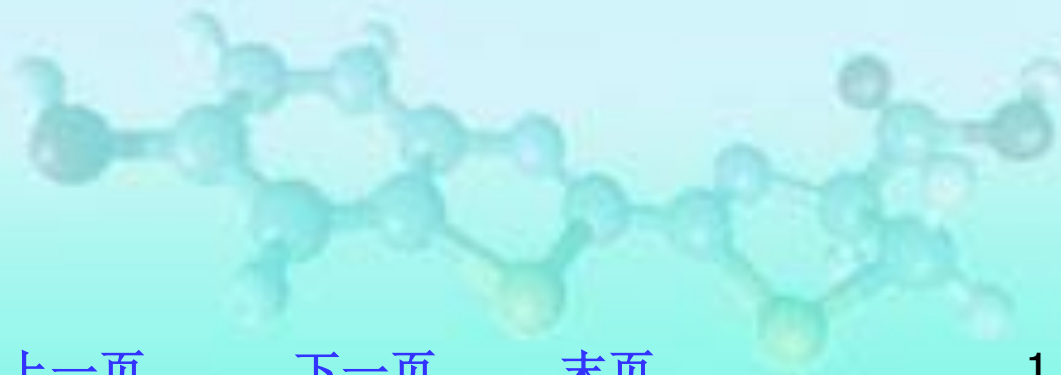


第5章

物质结构基础



[首页](#)

[上一页](#)

[下一页](#)

[末页](#)



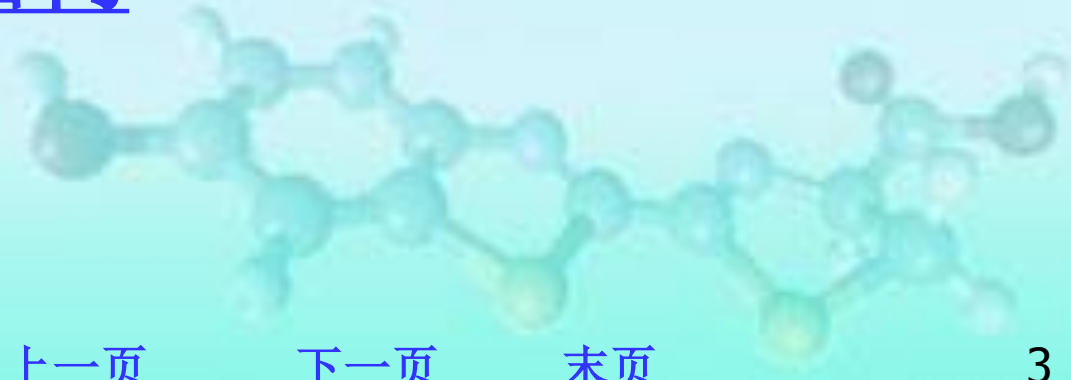
本章学习要求

1. 了解原子核外电子运动的基本特征，明确量子数的取值规律，了解原子轨道和电子云的空间分布。
2. 掌握核外电子排布的一般规律及其与元素周期表的关系。
3. 了解化学键的本质及键参数的意义。
4. 了解杂化轨道理论的要点，能应用该理论判断常见分子的空间构型、极性。
5. 了解分子间作用力以及晶体结构与物质物理性质的关系。



第5章 目录

- 5.1 原子结构的近代概念
- 5.2 多电子原子的电子分布方式和周期系
- 5.3 化学键与分子间相互作用力
- 5.4 晶体结构





5.1 原子结构的近代概念

章首的思考

- ✚ 化学是一门历史悠久的科学，但为什么现代化学直到20世纪初才开始迅速地发展？
- ✚ 现在人们以每年数十万计的速度在发现新的化合物。我们怎么知道它是新化合物？





5.1.1 波函数

1. 光的波粒二象性

20世纪初，爱因斯坦提出了质能转换关系：

$$E = mc^2$$

由于

$$E = h\nu \quad c = \lambda\nu$$

$$h\nu = mc^2 = mc\lambda\nu$$

所以

$$\lambda = h / mc = h / p$$

式中， c 为光速， h 为普朗克常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J s}^{-1}$ ， p 为光子的动量。

光具有动量和波长，也即光具有波粒二象性。



2. 微观粒子的波粒二象性

光的波、粒二象性揭示了光被人们忽略的另一面，反之，粒子是否也具有被忽视的另一面，即波动性质呢？

德·布罗意 (de ·Broglie) 提出微观粒子也具有波的性质，并假设：

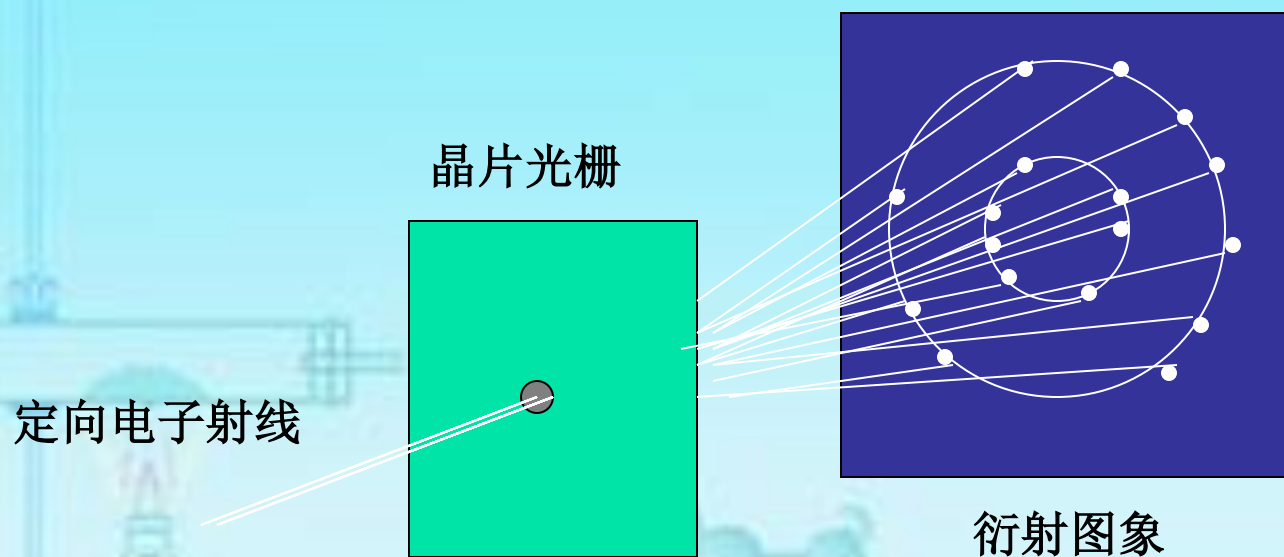
$$\lambda = h / mv$$

式中， λ 为粒子波的波长； v 为粒子的速率， m 为粒子的质量



电子衍射实验示意图

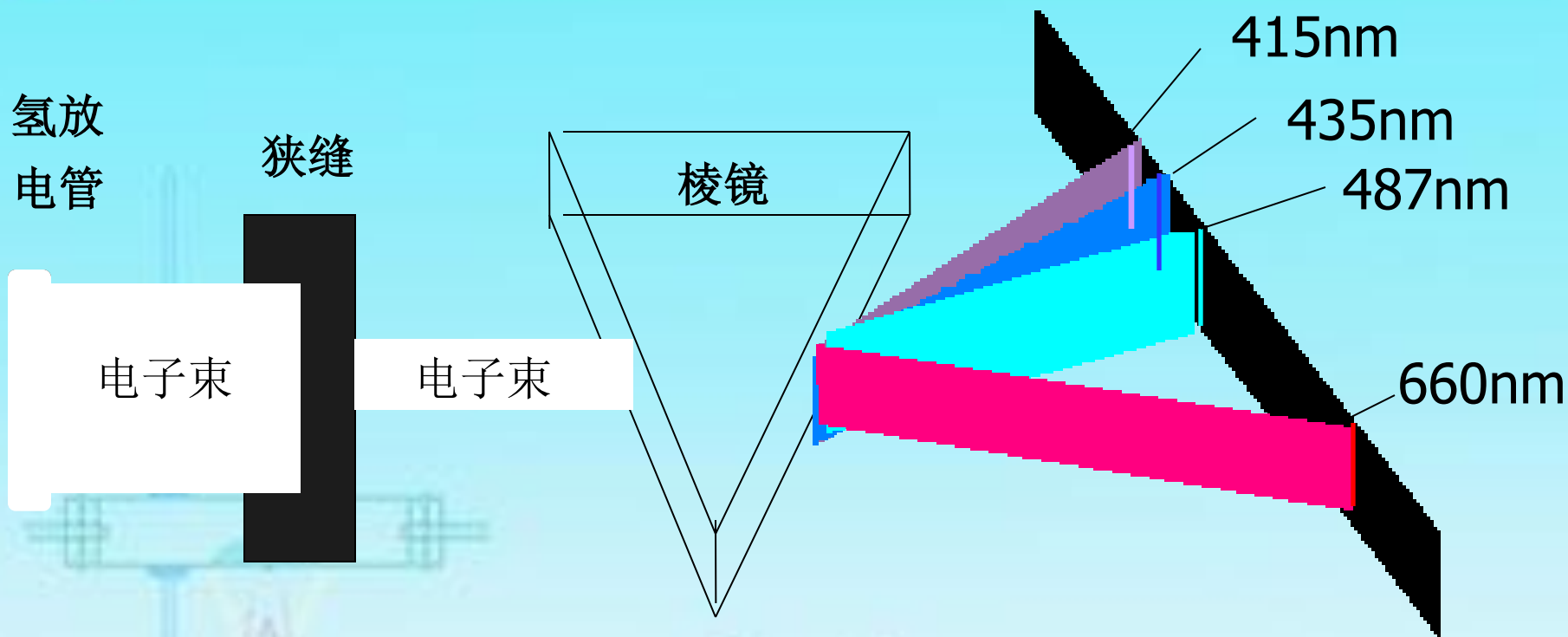
1927年，粒子波的假设被电子衍射实验所证实。



附图5.1 电子衍射示意图



3. 氢原子光谱示意图



附图5.2 氢原子光谱示意图

$$\nu = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

式中， R 为常数， n_1 、 n_2 必须是正整数且 $n_1 < n_2$



4. 波函数与量子数

1926年，奥地利物理学家薛定谔（Schrödinger）提出了微观粒子运动的波动方程，即薛定谔方程：

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

其中， ψ 为波动函数，是空间坐标 x 、 y 、 z 的函数。 E 为核外电子总能量， V 为核外电子的势能， h 为普朗克常数， m 为电子的质量。



波函数

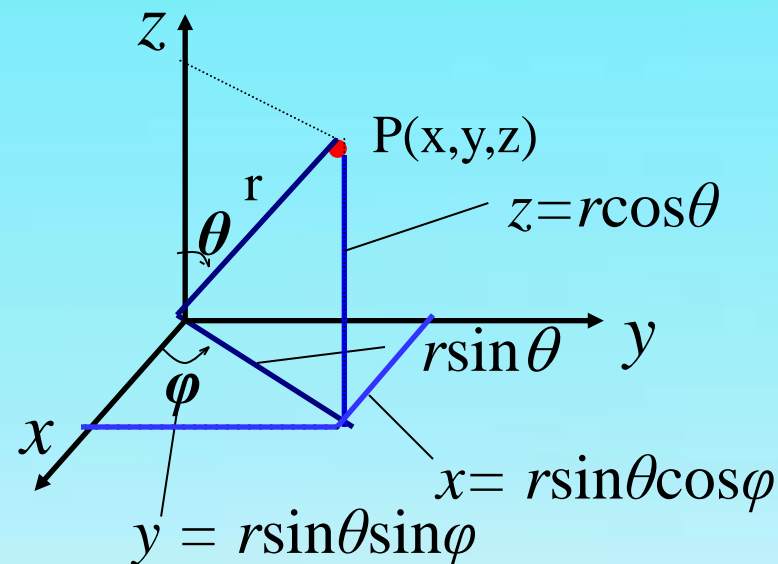
变换为球面坐标:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$



附图5.3 球面坐标变换

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$



在整个求解过程中，需要引入三个参数， n 、 l 和 m 。结果可以得到一个含有三个参数和三个变量的函数

$$\psi = \psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$$

n 、 l 和 m 的取值必须使波函数合理(单值并且归一)。结果如下： n 的取值为非零正整数， l 的取值为 0 到 $(n-1)$ 之间的整数，而 m 的取值为 0 到 $\pm l$ 之间的整数。

由于上述参数的取值是非连续的，故被称为**量子数**。当 n 、 l 和 m 的值确定时，波函数(原子轨道)便可确定。即：**每一个由一组量子数确定的波函数表示电子的一种运动状态**。由波函数的单值性可知，在一个原子中，电子的某种运动状态是唯一的，即**不能有两个波函数具有相同的量子数**。



波函数可以被分解为径向部分 $R(r)$ 和角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ ，即：

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

氢原子的波函数如下(其中 $2p_x$ 和 $2p_y$ 由 $\psi(2,1,-1)$ 和 $\psi(2,1,1)$ 线性组合而成)。

n, l, m	轨道	$\psi(r, \theta, \varphi)$	$R(r)$	$Y(\theta, \varphi)$
1,0,0	1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2,0,0	2s	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2,1,0	$2p_z$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
2,1, ± 1	$2p_x$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
	$2p_y$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$



波函数是描述核外电子运动状态的函数，也称为原子轨道。

原子轨道与经典力学的轨道是完全不同的两个概念。之所以这样叫，只是沿用了“轨道”这个名称而已。

波函数角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 在三维坐标上的图像称为原子轨道的角度分布，图像中的正、负号是函数值的符号。

氢原子的1s轨道：角度部分为 $\sqrt{1/4\pi}$ ，是一个与角度无关的常数，其图像是一个半径为 $\sqrt{1/4\pi}$ 的球面。

氢原子的2p_z轨道：角度部分为 $\sqrt{3/4\pi} \cos \theta$ ，只与 θ 角度有关，由于 θ 是 r 与 z 轴的夹角，其图像是一个沿 z 轴分布的互切双球面。在 z 轴正向，函数值大于0， z 轴反向，函数值小于0。



量子数

(1) 主量子数 n 的物理意义:

n 的取值: $n = 1, 2, 3, \dots$

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$ 对应于电子层K, L, M, N, \dots

✚ 表示核外的电子层数并确定电子到核的平均距离

✚ 确定单电子原子的电子运动的能量

求解H原子薛定谔方程得到: 每一个对应原子轨道中电子的能量只与 n 有关:

$$E_n = (-1312 / n^2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

n 的值越大, 电子能级就越高。



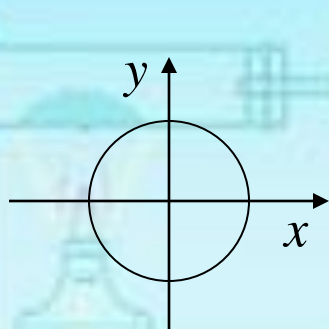
(2) 角量子数 l 的物理意义:

✚ l 的取值: $l = 0, 1, 2, 3, \dots; (n - 1)$

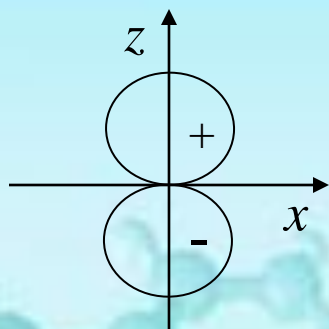
$l = 0, 1, 2, 3$ 的原子轨道习惯上分别称为s、p、d、f 轨道。

✚ 表示亚层, 基本确定原子轨道的**形状**

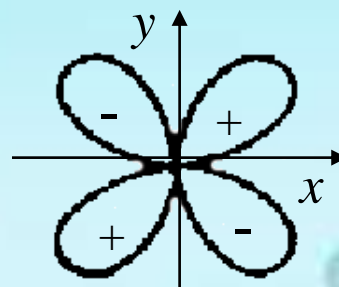
✚ 对于多电子原子, 与 n 共同确定原子轨道的**能量**。



s轨道投影



p_z 轨道投影



d_{xy} 轨道投影

附图5.5 原子轨道形状

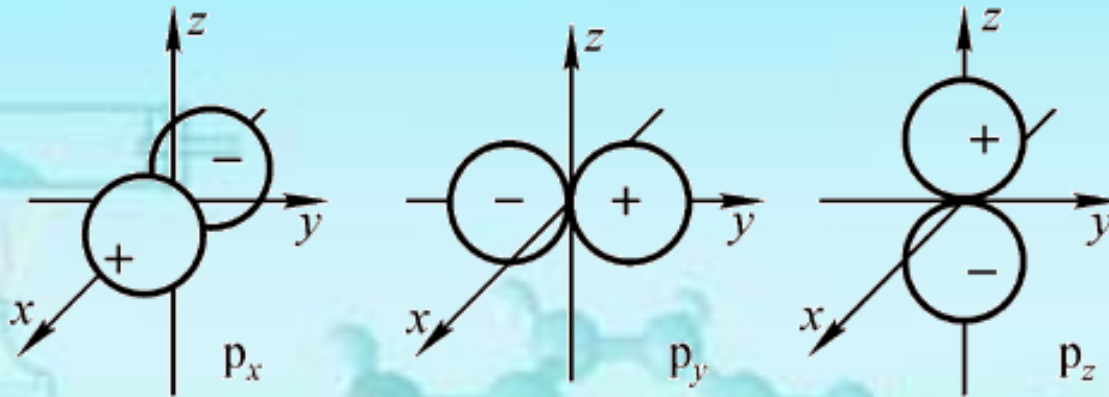


(3) 磁量子数 m 的物理意义:

✚ m 的取值: $m = 0, 1, 2, \dots, l$, 共可取 $2l + 1$ 个值

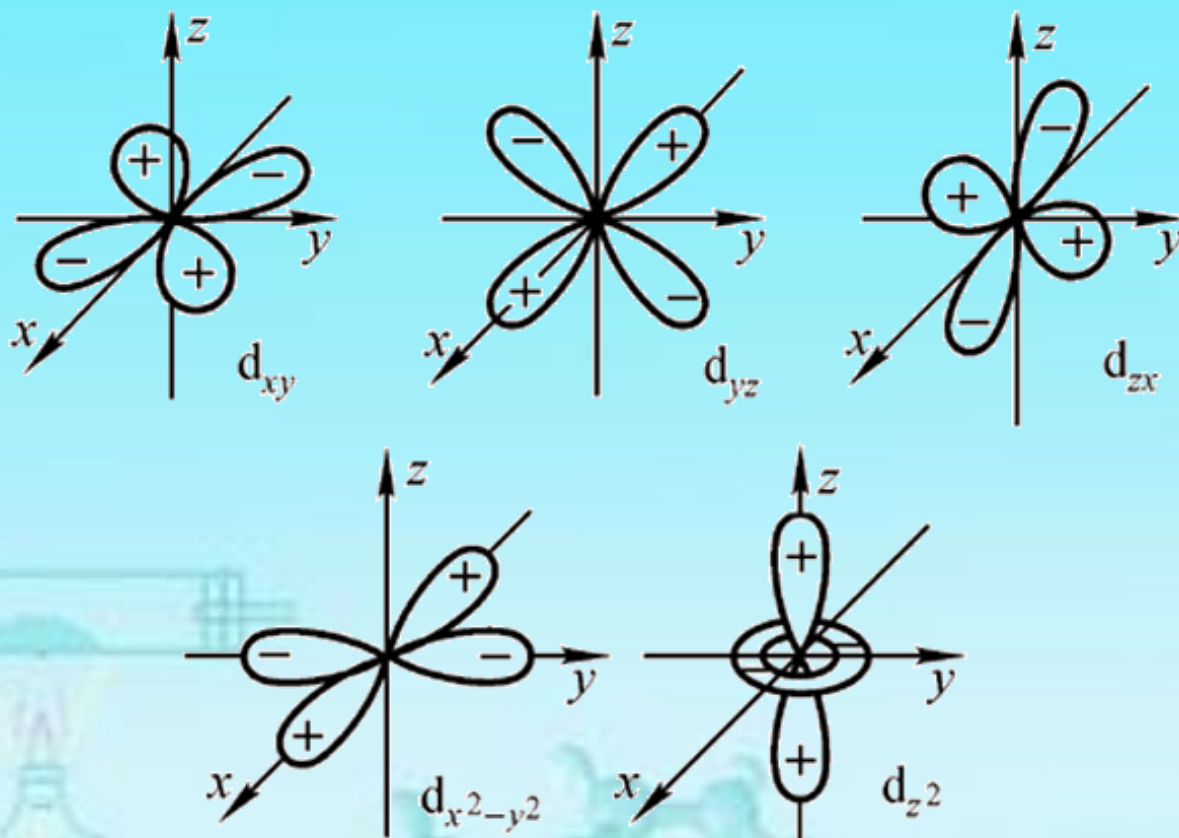
✚ 确定原子轨道的伸展方向

除s轨道外,都是各向异性的



p轨道, $m = -1, 0, +1$, 有三个伸展方向

图5.3a 原子轨道伸展方向



d轨道, $m=-2,-1,0,+1,+2$ 有五个伸展方向

图5.3b 原子轨道伸展方向



(4) 自旋量子数 m_s

用波函数 $\psi_{n,l,m}$ 描述原子中电子的运动,习惯上称为轨道运动,它由 n, l, m 三个量子数所规定,电子还有**自旋运动**,因而产生**磁矩**,电子自旋**磁矩只有两个方向**。因此,自旋量子数的取值仅有两个,分别为 **$+1/2$ 和 $-1/2$** ,也常形象地表示为 **\uparrow 和 \downarrow** 。

一个轨道中的电子可以有**两种不同的自旋方向**。

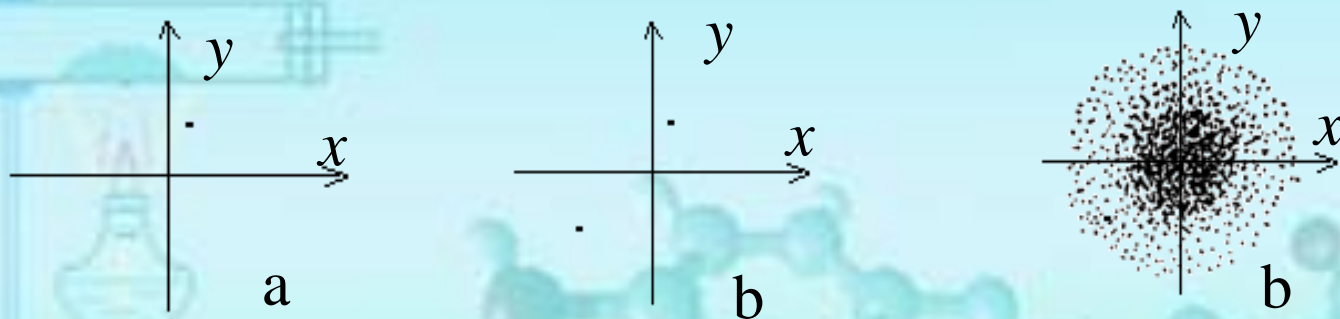




5.1.2 电子云

基态氢原子核外电子的运动

假定我们能高速照相机摄取一个电子在某一瞬间的空间位置，然后对在不同瞬间拍摄的千百万张照片上电子的位置进行考察，则会发现明显的统计性规律。即：电子经常出现的区域是一个球形空间。叠加图形被形象地称为电子云。电子云是空间某单位体积内找到电子的概率分布的图形，故也称为概率密度。[\[观看电子云统计规律\]](#)



附图5.8 电子云的统计概念（二维投影）

a) 单张照片； b) 二张照片 c) 大量照片



电子云与概率密度

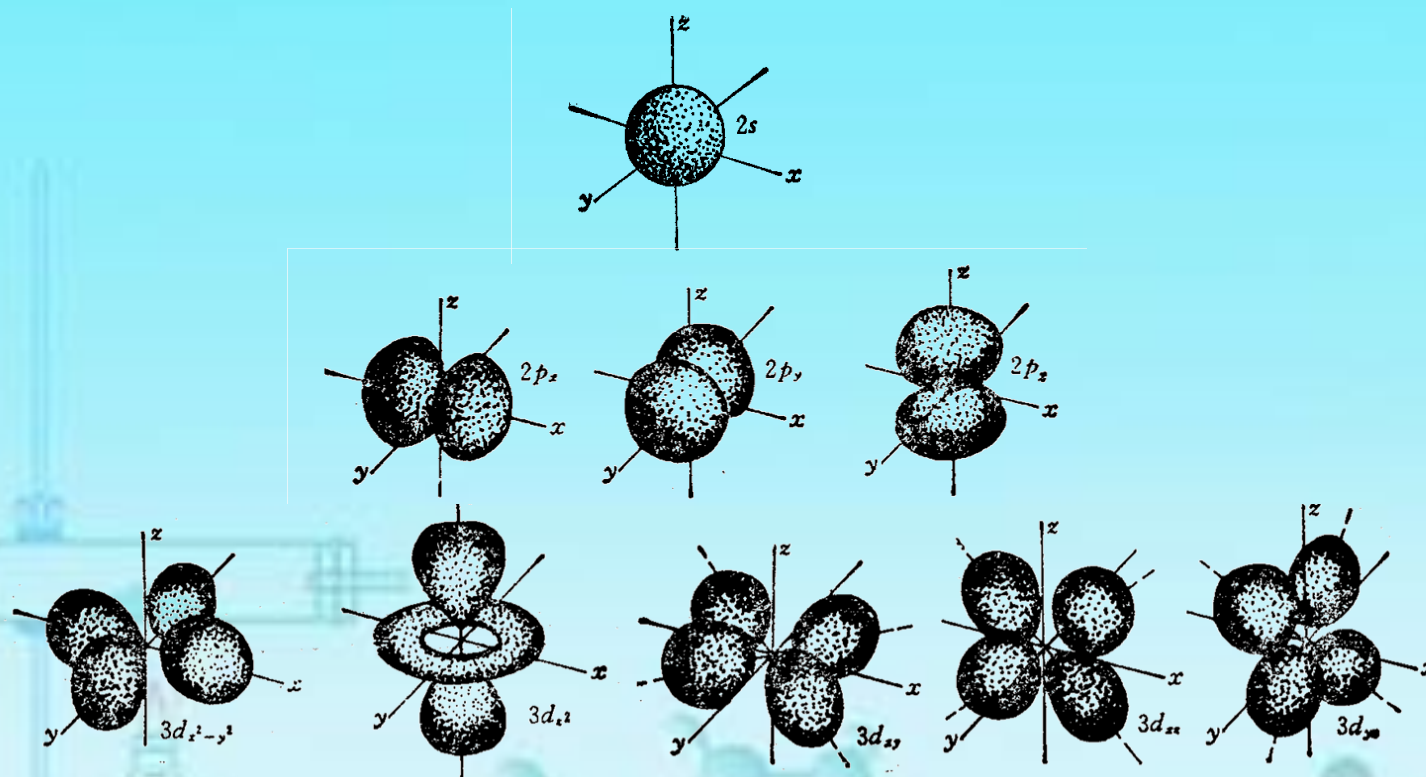


图5.9 电子云示意图

a) s电子云; b) p电子云; c) d电子云



1. 电子云的角度分布

电子云的角度分布与原子轨道的角度分布之间的区别：

- 形状较瘦
- 没有正、负号

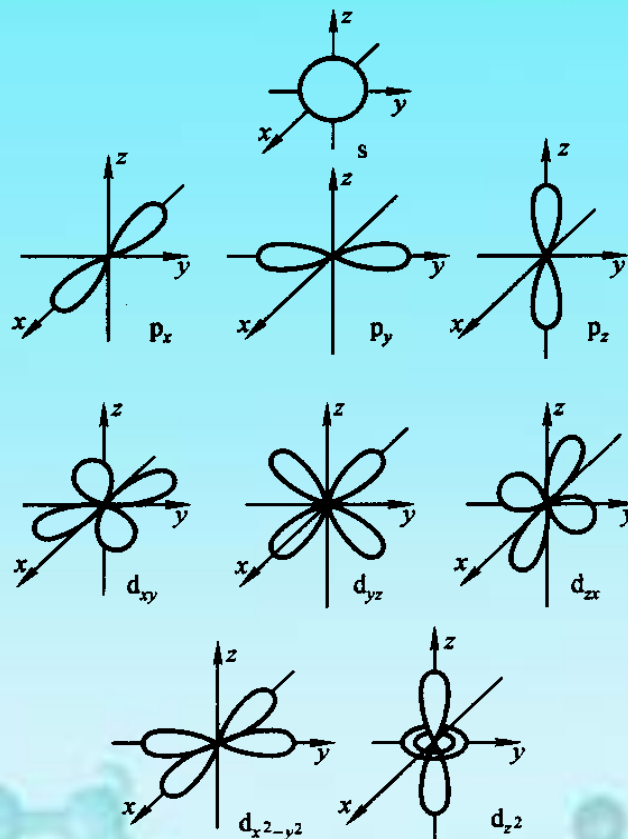


图5.6 电子云角度分布立体示意图



2. 电子云的径向分布*

电子云的径向分布指在单位厚度的球壳内找到电子的概率

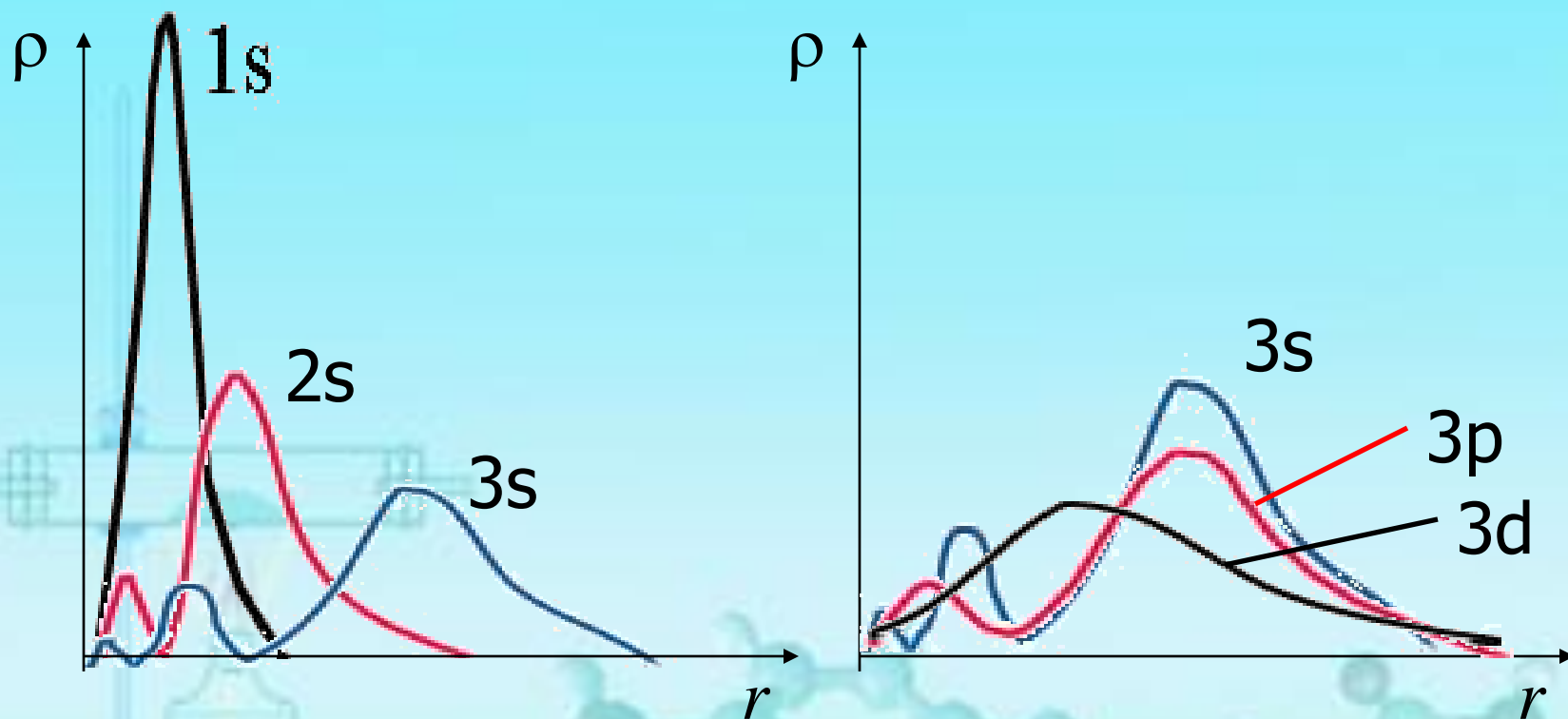


图5.10 电子云的径向分布示意图



5.2 多电子原子的电子分布方式与周期系

在已发现的112种元素中，除氢以外，都属于多电子原子。多电子原子除电子与核的作用势能外，还存在电子之间的作用势能，因此使得多电子原子体系的势能部分的表达非常复杂，现有的数学方法还只能精确求解氢原子和类氢离子体系（核外只有一个电子，如 He^+ 等）的薛定谔方程。

多电子原子体系可以得到薛定谔方程的近似解，过程十分复杂，本节只介绍其结果的应用。



5.2.1 多电子原子轨道的能级

多电子原子轨道的能级取决于主量子数 n 和角量子数 l ：

- ◆ 主量子数 n 相同时， l 越大，能量越高
- ◆ 角量子数 l 相同时， n 越大，能量越高
- ◆ 当主量子数 n 和角量子数 l 都不同时，可以发生能级交错的现象。

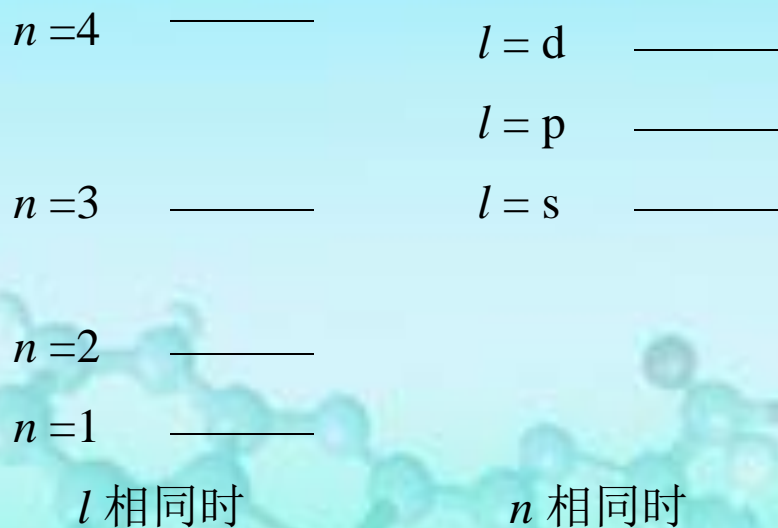
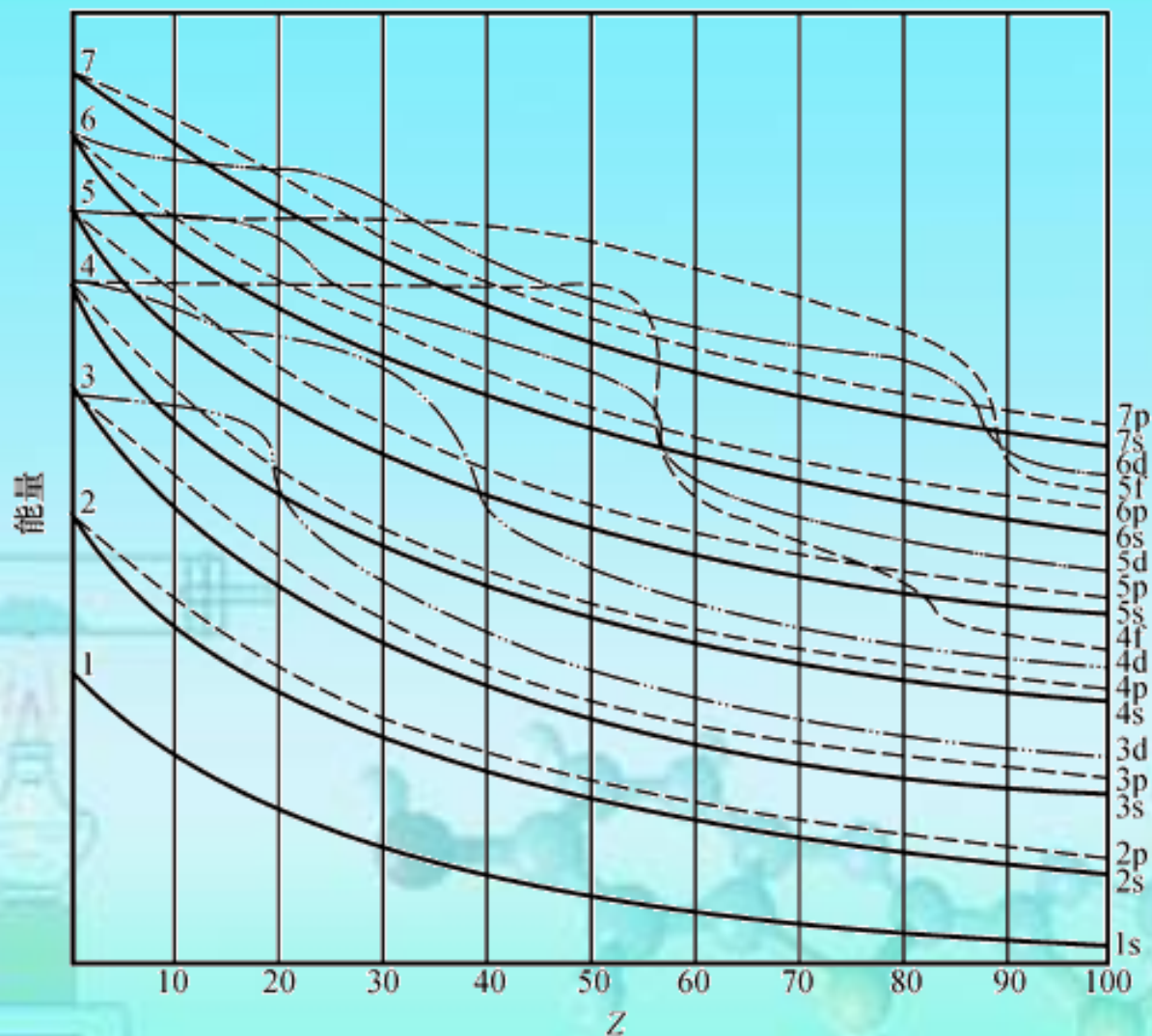


图5-11 不同量子数的原子轨道能级



图5.9 原子轨道的能量与原子序数的关系





5.2.2 核外电子分布原理与方式

原子核外电子的分布要服从以下规则：

- ◆ 泡里不相容原理
- ◆ 能量最低原理
- ◆ 洪德规则

此外，还有一些其它的补充规则，用以解释以上规则不足以说明实验事实的一些特例。



1. 泡里不相容原理

在同一个原子中,不允许两个电子的四个量子数完全相同。即,同一个原子轨道最多只能容纳两个电子,且自旋相反。

思考; 第 n 层最多可以排布几个电子?

答: 根据泡里原理, 主量子数为 n 的电子层内允许排布的电子数最多为 $2n^2$ 个。





2. 能量最低原理

核外电子在原子轨道上的排布，必须尽量占据能量最低的轨道。



图5.10 原子轨道近似能级图

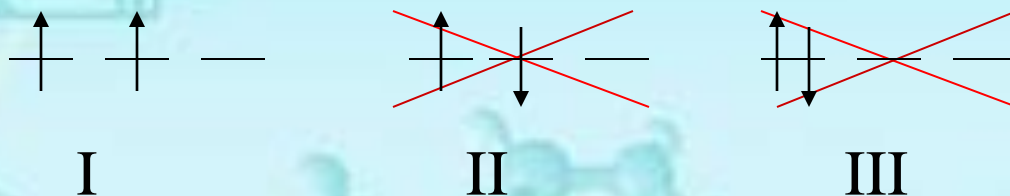


3. 洪德规则

当电子在 n, l 相同的数个等价轨道上分布时，每个电子尽可能占据磁量子数不同的轨道且自旋平行。

附例5.1 碳原子($1s^2 2s^2 2p^2$)的两个p电子在三个能量相同的2p轨道上如何分布？

共有以下三种排列方法：



附图5.4 两个电子在p轨道上的分布



4. 能量最低原理的补充规则

当相同能量的轨道为全充满或半充满的状态时，能量较低。

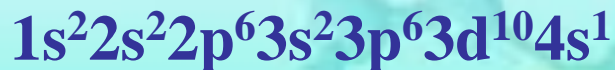
附例5.2 写出Z=24的铬元素的电子排布式

解：原子序数为24，其中1s, 2s, 2p, 3s, 3p共5个能级9个轨道排布了18个电子。不考虑补充规则时，排列方式应是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ ，考虑补充规则时，则为



实验证实，后者是正确结果

思考：29号元素的的电子排布式如何？





5. 原子与离子的特征电子构型

由于化学反应中通常只涉及外层电子的改变，因此一般只需要写出外层电子的排布式。外层电子的排布式也称为**特征电子构型**。

例5.3 写出 $_{26}\text{Fe}$ 原子的核外电子分布式和特征电子构型以及 Fe^{3+} 离子的特征电子构型。

解： 原子序数为26，因此核外电子排列方式应是



特征电子构型则是：



Fe^{3+} 离子的特征电子构型则是：





特征电子构型的书写规则

- ◆ **主族元素**：写出最外层的s轨道和p轨道上的电子分布。
- ◆ **过渡金属元素**：写出次外层的d 轨道和最外层的s轨道上的电子分布。
- ◆ **镧系和锕系元素**：写出($n-2$)层的f 轨道和最外层的s 轨道上的电子分布。少数元素 ($n-1$) 层的d 轨道上有电子，也应写出。
- ◆ **离子**：要写出同一层的全部电子分布。



6. 多电子原子轨道的能量估算

多电子原子存在能级交错的现象，如何估算主量子数 n 和角量子数 l 不相同的两个能级的能量高低呢？

我国化学家徐光宪教授根据原子轨道能量与量子数 n 和 l 的关系，归纳得到了一个近似规律：

$$E \propto (n + 0.7l)$$

附例5.4 根据上述规则计算6s, 4f, 5d 以及6p 轨道的 $(n+0.7l)$ 的值。

解： s, f, d 以及p 轨道的 l 值分别为0,3,2,1，代入上式得到 $(n+0.7l)$ 的值分别为：

$$6.0, 6.1, 6.4, 6.7$$

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



7. 能级分组

把 $(n+0.7l)$ 值的整数位相同的能级分为一组，得到如下表所示的能级分组。

附表5.1 能级分组

$(n+0.7l)$	能级组	能级组中的原子轨道	元素数目	周期数
1.x	1	1s	2	1
2.x	2	2s2p	8	2
3.x	3	3s3p	8	3
4.x	4	4s3d4p	18	4
5.x	5	5s4d5p	18	5
6.x	6	6s4f5d6p	32	6
7.x	7	7s5f6d(未满)	未满	7



5.2.3 原子结构与性质的周期性

思考1： 以下排列

$s \rightarrow p \rightarrow s \rightarrow d \rightarrow p \rightarrow s \rightarrow f \rightarrow d \rightarrow p$

是否具有周期性？

答：若按以下方式排列

$s \rightarrow p$

$s \rightarrow d \rightarrow p$

$s \rightarrow f \rightarrow d \rightarrow p$

从s始，至p终，具有周期性。

思考2： 元素性质为何呈现周期性？

答：元素性质取决于原子的特征电子构型。由于原子的特征电子构型具有周期性，因此元素性质也具有周期性。



1. 元素周期表中的族与元素分区

特征电子构型相同的元素排在同一列，构成了元素周期表中的族。

当特征电子构型只含s轨道电子(通式为 $ns^{1\sim 2}$)时，分为s区。

当特征电子构型中s轨道已满，p轨道电子数为1~6(通式为 $ns^2np^{1\sim 6}$)时，分为p区。

s区和p区元素又称为主族元素。当s轨道和p轨道的电子数之和小于8时，主族元素的族数等于其s轨道和p轨道的电子数之和。等于8时，即为0族。

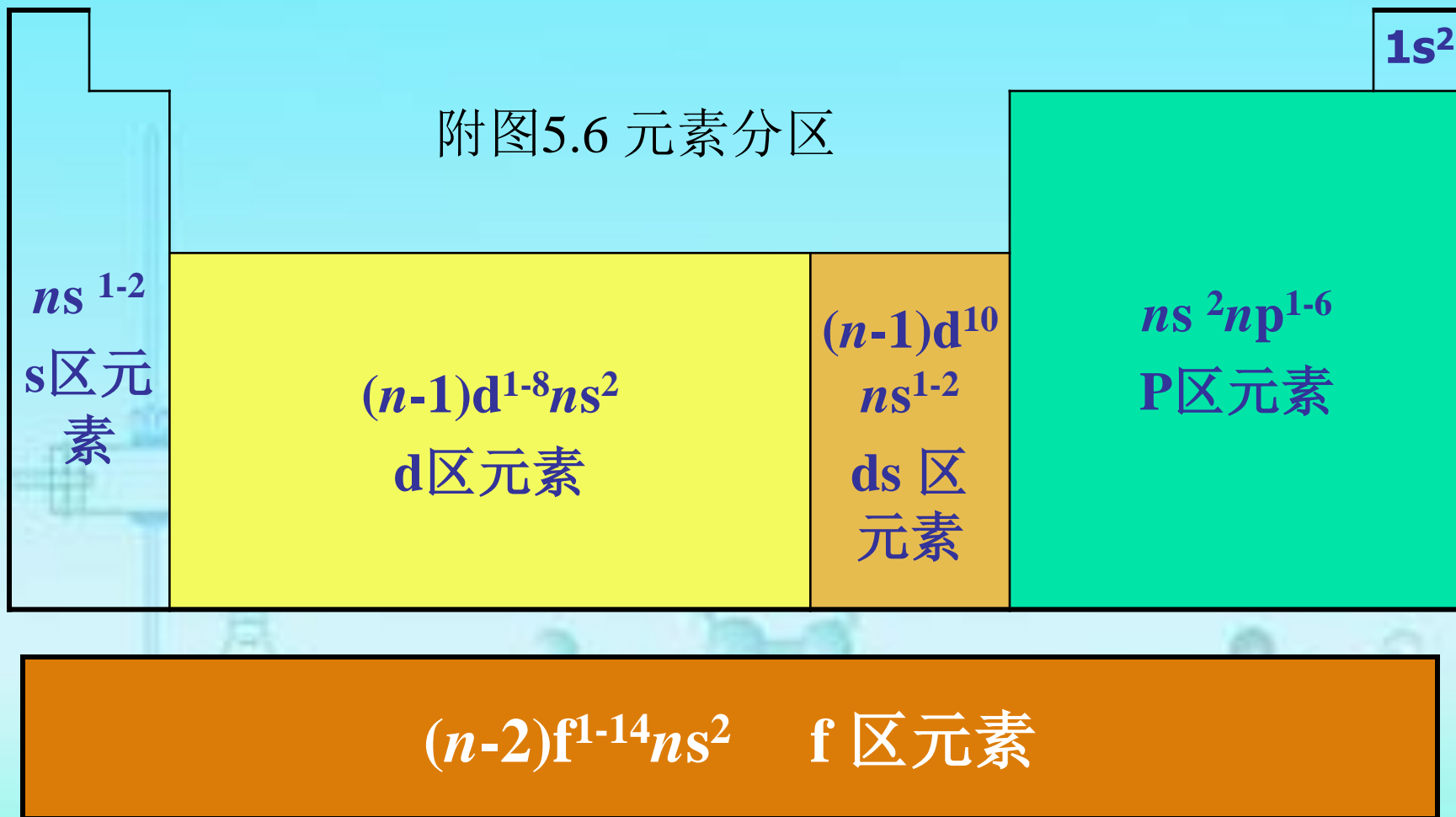
当特征电子构型中内层d轨道电子数为1~8 (通式为 $(n-1)d^{1\sim 8}ns^2$)时，分为d区。内层d轨道电子数为10，外层s轨道电子数为1~2 (通式为 $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$)时，分为ds区。

当特征电子构型n-2层f轨道电子数为1~14 (通式为 $(n-2)f^{1\sim 14}ns^2$)时，分为f区。



元素周期表分区

附图5.6 元素分区





2. 元素周期表中的周期和族

按能级组为行排列，从第二能级组起，每一行由s轨道起始，p轨道结束，构成了元素周期表的**周期**。

周期表中的**周期数**等于最外层轨道的主量子数。

主族及I、II副族：族数等于最外层电子数

副族(d区)：族数等于最外层s电子数加次外层的d电子数，两者之和等于8~10时为第VIII族。

思考：各周期中的元素的性质从左到右的变化趋势是否相同？

答：除第一周期外，其它周期中的元素的性质从左到右的变化趋势均相同。



3. 原子半径

在同一周期中，从左到右减小

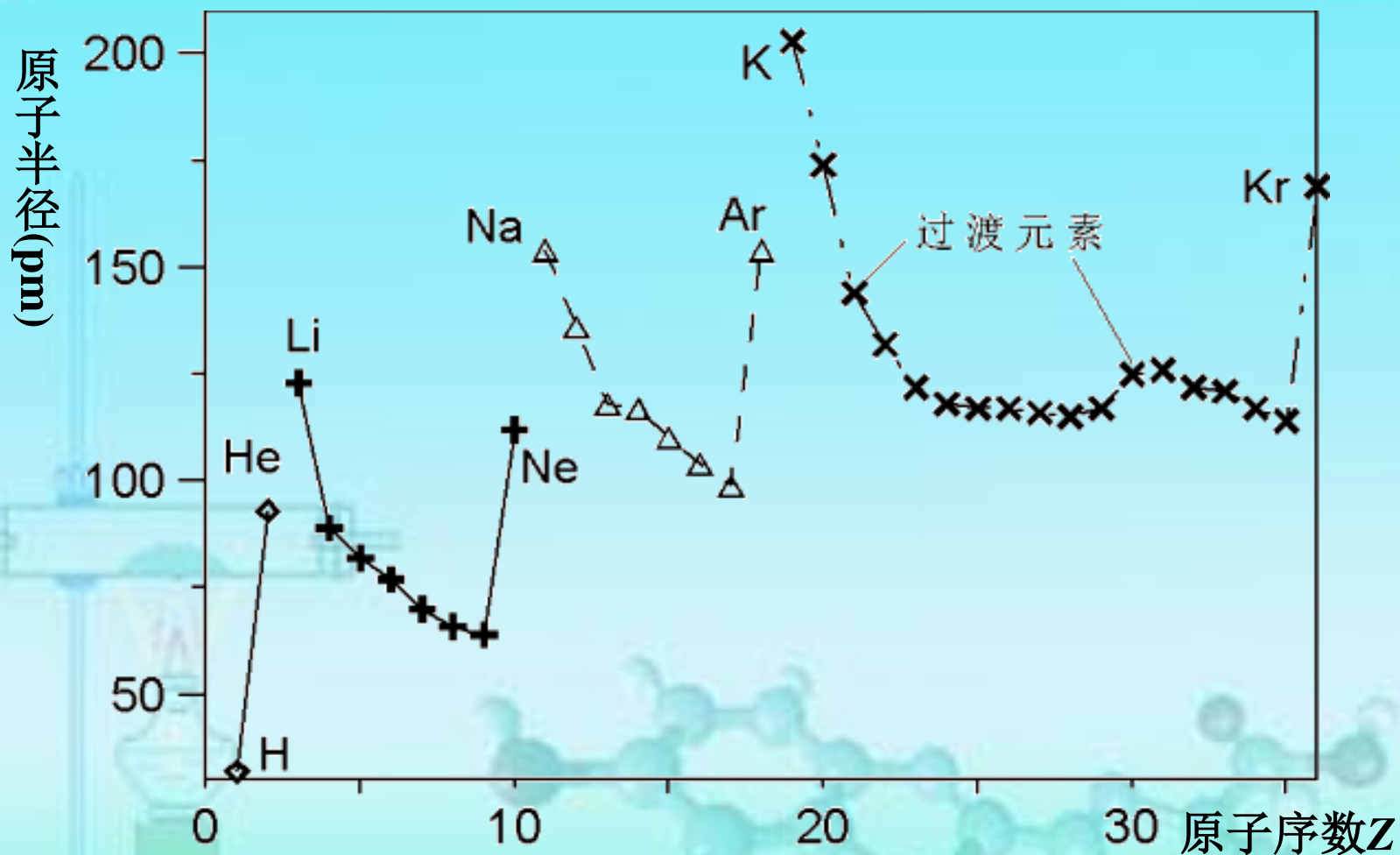
由于核电荷的增加，核外电子受核的引力增大，原子半径减小。短周期元素的原子半径的变化规律尤为显著。

在同一族中，从上到下增加

由于主量子数 n 的增加，原子半径一般增加。主要是主族元素。副族元素的原子半径，第五周期比第四周期增加，第六周期与第五周期接近。



前36号元素原子半径变化



附图5.6 前36号元素原子半径的变化



4. 电离能

第一电离能——处于基态的1mol气态原子失去1mol电子成为气态一价阳离子所需的能量，称为该元素的第一电离能。

气态一价阳离子再失去一个电子成为气态二价阳离子所需的能量称为第二电离能。以此类推。

电离能数据可由光谱数据精确求得。

思考1：第一电离能与原子半径之间的关系如何？

答：原子半径 r 大时，电子离核远，受核的引力小，较易电离，从而电离能较小。

思考2：电离能与金属活泼性之间的关系如何？

答：电离能越小，金属的活泼性越强。



同一周期中

自左至右，第一电离能一般增加，但有一些波动。当电子结构为全充满或半充满时，其第一电离能相应较大。

同一族中

- ◆主族（包括IIIB族），自上而下第一电离能依次减小；
- ◆副族，自上而下第一电离能略有增加。

思考1： N($2s^2 2p^3$)的第一电离能偏大，而B ($2s^2 2p^1$)的第一电离能偏小？为什么？

答：N原子的特征电子构型为p轨道半充满，较稳定(不易电离)，B 原子失去一个2p电子后变成 $2s^2 2p^0$ 的稳定结构。

思考2： 为何IA族元素一般只能失去一个电子？

答：IA族元素的特征电子构型为 ns^1 ，电离一个电子后变成稳定结构。



第一电离能的周期性

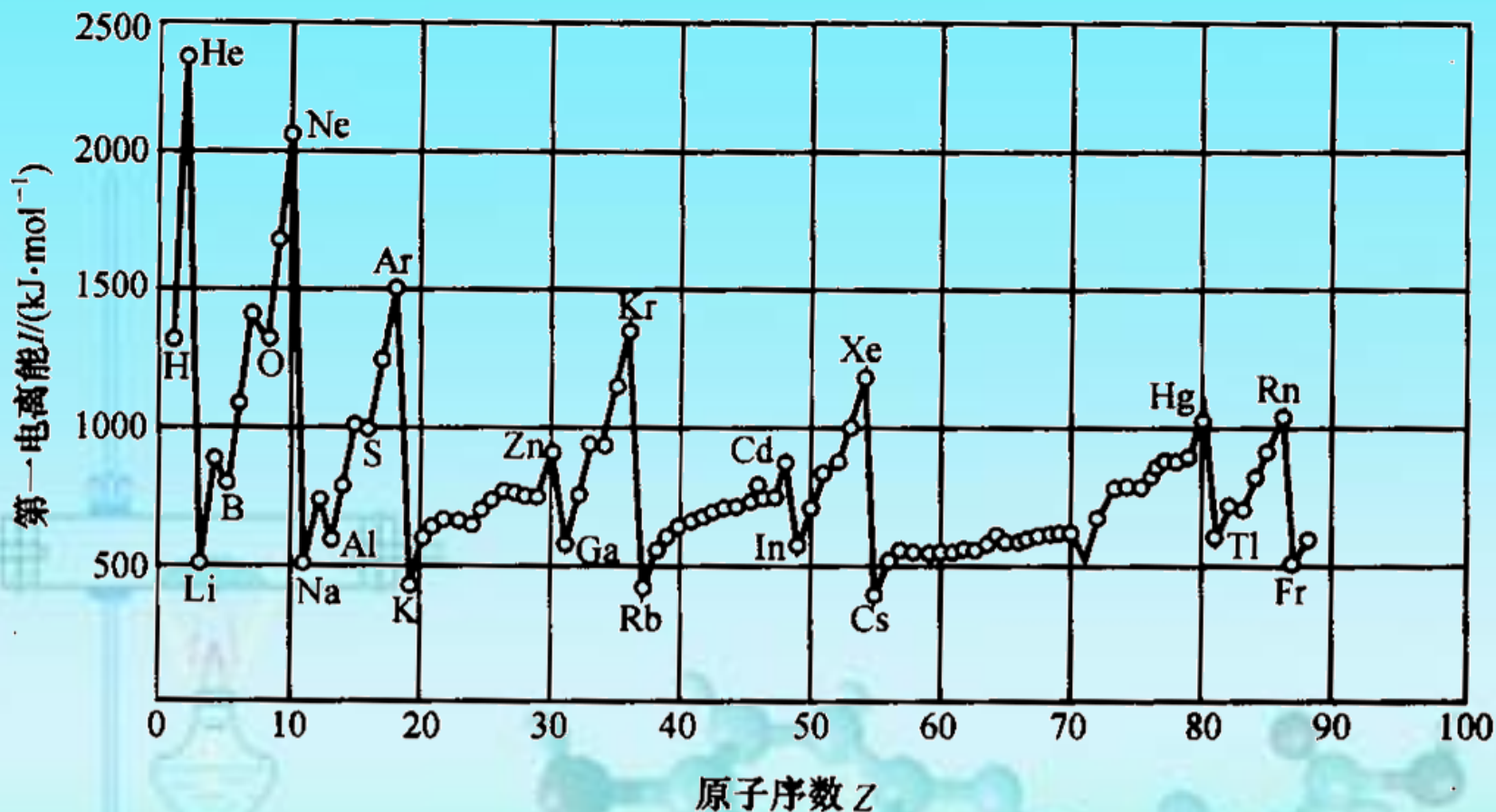


图5.11 第一电离能的周期性



5. 元素的电负性

电负性是元素的原子在分子中吸引电子的能力。

1932年，鲍林（Pauling）首先提出了电负性的概念。鲍林指定氟（F）的电负性为4.0，从而求出其它元素的电负性。

电负性是一个相对数值

- ◆ 在同一周期中，从左到右电负性增加。
- ◆ 在同一族中，自上而下电负性下降。

思考：电负性最大的前三种和最小的元素分别是什么？

答：电负性最大的元素为F(4.0)、O(3.5)、N(3.0)和Cl(3.0)。电负性最小的元素是Cs和Fr(0.7)。



附表5.3 元素的Pauling电负性

H 2.1		附表5.3 元素的Pauling电负性														
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Te 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0~1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9		



6. 元素的氧化值

主族元素，最高氧化值与其族数相同(F、O除外)。

副族元素中

d区金属除最外层的s电子外,次外层d电子也可全部或部分参与成键，因此最高氧化值可等于最外层s电子和次外层d电子数之和，大多有可变价，VIII族元素中只有Ru、Os为+8价。ds区元素中Cu、Au的氧化数常可高于其族数。





附表5.2 元素的氧化值

IA		附表5.2 元素的氧化值												
+1	IIA								IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
	变价元素中，下划线的较稳定								+3	-4 <u>+4</u>	<u>-3</u> +1 +3 <u>+5</u>	<u>-2</u> +4 <u>+6</u>	<u>-1</u> +1 <u>+5</u> +7	
	III B	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	IIB						
	+3	+2 <u>+4</u>	+3 <u>+5</u>	<u>+3</u> <u>+6</u>	<u>+2</u> <u>+7</u>	<u>+2</u> <u>+3</u> +8	+1 <u>+2</u> +3	<u>+2</u>						
										<u>+3</u> <u>+1</u>	<u>+4</u> <u>+2</u>	<u>+5</u> <u>+3</u>	<u>+6</u> <u>+4</u>	



5.2.4 原子光谱

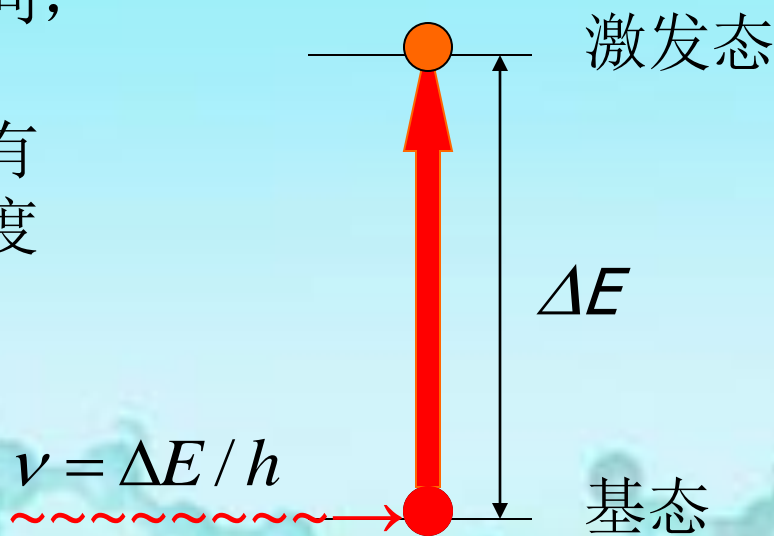
原子吸收光谱的原理

处于低能量轨道的电子，受外界提供的合适频率的射线照射时，可以吸收射线跃迁到较高能级。

不同种类原子的电子能级不同，因而吸收射线的频率 ν 不同，据此可以分析被测样品中含有的原子的种类，根据吸收强度可以测定该原子的含量。

思考：如何提供原子吸收光谱中的射频？

使用与被测原子相同的激发态原子发出的射线作为光源。



附图5.7 原子吸收光谱示意图



原子发射光谱的原理

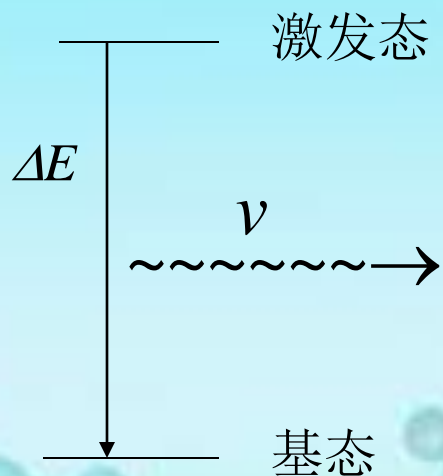
处于激发态的电子极不稳定，当它返回到较低能级时，以射线的形式向外释放能量。其辐射的射线频率 ν 与两能级能量差 ΔE 与之间的关系为 $\Delta E = h\nu$

在原子发射光谱中，一般通过加热样品的方法使其处于激发状态。

思考：在原子吸收光谱或原子发射光谱中，吸收或发射的射线是连续的吗？

不连续。

$$\Delta E = h\nu = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$



附图5.8 原子发射光谱示意图



5.3 化学键与分子间相互作用力

思考：人与人，物体与物体之间的相互作用

答：人与人之间存在的相互作用十分复杂，既有物质的，也有精神的。

物质与物质之间的相互作用也是多种多样的，从作用结果来分析，有导致相互吸引的引力和相互排斥的斥力，从作用距离看，有长程作用力和短程作用力。

原子之间的长程强相互作用是化学键的特征，分子或原子团之间的短程弱相互作用是分子间作用力的特征。



5.3.1 化学键

分子中原子之间的长程强相互作用力称为化学键。化学键可分为离子键、金属键和共价键三种。

组成化学键的两个原子间电负性差大于1.8时，一般生成离子键，小于1.8时一般生成共价键。而金属原子之间则生成金属键。

思考：NaCl晶体中钠离子与氯离子之间、金属铜中铜原子与铜原子之间， H_2O 中氢原子与氧原子之间各有什么键？

答：NaCl晶体中钠离子与氯离子之间是离子键；金属铜中铜与铜之间是金属键，在水中， H_2O 分子中H原子与O原子之间存在共价键， H_2O 间存在分子间作用力和氢键。



1. 离子键

当活泼金属和活泼非金属元素的原子互相接近时，前者失去电子形成正离子，后者得到电子形成负离子。正、负离子通过静电相互作用结合成离子型化合物。

离子键的本质

异号离子之间的静电引力。

离子键的特征

- ◆ 没有方向性
- ◆ 没有饱和性





正离子的电子构型

8电子构型—— ns^2np^6

某些主族元素和副族高价态正离子, 如 Na^+ , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} 等。

18电子构型—— $ns^2np^6nd^{10}$

P区长周期族数价正离子, 如 Ga^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 等;
ds区元素的族数价离子, 如 Ag^+ , Zn^{2+} 等。

9~17电子构型—— $ns^2np^6nd^{1\sim 9}$

d区元素低价离子, 如 Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} 等;
ds区高于族数价离子, 如 Cu^{2+} , Au^{3+} 等。

18 + 2 电子构型—— $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2$

p区长周期元素的低价态离子, 如 Pb^{2+} , Bi^{3+} 等。

2电子构型—— $1s^2$

第二周期元素的高价离子, 如 Li^+ , Be^{2+} 。



2. 金属键

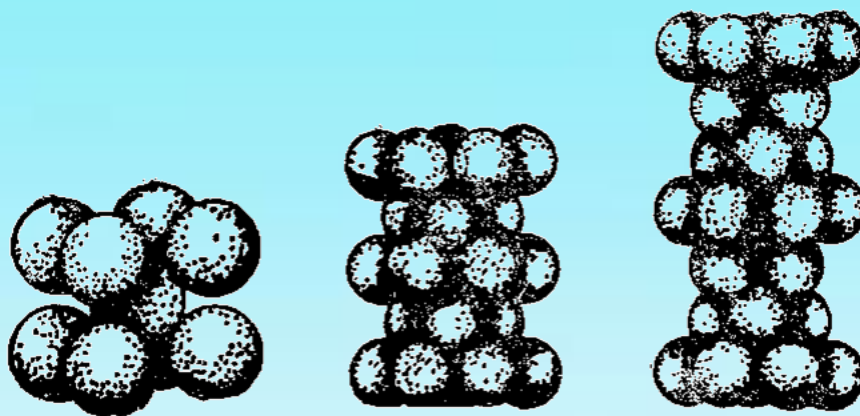
金属的电离能较小，最外层的价电子容易脱离原子的束缚而形成自由电子。金属离子紧密堆积。所有自由电子在整个堆积体间自由运动，形成**金属键**。

金属键的本质：

金属离子与自由电子之间的库仑引力。

金属键的特点：

- ◆ 没有方向性
- ◆ 没有饱和性



立心

面心

体心

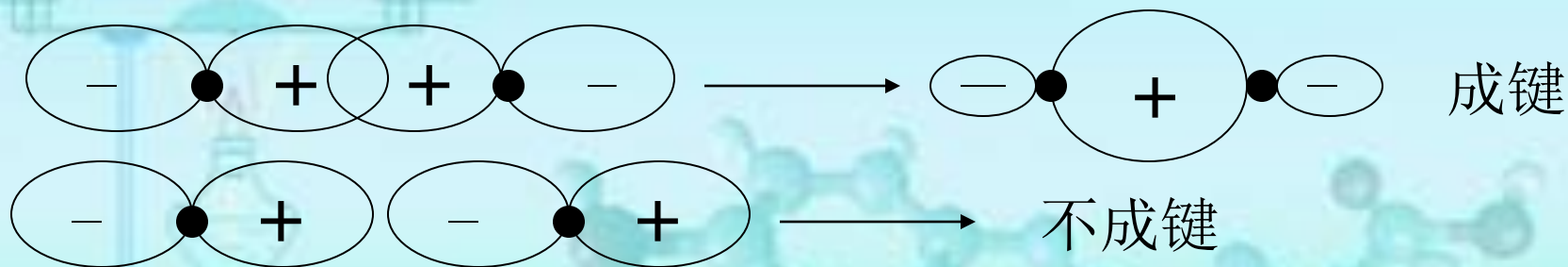
附图5.9 金属离子紧密堆积方式



3. 共价键

共价键是两个原子共用**成键电子对**形成的，成键电子对可以由两个原子**共同提供**，也可以由一个原子**单独提供**（后者习惯上称为**配位键**）

同种非金属元素或电负性相差不大的元素之间可以形成共价键。当由两个原子共同提供一对电子时，这对电子的自旋方向必须相反，同时这两个电子的原子轨道发生最大程度的重叠，在两个原子核间形成密集的电子云。



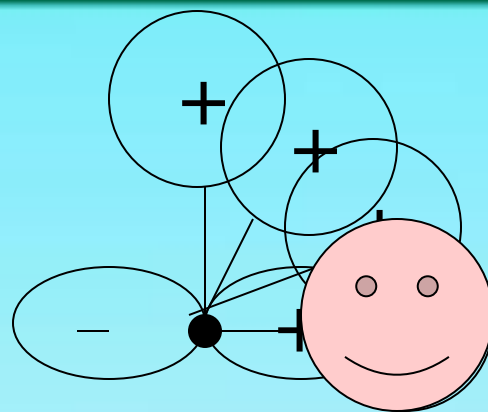
附图5.10 p轨道共价键形成示意图



共价键的特性

◆ 共价键具有方向性

除 s 轨道外，其它原子轨道均有方向性，要取得最大程度的重叠，成键的两个轨道必须在有利的方向上。



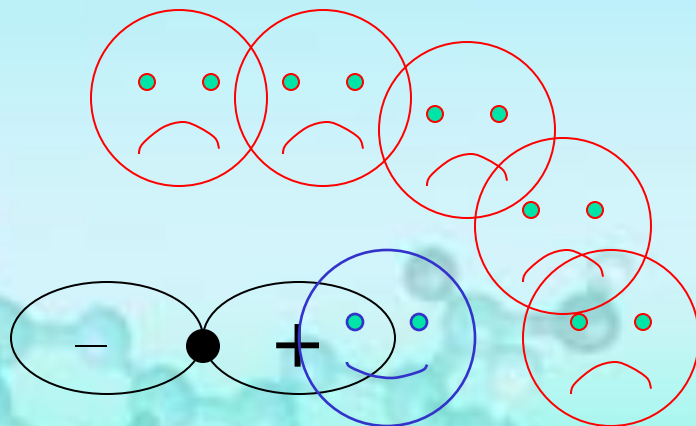
附图5.11 共价键方向性

◆ 共价键具有饱和性

共价键的数目取决于成键原子所拥有的未成对电子的数目。

◆ 共价键理论

价键理论和分子轨道理论。



附图5.12 共价键饱和性



4. 价键理论

两个原子轨道重叠后，使两核间电子密度增大，加强了对原子核的吸引，系统能量降低而形成稳定分子。形成共价键的条件为：

- 形成共价键的两个原子轨道的对称性必须匹配；
- 形成共价键的两个原子轨道获得最大程度的重叠。

一个原子可以与多个其它原子成键，一个原子可以形成的共价键的数目等于该原子的未成对电子数。

思考：H、O原子最多可以形成的价键数目是多少？

答：H、O原子的未成对电子分别为1和2，因此最多可以形成的价键数目是1和2。



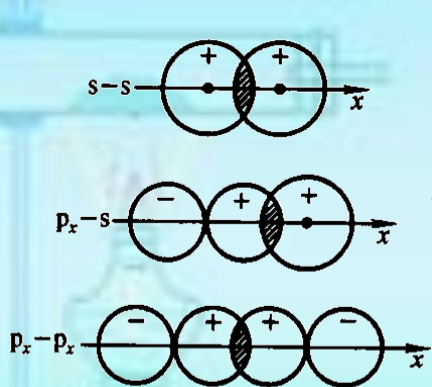
σ 键和 π 键

根据原子轨道不同的叠合方式，共价键可以分为 σ 键和 π 键等。

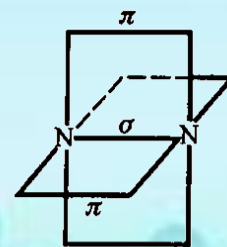
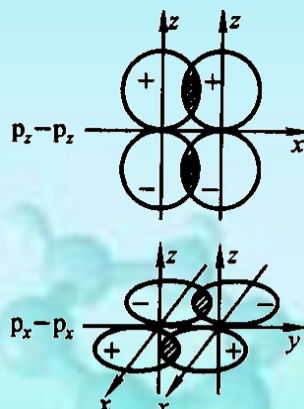
σ 键——原子轨道重叠部分沿着键轴呈圆柱形对称，即原子轨道以“头碰头”方式重叠。s轨道总形成 σ 键，p轨道间只形成一个 σ 键。[\[观看动画\]](#)

π 键——原子轨道重叠部分对于通过键轴的一个平面呈镜面对称，即原子轨道以“肩并肩”方式重叠。 π 键中原子轨道的重叠程度较小，因此 π 键的强度一般不及 σ 键。[\[观看动画\]](#)

1



σ 键



π 键

图5.15 s键和p键重叠方式示意图

图5.16 氮分子中三键示意图



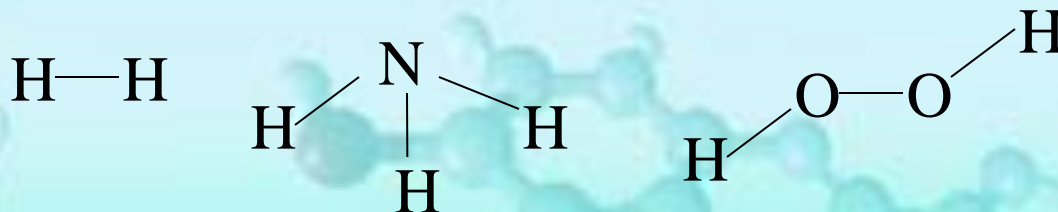
* 共价数

一个原子所能形成的共价单键的数目称为**共价数**，与该原子的未成对电子数目密切相关。

附例5.4 分析 H_2 中的H、 NH_3 中的N、 H_2O_2 中的O的成键情况以及共价数

解： H_2 分子中的H只能形成一个 σ 键，共价数为1。 NH_3 中的H也一样，N则有三个共价单键，故共价数为3。

H_2O_2 分子中的O原子有两个未成对电子的2p轨道，两个O原子之间形成一个 σ 键，每个O原子与H原子各形成一个 σ 键，因此O原子的共价数为2。



H_2 、 NH_3 、 H_2O_2 的成键情况



价键理论的局限

两个问题

问题1：C原子的共价数与其原子结构有矛盾吗？

答：根据共价键理论，C原子的外层原子轨道上有4个电子，2个在2s轨道上，已成对，2个平行占据2p轨道的电子未成对，共价数应为2。然而事实上C原子的共价数常为4。

问题2：如何认识共价键的方向性与H₂O分子中两个O—H键的键角为104.5°的关系？

答：O原子的3个两两垂直的2p轨道上有四个电子，其中两个轨道上各有一个未成对电子，它们可以与H原子生成σ键。根据共价键的方向性，这两个σ键的夹角是90°。但事实上两个O—H键的夹角是104.5°。



5. 分子轨道理论

要点:

当原子形成分子后，电子不再局限于原来的原子轨道，而是属于整个分子的分子轨道。

- ◆ 分子轨道由组成分子的原子轨道组合产生，组合前后轨道总数不变。
- ◆ 组合前后系统的总能量不变，如在H原子结合成氢分子时，成键 σ 轨道的能量比原子轨道能量下降了 ΔE ，则反键 σ^* 轨道的能量比原子轨道能量上升 ΔE 。内层轨道组合前后都是全满的，能量不发生变化。因此可以不考虑它们的组合。
- ◆ 组合前原子轨道中所有的电子在组合分子轨道中重新分布，分布法则与电子在原子轨道中的排布类似。



分子轨道理论的应用

附例5.5 用分子轨道理论分析 H_2 分子的成键情况

两个H原子各有一个 $1s$ 轨道，形成分子时组合成两个分子轨道， σ_{1s} 成键轨道和 σ_{1s}^* 反键轨道，两个电子排布在成键轨道上，与两个H原子相比， H_2 的能量降低。

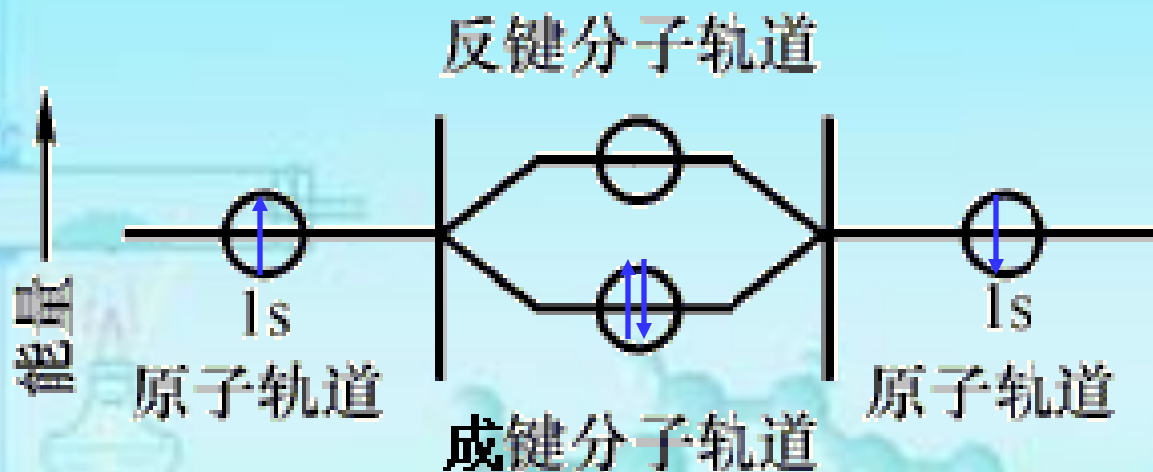


图5.17 氢分子轨道



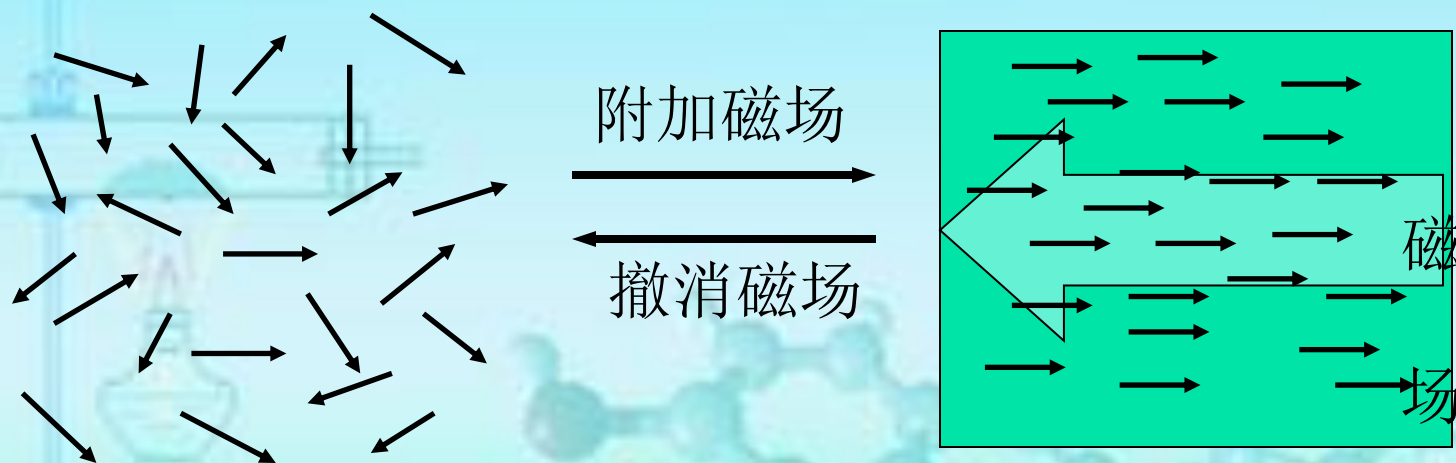
5.3.2 分子的极性和分子的空间构型

思考1：为什么分子会产生极性？

答：分子中正、负电荷重心不重合时可产生极性。

思考2：分子极性与哪些因素有关？

答：**1）共价键的极性； 2）分子空间构型**



附图5.13 极性分子在磁场中的取向



1. 共价键参数

◆ 键长

分子中成键原子的两核间的距离称为键长。

键长与键的强度有关，键长越小，键的强度越大。

◆ 键角

分子中相邻两键间的夹角称为键角。

分子的空间构型与键长和键角有关。

◆ 键能 E

298.15K，标准状态下单位质量的气态物质的共价键断裂生成气态原子所需的能量称为键离解能 (D)，键能的数值为同类键各级解离能的均值，但习惯上取正值。

$$E = -\bar{D}$$



键能的计算*

双原子分子

双原子分子的键能等于键离解能。

多原子分子

多原子分子的键能等于同类键各级离解能的平均值。

附例5.6 计算水中O—H键的键能，已知水的两个O—H键的解离能分别为 498kJ mol^{-1} 和 428kJ mol^{-1} 。

解： 根据键能的定义，得

$$E(\text{O—H}) = -(498\text{kJ mol}^{-1} + 428\text{kJ mol}^{-1}) / 2 = -463\text{kJ mol}^{-1}$$

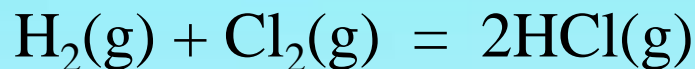
思考： 了解键能还有哪些意义



键能在热化学中的应用*

化学反应的过程实质上是旧键的断裂和新键的生成过程。因此气态物质的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 可以通过键能来估算。

附例5.7 利用键能数据计算反应：



的反应热。已知H—H键、Cl—Cl键和H—Cl键的键能分别为 435 kJ mol^{-1} 、 242 kJ mol^{-1} 和 431 kJ mol^{-1} 。

解：过程中断裂一个H—H键和一个Cl—Cl键（吸热），生成两个H—Cl键（放热）。故

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= E(\text{H—H}) + E(\text{Cl—Cl}) - 2 E(\text{Cl—H}) \\ &= 435 \text{ kJ mol}^{-1} + 242 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times 431 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -185 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$



2. 分子极性和电偶极矩

分子中正、负电荷重心重合的分子称为非极性分子，不能重合的分子则称为极性分子。

分子极性大小可以用电偶极矩衡量。设正、负电荷中心所带的电量为 q ，距离为 l ，则电偶极矩为：

$$\mu = q l$$

μ 的值越大，分子的极性就越大。显然，我们无法测定 q 或 l ，但 μ 却是可以测定的。

思考：键的电偶极矩主要与哪些因素有关？

答：主要与成键原子的电负性差有关。



分子极性

➤ 双原子分子

同种元素的双原子分子必然是非极性分子。异种元素的双原子分子必然是极性分子。

➤ 多原子分子

多原子分子的极性，取决于键的极性和分子的空间构型。空间结构对称的多原子分子 $\mu = 0$ ，是非极性分子。



附图5.14 极性分子 NH_3 (a)和非极性分子 CH_4 (b)



3. 分子的空间构型和杂化轨道理论

1931年，鲍林等以价键理论为基础，提出化学键的杂化轨道理论。我国化学家唐敖庆教授对杂化轨道进行了系统化处理。

杂化轨道理论的要点

- 同一原子中若干能量相近的轨道可以相互叠加组成相同数目、能量完全相同的新的杂化轨道。
- 杂化轨道的电子云较集中，由杂化轨道形成的共价键更牢固。





1) 杂化轨道的类型

按杂化轨道的成份分

(参与杂化的原子轨道可以是s轨道、p轨道或d轨道。)

- **sp杂化轨道**: 由1个s轨道和1个p轨道混杂而成, s成份和p成份各占1/2。
- **sp²杂化轨道**: 由1个s轨道和2个p轨道混杂而成, s成份和p成份各占1/3和2/3。
- **sp³杂化轨道**: 由1个s轨道和3个p轨道混杂而成, s成份和p成份各占1/4和3/4。

等性杂化和不等性杂化

- 所有杂化轨道均等价时, 称为等性杂化, 否则为不等性杂化。



2) 杂化轨道的应用

Sp杂化

这些元素的特征电子构型为 ns^2 ，按照价键理论，它们不能形成共价键。杂化轨道理论认为，s轨道上的一个电子可以激发到p轨道上(所需的能量由成键后释放的能量补偿)，从而进行sp杂化形成2个等性sp杂化轨道。

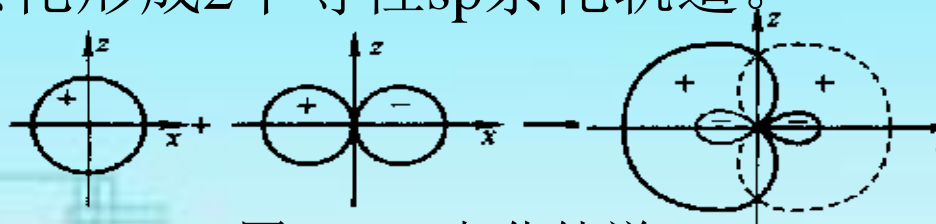


图5.18 sp杂化轨道

sp杂化轨道成键特征：

两个sp杂化轨道的夹角为 180° ，分子空间构型为**直线型**。
例如 BeCl_2 , HgCl_2 , CO_2 , $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 等



杂化轨道的应用（续）

sp²杂化

在BCl₃分子中，B原子的一个s轨道和两个p轨道可以进行sp²杂化，形成3个等性sp²杂化轨道。三个轨道间的夹角为120°。

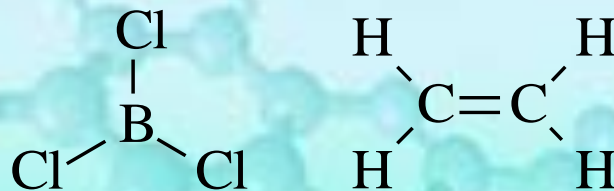
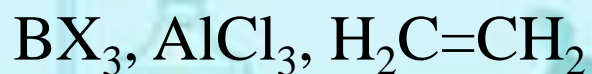
sp²杂化轨道成键特征：

三个键处在同一个平面上，
键角为120°。



附图5.15 sp²杂化轨道

sp²杂化轨道例子



BCl₃和CH₂=CH₂的空间构型



杂化轨道的应用(续)

等性 sp^3 杂化

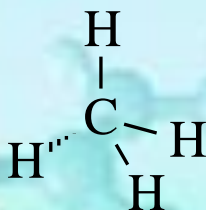
甲烷分子中C原子的一个s轨道和3个p轨道可以进行 sp^3 杂化，形成4个等性 sp^3 杂化轨道。4个轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。每个键中，s成分占1/4，p成分占3/4。

sp^3 杂化轨道成键特征：

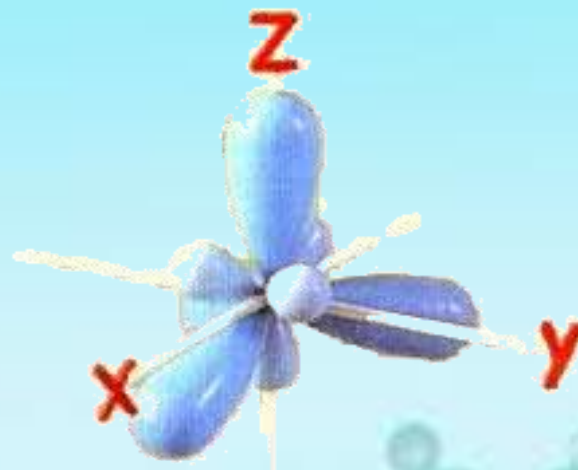
4个键指向正四面体的四个顶点，键角为 $109^\circ 28'$ 。

例如：

CH_4 , CX_4 , C(金刚石), SiC等。



甲烷的空间构型



附图5.16 sp^3 杂化轨道



杂化轨道的应用(续)

sp^3 不等性杂化

氨分子中N原子可以进行 sp^3 杂化形成不等性 sp^3 杂化轨道。

N原子不等性 sp^3 杂化轨道成键特征:

其中有一个杂化轨道含有一对电子(孤对电子), 含孤对电子的轨道因内部斥力较大而较胖, 因此压迫另3个轨道使键角小于 $109^\circ 28'$ 。

O原子和S原子也能进行不等性 sp^3 杂化

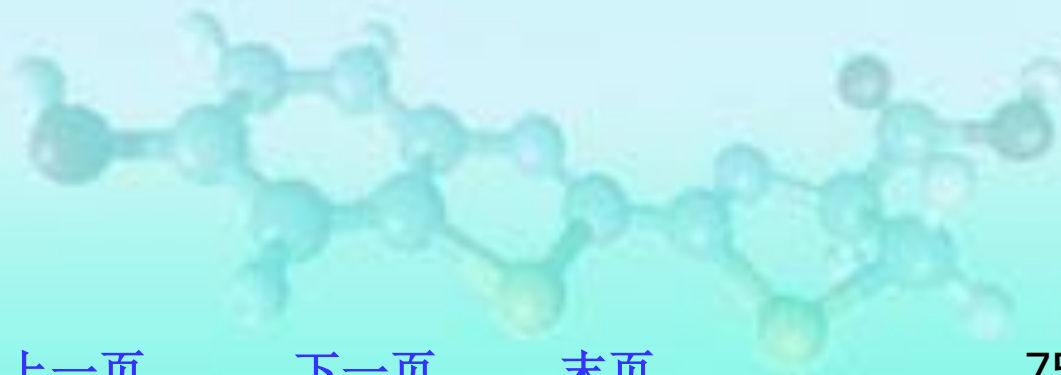


图5.21 NH_3 和 H_2O 分子的空间构型示意图



杂化轨道与分子极性

分子	杂化形式	分子构型	分子极性	示例
AB_2	sp 等性	线形	非极性	CO_2 , $BeCl_2$
AB_3	sp^2 等性	平面三角	非极性	BF_3 , SO_3
AB_2	sp^3 不等性	角型	极性	H_2O , SF_2
AB_3		三角锥	极性	NH_3
AB_4	sp^3 等性	正四面体	非极性	CH_4 , NH_4^+





5.3.3 分子间相互作用力

分子间作用力：

分子间作用包括范德华力、氢键、疏水作用等，比化学键要弱得多。**范德华力存在于所有分子中。**

范德华力包含：

取向力、诱导力和色散力

范德华力的特点：

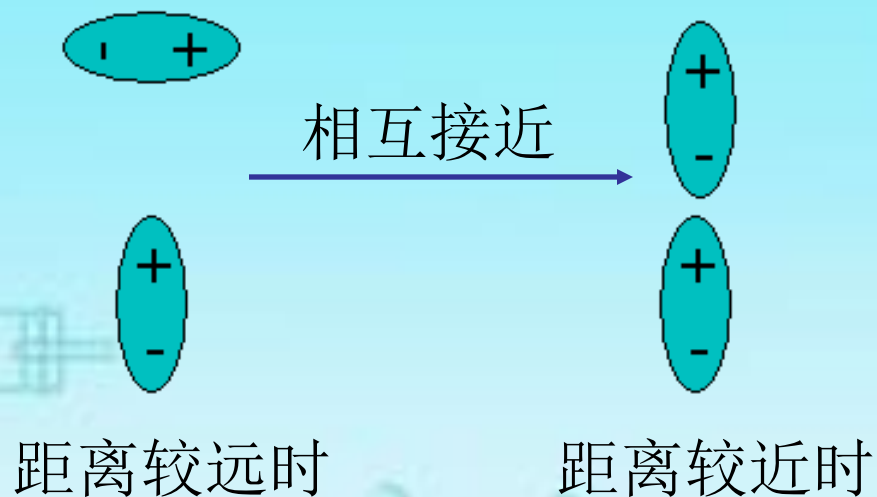
- 永远存在于分子间的弱相互作用；
- 短程力
- 没有方向性、没有饱和性
- 以色散力为主



1. 取向力

➤ 取向力

分子固有电偶极之间的作用力，存在于极性分子中。



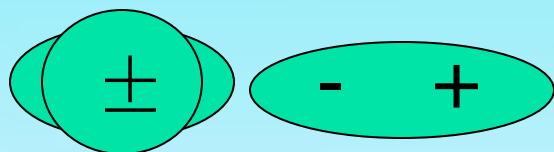
附图5.17 取向力示意图



2. 诱导力

诱导力

固有偶极与诱导偶极之间的作用力，存在于极性分子之间或极性分子与非极性分子之间。



附图5.18 诱导力产生的示意图



3. 色散力

色散力

当非极性分子相互靠近时，由于电子和原子核的不断运动，正负电荷中心不能始终保持重合，产生瞬间偶极，瞬间偶极之间的相互作用称为色散力。

色散力存在于所有分子之间，同类型分子距离相等时，相对分子质量越大，其色散力越大。

例5.10： 下列两组物质的色散力大小

1) 卤素单质； 2) 卤化氢

解： 卤素单质按色散力从大到小： I_2 , Br_2 , Cl_2 , F_2 ；

卤化氢按色散力从大到小： HI , HBr , HCl , HF

思考： 实际上卤化氢中 HF 的沸点高于 HCl ，说明在 HF 分子中还存在其它的相互作用？可能是什么？



4. 氢键

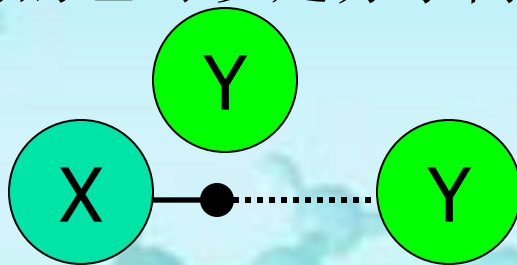
氢键

电负性很大的原子X（F、O、N）与H原子成键时，由于X吸引电子的能力很强，使氢原子带有较多正电荷，它与另一个电负性大且半径又小的原子Y（F、O、N）形成氢键：



氢键具有方向性和饱和性。

氢键可以是分子间的也可以是分子内的。



附图5.18 氢键的方向性和饱和性



5. 分子间力和氢键对物质性质的影响

熔点和沸点

分子间氢键使物质的熔点和沸点大幅升高，无氢键时，同类单质和化合物的熔点和沸点随分子摩尔质量的增加而升高。（请思考为什么？）

溶解性

溶剂与溶质间的氢键或分子间作用力大于溶质之间的作用力，或溶质与溶剂之间有相似的结构、极性等，有利于溶质的溶解，即相似相溶原理。





分子间作用力的应用示例

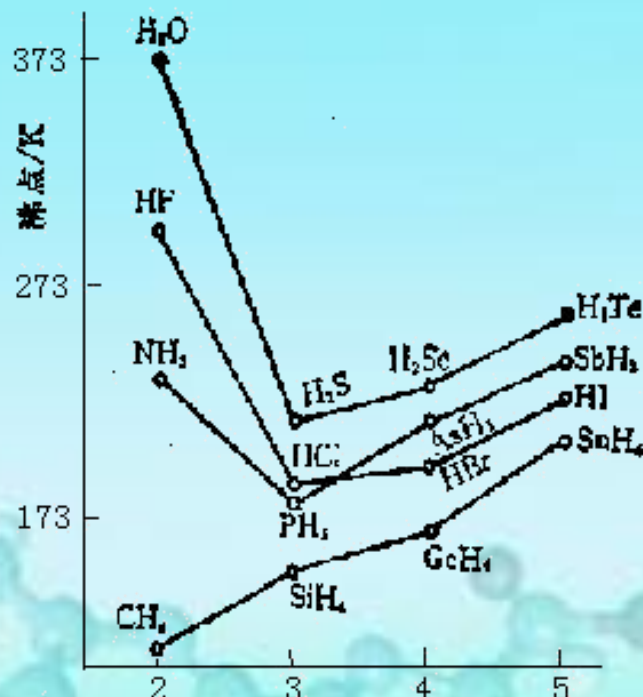
例5.11： 卤素单质和卤化氢的沸点($^{\circ}\text{C}$)如下：说明理由。

卤素单质： F_2 ：-219.62； Cl_2 ：-34.6； Br_2 ：58.78； I_2 ：184.35。

卤化氢： HF ：19.5； HCl ：-84.1； HBr ：-67； HI ：-35。

解： 卤素单质的分子间力是色散力，从大到小的顺序为： I_2 ， Br_2 ， Cl_2 ， F_2 ，因此沸点从高到低的顺序也是 I_2 ， Br_2 ， Cl_2 ， F_2 ，

卤化氢是极性分子，除色散力外还有取向力和诱导力，但色散力是主要的。范德华力从高到低的顺序应是 HI ， HBr ， HCl ， HF ，但由于 HF 中存在氢键，因此 HF 的沸点意外地高。



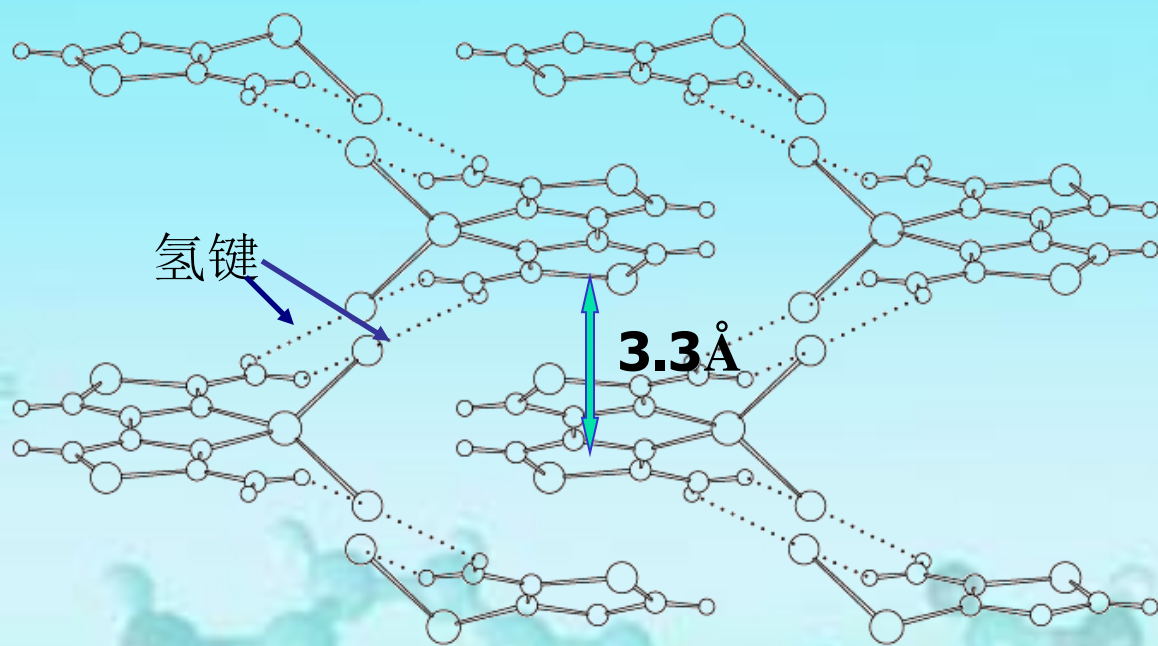
附图5.19 氢键对氢化物沸点的影响



5.3.4 超分子化学

分子利用相互间的非共价作用，聚集形成有序的空间结构，并可以表现出特殊的功能。这种聚集体被称为**超分子**。

在生物体中，蛋白质，磷酸分子等利用分子所具有的氢键，亲水基团和疏水基团等自动组装成细胞膜。



附图5.20 $\text{Cu}(\text{DABT})\text{Cl}_2$ 分子的有序聚集
DABT: 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑



超分子的特征

超分子物质具有以下三个重要特征

自组装、自组织、自复制

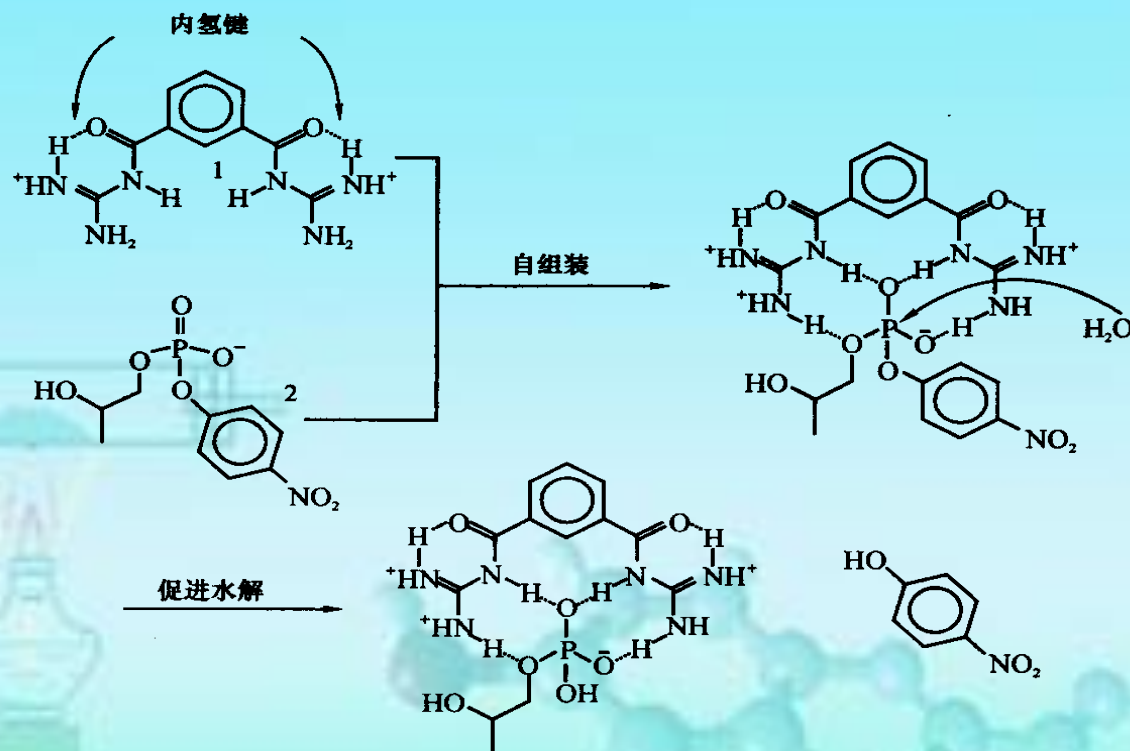


图5.23 双乙酰基胍(1)与磷酸二酯(2)的自组装



5.3.5 分子振动光谱*

组成共价键的两个原子是在不停的运动中的，与键长的伸缩变化所对应的运动是振动，根据量子力学，振动是量子化的，能量为 $(v+1/2)h\nu$ ，其中 v 为振动量子数， ν 为振动频率。振动能量最低的状态是基态，能量为 $h\nu/2$ 。当振动运动从一个状态变为另一个状态时，能量的变化通过电磁波的吸收或辐射进行。对应于基态和第一激发态的吸收频率称为基频：

$$\nu = \Delta E / h$$

ΔE 为基态和第一激发态间的能量差。数值约为0.05~1.0eV，所对应的电磁波频率为400~5000 cm^{-1} ，位于中红外区，因此分子振动光谱也称为红外光谱。

由于振动能级间的能量差与共价键强度有关，因此可以通过红外光谱测定分子的组成、结构，以及可以引起共价键强度发生变化的其它因素，如吸附、氧化还原等。

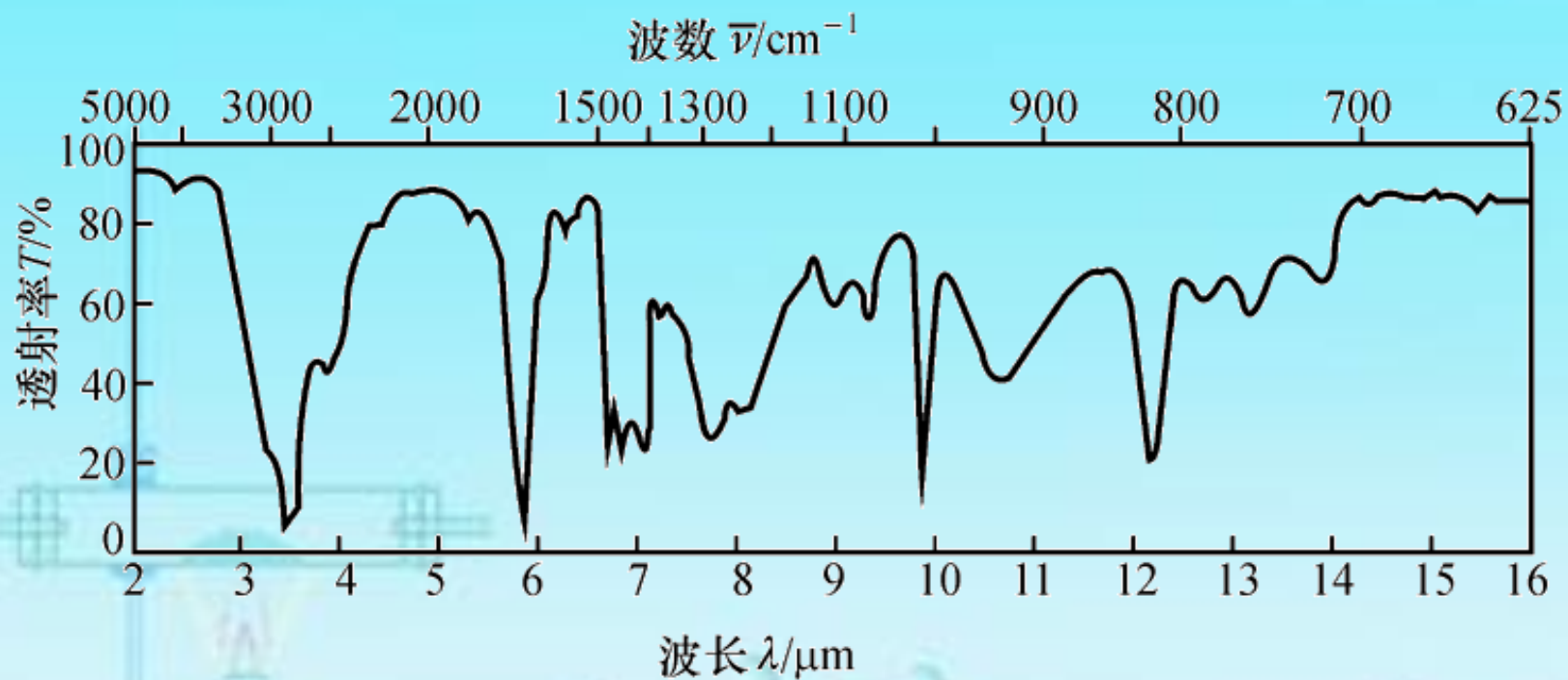


图5.25 某酯类化合物的红外光谱

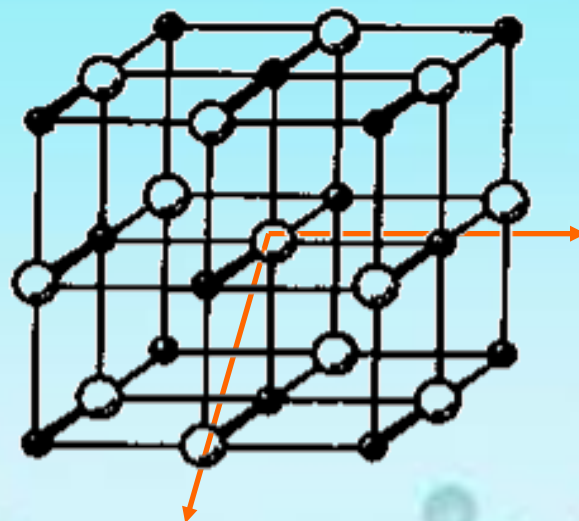


5.4 晶体结构

固体物质可以分为晶体和非晶体两类。晶体中物质微粒(分子、原子或离子)按一定的周期性和对称性排列。

晶体的特点

- ◆ 具有一定的几何外形
- ◆ 具有固定的熔点
- ◆ 各向异性



附图5.20 晶体的各向异性



5.4.1 晶体的基本类型

晶体的分类

根据晶体点阵点上粒子间的相互作用力，可以分为：

➤ 离子晶体

点阵点上的物质微粒是正、负离子，粒子之间作用力是离子键力。

➤ 原子晶体

点阵点上的物质微粒是原子，微粒之间的作用力是共价键，

➤ 金属晶体

点阵点上的物质微粒是金属离子，微粒之间作用力是金属键，

➤ 分子晶体

点阵点上的物质微粒是分子，微粒之间作用力是分子间力。



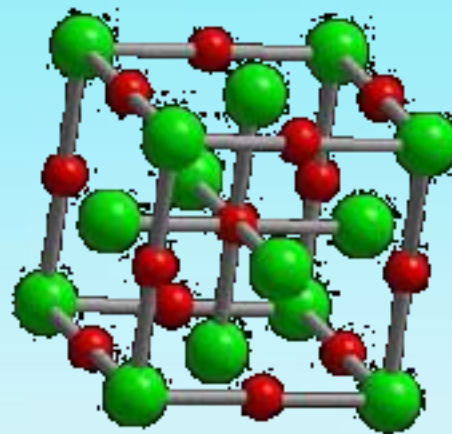
1. 离子晶体

负离子的半径比正离子的半径大得多，负离子采取紧密堆积，而较小的正离子则填充在负离子形成的孔穴内。

离子晶体的特点

熔点高，硬度大，质脆，延展性差。熔融状态可导电

离子晶体的熔点、硬度等性质可以相差很大，主要与晶格能有关。



● 氯原子 ● 钠原子

图5.26 NaCl晶体



离子晶体的性质

晶体的晶格能

298.15K，标准状态下，由气态正、负离子形成单位物质的量的离子晶体所释放的能量称为晶体的晶格能。

离子晶体晶格能与离子电荷和离子半径有关。

$$E_L \propto \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{r_+ + r_-}$$

晶格能越大，离子晶体越稳定。熔点和硬度就相应较高。

附例5.8 试判断Na的卤化物的熔点高低。

解：离子F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻ 的电荷数相同，离子半径从氟到碘增加，因此晶格能下降，熔点依次降低

NaF: 996℃; NaCl: 801 ℃ ; NaBr: 755 ℃ ; NaI: 661 ℃



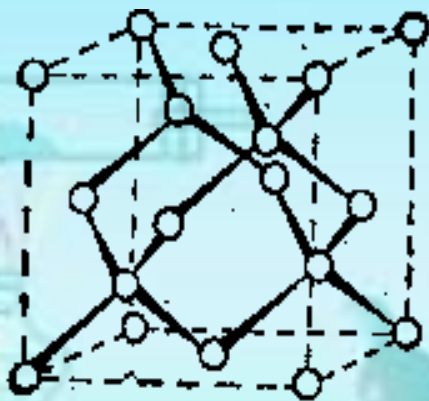
2. 原子晶体

原子晶体中粒子的空间排列取决于共价键的方向和数量，如金刚石晶体，C原子采取 sp^3 杂化。

原子晶体的特点

一般具有低配位、硬度高，强度大与熔点高等特点。

除金刚石外， SiC ， SiO_2 ， Si_3N_4 ， BN ， AlN 等都是原子晶体。



附图5.21 金刚石晶体的结构

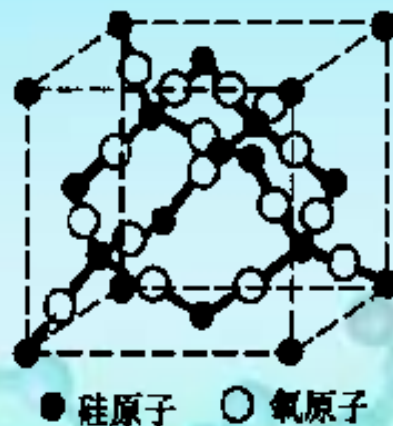


图5.27 方石英 (SiO_2) 晶体结构



3. 金属晶体

金属晶体中, 金属离子紧密堆积, 依靠自由电子对金属离子的引力结合。由于自由电子可以在整个金属晶体的范围内运动, 因此, 金属晶体又具有独特的性质:

◆ 展延性

金属离子之间可以错位移动。

◆ 导电导热性

在外电场存在下, 金属中的自由电子可以定向移动而导电或导热。

◆ 金属晶体的硬度、强度、熔点等相差很大

具有高的价电子/半径比的金属一般具有高的熔点、强度和硬度, 如钨, 反之, 则熔点、硬度和强度都很低, 如碱金属、碱土金属(Be除外)以及Hg和p区金属。



4. 分子晶体

分子晶体中，占据在点阵点上的物质粒子是分子。粒子之间的相互作用是分子间作用力。因此，分子晶体的熔点、硬度和强度都很差，如干冰、冰等晶体。许多分子晶体还具有挥发性。

附例5.9：判断分子晶体

1) SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4

2) H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te

的熔点高低。

解：分子晶体的熔点取决于粒子间的相互作用力。1) 的顺序：从左到右依次升高。2) 中由于 H_2O 晶体中粒子间存在氢键熔点特高，其它分子晶体的熔点从左到右升高。

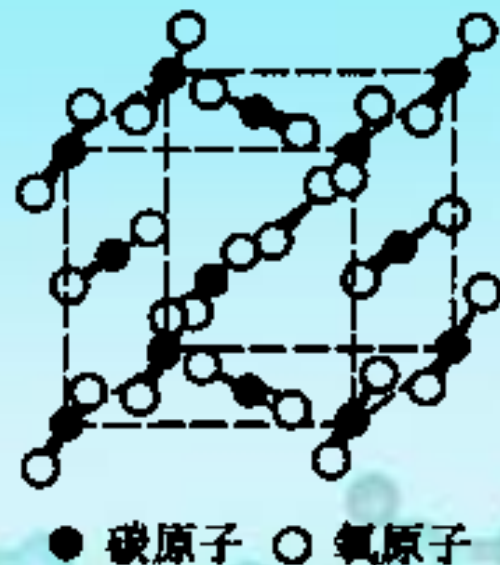


图5.28 二氧化碳的分子
晶体结构



5.4.2 过渡型晶体

有些固体物质，粒子与粒子之间存在着不止一种相互作用，如石墨晶体。C原子通过 sp^2 杂化形成层状架构，每个C原子剩余的一个p轨道互相平行形成大 π 键。大 π 键中的电子可以在整个平面内离域运动。因此，石墨具有二维导电性质。由于石墨在层平面上可以错位滑动，因此具有片状解理的特性。

大多数硅酸盐中存在着链状或岛状的硅氧四面体晶相。

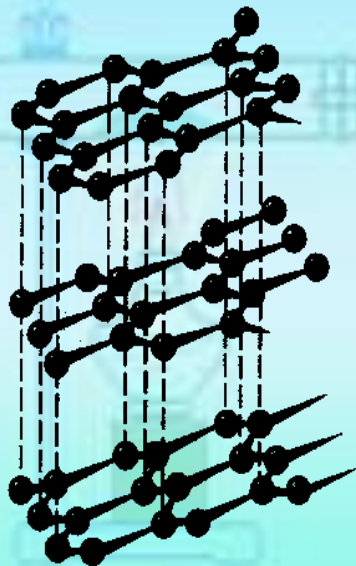


图5.30 石墨的层状结构



图5.29 硅酸盐负离子单链结构

5. 晶体结构测定*

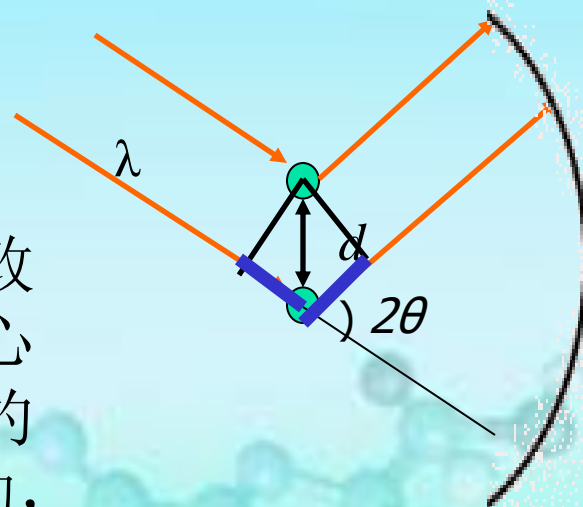
晶体中的微粒（原子或离子）所具有的电子云可以散射X射线，被散射的X射线由于互相干涉，在某些特定的方向（称为衍射方向）互相加强。

设晶体中有两个相同的A原子，相距为 d ，当一束X射线照射到这两个原子时，在衍射方向上产生光程差，当光程差为入射光波长 λ 的整数倍时，衍射光加强可检测到信号：

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

由于 λ 和 θ 是已知的，因此可以测定两个原子之间的距离。

不同原子有不同的衍射方向，因此需改变检测点，检测器可以在以样品为球心的球面上移动。同样为了测定样品中的每个点，样品可以在 x, y, z 三个方向转动，所以，单晶衍射仪又称为四圆衍射仪。



附图5.22 晶体测定原理



5.4.3 晶体缺陷与非整比化合物

- ◆ **点缺陷**——晶体的某些点阵点未被原应占有的粒子所占有或非点阵点上被物质粒子所占有。
- ◆ **线缺陷**——出现线状位置的短缺或错乱。
- ◆ **面缺陷**——线缺陷在平行位置上的扩展就形成面缺陷
- ◆ **体缺陷**——在晶体结构中存在着空洞或包裹了杂质。

思考：人们一般都想获得高纯度的晶体，如作为半导体材料的单晶硅。但晶体中的杂质是否都是有害的？

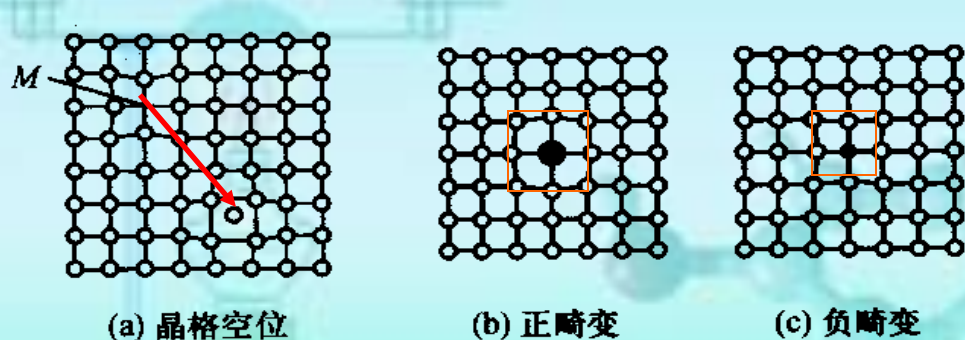


图5.31 晶体中的点缺陷示意图

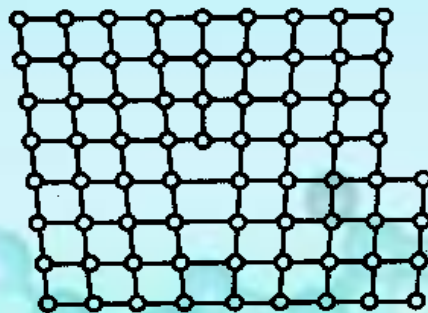


图5.32 晶体中的线缺陷



非整比化合物及其应用

也称为非计量式化合物。当晶体中存在大量缺陷或大量杂质时，就形成非整比化合物。如 MgSO_4 晶体中，20%的 Mg^{2+} 用 Ca^{2+} 取代后，就得到 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{SO}_4$ 晶体。

非整比化合物可以改变物质的性质。应用实例：

➤ **催化领域：**例如纯的 V_2O_5 导致烃类完全氧化（产物为 CO_2 ），因此需要在其中掺杂P、Mo等“杂质”才能使烃类催化氧化成二烯、醛、酮或羧酸等重要化工原料。

➤ **材料领域：**无机材料中掺杂稀土等可以有效地改变材料的电、磁、光学等性能。如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ，就是在1987年发现的一种高温超导材料。



5.4.4 非线性光学晶体

当一束射线照射在某物质上时，该物质会产生与入射光频率相同的射线，在光学上称为“线性效应”。但是，当强度很高的激光束照射到某些特殊物质时，除产生与入射射线频率相同的射线外，还可以产生二倍、三倍于入射射线频率的射线，此现象被称为“非线性效应”。

非线性光学晶体能够对激光进行调频、调相、调偏振方向等处理，因此在激光领域中有广泛的应用。



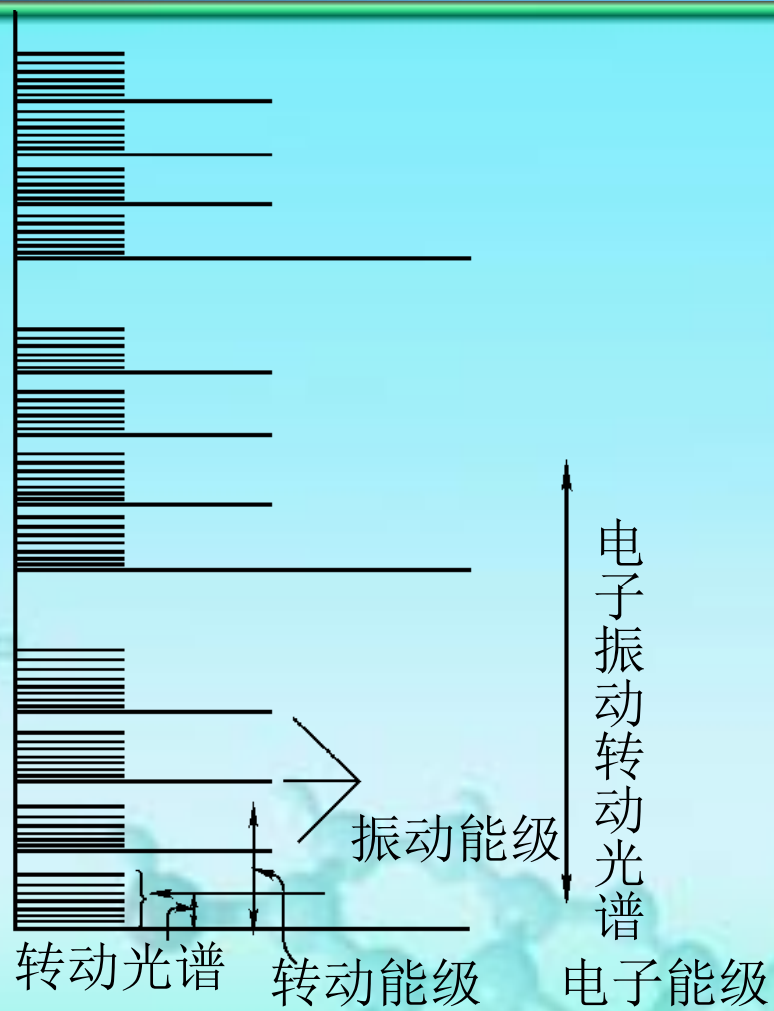


选读材料 分子光谱

分子是在不停运动的。分子在空间的整体平移不产生光谱，分子的内部运动则产生光谱。当分子从低能级跃迁到高能级时，要吸收能量，而从高能级回到低能级时，会释放能量。若以射线的形式吸收或释放能量，则产生**分子光谱**。

分子的内部运动有核运动、电子运动、振动、转动和平动。核运动能级差巨大，电子运动能级间跃迁产生的光谱在紫外与可见区，称为**可见光谱**或**紫外光谱**。振动能级间跃迁产生的光谱在红外区，称为**红外光谱**，而转动能级间跃迁产生的光谱在远红外区，称为**远红外光谱**。

通过对分子光谱的研究可以获得有关分子结构、构型、组成、纯度等方面的重要信息。



附图5.23 分子内部运动的能级示意图

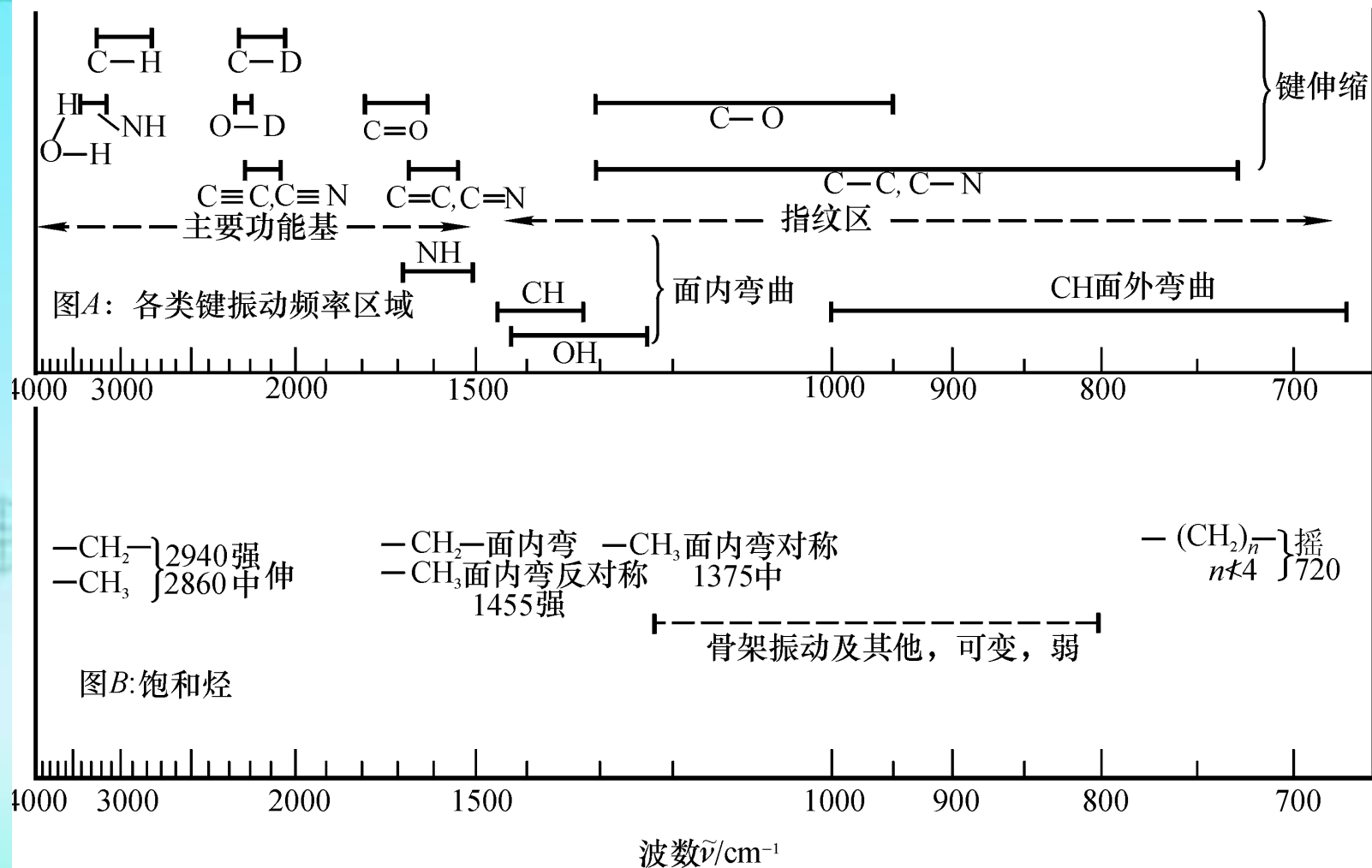


图5.29 振-转能级所对应的射线频率



本章小结

- **电子运动的特征：**具有显著的波、粒二象性、量子化，服从微观统计性规律。
- **原子轨道 ψ 与四个量子数：**核外电子有轨道运动和自旋运动。 ψ 与 $|\psi|^2$ 的角度分布的区别与用途，四个量子数的取值规律与物理意义。
- **电子云概念：**电子云是一个统计概念，表示在核外某空间找到电子的概率。可以用 $|\psi|^2$ 表示概率密度。
- **多电子原子的核外电子排布规律：**遵守泡里原理、能量最低原理和洪德规则。等价轨道全充满或半充满时比较稳定。核外电子分布或特征电子构型与元素在周期表中的位置(周期、族、区)密切相关。
- **能级分组与元素电子排布的周期性：**将能量相近的能级分为一组，每一组中电子排布有明显的周期性，并且使得元素性质也呈现相应的周期性。



本章小结(续1)

- **元素性质的变化规律：**原子半径、电离能、最高氧化值及元素电负性在同一周期中或同一族中都按一定的规律变化。
- **化学键的分类和特征：**化学键分为离子键、金属键和共价键，后者可分为 σ 键和 π 键，各有其形成的条件和特征。
- **价键理论和分子轨道理论：**价键理论以两原子共用一对电子成键为基础，分子轨道理论将成键原子的所有原子轨道和核外电子作为整体来重新组合。
- **电偶极矩：**可用来判断分子的极性，空间构型对称的多原子分子的电偶极矩为0，为非极性分子。
- **杂化轨道理论和分子空间构型：**杂化轨道理论以原子中能量相近的轨道可以混杂成相同数量的等价轨道为基础。杂化轨道理论可以很好地说明分子的空间构型并解释分子极性。



本章小结(续2)

- **分子间作用力的类型：**分子间作用力包含范德华力(取向力、诱导力、色散力)、氢键和疏水作用等。分子间普遍存在范德华力，非极性分子间只存在色散力，色散力随相对分子质量增加而增大。氢键存在于特定分子中。
- **分子间作用力对物质凝聚态的影响：**分子间作用力越大，物质的凝聚程度越大，沸点和熔点等较高。
- **晶体的分类与特征：**晶体按照晶格点阵点上粒子间的相互作用可以分为离子晶体、原子晶体、金属晶体和分子晶体。过渡型晶体主要有层状和链状结构晶体，各有其明显特征。
- **晶体的性质：**离子晶体的物理化学性质与晶体的晶格能有很大的关联。分子晶体的熔点、沸点、硬度都很低。同类型分子晶体随相对分子质量增大，熔、沸点升高。