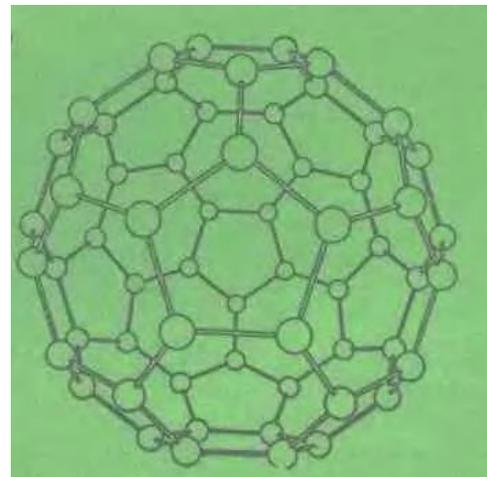
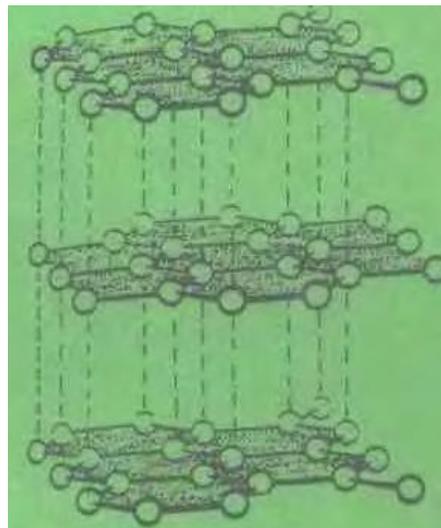
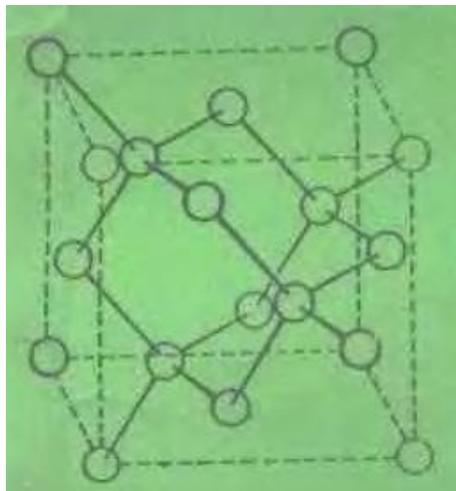


普通化学 A (上)





复习

理想气体状态方程和道尔顿分压定律

理想气体 状态方程	$pV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad M = \rho \frac{RT}{p}$
分压定律	$P_{\text{总}} = P_A + P_B \quad (T, V_{\text{总}} \text{ 恒定}) \quad P_A = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}}$
	$V_{\text{总}} = V_A + V_B \quad (T, p_{\text{总}} \text{ 恒定}) \quad V_A = \frac{n_A RT}{P_{\text{总}}}$
	$P_i V_{\text{总}} = P_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad (T, V_{\text{总}} / P_{\text{总}} \text{ 一定})$



理想气体状态方程

理想气体：分子间无作用力、分子无体积的抽象气体。

理想气体状态方程：

$$PV = nRT$$

两点基本假设：

- (1) 气体分子间除了弹性碰撞外，无其它相互作用力；
- (2) 分子自身的体积很小，与气体所占体积相比，可忽略

实际气体：分子本身是有体积的，它们占有容器的一部分空间。而且分子间存在着某种吸引力（气体能液化的事实可说明）。



理想气体状态方程实际运用注意事项

T: 热力学温度（或绝对温度），K

$$T (\text{K}) = 273.15 + t (\text{°C})$$

n: 在 $PV = nRT$ 中，n 的单位只能是 mol

R: 摩尔气体常数（量纲， $R = PV/(nT)$ ）

$$8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

单位的匹配：T — K，n — mol

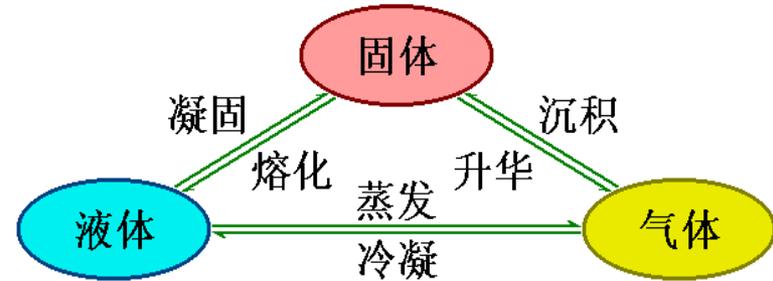
P: Pa kPa atm

V: m³ L L

R: 8.314 8.314 0.08206



单组分体系六种相变



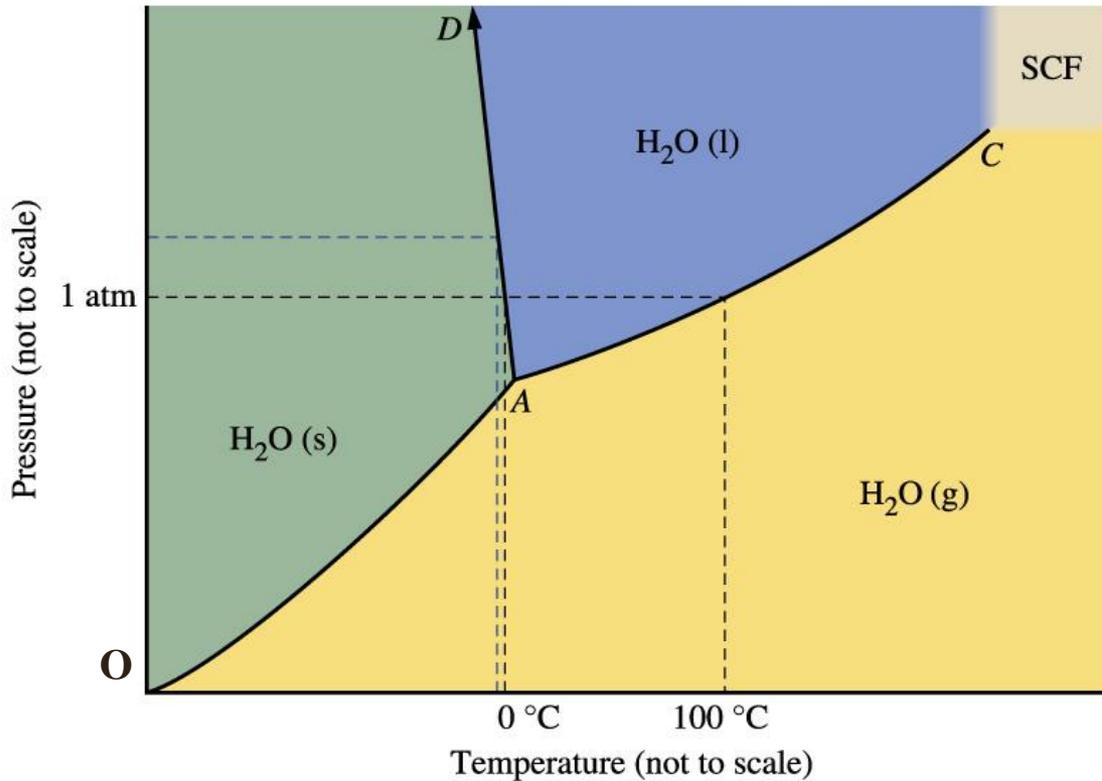
饱和蒸气压：一定温度下，气-液两相达平衡时蒸气相的压强称为液体在该温度下的饱和蒸气压。简称蒸气压。**同种液体的蒸气压只与温度有关。**

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

相图：点、线、面的意义



水的相图 (面、线、点所代表的含义)



面：相图的整个画面被三条曲线分成三个区域，分别为固相、液相、气相独立存在的区域

线：线上的每一点表示相邻两相共存并处于平衡状态。

如AC线： $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ ，水的蒸气压曲线或水的沸点与外压的关系曲线。

A点，三相点，三相共存



- **永久气体** :永久气体临界温度 (T_c) 低于室温 (室温是指 25°C , 即 298.15 K) , 在室温条件下, 不论怎样加大压强, 这些气体都不会液化, 如 He 、 CH_4 、 H_2 、 O_2 、 N_2 等。
如: He 的 T_c 为 5.19 K , CH_4 的 T_c 为 190.56 K 。
- **可凝聚气体 (可液化气体)** :可凝聚气体的 $T_c >$ 室温, 室温加压可以液化, 减压即可气化。如: CO_2 , Cl_2 , C_3H_8 , NH_3 , C_4H_8 等。
如: CO_2 的 T_c 为 304.2 K , C_4H_8 的 T_c 为 425.2 K 。



Raoult定律: $P = P^{\circ} \times x_{\text{剂}}$

P : 溶剂产生的蒸气压 (即溶液产生的蒸气压)

P° : 纯溶剂的蒸气压

$x_{\text{剂}}$: 稀溶液中溶剂的摩尔分数

一定温度下, 溶液中各挥发性组分的蒸气压和它们在溶液中的摩尔分数成正比, 比例常数就是该温度下纯组分的蒸气压 P°

亨利定律: $\frac{P}{X} = K_{H,x}$ $\frac{P}{c} = K_{H,c}$ $\frac{P}{b} = K_{H,b}$

一定温度下, 当稀溶液中的挥发性溶质和它的蒸气达平衡时, 溶质在蒸气相的分压和它在溶液中的浓度 (溶解度) 之比等于常数



非电解质稀溶液的依数性：

1. 蒸气压的下降 (ΔP) $\Delta P = P^{\circ} \times x_{\text{质}}$ (Raoult定律)

2. 沸点升高 (ΔT_b) $\Delta T_b = K_b \times b_{\text{质}}$ (b为质量摩尔浓度, **mol/kg**)

3. 凝固点降低 (ΔT_f) $\Delta T_f = K_f \times b_{\text{质}}$

4. 溶液的渗透压 (Π)

$$\Pi = c \times R \times T = \frac{n}{V} \times R \times T = \frac{W_{\text{质}}}{V_{\text{溶液}}} \times R \times T$$

(c为体积摩尔浓度, **mol/L**)



四个量子数

四个量子数 n, l, m, m_s 可规定原子中每个电子的运动状态：

- 1) 主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近；
- 2) 角量子数 l 决定电子轨道的形状（球形、哑铃、花瓣），在多电子原子中也影响电子的能量；
- 3) 磁量子数 m 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向不同（如 P_x, P_y, P_z ）；
- 4) 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。

n -----主量子数； $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots \dots \dots \infty$

l -----角量子数； $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots \dots n - 1$

m -----磁量子数； $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \dots \dots \pm l$



多电子原子的基态电子构型排布基本原理

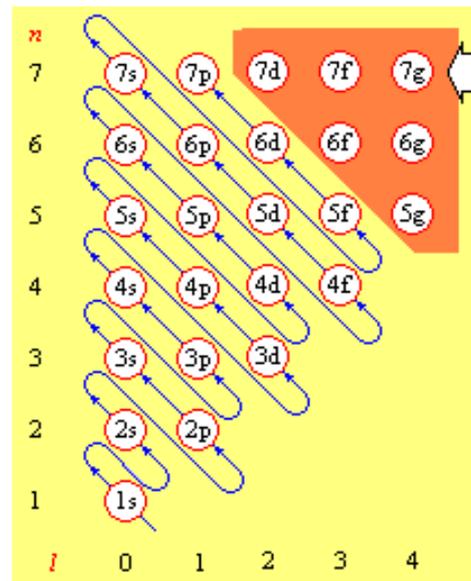
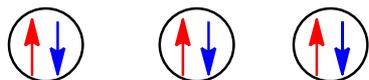
1) 构造原理

$(1s)(2s2p)(3s3p)(4s3d4p)(5s4d5p)(6s4f5d6p)(7s5f6d7p)$

2) Pauli不相容原理

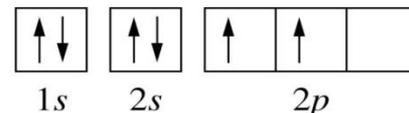
由三个量子数决定的原子轨道仅可容纳2个自旋相反的电子

如p轨道



3) Hund规则

第一规则：在填充主量子数和角量子数相同的各个轨道时，电子总是先按自旋平行的方式单独地占有各个轨道，而后再配对



第二规则：角量子数相同的轨道组处于半充满或全充满状态时，体系的能量低，这二种状态相对比较稳定 如：Cr: $[Ar]3d^5 4s^1$; Cu: $[Ar]3d^{10} 4s^1$



顺磁性：具有不成对电子（成单电子），不成对电子数越多，原子（或离子）的顺磁性越大。

O $1s^2 2s^2 2p^4$ (\checkmark , 2个不成对电子)

Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ (\checkmark , 4个不成对电子)

Cu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (\checkmark , 1个不成对电子)

Cu^+ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ (\times , 没有不成对电子)



元素周期表

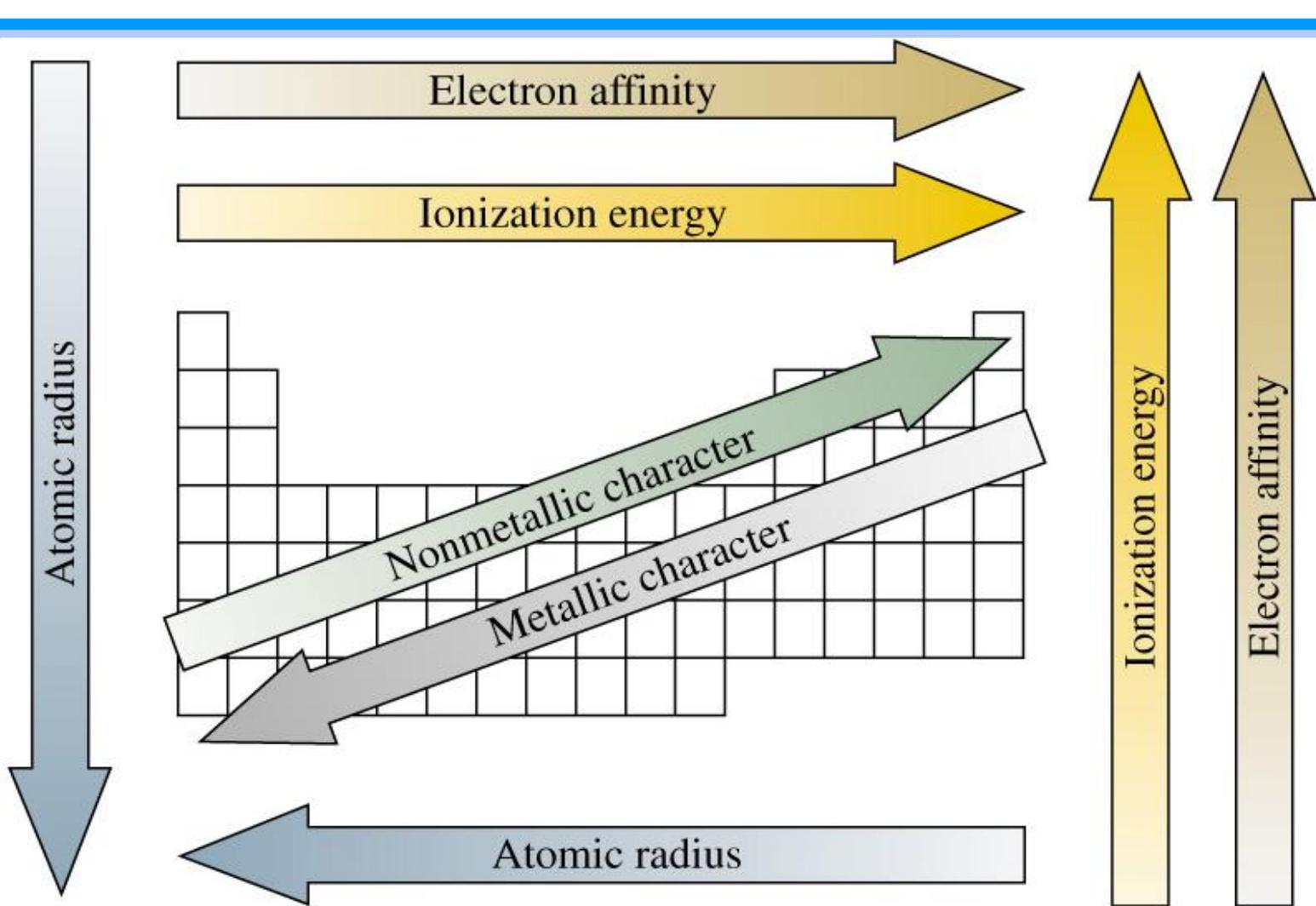
Main-group elements

s block		Transition elements										p block					
1												18					
(1s)												(1s)					
1	2											13	14	15	16	17	18
H	He											5	6	7	8	9	10
(2s)												(2p)					
3	4											B	C	N	O	F	Ne
Li	Be											13	14	15	16	17	18
(3s)		d block										(3p)					
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
(4s)												(4p)					
19	20	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
(5s)												(5p)					
37	38	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
(6s)												(6p)					
55	56	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
(7s)												(6d)					
87	88	Ac†	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
Fr	Ra	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						

要求：第一到第四周期元素和所有主族元素的原子序数、元素符号、基态电子构型（电子排布式）、电子构型的轨道图式。



元素性质的周期性总结



箭头方向为增大方向！！



特征	σ 键	π 键
原子轨道重叠方式	沿键轴方向 “头碰头”重叠	沿键轴方向 “肩并肩”重叠
原子轨道重叠部位	两原子核之间， 在键轴处	键轴上方和下方， 键轴处为零
原子轨道重叠程度	大	小
键的强度	较大	较小
化学活泼性	不活泼	活泼



杂化轨道理论

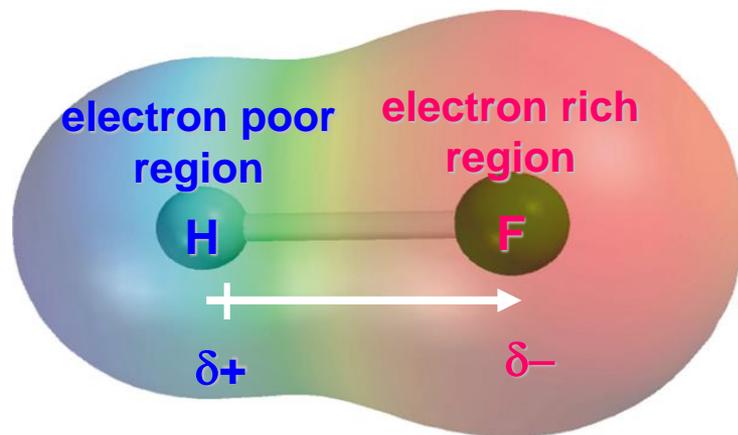
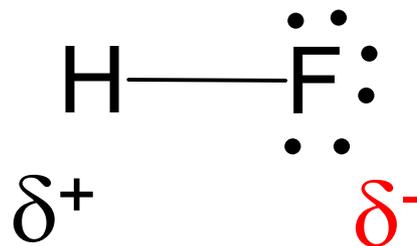
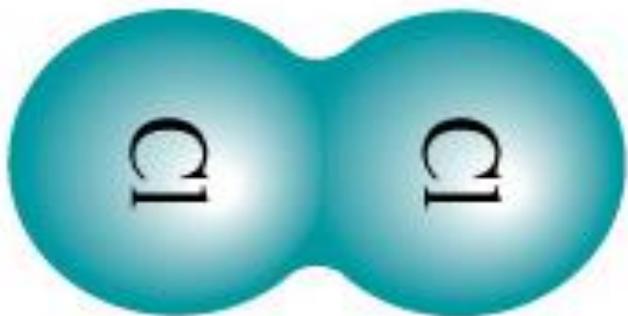
杂化轨道	键角	杂化轨道的空间指向	实例
sp	180°	直线形	BeCl_2
sp^2	120°	平面三角形	BF_3
sp^3	$109^\circ 28'$	四面体	CH_4
sp^3d	90° 120°	<u>三角双锥</u>	PCl_5
sp^3d^2	90°	<u>八面体</u>	SF_6

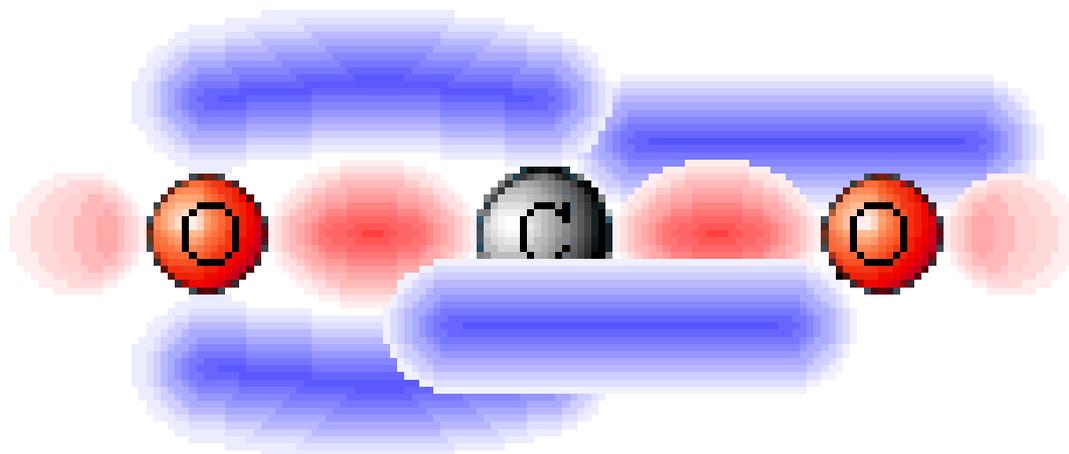


键的极性

非极性共价键：同种原子吸引共用电子对的能力相等，成键电子对匀称地分布在两核之间，不偏向任何一个原子

极性共价键或极性键：成键电子对在其中一个原子周围出现几率大的共价键。





sp



线性对称分子，无极性



价层电子对互斥理论 (VSEPR法)

中心原子价层电子对数 = (中心原子的价电子数 + 与中心原子成键的配位原子数 + |负离子电荷数| - 正离子电荷数) / 2

➤ 中心原子的价电子数？

主族元素为中心原子，其价电子数=族序数

(2A: 2; 3A: 3; 4A: 4; 5A: 5; 6A: 6; 7A: 7; 8A: 8)

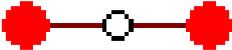
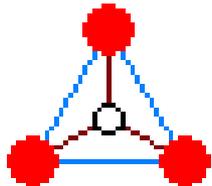
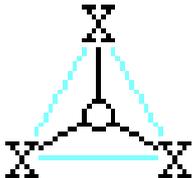
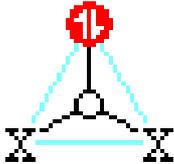
➤ 与中心原子成键的配位原子，每个配位原子提供一个电子，但是O族元素 (O、S、Se、Te) 作为成键原子，不提供电子。

➤ 成键原子与中心原子形成1个双键，则扣1，形成叁键，则扣2，但O、S、Se、Te与中心原子形成双键，则不扣。

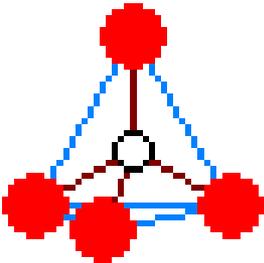
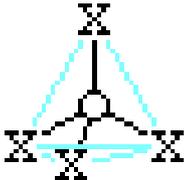
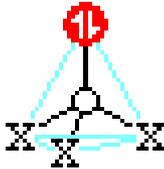
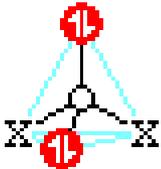
➤ 2.5 → 3 1.5 → 2 单电子算成一对电子



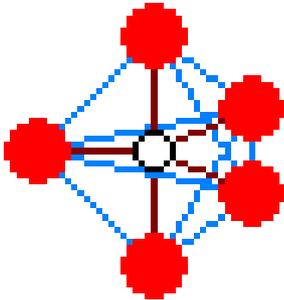
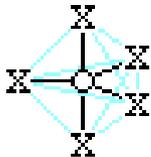
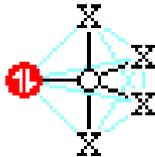
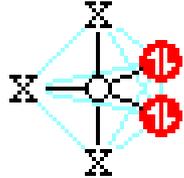
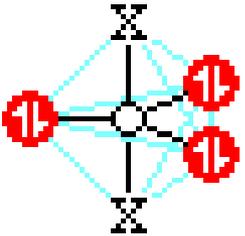
分子结构按价层电子对排斥模型的分类

价层电子对总数	价层电子对的空间排列	分子式	分子结构	
2 (sp)	 直线形	AX_2	$X-O-X$ 直线形	
3 (sp ²)	 平面三角形	AX_3		平面三角形
		AX_2E		V形

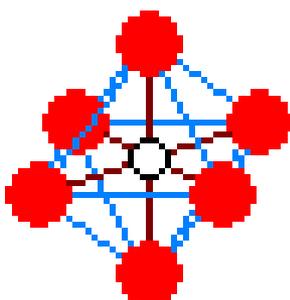
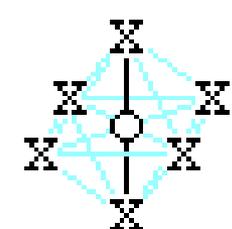
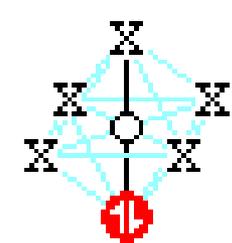
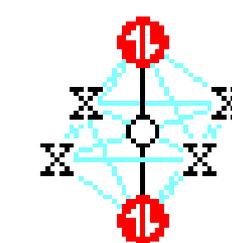


价层电子对总数	价层电子对的空间排列	分子式	分子结构	
4 (sp^3)	 四面体	AX_4		四面体
		AX_3E		三角锥
		AX_2E_2		V形



价层电子对总数	价层电子对的空间排列	分子式	分子结构	
5 (sp^3d)	 <p>三角双锥</p>	AX_5		三角双锥
		AX_4E		翘翘板形
		AX_3E_2		T形
		AX_2E_3		直线形



价层电子对总数	价层电子对的空间排列	分子式	分子结构	
6 (sp^3d^2)	 八面体	AX_6		八面体
		AX_5E		四方锥
		AX_4E_2		平面正方形

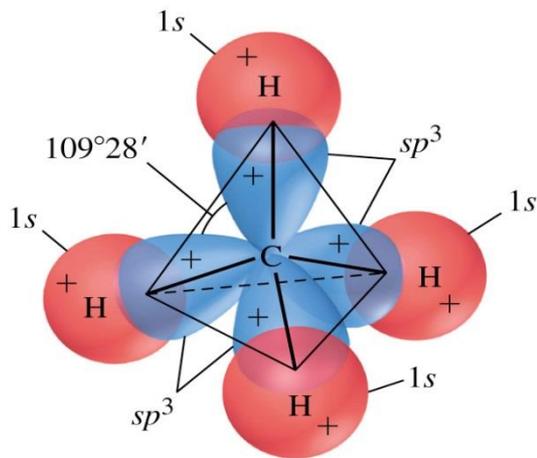


价层电子对排斥规则(P118)

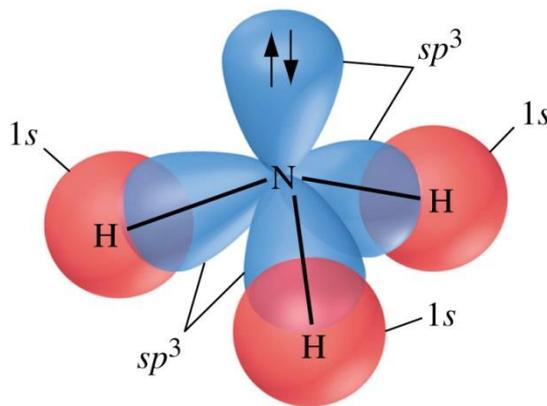
规则一：

孤电子对对孤电子对的排斥 > 孤电子对对成键电子对的排斥 > 成键电子对对成键电子对的排斥

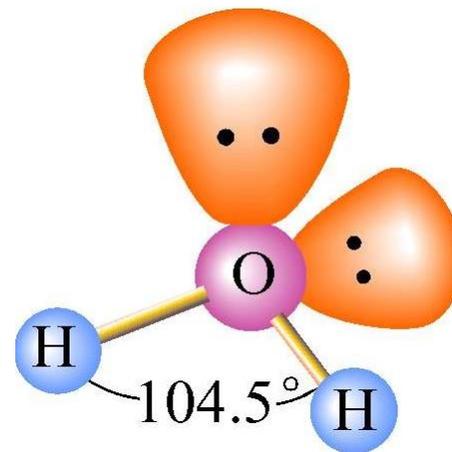
键角的排斥力： $90^\circ \gg 120^\circ > 180^\circ$



$109^\circ 28'$



107.3°



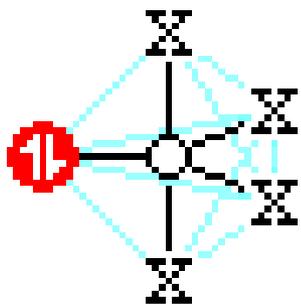
104.45°



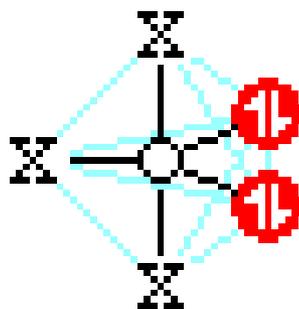
SF₄为什么是翘翘板形？ IF₃为什么是T形？

翘翘板形：SF₄ $(6 + 4) / 2 = 5$ sp³d杂化

T形：IF₃ $(7 + 3) / 2 = 5$



SF₄



IF₃



规则二：中心原子的电负性愈大，成键电子对之间的排斥也愈大；配位原子的电负性愈大，成键电子对之间的排斥愈小。

← 中心原子的电负性愈大

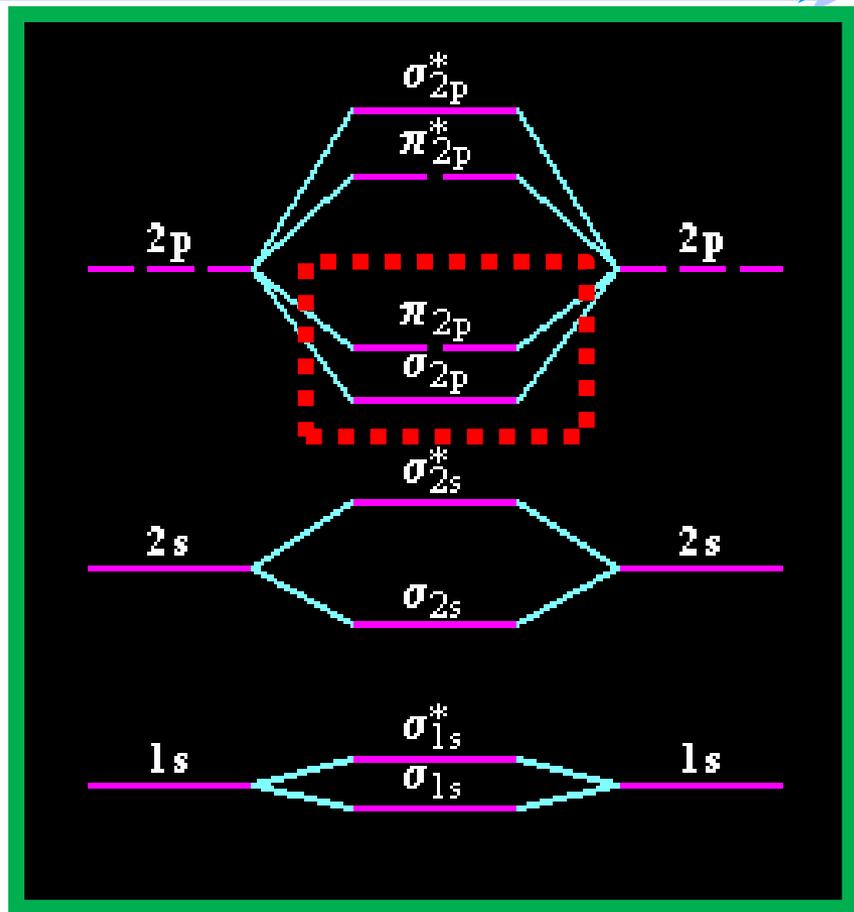
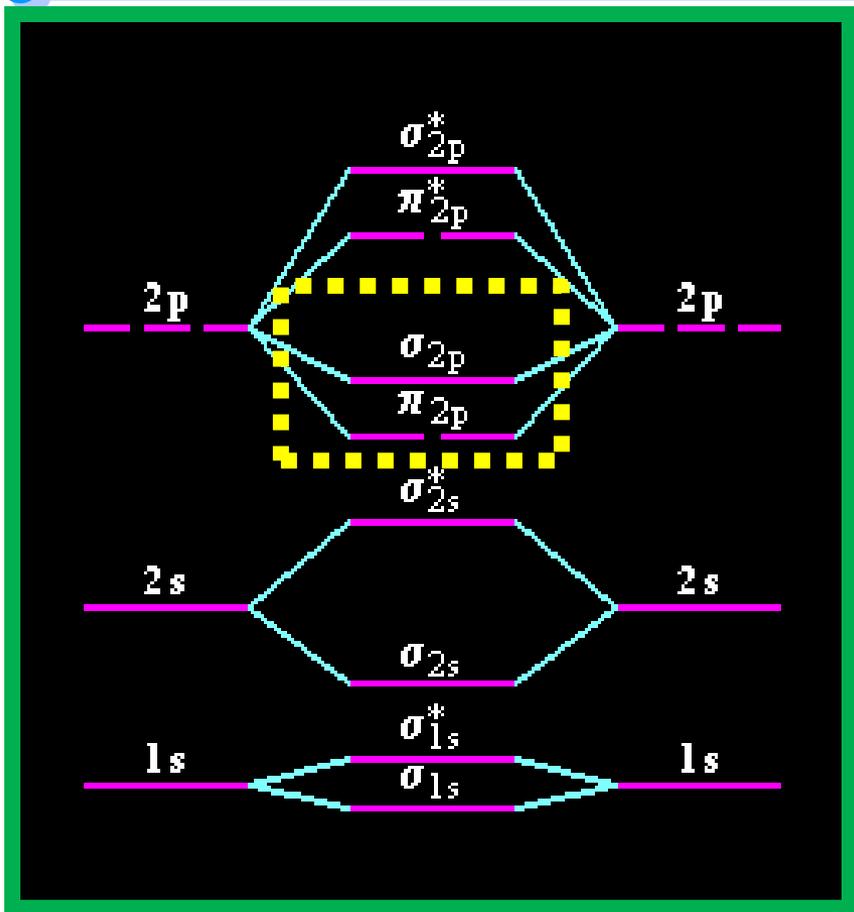
氮族元素氢化物	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$\angle \text{HAH}$	107.3°	93.3°	91.8°	91.3°

← 配位原子的电负性愈大

	PCl_3	PBr_3	PI_3
$\angle \text{XPX}$	100.1°	101.5°	102°



第二周期同核双原子分子轨道能级图



能级逆转

B_2 to N_2

能量: $\pi_{2p} < \sigma_{2p}$

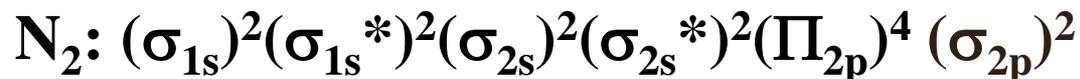
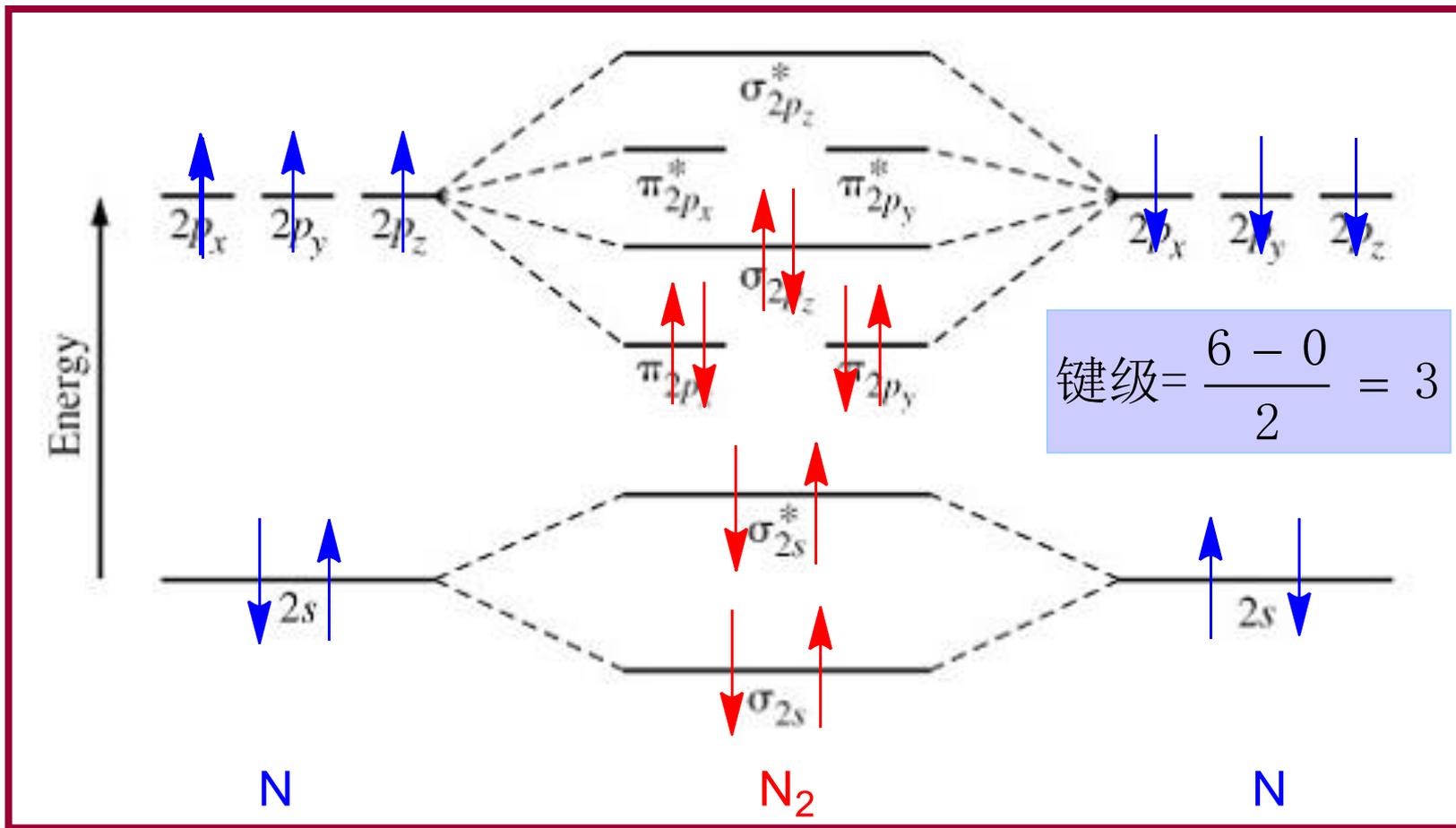
能级正常

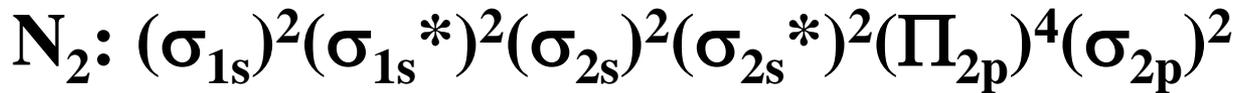
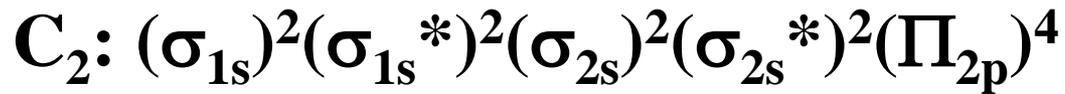
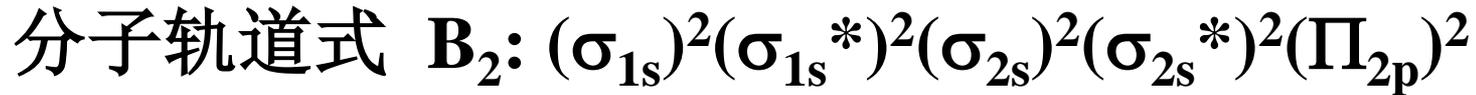
O_2 and F_2

$\pi_{2p} > \sigma_{2p}$



N₂ 分子轨道能级图





键级 $\text{B}_2: (2 - 0) / 2 = 1,$

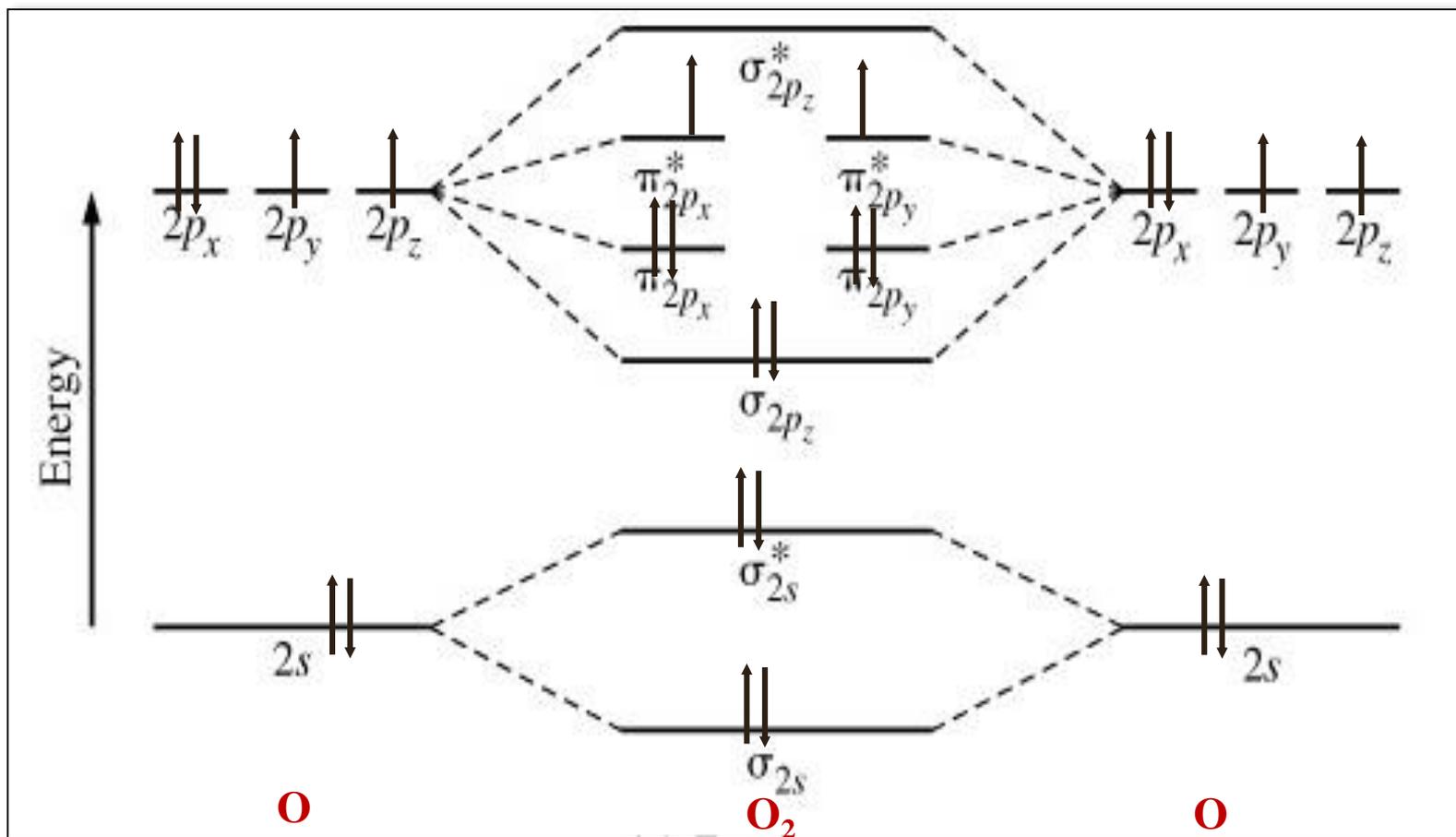
$\text{C}_2: (4 - 0) / 2 = 2$

$\text{N}_2: (6 - 0) / 2 = 3$

顺磁性 $\text{B}_2 (\checkmark)$ $\text{N}_2 (\text{X})$



O₂ 分子轨道能级图





分子轨道式



顺磁性 $\text{O}_2 (\checkmark)$

$$\text{键级} = \frac{6 - 2}{2} = 2$$

由于 $(\pi_{2px})^2(\pi_{2px}^*)^1$ 和 $(\pi_{2py})^2(\pi_{2py}^*)^1$ 各有3个电子，通常称为2个三电子 π 键，可写成：





热力学第一定律

$$\Delta U = q + w \quad \text{也称为能量守恒定律}$$

q : 体系从环境吸的热 (吸热为正, 放热为负)

w : 环境对体系作的功 (如体积功 $W_{\text{体}} = -P_{\text{外}}\Delta V$)

理想气体恒温可逆膨胀:

- 恒温可逆膨胀过程体系对环境作的功最大, 恒温可逆膨胀过程体系从环境吸的热也最多。($\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$, $w = -q$)

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$



焓和焓变

热力学定义： $U + PV = H$ 焓

任一热力学过程的焓变为：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

对于恒压、只作体积功的体系，焓变和内能变化为：

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V$$



对于一个化学反应： 反应物 \longrightarrow 生成物

恒压下，反应热： $q = q_p = \Delta H$

恒容下，反应热： $q = q_v = \Delta U$

如果只有固态和液态的反应， $\Delta(PV)$ 较小：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U$$

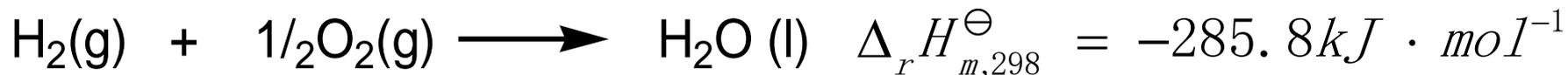
如果涉及到气态的反应：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$



热化学方程式和盖斯定律

热化学方程式： 注明反应热的化学方程式



H左下角的 r 代表化学反应(reaction);

右下角m代表摩尔(mol);

右上角 \ominus 代表热力学标准状态(简称标态);

括号内的数字代表热力学温度，单位为K;

ΔH 代表焓变。



盖斯定律（化学反应热效应恒定定律）

例：计算反应(3) $2\text{Cu(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CuO(s)}$ 的 ΔH^\ominus_3 ?

已知：



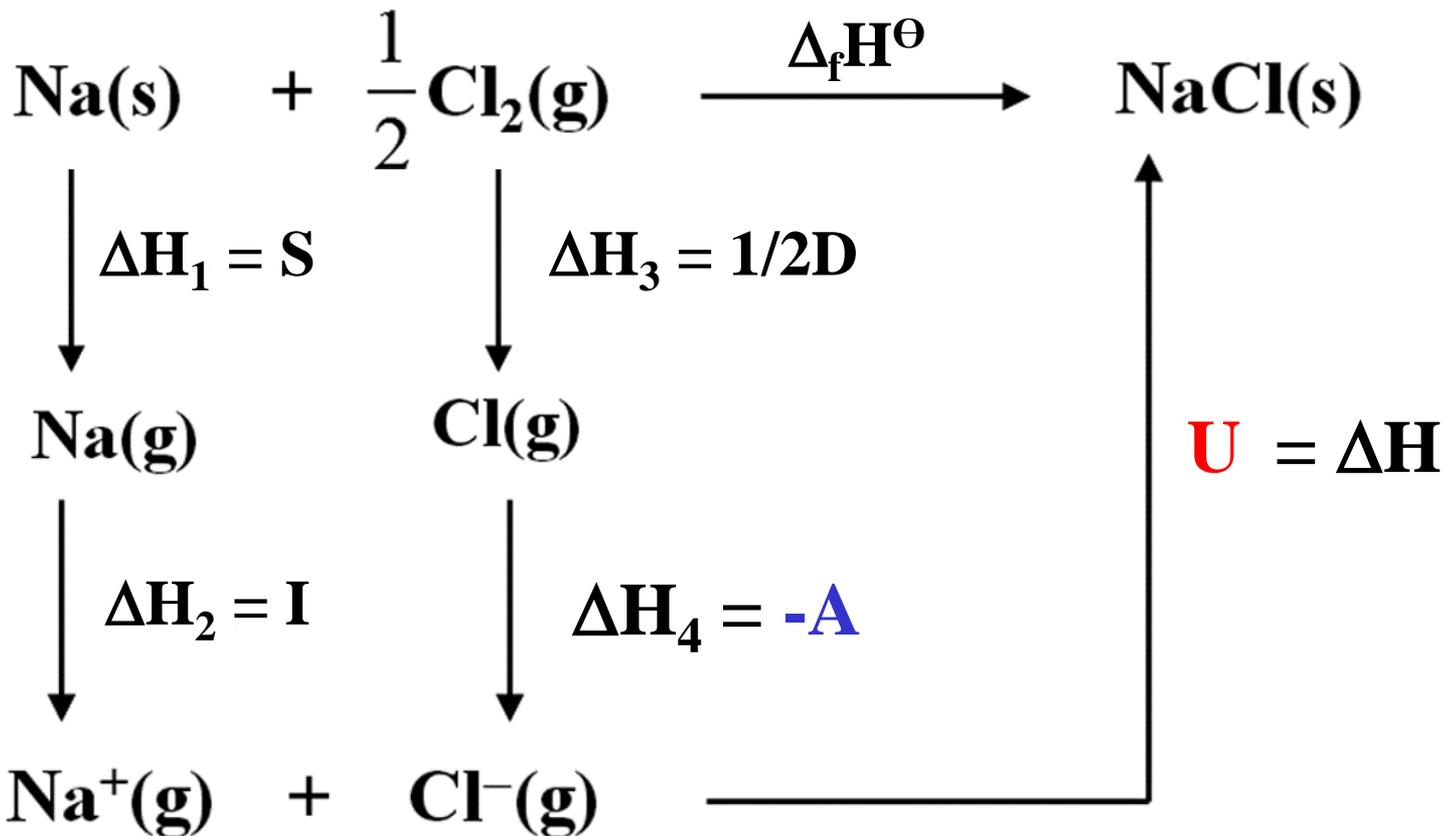
解： (3) = (1) + (2)

$$\Delta H^\ominus_3 = \Delta H^\ominus_1 + \Delta H^\ominus_2 = -167 + (-143) = -310 \text{ kJ/mol}$$



由热化学数据估算晶格能U的实验值

波恩-哈勃 (Born-Haber) 循环



$$\Delta_f H^\theta = S + \frac{1}{2}D + I + (-A) + U \Rightarrow U = \Delta_f H^\theta - S - \frac{1}{2}D - I + A$$



氯化钠的生成焓 $\Delta_f H^\ominus = -411.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

金属钠的升华焓 $S = 107.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cl_2 分子的键焓 $D = 243.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

气态钠原子的电离能 $I = 495.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

气态氯原子的电子亲和能 $A = 348.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

氯化钠的实验晶格能:

$$\begin{aligned} U &= \Delta_f H^\ominus - S - 1/2D - I + A \\ &= -411.15 - 107.32 - 1/2 \times 243.36 - 495.8 + 348.7 \\ &= -787.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$