



# 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.

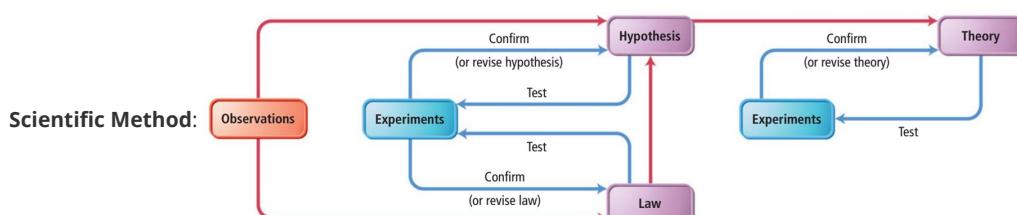
### 基本概念区分

- 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 carbonite 亚碳酸xxx ; xxx carbonate 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

### 科学方法

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

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



## 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 $\alpha, \beta$
- 固定 $\alpha, \beta$ 中A元素的质量, B元素的质量成一定的比例
  - 已知 $\alpha$ 的化学式, 则可推出 $\beta$ 的化学式

#### 5. Gay-Lussac:

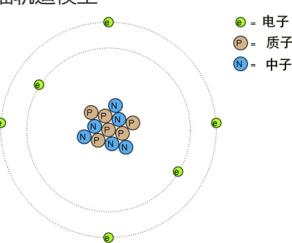
- 定量定容, 温度正比于压强
- 定量定压, 温度正比于体积

#### 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  $1.8 \times 10^3$  倍
4.  $\alpha$ -粒子轰击金箔
  - 枣糕模型 → 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 (⇒ 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.  $\text{NH}_3$

- 结构式 (Structural Formula): e.g.



- 以点表示最外层电子的共价 (Lewis Dot Diagram):



- 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 ( $\text{kJ} / \text{J} / \text{eV}$ )!
- 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):**  $V(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$  J

- 以相隔无穷远为 0 势能

- 同极性越靠近势能越大, 故为 +

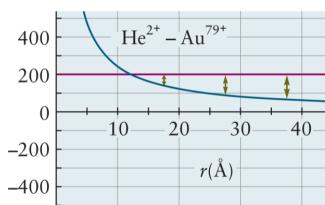
- 异极性越靠近势能越小, 故为 -

- e.g. 对于电子 v.s. 原子核  $q_1 q_2 = (-e) \cdot Ze = -Ze^2$

**作用力 (Force):**  $|F| = \left| \frac{d}{dr} V(r) \right| = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$  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)

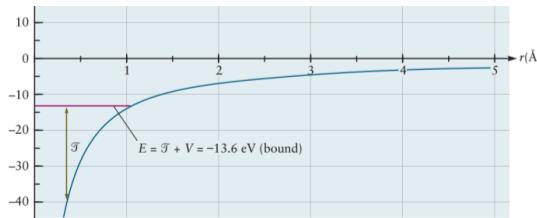
- 势能越来越大, 动能越来越小

- 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



- 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

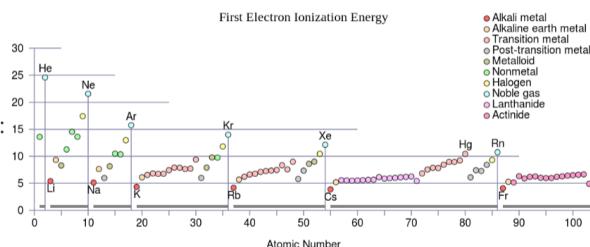


- e.g. 原子核和电子组成的体系, 总能量为 -:

- 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*

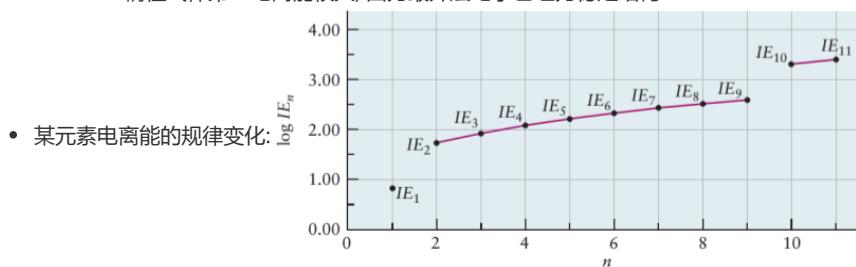
## 电子层结构 & 第一电离能

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  $\downarrow$ , 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  $\uparrow$ , 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



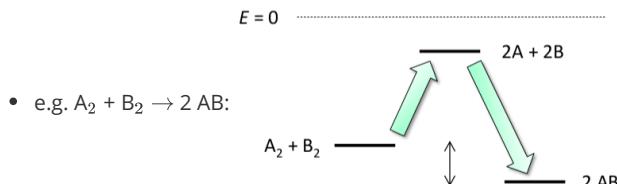
- 第  $n$  电离能  $>$  第  $n-1$  电离能
  - 每向内一层电子, 电离能有跳跃增长

## 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*,  $\chi$ ): 原子从附近另一个原子吸引电子的能力



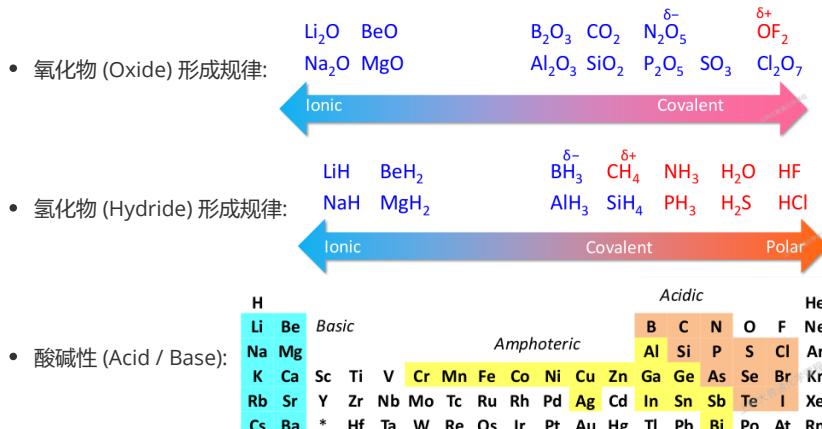
- $\Delta = \Delta E_{AB} - \sqrt{\Delta E_{AA} \Delta E_{BB}} \propto q^2$ 
  - $\chi \propto \frac{1}{2}(IE_1 + EA) \propto \Delta \propto q^2$
  - 以  $\chi_F = 4.0$ ,  $\chi_H = 2.2$  为参考计算得到所有元素电负性
- 向周期表右上角移动, 电负性  $\uparrow$ 
  - 惰性气体除外
  - F 为最大, 金属偏小

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)

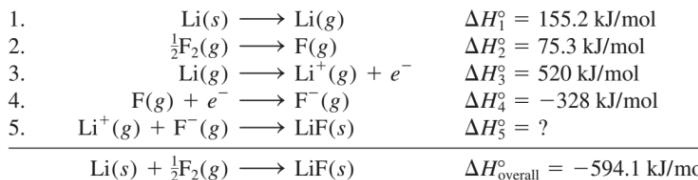
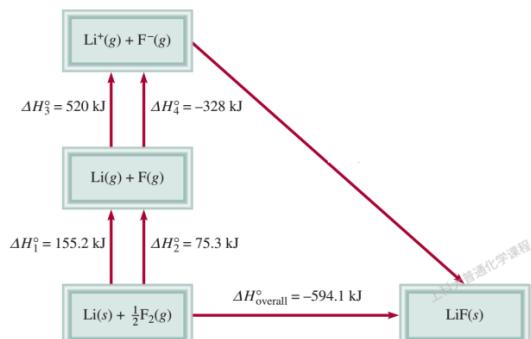
## 元素周期律



## 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  $\downarrow$ , 离子电荷数  $\uparrow \Rightarrow$  晶格能  $\uparrow$



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

- 一对共用电子  $\Rightarrow$  一根共价键, 一个单独的电子对  $\Rightarrow$  没有键
- 每个原子都达到所在周期惰性气体稳定结构 (2, 8, 18, ...)

### 3. 尽可能多的去共享电子对

- 两原子间共用电子对数↑, 键长↓

表示方法: :, - ; ::, = ; :::, ≡.

## 形式电荷

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

- 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↑, 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

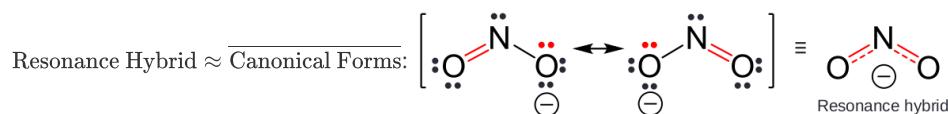
酸碱电子理论:

- 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



- 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)
- ≠ 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
  - $m$  = number of Ligands (配体)
  - $n$  = 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 → 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

<b><math>SN</math></b>	<b>Molecular Type</b>	<b>Predicted Shape</b>	<b>中文翻译</b>
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):  $E_k = \frac{1}{2}mv^2$

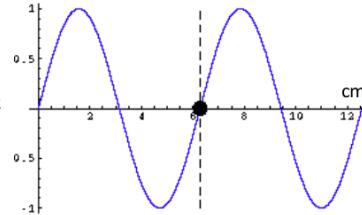
### 波动性

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)
  1. 纵波 Longitudinal

## 2. 横波 Transverse

- **振幅 (Amplitude,  $A$ )**: 峰值离平衡位置的距离
- **波长 (Wavelength,  $\lambda$ )**: 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,  $\varphi$ )**, 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

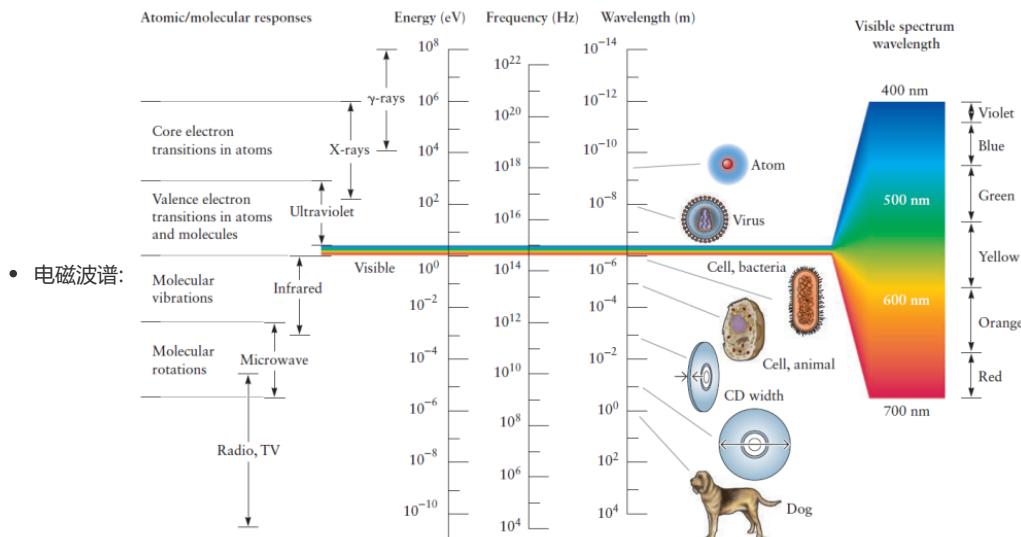
**量子化的 (Quantized)**: 能量的变化不是连续的, 而是有最小的单位  $\Rightarrow$  有粒子性

- **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

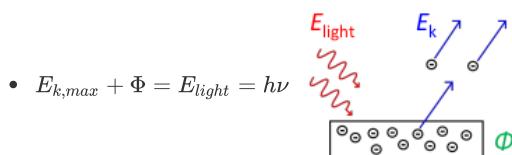
光是波, 也具有粒子性

- **光速 (Speed of Light)** =  $3.0 \times 10^8$  m/s



**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

- $\Phi =$  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  $\nu$

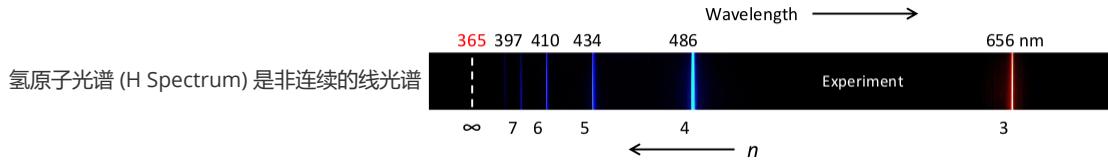
$$\Rightarrow \Phi = h\nu - E_{k,max} = \frac{hc}{\lambda} - E_{k,max}$$

- 影响光电流强度的因素:

1.  $\nu < \nu_{min}$ , 光电流 = 0
2.  $\nu > \nu_{min}$ ,  $\nu \uparrow$ , 光电流  $\uparrow$
3.  $\nu > \nu_{min}$ , 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



- 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:

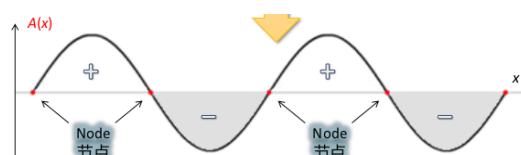
1. 原子中, 电子只能在原子核外以固定的能量状态存在
  - 能级 (Energy Level):** 电子所能处的分立的轨道
  - 能态 (Energy State):** 原子所能拥有的分立的能量
2. 原子只能通过吸收 (Absorb) / 放出 (Emit) 光子来改变能态
  - 从能态到另一能态的改变称为 跃迁 (Transition)
  - 高能级  $\rightarrow$  低能级, 放出光子 ; 反之需要吸收



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):

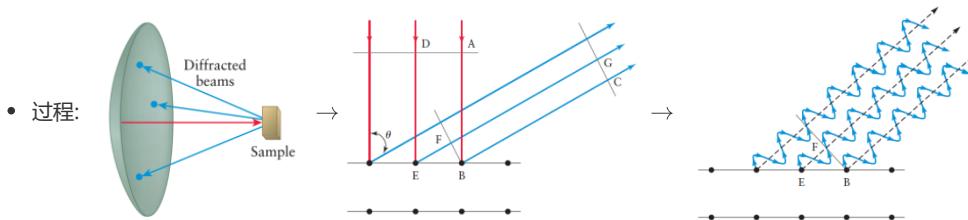


- 振幅为零 (固定不动) 的点称为 **节点 (Node)**
- 驻波某一时刻的波形称为 **定态 (Stationary State)**

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

- $2\pi r = n\lambda$ :
- $2\pi r = 7\lambda$
- $p = m_e v = \frac{\hbar}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{mv} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e E_k}}$

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),  $\theta$  = 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

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

- $\Delta p$  = 动量的标准差 (*Spread*) =  $m\Delta v$
- $\Delta x$  = 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 ( $R_H$ ) =  $2.18 \times 10^{-18}$  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  $\rightarrow$  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  $l = \#$  of 角向节面  $\Rightarrow$  确定字母
4. 总量子数  $n = \#$  of 角向节面 + # of 径向节面 + 1  $\Rightarrow$  确定数字

发现电子的**概率计算**过程:

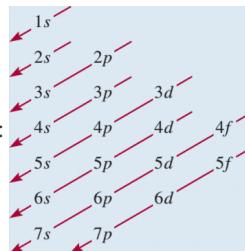
- 在  $(r, \theta, \phi)$  处的体积微元中的概率 =  $\psi_{nlm}^2 dV$ , 其中
  - $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  为指定轨道的波函数
  - 微元  $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$
- 在某一体积区域的概率 =  $\int_{\phi_1}^{\phi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{r_1}^{r_2} \psi(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$
- 简单情况 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:  $V_{\text{small}}$  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:
  - 由 SCF (自洽场方法) 推导得到
  - 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
  - 由光谱仪测得某轨道的能量, 再计算得到

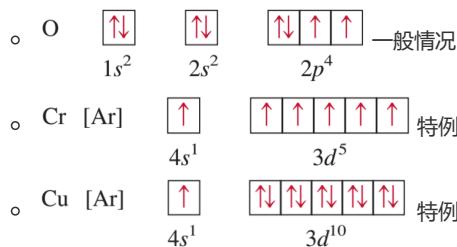
$$\bullet V^{eff} = -\frac{Z_{eff}e^2}{r} \text{ (rydbergs)}, E_n^{eff} = -\frac{Z_{eff}^2}{n^2} \text{ (rydbergs)}$$



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
  - 每个简并轨道只能填充 2 个电子, 且自旋相反
  - 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

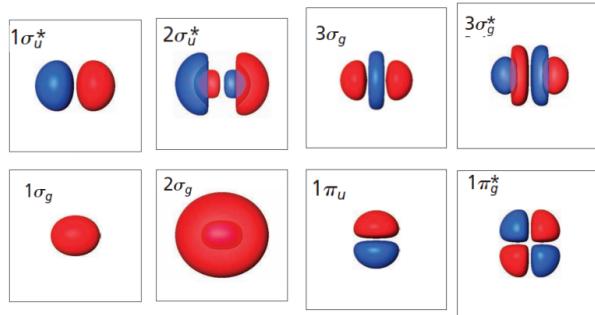


# 分子轨道理论 Molecular Orbitals

## 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:
  - 分子轨道总数 = 原子轨道总数, 轨道总能量和不变
  - 两原子轨道需要有尽可能多的重叠
  - 能够使能量降低; 否则称为 非键的 (Non-bonding)
  - 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. $\sigma / \pi / \delta$

- $\sigma$ : 没有节面包含着成键轴
- $\pi$ : 有 1 个节面包含着成键轴
- $\delta$ : 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

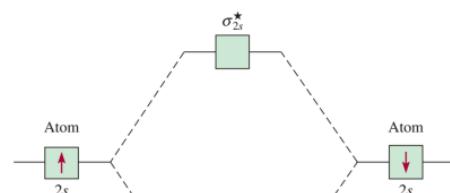
### 3. g / u

- $g$ : 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

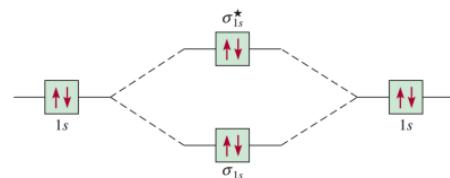
### 4. Exact MO Notation v.s. LCAO MO Notation

- Exact MO: e.g.  $1\sigma_u^*$ , 1 代表  $\sigma^*$  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.  $\text{Li}_2$ :



	$\text{Li}_2$	$\text{B}_2$	$\text{C}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$
$\sigma_{2p_x}^*$	□	□	□	□	□	□
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	□□	□□	□□	□□	↑↑	↓↓
$\sigma_{2p_z}$	□	□	□	□	□	□
$\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y}$	□□	↑↑	↓↓	↓↓	□	□
$\sigma_{2s}^*$	□	↑	↑	↑	□	□
$\sigma_{2s}$	↑	↑	↑	↑	↑	↑
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

- 电子由低到高填充:

- 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  $\sigma_{2p_z}$  轨道能量为特例

- 键级 (Bond Order) = (# of bonding electrons - # of anti-bonding electrons)/2

- 键级  $\uparrow$ , 键长  $\downarrow$ , 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
$\text{AX}_2$	2	$sp$	Linear
$\text{AX}_3$	3	$sp^2$	Trigonal planar
$\text{AX}_2\text{E}$	3	$sp^2$	Bent
$\text{AX}_4$	4	$sp^3$	Tetrahedral
$\text{AX}_3\text{E}$	4	$sp^3$	Trigonal Pyramidal
$\text{AX}_2\text{E}_2$	4	$sp^3$	Bent
$\text{AX}_5$	5	$sp^3d$	Trigonal Bipyramidal
$\text{AX}_6$	6	$sp^3d^2$	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 ( $\approx 2.5$ )

### 简单有机化合物

- 烷烃 (Alkane):**  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 
  - 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  $\uparrow$
- 烯烃 (Alkene):**  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 
  - 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  $\pi$  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  $\pi$  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  $\uparrow$
- 炔烃 (Alkyne):**  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 
  - 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  $\pi$  键
- 芳香烃 (Aromatic Hydrocarbon):** 含苯环, 环上 12 原子共面
- 醇 (Alcohol):** 含羟基 (-OH)
- 酚 (Phenol):** 苯环上相连羟基, 呈弱酸性
- 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. 氨 (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 $C \equiv N$ 叁键, 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  $H_2O$ .

## 同分异构 & 有机物命名法

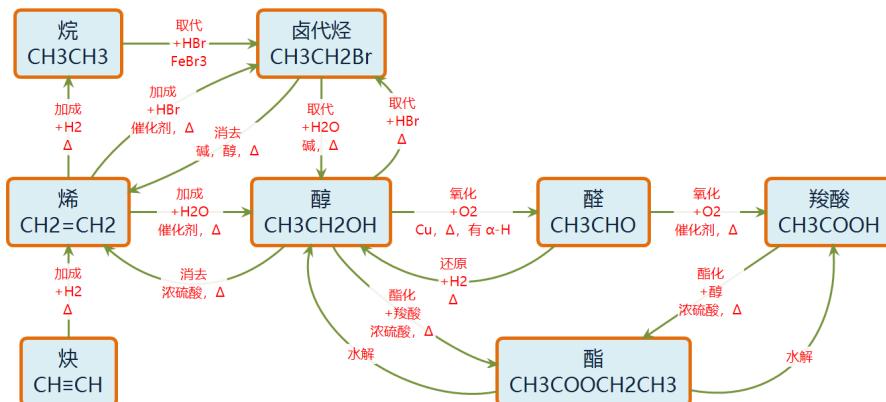
**同分异构:** 化学式相同, 结构不同. 分为:

- 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 $\Rightarrow$ 卤代烃

- e.g.  $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{光照}} CH_3Cl$
- e.g. 苯 + Br<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  1-溴苯
- e.g. R-OH + HBr  $\rightarrow$  RBr + H<sub>2</sub>O

#### 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 H<sub>2</sub>  $\xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}}$  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:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$

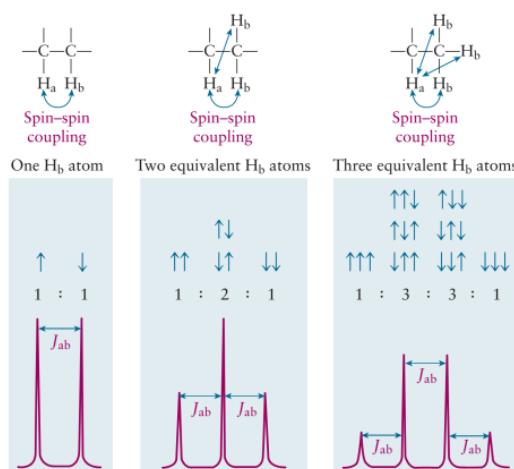
### 3. 加聚反应 (Addition Polymerization): 加成 $\Rightarrow$ 高分子

- 由 单体 写 高分子:
  - 最长含不饱和 C 的碳链做主链
  - 主链上 单  $\Rightarrow$  双, 双  $\Rightarrow$  单
  - 其余 C 做支链
- 由 高分子 写 单体:
  - 主链上找双键, 若有, 每根双键 4 个断
  - 再看单键, 每根单键 2 个断
  - 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  $\beta$ -氢
    - $\alpha$ -碳: 连接官能团的 C;  $\alpha$ -氢: 连接  $\alpha$ -碳的 H
    - $\beta$ -碳: 连接  $\alpha$ -碳的 C;  $\beta$ -氢: 连接  $\beta$ -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<sub>2</sub>O, 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



自旋耦合 (Spin Coupling) 导致峰分裂:

## 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 →

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.

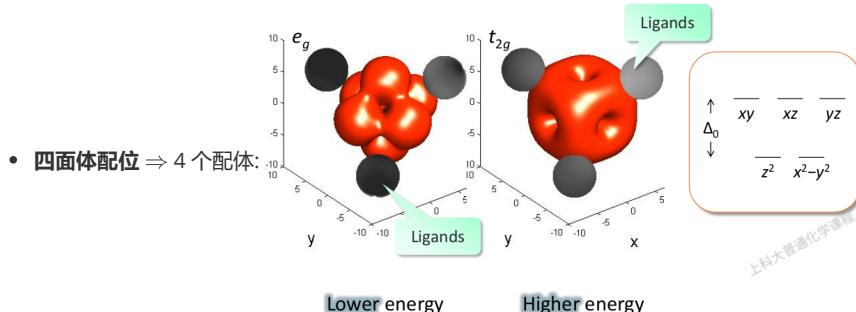
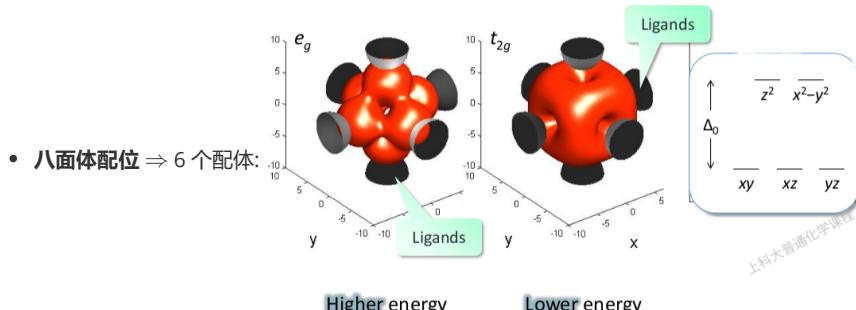
配合物空间构型仍遵从 VSEPR 的规律.

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  $\Delta_0$  = 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:  $\Delta_0$  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:  $\Delta_0$  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:

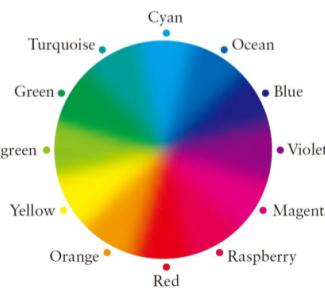
- $t_{2g}$  轨道每个电子能量变化为  $-\frac{2}{5}\Delta_0$
- $e_g$  轨道每个电子能量变化为  $+\frac{3}{5}\Delta_0$

稳定性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  $\lambda$  可由  $\Delta_0 = \frac{hc}{\lambda}$  得到



- 配合物显示的颜色为吸收颜色的互补色, 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. $[Co(CN)_6]^{3-}$   | f. $[Co(gly)_3]$       |
| b. $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ | g. $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ |
| c. $[Co(phen)_3]^{3+}$ | h. $[CoF_6]^{3-}$      |
| d. $[Co(en)_3]^{3+}$   | i. $[Co(ox)_3]^{3-}$   |
| e. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ |                        |

## 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 $a = b$ $\gamma = 90^\circ$	六方格子 $a = b$ $\gamma = 120^\circ$	矩形格子 $a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	(一般) 平行四边形 $a \neq b$ $\gamma \neq 90^\circ$

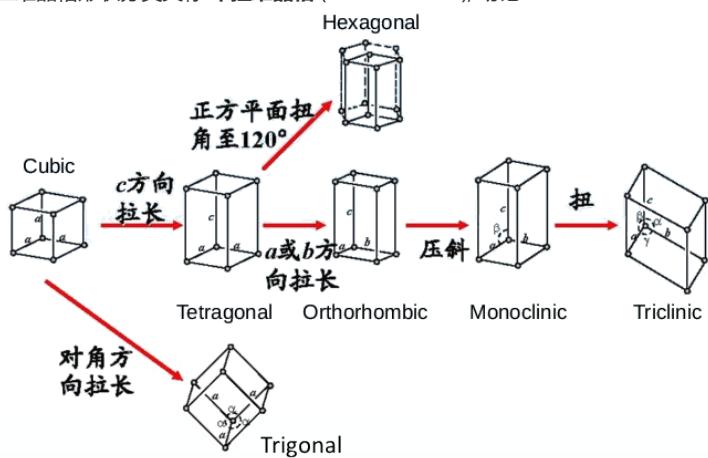
二维格子内部可能带心.

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

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

- 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 ( $180^\circ$ ); 3-fold ( $120^\circ$ ); 4-fold ( $90^\circ$ ); 6-fold ( $60^\circ$ )

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:
- (以体对角线为垂直轴看)

## 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 四面体间隙	4 八面体间隙	6	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

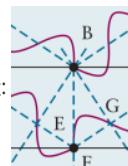
## 晶格能计算

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

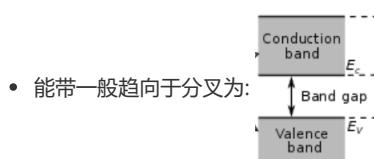
晶体中两原子间的间距可通过 **X 射线衍射** (X-ray Diffraction, XRD) 来测定:



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

## 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).



- **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  $\Rightarrow$  有自由电子  $\Rightarrow$  N型
2. 某元素中掺入价电子数少 1 的元素  $\Rightarrow$  有自由空穴  $\Rightarrow$  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