

# 大学化学

卞江 [bj@pku.edu.cn](mailto:bj@pku.edu.cn)

助教: 张嘉楷 [2100011749@stu.pku.edu.cn](mailto: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  $\Psi$ , 原子轨道能量  $E$ , 量子数  $n, l$  (角度有关),  $m_l$  (磁性有关)  
 $\Psi$  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.  $\sigma$ 键中心对称,  $\pi$ 键面对称

8. 共振论只在价键理论里

9. 大 $\pi$ 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 $\pi$ 键

13. s,p 轨道再次线性组合:  $2s$ - $2p$ 相互作用,  $\sigma_{2s}$ 下降,  $\sigma_{2p}$ 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 $\pi$ 键弱 $\sigma$ 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。H<sub>2</sub>O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： $\sigma$  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（H<sub>2</sub>O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E<sub>0</sub>（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

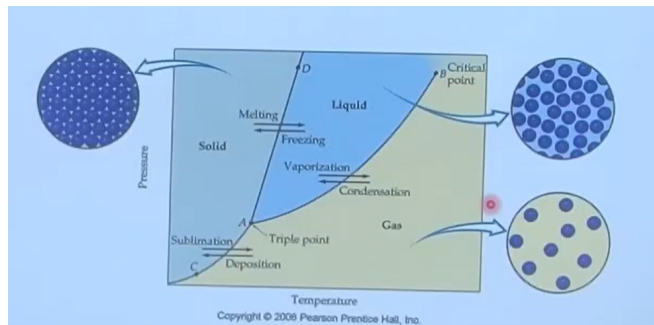
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

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

## 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. 能量=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  
$$\Delta E = q + w$$
  
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  $H = U + pV$ ,  $\Delta H = q_p = \Delta U + p\Delta V$  等压热。  
反应焓变  $H_{rxn}$  具有广度性质
7. 广度量(V n m)与强度量：怎么切都不变，例如  $p, T, \rho$
8. 热力学标态 100kPa
9.  $\Delta S = \frac{q}{T}$  只有相变可以用。
10.  $S = k \ln W$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23}$
11. 体系熵：体积、温度、粒子个数
12. 反应判据：其一是熵判据

## 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：

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings} > \frac{q_{irrev}}{T} + \frac{-q_{irrev}}{T} = 0$$

- 所以，合并得：

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings} \geq 0$$

13. Boltzmann  $S = k \ln W$   $k$ 是玻尔兹曼常数