

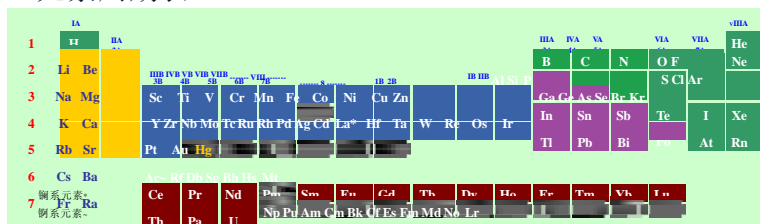
无机物的结构与性质

卞江
北京大学化学与分子工程学院
北京

Contents

1. 元素的结构与性质
2. 晶体（固体）的结构与性质
3. 分子结构与性质
4. 分子间作用力与性质

元素周期表



1. 元素的结构与性质

- 元素性质
 - 金属性与非金属性
 - 元素可以分为**金属**、**非金属** (non-metals) 和**半金属** (metalloids) 三类。
 - 最良导体: Ag, Cu, Au
 - 金属的熔点
 - 低熔点: Hg(l), Ga (30°C)
 - 高熔点: W (3422°C)

常见金属导电率

金属	相对电导率	金属	相对电导率
Ag	100	Zn	26
Cu	90	Ni	22
Au	73	Fe	16
Al	60	Sn	13
Mg	34	Pb	8

* 相对电导率是以Ag的电导率为100%得到的

** 电导率与热导率有相似性

过渡金属的熔沸点

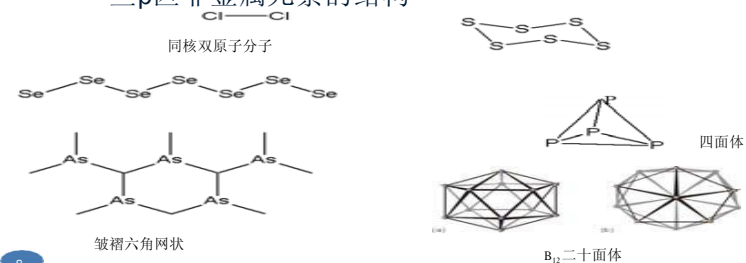
元素	价电子排布	单电子数	m.p.	b.p.
Ta	5d ⁴ 6s ²	3	3017	5530
W	5d ⁴ 6s ¹	6	3422	5900
Re	5d ⁵ 6s ²	5	3186	5650
Os	5d ⁶ 6s ²	4	3033	(5025)

非金属元素的结构

- **非金属晶体结构类型:**
 - **分子晶体:** 熔沸点低, 如 Br_2 , I_2 ;
 - **共价晶体:** 熔沸点高, C、Si、B。
- **簇合与聚合结构**
 - **簇合物:** B_{12} (二十面体)、 P_4 (白磷)、 S_8 (皇冠八元环)、 Se_8 (另有灰硒, 为螺旋链状结构);
 - **链状、层状晶体:** 红磷 (四面体链)、黑磷 (皱褶网状)、硫聚合物 (螺线型硫)、灰硒和碲 (螺旋链状结构)、As和Sb (皱褶六角网状)。

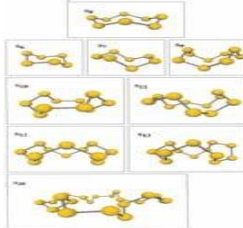
7

一些p区非金属元素的结构



8

为何结构如此多样?



为什么p区元素单质呈现多种多样的结构形式、形成为众多的同素异形体?

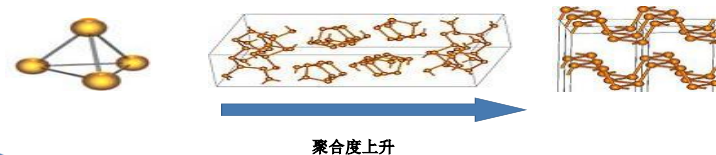
从二至十族元素在周期表中由左至右, 元素的性质经历了从分子、共价到密堆积的过程。总的趋势是**聚合度越来越高, 金属性越来越强。**

- 在同一周期里, 碳族元素具有最多的异构形态。

9

磷的同素异形体

- 下面由左至右分别是白磷、红磷、黑磷的结构。



10

Summary

- 原子的结构与性质的关系取决于元素周期律, 或更直截了当地讲, 是**取决于核外电子排布的特点**。元素的电子构型是决定元素外在性质的**内在“基因”**。

11

2. 晶体结构与性质

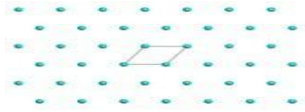


12

晶体的结构特点—点阵与结构基元

点阵 (晶格, lattice)

点阵是一组无限的点, 连接其中任意两点可得一向量, 将各个点按此向量平移可使它复原, 凡满足这一条件的一组点称为点阵。



结构基元

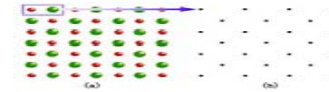
子、原子、离子、多原子基团及其在空间的连接方式。

单位晶胞 = 晶格 + 结构基元

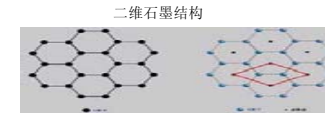
在整个晶体中, 划出一个平行六面体单位。

13

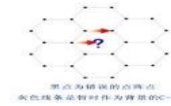
结构基元与点阵



二维NaCl结构



二维石墨结构



黑点为晶格的点阵点, 灰色线条是晶格作为基元的C-C键

14

储氢合金

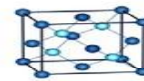
材料	H原子密度 ($\times 10^{22}$ 个/cm ³)	储氢重量 百分比
气态氢 (200b)	0.99	100
固态氢	4.2	100
MgH ₂	6.5	7.6
Mg ₂ NiH ₂	5.9	3.6
FeTiH ₂	6.0	1.89
LaNi ₅ H ₆	5.5	1.37

为什么储氢合金可以储氢?

- 储氢合金可以吸收氢气并与之反应生成金属氢化物 (metal hydrides), 目前使用的储氢材料都是合金。
- 储氢合金单位体积内的氢密度甚至高于固态氢。

15

Superhard Ceramics



立方氮化硼具有闪锌矿 (立方ZnS) 结构 (与金刚石结构相似), 其中浅蓝球为硼原子, 深蓝球为氮原子。

BN是C₂的等电子体, 因此BN具有与碳单质相似的结构和物理性质。

BN有两种结构, 一种为六方结构, 与石墨相似, 另一种为立方

六方BN是优良的润滑剂, 而立方BN则是硬度仅次于金刚石的无机合成材料。

氮化硼材料的强度很高, 但密度 (2.3 g/cm³) 比金属铝还要低, 因此是一种轻质、高强度材料。经常插在防弹衣里面作为增强陶瓷插片。

16

CO₂ 与 SiO₂

- 常温常压下, CO₂为气体分子, 而SiO₂形成共价晶体。如何解释二者的成键差别?
- 答: C的共价半径 (77 pm) 远小于Si (117 pm), 故CO₂分子可以形成有效的π键, 而Si-O之间则不能。实际上, Si-O键存在显著的离子性 (由电负性之差可知)。因此C-O于形成多重键, 而Si-O则形成四面体结构。

α-石英



17

压电现象与压电材料

压电现象

- 1880年, Pierre Curie和Jacques Curie兄弟预言并证实了压电现象。
- 所谓压电现象, 是指物质在外压作用下产生电势的现象。
- 压电现象是可逆的, 即在外电作用下压电晶体会发生形变。

压电材料

- 没有对称中心的晶体具有压电性质。没有对称中心的晶体正负电荷重心分离, 但是晶胞仍保持电中性。在外力作用下, 晶体变形, 在晶体中产生电势差。

18

Summary

- 晶型：共价、离子、分子、金属
- 晶体对称性：有心否
- 晶体中是否有空隙：可以容纳外来分子吗？

19

3. 化学键、分子结构与性质

- 化学键对分子性质的影响
 - 键的极性
 - 键的强弱
- 分子结构对性质的影响
 - 酸性
 - 氧化还原性
 - 分子聚合性

20

H-X 键与酸的强弱

- 多数极性H-X键的负电荷位于X原子上，H带正电荷。因此，**极性较高的H-X键**有可能采取**酸式电离**，使溶液表现出酸性。
- 对于**二元酸**（HX）来说，H-X键的强度是影响酸性的最重要因素。
注：此处的二元酸指**非含氧酸**。

21

含氧酸的酸性

- **含氧酸的酸性**
 - 1940年代，Pauling提出，含氧酸的通式可以记为 $\text{MO}_m(\text{OH})_n$ ，酸的强度取决于**中心原子的电负性**、**氧化数**以及**m的大小**。

m	酸性	K_{a1}	实例
3	极强	$> 10^7$	$\text{HClO}_4, \text{ClO}_3(\text{OH})$
2	强	$10^2 \sim 10^4$	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{SO}_3(\text{OH})_2$
1	弱	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{PO}(\text{OH})_3$
0	极弱	$< 10^{-7}$	$\text{B}(\text{OH})_3$

22

超酸

- **超酸**的定义
 - 任何酸性大于100%硫酸的酸称为超酸。
- 常见超酸有三氟甲磺酸（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ）和氟代磺酸
- 超酸的发现
 - 1927年，美国化学家James Bryant Conant提出**超酸**概念，用于表示酸性大于100%硫酸的酸。注意：酸性在这里表示给出质子的能力。
 - 超酸通常不是单一化合物，而是若干化合物的混合体。这些超酸的作用是给出质子产生**碳正离子**，从而**催化**有机化学反应。

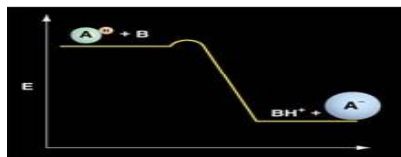
23

魔酸

- 魔酸的发现
 - 1954年，美国科学家Georg Olah发现**魔酸**并因此获得诺贝尔化学奖。
 - 魔酸可以**使烷烃质子化**，从而催化有机反应。

Page 24

Why Superacid Is Super?

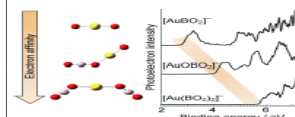


Darryl D. DesMarteau, *Science*, **289**, 72-73(2000).

超酸的本质是其酸根能够很好地分散质子离去后产生的负电荷

Page 25

超卤元素



左侧, 从上至下分别是
AuO₂, AuOBO₂, Au(BO₂)₂

右侧, 电离能测定谱

26

在元素周期表中, 元素Cl具有最高的第一电子亲和能 (3.6 eV)。而在某些化合物中, 它们的电子亲和能可以更高, 这类化合物被称为超级卤素 (hyperhalogens)。

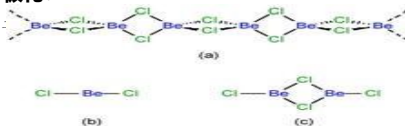
2010年10月, 一个国际研究团队报道了一类新型**超级卤素**: 由一个金原子和两个BO₂分子组成的配合物[Au(BO₂)₂], 其电子亲和能达到5.7 eV。

请解释(1) 为何Cl的第一亲和能大于F (3.4 eV)? (2) 为何上述分子 (结构参考左图) 具有超高的电子亲和能?

Be的卤化物的特殊性

由于Be²⁺的离子半径极小, 所以Be的化合物基本上都具有共价键的特征。这是因为存在**离子极化**。

Be的卤化物易



固态

气态

27

4. 分子间作用力与性质

分子间作用力的分类

van der Waals力

- 取向力 (Keesom力): 永久偶极之间的作用力。
- 诱导力 (Debye力): 永久偶极与诱导偶极之间的吸引力。
- 色散力 (London力): 瞬时偶极之间的作用力。
- 氢键: 质子给与质子受体之间的作用力

28

取向力

取向力 (Keesom力)

- 分子**永久偶极**之间的相互作用。
- 弱于**离子-偶极力**, 只有在距离很近的时候才会发生作用。而随着距离的增大而衰减。

对于

Substance	Molecular Weight (amu)	Dipole Moment μ (D)	Boiling Point (K)
Propane, CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	0.1	231
Dimethyl ether, CH ₃ OCH ₃	46	1.3	248
Methyl chloride, CH ₃ Cl	50	1.9	249
Acetaldehyde, CH ₃ CHO	44	2.7	294
Acetonitrile, CH ₃ CN	41	3.9	355

Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

29

分子间力的一些简单规则

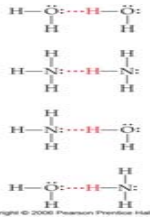
- 当两种分子的**分子量**和**形状**相近时, 分子间力的大小取决于**永久偶极**的大小。
- 当两种分子的分子量和形状相去较远时, **色散力**将是分子间力的决定成分。

色散

	Molecular Mass, u	Dipole Moment, D	van der Waals Forces		ΔH_{vap} , kJ/mol	Boiling Point, K
			% Dispersion	% Dipole		
F ₂	38.00	0	100	0	6.86	185.01
HCl	36.46	1.08	81.4	18.6	16.15	188.11
HF	20.02	0.82	54.5	45.5	17.61	206.43
HI	127.91	0.44	99.5	0.5	19.77	237.80

30

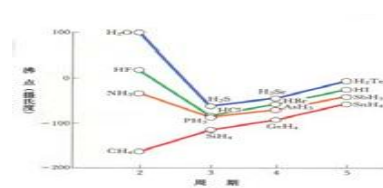
氢键



- 氢键 (HBs)
- 1930年代, **Linus Pauling**首先认识到**氢键**在化学和生物学中的重要性。
- 定义: 所谓**氢键**是指分子中与高电负性原子X以**共价键**相连的H原子 (**质子给体**), 和另一分子中一个高电负性原子Y (**质子受体**) 之间所形成的一种相互作用力。
X-H...Y
- 氢键的**键能**约为4~25 kJ/mol, 位于化学键和van der Waals力之间, 属于一类弱相互作用。

31

氢键的影响



氢键对沸点的影响

从左图可以看出, 碳族 (红色) 具有典型的沸点变化规律:
随原子序数增加和沸点上升, 第二周期元素表现出特殊性, 它们的氢化物都具有**较高沸点**。这种现象反映了**氢键的作用**。
思考题: 为什么在左图中H₂O具有最高的沸点? 与HF和NH₃相比较。

32

冰的结构



冰I_h的结构



冰中的基本结构: **水六元环**。
其中每个水分子与4个其它水分子形成氢键, 形成无限延伸的四面体结构。
Nano-ice at RT? *Phys. Rev. Lett.* **101**, 036101(2008).

33

液体的粘度

- **粘度**反映了液体中分子相对运动的难易程度, 因此是分子间作用力大小的一种反映。
- 分子间作用力越大, 液体的粘度也就越大。温度越低, 液体的粘度也越大。

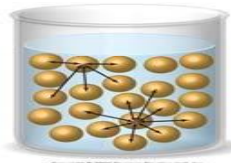
TABLE 11.4 Viscosities of a Series of Hydrocarbons at 20°C

Substance	Formula	Viscosity (kg/m·s)
Hexane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3.26 × 10 ⁻⁴
Heptane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	4.09 × 10 ⁻⁴
Octane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	5.42 × 10 ⁻⁴
Nonane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	7.11 × 10 ⁻⁴
Decane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.42 × 10 ⁻³

Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

34

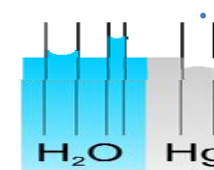
表面张力



- 液体的**表面张力**源于液体表面分子所受到的分子间作用力的合力, 且这种合力方向指向液体内部。
- **表面张力**的单位为J·m⁻², 表示表面积每增加1 m²所引起的能量上升值。
- **分子间作用力较大时, 体系的表面张力也会比较大**。例如, 20°C下, 水的表面张力为7.29×10⁻² J·m⁻², 汞的表面张力为4.6×10⁻¹ J·m⁻²。

35

毛细作用



- **浸润 (wetting)**
- 液体除了具有内部的分子间相互作用力 (**内聚力**) 之外, 还存在液体分子与器壁之间的相互作用力 (**吸附力**)。
◀与玻璃管管壁存在较强吸附力, 故试管中水的界面呈现**凹半月形**截面。
- **毛细作用 (capillary action)**
◀将毛细管插入水中, 则水会沿毛细管上升到一定高度。这就是**毛细作用**。
- 上述现象是由于**水的吸附能大于水的内聚能**, 所以推动液面上升, 直至**吸附力与重力达到平衡**。

水和汞的比较

36

“荷花效应”



- 人们发现，荷叶具有惊人的**自清功能**。水滴在荷叶表面的浸 润角约为 160° 。
- 20世纪70年代，人们应用电子 显微镜发现荷叶的自清功能是 由于荷叶的粗糙表面（而不是 光滑表面）。

37

相变和临界现象

- **临界现象**
 - 当气体体系的温度上升到一定值以上时，无论加多大压强 也不能将气体液化的现象称为**临界现象**。该温度称为**临界 温度** (T_c)，在临界温度使气体液化的最小压强称为**临界 压强**。
 - **为什么会存在临界现象?**
 - **分子间作用力**使气体具有凝聚、液化的趋势，气体分子的**热运动**使气体具有扩散、膨胀的趋势，两个相反因素之间 相互作用的结果使得气体具有**临界现象**。

38

临界温度

Substance	Critical Temperature (K)	Critical Pressure (atm)
Ammonia, NH_3	405.6	111.5
Phosphine, PH_3	324.4	64.5
Argon, Ar	150.9	48
Carbon dioxide, CO_2	304.3	73.0
Nitrogen, N_2	126.1	33.5
Oxygen, O_2	154.4	49.7
Propane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	370.0	42.0
Water, H_2O	647.6	217.7
Hydrogen sulfide, H_2S	373.5	88.9

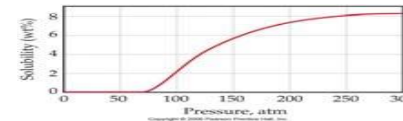
Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

注：临界温度越高，分子间作用力越大

39

超临界流体

- **超临界流体**
 - 在**临界温度**以上，物质为气态，但在高压下具有接近于液 体的密度。
- **超临界流体**在高压下对非极 性或弱极性有机分子具有较 好的溶解性质，因此可以作 为天然有机产物的有效分离 手段。



45°C下，茶在SC CO_2 中的溶解度

40

本讲结束

41