



《材料科学基础》
考点与考题精讲系列

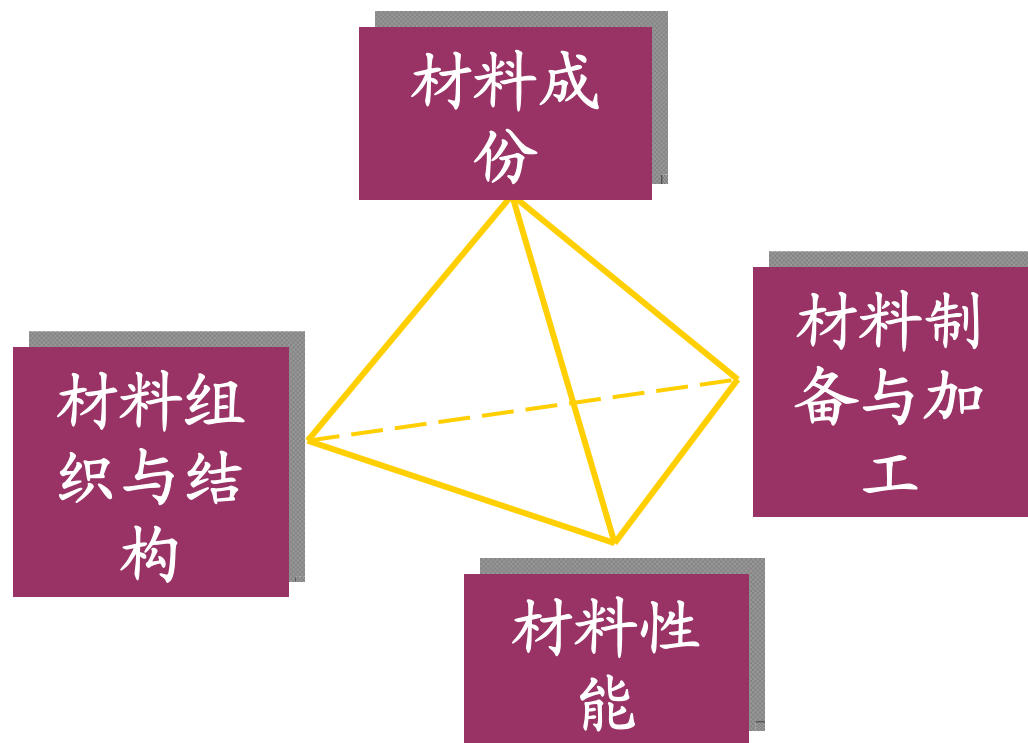
第1讲 原子结构与键合

主讲人：王 准

网学天地
www.e-studysky.com

材料科学与工程的任务

研究材料成分、组织结构、制备及加工与材料性能（四要素）之间的关系。



本章主要内容:

- (1) 原子结构;
- (2) 原子间键合方式;
- (3) 原子间键合对于材料性能的影响

掌握基本概念和术语

理解决定键合方式的主要因素

能够用结合键的特征解释材料的性能。

例如: 用金属键的特征解释金属材料的性能:

- (1) 良好的导电、导热性; (自由电子)
- (2) 良好的延展性。(既无饱和性又无方向性)

1.1 原子结构

物质是由原子组成

在材料科学中，最为关心原子的电子结构

原子的电子结构—原子间键合本质

决定材料分类：金属 陶瓷 高分子 复合材料

材料性能：物理 化学 力学

这部分主要是一些基础知识，没有重要考点。

原子的结构

原子核 (nucleus): 位于原子中心、带正电

- 质子 (proton): 正电荷 $m = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- 中子 (neutron): 电中性 $m = 1.6748 \times 10^{-27} \text{ kg}$

电子 (electron): 核外高速旋转, 带负电, 按能量高低排列, 如电子云 (electron cloud)
 $m = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 约为质子的 $1/1836$

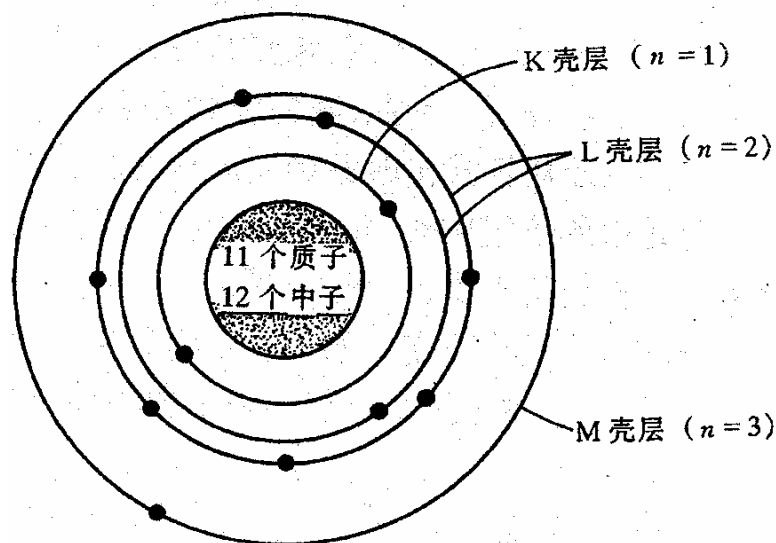


图 1.1 钠(原子序数为 11)原子结构中
K, L 和 M 量子壳层的电子分布状况

描述原子中一个电子的空间和能量，可用四个量子数表示。

主量子数 n_i : 决定原子中电子能量和核间距离，即量子壳层，取正整数K、L、M、N、O、P、Q
electron shell

轨道动量量子数 l_i : 与电子运动的角动量有关，取值为0, 1, 2, ..., $n-1$, s, p, d, f
shape of the electron subshell

磁量子数 m_i : 决定原子轨道或电子云在空间的伸展方向，取值为 $-l_i, -(l_i-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l_i$
spatial orientation of an electron cloud

自旋角动量量子数 s_i : 表示电子自旋 (spin moment) 的方向，取值为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$

核外电子的排布规律

能量最低原理：电子总是占据能量最低的壳层

$1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - 4p - 5s - 4d - 5p -$

Pauli不相容原理： $2n^2$

Hund原则 { $\begin{cases} \text{全充满} \\ \text{半充满} \\ \text{全空} \end{cases}$ 自旋方向相同



原子的电离能、电子亲合能和电负性

- (1) 电离能 (ionization energy)。气态原子失去一个电子成为一价正离子所需要的最低能量称为第一电离能。从一价正离子失去一个电子成为二价正离子所需要的最低能量称为第二电离能。依此类推。电离能的大小可以反映原子失去电子的难易程度。单位：电子伏特或千伏/摩尔。
- (2) 电子亲合能 (electron affinity)。气态原子获得一个电子成为一价负离子所释放的能量。
- (3) 电负性 (electronegativity)。原子在化合物中把电子吸引向自己的本领。

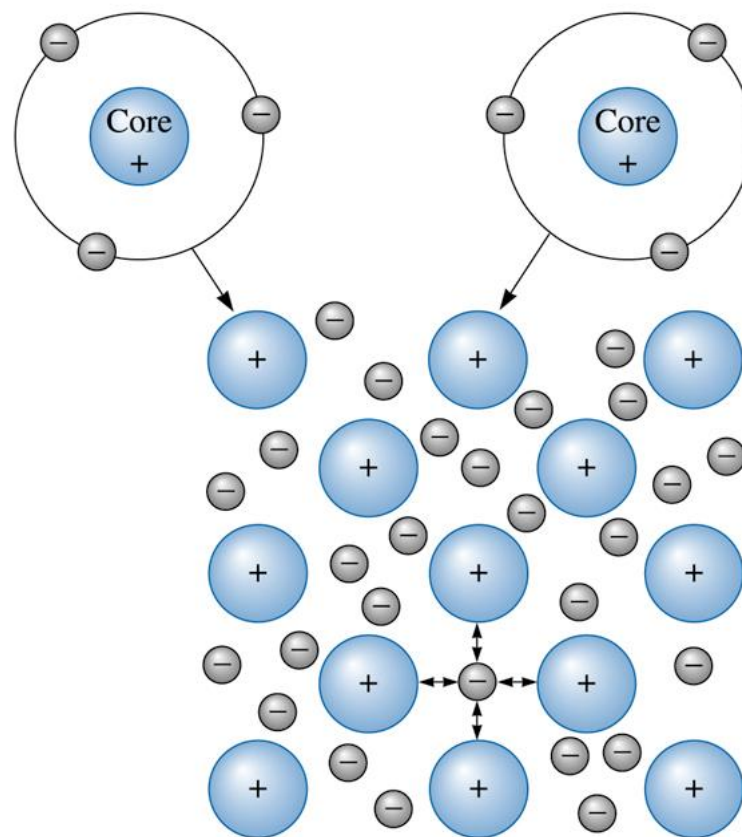
1.2 原子间的键合

所谓**结合键 (bond)**是指由原子结合成分子或固体的方式和结合力的大小。结合键决定了物质的一系列物理、化学、力学等性质。

化学键 { 金属键
离子键 主价键
共价键
物理键, 次价键, 亦称Van der Waals bonding
氢键介于化学键和范德华力之间

一、金属键 (Metallic bonding)

金属原子的外层价电子数比较少（通常 s, p 价电子数少于4），且各个原子的价电子极易挣脱原子核的束缚而成为自由电子，在整个晶体内运动，即弥漫于金属正离子组成的晶格之中而形成电子云。这种在金属中的自由电子与金属正离子相互作用所构成的键合称为金属键。



金属键无方向性，饱和性。金属键的强弱和自由电子的多少有关，也和离子半径、电子层结构等其它许多因素有关，很复杂。

- (1) 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。
- (2) 在外电压的作用下，自由电子可以定向移动，故有导电性。
- (3) 受热时通过自由电子的碰撞及其与金属离子之间的碰撞，传递能量，故金属是热的良导体。
- (4) 金属受外力发生变形时，金属键不被破坏，故金属有很好的延展性，与离子晶体的情况相反。

真题讲解

名词解释：金属键（01年、04年）

答：（1）由金属中自由电子与金属正离子相互作用所构成键合金属键。

（2）既无饱和性，又无方向性，因而原子趋于相互结合，形成低能量密堆积结构。

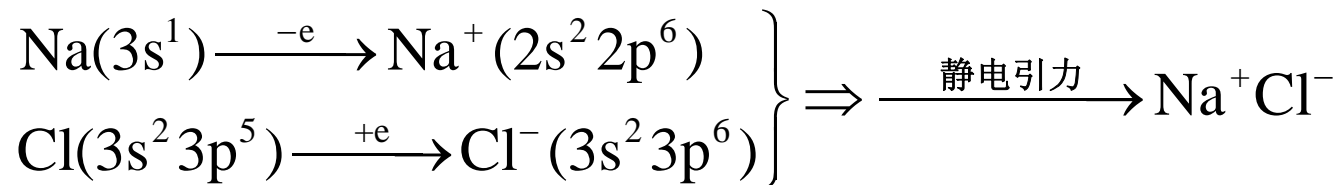
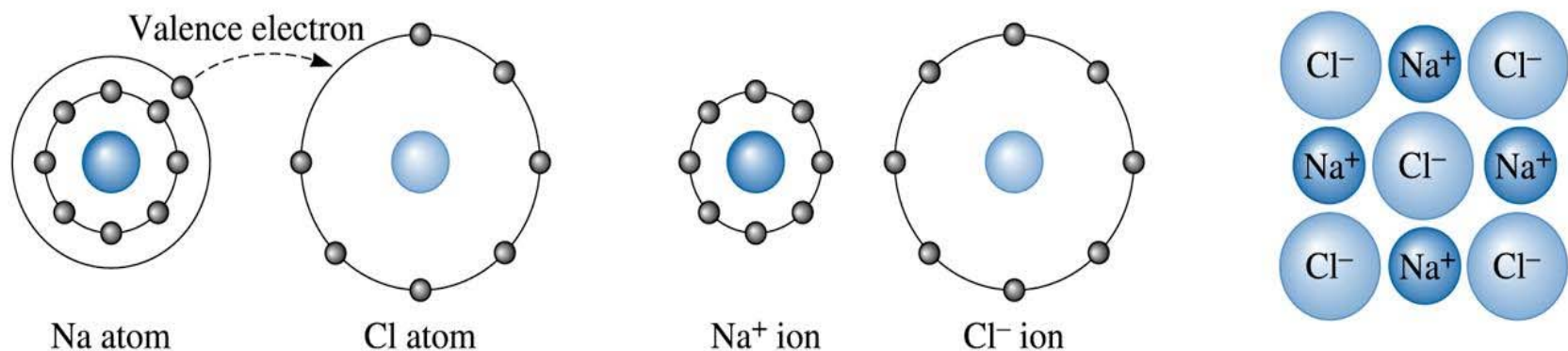
（3）由于金属键在金属受力变形当中不至被破坏，使金属有良好的延展性。

（4）公有化电子，价电子可以在电场作用下自由运动，因此金属可以导电。

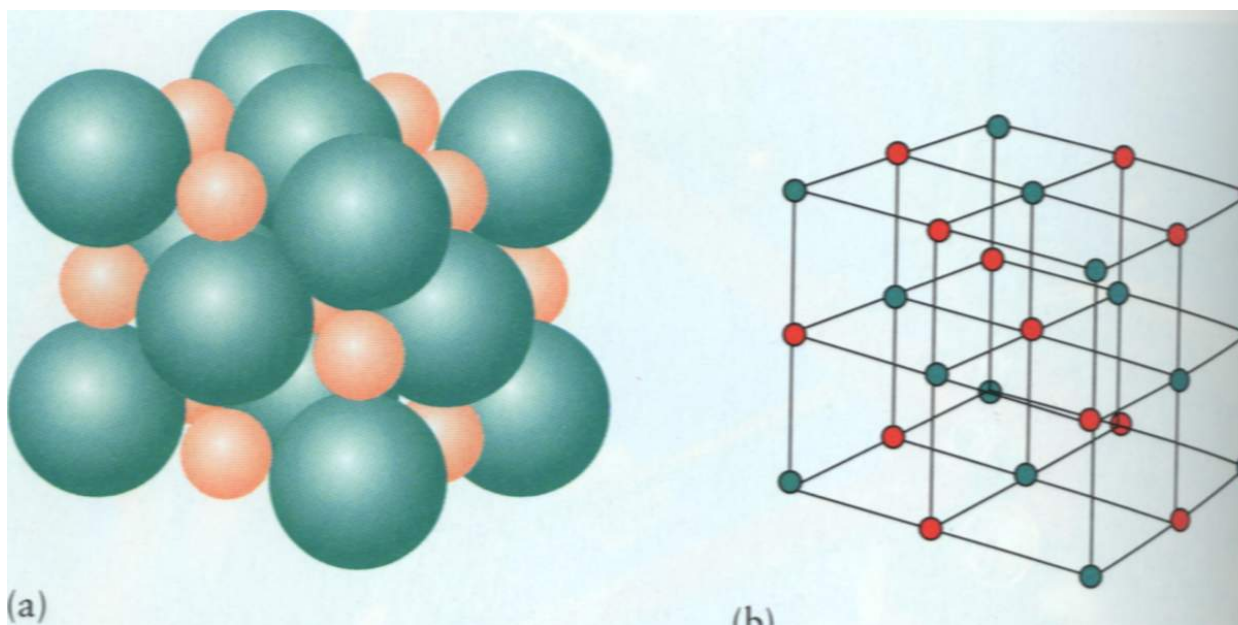
（5）密堆积且相对原子质量大，因此具有较大密度。

二、离子键 (Ionic bonding)

当电负性小的活泼金属原子与电负性大的活泼非金属原子相遇时，它们都有达到稀有气体原子稳定结构的倾向；由于两个原子的电负性相差较大，因此它们之间容易发生电子的转移，形成正、负离子。



离子键的特点：以离子而不是以原子为结合单元，要求正负离子相间排列，且无方向性，无饱和性。



NaCl 晶体

由阴、阳离子按一定规则排列在晶格结点上形成的晶体为**离子晶体**。

(1) 离子晶体中晶格结点上微粒间的作用力为离子键，这种力较强烈，故离子晶体的**熔、沸点较高**，常温下均为固体，且**硬度较大**。

(2) 在离子晶体中很难产生自由运动的电子，因此，它们都是良好的**绝缘体**。

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。

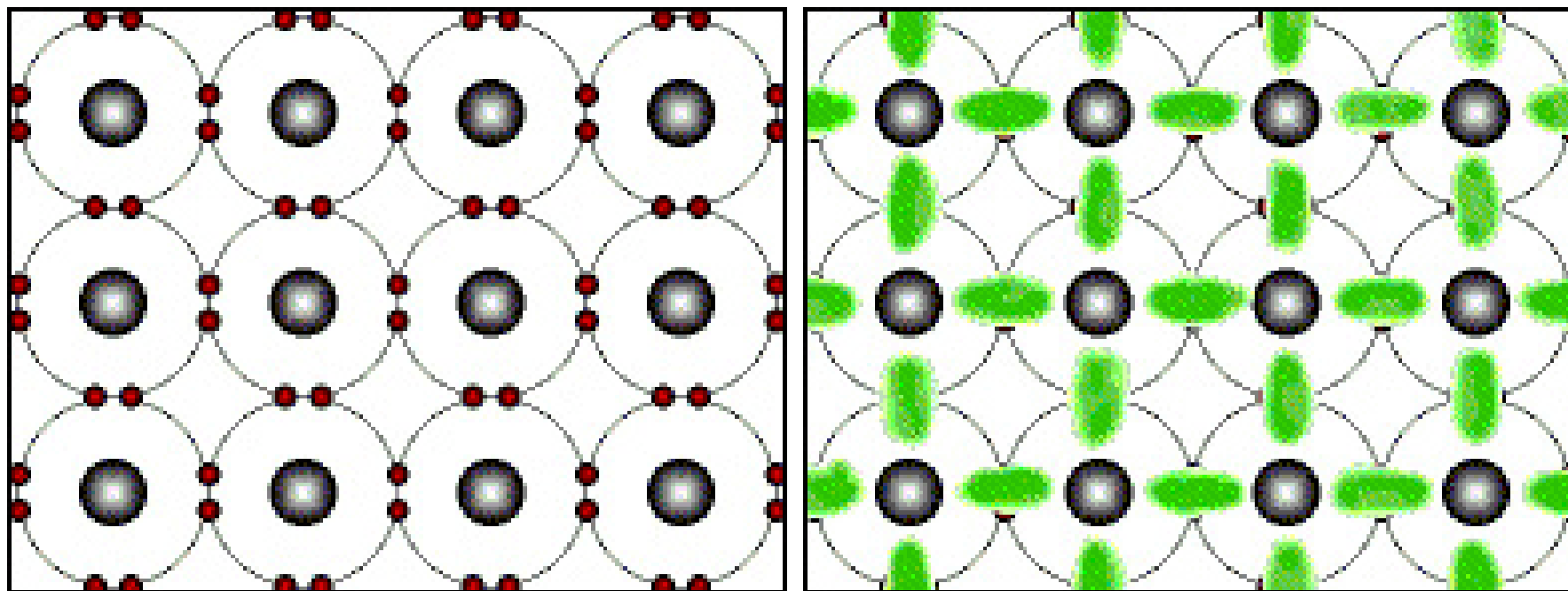
一些离子化合物的熔点

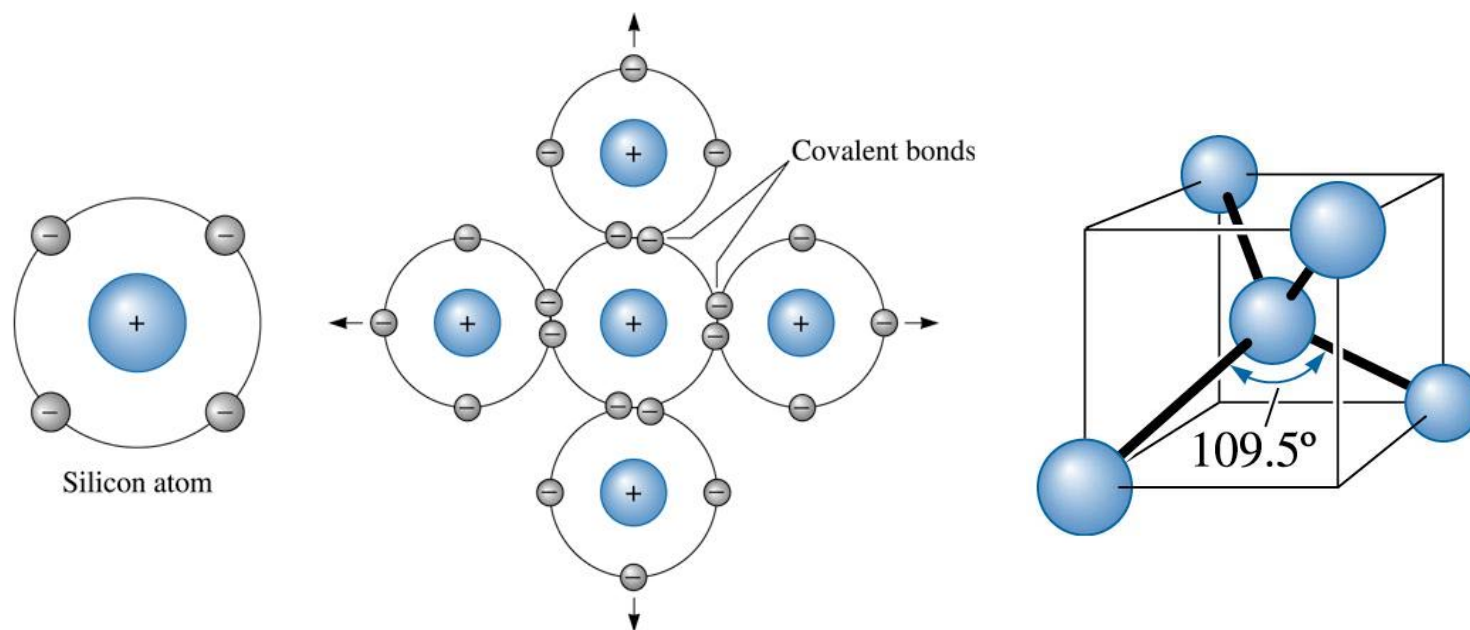
| 物质 | NaCl | KCl | CaO | MgO |
|-------|------|------|------|------|
| 熔点(K) | 1074 | 1041 | 2845 | 3073 |

离子的电荷越高、半径越小，静电作用力就越强，熔点就越高。

三、共价键 (Covalent bonding)

共价键是由两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。





共价键中共有电子对不能自由运动，因此共价结合形成的材料一般是绝缘体，其导电能力差。共价键在亚金属（C, Si, Sn等）、聚合物和无机非金属材料中起重要作用。

共价键的特征

共价键理论的两个基本要点，决定了共价键具有的两种特性，即**饱和性**和**方向性**。

(1) 饱和性。根据自旋方向相反的两个未成对电子，可以配对形成一个共价键，推知一个原子有几个未成对电子，就只能和同数目的自旋方向相反的未成对电子配对成键，即原子所能形成共价键的数目受未成对电子数所限制。这一特征称为共价键的饱和性。

(2) 方向性。原子轨道中，除s轨道是球形对称没有方向性外，p，d，f原子轨道中的等价轨道，都具有一定的空间伸展方向。在形成共价键时，只有当成键原子轨道沿合适的方向相互靠近，才能达到最大程度重叠，形成稳定的共价键。因此，共价键必然具有方向性，称为共价键的方向性。

四、范德瓦尔斯力 (Van Der waals bonding)

分子之间的作用力是1873年由荷兰物理学家范德华首先提出来的，故又称范德华力，本质上也属于一种电性引力。

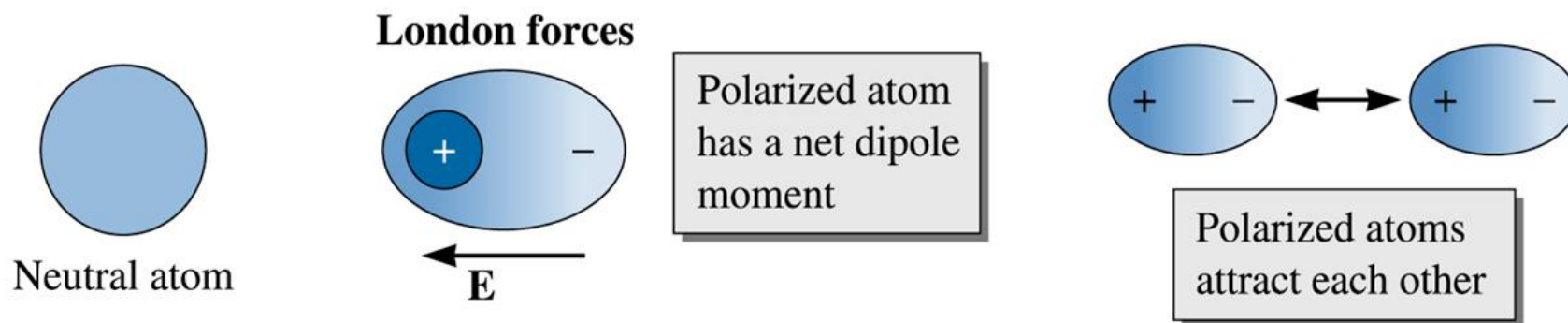
是存在于分子间或分子内非键合原子间的相互作用力。

作用能: $2\sim 8\text{kJ/mol}$

分子键与分子晶体

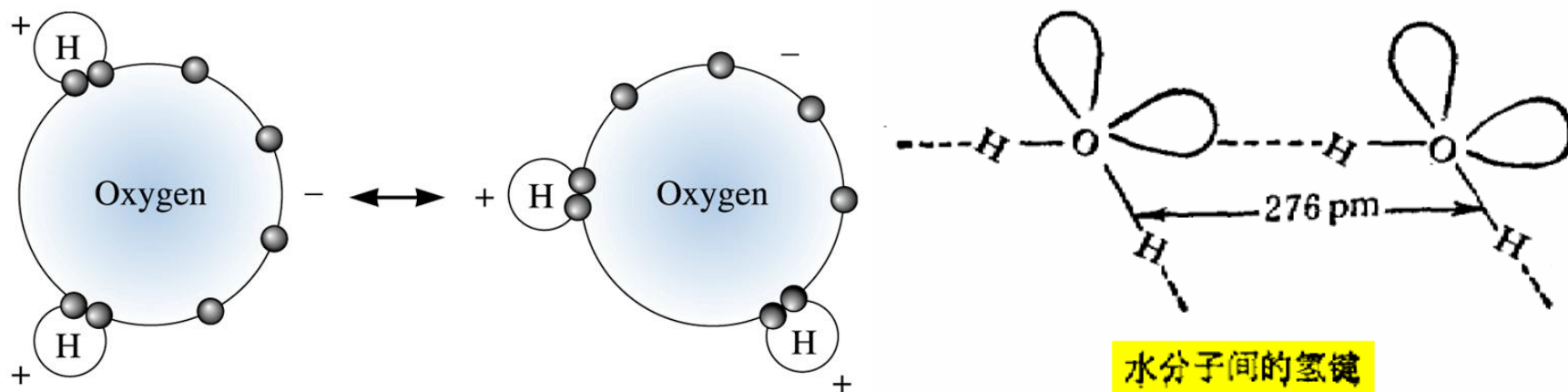
分子结合：电子云偏移，结合力很小，无方向性和饱和性。

分子晶体：熔点低，硬度低。如高分子材料。



五、氢键 (Hydrogen bonding)

在 HF, H_2O , NH_3 等物质中, 由于氢原子核外仅有一个电子, 在这些分子中氢的唯一电子已被其它原子所共有, 股结合的氢端就裸露出带正电荷的原子核。这样他将与临近分子的负端相互吸引, 形成氢键。



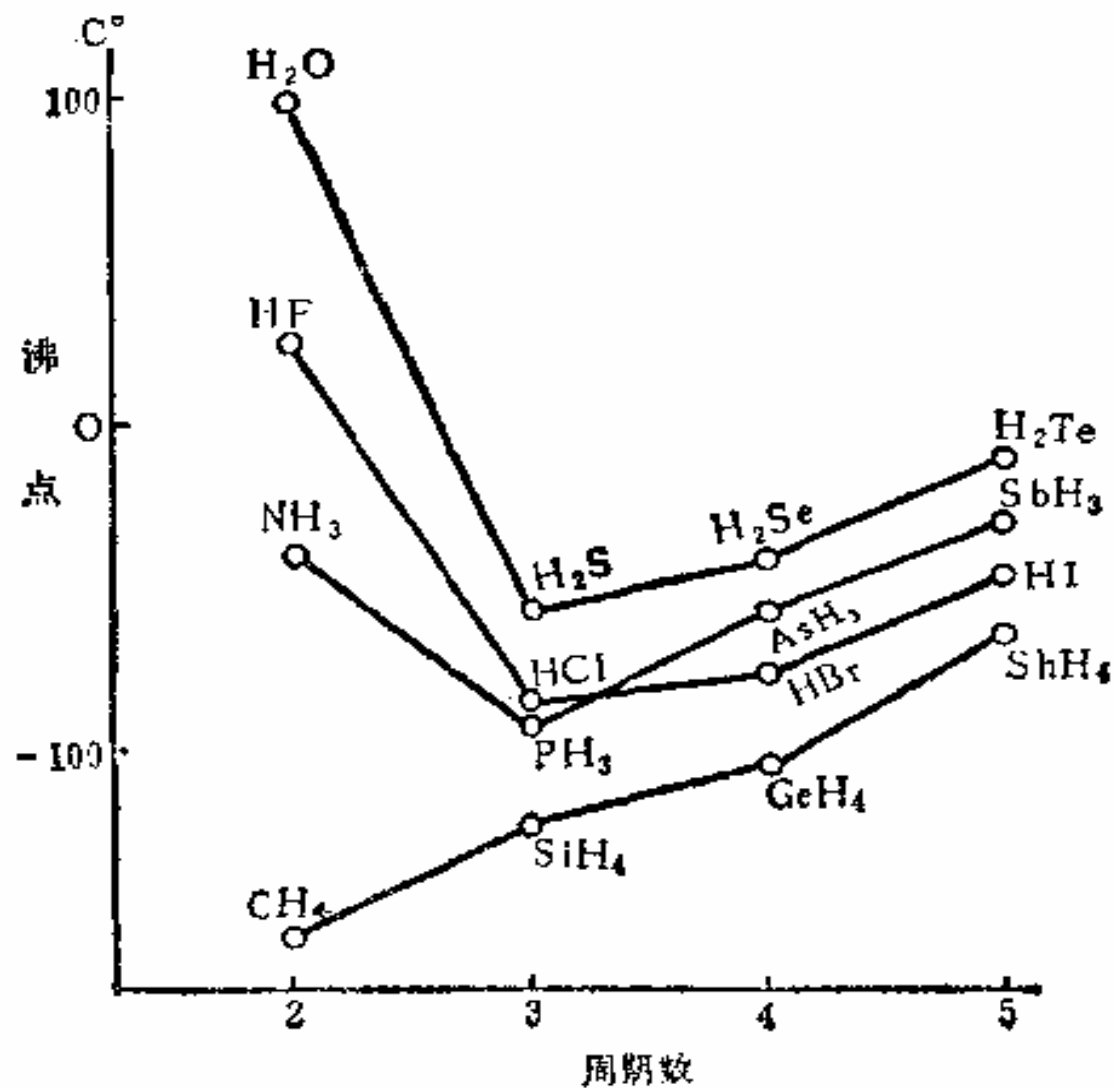
从上面的讨论可知，形成氢键必须满足以下两个条件：

- (1) 分子中必须含氢。
- (2) 另一个元素必须是显著的非金属元素（F，O 和 N 分别是 VIIIB，VIB 和 VB 族的第一个元素）。这样才能形成极性分子，同时形成一个裸露的质子。

HF的相对分子质量较低，为什么HF的沸腾温度（ 19.4°C ）要比HCl的沸腾温度（ -85°C ）高？



氢键对化合物
性质的影响。



氢化物的沸点

六、各种结合键的特点比较

- (1) 离子键、共价键和金属键都涉及到原子外层电子的重新分布，这些电子在键合后不再仅仅属于原来的原子，因此，这几种键都称为**化学键**。
- (2) 在形成分子键和氢键时，原子的外层电子分布没有变化，或变化极小，它们仍属于原来的原子。因此，分子键和氢键就称为**物理键**。
- (3) 一般说来，化学键最强，氢键和分子键较弱。



| 类型 | 作用力来源 | 键合强弱 | 形成晶体的特点 |
|-----|-----------------------------|------|---|
| 离子键 | 原子得、失电子后形成负、正离子，正负离子间的库仑引力 | 最强 | 无方向性键、高配位数、高熔点、高强度、低膨胀系数、塑性较差、固态不导电、熔态离子导电 |
| 共价键 | 相邻原子价电子各处于相反的自旋状态，原子核间的库仑引力 | 强 | 有方向性键、低配位数、高熔点、高强度、高硬度、低膨胀系数、塑性较差、即使在熔态也不导电 |
| 金属键 | 自由电子气与正离子实之间的库仑引力 | 较强 | 无方向性键、结构密堆、配位数高、塑性较好、有光泽、良好的导热导电性 |
| 分子键 | 原子间瞬时电偶极矩的感应作用 | 较弱 | 无方向性键、结构密堆、高熔点、绝缘 |
| 氢键 | 氢原子核与极性分子间的库仑引力 | 弱 | 有方向性和饱和性 |

1.3 材料的结合键与性能

原子能够结合为固体的根本原因，是原子或分子结合起来后，体系的能量可以降低，即在分散的原子结合成晶体过程中，会有一定的能量释放出来。这个能量叫做**结合能**。

结合能越大，则原子结合越稳定。

离子晶体、共价晶体的结合能最大；金属键结合次之，金属键结合中以过渡元素为最大；范德瓦尔斯键的结合能最小，只有几十kJ/mol。

材料结合键的类型及结合能的大小对材料的性能有重要的影响，特别是对物理性能和力学性能。

一、结合键与物理性能的关系——熔点

- **熔点**的高低代表了材料稳定性的程度。材料加热时，原子振动足够破坏原子之间的稳定结合，于是发生熔化，所以熔点与结合能有很好的对应关系。
- 共价键、离子键化合物结合能较高，其中纯共价键的金刚石有最高的熔点，金属的熔点相对较低，这是陶瓷材料比金属具有更高热稳定性的根本原因。

二、结合键与力学性能的关系——硬度

晶体材料的硬度与晶体的结合键有关。一般来说，共价键、离子键、金属键结合的晶体比分子键结合的晶体的硬度高。

三、结合键与物理性能的关系——密度

- 材料的密度与结合键类型有关。
- 大多数金属有较高的密度，如Pt、W、Au的密度在工程材料中最高。金属的高密度有两个原因：一个是由于金属原子有较高的相对原子质量；另一个原因是因为金属键的结合方式没有方向性，所以金属原子中趋向于密集排列，金属经常是简单的原子密排结构。

离子键和共价键结合时的情况。原子排列不可能非常致密。共价键结合时，相邻原子的个数要受到共价键数目的限制，离子键结合时则要满足正、负离子之间的电荷平衡的要求，相邻的原子数目都不如金属多，所以陶瓷材料的密度比较低。

四、结合键与力学性能的关系——强度

- 材料的强度与结合键能也有一定的联系。一般结合键能高，强度也高一些。
- 材料的强度在很大程度上还取决于材料的其他结构因素，如材料的组织，因此材料的强度可以在一个较大的范围内变化。

五、结合键与力学性能的关系——塑性

材料的塑性也与结合键类型有关，金属键结合的材料具有良好的塑性，而离子键、共价键结合的材料塑性变形困难，所以陶瓷材料的塑性很差。

谢谢!