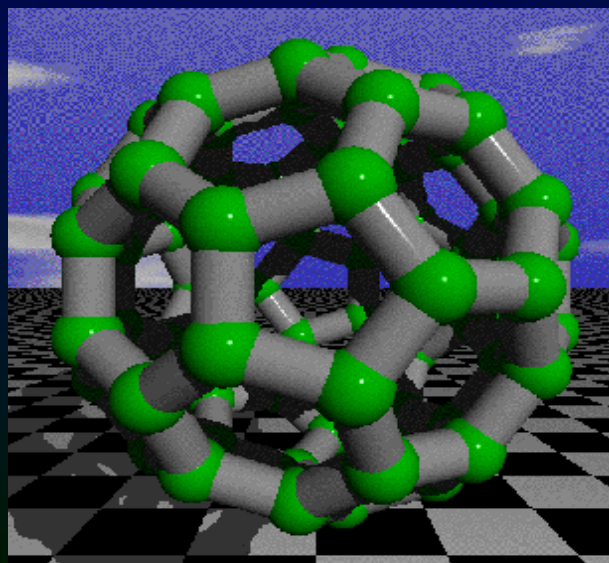


# 第四章

## 物质结构基础



# 物质结构

原子结构

核外电子的运动状态

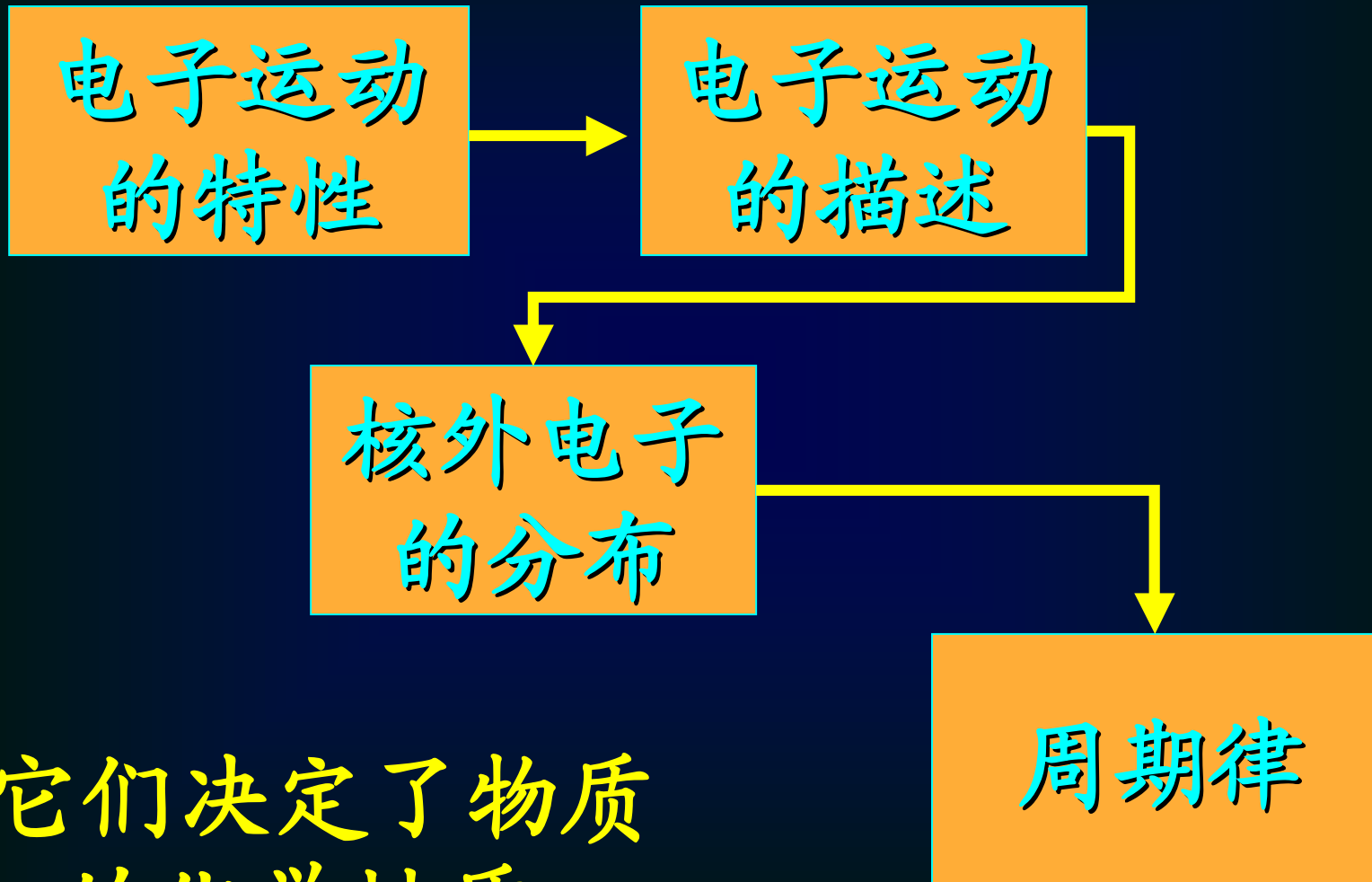
化学键

原子间作用力

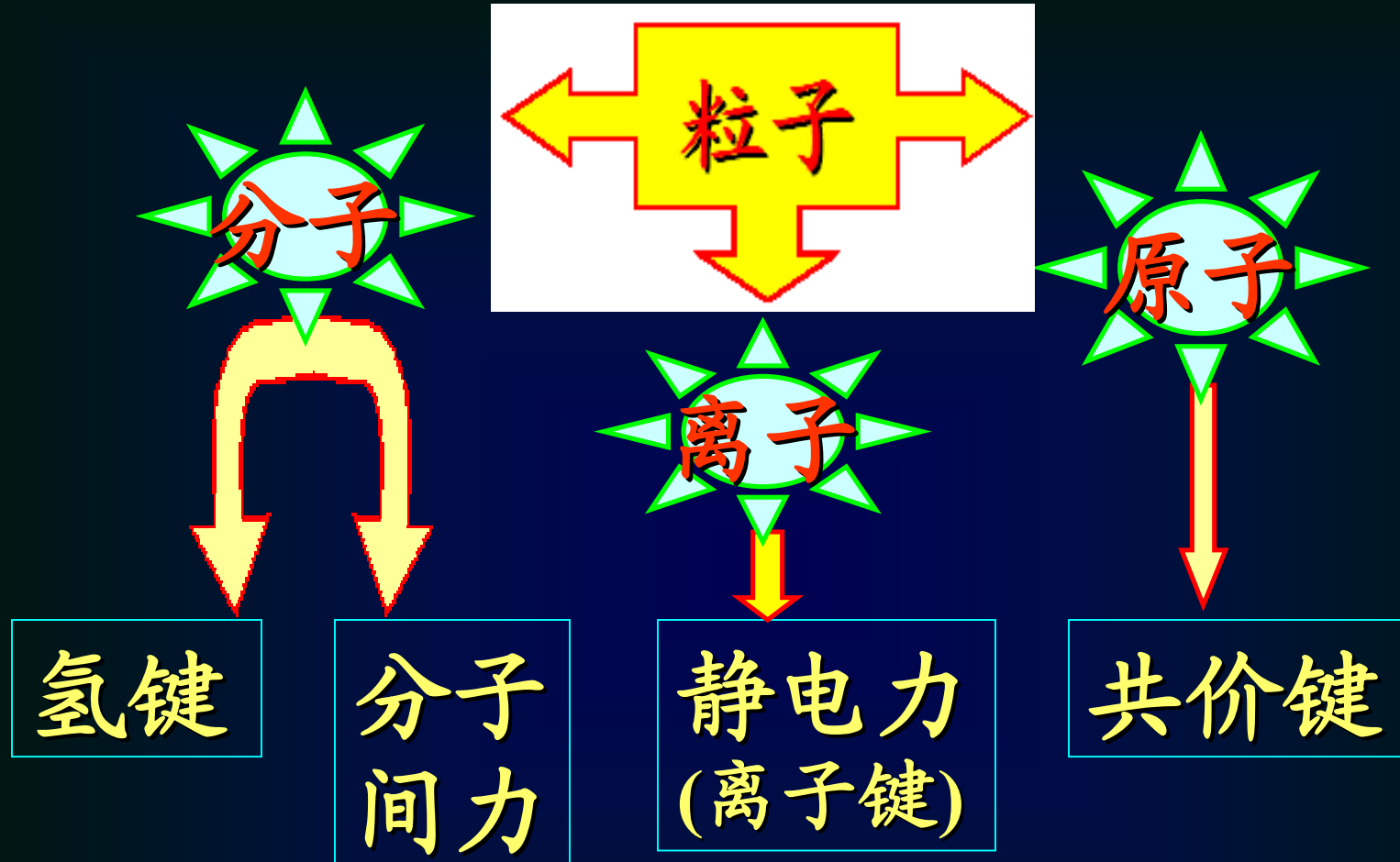
粒子间力

晶体结构

核外电子的运动状态包括:



它们决定了物质的  
化学性质



它们决定了物质的物理性质

# 物质结构

★ 电子运动的特征

★ 电子运动的描述

★ 核外电子分布

▶ 周期律

★ 离子键

★ 共价键

▶ 轨道杂化

★ 分子间力 ★ 氢键

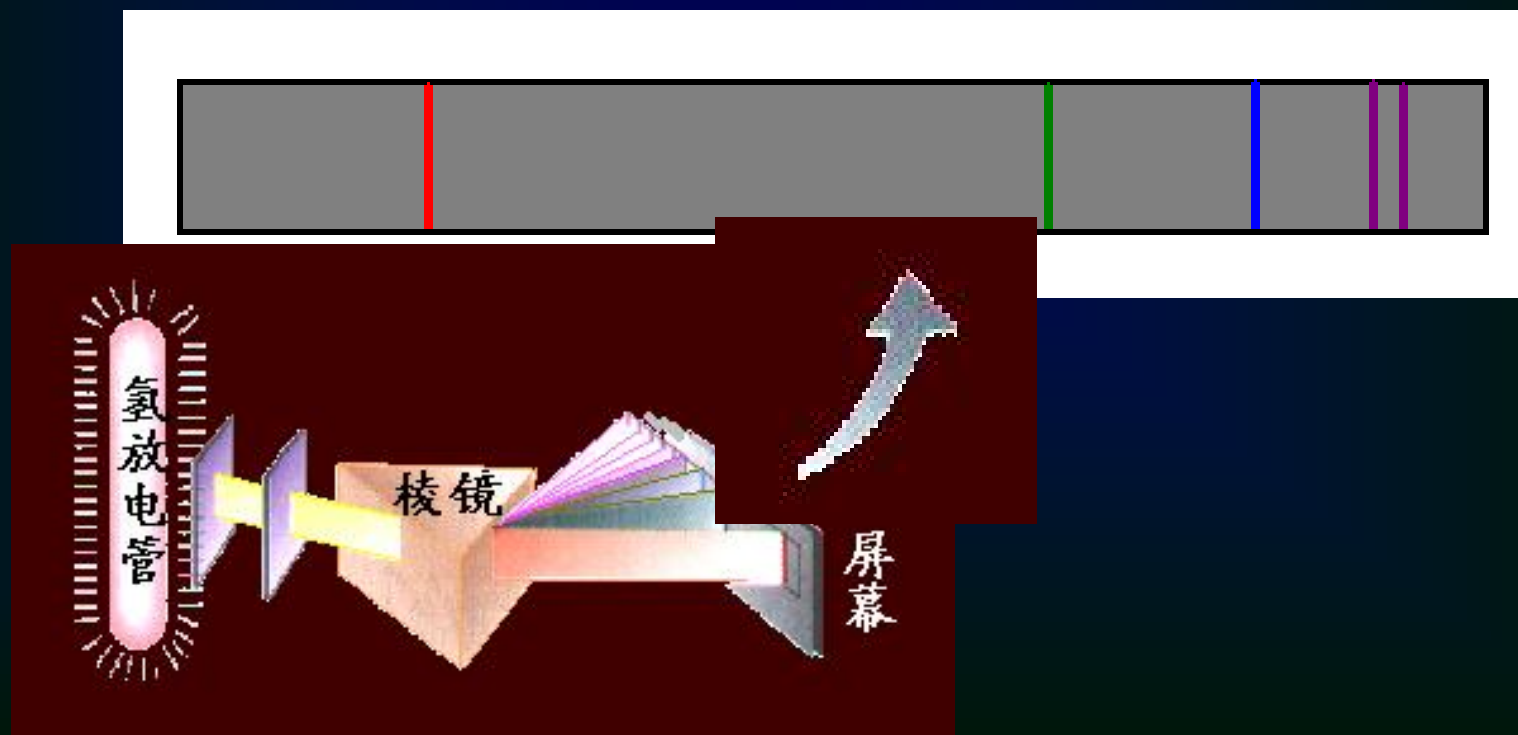
★ 晶体结构

▶ 金属键

# 核外电子运动的特殊性

## ① 量子化特征

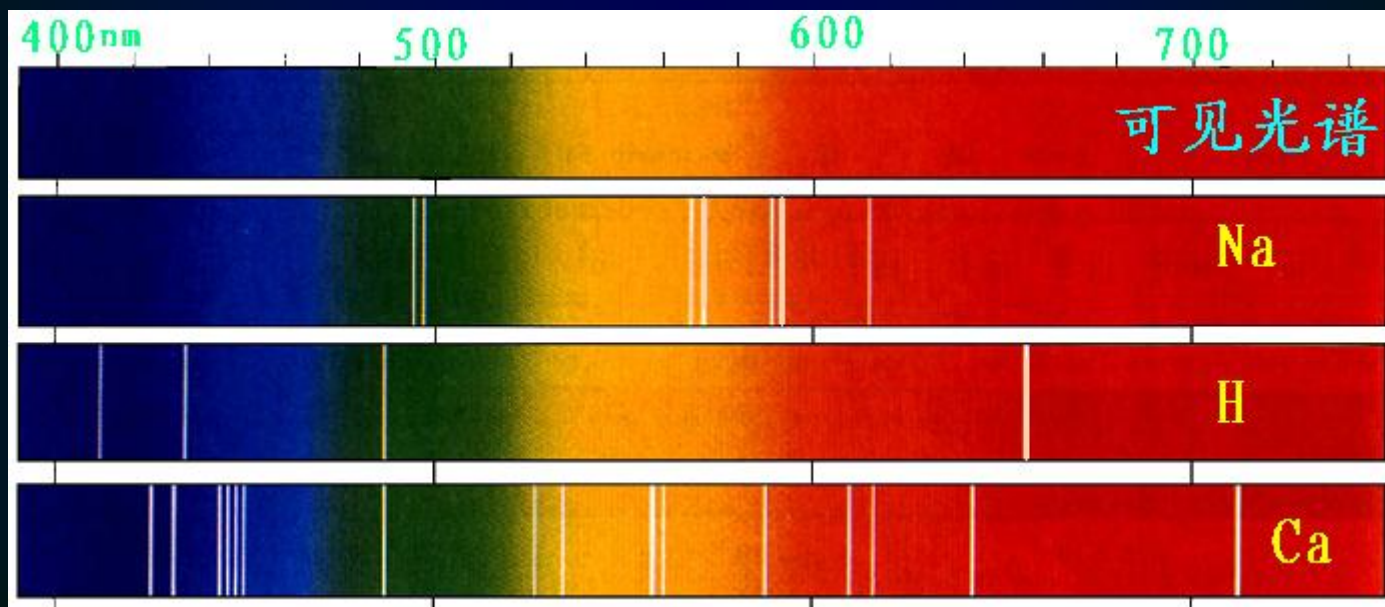
表现为氢原子的光谱:



里德堡归纳了氢原子的光谱的频率：

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{s}^{-1}$$

其中  $n$  为正整数，且  $n_1 < n_2$ 。



玻尔的解释是：

(1) 电子绕核做圆形轨道运动，有一定能量，称定态。

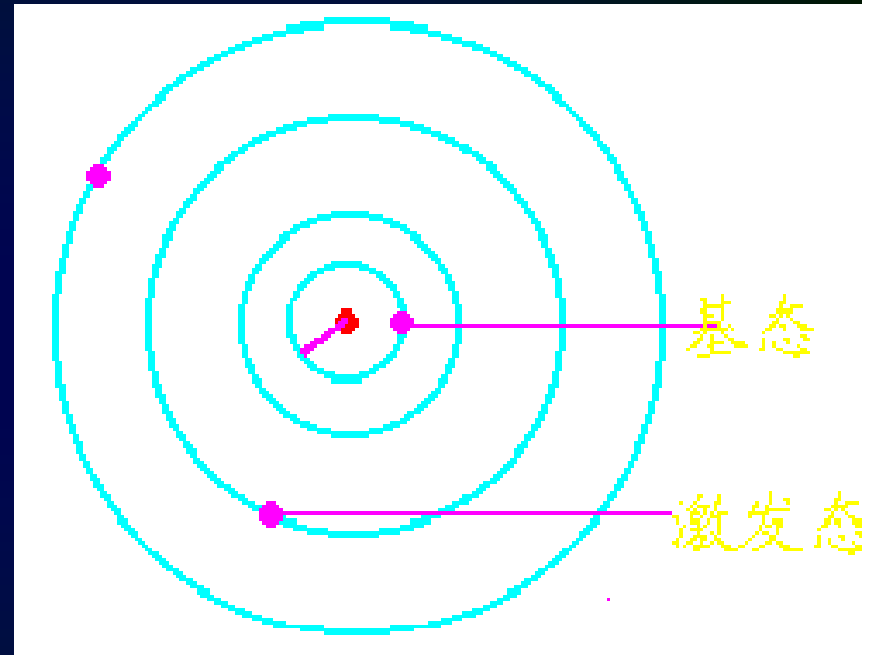
能量最低的定态叫基态，能量较高时叫激发态。此时电

子运动的：轨道半径

$$r = n^2 a_0$$

电子能量

$$E = \frac{-2.18 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$$





核外，不同的轨道有不同的能量(不同定态)这些能量是**不连续**的。这些不连续的能量值称**能级**。

**(2)** 原子接受能量后，由一种定态( $E_1$ )激发到另一种定态( $E_2$ )。激发态不稳定，瞬时恢复到基态(或能量较低的定态)——**跃迁**，同时**辐射**出光子。

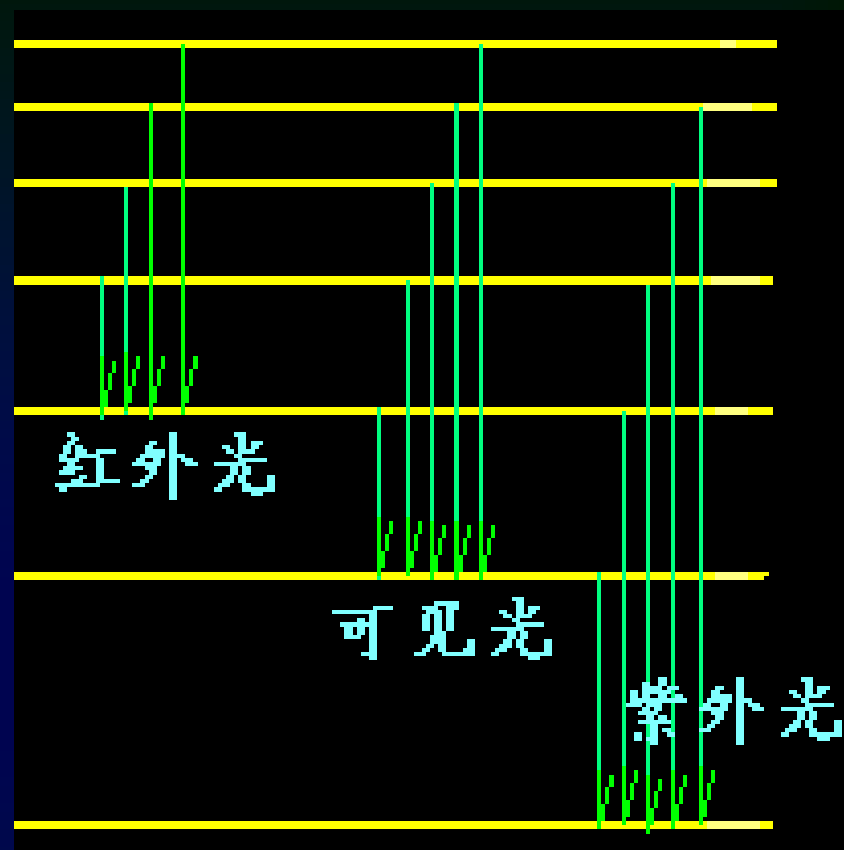
所辐射光子的能量  
为二定态能量之差：

$$h\nu = E_2 - E_1$$

由此可算得：

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{s}^{-1}$$

$n=1. 2. 3. 4. 5\dots$  (正整数) ——量子数



## ❖ 波-粒二象性

德布洛依提出：实物粒子具有波性。

他给出了一个德布洛依关系式：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m v}$$

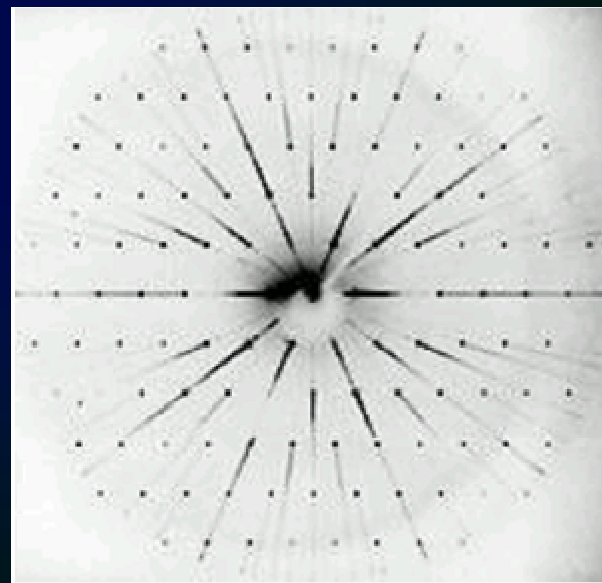
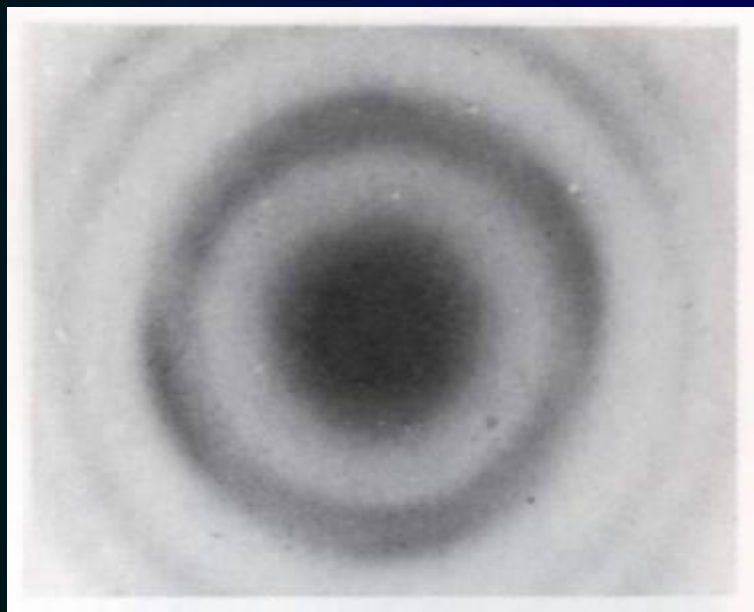
例如：一个电子

$$m = 9.11 \times 10^{-31} \text{g} \quad v = 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

按德布洛依关系此电子  $\lambda = 727 \text{pm}$

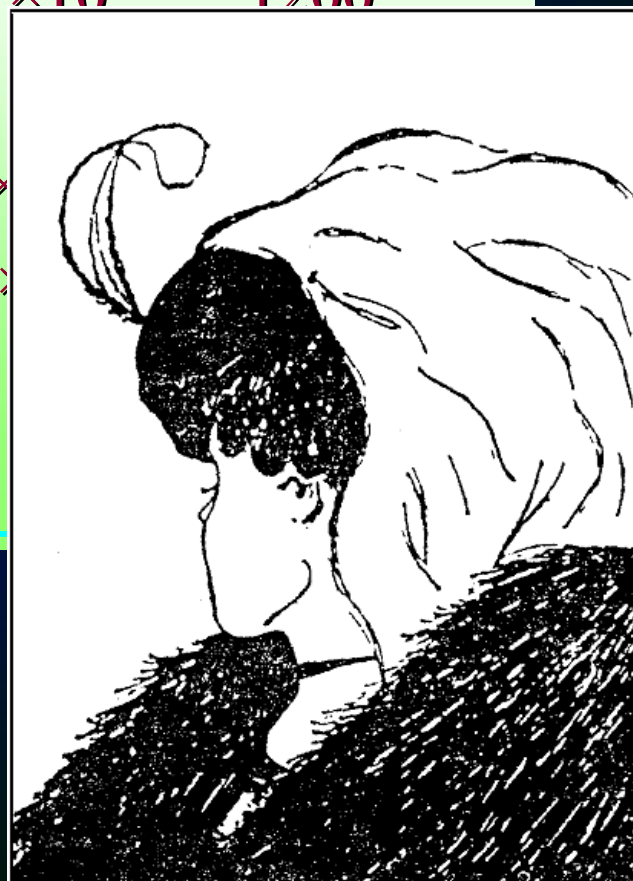
此  $\lambda$  值与x-射线的相同。

电子衍射实验证实了  
德布洛依波的存在。



## 实物粒子大小与对应的物质波

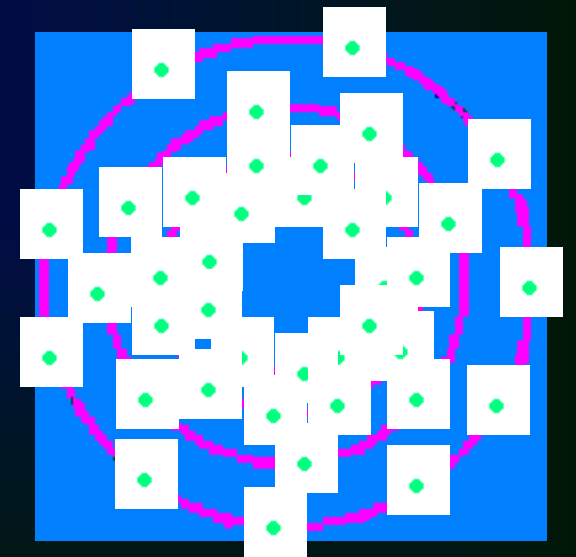
物质	质量 $m/g$	速率 $v/m\cdot s^{-1}$	波长 $\lambda/pm$
电子(1.0V)	$9.10\times 10^{-28}$	$5.90\times 10^7$	1200
电子(100V)	$9.10\times 10^{-28}$	5.90	
质子(100V)	$1.67\times 10^{-24}$	1.38	
$\alpha$ 粒子(Ra)	$6.60\times 10^{-24}$	1.51	
枪弹	1.90	3.20	
垒球	140	2.50	



### ③ 统计性

电子的波性是大量电子  
(或少量电子的大量)  
行为的统计结果。

所以：物质波是**统计波**。



# 原子轨道和电子云

## 1 波函数与原子轨道

对于电子波，薛定谔给出个波动方程：

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

解此方程可得：①系统的能量  $E$ ；  
②波函数  $\psi$ 。

$\psi$  是描述电子运动状态的数学函数式, 如:

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

解此方程时自然引入三个量子数:  $n$ 、 $l$ 、 $m$ 。只有它们经合理组合,  $\psi_{n.l.m}$  才有合理解。

$\psi_{n.l.m}$  称原子轨道 (不是轨迹! )。



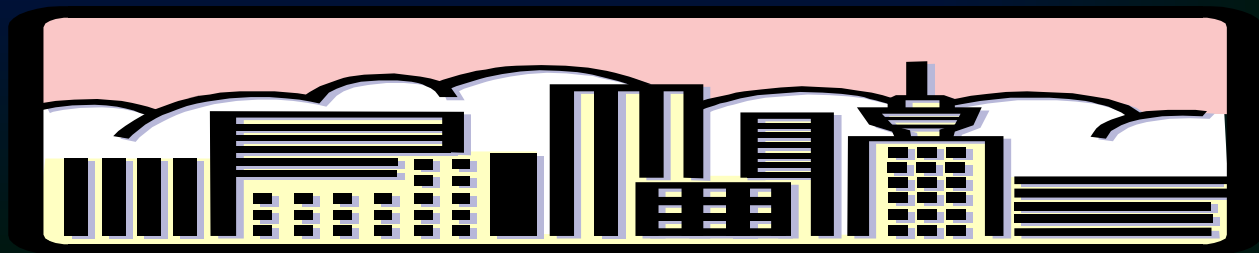
$\psi$ 表示为原子轨道(波函数)时记为:

$\psi(1.0.0) = \psi_{1.0.0} = \psi_{1s}$  称1s轨道;

$\psi(2.0.0) = \psi_{2.0.0} = \psi_{2s}$  称2s轨道;

$\psi(2.1.0) = \psi_{2.1.0} = \psi_{2p}$  称2p轨道;

等等。



## 2 量子数

### (1) 量子数的取值和符号

$n$	$l$	$m$
(主量子数)	(角量子数)	(磁量子数)
1. 2. 3. ... $\infty$	0. 1. 2. ... (n-1)	0 $\pm$ 1 $\pm$ 2. . . $\pm$ 1
K.L.M.N	s.p. d. f	

### (2) 量子数的意义

$n$  电子的能量;

电子离核的平均距离。

——电子层的概念

# l 原子轨道的形状:

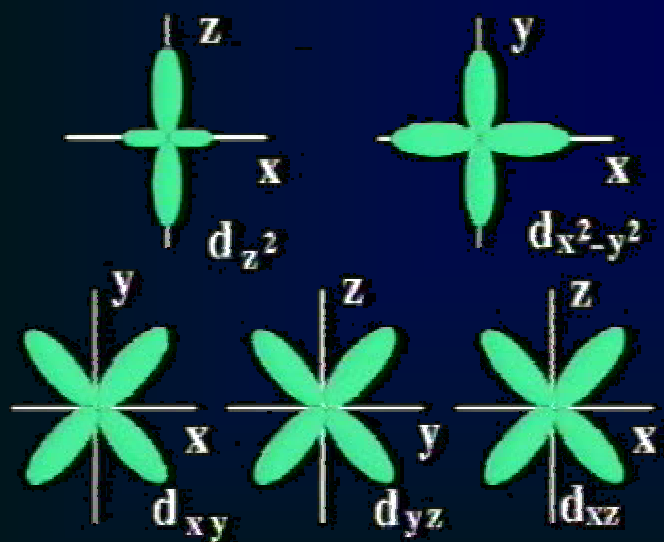
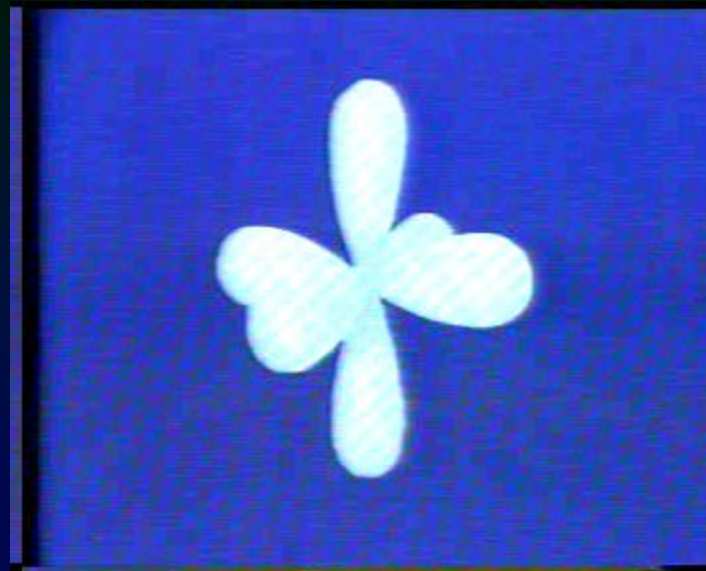
s—球形; p—双球形, 等

在多电子原子中影响能量

—电子亚层的概念

m 原子各形状轨道 (电子云) 在空间的伸展方向数 (每一个m值, 对应一个方向)。

如，三个p轨道（电子云）的三个方向。



d轨道（电子云）有五个方向：

$m$ 值不影响能量。 $n$ 、 $l$ 相同, $m$ 不同的原子轨道称简并轨道。

此外, 还有自旋量子数—— $m_s$ :

取值:  $+\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$

符号:  $\uparrow$ ,  $\downarrow$

表示: 顺、逆时针自旋。

### (3) 电子运动状态的描述

\* 用四个量子数描述电子的运动状态,如:

$n = 2$  第二电子层。

$l = 1$  2p 能级, 其电子云呈亚铃形。

$m = 0$  2p<sub>z</sub> 轨道, 沿z轴取向。

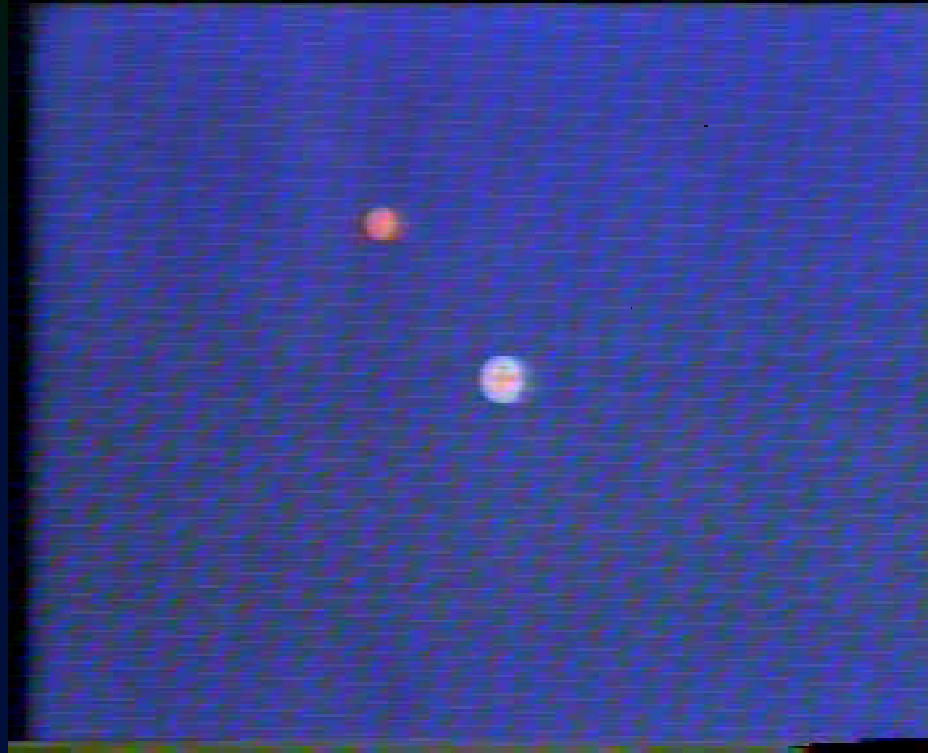
$m_s = +\frac{1}{2}$  顺时针自旋。

\* 按四个量子数间的关系, 可以确定每一电子层中可能存在的电子运动状态数即每一电子层中的电子数目(表4-2)。

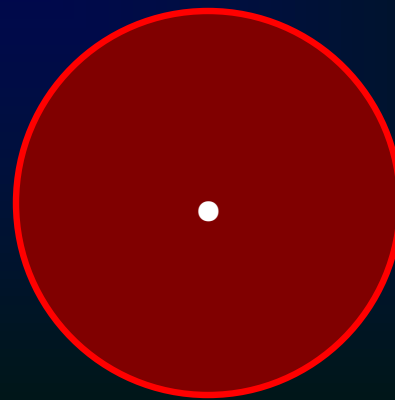
### 3 电子云

$\psi$  无直观明确的物理意义，它的物理意义是通过  $|\psi|^2$  来体现的。 $|\psi|^2$  表示：电子在空间某位置上单位体积中出现的几率——几率密度。

若用小黑点的疏密表示  $|\psi|^2$  的大小，可得一黑点图，称电子云。



1s电子云也可以用  
界面图表示为：





## 4 原子轨道和电子云的图象

作为函数式  $\psi$  也可以做图。为做图方便，做如下处理：

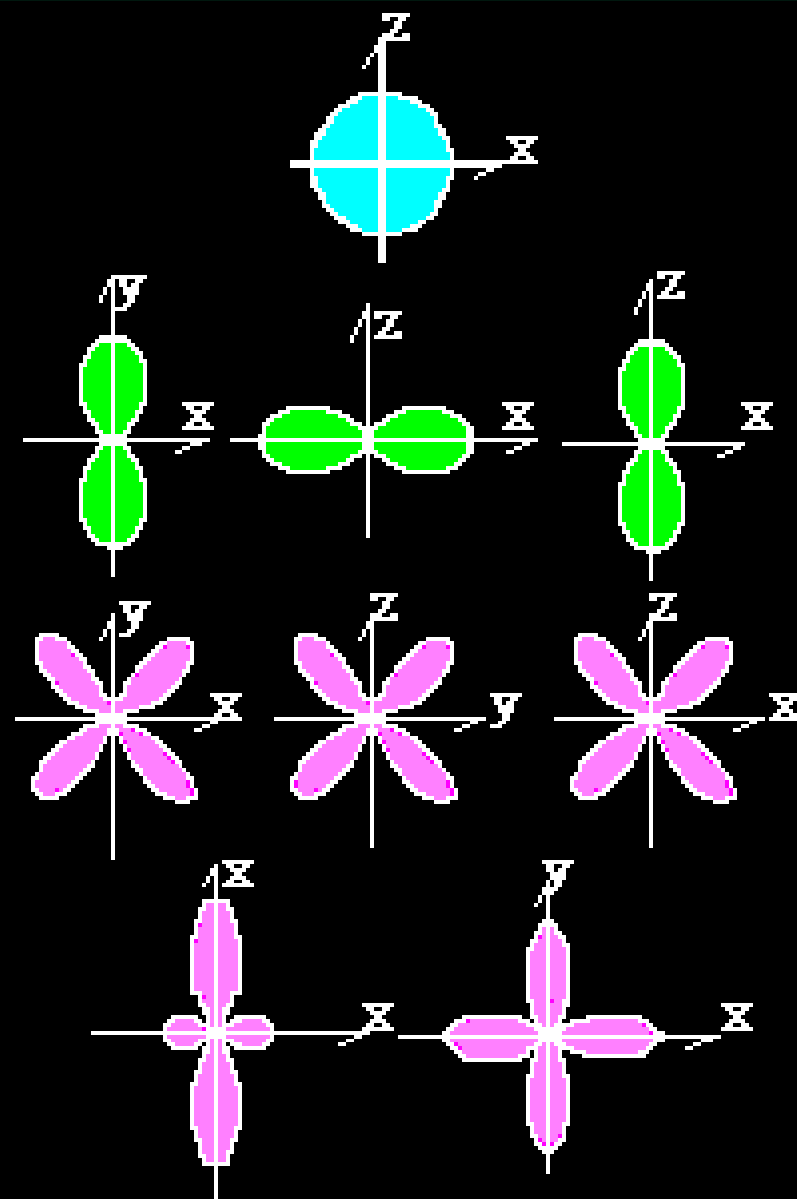
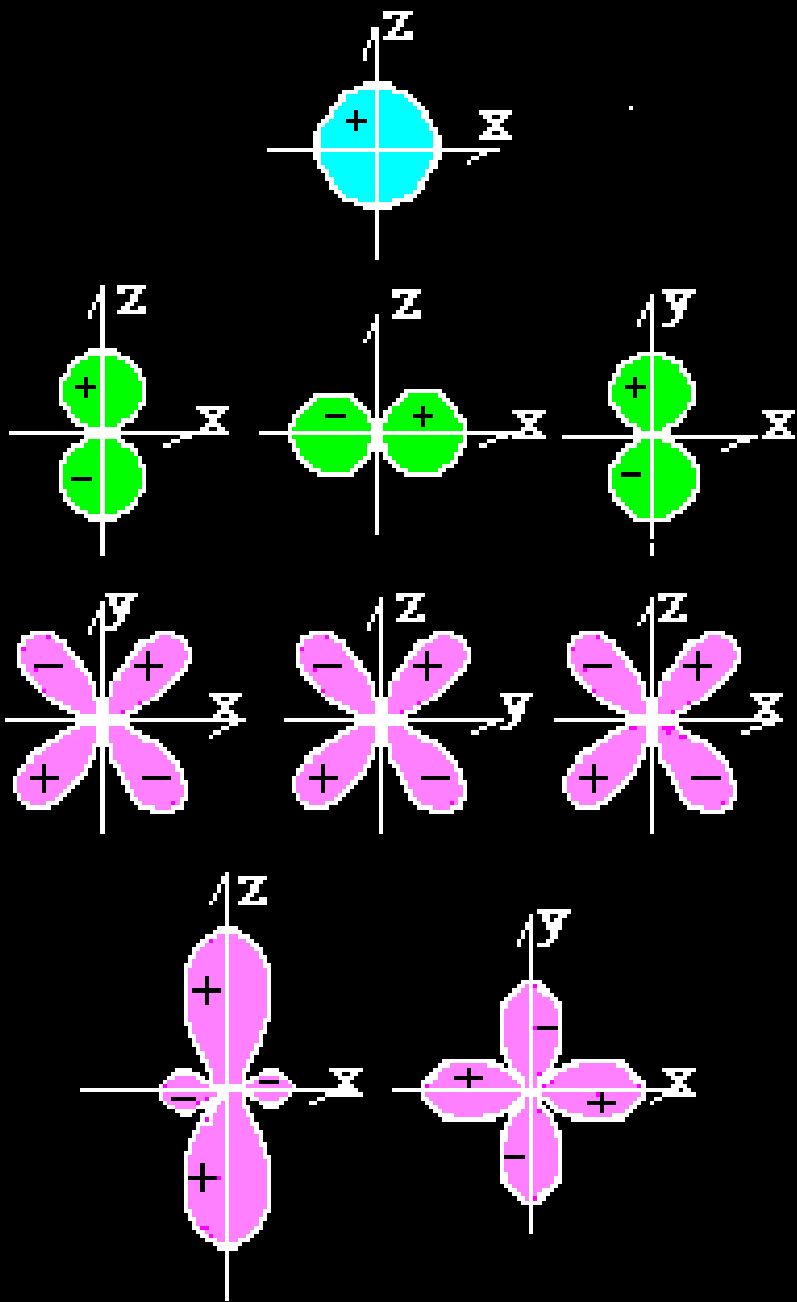
$$\psi(xyz) \text{---} \psi(r \theta \varphi) \text{---} R(r)Y(\theta \varphi)$$

对  $R$  做图，称原子轨道的径向分布图；

对  $Y$  做图，称原子轨道的角度分布图；

对  $R^2$  做图，称电子云的径向分布图；

对  $Y^2$  做图，称电子云的角度分布图。



# 核外电子的分布

## ❖ 原子核外电子的分布原则

1 **泡利不相容原理**：同一原子中，不可能有四个量子数完全相同的两个电子。因此，同一轨道只能容纳两个自旋相反的电子。

2 **能量最低原理**：基态原子中，电子是尽先占据能量最低的原子轨道。

3 洪特规则：等价轨道上的电子，将尽先分占不同轨道而且自旋平行。

此外，电子处于

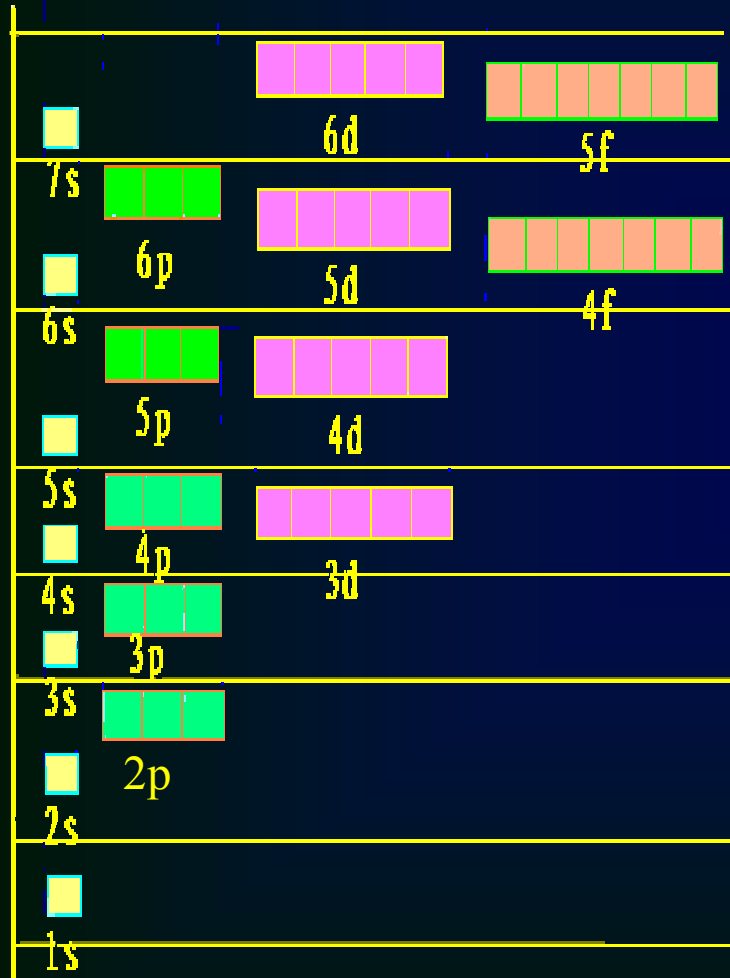
全满 ( $s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$ )、

半满 ( $s^1, p^3, d^5, f^7$ )、

全空 ( $s^0, p^0, d^0, f^0$ )

时统较稳定 (洪特规则特例)。

## 2 原子轨道的能级



\*对于氢原子，轨道能级由n来决定；

\*对于多电子原子，轨道能级由n、l决定。

\*常用近似能级图表示原子轨道能级的高低规律。

# 1 近似能级图

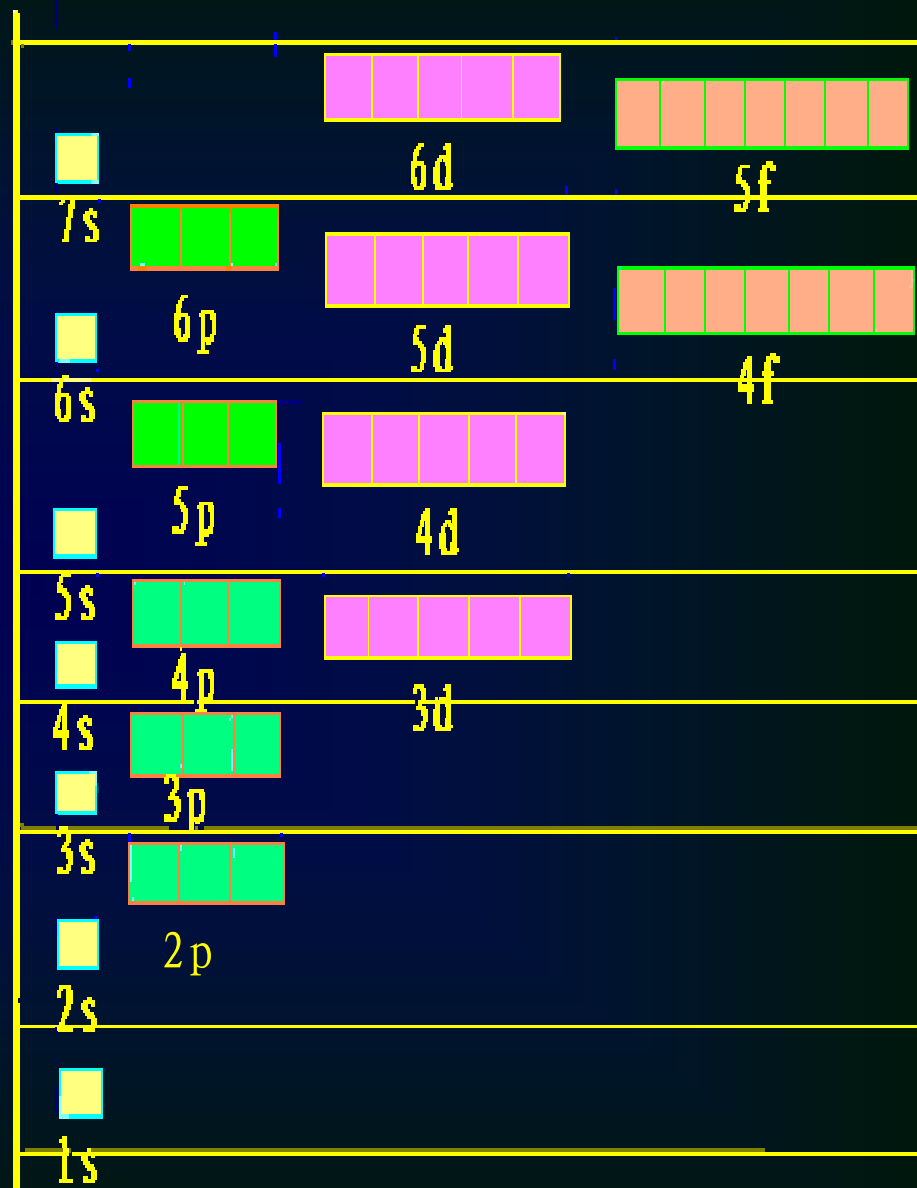
## (1) 近似能级图

\*  $l$  相同时，轨道能级随  $n$  而增。

如：  $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$ ；

\*  $n$  相同时，轨道能级随  $l$  而增。

如：  $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ ；



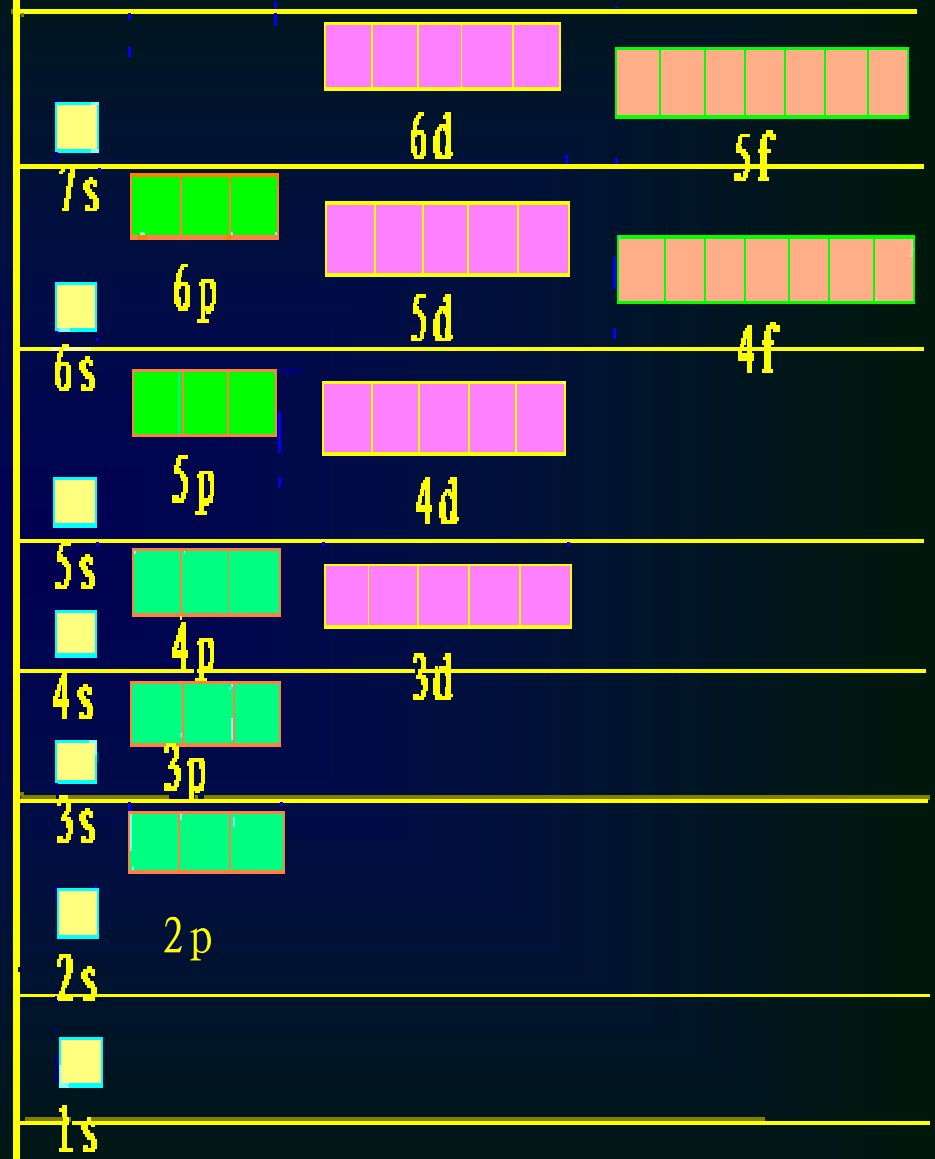
\*n、l皆不同时，出现“能级交错”现象

如： $E_{4s} < E_{3d}$

$E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$

(2) 徐光宪规则

用  $(n+0.7l)$  值衡量轨道能量的高低。



如:

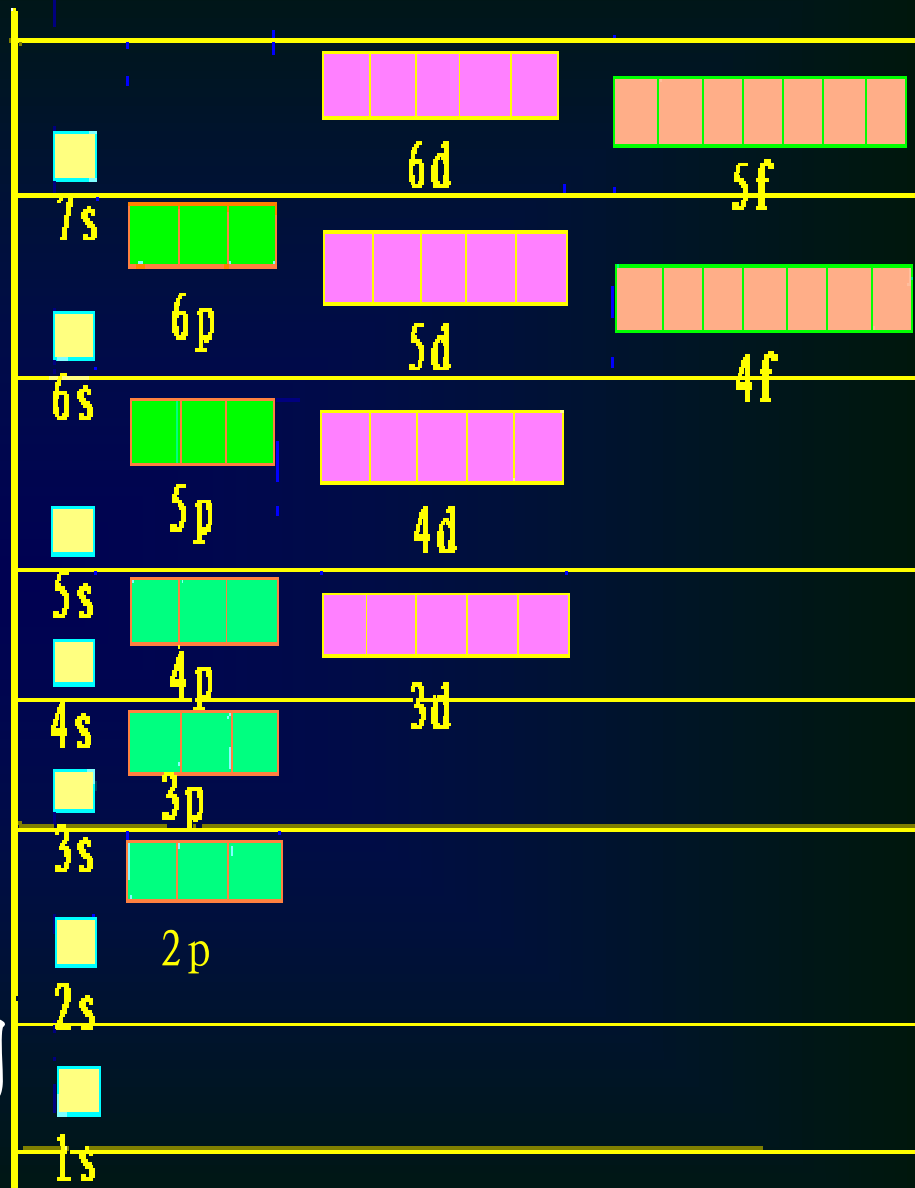
6s (n+0.71) 6.0

4f \_\_\_\_\_ 6.1

5d \_\_\_\_\_ 6.4

6p \_\_\_\_\_ 6.7

(n+0.71) 值首位数  
相同的能级为同一  
能级组, 是划分周期  
的依据。





## 2 核外电子的分布

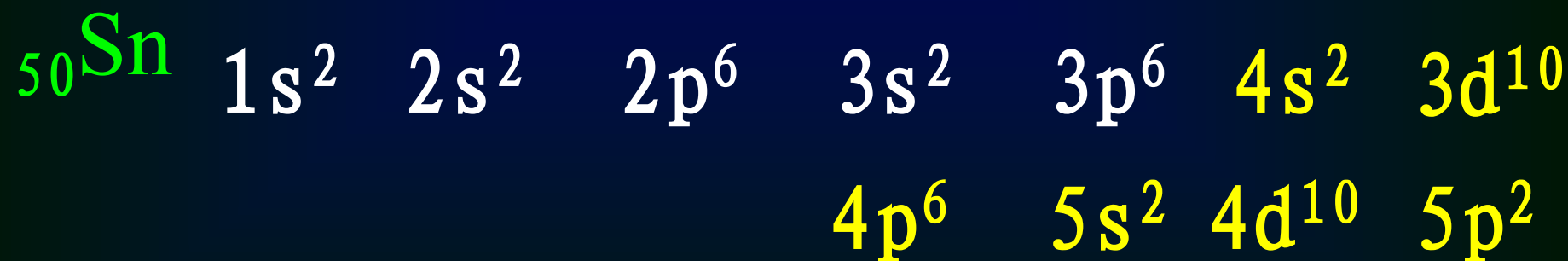
(确定每一个电子运动状态) 如:

${}_{7}\text{N}$  中的七个电子的分布是:

$n$	1	1	2	2	2	2	2
$l$	0	0	0	0	1	1	1
$m$	0	0	0	0	0	1	-1
$m_s$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
	$1s^2$		$2s^2$		$2p^3$		

## 课堂练习:

写出所给元素的电子分布(按能级)状况:



## (1) 原子的电子分布式

遵守三原则，按能级高低顺序，再按电子层(n)归并。如：



(2) 原子的“外层电子构型”如：

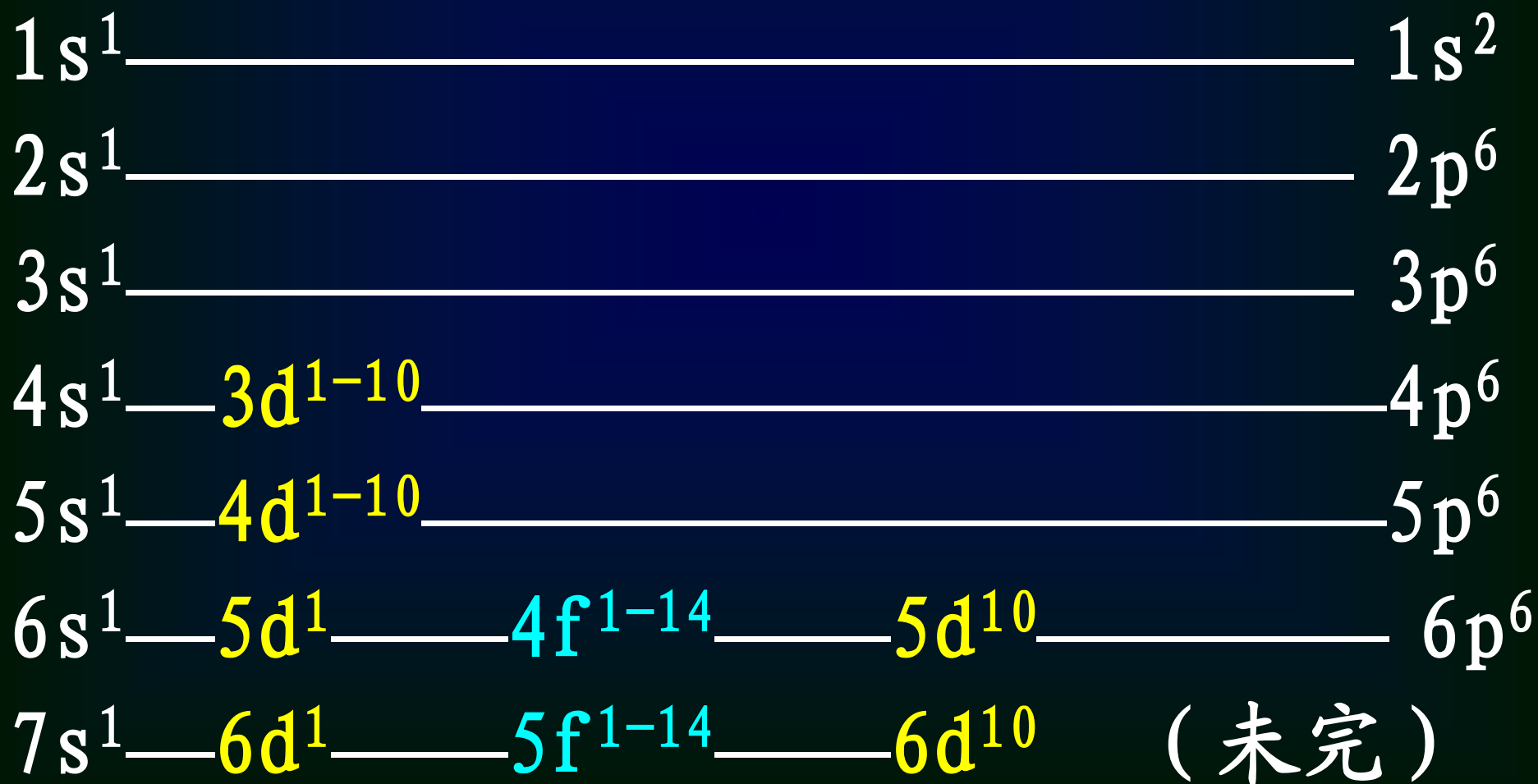


原子实  $[\text{Ar}]$  外层电子构型

电子分布式可写为： $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$

# 核外电子分布与周期系

## 1 周期系中各元素原子核外电子的分布

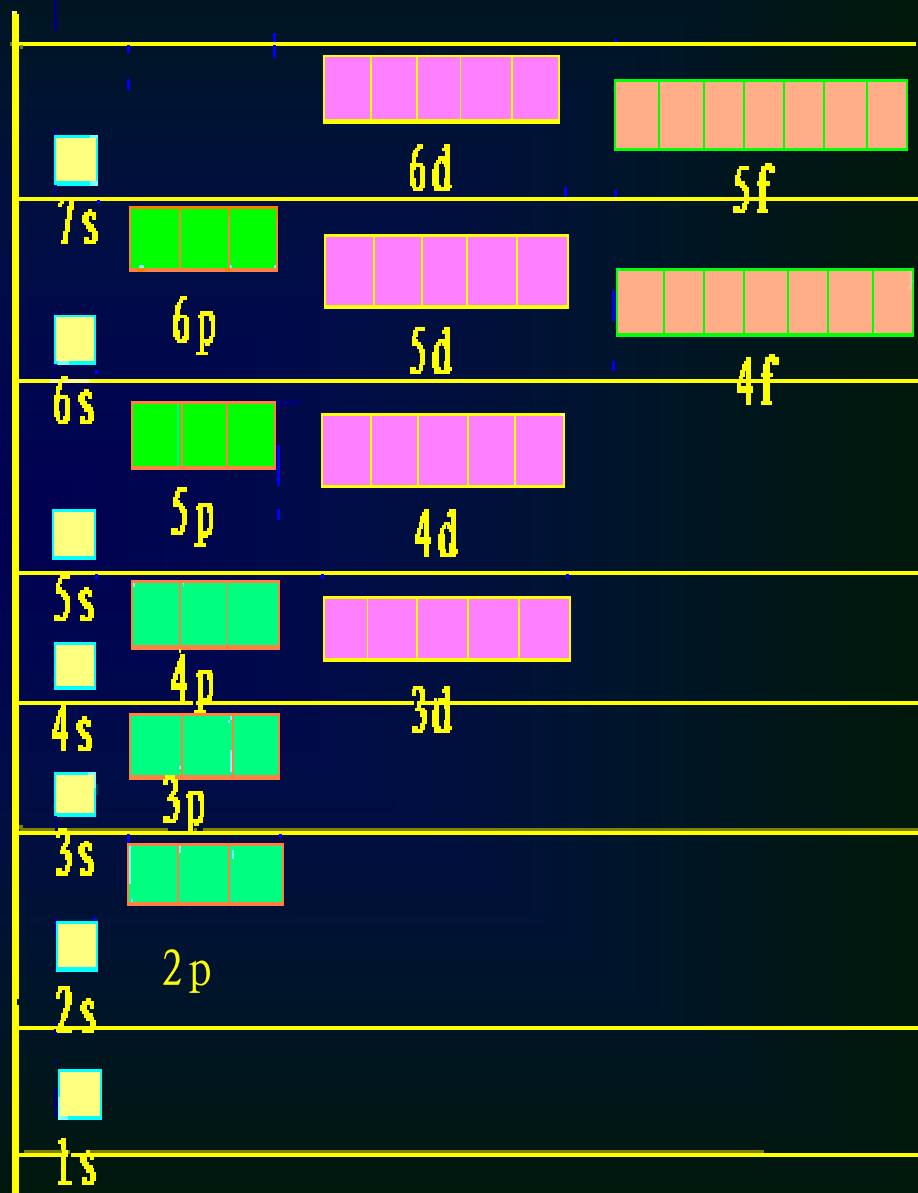


## 2 核外电子分布与周期表

(1) 每周期中元素数

=该能级组

容纳的电子数



## (2) 元素在周期表中的位置

周期数 =  $n$

族号数:

主族 (A) —  $ns$ 、 $np$  电子数之和;

副族 (B) —  $(n-1)d$ 、 $ns$  电子数之和 (1-7)

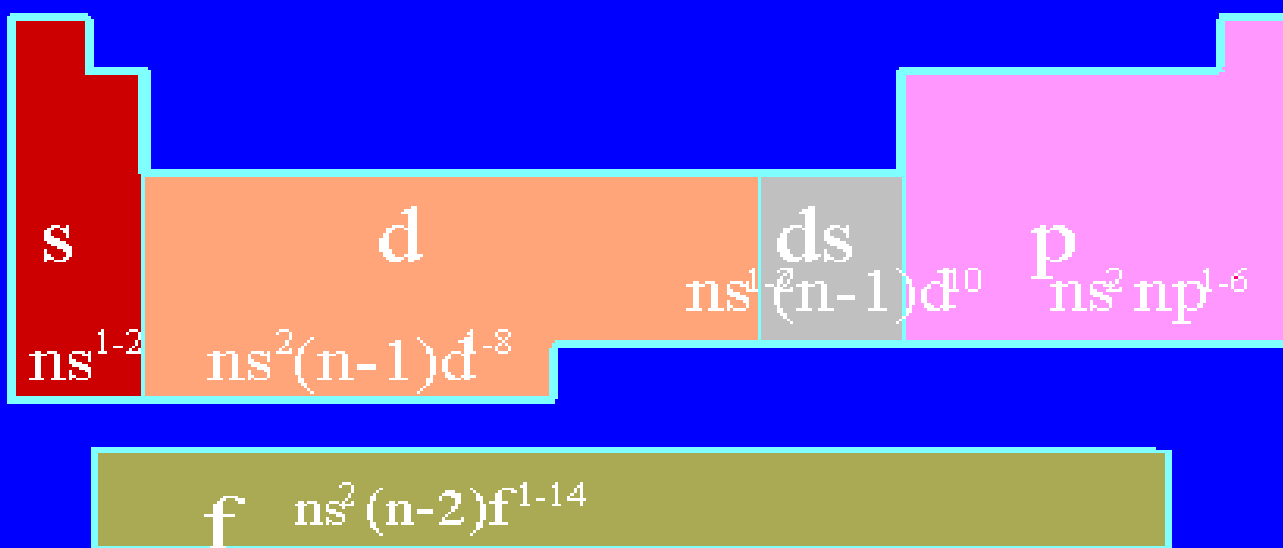
VIII 族 —  $(n-1)d$ 、 $ns$  电子数之和 (8-10)

零族 —  $ns^2$  或  $ns^2np^6$ 。



### (3) 元素在周期表中的分区

s 区	$ns^{1-2}$	I A、II A
p 区	$ns^2 np^{1-6}$	III A—VII A、0
d 区	$(n-1) d^{1-8} ns^2$	III B—VI B、VIII
ds 区	$(n-1) d^{10} ns^{1-2}$	I B、II B
f 区	$(n-2) f^{1-14} ns^2$	镧系、锕系



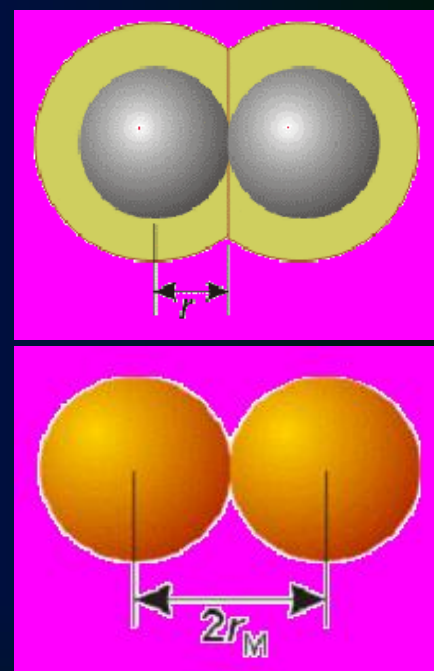
### 3 元素性质的周期性

(1) 原子半径。人为规定的参数,有三种:

① 共价半径——共价键形成的单质中,相邻原子核间距之半;

② 金属半径——金属晶体中,相邻原子核间距半;

③ 范德华半径——单原子分子晶体中,相邻原子核间距之半。







## (2) 元素的金属和非金属性

决定于电荷 $z$ ，半径 $d$ 等。总的情况是：

左→右非金属性增强；

上→下主族，金属性增强；

副族，金属性减弱（ⅢB族例外）。

横向看，元素性质的递变呈现周期性规律；

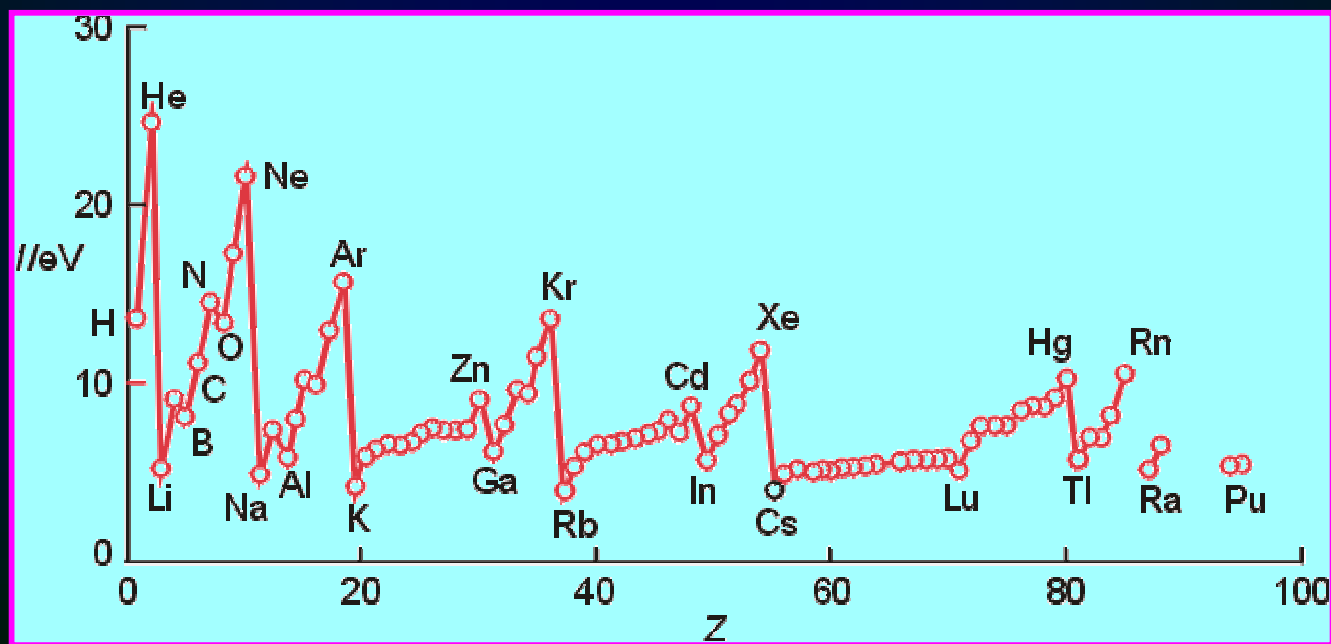
纵向看，同族元素具有相似的性质。

但是，相似的性质也有变化。

### (3) 元素的电离能、电子亲和能、电负性

\* 电离能  $I$  : 气态基态原子失电子所需之能量。有  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ ... 之分。

规律: 主族: 左  $\rightarrow$  右, 增大; 上  $\rightarrow$  下, 减小。  
付族: 规律不明显。



\***电子亲和能 $E$** ：气态基态原子得电子放出之能量。有 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ ...之分。

**规律**：不清晰。大体是：左→右，增大。

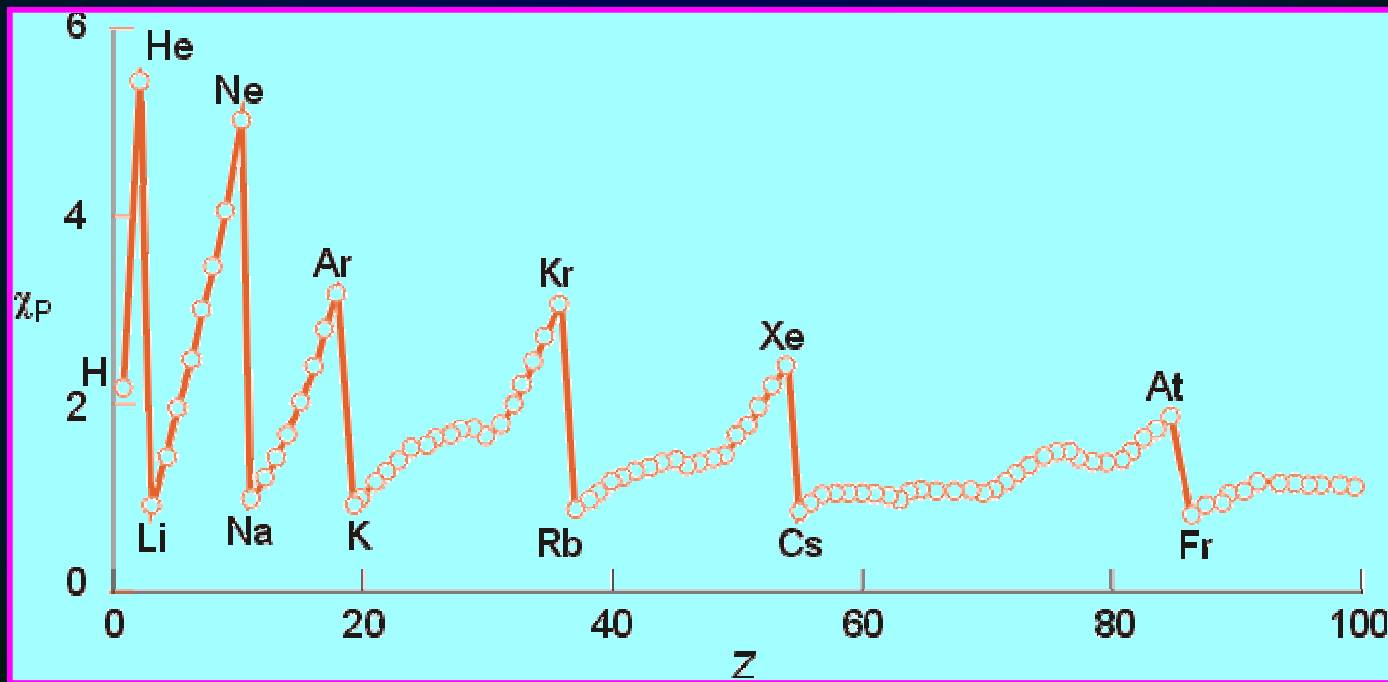
H -73							
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -144	F -328	
Na -53	Mg >0	Al -44	Si -133	P -72	S -200	Cl -349	
K -49							
Rb -47							
Cs -46							

\*电负性  $\chi$ : 分子中原子吸引电子的能力。

以  $\chi(\text{F})=4.0$  为基准计算其它元素的电负性。

规律: 左 $\rightarrow$ 右, 由小 $\rightarrow$ 大; 上 $\rightarrow$ 下, 由大 $\rightarrow$ 小。

一般以2.0作为金属性的分界。



# 化学键

分子或晶体中相邻原子间的强烈作用力。

计有：

★离子键；

★共价键；

★金属键。



# 离子键

## 1 离子键的形成

- ① 原子得 $ne^-$ 成负离子，  
失 $ne^-$ 成正离子；
- ② 正负离子以静电引力结合，  
成离子化合物；
- ③ 离子键强度，正比于电荷 $q$ ，  
反比于半径 $r$ 。

## 2 离子键的特征

- ① 离子键有极性;
- ② 离子键无饱和性、方向性。

## 3 离子的特征

(1) 离子的电荷——原子得、失电子数。

(2) 离子的电子层结构

原子得电子, 填于最外层, 成稀有气体结构;



原子失电子时，按  $(n+0.41)$  计算能级高低，形成多种结构的正离子。

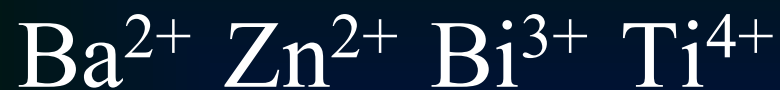
如： ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$  为  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$ ，  
而不是  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$

正离子的电子构型可分为：

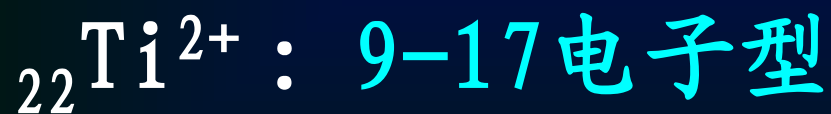
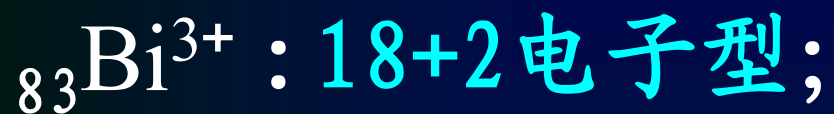
2、	8、	18、	18+2、	9-17	电子型
s 区	ds 区	p 区	d 区		

如： $\text{Li}^+$        $\text{Ag}^+$        $\text{Pb}^{2+}$        $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$

**例题：** 下列离子所属的类型：



**解：**



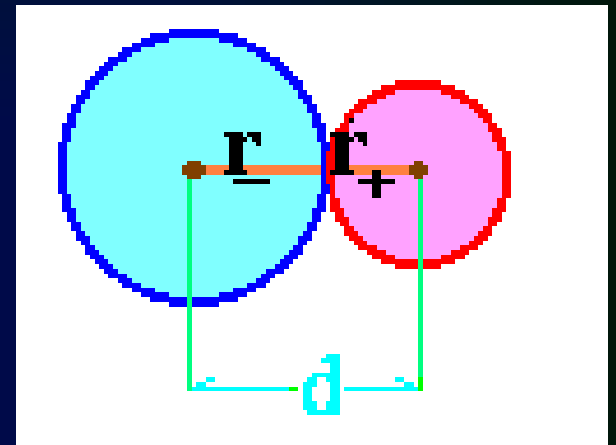
(3)离子的半径——离子在晶体中的接触半径。

即:  $d = r_+ + r_-$

通常以  $r(\text{O}^{2-})=132\text{pm}$

$r(\text{F}^-)=133\text{pm}$

推算其他离子的半径。





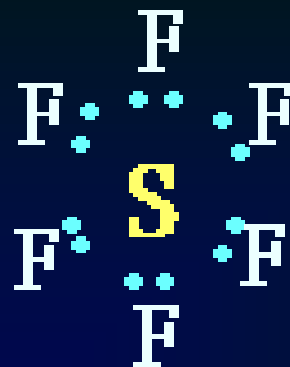
# 共价键

早期共价键理论是路易斯的公用电子对理论。即：原子间靠公用电子对结合起来的化学键是共价键。如：



各原子都满足了稀有气体的稳定结构，形成了分子。

但是像 $\text{PCl}_5$ 和 $\text{SF}_6$ ：



是没有稀有气体的稳定结构的。

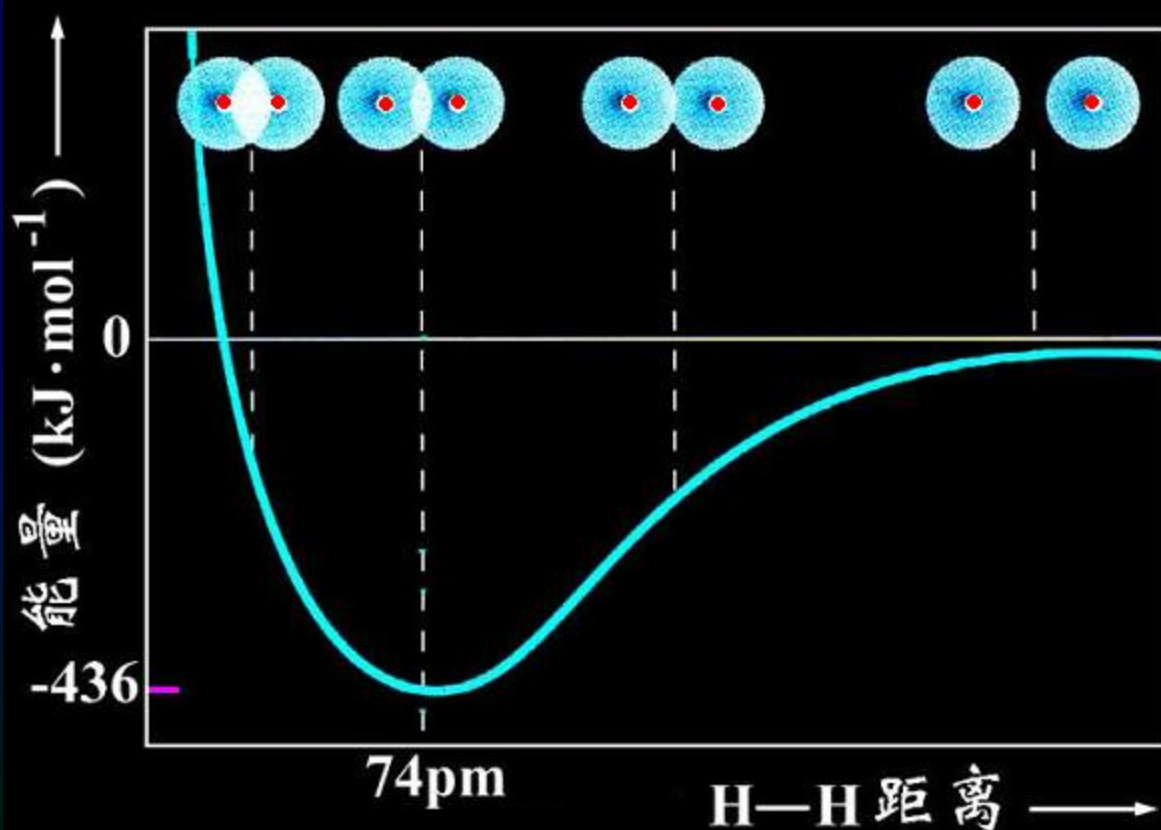
1927年，海特勒、伦敦解 $\text{H}_2$ 分子的薛定谔方程，共价键的本质才得以解释。

目前，共价键理论有价键理论(VB法)和分子轨道理论(MO法)。

# 1 价键理论——VB法

## (1) 氢分子的形成:

解氢分子的薛定谔方程时得知: 两个氢原子的未成对电子靠近时, 系统能量的变化如图:





自旋平行，出现斥态，  
系统能量高；

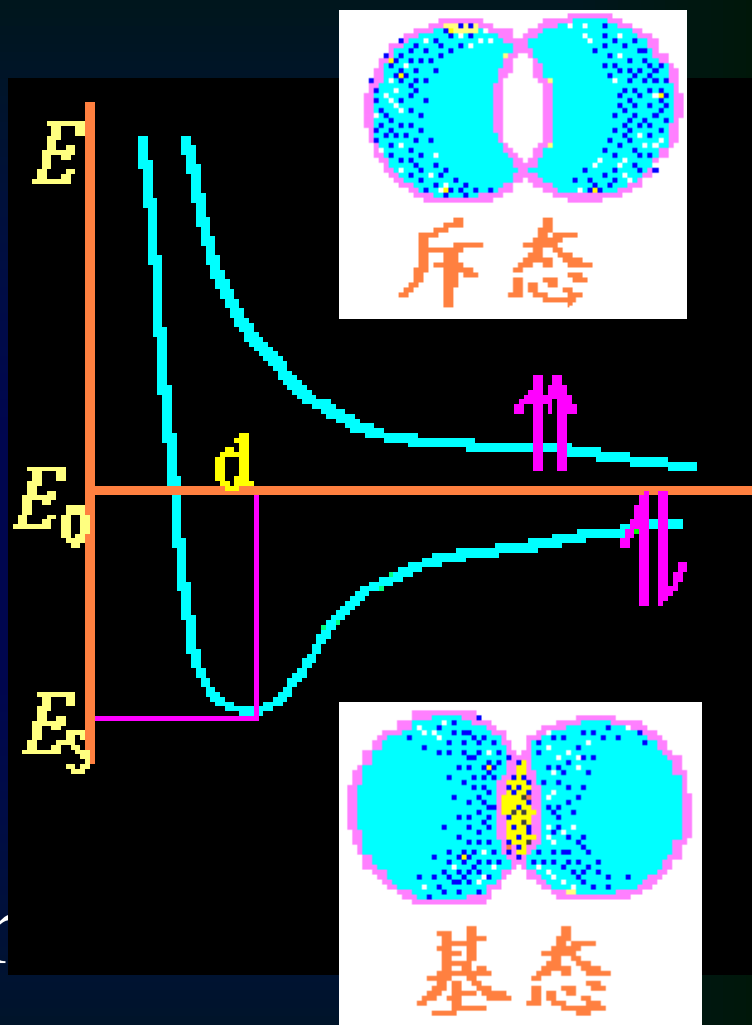
自旋相反，出现基态，  
引力增强，能量降低。

此时， $d=74\text{pm}$ ，

$$E_s = -436\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

$$74\text{pm} < 2a_0 = 106\text{pm}$$

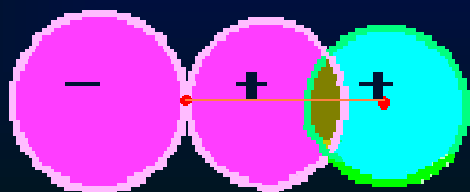
说明原子轨道发生了重叠。



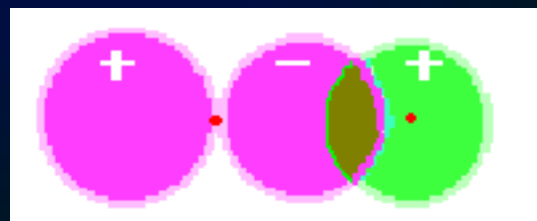


## (2) 价键理论要点:

- ① 成键原子的未成对电子自旋相反;
- ② 最大重叠原理: 成键原子的原子轨道重叠程度 (面积) 越大, 键越牢。
- ③ 对称性匹配原理: 原子轨道的重叠, 必须发生于角度分布图中正负号相同的轨道之间。



对称性匹配



对称性不匹配

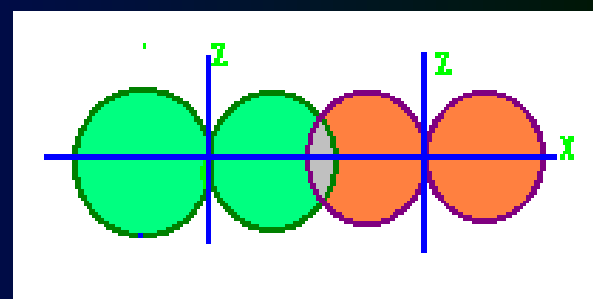
### (3) 共价键的特征

**饱和性**——电子配对后不再与第三个电子成键；

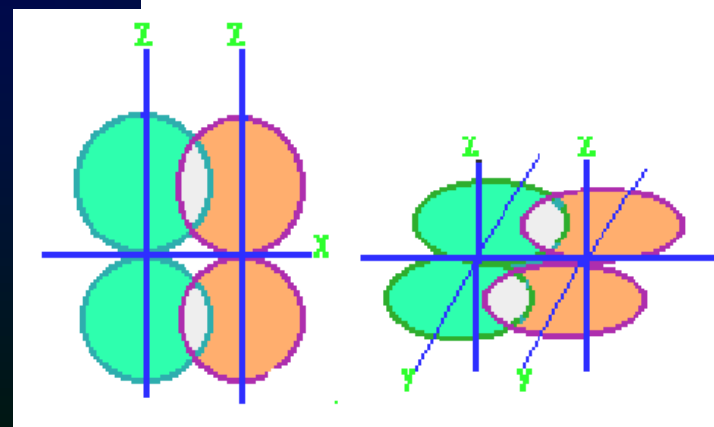
**方向性**——除s轨道，最大重叠必有方向

### (4) 共价键的类型

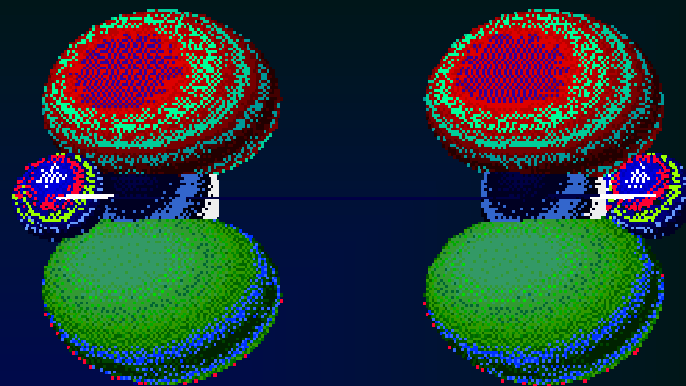
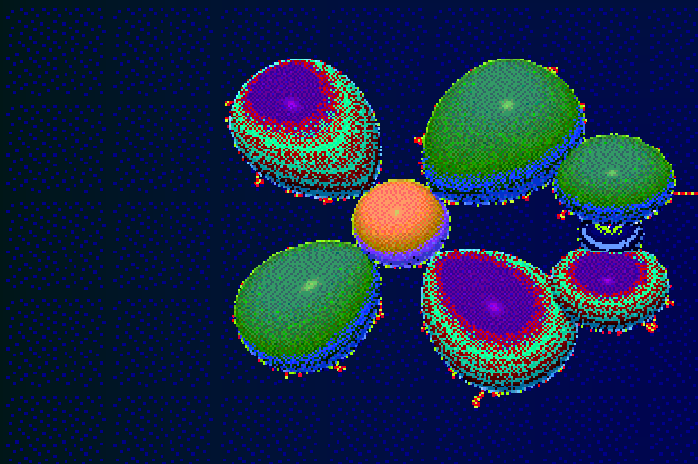
①  $\sigma$  键: 原子轨道沿键轴方向“头碰头”式重叠；



②  $\pi$  键: 原子轨道沿键轴方向“肩并肩”式重叠



p-p  $\pi$  键:



p-d  $\pi$  键

$\sigma$  键, 重叠程度大, 较稳定;

$\pi$  键, 重叠程度小, 较活泼。

多重键中, 必有一  $\sigma$  键, 其余为  $\pi$  键。

## (5) 配位键

由一个原子（**给予体**）提供电子对，另一个原子（**接受体**）提供空轨道，形成的共价键叫**配位键**。



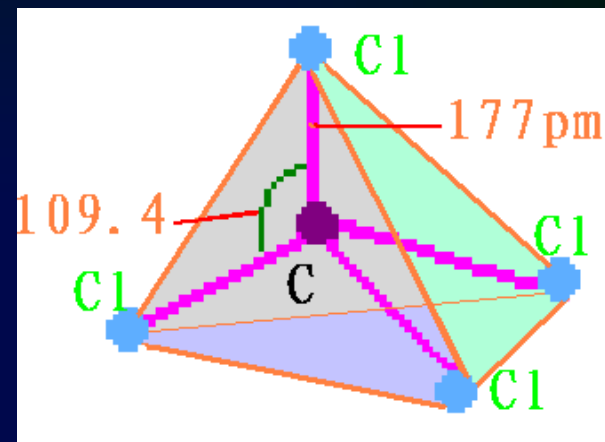
## (6) 键参数

键长——成键原子核间距。

键角——多原子分子

中，相邻二化学键间

夹角(即，相邻二核联线间夹角)。



键能——气态分子每断裂1mol化学键

(成气态原子) 所需之能量 $E_b$ 。

对双原子分子:  $E_b = D$

( $D$  ——键离解能)

多原子分子:  $E_b = \sum \frac{D}{n}$

例如:  $\text{H}_2\text{O}$   $D(\text{H}-\text{OH}) = 499 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$D(\text{O}-\text{H}) = 429 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$E_b = \frac{D_1 + D_2}{2} = 464 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

# 杂化轨道理论与 分子的空间构型

## (1) 基本概念

**杂化轨道**: 同一原子中, 能量相近的原子轨道混合起来, 形成**成键能力更强的新轨道**。

**杂化**: 上述过程叫杂化。

杂化轨道数：等于参加杂化的原子轨道数目之和。

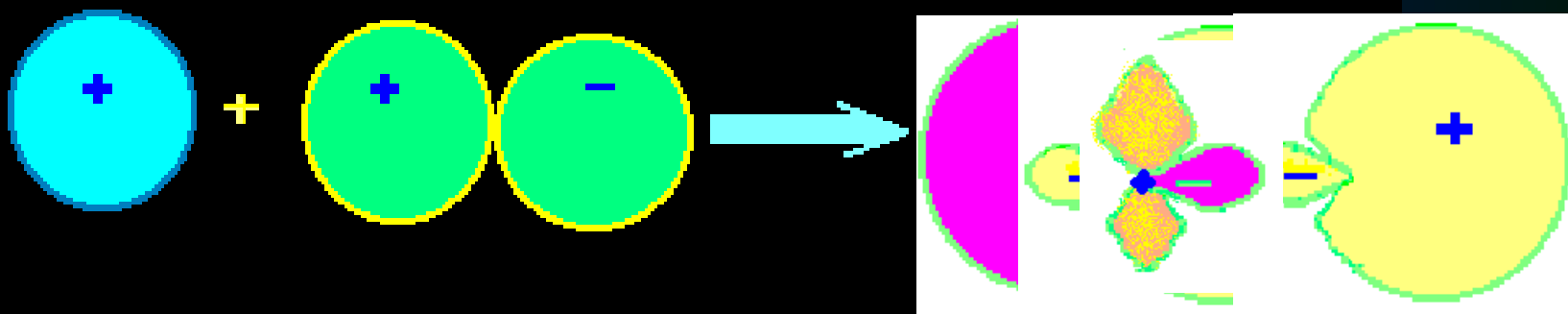
如：sp杂化—s+p 杂化轨道数=2

杂化轨道的组成：参加杂化的原子轨道平均化。

如： $sp$ — $\frac{s}{2} + \frac{p}{2}$        $sp^2$ — $\frac{s}{3} + \frac{2p}{3}$

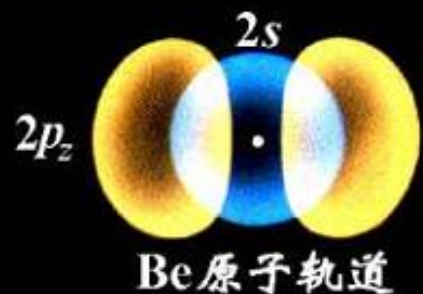


杂化轨道的特征——角度分布图有大、小头，有利于成键（提高重叠程度）。



sp杂化轨道的形成

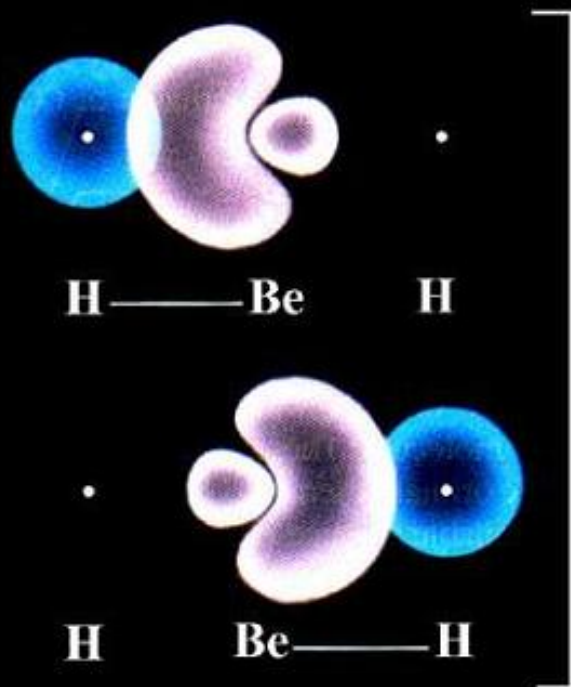
# $sp$ 杂化轨道



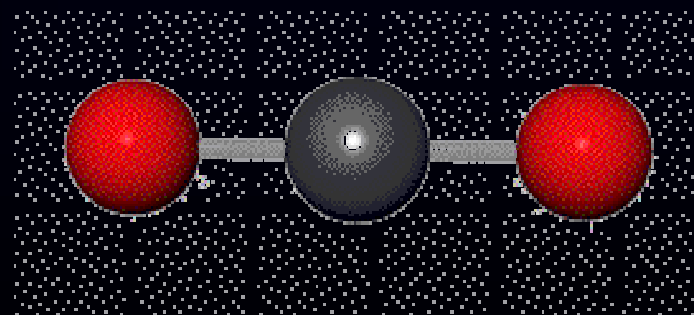
(a)



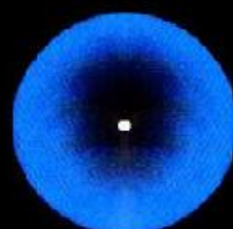
Be  $sp$  杂化轨道



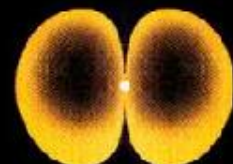
(b)



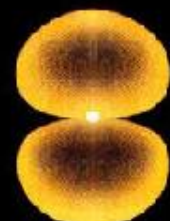
$sp$ 杂化形成直线型分子



2s

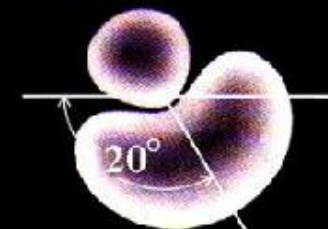


2p\_x

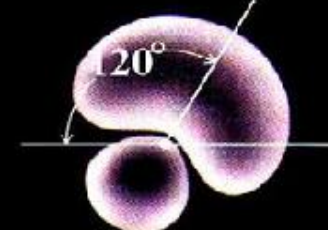
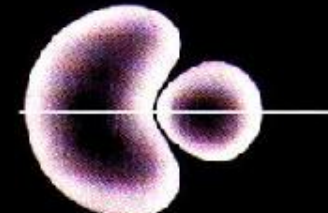


2p\_y

原子轨道



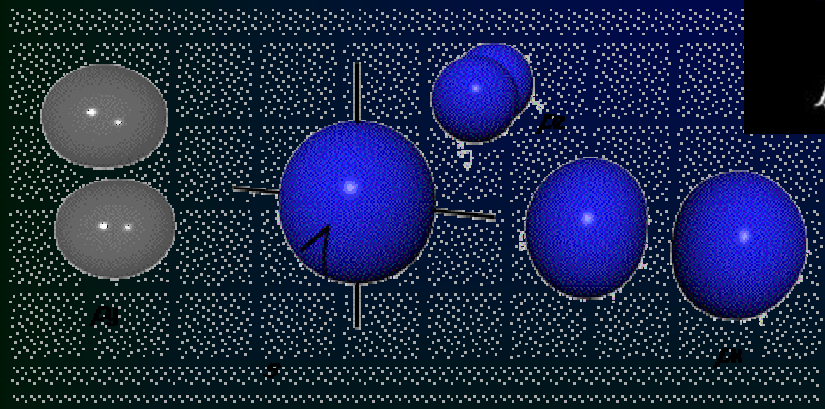
20°



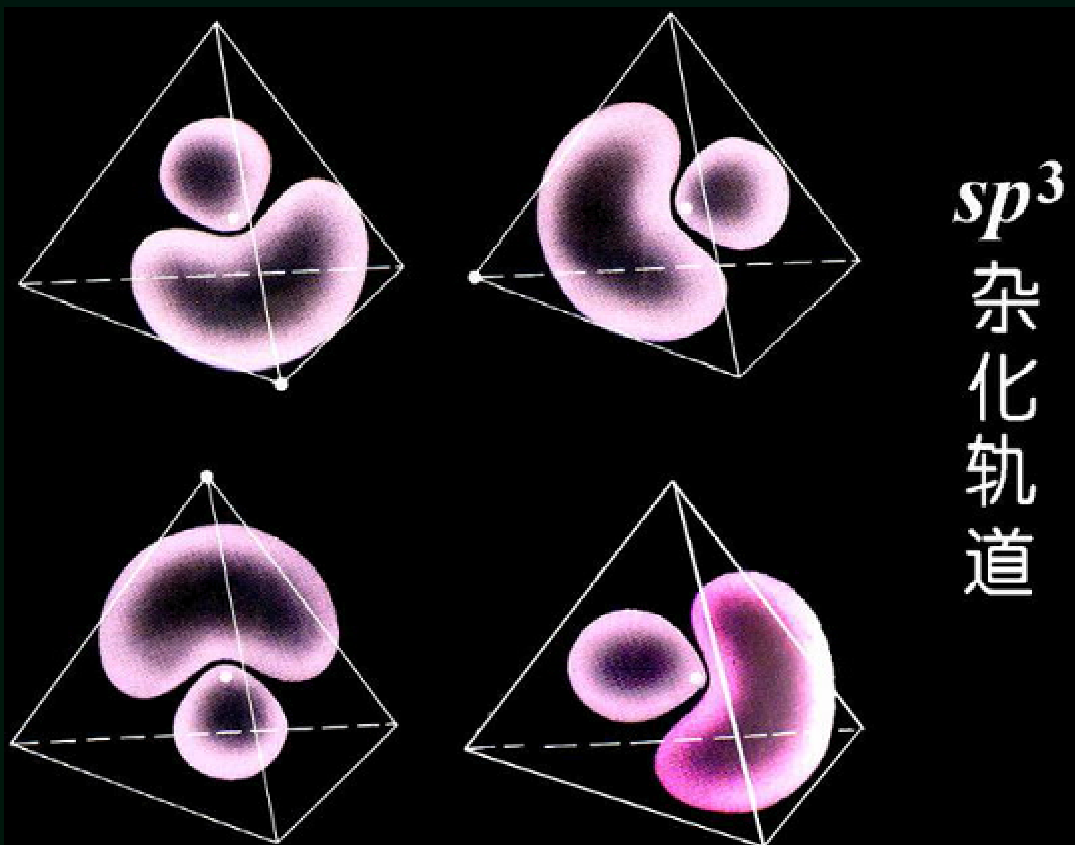
120°

sp<sup>2</sup>杂化轨道

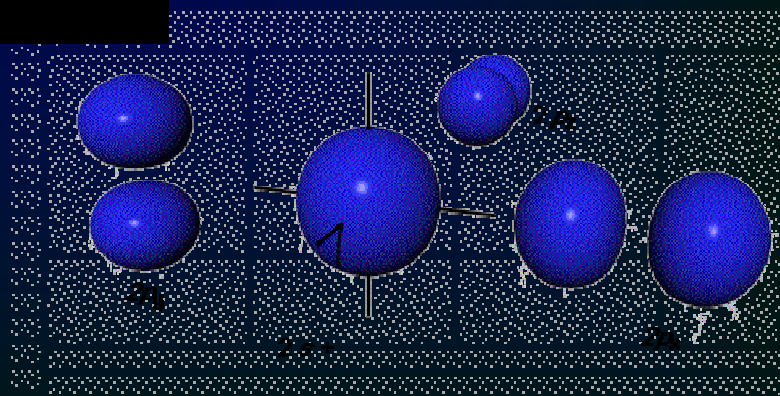
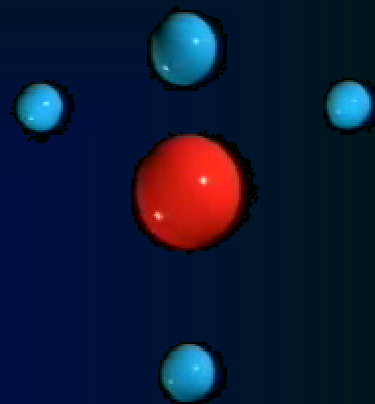
sp<sup>2</sup>  
杂化轨道



sp<sup>2</sup>杂化形成正三角形分子



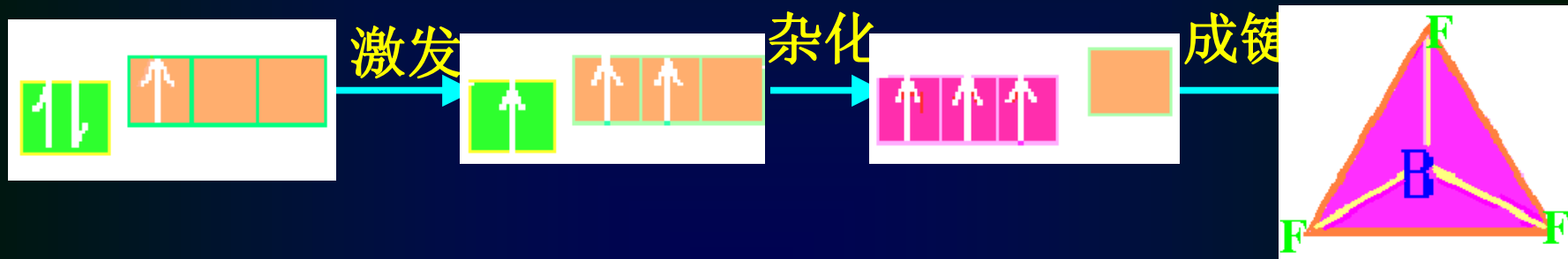
$sp^3$   
杂化轨道



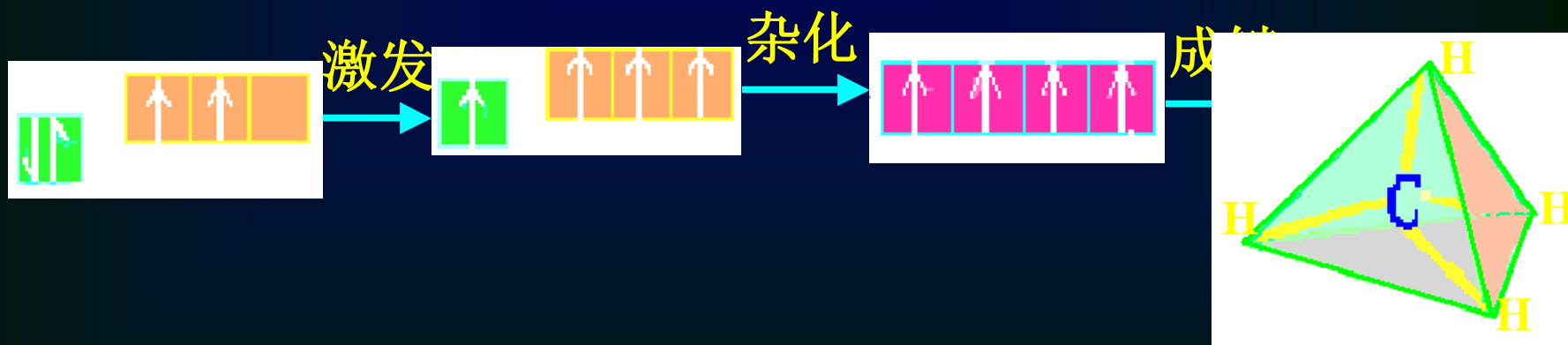
$sp^3$ 杂化形成正四面体分子

## (2) 杂化轨道理论应用举例

$\text{BF}_3$



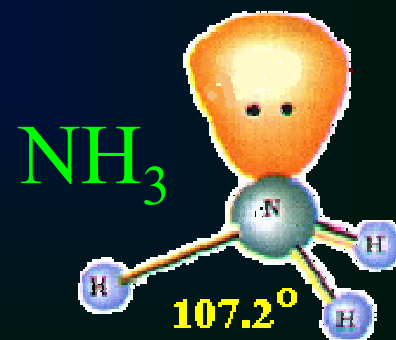
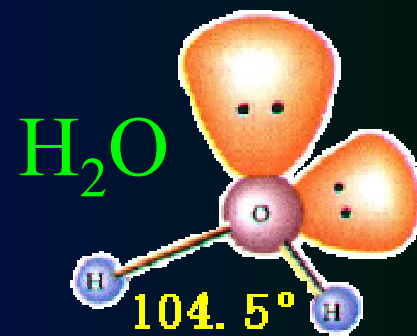
$\text{CH}_4$



# 不等性 $sp^3$ 杂化—— $H_2O$ 分子的形成:



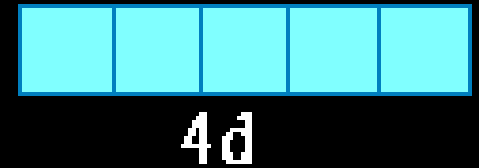
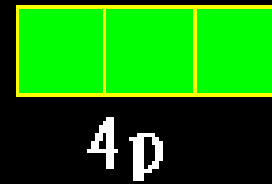
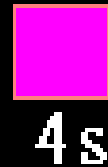
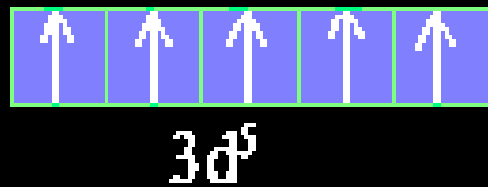
与之类似, 还有 $NH_3$ 分子的形成。由于它们分子中保留有孤对电子, 因此分子的形状是不对称的:



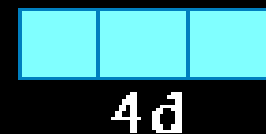
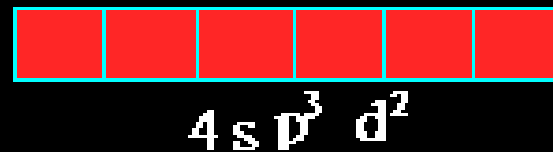
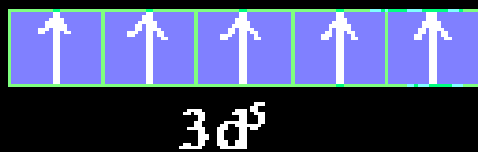
# 配离子中的化学键 (s-p-d杂化)

\*以  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  为例:

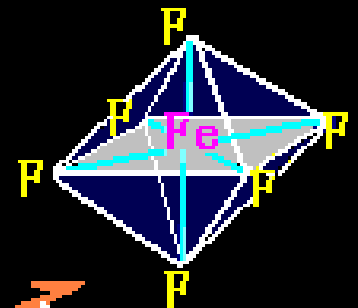
$\text{Fe}^{3+}$ :

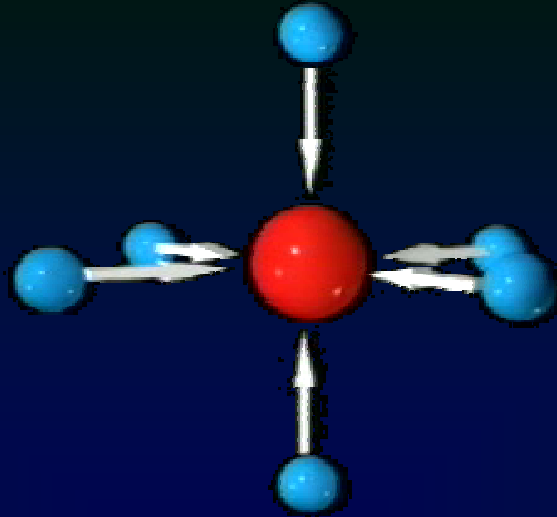


矩为



成键





利用外层d轨 ( $nd$ ) 道成键——外轨型。

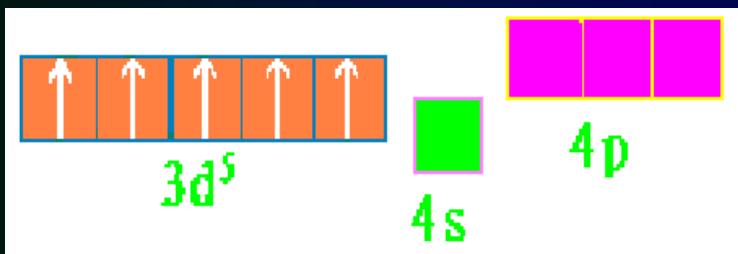
利用内层d轨  $\{(n-1)d\}$  道成键

——内轨型。



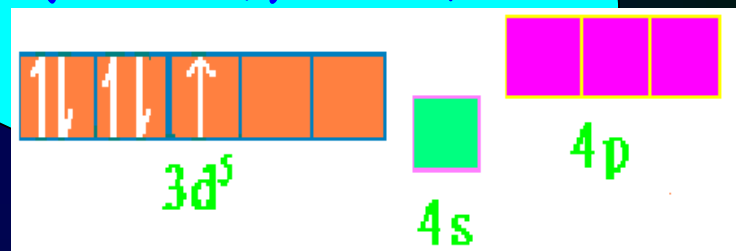
以  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  为例，已知：此配离子空间构型为正八面体，磁矩  $2.0\text{BM}$ 。

$\text{Fe}^{3+}$ :

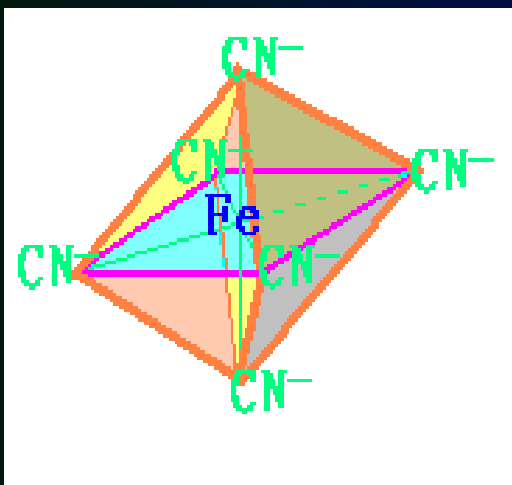


重

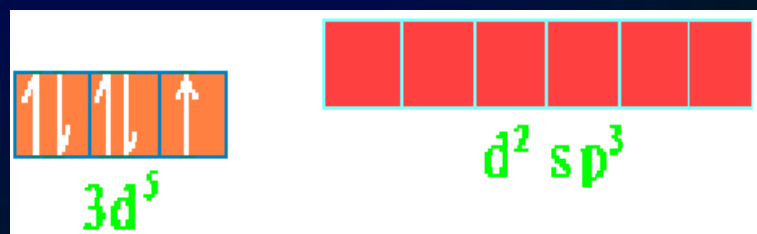
表示有一个



表示化

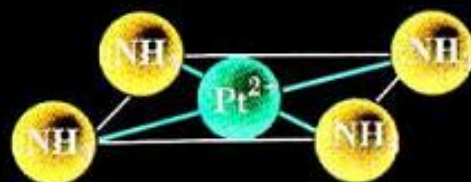


成键

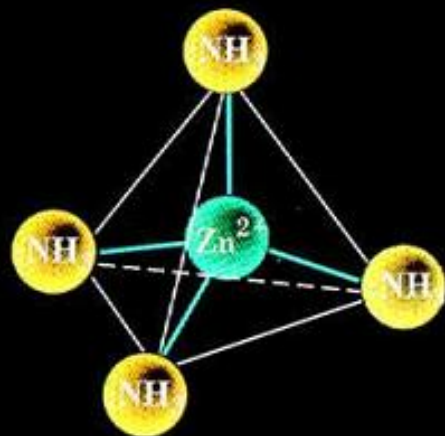




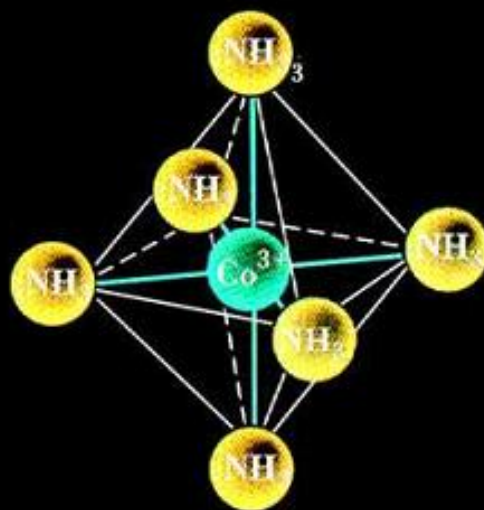
直线形



平面正方形



四面体形



八面体形

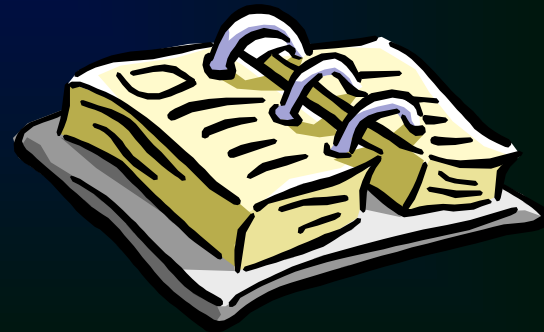
配离子的结构

## 分子间力与氢键

分子间存在着一种较弱作用力，叫分子间力。

分子间力源于分子的极性。

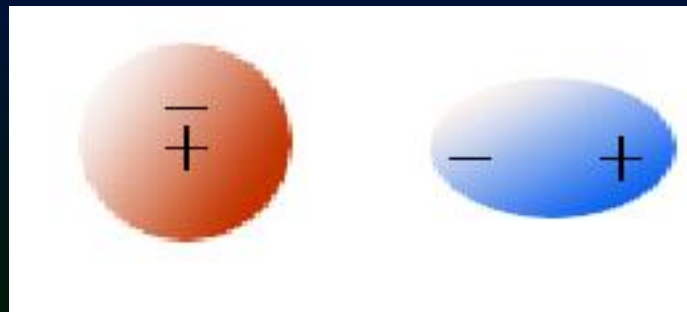
— 分子的极性  
和  
电偶极矩



# 1 极性分子和非极性分子

① 分子中正、负电荷量是相等的，电荷的分布是分散的，但可确定其中心——正、负电荷中心。

② 正、负电荷中心重合的分子是非极性分子；正、负电荷中心不重合的分子是极性分子。



## 2 分子的电偶极矩

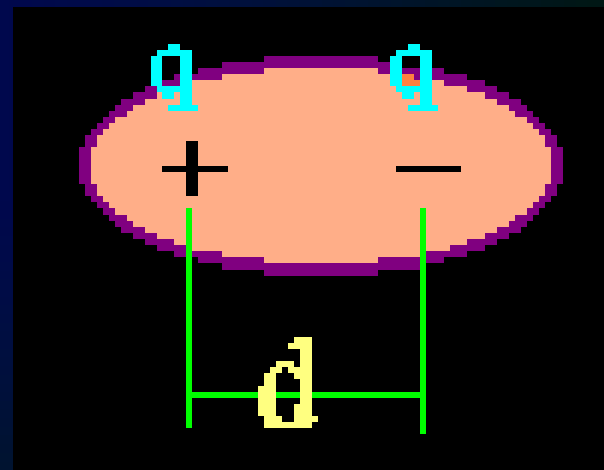
分子极性的**强弱**决定于正、负电荷中心的距离和电荷量。定义分子的电偶极矩为：

$$\mu = q \cdot d$$

$q$ —极上电荷；

$d$ —偶极长度。

单位：C·m



$\mu$  可用来表征分子极性的大小。

若  $\mu=0$ ，表示分子是非极性分子，

如  $\text{CO}_2$ 。

### 3 分子的极性

分子的极性源于键的极性——成键原子间电子云的分布，这种分布依原子的电负性来判断。

◆ 非极性键构成的分子，必是非极性分子；

◆ 极性键构成的分子：

◆ 双原子分子——分子和键的极性一致；

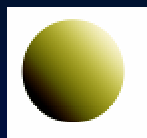
◆ 多原子分子：

分子空间结构对称，分子无极性；

分子空间结构不对称，极性分子。

如:

H-H



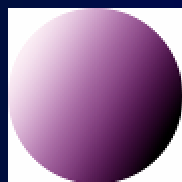
O-O



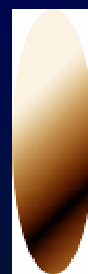
H-Cl



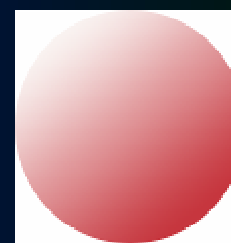
O-C-O



H<sub>2</sub>O



CH<sub>4</sub>





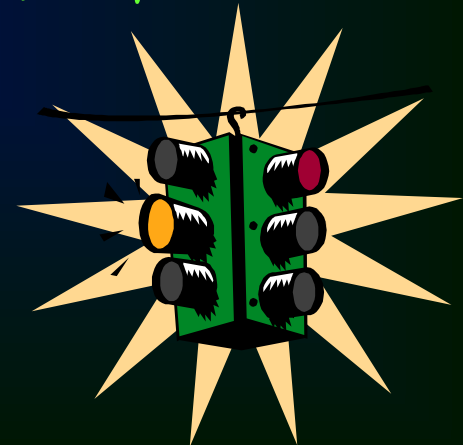
## 二 分子间力

分子间力实质是分子极性间的电引力。

分子间力源于分子的极化。

1 分子的极化: 在外电场的作用下, 非极性分子的正负电中心被分开, 极性分子原来不重合的正负中心被进一步分开。

在电场作用下, 分子极性的变化有三种情况:



## ① 固有偶极

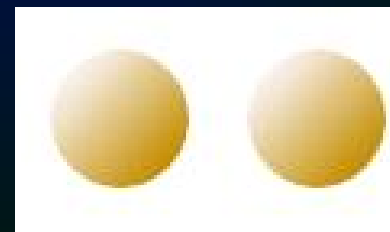
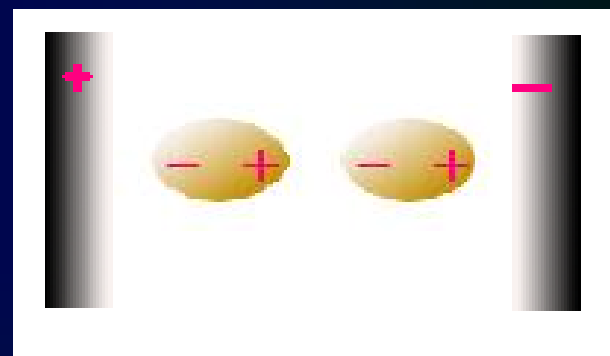
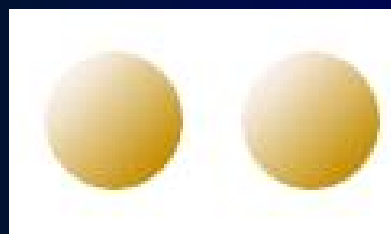
极性分子具有的极性，  
与电场无关。

在电场中，极性分子的固有偶极取向发生**取向极化**。



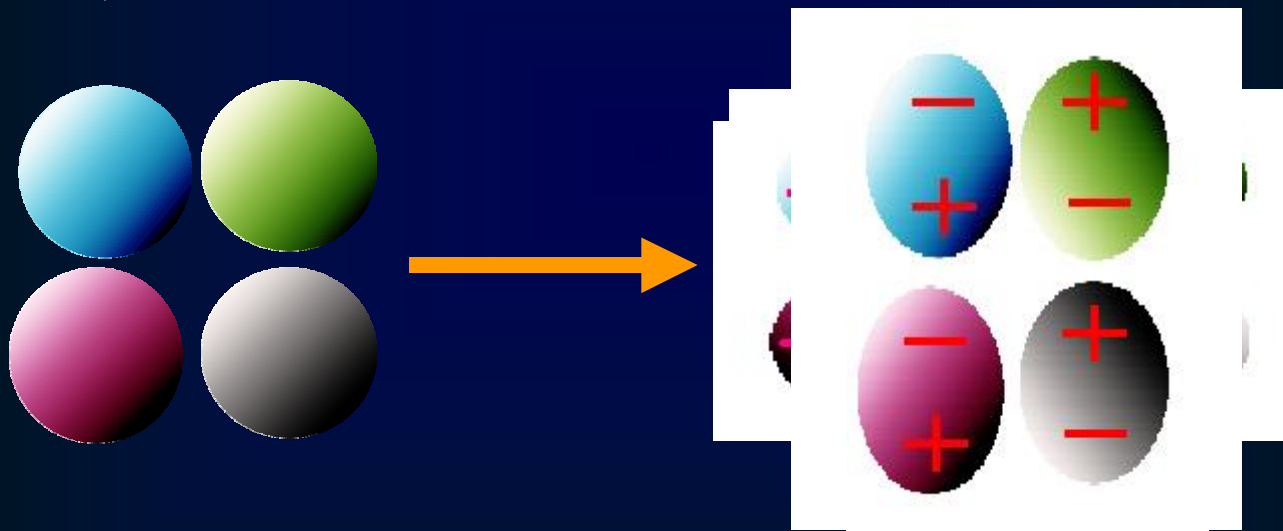
## ② 诱导偶极

外电场作用下，分子发生**变形极化**，产生诱导偶极，使分子的极性增加。



电场撤去，诱导偶极消失。

③ 瞬时偶极——分子中原子的电子和核的相对运动会使分子发生瞬时的变形而产生瞬时偶极。如：



瞬时偶极总是以异极相邻状态存在。  
存在时间极短，却反复发生。

## 2 分子间力

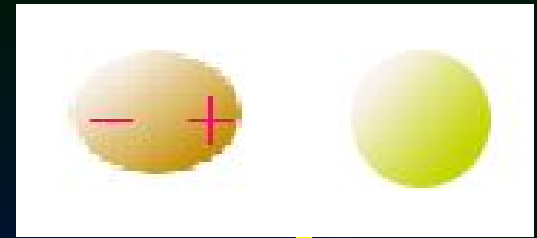
### ① 非极性分子间——色散力

非极性分子可以产生瞬时偶极，**瞬时偶极**必定采取**异极相邻**状态，此状态**不断重复**而产生的**吸引力**就是色散力。

### ② 极性分子和非极性分子间——诱导力

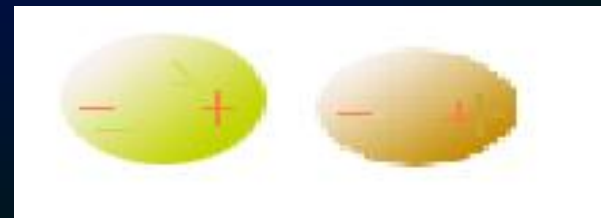
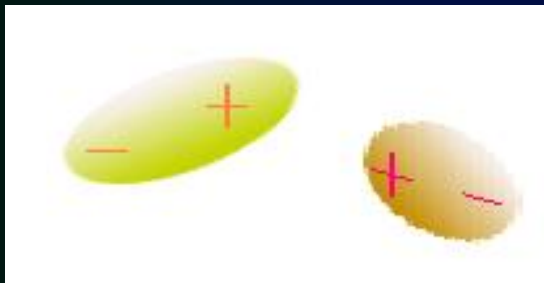
极性分子作为电场使非极性分子变形而产生诱导偶极。

固有偶极和诱导偶极间的吸引力是**诱导力**。



③ 极性分子间——**取向力**

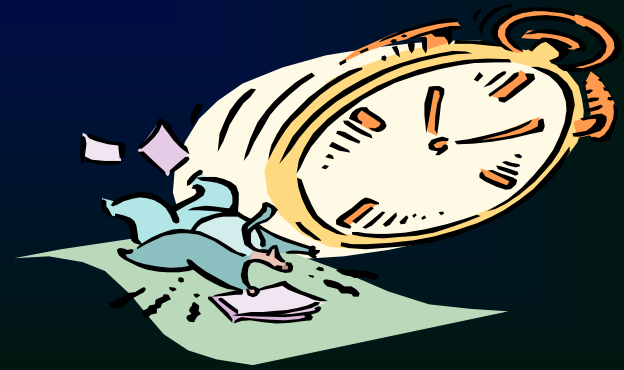
极性分子的**固有偶极**间因**取向**而产生的引力叫**取向力**。



### 3 分子间力的特征

- ① 是弱作用力。比化学键小1-2个数量级。如： $\text{H}_2\text{O}$ 中，分子间力 $47.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
而 $E(\text{OH})=463\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ② 是近距离力。在 $300\text{pm}-500\text{pm}$ 间有效，而且与 $r^7$ 成反比。
- ③ 无方向性和饱和性。

分子的极性不同，三种力的比例也不同，但色散力是主要的，存在于一切分子之间。其强度与分子的大小有关，随分子量的增大而增大。





# 氢键

## 1 氢键的形成条件

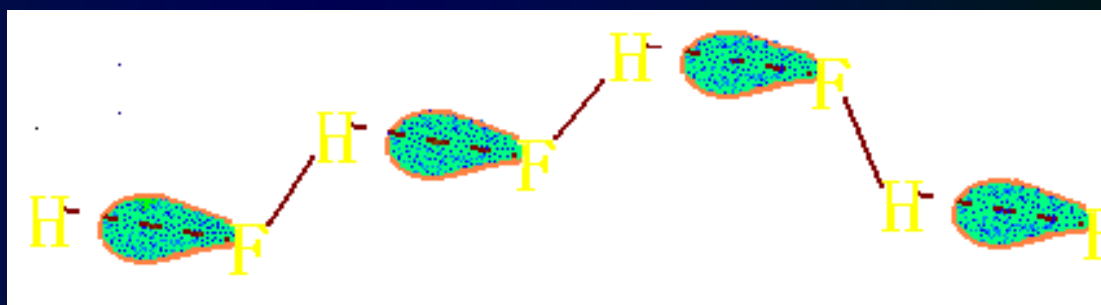
在  $X-H \cdots Y$  中:

$H$ —与电负性大、半径小的元素 ( $X$ )  
成强极性共价键的氢;

$Y$ —有孤对电子、电负性大、半径小的元素 ( $F$ 、 $O$ 、 $N$ )。

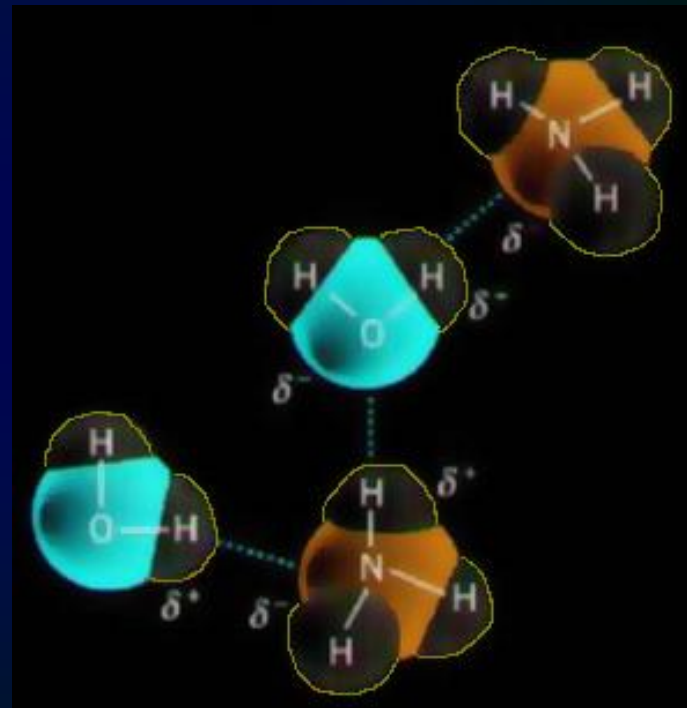
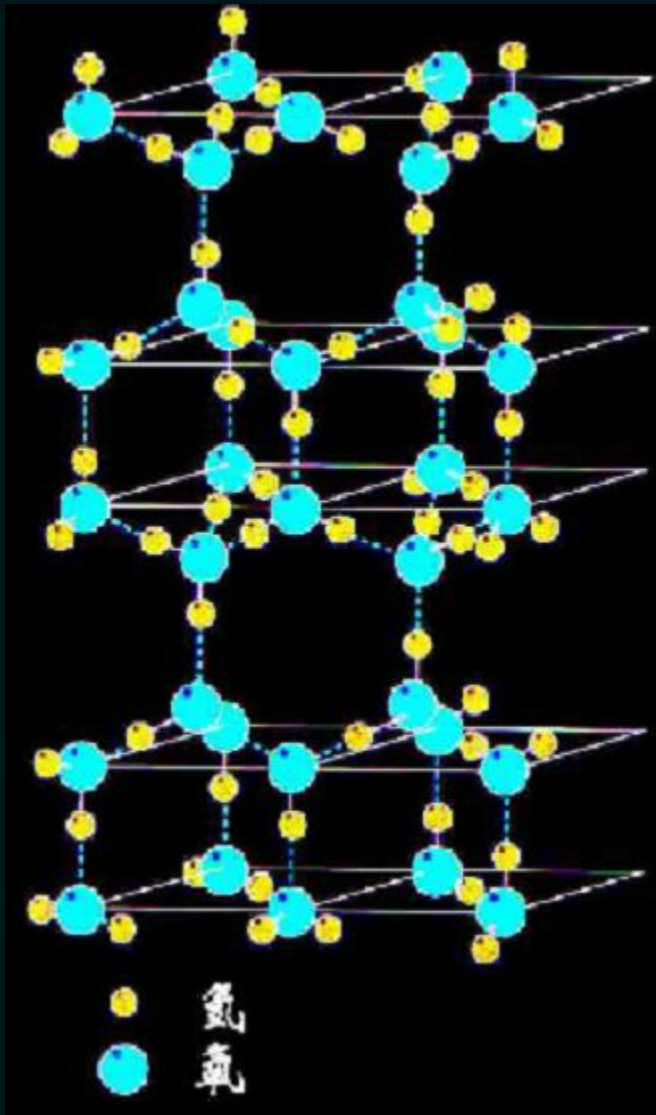
于是在H与Y间以**静电引力**结合，成第二键，称**氢键**，较弱。

如HF中氢键的形成：



氢键也可在分子内形成。

# 冰与氨水中的氢键



## 2 氢键的特征

①弱作用力，与分子间力相当；小于  $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

②有方向性（Y的孤对电子有方向）；

有饱和性（ $\text{H}^+$  排斥可能与Y电子云相吸引的其它 $\text{H}^+$ ）。

### 3 分子间力和氢键对物质性质的影响

主要是对熔点、沸点、溶解度、汽化热、熔化热、表面张力、黏度、分子缔合等，有明显影响。

如:

	$\text{CH}_4$	$\text{SiH}_4$	$\text{GeH}_4$	$\text{SnH}_4$	$\text{HF}$
$T_{\text{fp}}/^\circ\text{C}$	-164	-112	-90	-52	20

**例题：** 下列每组物质中，不同物质间分子之间存在着何种成分分子间力。

**解：** (1)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CCl}_4$ —色散力；

(2)  $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ —色散力、诱导力、取向力、氢键；

(3)  $\text{He-H}_2\text{O}$  —色散力、诱导力；

(4)  $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$  —取向力、诱导力、色散力。

# 晶体结构

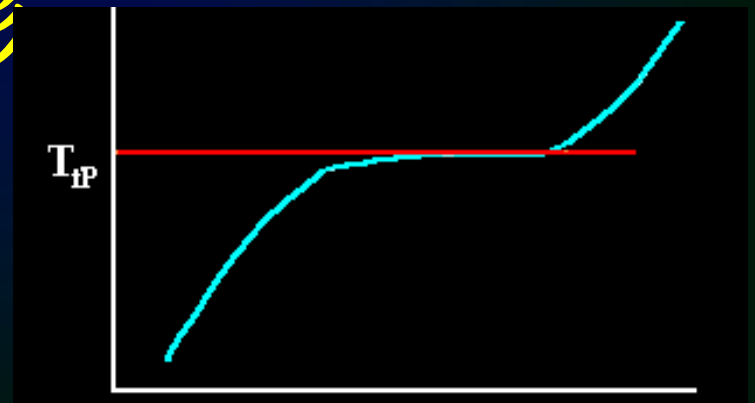
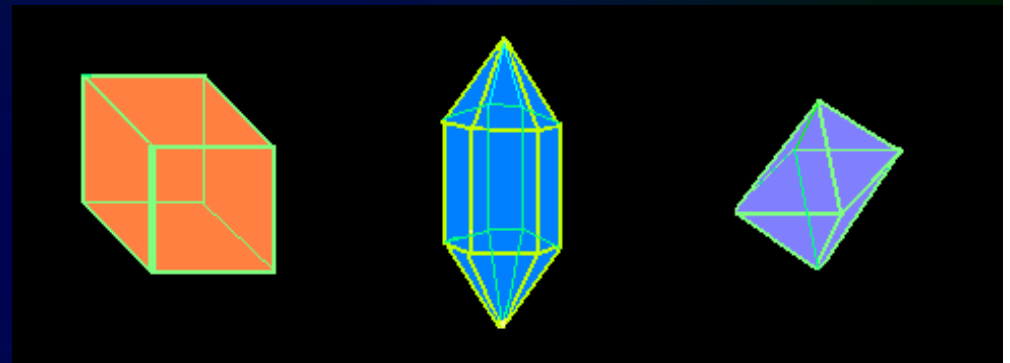
## 一 基本概念

### 1 晶体

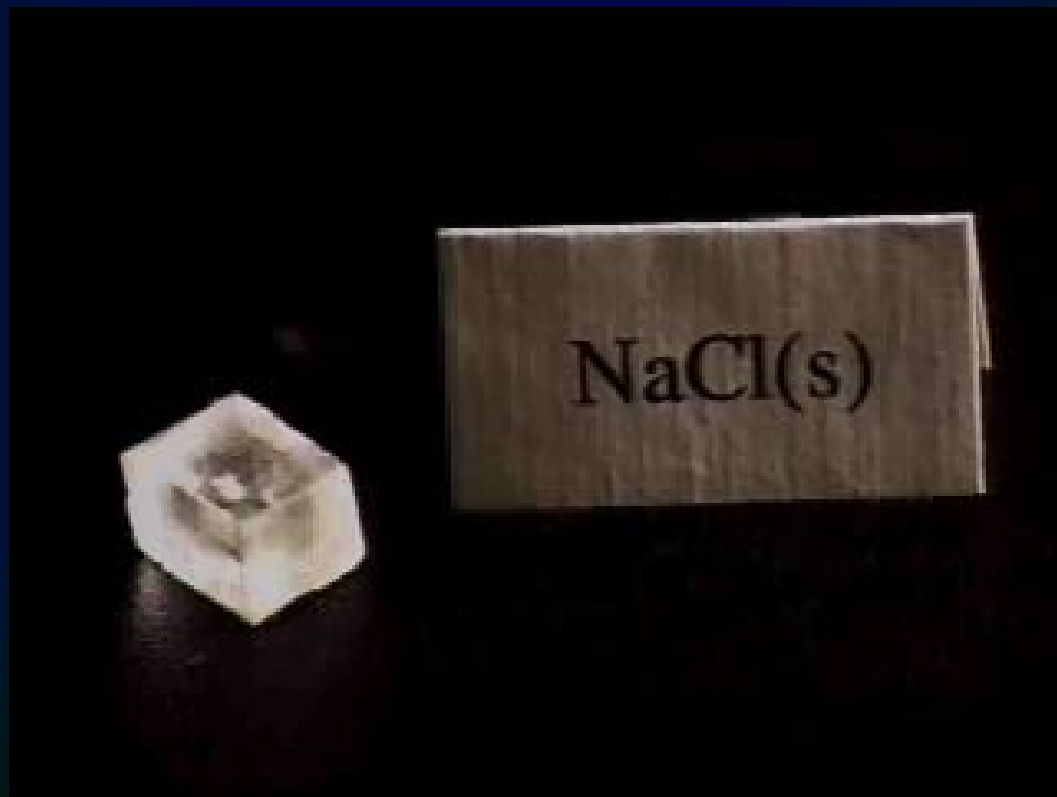
#### (1) 晶体的特征

a. 有规则的几何外形

b. 有固定的熔点;



c. 各向异性——热、光、电、力、溶  
等，不同方向有不同值。

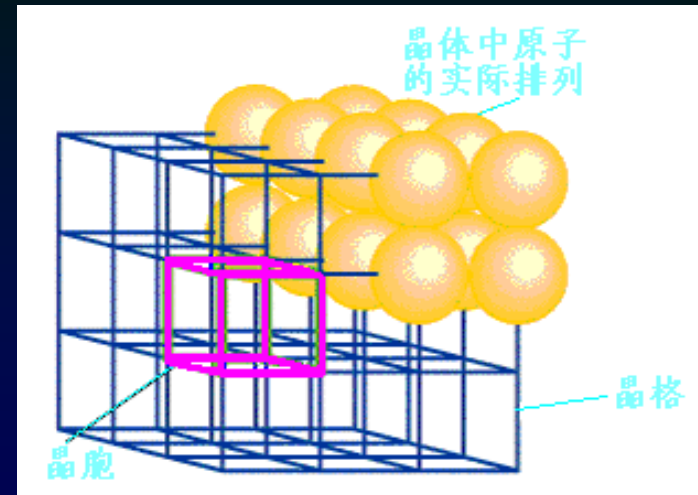




## (2) 晶体结构

**晶格** —

晶体粒子在空间排列成的点群。



**晶格结点** — 晶格中排有微粒的点；

**晶胞** — 由晶格结点组成的最基本的晶格

(3) 单晶、多晶、微晶...

## 2 非晶体

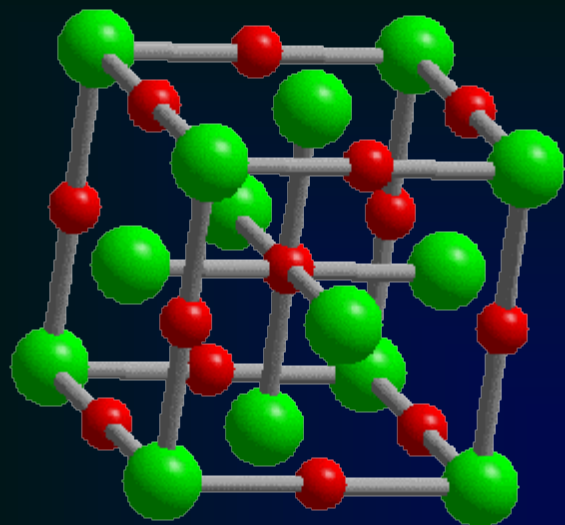
既无固定熔点，又无规则外形，而且各向同性。如石蜡、玻璃、沥青树脂等。

### 二 晶体的基本类型

- 离子晶体
- 原子晶体
- 分子晶体
- 金属晶体

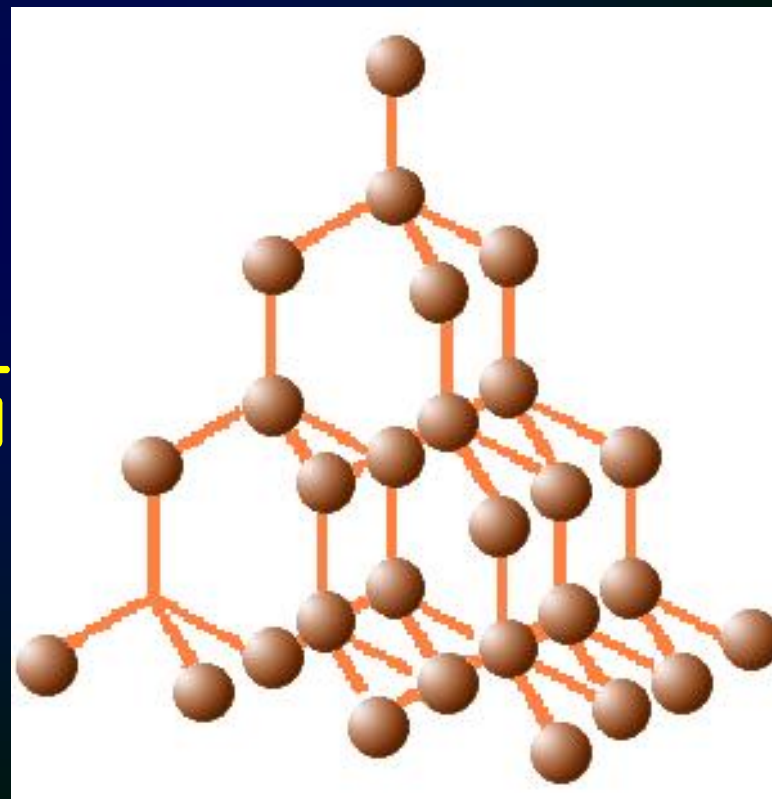


晶体的基本类型	离子晶体	原子晶体
晶格结点上的粒子	阴、阳离子	中性原子
结点上粒子间作用力	离子键	共价键
有无独立分子	无	无
熔、沸点	高	很高
硬 度	大	很大
机 加 性	差	差
溶 解 性	溶于水	差
导 电 性	溶、熔可导电	溶、熔皆不导电
物 例	活泼金属盐和氧化物	III A、IV A的单质 如：C、Si、Ge SiC、B <sub>4</sub> C、BN、 AlN、SiO <sub>2</sub>

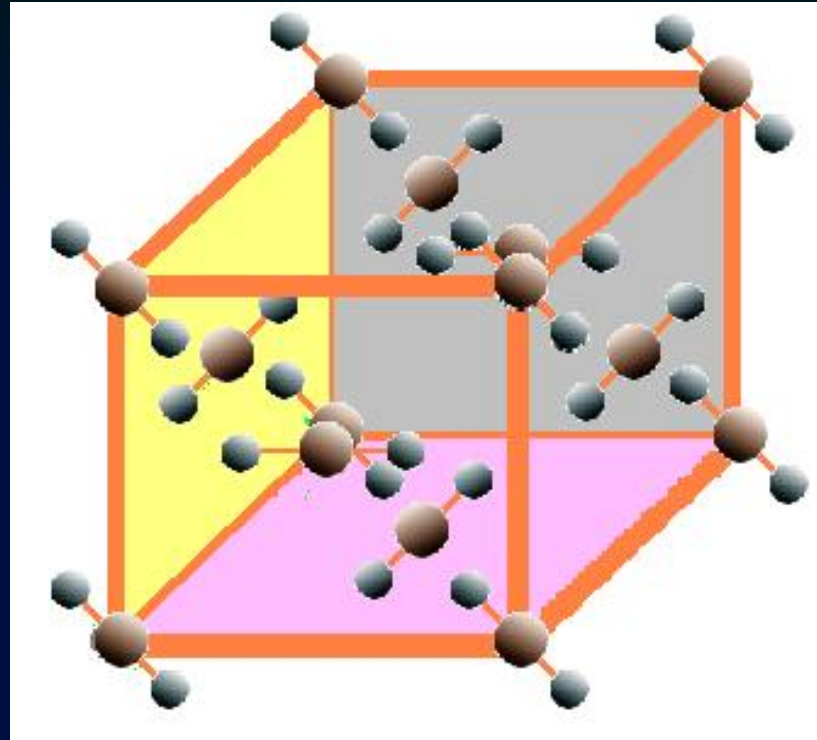


NaCl

金刚石



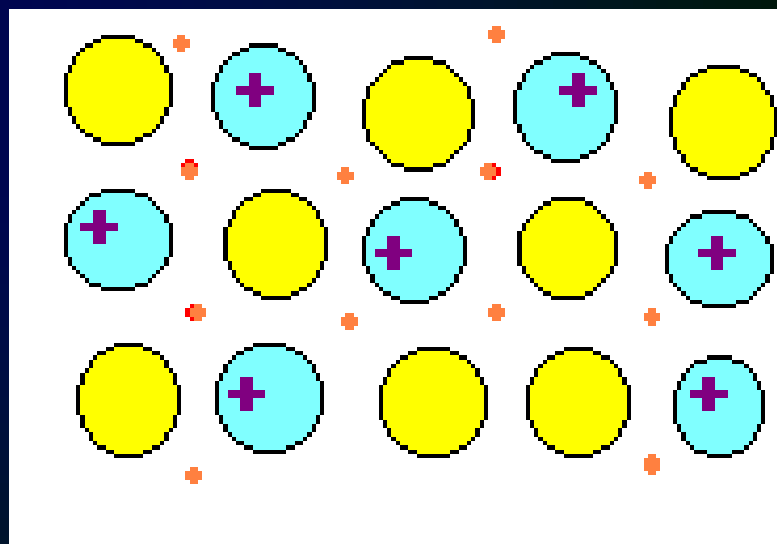
晶体的基本类型	分子晶体	金属晶体
晶格结点上的粒子	中性分子	金属原子阳离子
粒子间作用力	分子间力(氢键)	金属键
有无独立分子	有	无
熔、沸点	很低	较高
硬度	—	较大
机加性	—	延展性好
溶解性	极性分子可溶	(金属光泽)
导电性	极性分子溶熔可导	良好
物 例	常温下液、气态物质和易升华固体。	金属单质和合金。



CO<sub>2</sub>

## 三 金属键

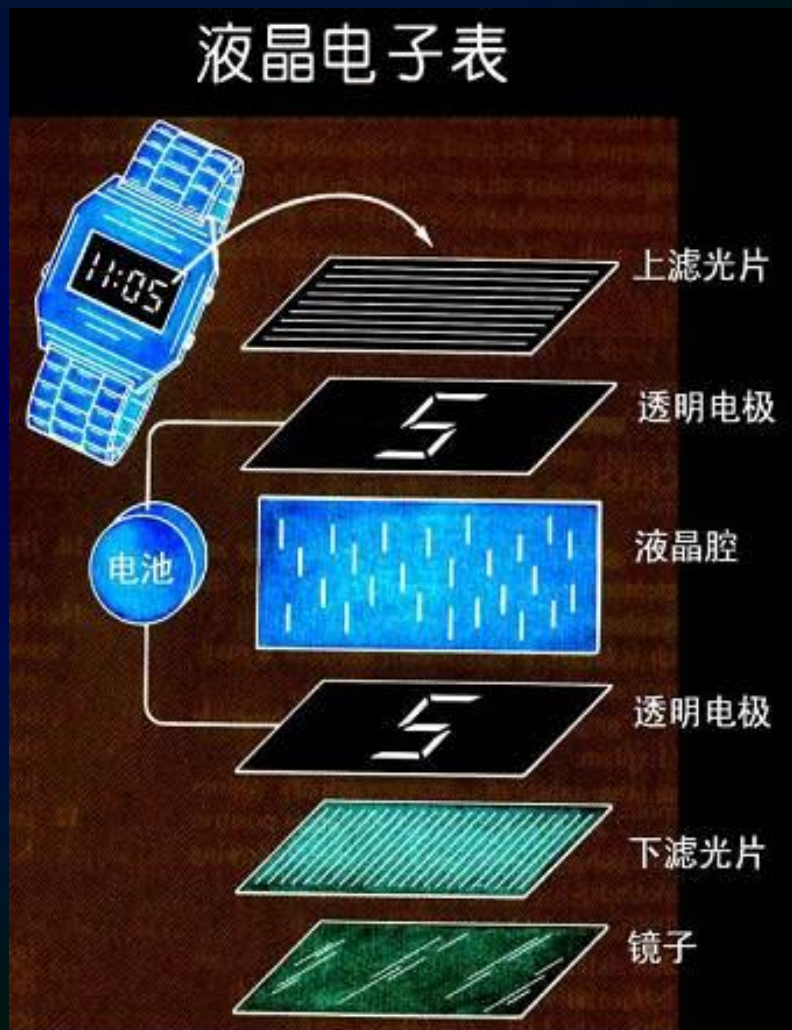
① 自由电子理论：从原子上脱落下来的电子，又可与离子结合。自由电子在原子—离子转换中起到连接作用，产生引力。又称改性共价键。



② 能带理论。源于MO法。

**液晶：**晶体是各向异性的，液体是各向同性的。液晶则介于二者之间。

当电场、磁场、温度等发生变化时，液晶态物质会发生各向异性和各向同性间的转换，如由透明变为不透明。





# 单质的晶体类型和 元素单质的物理性质

## 一 单质的晶体类型



## 二 元素单质物理性质的递变

1 密度：（决定于原子半径、原子量）

总的趋势是：“两头小，中间大”。

2 硬度：（决定于晶体类型）

总的趋势也是：“两头小，中间大”。

3 熔、沸点：（决定于晶体类型）

也有“两头小，中间大”的特征。

其中，原子晶体熔点很高。

例题：下列两类化合物熔点(°C)如下：

NaF    NaCl    NaBr    NaI

993    801    747    661

SiF<sub>4</sub>    SiCl<sub>4</sub>    SiBr<sub>4</sub>    SiI<sub>4</sub>

-90.2    -70    5.4    120.5

说明：①为什么钠的卤化物的熔点总是比硅的卤化物的熔点高？

②为什么钠的卤化物的熔点的递变规律与硅的卤化物不一致？

解:

①钠的卤化物是离子晶体,硅的卤化物是分子晶体。所以钠的卤化物的熔点总是比硅的卤化物的熔点高。

②离子晶体的熔点随离子半径的增大而降低;分子晶体的熔点随分子量的增大而升高。

**例题：**下列几种元素之间可以形成哪些二元化合物：Si、C、O、H？各举一例，写出它们的化学式或分子式，预测其熔点高低，简述理由。

**解：**

	SiO <sub>2</sub>	SiC	H <sub>2</sub> O	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
晶 型	原子晶体		分 子 晶 体			
熔 点	很高		较高	很 低		
因为结合力是	共价键		分 氢键	分 子 间 力		