

第二章 分子结构与分子间作用力

× § 2.1 价键理论

× § 2.2 价层电子对互斥理论

× § 2.3 杂化轨道理论

× § 2.4 分子轨道理论

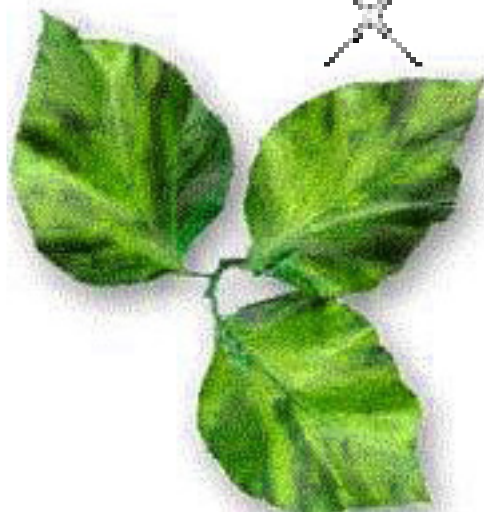
× § 2.5 分子间作用力

§ 2.1 价键理论

× 2.1.1 共价键的形成与特征

× 2.1.2 共价键的键型

× 2.1.3 键参数



2.1.1 共价键的形成与特征

- 价键理论继承了Lewis共用电子对的概念；
- 价键理论以量子力学为基础；
- 揭示了共价键的本质——原子轨道重叠，原子核间电子概率密度大吸引原子核而成键。

共价键理论的基本要点：

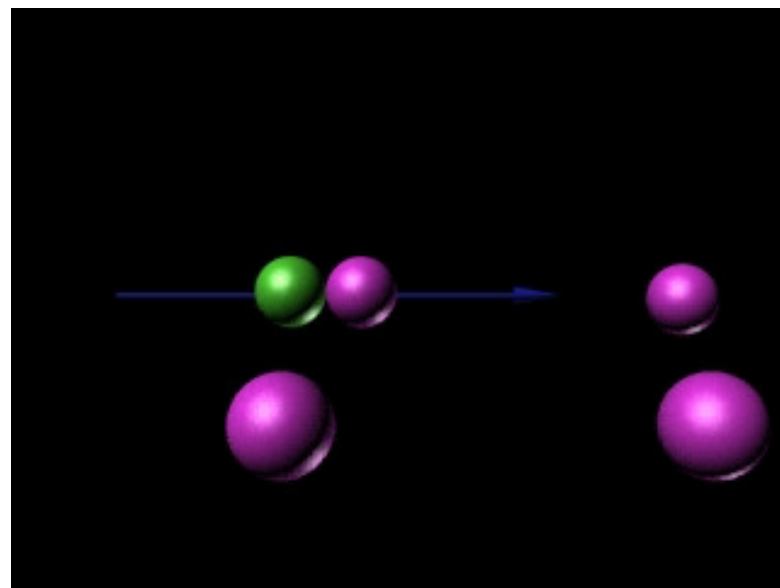
- 未成对价电子自旋方向相反；
- 对称性一致，原子轨道最大程度重叠。

共价键的特点:

1. 共价键的饱和性

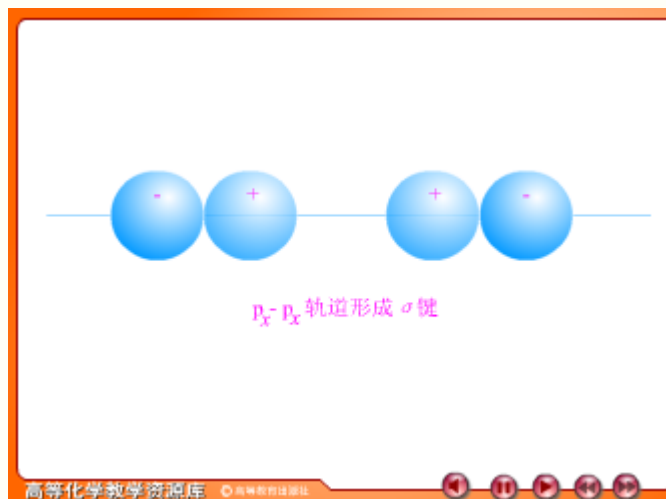
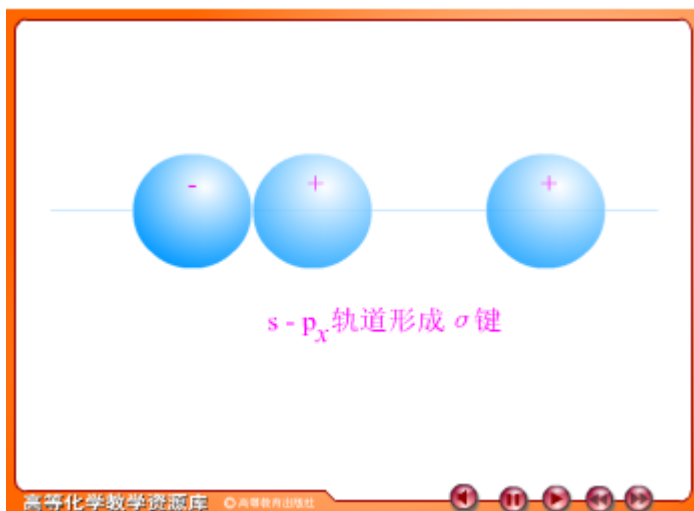
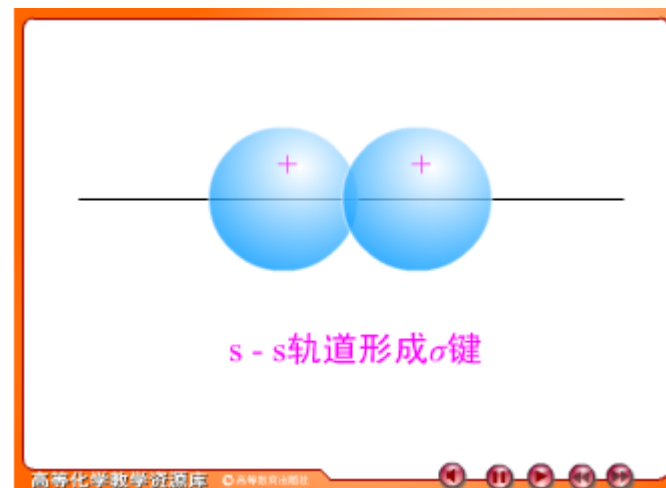
一个原子有几个未成对电子，便可以与其他原子的几个自旋相反的未成对电子配对成键。

2. 共价键的方向性——→

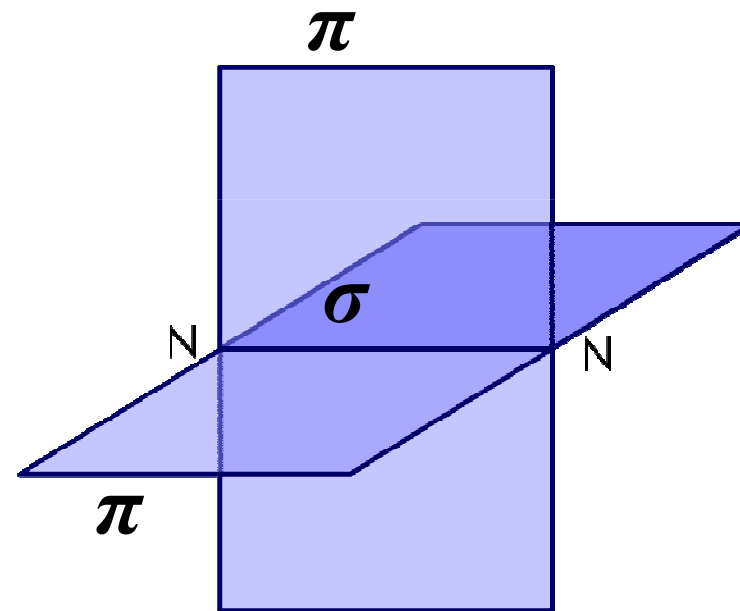
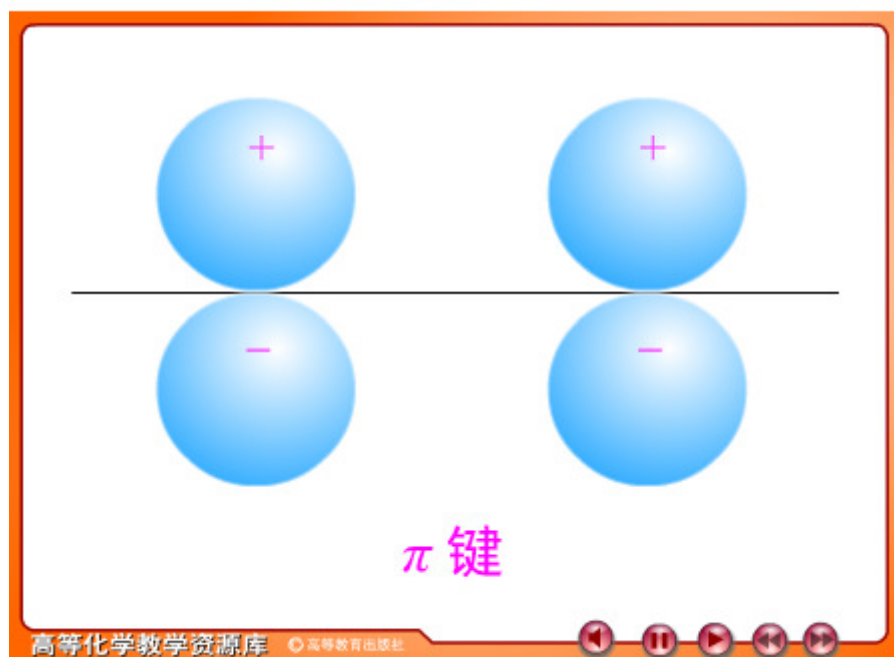


2.1.2 共价键的键型

1. σ 键：原子轨道沿核间连线方向进行同号重叠(头碰头)。



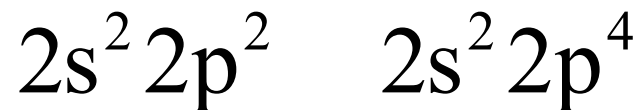
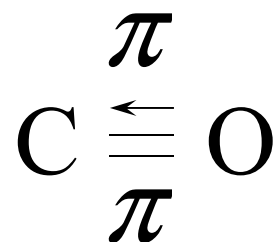
2. π 键：两原子轨道垂直核间连线并相互平行进行同号重叠 (肩并肩)。



3. 配位键

形成条件：成键原子一方有孤对电子，
另一方有空轨道。

例：



2.1.3 键参数 (bond parameters)

1. 键能 (bond energy)

在100kPa下，气态分子中断裂的某一个共价键，形成两个气态原子或原子团时所需要的能量叫做分子中该键的键解离能。



标准状态下拆开气体分子某种键成气态原子时，所需能量的平均值——**键能**。



➤ 对于双原子分子，键能在数值上等于**键解离能**。

2. 键长 (bond length)

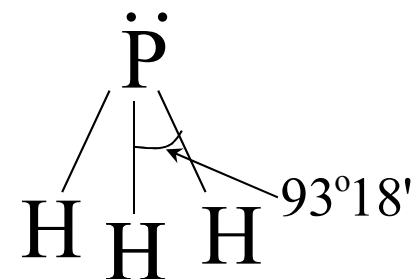
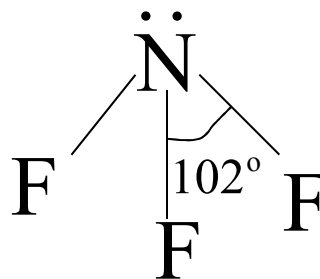
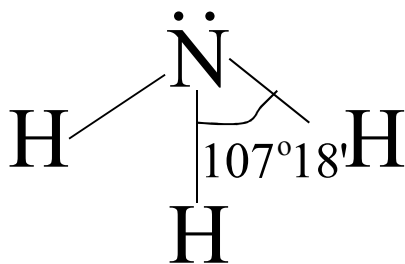
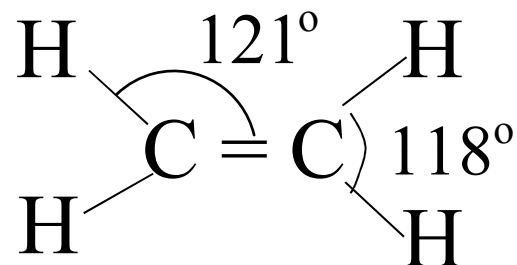
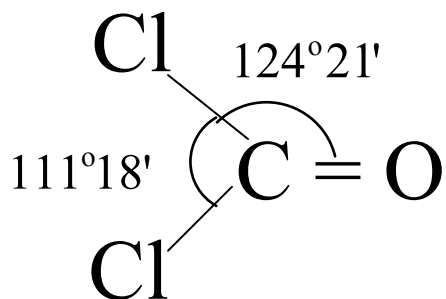
分子中两成键原子的原子核间平均距离称为键长。例如， H_2 分子， $l = 74\text{pm}$ 。

共价键	键长 l/pm	键能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	共价键	键长 l/pm	键能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
H—F	92	570	H—H	74	436
H—Cl	127	432	C—C	154	346
H—Br	141	366	C=C	134	602
H—I	161	298	C≡C	120	835
F—F	141	159	N—N	145	159
Cl—Cl	199	243	N≡N	110	946
Br—Br	228	193	C—H	109	414
I—I	267	151	O—H	96	464

由表数据可见， $\text{H}-\text{F}$ ， $\text{H}-\text{Cl}$ ， $\text{H}-\text{Br}$ ， $\text{H}-\text{I}$ 键长依次递增，而键能依次递减；单键、双键及叁键的键长依次缩短，键能依次增大，但与单键并非两倍、三倍的关系。

3. 键角 (bond angle)

键角和键长是反映分子空间构型的重要参数，它们均可通过光谱或X射线等实验技术测定。



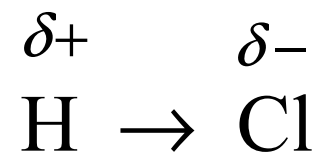
4. 键矩 (bond moment)

键矩是表示键的极性的物理量记作 μ 。

$$\mu = q \cdot l$$

式中 q 为电荷量, l 为核间距。 μ 为矢量, 例如, 实验测得H—Cl

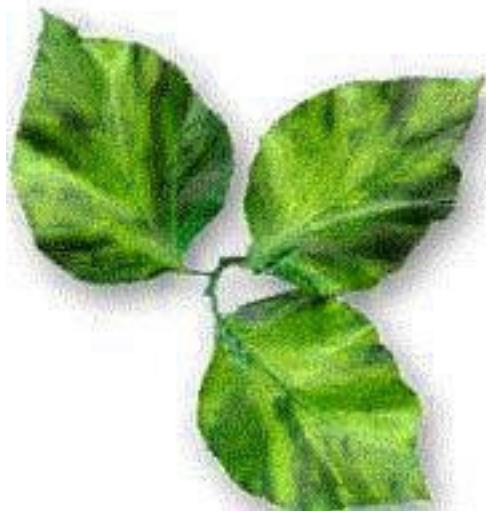
$$\mu = 3.57 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$



§ 2.2 价层电子对互斥理论

× 2.2.1 价层电子对互斥理论基本要点

× 2.2.2 价层电子对互斥理论的应用



2.2.1 价层电子对互斥理论基本要点

1. AX_m 分子(A为中心原子, X为配位原子) 的几何构型取决于中心原子A的价电子层电子对数VPN。
2. 价层电子对尽可能远离, 以使斥力最小。

$$LP-LP > LP-BP > BP-BP$$

价层电子对的排布方式

价层电子对数(VPN)	价层电子对的排布方式
2	直线形
3	平面三角形
4	四面体
5	三角双锥
6	八面体

2.2.2 价层电子对互斥理论的应用

➤ 确定中心原子的价层电子对数

以 AX_m 为例 (A—中心原子,X—配位原子) :

$$VP = 1/2[A \text{ 的价电子数} + X \text{ 提供的价电子数} \pm \text{离子电荷数}(\overset{\text{负}}{\underset{\text{正}}{}})]$$

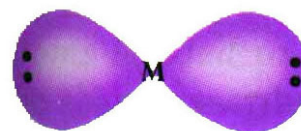
原则:

- ① A的价电子数=主族序数;
- ② 配体X: H和卤素每个原子各提供一个价电子, 氧与硫不提供价电子;
- ③ 正离子应减去电荷数,负离子应加上电荷数。

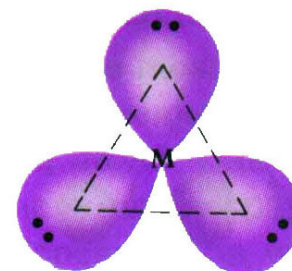
$$\text{例: } VP(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2}(6 + 4 \times 0 + 2) = 4$$

➤ 确定电子对的空间构型:

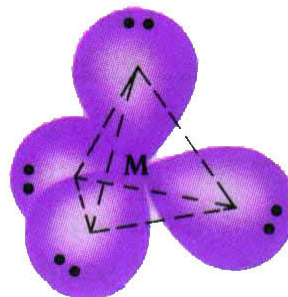
VP=2 直线形



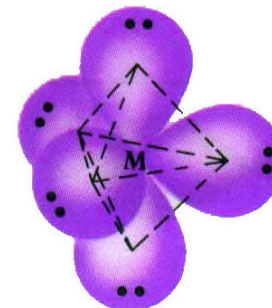
VP=3 平面三角形



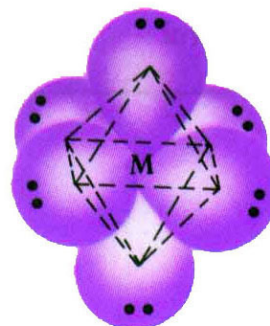
VP=4 正四面体



VP=5 三角双锥



VP=6 正八面体



➤ 确定中心原子的孤对电子对数，推断分子的空间构型。

① $LP=0$: 分子的空间构型=电子对的空间构型

例如:

BeH_2	$VP = \frac{1}{2}(2+2) = 2$	直线形
BF_3	$VP = \frac{1}{2}(3+3) = 3$	平面三角形
CH_4	$VP = \frac{1}{2}(4+4) = 4$	四面体
PCl_5	$VP = \frac{1}{2}(5+5) = 5$	三角双锥
SF_6	$VP = \frac{1}{2}(6+6) = 6$	八面体

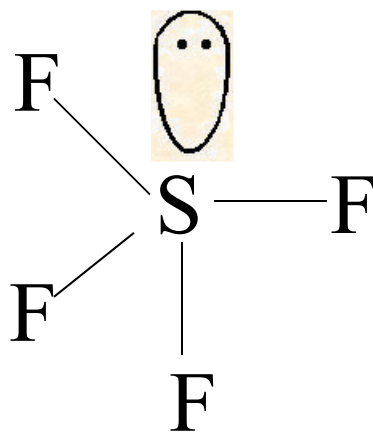
②LP≠0：分子的空间构型不同于电子对的空间构型。

VP	LP	电子对的空间构型	分子的空间构型	例
3	1	平面三角形	V形	SnCl_2
4	1	四面体	三角锥	NH_3
	2	四面体	V形	H_2O
6	1	八面体	四方锥	IF_5
	2	八面体	平面正方形	XeF_4

VP = 5, 电子对空间构型为三角双锥, LP占据轴向还是水平方向三角形的某个顶点?

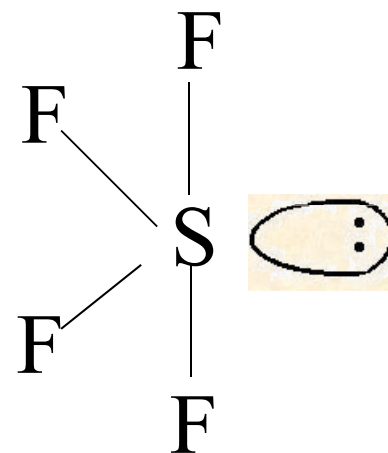
原则: 斥力最小。

例如: SF_4 VP=5 LP=1



LP—BP(90°)

3



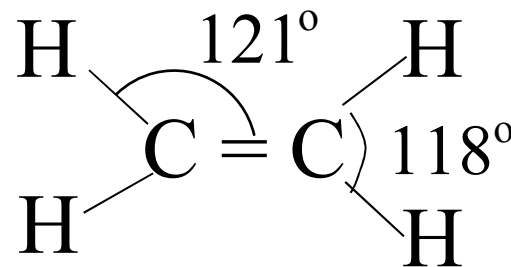
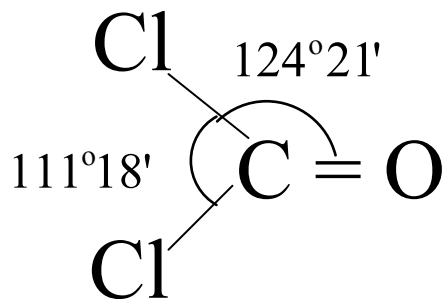
2

结论: LP占据水平方向三角形, 稳定分子构型为变形四面体(跷跷板形)。

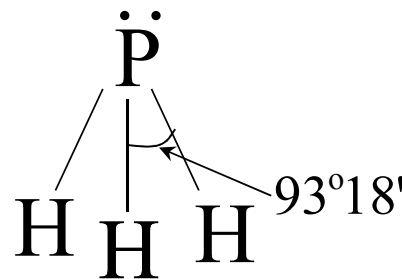
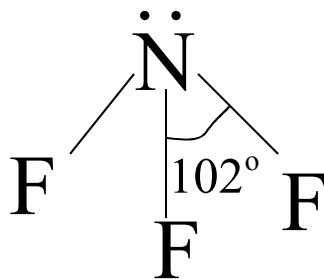
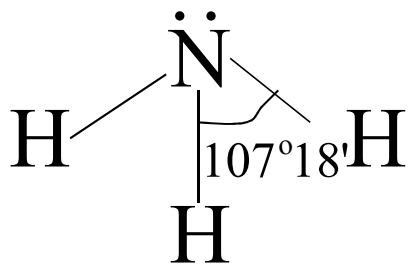
VP	LP	电子对的 空间构型	分子的 空间构型	例
5	1	三角双锥	变形四方体	SF_4
5	2	三角双锥	T形	ClF_3
5	3	三角双锥	直线形	XeF_2

进一步讨论影响键角的因素：

① π 键的存在，相当于孤对电子排斥成键电子，使键角变小。例如：



② 中心原子和配位原子的电负性大小也影响键角。例如：

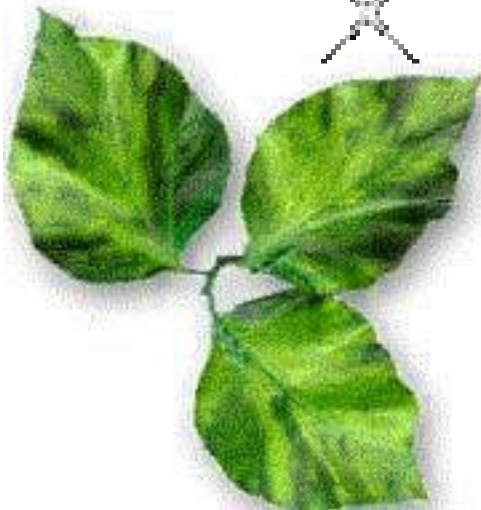


§ 2.3 杂化轨道理论

× 2.3.1 s-p型杂化

× 2.3.2 s-p-d型杂化

× 2.3.3 不等性杂化



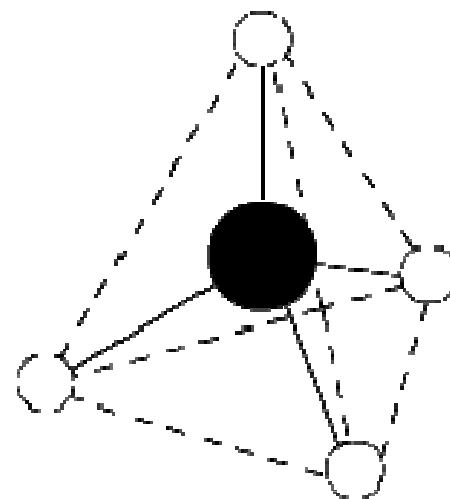
杂化与杂化轨道

在形成分子的过程中，若干不同类型能量相近的原子轨道重新组合成一组新轨道。这种轨道重新组合的过程称为杂化，所形成的新轨道叫做杂化轨道。

2.3.1 s-p型杂化

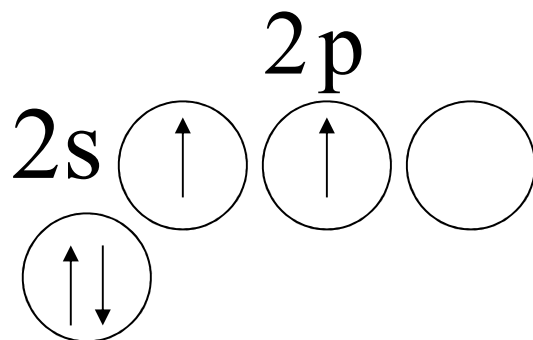
1. sp^3 杂化

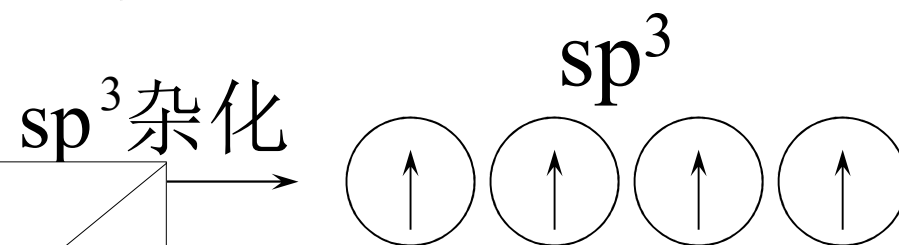
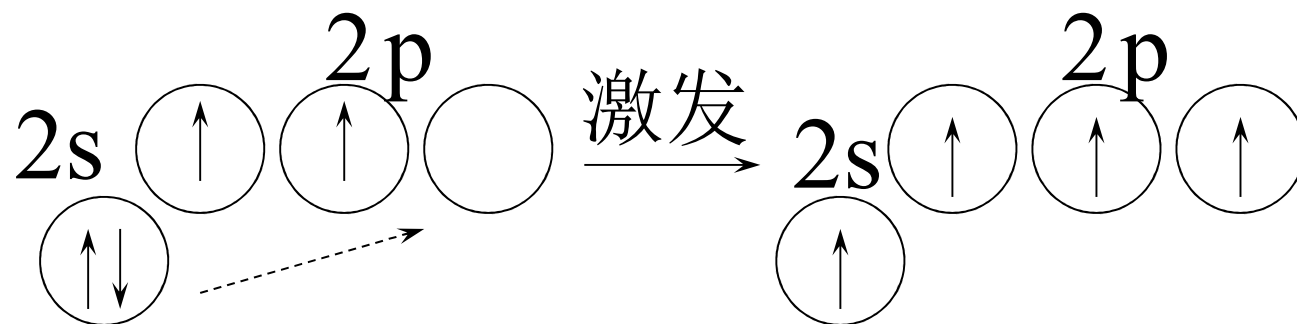
CH_4 的空间构型
为正四面体。



C: $2s^2 2p^2$

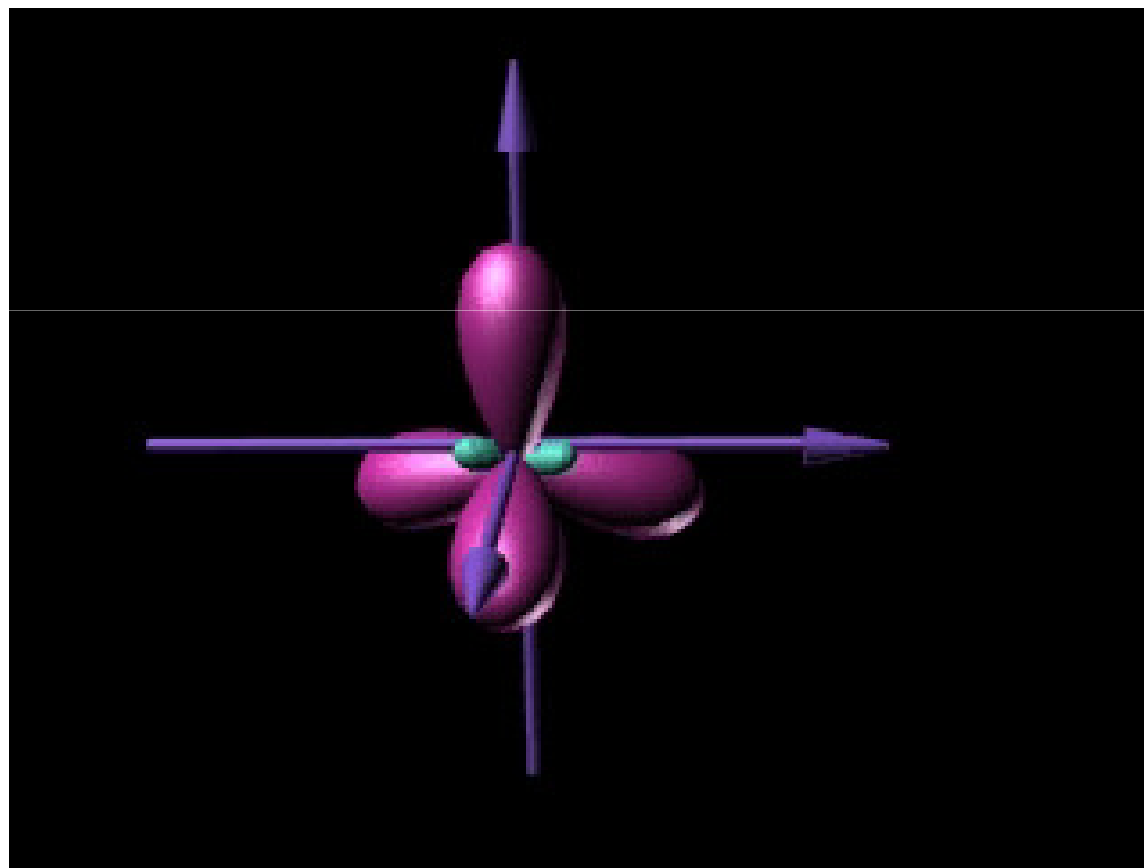
键角为: 109.5°





CH₄形成
时的sp³杂化。

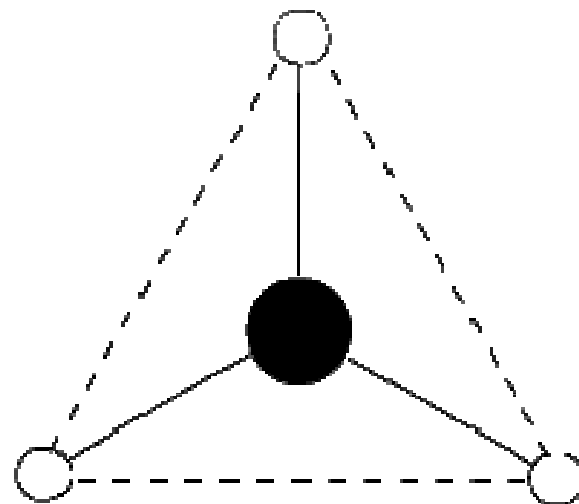
四个 sp^3 杂化轨道



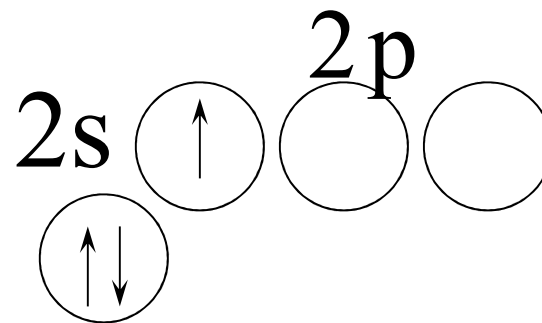
2. sp^2 杂化

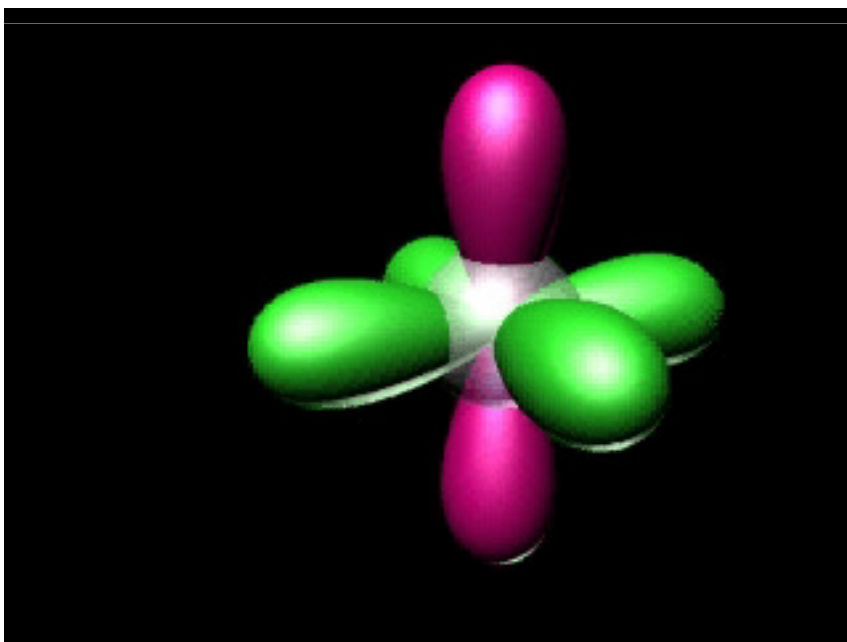
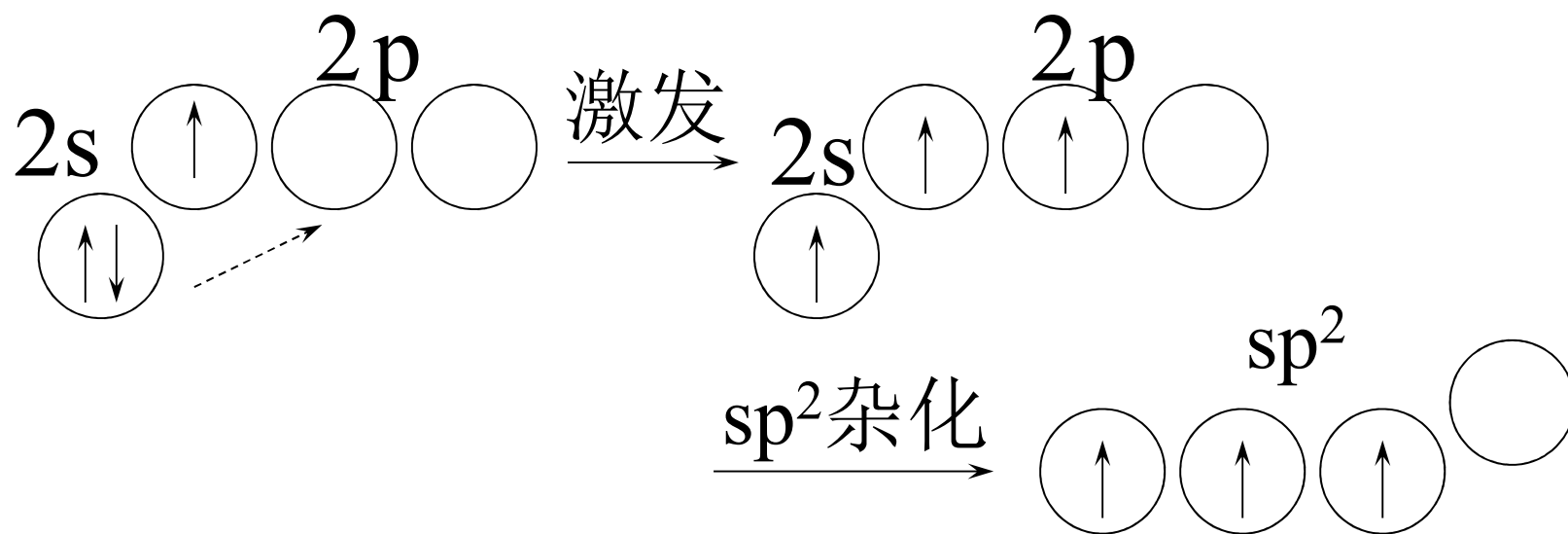
BF_3 的空间构型为平面三角形。

键角为： 120°



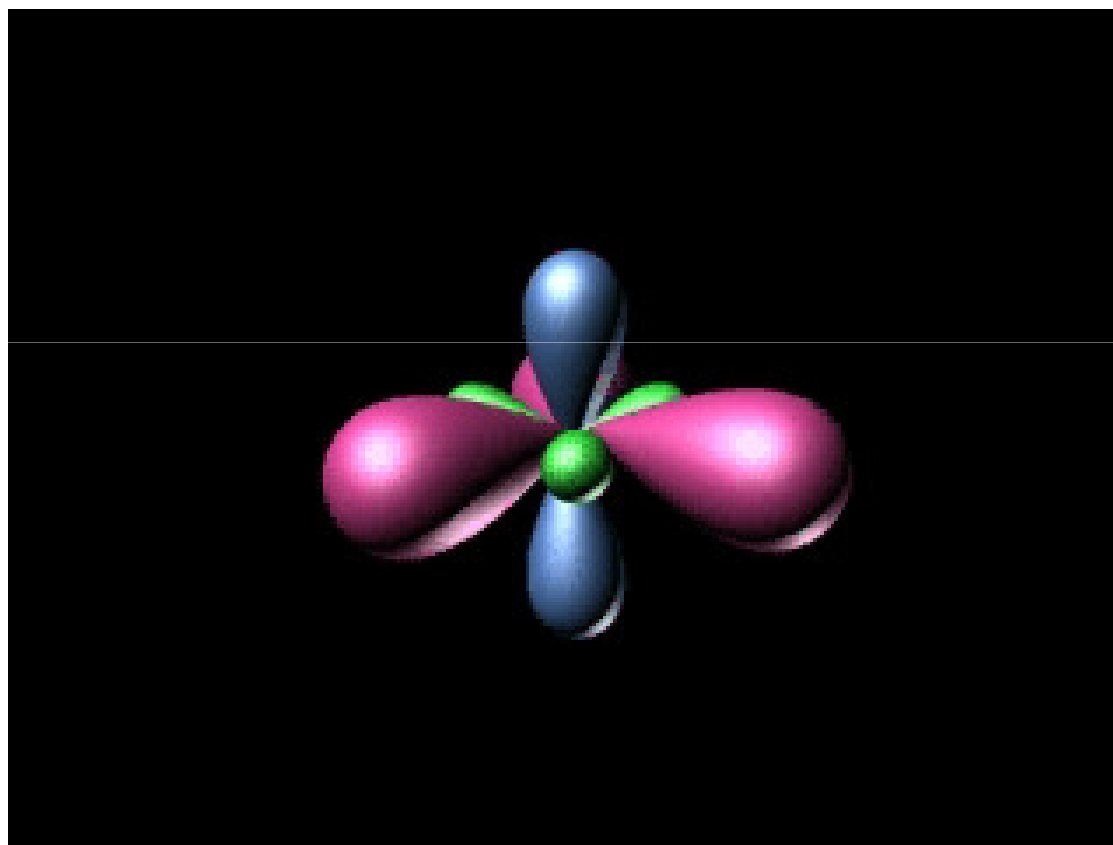
B: $2s^2 2p^1$





BF_3 形成
时的 sp^2 杂化。

三个 sp^2 杂化轨道

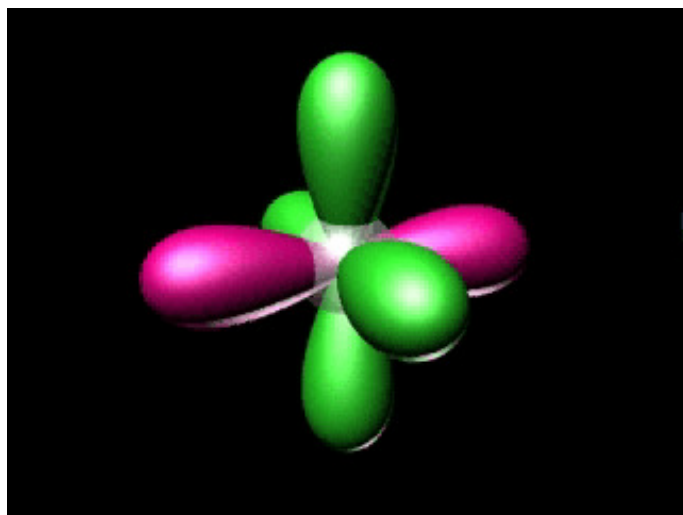
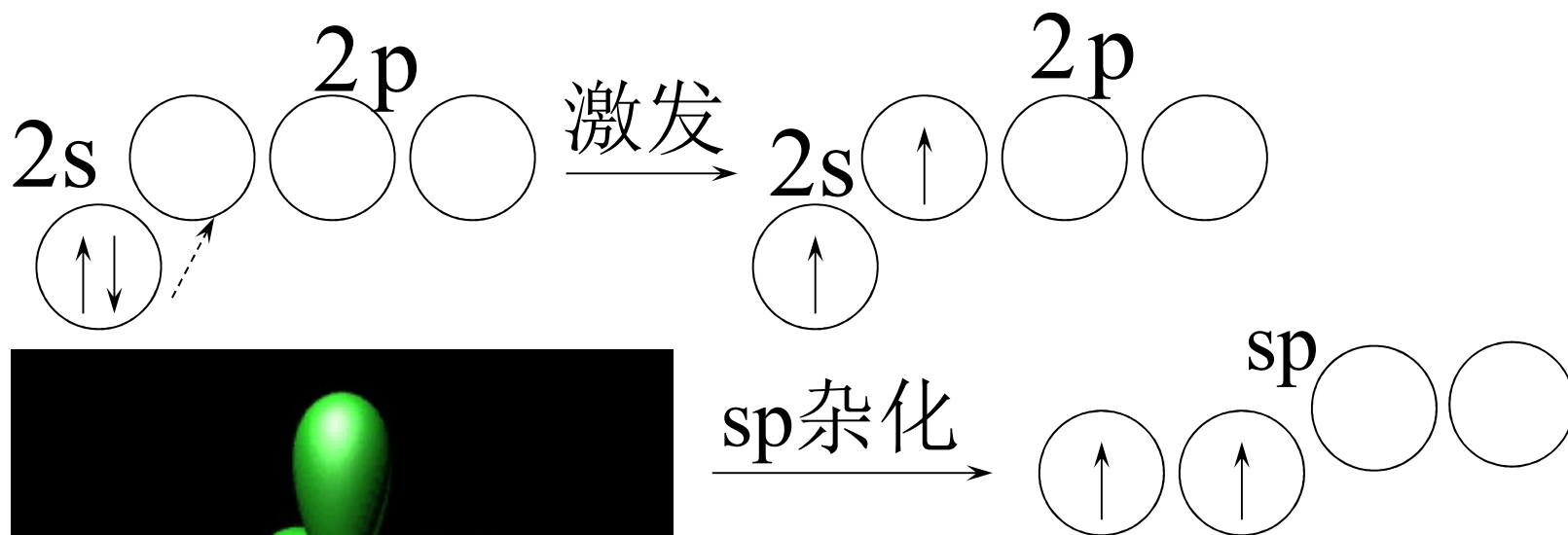


3. sp杂化

BeCl₂分子：直线形。

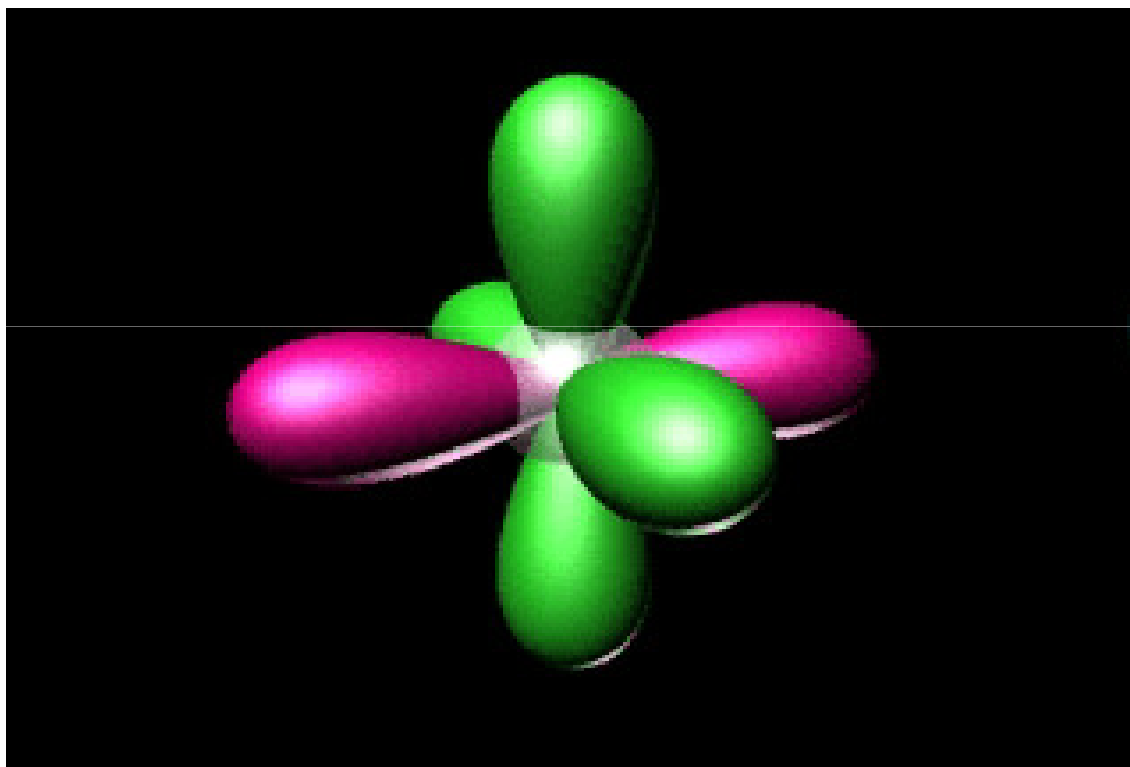


键角为：180°



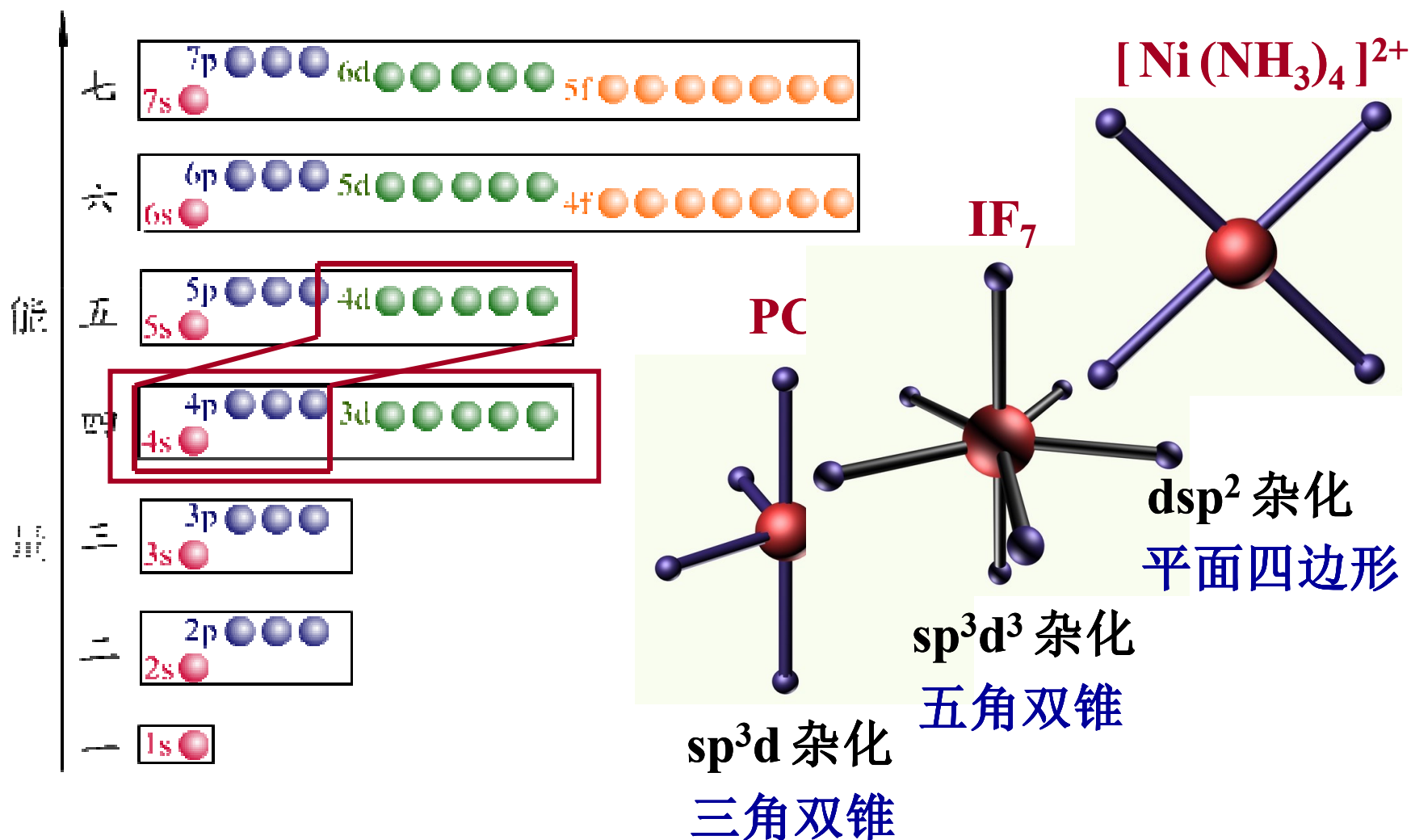
BeCl₂形成时的
sp杂化。

两个sp杂化轨道



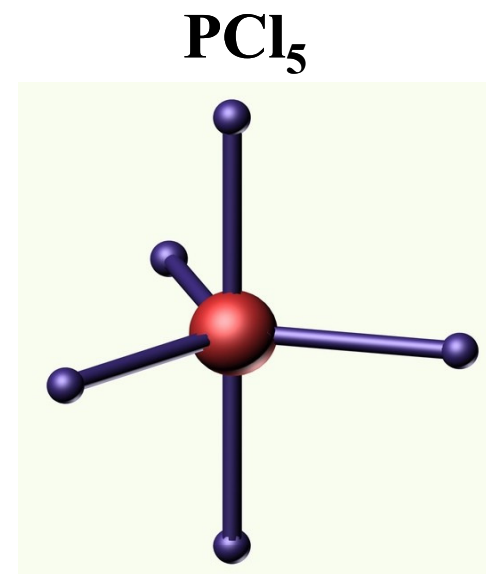
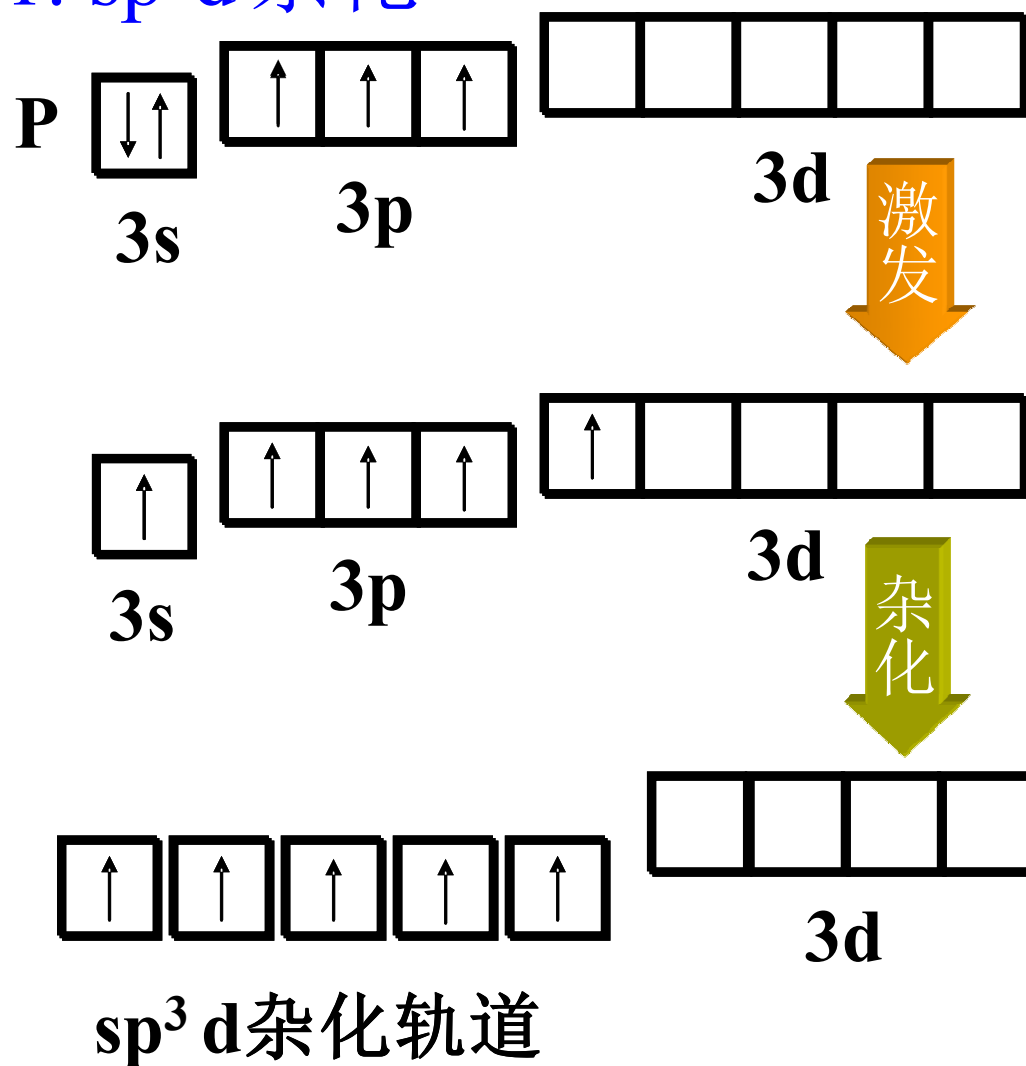
2.3.2 s-p-d型杂化

ns 、 np 与 $(n-1)d$ (或 nd) 能级接近, d 轨道可以参与杂化

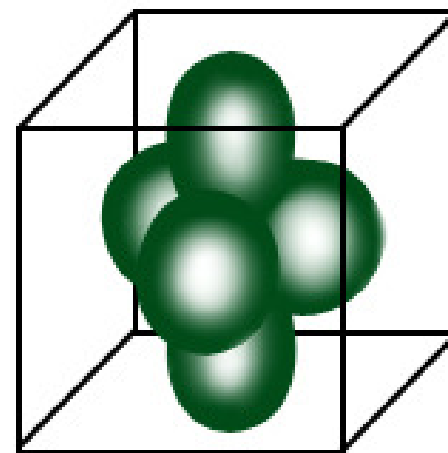


2.3.2 s-p-d型杂化

1. sp^3d 杂化



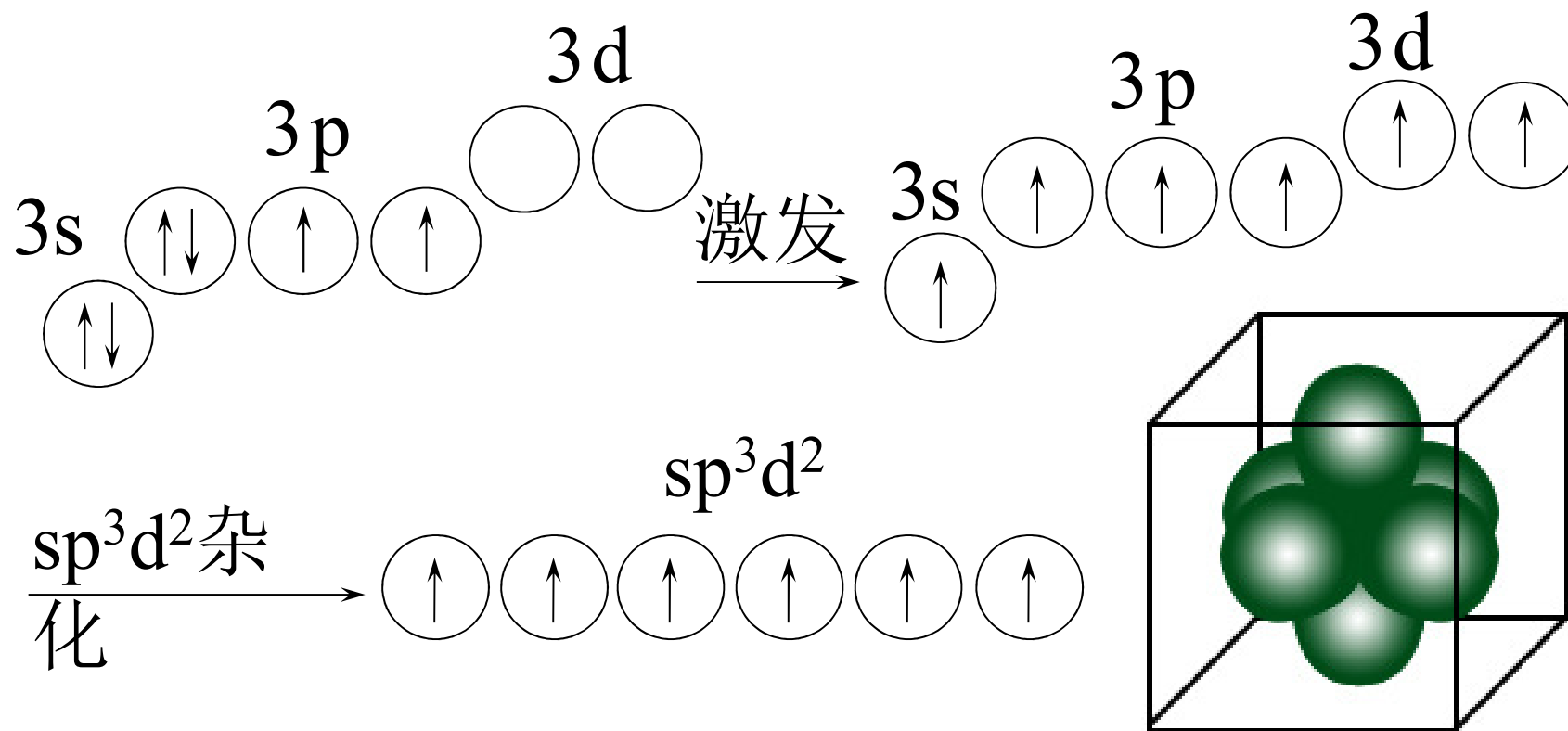
三角双锥



2. sp^3d^2 杂化

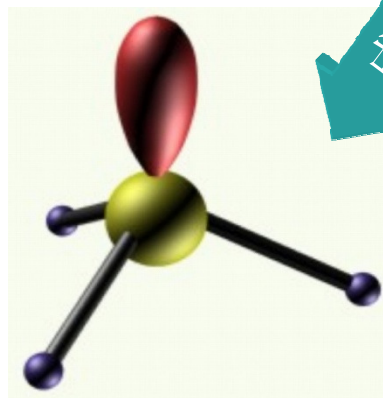
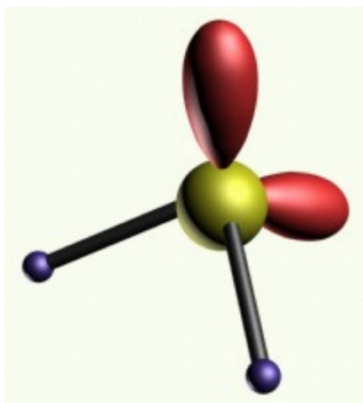
SF_6 的几何构型为八面体。

S: $3s^2 3p^4$



2.3.3 不等性杂化

不参加成键的孤电子对参与杂化，造成不完全等同的杂化轨道，这种杂化称作**不等性杂化**。

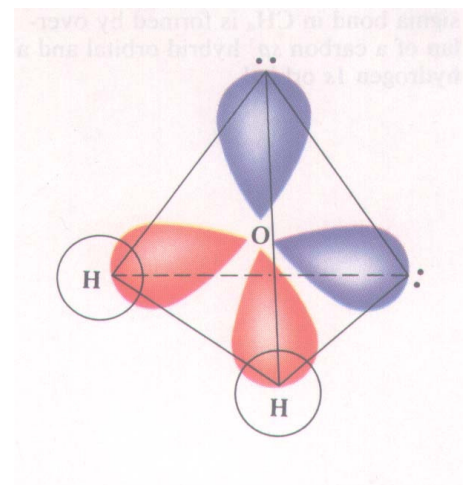
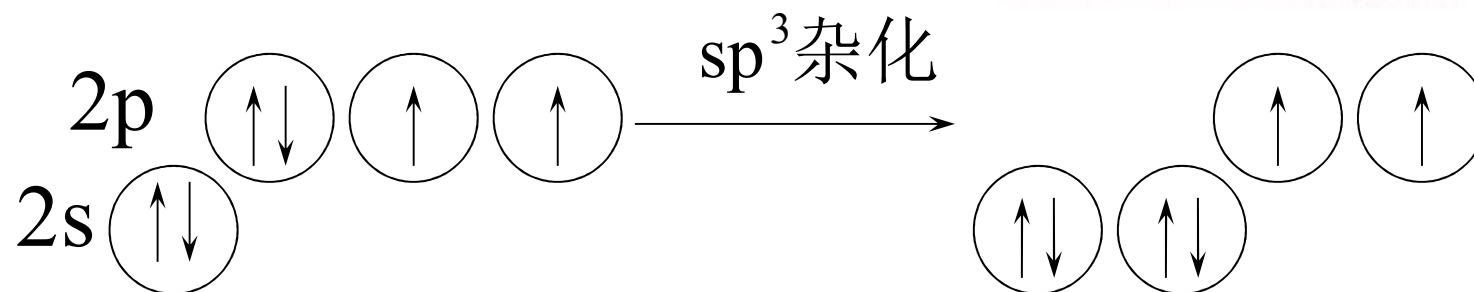


孤对电子，
参与杂化，不参与成键

H_2O : 几何构型为V型。

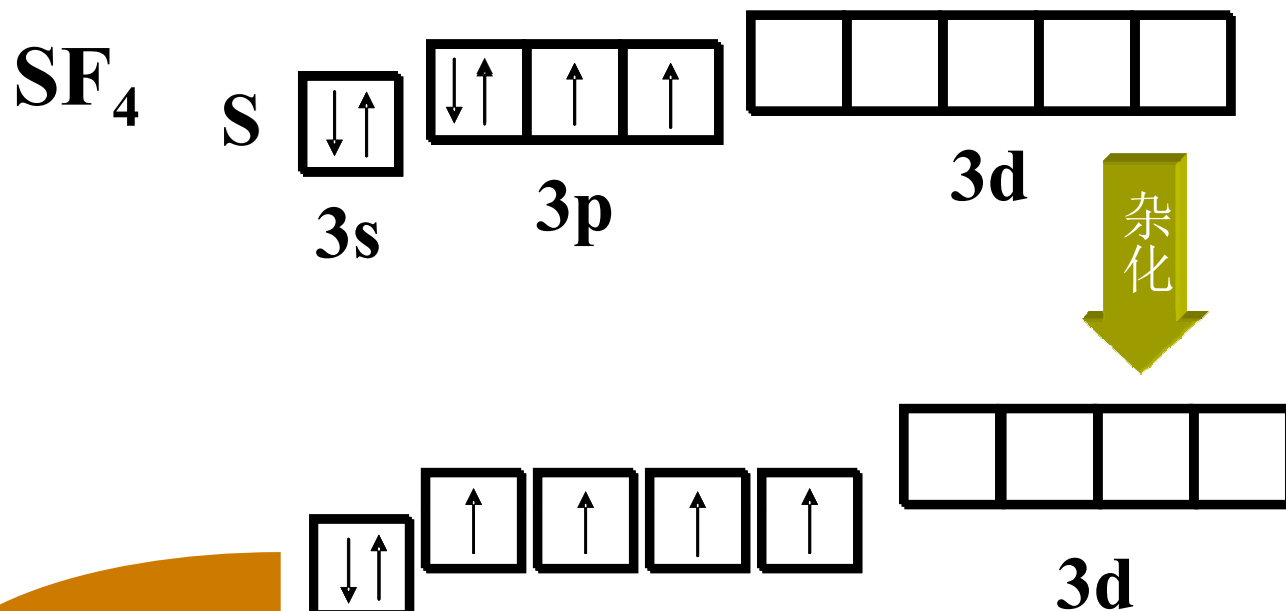
键角为: 104.5°

O: $2s^2 2p^4$

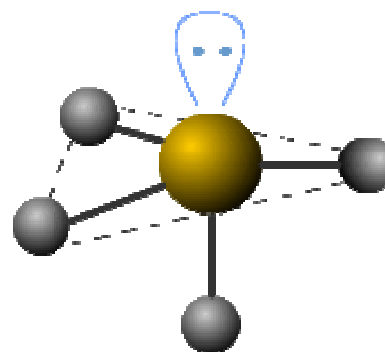
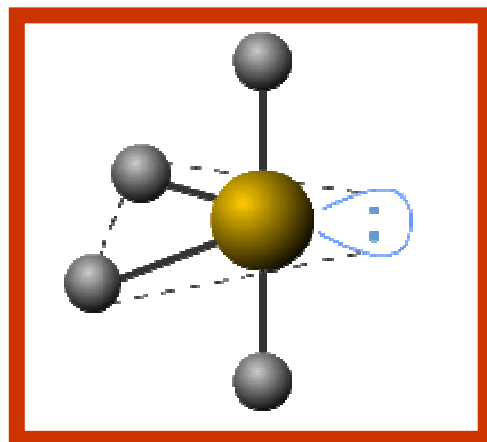


两个杂化轨道能量较低，被两对孤对电子占据。

• 不等性 sp^3d 杂化



sp^3d 不等性杂化轨道



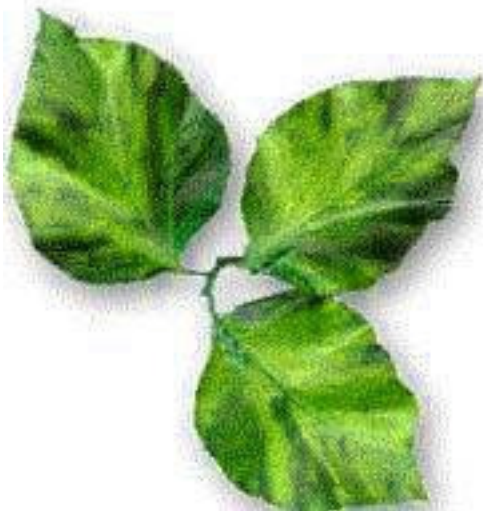
杂化轨道与分子空间构型

杂化轨道	杂化轨道数目	键角	分子几何构型	实例
sp	2	180°	直线形	$\text{BeCl}_2, \text{CO}_2$
sp ²	3	120°	平面三角形	$\text{BF}_3, \text{AlCl}_3$
sp ³	4	109.5°	四面体	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$
sp ³ d	5	$90^\circ, 120^\circ$	三角双锥	PCl_5
sp ³ d ²	6	90°	八面体	$\text{SF}_6, \text{SiF}_6^{2-}$

§ 2.4 分子轨道理论

× 2.4.1 分子轨道和能级

× 2.4.2 分子轨道理论的应用



2.4.1 分子轨道和能级

1. 分子中的电子在分子轨道中运动，其运动状态用 ψ 表示， ψ 称为分子轨道。
2. 分子轨道是由原子轨道线性组合而成。

$$\psi_{\text{I}} = c_1\psi_{\text{a}} + c_2\psi_{\text{b}}$$

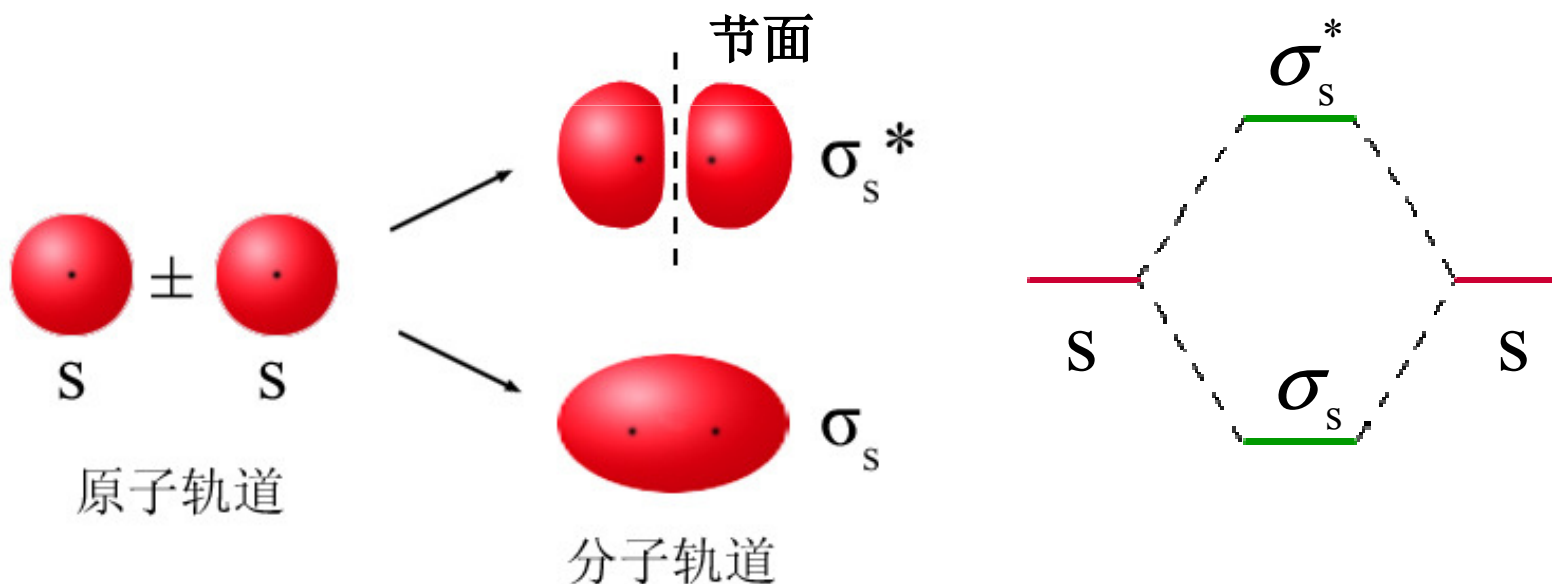
$$\psi_{\text{II}} = c_1\psi_{\text{a}} - c_2\psi_{\text{b}}$$

$\psi_{\text{a}}, \psi_{\text{b}}$ —原子轨道，

c_1, c_2 —系数

3. 原子轨道组合方式不同，将分子轨道分为 σ 轨道与 π 轨道。

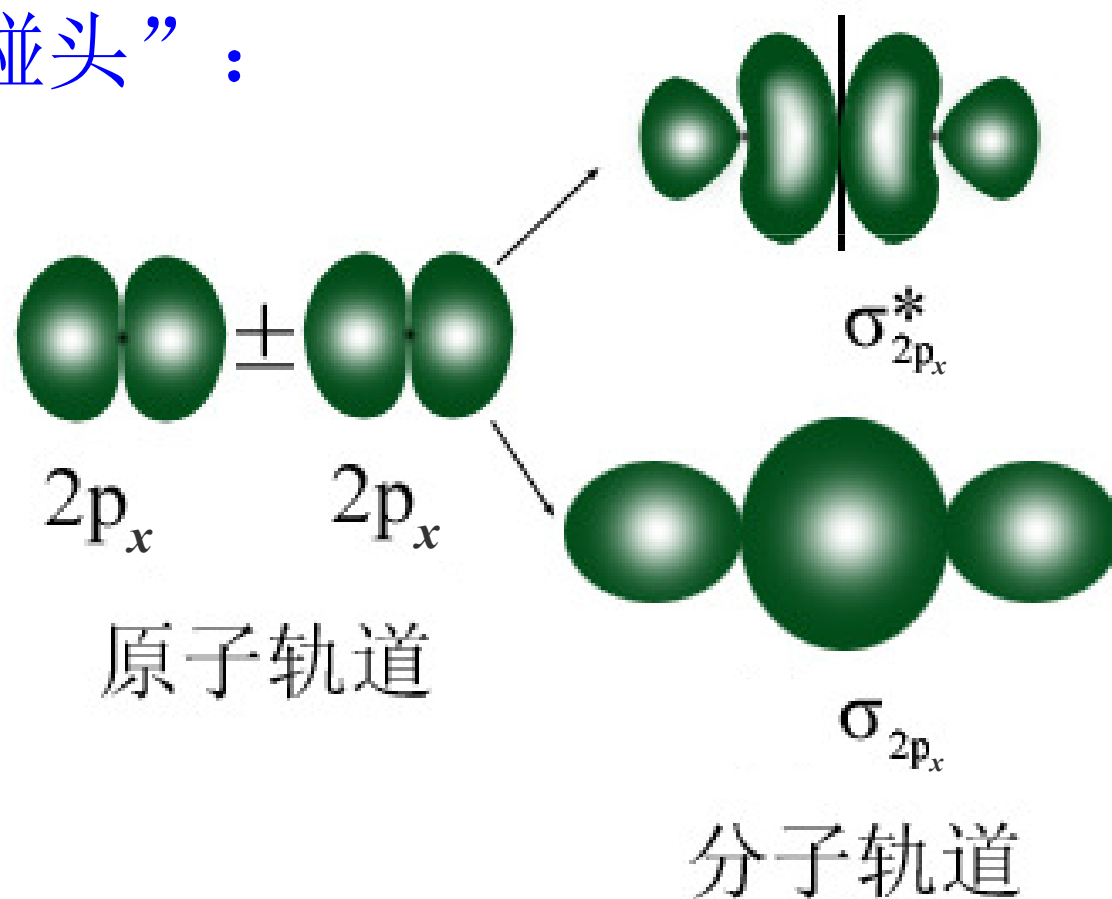
➤ s轨道与s轨道线性组合成 σ_s 和 σ_s^*



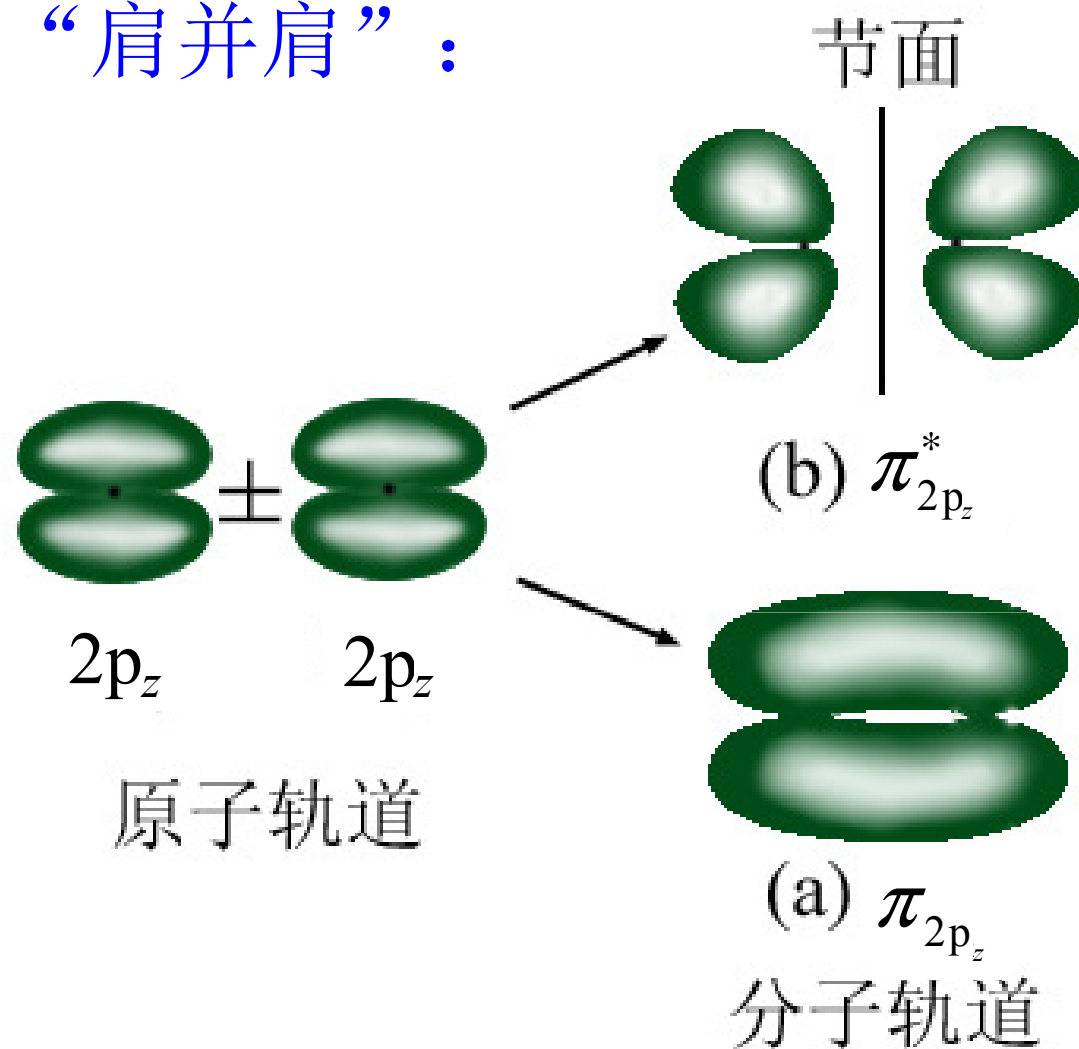
➤ p轨道与p轨道的线性组合

两种方式：“头碰头”和“肩并肩”。

“头碰头”：



“肩并肩”：



π 分子轨道有通过键轴的节面。

4. 原子轨道线性组合遵循三原则：

- 能量相近
- 对称性匹配
- 轨道最大重叠

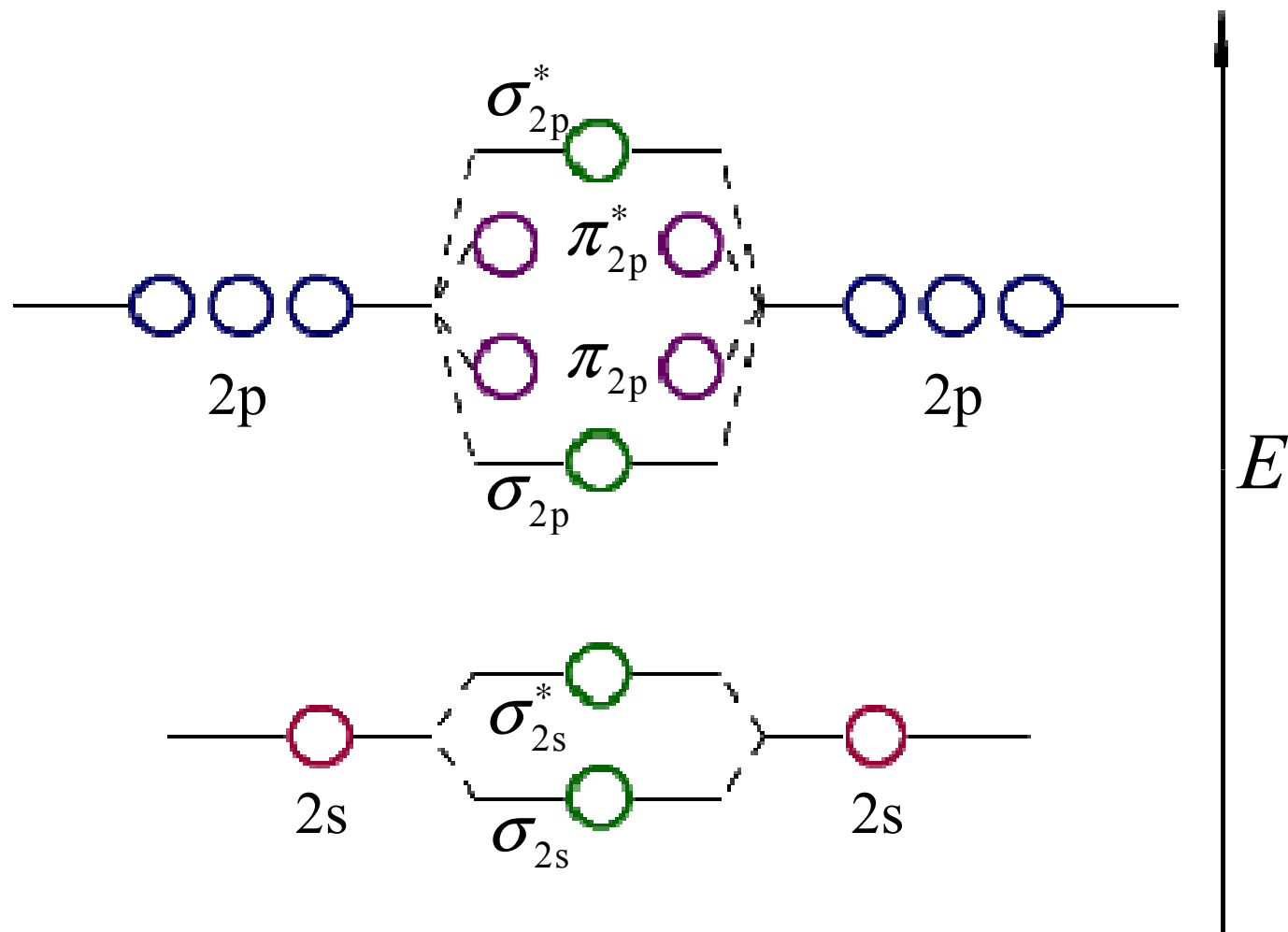
5. 电子在分子轨道中填充的原则：

- 最低能量原理
- Pauli不相容原理
- Hund 规则

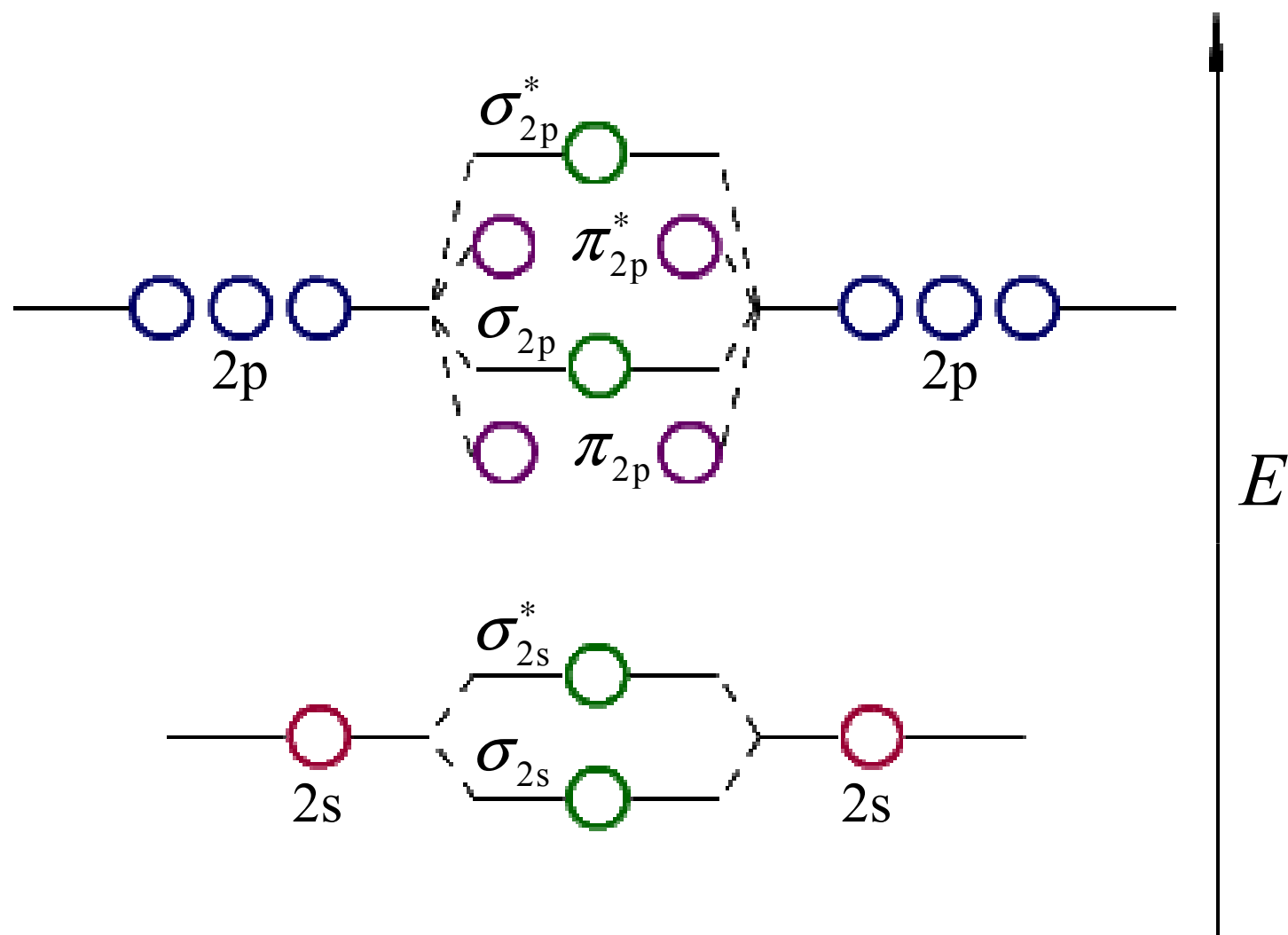
2.4.2 分子轨道理论的应用

利用分子轨道理论，可以描述分子结构，判断分子稳定性以及预测分子磁性。

同核双原子分子轨道能级图



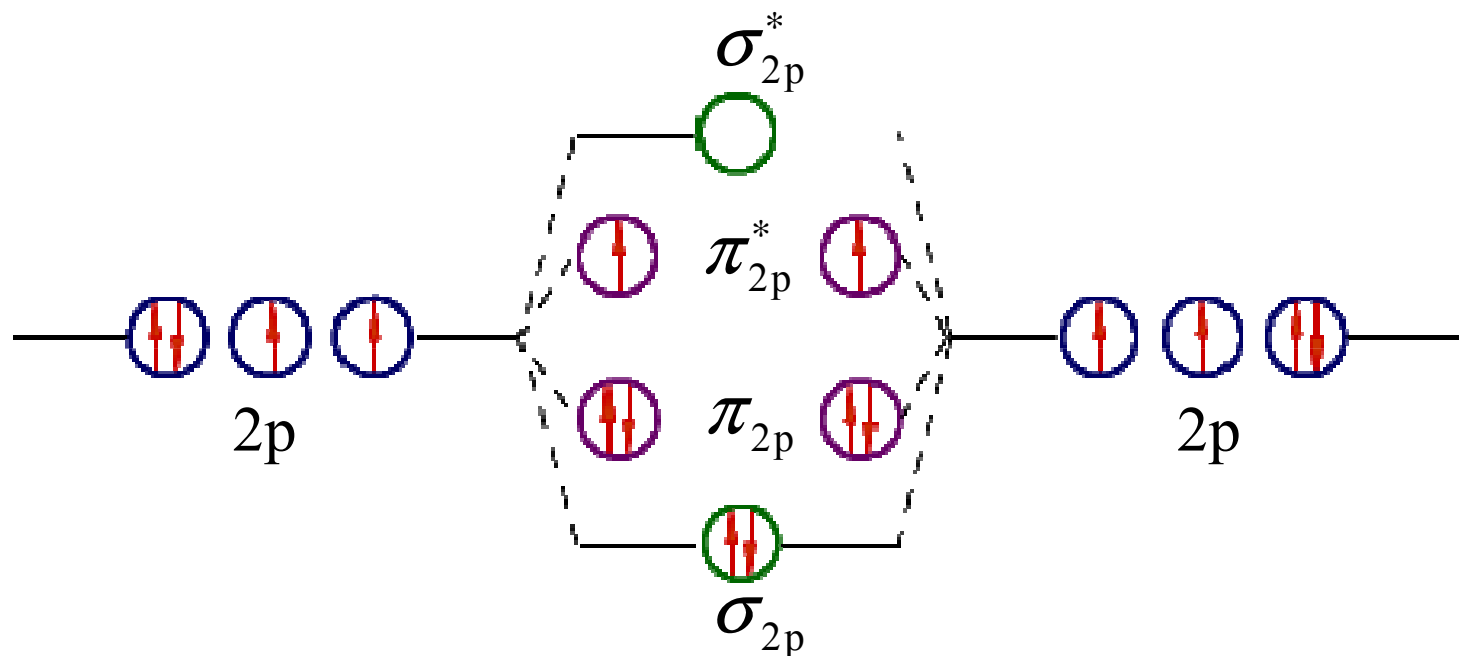
适合 O_2 , F_2



适合 N_2 , C_2 , B_2

$$\text{O}_2 \left[(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2 \right]$$

$$\text{或} \left[KK (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u^*)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2 \right]$$



:O:::O: 有两个三电子 π 键，具有顺磁性。

$$\text{键级} = \frac{1}{2} (\text{成键轨道中的电子数} - \text{反键轨道中的电子数})$$

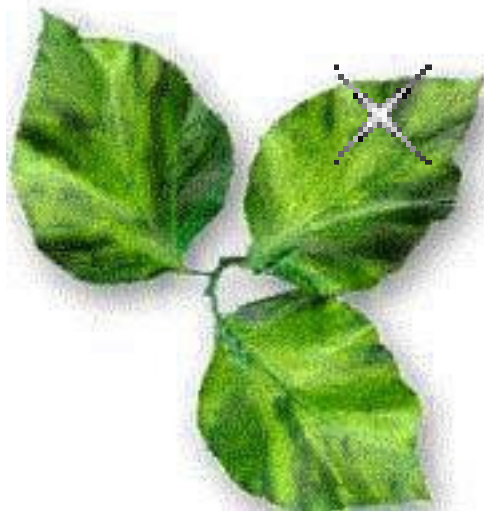
$$\text{O}_2 \text{分子键级} = 1/2 (6 - 2) = 2$$

§ 2.5 分子间作用力

× 2.5.1 分子的偶极矩和极化率

× 2.5.2 分子间作用力

× 2.5.3 氢键



2.5.1 分子的偶极矩和极化率

1.分子的偶极矩(μ): 用于定量地表示极性分子的极性大小。

$$\mu = q \cdot d$$

式中 q 为分子电荷中心上的电量, d 为正、负电荷中心间的距离。

极性分子

非极性分子

$$\mu \neq 0$$

$$\mu = 0$$

双原子分子:

异核: HX

同核: H_2 N_2 O_2

多原子分子:

O_3 (V字形)

S_8 , P_4

NH_3

BF_3 , CH_4 , CO_2

分子的偶极矩 μ ($\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)

分子式	偶极矩	分子式	偶极矩
H ₂	0	SO ₂	5.33
N ₂	0	H ₂ O	6.17
CO ₂	0	NH ₃	4.90
CS ₂	0	HCN	9.85
CH ₄	0	HF	6.37
CO	0.40	HCl	3.57
CHCl ₃	3.50	HBr	2.67
H ₂ S	3.67	HI	1.40

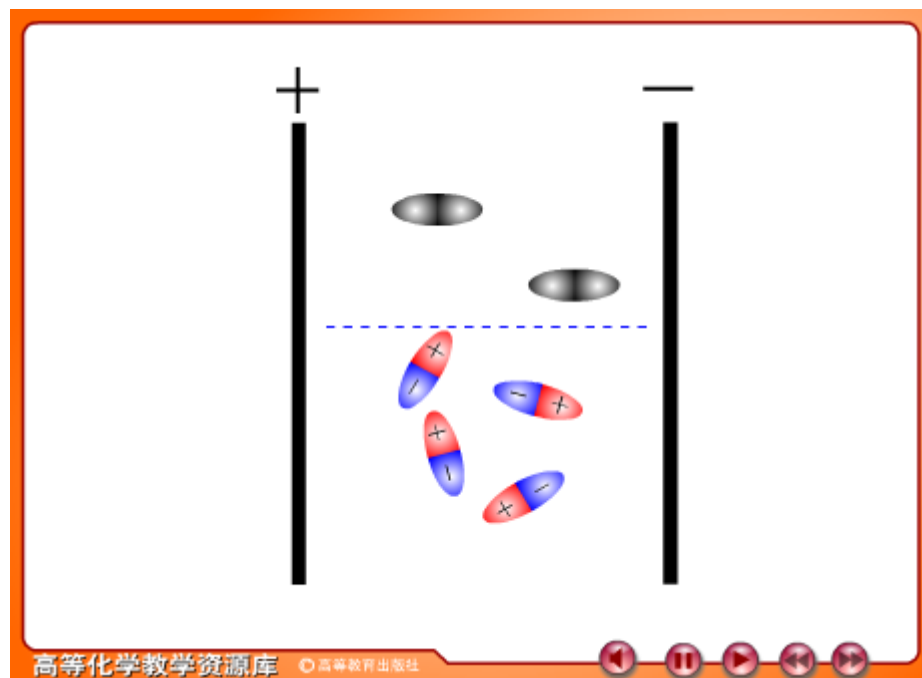
2.分子的极化率:

用于定量地表示分子的变形性大小。分子的变形性大小指的是正电中心与负电中心发生位移(由重合变不重合, 由偶极长度小变偶极长度大)。

影响分子变形性大小的因素:

外因: 外加电场愈强, 分子变形愈厉害;

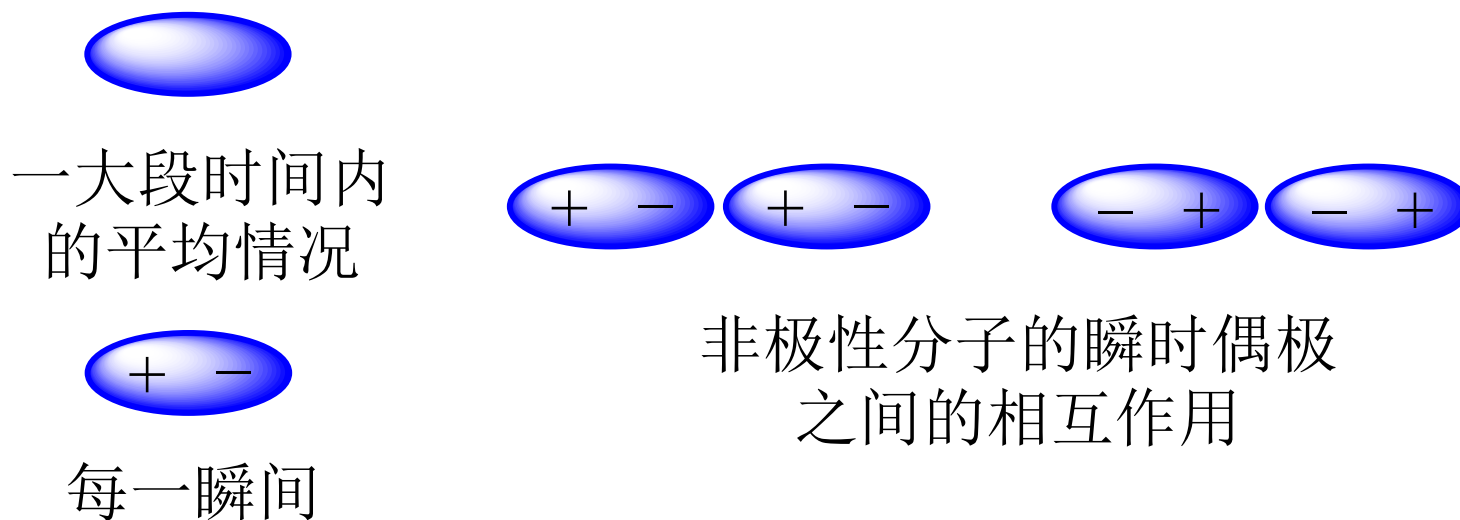
内因: 分子愈大, 分子变形愈厉害。



2.5.2 分子间作用力

分子间具有吸引作用的根本原因：任何分子都有正、负电中心；任何分子都有变形的性能。

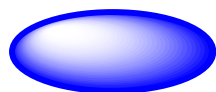
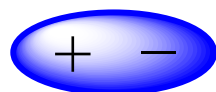
1. 色散作用：



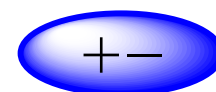
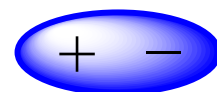
色散力与分子极化率有关。 α 大, 色散力大。

2.诱导作用:

由于诱导偶极而产生的分子间相互作用。



分子离得较远



分子靠近时

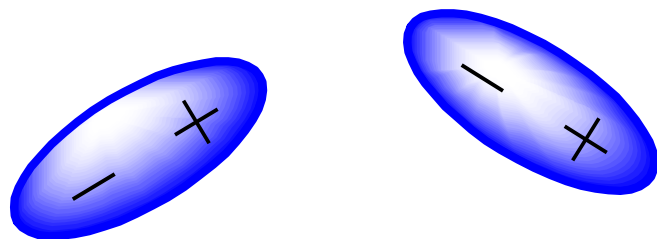
决定诱导作用强弱的因素:

- 极性分子的偶极矩:
 μ 愈大, 诱导作用愈强。
- 非极性分子的极化率:
 α 愈大, 诱导作用愈强。

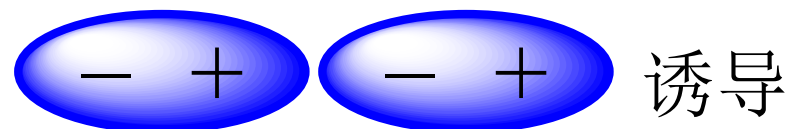
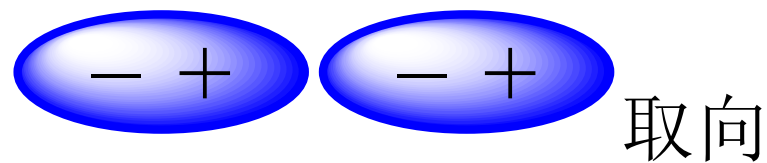
3.取向作用:

两个固有偶极间存在的同极相斥、异极相吸的定向作用称为取向作用。

两个极性分子相互靠近时，由于同极相斥、异极相吸，分子发生转动，并按异极相邻状态取向，分子进一步相互靠近。



分子离得较远



分子间力是三种吸引力的总称，其大小一般为几 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比化学键小 1—2 个数量级。

分子间的吸引作用($\times 10^{-22} \text{ J}$)

分子	取向能	诱导能	色散能	总和
He	0	0	0.05	0.05
Ar	0	0	2.9	2.9
Xe	0	0	18	18
CO	0.00021	0.0037	4.6	4.6
CCl ₄	0	0	116	116
HCl	1.2	0.36	7.8	9.4
HBr	0.39	0.28	15	16
HI	0.021	0.10	33	33
H ₂ O	11.9	0.65	2.6	15
NH ₃	5.2	0.63	5.6	11

分子间力的特点：

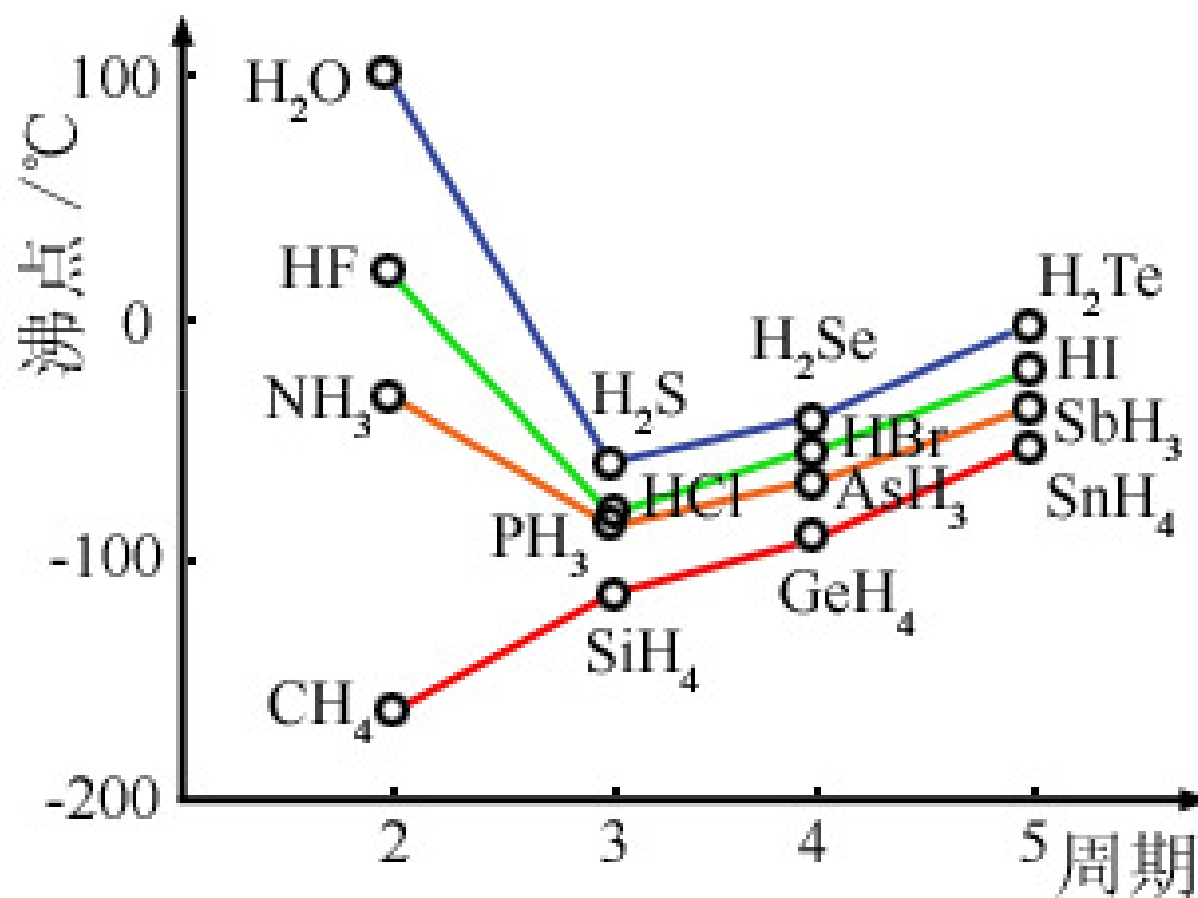
- 不同情况下，分子间力的组成不同。
例如，非极性分子之间只有色散力；极性分子之间有三种力，并以色散力为主。
- 分子间力作用的范围很小 (一般是300—500pm)。
- 分子间作用力较弱，既无方向性又无饱和性。

分子间力的意义：

决定物质的熔、沸点、气化热、熔化热、蒸气压、溶解度及表面张力等物理性质的重要因素。

分子量	小	—————→	大
α	小	—————→	大
色散作用	小	—————→	大
分子间力	小	—————→	大
沸点熔点	低	—————→	高
水中溶解度	小	—————→	大

2.5.3 氢键



	HF	HCl	HBr	HI
沸点/°C	19.9	-85.0	-66.7	-35.4
极化率		小	—————→	大
色散作用		弱	—————→	强
沸点		低	—————→	高


HF为何反常的高？原因——存在氢键。

HF 分子中，共用电子对强烈偏向电负性大的 F 原子一侧。在几乎裸露的 H 原子核与另一个 HF 分子中 F 原子的某一孤对电子之间产生的吸引作用称为氢键。

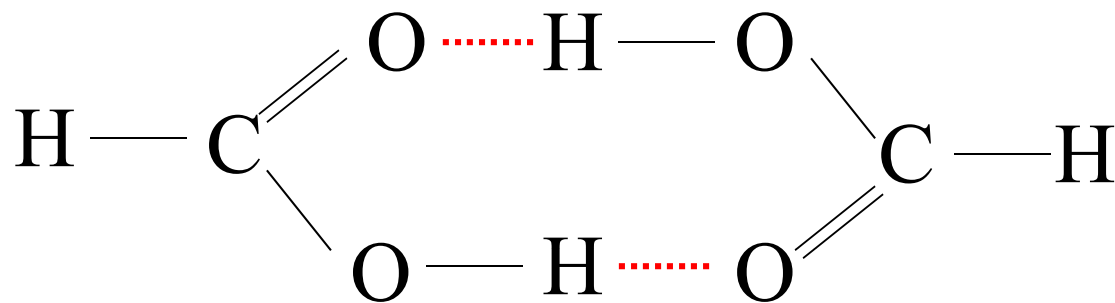
氢键的形成条件：

分子中有H和电负性大、半径小且有孤对电子的元素(F, O, N)形成氢键。

氢键的特点：

- ① 键长特殊： F—H...F 270pm
- ② 键能小 $E(\text{F—H}\overset{\downarrow}{\cdots}\text{F})$ 28kJ·mol⁻¹
- ③ 具有饱和性和方向性

除了HF、H₂O、NH₃有分子间氢键外，在有机羧酸、醇、酚、胺、氨基酸和蛋白质中也有氢键的存在。例如：甲酸靠氢键形成二聚体。



除了分子间氢键外，还有分子内氢键。例如，硝酸的分子内氢键使其熔、沸点较低。

