

化学原理

Chemical Principles

(9)

第四章 化学键与分子结构

112种原子(18种人造)，天然存在、数量较多的只有几十种，组成了物质世界。

原子如何结合组成物质世界？

原子间相互作用力称为化学键

原子间通过化学键形成分子，分子形成物质世界

化学键的分类

强化学键：

离子键、**共价键**、金属键

共价键又分为： σ 键、 π 键、 δ 键、离域 π 键、 σ 配位键、 σ - π 配位键、缺电子多中心 π 键等

弱化学键（次级键）：

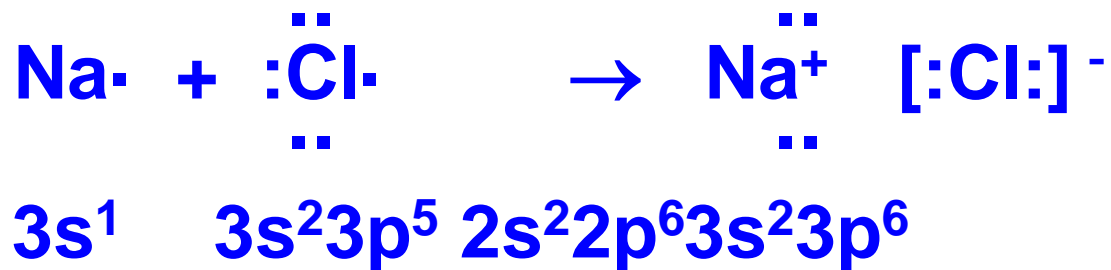
氢键、范德华力等

一、离子键理论

1916年, 德国化学家 A. Kossel

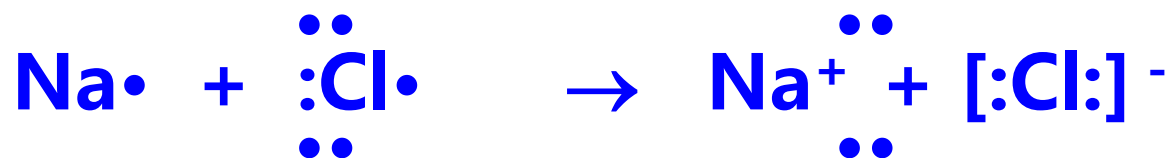


为什么惰性气体稳定? ns^2np^6 八电子结构



提出了离子键理论。

当电负性相差较大的金属原子和非金属原子在一定的反应条件下**相互接近**时，由于有达到稳定的**电子结构的倾向**而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**离子晶体**，在离子晶体中，正离子和负离子形成离子键。



电负性：元素的原子在化合物中吸引电子的能力的标度



B是缺电子元素， $1s^2 2p^1$ 所以有空轨道，缺电子。
两个氧原子需要4个电子，B只有3个电子。



1.1 离子键及其特点

定义：正负离子间的**静电吸引力**叫做离子键。

1. 本质：静电力

离子化合物的性质取决于**离子**的特征：

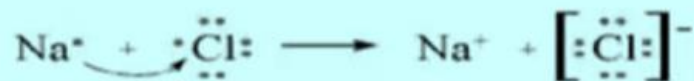
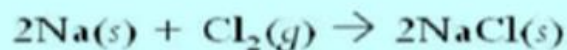
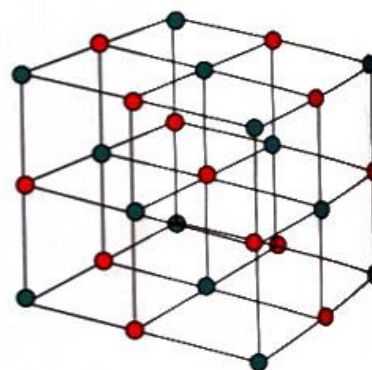
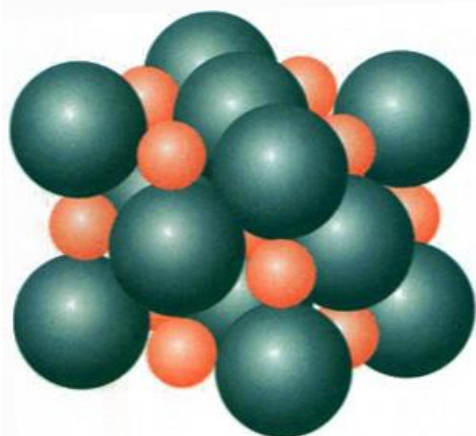
- ✓ 离子的电荷
- ✓ 离子的半径
- ✓ 离子的构型

2. 键的离子性与元素的电负性有关

- 电负性**相差**越大（性格互补），离子性越强
- 两个原子电负性差 > 1.7 时，可认为形成离子键； < 1.7 时，可认为形成共价键

3. 离子键没有方向性和饱和性 (特点)

特点：无法从晶体中划分出孤立的分子。



NaCl 晶体

1.2 离子的特征

(1) 离子的电荷

离子的**电荷**对离子的性质和离子化合物的性质有着非常重要的影响。

	Fe^{3+}	Fe^{2+}
	氧化性	还原性
SCN^-	血红色化合物	不反应
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	蓝色沉淀	不反应
	无水 FeCl_3 棕黄色 含水 FeCl_3 棕黄色	无水 FeCl_2 白色 含水 FeCl_2 淡绿色

(2) 离子的构型

负离子一般具有稳定的8电子构型



阳离子:

2电子构型

最外层为2个电子



8电子构型

最外层为8个电子



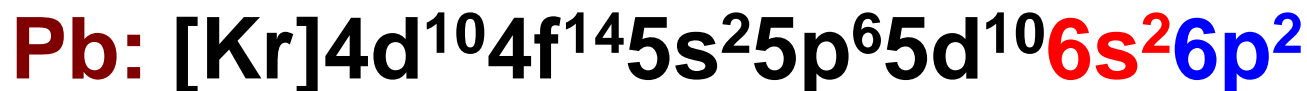
18电子构型

最外层为18个电子



18+2电子构型

最外层为2个电子，次外层为18个电子



9-17电子构型

最外层为9-17个电子



离子电荷与半径大致相同的条件下，不同构型的正离子对同种负离子的结合经验规律：

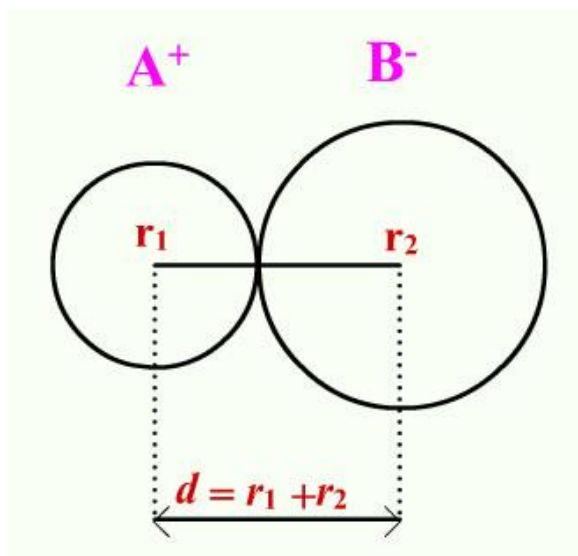
8电子构型离子 < 9~17电子构型离子 < 18、18+2构型离子

离子性减弱，共价性增强

Na ⁺	2s ² 2p ⁶	NaCl	易溶于水
K ⁺	3s ² 3p ⁶	KCl	易溶于水
Ag ⁺	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰	AgCl	难溶于水
Cu ⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	CuCl	难溶于水

(3) 离子的半径

离子晶体中正负离子中心距离 (**核间距**)
为正负离子半径之和



正负离子半径与核间距的关系

A^+ 与 B^- 两个离子在相互作用时所表现的半径，通常称为**离子半径**。

离子半径的一般变化规律

1.主族元素，自上而下，相同电荷数的离子半径逐渐增大。



2.同一周期自左向右，主族元素离子的电荷数依次增大，离子半径逐渐减小。



3.同一元素形成不同电荷的正离子时，电荷愈高，离子半径愈小。



4.负离子的半径一般较大(130~250pm)，正离子的半径一般较小(10~170pm)。

一般说来，离子半径**越小**，离子间的引力**越大**，要拆开它们所需的能量就**越大**，相应的离子晶体熔沸点就**越高**。

Li^+ 60pm

Na^+ 95pm

LiF

NaF

沸点

1040°C

870 °C

对性质的影响：

Na^+ 95pm

Cl^- 181pm

Br^- 195pm

I^- 216pm

I^- 的还原性强
于 Br^- ， Br^- 又
强于 Cl^- 。

离子键的强度

晶格能

- 晶格能是指相互远离的气态正离子和负离子结合成 1mol 离子晶体是释放了多少能量？
- 1mol 离子晶体解离成自由气态离子时所吸收的能量

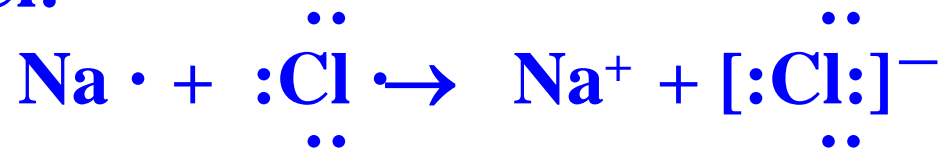
晶格能影响因素

- 离子的电荷
- 离子间的距离（离子半径）

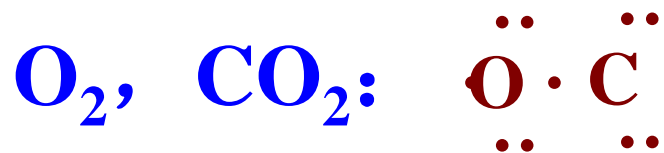
$$U = -V(r_0) = \frac{N_A A Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

二、经典价键理论

NaCl:



离子键理论不能说明相同原子形成单质分子，也不能说明电负性相近的原子如何形成化合物分子。



1916年，美国化学家G. N. Lewis提出了共价键理论（经典价键理论）。

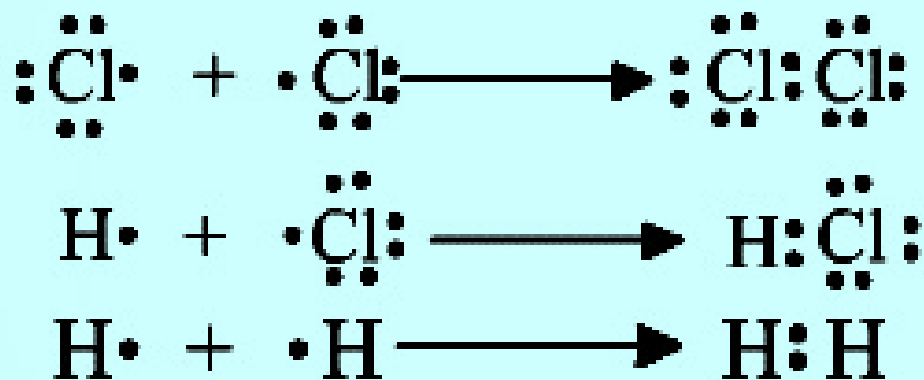


路易斯 (Lewis, G. N.)

1875-1946

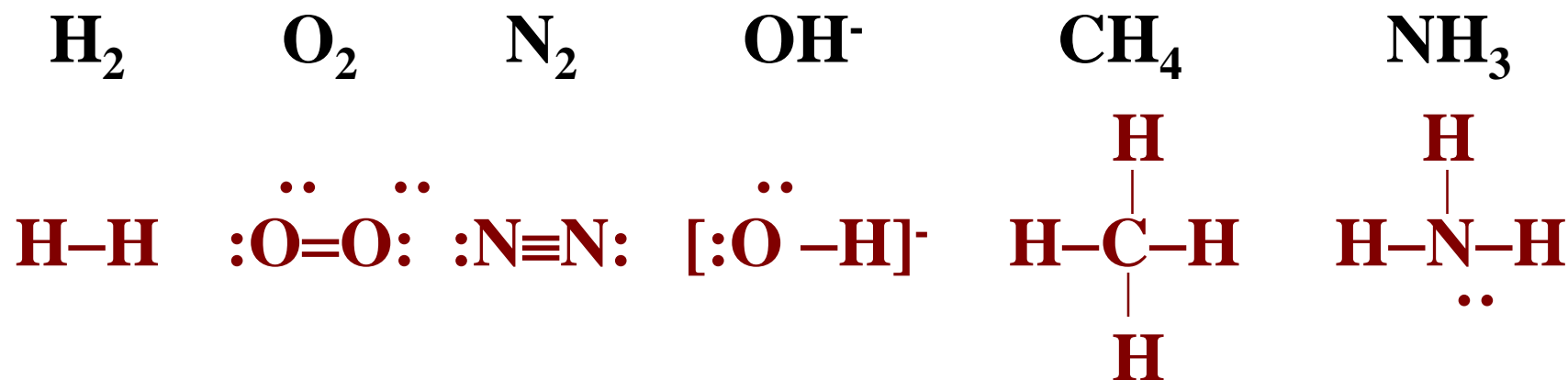
美国化学家

分子中每个原子应该具有稳定的稀有气体原子的电子层结构（8电子结构），该结构可以通过原子间共享电子对（一对或若干对）的方式来实现。



分子中原子间通过**共用电子对**而结合成的化学键称为**共价键**。

Lewis结构式



单键：以一道短线代表一对电子

双(叁)键：以二(三)道短线代表二(三)对电子

孤对电子：在分子中原子单独拥有的未成键的电子对



Lewis structure书写规则:

1. 计算分子或离子的**价电子总数**(包括分子带的电荷)

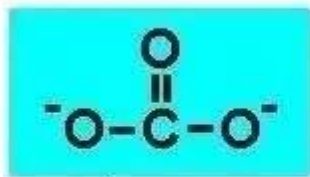
例如: CO_3^{2-} 的价电子数是 $4 + 6 \times 3 + 2 = 24$

2. 计算所有原子具有惰性元素电子结构所需要的**电子数**

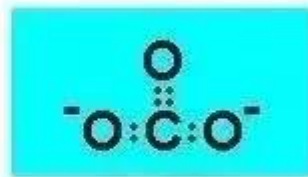
例如: CO_3^{2-} 的价电子数是 $4 \times 8 = 32$ (C和O都是8, H是2, d、f注意)

2. 计算需要的共价键键数, 画出分子骨架结构。用第二步的数值减去第一步的数值, 然后除以2, 得到键数。用小横线, 表示一个 键。

电负性低的原子放中间。



CO_3^{2-} 结构式

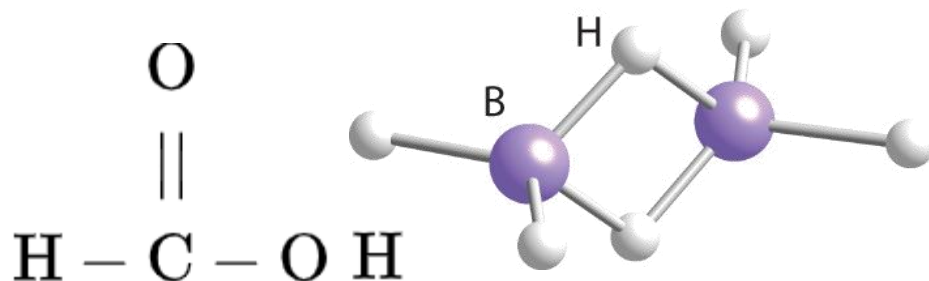


CO_3^{2-} 电子式

例子：

画出甲酸（HCOOH）的Lewis structure

1. 价电子总数 ($1+4+6*2+1 = 18$)
2. 满足需要的电子数 ($2+8+8+8+2 = 28$)
3. 键数 ($(28-18)/2 = 5$)



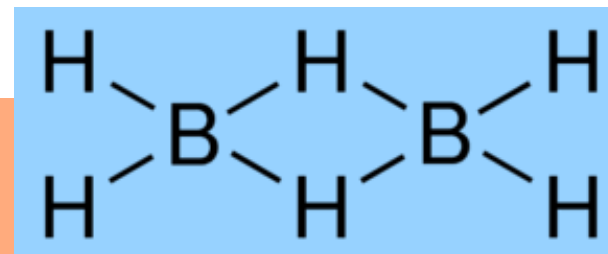
电负性低的原子放中间

碳原子总是作为中心原子。

氢原子总是作为端基原子(硼烷中除外)。

卤素原子通常为端基。

氧原子一般为端基,而当分子或离子中存在氢原子时,可以形成 OH 基团作为端基



经典价键理论的不足

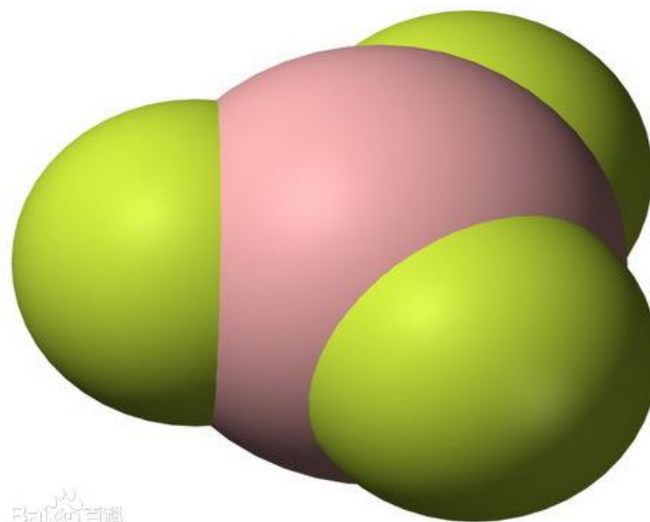
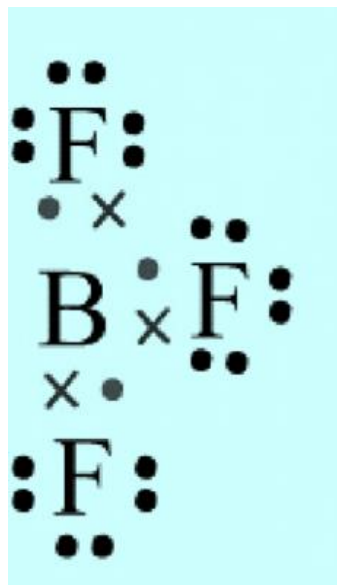
1. 有些分子的中心原子最外层电子数少于8或多于8个，这些分子仍能稳定存在。

BF_3 (6个), PCl_5 (10个), SF_6 (12个)

BF_3

B $2s^2 2p^1$

F $2s^2 2p^5$



共用电子对后，无法得到稀有气体的电子构型

经典价键理论的不足

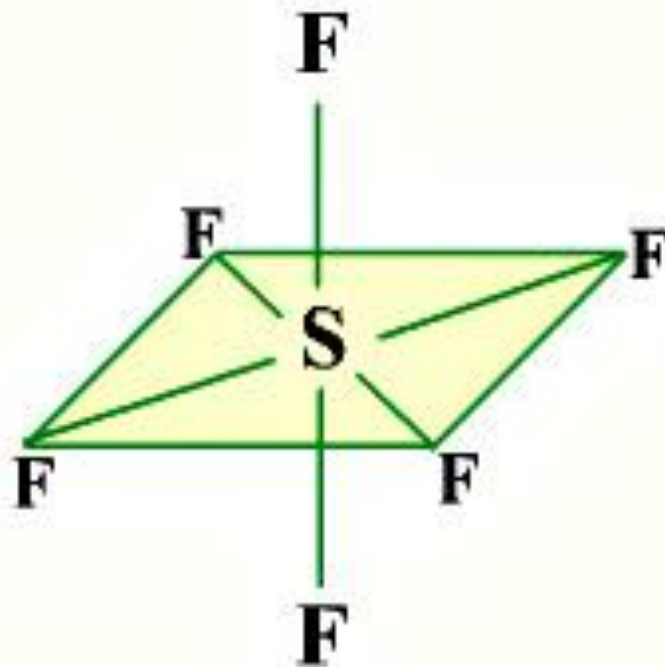
1. 有些分子的**中心原子**最外层电子数少于8或多于8个，这些分子仍能稳定存在。

BF_3 (6个), PCl_5 (10个), SF_6 (12个)

SF_6

S $3s^2 3p^4$

F $2s^2 2p^5$



共用电子对后，无法得到稀有气体的电子构型

经典价键理论的不足

2. 不能解释共价键的**方向性**和**饱和性**

3. 共价键的本质。

因为根据经典静电理论，两个电子为何不排斥，反而互相配对？

Lewis Theory



Covalent Bond and Ionic Bonding



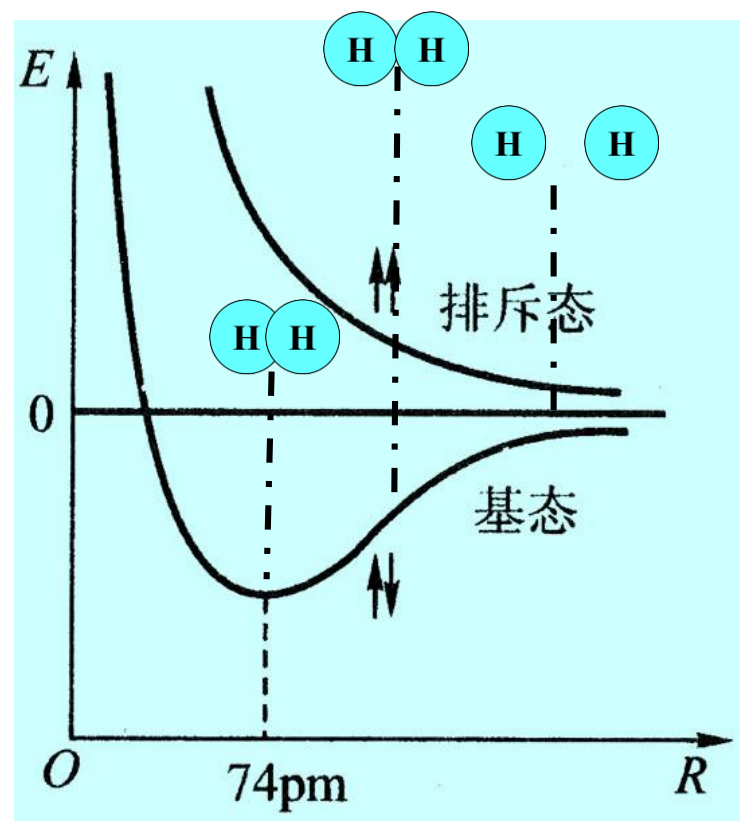
三、现代价键理论

W. Heitler 和 F. London



氢分子能量 (E) 和
核间距离 (R) 的关系

能量最低点就是成键点
H和H的键长

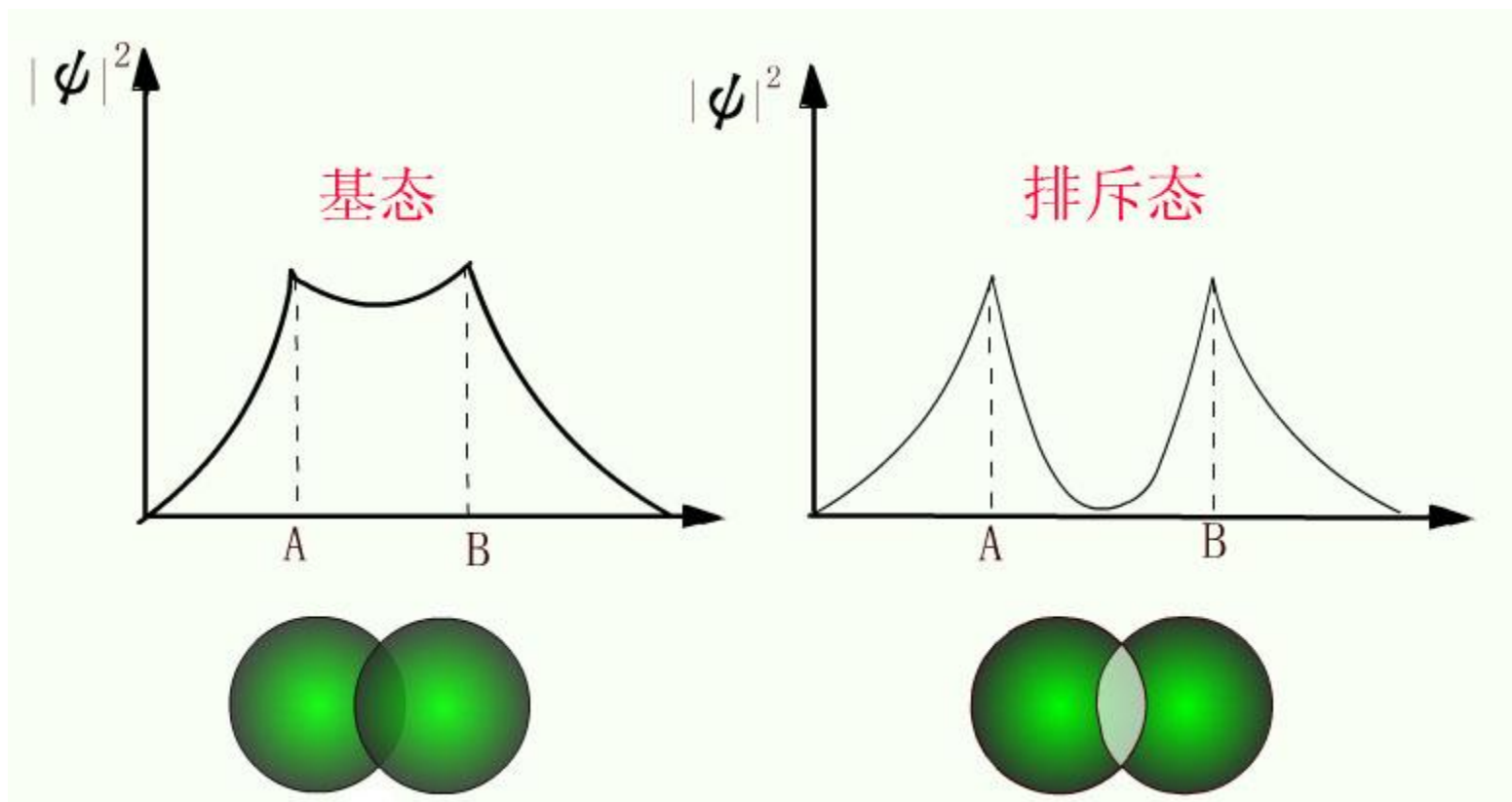


现代价键理论

1. 继承了Lewis理论（电子配对成键）
2. 引入轨道最大重叠概念（轨道重叠与成键连接）

1932年，Hund和Mulliken从另一角度提出了分子轨道理论。

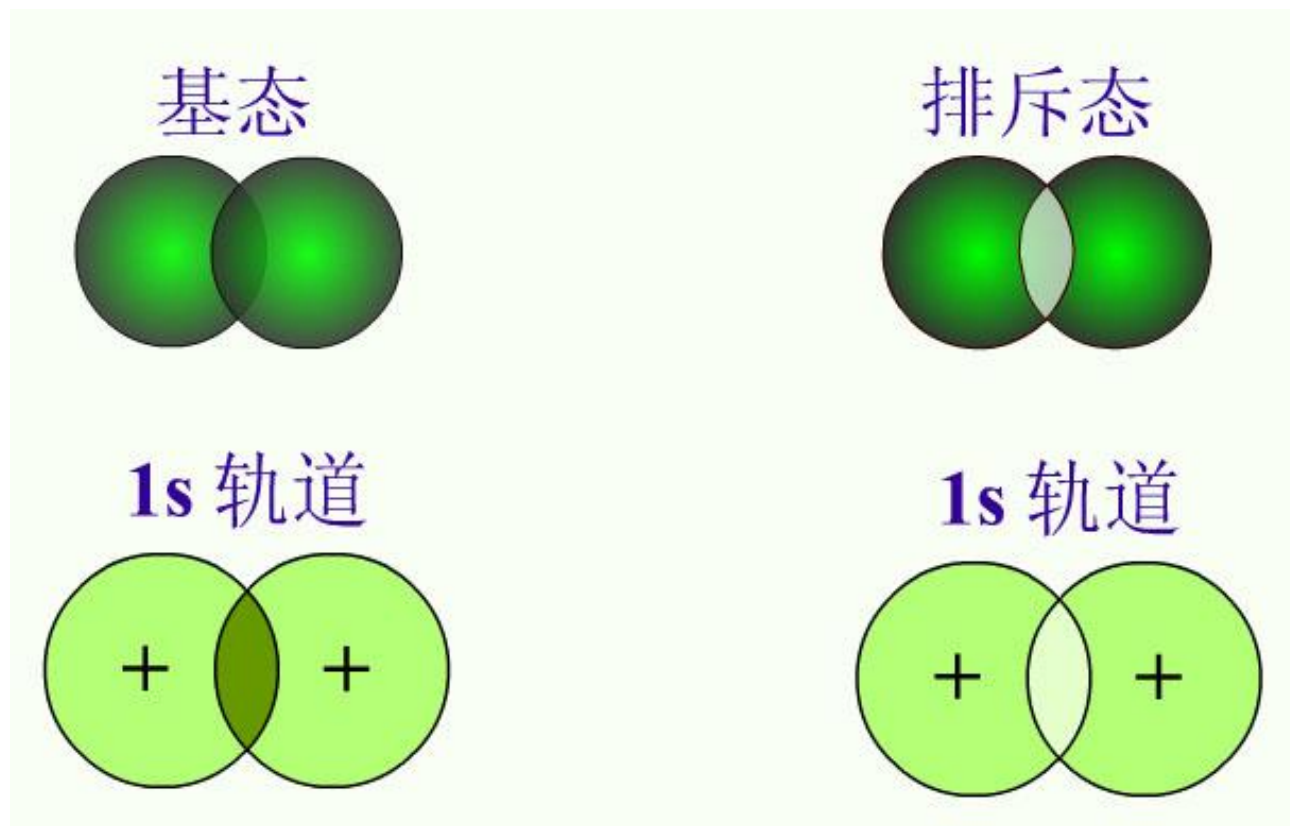
基态分子中两核间的**电子概率密度** $|\Psi|^2$ 远远大于
排斥态分子中核间的**电子概率密度** $|\Psi|^2$



概率密度增加
能量降低

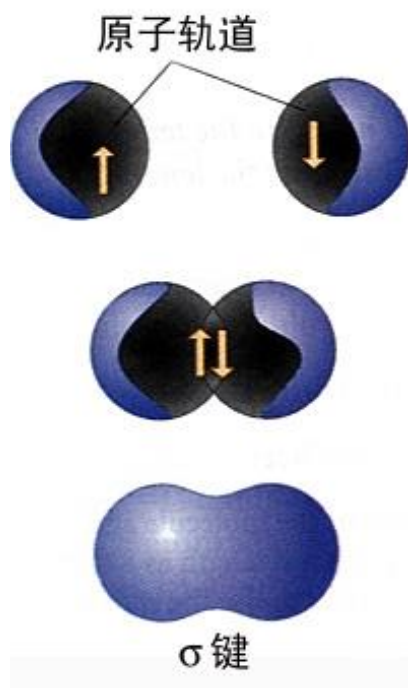
概率密度降低
能量升高

根据量子力学原理，**基态成键**：氢原子轨道相互叠加时，两个 ψ_{1s} 都是正值，这称为原子轨道的重叠。**排斥态**：相当于两个原子轨道相减，增大了排斥能，体系能量升高。



3.1 共价键的本质

共价键的本质是由于原子相互接近时**轨道重叠**（即波函数叠加），原子间通过**共用自旋相反**的电子对**使能量降低**而成键。



现代价键理论的基本要点： (共价键形成的两个主要条件)

- (1)当两个原子接近时，两原子中**自旋相反**的**未成对电子**轨道重叠，电子云密集，系统能量降低，成为两原子的共享电子对而形成化学键——**共价键**
- (2)原子轨道重叠时，轨道重叠越多，电子在两核间出现的机会越大，形成的化学键越稳定，因此，共价键应尽可能地沿原子轨道最大重叠方向形成——**最大重叠原理**。

3.2 共价键的特点

(1) 共价键结合力的本质是电性的

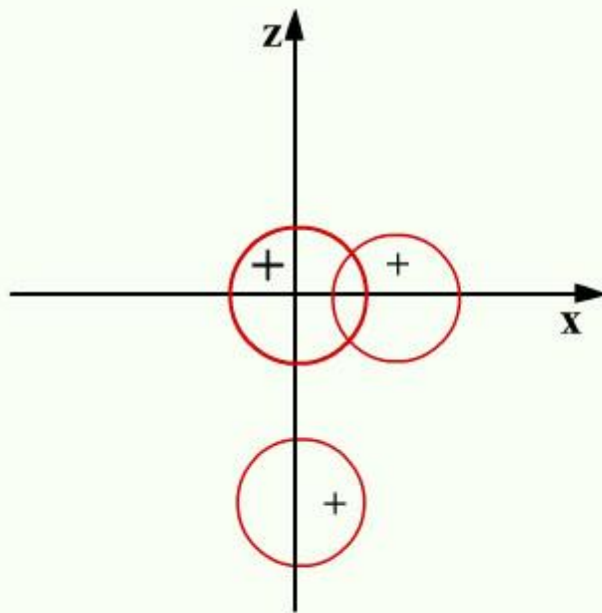
两个**原子核**对共用**电子对**所形成的负电区域的吸引力。结合力的大小(**键能**)，取决于**原子轨道重叠的多少**，**共用电子对的数目**

三键 > 双键 > 单键

(2) 共用电子对绕着两个原子核运动，而在两核之间出现的**概率**较大。

(3) 共价键具有饱和性

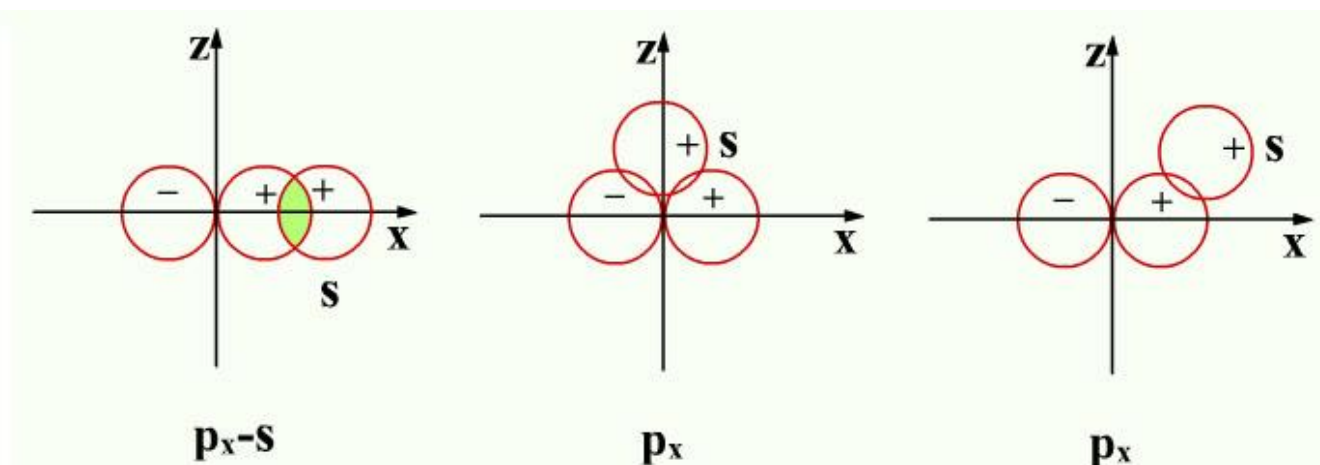
每个原子所能提供的**轨道数**和**未成对电子数**一定 **导致** 每个原子成键的总数或以单键连接的相邻原子数是一定的。



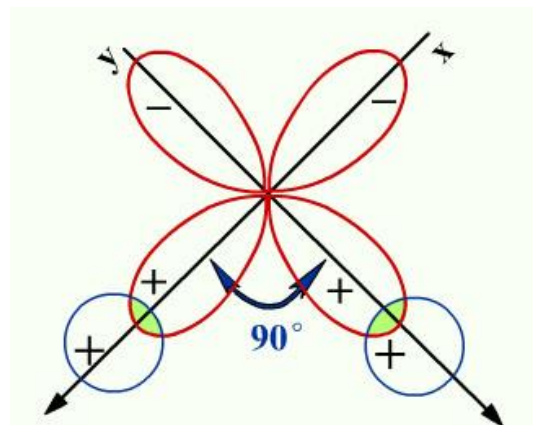
H_2 为什么只能形成双原子分子？

(4) 共价键具有**方向性**

原子轨道在空间上具有一定取向，为遵守**最大重叠原理**，原子轨道重叠时必须具有一定的方向（重叠最大的方向）。



HCl



H₂S