

CHEMISTRY

AP CHEMISTRY

美国大学先修课化学

作者：梁梓涵
Author: Zihan Liang

Big Idea #0 Preparatory Course: Stoichiometry

化学反应计量学

1. 物质的量 The Moles of Substance

-The amount of substance that contains as many entities as there are in exactly 12g of carbon-12.

-单位: 摩尔 mole

-物质: 分子 molecule, 原子 atom, 离子 ion, 质子 proton, 中子 neutron, 电子 electron

-阿伏伽德罗常量 Avogadro constant: $N_A 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

-物质的量与微粒个数关系

$$n = \frac{N}{N_A}$$

2. 摩尔质量 Molar Mass

-一摩尔物质具有的质量, 在数值上等于相对原子质量

-单位: g mol^{-1}

-摩尔质量与质量的关系

$$\frac{m}{M} = n$$

3. 质量分数 Percent Composition

$$C\% \text{ in } CO_2 = \frac{\text{mass of } C}{\text{mass of } CO_2} \times 100\%$$

4. 经验式与分子式 Empirical Formula and Molecular Formula

-经验式: 组成物质分子中原子的最简整数比

-分子式: 化学式

5. 产率 Percent Yield

$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield 现实产量}}{\text{theoretical yield 理论产量}} \times 100\%$$

6. 物质的量浓度 Molarity

$$\text{Molarity} = \frac{\text{mole of solute}}{\text{volume of solution}}$$

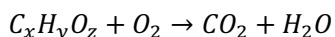
单位: $\text{M} (\text{mol L}^{-1})$

7. 理想气态方程 Ideal Gas Equation

- $PV=nRT$ (P ---atm; V ---L; n ---mol; T ---K; R ---atm L $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

-在标准状况 STP 下, 任何气体的体积为 22.4L

8. 燃烧分析 Combination Analysis



$C_xH_yO_z = Ag$; $CO_2 = Bg$; $H_2O = Cg$

Moles of CO_2 = moles of C --- moles of C; 2 moles of H_2O = moles of H --- mass of H

Mass of O = $Ag - \text{mass of C} - \text{mass of H}$ --- mass of O / molar mass of O

9. 限制性试剂 Limiting Reactant

-反应中完全耗尽的反应物 (不过量的试剂)

Big Idea #1: Structure of Matter

物质结构

1. 元素周期表 Periodic Table of Elements

a. 元素周期表分布 Periodic table element distribution

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

Legend:

- Alkali Metal
- Alkaline Earth
- Transition Metal
- Basic Metal
- Metalloid
- Nonmetal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide
- Actinide

碱金属 Alkali Metal

碱土金属 Alkaline Earth

过渡金属 Transition Metal

基本金属 Basic Metal

类金属 Metalloid

非金属 Nonmetal

卤素元素 Halogen

稀有/惰性气体元素 Noble Gas

镧系元素 Lanthanide

锕系元素 Actinide

b. 元素周期表结构 Periodic table structure

-横为周期 period, 电子层数相同; 纵为族 group, 化学性质相似

-在主族内, 价电子数等于主族序数

-*在元素周期表中, 越往下原子半径越大; 越往右原子半径越小

2. 金属与非金属的通性 The commonality of metals and non-metals

a. 金属的通性 Generality of metals

良好导电导热性 Good electrical and thermal conductivity

金属光泽 Metallic luster

延展性 Malleability

可塑性 Plasticity

b. 非金属的通性 Generality of non-metals

一般导电导热性 General electrical and thermal conductivity

无延展可塑性 No ductility and plasticity

脆性 Brittleness
氧化性 Oxidizing

3. 同位素 Isotope

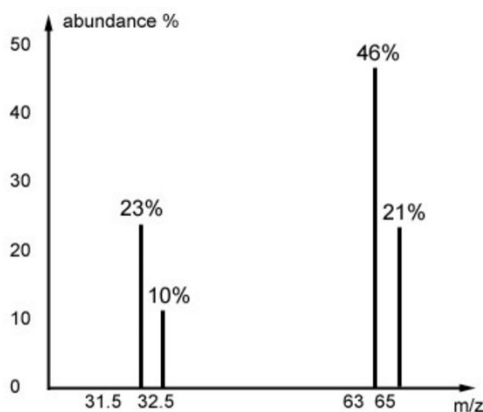
a. 相对丰度 Relative abundance

$$AAM = \sum \text{mass number of an isotope} \times \text{abundance}$$

$$= a\% \times A1 + b\% \times A2 + c\% \times A3 \quad a\% + b\% + c\% = 100\%$$

a%为某元素在自然界中的含量

b. 质谱图 Mass spectrometry



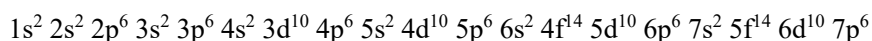
峰数---同位素数

峰高---百分含量

4. 电子核外排布 Electron configuration

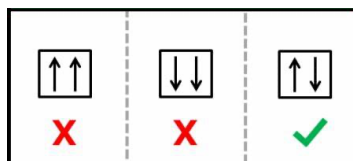
a. 最低能量规则 Aufbau principle

首先填充最低能量轨道



b. 泡利不相容原理 Pauli exclusion principle

同一轨道中的两个电子具有自旋相反的特性



c. 洪特规则 Hund's rule

先占有后配对

电子尽可能保持不成对，自旋相同。

d. 半满全满和空轨道 Half-filled, full-filled, empty orbitals

半满全满和空轨为稳定结构。

Cr, Mo, Cu, Au 为特殊的半满结构

e. 惰性气体核构型 Noble gas core method

电子核外排布=[上一个稀有气体元素]+对应族数起排的电子

e.g., Na 11: [Ne]3s¹

5. 等电子体 Isoelectronic species

-指价电子数和原子数（氢等轻原子不计在内）相同的分子、离子或原子团

-比较原子序数

原子序数 ↑ --- 半径 ↓

6. 元素周期律 Periodic trends

a. 屏蔽效应 Shielding effect

-由于其他电子对某一电子的排斥作用而抵消了一部分核电荷对该电子的吸引力，从而引起有效核电荷的降低，削弱了核电荷对该电子的吸引

-同周期元素的屏蔽效应相似

b. 第一电离能 First ionization energy

-基态的气态原子失去最外层的一个电子所需能量

-半径 ↑ --- 第一电离能 ↓

-大跳 Big jump

第一电离能高出三倍以上算大跳

“大跳数”-1=价电子数

c. 电负性 Electronegativity

-元素的原子在化合物中吸引电子的能力的标度

-半径 ↑ --- 电负性 ↓

7. 第一电离能与电负性 Free-Response 答题模板

-对比两个物质的第一电离能（a 比 b 的第一电离能大）

First ionization energy is that the energy needed to remove the first electron from ground gaseous atom. The outermost electron in a is at the XXX energy level. The outermost electron in b is at the XXX energy level. The outermost electron in a is at a higher energy level which further away from the nuclear. Additionally, shielding effect of a is larger(similar) than b. In the end, first ionization energy of a is larger than b.

-对比两个物质的电负性（a 比 b 的电负性大）

Electronegativity is a measurement of tendency of an atom to attract a bonding pair of electrons in a covalent bond. The outermost electron in a is at the XXX energy level. The outermost electron in b is at the XXX energy level. The outermost electron in a is at a higher energy level which further away from the nuclear. Additionally, shielding effect of a is larger(similar) than b and the radius of b is larger than a. In the end, electronegativity of a is larger than b.

8. 电磁辐射与量子理论 Electromagnetic radiation and quantum theory

a. 波长，频率与速度 Wavelength, frequency and speed

$$c = \lambda \times \nu \quad \text{speed} = \text{wavelength} \times \text{frequency}$$

波长 ↑ 频率 ↓ 能量 ↓

b. 量子学理论 Quantum theory

$$E = h \times \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h: 普朗克常数 Planck constant $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

c. 光电子谱 Photoelectric spectroscopy

-库仑定律 Coulomb's Law

$$E = \frac{KQ_1Q_2}{r^2}$$

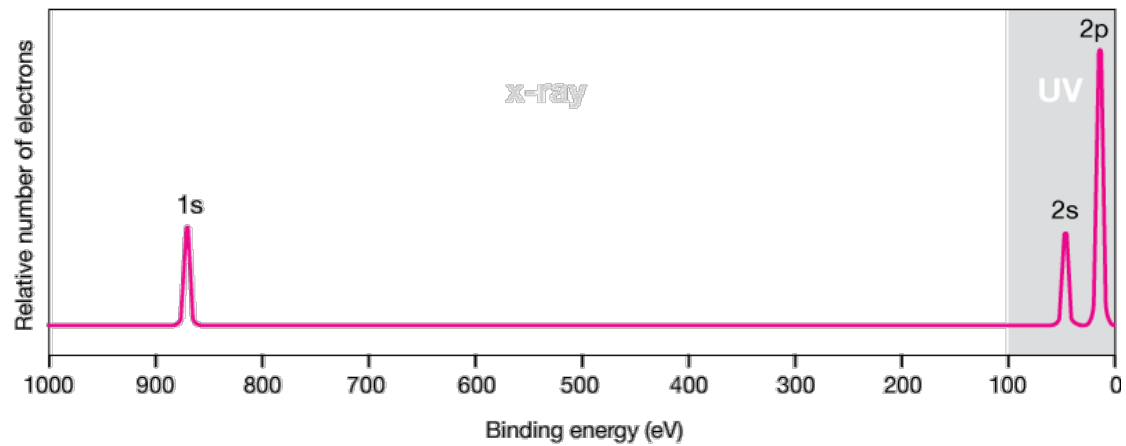
Q1Q2 为主要因素, R 为次要因素

-光电效应 Photoelectron effect

$$E_{\text{photoelectron (overall)}} = BE + KE$$

BE: 结合能 Bonding energy; KE: 电离能 Ionization energy

-光电子能谱 Photoelectron spectrum (PES)



BE 从左到右, 从大到小 (电子距离核越来越远)

峰的数量代表亚层的数量

峰的高度代表电子的数量

Big Idea #2: Chemical Bonds and Intermolecular Forces

化学键与分子间作用力

1. 离子键 Ionic Bond

a. 定义

有金属的物质离子化合物，其化学键为离子键。

b. 影响离子键强弱的因素

$$E = \frac{KQ_1Q_2}{R^2}$$

离子的电荷（化合价）The charge of the ions↑--- E↑--- F↑

离子的大小 Size of ions↑--- F↓

*电荷的影响力大于大小，所以先比较半径，半径相同在比较大小。

2. 金属键 Metallic Bond

a. 定义

金属阳离子 Metal Cation 与离域电子 Delocalized Electron 之间的作用力。

b. 合金 Alloy

-填嵌式合金 interstitial alloy

如果该化合物的化学式两个元素在元素周期表内离的远的话(due to large size difference)，则为填嵌式合金

-替代式合金 substitutional alloy

如果该化合物的化学式两个元素在元素周期表内离的近的话(due to similar size)，则为替代式合金

*填嵌式合金比替代式合金更为坚固。

3. 共价键 Covalent Bond

a. 定义

发生在非金属原子核 non-metal nucleus 与成对电子 paired electrons 之间的作用力。

b. 键长 bond length 与键能 bond energy

-半径 atomic radius↑--- 距离 distance↑--- 键长 bond length↑

-共价键个数 number of covalent bond↑--- 距离 distance↓--- 键长 bond length↓

c. 键级 bond order

共价键个数	键级	Type of bond
1	1 single	1 个σ键
2	2 doubles	1 个σ键；1 个Π键
3	3 triples	1 个σ键；2 个Π键

d. 极性键 polar 与非极性键 nonpolar

-双原子分子

A-B 型分子(HCl)：异核双原子分子都是极性分子；

A-A 型分子(Cl₂)：同核双原子分子是非极性分子

-多原子分子

化合价法（不够准确）：当中心原子的化合价的绝对值等于该元素的价电子数时，该分子为非极性分子；否则为极性分子。

物理模型法：如果为非极性分子需要满足对称和没有孤对电子两个条件；否则为极性分子。

4. 空间网状共价键 network covalent bond

a. 性质

- 硬度 hardness 大
- 熔沸点 M.P. and B.P.高
- 导电性差

b. 代表物质

Si

5. 路易斯结构式 Lewis-dot structure

a. 方法

第一步：对比电负性，电负性小的原子作为中心原子放在中间，电负性大的原子和 H 原子作为配体原子放在两边

第二步：算出总电子个数，并转化为 Pairs 数（除以 2）

第三步：把所有原子先用单键相连

本身的单键+所有的孤对电子的 pairs=上面算出来的总 pairs 数

第四步：补全所有的配体原子的电子，多余的放在中心原子上

第五步：如果没有实现八电子稳定结构，把 lone pair electron 改成 bonding pair electron

第六步：检查总电子个数与八电子稳定结构

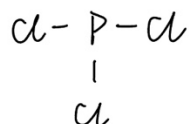
举例：PCl₃ 的路易斯结构式

Step 1: PCl₃



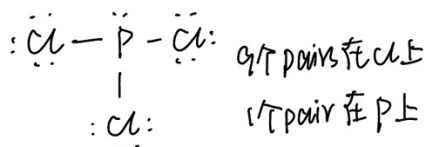
Step 2: $5 + 3 \times 7 = 26 = 13 \text{ pairs}$

Step 3:



$13 - 3 = 10 \text{ pairs}$ 补全 10 个 pairs

Step 4:



9 个 pairs 在 Cl 上

1 个 pair 在 P 上

*出现离子的特殊情况

如果出现离子，直接把对应的离子电子加或减在总电子数中（阴离子为+；阳离子为-），整体路易斯结构式带大括号体现离子

b. 分子的共振结构 Molecular resonance structure

-在中心原子非八电子稳定情况下，可以向多个配体原子借电子并画出多个路易斯结构式，此为共振 resonance form。共振之间用双向箭头 $\longleftrightarrow$ 连接。

-共振的 bond order 计算公式

$$\frac{\text{短杠的个数}}{\text{配体原子的个数}} = \text{bond order}$$

c. 形式电荷 formal charge

FC=价电子数 valence electrons-成键电子数 bonding pair/2-孤对电子数 nonbonding pair

6. 分子的空间构型 Molecular geometry (价层电子对互斥理论 VSEPR Theory; 杂化轨道理论 Hybrid Orbital Theory)

a. 物理模型判断法 (适用于任何分子) Physical model judgment model

第一步: 画出分子的路易斯结构式

第二步: 数出电子域的个数, 并查看中心原子有无孤对电子

第三步: 根据电子域的个数和中心原子的孤对电子数判断构型

b. 公式判断法 (适用于 AB_m 型分子) Formula judgment method

第一步: 计算化学式的电子域与孤对电子数

电子域计算公式

$$\frac{\text{中心原子的价电子数} + \text{配体原子距离稳定结构剩多少电子} \times \text{角标} (+ \& - \text{离子}; \text{为} - \text{就} +, \text{为} + \text{就} -)}{2}$$

*特殊的, 如果氧 O 为配体原子, 则其不提供电子 (也就是配体原子距离稳定结构剩多少电子×角标=0)

孤对电子计算公式

$$\text{电子域数} - \text{角标} = \text{孤对电子}$$

第二步: 根据电子域的个数和中心原子的孤对电子数判断构型

c. 电子域个数与中心原子孤对电子数构型判断标准 How to judge molecular geometry?

如果孤对电子数为 0, 则为理想构型, 电子域数判断构型

- 2 为直线型 linear, 180 (如果电子域数为 2, 无论有无孤对电子均为 linear 结构)
- 3 为平面三角形 trigonal planar, 120°
- 4 为正四面体 tetrahedral, 109.5°
- 5 为三角双锥 trigonal bipyramidal
- 6 为八面体 octahedral

如果孤对电子数不为 0, 则进行变形

- 电子域为 3, 孤对电子为 1, V 型 V-shaped, 117-119°
- 电子域为 4, 孤对电子为 1, 三角锥体 Trigonal Pyramidal, 107°
 - 电子域为 4, 孤对电子为 2, 弯曲型 Bent, 104.5°
- 电子域为 5, 孤对电子为 1, 跷跷板型 Seesaw
 - 电子域为 5, 孤对电子为 2, T 型 T-shaped
- 电子域为 6, 孤对电子为 1, 方锥体 Square Pyramidal

d. 杂化轨道判断 Hybrid orbital judgment

-公式法

$$\text{SP}^X \text{ 杂化: } 1+X=\text{孤电子对 lone electron pair}+\sigma\text{键个数}$$

-电子域判断法

电子域为 2, sp 杂化

电子域为 3, sp² 杂化

电子域为 4, sp³ 杂化

电子域为 5, sp^3d 杂化
电子域为 6, sp^3d^2 杂化

7. 分子间的作用力 Intermolecular forces

a. 偶极力 Dipole and dipole forces

- 在极性分子里的力
- 电负性差异↑--- 偶极力↑
- 固有偶极 permanent dipole 和固有偶极之间的作用力

b. 伦敦色散力 London dispersion forces

- 在非极性分子里只有伦敦色散力；任何分子里都有伦敦色散力
- 诱导偶极 induced dipole 和诱导偶极之间的作用力
- 伦敦色散力的影响因素
Molecule mass↑--- number of electron↑--- quantity of electric charge↑--- distortion of electron cloud↑--- polarizability↑--- induced dipole↑--- LDFS↑ (原子序数↑--- LDFS↑)

c. 氢键 Hydrogen bond

H 与 O, N, F 连接在一起的化学键为氢键

d. 蒸汽压 Vapor pressure

- T ↑--- KE of the molecule↑--- number of the molecule which break the IMFS↑--- vapor pressure↑
- IMFS↑--- vapor pressure↓

e. 溶解度与分子间作用力 Solubility and IMFS

相似相溶原理-有相似的分子间作用力则易溶于另一个

f. Free-Response 答题模板

-非极性与非极性分子比较熔沸点 (只有伦敦色散力)

A 比 B 的熔沸点大 (A 的原子序数大于 B)

These are nonpolar molecule and there are London dispersion forces in A and B. The number of electrons of A is larger, which means quantity of electric charge of A is larger and distortion of electron cloud is larger. Additionally, A is more easily polarizable. In the end, London dispersion force of A is bigger than B, which means A have bigger boiling point.

-极性分子与非极性分子比较熔沸点 (有偶极力和伦敦色散力)

A 比 B 的熔沸点大 (A 为极性分子; B 为非极性分子)

For A and B, A is polar molecule and it have dipole and dipole forces and London dispersion forces. B is non-polar molecule, and it only have London dispersion forces. Compared to B, A has the larger permanent dipole on the molecule due to dipole and dipole forces. So, A has a higher boiling point than B.

-含有氢键的分子与极性/非极性分子比较熔沸点 (有氢键与伦敦色散力或伦敦色散力+偶极力)

A 比 B 的熔沸点大 (A 含有氢键; B 为极性/非极性分子)

For A and B, A has hydrogen bonds, and it is polar/nonpolar molecule, which means it has (dipole and dipole forces,) hydrogen bond, and London dispersion forces. B is polar/nonpolar molecule, which means B has (dipole and dipole forces) and London dispersion forces. Compared to B, A has the larger intermolecular forces due to hydrogen bonds, which means overcoming intermolecular forces of A need more energy. In the end, A has a higher boiling point than

B.

-离子化合物与共价化合物比较熔沸点

A 比 B 熔沸点大 (A 为离子化合物; B 为共价化合物)

For A and B, A is ionic compound which means it has ionic bonds. Ionic bond is intramolecular forces. B is polar/nonpolar molecule. It has (dipole and dipole forces) and London dispersion forces which is/are intermolecular forces. Because intramolecular force is much larger than intermolecular forces, overcoming intramolecular force of A need more energy. In the end, A has a higher boiling point than B.

-两个分子能否互相溶解

A 可以溶解于 B (A 与 B 均为 polar 或均为 nonpolar)

A and B are nonpolar molecules. It has strong forces with polar and polar molecule. It is easy to resolve.

-分子溶于水

- Ionic compound 溶于水(soluble)

There are interactions between...ion and polar water molecules. These are ion-dipole interactions.

- Nonpolar molecule 微溶于水(slightly soluble)

There are week dipole/induced dipole force and LDFS between ... and ...

- Polar molecule 溶于水(soluble)

There is dipole-dipole force between...

- Hydrogen bond 氢键

... can form hydrogen bond with water when dissolves.

- Nonpolar molecule 溶于非极性溶剂(soluble)

... can form strong LDFS, stronger than the induced dipole; the hydrogen bonding is hard to be broken.

8. 气体 Gas

a. 理想气体 Ideal Gas

-分子间作用力弱 IMFS weaker; 分子量小 few molecule; 温度高 high temperature; 压强小 low pressure

-理想气体方程 Ideal gas equation: $PV=nRT$ (P: atm, n: mol, R: atm L mol⁻¹ k⁻¹, V: L, T: K)

-当 n 与 T 恒定时, $P_1V_1=P_2V_2$

b. 摩尔分数 Mole fraction

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

c. 道尔顿分压定律 Dalton's law of the partial pressure

-分压 Partial pressure =总压 Total pressure

-分压计算方法 Partial pressure calculation method

$$n_B = X_B \times n_{total} \quad \frac{n_B}{n_{total}} = X_B$$

d. 分子动理论 The kinetic molecular theory

-分子平均动能与绝对温度成正比

$$\overline{KE} = \frac{3}{2}KT \quad \overline{KE} \neq \frac{1}{2}mv^2$$

-麦克斯韦-玻尔兹曼分布图 Maxwell-Boltzmann distribution diagram

面积 area 表示分子量

$T \uparrow$ --- velocity $\uparrow$ --- lower --- fatter

$T \downarrow$ --- velocity $\downarrow$ --- higher --- thinner/taller

相同温度下

$M \uparrow$ --- velocity $\downarrow$ --- higher --- thinner/taller

$M \downarrow$ --- velocity $\uparrow$ --- lower --- fatter

e. 格雷厄姆定律 Graham's law

气体的扩散速度与摩尔质量成反比

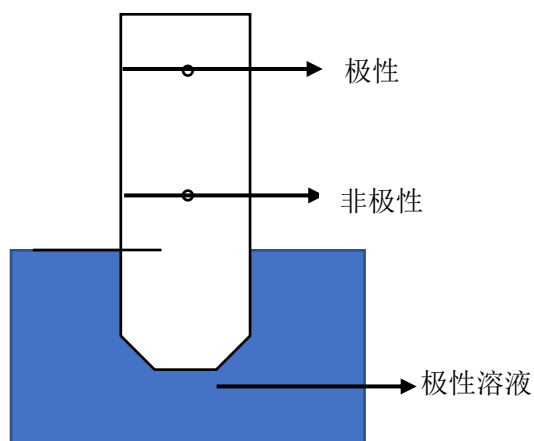
f. 分离溶液的方法 Methods to separate solution (蒸馏与层析)

-蒸馏 distillation

Distillation 蒸馏 --- phase change 相变 --- IMFS $\downarrow$ --- B.P. $\downarrow$ --- come out first 先出来

-纸层析 paper chromatography

根据极性与非极性判断色卡的高低。



色卡下面为极性 polar 溶液，纸内具有极性 polar 和非极性 nonpolar 物质。由于 polar 与 polar 之间的作用力更强，而非 polar 与 polar 之间的作用力弱。因此在色卡上，极性在上方，非极性在下方。

容器溶液为极性，色卡上极性在上，非极性在下。

-比移值 Retention Factor

$RF \uparrow$ --- attraction $\uparrow$

Big Idea #3: Chemical Reaction

化学反应

1. 反应类型 Types of Reaction

- 化合反应 synthesis reaction
- 分解反应 decomposition reaction
- 置换反应 single displacement reaction
- 复分解反应 double displacement reaction
- *中和反应 neutralization reaction
- *沉淀反应 precipitation reaction

2. 化学反应方程式与离子反应方程式 Chemical Reaction Equation and Net-Ionic Equation

a. 化学反应方程式的配平 Balance of Chemical Reaction Equations

- 在氧化还原反应中用得失电子守恒法 Electronic Conservation 配平
- 在有机化学反应中用观察法 Observation Method 配平（先配 C 再配 H 最后配 O2）

b. 离子反应方程式的书写 Writing of Net-Ionic Equation

- 酸、强碱和易溶性的盐改写成离子形式
- 难溶物、难电离的物质（如弱酸、弱碱和水等）、易挥发性的物质、单质、氧化物、非电解质等均不能写离子，要写化学式

c. 旁观离子 Spectator Ions

不参与化学反应的离子（在离子反应方程式中被消除的离子）

3. 氧化还原反应 Redox Reaction

a. 氧化数 Oxidation Number

- 其对应化合价即为氧化数
- 化合价口诀

一价氢氯钾钠银；二价氧钙钡镁锌
三铝四硅五价磷；二三铁，二四碳
二四六硫都齐全；铜汞一二最常见
负一硝酸氢氧根；负二碳酸硫酸根
负三记住磷酸根；正一价的是铵根

b. 氧化还原反应特征 Redox Reaction Characteristics

升失氧，降得还；若说剂，正相反

升价，失去电子为氧化反应 oxidation；降价，得到电子为还原反应 reduction

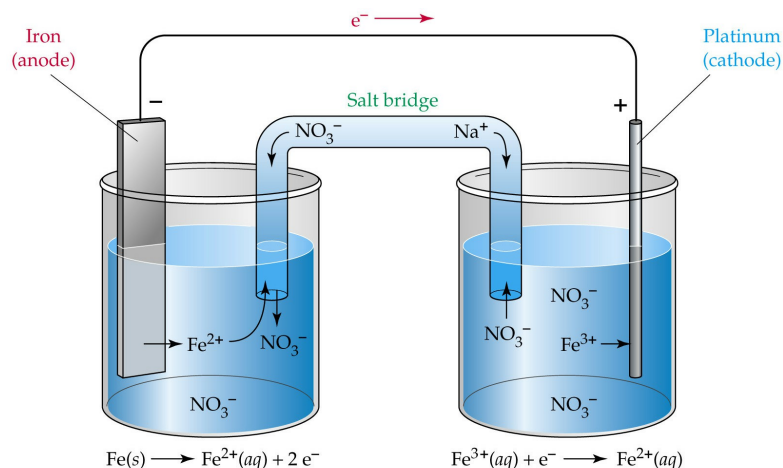
c. 半反应 Half Reaction

总反应=氧化半反应+还原半反应

e.g. reduction: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$; oxidation: $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

Sum redox: $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

4. 原电池 Galvanic Cell



-通过氧化还原反应而产生电流的装置称为原电池，也可以说是将化学能转变成电能的装置。

-An Ox; Red Cat（一只公牛和红猫）

（anode oxidation; cathode reduction）

-盐桥 salt bridge

连接两极并中和电荷量保持电中性的装置

Rule: anion---anode; cation---cathode

5. 电极电势 Electrode Potential

a. 还原电势 reduction potential（得电子的能力）

-表示: $E_{\text{reduction}}$; 单位: V (v)

-标准还原电势 $E^{\circ}_{\text{reduction}}$

在室温（298K）一标准大气压（1atm）离子为 1.0mol/L 的浓度下，为标准还原电势

标准还原电势随着金属活动性顺序表而增加，H 的标准还原电势是 0，氢前金属为负，氢后金属为正

b. 氧化电势 oxidation potential（失电子的能力）

在同一个半反应中，标准氧化电势等于标准还原电势的倒数

$$E^{\circ}_{\text{oxidation}} = -E^{\circ}_{\text{reduction}}$$

c. 原电池与电极电势 Galvanic Cell and Electrode Potential

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{oxidation}} + E^{\circ}_{\text{reduction}}$$

（通常情况下氧化电势为正还原电势为负，所以也可用大减小来计算）

6. 吉布斯自由能 Gibbs Free Energy

$$\Delta G = E^{\circ}_{\text{cell}} \times Q = -nF \times E^{\circ}_{\text{cell}}$$

$$Q = nF$$

F---法拉第常数 $96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

N---转移电子的摩尔数（最小公倍数）

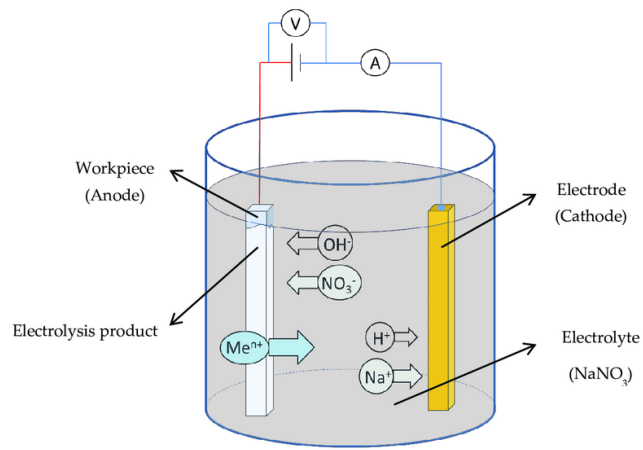
如果 $\Delta G < 0$ ，则为自发性反应 Spontaneous reaction

如果 $\Delta G > 0$ ，则为非自发性反应 Non-spontaneous reaction

7. 电解池 Electrolysis

-在电解池中， E°_{cell} 小于 0

-anode---cathode; cathode---anode（水中左下角为 anode，对应上方电池为 cathode，水中右下角为 cathode，对应上方电池为 anode）



8. 电镀 Electroplating (电解池的应用)

$$\text{Moles of electrons} = It/F$$

单位: I ---A; t ---s; I ---amp

Big Idea #4: Kinetics

化学反应动力学

1. 化学反应速率 rate of reaction

a. 平均速率 average rate of reaction

$$\text{Rate A} = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{Rate B} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

b. 瞬时速率 instantaneous rate of reaction

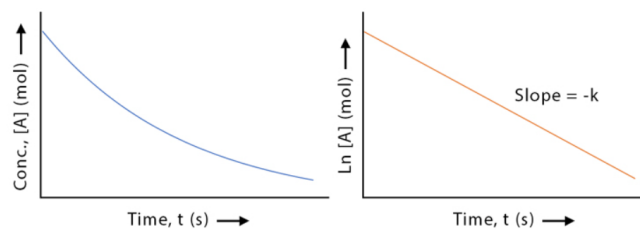
$$\text{Rate A} = \frac{-d[A]}{dt} \quad \text{Rate B} = \frac{d[B]}{dt}$$

2. 速率方程 rate law

a. 速率方程通式

$$\text{Rate} = K[A]^X[B]^Y$$

b. 一级反应 First-order reaction

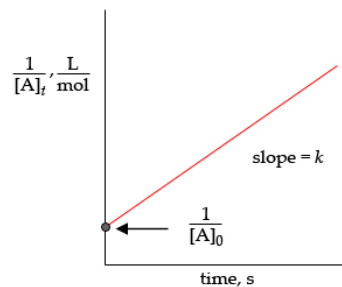


-半衰期为常数

-rate law: $\text{rate} = K[A]^1$

-一级反应单位为 s^{-1}

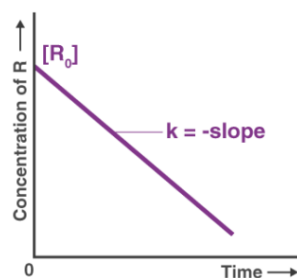
c. 二级反应 Second-order reaction



-半衰期不是常数，受到 $[A]_0$ 影响

-二级及以后的反应单位均为 $M^{-(n-1)}s^{-1}$

d. 零级反应 Zero-order reaction



3. 半衰期 Half life

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K} \text{ (一级反应); } t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K[A]_0} \text{ (二级反应)}$$

4. 化学反应机理学 Reaction mechanism

a. 基元反应 Elementary reaction

- 在反应中一步直接转化为产物的反应
- 在基元反应中，反应物系数 reactant coefficient 等于反应级别 reactant order
- 中间产物 Intermediate 与催化剂 catalyst

如果一个反应需要多步进行，前一步的生成物作为后一步的反应物，那这个物质就是中间产物，并且它是反应前不用添加的物质，是分步反应中其中一步的产物但不是最终的产物。

催化剂是能够加快化学反应速率的物质，是反应前必须要加的物质，参加反应，但在化学反应前后其质量和化学性质不变。

b. 速率方程与机理 Rate law and mechanism

- 速率控制步骤 rate-determining step
- 在多个基元反应中，最慢的一个为速控步。
- 总反应速率方程
- 总反应速率方程就是速控步的速率方程（反应级别由系数判断）

5. 碰撞理论 Collision theory

反应发生需要足够的能量 sufficient energy 与正确的方向 correct orientation 才能够发生。

6. 影响化学反应速率的因素 Factors which can effect the reaction rate

- 浓度和压力 Concentration and pressure

$P = CRT$

number of particles in a given volume $\uparrow$ --- enhance of successful collision $\uparrow$

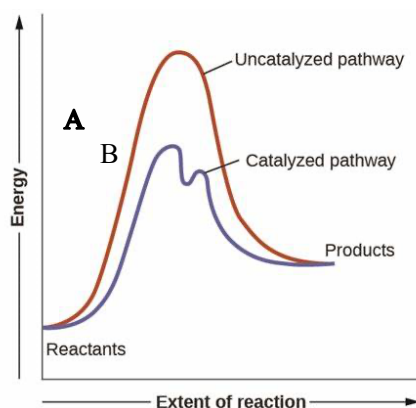
- 表面积 surface area

表面积 $\uparrow$ 化学反应速率 $\uparrow$

- 温度 temperature

$T \uparrow$ --- $KE \uparrow$ --- more molecules have greater energy which is larger than E_a --- efficient collisions $\uparrow$ --- rate of reaction $\uparrow$

- 催化剂 catalyst



A: fast; B: slow

7. 分光光度法 Spectrophotometry

- 目的

通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸收度，对该物质进行定性和定量分析的方法。

-朗伯比尔定律 Beer's law

$$A=abc$$

A: 吸光度 Absorbance

a: 摩尔吸光系数 Molar absorptivity

b: 路径长度 path length

c: 溶液浓度 concentration of solution (浓度与吸光度成正比)

Big Idea #5: Thermodynamics

热力学

1. 焓 Enthalpy ΔH

a. 定义

-研究体系在化学反应前后吸放热的问题。

- $\Delta H_{\text{rxn}}^0 > 0$ endothermic 吸热

- $\Delta H_{\text{rxn}}^0 < 0$ exothermic 放热

b. 计算

-标准反应焓变 摩尔热计算法 molar heat of reaction

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \Sigma \Delta H_f(\text{products}) - \Sigma \Delta H_f(\text{reactants})$$

-键能计算法 bond energy

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \Sigma \Delta H_f(\text{bond broken reactant}) - \Sigma \Delta H_f(\text{bond formed product})$$

-比热容计算法 specific heat capacity

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \frac{\pm q}{n} \quad q = cm\Delta T$$

-盖斯定律（反应热加成性定律）Hess's law

在多步进行的化学反应中， $\Delta H_{\text{overall}}^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$A \rightarrow B \quad \Delta H = x$

$B \rightarrow A \quad \Delta H = -x$

$2A \rightarrow 2B \quad \Delta H = 2x$

c. 溶解中的焓值 Enthalpy of solution

-反应过程

断键过程

Step1: break the bond between cation and anion $\Delta H < 0$ bond enthalpy=lattice energy (Lattice energy 的比较用库仑定律)

Step2: separating the solvent molecules $\Delta H > 0$ not break hydrogen bond, just weaken

成键过程

Step3: creating new attractions $\Delta H < 0$ ion-interaction(ion-dipole force)

-结论

Step2+step3=hydration energy, 一般为 negative

$$\Delta H_{\text{solution}}^0 = \Delta H_{\text{lattice}} + \Delta H_{\text{hydration}}$$

$$\Delta H_{\text{lattice}} < \Delta H_{\text{hydration}} \quad \Delta H_{\text{solution}}^0 < 0 \quad \text{放热}$$

$$\Delta H_{\text{lattice}} > \Delta H_{\text{hydration}} \quad \Delta H_{\text{solution}}^0 > 0 \quad \text{吸热}$$

2. 熵 Entropy ΔS

a. 定义

-体现体系的混乱程度和有序性，S 越大越无序（单位： $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ ）

-Solid < liquid < gas

-Small particle < large particle

-T $\uparrow$ S $\uparrow$

b. 计算

$$\Delta S_{\text{rxn}}^0 = \Sigma \Delta S_{\text{(products)}} - \Sigma \Delta S_{\text{(reactants)}}$$

3. 吉布斯自由能 Gibbs free energy

a. 定义

化学反应对外做功的能量（单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）

b. 自发性反应与非自发性反应 spontaneous reaction and non-spontaneous reaction

$-\Delta G^0 < 0$ spontaneous(favored) reaction

$-\Delta G^0 > 0$ non-spontaneous(unfavored) reaction

$-\Delta G^0 = 0$ at equilibrium

c. 熵变，焓变与吉布斯自由能的关系 relationship between enthalpy, entropy and Gibbs free energy (吉布斯自由能变)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

	ΔG	ΔH	ΔS
自发	-	-	+
非自发	+	+	-
High T	Entropy driven	+	+
Low T	Enthalpy driven	-	-

-与温度无关

自发焓减熵增

非自发焓增熵减

-与温度有关

同正为焓驱动

同负为熵驱动

d. 考点：combination reaction $\Delta H < 0$

Even $\Delta G < 0$, the reaction does not necessarily, because the reaction also needs enough energy to overcome the activation energy. Sometimes it needs to spark the substance to give more power to react.

没有达到反应活化能

4. 热力学三大定律 The three laws of thermodynamics

-第一定律 First law of thermodynamics

自然界中的一切物质都具有能量，能量不可能被创造，也不可能被消灭；但能量可以从一种形态转变为另一种形态，且在能量的转化过程中能量的总量保持不变。

$$q_1 = q_2 \quad q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

-第二定律（熵增加原理） Second law of thermodynamics & The principle of entropy increase

孤立系统的熵永不自动减少，熵在可逆过程中不变，在不可逆过程中增加。

$$\Delta S > 0$$

-第三定律 Third law of thermodynamics

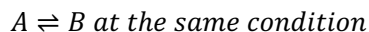
当系统趋近于绝对温度零度时，系统等温可逆过程的熵变化趋近于零。

Big Idea #6: Chemical Equilibrium

化学平衡

1. 动态平衡 Dynamic Equilibrium

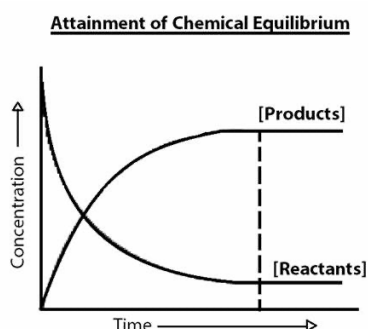
a. 可逆反应 Reversible reaction



-A to B ---正反应方向 forward; B to A ---逆反应方向 reverse

b. 化学平衡 Chemical equilibrium

-平衡图像（速率-时间图）



- 当 product 和 reactant 两条线平行或重合时，进入动态平衡 dynamic equilibrium 状态
- 在平衡状态下，Rate f=Rate r，不等于 0

-平衡特征（逆等定动变）

- 逆：化学平衡研究的对象是可逆反应
- 等：正逆反应速率相等
- 动：平衡时，反应仍在进行，是动态平衡，反应进行到了最大程度
- 定：各组分的浓度保持不变、含量保持不变，反应物的转化率保持不变
- 变：化学平衡是有条件的，暂时的，相对的，当条件发生变化时，平衡状态就会被破坏

2. 平衡常数 Equilibrium Constant

a. 化学平衡常数 Chemical equilibrium constant (K_{eq})

在可逆反应进入平衡状态时，根据化学反应方程式计算

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad K_{eq} = \frac{\text{生成物浓度}}{\text{反应物浓度}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

*当 K_{eq} 大于等于 10^3 时，反应可被看作一个完全反应

*在任何平衡常数的计算中，如果某化合物为固体 solid，则其浓度为 1

b. 反应商 Reaction quotient (Q)

在任何情况下，均可以根据化学反应方程式计算

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad Q = \frac{\text{生成物浓度}}{\text{反应物浓度}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

-反应商与平衡常数

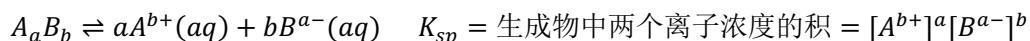
$Q=K$ ---equilibrium; $Q<K$ ---shift to right; $Q>K$ ---shift to left

当不相等时，总是向不等号大括号的方向移动

c. 吉布斯自由能与化学平衡常数 Gibbs free energy and K_{eq}

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

d. 溶度积常数/沉淀溶解平衡常数 Solubility product (K_{sp})



- K_{sp} 越小, 越不容易溶解 (越容易沉淀)

-反应商与沉淀溶解平衡常数

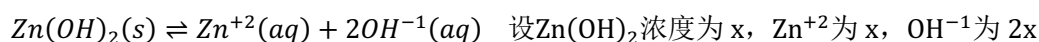
- $Q < K_{sp}$ ---不饱和溶液 unsaturated solution (no precipitate)
- $Q = K_{sp}$ ---饱和溶液 saturated solution
- $Q > K_{sp}$ ---过饱和溶液 supersaturated solution (precipitate)

-摩尔溶解度 Molar solubility

定义: 摩尔溶解度是溶解在饱和溶液中的溶质的物质的量

计算: 已知 K_{sp} 求 molar solubility

Step 1: 根据化学反应方程式, 设任意系数为 1 的化合物的浓度为 x 。根据比例, 标出其他系数。



Step 2: 写出 K_{sp} 。

$$K_{sp} = [Zn^{+2}][OH^{-1}]^2$$

Step 3: 代入 x 和题目中给出的 K_{sp} 值到 K_{sp} 式中。

$$7.7 \times 10^{-17} = [x][2x]^2 = 4x^3$$

Step 4: 解出 x 即可。如果所求为 $2x$, 乘相关系数。

$$[Zn(OH)_2] = x = 2.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

e. 平衡常数的变换规则 Transformation rules for equilibrium constants

-化方颠倒, 平衡常数变倒数

-化方乘或除一个系数, 平衡常数加指数

-化方相加, 平衡常数相乘

3. 勒夏特列原理/化学平衡移动原理 Le Chatelier's Principle

a. 浓度 Concentration

Increase [reactants] decrease [products]---右移

Decrease [reactants] increase [products]---左移

*不为纯固/液体

b. 压强 Pressure

Increase pressure---气体分子少的方向移

Decrease pressure---气体分子多的方向移

*稀有气体参与则不影响

c. 温度 Temperature

温度升高---吸热 endothermic---左移--- K_{eq} 升高

温度下降---放热 exothermic---右移--- K_{eq} 降低

4. 同离子效应 Common Ion Effect

This is when the equilibrium position of a process is altered by adding another compound containing one of the same ions (anion or cation) that is in the equilibrium.

比如, 把 $AgCl$ 同时放入 H_2O 和 $NaCl$ 中, 其优先在 H_2O 中溶解。

Big Idea #7: Acid and Base

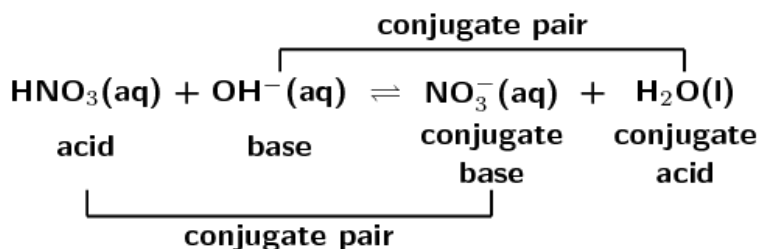
酸碱

1. 酸碱质子理论 Brønsted–Lowry Acid–Base Theory

-布朗斯特酸 Brønsted acid: proton donor 排出氢离子

-布朗斯特碱 Brønsted base: proton acceptor 接受氢离子

2. 共轭酸碱对 Conjugate Acid and Base Pair



-共轭酸碱对

酸 Acid---共轭碱 conjugate base; 碱 Base---共轭酸 conjugate acid

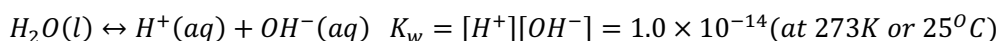
-共轭酸碱强弱

The stronger the acid, the weaker its conjugate base; the stronger the base, the weaker its conjugate acid.

-两性物质 Amphoteric substance

可跟酸反应，又能跟碱反应的物质: H_2O , HCO_3^- , HSO_4^- , HPO_4^{2-}

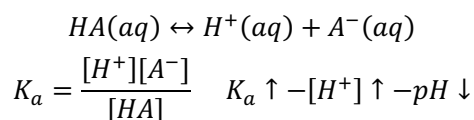
3. 水的离子积 Ionic Product of Water



4. 酸碱电离常数 Acid and Base Ionization Constant

a. 酸电离常数 Acid Ionization Constant

-酸电离常数 K_a



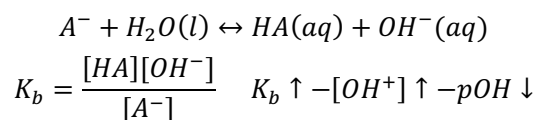
-pKa

$$\text{p}K_a = -\log [K_a]$$

Small pKa, stronger acid; large Ka, greater acid strength.

b. 碱电离常数 Base Ionization Constant

-碱电离常数 K_b



-pKb

$$\text{p}K_b = -\log [K_b]$$

Small pKb, stronger base; large Kb, greater base strength.

c. 水的离子积与酸碱电离常数的关系 The Relationship between the K_w and K_a/K_b

$$K_a + K_b = K_w \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

5. 氢离子与氢氧根离子浓度指数 pH Value and pOH Value

a. 氢离子浓度指数 pH Value

$$pH = -\log[H^+] \text{ 以 } 10 \text{ 为底, } [H^+] \text{ 为真数 } [H^+] = 10^{-pH}$$

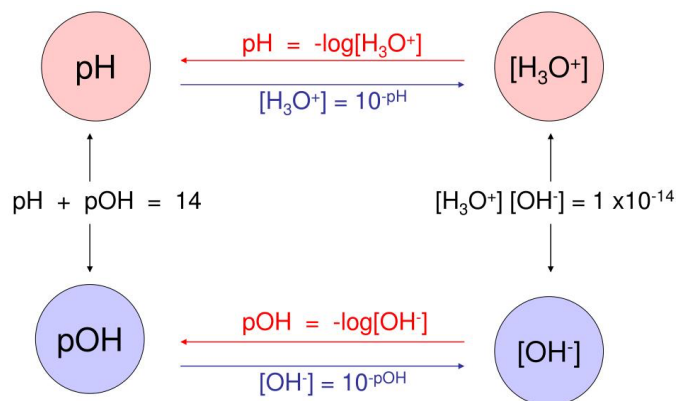
-酸碱性判别

pH=7 为中性 neutral; pH<7 为酸性 acidic; pH>7 为碱性 basic

b. 氢氧根离子浓度 pOH Value

$$pOH = -\log[OH^+] \text{ 以 } 10 \text{ 为底, } [OH^+] \text{ 为真数 } [OH^+] = 10^{-pOH}$$

c. pH 值与 pOH 值转化



6. 缓冲 Buffer

a. 酸式缓冲 Acidic Buffer

Weak acid $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$; Strong conjugate base A^-

b. 碱式缓冲 Basic Buffer

Weak base $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$; Strong conjugate acid BH^+

c. 缓冲溶液 pH 值的计算 Calculation of pH Value of Buffer Solution

-亨德森—哈塞尔巴尔赫方程 Henderson-Hasselbalch Equation

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-] \text{ conjugate base}}{[HA] \text{ weak acid}}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[BH^+] \text{ conjugate acid}}{[B] \text{ weak base}}$$

-最有效缓冲 Most Effective Buffer

$[A^-] = [HA]$, $pH = pK_a$, 对于一元酸弱酸的 moles 是强碱的二倍

7. ICE Chart

This is the base analyte that you're titrating

This is the conjugate acid of the base that you're titrating

water = conjugate acid
hydroxide = conjugate base

	B	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	BH^+	$+ OH^-$
I	$[B]$	-----		0	0
C	$-x$	-----		$+x$	$+x$
E	$[B] - x$	-----		x	x

Christine Chang

8. 弱酸强碱模型 Weak Acid and Strong Base Model

a. 弱酸过量 Weak Acid in Excess (缓冲溶剂 Buffer)

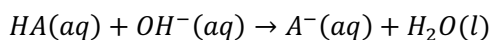
-使用 Henderson-Hasselbalch Equation 计算 pH

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-] \text{ conjugate base}}{[HA] \text{ weak acid}}$$

* $V_{\text{total}} = V_{\text{acid}} + V_{\text{base}}$

b. 弱酸被强碱中和 Weak Acids Are Neutralized by Strong Bases

-计算 pOH



用 ICE 计算 pOH

$$pOH = -\log \sqrt{K_b \times \text{Initial concentration of conjugate base}}$$

-水解 Hydrolysis (判断盐溶液酸碱性)

弱酸强碱盐, 谁强显谁性

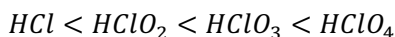
有弱必水解, 无弱不水解, 越弱越水解, 谁强显谁性

c. 强碱过量 Strong Base in Excess

用 ICE 计算 pOH

反应后, 其余部分为强碱 strong base

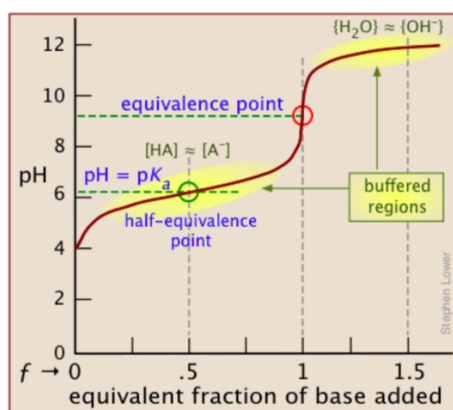
9. 含氧酸的相对强度 Relative Strengths of Oxoacids



氧的数量越多, 越 acidic

- The larger the number of O, the more stable is the anion due to resonance.
- The negative charge of the anion is spread over a larger area, thus making it more stable.

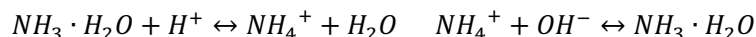
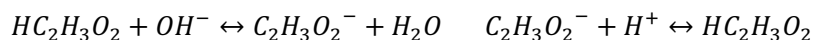
10. 滴定 Titration



指示剂的选取 Choice of indicator: $pH = pK_a$

11. 常考方程式 Commonly Tested Chemical Equations

a. 缓冲溶液 Buffer Solution



b. 水解 Hydrolysis

