



药品



第二章 分子结构

林珍

山西药科职业学院



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

目录



第一节 离子键



第二节 共价键



第三节 分子间作用力和氢键

学习目标

- ◆ **掌握** 离子键、共价键、氢键及其特点；价键理论及杂化轨道理论的基本要点； σ 键及 π 键的特征。
- ◆ **熟悉** 分子间力的类型、特点；氢键的应用。
- ◆ **了解** 杂化轨道理论的应用；离子晶体、分子晶体和原子晶体的特点。

化学键(chemical bond): 指分子或晶体中相邻两原子或离子间的强烈作用力，成键能量为几十到几百千焦每摩尔。





第一节

离子键





一、离子键的形成

1916 年，德国科学家 Kossel (科塞尔) 提出离子键理论。



相应的电子构型变化为:



形成Ne和 Ar的稀有气体原子的结构，形成了稳定的离子。

NaCl离子键的形成表示如下:



离子键：由阴、阳离子之间通过静电作用所形成的化学键。

注意：成键原子的电负性差值在1.7以上，一般形成的是离子键。





二、离子键的特点

离子键的作用力实质是静电引力。

1. 离子键没有方向性

离子的电荷分布呈球形对称，每个离子在任何方向与带相反电荷离子的静电作用都相同，所以离子键没有方向性。

2. 离子键没有饱和性

离子晶体中，每个离子尽可能多地吸引带相反电荷的离子，并不受离子本身的电荷数的限制，因此离子键没有饱和性。





三、影响离子键强度的因素

1. 离子的电荷

离子键的实质是阴、阳离子的静电作用，离子所带的电荷越多，与带相反电荷的离子之间的静电作用越强，形成的离子键强度就越大，离子化合物亦越稳定。

例如：熔点 CaO (2567°C) $>$ Na_2O (920°C)

2. 离子的半径

离子可以近似视为球体，离子的核间距离就等于阴、阳离子的半径之和。离子的离子半径越小，作用力就越大，键也越牢固。



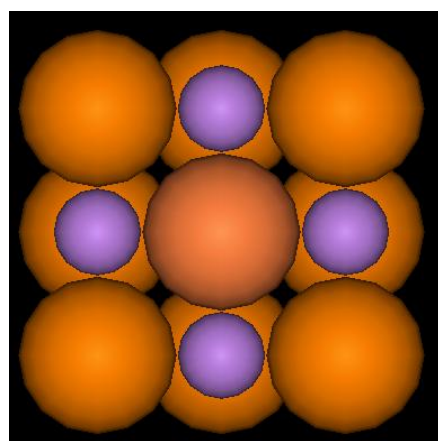


四、离子晶体

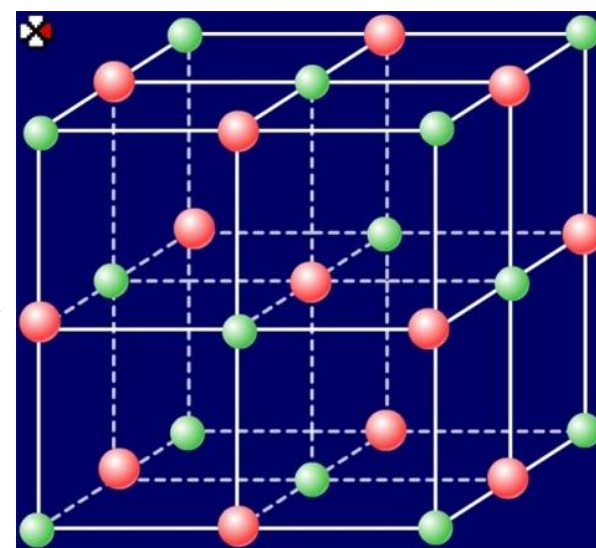
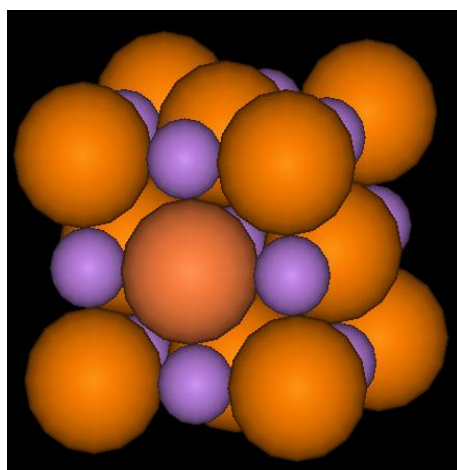
离子键形成的化合物称为离子化合物。通常以晶体形式存在，称为离子晶体，此类晶体的熔点和沸点较高。

➤ 离子晶体的特点：

常温下以固态存在；熔点和沸点较高；常温下蒸气压极低；晶体本身不导电，但在水溶液中或熔融状态时能够导电；易溶于水，但在有机溶剂中难溶。



NaCl



氯化钠晶体图





五、离子的极化

- **离子的极化现象：**离子在电场中产生诱导偶极的现象。
- **极化能力：**离子是带电微粒，自身可以产生电场，使其他离子变形的能力。

➤ **规律：**阳离子的极化作用占主要地位，阴离子的变形性是主要的。

一般地，阳离子半径越小，电荷越多，极化能力越强；

阴离子半径越大，电荷越多，越容易被极化。

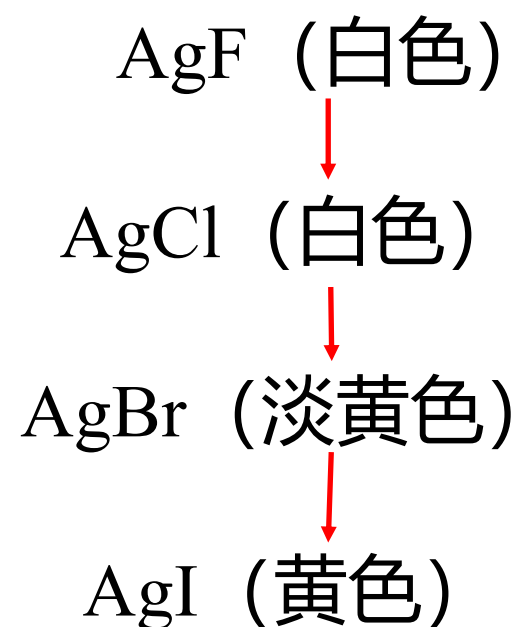
离子极化使无机化合物的溶解度、熔点、颜色等物理性质发生变化。





用离子极化观点解释：

(1) AgX 为什么颜色逐渐加深？



(2) 为什么 Na_2S 易溶于水， ZnS 难溶于水？





第二节

共价键



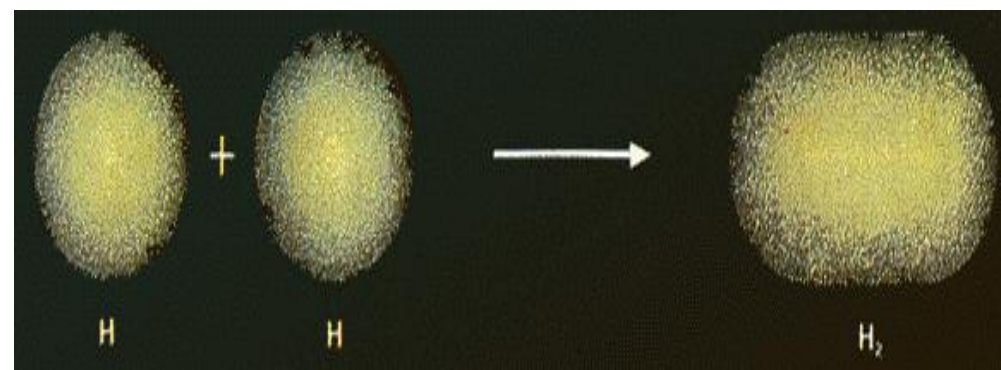
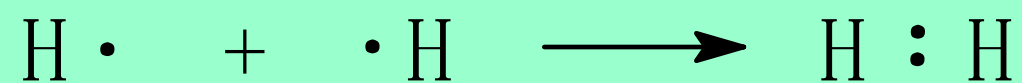


一、价键理论

(一) 共价键的形成

以H₂分子的形成为例：两氢原子靠近，原子轨道重叠，核间电子云密度增大，系统能量降低，形成稳定的共价键。

H₂的形成表示为：



共价键：原子间通过原子轨道重叠形成的化学键。

共价键的本质是电性的，是两核间的电子云密集区对两核的吸引力。





一、价键理论

(二) 价键理论

价键理论（电子配对法）的基本要点如下：

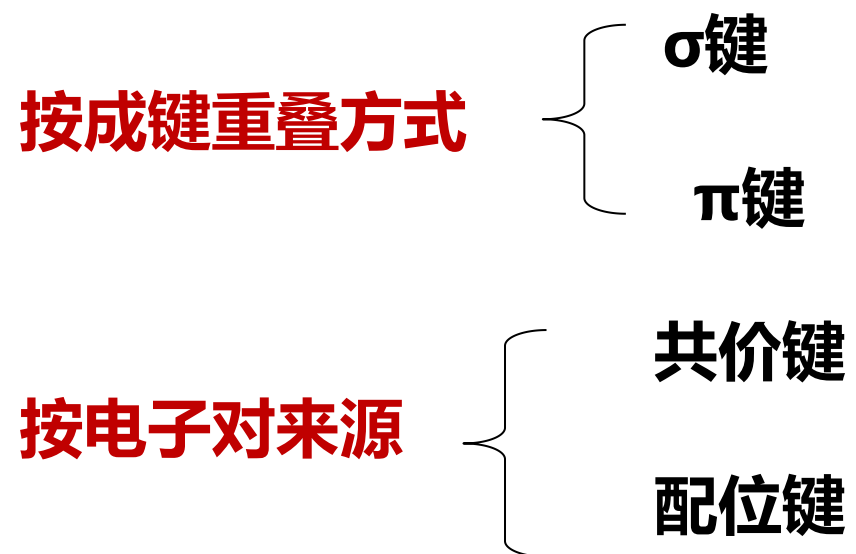
- 具有自旋相反的成单电子的原子相互接近时，原子轨道重叠，核间电子云密度增大，形成稳定的化学键。一个原子有几个未成对的电子，就能与几个自旋相反的电子配对成键 **（电子配对原理）**。
- 形成共价键的原子轨道重叠越多，核间电子云密度越大，形成的共价键越牢固。因此，原子轨道尽可能采取最大重叠的方向形成共价键 **（最大重叠原理）**。





一、价键理论

(三) 共价键的类型





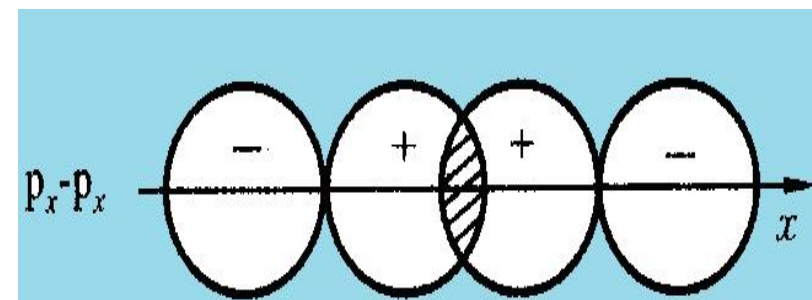
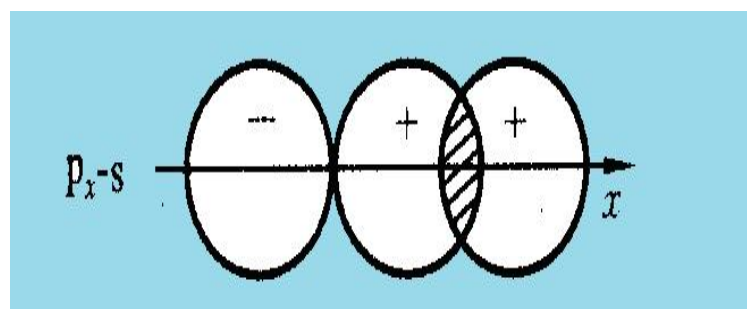
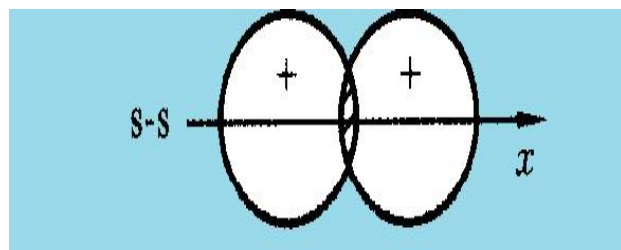
一、价键理论

(三) 共价键的类型

1. σ 键

σ 键的形成：原子轨道沿键轴（成键核间的连线，设为 x 轴）以“头碰头”的方式进行重叠，重叠部分沿键轴呈圆柱形对称分布。

如 $s-s$ 、 $s-p_x$ 和 p_x-p_x 轨道重叠。



σ 键示意图

σ 键的特点：沿着对称轴分布，可以任意旋转；重叠程度大，较稳定，不易断裂，化学活性小，可以独立存在于两原子之间。





一、价键理论

(三) 共价键的类型

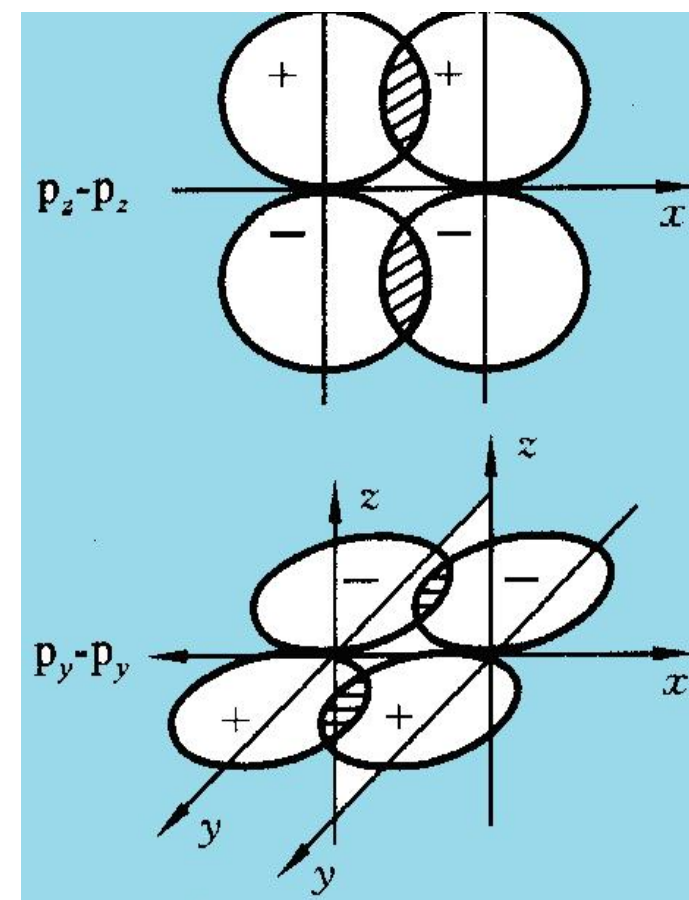
2. π 键

π 键的形成：两个原子的原子轨道沿着键轴方向以“肩并肩”的方式发生重叠。

π 键的特点：不能绕着键轴任意旋转，重叠程度较小，不稳定，化学反应中易断裂。

σ 键可以单独存在；

π 键不能单独存在，只能与 σ 键共存于双键或三键中。



π 键示意图



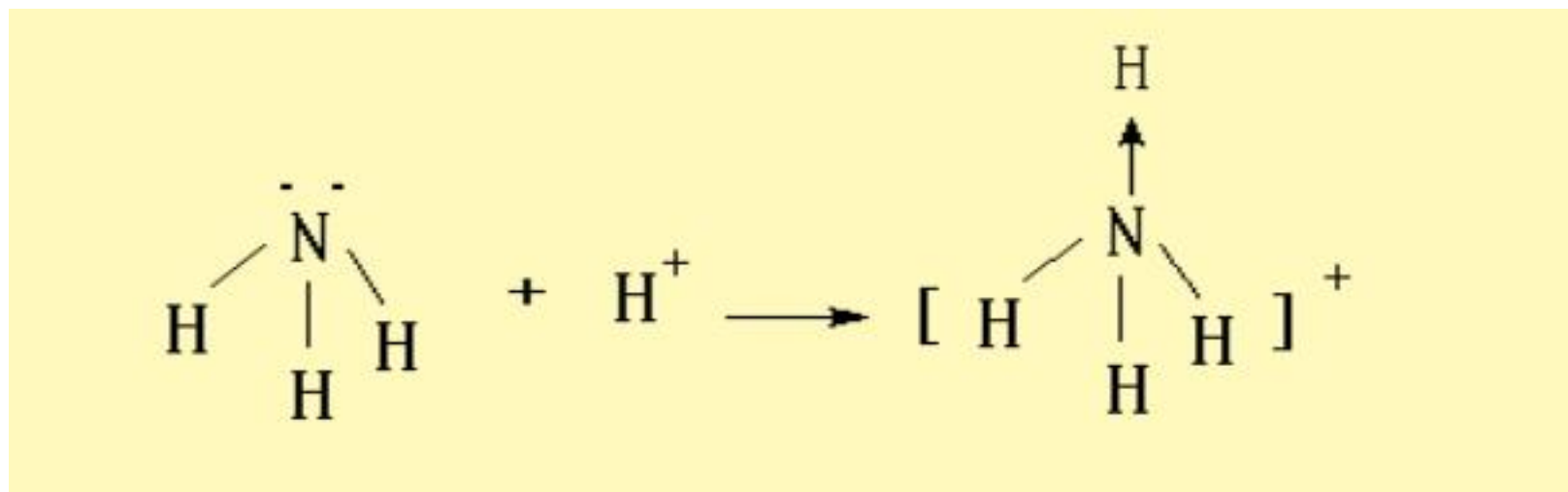


一、价键理论

(四) 配位键

配位键：共价键形成时，共用电子对仅由一个原子单独提供形成的共价键。

例如： NH_4^+ 的形成



- **配位键形成的条件：**提供共用电子对的原子价电子层有孤对电子；接受共用电子对的原子价电子层有空轨道。
- **配位键的表示：**用“ \rightarrow ”表示，从孤对电子的提供者指向接受者。





一、价键理论

(五) 共价键的特点

1. 共价键的饱和性 一个电子与另一个电子配对后，不能再与其他原子的电子配对。

例如：H只有1个未成对电子，只能形成1个共价键；稀有气体原子没有未成对电子，原子间不能成键，常以单原子的形式存在。

2. 共价键的方向性 共价键形成时，成键电子的原子轨道重叠程度越大，共价键越稳定。

s轨道呈球形对称，p、d、f轨道在空间都有一定的伸展方向。原子轨道的伸展方向和最大重叠原理决定了共价键的方向性。

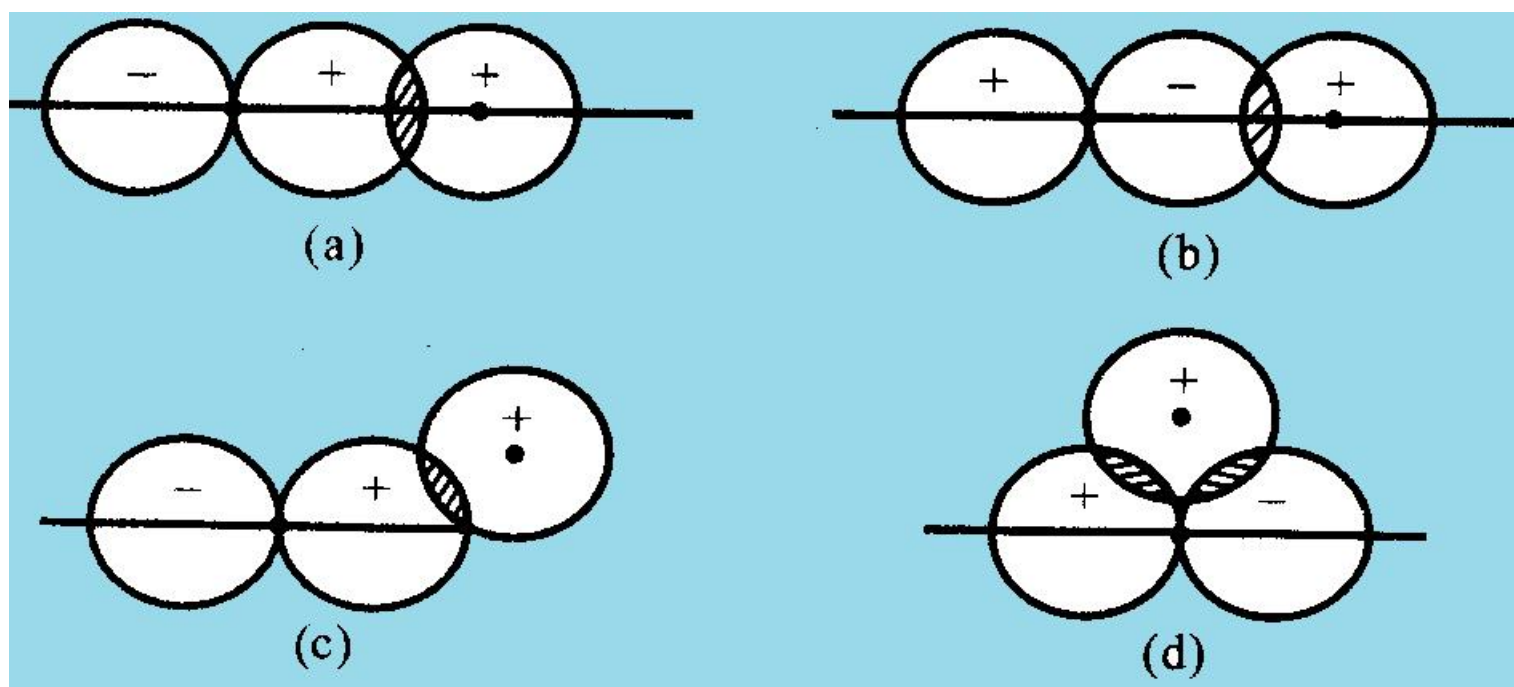
原子轨道有正、负值之分，同号重叠，才能有效重叠。





一、价键理论

HCl分子的形成，以（a）的方式重叠为有效成键：



HCl分子的成键示意图





二、杂化轨道理论

(一) 杂化轨道理论的要点

- 1.原子在形成分子时，同一原子中能量相近的不同原子轨道相互混合，组合成一组新的原子轨道，称为**杂化轨道**。轨道重新组合的过程称为**杂化**。
- 2.杂化轨道的数目等于参加杂化的原子轨道的总数。
- 3.杂化轨道的成键能力增强。杂化后的轨道形状发生改变，一端突出肥大。因此，**形成共价键时重叠程度增大，共价键更稳定。**

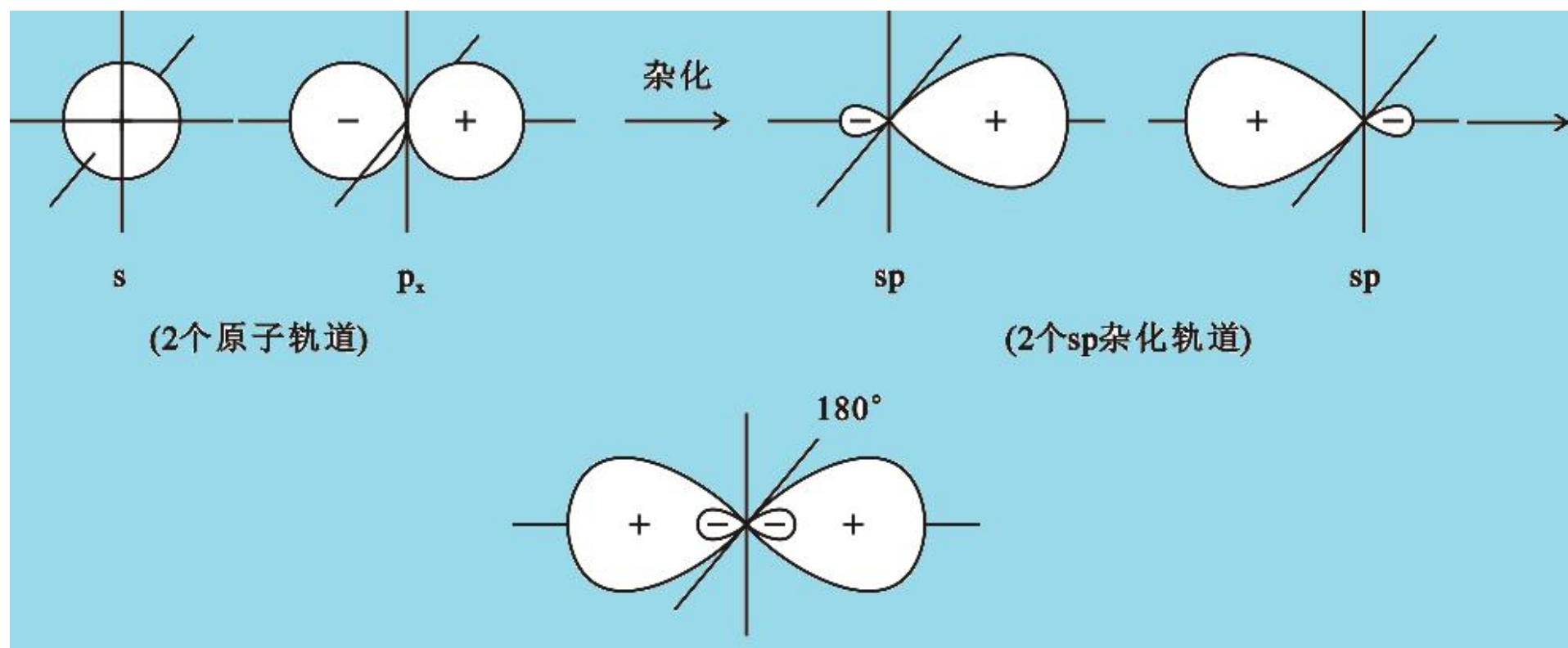
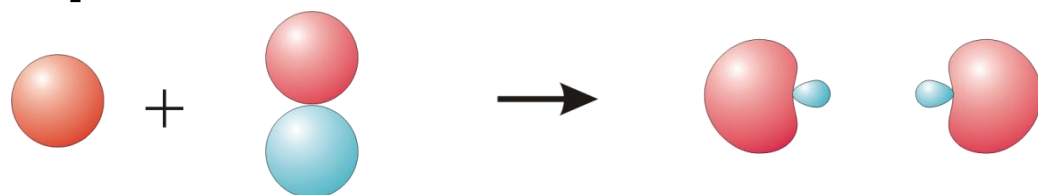




二、杂化轨道理论

(二) 杂化轨道的类型

1.sp杂化



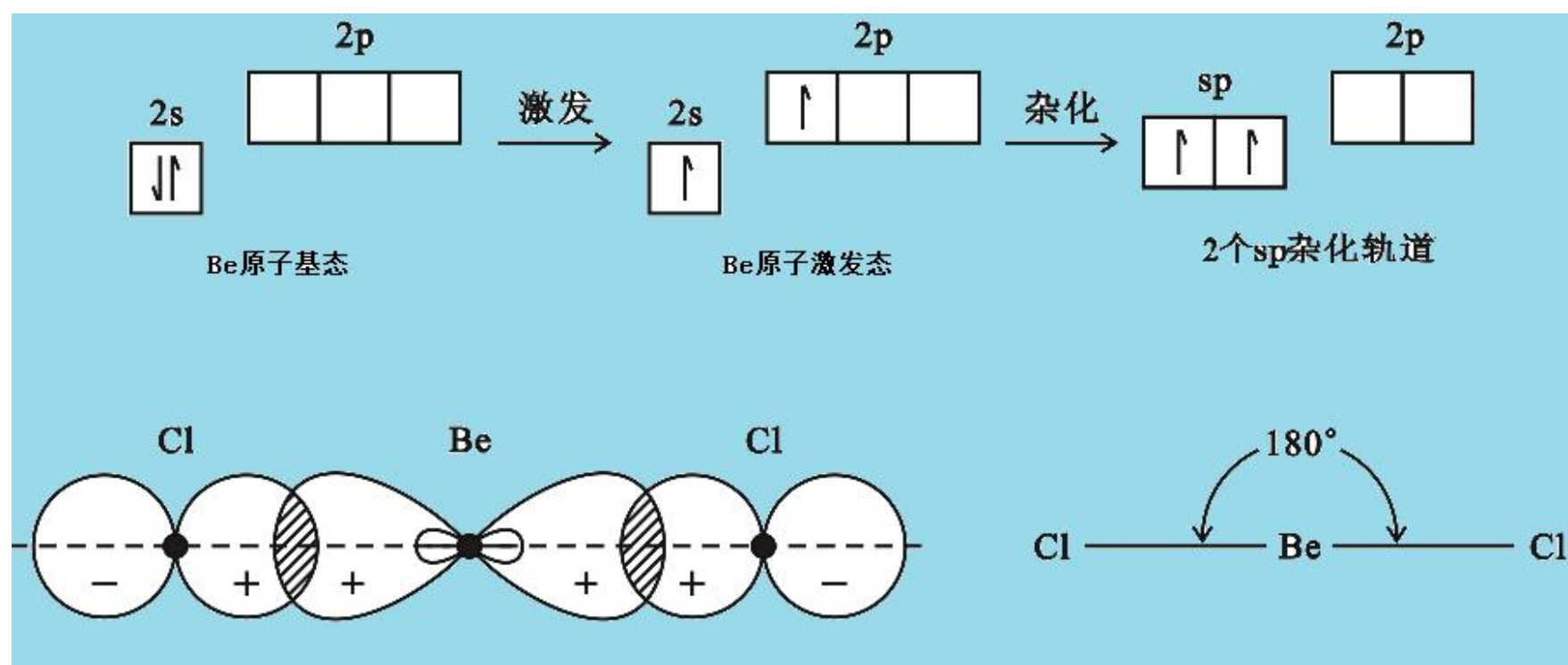


二、杂化轨道理论

(二) 杂化轨道的类型

1.sp杂化

以 BeCl_2 分子的形成为例（ $\text{Be}: 2s^2$ ）：



BeCl_2 分子形成过程示意图

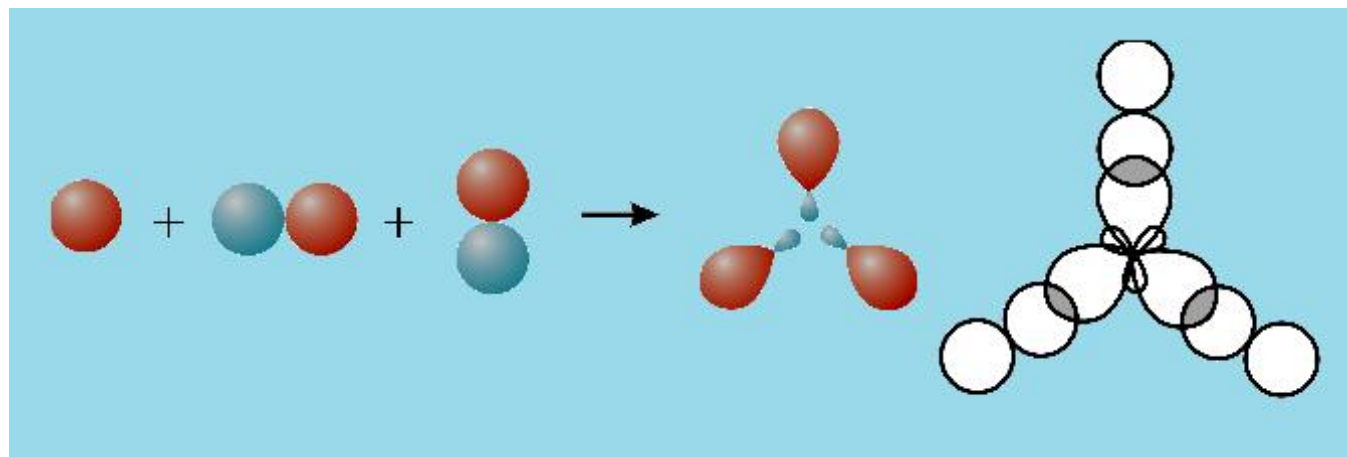




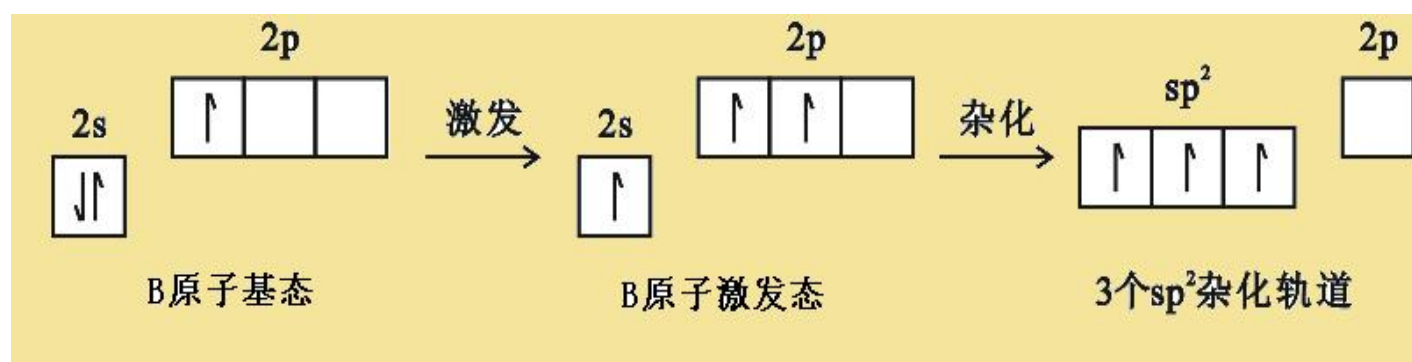
二、杂化轨道理论

(二) 杂化轨道的类型

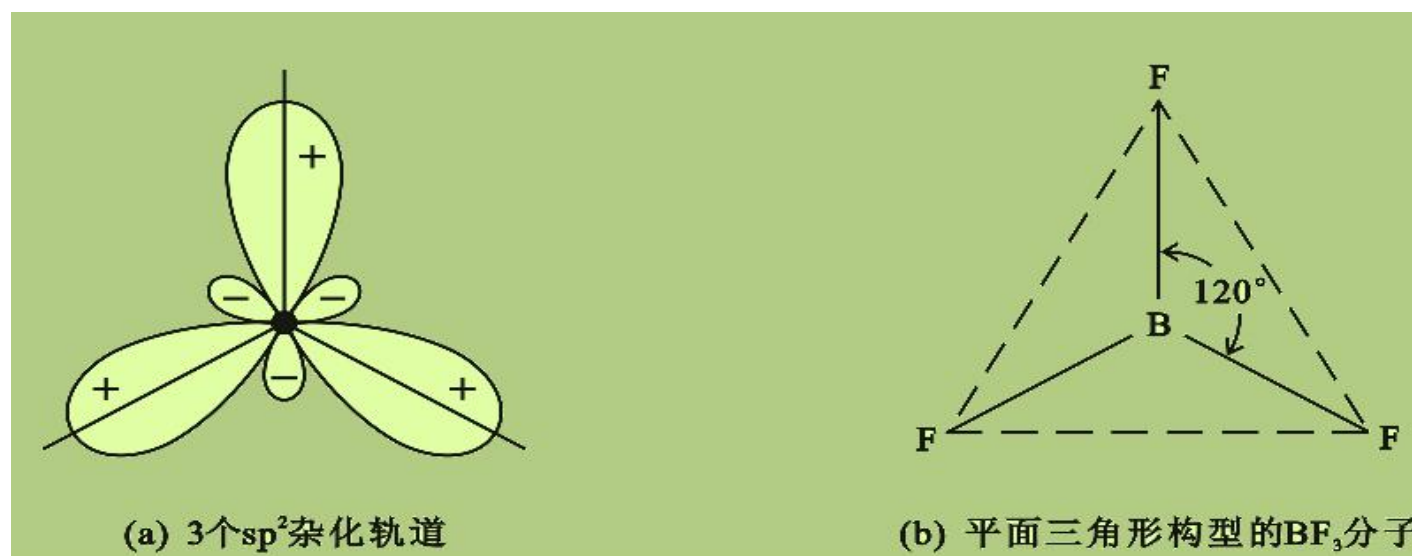
2.sp²杂化



B原子sp²杂化轨道



BF₃分子的空间构型

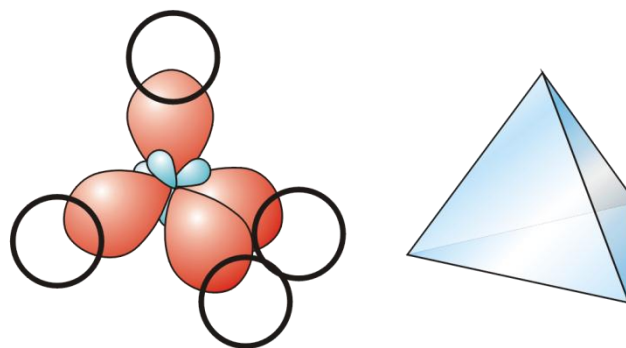
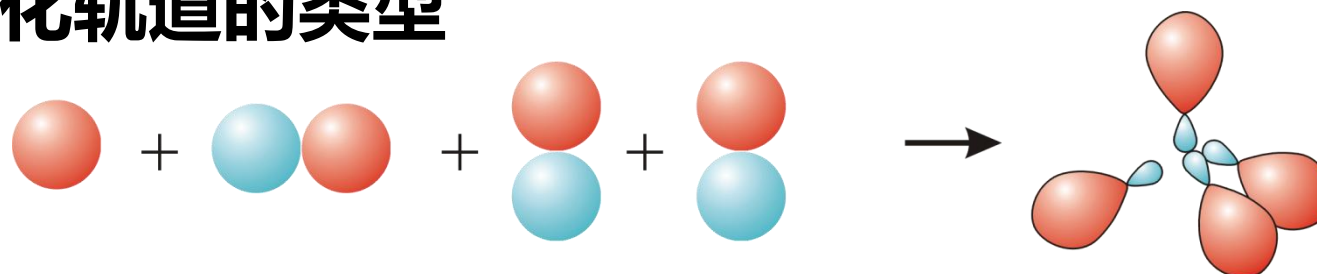




二、杂化轨道理论

(二) 杂化轨道的类型

3. sp^3 杂化



sp^3 杂化

sp^3 等性杂化：杂化形成的杂化轨道成分完全相同

sp^3 不等性杂化：杂化形成的杂化轨道成分不相同



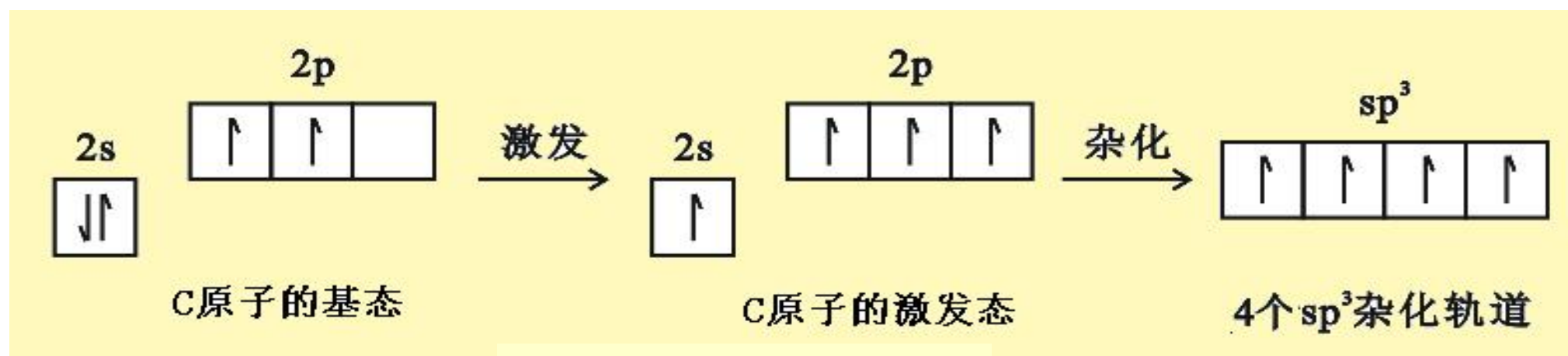


二、杂化轨道理论

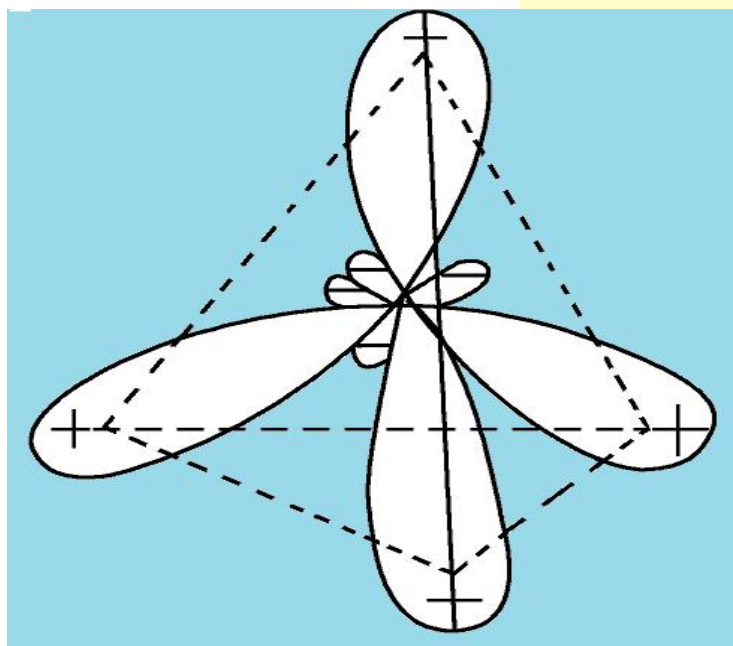
(二) 杂化轨道的类型

3. sp^3 杂化

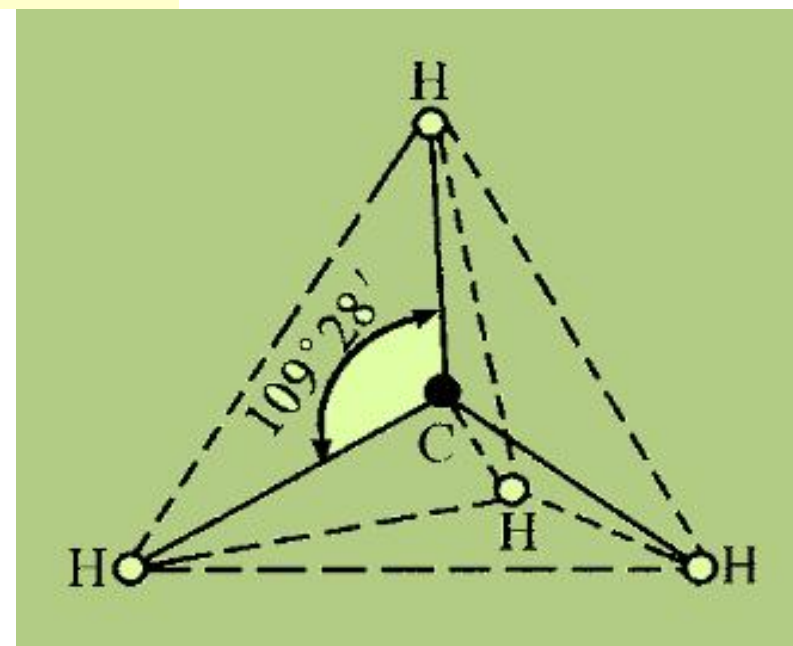
(1) sp^3 等性杂化



C原子的 sp^3 杂化过程



sp^3 等性杂化



CH_4 分子的空间构型





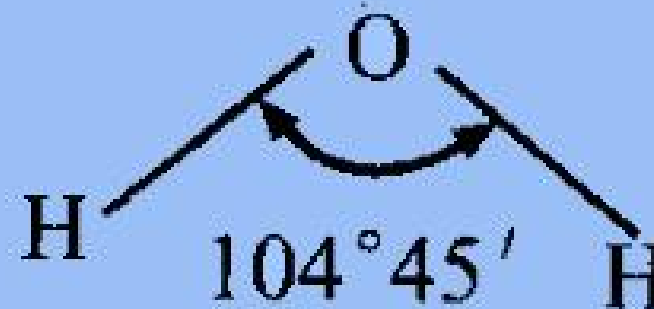
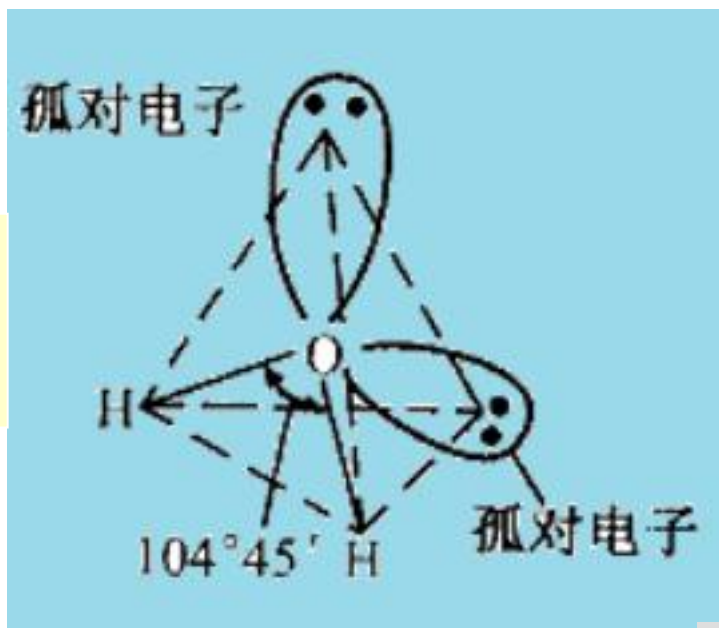
二、杂化轨道理论

(二) 杂化轨道的类型

3. sp^3 杂化

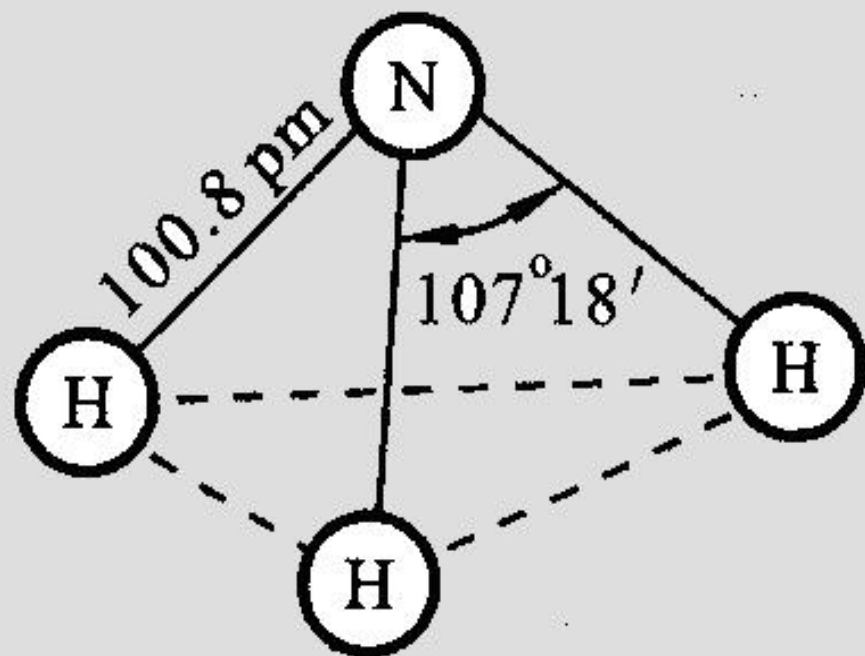
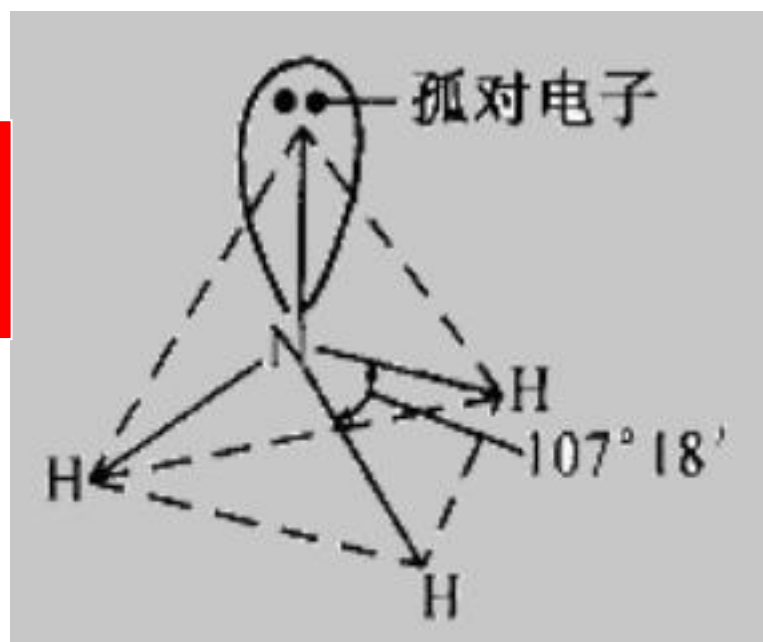
(2) sp^3 不等性杂化

O原子的 sp^3
不等性杂化



H₂O分子的
空间构型

N原子的 sp^3
不等性杂化



NH₃分子的
空间构型





三、共价键参数

键参数：表征化学键性质的物理量。**主要有键长、键能、键角。**

(一) 键长

键长是成键原子核间的平均距离，单位常用pm（皮米）。

共价键的键长越短，共价键越强，形成的共价键就越牢固。

相同原子间的键长：单键 > 双键 > 三键。

(二) 键能

键能是衡量化学键强弱的物理量，常用单位是kJ/mol。

298.15K、101.3kPa下，将1mol气态分子AB解离成气态基态原子A和B所需要的能量称为键解离能。

键能越大，化学键越牢固，含有该键的分子越稳定。

相同原子形成的共价键：三键 > 双键 > 单键。





三、共价键参数

(三) 键角

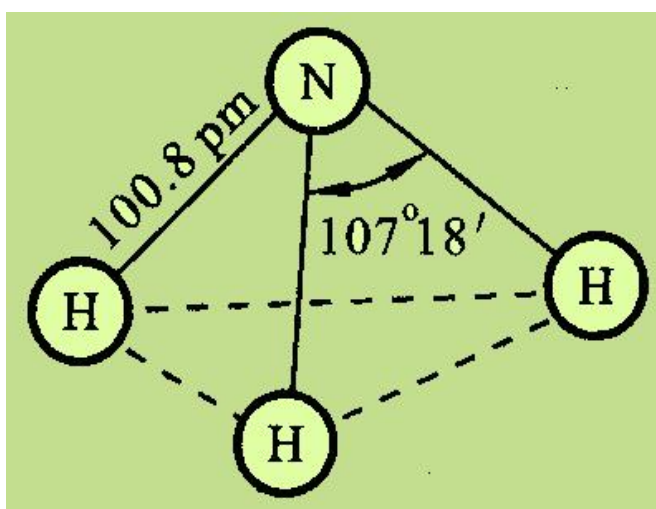
键角是分子中共价键之间的夹角，是决定分子几何构型的主要参数。
根据分子中的键角和键长可确定分子的空间构型。

键角是反映分子空间构型的一个重要参数：

H₂O分子中H-O-H的键角为 $104^{\circ}45'$ ——V形结构；

CO₂分子中C-O-C的键角为 180° ——直线形结构；

NH₃分子中H-N-H的键角为 107.18° ——三角锥形结构。



NH₃分子的空间构型





四、分子晶体和原子晶体

晶体按其结构微粒和作用力的不同，分为**金属晶体、离子晶体、分子晶体和原子晶体4种基本类型。**

(一) 分子晶体

晶格点是分子。非金属单质和某些化合物在降温凝聚时都能形成分子晶体。

特点：晶体的熔点低、硬度小、挥发性较大，常温常压下呈气态或液态。
固态或熔融状态下均不导电，其溶解遵守“相似相溶”原理。

例如： O_2 、 CO_2 是气体，乙醇、乙酸是液体。





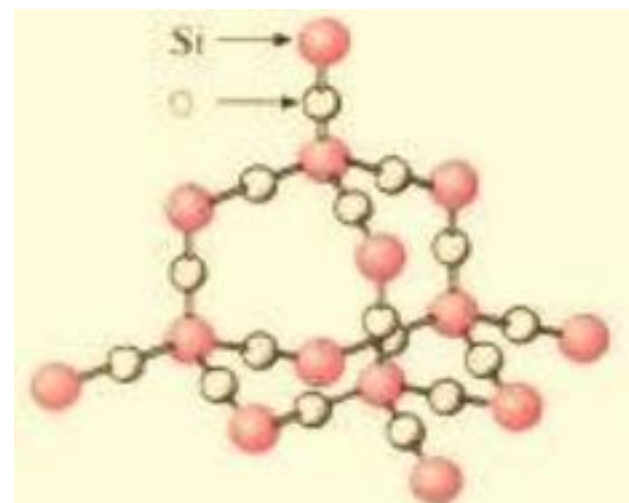
四、分子晶体和原子晶体

(二) 原子晶体

晶格点是原子，原子间以共价键相结合，形成空间立体网状结构，破坏这类化学键需要消耗较多的能量。

特点：熔点和沸点很高，硬度很大。一般不导电、不导热、溶解性差。多数原子晶体为绝缘体，有些如硅、锗等是优良的半导体材料。

例如：金刚石、硅晶体、 SiO_2 、 SiC 等。在原子晶体中不存在单个的小分子，整个晶体看作是一个巨型分子。





第三节

分子间作用力和氢键

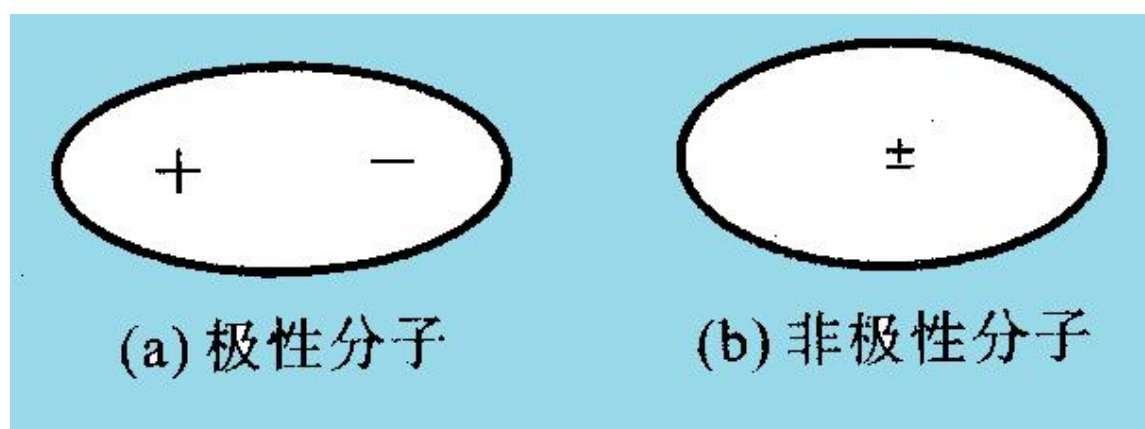




一、分子的极性

根据共价分子中的正、负电荷重心是否重合，将分子分为极性分子和非极性分子。

- **极性分子：**正、负电荷重心不重合的分子。
- **非极性分子：**正、负电荷重心重合的分子。



分子极性结构示意图





一、分子的极性

分子的极性与键的极性

	分子的极性	键的极性
分类	1.极性分子 2.非极性分子	1.极性共价键 2.非极性共价键
联系	双原子分子两者统一 多原子分子两者不一定统一（与电负性和分子空间构型有关）	

例如：CO₂、BeCl₂、CH₄等分子结构对称，键的极性可以抵消是非极性分子；H₂O、H₂S分子的空间构型是角形，NH₃分子的空间构型为三角锥形，分子结构不对称，正、负电荷重心不重合，都是极性分子。





二、分子间作用力

1873年，荷兰物理学家范德华提出了分子间存在着作用力。分子间作用力也称为**范德华力**。

分子间作用力根据产生的原因和特点，分为**取向力**、**诱导力**和**色散力**。



荷兰物理学家范德华

分子间作用力的特点：

- 静电引力，作用能比化学键小1~2个数量级；
- 作用范围只有几十到几百皮米；
- 没有具有方向性和饱和性；
- 大多数分子以色散力为主。



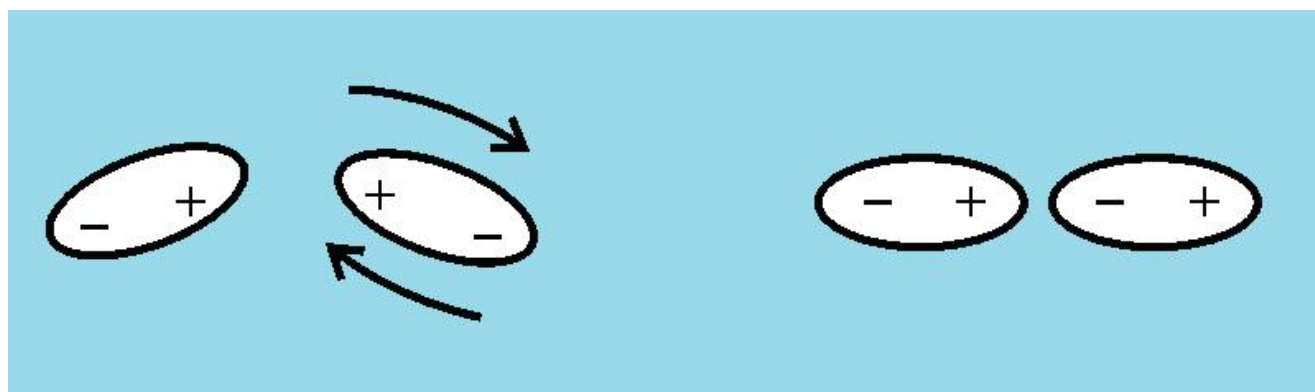


二、分子间作用力

(一) 取向力

取向：极性分子相互接近时，两极电性的同性相斥、异性相吸使分子发生相对转动。

取向力：极性分子的固有偶极而产生的相互作用力。



取向力示意图

取向力产生在极性分子与极性分子之间。



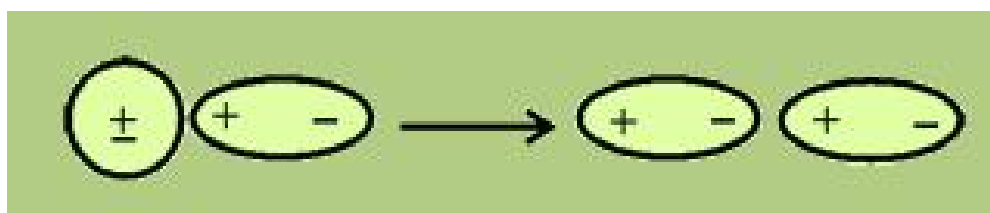


二、分子间作用力

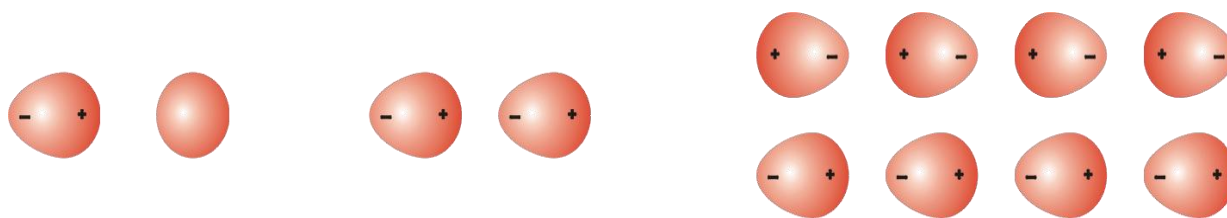
(二) 诱导力

在极性分子固有偶极的影响下，非极性分子的正、负电荷重心发生相对位移而产生**诱导偶极**。

➤ **诱导力**：非极性分子的诱导偶极与极性分子的固有偶极间的相互作用力。



诱导力示意图



极性分子之间因固有偶极的相互作用，每个极性分子也会产生诱导偶极，因此**极性分子之间也存在诱导力**。

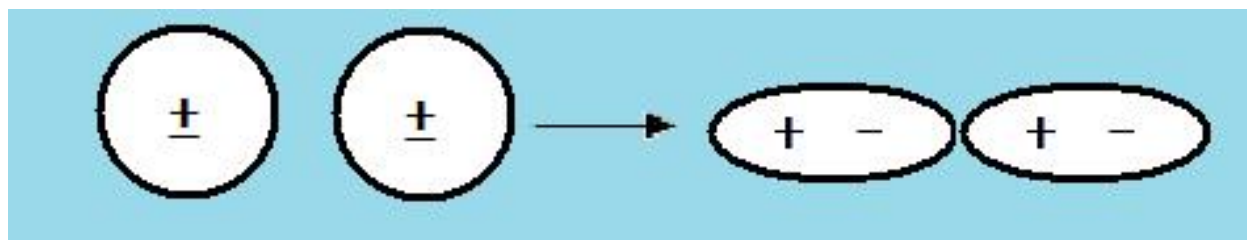




二、分子间作用力

(三) 色散力

非极性分子的瞬间偶极而产生的相互作用力。



色散力示意图

色散力存在于所有分子之间，并且是一种主要的分子间作用力。

结论：非极性分子之间只有色散力；极性分子与非极性分子之间既有诱导力也有色散力；而极性分子与极性分子之间存在着取向力、诱导力和色散力。

结论：结构相似的同系列物质，相对分子质量越大，分子间作用力越强。





二、分子间作用力

思考： 卤族元素单质在常温下状态、颜色如何变化？

状态： F_2 （气体） \rightarrow Cl_2 （气体） \rightarrow Br_2 （液体） \rightarrow I_2 （固体）

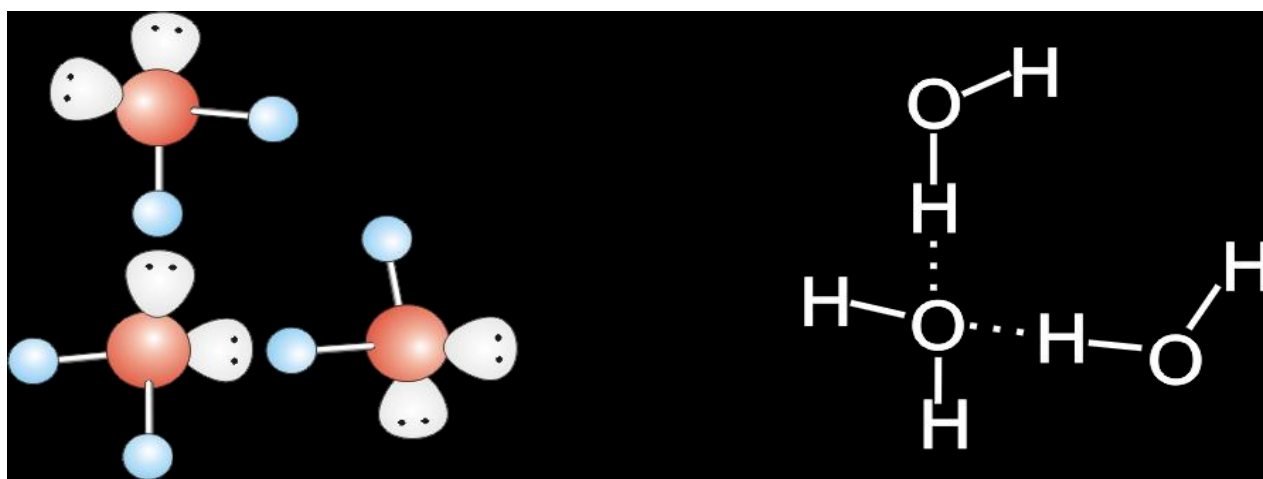
颜色： 无色 \rightarrow 黄绿色 \rightarrow 红棕色 \rightarrow 紫黑色



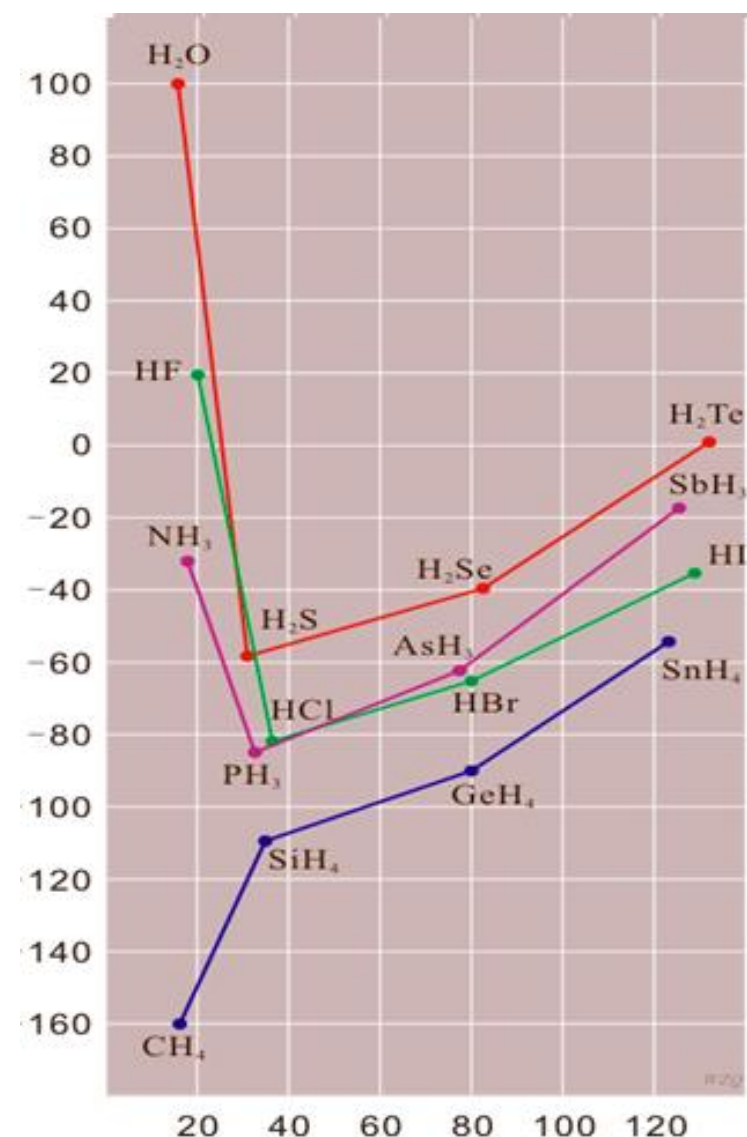


三、氢键

同族元素的氢化物的沸点和熔点一般随相对分子质量的增大而增高， HF 、 NH_3 、 H_2O 的沸点比同族氢化物反常的高，表明它们的分子间存在着另一种特殊的作用力，这种作用力就是**氢键**。



H_2O 分子间的氢键





三、氢键

(一) 氢键的形成

H原子与电负性大、原子半径很小的原子**X (F、O、N)**形成共价键**X-H**，共用电子对强烈地偏向**X原子**(**H原子几乎成为“裸露”的质子**)，此氢原子与另一分子中电负性大、半径小且外层有孤对电子的**Y原子**作用形成了氢键。

氢键的表示： $X-H\cdots Y$ $X, Y=F, O, N$ (虚线所示为氢键)

形成氢键的3个原子X—H...Y在一条直线上。

氢键的特点:

- 氢键的键能比化学键弱得多 (42kJ/mol) , 大于一般分子间作用力。
- 氢键具有饱和性和方向性。饱和性是共价键H原子通常只能形成1个氢键；方向性是以H原子为中心的3个原子X - H...Y尽可能在一条直线上。

氢键看作是较强的、有方向性和饱和性的分子间作用力。





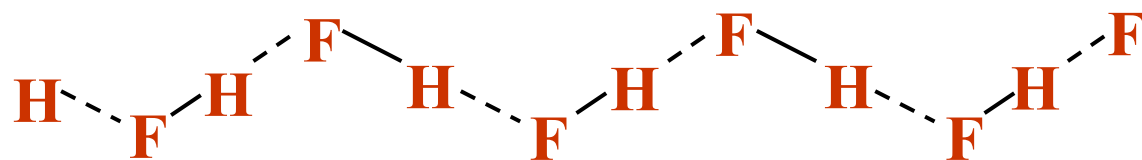
三、氢键

(二) 氢键的类型

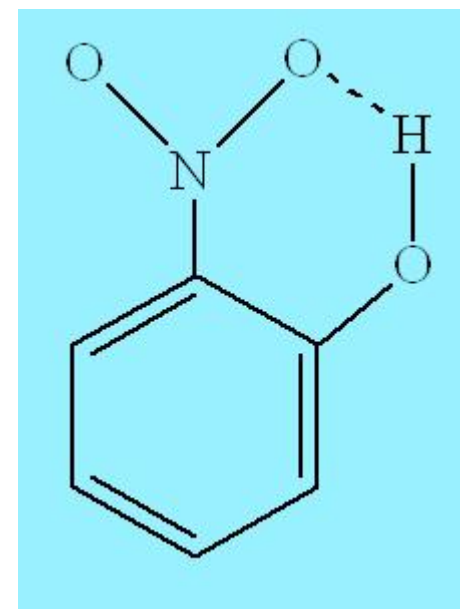
氢键可分为分子间氢键和分子内氢键两种。

水分子间、HF分子间或HF与水分子间形成的都是分子间氢键。

邻硝基苯酚形成分子内氢键。



HF的分子间氢键



邻硝基苯酚的分子内氢键



三、氢键

(三) 氢键对物质物理性质的影响

1. 对物质熔点和沸点的影响

分子间氢键的形成，导致物质的熔点和沸点升高；分子内氢键的存在，使物质的熔点和沸点降低。

如HF、H₂O和NH₃的熔点、沸点分别高于同族的HCl、H₂S和PH₃。

2. 对物质溶解度的影响

溶质分子与溶剂分子之间如果形成氢键，溶质分子与溶剂分子间的作用力将增大，溶质在溶剂中的溶解度会增大。

例如：氨极易溶解在水中，乙醇、甘油等可以与水以任意比例混溶。

小结

➤ 化学键

1. 离子键
2. 共价键
3. 晶体——离子晶体、分子晶体和原子晶体

➤ 共价键理论

1. 现代价键理论
2. 杂化轨道理论

➤ 分子间作用力和氢键

1. 取向力、诱导力和色散力
2. 氢键



第二章 分子结构

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE