



# 普通化学 (乙)

## 第3章 物质结构基础

主讲老师：厉刚

# 目录



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

第1节 核外电子的运动状态

第2节 多电子原子结构

原子结构

第3节 化学键理论

第4节 多原子分子的空间构型

分子结构

第5节 分子间相互作用

第6节 晶体结构

第7节 配位化合物及其在水溶液中的配位解离平衡

# 第3节 化学键理论

# 第3节 化学键理论



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

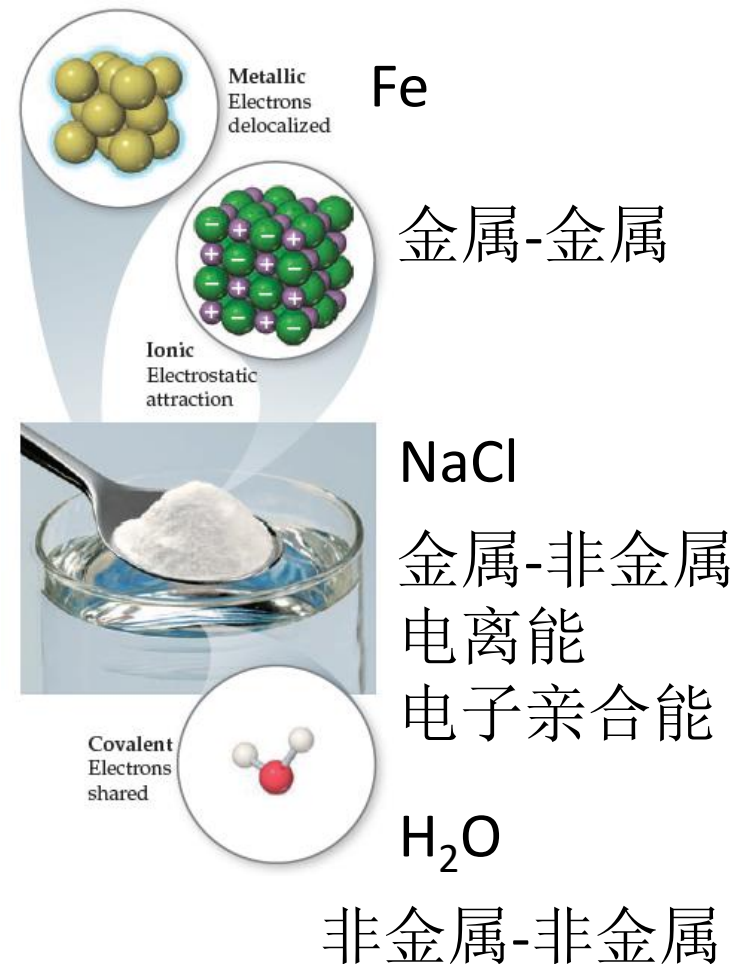
前两节讨论了原子结构，这一节和第四节讨论分子结构。  
分子结构包括两方面的问题：

- (1) 分子中直接相邻的原子间的化学键问题（第三节）
- (2) 多原子分子的空间构型问题（第四节）

按照形成方式与性质的不同，化学键可分为：

- (1) 共价键 (covalent bond)
- (2) 离子键 (ionic bond)
- (3) 金属键 (metallic bond)

本节主要介绍共价键理论（价键理论和分子轨道理论）。  
离子键和金属键理论请同学们自学（不在本课程的考核范围内）。



# Lewis共价键理论



参与化学键的电子通常是价层电子(valence electrons)。

1916年，美国化学家路易斯(G.N. Lewis) 提出共价键理论，认为分子中的原子都有形成稀有气体原子的8电子价层电子构型（除He）的趋势，即八隅体规则，而达到这种结构，并非通过电子转移形成离子键来完成，而是通过共用电子对来实现。

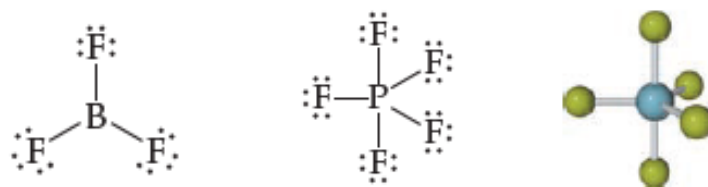
例如H<sub>2</sub>分子中的两个氢原子，通过共用一对电子，每个氢原子均成为 He 的电子构型，形成共价键。

Lewis的贡献在于提出了一种不同于离子键的新的化学键（通过共用电子对而形成的化学键称为共价键），解释了电负性较小的元素原子之间成键的原理。

但Lewis没有说明这种键的实质，适应性不强，无法解释NO, BF<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub> 等未达到稀有气体结构的分子。



奇数个价电子



## 3.1 价键理论



在20世纪30年代初，随着量子力学的发展，建立了两种化学键理论来解释共价键的形成：

(i) 价键理论

(ii) 分子轨道理论

1927年，英国物理学家海特勒(Heitler)和德国物理学家伦敦(London)成功地用量子力学处理 $\text{H}_2$ 分子的结构。

1931年，美国化学家鲍林(Pauling)和斯莱特(Slater)把处理 $\text{H}_2$ 分子的方法推广应用于其他分子而发展成为价键理论 (valence bond theory, VB) 。

# 1、氢分子的形成

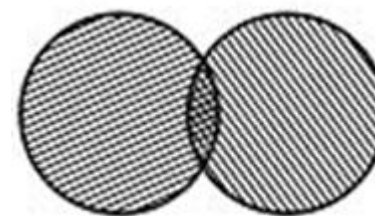
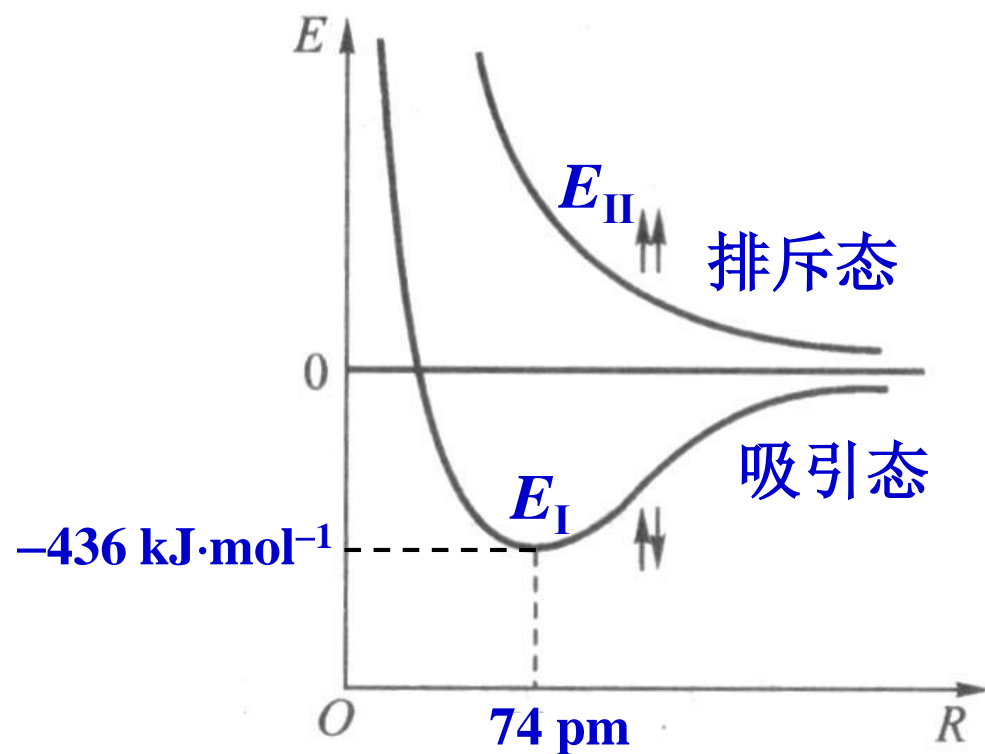


(1) 当两个具有相同 $s_i$ 的H原子靠近时，两核间电子云密度 $\downarrow$ ，两核的排斥作用 $\uparrow$ ，此时为排斥态，系统能量 $\uparrow$ ，不能形成稳定的分子。

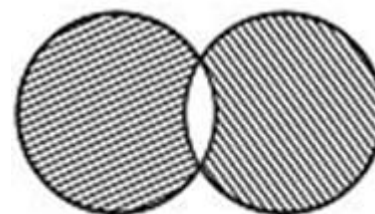
(2) 当两个具有相反 $s_i$ 的H原子靠近时，两核间电子云密度 $\uparrow$ ，两核的排斥作用 $\downarrow$ ，此时为吸引态，系统能量 $\downarrow$ ，能形成稳定的分子。

量子力学处理氢分子的结果从理论上解释了为什么电子配对可以形成共价键（原因就是电子云密度增强了，表明两个原子之间有强相互作用，即化学键）。

用薛定谔方程处理氢分子的系统时，得到了两个氢原子相互作用能( $E$ )与核间距( $R$ )之间的关系图。



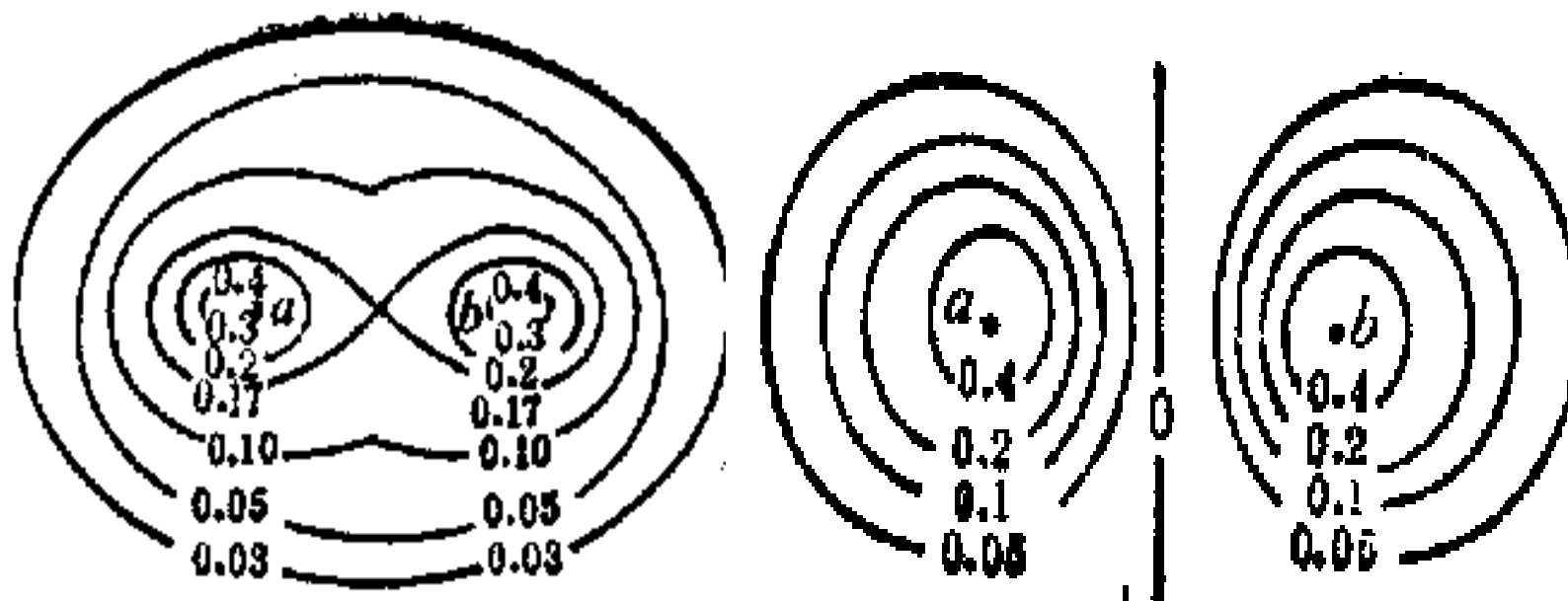
I吸引态



II排斥态

$E_I$ 线在核间距74 pm处有能量最低值， $E = -436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，两核进一步靠近， $E \uparrow$ 。  
74 pm是 $H_2$ 的键长，436  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 是 $H_2$ 的键能。





I 吸引态

自旋方向相反

II 排斥态

自旋方向相同

$H_2$  电子云(概率密度)图

## 2、价键理论的两个基本要点



(1) 两原子接近时，自旋相反( $s_i=+1/2$ ,  $s_i=-1/2$ )的未成对价电子可以配对，形成稳定的共价键。根据原子中未成对价电子的数目可确定相应的成键情况。

若A、B两原子各有一个自旋相反的未成对电子，则可以形成稳定的共价单键，如HCl分子。

若两原子各有两个或三个自旋相反的未成对电子，则可以形成共价双键( $A=B$ )或共价三键( $A\equiv B$ )，如 $N_2$ 分子中的  $N\equiv N$  三键(N原子中有3个未成对的2p电子)。

若A原子有能量合适的空轨道，B原子有孤电子对，B原子的孤电子对所占据的原子轨道和A原子的空轨道能**有效重叠**，则B原子的孤电子对可以与A原子共享，形成的共价键称为**共价配键**，以符号 **$A\leftarrow B$** 表示。

(2) 共价键的本质是**原子轨道的重叠和共用电子对的形成**，轨道重叠程度愈大，共价键愈稳定。共价键总是尽可能沿原子轨道最大重叠的方向形成，即最大重叠原理。

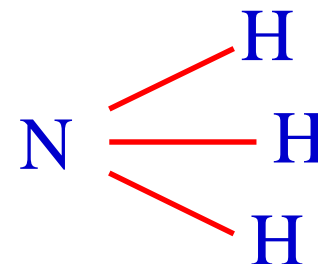
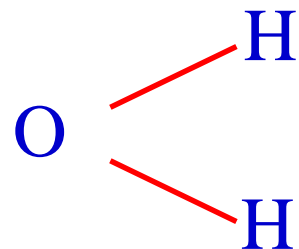
### 3、共价键的两个基本特征



#### (1) 共价键的饱和性——决定分子的共价键数目

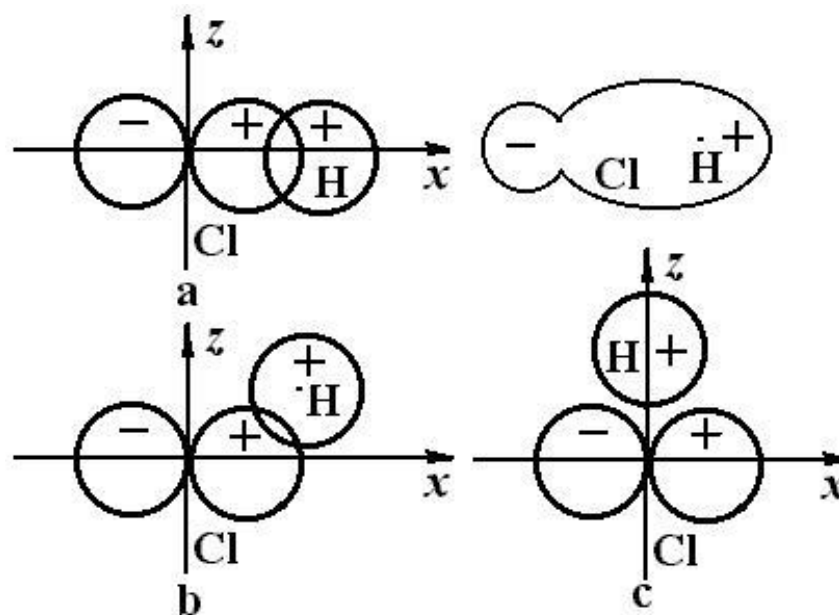
指每个原子形成共价键的数量或以单键相连的原子数目是一定的。

一个原子有 $n$ 个未成对电子，则最多可与 $n$ 个自旋相反的单电子配对成键。



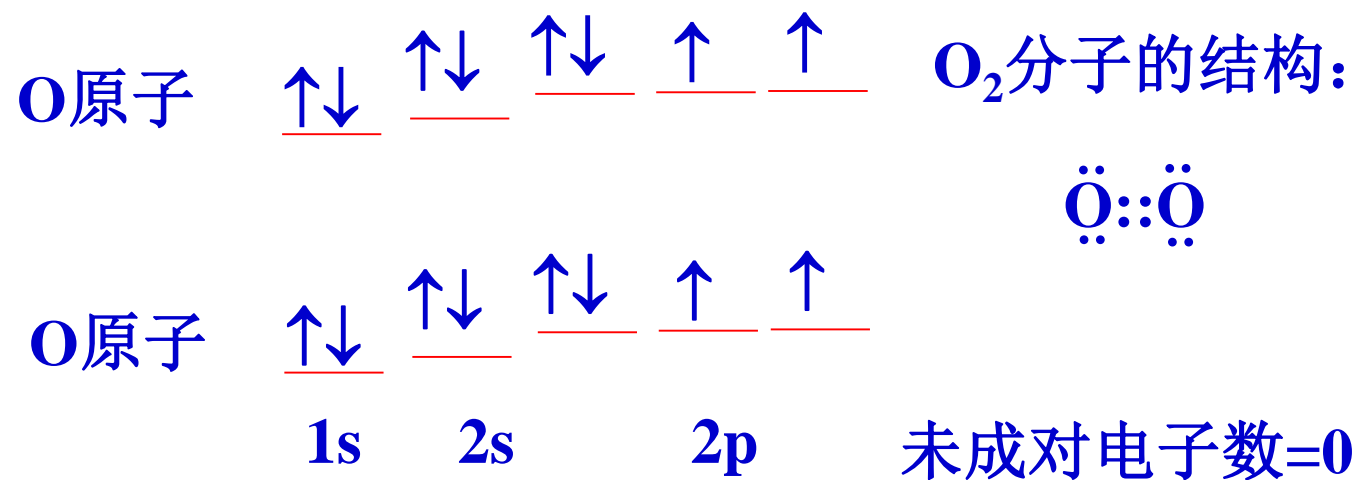
## (2) 共价键的方向性——决定分子的几何构型

根据最大重叠原理，在形成共价键时，原子间总是尽可能的沿着原子轨道最大重叠的方向成键。原子轨道重叠最大的方向即共价键的方向。



s轨道和 $p_x$ 轨道的三种重叠情况

# VB理论的局限性



# 分子磁矩与未成对电子数的关系



**磁矩 $\mu$ :** 描述物质顺磁性大小的物理量，常用单位：玻尔磁子，用符号“B.M.”表示。

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{B.M.}$$

**$n$ :** 分子中未成对电子数

$\mu$ 可由实验测定，通过 $\mu$ 值可估算分子中未成对电子数。

根据VB理论可知， $\mu(\text{O}_2) = 0$

但实验测定 $\mu(\text{O}_2) = 2.83 \text{ BM}$ ，即 $\text{O}_2$ 中 $n=2$ ，有两个未成对电子。VB理论无法解释。

1932年前后，莫立根、洪特、伦纳德-琼斯等先后提出了**分子轨道理论**，该理论能很好解释 $\text{O}_2$ 分子的分子结构。

## 3.2 分子轨道理论

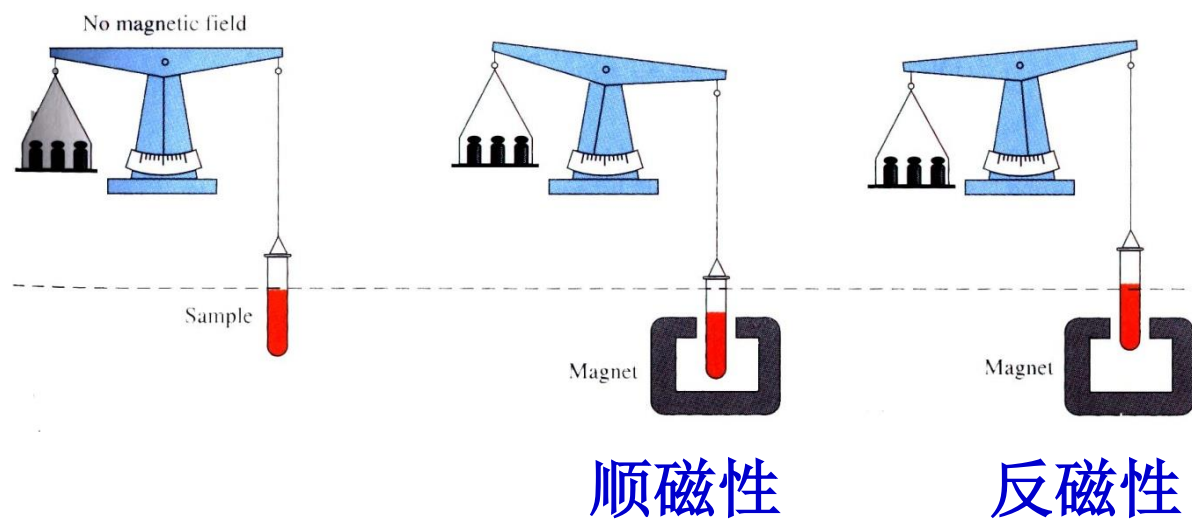


### 1、物质的磁性

物质的磁性是指它在磁场中表现出来的性质，可分为两大类：  
顺磁性物质和反（或抗）磁性物质。

顺磁性物质：受磁场吸引，磁矩 $\mu \neq 0$ ；

反磁性物质：受磁场排斥，磁矩 $\mu = 0$ ；



物质的磁性与其内部的电子自旋状态有关。

(i) 若电子全部耦合成对（即未成对电子数=0），电子自旋产生的磁效应彼此抵消，表现为反磁性；

(ii) 若有未成对的单电子，电子自旋产生的磁效应不能抵消，表现出顺磁性。  
未成对电子数愈多，顺磁性愈大。

一般用磁矩 ( $\mu$ ) 描述顺磁性大小。

反磁性物质： $\mu = 0$ 。



## 2、分子轨道理论



### 分子轨道理论 (molecular orbital theory, MO 理论)

**基本观点：**把分子看成一个整体（如同原子结构中把原子看成一个整体），通过分子中各原子互相对应（能量相近或相同）的原子轨道(AO)重叠，组成若干个分子轨道（MO），分子中的电子按能量高低分布在MO中，电子属整个分子所有。

### MO理论要点：

- (i) MO由AO组合而成， $n$ 个AO可组合得到 $n$ 个MO。
- (ii) 电子逐个填入MO中，填充规则与AO的填充规则相同：服从**能量最低原理**、**Pauli不相容原理**、**Hund规则**。
- (iii) AO组合成有效MO须符合：**AO能量相近、最大重叠、对称性相同**。

### (3) 分子轨道的形成 (以 $H + H \rightarrow H_2$ 为例)

由AO组合成MO，量子力学有多种方法，其中之一为线性组合：

$$\Psi_I = C_a \psi_a + C_b \psi_b$$

MO    aAO    bAO

$$\Psi_{II} = C_a' \psi_a - C_b' \psi_b$$

MO    aAO    bAO

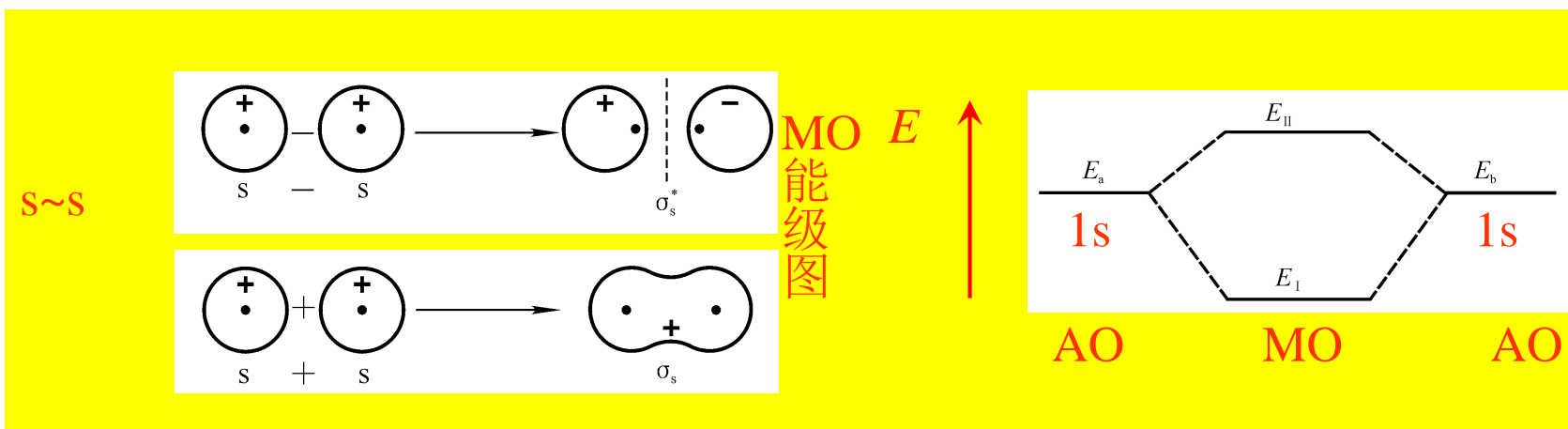
$\psi_a$ 、 $\psi_b$ ：分别代表两个氢原子的原子轨道；

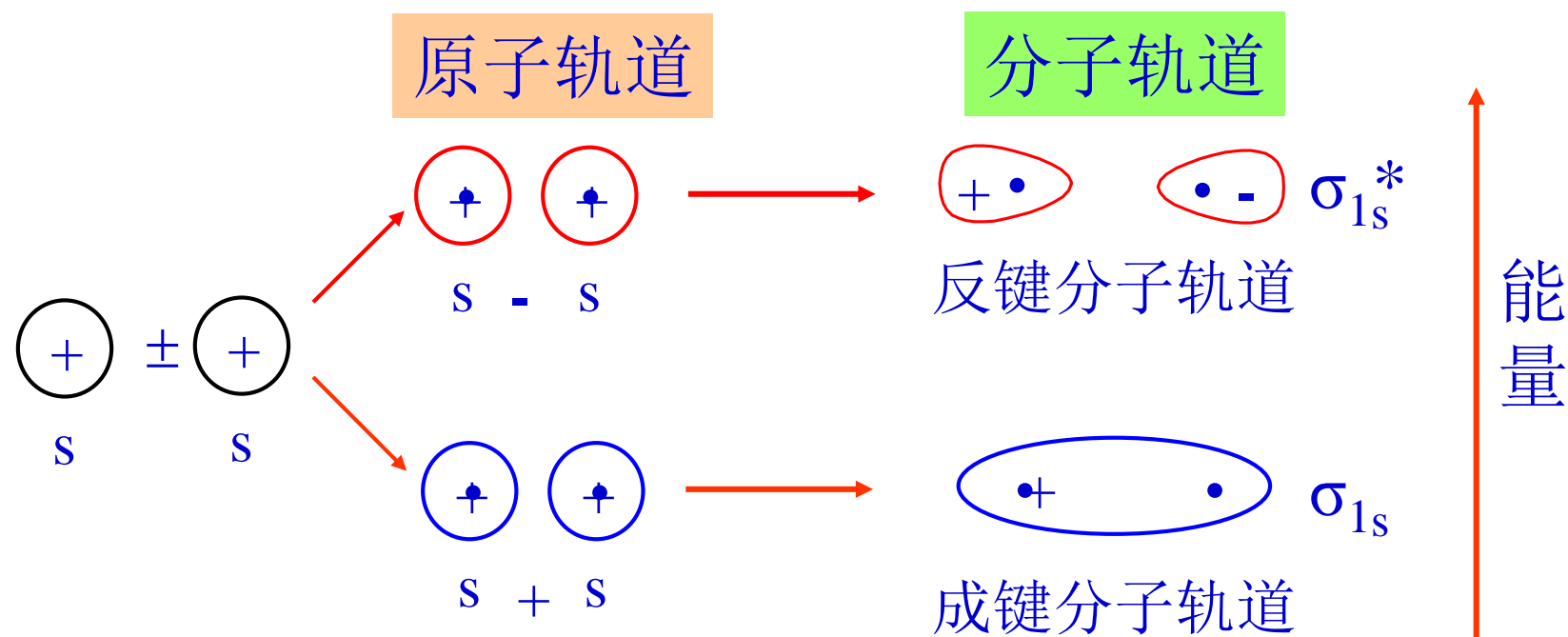
$C$ 、 $C'$ ：与原子轨道的重叠有关的参数。

对同核双原子分子  $C_a = C_b$ ， $C_a' = C_b'$ ；

$\Psi_I$ ：能量低的分子轨道称为**成键轨道**，两核间概率密度增大， $E_I(\text{MO}) < E(\text{AO})$ ；

$\Psi_{II}$ ：能量高的分子轨道称为**反键轨道**，两核间概率密度减小， $E_{II}(\text{MO}) > E(\text{AO})$ ；





s-s 轨道重叠形成的 $\sigma_s$  分子轨道

## (4) 组成有效分子轨道的条件



原子轨道有效组成分子轨道进而形成分子，必须满足三个条件：

- (i) 能量相近：两 $E_{AO}$ 相同或相近
- (ii) 轨道最大重叠：核间 $|\psi|^2 \uparrow$ ，稳定性 $\uparrow$
- (iii) 对称性匹配：原子轨道正负号相同

### 3、分子轨道的分类

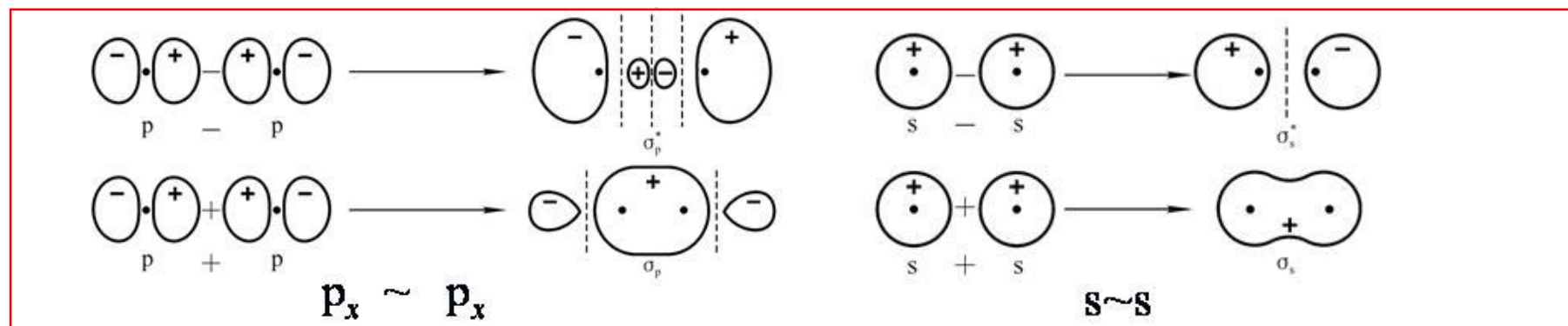
按照分子轨道沿键轴分布的特点，可以分为 $\sigma$ 轨道、 $\pi$ 轨道和 $\delta$ 轨道。

绕键轴转动，分子轨道的符号和大小都不变的，称为 $\sigma$ 轨道；

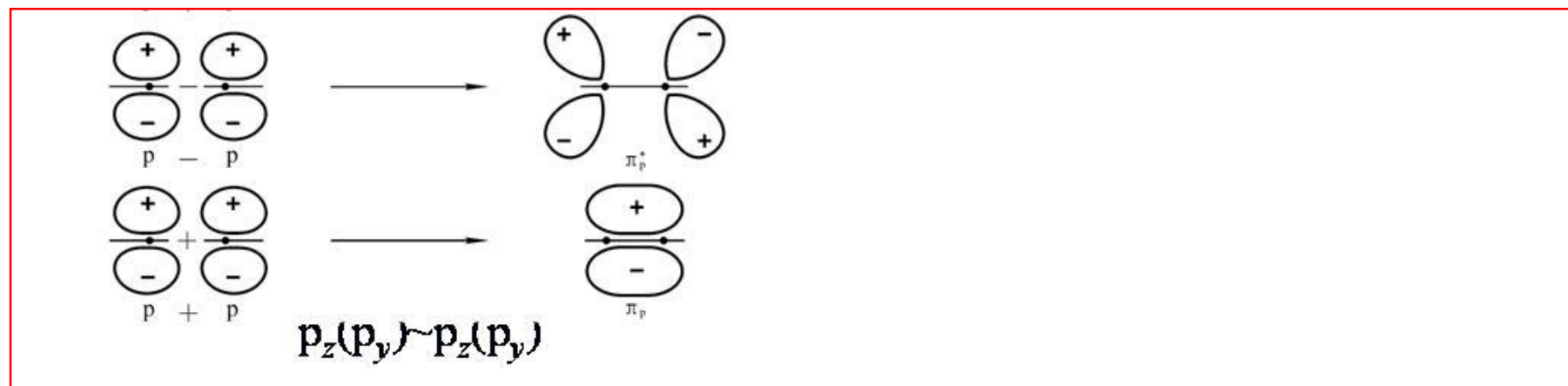
通过键轴有一个节面的轨道，称为 $\pi$ 轨道；

通过键轴有两个节面的分子轨道，称为 $\delta$ 轨道，一般由两个 $d_{xy}$ 或两个 $d_{x^2-y^2}$ 轨道重叠而成。

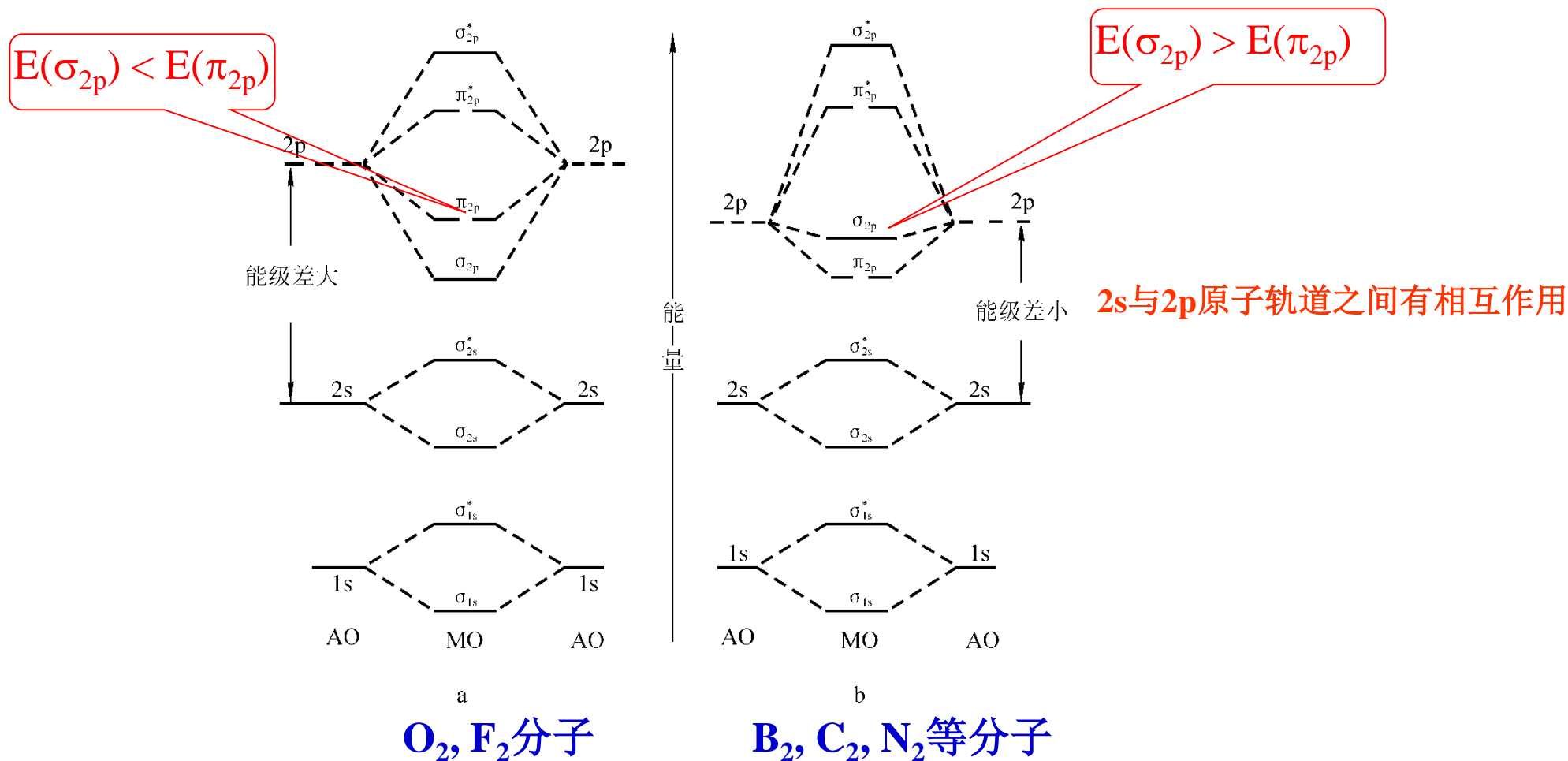
$\sigma$   
分子轨道



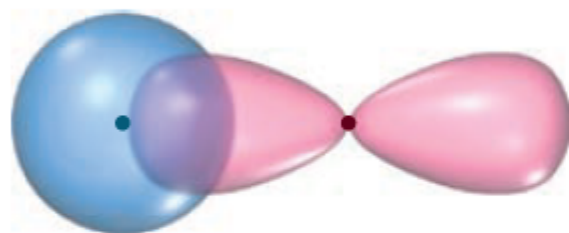
$\pi$   
分子轨道



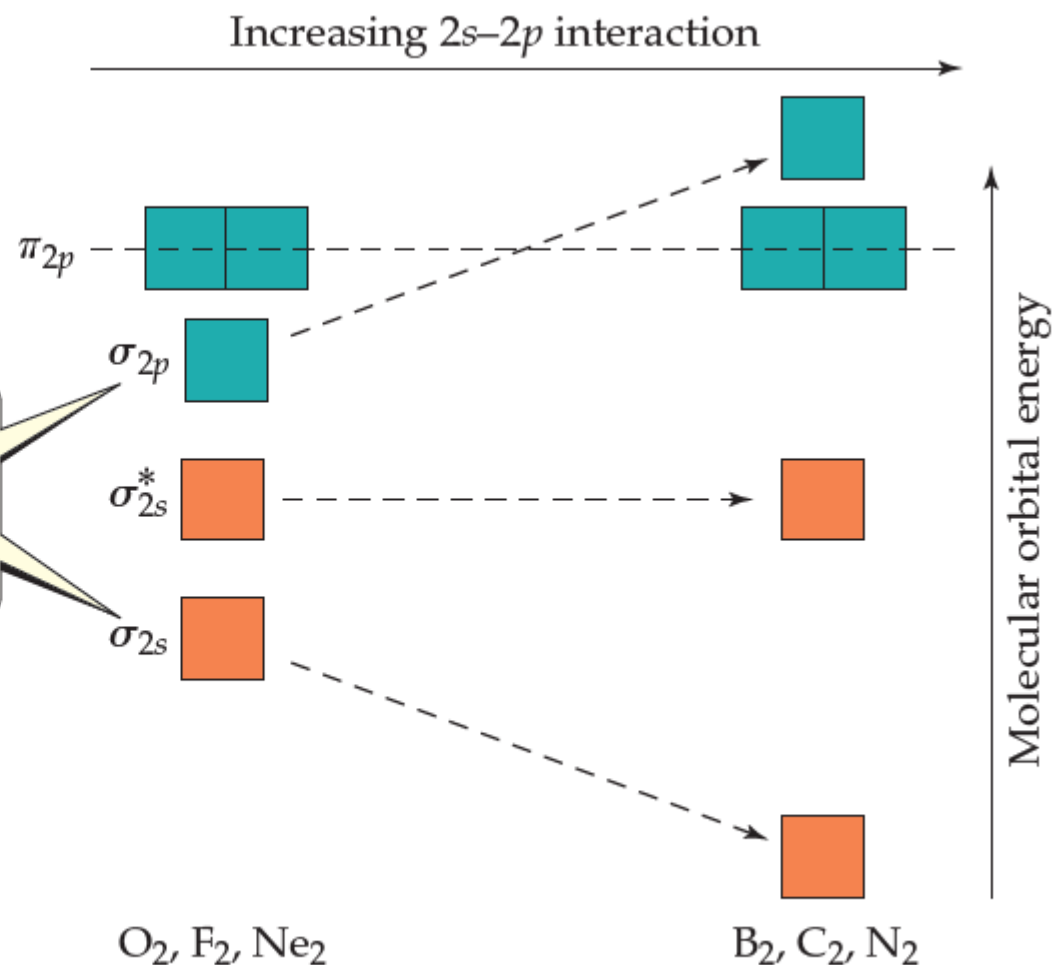
## 4、同核双原子分子的分子轨道能级图



同核双原子分子的分子轨道能级示意图

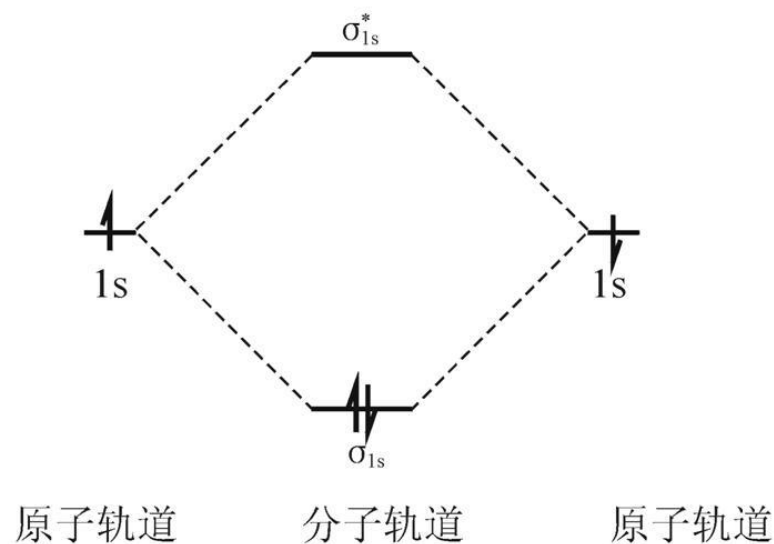


$\sigma_{2s}$ - $\sigma_{2p}$  interaction causes energy splitting.  $\sigma_{2p}$  goes to higher energy,  $\sigma_{2s}$  goes to lower energy



▲ **Figure 9.42** The effect of interactions between 2s and 2p atomic orbitals.

电子在分子轨道上的排布也是遵循核外电子排布三原则：  
能量最低原理、Pauli不相容原理、Hund规则。

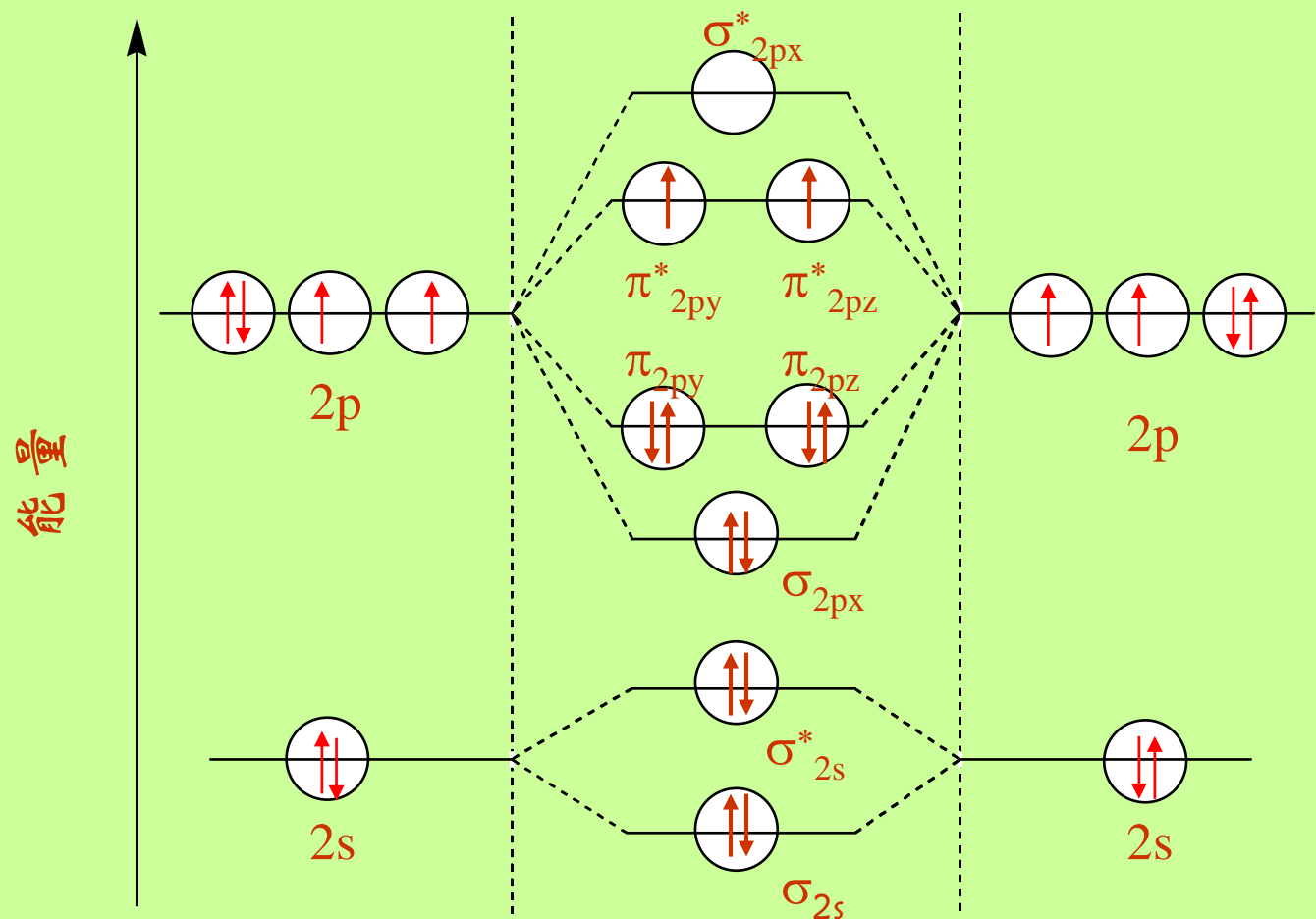


**H<sub>2</sub>分子轨道能级示意图**

分子轨道电子表示式： $\text{H}_2[(\sigma_{1s})^2]$

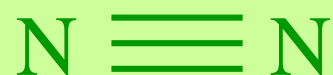
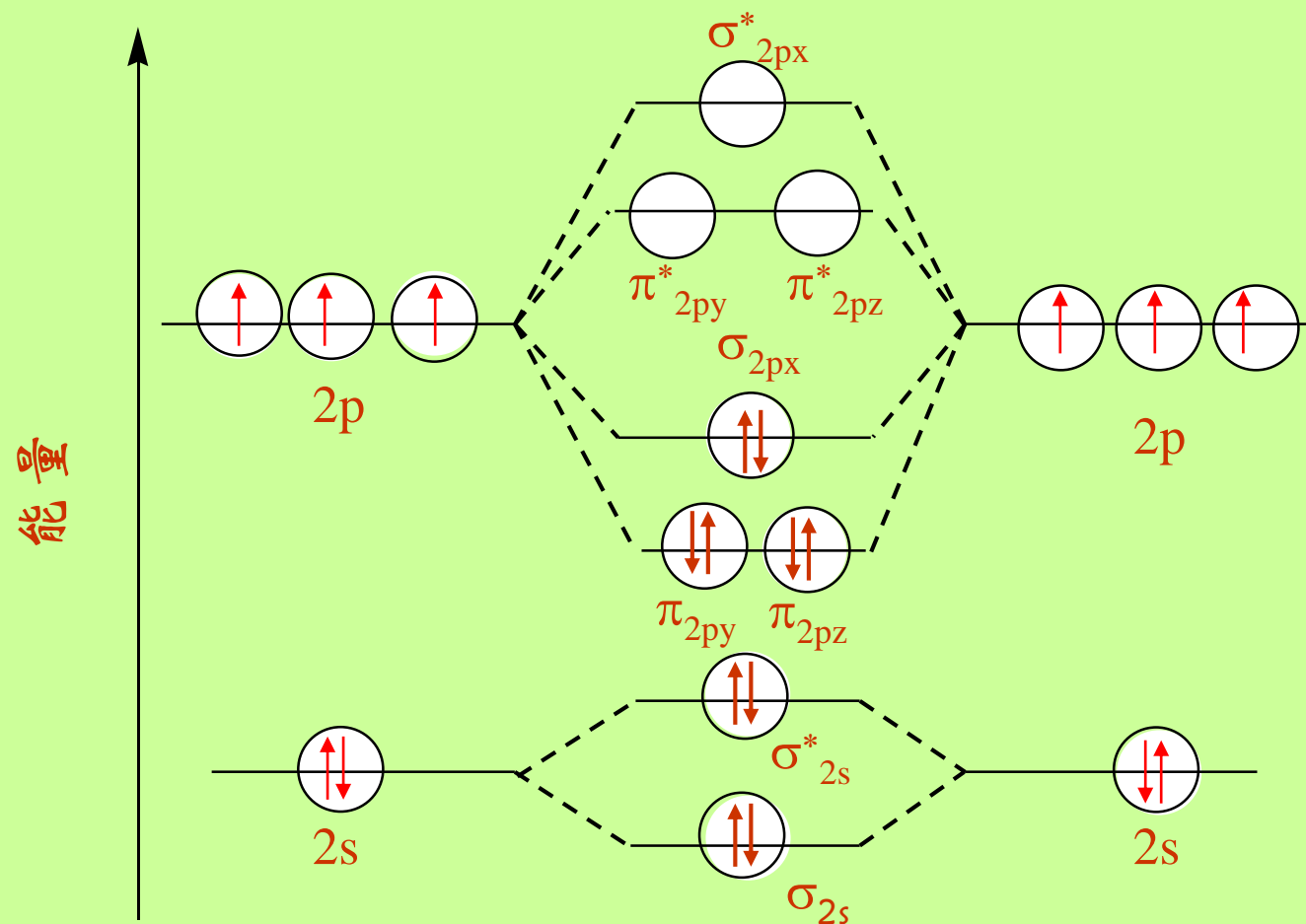


## $O_2$ 分子的分子轨道示意图和电子排布情况



结构:  $O \equiv O$  (三电子 $\pi$ 键, 强度不如双电子 $\pi$ 键)

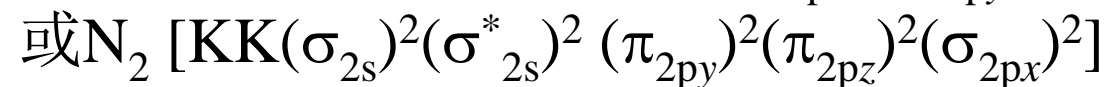
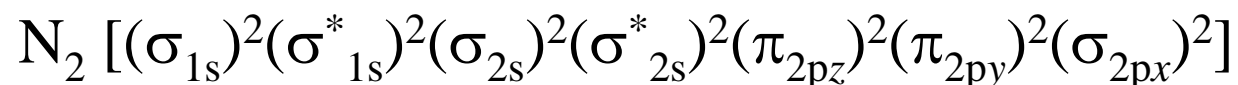
# $N_2$ 分子的分子轨道示意图和电子排布情况



## 5、分子轨道电子排布式

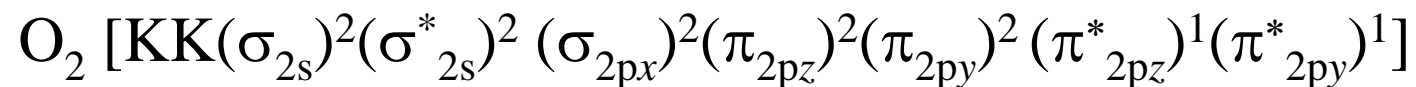


$\text{N}_2$ 分子的分子轨道电子排布式:



内层满电子层可用 “KK”表示  $\mu = 0$

$\text{O}_2$ 分子的分子轨道电子排布式:



$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{8} = 2.83 \text{ B. M.}$$

**例3-6** 写出 $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ 的分子轨道电子排布式, 说明它们是否能稳定存在, 并指出它们的磁性。

解:  $\text{O}_2$ :  $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1(\pi_{2pz}^*)^1]$

从 $\text{O}_2$ 分子中的电子在分子轨道上的分布可知,  $\text{O}_2$ 分子有一个  $\sigma$  键, 两个三电子 $\pi$ 键, 所以该分子能稳定存在。有两个未成对的电子, 具有顺磁性。

$\text{O}_2^-$ :  $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^2(\pi_{2pz}^*)^1]$

$\text{O}_2^-$ 分子离子比 $\text{O}_2$ 分子多一个电子, 这个电子应分布在 $\pi_{2py}^*$  (或 $\pi_{2pz}^*$ )分子轨道上,  $\text{O}_2^-$ 尚有一个 $\sigma$ 键, 一个三电子 $\pi$ 键, 所以能稳定存在。有一个未成对电子, 具有顺磁性。

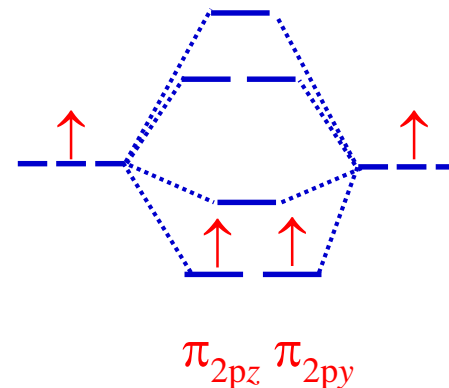
$\text{O}_2^{2-}$ :  $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^2(\pi_{2pz}^*)^2]$

$\text{O}_2^{2-}$ 分子离子比 $\text{O}_2$ 分子多两个电子, 使其 $\pi_{2p}^*$ 轨道上的电子都配对, 它们与 $\pi_{2p}$ 轨道上的电子对成键的贡献基本抵消, 因此该分子离子只有一个 $\sigma$ 键, 无未成对电子, 具有反磁性。

(1)  $B_2$ 分子:  $B_2$

$$[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2pz})^1(\pi_{2py})^1]$$

两个单电子 $\pi$ 键, 能量降低, 能稳定存在;  
单电子数 $n=2$ ,  $\mu=2.83$  BM。

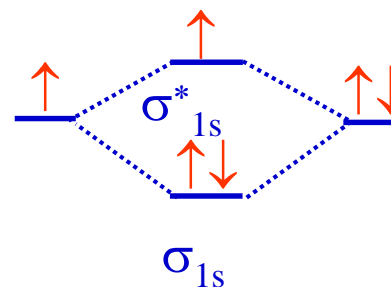


(2)  $He_2^+$ :

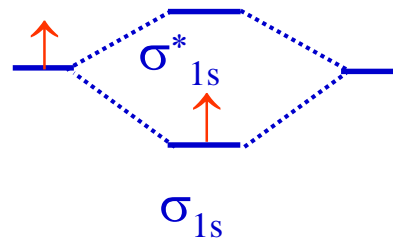
$$He_2^+[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1]$$

叁电子 $\sigma$ 键, 能量降低,  
能稳定存在;

$$n=1, \mu=1.73 \text{ BM}.$$



(3)  $H_2^+$ : 能否稳定存在?

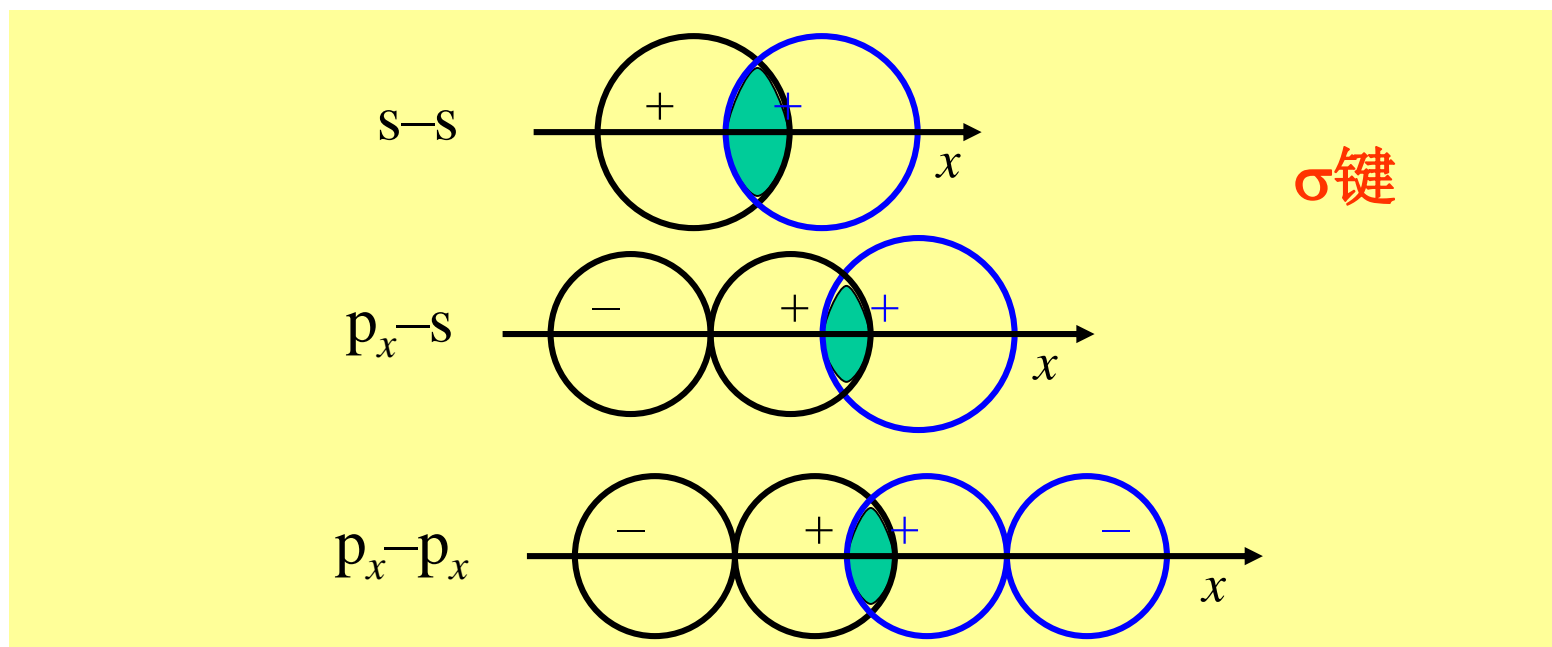


## 3.3 共价键的类型

如前所述，分子轨道可分为 $\sigma$ 轨道和 $\pi$ 轨道等。

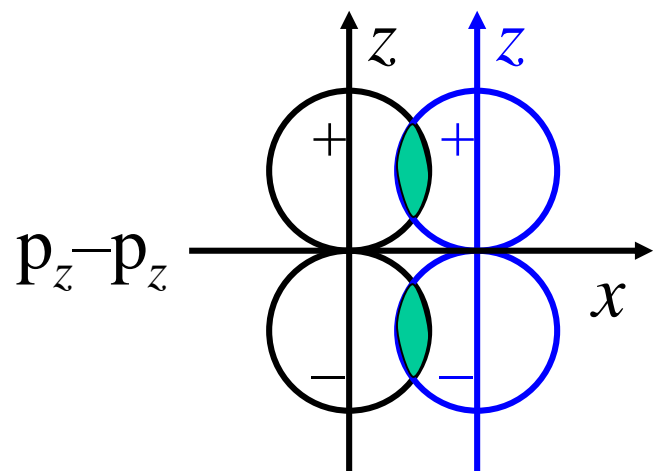
$\sigma$ 轨道上的电子称为 $\sigma$ 电子，由 $\sigma$ 电子形成的共价键称为 $\sigma$ 键；

$\pi$ 轨道上的电子称为 $\pi$ 电子，由 $\pi$ 电子形成的共价键称为 $\pi$ 键。



**$\sigma$ 键特点：**轨道“头碰头”在键轴连线上达到最大重叠，两核间有最大概率密度。

## $\pi$ 键

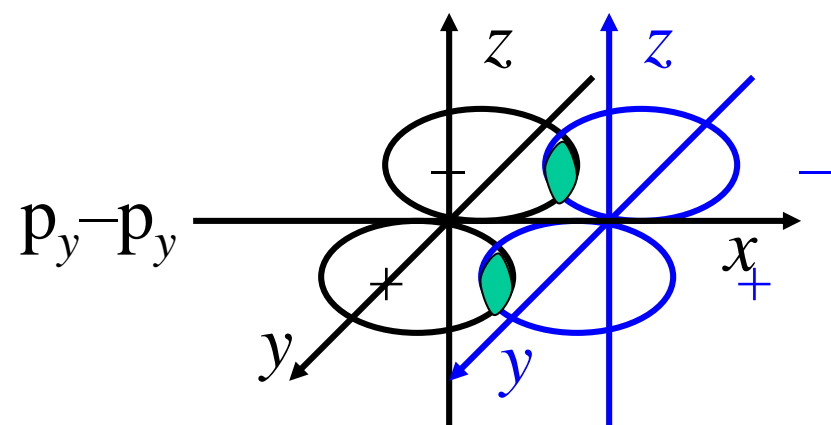


**$\pi$ 键特点:** 轨道“肩并肩”在键轴连线上下方达到重叠, 呈键轴反对称

**$\sigma$ 键与 $\pi$ 键区分:**

$\sigma$ 键: 绕键轴转动  $180^\circ$  轨道正、负号不变;

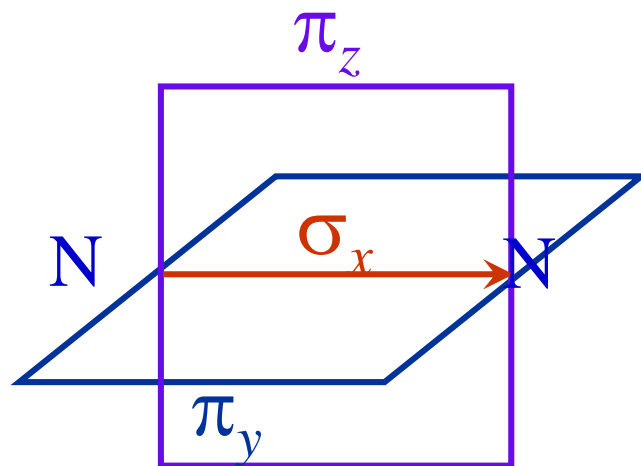
$\pi$ 键: 绕键轴转动  $180^\circ$  轨道正、负号改变;



通常两个原子成键形成分子时， $\sigma$ 键只能有一个，而 $\pi$ 键可以不止一个，也可以没有。

如 $\text{N}_2$ 分子： ${}_7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$

当两个N原子沿 $x$ 方向靠近时， $p_x$ 与 $p_x$ “头碰头”重叠形成 $\sigma$ 键，而此时 $p_y$ 与 $p_y$ 、 $p_z$ 与 $p_z$ 则分别“肩并肩”重叠形成两个互相垂直的 $\pi$ 键：





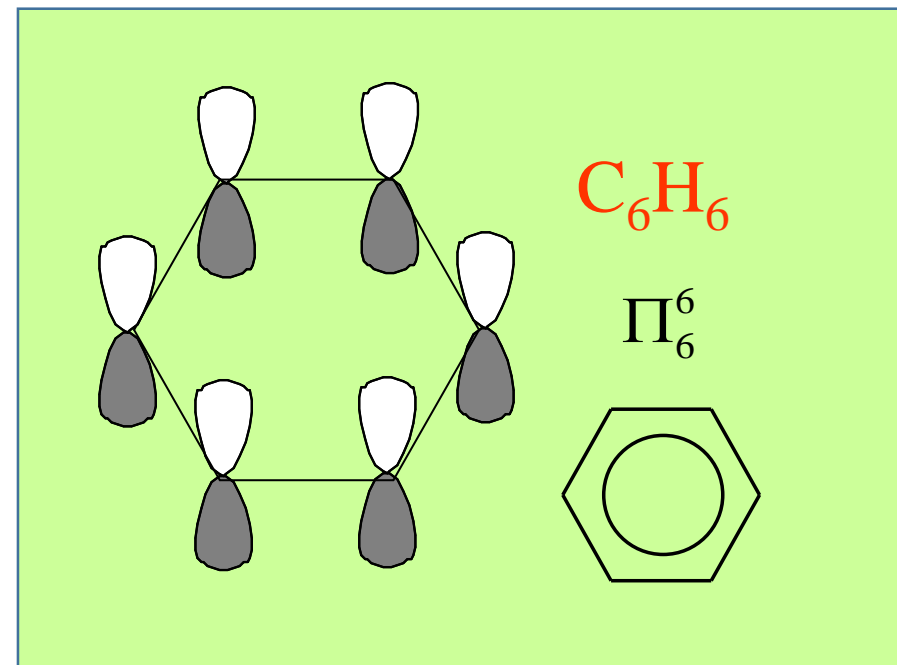
# 大 $\pi$ 键（离域键）



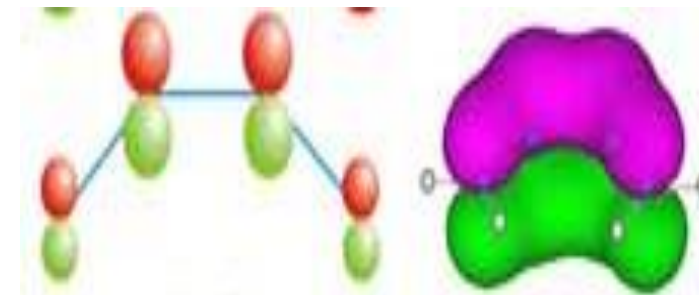
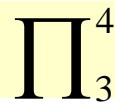
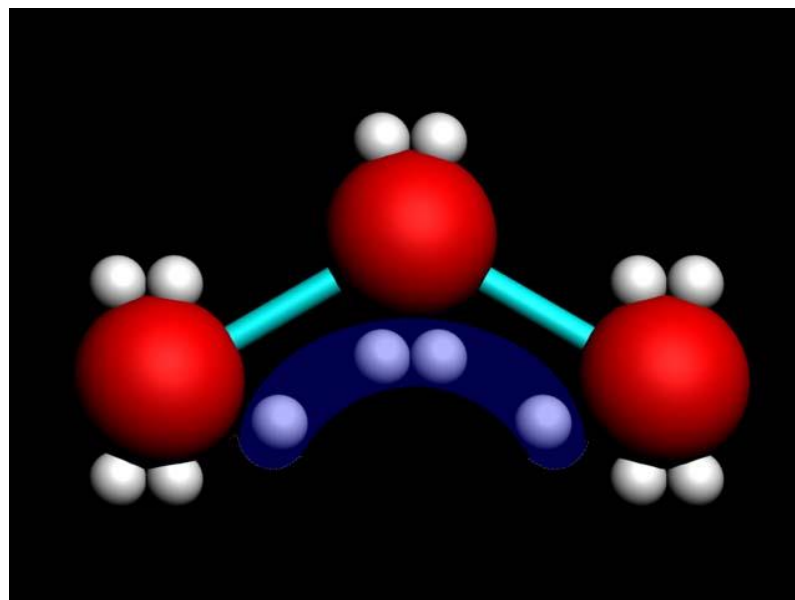
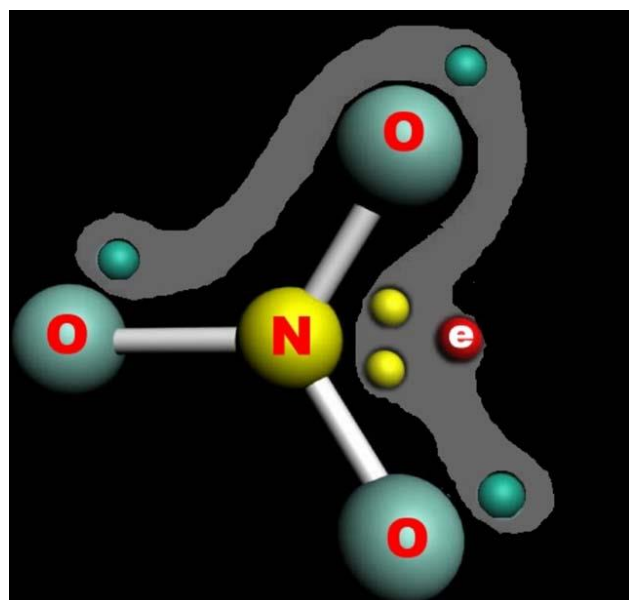
通常两个原子间形成的 $\pi$ 键为**定域 $\pi$ 键**， $\pi$ 电子属两个原子共有，在两个原子间有最大的概率密度。

若三个或三个以上的原子( $n$ )在同一平面内以 $\sigma$ 键相连，同时每个原子各有一个相互平行的 $p$ 轨道，这些 $p$ 轨道重叠形成的 $\pi$ 键称为**大 $\pi$ 键**，用符号 $\Pi_n^m$ 表示(读作 $n$ 中心 $m$ 电子大 $\pi$ 键)，其中： $n$ 表示形成大 $\pi$ 键的原子数(或 $p$ 轨道数)； $m$ 表示参与大 $\pi$ 键的总的 $p$ 电子数， $m < 2n$ 。

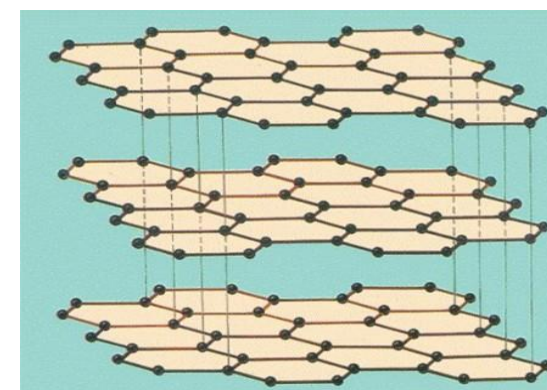
形成大 $\pi$ 键的电子属于构成整个大 $\pi$ 键的所有原子，并非定域在两个原子之间，称为**离域电子**，相应的大 $\pi$ 键称**离域键**。



形成大 $\pi$ 键分子的特点：平面型分子



顺-丁二烯



石墨晶体



## 3.4 共价键参数——表征共价键性质的物理量

### 1、键级

键级是表征键稳定性的一个物理量。

(i) 价键理论中，成键原子间共价单键的数目表示键级，如Cl—Cl分子中的键级=1；

N≡N分子中的键级=3；

(ii) 分子轨道理论中，键级的定义为：

$$\text{键级} = \frac{\text{成键轨道上的电子数} - \text{反键轨道上的电子数}}{2}$$

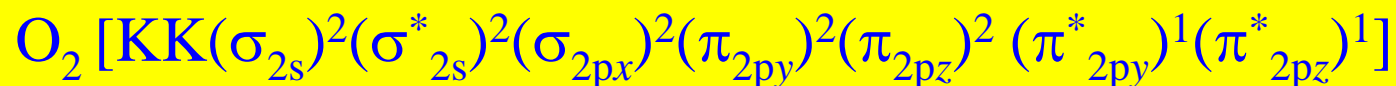
分子的键级越大，表明共价键越牢固，分子也越稳定。

成键分子轨道上的电子：成键电子

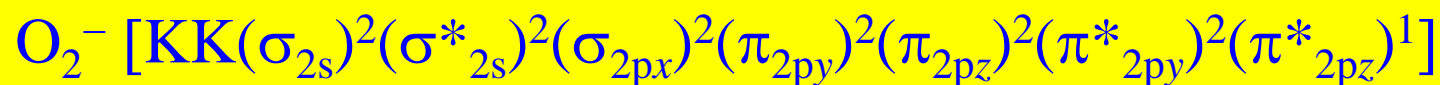
反键分子轨道上的电子：反键电子

比较  $O_2$ 、 $O_2^-$ 、 $O_2^{2-}$ 、 $O_2^+$  的稳定性。

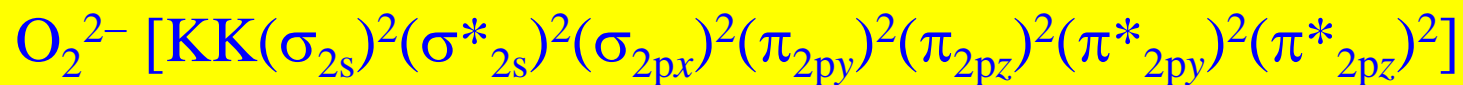
分子轨道电子排布式为



$$\text{键级} = (6-2)/2 = 2$$



$$\text{键级} = (6-3)/2 = 1.5$$



$$\text{键级} = (6-4)/2 = 1$$



$$\text{键级} = (6-1)/2 = 2.5$$

键级越大键越强，键由强到弱的顺序为： $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$

## 2、键能( $E$ ) — 从能量因素衡量化学键强弱的物理量



**键能：**在标准状态下将气态分子 $AB(g)$ 解离为气态原子 $A(g)$ 、 $B(g)$ 所需要的能量。

符号： $E$ ，单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

键能的数值通常用一定温度下该反应的**标准摩尔反应焓**表示，即：



A与B之间的化学键可以是单键、双键或三键。

**键的解离能( $D$ )：**对于双原子分子，键能 $E_{(A-B)}$ 等于键的解离能 $D_{(A-B)}$ ，可直接从热化学测量中得到。



对于多原子分子，键能主要取决于成键原子的本性，但分子中其他原子也有影响。

原子化能：把一个气态多原子分子分解为全部气态原子时所需要的能量叫原子化能，等于该分子中全部化学键键能的总和。

如果分子中只含有一种键，且都是单键，键能可用解离能的平均值表示，如 $\text{NH}_3$ 含有三个N—H键：



$$E(\text{N—H}) = D(\text{N—H}) = (D_1 + D_2 + D_3)/3 = (433.1 + 397.5 + 338.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/3 = 389.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

键能 $E$ ↑，键强度↑，化学键越牢固，分子稳定性↑。

对同种原子的键能 $E$ 有：叁键 > 双键 > 单键

例如： $E(\text{C—C}) = 346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $E(\text{C}=\text{C}) = 610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $E(\text{C}\equiv\text{C}) = 835 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 3、键长



**键长( $l$ ):** 分子中成键原子间的平衡距离。符号:  $l$ , 单位: m或 pm。

(1 pm =  $10^{-12}$  m)。键长可由实验测定。

相同原子在不同分子中形成相同类型的化学键时, 键长相近, 即共价键的键长有一定的守恒性。

通过测定各种共价化合物中同类型共价键键长, 求出其**平均值**, 即为共价键键长数据。

键长越大, 表明两原子间的平衡距离越远, 原子间的化学键越弱。

例如H—F, H—Cl, H—Br, H—I的键长依次增长, 化学键的强度依次减弱, 热稳定性依次下降。

# 部分共价键的键能和键长数据(298.15K)



共价键	键能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	键长 $l/\text{pm}$
H-H	436.00	74.1
H-F	568.6 $\pm$ 1.3	91.7
H-Cl	431.4	127.5
H-Br	366 $\pm$ 2	141.4
H-I	299 $\pm$ 1	160.9
C-C	346	154
C=C	610.0	134
C $\equiv$ C	835.1	120
C-H	413	109

注意：键长与键能之间没有简单的正相关关系！



## 4、键角

**键角( $\theta$ )**: 分子中相邻两个共价键之间的夹角。

键长和键角是反映分子空间构型 (**size and shape**) 的重要参数。

注意: NO<sub>2</sub>的键角无法用VSEPR理论解释。

一些分子的键长、键角和几何构型

分子	键长 $l/\text{pm}$	键角 $\theta$	分子构型
NO <sub>2</sub>	119.3	134.1°	V形
CO <sub>2</sub>	116.0	180°	直线形
NH <sub>3</sub>	101.2	106.7°	三角锥
CCl <sub>4</sub>	176.7	109.5°	正四面体

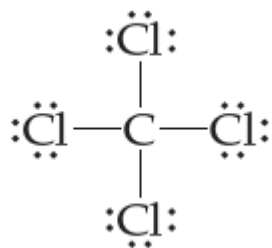
数据来自 《CRC Handbook of Chemistry and Physics 104<sup>th</sup> Edition》

# 第4节 多原子分子的空间构型

## 第4节 多原子分子的空间构型



多原子分子的空间构型 (shape and size) 一般通过实验测得的键长、键角确定, 也可通过理论预测, 如价层电子对互斥理论 (valence-shell electron-pair repulsion model, VSEPR理论)。

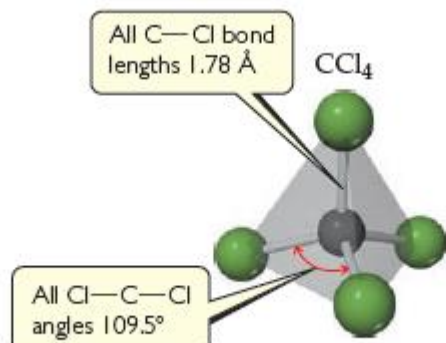


Lewis structure

无法预测空  
间构型

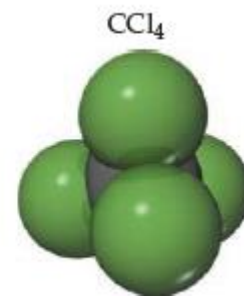


Tetrahedron



Ball and stick model

球棍模型



Space-filling model

空间填充模型

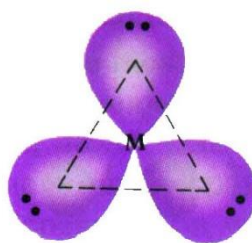
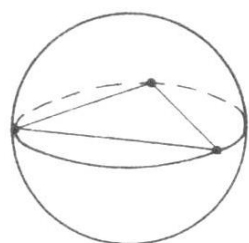
## 4.1 价层电子对互斥理论 (VSEPR理论)



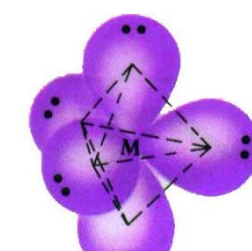
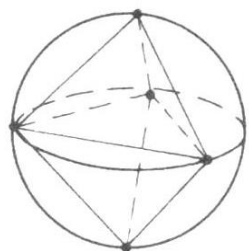
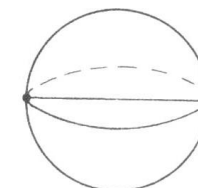
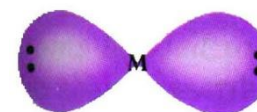
### 1、VSEPR理论的基本要点

- (i) 分子或离子的空间构型取决于中心原子周围的价层电子对的数目 (VP)。  
价层电子对包括与中心原子成键的电子对和未成键的孤电子对。
- (ii) 价层电子对之间尽可能远离以使斥力最小。
- (iii) 中心原子的价电子层可视为一个球面，价层电子对按能量最低原理排布在球面上，其排布方式决定分子的空间构型。

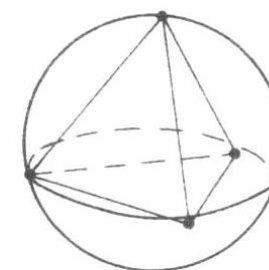
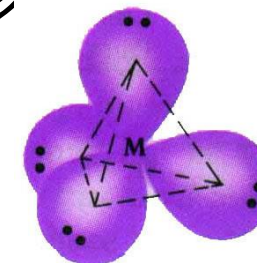
# 中心原子价层电子对数目及其排布方式（五种典型构型）



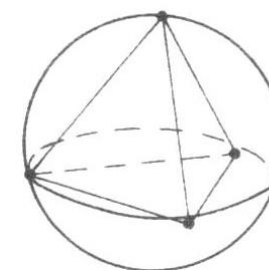
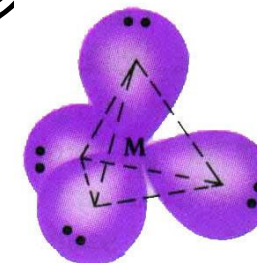
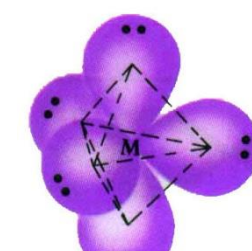
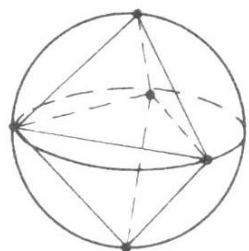
$VP=2$ , 直线形



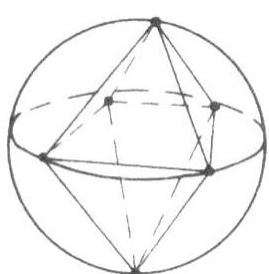
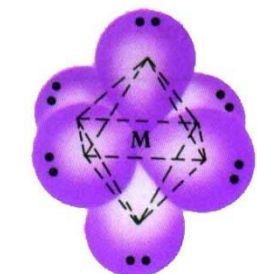
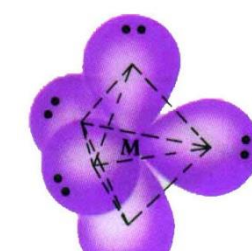
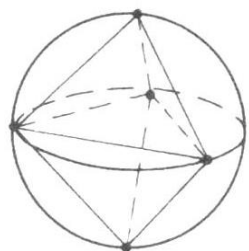
$VP=3$ , 平面三角形



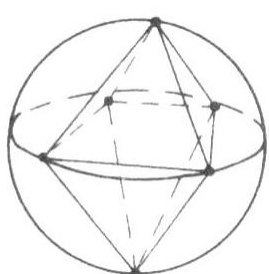
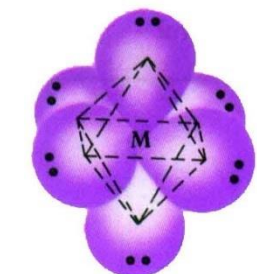
$VP=4$ , 正四面体



$VP=5$ , 三角双锥



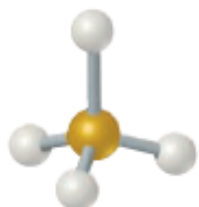
$VP=6$ , 正八面体



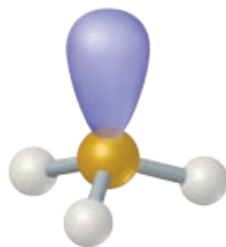
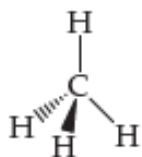
- ◆ 在考虑价电子对排布时，应考虑**成键电子对(BP)**与**孤电子对(LP)**的区别。
- ◆ **BP**受两个原子核吸引，电子云收缩，体积小；而**LP**只受中心原子的吸引，电子云比较“肥大”，对邻近电子对的斥力较大。不同电子对之间的斥力大小顺序为（夹角相同，一般为 $90^\circ$ ）：

$$LP \sim LP > LP \sim BP > BP \sim BP$$

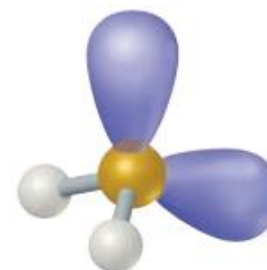
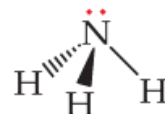
- ◆ 为了使分子处于最稳定的状态，分子构型总是**保持价层电子对间的斥力为最小**。
- ◆ 分子中含**双键或三键**时，由于重键电子较多，斥力也较大，其对分子构型的影响可视同孤电子对的影响。



Tetrahedral



Trigonal  
pyramidal



Bent



## 2、推测 $\text{AX}_m\text{E}_n$ 分子空间构型的步骤



$\text{AX}_m\text{E}_n$ 表示任意一个共价分子或离子。

其中： A为中心原子；

X为配位原子或含有一个配位原子的基团（同一分子中可有不同的X）；

m为配位原子的个数，即成键电子对数目；

E为中心原子价电子层中的孤电子对；

n为孤电子对数目。

$$\text{VP} = m + n$$

## (1) 确定中心原子的VP

$$VP = m + n$$

$$n = \frac{\text{中心原子 A 的价电子总数} \pm \begin{matrix} \text{负} \\ \text{正} \end{matrix} \text{离子电荷数} - m \times \text{基态配位原子的未成对电子数}}{2}$$

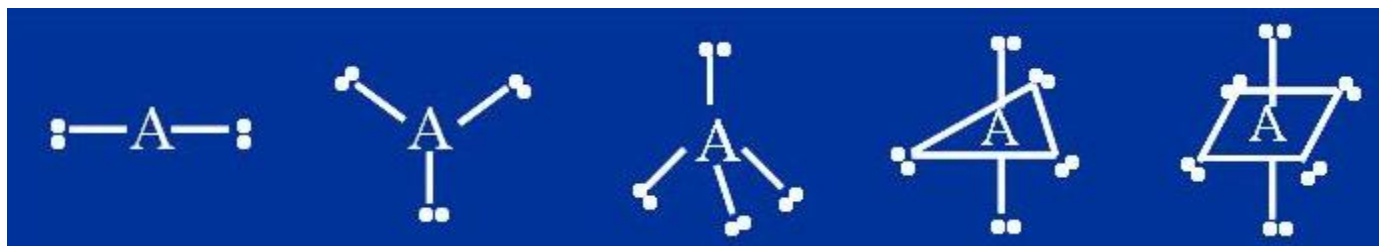
如  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $n = (6 + 2 - 4 \times 2) / 2 = 0$

$\text{NH}_4^+$ :  $n = (5 - 1 - 4 \times 1) / 2 = 0$

$\text{NO}_2$ :  $n = (5 - 2 \times 2) / 2 = 0.5 = 1$  ( $n$  不为整数时进成整数)

## (2) 确定中心原子VP的空间排布

VP	2	3	4	5	6
VP 排布方式	直线形	平面三角	正四面体	三角双锥	正八面体





### (3) 根据中心原子A的 $VP$ 与 $n$ 推断分子空间构型

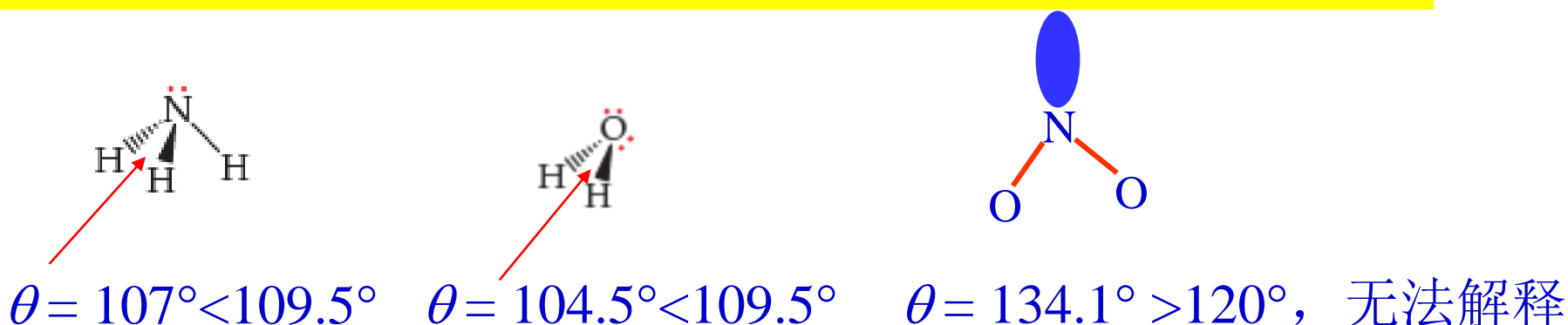
- (1) 若 $n=0$ ,  $VP = m$ , 则 $VP$ 空间排布与分子构型相同;
- (2) 若 $n \neq 0$ ,  $VP = m + n$ , 则 $VP$ 空间排布与分子构型不同, 必须考虑孤电子对的数目及位置的影响。

A. 若A的 $n = 0$ , 则其 $VP$ 的空间排布就是分子空间构型

	<b>BeH<sub>2</sub></b>	<b>BF<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>PCl<sub>5</sub></b>	<b>SF<sub>6</sub></b>
<b>n</b>	<b>(2-2)/2=0</b>	<b>(3-3)/2=0</b>	<b>(4-4)/2=0</b>	<b>(5-5)/2=0</b>	<b>(6-6)/2=0</b>
<b><math>VP = m</math></b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b><math>VP</math>排布</b>	<b>直线形</b>	<b>平面三角</b>	<b>正四面体</b>	<b>三角双锥</b>	<b>正八面体</b>
<b>分子构型</b>	<b>直线形</b>	<b>平面三角</b>	<b>正四面体</b>	<b>三角双锥</b>	<b>正八面体</b>

B. 若A的 $n \neq 0$ , 则其VP的空间排布与分子空间构型不同

	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2$
$n$	$(5-1 \times 3)/2=1$	$(6-1 \times 2)/2=2$	$(5-2 \times 2)/2=0.5=1$
$VP = m + n$	$3+1=4$	$2+2=4$	$2+1=3$
VP排布	正四面体	正四面体	平面三角形
分子构型	三角锥	V形(角形)	V形(角形)



### c. 孤电子对的位置如何确定？

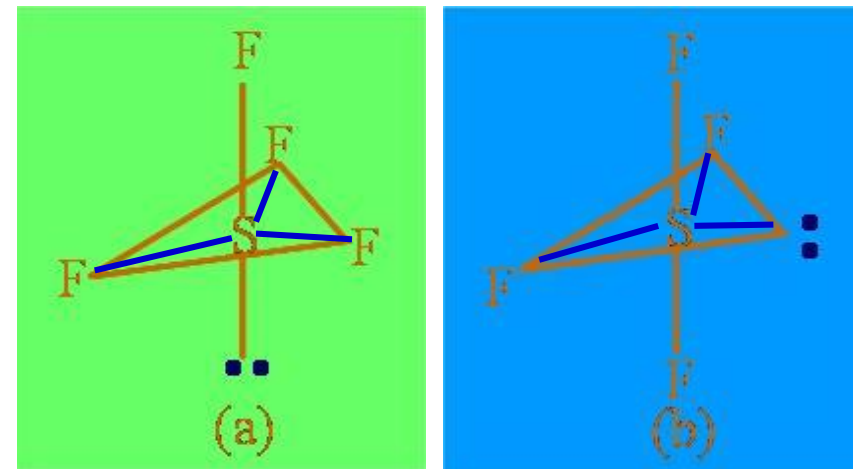
例如 $\text{SF}_4$ 分子：

$$n = (6 - 4 \times 1) / 2 = 1$$

$$VP = m + n = 4 + 1 = 5$$

$VP$ 排布为三角双锥， $LP$ 的位置有(a)、(b)两种形式。

问 $\text{SF}_4$ 的分子构型是(a)还是(b)？



结构(a)中，孤电子对与成键电子对成 $90^\circ$ 的键角数目=3；

结构(b)中，孤电子对与成键电子对成 $90^\circ$ 的键角数目=2；

因为孤电子对斥力大于成键电子对，所以结构b能量更低更稳定， $\text{SF}_4$ 的结构应为(b)，为变形四面体。

# 小结：孤电子对对分子构型的影响

Table 9.2 Electron-Domain and Molecular Geometries for Two, Three, and Four Electron Domains around a Central Atom

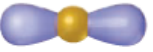

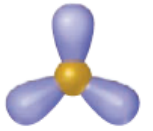
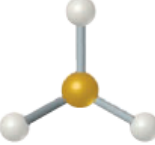
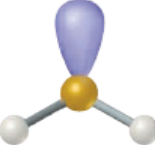

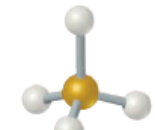
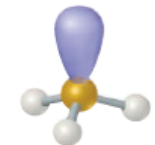
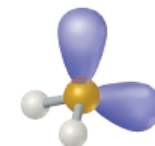
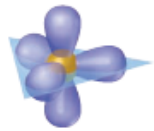
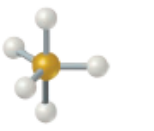
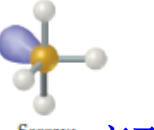
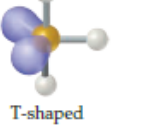
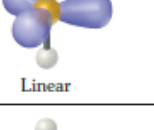

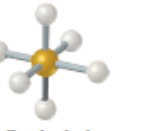
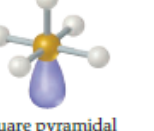
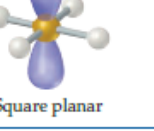
Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
2	 Linear	2	0	 Linear	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
3	 Trigonal planar	3	0	 Trigonal planar	$\text{BF}_3$
	平面三角形	2	1	 Bent	$[\text{NO}_2]^-$
4	 Tetrahedral	4	0	 Tetrahedral	$\text{CH}_4$
	四面体	3	1	 Trigonal pyramidal	$\text{NH}_3$
		2	2	 Bent	$\text{H}_2\text{O}$

Table 9.3 Electron-Domain and Molecular Geometries for Five and Six Electron Domains around a Central Atom

Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
5	 Trigonal bipyramidal	5	0	 Trigonal bipyramidal	$\text{PCl}_5$
	三角双锥	4	1	 Seesaw	$\text{SF}_4$
		3	2	 T-shaped	$\text{ClF}_3$
		2	3	 Linear	$\text{XeF}_2$
6	 Octahedral	6	0	 Octahedral	$\text{SF}_6$
	八面体	5	1	 Square pyramidal	$\text{BrF}_5$
		4	2	 Square planar	$\text{XeF}_4$

变形四面体

为什么孤电子对优先分布在赤道平面的三个位置上而不是纵轴方向的两个位置？

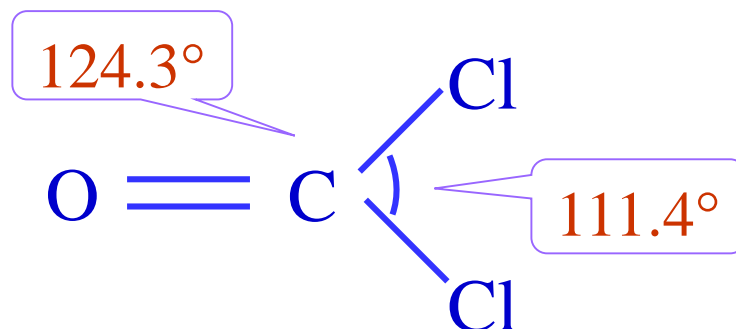
**例3-7** 试判断 $\text{COCl}_2$ 分子的空间构型及 $\angle\text{ClCCl}$ 和 $\angle\text{ClCO}$ 的相对大小。

解:  $\text{COCl}_2$ 分子的中心原子? 一般为电负性较小的原子C,  
所以应为 $\text{O}=\text{CCl}_2$

$$n = (4 - 2 - 2 \times 1) / 2 = 0; \quad VP = m = 2 + 1 = 3$$

因为 $n = 0$ ,  $VP$ 空间排布与分子构型一致, 为平面三角形。

由于 $\text{C}=\text{O}$ 双键, 其作用类似孤电子对, 斥力大于单键, 所以 $\angle\text{ClCCl}$ 受挤压,  
 $\angle\text{ClCCl} < 120^\circ$ ; 而 $\angle\text{ClCO} > 120^\circ$ 。



## 4.2 杂化轨道理论



当旧理论无法对实验结果进行合理解释时，往往孕育着新理论的产生。

例如，当VB理论无法解释 $\text{O}_2$ 分子的顺磁性时，分子轨道理论应运而生。

同理，根据VB理论， $\text{H}_2\text{O}$ 分子中的两个 $\text{O—H}$ 键的夹角应为 $90^\circ$ ，但实测结果却是 $104.5^\circ$ ；

又如C原子，其价电子构型为 $2s^2 2p^2$ ，按电子配对法，只能形成两个共价键，且键角应为 $90^\circ$ ，显然无法解释 $\text{CH}_4$ 分子的结构。

为了解决这些问题，1931年，鲍林(Pauling)和斯莱脱(Slater)提出了杂化轨道理论，该理论能很好地解释 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 等分子的空间构型。

# 1、杂化轨道理论要点



- (1) 原子间相互作用形成分子的过程中，同一原子中能量相近、不同类型的原子轨道可以相互叠加，形成能量相等、成键能力更强的新的原子轨道，这些新的原子轨道称为杂化轨道，杂化轨道的形成过程称为杂化。
- (2) 参与杂化的原子轨道能量必须相近。
- (3) 杂化轨道的数目与参与杂化的原子轨道的数目相等。
- (4) 不同类型的杂化轨道具有不同的空间取向，从而决定多原子分子或离子的空间构型。

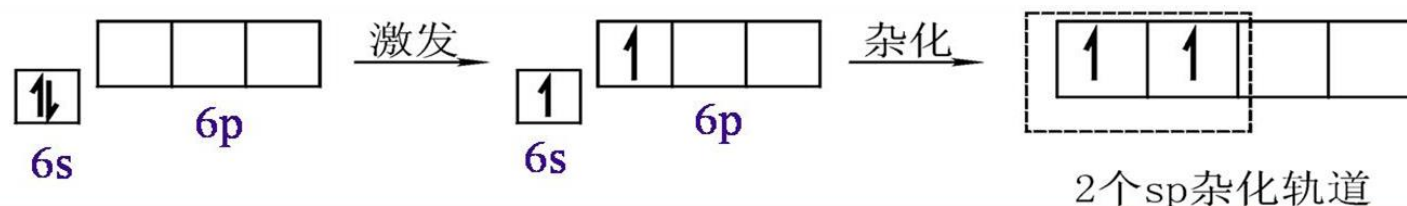
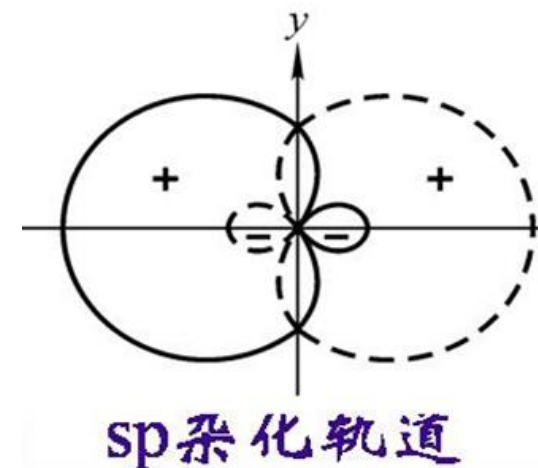
## 2、杂化轨道的类型

### (1) sp杂化

同一原子的一个s轨道和一个p轨道杂化称为sp杂化，得到两个sp杂化轨道。

每个杂化轨道都包含着1/2的s成分和1/2的p成分，两个杂化轨道的夹角为 $180^\circ$ 。

如 $\text{HgCl}_2$   $\text{Hg}[\text{Xe}]5d^{10}6s^2$   $\text{Cl}[\text{Ne}]3s^23p^5$



键角= $180^\circ$



$\text{HgCl}_2$  为直线型分子

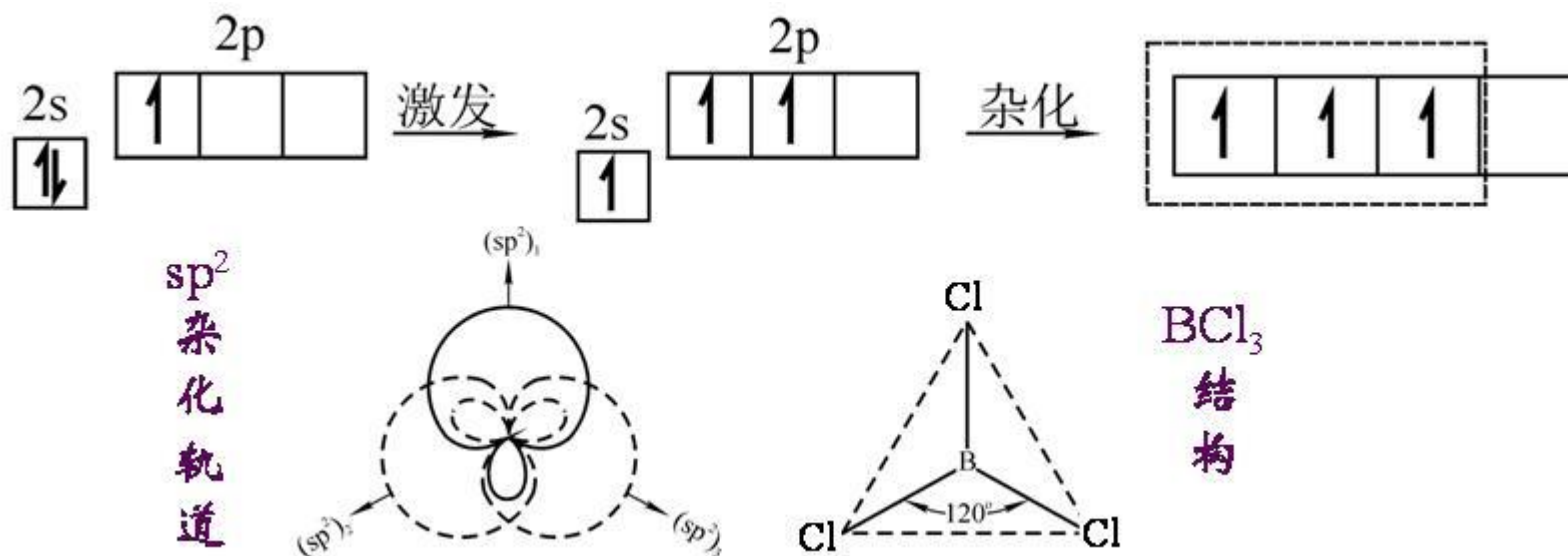


## (2) $sp^2$ 杂化

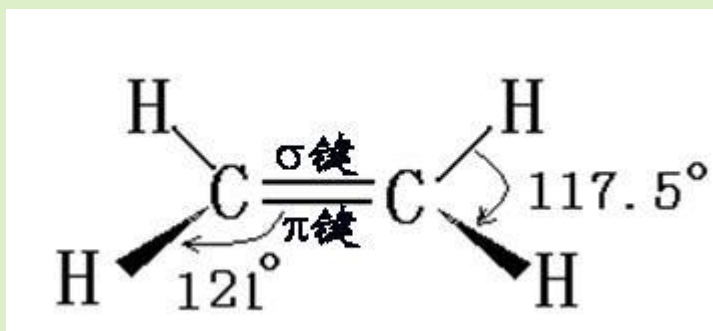
同一原子的一个s轨道与两个p轨道杂化称为 $sp^2$ 杂化，得到3个 $sp^2$ 杂化轨道。每个杂化轨道都含 $1/3$ 的s成分和 $2/3$ 的p成分，轨道夹角为 $120^\circ$ ，轨道的伸展方向指向平面三角形的三个顶点。

如 $\text{BCl}_3$ :       $\text{B}[\text{He}]2s^22p^1$        $\text{Cl}[\text{Ne}]3s^23p^5$

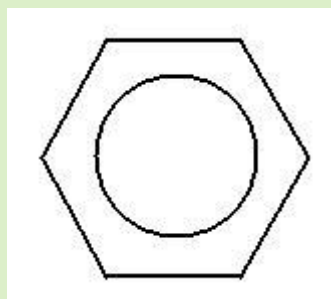
B的1个2s电子先激发到2p空轨道，然后经 $sp^2$ 杂化形成三个 $sp^2$ 杂化轨道，再与Cl的单电子配对，形成 $\text{BCl}_3$ 。



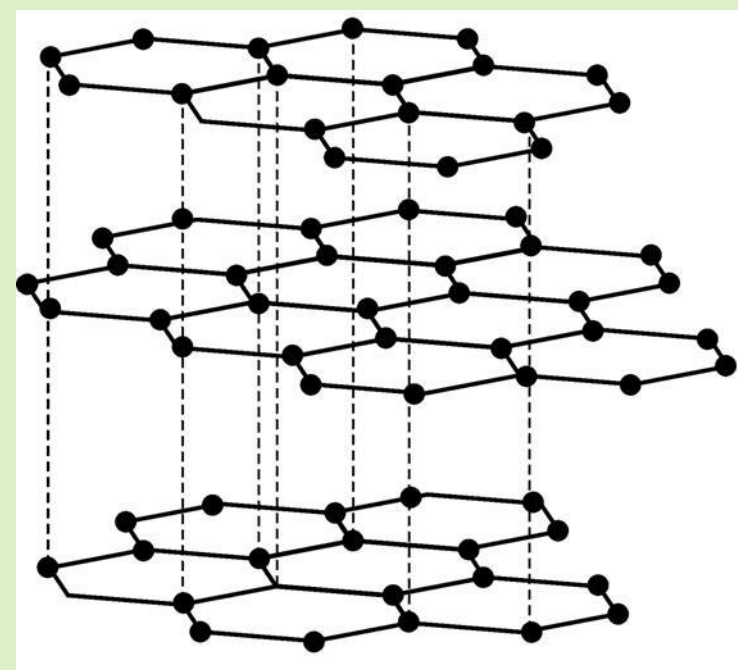
$sp^2$ 杂化均为平面型分子



$C_2H_4$  乙烯



$C_6H_6$  苯

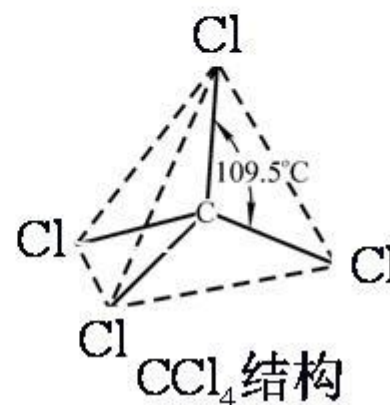
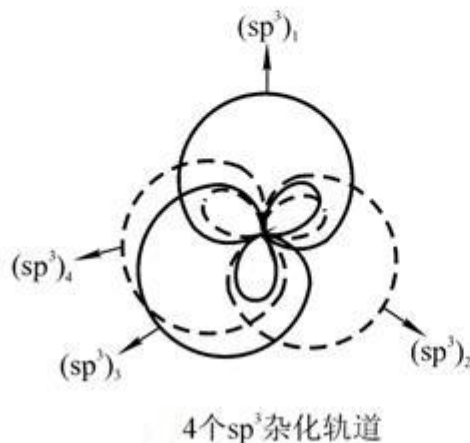
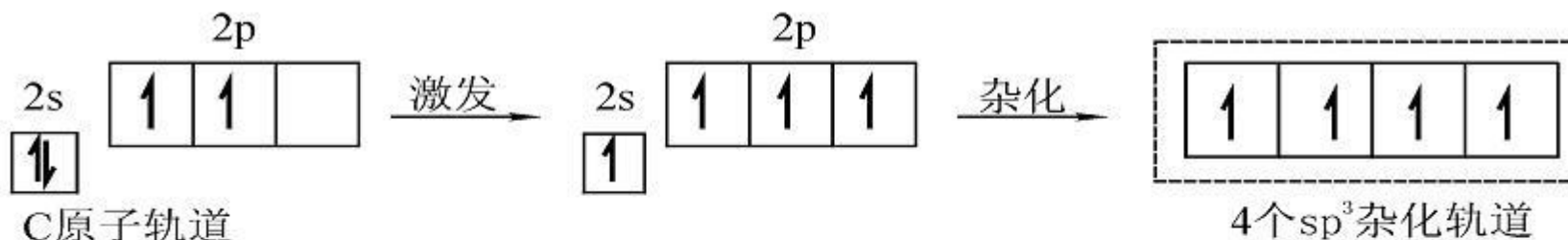


石墨

### (3) $sp^3$ 杂化



同一原子的一个s轨道和三个p轨道杂化称为 $sp^3$ 杂化，得到4个 $sp^3$ 杂化轨道。  
如 $CCl_4$ :  $C[He]2s^22p^2$ , C原子经激发、杂化，形成4个 $sp^3$ 杂化轨道。每一个 $sp^3$ 杂化轨道都含有 $1/4$ 的s成分和 $3/4$ 的p成分，轨道之间的夹角为 $109.5^\circ$ ，正四面体结构。

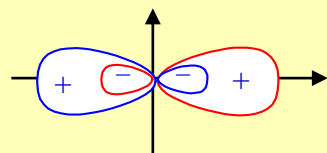


# C原子不同杂化轨道的特点

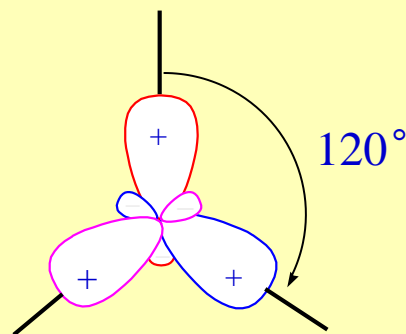


## (1) 所用p轨道数目不同

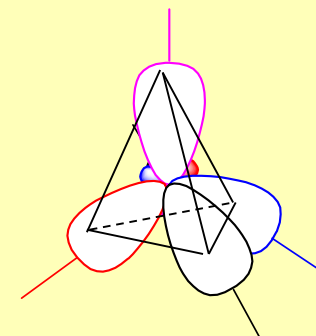
杂化类型	参与杂化的p轨道数	$\sigma$ 键数量	$\pi$ 键数量
$sp^3$	3	4	0
$sp^2$	2	3	1
$sp$	1	2	2



sp 杂化轨道



$sp^2$  杂化轨道

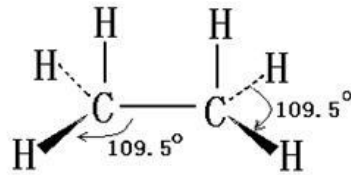
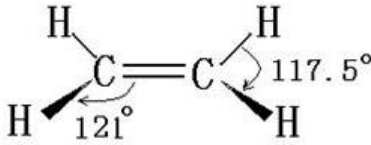


$sp^3$  杂化轨道

C原子杂化轨道示意图

## (2) 立体结构不同



$sp^3$ 杂化	正四面体	 $C_2H_6$ $sp^3$ 杂化
$sp^2$ 杂化	平面型	 $C_2H_4$ $sp^2$ 杂化
$sp$ 杂化	线型	$H-C\equiv C-H$ $C_2H_2$ $sp$ 杂化

### (3) 键长键角不同



分 子	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$
杂化轨道	$\text{sp}^3$	$\text{sp}^2$	$\text{sp}$
C—C键/pm	154	134	120
C—H键/pm	111	110	108
C—C总键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	346	610	835

### 3、等性杂化与不等性杂化

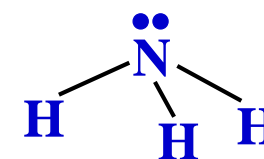
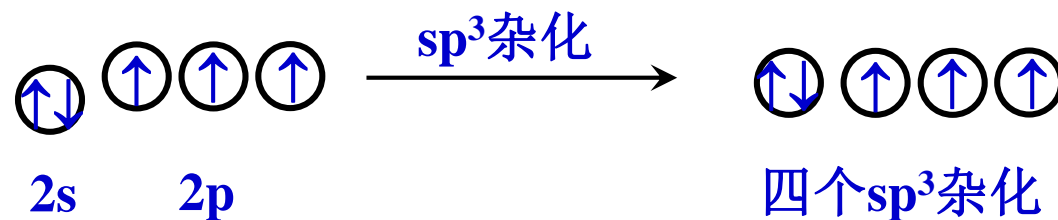


**等性杂化：**参与杂化的每个原子轨道中均只有1个电子，形成的每个杂化轨道中s, p成分相同，这类杂化称为**等性杂化**，如C原子的 $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ 杂化。

**不等性杂化：**当参与杂化的原子轨道中含**成对电子**时，形成的每个杂化轨道中所含的s, p成分不完全相等，这类杂化称为**不等性杂化**，如N、O等原子通常以不等性杂化轨道参与成键。

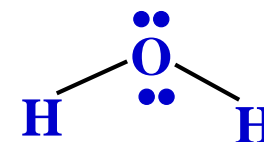
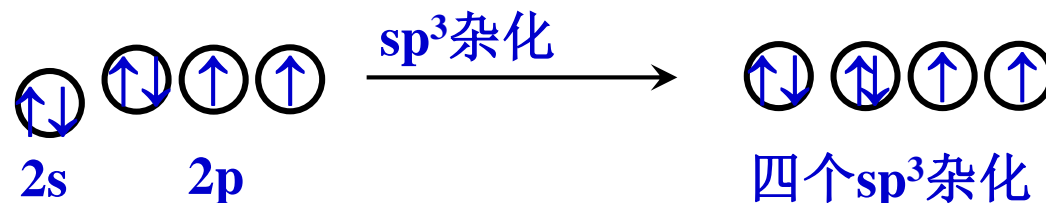


**NH<sub>3</sub>: N[He]2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>**



由于孤对电子的斥力，使键角从109.5°压缩为107.3°。

**H<sub>2</sub>O: O[He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>**



由于两对孤对电子的斥力，使键角从109.5°压缩为104.5°。



杂化轨道理论能很好地解释共价分子中的成键情况及其空间构型，但不能预测未知化合物的空间构型。

对于新化合物，一般先用VSEPR理论预测其价电子对的空间排布，然后确定中心原子的杂化类型，进而说明成键情况。

**例3-8** 判断下列分子的空间构型和中心原子的杂化轨道类型：

$\text{NH}_4^+$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{BrF}_2^+$

分子	$\text{NH}_4^+$	$\text{PCl}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{BrF}_2^+$
孤电子对 $n$	$(5-1-4\times1)/2=0$	$(5-3\times1)/2=1$	$(6-2\times2)/2=1$	$(7-1-2\times1)/2=2$
$VP = m+n$	4	4	3	4
$VP$ 空间排布	正四面体形	正四面体形	平面三角形	正四面体形
杂化轨道类型	$\text{sp}^3$	$\text{sp}^3$	$\text{sp}^2$	$\text{sp}^3$
分子空间构型	正四面体形	三角锥形	V形	V形

对于中心原子的价电子对数  $\leq 4$  的分子，其空间构型，杂化轨道理论可以解释得很完美，例如 $\text{SO}_2$ 分子，S原子周围有三对价电子对，所以S原子采用 $\text{sp}^2$ 杂化。但是，对于中心原子的价电子对数  $> 4$  的分子，如 $\text{PF}_5$ 和 $\text{SF}_6$ 分子，如何用杂化轨道理论解释其分子结构？

“Models in science are not reality but rather are our attempts to describe aspects of reality that we have been able to measure, such as bond distances, bond energies, molecular geometries, and so on.”

From Chemistry: The Central Science (13<sup>th</sup>)

## 第三章第二次作业



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

**P155~158**

**17、18、19、21、25、48**

# THANKS

---