

上节回顾

■6.1引言

■6.2原子结构

- 量子力学的提出
- 原子中电子运动状态的描述
- 氢原子波函数和电子云图
- 量子数 n 、 l 、 m
- 多电子原子结构和元素周期表

■6.3原子光谱

第七章

分子结构与晶体结构

7.1. 化学键

化学键

化学键：分子内部原子之间强烈的相互作用

分子：保持物质基本化学性质的最小单元

1649年，金刚石的消失 → 问题的提出

1776年，拉瓦锡的石灰水实验 → 定性的解答

1797年，特南的对比实验 → 定量的解答

1955年，石墨的转化实验 → 有力的证实

7.2

离子键和离子化合物

离子键

离子键：正负离子之间的强烈的静电作用

离子键化合物：一般由电负性差异大的元素组成

- 熔点比较高，如NaCl、CaF₂
- 无方向性和饱和性 NaCl(配位数6)、CsCl(配位数8)
- 无法划分单个分子
- 重要的离子化合物：

Al(OH)₃, AgNO₃, KI, (NH₄)₃PO₄, Pb₃O₄, ZnO, ZnS

Q：离子化合物中只存在离子键？

7.3

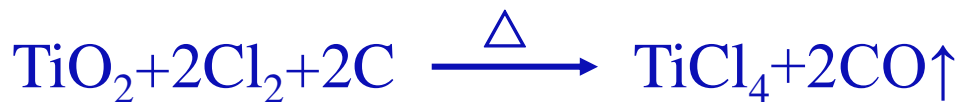
共价键与共价化合物

共价键与共价化合物

共价化合物：一般是由电负性差异较小的元素组成的化合物

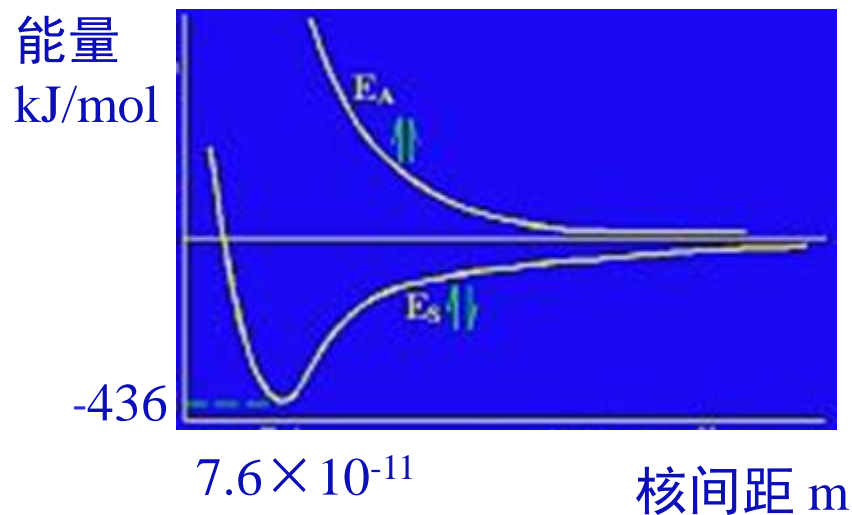
- 熔点**比较低**
- 有方向性和**饱和性**
- 可以划分单个分子
- 价键理论
- 分子轨道理论
- 配位场理论

Q: 为什么以下反应可以实现提纯钛的目的?



价键理论

德国化学家海特勒（Heitler）和伦敦（London）
近似求解H₂分子轨道



价键理论的基本要点

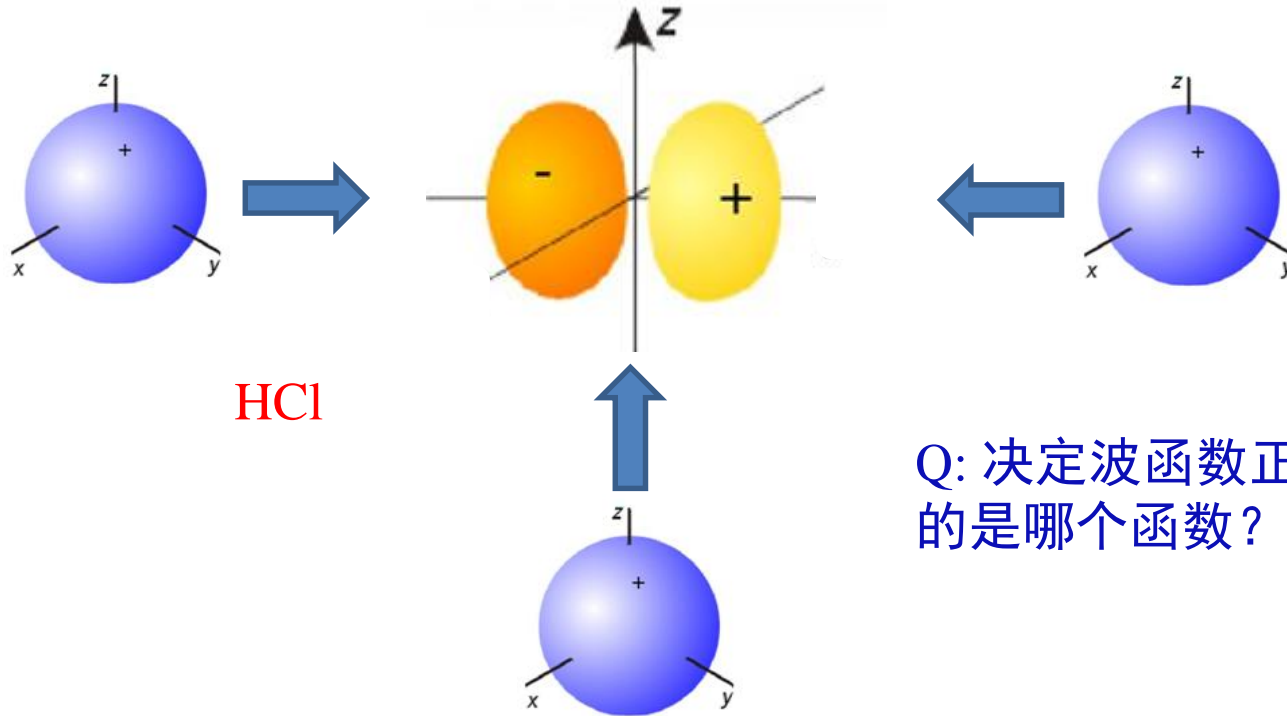
● 自旋相反的未成对电子

➡ 饱和性

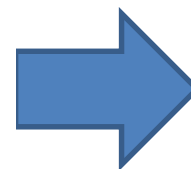
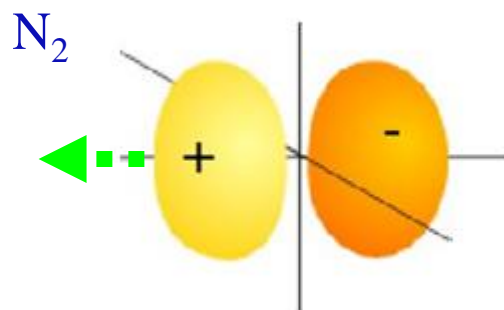
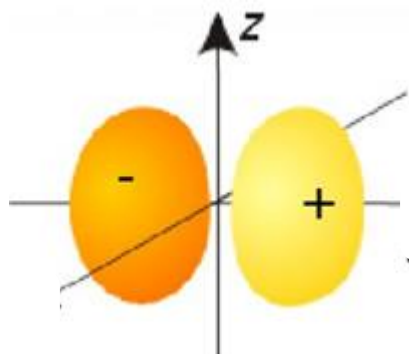
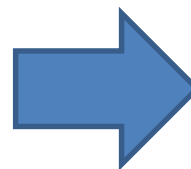
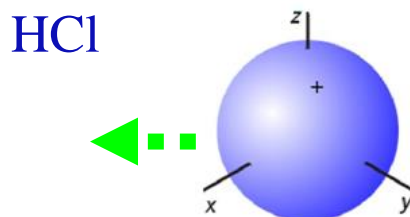
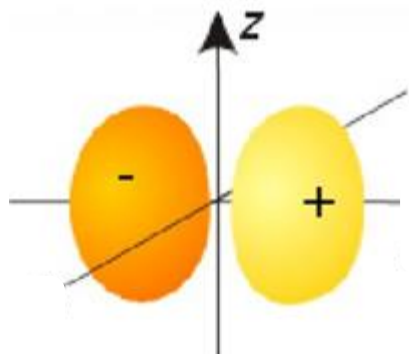
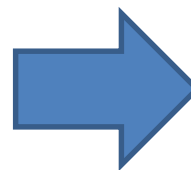
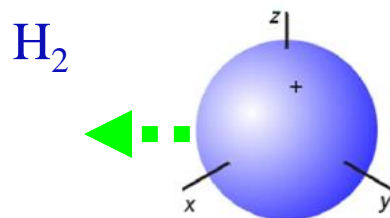
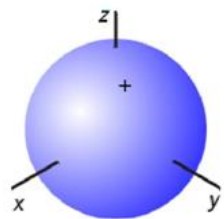
● 电子配对后不再与其它电子配对

● 原子轨道最大重叠

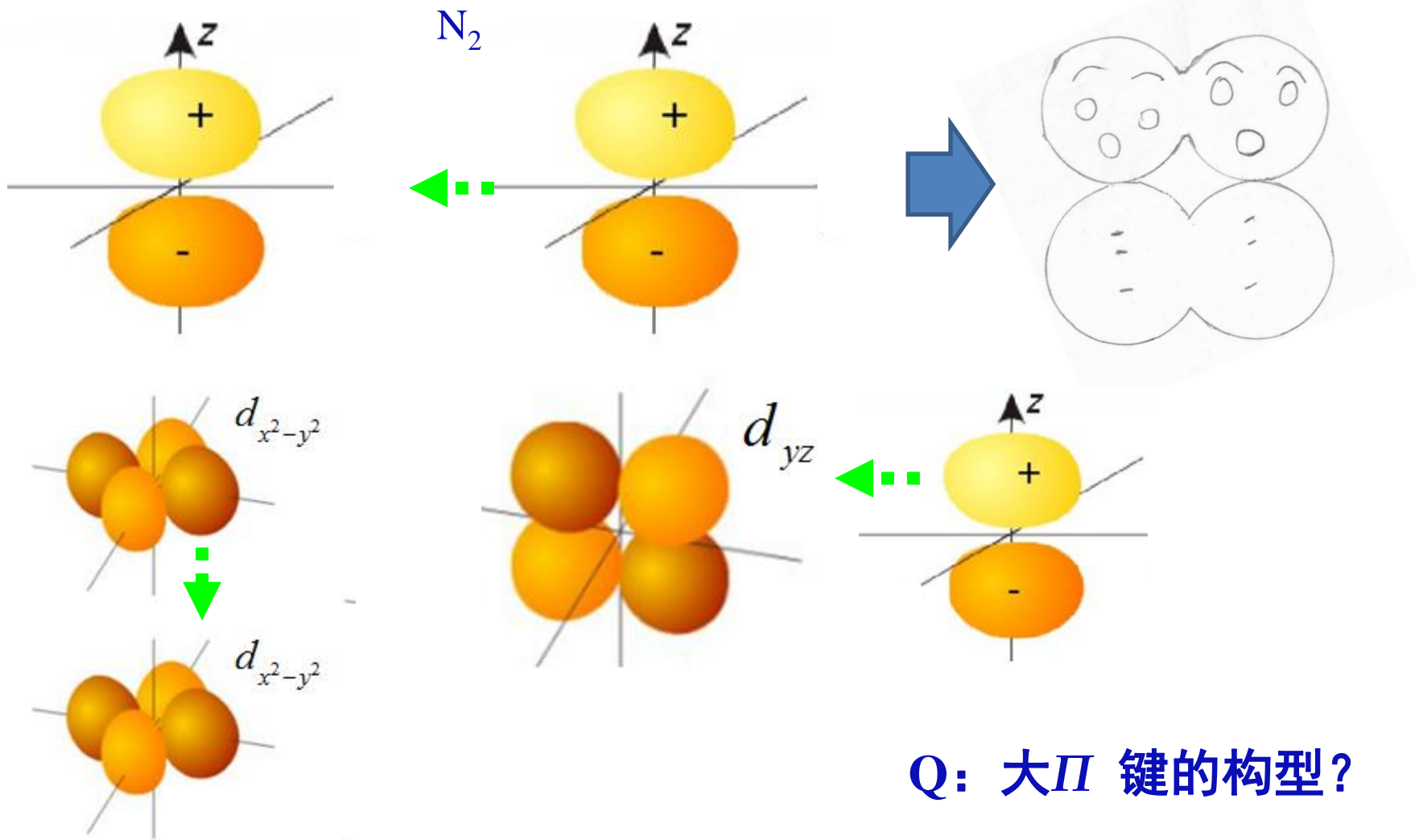
➡ 方向性



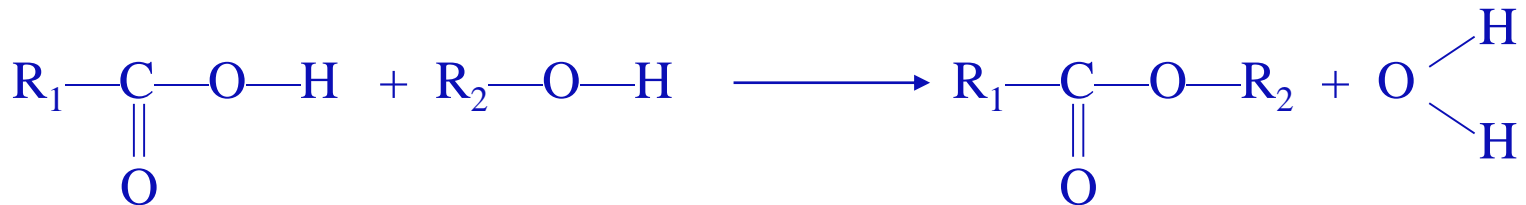
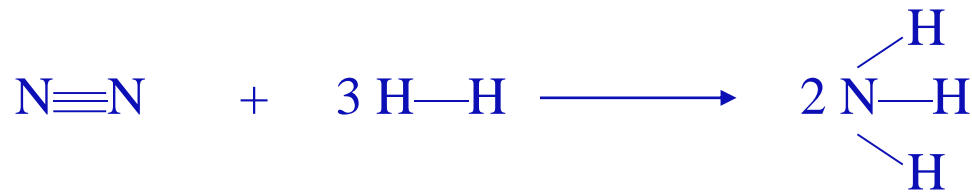
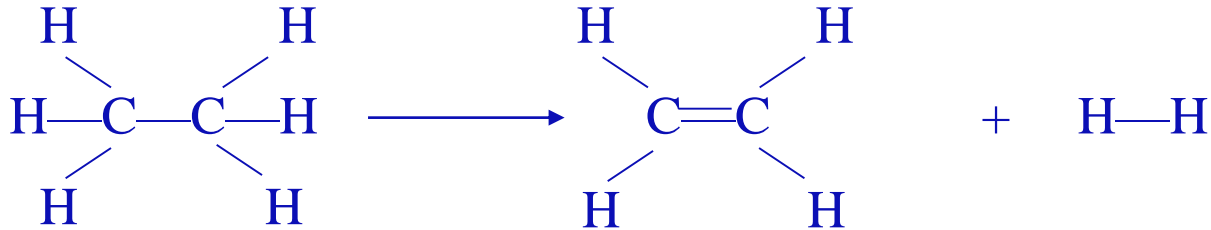
共价键的类型 σ



共价键的类型 π , δ



化学反应中共价键的转变



键能

共价键：键能

金属键：内聚能

离子键：晶格能

键能：在298 K和100 kPa条件下将1 mol气态分子A-B拆开成为气态原子A和B所需的能量称为A-B键能

●键能越大分子越稳定

●平均值

C—C: 331 kJ/mol

C=C: 620 kJ/mol

C≡C: 812 kJ/mol

289

192

N—N: 159 kJ/mol

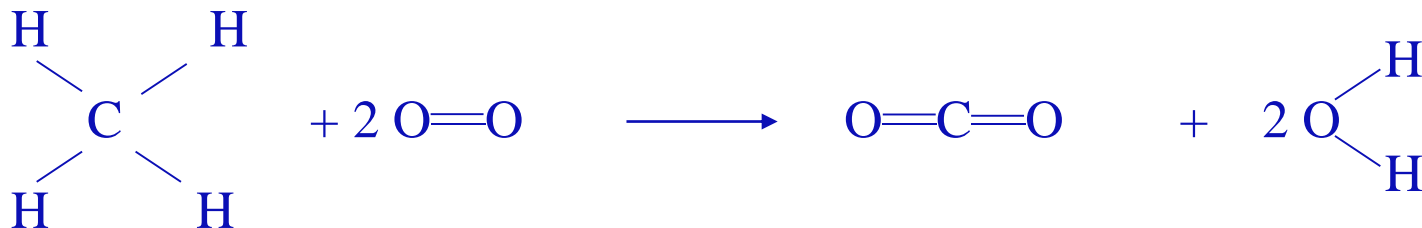
N=N: 419 kJ/mol

N≡N: 945 kJ/mol

260

526

键能与化学反应热



$$415 \times 4 = 1660 \text{ kJ}$$

$$798 \times 2 = 1596 \text{ kJ}$$

$$498 \times 2 = 996 \text{ kJ}$$

$$465 \times 4 = 1860 \text{ kJ}$$

吸收能量

释放能量

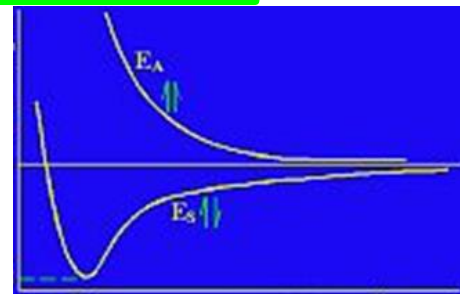
估算：摩尔焓变=?

$$\text{释放能量} - \text{吸收能量} = 1596 + 1860 - 1660 - 996 = 800 \text{ kJ}$$

键长和键角

键长：分子中成键的两原子核间的平衡距离

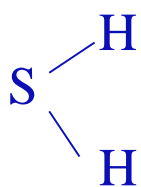
键长越大，键能越小？



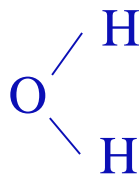
$$7.6 \times 10^{-11} \text{m}$$

共价键	H-H	H-F	H-Cl	H-Br	H-I	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I	C-C	C=C	C≡C
键长/pm	76	92	127	141	161	141	199	228	267	154	134	120

键角：分子中相邻两键之间的夹角



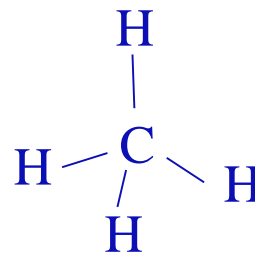
93



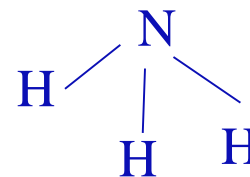
104°40'



180



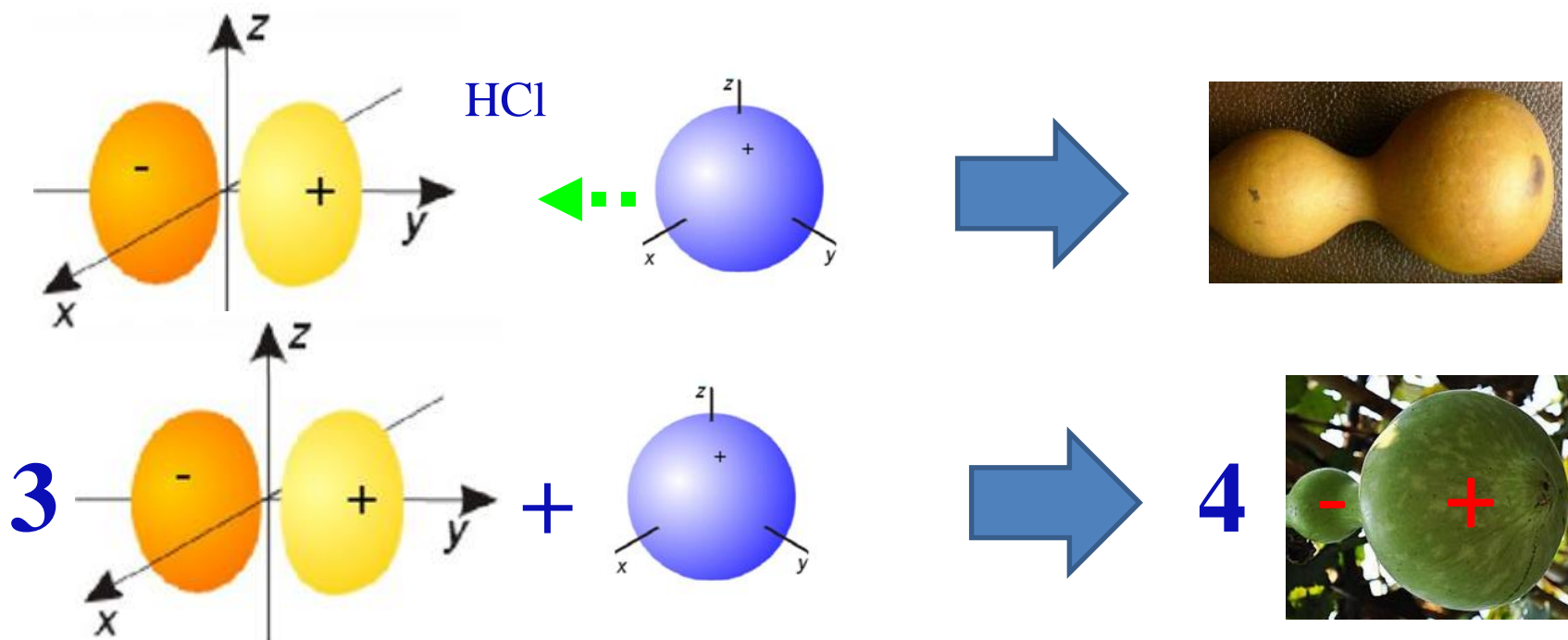
109°28'



107

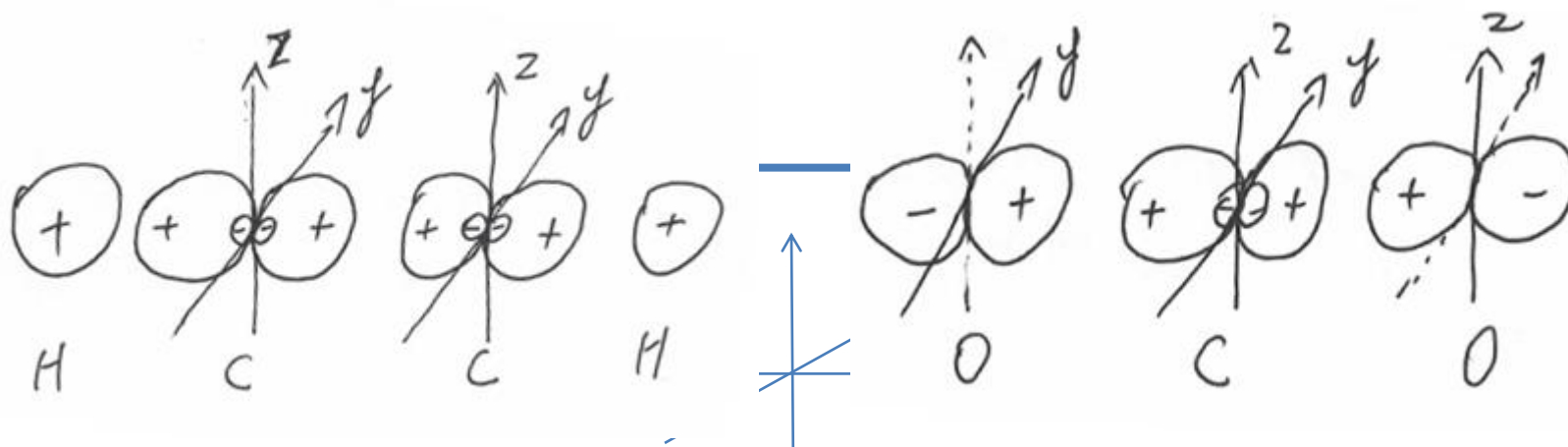
杂化轨道理论

杂化：同一原子中能量相近的不同类型原子轨道经过混杂平均化，组合出同等数目的新原子轨道（1931年鲍林、斯莱特）



sp杂化

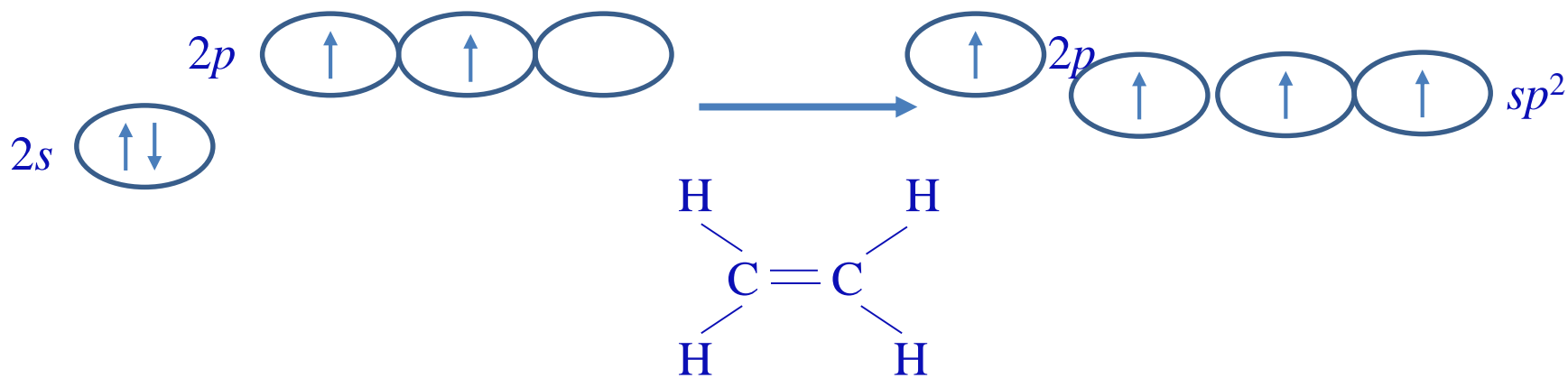
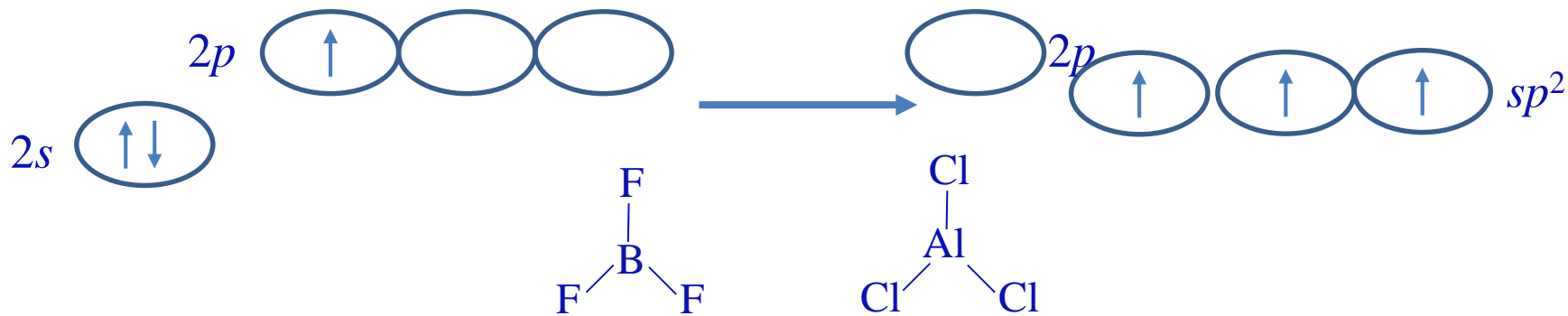
sp杂化: C_2H_2 , CO_2 , $HgCl_2$, $BeCl_2$



Q: Hg_2Cl_2 的杂化方式与分子结构

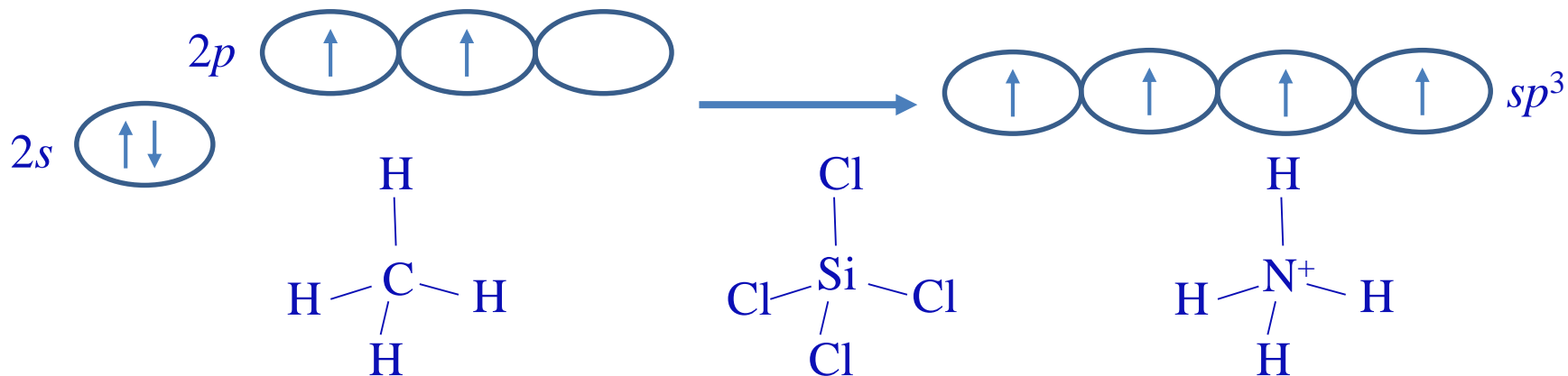
sp^2 杂化

sp^2 杂化: BF_3 , AlCl_3 , C_2H_4

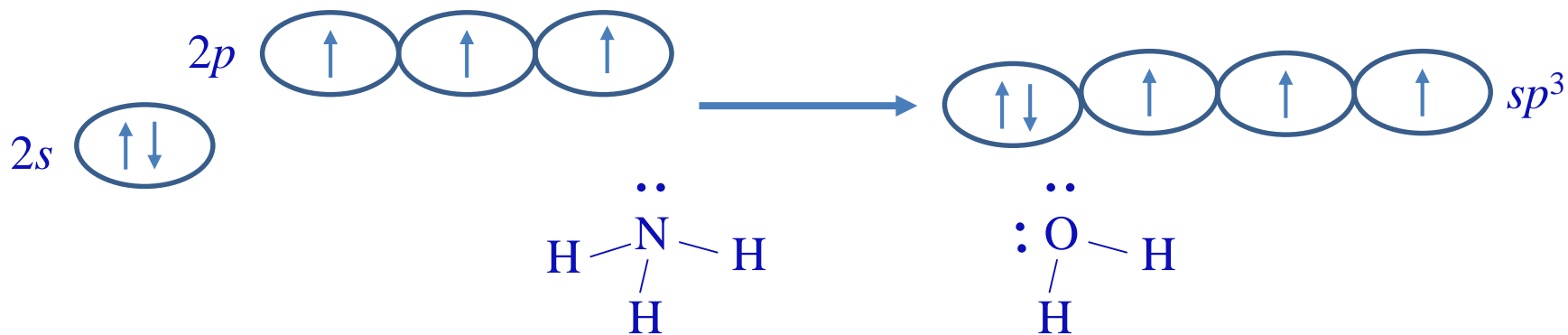


sp^3 杂化

sp^3 杂化: CH_4 , SiCl_4 , NH_4^+



NH_3 , H_2O



价层电子对互斥理论

Valence shell electron pair repulsion: VSEPR

多原子共价分子中，中心原子的价层电子对互相排斥，尽可能远离，使排斥力最小，分子最稳定。

●价电子：化学反应中参与化学键形成的电子

●主族元素：外层电子数=价电子数=最高氧化数

●副族元素： $(n-1)d^a ns^b$

□I B、II B： $a+b = 11, 12$ ；氧化数一般为1, 2 ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$)

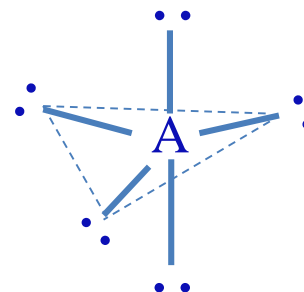
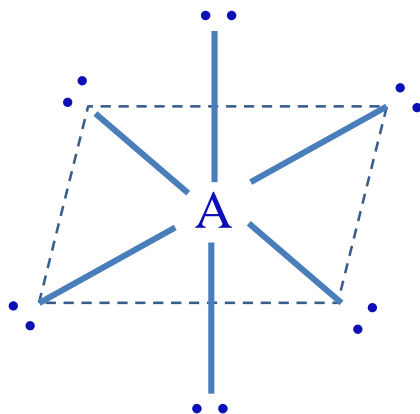
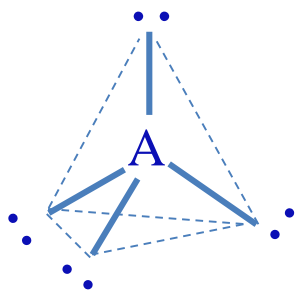
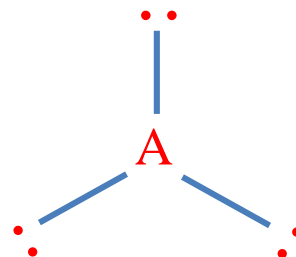
□III B~VII B： $a+b = 3\sim 7$ ；最高氧化数为3~7

□VIII： $a+b = 8\sim 10$ ；最高氧化数为8（钌Ru、锇Os）

价层电子对互斥理论

Valence shell electron pair repulsion: VSEPR

多原子共价分子中，中心原子的价层电子对互相排斥，尽可能远离，使排斥力最小，分子最稳定。



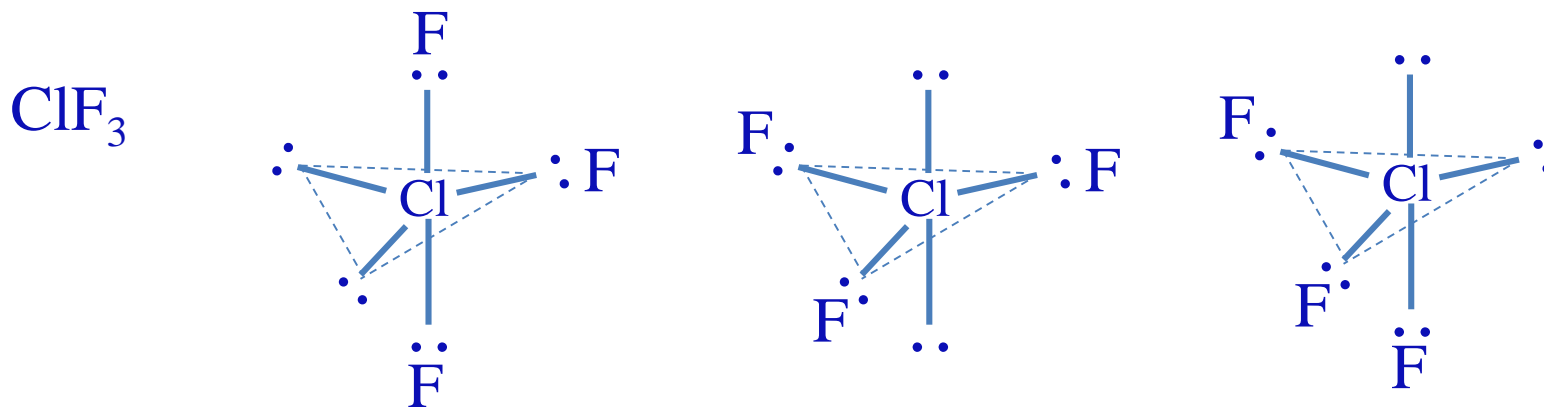
价层电子对数

- 无论单键、双键、三键均视作一对价电子？一个方向！
- 孤对电子对数 = (中心原子价电子数 - 配位原子价数和) / 2
- 正负离子所带 (失去) 电子需要计入
- 不足一对视作一对

CH₄, CO₂, SO₂, NO₃⁻, NH₄⁺, BeCl₂, H₂O, NO₂

电子互斥:

孤对电子之间 > 孤对电子和成键电子之间 > 成键电子之间



各种分子的空间构型

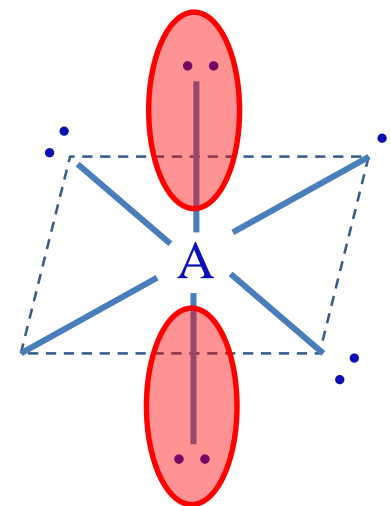
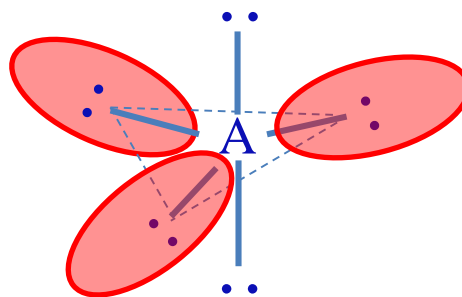
CO_2

BF_3 , SO_2

CH_4 , NH_3 , H_2O

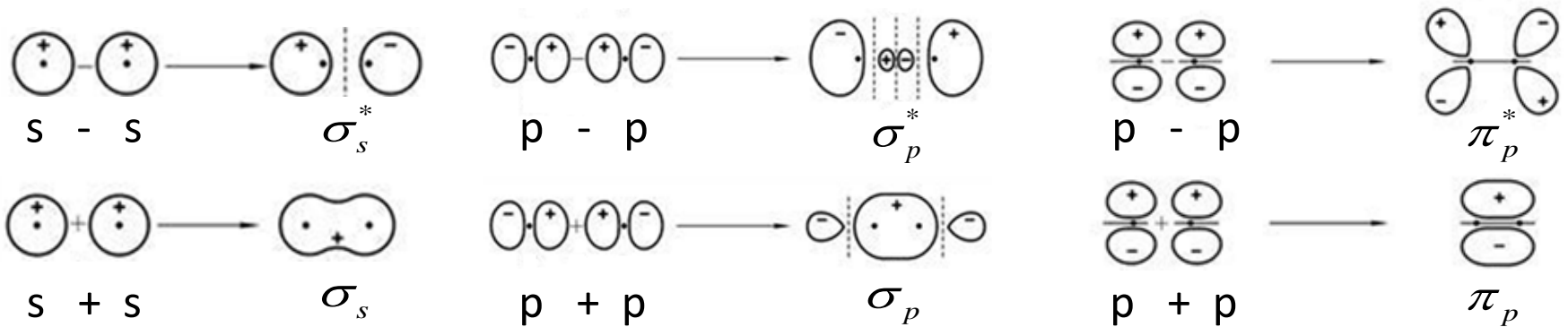
PCl_5 , TeCl_4 , ClF_3 , XeF_2

SF_6 , IF_5 , XeF_4



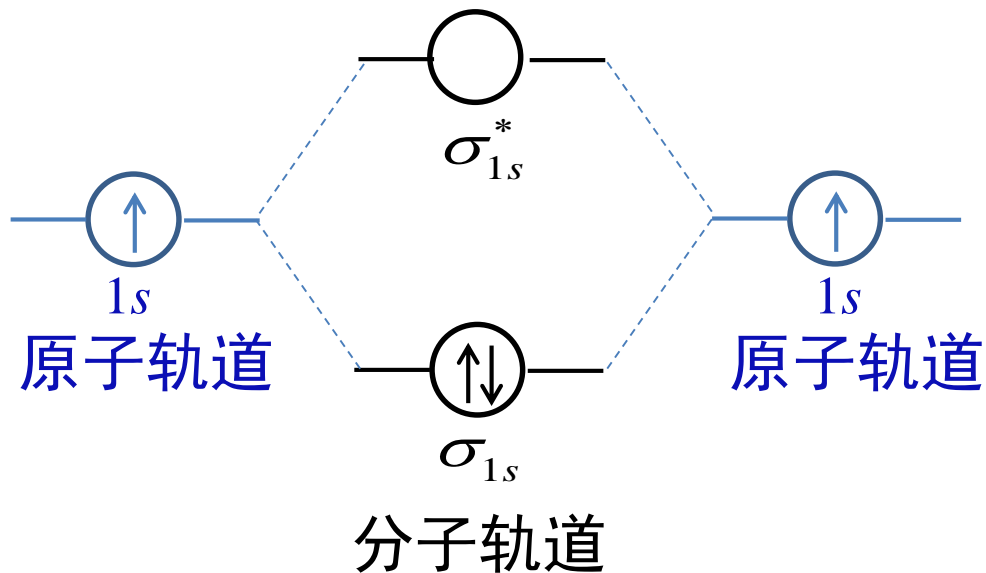
分子轨道理论

- O₂分子的**顺磁性**? 磁矩 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$
- 1927年，德国化学家海特勒和伦敦近似求解H₂分子轨道
- 1932年，募利肯与洪德等人创立分子轨道理论
- 分子中电子的运动状态可以由分子波函数（MO）描述
- MO可由原子波函数组合形成，数量不变
- 符合能量近似、最大重叠和对称性匹配原则



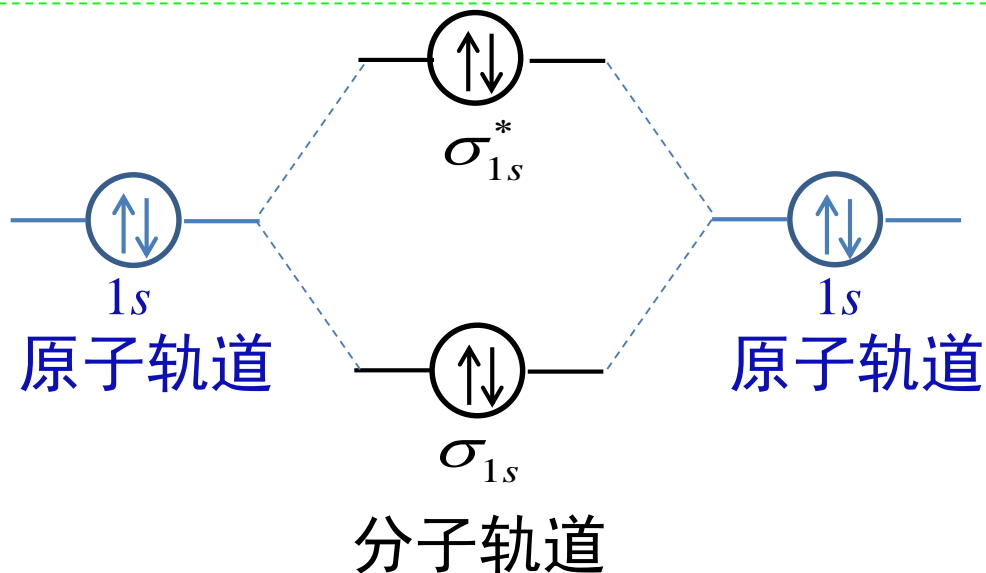
同核双原子分子轨道

H₂



- 能量最低
- 泡利不相容
- 洪德规则

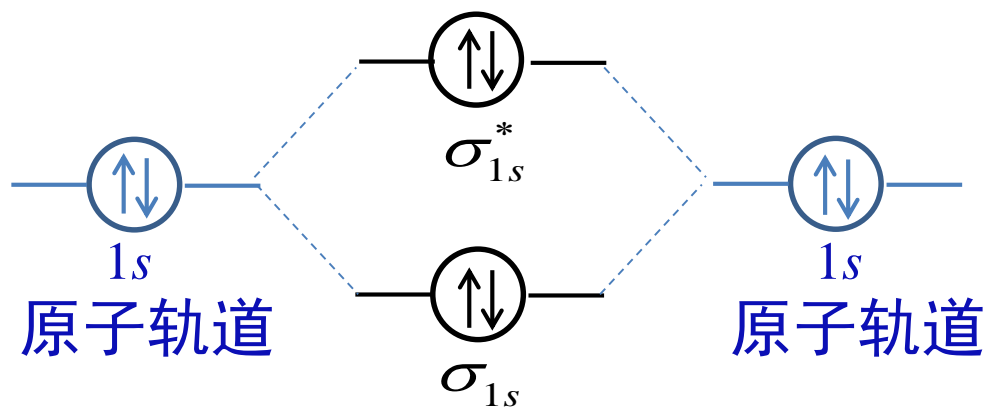
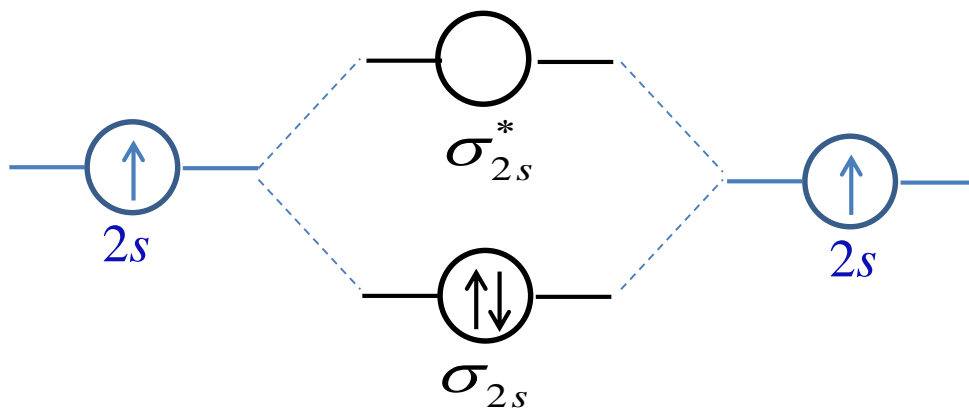
He₂



同核双原子分子轨道

Li_2

$[\text{KK}(\sigma_{2s})^2]$



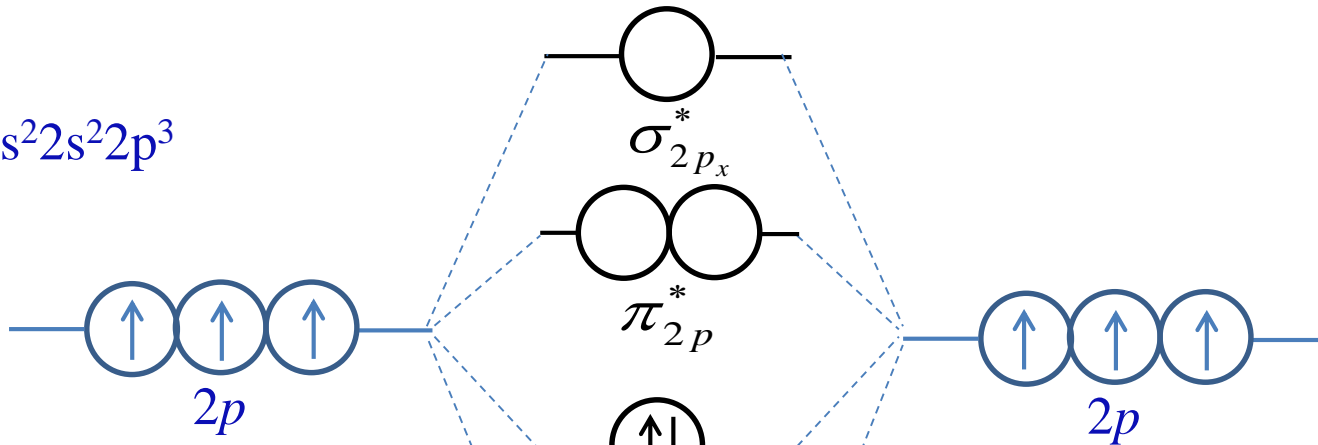
原子轨道

原子轨道

分子轨道

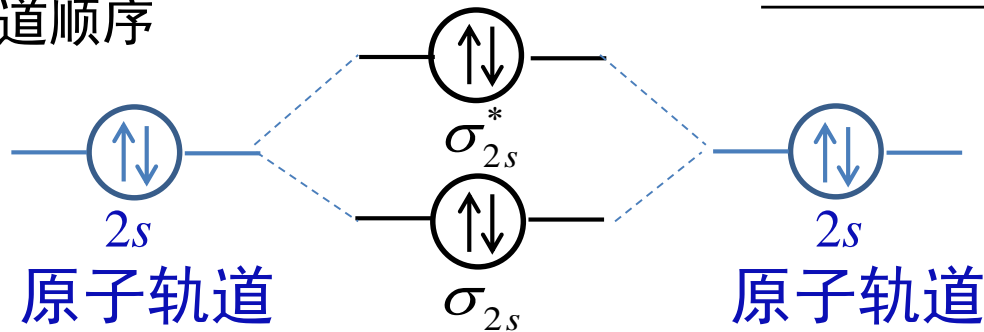
同核双原子分子轨道

N_2 $1s^2 2s^2 2p^3$



$$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$$

B_2, C_2, N_2 的分子轨道顺序



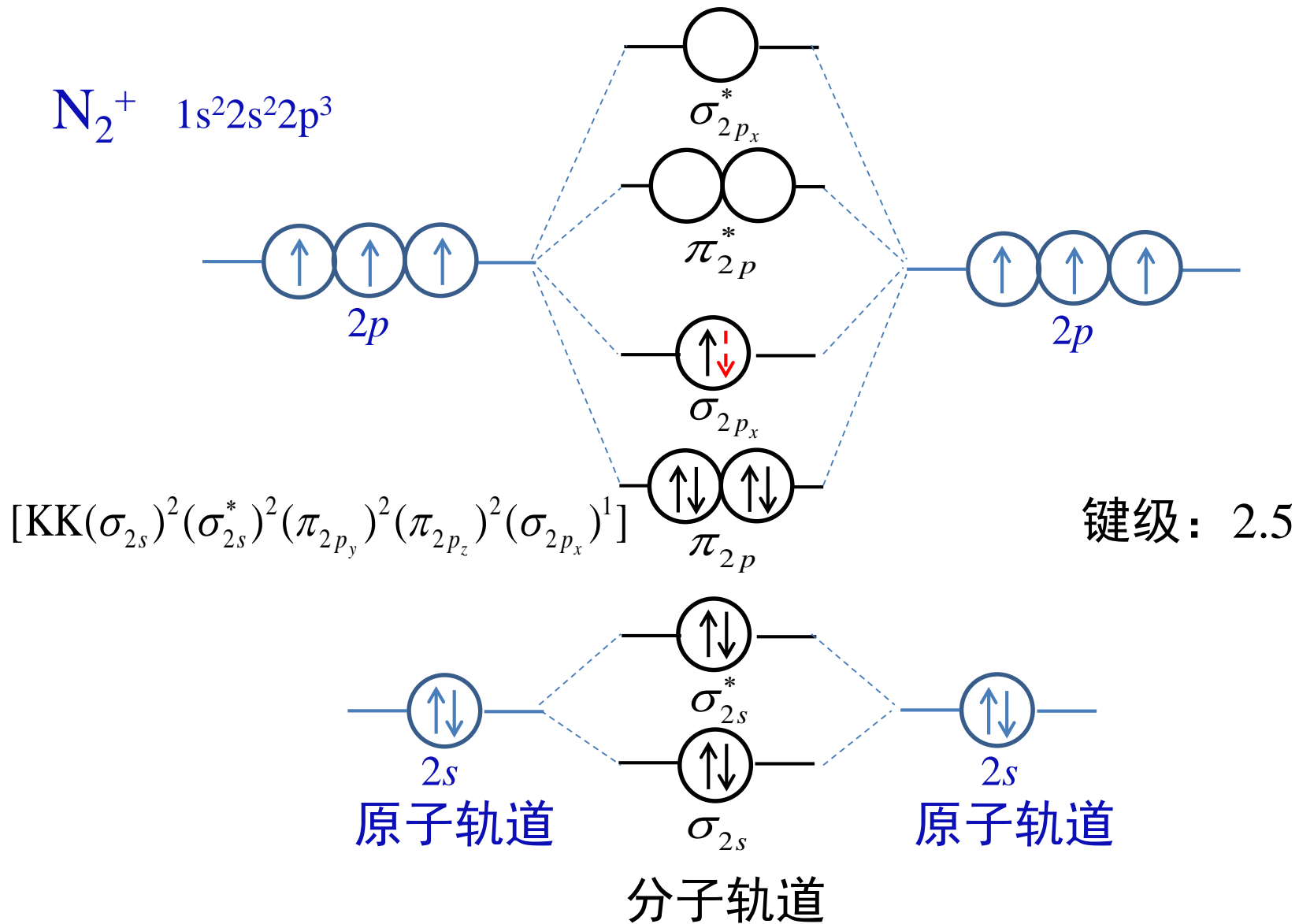
分子轨道

键级：

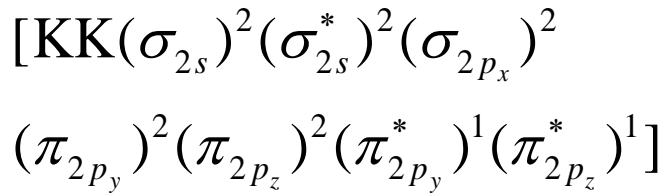
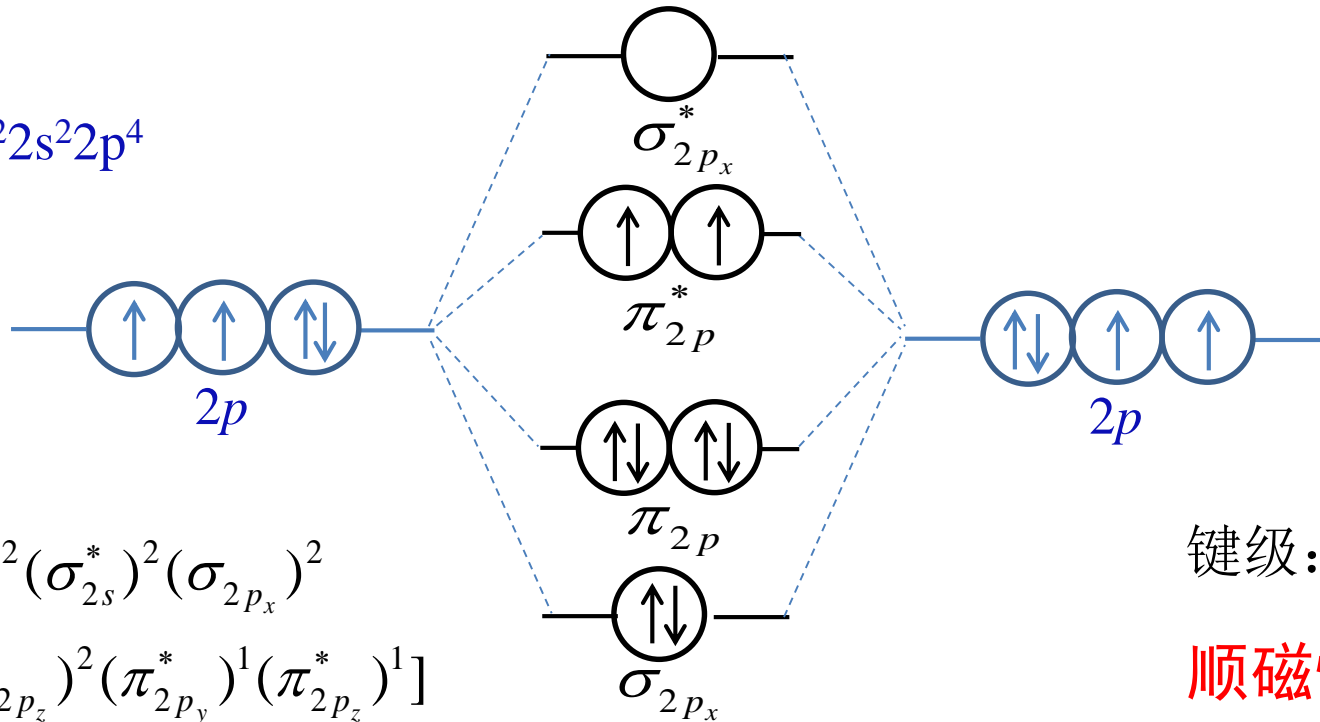
$$\frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2}$$

2

同核双原子分子轨道



同核双原子分子轨道

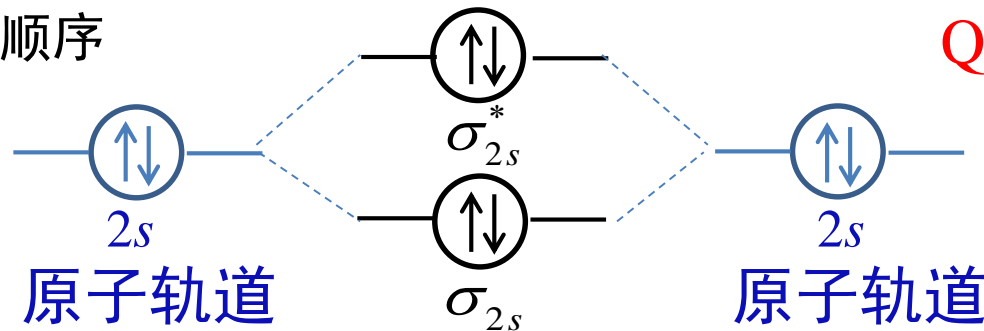


键级: 2

顺磁性

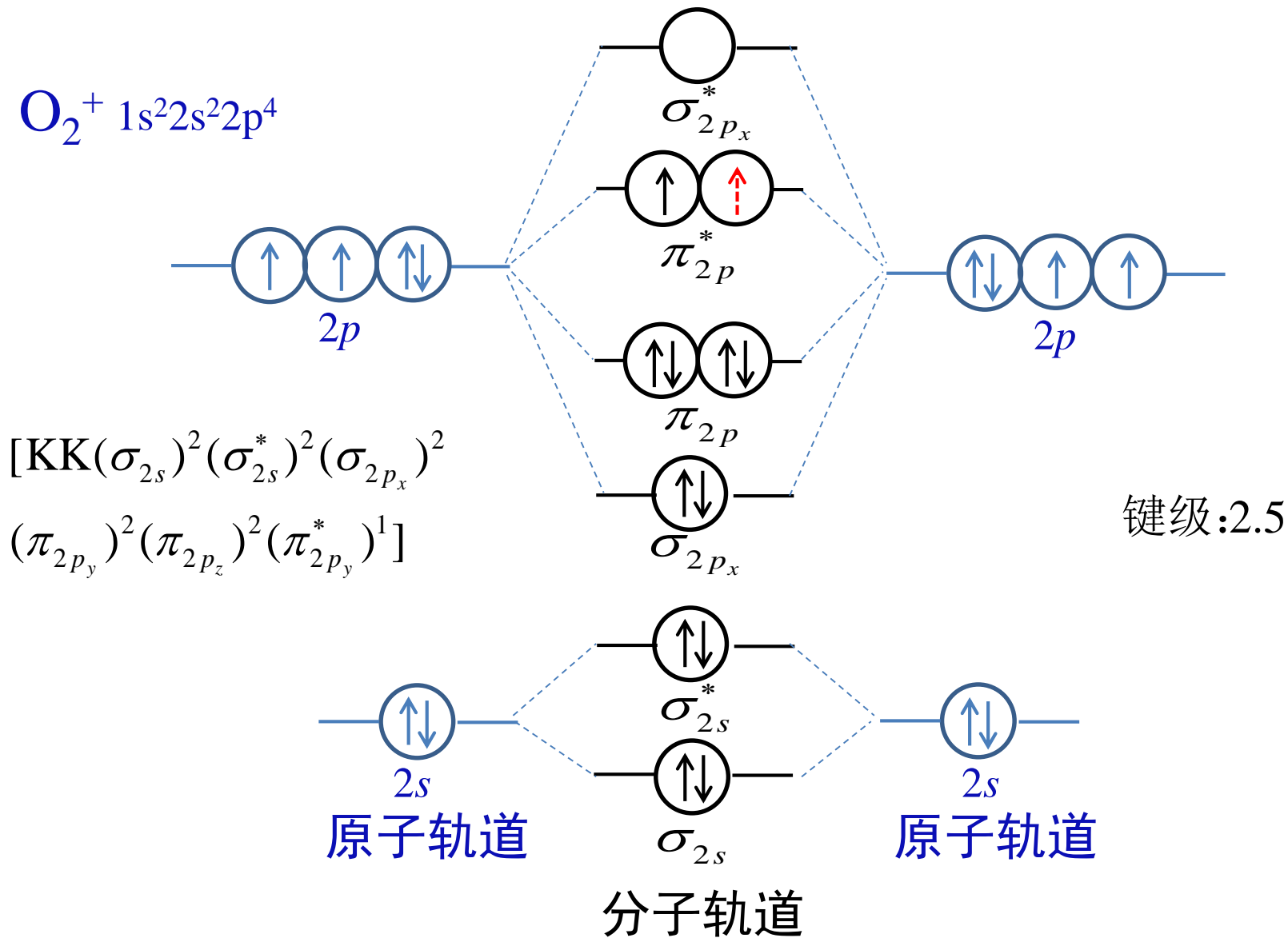
O_2, F_2 的分子轨道顺序

Q: C_2 的磁性?



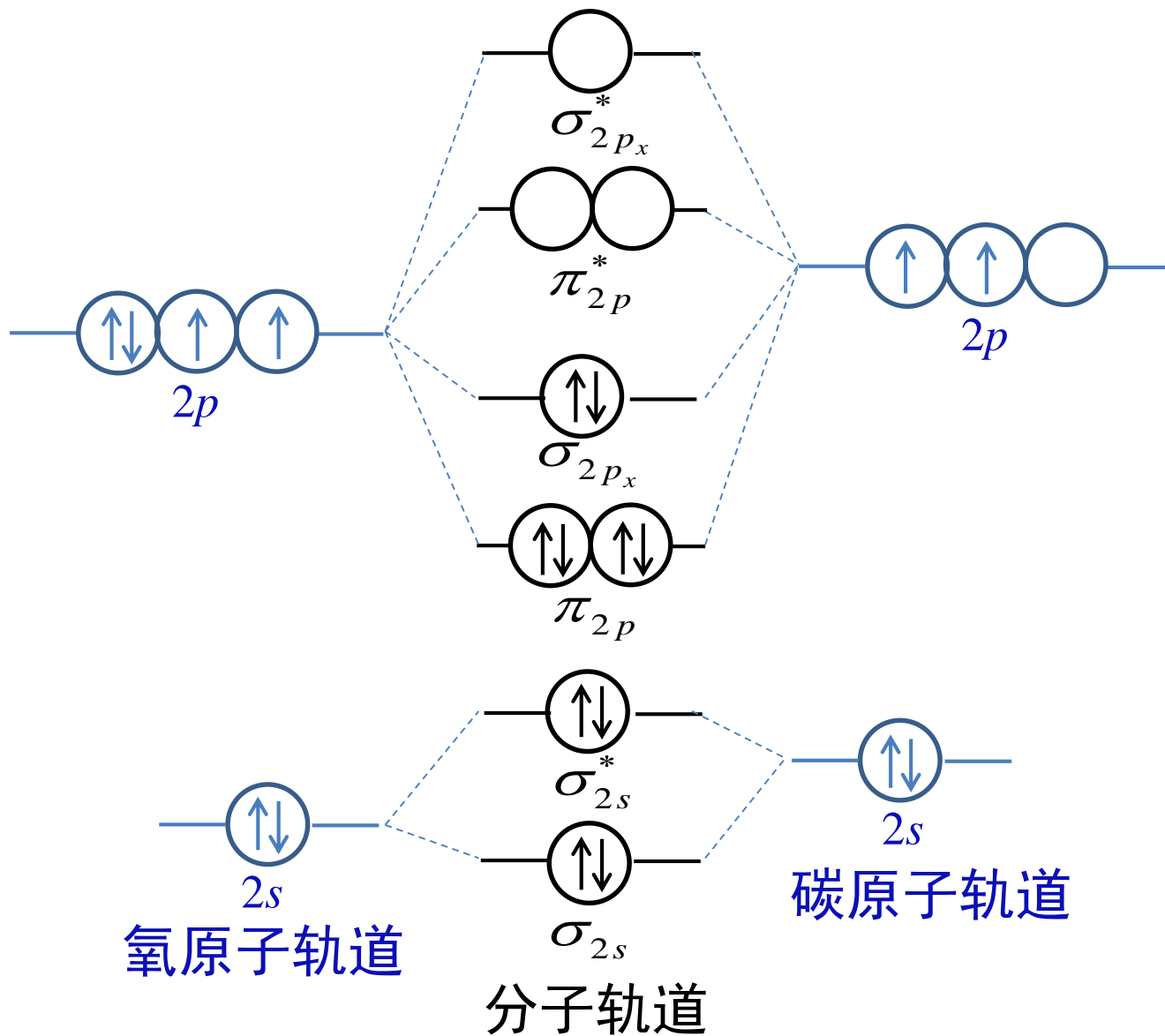
分子轨道

同核双原子离子轨道



异核双原子分子轨道

CO



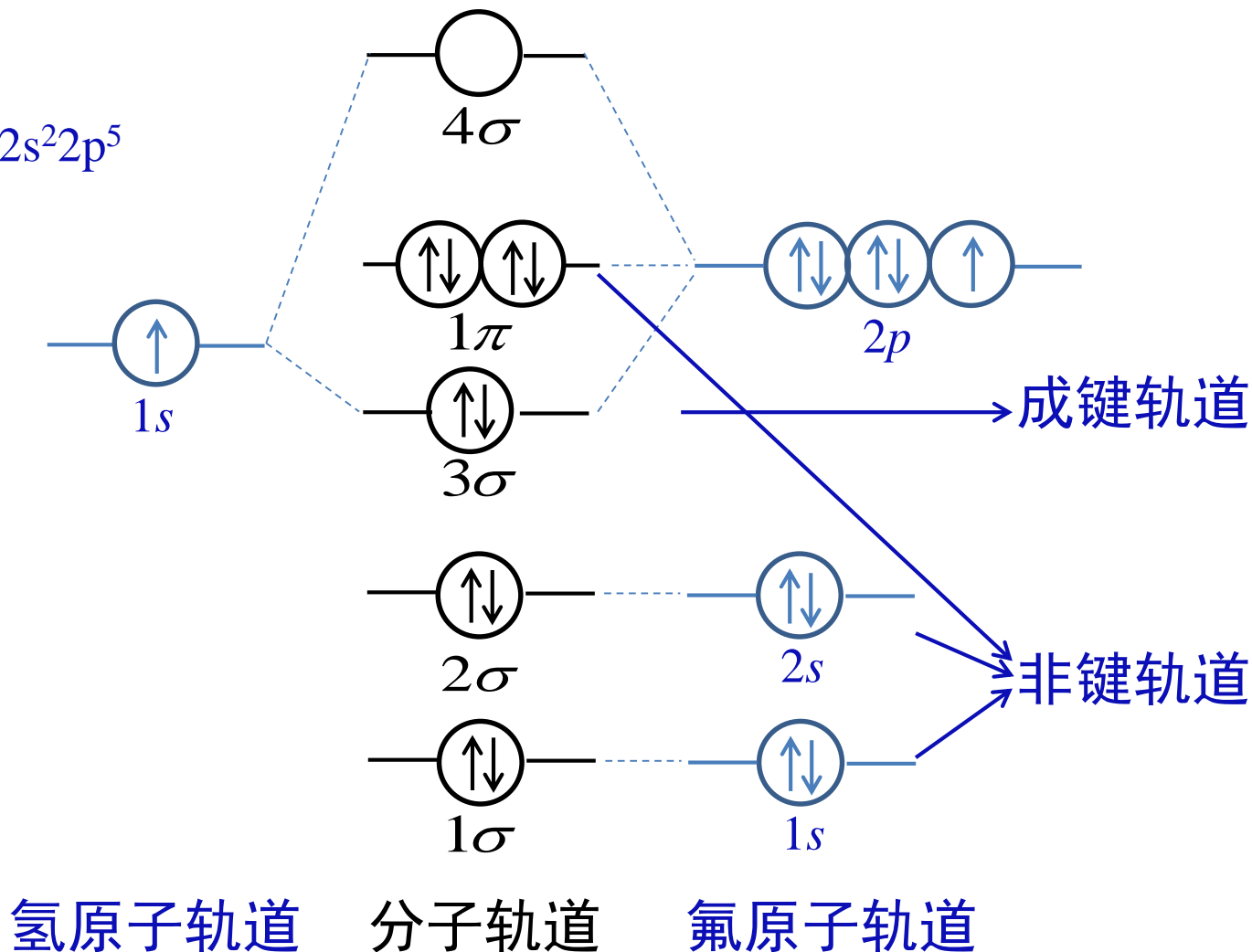
CO, N₂的性质比较

CO, N₂: 等电子体

	CO	N ₂
熔点/K	68	63
沸点/K	81	77
密度/(g/cm ³)	0.793	0.796
临界温度/K	133	127
临界压力/kPa	36 × 101.325	35 × 101.325

HF 分子轨道

HF $1s^2 2s^2 2p^5$



习题

第七章 (P214)

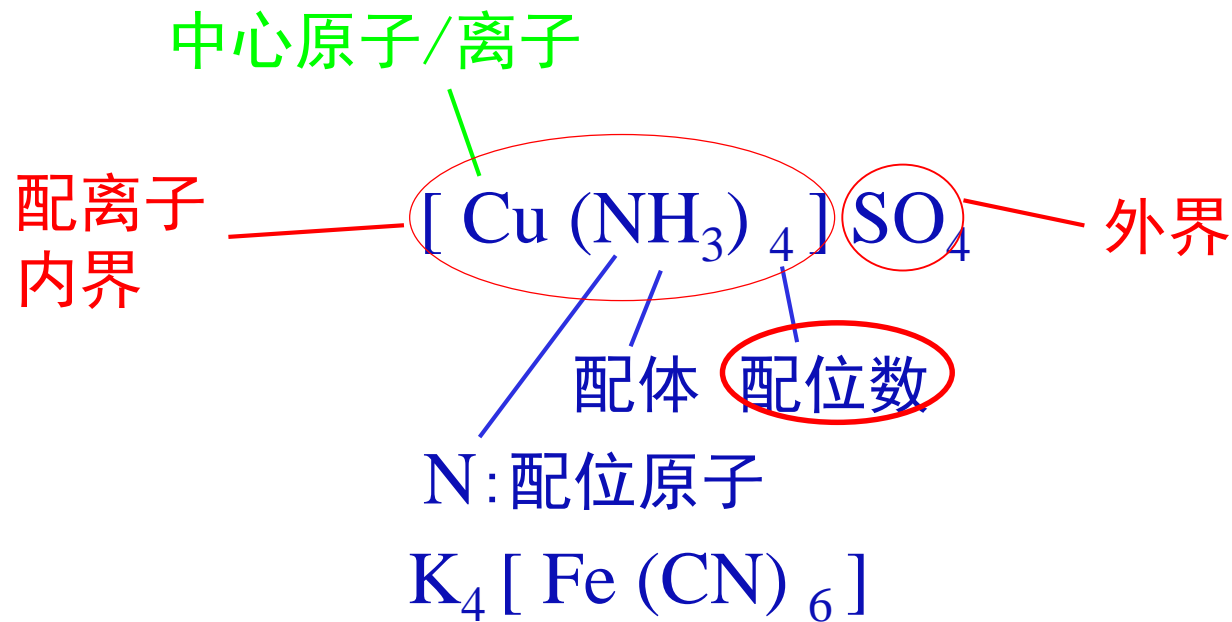
4, 7, 8

7.3.6

配合物的化学键理论

配合物的组成

配合物：由中心原子或离子（一般为金属）与周围配体离子或分子形成的复杂化合物



无外界配合物： $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

中心原子配合物： $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

配合物的组成

中心原子/离子:

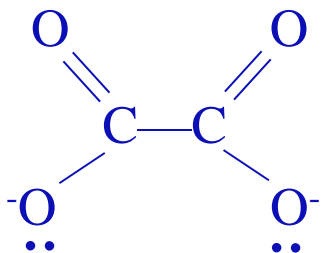
- 多数为金属阳离子: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+}
- 金属原子、原子簇: Ni , Fe , Co_2
- 非金属元素: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{I}_3]^-$

配体:

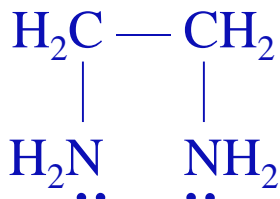
- 单齿配体:

H_2O , NH_3 , CO , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ; CN^- , NO_2^- , ONO^- , SCN^- , NCS^-

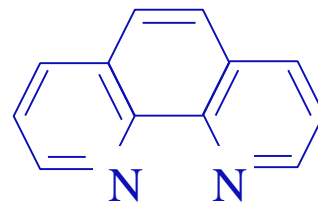
- 多齿配体:



ox



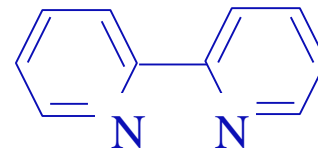
en



邻菲咯啉

1,10-phenanthroline

o-phen



bpy

配位数

M ⁺	配位数	M ²⁺	配位数	M ³⁺	配位数
Cu ⁺	2、4	Fe ²⁺	6	Fe ³⁺	6
Ag ⁺	2	Co ²⁺ 、Ni ²⁺	4、6	Co ³⁺ 、Cr ³⁺	6
Au ⁺	2、4	Cu ²⁺ 、Zn ²⁺	4、6	Au ³⁺	4
		Pt ²⁺	4	Al ³⁺	4、6

- 奇数少偶数多；
- 价态高低的影响；
- 中心原子/离子直径：B³⁺和Al³⁺的差异；
- 电荷排斥等因素：[Ni(NH₃)₆]²⁺和[Ni(CN)₄]²⁻；
- 温度和浓度等因素。

配合物的书写

含配离子时，阳离子在前，阴离子在后



内界的书写：

- 中心原子/离子在前，中性配体和阴离子在后 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- 有机配体在前、无机配体在后
- 离子：先复杂，后简单
- 然后按照配位原子的**英文字母**顺序

配合物的命名

总体：遵循一般无机物命名原则

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

配位离子： n “配体” 合 “中心原子(N)”

配体：顺序与书写相反，从右到左，以“•”间隔

如： $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ 五氯•一氨合铂(IV)酸钾

配体名称：

ONO^- , NO_2^- , SCN^- , NCS^- , CO , OH^-

亚硝酸根，硝基，硫氰酸根，异硫氰酸根，羰基，羟基

配合物的价键理论

1931年，鲍林开始使用杂化轨道理论研究配合物

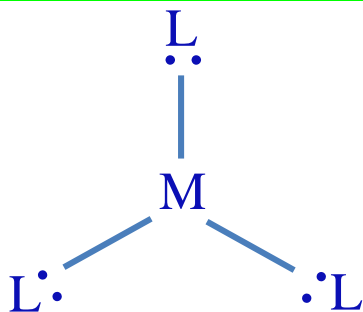
中心离子（M）的某些价层原子轨道在配体（L）的作用下进行杂化，形成杂化空轨道，接受配体孤对电子形成 σ 配位键

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$4d^{10}5s^1$	sp 杂化
$[\text{CuCl}_2]^-$	$3d^{10}4s^1$	sp 杂化
$[\text{CuCl}_3]^{2-}$	$3d^{10}4s^1$	sp^2 杂化
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3d^84s^2$	sp^3 杂化
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3d^84s^2$	dsp^2 杂化

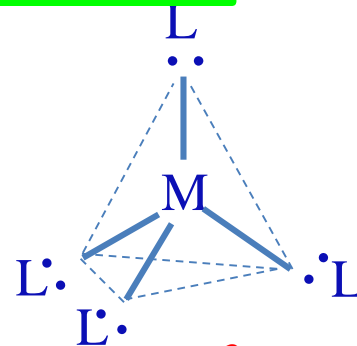
配位个体的几何结构



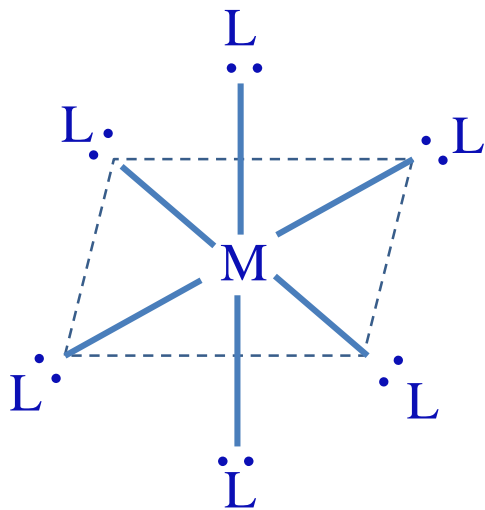
sp



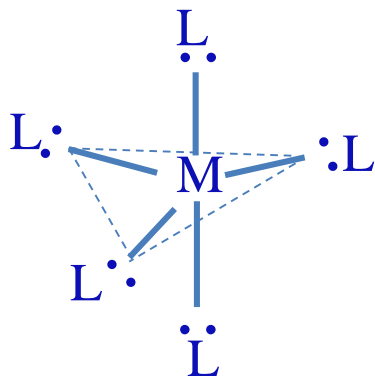
sp^2



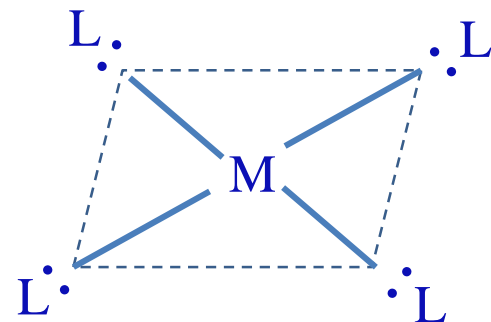
sp^3



d^2sp^3, sp^3d^2

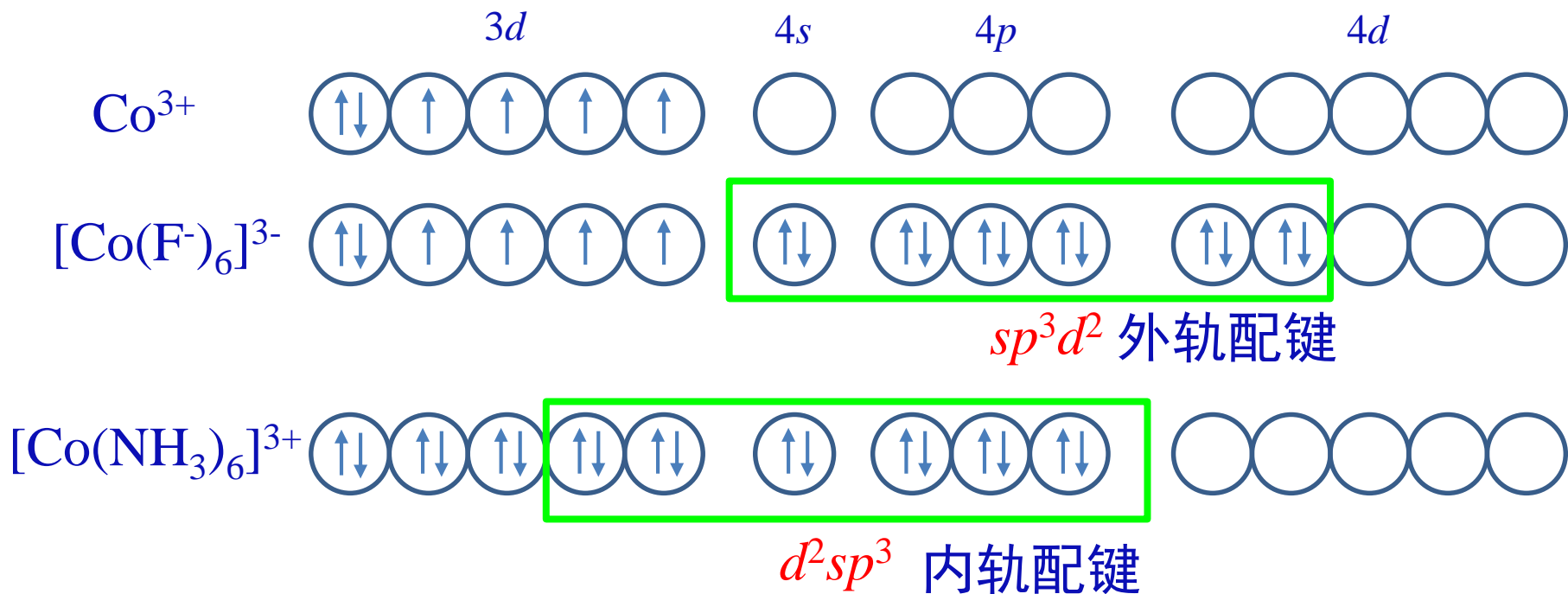


dsp^3, sp^3d



dsp^2

内轨配键和外轨配键



	中心离子电子构型	中心离子电荷	配位原子电负性
内轨型	$d^8, d^4 \sim d^7$	较多 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	较小 (C)
外轨型	$d^{10}, d^8, d^4 \sim d^7$	较少 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	较大 (F, O)

配合物的稳定性和磁性

	轨道杂化情况	稳定性	磁性
内轨型配合物	d^2sp^3 , dsp^2 , dsp^3	相对高	弱
外轨型配合物	sp^3d^2 , sp^3 , sp^3d ,	相对低	强

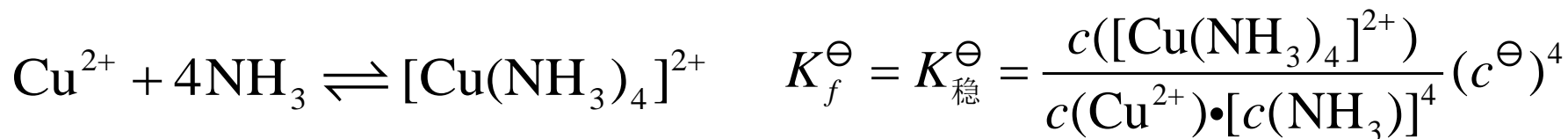
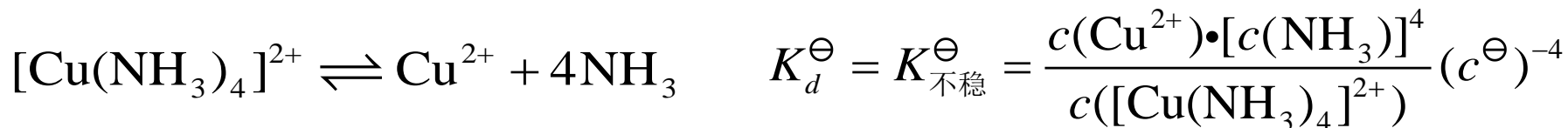
磁矩 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

未成对电子数	0	1	2	3	4	5
磁矩/波尔磁子 (B. M.)	0	1.73	2.83	3.87	4.9	5.92

配位化合物在水溶液 中的稳定性

配合物的解离

内界的解离：中心离子与配体的解离

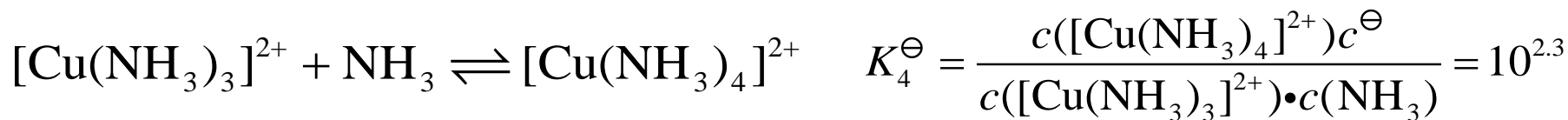
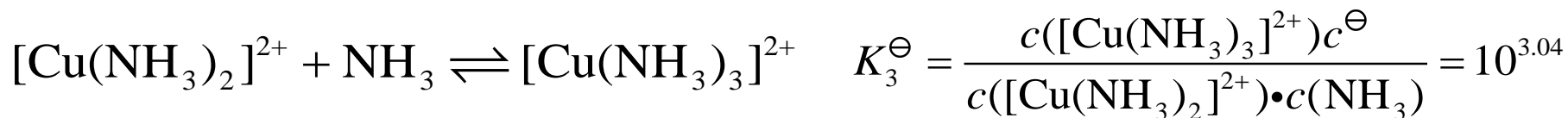
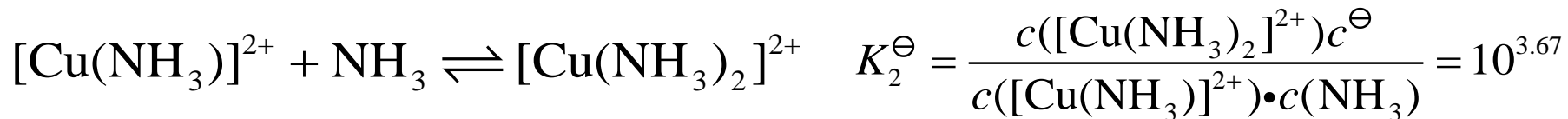


$$K_{\text{稳}}^\ominus = \frac{1}{K_{\text{不稳}}^\ominus} = 10^{13.32}$$

$K_{\text{稳}}^\ominus$:



逐级稳定常数



+



配合物溶液中的离子浓度

例：计算 NH_3 平衡浓度为 1.0 mol/L ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 平衡浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时溶液中游离 Cu^{2+} ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 的浓度。

解：设 $c(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol/L}$ ， $c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}) = y \text{ mol/L}$

$$K_f^\ominus = 10^{13.32} = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})(c^\ominus)^4}{c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{NH}_3)]^4} = \frac{0.001}{x \cdot 1^4} \quad \Rightarrow \quad x = 4.8 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

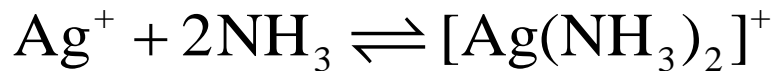
$$K_4^\ominus = 10^{2.3} = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})c^\ominus}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+})[c(\text{NH}_3)]^4} = \frac{0.001}{y \cdot 1^4} \quad \Rightarrow \quad y = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

配合物溶液中的离子浓度

例：将10.0 mL浓度为0.2 mol/L的AgNO₃溶液与10.0 mL浓度为1 mol/L的NH₃·H₂O溶液混合，计算溶液中游离Ag⁺的浓度。

$$(K_f^\ominus = 1.12 \times 10^7)$$


解：设 $c(\text{Ag}^+) = x$ mol/L



起始浓度 (mol/L) 0.10 0.50 0

平衡浓度 (mol/L) x $0.50 - 2 \times 0.10$ 0.10

$$K_f^\ominus = 1.12 \times 10^7 = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)c^\ominus}{c(\text{Ag}^+)[c(\text{NH}_3)]^2} = \frac{0.10}{x \cdot 0.30^2}$$

 $x = 9.9 \times 10^{-8}$ mol/L

Q: 利用了哪两个近似?

配合物溶液中的离子沉淀

例：计算在 NH_3 平衡浓度为 1.0 mol/L ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 平衡浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的溶液中添加少量 NaOH 使其浓度为 0.001 mol/L 后，是否有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？

解：设 $c(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol/L}$

$$K_f^\ominus = 10^{13.32} = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})(c^\ominus)^4}{c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{NH}_3)]^4} = \frac{0.001}{x \cdot 1^4} \quad \Rightarrow \quad x = 4.8 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

$$\text{查：} K_{sp, \text{Cu}(\text{OH})_2}^\ominus = 2.2 \times 10^{-20}$$

$$c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{OH}^-)]^2 / (c^\ominus)^3 = 4.8 \times 10^{-17} \times (0.001)^2 = 4.8 \times 10^{-23} < K_{sp, \text{Cu}(\text{OH})_2}^\ominus$$

因此无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成

配合物溶液中的离子沉淀

例：计算在 NH_3 平衡浓度为 1.0 mol/L ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 平衡浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的溶液中添加少量 Na_2S 使其浓度为 0.001 mol/L 后，是否有 CuS 沉淀生成？（设各级解离常数与 CuS 溶度积已知）

解：设 $c(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol/L}$

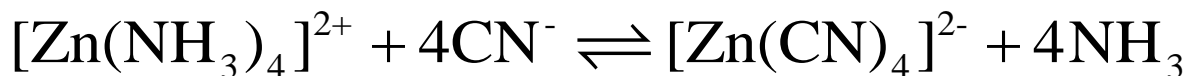
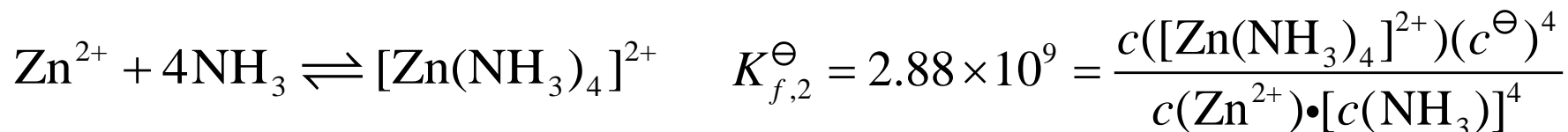
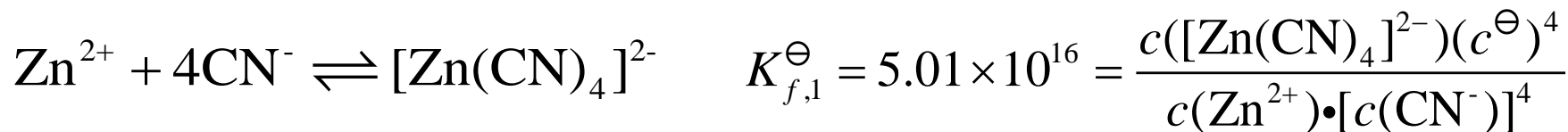
$$K_f^\ominus = 10^{13.32} = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})(c^\ominus)^4}{c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{NH}_3)]^4} = \frac{0.001}{x \cdot 1^4} \Rightarrow x = 4.8 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

查： $K_{sp, \text{CuS}}^\ominus = 6.3 \times 10^{-36}$

$$c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{S}^{2-})]/(c^\ominus)^2 = 4.8 \times 10^{-17} \times 0.001 = 4.8 \times 10^{-20} > K_{sp, \text{CuS}}^\ominus$$

因此有 CuS 沉淀生成

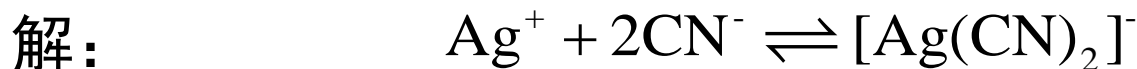
配离子的转化



$$\begin{aligned} K^{\ominus} &= \frac{c([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-})[c(\text{NH}_3)]^4}{[c(\text{CN}^-)]^4 c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} \\ &= \frac{c([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-})(c^{\ominus})^4}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot [c(\text{CN}^-)]^4} / \frac{c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})(c^{\ominus})^4}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot [c(\text{NH}_3)]^4} = K_{f,1}^{\ominus} / K_{f,2}^{\ominus} = 1.74 \times 10^7 \end{aligned}$$

配位反应对电极电位的影响

例：已知 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.7991\text{V}$ ， $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的 $K_f^\ominus=1.26 \times 10^{21}$ ，计算 $\varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag})$ 的值。



$$K_f^\ominus = 1.26 \times 10^{21} = \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)(c^\ominus)^2}{c(\text{Ag}^+) \cdot [c(\text{CN}^-)]^2} \quad \Rightarrow \quad c(\text{Ag}^+) = 7.94 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned}\varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592\text{V} \lg[c(\text{Ag}^+)] \\ &= 0.7991 + 0.0592 \lg(7.94 \times 10^{-22}) \text{ V} \\ &= -0.45 \text{ V}\end{aligned}$$

配位反应对反应方向的影响

例：已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.340\text{V}$ ，计算电对 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$ 的 φ^\ominus ；已知 $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)=0.401\text{V}$ ，判断在氧气分压为 100kPa 时是否可以用铜质容器盛放 1mol/L 的氨水。 $K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})=10^{13.32}$ 。

解：设 $c(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol/L}$

$$K_f^\ominus = 10^{13.32} = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})(c^\ominus)^4}{c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{NH}_3)]^4} = \frac{1}{x \cdot 1^4} \quad \Rightarrow \quad x = 4.8 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

$$\varphi^\ominus([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu})$$

$$= \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0.5 \cdot 0.0592 \cdot \lg[c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus]$$

$$= 0.34 + 0.5 \cdot 0.0592 \cdot \lg[c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus]$$

$$= -0.054\text{V}$$



几种典型的配合物

简单配合物

维尔纳配合物：由单齿配体与中心离子配位形成的配合物。



维尔纳, K.



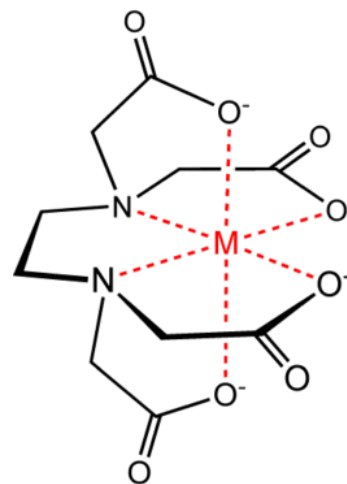
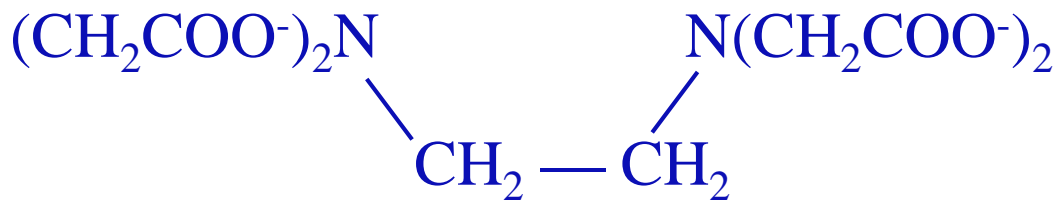
1893年，瑞士化学家维尔纳首次提出了现代的配位键、配位数和配位化合物结构等基本概念。被称为“配位化学之父”，1913年获诺贝尔化学奖

螯合物

螯合物：由中心离子与**多齿配体**结合形成的含**环状结构**配合物。

螯合剂：多齿配体

EDTA：乙二胺四乙酸



$K_{\text{稳}}^{\ominus}$:

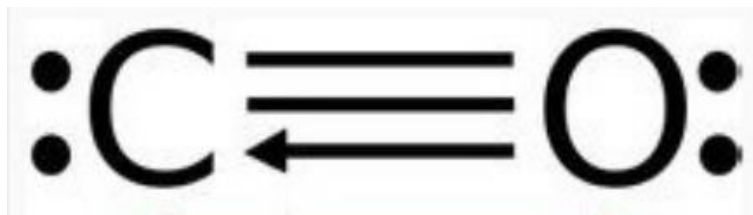
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	1.0×10^{20}
$[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$	6.76×10^{10}
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	6.6×10^{13}
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	2.14×10^{18}

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2.09×10^{13}
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2.88×10^9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1.29×10^5
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5.5×10^8

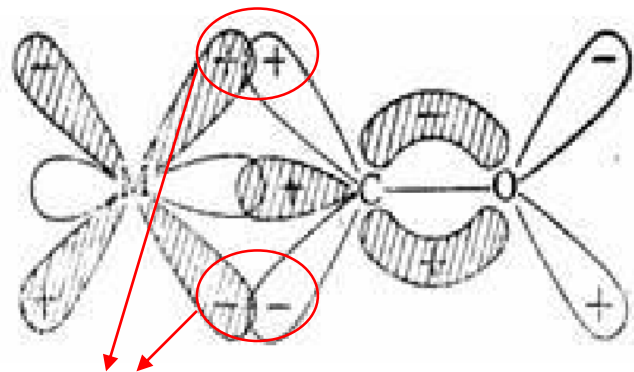
羰合物

羰合物（羰基配合物）：以CO为配体形成的配合物。

反馈 π 键



$\sigma - \pi$ 配键



反馈($d-p$) π 键

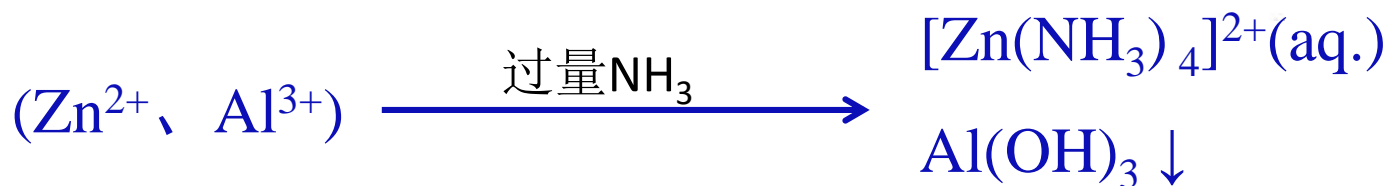
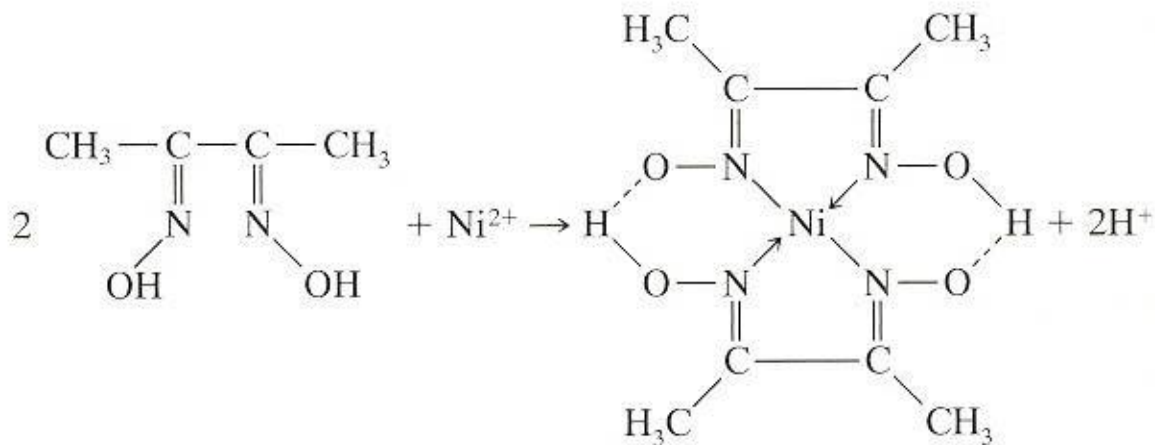
几乎全部过渡金属可形成羰合物， $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_8$

熔沸点低、易挥发、有毒。

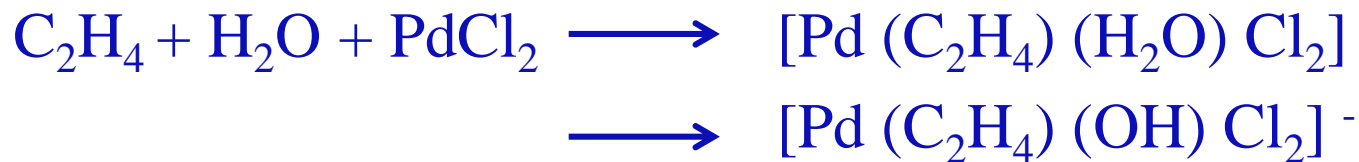
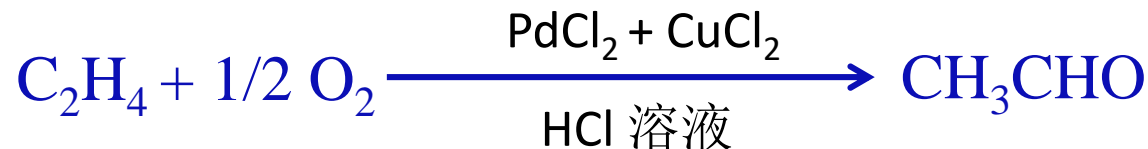
不溶于水，易溶于有机溶剂

配位化学的应用

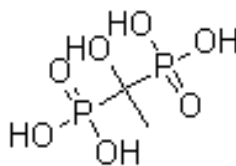
离子的分析



催化、冶金、电镀、医药



羟基亚乙基二磷酸: 电镀液、除垢剂



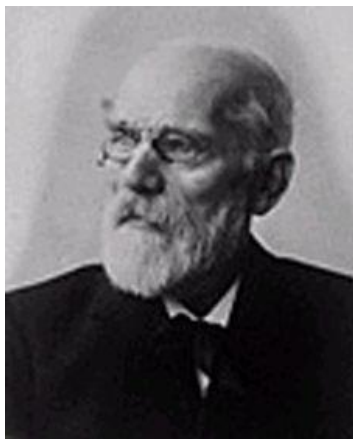
回顾

- 配位化合物的基本概念
- 配位化合物的价键理论
- 配位化合物在水溶液中的稳定性
- 几种典型的配合物
- 配位化学的应用

7.4 分子间力

分子间力的提出

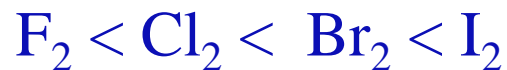
1873年，范德华（van der Waals）开始相关研究



1910年诺贝尔物理学奖

- 共价键键能：数十、数百
- 物质生成焓：数百、上千
- 物质燃烧焓：数百、数千
- 化学反应的活化能：数十、数百
- 分子间作用力：数十或以下

影响物质的溶解度、熔点、沸点等

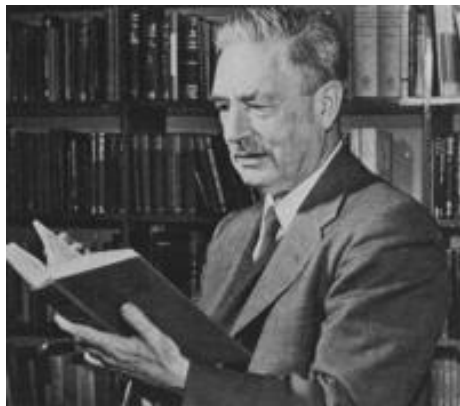


分子的极性

1912年，德拜（Debye）提出偶极矩的概念， $p = \delta \times d$

● $1 \text{ Debye} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

● $1 \text{ Debye} \approx 0.2 e \text{ \AA}$



1936年诺贝尔
化学奖

偶极矩较大的分子：

HF: $6.4 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

HCl: $3.61 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

HBr: $2.63 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

H₂O: $6.23 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

SO₂: $5.33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

NH₃: $5.00 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

偶极矩为零的分子：



Q: 为什么NH₃分子偶极矩很大，BF₃分子偶极矩为0?

分子间力的分类

色散力：

分子的瞬时偶极矩之间的相互作用

1930年，伦敦阐明分子间力的本质：

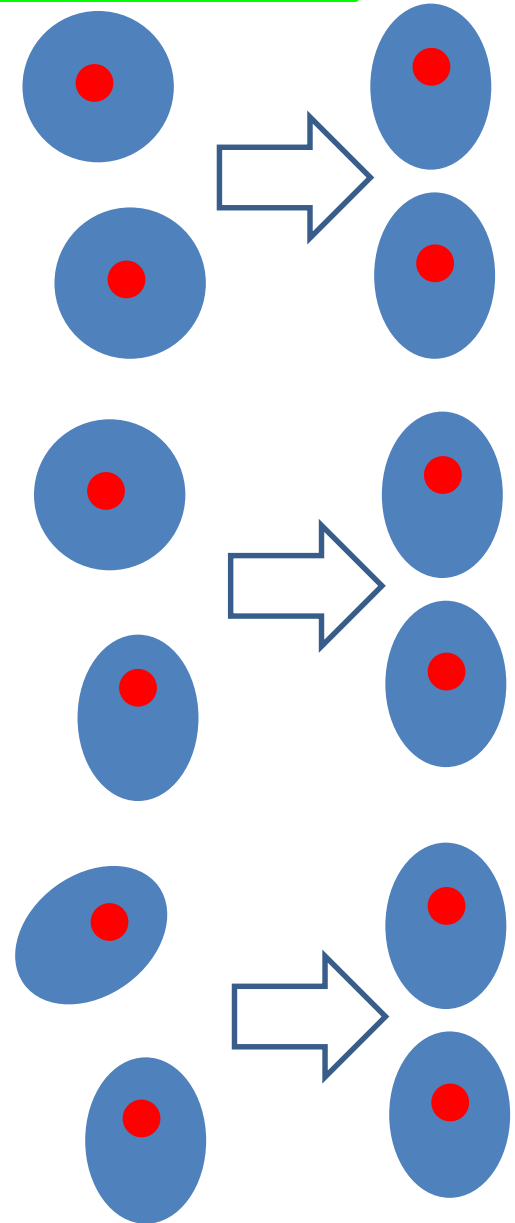
静电相互作用

诱导力：

诱导偶极与固有偶极之间的作用

取向力：

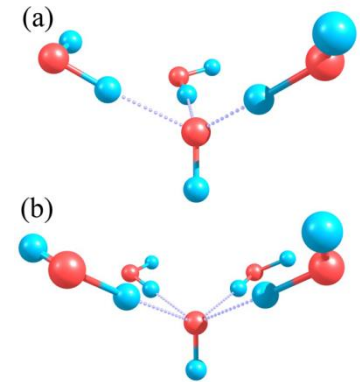
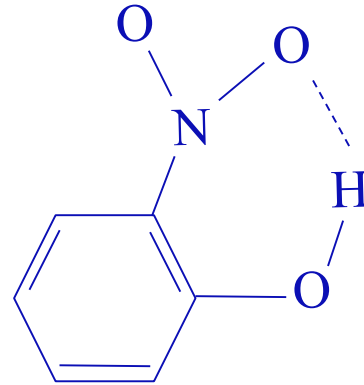
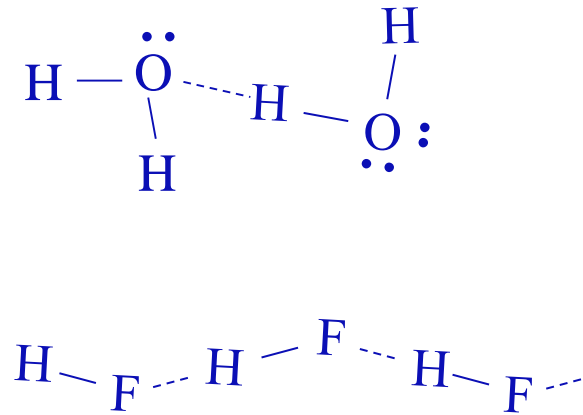
固有偶极之间的相互作用



分子间力的特点

- 一般以色散力为主， H_2O 等分子例外
- 熔点、沸点、硬度随分子间力的增大而升高
- 色散力与分子变形性正相关
- 分子间力与相似相溶
- 无方向性和饱和性

氢键



- 键能相对分子间作用力较大
- 具有一定的方向性和饱和性
- 升高物质的熔点、沸点
- 氢键的形成增加物质的水溶性
- 形成生物分子的高级结构

7.5 晶体结构

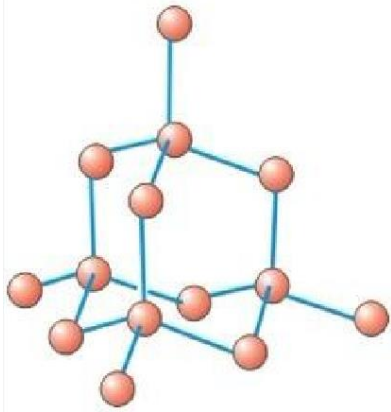
晶体的分类



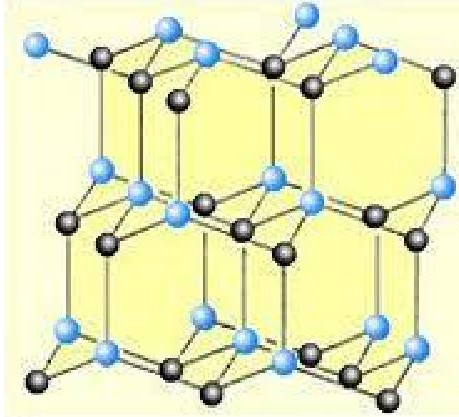
离子晶体、原子晶体、金属晶体、分子晶体

晶体类型	微粒种类	举例	微粒间作用力	熔点	硬度	熔融后导电性
原子晶体	原子	金刚石	共价键	高	大	不导电
金属晶体	原子	金属	静电力	不定	不定	导电
离子晶体	离子	NaCl	静电力	较高	较大	导电
分子晶体	分子	冰	分子间力	低	小	不导电

原子晶体



金刚石



SiC



SiO₂

- 熔点、沸点较高
- 硬度较大
- 一般不溶、不导电
- 特例：Si、Ge、GaAs 半导体

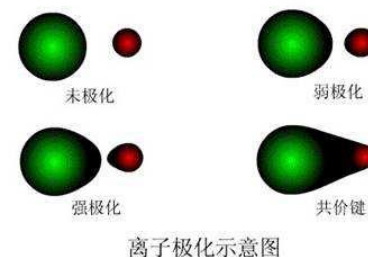
离子晶体

离子电荷越大，间距越小，离子键越强

晶体	离子间距 (nm)	离子电荷	熔点 (°C)	硬度
NaF	0.23	1	933	2.3
CaO	0.23	2	2570	4.5
MgO	0.20	2	2852	6.0

离子的极化：离子在外电场作用下发生变形产生诱导偶极的现象

- 一般考虑负离子的极化
- 负离子**电荷越多、半径越大**易于极化
- 导致键能、晶格能增加，键长缩短、配位数下降
- 引起离子键向共价键过渡（AgF, AgCl, AgBr, AgI）

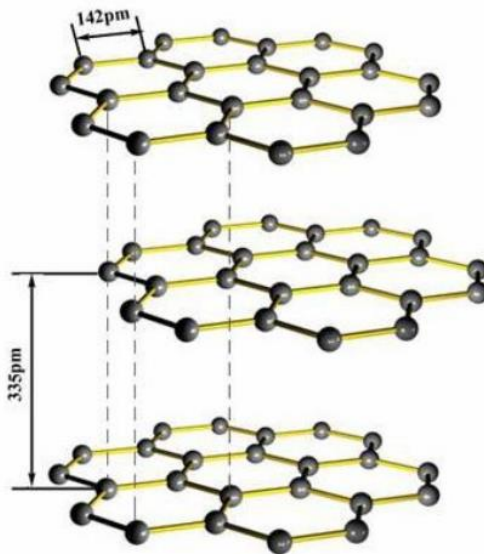
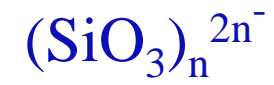
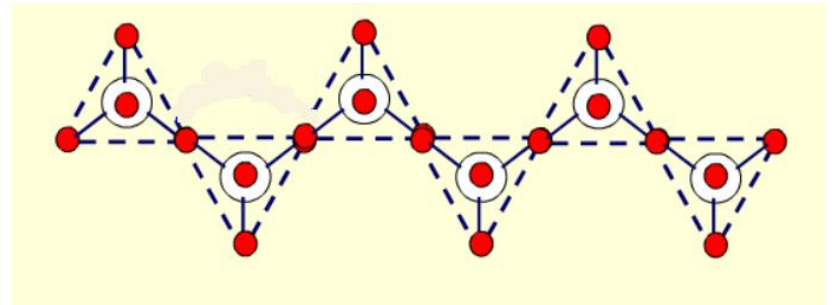
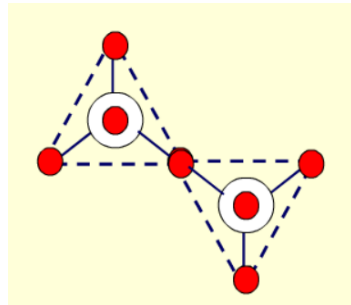
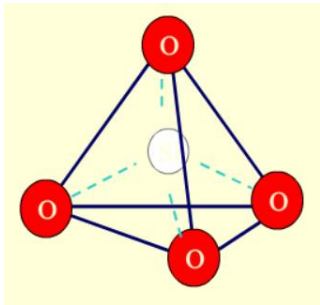


分子晶体和金属晶体

- 分子晶体：**
- 熔点、沸点较低
 - 硬度较小
 - 一般不导电

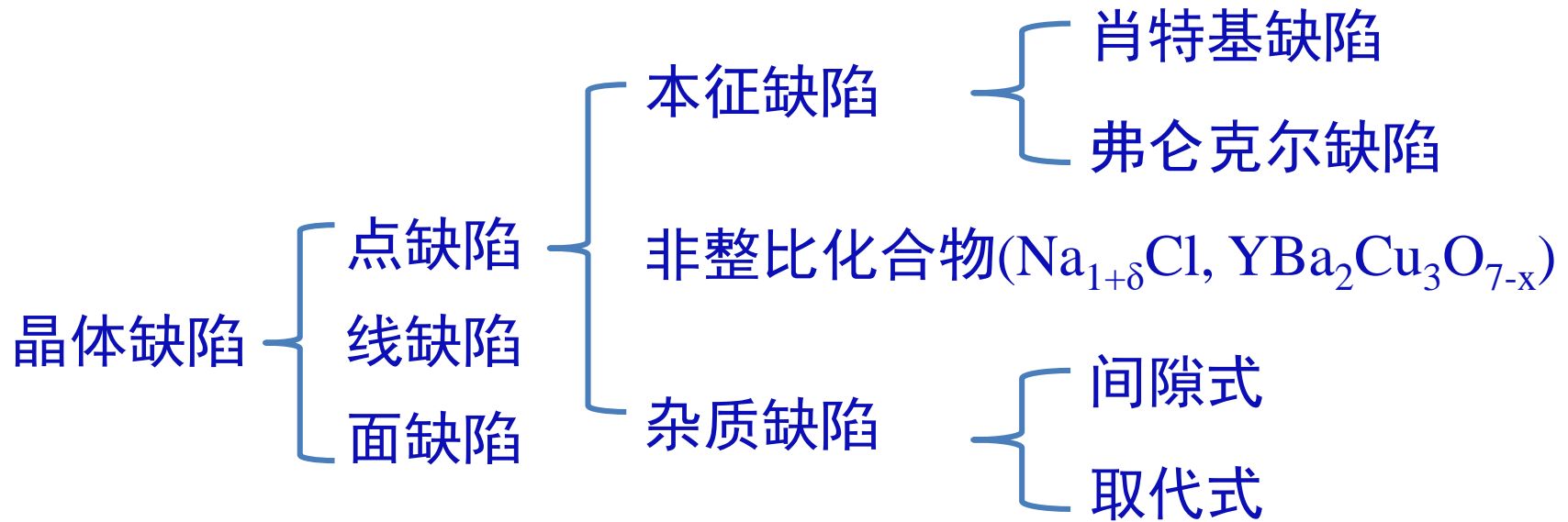
- 金属晶体：**
- 传热、导电、具有延展性
 - 价电子在晶体中自由运动
 - 原子层受外力可相对滑动

过渡型晶体



晶体缺陷

晶体缺陷的影响：光学、磁学、电学性能以及机械性能



点缺陷类型：空位、间隙原子、错位原子、杂质原子

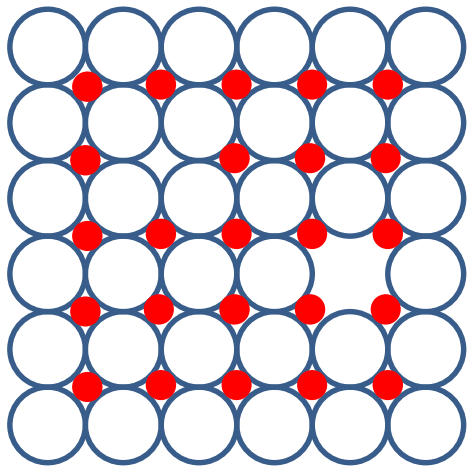
[High-temperature superconductivity in monolayer \$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}\$](#)

Transport and scanning tunnelling microscopy studies of freestanding monolayers of an unconventional layered copper oxide establish that the superconducting properties of copper oxides are not changed in the 2D limit.

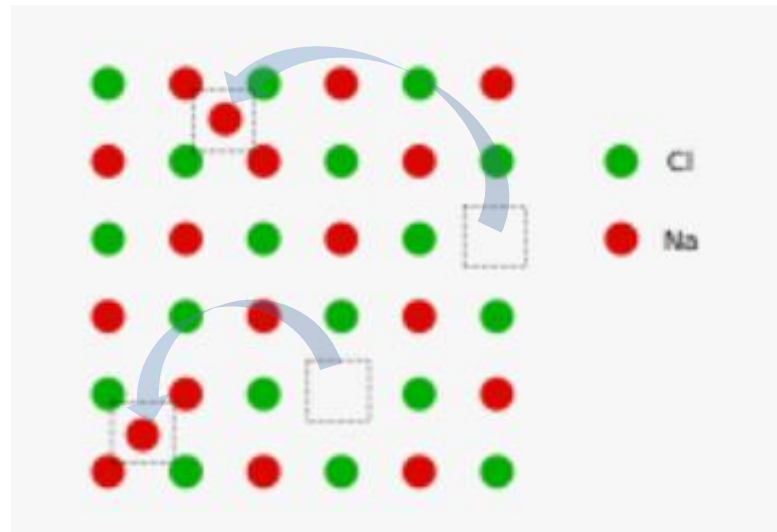
Yijun Yu, Liguo Ma, Peng Cai *et al.*

本征缺陷

本征缺陷：无杂质引入，任何晶体都可能产生；
由于晶体中晶格结点上微粒的**热涨落**所致



肖特基 (Schottky) 缺陷



弗仑克尔 (Frenkel) 缺陷



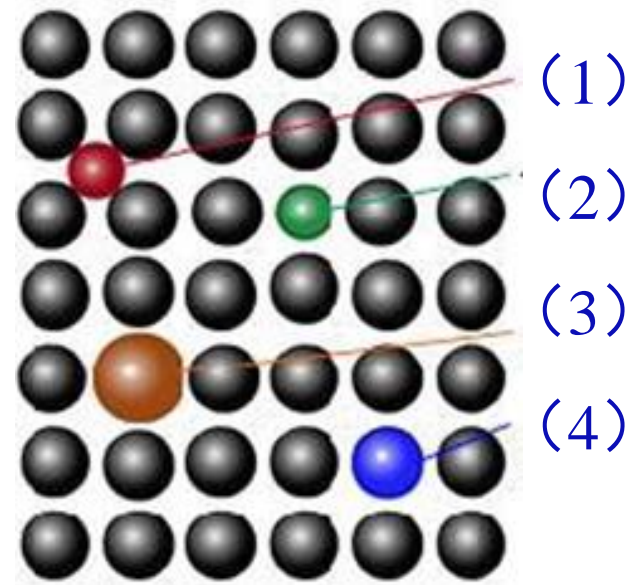
杂质缺陷

间隙式：

- 杂质原子/离子较小；
- 填充型合金，如Fe中C的加入。

取代式：

- 杂质原子/离子电负性和半径与原成分接近；
- GaAs中Si的掺杂。



LiNbO₃中MgO或Fe的掺杂改变折射率

习题

第七章 (P214)

6, 10, 11

回顾

■7.1化学键

■7.2离子键和离子化合物

■7.3共价键与共价化合物

●价键理论

●杂化轨道理论

●价电子对互斥理论

●分子轨道理论

●配合物

■7.4分子间力

■7.5晶体结构