

# 第 6 章 分子结构和晶体结构

6.1 离子键

6.2 共价键

6.3 分子间力和氢键

6.4 晶体结构

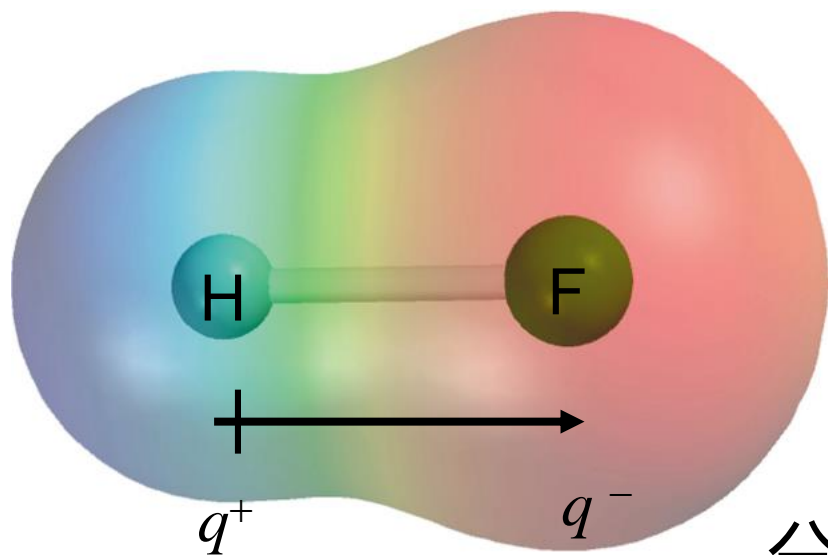
## 6.3 分子间力和氢键

### 6.3.1 分子间力

1. 分子的极性和偶极矩
2. 分子的变形性
3. 分子间力

### 6.3.2 氢键

## 1. 分子的极性和偶极矩



正极：分子正电荷的中心

负极：分子负电荷的中心

分子的极性大小用分子的偶极矩来衡量

$$\mu = q \cdot l$$

偶极矩

偶极一端电荷量

正负电荷中心距离

## 分子的偶极矩

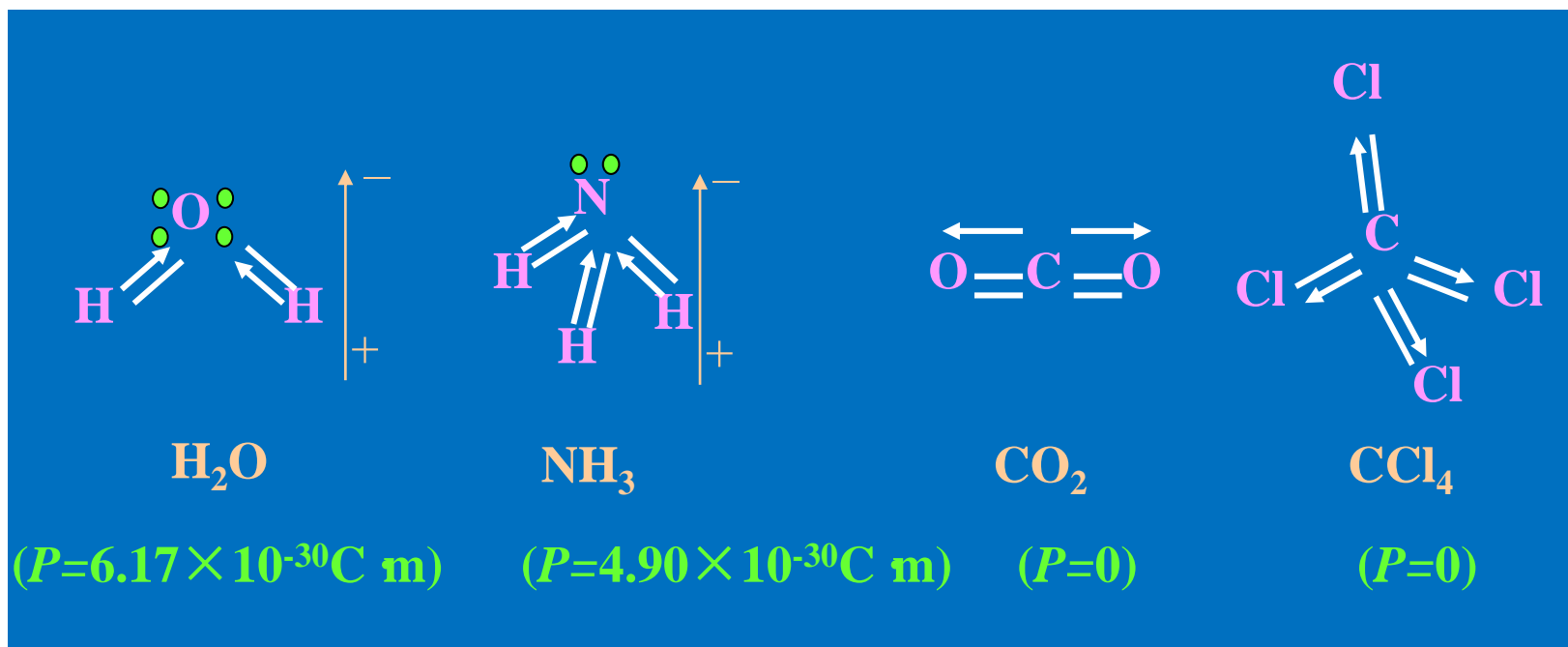
1 )  $\mu$  为矢量 , 方向由正极到负极

2 )  $\mu = 0$  , 为非极性分子

$\mu \neq 0$  , 为极性分子 ;  $\mu$  越大 , 分子极性越大

3 )  $\mu$  一般由实验得到

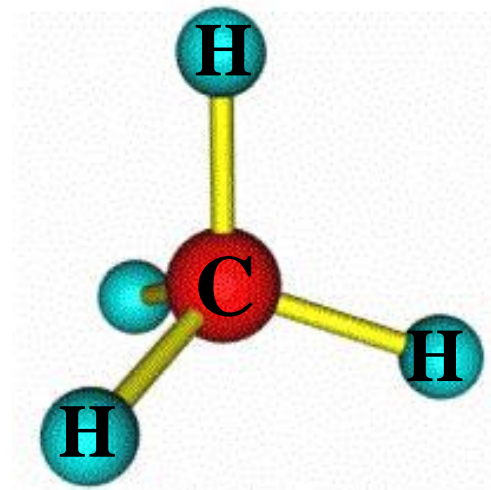
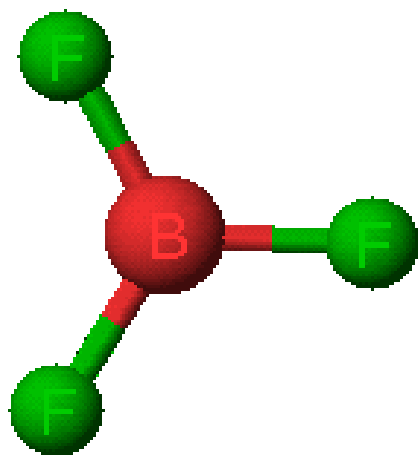
分子的偶极矩等于分子中所有键矩的矢量和



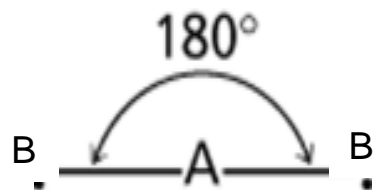
非极性分子：正、负极重合， $\mu = 0$

同核双原子分子： $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$

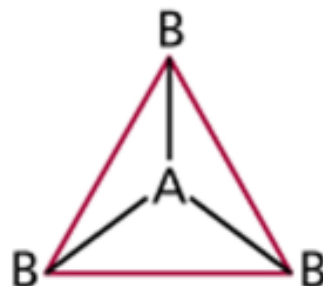
结构对称的多原子分子： $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$



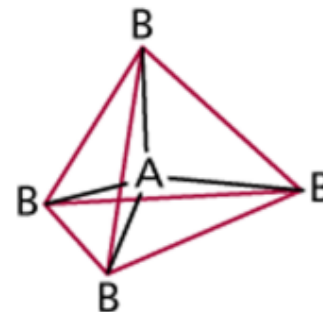
## 结构对称的分子构型



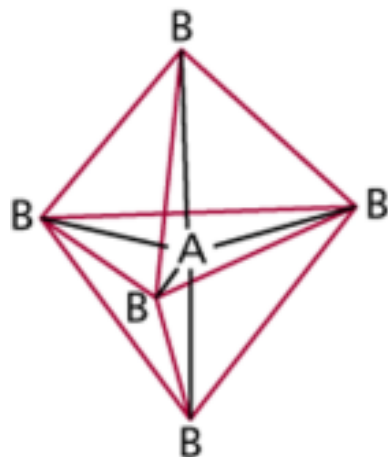
直线形



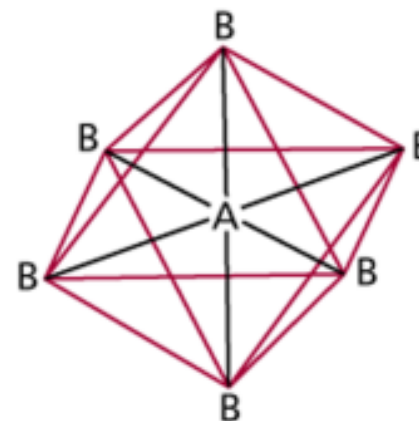
平面三角形



正四面体



三角双锥体



正八面体

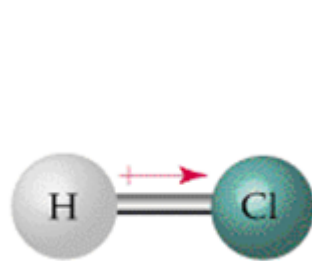
极性分子：正、负极不重合， $\mu \neq 0$

固有偶极或永久偶极

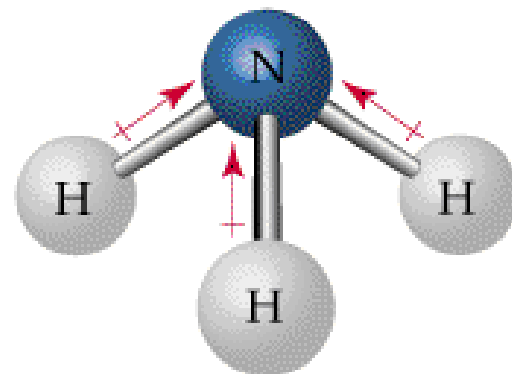
异核双原子分子：HCl，HF

结构不对称的多原子分子：NH<sub>3</sub>，H<sub>2</sub>O

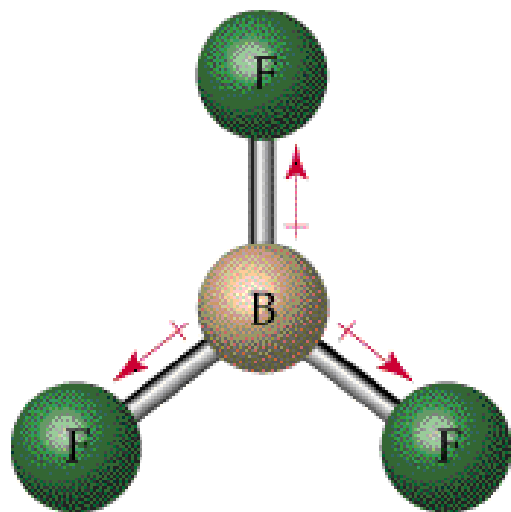




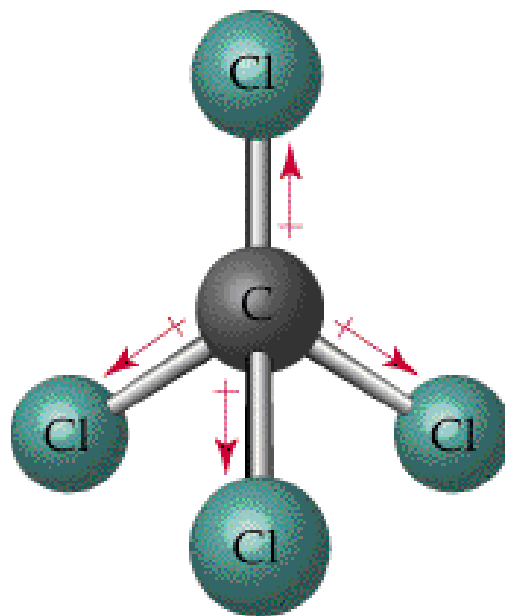
Polar



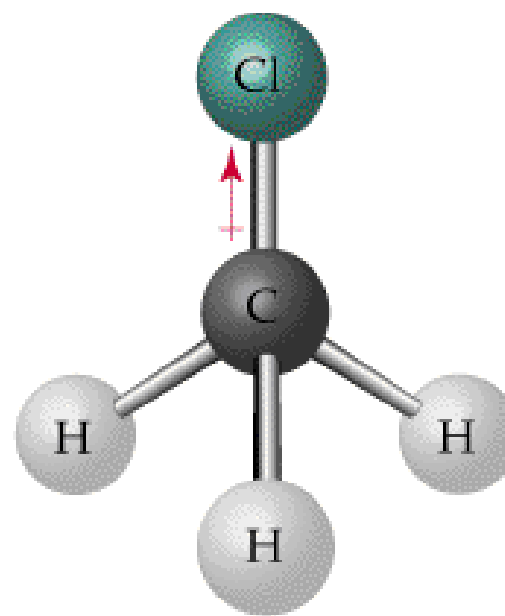
Polar



Nonpolar



Nonpolar



Polar

共价键的极性  $\longleftrightarrow$  成键原子间的电负性差

分子的极性  $\longleftrightarrow$  分子的偶极矩

$\underbrace{\hspace{10em}}$   
分子的几何构型                      共价键的极性

$\text{NH}_3$                       1.66D

$\text{BF}_3$                       0

## 6.3 分子间力和氢键

### 6.3.1 分子间力

1. 分子的极性和偶极矩
2. 分子的变形性
3. 分子间力

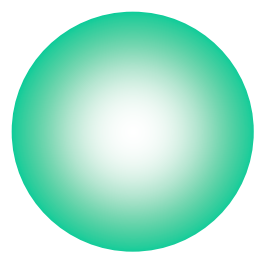
### 6.3.2 氢键

## 2. 分子的变形性

分子被极化（分子发生变形）：分子处于外电场中，分子中的电子和原子核会发生相对位移，使非极性分子原来重合的正负电荷中心分开，或使极性分子中的正负电荷中心分得更开，分子形状改变

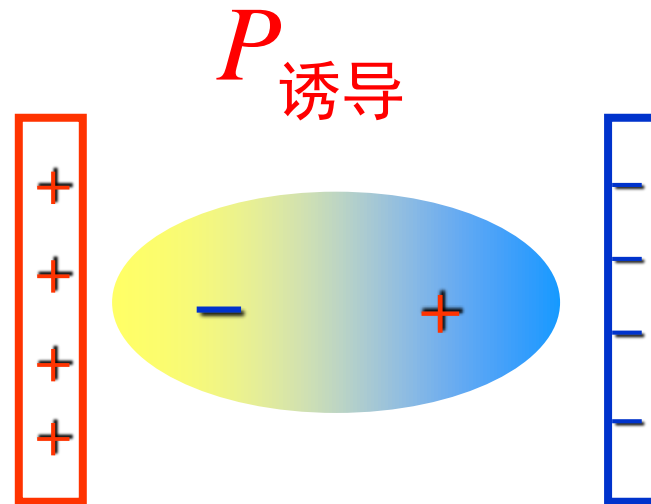
变形极化：正负电荷中心产生相对位移

# (1) 非极性分子在外电场作用下



$$P=0$$

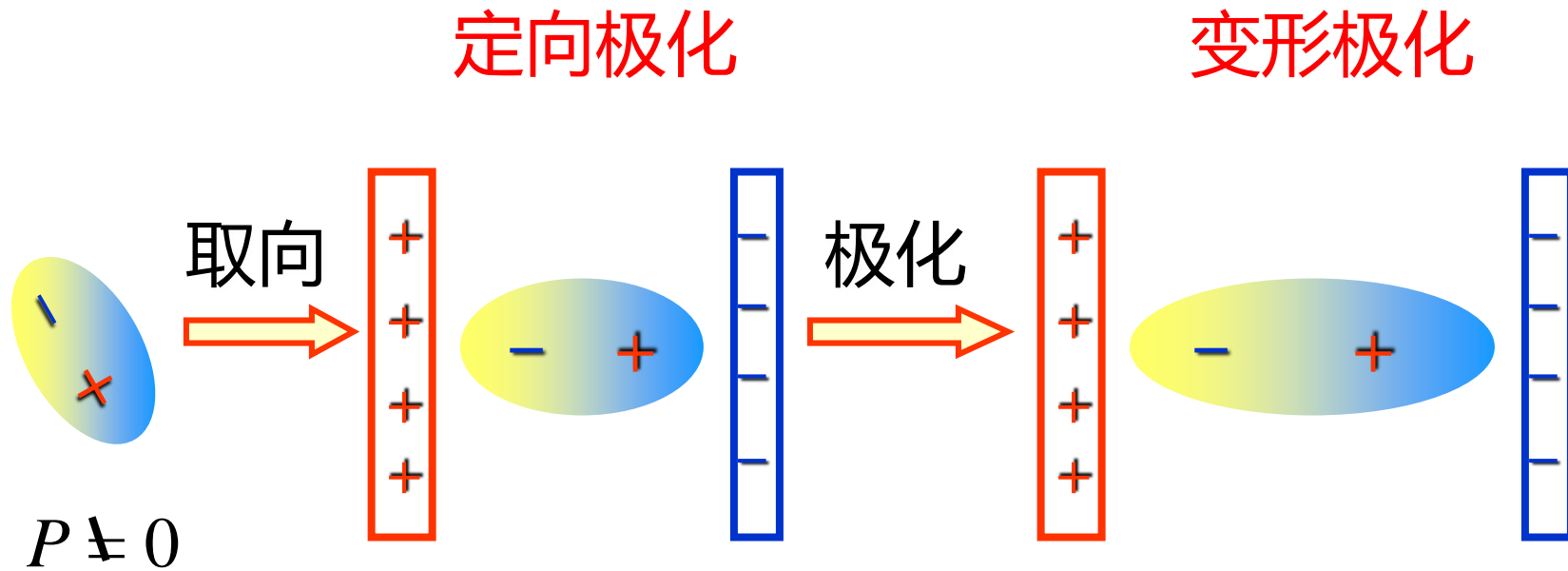
a) 无外电场作用



b) 在电场中变形极化

在外电场作用下产生的偶极称为**诱导偶极**

## (2) 极性分子在外电场作用下



$$P = P_{\text{固有}} + P_{\text{诱导}}$$

极性分子      外电场下  
—————→  
非极性分子    极性分子       $P$  诱导

非极性分子      ?      非极性分子

### (3) 瞬时偶极

$P$  瞬时

分子由于运动、碰撞等原因造成的分子内部原子核和电子的相对位置不断发生变化，从而使分子的正、负电荷中心在瞬间不重合(发生瞬间极化变形)

瞬时偶极存在于一切分子中！



# 偶极矩的分类和存在

**固有偶极**      极性分子本身固有的偶极矩      只存在于极性分子间

**诱导偶极**      分子在外电场的作用下产生的偶极

极性分子—极性分子      极性分子—非极性分子

**瞬时偶极**      分子由于运动、碰撞等原因造成的原子核和电子的相对位置瞬间变化使分子瞬间正负电重心不重合而产生的偶极

所有分子间

## 6.3 分子间力和氢键

### 6.3.1 分子间力

1. 分子的极性和偶极矩
2. 分子的变形性
3. 分子间力

### 6.3.2 氢键

### 3. 分子间力 (范德华力)

Van derWalls 力可根据不同来源分为:

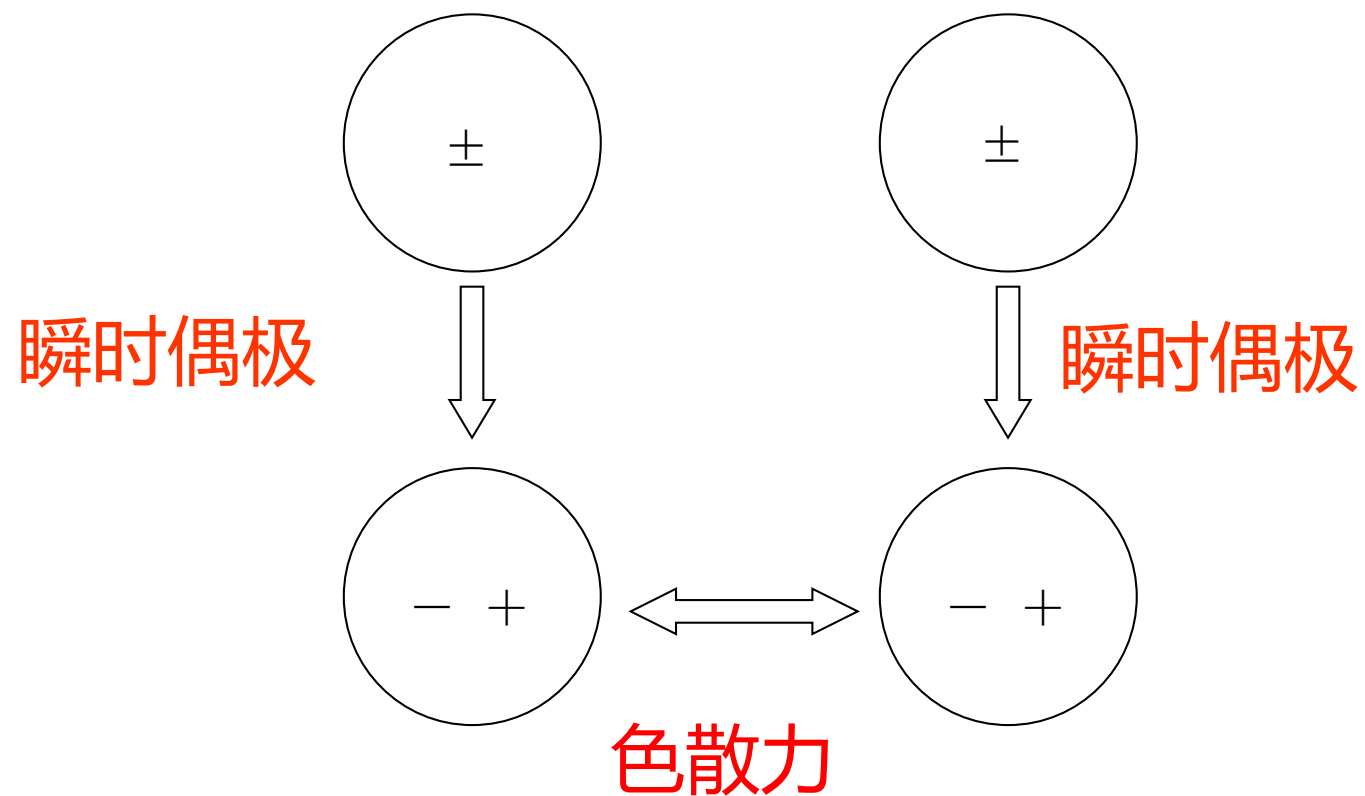
取向力(葛生力):  $P_{\text{固有}} - P_{\text{固有}}$

诱导力(德拜力):  $P_{\text{固有}} - P_{\text{诱导}}$

色散力(伦敦力):  $P_{\text{瞬时}} - P_{\text{瞬时}}$

非极性分子

非极性分子

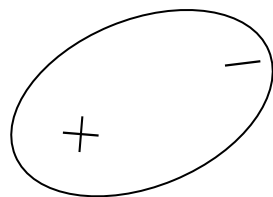


色散力存在于一切分子之间

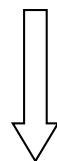
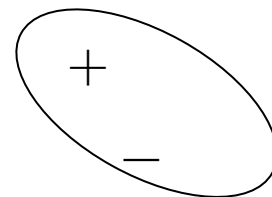
极性分子

极性分子

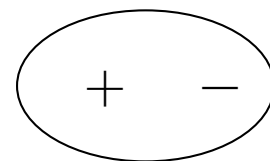
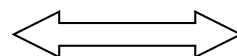
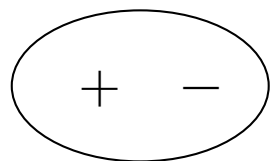
固有偶极



固有偶极

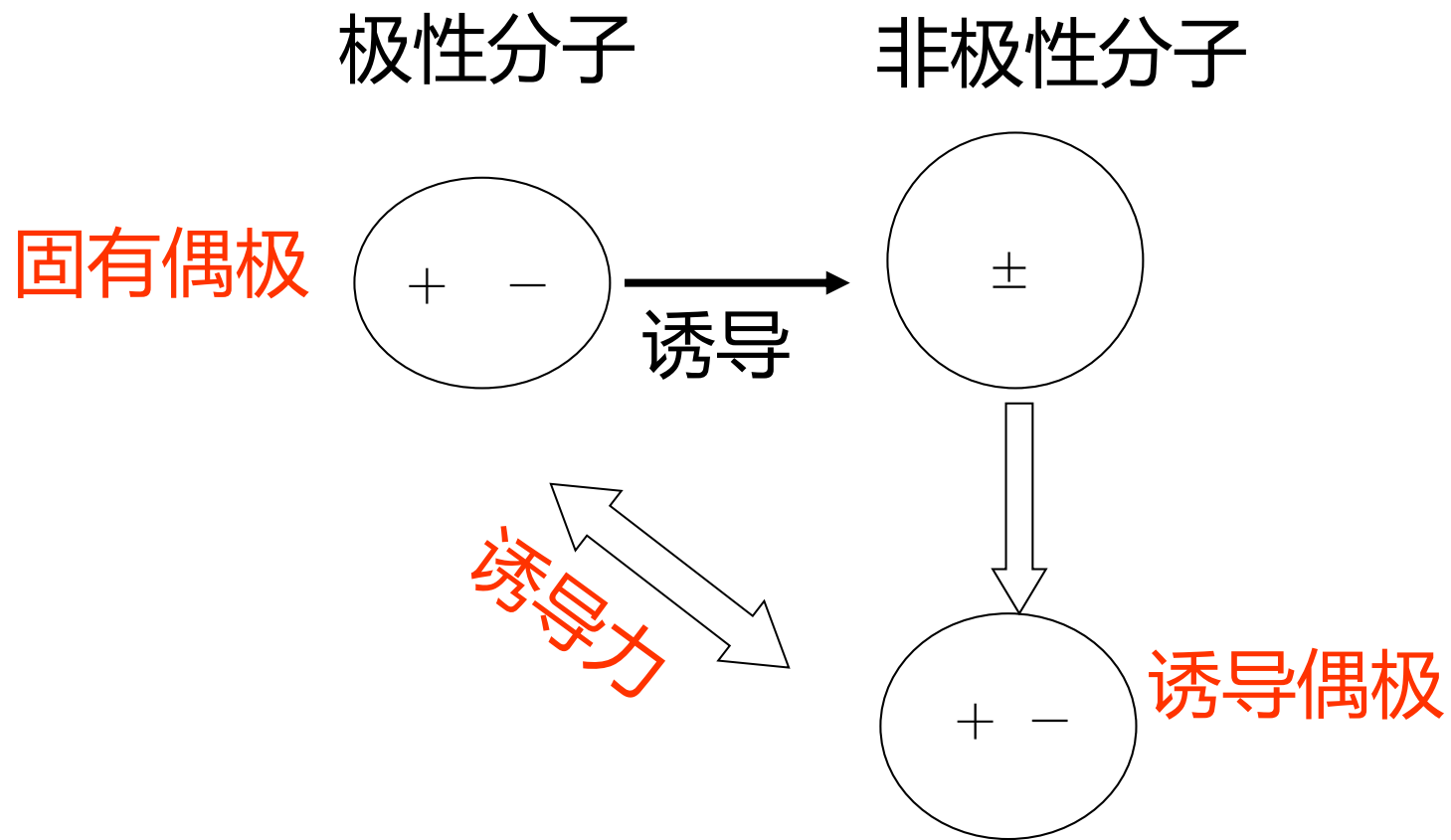


取向作用



取向力

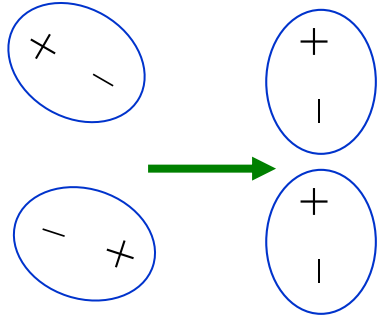
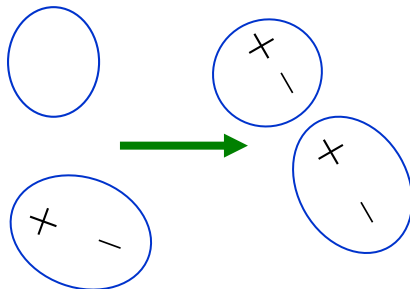
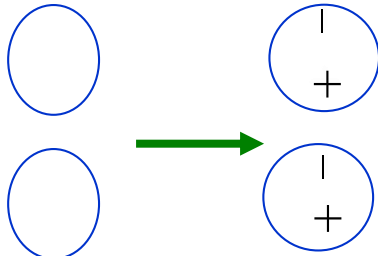
取向力只存在于极性分子之间



诱导力存在于

- 极性分子和非极性分子间
- 极性分子和极性分子

# 不同分子中的三种作用力

类型	$\mu$ 固有— $\mu$ 固有	$\mu$ 固有— $\mu$ 诱导	$\mu$ 瞬时— $\mu$ 瞬时
力产生过程			
力的本质	<b>静 电 引 力</b>		
名称	<b>取向力 (葛生力)</b>	<b>诱导力 (德拜力)</b>	<b>色散力 (伦敦力)</b>
出现场合	极性分子间	极性分子间 极性和非极性分子间	一切分子间

分子间作用能 (  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ) 分配

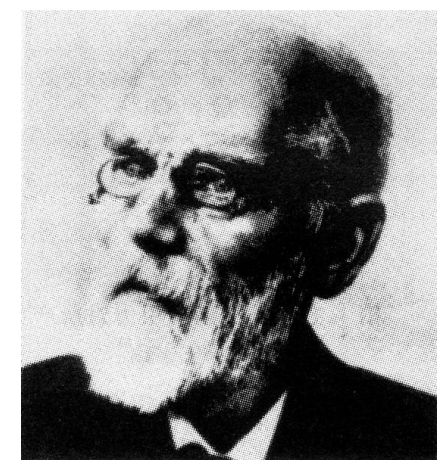
分子	取向	诱导	色散	总能量
He	0	0	0.17	0.17
Ar	0	0	8.48	8.48
Xe	0	0	18.40	18.40
CO	0.003	0.008	8.79	8.80
HCl	3.34	1.1003	16.72	21.05
HBr	1.09	0.71	28.42	30.22
HI	0.58	0.295	60.47	61.36
NH <sub>3</sub>	13.28	1.55	14.72	29.55
H <sub>2</sub> O	36.32	1.92	8.98	47.22

① 一般分子间(强极性分子除外)，三类力中以色散力最大

② 结构相似的同系物质，分子量越大，分子变形性越大，分子间力越强



# 范德华力小结



1. 范德华力 =  $F_{\text{取向}} + F_{\text{诱导}} + F_{\text{色散}}$

对大多数分子来说，色散力是主要的 (除 $\text{H}_2\text{O}$  和 $\text{HF}$ )

2. 范德华力比共价键力小 1 ~ 2 个数量级

3. 范德华力无方向性和饱和性

4. 范德华力的作用范围只有 300 ~ 500pm

# 分子间作用力对物质性质影响

He   Ne   Ar   Kr   Xe

分子量

色散力

分子间力

小  $\longrightarrow$  大

沸点、熔点

水中溶解度

放射性稀有气体氡（致癌物）在20度水中的溶解度为  $230\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ ，所以深层地下水或矿泉水用作饮水不能不检测其中氡的含量；而氦在同样条件下的溶解度只有  $8.61\text{ cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$

## 6.3 分子间力和氢键

### 6.3.1 分子间力

1. 分子的极性和偶极矩
2. 分子的变形性
3. 分子间力

### 6.3.2 氢键



# water

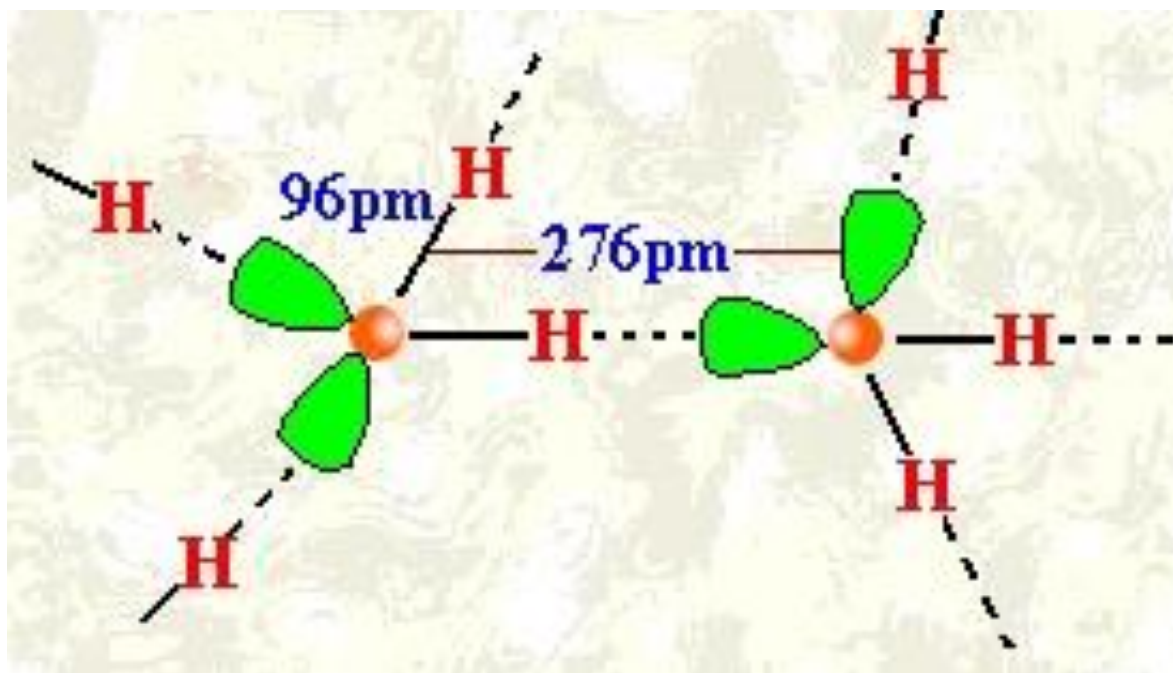


水的比热特别大

水的密度在 277K 时最大

水的沸点比氧族同类氢化物的沸点高

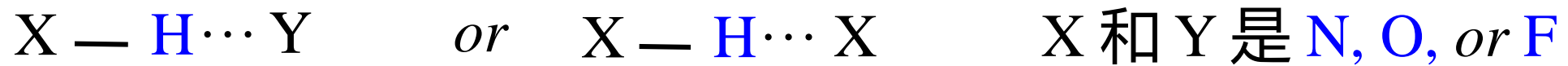
## 6.3.2 氢键



## 1. 氢键的形成 (1) 氢键的形成条件

1) H 原子必须与分子中一个电负性很大、半径小的原子以共价键相结合，是氢键给予体；

2) 另一分子中必须存在含有孤对电子、电负性大且半径小的原子，作为氢键接受体；



**氢键的本质**：强极性键 (X-H) 上的**氢核**，与电负性很大的、含对孤电子并带有部分负电荷的**原子**之间的静电引力

## (2) 氢键的特征

- 1) 氢键能量的大小介于分子间力和共价键之间
- 2) 氢键有饱和性和方向性

**饱和性：** 由于 H 原子的体积小，已被负电子云所包围，  
1 个 H 原子只能形成一个氢键

**方向性：** 由于 H 原子两侧的电负性极大的原子相互排斥，使两个原子在 H 原子的两侧尽量呈直线排列



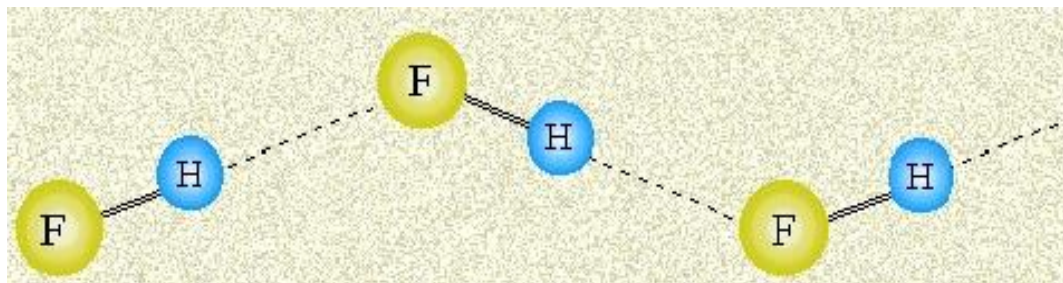
### (3) 氢键的强弱

X、Y 原子电负性越大

氢键作用越强

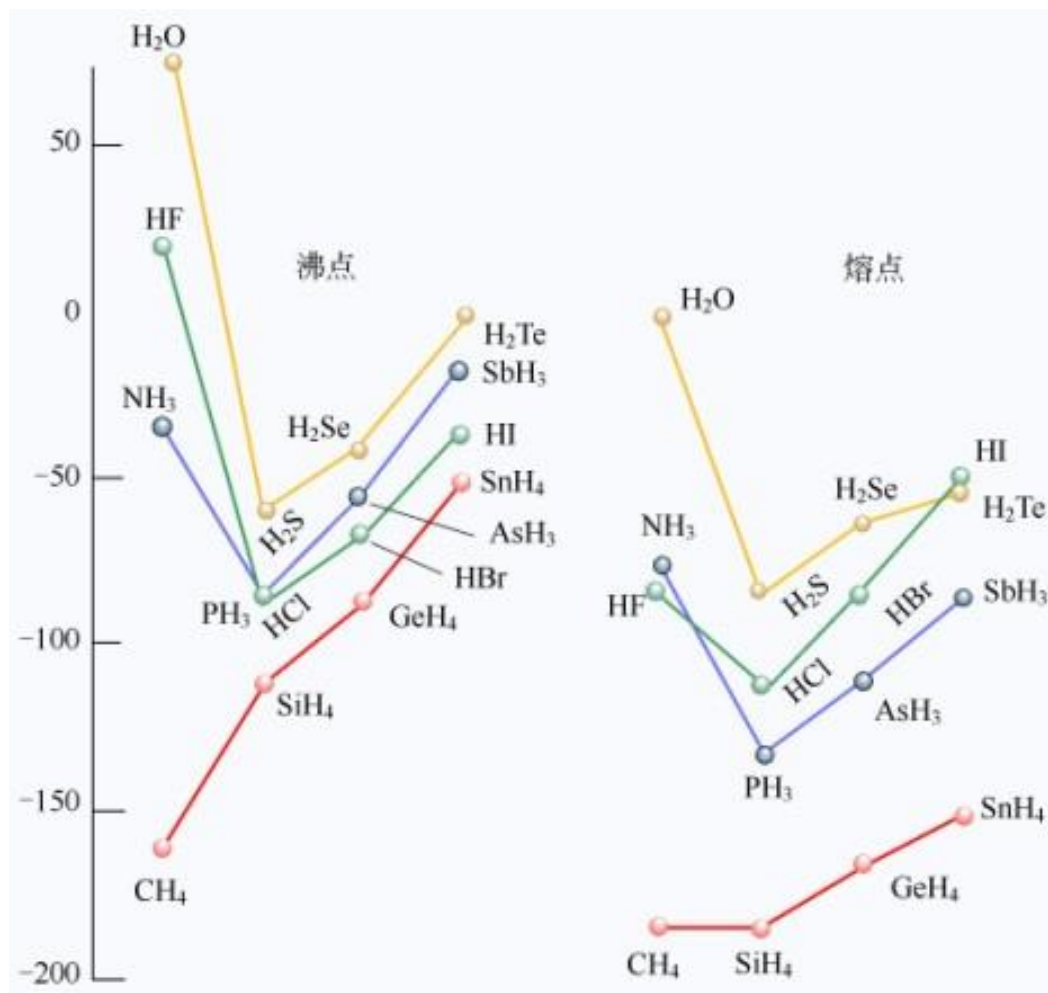
X 和 Y 原子的半径越小

F 原子电负性最大，半径最小，形成的氢键最强



## 2. 氢键对物质性质的影响

温度



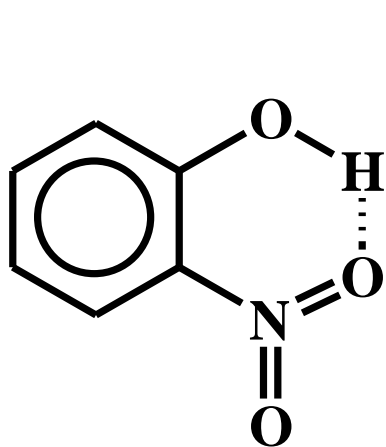
熔点、沸点

溶解度

粘度

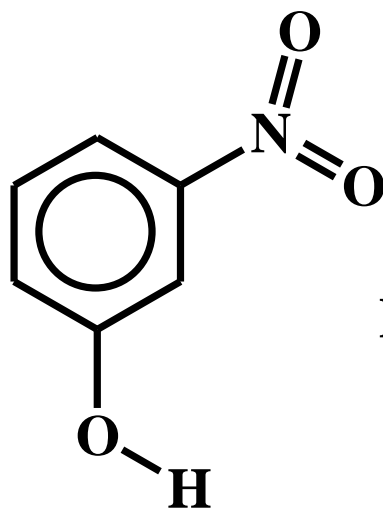
液体密度(产生分子缔合)

由若干个简单分子联成  
复杂分子而又不会改变  
原物质化学性质的现象



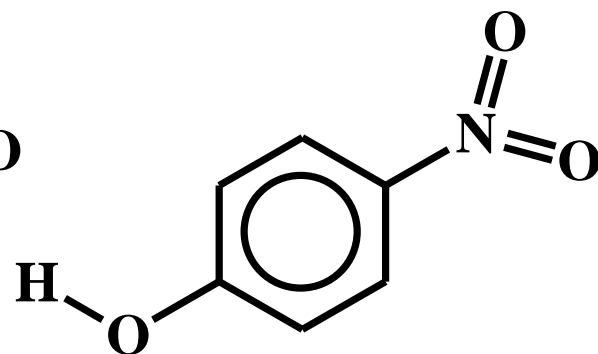
熔点: 45°C

邻硝基苯酚



96°C

间硝基苯酚



114°C

对硝基苯酚

分子内氢键  
熔点、沸点↓

分子内氢键形成示意图

硝酸由于可以生成分子内氢键, 是挥发性无机强酸

# 氢键小结

- 本质为静电作用，但有饱和性和方向性；
- 作用力一般在  $20\sim 40\text{ kJ mol}^{-1}$ , 比共价键低1~2个数量级；
- 氢键的强弱与 X、Y 原子的电负性及半径大小有关,  
X、Y 原子的电负性愈大、半径愈小，形成的氢键愈强；
- 氢键有分子间和分子内氢键，对物质的性质影响不同。

# 第 6 章 分子结构和晶体结构

6.1 离子键

6.2 共价键

6.3 分子间力和氢键

6.4 晶体结构

## 6.4 晶体结构

### 6.4.1 晶体的基本类型

### 6.4.2 混合型晶体

### 6.4.3 离子的极化

## 6.4 晶体结构

**晶体(晶形固体)**：由原子、分子或离子在空间按一定规律周期性重复排列构成的固体物质

**非晶体**：没有整齐规则的几何外形，各向同性，没有固定的熔点

# 准晶体

2011 年诺贝尔化学奖授予以色列科学家达尼埃尔 谢赫特曼 (Daniel Shechtman), 以表彰他发现准晶体 (Quasicrystals) 的贡献。

准晶体与传统晶体不同，它具有 5 次旋转轴的长程有序结构，它的发现和研究具有重要学术和应用价值。

如今科学家正尝试将准晶体应用于其他产品，如不粘锅涂层和柴油机制造等。



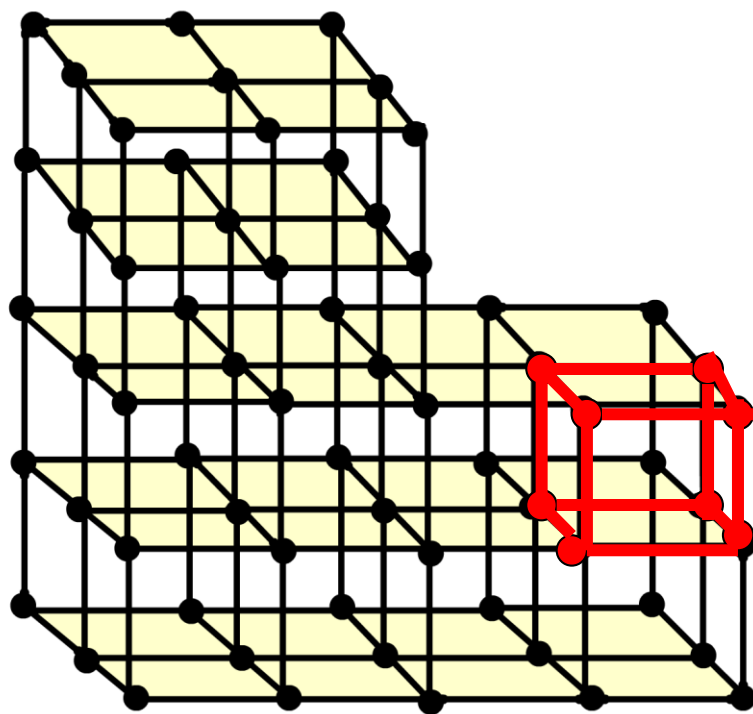
晶体特征：

1. 有整齐规则的几何外形
2. 具有各向异性
3. 有固定的熔点



**晶格** 由晶体微粒在空间按一定方式有规则周期性排列构成的固体

**结点** 晶格中排有微粒的那些点



晶格

晶胞是晶体的代表，晶胞  
并置起来，则得到晶体

## 6.4 晶体结构

### 6.4.1 晶体的基本类型

### 6.4.2 混合型晶体

### 6.4.3 离子的极化

## 6.4.1 晶体的基本类型

按晶胞中质点种类和质点间相互作用力的不同分类

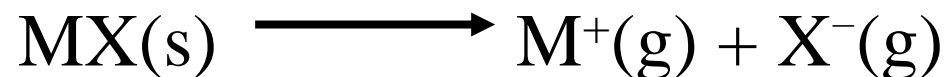
表6-9 四类晶体的内部结构及性质特征

晶体类型	离子晶体	原子晶体	分子晶体		金属晶体
结点上的粒子	正、负离子	原子	极性分子	非极性分子	原子、正离子(间隙处有自由电子)
粒子间的作用力	离子键	共价键	分子间力,氢键	分子间力	金属键
熔、沸点	高	很高	低	很低	
硬度	硬	很硬	软	很软	
实例	NaCl	SiO <sub>2</sub>	HCl	CO <sub>2</sub>	Ag, Cu

## 1. 离子晶体

### 1) 晶格能 $U$ ( kJ mol<sup>-1</sup> )

在标准状态下，破坏 1mol 离子晶体使它变为气态正离子和气态负离子所需吸收的能量



晶格能是表达离子晶体内部强度的重要指标，是影响离子化合物一系列性质如熔点、硬度等的主要因素

影响晶格能大小的因素：离子电荷、离子半径等

可粗略认为 
$$E_L \propto \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{r_+ + r_-}$$

离子电荷对晶体的熔点和硬度的影响

离子化合物	NaF	CaO
$(r_+ + r_-)/\text{pm}$	231	239
$ Z_+ \cdot Z_- $	1	4
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	993	2614
莫氏硬度	2.2	4.5

## 离子半径对晶体的熔点和硬度的影响

氧化物	MgO	CaO	SrO	BaO
$(r_+ + r_-)/\text{pm}$	205	239	253	275
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	2852	2614	2430	1918
莫氏硬度	5.5-6.5	4.5	3.8	3.3

# 莫氏硬度

德国矿物学家莫氏提出的，把常见的十种矿物按其硬度依次排列

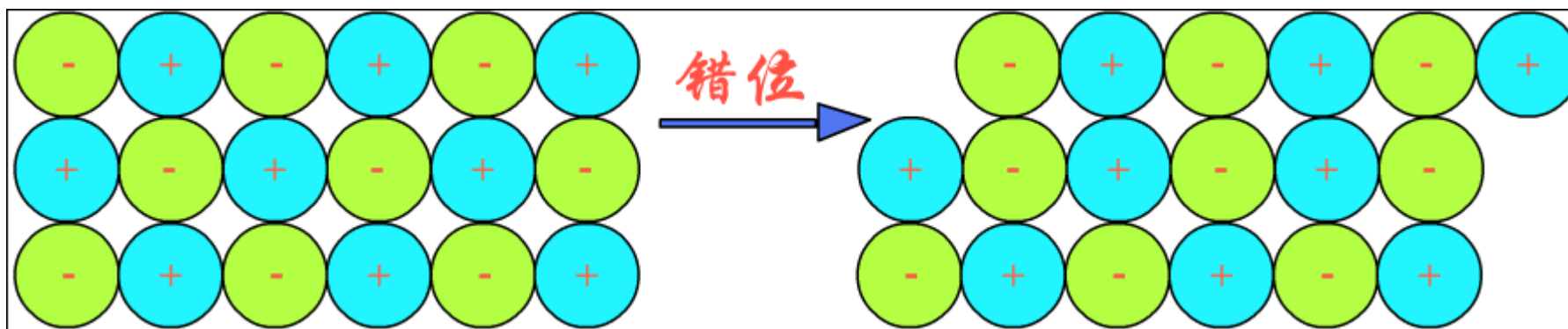
1 滑石，2 石膏，3 方解石，4 萤石，5 磷灰石，  
6 正长石，7 石英，8 黄玉，9 刚玉，10 金刚石

测定莫氏硬度用刻划法

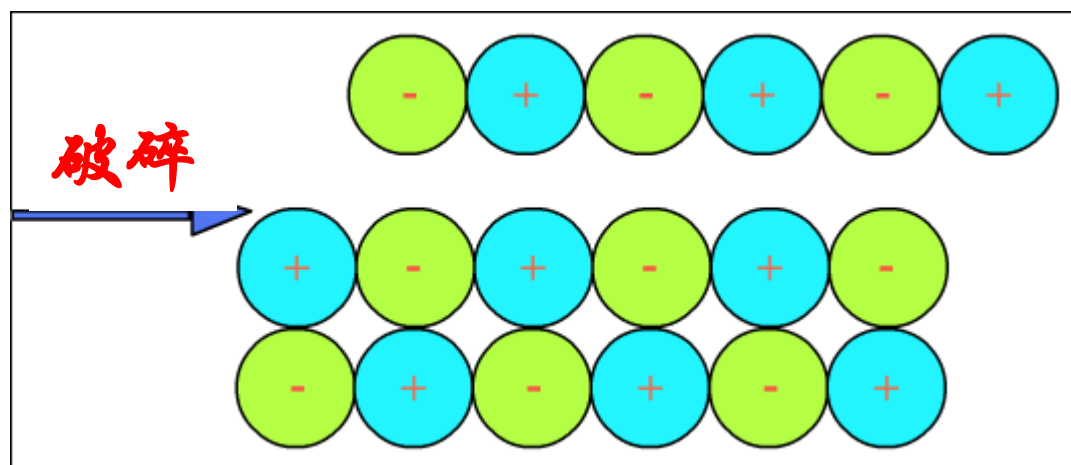




因离子键强度大, 所以**硬度高**, 但受到外力冲击时, 易发生位错, **延展性差**, 导致破碎



$\text{CaCO}_3$  可用于雕刻,  
而不可用于锻造,  
即不具有延展性

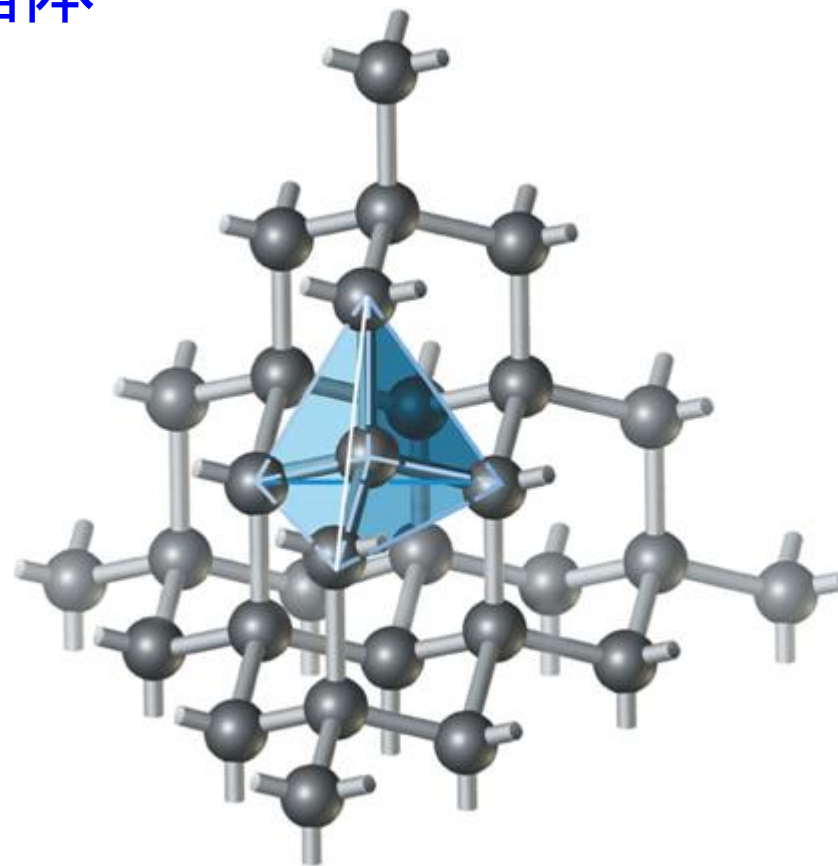


## 2. 原子晶体

组成晶格结点的是原子

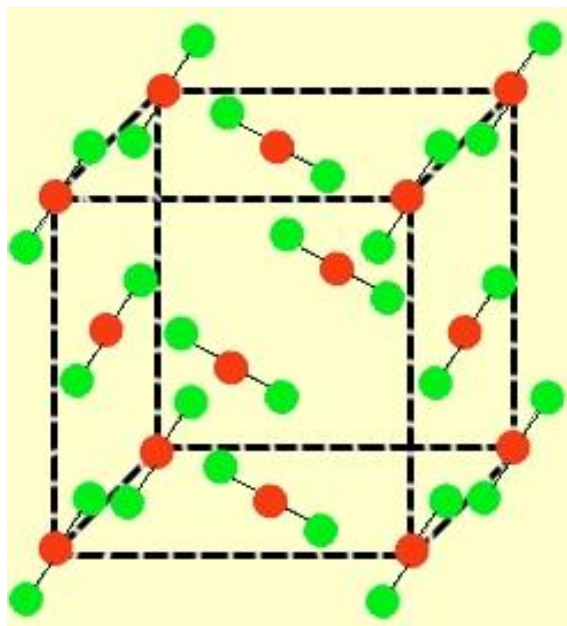


名贵的金刚石  
熔点 3849K！



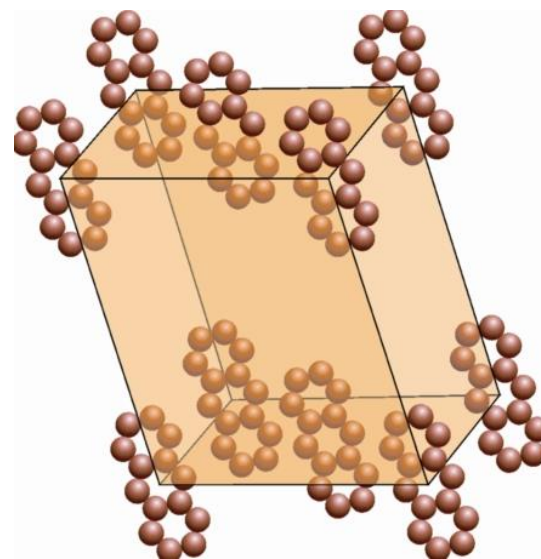
金刚石中碳原子采取  $sp^3$  杂化，互相以  $sp^3$  杂化轨道重叠成共价键，形成包括整个晶体的大分子

### 3. 分子晶体



CO<sub>2</sub>晶体结构

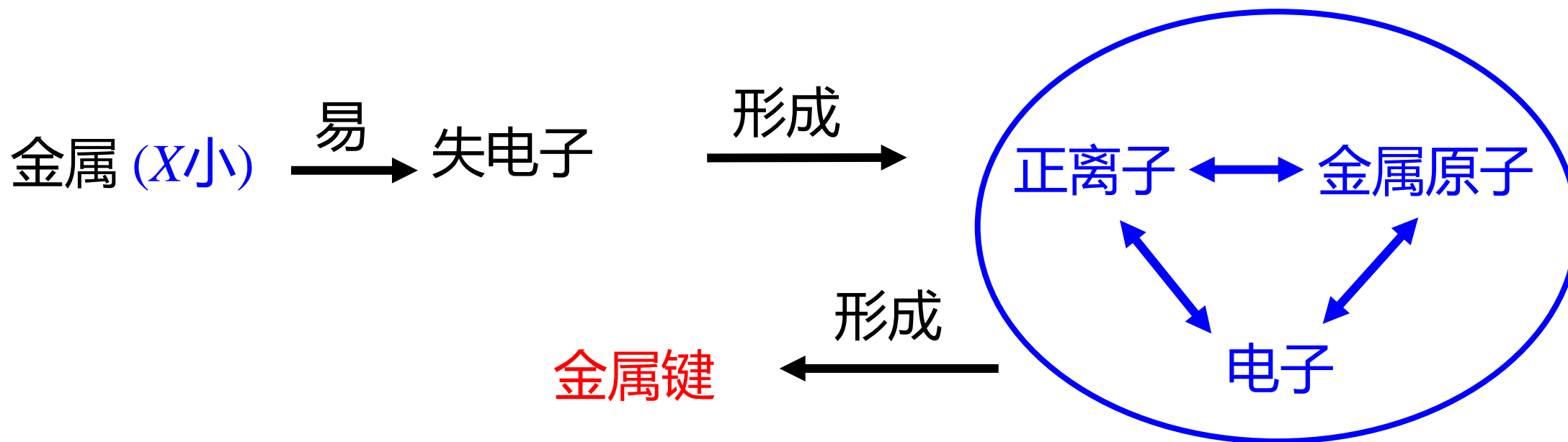
- ✎ 结点被分子占据
- ✎ 分子通过分子间力相结合
- ✎ 熔点低、硬度低、不易导电
- ✎ 大多数共价型非金属单质和化合物

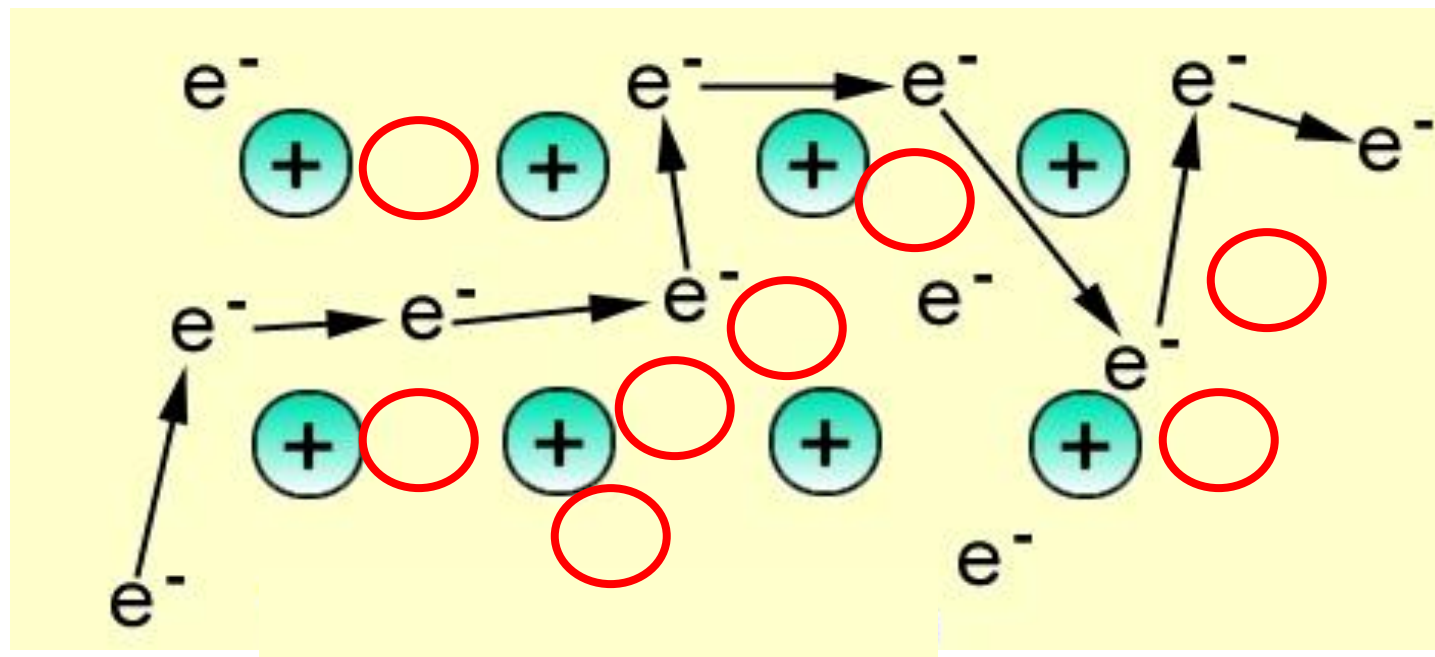


萘分子晶体结构

## 4. 金属晶体

金属键是一种特殊的共价键（**改性共价键**）：晶体中金属原子和离子共享的电子不属于某几个原子，而是属于整个晶体，是**非定域的自由电子**。





“金属原子和离子浸泡在电子的海洋中”

在金属晶体中, 由于自由电子的存在和金属的紧密堆积结构, 使金属具有

- (1) 金属能导电, 有电阻
- (2) 金属有导热性
- (3) 优良的机械加工性能(延展性)
- (4) 金属光泽

金属可以吸收波长范围极广的光, 并重新反射出, 故金属晶体不透明, 且有金属光泽

不足：不能解释不同固体导电能力的不同

## 6.4 晶体结构

### 6.4.1 晶体的基本类型

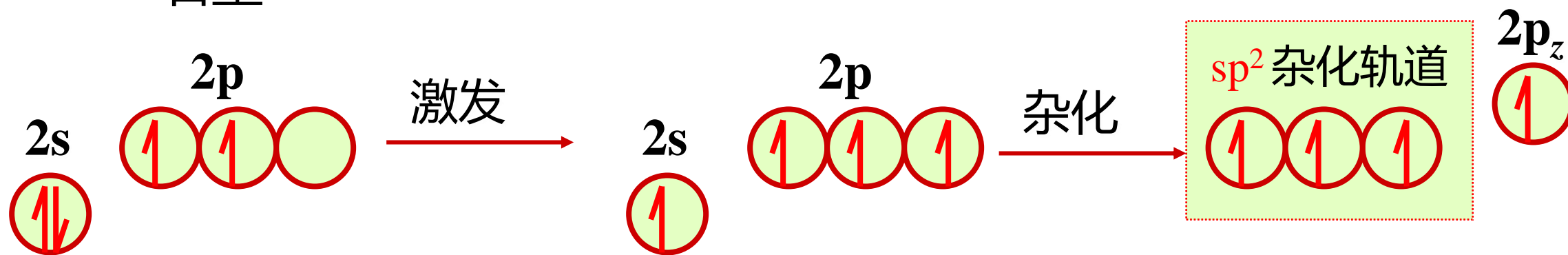
### 6.4.2 混合型晶体

### 6.4.3 离子的极化

## 6.4.2 混合型晶体

混合型晶体：晶格结点间包含两种以上作用力类型

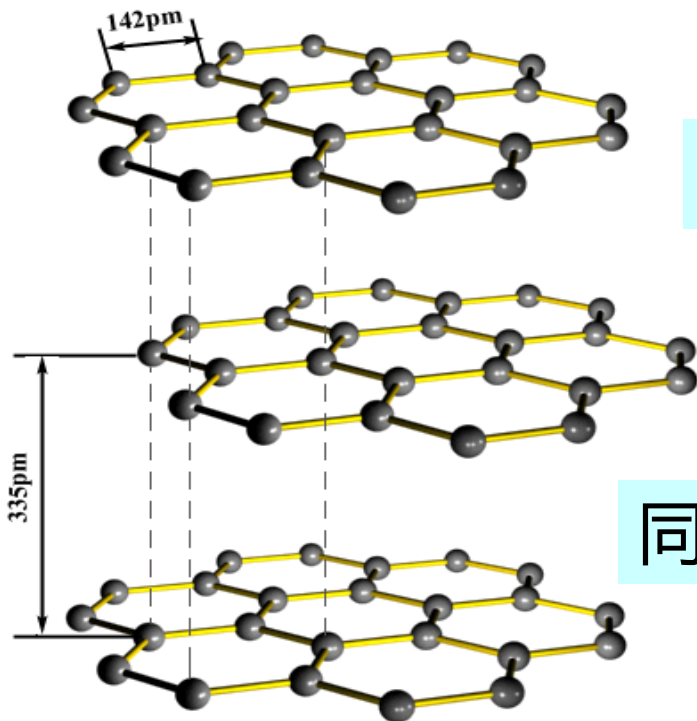
石墨



C 原子



# 混合型晶体



石墨层状晶体  
结构示意图

层内碳原子以共价键结合形成正六边形网状结构

良好的化学稳定性

同一平面上的 C 原子用未杂化的  $2p_z$  轨道形成一个大 $\pi$ 键

具有金属光泽，良好的导电性

相邻碳原子平面间通过分子间力连接

层与层间容易滑动和断裂,具有润滑性能

