

第5章 化学键和分子结构

5.1 离子键理论

5.2 共价键理论

~~5.3 金属键理论~~

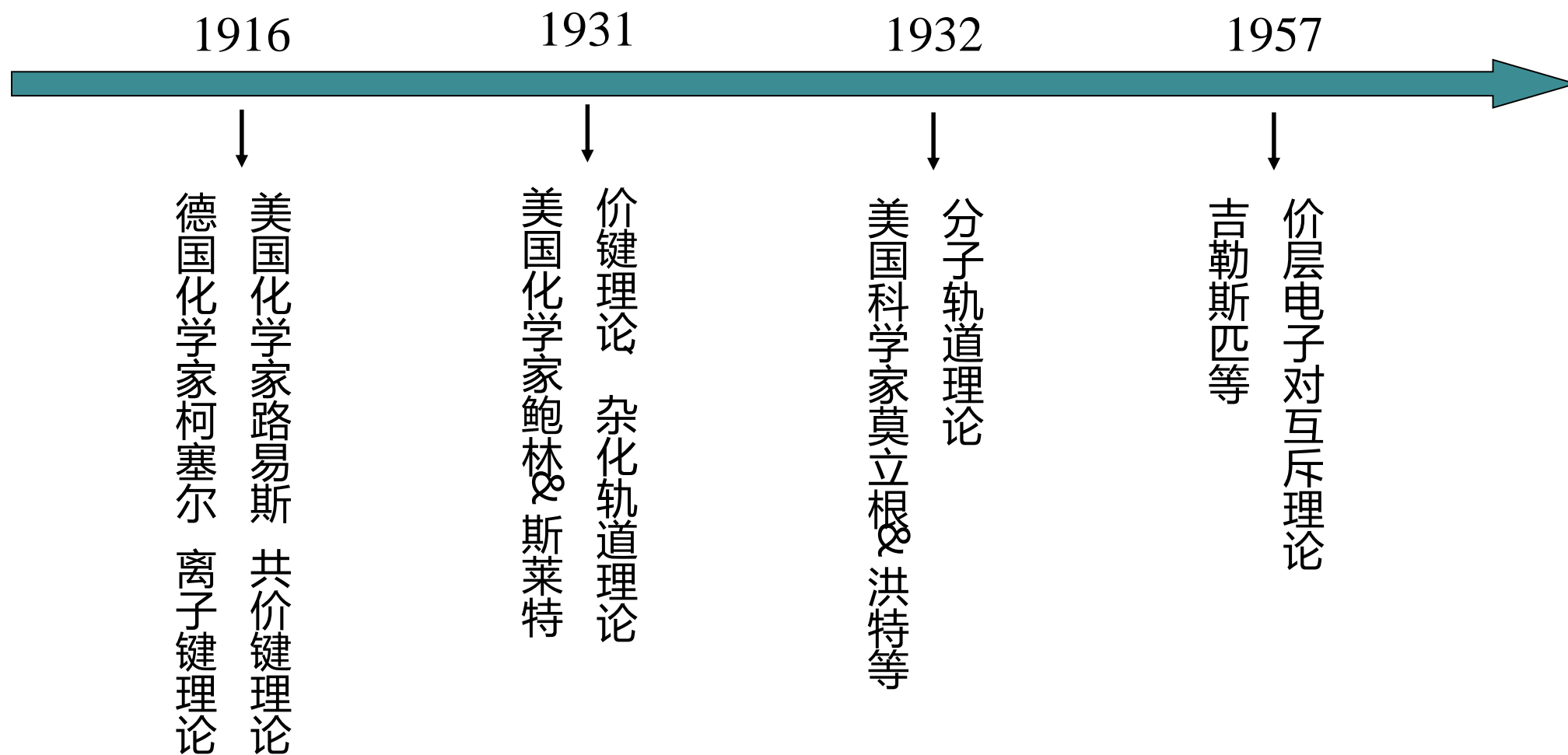
5.4 分子间力

化学键(Chemical Bond):

紧密相邻的相同或不同原子(离子)之间强烈的相互吸引力。

化学键 { 离子键
共价键
金属键

化学键理论的发展概况



5.1 离子键理论

5.1.1 离子键的形成

5.1.2 离子键的特征

5.1.3 离子键的强度

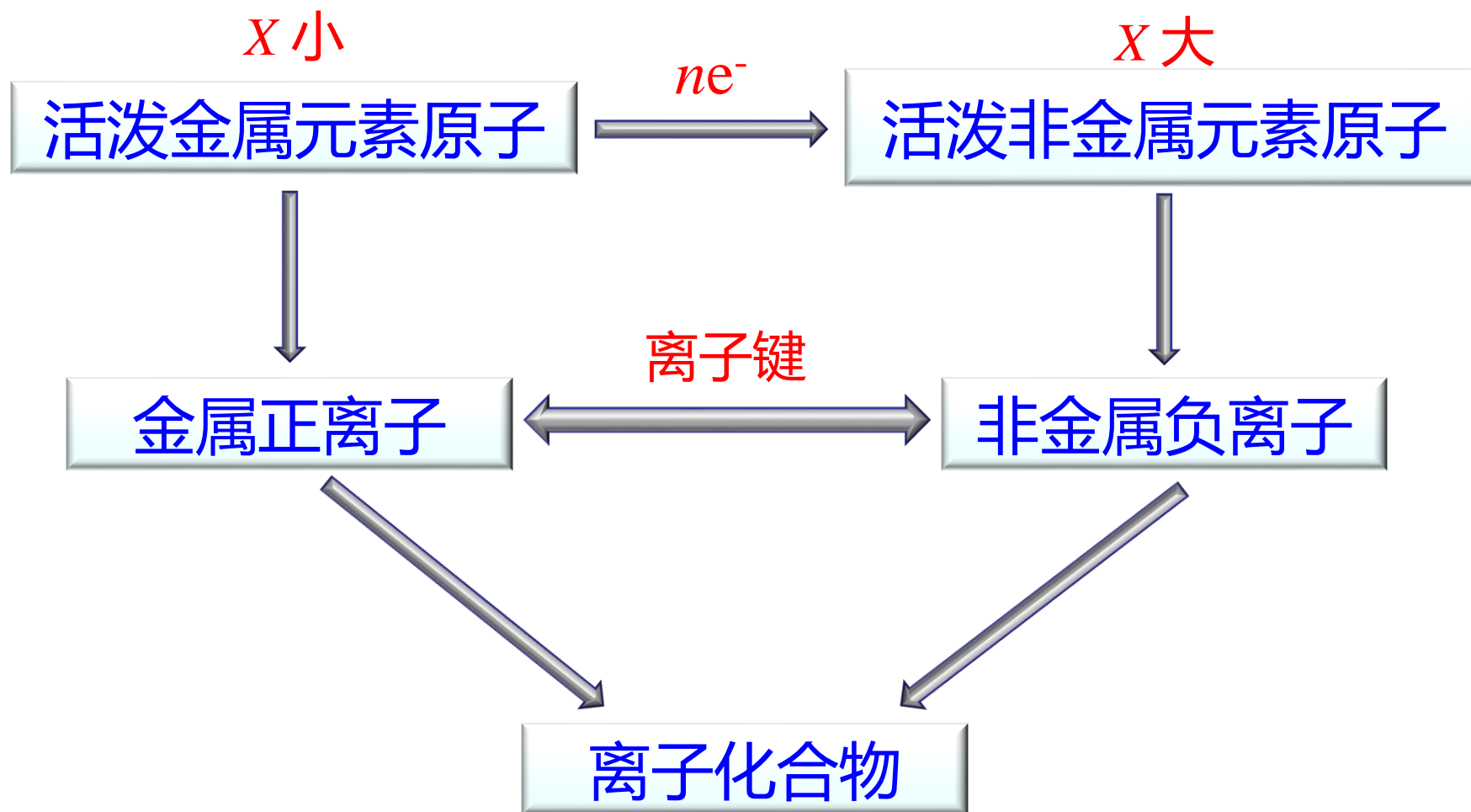
5.1.4 离子晶体

5.1.1 离子键 (Ionic Bond) 的形成



科塞尔(W Kossel)

1916年，德国化学家柯塞尔(W Kossel)根据稀有气体原子具有稳定结构的事实提出了离子键(ionic bond)理论：原子失去或得到电子成为具有8电子(或2电子)稳定结构的正负离子，这些正负离子以静电引力相互吸引形成离子化合物。



离子键：正、负离子间的静电吸引力

例：NaCl分子

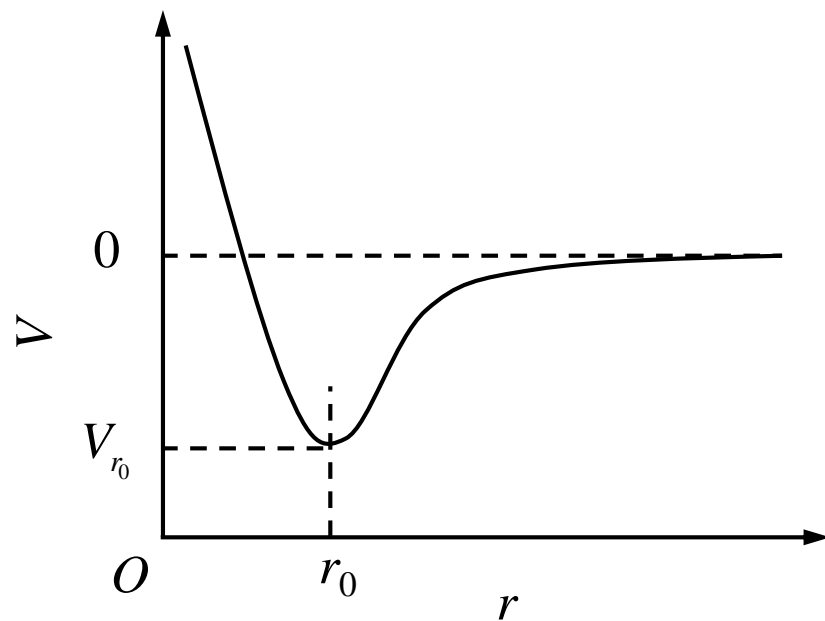
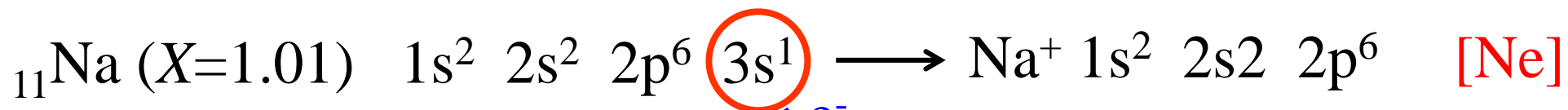


图5-1 NaCl体系的势能与核间距之间的关系

离子键的形成条件：

成键两原子 ΔX ：

>1.7

<1.7

离子化合物

共价化合物

注意：化合物中不存在100%的离子键！

例：CsF

离子性

共价性

92%

8%

5.1.2 离子键的特征

1. 无方向性和饱和性

- 一个离子与任何方向的电性不同的离子都有吸引力，所以离子键无方向性。
- 任何正、负离子之间都存在吸引力，所以离子键无饱和性。

2. 离子键的作用力是静电引力

$$F \propto \frac{q_1 \times q_2}{r^2}$$

q_1 、 q_2 ：正、负离子所带电荷量

r ：正、负离子的核间距离

5.1.3 离子键的强度

晶格能(Lattice Energy): 在标准状态下, 破坏一摩尔的离子晶体使变为气态正离子和气态负离子时所需吸收的能量 U 。

晶格能愈大, 则破坏离子晶体时所需消耗的能量愈多, 离子晶体愈稳定, 熔点愈高、硬度愈大。

表5-1 晶格能和离子晶体的熔点

晶 体	NaI	NaBr	NaCl	NaF	CaO	MgO
晶格能/kJ·mol ⁻¹	692	740	780	920	3513	3889
熔点/°C	660	747	801	996	2570	2852

表5-2 晶格能和离子晶体的硬度

晶 体	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
晶格能/kJ·molk ⁻¹	4521	3889	3513	3310	3152
莫氏硬度	9.0	6.5	4.5	3.5	3.3

莫氏硬度

由德国矿物学家莫氏(F Mohs)提出。把常见的10种矿物按其硬度依次排列

矿 物	滑石	石膏	方解石	萤石	磷灰石	正长石	石英	黄玉	刚玉	金刚石
莫氏硬度	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

测定莫氏硬度用刻划法。例如，能被石英刻出划痕而不能被正长石刻出划痕的矿物，其硬度在6~7之间。

晶格能的计算

(1) 玻恩-哈伯循环法(Bron-Haber cycle)

由热化学循环的方法求算离子晶体的晶格能。

[例] 试计算在热化学标准状态下, 1 mol Na(s) 和 $0.5 \text{ mol F}_2(\text{g})$ 生成 1 mol NaF 晶体的晶格能。

思路: 设计两种不同途径

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{I}) = \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{NaF}) = -576.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

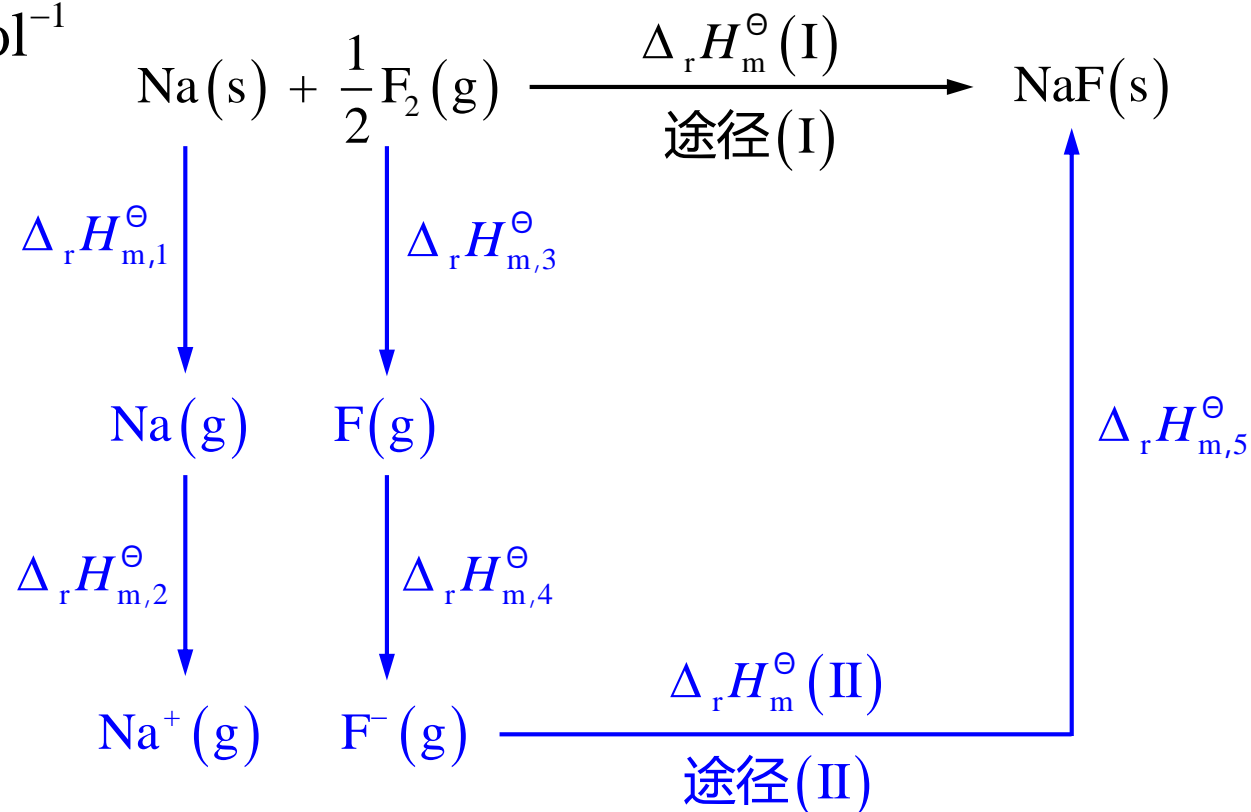
$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},1}^{\ominus} = \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 107.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},2}^{\ominus} = I = 495.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},3}^{\ominus} = \frac{1}{2}D = \frac{1}{2} \times 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},4}^{\ominus} = E_{\text{A}} = -328.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},5}^{\ominus} = -U$$



根据盖斯定律: $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{I}) = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{II}) = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},1}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},2}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},3}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},4}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},5}^{\ominus}$

$$\text{即: } \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{NaF}) = \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}^{\ominus} + I + \frac{1}{2}D + E_{\text{A}} - U \quad \Longrightarrow \quad U = 931.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 玻恩-朗德公式

$$U = \frac{138490AZ_1Z_2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

R_0 : 正、负离子半径之和, 采用 pm 为单位;

Z_1 、 Z_2 : 正、负离子电荷的绝对值;

A : 马德隆(E Madelung)常数, 由晶体构型决定;

n : 玻恩指数, 由离子的电子构型决定。

CsCl型	$A=1.763$
NaCl型	$A=1.748$
ZnS型	$A=1.638$

表5-3 离子的电子构型和玻恩指数的关系

离子的电子构型	He	Ne	Ar 或 Cu ⁺	Kr 或 Ag ⁺	Xe 或 Au ⁺
<i>n</i>	5	7	9	10	12

仍以求 NaF 晶体的晶格能为例：

NaF晶体属NaCl型, $A=1.748$
Na⁺ 和 F⁻ 均为一价离子, $Z_1=Z_2=1$
Na⁺ 半径95 pm, F⁻ 半径136 pm, $R_0=231$ pm
Na⁺ 和 F⁻ 的电子构型均属 Ne 型, $n=7$

$$U = \frac{138490 \times 1.748}{231} \left(1 - \frac{1}{7}\right) = 898.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U = \frac{138490AZ_1Z_2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

影响晶格能的因素： R_0 , Z_1Z_2 , A , n

主要因素： R_0 和 Z_1Z_2

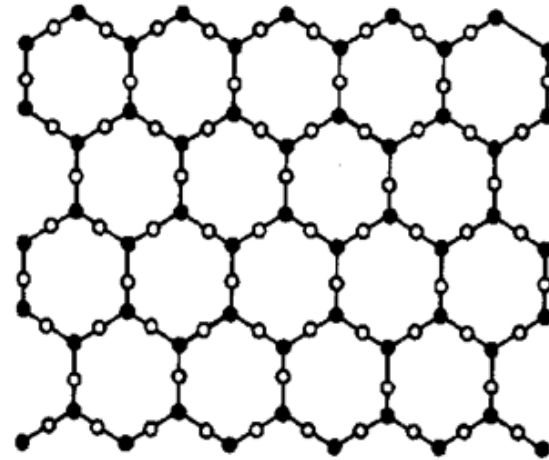
$R_0 \downarrow$, $Z_1Z_2 \uparrow$, $U \uparrow$, 配位数 \uparrow , 熔、沸点 \uparrow , 硬度 \uparrow

5.1.4 离子晶体

固体：分为晶体和非晶体两大类

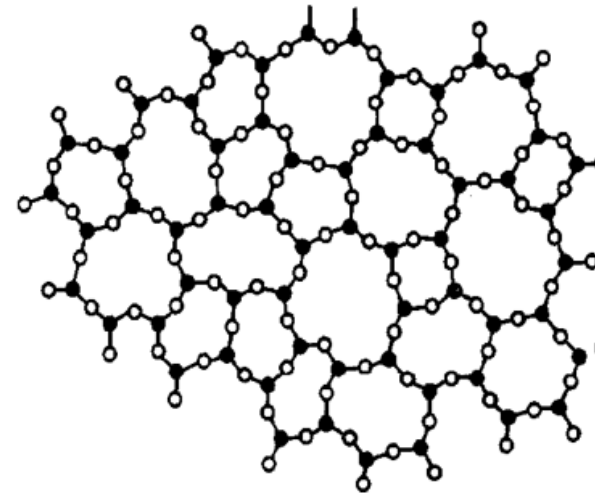
晶体的特征：

1. 整齐规则的几何外形
2. 各向异性
3. 一定的熔点
4. 均匀、长程有序



石英晶体

- Si
- O



石英玻璃

晶体的特性是晶体内部结构的反映

1. 晶体的基本概念

(1) 晶格和晶胞

晶格：晶体内部的粒子有序排列所构成的点阵结构。

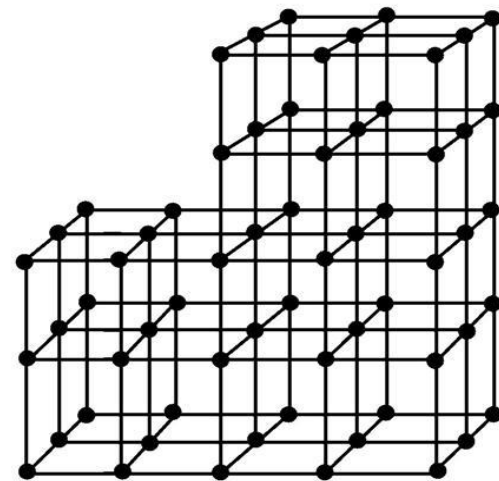


图5-2 晶格

结点：晶格中的点，每个结点具有相同组成。

晶胞(unit cell): 能代表晶格一切特征的最小部分(平行六面体)。

➤ 晶胞在三维空间中的无限重复即形成晶体。

➤ 晶胞参数:

棱长: a 、 b 、 c

棱边夹角: α 、 β 、 γ

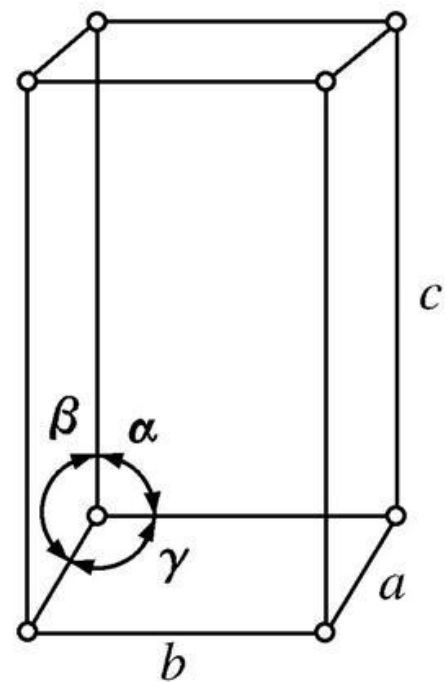
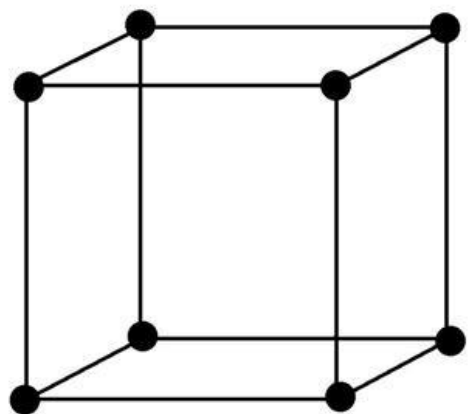


图5-3 晶胞

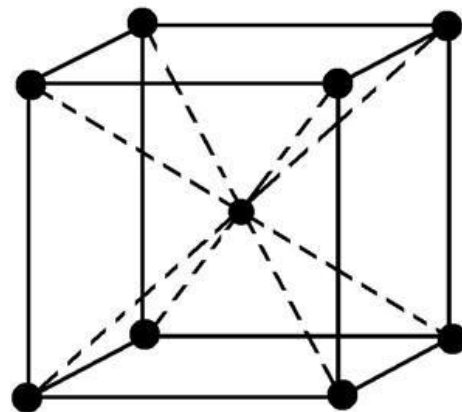
七个晶系(Crytal Systems)

晶 系	边 长	角 度	实 例
立方晶系	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	岩盐(NaCL)
四方晶系	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	白锡
六方晶系	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$	石墨
菱形晶系	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ (<120^\circ)$	方解石(CaCO ₃)
斜方晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	斜方硫
单斜晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta>90^\circ$	单斜硫
三斜晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$	重铬酸钾

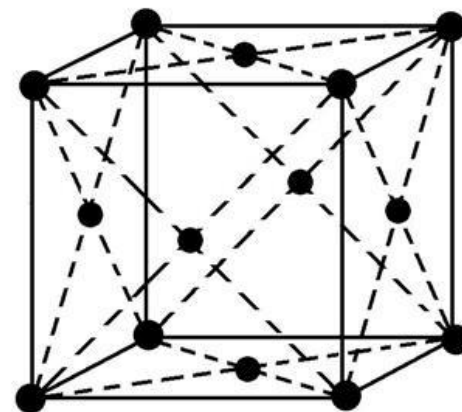
七种晶系共有14种晶格，其中常见的有立方晶系的三种晶格和六方晶格。



(a) 简单立方



(b) 体心立方



(c) 面心立方

图5-4 三种立方晶格

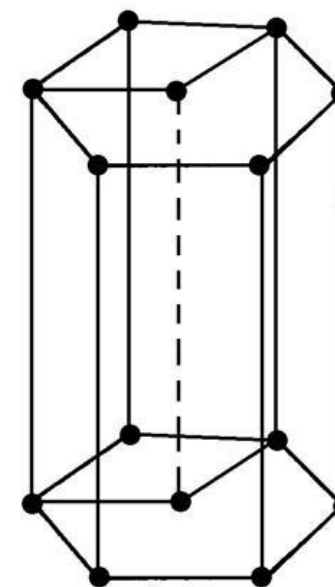
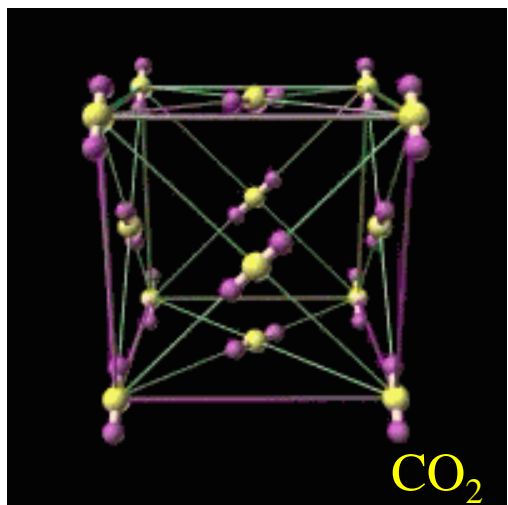
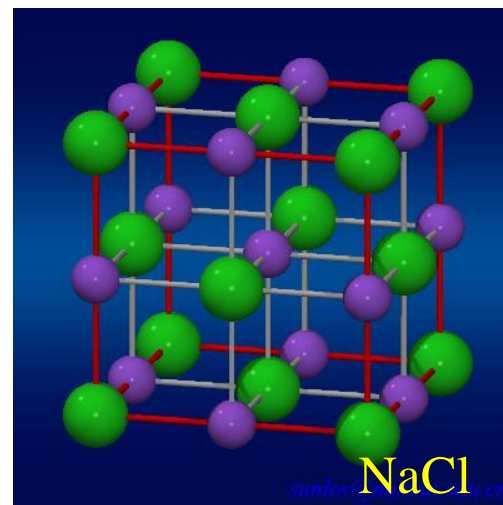


图5-5 六方晶格

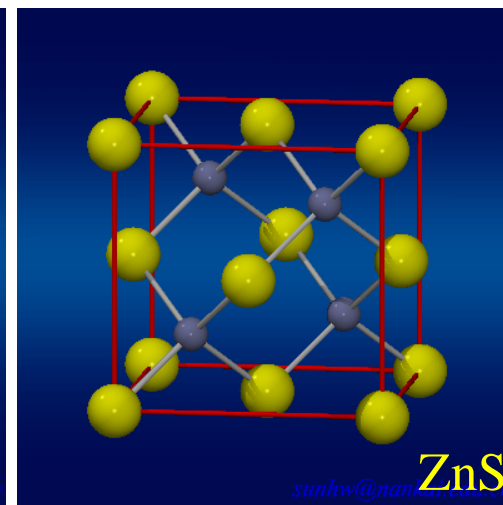
(2) 晶体的基本类型 根据晶格结点上粒子的种类分



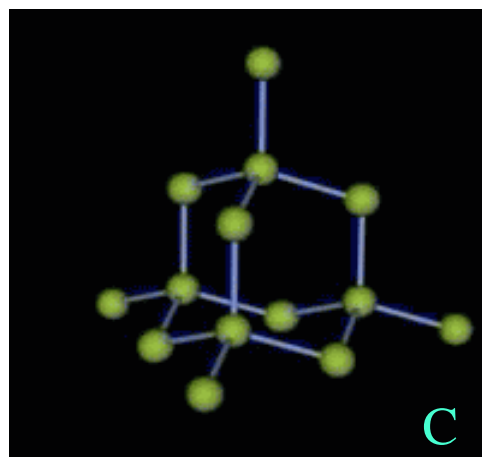
分子晶体



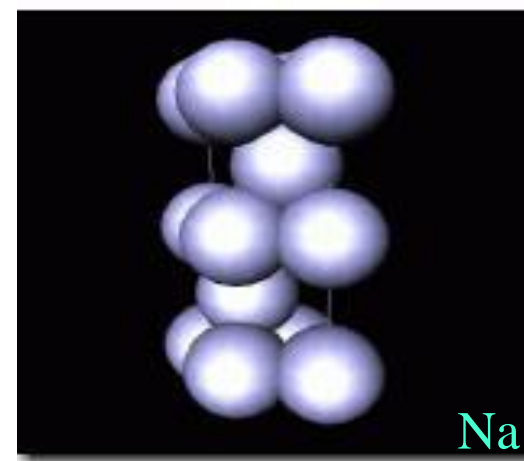
离子晶体



原子晶体

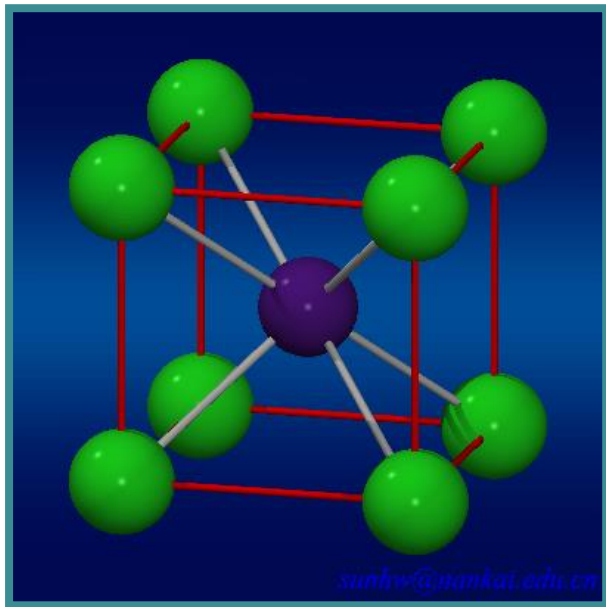


金属晶体



2. 三种典型的离子晶体

(1) CsCl型



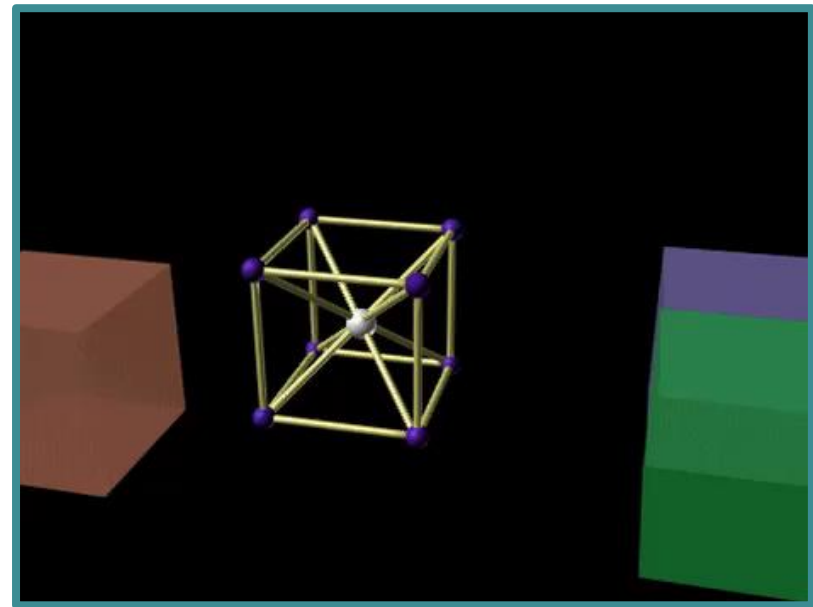
➤ 简单立方晶格

➤ 8:8 配位

➤ 单个晶胞内含

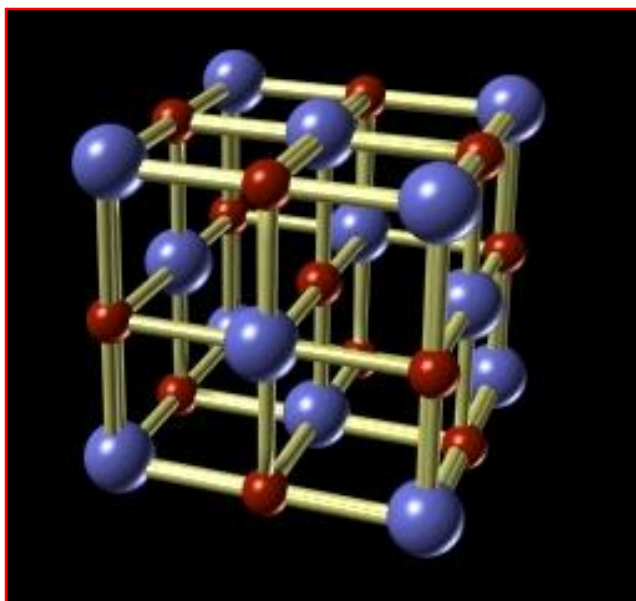
Cs^+ : 1个

Cl^- : $8 \times 1/8 = 1$ 个



➤ 类似晶体结构的还有CsBr, CsI等

(2) NaCl型



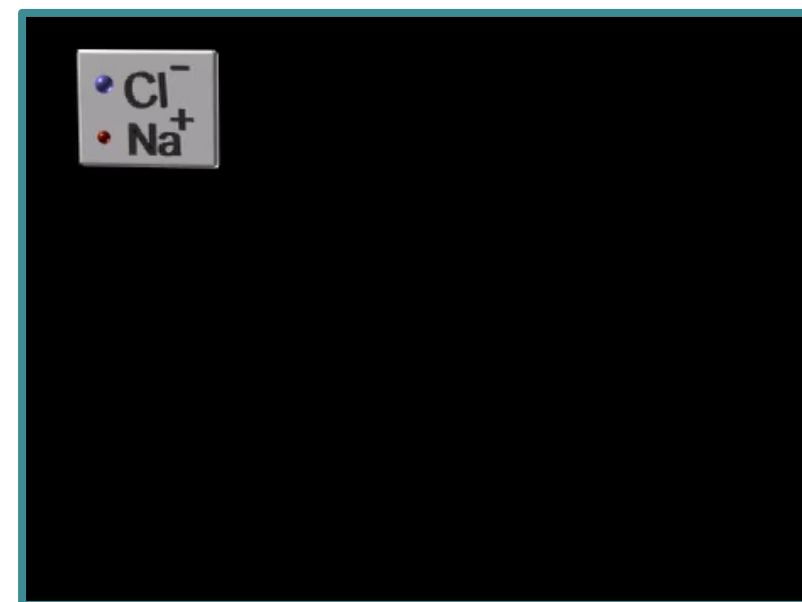
➤ 面心立方晶格

➤ 6:6 配位

➤ 单个晶胞内含

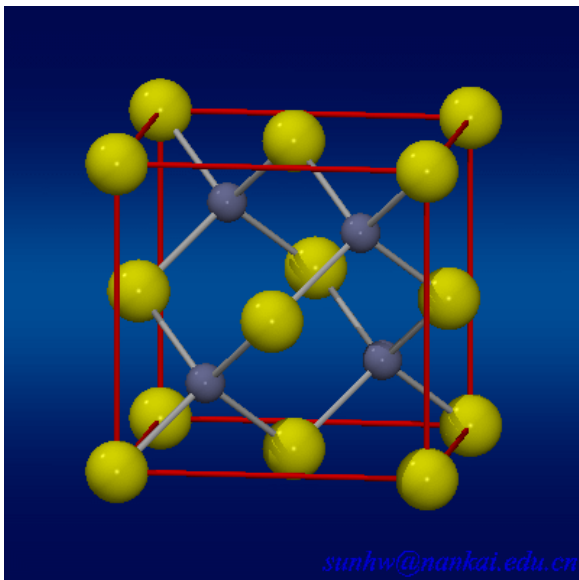
$$\text{Na}^+: 1 + 12 \times 1/4 = 4 \text{ 个}$$

$$\text{Cl}^-: 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4 \text{ 个}$$



➤ 类似晶体结构的还有NaF、AgBr、BaO等

(3) ZnS型



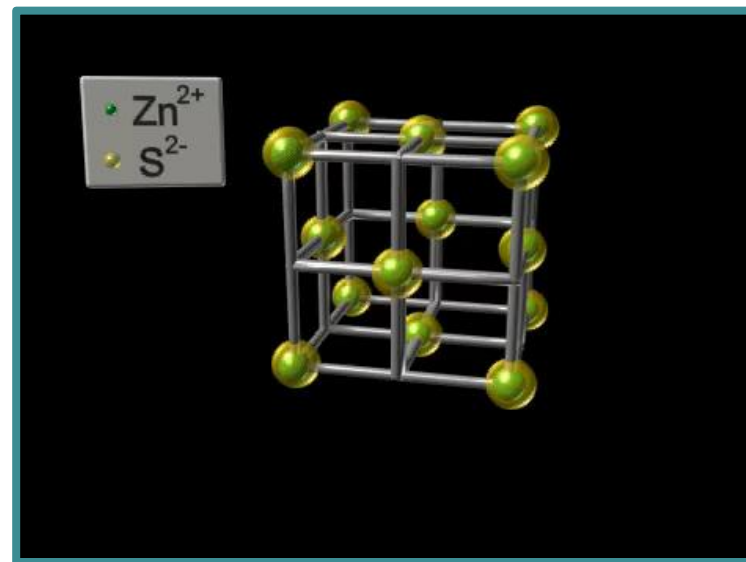
➤ 面心立方晶格

➤ 4:4 配位

➤ 单个晶胞内含

Zn^{2+} : 4个

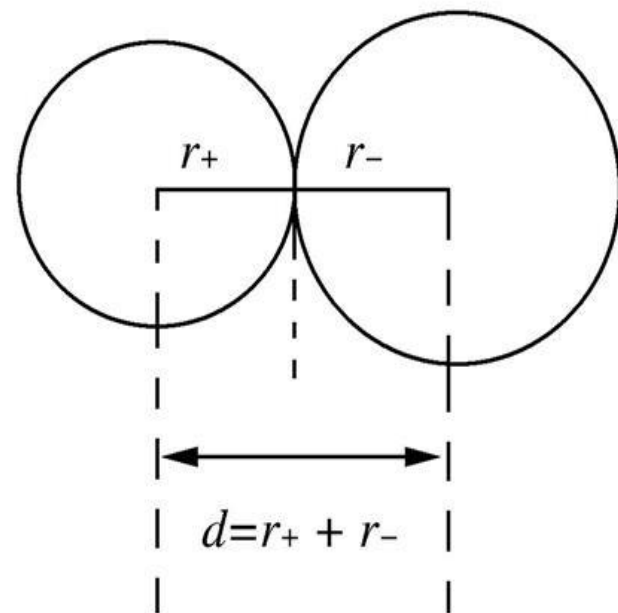
S^{2-} : $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$ 个



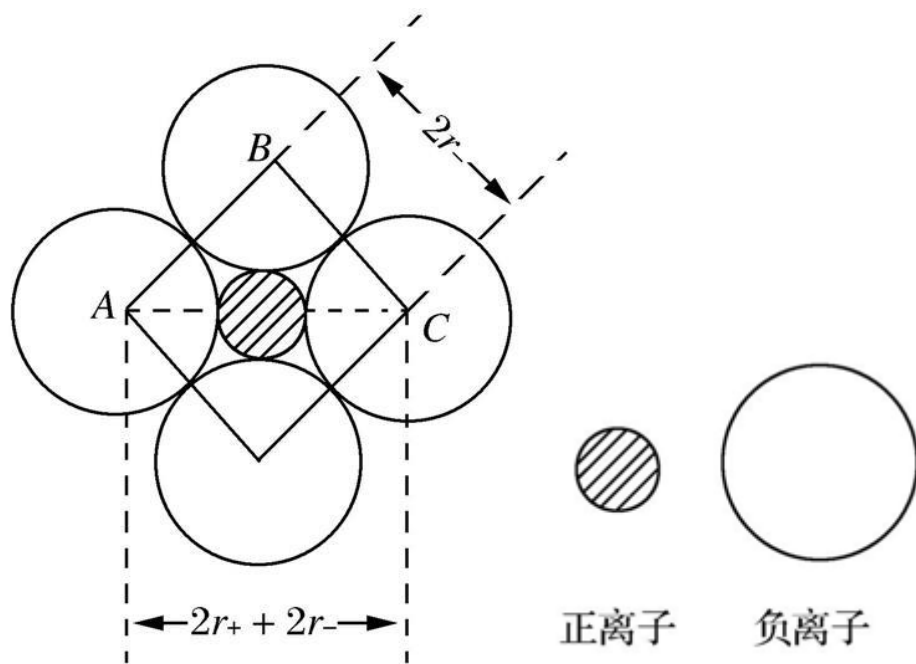
➤ 类似晶体结构的还有ZnO、AgI等

3. 离子半径和配位比

假定晶体中正、负离子是互相接触的球体，两原子核间的距离（即核间距 d ）就等于正、负离子半径和。再以 F^- (或 O^{2-})离子半径为起点，推算出其他离子的半径。



稳定存在的离子晶体，应使离子晶体内正、负离子尽可能紧密排列，自由空间应尽量小些。最紧密的排列应该是正、负离子互相接触，而负离子也两两接触。



6 : 6配位

三角形ABC是等腰直角三角形

$$AC = 2(r_+ + r_-) \quad AB = BC = 2r_+$$

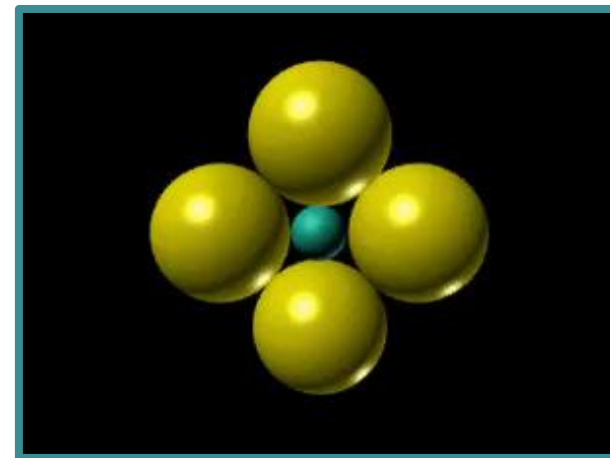
$$\sin 45^\circ = \frac{AB}{AC} = \frac{2r_+}{2(r_+ + r_-)} = 0.707$$

$$\Rightarrow \frac{r_+}{r_-} = 0.414$$

半径比规则：

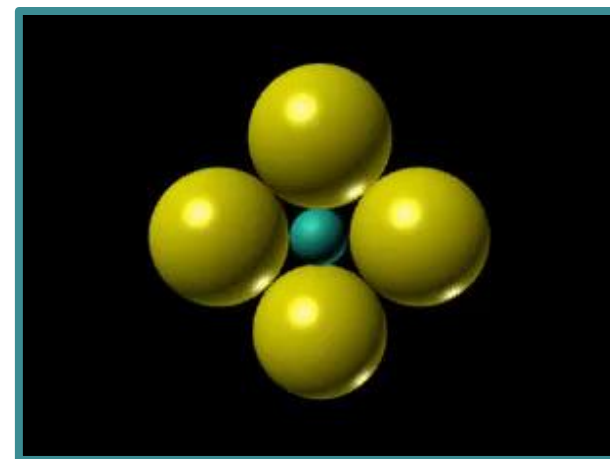
$$(1) \frac{r_+}{r_-} > 0.414$$

正负离子接触，负离子彼此不接触，配位数为 6：6 仍然稳定。



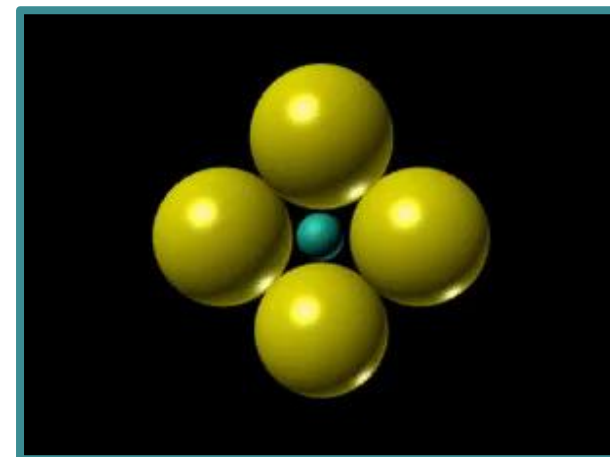
$$(2) \frac{r_+}{r_-} > 0.732$$

正离子表面可容纳更多负离子，配位数转变为 8：8。



$$(3) \quad \frac{r_+}{r_-} < 0.414$$

负离子两两接触，而正负离子不接触，排斥力大，配位数转变为4：4。



$\frac{r_+}{r_-}$	配位数	构型	晶体实例
0.225~0.414	4	ZnS型	BeO(0.22), CuCl(0.53), HgS(0.60), ZnO(0.54)等
0.414~0.732	6	NaCl型	NaBr(0.49), AgCl(0.70), MgO(0.46), BaS(0.73)等
0.732~1.00	8	CsCl型	CsBr(0.86), CsI(0.78), TlCl(0.83), NH ₄ Cl(0.82)等

[例] 根据 Mg^{2+} 和 O^{2-} 的半径数据, 推测 MgO 的配位数。

解: 表5-5中查得 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子的半径分别为65pm和140pm, 则

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{65}{140} = 0.464$$

$$0.414 < 0.464 < 0.732$$

根据半径比规则, 推测 MgO 晶体属于配位数为6的 NaCl 型结构。

注意: 推测的结果和实际晶体构型有时不符, 以实验结果为准。

第5章 化学键和分子结构

5.1 离子键理论

5.2 共价键理论

5.3 金属键理论

5.4 分子间力

5.2 共价键理论

5.2.1 价键理论

5.2.2 价层电子对互斥理论

5.2.3 杂化轨道理论

5.2.4 分子轨道理论

5.2.1 价键理论

1927年海特勒和伦敦应用量子力学处理氢分子是如何形成的问题，从而揭示了共价键的本质。

I: A、B两个氢原子的电子自旋方向相反

II: A、B两个氢原子的电子自旋方向相同

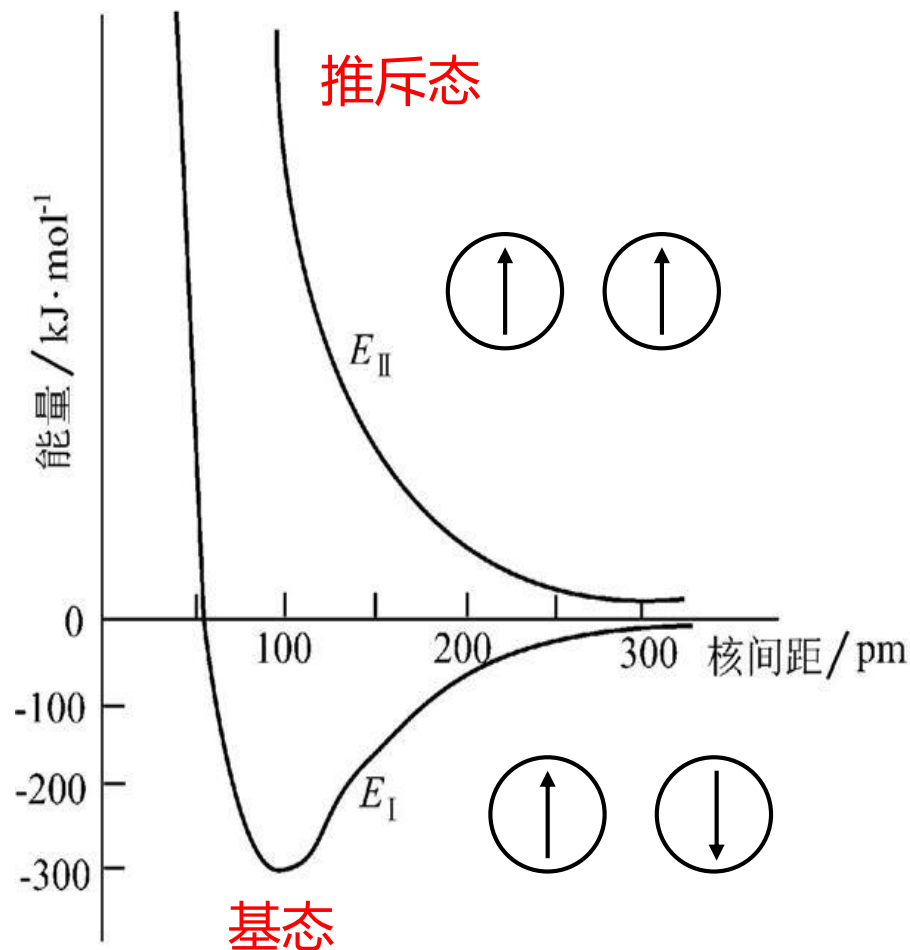
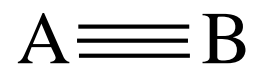
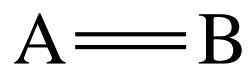
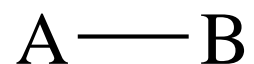


图5-10 氢分子的能量曲线

1. 共价键的本质

(1) 自旋方向相反的成单电子互相结合(配对)可以形成共价键。



(2) 在形成共价键时原子轨道总是尽可能地达到最大限度的重叠。

2. 共价键的特征

(1) 共价键的饱和性

在形成共价键时，一个原子有几个未成对电子，就只能和几个自旋方向相反的单电子配对成键。

例： ${}_7\text{N}$ $1s^2 2s^2 2p^3$ ，有3个未成对的电子，可形成3个共价键。



2. 共价键的特征

(2) 共价键的方向性

在形成共价键时，两个原子的成键电子在可能范围内一定采取电子的概率密度最大的方向重叠。

例：HCl分子中，Cl 原子的 $3p_x$ 轨道和 H 原子的 $1s$ 轨道沿键轴方向重叠。

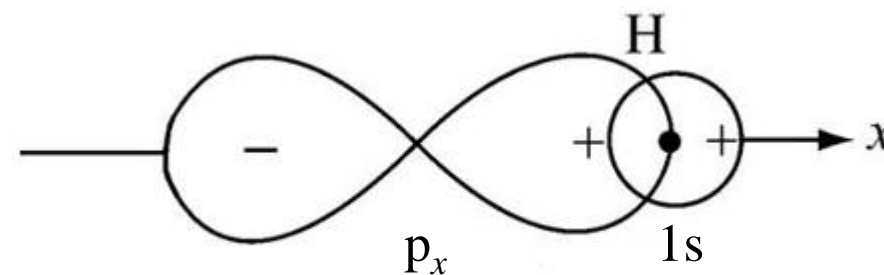
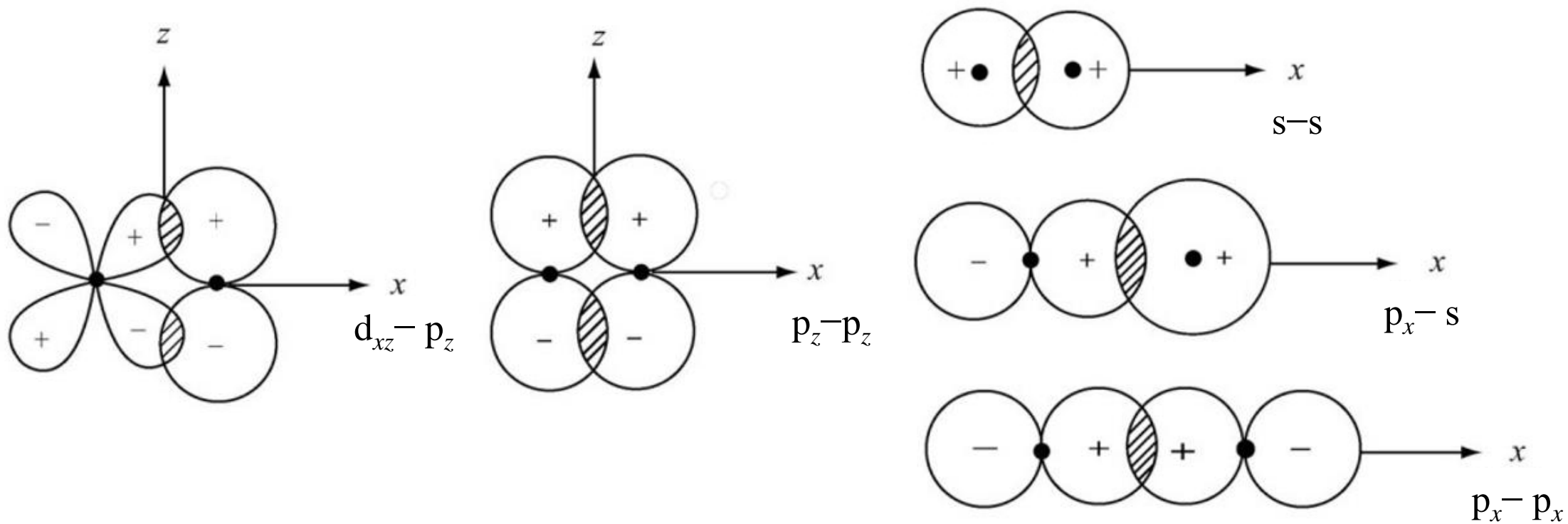


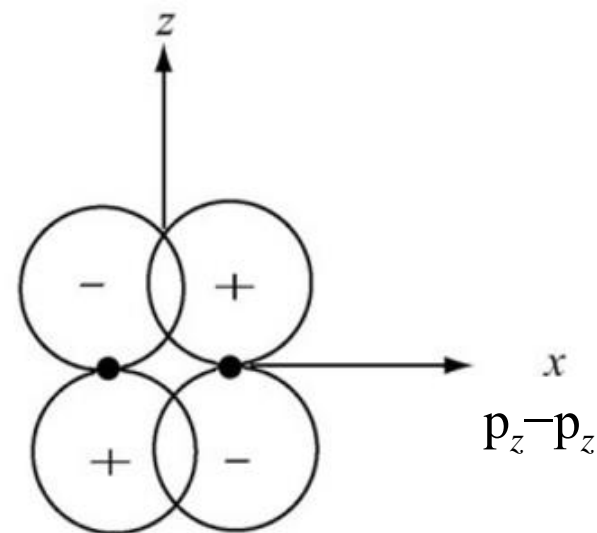
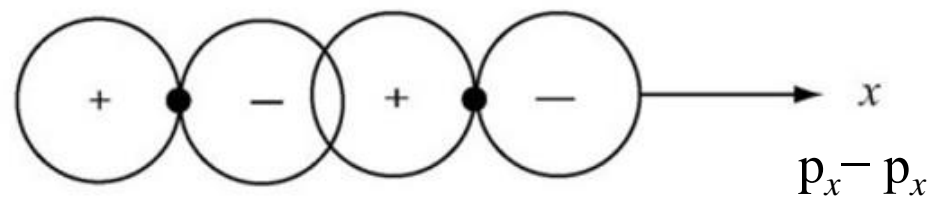
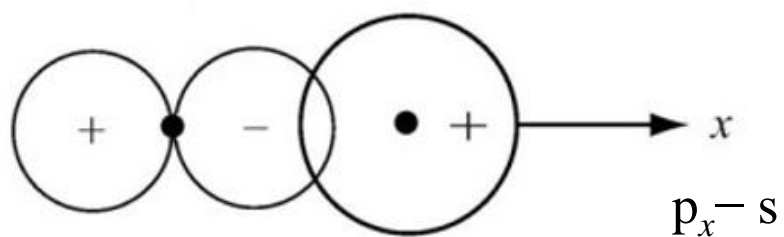
图5-11 HCl分子成键示意图

➤ 有效重叠



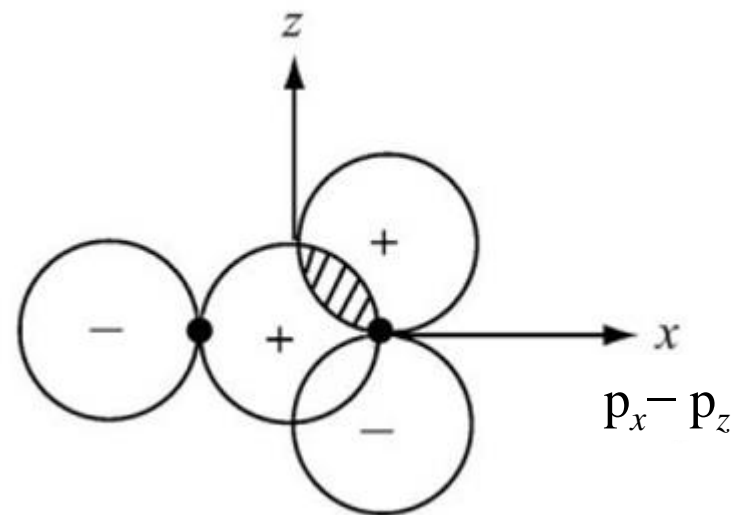
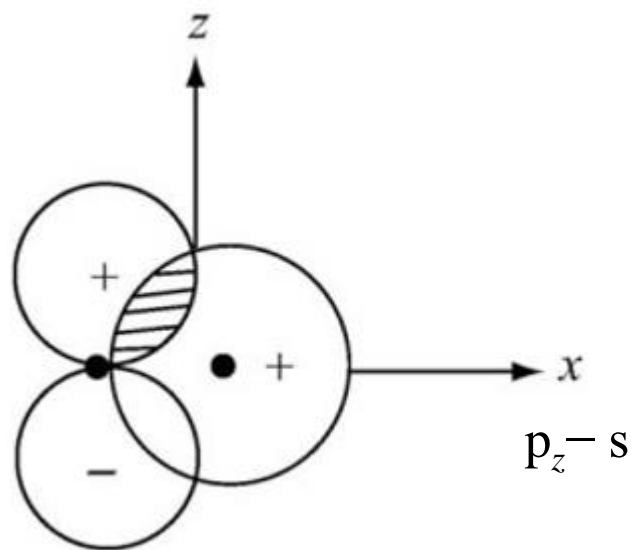
正重叠 —— 两原子轨道以**同号部分重叠**，能有效成键。

➤ 无效重叠



负重叠 —— 两原子轨道以**异号部分重叠**，不能成键。

➤ 无效重叠

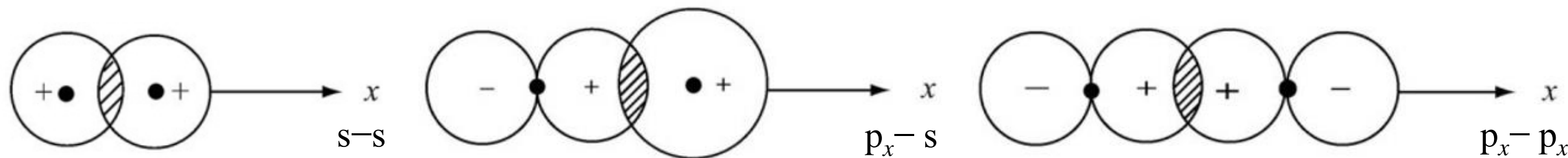


零重叠 —— 同号重叠部分和异号重叠部分正好抵消，不能成键。

3. 共价键的类型

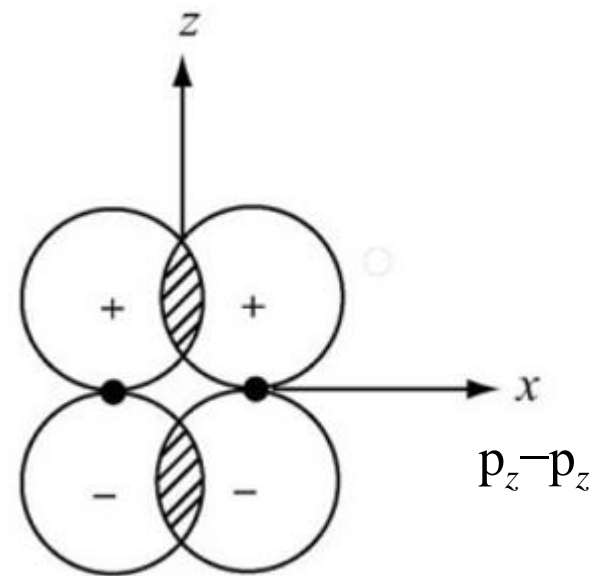
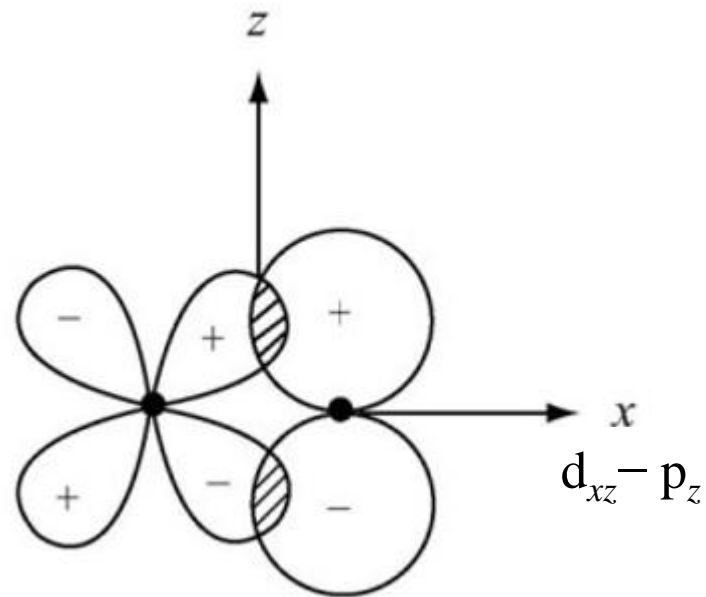
在有效重叠中，按对称性可以将共价键分成两种类型。

➤ σ 键：原子轨道 “**头对头**” 重叠，重叠部分集中在两核之间，对称于键轴且通过**键轴**(连接两原子核的直线)。



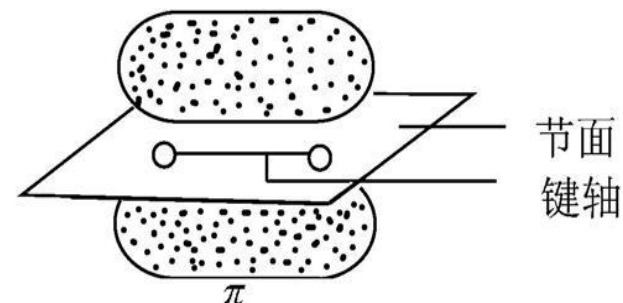
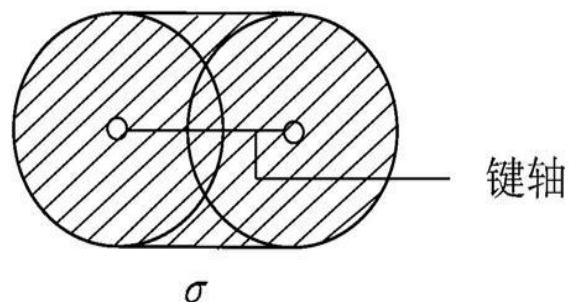
3. 共价键的类型

➤ π 键：原子轨道 “肩并肩” 重叠，重叠部分集中在键轴的上方和下方。



σ 键和 π 键的特征比较:

共价键类型	σ 键	π 键
AO重叠方式	“头对头”	“肩并肩”
AO重叠部位	两原子核之间，在键轴处	键轴上方和下方，键轴处为零
电子云分布形状	圆柱形，对称于键轴	双冬瓜形，键轴处有一节面
键的强度	较 大	较 小
键 能	大 些	小 些



[例] 下列原子轨道中各有一个自旋方向相反的单电子，这些原子轨道能沿x轴方向形成 σ 键的有：

A、 $2p_x-2p_x$

B、 $2s-3d_{z^2}$

C、 $2p_x-3p_y$

D、 $3p_y-3d_{xy}$

E、 $1s-3p_x$

A , E

4. 键参数

表征化学键性质的物理量，可以粗略而方便地定性、半定量或定量地确定分子的形状和解释分子的热稳定性等性质。

如：键长、键角、键能、键级、键型等。

(1) 键长 l

分子中两原子核间的平衡距离称为键长(bond lengths)或键距。

① 核间距 \uparrow ，键长 \uparrow ，键的强度 \downarrow

共价键	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
键长/pm	91.8	127.4	140.8	160.8
键能/kJ·mol ⁻¹	565	428	362	295

从 H—F 到 H—I，分子的热稳定性逐渐 \downarrow

(1) 键长 l

② 单键、双键、叁键的键长渐次↓，键的强度↑

共价键	C—C	C=C	C≡C
键长/pm	154	134	120
键能/kJ·mol ⁻¹	346	602	835

通常化学键的强度是用打断这个键所需要的能量来衡量的。

(2) 键能 E

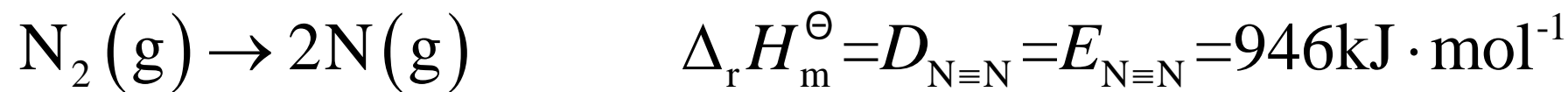
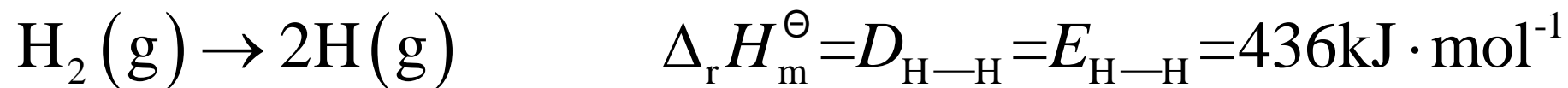
以能量标志化学键强弱的物理量称键能(bond energies), 可用以说明拆开一个键或形成一个键的难易程度。

在298 K和100 kPa下, 破裂1mol键所需要的能量称为键能 E , 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

一般键能愈大, 键愈牢固, 由该键构成的分子也就愈稳定。

(2) 键能 E

① 对于双原子分子，在298 K和100 kPa下，将1mol理想气态分子离解为理想气态原子所需要的能量称离解能 D ， $D=E$ 。



(2) 键能 E

② 对于多原子分子，要断裂其中的键成为单个原子，需要多次离解，多次离解能的平均值才等于键能，是平均键能。

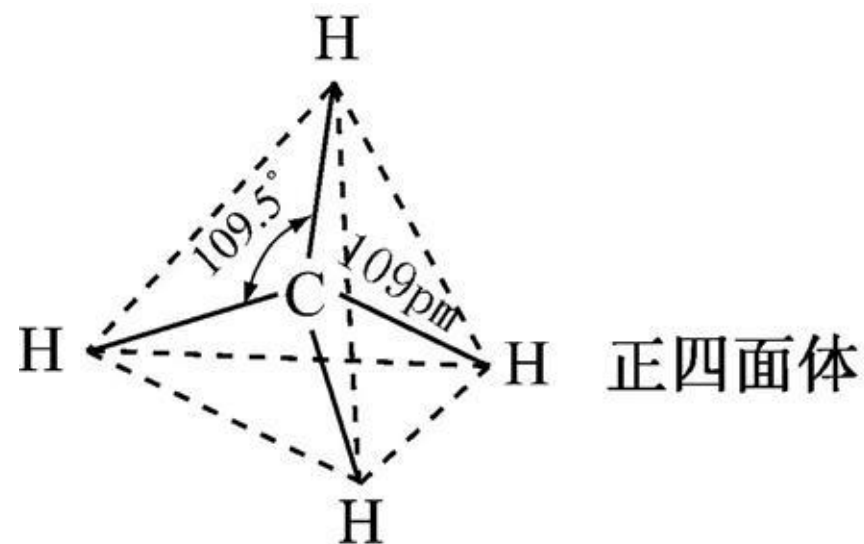
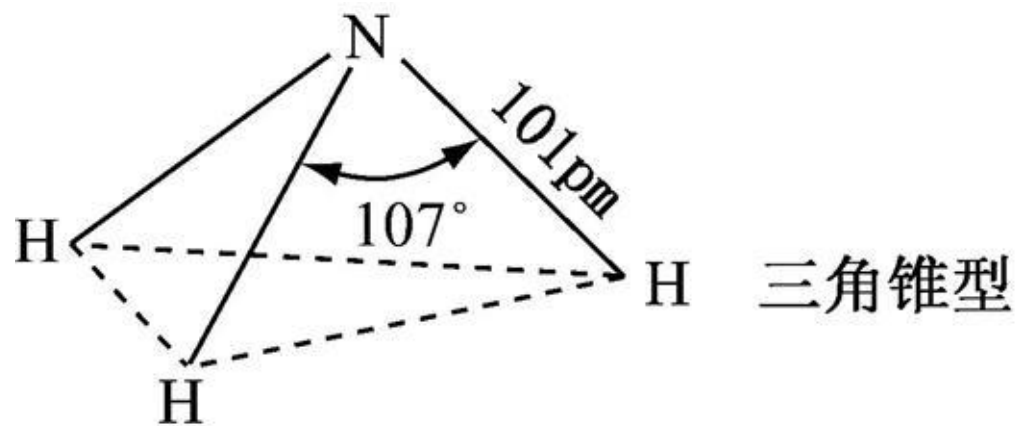
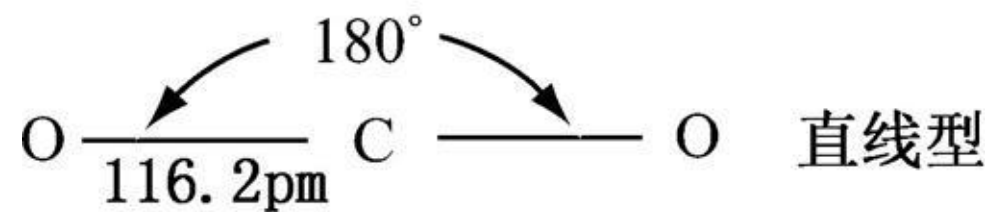
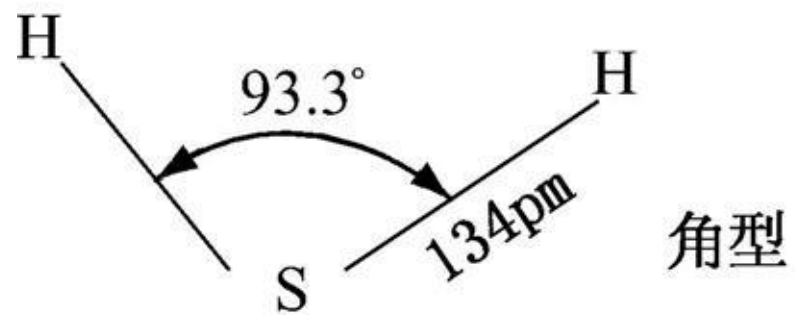


$$E_{\text{B—F}} = \frac{D_{\text{总}}}{3} = \frac{1846}{3} = 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 键角 θ

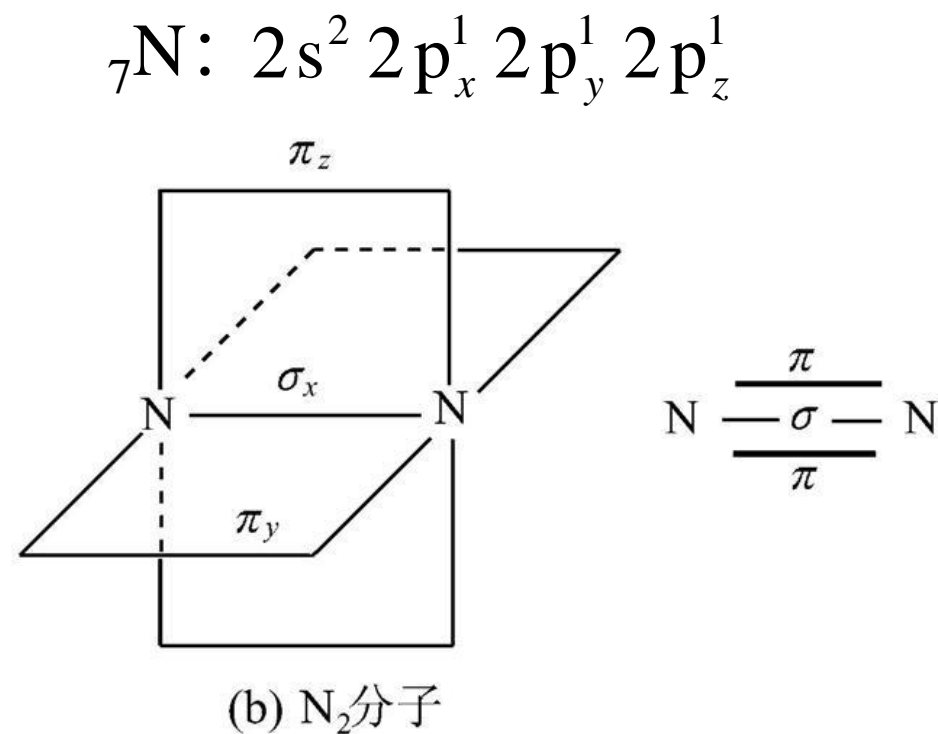
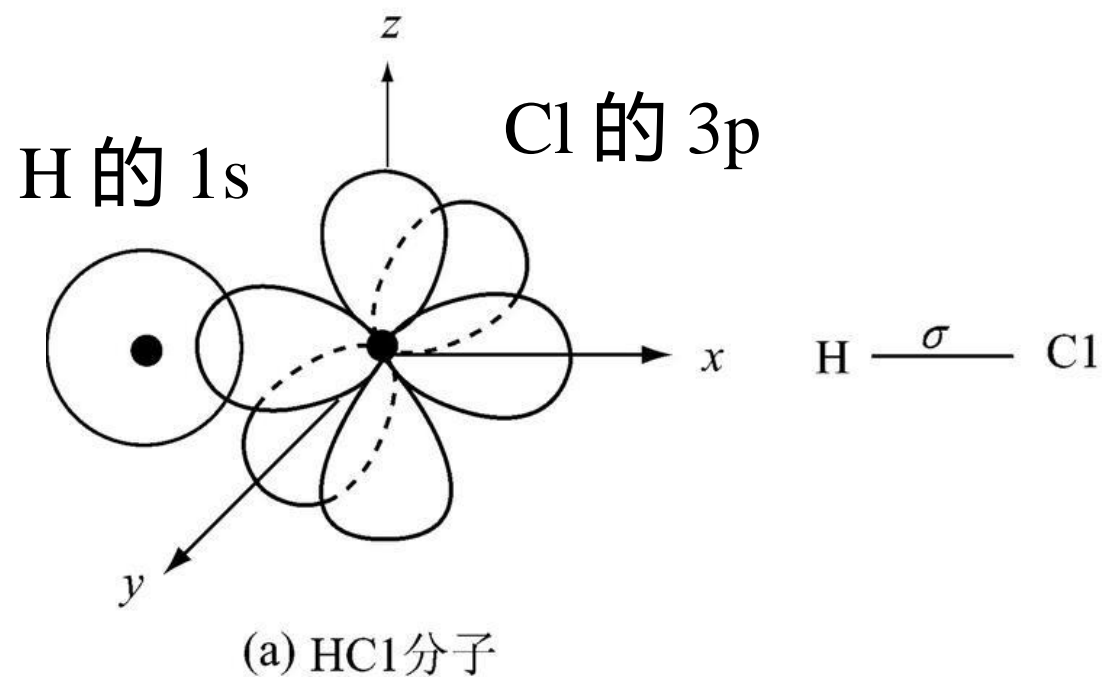
分子中键与键之间的夹角称为键角(bond angles)。

- 双原子分子无所谓键角，分子的形状总是直线型的。
- 多原子分子，知道键角和键长，即可确定分子的几何构型。

(3) 键角 θ 

5. 价键理论的应用

说明简单分子的内部结构，如：



5.2 共价键理论

5.2.1 价键理论

5.2.2 价层电子对互斥理论

5.2.3 杂化轨道理论

5.2.4 分子轨道理论

5.2.2 价层电子对互斥理论

1940年，西奇维克(N Y Sidgwick)等人对一系列已知分子的空间构型作研究分析后发现，分子中中心原子最外层电子对数与该分子(或离子)的形状有关。后经吉勒斯匹(R J Gillespie)等人归纳整理，于1957年提出可以判断 AB_n 型（A表示中心原子，B表示配位原子， n 表示配位原子的个数）或者可以看成 AB_n 分子或离子的几何构型的理论，称为价层电子对互斥理论(Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory)，简称VSEPR理论。

1. VSEPR理论要点

AB_n 型分子（离子）的几何构型取决于中心原子A的价层电子对之间的排斥作用，各电子对彼此保持尽可能远的距离，使静电排斥力最小，分子最为稳定。

价层电子对包括成键电子对和未成键的孤电子对。

(1) 中心原子价层电子对数

① 中心原子价层电子对数计算式:

价层电子对数 $m = \frac{1}{2} (\text{A的价电子数} + \text{B在成键过程中提供的电子数})$

例如:

$$\text{SF}_6 \text{ 价层电子对数 } m = \frac{1}{2} (6 + 1 \times 6) = 6$$

$$\text{PCl}_5 \text{ 价层电子对数 } m = \frac{1}{2} (5 + 1 \times 5) = 5$$

② 氧族元素的原子作中心时，价电子数为6。

如：H₂O和H₂S的中心原子分别是氧和硫，价电子数均为6。

$$\text{价层电子对数 } m = \frac{1}{2}(1 \times 2 + 6) = 4$$

氧族元素的原子作配体时，提供的电子数为0。

如：CO₂中，氧作为配位原子，提供的电子数为0。

$$\text{价层电子对数 } m = \frac{1}{2}(4 + 0 \times 2) = 2$$

③ 价层电子对数是分数时进位上去。

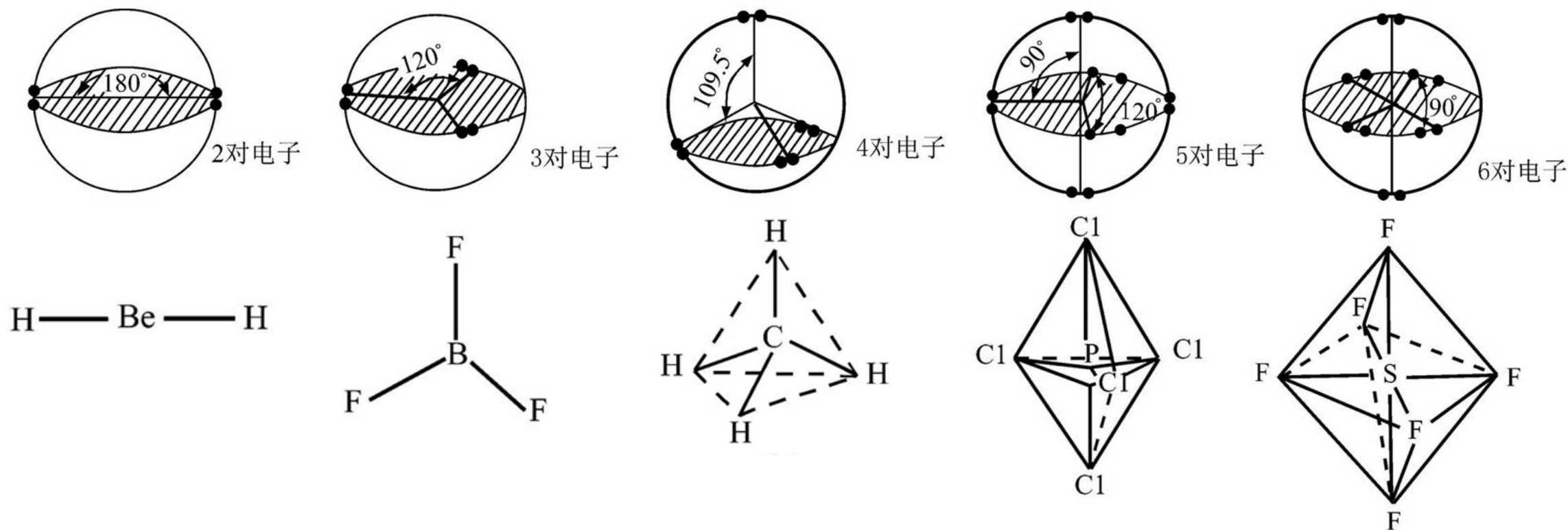
如：NO₂

$$\text{价层电子对数} = \frac{1}{2}(5 + 0 \times 2) = 2.5, \quad m \text{ 取 } 3$$

即：价电子总数为奇数时，商进位。

(2) 电子对数与电子对空间构型

假定把中心原子周围的价电子层看作一个球面，价层电子对分布于球面上。



(3) 分子构型与电子对空间构型的关系

- 如果配体B的个数 n 和价层电子对数 m 一致，即价层电子对都是成键电子对，则分子构型和价层电子对空间构型一致。
- 如果配体B的个数 n 小于价层电子对数 m 时，即有孤电子对存在，孤电子对数目等于 $(m-n)$ 。确定出孤电子对的位置，就可以知道分子构型。

确定孤电子对的位置要考虑电子对之间的排斥力。

影响排斥力大小的因素：

① 电子对与电子对之间的角度

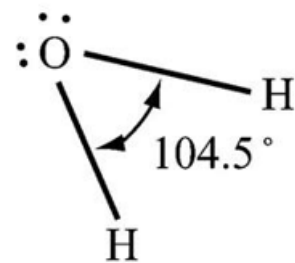
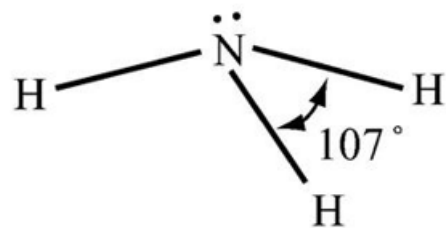
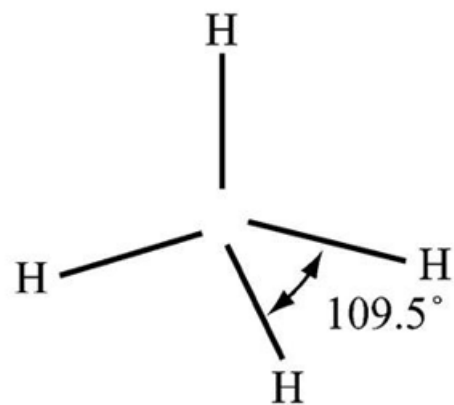
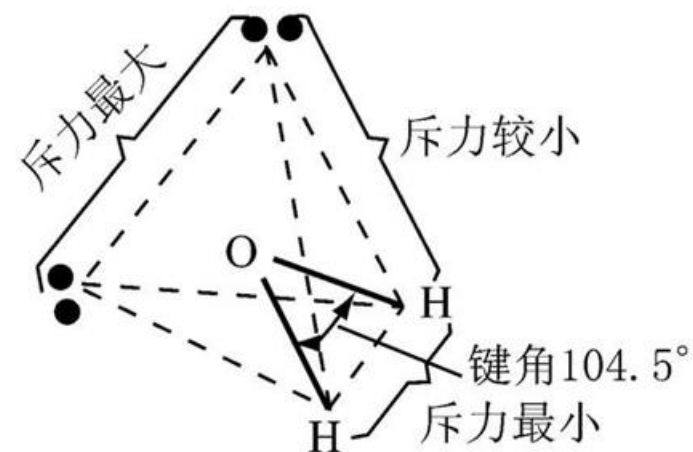
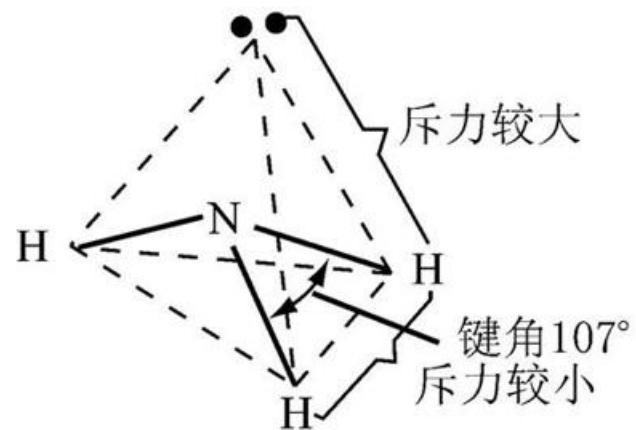
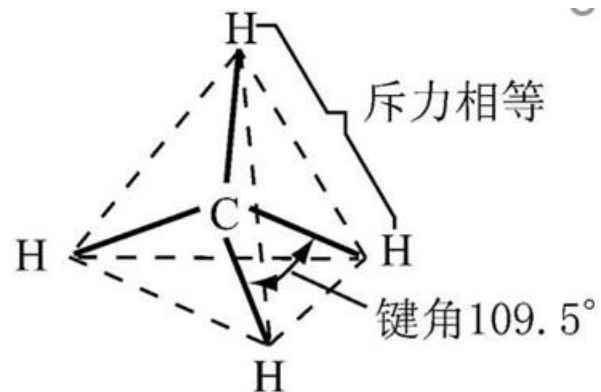
角度越小，电对距离近，排斥作用力越大。

② 电子对的种类

角度相同时，排斥力大小依次为：

孤对电子与孤对电子 > 孤对电子与键对电子 > 键对电子与键对电子

中心原子有 4 对电子的分子几何构型



小结：

- ① 孤对电子数 \uparrow ，键角 \downarrow 。
- ② 孤对电子不成键，用2个小黑点表示。
- ③ 在描绘分子结构时只表示原子的位置。
- ④ 当存在孤对电子时，分子的几何结构可以认为是在价层电子对的几何构型基础上削角而成。

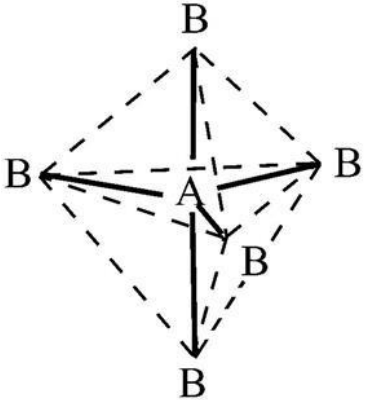
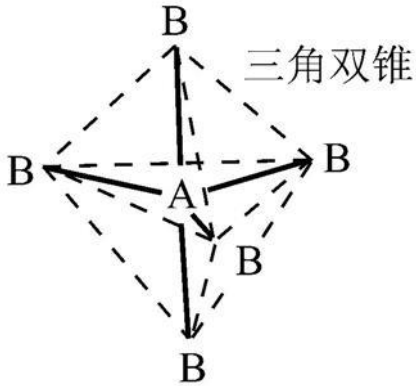
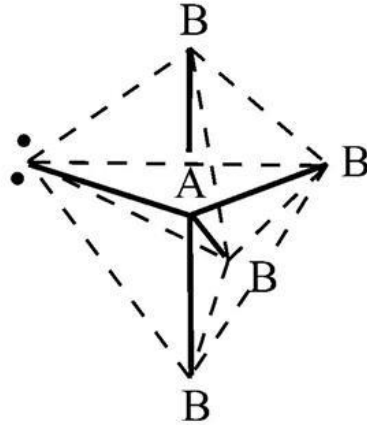
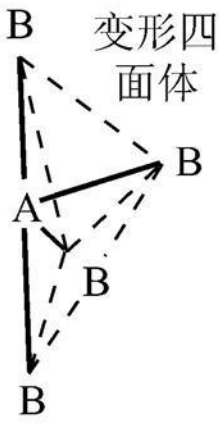
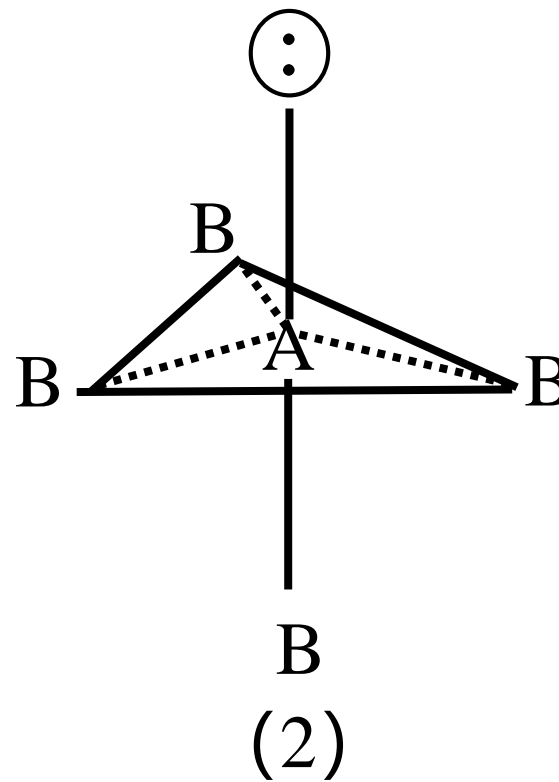
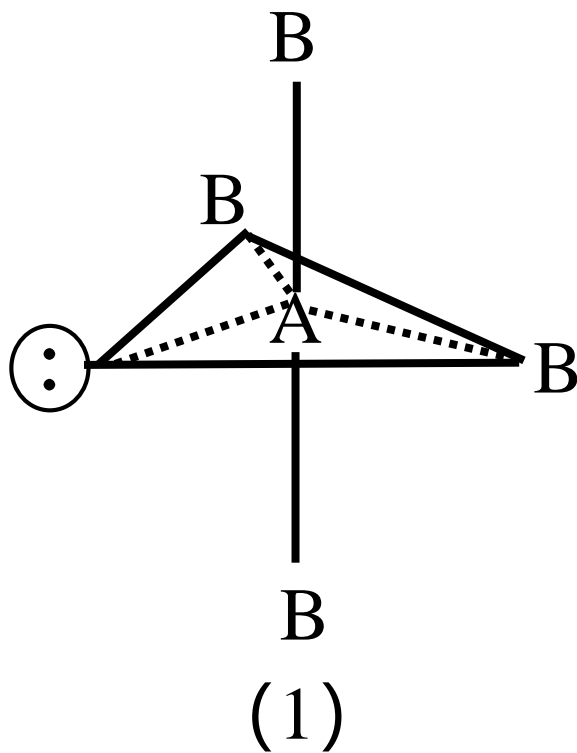
分子类型	电子对 总 数	键电子 对 数	孤电子 对 数	电子对空间图像	分子的几何构型	实 例
AB_5	5	5	0			PCl_5
AB_4	5	4	1			SF_4

图5-16 中心原子有5对电子的分子几何构型

大于 90° 不考虑



孤对-键对

2

3

键对-键对

4

3

采用 (1) 方式, 排斥力小, 即孤对**优先排在平面三角形上**

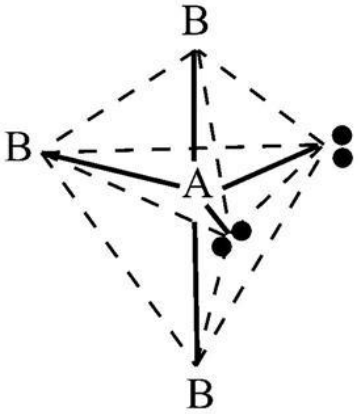
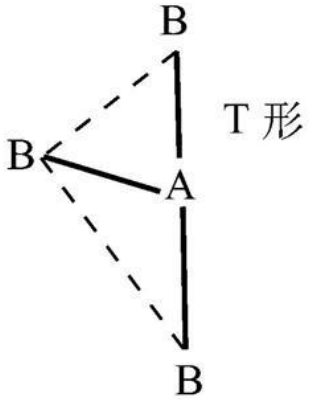
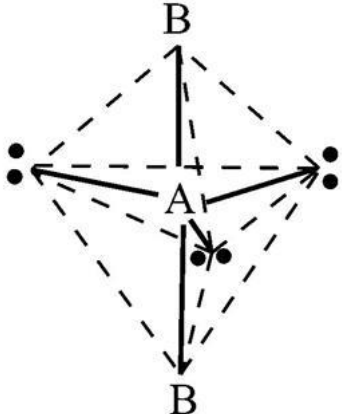

分子类型	电子对 总 数	键电子 对 数	孤电子 对 数	电子对空间图像	分子的几何构型	实 例
AB_3	5	3	2		 T 形	ClF_3
AB_2	5	2	3		 直线形	I_3^-

图5-16 中心原子有5对电子的分子几何构型

分子类型	电子对 总 数	键电子 对 数	孤电子 对 数	电子对空间图像	分子的几何构型	实 例
AB_6	6	6	0		正八面体	SF_6
AB_5	6	5	1		四方锥形	IF_5

图5-16 中心原子有6对电子的分子几何构型

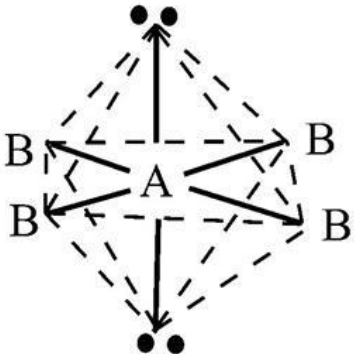
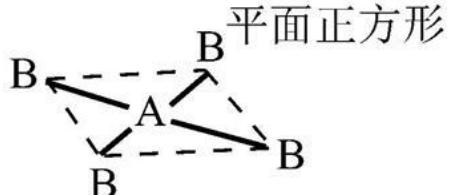
分子类型	电子对 总 数	键电子 对 数	孤电子 对 数	电子对空间图像	分子的几何构型	实 例
AB_4	6	4	2		 平面正方形	XeF_4

图5-16 中心原子有6对电子的分子几何构型

2. VSEPR理论的应用 —— 推测 AB_n 型分子（离子）的几何构型

方法：

- (1) 首先，确定中心原子周围价层电子对总数，得到价层电子对空间分布的几何图像。
- (2) 处理离子时，**正**、**负离子**要相应地**减去**或**加上**与离子电荷数相当的电子。
- (3) 考虑分子中有无孤电子对，得到分子的几何构型。

例: 推测 IF_5 分子的几何构型。

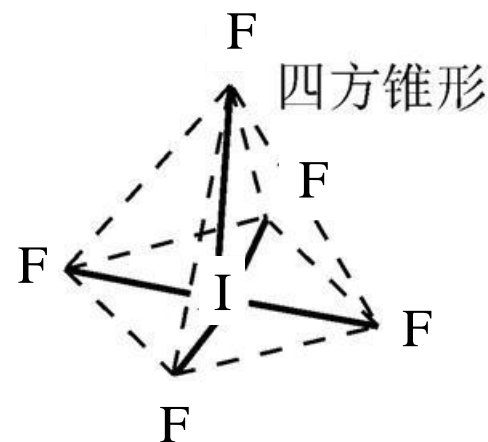
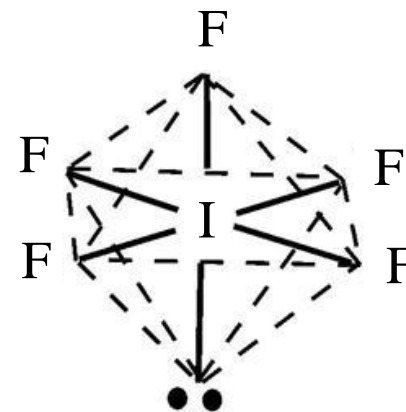
解: 价层电子对数 $m = \frac{1}{2}(7 + 1 \times 5) = 6$

价层电子对空间图像: 正八面体形

成键电子对数 $n = 5$

孤电子对数是 $m - n = 1$

IF_5 分子几何构型: 四方锥形



例: 推测 NH_4^+ 离子的几何构型。

解: 价层电子对数 $m = \frac{1}{2}(5 + 1 \times 4 - 1) = 4$

价层电子对空间图像: 正四面体形

成键电子对数 $n = 4$

孤电子对数是 $m - n = 0$

NH_4^+ 离子几何构型: 正四面体形

例: 推测 I_3^- 离子的几何构型。

解: 价层电子对数 $m = \frac{1}{2}(7 + 1 \times 2 + 1) = 5$

价层电子对空间图像: 双三角锥形

成键电子对数 $n = 2$

孤电子对数是 $m - n = 3$

I_3^- 离子几何构型: 三角双锥削去三个角成直线形

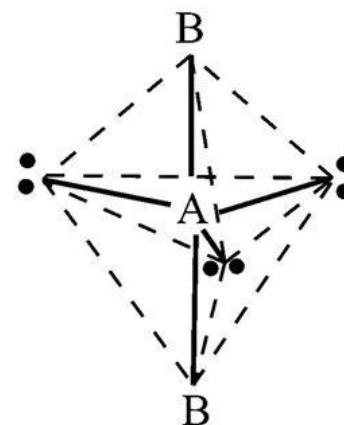


表5-9 价层电子对数与分子的空间几何构型的对应关系

价层电子 对总数	键电子对数	孤电子对数	价电子对构型	分子的空间 几何构型	实 例
2	2	0	直 线 形	直 线 形	BeCl_2 、 CO_2 、 HgCl_2
3	3	0	平面三角形	平面三角形	BF_3 、 SO_3 、 CO_3^{2-}
	2	1	平面三角形	V 形	SO_2 、 SnCl_2 、 NO_2
4	4	0	四 面 体	四 面 体	CH_4 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-}
	3	1	四 面 体	三 角 锥	NH_3 、 NF_3 、 SO_3^{2-}
	2	2	四 面 体	V 形	H_2O 、 SCl_2 、 ClO_2

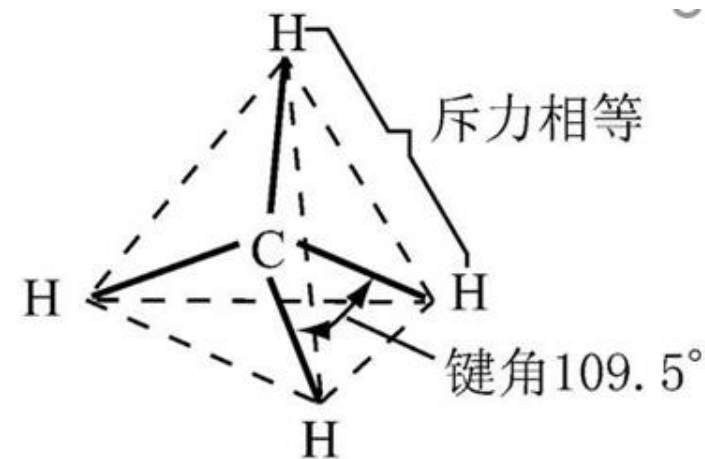
表5-9 价层电子对数与分子的空间几何构型的对应关系

价层电子 对总数	键电子对数	孤电子对数	价电子对构型	分子的空间 几何构型	实 例
5	5	0	双三角锥	双三角锥	PCl_5 、 AsF_5
	4	1	双三角锥	变形四面体	TeCl_4 、 SF_4
	3	2	双三角锥	T 形	ClF_3
	2	3	双三角锥	直 线 形	XeF_2 、 I_3^-
6	6	0	八 面 体	八 面 体	SF_6 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$
	5	1	八 面 体	四方锥形	IF_5 、 $[\text{SbF}_5]^{2-}$
	4	2	八 面 体	平面四方形	XeF_4

问题：

- 价层电子对互斥理论可判断 AB_n 型分子或离子的几何构型，但不能说明共价键的形成过程和稳定性。
- 价键理论可以解释一些简单分子如 H_2O ， N_2 的形成，但不能解释诸如 CH_4 等分子的形成及空间构型。

例：实验测得 CH_4 分子中 4 根共价键完全等同，分子为正四面体形结构，键角 109.5° 。能否用VSEPR理论和价键理论解释之？

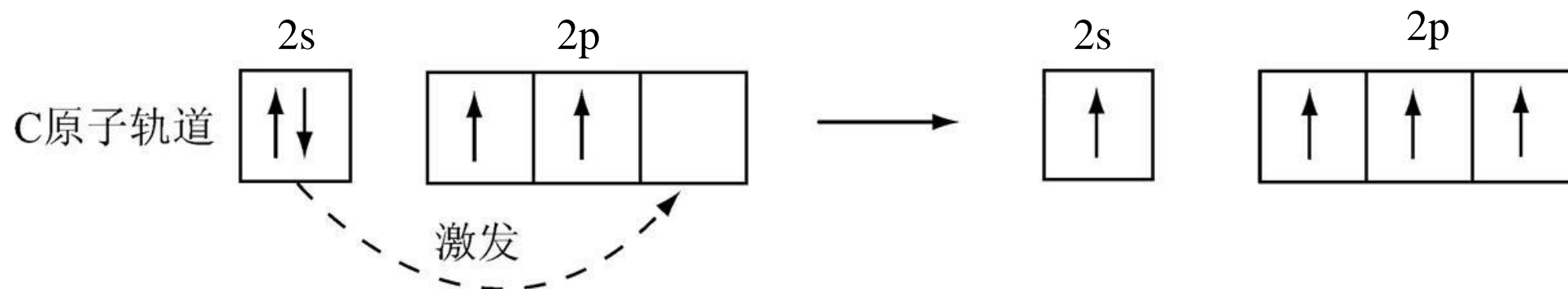


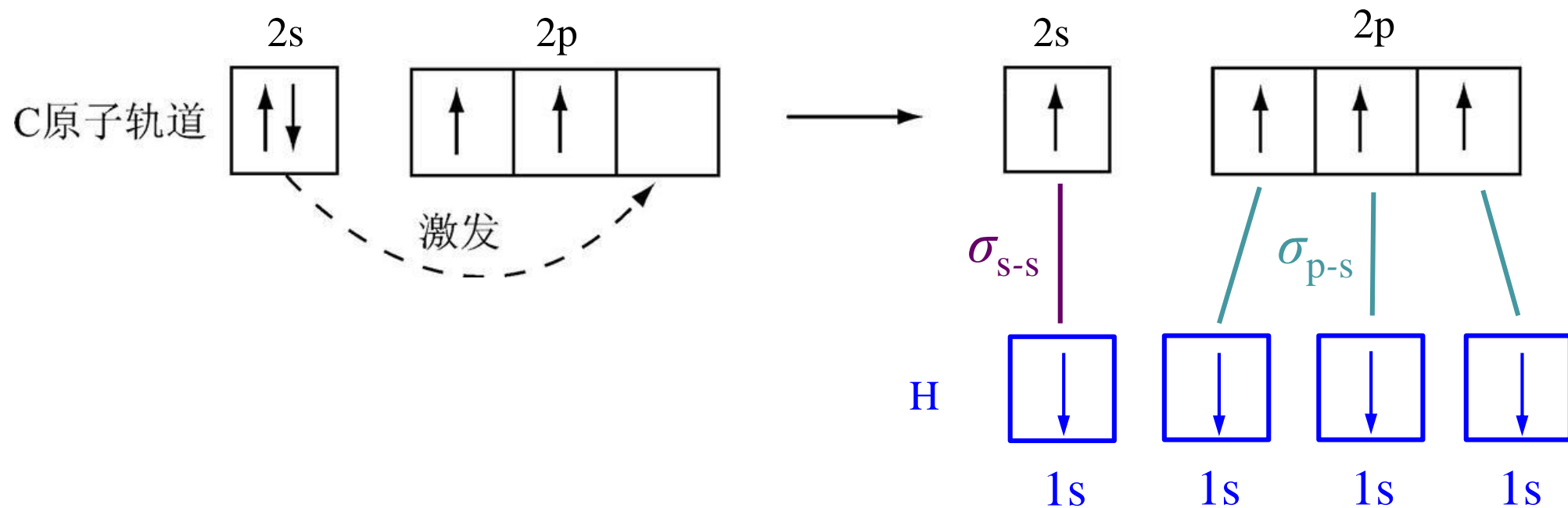
答：按照VSEPR理论，价层电子对数 $m=(4+4\times 1)/2=4$ ，孤对电子数 $n=0$ ，可推测 CH_4 分子为正四面体形状，与实验结果一致。

但VSEPR理论不能说明 CH_4 分子中C原子和H原子的成键原理。

例：实验测得 CH_4 分子中4根共价键完全等同，分子为正四面体形结构，键角 109.5° 。能否用VSEPR理论和价键理论解释之？

答：按照价键理论，C原子的价电子层结构 $2s^2 2p^2$ ，只有两个单电子，必须将2s上的电子激发到空的2p轨道上去，才能具备4个成单电子，与4个H原子的1s电子配对。





与实验测得CH₄分子中4根共价键完全等同及键角为109.5°

不相符!



5.2 共价键理论

5.2.1 价键理论

5.2.2 价层电子对互斥理论

5.2.3 杂化轨道理论

5.2.4 分子轨道理论

5.2.3 杂化轨道理论

新理论必须解决如下问题：

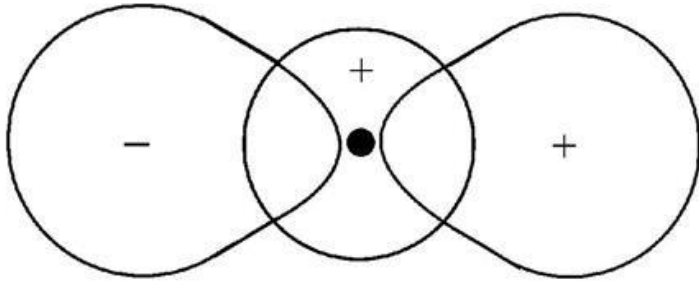
- 原子轨道为什么可以杂化？
- 原子轨道为什么需要杂化？
 - 如何求得杂化轨道的对称轴间的夹角？

1. 杂化轨道的概念及其理论要点

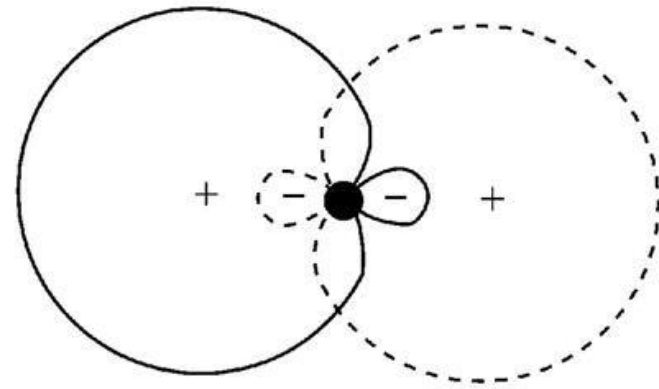
➤ 杂化轨道的概念：

在形成分子时，中心原子的若干个不同类型、能量相近的原子轨道经过叠加混杂，重新分配能量和调整空间方向，成为成键能力更强的新的原子轨道，这种过程称为原子轨道的“杂化”(hybridization)，所得新的原子轨道称为杂化原子轨道，或简称杂化轨道(hybrid orbitals)。

例如：1个s原子轨道和1个p原子轨道，杂化形成2个sp杂化轨道。



(a) 杂化前的s和sp的原子轨道



(b) 杂化后的2个sp杂化轨道

注意：孤立原子本身并不会杂化。只有当原子在相互结合的过程中需发生原子轨道的最大重叠，才会使原子内原来的轨道发生杂化以发挥更强的成键能力。

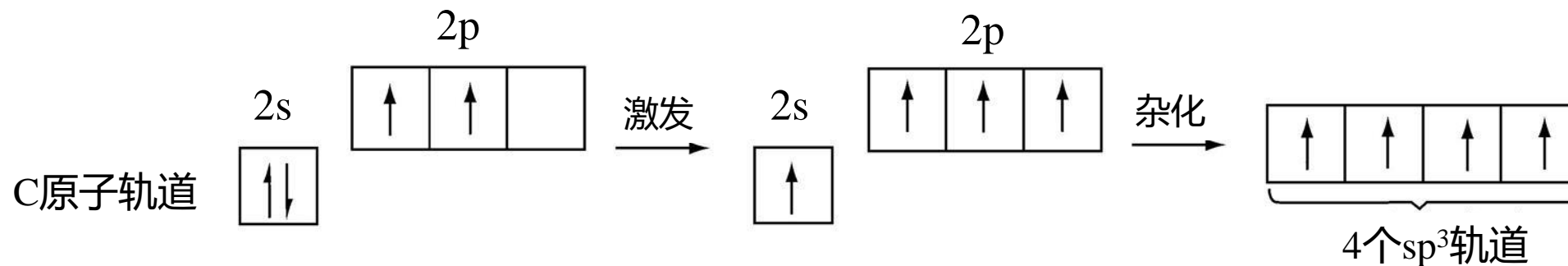
➤ 杂化轨道理论的基本要点:

- (1) 同一原子中能量相近的几个原子轨道可以通过叠加混杂，形成成键能力更强的新轨道，即杂化轨道。
- (2) 原子轨道杂化时，一般使成对电子激发到空轨道而成单个电子，其所需的能量完全可用成键时放出的能量予以补偿。
- (3) 一定数目的原子轨道，杂化后可得相同数目的杂化轨道。但杂化后的新轨道完全消除了原来原子轨道之间的明显差别，这些新轨道的能量是等同的。

2. s和p原子轨道杂化的三种方式

(1) sp^3 杂化

1个s原子轨道和3个p原子轨道间的杂化。如， CH_4 分子中的C。



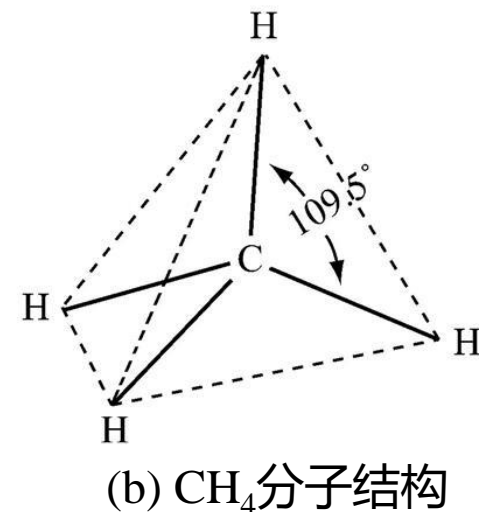
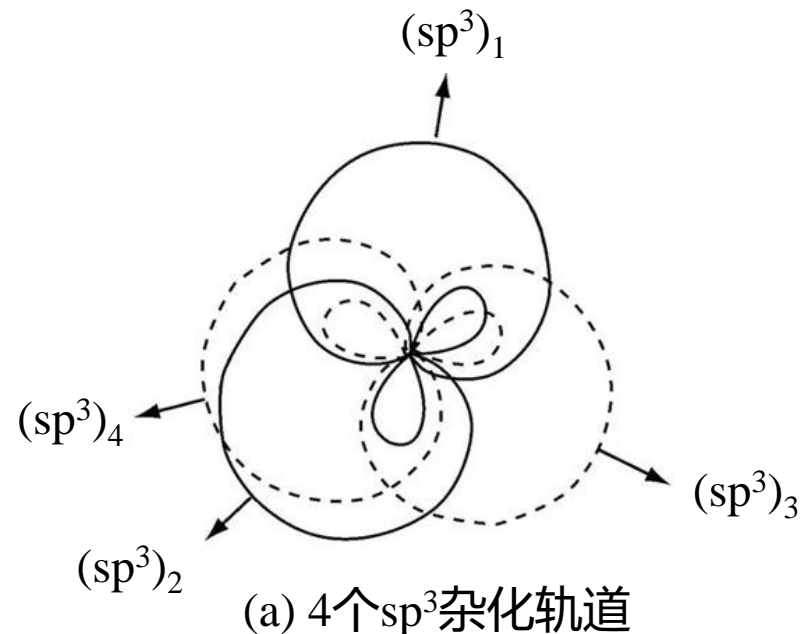
每个 sp^3 杂化轨道含有 $\frac{1}{4}s$ 和 $\frac{3}{4}p$ 的成分。

➤ 4个氢原子的s轨道分别与C原子的4个 sp^3 杂化轨道沿四面体的四个顶点互相重叠，形成4根等同的C—H σ 键。

➤ 键角为 109.5°

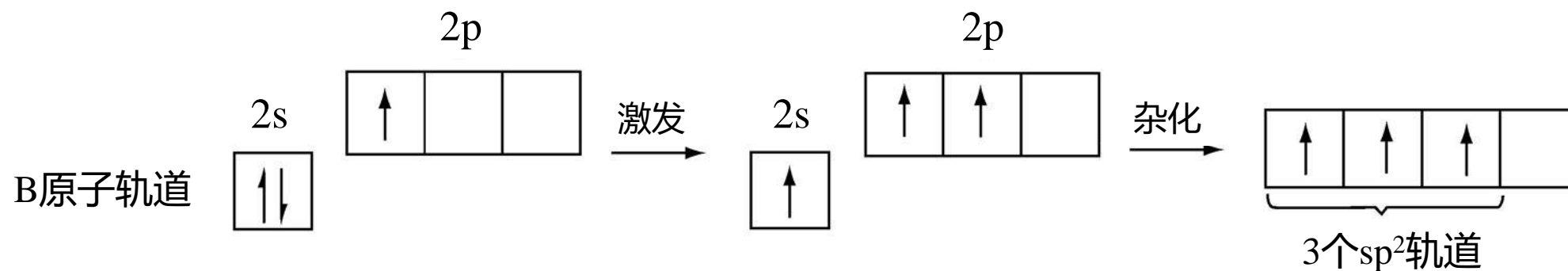
➤ 甲烷分子具有正四面体结构。

➤ CCl_4 、 SiH_4 及 C_2H_6 等分子的空间结构也能用 sp^3 杂化轨道概念得到说明。



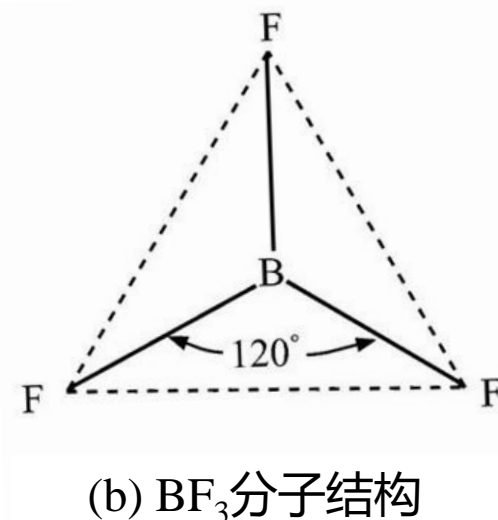
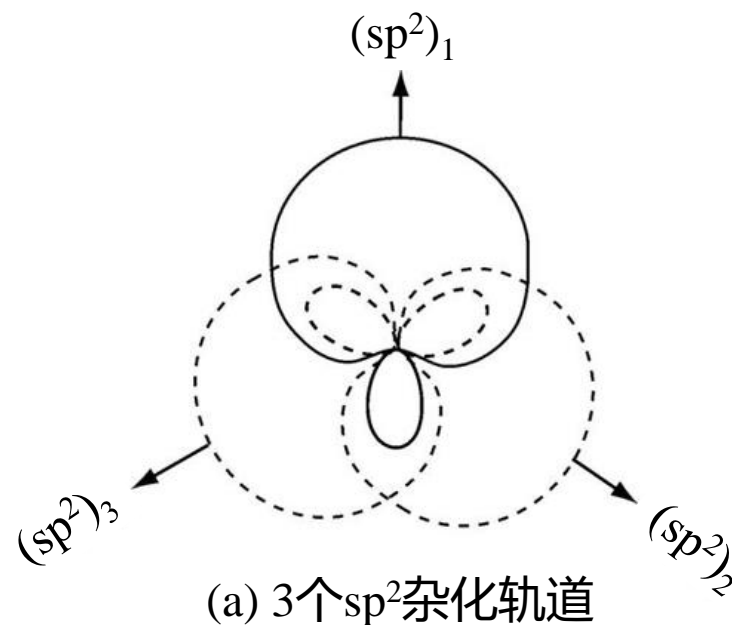
(2) sp^2 杂化

1个s原子轨道和2个p原子轨道间的杂化。如， BF_3 分子中的B。



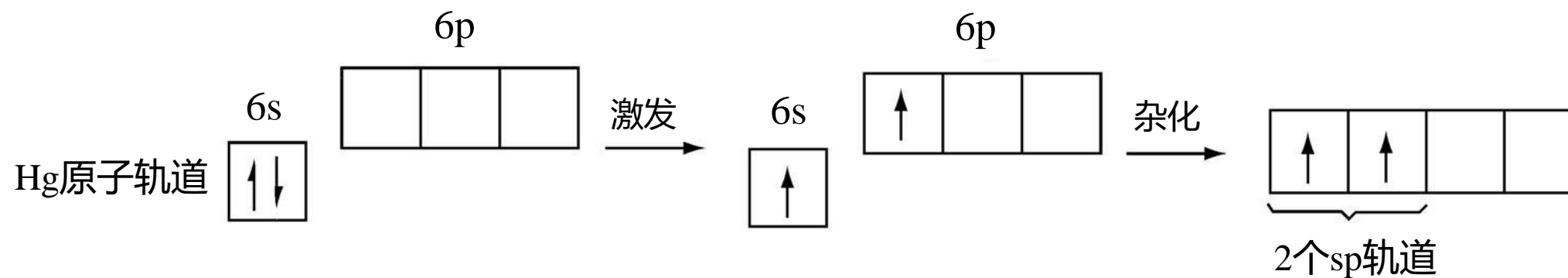
每个 sp^2 杂化轨道含有 $\frac{1}{3}s$ 和 $\frac{2}{3}p$ 的成分。

- 3个F原子的2p轨道与B原子的3个杂化轨道形成3根等同的B—F σ 键。
- 键角为 120°
- BF_3 分子呈平面正三角形结构。
- BCl_3 、 C_2H_4 等分子的空间结构也能用 sp^2 杂化轨道概念得到说明。



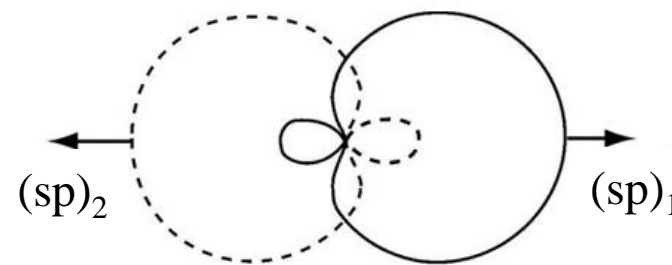
(3) sp杂化

1个s原子轨道和1个p原子轨道间的杂化。如， HgCl_2 分子中的Hg。

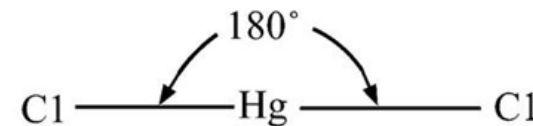


每个sp杂化轨道含有 $\frac{1}{2}s$ 和 $\frac{1}{2}p$ 的成分。

- Hg原子的2个sp杂化轨道与Cl原子的3p轨道重叠成2根等同的Hg—Cl σ 键。
- 键角为 180°
- HgCl₂分子呈直线形。
- BeCl₂及C₂H₂等分子的空间结构也能用sp杂化轨道概念得到说明。



(a) 2个sp杂化轨道

(b) HgCl₂分子结构

等性杂化小结

- 1) 有 n 个原子轨道参与杂化，就能形成 n 个杂化轨道。
- 2) s 和 p 轨道杂化形成的杂化轨道形状都是一头大，一头小。
- 3) 所有由杂化轨道形成的共价键都是 σ 键。
- 4) 分子的空间构型由杂化轨道在空间的伸展方向决定。
- 5) 只有能量相近的原子轨道才能有效杂化。这时电子激发所需要的能量由成键时所释放的能量予以补偿。

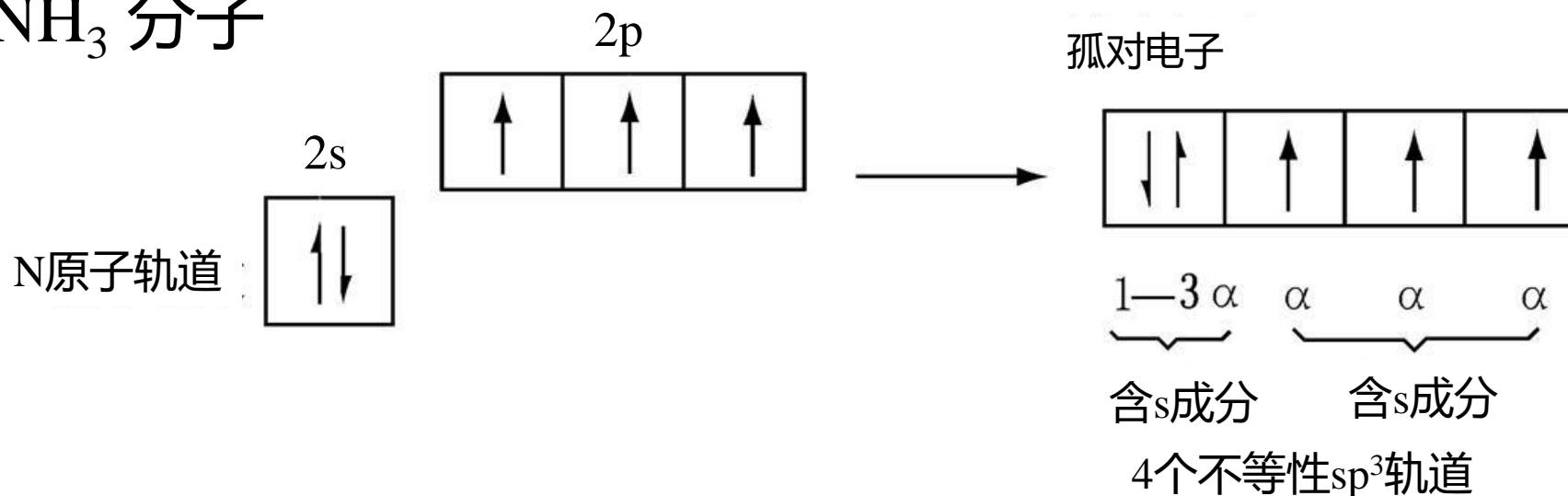
2. 等性杂化和不等性杂化轨道

- 等性杂化轨道(equivalent hybrid orbital): 各杂化轨道之间的能量相同, 且所含s及p的成分相等, 成键能力也相等。

如: 以上讨论的三种s-p杂化方式

- 不等性杂化轨道(unequivalent hybrid orbital): 各杂化轨道中所含s和p的成分不相等。

不等性杂化轨道:

例: NH_3 分子

杂化后形成的4个 sp^3 杂化轨道中, 1根含孤对电子的杂化轨道与另外3根杂化轨道所含s和p的成分不同。

- 3根杂化轨道与氢的原子轨道重叠形成N—H σ 键，而1根含孤对电子的杂化轨道没有参加成键。
- 由于孤对电子对成键电子的排斥作用使N—H键之间的键角 $\angle\text{H}\text{N}\text{H}$ 不是 109.5° 而是 107° 。
- 氨分子呈三角锥形。

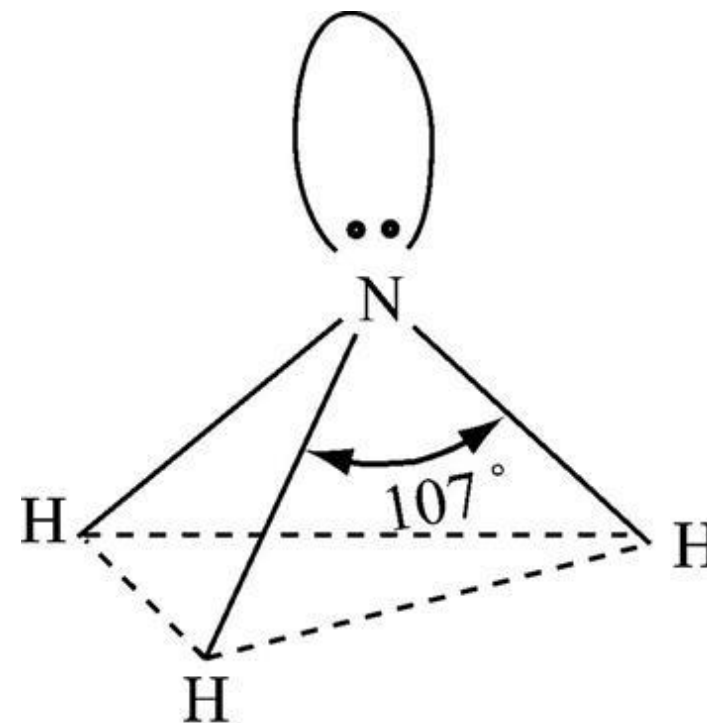
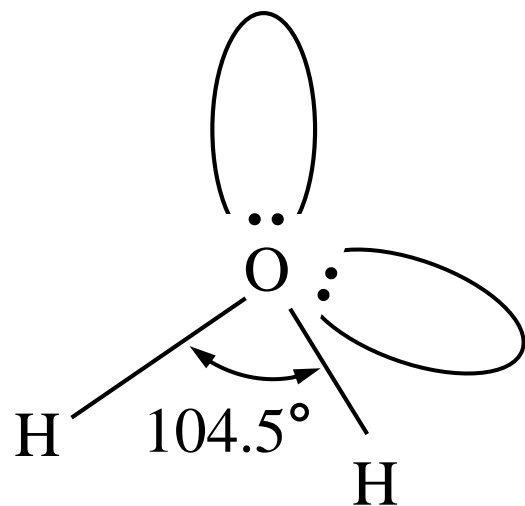
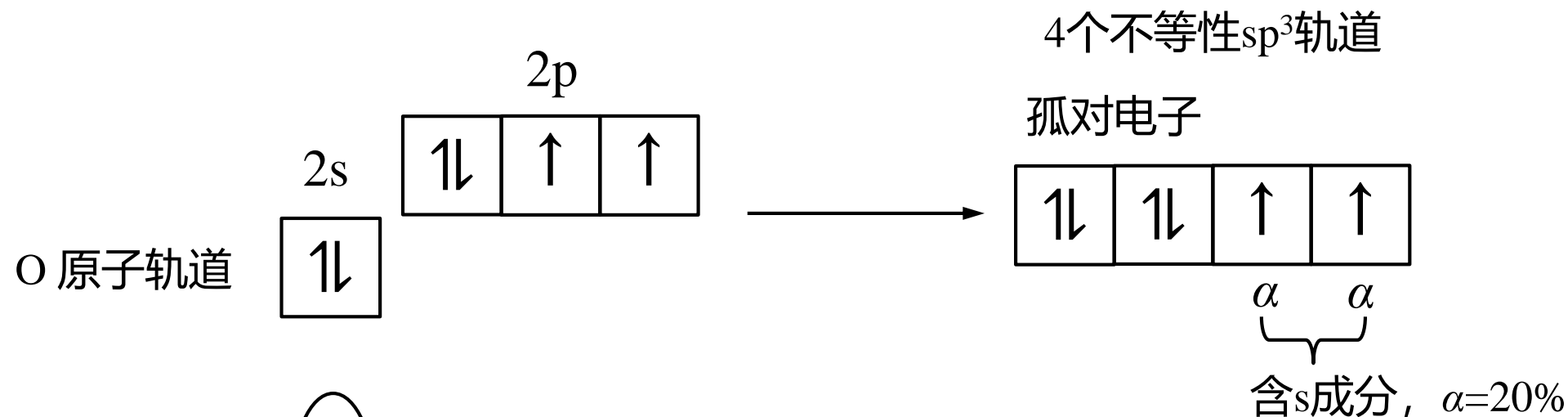


图5-23 氨分子结构

	中心原子杂化方式	成键杂化轨道中的 s成分含量	成键轨道夹角
CH ₄	sp ³ 等性杂化	25%	109.5°
NH ₃	sp ³ 不等性杂化	22.6%	107°

键角随s成分的减少而相应缩小。

例：H₂O 分子



H₂O 分子键角为104.5°
呈角形 (或 "V" 形)

例： 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)分子

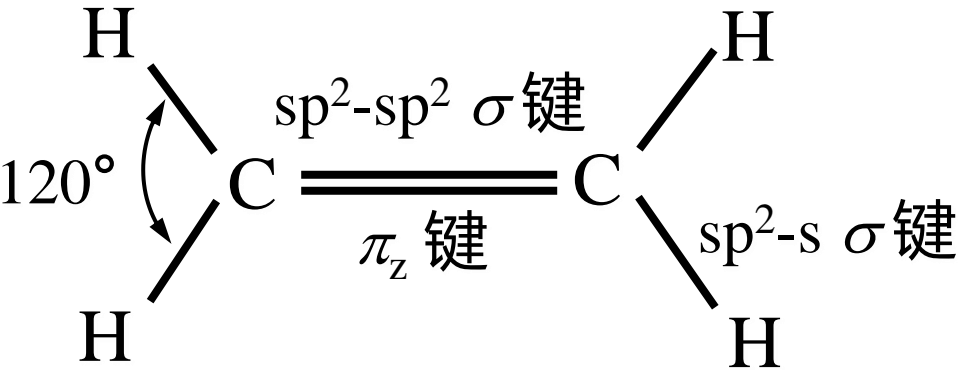
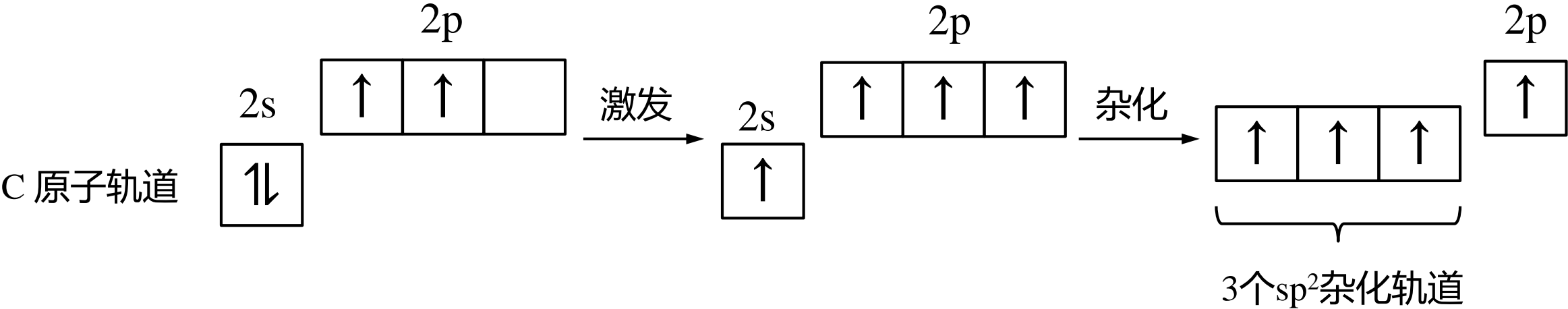


图5-24 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)分子的结构



4. 杂化轨道理论与价层电子对互斥理论之间的关系

(1) 电子对构型与杂化方式的关联

电子对构型 直线形 正三角形 正四面体 三角双锥 正八面体

杂化类型 sp sp^2 sp^3 sp^3d sp^3d^2

(2) 等性杂化——价层电子对数和配体数相等

不等性杂化——价层电子对数大于配体数

(3) 杂化轨道理论中的单电子成键，对应价层电子对互斥理论中的成键电子对，未参与杂化的电子与重键的形成有关。

[例] 判断下列分子和离子的几何构型。

分子（离子）	H ₃ O ⁺	CS ₂
价层电子总数	8	4
价层电子对数	4	2
电子对构型	正四面体形	直线形
分子构型	三角锥形	直线形
杂化方式	sp ³ 不等性杂化	sp等性杂化

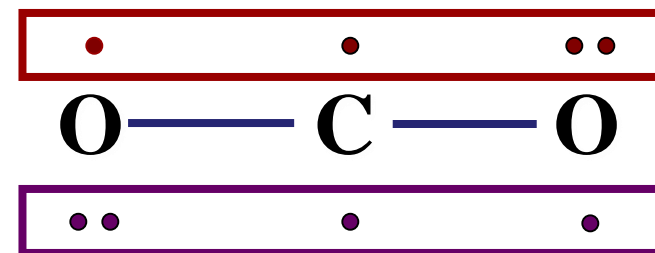
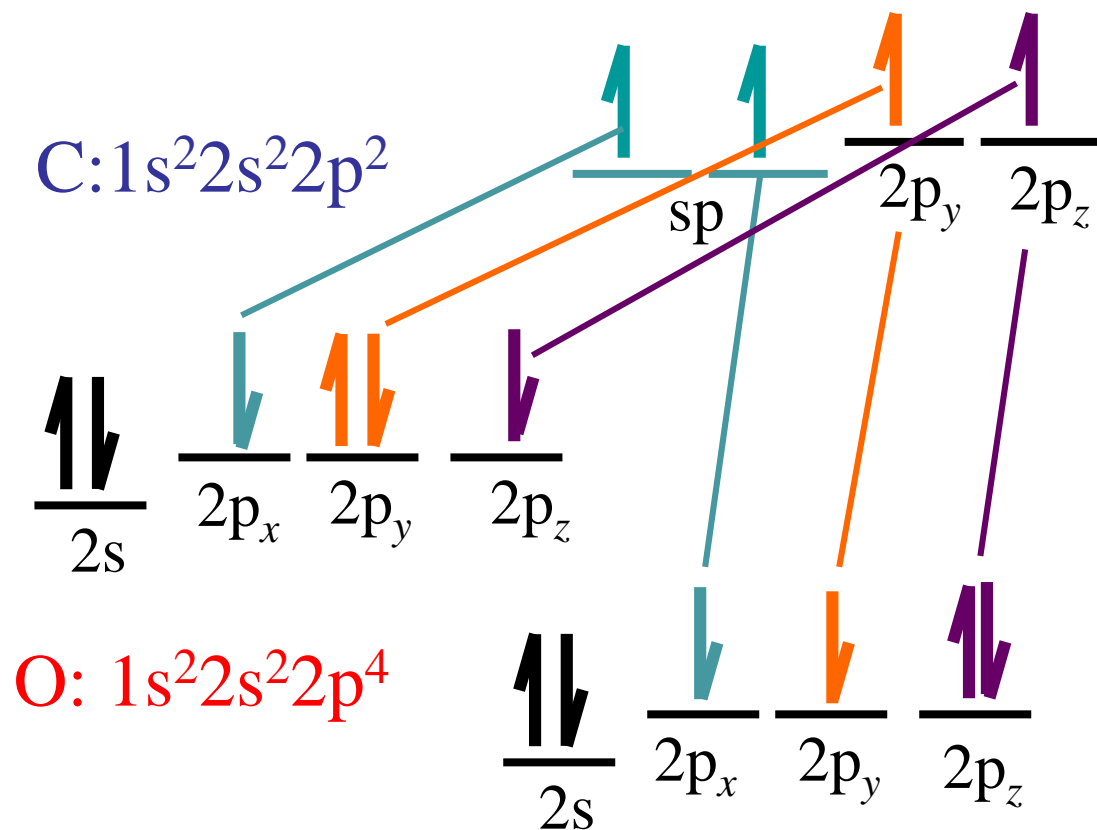
课后思考：

- 试结合VSEPR理论和杂化轨道理论分析CO₂分子的构型。
- 试应用杂化轨道理论分析苯分子的构型。

CO₂分子

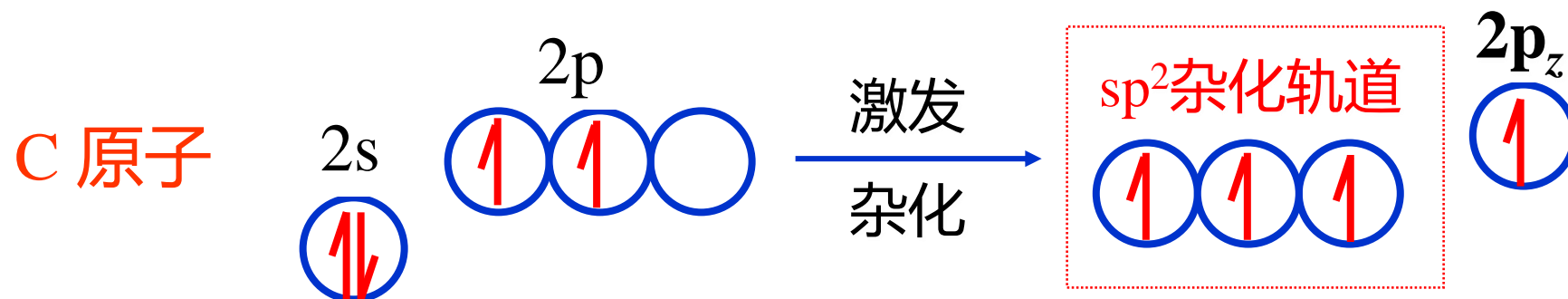
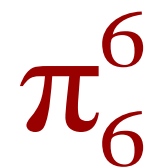
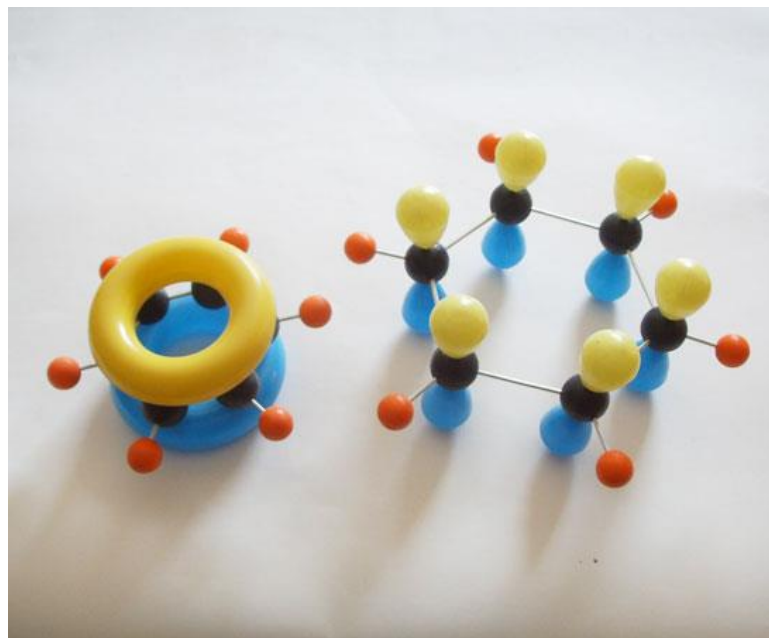
根据VSEPR理论： $m=2$ ， $n=2$ ，为直线型分子

根据杂化轨道理论：C原子取sp杂化方式



两个 π_3^4
三中心四电子大 π 键

苯分子 (C_6H_6) 的结构: 平面六元环

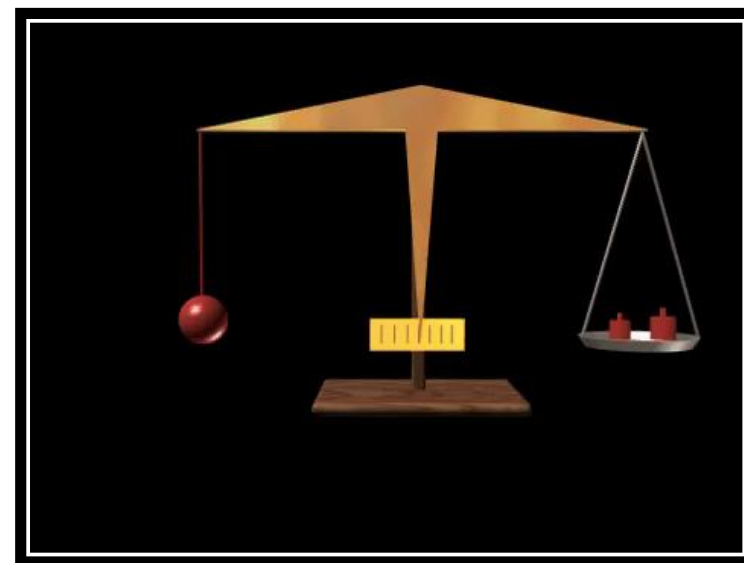


杂化轨道理论的局限性：

杂化轨道理论和价键理论都是以电子配对为基础，没有未成对的电子，由此推论一切分子都应呈现反磁性，但某些分子(如 O_2)实验测定却显现顺磁性。

顺磁性物质放在外磁场中将被外磁场所吸引。

反磁性物质则被外磁场所排斥。



根据经典电磁学理论，电子绕核运动相当于电流在一个小线圈上流动，会产生磁矩。

分子磁矩 μ = 分子中各电子产生的磁矩的总和 $\sum \mu_i$

- 分子中电子两两偶合，分子磁矩 $\mu=0$ ，则具有反磁性(diamagnetism)
- 分子中有未成对电子，分子磁矩 $\mu \neq 0$ ，则具有顺磁性(paramagnetism)
- 若只考虑电子自旋运动，则

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{唯自旋公式, } n \text{ 为未成对电子数})$$

由 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ 算得 n 为 1~5 的 μ 值(理论值), 单位为玻尔磁子

未成对电子数 n	1	2	3	4	5
磁矩/B. M.	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

实验测得氧分子的磁矩为 2.83 B.M., 可推断其有 2 个未成对电子, 是顺磁性物质。此事实用价键理论和杂化轨道理论无法解释。

此外, 有些奇数电子分子或离子(如 H_2^+ 、 O_2^+ 、NO、 NO_2 等)的稳定存在, 价键理论和杂化轨道理论也无法说明。

5.2 共价键理论

5.2.1 价键理论

5.2.2 价层电子对互斥理论

5.2.3 杂化轨道理论

5.2.4 分子轨道理论

5.2.4 分子轨道理论

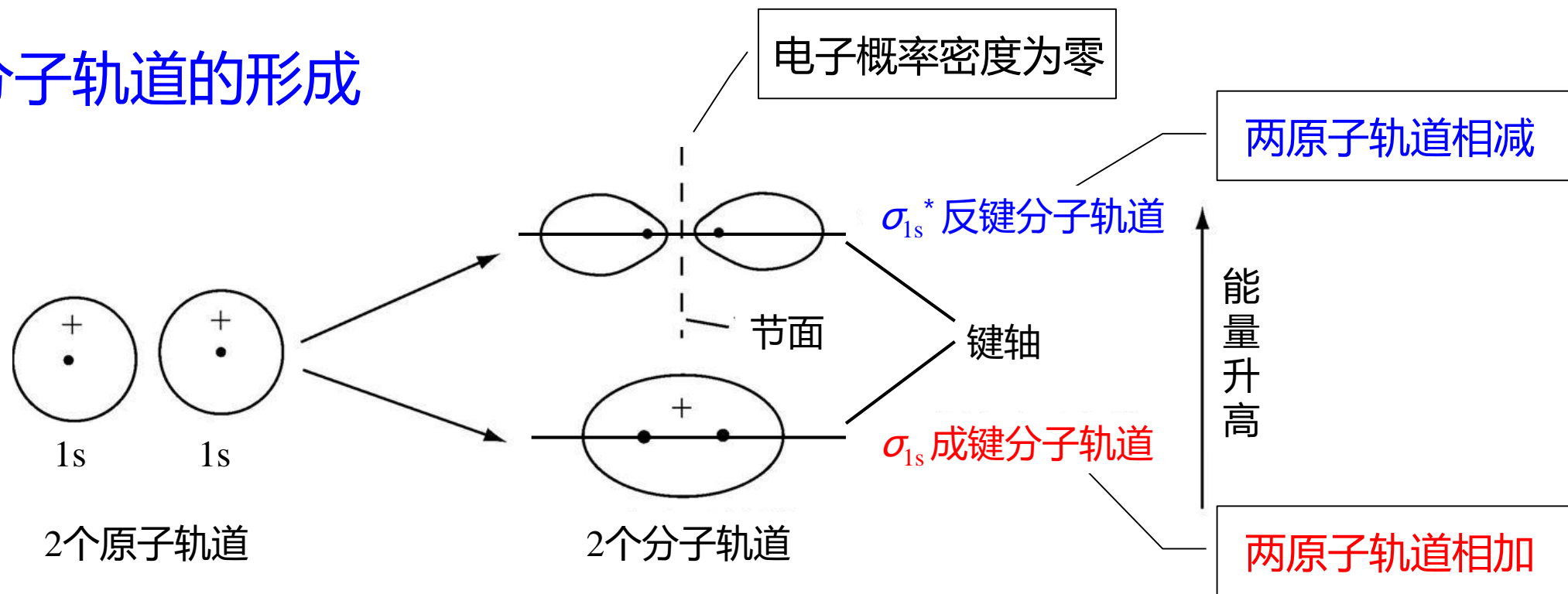
1932年前后，莫立根、洪特和伦纳德-琼斯等人先后提出了分子轨道理论(molecular orbital theory)，简称**MO法**。

MO法的基本观点：把分子看成一个整体，由分子中各原子间互相对应的原子轨道重叠组成若干分子轨道，然后将电子安排在一系列分子轨道上(如同原子中将电子安排在原子轨道上一样)，**电子属于整个分子。**

1. MO法的基本要点

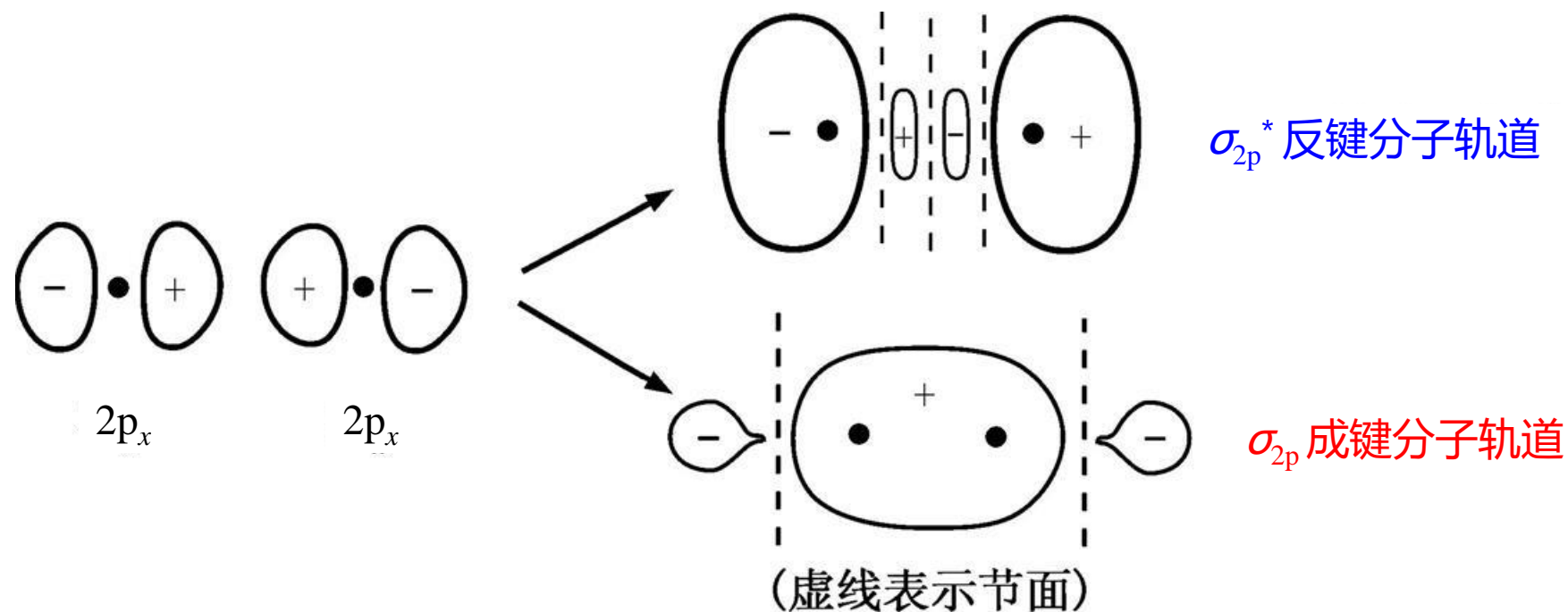
- (1) 分子轨道是由原子轨道组合而成， n 个原子轨道组合后可得 n 个分子轨道。
- (2) 电子逐个填入分子轨道，其填充顺序所遵循的规则与填入原子轨道相同，也遵循能量最低、泡利不相容原理和洪特规则。
- (3) 原子轨道有效地组成分子轨道必须符合能量近似、轨道最大重叠及对称性匹配这三个成键原则。

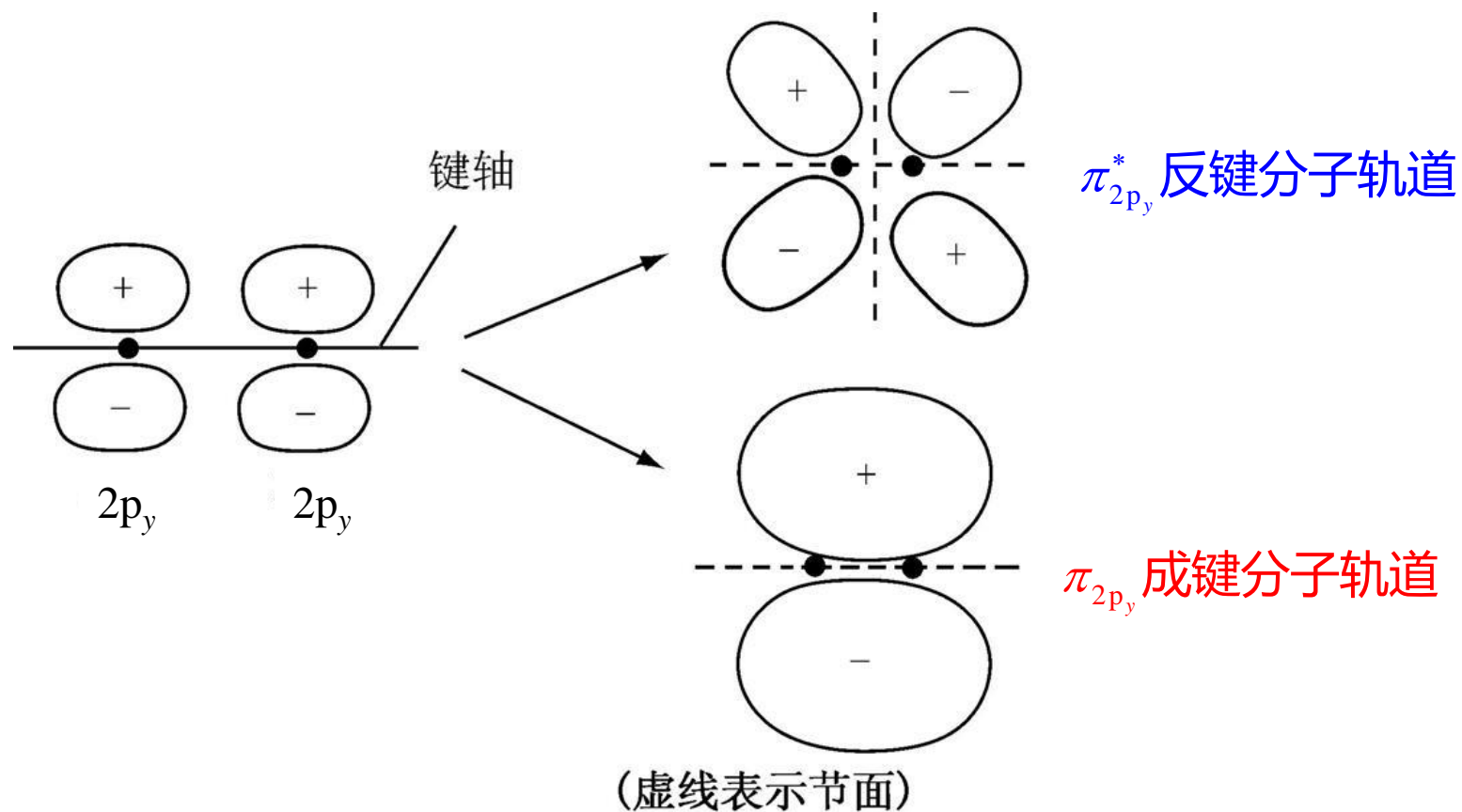
2. 分子轨道的形成



- 能量相近的两个原子轨道可以组合成两个分子轨道。
- 成键和反键轨道均对键轴呈圆柱对称，这种分子轨道称为 σ 轨道。

2p原子轨道有3个($2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$)，若与另一原子的3个2p原子轨道两两对应组合，可以形成6个分子轨道。





$2p_z$ 与 $2p_z$ 组合成 π_{2p_z} 和 $\pi_{2p_z}^*$ 与此类似，两组 π 分子轨道图形相同，但相差 90° ，互相垂直。

3. 分子轨道能级图及应用

(1) 分子轨道能级图

图(a)适用于 O_2 、 F_2 分子

图(b)适用于 B_2 、 C_2 等分子

为什么?

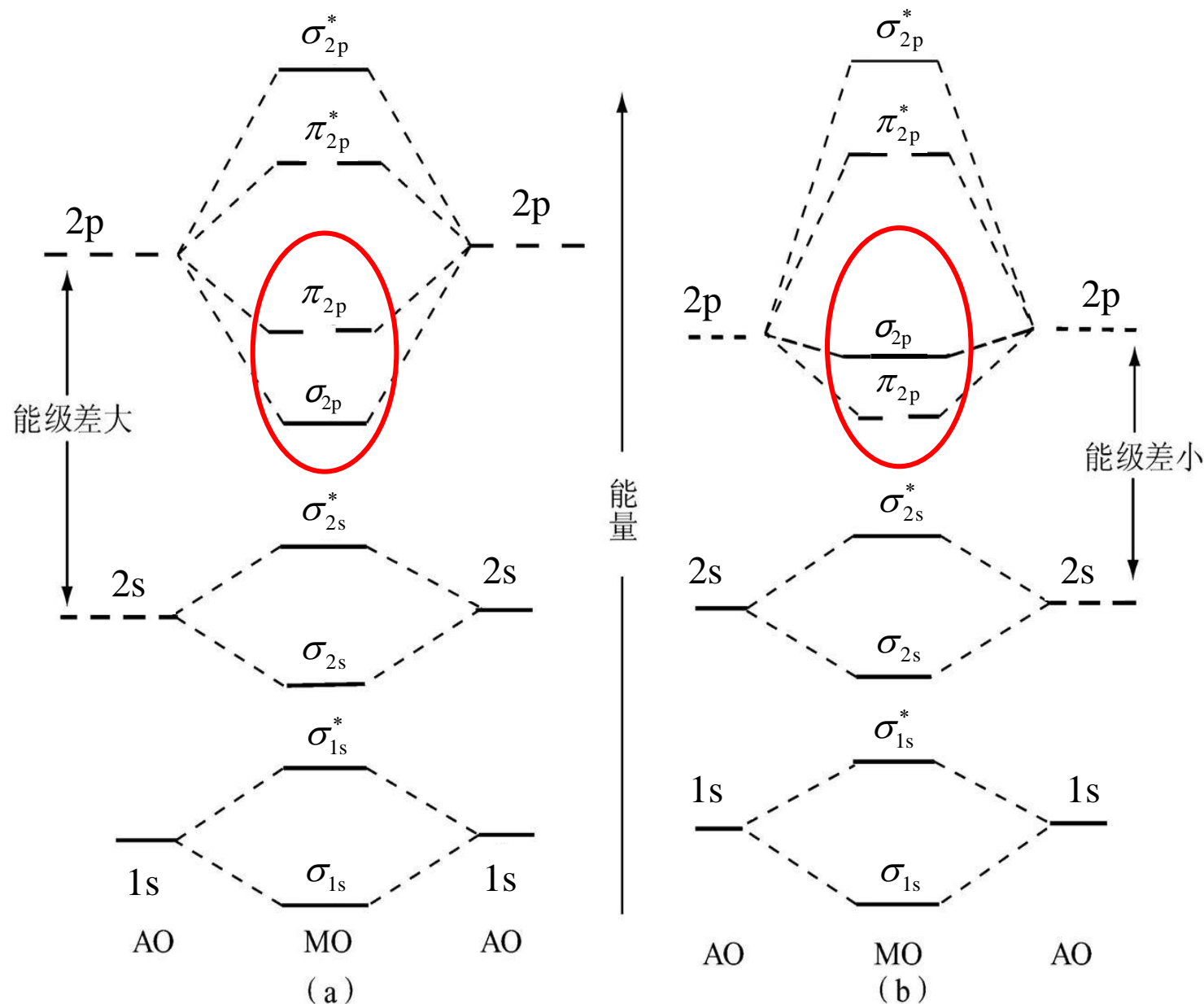


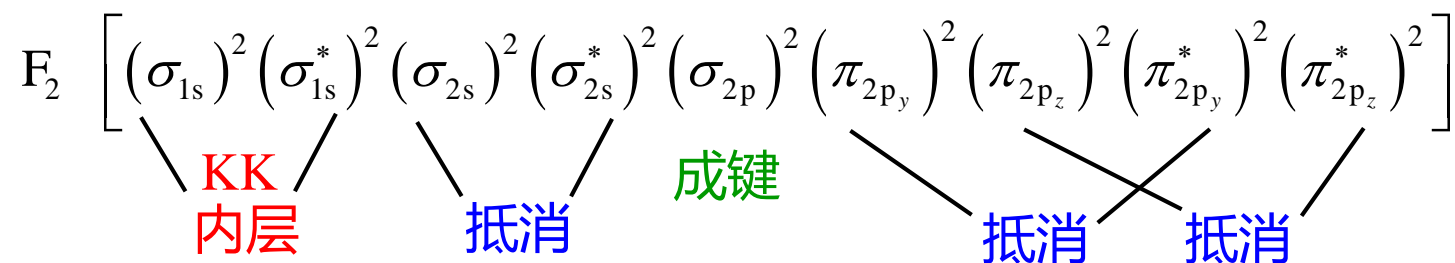
图5-29 同核双原子分子的MO能级图

(2) 分子轨道法处理同核双原子分子(或离子)

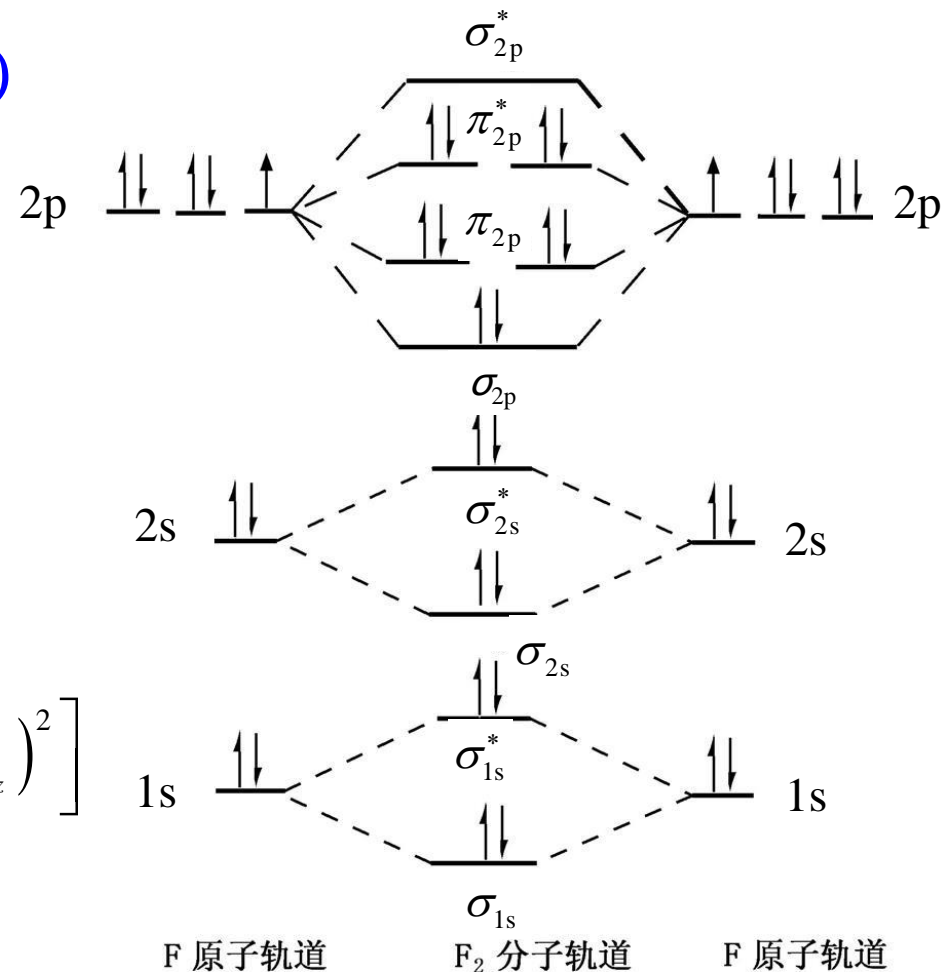
例：用MO法，分析F₂分子的形成。

F: 1s²2s²2p⁵ F₂ 分子的电子总数为18

F₂ 分子的分子轨道表示式:

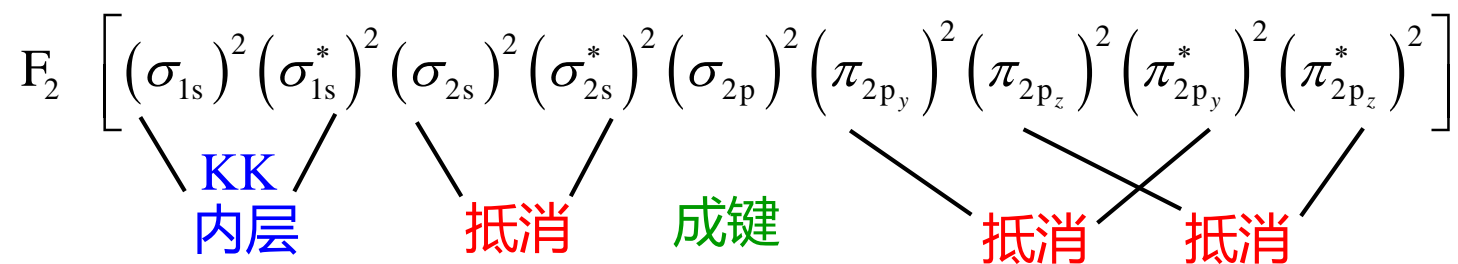


F₂分子的结构式: F—^σF



键级(bond order): 分子中净成键电子数的一半。

$$\text{键级} = \frac{\text{成键轨道电子数} - \text{反键轨道电子数}}{2} = \frac{\text{净成键电子数}}{2}$$



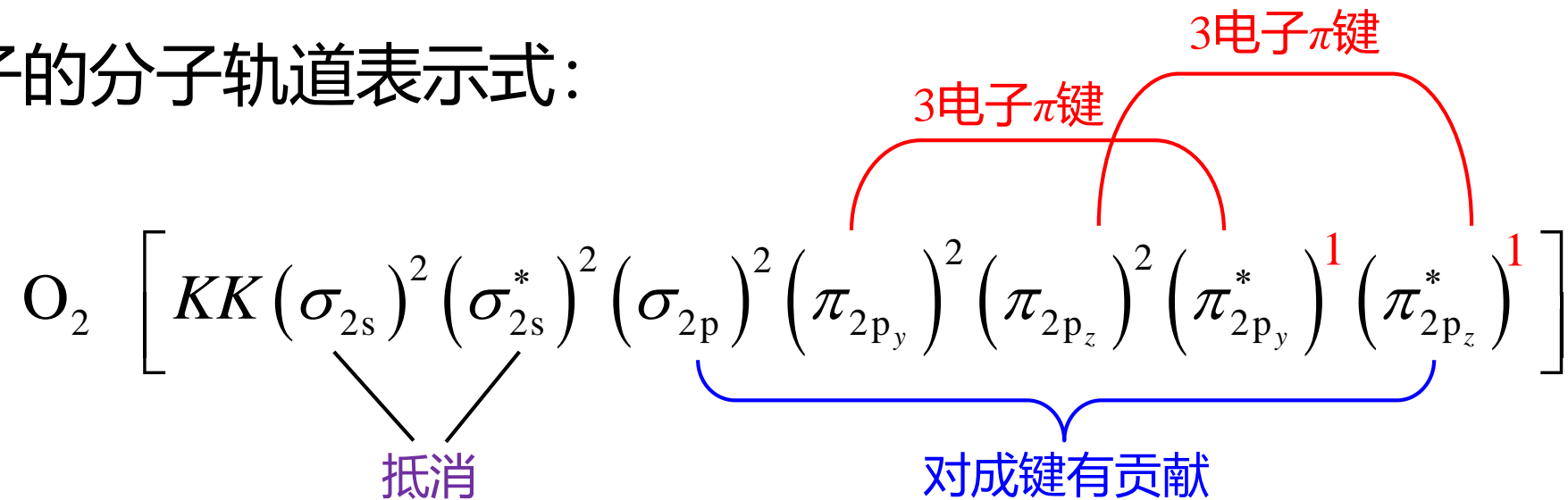
$$\text{F}_2 \text{ 分子键级} = \frac{8-6}{2} = \frac{2}{2} = 1 \quad \text{通常键级}\uparrow, \text{键能}\uparrow, \text{分子趋稳定。}$$

F_2 分子无成单电子，是反磁性分子。

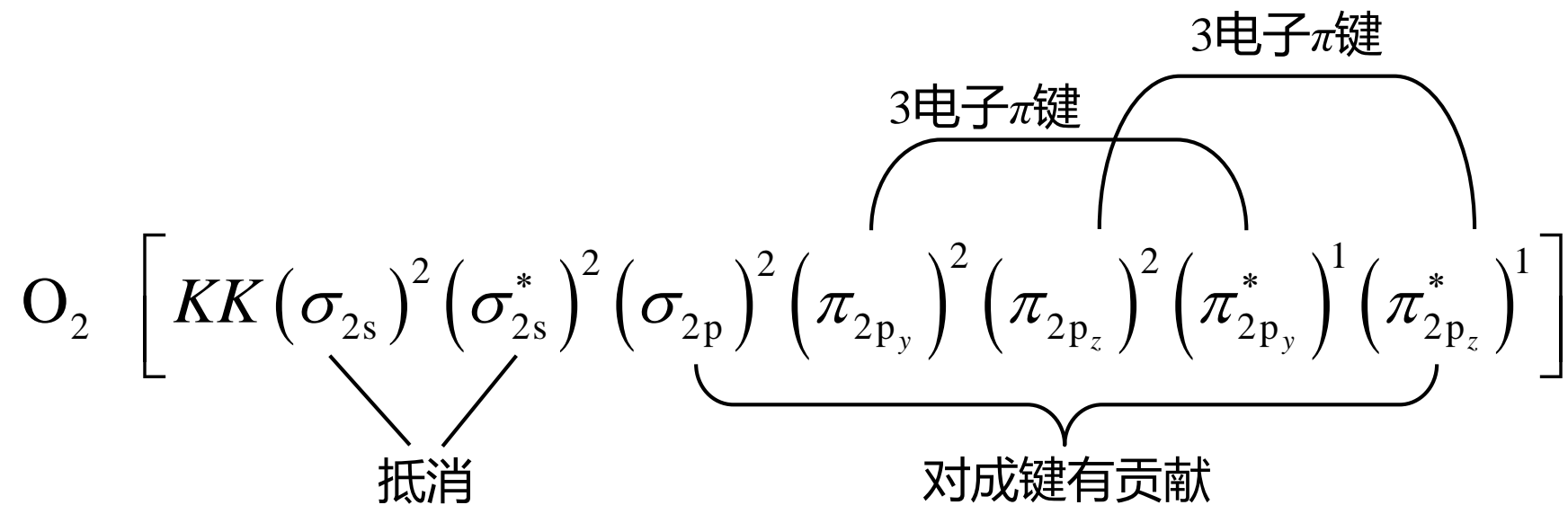
例：用MO法，分析O₂分子的形成。

O: 1s²2s²2p⁴ O₂ 分子的价电子总数为12

O₂分子的分子轨道表示式：



O₂分子的结构式：O $\begin{smallmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \text{---} & & \text{---} \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{smallmatrix}$ O



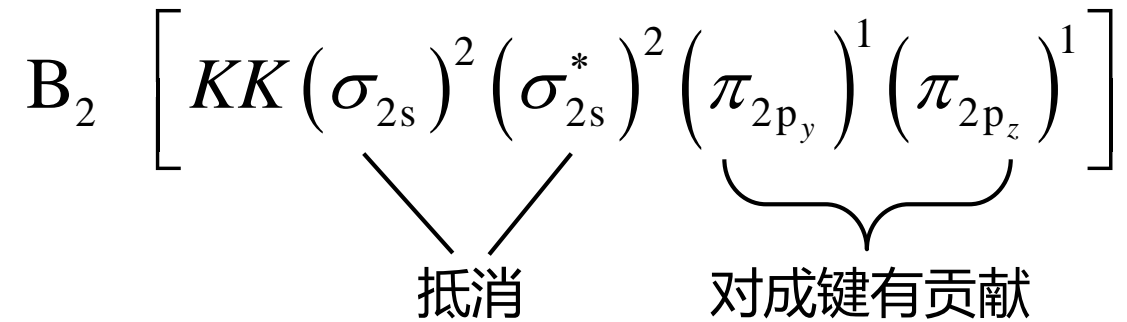
$$\text{O}_2 \text{分子键级} = \frac{8-4}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

O_2 分子中有两个三电子 π 键(有两个成单电子)，是顺磁性分子。

例：用MO法，分析B₂分子的形成。

B: 1s²2s²2p¹ B₂ 分子的价电子总数为6，按(b)能级顺序填充。

B₂分子的分子轨道表示式：

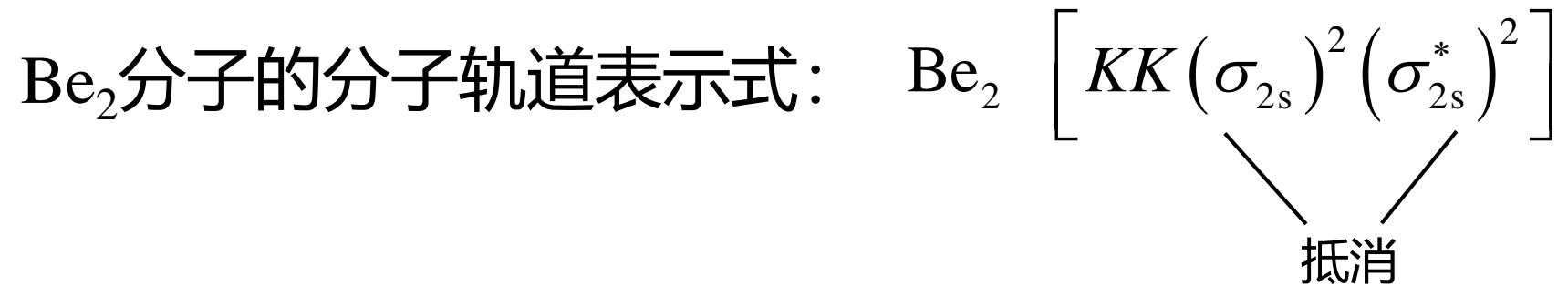


B₂分子：键级 = $\frac{4-2}{2} = 1$ ，有两个单电子 π 键，是顺磁性分子。

例：至今尚未发现有 Be_2 分子存在，试用MO法解释之。



假设有 Be_2 分子，则其价电子总数为4，按(b)能级顺序填充。



Be_2 分子：键级 $= \frac{2-2}{2} = 0$ ，不能稳定存在。

例：用分子轨道理论处理同核双原子离子 O_2^+ 的结构

O_2^+ 有11个价电子。

$$\text{O}_2^+ \left[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 \right]$$

$$\text{O}_2^+ \text{ 键级} = \frac{8-3}{2} = 2.5 > \text{O}_2 \text{ 的键级}$$

如，氧的正价盐 O_2PtF_6

分子轨道理论 (MO法) 的应用:

- ① 处理同核及异核双原子分子 (离子) 结构;
- ② 阐明分子内价键的数量和类型 (双电子键、三电子键、单电子键) ;
- ③ 预测分子可否存在;
- ④ 判断分子是否有磁性;
- ⑤ 比较分子的稳定性等;

第5章 化学键和分子结构

5.1 离子键理论

5.2 共价键理论

~~5.3 金属键理论~~

5.4 分子间力

5.4 分子间力

5.4.1 范德华力

5.4.2 氢键

5.4.3 离子的极化

5.4 分子间力

除原子与原子之间形成的化学键（离子键、共价键、金属键）外，分子与分子之间，基团与基团之间，或者小分子与大分子内的基团之间，还存在着各种各样的作用力，总称为分子间力。

5.4 分子间力

- 相对于化学键，分子间力是一类弱作用力，一般在几个 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而通常共价键能量约为 $150\sim 500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- 对物质的熔点、沸点、稳定性都有相当大的影响。
- 分子间力的本质是一种电性引力。
- 范德华（Vander Waals）力和氢键是两类最常见的分子间力。

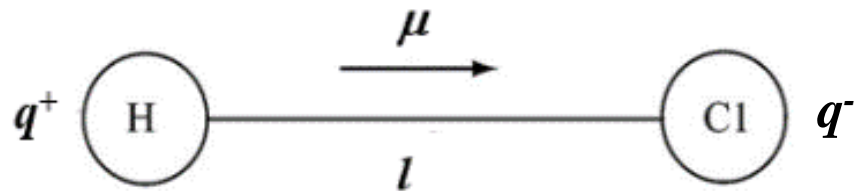
5.4.1 范德华力

分子间力最早是由范德华研究实际气体对理想气体状态方程的偏差提出来的。

理想气体是假设分子没有体积也没有任何作用力为基础确立的概念。当气体密度很小(体积很大、压力很小)、温度不低时，实际气体的行为相当于理想气体。事实上，实际气体分子有相互作用力。这种分子间的作用力被后人称为范德华力。

1. 键的极性与分子的极性

键矩： $\mu=q \cdot l$ 单位： C·m (库·米)



- 键矩是一个**矢量**，其方向规定为**从正到负**。
- 键矩是共价键极性大小的量度。
- 两原子电负性**差值**越大，键矩越大，键的极性越强。

共价键

μ

极性键

$\neq 0$

非极性键

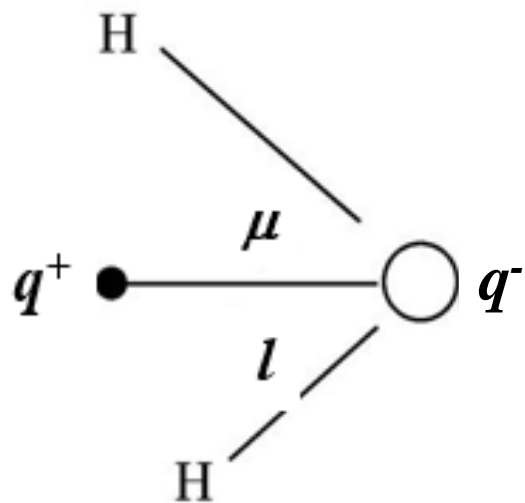
0

1. 键的极性与分子的极性

分子中正电荷的中心称为正极，负电荷的中心称为负极。

分子的偶极矩： $\mu = q \cdot l$

- 分子偶极矩是分子中所有键矩的总和。
- 分子偶极矩是分子极性大小的量度。



分子

μ

极性分子

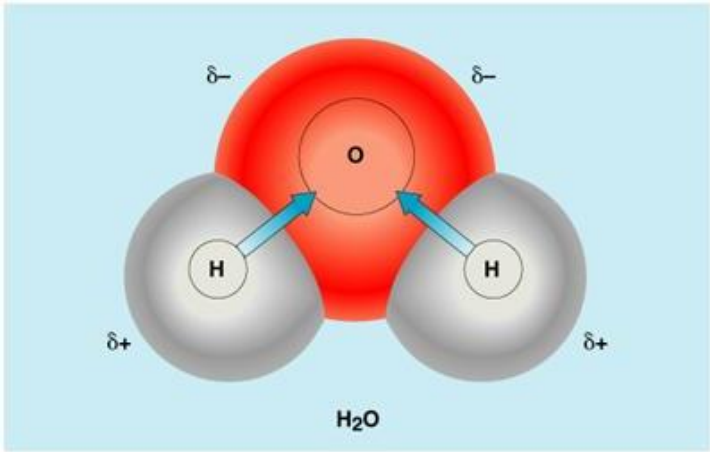
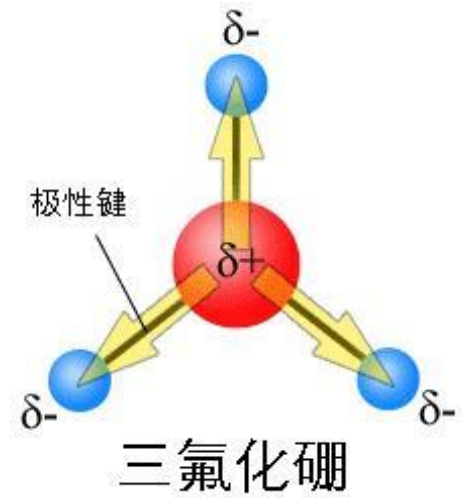
$\neq 0$

非极性分子

0

分子的极性与分子结构直接相关

双原子分子		多原子分子	
同核	异核	结构对称	结构不对称
非极性分子	极性分子	非极性分子	极性分子
H ₂ 、O ₂ 、N ₂ 等	HCl、CO、NO等	CO ₂ 、BF ₃ 、CCl ₄ 等	H ₂ O、NH ₃ 等



2. 分子的变形性和极化率

在外电场作用下，分子内部核和电子云产生相对位移，分子发生变形，称为分子的变形性(deformability)。

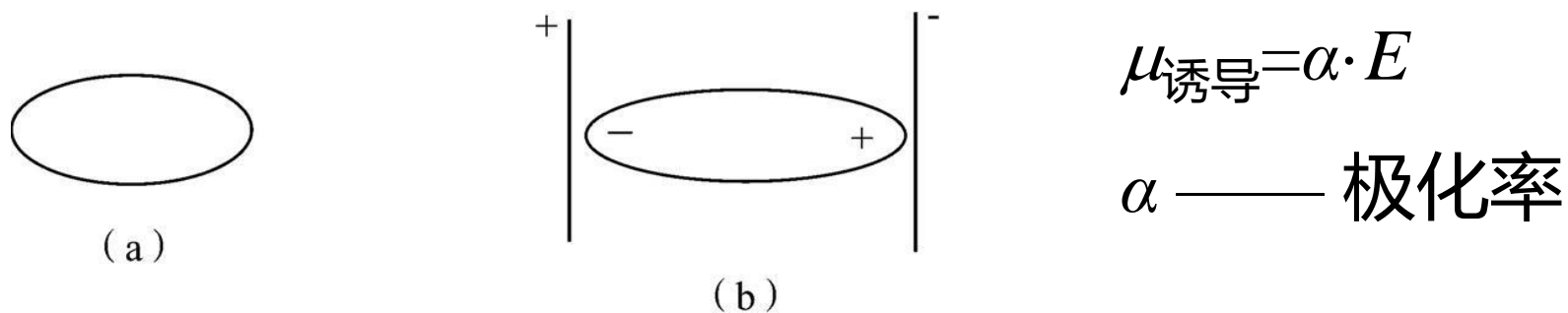


图5-40 非极性分子在电场中变形极化

在外电场作用下产生的偶极称为诱导偶极。

- 极性分子本身存在的偶极称为固有偶极或永久偶极(permanent dipole)。
- 在外电场的作用下，极性分子依照电场的方向取一定的方位排列的过程称为取向。

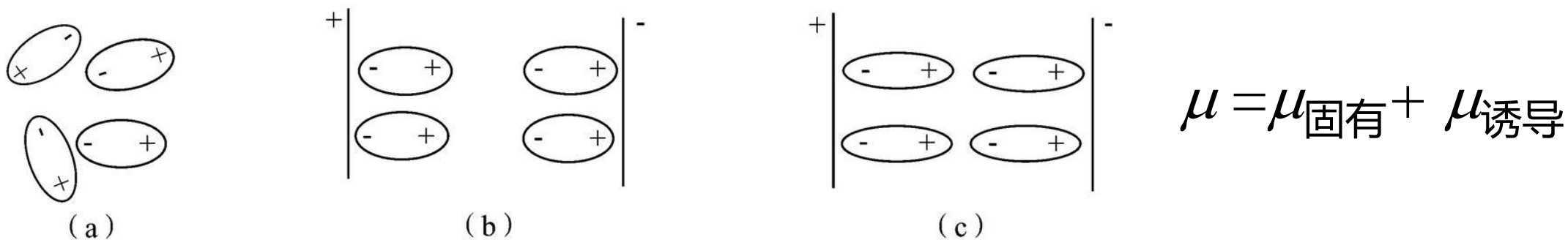


图5-41 极性分子在电场中的取向和变形

表5-11 某些分子的极化率

分 子	$\alpha/10^{-30} \text{ m}^3$	分 子	$\alpha/10^{-30} \text{ m}^3$
He	0.203	H ₂	0.81
Ne	0.392	O ₂	1.55
Ar	1.63	HCl	2.56
Kr	2.46	HBr	3.49
Xe	4.01	HI	5.20

极化率 α 可由实验测得。

分子中电子数愈多，电子云愈弥散，则 α 值愈大。

3. 分子间的三种范德华力

分子的取向、极化和变形不仅在电场中发生，在相邻分子间也可以发生。

分子的偶极就相当于无数个微电场，靠近它的分子也会发生极化作用。这种极化作用对分子间力的产生有着重要的影响。

根据来源不同，分子间力可以被分成三个部分——色散力、诱导力和取向力。

(1) 色散力(dispersion force)

分子内电子云和原子核不时地发生相对位移，致使电子云在核的周围摇摆，分子发生瞬时变形极化，产生瞬间变换的偶极称为瞬时偶极(instantaneous dipole)。

瞬时偶极之间的相互作用称为色散力，又称伦敦力 (London force)。

(1) 色散力(dispersion force)

- 瞬时偶极始终处于**异极相邻**状态。
- 分子中**电子数愈多**， α 值愈大，则**色散力愈大**。
- **色散力不仅是所有分子都有的最普遍存在的范德华力，而且常是范德华力的主要构成。**

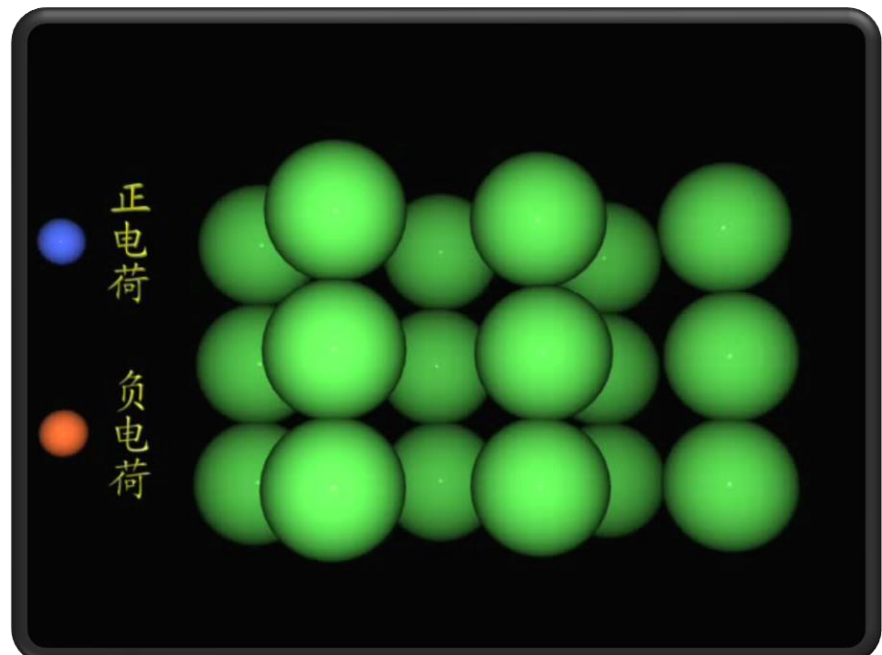


图5-42 瞬时偶极示意动画

(2) 诱导力(induction force)

在极性分子的固有偶极诱导下，临近它的分子会产生诱导偶极，固有偶极与诱导偶极之间的相互作用称为诱导力，又称德拜力(debye force)。

诱导力存在于极性分子之间以及极性分子和非极性分子之间。

(2) 诱导力(induction force)

诱导力的大小与分子的固有偶极矩以及分子的极化率有关。

- 极化率相同的分子，在偶极矩较大的分子作用下产生的诱导力也较大。
- 极化率越大，分子越容易变形，在同一固有偶极作用下产生的诱导偶极矩就越大。

(3) 取向力(orientation force)

当极性分子与极性分子相邻时，极性分子的固有偶极间必然发生同极相斥、异极相吸，从而先取向后变形，这种固有偶极与固有偶极间的相互作用称为取向力，又称葛生力(Keeson force)。

- 取向力只存在于极性分子与极性分子之间。
- 分子的偶极矩愈大，分子间的取向力也大。
- 对大多数极性分子，取向力仅占其范德华力构成中的很小部分，只有少数强极性分子例外。

范德华力总结

	色散力	诱导力	取向力
非极性分子-非极性分子	√		
极性分子-非极性分子	√	√	
极性分子极性分子	√	√	√

- 范德华力的三种不同作用力均为电性引力。
- 范德华力既没有方向性也没有饱和性。
- 范德华力是短程力，作用范围约在300~500pm之间。

4. 范德华力对物质熔点、沸点的影响

范德华力愈大，物质的熔、沸点愈高。

例：如何解释从He到Xe的熔点和沸点逐渐升高？

答：稀有气体是非极性分子，分子间只存在色散力。从He到Xe相对分子质量增大，分子中电子数增多，极化率增大，分子间色散力增大，因而熔沸点逐渐升高。

例：如何解释卤化氢 (除HF外)从HCl到HI的熔、沸点逐渐升高？

答：卤化氢是极性分子，分子间存在着取向力、诱导力和色散力。除强极性的HF外，HCl、HBr和HI分子间范德华力的主要构成是色散力。从HCl到HI，相对分子质量增大，色散力增大，分子间力增强，因此，它们的熔点、沸点逐渐升高。

从HCl到HI，熔沸点递增，但HF的熔沸点却反常的高。



为什么？

5.4.2 氢键(hydrogen bonds)

1. 氢键的形成

当氢原子与电负性很大而半径很小的原子(例如F、O、N)形成共价型氢化物时，这些氢化物之间才能形成氢键。

- 由于原子间共用电子对的强烈偏移，氢原子几乎变成带正电荷的核。
- 这个氢原子和另一个分子中电负性很大且含有孤对电子的原子相吸引，这种引力称为氢键。

表示氢键组成的通式 $X-H \cdots Y$

- X、Y代表F、O、N等电负性大而半径小的原子。
- X和Y可以是同种元素也可以不同种。
- $H \cdots Y$ 间的键为氢键。
- $H \cdots Y$ 间的长度为氢键的键长。
- 拆开一摩尔 $H \cdots Y$ 键所需之能量为氢键的键能。

➤ 同种分子间的氢键

如：

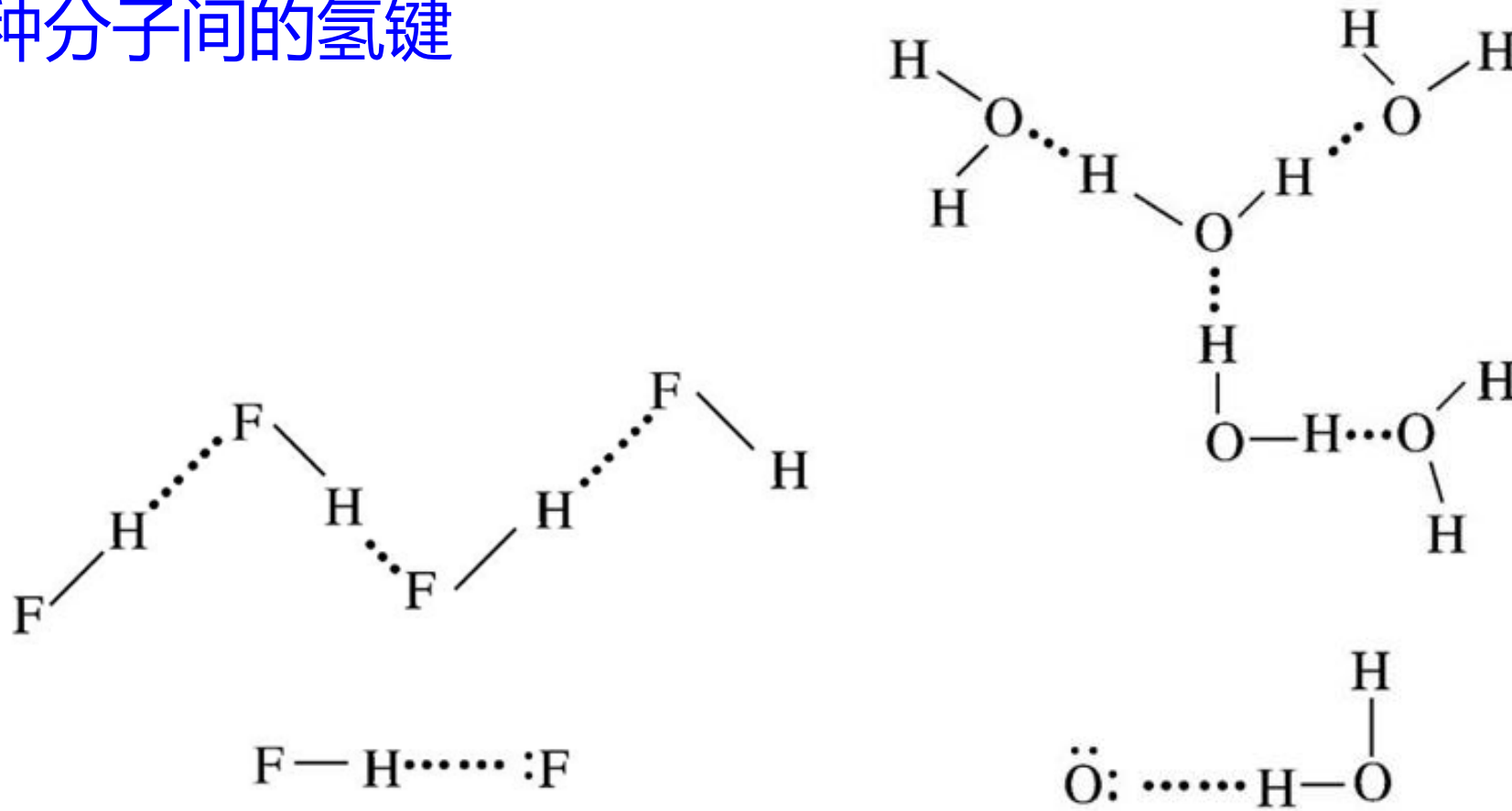
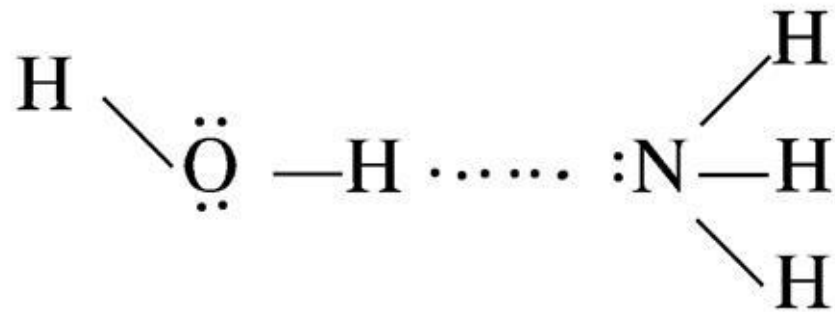


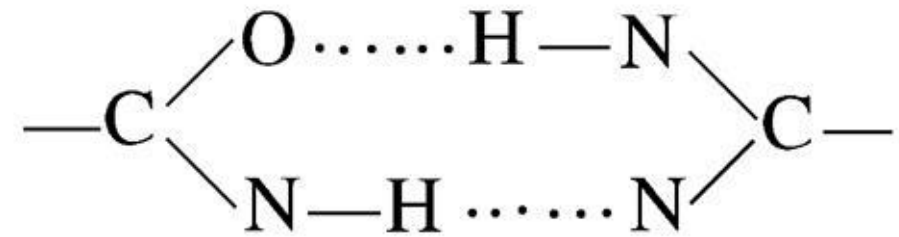
图5-43 液态HF及液态H₂O的氢键示意图

➤ 不同分子间的氢键

如：



水和氨分子间的氢键



生物体中腺嘌呤和胸腺嘧啶
间的氢键

➤ 氢键有饱和性

氢原子半径比X或Y的原子半径小得多，当X—H分子中的H与Y形成氢键后，已被负电子云所包围，这时若有另一个Y靠近时必被排斥，所以每一个X—H只能和一个Y相吸引而形成氢键。

➤ 氢键有方向性

Y吸引X—H形成氢键时，取H—X键轴的方向，即Y...H—X在一直线上，使X与Y电子云之间的斥力最小。

➤ 分子内氢键

对于受环状结构中其他原子键角的限制，分子内氢键 $X-H\cdots Y$ 不能在同一直线上。通常分子内氢键多见于有机化合物中，如：

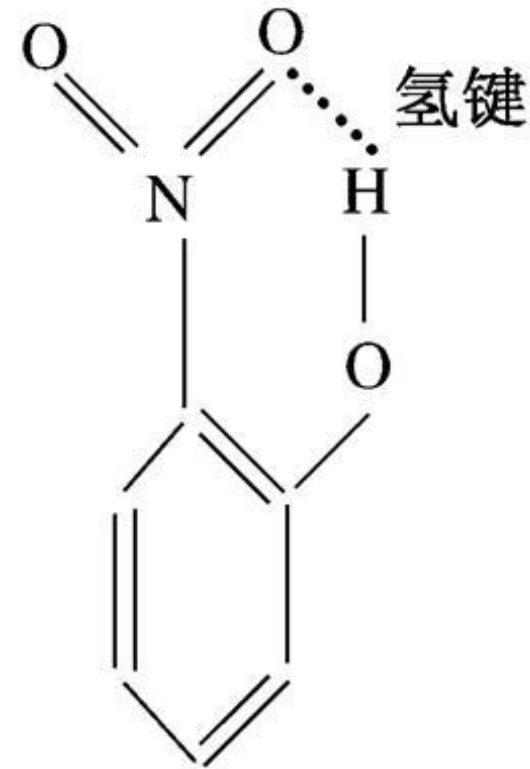


图5-44 邻硝基苯酚分子
内氢键示意图

2. 氢键对物质性质的影响

(1) 对熔点、沸点的影响

存在分子间氢键的
物质熔、沸点高。

如：HF、H₂O、NH₃

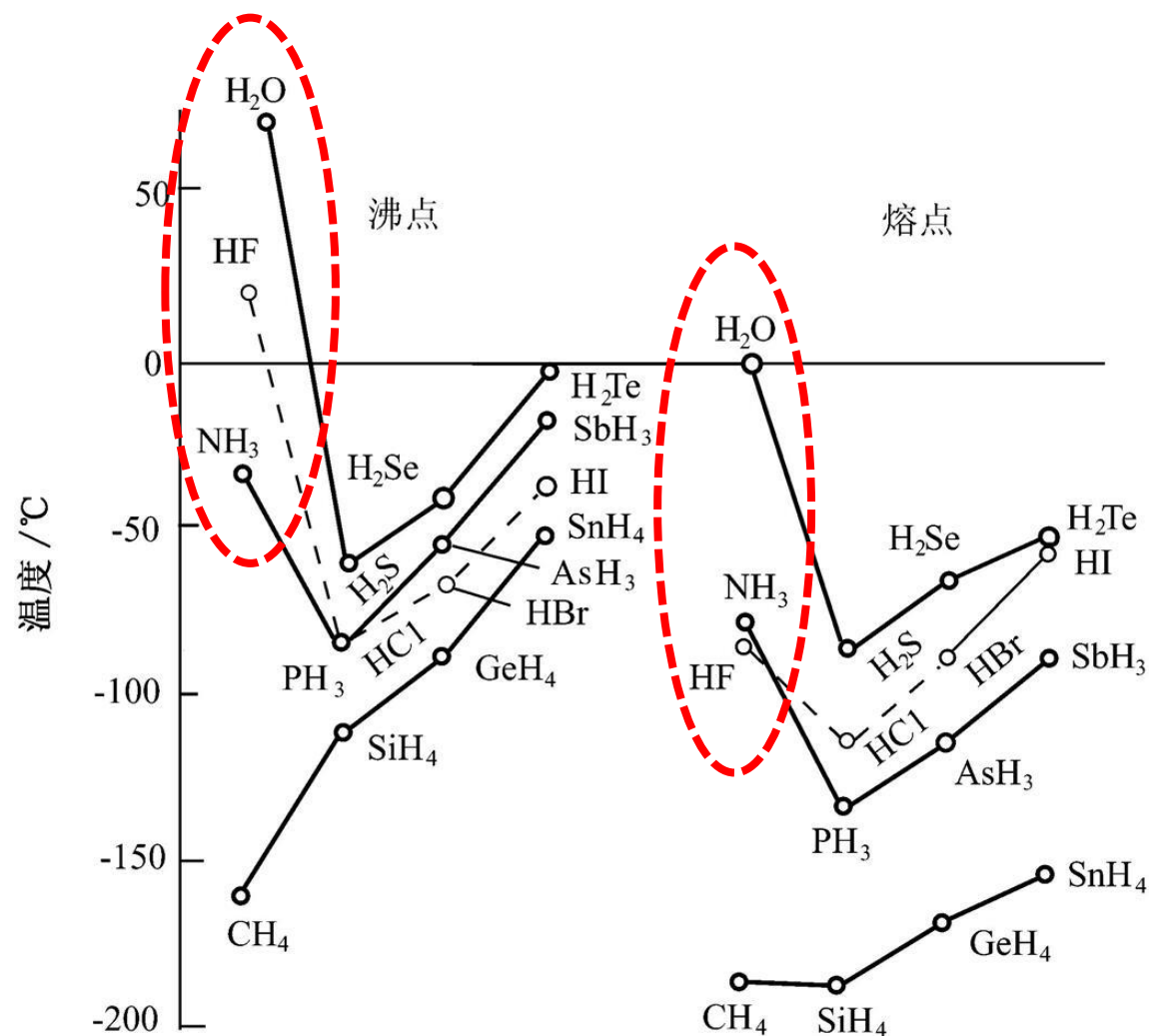


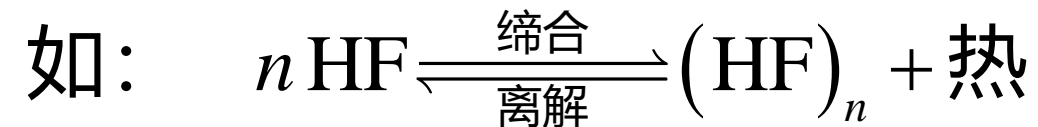
图5-45 氢键对熔点、沸点的影响

(2) 对溶解度的影响

如果溶质分子与溶剂分子间能形成氢键，将有利于溶质分子的溶解。如：NH₃易溶于H₂O。

(3) 对液体密度的影响

液体分子间如能形成氢键，则液体分子就发生缔合，而使液体的密度增大。



5.4.3 离子的极化

理想的(100%的)离子键是不存在的。

如：

离子性

共价性

CsF

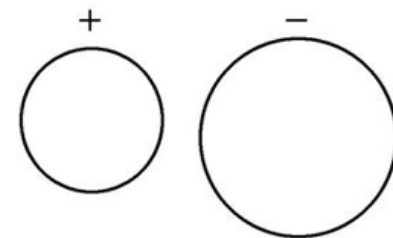
92%

8%

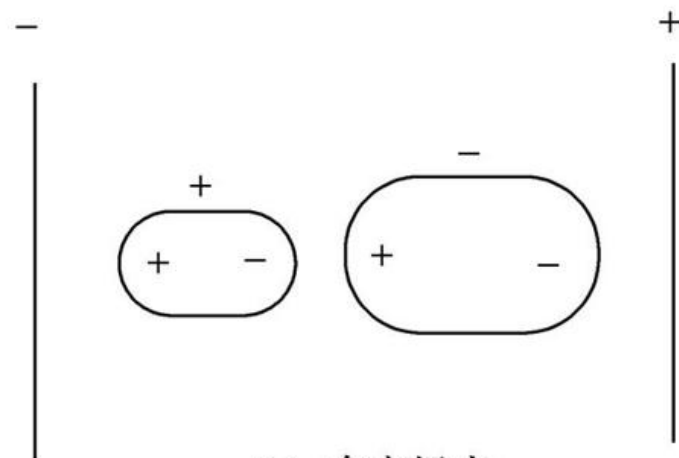
形成离子键的两原子电负性差↓，离子键中的共价键成分↑，离子键向共价键过渡。离子键向共价键过渡的情况，与离子的互相极化有关。

1. 离子的极化力和变形性

- 简单离子的正负电荷中心重合，没有极性。
- 有时复杂离子由于离子内电荷分布得不均衡而具有极性(如OH⁻离子)。
- 所有离子在外电场中，核和电子都会发生相对位移，使离子发生变形，产生诱导偶极，这种过程称为离子的极化(ionic polarization)。



(a) 无电场



(b) 在电场中

- 当离子充分靠近时，可相互极化。此时，离子具有双重性质。
- 作为电场，能使周围异电荷离子极化而变形，具有极化力；
 - 作为被极化的对象，本身被极化而变形，具有变形性。

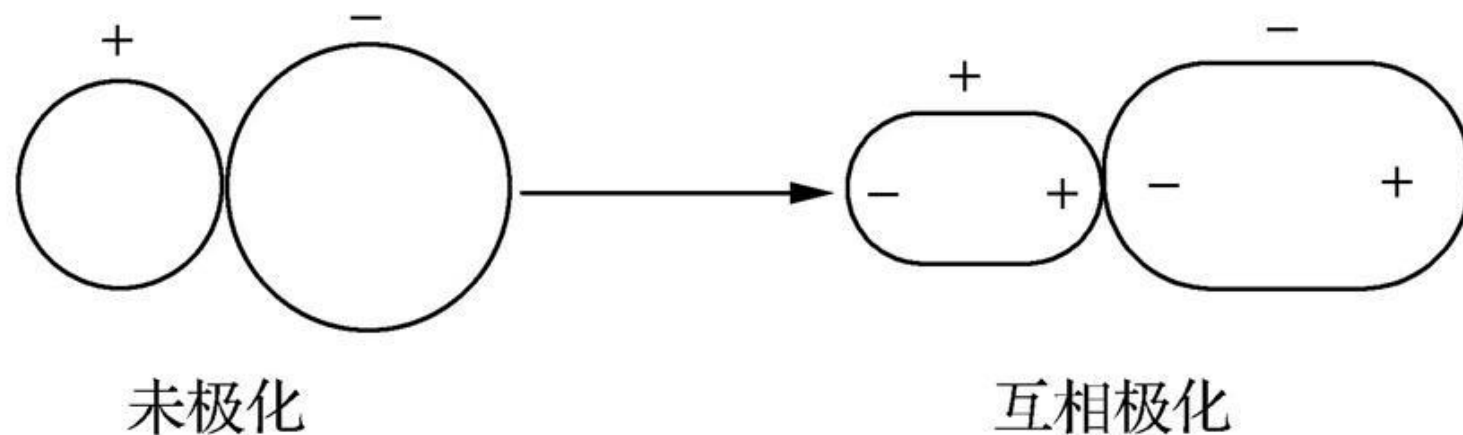


图5-47 离子的相互极化

(1) 离子的极化力 与离子的电荷、半径以及外电子层结构有关

➤ 离子的电荷↑、半径↓，所产生的电场强度↑，离子的极化力↑

例： $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+}$

➤ 电荷相等，半径相近时，离子的极化力决定于外电子层结构

18 电子和 (18+2)电子构型 > 9~17电子构型 > 8电子构型

$\text{Cu}^{+}, \text{Ag}^{+}, \text{Zn}^{2+},$	$\text{Pb}^{2+}, \text{Sb}^{3+},$	$\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+},$	$\text{Na}^{+}, \text{Ca}^{2+},$
$\text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ 等	Sn^{2+} 等	Fe^{2+} 等	Mg^{2+} 等

(2) 离子的变形性 主要决定于离子半径的大小

➤ 离子半径↑, 核电荷对电子云的吸力↓, 离子变形性↑

例: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

➤ 离子的电荷对变形性也有影响

- 正离子, 电荷愈大, 变形性愈小;
- 负离子, 电荷愈大, 变形性愈大;
- 半径相近、电荷相等时, 最外层有 d 电子的离子的变形性一般比较大。例如, 变形性 $\text{Hg}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ 离子。

负离子：半径大，外层8个电子，极化力较弱，变形性较大。

正离子：半径小，极化力较强，变形性较小。

正负离子相互作用时，主要是正离子对负离子的极化作用，使负离子发生变形。但一些最外层为18电子构型的正离子，如 Cu^+ 、 Cd^{2+} 离子等的变形性也比较大，此时必须考虑正离子的变形性。

2. 离子极化对化学键型的影响

正、负离子间或多或少存在着极化作用，离子极化使离子的电子云变形并相互重叠，在原有的离子键上附加一些共价键成分。离子相互极化程度愈大，共价键成分愈多，离子键就逐渐向共价键过渡。

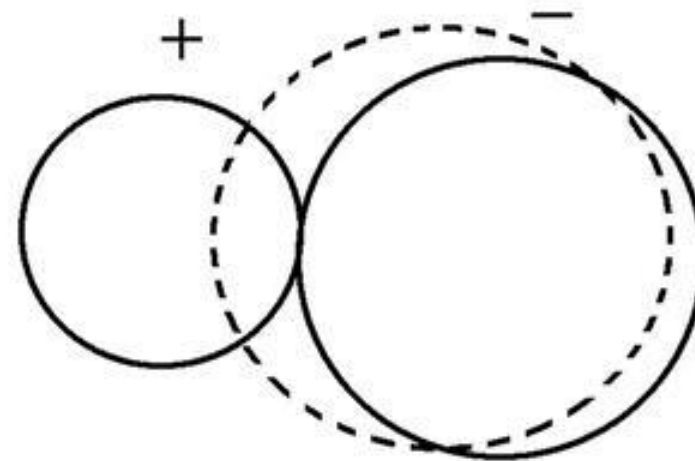


图5-48 由于离子极化产生的电子云重叠(虚线代表电子云的变化)

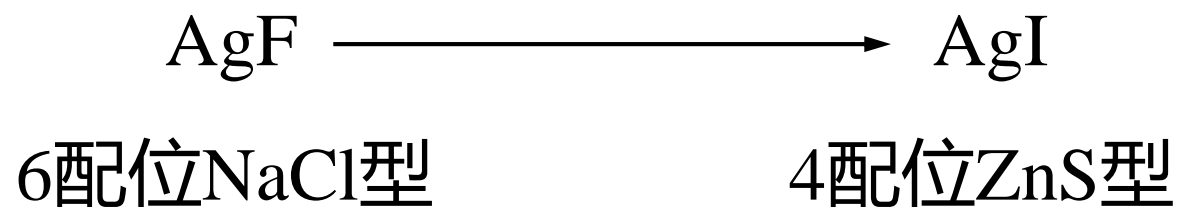
3. 离子极化对化合物性质的影响

表5-13 离子极化引起的物质性质变化

晶 体	AgF	AgCl	AgBr	AgI
离子半径之和/pm	262	307	322	342
实测键长/pm	246	277	288	299
键 型	离子键	过渡型	过渡型	过渡为共价键
晶体构型	NaCl	NaCl	NaCl	ZnS — 配位数↓
溶解度/mol·L ⁻¹	易 溶	1.34 × 10 ⁻⁵	7.07 × 10 ⁻⁷	9.11 × 10 ⁻⁹ ↓
颜 色	白 色	白 色	淡 黄	黄 — 加深

(1) 晶型的转变

由于离子相互极化，离子的电子云相互重叠，键的共价成分增加，正负离子半径比减小，晶体向配位数较小的构型转变。



(2) 化合物的溶解度

离子极化作用增强，离子键向共价键过渡，晶体的溶解度降低。



(3) 晶体的熔点

离子极化作用增强，离子键向共价键过渡，晶体的熔点降低。

例：NaCl的熔点为 801°C ，AgCl的熔点为 455°C 。

(4) 化合物的颜色

离子极化导致离子晶体颜色加深。

晶体	AgCl	AgBr	AgI	PbI ₂	HgI ₂
颜色	白色	淡黄色	黄色	金黄色	朱红色

总 结

离子极化概念是离子键理论的重要补充，在无机化学的许多方面都有应用，但它存在很大的局限性。

- 离子的极化能力和变形性没有明确的标度。
- 没有考虑d, f 电子数和介质的影响等。

离子极化概念在应用时会遇到许多例外甚至矛盾的现象，一般只适用于对同系列化合物作定性的比较。