

动物生化制药基础



动物生化制药基础

何兆雄 唐永业 许敦复 编著
项翊沅 张天民

中国商业出版社

动物生化制药基础

何兆雄 唐永业 许敦复 编著
项翊沅 张天民

*

中国商业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

顺义县印刷厂印刷

*

787×1092毫米16开 21.75印张 530千字

1985年5月第1版 1985年5月北京第1次印刷

印数：1—4,000册

统一书号：13237·014 定价 3.95 元

编写说明

《动物生化制药基础》一书，是我部为生化制药职工组织编写的教材之一，可供培训职工和有关院校教学参考之用。

本书由中国食品公司编著，参加编写的有：中国食品公司唐永业、山东医学院张天民、湖南长沙生物化学制药厂何兆雄、河南开封生物化学制药厂许敦复、湖北武汉生物化学制药厂项翊沅等同志。张天民、何兆雄负责全书总纂。

在编写过程中，浙江杭州师范学院刘祖同同志参加了部分初稿编写，江苏扬州生物化学制药厂吴正贵同志提供了一些编写资料，还得到一些省的食品公司和生化制药厂的支持帮助，在此一并致谢。

商业部教材编审委员会

1984年1月27日

目 录

第一章 化学的基本概念	(1)
第一节 分子的概念和分子量	(1)
第二节 化学键和分子结构	(4)
第三节 分子间的作用力和氢键	(9)
第四节 酸碱反应	(13)
第五节 沉淀反应	(15)
第六节 络合物	(18)
第七节 氧化还原反应	(22)
第二章 溶液	(28)
第一节 溶液和溶解过程	(28)
第二节 溶解度	(29)
第三节 溶液的浓度	(33)
第四节 稀溶液的依数性	(38)
第三章 pH值和缓冲溶液	(44)
第一节 电解质的电离	(44)
第二节 弱电解质的电离平衡	(45)
第三节 强电解质溶液理论	(48)
第四节 水溶液的酸碱性	(51)
第五节 溶液 pH 值的计算和测量	(53)
第六节 缓冲溶液	(57)
第四章 表面现象与胶体体系	(61)
第一节 表面能与表面张力	(61)
第二节 吸附作用	(62)
第三节 溶胶	(65)
第四节 高分子溶液	(69)
第五节 表面活性剂	(73)
第五章 重要有机化合物的结构和性质	(76)
第一节 有机化合物概述	(76)
第二节 烃	(78)
第三节 醇、酚、醚	(90)
第四节 醛、酮和醌	(98)
第五节 羧酸及其衍生物	(102)
第六节 对映异构	(110)
第七节 胺和胺的衍生物	(113)
第八节 杂环化合物	(118)

第六章 重要生物物质的化学	(123)
第一节 糖类化学	(123)
第二节 脂类化学	(133)
第三节 蛋白质化学	(137)
第四节 酶	(151)
第五节 核酸的组成和性质	(157)
第七章 生化制药常用技术	(162)
第一节 动物生化制药生物材料的采集和保藏	(162)
第二节 提取	(166)
第三节 等电点沉淀	(167)
第四节 盐析	(168)
第五节 有机溶剂分级沉淀	(171)
第六节 透析	(174)
第七节 层析	(175)
第八节 吸附层析	(177)
第九节 离子交换	(181)
第十节 凝胶过滤	(188)
第十一节 离心	(194)
第十二节 超滤	(197)
第十三节 冷冻干燥	(205)
第十四节 有机溶剂回收	(210)
第八章 生化药物检验	(215)
第一节 药品的质量标准	(215)
第二节 化学分析	(215)
第三节 常用仪器分析	(231)
第四节 生物测定法	(245)
第九章 氨基酸、多肽和蛋白质类药物	(254)
第一节 氨基酸类药物	(254)
第二节 缩宫素	(267)
第三节 胸腺素	(269)
第四节 胰岛素	(272)
第五节 胃膜素	(279)
第十章 酶和辅酶类药物	(282)
第一节 酶类药物的一般制备方法	(282)
第二节 胰酶	(285)
第三节 弹性蛋白酶	(287)
第四节 血管舒缓素	(289)
第五节 胃蛋白酶	(293)
第六节 玻璃酸酶	(294)

第七节	溶菌酶	(296)
第八节	细胞色素C	(299)
第九节	辅酶Q ₁₀	(304)
第十一章	粘多糖类药物	(309)
第一节	粘多糖的化学和一般提取方法	(309)
第二节	肝素	(313)
第三节	硫酸软骨素	(317)
第四节	冠心舒	(320)
第十二章	脂类生化药物	(323)
第一节	甾族化合物	(323)
第二节	胆汁酸的化学	(324)
第三节	胆酸钠	(327)
第四节	猪脱氧胆酸	(328)
第五节	胆酸	(329)
第六节	胆固醇	(331)
第七节	胆红素	(333)
第八节	人工牛黄	(335)
第九节	卟啉类药物	(335)

第一章 化学的基本概念

第一节 分子的概念和分子量

一、分子和原子

宇宙万物都是由不断运动着、变化着的物质构成的。物质是怎样构成的呢？从宏观组成来看，宇宙万物是由现已发现的一百多种元素构成的；从微观结构来看，物质是可以无限分割的，是由一系列具有质的差别的“基本粒子”构成的。

(一) 分子

某些物质是由分子组成的。什么是分子呢？假如将一杯水分成半杯、再分为 $1/4$ 杯、 $1/8$ 杯……这样不断的分割下去，在保持水的化学性质的前提下，水分割到最后的极限，即得到最小的水的微粒，我们称它为水分子。

正确地理解分子的概念必须注意以下两点：

1. 分子只保持物质的化学性质，而不保持物质的物理性质。物质的物理性质，如熔点、沸点、密度、硬度等，都是许多分子聚集在一起才能表现出来的。

2. 分子是构成物质的最小微粒，是以“保持物质化学性质”为前提的，离开这个前提，分子就不再是构成物质的最小微粒了。因为分子还能再分成更小的微粒——原子，而原子已不再具有原物质的化学性质了。例如将一个水分子再分，就会生成氢原子和氧原子，它们的性质和水已经完全不同了。

(二) 原子

分子还可以分割成原子。化学反应是分子可以再分的有力证据。例如将水电解可以产生氢气和氧气，说明一种物质可以分解为两种物质。水是由水分子组成，水通电能分解，必然是水分子能分解，证明水分子是由一些更小的微粒构成的。构成分子的微粒称为原子。

在化学反应的过程中，随着分子的分裂，原来的物质就不存在了，原子通过分解和化合的相互作用重新组合成为另外一些分子，转变成另外一些物质，出现了新的性质。

在化学变化中，原子只是发生了新的组合，而原子本身并没有变成其他原子。因此可以说，原子是物质进行化学反应的最基本的粒子。

分子和原子都是构成物质的微粒，它们都在不断地运动着。但是这两种构成物质的微粒有着本质的差别：分子能独立存在，它保持原物质的化学性质，在化学反应中一种分子能变成另外一种或几种分子；原子则一般不能独立存在，不一定保持原物质的化学性质，在化学反应中一种原子不会变成另外的原子。

原子并不是构成物质的最小微粒。十九世纪初，发现原子是由电子、质子和中子等更小的微粒组成的。随着科学技术的发展，在有关实验中已经发现三百多种比原子更小的微粒，目前通称“基本粒子”。“基本粒子”之间存在着较复杂的相互作用，它们在一定条件下

可以相互转化。“基本粒子”都是物质分割的无限阶梯中的各个不同层次。

二、摩尔

1971年10月,有41个国家参加的第14届国际计量大会决定,在国际单位制中增加第七个基本单位——摩尔。摩尔是“物质的量”的单位,它是由克分子发展而来的。摩尔起着统一克分子、克原子、克离子的作用,同时把物理学上的光子、电子及其它粒子群等“物质的量”也概括在内,使得物理和化学上计量“物质的量”有了统一的单位。

国际计量大会正式通过的有关“物质的量”的单位摩尔的定义如下:

摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与0.012千克碳-12的原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子,或是这些粒子的特定组合。

根据摩尔的定义,12克 ^{12}C (即碳-12)中所含碳原子的数目就是一摩尔。摩尔这个单位是以12克 ^{12}C 中所含原子个数为标准,来衡量其它物质中所含基本单元数目的多少。

据实验测定,12克 ^{12}C 中约含 6.023×10^{23} 个碳原子, 6.023×10^{23} 这个数字称阿佛加德罗常数。1摩尔就是 6.023×10^{23} 个微粒的集体。

1摩尔 ^{12}C 含有阿佛加德罗数个碳-12原子;1摩尔水含有阿佛加德罗数个水分子;1摩尔氢氧根离子含有阿佛加德罗数个 OH^- 离子;1摩尔电子含有阿佛加德罗数个电子。1摩尔任何物质的指定基本单元,都含有相同的基本单元数。

“物质的量”(符号 n)是表示组成物质的基本单元数目多少的物理量,它的单位是摩尔。某系统中所含基本单元数是阿佛加德罗数的多少倍,则该物质中“物质的量”就是多少摩尔。因此,可以说“物质的量”是以阿佛加德罗数为计数单位,表示物质的基本单元数目多少的物理量。

“物质的量”和长度、质量、时间等物理量一样,都有度量它们的单位。在国际单位制即SI中,它们的基本单位分别是摩尔(符号mol)、米(符号m)、千克(公斤,符号kg)、秒(符号s)。

摩尔和其它计量单位一样,还有比它更高级和低级的单位,如千摩尔和毫摩尔(相当于毫克分子)。它们的进率都是1000,如1摩尔=1000毫摩尔等。

三、原子量和分子量

(一) 核素和同位素

具有一定数目的质子和一定数目的中子的一种原子称为核素。例如原子核里有6个质子和6个中子的碳原子,它们的质量数是12,称碳-12核素,或写成 ^{12}C 核素。原子核里有6个质子和7个中子的碳原子,质量数为13,称 ^{13}C 核素。氧元素有 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 三种核素。

质子数相同而中子数不同的同一元素的不同原子互称同位素。同种元素的不同核素,质子数相同,在周期表中占同一位置,这就是同位素的原意。

(二) 原子量

1. 原子量的定义

1979年,国际原子量委员会给原子量下的最新定义是:一种元素的原子量是该元素1摩尔质量对核素 ^{12}C 1摩尔质量 $1/12$ 的比值。

由于1摩尔任何元素都含有相同的原子数,因此,原子量也就是一种元素的一个原子

的平均质量对 ^{12}C 核素一个原子的质量的 $1/12$ 之比。所谓一个原子的平均质量,是对一种元素含有多种天然同位素说的,平均质量可由这些同位素的原子质量和丰度来计算。

原子量可用符号 $A_r(E)$ 表示, A 代表原子, r 表示相对, E 代表元素。如氯元素的原子量等于 35.453,可表示为 $A_r(\text{Cl})=35.453$,它表示 1 摩尔氯原子的质量是核素 ^{12}C 摩尔质量 $1/12$ 的 35.453 倍,即 1 个氯原子的平均质量是 ^{12}C 原子质量 $1/12$ 的 35.453 倍。可见原子量仅是一种相对比值,它没有单位。

2. 原子质量和平均原子质量

同位素发现以后,人们认识到每种元素都有一定数目(一种或一种以上)的核素。某核素一个原子的质量称为核素的原子质量,简称原子质量。

1973 年,国际计量局公布了原子质量的单位,规定一个 ^{12}C 核素原子质量的 $1/12$ 为“统一的 1 原子质量单位”,用“u”表示。因此, ^{12}C 的原子质量等于 12 u。

根据各核素的原子质量以及其在自然界的丰度,可以计算出元素的平均原子质量。如氧元素有三种同位素,实验测得 ^{16}O 的原子质量为 15.994915 u,丰度为 99.759%; ^{17}O 的原子质量为 16.999133 u,丰度为 0.037%; ^{18}O 的原子质量为 17.99916 u,丰度为 0.204%,因此,氧元素的平均原子质量为:

$$15.994915 \text{ u} \times 99.759\% + 16.999133 \text{ u} \times 0.037\% + 17.99916 \text{ u} \times 0.204\% = 15.9994 \text{ u}$$

根据原子量的定义,某元素一个原子的平均质量(即平均原子质量)对 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比,即为该元素的原子量:

$$\begin{aligned} A_r(\text{O}) &= \frac{\text{氧元素的平均原子质量}}{^{12}\text{C 的原子质量} \times 1/12} \\ &= \frac{15.9994 \text{ u}}{12 \text{ u} \times 1/12} \\ &= 15.9994 \end{aligned}$$

可见,原子量和平均原子质量是两个不同的概念,同一元素原子量和平均原子质量的数值相同,但平均原子质量有单位(u),原子量则是一个没有单位的物理量。

核素原子质量的单位还可以用道尔顿(dalton, 符号为 d)表示,如 ^{12}C 核素的原子质量可表示为 12.00000d。

(三) 分子量

分子量等于组成该分子各原子的原子量之总和。例如水分子是由 2 个氢原子和 1 个氧原子组成的,其分子量可计算如下。

$$\text{水的分子量} = 2 \times 1.0079 + 1 \times 15.9994 = 18.0152$$

由此可见,要计算单质或化合物的分子量,首先必须写出分子式。所谓分子式就是用元素符号来表示物质的分子组成的式子。

随着人们对物质结构研究的深化,发现自然界的物质是复杂的,其中有的物质是由分子聚集而成的,如水、二氧化碳、葡萄糖等,能用分子式表示,于是我们可利用它们的分子式计算分子量。但是,有许多物质并不是由分子聚集而成的,它们是由原子或离子构成的,事实上没有单个分子的存在,因而就不能用分子式表示,只能用化学式表示。所谓化学式就是用化学符号表示物质的元素组成和其中各元素原子数目的相对比数的式子。因此,利用化学式就可以计算出式量。例如,石英是硅原子和氧原子组成的共价晶体,我们

就用化学式表示为 SiO_2 ；氯化钠是由阳离子、阴离子组成的离子晶体，用化学式表示为 NaCl ；金属也是用化学式表示，如 Fe 、 Zn 、 Cu 等。上述这些物质，只有化学式，没有分子式，所以它们没有分子量而只有式量。有的文献都称为“分子式”、“分子量”，不过是一种习惯用法，并不严格。

四、摩尔质量

原子、分子、离子、电子等微粒都很小，用数数的方法来计量它们的数目是有困难的。因为一系统所包含的基本单位数的多少与该系统的质量成正比，即基本单元的数目越多，质量就越大，所以我们可以通过准确称取物质的质量来确定其中包含的基本单元数。

1 摩尔物质的质量称摩尔质量，用符号 M 表示，单位常用克·摩尔⁻¹表示。

既然规定 12 克碳-12 所含原子数为 1 摩尔， ^{12}C 的摩尔质量就是 12 克·摩尔⁻¹。不同基本单元的质量不同，因而摩尔质量亦不同。

因为 1 摩尔不同元素含有相同的原子数，所以 1 摩尔不同元素的质量之比等于它原子量之比。任何元素原子的摩尔质量，单位为克·摩尔⁻¹时数值上等于其原子量。

同理，可以推广到分子、离子等微粒。如水的分子量等于 18.0152，所以 18.0152 克水和 12 克 ^{12}C 含相同微粒数。18.0152 克水是 1 摩尔水，水的摩尔质量是 $M=18.0152$ 克·摩尔⁻¹。氢氧根的式量等于 17.0073，所以 17.0073 克 OH^- 和 12 克 ^{12}C 含有相同的微粒数，17.0073 克 OH^- 即 1 摩尔 OH^- 离子， OH^- 离子的摩尔质量 $M=17.0073$ 克·摩尔⁻¹。在要求不十分精确的计算中，原子量只需取至小数后两位。

知道一系统基本单元数目与质量间的正比关系，又有了摩尔质量的概念，就很容易计算“物质的量”。例如，求 50 克硫原子的“物质的量”，可计算如下。

已知硫原子量 $A_r(\text{S})=32.06$

所以硫原子的摩尔质量 $M=32.06$ 克·摩尔⁻¹

$$50 \text{ 克硫原子的“物质的量” } n = \frac{50 \text{ 克}}{32.06 \text{ 克} \cdot \text{摩尔}^{-1}} = 1.56 \text{ 摩尔}$$

用 M 代表某物质的摩尔质量，则计算质量为 m 的该系统的“物质的量” n 的一般公式如下：

$$n = \frac{m}{M} \quad (1-1)$$

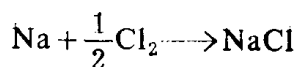
这和过去常用的通过质量和克分子量求克分子数的公式完全一样，只是名称和概念不同了。过去的克分子量、克原子量、克离子量相当于摩尔质量，过去的克分子数、克原子数、克离子数相当于“物质的量”。

摩尔是“物质的量”的单位，严格地说，不宜再用“摩尔数”这个名称来代替“物质的量”。我们只宜说“50 克硫原子的物质的量是 1.56 摩尔”，而不宜说“50 克硫原子的摩尔数是 1.56”。但是，对于这个刚列入科学领域的新概念——“物质的量”，人们对它的熟悉还会有一个过程，为了方便，在文献中往往仍沿用“摩尔数”代替“物质的量”。

第二节 化学键和分子结构

一、电负性

物质发生化学反应时，是原子的外层电子在发生变化。原子对电子吸引能力的不同，



离子键是由原子得失电子后，生成的正负离子之间，靠静电作用而形成的化学键。

在离子键的模型中，可以近似地将正负离子视为球形电荷。这样，离子的电荷越大，离子电荷中心间的距离越小，离子间的引力则越强。

由于离子的电荷分布是球形对称的，因此，只要空间条件许可，它可以从不方向同时吸引几个带有相反电荷的离子。如在氯化钠晶体中，每个 Na^+ 离子可同时吸引着 6 个 Cl^- ；每个 Cl^- 离子也同时吸引着 6 个 Na^+ 离子。离子周围最邻近的异号离子的多少，取决于离子的空间条件。从离子键作用力的本质看，离子键的特征是既没有方向性又没有饱和性，只要空间条件允许，正离子周围可以尽量地吸引负离子。反之亦然。

正负离子靠静电吸引相互接近形成晶体，由离子键形成的化合物叫做离子化合物。碱金属和碱土金属卤化物[除铍 (Be) 外]，是典型的离子化合物。

(二) 单键的离子性百分数

在周期表左边的碱金属元素的电负性最低，右边的卤族元素的电负性最高。因此，钠与氯的电负性之差很大，在 NaCl 中是以 Na^+ 和 Cl^- 的离子形式存在，形成离子化合物。在周期表中部的元素的电负性与其他元素的电负性相差不大，所以不形成离子化合物，而多形成极性共价化合物。共用的电子对偏向于电负性较高的一方，这种偏向的差别就是共价键的极性或离子性的大小。近代实验指出，即使是金属离子与最典型的阴离子，电负性最高的 F^- 离子的结合，也不纯是静电作用，仍有部分共价性，如典型的离子型化合物中 Cs^+ 离子与 F^- 离子也有约 8% 的共价性，只有 92% 的离子性。

元素的电负性差别越大，它们之间键的离子性也就越大。我们可以用离子性百分数来表示键的离子性相对于共价性的大小。对于 BA 型化合物单键，离子性百分数和电负性差值 (A 的电负性 - B 的电负性) 之间的关系列于表 1-2 中。

表 1-2 单键的离子性百分数与电负性差值

电负性差值	离子性百分数(%)	电负性差值	离子性百分数(%)
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

电负性差值为 1.7 时，单键约具有 50% 的离子性。这是一个有用的参考数据，即如果电负性差值大于 1.7 时，大约可以把此物质写成离子结构；若小于此值，则可写成共价结构。氯与钠元素电负性差为 2.23，其离子性百分数为 ~70%，因此， NaCl 为典型的离子性化合物。

(三) 离子晶体的特性

在离子晶体中，组成晶体的质点是正、负离子，每个离子周围，等距离地排列着异号离子，被异号离子所包围。

在离子晶体中，正负离子之间有很强的静电作用，所以这类化合物最显著的特点是具有较高的熔点和沸点。

离子化合物另一特征是：不论在熔融状态或在水溶液中都是电的良导体，但在固体状态，离子被局限在晶格的某些位置上振动，则几乎不导电。

大多数离子化合物溶于极性溶剂中。另外，由于水是极性分子，与溶于水中的正、负离子形成“水合离子”，所以其水溶液能够导电。

三、共价键

(一) 共价键的概念

同核双原子分子 H_2 、 O_2 、 N_2 为什么会形成？是什么作用使相同的原子结合成分子？1916 年路易斯提出了共价学说，建立了经典的共价键理论。他认为 H_2 、 O_2 、 N_2 中两个原子间是以共用电子对吸引两个相同的原子核；电子共用成对后每个原子都达到稳定的稀有气体原子结构。经典共价键理论初步揭示了共价键不同于离子键的本质，对分子结构的认识前进了一步。但是，这一理论是根据经典静电理论把电子看成是静止不动的负电荷，必然会遇到许多不能解释的矛盾。

为了解释这些矛盾，三十年代后形成了两种现代共价键理论。我们只介绍其中的一种。

(二) 现代价键理论

1. H_2 共价键的形成和本质

从量子力学的观点来看，联系两原子核的共同电子对之所以能形成，是因为两个电子的自旋方向相反。根据这一原理，只有自旋相反的电子才能占据同样的空间轨道；而分子中两个电子要取同样的空间运动状态，必须自旋相反。下面以 H_2 的形成过程为例，进一步说明这一基本观点：当两个氢原子从远处彼此接近，它们之间的相互作用渐渐增大。在距离较近时，原子之间的相互作用和电子的自旋方向有密切的关系。如果自旋方向相反，在达平衡距离以前，随着核间距离的减小，电子运动的空间轨道发生重叠，电子在两核间出现的机会较多，即电子云密度较大；体系能量随着核间距离的减小，也不断降低。直到达平衡距离，出现能量最低值，原子间的相互作用主要表现为吸引。这种吸引作用使生成 H_2 分子时放出能量，达到稳定状态。平衡距离为 H_2 的核间距离，等于 H_2 共价键的键长（为 74 皮米即 74 pm，1 nm = 1000 pm）。当核间距离为平衡距离时， H_2 分子具有的能量为键能（为 436 千焦耳·摩尔⁻¹）。

如果电子的自旋是平行的，那么原子间的相互作用总是排斥的，因此不可能形成稳定的分子。

总起来说结果是，两原子电子自旋相反，电子云分布在核间比较密集，能量降低，形成 H_2 ；两原子电子自旋相同，电子云分布在核间比较稀疏，能量升高，不能形成分子。

2. 现代价键理论的基本要点

将对 H_2 的讨论推广到双原子和多原子分子，其基本要点如下：

(1) 自旋相反的成单电子相互接近时，核间电子云密度较大，可形成稳定的化学键。

(2) 共价键有饱和性。一个原子有几个未成对电子，便可和几个自旋相反的电子配对成键，这就是共价键的“饱和性”。例如，一个 H 原子的电子和另一个 H 原子的电子配对

后，形成 H_2 ， H_2 则不能再与第三个 H 原子配对了。也就是说，未成对电子成对了，就达到了饱和。所以，按照价键理论，未成对的电子数，就是原子的化合价，它应等于形成共价键的数目。

(3) 共价键有方向性。这是因为，共价键尽可能沿着原子轨道最大重叠方向形成，叫做最大重叠原理。也就是说，轨道重叠越多，电子在两核间出现的机会越大，形成的共价键就越稳定。

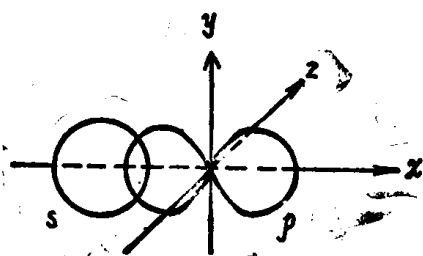


图 1-1 共价键方向性

原子轨道在空间是有一定取向的，除了 s 轨道呈球形对称以外，其它的 p 、 d 、 f 轨道都有一定的空间伸展方向。因此，除了 s 轨道与 s 轨道成键没有方向性限制外，为了形成稳定的共价键，原子轨道的重叠只有沿着一定方向进行，才会有最大的重叠，这就是共价键有方向性的原因。例如， s 电子与 p 电子只有沿着 p 轨道的对称轴方向重叠，才能形成稳定的共价键。在形成氯化氢分子

时，只有当氢原子的 s 电子沿着 x 轴与氯原子的 p 轨道成键时，轨道重叠最多，才能得到稳定的共价键，见图 1-1。

在分子中，键和键之间的夹角叫做键角。键角是反映分子空间结构的重要因素之一。例如水分子中两个 $O-H$ 键之间的夹角是 104.5° ，这说明水分子是角形结构。又例如二氧化碳中的 $O-C-O$ 键角等于 180° ，说明二氧化碳分子是直线形的。根据分子中键的极性和键角，可以推测出分子空间构型及其他的物理性质。

(三) 键参数

化学键的性质可以通过表征键性质的某些物理量来描述。如讨论键的极性我们用电负性的数值来衡量；表征键的强弱用键能；键长、键角可描述分子的空间结构等等。这些表征化学键性质的物理量，电负性、键能、键长、键角等就叫做键参数。

键能是以能量因素衡量化学键强弱的物理量。通常，键能越大，键越牢固，由该键构成的分子也就越稳定。

分子中两个原子核间的平衡距离叫键长。通常，两个原子之间形成的键越短，越牢固。

四、分子的极性

由两个相同原子形成的单质分子，如 H_2 、 Cl_2 等，由于两个原子对于共同的电子对吸引力相同，分子中电子的分布是均匀的，在整个分子中正电荷中心与负电荷中心重合，这种分子叫做非极性分子，分子中的键叫非极性共价键。

由两个不同原子形成的分子，如 HCl ，由于氯原子对电子的吸引力大于氢原子，使共用电子对偏向氯原子一边，结果氯原子一边显负电，而氢原子一边显正电，在分子中形成正负两极，这种分子称为极性分子，分子中的键称为极性共价键。

分子的极性是否等于键的极性？如果组成分子的化学键都是非极性键，则分子当然不会有极性；但在组成分子的化学键为极性键时，分子则可能有极性，也可能没有极性。

在双原子分子中，键有极性，分子就有极性。而以极性键组成的多原子分子是否是极性分子，取决于分子的空间构型。例如，在 CO_2 分子中，氧的电负性大于碳，在 $C-O$ 键中，共用电子对偏向于氧一边，故 $C-O$ 是极性键。但是由于 CO_2 分子的空间结构是

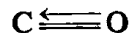
线型对称的($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), 两个 $\text{C}-\text{O}$ 键的极性相互抵销, 其正负电荷中心是重合的, 因此 CO_2 是非极性分子。同样, 在 CCl_4 分子中 $\text{C}-\text{Cl}$ 虽然是极性键, 但分子为对称的四面体空间构型, 键的极性相互抵销, 分子没有极性。如果空间构型不完全对称, 键的极性不能抵销, 由极性键组成的多原子分子也仍然是极性, 例如 SO_2 、 H_2O 、 NH_3 等都是极性分子。

五、配位键和金属键

(一) 配位键

前面所讨论的共价键的一对电子都是由成键的两个原子提供的, 即每个原子提供一个电子。但有时共用的电子对可以由一个原子单独提供, 以这种方式形成的共价键为配位共价键, 简称配位键。如在 CO 分子结构中, 除了碳原子和氧原子各供出两个电子形成两个共价键外, 氧原子还单独给出一对电子供两个原子共用。这就是配位键, 用箭号“ $\rightarrow$ ”表示, 箭头指向接受电子的原子。

形成配位键的条件是其中一个原子有孤电子对, 另一个原子有接受孤电子对的“空轨道”。上例氧原子有两个孤电子对, 碳原子有空轨道, 氧原子的一个孤电子对进入碳原子的空轨道, 形成一个配位键。 CO 的结构式为



配位键不仅可以存在于简单分子中, 也可以在离子与离子、离子与分子、甚至原子与分子之间形成。凡电子接受体有空轨道, 电子给予体有孤电子对时, 两者就可能形成配位键, 如 NH_4^+ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等。

(二) 金属键

金属在常温下, 除汞为液体外, 其余都是晶状固体。金属都有金属光泽, 并有良好的导电性、导热性以及良好的机械加工性能。这些通性表明, 金属具有某些类似的内部结构。

金属原子的特征是外层价电子和原子核的联系比较松弛, 容易丢失电子形成正离子。在金属晶体中的晶格结点上, 排列着金属正离子。在这些正离子中间, 存在着从原子上脱落下来的电子。这些电子不是固定在某一金属离子的附近, 而是能够在离子晶格中自由运动。这些电子叫做“自由”电子。由于自由电子不停地运动, 把金属的原子或离子联系在一起, 这就叫金属键。

金属键也可以看成是由许多原子共用许多电子的一种特殊形式的共价键。但又与共价键不同, 金属键并不具有方向性和饱和性。

金属的通性与金属键有密切的关系, 如金属的导电性, 显然与自由电子有关。

第三节 分子间的作用力和氢键

一、分子间的作用力

对于物质的聚集状态来说, 单以化学键的性质还不能说明整个物质的性质。不论是气态、液态或固态的分子型物质都是由许多分子组成的。在分子与分子之间还存在着一种较弱的作用力, 称为分子间作用力(或称范德华引力), 作用力的大小数量级约几千焦耳·摩尔⁻¹, 约比化学键小一、二个数量级。作用力范围约 $300\sim 500\text{ Pm}$ 。从气体的液化和液体

的凝固现象说明分子间力是存在的。当液体汽化时需要克服液体分子间的引力，引力越大，汽化热也越大，液体的沸点就越高。例如乙醇比水容易挥发，沸点低，就是由于乙醇分子间的引力小于水分子间的引力的缘故。当固体熔化为液体时，也要部分地克服分子间的引力，所以分子间作用力较大的物质，将具有较高的熔点和较大的熔化热。因此分子间作用力是决定物质的沸点、熔点、汽化热、熔化热以及溶解度、表面张力、粘度等物理性质的重要因素。

(一) 分子的极化

将非极性分子放在电容器的两个平板之间(图 1-2(a))，平板上的电荷就会影响分子内电荷的分布，带正电荷的核被引向负电极，而电子云被引向正电极(图 1-2(b))。结果电子云与核发生相对的位移，分子发生了变形。原来分子内正、负电荷中心是重合的，现在则彼此分离，而分子就产生偶极。这样的过程称为分子的极化，所形成的偶极称为诱导偶极。当外界电场取消时偶极消失，而分子就重新变成非极性分子。

外界电场对极性分子的作用过程，与对非极性分子的作用有一些不同。极性分子本来就已具有偶极，这种偶极称为固有偶极。气态或液态分子的热运动是比较杂乱的(图 1-3(a))，当它们受到外电场的作用时，分子的偶极就按照电场的方向而取一定的方位，即它们的正极引向负电极、负极引向正电极，如图 1-3(b)所示。这种作用称为取向作用。同时在电场影响下，分子也会发生变形，发生诱导偶极。这样，诱导偶极加上固有偶极，分子的极性就更加增强。因而极性分子的极化是分子的取向和变形的总结果。

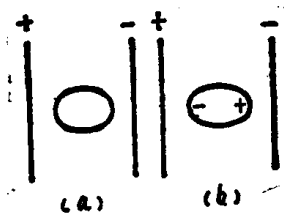


图 1-2 非极性分子的极化



图 1-3 极性分子的极化

分子的极化不仅能在电容器的两个平板之间发生，在分子相互作用时也可以发生。

(二) 分子间力的形成

分子间力的形成，可以归结为下列三种力的总和：

1. 取向力

当两个极性分子相互接近时，一个分子的带负电的一端和另一分子带正电的一端接近。这样就使得极性分子有按一定方向排列的趋势，因而产生分子间引力，称为取向力。取向力只存在于极性分子之间。两个极性分子间相互吸引作用可示意如图 1-4。

2. 诱导力

当极性分子和非极性分子相接近时，首先是极性分子的偶极使非极性分子极化而产生诱导偶极(图 1-5)，然后相互吸引。这种由于诱导偶极而产生的作用力，称为诱导力。同样，极性分子与极性分子相互接近时，除上述的取向力外，在彼此偶极相互影响下，每个分子也会发生变形，产生诱导偶极。因此，诱导力不仅存在于极性分子与非极性分子之间，也存在于极性分子之间。