

第2章

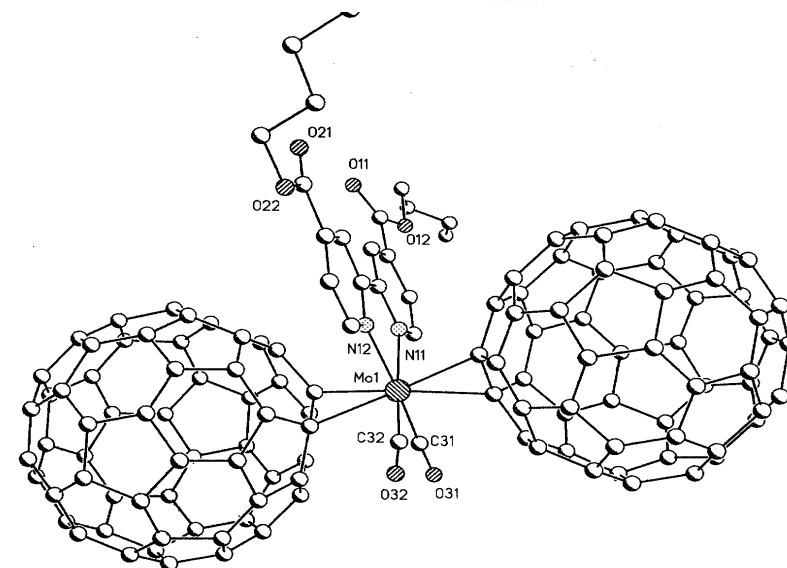
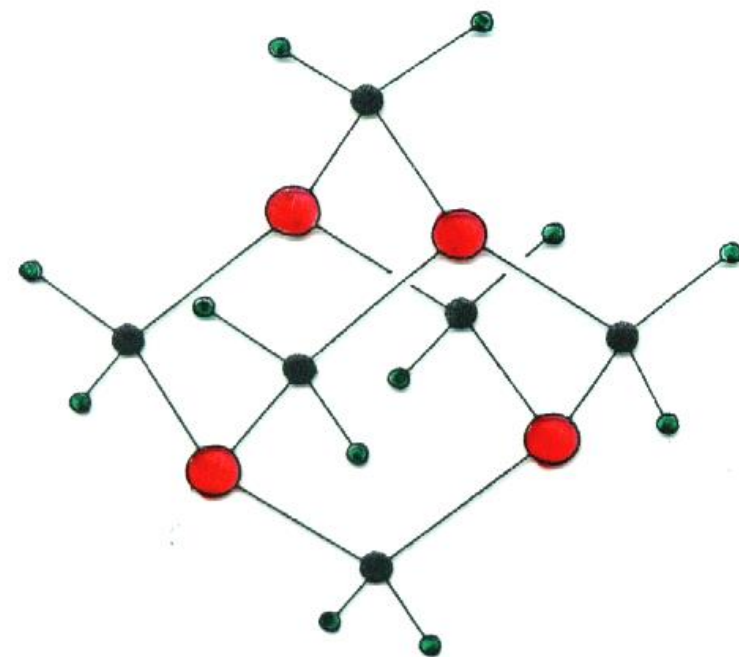
分子结构与共价键

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



§ 4 分子轨道理论

4.1 分子轨道理论的要点

4.2 分子轨道能级图

4.3 分子轨道理论的应用



问题的提出

- O_2 有**磁矩**，为 $2.62 \times 10^{-23} \text{ A m}^2$
- O_3 中的 O-O 键长处于**单键与双键之间**
- 存在 H_2^+ 和 He_2^+

物种	键长/pm	键能/kJ mol ⁻¹
H_2^+	106	268
He_2^+	108	299

- NO等含奇数电子的分子结构
- 预言 “ He_2 ”、 “ Be_2 ”、 “ Ne_2 ”等不存在



什么是分子轨道？

分子轨道(molecular orbital, MO): 描述分子中**电子运动的波函数**。指具有特定能量的某电子在相互键合的两个或多个原子核附近空间出现概率最大的区域，是多电子、多中心的, 电子属于整个分子。

MO由原子轨道线性组合而成。

MO理论是把**原子电子层结构**的主要思路推广到分子体系而形成的**分子结构理论**。

$$\text{A+B} \rightarrow \text{AB} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{\text{I}} = C_a \Psi_{\text{A}} + C_b \Psi_{\text{B}} \\ \Psi_{\text{II}} = C'_a \Psi_{\text{A}} - C'_b \Psi_{\text{B}} \end{array} \right.$$

分子中的核心是分子中各原子核的平衡位置构成的骨架。



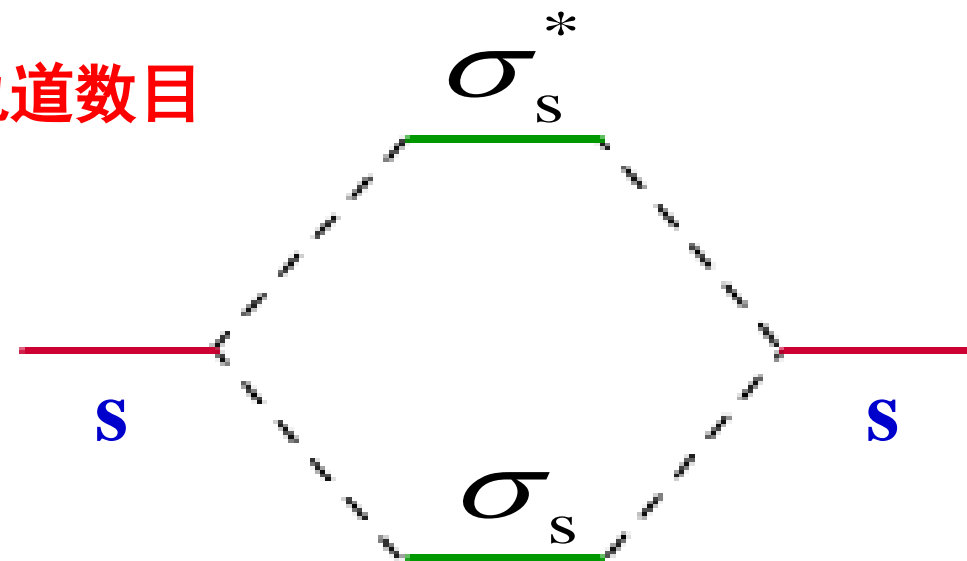
4.1 分子轨道理论的要点

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 (M.O.) 。

2) . 分子轨道是由原子轨道线性组合而成。

分子轨道的数目 = 参加组合的原子轨道数目

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。



4) . 原子轨道线性组合遵循三原则:

- 能量相近
- 对称性匹配
- 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



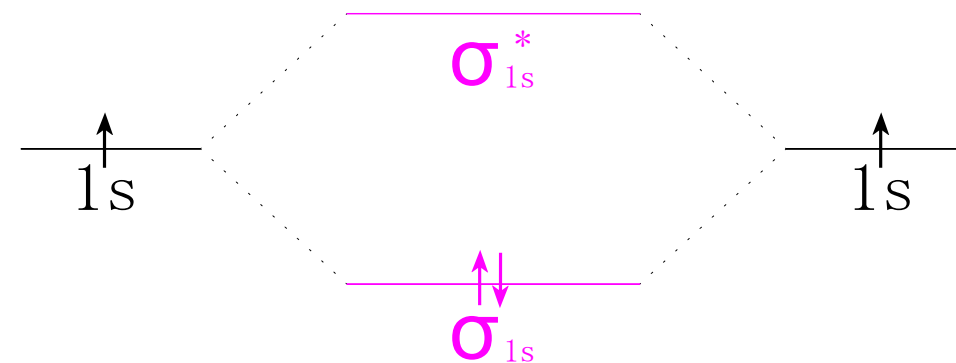
➤ S-S原子轨道的组合

由S-S原子轨道组成的分子轨道，其电子云沿键轴（两原子核连线）圆柱形对称分布，称 σ 分子轨道： σ_{ns} (成键分子轨道)和 σ_{ns}^* (反键分子轨道)。

➤ 理论计算和实验测定， $E_{\sigma^*_{ns}} > E_{ns} > E_{\sigma_{ns}}$

➤ σ 轨道上的电子称 σ 电子

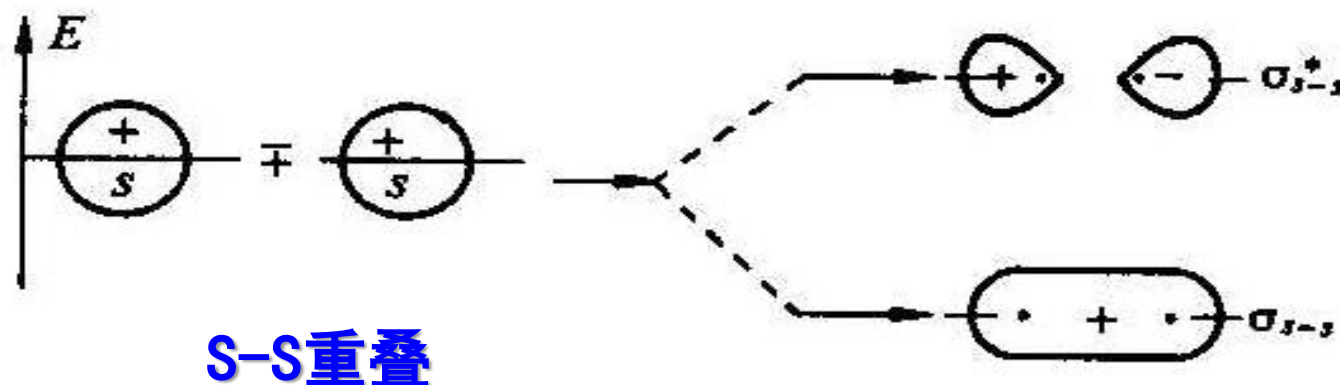
➤ H_2 的分子轨道式： $H_2[(\sigma_{1s})^2]$



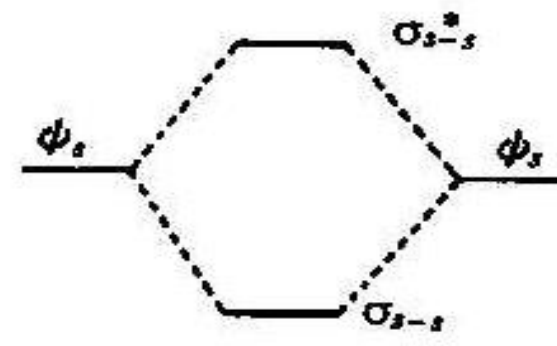
H原子

H_2 分子

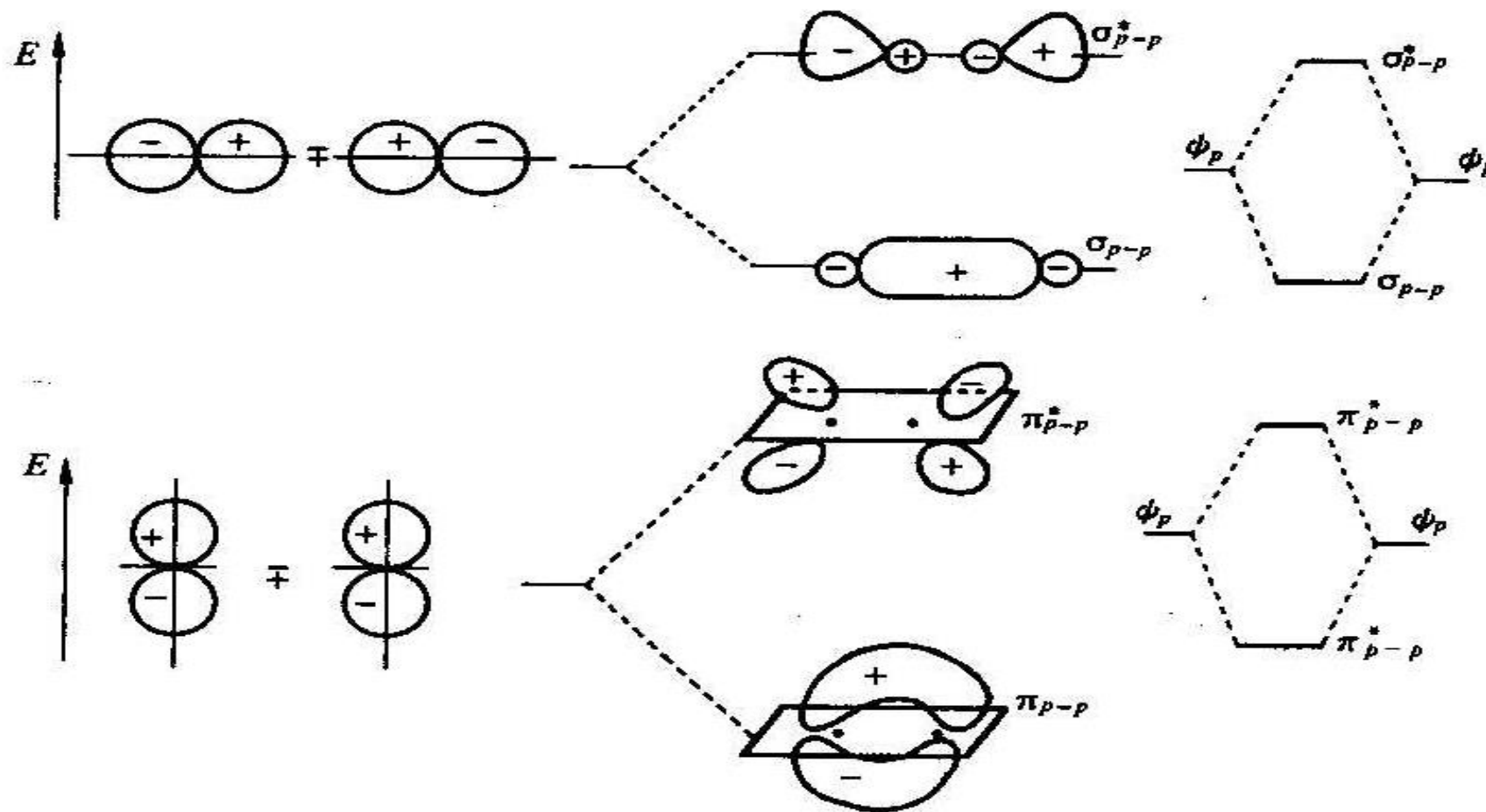
H原子



S-S重叠



➤ P-P原子轨道的组合



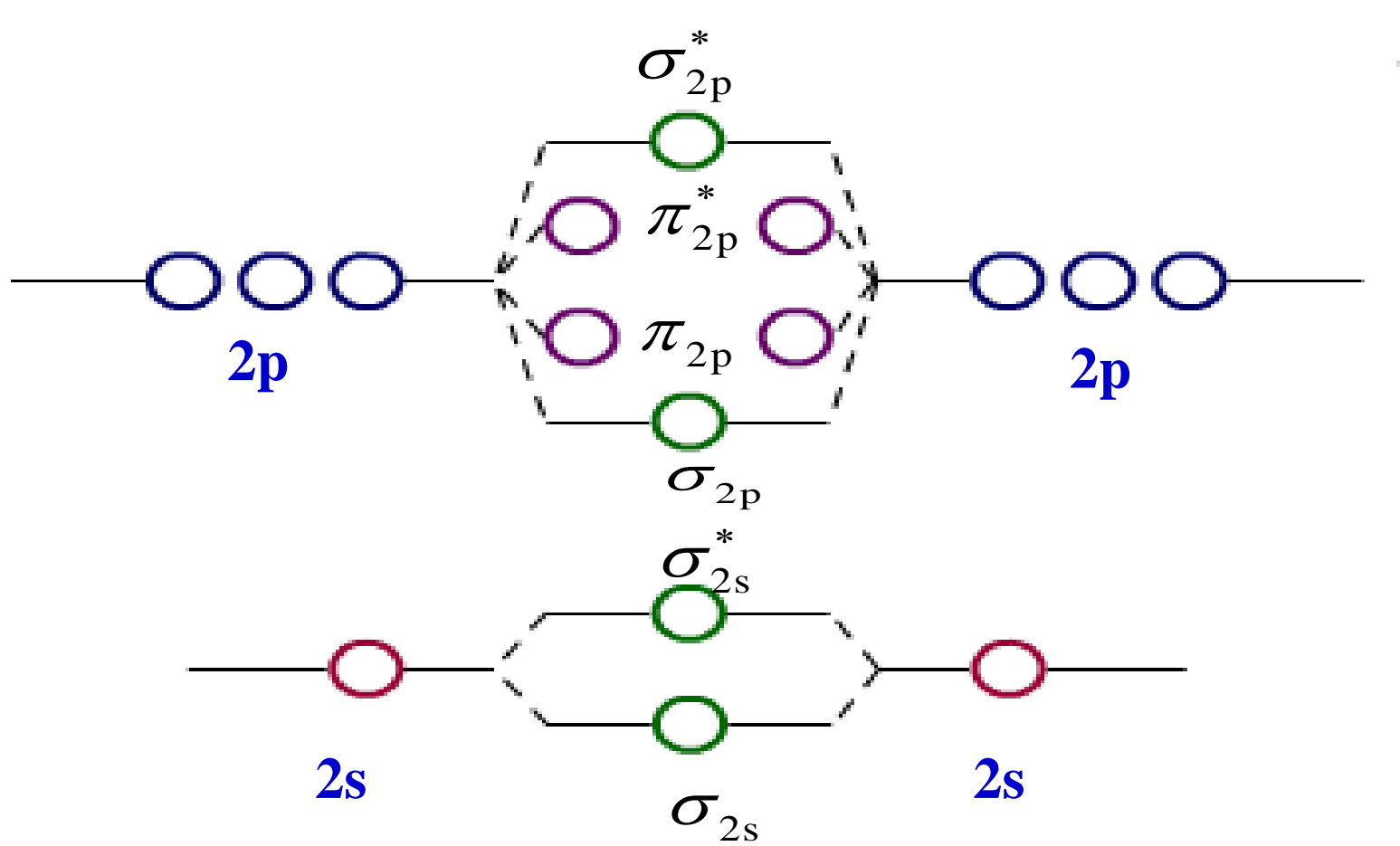
P-P原子轨道的组合方式：
“头碰头” 或 “肩并肩”
 σ 分子轨道 π 分子轨道

P-P重叠的两种形式



4.2 分子轨道能级图及其应用

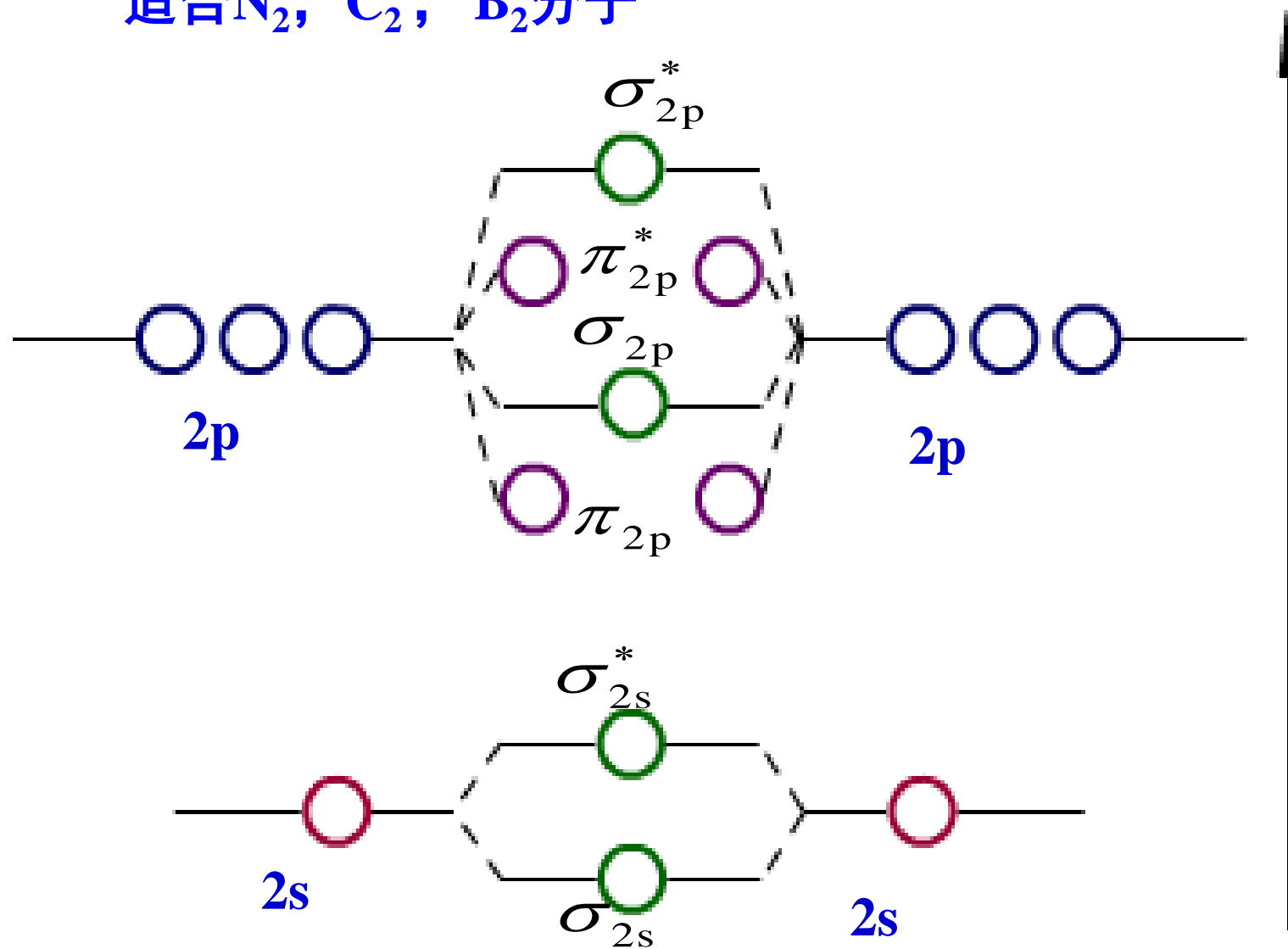
1. 同核双原子分子轨道能级图



适合 O_2 , F_2 分子

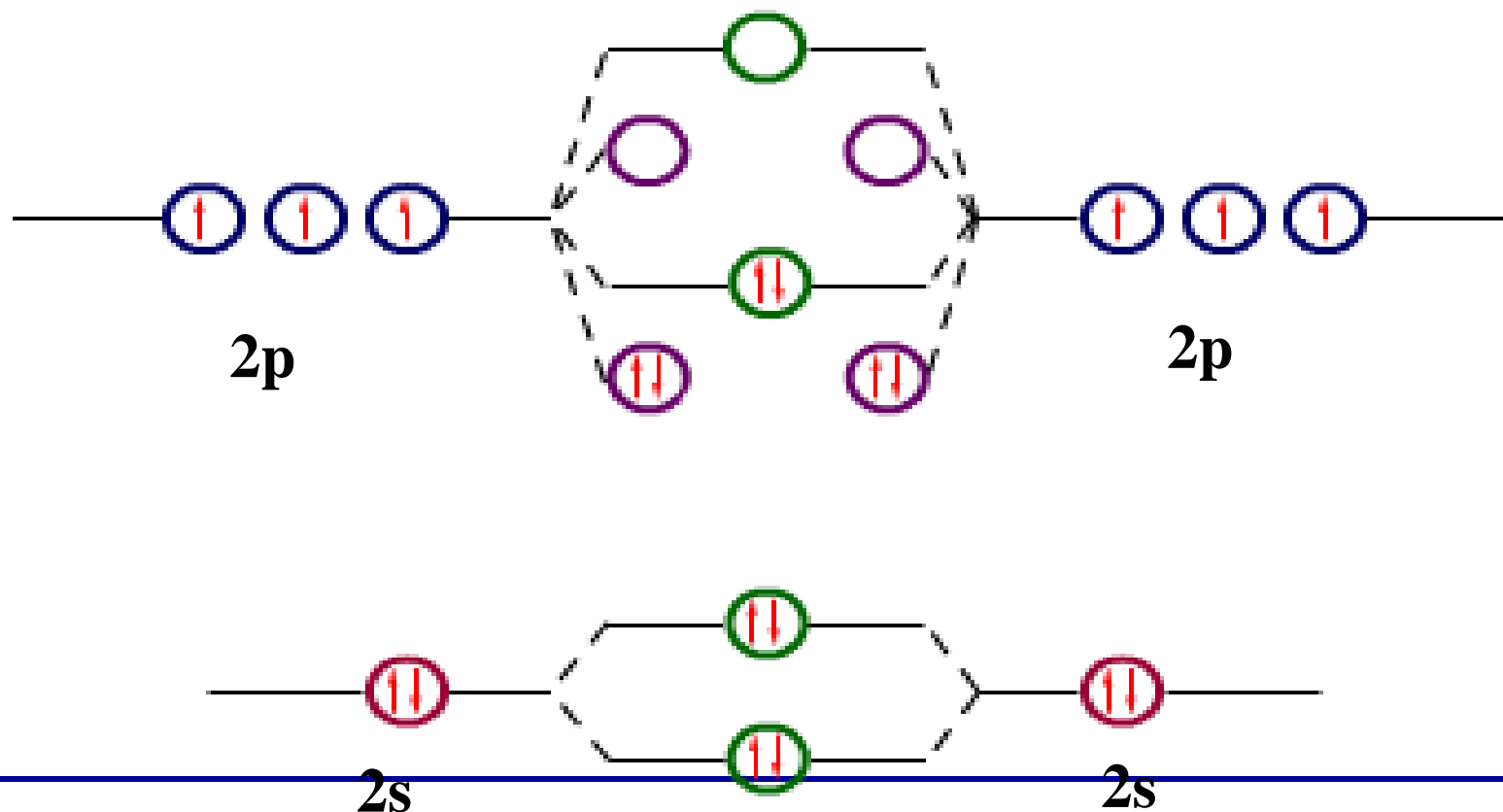


适合 N_2 , C_2 , B_2 分子

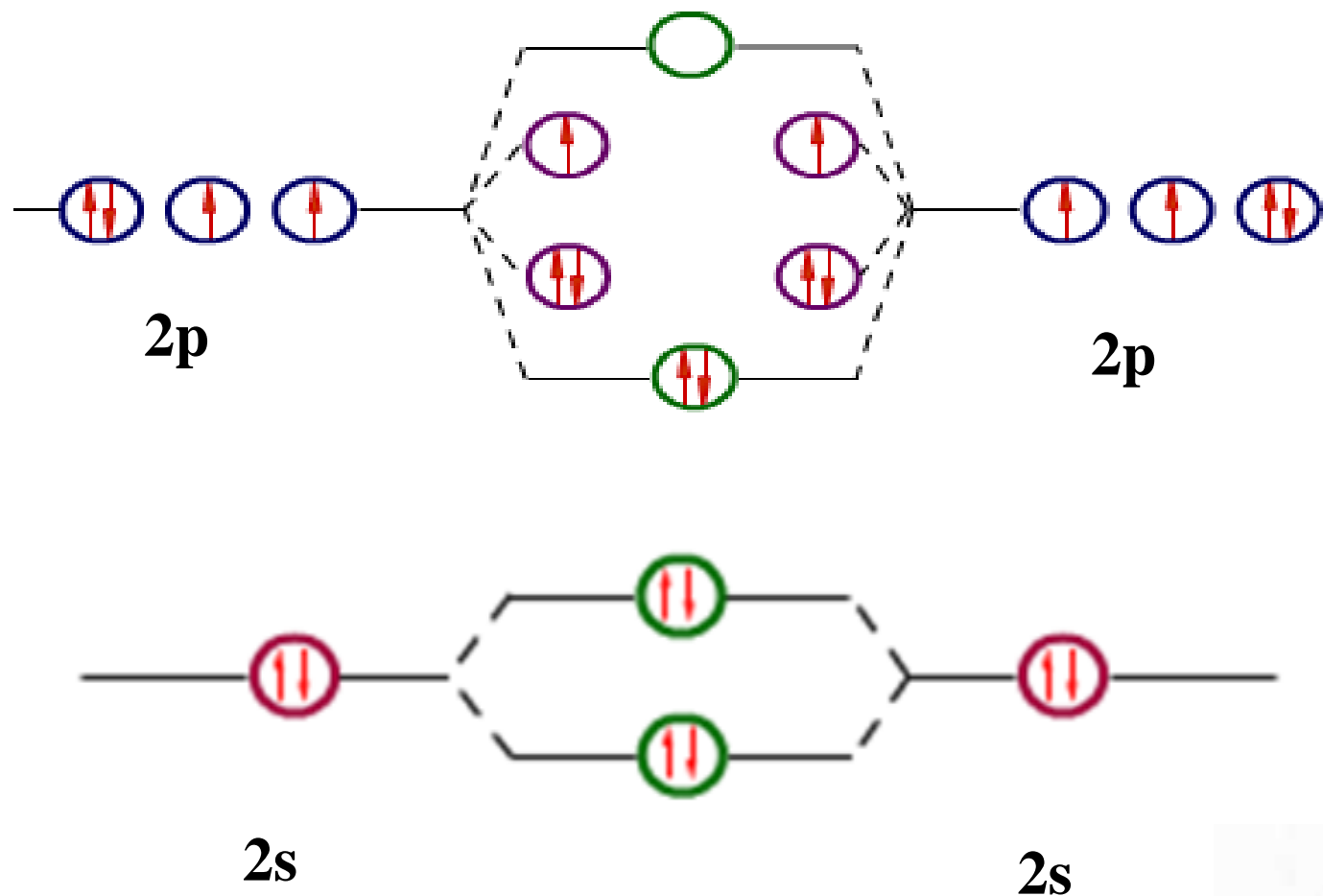


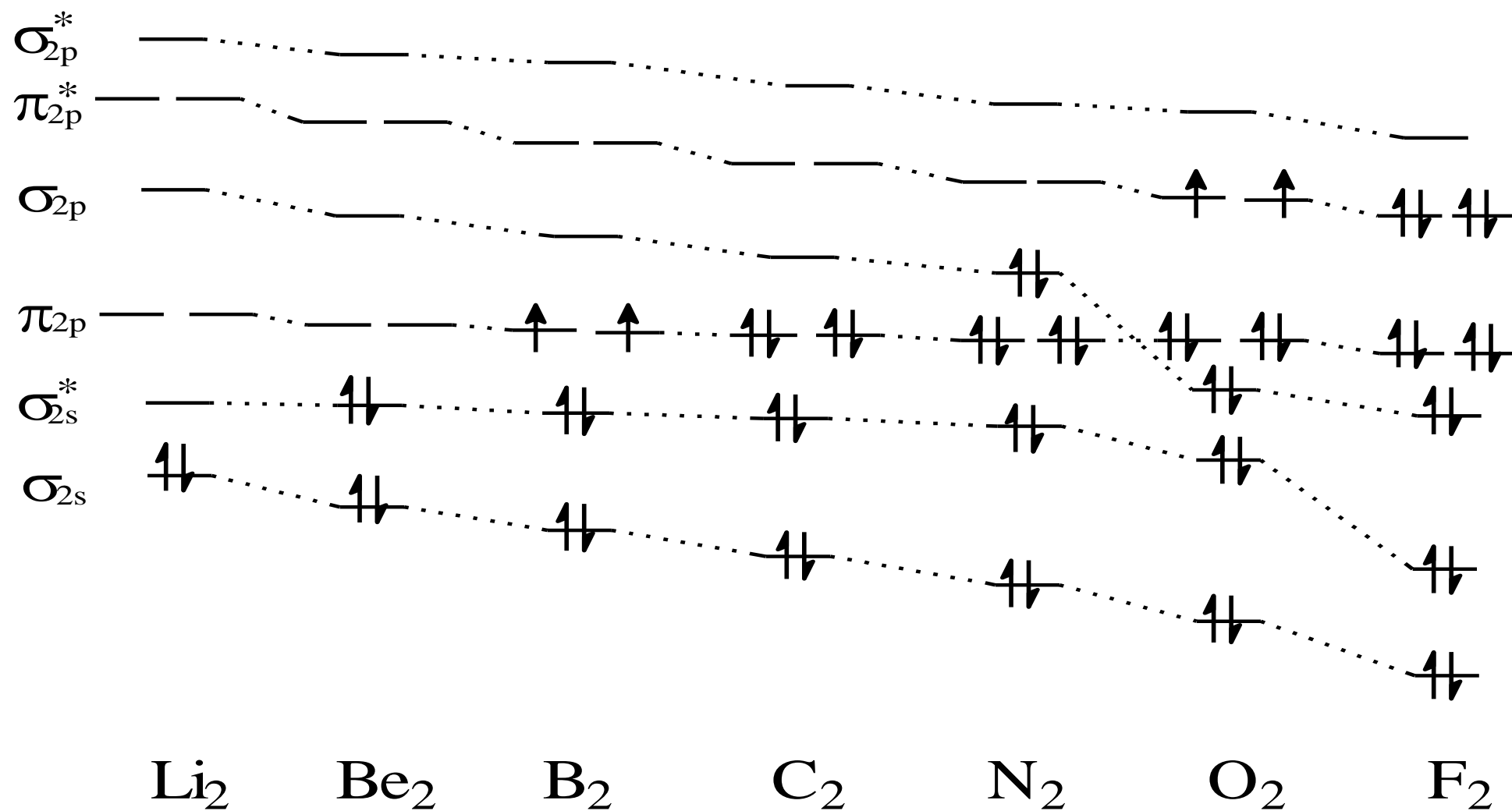
2. 同核双原子分子轨道的电子排布式:

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



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





第二周期同核双原子分子的分子轨道能级图

4.3 分子轨道理论的应用

1. 推测分子是否稳定存在

(1) H_2^+ 分子离子与 Li_2 分子

$\text{H}_2^+[(\sigma_{1s})^1]$ 能存在, $[\text{H}\cdot\text{H}]^+$ 中的键称为单电子 σ 键。

$\text{Li}_2[\text{KK}(\sigma_{2s})^2]$ 体系能量降低, 可能存在 (气体中已观察到)。

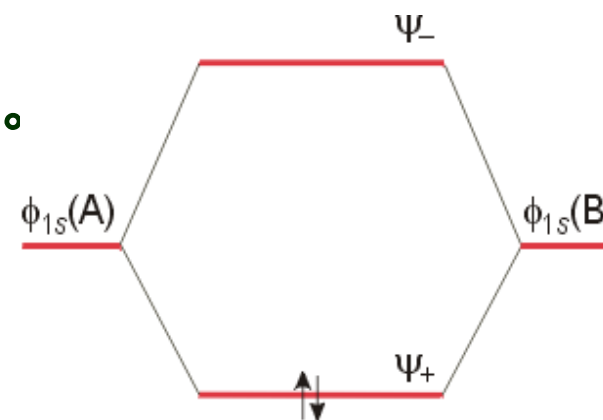
$[\text{Li}:\text{Li}]$ 有单 σ 键。

(2) Be_2 分子和 Ne_2 分子

$\text{Be}_2[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2]$

$\text{Ne}_2[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^2(\pi_{2pz}^*)^2(\sigma_{2px}^*)^2]$ 能量抵消

$\therefore \text{Be}_2$ 、 Ne_2 不是很不稳定就是根本不存在。事实上, 到目前未发现它们。

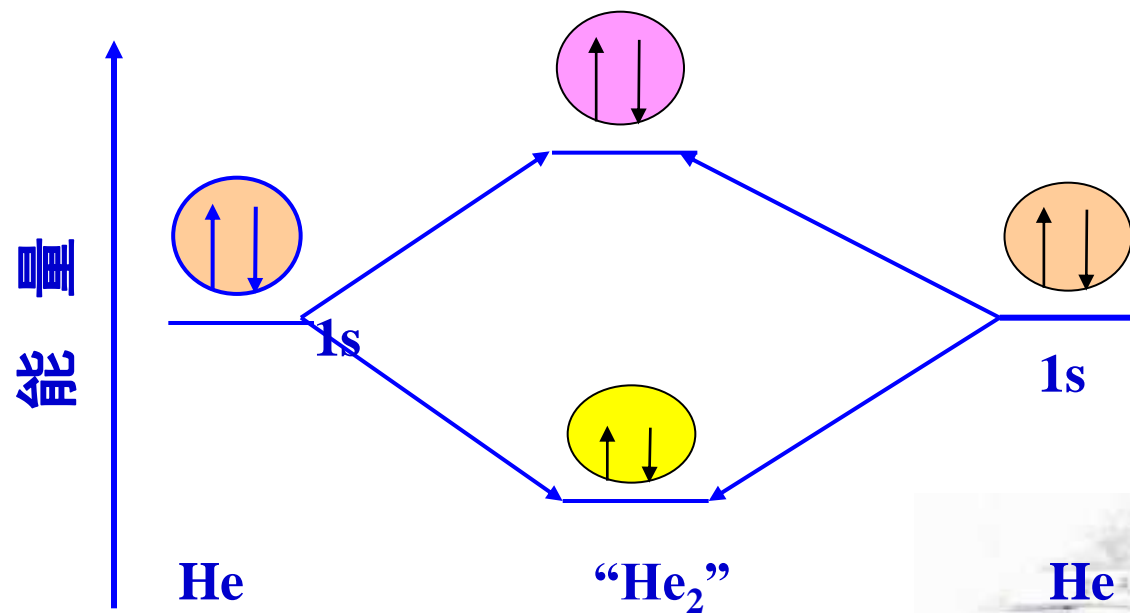


(3) He_2 分子和 He_2^+ 分子离子

$\text{He}_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2]$, 所以 He_2 不存在, 因此, 稀有气体都是单原子分子。

$\text{He}_2^+[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1]$, 体系总能量下降, 可以存在。

为了区别于单电子 σ 键,
把 $[\text{He He}]^+$ 分子离子中的
化学键称**三电子 σ 键**。



第 2 周期元素双原子分子的电子组态

形成分子轨道后，按填充原理（与原子轨道中电子的填充类似）填充电子就得到分子轨道排布式。

Li_2	$1s^2 1s^2$	σ_{2s}^2
Be_2	$1s^2 1s^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$
B_2	$1s^2 1s^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_y}^1 \pi_{2p_x}^1$
C_2	$1s^2 1s^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_z}^2$
N_2	$1s^2 1s^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_z}^2 \sigma_{2p_x}^2$
O_2	$1s^2 1s^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_x}^2 \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_z}^2 \pi_{2p_y}^{*1} \pi_{2p_z}^{*1}$
F_2	$1s^2 1s^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_x}^2 \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_z}^2 \pi_{2p_y}^{*2} \pi_{2p_z}^{*2}$
Ne_2	$1s^2 1s^2$	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_x}^2 \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_z}^2 \pi_{2p_y}^{*2} \pi_{2p_z}^{*2} \sigma_{2p_x}^{*2}$

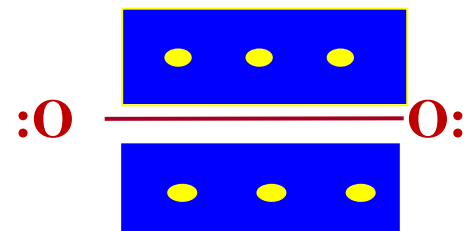


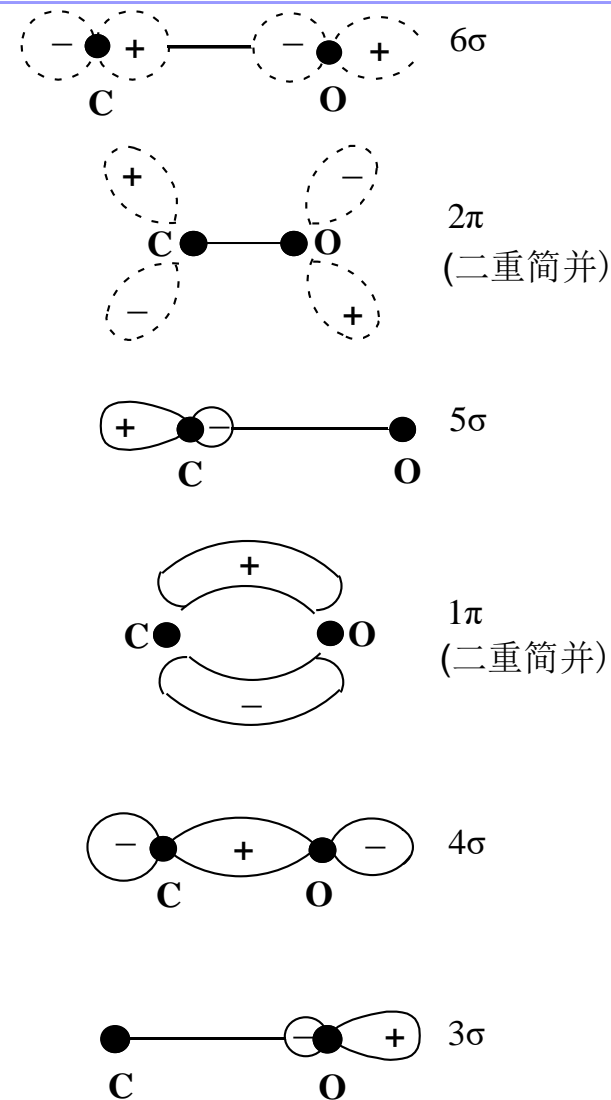
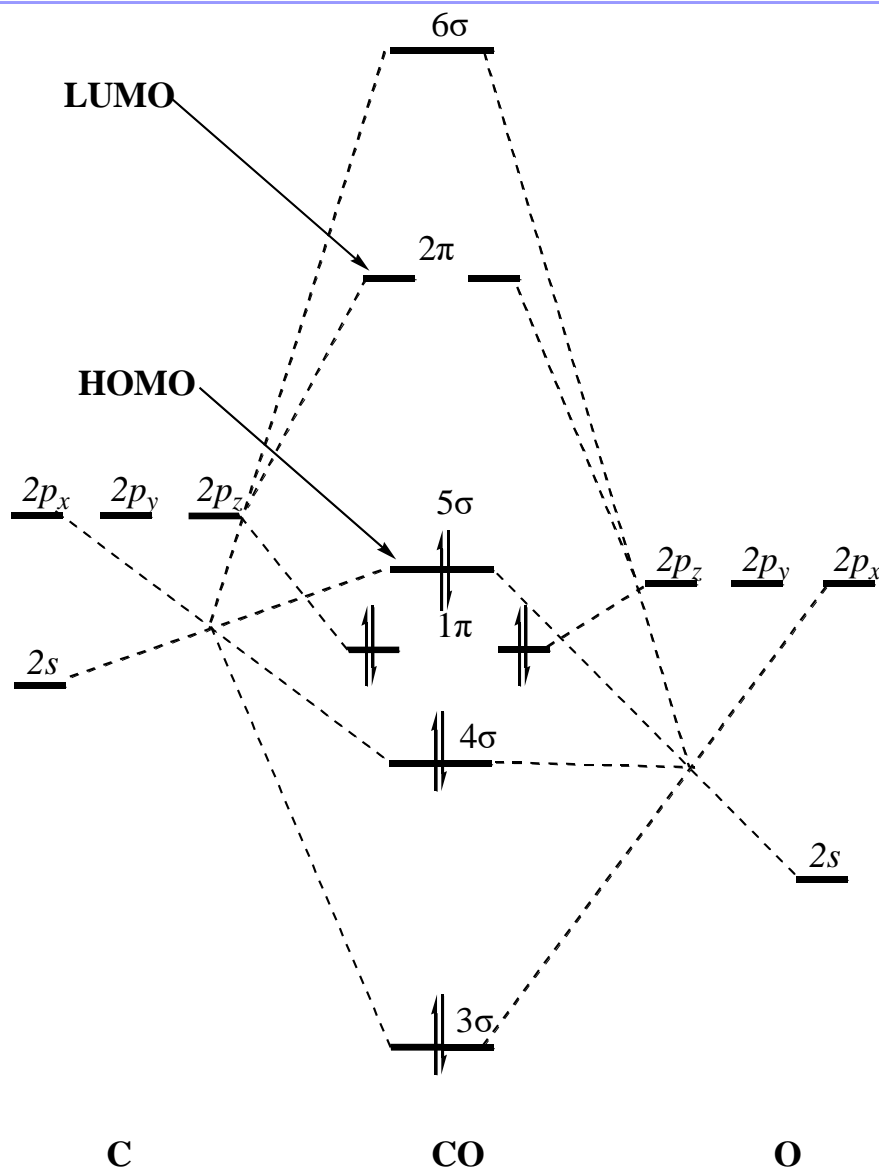
2. 预言分子的磁性

物质磁性实验发现，凡有未成对电子的分子，在外加磁场中必须磁场方向排列，分子的这种性质叫顺磁性，具有这种性质的物质称顺磁性物质，反之，为反磁性。



所以 O_2 分子具有顺磁性。





CO分子轨道的能级示意图及电子云分布



下列关于 O_2^{2-} 和 O_2^- 性质的说法不正确的是

- A 两种离子都比 O_2 分子稳定性小
- B O_2^- 的键长比 O_2^{2-} 的键长长
- C 键级次序是 $\text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-}$
- D O_2^- 是反磁性的,但 O_2^{2-} 是顺磁性

提交

下列离子或分子有顺磁性的是

- A O_2
- B O_2^{2-}
- C N_2
- D NO
- E NO^+

提交

价键理论和分子轨道理论比较：

都是处理分子结构的两种近似方法，各有优缺点：

价键理论：（1）简明直观；（2）价键概念突出；（3）在描述分子的几何构型方面有独到之处，容易掌握。但认为是定域键，且只有配对才能成键，使它的应用范围变窄，对许多分子的结构和性能不能给予确切解释。

M.O.理论，把电子分布统筹安排，使分子具有整体性（非定域键）；把成键条件放宽，有单电子键，故应用范围变宽，但它的价键概念不明确，计算方法复杂，一般人不易运用和掌握；在描述分子几何构型方面也不够直观。

两种理论各有长短，相互并存。



§ 5 共轭分子中的离域 π 键

5.1 离域 π 键形成条件

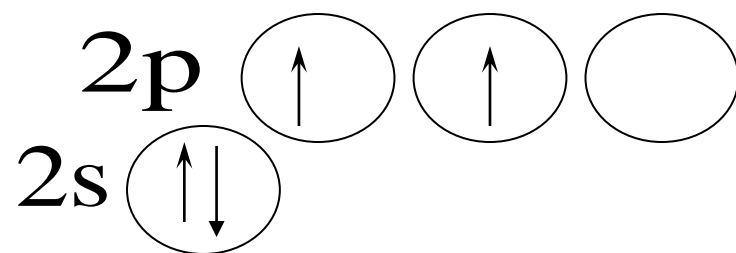
5.2 共轭分子与共轭效应



5.1 离域 π 键的形成条件

CO_2 : 几何构型为直线型, 键角 180°

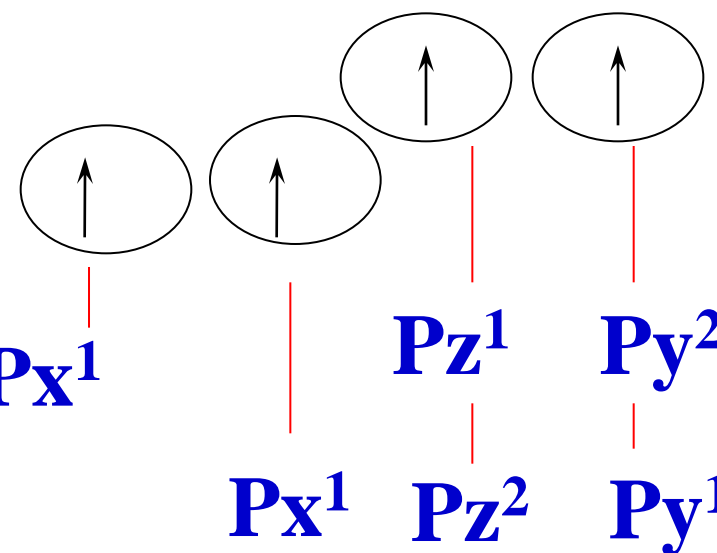
C: $2s^2 2p^2$ O: $2s^2 2p^4$



sp 杂化

O:

O:



大 Π 键



CO_2 : 键长介于双—叁键之间。

Π_3^4

离域 π 键(大 π 键)

定 义：多个原子上相互平行的 p 轨道连贯重叠 在一起构成一个整体，而 p 电子在这个 整体内运动所形成的键。

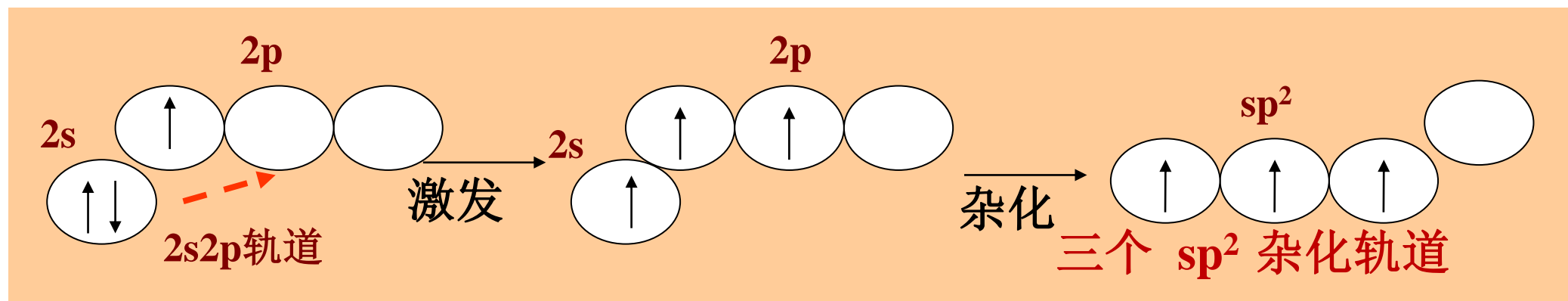
表示符号： \prod_m^n

形成条件：

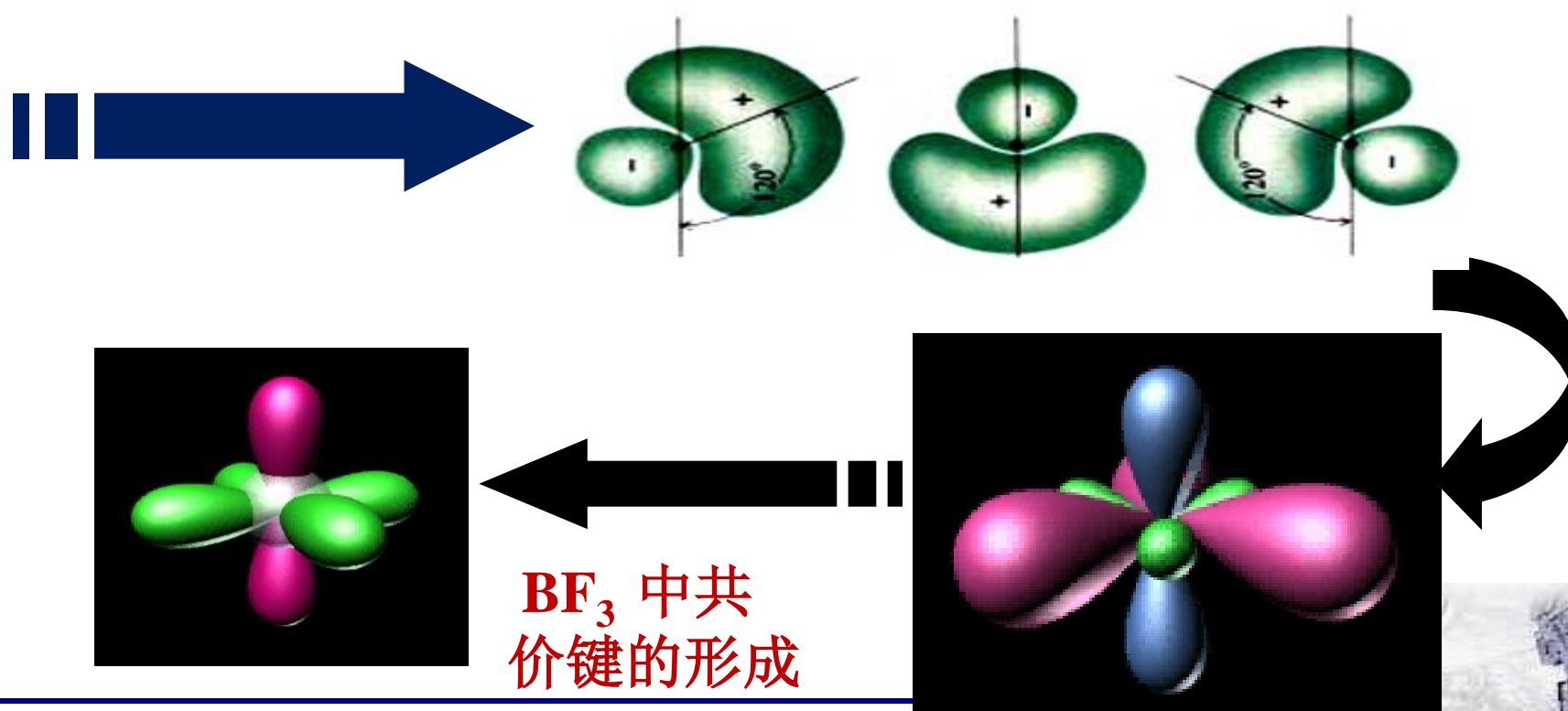
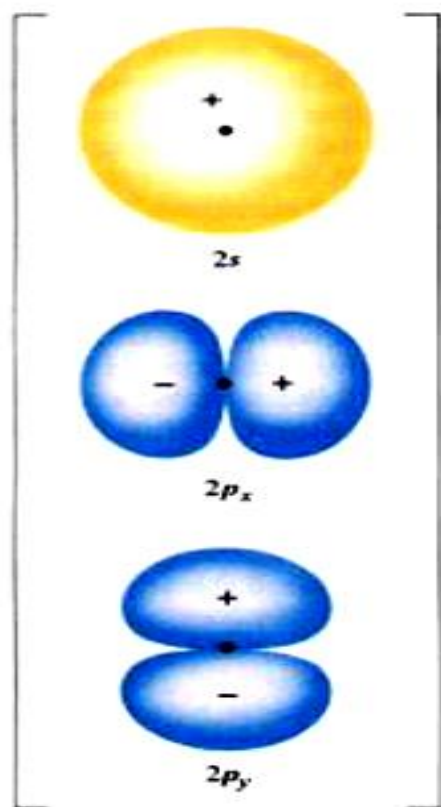
- 参与成键的原子应在一个平面上，而且每个原子都能提供 1个相互平行的 p 轨道
- $n < 2m$

作 用：“离域能”会增加分子的稳定性；影响物质的理化性质。





基态硼原子的结构



5.2 共轲分子与共轲效应

- (1) 参加形成离域 π 键的原子区域共平面。
- (2) 键长均匀化。
- (3) 具有特定的化学性能。（这些性质和离域 π 键中电荷的分布、分子轨道能级的间隔等均有密切关系，统称为共轲效应）。

共轲效应是化学中的基本效应，它对物质的许多性质均有影响。

离域键产生的“离域能”会增加分子的稳定性，影响物质的理化性质。



离域 π 键 (大 Π 键)

价电子总数	19	18	17	16
分子或离子	ClO_2	O_3	NO_2	CO_2
Π 键 类 型	Π_3^5	Π_3^4	Π_3^3	2个 Π_3^4
表 示 式	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{C}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}$



等电子原理

isoelectronic species

指两个或两个以上的分子或离子，它们的原子数目相同，电子数目也相同，常具有相似的电子结构，相似的几何构型，而且有时在性质上也有许多相似之处。

分子	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\mu/10^{-30}\text{A}\cdot\text{cm}$	m.p./ $^{\circ}\text{C}$	b.p./ $^{\circ}\text{C}$	$d/\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	M.W
CO	1071.9	0.40	-200	-190	0.793	28
N_2	941.7	0	-210	-196	0.766	28

CO_2 , N_2O , N_3^- , NO_2^- , 等都是直线形构型

BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , 等均为三角形构型

ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} 均为四面体构型



§ 6 缺电子化合物与多中心键

6.1 硼烷的组成与命名

6.2 硼烷的化学键与结构

6.3 原子簇(硼烷)的结构规则与拓扑结构



Molecular electron-poor
缺电子

1	2		13/III	14/IV	15/V
Li	Be	Polymeric	B		
Na	Mg		Al	Si	
K	Ca		Zn	Ga	Ge
Rb	Sr		Cd	In	Sn
Cs	Ba		Hg	Tl	Pb
					Bi
Ionic			Molecular electron-precise		Molecular electron-rich

离子

足电子

富电子



6.1 硼烷 (Borane) 的组成及命名

硼烷的命名

A) 硼原子在10个以内，用天干表示硼原子数；

超过10个，用数字标明；

B) 分子中氢原子数用一阿拉伯数字直接写在化合物名称的后面；

如 B_4H_{10} : 丁硼烷-10; B_6H_{12} : 己硼烷-12

C) 硼烷离子命名时，在其母体后括弧中指明离子所带的电荷。

如 $B_{12}H_{12}^{2-}$: 十二硼烷阴离子 (2-)

组成

B_nH_{n+4} 类
 B_nH_{n+6} 类 } 共 20 多种

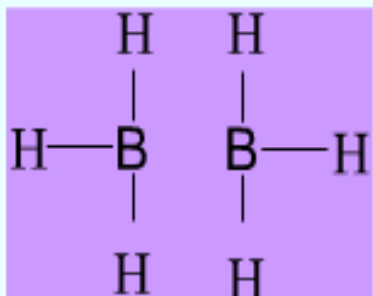




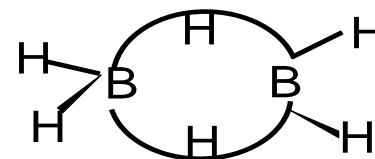
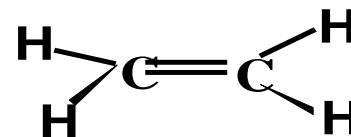
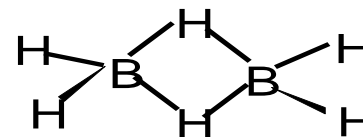
6.2 硼烷的化学键与结构

硼烷的分子结构是困扰化学界几十年的难题，因为在 B_2H_6 中，只有12个价电子参与成键，因此，如果B-H以共价单键相连时，则硼原子间就缺乏电子结合。

若



则2个 BH_3 之间不结合，且每个B成键后仅6e \rightarrow 不合理！



实验测定 { B_2H_6 分子 逆磁性 (电子均已成对)
 1H NMR \rightarrow 2 种 H, 比例 4: 2 (4 个 H 和 2 个 H)
2 个 B 与 4 个 H 共平面



1960年代初由李普斯昆(Lipscomb)解决了硼烷的结构问题。

William Lipscomb, 1976年Nobel 化学奖

the structure of boranes illuminating problems of chemical bonding

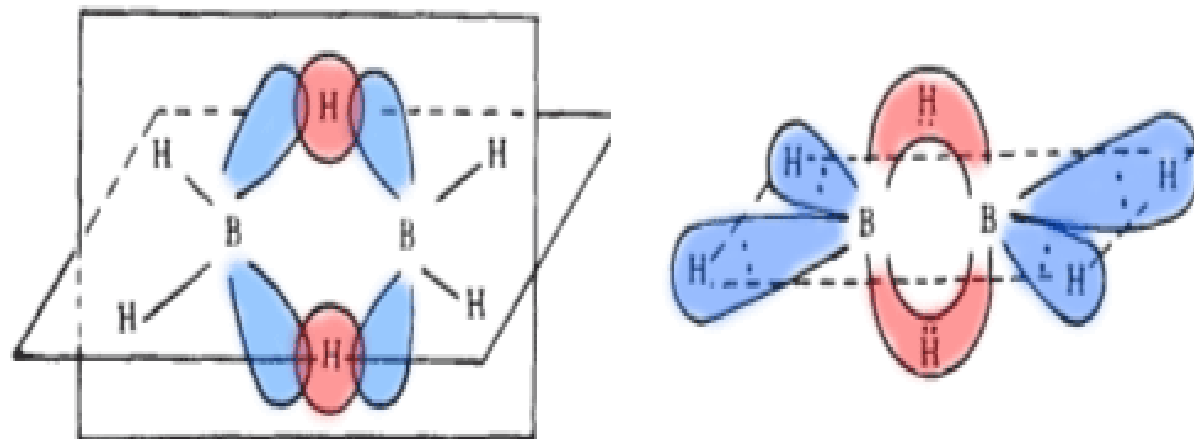


“For me, the creative process, first of all, requires a good nine hours of sleep a night. Second, it must not be pushed by the need to produce practical applications.”

William Lipscomb



1. B₂H₆分子结构



B₂H₆分子结构示意图

B-H-B 3c-2e 键，桥 H 缺电子性质的σ键，

B₂H₆分子存在“多中心缺电子键”，即3c-2e bond (3 center-2 electron bond)。

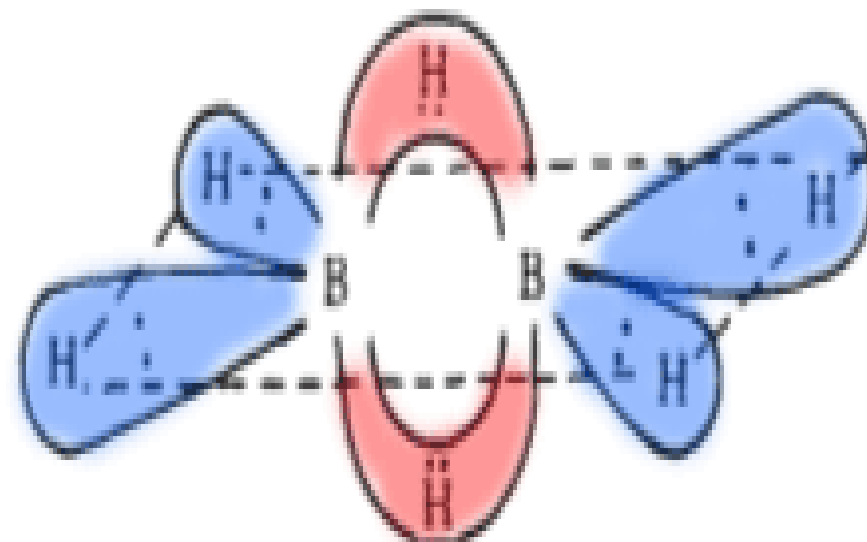
在B₂H₆分子中，6个H原子中有2个氢原子与其余4个氢原子不同，每个B原子与4个H原子在同一平面上，以正常的二中心二电子键结合，键长为119pm，相当于正常的B-H键。

另外2个H原子各处于平面的上下方，分别与2个B原子形成B-H-B三中心二电子键（3c-2e），键长为133pm。



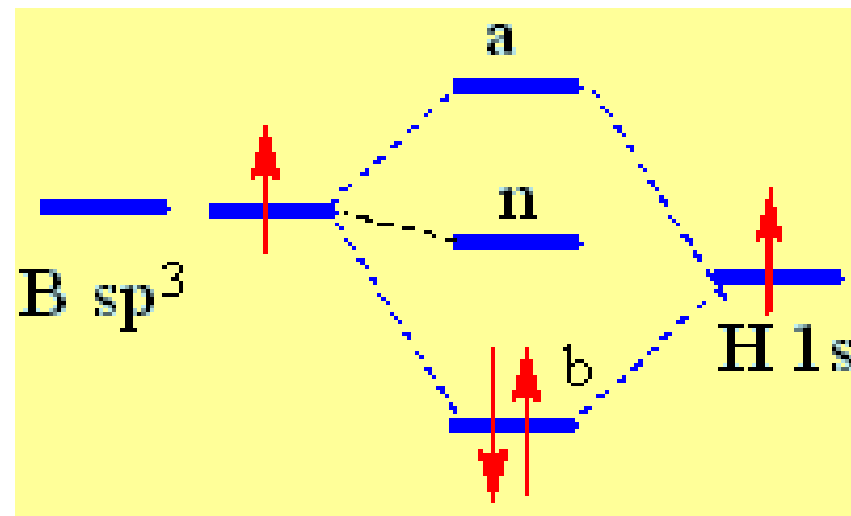
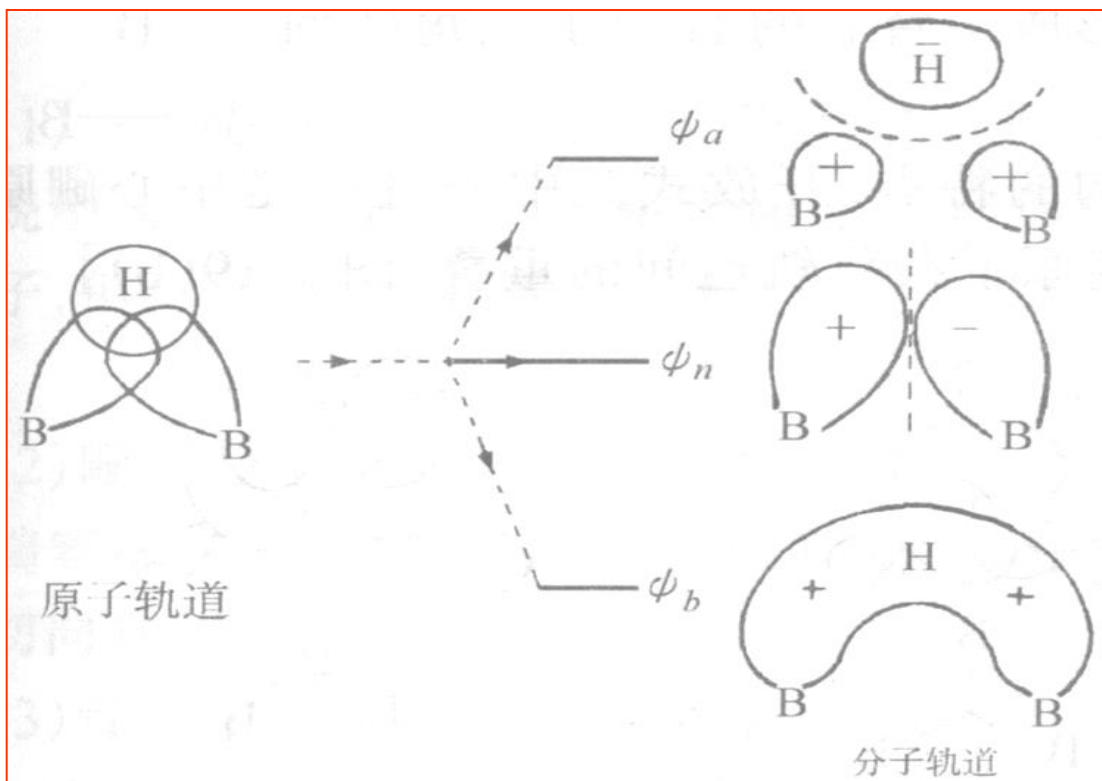
在乙硼烷中，B: $2S^22P^1$ ，采取 SP^3 杂化。

(1) 每个硼原子使用两个 SP^3 杂化轨道和两个电子与氢原子形成两个 σ 键 ($2c-2e$)，两个硼原子形成了两个 BH_2 基团，且位于同一平面内。



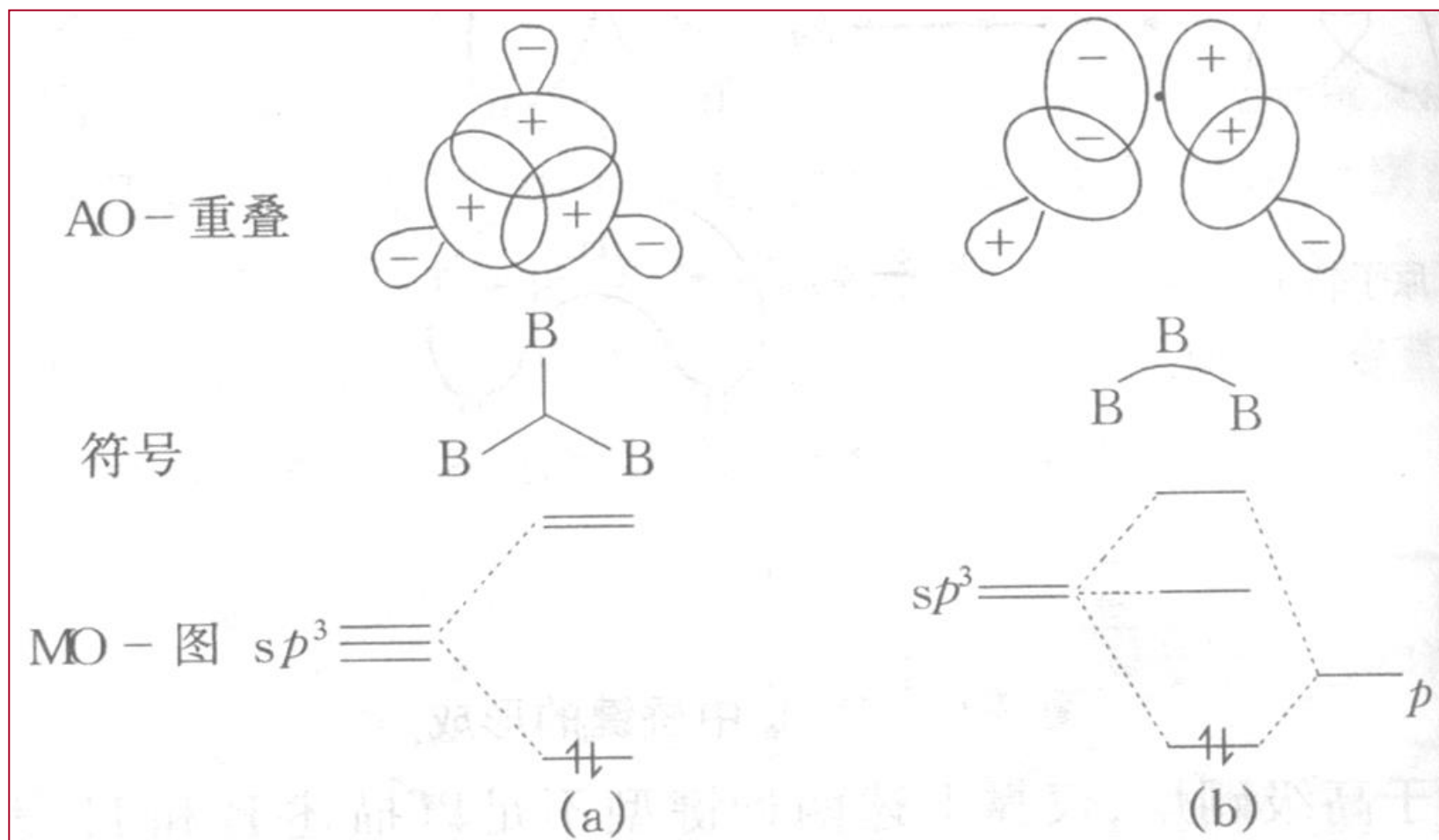
(2) 每个硼原子剩有一个价电子和两个杂化轨道，且垂直于 BH_2 平面，两个氢原子分布在剩下的4个 SP^3 杂化轨道组成的平面内，并将两个硼原子桥联起来，（两个B原子提供两个 SP^3 杂化轨道和一个电子）形成两个 $B-H-B$ 键 ($3c-2e$)，且分别位于 BH_2 平面的上下方。





用分子轨道理论表示其形成过程






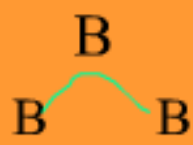
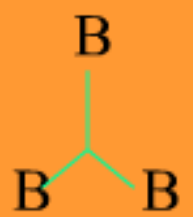
闭合式三中心（硼）键(a)和开放式三中心（硼）键 (b)



2. Lipscomb(利普斯昆) 硼烷成键五要素

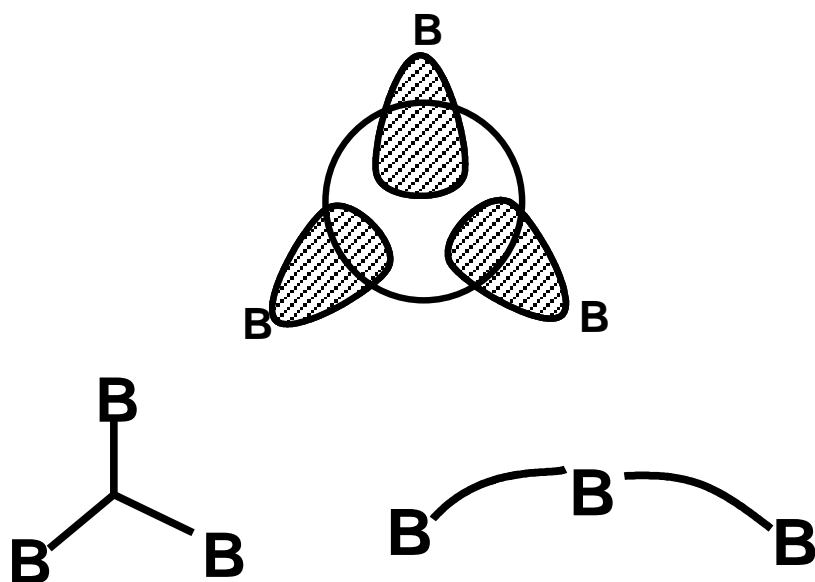
1960年代初, Harvard University的William N. Lipscomb提出, 1976年获Nobel Prize in Chemistry.

➤ 硼烷成键有5种类型:

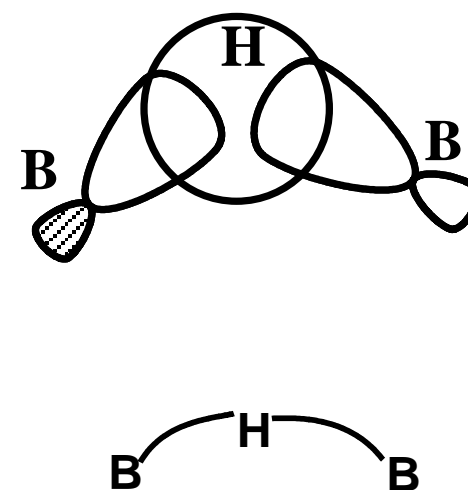
- | | | |
|----------------------|--|-------------|
| 1. 末端 B-H: | 正常 σ 键 | 2c-2e bond; |
| 2. 正常 B-B σ 键 | | 2c-2e bond; |
| 3. 氢桥键 |  | 3c-2e bond; |
| 4. 桥式 (开放式) |  | 3c-2e bond; |
| 5. 封闭式 |  | 3c-2e bond. |



Lipscomb的3c-2e (三中心两电子)键



3c-2e BBB键



3c-2e BHB键

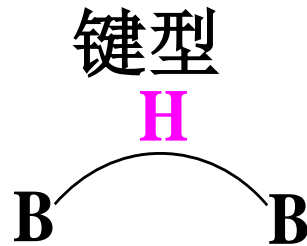
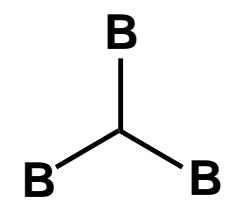
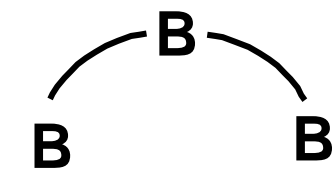


6.3 原子簇(硼烷)的结构规则与拓扑结构

硼烷通式: $(BH)_nH_m$

可有四种键型, 每种键的数目分别以s, t, y, x表示

styx规则

键型	电子特征	键数
	3c-2e 氢桥键	s
 和 	3c-2e BBB键	t
$B-B$	2c-2e 键	y
$B-H$	2c-2e 键	x
除 $(BH)_n$ 之外的端式B-H键切向B-H键		



$(\text{BH})_n\text{H}_m$ 中 n, m 与 s, t, y, x 的关系

1. 三中心键数目 $(s + t)$ 等于分子中硼原子的数目,

$$n = s + t. \quad (\text{解决缺电子问题})$$

2. 硼烷分子中 $m = s + x$, n 个硼原子至少需要 n 个 H 原子形成 n 个 B-H。

骨架中总的电子对数为 $n + m/2$ 。骨架中电子对总数必和 4 中键的电子对数相等:

$$n + m/2 = s + t + y + x.$$

3. 硼烷分子中, $m/2 \leq s \leq m$ 。



$(\text{BH})_n\text{H}_m$ 中 n, m 与 s, t, y, x 的关系

$$0 \leq y \leq n - m/2$$

$$t = n - m/2 - y$$

$$s = m/2 + y$$

$$x = m/2 - y$$

or

$$m/2 \leq s \leq m$$

$$t = n - s$$

$$y = s - m/2$$

$$x = m - s$$

$[(\text{BH})_n\text{H}_m]^c$ 阴离子 n, m 与 s, t, y, x 的关系

$$s \leq n - c, s \leq m, s \geq \frac{1}{2}(m - 3c)$$

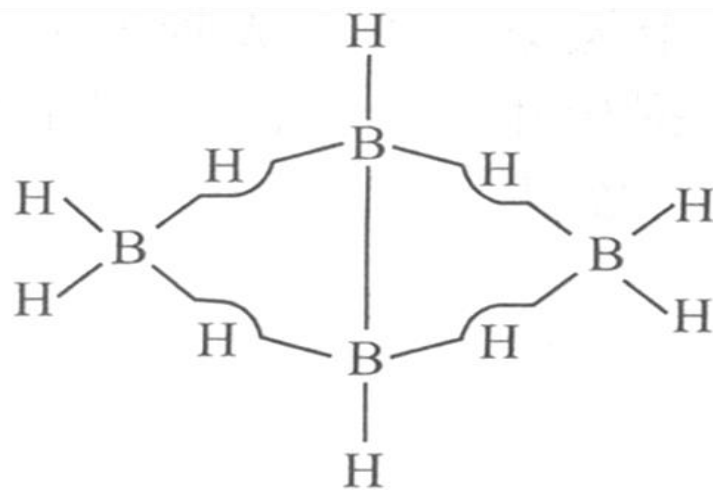
$$t = n - c - s$$

$$y = s - \frac{1}{2}(m - 3c)$$

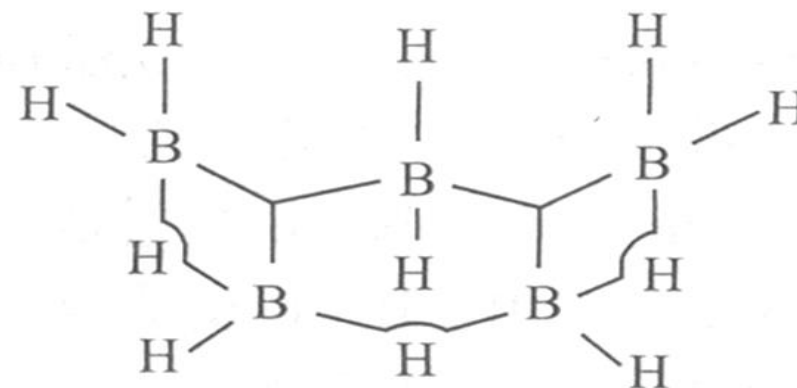
$$x = m - s$$



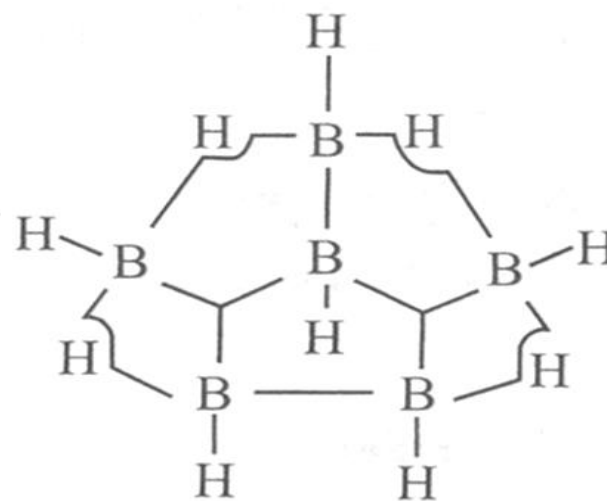
$(BH)_nH_m$ 拓扑图像



(a) B_4H_{10}

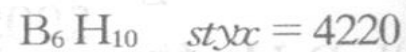
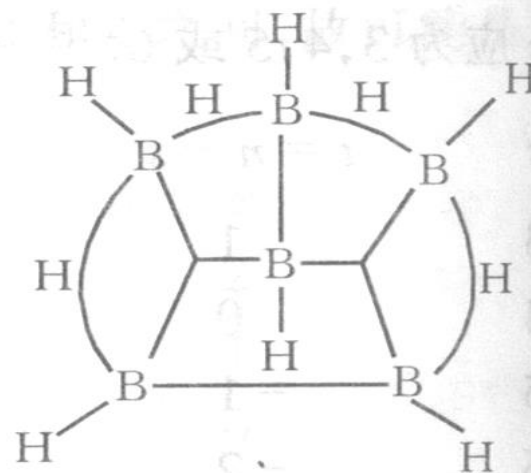
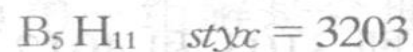
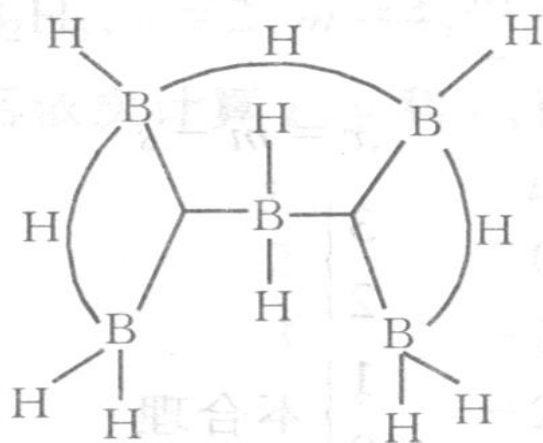
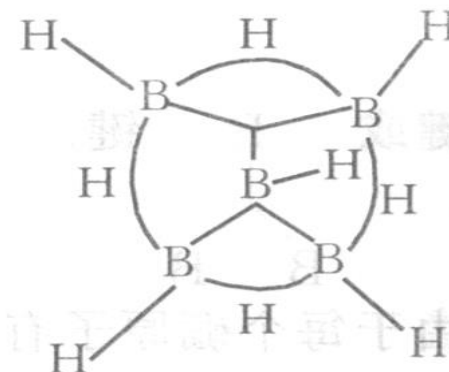
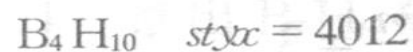
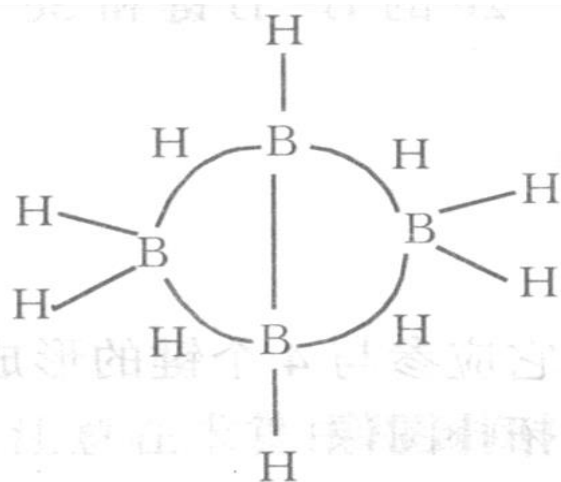


(b) B_5H_{11}



(c) B_6H_{10}





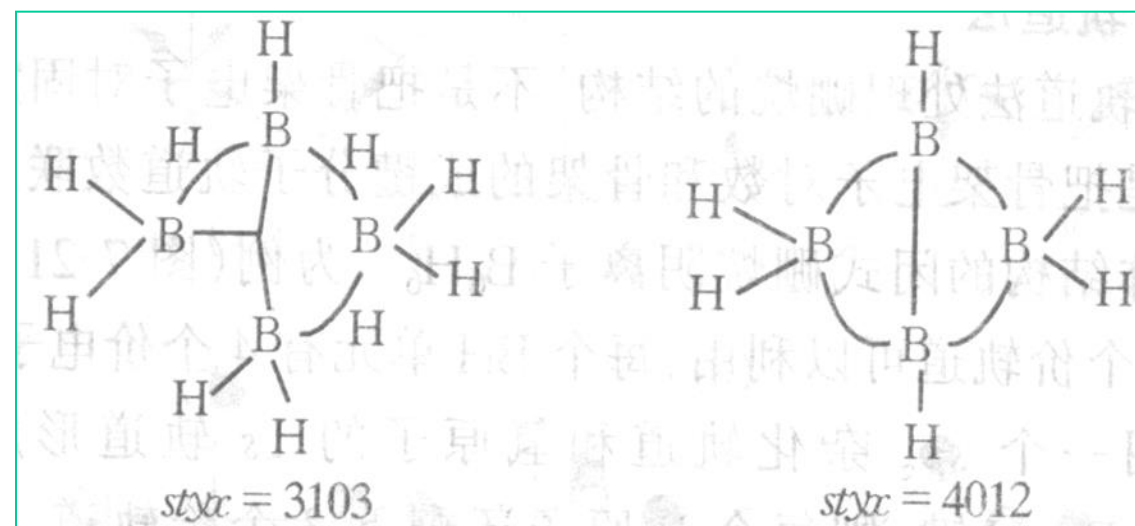
一些巢式和网式的硼烷结构拓扑图像

例：推出 B_4H_{10} 的styx，确定其拓扑图像。

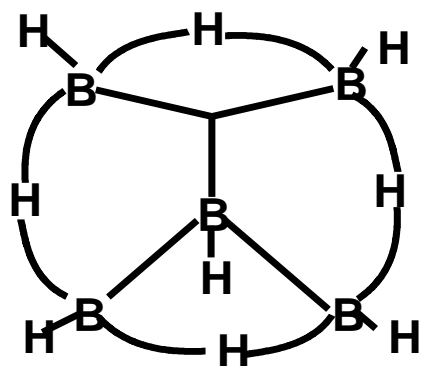
$$n=4, m=6, m/2=3, S=3, 4, 5, 6$$

S	t=n-s	y=s-m/2	x=m-s
3	1	0	3
4	0	1	2
5	-1	2	1
6	-2	3	0

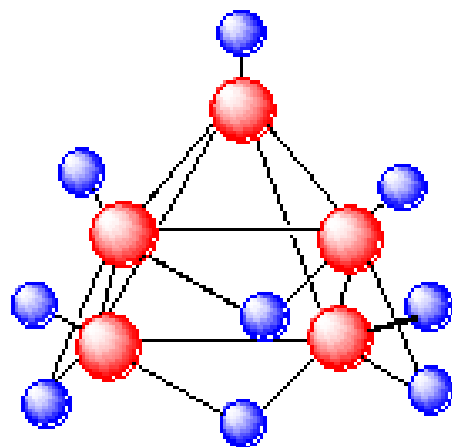
$$\text{styx} = 3103, 4012$$



例：分析戊硼烷-9 (B_5H_9) 分子结构的成键情况



B_5H_9 (4120)



● B ● H

(1) 价轨道数: $4 \times 5 + 1 \times 9 = 29$

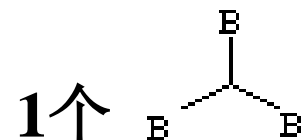
5B 9H

(2) 价电子数: $3 \times 5 + 1 \times 9 = 24$

5B 9H

5个 B-H $2c-2e: 2e \times 5 = 10e$

4个 B-H-B $3c-2e: 2e \times 4 = 8e$



$3c-2e: 2e \times 1 = 2e$

2个 B-B $2c-2e: 2e \times 2 = 4e$

B_5H_9 (4120)

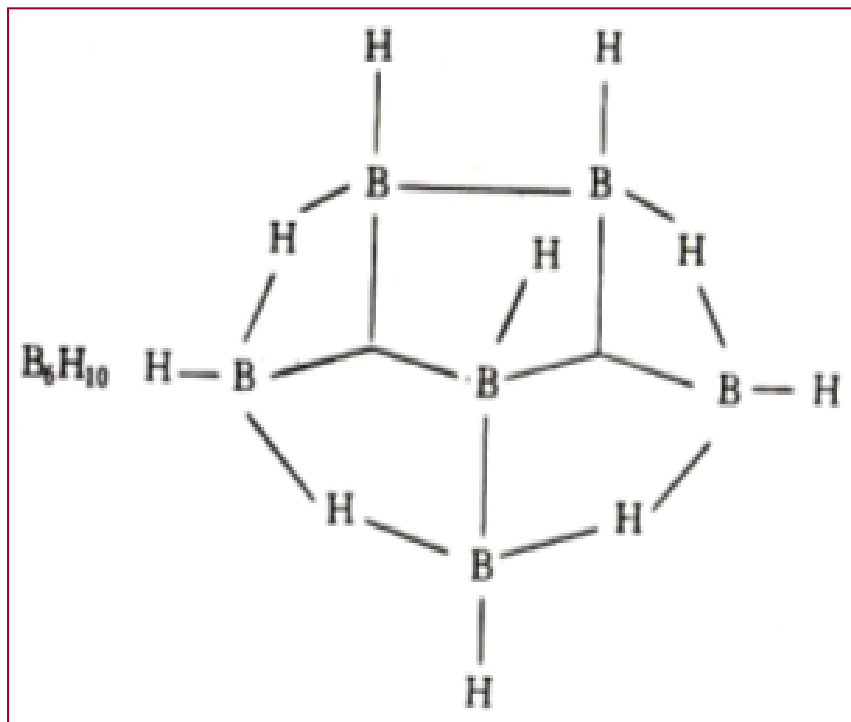
styx 表示

s BHB 键个数, **t** BBB 键个数

y BB 键个数, **x** BH 键个数

总电子
数合计
24e。

例：分析己硼烷-10 (B_6H_{10})分子的成键情况



(1) 价轨道数: $4 \times 6 + 1 \times 10 = 34$

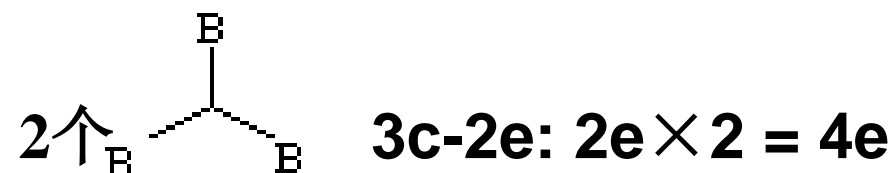
6B 10H

(2) 价电子数: $3 \times 6 + 1 \times 10 = 28$

6B 10H

6个 B-H $2c-2e: 2e \times 6 = 12e$

4个 B-H-B $3c-2e: 2e \times 4 = 8e$



2个 B-B $2c-2e: 2e \times 2 = 4e$



例：分析癸硼烷-14 ($B_{10}H_{14}$) 分子的成键情况

(1) 价轨道数: $4 \times 10 + 1 \times 14 = 54$

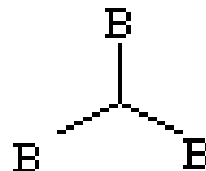
10B 14H

(2) 价电子数: $3 \times 10 + 1 \times 14 = 44$

10B 14H

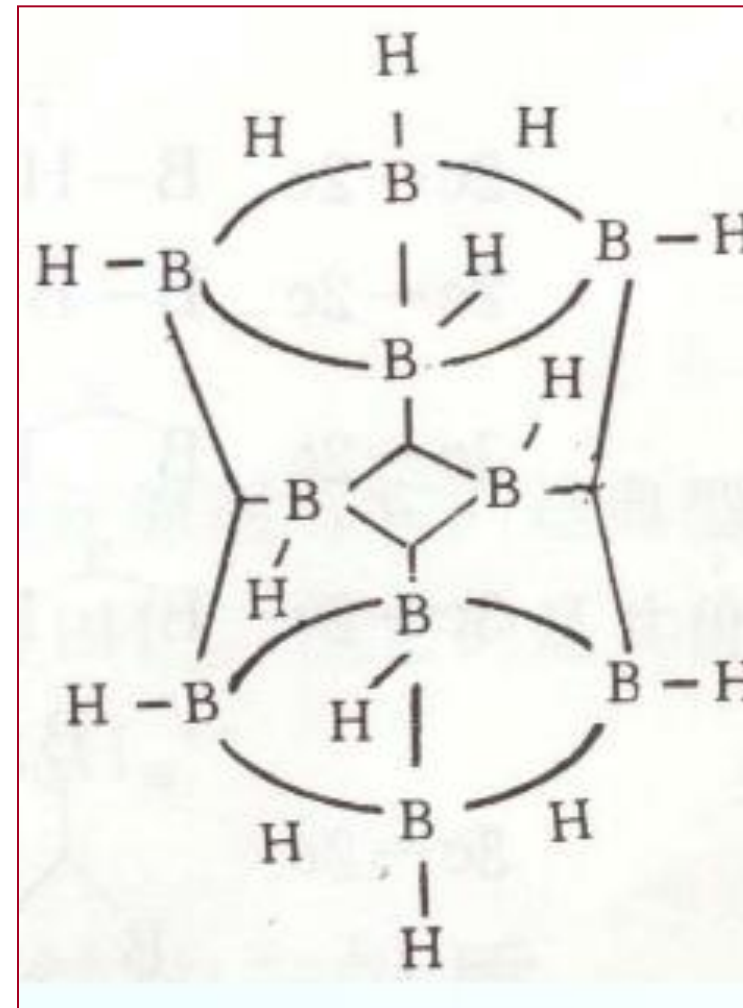
10个 B-H $2c-2e: 2e \times 10 = 20e$

4个 B-H-B $2c-2e: 2e \times 4 = 8e$

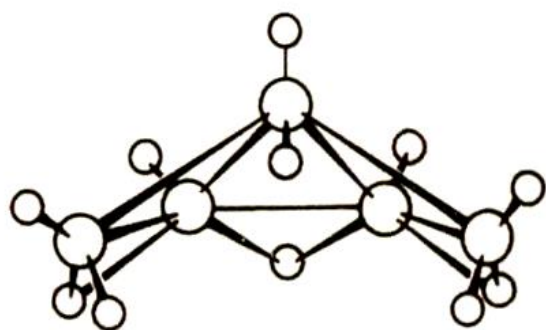
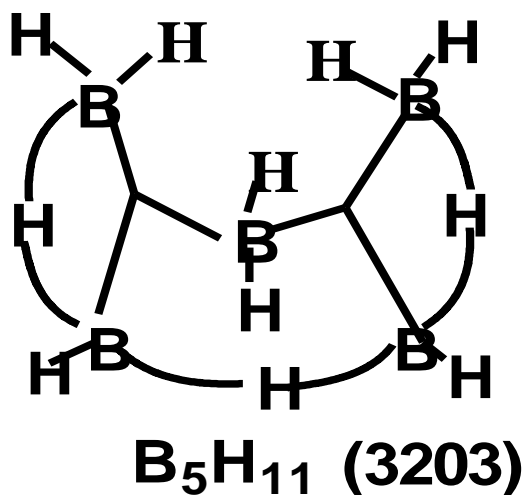
4个  $3c-2e: 2e \times 4 = 8e$

2个 B-B-B $2c-2e: 2e \times 2 = 4e$

2个 B-B $2c-2e: 2e \times 2 = 4e$



例：分析戊硼烷-11 (B_5H_{11}) 分子结构的成键情况



B_5H_{11} 五硼烷 (11) C_s

B_nH_{n+6}

3个BHB 6e

2个BBB 4e

0个BB 0

3个BH₂ 6e

5个BH 10e

总电子: 26e

styx表示: (3203)



§ 7 化学键的键参数

7.1 键级

7.2 键能

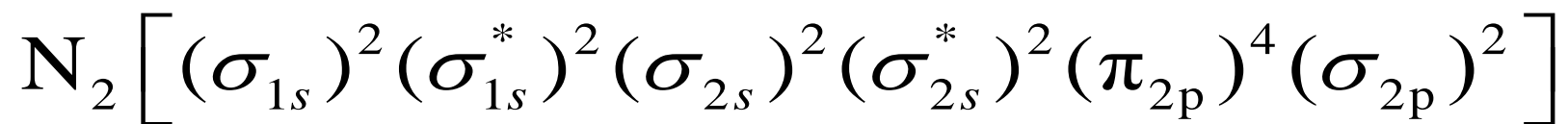
7.3 键长

7.4 键角

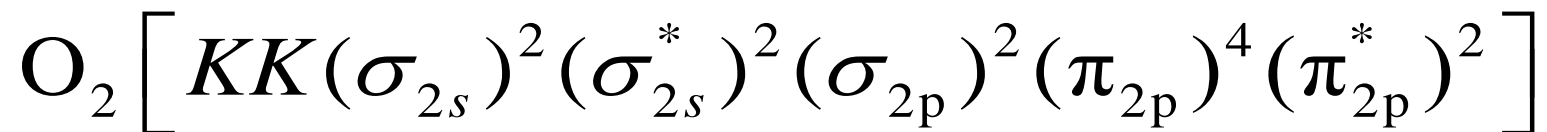


7.1 键级(B.O)

$$\text{B.O} = \frac{1}{2} (\text{成键电子数} - \text{反键电子数})$$



$$\text{B.O} = 1/2(10 - 4) = 3$$



$$\text{B.O} = 1/2 (8 - 4) = 2$$



7.2 键能

标准状态下气体分子变成气态原子时，每种键所需能量的平均值。
例如：

$$D(\text{H—Cl})=432\text{kJ mol}^{-1},$$

$$D(\text{Cl—Cl})=243\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.3 键长

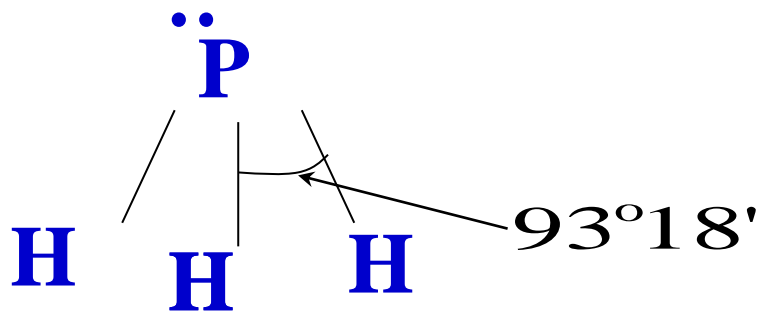
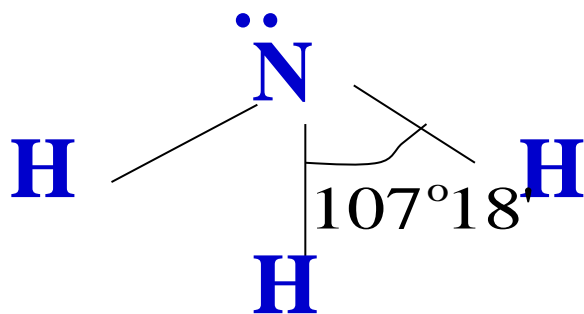
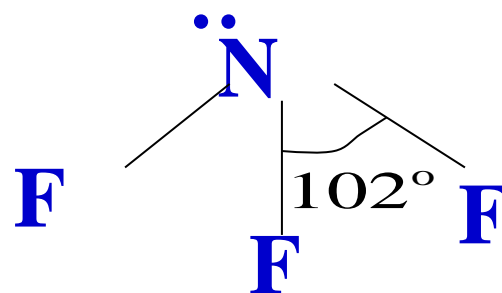
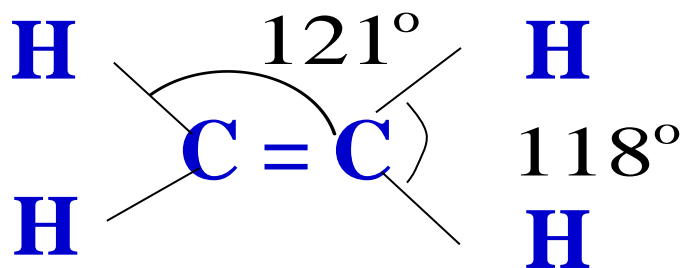
分子中两原子核间的平衡距离称为键长。例如， H_2 分子， $l = 74\text{pm}$ 。

单键、双键及叁键的键长依次缩短。



7.4 键角

化学键之间的夹角，可通过实验测知。



键参数小结:

分子的空间构型

键的强度

键级(B.O)

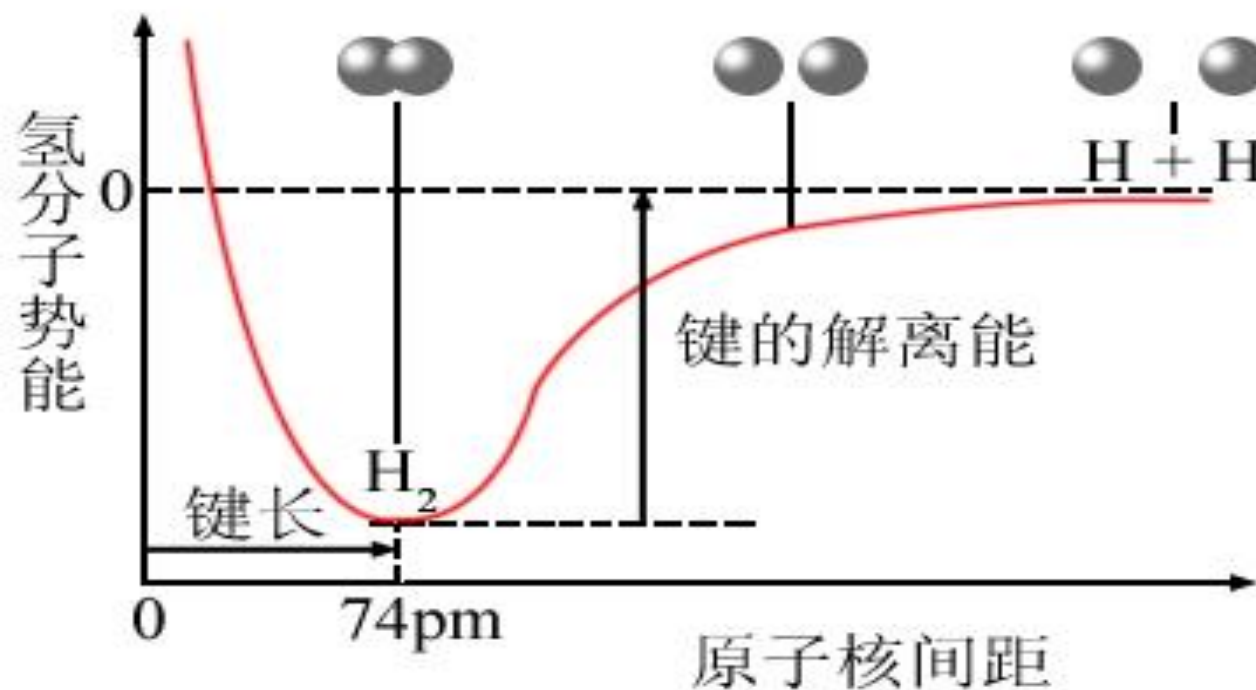
键能(E)

键角(θ)

键的极性

键长(l)

——键矩(μ)



§ 8 分子间作用力(范德华力)

8.1 分子的极性和变形性

8.2 分子间作用力类型

8.3 分子间作用力的本质

8.4 分子间作用力的影响因素



分子间作用力(Intermolecular forces)

共价分子的原子间以共价键结合，但形成晶体(分子晶体)时则靠分子间作用力。

如果将原子晶体、离子晶体和金属晶体中的质点(原子或离子)比作构成建筑物的砖块，分子晶体中的分立分子则可比作建筑物的 “预制件”。分子间作用力就是指预制件之间的结合力。



8.1 分子的极性和变形性

1. 分子的极性

- 每个分子中正、负电荷总量相等，分子是电中性。
- 对每一种电荷量来说，都可设想一个集中点，称“电荷中心”。
- 若分子中正、负电荷中心不重合，这两个中心又可称作分子的两个极（正极和负极），这样的分子具有极性。

总之：键的极性——电子对是否偏移，
分子的极性——整个分子正、负电荷中心是否重合。

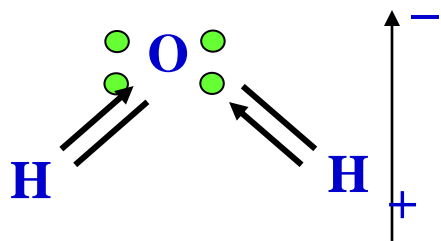
分子可以分为三种类型：离子型分子，极性分子，非极性分子。

用分子偶极矩（ μ , 库·米, c·m）衡量分子极性的大小。

$\mu = q \cdot d$ d 为偶极长， q 为正负电荷中心上的电荷量。

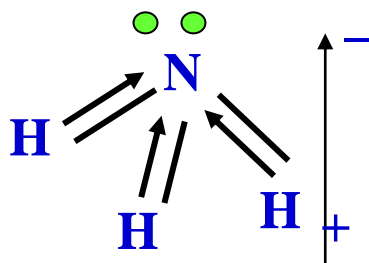


- 多原子分子的极性不但取决于键的极性，而且取决于分子的几何形状。



H_2O

$(\mu = 6.17 \times 10^{-30} \text{ C m})$



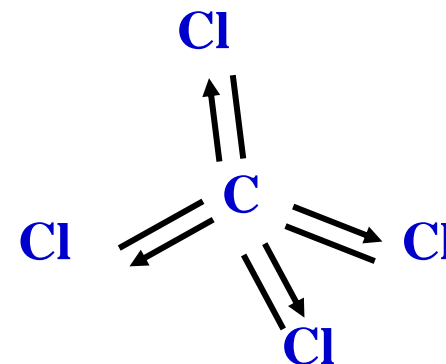
NH_3

$(\mu = 4.90 \times 10^{-30} \text{ C m})$



CO_2

$(\mu = 0)$



CCl_4

$(\mu = 0)$

- 极性分子固有的偶极叫**永久偶极** (*permanent dipole*) ;
- 非极性分子在极性分子诱导下产生的偶极叫**诱导偶极** (*induced dipole*) ;
- 由不断运动的电子和不停振动的原子核在某一瞬间的相对位移造成分子正、负电荷重心分离引起的偶极叫**瞬间偶极** (*instantaneous dipole*)。



2. 分子的变形性

分子中因电子云和核发生相对位移而使分子外形发生变化的性质，称为分子的变形性。

在外加电场作用下，分子正、负电荷中心分离而产生诱导偶极，称为分子的变形极化。

外电场越强，分子变形越显著， μ 越大，电场撤离，分子变为非极性。

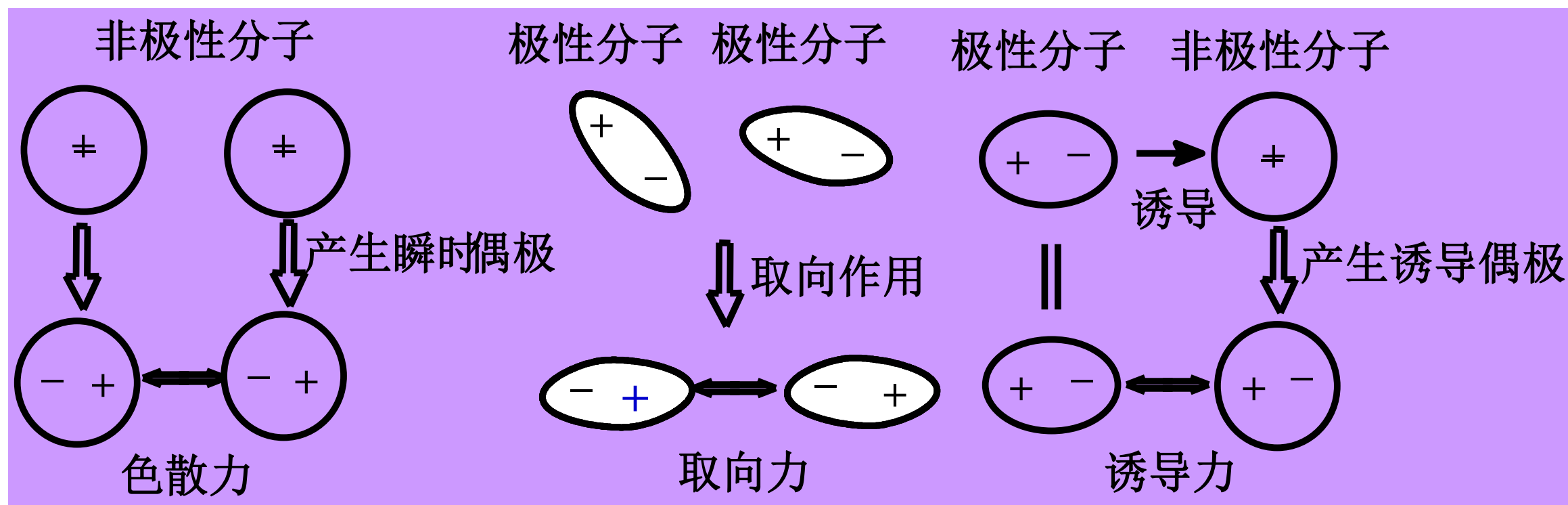
对极性分子，本身存在的偶极称为固有偶极（永久偶极），在外电场作用下，会取向排列，这一过程称为分子的定向极化。

同时极性分子也会产生诱导偶极。所以这种分子的偶极为固有偶极和诱导偶极之和，分子的极性增强。



8.2 分子间作用力类型

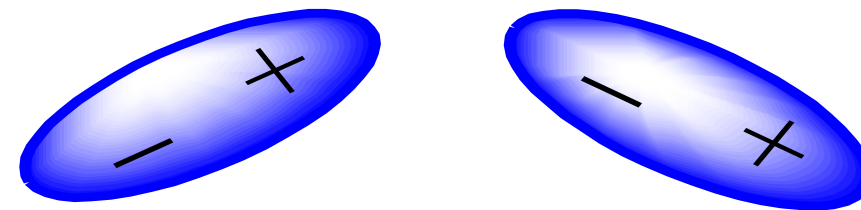
分子间力色散力、取向力和诱导力



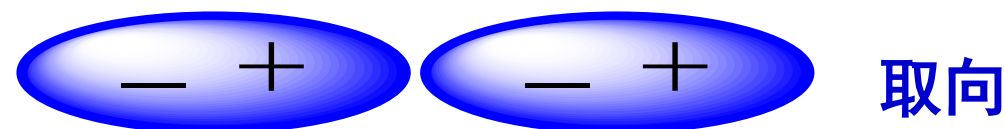
1. 取向作用（取向力）

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。

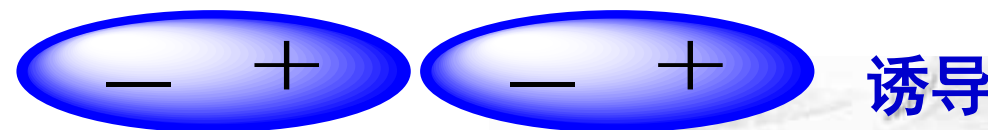
两个极性分子相互靠近时，
由于同极相斥、异极相吸，分子
发生转动，并按异极相邻状态取
向，分子进一步相互靠近。



分子离得较远



取向



诱导



偶极-偶极相互作用力对物质性质的影响

性质	SiH_4	PH_3	H_2S
相对分子质量	32.092	33.998	34.076
$t(\text{m.p.})/^{\circ}\text{C}$	-185.0	-133.81	- 85.60
$t(\text{b.p.})/^{\circ}\text{C}$	-111.2	-87.78	-60.75
$\mu/10^{-30} \text{ C m}$	0	1.83	3.67

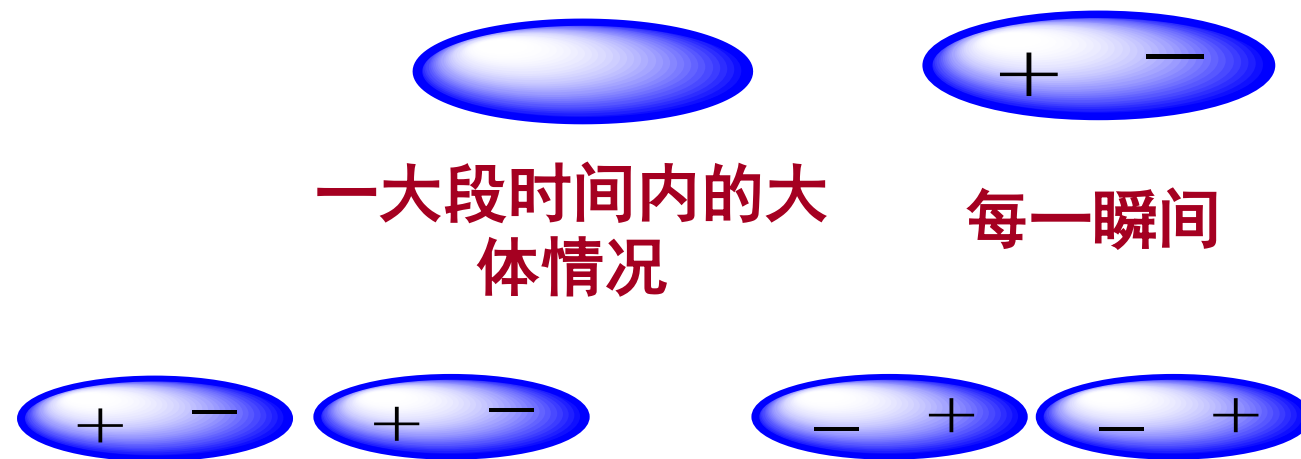
三种物质的熔点和沸点按列出的顺序依次升高，
是偶极-偶极作用力按同一顺序增大而引起的。



2. 色散力(*dispersion force*) 由于瞬时偶极而产生的分子间相互作用。

- 通常情况下，非极性分子的正电荷重心与负电荷重心重合。
- 原子核和电子的运动可导致电荷重心瞬间分离，从而产生瞬间偶极。
- 瞬间偶极又使邻近的另一非极性分子产生瞬间诱导偶极。
- 两种偶极处于异极相邻状态。

色散力与分子极化率有关。
极化率大,色散力大。

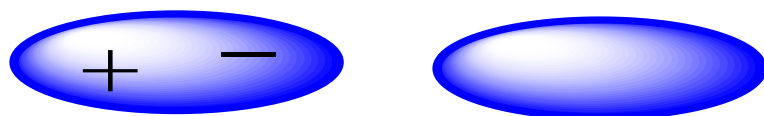


非极性分子的瞬时偶极之间的相互作用

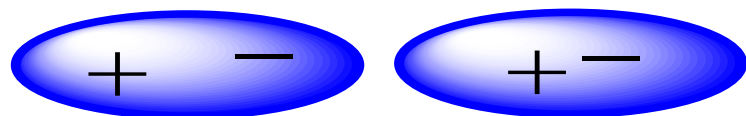


3. 诱导作用(诱导力)

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)： μ 愈大，诱导作用愈强。
- 非极性分子的变形性(α)： α 愈大，诱导作用愈强。

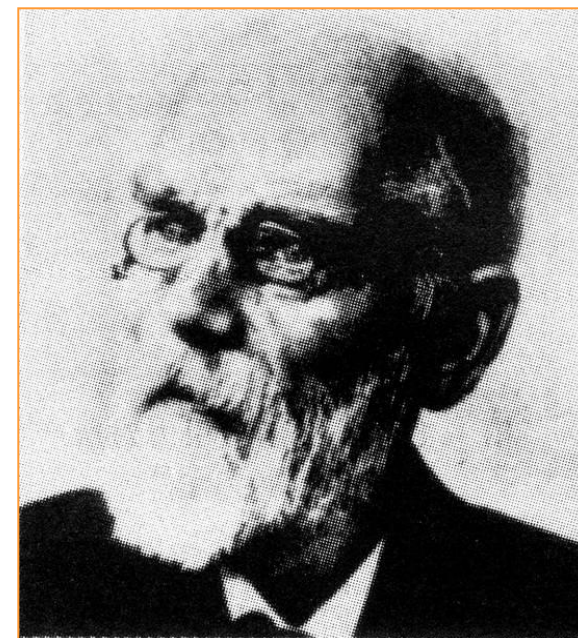


8.3 分子间作用力的本质

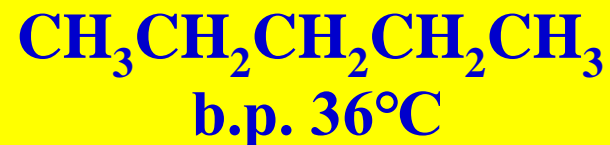
- ▲ 永远存在于分子或原子间的吸引力
- ▲ 作用能比化学键小1~2个数量级
- ▲ 没有方向性和饱和性
- ▲ 作用范围只有几个pm
- ▲ 三种力中主要是色散力

分子间作用力的分配 (kJ mol^{-1})

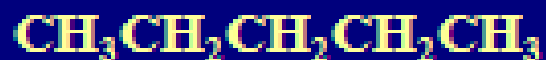
分子	取向力	诱导力	色散力	总和
Ar	0.000	0.000	8.5	8.5
CO	0.003	0.008	8.75	8.75
HI	0.025	0.113	25.87	26.00
HBr	0.69	0.502	21.94	23.11
HCl	3.31	1.00	16.83	21.14
NH ₃	13.31	1.55	14.95	29.60
H ₂ O	36.39	1.93	9.00	47.31



色散力大小依赖于分子的大小和形状



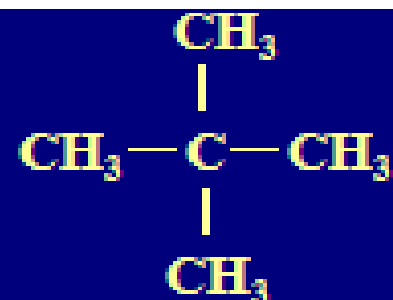
- 随分子结构密实程度的增大而减小, 导致沸点同样下降



b.p. 36°C



b.p. 28°C



b.p. 9.5°C

- 除极少数强极性分子(如 HF , H_2O)外, 大多数分子间力都以色散力为主



思考：

- 1.取向作用的大小取决于什么因素？
- 2.极性分子之间除了有取向作用以外，还有什么作用？

分子极性	色散作用	诱导作用	取向作用
非-非	✓		
非-极	✓	✓	
极-极	✓	✓	✓



8.4 分子间力的影响因素

①分子间距离增大，分子间作用力迅速减弱。

②取向力与温度和分子的极性有关：

温度升高，取向难，取向力减弱；

分子偶极矩越大，取向力越强。

③诱导力与极性分子极性强弱和非极性分子的变形性大小有关：

极性分子偶极矩越大，非极性分子极化率越大，诱导力越强。

④色散力主要与分子的变形性有关，即分子极化率越大，色散力越强。



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。

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
分子量	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



§ 9 氢键

9.1 氢键的结构特点

9.2 氢键的类型

9.3 氢键的强度

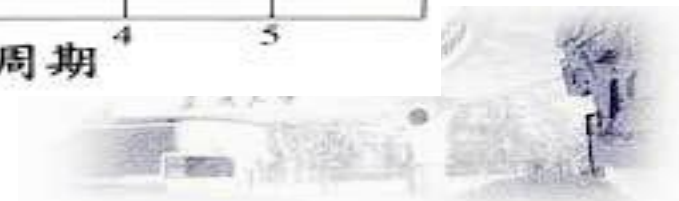
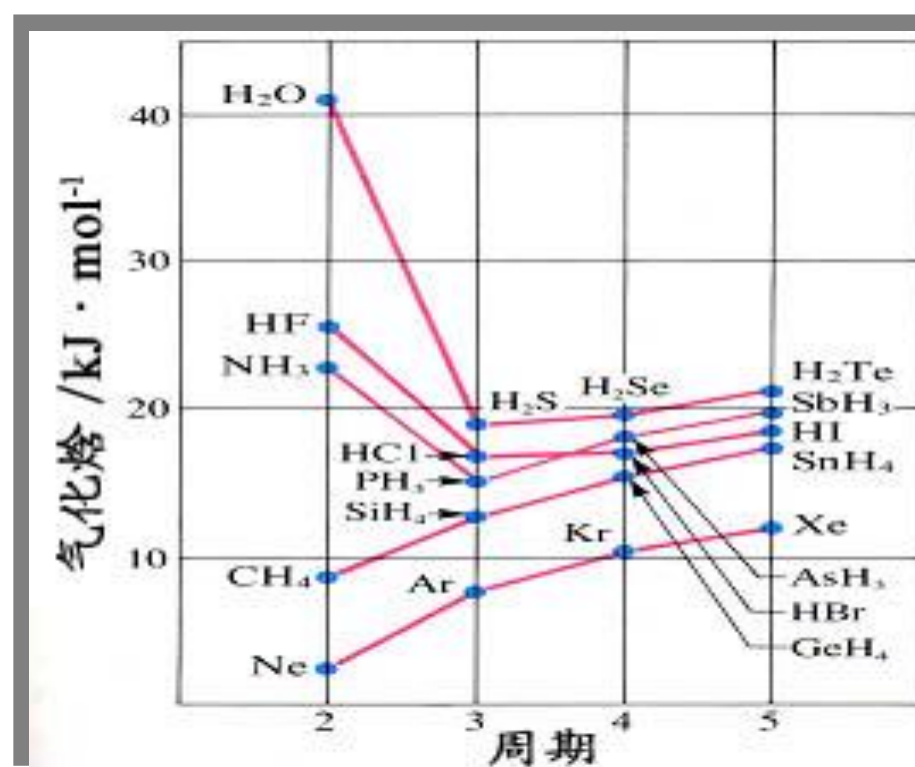
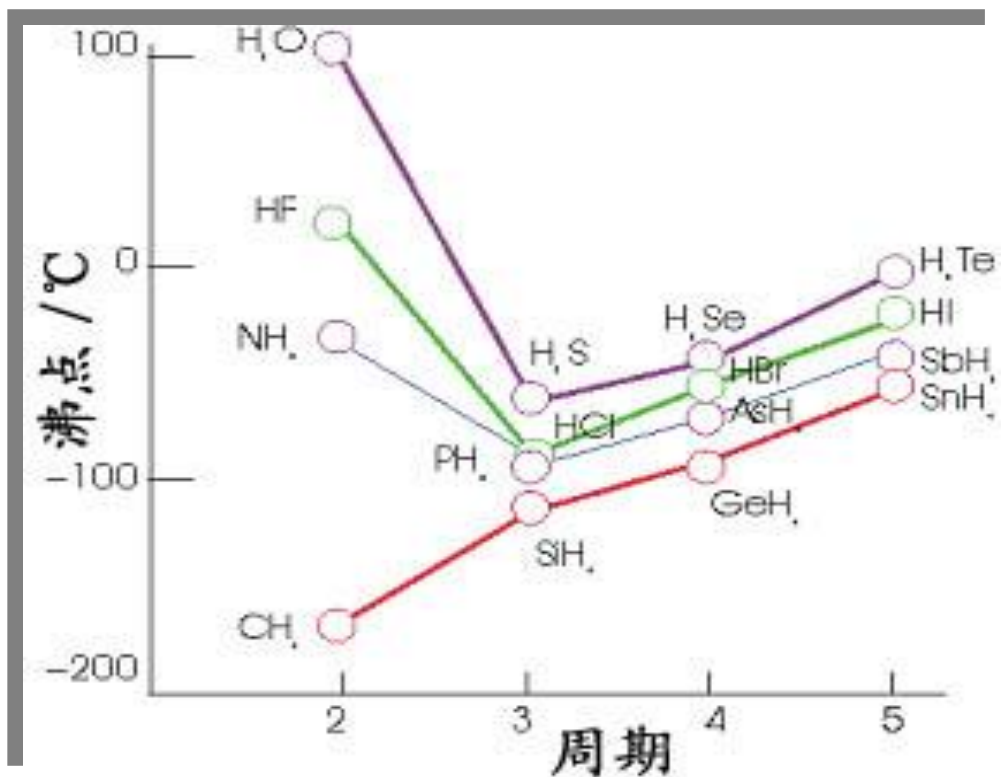
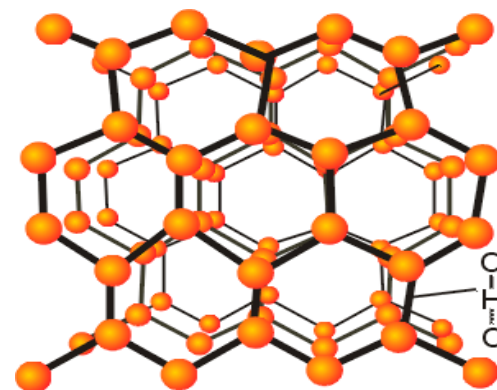
9.4 氢键形成对物质性质的影响



氢键存在的证明

氢键也是很弱的力。

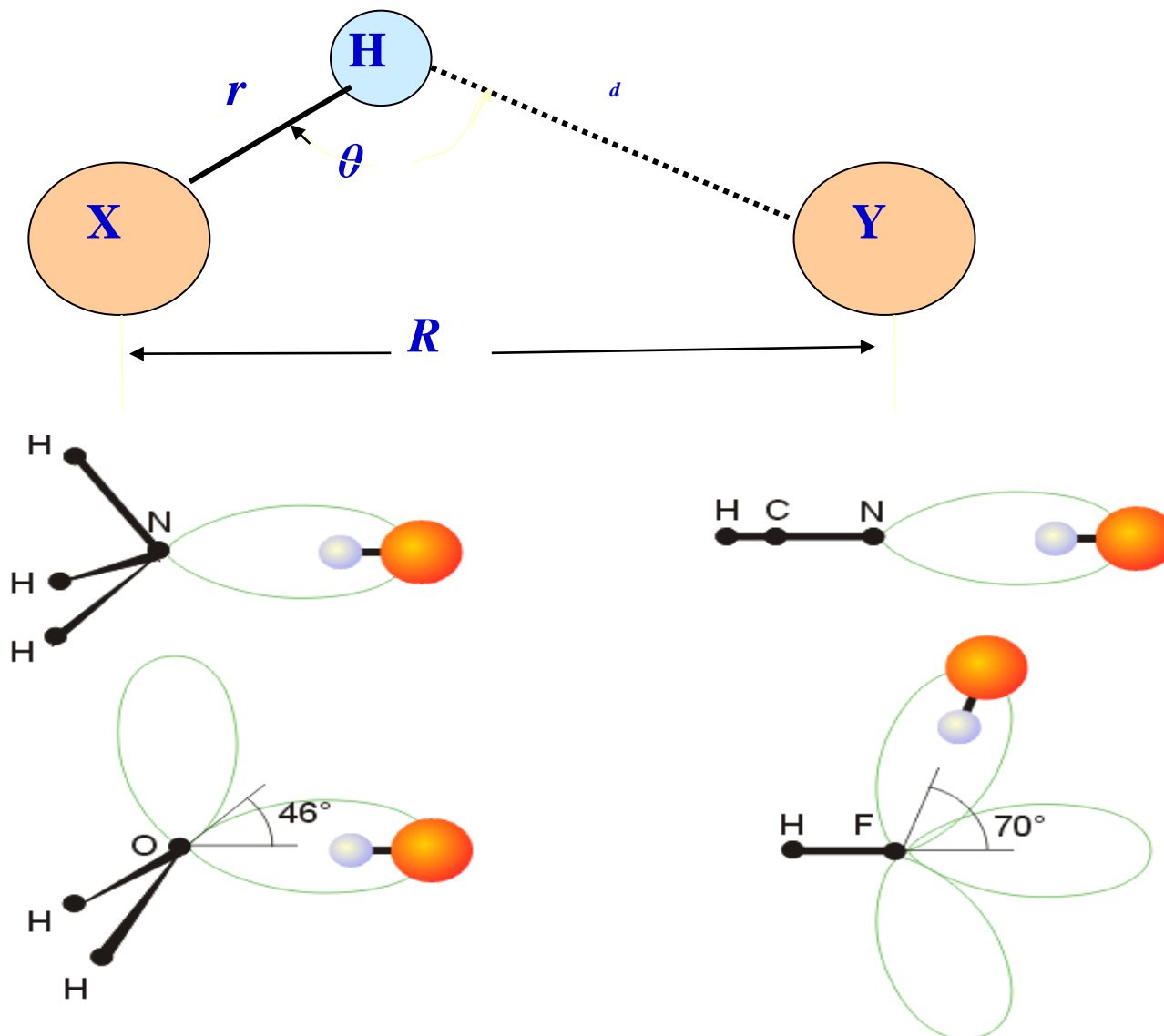
同系物性质的不同就是由氢键引起的。



9.1 氢键的结构特点

这种方向与富电子氢化物中孤对电子占据的轨道在空间的伸展方向有关。

现代结构研究证明，大部分物质氢键中的 θ 角并不是 180° 。



氢键通式： $X-H\cdots Y$

从对氢键键长不同出发，对氢键产生两种不同的理解：

① “ $X-H\cdots Y$ ”整个结构叫氢键。

这样键长指X与Y间距离，如 “ $F-H\cdots F$ ”键长为255Pm。

② “ $H\cdots Y$ ”叫氢键，这样氢键的长为163Pm。

因此在这用氢键键长时，要特别注意。

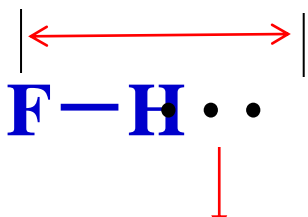
$X-H\cdots Y-H$ 分解为HX和HY所需的能量。



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。

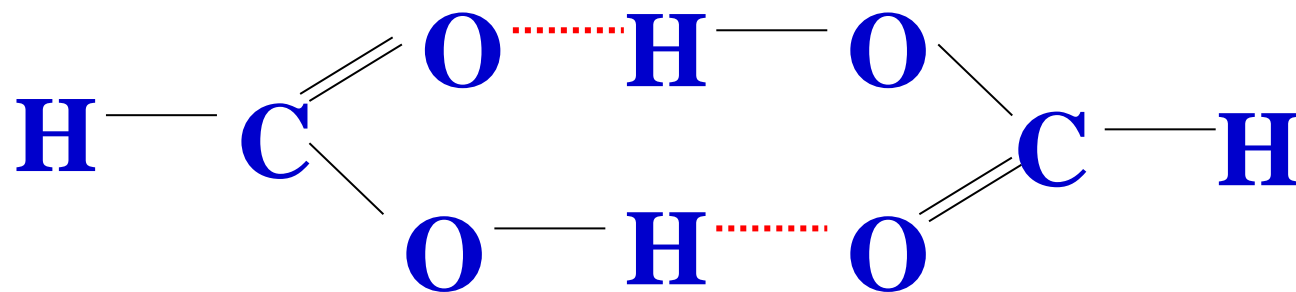
氢键的特点：

- ① **键长特殊**： $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ 270pm

- ② **键能小**， $E(\text{F}-\text{H} \cdots \text{F})$ 28kJ mol⁻¹
- ③ 具有饱和性和方向性

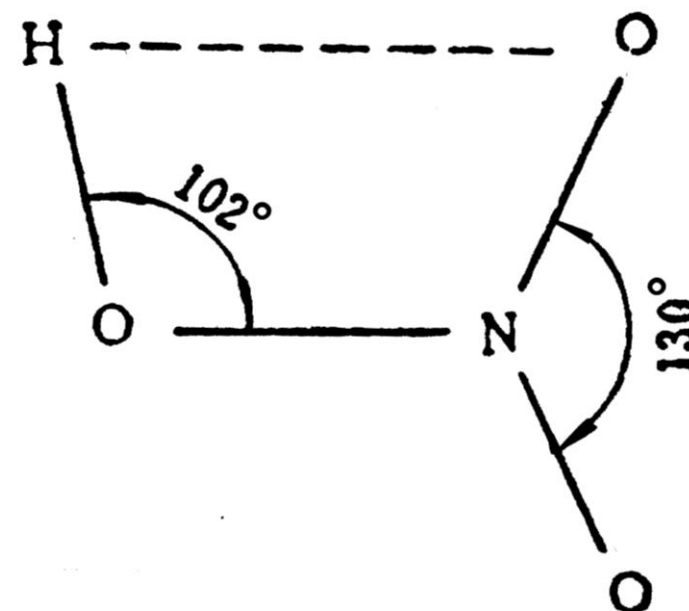


9.2 氢键的类型

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。



9.3 氢键的强度

可用键能来衡量。

—拆开单位物质的量的 $\text{H}\cdots\text{Y}$ 键所需的能量。

一般在 42 kJ mol^{-1} 以下，

比共价键键能小很多，而与分子间力更接近。

如 H_2O 中， $E_{\text{O}-\text{H}}^{\theta} = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，

而氢键键能仅为 $18.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。



9.4 氢键形成对物质性质的影响

(1) 熔、沸点，有氢键存在的物质比同系列中无氢键物质熔、沸点高，如HX。
分子内氢键，熔、沸点常降低。

HF为何反常的高？

原因——存在氢键。

	HF	HCl	HBr	HI
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	19.9	-85.0	-66.7	-35.4
极化率	小	—————→ 大		
色散作用	弱	—————→ 强		
沸点	低	—————→ 高		

有分子内氢键的邻硝基酚熔点（ 45°C ）比有分子间氢键的间位硝基苯酚（以熔点定 96°C ）和对位硝基苯酚的熔点（ 114°C ）都低。



(2) 溶解度：在极性溶剂中，如果溶液和溶剂分子间形成氢键，溶质的溶解度增大，如HF和NH₃在水中溶解度较大。

(3) 粘度：分子间有氢键的液体，一般粘度较大，如甘油、H₃PO₄、浓硫酸等多羟基化合物。

(4) 密度：液体分子间若形成氢键，有可能发生缔合现象，如液态HF中除简单HF分子外，还有通过氢键联系的复杂分子： $n\text{HF} \xrightleftharpoons{\text{缔合}} (\text{HF})_n$

由若干个简单分子联成复杂分子而不会改变原物质化学性质的现象——分子的缔合，又如 $n\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{缔合}} (\text{H}_2\text{O})_n$

降温有利于分子的缔合，降至0℃，全部水分子结合成巨大的缔合物——冰。



本章教学要求

1. 认识化学键的本质；
2. 掌握价键理论的内容；会用价键理论解释共价键的特征；
3. 会用杂化轨道理论解释简单的分子结构
4. 会用价电子对互斥理论预测简单分子的构型；
5. 初步认识分子轨道，掌握第二周期元素的分子轨道特点；
6. 认识分子间作用力和氢键的本质，会解释其对物质性质的影响。

