

# 第2章

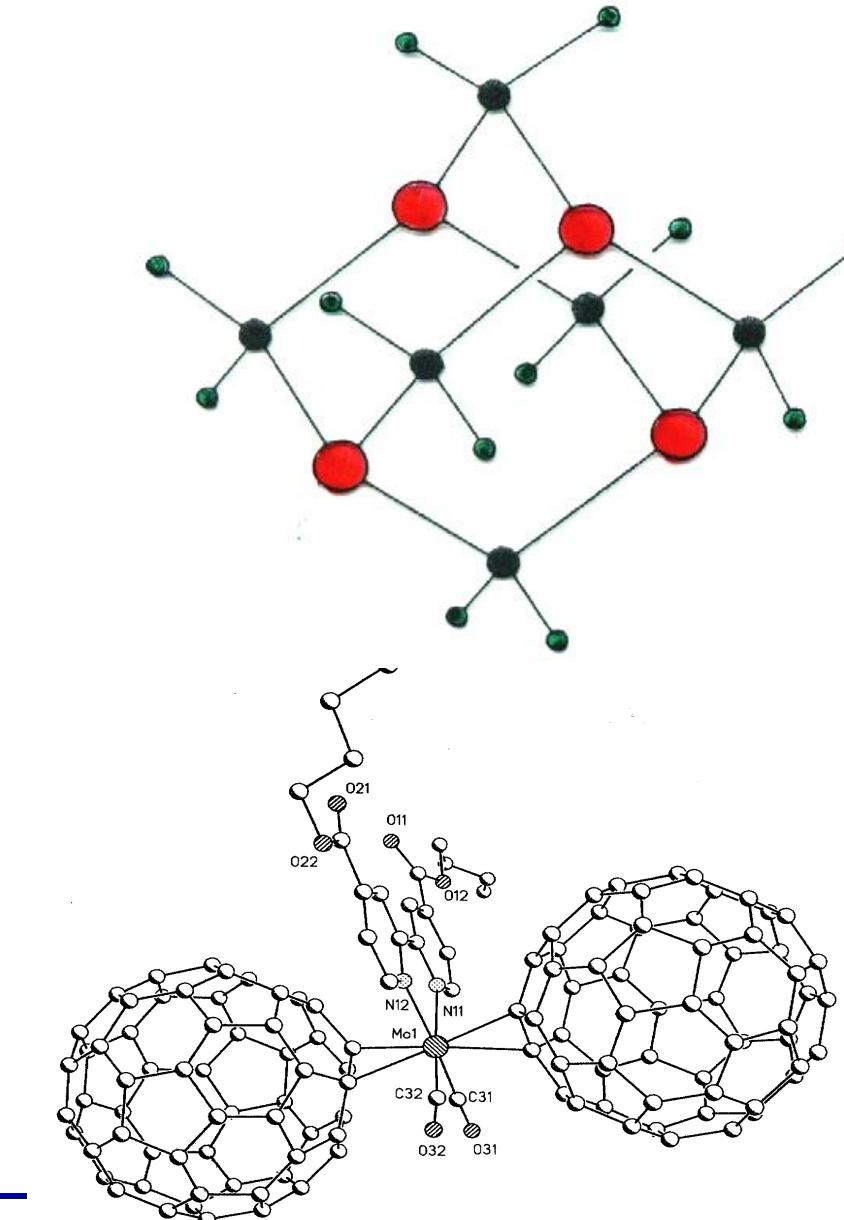
# 分子结构与共价键

*Molecular Structure  
and Covalent Bond*



# 本章内容提要

- § 1 价键理论(1927年)
- § 2 杂化轨道理论(1931年)
- § 3 价层电子对互斥理论(1940年)
- § 4 分子轨道理论(20世纪20年代末)
- § 5 共轭分子中的离域π键
- § 6 多中心缺电子键
- § 7 共价键的键参数
- § 8 分子间作用力
- § 9 氢键



## 你为什么要学习这一章？

化合物的存在，以及由此追究原子间如何形成键，是化学的核心。

研究人造血液、新型药物、农业化学品，以及用于光盘、手机、合成纤维等材料的聚合物，均基于对原子之间如何连接在一起的深入理解。



请同学们考虑：

什么原因引起化合物性质发生变化？

为什么有的变化小，呈现渐变的规律，而有的变化大出现突变的现象？

——是因为物质内部原子间的结合力不同所引起。

学习原子间不同类型的结合力(化学键)的重要性



## § 1 价键理论

1.1 共价键的形成

1.2 共价键的本质

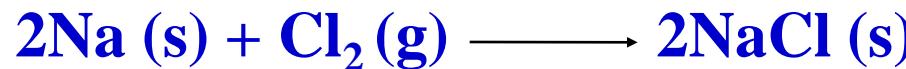
1.3 共价键的特征

1.4 共价键的键型

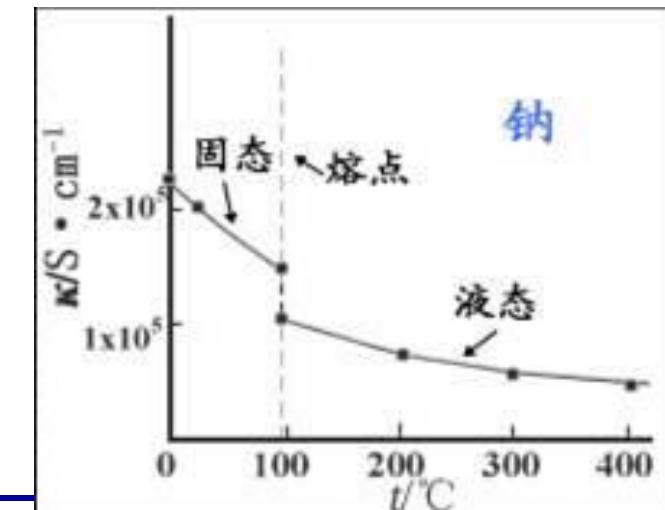
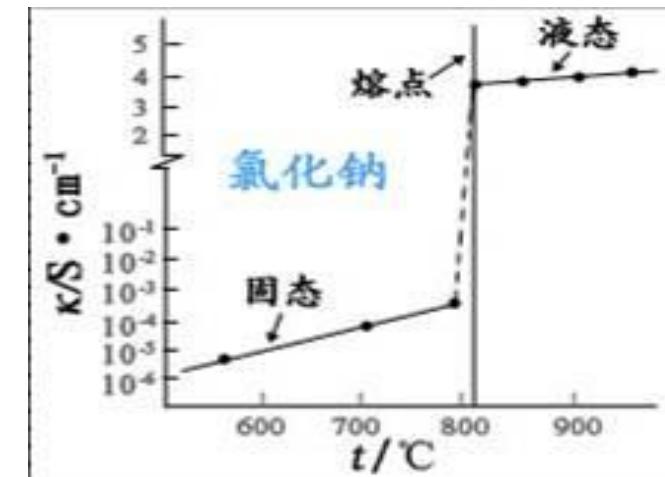
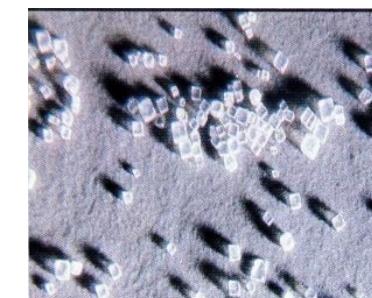
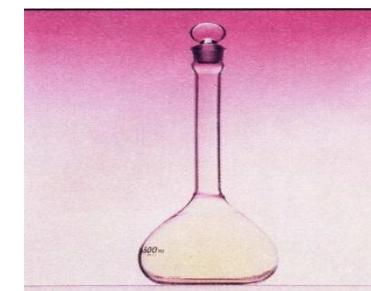
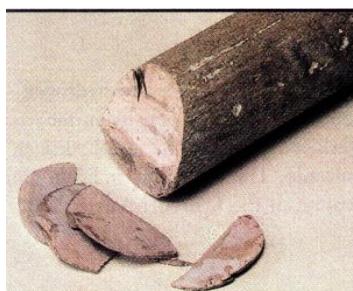


# 预备知识：化学键的定义 *Definition of chemical bond*

## ►什么是化学键

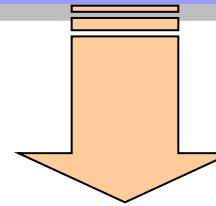


颜色	银灰色	黄绿色	无色
状态	固体	气体	晶体
导电性	极强	极弱	极弱，熔融导电
通电下	无变化	无变化	熔融下反应逆转

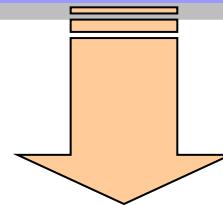




不同的外在性质反映了  
不同的内部结构



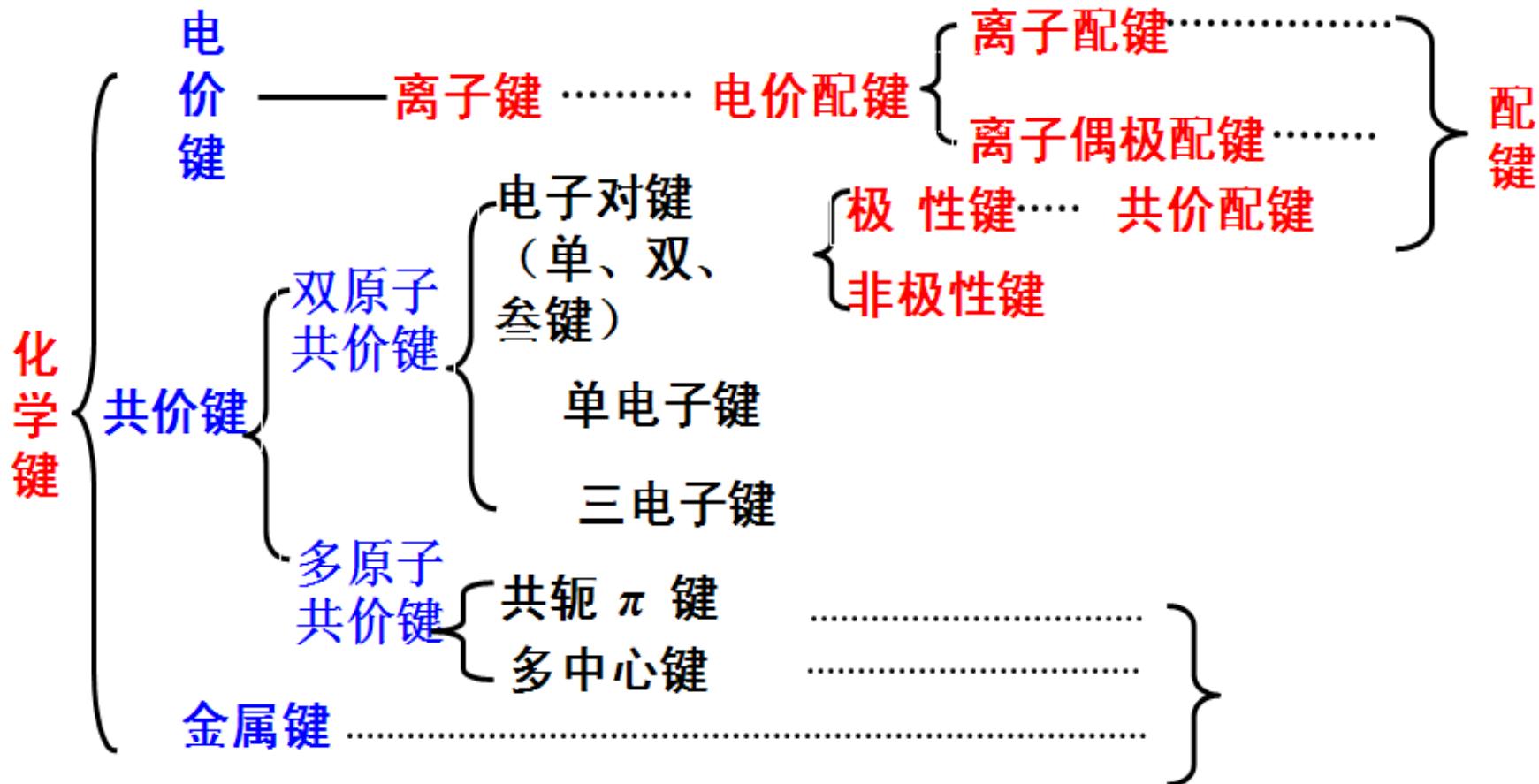
各自内部的结合力不同



*Pauling L* 在《The Nature of The Chemical Bond》中提出了用得最广泛的化学键定义：如果两个原子（或原子团）之间的作用力强得足以形成足够稳定的、可被化学家看作独立分子物种的聚集体，它们之间就存在化学键。简单地说，**化学键是指分子内部原子之间的强相互作用力。**

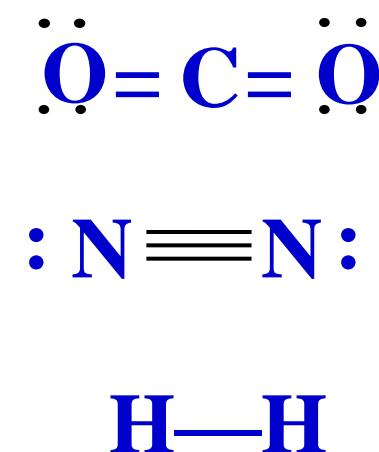
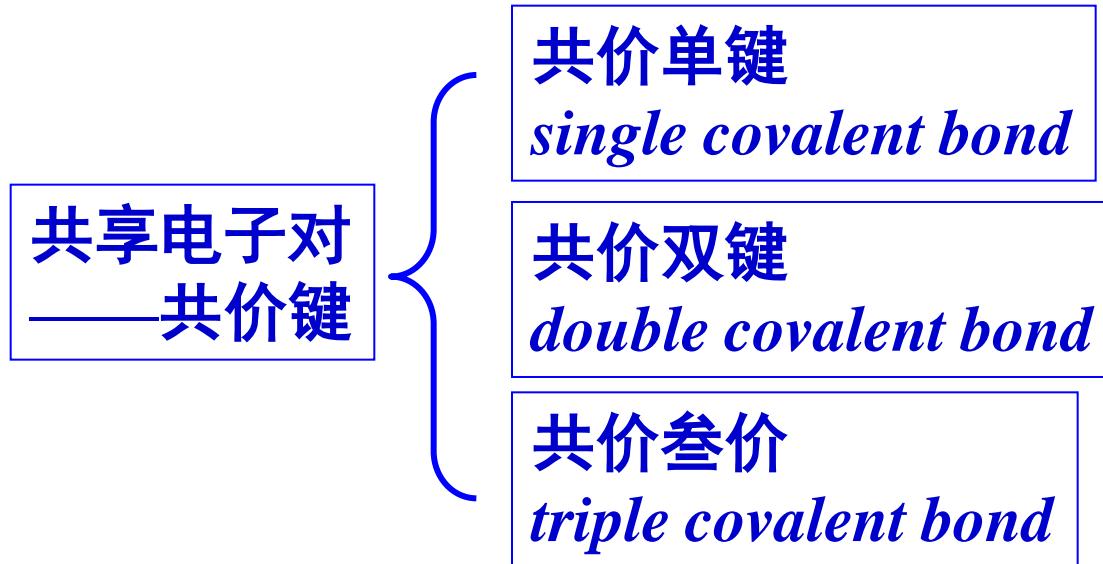


## ➤已明确的化学键类型



## ➤ 共价键的相关概念

G. N. Lewis 在1916年假定化学键所涉及的每一对电子处于两个相邻原子之间为其共享，用A—B表示。双键和叁键相当于两对或三对共享电子。分子的稳定性是因为共享电子对服从“八隅律” (*octet rule*)。



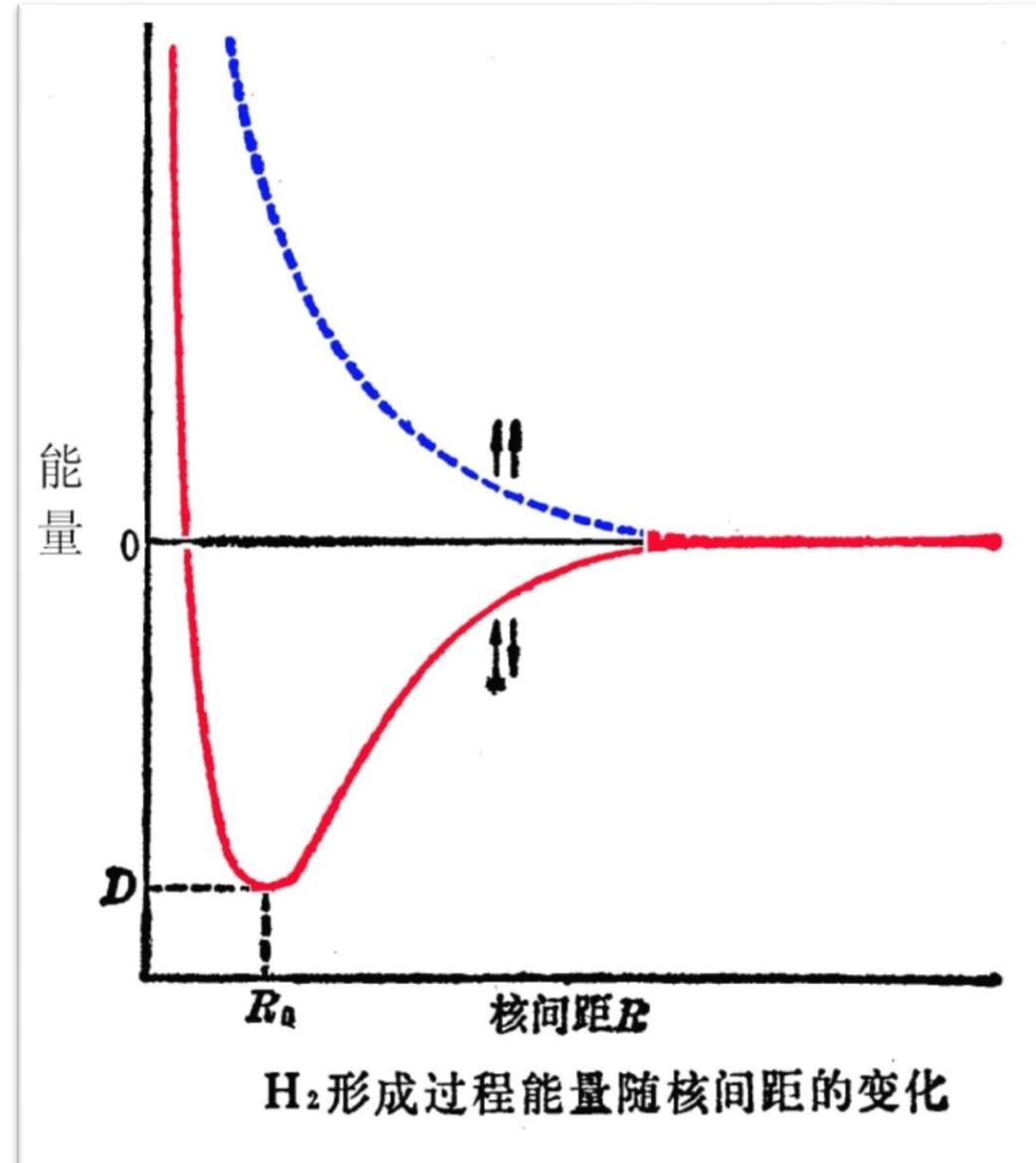
G. N. Lewis

• 八隅体规则

## 1.1 共价键的形成

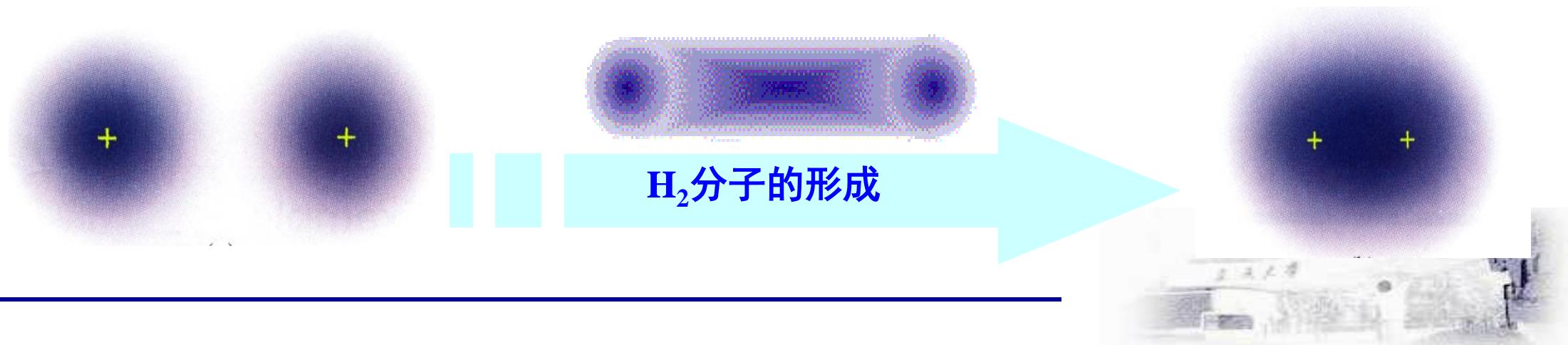
Heitler和London用量子力学处理H<sub>2</sub>分子的形成过程，得到E—R关系曲线。

图形反映了两个中性原子间通过共用电子对形成分子，是基于电子定域于两原子之间，形成了一个密度相对大的电子云（负电性），这就是价键理论的基础。



共价键的形成条件为：

- ◆ 键合双方各提供自旋方向相反的未成对电子  
(想一想自旋方向相同?)
- ◆ 键合双方原子轨道应尽可能最大程度地重叠
- ◆ 能量最低原理



## 1.2 共价键的本质

- 价键理论继承了Lewis共用电子对的概念
- 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。



## 1.3 共价键的特征

- 具有饱和性（是指每种元素的原子能提供用于形成共价键的轨道数是一定的）  
一个原子有几个未成对电子，一般就只能和几个自旋方向相反的电子配对成键。  
说明一个原子形成共价键的能力是有限的，决定了共价键具有饱和性。

例如： H—Cl      H—O—H      N≡N

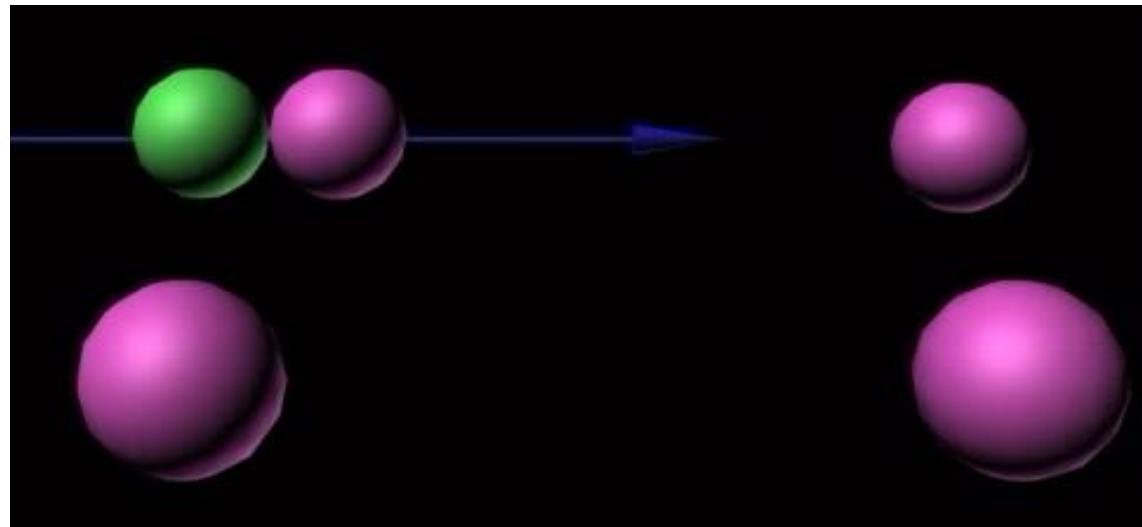
在特定条件下，也可被拆开为单电子而参与成键，如SF<sub>6</sub>的形成。

- ①原子外层有空轨道
- ②被结合的原子电负性大



## ➤具有方向性

因为每种元素的原子能提供用于形成共价键的原子轨道是具有一定的方向。



成键电子的原子轨道只有沿轨道伸展方向进行重叠（S轨道除外），才会有最大重叠，所以有方向性，如 $\text{H}_2\text{O}$ 分子。

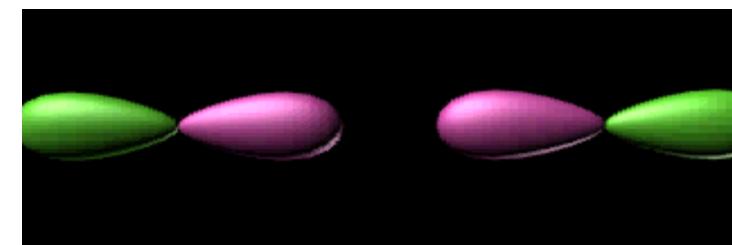
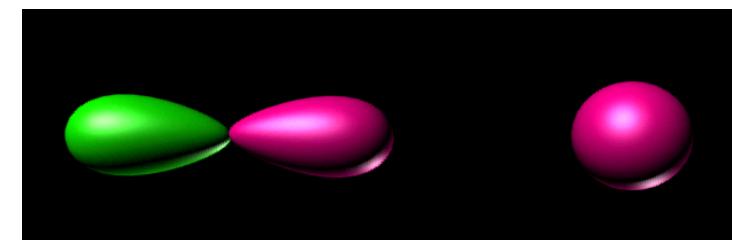
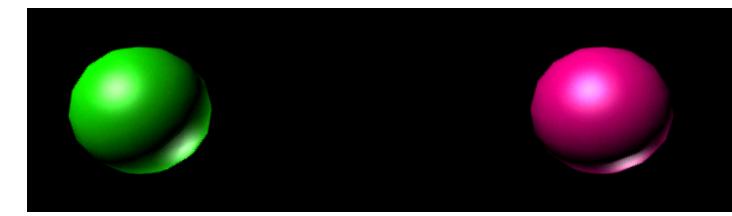
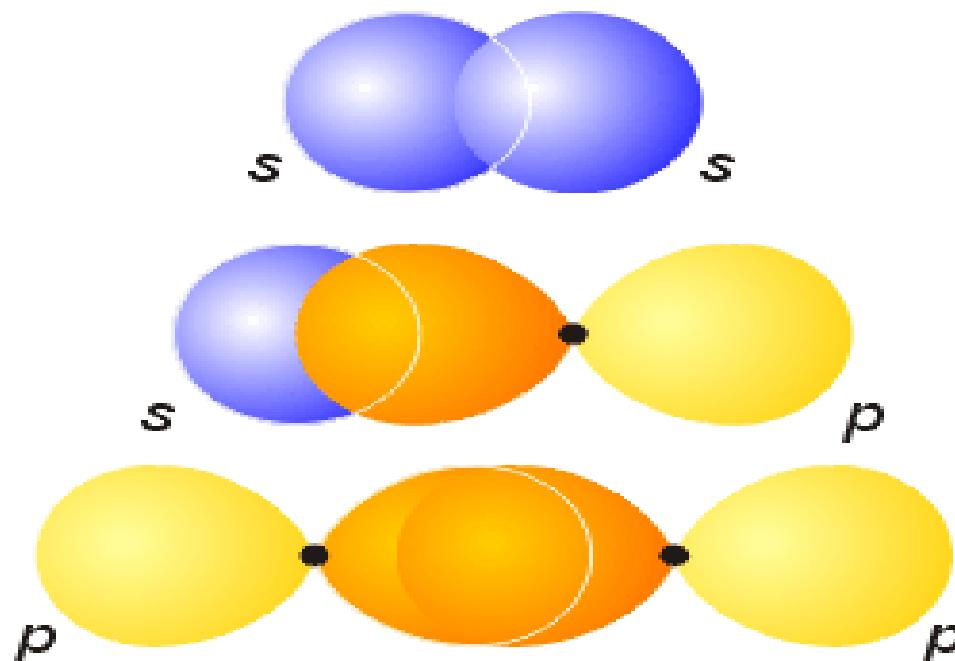


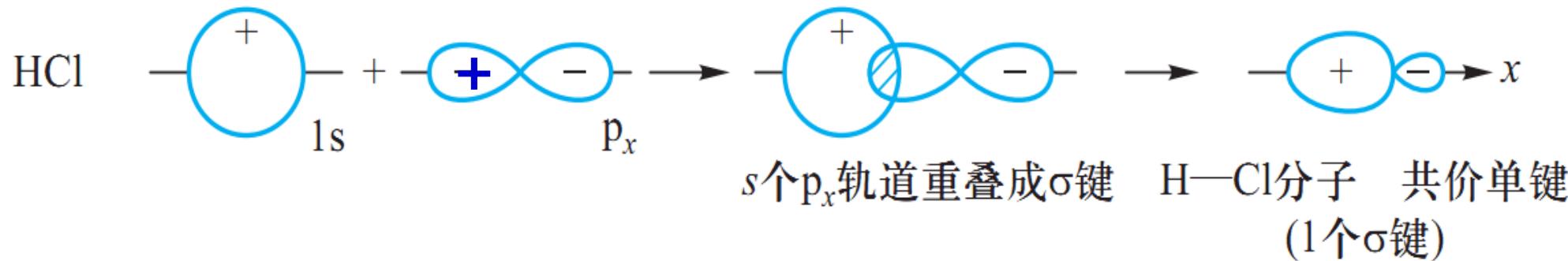
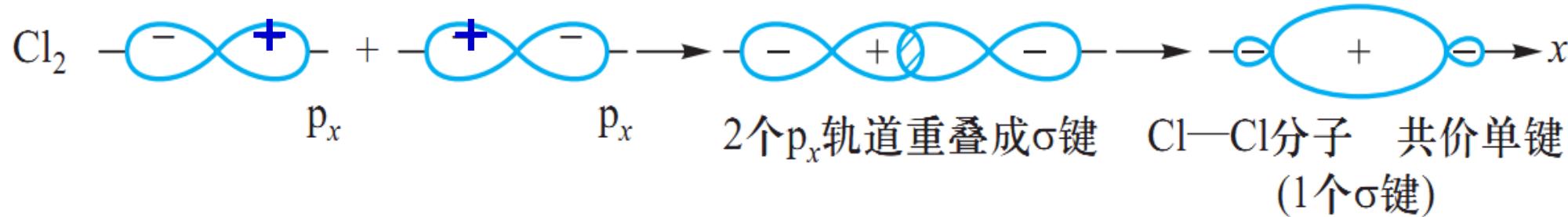
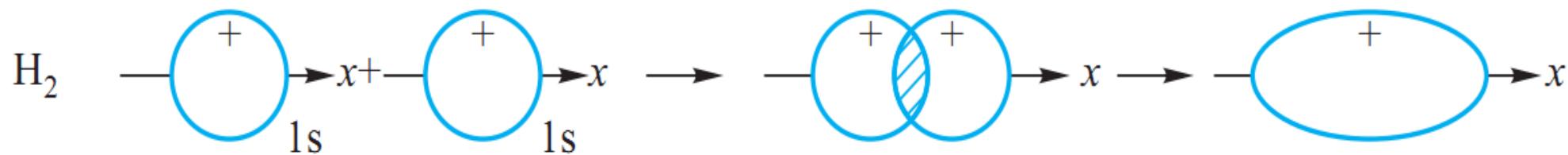


## 1.4 共价键的键型

◆  $\sigma$ 键：重叠轨道的电子云密度沿键轴方向的投影为圆形，表明电子云密度绕键轴（原子核之间的连线）对称。形象地称为“头碰头”。

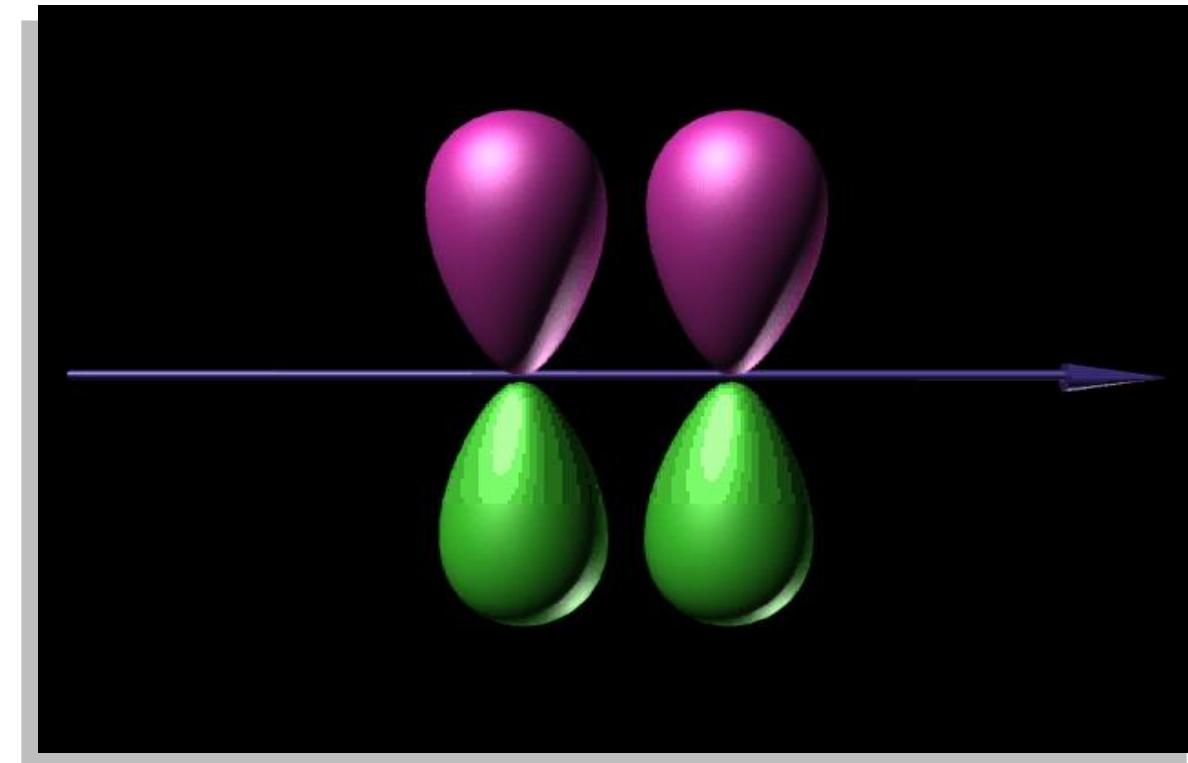
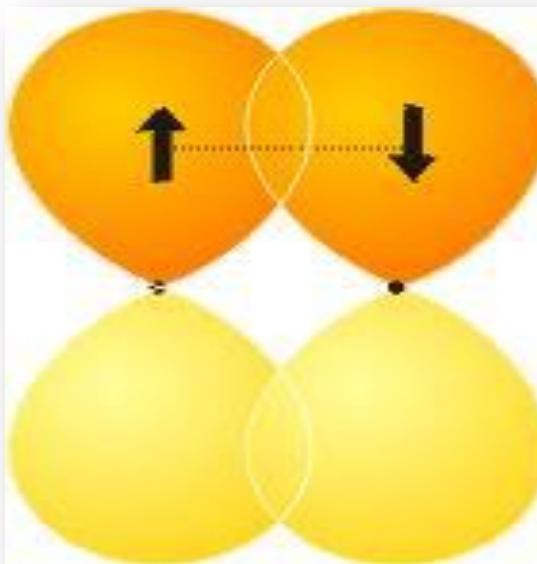
$\sigma$ 轨道可由多种方式组成：

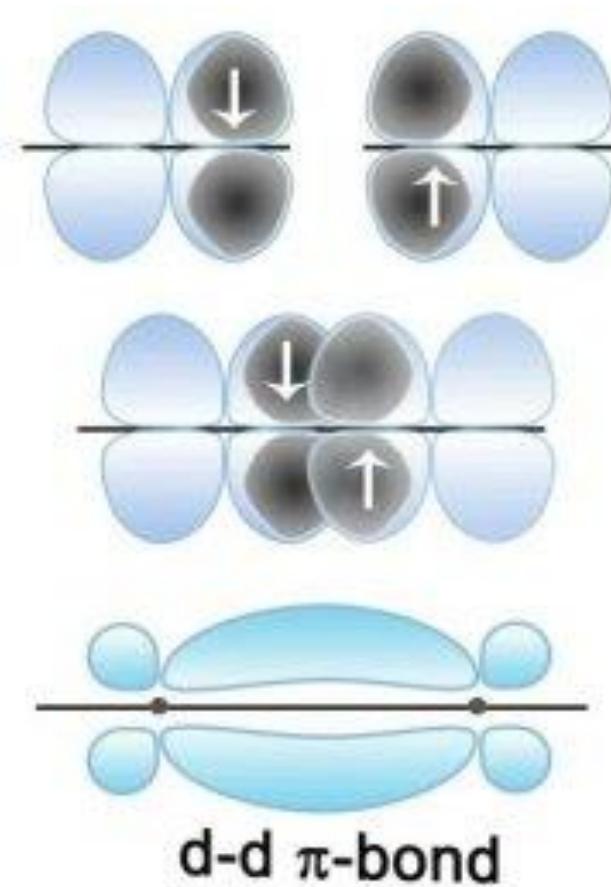
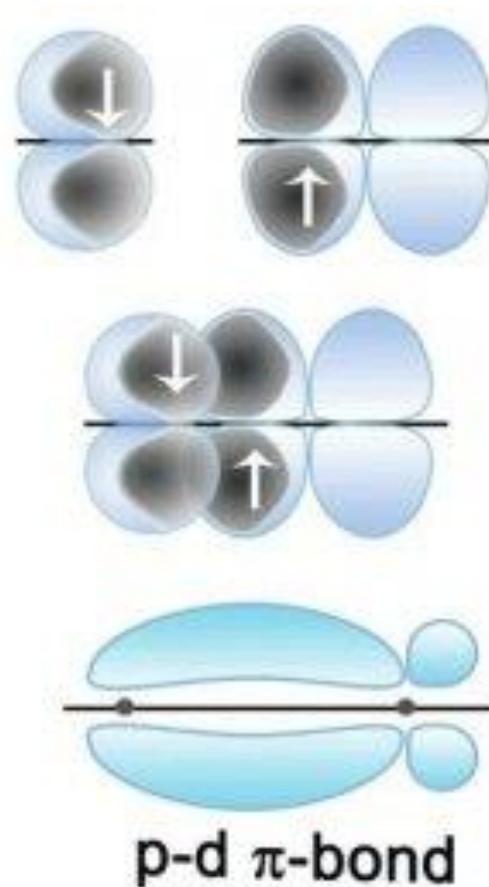
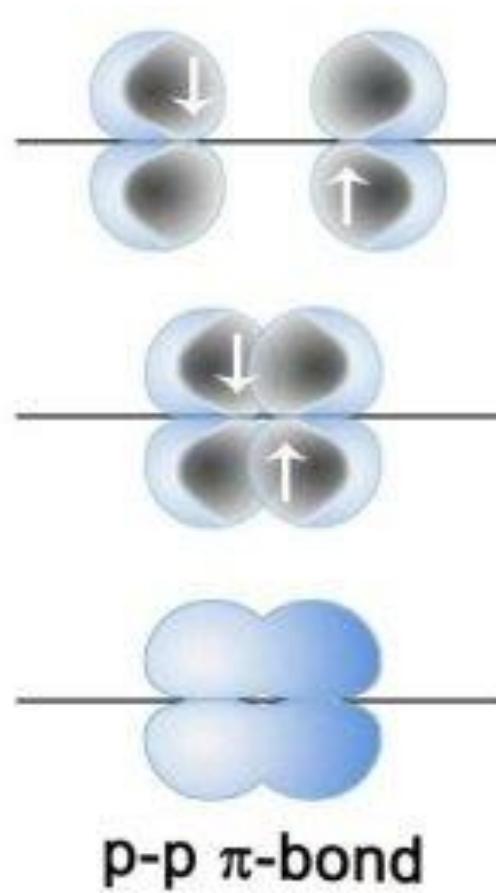


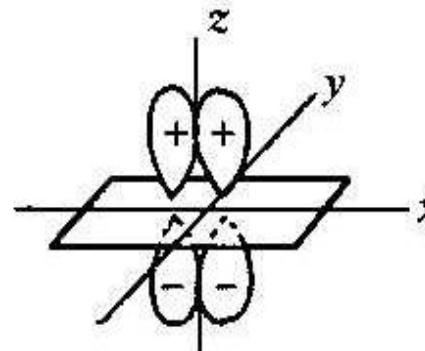
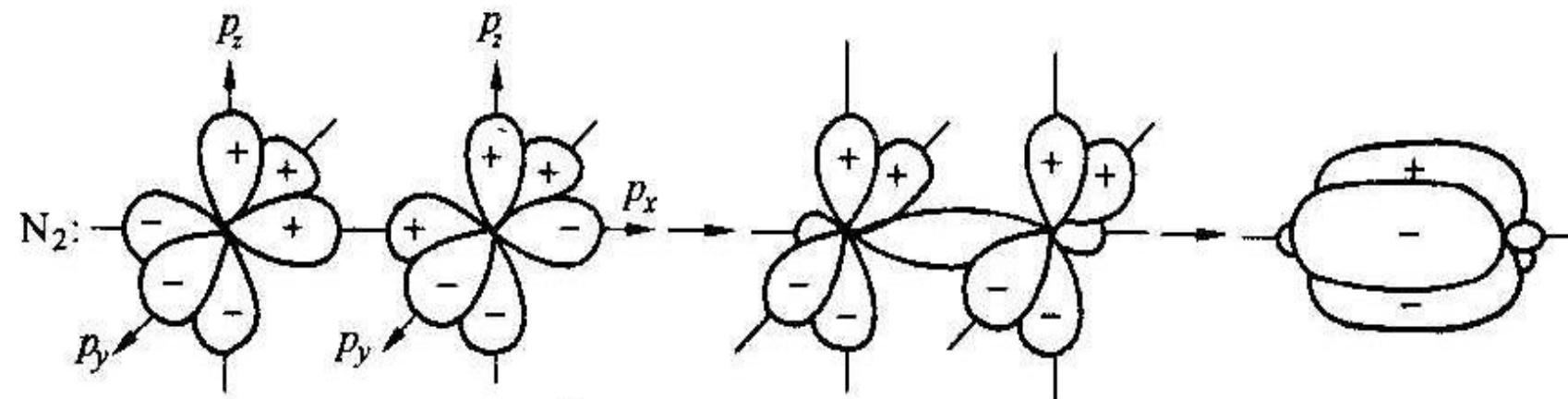


◆ **π键：重叠轨道的电子云密度绕键轴不完全对称。**

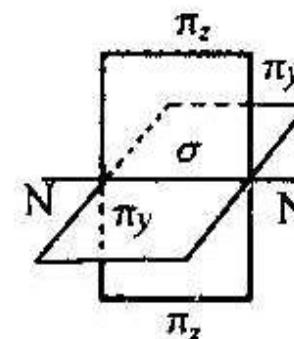
形象地称为“肩并肩”。



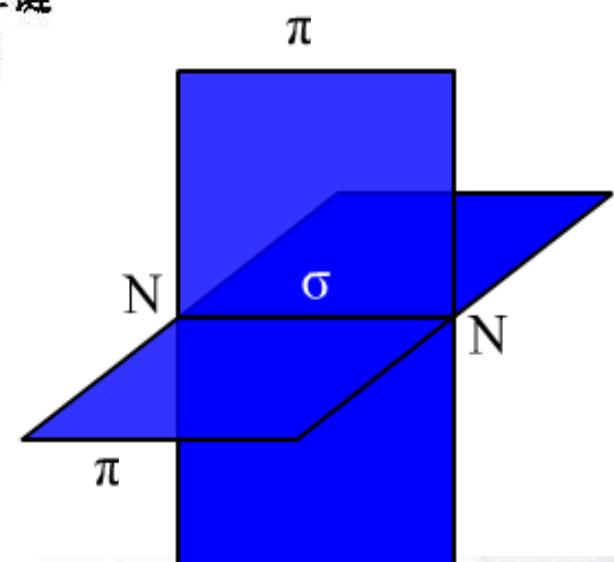




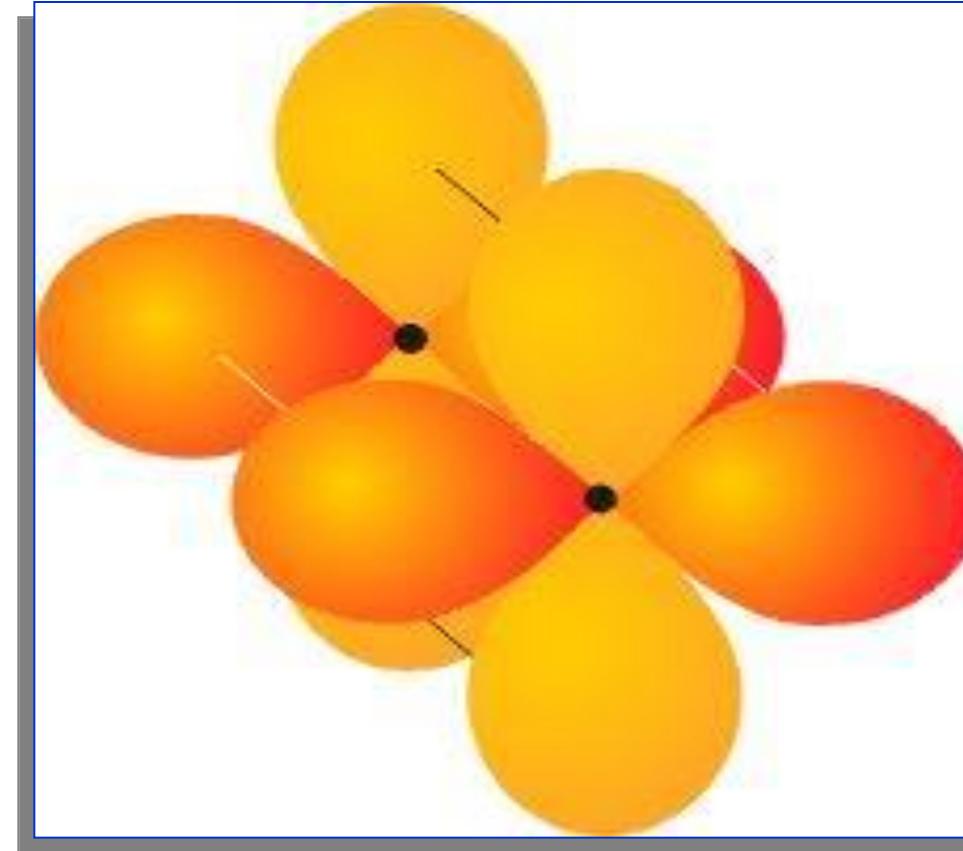
$p_z - p_z$  轨道重叠与  $p_y - p_y$  轨道重叠互成  $90^\circ$



$N = N$  分子，共价三键  
(1个 $\sigma$ 键，2个 $\pi$ 键)



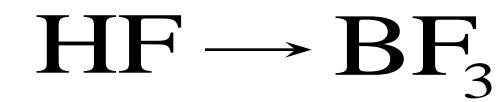
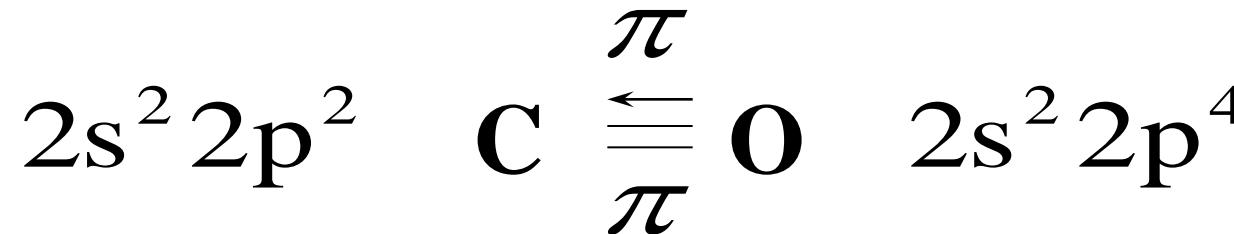
◆  $\delta$ 键：d轨道重叠形成（本课程不要求）



## ◆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：



## 问题一

价键理论不能解释 $\text{CH}_4$ 结构（4个键长相等，夹角为 $109^\circ 28'$ ）

C原子有两个未成对电子( $2s^22p^2$ )，不能形成 $\text{CH}_4$ 结构。如果C原子的一个S电子和激发到空的p轨道上，变成( $2s^12p_x^12p_y^12p_z^1$ )。有四个未成对电子，能够形成 $\text{CH}_4$ 结构。但是，四个C-H的夹角不相等。

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，所形成的新轨道叫杂化轨道。



## 问题二

*Pauling*提出杂化轨道理论。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？
- 原子轨道杂化后的对称轴间夹角？



## § 2 杂化轨道理论 (*hybrid orbital*)

- 2.1 杂化轨道的概念
- 2.2 杂化轨道路理论要点
- 2.3 杂化轨道的类型
- 2.4 杂化轨道与分子的空间构型
- 2.5 杂化轨道路理论的应用



## 2.1 杂化轨道理论基本要点

- 成键时能级相近的价电子轨道相混，形成新的价电子轨道——杂化轨道。
- 杂化前后轨道数目不变。同一原子中能级相近的n个原子轨道，组成n个杂化轨道。
- 杂化后轨道伸展方向、形状和能量发生改变。

总之，杂化后的轨道发生了变化：

●轨道成分变了

●轨道的能量变了

●轨道的形状变了

结果是更有利于成键！



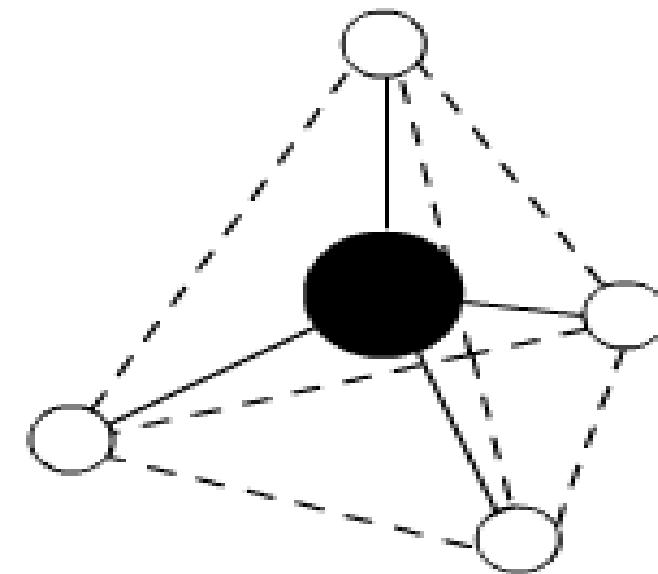
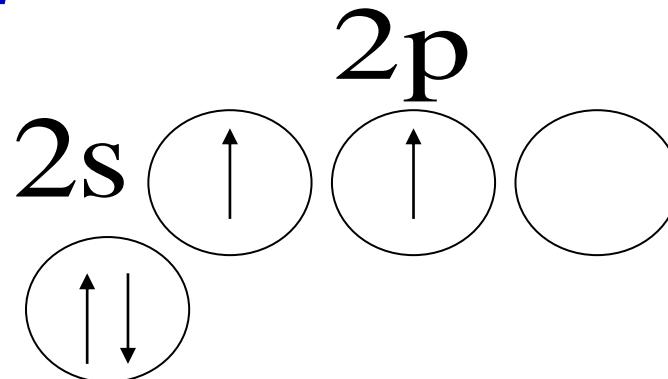
## 2.2 杂化轨道的类型

### 1. sp型杂化

- $sp^3$ 杂化

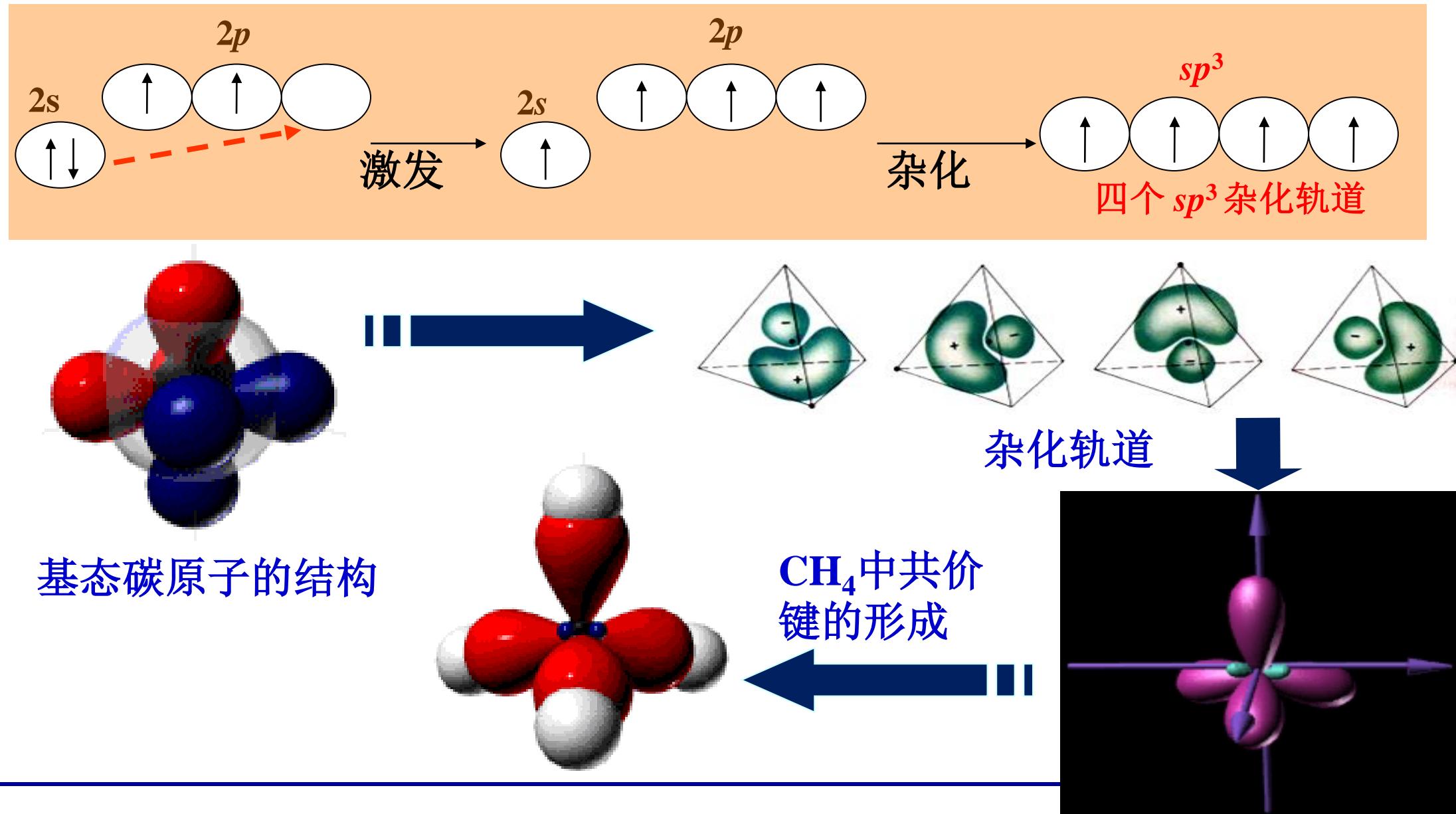
$CH_4$ 的空间构型为正四面体。

C:  $2s^22p^2$



键角为:  $109.5^\circ$



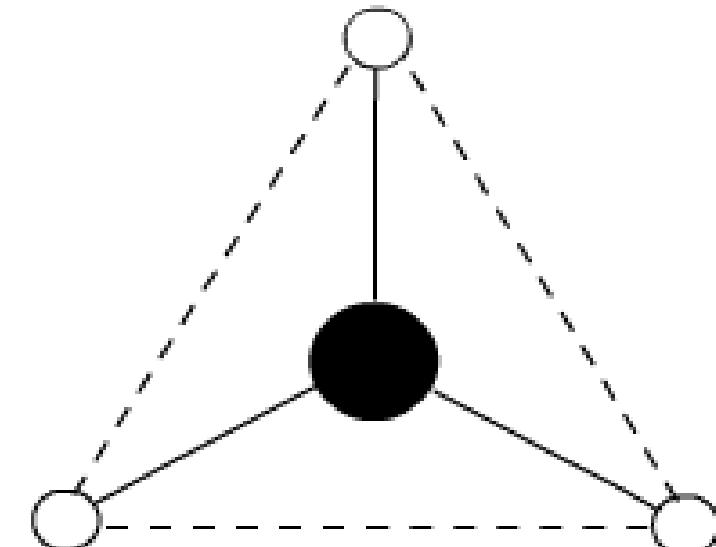
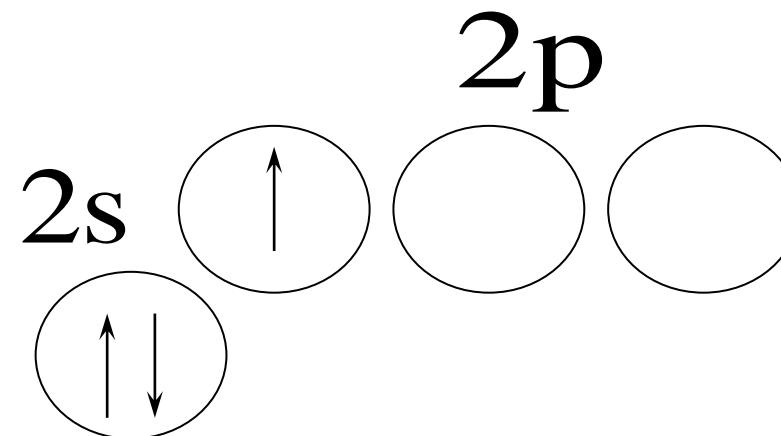


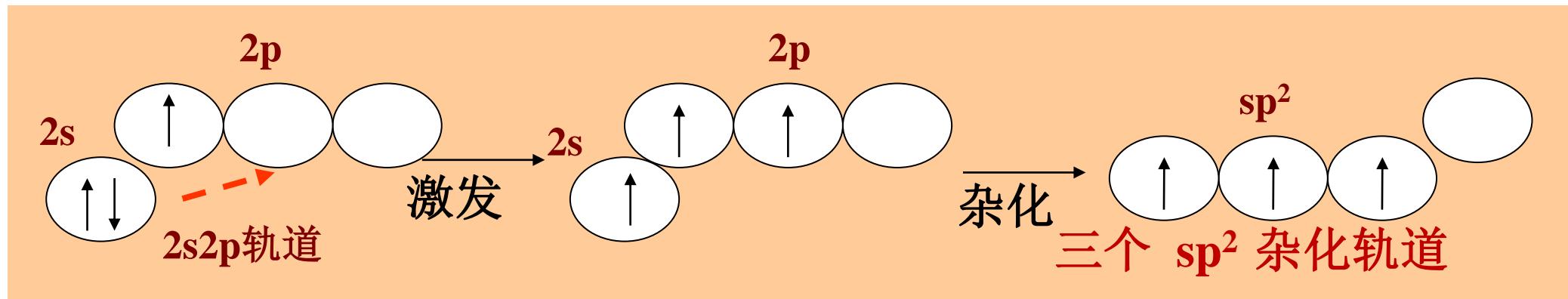
- sp<sup>2</sup>杂化

BF<sub>3</sub>的空间构型为平面三角形。

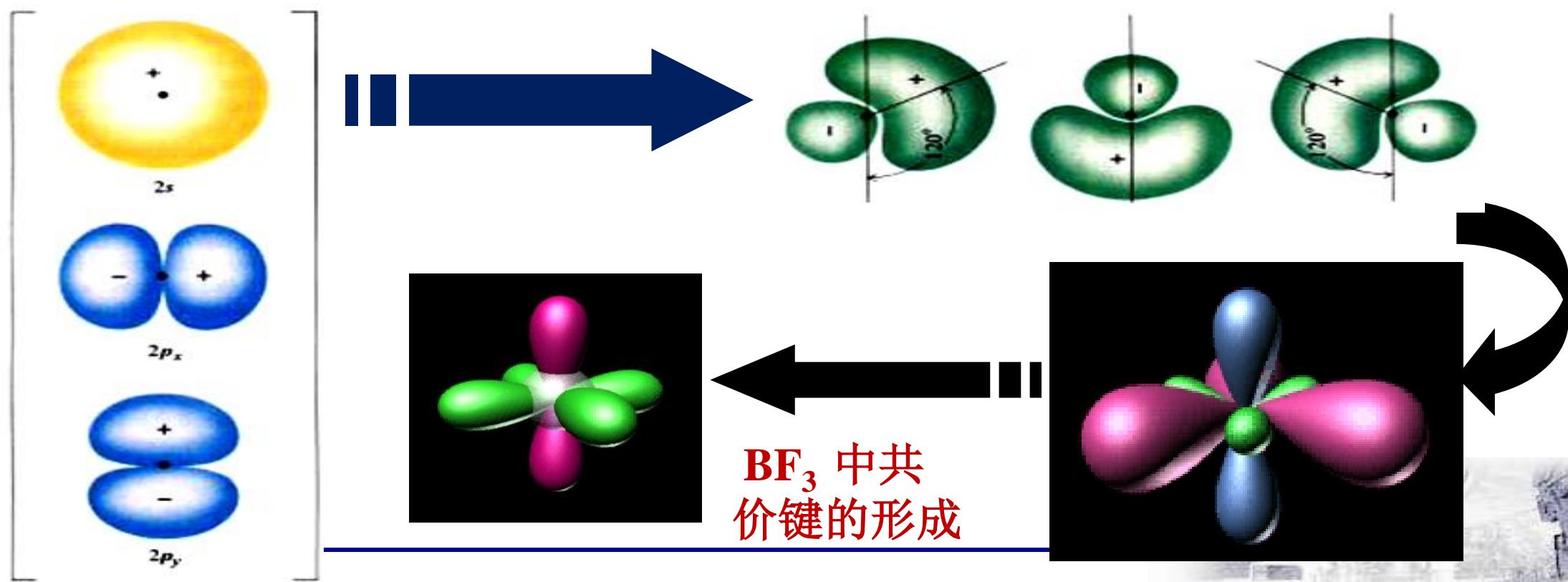
键角为：120°

B: 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>





基态硼原子的结构

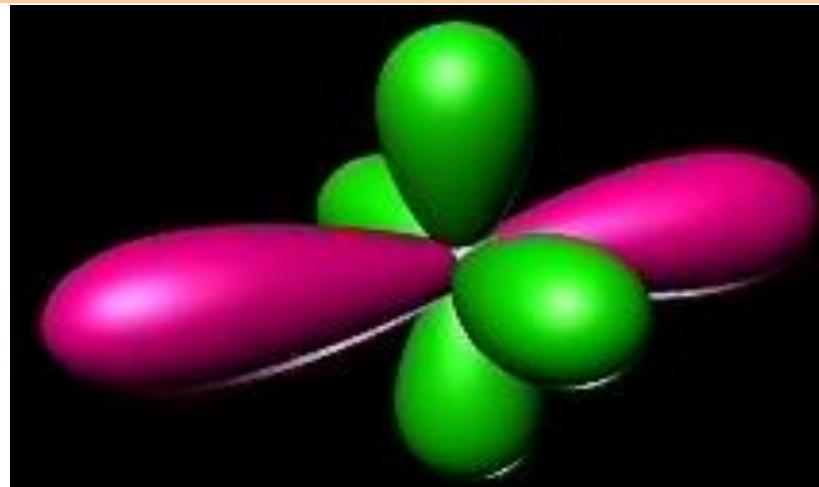
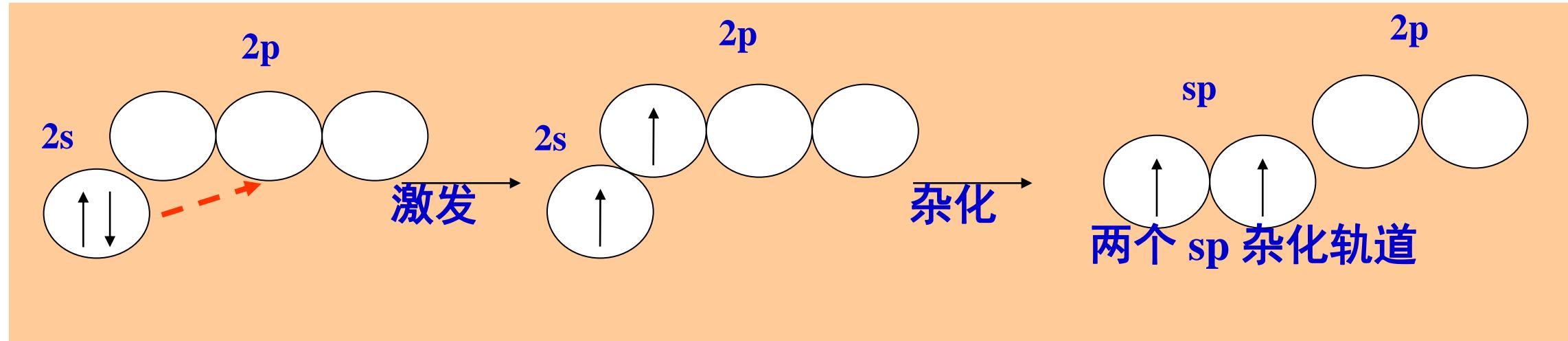


## • sp杂化

BeCl<sub>2</sub>分子：直线形。

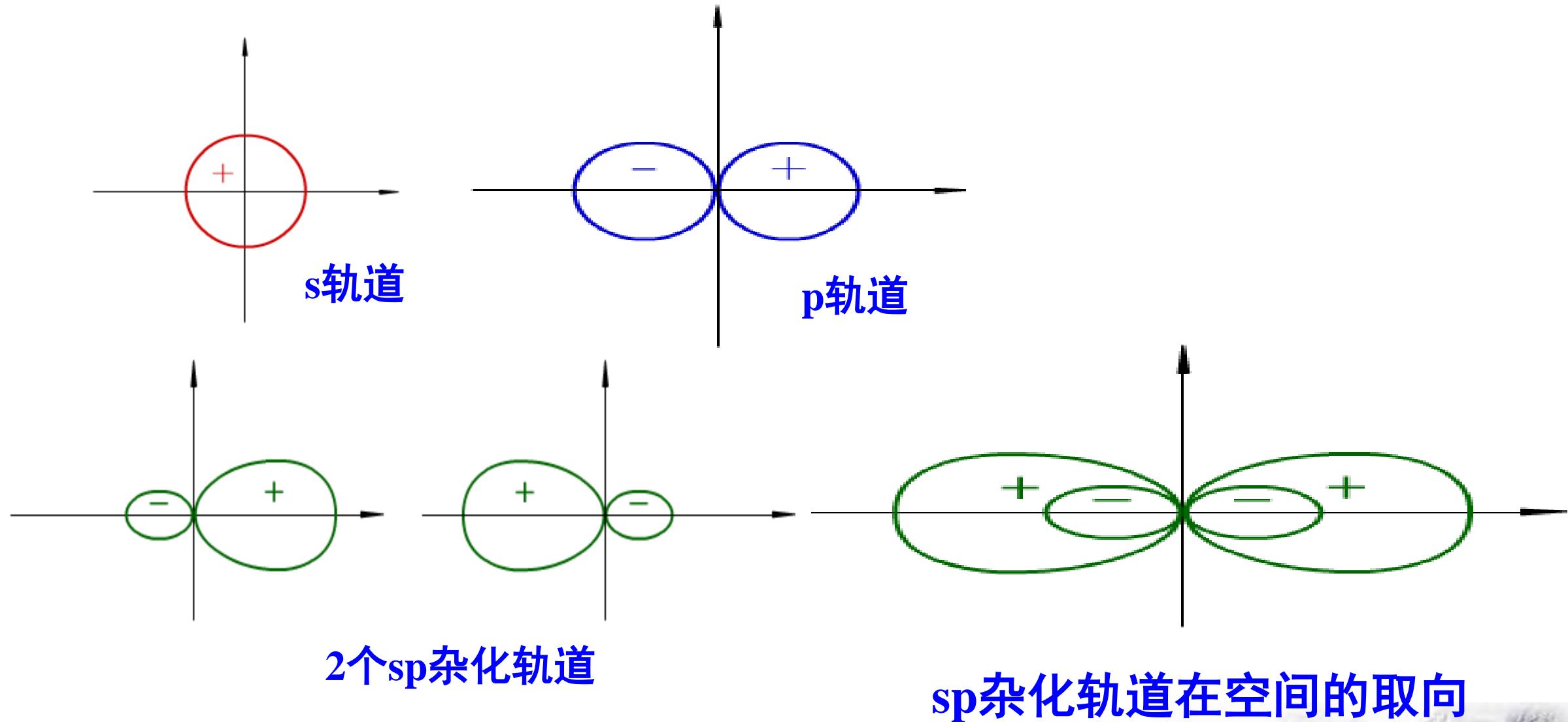


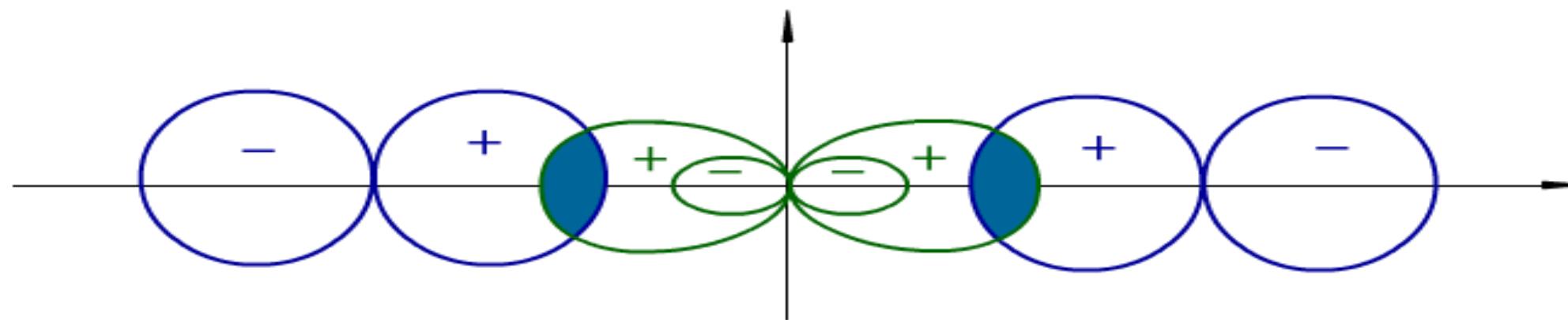
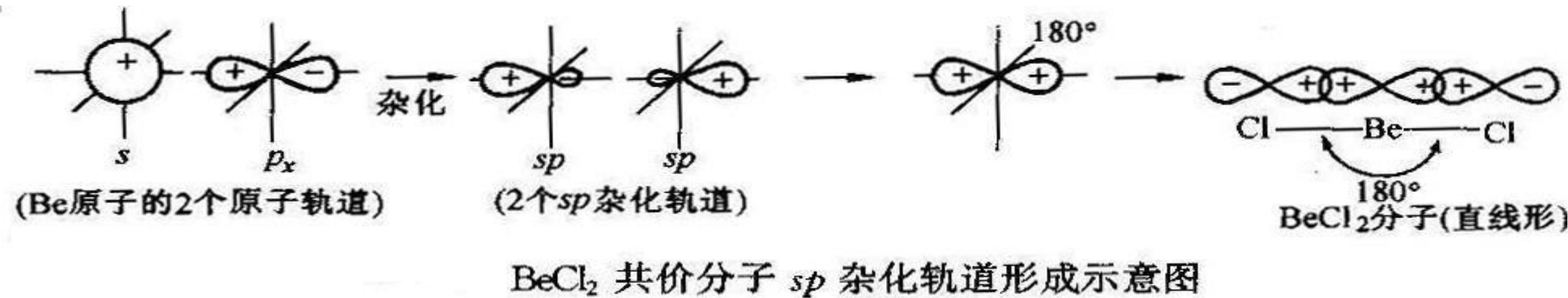
键角为：180°



BeCl<sub>2</sub>形成时的sp杂化。







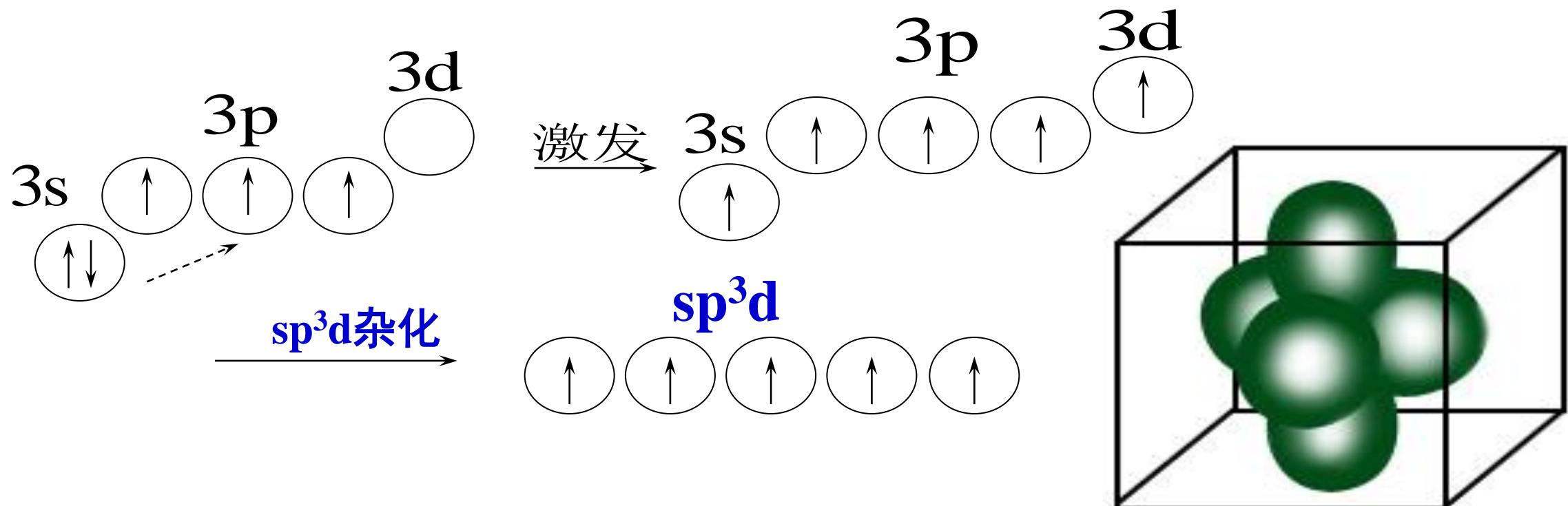
## BeCl<sub>2</sub>分子用杂化轨道成键。

## 2. spd型杂化

- sp<sup>3</sup>d杂化

PCl<sub>5</sub>(g)的几何构型为三角双锥。

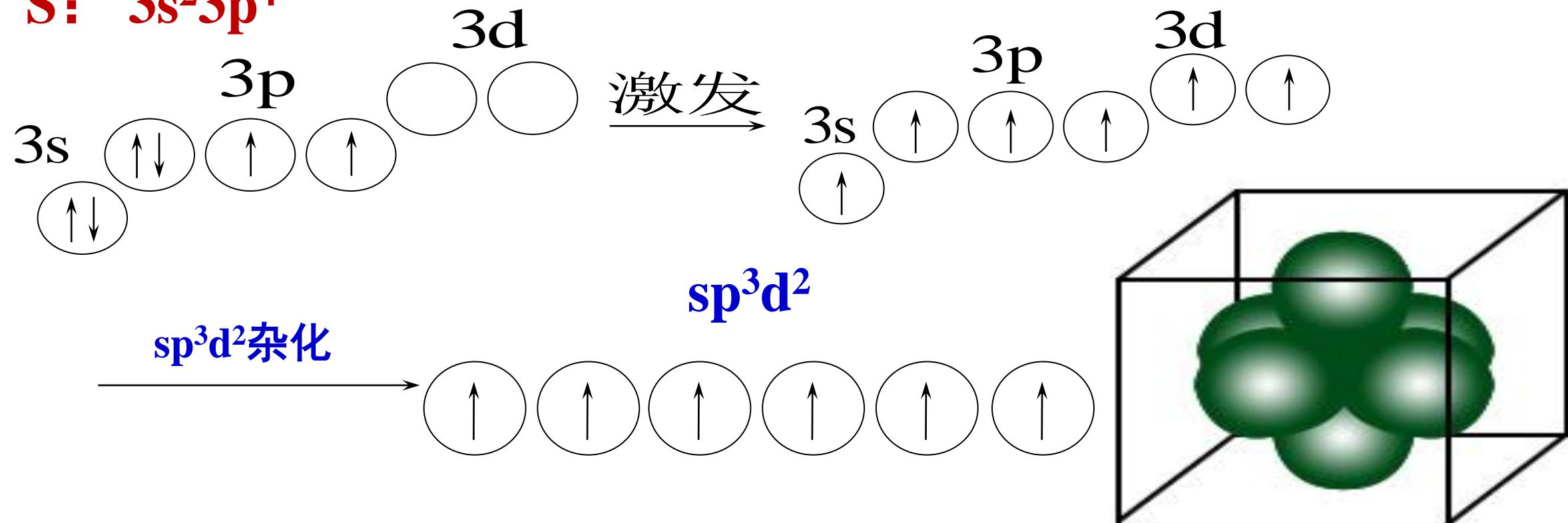
P: 3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>



- $sp^3d^2$ 杂化

SF<sub>6</sub>的几何构型为八面体。

S:  $3s^23p^4$



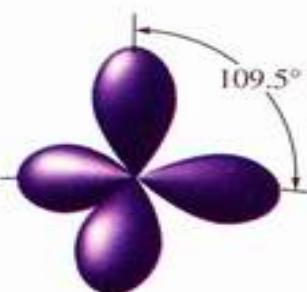
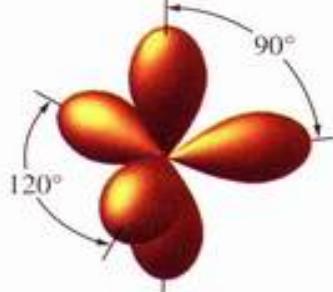
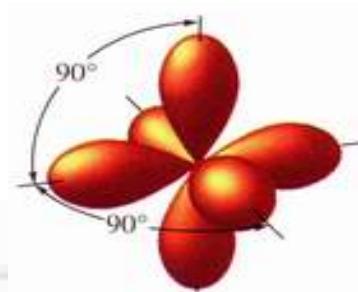
## 2.4 杂化轨道与分子空间构型

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	BeCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	3	120°	平面三角形	BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>
sp <sup>3</sup>	4	109.5°	四面体	CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub>
sp <sup>3</sup> d	5	90, 120°	三角双锥	PCl <sub>5</sub>
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	6	90°	八面体	SF <sub>6</sub> , SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>



# 杂化轨道理论小结

## Hybrid orbital theory

共用电子对数	2	3	4	5	6
结构	直线型 sp	平面三角形 $sp^2$	正四面体 $sp^3$	三角双锥 $dsp^3$	正八面体 $d^2sp^3$
杂化轨道理想夹角					

## 2.5 杂化轨道理论的应用

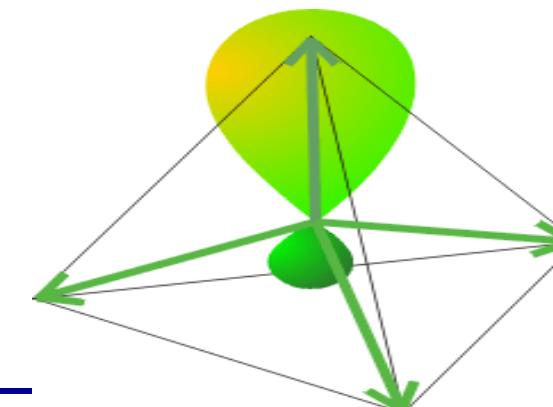
### 1. 解释NH<sub>3</sub>的几何构型

NH<sub>3</sub>: 几何构型为三角锥，键角为：107°

N: 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>



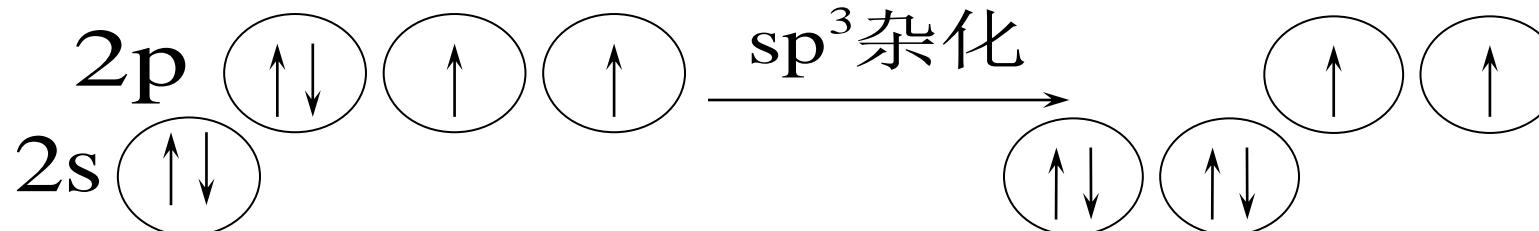
一对孤对电子占据的杂化轨道能量  
较低，含更多的s成分。



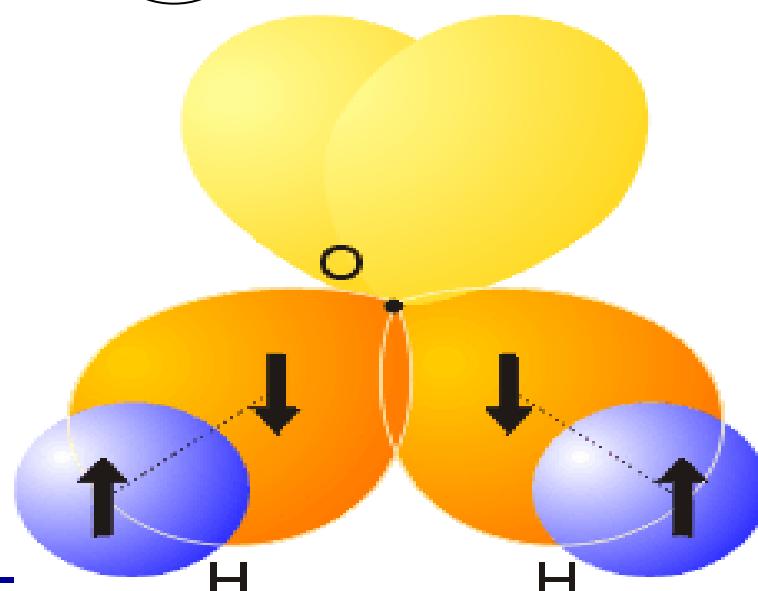
## 2. 解释H<sub>2</sub>O的几何构型

H<sub>2</sub>O: 几何构型为V型, 键角为: 104.5°

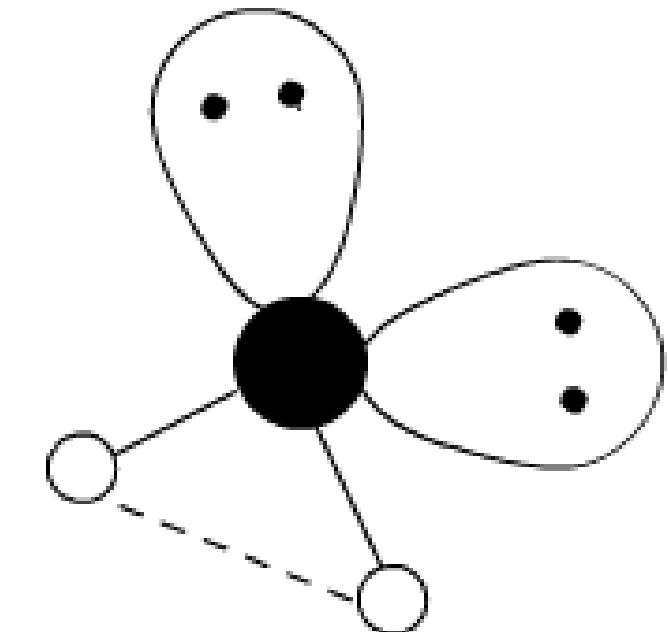
O: 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>



sp<sup>3</sup>不等性杂化



两个杂化轨道能量较低，被两对孤对电子占据。



## § 3 价层电子对互斥理论(VSEPR)

3.1 价层电子对互斥理论的基本要点

3.2 价层电子对互斥理论预测的分几何构型



### 3.1 价层电子对互斥理论的基本要点

1).  $AB_m$  分子(A为中心原子, B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N。

$$\text{价层电子} = \text{成键电子} + \text{孤对电子}$$

2). 价层电子对尽可能远离, 以使斥力最小。

价层电子对间的斥力大小规律:

- 电子对间夹角愈小, 斥力愈大;
- 孤对电子间的斥力 > 孤对电子-成键电子对 > 成键电子对间的斥力;
- 叁键 > 双键 > 单键。

3). 根据 N 的数目, 可以推测出分子的空间构型。





## ● 确定电子对的空间排布方式

中心原子上不含孤对电子的共价分子的几何形状

通式	共用电子对	原子A在原子B周围的排列方式 (理想的BAB键角)	结构
$AB_2$	2	直线( $180^\circ$ )	
$AB_3$	3	平面三角形( $120^\circ$ )	
$AB_4$	4	正四面体( $109^\circ 28'$ )	
$AB_5$	5	三角双锥( $B^aAB^a, 180^\circ$ ) ( $B^eAB^e, 120^\circ$ ) ( $B^eAB^a, 90^\circ$ ) $B^a$ -轴向B原子, $B^e$ -平伏B原子	
$AB_6$	6	正八面体( $90^\circ, 180^\circ$ )	

## 3.2 分子几何构型的预测

分子或离子几何构型的推断步骤：

1). 确定中心原子的价层电子对数

$$N = \frac{1}{2} [A \text{的价电子数} + B \text{提供的价电子数} \pm \text{离子电荷数} (\begin{array}{l} \text{负} \\ \text{正} \end{array})]$$

A的价电子数=A所在的族数

B的价电子数：H和卤素记为1，氧和硫记为0。

例  $\text{CH}_4$ :  $N = (4+1\times 4)/2 = 4$

$\text{H}_2\text{O}$ :  $N = (6+1\times 2)/2 = 4$

$\text{SO}_3$ :  $N = (6+0)/2 = 3$

$\text{NO}_2$ :  $N = (5+0)/2 = 2.5 \approx 3$



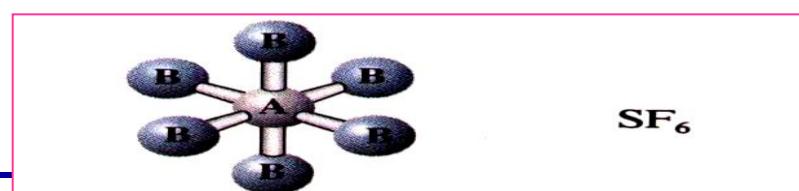
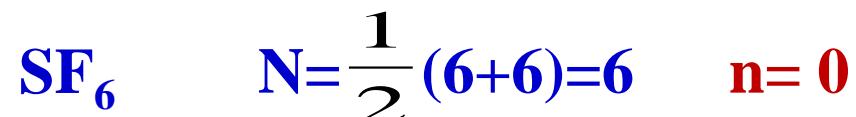
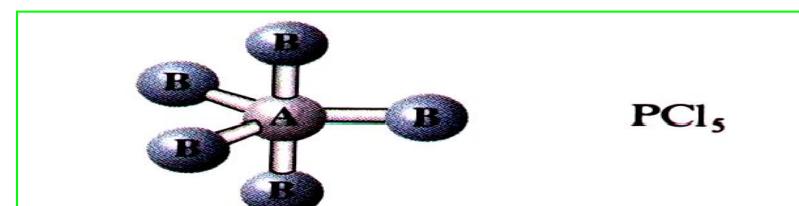
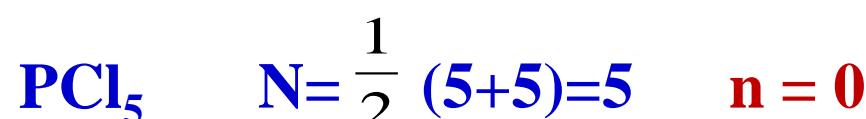
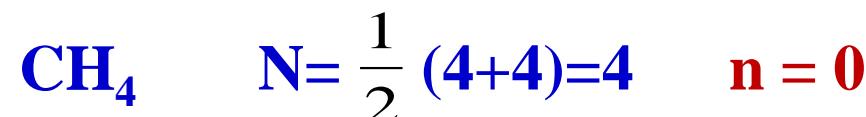
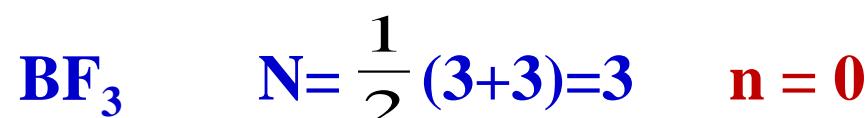
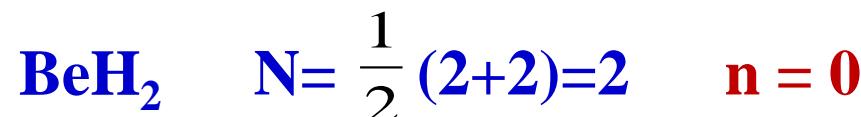
$$N = (6+0+2)/2 = 4$$



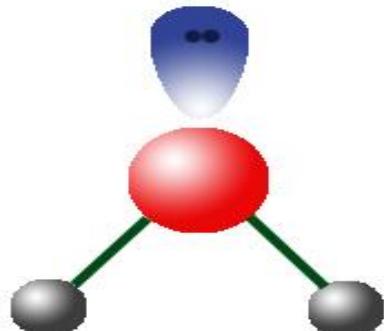
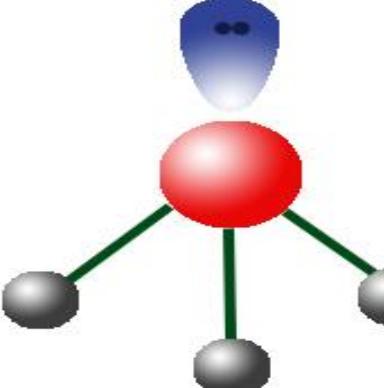


## 2) 确定孤对电子数和分子空间构型

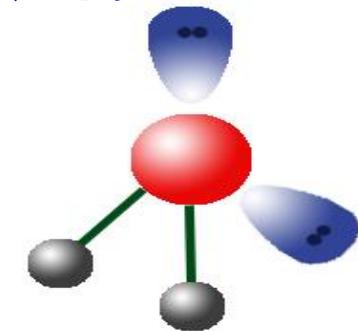
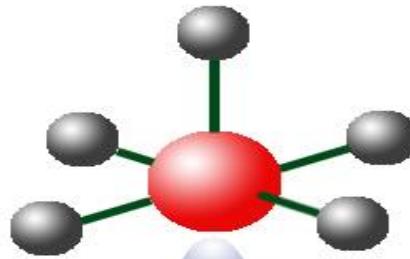
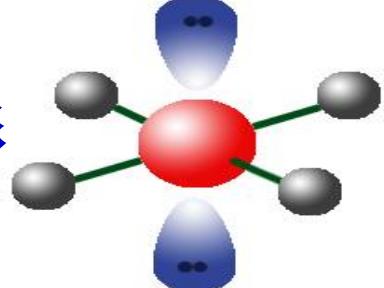
n=0时，分子的空间构型=电子对的空间构型



$n \neq 0$  分子的空间构型/电子对的空间构型

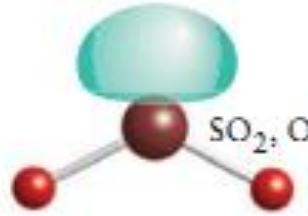
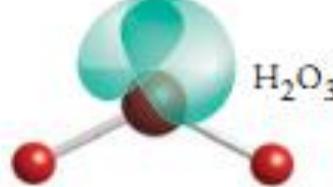
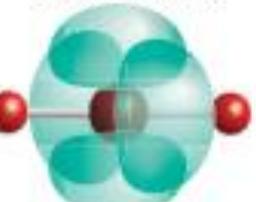
N	n	电子对的几何构型	分子的几何构型	实例
3	1	平面三角形 V形		$\text{SnCl}_2$
4	1	四面体 三角锥	 	$\text{NH}_3$

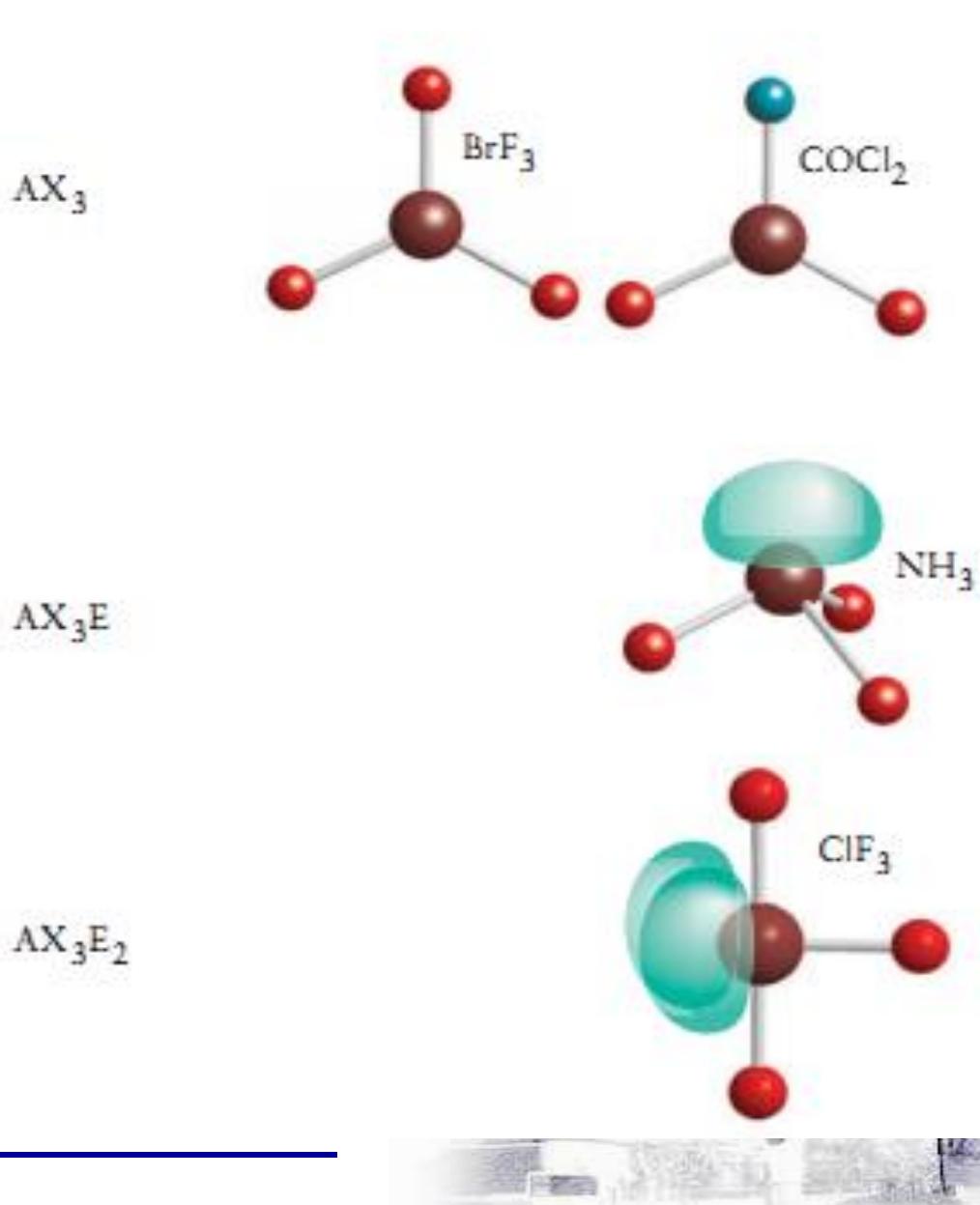
电子对的空间构型为四面体

N	n	电子对的几何构型	分子的几何构型	例
4	2	四面体	V形	 <chem>H2O</chem>
6	1	八面体	四方锥	 <chem>IF5</chem>
6	2	八面体	平面正方形	 <chem>XeF4</chem>

N	n	电子对的 几何构型	分子的 几何构型	例
5	1	三角双锥	变形四面体	$SF_4$
5	2	三角双锥	T形	$ClF_3$
5	3	三角双锥	直线形	$XeF_2$



VSEPR type	Nonpolar	Polar
$\text{AX}_2$	$\text{CO}_2$ 	$\text{N}_2\text{O}$ 
$\text{AX}_2\text{E}$		
$\text{AX}_2\text{E}_2$		
$\text{AX}_2\text{E}_3$	$\text{XeF}_2, \text{I}_3^-$ 	$\text{BrIF}^-$ 
$\text{AX}_2\text{E}_4$	None known	None known 



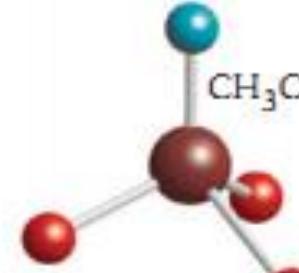
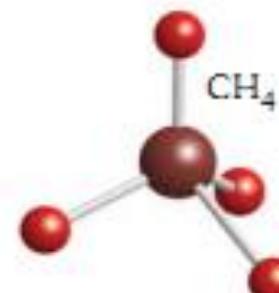
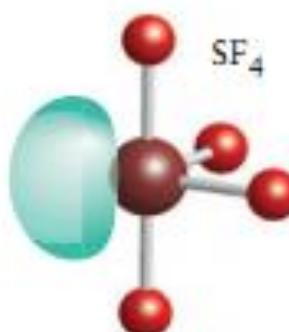
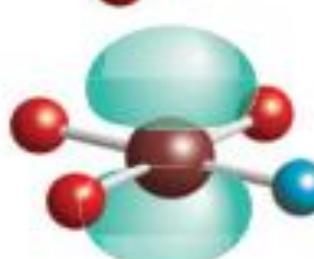
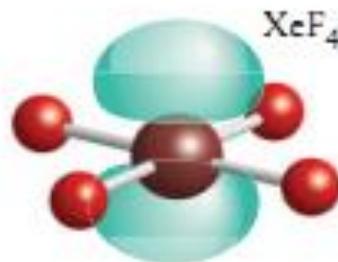
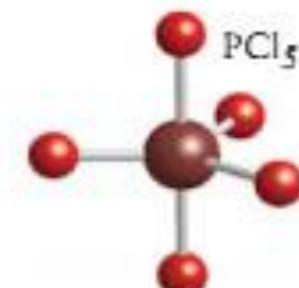
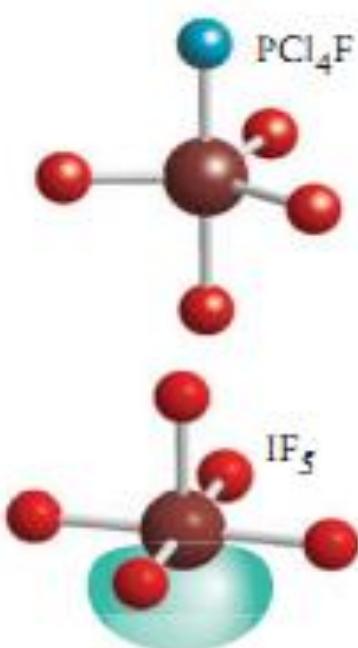
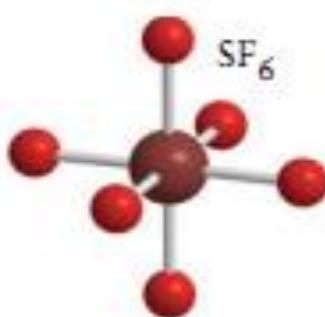


VSEPR

type

Nonpolar

Polar

 $\text{AX}_4$  $\text{AX}_4\text{E}$  $\text{AX}_4\text{E}_2$  $\text{AX}_5$  $\text{AX}_5\text{E}$  $\text{AX}_6$ 

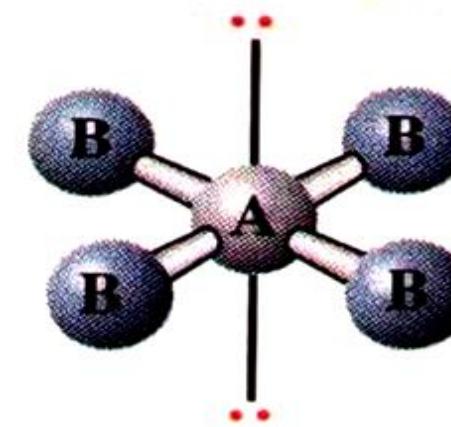


## 例：判断 $\text{XeF}_4$ 分子的基本形状

中心原子 Xe 的价电子数为 8， F 原子的未成对电子数为 1。所以，中心原子价电子对的总数和孤对数分别为：

$$(\text{价层电子对总数}) = (8+4)/2 = 6$$

$$(\text{孤电子对的数目}) = 2$$



中心原子价层有 6 对电子。理想排布方式为正八面体，但考虑到其中包括两个孤对电子，所以分子的实际几何形状为平面四方形，相当于  $\text{AB}_4\text{E}_2$  型分子。



## 1. 判断BrF<sub>3</sub>分子的几何构型

中心原子Br的N=(7+1×3)/2=5,

价层电子对排布呈三角双锥构型, n=2

BrF<sub>3</sub>属于AB<sub>3</sub>型分子, 几何构型为T型。



## 练习题

### 2. 判断 $I_3^-$ 离子的几何构型

中心原子I 的N=(7+1×2 +1)/2=5,

价层电子对排布呈三角双锥构型, n=3

$I_3^-$  属于AB<sub>3</sub>型离子, 几何构型为直线形。



# 填空题

3. 应用VSEPR理论指出下列分子或离子的空间构型。

物种	价电子对数	成键电子对数	孤对电子数	空间构型
$\text{ClO}_4^-$				
$\text{NO}_3^-$				
$\text{SiF}_6^{2-}$				
$\text{BrF}_5$				
$\text{NF}_3$				
$\text{NO}_2^-$				
$\text{NH}_4^+$				

# 填空题

3. 应用VSEPR理论指出下列分子或离子的空间构型。

物种	价电子对数	成键电子对数	孤对电子数	空间构型
$\text{ClO}_4^-$	4	4	0	四面体
$\text{NO}_3^-$	3	3	0	平面三角形
$\text{SiF}_6^{2-}$	6	6	0	八面体形
$\text{BrF}_5$	6	5	1	正方锥形
$\text{NF}_3$	4	3	1	三角锥形
$\text{NO}_2^-$	3	2	1	V形
$\text{NH}_4^+$	4	4	0	四面体



## 下列说法中不正确的是

- A  $\sigma$ 键的一对成键电子的电子密度分布对键轴方向呈园柱型对称;
- B  $\pi$ 键电子云分布是对通过键轴的平面呈镜面对称;
- C  $\sigma$ 键比 $\pi$ 键活泼性高,易参与化学反应;
- D 成键电子的原子轨道重叠程度越大,所形成的共价键越牢固.



下列分子或离子中键角最小的是



提交

## 关于原子轨道的说法正确的是

- A 凡中心原子采取sp<sup>3</sup>杂化轨道成键的分子其几何构型都是正四面体.
- B CH<sub>4</sub>分子中的sp<sup>3</sup>杂化轨道是由4个H原子的1s轨道和C原子的2p轨道混合起来而形成的;
- C sp<sup>3</sup>杂化轨道是由同一原子中能量相近的s轨道和p轨道混合起来形成的一组能量相等的新轨道;
- D 凡AB<sub>3</sub>型的共价化合物,其中心原子A均采用sp<sup>3</sup>杂化轨道成键.



## 选择题

下列分子中心原子是sp<sup>2</sup>杂化的是

- A PBr<sub>3</sub>
- B CH<sub>4</sub>
- C BF<sub>3</sub>
- D H<sub>2</sub>O



下列分子中心原子是sp<sup>2</sup>杂化的是



提交