

# 第七章 分子结构

§ 7.1 离子键和离子晶体

§ 7.2 共价键和原子晶体

§ 7.3 分子间力、氢键和分子晶体

§ 7.4 金属键和金属晶体

§ 7.5 晶体按键型分类

- **30、试判断AgF、AgCl、CuS和KCl 这四种化合物熔点高低次序并说明理由。**

### 序 言

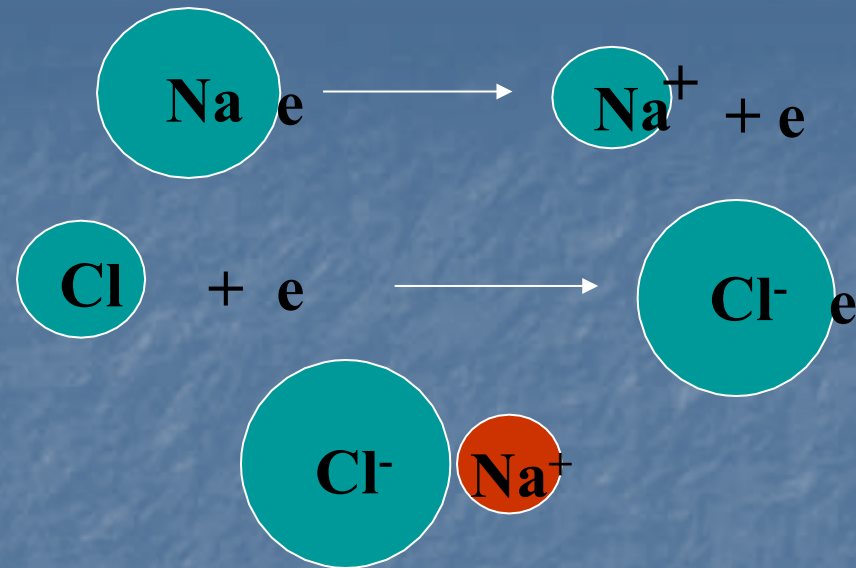
分子是由原子组成，它是保持物质基本化学性质最小微粒，而且是参加化学反应最小单元。分子性质除取决于其化学组成外，还取决于其结构。分子结构包含两个方面：

- (1) 分子中相邻原子相互作用力，即**化学键**问题；
- (2) 分子中原子在空间排布方式，即**空间构型**问题。

另外，还有分子间力或范德华力、氢键等。所以，搞清楚化学键性质和分子空间结构将对了解化学反应及其改变规律、指导化合物合成等都有着主要实际意义。



# 一、离子键理论



- 1、离子键形成：由上图可见，离子键形成可分为两步进行，  
第一步是在一定条件下形成正、负离子；  
第二步是正负离子间形成离子键。
- 2、离子键特征：（1）本质是静电引力；  
（2）无方向性和饱和性
- 3、离子三个主要特征：离子电子层结构、离子所带电荷和  
离子半径大小。

## (1) 电子层结构

不一样原子可形成相同电子构型离子，而同一个原子当处于不一样价态时，会形成不一样电子构型离子

2e电子构型：  $ns^2$ ； 比如：  $H^-$ ,  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$

8e电子构型：  $ns^2np^6$ ； 比如：  ${}_9F^-$ ,  $Cl^-$ ,  ${}_{35}Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Na^+$

(9~17)e电子构型：  $ns^2np^6nd^{1-9}$ ；

比如：  ${}_{24}Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  ${}_{26}Fe^{3+}$ ,  ${}_{29}Cu^{2+}$

18e电子构型：  $ns^2np^6nd^{10}$ ；

比如：  ${}_{29}Cu^+$ ,  ${}_{47}Ag^+$ ,  ${}_{79}Au^+$ ,  ${}_{30}Zn^{2+}$

(18+2)e电子构型：  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$ ；

比如：  $Sn^{2+}$ ,  ${}_{82}Pb^{2+}$ ,  ${}_{51}Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Tl^+$

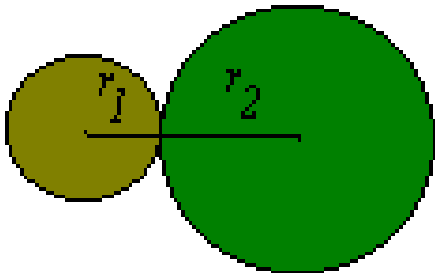
## (2) 离子所带电荷:

离子所带电荷多少是决定离子和离子型化合物性质主要原因之一。通常电离能越大原子越不轻易失去电子而形成高价正离子，而电子亲和能越大原子却越轻易取得电子形成高价负离子。

同一元素原子和离子之间，以及同一元素带不一样电荷离子之间其性质显著不一样。

## (3) 离子半径:

要求离子之间核间距为两离子半径之和。核间距能够经过X-射线测定，用一定方法推算出其中一个离子半径，从而求出另一个离子半径。鲍林依据电荷数 ( $Z$ ) 和屏蔽常数 ( $\sigma$ ) 值推出了离子半径计算公式:  $r = K / Z - \sigma$



$$d = r_1 + r_2$$



## 离子半径改变规律:

(a) 同一周期中自左至右, 同一价态正离子半径随原子序数增加而减小。同一价态负离子半径随原子序数增加而减小, 随所带负电荷增加而增加。副族元素例外。比如:

$$r_{Na^+} = 95 \text{ pm}, r_{Mg^{2+}} = 65 \text{ pm}, r_{Al^{3+}} = 51 \text{ pm}, r_{Si^{4+}} = 41 \text{ pm}$$

$$r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}, r_{S^{2-}} = 184 \text{ pm}, r_{P^{3-}} = 212 \text{ pm}$$

(b) 同主族元素离子, 所带电荷相同时, 离子半径随原子序数增大而增大。比如:

$$r_{Mg^{2+}} = 65 \text{ pm}, r_{Ca^{2+}} = 99 \text{ pm}, r_{P^{3-}} = 212 \text{ pm}$$

(c) 同一元素正离子半径 < 原子半径 < 负离子半径。比如:

$$r_{Fe} = 116.5 \text{ pm}, r_{Fe^{2+}} = 75 \text{ pm},$$

## 二、离子晶体

在离子晶体晶格结点上交替排列着正、负离子。因为正、第负

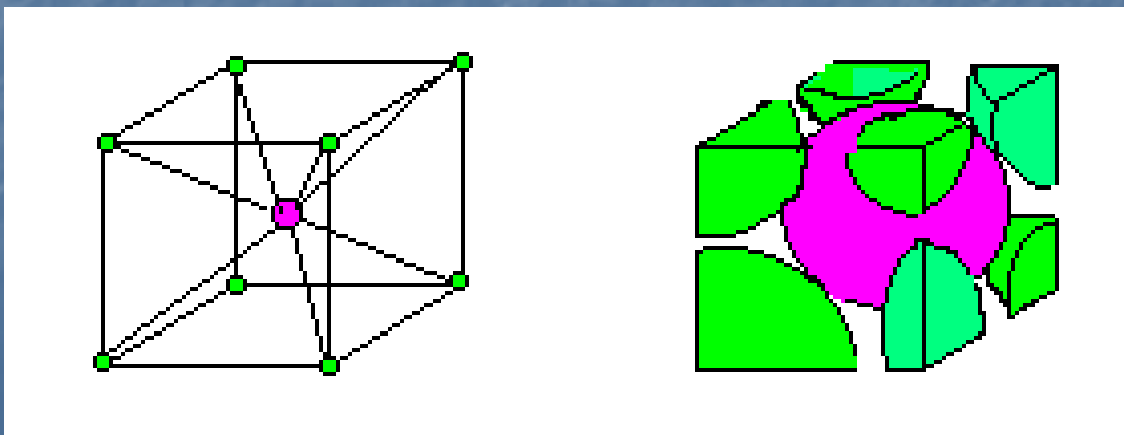
离子间有很强离子键，所以离子晶体有较高熔点和较大硬度。在晶体中，离子不能自由移动，只能在结点附近振动，所以不导电。而在融化时，离子能够自由移动，就能导电。离子晶体有以下几个类型：

## 1、离子晶体分类

(1)、AB型离子晶体： AB型离子晶体指组成晶体中正负离子百分比为1:1离子晶体

### a、CsCl型

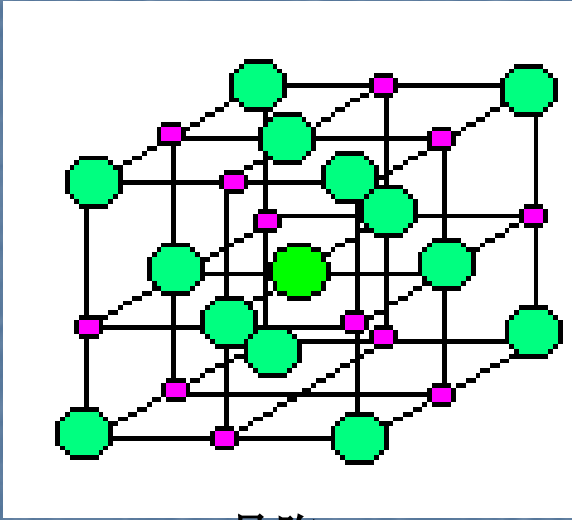
CsCl晶胞是立方体，每个 $\text{Cs}^+$ 周围有8个 $\text{Cl}^-$ 离子，每个 $\text{Cl}^-$ 周围有8个 $\text{Cs}^+$ 离子。原子比为1:1。配位数为8。



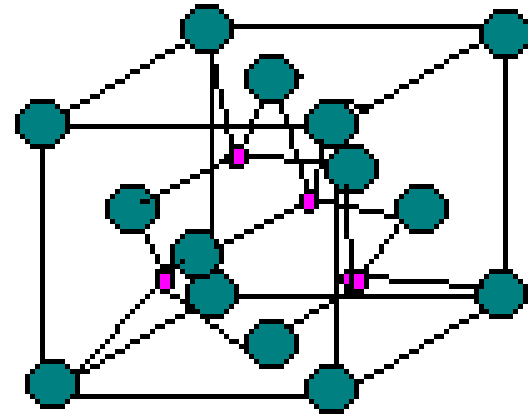


## b、NaCl型

NaCl晶胞也是立方体，是面心立方晶格。Na<sup>+</sup>离子周围有6个Cl<sup>-</sup>离子，Cl<sup>-</sup>离子周围有6个Na<sup>+</sup>离子配位比为6:6，原子比1:1。配位数为6。



NaCl晶胞

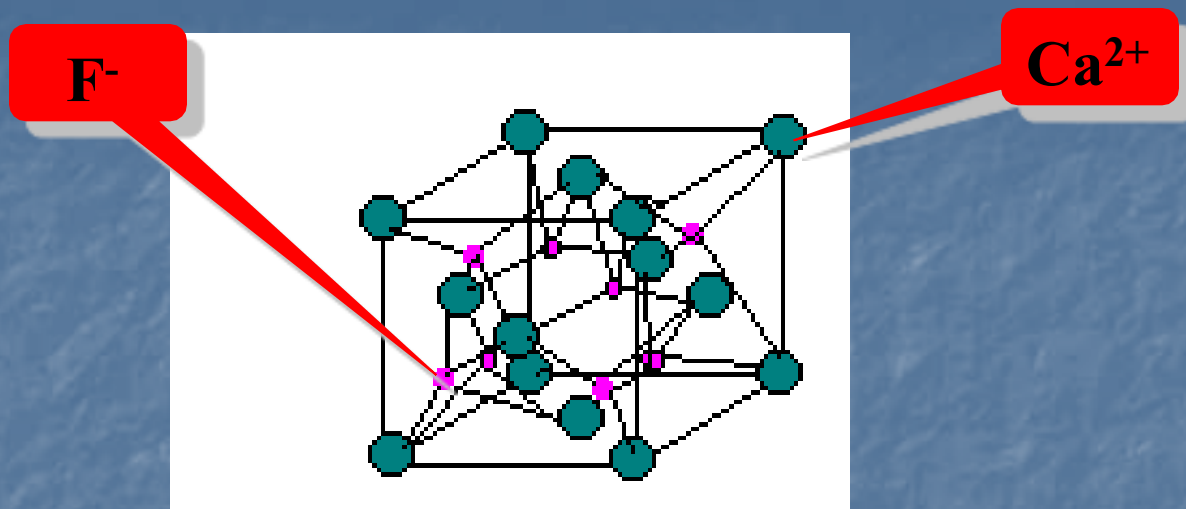


ZnS晶胞

## c、ZnS型

ZnS晶体也属面心立方晶格，在ZnS晶胞中，晶胞结构较复杂，中心离子处于把晶胞分为8个小立方体互不相邻四个异号离子中心，异号离子分布在晶胞8个顶点和6个面心，每个Zn<sup>2+</sup>离子周围有4个S<sup>2-</sup>离子配位比为4:4。每个晶胞中有4个Zn<sup>2+</sup>离子和S<sup>2-</sup>离子。即：  
 $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$

(2)  $AB_2$ 型离子晶体：晶体中正负离子百分比1:2离子晶体，如 $CaF_2$



$CaF_2$ 晶胞

在 $CaF_2$ 晶胞中， $Ca^{2+}$  离子占据面心位置，将晶胞划分为8个小立方体，小立方体体心被 $F^-$  离子占据，阳离子与8个阴离子相邻，阴离子只与4个阳离子相邻，配位比为8:4。晶胞中含 $Ca^{2+}$ 数为( $8 \times 1/8$ ) + ( $6 \times 1/2$ ) = 4， $F^-$ 离子数为8。

## 2、影响AB型离子晶体构型原因

离子晶体采取不一样构型与以下两个原因相关，即：半径比和离子极化原因。

### (1) 离子半径影响

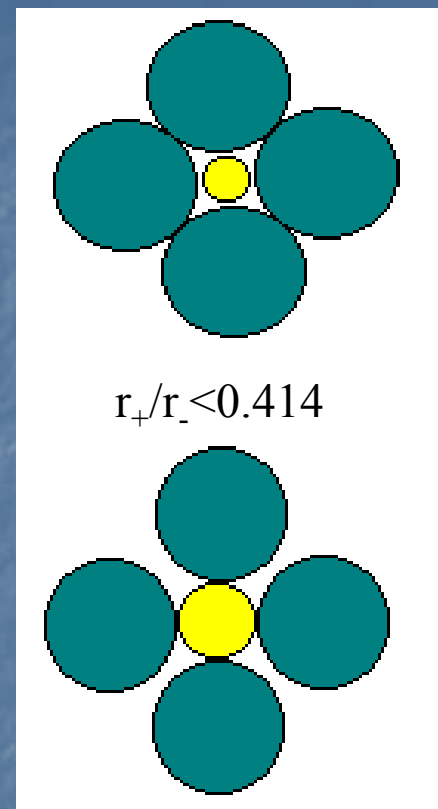
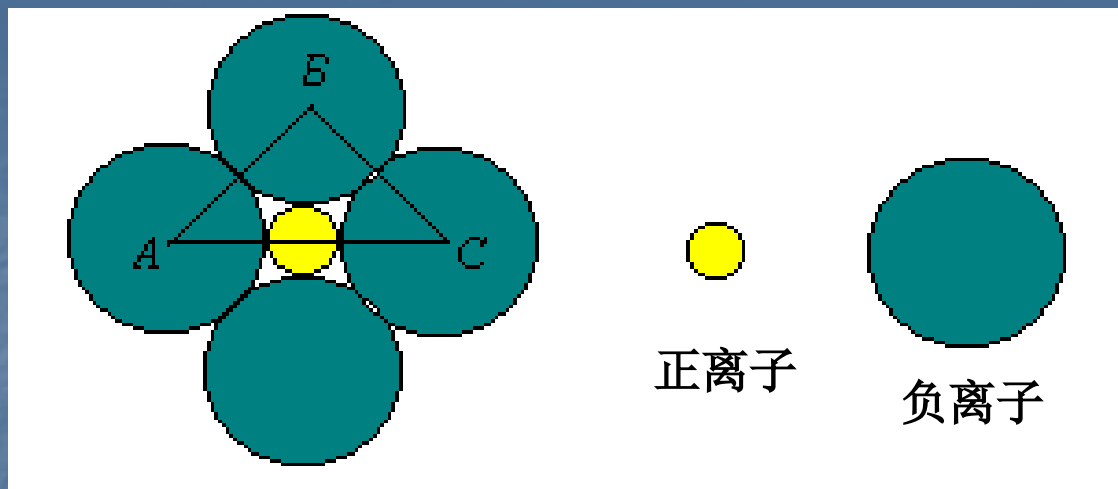
## 常见离子半径列于下表:

离子	离子半径 (pm)	离子	离子半径 (pm)	离子	离子半径 (pm)
$\text{Li}^+$	60	$\text{Cr}^{3+}$	64	$\text{Hg}^{2+}$	110
$\text{Na}^+$	95	$\text{Mn}^{2+}$	80	$\text{Al}^{3+}$	50
$\text{K}^+$	133	$\text{Fe}^{2+}$	76	$\text{Sn}^{2+}$	102
$\text{Rb}^+$	148	$\text{Fe}^{3+}$	64	$\text{Sn}^{4+}$	71
$\text{Cs}^+$	169	$\text{Co}^{2+}$	74	$\text{Pb}^{2+}$	120
$\text{Be}^{2+}$	31	$\text{Ni}^+$	72	$\text{O}^{2-}$	140
$\text{Mg}^{2+}$	65	$\text{Cu}^+$	96	$\text{S}^{2-}$	184
$\text{Ca}^{2+}$	99	$\text{Cu}^{2+}$	72	$\text{F}^-$	136
$\text{Sr}^{2+}$	113	$\text{Ag}^+$	126	$\text{Cl}^-$	181
$\text{Ba}^{2+}$	135	$\text{Zn}^{2+}$	74	$\text{Br}^-$	196
$\text{Ti}^{4+}$	68	$\text{Cd}^{2+}$	97	$\text{I}^-$	216

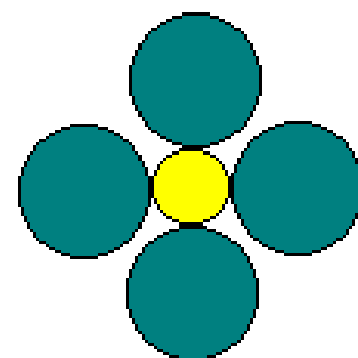
在形成离子晶体时，正、负离子总是采取**最紧密堆积**从而使空隙最小，这么结构才最稳定。在堆积过程中，最好是正、负离子相互接触，负、负离子相互接触。要满足这么条件，显然与正、负离子相对大小相关，即与它们半径比相关。半径比普通负离子较大，正离子较小。下面以配位数为6NaCl型晶体加以说明：



# NaCl型晶体是立方面心结构:



$$\frac{AB}{AC} = \sin 45^\circ = 0.707$$
$$\frac{AB}{AC} = \frac{2r_- + 2r_+}{2r_-} = \frac{r_+}{r_-} + 1$$
$$\frac{r_+}{r_-} = 0.414$$



可见，当  $r_+/r_- = 0.414$  时，正、负离子以及负、负离子之间恰好接触，是最稳定结构。当  $r_+/r_- > 0.414$  时，正、负离子接触，而负、负离子不能接触；当  $r_+/r_- < 0.414$ ，负、负离子彼此接触，正、负离子不能接触。

## 半径比定则:

当 $1.000 > r_+/r_- > 0.732$ 时, 离子晶体采取配位数为8CsCl构型

当 $0.732 > r_+/r_- > 0.414$ 时, 离子晶体采取配位数为6NaCl构型

当 $0.414 > r_+/r_- > 0.225$ 时, 离子晶体采取配位数为4ZnS构型

比如: MgO离子晶体,  $Mg^{2+}r_+$ 为65 pm;  $O^{2-}r_-$ 为140 pm,

则:  $r_+/r_- = 65 / 140 = 0.464$  ,  $r_+/r_-$ 计算结果表明MgO离子晶体应为NaCl型晶体, 这与实际相吻合 (NaCl型晶体)。

## (2)离子极化对晶体构型影响

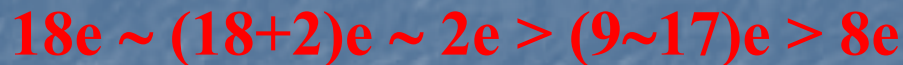
### a、离子极化力和变形性

离子不论是正离子还是负离子, 大部分是由原子核和电子组成, 所以它们都有双重性。作为电场, 能使周围异电荷离子极化变形, 即有极化力; 作为被极化对象, 它本身又有变形性。

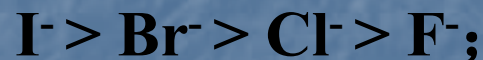
离子极化力：离子极化力和离子电荷、半径以及外电子层结构相关。  
离子电荷愈大，半径愈小，所产生电场强度愈大，离子极化力愈大，  
比如：



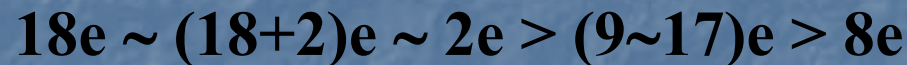
假如电荷相当，半径相近，则离子极化力决定于电子结构：



离子变形性：离子变形性主要是决定于离子半径，离子半径大，核  
电荷对电子云吸引力较弱，所以离子变形性大。比如：



对于离子电荷相等、半径相当初，电子结构决定离子变形性：



负离子主要表现出变形性；正离子主要表现出极化力。

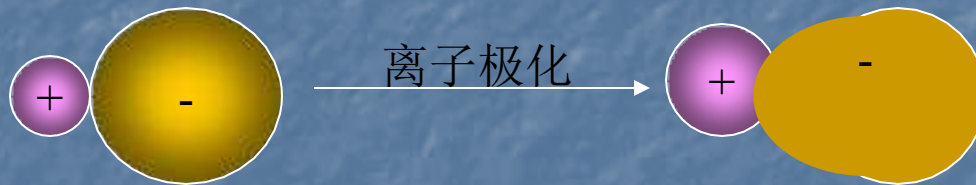
注意，对于18e、(18+2)e、(9~17)e、2e 构型正离子，极化力和  
变形性都较大。



## b、离子极化对离子晶体影响

### (a) 对键型影响

假如离子晶体中没有极化作用，则离子之间仅仅靠离子键结合。在实际离子晶体中，因为离子极化存在，使离子电子云变形并相互重合，在原有离子键上附加一些共价键成份。离子极化愈强，共价键成份愈多，这说明离子极化使离子晶体键型从离子键向共价键过渡。如图：



比如：NaCl 离子键，MgCl<sub>2</sub>，离子键；CuCl，过渡键；ZnS，共价键。

再如：AgF 离子键，AgCl 过渡键，AgBr 共价键，AgI 共价键。

### (b) 晶型转变

因为离子极化，离子电子云相互重合，共价键成份增加，键长也同时缩短。键长缩短是因为正离子部分钻入负离子电子云，这么使  $r_+/r_-$  变小。离子极化使得离子配位数向变小方向改变，

比如：从AgF到AgI，因为AgI是18e构型，极化作用较强，离子配位数由NaCl型6变为ZnS型4。

### (c) 化合物溶解度

键型过渡引发离子晶体在水中溶解度改变，离子晶体大都溶于水，当离子晶体因为离子极化转化为共价为主化合物时，它在水中溶解度就会降低。比如AgF易溶于水，而AgCl、AgI则难溶于水。

### (d) 晶体熔点

键型改变也使晶体熔点发生改变，因为离子晶体熔点普通较共价键组成分子所组成晶体有较高熔点。所以，离子极化使得晶体熔点降低。比如：NaCl熔点为 $801^{\circ}\text{C}$ ，而AgI熔点只有 $405^{\circ}\text{C}$ 。

### (e) 化合物颜色

离子极化还会造成化合物颜色加深。比如，AgCl、AgBr、AgI因为离子极化增强，颜色由白色转变为黄色。

## 四、晶格能

晶格能定义：在标准状态下，使一摩尔离子晶体变为气态正离子和气态负离子所吸收能量（反之亦然）。用符号U表示：



显然，晶格能愈大，破坏离子晶体时所需能量愈多，离子晶体愈稳定，熔点愈高，硬度愈大。以下表：

晶体	NaI	NaBr	NaCl	NaF	CaO	MgO
晶格能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	692	740	780	920	3513	3890
熔点	660	747	801	996	2570	2852

离子晶体晶格能也能够用玻恩和朗德公式计算：

$$U_{\text{晶格能}} = \frac{138490AZ_1Z_2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

式中： $R_0$  —— 正、负离子半径之和，pm。 $Z_1, Z_2$  —— 正、负离子电荷绝对值； $A$  —— 马德隆常数，由晶体构型决定；



## §7.2 共价键和原子晶体 化学键理论发展史

20世纪初，德国化学家柯塞尔依据稀有气体稳定结构事实提出了离子键理论。说明了离子化合物中离子之间相互作用力。

1916年美国化学家路易斯认为分子形成是因为原子共享电子正确结果,解释了双原子分子和经典共价化合物分子中原子之间相互作用力问题。

1927年德国人海特勒和美籍德国人伦敦首先用量子力学薛定谔方程来研究最简单氢分子，从而发展了价键理论。

1931年，美国化学家鲍林提出了杂化轨道理论，解释了C四面体结构。

30年代，美国化学家莫立根，德国化学家洪特提出了分子轨道理论，着重研究分子中电子运动规律，解释了氧分子顺磁性、奇电子分子和稳定离子等问题。

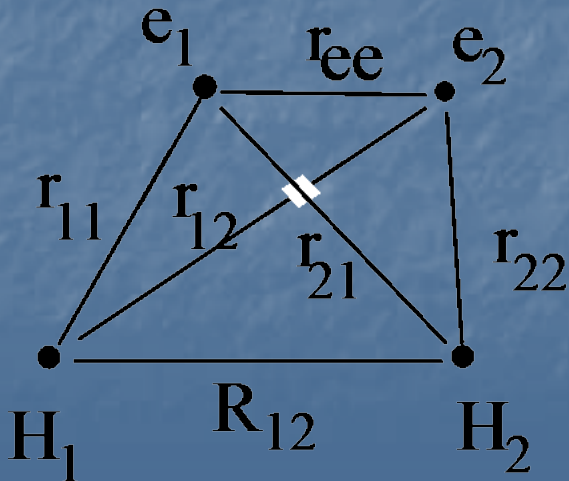
# 一 价键理论

1927年海特勒和伦敦用量子力学处理氢分子，得到了氢分子稳定存在实质，将其结论扩展到其它分子体系，从而建立了当代价键理论，揭示了共价键本质。

## (一)、共价键本质

### 1、量子力学对氢分子处理（后）结构

由该结构可得一数学表示式，将其代入薛氏方程求解。



$$V = -e^2/r_{11} - e^2/r_{12} - e^2/r_{21} - e^2/r_{22} + e^2/r_{ee} + e^2/R_{12}$$

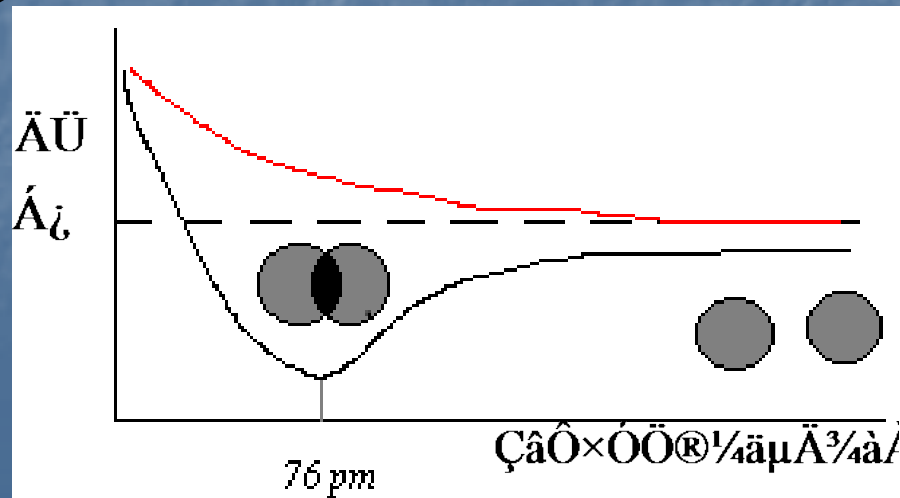
薛定谔方程为：

$$\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2 + 8\pi^2m(E-V)\psi/h^2 = 0$$

要想严格求解这个方程是非常困难。必须采取近似方法处理。普通采取单电子近似和中心场模型相结合方法。下面只介绍处理结果。

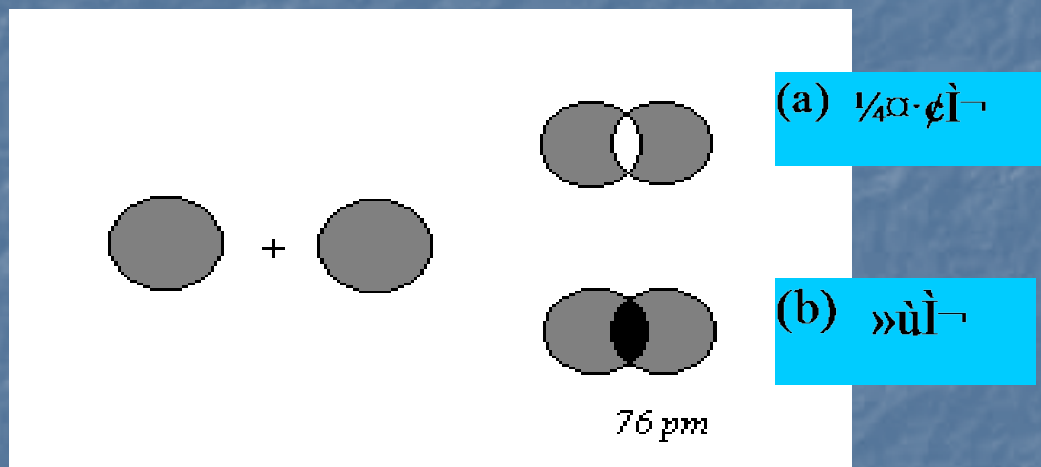
## 2、量子力学处理氢分子结果

当两个氢原子相互靠近时，若它们两个电子自旋相反，伴随它们核间距离减小，1s轨道将发生重合。按照波叠加原理能够同相位叠加，核间形成一个电子密度较大区域，两个核都被电子密度大区域所吸引，造成体系能量降低。当核间距降到 $R=R_0$ 时，体系能量处于最低值(76pm)，到达稳定状态，这种状态称为基态。





若电子自旋方向相同两个氢原子靠近时，**1s**轨道发生不一样相位重合使电子云在两核之间减小，增大了两核斥力，体系能量升高，处于不稳定态，称为激发态。



### 3、价键理论基本关键点：

1). 当自旋相反未成对电子相互配对能够形成共价键。

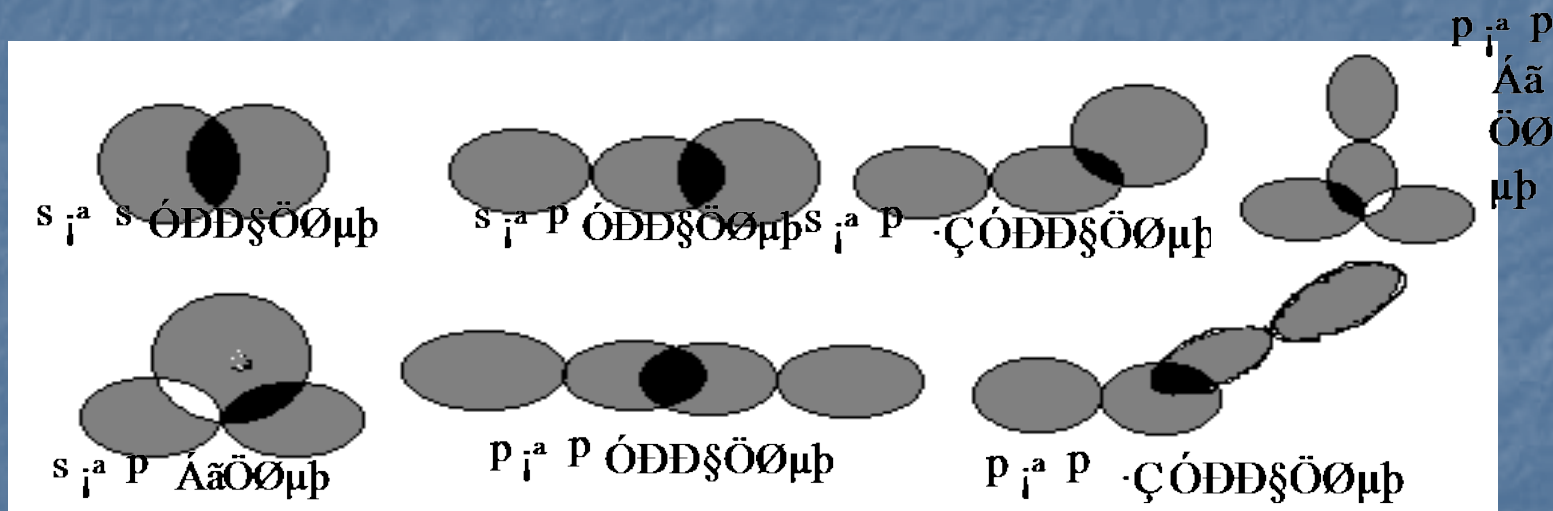
若A, B两原子各有1个未成对电子，可形成共价单键；比如：F-F

若A、B两原子各有2个或3个未成对电子，可形成共价双键或三键；共用电子对数目超出2称为多重键；比如：O=O；N≡N

若A(或B)原子有2个未成对电子，B(或A)原子有1个未成对电子，形成2个共价单键，形成 $AB_2$ (或 $A_2B$ )分子；比如： $H_2O$ ；

若A原子有3个未成对电子，B原子有1个未成对电子，形成3个共价单键，形成 $AB_3$ 分子。比如： $NH_3$

2). 在形成共价键时，原子轨道总是尽可能到达最大程度重合使体系能量最低。比如：



## (二)、共价键特征

### 1. 共价键饱和性

依据自旋相反单电子能够配对成键观点，在形成共价键时，原子有几个未成对电子，它就只能和几个自旋相反单电子配对成键。这就是共价键“饱和性”。

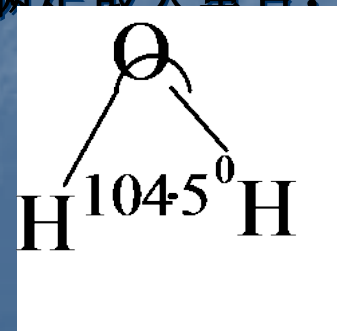
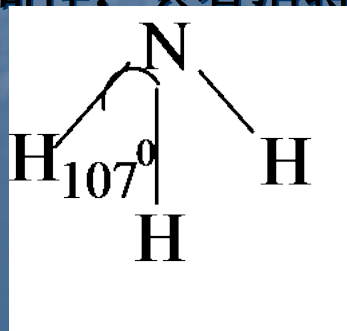
比如：氢原子只有1个未成对电子，所以就它只能与另一个氢原子电子配对形成 $H_2$ ，而不可能形成 $H_3$ 分子。

又如：N原子有3个未成对电子，它也只能与三个氢原子1s电子配对形成三个共价单键而形成 $NH_3$ 分子，而不能形成 $NH_4$ 分子。

## 2.共价键方向性

依据原子轨道重合能量降低观点，在形成共价键时，两个原子轨道必须以最大程度重合才是最稳定。重合形式有：**1.无效重合**——同号重合与异号重合部分相等；**2.不理想重合**——同号部分未为到达最大重合（不稳定）；**3.有效重合**——同号部分为到达最大重合（最稳定）。

除s轨道是球型对称，另一个原子轨道能够在任何方向上与其重合外，其它p, d轨道都有方向性，只有沿特定方向才能满足最大重合，所以共价键有方向性。比如：





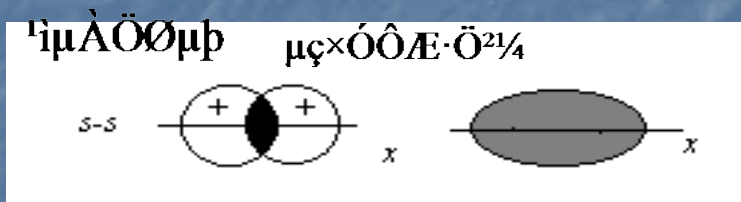
### (三)、共价键类型

共价键是原子轨道相互重叠结果，依据重叠方式和重叠部分对称性，可将共价键划分为不一样类型。

1.  $\sigma$ 键：两原子轨道沿键轴方向进行同号重叠，所形成键称为 $\sigma$ 键。 $\sigma$ 键原子轨道重叠部分对键轴呈圆柱形对称。

比如： $s-s$ ； $p_x-s$ ； $p_x-p_x$

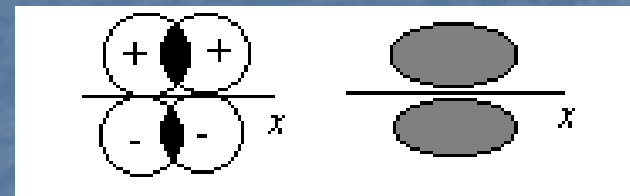
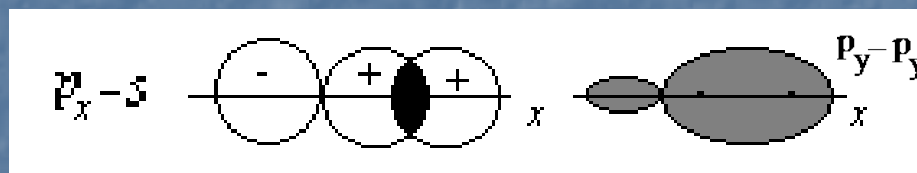
$H_2$



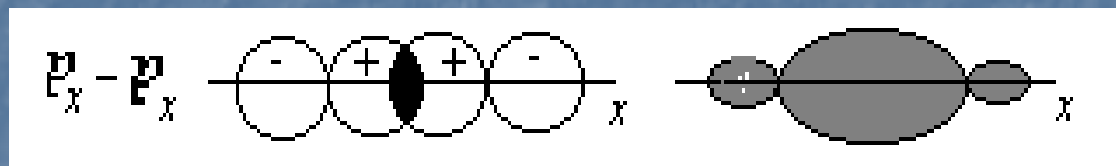
$s-s$

$p_x-s$

HCl



$Cl_2$



2.  $\pi$ 键：两原子轨道沿键轴方向在键轴两侧平行同号重叠，所形成键称为 $\pi$ 键。 $\pi$ 键原子轨道重叠部分对等地分布在包含键轴在内的对称面两侧，呈镜面反对称。比如： $p_y-p_y$ ； $p_z-p_z$ 。单键普通为 $\sigma$ 键；双键或三键中，除 $\sigma$ 键外，还有 $\pi$ 键。

## ■ $\sigma$ 键和 $\pi$ 键特征:

	$\sigma$ 键	$\pi$ 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
原子轨道重叠部分	两原子核之间, 在键轴处。	在键轴的上、下方, 在键轴处为零。
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

### (四)、共价键中特例——配位键

当共价键中共用电子对是由成键原子中一方单独提供, 双方共享时, 这种共价键成为配位键。用符号“ $\rightarrow$ ”表示, 箭头由提供电子原子指向接收原子。如:  $\text{C} \leftarrow \text{O}$  等。

### (五)、键参数

化学键性质在理论上是能够用量子力学来讨论。但通常是用可检测量来描述, 这些可检测量称为键参数。

## 1. 共价键极性

因为成键原子间差异、原子核外电子数不一样以及电荷分布不均匀等都会使成键原子间正、负电荷中心发生偏离。所以，共价键会出现两种情况——极性共价键和非极性共价键。

显然，成键原子相同，它们电子对均匀对称，正负电荷中心重合，形成是非极性共价键。

相反，假如成键原子不相同，则因为它们电子对不均匀而发生偏移，造成正、负电荷中心不重合，形成是极性共价键。

几个键极性大小普通规律：

离子键 > 极性共价键 > 非极性共价键。

## 2. 键能 (E)

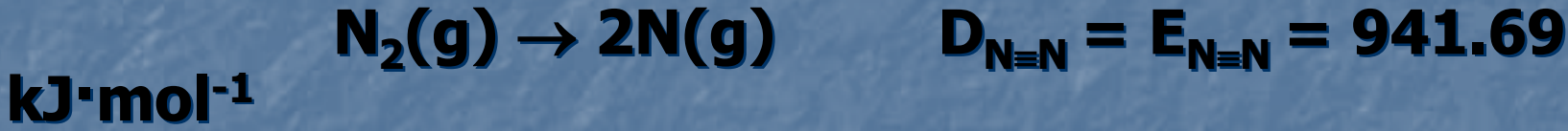
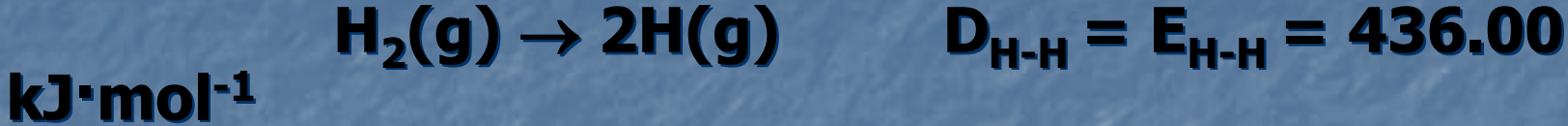
以能量标志化学键强弱物理量称为键能，不一样类型化学键有不一样键能，离子键键能为晶格能；金属键键能为内聚能，下面我们只讨论共价键键能。

在298.15K和100kPa下，断裂1mol键所需能量称为键能 (E)，单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



对于双原子分子，在上述条件下，将1理想气态分子离解为理想气态原子所需要能量称为离解能(D)，这时离解能就是键能。

比如：



但对于多原子分子来讲，要使成键原子键全部断裂使其成为单个原子，需要依次离解，所以，同一个键键能并不等于离解能。

此时键能

$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$D_1 = 435.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$D_2 = 460.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$D_3 = 426.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	$D_4 = 339.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<hr/>	
$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g})$	$D_{\text{CH}_4} = 1661.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

能够想象键能愈大，化学键愈牢靠，由这种键组成分子也就愈稳定。另外，双键键能比单键键能要大；三键键能比双键键能大。 $\sigma$ 键键能比 $\pi$ 键键能大。

## 4. 键长

分子中两原子核间平衡距离称为键长。比如：氢分子中两个核间距为**76 pm**，所以**H-H键长为76 pm**。

键长除了表示原子在空间相对位置外，还能表示化学键强度，键长愈长，化学键强度愈弱；键长愈短，化学键愈强。

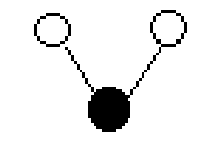

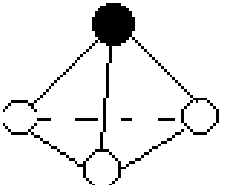
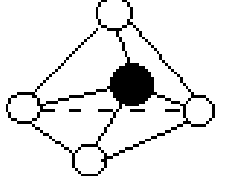
所以：单键普通比双键长；双键普通比三键长。

共价键	键长/pm	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	共价键	键长/pm	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H-H	76	436.00	Cl-Cl	198.8	239.7
H-F	91.8	565±4	Br-Br	228.4	190.16
H-Cl	127.4	431.2	I-I	266.6	148.95
H-Br	140.8	362.3	C-C	154	345.6
H-I	160.8	294.6	C=C	134	602±21
F-F	141.8	154.8	C≡C	120	835.1

## 5. 键角

分子中键与键夹角称为键角。对于多原子分子，因为分子中原子排布方式不一样，显然就有不一样构型。

下表是一些分子键长、键角和几何形状。

分子式	键长/pm(实测值)	键角/ $^{\circ}$ (实测值)	分子构型	
H <sub>2</sub> S	134	93.3	V型	
CO <sub>2</sub>	116.2	180	直线形	
NH <sub>3</sub>	101	107	三角锥型	
CH <sub>4</sub>	109	109.5	正四面体	

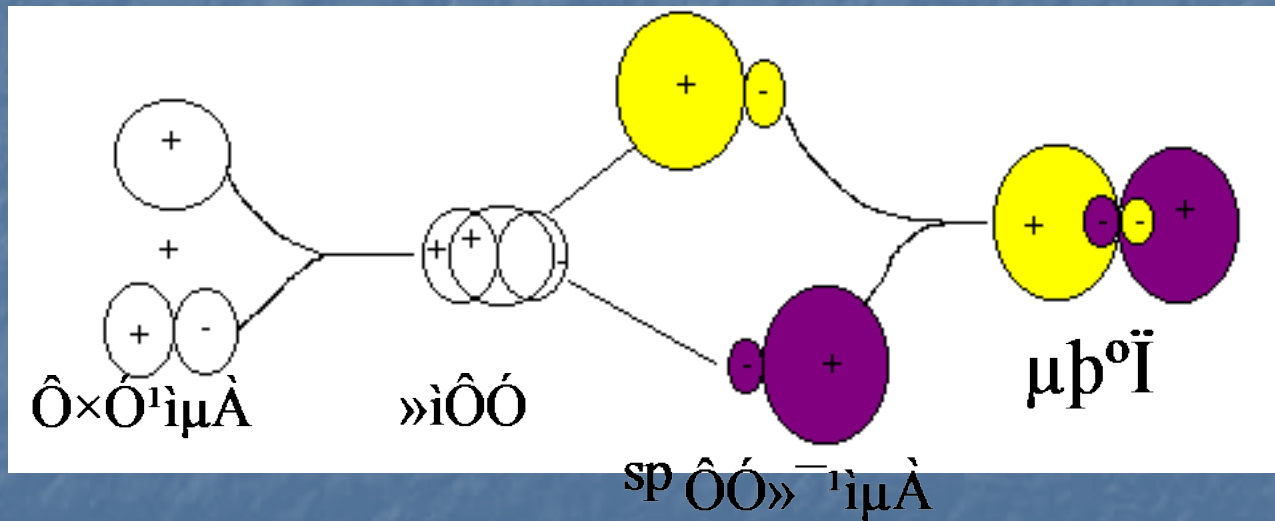
比如CH<sub>4</sub>只能形成两个共价单键，而且键角应是90<sup>0</sup>，这显然与事实不符。另外，依据价键理论H<sub>2</sub>O键角应是90<sup>0</sup>，但实测则为104.5<sup>0</sup>。这些都说明价键理论还需要修正。



## 二、杂化轨道理论

### (一)、杂化轨道理论概念及基本关键点

杂化轨道理论概念是从电子含有波动性和波能够叠加观点出发，是指在形成份子时，中心原子中能量相近轨道经过混杂平均化，重新分配能量和空间调整方向组成数目相同，能量相等新原子轨道，这种混杂平均化过程称为原子轨道“杂化”，所得新原子轨道称为杂化轨道。比如1个s轨道和1个p轨道混杂形成能量相等两个杂化轨道，表示以下：



必须注意：孤立原子轨道本身并不会杂化，只有当原子相互结合时才会发生杂化来满足最大重合。

# 杂化轨道理论基本关键点:

- 1). 同一原子中能量相近原子轨道之间能够经过叠加混杂, 形成成键能力更强新轨道, 即杂化轨道。
- 2). 原子轨道杂化时, 普通成对电子激发到空轨道而形成单电子, 这个过程所需要能量完全由成键时放出能量给予赔偿。
- 3). 一定数目标原子轨道杂化后可得到数目相同, 能量相等各类杂化轨道。

分子轨道形成三步曲: 激发 → 杂化 → 成键

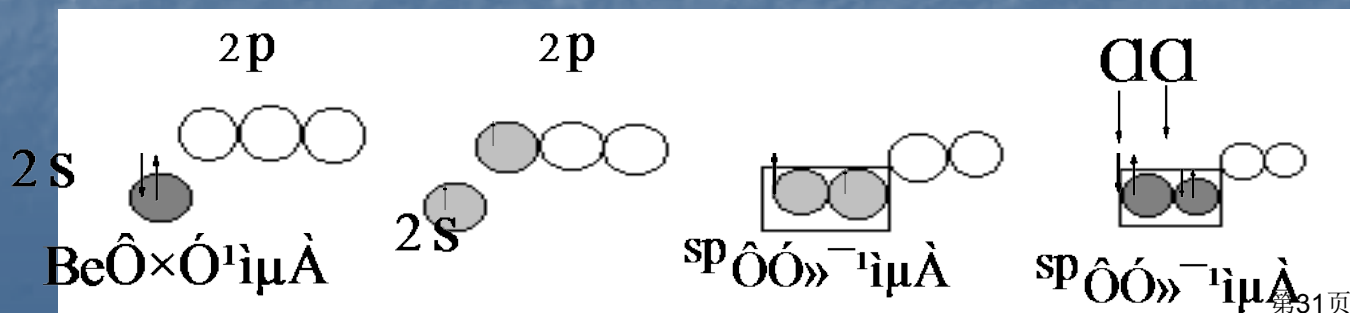
## (二)、s和p原子轨道杂化

s和p原子轨道杂化有三种方式:  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 杂化。

### 1、 $sp$ 杂化轨道

$sp$ 杂化轨道是由一个s轨道和一个p轨道杂化得到杂化轨道。

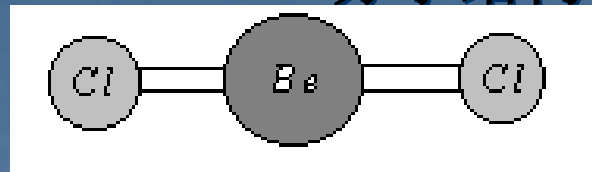
比如 $BeCl_2$ 分子中Be原子价电子结构为 $2s^2$ :



## 分子轨道形状

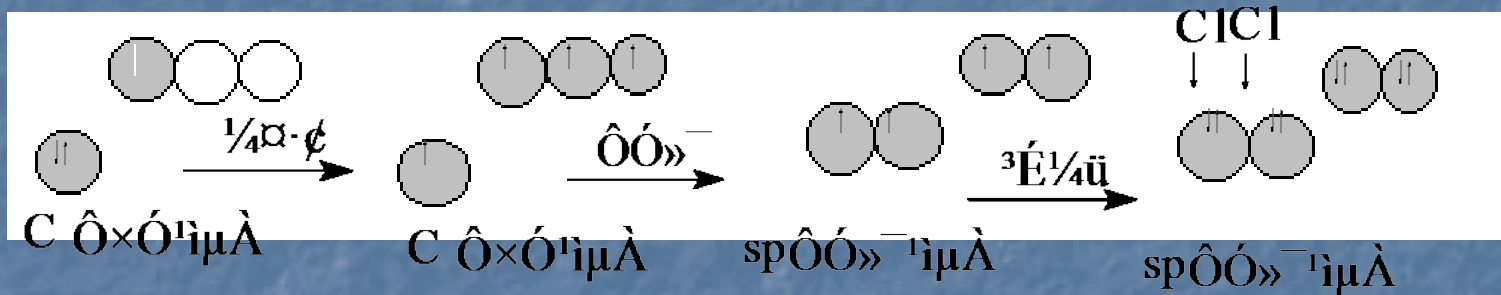


## 分子结构

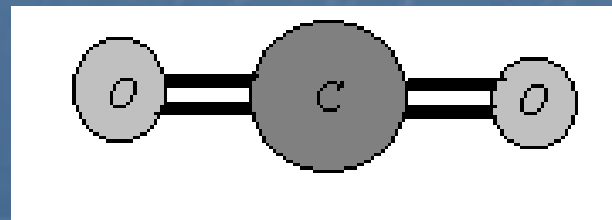


在sp杂化轨道中，s、p轨道各占1/2成份，两个sp杂化轨道**空间取向为直线形，键角180°**。因为轨道杂化，杂化轨道含有一头大另一头小结构，这种结构更有利于原子轨道重合，所形成化学键更稳定。除了BeCl<sub>2</sub>以sp杂化以外，还有BeH<sub>2</sub>、HgCl<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>等都是以sp杂化轨道成键。BeH<sub>2</sub>和HgCl<sub>2</sub>与BeCl<sub>2</sub>相同，CO<sub>2</sub>和CS<sub>2</sub>相同。

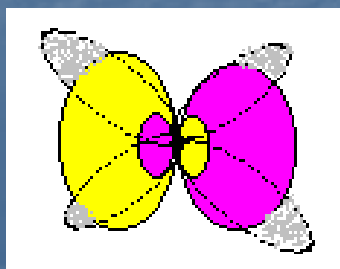
原子轨道形状：



分子结构：



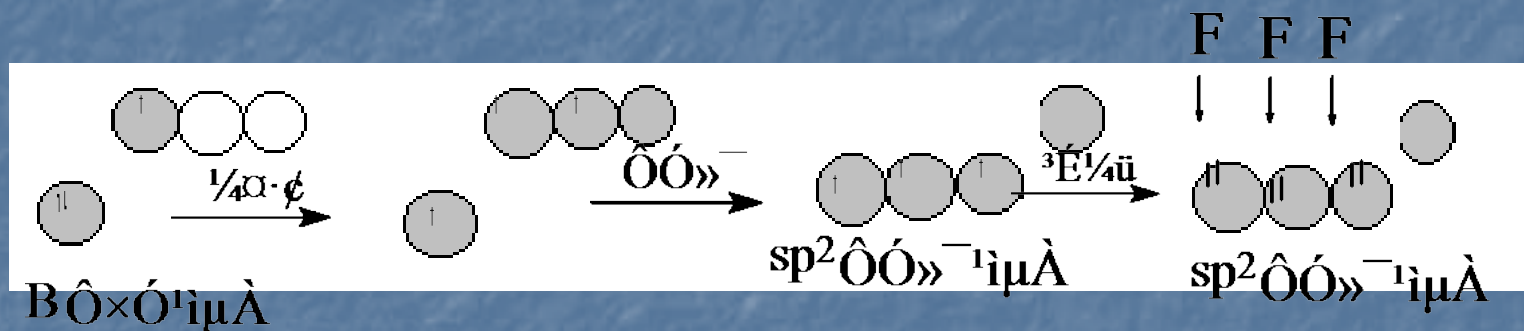
分子轨道形状：



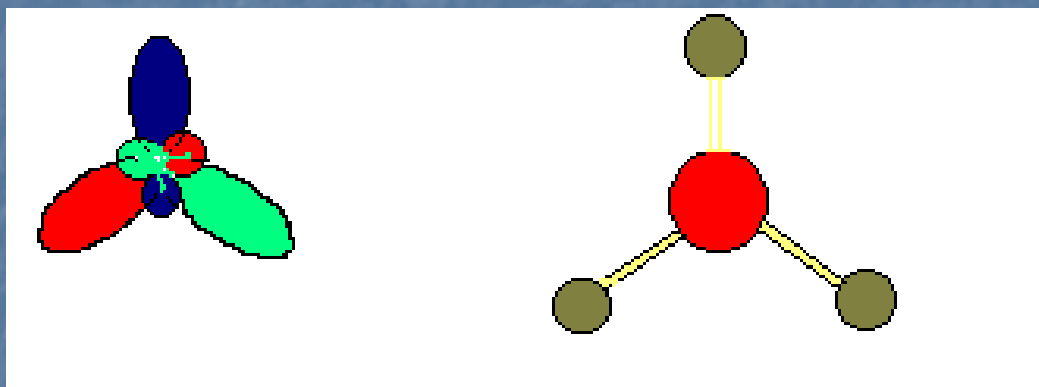


## 2、sp<sup>2</sup>杂化轨道

sp<sup>2</sup>杂化轨道是由1个s轨道和2个p轨道杂化而成，每个杂化轨道形状也是一头大一头小，每个杂化轨道含1/3 s和2/3 p成份杂化轨道相互成**120°**，是**平面三角形结构**。比如BF<sub>3</sub>中B原子：



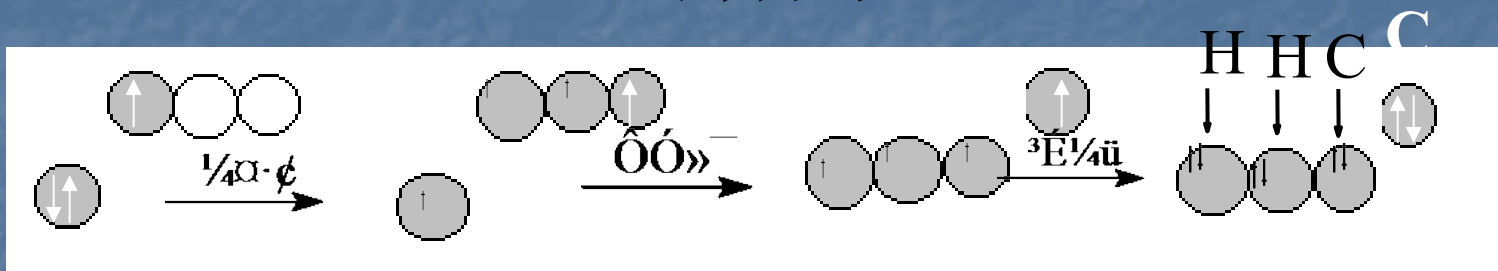
分子轨道形状



分子结构

3个F原子2p轨道与B原子3个sp<sup>2</sup>杂化轨道沿着平面三角形三个顶点相对重合形成3根等同B-F σ键。分子呈平面三角形结构。另外，BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, BI<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等都是采取sp<sup>2</sup>杂化轨道成键

# 乙烯分子

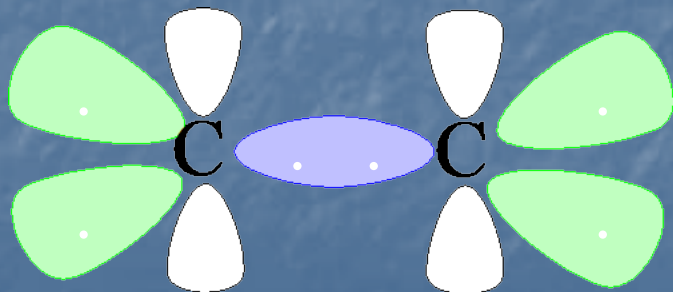


C原子轨道

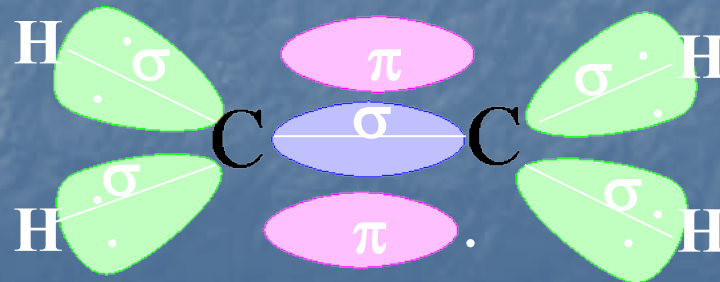
$sp^2$ 杂化

$sp^2$ 杂化轨道

分子轨道形状:



分子结构:



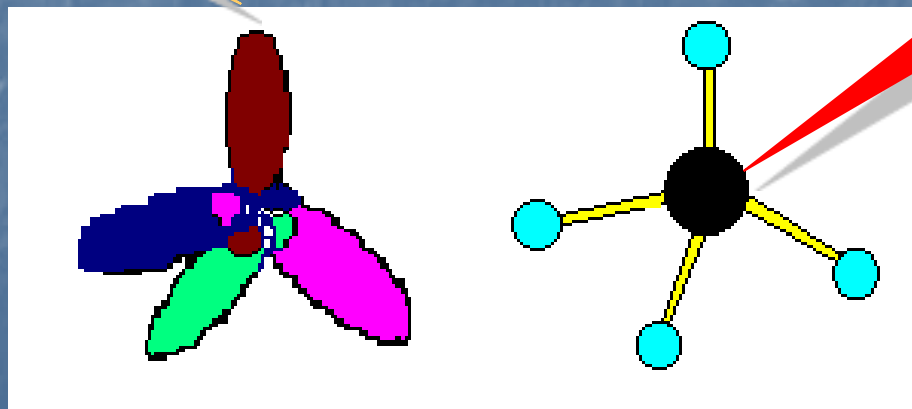
### 3、 $sp^3$ 杂化轨道

$sp^3$ 杂化轨道是由1个s轨道和3个p轨道杂化而形成，每个 $sp^3$ 杂化轨道形状也是一头大一头小，含有 $1/4$  s和 $3/4$  p轨道成分。 $sp^3$ 杂化轨道相互间夹角为 $109.5^\circ$ ，空间构型为正四面体。比如： $CH_4$ 分子中C原子就是以 $sp^3$ 杂化轨道成键。

杂化轨道形状

分子结构

$CH_4$



4个氢原子s轨道分别与C原子4个 $sp^3$ 杂化轨道沿四面体



四个顶点相互重合，形成4根等同C-σ键，键角为 $109.5^\circ$ ， $\text{CH}_4$ 分子呈正四面体结构。另外， $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等分子中，中心原子都是以 $\text{sp}^3$ 杂化轨道成键。

必须指出是：不但s、p原子轨道能够杂化，d轨道也能够参与杂化。1956年我国结构化学家唐敖庆提出了d轨道参加杂化新概念。使得杂化轨道理论愈加完善。

### （三）等性杂化和不等性杂化轨道

在s-p杂化过程中，每一个杂化轨道所含s和p成份相同（p轨道还有剩下空轨道，方便s电子激发进入）这么杂化轨道称为等性杂化轨道。不过若在s-p杂化过程中形成一个新杂化轨道所含s和p成份不一样，这么杂化轨道称为不等性杂化轨道。

#### 1、 $\text{NH}_3$ 分子结构

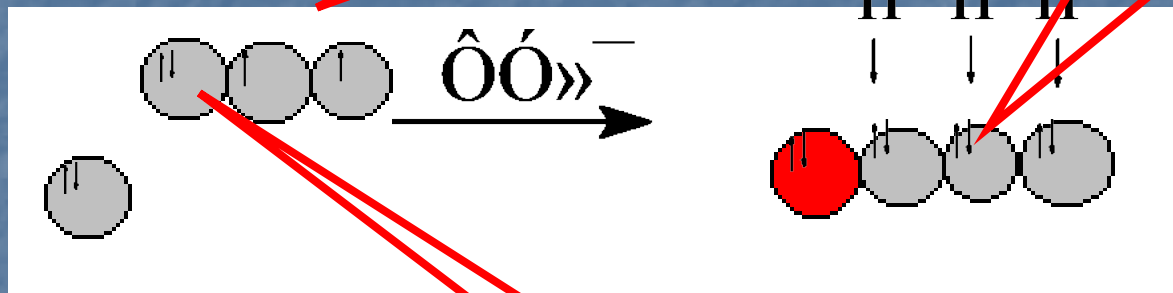
N:  $2s^2 2p^3$ ，因为这种电子构型就是激发也不能使电子成单，所以必将有一对电子不能参加成键，成为孤对电子。在进行 $\text{sp}^3$ 杂化时，4个 $\text{sp}^3$ 杂化s和p成份并不相同，这时采取 $\text{sp}^3$ 不等性杂化，成键时，只有3个 $\text{sp}^3$ 杂化轨道与H原子成键，成键电子正确键角为 $107^\circ$ ， $\text{NH}_3$ 分子呈三角锥结构。

如图所示表示:

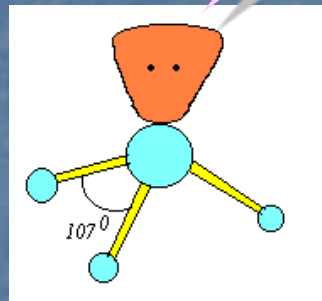
注意: 已无空轨道供s电子进入

H不是直接进入p轨道, 而是在四个轨道先整体不等性杂化后再进入

NH<sub>3</sub>



sp<sup>3</sup>不等性杂化

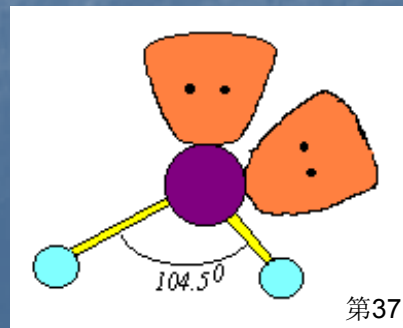
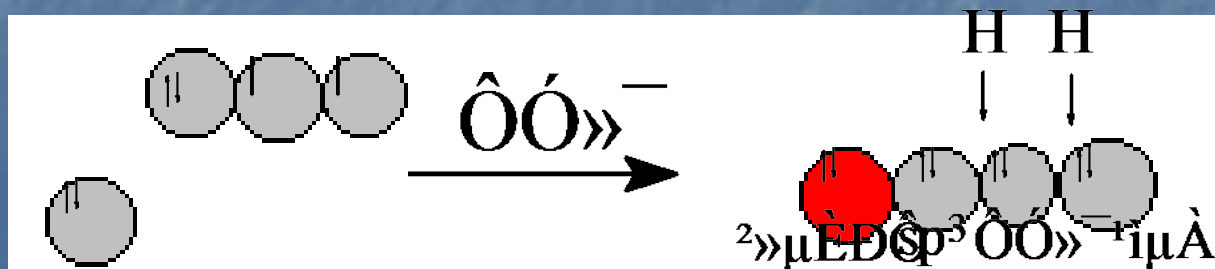


错!  
应为单键

## 2、H<sub>2</sub>O分子结构

O: 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, 即3个p轨道上已经填了4个电子。那么, 不论s电子激发到哪个p轨道上, 都将有两对不能成键孤对电子, 所以它只能采取不等性sp<sup>3</sup>杂化, 以下列图:

H<sub>2</sub>O





上述所述 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子中中心原子都是采取 $\text{sp}^3$ 杂化，但后两个分子是不等性杂化。因为孤对电子只受一个原子核吸引，而成键电子对却同时受两个原子核吸引，即孤对电子所占体积大，它对成键电子正确压力大，因而使成键电子对间键角减小，从 $\text{CH}_4$   $109.5^\circ$ 减小至 $\text{NH}_3$   $107^\circ$ 和 $\text{H}_2\text{O}$   $104.5^\circ$ 。

杂化轨道理论很好地解释了分子形状、键长、键角等现象。但不能解释分子光谱和磁性等现象。前章我们讨论了光电效应，光是因为电子从高能级跳回低能级释放能量一个形式。而磁性是与电子自旋相关，假如分子中电子全部成对，则分子没有磁性。分子磁性用磁矩表示，它与成单电子数有以下关系：

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

试验测得氧分子磁矩为 $2.83\text{MB}$ ，按上式计算 $n=2$ ，有两个孤对电子，氧是顺磁性物质，按价键理论氧原子没有孤对电子。另外，一些奇电子分子也能稳定存在，这些都是价键理论无法解释都。其主要原因是因为价键理论过分强调成键电子定域在成键原子两核之间。实际上，电子是在整个分子中运动，而不是固定在某一个区域内运动。

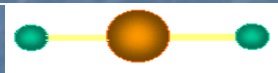
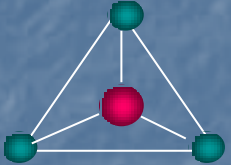
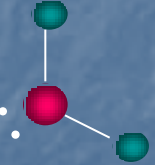
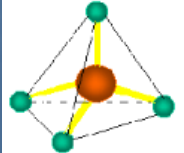


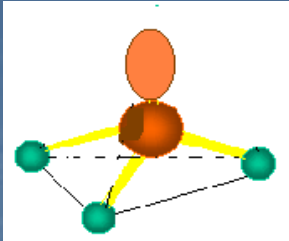
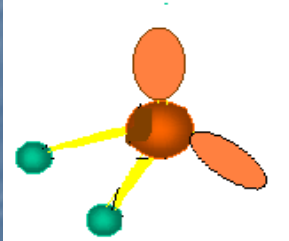
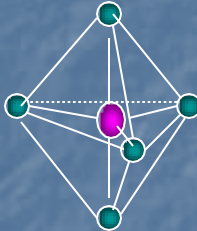
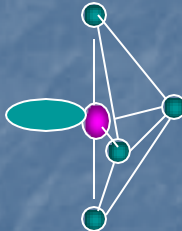
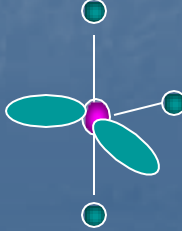
### 三、价层电子对互斥理论（了解）

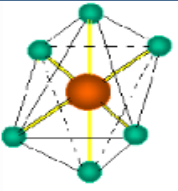
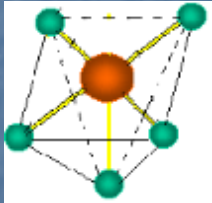
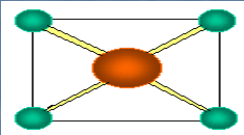
#### （一）、价层电子对互斥理论基本关键点

分子结构主要决定于分子或离子中中心原子价电子层中电子正确数目以及电子对之间相互排斥作用。按静电作用原理，中心原子电子正确排列应满足电子对相互斥力总和最小，即使电子对彼此尽可能远离，从而使体系能量最低。

#### 1、电子对数与电子正确排列

电子对数	孤对电子数	分子结构	电子对分布	实例
2	0		直线	BeCl <sub>2</sub>
3	0		三角形	BCl <sub>3</sub> BF <sub>3</sub>
	1		三角形	SnCl <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>
4	0		正四面体	CCl <sub>4</sub> CH <sub>4</sub>

电子对数	孤对电子数	分子结构	电子对分布	实例
4	1		正四面体	$\text{NH}_3$ $\text{AsCl}_3$
	2		正四面体	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{S}$
5	0		三角双锥	$\text{PCl}_5$ $\text{AsCl}_3$
	1		三角双锥	$\text{SF}_4$ $\text{SeF}_4$
	2		三角双锥	$\text{ClF}_3$ $\text{BrF}_3$

电子对数	孤对电子数	分子结构	电子对分布	实例
6	0		正八面体	SF <sub>6</sub>
	1		正八面体	BrF <sub>5</sub> IF <sub>5</sub>
5	0		正八面体	XeF <sub>4</sub>

## 2、电子对排斥力大小

成键电子对间斥力 < 孤对 ~ 成键电子对斥力 < 孤对电子对间斥力；

单键电子对间斥力 < 双键电子对斥力 < 三键电子对间斥力。

## 3、分子结构推断步骤：

a、确定中心原子价电子对数目P（以A<sub>b</sub>m型为例，P也可按书上方法求）

$$P = \frac{1}{2} (\text{中心原子A价电子数} + m \times \text{配位原子B提供价电子数})$$



b、扣除重键数：假如分子中含有一个双键，P扣除 1；含有一个三键，P 扣除 2。

c、依据上表确定电子正确分布

d、孤对电子放在水平位置上

e、电子对构型中扣除孤对电子即为分子构型

#### 4.影响分子构型其它原因

a.分子总是选择电子对夹角为 $90^\circ$ （最小角度）排斥数为最少方式排列。

b.当价电子对数相同而孤对电子数不一样时，伴随孤对电子对数目增加，成键电子对间夹角将越来越小。

c.分子空间构型除了 $\sigma$ 键主要作用外，还受 $\pi$ 键影响。当中心原子和配位原子之间存在有多重键时，其结果类似于孤对电子作用，对成键电子对也有较大排斥力，造成成键电子对之间夹角减小。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/177016162022006064>