

# 化学原理

# Chemical Principles

(9)

# 内容回顾

## ➤ 分子轨道理论

分子轨道的概念

分子轨道的形成

电子在分子轨道上排布需要服从：

原子轨道线性组合三个条件：

对称性匹配原则

② 能量近似原则

③ 最大重叠原则

分子轨道组合方式：

① 符号相同成键轨道    ② 符号相反反键轨道

同核双原子分子

s-s原子轨道重叠

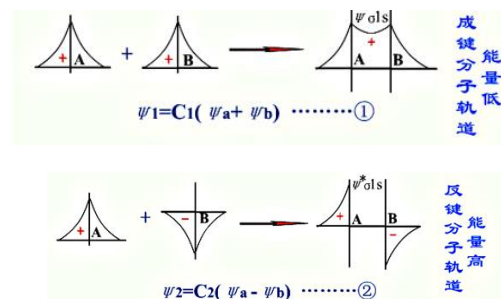
➤ 原子轨道线性组合

➤ 组合前后轨道的数目不变

➤ 保利不相容原理

➤ 能量最低原理

➤ 洪特规则

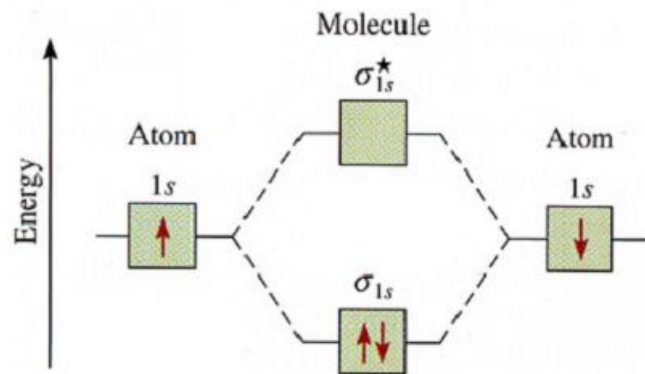


# 内容回顾

## ➤ 分子轨道理论

同核双原子分子s-s原子轨道重叠

同核双原子分子p-p原子轨道重叠



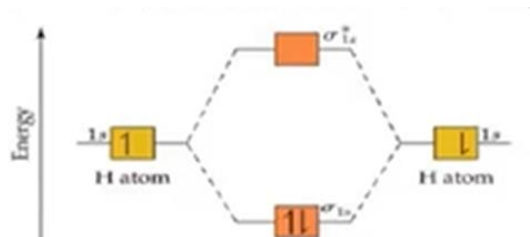
$\sigma_{2px}, \sigma_{2px}^*$

$\pi_{2py}, \pi_{2py}^*$

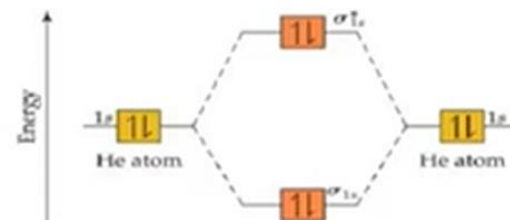
$\pi_{2pz}, \pi_{2pz}^*$

分子轨道能级

第一周期



第二周期  $\text{Li}_2$



第二周期  $\text{O}_2$   $\text{F}_2$   $\text{Ne}_2$

第二周期  $\text{B}_2$   $\text{C}_2$   $\text{N}_2$

HOMO和LUMO加在一起叫前线轨道

**2s-2p相互作用**: 由于2s和2p原子轨道能量比较接近, 因此可以发生相互作用。作用的结果使得 $\sigma_{2s}$ 下降,  $\sigma_{2p}$ 上升

# 内容回顾

## ➤ 分子轨道理论判断分子是否存在和稳定性

键级的概念

$$\text{键级} = \frac{\text{成键电子总数} - \text{反键电子总数}}{2}$$

- 成键轨道中电子数越多，分子越稳定
- 键级 = 0，分子不能稳定存在

## Be<sub>2</sub> 分子的形成



形成分子后总的能量没有降低，因此不能形成稳定分子

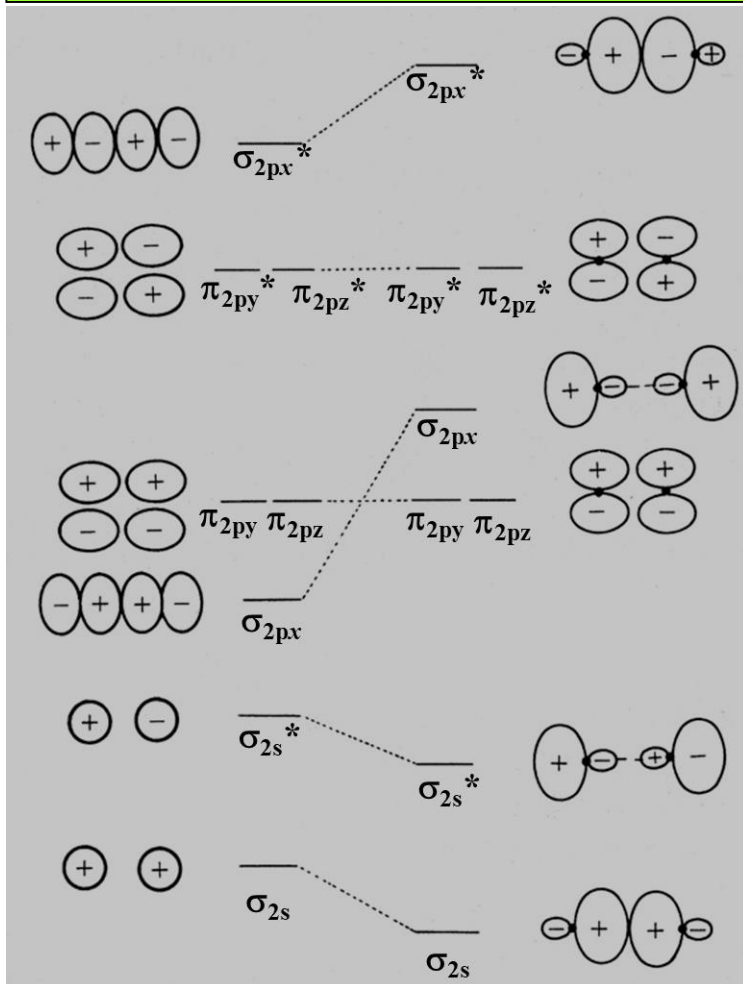
**Be<sub>2</sub> :** 键级 =  $(2 - 2) / 2 = 0$     不能形成稳定分子

# 知识点回顾

## ➤ 同核双原子分子的分子轨道能级排布

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$



**Be<sub>2</sub>** : 键级 =  $(2 - 2) / 2 = 0$  不能形成稳定分子

Be<sub>2</sub>不存在, 但是Be<sub>n</sub>却存在

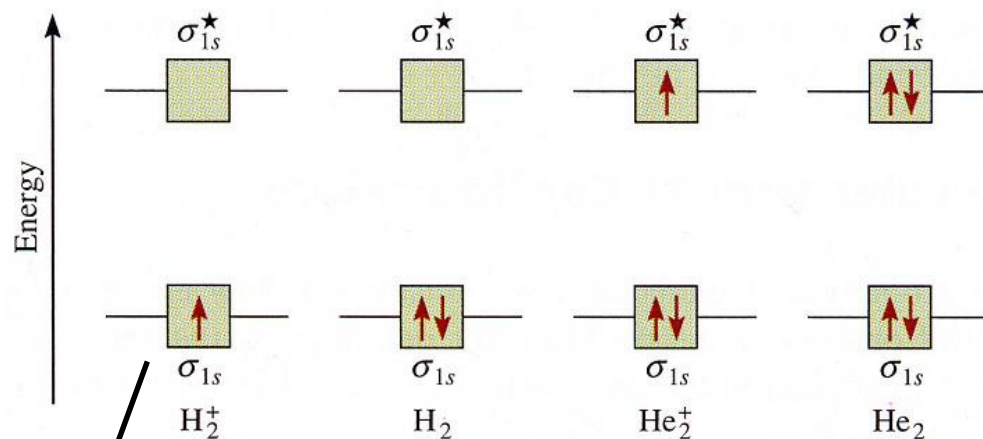
Be的2s满带可与空的2p能带发生2s-2p相互作用, 2s能带与2p能带重叠, 2s电子可以跃迁到2p能带中, 使得整体的键级不等于零。



## (2) 解释或预测分子的磁性

### ① 同核双原子分子的分子轨道电子排布

能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则  
对于氢和氦 (第一周期)



单电子键

对于第二周期元素:

Li、B、C、N、O、F

三电子 $\pi$ 键

**Table 10.5** Properties of Homonuclear Diatomic Molecules of the Second-Period Elements\*

	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	
$\sigma_{2p_x}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
$\sigma_{2p_x}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$
$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	$\sigma_{2p_x}$
$\sigma_{2s}^*$	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	$\sigma_{2s}^*$
$\sigma_{2s}$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	$\sigma_{2s}$
Bond order	1	1	2	3	2	1	
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142	
Bond energy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	

前线轨道

**HOMO:** 分子中最高占有分子轨道  
**LUMO:** 分子中最低未占据分子轨道



对于第二周期元素:

Li、B、C、N、O、F

三电子 $\pi$ 键

**Table 10.5** Properties of Homonuclear Diatomic Molecules of the Second-Period Elements\*

	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	
$\sigma_{2p_x}^*$							$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$							$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
$\sigma_{2p_x}$							$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$
$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$							$\sigma_{2p_x}$
$\sigma_{2s}^*$							$\sigma_{2s}^*$
$\sigma_{2s}$							$\sigma_{2s}$
Bond order	1	1	2	3	2	1	
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142	
Bond energy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Magnetic properties	Diamagnetic		Diamagnetic		Paramagnetic	Diamagnetic	

前线轨道

**HOMO:** 分子中最高占有分子轨道  
**LUMO:** 分子中最低未占据分子轨道

例题：写出 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$ 的分子轨道电子排布式，计算其键级，比较其稳定性强弱，并说明其磁性。

$\text{O}_2^+$ ：电子数15



键级=2.5

磁性：顺磁性

$\text{O}_2$ ：电子数16



键级=2

磁性：顺磁性

$\text{O}_2^-$ : 电子数17



键级=1.5

磁性: 顺磁性

$\text{O}_2^{2-}$ : 电子数18

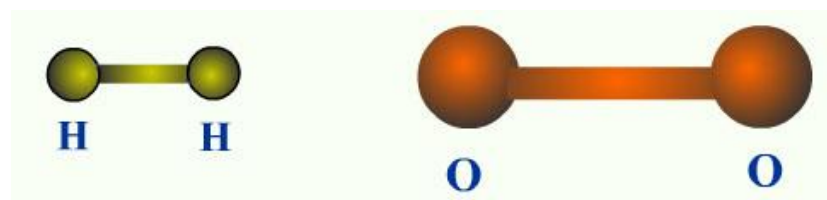


键级=1

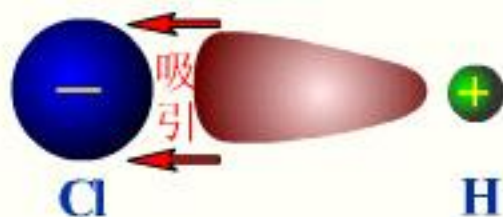
磁性: 反磁性

# 键的极性

**非极性共价键：**同种原子间形成的共价键，原子双方吸引电子的能力相同(电负性相同)，电子对恰好在键的中央出现的几率最大。



**极性共价键：**不同种原子间形成的共价键，不同原子吸引电子的能力不同(电负性不同)，电子对偏向电负性较大的原子一边。在键的两端出现了电的正极和负极。



键的极性可以由成键原子的电负性大小判断：

电负性相等：非极性共价键

电负性相差不大：极性共价键

电负性相差很大：离子键

离子键  $\longrightarrow$  极性共价键  $\longrightarrow$  非极性共价键

电负性差值逐渐减小



离子键理论和共价键理论并不是彼此完全无关的，而是各自描述了价键的一个方面，它们彼此是相互补充的。

例题：指出下列分子或离子的几何构型、键角、中心原子的杂化轨道，并估计分子中键的极性。

(1)  $\text{KrF}_2$  (2)  $\text{BF}_4^-$  (3)  $\text{SO}_3$  (4)  $\text{XeF}_4$  (5)  $\text{PCl}_5$  (6)  $\text{SeF}_6$

$\text{KrF}_2$  :  $(8+2-0)/2=5$  直线型  $180^\circ$   $\text{sp}^3\text{d}$  极性

$\text{BF}_4^-$  :  $(3+4+1)/2=4$  正四面体  $109.5^\circ$   $\text{sp}^3$  极性

$\text{SO}_3$  :  $(6+0-0)/2=3$  正三角形  $120^\circ$   $\text{sp}^2$  极性

$\text{XeF}_4$  :  $(8+4-0)/2=6$  平面四方  $90^\circ$   $\text{sp}^3\text{d}^2$  极性

$\text{PCl}_5$  :  $(5+5-0)/2=5$  三角双锥  $90^\circ, 120^\circ$   $\text{sp}^3\text{d}$  极性

$\text{SeF}_6$  :  $(6+6-0)/2=6$  正八面体  $90^\circ$   $\text{sp}^3\text{d}^2$  极性

# 晶体

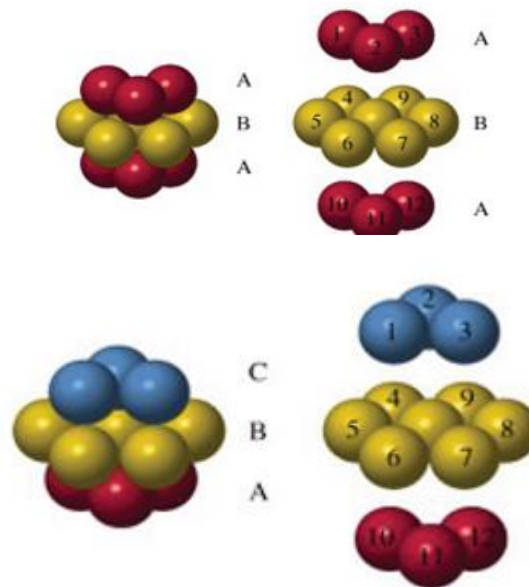
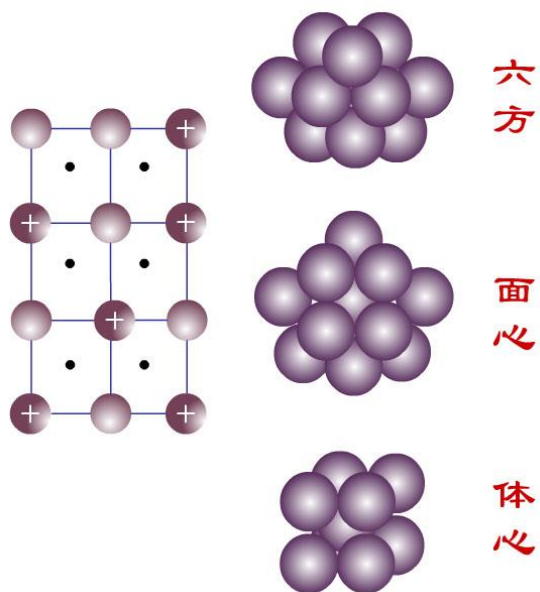




# 八、金属晶体

## 8.1 金属晶体结构

**金属晶体**是由圆球状的金属原子或离子以确定的几何结构紧密堆积而成

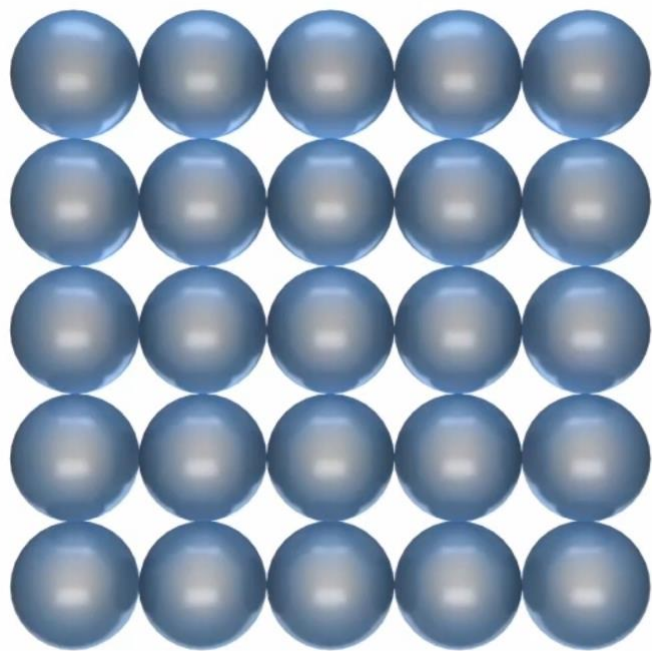


**常见排列方式：**六方**最密**堆积（hcp），面心立方**最密**堆积（ccp）体心立方堆积（bcc）

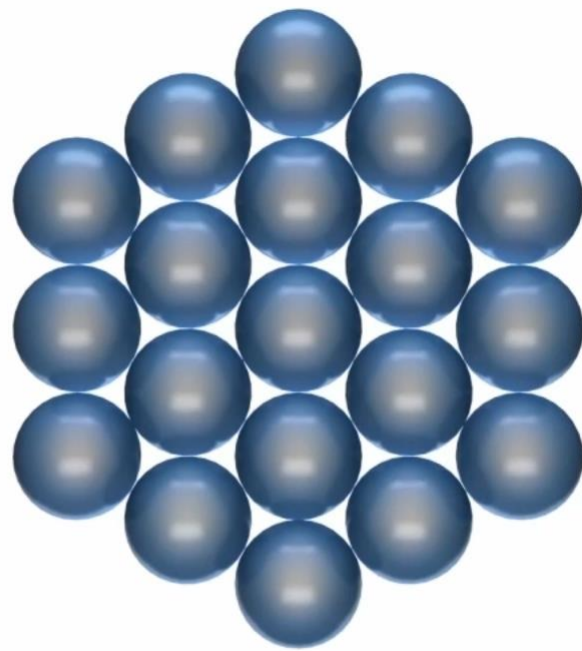


# 八、金属晶体

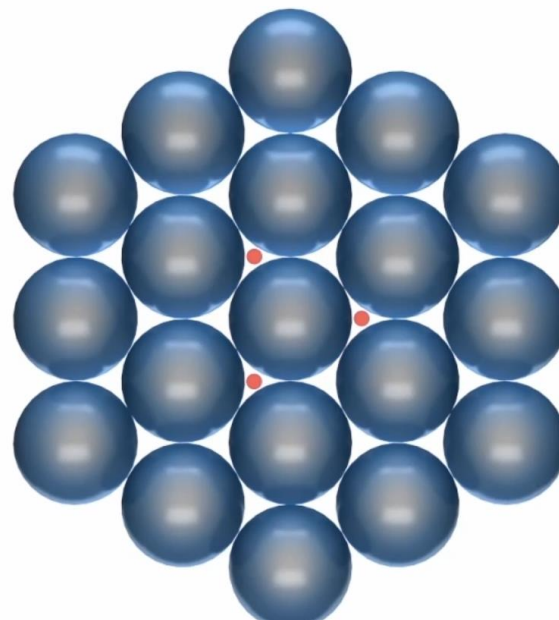
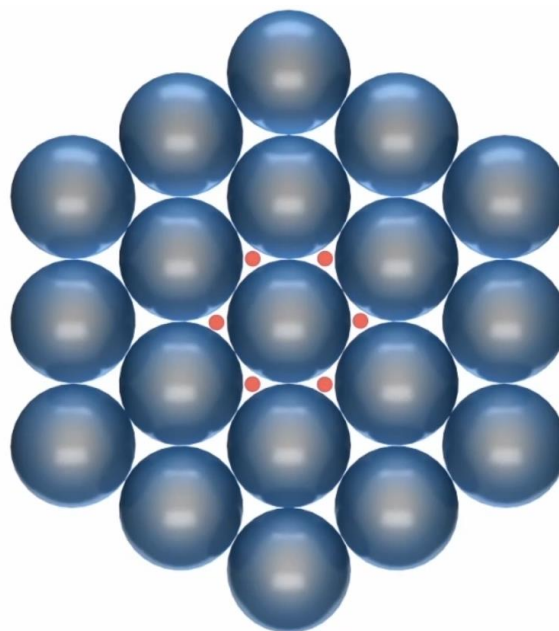
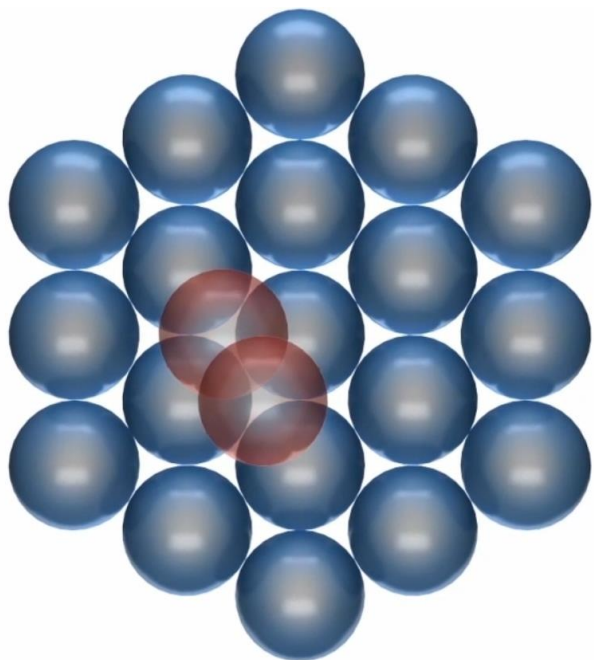
## 8.1 金属晶体结构



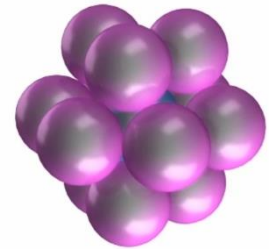
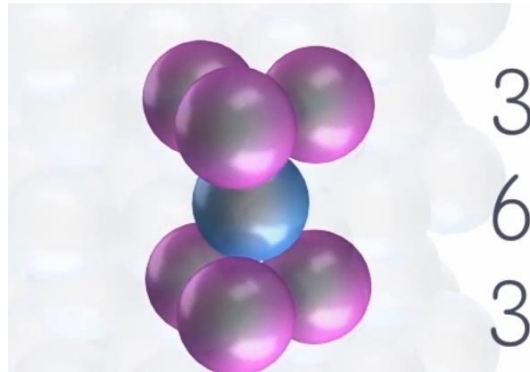
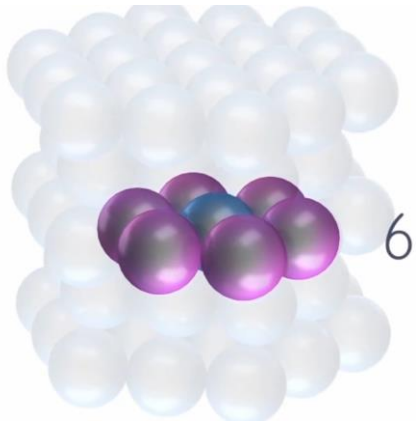
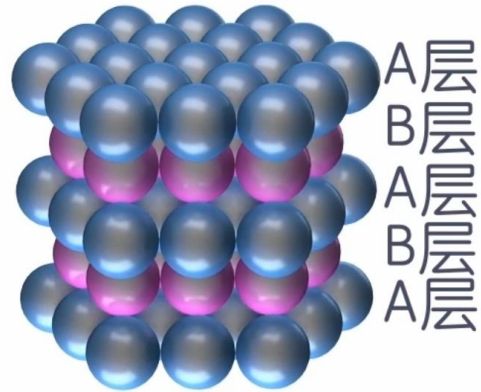
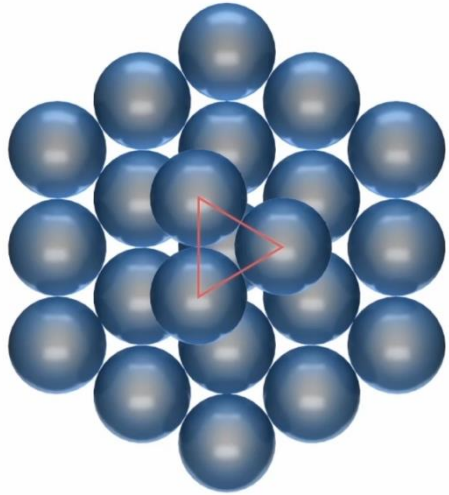
非密置层



密置层



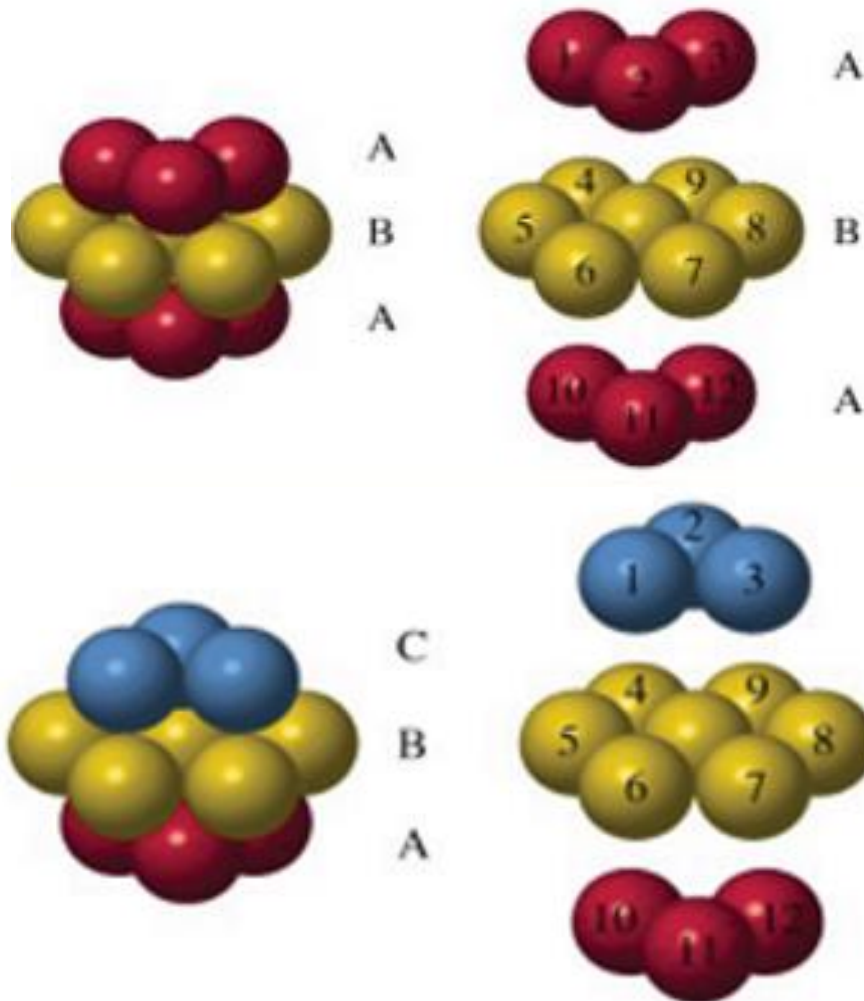
# 六方最密堆积 (hcp)



配位数 =  $3 + 6 + 3 = 12$

同层有六个原子密堆积，上下各三个密堆积

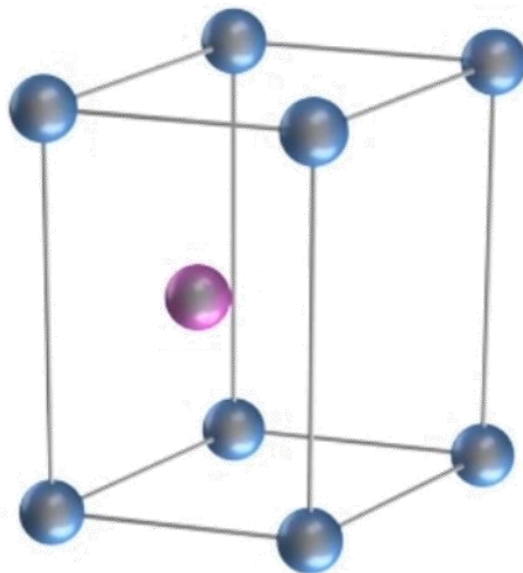
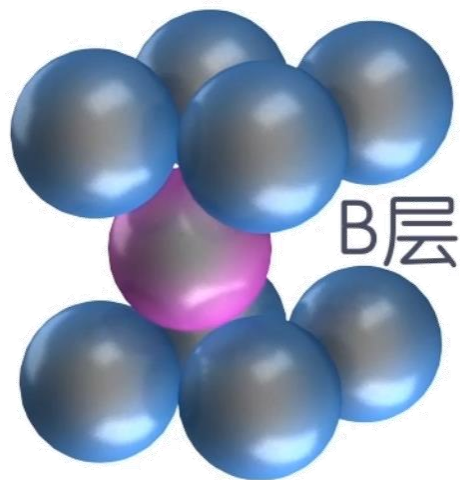
## 六方最密堆积 (hcp)



## 面心立方最密堆积 (ccp)

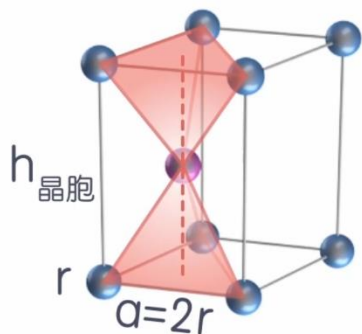


# 六方最密堆积 晶胞 (hcp)



顶点8个原子  
内部1个原子

$$\text{晶胞原子数} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$



底面面积  $S = a^2 \sin 60^\circ$

高  $h_{\text{晶胞}} = 2h_{\text{边为}a\text{的正四面体}}$

$$= \frac{2\sqrt{6}}{3}a$$

$$= \frac{2\sqrt{6}}{3} \cdot 2r$$

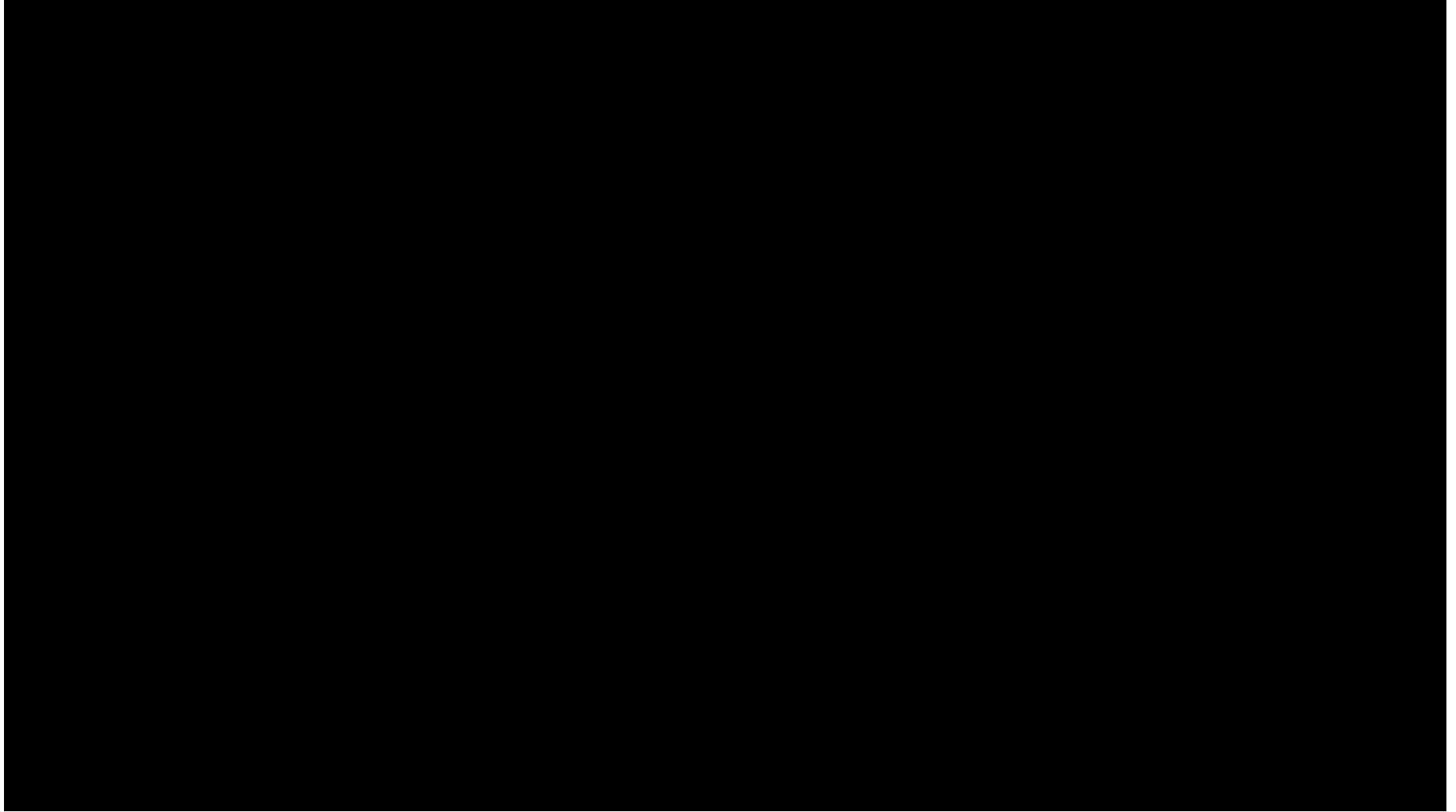
$$V_{\text{球}} = 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$V_{\text{晶胞}} = S \cdot h$$

$$= (2r)^2 \sin 60^\circ \cdot \frac{2\sqrt{6}}{3} \cdot 2r$$

$$\frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} \times 100\%$$

# University of Toronto



1 1A	2 2A																18 8A
Li	Be																
Na	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9	10	11 1B	12 2B	Al					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb				

Hexagonal  
close-packed

Face-centered  
cubic

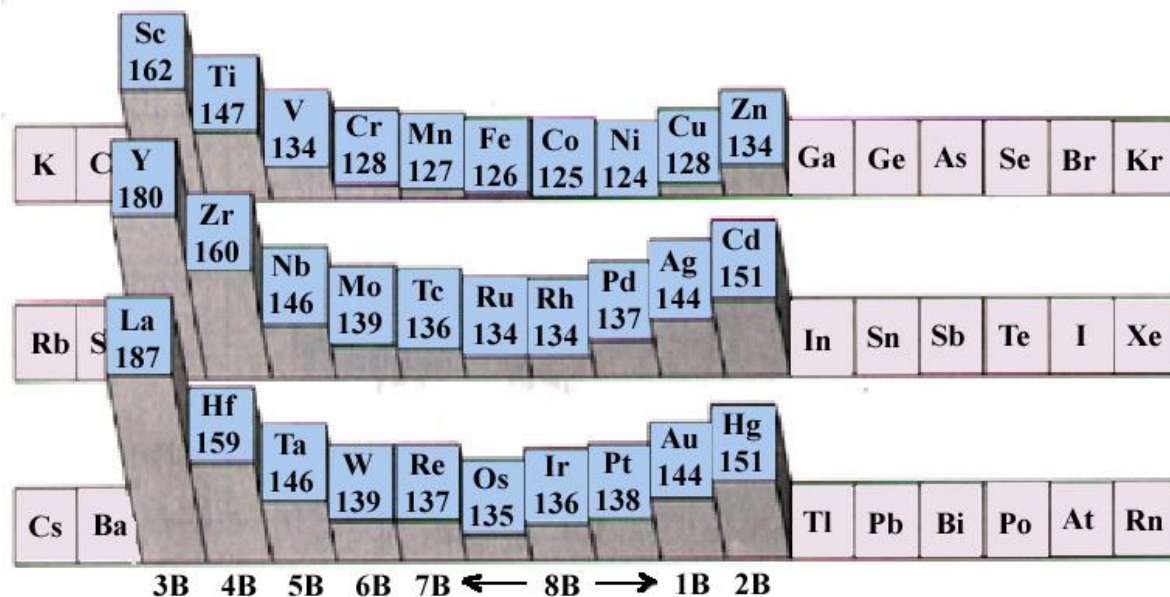
Body-centered  
cubic

Other structures  
(see caption)

金属晶体结构的经验性的规律：

价层s和p电子较少——bcc，如碱金属  
 价层s和p电子居中——hcp，如Be，Mg  
 价层s和p电子较多——ccp，如Al，Pb

# • d区金属元素的原子半径



同周期元素比较，从左到右，原子或离子半径一般变小，但变化幅度很小，还出现个别反常现象

同族元素比较，第五、六周期元素的原子或离子半径极为相近 (镧系收缩的结果)。

所以第五和第六周期的同副族元素及其化合物，性质相似，结构相似，以致给分离工作带来了困难。



# • d区金属元素的物理性质

## a. 熔点、沸点高

熔点最高的单质：

钨(W)  $3683 \pm 20^\circ\text{C}$

A periodic table with d-block elements (groups 3-10) highlighted in blue. The groups are labeled at the bottom: 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, ← 8B →, 1B, 2B. The elements shown in blue are: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, La, and Hg.

## b. 硬度大

硬度最大的金属：铬(Cr) 摩氏 9.0

## c. 密度大

密度最大的单质：

锇(Os)  $22.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

A periodic table with d-block elements (groups 3-10) highlighted in blue. The groups are labeled at the bottom: 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, ← 8B →, 1B, 2B. The elements shown in blue are: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Hg.

## d. 导电性，导热性，延展性好

- 金属的**多晶现象**：在不同外界条件下（如温度、压力），金属可能具有不同的晶体结构。

室温下

906 °C ~1400 °C

1400 °C ~1535 °C

$\alpha$ -Fe bcc

$\gamma$ -Fe ccp

$\alpha$ -Fe bcc

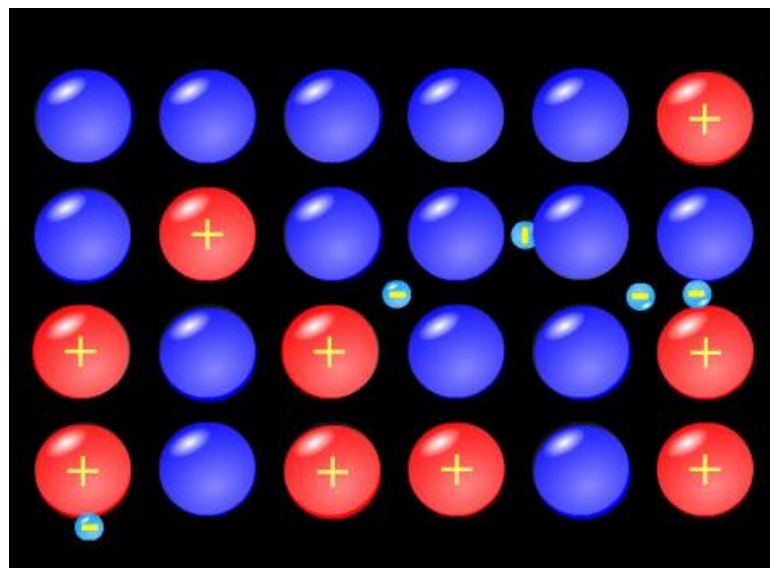
- **金属键没有方向性和饱和性**，粒子尽可能多地与邻近粒子形成紧密堆积，配位数较高

2/3为12，一些为8，极少数为6

- 金属晶体具有高密度、高硬度、高熔沸点、易导热、导电、有金属光泽、机械加工性和延展性好

## 8.2 金属键理论

### (1) 电子海模型



自由电子  
不受某种具有特  
征能量和方向的  
键的束缚

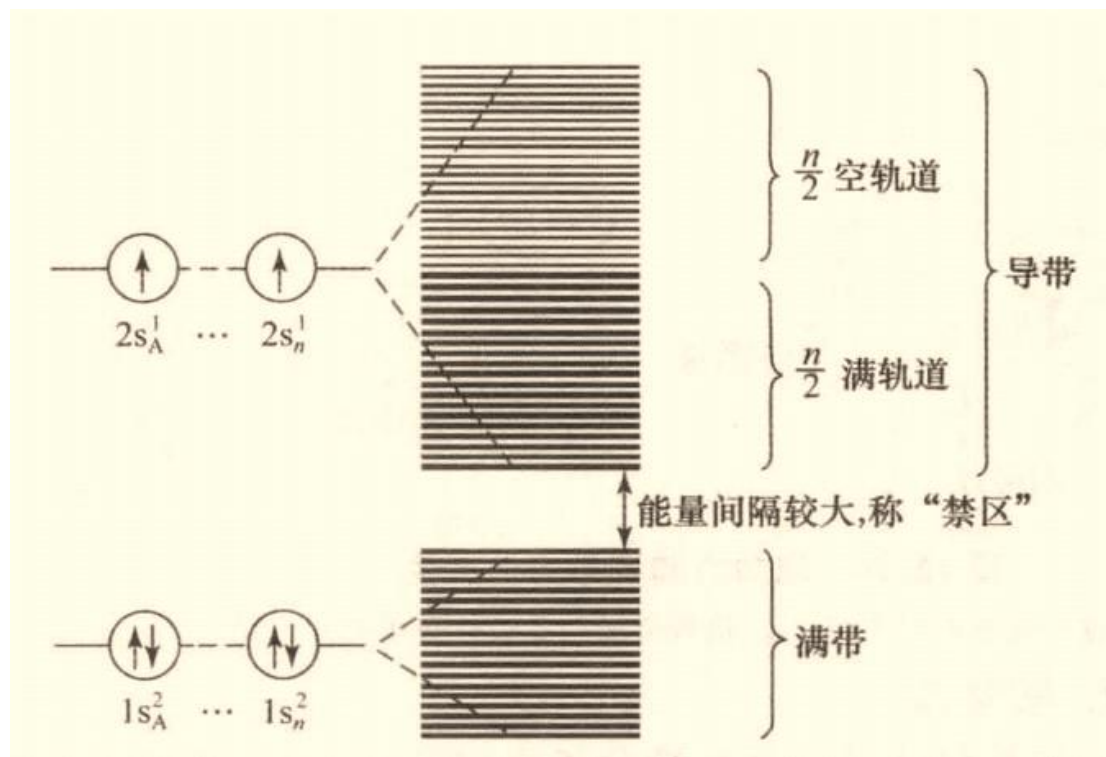
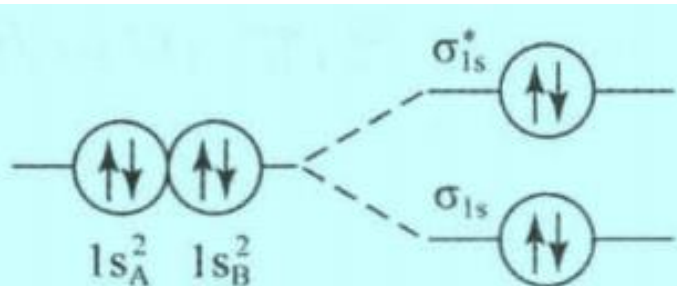
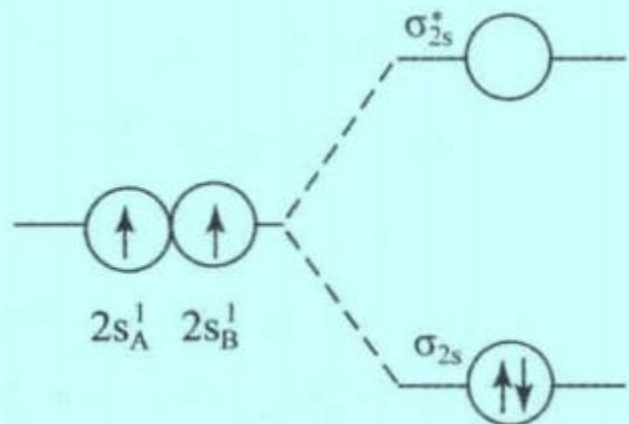
金属中，价电子可以自由地从一个原子跑向另一个原子，价电子为许多原子或离子共有，起到把原子或离子粘在一起的作用，形成**金属键**。金属离子沉浸在电子的海洋之中。

## 电子海模型的成功应用：解释金属的特性

- 高密度：晶体的紧密堆积
- 金属光泽：由电子吸收可见光再发射出来
- 导电性：电子在外电场下的定向流动
- 导热性：金属离子受热振动加快，通过自由电子的运动使热运动扩展开来
- 延展性：由于自由电子的胶合作用，金属正离子容易滑动

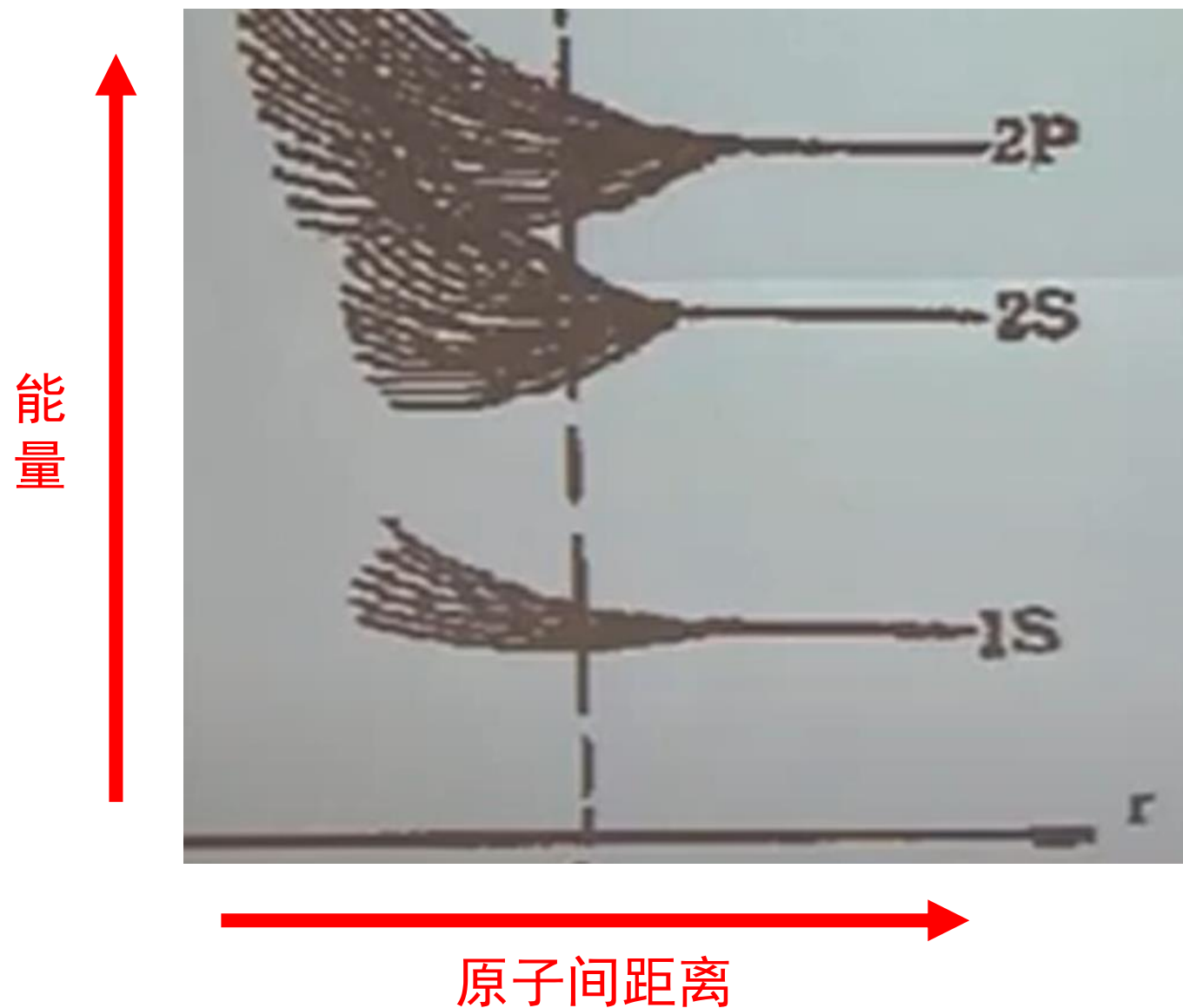
## (2) 能带理论（分子轨道理论在金属键中的应用）

以金属Li为例： $1s^2 2s^1$



$\text{Li}_2$ 分子轨道、到 $\text{Li}_n$ 分子轨道

# Li<sub>2</sub>分子轨道、到Li<sub>n</sub>分子轨道



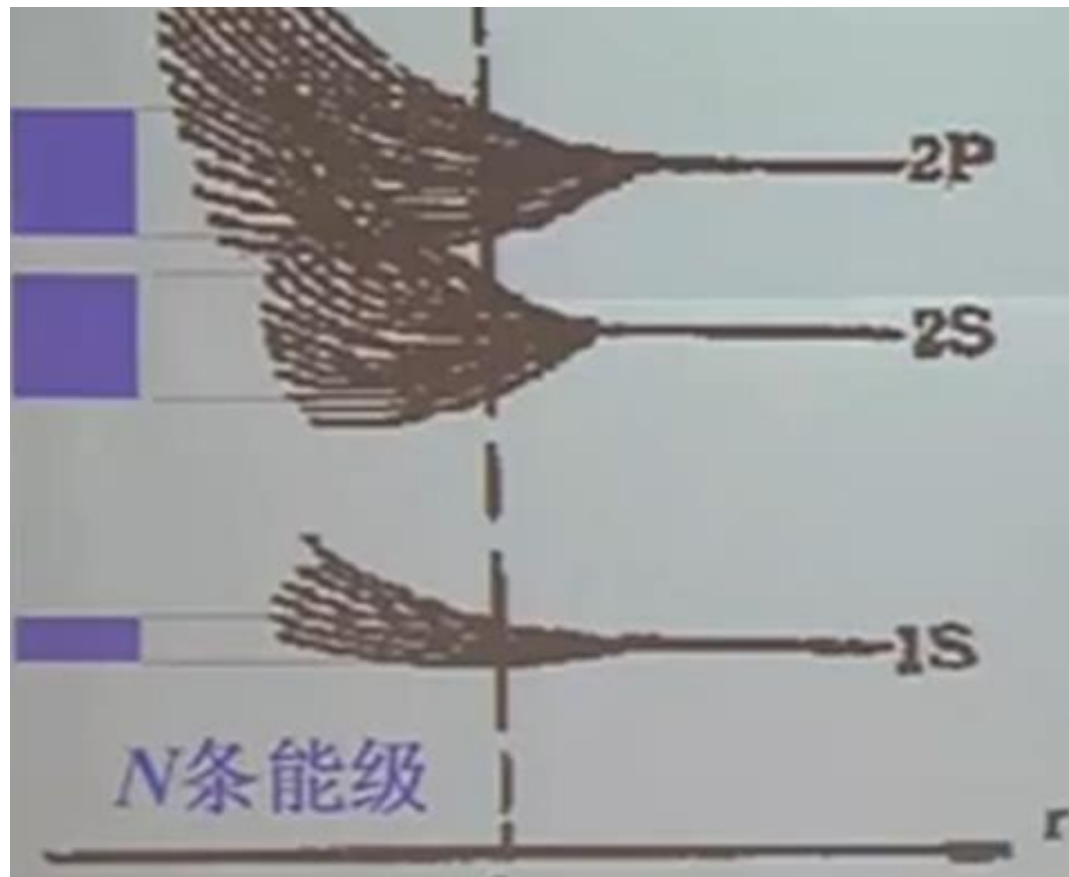
从单个的分子轨道到晶体大分子轨道。各个分子轨道的能量受到原子与原子之间距离的影响

当原子和原子之间的距离很大的时候，没有相互作用。1s, 2s, 2p轨道能级是一条线。当距离减小的时候，由于有相互作用能级线变成了能带。

距离越小，能带越宽



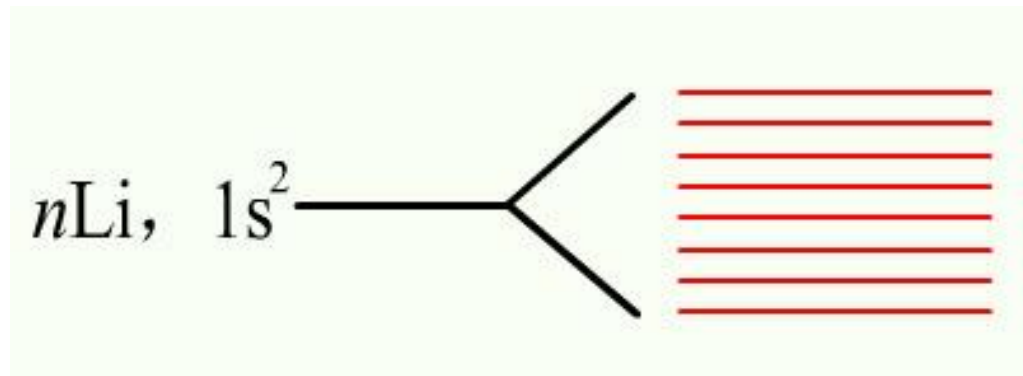
# $\text{Li}_2$ 分子轨道、到 $\text{Li}_n$ 分子轨道



(1) 越是外层电子,能带越宽,  $\Delta E$ 越大

(2) 点阵间距越小,能带越宽,  $\Delta E$ 越大。

在金属Li中， $n$ 个Li的原子轨道组合成 $n$ 个分子轨道，分子轨道间能级差很小，可看成连续能级而形成能带，电子按充填规则填入能带中。

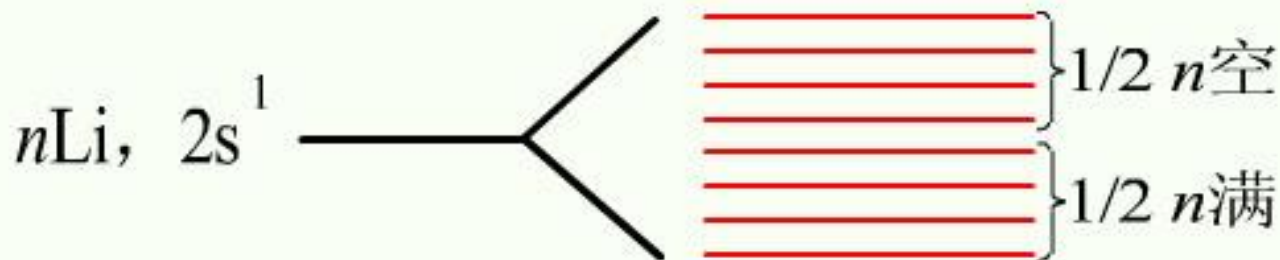


能带  
(连续能级)

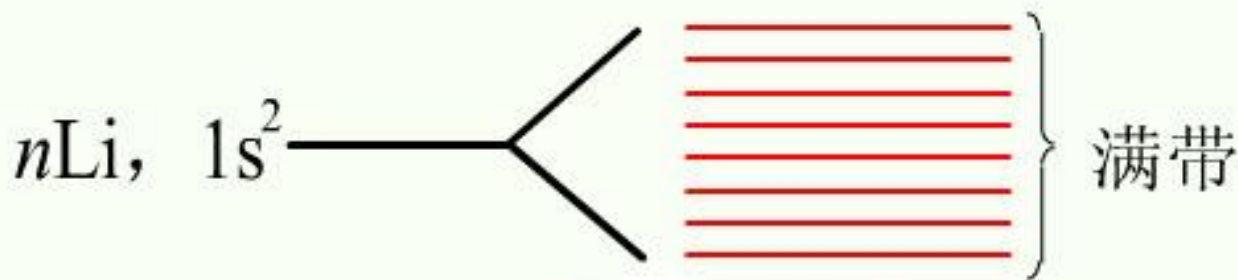
- $n$ 个1s原子轨道组合成 $n$ 个分子轨道，形成1s能带，每个能级充入2个电子，1s能带全充满，称为满带。



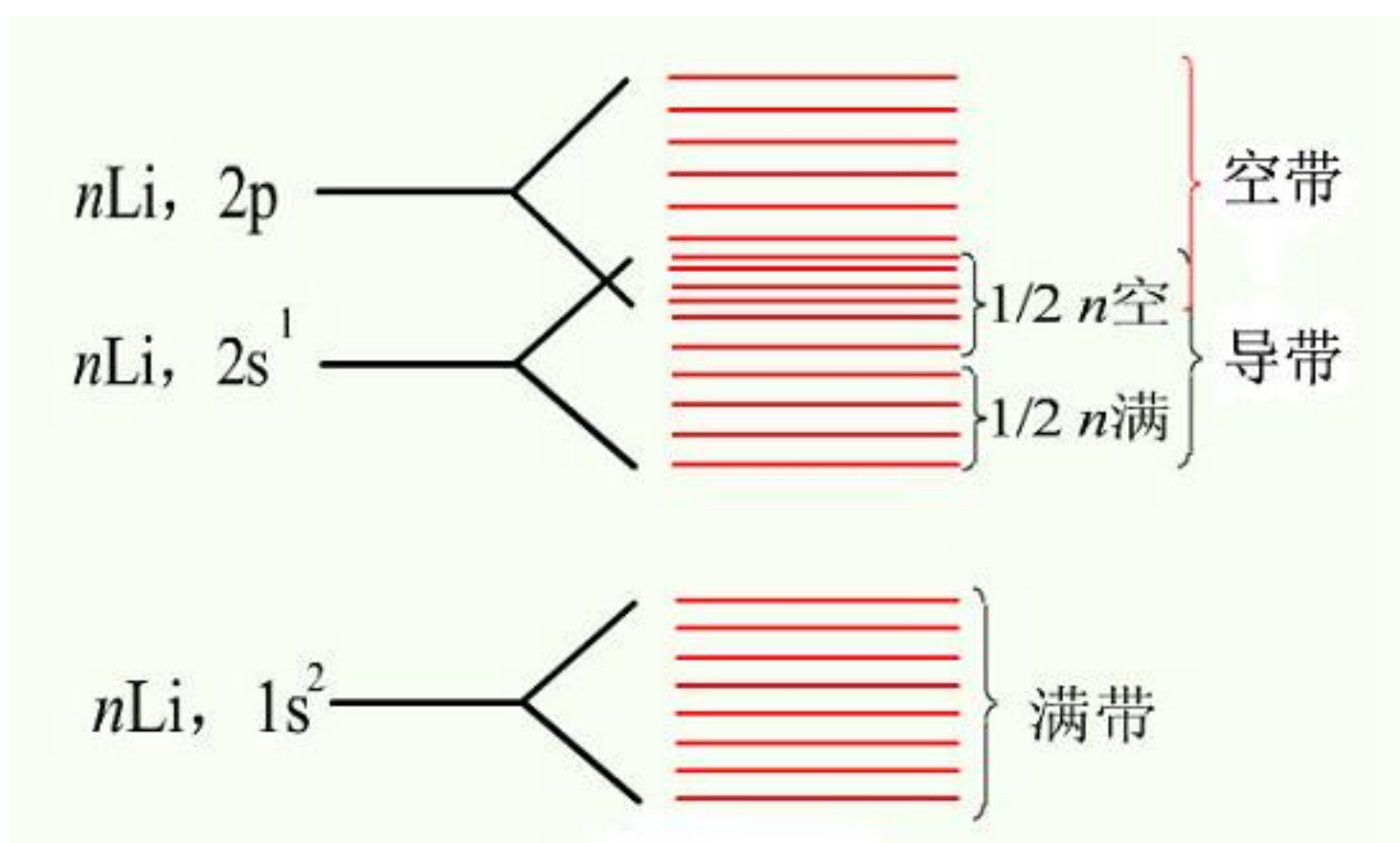
- $n$ 个 $2s$ 原子轨道组合成 $n$ 个分子轨道，形成 $2s$ 能带，电子充填时只能半充满，有一半能级是空的，此能带称为**导带**。



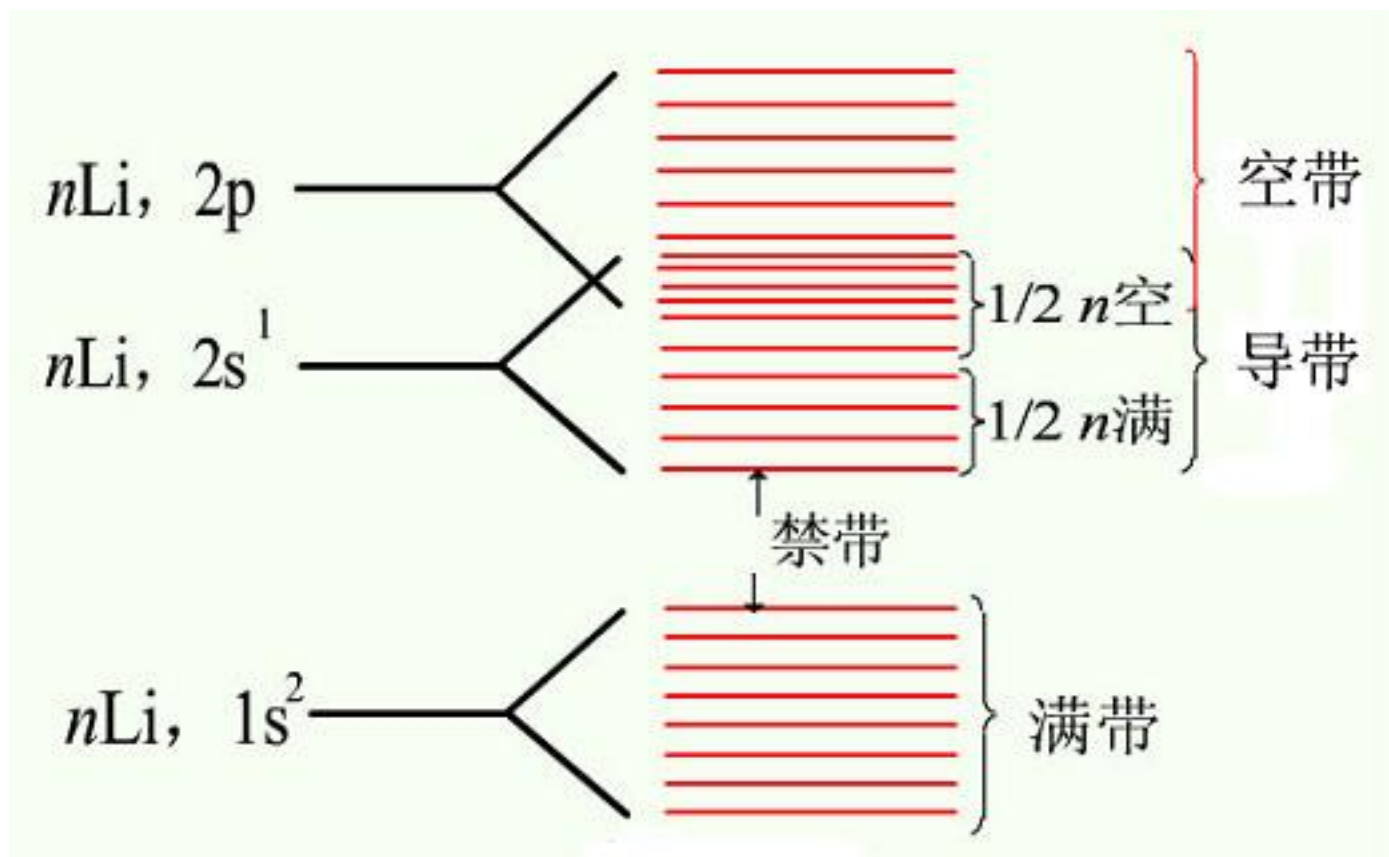
导带



- $n$ 个2p原子轨道组合形成2p能带，2p能带称为空带，2s轨道与2p轨道能级相近，发生2s能带与2p能带的重叠。

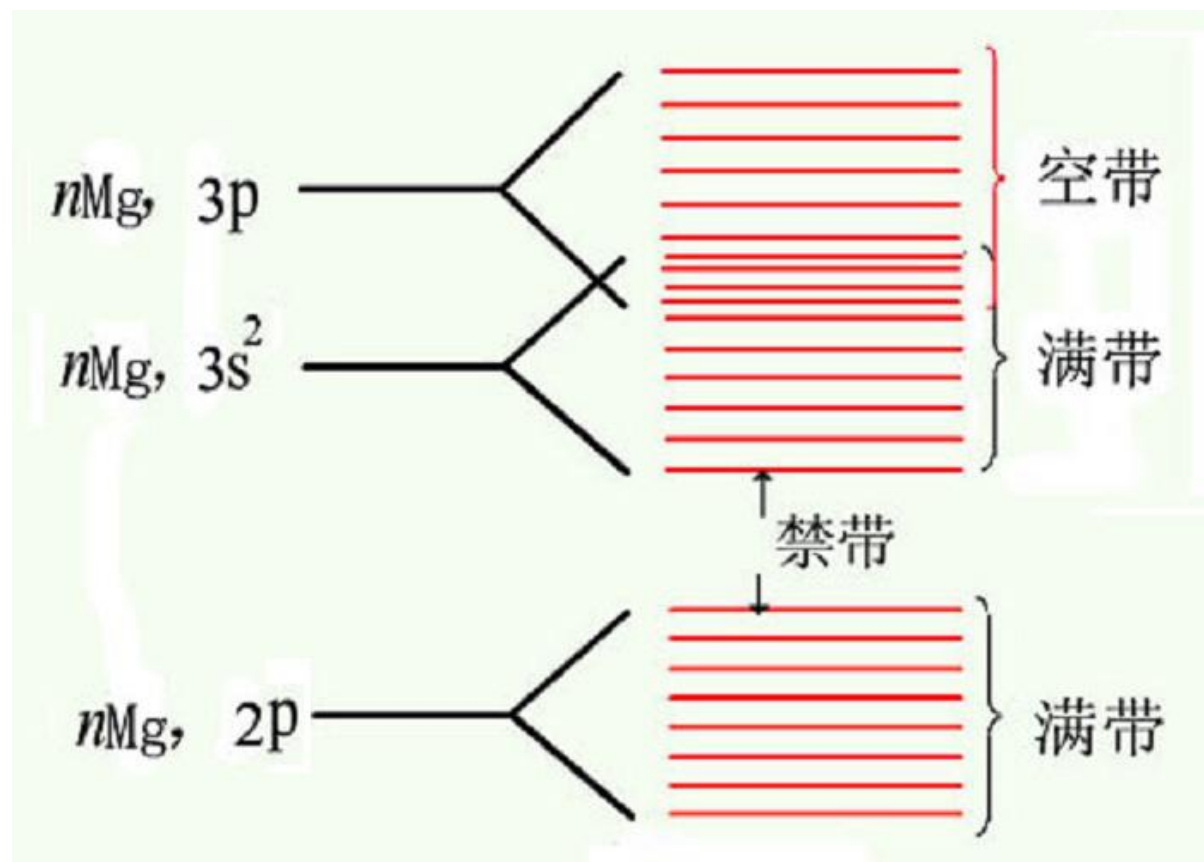


- 能带之间的能量间隔，称为**禁带**，大小称为**禁带宽度**。

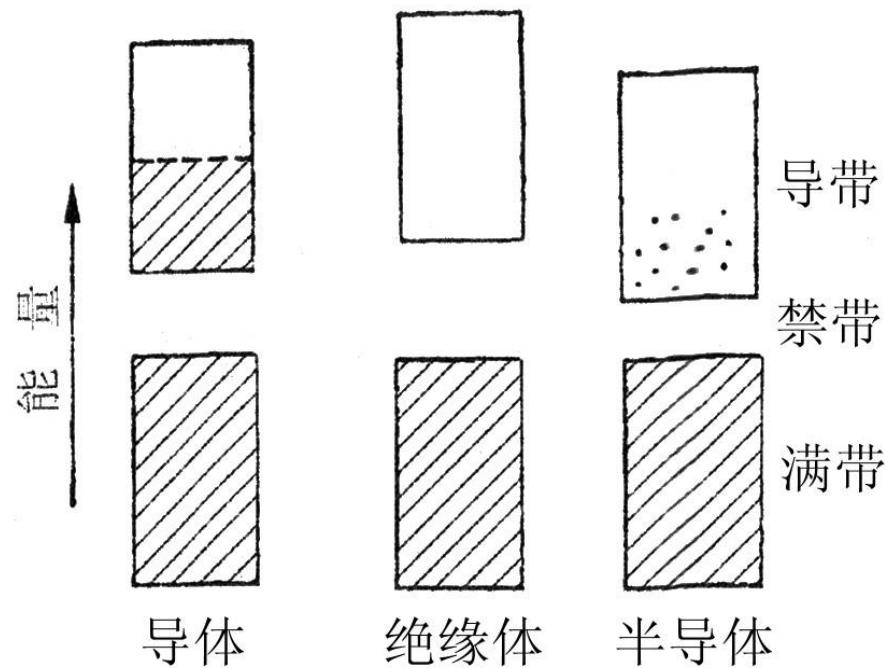


## 能带理论对物质导电性的解释：

**金属**导电性：具有导带，由导带中的电子体现



**重叠  
形成导带**



**导体**，具有导带或满带与空带重叠形成导带  
**绝缘体**，只有满带和空带，且带隙大( $> 3\text{eV}$ )，  
满带电子难以激发到空带来形成导带。

**半导体**，只有满带和空带，但带隙小( $0.1 \sim 3\text{eV}$ )，  
满带电子容易激发到空带，从而产生由  
满带空穴传递，和导带电子传递构成混合传导

## 九、离子晶体

当电负性相差较大(>1.7)的金属原子和非金属原子相互接近时，分别失去或得到电子生成正离子和负离子。

正离子和负离子由于静电引力相互吸引而形成离子化合物，离子化合物形成的结晶状固体为离子晶体。在离子晶体中，正离子和负离子形成离子键。

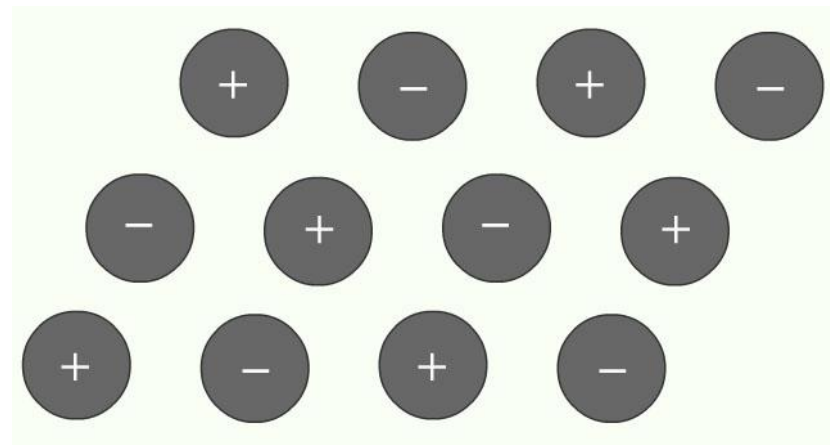
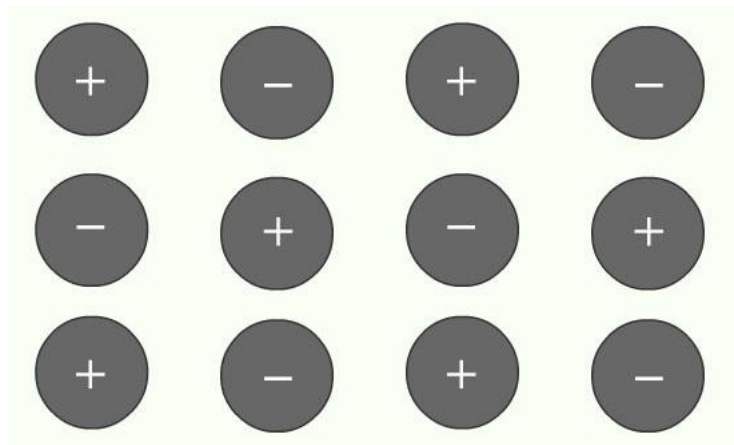


## 9.1 离子晶体的特点

离子晶体中，正负离子的静电吸引力较强，所以离子晶体一般具有较高的熔点、沸点和硬度。

<b>K</b> <small>化合物</small>	<b>NaCl</b>	<b>KCl</b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>
熔点	1074	1041	2845	3073
沸点	1686	1690	3123	3873

离子晶体硬度虽大，但很脆，延展性非常差。



离子晶体在熔融状态、水溶液中具良好的导电性，但固体状态不导电。



## 9.2 晶格能 (实验室无法测量的)

离子键的强弱常用晶格能 (U) 的大小来表示。

**晶格能 (U)** 指远离的气态正离子与负离子结合成 1mol 离子晶体时所释放的能量的负值。



**Born-Haber 循环**

Born-Haber Cycle

# 化学领域世界上最伟大的研究机构之一

INSTITUTE RESEARCH EVENTS & NEWS SERVICE CAREER



FRITZ-HABER-INSTITUT  
MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

DEUTSCH Search



The Institute has currently limited its operations. Click here for opening times, contact details and other important information.

## DEPARTMENTS

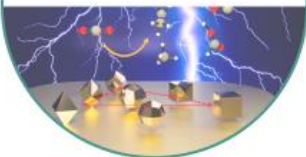
INORGANIC  
CHEMISTRY

ROBERT SCHLÖGL



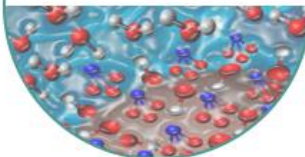
INTERFACE  
SCIENCE

BEATRIZ ROLDAN CUENYA



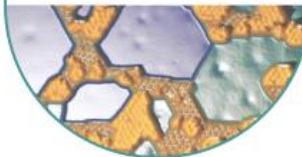
MOLECULAR  
PHYSICS

GERARD MEIJER



PHYSICAL  
CHEMISTRY

MARTIN WOLF



THEORY

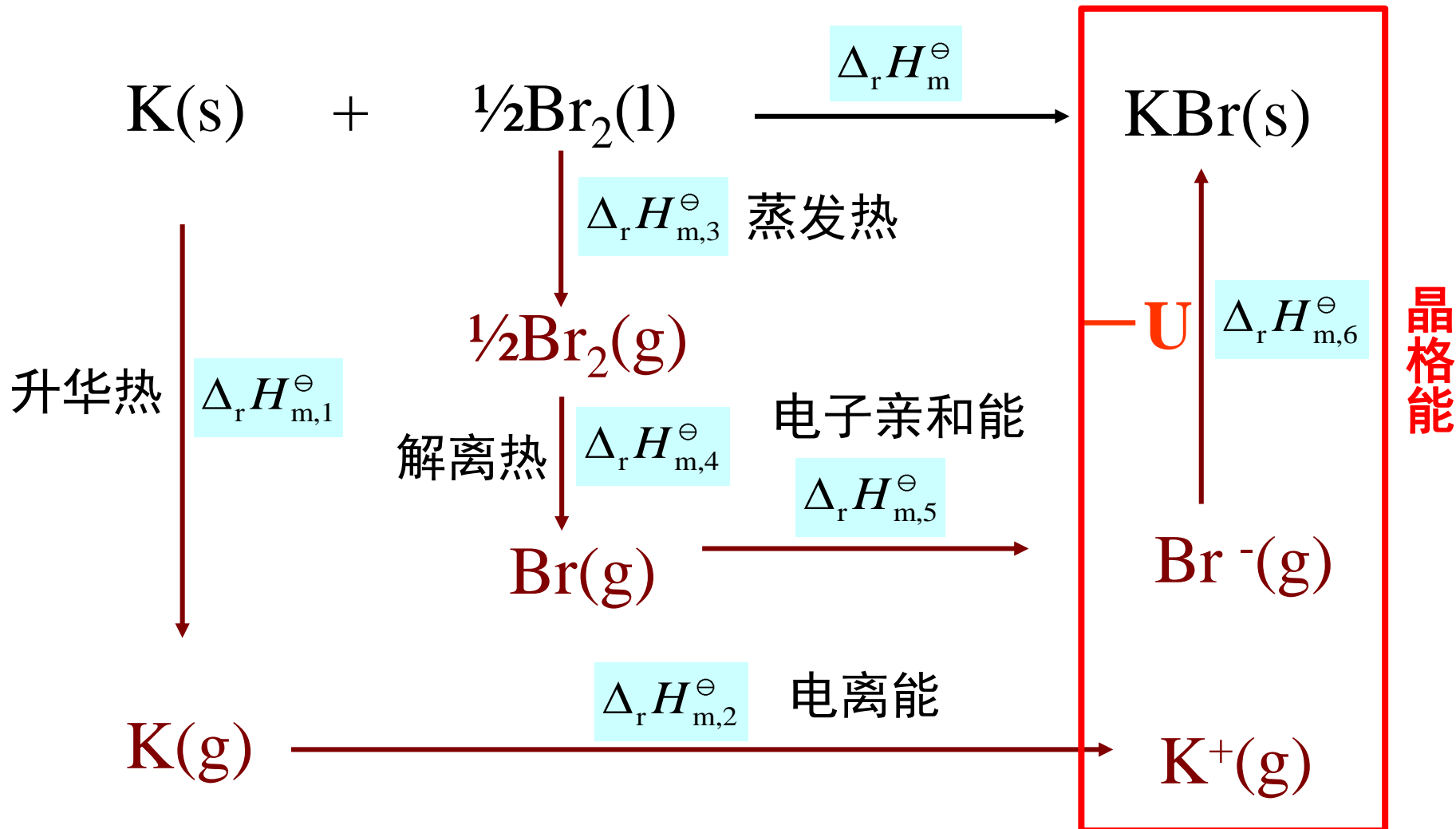
KARSTEN REUTER



<https://www.fhi.mpg.de/>

# Born—Haber 循环

标准摩尔生成焓



$$U = -\Delta_r H_{m,6}^\ominus$$

$$= -[\Delta_r H_m^\ominus - (\Delta_r H_{m,1}^\ominus + \Delta_r H_{m,2}^\ominus + \Delta_r H_{m,3}^\ominus + \Delta_r H_{m,4}^\ominus + \Delta_r H_{m,5}^\ominus)]$$