

## 第二章 分子结构

### 2.1 离子键及离子化合物的结构

### 2.2 共价键理论

### 2.3 配位键与配位化合物

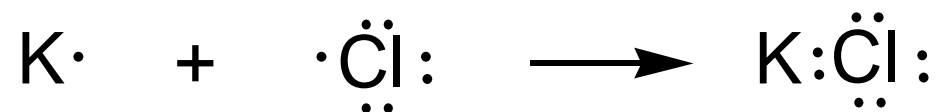
### 2.4 金属键

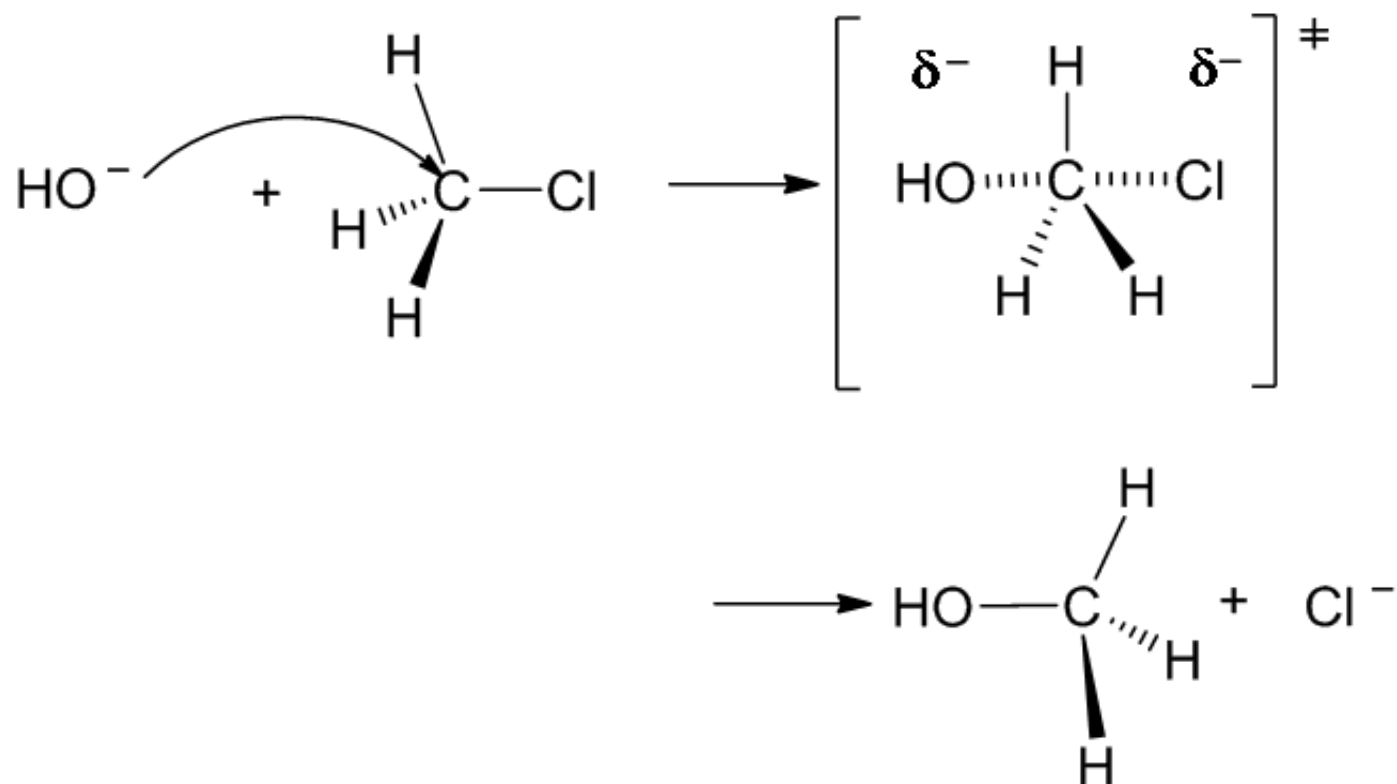
## 2.1 离子键及离子化合物的结构

原子怎样结合成为分子？

—— 化学键

化学键：分子中相邻原子间相互结合的强烈作用力





由于元素的电负性不同，相互形成的化学键有多种类型，通常有离子键、共价键、配位键、金属键等，不能用一种理论解释

## 2.1.1 离子键

### 1. 离子键的形成

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，引入**离子键**解释离子化合物的稳定性



**NaCl**

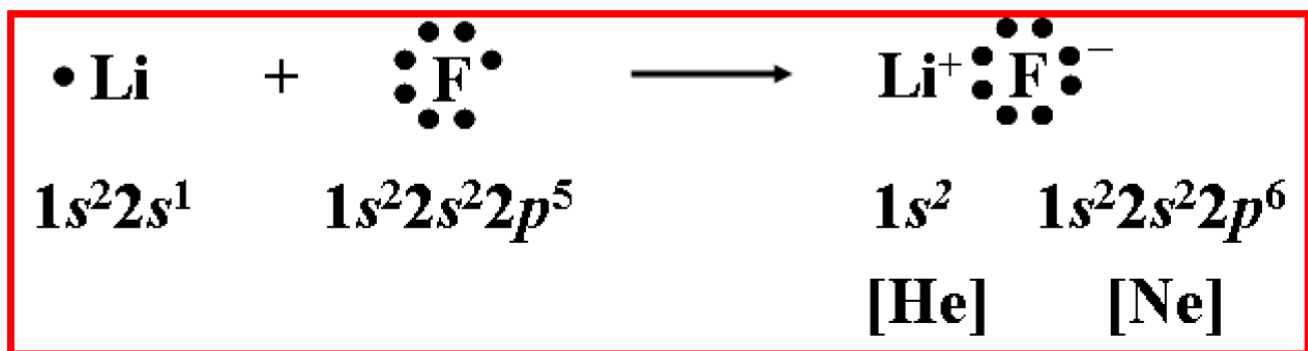
**观察：** 惰性气体稳定

**假说：** 惰性气体原子核外电子构型

**推测：** NaCl 元素有类似电子排布

## ✓ 离子键的定义

电负性小的金属原子和电负性大的非金属原子 ( $\Delta\chi \geq 1.7$ ) 靠近, 前者失去电子变成正离子, 后者获得电子变成负离子, 之间靠正、负离子间的库仑静电引力结合在一起生成**离子化合物**, 正、负离子间的静电吸引力叫**离子键**



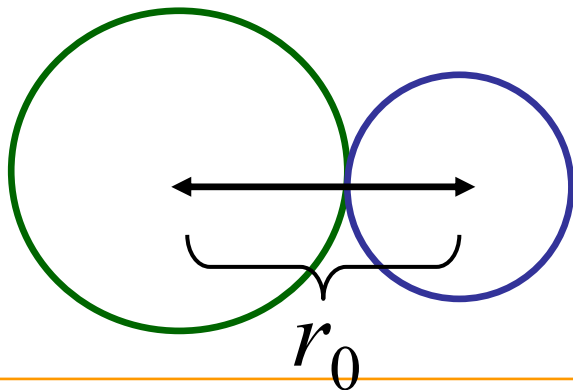
双方都达到**惰性气体元素构型**

✓ 离子键强度 通常用晶格能 ( $U$ ) 衡量

**晶格能**：相互远离的气态正离子和负离子结合成  
1 mol 离子晶体时所释放的能量

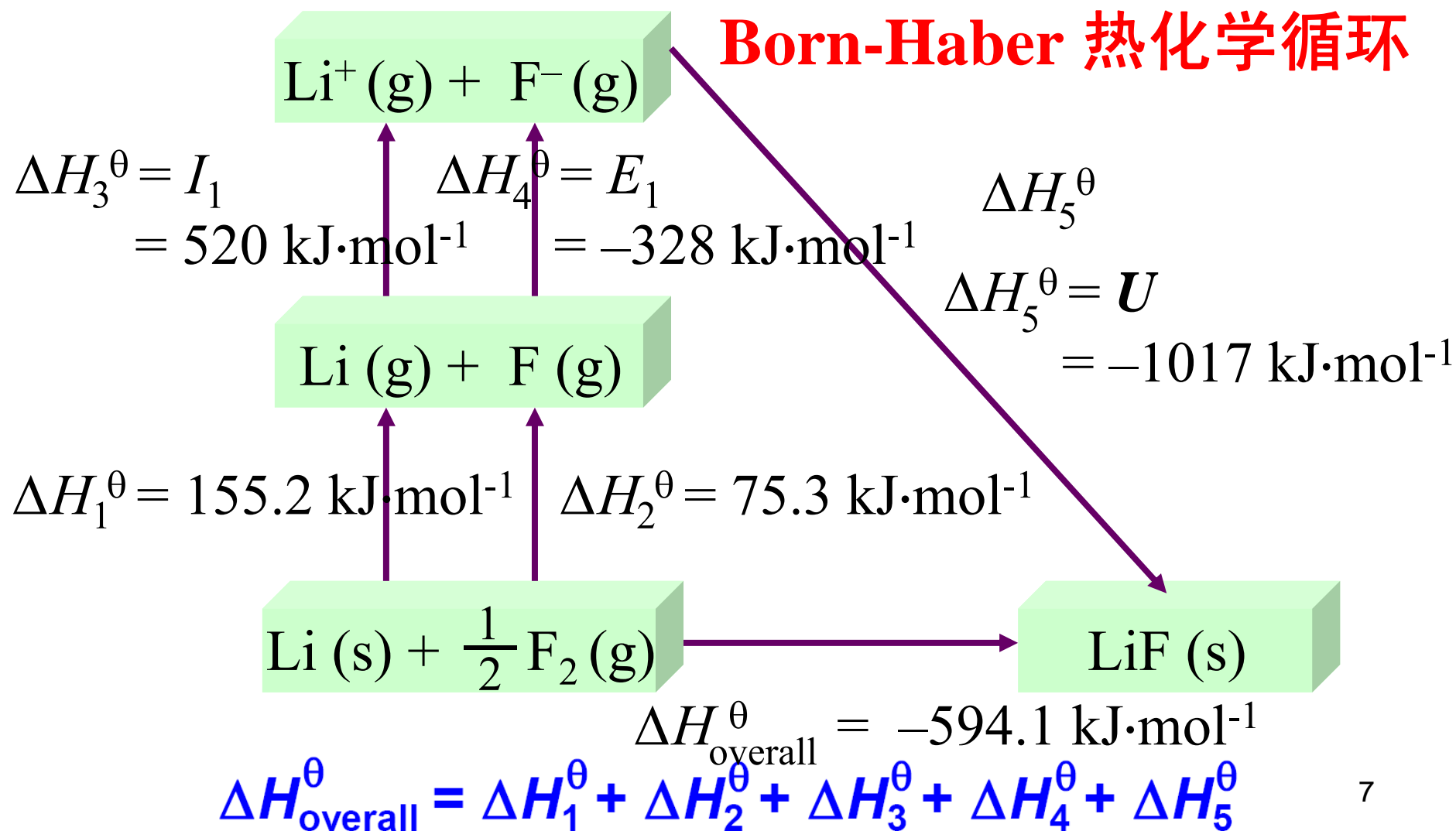
晶格能的大小取决于：

离子的电荷、离子间距 (正负离子半径之和)、  
离子的电子构型



$$U \propto k q_1 q_2 / r_0$$

$$k = 8.99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2$$



## 2. 离子的特征

### ✓ 离子的电荷

指原子在形成离子化合物过程中失去或获得的电子数，与元素原子的电子构型有关

例如： $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等

电荷较大的正负离子都不可能存在



## ✓ 离子半径

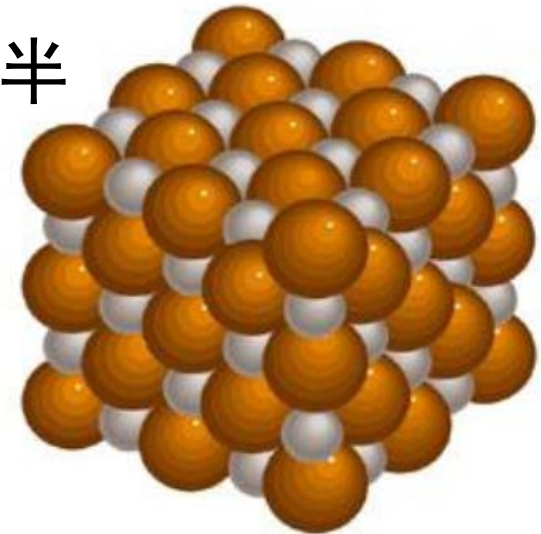
类似地，离子电子云无确定边界，离子半径不能确定。晶体中，正负离子间保持一定的平衡核间距

将正负离子看作有一定半径的带电小球，堆积在一起构成晶体，把离子半径看作接触半径，则：

$$d_0 = r_+ + r_-$$

$d_0$ ：晶体中，正负离子间平衡核间距

$r_+$ 、 $r_-$ ：正、负离子半径



用 X 射线衍射测  $d_0$ ，再用不同方法算离子半径

## □ 离子半径的变化规律

- (1) 同一周期中核外电子数相同的正离子，离子电荷越大，半径越小；核外电子数相同的负离子，电荷增大，半径略有增加
- (2) 同族的主族元素的离子半径从上到下递增
- (3) 同一元素不同价态的离子，

$$r_{-} > r_{\text{原}} > r_{+} \qquad r_{\text{低价}+} > r_{\text{高价}+}$$

负离子半径比正离子半径大，负离子的密堆积就是晶体的尺寸

## ✓ 离子的电子构型

指形成离子后的稳定电子构型

负离子由原子的价电子层获得电子形成，最外层具有稳定的 8 电子构型  $ns^2 np^6$ ，如  $F^-$ 、 $O^{2-}$  等 ( $H^-$  为  $1s^2$ )

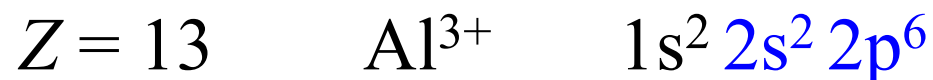
正离子电子构型复杂：原子失电子时，先失去最外层电子层中的电子，同层中按  $f > d > p > s$  的次序失去电子

金属正离子的电子构型有四种：

(1) 2 电子构型，最外层电子构型  $1s^2$ ：



8 电子构型，最外层电子构型  $ns^2 np^6$ ：



(2) 18 电子构型，最外层电子构型  $ns^2 np^6 nd^{10}$ ：



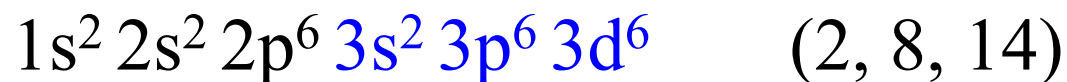
(3) 18+2 电子构型，次外层有 18 个电子，最外层有 2 个电子，电子构型  $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^2$  :

$$Z = 50 \quad \text{Sn}^{2+}$$



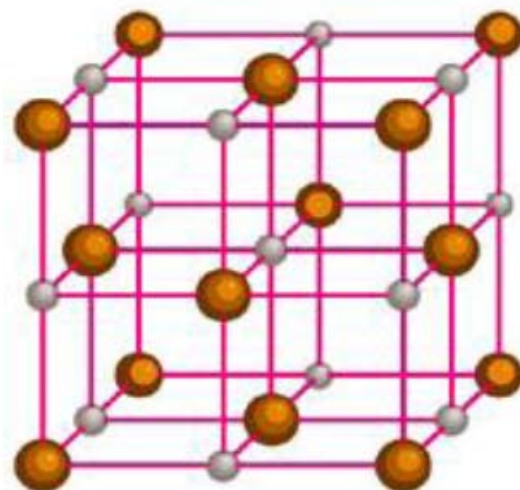
(4) 不规则 (9 ~ 17) 电子构型，属不规则电子组态，最外层有 9 ~ 17 个电子，电子构型为  $ns^2 np^6 nd^{1\sim 9}$  :

$$Z = 26 \quad \text{Fe}^{2+}$$

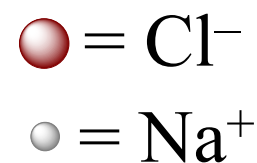


### 3. 离子键的特征

#### ✓ 结构特征



NaCl晶体



晶胞中



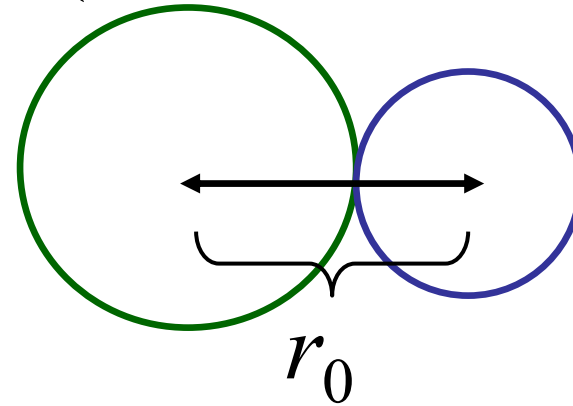
离子键既没有方向性，也不具饱和性

离子化合物实际上没有独立的“分子单元”，因此无分子式，只有化学式

离子键强弱 (晶格能大小) 取决于:

离子的电荷、离子间距 (正负离子半径之和)、  
离子的电子构型

$$U \propto k q_1 q_2 / r_0$$



对类型相同化合物:

离子电荷高, 半径小, 离子间静电力强, 晶格能大, 离子键强, 反映在物理性质:

**熔点高、硬度大、水中溶解度小**

?

硝酸盐易溶于水, 卤化物多溶于水  
氧化物、硫化物、磷酸盐, 多难溶于水

## 离子晶体的性能比较

NaCl型离子 化合物	$Z$	$r_0/\text{pm}$	晶格能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	Mohs硬度
NaF	1	231	923	993	3.2
NaCl	1	282	786	801	2.5
NaBr	1	298	747	747	<2.5
NaI	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	277	3054	1918	3.3

离子电荷  $\uparrow$ ，核间距  $\downarrow$ ，晶格能  $\uparrow$ ，熔点  $\uparrow$ 、硬度  $\uparrow$



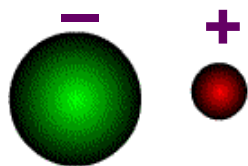
## ✓ 离子键的性能特征

**晶格能比较大，比较稳定**

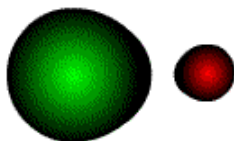
- a. 熔点高、硬度大、挥发性低、韧性和延展性差
- b. 固体一般不导电，融熔态或水溶液可导电
- c. 溶解度有很大差异

## 4. 离子极化

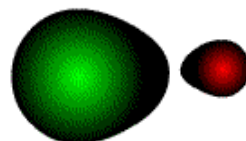
离子键理想情况是离子电子云分布呈球形对称。实际离子在周围异电荷离子电场作用下，会发生电子云变形而偏离球形分布，称**离子极化**



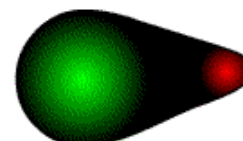
理想离子键  
(无极化)



基本上是离子键  
(轻微极化)



过渡键型  
(较强极化)



基本上是共价键  
(强烈极化)

离子极化示意图

实际上理想的离子键不存在

## □ 离子极化的规律

离子化合物中，正负离子相互极化：

正离子半径小，不易变形，极化力强，不易被极化

负离子半径大，易变性，极化力小，易被极化

通常负离子的变形性高于正离子，正离子的极化能力高于负离子。考虑离子极化，主要是正离子对负离子极化

一般规律：

负离子  $r_- \uparrow$  ,  $q_- \uparrow$  , 越易被极化

正离子  $r_+ \downarrow$  ,  $q_+ \uparrow$  , 极化力越强

## 离子的电子构型对离子极化的影响

在离子的半径相近，电荷相同的情况下，正离子极化能力有如下规律：

18+2 电子构型离子  
18 电子构型离子

>

不规则电子构型离子 >

8 电子构型离子

相比 8 电子构型离子，外层含  $d^n$  电子的过渡金属离子有显著的极化能力和变形性：

$d^n$  电子未能完全屏蔽相应的核电荷，作用于周围负离子的  $Z^*$  增加，离子的极化力增加；有  $d^n$  电子最外层电子数目较多，离子变形性也增大

例如： $d^{10}$  型的  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等极化能力大，变形性也大，和负离子作用时，两种因素同时起作用而相互加强，产生非常强烈的极化作用力

## 离子极化对化合物性质的影响 $\text{Ag}^+ : d^{10}$

	AgF	AgCl	AgBr	AgI
实验值 $r_0/\text{pm}$	246	277	289	299
$(r_+ + r_-)/\text{pm}$	246	294	309	346
颜色	白色	白色	浅黄色	黄色
溶解度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	14	$1.3 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-7}$	$9.2 \times 10^{-9}$
键型	离子键	过渡键型	过渡键型	共价键
晶体类型	NaCl型	NaCl型	NaCl型	ZnS型

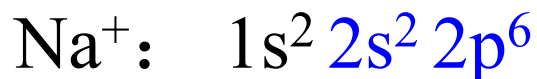
离子极化显著影响晶体结构：加强了正负离子间作用力，使共价键成分增加

【思考题】  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cu}^+$  所带电荷相同，离子半径相近， $r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm}$ ， $r(\text{Cu}^+) = 96 \text{ pm}$ 。说明为什么  $\text{NaCl}$  和  $\text{CuCl}$  的物理、化学性质有很大差别？

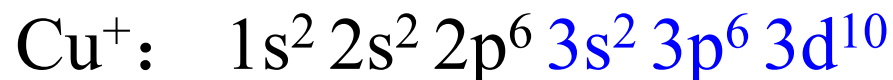
$\text{CuCl}$ ：不溶于水，加热分解

$\text{NaCl}$ ：溶于水，气化也不分解

解： 两者的电子构型不同



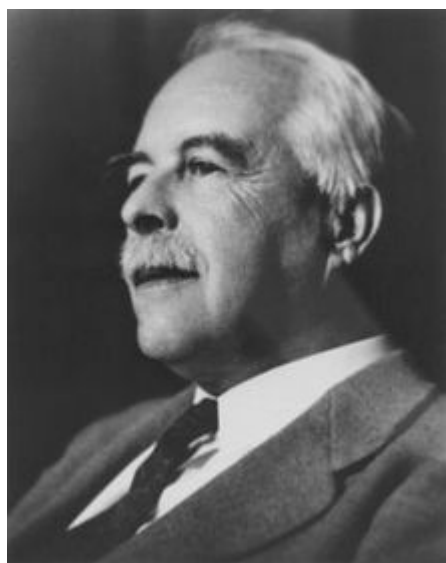
8 电子构型，极化能力弱，离子化合物



18 电子构型，极化能力强，共价化合物

## 2.2 共价键理论

### 2.2.1 Lewis 共价键理论

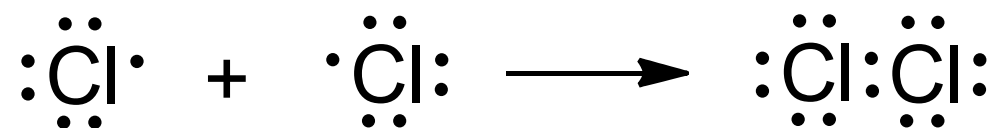


Gilbert Newton Lewis  
1875-1946  
美国化学家，教育家

1916 年，受 Kossel 离子键启发，美国化学家 Lewis 提出共价键的**电子对键**原则：

➤ 原子间可通过共享电子对使每个原子具有稳定的稀有气体电子结构；

➤ 原子通过共用电子对形成的化学键称**共价键**，构成的分子称**共价分子**





## ✓ Lewis 八隅体规则



Irving Langmuir

1881-1957

美国化学家

1932年获诺贝尔化学奖

1923 年，美国化学家 Langmuir 改进和完善了 Lewis 的化学键理论，并称之为 **Lewis 八隅体规则**

关于八隅体规则

- 关于八隅体规则的不同解释很多
- 对于八隅体规则的误解同样很多



- 首先画出每个原子周围价电子个数，用小  
黑点标出




- 然后令电子两两配对，使分子或离子中每个原子周围满足 8 电子要求 (第一周期元素满足 2 电子)；共享电子对称**成键电子对**，未共享电子对称**孤对电子**



- 共享电子对也可用短横 (共价键) 表示：共享一对电子为单键，共享两对为双键，依次类推；共享电子对数称**共价键级**，键级反映了共价键的强度

## 画 Lewis 结构的步骤

1. 计算分子价电子总数。注意：若分子中带有电荷，电荷也应计入。 $\text{SO}_4^{2-}$  价电子数为 32
2. 计算所有原子具有惰性元素电子结构所需的电子总数
3. 计算键数，画出分子的骨架结构；用 2 步数值减去 1 步数值，除以 2，得到键数；用短横表示一根键；把电负性低的原子放在中心  


H 放外围，C 放中心
4. 可使用多重键 (二重键或三重键)

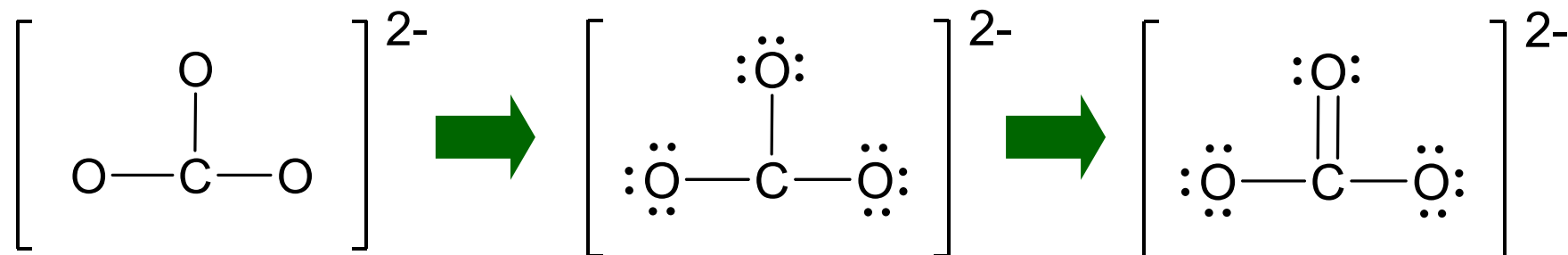
## 举例: $\text{CO}_3^{2-}$

第一步, 价电子总数:  $4 + 6 \times 3 + 2 = 24$

第二步, 计算键数, 画出分子骨架结构

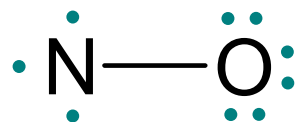
第三步, 填入价电子

第四步, 中心原子价电子数不足, 使用二重键

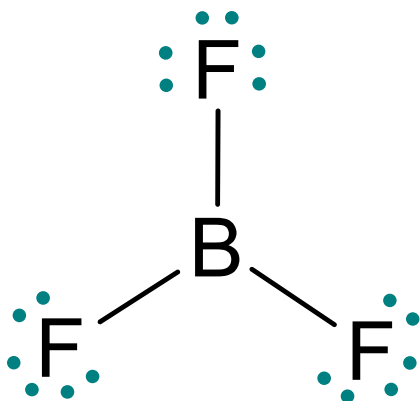


## ✓ Lewis 八隅体规则的例外情况

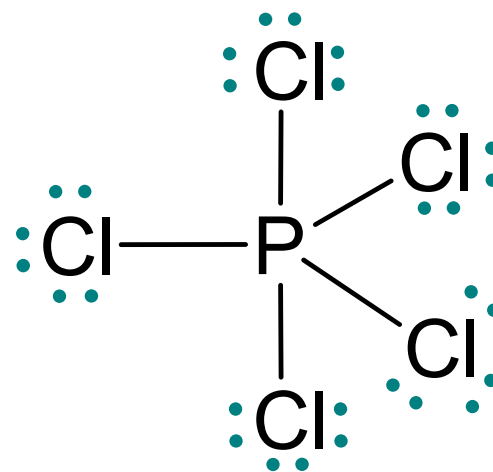
奇数电子体系



缺电子体系



富电子体系



## ✓ Lewis 八隅体规则的局限性

是早期化学家根据**主族元素化合物**的实践经验总结归纳而来，不可避免存在**显著的局限性**。如：不适用**过渡元素化合物**的结构分析

### 局限：

- 作为经验规则，未能阐明**共价键的本质**
- 不能解释分子的几何构型，如甲烷的四面体构型
- 八隅体规则的例外比较多
- 由于上述局限，Lewis 规则常被用作**初步的**分子结构分析手段，在此基础上再使用更高级的方法

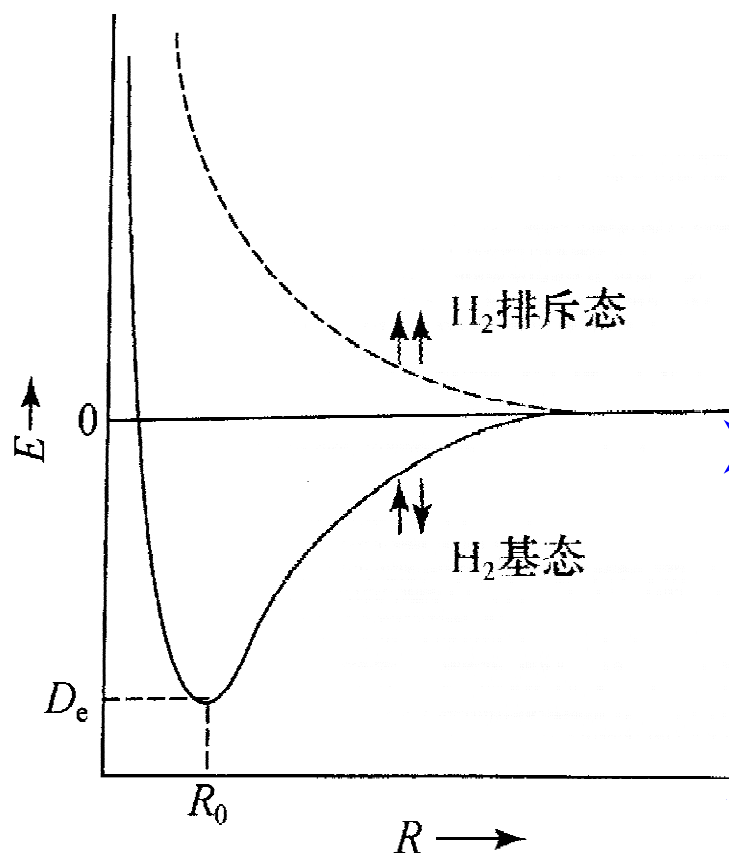
## 2.2.2 价键理论



Linus Pauling  
(1901–1994)  
美国化学家

- Lewis 理论没有真正解释**共价键起源**，第一个尝试解释的是**价键理论**
- 1927年，德国物理学家Walter Heitler 和波兰物理学家Fritz London 发展了一个简单方法求解  $H_2$  的Schrödinger方程
- 1928–1931年，美国化学家Linus Pauling 将此方法用于解释共价键和分子结构
- **价键理论**继承了Lewis理论中**电子配对成键**，又引入了**轨道最大重叠**

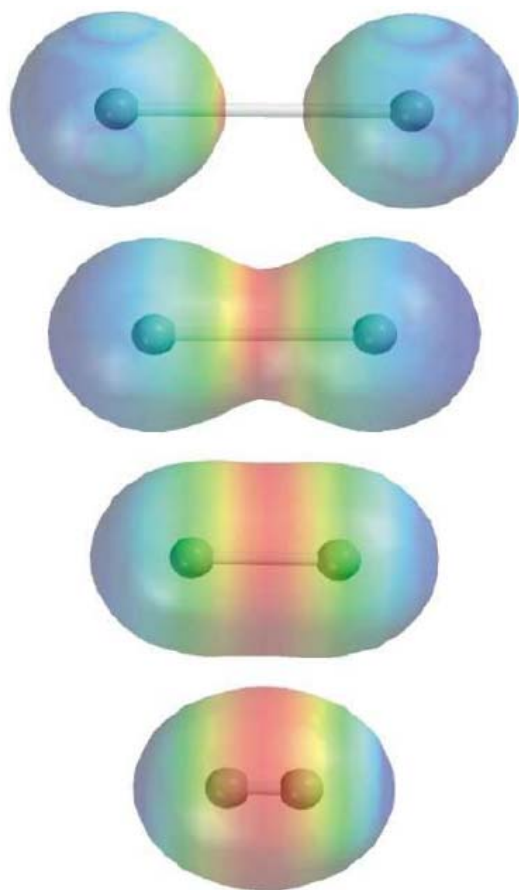
## ✓ 价键理论的基本思想



- 原子形成分子，内层轨道不考虑，仅未充满电子的**外层轨道** (价层) 形成共价键；
- 原子相互接近，原子轨道相互重叠 (波函数叠加)，**共用自旋相反的电子对**成键
- 原子轨道重叠，要满足**最大重叠条件**

**共价键**是原子轨道重叠的结果，重叠越大，共价键越强

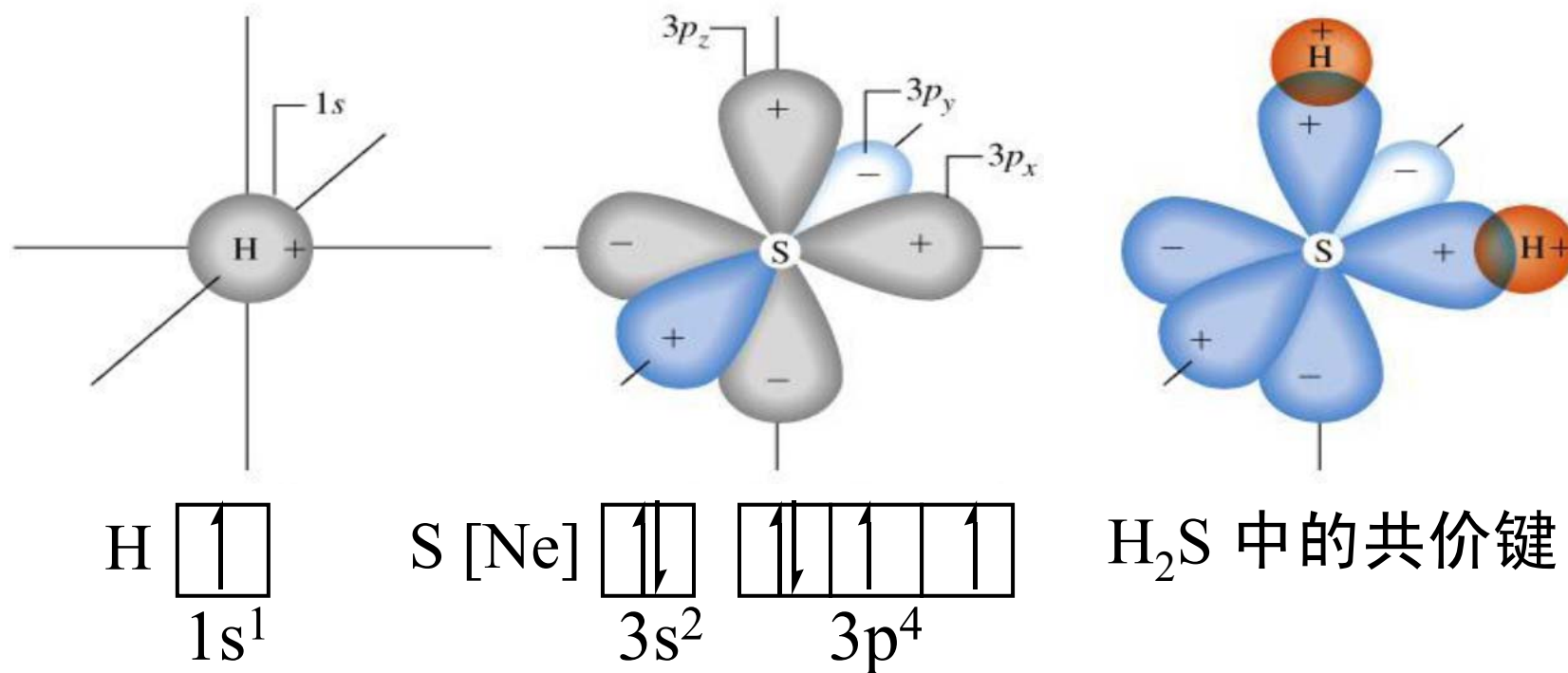




**价键理论**继承 Lewis 共享电子对的概念，但这对**成键电子自旋相反**；而且电子不是静止的，是运动的，在**核间有较大的几率分布**

两个氢原子相互靠近成键时电子云密度的改变

## ✓ 共价键的特点 —— 饱和性和方向性

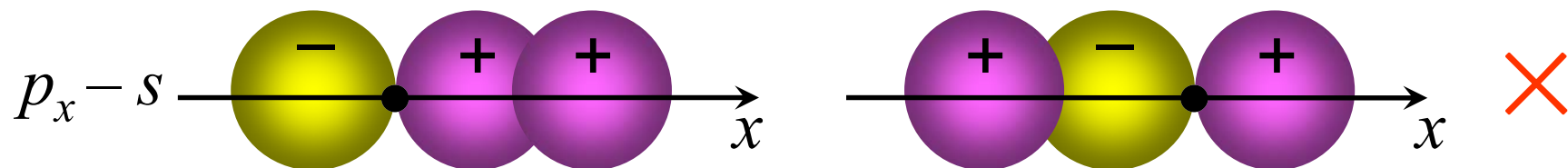


**饱和性：**原子能形成的共价键数，取决于原子中的**未成对电子数**。原子中的未成对电子数是有限的，所以形成共价键的数目也有限，即共价键的饱和性

## 方向性:

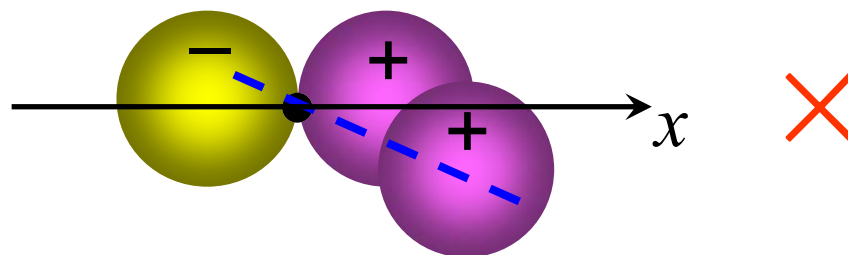
含未充满电子轨道的原子，轨道重叠形成共价键。轨道重叠时要相位相同，最大程度重叠，且不再与第三个轨道结合

除 s 轨道，所有原子轨道在空间都有一定的取向。原子间仅某些方向上相互接近才有较大的有效重叠。即共价键的方向性，决定共价化合物具有特定的几何形状



相位相同 (方向相同)

最大程度重叠  
(沿键轴重叠)

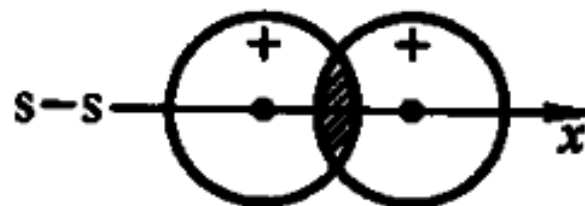


两个原子  
核的连线

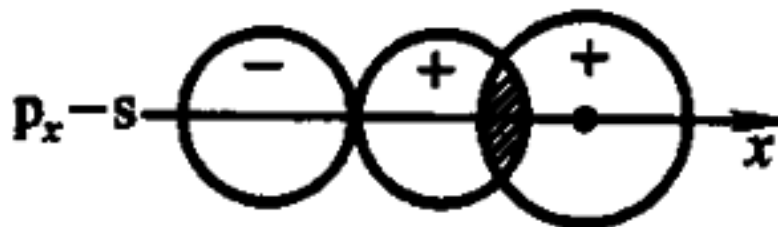
## 共价键的类型—— $\sigma$ 键和 $\pi$ 键

$\sigma$  键：成键时两原子沿键轴方向，以“头碰头”的方式发生轨道重叠，重叠的部分呈圆柱形对称，可绕键轴自由旋转

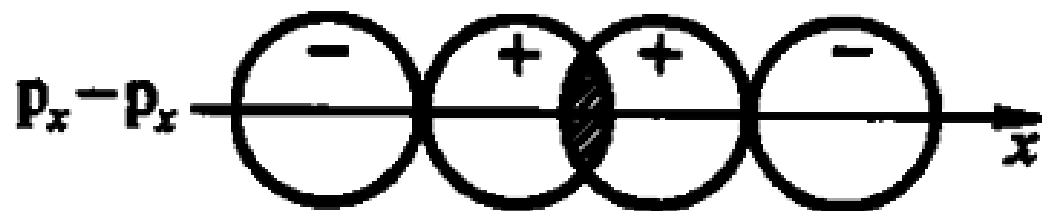
H   H  
1s   1s



H   Cl  
1s   3p



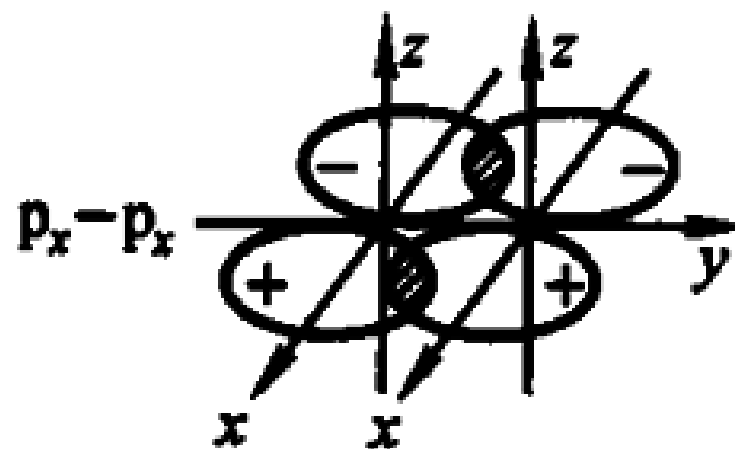
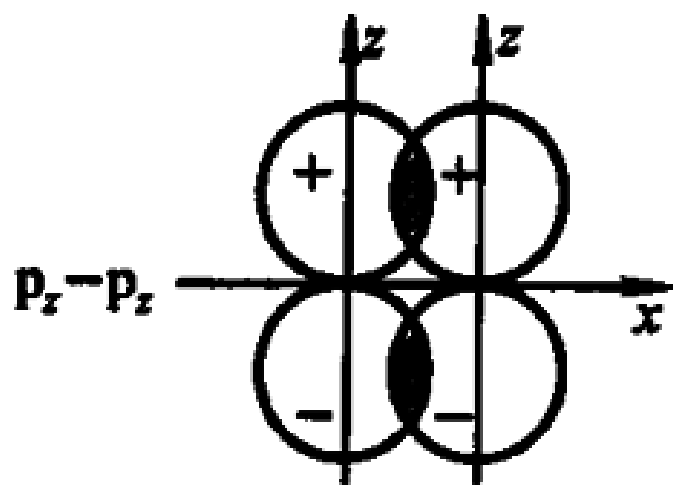
Cl Cl  
3p 3p

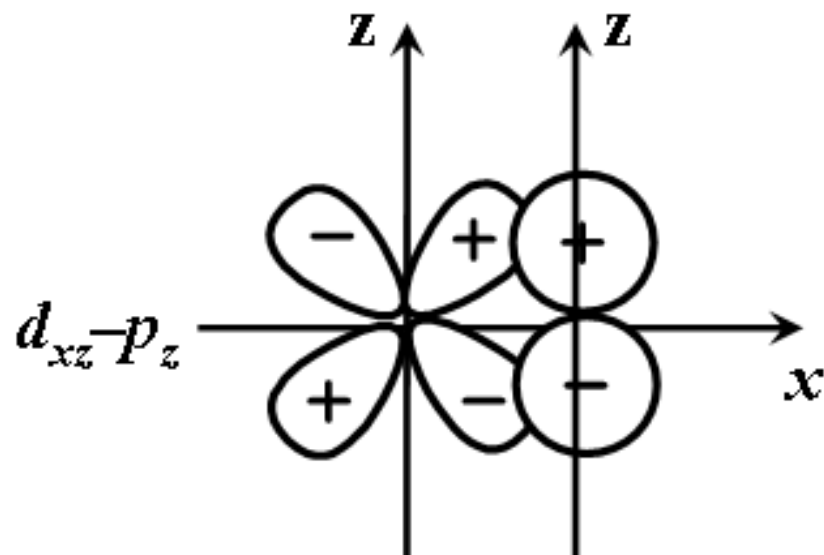


特点:

两核间电子云密度大，结合牢，重叠部分可任意旋转，可单独存在

**$\pi$  键:** 成键时两原子的轨道垂直于键轴而且相互平行, 以“肩并肩”方式重叠, 重叠部分对一个通过键轴、电子云密度为零的平面呈对称分布, 不能绕键轴自由旋转





### 特点:

重叠程度小，电子云密集于键轴的上下方，核对电子的吸引力小，电子流动性大，键易断裂，不能单独存在



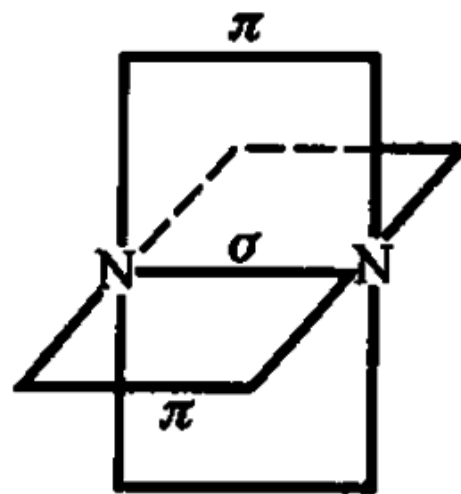
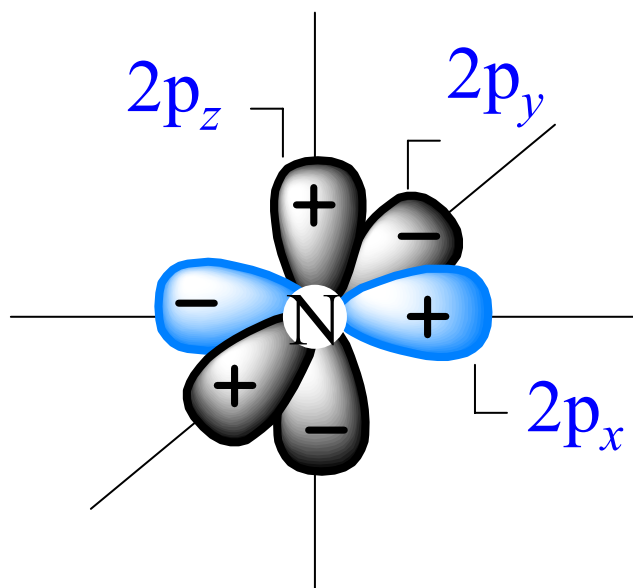
【思考题】如何用价键理论解释  $\text{N}_2$  分子中的两个 N 原子形成三键？

解：  $\text{N} \equiv \text{N}$

$Z = 7$     N     $1s^2 2s^2 2p^3$



$1s^2$      $2s^2$      $2p^3$

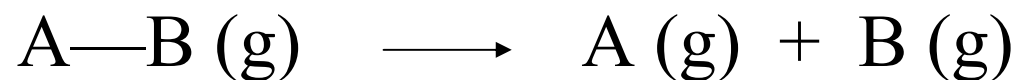


## 共价键的键参数

共价键的键参数，如键能、键长、键角和键矩，决定了共价键的性质

### ✓ (1) 键能 —— 原子轨道重叠释放出的能量

在 100.0 kPa 下、298 K 时，破坏单位物质的量的共价键，使气态 A—B 变为中性气态原子 A 和 B 所需能量，称为 A—B 键的键能，用  $E$  表示，单位  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



对多原子分子：100.0 kPa下、298 K时，单位质量的气态分子分解为中性气态原子时所需总能量的均值



$$E_{\text{总}} = 1648 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad E_{\text{C—H}} = (1648/4) = 412 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### 共价键能

共价键	键能 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C—C	348
C=C	612
C≡C	837

键能大小，可衡量共价键强弱

$$E_{\text{C—C}} < E_{\text{C=C}} < E_{\text{C}\equiv\text{C}}$$

$$2E_{\text{C—C}} > E_{\text{C=C}}$$

$\pi$  键比  $\sigma$  键弱的多

## ✓ (2) 键长和键角

**键长：**分子内两个成键原子核间的平均距离，等于成键原子共价半径之和，与成键电子的  $\chi$ 、成键数目有关

**键角：**分子中相邻两个共价键间的夹角，决定分子的几何构型

## 键长和键角

分子式	键长/pm	键角
H <sub>2</sub> O	95.8	104° 45'
H <sub>2</sub> S	133.6	92° 6'
NH <sub>3</sub>	100.8	107° 18'
PH <sub>3</sub>	141.9	93° 36'
CH <sub>4</sub>	109.1	109° 28'
CO <sub>2</sub>	116.2	180°

正四面体

直线形

### ✓ (3) 共价键的极性和键矩

电负性不同的原子间形成的共价键，有不同的极性。共价键的极性用离子百分数或键矩来衡量

键的离子百分数  $\propto$  成键两原子的  $|\Delta\chi|$  ( $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$ )

$\Delta\chi = 0$ ，相同原子成键，形成非极性共价键

$|\Delta\chi| > 0$ ，极性共价键； $|\Delta\chi|$  越大，共价键极性越强

$|\Delta\chi| \geq 1.7$ ，形成离子键

**键矩  $\mu$**  是衡量化学键极性大小的物理量，等于原子的实际电荷  $q$  与键长  $l$  的乘积，即

$$\mu = q \cdot l$$

键矩是矢量，方向由正到负；值大，共价键极性强

- 分子中各原子的**实际电荷**不可测量；
- 估算原子实际电荷的方法是测分子的**键矩**，由**键矩**和**键长**估算**实际电荷**
- 上述方法是粗略估算原子的**实际电荷**，现代化学通过量化计算得到其准确值

## ❑ 价键理论存在的问题

- 价键理论构建了共价键的基本框架：形成键的过程、键的类型、性质、参数等
- 但除能解释少数简单的双原子分子外，与大多数化合物的成键情况都不符：不仅共价键的数目不符合，且无法解释多原子分子的空间结构



$\text{CH}_4$ : 只有两个未成对电子，却形成 4 个共价键

$\text{C } 2s^2 2p^2$

$\text{BF}_3$ : 只有一个未成对电子，却形成 3 个共价键

$\text{B } 2s^2 2p^1$

$\text{H}_2\text{O}$ : 虽然未成对电子与形成的共价键数目符合，

$\text{O } 2s^2 2p^4$  但键角不是  $90^\circ$

## 2.2.3 杂化轨道理论

### 1. 杂化轨道概念和理论要点

为了解释分子的空间结构，Pauling 在价键理论基础上，从电子具有波动性、波可叠加的量子力学观点出发，提出杂化轨道理论，发展了价键理论

杂化轨道理论仍然接受价键理论的基本概念，即：

充满电子的内层轨道无贡献，不予考虑；

仅未充满电子的外层 (价层) 轨道形成共价键

## ✓ 杂化轨道的概念

形成分子的过程中，同一原子中几个类型不同、能量相近的原子价层轨道 ( $s, p, d, \dots$ ) 的波函数可相互叠加，相互“混杂”，重新线性组合形成一组数目不变、能量相等、成分相同的新原子轨道，叫**杂化轨道**，这一过程称**轨道杂化**

## ✓ 杂化理论的要点:

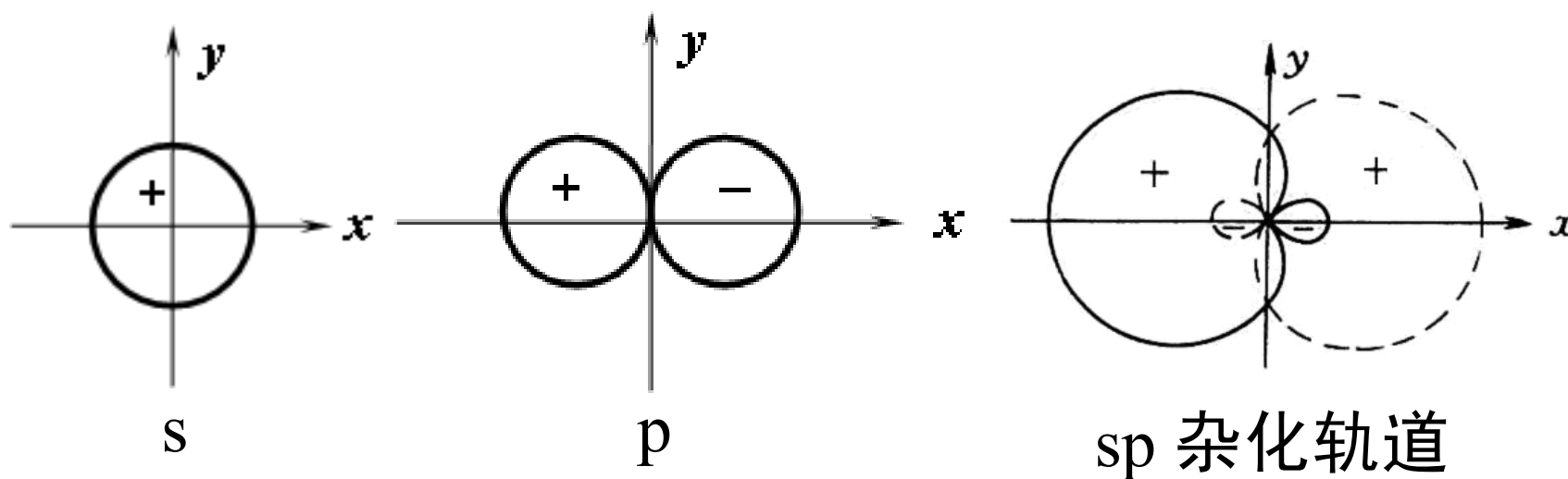
原来的价层轨道重新线性组合形成新的原子轨道  
新的原子轨道按价键理论的规则形成共价键

## ✓ 杂化轨道的特点:

- a. 轨道杂化前后数目不变，轨道的能量总和相同
- b. 形成的各个杂化轨道能量相同、性质相同，是简并轨道

c. 形成的杂化轨道的空间分布发生改变，以**最大距离均匀分布**在原子核周围，能级改变

d. 新形成的杂化轨道与其他原子只形成  $\sigma$  共价键

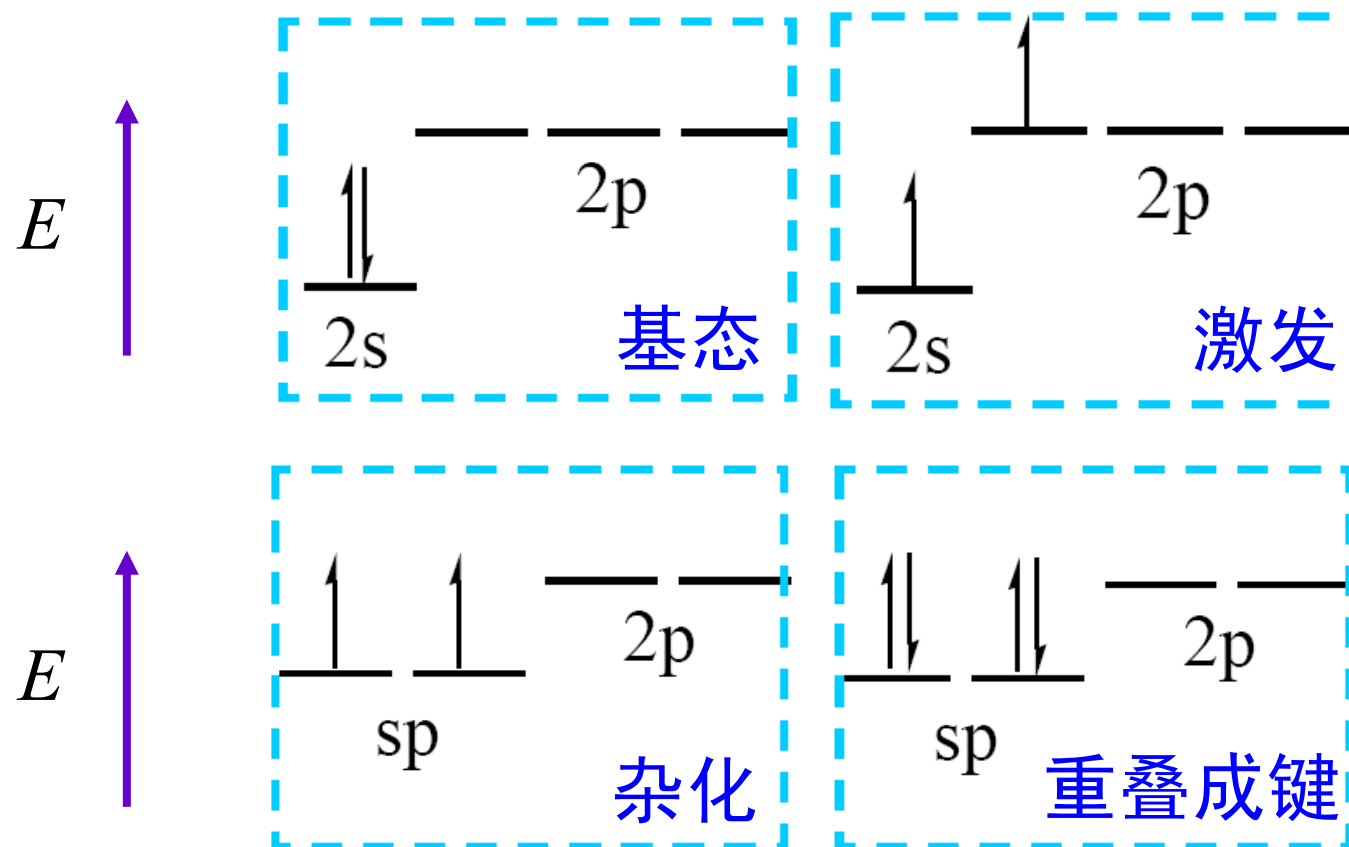
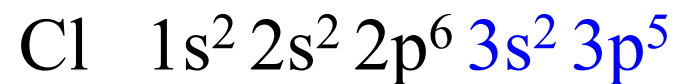
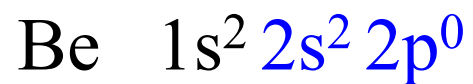


杂化是为增加成键能力，有利于降低能量形成稳定分子

## 2. 杂化轨道的类型

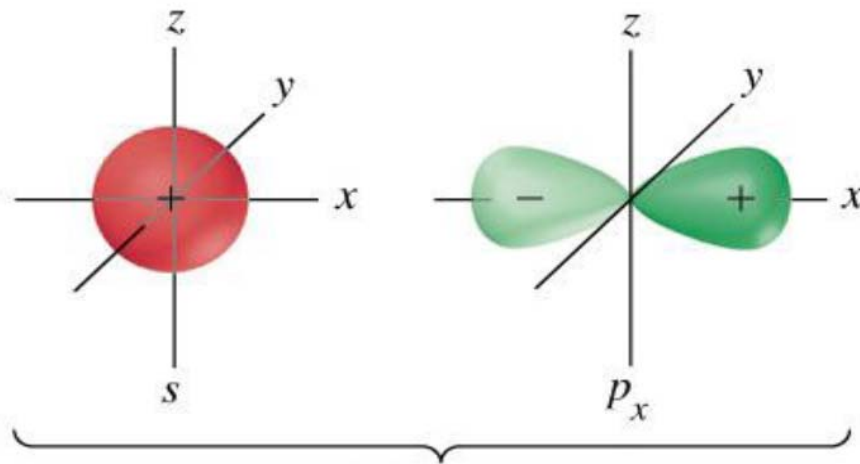
### ✓ sp 杂化

1 个  $ns$  轨道和 1 个  $np$  轨道组合，形成 2 个等同的  $sp$  杂化轨道。每个  $sp$  杂化轨道中含有  $1/2$  个  $s$  成分和  $1/2$  个  $p$  成分。2 个  $sp$  杂化轨道间的夹角是  $180^\circ$ ，即分子具有直线形的构型

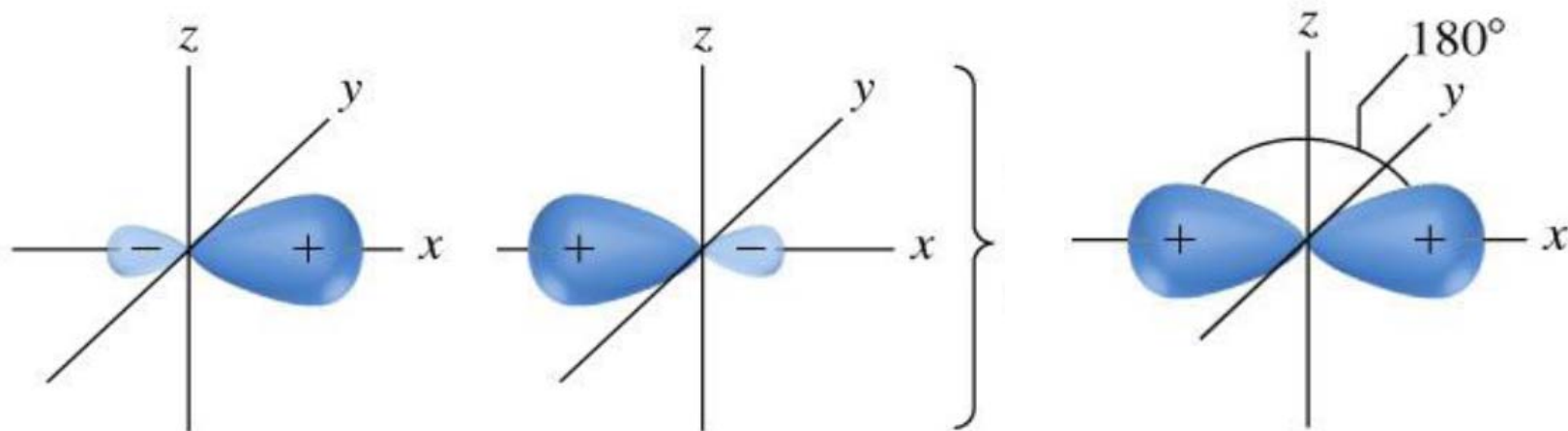


**Be 的 sp 杂化轨道和 BeCl<sub>2</sub> 的形成**

## BeCl<sub>2</sub>中 Be 的 sp 杂化轨道



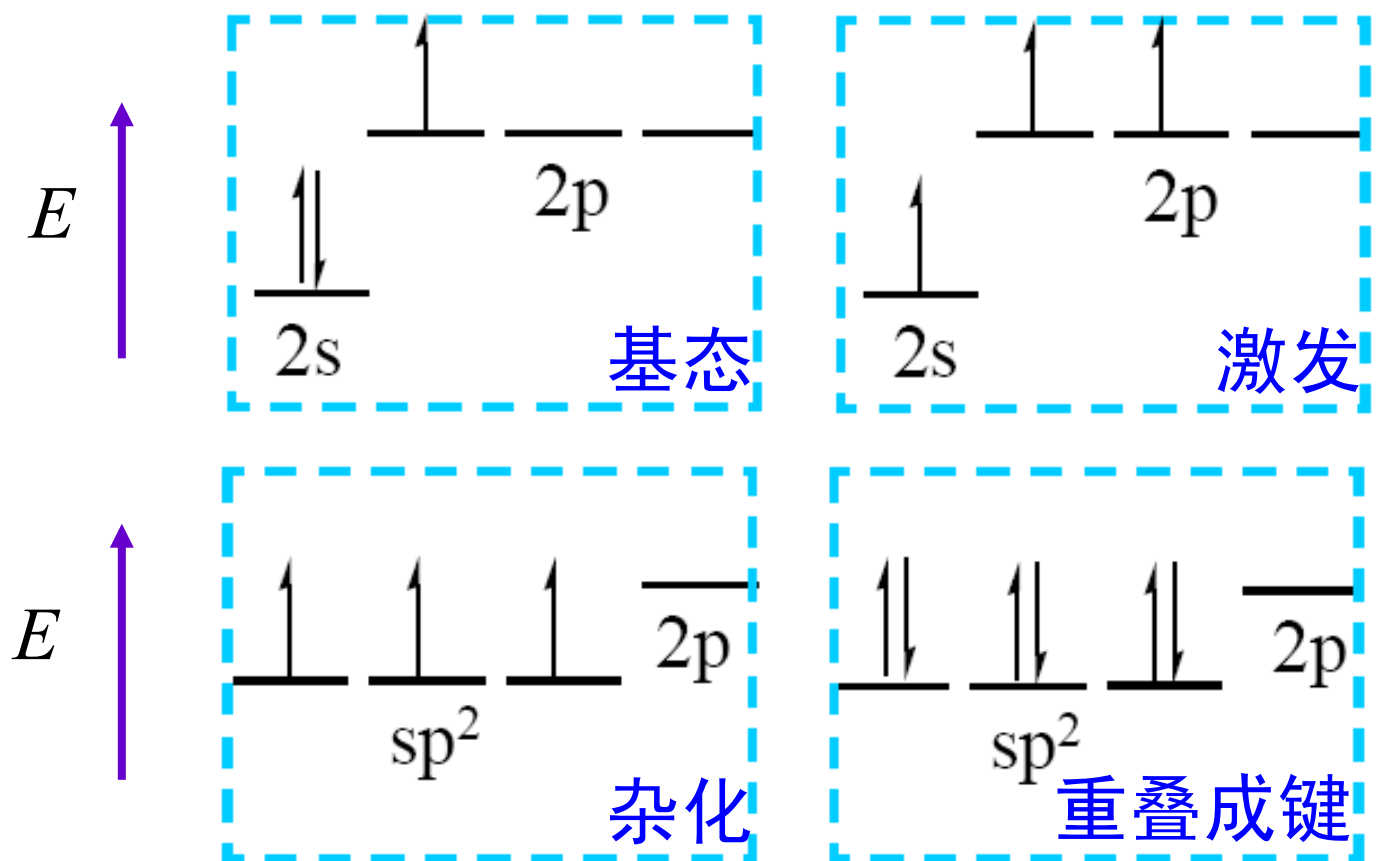
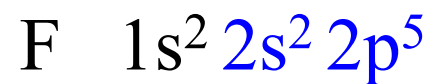
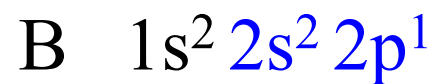
合并形成 2 个 sp 杂化轨道





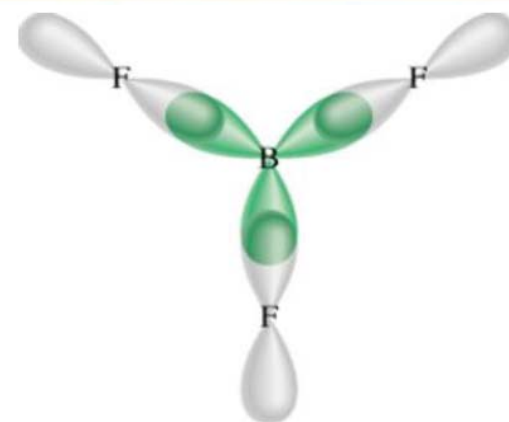
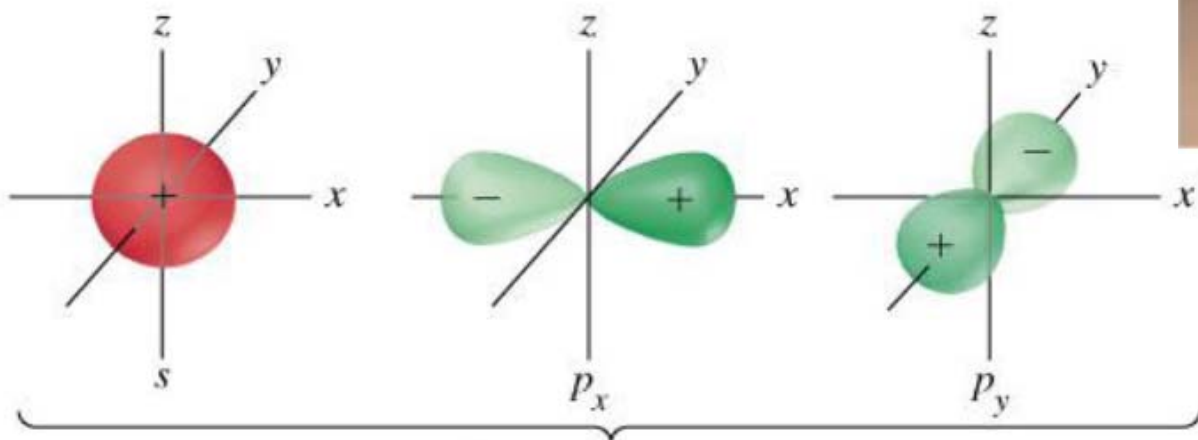
## ✓ $sp^2$ 杂化

1 个  $ns$  轨道和 2 个  $np$  轨道组合形成 3 个等同的  $sp^2$  杂化轨道，每个  $sp^2$  杂化轨道含有  $1/3$  个  $s$  轨道和  $2/3$  个  $p$  轨道的成分。3 个  $sp^2$  杂化轨道间的夹角为  $120^\circ$ ，呈平面三角形结构

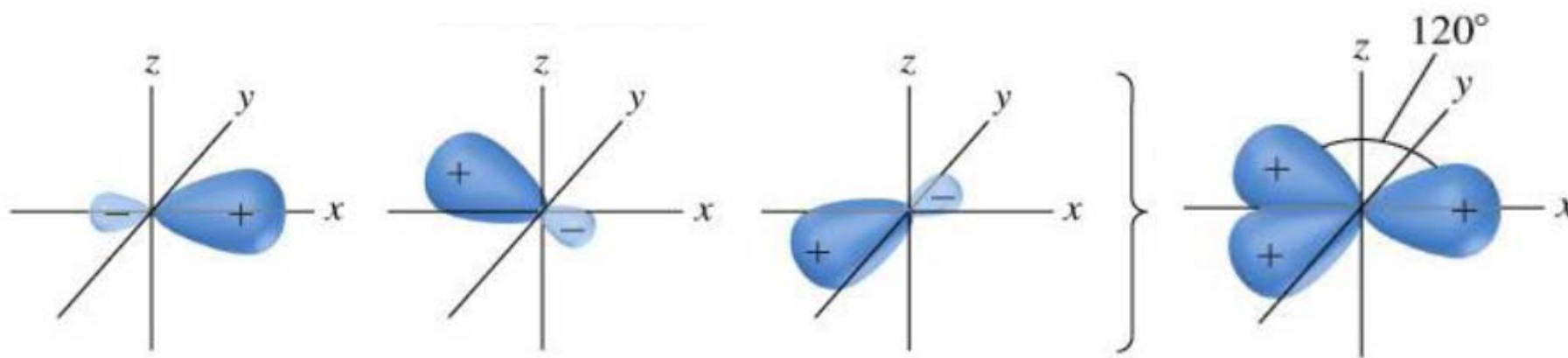


**B 的  $sp^2$  杂化轨道和  $\text{BF}_3$  的形成**

## BF<sub>3</sub>中 B 的 sp<sup>2</sup> 杂化轨道

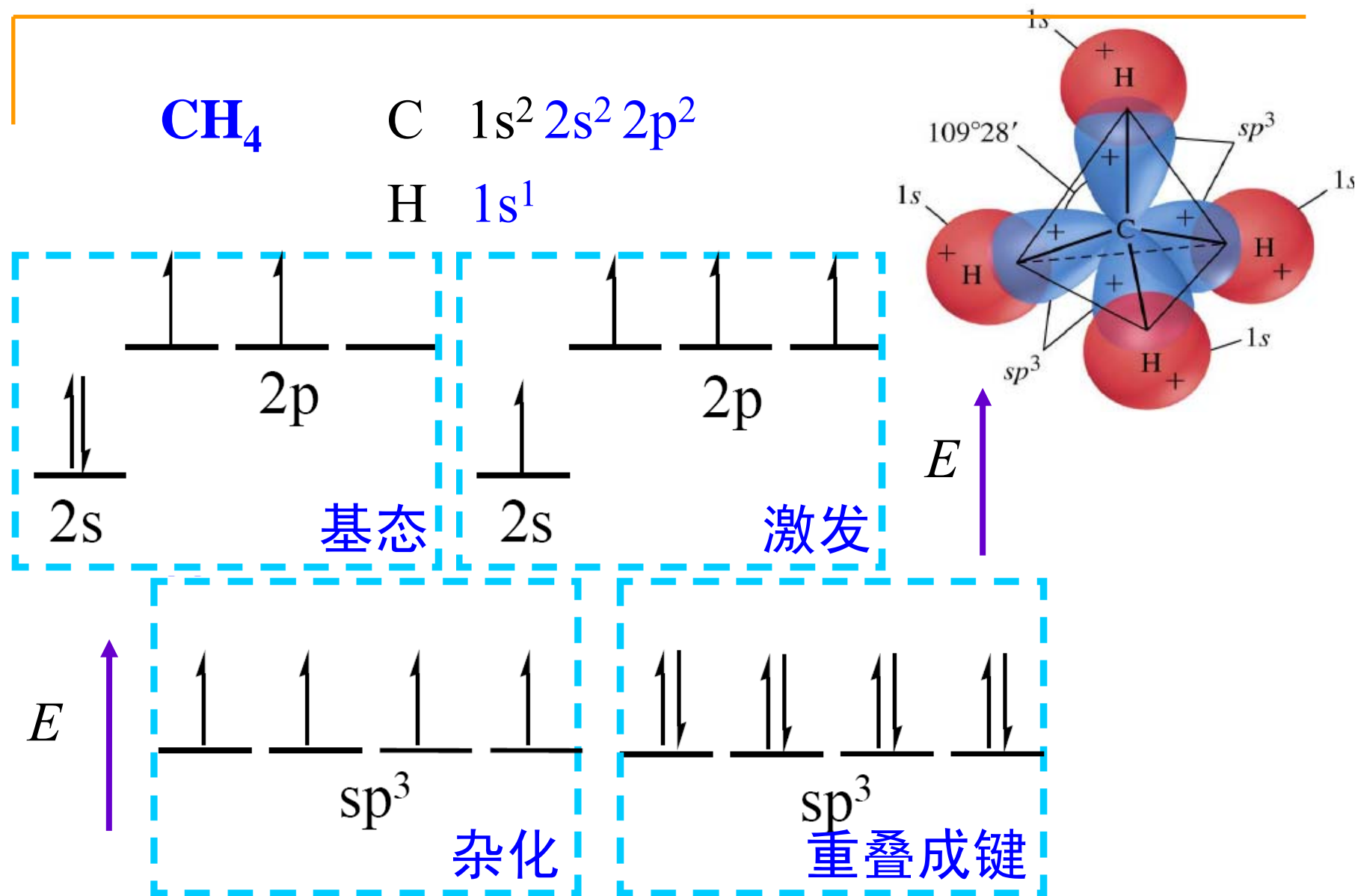


合并形成 3 个 sp<sup>2</sup> 杂化轨道



## ✓ $sp^3$ 杂化

1 个  $ns$  轨道和 3 个  $np$  轨道组合生成 4 个等同的  $sp^3$  杂化轨道，每个  $sp^3$  杂化轨道含有  $1/4$  个  $s$  轨道和  $3/4$  个  $p$  轨道的成分。4 个  $sp^3$  杂化轨道间的夹角是  $109.5^\circ$ ，呈四面体空间结构



**C 的  $sp^3$  杂化轨道和  $\text{CH}_4$  的形成**

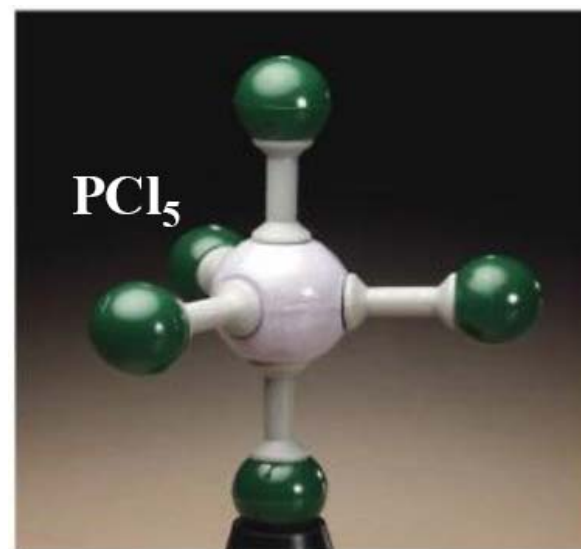
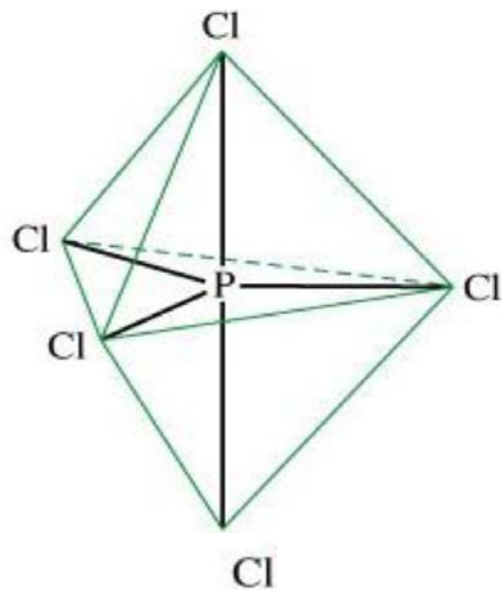
## ✓ $sp^3d$ , $sp^3d^2$ 杂化

第三周期元素的原子由于 d 轨道能参与成键，所以还能形成由 s 轨道、p 轨道和 d 轨道组合的  $sp^3d$ 、 $sp^3d^2$  等杂化轨道

$PCl_5$  分子中，3 个  $sp^3d$  杂化轨道互成  $120^\circ$ ，位于一个平面上，另 2 个  $sp^3d$  杂化轨道垂直于这个平面，所以该分子的空间构型为三角双锥形

P [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>

Cl [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>

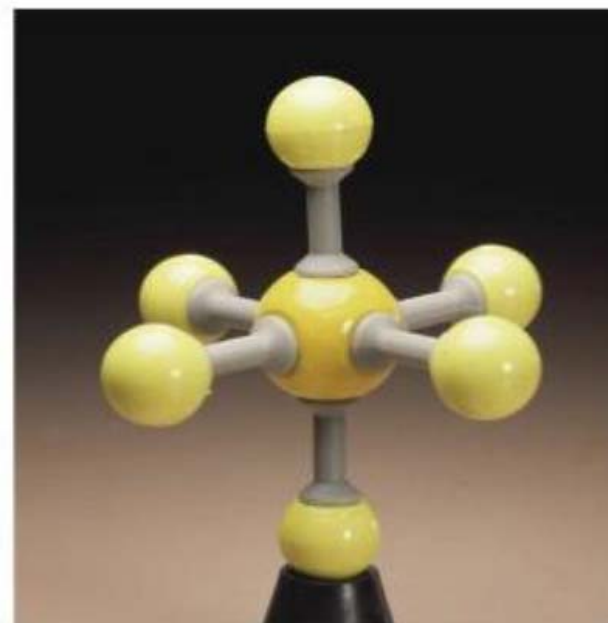
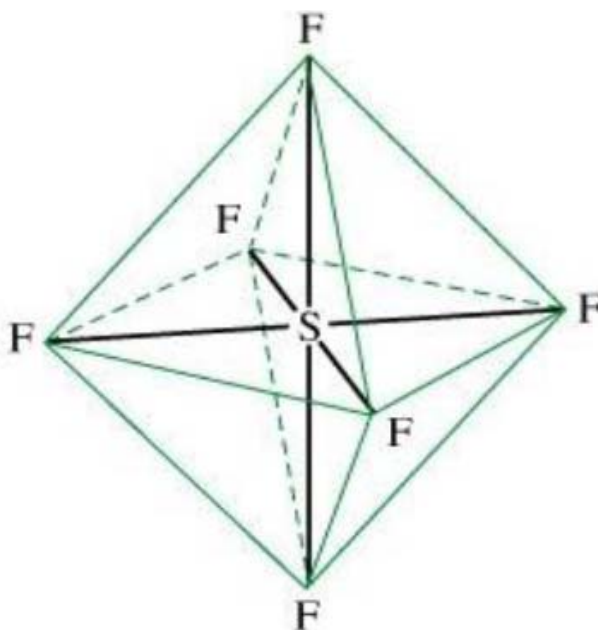
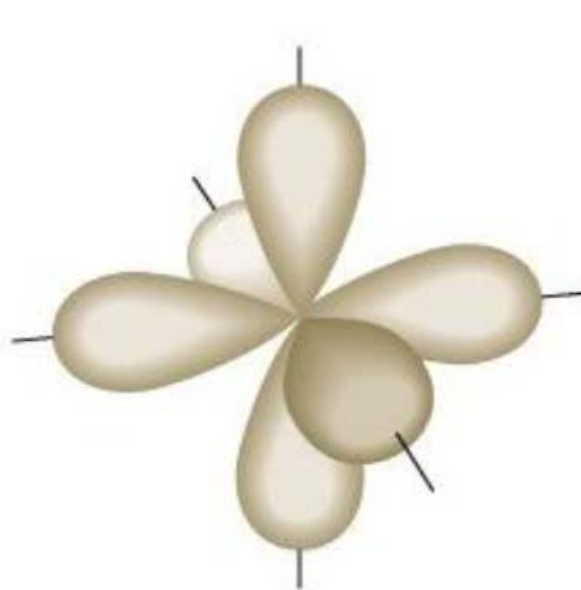


**PCl<sub>5</sub> 中 P 的 sp<sup>3</sup>d 杂化轨道**

SF<sub>6</sub> 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 2 个垂直于平面，所以该分子的空间构型为正八面体

S [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>

F [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>



SF<sub>6</sub> 中 S 的 sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> 杂化轨道



## ✓ 不等性杂化

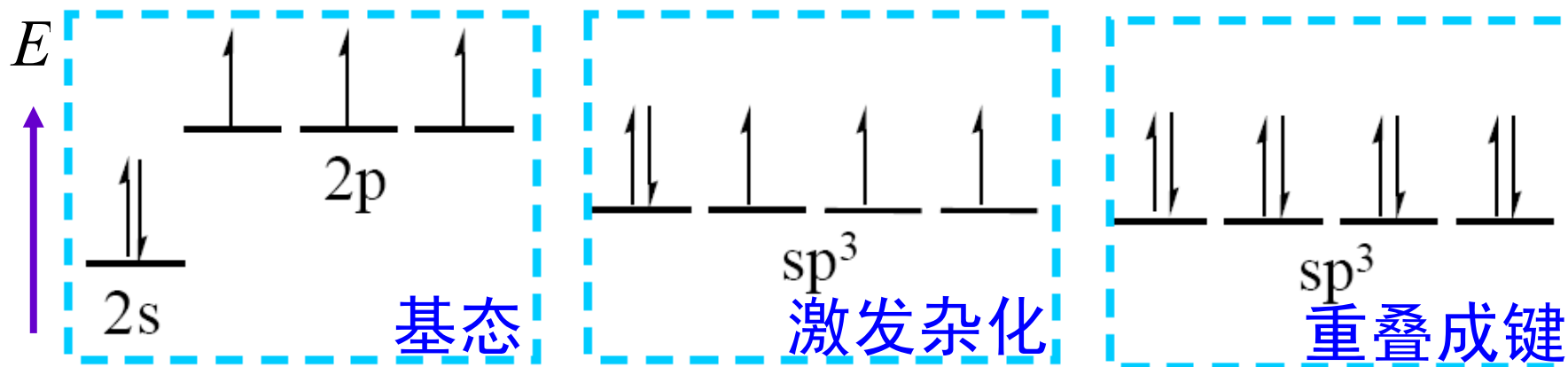
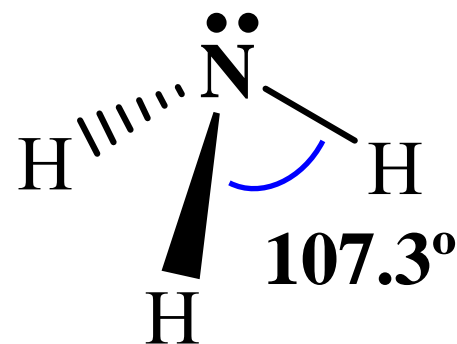
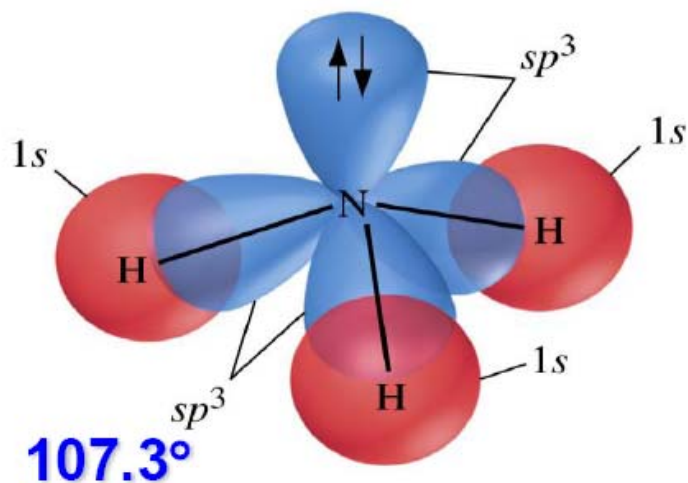
$sp$ 、 $sp^2$  和  $sp^3$  等杂化，形成的杂化轨道能量相等、成分相同，称等性杂化

若杂化后形成不完全等同的杂化轨道，这种杂化就称为不等性杂化，如  $H_2O$  和  $NH_3$

# NH<sub>3</sub>中 N 的 sp<sup>3</sup> 杂化

N 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>    H 1s<sup>1</sup>

C 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>

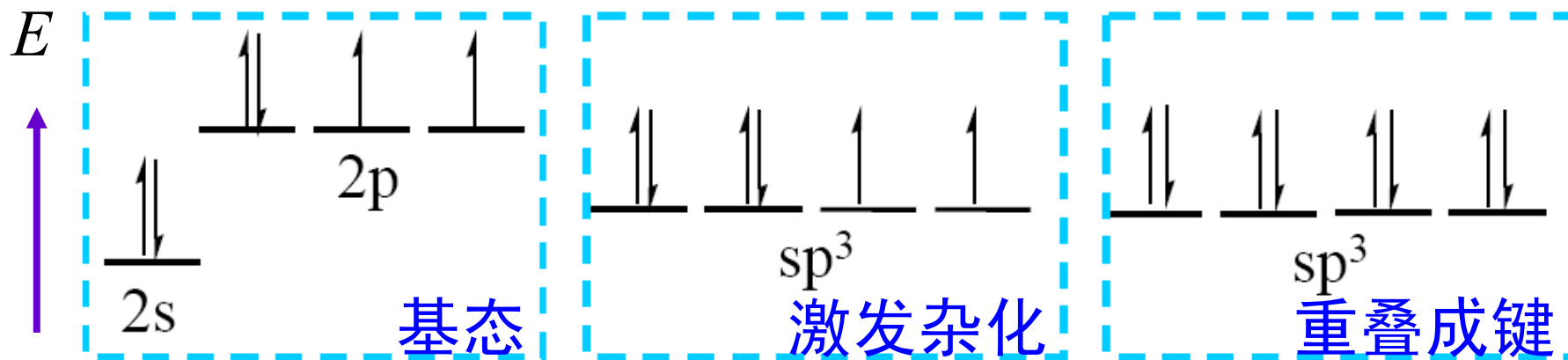
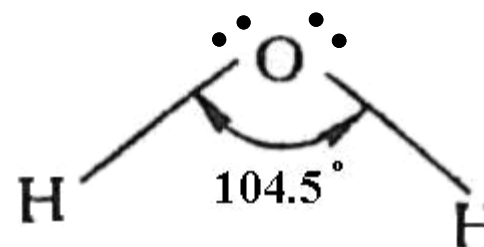
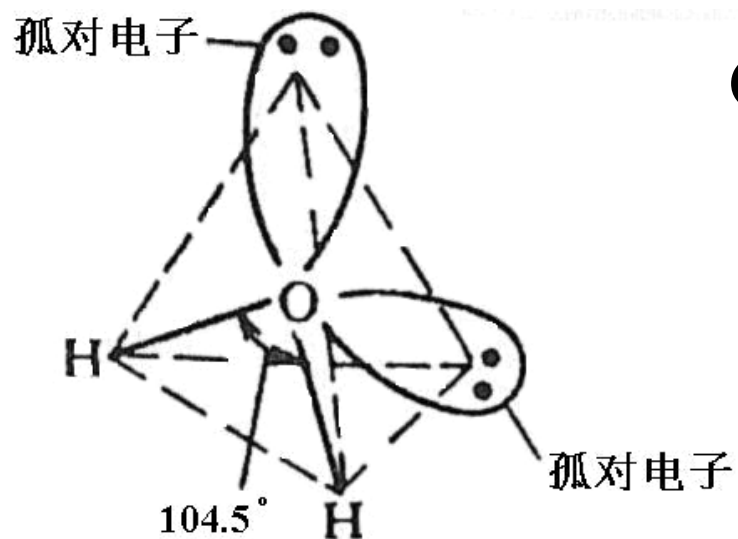


# H<sub>2</sub>O 中 O 的 sp<sup>3</sup> 杂化

O 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

H 1s<sup>1</sup>

C 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>



## □ 常见的杂化轨道与分子构型

杂化轨道	几何构型	实例
$sp$	直线	$\text{BeCl}_2$ $\text{CO}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2$
$sp^2$	正三角形	$\text{BF}_3$ $\text{SO}_3$ $\text{C}_2\text{H}_4$
	角形 (V 形)	$\text{SO}_2$ $\text{NO}_2$
$sp^3$	正四面体	$\text{CH}_4$ $\text{C}_2\text{H}_6$ $\text{NH}_4^+$ $\text{SO}_4^{2-}$
	三角锥	$\text{NH}_3$ $\text{SO}_3^{2-}$
	角形 (V 形)	$\text{H}_2\text{O}$

杂化轨道

几何构型

实例

$sp^3d$

三角双锥

$PCl_5$

变形四面体

$SF_4$

T 型

$IF_3$

直线

$XeF_2$

$sp^3d^2$

正八面体

$SF_6$     $PF_6$

四方锥

$IF_5$

平面四方形

$XeF_4$

## □ 为什么要杂化？



古希腊神话半人马 (Centaur)  
可看作杂化轨道的经典隐喻

### 杂化轨道的量子力学基础：

根据量子力学原理，中心原子的所有轨道重新线性组合，**不影响原子的能量**，但是其中部分价轨道能量下降，可**形成更稳定的分子**。

因此，杂化轨道的基础是**能量最低原理**

## □ 杂化轨道理论存在的问题

非常好地解释了许多分子的成键情况和多原子分子的空间构型。但**存在些问题**：

- (1) 这个理论基本上是一个**后验理论**，即需要预先知道分子的形状才能进行解释
- (2) 一个分子究竟采取何种类型的杂化轨道，不少情况下**难以预言**
- (3) 对于组成复杂的配合物以及  $AB_n$  型多原子无机分子的结构确定都比较麻烦

## 2.2.4 价层电子对互斥理论 (VSEPR 理论)

### Valence Shell Electron Pair Repulsion



Ronald J. Gillespie  
英裔加拿大化学家  
McMaster University

1940 年代，美国化学家 Sidgwick 和 Powell 提出 **VSEPR**，解释分子形状

1960 年代，美国化学家 Nyholm 和 Gillespie 发展了 **VSEPR**，使之成为今天通用的形式

VSEPR 的**核心思想**：原子周围的电子对 (**成键电子对和孤对电子**) 相互排斥，采取最大远离的空间几何排布



# 分子形状取决于中心原子外围的总电子对数

## 电子对数与分子构型的关系

价电子对数

2

3

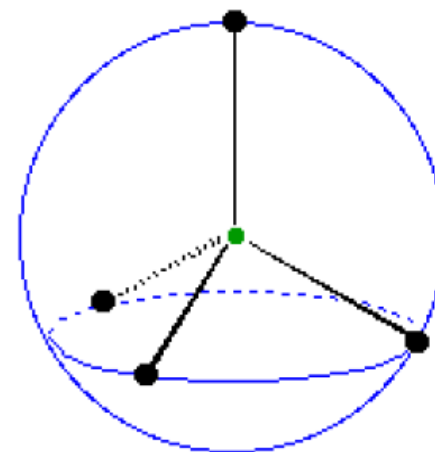
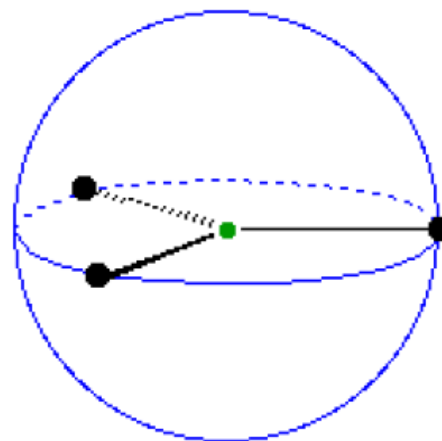
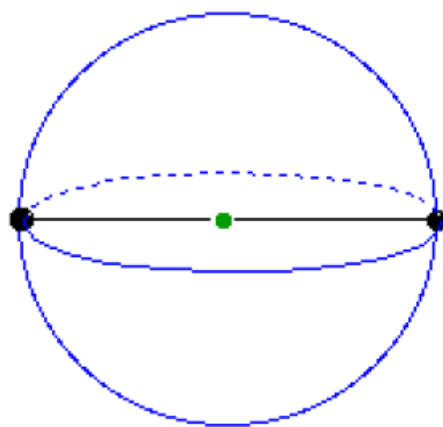
4

直线形

三角形

正四面体

分子构型



## 电子对数与分子构型的关系

价电子对数

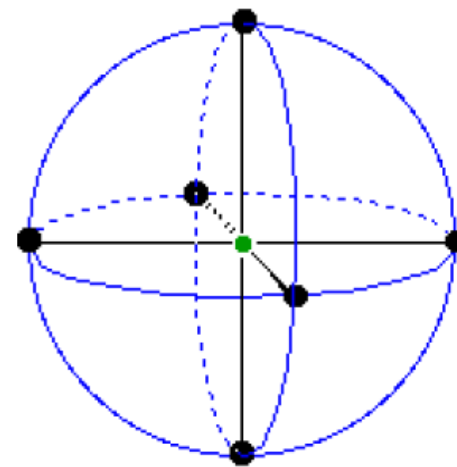
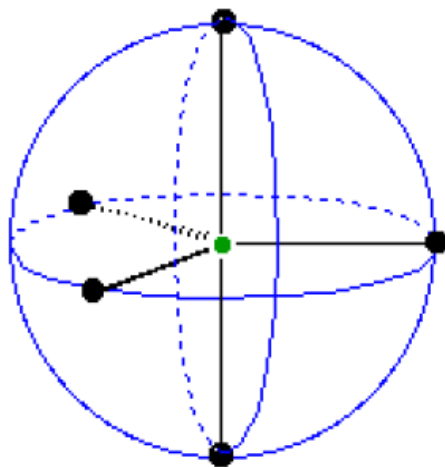
5

6

三角双锥

正八面体

分子构型



## ✓ 中心原子 A 价层电子对数目的确定

$$\text{价层电子对数目} = (\text{中心原子 A 的价层电子数} + \text{配位原子 B 提供的共用电子数})/2$$

### 注意:

- (1) 当氧族元素 O, S 等作为配位原子, 认为它们从中心原子接受两个电子成键, 自身不提供电子, 不计算其提供的电子
- (2) 多原子构成的离子计算价层电子数, 应加上 (负离子) 或减去 (正离子) 与离子相应的电子数

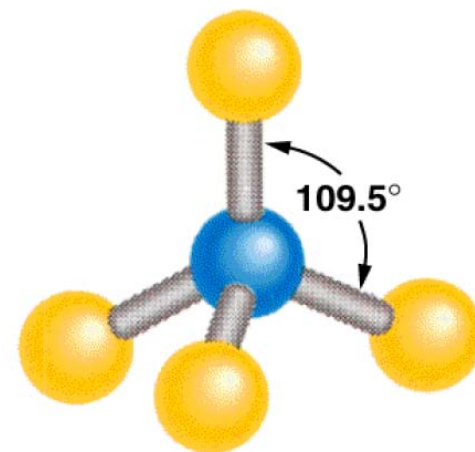
**【例题1】** 判断  $\text{CH}_4$  分子的空间构型

解：中心原子 C

C 的价层电子数 = 4

H 提供的共用电子数 = 4

价层电子对数 =  $(4 + 4) / 2 = 4$



**$\text{CH}_4$  结构为正四面体**

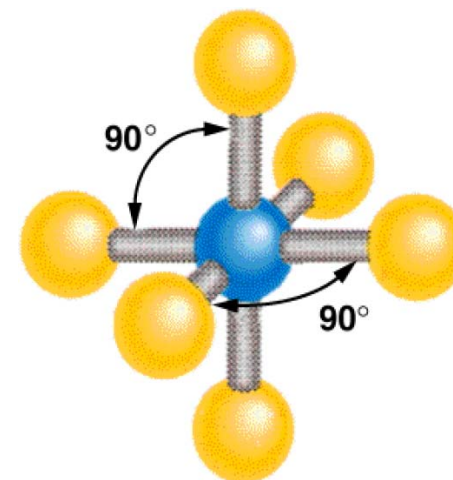
**【例题2】** 判断  $\text{SF}_6$  分子的空间构型

解：中心原子 S

S 的价层电子数 = 6

F 提供的共用电子数 = 6

价层电子对数 =  $(6 + 6) / 2 = 6$



**$\text{SF}_6$  结构为正八面体**

【例题3】判断  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  分子的空间构型

解：中心原子 N

N 的价层电子数 = 5

H 提供的共用电子数 = 4

价层电子对数 =  $(5 + 4 - 1) / 2 = 4$

中心原子 S

S 的价层电子数 = 6

O 提供的共用电子数 = 0

价层电子对数 =  $(6 + 0 + 2) / 2 = 4$

$\therefore \text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  分子结构都为正四面体

---

(3) 如果价电子层中含有孤对电子，则每个孤对电子可占据相当于一个单键电子对的位置

孤对电子的存在影响分子基本构型中的键角而使分子变形：由于孤对电子只受中心原子核吸引，电子云偏向中心原子一侧，对邻近的成键电子有较强的排斥作用，使邻近键角变小

电子对之间排斥作用的顺序是：

孤对电子 – 孤对电子

> 孤对电子 – 成键电子对

> 成键电子对 – 成键电子对

---

### 【例题4】判断 $\text{SO}_2$ 分子的空间构型

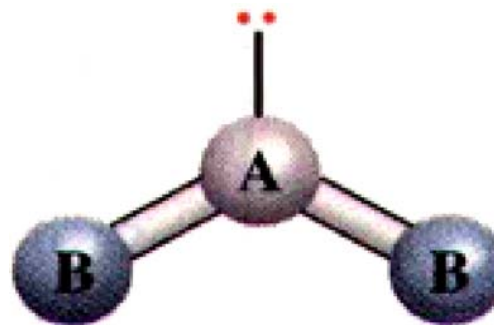
解：中心原子 S 的价层电子数 = 6

O 提供的共用电子数 = 0

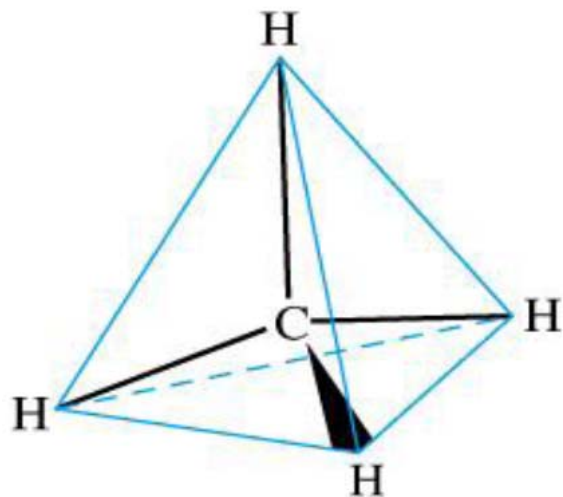
价层电子对数 =  $(6 + 0) / 2 = 3$

由于配位数为2，三对价层电子对中有一对是孤对电子

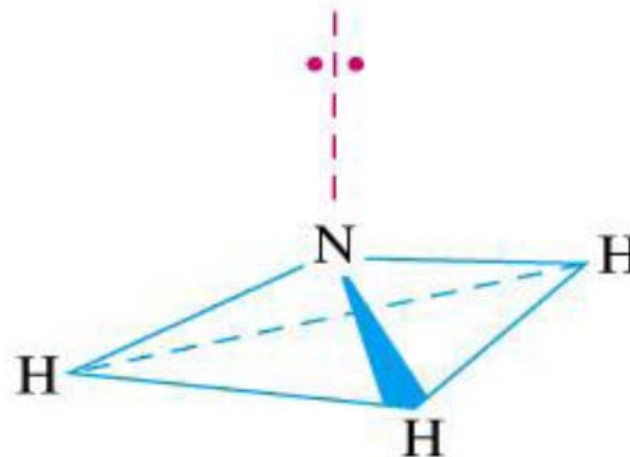
$\therefore \text{SO}_2$  分子结构为 V 形



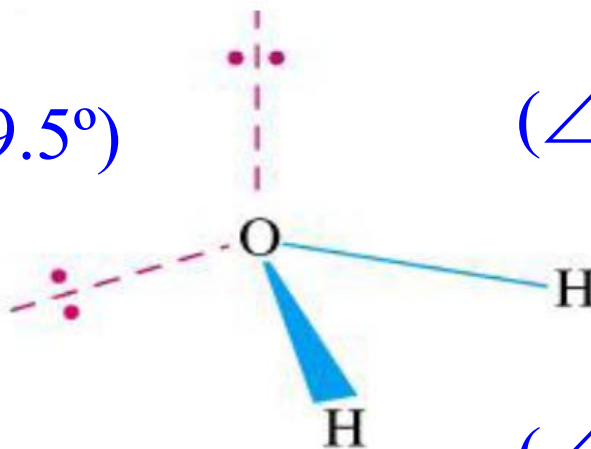
## CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O 分子的空间构型



正四面体  
( $\angle \text{HCH}$  键角  $109.5^\circ$ )



三角锥形  
( $\angle \text{HNH}$  键角  $107.3^\circ$ )



V 形  
( $\angle \text{HOH}$  键角  $104.5^\circ$ )



### 【例题5】判断 $\text{ClF}_3$ 分子的空间构型

解：Cl 的价层电子数 = 7

F 提供的共用电子数 = 3

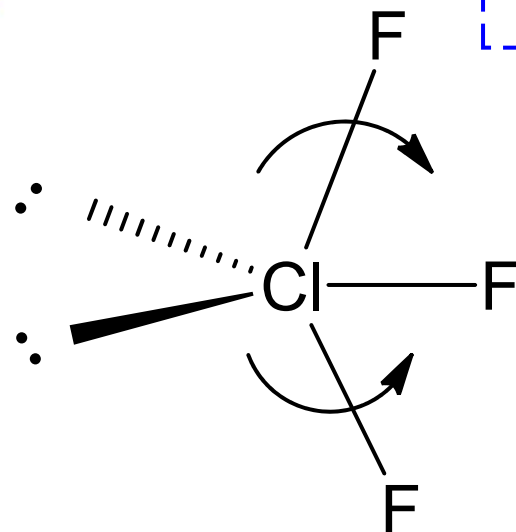
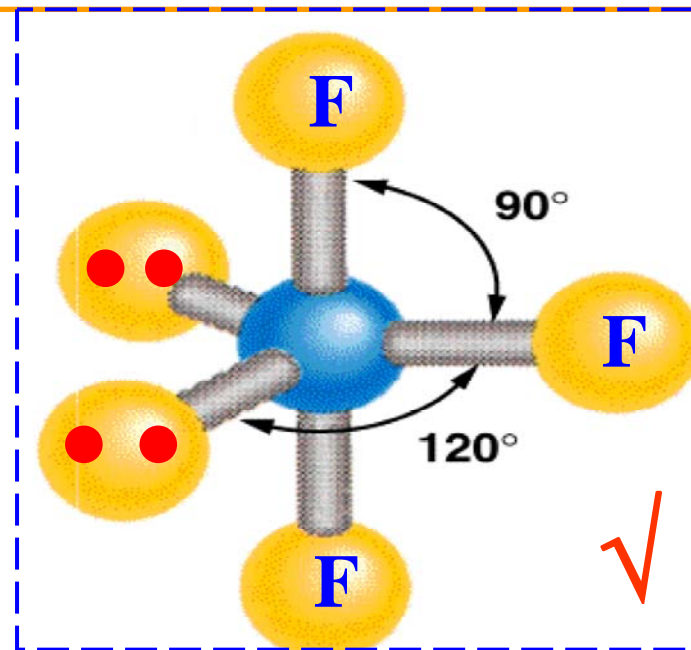
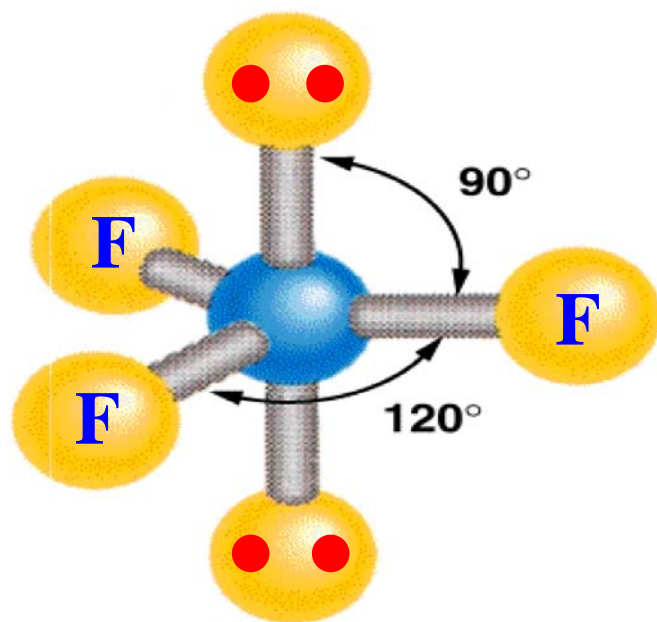
价层电子对数 =  $(3 + 7) / 2 = 5$

$\text{ClF}_3$  的 5 对价层电子中有 2 对是孤对电子

根据 VSEPR 理论：

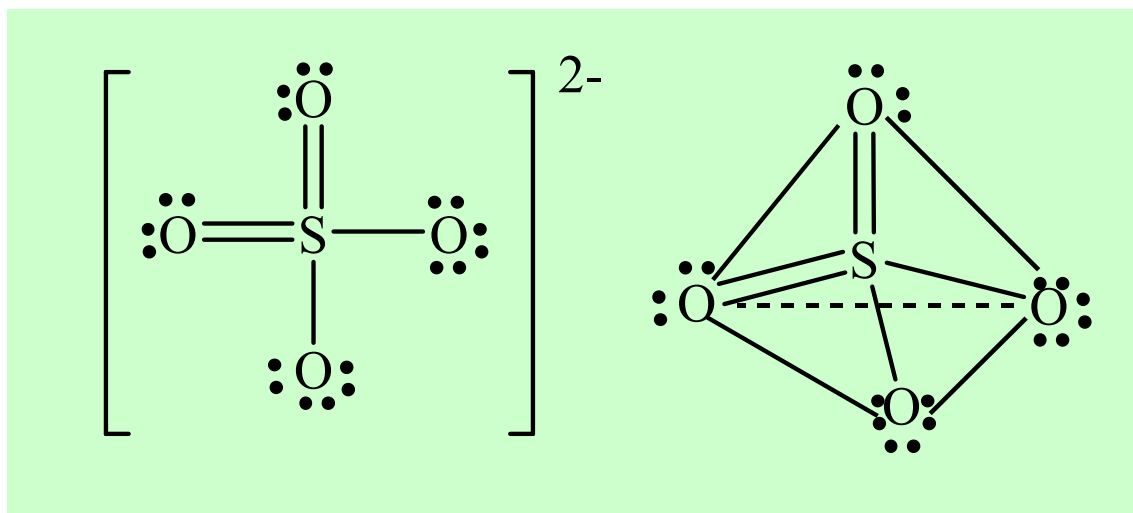
a. 孤对电子间不能形成  $90^\circ$  角

b. 孤对电子和成键电子间的  $90^\circ$  角要尽可能少



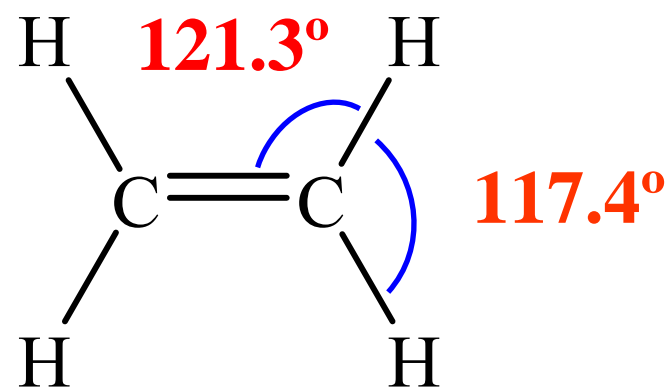
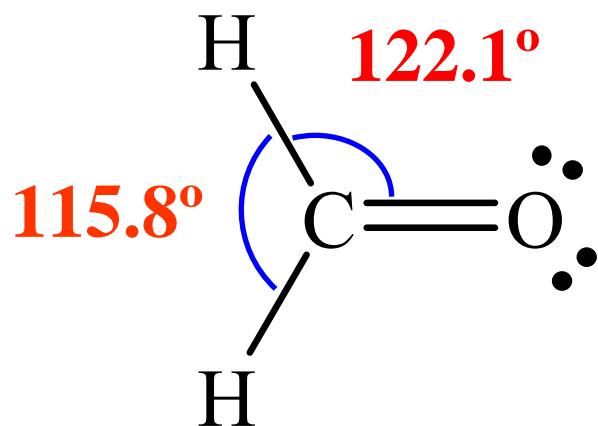
$\therefore \text{ClF}_3$  其结构为 T 型 (变形)

(4) 当中心原子 A 和配位原子 B 间通过 2 对或 3 对电子 (即双键或叁键) 结合成  $AB_n$  分子时, VSEPR 法仍适用, 可将双键或叁键当一个电子对来对待



例如,  $AB_4$  型的  $SO_4^{2-}$  离子, 把中心 S 原子周围看成有 4 对电子, 则可推测离子呈四面体形

双键和叁键存在时，因分子中的多重键部分电子密度高，排斥作用更强，使相应的键角有所增加



## □ VSEPR 法的使用方法

写出中心原子的价层电子结构式



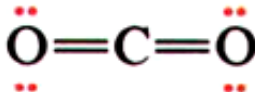
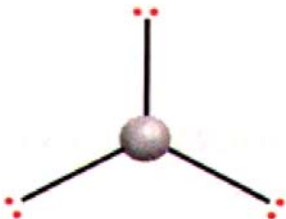
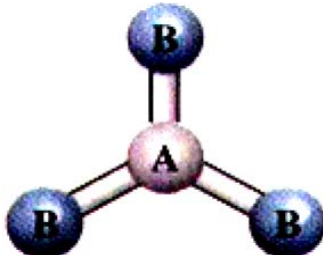
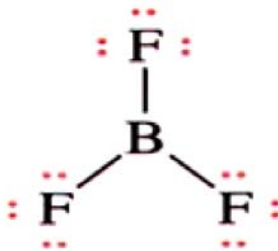
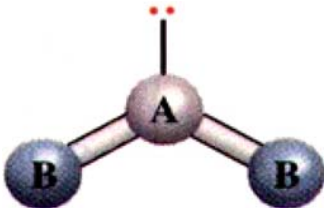
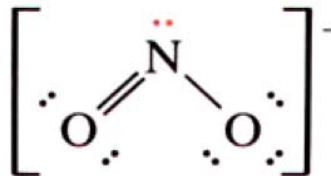
计算成键电子和孤对电子数目

确定电子对几何构型

确定分子构型

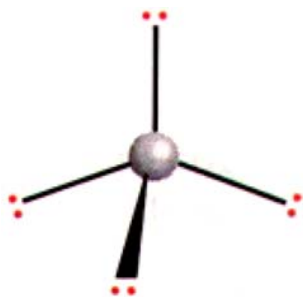
双键或叁键当作一个电子对使用

## AB<sub>n</sub> 型分子 (或离子) 的空间构型

价层电 子对数	电子对 排列方式	分子 类型	孤对电 子数目	分子 构型	实例
2		AB <sub>2</sub>	0		
3		AB <sub>3</sub>	0		
		AB <sub>2</sub>	1		

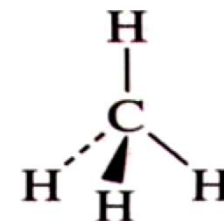
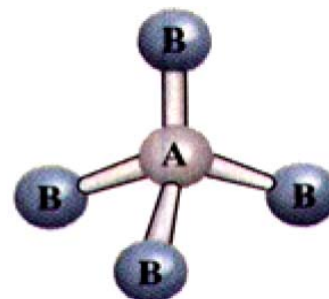
价层电 子对数	电子对 排列方式	分子 类型	孤对电 子数目	分子 构型	实例
------------	-------------	----------	------------	----------	----

4



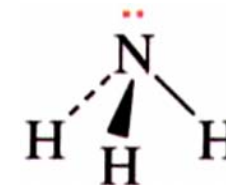
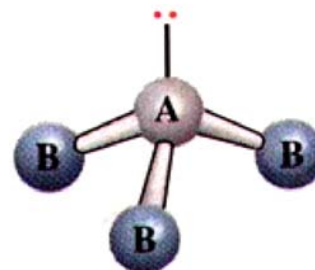
$AB_4$

0



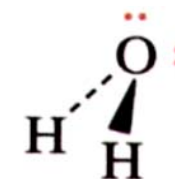
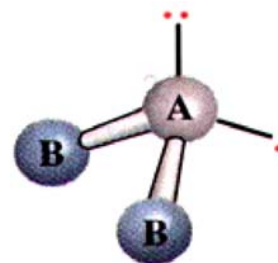
$AB_3$

1



$AB_2$

2



价层电  
子对数

电子对  
排列方式

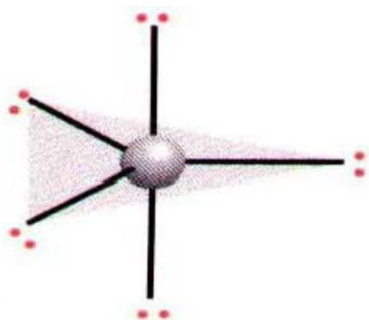
分子  
类型

孤对电  
子数目

分子  
构型

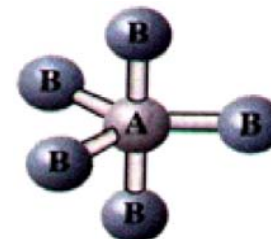
实例

5



$AB_5$

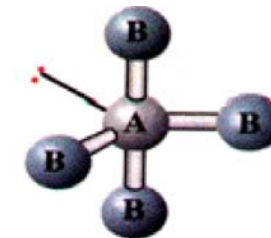
0



$PCl_5$

$AB_4$

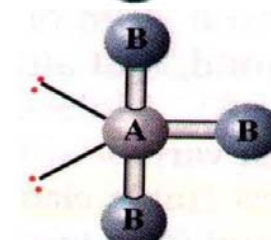
1



$SF_4$

$AB_3$

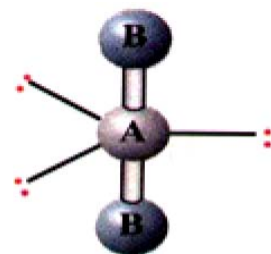
2



$ClF_3$

$AB_2$

3

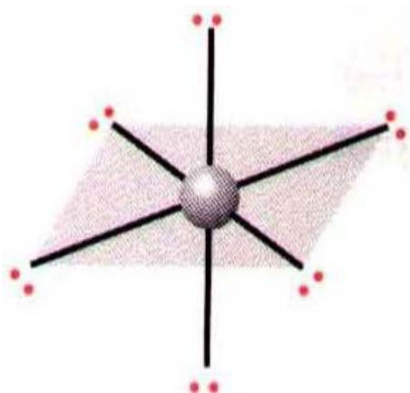


$XeF_2$



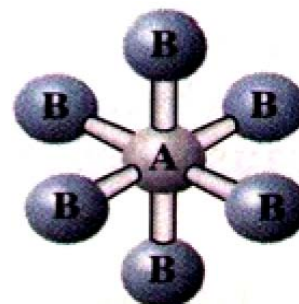
价层电 子对数	电子对 排列方式	分子 类型	孤对电 子数目	分子 构型	实例
------------	-------------	----------	------------	----------	----

6



$AB_6$

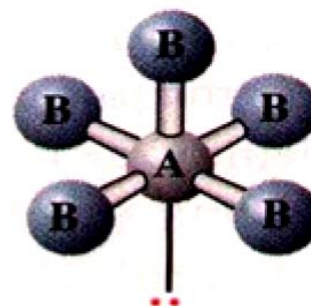
0



$SF_6$

$AB_5$

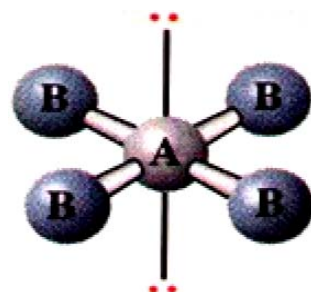
1



$BrF_5$

$AB_4$

2



$XeF_4$

## ✓ 判断共价分子的空间构型

杂化轨道理论，价层电子对互斥理论

价电子对数	2	3	4	5	6
杂化轨道 类型	$sp$	$sp^2$	$sp^3$	$sp^3d$	$sp^3d^2$
分子基本 构型	直线形	正三角形	正四面体	三角 双锥	正八 面体

## 2.2.5 分子轨道理论



Robert S. Mulliken  
1896~1986  
美国理论化学家  
1966年诺贝尔化学奖

1932 年，美国理论化学家 Robert S. Mulliken 和德国物理学家 Friedrich Hund 提出**分子轨道理论**，用于分子体系的量子化学研究

**分子轨道**和**价键**理论几乎同时发展，但却走了不同的道路：前者以**完全混合**的原子轨道为基础，后者从**有限混合**的原子轨道出发；后者增加了**杂化轨道**和**共振论**后，二者趋向一致

价键：**简单，符合直觉**

分子轨道：**程序化，大规模计算**

## 分子轨道理论要点

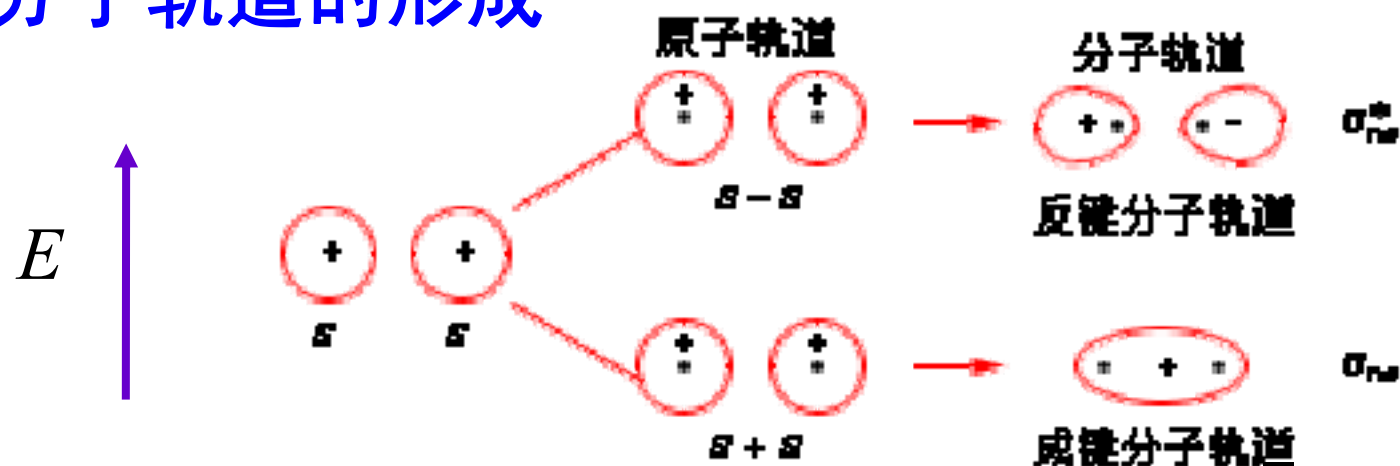
- 分子中电子绕整个分子运动，其波函数称**分子轨道**；分子轨道由原子轨道**线性组合**而成，组合前后**轨道数目守恒**。若组合得到的分子轨道能量比组合前原子轨道能量低，称**成键轨道**，反之称**反键轨道**，若无差别，称**非键轨道**

如两 H 1s 轨道组合得 H<sub>2</sub> 的两分子轨道：

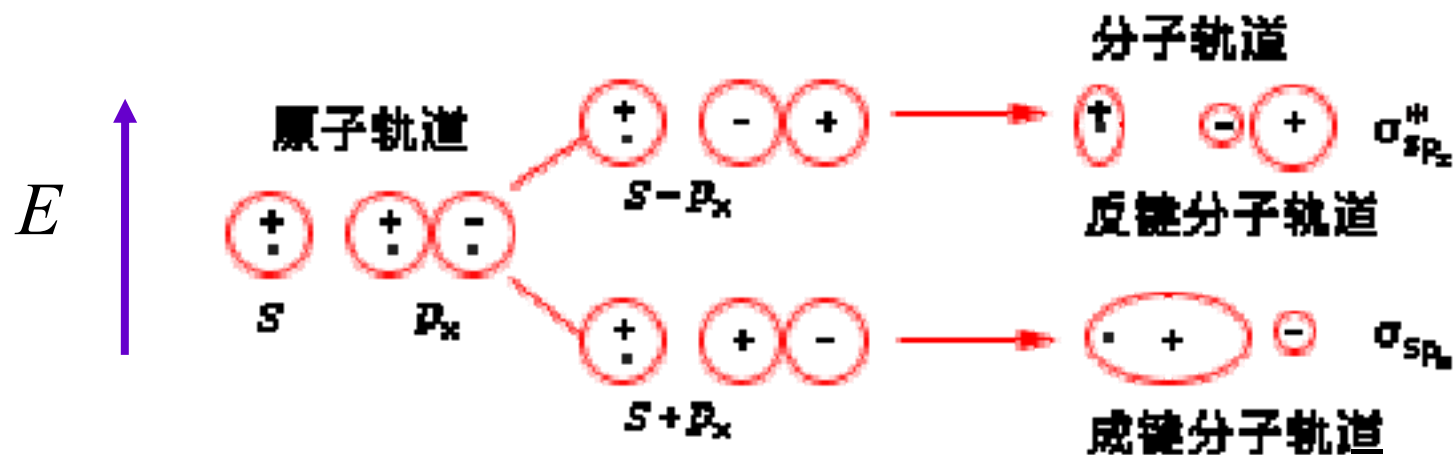
$$\psi_1 = \psi_{1s} + \psi_{1s} \quad \text{成键轨道}$$

$$\psi_2 = \psi_{1s} - \psi_{1s} \quad \text{反键轨道}$$

# 分子轨道的形成

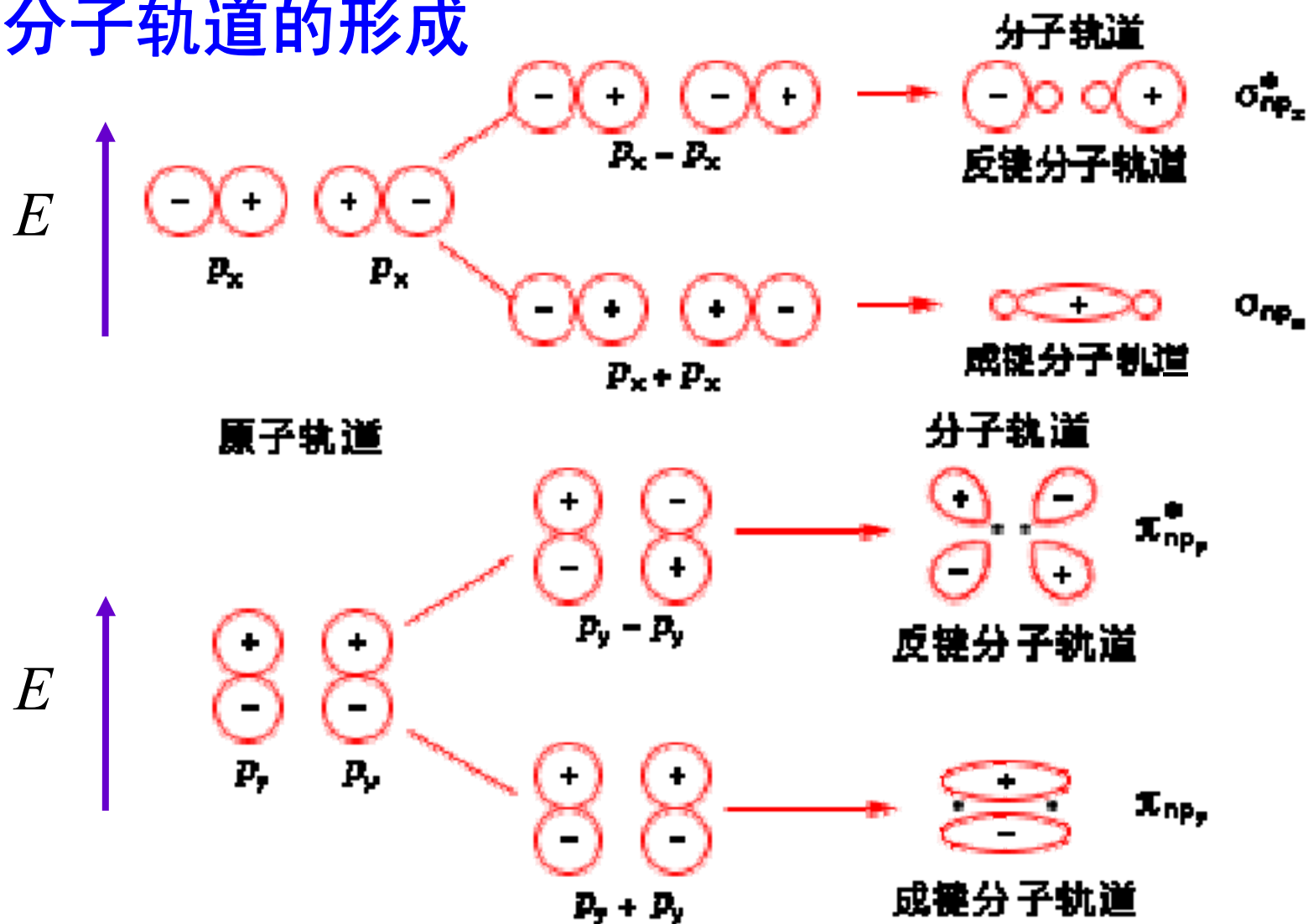


$ns-ns$  组合的分子轨道



$ns-np$  组合的分子轨道

# 分子轨道的形成



$np$ - $np$  组合的分子轨道

## 分子轨道理论要点

➤ 原子轨道有效组合成分子轨道，要满足三条原则：

**能量近似原理：** 能量相近的原子轨道才能组合成分子轨道，如：HF 中 H  $1s$  和 F  $2p$  能有效组合

**最大重叠原理：** 原子轨道组合成分子轨道时尽可能地多重叠，使成键分子轨道能量尽可能降低

**对称匹配原理：** 原子轨道要具有相同的对称性才能组成分子轨道，像波叠加一样需考虑相位

## 分子轨道理论要点

- 电子在分子轨道中的填充与在原子轨道填充一样，要符合 **Pauli 不相容原理**、**能量最低原理**、**Hund 规则**

## 键级

价键理论中，**键的数目**即键级

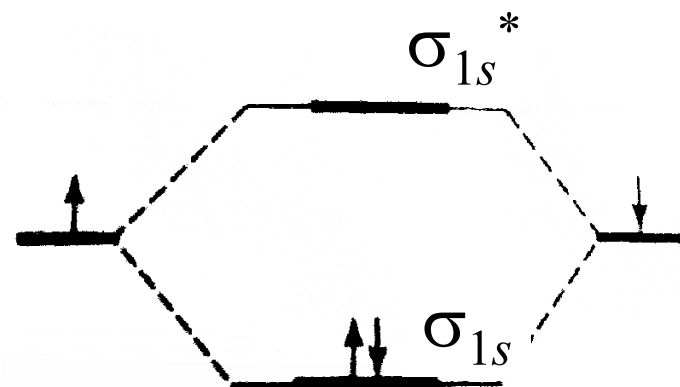
分子轨道理论中：

$$\text{键级} = (\text{成键电子数} - \text{反键电子数}) / 2$$

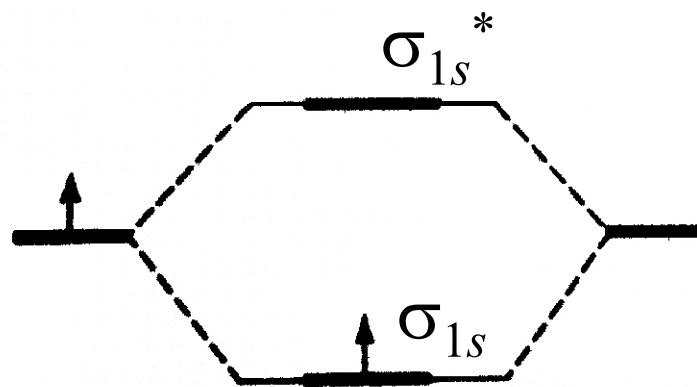
键级越大，分子越稳定；键级可是整数，也可是分数



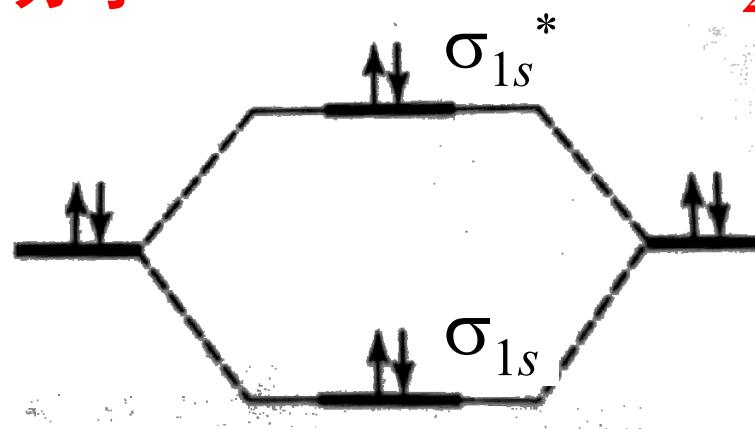
## 几种单质的双原子分子结构



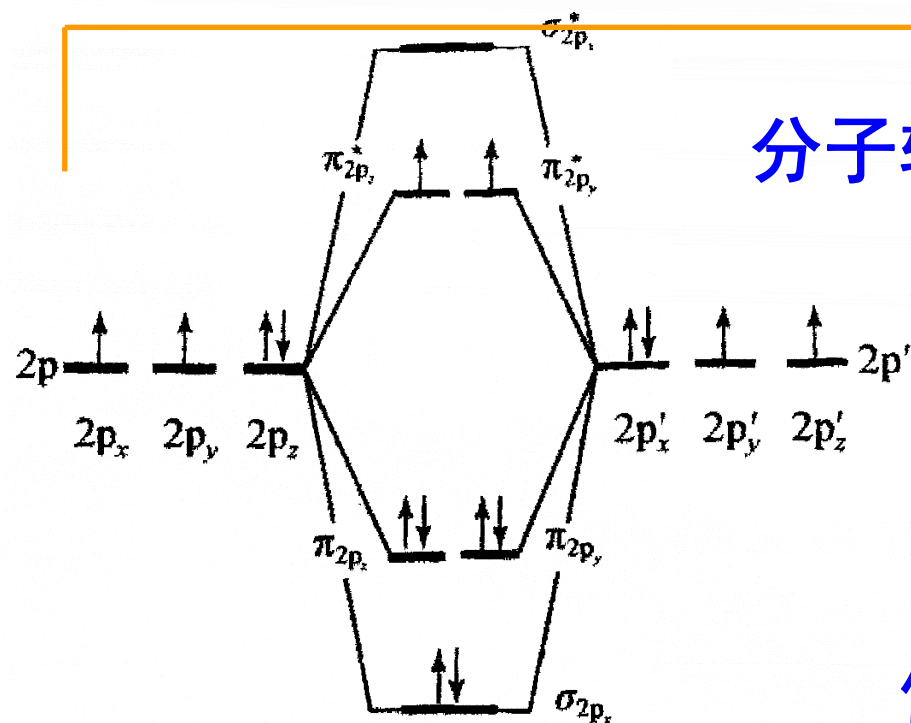
$\text{H}_2$  分子



$\text{H}_2^+$  离子 单电子键



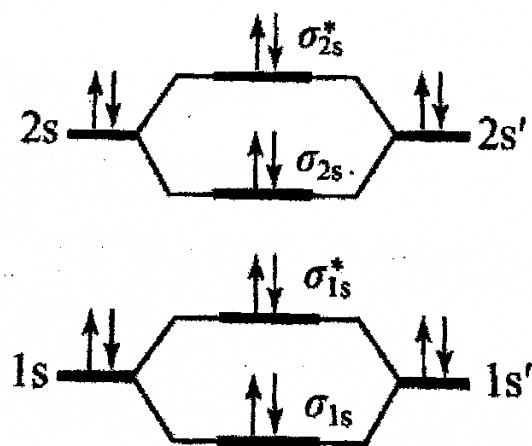
$\text{He}_2$  分子 实际不存在



分子轨道理论  $:O \equiv O: \pi_2^3$

很好地解释顺磁性、  
键能、键长

价键理论  $\ddot{O} = \ddot{O} ?$



分子轨道理论  
与价键理论一致  $:N \equiv N:$

$O_2$  分子

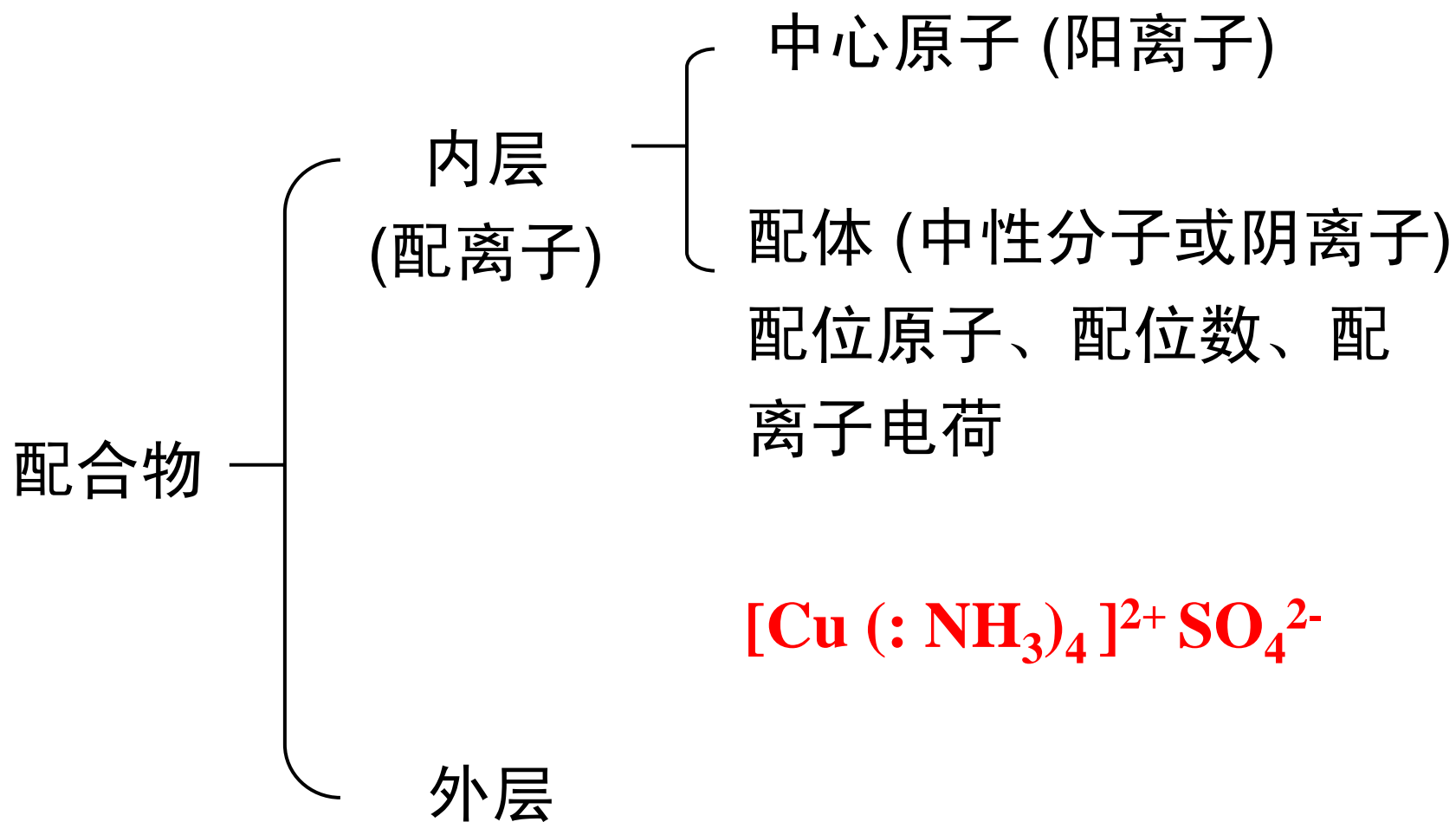
## 2.3 配位键与配位化合物

两原子 A 和 B 形成共价键时，只由其中一个原子 A 提供电子对与原子 B 共用，形成的共价键称**配位键**，形成的化合物叫**配位化合物**，用符号  $A \rightarrow B$  表示电子对由**给予体** A 到**接受体** B

**给予体**：提供电子对的原子，价层中有未共用的孤对电子，如 O、N 和卤素原子

**接受体**：接受共用电子对的原子，价层有空轨道，如  $(n-1)d$ 、 $ns$ 、 $np$ 、 $nd$ ，多为金属正离子

## ✓ 配合物的组成





中心  
原子

配位  
原子

配体

配位  
数

配离子  
电荷

外层

内层(配离子)

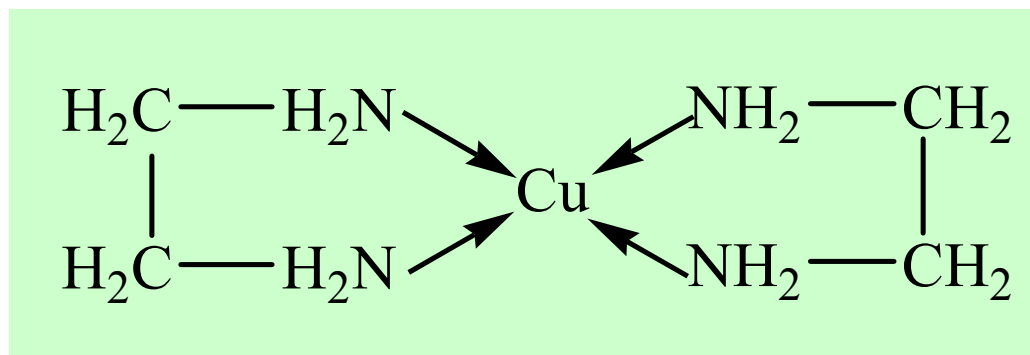
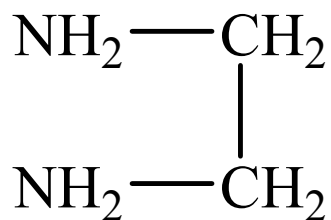
配合物

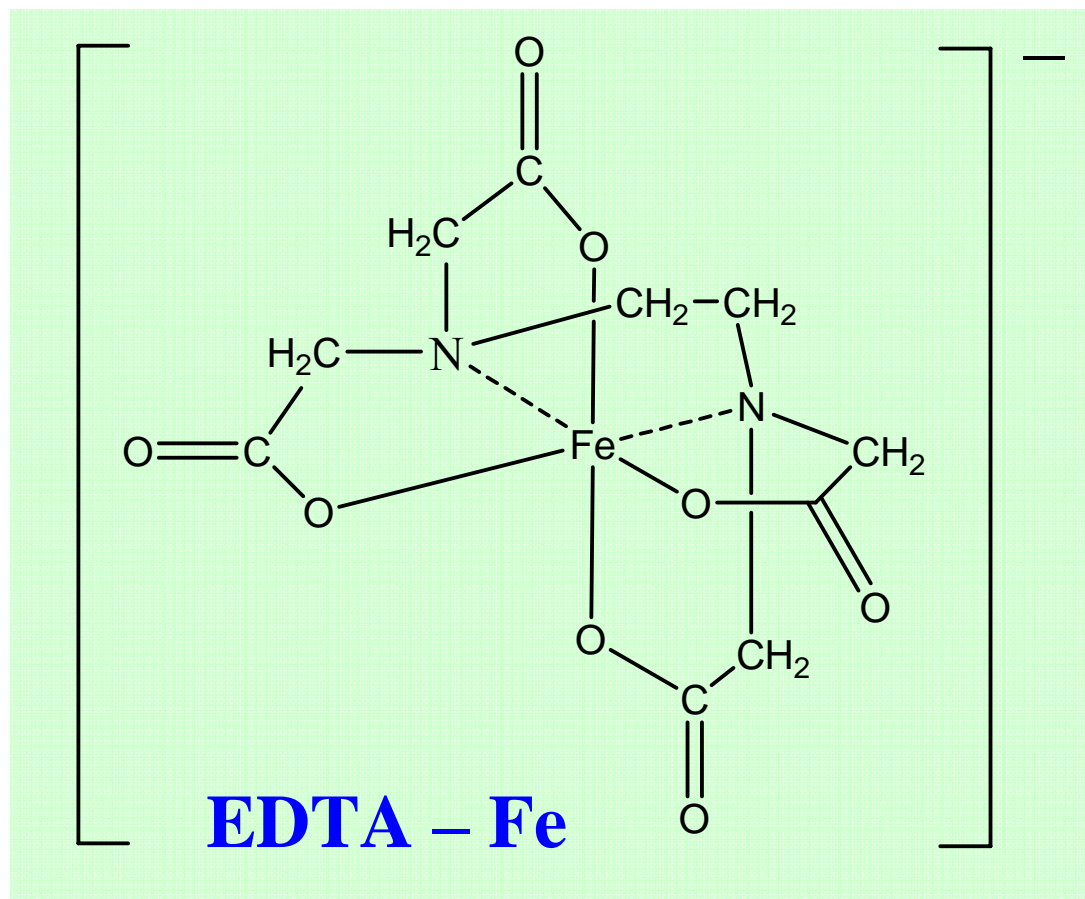
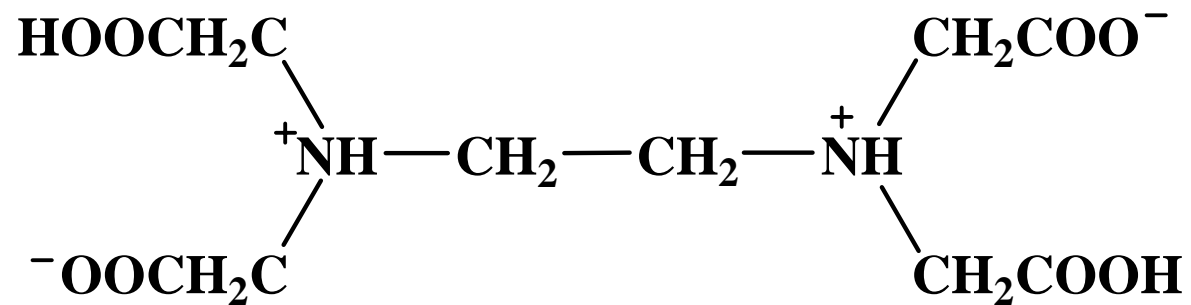
**中心原子：**具有空轨道的离子或原子

**配位原子：**具有孤电子对的元素

**配体：**阴离子、中性分子或多种配体组成

一个配体中有多个配位原子，与同一中心原子配合，形成环状配合物，称螯合物，大多螯合物都是五元环或六元环的稳定结构





## ✓ 配合物的命名



(1) 内层和外层的命名顺序是负离子在前，正离子在后

(2) 对于内界则有下列规定：

① 在配体与中心原子的名称间加一“合”字：某(配体)合某(中心原子)



- ② 在配体名称前用汉字一、二、三、... 标明其数目，在中心原子的名称后用罗马数字 (I)、(II)、(III)、... 标明化合价，中心原子只有一种化合价可不标
- ③ 若内界有多种配体，其命名顺序是：由简单到复杂，先离子后分子 (化学式的书写顺序与此相反)



硫酸四氨合铜 (II)

举例:



六氰合铁 (II) 酸根离子



六氰合铁 (III) 酸钾



二氯化一氯一硝基四氨合铂 (IV)



三氯六氨合钴 (III)

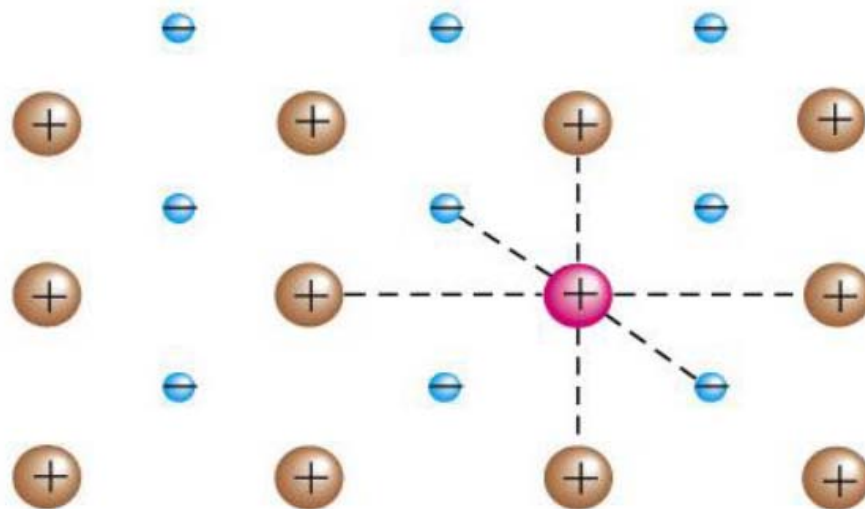


四氯合铂 (II) 酸六氨合铂 (II)

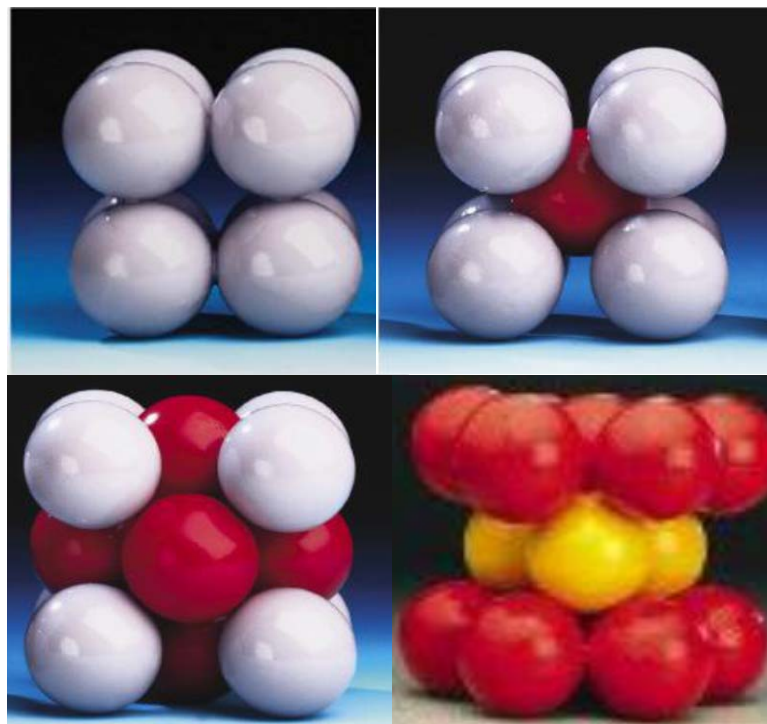
## 2.4 金属键与金属物质

### ➤ 自由电子海模型与金属键

金属中电子易脱离原子核成自由电子，可在整个金属晶体中自由流动，正离子就浸泡在自由电子的“海洋”中。自由电子与正离子间的作用力将金属原子“胶合”在一起形成**金属晶体**，这种作用力称**金属键**



**结构特点：**金属键无方向性、无饱和性，金属原子呈最紧密堆积，配位数高



**金属特性：**不透明、导电、导热、具有延展性

## 第二章 小结

化学键概念和类型

离子键：晶格能、离子极化

价键理论：基本思想、类型、键参数，  
轨道杂化与分子结构

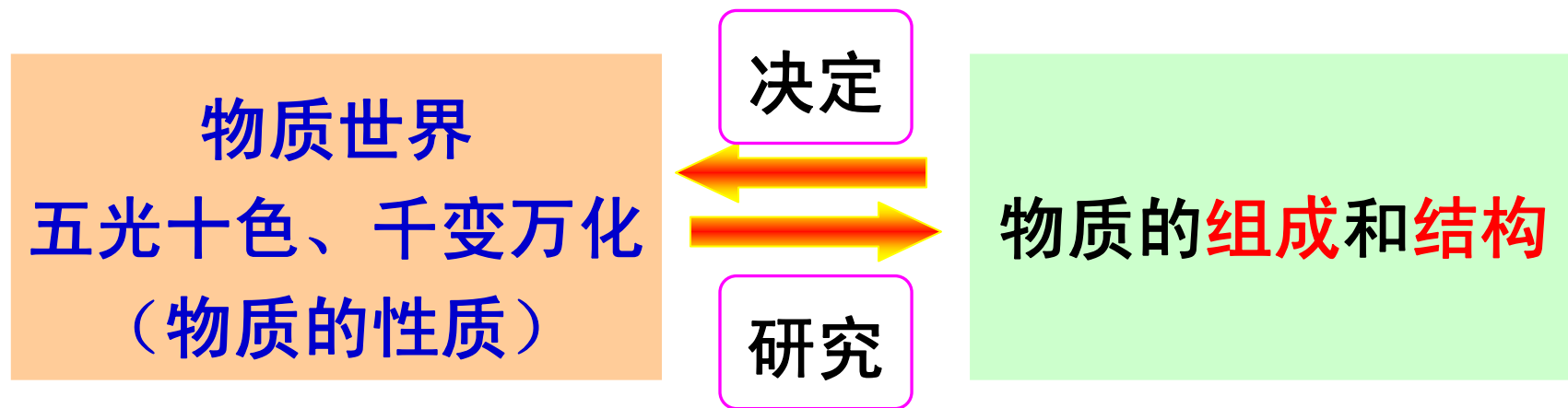
VSEPR 理论与分子形状：

基本思想

如何应用预测分子形状

分子轨道理论：理论要点

简单的同核双原子分子结构



通过物质微观结构的学习，应建立“**物质的性质取决于其组成和结构**”这一观念