

气体

理想气体状态方程 $PV=nRT \Rightarrow PM=PR_T$ 可用来近似测定气体分子量 (挥发性: 液体 比耳法 P_4g)

单位换算: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 101.3 \text{ kPa} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$
 $T = t + 273.15^\circ\text{C}$ $t: ^\circ\text{C}$ $T: \text{K}$
 $1.013 \text{ bar} = 14.6960 \text{ psi}$

R : $0.08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $62.366 \text{ mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3(\text{L}) \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 R : $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

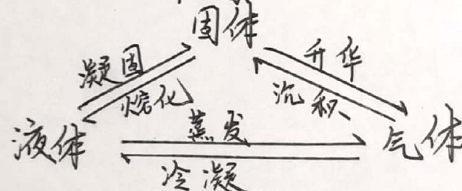
道尔顿分压定律: $P_i = xP$ x : 各组分摩尔分数 P : 总压 $P_i V_{\text{总}} = P_{\text{总}} V_i = n_i RT$
 一定 T 下, 混合气体总压等于各部分分压强之和

测定气体相对分子量: $PM=PR_T$ 测近似分子量
 极限密度法 修正后理想气体定律 $P \frac{V}{n} = RT(1 + B'P)$
 代入 $n = \frac{m}{M}$, $P = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M}$ 得: $\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{M}(1 + B'P)$
 在 $\frac{P}{\rho} - P$ 图像中, 截距为 $\frac{RT}{M}$, 求 M

修正气态方程: $(P_{\text{实}} + \frac{n^2 a}{V^2})(V_{\text{实}} - nb) = nRT$

液体 气体 固体

相、相变、相平衡



三种相平衡

$l \leftrightarrow s$
 $g \leftrightarrow s$
 $s \leftrightarrow l$

气-液 — 液体的蒸发

饱和蒸气压: 气-液平衡时蒸气的压强
 (只要两相均存在, 饱和蒸气压只与温度有关)

沸点: 液体蒸气压与外压相等时的温度
 外压越高, 沸点越高
 P.S. 液体沸腾的必要条件是液体蒸气压与外压相等

蒸气压曲线 ($P-T$ 图) $T \uparrow$ $P \uparrow$ 但上升有限制, 到临界温度

蒸气压方程: $\lg P = \frac{A}{T} + B$ $A = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R}$

克-克方程: $\lg \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$
 $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$

液-固 — 熔化与凝固

凝固点: 液固共存时, 加热吸热只能改变液固的相对量, 而温度不变, 该温度称为凝固点

凝固曲线: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f [V_{\text{m}}(l) - V_{\text{m}}(s)]}$ 固体的熔化焓
 P.S. 由于 $V_{\text{m}}(l)$ 与 $V_{\text{m}}(s)$ 相差较小, 故曲线较陡
 水的 $V_{\text{m}}(l) < V_{\text{m}}(s)$ 故其斜率为负值
 故 P 越大, 水的冰点越低

101.325 kPa 时液体的凝固点, 称为液体的正常凝固点

固-气 — 升华与沉积

升华点: 固体蒸气压与外压相等时的温度

蒸气压方程: $\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{2.303 RT} + B$ ΔH_{sub} : 固体的升华焓



扫描全能王 创建

克拉佩龙方程: 气-液平衡: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b [V_m(g) - V_m(l)]}$ T_b : 液体的沸点
 气-固: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{T_{sub} [V_m(g) - V_m(s)]}$ T_{sub} : 固体的升华点
 固-液: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T_f [V_m(l) - V_m(s)]}$ T_f : 固体的熔点

克-克方程: 由于 $V_m(g) \gg V_m(l)$, $V_m(g) \gg V_m(s)$

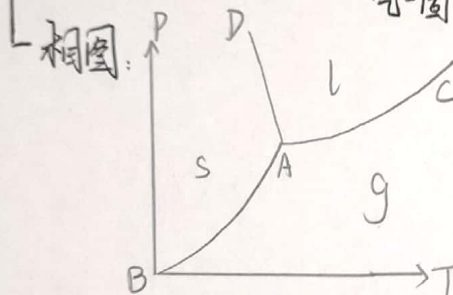
蒸气为理想气体时: $V_m = \frac{RT}{P}$, 再对克拉佩龙方程积分

液体蒸气方程: $\ln p = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + B$

固体: $\ln p = -\frac{\Delta_{sub}H}{RT} + B$

通过定积分: 气-液: $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

气-固: $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{sub}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$



AB: $g \rightleftharpoons s$ AC: $l \rightleftharpoons g$ AD: $s \rightleftharpoons l$

AC线不能无限延长, 终点为临界点, 水的临界温度 $T_c = 374^\circ C$

PS: 水的AD线斜率为负

其他一般时 $P \uparrow$, $T \uparrow$, 斜率为正

面上为各相独立存在的区域; 线上为两相平衡状态

三相点: 三个相同时存在并建立平衡, 此时的 T, P 条件为三相点
 (不一定是气固液三相)

相律: $F = C - P + 2$

F: 自由度

C: 组分数

P: 相数

溶液

溶液的浓度

质量分数

$\frac{m_{质}}{m_{质} + m_{剂}} \times 100\%$

(摩尔分数)

物质的量分数 ($x_{质}$)

$x_{质} = \frac{n_{质}}{n_{质} + n_{剂}}$

两组分体系: $x_{质} + x_{剂} = 1$

质量摩尔浓度

$b_{质} = \frac{n_{质}}{m_{剂}(kg)}$ ($mol \cdot kg^{-1}$)

注意: 计算时要用 kg!

物质的量浓度 $C_{质}$

$C_{质} = \frac{n_{质}}{V_{溶液}} mol \cdot L^{-1}$

体积分数 $\varphi_{质}$

$\varphi_{质} = \frac{V_{质}}{V_{溶液}}$

每 kg 溶剂中溶质的物质的量!

PS: 对于极稀的水溶液, 可认为 $C_A = b_A$

溶解度: 相似相溶原理

气、固在液体中一定有溶解度, 两液体可能以任意比互溶, 也可能不溶

溶解与溶剂化:

— 固溶于液: 溶解吸热, 溶剂化放热

— 气溶于液: 溶解和溶剂化均放热, 整个溶解过程放热

— 液溶于液: 无规律

影响因素

— 物质内在性质: 结构相似的固体, 熔点越低, 溶解度越大

气体, 沸点越高, 溶解度越大

— 外在因素: 由于溶解有热效应, 与 T 有关

气体还与压强有关



扫描全能王 创建

固体在液体中的溶解度

温度：取决于物质的不同

$$\ln \frac{S_{A2}}{S_{A1}} = - \frac{\Delta_{sol} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \Delta_{sol} H \text{ 有正有负}$$

压强 影响很小

P.S. 含结晶水的物质的溶解度用100g水中无水盐的克数

其溶解是吸热过程

气体在液体中的溶解度 必须注明(T, P)

气体的本性：

结构相似气体 沸点越高，溶解度越大

气体与溶剂反应或发生电离，则溶解度比较大

外界因素

温度：T↑, S↓ 气体的 ΔH_{sol} 都 < 0

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H_{sol}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{P.S. 此过程前提气体不发生其他反应}$$

压强 $\times$ Henry 定律： $C = kP \Rightarrow \frac{C_1}{P_1} = \frac{C_2}{P_2}$

适用范围：①稀溶液 ②P低于标准压强

③不发生化学反应

其他形式： $P = K_{H,x} x$ (x: 摩尔分数)

$P = C K_{H,C}$ (C: 体积摩尔浓度)

$P = b K_{H,b}$ (b: 质量摩尔浓度)

非电解质溶液

依数性

蒸气压下降：非挥发性物质稀溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压小

根据拉乌尔定律 $P = P^* x_i$

非挥发性溶质的稀溶液，蒸气压由溶剂单方面决定

$$P = P^* x_{\text{剂}} \quad \Delta P = P^* x_{\text{质}} \rightarrow \text{摩尔分数}$$

$$\Rightarrow \text{测溶质分子量} \quad \Delta P = P^* \times \frac{\frac{W_{\text{质}}}{M_{\text{质}}}}{\frac{W_{\text{剂}}}{M_{\text{剂}}} + \frac{W_{\text{质}}}{M_{\text{质}}}} \approx P^* \times \frac{W_{\text{质}}}{M_{\text{质}}} \Rightarrow M_{\text{质}} = P^* \cdot \frac{W_{\text{质}} M_{\text{剂}}}{W_{\text{剂}} \Delta P}$$

沸点升高 $\Delta T_b = k_b \times b_{\text{质}} \rightarrow \text{质量摩尔浓度}$

$\hookrightarrow$ 摩尔沸点上升常数，与溶剂性质有关

$$\Rightarrow M_{\text{质}} = \frac{k_b \times m_{\text{质}} \times 1000}{W_{\text{剂}} \times \Delta T_b} \quad k_b \text{ 单位: } K \cdot kg \cdot mol^{-1}$$

m 以 g 为单位

凝固点下降 $\Delta T_f = k_f \times b_{\text{质}}$

$$\Rightarrow M_{\text{质}} = \frac{k_f \times m_{\text{质}} \times 1000}{m_{\text{剂}} \times \Delta T_f} \quad m \text{ 以 g 为单位}$$

渗透压 $\pi = \rho g h$

$$\pi = CRT = \frac{n}{V} RT$$

$$\Rightarrow M_{\text{质}} = \frac{m_{\text{质}} \times R \times T}{\pi \times V_{\text{溶液}}}$$

对于电解质溶液： $\Delta P' = i P^* x_{\text{质}}$

$$\Delta T_b' = i k_b b_{\text{质}}$$

$$\Delta T_f' = i k_f b_{\text{质}}$$

$$\pi = i CRT$$

i: 范特霍夫因子 > 1

AB型 如 NaCl 极限值为 2

AB₂ / A₂B

3 如苯和甲苯

理想双液系

①两种结构、性质十分相似的挥发性液体
②稀溶液

$$P = P_A + P_B = P_A^* x_{A(l)} + P_B^* x_{B(l)}$$

蒸气相中蒸气压大的那组组分含量比在液相中高

$$\text{自由度 } F = C - P + 2 \quad C=2, P=2 \quad \text{此时 } F=2$$

P.S. 求 $M_{\text{质}}$: ① $M_{\text{质}} = P^* \times \frac{m_{\text{剂}} M_{\text{剂}}}{m_{\text{剂}} \Delta P}$

$$= \frac{k_b \times m_{\text{质}} \times 1000}{m_{\text{剂}} \times \Delta T_b}$$

$$= \frac{k_f \times m_{\text{质}} \times 1000}{m_{\text{剂}} \times \Delta T_f}$$

$$= \frac{m_{\text{质}} \times R \times T}{\pi \times V_{\text{溶液}}}$$

其中 m 以 g 为单位



固体

晶体结构的有序性

晶体的X射线衍射

波长为 λ 的X射线射到晶面距离为 d 的晶体上
随着入射角 θ 不同可得到强弱相间的衍射谱图

Bragg方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ (强线)

七个晶系

- 正交 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\text{BaSO}_4, \text{KNO}_3, \text{PbCO}_3$
- 菱形 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ Bi, Cd
- 三方 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $\text{BeO}, \text{石英}, \text{Be 石墨}$
- 四方 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrSiO}_4$
- 单斜 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ $\text{CuO}, \text{KClO}_4, \text{石棉}$
- 三斜 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_3\text{BO}_3$
- 立方 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\text{NaCl}, \text{CsCl}, \text{CaF}_2, \text{Cu}, \text{金刚石}$

十四种布拉维格子

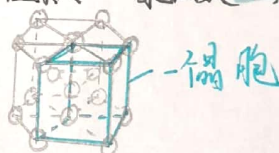
晶格: 把空间点阵看作可重复的平行六面体的小格子
是对晶体结构的抽象描述

晶胞: 与晶格对应的实际结构单元

晶体的类型

金属晶体: 球密堆积结构 空间利用率 74% 空隙率 26%

六方密堆积 配位数 12, 所含原子数为 2



立方密堆积 配位数为 12, 所含原子数为 4

简单立方堆积 6 1 空间利用率 52%

体心立方堆积 8 2 68%

离子晶体: 正负离子必须接触后才能作用

离子晶体配型取决于正负离子半径比

$r_+/r_- = 0.225 \sim 0.414$

ZnS型 配位数为 4 (金刚石)

$r_+/r_- = 0.414 \sim 0.732$

NaCl型 配位数为 6

$r_+/r_- = 0.732 \sim 1$

CsCl型 配位数为 8

离子晶体的性质 ① 离子晶体的熔点和硬度较高,

但会随着离子电荷的减小, 离子半径的增加而降低

② 离子晶体缺乏电子导电性, 电阻较大

但熔化后的离子晶体呈现较强导电性

③ 晶格能大的离子晶体易在极性很强的水中溶解

共价晶体

以其价键结合, 具有方向性和饱和性, 空间利用率较低

金刚石: 配位数为 4, 空间利用率 34%

石墨: 层内 sp^2

特性: 熔沸点高, 硬度大, 导电性差

分子晶体

作用力: 范德华力, 无方向性, 分子间紧密堆积 熔点低, 可升华, 导电性差

$\text{I}_2: a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 底心正交晶格



扫描全能王 创建

离子键: 原子间通过正负离子电性吸引

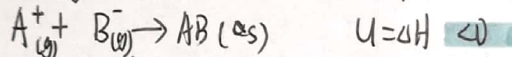
- 特点:
- 本质: 库仑力 $f \propto \frac{q_1 q_2}{r^2}$
 - 无方向性、饱和性 (但配位数是一定的)
 - 元素电负性差值越大, 离子性越强
 - 结构特征: 密堆积空隙的填充

阳离子必须与相邻的阴离子接触!!!

- 类型:
- CsCl型 $r^+/r^- = 0.732 \sim 1$ 简单立方晶胞
配位数为8, 含1个 Cs^+ 1个 Cl^-
 - NaCl型 $r^+/r^- = 0.414 \sim 0.732$ 面心立方
配位数为6, 含4个 Na^+ , 4个 Cl^- 填在八面体空隙中
 - ZnS型 $r^+/r^- = 0.225 \sim 0.414$ 面心立方
配位数为4, 含4个 Zn^{2+} 和4个 S^{2-} 填在半个四面体空隙中

强度——平衡距离处气态离子对之间总势能 $E = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} (1 - \frac{1}{n})$
 n : 波恩指数 (>1) 与离子的电子构型有关

晶格能: 气态离子形成1mol离子晶体所释放的能量



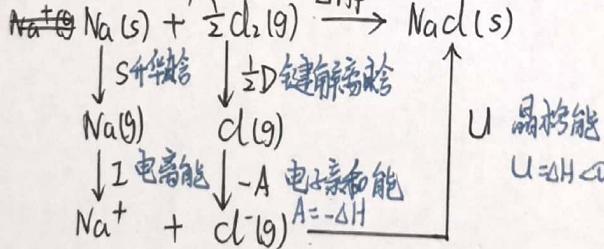
$|U| \uparrow$, 正负离子间结合力越强, 离子键越强 $\Rightarrow$ 熔沸点越高

离子晶体 $U = -\frac{Z^+ Z^- A N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} (1 - \frac{1}{n})$ A: 马德隆常数

CsCl型 $A = 1.76267$ ZnS型 $A = 1.63806$

NaCl型 $A = 1.74756$

晶格能的估算



$\Delta H_f^\circ = S + \frac{1}{2}D + I - A + U$

共价键

路易斯学说

价键理论: 只有自旋相反的一对电子才形成共价键

- 条件: ① 有单电子、自旋相反 $\Rightarrow$ 具有饱和性
- ② 原子轨道有最大程度重叠 $\Rightarrow$ 方向性

杂化轨道理论: sp^3d 杂化: 三角双锥
 sp^3d^2 : 八面体

价层电子互斥理论 (VSEPR)

分子轨道理论

- 能量匹配原则
- 对称性匹配原则
- 最大重叠原则
- 键级 = $\frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2}$

键级 $\uparrow$, 分子越稳定, 键能 $\uparrow$, 键长 $\downarrow$

P.S. 分子量 < 28 , 按N会
 有 π 成键能量低于 σ 的翻转
 分子量 > 28 不反转



扫描全能王 创建

金属键 —— 能带理论

- 满带: 已充满电子的原子轨道形成的低能量能带
- 导带: 未
- 禁带: 满带与导带之间能量间隔较大, 电子不易逾越
 - 禁带窄 $\rightarrow$ 导体
 - 禁带宽 $\rightarrow$ 绝缘体
 - 二者之间 $\rightarrow$ 半导体

分子间作用力

偶极矩 $\mu = \delta \times l$ 单位: 德拜(D) $1D = 3.336 \times 10^{-30} C \cdot m$

重合数量 距离

描述分子的极性

- 同核双原子分子: 正负电荷重心重叠
- 异核: 分子偶极矩 = 键的偶极矩
- 化学上规定方向: 由正到负
- 多原子分子分子偶极矩 = 各键偶极矩矢量和

范德华力: ① 永远有 ② 短程作用, 强度 $\propto r^{-6}$ ③ 弱相互作用 ④ 无方向性、饱和性

- 取向力(取向力): 极性与极性之间
通过改变极性分子在空间取向而在偶极矩上产生的力
- 诱导力(德拜力): 极性与非极性、极性与极性
分子在其他分子电场作用下形成诱导偶极
- 色散力(伦敦力): 分子间都存在
某一瞬间电子与核的相对位移, 产生瞬间偶极
 $\rightarrow$ 产生瞬时诱导偶极

	取向力	诱导力	色散力 (仅极少数强极性分子 HF, H ₂ O 外, 大多数以色散力为主)
极性分子之间	✓	✓	✓
极性与非极性	X	✓	✓
非极性分子之间	X	X	✓

影响因素:

- 取向力: ① 与分子偶极矩的平方成正比
② 与温度有关
- 诱导力: ① 与分子偶极矩的平方成正比
② 与被诱导分子本身的变形性有关
- 色散力: ① 与相互作用分子的变形性有关
分子体积越大, 变形性越大, 色散力个
② 随分子量个而个

氢键: 比化学键弱但比范德华力强 N...O, F

N-H...N, F-H...F, O-H...O, N-H...O, O-H...F

键长: X-H...Y 中, 从 X 原子中心到 Y 原子中心的距离

键能: 将 X-H...Y-R 分解为 X-H 和 Y-R 的能量, 一般 20~40 kJ/mol
氢键强弱与 X, Y 电负性和相对大小有关

方向性和饱和性 — 氢键在一条直线上, X, Y 尽可能远离, 键角接近 180°

氢键中 H 的配位数一般为 2

p.s. 在固态中, 氢键可以是折线形, 配位数 2/3
但效率很低



扫描全能王 创建

光的本质

波动性
微粒性

普朗克能量量子化 $E = nh\nu$ $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
光电效应 $h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2$ 动能 $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

氢原子光谱

巴尔麦公式 $\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$ $n = 3, 4, 5, 6, 7$
 $B = 364.56 \text{ nm}$
里德伯公式 $\frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$ $R = 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 里德伯常数

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$	赖曼系	远紫外区
$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \dots$	巴尔麦系	可见光区
$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$	帕邢系	近红外区
$n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$	布拉克系	红外区
$n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$	芬德系	红外区

Bohr氢原子理论

两个重要假设

量子化条件 电子只能在若干固定轨道上运动, 在这些轨道上电子不辐射能量
其角动量 $L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$
则定态轨道半径 $r = n \frac{h}{2\pi m v}$
频率条件 只有电子从高能级向低能级跃迁时才能以光子形式放出能量
 $\Delta E = h\nu = E_2 - E_1$ $\nu = \frac{c}{\lambda}$
 $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

计算氢原子各定态轨道半径和能量

半径 由于向心力等于离心力 又有 $m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$ $V = \frac{nh}{2\pi m_e r}$
 $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$ Z : 原子核电荷数 V : 电子速度
 $\Rightarrow r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{2\pi^2 m_e e^2} = a_0 \frac{n^2}{Z}$ ($a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{2\pi^2 m_e e^2}$)
 $a_0 = 52.91775 \text{ pm}$
 r 与 n^2 成正比, 与核电荷 Z 成反比

能量 $E = E_k + E_p$
 $= \frac{1}{2} m_e v^2 + (-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r})$ $V = \frac{nh}{2\pi m_e r}$
 $= \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$
将 $r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{2\pi^2 m_e e^2}$ 代入
 $E = -\frac{Z^2}{2n^2} (\frac{m_e e^4}{4h^2 \epsilon_0^2}) = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h$
 $\star E = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h$ $E_h = 1 \text{ a.u.} = 27.2 \text{ eV}$
(或 $\star E = -\frac{Z^2}{n^2} E'$ $E' = 13.6 \text{ eV}$)

可以解释 H 及 He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} 等类氢原子光谱 $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
 $\therefore \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{Z^2 E_h}{2hc} (\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$

波粒二象性

德布罗意 $\lambda = \frac{h}{mv}$
微观粒子: α 粒子, 电子, 质子, 中子, 原子等实物微粒
电子衍射实验 $\Rightarrow$ 证明具有波动性
由 $p = mv = \frac{h}{\lambda}$
 $2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$ 或 $mvr = n \frac{h}{2\pi}$

不确定性原理

$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{h}{2\pi}$



扫描全能王 创建

氢原子的量子力学模型

薛定谔波动方程 $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) \psi + V\psi = E\psi \rightarrow$ 电子总能量

对于氢原子或单电子离子 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 核外电子运动波函数 电子势能

对于氢原子和类氢原子, 波函数可以分为两部分

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$: 径函数, 由 n, l 决定, 随距离 r 变化

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: 角函数, 由 l, m 决定, 随 θ, φ 变化 单电子原子电子能量仅由 n 决定

四个绕核量子数

n : 主量子数 $n=1, 2, 3, \dots \infty$ 描述原子中电子出现几率最大处离核远近

l : 角量子数 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ $M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$ 决定原子轨道能量高低的主要因素
s p d f g h i ... 决定轨道形状 多电子原子中影响电子能量

(空间量子数) $0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \dots$

m : 磁量子数 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 反映原子轨道在空间上的取向

m_s : 自旋量子数 $m_s = +\frac{1}{2}$ 个正向 $-\frac{1}{2}$ 个反向 电子自旋方向

ψ : 电子的一种运动状态

ψ^2 : 核外空间某处电子出现的几率密度 $\psi^2 \propto \rho$

在体积为 $d\tau = dx dy dz$ 的空间内发现电子的几率 $W = \psi^2 d\tau$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 d\tau = 1$$

单作厚度球壳出现电子几率为 $4\pi r^2 R^2(r)$

径节面数 $= n - l - 1$

径节面 $R(r) = 0$

角节面数 $= l$

角节面 $Y = 0$

$\Rightarrow$ 总节面数 $=$ 径 + 角 $= n - 1$

P.S. p_z 轨道在 z 轴方向角度几率密度最大

$\theta = 90^\circ$ 的与 z 轴垂直的切面为 p_z 轨道角节面

p_x x

p_y y

能量: 单电子原子中电子运动状态仅由主量子数 n 决定

多电子原子中还和 l 有关

多电子原子

中心场近似: 只考察一个电子的运动, 而把原子核及其它 $Z-1$ 个电子对它的库仑排斥看作一个正电荷 Z^* 对它的库仑吸引

$$V = -\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

由 n, l, m, m_s 共同决定

屏蔽效应 $Z^* = Z - \sigma$ σ : 屏蔽常数

斯莱特规则

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)

• 右边的对左边的无屏蔽作用

• 同一轨道组内, 除 (1s) 组为 0.3 外, 其它各轨道组均为 0.35

• 主量子数为 $n+1$ 的对 (ns, np) 为 0.85

$\leq n-2$

1.00

• 处于 $(nd), (nf)$ 左边的对 (nd) 或 (nf) 均为 1.00

有效主量子数 n^* 1 2 3 3.7 4.0 4.2

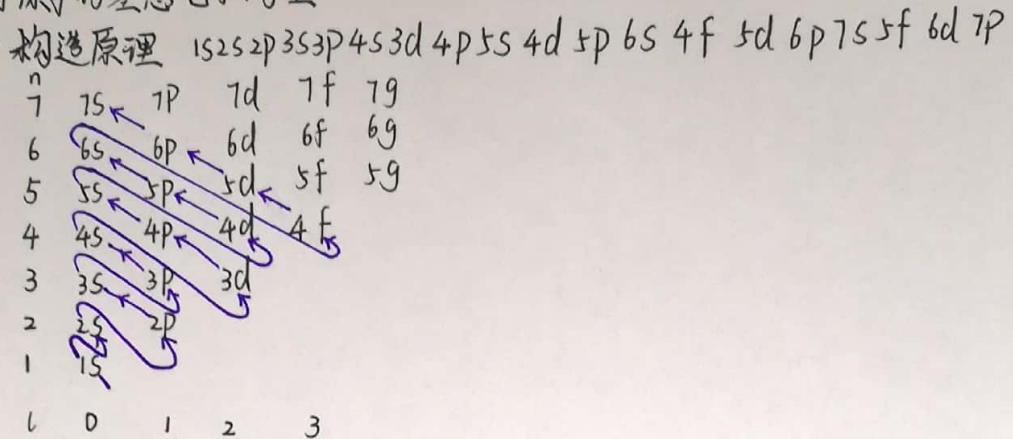
n 1 2 3 4 5 6



扫描全能王 创建

穿透作用 穿透能力 $ns > np > nd > nf \Rightarrow$ 屏蔽作用 $\sigma_{ns} < \sigma_{np} < \sigma_{nd} < \sigma_{nf}$

多电子原子的基态电子构型



泡里原理: 原子中不存在四个量子数完全相同的两个电子
每个轨道最多只能容纳2个自旋相反的电子

能量最低原理: 在不违反泡里原理的前提下, 电子优先进入能量最低的轨道

洪特规则: 第一规则: 电子优先按自旋平行的方式单独占有轨道, 而后再配对

第二规则: 半充满/全充满能量较低, 更稳定

P.S. 顺磁性: 含有未成对电子在磁场中会受吸引的性质

注意: Cr: $[Ar]3d^5 4s^1$ Mo: $[Kr]4d^5 5s^1$ Cu: $[Ar]3d^{10} 4s^1$

Ag: $[Kr]4d^{10} 5s^1$ Au: $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

有些原子由于轨道能量相对大小, 也会采用 $(n-1)d^4 ns^1$, $(n-1)d^7 ns^1$

eg. Nb: $[Kr]4d^4 5s^1$ Ru: $[Kr]4d^7 5s^1$ Rh: $[Kr]4d^8 5s^1$

Pt: $[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$ Pb: $[Kr]4d^{10}$

元素周期表

元素周期律

原子半径

共价半径: 同种元素两个原子以共价单键结合时两原子核间距一半

金属半径: 金属晶格中相邻金属原子核间距一半

范德华半径: 相邻两个分子中相互接触的两个原子核间距一半

一般范德华半径 > 金属半径 > 共价半径

半径变化规律

主族: 从上到下 ↑

副族: 从上到下增加幅度较小 (尤其五、六周期)

源子半径系缩窄效应

短周期元素 从左到右 ↓

长周期元素 主族元素同短周期

过渡元素, 内过渡元素 幅度较小

I 电离能

同族从上到下 ↓

同周期从左到右 ↑ He 最大, Cs 最小

具有 ns^2 , $ns^2 np^3$ 具有较大电离能

Be, N, Mg, P 反常

第四周期d区元素缩窄使p区元素的I, 和第三周期同族元素I, 接近

镧系缩窄使第六周期从Hf到Pb的I, 比第五周期同族元素I, 大

A 电子亲和能

A 为正 表示放出能量 A 为负 表示吸收能量

电中性原子第一电子亲和能通常为正

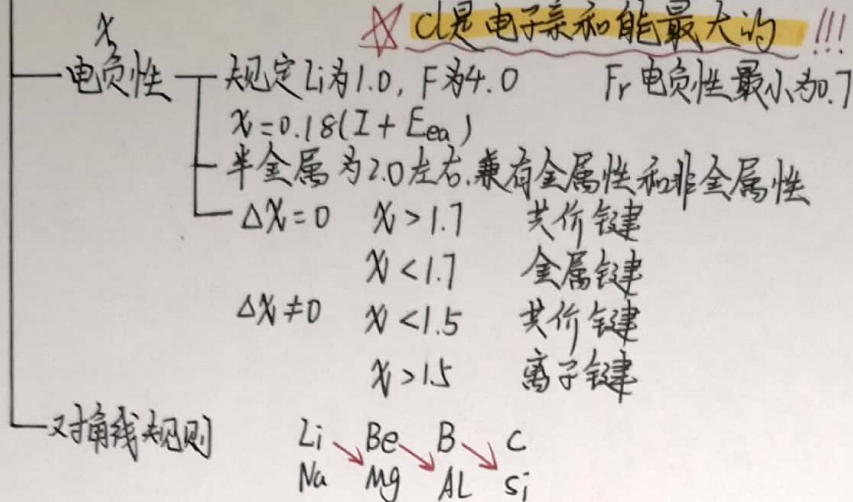
稀有气体 A₁ 为负



扫描全能王 创建

变化规律 稀有气体为0, 第2, 12族有类似情况
第2周期 B, C, N, O, F 的A, 比第3周期同族元素小

Cl是电子亲和能最大的!!!



热力学

热力学没有时间概念，只关注从初始到最终状态变化的净结果

一. 热力学第一定律

(一) 热力学术语和基本概念

1. 体系与环境

体系 + 环境 = 宇宙

按“需要”划分研究对象

三种体系：
敞开体系
封闭体系
孤立体系

物质、能量交换

无物质交换 只有能量交换

敞开
封闭
孤立
体系
↓
环境

(假想的, 不存在)

(可认为宇宙是孤立的)

2. 状态和状态函数

状态函数只与始、终态有关！与途径无关

性质：广延性质：有加和性 eg. V, C_p, U, H, S, G → 即此物理量与物质的量成正比

强度性质：均匀，与 n 无关 eg. $P, T, C_{\text{浓}}$

3. 过程和途径

4. 内能：体系各种形式能量总和

U 绝对值不可知， ΔU 可测！

5. 热和功

不是状态函数！与方式有关 热：因温差传递的能量

- ① 显热 —— 交换热量时只发生温度的变化 相变热
潜热 —— 仅发生相变/化变，无温度变化 反应热
摩尔热容 C —— 1mol 物质升高 1°C 所需热量 P.S. 只升高温度！不发生反应，无物态变化

C_v 恒容热容

C_p 恒压热容

对固体、液体 二者差别不大

对气体： $C_p > C_v$ (恒压升温需要对外膨胀做功，对外做功

要消耗更多能量)

· 比热容 1g 物质升 1°C J/g

· 单原子气体： $C_v = \frac{3}{2}R$ $C_p = \frac{5}{2}R$

· 双原子气体： $C_v = \frac{5}{2}R$ $C_p = \frac{7}{2}R$

· 对理想气体 $C_p = C_v + R$

· 热量变化：恒压： $Q_p = nC_p\Delta T$ (P.S. 类似比热容 $Q = cm\Delta T$)

恒容： $Q_v = nC_v\Delta T$

② 功：除热以外其他能量 / 压缩-体积功：膨胀功和压缩功

有用功

(二) 热力学第一定律

能量守恒定律 $\Delta U = Q - W$

Q ：吸热为+

放热为-

W 对外做功为+

环境对体系做功为-

体积功 $W = P_{\text{外}} \cdot \Delta V$



扫描全能王 创建

可逆过程与最大功

1. 体积功 $W = P_{\text{外}} \cdot \Delta V$

2. 膨胀次数越多, 做功越大

$$W = \int (P_{\text{体}} - dp) \times dV$$

$$P_{\text{体}} - dp \approx P_{\text{体}} \quad P_{\text{体}} = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

压缩次数越多, 做功越少

操作次数越多, 两过程差距越小, 无穷多次, 二者相等

3. 可逆过程

$A \rightarrow B \rightarrow A$ 而环境无功损失的过程

$$\Delta T = 0 \quad \Delta U = 0 \quad W = q \quad \text{热全部转化为功}$$

特点: ① 无限小变化, 无限接近平衡

② 无限慢

③ 环境和体系同时复原

④ 理想过程

4. 理想气体的可逆过程

等容

$$\Delta V = 0 \quad W = 0 \quad \Delta U = nC_V \Delta T$$

等压

$$\Delta P = 0 \quad W = P \Delta V \quad q = nC_p \Delta T \quad P = \frac{nR \Delta T}{\Delta V}$$

$$\Delta U = nC_p \Delta T - P \Delta V = nC_V \Delta T$$

等温

$$\Delta T = 0 \quad \Delta U = 0 \quad q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{理想气体内能只与 } T \text{ 有关})$$

绝热

$$q = 0 \quad \Delta U = -W = nC_V \Delta T$$

↓

$$\Delta U = nC_V \Delta T$$



热化学 2.1 焓与焓变

一. 焓

恒压, 体系只做体积功

$$\Delta U = Q_p - W = Q_p - P_{\text{外}} \Delta V$$

$$(P_1 = P_2 = P_{\text{外}})$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = U_2 + P_{\text{外}} V_2 - U_1 - P_{\text{外}} V_1 \\ = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$\text{引入 } H = U + PV$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 \Rightarrow \text{焓变} \quad \Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\Delta H = Q_p = n C_p \Delta T \quad (\text{恒压, 只做体积功!}) \quad \text{无论什么过程, 理想气体}$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

对于一个反应: 反应物(T, k) $\rightarrow$ 产物(T, k)

$$\text{恒压下, 反应热 } Q = Q_p = \Delta H$$

$$\text{恒容} \quad Q = Q_v = \Delta U$$

二. 反应热的测定

1. 绝热卡计 恒压下 $\Rightarrow Q_p$ 在恒压条件下

用于一般溶液反应的热效应

$$Q_p = cm\Delta t + C\Delta t = (cm + C)\Delta t$$

量热计常数 (量热计升高1°C所需热量)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad \text{对于固、液, } \Delta(PV) \approx 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

2. 弹式卡计

测定燃烧热

反应过程中总体积可认为不变 $\Rightarrow$ 恒容反应热 Q_v

$$Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}} = 4.18 m \Delta t + C \Delta t$$

须标定, 常用苯甲酸 $C = 3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 冰卡计

反应中温度不变 $\Rightarrow$ 等温反应热 Q

反应放热使0°C冰融化成为0°C水

$$\frac{\Delta V}{Q} = -0.278 \text{ cm}^3 / \text{kJ}$$

P.S. 对于涉及气态的恒温反应

$$P_1 V_1 = n_{\text{g}1} RT \quad P_2 V_2 = n_{\text{g}2} RT$$

$$\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = n_{\text{g}2} RT - n_{\text{g}1} RT = \Delta n_{\text{g}} RT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n_{\text{g}} RT$$



热化学方程式

1. 标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\theta$

- 与聚集状态有关
- 与化学计量数有关
- θ 只与P有关, 与T无关
- 放热为-, 吸热为+

2. 盖斯定律

化学反应焓变的计算

$$\Delta H = \sum H_{\text{生成物}} - \sum H_{\text{反应物}}$$

1. 用标准生成焓计算 $\Delta_f H^\theta$ P.S. 规定H⁺的 $\Delta_f H^\theta = 0$, 其他离子依此计算

· 一定温度的标准态条件下, 由热力学稳定单质反应生成1mol化合物的焓变

P.S. 所有稳定单质 $\Delta_f H^\theta = 0$! e.g. O₂(g), Br₂(l), C(石墨), P(白磷), S(s)

· 用 $\Delta_f H^\theta$ 算反应的标态摩尔反应热: $\Delta_r H^\theta = \sum n_i \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \sum n_i \Delta_f H_m^\theta(\text{反应物})$

2. 用键焓估算反应焓变 P.S. 键焓在不同物质中不同, 这里取平均值

· 一定温度的标准态条件下, 气体分子断开1mol键生成气态原子/自由基时发生的焓变 B.E.

· 键解离焓 D 键焓是许多键解离焓的平均值

键焓都为正值!!!

· 注: ① 断开1mol键指任何键, 单双三均可

② 只能用于气体焓变计算!

③ 对双原子分子 D = B.E.

· 用B.E.算 $\Delta_r H^\theta$ $\Delta_r H^\theta = \sum (B.E.)_{\text{反应物}} - \sum (B.E.)_{\text{生成物}}$ / $\Delta H^\theta = \sum (B.E.)_{\text{断裂的键}} - \sum (B.E.)_{\text{生成的键}}$

3. 用标准燃烧热计算焓变

· 一定温度标准态下, 1mol物质在O₂助燃下完全燃烧变成稳定产物的焓变 $\Delta_c H^\theta$

注: · 一般为有机物 $\Delta_c H^\theta < 0$

· O₂和稳定产物 $\Delta_c H^\theta = 0$

· $\Delta_r H_m^\theta = \sum n_i \Delta_c H_m^\theta(\text{反应物}) - \sum n_i \Delta_c H_m^\theta(\text{生成物})$

4. 原子化焓

· 由热力学稳定单质生成1mol气态原子的焓变 (即相当于原子的标准生成焓)

P.S. 非标准状态下, T, P对 ΔH 影响不大, 可用标态下计算



熵和熵变

一. 熵 描述体系离散度/混乱度

1. 体系混乱度↑, 熵↑

分子数越多, 体系微观状态数越多, 熵越大

2. $S = k_B \ln \Omega \rightarrow$ 微观状态数 (混乱度)

↳ 分熵体常数

3. 影响因素

温度 $T \uparrow S \uparrow$

压强 $p \uparrow S \downarrow$

物质聚变态 $S_{\text{固}} < S_{\text{液}} < S_{\text{气}}$

分子结构复杂性 结构相似时, 分子量↑, 原子数↑, $S \uparrow$

结构对称性 同分异构体, 结构越对称, $S \downarrow$

二. 熵变

1. 热与离散度

a. $T \uparrow, S \uparrow$

b. $S \uparrow$ 要克服外力做功 热 $\rightarrow$ 功, $S \downarrow$ 要压缩 功 $\rightarrow$ 热

2. $\Delta S = \frac{Q_{\text{可逆}}}{T}$ (J/K) 熵变为等温可逆过程的热温比

$$Q_{\text{可逆}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{可逆}}}{T} = nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

3. 几种熵变的计算

a. 绝热过程 $\Delta S = 0$

b. 变温过程 $\Rightarrow$ 无数个等温和绝热过程的累加

1. 恒压过程 $\Delta S = \int \frac{\delta Q_p}{T} = \int \frac{n C_p}{T} dT = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

2. 恒容过程 $\Delta S = \int \frac{\delta Q_v}{T} = \int \frac{n C_v}{T} dT = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

c. 等温过程

1. 理想气体: $Q_{\text{可逆}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

2. 相变过程: $Q_{\text{可}} = Q_p = \Delta H_{\text{相变}}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T}$$

P.S. 一般忽略 T 对 ΔS 影响
非相变点, 温度用相变点算

d. 循环过程 $\Delta S = 0$ 体系完全恢复

e. 化学反应 $\Delta S_r^\theta = \sum n_i S_r^\theta (\text{生成物}) - \sum n_i S_r^\theta (\text{反应物})$

4. 热力学第三定律

· 热力学绝对0度时, 一切纯物质的理想晶体熵为0

· 绝对熵 $\Delta S = S_{T_k} - S_{T_k} = S_{T_k} = S$

标准熵 T_k 、标准下 1mol 物质的绝对熵

$$\Delta S^\theta = \sum n_i S^\theta (\text{生成物}) - \sum n_i S^\theta (\text{反应物})$$



5. 标准生成焓
一定温度和标志下, 由热力学稳定单质反应生成 1mol 化合物时的焓变 ΔS_f^θ

自由能

1. 热力学第二定律

孤立体系中, 一切实际能发生的过程 $S_{孤} > 0$

$\Delta S_{孤} > 0 \Rightarrow$ 自发过程

$\Delta S_{孤} = 0 \Rightarrow$ 可逆过程

2. 熵: ① 标志热转化为功的程度

② 描述系统不肯定度

③ 宏观状态的多样性

3. $\Delta S_{体} = \frac{Q_{可}}{T_{体}} \quad \Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T_{环}}$

$Q_{环} = -Q_{体}$

$\Rightarrow \Delta S_{总孤} = \frac{Q_{可}}{T_{体}} - \frac{Q_{体}}{T_{环}} = \Delta S_{体} - \frac{Q_{体}}{T_{环}}$

恒温下 $T_{体} = T_{环} = T$

4. 自由能

在恒温、恒压, 体系不做非体积功时, $Q_{体} = Q_p = \Delta H$

$\Rightarrow S_{孤} = \Delta S_{体} - \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T S_{孤} = T \Delta S_{体} - \Delta H = T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1)$

$G = H - TS \quad \Delta G < 0$ 自发 $\Delta G > 0$ 不自发 $\Delta G = 0$ 可逆

