

第 6 章 分子的结构和性质

一 键参数

1. 键能

键能 气体分子在 298.15K、标准态下每断开 1mol 某键时的焓变

- 可衡量化学键的牢固程度，**键能越大，化学键越牢固**
- 对双原子分子（只有一根键），键能 = 键的解离能(D)
对多原子分子（有多根相同的键），键能 = 逐级解离能的平均值（依次断开这些键所需能量的均值）

2. 键长

键长 分子内成键两原子核间的平衡距离

- 同一种键在不同分子中，键长基本是定值
- **键长越短，键能越大，化学键越牢固**

3. 键角

键角 在分子中两个相邻化学键之间的夹角

- 已知分子的键长和键角，就可确定分子的几何构型

二 价键理论

价键理论 认为成键电子只能在以化学键相连的两原子间的区域内运动

1. 共价键

共价键 原子间由于成键电子的原子轨道重叠而形成的化学键

① 形成过程

成键电子轨道发生重叠 \rightarrow 核间形成电子概率密度较大的区域 \rightarrow 削弱两核间的正电排斥
 \rightarrow 增强核间电子云对核的吸引 \rightarrow 体系能量降低 \rightarrow 形成共价键

② 要点

- 两原子靠近时，自旋方向相反的**未成对**的价电子可以配对，形成共价键
- 成键电子的原子轨道重叠越多，形成的共价键越牢固（最大重叠原理）


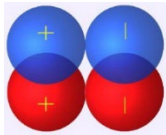
③ 特征

- 饱和性：原子配对成键个数一般等于未成对价电子数，特定条件下成对的价电子能被拆开参与成键
- 方向性：为满足最大重叠原理，成键时原子轨道只能沿着轨道伸展的方向重叠

④ 对称性原则

- 只有当原子轨道对称性相同的部分重叠（有效重叠）才能形成化学键

⑤ 共价键的类型（根据原子轨道重叠部分所具有的对称性分类）

	σ 键	π 键
原子轨道重叠形式	“头碰头”	“肩并肩”
对称性	对键轴具有圆柱形对称性	对特定平面具有反对称性
图像		

⑥ 配位共价键

配位共价键 共用电子对由一个原子单方面提供孤电子对所形成的共价键

- 形成条件：一个原子价层有孤电子对（电子给予体），另一个原子价层有空轨道（电子接受体）

2. 离子键

离子键 阴阳离子之间的静电引力（存在于离子晶体和少量气态分子中）

- 特征：无方向性和饱和性（把离子想象成带电荷的球） 形成：一个原子给另一个原子电子

键型过渡 两原子之间形成的键实质上介于离子键与共价键之间
成键两元素电负性差值越大，键的极性越强，离子键成分越大

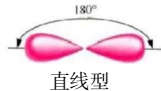
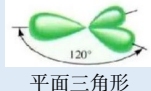

三 杂化轨道理论与分子几何构型

1. 内容

杂化 同一原子参与成键的若干个能级相近的原子轨道重新组合成一组更稳定的新轨道（杂化轨道）

- 形成的杂化轨道个数等于参与杂化的原子轨道个数

2. 杂化类型与分子几何构型

杂化类型	组合	空间构型
sp	1 个 s 轨道 + 1 个 p 轨道 = 2 个 sp 轨道	 直线型
sp^2	1 个 s 轨道 + 2 个 p 轨道 = 3 个 sp^2 轨道	 平面三角形
sp^3	1 个 s 轨道 + 3 个 p 轨道 = 4 个 sp^3 轨道	 正四面体

- 不等性 sp^3 杂化

若参与杂化的轨道里已经有孤对电子，那么杂化后必有轨道填充 2 电子，即孤对电子
孤对电子产生较强的斥力，使其它键之间的键角减小

- 价键理论的局限性：不能解释许多分子的结构和性质（如氧气的顺磁性、 H_2^+ 的存在）

四 分子轨道理论

- 物质的磁性包括顺磁性与抗磁性，分子中未成对电子表现出顺磁性，且数量越多，磁性越大
- 一些按照价键理论无未成对电子的物质（如 O_2 ）表现出顺磁性 → 价键理论 ×，因此提出分子轨道理论

分子轨道理论 形成分子时，电子重新排布在属于整个分子的分子轨道上

1. 分子轨道的形成

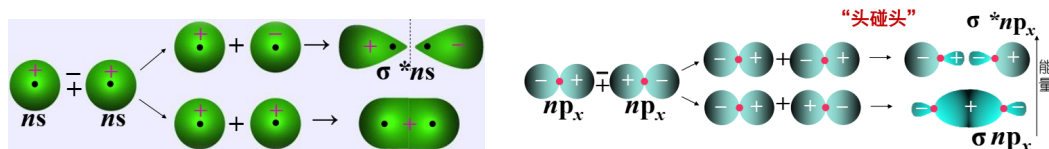
- 分子轨道由多个原子轨道线性组合得到，组合前后轨道数目不变，轨道有两种类型

成键轨道 轨道能量低于原先的原子轨道

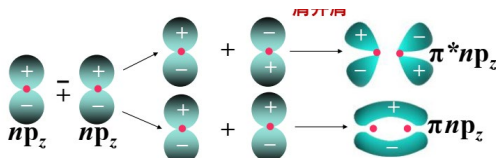
反键轨道 轨道能量高于原先的原子轨道，用上标 (*) 表示

2. 分子轨道的类型

- σ 、 σ^* 轨道 2 个 s 轨道、2 个 p 轨道组合时，以“头碰头”的方式组成的分子轨道

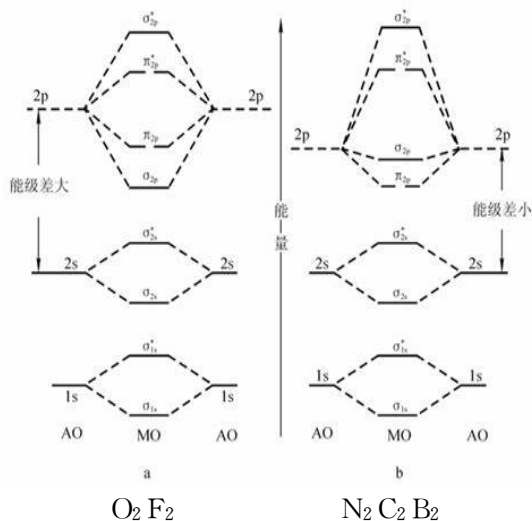


- π 、 π^* 轨道 2 个 p 轨道以“肩并肩”的方式组成的分子轨道



3. 分子轨道的能级

- 每个分子轨道都有确定的能量，不同分子的同类型分子轨道能量不同（因为原子核有差别）
- 同核双原子分子的分子轨道由相同的轨道组合而成，能级存在两种类型



4. 分子轨道的应用

① 推测分子的存在和阐明分子的结构

若成键轨道电子数多于反键轨道电子数，则能够成键

② 描述分子的结构稳定性

键级

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

· 一般来说，键级越大，键能越大，分子越稳定（实际上键级相同的分子稳定性也有差别）

③ 预言分子的磁性

· 含有未成对电子的分子表现出顺磁性，无未成对电子的分子表现出反磁性

五 分子间力和氢键

1. 分子的极性和变形性

· 若分子的正电荷中心和负电荷中心不重合在同一点上，那么分子就具有极性

① 分子极性判断

- 双原子分子：两个相同原子 → 非极性分子；两个不同原子 → 极性分子
- 多原子分子：根据键的极性以及分子构型判断（有极性键不一定是极性分子）

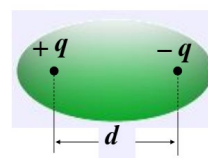
② 偶极矩

偶极矩 μ 分子中电荷中心的电荷量 q 与正、负电荷中心距离 d 的乘积

偶极矩

$$\mu = q \cdot d$$

- $\mu = 0$ 非极性分子； $\mu \neq 0$ 极性分子，且 μ 越大分子极性越强
- 根据 μ 可以推断几何构型



③ 分子的变形性

分子极化 非极性分子在电场作用下，电子云与核发生相对位移，产生诱导偶极并变形

极化率 α 诱导偶极与电场强度的比值， α 越大，分子变形性越大

极化率

$$\mu_{\text{诱导}} = \alpha \cdot E$$

- 分子的偶极 = 固有偶极 + 诱导偶极
- 极性分子本身是微电场 → 极性分子与极性分子之间、极性分子与非极性分子之间也会发生极化作用

2. 分子间作用力

色散力	分子间由于瞬时偶极（原子核振动与电子运动产生瞬时位移）所产生的作用力
------------	------------------------------------

诱导力	诱导偶极与固有偶极之间的作用力
------------	-----------------

取向力	由固有偶极的取向而产生的作用力
------------	-----------------

杂化类型	分子间力
非极性分子 & 非极性分子	色散力
非极性分子 & 极性分子	色散力、诱导力
极性分子 & 极性分子	色散力、诱导力、取向力

① 特点

- 电性作用力；作用距离短，作用能小，一般为几到几十 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比键能小 1~2 个数量级
- 无饱和性和方向性
- 对大多数分子来说，以色散力为主（除极性很大且存在氢键的分子，如 H_2O 外）

② 影响因素

- 分子间距离：分子间距离越大，分子间力越弱
- 取向力：温度越高，取向力越弱；分子的偶极矩越大，取向力越强
- 诱导力：极性分子的偶极矩越大，非极性分子的极化率越大，诱导力越强
- 色散力：分子的极化率越大，色散力越强
- 一般结构相似的同系列物质相对分子质量越大，分子变形性越大，分子间力越强，熔、沸点越高
溶质或溶剂分子的变形性越大，分子间力越大，溶解度越大

3. 氢键

氢键	H 与高电负性原子 X 成键时带部分正电荷，与其它 X 原子间形成的作用力
-----------	---------------------------------------

① 氢键类型（通式： $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ ）

同种分子间的氢键	不同种分子间氢键	分子内氢键
HF	NH_3 & H_2O	硝酸、邻硝基苯酚等（ $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 往往不在同一直线上）

② 氢键的强度

- 可用氢键键能表示（拆开 $1\text{mol H}\cdots\text{Y}$ 所需能量）
一般 $< 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，远小于正常共价键键能，与分子间力差不多

③ 对物性的影响

- 熔沸点升高（HF、 H_2O 、 NH_3 ）
- 极性溶剂中，溶质和溶剂间存在氢键会使溶质的溶解度增大（HF、 NH_3 in H_2O ）
- 黏度增大（甘油、磷酸、浓硫酸）
- 液体分子间若有氢键存在，有可能使分子发生缔合现象（HF）