

普通化学





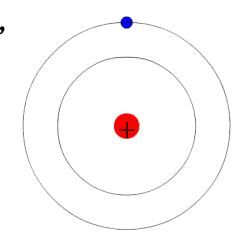


前课回顾: 氢原子光谱和玻尔的原子模型

- 1. 量子化条件:核外电子只能在有确定半径和能量的特定轨道上运动,每一 个稳定轨道的角动量P是量子化的,它等于 $h/(2\pi)$ 的整数倍
- 2. 频率条件: 电子在这些轨道上运动时并不辐射出能量, 电子在不同轨道之间跃迁时,原子会吸收或辐射能量(光 子),并且光子的能量为跃迁轨道的能量之差。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{2} = h v = \frac{hc}{\lambda}$$

3、氢原子或类氢原子(如He+, Li²⁺, Be³⁺等)



定态轨道半径
$$r = \frac{a_0 n^2}{Z}$$

定态轨道的总能量

$$E = -\frac{Z^2 E_h}{2n^2}$$

a₀: 玻尔半径 (52.9 pm) Z: 核电荷数 n: 正整数

 $E_{\rm b} = 27.2 \text{ eV} = 1 \text{ a.u.}$



原子的量子力学模型

微观粒子具有波粒二象性

测不准(不确定性)原理

氢原子的量子力学模型(薛定谔方程)

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

w - 电子的一种运动状态

 ψ^2 – 核外空间某处电子出现的

"概率密度"

(即单位体积里出现的概率)

径节面数: n-l-1

径函数,由 *n*, *l* 决定

随距离 r 变化

径向概率密度R²(r)

(形象化描述电子云)

角节面数: 1

角函数,由 l, m 决定, 随角度 θ 和 φ 而变化

角度概率密度 $Y^2(\theta, \phi)$

(形象化描述电子云)

径向分布 $4\pi r^2 \mathbf{R}^2(\mathbf{r})$

电子云空间分布图象 总节面数: n-1

$$\psi^2_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R^2_{n,l}(r) \cdot Y^2_{l,m}(\theta,\varphi)$$





四个量子数(n,l,m,m。)

1) 主量子数 n: 决定电子的能量和电子离核的远近

电子层(能层)

n的取值 是1, 2, 3,, ∞

2) 角量子数 l: 决定原子轨道和电子云的形状,

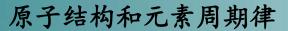
在多电子原子中也影响电子的能量;

l 的取值是 0, 1, 2, 3,, n-1

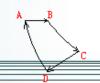
电子亚层(能级)

- 3) 磁量子数 m: 和电子能量无关的量子数,决定原子轨道和 电子云在空间的伸展方向; m的取值是 0, ±1, ±2,.....,±1, 原子轨道 共有2l + 1个取向,即电子云在空间的伸展方向有2l+1种。
- 4) 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。ms 的取值是 $\pm 1/2$,分别用 \uparrow 和 \downarrow 表示原子轨道是由n,l,m三个量子数决定的电子的运动状态是由n,l,m,m。四个量子数决定的

第n能层含有n个能级,共有n²个原子轨道,最多可容纳2n²个电子





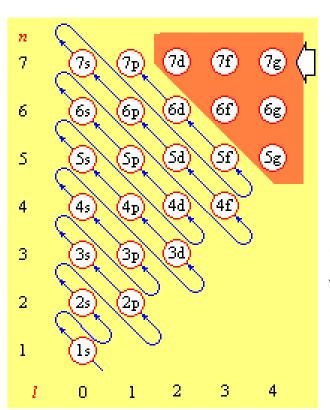


元素周期律

多电子原子的基态电子构型

(1) 构造原理: (1s)(2s2p)(3s3p)(4s3d4p)(5s4d5p)(6s4f5d6p)(7s5f6d7p)

七个能级组: 周期表中7个周期分别相应于7个能级组

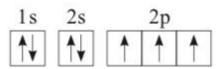


(2) 泡里原理(泡里不相容原理)

每个原子轨道只能接纳二个自旋相反的电子 s: 2, p: 6, d: 10, f: 14, g: 18

(3) 能量最低原理 —— 在不违反泡里原理的前提下,电子总是先进入能量最低的轨道。

(4) 洪特规则

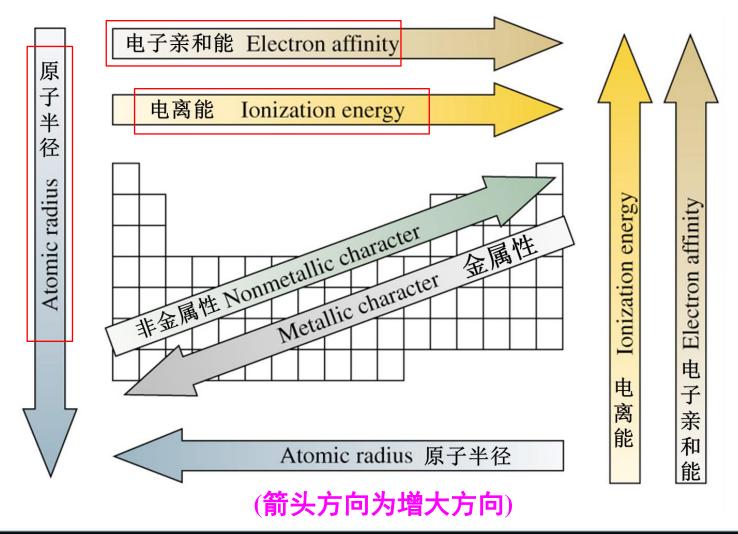


 $[Ar]3d^54s^1$

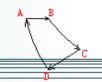




原子半径、电离能、电子亲和能、电负性的定义和变化规律







§ 3.1 离子键

离子键:原子间通过正、负离子电性吸引的互相作 用称为离子键。

• Li + • F•
$$\longrightarrow$$
 $\begin{bmatrix} \text{Li} \end{bmatrix}^{\dagger} \begin{bmatrix} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \end{bmatrix}^{-1}$

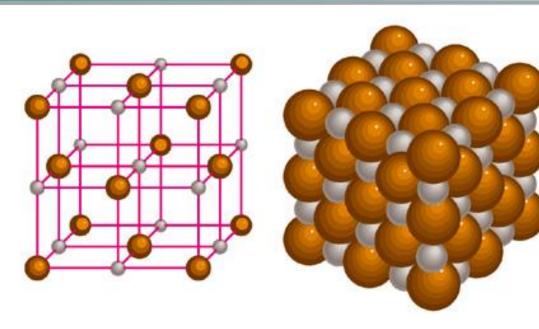
1s²2s¹ 1s²2s²2p⁵ 1s² 1s²2s²2p⁶

• Na + • Cl• \longrightarrow $\begin{bmatrix} \text{Na} \end{bmatrix}^{\dagger} \begin{bmatrix} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \end{bmatrix}^{-1}$ [He] [Ne]

1916年德国化学家Kossel根据惰性气体原子具有稳定结构的事实提出了离子键理论。









NaCl

离子键存在的实验依据:

- > 离子化合物的熔融盐导电;
- > 离子化合物的水溶液导电;
- > X射线衍射实验对晶体中各质点电子相对密度的测量。



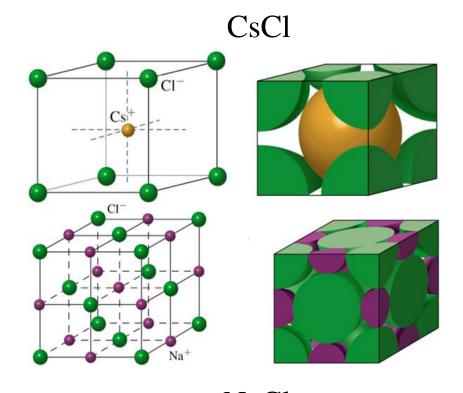


1. 离子键的特点

(1) 离子键的本质是静电引力(库仑力)

离子的电荷越大, 离子间的距离越小

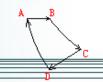
- ,离子间引力越大
- ,离子键越强。
- (2) 无方向性 无饱和性



离化物表符合的达号

NaCl





(3) 键的离子性与元素电负性的关系。电负性的差值越大,键的离子性越大。

(4) 离子晶体的结构特征是密堆积空隙的填充

阴离子:大球,密堆积,形成各种空隙。

阳离子:小球,填充在阴离子形成的空隙中。

填充时规则:

- > 正离子必须与相邻的负离子接触;
- > 相邻的负离子可以接触也可以不接触;
- > 配位数(接触带相反电荷的离子个数)大,更稳定。





2. 离子键的强度

晶格能(U):由气态离子形成 1 mol离子晶体的过程中所释放的能量称为晶格能

例如: $Na^+(g) + Cl^-(g) = NaCl(s)$ $\Delta H_1 = U$

 $2Al^{3+}(g) + 3O^{2-}(g) = Al_2O_3(s)$ $\Delta H_2 = U$

 $Ca^{2+}(g) + 2F^{-}(g) = CaF_{2}(s)$ $\Delta H_{3} = U$

U可以度量离子键的强度:

- ho 晶格类型相同时,U的绝对值与正、负离子电荷数成正比,与它们之间的距离 r_0 成反比。
- U的绝对值越大,正、负离子间结合力越强,离子键越强,相应晶体的熔点越高、硬度越大。



晶格能(U)的计算:

$$U = \frac{Z_{+}Z_{-}AN_{A}e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

 N_{a} --- 阿佛伽德罗常数

A --- 马德隆常数(与晶体中原子空间排列有关)

n: 波恩常数 (P126, 表19-9)

ε0: 真空介电常数

e: 一个电子所带的电量

 Z_{+}, Z_{-} : 离子电荷数

r: 引力和斥力平衡时的正负离子间距离。

CsCl型晶体 A = 1.76267

NaCl型晶体 A = 1.74756

ZnS型晶体 A = 1.63806



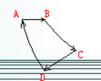


离子电荷、 r_0 对晶格能和晶体熔点、硬度的影响

NaCl型离 子化合物	Z	r_0 /pm	│ <mark>晶格能│</mark> kJ · mol ⁻¹	熔点/°C	Mohs硬度
NaF	1	231	923	993	3.2
NaCl	1	282	786	801	2.5
NaBr	1	298	747	747	<2.5
Nal	1	323	704	661	<2.5
MgO	2	210	3791	2852	6.5
CaO	2	240	3401	2614	4.5
SrO	2	257	3223	2430	3.5
BaO	2	256	3054	1918	3.3

离子化合物的晶格能(绝对值)越大,正负离子间结合力越强,相应晶体的熔点越高、硬度越大、热膨胀系数和压缩系数越小。





由热化学数据估算晶格能U的实验值

波恩-哈勃(Born-Haber)循环

$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_{2}(g) \xrightarrow{\Delta_{f}H^{\Theta}} NaCl(s)$$

$$\downarrow \Delta H_{1} = S \qquad \downarrow \Delta H_{3} = 1/2D$$

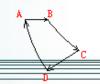
$$Na(g) \qquad Cl(g)$$

$$\downarrow \Delta H_{2} = I \qquad \downarrow \Delta H_{4} = -A$$

$$Na^{+}(g) + Cl^{-}(g)$$

$$\Delta_{f}H^{\theta} = S + \frac{1}{2}D + I + (-A) + U \Rightarrow U = \Delta_{f}H^{\theta} - S - \frac{1}{2}D - I + A$$





氯化钠的生成焓 Δ_f H^Θ = -411.15 kJ·mol⁻¹

金属钠的升华焓 $S = 107.32 \text{ kJ·mol}^{-1}$

 Cl_2 分子的键焓D = 243.36 kJ·mol⁻¹

气态钠原子的电离能I = 495.8 kJ·mol⁻¹

气态氯原子的电子亲和能 $A = 348.7 \text{ kJ·mol}^{-1}$

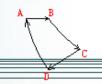
氯化钠的实验晶格能:

$$U = \Delta_f H^{\Theta} - S - 1/2D - I + A$$

$$= -411.15 - 107.32 - 1/2 \times 243.36 - 495.8 + 348.7$$

$$= -787.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$





3. 离子的特性



(1) 离子的电子构型

负离子一般都是稳定的惰性气体 8 电子结构,即: ns^2np^6

正离子的最外层电子构型一般可以分为五类:

最外层电子构型: (n-1)s2 2 电子结构:

最外层电子构型: $(n-1)s^2(n-1)p^6$ 8 电子结构:

18 电子结构: 最外层电子构型: (n-1)s²(n-1)p⁶(n-1)d¹⁰

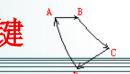
(18+2) 电子结构: 最外层电子构型: $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$

(9~17) 电子结构: 最外层电子构型: $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{1-9}$



化学键和分子结构







(18+2) 电子构型





(2) 离子半径

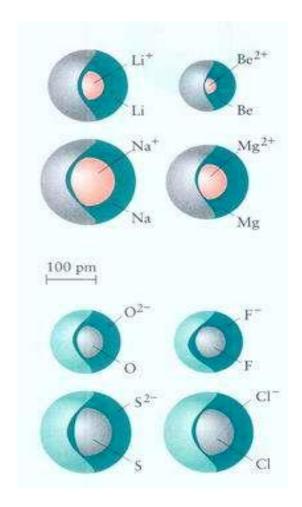
$$r = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0$$

正离子的离子半径都比同一元素的原子半径小,离子所带的正电荷愈高,离子半径就愈小。

原子失去价电子后,作用在最外层电子上的有效核电荷就增加.

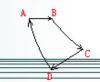
负离子的离子半径都比同一元素的原子半径大,离子所带的负电荷愈高,离子半径就愈大。

原子获得价电子后,作用在最外层电子上 的有效核电荷要减小。





2022/4/13



Li 152	Be 111	箭头方向为增大方向	B 0 88	C 0 77	N 0 75	O 0 73	F 0 71
Li ⁺ 59	Be ²⁺	Atomic and Ionic Radii			171	0 ²) 140	E 133
Na 186	Mg 160		Al 143	Si 117	P 110	(S) 104	99
Na ⁺	Mg ²⁺		Al ³⁺ 53		P ³ 212	184	181
K 227	Ca 197	Sc Ti 132 125 Mn 124 125 Ni 128 Zn 161 145 V^{2+} Cr^{2+} 124 Fe^{2+} Co^{2+} 125 Cu^+ 133	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114
K ⁺	Ca ²⁺	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ga ³⁺			Se ²	Br 196
Rb 248	Sr 215	Ag Cd 144 149	In 163	Sn 141	Sb 140	Te 137	133
Rb ⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺ Cd ²⁺ 0 0 95	In ³⁺	Sn ²⁺	Sb ³⁺	Te ²	220



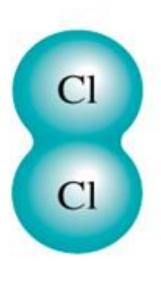
- 离子键理论很好解释了离子化合物的形成和特点。
- 离子键理论不能说明原子如何形成单质分子,如: N_2 、 O_2 等。
- 离子键理论不能说明电负性相近的元素如何形成化 合物,如:H2O、NH3等。





§ 3.2 共价键

- >原子如何结合成为分子 化学键
 - 1、离子键
 - 2、共价键
 - 3、金属键
- ▶分子的形状 分子构型 价电子对互斥理论
- 分子怎样组成物质材料一分子间作用力







§ 3.2.1 经典的路易斯学说

分子中原子之间可以通过共享电子对而使每一个原子具有稳定的稀有气体电子结构,这样构成的分子称为 共价分子,原子通过共用电子对而形成的化学键称为共 价键

共用一对电子的共价键 共价单键

共用二对电子的共价键 共价双键

共用三对电子的共价键 共价叁键

配位共价键/共价配键:

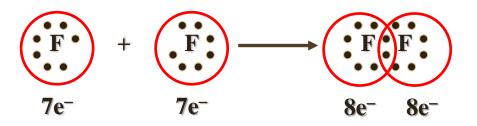
由一个原子单方面提供一对电子与另一个原子共用而形成的共价键





价电子与Lewis结构 —— 原子中参与化学成键的外层电子 称为价电子。一般用小黑点代表价电子,用短线 "—" 代表原子之间共享一对电子形成共价键,如此表达的电子结

构称为Lewis结构式。



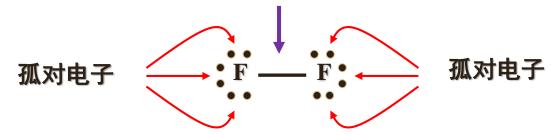
价电子结构式 价键式

CI: CI CI—CI

0::0 0=0

 $N \stackrel{..}{:} N \qquad N \stackrel{\blacksquare}{=} N$

单键



F₂分子的Lewis结构





水的Lewis结构式:



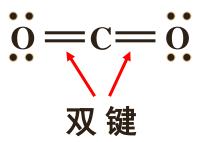


CO2的Lewis结构式:









N₂的Lewis结构式:







叁 键





Lewis认为,分子中原子之间可以共享电子对而使每个原子具有稳定的稀有气体电子结构。因此,Lewis结构式的写法规则又称八隅体规则(即8电子结构)。例外: PCl₅

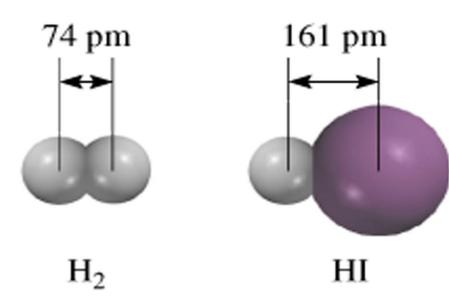
孤对电子:未成键的价层电子对





▶ 键长与键级:

共价分子中两个成键原子的核间距离称为键长;原子之间共享电子对的数目称为键级。



Bond Type	Bond Length (pm)
C-C	154
C=C	133
C≡C	120
C-N	143
C=N	138
C≡N	116





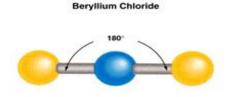
> 键能、键角

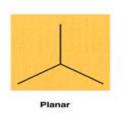
键能:也称键焓。在温度T与标准压力时,气态分子断开1 mol化学键的焓变。通常用符号B.E.表示。

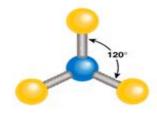
	N_2	O_2	$\mathbf{F_2}$
键级	3	2	1
键 能/kJ·mol ⁻¹	945	498	155
键 长 / pm	110	121	142

键角:分子中键与键之间的夹角,

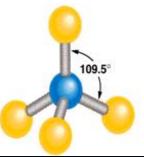
Boron Trifluoride











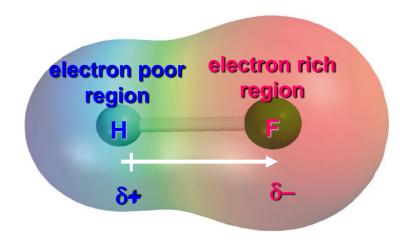
Methane

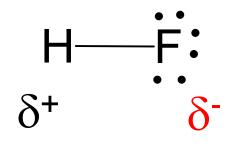




共价键的极性

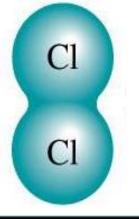
极性共价键或极性键:成键电子对在其中一个原子周围 出现几率大的共价键。



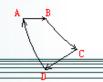


键的极性是有方向的,如 $H\rightarrow F$,是从正电荷指向负电荷

非极性共价键或非极性键:







利用电负性差值Δχ来粗略判断键型

(1) $\Delta \chi \neq 0$

键型 离子键

极性共价键

$$M^+ X$$
:- $\delta^+_{Y} : X^{\delta^-}$

 $\Delta \chi \geq 1.5$

0 < < 1.5

电子 得失

偏移

元素电负性的差值越大,键的离子性就越大

例外: HF, $\Delta \chi = 4.1 - 2.2 = 1.9$, 共价键

(2)
$$\Delta \chi = 0$$

 $\chi > 1.7$ 共价键(非极性)

 $\chi < 1.7$ 金属键





共价键

Lewis共价键概念初步解释了一些简单非金属原子间形成共价分子的过程及其与离子键的区别。所以一些简单分子的Lewis结构式至今仍为化学家们所采用。但Lewis共价键概念有其局限性:

- 不能阐明共价键的本质,不能说明为什么共用电子对就能使两个原子牢固结合。
- 八隅体规则的例外很多。该规则能较好地适用于 第二周期元素的原子,但其它周期某些元素的原 子并不完全遵守此规则。





§ 3.2.2 价键理论(简称 VB法、电子配对理论)

1927年德国物理学家海特勒(W. Heitler)和伦敦 (F. W. London)首先把量子力学应用到分子结构中,建立和求解了氢分子的薛定谔方程,揭示了氢分子中每个原子共用一对电子形成化学键的本质,指出只有自旋相反的未成对电子才能形成共价键。

1930年,美国化学家鲍林(L. Pauling)和德国物理学家斯莱特(J. C. Slater)把海特勒和伦敦的电子对成键理论推广到多种单质和化合物中,从而形成了现代价键理论,简称VB理论或电子配对理论。



现代价键理论的要点:

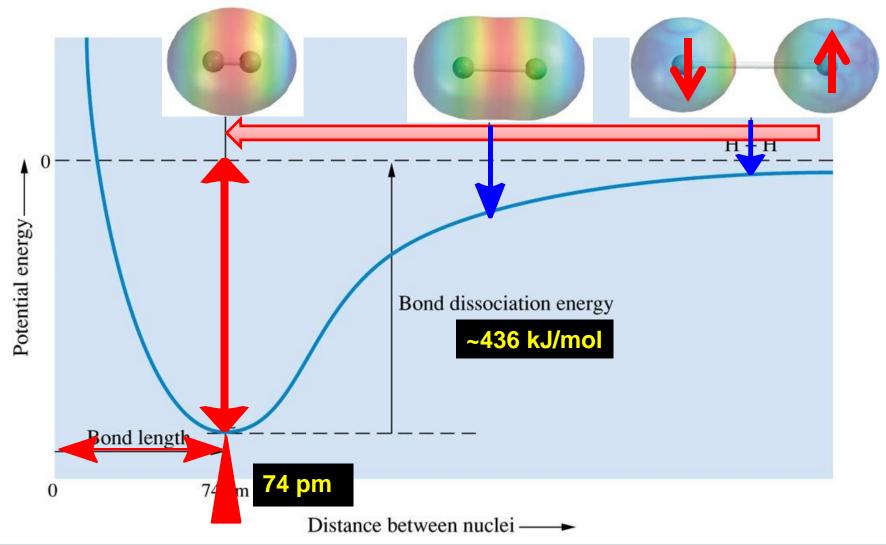
- A. 形成共价键的两个必要条件
- (1)2个原子的价层轨道上必须有不成对电子(成单电子),且自旋相反。
- (2)2个原子轨道必须要有最大程度的重叠:沿着原子轨道电子云密度最大的方向发生重叠。

价键理论继承了Lewis学说中共享电子对的概念,但它是在量子力学的基础上发展起来的,指出这对成键电子是自旋相反的,而且电子不是静止的,是运动的,并且在核间有较大的几率分布。





两个氢原子成键时的势能及电子密度变化图

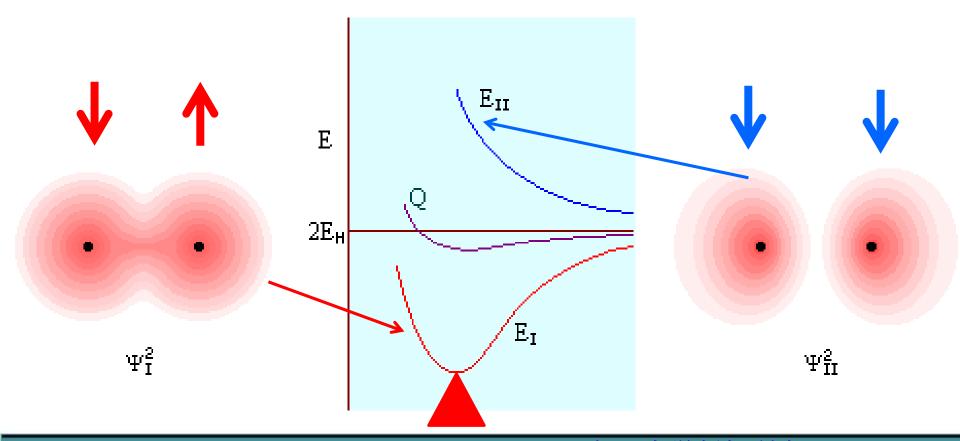






B. 共价键的本质

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。

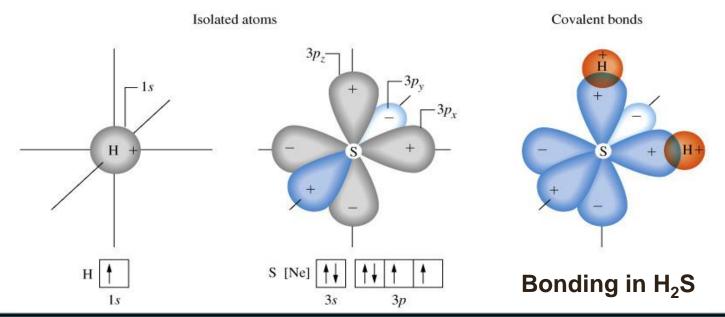






C、共价键的特点 —— 饱和性和方向性

饱和性:共价键是由原子间轨道重叠、原子共有电子对形成的,每种元素原子所能提供的成键轨道数和形成分子所需提供的未成对电子数是一定的,所以在共价分子中每个原子成键的总数或以单键邻接的原子数目也就一定,这就是所谓共价键的饱和性。一个原子可能与其它原子形成共价键的数目取决于该原子价层轨道上的不成对电子数目,不成对电子用完了,就不能再形成共价键。

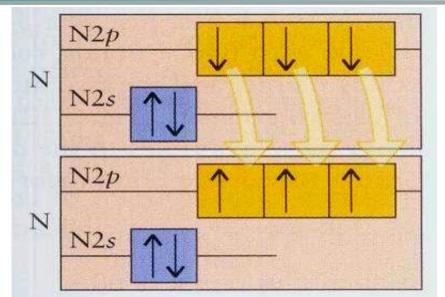


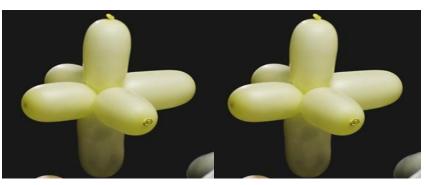




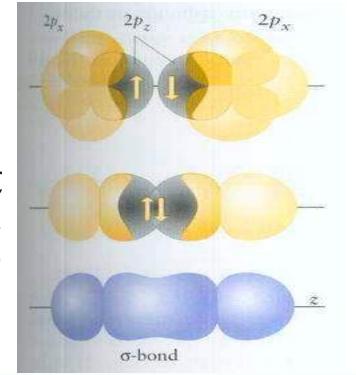
36

2分子的形成





方向性:原子中p,d,f等原子轨道在空间有一定的取向(s轨道例外)。形成共价键时,各原子轨道总是尽可能沿着电子出现几率最大的方向重叠成键,才能发生最大程度的重叠。这样,一个原子与周围原子形成的共价键就有一定的方向(或角度),这就是所谓共价键的方向性。

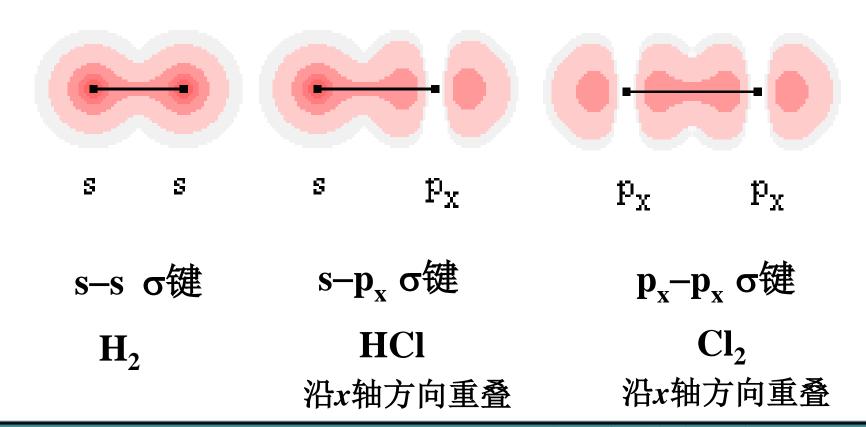






共价键的类型:

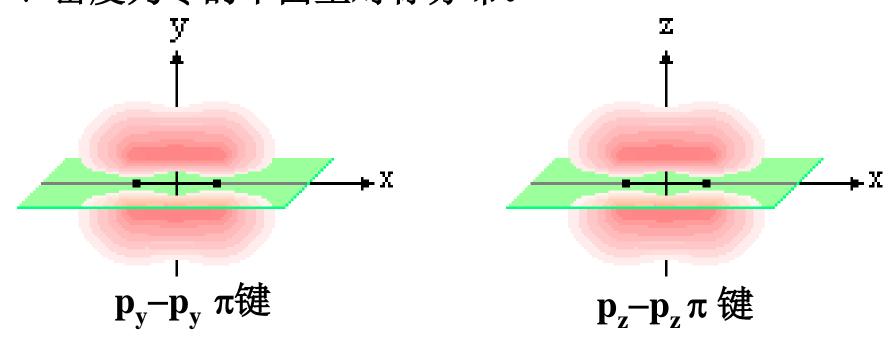
 σ 键: 凡是原子轨道沿着电子云密度最大的方向重叠 所形成的键都是 σ 键(头碰头)







 π 键: 2个原子的 P_y 轨道沿着x轴或z轴方向,"肩"并"肩"而形成的键,其特点是电子云对一个通过键轴、密度为零的平面呈对称分布。



π键的电子云重叠程度比σ键差,因而没有σ键稳定。围绕键轴, σ键可以旋转, π键不能旋转。





 P_x – P_y 或 P_y – P_z 或 P_x – P_z : 既不能形成σ键,也不能形成π键

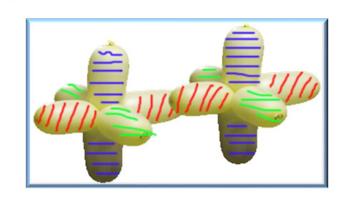
 $s-P_x$: 沿y轴或z轴方向既不能形成 σ 键,也不能形成 π 键

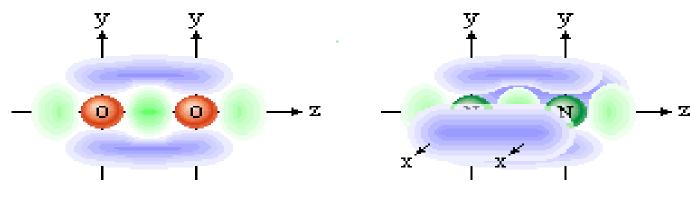
一般,共价单键都是 σ 键,共价双键包括一个 σ 键和一个 π 键,共价叁键包括一个 σ 键和两个互相垂直的 π 键。





氧分子和氮分子的成键





 O_2 $1s^22s^22p^4$

键轴是z轴

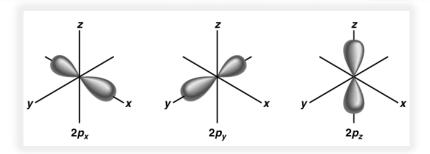
普通化学

 N_2 $1s^22s^22p^3$





水分子和氨分子的成键

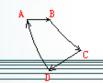


O -
$$1s^{2}2s^{2}2p^{4}$$
2 H - $1s^{1}$

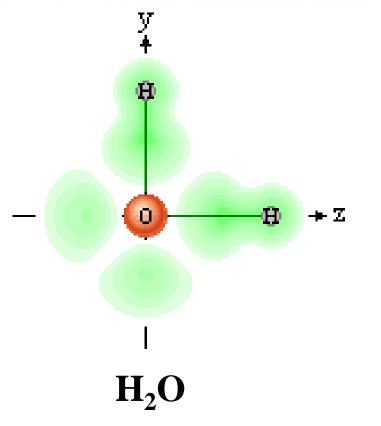
N - $1s^{2}2s^{2}2p^{3}$
3 H - $1s^{1}$

如果使用2个或3个2p轨道,则 $\angle HOH$ 或 $\angle HNH$ 应该等于 90°

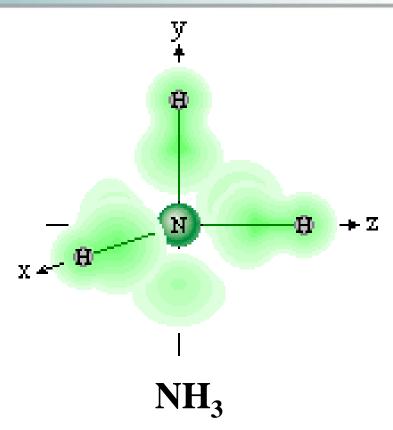




42



二个O-H键的键角为104.45°



三个N-H键的键角为107.3°

简单的价键理论不能解释分子的空间构型,也不能解释CH₄分子中能形成4个共价键。





§3.2.3 杂化轨道理论

杂化: 同一个原子的原子轨道进行线性组合

中心原子: BF₃ BeCl₂ CH₄ H₂O

Pauling指出,在有外来干扰时,能量相近的ns轨道和np轨道可以通过线性组合形成一组能量相等的杂化轨道。

sp sp² sp³杂化

如果nd轨道或(n-1)d轨道和ns、np轨道的能量相差不大,则d轨道也可能参与杂化

nd ns np: 外轨型杂化轨道 sp³d sp³d²杂化

(n-1)d ns np: 内轨型杂化轨道 dsp³ d²sp³杂化

原子间通过杂化轨道重叠成键的理论叫杂化轨道理论 ,是价键理论的组成部分



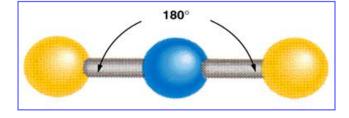


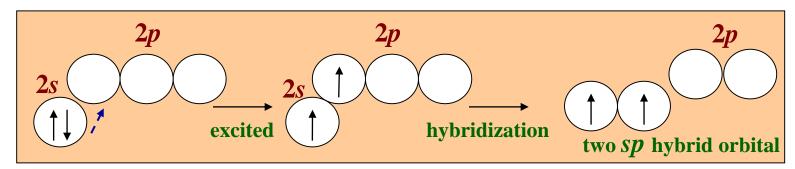
sp杂化轨道:同个中心原子的1个ns轨道和1个np轨道组合成2个能量相等的sp杂化轨道,杂化后更加有利于形成σ键。

sp杂化轨道的空间指向: 2个sp杂化轨道互成180°,

直线形

如: BeCl₂

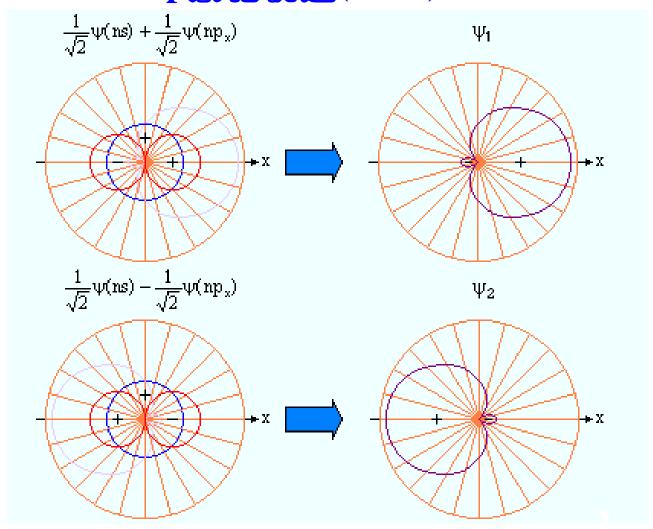






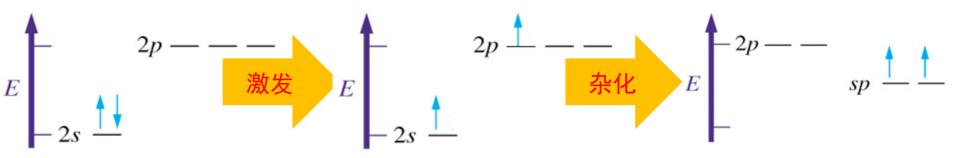


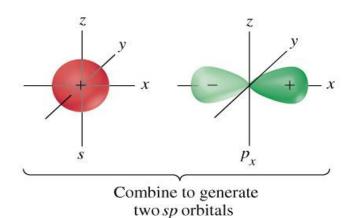
sp紀狀紀(P103)







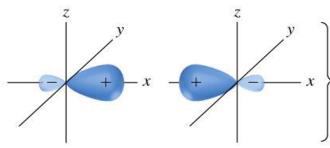




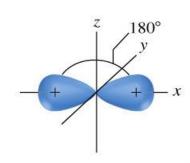


BeCl₂中Be原子的sp杂化轨道的形成

σ: sp-p



Which are represented as the set







sp²杂化轨道:同个中心原子的1个ns轨道和2个np轨道组合成3个能量相等的sp²杂化轨道。

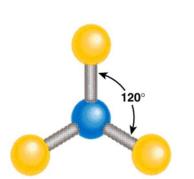
sp²杂化轨道的空间指向: 3个sp²杂化轨道的夹角是120°

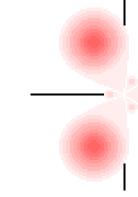
,且在同一平面上,平面三角形

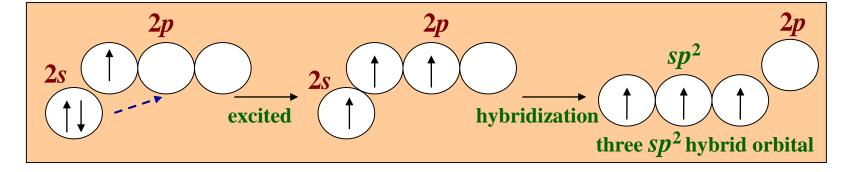
如: BF₃



Planar

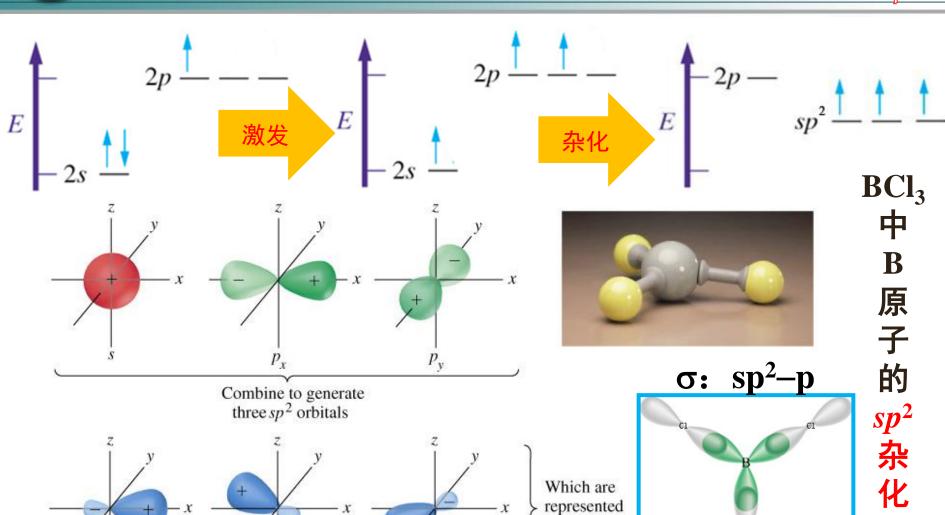












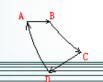
Which are represented

as the set

轨道

共价键

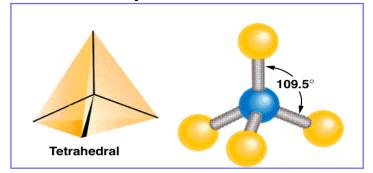


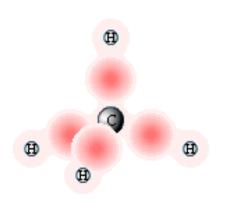


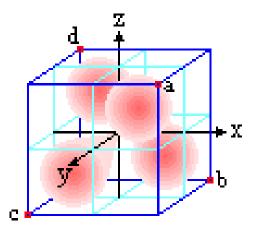
sp³杂化轨道:同个中心原子的1个ns轨道和3个np轨道组合成4个能量相等的sp³杂化轨道。

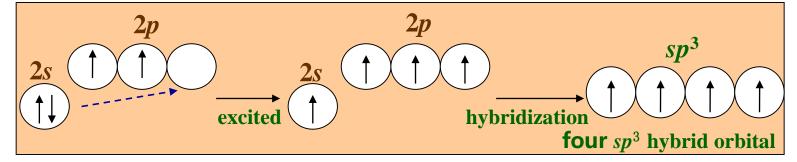
sp³杂化轨道的空间指向: 4个sp³杂化轨道的夹角是 109°28′, 四面体

如: CH₄





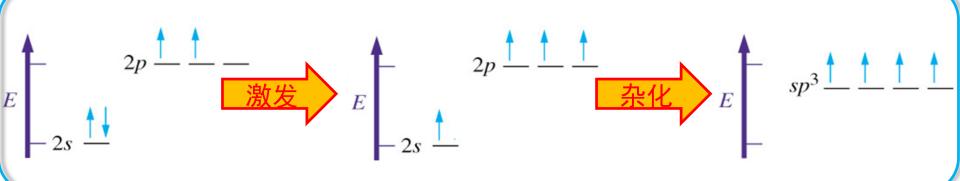


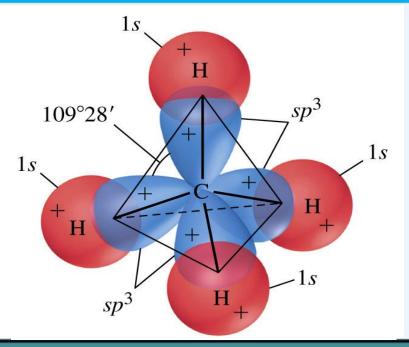


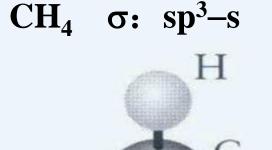




CH₄分子中的sp³杂化轨道









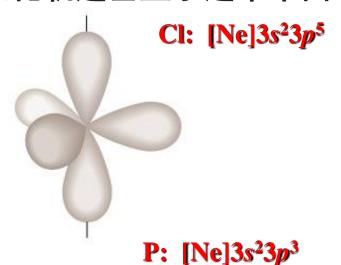


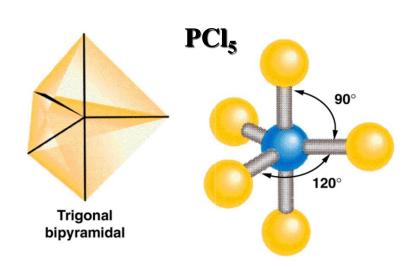
sp³d杂化轨道:同个中心原子的1个ns轨道、3个np轨 道和1个nd轨道组合成5个能量相等的sp³d杂化轨道。

5个sp3d杂化轨道的夹角是90°、120°,三角双锥

如: PCl₅ σ: sp³d-p

 PCl_5 分子中 $3 \land sp^3d$ 杂化轨道互成120°位于一个平面上,另外 $2 \land$ sp3d杂化轨道垂直于这个平面(三角双锥型)







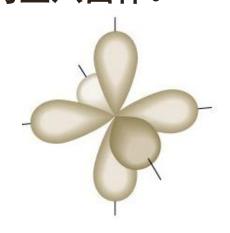


52

sp³d²杂化轨道:同个中心原子的1个ns轨道、3个np轨 道和2个nd轨道组合成6个能量相等的sp3d2杂化轨道, 夹角是90°,八面体

如: SF_6 σ : sp^3d^2-p

SF₆分子中6个杂化轨道指向八面体的6个顶点,4个杂化轨道 在同一平面上夹角互成90°,另外2个垂直于平面,所以该分子的 空间构型为正八面体。



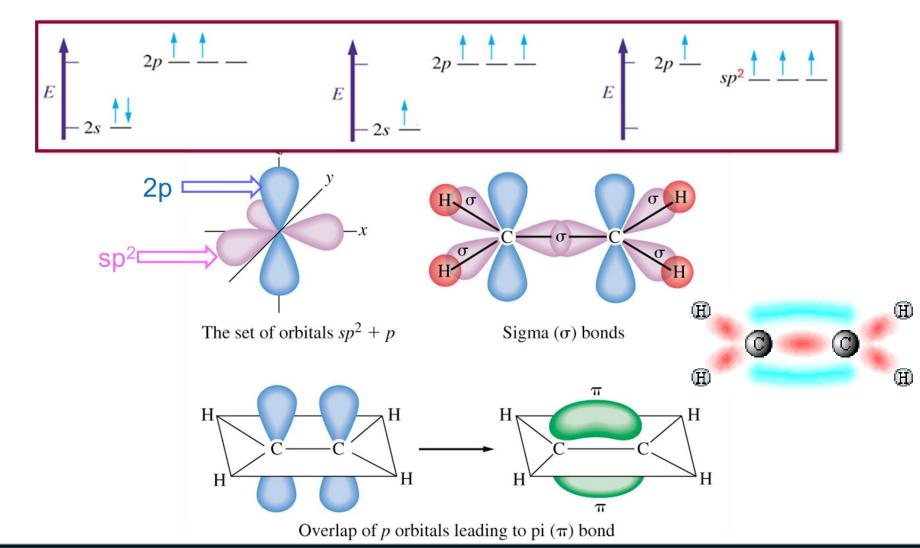
SF₆ Octahedral

 sp^3d^2 orbitals





乙烯分子中C原子的sp²杂化及成键结构

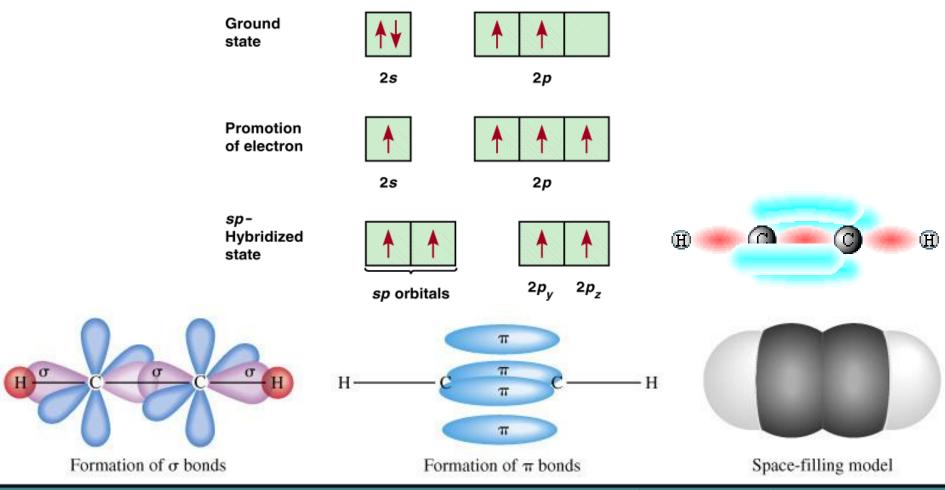






乙炔分子中C原子的sp杂化及成键结构

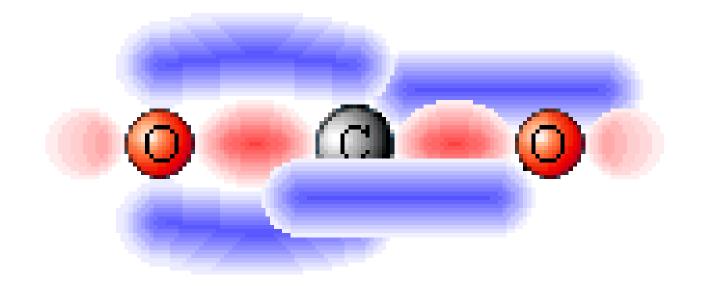
sp Hybridization of a Carbon Atom







思考: CO2中C原子的杂化及成键结构?







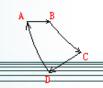
杂化轨道中s成分增加对键长和键能的影响

分 子	杂化轨道	C-H键长/pm	C-H键能/kJ·mol ⁻¹
CH 基	~p	112	~335
CH_4	sp^3	109	410
C_2H_4	sp^2	107	~444
C_2H_2	sp	106	~506

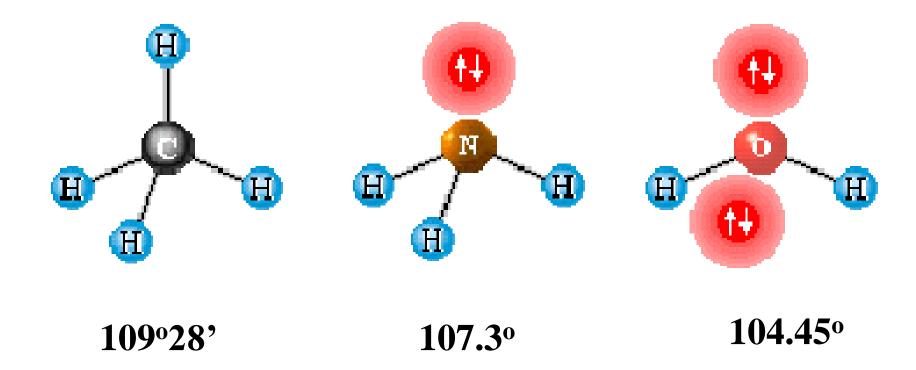
杂化轨道随s成分增加键能增大键长减小

$$p < sp^3 < sp^2 < sp$$





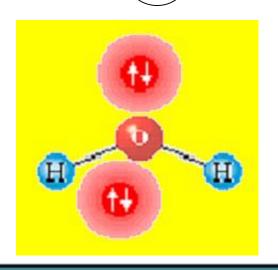
CH₄、NH₃和 H₂O的几何形状 (sp³杂化)







在一些杂化中,每个杂化轨道都有一个单电子,轨道的能量都相同,称为"等性杂化"。但在有的杂化中,一些杂化轨道有单电子,另一些杂化轨道有孤对电子,轨道的能量不完全相等,故称为"不等性杂化"。



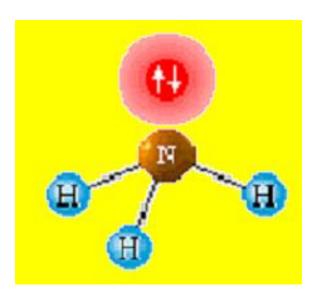
2个等同的sp³杂化轨道与二个H 原子的1s轨道重叠成键,使2个O-H 键成104.45°角,另2个等同的sp³杂 化轨道则被2对孤电子对所占有。





NH_3 中的N原子采取 sp^3 不等性杂化





3个等同的sp³杂化轨道与三个 H原子的1s轨道重叠成键,使3个 N-H键互成107.3°角,另一个sp³杂 化轨道则被一对孤电子对所占有。

CH₃Cl: 3个C-H键之间的夹角为110.5°,略大于正四面体夹角(109°28'),C原子采取sp³不等性杂化。





杂化轨道理论要点小结

- 1. 原子轨道的杂化,只有在形成分子的过程中才会发生,孤立的原子不会发生杂化。只有能量相近的原子轨道(如2s和2p)才能发生杂化,否则不会杂化。
- 2. 有几个原子轨道参与杂化形成几个杂化轨道。一般杂化轨道均参与成键或安排孤对电子,而不会以空的杂化轨道形式存在。
- 3. 杂化轨道有利于最大重叠, 使整个体系的能量降低。
- 4. 杂化轨道又可分为等性和不等性杂化轨道两种。
- 5. 杂化轨道成键时应满足化学键间最小排斥原理。杂化轨道有方向,分子有构型。





§ 3.3 共价键价层电子对互斥理论(VSEPR法)

VSEPR:分子的共价键中的成键电子对以及价层的孤对电子由于相互排斥作用而趋向尽可能彼此远离,分子尽可能采取对称的结构。

价层电子对 = 成键σ电子对 + 价层的孤对电子

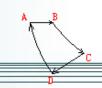
 NH_3 : 成键 σ 电子对3对,孤对电子1对,价层电子对4对

 H_2O : 成键 σ 电子对2对,孤对电子2对,价层电子对4对



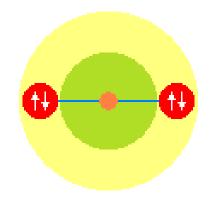
HO: H





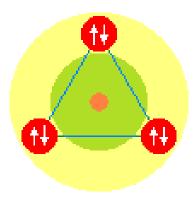
不同数量价层电子对的空间排列

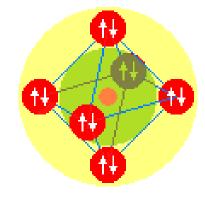
2,直线形



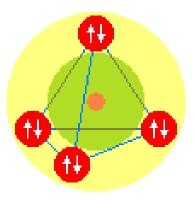
5,三角双锥

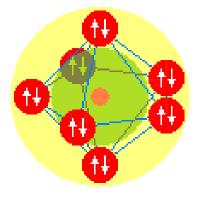
3,平面三角形 4,四面体





6,八面体





7, 五角双锥

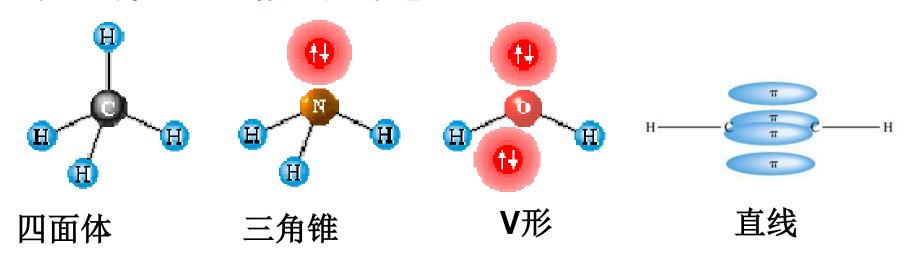




1、杂化轨道的类型取决于中心原子的价层电子对数目, 电子对数就是杂化后杂化轨道的数目。

如价层电子对数为4,即杂化后有四个杂化轨道,即sp³杂化。

2、分子的空间构型仅取决于价层电子对中成键σ电子对的空间位置(略去孤对电子)



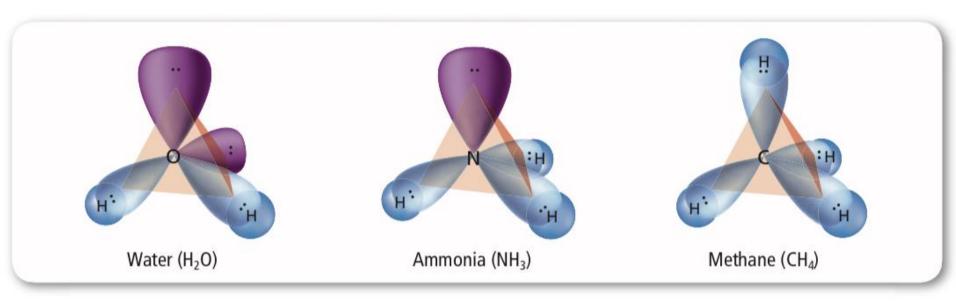




价层电子对排斥规则

规则一: 孤电子对对孤电子对的排斥 > 孤电子对对成

键电子对的排斥 > 成键电子对对成键电子对的排斥



104.45°

 H_2O

107.3°

NH₃

109°28'

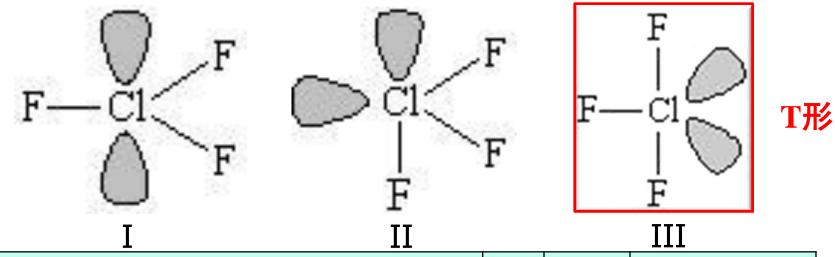
CH₄





电子对与中心原子形成的键角不同,排斥力也不同,顺序是: 90°时的排斥力 > 120°时的排斥力 > 180°时的排斥力

CIF₃几何构型



90°	(I)	(II)	(III)
孤对电子对 - 孤对电子对	0	1	0
孤对电子对 - 成键电子对	6	3	4
成键电子对 - 成键电子对	0	2	2





规则二:

中心原子的电负性愈大,成键电子对之间的排斥也愈大 配位原子的电负性愈大,成键电子对之间的排斥愈小

← 中心原子的电负性愈大

← 键角愈大

氮族元素氢化物 ∠ HAH

NH₃ PH_3

AsH₃

SbH₃

107.3° 93.3°

91.8°

91.3°

← 配位原子的电负性愈大

← 键角愈小

PCl₃ 100.1° PBr₃

101.5°

PI₃ 102°

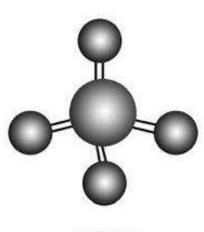
 $\angle XPX$



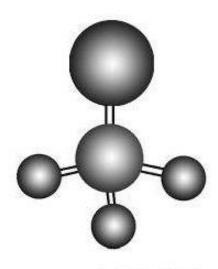


思考:

CH₃Cl: 3个C-H键之间的夹角为110.5°,略大于正四面体夹角(109°28'), C原子采取sp³不等性杂化。



甲烷



一氯甲烷





规则三:多键对多键的排斥 > 多键对单键的排斥 >

单键对单键的排斥

分子

∠XCX

∠XCO

 $F_2C=O$

112.5°

<

123.2°

Cl₂C=O

111.3°

_

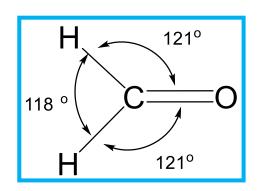
124.3°

 $H_2C=O$

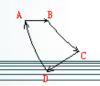
118°

<

121°



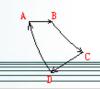




分子结构按价层电子对排斥模型的分类

价层电子对 总数	价层电子对 的空间排列	分子式	分子结构	
2 (sp)	●──○─● 直线形	\mathbf{AX}_2	x—○—X 直线形	
3 (sp ²)		\mathbf{AX}_3	XXX	平面三角形
	平面三角形	AX ₂ E	x	V 形





价层电子对 总数	价层电子对 的空间排列	分子式	分子结构	
4	*	$\mathbf{AX_4}$	XXXX	四面体
(sp ³)	四面体	AX ₃ E	x x	三角锥
		AX_2E_2	X	V 形

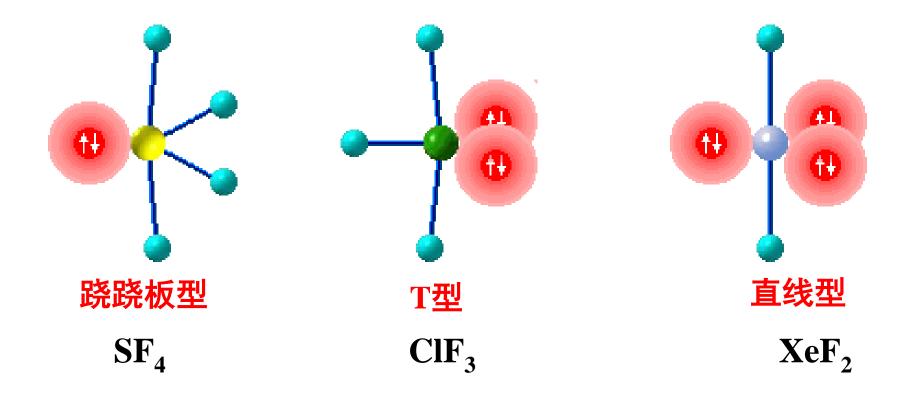
	<u></u>
20s-20°	Ī.

价层电子对 总数	价层电子对 的空间排列	分子式	分子结构	J
		AX ₅	X X X	三角 双锥
5		AX ₄ E	T X X	翘翘 板形
(sp ³ d)	三角双锥	AX ₃ E ₂	X X	T 形
		$\mathbf{AX}_2\mathbf{E}_3$	O X O	直 线 形





价层电子对数为5时,易错的分子的空间构型





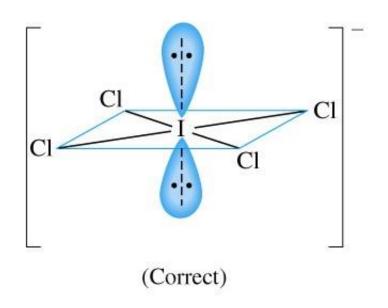


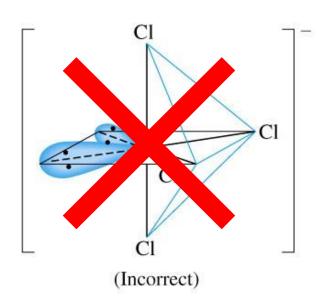
价层电子对 总数	价层电子对 的空间排列	分子式	分子结构	3
6		\mathbf{AX}_{6}	x X X	八 面 体
(sp ³ d ²)	八面体	AX ₅ E	X X X	四 方 锥
		AX_4E_2	X X X	平面 正方 形





价层电子对数为6时,易错的分子的空间构型









 AX_n 中A(中心原子)的价层电子对数

A的价电子数 + 与A成键的配位原子数n + 负离子电荷 数 - 正离子电荷数

2

- > 中心原子的价电子数?
 - 3A: 3; 4A: 4; 5A: 5; 6A: 6; 7A: 7; 8A: 8; 2B: 2
- > O、S、Se、Te作为配位原子,不计数。
- 》 成键原子与中心原子形成1个双键,则扣1,形成2个双键,则扣2,与中心原子形成叁键,则扣2。但O、S、Se、Te与中心原子形成双键,则不扣。
- \rightarrow 1.5 \rightarrow 2 2.5 \rightarrow 3 单电子算成一对电子
- > 与中心原子A成键的原子X与X之间不能形成化学键如P₄分子,不能用VSEPR理论预测其空间构型





2对(sp杂化)

BeCl₂
$$(2+2)/2=2$$

Hg(CH₃)₂ $(2+2)/2=2$

3对(sp²杂化)

平面三角形:
$$BF_3$$
 (3+3)/2=3

$$BF(CH_3)_2 (3+3)/2=3$$

V形:
$$SnCl_2$$
 (4+2)/2=3

4对(sp3杂化)

四面体:
$$CH_4$$
 (4+4)/2=4

V形:
$$H_2O$$
 (6+2)/2=4





5对(sp³d杂化)

三角双锥: PCl_5 $As(C_6H_5)_5$ $SbCl_2(CH_3)_3$ PF_3Cl_2

翘翘板形: SF_4 (6+4)/2=5

T形: IF_3 $ICl_2(C_6H_5)$ (7+3)/2=5

直线形: XeF₂ (8+2)/2=5

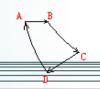
6对(sp³d²杂化)

八面体: SF_6 (6+6)/2=6

四方锥: IF_5 (7+5)/2=6

平面正方形: XeF_4 (8+4)/2=6





P116 / 表19-7 含多键分子的分子结构

2对: sp杂化

$$CO_2$$
 4/2=2 乙炔 $(4+2-2)/2=2$

3对: sp²杂化

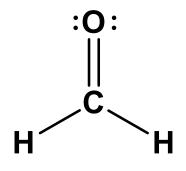
平面三角形: HCHO (4+2)/2=3

$$(4+2)/2=3$$

乙烯
$$(4+3-1)/2=3$$

$$HCOO^{-}(4+1+1)/2=3$$

$$O_3 = 6/2 = 3$$
 V形



$$C = CH$$





4对: sp³杂化

四面体: HPO_3^{2-} (5+1+2)/2=4

三角锥: SO_3^{2-} (6+2)/2=4

V形: ClO_2^- (7+1)/2=4

5对: sp³d杂化

三角双锥: SF_4O (6+4)/2=5

翘翘板形: $\mathbf{IF}_2\mathbf{O}_2^-$ (7+2+1)/2=5

6对: sp³d²杂化

四方锥: XeF_4O (8+4)/2=6

电负性大的元素放在较远的位置!



化学键和分子结构

价层电子对互斥理论



分子	价层电子对 数	成键电子对 数	孤电子对数	价层电子对 空间排列	分子的空间构 型
BeCl ₂	2	2	0	直线型	直线形
BF ₃	3	3	0	平面三角形	平面三角形
SnCl ₂	3	2	1	平面三角形	▼形
CH_4	4	4	0	正四面体	正四面体
NH ₃	4	3	1	正四面体	三角锥
H ₂ O	4	2	2	正四面体	V形
PCl ₅	5	5	0	三角双锥	三角双锥
SF ₄	5	4	1	三角双锥	跷跷板形
IF ₃	5	3	2	三角双锥	T形
XeF ₂	5	2	3	三角双锥	直线形
SF ₆	6	6	0	八面体	八面体
IF ₅	6	5	1	八面体	四方锥
XeF ₄	6	4	2	八面体	平面正方形





作业: P112: 3, 5

P121: 1, 2, 8

1:中心原子的价层电子对总数;中心原子的杂化轨道 类型;价层电子对排列的几何形状(名称);分子的几何结构(名称,图)

2:中心原子的价层电子对总数;中心原子的杂化轨道 类型;价层电子对的空间排列形状(名称);分子和分 子离子的结构的大体形状(名称,图);其中孤电子对 的存在使分子的结构发生了怎样的畸变(不要做)

对应书上的内容:

P98 - 107_上 (小体字不要)

P113 – 121