

第一篇：化学反应原理

第一章：气体

第一节：理想气态方程

- 1、气体具有两个基本特性：扩散性和可压缩性。主要表现在：
 - (1)气体没有固定的体积和形状。(2)不同的气体能以任意比例相互均匀的混合。(3)气体是最容易被压缩的一种聚集状态。
- 2、理想气体方程： $PV = nRT$ R 为气体摩尔常数，数值为 $R = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- 3、只有在高温低压条件下气体才能近似看成理想气体。

第二节：气体混合物

- 1、对于理想气体来说，某组分气体的分压力等于相同温度下该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。
- 2、Dalton 分压定律：混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和。
- 3、(0°C=273.15K STP 下压强为 101.325KPa = 760mmHg = 76cmHg)

第二章：热化学

第一节：热力学术语和基本概念

- 1、系统与环境之间可能会有物质和能量的传递。按传递情况不同，将系统分为：
 - (1)封闭系统：系统与环境之间只有能量传递没有物质传递。系统质量守恒。
 - (2)敞开系统：系统与环境之间既有能量传递（以热或功的形式进行）又有物质传递。
 - (3)隔离系统：系统与环境之间既没有能量传递也没有物质传递。
- 2、状态是系统中所有宏观性质的综合表现。描述系统状态的物理量称为状态函数。状态函数的变化量只与始终态有关，与系统状态的变化途径无关。
- 3、系统中物理性质和化学性质完全相同而与其他部分有明确界面分隔开来的任何均匀部分叫做相。相可以由纯物质或均匀混合物组成，可以是气、液、固等不同的聚集状态。
- 4、化学计量数(ν)对于反应物为负，对于生成物为正。
- 5、反应进度 $\xi(ke sai) = \frac{n_i - n_o}{\nu} = \frac{\text{反应后}-\text{反应前}}{\text{化学计量数}}$ ，单位：mol

第二节：热力学第一定律

- 0、系统与环境之间由于温度差而引起的能量传递称为热。热能自动的由高温物体传向低温物体。系统的热能变化量用 Q 表示。若环境向系统传递能量，系统吸热，则 $Q > 0$ ；若系统向环境放热，则 $Q < 0$ 。
- 1、系统与环境之间除热以外其他的能量传递形式，称为功，用 W 表示。环境对系统做功， $W > 0$ ；系统对环境做功， $W < 0$ 。
- 2、体积功：由于系统体积变化而与环境交换的功称为体积功。
非体积功：体积功以外的所有其他形式的功称为非体积功。
- 3、热力学能：在不考虑系统整体动能和势能的情况下，系统内所有微观粒子的全部能量之和称为热力学能，又叫内能。
- 4、气体的标准状态—纯理想气体的标准状态是指其处于标准压力 P^θ 下的状态，混合气体中某组分气体的标准状态是该组分气体的分压为 P^θ 且单独存在时的状态。
液体（固体）的标准状态—纯液体（或固体）的标准状态时指温度为 T ，压力为 P^θ 时的状态。

液体溶液中溶剂或溶质的标准状态—溶液中溶剂可近似看成纯物质的标准态。在溶液中，溶质的标准态是指压力 $P = P^\theta$ ，质量摩尔浓度 $b = b^\theta$ ，标准质量摩尔浓度 $b^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，并表现出无限稀释溶液特性时溶质的（假想）状态。标准质量摩尔浓度近似等于 标准物质的量浓度。即 $b^\theta \approx c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 5、物质 B 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ (B, 相态, T) 是指在温度 T 下，由参考状态单质生成物质 B ($\nu_B = +1$) 反应的标准摩尔焓变。
- 6、参考状态一般指每种物质在所讨论的温度 T 和标准压力 P^θ 时最稳定的状态。个别情况下参考状态单质并不是最稳定的，磷的参考状态是白磷 P_4 (s, 白)，但白磷不及红磷和黑磷稳定。 $O_2(g)$ 、 $H_2(g)$ 、 $Br_2(l)$ 、 $I_2(s)$ 、 $Hg(l)$ 和 P_4 (白磷) 是 $T=298.15K$ ， P^θ 下相应元素的最稳定单质，即其标准摩尔生成焓为零。
- 7、在任何温度下，参考状态单质的标准摩尔生成焓均为零。
- 8、物质 B 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta$ (B, 相态, T) 是指在温度 T 下，物质 B ($\nu_B = -1$) 完全氧化成相同温度下指定产物时的反应的标准摩尔焓变。

第四节：Hess 定律

- 1、Hess 定律：化学反应不管是一步或分几步完成，其总反应所放出或吸收的热总是相等的。其实质是化学反应的焓变只与始态和终态有关，而与途径无关。
- 2、焓变基本特点：
 - (1) 某反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ (正) 与其逆反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ (逆) 数值相等，符号相反。即 $\Delta_r H_m^\theta$ (正) = $-\Delta_r H_m^\theta$ (逆)。
 - (2) 始态和终态确定之后，一步反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 等于多步反应的焓变之和。
- 3、多个化学反应计量式相加(或相减)，所得化学反应计量式的 $\Delta_r H_m^\theta$ (T) 等于原各计量式的 $\Delta_r H_m^\theta$ (T) 之和(或之差)。

第五节：反应热的求算

- 1、在定温定压过程中，反应的标准摩尔焓变等于产物的标准摩尔生成焓之和减去反应物的标准摩尔生成焓之和。 $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta$ (总生成物) - $\Delta_f H_m^\theta$ (总反应物) {如果有参考状态单质，则其标准摩尔生成焓为零}
- 2、在定温定压过程中，反应的标准摩尔焓变等于反应物的标准摩尔燃烧焓之和减去产物的标准摩尔燃烧焓之和。 $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_c H_m^\theta$ (总反应物) - $\Delta_c H_m^\theta$ (总生成物) {参考状态单质只适用于标准摩尔生成焓，其标准摩尔燃烧焓不为零}

第三章：化学动力学基础

第一节：反应速率

第二节：浓度对反应速率的影响—速率方程

- 1、对化学反应 $aA + bB \rightarrow yY + zZ$ 来说，反应速率 r 与反应物浓度的定量关系为： $r = k c_A^\alpha c_B^\beta$ ，该方程称为化学反应速率定律或化学反应速率方程，式中 k 称为反应速率系数，表示化学反应速率相对大小； c_A 、 c_B 分别为反应物 A 和 B 的浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； α 、 β 分别称为 A、B 的反应级数； $\alpha + \beta$ 称为总反应级数。反应级数可以是零、正整数、分数，也可以是负数。零级反应得反应物浓度不影响反应速率。(反应级数不同会导致 k 单位的不同。对于零级反应， k 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，一级反应 k 的单位为 s^{-1} ，二级反应 k 的单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ，三级反应 k 的单位为 $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- 2、由实验测定反应速率方程的最简单方法—初始速率法。
在一定条件下，反应开始时的瞬时速率为初始速率，由于反应刚刚开始，逆反应和其他副反应的干扰小，能较真实的反映出反应物浓度对反应速率的影响具体操作是将反应物

按不同组成配置成一系列混合物。对某一系列不同组成的混合物来说,先只改变一种反应物 A 的浓度。保持其他反应物浓度不变。在某一温度下反应开始进行时,记录在一定时间间隔内 A 的浓度变化,作出 $c_A - t$ 图,确定 $t=0$ 是的瞬时速率。也可以控制反应条件,是反应时间间隔足够短,这时可以把平均速率作为瞬时速率。

- 3、对于一级反应,其浓度与时间关系的通式为: $\ln \frac{c_t A}{c_0 A} = -kt$

第三节: 温度对反应速率的影响—Arrhenius 方程

- 1、速率系数与温度关系方程: $k = k_0 e^{-E_a / RT} (a), \ln \{k\} = \ln \{k_0\} - \frac{E_a}{RT} (b),$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) (c), E_a \text{ 实验活化能, 单位为 } KJ \cdot mol^{-1}. k_0 \text{ 为指前参量又称频}$$

率因子。 k_0 与 k 具有相同的量纲。 E_a 与 k_0 是两个经验参量,温度变化不大时视为与温度无关。

- 2、对 Arrhenius 方程的进一步分析:

- (1)在室温下, E_a 每增加 $4 KJ \cdot mol^{-1}$, 将使 k 值降低 80%。在室温相同或相近的情况下,活化能 E_a 大的反应,其速率系数 k 则小,反应速率较小; E_a 小的反应 k 较大,反应速率较大。
- (2)对同一反应来说,温度升高反应速率系数 k 增大,一般每升高 $10^\circ C$, k 值将增大 2~10 倍。
- (3)对同一反应来说,升高一定温度,在高温区, k 值增大倍数小;在低温区 k 值增大倍数大。因此,对一些在较低温度下进行的反应,升高温度更有利于反应速率的提高。
- (4)对于不同的反应,升高相同温度, E_a 大的反应 k 值增大倍数大; E_a 小的反应 k 值增大倍数小。即升高温度对进行的慢的反应将起到更明显的加速作用。

第四节: 反应速率理论与反应机理简介

- 1、 $\Delta_r H_m = E_a$ (正) - E_a (负)
- 2、由普通分子转化为活化分子所需要的能量叫做活化能

第五节: 催化剂与催化作用

- 1、催化剂是指存在少量就能显著加速反应而本身最后并无损耗的物质。催化剂加快反应速率的作用被称为催化作用。
- 2、催化剂的特征:
 - (1)催化剂只对热力学可能发生的反应起催化作用,热力学上不可能发生的反应,催化剂对它不起作用。
 - (2)催化剂只改变反应途径(又称反应机理),不能改变反应的始态和终态,它同时加快了正逆反应速率,缩短了达到平衡所用的时间,并不能改变平衡状态。
 - (3)催化剂有选择性,不同的反应常采用不同的催化剂,即每个反应有它特有的催化剂。同种反应如果能生成多种不同的产物时,选用不同的催化剂会有利于不同种产物的生成。
 - (4)每种催化剂只有在特定条件下才能体现出它的活性,否则将失去活性或发生催化剂中毒。

第四章: 化学平衡 熵和 Gibbs 函数

第一节: 标准平衡常数

- 1、平衡的组成与达成平衡的途径无关,在条件一定时,平衡的组成不随时间而变化。平衡状态是可逆反应所能达到的最大限度。平衡组成取决于开始时的系统组成。
- 2、对可逆反应 $aA(g) + bB(aq) + cC(s) = xX(g) + yY(aq) + zZ(l)$ 来说,其标准平衡常数

$$K^\theta = \frac{\{p(x)/p^\theta\}^x \{c(Y)/c^\theta\}^y}{\{p(A)/p^\theta\}^a \{c(B)/c^\theta\}^b}$$

- 3、两个或多个化学计量式相加（或相减）后得到的化学计量式标准平衡常数等于原各个化学计量式的化学平衡常数的积（或商），这称为多重平衡原理。

第二节：标准平衡常数的应用

- 1、反应进度也常用平衡转化率来表示。反应物 A 的平衡转化率 $\alpha(A)$ 表达式为

$$\alpha(A) = \frac{n_0(A) - n_{eq}(A)}{n_0(A)}$$

- 2、J 表示反应商。若 $J < K^\theta$ 则反应正向进行；若 $J = K^\theta$ ，则反应处于平衡状态；若 $J > K^\theta$ ，则反应逆向进行。

第三节：化学平衡的移动

- 1、浓度对化学平衡的影响：浓度虽然可以使化学平衡发生移动，但并不能改变化学平衡常数的数值，因为在一定温度下， K^θ 值一定。当反应物浓度增加或产物浓度减少时，平衡正向移动；当反应物浓度减少或产物浓度增加时，平衡逆向移动。
- 2、压力对化学平衡的影响：综合考虑各反应物和产物分压是否改变及反应前后气体分子数是否改变。
- 3、温度对化学平衡都影响：温度变化引起标准平衡常数的改变，从而使化学平衡移动。温度对标准平衡常数的影响用 van't Hoff 方程描述。

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

第四节：自发变化和熵

- 1、自发变化的基本特征：

- (1) 在没有外界作用或干扰的情况下，系统自身发生的变化称为自发变化。
- (2) 有的自发变化开始时需要引发，一旦开始，自发变化将一直进行达到平衡，或者说自发变化的最大限度是系统的平衡状态。
- (3) 自发变化不受时间约束，与反应速率无关。
- (4) 自发变化必然有一定的方向性，其逆过程是非自发变化。两者都不能违反能量守恒定律。
- (5) 非自发变化和自发变化都是可能进行的。但是只有自发变化能自动发生，而非自发变化必须借助一定方式的外部作用才能发生。没有外部作用非自发变化将不能继续进行。
- 2、在反应过程中，系统有趋向于最低能量状态的倾向，常称其为能量最低原理。相变化也具有这种倾向。
- 3、系统有趋向于最大混乱度的倾向，系统混乱度的增加有利于反应的自发进行。
- 4、纯物质完整有序晶体在 0K 时熵值为零； $S_m^\theta(H^+, aq, 298.15K) = 0$ 。
- 5、(1) 熵与物质聚集状态有关。同一种物质气态熵值最大，液态次之，固态熵值最小。
(2) 有相似分子结构且相对分子质量又相近的物质，其 S_m^θ 值相近。分子结构相近而相对分子质量不同的物质，其标准摩尔熵值随分子质量增大而增大。
(3) 物质的相对分子质量相近时，分子构型越复杂，其标准摩尔熵值越大。
- 6、反应的标准摩尔熵变等于各生成物的标准摩尔熵值之和减去各反应物的标准摩尔熵值之和
- 7、在任何自发过程中，系统和环境的熵变化总和是增加的。即：

$$\Delta S_{\text{zong}} = \Delta S_{\text{xitong}} + \Delta S_{\text{huanjing}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{zong}} > 0 \quad \text{自发变化}$$

$$\Delta S_{\text{zong}} < 0 \quad \text{非自发变化}$$

$$\Delta S_{\text{zong}} = 0 \quad \text{平衡状态}$$

$$8、\Delta S_{\text{huanjing}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

第五节：Gibbs 函数

- 1、Gibbs 函数被定义为： $G = H - TS$ ， G 被称为 Gibbs 自由能。
- 2、在不作体积功和定温定压条件下，在任何自发变化中系统的 Gibbs 函数是减少的，由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 得
 - (1)当 $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 时反应能正向进行。
 - (2)当 $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ 时反应在高温下能正向进行。
 - (3)当 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ 时反应在低温下能正向进行。
 - (4)当 $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ 时反应不能正向进行。
- 3、当 $\Delta H = T\Delta S$, $\Delta G = 0$ 时的 T 在吸热熵增反应中是反应能正向进行的最低温度；在放热熵减反应中是反应能正向进行的最高温度。因此这个温度就是反应是否能够正向进行的转变温度。
- 4、物质 B 的标准摩尔生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\theta$ (B, 相态, T) 是指在温度 T 下由参考状态单质生成物质 B (且 $\nu_B = 1$ 时) 的标准摩尔 Gibbs 函数变。
- 5、 $\Delta_f G_m^\theta < -40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时反应多半能正向进行； $\Delta_f G_m^\theta > 40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时反应大多逆向进行； $-40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta_f G_m^\theta < 40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时要用 $\Delta_r G_m$ 来判断反应方向。
- 6、Van' t Hoff 方程： $\ln K^\theta(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\theta(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta(T)}{R}(a)$

$$\ln \frac{K^\theta(T_1)}{K^\theta(T_2)} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta(298\text{K})}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

第五章：酸碱平衡

第一节：酸碱质子理论

- 1、酸碱质子理论：凡是能释放出质子的任何含氢原子的分子或离子都是酸；任何能与质子结合的分子或离子都是碱。简言之酸是质子给予体，碱是质子接受体。
- 2、质子理论强调酸和碱之间的相互依赖关系。酸给出质子后生成相应的碱，而碱结合质子后生成相应的酸。酸与碱之间的这种依赖关系称为共轭关系，相应的一对酸和碱称为共轭酸碱对。酸给出质子后生成的碱为这种酸的共轭碱，碱得到质子后所生成的酸称为这种碱的共轭酸。
- 3、酸碱解离反应是质子转移的反应。在水溶液中酸碱的电离时质子转移反应。盐类水解反应实际上也是离子酸碱的质子转移反应。
- 4、既能给出质子又能接受质子的物质称为两性物质。
- 5、酸碱的强度首先取决于其本身的性质，其次与溶剂的性质等有关。酸和碱的强度是指酸给出质子和碱接受质子能力的强弱。给出质子能力强的酸是强酸，接受质子能力强的碱是强碱；反之，就是弱酸和弱碱。
- 6、溶剂的碱性越强溶质表现出来的酸性就越强，溶剂的酸性越强溶质表现出来的碱性就越强。

第二节：水的电离平衡和溶液的 PH

- 1、对反应 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$, $K_w^\theta = \{c(\text{H}^+)\} \{c(\text{OH}^-)\}$, K_w^θ 被称为水的离子积常数。25℃时, $K_w^\theta = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

第三节：弱酸、弱碱解离平衡

- 1、酸的水溶液中存在质子转移反应： $\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{A}^-(aq)$ ，其标准

平衡常数 $K^\theta = K_a^\theta(HA) = \frac{\{c(H_3O^+)/c^\theta\}\{c(A^-)/c^\theta\}}{\{c(HA)/c^\theta\}}$ 简写为

$$K_a^\theta(HA) = \frac{\{c(H_3O^+)\}\{c(A^-)\}}{\{c(HA)\}}, K_a^\theta(HA) \text{ 称为弱酸 HA 的解离常数, 弱酸解离常数的数}$$

值表明了酸的相对强弱。解离常数越大酸性越强, 给出质子能力越强。 K_a^θ 值受温度影响但变化不大。

- 2、在一元弱碱的水溶液中存在反应: $B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$,

$$K_b^\theta(B) = \frac{\{c(BH^+)\}\{c(OH^-)\}}{\{c(B)\}}, K_b^\theta(B) \text{ 称为一元弱碱 B 的解离常数。}$$

- 3、解离度 α 的定义为解离的分子数与总分子数的比值, 即 $\alpha = \frac{c(HA)}{c_0(HA)} \times 100\%$, 解离度越

大 K_a^θ 越大, PH 越小。解离度与解离常数关系为 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a^\theta(HA)}{c}}$ 。对碱同样适用。

第四节: 缓冲溶液

- 1、同离子效应: 在弱酸或弱碱的溶液中, 加入与这种酸或碱含相同离子的易溶强电解质, 使酸或碱的解离度降低。
- 2、缓冲溶液: 具有能够保持 PH 相对稳定性能的溶液 (也就是不因加入少量强酸或强碱而显著改变 PH 的溶液。缓冲溶液通常由弱酸和他的共轭碱组成。缓冲溶液 PH 计算公式:

$$PH = pK_a^\theta(HA) + \log \frac{c(A^-)}{c(HA)}, pH = 14.00 - pK_b^\theta(A^-) + \log \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

第五节: 酸碱指示剂

- 1、当溶液中 $pH \leq pK_a^\theta(HIn) - 1$ 即 $\frac{c(HIn)}{c(In^-)} \geq 10$ 时, 溶液呈现出 HIn 的颜色; 当

$$pH \geq pK_a^\theta(HIn) + 1 \text{ 即 } \frac{c(HIn)}{c(In^-)} \leq \frac{1}{10} \text{ 时, 溶液呈现 } In^- \text{ 的颜色; 当}$$

$$pH = pK_a^\theta(HIn) \text{ 即 } \frac{c(HIn)}{c(In^-)} = 1 \text{ 时, 溶液呈现两者的混合颜色。}$$

- 2、指示剂的变色范围是 $pK_a^\theta(HIn) \pm 1$, 但是由于人的视觉对不同颜色的敏感度的差异实际变色范围常常小于两个 pH 单位。

第六节: 酸碱电子理论

- 1、酸是任意可以接受电子对的分子或离子; 酸是电子对的接受体, 必须具有可以接受电子对的空轨道。碱则是可以给出电子对的分子或离子; 碱是电子的给予体, 必须具有未共享的孤对电子。酸碱之间以共价键相结合, 并不发生电子对转移。

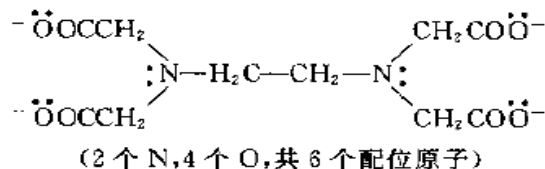
第七节: 配位化合物

- 2、在配合物中 Lewis 酸被称为形成体 (或中心离子), Lewis 碱被称为配体。配合物的定义是形成体与一定数目的配体以配位键按一定的空间构型结合形成离子或分子。这些离子或分子被称为配位个体。形成体通常是金属离子或原子, 也有少数是非金属元素 (B, P, H)。通常作为配体的是非金属的阴离子或分子。
- 4、在配体中, 与形成体成键的原子叫做配位原子; 配位原子具有孤对电子。常见的配位原子有 F, Cl, Br, I, S, N, C 等。配体中只有一个配位原子的称为单齿配体, 有两个或两个以上配位原子的称为多齿配体。在配位个体中, 与形成体成键的配位原子个数叫作配位数。常见多齿配体有:

乙二胺,简写为 en: $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ (2 个 N 为配位原子)

草酸根离子: $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$ (2 个 O 为配位原子)

乙二胺四乙酸根离子,简称 edta^{4-} :



- 5、配合物的化学式: 配合物的化学式中首先应列出配位个体中形成体的元素符号, 在列出阴离子和中性分子配体, 将整个配离子或分子的化学式括在方括号中。
- 6、配合物的命名: 命名时, 不同配体之间用“·”隔开。在最后一个配体名称后缀以“合”字。
 - (1) 含配阴离子的配合物的命名遵照无机盐命名原则。例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为硫酸四氨合铜 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ 为氯化六氨合铂。
 - (2) 含配阴离子的配合物, 内外层间缀以“酸”字。例如 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为六氰合铁酸钾
 - (3) 配体的次序:
 - ① 含有多种无机配体时, 通常先列出阴离子名称, 后列出中性粒子名称。例如 $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ 为三氯·氨合铂酸钾
 - ② 配体同是中性分子或同是阴离子时, 按配位原子元素符号的英文字母顺序排列, 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 氯化五氨·水合钴。
 - ③ 若配位原子相同, 将含原子数较少的配体排在前面, 较多原子数的配体排在后面; 若配位原子相同且配体中含有的与子数目也相同, 则按结构与配位原子相连的非配位原子元素符号的英文字母顺序排列。例如 $[\text{PtNH}_2\text{NO}_2(\text{NH}_3)_2]$ 为氨基·硝基·二氨合铂
 - ④ 配体中既有无机配体又有有机配体, 则无机配体排在前面有机配体排在后面。例如 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 为三氯·乙烯合铂酸钾。
- 7、简单配合物: 配合物分子或离子只有一个中心离子, 每个配体只有一个配位原子与中心离子成键。

螯合物: 在螯合物分子或离子中, 其配体为多齿配体, 配体与中心离子成键, 形成环状结构。

多核配合物: 多核配合物分子或离子含有两个或两个以上的中心离子, 中心离子间常以配体相连。

羰合物: 某些 d 区元素以 CO 为配体形成的配合物称为羰合物。

烯烃配合物: 某些 d 区元素以不饱和烃为配体形成的配合物称为烯烃配合物。

第八节: 配位反应与配位平衡

$$1、[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + 2\text{NH}_3(aq); K_d^\theta = \frac{\{c(\text{Ag}^+)\}\{c(\text{NH}_3)\}^2}{\{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)\}}, K_d^\theta \text{ 是配合物}$$

的解离常数, 又称为配合物的解离常数或不稳定常数。 K_d^θ 越大, 配合物越不稳定。

$$2、\text{Ag}^+(aq) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(aq); K_f^\theta = \frac{\{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)\}}{\{c(\text{Ag}^+)\}\{c(\text{NH}_3)\}^2}, K_f^\theta \text{ 是配合物}$$

生成常数, 又称为稳定常数或累积稳定常数。

- 3、一般来说配合物的逐级稳定常数随着配位数的增加而减少。
- 4、以 N, O, F 等电负性大 (吸引电子能力强), 半径小, 难被氧化 (不易失去电子), 不易变形 (难被极化) 的原子为配位原子的碱成为硬碱。反之则为软碱, 介于二者之间的为交界碱。

界碱。

5、硬酸多是电荷数较多，半径较小，外层电子被原子核束缚得较紧而不易变形（极化率较小）的阳离子。反之则为软酸，介于两者之间的为交界酸。

6、常见的酸和碱分类如下：

	硬酸	软酸	交界酸
酸	$H^+, Li^+, Na^+, K^+,$ $Be^+, Mg^+, Ca^+,$ $Sr^+, Mn^{2+}, Al^{3+},$ $Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+},$ $La^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+},$ $As^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+},$ $Zr^{4+}, Sn^{4+},$ $BF_3, Al(CH_3)_3$	$Cu^{2+}, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+,$ $Cd^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+},$ $CH_3Hg^+, I_2, Br_2,$ 金属原子...	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^+, Cu^{2+},$ $Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+},$ $Bi^{3+}, B(CH_3)_3, SO_2,$ $NO^+, C_6H_5^+, GaH_3$
	硬碱	软碱	交界碱
碱	$H_2O, OH^-, F^-,$ CH_3COO^- $PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-,$ $CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-,$ $ROH, R_2O, NH_3,$ RNH_2, N_2H_4	$S^{2-}, R_2S, I^-, SCN^-,$ $S_2O_3^{2-}, CN^-, CO,$ $C_2H_4, C_6H_6, H^-,$ R^-	$C_6H_5NH_2, N_3^-, Br^-,$ NO_2^-, SO_3^{2-}, N_2

7、软硬酸碱原则：软亲软，硬亲硬

第六章：沉淀溶解平衡

第一节：溶解度和溶度积

1、溶解度：在一定温度下，达到溶解平衡时，一定量溶剂中含有的溶质质量。

2、常见无机化合物溶解性：

常见无机酸是可溶的，硅酸是难溶的；

氨、IA族氢氧化物， $Ba(OH)_2$ 是可溶的； $Sr(OH)_2, Ca(OH)_2$ 是微溶的；其余元素的氢氧化物都是难溶的。

几乎所有的硝酸盐都是可溶的； $BaNO_3$ 是微溶的。

大多数醋酸盐是可溶的； $Be(Ac)_2$ 是难溶的。

大多数氯化物是可溶的； $PbCl_2$ 是微溶的； $AgCl, Hg_2Cl_2$ 是难溶的。

大多数溴化物，碘化物是可溶的； $PbBr_2, Hg_2Br_2, AgBr, Hg_2Br_2, AgI, Hg_2I_2, PbI_2, HgI_2$ 是难溶的。

大多数硫酸盐是可溶的； $CaSO_4, Ag_2SO_4, HgSO_4$ 是微溶的； $SrSO_4, BaSO_4, PbSO_4$ 是难溶的。

大多数硫化物是难溶的，第一主族，第二主族金属硫化物和 $(NH_4)_2S$ 是可溶的。

多数碳酸盐，磷酸盐，亚硫酸盐是难溶的；第一主族（Li除外）和铵离子的这些盐是可溶的。

多数氟化物是难溶的；第一主族（Li除外）金属氟化物， NH_4F, AgF, BeF_2 是可溶的；

SrF_2, BaF_2, PbF_2 是微溶的。

几乎所有的氯酸盐，高氯酸盐都是可溶的； $KClO_4$ 是微溶的；

几乎所有的钠盐，钾盐均是可溶的；
 $Na[Sb(OH)_6], NaAc \cdot Zn(Ac)_2 \cdot 3UO_3(Ac)_2 \cdot 9H_2O, K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 是难溶的。

2、对于一般沉淀反应来说： $A_nB_m(s) \rightleftharpoons nA^{m+}(aq) + mB^{n-}(aq)$ ，溶度积的通式是

$$K_{sp}^{\theta}(A_nB_m) = \{c(A^{m+})\}^n \{c(B^{n-})\}^m$$

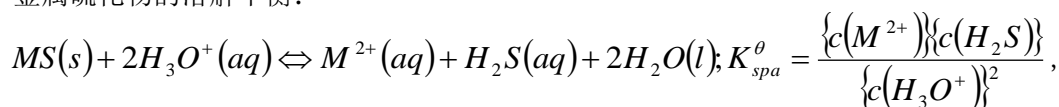
3、难溶电解质的溶度积常数的数值在稀溶液中不受其他离子存在的影响，只取决于温度。温度升高，多数难溶化合物的溶度积增大。

第二节：沉淀的生成和溶解

1、同离子效应：在难溶电解质的饱和溶液中，加入含有相同离子的强电解质时，难溶电解质的溶解度将降低。同离子效应使难溶电解质的溶解度降低。

2、盐效应使难溶电解质溶解度增大。一般来说，若难溶电解质的溶度积很小时，盐效应的影响很小，可忽略不计；若难溶电解质的溶度积较大，溶液中各种离子的总浓度也较大时，就应考虑盐效应的影响。

3、金属硫化物的溶解平衡：



K_{spa}^{θ} 称为在酸中的溶度积常数。

4、某些难溶硫化物的溶度积常数：

硫化物	K_{spa}^{θ}	硫化物	K_{spa}^{θ}
MnS(肉色)	3×10^{10}	PbS(黑色)	3×10^{-7}
FeS(黑色)	6×10^2	CuS(黑色)	6×10^{-16}
β -ZnS(白色)	2×10^{-2}	Ag ₂ S(黑色)	6×10^{-30}
SnS(棕色)	1×10^{-5}	HgS(黑色)	2×10^{-32}
CdS(黄色)	8×10^{-7}		

第七章：氧化还原反应 电化学基础

第一节：氧化还原反应基本概念

1、有电子得失或转移的反应称为氧化还原反应。

2、表示元素氧化态的数值称为氧化数又称氧化值。

(1)在单质中元素氧化值为零。

(2)在单原子离子中，元素氧化值等于离子所带电荷数。

(3)在大多数化合物中，氢的氧化值为+1，只有在金属氢化物中，氢的氧化值为-1。

(4)通常在化合物中氧的氧化值为-2，但是在 H_2O_2, Na_2O_2, BaO_2 等过氧化物中氧的氧化值为-1，在氧的氟化物中，如 OF_2, O_2F_2 中氧的氧化值为+2，+1。

(5)在所有氟化物中氟的氧化值为-1。

(6)碱金属和碱土金属在化合物中氧化值分别为+1 和+2。

(7)在中性分子中，各元素氧化值代数和为零。在多原子离子中，各元素氧化数代数和等于离子所带电荷数。

第二节：电化学电池

1、电池图示：将发生氧化反应的负极写在左边，发生还原反应的正极写在右边；并按顺序用化学式从左到右依次排列各个相的物质组成和状态；用单垂线“|”表示相与相间的界面，用双折线“||”表示盐桥。

2、Faraday 定律：

(1)在电化学电池中, 两极所产生或消耗的物质物质的量与通过电池的电荷量成正比。
 (2)当给定的电荷量通过电池时, 电极上所产生或消耗的物质物质的量正比于物质的摩尔质量被对应于半反应每摩尔物质每摩尔物质所转移的电子数除的商。

对于半反应 $B^{z+}(aq) + ze^{-} \rightleftharpoons B(s)$, 根据 Faraday 定律, 第一: 电极上沉淀出或消耗掉的 $m(B)$ 正比于通过电池的电荷量 Q 。 Q 越大 $m(B)$ 越大。第二: 当通过电池的电荷量 Q 一定时, $m(B)$ 正比于 $M(B)/z$, $M(B)$ 为 B 物质的摩尔质量。

- Faraday 常量表示一摩尔电子所带的电荷量, $F = 1.6021773 \times 10^{-19} C \times 6.022137 \times 10^{23} mol^{-1} = 9.648531 \times 10^4 C \cdot mol^{-1}$, F 被称为 Faraday 常量
- 当原电池放电时, 两极间的电势差将比该电池的最大电压要小。这是因为驱动电流通过电池需要消耗能量或者称其为要做功, 产生电流时, 电池电压的降低正反映了电池内所消耗的这种能量; 而且电流越大, 电压降低越多。因此, 只有电池中没有电流通过时, 电池才具有最大电压又称其为开路电压。当通过原电池的电流趋近于零时, 两电极间的最大电势差被称为原电池的电动势, 用 E_{MF} 表示。
- 当电池中各物质均处于标准状态时, 测定的电动势被称为标准电动势, 用 E_{MF}^{θ} 表示。
- 可逆电池必须具备以下条件。第一: 电极必须是可逆的, 即当相反方向的电流通过电极是, 电极反应必然逆向进行; 电流停止, 反应也停止。第二: 要求通过电极的电流无限小, 电极反应在接近于电化学平衡的条件下进行。
- 电池反应的标准摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^{\theta} = -zFE_{MF}^{\theta}$ 。

第三节: 电极电势

- 原电池的电动势是构成原电池的两个电极间的最大电势差, 即正极电势 $E_{(+)}$ 减去负极电势 $E_{(-)}$ 等于电池的电动势: $E_{MF} = E_{(+)} - E_{(-)}$ 。
- 电极电势的绝对值无法确定, 常选取标准氢电极 (简称为 SHE) 作为比较的基准, 称其为参比电极。参比电极中最常用的是甘汞电极。
- 各电对的标准电极电势是以标准氢电极为参比电极并与各标准电极组成原电池时测得的电动势。使待测半电池中各物质均处于标准状态下, 将其与标准氢电极相连组成原电池, 以电压表测定该电池的电动势并确定其正极和负极, 进而可推算出待测半电池的标准电极电势。
- 电极电势高的电对为正极, 电极电势低的电对为负极。两电极的标准电极电势之差等于原电池的标准电极电势。即 $E_{MF}^{\theta} = E_{(+)}^{\theta} - E_{(-)}^{\theta}$ 。
- $$E(298K) = E^{\theta}(298K) - \frac{0.0257V}{z} \ln \frac{c(huan)}{c(yang)}$$
$$E(298K) = E^{\theta}(298K) - \frac{0.0592V}{z} \lg \frac{c(huan)}{c(yang)}$$
- 如果电对的氧化型生成难溶化合物 (配合物), 则电极电势变小; 若还原型生成难溶化合物 (配合物), 则电极电势变大; 当还原型和氧化型同时生成难溶化合物 (配合物), 若 $K_{sp}^{\theta}(K_f^{\theta})$ (氧化型) $< K_{sp}^{\theta}(K_f^{\theta})$ (还原型), 则电极电势变小, 反之则变大。

第四节: 电极电势的应用

- 某电对的 E^{θ} 越大, 其氧化型的得电子能力 (氧化性) 越强, 还原型失电子能力 (还原性) 越弱; 反之电对的 E^{θ} 越小, 其氧化型的得电子能力 (氧化性) 越弱, 还原型失电子能力 (还原性) 越强。
- $\Delta_r G_m^{\theta} = -zFE_{MF}^{\theta}$, $\lg K^{\theta} = \frac{zE_{MF}^{\theta}}{0.0592V}$, $\ln K^{\theta} = \frac{zE_{MF}^{\theta}}{0.0257V}$
- 元素电势图: 当某种元素形成三种或三种以上氧化值的氧化物时, 这些物种可以组成多种不同的电对, 各电对的标准电极电势可用图的形式表示出来, 这种图叫做元素电势图。

画元素电势图，可以按元素氧化值由高到低的顺序，把各氧化物的化学式从左到右写出来，各不同氧化物之间用直线连接起来，在直线上表明不同氧化值物种所组成的电对的标准电极电势。

- 4、歧化反应发生的一般规则： $A \xleftarrow{E^\theta(L)} B \xleftarrow{E^\theta(R)} C$ ，若 $E^\theta(L) < E^\theta(R)$ 则 B 能发生歧化反应

第二篇：物质结构基础

第八章：原子结构

第一节：原子结构的 Bohr 理论

- 1、电子的电量为 $1.602 \times 10^{-19} C$ ，电子的质量为 $9.109 \times 10^{-28} g$ 。
- 2、每种元素的原子辐射都具有一定频率成分构成的特征光谱，它们是一条条离散的谱线，被称为线状光谱，即原子光谱。
- 3、氢原子光谱的频率公式： $\nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) s^{-1}$
- 4、Bohr 原子结构理论：

(1)定态假设 原子的核外电子在轨道上运行时，只能够稳定的存在于具有分立的，固定能量的状态中，这些状态称为定态（能级），即处于定态的原子的能量是量子化的。此时原子并不辐射能量，是稳定的。

(2)跃迁规则 原子的能量变化（包括发射和吸收电磁辐射）只能在两定态之间以跃迁的方式进行。在正常情况下，原子中的电子尽可能处于离核最低的轨道上。这时原子的能量最低，即原子处于基态。当原子受到辐射，加热或通电时，获得能量后的电子可以跃迁到离核较远的轨道上去即原子被激发到高能级的轨道上，这时原子处于激发态。处于激发态的电子不稳定，可以跃迁到离核较近的轨道上，同时释放出光子。光的频率取决于

离核较远的轨道的能量（ E_2 ）与离核较近的轨道的能量（ E_1 ）之差： $h\nu = E_2 - E_1$

第二节：微观粒子运动基本特征

- 1、实物粒子波长满足 $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$ ，其中 m 为实物粒子质量， v 为实物粒子运动速度， p 为动量。
- 2、不确定原理：对运动中的微观粒子来说，并不能同时准确确定它的位置和动量。其关系式为： $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$ ，式中 Δx 为微观粒子位置（或坐标）的不确定度， Δp 为微观粒子动量的不确定度，该式表明微观粒子位置不确定度与动量不确定度的乘积大约等于 Planck 常量的数量级。就是说，微观粒子位置不确定度越小，则相应它的动量不确定度就越大。
- 3、微观粒子的波动性是大量微观粒子（或者是一个粒子千万次运动）所表现出来的性质，可以说物质的运动是具有统计意义的概率波；在空间某个区域波强度（即衍射强度）大的地方，粒子出现的机会多，波强度小的地方粒子出现的机会少。从数学角度看，这里说的机会是概率，也就是说，在空间区域内任一点波的强度与粒子出现的概率成正比。

第三节：氢原子结构的量子力学描述

1、*Schrödinger* 方程: $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$ 式中 ψ 是坐标 x, y, z 的函数, E 是系统总能量, V 是势能, m 是微观粒子质量, h 是 Planck 常量。

2、(1)主量子数 n 在原子的电子中最重要的量子化性质是能量。原子轨道的能量主要取决于主量子数 n , 对于氢原子和类氢原子, 电子的能量值取决于 n 。 n 的取值为 1, 2, 3, 4, 5 等正整数。 n 越大电子离核的平均距离越远, 能量越高。因此, 可将 n 值所表示的电子运动状态对应于 K, L, M, N, O... 电子层

(2)角量子数 l 原子轨道的角动量有角量子数 l 决定。在多原子电子中原子轨道的能量不仅取决于主量子数 n , 还受角量子数 l 的影响。 l 受 n 限制, l 只能取 0 到 $(n-1)$ 的整数, 按照光谱学的规定, 对应的符号为 s, p, d, f, g...。 n 一定, l 取不同值代表同一电子层中不同状态的亚层。角量子数 l 还表明了原子轨道的分布角度形状不同。 $l=0$, 为 s 轨道, 其角度分布为球形对称; $l=1$, 为 p 轨道, 其角度分布为哑铃型; $l=2$ 为 d 轨道, 其角度分布为花瓣形。对多电子原子来说, n 相同, l 越大, 其能量越大。

(3)磁量子数 m m 决定角动量在磁场方向的分量。其取值受角量子数 l 的限制, 从 $-l, \dots, 0, \dots, +l$, 共有 $(2l+1)$ 个取值。磁量子数 m 决定原子轨道在核外空间的取向。

$l=0$, m 只有 0 一个取值, 表示 s 轨道在核外空间只有一种分布方向, 即以核为球心的球形。

$l=1$, m 有 +1, -1, 0 三个取值, 表示 p 亚层在空间有三个分别沿 x 轴, y 轴, z 轴的取向轨道, 即轨道 p_x, p_y, p_z 。

$l=2$, m 有 0, -1, +1, -2, +2 五个取值, 表示 d 亚层有五个取向的轨道, 分别是轨道 $d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ 。

(4)自旋量子数 m_s 电子除轨道运动外, 还有自旋运动。电子自旋运动的自旋角动量有自旋量子数 m_s 决定。处于同一轨道上的电子自旋状态只能有两种, 分别用自旋磁量子数 $-1/2$ 和 $+1/2$ 来确定。正是由于电子具有自旋角动量, 使氢原子光谱在没有外磁场时会发生微小的分裂, 得到了靠的很近的谱线。

3、一个原子轨道可以用 n, l, m 一组三个量子数来确定, 但是原子层中每个电子的运动状态必须用 n, l, m, m_s 四个量子数来确定。四个量子数确定之后, 电子在核外空间的运动状态就确定了。

4、概率密度是空间某单位体积内电子出现的概率。电子在核外空间某区域内出现的概率等于概率密度与该区域体体积的乘积。

5、电子云是概率密度的形象化描述。黑点密的地方电子出现的概率大; 黑点稀疏的地方电子出现的概率小。

6、电子云有等密度图和界面图两种图示。在电子云等密度图中, 每一个球面上的数字表示

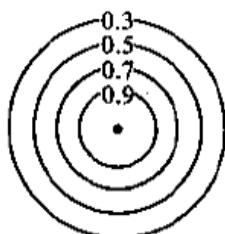


图 8-11 1s 电子云的等密度图

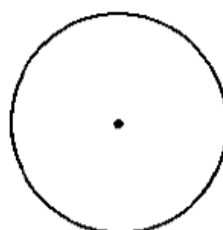


图 8-12 1s 电子云的界面图

概率密度的相对大小。在电子云界面图中，界面实际上是一个等密度面，电子在此界面内出现的概率高于 90%，在此界面外出现的概率低于 10%，通常认为在界面外发现电子的概率可忽略不计。

- 7、氢原子各种状态的径向分布函数图中峰数 N 等于主量子数与角量子数之差，即 $N = n - l$ 。

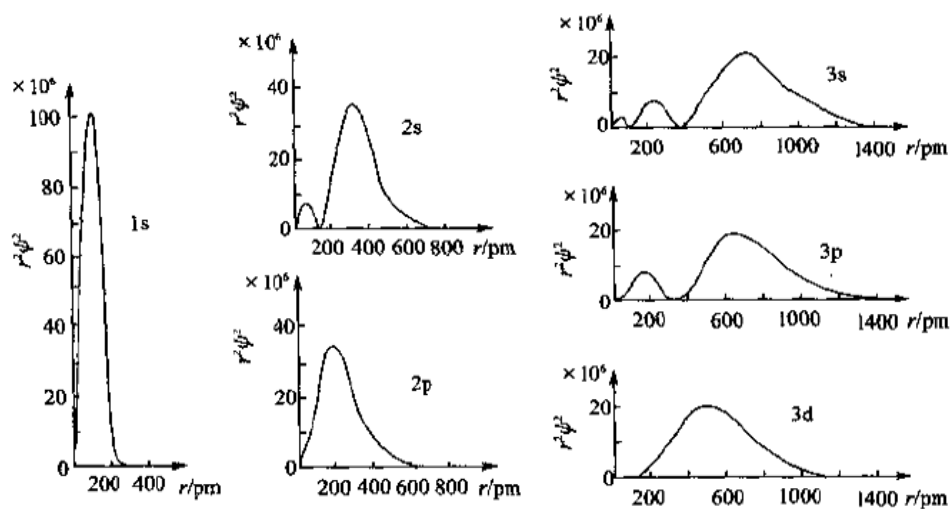


图 8-13 氢原子各种状态的径向分布图

- 7、原子轨道角度分布图与电子云角度分布图。

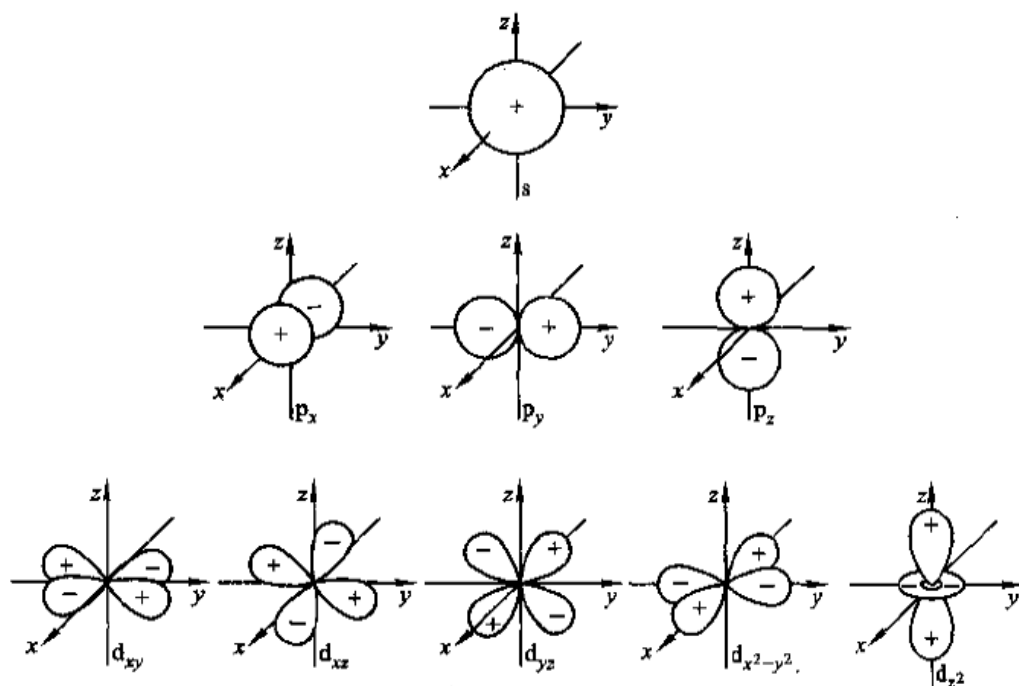


图 8-15 原子轨道的角度分布图

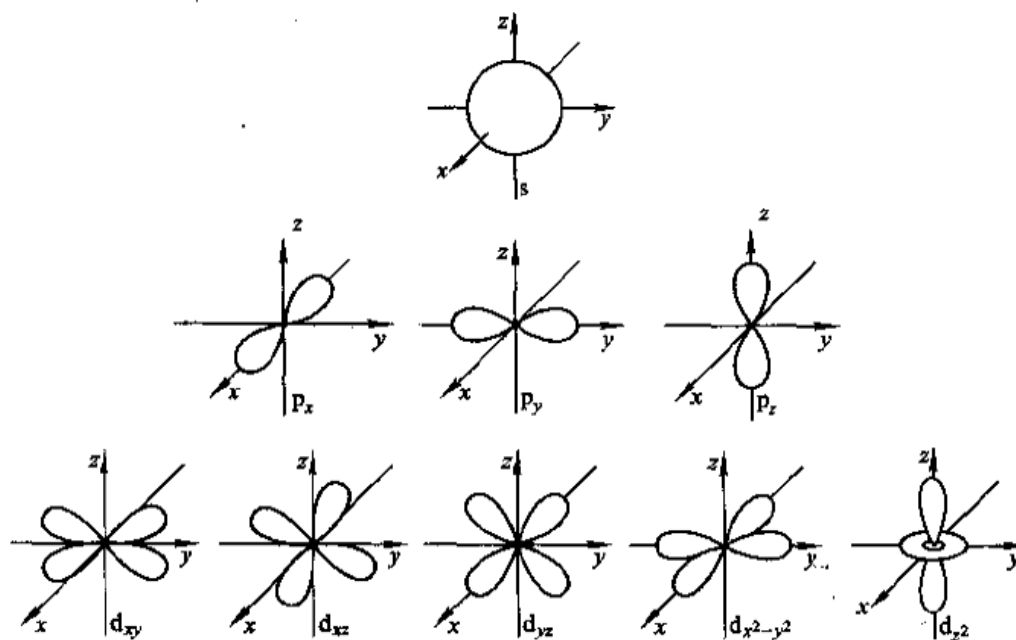


图 8-16 电子云的角度分布图

第四节：多电子原子结构

- 1、由 Pauling 近似能级图发现：角量子数相同的能级的能量高低由主量子数决定，主量子数越大能量越高；主量子数相同，能级能量随角量子数的增大而增大，这种现象称为能级分裂；当主量子数与角量子数均不同时，有时出现能级交错现象。

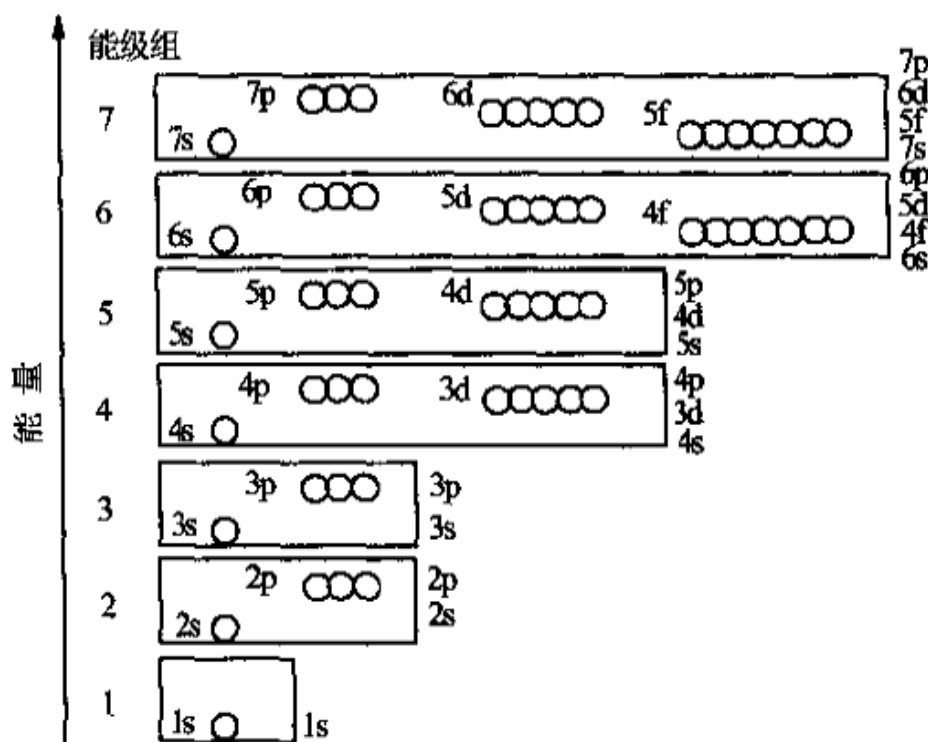


图 8-17 Pauling 近似能级图

- 2、Cotton 原子轨道能级图（见课本 P240）概括了理论和实验的结果，定性的表明了原子序数改变时，原子轨道能量的相对变化。由此图可以看出不同于 Pauling 近似能级图的点：
 - (1)反映出主量子数相同的氢原子轨道的兼并性。也就是对原子序数为 1 的氢原子来说，其主量子数相同的各轨道全处于同一能级点上。
 - (2)反映出原子轨道的能量随原子序数的增大而降低。
 - (3)反映出随着原子序数的增大，原子轨道能级下降幅度不同，因此曲线产生了交错现象。
- 3、屏蔽效应：一个电子对另一个电子产生电荷屏蔽，使核电荷对该电子的吸引力减弱，即由核外电子云抵消了一些核电荷的作用。 σ 是核电荷减少数，称为屏蔽常数，相当于被抵消的正电荷数。
- 4、钻穿效应：在多电子原子中每个电子既被其他电子所屏蔽，也对其余电子起屏蔽作用，在原子核附近出现概率较大的电子，可更多的避免其余电子的屏蔽，受到核的较强的吸引而更靠近核，这种进入原子内部空间的作用叫做钻穿效应。就其实质而言，电子运动具有波动性，电子可在原子区域的任何位置出现，也就是说，最外层电子有时也会出现在离核很近处，只是概率较小而已。
- 5、主量子数相同时，角量子数越小的电子，钻穿效应越明显，能级也越低。
- 6、基态原子核外电子排布规则：
 - (1)能量最低原理：电子在原子轨道中的排布，要尽可能使整个原子系统能量最低。
 - (2)Pauli 不相容原理：同一原子轨道最多容纳两个自旋方式相反的电子，或者说同一原子中不可能存在一组四个量子数完全相同的电子。
 - (3)Hund 规则：在相同 n 或相同 l 的轨道上分布的电子，将尽可能分占 m 值不同的轨道且

自旋平行。S 层最多容纳 2 个电子，p 层最多容纳 6 个电子，d 层最多容纳 10 个电子，f 层最多容纳 14 个电子，g 层最多容纳 18 个电子…

(4)全满半满最稳定。

8、原子核外电子排布：1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p…

出现 d 轨道时，电子按照 $ns, (n-1)d, np$ 的顺序在原子轨道上排布，若 d 轨道和 f 轨

道均已出现，电子按照 $ns, (n-2)f, (n-1)d, np$ 的顺序在原子轨道上排布。

第五节：元素周期表

1、能级与周期的关系：

周期	特点	能级组	对应的能级	原子轨道数	元素种类数
一	特短周期	1	1s	1	2
二	短周期	2	2s2p	4	8
三	短周期	3	3s3p	4	8
四	长周期	4	4s3d4p	9	18
五	长周期	5	5s4d5p	9	18
六	特长周期	6	6s4f5d6p	16	32
七	不完全周期	7	7s5f6d7p	16	应有 32

2、元素的族：同族元素价电子数目相同。主族元素的价电子全部排布于最外层的 ns, np 轨道，尽管同族元素电子层数从上到下逐渐增加，但价电子排布完全相同。主族序数等于价电子总数。除氦元素外稀有气体元素最外层电子排布均为 $ns^2 np^6$ ，呈现稳定结构，称为零族元素，也称为第八主族。前五个副族价电子数目对应族序数，而第一第二副族是根据 ns 轨道上是有 1 个或 2 个电子来划分的，第 8, 9, 10 列元素被称为第八族，价电子排布一般为 $(n-1)d^{6 \rightarrow 10} ns^{0 \rightarrow 2}$

3、元素的分区：

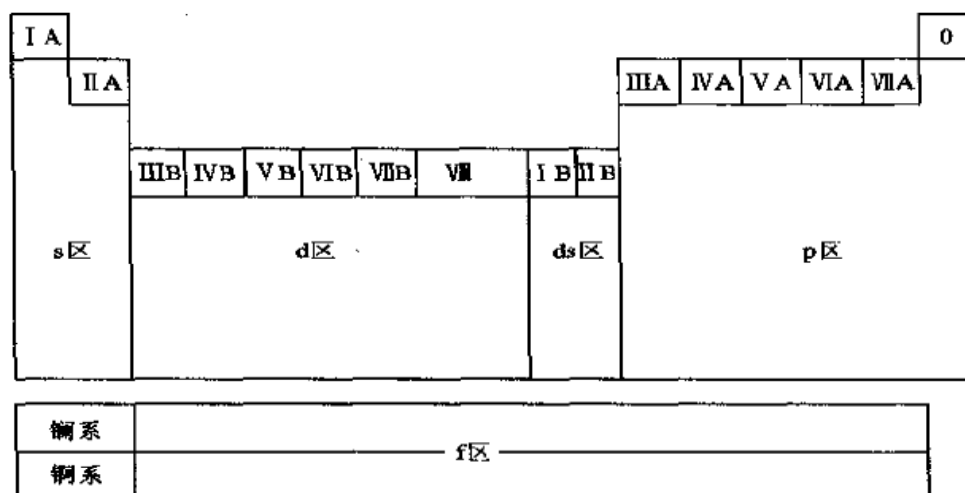


图 8-23 周期表中元素的分区

S 区元素：包括第一，第二主族，最后一个电子填充在 s 轨道上，价电子排布为 ns^1 (第

P 区元素：包括第三主族到第七主族及零族，最后一个电子填充在 p 轨道上，价电子排布为 $ns^2np^{1\rightarrow6}$ （第三主族）， ns^2np^2 （第四主族）， ns^2np^3 （第五主族）， ns^2np^4 （第六主族）， ns^2np^5 （第七主族）， ns^2np^6 （零族）

ds 区元素：包括第一，第二副族。它们院子次外层为充满电子的 d 轨道，最外层 s 层上有 1~2 个电子。电子层结构为 $(n-1)d^{10}ns^1$ (第一副族)， $(n-1)d^{10}ns^2$ (第二副族)。

f 区元素：包括镧系元素和锕系元素，最后一个电子填充在 f 轨道上，价电子排布为 $(n-2)f^{0 \rightarrow 14}(n-1)d^{0 \rightarrow 2}ns^2$

- 1、原子半径：原子半径可以分为金属半径，共价半径和 Van der Waals 半径。金属单质晶体中，两个最近邻金属原子核的一半，称为金属原子的金属半径。同种元素的两个原子以共价单键结合时，其核间距的一半称为该原子的共价单键半径。在分子晶体中，分子间以 Van der Waals 力结合，两个原子核间距离的一半就是 Van der Waals 半径。除金属为金属半径(配位数为 12)，稀有气体为 Van der Waals 半径，其余皆为共价半径。
- 2、原子半径变化规律：

H																	He
37																	122
Li	Be															Ne	
152	111															160	
Na	Mg															Ar	
186	160															191	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
227	197	161	145	132	125	124	124	125	125	128	133	122	122	121	117	114	198
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
248	215	181	160	143	136	136	133	135	138	144	149	163	141	141	137	133	217
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
265	217	173	159	143	137	137	134	136	136	144	160	170	175	155	153		
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
188		183	183	182	181	180	204	180	178	177	177	176	175	194			

(1)同一周期,随着原子序数的增加原子半径逐渐减小,但长周期中部(d区)各元素的原子半径随电荷增加减小减慢。第一,第二副族元素(ds区)原子半径略有增大,此后又逐渐减小。

同一周期中原子半径的大小受两个因素制约:一是随着核电荷数增加,原子核对核外层电子的吸引力增强,使原子半径逐渐减小;二是随着核外电子数的增加,电子间斥力增强,使原子半径变大。因为增加的电子不足以完全屏蔽所增加的核电荷,所以从左到右,有效核电荷数逐渐增大,原子半径减小。

在长周期中从左到右电子逐一填入 $(n-1)d$ 亚层,对核的屏蔽作用较大,有效核电荷数增加较少,核对外层电子的吸引力增加不多,因此原子半径减少缓慢。而到了长周期后半部,即第一,第二副族元素,由于 d^{10} 电子构型,屏蔽效应显著,所以原子半径又略有增大。

镧系,镧系元素中,从左到右,原子半径也是逐渐减小,只是减小幅度更小。这是由于新增加的电子填入 $(n-2)f$ 亚层上,f电子对外层电子屏蔽效应更大,外层电子感受到的有效核电荷数增加更小,因此原子半径减小缓慢。镧系元素从镧到镱原子半径减小更缓慢的事实称为镧系收缩。镧系收缩的结果使镧系以后的该周期元素原子半径与上一周期对应元素的原子半径非常接近。导致Zr和Hf; Nb和Ta, Mo和W等在性质上极为相似,分离困难。

(2)同一主族中,从上到下,外层电子构型相同,电子层增加因素占主导地位,所以原子半径逐渐增大。副族元素原子半径,从第四周期过渡到第五周期是增大的,但第五周期和第六周期同一族中过渡元素的原子半径比较接近。

- 3、电离能:基态气体原子失去一个电子成为带一个正电荷的气态离子所需要的能量称为第一电离能,用 I_1 表示。由+1价气态正离子失去电子成为+2价气态正离子所需要的能量叫做第二电离能,用 I_2 表示。以此类推还有第三电离能,第四电离能等等。随着原子逐步失去电子所形成离子正电荷数越来越多,失去电子变得越来越困难。因此同一元素原子各级电离能逐渐增大。

H 1312.0																		He 2372.3					
Li 520.2	Be 899.5																	B 800.6	C 1086.5	N 1402.3	O 1313.9	F 1681.0	Ne 2080.7
Na 495.8	Mg 737.7																	Al 577.5	Si 786.5	P 1011.8	S 999.6	Cl 1251.2	Ar 1520.6
K 418.8	Ca 589.8	Sc 633.0	Ti 658.8	V 650.9	Cr 652.9	Mn 717.3	Fe 762.5	Co 760.4	Ni 737.1	Cu 745.5	Zn 906.4	Ga 578.8	Ge 762.2	As 944.4	Se 941.0	Br 1139.9	Kr 1350.8						
Rb 403.0	Sr 549.5	Y 599.9	Zr 640.1	Nb 652.1	Mo 684.3	Tc 702.4	Ru 710.2	Rh 719.7	Pd 804.4	Ag 731.0	Cd 867.8	In 558.3	Sn 708.6	Sb 830.6	Te 869.3	I 1008.4	Xe 1170.4						
Cs 375.7	Ba 502.9	* Lu 523.5	Hf 659.0	Ta 728.4	W 758.8	Re 755.8	Os 814.2	Ir 865.2	Pt 864.4	Au 890.1	Hg 1007.1	Tl 589.4	Pb 715.6	Bi 703.0	Po 812.1	At 1037.1	Rn 1037.1						
Fr 392.0	Ra 509.3	Lr																					

La 538.1	Ce 534.4	Pr 527.2	Nd 533.1	Pm 538.4	Sm 544.5	Eu 547.1	Gd 593.4	Th 565.8	Dy 573.0	Ho 581.0	Er 589.3	Tm 596.7	Yb 603.4
Ac 498.8	Th 608.5	Pa 568.3	U 597.6	Np 604.5	Pu 581.4	Am 576.4	Cm 580.8	Bk 691.1	Cf 607.9	Es 619.4	Fm 627.1	Md 634.9	No 641.6

- 4、电离能大小反映原子失去电子的难易。电离能越小，原子失去电子越容易，金属性越强；反之，电离能越大，原子失去电子越难，金属性越强。电离能的大小主要取决于有效核电荷，原子半径和原子电子层结构。

同一周期中，从碱金属到卤素，原子有效电荷数逐个增加，原子半径逐个减小，原最外层上电子数逐个增多，电离能逐个增大。第一主族 I_1 最小，稀有气体 I_1 最大，处于峰顶。长周期中部元素，即过渡元素，由于电子加到次外层，有效核电荷增加不多，原子半径减小缓慢，电离能仅略有增加。N, P, As 和 Be, Mg 等的电离能较大，均比它们后面元素的电离能大是因为它们的原子结构分别是半满和全满状态，比较稳定，失去电子相对较难，因此电离能也就越大。

同一族从上到下，最外层电子数相同，有效核电荷增加不多，原子半径增大成为主要因素，致使核对外层电子引力依次减弱，电子逐渐易于失去，电离能依次减小。

- 5、电子亲和能：元素气态原子在基态时获得一个电子成为-1 价气态负离子所放出的能量称为电子亲和能。用 A 表示

H -72.7							He +48.2
Li -59.6	Be +48.2	B -26.7	C -121.9	N +6.75	O -141.0 (844.2)	F -328.0	Ne +115.8
Na -52.9	Mg +38.6	Al -42.5	Si -133.6	P -72.1	S -200.4 (531.6)	Cl -349.0	Ar +96.5
K -48.4	Ca +28.9	Ga -28.9	Ge -115.8	As -78.2	Se -195.0	Br -324.7	Kr +96.5
Rb -46.9	Sr +28.9	In -28.9	Sn -115.8	Sb -103.2	Te -190.2	I -295.1	Xe +77.2

- 6、电子亲和能的大小反映了原子的到电子的难易。非金属原子的第一电子亲和能总是负值，而金属的电子亲和能一般为较小负值或正值。稀有气体的电子亲和能均为正值。电子亲和能的大小也取决于有效核电荷，原子半径和原子电子层结构。
- 7、同一周期，从左到右，原子的有效电荷增大，原子半径逐渐减小，同时由于最外层电子数增加，趋向于结合电子形成 8 电子稳定结构。元素的电子亲和能负值在增大。卤素的

电子亲和能呈现最大负值。碱土金属由于半径大又具有 ns^2 电子层结构难以结合电子，电子亲和能为正值；稀有气体元素具有 8 电子稳定结构，更难以结合电子，因此电子亲和能为最大正值。

同一主族，从上到下规律不如周期变化那么明显，大部分呈现电子亲和能负值变小的趋势，部分呈相反趋势。比较特殊的是 N 原子的电子亲和能为正值，是 P 区元素除稀有气体的唯一正值，只是由于具有半满的 p 亚层稳定电子层结构，加之原子半径小，电子间排斥力大得电子困难。另外，值得注意的是，电子亲和能的最大负值不是出现在 F 原子，而是 Cl 原子。这可能由于 F 原子半径小，进入的电子会受到原有电子较强的排斥，用于克服电子排斥所消耗的能量相对更多。

- 8、电负性：元素原子在化合物中吸引电子的能力。电负性不是一个孤立原子的性质，而是在周围原子的影响下分子中原子的性质。Pauling 把氢的电负性指定为 2.2，在此基础上，从相关分子键能数据出发，与氢的电负性对比，得到其他元素电负性数值。因此，各元

9、在 Puling 电负性标度中金属元素电负性一般在 2.0 以下，非金属元素一般在 2.0 以上。同一周期从左到右，电负性依次增大，元素金属性增强，非金属性减弱；同一主族，从上到下，电负性依次变小，元素金属性减弱，非金属性增强。过渡元素电负性递变不明显，它们都是金属，但金属性都不及第一，第二主族元素。

第一节：Lewis 理论

- ## 第二节：价键理论

- 20

(1) σ 键和 π 键 原子轨道沿核间连线方向进行同号重叠而形成的共价键称为 σ 键；两原子轨道垂直核间连线并相互平行而进行同号重叠所形成的共价键称为 π 键（剩余几个 p 轨道形成几个 p-p π 键，剩余几个 p 电子形成几个 d-p π 键）。双键中一个共价键是 σ 键，另外一个共价键是 π 键；叁键中一个共价键是 σ 键，另外两个都是 π 键，它们相互之间成 90° ；至于单键，成键时通常轨道都是沿核间连线方向达到最大重叠的，所以都是 σ 键。

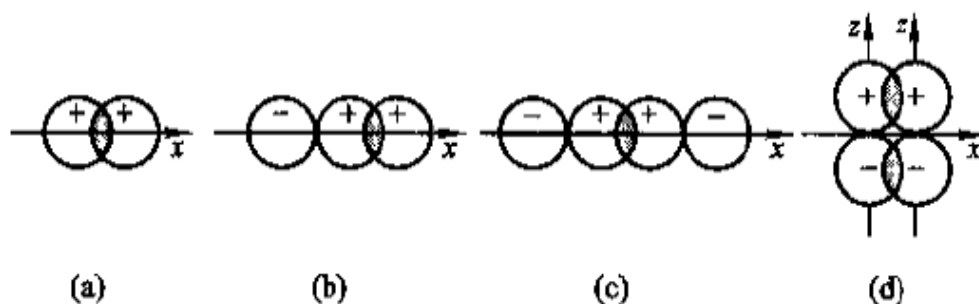


图 9-4 σ 键和 π 键示意图

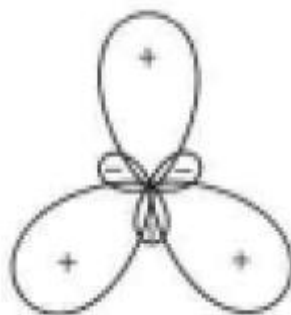
(2) 配位键 共用的一对电子由一个原子单独提供的共价键叫做配位键。配位键用箭头“ \rightarrow ”而不用短线表示，以示区别。箭头方向是从提供电子对的原子指向接受电子对的原子。配位键的形成条件：①提供共用电子对的原子有孤对电子；②接受电子对的原子有空轨道。

第三节：杂化轨道理论

1、杂化是指在形成分子的过程中，若干不同类型能量相近的原子轨道重新组合成一组新的原子轨道。这种轨道重新组合的过程称为杂化，所形成的新轨道称为杂化轨道。

2、杂化轨道类型：

(1) 只有 s 轨道和 p 轨道参与的杂化称为 sp 型杂化。根据参与杂化的 p 轨道数目的不同，sp 型杂化又分为三种杂化方式：① sp^3 杂化 sp^3 杂化是由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道组合而成。每个杂化轨道含有 $1/4$ s 轨道成分和 $3/4$ p 轨道成分， sp^3 杂化轨道间夹角为



(b) sp^2 杂化轨道的形状与空间取向

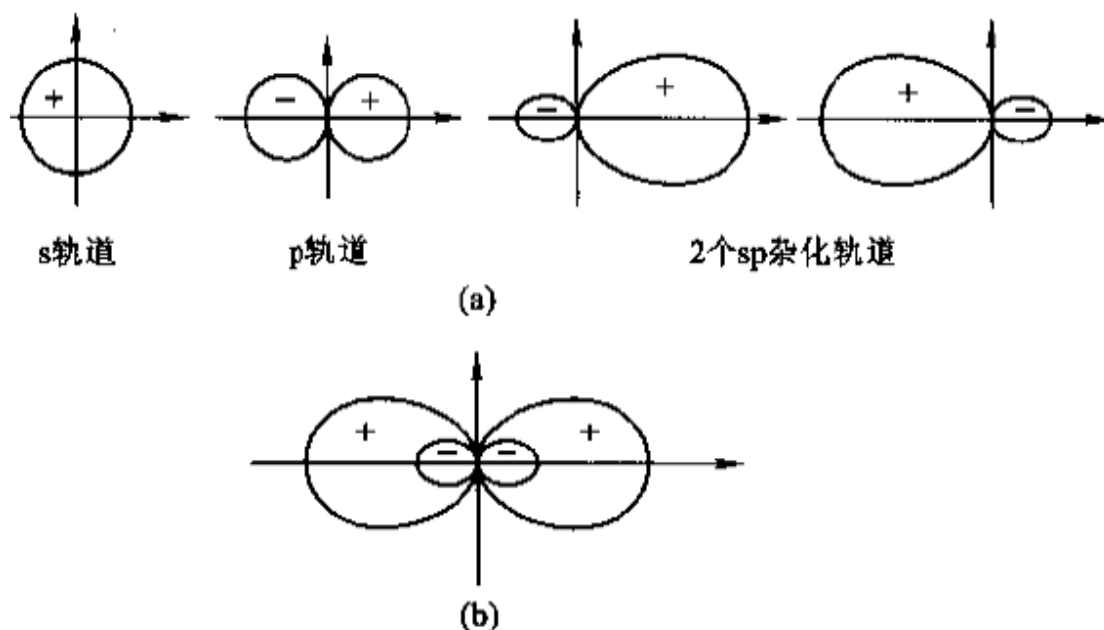


图 9-9 sp 杂化轨道的形成及其在空间的伸展方向

109.5°，空间构型为四面体。② sp^2 杂化 sp^2 杂化是由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合而成。每个杂化轨道含有 $1/3$ s 轨道成分和 $2/3$ p 轨道成分， sp^2 杂化轨道间夹角为 120°，空间构型为平面三角形。③ sp 杂化 sp 杂化是由 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道组合而成。每个杂化轨道含有 $1/2$ s 轨道成分和 $1/2$ p 轨道成分， sp 杂化轨道间夹角为 180°，空间构型为直线型。 sp 型杂化轨道间的夹角可用公式 $\cos \theta = \frac{-\alpha}{1-\alpha}$ 计算， θ 为足化轨道间夹角， α 为杂化轨道中 s 轨道成分。

(2) spd 型杂化 s 轨道，p 轨道，d 轨道共同参与的杂化称为 spd 型杂化。这里只介绍两种常见类型： sp^3d 杂化和 sp^3d^2 杂化。① sp^3d 杂化 1 个 s 轨道，3 个 p 轨道和 1 个 d

轨道组合成 5 个 sp^3d 杂化轨道，在空间排列成三角双锥构型，杂化轨道间夹角为 90°

和 120°。② sp^3d^2 杂化 1 个 s 轨道，3 个 p 轨道和 2 个 d 轨道组合成 6 个 sp^3d^2 杂化轨道，在空间排列成正八面体结构，杂化轨道间夹角为 90° 和 180°。

(3) 不等性杂化：

上述 sp 型和 spd 型杂化，杂化过程中形成的是一组能量简并的轨道，参与杂化的各原子轨道如 s, p, d 等成分相等，这种杂化属于等性杂化。有些分子杂化情况不同，参与杂化的原子轨道不仅含有未成对电子的原子轨道，也包电子已耦合成对的原子轨道或者没有电子的空原子轨道。也就是说，杂化过程中参与杂化的各原子轨道 s, p, d 的成分并不相等，所形成的杂化轨道是一组能量彼此不相等的轨道，这种杂化称为不等性杂化。







第四节：价层电子互斥理论

1、价层电子互斥理论基本要点：



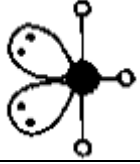
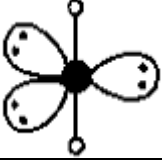



- (1) 当中心原子 A 与 m 个配位原子或原子团 X , n 个孤电子对 L 组成 AX_mL_n 型分子时, 分子的空间构型取决于中心原子 A 的价层电子对数 (VPN)。价层电子对数 (简称价层电子对) 包括成键电子对与未成键的孤电子对。
- (2) 分子的空间构型采取电子对相互排斥作用最小的构型。价层电子对间尽可能远离以使斥力最小。因此, 价电子对空间排布方式与价电子对数关系如下表:

价层电子对数 (VPN)	价层电子对的排布方式
2	直线形
3	平面三角形
4	四面体
5	三角双锥
6	八面体

- (3) 就只含有共价单键的 AX_mL_n 型分子而言, 中心原子 A 的价层电子对数 VPN 等于成键电子对数 m 与孤电子对数 n 之和 (即 $VPN = m + n$)。 AX_mL_n 分子的几何构型与价层电子对数, 成键电子对数及孤电子对数之间的关系如下表:

A 的价层电子对数 VPN	成键电子对数 m	孤对电子对数 n	分子类型 AX_mL_n	A 的价层电子对的排布方式	分子的几何构型	实例
2	2	0	AX_2		直线型	$BeCl_2, CO_2$
3	3	0	AX_3		平面三角形	BF_3, SO_3, NO_3^-
	2	1	AX_2L		V 形	$SnCl_2, Cl_2O, NO_2, NO_2^-$
4	4	0	AX_4		四面体	$CH_4, CCl_4, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$
	3	1	AX_3L		三角锥	NH_3, NF_3, ClO_3^-
	2	2	AX_2L_2		V 形	H_2O, H_2S, SCl_2

续表

A 的价层电子对数 VPN	成键电子对数 m	孤对电子对数 n	分子类型 AX_mL_n	A 的价层电子对的排布方式	分子的几何构型	实例
5	5	0	AX_5		三角双锥	PCl_5, AsF_5
	4	1	AX_4L		变形四面体 (跷跷板形)	$SF_4, TeCl_4$
	3	2	AX_3L_2		T 形	ClF_3, BrF_3
	2	3	AX_2L_3		直线型	XeF_2, I_3^-
6	6	0	AX_6		八面体	SF_6, AlF_6^{3-}
	5	1	AX_5L		四方锥	ClF_5, IF_5
	4	2	AX_4L_2		平面正方形	XeF_4, ICl_4^-

(4)中心原子 A 与配位原子 X 之间以双键或叁键结合, VSEPR 理论把重键当成单键处理, 因为同一多重键中的 σ 键和 π 键连接着相同的两个原子, 就决定分子几何构型的意义上看, 多重键的 2 对或 3 对电子同单键的一对电子是等同的。

(5)价层电子对间斥力大小取决于电子对之间的夹角以及电子对的类型。一般规律是:

- ① 电子对间夹角越小, 斥力越大。
- ② 价层电子对间斥力大小顺序为: 孤对电子对 - 孤对电子对 > 孤对电子对 - 成键电子对 > 成键电子对 - 成键电子对

- ③ 多重键的存在虽然不能改变分子的几何形状，但对键角有一定影响，排斥作用随多重键键型不同而有所差异：叁键>双键>单键。

2、分子几何构型预测：

(1) 确定中心原子价层电子对数。中心原子 A 的价层电子对数 VPN 可以用下式计算：

$$VPN = \frac{1}{2} \{ \text{中心原子 A 的价电子数} + X \text{ 提供的价电子数} \pm \text{离子电荷数 (负加正减)} \};$$

式中中心原子 A 的价电子数等于中心原子 A 所在的族数，VSEPR 理论讨论的共价分子主要针对主族化合物，它们分别属于 2→8 主族，它们作为中心原子提供的价电子数分别为 2→8 (He 除外)。作为配位原子 X 的元素通常是氢，卤素，氧和硫。计算配位原子 X 提供的价电子数时，氢和卤素记为 1，氧和硫原子当做不提供共用电子处理，故价电子数记为 0。

(2) 确定中心原子的孤对电子数 n ，用以下公式计算：

$$n = \frac{1}{2} (\text{中心原子 A 的价电子数} - A \text{ 与配位原子 X 成键用去的价电子数之和})$$

(3) 然后根据上表确定价层电子对排布方式。

注：若 $n \neq 0$ ，分子几何构型与价层电子对的空间构型不同。

- 3、杂化轨道数 (a) 等于参与杂化但未成键的孤对电子数 (b) 与端极原子数 (c) 之和，即 $a=b+c$ ；参与杂化但未成键的孤对电子数 (b) 等于中心原子价电子数 (E) 与离子电荷数

(q) 【负加正减】之和与成键电子数 (V) 之差的一半，即 $b = \frac{E - V + q}{2}$

第五节：分子轨道理论

1、分子轨道理论要点：

(1) 分子轨道理论认为，在分子中的电子不局限在某个原子轨道上运动，而是在分子轨道上运动。

(2) 分子轨道可以由组成分子的原子轨道线性组合而成。例如，两个原子轨道 φ_a

和 φ_b 线性组合成两个分子轨道 φ_1 和 φ_2 。 $\varphi_1 = C_1\varphi_a + C_2\varphi_b$, $\varphi_2 = C_1\varphi_a - C_2\varphi_b$ 。式

中 C_1 和 C_2 是常数。

组合成的分子轨道与组合前的原子轨道数目相等，但轨道能量不同。

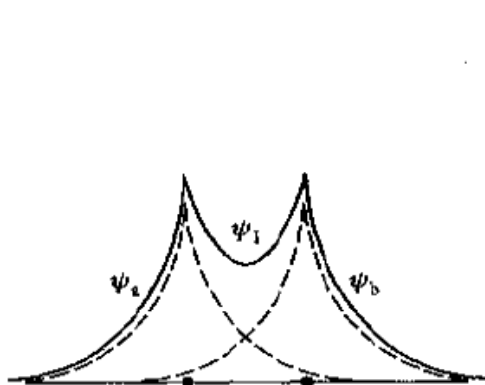


图 9-18 原子轨道(虚线)同号重叠组合成成键分子轨道(实线)

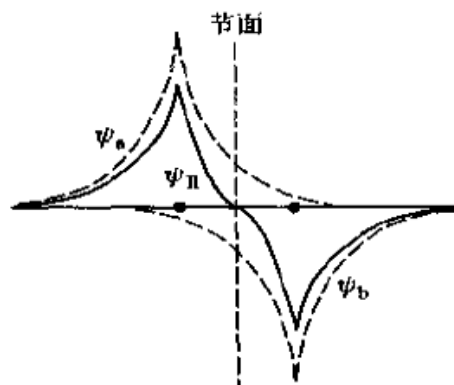


图 9-19 原子轨道(虚线)异号重叠组合成反键分子轨道(实线)

φ_1 是能量低于原子轨道的成键分子轨道，是原子轨道同号重叠（波函数相加）形成的，电子出现在核间区域的概率密度大，对两个核产生强烈的吸引作用，形成的键强度大。

φ_2 是能量高于原子轨道的反键分子轨道，是原子轨道异号重叠（波函数相减）形成的。

两核之间形成节面，即电子在两核之间出现的概率密度小，对成键不利。

反键原子轨道在两核间有节面，而成键原子轨道则没有。

(3) 根据原子轨道组合方式不同，可将分子轨道分为 δ 轨道和 π 轨道

① s 轨道与 s 轨道线性组合 两个原子的 s 轨道线性组合成成键分子轨道 δ_s 和反键原子轨道 δ_s^* 。

② p 轨道与 p 轨道线性组合 有两种方式，一是“头碰头”，二是“肩并肩”。

两个原子的 p_x 轨道沿 x 轴以“头碰头”方式重叠时，产生一个成键分子轨道 δ_{p_x} 和一个反键分子轨道 $\delta_{p_x}^*$ 。

同时两个原子的两个 p_y 轨道以及两个 p_z 轨道之间以“肩并肩”的方式发生重叠，分别形成成键分子轨道 π_{p_y}, π_{p_z} 以及反键分子轨道 $\pi_{p_y}^*, \pi_{p_z}^*$ 。

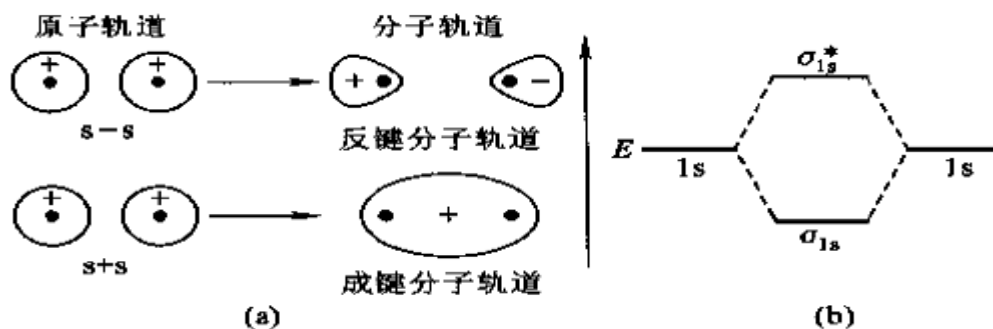


图 9-20 s-s 轨道重叠形成 σ, σ^* 分子轨道(a)和 s-s 轨道组合成 σ, σ^* 能量变化图(b)

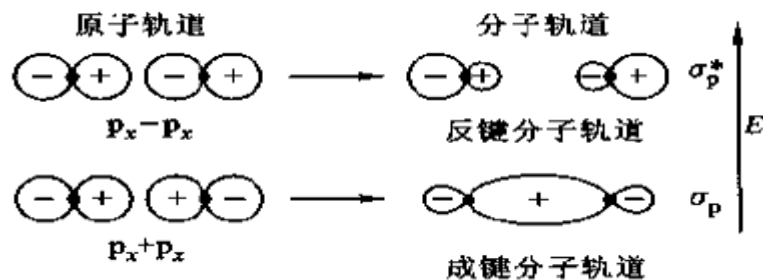


图 9-21 p-p 轨道“头碰头”方式重叠成 σ_p 分子轨道

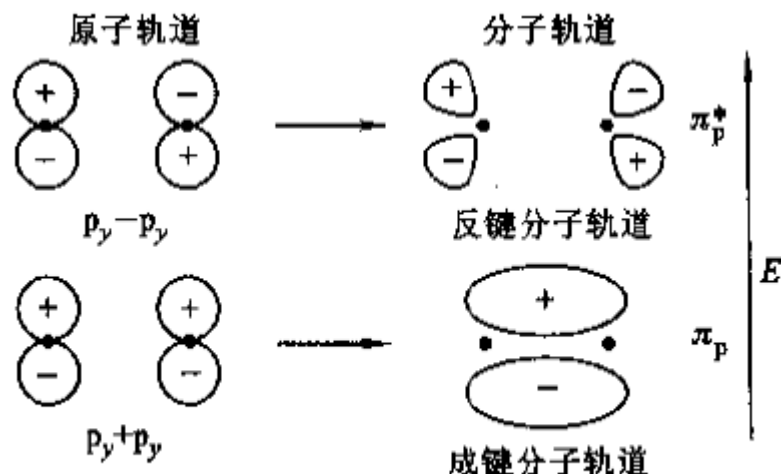


图 9-22 $p-p$ 轨道“肩并肩”方式重叠成 π_p 分子轨道

(4)原子轨道的线性组合要遵循能量相近原则，对称性匹配原则和轨道最大重叠原则。

① 能量相近原则 只有能量相近的原子轨道才能有效地组合成分子轨道。此原则对于选择不同类型的原子轨道之间的组合对象尤为重要。

②对称性匹配原则 只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。以 x 轴为键轴， $s-s, s-p_x, p_x-p_x$ 等组成的分子轨道绕键轴旋转，各轨道形状和符号不变，这种分

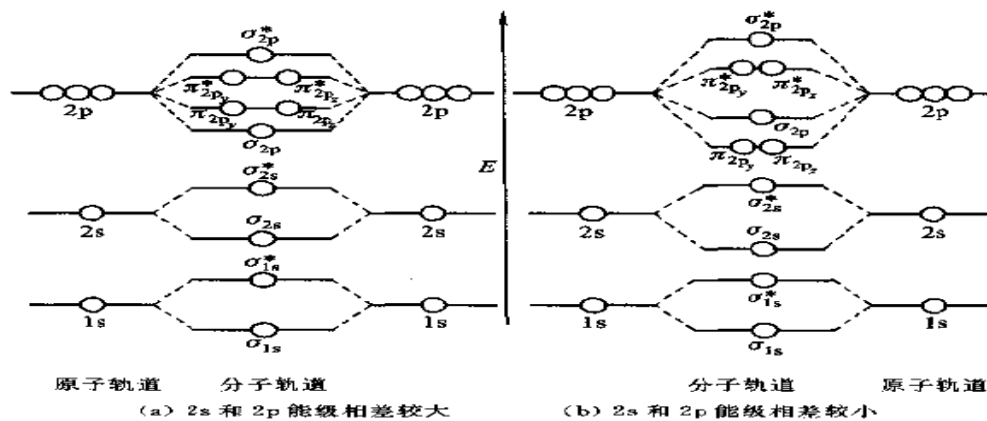
子轨道称为 δ 轨道。 p_y-p_y, p_z-p_z 等原子轨道组成的分子轨道绕键轴旋转，轨道的符号发生改变，这种分子轨道称为 π 轨道。

③轨道最大重叠原则 在满足能量相近原则，对称性匹配原则的前提下，原子轨道重叠程度越大，形成的共价键越稳定。

(5)电子在分子轨道中填充的原则，亦遵循能量最低原则，Pauli 不相容原理及 Hund 规则。

2、分子轨道能级图及其应用

(1)同核双原子分子轨道能级图。第二周期同核双原子分子轨道能级图有两种情况。图 9-23 (a) 适用于 O_2 和 F_2 分子，图 9-23 (b) 适合 N 及 N 以前的元素组成的双原子分子。



(2)在分子轨道理论中,分子中全部电子属于分子所有,电子进入成键分子轨道是系统能量降低,对成键有贡献,电子进入反键分子轨道使系统能量升高,对成键起削弱或抵消作用。总之,成键分子轨道中电子多,分子稳定,反键分子轨道中电子多,分子不稳定。分子的稳定性通过键级来描述,键级越大,分子越稳定。分子轨道理论把分子中成键电子数与反键电子数差值的一半定义为键级,即

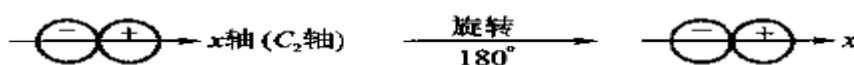
$$\text{键级} = \frac{1}{2} (\text{成键轨道中电子数} - \text{反键轨道中电子数})$$

3、电子轨道排布式又称电子构型(见课本 P284)

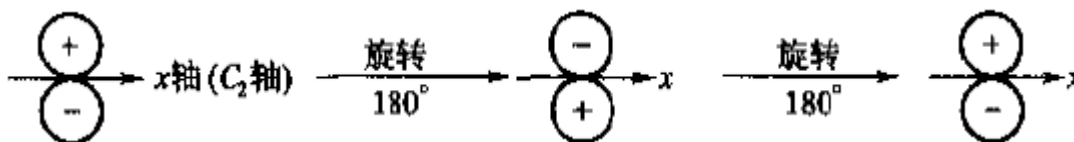
4、关于原子轨道与分子轨道的对称性

C_2 旋转轴(简称 C_2 轴)表示某分子或离子旋转 360° 可有 2 次“重现”。

在原子轨道或分子轨道中,若取 x 轴为旋转轴,旋转 180° 后,在同一平面上 ψ 的数值和符号均未改变,如下图所示:



这种对称称为 δ 对称。若取 x 轴为旋转轴,旋转 180° 后,在同一平面上 ψ 的数值恢复,但符号相反,如下图所示:



这种对称叫做反对称,又叫 π 对称。对称性匹配就是指这种对称性的匹配, δ 与 δ 匹配, π 与 π 匹配,反之,则不能成键。

原子轨道以原子核为对称中心 i ,在 i 的两边 ψ 符号相同叫做中心对称或 g 对称。另一种是中心反对称,在 i 的两边 ψ 符号相反,又叫 u 对称。S 和 d 轨道是 g 对称, p 轨道

是 u 对称。 δ 成键轨道是 g 对称 δ^* 反键轨道是 u 对称, π 轨道则反之,即 π 成键轨

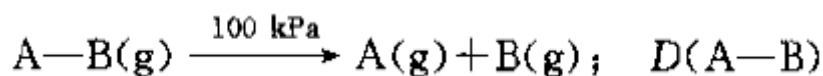
道是 u 对称, π^* 反键轨道是 g 对称。

第六节: 键参数

1、键级 键级 = $\frac{1}{2}$ (成键轨道中电子数 - 反键轨道中电子数)。与组成分子的原子系统相

比,成键轨道中电子数目越多,是分子系统能量降低越多,增强了分子的稳定性;反之,反键轨道中电子数目的增多则削弱了分子的稳定性。所以键级越大,分子越稳定。此键级计算公式只对简单分子适用。

2、键能 原子间形成的共价键的强度可用键断裂时所需的能量大小来衡量。在双原子分子中,于 100KPa 下按下列化学反应计量式使气态分子断裂成气态原子所需要的能量叫做键解离能。即



在多原子分子中断裂气态分子中的某一个键,形成两个“碎片”时所需的能量叫做分子中这个键的解离能。

使气态多原子分子的键全部断裂形成此分子各组成元素的气态原子时所需的能量,叫

做该分子的原子化能 E_{atm} 。

所谓键能通常是指在标准状态下气态分子拆开成气态原子时，每种键所需能量的平均值。对双原子分子来说，键能就是键的解离能，而对多原子分子来说，键能和键的解离能是不同的。

键解离能是指解离分子中某一种特定键所需的能量，而键能是指某种键的平均能量，键能与原子化能的关系则是气态分子的原子化能等于全部键能之和。

键能是热力学能的一部分，在化学反应中键的破坏或形成，都涉及到系统热力学能的变化；但若反应中体积功很小，甚至可以忽略时，常用焓变近似的表示热力学能的变化。

在气相中键 ($\nu_B = +1$) 断开时的标准摩尔焓变称为键焓，以 $\Delta_B H_m^\theta$ 表示，键焓与键能近似相等。断开化学键要吸热，形成化学键要放热。

- 4、键长 分子中两个原子核的平衡距离称为键长。单键，双键，三键的键长依次缩短，键能依次增大。
- 5、键角 测定键角最主要的手段是 通过 X 射线衍射测定单晶体的结构，同时给出形成单晶体的分子的简称和键角数据。
- 6、键级，键能描述共价键强度，键长，键角描述共价键分子的空间构型，键距与部分电荷描述共价键极性，它们都是共价键的基本参数。