

第2章 分子结构

2-1 路易斯结构式

2-2 价键理论（一）

2-3 价层电子互斥模型

2-4 杂化轨道理论---价键理论（二）

2-5 共轭大 π 键

2-6 分子轨道理论

2-7 共价分子的性质

2-8 分子间力

本章要求：

- 1、掌握共价键的基本特性
- 2、了解物质的性质与分子结构和键参数的关系。
- 3、掌握价键理论、价层电子对互斥理论和杂化轨道理论。定性了解同核双原子分子的分子轨道理论。
- 4、分子间作用力的基本概念。

本章重点：共价键的特点，用杂化轨道理论判断空间构型，用分子轨道理论解释一些问题。

本章难点：杂化轨道理论的应用和分子轨道理论。

第2章 分子结构

化学键：如果两个原子（或原子团）之间的作用力强的足以形成足够稳定的、可被化学家看作独立分子物种的聚集体，它们之间就存在化学键。简单地说，**化学键是指分子内部原子之间的强相互作用力。**（鲍林）

2--1 路易斯结构式

1916 年，美国科学家 Lewis 提出共价键理论。

分子中原子间通过共用电子对而结合成的化学键称为共价键。





书写路易斯结构式的步骤：

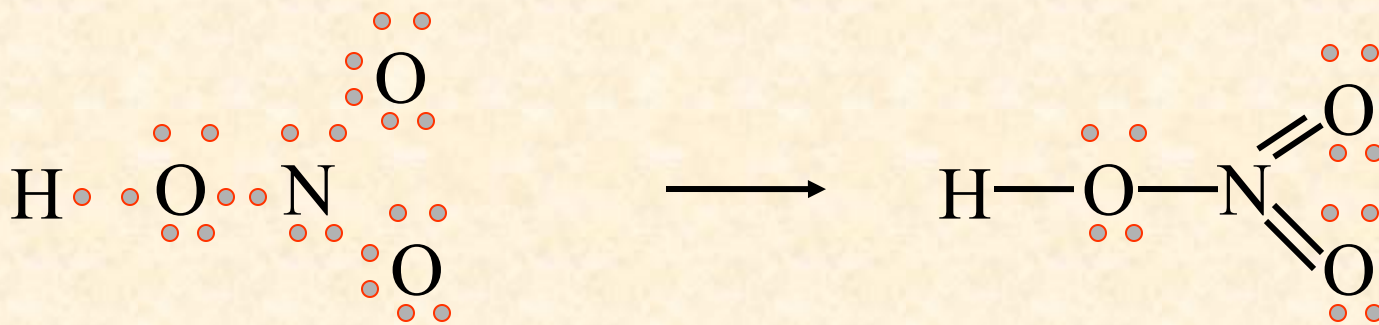
- A、按原子的键合关系写出元素符号并将相邻原子用**单键连接**。
- B、将各原子的**价电子数**相加算出可供利用的价电子总数。
- C、扣除与共价单键相应的电子数(单键数×2)，将剩余的价电子数分配给每个原子使之占有适当数目的**非键合电子**。
- D、如果剩余的电子数不够安排，可将一些单键改为**双键或是叁键**。

例：画出 HNO_3 的路易斯结构式

各原子共提供了 $1+5+6\times 3$

$=24$ 个价电子，

因此按照“八偶律”在5个原子周围画上12对电子的24个圆点：



Lewis学说优点

1. 指出了共价键与离子键的差异；
2. 解释了一些简单的非金属单质和化合物分子的形成过程。

Lewis学说的局限性

1. 未能阐明共价键的本质及特征；
为什么都带负电荷的2个电子不是互相排斥，而配对成键？为什么共价键有方向性？
2. “八隅体规则”，例外很多。如 BCl_3 , PCl_5 等。
3. 不能解释一些分子的性质，如 O_2 、 B_2 的顺磁性。

2--2 共价键的价键理论(一)

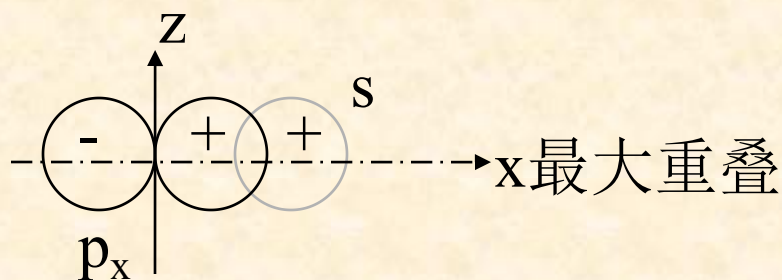
价键理论（电子配对法）VB法

1、基本要点：

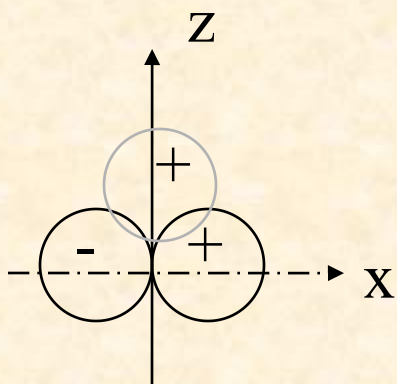
A： 两个原子形成一个共价键时，两个原子必须各提供一个未成对电子（即单电子）且它们的自旋方向相反。

B: 一个原子有几个未成对的电子，便可和几个自旋相反的电子配对成键。即原子中单电子数决定了共价键的数目。为共价键的饱和性。

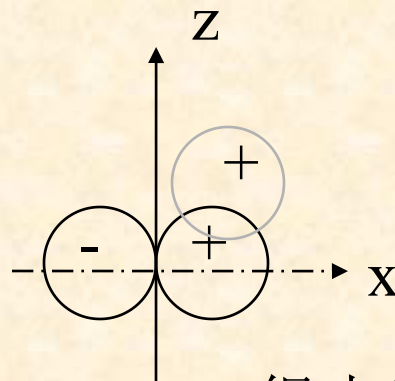
C: 成键时若双方轨道重叠越多，成键能力越强，形成的键也就越牢固。（**轨道最大重叠原理,即共价键的方向性**）即共价键的形成在尽可能的范围内一定要采取在电子云密度最大方向上的重叠。但必须注意的是，由于s电子云是球形对称的，所以s—s形成的共价键无方向性。



共价键的方向性.swf



无效重叠



很少重叠

2、共价键的特点

A、结合力的本质：

共价键的结合力本质是电性的，使两核结合在一起的力主要是两个原子核对核间电子云的吸引。

B、共价键的方向性：

形成共价键时应满足原子轨道最大重叠原理，即成键原子轨道应沿着合适的方向以达到最大程度的有效重叠。这样便决定了共价键的方向性。

C、共价键的饱和性：

形成共价键时，成键原子中必须有自旋方向相反的成单电子。若成键原子的成单电子已全部配对了，则不可能再与其它原子成键，这就是**共价键的饱和性**。

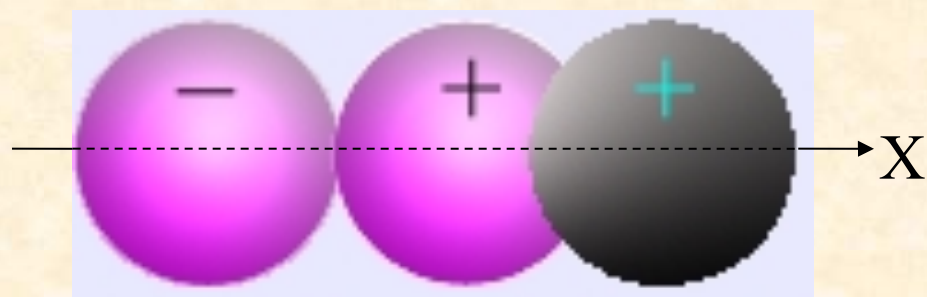
共价键形成的**主要条件**：一是两原子中要有成单电子，而且自旋方向必须相反；二是两原子轨道要能发生最大程度的重叠，使体系能量达到最低状态。

3、共价键的类型

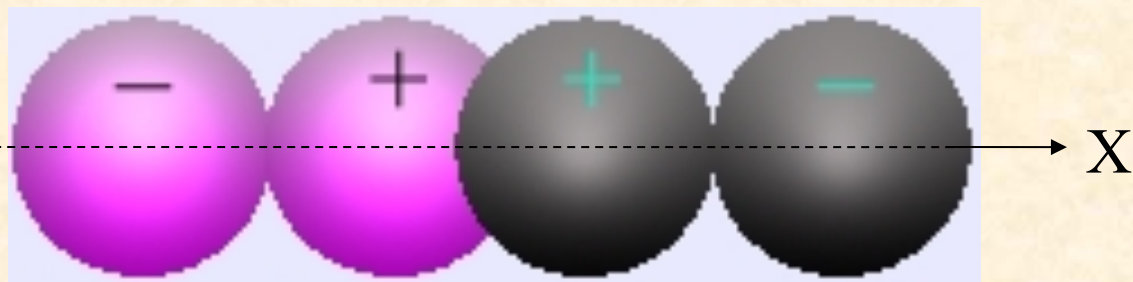
σ键：成键原子轨道沿键轴（即两原子核间的连线）迎头相遇，发生有效重叠。这样形成的共价键称为**σ键**。
(σ键是成键轨道的“头碰头”重叠)



σ_{s-s}



σ_{s-p}

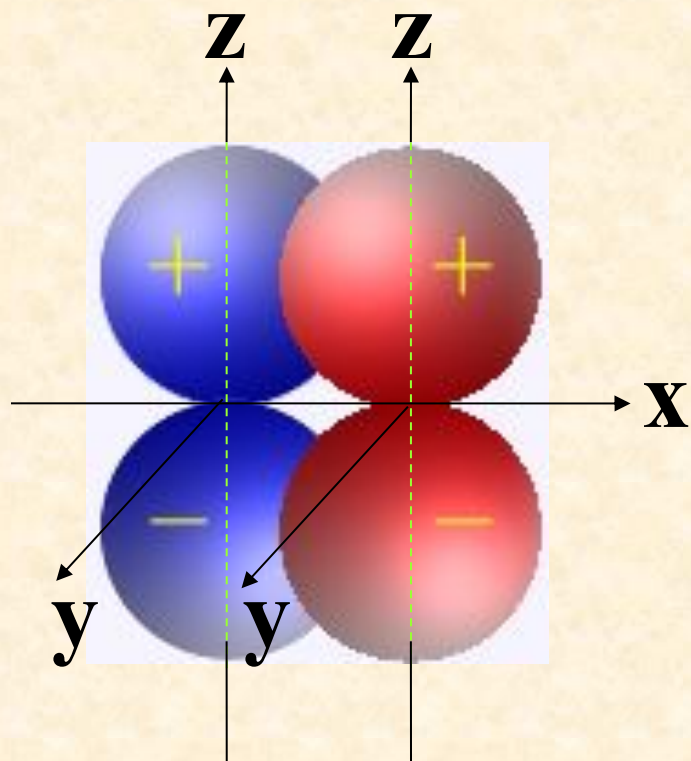


σ_{p-p}

σ键在对键轴(x轴)具有圆柱形对称性。

π 键：相互平衡的成键原子轨道以“肩并肩”的方式发生有效重叠时，则形成 **π 键**。

例如两个 p_z 沿x轴方向重叠的情况



对xy平面具有反对称性，即重叠部分对xy平面的上、下两侧，形状相同、符号相反。

π 键.swf

早期VB法的优点：

说明了共价键的本质和特点；

缺点：

不能说明：

(1)一些分子的**成键数目**及**几何构型**。

如：C $2s^2 2p^2$ ，仅2个成单电子，



(2) H_2^+ ， O_3

2--3 价层电子对互斥理论(VSEPR)

在价层电子对互斥理论中，是以 AX_nE_m ($m \geq 2$)表示多原子分子，其中A是**中心原子**，X是与A成键的另一种原子，称为**配位原子**，n个X原子在A周围的排布方式，决定该分子形状。

基本思想：在共价分子或共价型离子中，中心原子周围的电子对所占的空间（成键电子对和孤对电子对）尽可能采用使之本身受到的静电排斥最小的理想的几何构型，即尽可能使中心原子周围的各电子对的距离达到最大。（本质上是“能量最低原理”）

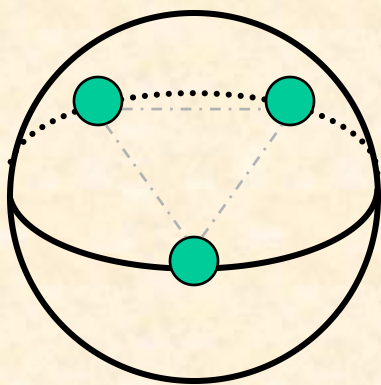
VSEPR模型的要点是：

- 1、用通式 AX_nE_m 来表示所有只含有一个中心原子或离子的组成，式中A表示中心原子，X表示配位原子，n表示配位原子的个数，E表示中心原子上的孤对电子对，下标m是电子对数。

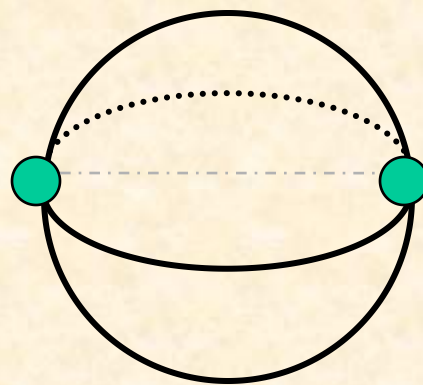
$$m = (A \text{ 的族数} - X \text{ 的化合价} \times X \text{ 的个数} + \text{或} - \text{离子电荷数}) / 2$$

负离子+，正离子-， 如： H_2O 属于 AX_2E_2

价层电子对理论设想了一个模型，把中心原子的价电子层看作是一个球面，价层电子对就处在球面上，这些电子对在球面空间的排布应使它们之间的静电斥力减至最低程度，从而使体系具有最低能量。



三角型



直线型

2、通式 AX_nE_m 中里的 $(n+m)$ 的数目称为价层电子对数，令 $n+m=z$ ，则可将通式写成 AY_z 。 z 的数目决定了一个分子或离子中的价层电子对在空间的分布，即分子结构。

A原子价层电子对数 (VP)

= (A原子价电子数 + 配位原子数 ± 离子带电荷数) / 2

负离子 $+$ ，正离子 $-$ 。氧族元素原子作为配位原子时，不加配位原子数。

价电子对数目与共价分子的空间结构(理想模型):

价层电子对	2	3	4	5	6
电子对相对位置	直线	三角形	四面体	三角双锥	八面体
分子的空间结构	直线	三角形	四面体	三角双锥	八面体
实例	HgCl_2	BCl_3	CH_4	PCl_5	SF_6

价电子对数目与共价分子的空间结构(理想模型):

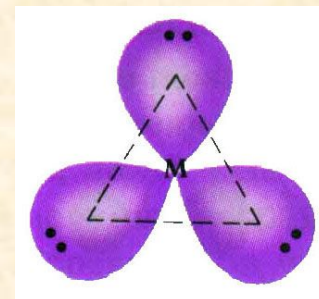
VP=2

直线形



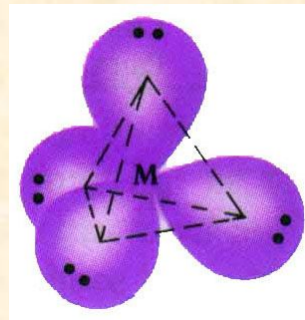
VP=3

平面三角形



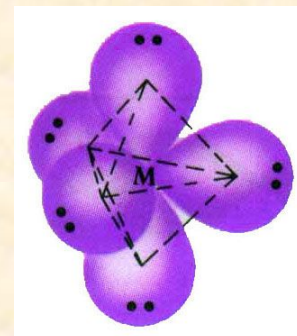
VP=4

正四面体



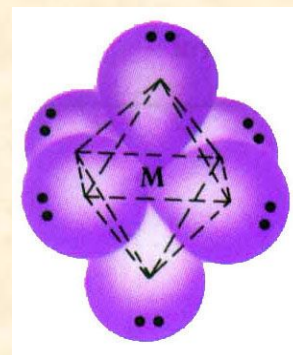
VP=5

三角双锥



VP=6

正八面体



3、不同电子对对分子构型的影响

电子对之间的斥力由大至小的顺序是：

孤对电子 - 孤对电子 » 孤对电子 - 成键电子
> 成键电子 - 成键电子。

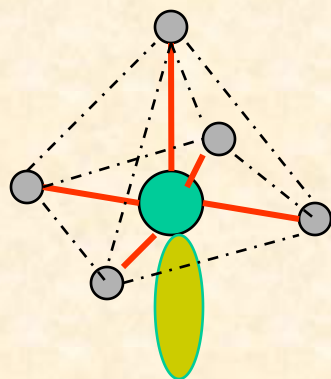
键型之间的排斥力如下：

叁键 - 叁键 > 叁键 - 双键 > 双键 - 双键 > 双键 - 单键
> 单键 - 单键。

有时同时还要考虑配位原子之间由于电负性的不同而产生的不同的排斥力及中心原子价层是否是全充满。

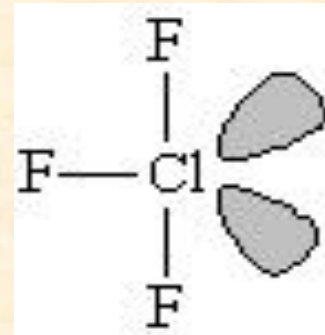
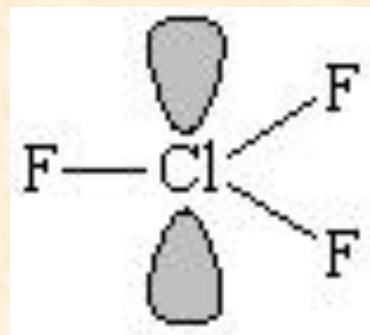
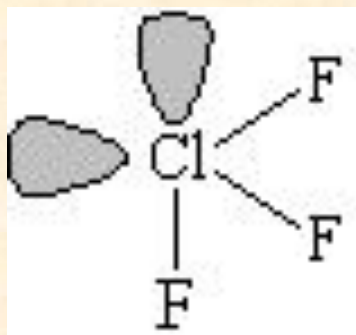
用价层电子对互斥理论判断共价分子的一般规则：

- 1、确定中心原子的价电子层中的电子总数和电子对数。
- 2、根据电子对数和配位数确定成键电子对数和孤对电子数。
- 3、绘出结构图，将电子对排布在中心原子周围(包括孤对电子对)。
- 4、根据成键电子对、孤对电子对之间相互作用力的大小，确定排斥力最小的稳定构型。

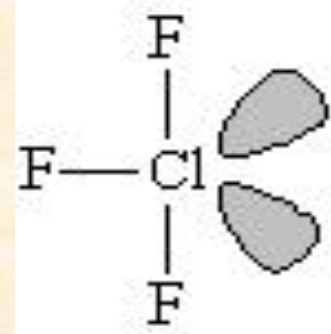
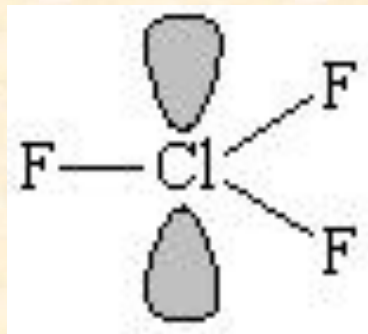
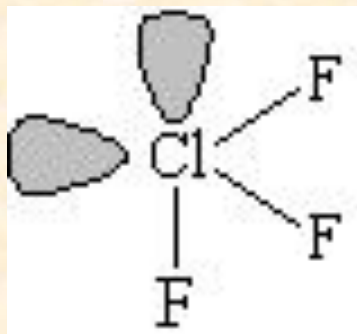


四方锥体

对于 ClF_3 ， $\text{VP}=5$ （理想模型是三角双锥）
 ClF_3 分子可以画出三种不同的空间几何构型



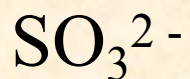
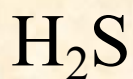
遇到存在几种可能的空间几何构型时，要选择最稳定的结构式，即各电子对间的排斥力最小。对于三角双锥而言，抓住 90° 键角之间的排斥力，因为最小角之间的排斥力最大。各电子对之间排斥力的大小顺序为：孤对电子对——孤对电子对 > 孤对电子对—双键 > 孤对电子对—单键 > 双键—双键 > 双键——单键 > 单键—单键



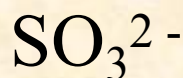
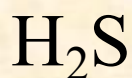
90°	(I)	(II)	(III)
孤对电子对 —— 孤对电子对	0	1	0
孤对电子对 —— 成键电子对	6	3	4
成键电子对 —— 成键电子对	0	2	2

所以构型(III)是最稳定，即孤对电子对放在平面内， ClF_3 的几何构型为T型。

例：利用价层电子对互斥理论判断下列分子和离子的几何构型。要求写出价层电子对数、电子对构型和分子构型。



解：



电子对数

3

4

4

4

3

5

电子对构型

三角形

正四面体

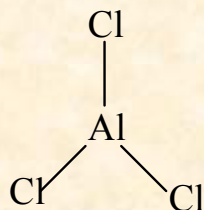
正四面体

正四面体

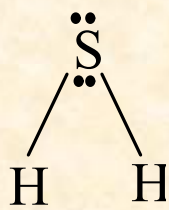
三角形

三角双锥

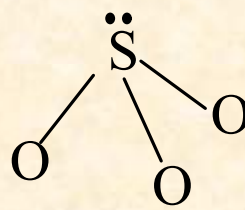
分子构型



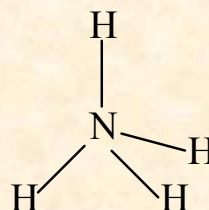
三角形



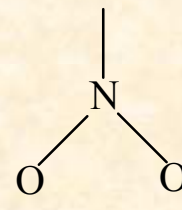
V字构型



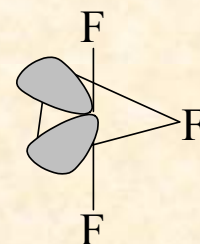
三角锥



正四面体



V字形



T字形

VSEPR的优缺点:

1. **预测**一些**分子**（尤其是第一、二、三周期元素组成的分子）**几何构型成功**而简便，并与杂化轨道理论的预测一致。
2. 但预测第VA、VIA族形成的一些分子（离子）的几何构型时，常与实验结果有出入。
3. 不涉及**成键**过程及**键的稳定性**。严格来说**并不是一种化学键理论**。

VSEPR与杂化轨道理论互为补充。

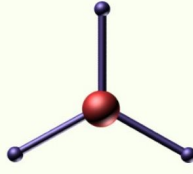
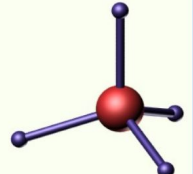
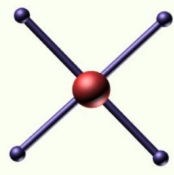
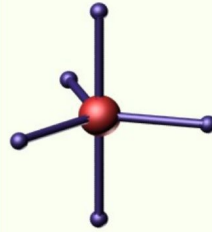
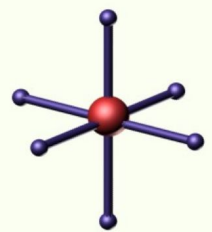
2--4 杂化轨道理论

4--1 杂化轨道理论要点

杂化轨道的**基本要点**:

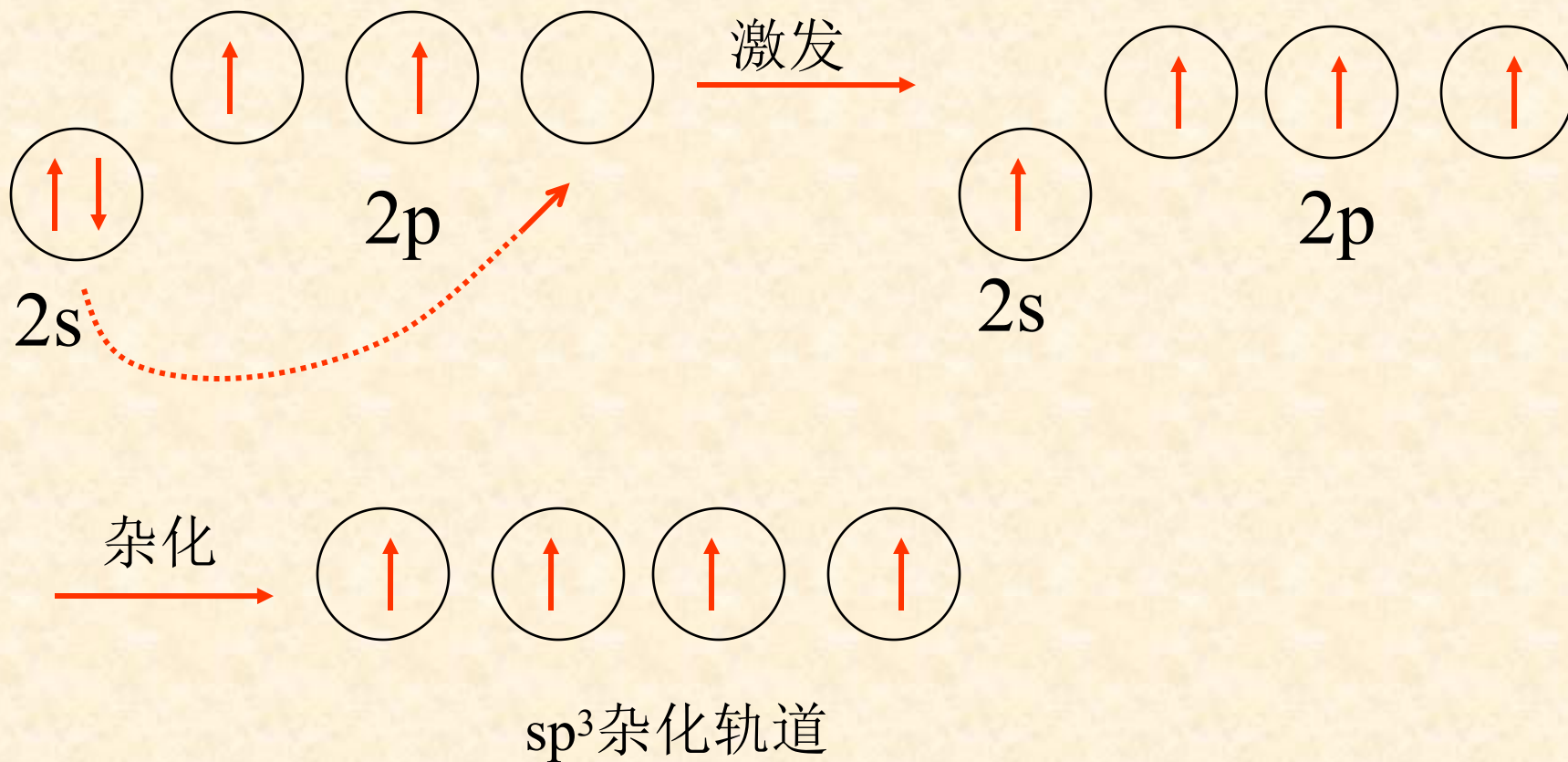
- 1、同一原子中**能量接近**的不同原子轨道，成键过程重新组合，成为一组能量相同的新轨道，此过程称为轨道的**杂化**，所生成新的轨道称为**杂化轨道**。
- 2、**杂化前后轨道数目不变**。杂化轨道数目等于参与杂化的原子轨道总数目。
- 3、杂化轨道的成键能力**强于**未杂化的各类原子轨道。
- 4、杂化的原子轨道成键时，要**满足化学键间最小排斥原理**。
- 5、杂化轨道称做 σ **轨道**， σ 轨道形成的键叫 σ **键**；未参加杂化的价层轨道叫做 π **轨道**， π 轨道形成的键叫做 π **键**。

杂化轨道类型、空间构型及成键能力之间的关系

杂化类型	sp	sp ²	sp ³	dsp ²	sp ³ d	sp ³ d ²
用于杂化的原子轨道数	2	3	4	4	5	6
杂化轨道的数目	2	3	4	4	5	6
杂化轨道间的夹角	180°	120°	109.5°	90° 180°	90° 120° 180°	90° 180°
空间构型						
成键能力	依 次 增 强 					
实 例	BeCl ₂ CO ₂ HgCl ₂ Ag(NH ₃) ₂ ⁺	BF ₃ BCl ₃ NO ₃ ²⁻ CO ₃ ²⁻	CH ₄ CCl ₄ SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Ni(H ₂ O) ₄ ²⁺ Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ CuCl ₄ ²⁻	PCl ₅	SF ₆ SiF ₆ ²⁻

4--2 sp^3 杂化

CH_4 中的 C: $1s^2 2s^2 2p^2$:



凡属于VSEPR模型的 AY_4 的分子的中心原子都采取 sp^3 杂化。

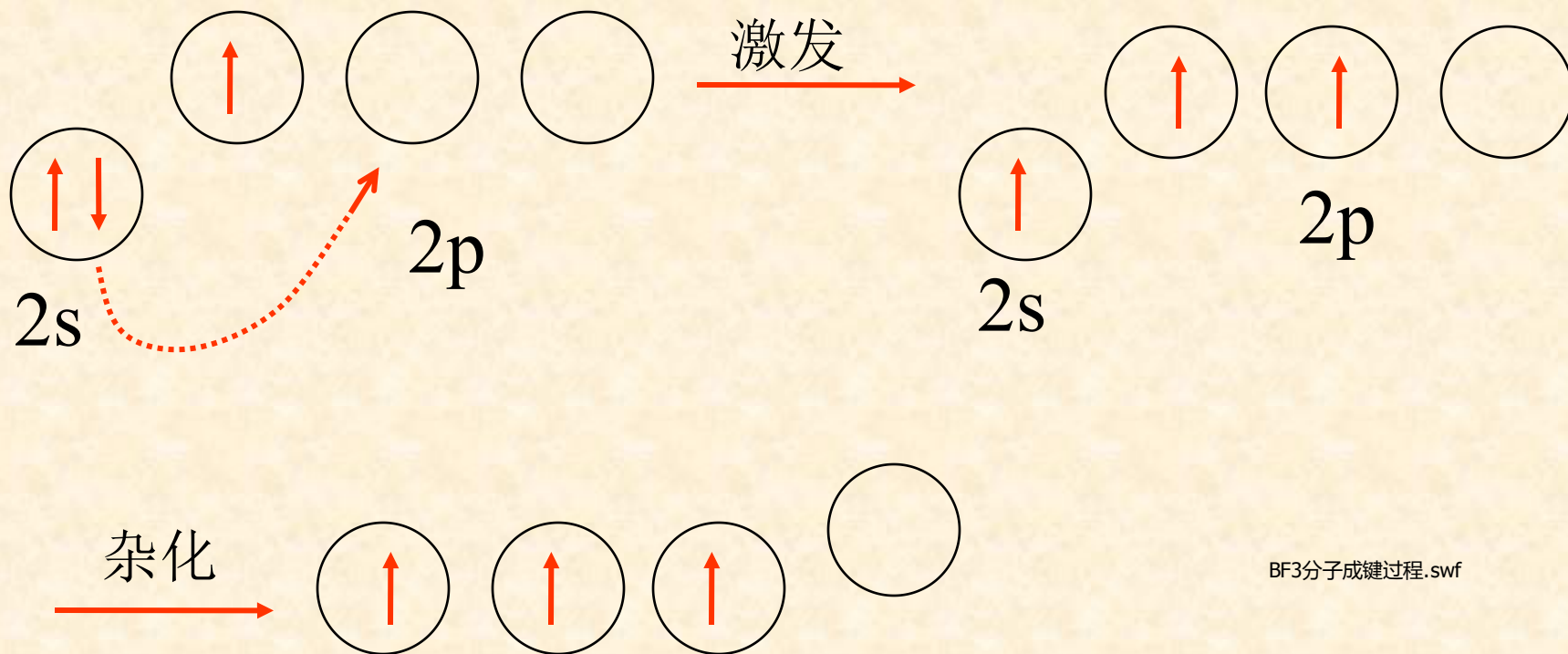
杂化可以区分为等性杂化和不等性杂化轨道。

中心原子的四个 sp^3 杂化轨道都是与同一原子键合，在杂化轨道中没有孤对电子的存在，分子是呈高度对称的正四面体型。则这种杂化类型叫做等性杂化。否则称为不等性杂化。



4--3 sp^2 杂化

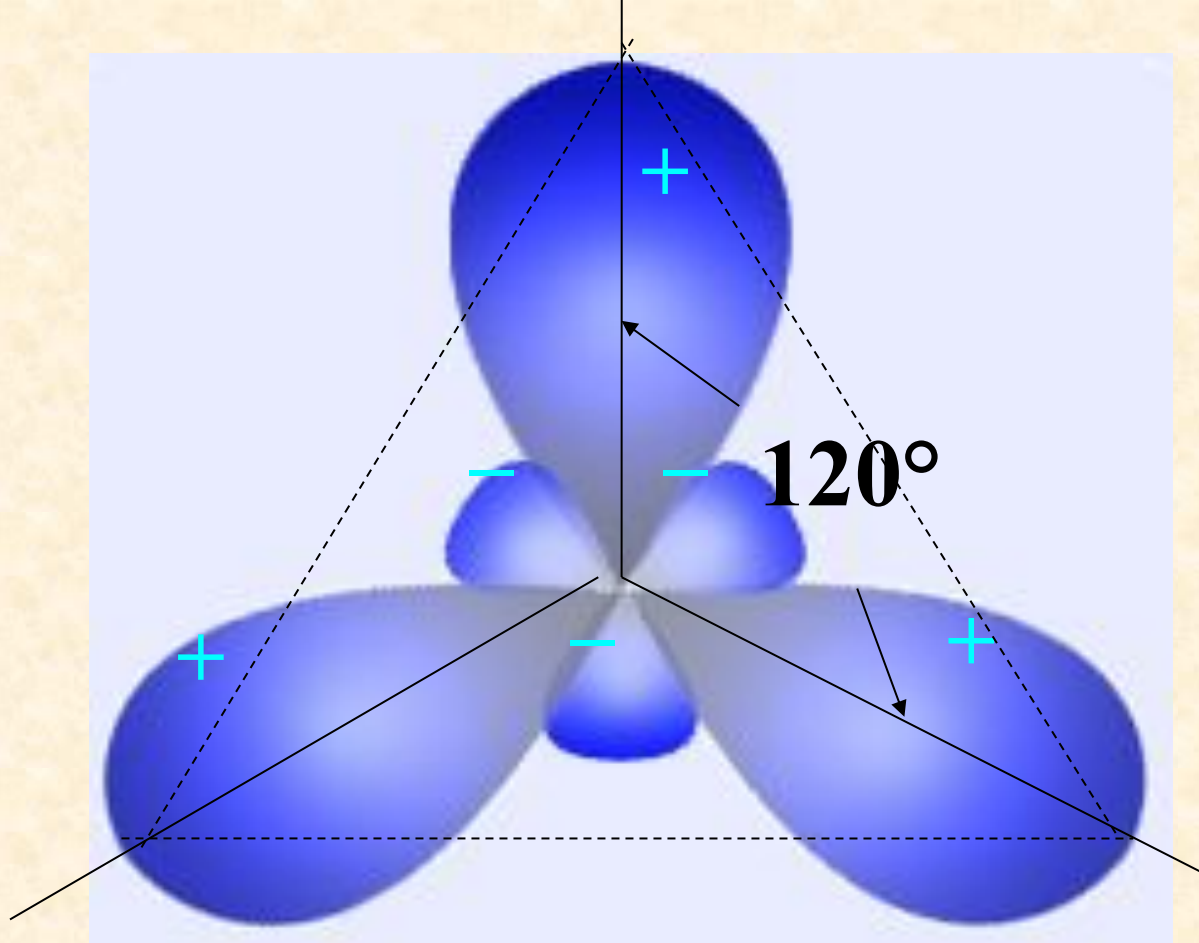
BF_3 : B: $1s^2 2s^2 2p^1$



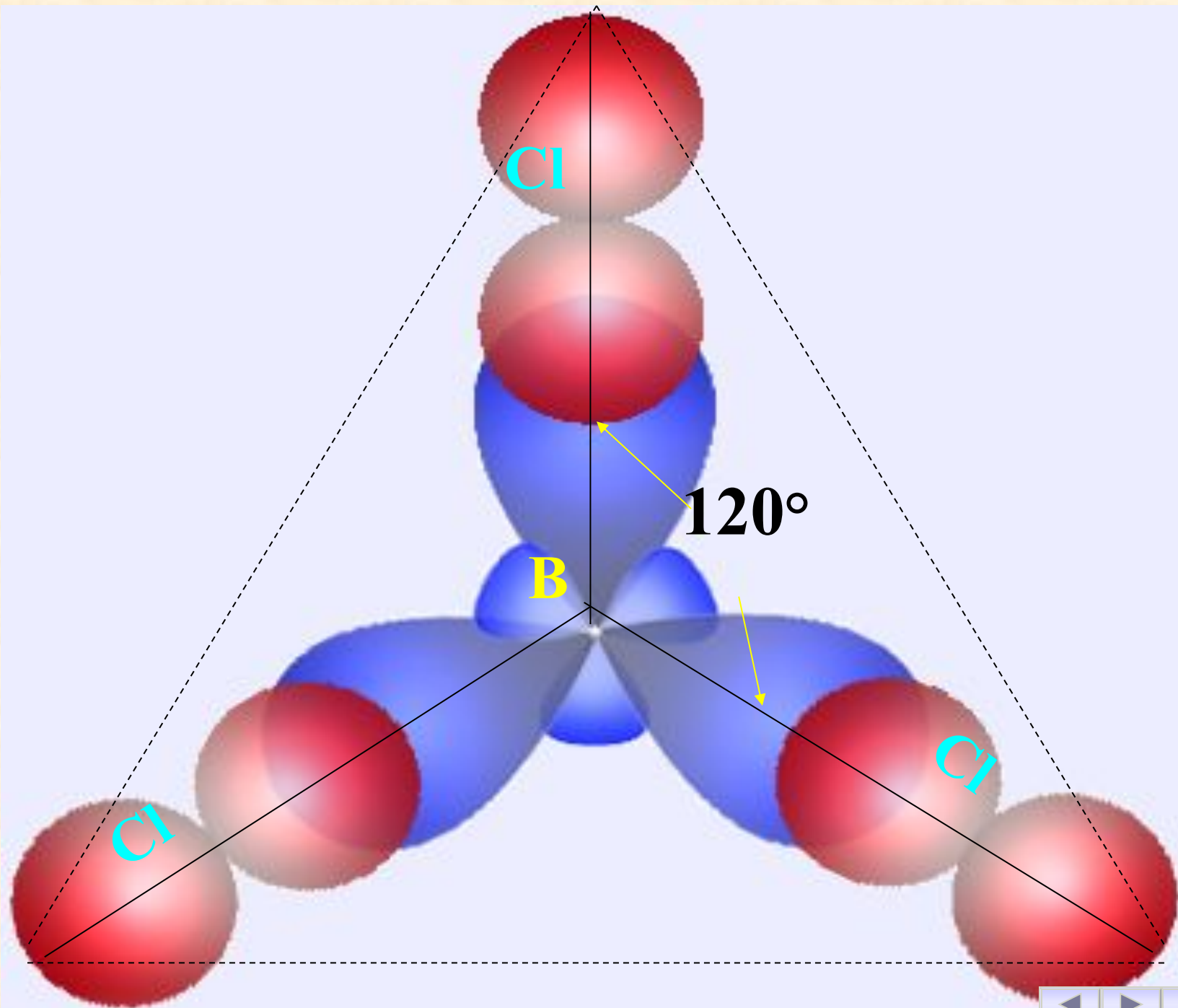
BF3分子成键过程.swf

sp^2 杂化轨道

凡属于VSEPR模型的 AY_3 的分子或离子的中心原子大多数采取 sp^2 杂化。



在 sp^2 杂化轨道中，每两个轨道间的键角为 120° ，杂化轨道的能量要比杂化前的能量低，因而有利于分子的成键。



乙烯 C_2H_4 结构：C是 sp^2 等性杂化。

乙烯分子结构.swf

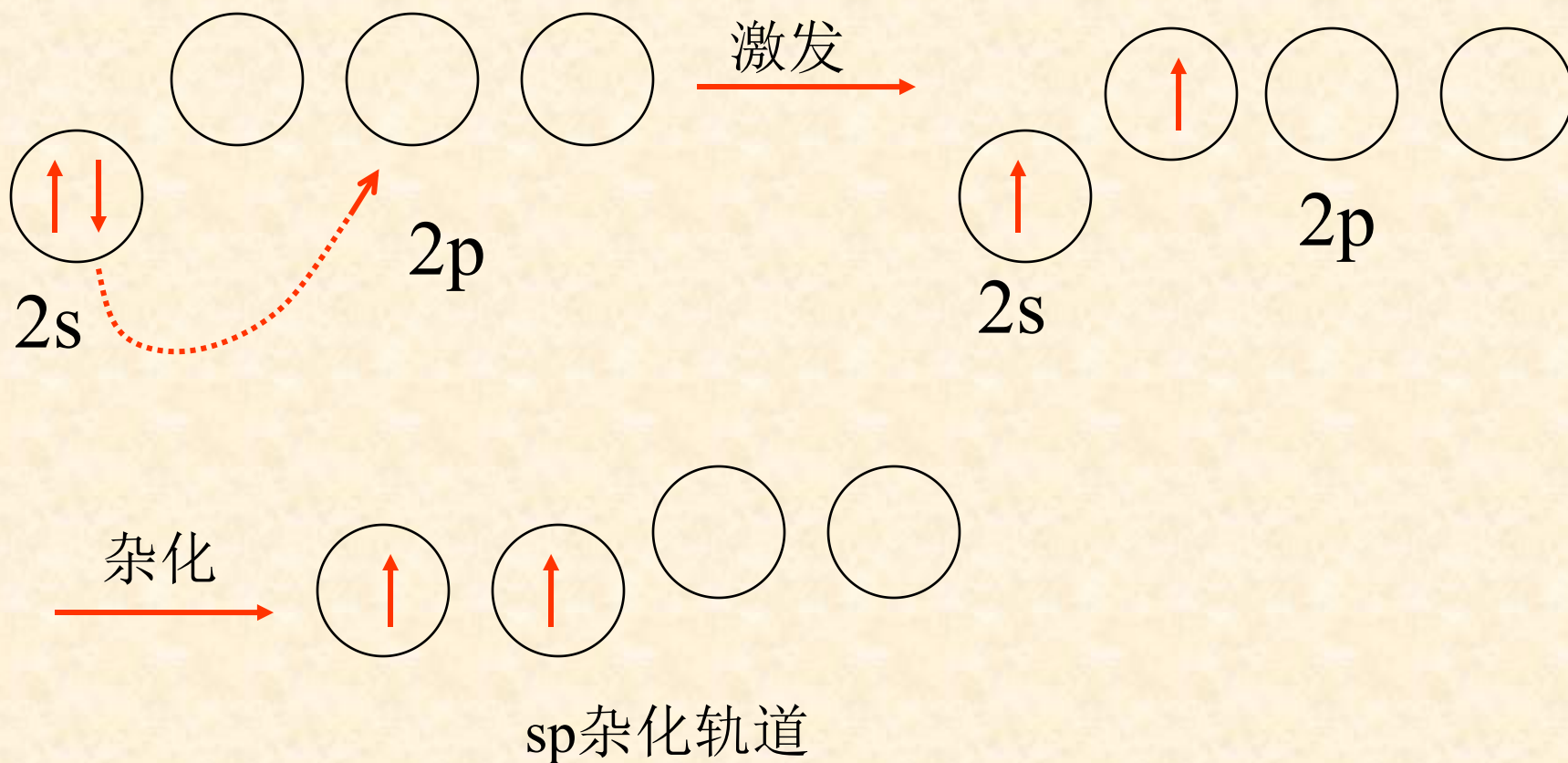
甲醛 CH_2O 分子结构

甲醛分子成键过程.swf



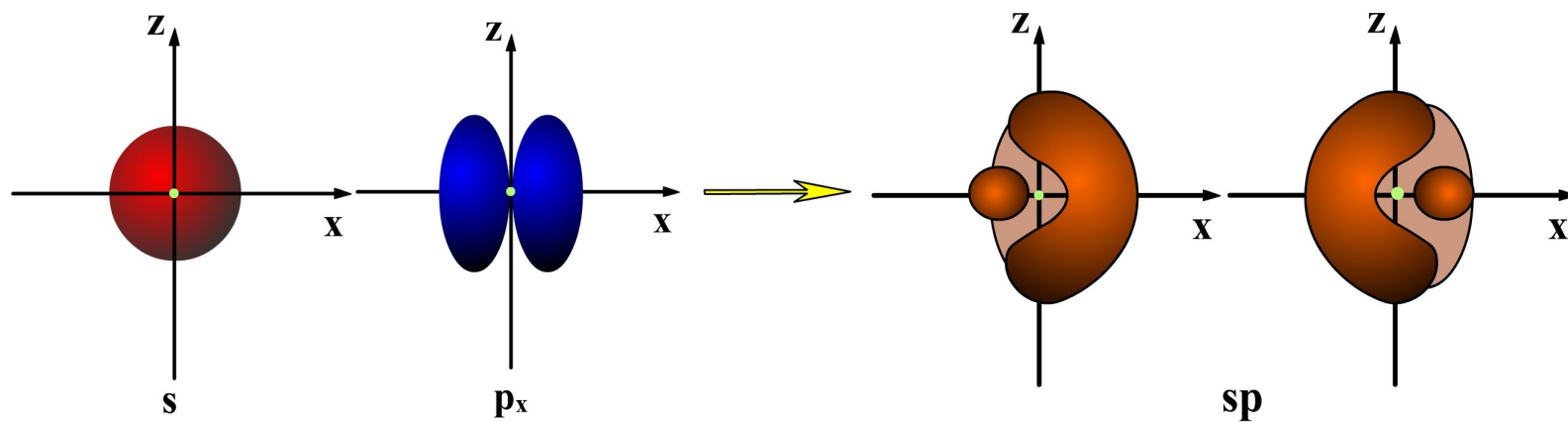
4--4 sp 杂化

BeCl_2 : Be: $1s^2 2s^2 2p^0$

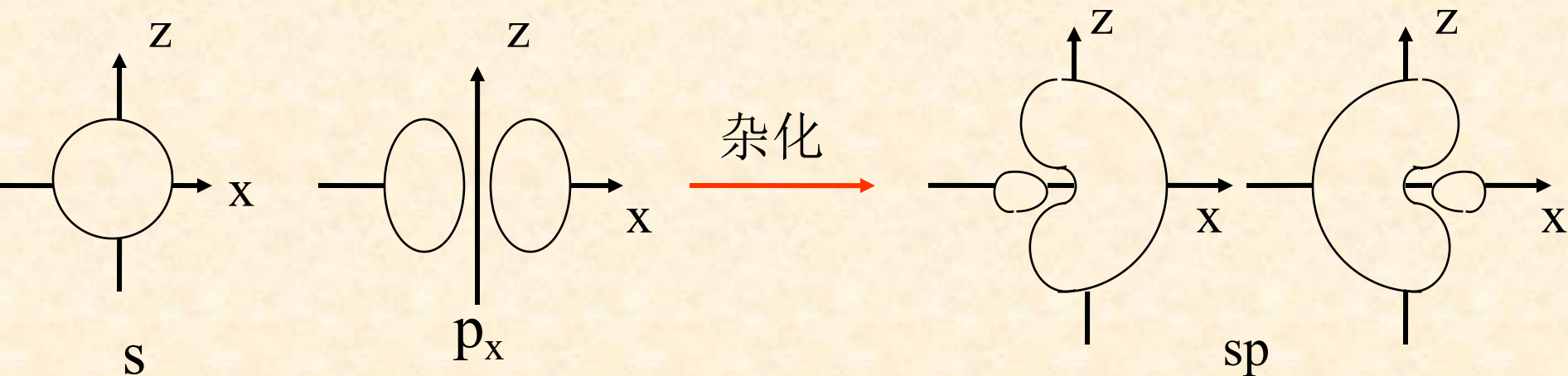


具有VSEPR模型 AY_2 通式的分子中的中心原子采取 sp 杂化构成分子的 σ 键。

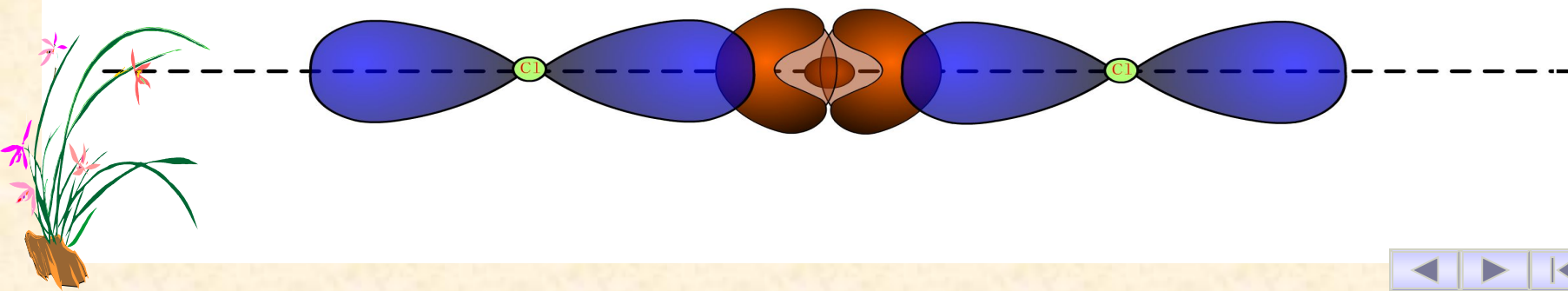
sp杂化



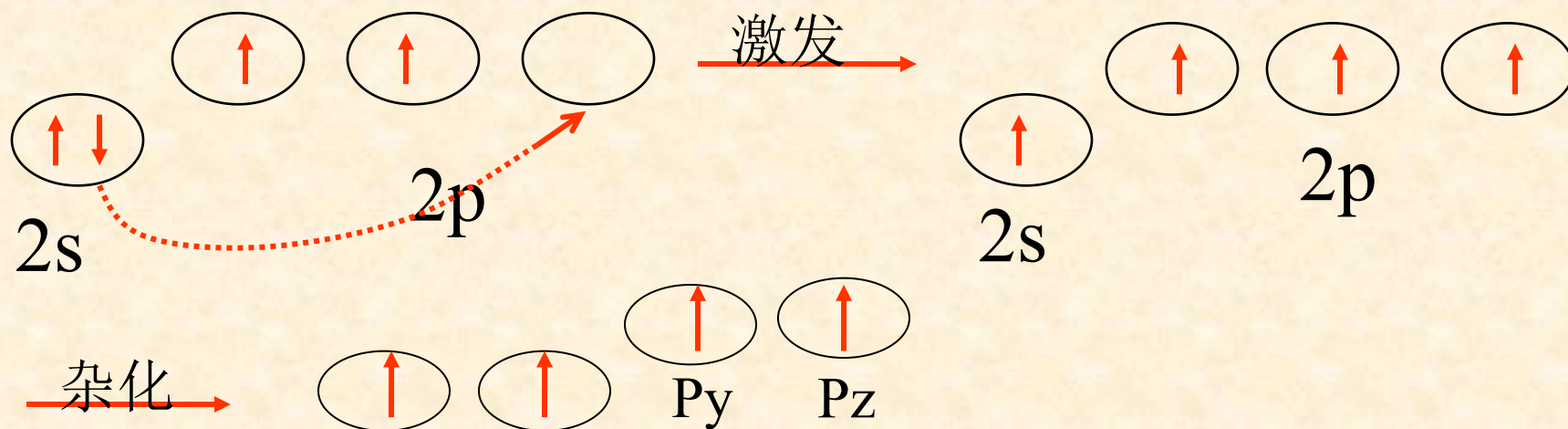
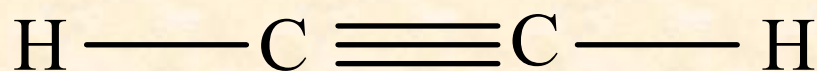
BeCl₂中Be原子轨道杂化前后在空间的伸展变化情况：(sp杂化)



气态BeCl₂

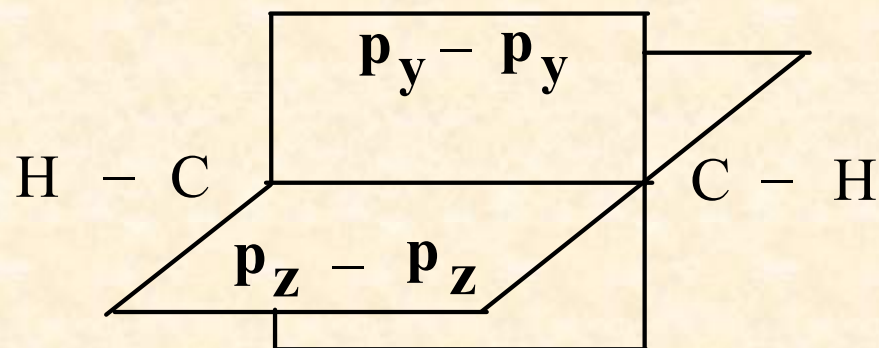


乙炔分子直线形



C: sp 杂化, $sp-1s$, $sp-sp$ 均为 σ 键。分子为直线形。

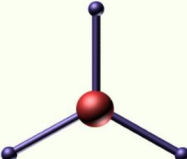
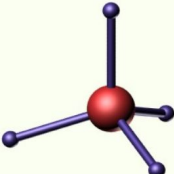
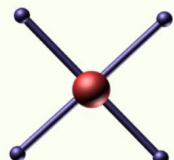
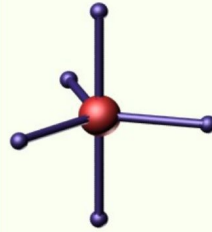
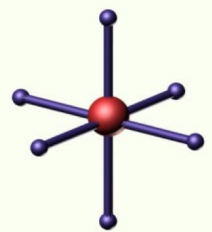
C 中未杂化的 p_y 与另一 C 中未杂化的 p_y 成 π 键, 沿纸面方向; 而 p_z 与 p_z 沿与纸面垂直方向成 π 键。



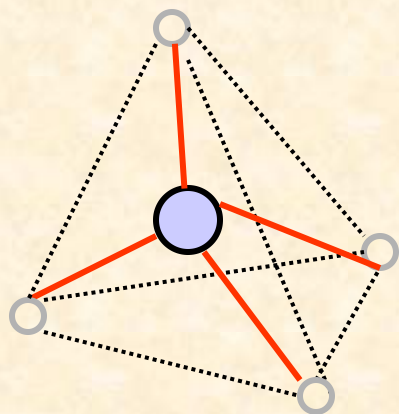
- 两点结论
- 1) 分子构型由 σ 键确定;
 - 2) π 键在 σ 键基础上形成。

乙炔分子结构.swf

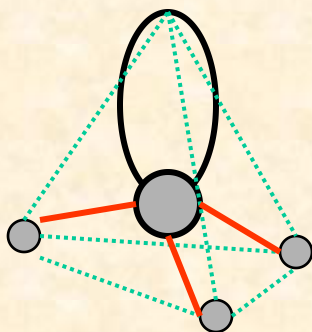
杂化轨道类型、空间构型及成键能力之间的关系

杂化类型	sp	sp ²	sp ³	dsp ²	sp ³ d	sp ³ d ²
用于杂化的原子轨道数	2	3	4	4	5	6
杂化轨道的数目	2	3	4	4	5	6
杂化轨道间的夹角	180°	120°	109.5°	90° 180°	90° 120° 180°	90° 180°
空间构型						
成键能力	依次增强 					
实 例	BeCl ₂ CO ₂ HgCl ₂ Ag(NH ₃) ₂ ⁺	BF ₃ BCl ₃ NO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	CH ₄ CCl ₄ SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Ni(H ₂ O) ₄ ²⁺ Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ CuCl ₄ ²⁻	PCl ₅	SF ₆ SiF ₆ ²⁻

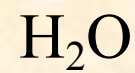
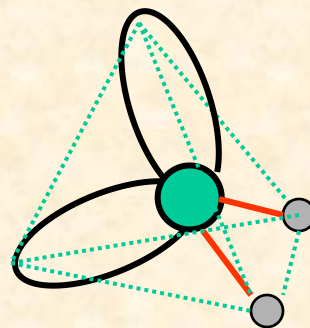
四面体



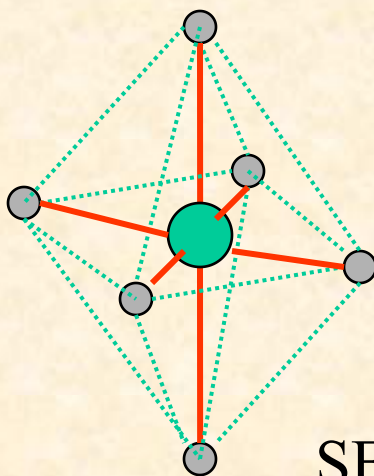
三角锥



“V”体



八面体



杂化轨道理论的优缺点：

- (1) 解释了一些分子 (CH_4 、 PCl_5 、 SF_6) 的形成过程，在预测分子几何构型方面十分成功。
- (2) 不能解释 H_2^+ (单电子键)， O_3 和一些复杂分子的结构。
- (3) 有时难以判断中心原子的杂化态。实际上只有已知分子几何构型，才能确定中心原子的杂化类型。



2--5 共轭大 π 键

π 键中有一种特殊的**离域 π 键**。离域 π 键包括3个或3个以上的原子，把3个或3个以上的原子组成的 π 键叫**大 π 键、多原子 π 键、或共轭 π 键**，含有大 π 键的分子叫**共轭分子**。由于大 π 键的形成而引起分子性质的改变叫**共轭效应**。

表示符号： Π_m^n 。m表示参与成大 π 键的原子数，n表示大 π 键中的电子数。如 Π_3^5

作用：“离域能”会增加分子的稳定性；影响物质的理化性质。

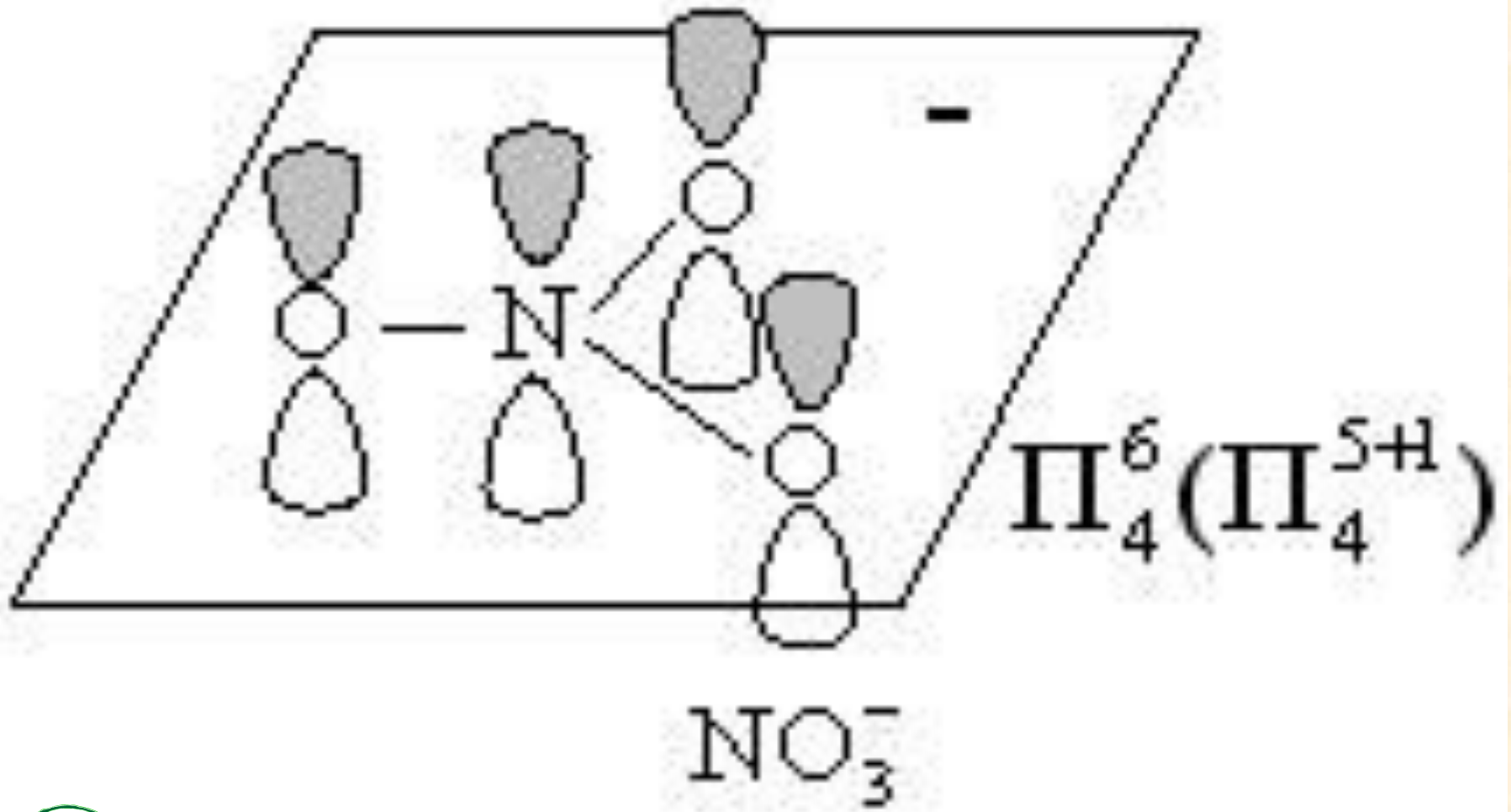
生成大 π 键要满足三个条件：

1. 参与形成 π 键的原子都在同一平面上；
2. π 键中每个原子都有1个p轨道且互相平行；
3. p电子的数目要小于p轨道数目的2倍（因为按照分子轨道理论，若将成键和反键轨道都占满，净的成键电子数等于0，故不能成键）。

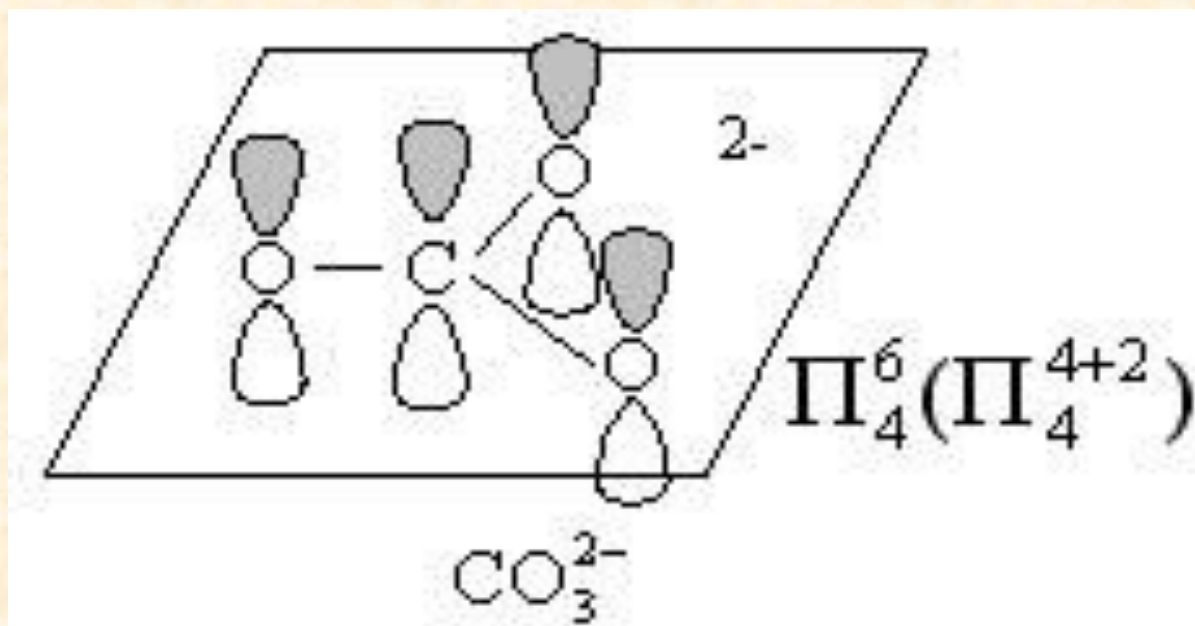
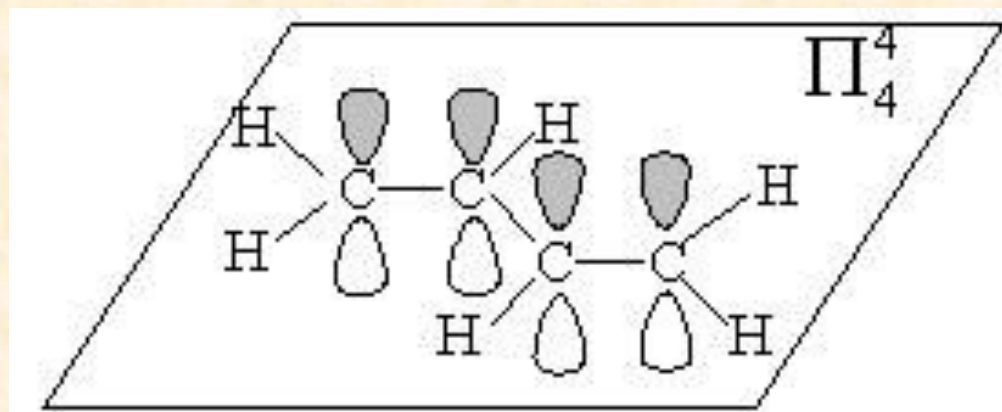
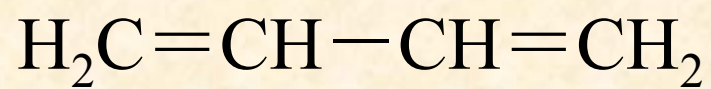
如苯分子结构：

苯分子的形成.swf





1, 3 - 丁二烯



价电子总数	分子或离子	Π 键类型	表示式
-------	-------	-----------	-----

19



Π_3^5



18



Π_3^4



17



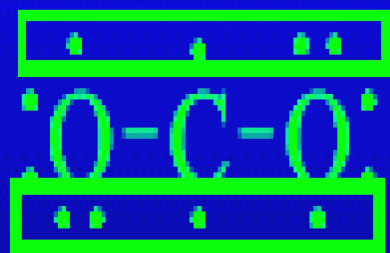
Π_3^3



16



2个 Π_3^4



2--7 分子轨道理论 (MO法)

MO法的基本观点:

原子在组成分子前, 电子处在原子轨道状态, 组成分子后电子的活动范围不再是固定地束缚在相邻原子的有限距离之内, 而是遍布于整体分子之中。换句话说, 当原子组成分子后, 已消失了原子和原子轨道的个性, 电子的行为应放到原子轨道组合成的分子轨道中进行考察。

一、分子轨道理论的基本论点

1. 在分子中电子不从属于某些特定的原子，而是在遍及整个分子范围内运动，分子中的电子也像原子中的电子一样，处于一系列的不连续运动状态。在原子中这种不连续的空间运动状态叫原子轨道，在分子中电子的空间运动状态就叫分子轨道。和原子轨道一样，分子轨道也可以用相应的波函数 ψ 来描述。



2. 每一个分子轨道 ψ_i 都有一相应的能量 E_i ，分子的能量 E 等于分子中电子能量的总和，而电子的能量就是被它们占据的分子轨道的能量。按照分子轨道能量大小，可以排列出分子轨道的近似能级图。
3. 由原子结合形成分子时，一定数目的原子轨道可以组合成相同数目的分子轨道，其中一半叫做成键轨道（组合起来的分子轨道，其能量较原先两个原子轨道都低），另一半叫反键轨道（能量较原来的原子轨道高）。
4. 分子轨道中电子的排布遵从原子轨道中电子排布的三原则：
 - ①保理原理。②能量最低原理。③洪特规则。

5. 形成分子轨道的三个条件，即分子轨道成键三原则：

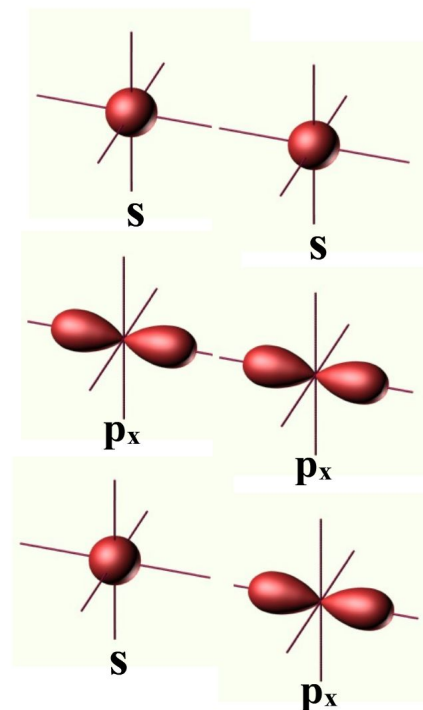
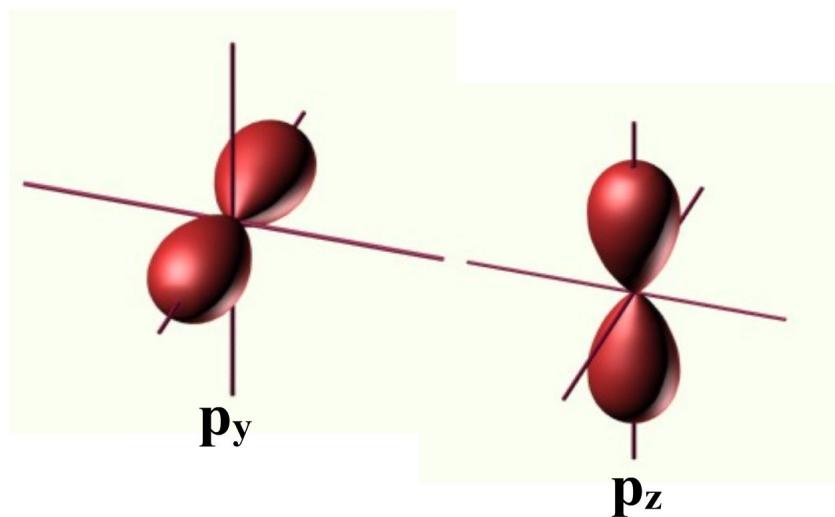
A、**对称性匹配原则**：只有对称性相同的原子轨道相互重叠时，才能形成成键分子轨道。

B、**最大重叠原则**：原子轨道重叠程度愈大，形成的成键分子轨道能量较原来的原子轨道愈低，形成的键愈牢固。

C、**能级近似原则**：形成分子轨道的原子轨道能级越近似，形成的分子轨道越有效。

原子轨道的线性组合

最大重叠原则



6、在分子轨道理论中以成键电子数与反键电子数之差（即净的成键电子数）的一半来表示分子的键级。

即：键级 = (成键电子数 - 反键电子数) / 2

键级的大小说明了两个相邻原子间成键的强度。一般来说，同一周期和同一区内（如s区或p区）的元素组成的双原子分子，键级越大的，键越牢固，分子越稳定。



二、原子轨道的线性组合

分子轨道由原子轨道线性组合而成，且轨道数目守恒，即：分子轨道数目=参与组成的原子轨道数目。

这两种组合方式可用下式表示：

$$\psi_1 = c_1 (\psi_a + \psi_b) \quad \text{①}$$

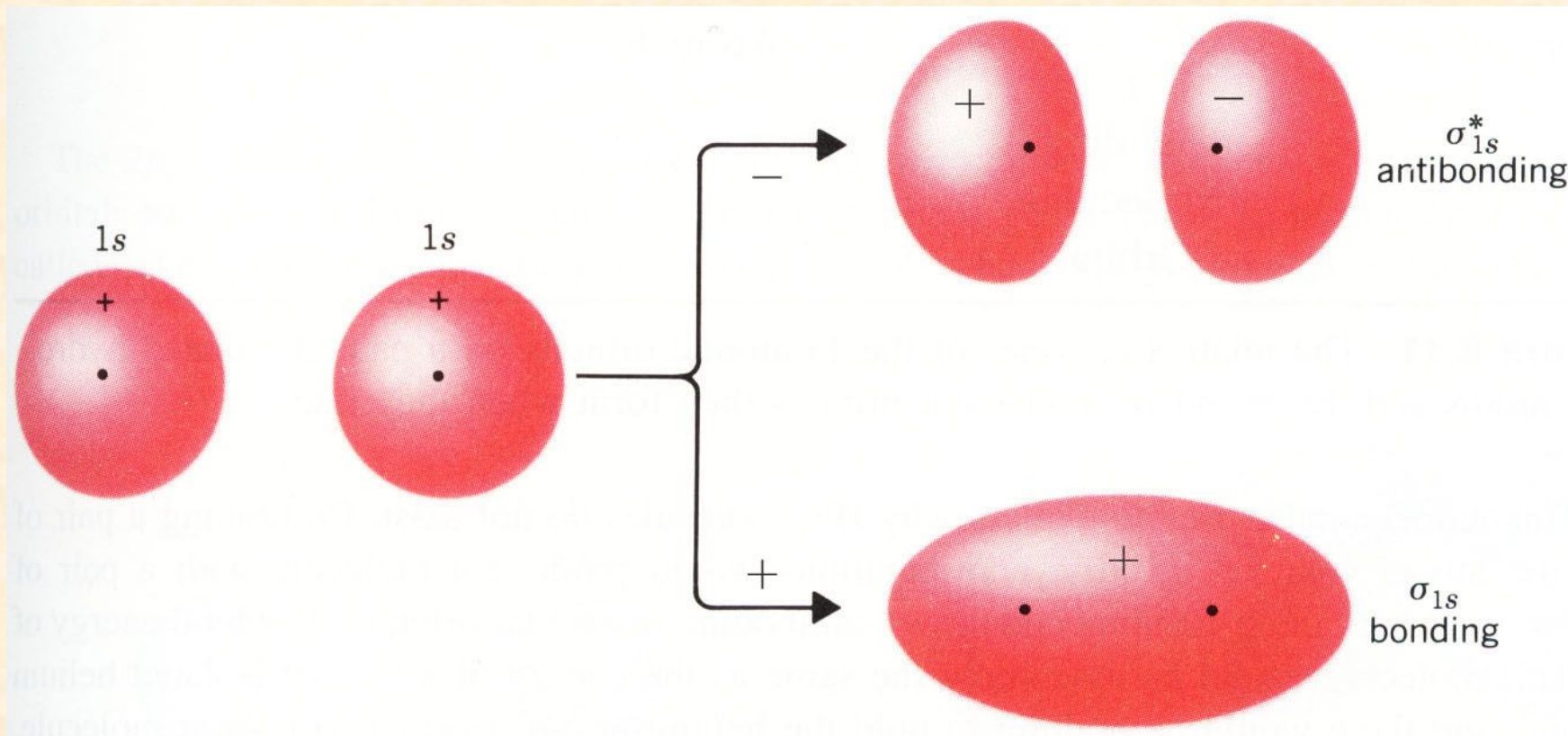
$$\psi_2 = c_2 (\psi_a - \psi_b) \quad \text{②}$$

式中 c_1 、 c_2 为常数， ψ_1 为成键的分子轨道， ψ_2 为反键的分子轨道。

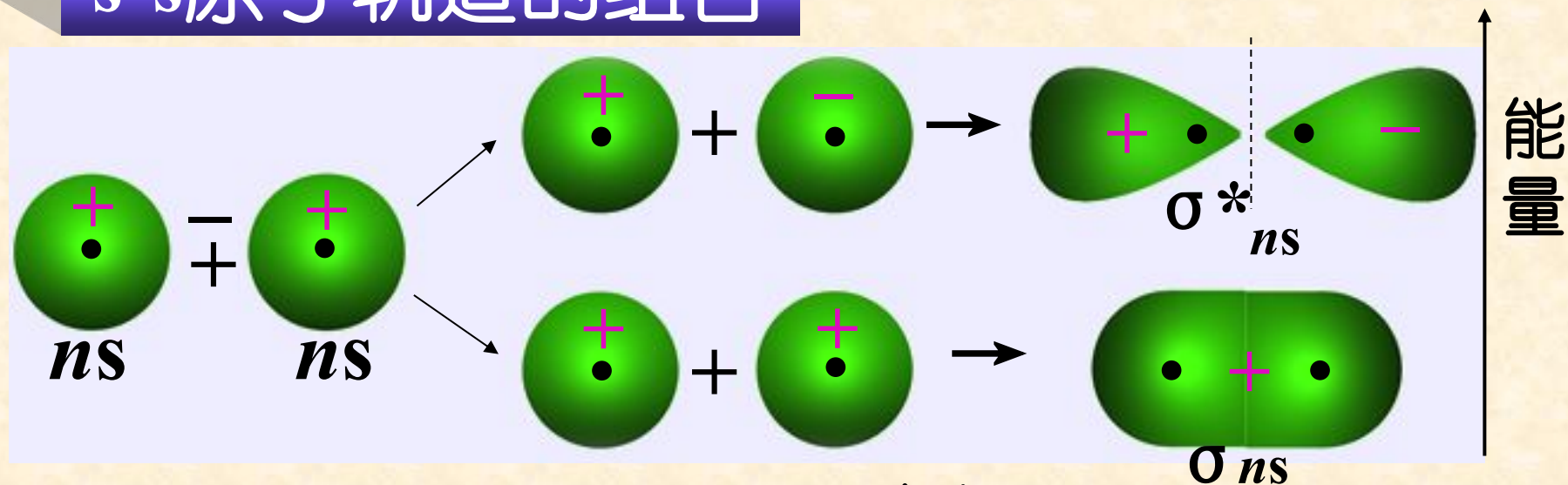


1、 s—s重叠

s—s轨道重叠形成 σ_s 分子轨道

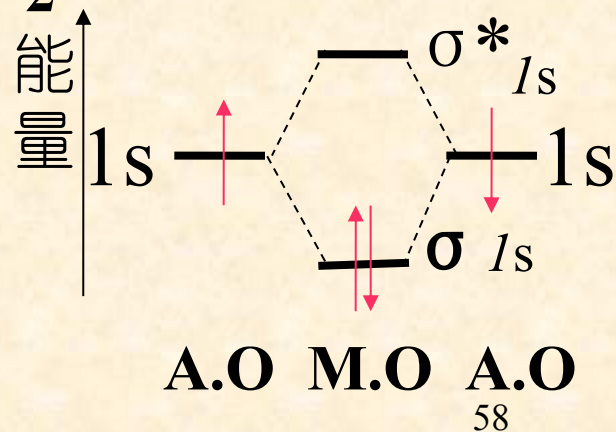


s-s原子轨道的组合



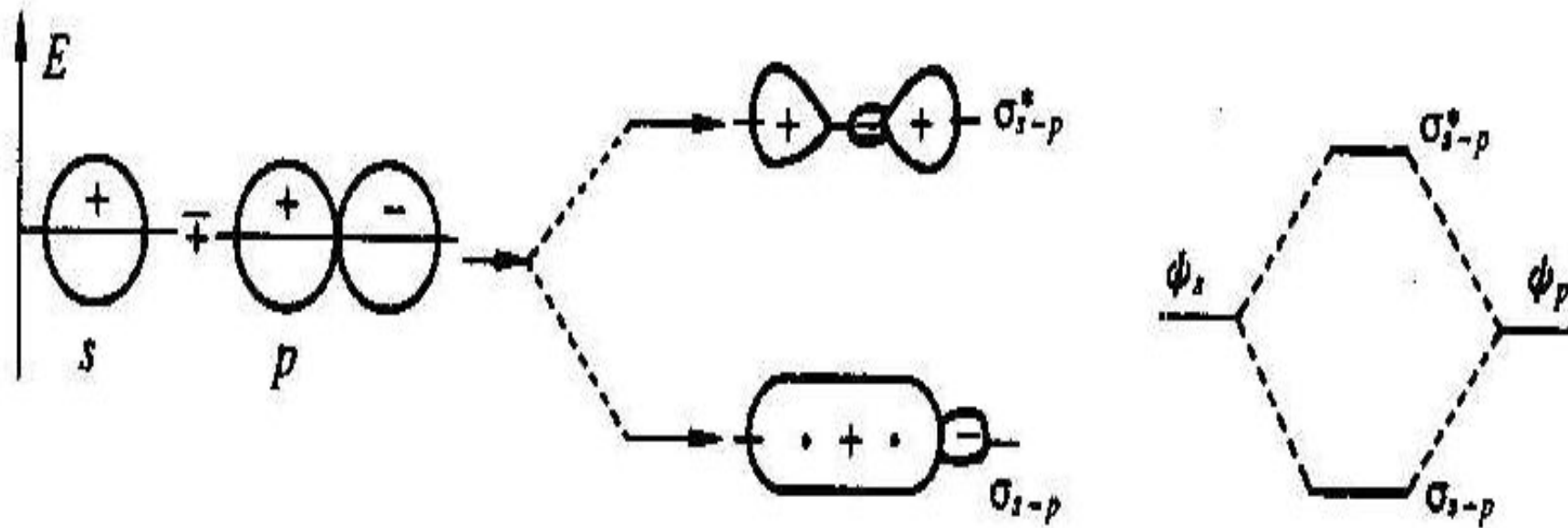
例 H_2

σ_{ns}	成键轨道	能量	σ 轨道 σ 电子	沿键轴 对称分 布
σ_{ns}^*	反键轨道	能量		



2、 s—p重叠

s-p轨道重叠形成 σ_{sp} 分子轨道

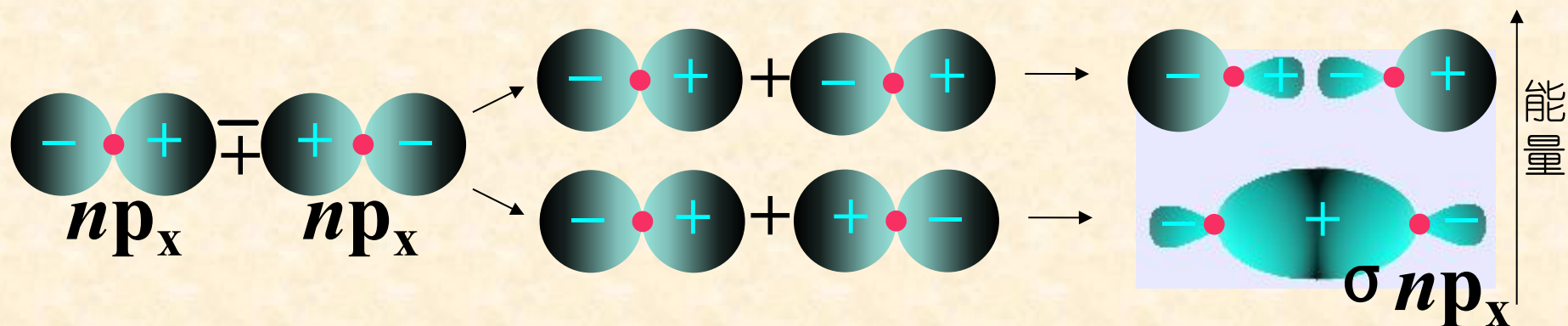


· 图 8-23 s-p 重叠

3、 p—p重叠

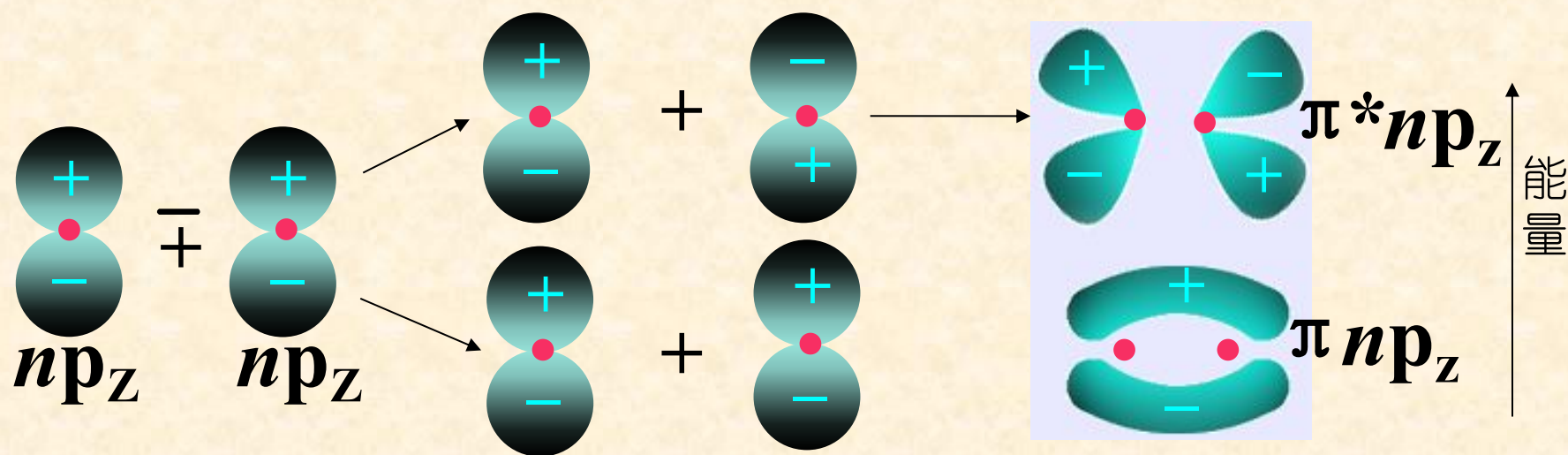
两个原子的p轨道可以有两种组合的方式：“头碰头”和“肩碰肩”两种重叠方式。当以“头碰头”的形式发生重叠时，产生一个成键的分子轨道 σ_p 和一个反键的分子轨道 σ_p^* 。在单质卤素分子 X_2 就有这种 p—p 重叠。

p-p原子轨道的组合



当两个原子的p轨道以“肩并肩”的形式发生重叠时，产生的分子轨道叫做 π 分子轨道，一个成键的分子轨道 π_p 和一个反键的分子轨道 π_p^* 。

N_2 分子就有2个这种p—p π 键和1个 σ 键。



综上所述，若以 x 轴为键轴， $s-s$ ， $s-p_x$ ， p_x-p_x 等原子轨道互相重叠时可以形成 σ 分子轨道， p_y-p_y ， p_z-p_z 等原子轨道重叠时则形成 π 分子轨道。

σ 分子轨道的主要特征是：它对于键轴呈圆柱型对称，就是说沿键轴旋转时，轨道形状、符号不发生变化。

π 分子轨道的主要特征是：它对于一个通过键轴的平面具有反对称性，就是说若把 π 分子轨道沿键轴旋转 180° ，它的符号就会发生改变。并且它在这个通过键轴的平面上，概率密度（电子云密度）几乎为0，这个平面称为节面。

处理分子轨道的方法

首先弄清分子轨道的数目和能级;再由原子算出可用来填充这些轨道的电子数;最后,按一定规则将电子填入分子轨道,像写原子的电子组态那样写出分子的电子组态.

电子填入分子轨道时服从以下规则:

1. 尽先占据能量最低的轨道,低能级轨道填满后才进入能级较高的轨道;
2. 每条分子轨道最多只能填入 2 个自旋相反的电子;
3. 分布到等价分子轨道时总是尽可能分占轨道.



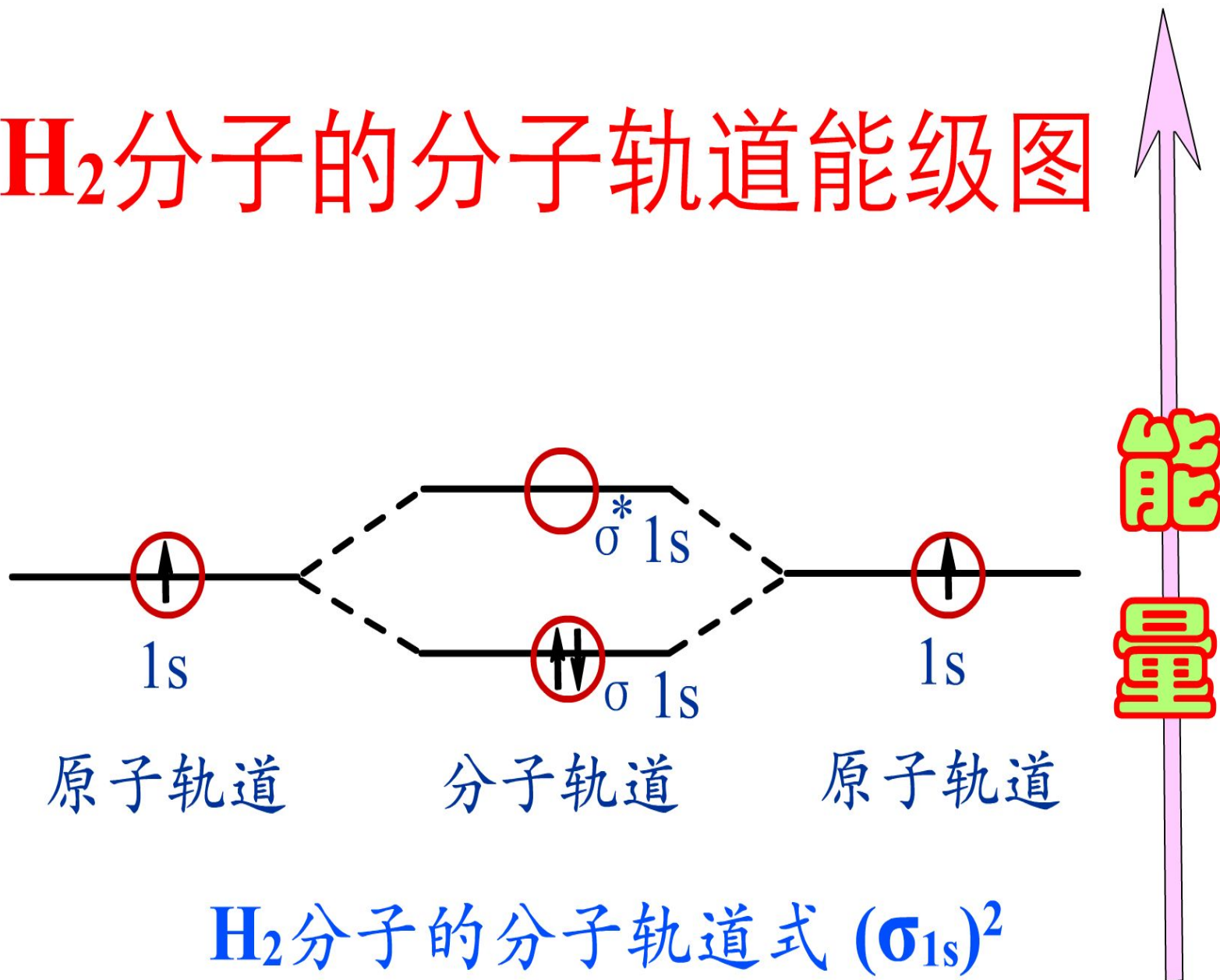
下面我们举几个同核双原子分子的实例来说明分子轨道法的应用：

(1) H_2 分子的分子轨道能级图

(2) O_2 分子的分子轨道能级图

A、 H_2 分子的分子轨道能级图

H₂分子的分子轨道能级图



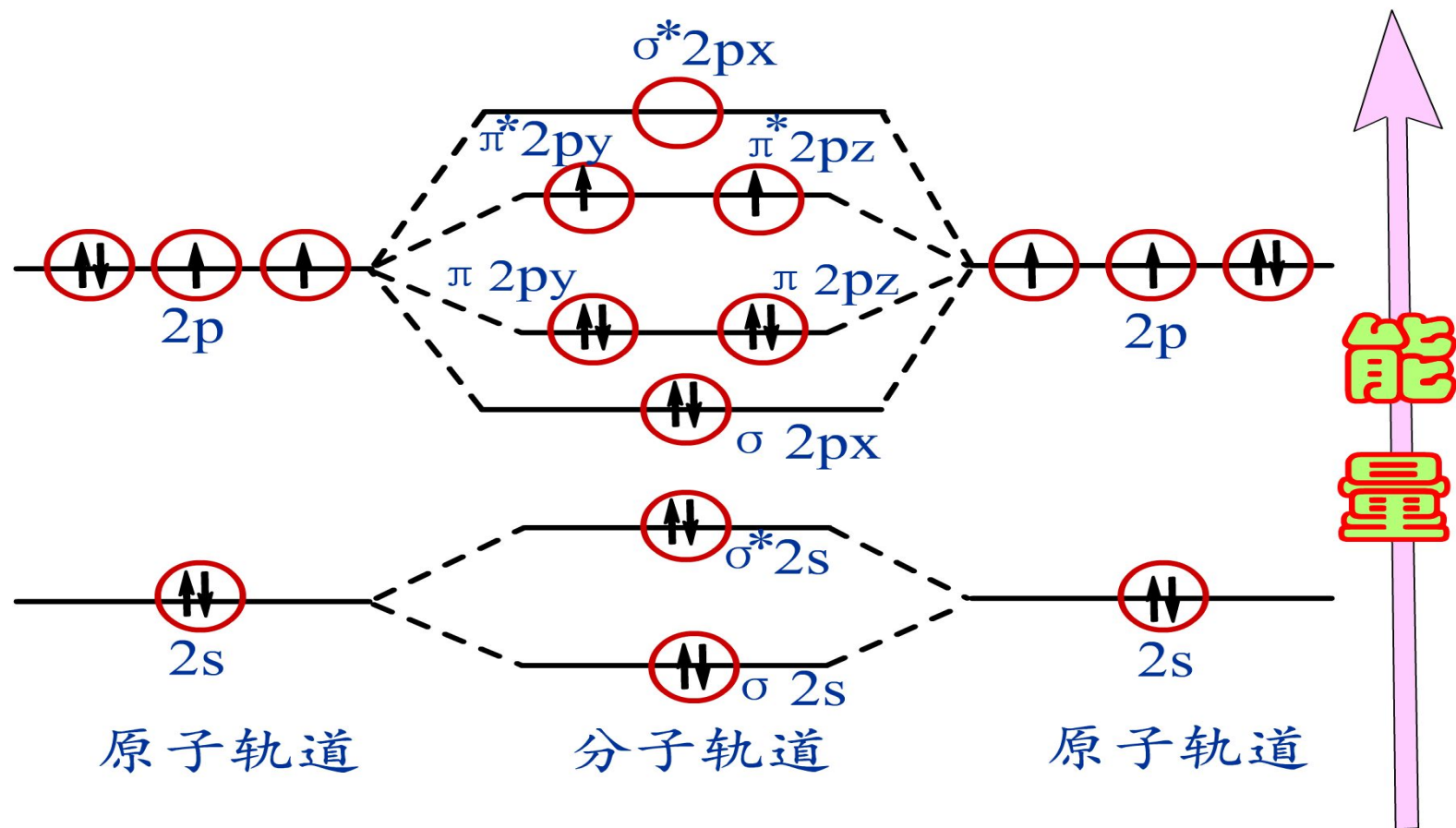
H₂分子的分子轨道式 $(\sigma_{1s})^2$

B、O₂分子的分子轨道能级图

O原子的电子层结构式为1s²2s²2p⁴，每个O原子核外有8个电子，在O₂分子中共有16个电子。

O₂分子的分子轨道式为： $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$

O₂分子的分子轨道能级图

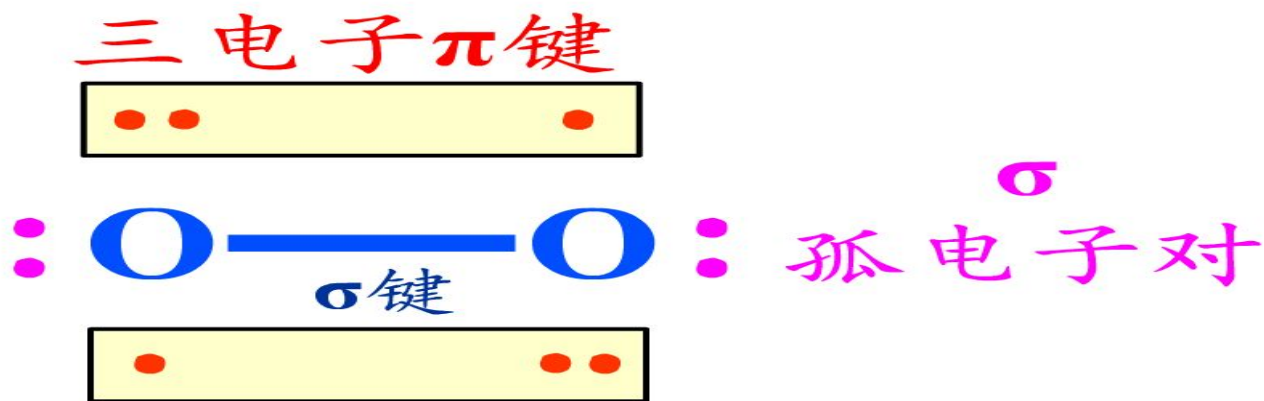


O₂分子的分子轨道式:



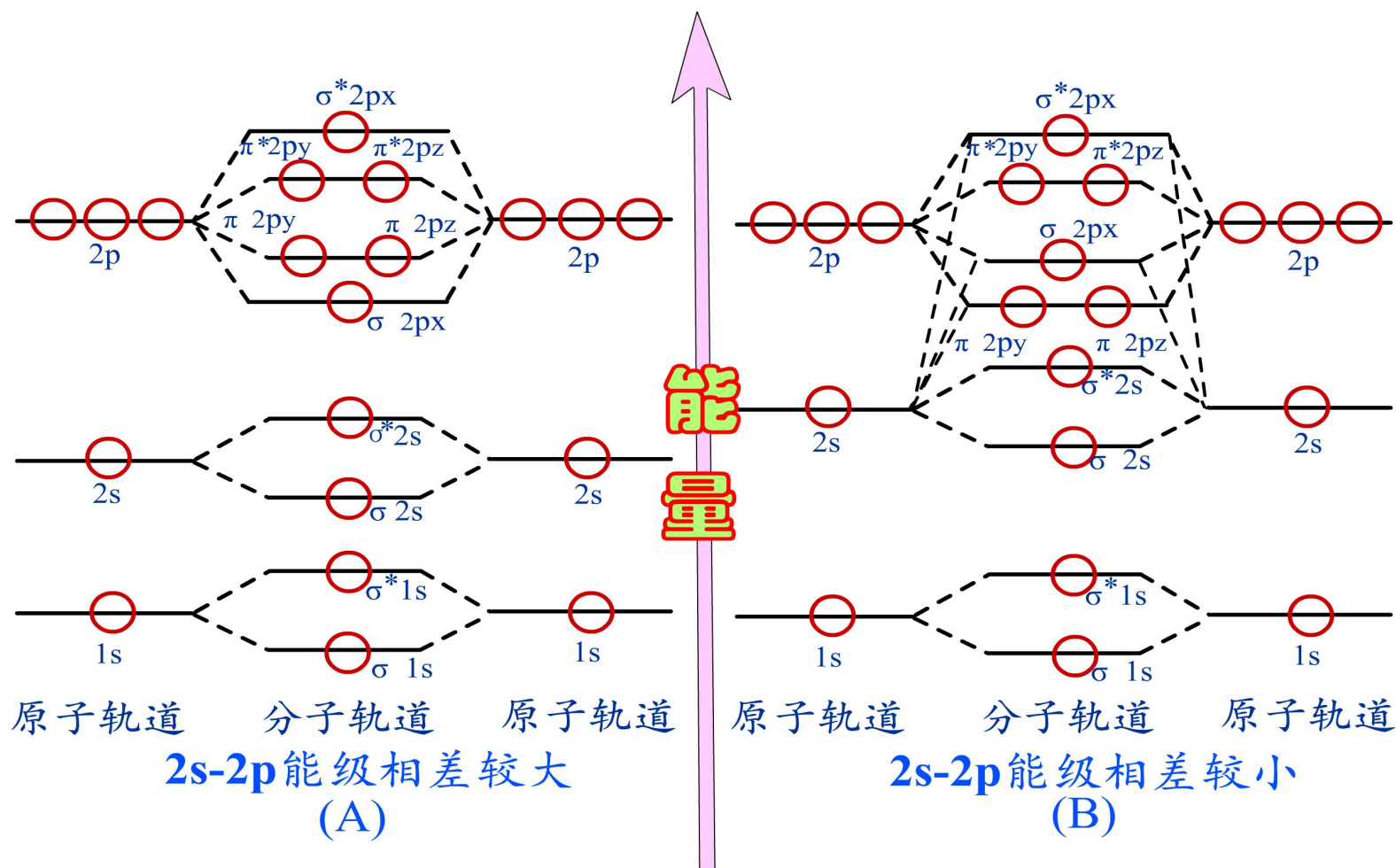
在 O_2 分子的分子轨道中，实际对成键有贡献的是 $(\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$ ， $(\sigma_{2p_x})^2$ 构成 O_2 分子中的1个 σ 键； $(\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1$ 构成1个三电子 π 键， $(\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_z}^*)^1$ 构成另一个三电子 π 键；所以 O_2 分子的结构式为：

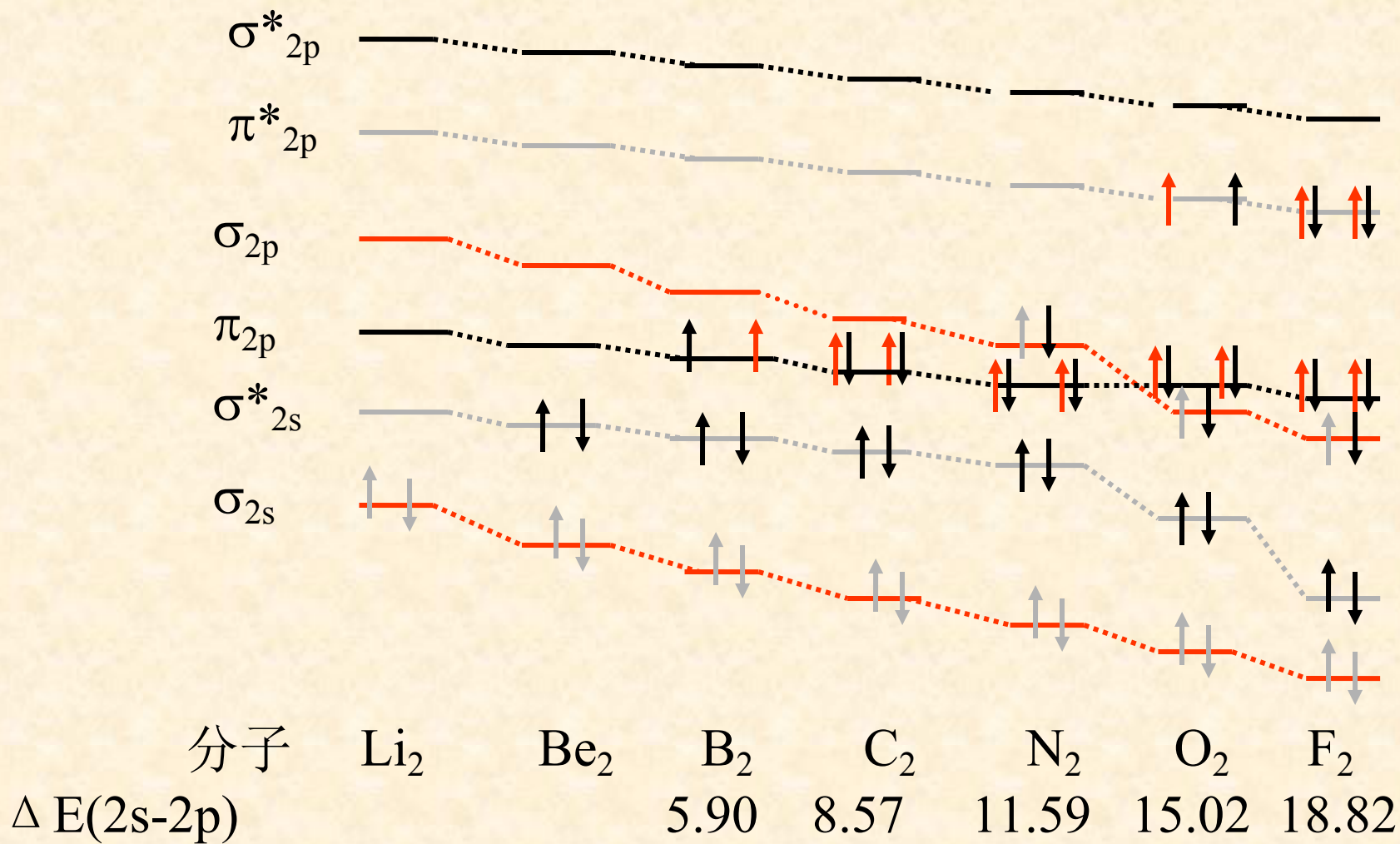
氧分子结构式



五、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图





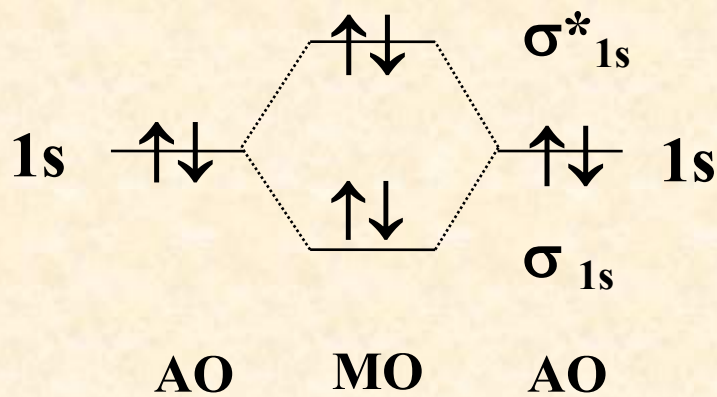
键级：表示两个成键原子间键的强度。键级越大，则键能越高，而键的长度越短，键的强度亦越大。

$$\text{键级数} = (\text{成键轨道电子数} - \text{反键轨道电子数}) / 2$$

第二周期元素双原子分子中电子的充填、键型及键级

分子	充 填 方 式	键 型	键 级
Li ₂	Li ₂ [(σ _{1s}) ² (σ* _{1s}) ² (σ _{2s}) ²]	σ	1
Be ₂	Be ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ²]	—	0
B ₂	B ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (π _{2p}) ²]	π	1
C ₂	C ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (π _{2p}) ⁴]	π	2
N ₂	N ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (π _{2p}) ⁴ (σ _{2p}) ²]	σ π	3
O ₂	O ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π* _{2p}) ²]	σ π ³	2
F ₂	F ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π* _{2p}) ⁴]	σ	1

He₂ 分子轨道图



分子轨道式

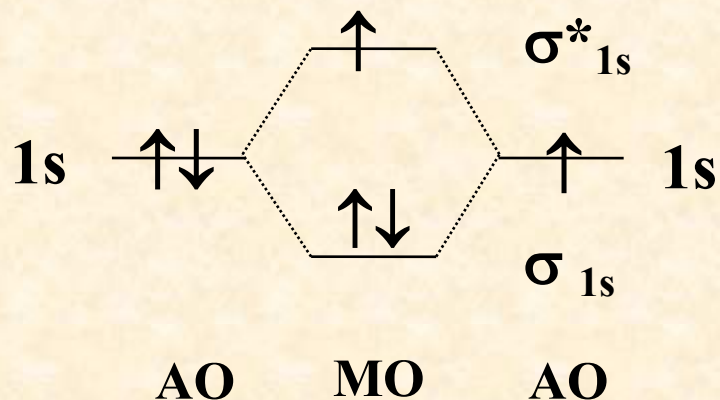
$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2$$

$$\text{键级} = (2 - 2) / 2 = 0$$

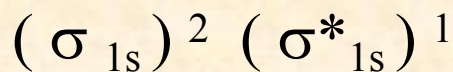
由于填充满了一对成键轨道和反键轨道，故分子的能量与原子单独存在时能量相等，键级为零。He 之间无化学键，即 He₂ 分子不存在。



He₂⁺ 分子离子



分子轨道式



$$\text{键级} = (2 - 1) / 2 = 1 / 2$$

半键

He₂⁺ 的存在用价键理论不好解释， 没有两个单电子的成对问题。但用分子轨道理论则认为有半键。这是分子轨道理论较现代价键理论的成功之处。

MO法优缺点：

- 1、把分子作为一个整体处理（对比：VB法——定域键），成功解释了单电子键、三电子键、离域键、 O_2 和 B_2 分子的顺磁性及一些复杂分子的形成，随着计算机科学的发展，前景看好。
- 2、不如VB法直观，比较抽象。

2--7 共价分子的性质

- 1、**键能**（是对共价键来说的）：是指在298K和101.325KPa的条件下，把气态的1mol AB分子（理想气体）分离成气态的A和B原子（理想气体）所需的能量（焓变）。可用下式表示：



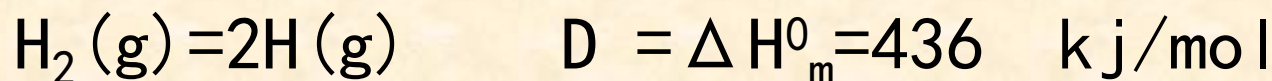
上述过程的焓变在数值上就是键能，因而键能亦称**键焓**。KJ/mol。



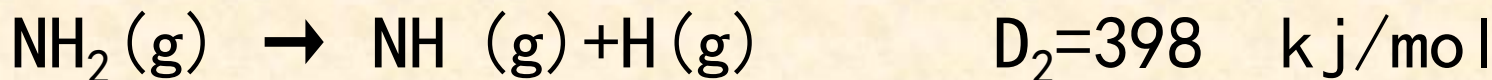
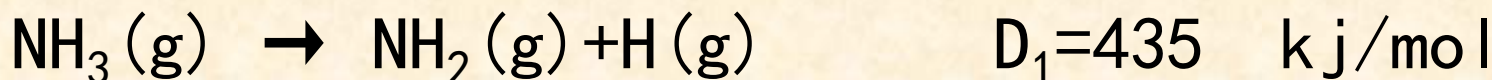
这说明H—H键的键能为436 kJ/mol



对于双原子分子，键能等于键的离解能D，如：



对于多原子分子来说，键能则是指各个键离解能的平均值。如 NH_3 ：



而N—H键的键能为三个离解能的平均值：

$$\Delta H_{298}^0 = (D_1 + D_2 + D_3) / 3 = 391 \text{ kJ/mol}$$

利用键能可以计算化学反应的焓变：

$$\Delta H_r^0 = (\text{反应物键能的总和}) - (\text{生成物键能的总和})$$

一般说，键能越大，化学键越牢固，含有该键的分子就越稳定。通常键能的数据是通过热化学法或光谱法测定的。

2、键长

分子中两个原子核间的平均距离叫做**键长**（或核间距）。常由光谱或衍射等实验方法来测定键长。一般来讲，两个原子之间形成的键越短，表示键越强、越牢固。

下表： 单键、双键、三键的键能与键长

	键数	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长/p
C—C	1	345.6	154
C=C	2	602	134
C≡C	3	835.1	120
N—N	1	167	145
N=N	2	418	125
N≡N	3	941.69	110

3、键角

在分子中键和键之间的夹角叫**键角**，键角是反映分子空间结构的重要因素之一。

例1：水分子中2个O—H键之间的夹角是 $104^{\circ}45'$ ，这就决定了水分子是V型结构。

从原则上说，键角也可以用量子力学近似方法算出来，但对于复杂分子目前仍然是通过光谱、衍射等结构实验测定来求出键角。

4、键的极性

在单质分子中两个原子之间形成的化学键，如果原子核正电荷重心和负电荷重心重合，则叫做**非极性键**。如 H_2 、 O_2 、 N_2 等双原子分子。

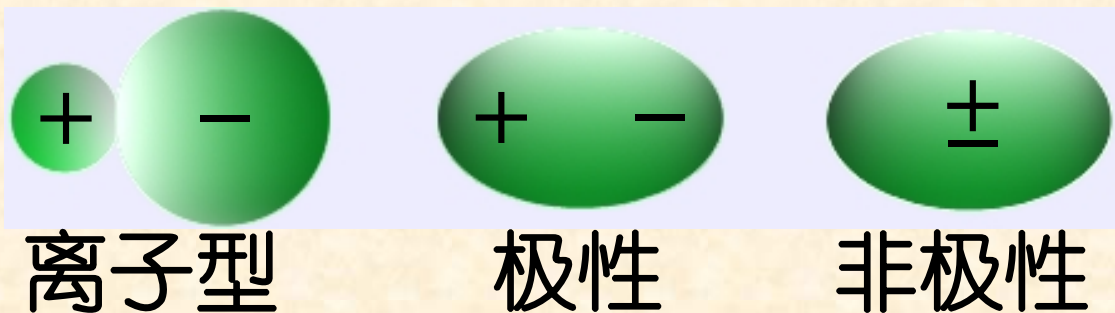
不同原子之间形成的共价键，由于原子的电负性不相同，成键原子的电荷分布不对称，电负性大的原子带负电荷，电负性较小的原子带正电荷，正负电荷中心不重合，形成**极性键**。如 HI 等。

键的极性大小可用偶极矩来量度： $\mu = l \cdot q$

μ ：键的偶极矩。 l ：正、负电荷重心间的距离。 q ：极上两端所带的电荷。

分子的极性取决于分子中正、负电荷中心是否重合。

分子类型



分子的极性大小用“偶极矩”来衡量。

偶极矩 (Dipole moment, μ) 是**矢量**。

$$\mu = q \times d$$

d ——正、负电荷重心之间的距离 (m)

q ——偶极上电荷量C (coulomb)

电子电荷为 1.60×10^{-19} C, d 常为 10^{-12} m, 即pm级,
故 μ 为 10^{-30} c.m数量级。 1Debye = 3.336×10^{-30} c.m

偶极矩**方向**: $\delta^+ \rightarrow \delta^-$ $\delta^+ \text{H} - \text{Cl} \delta^-$

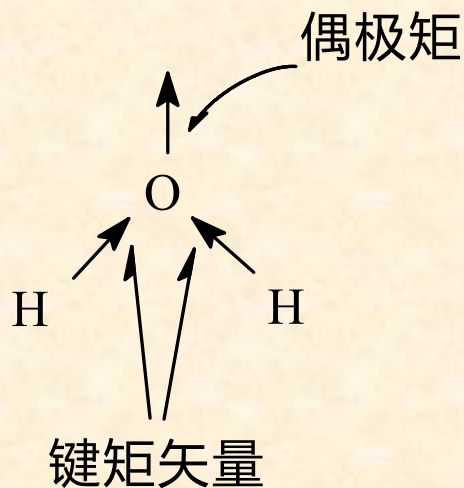
可以通过下列的数据体会偶极矩单位 D 的大小：

	HI	HBr	HCl	NH ₃	H ₂ O	乙醚
μ / D	0.38	0.79	1.03	1.66	1.85	1.15

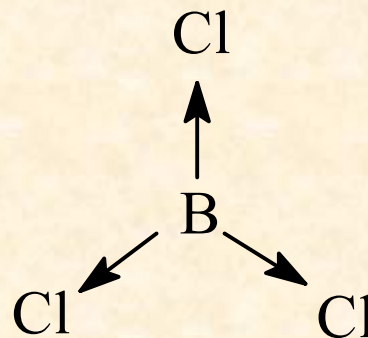
双原子分子的偶极矩就是极性键的键矩。

多原子分子的偶极矩是各键矩的矢量和，如 H₂O 分子。

H₂O 分子



BCl₃ 分子



非极性分子偶极矩为零，但各键矩不一定为零，如 BCl₃

极性分子的偶极矩称为永久偶极。

2--8 分子间力

8--1、范德华力

分子之间的作用力又称**范德华力**。按作用力产生的原因和特性可分为三部分：**取向力、诱导力，色散力**。

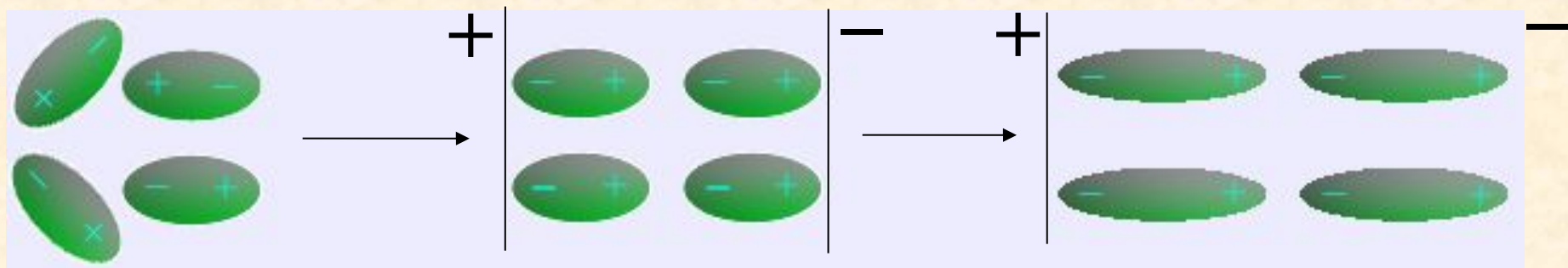
范德华力是决定共价分子化合物熔点、沸点及溶解度等性质的重要因素。

- 1、**取向力**：由于异性偶极间的吸引使极性分子有序地排列的定向作用力。

产生原因：极性分子的异性偶极间的相互吸引。

取向力的本质：静电引力。

影响力的因素：温度、极性的大小、分子间的距离。



取向力.swf

2、诱导力

当一个非极性分子与一个极性分子靠近时，极性分子极化了非极性分子，使之产生诱导偶极。于是在极性分子的固有偶极和非极性分子的诱导偶极之间产生了静电引力，这种力称为**诱导力**。

极性分子与非极性分子的相互作用



产生原因：非极性分子被极性分子极化和变形。

影响因素：极性分子的极性、分子的变形性、分子间的距离（七次方成反比）。

极性分子间也存在诱导力。

诱导力.swf

3、色散力

由于瞬间偶极之间的相互吸引而产生的作用力称为色散力。

产生原因：非极性分子在某一瞬间核和电子发生瞬间相对位移，因而在瞬间里正负电荷的重心不相重合，从而产生了瞬间偶极。

非极性分子间色散力的作用



影响因素：分子的变形性，分子间的距离。
色散力存在于一切原子、离子分子之间。

色散力.swf

范德华力特征:

- 1、作用范围小，只有几百的pm距离，它相当于一般液态物质质点间的距离。因此分子作用力只有当分子间充分接近时方能显示，当物质处于气态时，这种作用力几乎消失。这种作用力的存在是气体液化或液体凝固的主要原因。
- 2、作用能量很小。一般只有几个至几十个kJ/mol，比化学键小1~2个数量级。
- 3、三种作用力的相对分配上，只有极性很显著的分子(如H₂O)，取向力才占主要比重，而绝大多数分子，色散力是主要的。

即范德华力，具有以下共性：

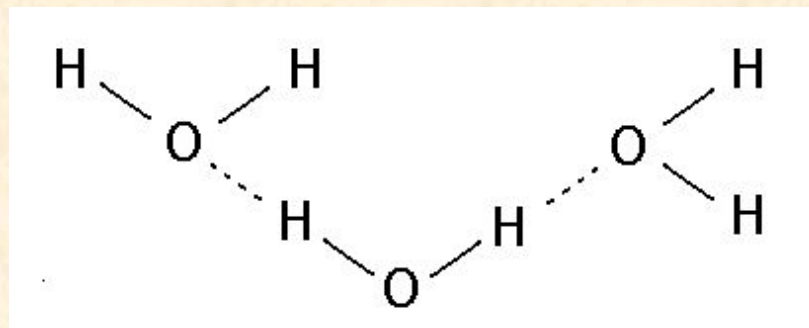
- a) 永远存在于分子之间；
- b) 力的作用很小；
- c) 无方向性和饱和性；
- d) 是近程力， $F \propto 1 / r^7$ ；
- e) 经常是以色散力为主。

8--2、氢 键

1 氢键的概念

定义： 所谓氢键是指分子中与高电负性原子X以共价键相连的H原子，和另一个分子中的高电负性原子Y之间所形成的一种弱的相互作用，称为氢键(X-H...Y)。

又如水分子之间的氢键



氢键的形成有两个两个条件：

- 1 与电负性大且 r 小的原子 (F, O, N) 相连的 H ；
- 2 在附近有电负性大， r 小的原子 (F, O, N) 。

氢键的特点

1°饱和性和方向性

由于 H 的体积小，1 个 H 只能形成一个氢键。

由于 H 的两侧电负性极大的原子的负电排斥，使两个原子在 H 两侧呈直线排列。除非其它外力有较大影响时，才改变方向

2°氢键的强度

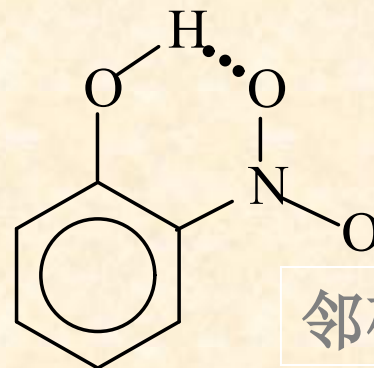
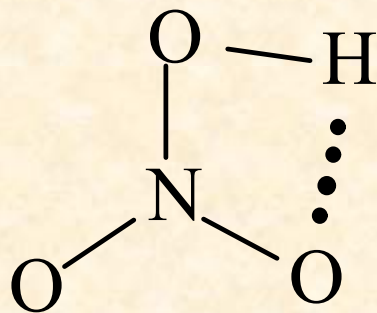
氢键的强度介于化学键和分子间作用力之间，其大小和 H 两侧的原子的电负性有关，见下列氢键的键能数据。

	$\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$	$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$	$\text{N}-\text{H} \cdots$
	N		
$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	28.0	18.8	5.4

3°分子内氢键

上面的氢键均在分子间形成，若 H 两侧的电负性大的原子属于同一分子，则为分子内氢键。

如 HNO_3



邻硝基苯酚

3 氢键对于化合物性质的影响

分子间存在氢键时，大大地影响了分子间的结合力，故物质的熔点、沸点将升高。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 存在分子间氢键，而分子量相同的 $\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$ 无分子间氢键，故前者的 b. p. 高。

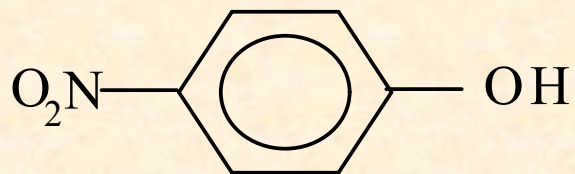


半径依次增大，色散力增加，b. p. 依次增高， $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ 但由于 HF 分子间有氢键，故 HF 的 b. p. 在这个序列中最高，破坏了从左到右 b. p. 升高的规律。 H_2O ， NH_3 由于分子间氢键的存在，在同族氢化物中 b. p. 亦是最高。

H_2O 分子间，HF 分子间氢键很强，以致于分子发生缔合。经常以 $(\text{H}_2\text{O})_2$ ， $(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $(\text{HF})_2$ ， $(\text{HF})_3$ 形式存在。而其中 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的排列最紧密，且 4°C 时 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 比例最大，故 4°C 时水的密度最大。

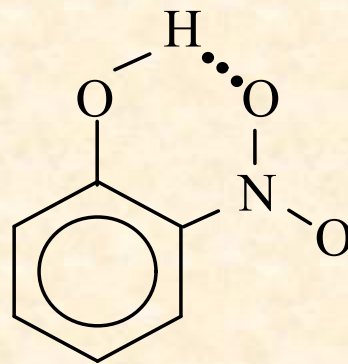
可以形成分子内氢键时，势必削弱分子间氢键的形成。故有分子内氢键的化合物的沸点，熔点不是很高。

典型的例子是对硝基苯酚和邻硝基苯酚：



没有分子内氢键

m.p. 113 — 114 °C



有分子内氢键

m. p. 44 — 45 °C