

大学化学

卞江 bj@pku.edu.cn

助教: 张嘉楷 2100011749@stu.pku.edu.cn

考勤10+作业15 (3*5) +期中20+报告20+期末35

第一章 原子结构

1. 2025 量子科学与技术国际年 (IQY)
2. Crookes Cube 阴极射线管, 气体放电发光现象.....带电粒子束
3. Thomson 实验 e/m 提出 Plum Pudding Model (枣糕模型)
4. 密里根 Millikan, oil drop experiment
5. Mulliken 分子轨道
6. Rutherford's Planet Model
7. $E = -B \frac{1}{n^2}, B = 13.6 eV$
8. 能量量子化、角动量量子化
9. 波粒二象性:
对象: De Broglie 波, 没有各向异性
10. 波粒二象性 -> 薛定谔方程 -> 泡利, 洪特, 能量最低
11. $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$
12. $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ -> 原子波函数 Ψ , 原子轨道能量 E , 量子数 n, l (角度有关), m_l (磁性有关)
 Ψ 没有物理意义, 故不可测
X射线衍射: 测 $|\Psi|^2$
13. 锐线系 (sharp) s层, 主线系 (principal) p层, 漫线系 (diffuse) d层和基线系 (fundamental) f层
14. $\Psi_{210} = 2Pz$, 另两个是线性组合
15. Radical Probability Functions $D(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$ 单位厚度球壳
16. 电子 波函数 节面 视为波
17. Stern-Gerlach 实验 气态银原子束在非均匀磁场中发生分裂, 提出**电子自旋** m_s 磁矩/自旋量子化
18. 金属、非金属、类金属
19. 有效核电荷导致其他几个周期性质的差异
20. 离子势 $\phi = \frac{q}{r}$
21. 构效关系, 结构决定性质性质决定用途

第二章 化学键

1. 晶格能: **一摩尔**离子化合物**解离成气态离子**所需要的能量
2. 偶极矩 $\mu = Qr$
3. 画Lewis结构: 电负性低的放中间, H放外侧, C放中间
4. $N \equiv N^{\delta+} - O^{\delta-}$
5. 波函数: 张量 -> 张量积
6. 化学键

◦ 电子交换能 $\phi_{AB} + \phi_{BA}$

◦ 电离项 $\phi_{AA} + \phi_{BB}$

7. σ 键中心对称, π 键面对称

8. 共振论只在价键理论里

9. 大 π 键只在分子轨道理论

电子离域: 一对电子超出了两个原子的范围

10. 抗磁性: 产生(微弱的)相反方向磁场抵消, 任何物体都存在

顺磁性, 产生与外界磁场方向相同的磁场, 必须有单电子(此时也有抗~, 但一般可忽略)

11. 每个分子轨道都是原子轨道线性组合得到。LCAO-MO

12. B_2 只有 π 键

13. s,p 轨道再次线性组合: $2s$ - $2p$ 相互作用, σ_{2s} 下降, σ_{2p} 上升

半满(比如N)时 $2p$ 能量较低, 电子多了(超过半满)之后排斥, $2p$ 能量上升

14. O_2 强 π 键弱 σ 键

第三章 气体

1. 气液固三态, 相可以有很多种

2. 理想气体方程, 状态方程

3. 热力学标态: 100kPa, T不定

4. 分子动理论的要点

◦ 大量无规运动--使用统计

◦ 理想气体的两个假设, (没有势能)

◦ 气体分子间的碰撞完全弹性--牛顿力学

$\epsilon = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT$, u 均方根速率 (root mean square, 与动能有关), 需要写步骤。

最可几速率与玻尔兹曼分布有关

扩散速率: 格雷姆扩散: 小孔扩散。 $r_1/r_2 = u_1/u_2 = \sqrt{M_2/M_1}$ r : 小孔扩散速率, mol/s

5. $(p + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = nRT$

• 理解: ①单位体积 n 个分子作用力有 $n * (n - 1)/2V^2$ 个, n 趋于无穷接近 n^2/V , $1/2$ 放在系数里面。②扣除 n 个分子的体积 nb 。

• a (分子间作用力修正系数) 和 b (体积修正参数) 的规律。

6. 实际气体压缩系数 $z = \frac{pV}{RT}$ 。 **先下降后上升**: 加压导致总体积下降, 总压强上升。刚开始压缩时, 吸引力明显使 p 下降, 故 pV 下降; 分子量分子作用力大故下降快。压缩到一定程度后体积因素大。

7. 分子间作用力: 与原子量, 分子形态有关 (He与 H_2 比较: H_2 电子云在两个原子之间, 比较弥散), H_2O 比较大因为有氢键。

8. 高速运动分子间作用力下降。

糖蛋白上有丰富的氢键--糖蛋白识别

表头在上图头在下

midterm

第四章 分子间作用力

1. 色散力是分子间作用力的主要成分

分子量和形状相近时分子间力大小取决于永久偶极的大小

2. 二氢键：电荷相互作用 ($H^+ H^-$)

3. 氢键

1. 4-25kJ/mol

2. 水中氢键是动态的

3. effect:

- 水4摄氏度密度最大：4度以上：气体温度上升分子运动加剧体积膨胀。4度以下：水低温下开始形成较疏松的类冰状结构
- 第二周期元素沸点特殊性。H₂O沸点比HF还高，因为氢键数量多（1个分子4个）。这个还可以解释水比热高。

4. 冰的氢键 四面体 椅式。基本结构：水六元环。

4. 卤键

1. 起因： σ hole (sigma键导致的负电荷缺少R-X X右边的尖带正电荷)

2. 两种结构（直线：不同元素/拐弯：相同的元素）

5. 相变

1. 过热（需要汽化中心）过冷（缺少冷凝核）：相变要克服一个能垒

2. 临界现象：

气体体系温度上升到一定值以上时，加压无法液化

原因：分子间作用力和热运动两个相反作用的结果

临界温度越高分子间作用力越大（H₂O最大）

超临界流体（超过临界温度的气体，但是密度接近液体）：萃取

6. 蒸汽压：液体蒸汽与液相处于动态平衡时的压强

蒸汽压的解释：液体分子动能，高于E₀（蒸发热）的可以逃逸到气相

液相的麦克斯韦玻尔兹曼分布：液体表面分子动能

温度上升最可几能量升高，数量下降

蒸发和沸腾的区别：沸腾：内部也在。

温度对蒸汽压的影响

• Clausius-Clapeyron方程

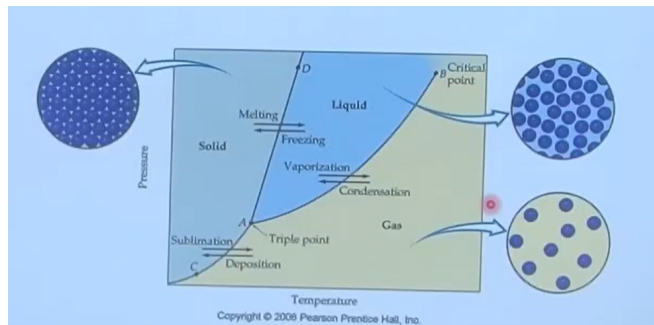
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

7. 相图:

三元相图 (AWO)

p-T相图



三条线两个点

g-l线长度有限 (临界点)

s-l线一般向右倾斜, 水向左倾斜: 冰加压可以变成水 (勒夏特列, 体积变小)

画图: s-l线直, 其他两个下凸

三相点和冰点的差别

- 三相点与冰点有何区别?
 - **三相点**为纯水体系中水的冰点, 而我们常说的**冰点** (水的凝固点) 指在大气环境中被空气饱和的水的凝固点。
- 水的液-固线倾斜方向 (向右) 为何与二氧化碳的液-固线 (向左) 不同?
 - 由于冰的密度比水低, 所以随着压力的增大, 冰-水平衡向水的一侧移动。而干冰的密度大于液态二氧化碳, 所以随压力增大, 平衡向固态一侧移动。

8. 晶体

1. 特征

- 可自发形成凸多面体;
- 固定的熔点;
- 各向异性;
- 具有晶体对称性。

固定熔点而非“锐利熔点”长链有机物晶体的熔点可能是一个范围 (开始融化: 玻璃化温度 (无序态更透明))。末端头端融化温度不一样)。

2. 金是惰性金属 (体相金是非活性的) 但是纳米金是活性的

动力学

1. 半衰期

- 一级反应 $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$, 半衰期 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 与浓度无关
- 零级反应 $v = k$ 酶催化/多相反应, 酶位点/表面积有限。酶远远少于反应分子。

2. Arrhenius经验式: $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ 求对数 $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

3. “冰雪化学”: 温度降低结冰后溶液浓度增高。 $v = k[A]^s$, k下降[A]上升, 一般s=2或3 (方次越高浓度影响越大) (冰激凌: 加了表面活性剂)

4. 活化能、过渡态（15年第一次被观察，无法合成）
5. 碰撞理论：反应速率正比于大于 E_a 的分子的比例。玻尔兹曼分布。
方位因子
6. 单分子反应机理 Roaming
以 $\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ 为例， $\text{H}\cdot + \cdot\text{CHO}$ ，.....（H“绕圈”）
7. 多步反应，决速步。
8. 催化剂作用：改变反应路径
多相催化剂：提供额外成键，弱化原来的成键。重金属：易吸附易脱附
9. 锁钥关系

化学平衡

1. 溶液：两种或两种以上物质均匀混合
真溶液：溶剂以分子形式存在
2. 溶质溶于水一般吸热，而Ce大放热故升温溶解度减小

化学热力学--决定反应的命运

1. 热力学三大定律都是经验规则
2. 体系的**内能**=动能+势能
3. 体系+环境=**宇宙**：热力学宏观，一定要考虑宇宙
体系：open closed isolated
4. 能量传递方式：热、功
5. 热一：焦耳测定热功当量
$$\Delta E = q + w = (\text{等压}) = q_p - p\Delta V$$

q是体系吸收的热量，w是环境对体系做的功
6. **焓**：条件：等压过程不做非体积功（电功、声功）。是状态函数
$$\Delta U = q_p - p\Delta V$$

$$H = U + pV, \Delta H = q_p = \Delta U + p\Delta V \text{ 等压热。}$$

反应焓：Hrxn 具有广度性质
标准生成焓 ΔH_f°
7. 广度量(V n m)与强度量：怎么切都不变，例如pTρ
 - 热容
 - **热容**为物体温度每升高1 K（1°C）所需吸收的热量，单位为 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。
8. 比热与热容
 - 比热
 - 1克纯物质的热容称为**比热**（s），单位是 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

水比热大：加热断裂大量氢键。
9. 盖斯定律

10. 热力学标志 100kPa

11. 自发过程。非自发过程：可以电解/偶联反应进行

12. 熵 $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ 只有可逆+恒温（相变）可以用。

13. $S = k \ln W, k = 1.38 \times 10^{-23} \quad \Delta S = k \ln(W_2/W_1)$

14. 体系熵影响因素：体积、温度、粒子个数

当温度接近绝对零度时，完美晶体的熵趋

15. 热力学第三定律： 近于零。

$$S \approx 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{at } 0 \text{ K})$$

16. 标准摩尔熵

17. 反应判据：其一是熵判据（要求孤立体系）

Entropy and Spontaneity

- 熵与自发反应的方向
 - 由于熵是状态函数，所以对于任何（可逆或不可逆）过程都有：
$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings}$$
 - 对于可逆过程：
$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings} = \frac{q_{rev}}{T} + \frac{-q_{rev}}{T} = 0$$
 - 对于不可逆过程：
$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings} > \frac{q_{rev}}{T} + \frac{-q_{rev}}{T} = 0$$
 - 所以，合并得：
$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings} \geq 0$$

18. 近代物理学之父 玻尔兹曼

19. 零点能：残余能，晶体振动。哲学解释：运动是绝对的

标准摩尔熵的一般规律

• 一般来说， $S^\circ_{solid} < S^\circ_{liquid} < S^\circ_{gas}$ 。

• 分子量越大， S° 越大。

• 分子中原子数目越多， S° 越大。

电荷高/半径小，与配位水结合强烈。

• 此外要注意的是，对于大多数分子和离子， S° 为正值。但是某些水合离子，如 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 和 $\text{OH}^-(\text{aq})$ ，它们的 S° 为负值。（Why？）

20. 熵变数气体分子个数，焓变数共价键数

可以证明， ΔG 的物理意义是体系在恒温恒压

21. Gibbs 自由能 $G=H-TS$ 下所做的最大有用功（useful work）。

$$\Delta G = -W_{\max}$$

自由能 ΔG 与平衡常数 K

• 可以简单证明，化学反应的 ΔG 与反应商 Q 具有下面关系：

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

22. • 当反应达到平衡时， $\Delta G = 0$ ，因此有，

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

此式即为van't Hoff等温式。该式亦可表示

为：

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

例题：

$$1. \Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -5.00 J$$

$$2. \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H^\theta}{T} = 109 J / (mol \cdot K)$$

$$\Delta U^\theta = \Delta H^\theta - p^\theta \Delta V = \Delta H^\theta - nRT = 37.5 kJ / mol$$

$$\Delta G^\theta = 0$$

$$W = -p^\theta \Delta V = -nRT = -3.10 kJ$$