

# Chapter 11 Molecular Structure

- ❖ 掌握现代价键理论要点和 $\sigma$ 键、 $\pi$ 键的特征；杂化轨道理论基本要点，杂化类型，特征；等性、不等性杂化概念及应用。
- ❖ 熟悉用价层电子对互斥理论预测分子空间构型；分子极性；分子轨道理论对称性匹配原则；分子间力类型、特点、产生原因；氢键形成条件、特征、应用。
- ❖ 了解分子轨道理论要点。第一、二周期同核双原子分子的分子轨道能级图；

化学键：

分子内部直接相邻的原子间强的相互作用力

化学键 { 离子键  
共价键  
金属键

# 第一节 现代价键理论

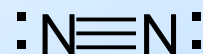
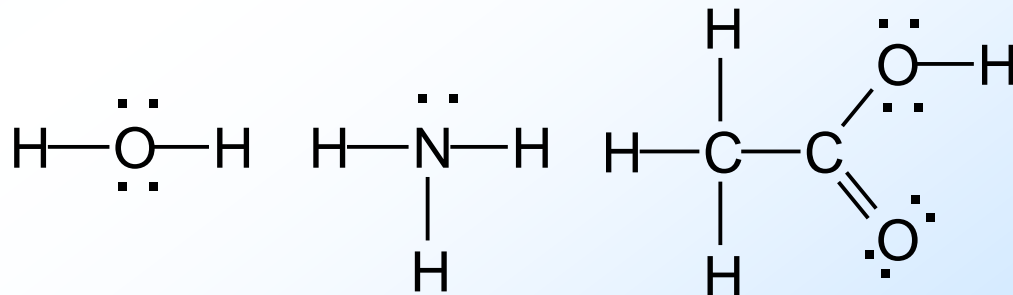
## 一、经典的Lewis学说

### 共价键 (covalent bond) :

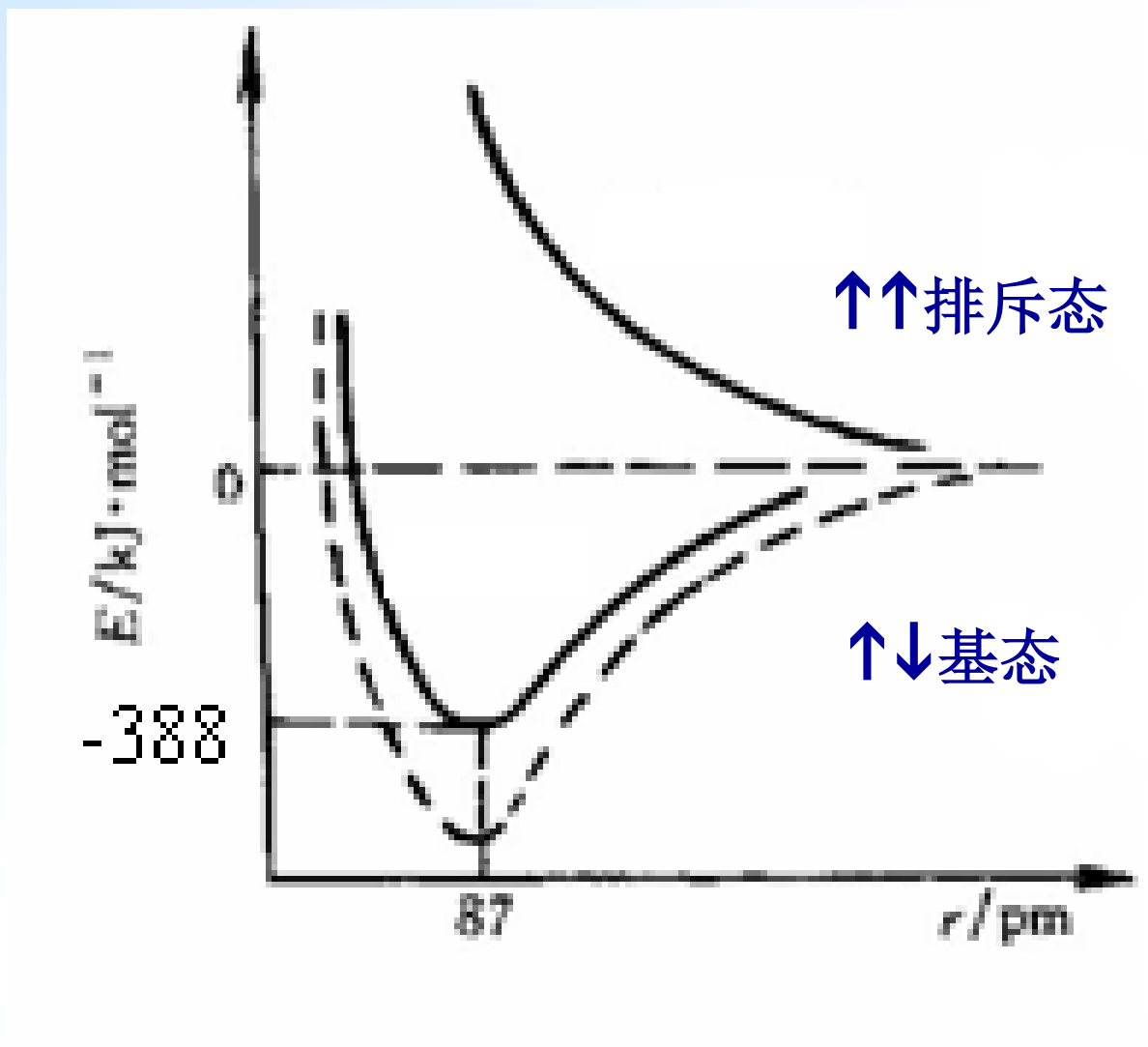
由成键原子双方各自提供外层单电子组成共用电子对而形成的。形成共价键后，成键原子一般都达到稀有气体最外层电子结构。



路易斯, G.N.

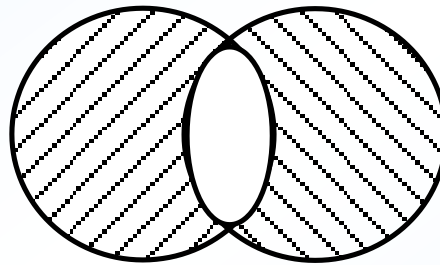
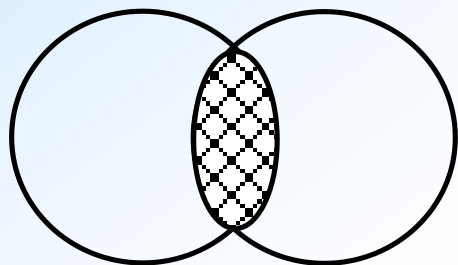


## 二、现代价键理论 (valence bond theory, VB)

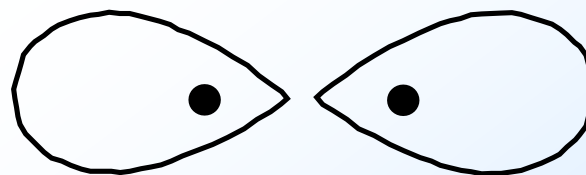
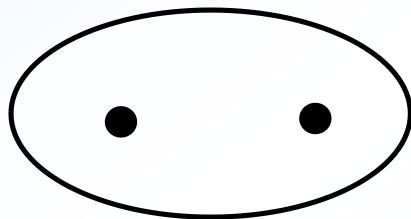


氢分子的能量变化曲线

轨道



电子云

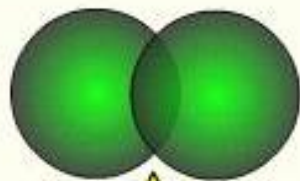
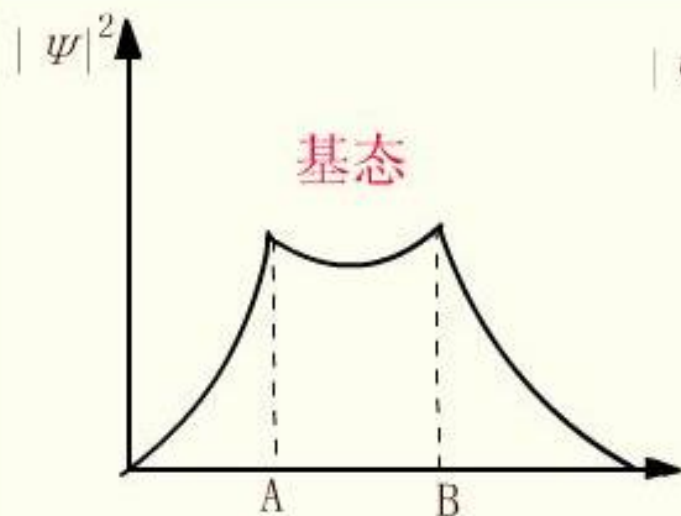


(a) 基态

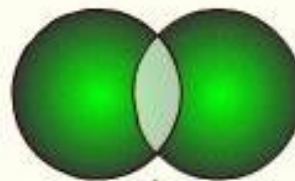
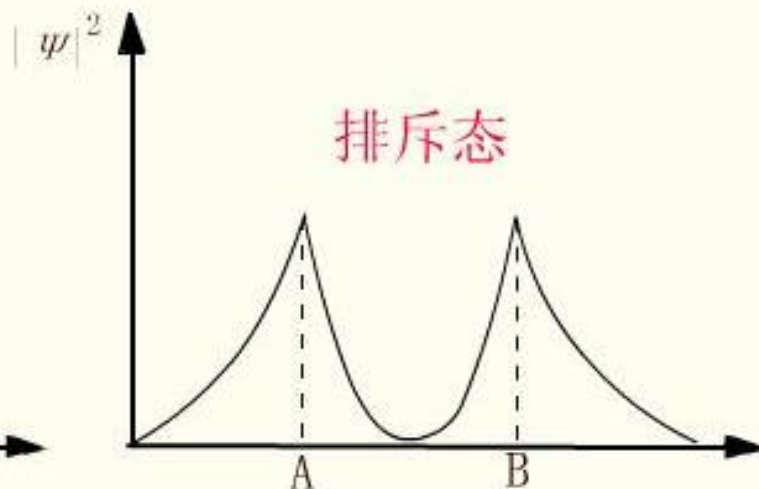
(b) 排斥态

$\text{H}_2$ 的基态和排斥态

# H<sub>2</sub>的基态和排斥态中两核间的电子云分布



几率密度增加  
能量降低



几率密度减少  
能量升高

H<sub>2</sub>分子的两种状态的  $|\psi|^2$  和原子轨道重叠的示意图

## (一) 共价键的本质

两原子外层的单电子轨道相互重叠，  
两核间出现了电子云密集区，这个密集区  
对两核产生了吸引力，从而使两原子结合  
为分子。

## (二) 价键理论的基本要点

1. 成键的两个原子必须具有自旋方向相反的未成对电子

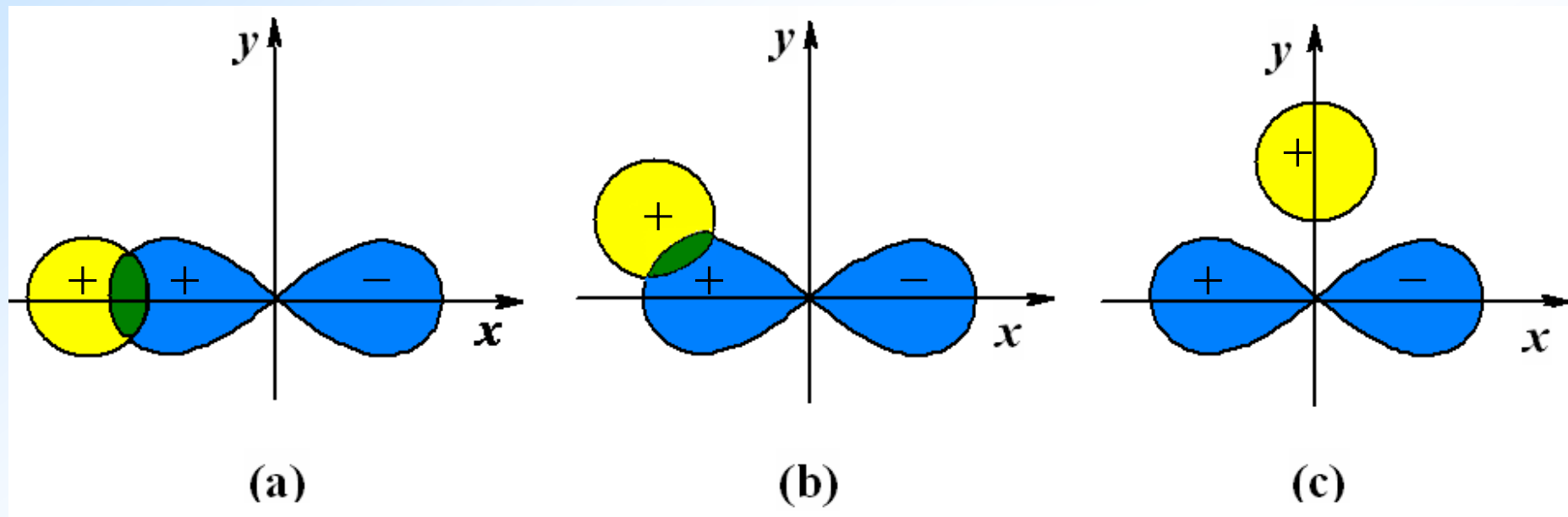
2. 共价键具有饱和性：

一个原子有几个成单电子，就可与几个自旋方向相反的单电子配对成键

3. 共价键具有方向性：

原子轨道的最大重叠原理——形成共价键时原子间尽可能沿着原子轨道最大重叠方向成键

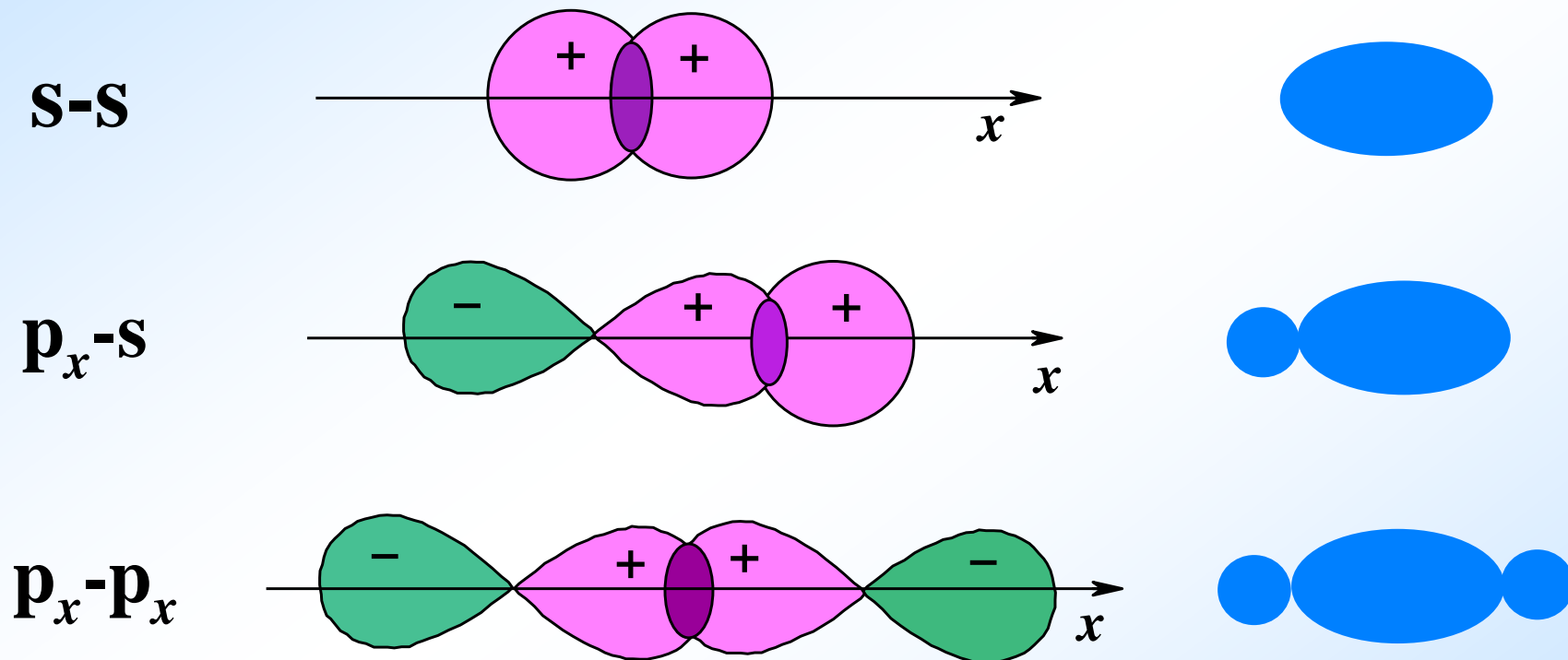




HCl分子的成键示意图

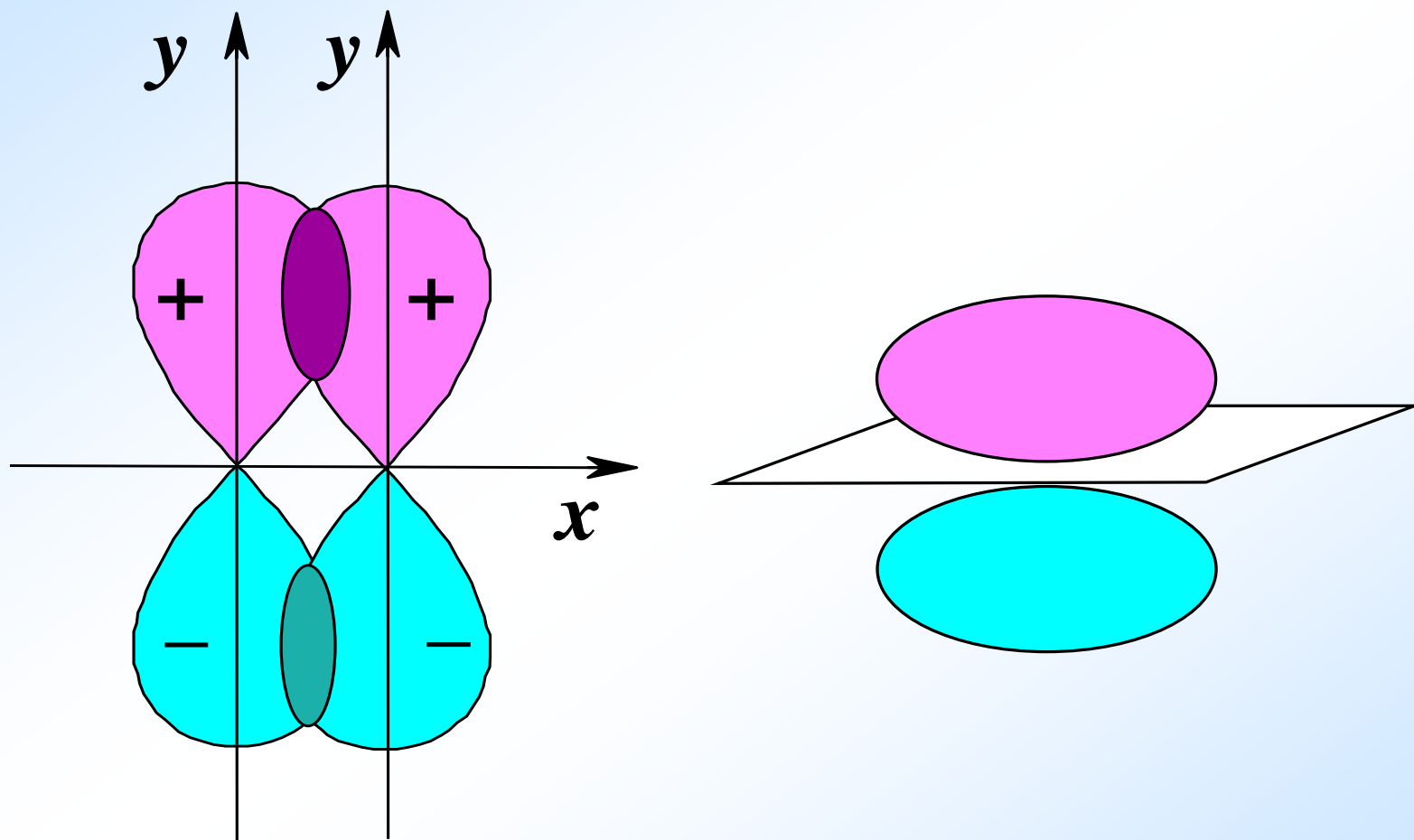
### 三、共价键的类型

#### (一) $\sigma$ 键 (沿键轴“头碰头”)

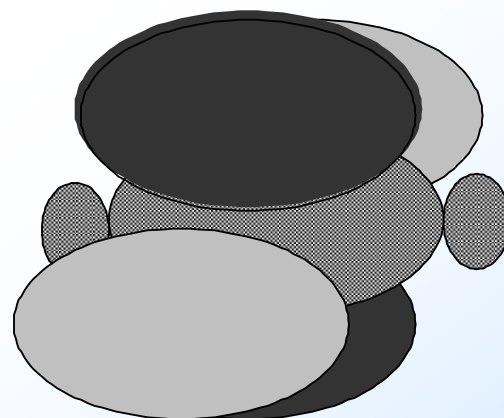
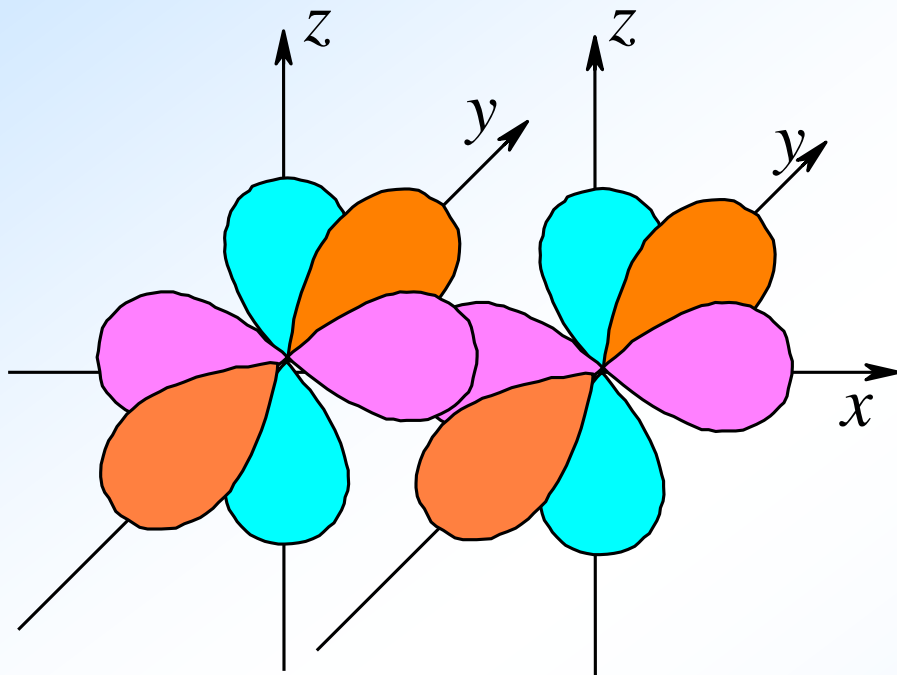
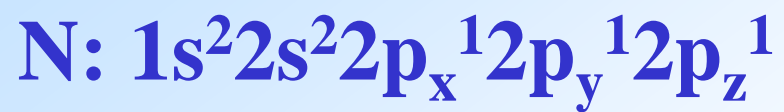


$\sigma$ 键原子轨道与电子云界面示意图

## (二) $\pi$ 键（垂直于键轴“肩并肩”）



**P轨道重叠及形成的 $\pi$ 键电子云示意图**



**$N_2$ 分子形成示意图**

## $\sigma$ 键和 $\pi$ 键的对比

键型	重叠方式	对称情况	重叠程度	键能	化学活性	能否独立存在
$\sigma$	头碰头	沿键轴呈圆柱形对称	大	大	不活泼	能
$\pi$	肩并肩	镜面反对称 (对通过键轴的平面)	小	小	活泼 易反应	不能

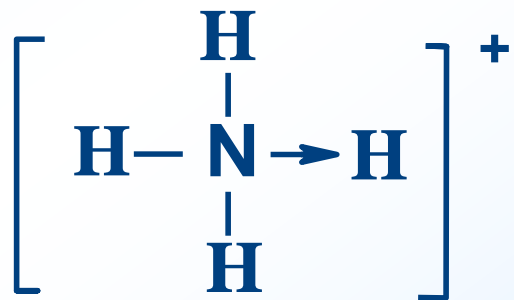
### (三) 配位键(coordination bond):

由一个原子单独提供一对电子，另一个原子提供空轨道，所形成的共价键

形成配位键的两个必备条件:

- ① 一个原子的价电子层有孤对电子
- ② 另一个原子的价电子层有空轨道

配位键用“→”表示，箭头方向从提供电子对的原子指向接受电子对的原子



## 四、键参数 (bond parameter) :

表征化学键某些性质的物理量

(一) 键能(bond energy): 衡量共价键的强弱

298K和标准压力 (100kPa) 下, 将1mol气态AB分子中的化学键断开, 成为气态A和B两原子所需的能量, 单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 符号 $E$ 。

对于双原子分子,

键能等于分子的解离能 (符号 $D$ ),  $E = D$

对于多原子分子,

键能等于逐级解离能的平均值,  $E = \bar{D}$

如NH<sub>3</sub>分子:



$$\begin{aligned} E_{N-H} &= \frac{D_1 + D_2 + D_3}{3} \\ &= \frac{435.1 + 397.5 + 338.9}{3} \\ &= 390.5 (\text{kJ} / \text{mol}) \end{aligned}$$

键能大小决定分子的稳定性，键能越大，化学键越牢固。



## (二) 键长(bond length):

分子中两个成键原子核间的平衡距离, 符号 $l$

一般键长越短, 键越牢固;

同一种键在不同分子中的键长相近

## (三) 键角(bond angle) :

分子中同一原子形成的两个化学键之间的夹角

## 五、键的极性

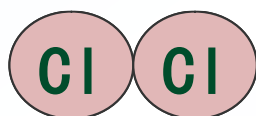
非极性键（**nonpolar covalent bond**）：

成键原子电负性相等，键的正、负电荷重心重合的共价键，如 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$

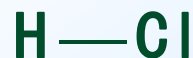
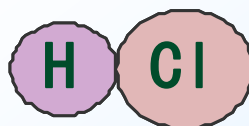
极性共价键（**polar covalent bond**）：

成键原子电负性不等，键的正、负电荷重心不重合的共价键，如 $\text{HCl}$

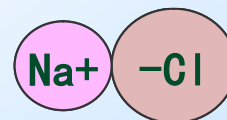
电负性差值越大，键的极性越大



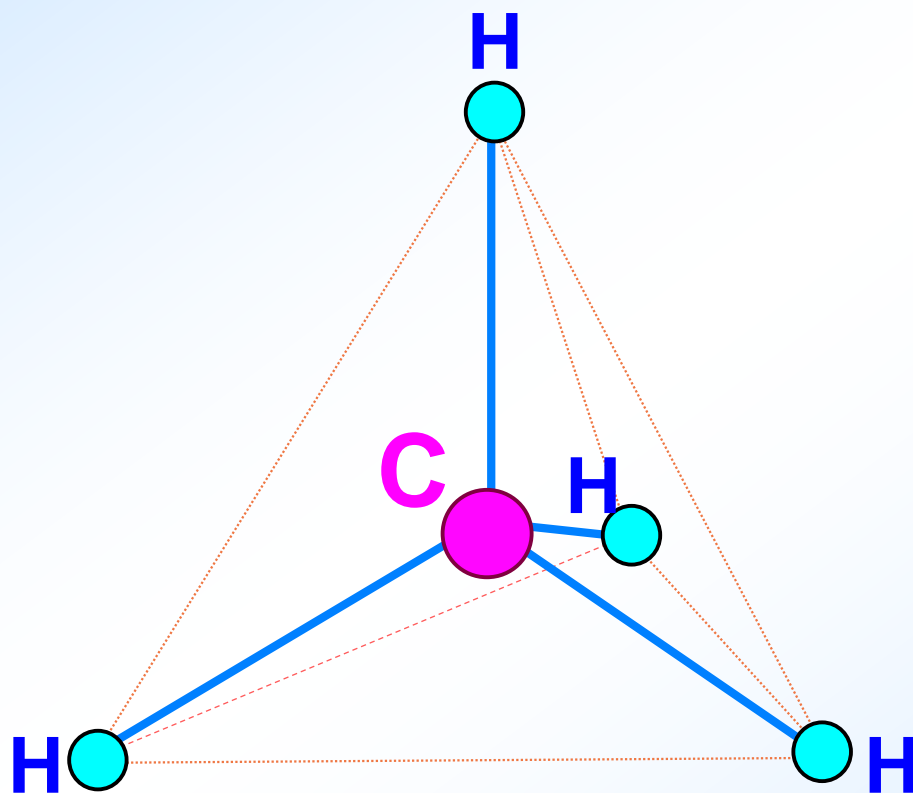
非极性键



极性键

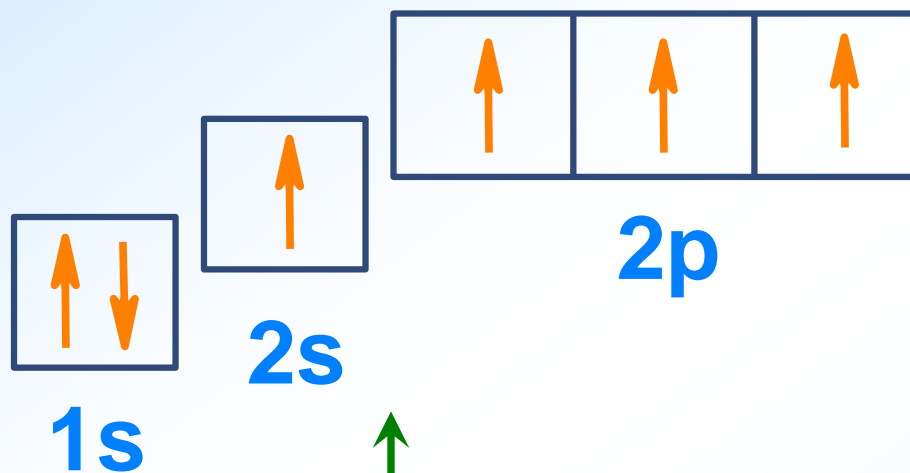


离子键



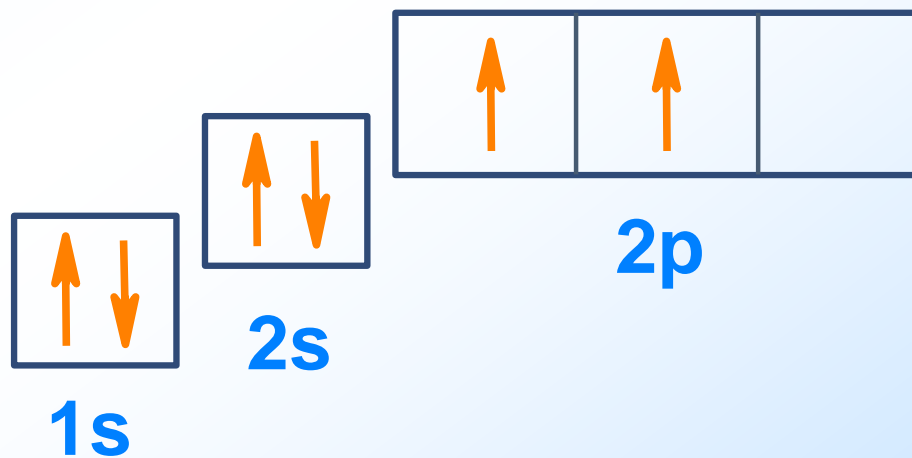
$\text{CH}_4$ 分子的正四面体构型

激发态



激发

基态



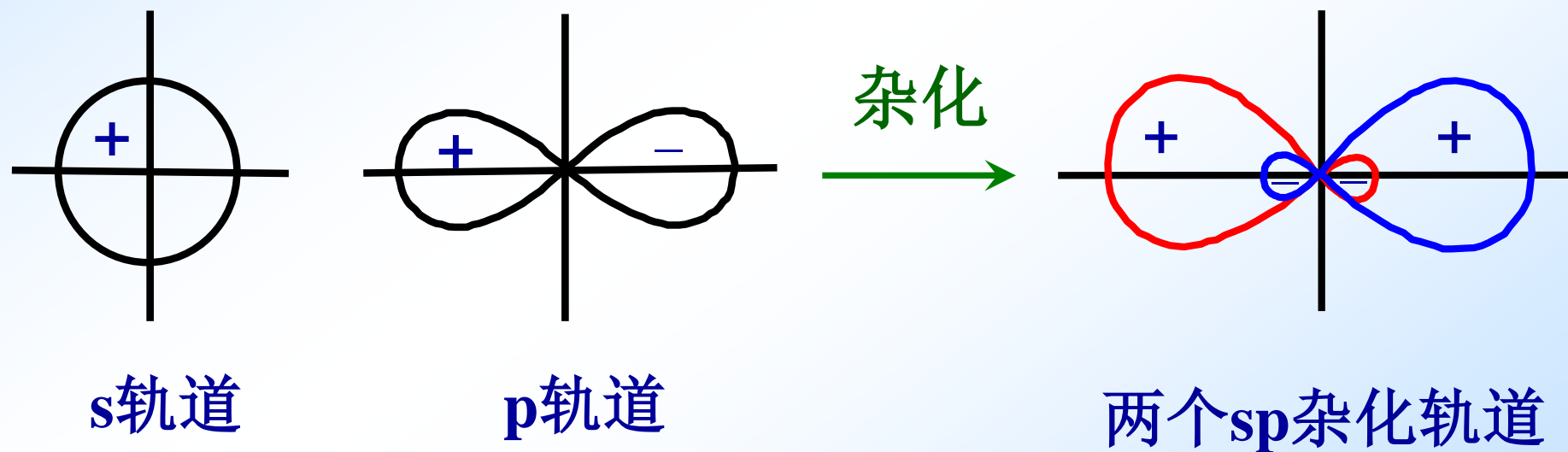
## 第二节 杂化轨道理论

### 一、杂化轨道理论的基本要点

1. 成键过程中，同一原子中参加成键的几个能量相近的轨道混合，重新分配能量和形成空间取向，组成数目相等的一组新的轨道，这种原子轨道重新组合的过程叫做**杂化**（hybridization），杂化后形成的新的原子轨道称为**杂化轨道**（hybrid orbital）。

2. 杂化轨道的成键能力比杂化前轨道的成键能力强，因杂化后的轨道形状、能量和方向都发生了变化。

(1) 杂化后的轨道形状一头大，一头小，有利于原子轨道间最大程度的重叠；



$sp$ 杂化轨道的形成

(2) 杂化改变了原子轨道的**方向**，轨道间互相排斥，力图在空间取得最大夹角，使成对电子之间的距离最远，能量降低，形成的键更稳定；

(3) 杂化后成键数增加，释放出更多**能量**，补偿了电子激发所需的能量。

## 二、杂化轨道的基本类型和分子的空间构型

**等性杂化：**由几个原子轨道杂化形成几个能量相等、成分相同、轨道形状一样的杂化轨道

（只含单电子的轨道间的杂化或空轨道间的杂化）

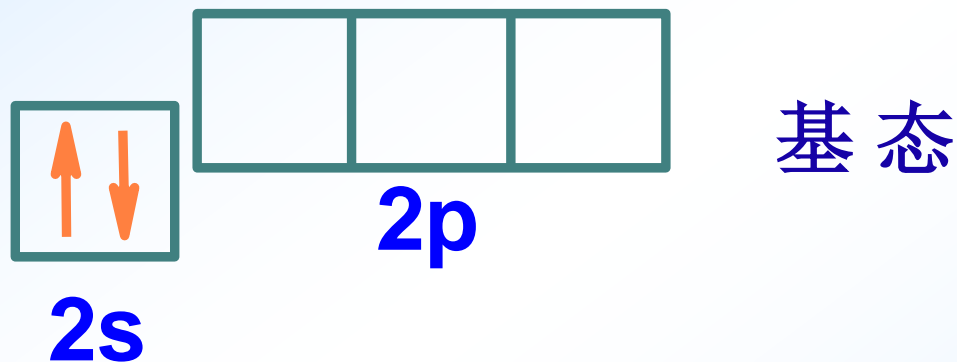
**不等性杂化：**由几个原子轨道杂化，形成能量、成分不完全相同的杂化轨道

（有孤对电子轨道参与的杂化）

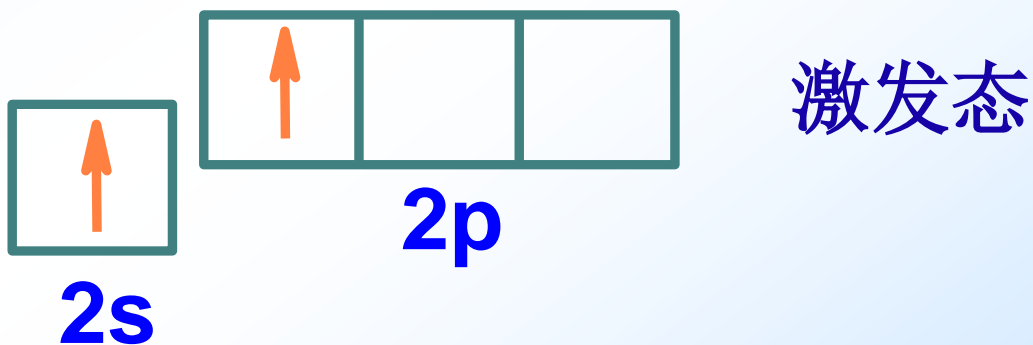


# 1. sp杂化 ( $\frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p$ , 轨道夹角 $180^\circ$ , 直线型)

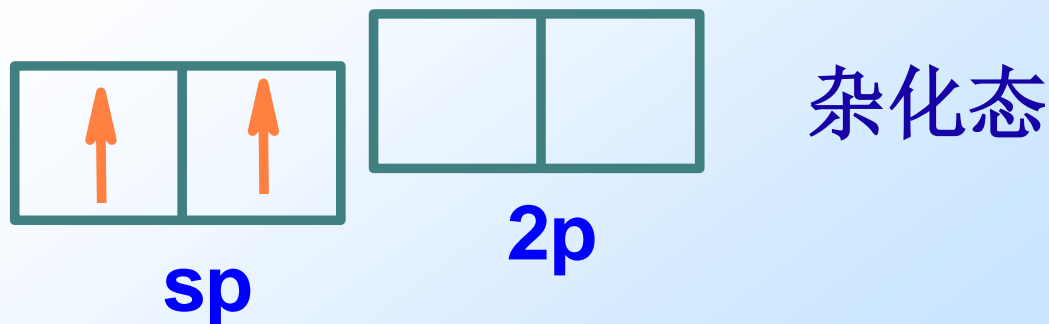
${}_4\text{Be}$   $1s^2 2s^2$

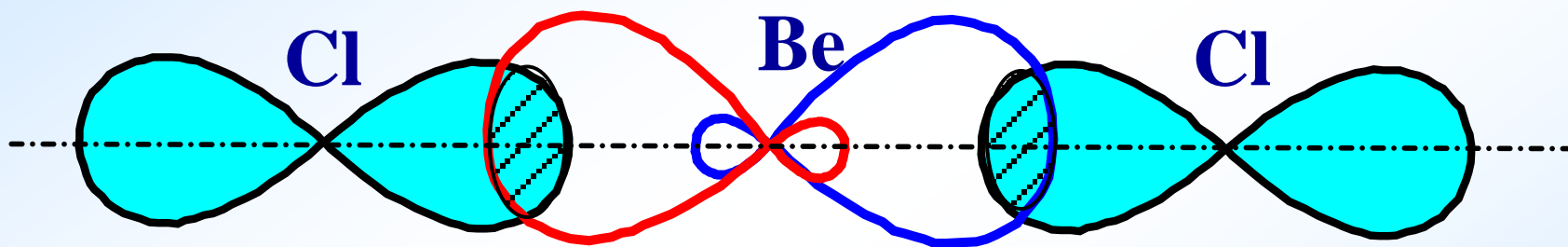


激发



杂化

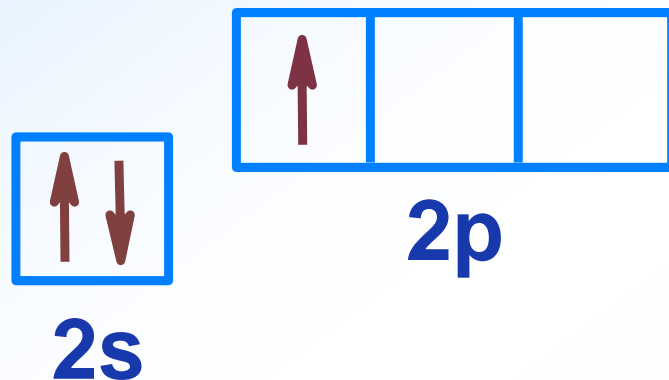




**BeCl<sub>2</sub>分子的直线型构型**

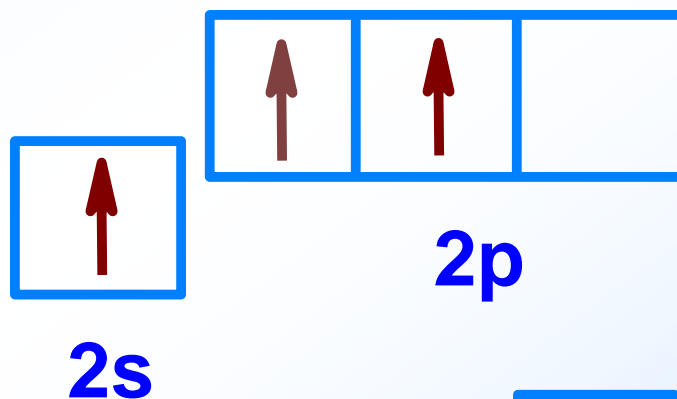
2.  $sp^2$ 杂化 (  $\frac{1}{3}s + \frac{2}{3}p$ , 轨道夹角 $120^\circ$ , 平面三角形)

B:  $1s^2 2s^2 2p^1$



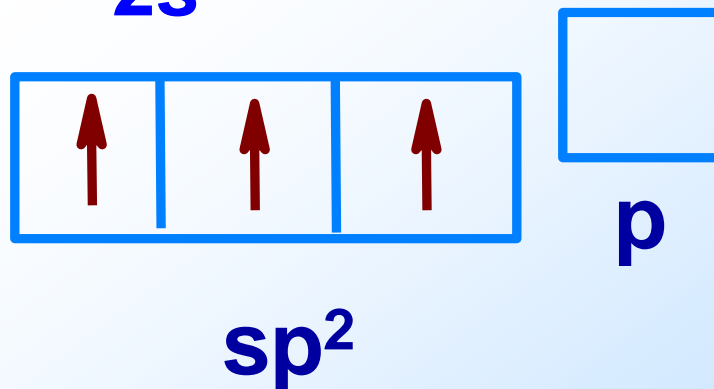
基态

激发

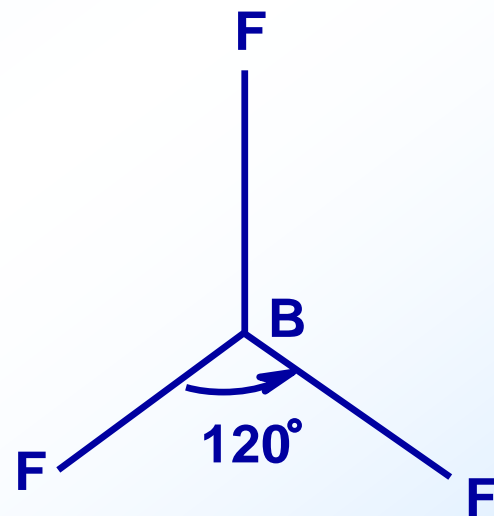
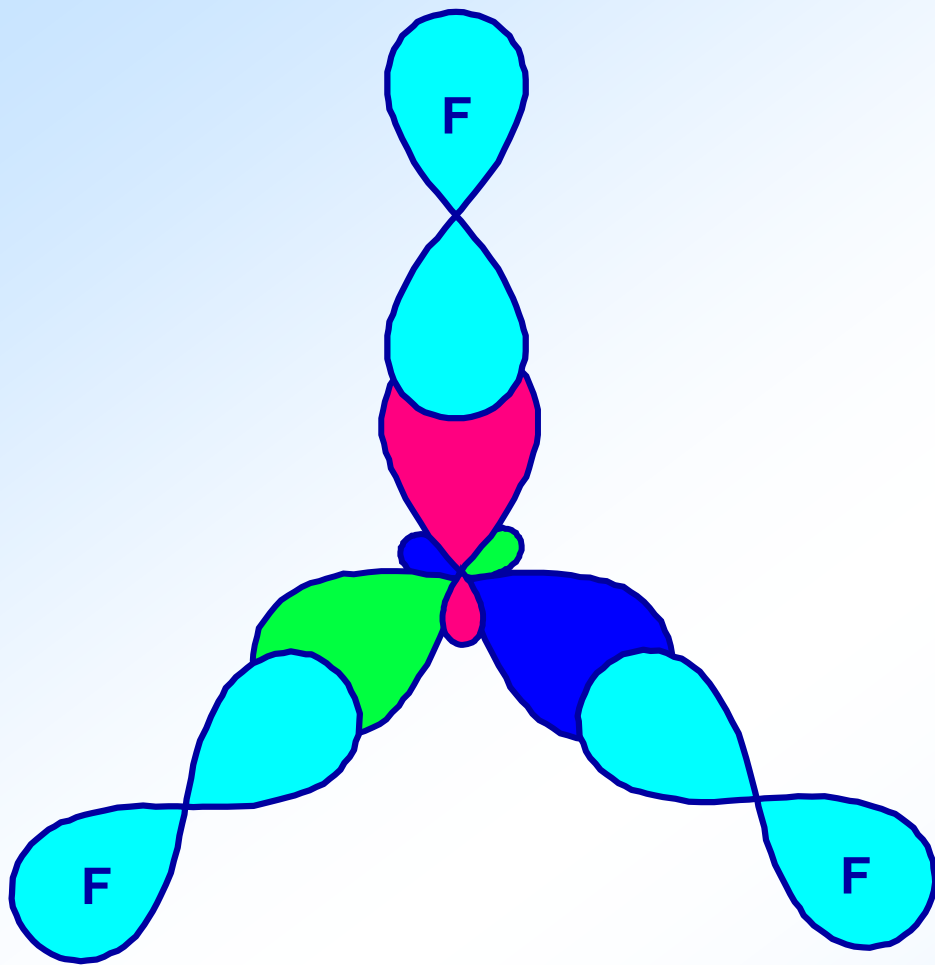


激发态

杂化



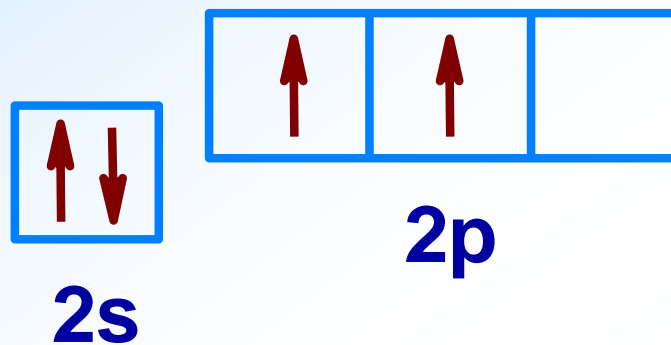
杂化态



**$\text{BF}_3$ 的平面三角形构型**

### 3. $sp^3$ 杂化 ( $\frac{1}{4}s + \frac{3}{4}p$ , 轨道夹角 $109^\circ28'$ , 正四面体)

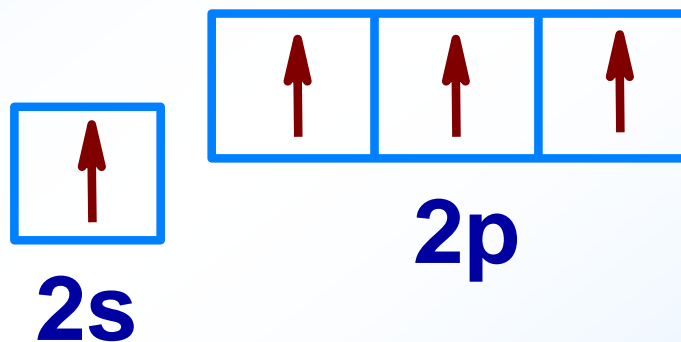
C:  $1s^2 2s^2 2p^2$



基态

激发

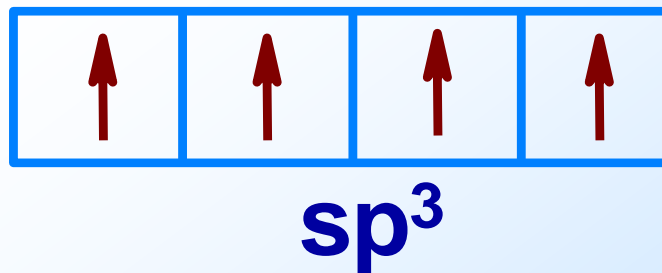
→



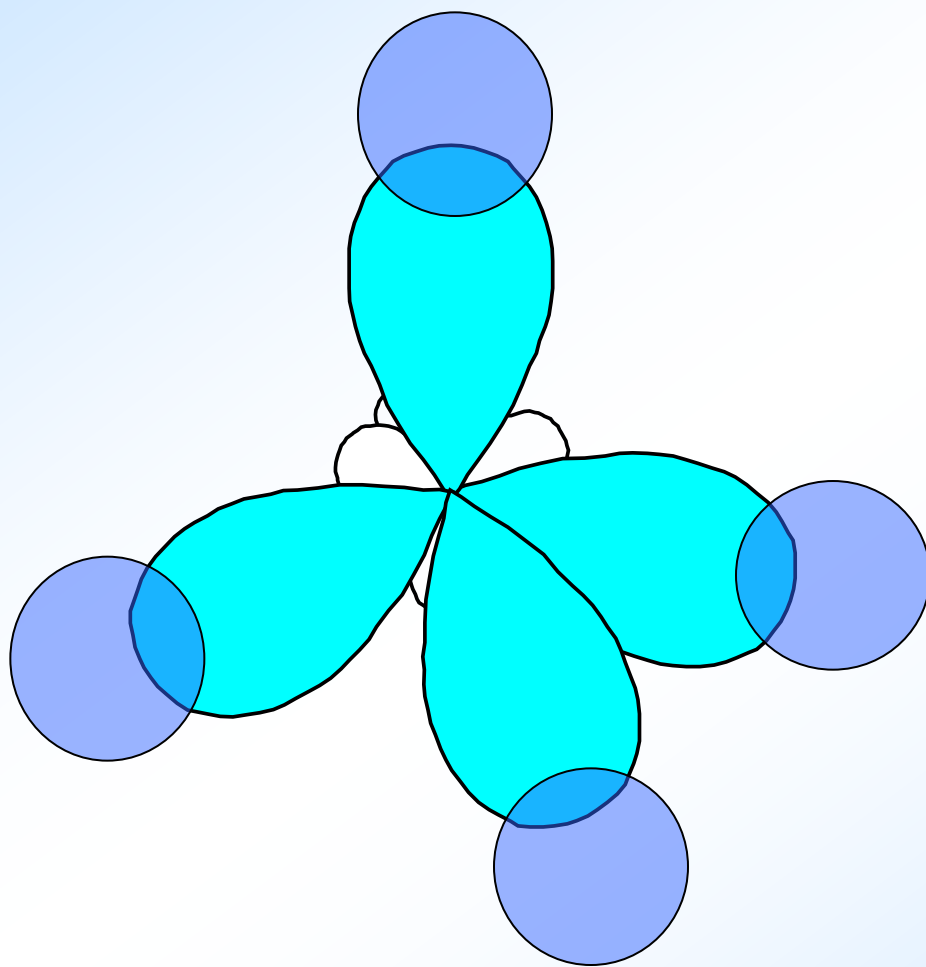
激发态

杂化

→

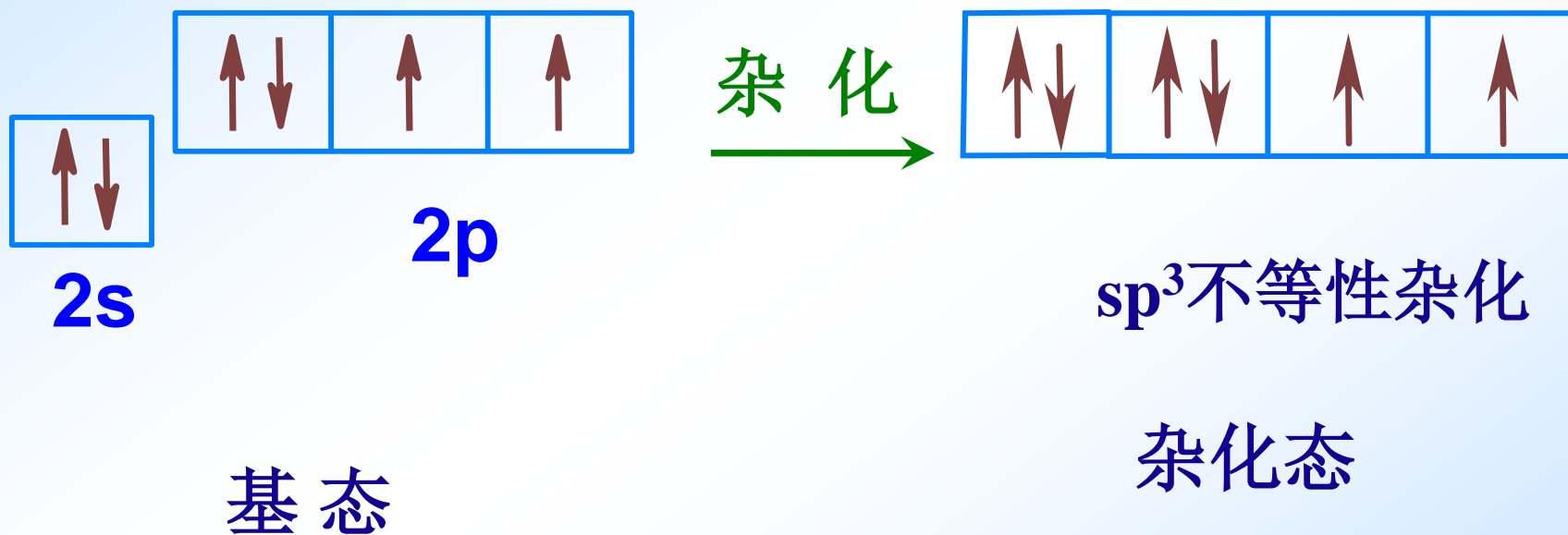


杂化态

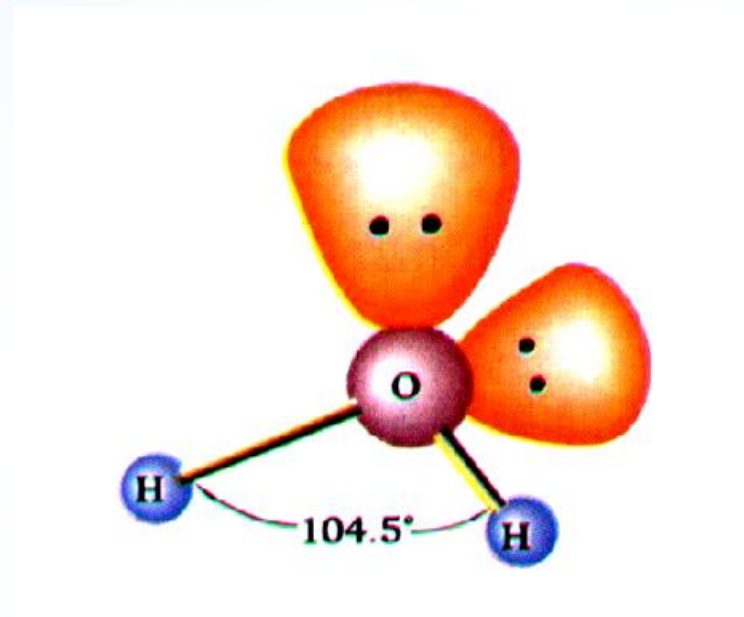
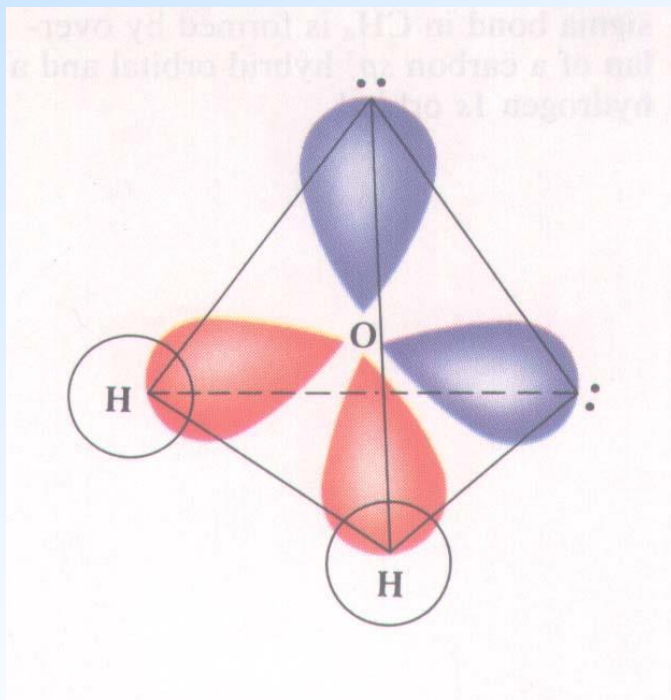


4个 $\text{sp}^3$ 杂化轨道与 $\text{CH}_4$ 分子的构型

## 4. 不等性 $sp^3$ 杂化

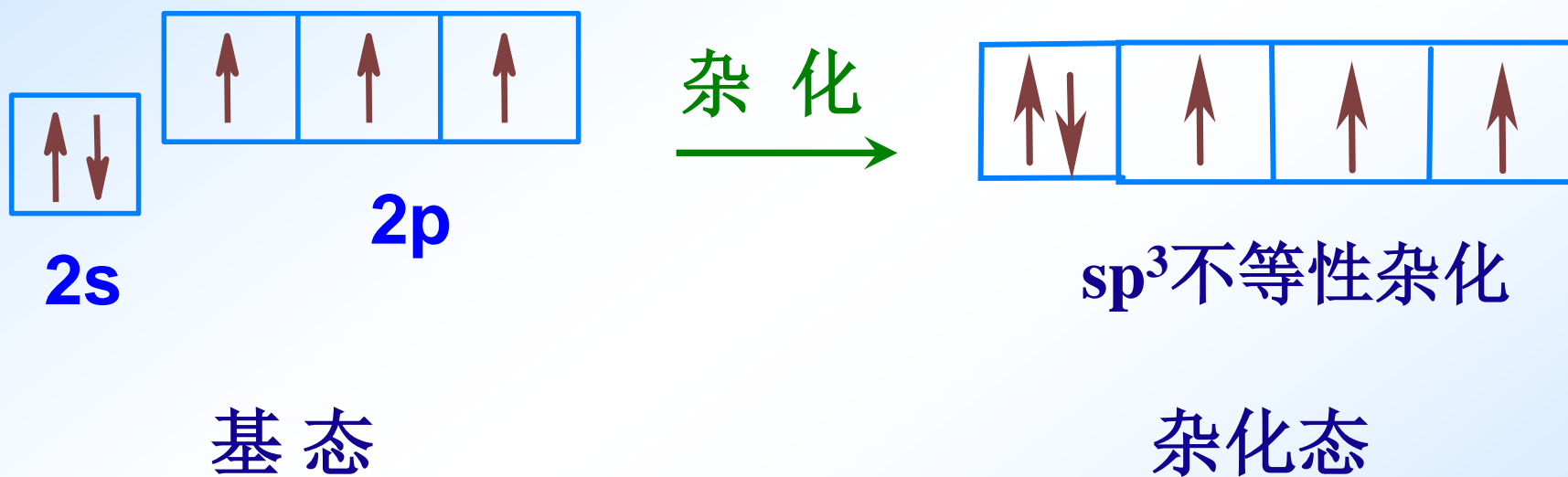


O原子的 $sp^3$ 不等性杂化

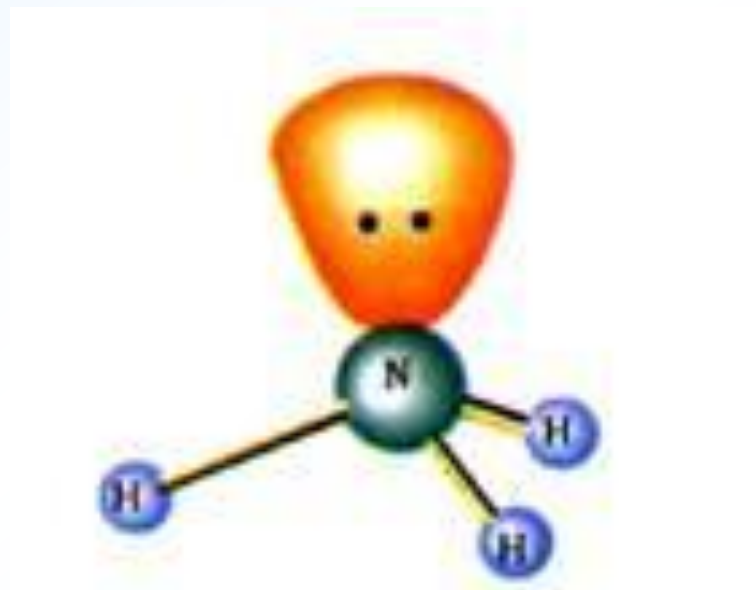
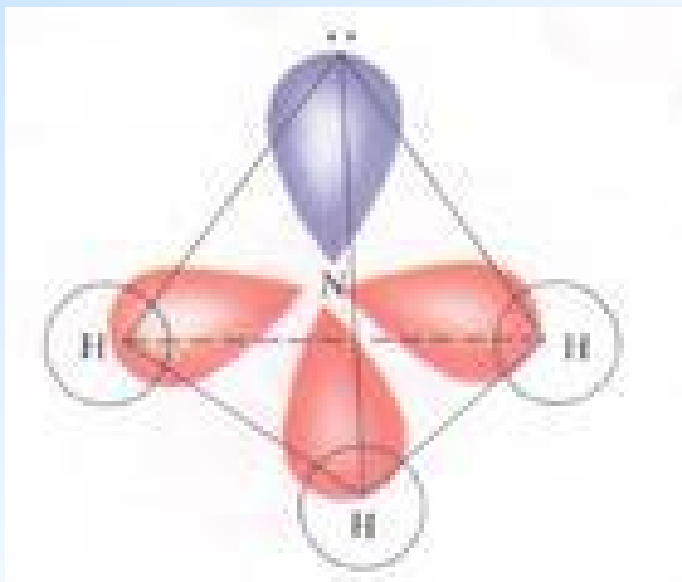


水分子中O的不等性 $sp^3$ 杂化和水分子构型





N原子的 $sp^3$ 不等性杂化



**NH<sub>3</sub>分子中N的不等性sp<sup>3</sup>杂化和NH<sub>3</sub>分子构型**