普通化学：Ch 2 ② 2.5-2.7 × Ch3 ① ✓ Ch4 ⑤ 4.4导电性+4.5 × Ch5 ① ✓ Ch6 ② ✓
Ch8 ④ ✓ Ch9 ② ✓ Ch10 ④ 10.7-10.8 × Ch11 ⑤+⑥ ✓ Ch12 ④ 12.1-12.2/12.6-12.8 ×
Ch14 ④ ✓

第2章 气体

§2.1 理想气体状态方程

$PV = nRT = \frac{m}{M}RT$

$M = \frac{m}{V}\frac{RT}{p} = \frac{D}{p}\cdot RT$ （D → 密度）

P	V	n	T	R
atm	dm^3	mol	K	$0.08206\ atm\cdot dm^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
KPa	dm^3			} $8.314\ \underline{KPa\cdot dm^3}\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
Pa	m^3			$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
				~~8~~ $8.314\times10^{-3}\ kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

1 atm = 101.325 KPa ≈ 101 KPa

1 bar(巴) = 100 KPa

1 mbar = 100 Pa = 1 hPa = 0.1 KPa

较高温度(>0℃)，较低压力(<几个大气压)，可看作理想气体.

例1：25.0℃，一球形玻璃容器抽真空后在分析天平上称重为 25.0000 g，体积为 100.0 mL，充以某烷烃气体至 13.33 KPa 时，容器与气体重 25.0162 g，求气体的摩尔质量(化学式)

（分析天平 → 万分之一天平）

$M = \frac{m}{V}\cdot\frac{RT}{p} = \frac{25.0162-25.0000}{\frac{100.0}{1000}}\cdot\frac{8.314\times(25.0+273.15)}{13.33} = 30.1\ g\cdot mol^{-1}$ 乙烷

充入 CH_3Cl 气体，在 0℃，1.000 atm 时，容器与气体重 25.2307 g

$M = \frac{m}{V}\cdot\frac{RT}{p} = \frac{0.2307}{\frac{100.0}{1000}}\cdot\frac{\overset{0.08206}{\cancel{8.314}}\times273.15}{\cancel{13.33}\ 1.000} = 51.71\ g\cdot mol^{-1}$

$M_{标} = 12.01 + 3\times1.008 + 35.45 = 50.48\ g\cdot mol^{-1}$

误差 $= \frac{51.71-50.48}{50.48}\times100\% = 2.4\%$

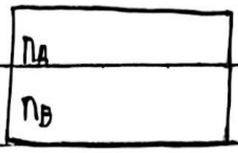
P(atm)	1.000	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$
$\left(\frac{D}{p}\right)_{p\to0}$	2.3074	2.2895	2.2862	2.2714	2.2664

作图 $\left(\frac{D}{p}\right)_{p\to0} = 2.2528$　　$M = 50.50\ g\cdot mol^{-1}$，误差 0.040%

↑
外延法、极限密度法　　作业：P30 2.14 2.15 2.22

§2.2 气体定律及其应用

一、分压定律（Dalton 道尔顿分压定律）



$P_{总}$ $P_{总} = P_A + P_B$

$P_A V_{总} = n_A RT$, $P_B V_{总} = n_B \cdot RT$, $P_{总} V_{总} = n_{总} \cdot RT$

$\frac{P_A}{P_{总}} = \frac{n_A}{n_{总}}$ $P_A = P_{总} \cdot \frac{n_A}{n_{总}} = P_{总} \cdot \underset{摩尔分数}{\underline{x_A}}$

二、扩散定律

$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$

隙流速率

沥青油矿 (U_3O_8)

^{238}U 99.28% ^{235}U 0.714% ^{238}U 0.006%

1909 Roff $U + F_2 \rightarrow UF_6$ (56℃升华)

$UO_3 \xrightarrow[650℃]{H_2} UO_2 \xrightarrow{HF} UF_4 \xrightarrow[400℃]{F_2} UF_6$

第3章 相变·液态

§3.1 气体的液化、临界现象

临界~~压~~温度 T_c (Critical Point)

CO_2 $T_c = 31℃$

He -267.8℃

临界压力 P_c

在 T_c. P_c. "气体"的体积, 称临界体积 V_c

(1) 永久气体

T_b < 室温 T_c < 室温

(2) 可凝聚气体

沸点 ↖ T_b < 室温 T_c > 室温

§3.2 液体的气化和蒸气压

一、蒸发过程

蒸发热

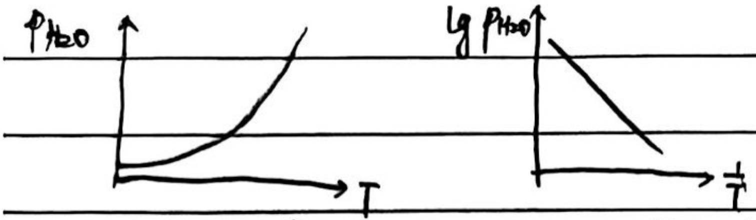
摩尔蒸发热 $\Delta H_{气}$（$\Delta H_{蒸}$）$\cdot kJ \cdot mol^{-1}$

二、蒸气压

饱和蒸气

饱和蒸气压（简称蒸气压）

三、饱和蒸气压和温度的关系



$\lg P_{蒸} = \frac{A}{T} + B$,　$A = -\frac{\Delta H_{气化热}}{2.303R}$

T_1 时，$\lg P_1 = -\frac{\Delta H_{气}}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1} + B$　(1)

T_2 时，$\lg P_2 = -\frac{\Delta H_{气}}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1} + B$　(2)

$\lg \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{气}}{2.303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$　克拉佩龙一克劳修斯方程.

$\Delta H_{气}$: $kJ \cdot mol^{-1}$

R: 8.314 $kPa \cdot dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

8.314×10^{-3} $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

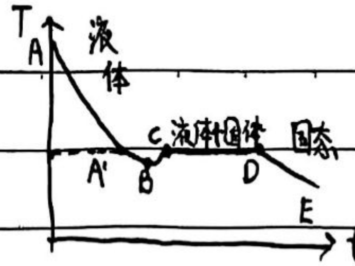
四、沸腾

$P^{\ominus}_{H_2O} = P_{外}$

暴沸: 过热现象

§3.3 液体的凝固

一、步冷曲线

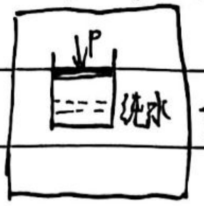


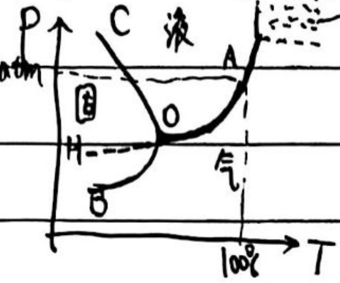
过冷现象:

Supercritical Fluid
超临界流体 SCF

§3.4 水的三相图

$P_c = 220\ atm$
$T_c = 374℃$ (临界温度)

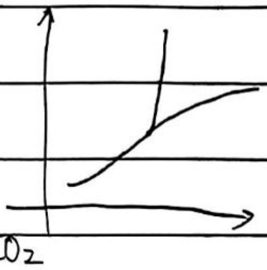




OA — 液相. 气相两相平衡线
水的饱和蒸气压曲线

OC: 不同外压对应水的凝固点

OH: 过冷水.



三相点 $T_t = 273.16K$ (0.0099℃)
$P_t = 610.5Pa$
冰点: 0℃ 273.15K
1atm

不同的原因:
① 压力不同, 冰点降低了0.00242℃
② 水的冰点是空气饱和溶液
溶液凝固点比溶剂低,
下降了0.00747℃

CO_2 $T_c = 31℃$.
$P_c = 73atm$

超临界流体应用: ① 分离提纯
红花 → 红花甙
月见草 → 月见草油
红豆杉 → 紫杉醇
② 作为反应介质
非均相反应 → 均相反应
③ 超临界水氧化法 (有害废水的处理)

§3.5 液晶

1881年

LC Liquid Crystal

胆甾醇苯甲酸酯 $\xrightleftharpoons[\text{mp}]{145.5^\circ C}$ 液晶 $\xrightleftharpoons[\text{CP}]{178.5^\circ C}$ 液体

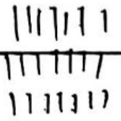
晶体（白色） 熔点 流体（紫色） 清亮点 （蓝色）

粘稠、混浊 清亮透明

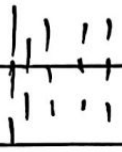
各向异性 各向异性 各向同性

极性基团 $-NH_2$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C$ 棒状

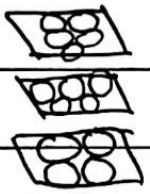
1、热致液晶



近晶相



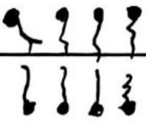
向列相



胆甾相

光—热、光—电效应

2、溶致液晶



层状

球状

圆柱状

凝聚态：液态、固态、液晶态。

等离子体：

plasma 形成
- 高温
- 放电
- 辐射

分类
- 低温等离子体：离子温度 < 电子温度 10^4K
- 高温等离子体。

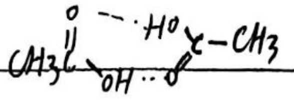
第4章 溶液

§4.1 溶液及溶液浓度的表示方法

一、溶解过程

50mL 水 + 50mL 乙醇 < 100mL　　形成氢键

50mL 水 + 50mL 冰醋酸 > 100mL



$(CH_3COOH)_2$ 二聚分子

二、溶液浓度表示方法：

1. 质量分数　$w = \frac{m_{溶质}}{m_{溶液}} \times 100\%$

2. 体积分数（体积比）

3. 物质的量浓度　$c = \frac{n}{V}$ $mol \cdot dm^{-3}$ (mol/L)

4. 摩尔分数　$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$

5. 质量摩尔浓度　$m = \frac{n_{溶质}}{m_{溶剂}}$ mol/1000g 溶剂

6. 比例浓度　1:1 HCl.　　1:3 乙醇

1:5/1:3 H_2SO_4

7. ppm, ppb, ppt.　　例：1.0ppm Cu^{2+} ⇒ 1.0μg/mL
10^{-6}　10^{-9}　10^{-12}

§4.2 溶解度

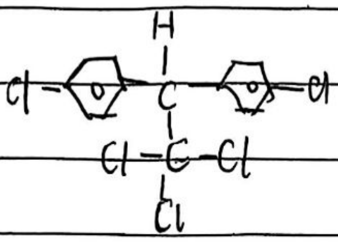
一、影响溶解度的因素

"相似相溶原理"

① 结构和空间构型

② 极性

③ 氢键



DDT

二恶英 (dioxin)

{ 210 种氯代三环芳烃
{ 209 种多氯联苯

在 CCl_4 中溶解度大.

二、压力对溶解度影响

亨利定律：$C_A = k\,p_A$

C_A —— A气体的溶解度

p_A —— 气相中A气体的平衡分压

k —— 亨利常数

§4.3 难挥发 非电解质溶液的依数性

稀 与粒子数

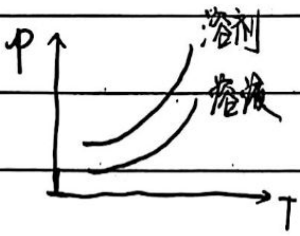
蒸气压下降

沸点升高

凝固点降低

溶液的渗透压

一、蒸气压下降



$\Delta p = p^{\theta}_{溶剂} \cdot x_{溶质}$ 拉乌尔定律（Raoult）

$p^{\theta}_{溶剂}$ —— 溶剂饱和蒸气压

$p_{溶液} = p^{\theta}_{溶剂} \cdot x_{溶剂}$

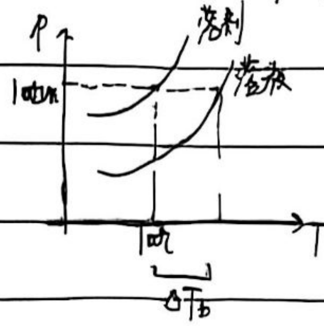
稀溶液（理想溶液） 溶质一溶质，溶质一溶剂，溶剂一溶剂

三种作用力相近

例：苯一甲苯， 丙酮一CS_2

任意比例互溶． 要求（$CS_2 < 0.01$）

二、溶液的沸点升高

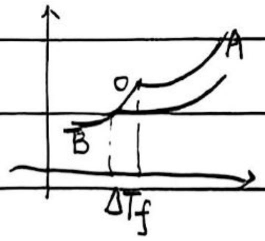


$\Delta T_b = k_b \cdot m$

m — 质量摩尔浓度

k_b — 溶剂的沸点升高常数

三、凝固点降低



$\Delta T_f = k_f \cdot m$

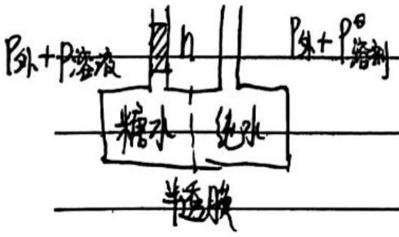
m — 质量摩尔浓度

k_f — 溶剂的凝固点下降常数

30g NaCl + 100g 水 -22℃

42.5g $CaCl_2$ + 100g 水 -55℃

四、渗透压



化学势

- 蒸馏水
- 反渗透
- 离子交换
- 电渗析.

复合膜：选择性

- 离子交换膜
- 氧富集膜
- 电荷分离膜
- [illegible]

Van't Hoff:
渗透压

$\Pi V = nRT$

$\Pi = \frac{n}{V}RT = \underset{\uparrow\ 物质的量浓度}{CRT} \approx \underset{\uparrow\ 摩尔浓度}{m}RT$

等渗液：0.9%生理食盐水、5%葡萄糖

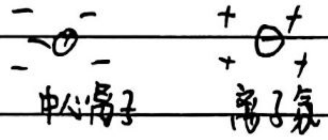
§ 4.4 电解质溶液的依数性

0.01m NaCl 溶液

$\Delta T_{f理论} = k_f \cdot m = \overset{2.0186}{0\cancel{.016}2} \times 0.02 = 0.0372°C$

$\Delta T_{f实测} = 0.0361°C$

离子互吸理论



离子强度 $I = \frac{1}{2}\sum(C_i Z_i^2)$

0.01m $BaCl_2$.

$I = \frac{1}{2}(0.01 \times 2^2 + 0.02 \times 1^2) = 0.03$

$a = \gamma C$

a — 活度（有效浓度）　　γ — 浓度系数

C — 实际浓度

$\lg \gamma_\pm = -0.509|Z_+ Z_-|\sqrt{I}$.　　$(<0.01m)$

$\gamma_\pm$ ↓ 正负离子平均活度系数　　$\gamma_\pm = \sqrt{\gamma_+\gamma_-}$

第5章 化学热力学

1811. $SiCl_4 + K \rightarrow Si + KCl$

1823 $K_2SiF_6 + K \rightarrow Si + KF$

$CCl_4 + Na \xrightarrow{\text{反应釜}} C_{\text{金刚石}} + NaCl$

$\Delta H^\theta = -1481 \, kJ \cdot mol^{-1}$

① 判断反应进行的方向（可能性）

热力学判据

② 预测反应进行的程度

③ 判断某些反应条件

化学动力学 { 反应机理
反应速率

化学热力学研究的特点：

① 不考虑时间因素

② 研究对象是大量分子的集合体

§ 5.1 热力学第一定律

一、热力学基本术语

1. 体系和环境：

- 敞开体系
- 封闭体系
- 孤立体系

2. 状态和状态函数

状态函数的特点

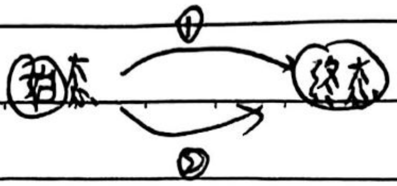
① 数值

② 变化量，只取决于体系的始态和终态

容量性质（广度性质）：加和性

强度性质

3. 过程和途径



4. 热和功

体积功（膨胀功）：无用功 W

非体积功 ：有用功 W'

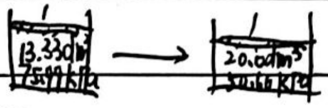
1. 自由膨胀（真空膨胀）

$W = p_{外} \cdot \Delta V = 0$

2. 一步膨胀 →

$W = p_{外} \cdot \Delta V = 50.66\ kPa \times 10.0 dm^3 = 506.6 J$

3. 两步膨胀 →



$W = W_1 + W_2 = 588.7 J$

4. 无限多步膨胀

$W = \int_{V_{始}}^{V_{终}} p \cdot dV = \int_{V_{始}}^{V_{终}} \frac{nRT}{V} dV$

$= nRT \ln \frac{V_{终}}{V_{始}} = P_{始} V_{始} \ln \frac{V_{终}}{V_{始}}$

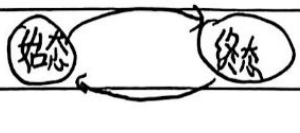
$= 101.325 \times 10.0 \ln \frac{20.0}{10.0} = 702.3 J$（膨胀功最大）

一步压缩：$-1013.25J$

两步压缩：$-844.27J$

无限多步压缩：$-702.3J$

热力学可逆过程



① 无限多步，每步接近平衡状态

② 环境不留任何痕迹

③ 膨胀功最大 压缩功最小

相变过程

5. 平衡态,包括热平衡、力平衡、相平衡、化学平衡

. 内能

二、热力学第一定律

$\Delta U = Q - W$

§ 5.2 热化学

化学反应的热效应 —— 体系在不做非体积功的等温化学反应过程中吸收或放出的热量,简称反应热

实验

1. ~~反应~~测量反应热、

{ 保温杯式量热计:恒压反应热 Q_p (中和热、溶解热、水合热)
  弹式量热计(氧弹):恒容 ~ Q_V (燃烧热)

2. 热化学计算:

盖斯定律、标准生成焓、键能

二、焓 H 和焓变 ΔH

$Zn + 2HCl \xlongequal{恒压} ZnCl_2 + H_2\uparrow$

始态　　　　终态

$\Delta U = U_{终} - U_{始} = Q_p - W$

$= Q_p - p(V_{终} - V_{始})$

$(U_{终} + pV_{终}) - (U_{始} + pV_{始}) = Q_p$

$H \equiv U + pV$

$\Delta H = H_{终} - H_{始} = Q_p$　　单位:$kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta H < 0$,放热

$\Delta H > 0$,吸热

二、ΔH与ΔU的关系

$H = U + pV$

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

$= \Delta U + p\Delta V + V\Delta p + \overset{\nearrow 0}{\Delta p\Delta V}$

(1) 恒压: $\Delta H = \Delta U + p\cdot\Delta V = \Delta U + \Delta n_g RT$

↳ 生成物气体计量系数之和 − 反应物 ..

$\underline{\Delta H = Q_p}$

(2) 恒容: $\Delta H = \Delta U + \underbrace{V\cdot\Delta p}_{\downarrow \text{不是膨胀功.}} = \Delta U + \Delta n_g RT$

恒容条件 $\underline{\Delta U} = Q_V - W = \underline{Q_V}$

三、热化学反应方程:

$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) \quad \Delta H = -110.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

1.反应物,生成物 聚集状态或晶态

2. ~~温~~ 注明温度 压力条件 (1atm, 298K)

3. $Na^+(aq)$

↳水溶液 aqueous solution

$H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g) \quad \Delta H_{573} = -12.84\ KJ\cdot mol^{-1}$

四、盖斯定律:

$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) \quad \Delta H = ?$

① $C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H_1 = -393.3\ KJ\cdot mol^{-1}$

② $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H_2 = -282.8\ KJ\cdot mol^{-1}$

$$\begin{tikzcd}
C(s) \arrow[rr, "O_2(g)", "\Delta H_1"'] \arrow[dr, "\frac{1}{2}O_2(g)", "\Delta H=?"'] & & CO_2(g) \\
& CO(g) \arrow[ur, "\frac{1}{2}O_2(g)", "\Delta H_2"'] &
\end{tikzcd}$$

$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$

五. 生成焓(变)和标准生成焓(变)

甲物质 $\xrightarrow{\Delta H}$ 乙物质

$\Delta H = H_{乙} - H_{甲}$.

令 $H_{甲} = 0 \Rightarrow \Delta H = H_{乙}$

$2C(石墨) + 3H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal[\Delta H_r]{生成反应} C_2H_5OH(l)$

$\Delta H_r = \Delta H^{\ominus}_{f, C_2H_5OH(l)}$

$\ominus$: 热力学标准态 $\begin{cases} 压力\ 1atm\ (100.0kPa) \\ 指定温度\ 298.15K \end{cases}$

附录 P465 常见物质 $\Delta_f H_m^{\ominus}$

Ag(cr) $\hookrightarrow$ $\boxed{晶体}$

$\Delta H^{\ominus} = \sum \gamma_i \Delta H^{\ominus}_{f,生成物} - \sum \gamma_i \Delta H^{\ominus}_{f,反应物}$

$\Delta H^{\ominus}_{398} \simeq \Delta H^{\ominus}_{298}$ 焓变和温度有关但关系不大.

六. 由键能估算反应的ΔH

解离能: ~~1mol~~ 1atm, 298.15K

1mol 气态AB分子拆开生成1mol A原子和1mol B原子的焓变

双原子分子: 解离能即键能

$NH_3(g) = NH_2(g) + H(g) \quad \Delta H_1 = 435.1\ kJ \cdot mol^{-1}$

$NH_2(g) = NH(g) + H(g) \quad \Delta H_2 = 397.5$

$NH(g) = N(g) + H(g) \quad \Delta H_3 = 338.9$

$$\underset{(B.E.)}{D} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{3}$$

↑

多原子分子键能是平均解离键.

$CH_4(g) + 4F_2(g) = CF_4(g) + 4HF(g)$

$\Delta H = 4D_{C-H} + 4D_{F-F} - 4D_{C-F} - 4D_{H-F}$

$\Delta H^\theta = \sum D_{i,反应物} - \sum D_{i,生成物}$

$\Delta H = Q_p$，$\Delta H < 0$，放热

§5.3 热力学第二定律.

熵增原理:

孤立体系

$\Delta S_{孤立}$ $\begin{cases} >0 & 自发过程 \\ =0 & 平衡态、可逆过程 \\ <0 & 非自发过程 \end{cases}$

非孤立体系. $\Delta S_{总} = \Delta S_{孤立} + \Delta S_{环境}$

$\Delta S_{总}$ $\begin{cases} >0 & 正向自发 \\ =0 & 平衡、可逆 \\ <0 & 非自发, \end{cases}$

一、熵S (entropy) Sadi Carnot

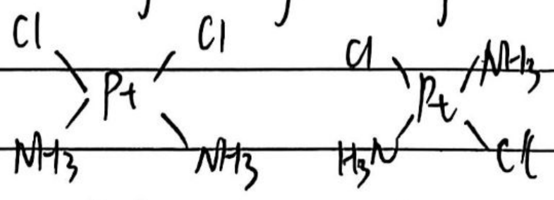
$S = k\ln\Omega$

k — 玻尔兹曼常数

Ω — 体系的微观状态

二、定性判断熵值大小

1. $S_g > S_l > S_s$
2. $S_{高温} > S_{低温}$
3. $S_{高压} < S_{低压}$
4. $O(g) < O_2(g) < O_3(g)$
5. $F_2(g) < Cl_2(g) < Br_2(g) < I_2(g)$



顺式 > 反式

三、ΔS的计算.

1、热温熵法　　r: reversible

$\Delta S = \frac{Q_r}{T}$ → 可逆过程

不可逆：$\frac{Q_{ir}}{T}$ → 不是熵变，是热温熵

$dS = \frac{\delta q_r}{T}$:（先微分再积分）

$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_r}{T} dT$

②、$H_2O(l) = H_2O(g)$　　$\Delta S = \frac{\Delta H_{相变热}}{T_{相变}}$

→ $\Delta S = \frac{-\Delta H_{气化热}}{100+273.15}$

$$\begin{tikzcd}
-10^\circ C(过冷水)\ H_2O(l) \arrow[r, "\Delta S", phantom] \arrow[d, "\Delta S_1"'] & = H_2O(s) \\
0^\circ C\ \ H_2O(l) \arrow[r, "\Delta S_2"] & H_2O(s) \arrow[u, "\Delta S_3"']
\end{tikzcd}$$

$\Delta S \neq \frac{\Delta H_{H_2O,凝固热}}{-10+273.15}$ → 不是相变温度！

$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{H_2O,凝固热}}{273.15}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

四、绝对熵和标准熵

1. 热力学第三定律:

0K时，任何完美无缺的理想晶体，$\Omega=1$, $S=0$

分子晶体：分子排列方式只有~~[illegible]~~一种.

$0K \xrightarrow{\Delta S} T_K$, $\Delta S = S_{TK} - S_{0K} = S_T$

S^θ 单位 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

2. 化学反应的ΔS

$\Delta S^\theta_{298} = \sum \nu_i S^\theta_{生成物} - \sum \nu_i S^\theta_{反应物}$

$\Delta S^\theta_{298} \approx \Delta S^\theta_{398}$

3. 化学反应ΔS的定性判断.

$\Delta n_g > 0$, $\Delta S = 0$

§ 5.4 吉布斯(Gibbs)自由能

一、G和ΔG

$G = H - T\cdot S$ （$F = U - TS$ 赫氏自由能）

~~$-\Delta G = W'$~~ (体系所做的有用功)

$W' > 0$ 自发过程

$\Delta G < 0$ 自发过程

$$\Delta G \begin{cases} <0 & \text{自发过程} \\ =0 & \text{平衡状态} \\ <0 & \text{非自发过程(逆向自发)} \end{cases}$$

恒温 $\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$ (吉布斯公式)

$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$

$$\Delta G = \underset{-}{\Delta H} - T\underset{+}{\Delta S} \underbrace{<0}$$

$CuO(s) \rightarrow Cu_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$

$$\Delta G = \underset{+}{\Delta H} - T\underset{+}{\Delta S}$$ 高温自发

二、标准生成吉布斯自由能

$\Delta G^{\theta}_{f,C_2H_5OH(l)}$

$$\Delta G^{\theta}_{298} = \sum \gamma_i \Delta G^{\theta}_{f,\text{生成物}} - \sum \gamma_i \Delta G^{\theta}_{f,\text{反应物}}$$

$$\Delta G^{\theta}_{398} = \Delta H^{\theta}_{398} - 398\cdot\Delta S^{\theta}_{398}$$

$$= \Delta H^{\theta}_{298} - 398\Delta S^{\theta}_{298}$$

$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

$\Delta H^{\theta} = 177.82\,kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S^{\theta} = 160.5\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$$\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T\Delta S^{\theta} < 0 \Rightarrow \cancel{\Delta} T \geq \frac{\Delta H^{\theta}}{\Delta S^{\theta}} = \frac{177.82\times 10^3}{160.5}K = 1107.9K$$

CaCO₃的分解温度

$T = 1107.9K$, $P_{CO_2(g)} = 1atm$

No

Date . .

判断物质溶解度的大小.

$NaHCO_3(s) \longrightarrow Na^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ $\Delta G^\theta = 2.39\ kJ\cdot mol^{-1}$

$Na_2CO_3(s) \longrightarrow 2Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ $\Delta G^\theta = -4.17\ kJ\cdot mol^{-1}$

$c^\theta = 1mol/L$ 热力学标准态

非标准状态 $\underline{\Delta G<0}$

第6章 化学平衡

§6.1 平衡常数

一、平衡常数K及其表达式

$aA + bB = mD + nE$

$$K = \frac{[D]^m[E]^n}{[A]^a[B]^b}$$

① 经验平衡常数 $\begin{cases} Kc \\ Kp \\ Kx \end{cases}$

② 标准平衡常数

1.浓度平衡常数Kc

$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

$$Kc = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

2.压力平衡常数Kp

$$Kp = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}\,p_{H_2}^3}$$

3.摩尔比平衡常数Kx

$$Kx = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2}\,x_{H_2}^3}$$

$Zn(s) + 2HCl(aq) = ZnCl_2(aq) + H_2(g)$

4. 标准平衡常数 $K^\ominus$（热力学平衡常数）

$$K^\ominus = \frac{\frac{[ZnCl_2]}{c^\ominus}\cdot\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}}{\left(\frac{[HCl]}{c^\ominus}\right)^2}$$

$\frac{[ZnCl_2]}{c^\ominus}$ — 相对浓度　　$\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}$ — 相对压力

热力学标准态　$c^\ominus$ — 1mol/L
$p^\ominus$ — 1atm (1 bar, 100kPa)

二、K与反应方程式的关系

1. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$　　K_c
$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$　　$K_c' = \sqrt{K_c}$

2、总反应与分反应K的关系
$K_{总} = K_1 \cdots K_n$

3、$K_{正} = \frac{1}{K_{逆}}$

4. 固体、纯液体不写入K　　$Hg^{2+} + 2e^- = Hg(l)$

5. H_2O　　$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$　　$K = [H^+][OH^-]$

§6.2 影响化学平衡的因素

一、化学反应等温式（van't Hoff 等温式）

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

反应熵 $Q = \frac{\frac{(ZnCl_2)}{c^\ominus}\cdot\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}}{\left(\frac{HCl}{c^\ominus}\right)^2}$

任意状态：起始状态、化学平衡状态 $(Q = K^\ominus)$

$\left\{\begin{array}{l}\Delta G^\ominus \text{ 标准态} \\ \Delta G \text{ 非标准态}\end{array}\right.$　　$\left\{\begin{array}{l}Q \text{ 任意状态} \\ K^\ominus \text{ 平衡状态}\end{array}\right.$

$\Delta G<0$，正向进行

$0<\Delta G^\theta<40\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta G=0$ 化学平衡，$Q=K^\theta$

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

$$\Rightarrow \underline{\Delta G^\theta=-RT\ln K^\theta}$$

$$\Rightarrow \ln K^\theta=-\frac{\Delta G^\theta}{RT}=-\frac{40\times10^3}{8.314\times298} \quad K^\theta=9.8\times10^{-8}$$

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

$$=-RT\ln K^\theta+RT\ln Q$$

$$\begin{cases}\Delta G<0,\ Q<K^\theta, & \text{正向进行}\\ \Delta G=0,\ Q=K^\theta, & \text{平衡状态}\\ \Delta G>0,\ Q>K^\theta, & \text{逆向进行}\end{cases}$$

二. K^θ 和温度关系

$$\Delta G^\theta=-RT\ln K^\theta$$

$$\ln K^\theta=-\frac{\Delta G^\theta}{RT}=-\frac{\Delta H^\theta-T\cdot\Delta S^\theta}{RT}$$

$$=-\frac{\Delta H^\theta}{RT}+\frac{\Delta S^\theta}{R}$$

$$T_1:\ \ln K_1^\theta=-\frac{\Delta H_1^\theta}{RT_1}+\frac{\Delta S_1^\theta}{R} \quad ①$$

$$T_2:\ \ln K_2^\theta=-\frac{\Delta H_2^\theta}{RT_2}+\frac{\Delta S_2^\theta}{R} \quad ②$$

$$① - ② \Rightarrow \ln\frac{K_1^\theta}{K_2^\theta}=-\frac{\Delta H^\theta}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$H_2O(l) = H_2O(g)$$

$$\underline{K^\theta=\frac{p_{H_2O(g)}}{p^\theta}}$$ 相平衡

第8章 酸碱平衡

§8.1 酸碱理论

一、阿仑尼乌斯酸碱

二、质子酸碱理论

质子酸 — 给出H^+ (HCl、HAc、NH_4Cl)

质子碱 — 接受H^+ (OH^-、NH_3、NaAc、Na_2CO_3)

两性物质 — H_2O、$NaHCO_3$

惰性物质 — NaCl

1、酸碱反应

$$\left.\begin{aligned} HAc &\rightleftharpoons H^+ + Ac^- \\ H_2O + H^+ &\rightleftharpoons H_3O^+ \end{aligned}\right\}$$ 酸碱半反应

$HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$ 总反应

酸1 碱2 碱1 酸2

$HAc — Ac^-$ 共轭酸碱对 $H_2O — H_3O^+$

$$\left.\begin{aligned} NH_3 + H^+ &\rightleftharpoons NH_4^+ \\ H_2O &\rightleftharpoons H^+ + OH^- \end{aligned}\right\}$$

$NH_4^+ — NH_3$

$H_2O — OH^-$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$$\left.\begin{aligned} H_2O &\rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ H_2O + H^+ &\rightleftharpoons H_3O^+ \end{aligned}\right\}$$ 质子自递反应

$2H_2O \rightleftharpoons \underline{H_3O^+ + OH^-}$ $K_w^\ominus = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ (25°C)

2. 质子自递常数 $K_s^\ominus$

$NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$

$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

$2NH_3(l) \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+ \quad K_s^\theta = [NH_2^-][NH_4^+]$

$2C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons C_2H_5O^- + C_2H_5OH_2^+ \quad K_s^\theta = 10^{-19.1}$

乙氧负离子　乙醇阳离子

$CH_3OH(l) \quad K_s^\theta = 10^{-16.3}$

3、酸碱的电离平衡常数

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- \quad K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad 10^{-4.74}$

(K_{HAc})

$\Delta G^\theta = -RT\ln K_a^\theta$

K_a

$10^{-2} \sim 10^{-3}$　中强酸

$10^{-4} \sim 10^{-7}$　弱酸

$< 10^{-7}$　极弱酸

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad 10^{-4.74}$

$(K_{NH_3 \cdot H_2O})$

NH_4Cl：$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad K_{NH_4^+} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \cdot$

$$= \frac{[NH_3][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_{NH_3 \cdot H_2O}}$$

$K_{NH_4^+} \cdot K_{NH_3 \cdot H_2O} = K_w$

$NaAc$：$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$

$$K_{Ac^-} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{HAc}}$$

$K_{HAc} \cdot K_{Ac^-} = K_w$

二元酸

$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$　K_{a1}

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$　K_{a2}

Na_2CO_3 （二元碱）

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$　$K_{b1} = K_{CO_3^{2-}}$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$　$K_{b2} = K_{HCO_3^-}$

$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_W$，$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_W$

H_3PO_4　K_{a1}(~~A~~ $K_{H_3PO_4}$)　$K_{a2}(K_{H_2PO_4^-})$　$K_{a3}(K_{HPO_4^{2-}})$

Na_3PO_4　$K_{b1}(K_{PO_4^{3-}})$　$K_{b2}(K_{HPO_4^{2-}})$　$K_{b3}(K_{H_2PO_4^-})$

$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_W$.　$K_{a2} \cdot K_{b2} = K_W$　$K_{a3} \cdot K_{b1} = K_W$

§8.2 溶液中的平衡关系

一、物料平衡

$C_{HAc} = 0.10\ mol/L$ （总浓度，分析浓度）

$[HAc] + [Ac^-] = C_{HAc}$

二、电荷平衡

$[H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$

三、质子平衡

$NaHCO_3$　基准：HCO_3^-、H_2O

$$\bigcirc\!\!\!\!\!\!{\scriptstyle H^+} \rightarrow \underbrace{[H_3O^+] + [H_2CO_3]}_{\text{得质子后形成的型体}} = \underbrace{[OH^-] + [CO_3^{2-}]}_{\text{失质子后形成的型体}}$$

NaH_2PO_4　基准：H_2O、$H_2PO_4^-$

$[H^+] + [H_3PO_4] = [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}]$

四. 分布系数：

$$C_{HAc} = [HAc] + [Ac^-]$$

$$\delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{C_{HAc}}, \quad \delta_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{C_{HAc}}, \quad [HAc] = C_{HAc}\cdot\delta_{HAc}$$

$$\delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{[HA]+[Ac^-]} = \frac{1}{1+\frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc][H^+]}}$$

$$= \frac{1}{1+\frac{K_a}{[H^+]}} = \frac{[H^+]}{[H^+]+K_a}$$

$$\delta_{Ac^-} = 1-\delta_{HAc} = \frac{K_a}{[H^+]+K_a}$$

二元酸 H_2A、HA^-、A^{2-}

$$\delta_{H_2A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+[H^+]K_{a_1}+K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\delta_{HA^-} = \frac{[H^+]K_{a_1}}{[H^+]^2+[H^+]K_{a_1}+K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\delta_{A^{2-}} = \frac{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}{[H^+]^2+[H^+]K_{a_1}+K_{a_1}K_{a_2}}$$

H_nA

$$\delta_{H_nA} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n+[H^+]^{n-1}K_{a_1}+[H^+]^{n-2}K_{a_1}K_{a_2}+\cdots+K_{a_1}\cdots K_{a_n}}$$

§8.3 各种溶液中$[H^+]$的计算

一、一元弱酸

$$C_{HAc} = 0.10\,mol/L$$

$$\underline{[H^+]} = [OH^-]+[Ac^-]$$

$$= \underline{\frac{K_w}{[H^+]} + C_{HAc}\cdot\frac{K_a}{[H^+]+K_a}}$$

忽略水的离解：$[H^+] \approx [Ac^-]$

$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot c = 0$

$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c}}{2}$ （较精确公式）

$[H^+]^2 + K_a(\overset{忽略}{[H^+]} - c) = 0$

$\frac{c}{K_a} > 500$ 可应用

$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$ （最简式）

$[H^+] = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.74}} = 10^{-2.87}$. $pH = 2.87$

0.1mol/L NH_4Cl

$K_{NH_4^+} = \frac{K_w}{K_{NH_3 \cdot H_2O}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.74}} = 10^{-9.26}$

$\frac{c}{K_{NH_4^+}} > 500$

$[H^+] = \sqrt{K_{NH_4^+} \cdot c} = \sqrt{10^{-9.26} \times 0.10} = 10^{-5.13}$

二元弱酸 H_2CO_3 $K_{a1} = 10^{-6.37}$，$K_{a2} = 10^{-10.25}$

$\boxed{K_{a1} > 100K_{a2}，二元酸当作一元酸处理}$

二、一元弱碱：

$\frac{c}{K_b} > 500$，$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$ （最简式）

0.1mol·L⁻¹ $NH_3 \cdot H_2O$

$[OH^-] = 10^{-2.87}$ $pH = 11.13$

0.1mol·L⁻¹ NaAc

~~K_b~~ $[OH^-] = 10^{-5.13}$ $pH = 8.87$

三、两性物质

C mol/L $NaHCO_3$

$[H^+]+[H_2CO_3]=[OH^-]+[CO_3^{2-}]$

$\Rightarrow [H^+]+\frac{[H^+][HCO_3^-]}{Ka_1}=\frac{Kw}{[H^+]}+\frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}\cdot Ka_2$

H_2CO_3: $Ka_1=10^{-6.37}$, $Ka_2=10^{-10.25}$

$K_{HCO_3^-}$: $=\frac{10^{-14}}{10^{-6.37}}=10^{-7.63}$

$[HCO_3^-]\approx C$

$\boxed{Ka_2\cdot c>20Kw}$ $[H^+]=\sqrt{\frac{Ka_1(Ka_2\cdot C+Kw)}{Ka_1+C}}$ （较精确公式）

$C>20Ka_1$

(10^{13}) $[H^+]=\sqrt{Ka_1 Ka_2}$ （最简式）

H_nA, $Na_iH_{n-i}A$

$[H^+]=\sqrt{\frac{Ka_i(Ka_{i+1}C+Kw)}{Ka_i+C}}$

$[H^+]=\sqrt{Ka_i\cdot Ka_{i+1}}$

NaH_2PO_4 $[H^+]=\sqrt{Ka_1\cdot Ka_2}$

Na_2HPO_4 $[H^+]=\sqrt{Ka_2\cdot Ka_3}$

NH_4Ac $[H^+]=\sqrt{K_{HAc}\cdot K_{NH_4^+}}$

NH_4F $[H^+]\approx\sqrt{K_{HF}\cdot K_{NH_4^+}}$

$NH_4H_2PO_4$ $[H^+]=\sqrt{Ka_1\cdot(\underset{\underset{10^{-7.20}}{\downarrow}}{Ka_2}+\underset{\underset{10^{-9.26}}{\downarrow}}{K_{NH_4^+}})}\approx\sqrt{Ka_1\cdot Ka_2}$

NH_4HCO_3 $\quad$ H_2CO_3 : $K_{a_1} = 10^{-6.38}$

$K_{a_2} = 10^{-10.25}$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot (\underset{10^{-10.25}}{K_{a_2}} + \underset{10^{-9.26}}{K_{NH_4^+}})}$$

$(NH_4)_2CO_3$

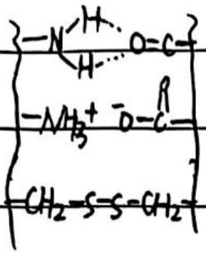
$$[H^+] = \sqrt{K_{a_2} \cdot (K_{NH_4^+} + K_{NH_4^+})}$$

§ 8.4 缓冲溶液

H_2CO_3 — HCO_3^-

$H_2PO_4^-$ — HPO_4^{2-}

HF — NH_4F （pH ≃ 3.18） 缓慢去除硅片表面 SiO_2



氢键 $\quad$ pH 1.0–2.0 $\quad$ 氢键 盐桥破坏

盐桥 $\quad$ pH 4.0 ~ 5.0 $\quad$ 强度最大

二硫键 $\quad$ pH 8.5 $\quad$ 二硫键破坏

一、缓冲溶液 $[H^+]$ 的计算

HAc — NaAc (pH ≃ 5)

C_{HAc} 、 C_{NaAc} $\quad$ 0.1 ~ 1 mol/L

$$[H^+] = K_a \frac{[HAc]}{[Ac^-]} = K_a \cdot \frac{C_{HAc} - [H^+] + [OH^-]}{C_{NaAc} + [H^+] - \underline{[OH^-]}}$$

$$\approx K_a \cdot \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}$$

$$\underline{pH = pK_a + \lg} \cancel{\frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}} \frac{C_{NaAc}}{C_{HAc}}$$

$$\frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}} = \underline{\frac{1}{10} \sim 10}$$

$\underline{pH = pK_a \pm 1}$ （缓冲范围）

$\frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}} = 1$ 时，缓冲能力最大

（缓冲容量）

$NH_4Cl - NH_3 \cdot H_2O$ （$pH \approx 10$）

$pOH = pK_b \pm 1$

$pH < 2$、用强酸控制

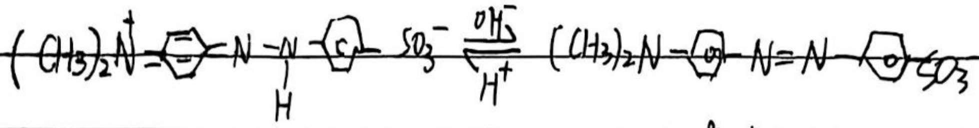
pH 2~12 使用缓冲溶液

$pH > 12$，用强碱

§8.5 酸碱指示剂

双色指示剂

单色指示剂



醌式（黄色）　　　　偶氮式（红色）

$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$　　偶氮类染料

酸色型　　碱色型

$$K_{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$[H^+] = K_{HIn} \cdot \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 10$　　$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10$　　$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1$

红色　　黄色　　橙色

$pH = pK_{HIn} \pm 1$　变色范围
（指示剂的理论变色范围）

$pH = pK_{HIn}$　（理论变色点）

甲基橙　$pK_{HIn} = 3.4$

理论　2.4 ~ 4.4

实际　3.1 ~ 4.4

混合指示剂

溴甲酚绿

$pK_{HIn} = 4.9$　　$3.8 \sim 5.4$

黄 绿 蓝

甲基红

$pK_{HIn} = 5.2$　　$4.4 \sim 6.2$

红 橙 黄

混合：　　pH 5.1

橙　灰绿色　绿

$0.10 mol/L$ H_3A溶液，$Ka_1 = 10^{-4}$，$Ka_2 = 10^{-8}$，$ka_3 = 10^{-12}$

①求H_3A的pH

② 100ml H_3A加入50mL相同浓度NaOH溶液

③ H_3A与NaOH等体积混合

④ 100ml H_3A加入125ml NaOH

⑤ 100ml H_3A加入250ml NaOH

⑥ 300ml NaOH

⑦ 350ml NaOH

$$H_3A \rightleftharpoons H^+ + H_2A^- \quad Ka_1$$

$$H_2A^- \rightleftharpoons H^+ + HA^{2-} \quad Ka_2$$

$$HA^{2-} \rightleftharpoons H^+ + A^{3-} \quad Ka_3$$

② $H_3A - H_2A^-$ 缓冲溶液

$$pH = pKa_1 + \underbrace{\lg\frac{C_{H_2A^-}}{C_{H_3A}}}_{} = pKa_1 \quad (中和了50\%)$$

③ H_2A^- 两性物质

$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$

④ $H_2A^- — HA^{2-}$ 缓冲

$pH = pK_{a_2} + \lg\frac{C_{HA^{2-}}}{C_{H_2A^-}}$

⑤ $HA^{2-} - A^{3-}$ 缓冲

$pH = pK_{a_3} + \underbrace{\lg\frac{C_{A^{3-}}}{C_{HA^{2-}}}} = pK_{a_3}$

浓度相同一元酸混合当作二元酸

第9章 沉淀溶解平衡

$Mg^{2+} + 2OH^- + CO_3 \longrightarrow Mg(OH)_2CO_3$

一、难溶电解质的溶解度　　二、溶度积 K_{sp}

$HgCl_2(s)$　　$Hg_2Cl_2(s)$ (甘汞)

$HgCl_2(s) \rightleftharpoons HgCl_2(aq) \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$

$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \rightleftharpoons Hg^{2+} + Cl^-$

总溶解度 $S = [HgCl_2] + [HgCl^+] + [Hg^{2+}]$

0.25mol/L　　　　$\downarrow$ 离解溶解度 $S_离$

$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$K^{\theta}_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$

$\Delta G^{\theta} = -RT\ln K^{\theta}_{sp}$

三、Ksp与溶解度关系

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = S_{离}^2$

$S_{离} = \sqrt{K_{sp}}$

$K_{sp,AgCl} = 1.80 \times 10^{-10}$ AgCl, AgBr, AgI

$K_{sp,Ag_2CrO_4} = 1.12 \times 10^{-12}$

四、溶度积规则

$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$

$Q = c_{Ba^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$ → 活度

$Q < K_{sp}^{\ominus}$ 沉淀溶解

$Q = K_{sp}^{\ominus}$ 沉淀溶解平衡（饱和溶液）

$Q > K_{sp}^{\ominus}$ 生成沉淀（过饱和）

五、影响溶解度的因素

1. 同离子效应

$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$

2. 盐效应：

沉淀剂过量 20%–50%

3. 酸效应：

$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$

$\downarrow H^+$

H_2CO_3

4. 配位效应

$Cu(OH)_2 + 2OH^- = [Cu(OH)_4]^{2-}$

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$\downarrow NH_3$

$Ag(NH_3)_2^+$

六、分步沉淀

{ 氢氧化物
  硫化物

粗 $CuSO_4$ 提纯

Cu^{2+} (Fe^{2+}、Fe^{3+}、Na^{+})

	Ksp
$Fe(OH)_3$	$10^{-37.4}$
$Cu(OH)_2$	$10^{-19.66}$
共沉淀 $Fe(OH)_2$	$10^{-15.1}$

$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$

$[Fe^{3+}] > 10^{-5}$ mol/L，沉淀完全

pH=3.53

通入 H_2S 气体达到饱和

$C_{H_2S} = 0.10$ mol/L

$[H_2S] = 0.10$ mol/L

$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$　　Ka_1

$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$　　Ka_2

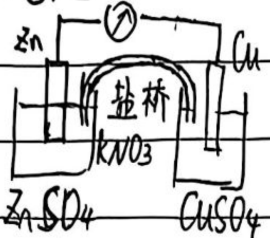
$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$

$Ka_1 Ka_2 = [H^+]^2[S^{2-}]$

MnS	HAc
ZnS	稀HCl
CdS	浓HCl
CuS	浓HNO_3
HgS	王水

第10章 氧化还原 · 电化学

一、铜锌原电池



负极：$Zn - 2e^- = Zn^{2+}$

正极：$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

总反应：$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

普通伏特计：0.75V

铜锌原电池的电动势：1.10V

（高阻抗伏特计）酸度计

电流I=0

原电池符号

$(-)\ Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu\ (+)$

盐桥

电池电动势 = 正极电极电势 − 负极电极电势

$$E_{池} = \varphi_{正极} - \varphi_{负极}$$
$$= \varphi_+ - \varphi_-$$

电极反应：氧化态 + ne = 还原态

正极：$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

负极：$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

电池反应：$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$

↳ 正极反应 − 负极反应

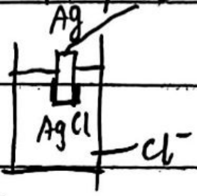
氧化还原电对：氧化态 / 还原态

电极类型	电极符号	电极反应	电极电势
金属—金属离子电极	$Zn\|Zn^{2+}$	$Zn^{2+}+2e^-=Zn$	$\varphi\ Zn^{2+}/Zn$
气体—离子电极	$Pt\|H_2\|H^+$	$2H^+ +2e^- = H_2$	$\varphi\ H^+/H_2$
金属—难溶盐电极	$Ag\|AgCl\|Cl^-$	$AgCl_{(s)}+e^-=Ag+Cl^-$	$\varphi_{AgCl/Ag}$
	$Pt\|Hg(l)\|Hg_2Cl_2(s)\|Cl^-$	$Hg_2Cl_2(s)+2e^-=2Hg+2Cl^-$	$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}$
氧化还原电极	$Pt\|Fe^{3+},Fe^{2+}$	$Fe^{3+}+e^-=Fe^{2+}$	$\varphi\ Fe^{3+}/Fe^{2+}$

$Pt|H_2|H^+$ $Pt|H_2(1atm)|H^+(1mol/L)$

$2H^+ + 2e^- = H_2$ $\varphi\ H^+/H_2$

$Ag|AgCl|Cl^-$



$AgCl + e = Ag + Cl^-$

$\varphi_{AgCl/Ag}$

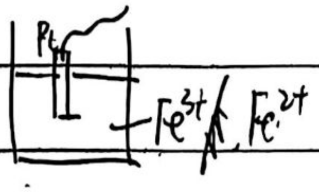
$Pt|Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-$

$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg(l) + 2Cl^-$

$\varphi\ Hg_2Cl_2/Hg$

$Pt|Fe^{3+},Fe^{2+}$

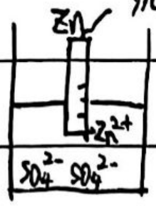
$\varphi\ Fe^{3+}/Fe^{2+}$



$E_{池} = \varphi_+ - \varphi_-$

二、电极电势

$$Zn - 2e^- \underset{沉积}{\overset{溶解}{\rightleftharpoons}} Zn^{2+}$$



双电层结构

三、标准氢电极：

$\varphi^{\theta}_{H^+/H_2} = 0$

$Pt \mid H_2(1atm) \mid H^+(1mol) \parallel$ 待测电极 — φ^{θ}

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.76
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.13
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0.34
$Ag^+ + e^- = Ag$	0.80

φ^{θ}_{A}、φ^{θ}_{B}

§10.2 影响电极电势的因素

一、电动势 $E_{池}$ 的应用

1. 判断氧化还原反应方向

$\Delta G < 0$

$-\Delta G = W'$（有用功）

$W' = nFE_{池}$ 正负极电子转移数最小公倍数

F — 法拉第常数

9.6500 C/mol

$\Delta G = -nFE_{池}$

$\Delta G < 0$, $E_{池} > 0$

$0 < \Delta G^{\theta} < 40\ kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta G < 0$

$E^{\theta}_{池} > 0.2V$, $E_{池} > 0$

2、判断反应进行的程度

$\Delta G^{\theta} = -RT \ln K^{\theta}$

$\Delta G^{\theta} = -nFE^{\theta}_{池} = -RT \ln K^{\theta}$

$\ln K^{\theta} = \frac{nFE^{\theta}_{池}}{RT}$

$T = 298.15K$, $\lg K^{\theta} = \frac{nE^{\theta}_{池}}{0.0591}$

二、浓度对电极电势的影响（能斯特方程）Nernst

氧化态 + ne^- = 还原态

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT \ln Q$ $\Delta G = -nF\varphi$

$-nF\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -nF\varphi^{\theta}_{Zn^{2+}/Zn} + RT \ln \frac{1}{[Zn^{2+}]}$,

$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^{\theta}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2} \lg [Zn^{2+}]$

$$\varphi_{氧化态/还原态} = \varphi^{\theta}_{氧化态/还原态} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[氧化态]}{[还原态]}$$

$2H^+ + 2e^- = H_2$

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi^{\theta}_{H^+/H_2} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}/p^{\theta}}$$

$AgCl + e = Ag + Cl^-$

$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^{\theta}_{AgCl/Ag} + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{1}{[Cl^-]}$$

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi^{\ominus}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} \lg + \frac{0.0591}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

例： $Ag|AgCl|Cl^-$

①已知 $\varphi^{\ominus}_{AgCl/Ag} = 0.22V$ 计算：$\varphi_{AgCl/Ag} = ?$

$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^{\ominus}_{AgCl/Ag} + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{\cancel{[AgCl]}\,1}{[Cl^-]}$$

②已知 $\varphi^{\ominus}_{Ag^+/Ag} = 0.80V$，计算 $\varphi_{AgCl/Ag}$

$K_{sp,AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$

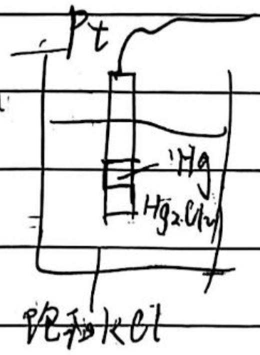
$Ag^+ + e = Ag$ （衍生电极）

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi^{\ominus}_{Ag^+/Ag} + \frac{0.0591}{1} \lg [Ag^+]$$

$\parallel$

$\boxed{\varphi_{AgCl/Ag}}$

$Pt|Hg(l)|Hg_2Cl_2|Cl^-$（饱和KCl）



$Hg_2Cl_2(s) + 2e = 2Hg(l) + 2Cl^-$

①已知 $\varphi^{\ominus}_{Hg_2Cl_2/Hg} = 0.268V$，求 $\varphi_{饱和甘汞} = ?$

$$\varphi_{饱和甘汞} = \varphi^{\ominus}_{Hg_2Cl_2/Hg} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

$\downarrow$

0.244 V

$$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$$

② 已知 $\varphi^\ominus_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0.793V$，求 $\varphi_{饱和甘汞} = ?$

$$\varphi_{饱和甘汞} = \varphi^\ominus_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0.0591}{2}\lg \cancel{\frac{1}{[Hg_2^{2+}]}}[Hg_2^{2+}]$$

$$K_{sp, Hg_2Cl_2} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$$

$$\varphi_{饱和甘汞} = \varphi^\ominus_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0.0591}{2}\lg\frac{K_{sp, Hg_2Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

三. 衍生电极和组合电极

$Fe^{2+} + 2e = Fe$ $\varphi_1^\ominus$ $\Delta G_1^\ominus$

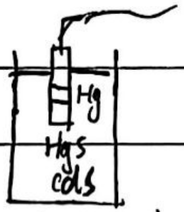
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $\varphi_2^\ominus$ $\Delta G_2^\ominus$

⇓ $Fe^{3+} + 3e = Fe$ $\varphi_3^\ominus$ $\Delta G_3^\ominus$

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus$$

$$-n_3F\varphi_3^\ominus = -n_1F\varphi_1^\ominus - n_2F\varphi_2^\ominus$$

$$\Rightarrow \varphi_3^\ominus = \frac{n_1\varphi_1^\ominus + n_2\varphi_2^\ominus}{n_3}$$



$[Cd^{2+}] = 1mol/L$

$Hg | HgS, CdS | Cd^{2+}$ 电极

$$HgS + Cd^{2+} + 2e = Hg + CdS$$

$$\varphi_{HgS/Hg} = \varphi^\ominus_{HgS/Hg} + \frac{0.0591}{2}\lg[Cd^{2+}]$$

$$Hg^{2+} + 2e = Hg$$

$$\varphi^\ominus_{未知} = \varphi_{Hg^{2+}/Hg} = \varphi^\ominus_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0.0591}{2}\lg[Hg^{2+}]$$

$$HgS + 2e = Hg + S^{2-}$$

$$\varphi^\ominus_{未知} = \varphi_{HgS/Hg} = \varphi^\ominus_{HgS/Hg} + \frac{0.0591}{2}\lg\frac{1}{[S^{2-}]}$$

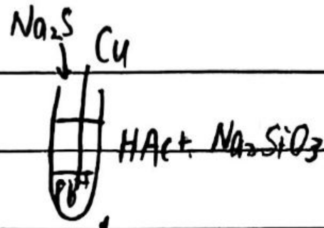
$CuS + 2e^- = Cu + S^{2-}$

No

$Cu_2S + 2e^- = 2Cu + S^{2-}$

Date . .

$(-)\ Cu \left| \overset{CuS}{Cu_2S} \right| S^{2-}(1\,mol/L) \| Pb^{2+}(1\,mol/L) | Pb\ (+)$



$$\varphi_{CuS/Cu} = \varphi^{\ominus}_{CuS/Cu} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]}$$

$$\varphi_{Cu_2S/Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu_2S/Cu} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]}$$

$Cu^+ + e = Cu$

$Cu_2S \rightleftharpoons 2Cu^+ + S^{2-}$

$$\varphi^{\ominus}_{Cu_2S/Cu} = \varphi_{Cu^+/Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^+/Cu} + \frac{0.0591}{1} \lg [Cu^+]$$

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

$CuS \rightleftharpoons Cu + S^{2-}$

$$\varphi^{\ominus}_{CuS/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.0591}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

$$E^{\ominus}_{池} = \varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}/Pb} - \varphi^{\ominus}_{Cu_2S/Cu} > 0$$

atom

§11.3 氢原子的量子力学模型

一、薛定谔方程

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)=0$$

波函数$\psi(x,y,z)$ 一定态波函数

每一个合理的解 代表了电子的运动状态

波函数 = 原子轨道 = 原子轨道函数

$\psi_{n,l,m}(x,y,z)$

$|\psi|^2$ — 几率密度

几率 = 几率密度 × 体积

$|\psi|^2\cdot dV$

二、四个量子数

1. n — 主量子数

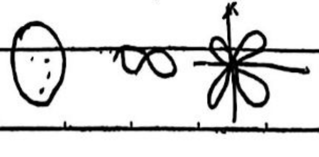
n	1	2	3	4	5	6	7	... n
光谱符号	K	L	M	N	O	P	Q	

$$E_n=-\frac{Z^2}{n^2}\cdot 13.6\,eV$$

2. l — 角量子数

角动量 $L=mvr$

l	0	1	2	3	4	... (n-1)
光谱符号	s	p	d	f	g	



$n=1$, $l=0$ （1s 轨道，$\psi_{1,0}$ 或 ψ_{1s} 轨道）

$n=2$, $l=0$ （2s 轨道，$\psi_{2,0}$ 或 ψ_{2s}）

$l=1$ （2p $\psi_{2,1}$ 或 ψ_{2p}）

$n=3$, $l=0$ （3s

$l=1$ （3p

$l=2$ （3d

氢原子：$E_{2s}=E_{2p}$

多电子原子：$E_{4s}<E_{4p}<E_{4d}<E_{4f}$

3、m —— 磁量子数

$m=-l, \cdots -2, -1, 0, 1, 2, \cdots l$

共有 $(2l+1)$ 个取值

$n=1$, $l=0$, $m=0$

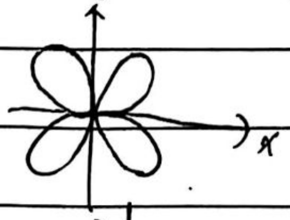
$n=2$, $l=0$, $m=0$

$n=2$, $l=1$, $m=-1, 0, 1$ （$2p_x$，$2p_y$，$2p_z$）

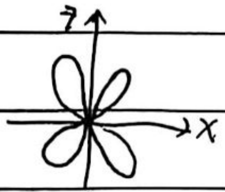
$m=0$，$2p_z$ $m=\pm1$ 合起来 $2p_x$，$2p_y$（线性组合）

$n=3$, $l=2$, $m=0$ $3d_{z^2}$

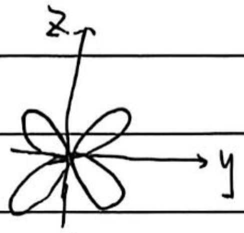
$m=-2$, -1, $+1$, $+2$ $\}$ $3d_{xy}$，$3d_{xz}$ $3d_{x^2-y^2}$，$3d_{yz}$ （线性组合）



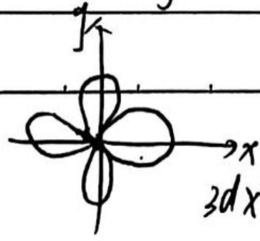
$3d_{xy}$



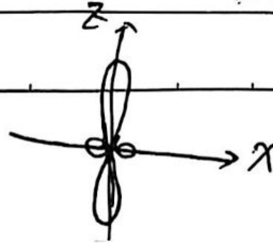
$3d_{xz}$



$3d_{yz}$



$3d_{x^2-y^2}$



$3d_{z^2}$

4. 自旋量子数

$m_s = \pm\frac{1}{2}$

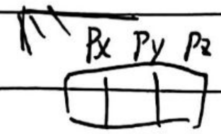
$\boxed{\uparrow\downarrow}$ 1s　　⑪ 1s

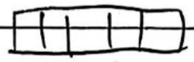
$\psi_{1,0,0}$
(ψ_{1s})

Ag　$4d^{10}5s^1$

Ag(1) $\boxed{\uparrow}$ 5s　　Ag(2) $\boxed{\downarrow}$ 5s

2px　2py　2pz



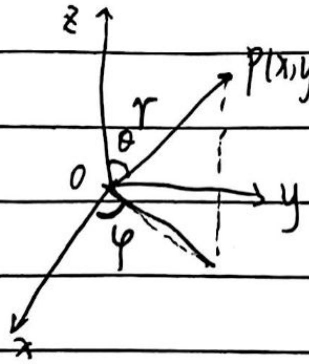


3d

简并轨道(等价轨道)
简并度=3

简并度=5

三、波函数的空间图象：



$\psi(x,y,z) \xrightarrow{坐标变换} \psi(r,\theta,\varphi)$

变量分离

$R(r)$、$Y(\theta,\varphi)$
径向波函数　角度波函数

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

1. 径向部分图像

(1) $R^2(r)$ — 电子云径向密度图

(2) $D(r)$ — 径向分布图.

$(r^2R^2(r))$

2. 角度部分图像

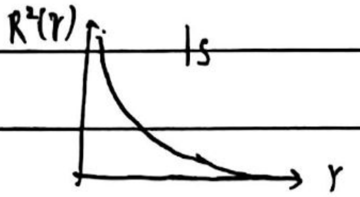
(1) $Y(\theta,\varphi)$

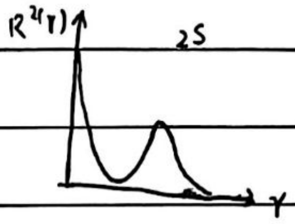
(2) $Y^2(\theta,\varphi)$ —— 电子云角度分布图

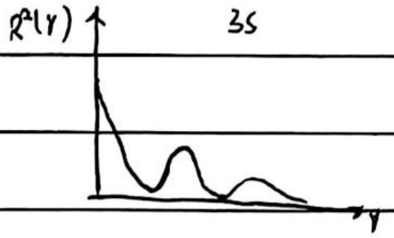
1. 径向部分图像

(1) $R^2(r)$ —— 电子云径向密度图

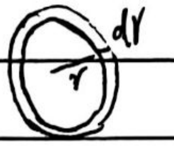
ψ^2 的空间图象



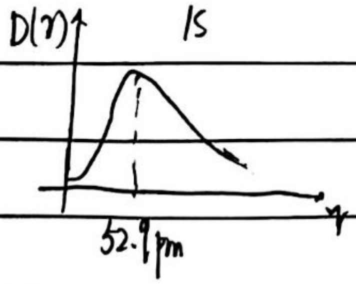




(2) $D(r)$ —— 径向分布图



$r^2R^2(r)$



$E_{2s} < E_{2p}$

$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$

钻穿效应产生了能级分裂

峰个数 = $n-l$

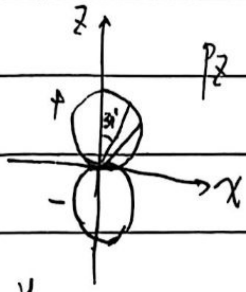
$E_{4s} < E_{3d}$ 能级交错

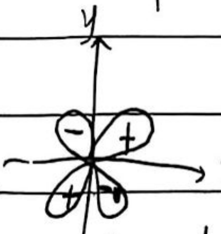
2. 角度部分图像

(1) $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$

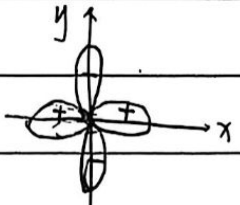
$Y_{1,0} = p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$

$\theta°$	0	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$\cos\theta\sqrt{\frac{4\pi}{3}}$	1	0.866	0.5	0	-0.5	-0.866	-1

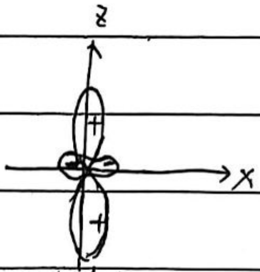




d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}



$d_{x^2-y^2}$



d_{z^2}

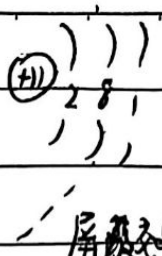
§ 11.4 多电子原子结构

一、Pauling (鲍林) 原子轨道近似能级图.

1s
2s 2p
3s 3p
4s 3d 4p
5s 4d 5p
6s 4f 5d 6p
⋮

二、中心势场模型

$E_n = -13.6\frac{Z^2}{n^2}$ eV（氢原子、类氢离子）



$E_n = -13.6\frac{Z^{*2}}{n^2}$ eV（多电子原子）

Z^* —有效核电荷

$Z^* = Z - \underset{\downarrow \text{屏蔽常数}}{\sigma}$

屏蔽常数 σ_i 的计算：

斯莱脱规则（Slater's Rule）

a、轨道分组：(1s)，(2s 2p) (3s, 3p) (3d) (4s 4p) (4d) (4f) (5s. 5p)

b、后面组电子对前组电子屏蔽为0.

例：K $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(\underset{3d^1}{\underbrace{4s^1}}\ 4p^0)$

4s轨道：$\sigma = 8\times0.85 + 10\times1.00 = 16.8$

$E_{4s} = -13.6\frac{2.2^2}{4^2}$ eV $= -4.11$ eV

3d轨道：$\sigma = 18\times1.00 = 18$

$E_{3d} = -13.6\frac{1^2}{3^2}$ eV $= -1.51$ eV

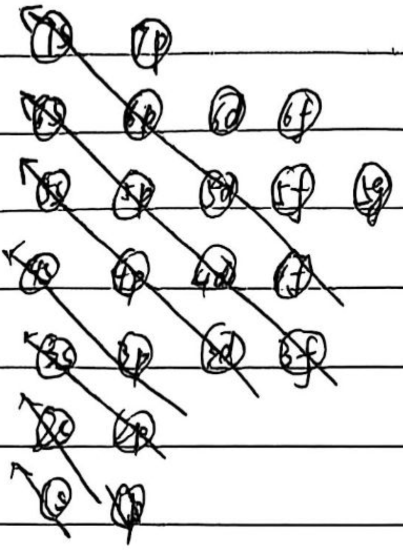
Sc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

4s：$\sigma = 1\times0.35 + 9\times0.85 + 10\times1.00 = 18$，$E_{4s} = -13.6\frac{3^2}{4^2} = -7.6$ eV

3d：$\sigma = 18\times1.00 = 18$ $E_{3d} = -13.6$ eV

三、核外电子排布：

1. 能量最低原理



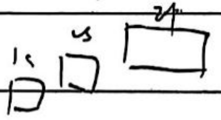
2. Pauli（泡利）不相容原~~则~~理

3. 洪特规则

Cu $\overset{[Ar]}{\underline{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}} 3d^{10} 4s^1$ $[Ar]3d^{10}4s^1$

↓

电子排布式



原子实

电子组态

电子构型

价电子构型：$3d^{10}4s^1$

主族元素：

过渡元素：

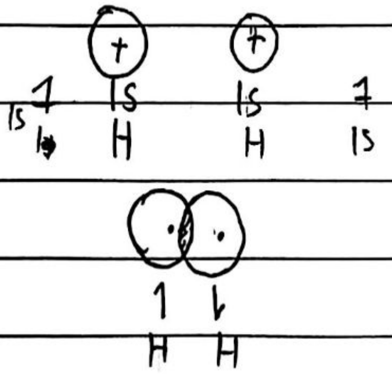
第12章 化学键与分子结构

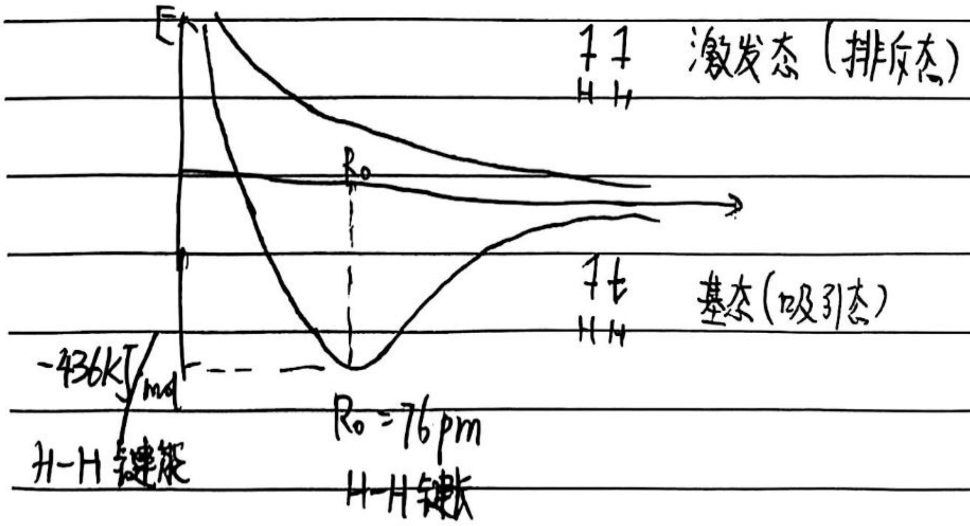
化学键：共价键、离子键 金属键
分子几何构型

1916年 Lewis经典共价键理论（Lewis学说）
1927 现代价键理论
1928 分子轨道理论
1931 杂化轨道理论
1940 价层电子对互斥理论.

§ 12.1 现代价键理论

一、共价键的本质

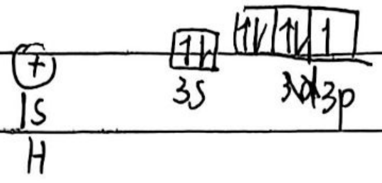


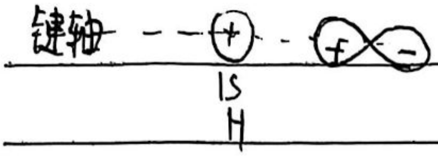


二、共价键的特点

1、饱和性：

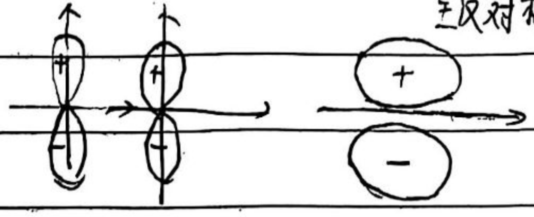
2. 方向性

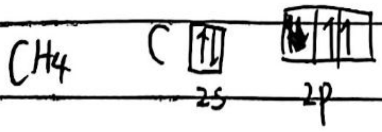




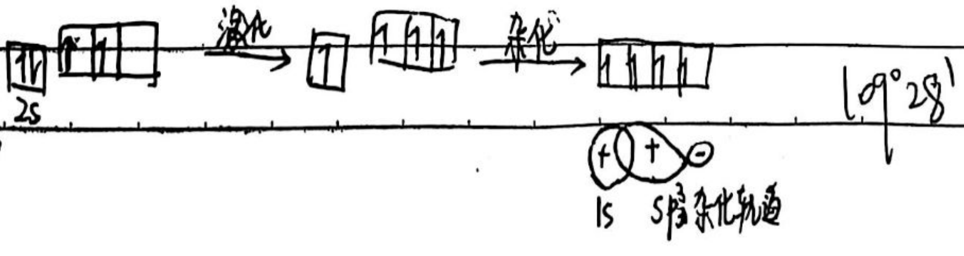
三、共价键的类型

	重叠方式：	对称性	重叠类型：
1. σ键：	"头碰头"重叠	沿键轴方向 呈圆柱型对称.	s-s s-p p-p d-d
2. π键：	"肩并肩"重叠	对于含键轴的平面 呈反对称	p-p p-d d-d
3. δ键：	"面对面"重叠		d-d

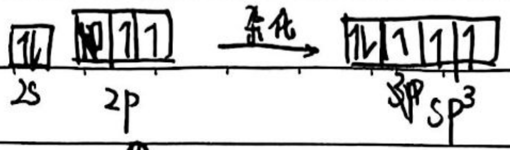




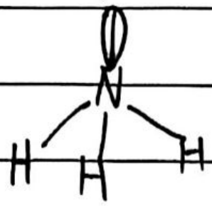
四、杂化轨道理论



NH_3

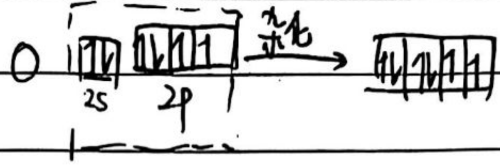


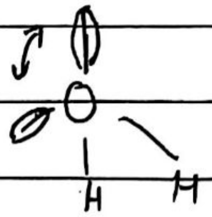
(不等性杂化)



107°18'

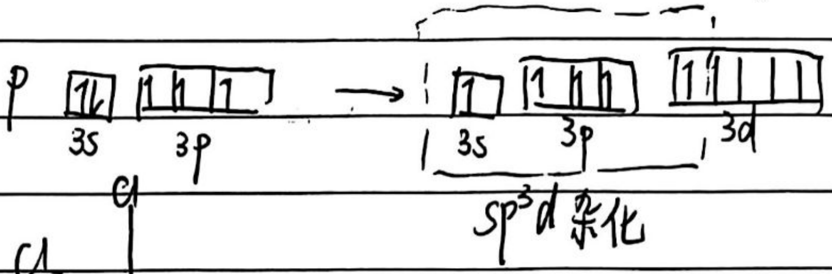
H_2O

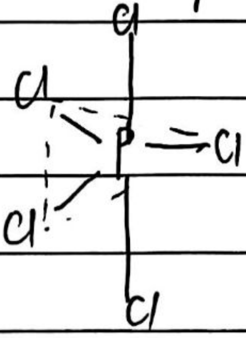




104°31'

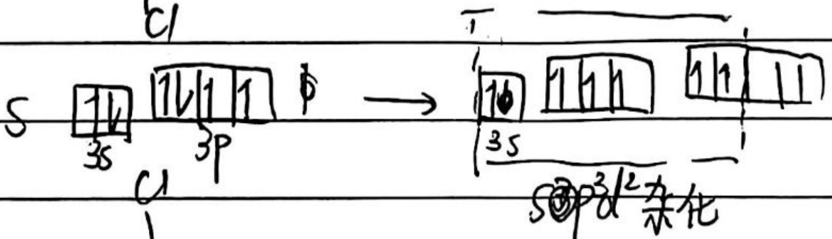
PCl_5

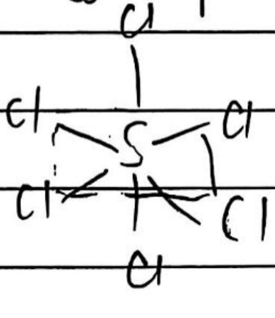




三角双锥

SF_6





正八面体.

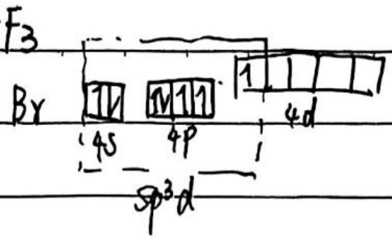
五. 价电子对互斥理论

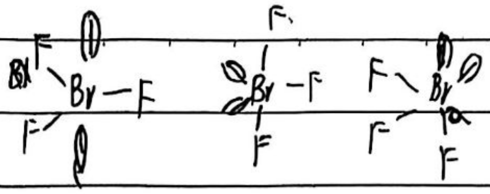
① 计算价层电子对数

$$价层电子对数 = \frac{中心原子价电子数+配体数-电荷数}{2}$$

配体数: 单键个数 (双键不算, 三键减1)

BrF_3





② 写出杂化类型及空间构型

价电子对数	杂化类型	价电子构型
2	sp	直线
3	sp^2	平面三角
4	sp^3	四面体
5	sp^3d	三角双锥
6	sp^3d^2	八面体

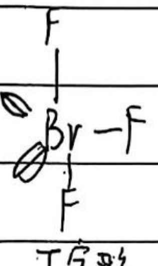
③ 考虑斥力

孤—孤 > 孤—成 > 成—成

斥力最大　　　　　斥力最小

孤—孤成90°，斥力最大.

孤—成成90°个数



T字形

ABn 简单无机共价化合物

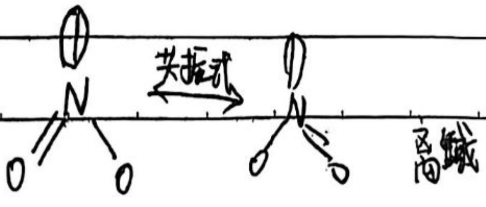
CO_2: $\frac{4+0}{2}=2$　　CS_2: 2

SO_3: $\frac{6+0}{2}=3$

SO_4^{2-}: $\frac{6+0+2}{2}=4$

H~~B~~—C≡C—H: $\frac{4+1-1}{2}=$ ~~2~~2

NO_2: $\frac{5+0}{2}=2.5\approx3$



离域

六、离域键（大π键） π_n^m

Π_n^m n—原子数

m—电子数

1、形成条件：

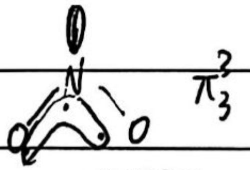
① 参~~加~~与形成大π键的所有原子共面

中心原子只能采取 sp sp² 杂化

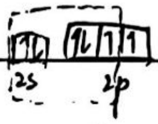
② 参与形成大π键的电子在相互平行的p轨道上

③ $m<2n$.（共用电子数尽可能少）

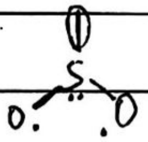
CO_2 C



SO_2 S



$\frac{6+0}{2}=3$ sp²



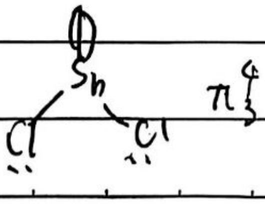
π_3^4

SO_2与O_3是成等电子体
（价电子数相同）

$SnCl_2$ $SnCl_4$

Sn

$\frac{4+2}{2}=3$

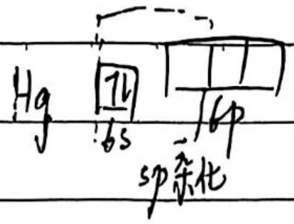


No

Date . .

$HgCl_2$

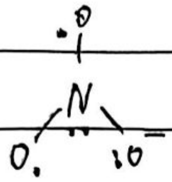
Hg $5d^{10}6s^2$



$\frac{2+2}{2}=2$

$2\pi_3^4$

NO_3^-、CO_3^{2-}、SO_3

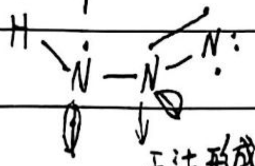


π_4^6

HN_3

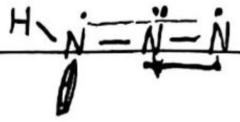
H – N=N=N ⟷ H – N – N ≡ N

1: sp^2



无法形成大π键 (×)

2号N: sp杂化



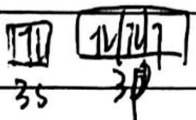
π_3^4

N_2O

电负性: F O N C

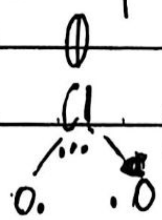
N – N – O

ClO_2 Cl



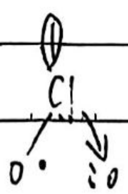
$\frac{7+0}{2}=3.5\approx3.$

sp^2杂化



π_3^5

~~配位键~~



π_3^5

第14章 配位化合物

1704年 普鲁士蓝

$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \underset{\text{普鲁士蓝}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$

"$\underset{\text{茜草}}{\underline{\text{缟衣茹藘}}}$"

二羟基蒽醌 + $\underset{\text{粘土}}{Al^{3+}(Ca^{2+})} \longrightarrow$ 红色茜素染料

单宁质(羟基) + $\underset{FeSO_4\cdot 7H_2O}{Fe^{2+}} \rightarrow$ 黑色

1793年 $Co^{2+} \xrightarrow{NaOH} Co(OH)_2 \xrightarrow[\Delta]{} CoO$ (重量分析)

$Co^{2+} \xrightarrow[O_2]{NH_3+H_2O} \underset{\text{橙黄色}}{CoCl_3\cdot 6NH_3}$ $\quad [Co(NH_3)_6]Cl_3$

内界 外界

中心离子 配位体

§14.1 配位化合物的组成

一、中心离子

1. 金属离子：Fe^{3+}、Co^{3+}、Pb^{2+}、Ag^{+}、$\underline{Cu}^{2+}$、Cr^{3+}

2. 金属原子：$[\underset{\text{金属原子}}{\underline{Ni}}(CO)_4]$ $\quad [Fe(CO)_5]$

3. 非金属：$Na[\underline{B}F_4]$、$K_2[\underline{Si}F_6]$ $\quad NH_4[\underline{P}F_6]$

二、配位体：

1. 单基(齿)配位体：

N $:NH_3$ $\quad :NCS^-$ (异硫氰根)

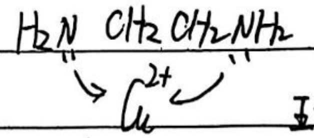
O $H_2O:$ $\quad -OH$

C CO(羰基) $\quad :CN^-$

S $:SCN^-$ (硫氰根)

X^- F^-, Cl^-, Br^-, I^-

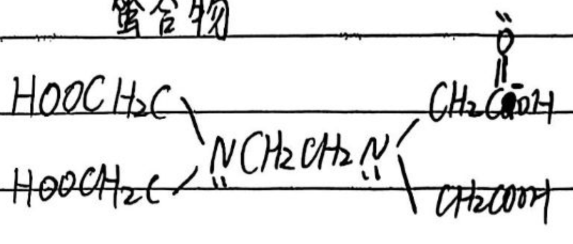
2、双基配体



乙二胺(en)

五元环

螯合物



乙二胺四乙酸(EDTA)

$H_4Y + 2H^+ \rightarrow H_6Y^{2+}$

六元酸

Na_2H_2Y(EDTA二钠盐)

3、多基配体：$Mg^{2+} + EDTA = MgEDTA$

$Al^{3+} + EDTA = AlEDTA$

1:1

§ 14.3 配位化合物的类型和命名

一、类型：

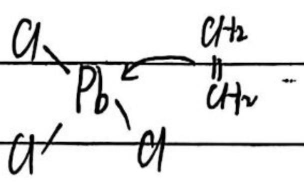
1、简单配合物

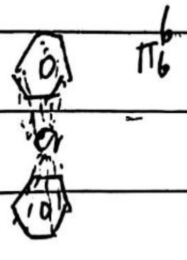
2、螯合物

3、羰基化合物：$Ni(CO)_4$

4、原子簇化合物：

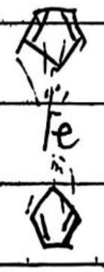
5、不饱和烃化合物：





二苯铬

(夹心化合物)



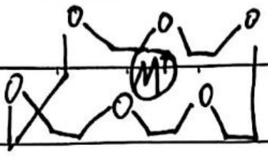
二茂铁。

环戊二烯基 $C_5H_5^-$

(茂)

6. 大环化合物

如



冠醚

选择性配位作用

（碱金属、碱土金属、稀土离子）

二、命名

① 先无机配体，再有机配体

$[\,Co(SCN)_2(en)_2\,]NO_2$

亚硝酸二硫氰根·二乙二胺合钴(III)

② 阴离子一中性分子

$[\,PtCl_2(NH_3)_2\,]$　二氯·二氨合铂(II)

③ 配位原子字母顺序

$[\,Co(:NH_3)_5H_2O:\,]Cl_3$　三氯化五氨·一水合钴(III)

④ 原子数由少到多

$[\,Pt(:NO_2)(:NH_3)(:NH_2OH)Py\,]Cl$

氯化一硝基·一氨·一羟胺·一吡啶合铂(II)

$[\,PtNO_2NH_2(NH_3)_2\,]$

一氨基·一硝基二氨合铂(II)

配体数：

配位数：配位原子的个数

	Ag⁺			
金属离子电荷	+1	+2	+3	+4
配位数	2	4/6	6/4	6/8

$[Ag(NH_3)_2]^+$　$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+}$ K稳1 =

⋮

$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ K稳4 =

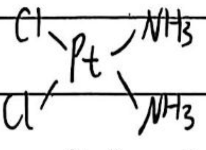
$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ K稳 = K稳1 · K稳2 · K稳3 · K稳4.

§ 14.3 配合物的异构现象

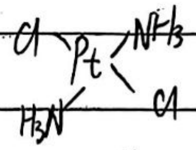
一、结构异构

二、空间异构

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



顺式



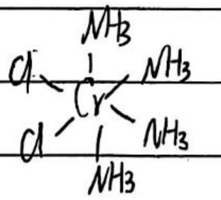
反式

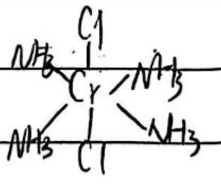
$Cu(OH)_2$ + 甘氨酸 ⟶ 顺式甘氨酸合铜
↘ 反式

蓝晶雨

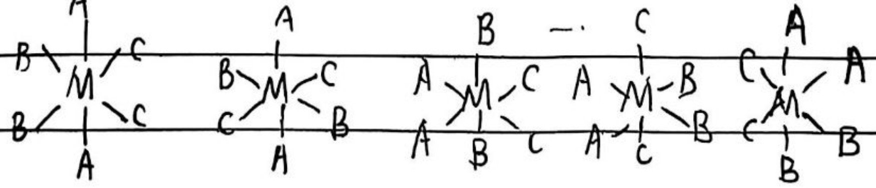
黄金雨: PbI_2

$[CrCl_2(NH_3)_4]$

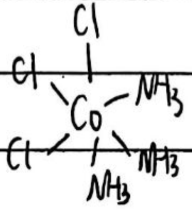


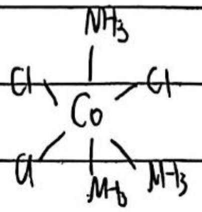


$MA_2B_2C_2$



MA_3B_3

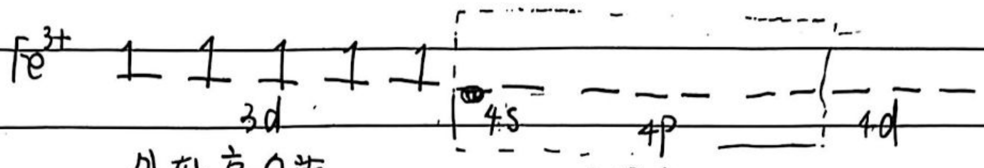




面式　　　经式

§ 14.4 配合物的价键理论

FeF_6^{3-} Fe $3d^6 4s^2$ Fe^{3+} $3d^5$



外轨高自旋

sp^3d^2 杂化

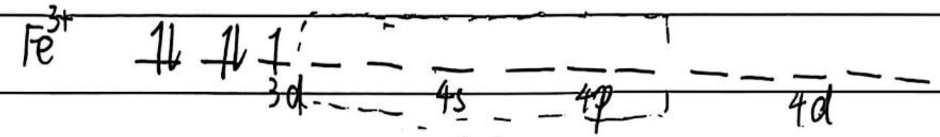
古埃磁天平：测磁矩 $\mu=\sqrt{n(n+2)}$ 单位：μ_B（玻尔磁子）

n—单电子数

顺磁性（含有单电子）

反磁性（抗磁性）

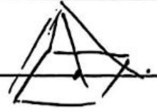
$Fe(CN)_6^{3-}$



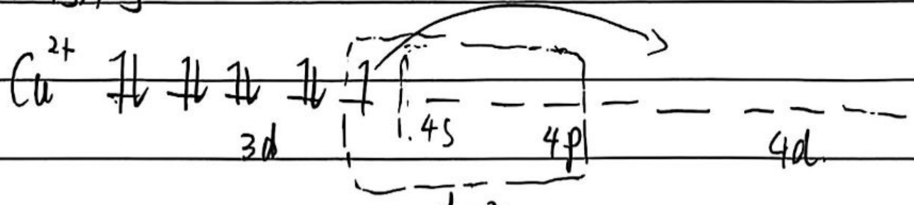
d^2sp^3 杂化

内轨低自旋

d^4s. d^2sp^2 四方锥



$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ Cu $3d^{10}4s^1$



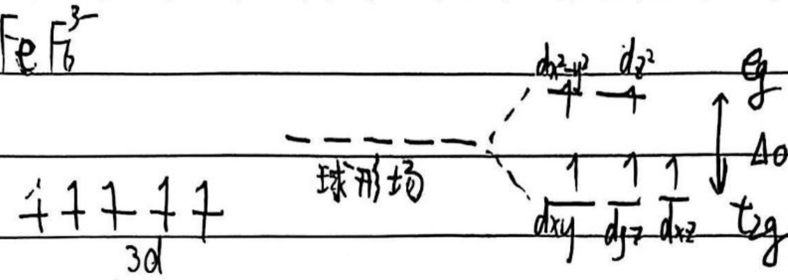
dsp^2

No

Date . .

§ 14.5 配合物的晶体场理论

FeF_6^{3-}



Δ_o 分裂能

e — 二重简并

t — 三重简并

g — 中心对称

2 — 镜面反对称

1 — 镜面对称

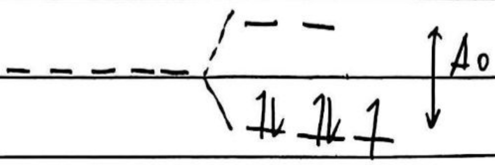
弱场高自旋

八面体场

$P > \Delta_o$

$\Delta_o = 10Dq$

$Fe(CN)_6^{3-}$



d-d跃迁

强场低自旋

电子成对能 $P < \Delta_o$

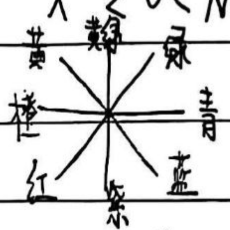
$P = 30000\ cm^{-1}$

分光化学序 / 光谱顺序

$X^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NH_3 < CN^-$

弱场配体　　中等强场配体　　强场配体

$X^- < O < N < C$



互补色