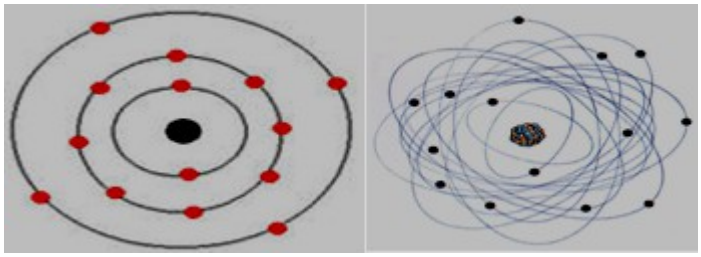
第六章　原子结构和分子结构

第一节　原子与离子的电子排布

原子由原子核和电子组成，**原子核由质子和中子组成**，核外电子绕原子核高速旋转。



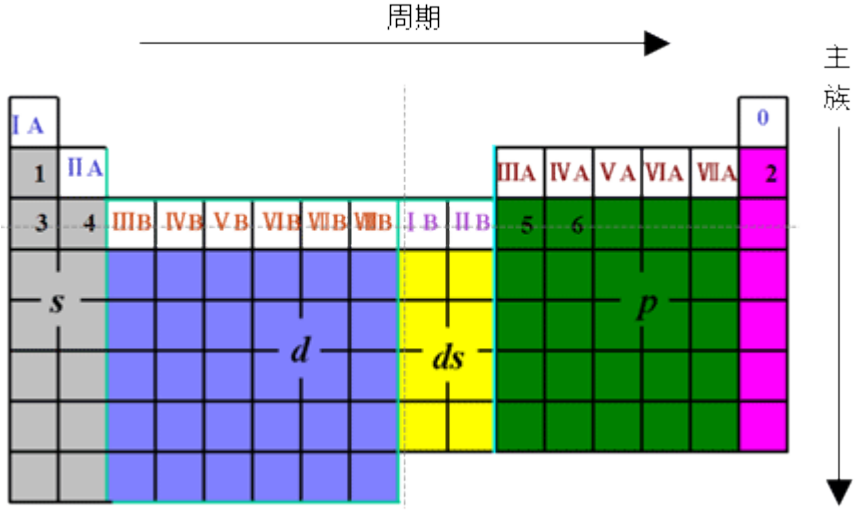
元素的不同就在于**质子数的不同**。

原子的质子数等于电子数。

而化学性质和核外电子排布情况决定的，因为化学反应的实质就是核外电子的得失。

根据质子数的个数，依次编号，标示以H，He，Li，Be，B.....，于是有了周期表。

第二节　元素周期表



第三节　化学键

化学键：分子中直接相邻的两个或多个原子之间的强相互作用，称为化学键。

按成键的方式不同，化学键可分为三种基本类型：

1. 离子键
2. 共价键
3. 金属键

离子键是由原子得失电子后，生成的正负离子之间靠静电作用形成的化学键。

共价键是由分子或晶体里原子间通过共用电子对所形成的化学键。

金属键是由金属晶体中，依靠共用一些能够流动的自由电子使金属原子或离子结合在一起形成的化学键。

离子键：$Na^{+}Cl^{-}$，$Ca^{2+}O^{2-}$

共价健：H-H，H-Cl，

N　N，H_3C-CH_3，

$H_2C=CH_2$，HC　CH

金属键：Na，Mg，Al，K，Ca，

Fe，Cu...

一、化学键参数（Bond parameters）

键能（Bond energy，B.E.）

键级（Bond order，分子轨道法MO ）

键长（Bond length）

键角（Bond angle）

键极性 （Bond polarity）

1.键能 （Bond Energy，B.E.）

在标准状态及在298 K，把1mol理想气体AB拆开，成为理想气体A和B过程的焓变，称为AB键的键能。（实质上是AB键的离解能）

AB（g,1×10^5Pa）→A（g,1×10^5Pa）+B（g,1×10^5Pa）

B.E.= △rHm ⊘（298 K）

B.E.↑，键强度↑

2.键级（Bond order）

键级 = 分子中两原子间共享电子对的数目

例如：H_3C-CH_3　　键级=1

$H_2C=CH_2$　　键级=2

HC　CH　　键级=3

3.键长（Bond Length）

即分子内成键两原子核之间的平衡距离。

同一类型的键：B.E.↑，则键级↑，键长↓。

分 子	H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	HCoCH
C-C键能/kJ mol^{-1}	376	720	964
键级	1	2	3
键长/pm	154	135	121

4.键角（Bond angle）

即分子内有共同原子的两个化学键之间的夹角。

例：CO_2 O=C=O　键角=180°

H_2O　键角=104.5°

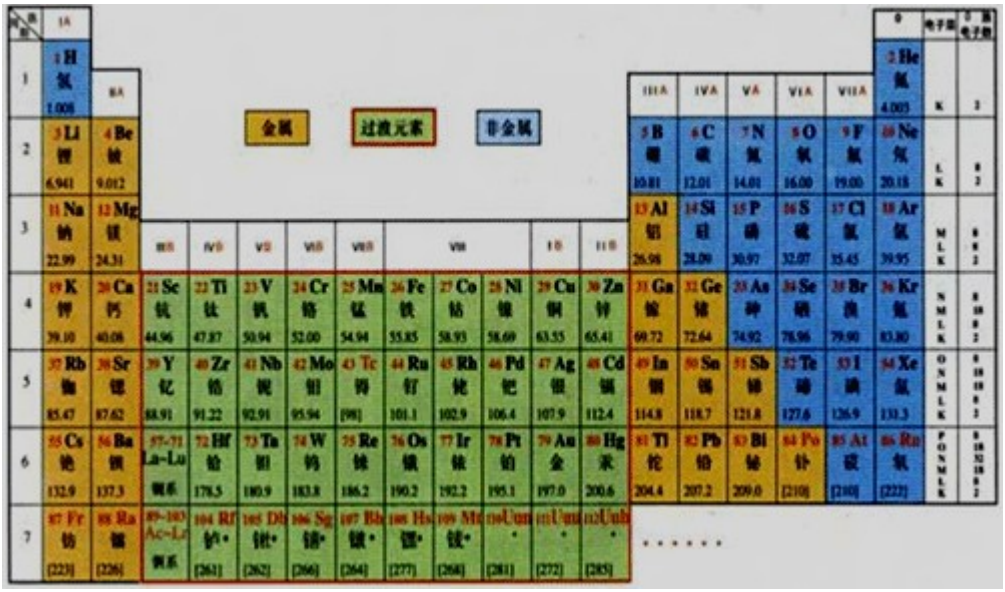
CH_4　键角=109° 28′

H_2　键角=180°

5.键的极性

键的极性是由于成键原子的电负性不同引起的。当成键原子的电负性相同时，核间的电子云密集区域在核间的中间位置，两个原子核正电核所形成的正电荷重心和成键电子对的负电核重心恰好重合，这样的共价键称为非极性共价键。如H_2、O_2、N_2、Cl_2 分子中的共价键就是非极性共价键。当成键原子的电负性不同时，核间的电子云密集区域偏向电负性较大的原子一端，使之带部分负电核，而电负性较小的原子一端则带有

正电核，键的正电核重心与负电荷重心不重合，这样的共价键称为极性共价键。如 HCl、HBr 等。



共价键 { 非极性共价键　例如：H_2、O_2、Cl_2。
　　极性共价键　例如：HCl、HBr、HI。

H_2　　HI、HBr、HCl、HF　　NaF

非极性键　　键的极性依次增强　　离子键

二、离子键

德国 Kossel 提出“离子键理论”。

$Na \rightarrow Na^+ + e$

$Cl + e \rightarrow Cl^-$

$Na + Cl \rightarrow Na^+ Cl^-$　（静电引力）

离子化合物

离子键：

由正、负离子依靠静电引力结合的化学键。

1. 离子键特点：

（一）无方向性；

（二）不饱和性

一个离子周围最紧密相邻的异号离子的数目，称为“配位数”，主要取决于离子半径比 r^+/r^-。

例：NaCl 晶体　Na^+：C.N.＝6；　Cl^-：　C.N.＝6

（C.N. — Coordination Number，配位数）

但较远的异号离子，也受吸引，尽管引力较小。

2. 离子键的强度

——用晶格能（Lattice Energy, U）表示。

（通常不用“键能”表示）。

U ↑，离子键强度↑

晶格能定义

——互相远离的气态正、负离子结合生成 1mol 离子晶体的过程所释放的能量的相反数。

例：Na^+（g）+ Cl^-（g）=NaCl（s）

则晶格能定义为：$U = -\triangle_r H_m \varnothing$　　（7.1）

U（NaCl）= $-\triangle_r H_m \varnothing = +776\ kJ.mol^{-1}$

简写为：$U \propto Z^+Z^- / r_0$

r_o—正负离子平衡距离（pm）

Z^+、Z^-—正负离子电荷绝对值；

思考题：

对NaCl、NaF、CaO、MgO晶体，它们的离子键键能大小排列顺序是？

答案：

MgO ＞ CaO ＞ NaF ＞ NaCl

三、共价键

1.共价键的本质

Heitler和London用量子力学方法处理2个H原子形成H_2分子过程，得到H_2能量随核间距变化的图象。

在平衡距离RO处形成稳定的H_2分子。

共价键的本质：两原子互相接近时，由于原子轨道重叠，两原子共用自旋相反的电子对，使体系能量降低，而形成化学键（共价健）。

2.价键理论的基本要点

把对氢分子的研究结果推广到其他双原子分子和多原子分子，便可归纳出现代价键理论的要点：

①自旋相反的未成对电子的原子相互接近时，可形成稳定的共价键。若原子中没有未成对电子，一般不能形成共价键。

②共价键数目取决于原子中未成对电子的数目。

③两原子成键时，若双方原子轨道重叠越多，成键能力越强，所形成的共价键越牢固。这称为轨道最大重叠原理。

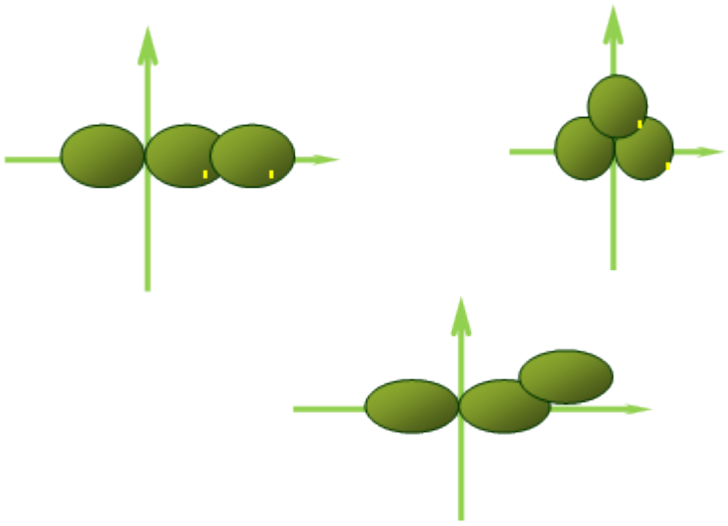
④若成键时，仅由一方单独提供孤电子对，另一方提供空轨道，这样形成的共价键称为配位共价键，简称配位键。

3.共价键的特征

①饱和性

②方向性

共价键的方向示意图：



第四节　分子间作用力

一、分子的极性

根据分子中正、负电荷重心是否重合，可将分子分为极性分子和非极性分子：

正、负电荷重心相重合的分子是非极性分子；

正、负电荷重心不相重合的分子是极性分子。

对于双原子分子，分子的极性与键的极性是一致的。

对于多原子分子，由非极性共价键构成的多原子分子仍是非极性分子。由极性共价键构成的多原子分子是否是极性分子则决定与分子的空间构型能否使键的极性相互抵消。

如：CO_2、$BeCl_2$、CH_4、CCl_4是非极性分子。而H_2O、NH_3是极性分子。

诱导偶极矩的大小与外电场的强度成正比。

分子的极化不仅在外电场的作用下产生，分子间相互作用时也可发生，这正是分子间存在相互作用力的重要原因。

排列下列作用力大小顺序：

极性分子之间的作用力

极性分子与非极性分子之间

非极性分子之间

思考题：

下列溶剂中极性最弱的是

A. 乙醇

B. 甲醇

C. 丙酮

D. 乙酸乙酯

E. 正丁醇

[答疑编号 700837206201]

【正确答案】D

二、分子间作用力

分子间存在着一种只有化学键的1/10到1/100的弱的作用力，它最早由荷兰物理学家Van der Waals提出，故称Van der Waals力。这种力对物质的物理性质如沸点、溶解度、表面张力等有重要影响。按作用力产生的原因和特性，这种力可分为取向力、诱导力和色散力三种。

1.取向力

由永久偶极的取向而产生的分子间吸引力称为取向力。

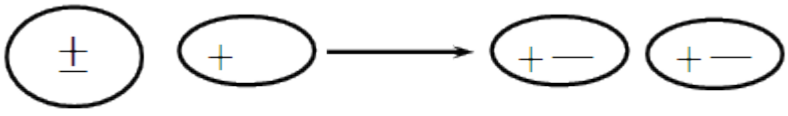
取向力发生在极性分子和极性分子之间。

两个极性分子相互作用示意图

2.诱导力

由极性分子永久偶极与非极性分子所产生的诱导偶极之间的相互作用力称为诱导力。

诱导力发生在极性分子和非极性分子之间以及极性分子和极性分子之间。

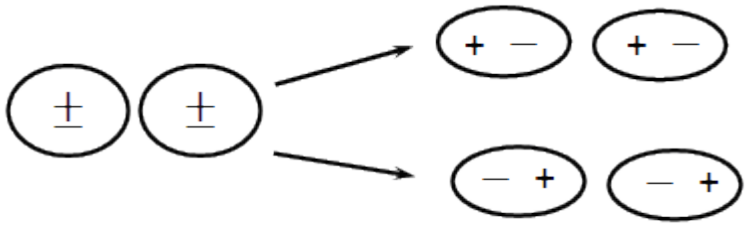


极性分子和非极性分子相互作用示意图

3.色散力

由瞬间偶极而产生的分子间相互作用力称为色散力。

色散力存在于各种分子之间。



色散力示意图

4.氢键（hydrogen bond）

氢键是由于与电负性极强的元素相结合的氢原子和另一分子中电负性极强的原子间所产生的引力而形成的。

分子形成氢键必须具备两个基本条件：

1）分子中必须有一个与电负性很强的元素形成强极性键的氢原子。

2）分子中必须有带孤电子对、电负性大、原子半径小的元素（F、O、N）。

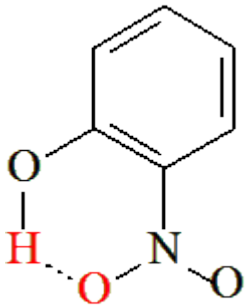
氢键通常可用X-H…Y表示，X和Y可相同也可不相同。

氢键有两种类型：

分子间氢键；分子内氢键。

相同分子之间或不同分子之间形成的氢键称为分子间氢键。

同一分子内形成的氢键称为分子内氢键。



氢键键能的大小：

共价键＞氢键＞分子间力

氢键对物质性质的影响：

氢键对物质性质的熔点和沸点、溶解度、密度、粘度等均有影响。

氢键使物质的熔点和沸点升高。

若溶质和溶剂间能形成氢键，可使溶解度加大。若溶质分子形成分子内氢键，则在极性溶剂内溶解度减小，而在非极性溶剂中溶解度增大。

思考题：

能与水互溶的溶剂是

A. 正丁醇

B. 石油醚

C. 氯仿

D. 丙酮

E. 苯

[答疑编号 700837206202]

【正确答案】D

哪个是药物与受体间的不可逆的结合力

A. 离子键

B. 共价键

C. 氢键

D. 离子偶极

E. 范德华力

[答疑编号 700837206203]

【正确答案】B

分离汉防己甲素和汉防己乙素，主要是利用二者

A. 氮原子的杂化方式不同

B. 在碳酸氢钠溶液中的溶解度不同

C. 盐酸盐的溶解度不同

D.极性的大小不同
E.分子内氢键的不同
[答疑编号700837206204]

【正确答案】D

思考题：
A.小檗碱
B.麻黄碱
C.伪麻黄碱
D.东莨菪碱
E.山莨菪碱
1.其共轭酸因分子内氢键而稳定的是
[答疑编号700837206205]

【正确答案】C

2.其草酸盐不溶于水的是
[答疑编号700837206206]

【正确答案】B

3.其分子结构中具有氧环的是
[答疑编号700837206207]

【正确答案】D