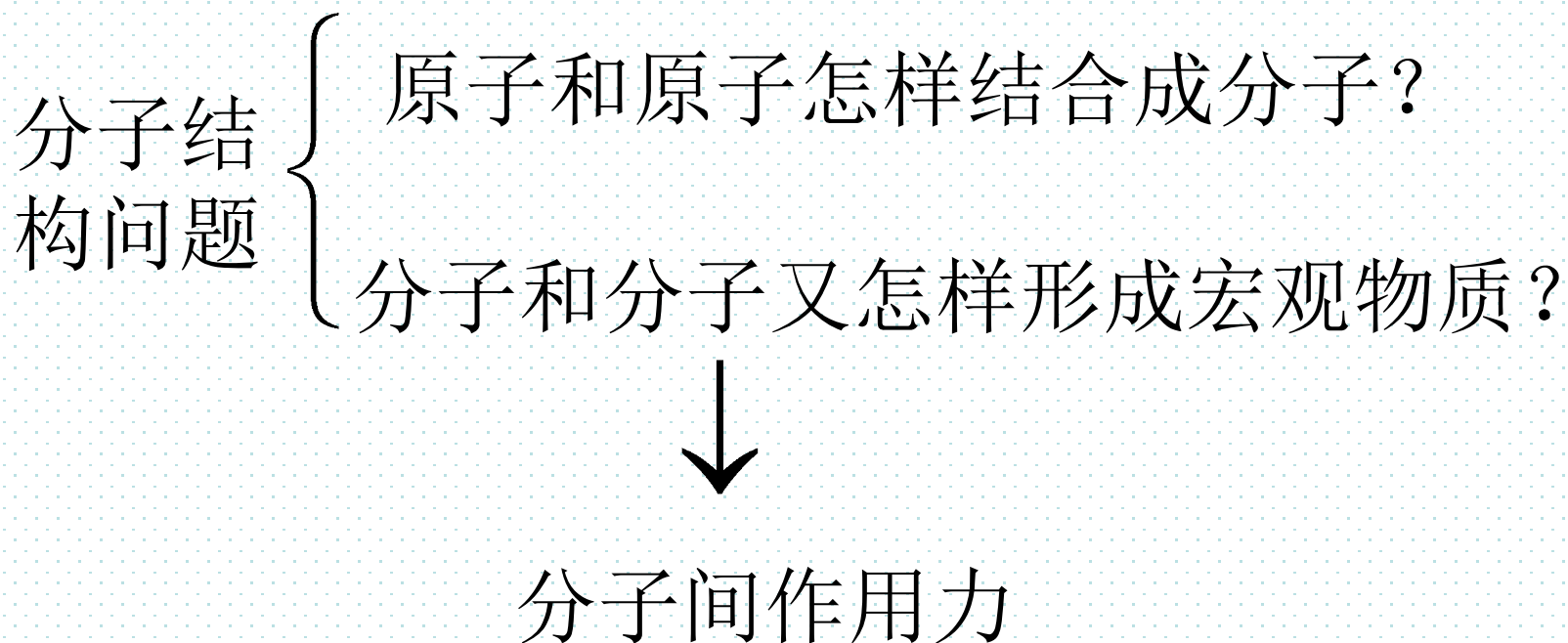


第3章

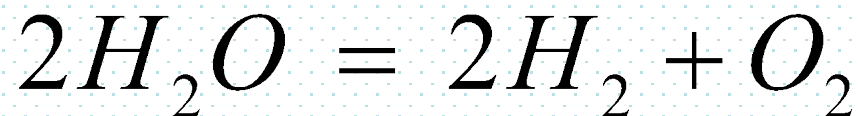
化学键与分子结构

3.1 分子结构

化学键



电解



化学键-----分子或晶体中邻近微粒（原子或离子）间强烈的相互吸引作用称为化学键。

化学键 { 离子键
 { 共价键
 { 金属键

组成化学键的两个原子间电负性差大于1.7时，一般生成离子键，小于1.7时一般生成共价键。而金属原子之间则生成金属键。

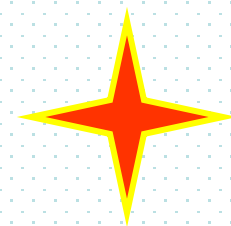
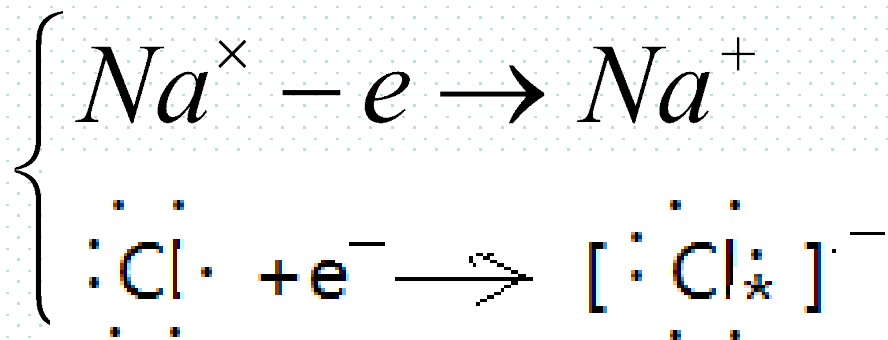
思考：NaCl晶体中钠离子与氯离子之间、金属铜中铜原子与铜原子之间，H₂O中氢原子与氧原子之间各有什么键？

答：NaCl晶体中钠离子与氯离子之间是离子键；金属铜中铜与铜之间是金属键，在水中，H₂O分子中H原子与O原子之间存在共价键，H₂O间存在分子间作用力和氢键。

3.1.1 化学键

1. 离子键

当活泼金属和活泼非金属元素的原子互相接近时，前者失去电子形成正离子，后者得到电子形成负离子。

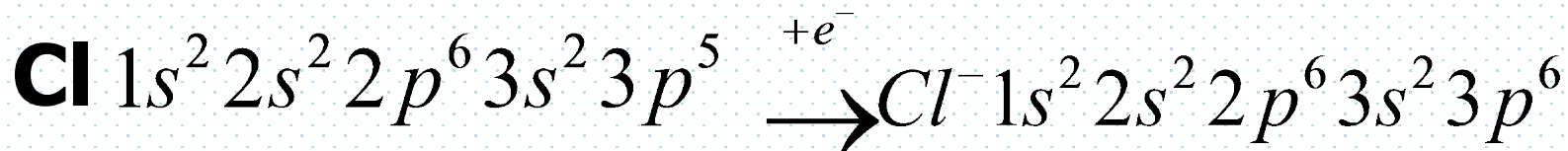
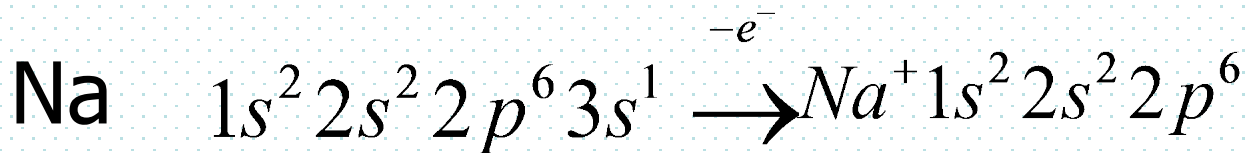


正、负离子间通过静电作用而联系起来的化学键叫做离子键。由离子键结合形成的化合物叫做离子化合物。

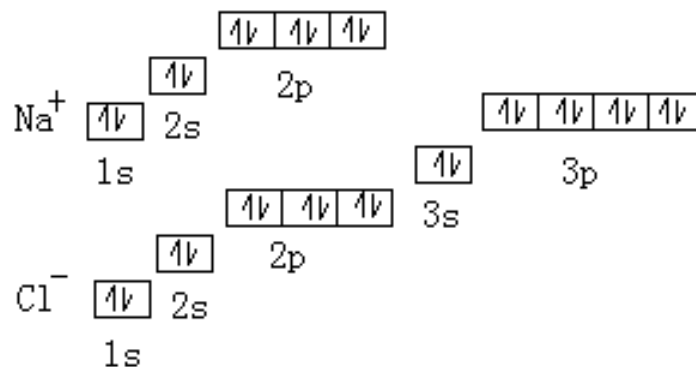
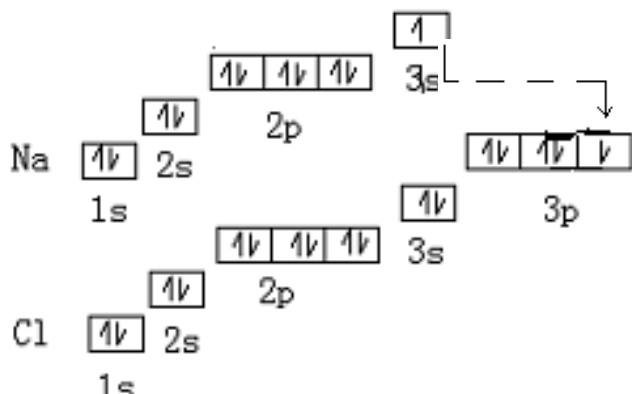
离子键的形成过程的表示方法：



(2)、电子分布式表示法：



(3)、轨道表示式表示法:



离子键的本质

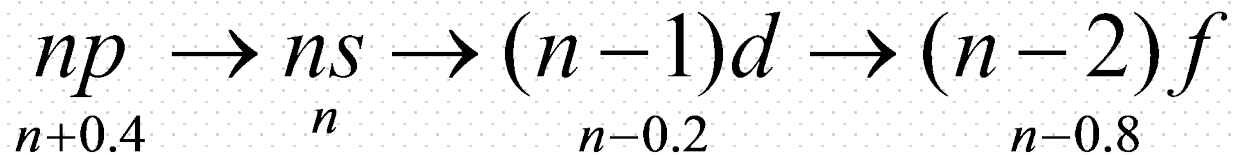
异号离子之间的静电引力。

离子键的特征

- ◆ 没有方向性
- ◆ 没有饱和性

(4)、离子的电子层结构

当原子失去电子形成正离子时，在价电子层上各电子失去的难易可用 $n + 0.4l$ 值作判据，此数值越大的电子，越易失去。即：价电子层上失去电子的顺序是：



正离子的电子构型

8电子构型—— ns^2np^6

某些主族元素和副族高价态正离子, 如 Na^+ , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} 等。

18电子构型—— $ns^2np^6nd^{10}$

P区长周期族数价正离子, 如 Ga^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 等;
ds区元素的族数价离子, 如 Ag^+ , Zn^{2+} 等。

9~17电子构型—— $ns^2np^6nd^{1\sim 9}$

d区元素低价离子, 如 Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} 等;
ds区高于族数价离子, 如 Cu^{2+} , Au^{3+} 等。

18 + 2 电子构型—— $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2$

p区长周期元素的低价态离子, 如 Pb^{2+} , Bi^{3+} 等。

2电子构型—— $1s^2$

第二周期元素的高价离子, 如 Li^+ , Be^{2+} 。

2、金属键

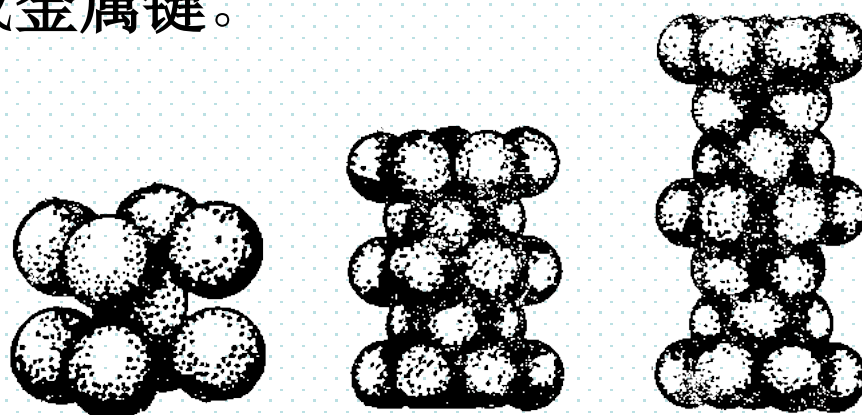
金属的电离能较小，最外层的价电子容易脱离原子的束缚而形成自由电子。金属离子紧密堆积。所有自由电子在整个堆积体间自由运动，形成**金属键**。

金属键的本质：

金属离子与自由电子之间的库仑引力。

金属键的特点：

- ◆ 没有方向性
- ◆ 没有饱和性



立心

面心

体心

附图3.5 金属离子紧密堆积方式

3. 共价键与分子结构

原子间通过共用电子对使原子结合起来的化学键称为共价键。

着眼点是形成化学键的原因，以及成键原子在成键过程中的行为和作用

共价键理论 { 价键理论 (VB理论或电子配对理论)
分子轨道理论 (MO理论)

着眼于成键过程的结果即分子整体



(1)、价键理论 (VB理论)

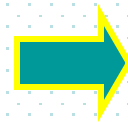
基本要点:

①具有自旋反向的未成对电子的原子接近时, 可因原子轨道的重叠而形成共价键。

共价键的实质: 原子轨道或电子云的重叠交盖。

②一个电子与另一个自旋反向的电子配对成键后, 就不能与第三个电子配对成键。

-----共价键的饱和性



③类似于机械波叠加，相位相同时相加，相位不同时相减，当原子轨道重叠时，只有波函数同号（+与+或-与-）才能有效叠加。

-----共价键的方向性

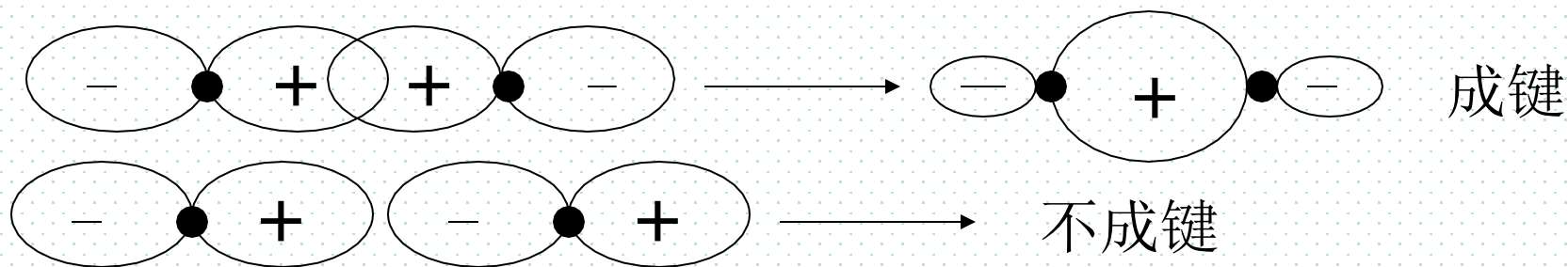


④ 配对电子的原子轨道要尽可能地实现最大重叠，重叠越多，系统能量降得越低，共价键越牢固。

----- 共价键的类型 $\left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{键} \\ \pi \text{键} \end{array} \right.$



同种非金属元素或电负性相差不大的元素之间可以形成共价键。当由两个原子共同提供一对电子时，这对电子的自旋方向必须相反，同时这两个电子的原子轨道发生最大程度的同号重叠，在两个原子核间形成密集的电子云。



附图3.6 p轨道共价键形成示意图

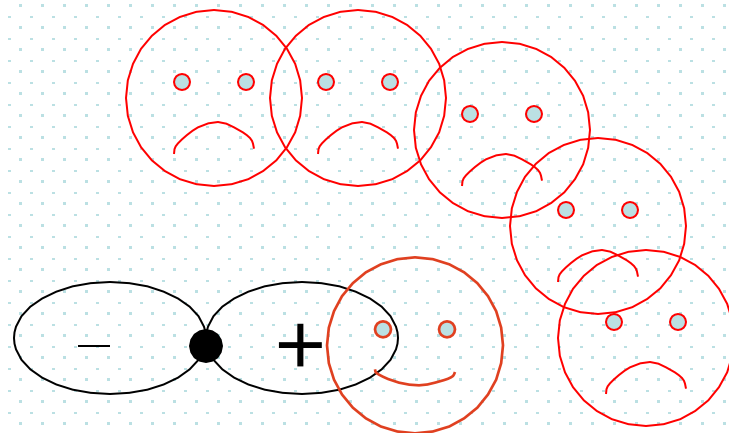


① 饱和性 共价键的特征

一个原子有几个未成对电子（包括激发后形成的未成对电子），便可与几个自旋反向的未成对电子配对成键。这就是共价键的饱和性。

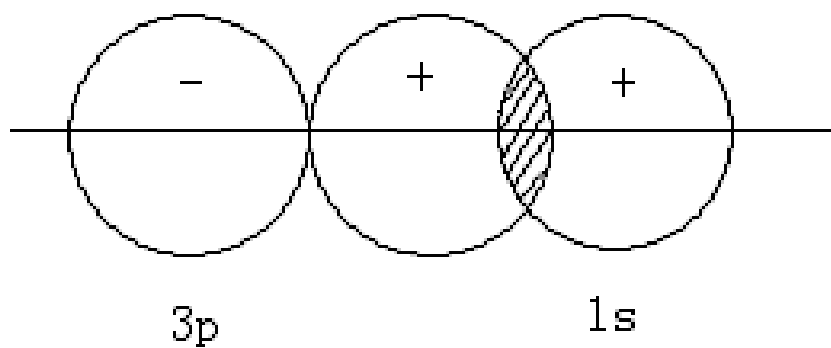
即：共价键的数目取决于成键原子所拥有的未成对电子的数目。

在共价分子中，某原子所能提供的未成对电子数，一般就是该原子所能形成的共价（单）键的数目，称为共价数。

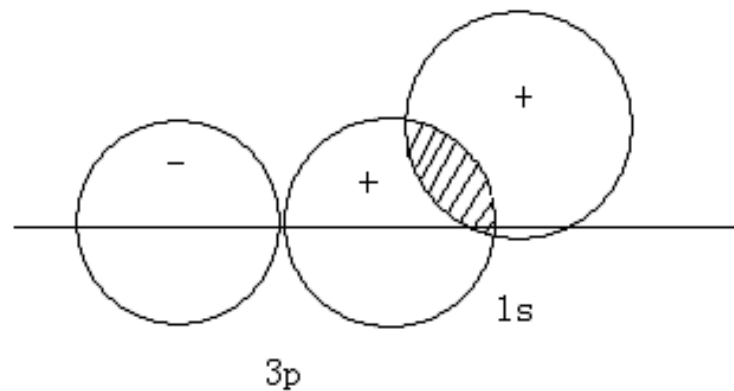


②方向性

共价键要尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向形成，所以，共价键具有方向性。

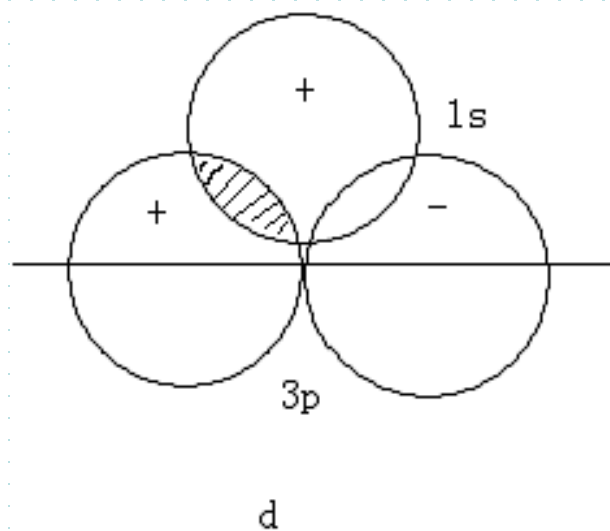
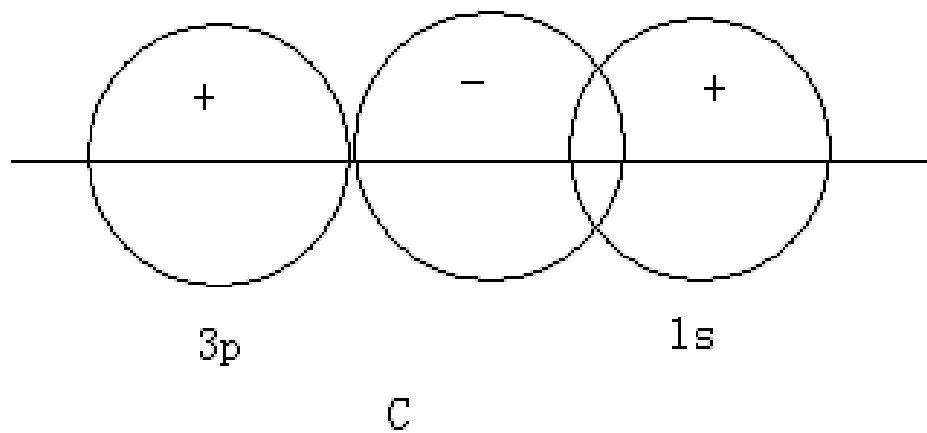


a



b

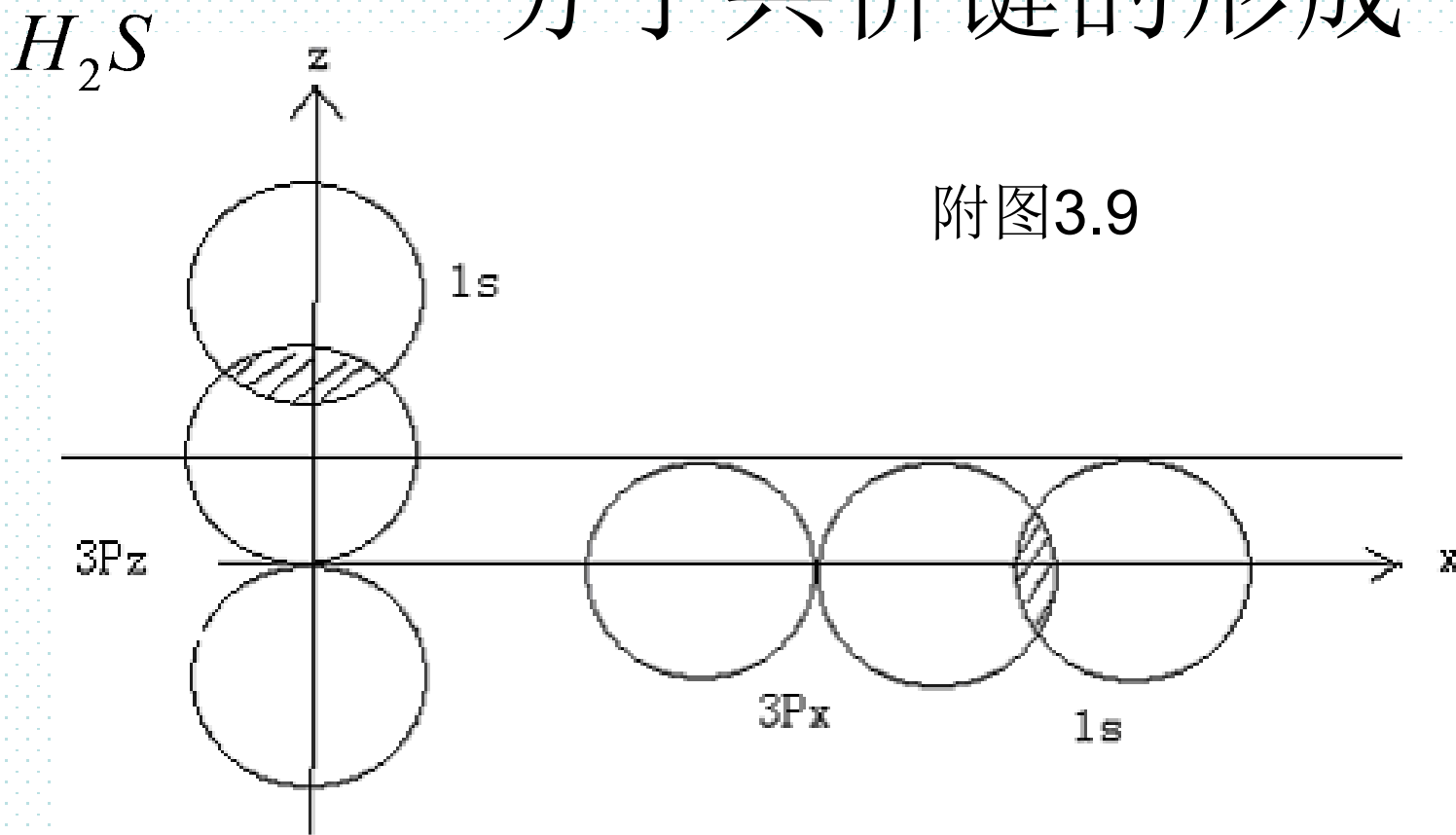
附图3.7



附图3.8

分子共价键的形成

附图3.9



共价键

{ 非极性共价键(H_2, Cl_2 等非金属单质)
极 性 共 价 键(HCl, H_2S)



共价键的类型

原子轨道都是沿着两核间连线（称作键轴，即极大值方向）的方向重叠的，（人们形象的称为“头碰头”的方式），成键后，电子云沿两核间连线（即沿键轴的方向）呈圆柱形对称分布，其重叠部分集中在键轴周围，而且重叠最多的部分正好落在键轴上，这种共价键叫做 σ 键，所有的共价单键都是 σ 键。[\[观看动画\]](#)。

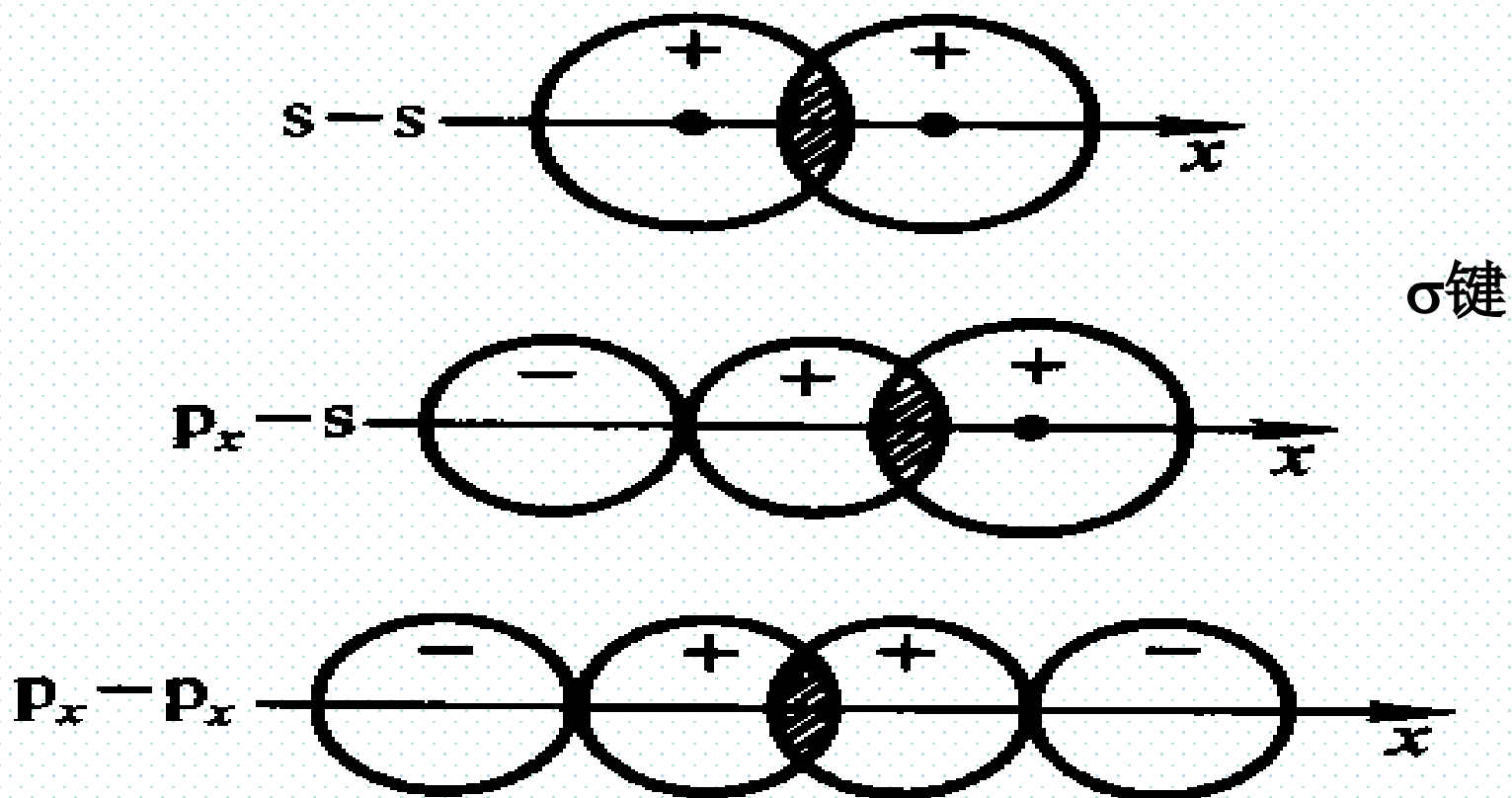


图 3.10 s轨道和p轨道重叠方式示意图

π 键的特征是：成键的原子轨道沿键轴以“肩并肩”的方式从侧面重叠，成键后，电子云有一个通过键轴的对称节面，节面上电子云密度为零，即在键轴上原子轨道的重叠为零，其电子云的界面图好像两个椭球形的“冬瓜”分置在节面上下。 [\[观看动画\]](#)

π 键能量较高，不够稳定易断裂而引发化学反应

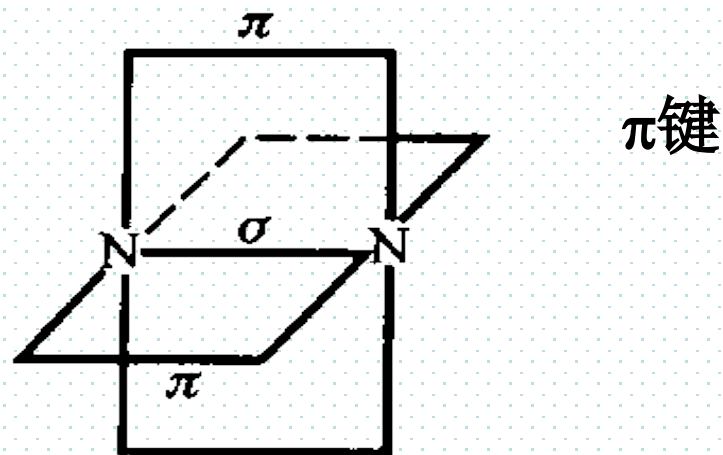
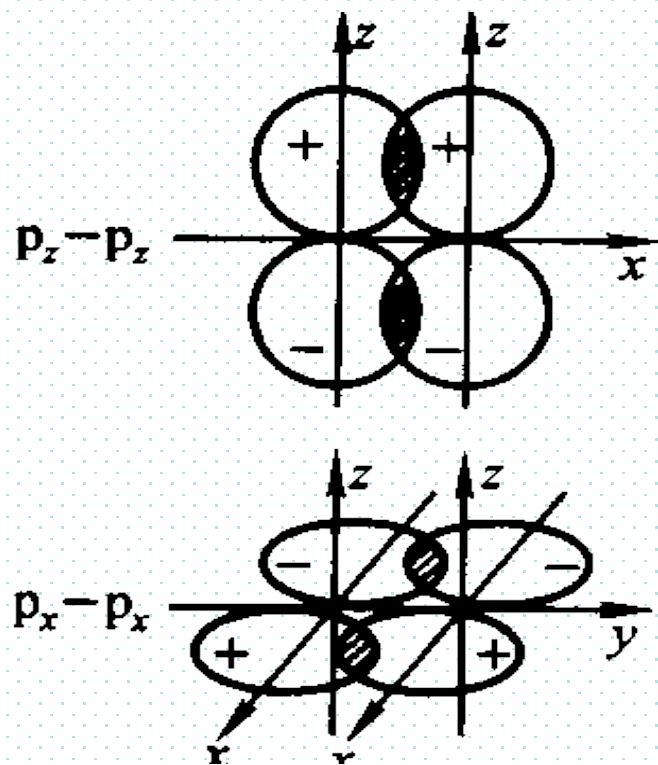


图3.11 氮气分子中
三键示意图

共价键参数

① 键长——反映了键的强度

分子中两成键原子的平均核间距称为键长，通常，若某单键的键长越短，则该单键乃至所形成的分子也越稳定。

② 键角-----反映分子空间结构的基本数据。

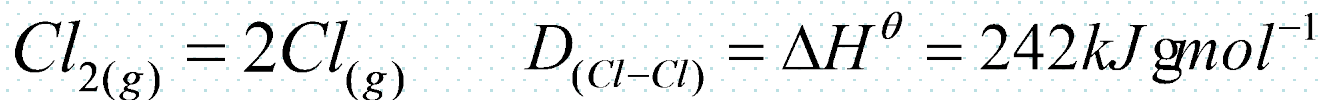
分子中相邻两键间的夹角称为键角。

③ 键能（键焓）-----反映了键的牢固程度

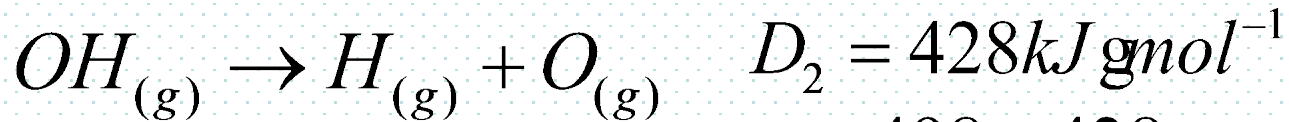
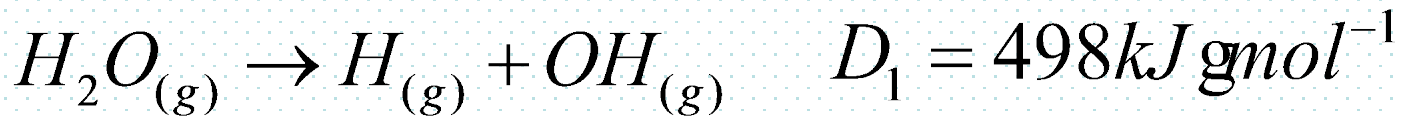
在298.15K，热力学标准状态下，断开气态物质1mol共价键，使之离解成气态电中性的组成部分，此过程的焓变称为该键的键焓（又称键能），以符号D表示。

一般说来，键焓越大，相应的键越牢固。

对于双原子分子，其键焓就等于**1mol**双原子分子离解成**2mol**原子时，反应的离解焓。如：



对于由两种元素组成的多原子分子而言，可以取键解离能平均值作为键能。如：



则O-H键的键能 $E_{(\text{O}-\text{H})} = \frac{498 + 428}{2} = 463 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$



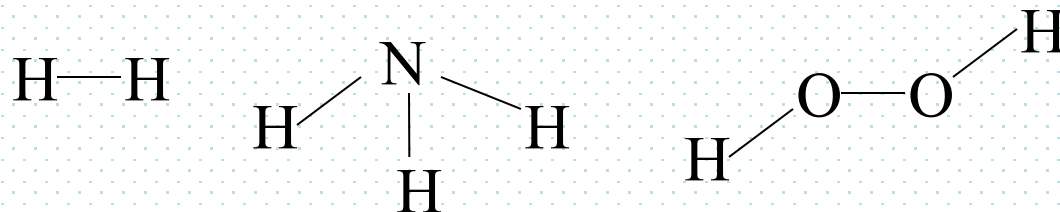
*共价数

一个原子所能形成的共价单键的数目称为共价数，与该原子的未成对电子数目密切相关。

附例5.4 分析 H_2 中的H、 NH_3 中的N、 H_2O_2 中的O的成键情况以及共价数

解： H_2 分子中的H只能形成一个 σ 键，共价数为1。 NH_3 中的H也一样，N则有三个共价单键，故共价数为3。

H_2O_2 分子中的O原子有两个未成对电子的2p轨道，两个O原子之间形成一个 σ 键，每个O原子与H原子各形成一个 σ 键，因此O原子的共价数为2。



H_2 、 NH_3 、 H_2O_2 的成键情况



价键理论的局限

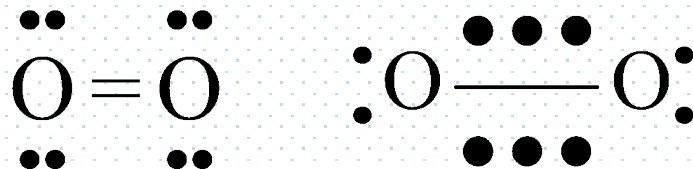
问题1: C原子的共价数与其原子结构有矛盾吗?

答: 根据共价键理论, C原子的外层原子轨道上有4个电子, 2个在2s轨道上, 已成对, 2个平行占据2p轨道的电子未成对, 共价数应为2。然而事实上C原子的共价数常为

问题2: 如何认识共价键的方向性与H₂O分子中两个O—H键的键角为104.5°的关系?

答: O原子的3个两两垂直的2p轨道上有四个电子, 其中两个轨道上各有一个未成对电子, 它们可以与H原子生成σ键。根据共价键的方向性, 这两个σ键的夹角是90°。但事实上两个O—H键的夹角是104.5°。

问题3: 氧气分子的顺磁性?



(2) . 分子轨道理论

分子轨道理论的基本要点

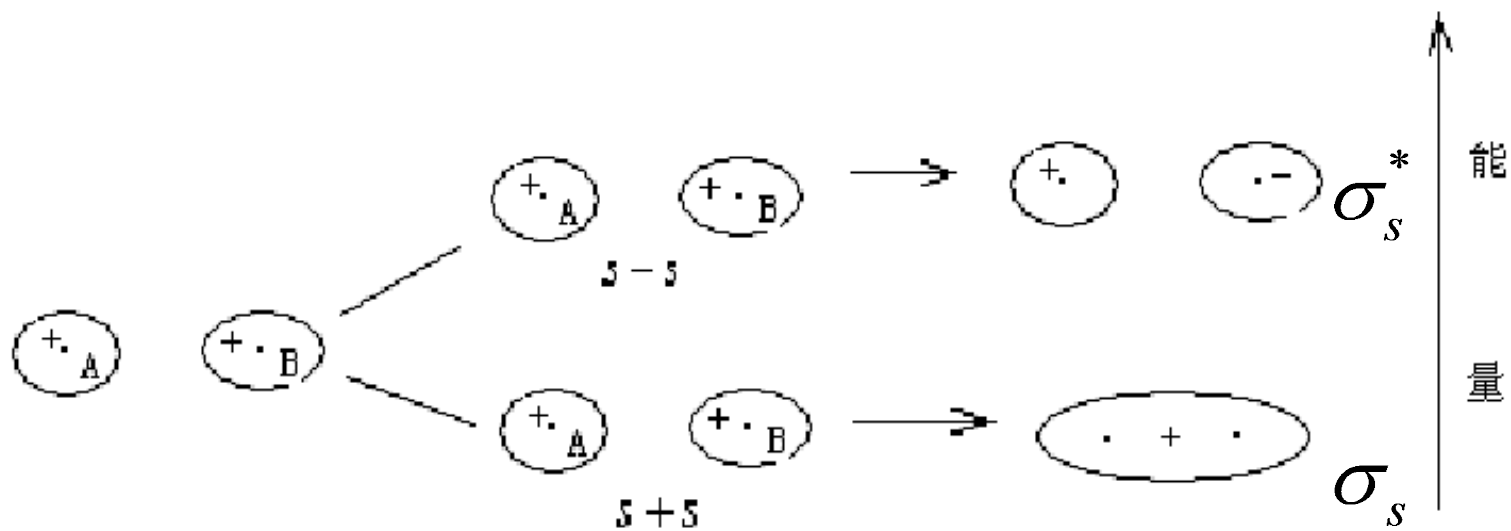
①强调分子的整体性

当原子形成分子后，电子不再局限于原来的原子轨道，而是属于整个分子的分子轨道。
分子轨道是指分子中的单电子波函数。

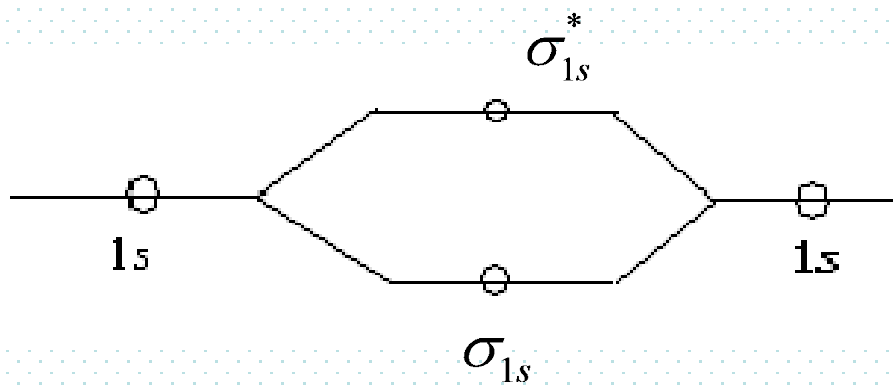
②分子轨道可近似地用原子轨道的线性组合来表示

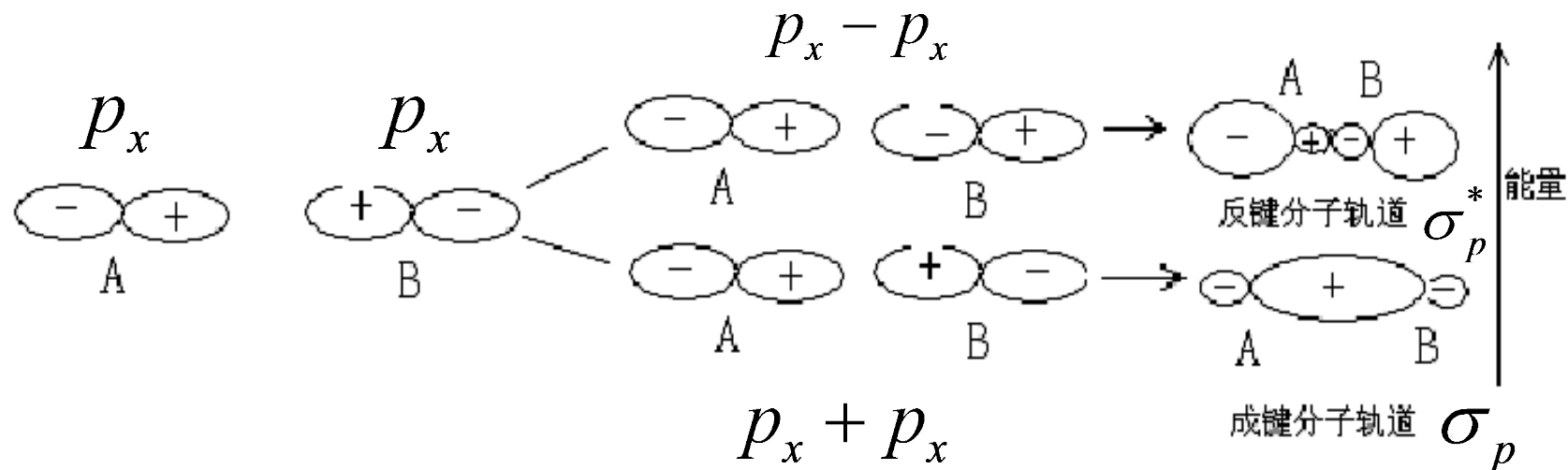
$$\psi_1 = C_1(\psi_A + \psi_B) \quad \text{成键分子轨道}$$

$$\psi_2 = C_2(\psi_A - \psi_B) \quad \text{反键分子轨道}$$



两个 s 原子轨道形成的成键分子轨道 σ_s 与反键分子轨道 σ_s^*





$p_x - p_x$ 沿键轴形成的分子轨道 σ_p 和 σ_p^* 示意图

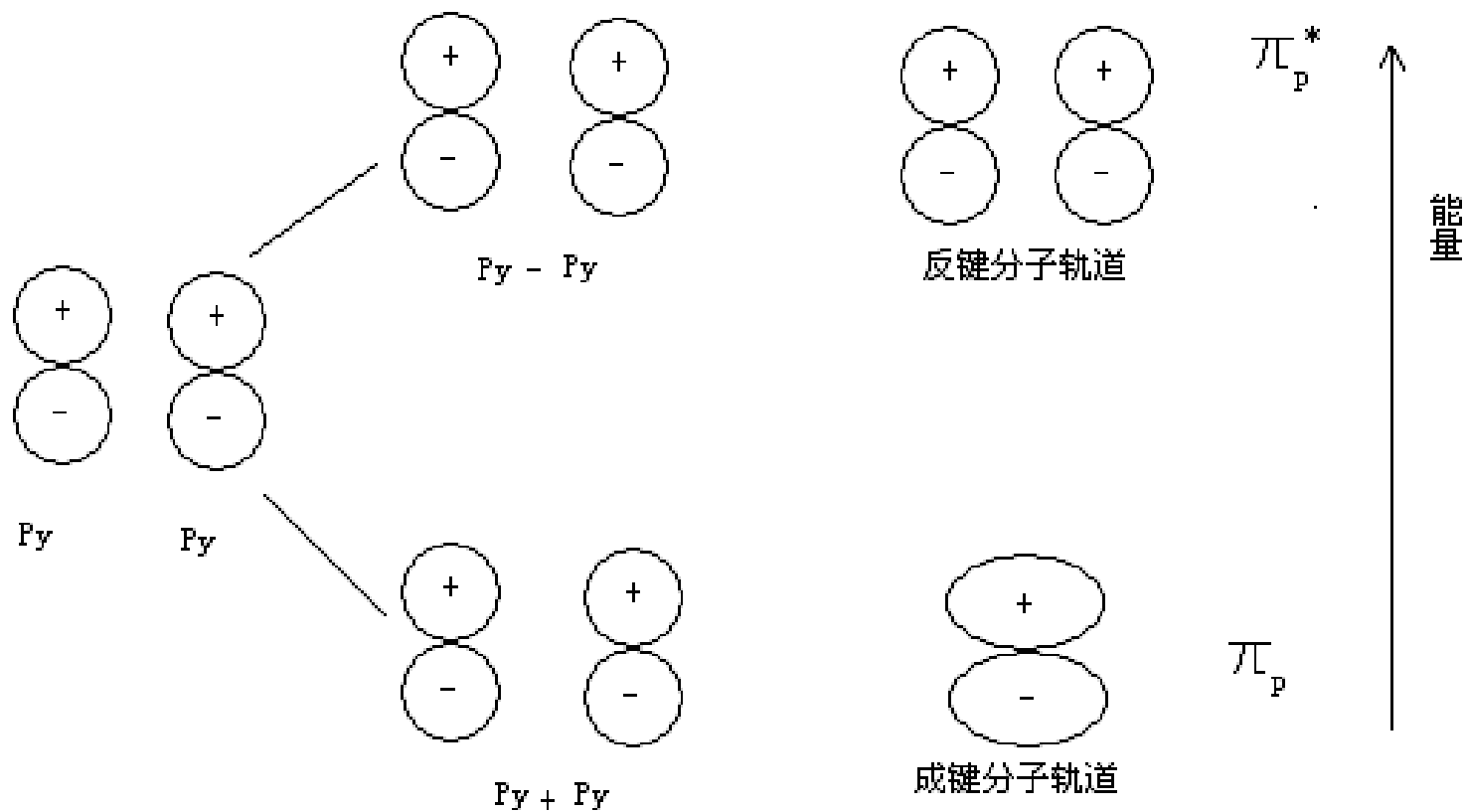
注意

- ◆ 分子轨道由组成分子的原子轨道组合产生，组合前后轨道总数不变。
- ◆ 组合前后系统的总能量不变，如在H原子结合成氢分子时，成键 σ 轨道的能量比原子轨道能量下降了 ΔE ，则反键 σ^* 轨道的能量比原子轨道能量上升 ΔE 。内层轨道组合前后都是全满的，能量不发生变化。因此可以不考虑它们的组合。
- ◆ 组合前原子轨道中的所有电子，在组合后的分子轨道中重新分布，分布法则与电子在原子轨道中的排布类似，服从泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则等基本原理。

分子轨道的两种类型—— σ 轨道和 π 轨道
由s和s原子轨道、s和p原子轨道、 p_x 和 p_x 原子轨道组合而成的分子轨道都是对键轴呈圆柱形对称的，这种分子轨道叫做 σ 轨道。

而由 p_y 和 p_y 或 p_z 和 p_z 原子轨道沿x轴接近时，组合而成的分子轨道叫做 π 轨道。

π 轨道具有一个通过键轴的反对称节面



$p_y - p_y$ 轨道形成的 π_p 分子轨道示意图

分子轨道的近似能级图

第一套:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{y2p} = \pi_{z2p} < \sigma_{2p} < \pi_{y2p}^* = \pi_{z2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

它适用于从 H_2 到 N_2 的各个双原子分子。

第二套:

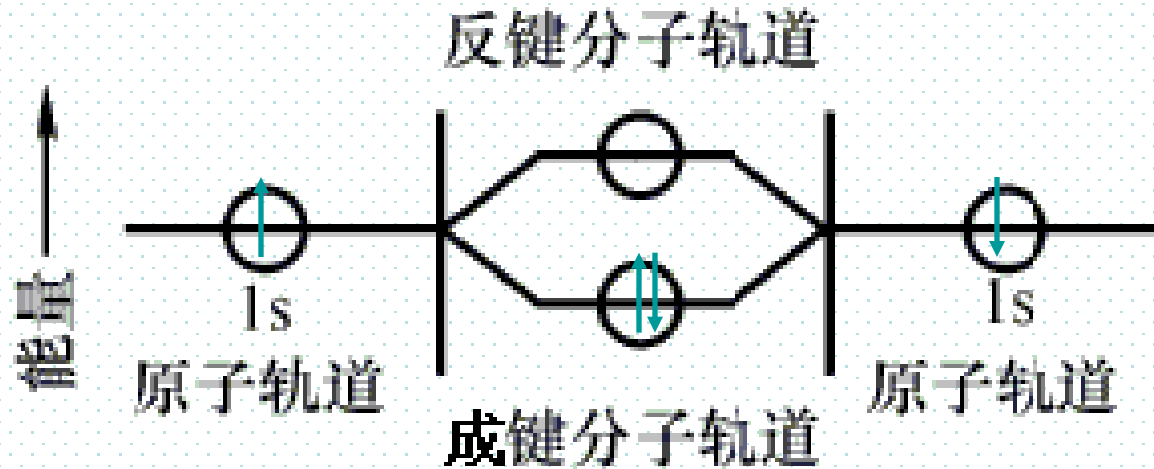
$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{y2p} = \pi_{z2p} < \pi_{y2p}^* = \pi_{z2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

它适用于 O_2 、 F_2 等双原子分子。

分子轨道理论的应用

附例 用分子轨道理论分析H₂分子的成键情况

两个H原子各有一个1s轨道，形成分子时组合成两个分子轨道， σ_{1s} 成键轨道和 σ^*_{1s} 反键轨道，两个电子排布在成键轨道上，与两个H原子相比，H₂的能量降低。



电子分布式 $(\sigma_{1s})^2$

图3.13 氢分子轨道

N_2

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{y2p})^2 (\pi_{z2p})^2$$

 O_2

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{y2p})^2 (\pi_{z2p})^2 (\pi_{y2p}^*)^1 (\pi_{z2p}^*)^1$$

3.1.2 杂化轨道理论

共价型分子中各原子在空间排列构成的几何形状，叫做分子的空间构型。

1931年，鲍林等以价键理论为基础，提出化学键的杂化轨道理论。我国化学家唐敖庆教授对杂化轨道进行了系统化处理。

杂化轨道理论的要点

在共价键的形成理论中，同一原子中能量相近的若干不同类型的原子轨道，可以“混合”起来重新组合形成一组成键能力更强的新的原子轨道，这个过程称为**原子轨道的杂化**，所形成的新的原子轨道称为**杂化轨道**。

应当强调的是：

①只有能量相近的原子轨道（处于同一能级组中）才能发生杂化（如： $2p$ 与 $2s$ ）。

②几个不同类型的原子轨道杂化后，将形成相应数目的新的杂化轨道。

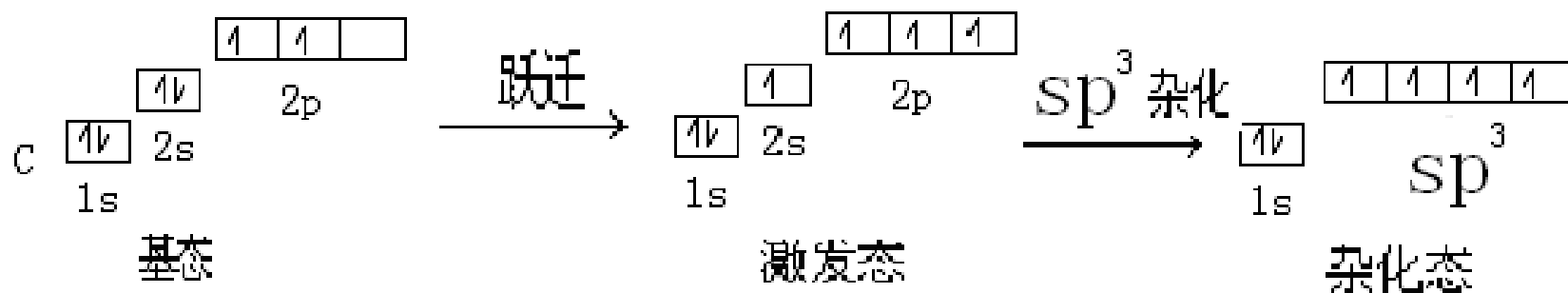
③杂化发生在分子形成的过程中，孤立的原子是不发生杂化的。

3.1.2.1、 sp^3 杂化轨道

➤ sp^3 杂化轨道：由1个s轨道和3个p轨道混杂而成，s成份和p成份各占1/4和3/4。



以 CH_4 分子的形成过程为例：

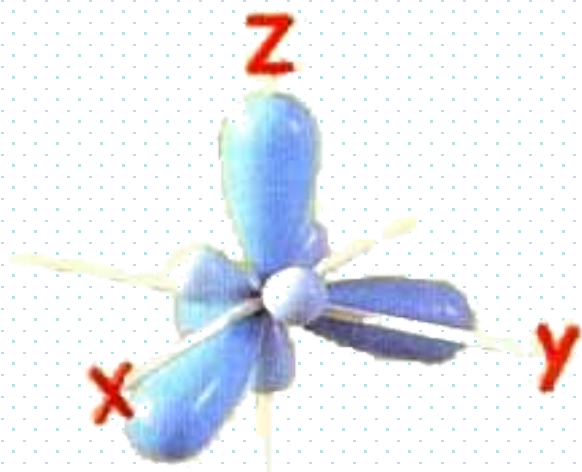


sp^3 杂化轨道成键特征：

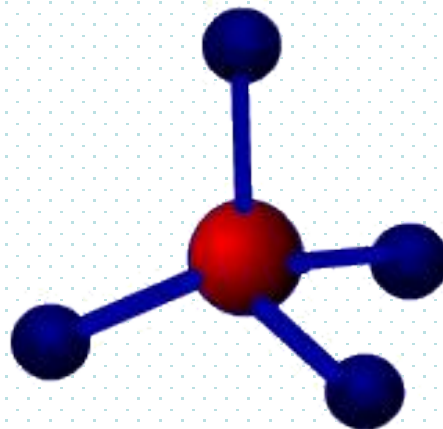
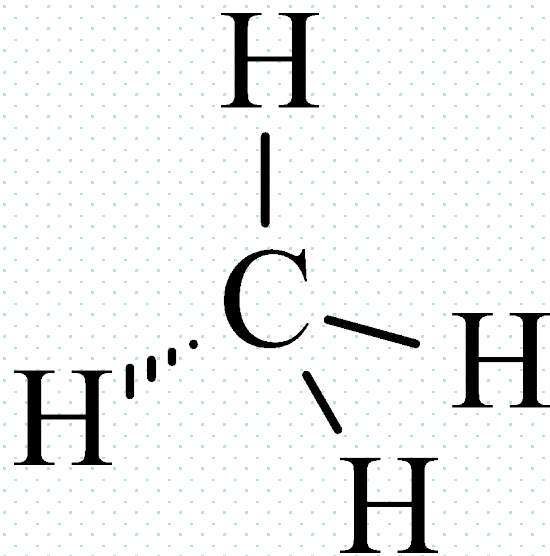
4个键指向正四面体的四个顶点，键角为 $109^\circ 28'$ 。

例如：

CH_4 , CX_4 , C(金刚石), SiC , NH_4^+ 等。



附图3.14 sp^3 杂化轨道

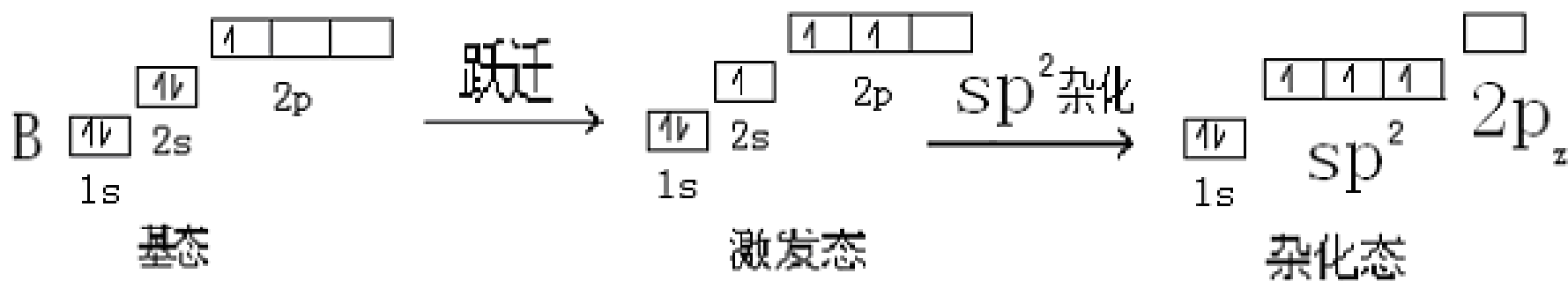


3.1.2.2、 sp^2 杂化轨道

➤ sp^2 杂化轨道：由1个s轨道和2个p轨道混杂而成，s成份和p成份各占1/3和2/3。



以 BCl_3 分子的形成过程为例：

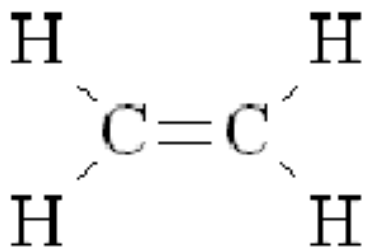
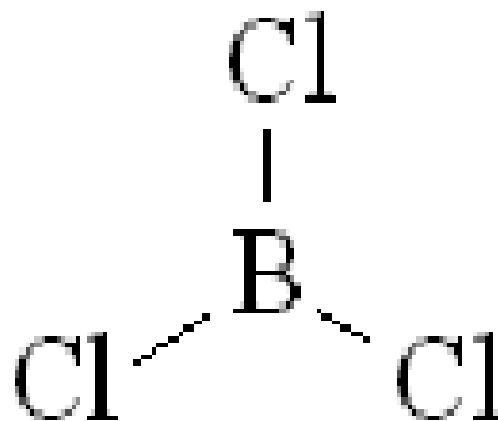
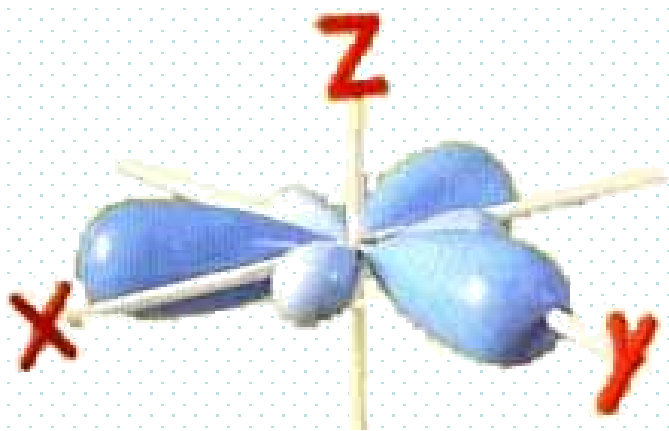


sp^2 杂化轨道成键特征：

三个等性 sp^2 杂化轨道处在同一个平面上，夹角为120°。

sp^2 杂化轨道例子

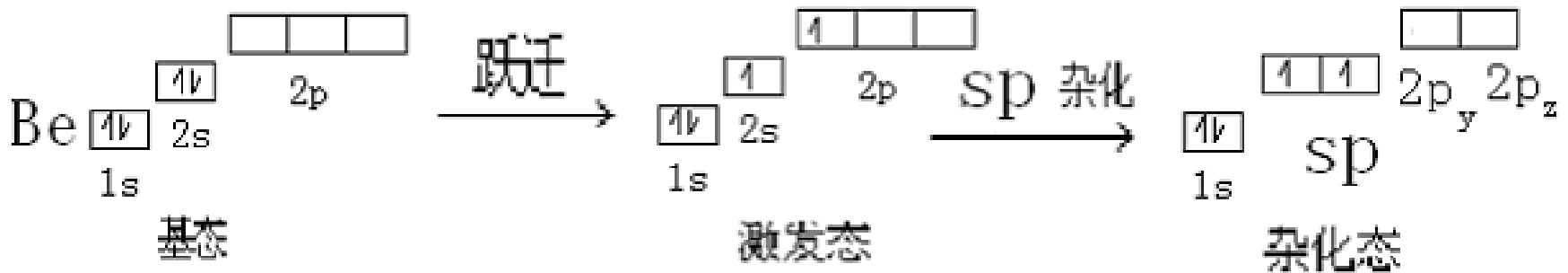




附图3.15 BCl_3 和 CH_2CH_2 的空间构型

3.1.2.3、sp杂化轨道

➤ **sp杂化轨道**：由1个s轨道和1个p轨道混杂而成，s成份和p成份各占1/2。
以气态 BeCl_2 分子的形成过程为例：



sp杂化轨道成键特征：

两个sp杂化轨道的夹角为 180° ，分子空间构型为**直线型**。

例如 BeCl_2 , HgCl_2 , CO_2 , $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 等

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/647100146043006105>