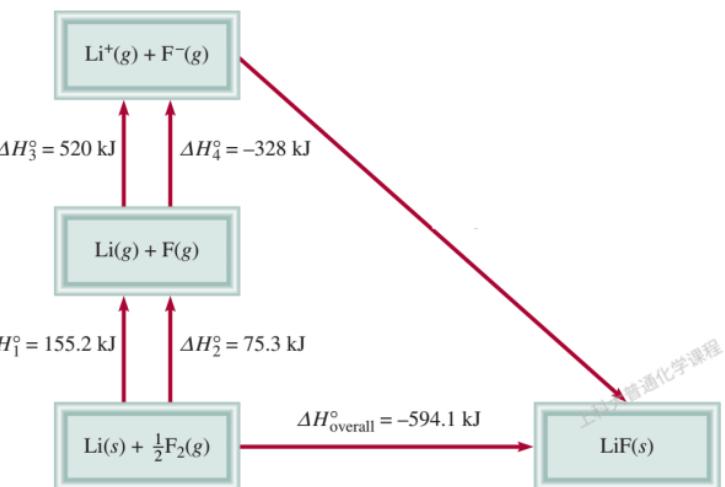
H	<i>Acidic</i>												He			
Li Be	<i>Basic</i>												B C N O F Ne			
Na Mg	<i>Amphoteric</i>												Al Si P S Cl Ar			
K Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

晶格能计算

离子键晶格能 (*Lattice Energy*): 离子化合物在气态下, 一根离子键被分开成阴阳离子所需要的能量

- = 两离子在气态下结合成离子化合物所释放的能量
- 离子半径 ↓, 离子电荷数 ↑ ⇒ 晶格能 ↑

- 计算方式: 玻恩-哈伯循环 + 赫斯定律:



According to Hess's law, we can write

$$\Delta H_{\text{overall}}^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_5^{\circ}$$

or

$$-594.1 \text{ kJ/mol} = 155.2 \text{ kJ/mol} + 75.3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^{\circ}$$

Hence,

$$\Delta H_5^{\circ} = -1017 \text{ kJ/mol}$$

键长, 键角 & 键能

- 键能 (*Bond Energy*): 一根化学键在气态下被拆开所需能量的平均值
- 键长 (*Bond Length*): 共价键 < 离子键

- 同种化学键中, 键长 \downarrow , 键能 \uparrow , 熔沸点 \uparrow
- 不同种化学键间, 强弱没有明显比较
- 键角 (Bond Angle)

路易斯点结构 Lewis Dot Structure

路易斯点规则

1. 一对共用电子 \Rightarrow 一根共价键, 一个单独的电子对 \Rightarrow 没有键
2. 每个原子都达到所在周期惰性气体稳定结构 ($2, 8, 18, \dots$)
3. 尽可能多的去共享电子对
 - 两原子间共用电子对数 \uparrow , 键长 \downarrow

表示方法: $:$, $-$; $::$, $=$; $:::$, \equiv .

形式电荷

形式电荷 (Formal Charge): $FC = \text{价电子数 (最外层电子数)} - \text{孤立电子数} - \frac{1}{2} \text{成键电子数}$

- 经验法则
 - 分子结构中形式电荷数越少越好
 - 相邻原子间不带同种电荷
 - 电负性 \uparrow , 越倾向于带负电荷
- 分子总电荷数 = \sum 原子形式电荷数

路易斯点结构一般过程

给定一个分子, 求路易斯点结构的基本过程:

1. $V = \text{所有原子价电子总数} + / - \text{分子电荷量}$
 - 分子为阴离子, 则 $+$
 - 分子为阳离子, 则 $-$
2. $S = \text{所有原子价电子层充满所需电子数}$
3. 共用电子数 $E = S - V$
4. 成键数 = $\frac{E}{2}$
 - 若公用电子数 E 太多, 考虑双键 / 三键
 - 画出成键结构, 体现出空间立体位置
5. 标记孤立电子对
6. 计算所有原子形式电荷
7. 选择最符合经验法则的结构

Rule 6

上述计算可能给出很脱离实际的点结构, 带来很多形式电荷, 此时考虑: 改变成键数, 允许中心原子不是价电子层充满, 或多或少

1. 先为 终端原子 (Terminal Atoms) 分配孤电子对, 达到稳定结构
2. 再为中心原子分配剩余的孤电子对
 - C, N, O, F 原子尽可能要符合 8 电子结构

路易斯酸 / 碱

酸碱电子理论:

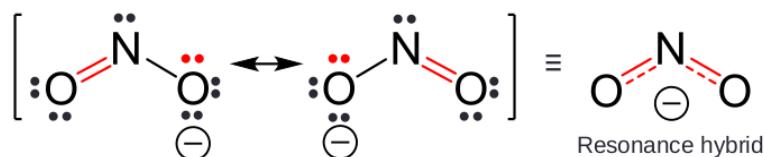
- 路易斯酸 (*Lewis Acid*): 可以接受一对电子的基团称 酸
- 路易斯碱 (*Lewis Base*): 可以提供一对电子的基团称 碱

共振结构

正则形式 (*Canonical Forms*): 分子某种极限情况下的结构式, 符合规则, 可能存在多种

共振结构 (*Resonance Hybrid*): 分子实际应有的结构式, 但不满足 Lewis Dot 规则

Resonance Hybrid \approx Canonical Forms:



- 某根键的键级 (*Bond Order*) 是所有正则形式中的键级的平均值
- 正则形式间可能不对称 (Asymmetric)
- \neq 化学平衡 (Chemical Equilibrium) OR 互变异构 (Tautomerism)

价壳层电子对互斥理论 VSEPR

VSEPR 规则

1. 将分子写成 AX_mE_n 形式
 - A is central atom
 - $m = \text{number of Ligands}$ (配体)
 - $n = \text{number of Lone Electron Pairs}$
2. 空间数 $SN = m + n$
3. 根据 SN , 选取对应顶点数 = SN 的锥体结构
 - 因为正多面体结构是能量最低的, 最稳定的
4. 根据电子对之间的互斥性, 选择总能量最低的; 排序如下 (High \rightarrow Low)
 - $E - E \downarrow$
 - $E - X \downarrow$
 - $X - X$
5. 描述分子空间构型时, 只看中心原子 + 配体组成什么形状, 忽视孤电子对

空间构型总结

SN	Molecular Type	Predicted Shape	中文翻译
2	AX_2	Linear	线形
3	AX_3	Trigonal Planar	三角平面
3	AX_2E	Bent	弯曲
4	AX_4	Tetrahedral	四面体
4	AX_3E	Trigonal Pyramidal	三角锥
4	AX_2E_2	Bent	弯曲
5	AX_5	Trigonal Bi-pyramidal	三角双锥
5	AX_4E	Distorted See-saw	扭曲跷跷板形
5	AX_3E_2	Distorted T	扭曲T形
5	AX_2E_3	Linear	线形
6	AX_6	Octahedral	八面体
6	AX_5E	Square Pyramidal	四角锥
6	AX_4E_2	Square Planar	正方平面

键角比较

- Lone Electron Pairs are FAT, 导致对面的配体间键角↓
- Triple Bonds & Double Bonds are FAT, 导致对面的配体间键角↓

波粒二象性 Wave-Particle Duality

粒子性

粒子性 (Particle) 代表了具有:

- 动量 (Momentum): $\vec{p} = m\vec{v}$
- 角动量 (Angular Momentum): $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$
 - 注意叉乘, L 方向为右手四指沿旋转路线握住, 大拇指所指方向
- 动能 (Kinetic Energy): $E_k = \frac{1}{2}mv^2$

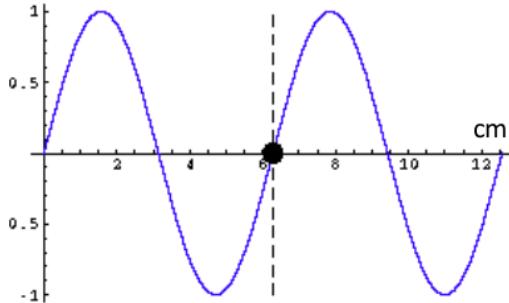
波动性

波动性 (Wave) 代表了具有:

- 可传播 (Propagation)
 - 需要介质
 - 干涉加强, 干涉抵消, 衍射
- 振荡方式 (Oscillation)
 - 纵波 Longitudinal

2. 横波 Transverse

- **振幅 (Amplitude, A)**: 峰值离平衡位置的距离
- **波长 (Wavelength, λ)**: 一个周期前进的距离
- **周期 (Period, T)**: 一个周期的时间长度
- **波速 (Speed, v)**: $v = \frac{\lambda}{T} = \lambda f$
- **频率 (Frequency, f)**: $f = \frac{1}{T}$, 1 Hz = 1 cycle / s
- **波数 (Wavenumber, \tilde{v})**: $\tilde{v} = \frac{1}{\lambda}$



- **相位 (Phase, φ)**, e.g. 假设原点处初相为零

- 假设波形静止, x 处的相: $\varphi(x) = \frac{2\pi x}{\lambda} = 2\pi\tilde{v}x$
 - 若波以周期 T 向右传播, 原点处的相: $\varphi(t) = -\frac{2\pi t}{T} = -2\pi ft$
 - 故 $y(x, t) = A \sin(\varphi(x) + \varphi(t)) = A \sin(2\pi(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}))$

量子化

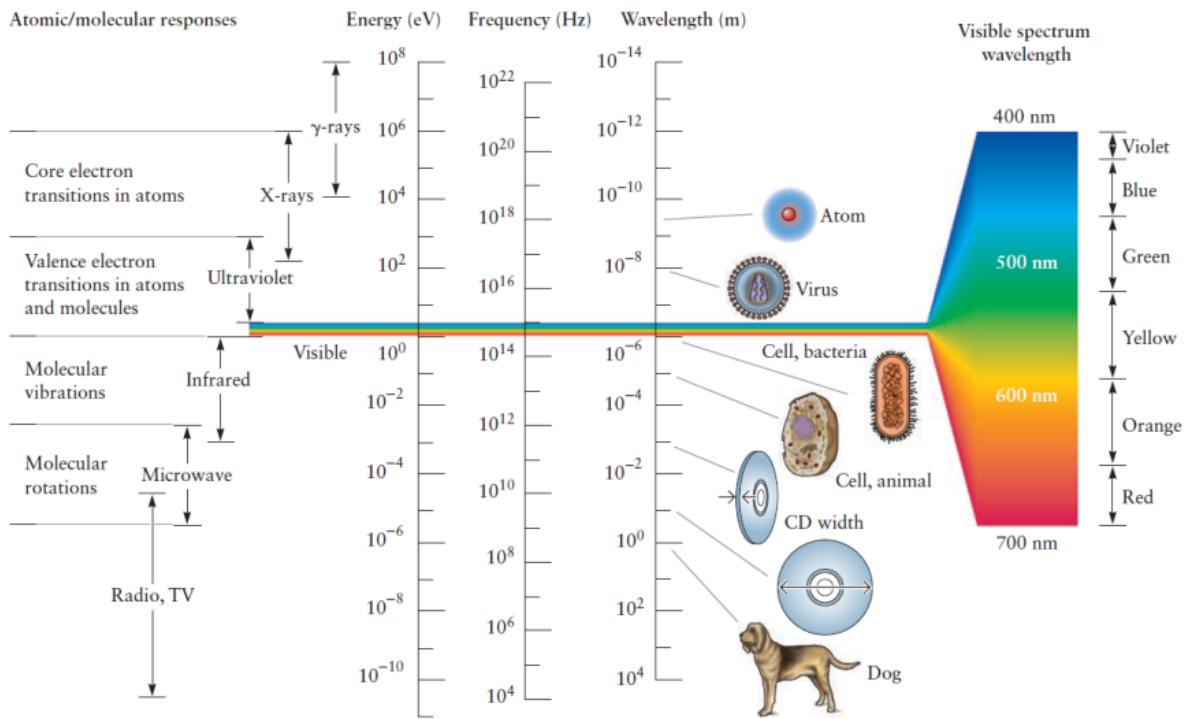
量子化的 (Quantized): 能量的变化不是连续的, 而是有最小的单位 \Rightarrow 有粒子性

- **黑体 (Black Body)** 辐射问题: 黑体辐射 能量 / 频率 的变化不连续
- Planck & Bohr: 物质的能量是量子化的
 - 与普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js 有关
- Albert Einstein: 光电效应 \Rightarrow 光也是量子化的

光的波粒二象性

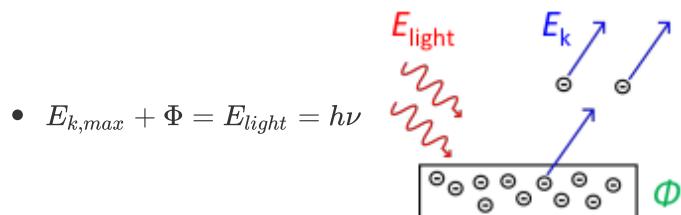
光是波, 也具有粒子性

- **光速 (Speed of Light)** = 3.0×10^8 m/s
- **电磁波谱:**



光电效应 (Photoelectric Effect): 光的照射可以激发金属中的电子

- 光电子 (Photoelectrons); 光电流 (Photocurrent)



- $E_{k,max}$ = 光电子被检测到的最大动能

- Φ = 功函数 (Work Function), 电子的初势能, 激发出电子所需的光的能量阈值
- $E_{light} = h\nu$ = 照射光的能量, 正比于频率 ν
- $\Rightarrow \Phi = h\nu - E_{k,max} = \frac{hc}{\lambda} - E_{k,max}$

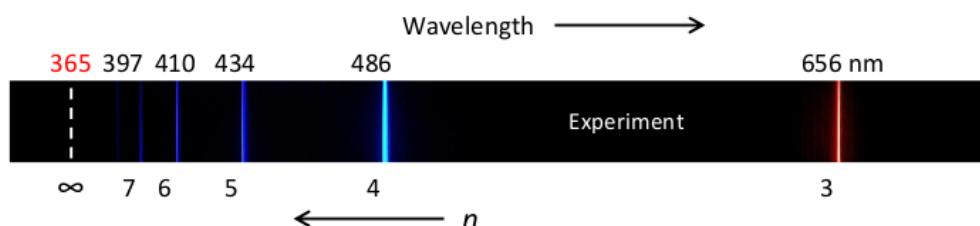
- 影响光电流强度的因素:

- $\nu < \nu_{min}$, 光电流 = 0
- $\nu > \nu_{min}, \nu \uparrow$, 光电流 \uparrow
- $\nu > \nu_{min}$, 光强 (Intensity) \uparrow , 光电流 \uparrow

光的动量: $E_{light} = h\nu = mc^2$ & $p = mc \Rightarrow p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

氢原子光谱和经验公式

氢原子光谱 (H Spectrum) 是非连续的线光谱



- 巴尔末公式 (Balmer Formula): $\lambda_n = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$

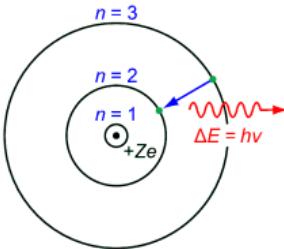
- $B = \text{巴尔末常量} = 3.65 \times 10^7, n = 3, 4, 5, \dots$
- 是最典型的经验公式
- 里德伯公式 (Redberg Formula): $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$
 - $R = \text{里德伯常量} = \frac{4}{B}, m < n$
 - $m = 2$ 时, 即为巴尔末公式 (从高能级跃迁到能级 2)
 - 统一了其他的经验公式

玻尔模型

玻尔对氢原子离散线光谱的解释如下:

1. 原子中, 电子只能在原子核外以固定的能量状态存在
 - 能级 (Energy Level): 电子所能处的分立的轨道
 - 能态 (Energy State): 原子所能拥有的分立的能量
2. 原子只能通过吸收 (Absorb) / 放出 (Emit) 光子来改变能态
 - 从能态到另一能态的改变称为 跃迁 (Transition)
 - 高能级 \rightarrow 低能级, 放出光子; 反之需要吸收

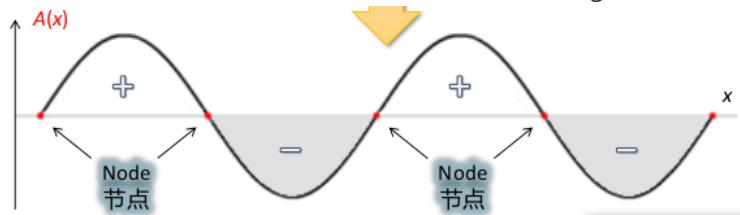
3. 吸收 / 放出的能量 = 光子的能量 $h\nu$



4. 各层级电子运动角动量 $L = n \frac{\hbar}{2\pi} = n\hbar$
5. 各层级电子运动半径 $r = \frac{n^2}{Z} \alpha_0, \alpha_0 = 52.9 \text{ pm}$ (Bohr Radius)

驻波 & 德布罗意波

两端固定的弦, 纵向摆动, 各点振幅遵循 驻波 (Standing Wave):

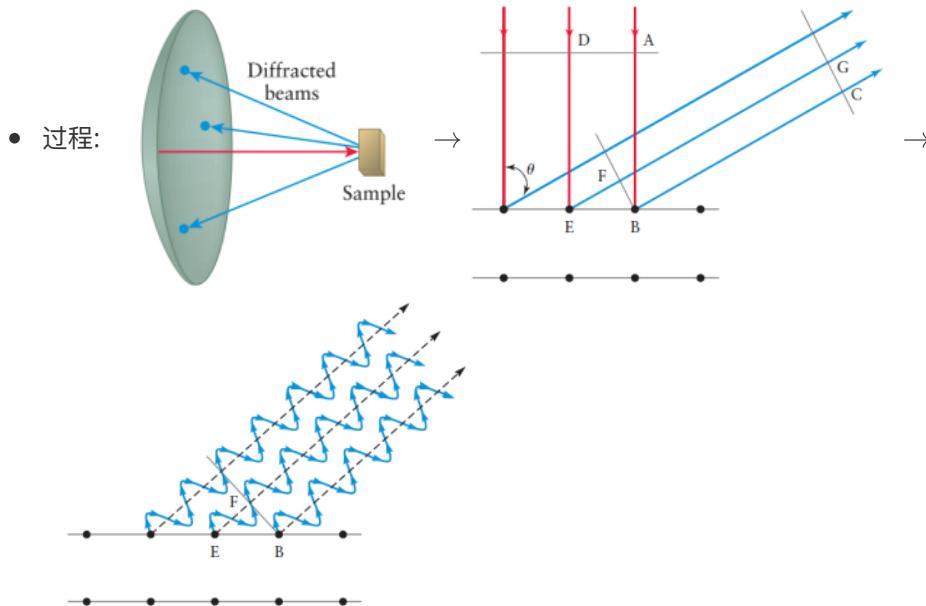


- 振幅为零 (固定不动) 的点称为 节点 (Node)
- 驻波某一时刻的波形称为 定态 (Stationary State)

德布罗意波 (De Broglie Wave): 电子 (物质) 也有波动性, 是沿轨道圆周, 纵向摆动的驻波

- $2\pi r = n\lambda$:
- $p = m_e v = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}}$

电子衍射 (Electron Diffraction): 因为电子也具波动性, 故也能发生衍射



- 过程:
 - $n\lambda = a \sin(\theta)$, a = 晶格常数 (此处即晶格棱长), θ = 衍射角
 - $\lambda_{max} = a$, when $\theta = 90^\circ$ and $n = 1$

不确定性原理

需要观测一个粒子, 就需要光照它, 反射后才能看到:

- 对电子这样质量极小的物质粒子, 用光去观测它就会极大影响它的状态
- 观测所用的光 $\lambda \downarrow$, 才能更精确地判断粒子的位置
- 但 $\lambda \downarrow \Rightarrow \nu \uparrow$, 光子的能量就越高, 越容易影响粒子的速度

Heisenberg: $\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$, i.e. $m\Delta v \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$

- Δp = 动量的标准差 (*Spread*) = $m\Delta v$
- Δx = 位置的标准差

原子结构模型 Atom Structures

薛定谔方程及其解

一维不含时薛定谔方程: $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$ (仅了解)

- 粒子的波函数 $\psi(x)$: 方程的解
- 假设一维, 位置参数只有 x , 偏导 $\rightarrow d$
- 本质: 粒子总能量 $E = E_k + V(x)$
 - $\frac{p^2}{2m} =$ 动能 E_k
 - 受外界影响, 拥有势能 $V(x)$

薛定谔波函数 (*Wave Function*) $\psi(x)$ 的意义: 描述了粒子真正的波动性体现在 "概率" 的分布

- 某位置 x 的 $\psi(x)$ 称为 概率幅 (*Probability Amplitude*)
 - $p(x) = |\psi(x)|^2 =$ 粒子在位置 x 出现的概率
 - 粒子的波动性在于其在某位置的出现概率的幅度 (类比于传统波的振幅)
- 若空间无限长, $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ 是概率的性质

有限空间的盒子

在原子内部, 电子是有限空间的盒子内的粒子 (Particle in a Box). 这带来了一定的限制条件, 以便解出薛定谔方程得到波函数, 并反映其量子性

1. 限制条件:

- 盒子内没有势能, $V(x) = 0 \Rightarrow \psi(x) = A \sin(kx)$ 是可能的解的形式
 - 积分限有限 ($\psi(x) = 0$ for $x \leq 0$ or $\geq L$), 而边界处需要连续, 故 $\psi(L) = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}$
2. 求解 $\int_0^L (A \sin(\frac{n\pi x}{L}))^2 dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$
3. 故一维有限盒子内, 波方程的特解为 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{n\pi x}{L})$, $n = 1, 2, \dots$
4. 代入可得电子能量为 $|E_n| = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, $n = 1, 2, \dots$, 是离散的能级

氢原子轨道的能量

由上述 $E_n = -\frac{n^2 h^2}{8mr^2} =$ 势能 $V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ 可推导出 $\Rightarrow E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2}$; 记作 $E_n = -\frac{Z^2}{n^2}$ Rydbergs

- 1 Rydberg (R_H) = 2.18×10^{-18} J = 13.6 eV
- 对特定轨道, 需要选取合适的 Z
 - 单电子原子 / 离子中, 即核电荷数
 - 多电子原子中是该轨道的 Z_{eff}

轨道量子数

每个轨道可由如下几个量子数 (Momentum) 来简单系统地描述.

主量子数 n : 即上述公式中的 n , 能级的索引, e.g. $2p$ 中的 2

- $n \uparrow$, 该轨道电子的能量 \uparrow
- 符合玻尔模型推论中的能级

角量子数 l : 氢原子处于能级 n 时, l 可取 $0, 1, \dots, n-1$

- 区分了某同一能级多个轨道亚层 (e.g. $2p$ 中的 p)
- 决定了电子轨道 (电子云) 的形状
 - $l = 0$ 记作 s , 圆球形
 - $l = 1$ 记作 p , 纺锤形
 - $l = 2$ 记作 d , 梅花形
- 决定了电子角动量的大小: $L = \frac{\sqrt{l(l+1)}\hbar}{2\pi}$
- 知道 $(l, n) \Rightarrow$ 确定了电子能量的大小

磁量子数 m : 电子角量子数为 l 时, m 可取 $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$

- 代表了电子角量子数在 z 轴投影的大小, 确定了电子角动量具体指向哪一方向
 - s 轨道, 圆球形, 1 种方向: s
 - p 轨道, 纺锤形, 3 种方向: p_x, p_y, p_z
 - d 轨道, 梅花形, 5 种方向: $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
- 角动量在 z 轴投影 $L_z = \frac{mh}{2\pi}$
- 同一 (l, n) 下, 不同的 m 只使得电子云形状不同, 但能量都相等

- 故相同 (l, n) , 不同 m 的轨道互称简并态 (Degenerate State)
- 总简并态个数 = 考虑所有不同的 (l, n, m) 确定的电子轨道的个数
- 若有外加磁场, 则不同 m 的轨道因为朝向不同, 能量会开始产生差异
- 所有相同 (l, n) , 不同 m 的轨道相叠加, 仍能合成一个圆球形

自旋量子数 m_s : 可取 $+\frac{1}{2}$ / $-\frac{1}{2}$

- 代表电子自旋的方向, 顺时针记为 +, 逆时针记为 -
- 使用 (l, n, m, m_s) 四元组即可准确描述某一个电子的状态

氢原子波函数与概率

极坐标下, $\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_m(\theta, \phi)$.

- $Y_m(\theta, \phi)$: Angular Part 角度部分
- $R_{nl}(r)$: Radial Part 径向部分
- 节面 (Nodal Planes) exist where $\psi(r, \theta, \phi) = 0$

由电子云图形 → 轨道符号的过程:

1. 画出并标记 +, - 区域
2. 标出所有节面 (即正负区域交界线)
 - 环状节面为 "径向节面" ($R(r) = 0$ 的解)
 - 横切整个原子的节面为 "角向节面" ($Y(\theta, \phi) = 0$ 的解)
3. 角量子数 $l = \# \text{ of 角向节面} \Rightarrow \text{确定字母}$
4. 总量子数 $n = \# \text{ of 角向节面} + \# \text{ of 径向节面} + 1 \Rightarrow \text{确定数字}$

发现电子的概率计算过程:

- 在 (r, θ, ϕ) 处的体积微元中的概率 = $\psi_{nlm}^2 dV$, 其中
 - $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 为指定轨道的波函数
 - 微元 $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$
- 在某一体积区域的概率 = $\int_{\phi_1}^{\phi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{r_1}^{r_2} \psi(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$
- 简单情况 I: 在以原点为球心, 半径为 r_0 的球体内的概率 = $\int_0^{r_0} 4\pi r^2 \psi^2(r) dr$
- 简单情况 II: 关心的体积非常小时, 直接近似为体积微元, 概率 = $\psi_{nlm}^2(r) V_{\text{small}}$
 1. 任意方向, 某距离处的一个小区域: V_{small} 可由该区域的描述算出
 2. 固定距离, 以原点为球心的薄球壳: $V_{\text{small}} \approx 4\pi r^2 \Delta r$

多电子原子模型

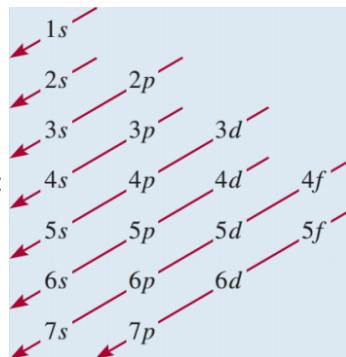
有效核电荷数 Z_{eff} : 实际作用在该轨道的电子上的核电荷数

- 本质: 屏蔽效应 (Shielding (Screening) Effect)
- 计算方式:
 1. 由 SCF (自洽场方法) 推导得到
 2. 用 Slater's Rules (斯莱特法则) 近似: 对于主量子数 n 的电子
 - 第 $n+1$ 层及以上的电子, 不产生屏蔽
 - 同层 (第 n 层) 电子, 每个产生 $\sigma = 0.35$ 的屏蔽
 - 特例: 若 $n = 1$, 则同层只产生 0.3 的屏蔽
 - 第 $n-1$ 层的电子, 每个产生 $\sigma = 0.85$ 的屏蔽

- 第 $n - 2$ 层及更内层的电子, 每个产生 $\sigma = 1$ 的屏蔽

3. 由光谱仪测得某轨道的能量, 再计算得到

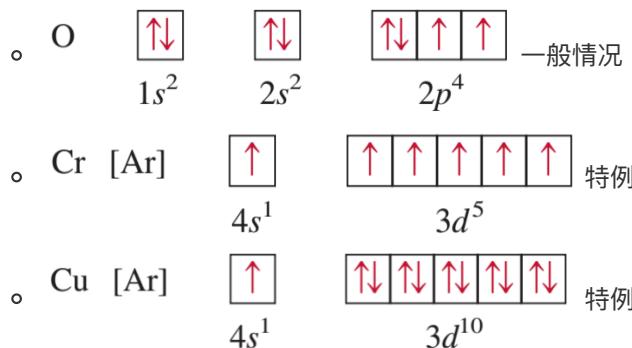
- $V^{eff} = -\frac{Z_{eff}e^2}{r}$ (rydbergs), $E_n^{eff} = -\frac{Z_{eff}^2}{n^2}$ (rydbergs)



电子轨道的能量大小规律 (\approx 电子填充顺序):

泡利不相容原理 (Pauli Exclusion Principle) & 洪特规则 (Hund's Rule):

- 原则
 1. 每个简并轨道只能填充 2 个电子, 且自旋相反
 2. 电子会优先以相同自旋半充满同样能量的轨道
- 记法: $2p^5$ 代表 $2p$ 轨道有 5 个电子, e.g.
 - O: $1s^2 2s^2 2p^4$, 轨道按能量低 \rightarrow 高填充
 - K: [Ar] $4s^1$, 简记内部轨道为对应的惰性气体
- Examples

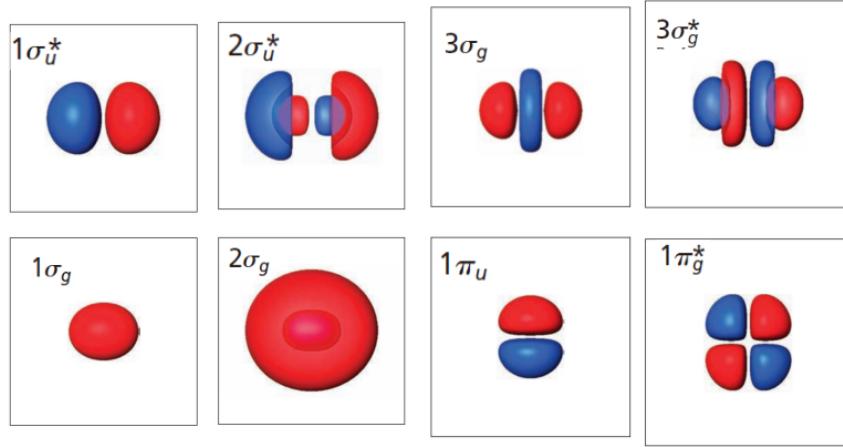


分子轨道理论 Molecular Orbitals

原子轨道线性组合理论 LCAO

分子轨道由原子轨道线性组合而成, 是离域 (Delocalized) 的, e.g. $\sigma_{2s} = C_A \cdot 2s^A + C_B \cdot 2s^B$

- 原则:
 1. 分子轨道总数 = 原子轨道总数, 轨道总能量和不变
 2. 两原子轨道需要有尽可能多的重叠
 3. 能够使能量降低; 否则称为 非键的 (Non-bonding)
 4. 两原子轨道的能量要相近
- 形成方式: 两原子中能量相等或相近的轨道可以耦合, 成为分子轨道
 - 耦合时, 波函数可相加 / 相减, 因此 2 原子轨道可组成 2 分子轨道
 - 能量变低的 (电子分布更靠近中心的): 成键轨道 (Bonding Orbital)
 - 能量变高的 (电子分布更远离中心的): 反键轨道 (Anti-bonding Orbital)
- 分子轨道形状记号:



1. $\sigma / \pi / \delta$

- σ : 没有节面包含着成键轴
- π : 有 1 个节面包含着成键轴
- δ : 有 2 个节面包含着成键轴

2. * or not

- No *: Bonding, 成键轴中垂面不是节面
- With *: Anti-bonding, 成键轴中垂面是节面

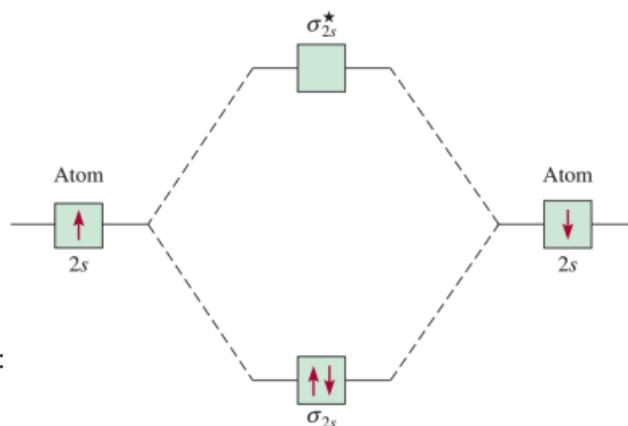
3. g / u

- g : 中心对称, 分子轨道的 (x, y, z) 处波函数 $= (-x, -y, -z)$ 处波函数
- u : 中心反对称, (x, y, z) 处波函数 $= -(-x, -y, -z)$ 处波函数

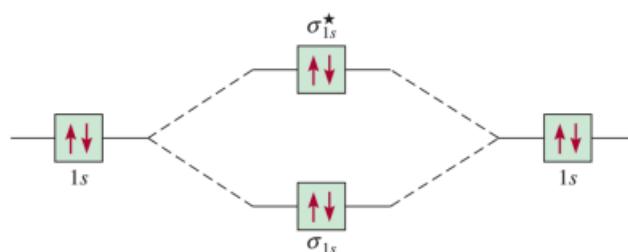
4. Exact MO Notation v.s. LCAO MO Notation

- Exact MO: e.g. $1\sigma_u^*$, 1 代表 σ^* 中能量最低的
- LCAO MO: e.g. $\sigma_{1s}^*, 1s$ 代表由两个 $1s$ 轨道叠加而成

两者对应表: OGC 书 TABLE 6.1



分子轨道能级图, e.g. Li_2 :



- 电子由低到高填充:

	Li₂	B₂	C₂	N₂	O₂	F₂	
$\sigma_{2p_x}^*$	□	□	□	□	□	□	$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	□□	□□	□□	□□	↑↑	↑↑	$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
σ_{2p_z}	□	□	□	↓↓	↑↓	↑↓	π_{2p_y}, π_{2p_x}
π_{2p_y}, π_{2p_x}	□□	↑↑	↑↑	↑↑	↓	↓	σ_{2p_z}
σ_{2s}^*	□	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s}^*
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s}
Bond order	1	1	2	3	2	1	
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142	
Bond enthalpy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	

- 能量排序: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_x} < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_x}^* < \sigma_{2p_z}^*$
 - 某两分子轨道能量相同时, 填充仍遵循洪特规则
 - O, F 的 σ_{2p_z} 轨道能量为特例
- 键级 (Bond Order) = (# of bonding electrons - # of anti-bonding electrons)/2
 - 键级 ↑, 键长 ↓, 越趋于稳定
 - 键级 = 0 即不成键
- 某分子轨道中有孤立电子, 则该分子为 顺磁性 (Paramagnetic) 的; 否则为 反磁性 的
- 相同电子配置的分子 (离子) 互称 Isoelectronic

价键理论 Valence Bond Theory

杂化 (Hybridization): 数个 s, p, d 轨道杂化成同等数量的, 能量相同的杂化轨道, 以满足成键

- 杂化方式判断:
 - 画出 Lewis Dot 结构
 - 根据 VSEPR 得出构型
 - 根据下表判断
- 非键轨道中的电子即为孤对电子

分子式	空间数	杂化方式	空间构型
AX ₂	2	sp	Linear
AX ₃	3	sp ²	Trigonal planar
AX ₂ E	3	sp ²	Bent
AX ₄	4	sp ³	Tetrahedral
AX ₃ E	4	sp ³	Trigonal Pyramidal
AX ₂ E ₂	4	sp ³	Bent
AX ₅	5	sp ³ d	Trigonal Bipyramidal
AX ₆	6	sp ³ d ²	Octahedral

有机化学基础 Organics

有机物概念

有机物 (Organics): 大部分含碳化合物 (CO 等除外)

- C-C 键, C-H 键 的键能较大, 稳定
- 温和的电负性 (≈ 2.5)

简单有机化合物

1. 烷烃 (Alkane): $C_n H_{2n+2}$

- 单键两端 C 原子呈 sp^3 杂化
- 单键可以任意旋转方向, 使直链可以形成任意构型
- 可成环, 每个环带来不饱和度 1
 - 环键角 $< 120^\circ$ 时, 该环是不稳定 (能量高) 的
 - 椅式结构稳定性 > 船式结构
- 碳链长度 \uparrow , 熔沸点 \uparrow

2. 烯烃 (Alkene): $C_n H_{2n}$

- 每个双键带来不饱和度 1
- 双键两端 C 原子呈 sp^2 杂化, 使得 6 原子共面, 两个 $2p_z$ 轨道成 π 键
- 可能出现 顺式 / 反式 异构
- 共轭效应: 单双键交替出现 (或像苯成环) 时, 其上的 C 的 $2p_z$ 轨道离域成大 π 键
 - 共轭使分子能量降低, 更稳定, 越共轭的产物越易出现
 - 共轭使轨道能量差 \downarrow , 吸收波长 \uparrow

3. 炔烃 (Alkyne): $C_n H_{2n-2}$

- 每个叁键带来不饱和度 2
- 叁键两端 C 原子呈 sp 杂化, 使得 4 原子共线, $2p_x, 2p_y$ 轨道相互成 2 个 π 键

4. 芳香烃 (Aromatic Hydrocarbon): 含苯环, 环上 12 原子共面

5. 醇 (Alcohol): 含羟基 (-OH)

6. 酚 (Phenol): 苯环上相连羟基, 呈弱酸性

7. 醚 (Ether): 含醚键 (-O-)

- 醚键 O 原子呈 sp^3 杂化, 有 2 对孤电子对
- 可含环, 醚键 O 原子可在环上

8. 醛 (Aldehyde): 含醛基 (-CHO)

- CO 成双键, 带来不饱和度 1
- 官能团中 C, O 原子皆呈 sp^2 杂化, O 原子 sp^2 轨道上有两对孤电子对

9. 酮 (Ketone): 含酮基 (-CO-), 类似

- 形如 R-CO-R 基团皆称 羰基 (Carbonyl)

10. 羧酸 (Carboxylic Acid): 含羧酸根 (-COOH), 呈酸性

11. 酯 (Ester): 含酯基 (-COO-)

12. 胺 (Amine), 苯胺 (Aniline) & 酰胺 (Amide): 含 N 原子

- N 原子周围成 3 根单键 $\Rightarrow sp^3$ 杂化, 有一对孤对电子
- N 原子周围有 1 根双键 $\Rightarrow sp^2$ 杂化, 带一个正电荷

13. 肽 (Peptide): 含肽键 (-CO-NH-)

14. 脂 (Nitrile): 含 C ≡ N 参键, C, N 原子皆呈 sp 杂化

低极性的 (即对称性高的) 分子, 不易溶于 H₂O.

同分异构 & 有机物命名法

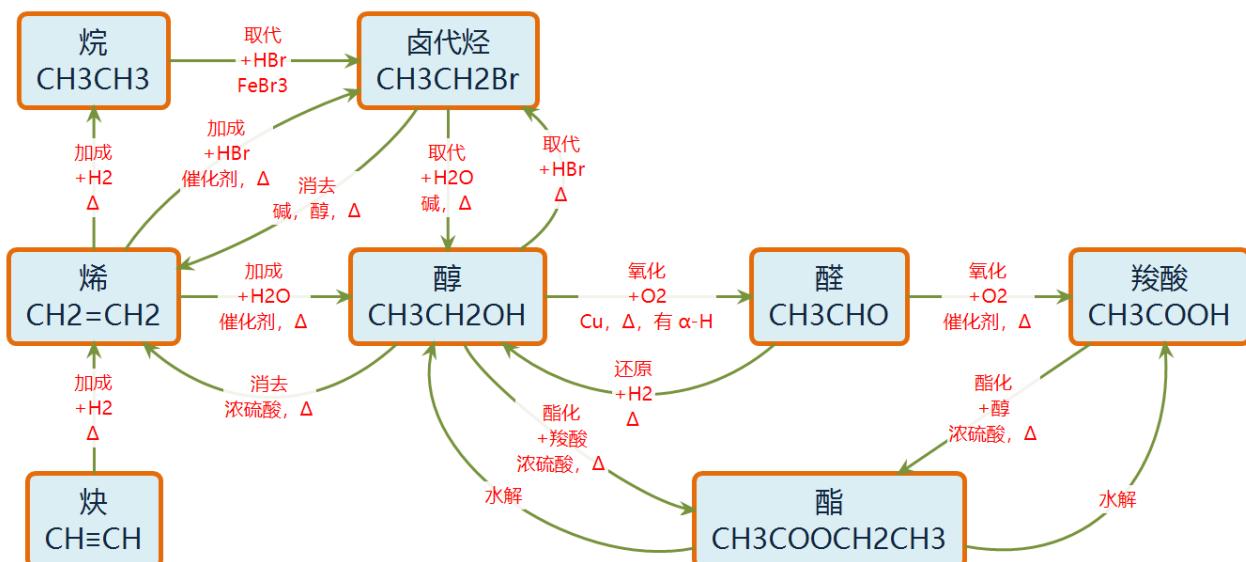
同分异构: 化学式相同, 结构不同. 分为:

- 碳链异构
- 位置异构
- 官能团 (Functional Groups) 异构
- 立体异构 (顺反, 对映)
 - 顺式: 相同基团在双键同侧
 - 反式: 相同基团在双键异侧
 - 手性 (Chirality): 有对映异构的镜像

有机物系统命名法规则:

1. 选母体: 选择包含碳原子数最多的碳链作为主链
 - 母体名称为该碳链对应的简单有机物的名称
 - 主链要包含含 C 官能团 / 连接官能团的 C
 - 含环化合物, 选择环为母体
2. 编序号: 让官能团, 取代基 & 支链位次依次最小, 选择主链一端 / 环上某碳作为起点编号
 - 有多种支链时, 优先使排序小的支链取得小编号
3. 写名称: 合并同类支链 / 官能团 / 取代基, 序号以 "," 隔开, 支链名前加个数
 - e.g. 2,3-二甲基丁烷

各类有机反应



1. 取代反应 (Substitution): 某原子 (团) 被其他原子 (团) 取代 ⇒ 卤代烃

- e.g. CH₄ + Cl₂ $\xrightarrow{FeBr_3}$ CH₃Cl
- e.g. 苯 + Br₂ \longrightarrow 1-溴苯
- e.g. R-OH + HBr → RBr + H₂O

2. 加成反应 (Addition): 不饱和烃 不饱和键两原子与其他原子直接结合 \Rightarrow 饱和烃

- e.g. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$
- e.g. $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2 \text{ Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$
- e.g. 苯 + 3 $\text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{环己烷}$
- 不对称加成 马氏规则: 氢加到含氢多的碳原子一侧 ("氢上加氢")
- 共轭加成: 低温 \Rightarrow 1,2 加成; 高温 \Rightarrow 1,4 加成
 - 1,2 加成: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - 1,4 加成: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$

3. 加聚反应 (Addition Polymerization): 加成 \Rightarrow 高分子

- 由 单体 写 高分子:
 1. 最长含不饱和 C 的碳链做主链
 2. 主链上 单 \Rightarrow 双, 双 \Rightarrow 单
 3. 其余 C 做支链
- 由 高分子 写 单体:
 1. 主链上找双键, 若有, 每根双键 4 个断
 2. 再看单键, 每根单键 2 个断
 3. 断下的单体中 单 \Rightarrow 双, 双 \Rightarrow 单

4. 消去反应 (Elimination): 脱去一个或几个小分子 \Rightarrow 不饱和烃

- e.g. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{醇}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \uparrow + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- e.g. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 条件: 存在 β -氢
 - α -碳: 连接官能团的 C; α -氢: 连接 α -碳的 H
 - β -碳: 连接 α -碳的 C; β -氢: 连接 β -碳的 H
- 醇分子间脱水 \Rightarrow 醚

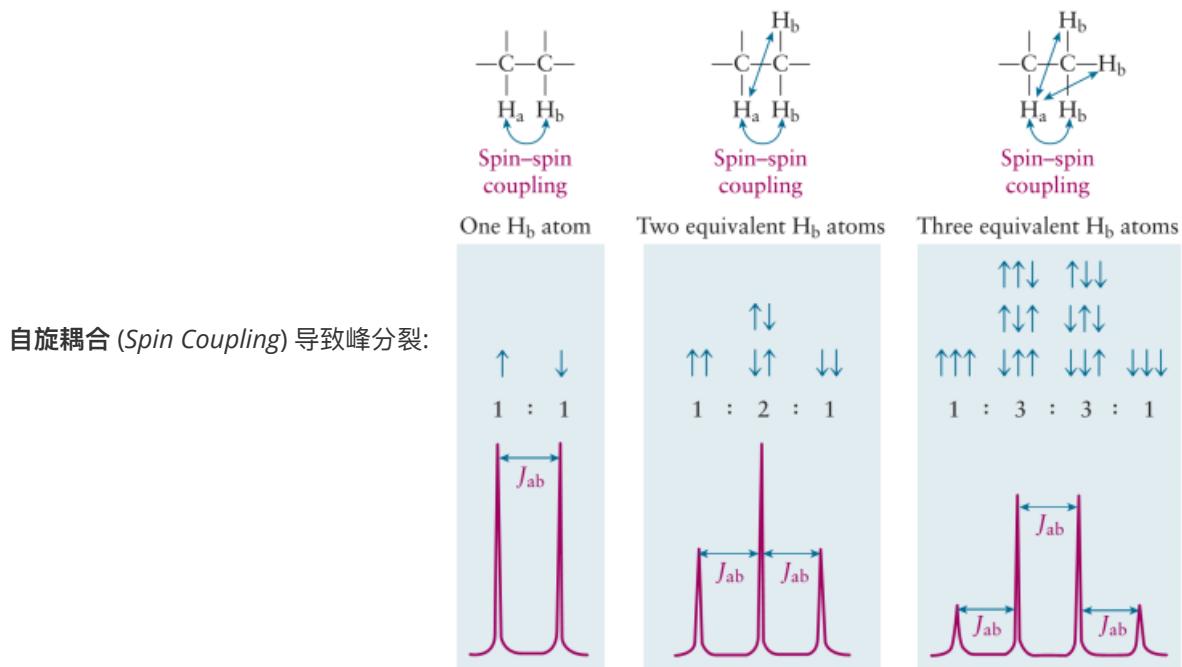
5. 水解反应: 卤代烃 被水取代 \Rightarrow 醇; 酯的水解

6. 酯化反应: 醇 + 羧酸 $\xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}}$ 酯 + H_2O , 为可逆反应

核磁共振氢谱

核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR): 化学位移 $\delta = \frac{\nu_s - \nu_r}{\nu_r} \times 10^6$

- 不同化学位移的峰 \Rightarrow 不同化学环境的 H 原子
- 峰的高度 \Rightarrow 该环境下 H 原子的个数



过渡金属 Transition Metals

过渡金属特征

- 缬系收缩: 过渡金属原子半径 两侧大, 中间小; Mn, Tc 为特例
- 原子半径 \downarrow , 熔点 \uparrow
- 氧化态 (Oxidation State, 化合价)

软硬酸碱理论

反应中的酸碱方被分为:

- "软": 电荷密度低, 半径大
- "硬": 电荷密度高, 半径小

规律: "硬亲硬, 软亲软, 软硬交界都不管".

配合物 & 18 电子规则

配合物 (Coordination Complex): 每个配体提供一对孤对电子来与中心原子成键

- 配体 (Ligands) 提供一对孤对电子用于成键
- 配位键 记作 \rightarrow

过渡金属价层需要充满 18 个电子 (共 9 根共价键), 因此常生成配合物

配合物 18 电子路易斯点结构例子见 PPT Slide 24. 亦有到不了 18 电子的特例.

配合物空间构型仍遵从 VSEPR 的规律.

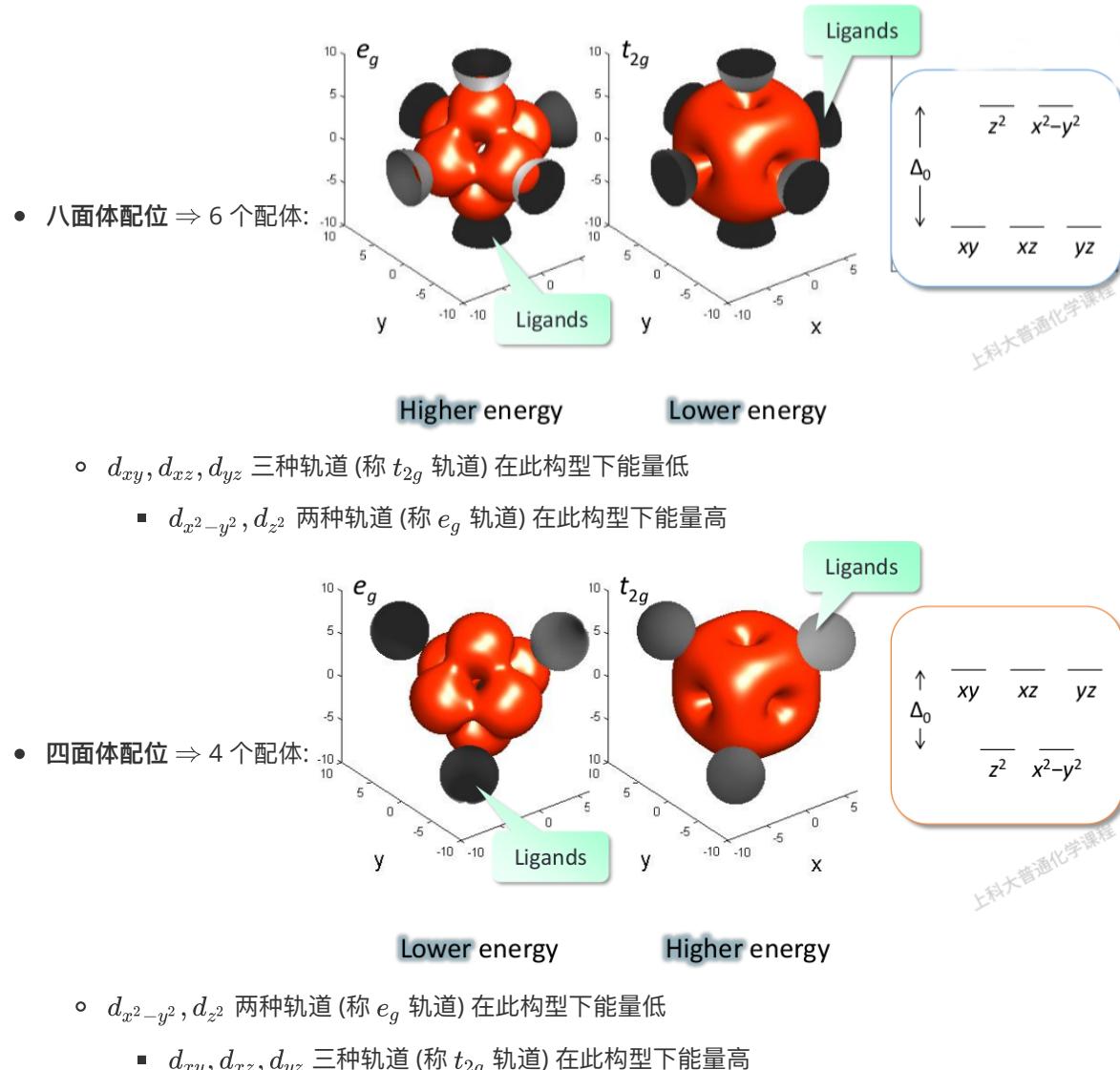
配合物系统命名法规则:

1. 对于配合物内界:
 1. 不同配体之间以圆点 · 分隔
 2. 每个配体前加中文个数
 3. 配体顺序 "先无机后有机, 先离子后中性"

4. 最后一个配体 和 中心原子间加 "合" 字
 5. 中心元素后标氧化态, e.g. (III)
2. 对于整个化合物:
1. 若配合物内界即为中性分子, 结束
 2. 若为 配合物阴离子 + 外界阳离子: "xxx 酸钾"
 3. 若为 配合物阳离子 + 外界阴离子: "氯化 xxx" / "硫酸 xxx"

晶体场理论

晶体场理论 (Crystal Field) 将过渡金属最外层 d 轨道分为 适合配位 / 不宜配位 两类, 使 d 轨道可以分裂为两类不同能量的轨道



晶体场分裂能 Δ_0 = 两类轨道间能量差, 由中心原子种类和配体的强弱决定

- **强场:** Δ_0 较大 (> 电子成对能 P)
 - 电子优先填充满低能量轨道再填充高能两轨道
 - 自旋态称为 **低自旋**
- **弱场:** Δ_0 较小 (< 电子成对能 P)
 - 电子优先以相同自旋填充满所有 d 轨道再成对
 - 自旋态称为 **高自旋**
- 配体强弱顺序: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < CN^- \approx CO$

- 氨与水交界处一般为强弱场分界

过渡金属 d 层电子数目 = 原本 d 层电子数 - 丢失的 d 层电子数

- 化合价为 2+, 则未丢失 d 层电子
- 化合价为 3+, 则丢失 1 个 d 电子

晶体场稳定化能 $CFSE = \sum$ 每个 d 电子在晶体场分裂后能量变化, 应该为负值. e.g. 八面体配位时:

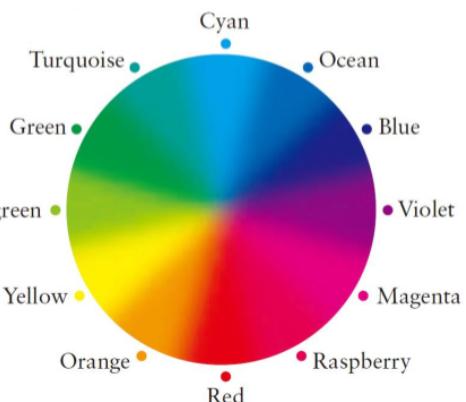
- t_{2g} 轨道每个电子能量变化为 $-\frac{2}{5}\Delta_0$
- e_g 轨道每个电子能量变化为 $+\frac{3}{5}\Delta_0$

稳定化能为负时说明形成此种配合物使整个化合物能量更低, 更稳定了.

配合物颜色 & 光谱

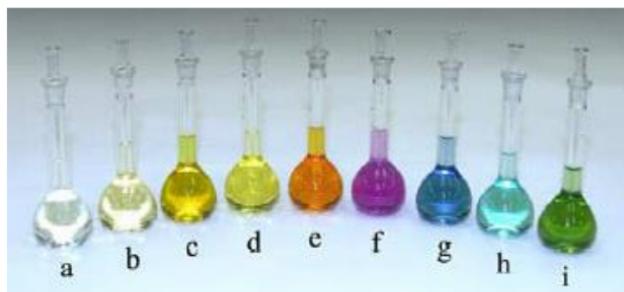
配合物吸收的光子能量仅需提供电子由分裂的 d 层低能量轨道向 d 层高能量轨道跃迁即可, 即 $\Delta_0 = h\nu$

- 吸收波长 λ 可由 $\Delta_0 = \frac{hc}{\lambda}$ 得到



- 配合物显示的颜色为吸收颜色的补色, 依据色轮: Spring green

光谱化学序列 (Spectrochemical Series) 给出了配体强弱和颜色的参考关系:



- | | |
|--------------------------------------|---|
| a. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ | f. $[\text{Co}(\text{gly})_6]$ |
| b. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ | g. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ |
| c. $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ | h. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ |
| d. $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ | i. $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ |
| e. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | |

晶体 Crystals

晶体种类

- 原子晶体 (Covalent Crystals, 共价晶体): 共价键, e.g. Si, 金刚石
- 离子晶体 (Ionic Crystals): 离子键, e.g. NaCl
- 分子晶体 (Molecular Crystals): 范德华力 + 氢键, e.g. 冰
- 金属晶体 (Metallic Crystals): 有自由电子, e.g. 金属单质晶体

晶格结构分类

晶格 (Lattice) 或 晶胞 (Unit Cell) 是晶体结构中, 同种原子周期性重复出现的最小单元, 在滑移 (Translation) 后可原样重复出现

二维晶胞, 胞原子数: 于顶点贡献 $\frac{1}{4}$; 于侧边贡献 $\frac{1}{2}$; 于内部贡献 1. 分类如下:

1	2	3	4
正方格子	六方格子	矩形格子	(一般) 平行四边形
$a = b$ $\gamma = 90^\circ$	$a = b$ $\gamma = 120^\circ$	$a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	$a \neq b$ $\gamma \neq 90^\circ$

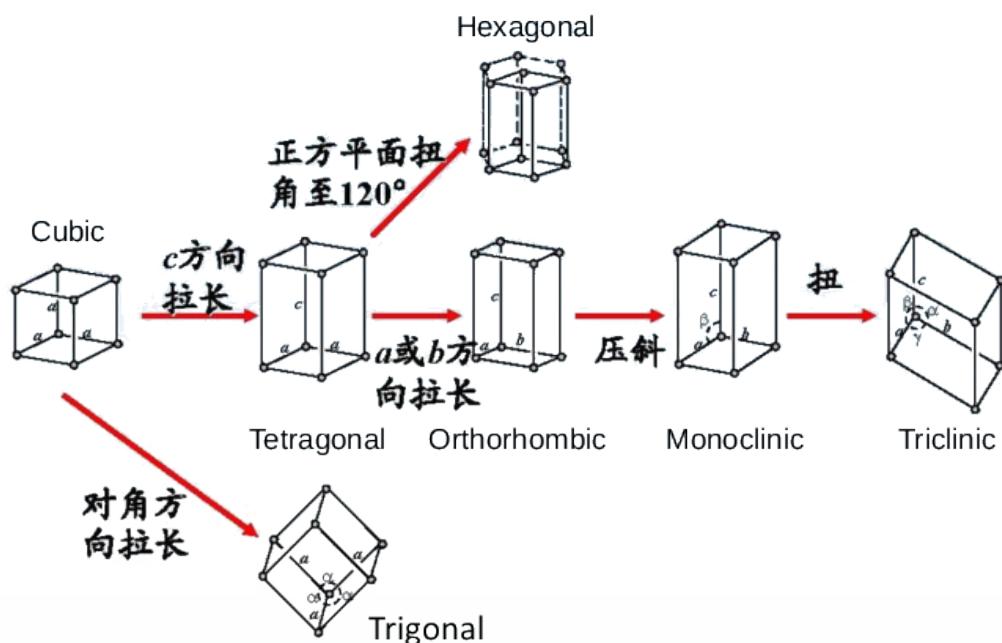
二维格子内部可能带心.

三维晶胞, 胞原子数: 于顶点贡献 $\frac{1}{8}$; 于棱边贡献 $\frac{1}{4}$; 于侧面贡献 $\frac{1}{2}$; 于内部贡献 1. 分类如下:

1	2	3	4
立方晶系 (Cubic)	四方晶系 (Tetragonal)	正交晶系 (Orthorhombic)	三方晶系 (Trigonal)
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

5	6	7
单斜晶系 (Monoclinic)	三斜晶系 (Triclinic)	六方晶系 (Hexagonal)
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

- 三维晶格形状分类又称 布拉维晶格 (Bravais Lattice), 助记:



- 三维对称性:

- 镜面对称性 (Mirror Symmetry)
- 旋转对称性 (Screw Symmetry): 2-fold (180°); 3-fold (120°); 4-fold (90°); 6-fold (60°)

三维格子可能带 体心 (Body-centered) / 面心 (Face-centered).

原子堆积方式

衡量晶体中原子堆积 (Atoms Packing) 密度的指标是 **Fill Factor** $\eta = \frac{V(atom)}{V(cell)}$, 上述不同的晶系 (考虑带心) 排布方式拥有不同的邻居数与不同的密度, e.g.

- 标准立方晶系: 胞原子数 1; $\eta \approx 0.524$; 最近邻居数 6
- 体心立方堆积: 胞原子数 2; $\eta \approx 0.680$; 最近邻居数 8
- 面心立方堆积: 胞原子数 4; $\eta \approx 0.740$; 最近邻居数 12

在三维晶体中, 如下两种是最密的堆积方式:

- 密排六方晶系:
- 体心立方堆积:

杂原子填充 & 缺陷

两种或以上元素组成的晶体中, 在同种原子的正多面体框架内需要填充一个另一种原子. 共可能出现如下表所示 5 种情况, 可填入的原子半径比例呈一定规律:

3	4 四面体间隙	6 八面体间隙	8	12
0.15 - 0.22	0.22 - 0.41	0.41 - 0.73	0.73 - 1.00	1.00

晶体中亦可能出现缺陷 (*Defects*), 破坏了原有的周期性结构. 缺陷分为:

- *Schottky Defects*: 原子丢失
- *Frenkel Defects*: 原子错位 / 仅剩电子填充空位

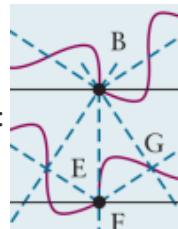
晶格能计算

1. 见第 3.7 节 - 晶格能计算
2. 考虑中心原子周围所有原子与其相互作用, 可得 $E = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{r_0} \times M$
 - M = 每个原子与中心原子距离的系数和, 即 马德隆常数 (*Madelung Constant*)

晶面记号采用 *Miller Indices* (hkl), 即穿过 x, y, z -轴的截距的整数比.

晶体原子间距测定

晶体中两原子间的间距可通过 **X 射线衍射** (X-ray Diffraction, *XRD*) 来测定:

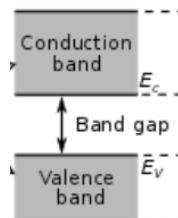


- $n\lambda = 2d \sin \theta$, d = 晶面间距, θ = 衍射角

能带 & 半导体 P-N 结

由于晶体中原子紧密排布, 其原子轨道相互叠加形成无数相互接近的分子轨道, 可近似看做连续的能带 (*Band*).

- 能带一般趋向于分叉为:



- 导带 (*Conduction Band*): 有填充

- 禁带 (*Band Gap*): 无电子轨道
- 价带 (*Valence Band*): 有填充

- 最低能量差 = 禁带宽度 = $E_c - E_v$

在半导体材料中, 材料有两种掺杂方式, 形成 **P 型** 和 **N 型** 半导体:

1. 某元素中掺入价电子数多 1 的元素 ⇒ 有自由电子 ⇒ N 型
2. 某元素中掺入价电子数少 1 的元素 ⇒ 有自由空穴 ⇒ P 型

二者相联结形成 P-N 结 (*P-N Junction*), 电子与空穴相对移动, 形成内建电场

光化学 Photochemistry

光效应基本规则

1. $h\nu = \Delta E$: 吸收 / 发射光的频率由电子跃迁的能量差决定
2. $I_{i \rightarrow f} \propto N_i - N_f$: 光强与跃迁轨道电子数之差成正比
3. 选律 (*Selection Rules*): 自旋向上的电子不会跃迁为自旋向下 \Rightarrow 轨道半充满是稳定的
4. 福井谦一: 前沿轨道 (*Frontier Orbitals*) 理论
 - LUMO: 最低未占分子轨道; HOMO: 最高占有分子轨道
 - 有机物的电子跃迁首先发生在 HOMO ~ LUMO 之间

光效应的应用

1. 原子发射光谱 (*Atomic Emission Spectroscopy*)
2. 原子吸收光谱 (*Atomic Absorption Spectroscopy*)
3. 光激发 (*Photoexcitation*) & 光异构化 (*Photoisomerization*): 光激发使双键分离为两自由基, 从而可自由旋转
4. 光引发 (*Photoinitiation*): 光子激发化学键为自由基, 引发化学反应
5. 振动光谱 (*Vibration Spectrum*) & 转动光谱 (*Rotation Spectrum*): 电子不同的振动 / 转动能级之间的跃迁