

第 6 章 分子结构和晶体结构

6.1 离子键

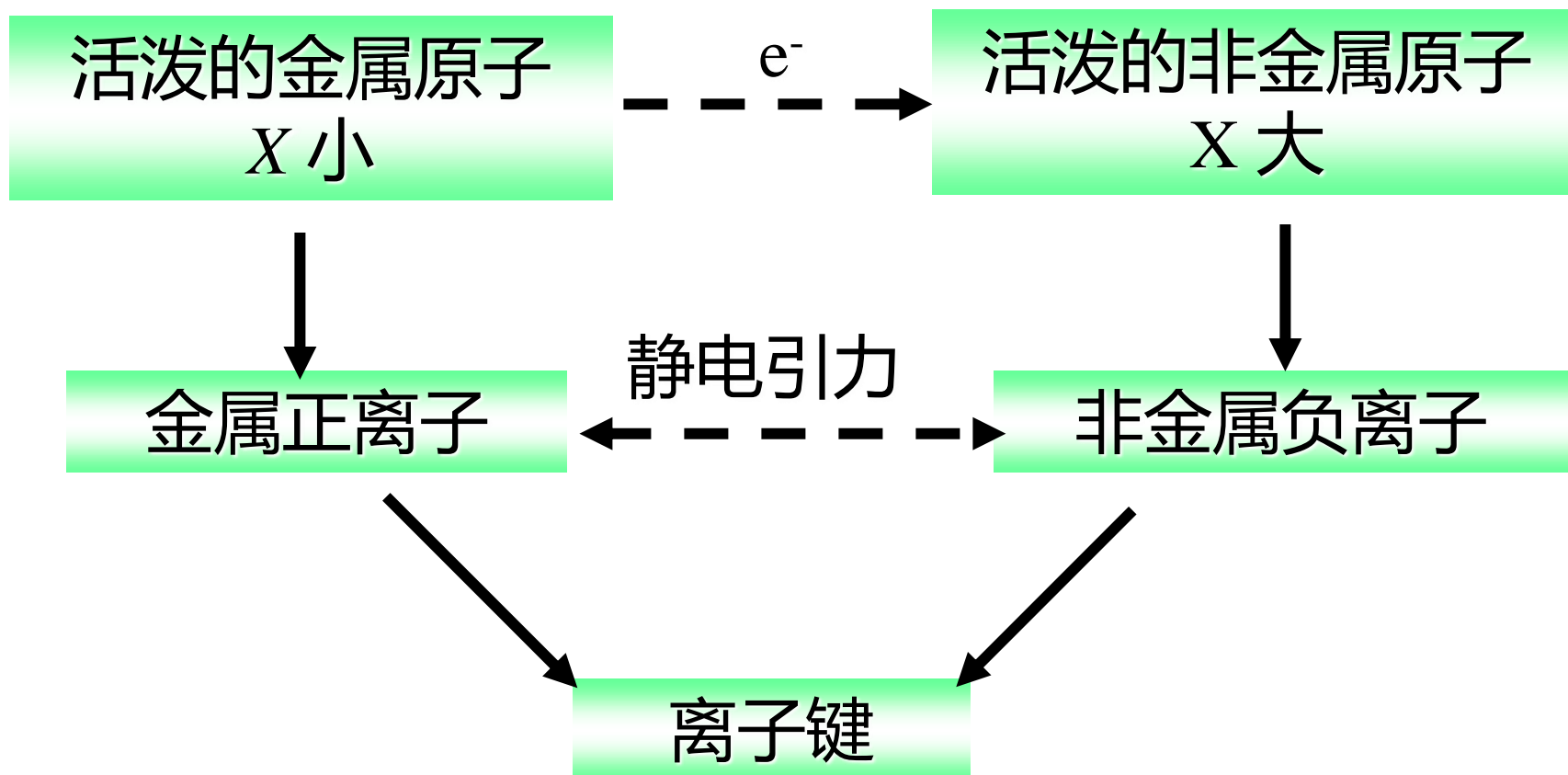
6.2 共价键

6.3 分子间力和氢键

6.4 晶体结构

6.1 离子键

1916 年德国科学家科塞尔(Kossel)提出离子键理论



(1) 本质： 静电引力

(2) 形成条件： 两元素原子的电负性差值大

$\Delta X > 1.7$ 离子键

$\Delta X < 1.7$ 共价键

电负性差值 1.7 并不是离子键和共价型键的绝对分界线

离子键大多数由典型的金属元素与典型的非金属元素

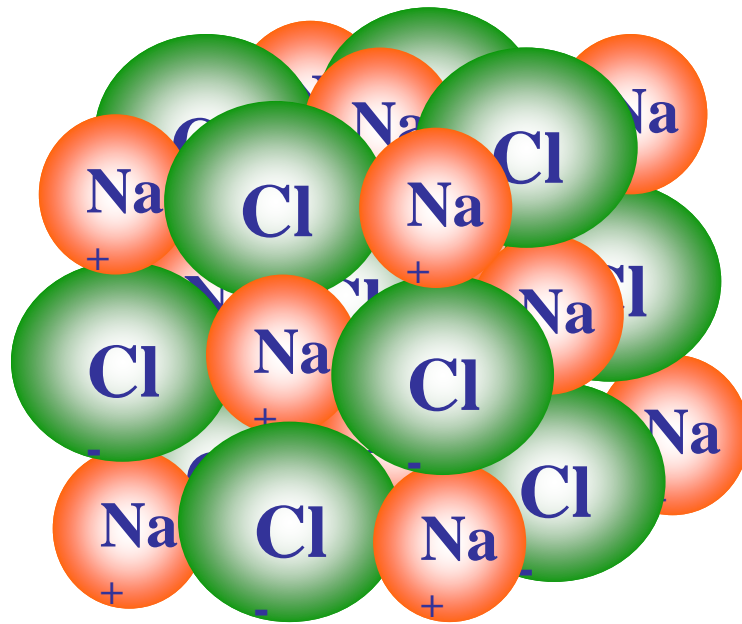
(3) 离子键的性质

a. 离子键无方向性

离子是球形对称带电体，只要空间条件允许，可以在空间任何方向上吸引相反电荷的离子，不存在在某一特定方向上吸引力更强的问题

b. 离子键无饱和性

一个离子除吸引最近邻的异电荷离子外，还可吸引远层异电荷离子



第 6 章 分子结构和晶体结构

6.1 离子键

6.2 共价键

6.3 分子间力和氢键

6.4 晶体结构

6.2 共价键

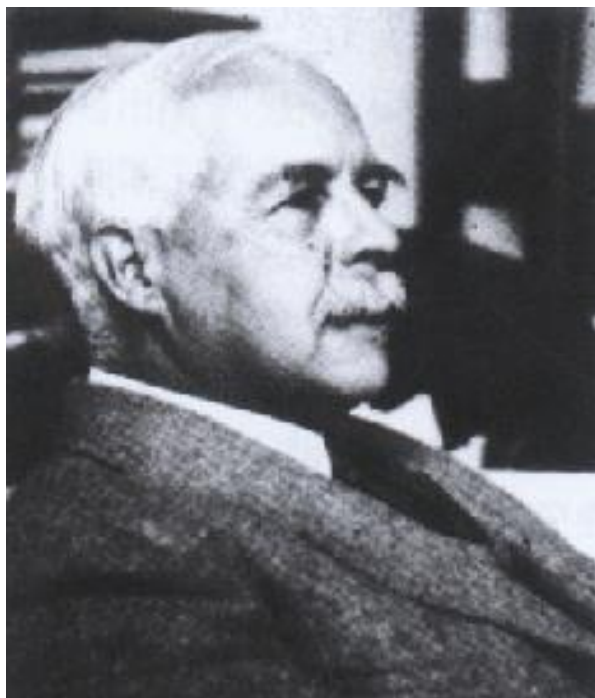
6.2.1 价键理论

6.2.2 杂化轨道理论

6.2.3 分子轨道理论

现代共价键理论

6.2.1 价键理论



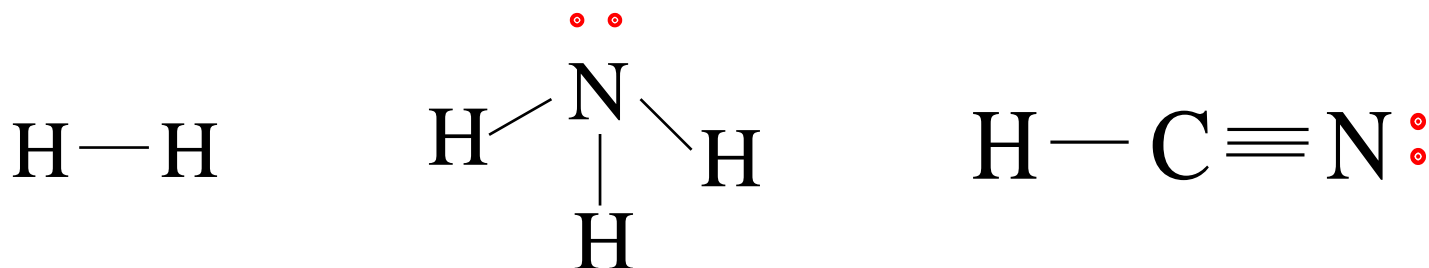
路易斯 Lewis

历史回顾：路易斯理论 (经典共价键理论)

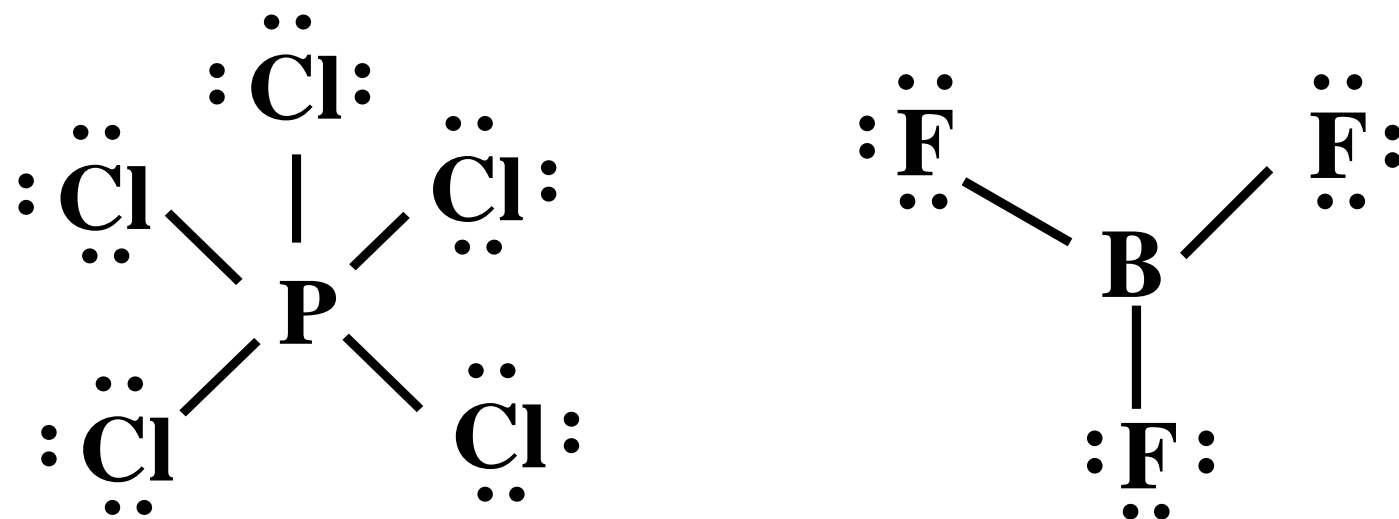
路易斯1875年生于美国马萨诸塞州。1896、1899年先后在哈佛大学获得学士、博士学位。1916年提出共享电子对的共价键理论(八隅体规则)。1923年提出酸碱电子理论。

共价键: 通过**共用电子对**形成的化学键

在共价分子中，每个原子均应具有稳定的稀有气体原子的 8 电子外层电子构型 (He 为 2 电子)，习惯上称为 **“八隅体规则”**



评价： Lewis 提出了一种不同于离子键的新的键型(共价键)，
解释了**电负性差比较小的元素的原子之间成键的事实**



“八隅体规则” 不能解释这些分子仍能稳定存在

路易斯的共价键理论不能阐明共用电子对使原子结合成分子的本质原因

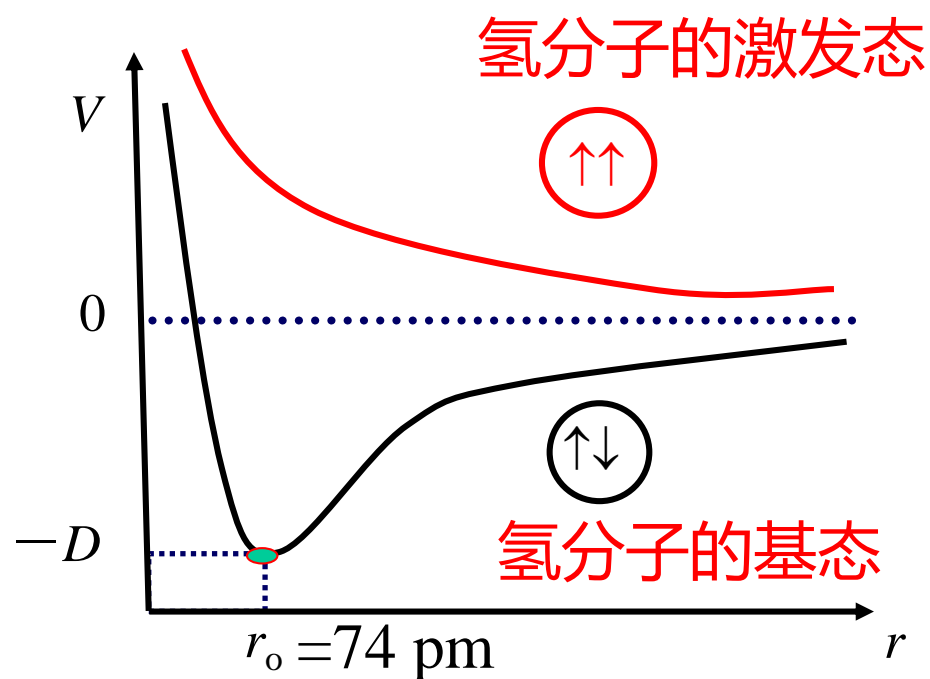
6.2.1 (现代)价键理论 (电子配对法, VB法)

1927年，英国物理学家 Heitler 和德国物理学家 London 用量子力学处理 H_2 分子结构获得成功，后经鲍林 (L. Pauling) 等人发展建立了现代价键理论 (Valence Bond Theory, VB)

1. 共价键的本质
2. 共价键的特征
3. 共价键的类型
4. 键参数
5. 价键理论小结

1. 共价键的本质

(1) 共价键的形成



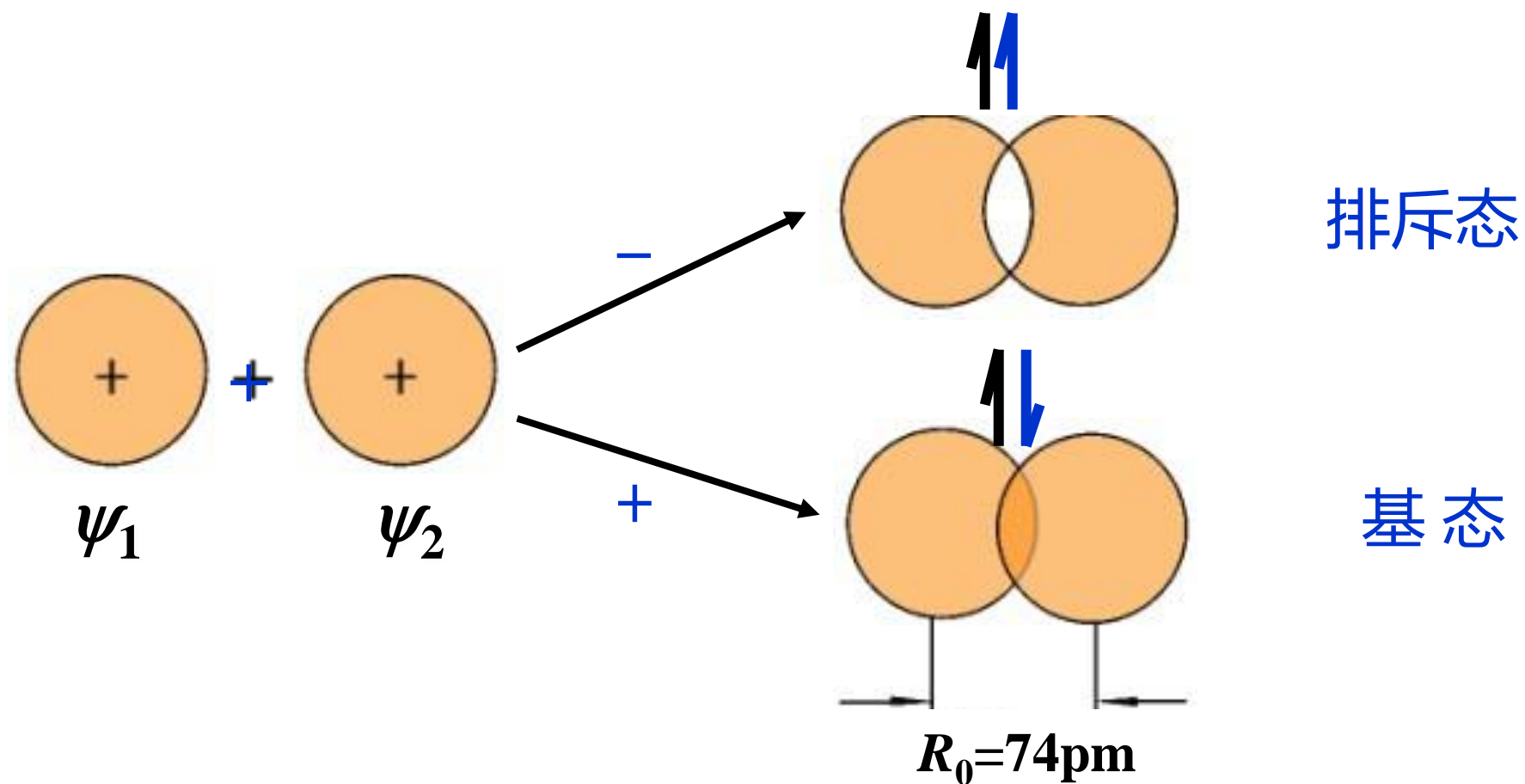
氢分子的能量与核间距的关系

r : H 原子间的距离

V : 体系的势能

以 $r \rightarrow \infty$ 时的势能值为纵坐标的零点

概率密度减小，不能形成的 H_2 分子



概率密度增大，能形成稳定的 H_2 分子

(2) 共价键的本质是电性的

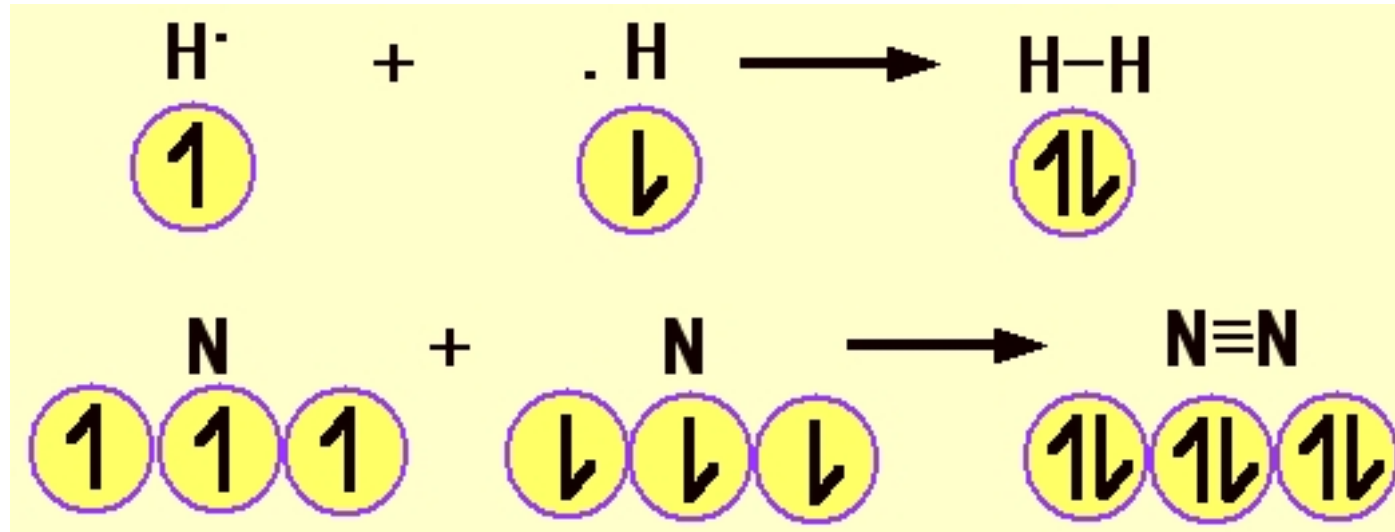
共价键的结合力是两个原子核对共用电子对形成负电区域的吸引



Pauling 等人发展了量子力学对氢分子成键的处理结果, 建立了现代价键理论

(3) 价键理论的基本要点

1) 自旋方向相反的单电子可以配对形成共价键



2) 两成键电子所在的原子轨道总是尽可能达到最大限度的重叠 (**最大重叠原理**)

2. 共价键的特征

(1) 共价键有饱和性

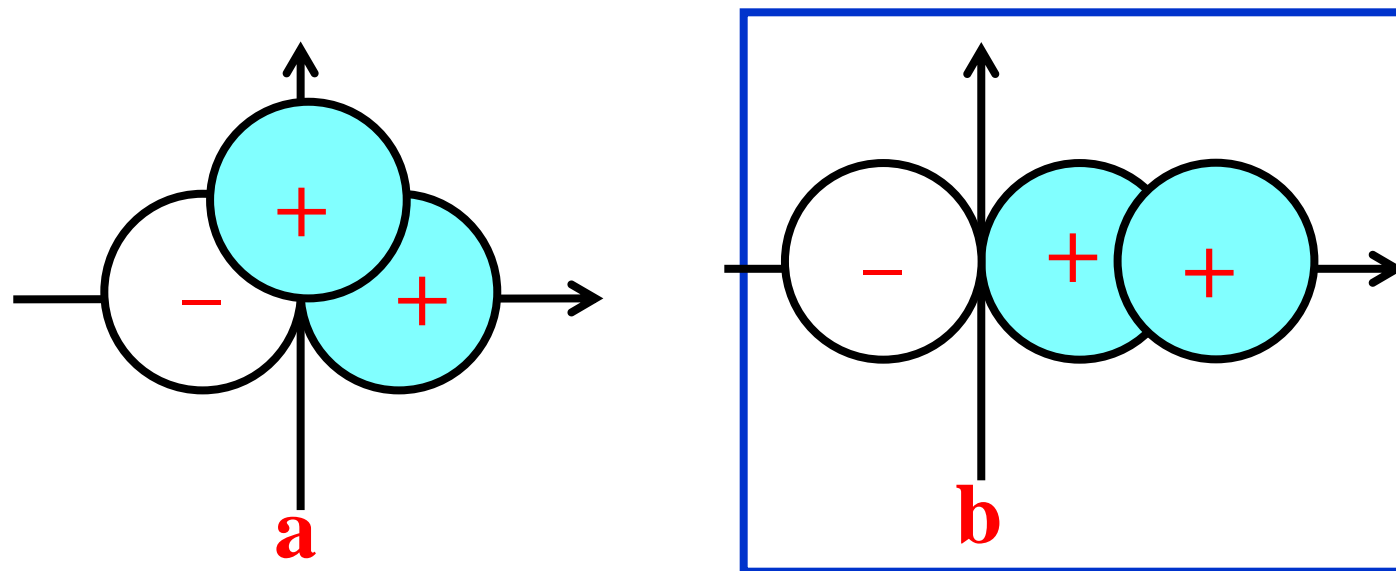
每个原子所能形成共价键的数目取决于该原子中的单电子数目

${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$, 有三个成单电子 , 最多可形成三个共价键

(N_2 , NH_3 , NF_3)

(2) 共价键有方向性

- a. 除 s 轨道呈球形对称之外，其它原子轨道（如 p、d、f）都有一定的方向性
- b. 两成键电子所在的原子轨道总是尽可能达到最大限度的重叠（最大重叠原理）



HF 分子

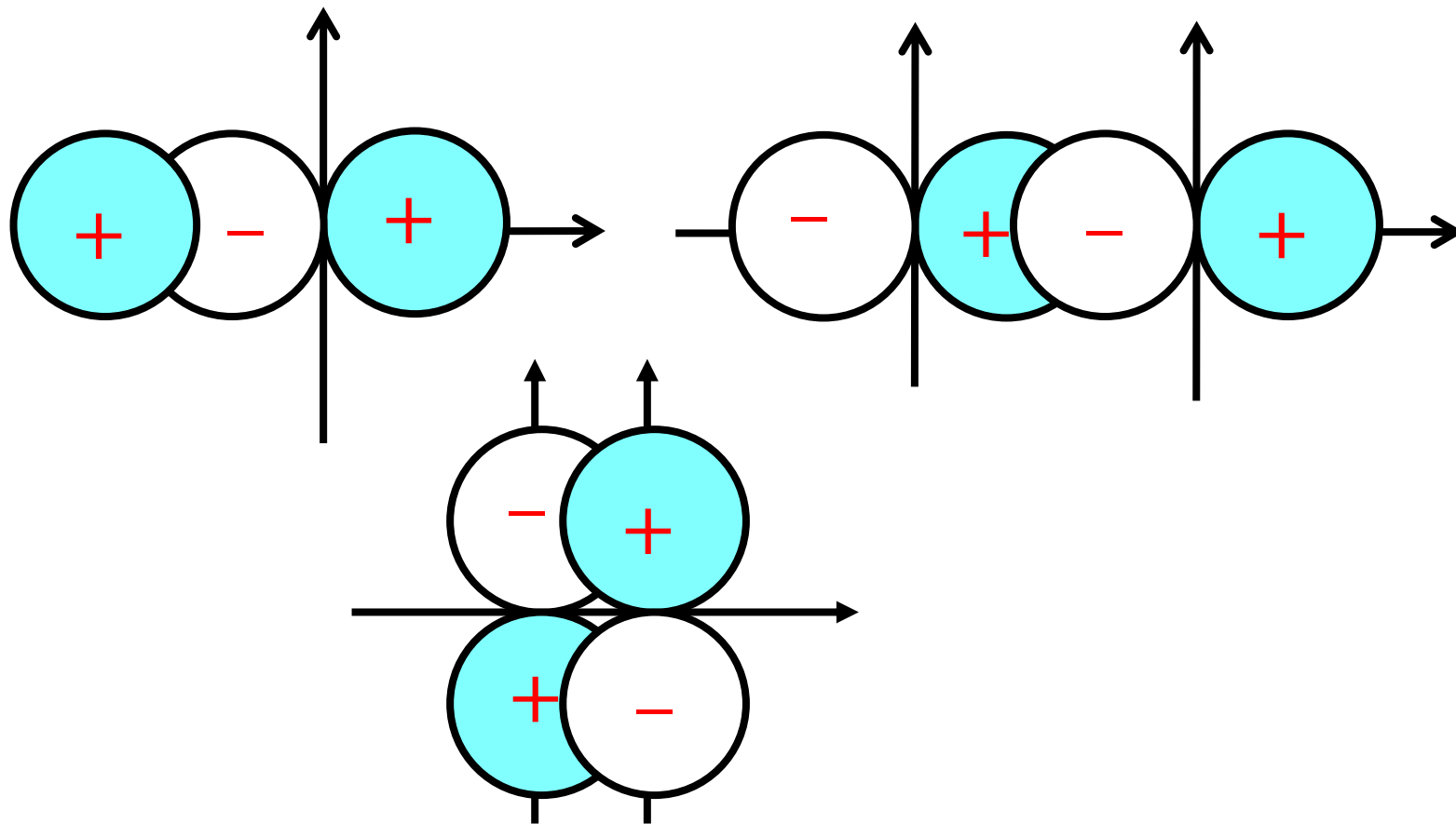
3. 共价键的类型

(1) 原子轨道重叠方式

原子轨道重叠时必须对称性相同(合适)

原子轨道以同符号部分重叠 (“+”与 “+”, “-”与 “-”) 时才能有效成键, 这种重叠称为正重叠

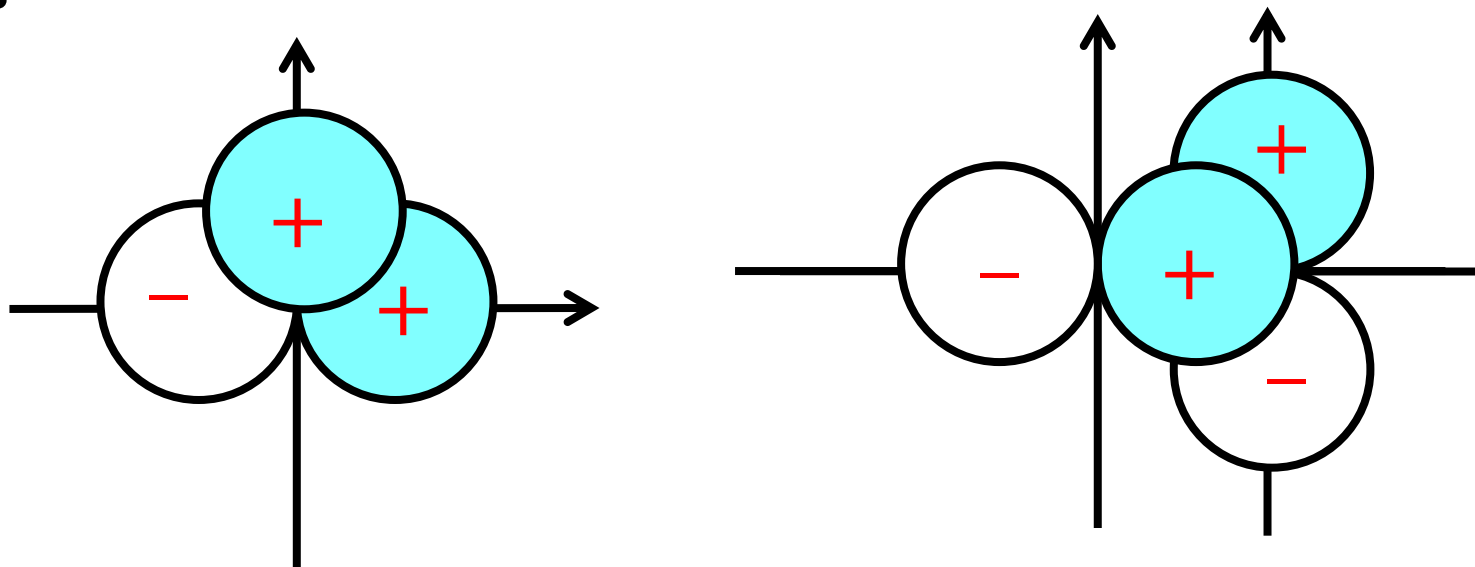
A.



原子轨道异号部分重叠

无效重叠 (负重叠)

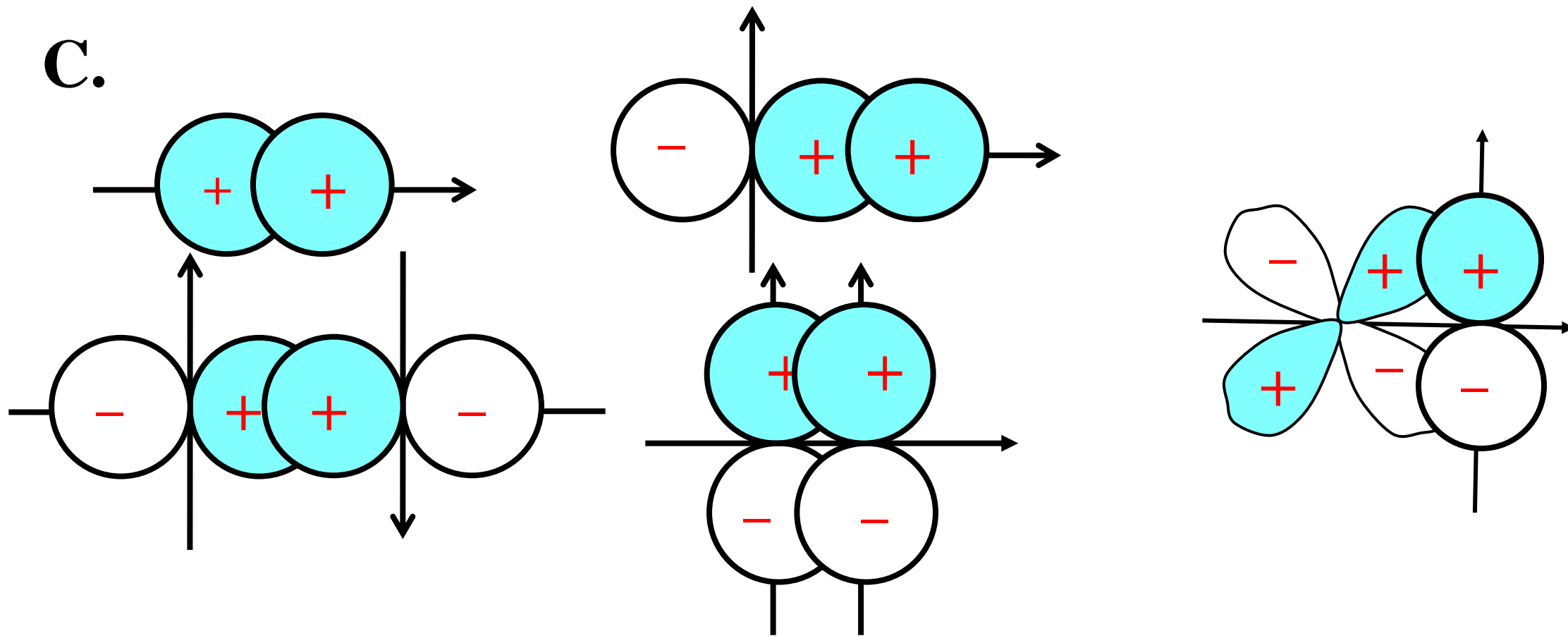
B.



同号重叠部分与异号重叠部分相等,相互抵消

零重叠

C.



原子轨道同号部分重叠

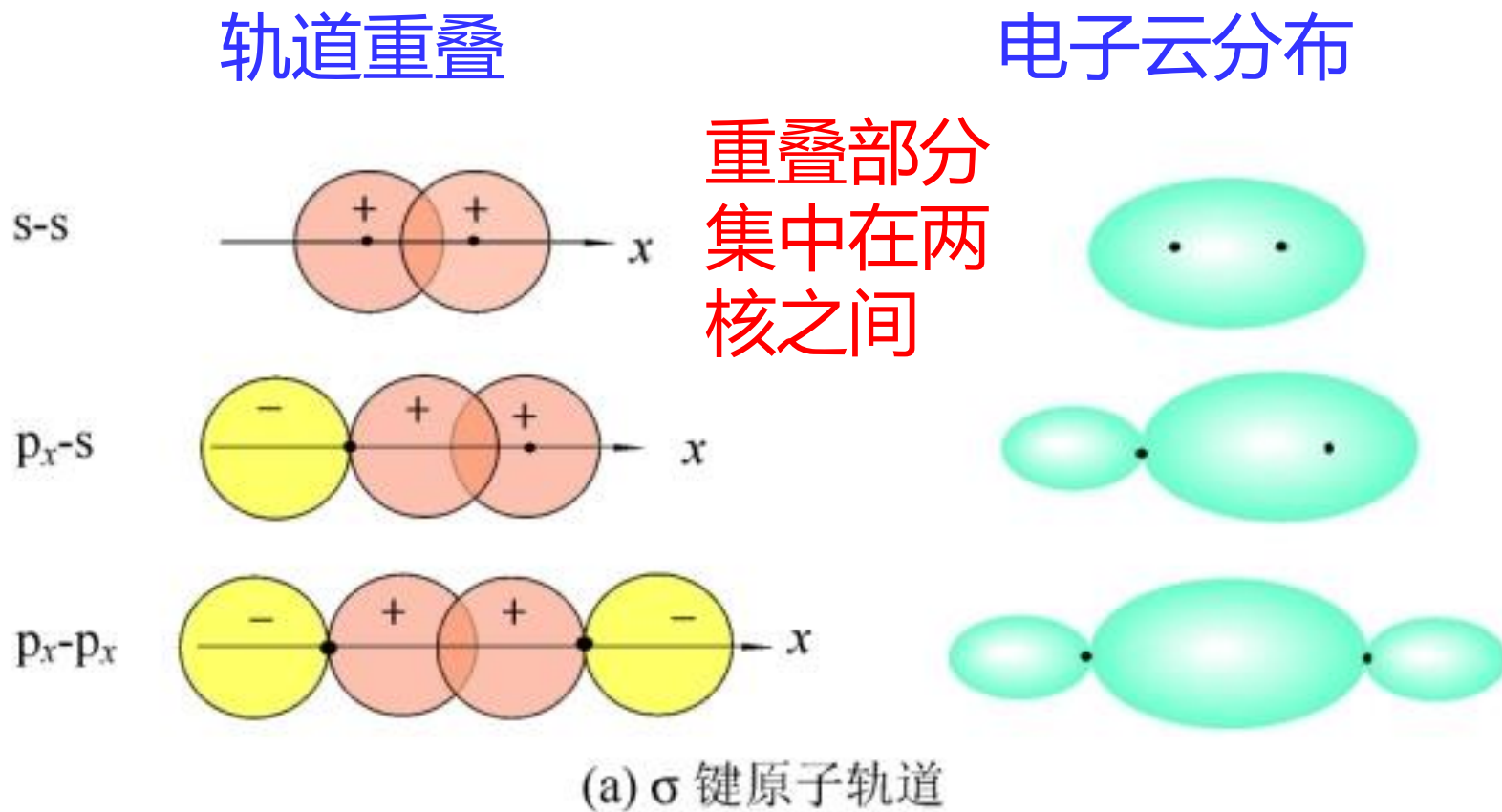
有效重叠 (正重叠)

(2) 共价键的类型

按成键原子轨道与键轴之间的关系，共价键的键型主要分为：

σ 键 和 π 键

σ 键:原子轨道以 “头碰头” 方式沿键轴方向同号重叠

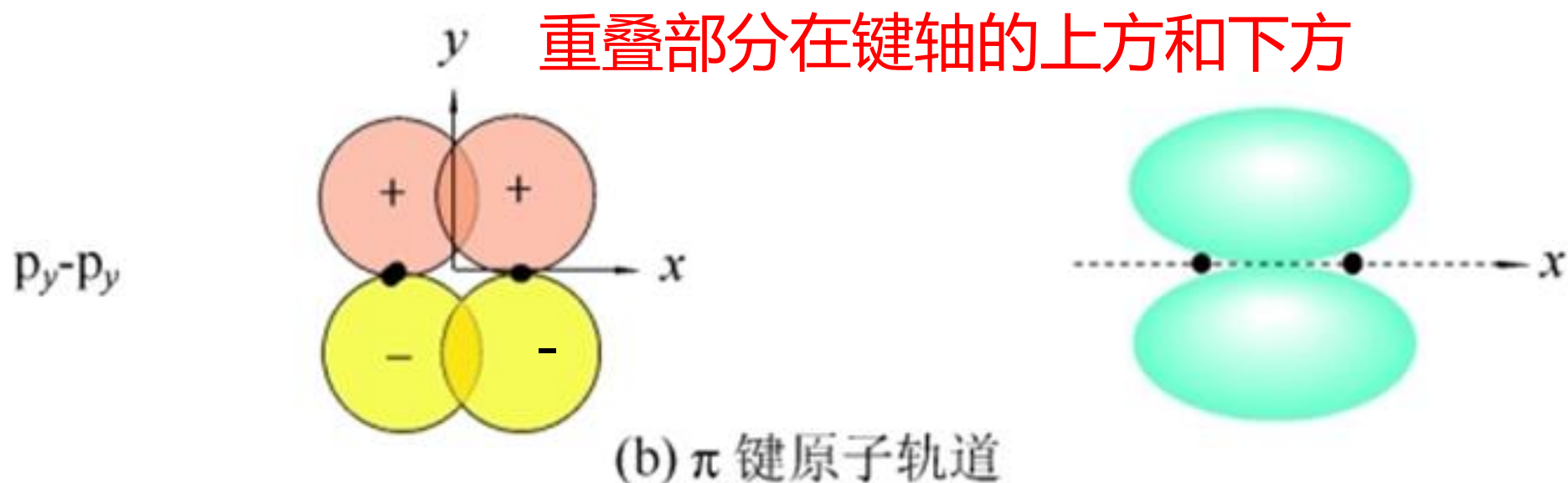


键轴是成键原子轨道的对称轴,即将成键轨道绕着键轴旋转任意角度,图形及符号均保持不变

π 键:原子轨道以 “肩并肩” 方式沿键轴方向同号重叠

轨道重叠

电子云分布

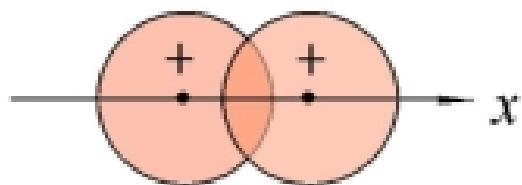


成键原子轨道对通过键轴的一个节面呈反对称性, 即成键轨道在该节面上下两部分图形一样, 但符号相反

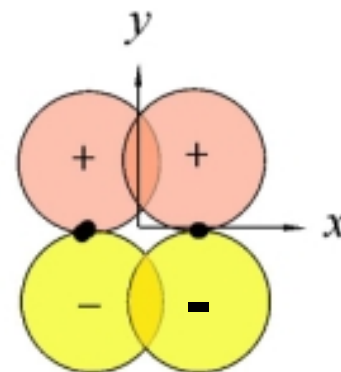
σ 键和 π 键的特征比较

| 特征 | σ 键 | π 键 |
|----------|--------------------|--------------------|
| 原子轨道重叠方式 | 沿键轴方向 相对 重叠 | 沿键轴方向 平行 重叠 |
| 原子轨道重叠部位 | 两原子核之间，在键轴处 | 键轴上方和下方， 键轴处为零 |
| 原子轨道重叠程度 | 大 | 小 |
| 键的强度 | 较大 | 较小 |
| 化学活泼性 | 不活泼 | 活泼 |

S-S



p_y-p_y

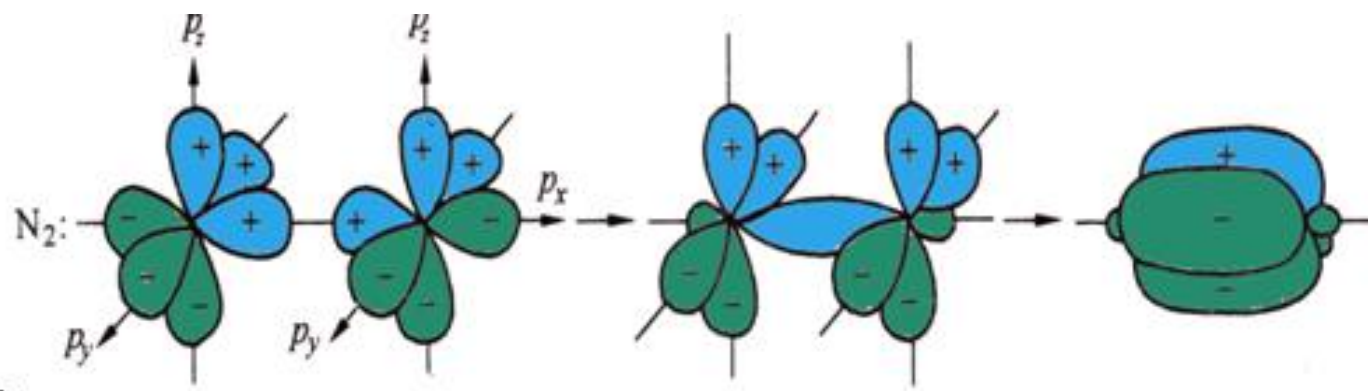


注意:

1) 两个原子间形成共价键

若是单键--- 一个 σ 键, 重键(双键、三键)--- 一个 σ 键, 其余 π 键

N_2 分子中 N 原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

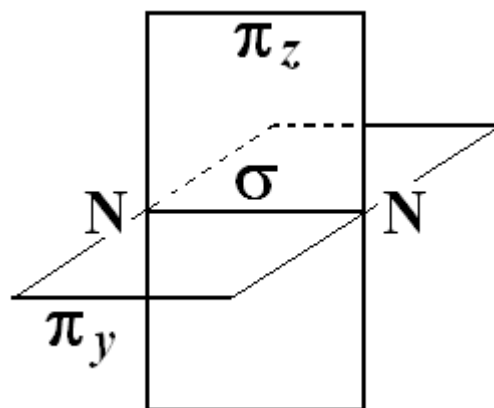


沿 x 轴成键时, p_x 与 p_x “头碰头” 形成一个 σ 键

p_y 和 p_y
 p_z 和 p_z } “肩并肩” 重叠 \longrightarrow 形成两个 π 键

2) 两个原子之间形成的 σ 或 π 键

N_2 分子的三键中，有一个 σ 键，两个 π 键



π 键的键能 $<$ σ 键的键能

π 键的稳定性 $<$ σ 键的稳定性

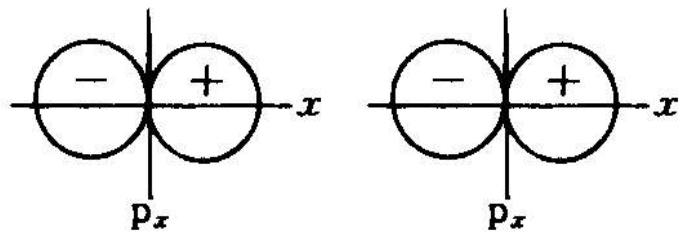
练习

下列原子轨道中各有一个自旋方向相反的成单电子，这些原子轨道能沿 x 轴方向形成 σ 键的有：

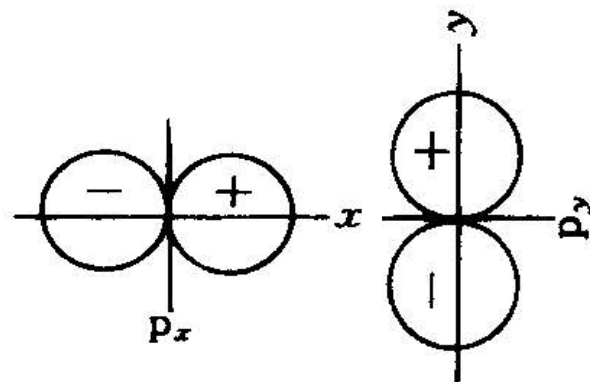
A、 $2p_x-2p_x$

B、 $2p_x-3p_y$

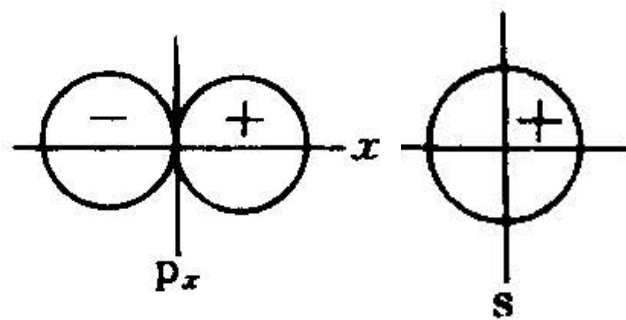
C、 $1s-3p_x$



A、 $2p_x-2p_x$



B、 $2p_x-3p_y$



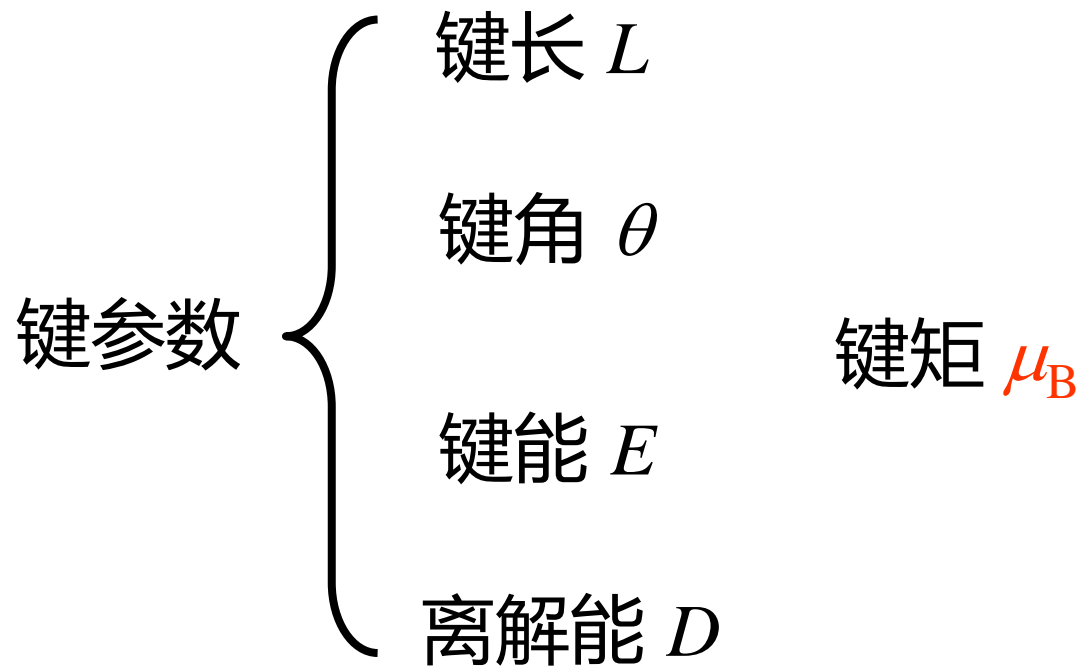
C、 $1s-3p_x$

哪些沿 x 轴方向形成 σ 键

答案：A, C

4. 键参数

表征化学键性质的物理量统称为键参数



(1) 键长 L (核间距) 分子中两原子核间的平衡距离 (pm)

1) 键长 \uparrow , 核间距 \uparrow , 键就越不牢固

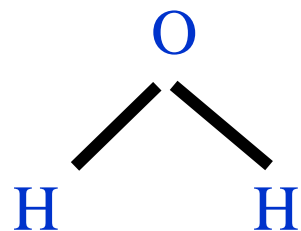
| | H-F | H-Cl | H-Br | H-I |
|-------------|-----|------|------|-----|
| 键长 (pm) | 92 | 127 | 141 | 161 |
| 键能 (kJ/mol) | 567 | 431 | 362 | 295 |

2) AB 原子间 单键键长 > 双键键长 > 叁键键长

| | C-C | C=C | C \equiv C |
|-------------|-----|-----|--------------|
| 键长 (pm) | 154 | 134 | 120 |
| 键能 (kJ/mol) | 346 | 598 | 835 |

(2) 键角 θ

分子内有共同原子的两个化学键之间的夹角



键角 104.5° , 角形分子

键角和键长一起确定分子的空间几何构型

(3) 键能 E (kJ/mol)

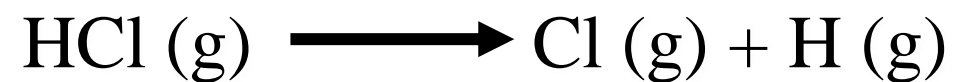
在 100kPa 和 298K 下,断裂 1mol 理想气态分子AB
中的键形成理想气态 A 和 B 原子所需要的能量



离解能 D (kJ/mol)

在 100kPa 和 298K下 , 离解 1mol 理想气态分子中某一个键所需的能量

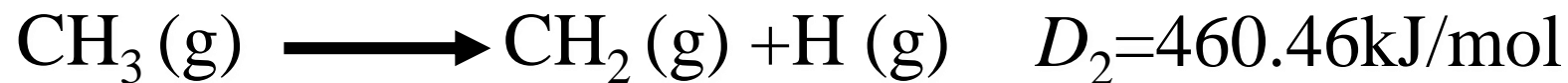
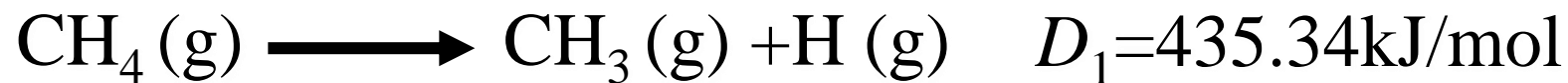
1) 对双原子分子而言，离解能就是键能



$$D_{\text{H-Cl}} = E_{\text{H-Cl}} = 431.2 \text{ kJ/mol}$$

$$D_{\text{N}\equiv\text{N}} = E_{\text{N}\equiv\text{N}} = 941.69 \text{ kJ/mol}$$

2) 对多原子分子，多次离解能的平均值才是键能



$$\therefore E_{\text{C-H}} = \frac{D_1 + D_2 + D_3 + D_4}{4} = 415.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表格中的数据一般为平均键能

规 律

a. 键能↑，共价键牢固强度↑

b. AB 原子间 单键键能 < 双键键能 < 叁键键能

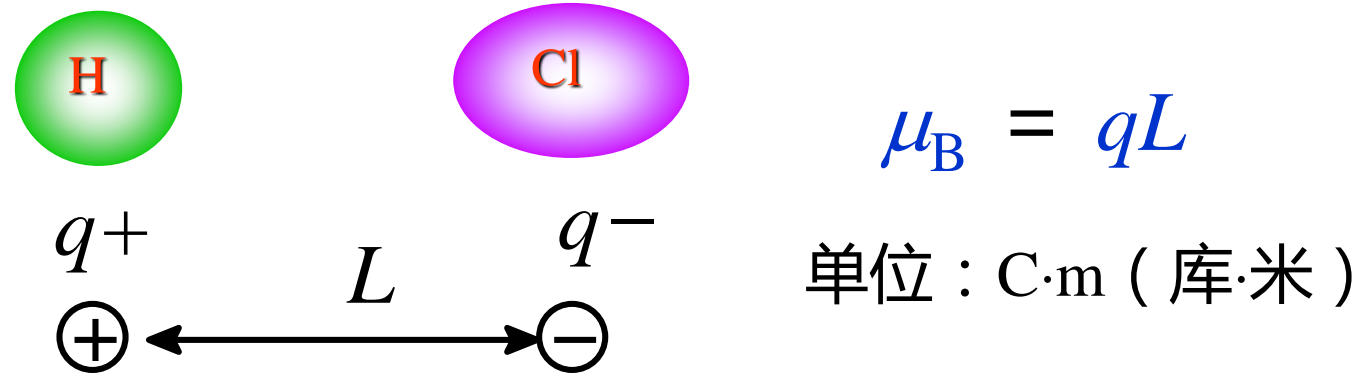
键能 $\text{C} - \text{N} < \text{C} = \text{N} < \text{C} \equiv \text{N}$

E 越大，A—B 键越牢固，AB 分子越稳定

对于键能不要产生一种绝对、固定不变的看法。

在不同的化合物分子中，各原子的空间配置情况以及周围原子种类不尽相同，同一种键的键能也会稍有差别。此外，键能还跟两元素原子的价态或结合方式有关。

(4) 键矩 μ_B



键矩：化学键的偶极矩，是**共价键**极性的量度

键矩的大小主要决定于**成键两原子间电负性差值**

$\mu_B = 0$ 的共价键称为非极性共价键， $\mu_B \neq 0$ 的共价键称为极性共价键

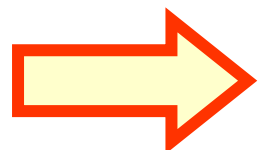
方向：**由正到负** (由电负性弱的一端指向电负性强的一端)

5. 价键理论小结

优点： (1) 叙述了共价键形成的本质，解释了共价键的饱和性和方向性；
(2) 能说明简单分子的内部结构。

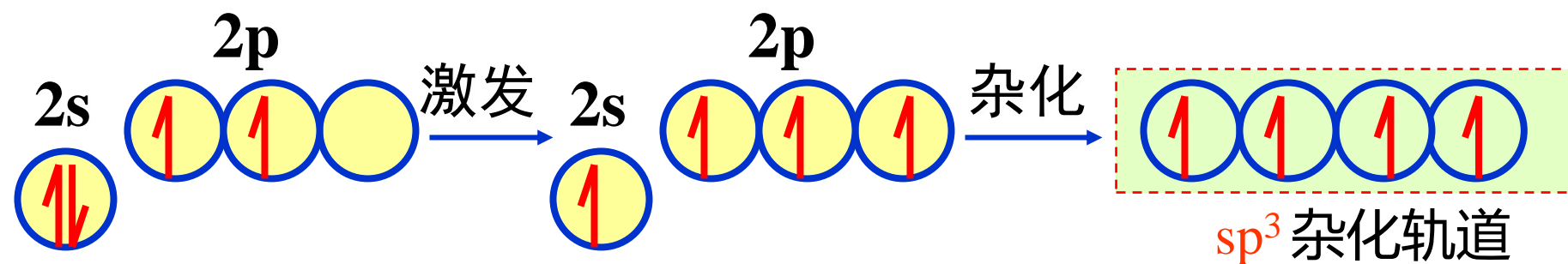
缺点： 不能解释有些分子的空间构型（尤其是多原子分子）和性质

例： CH_4 中 C 的碳原子的价电子结构为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 有两个单电子



只能形成两个共价键???

1931 年 Pauling 在价键理论的基础上提出了杂化轨道理论 (Hybrid Orbital Theory)



C 价电子层原子轨道

sp^3 杂化轨道

6.2 共价键

6.2.1 价键理论

6.2.2 杂化轨道理论

6.2.3 分子轨道理论

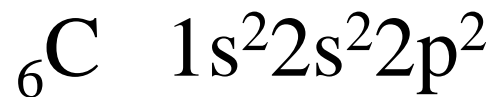
6.2.2 杂化轨道理论

1. 杂化轨道理论要点
2. s 和 p 原子轨道杂化
3. 等性杂化与不等性杂化轨道

1. 杂化轨道理论要点

- (1) 形成分子时，中心原子中若干能量接近、类型不同的原子轨道会重新叠加混杂，形成成键能力更强的新轨道，即杂化(原子)轨道
- (2) 原子轨道杂化时，一般使成对电子激发到空轨道而成单个电子，其所需要能量完全由成键时放出的能量予以补偿
- (3) 一定数目的原子轨道杂化后可得数目相同、能量相等的杂化轨道

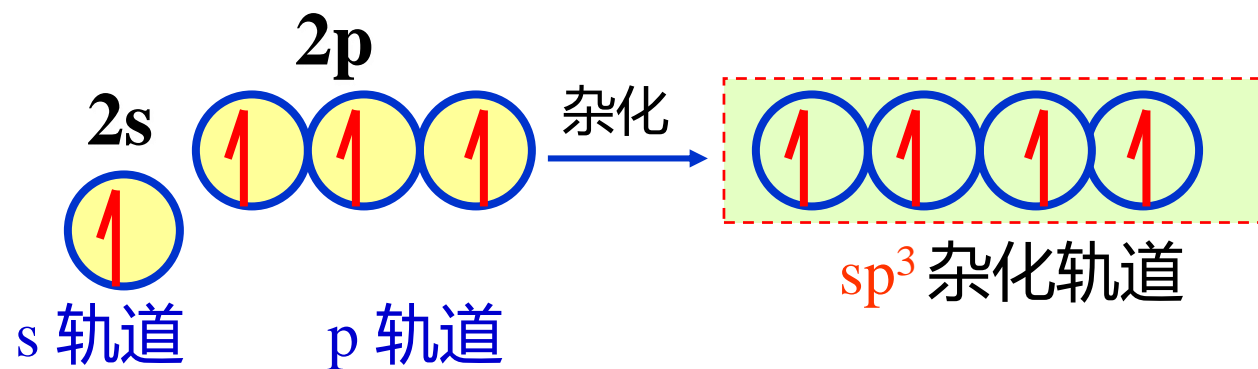
以甲烷分子形成为例说明



a) 激发



b) 杂化

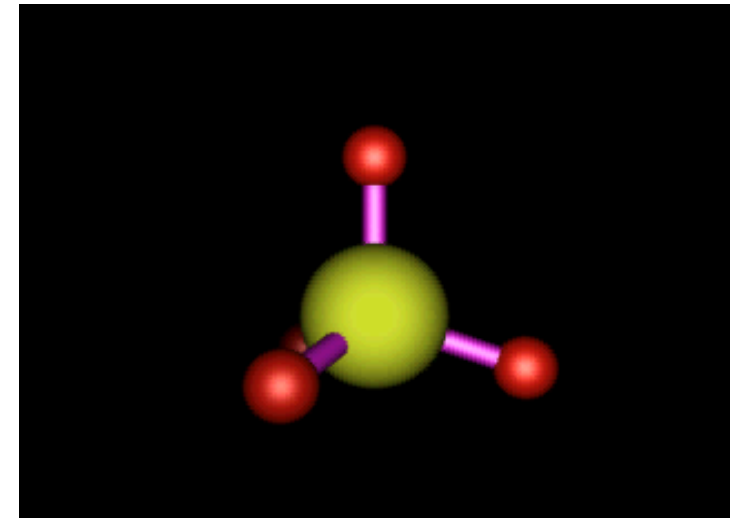


sp^3 杂化轨道呈正四面体

c) 轨道重叠 原子轨道重叠越多，形成的化学键越稳定

化合物的空间构型是由满足原子轨道最大重叠的方向决定的

在 CH_4 分子中，四个氢原子的 $1s$ 轨道在四面体的 4 个顶点位置与碳原子的 4 个杂化轨道重叠最大，因此决定了 CH_4 分子的构型是正四面体， H-C-H 之间的夹角为 $109^\circ 28'$



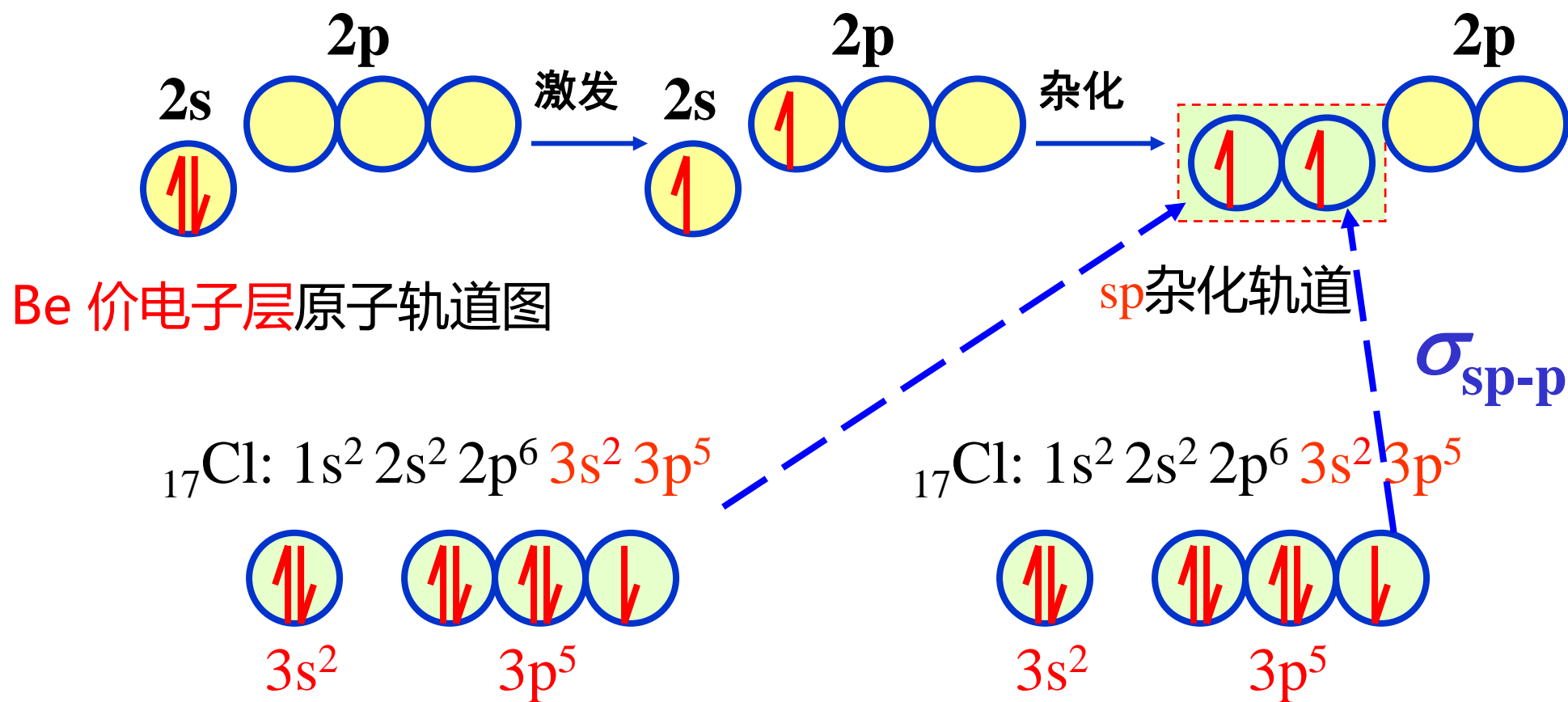
杂化轨道小结

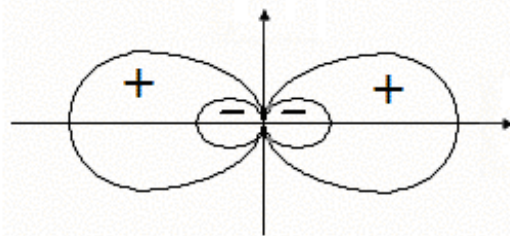
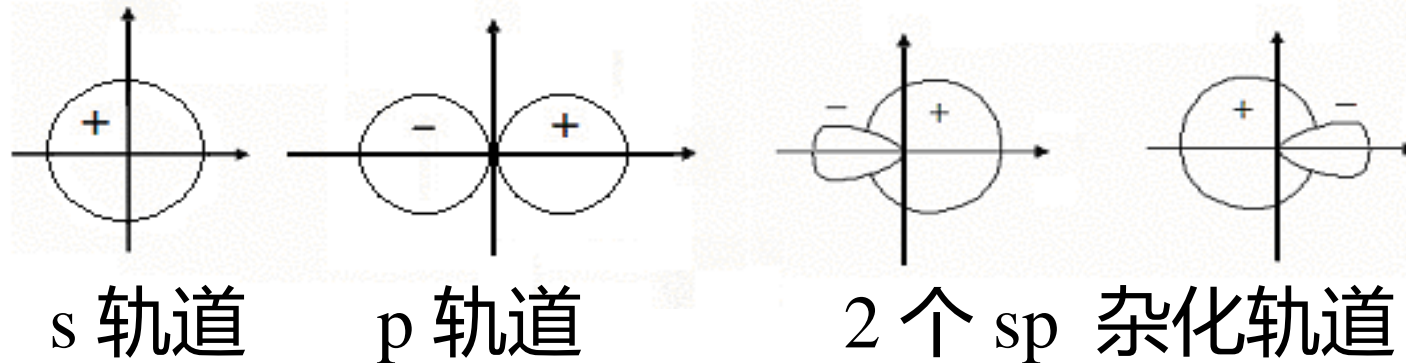
1. 杂化只发生在成键过程中
2. 杂化只发生在同一原子的能量相近类型不同的轨道中
3. 杂化后，轨道能量和成分、形状均发生变化
4. 杂化轨道数目= 参与杂化的原子轨道数目
5. 由于杂化轨道的电子云分布更集中，所以成键能力↑
6. 由杂化轨道形成的共价键都是 σ 键

2. s 和 p 原子轨道杂化

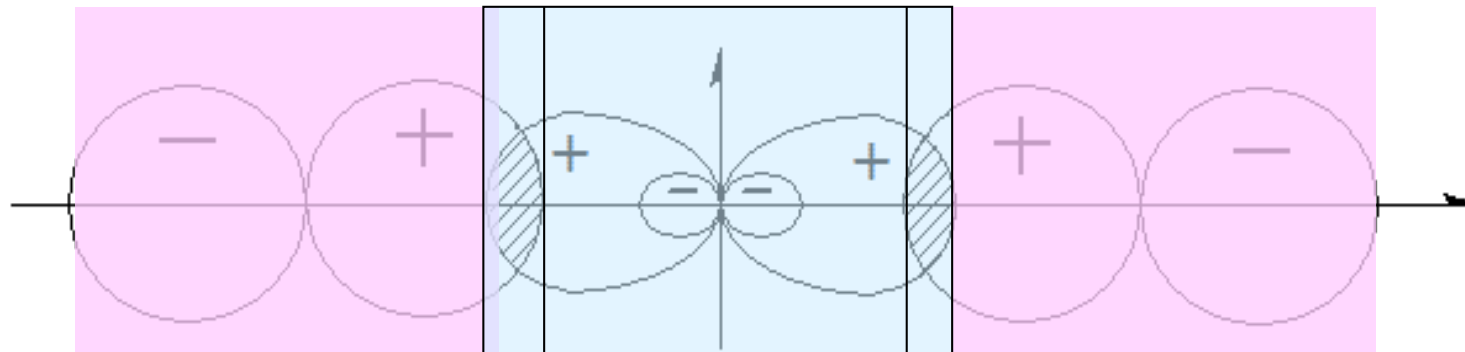
(1) sp 杂化 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道的杂化

BeCl₂ 的形成：₄Be 1s²2s²



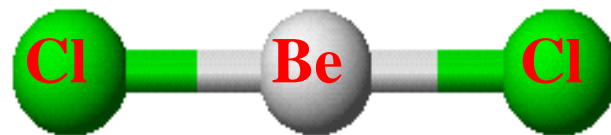
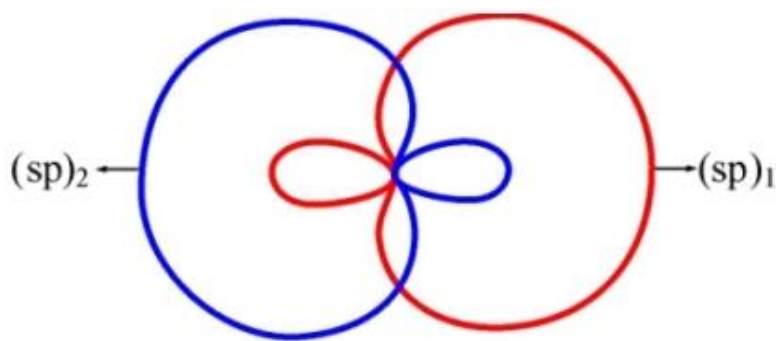


sp 杂化轨道的角度分布及其在空间的伸展方向



Cl 的 3p 轨道 Be 的 sp 杂化轨道 Cl 的 3p 轨道

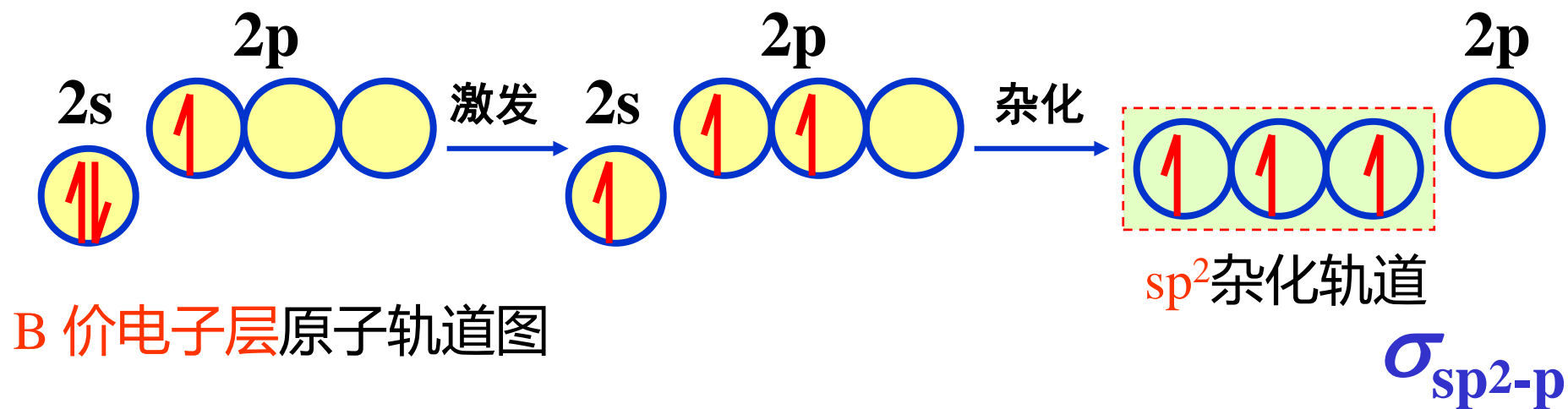
- 1) 每个 sp 杂化轨道均含有 $1/2$ 的 s 成分和 $1/2$ 的 p 成分
- 2) sp 杂化轨道之间的夹角为 180° ; BeCl_2 分子呈直线形
- 3) BeCl_2 分子含两个 σ 键



sp 杂化轨道呈直线形

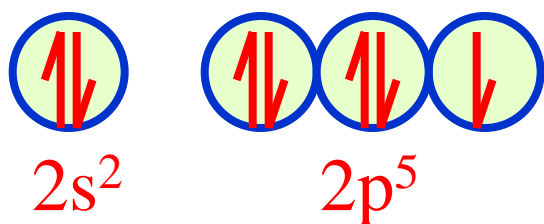
(2) sp^2 杂化 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道的杂化

BF_3 的形成： ${}_5B$ $1s^2 2s^2 2p^1$

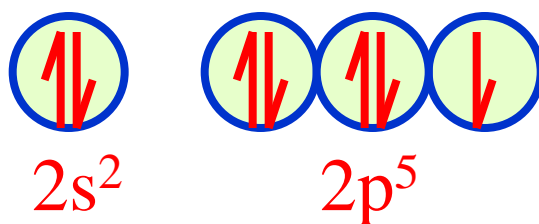


B 价电子层原子轨道图

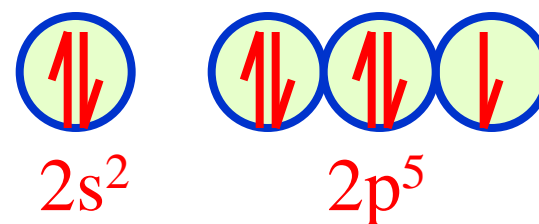
${}_9F: 1s^2 2s^2 2p^5$



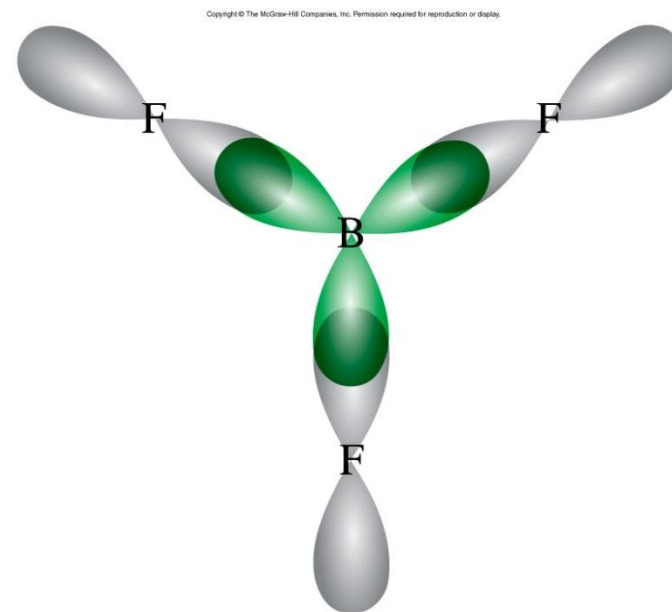
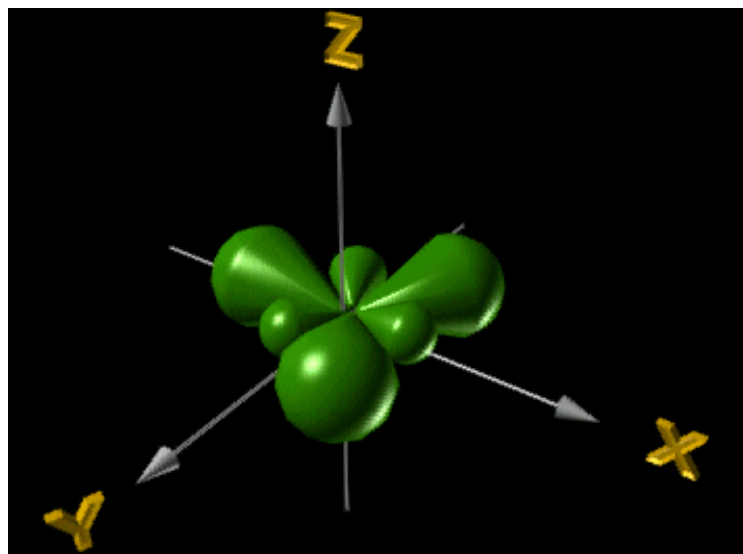
${}_9F: 1s^2 2s^2 2p^5$



${}_9F: 1s^2 2s^2 2p^5$



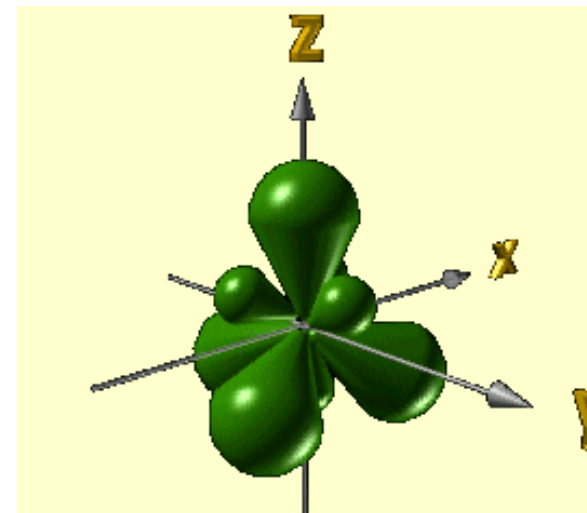
1. 每个 sp^2 杂化轨道均含有 $1/3$ 的s 成分和 $2/3$ 的p成分
2. 杂化轨道之间的键角为 120° ; BF_3 分子为平面正三角形
3. BF_3 分子含 3 个 σ 键



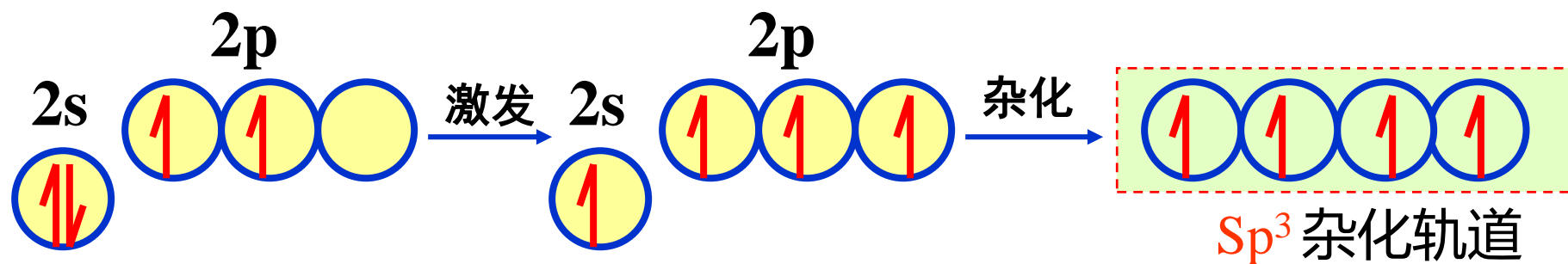
sp^2 杂化轨道呈平面三角形

(3) sp^3 杂化 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道的杂化

CH_4 的形成： ${}_6C$ $1s^2 2s^2 2p^2$

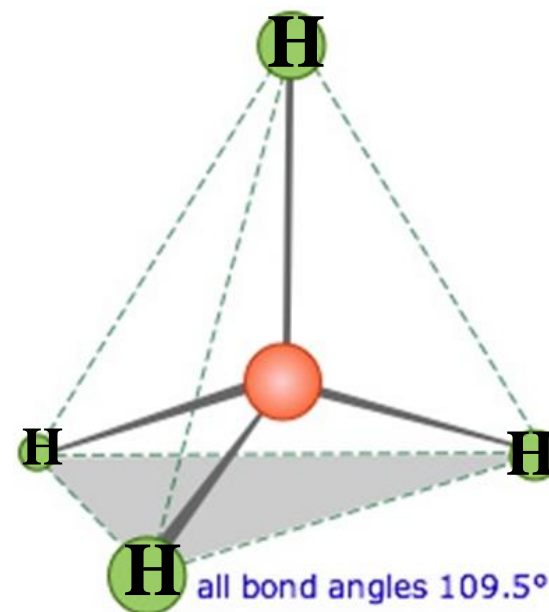


sp^3 杂化轨道呈正四面体



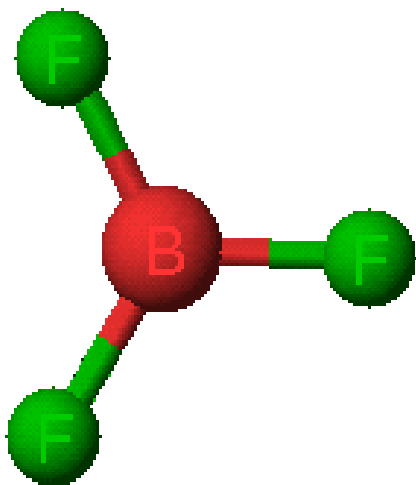
C 价电子层原子轨道图

1. 每个 sp^3 杂化轨道均含有 $1/4$ 的 s 成分和 $3/4$ 的 p 成分
2. 杂化轨道之间的键角为 109.5° ; CH_4 分子呈正四面体
3. CH_4 分子含 4 个 σ 键

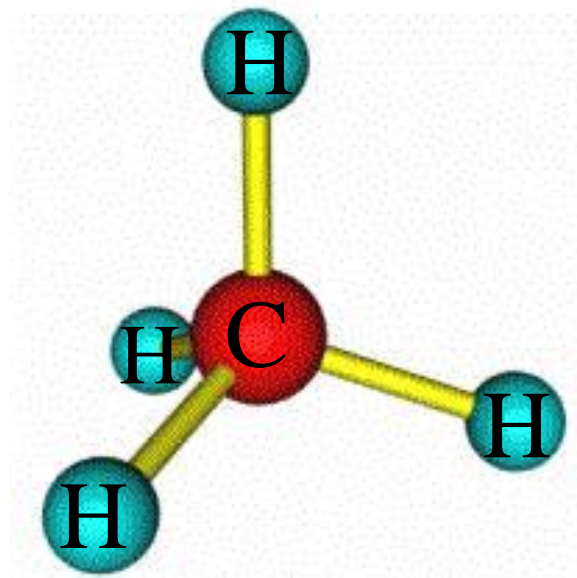




sp 杂化



sp^2 杂化



sp^3 杂化

3. 等性杂化与不等性杂化轨道

等性杂化: 经杂化后形成完全相同的杂化轨道

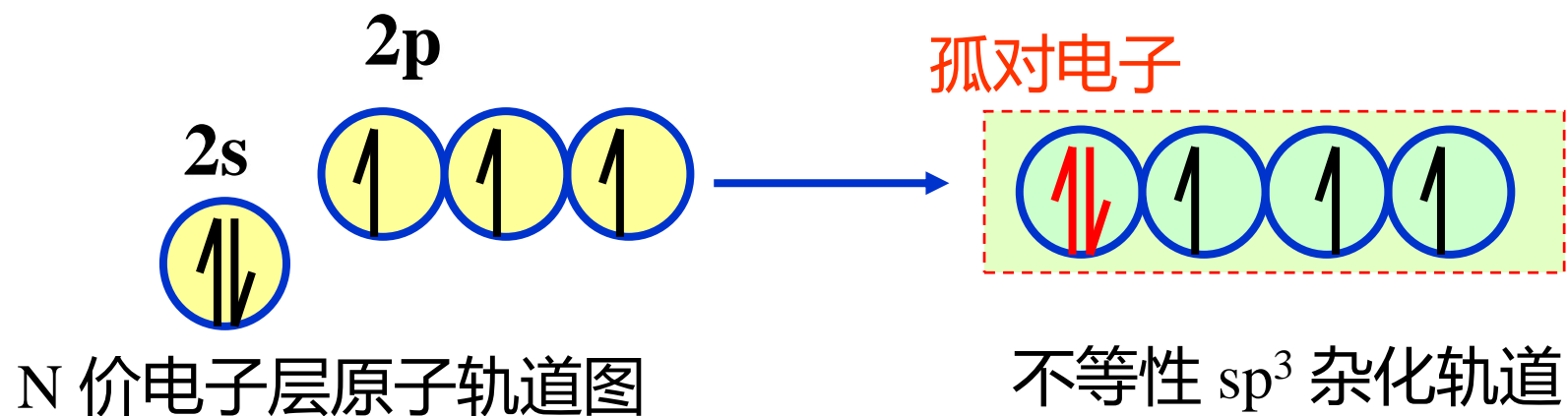
形状、能量、成分相同

参与杂化的轨道中存在孤对电子, 使杂化后的轨道形状、能量和成分不完全相同



不等性杂化轨道

(1) 氨分子 (NH₃) 的结构

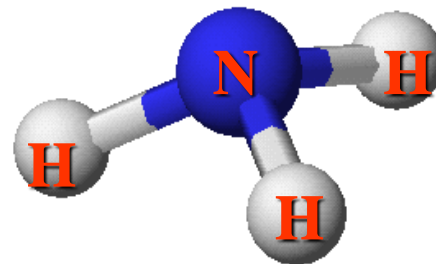
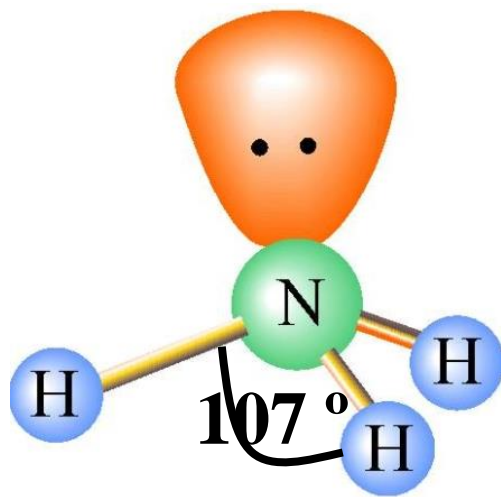
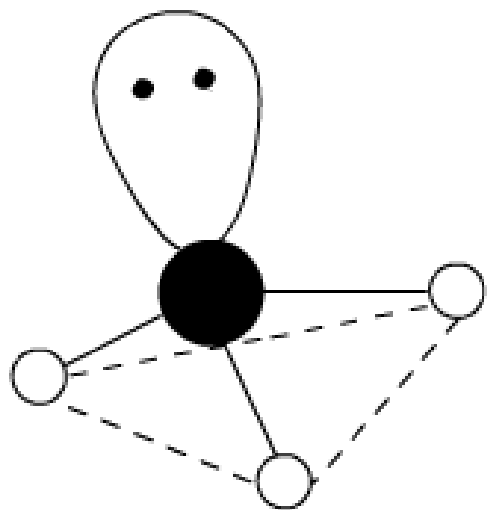


排斥力大小,与电子对的种类有关

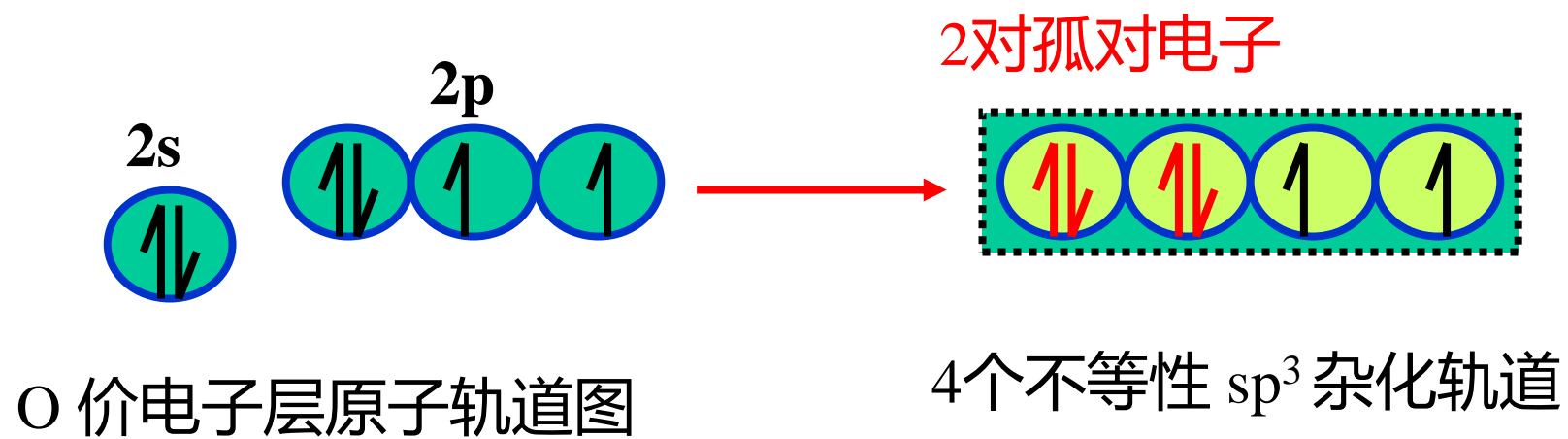
$$L_p-L_p > L_p-B_p > B_p-B_p$$

L_p : 孤对电子 ; B_p : 键对电子

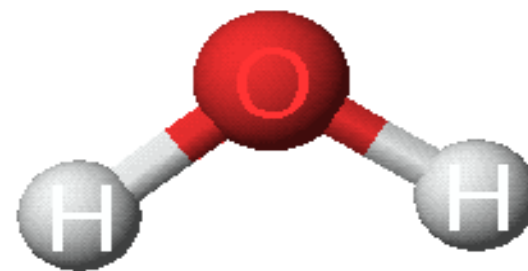
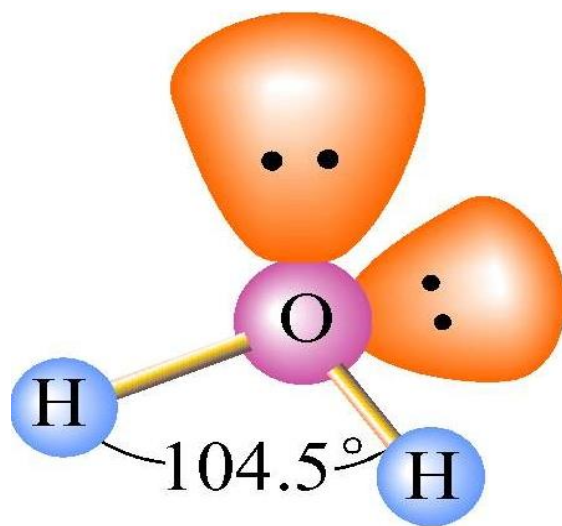
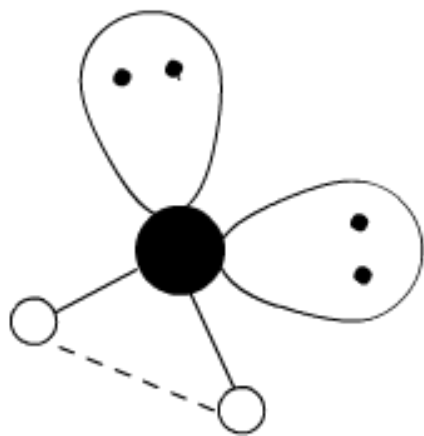
1. 氨分子呈为三角锥形
2. 氨分子有一对孤对电子参与杂化
3. 氨分子中键角为 107° (小于 109.5°)



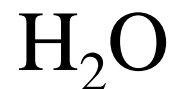
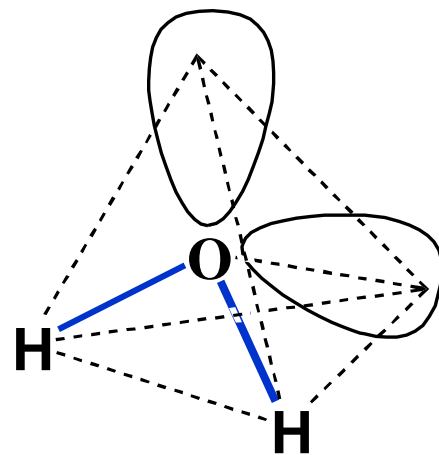
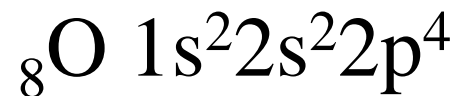
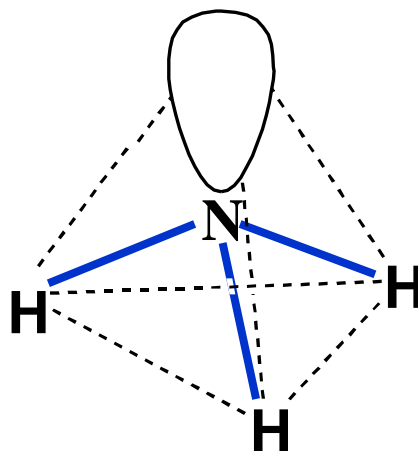
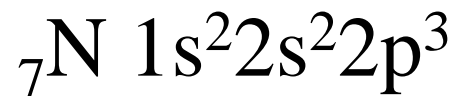
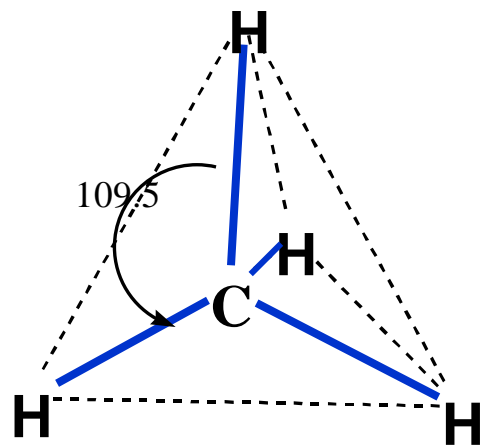
(2) 水分子 (H_2O) 的结构



1. 水分子呈**角形或“V”形**
2. 水分子有**两对电子**参与杂化
3. 水分子中键角为**104.5°**；小于107°



sp³
杂化



孤电子对数： 0

1

2

夹 角： 109.5°

107°

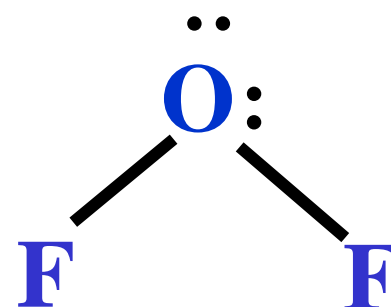
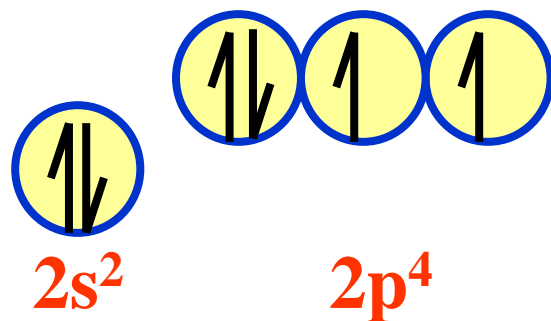
104.5°

分子空间结构： 正四面体

三角锥形

V 形

例：由实验可知 OF_2 分子中 $\angle\text{FOF} = 109^\circ$ ，试分析中心原子的杂化轨道类型。



不等性 sp^3 杂化 (两对孤电子)

已知分子的空间构型 \rightleftharpoons 杂化类型

| 族 | IVA | VA | VIA |
|--------|---------------------|--|----------------------|
| 氢化物 | RH_4 | RH_3 | H_2R |
| 杂化类型 | 等性 sp^3 杂化 | 不等性 sp^3 杂化 1 对孤对电子 2 对孤对电子 | |
| 分子空间构型 | 正四面体 | 三角锥 | 角形 |

对杂化轨道理论的评价

在解释和预测分子空间构型方面比较成功，
但必须有实验辅助数据，才能确定杂化类型。