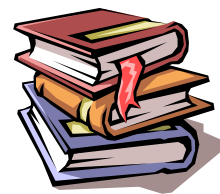


第 2 章 化学键与分子结构

Chapter 2 Chemical Bond and Molecular Structure



教学要求

1. 认识化学键的本质；
2. 掌握离子键的形成及其特点；
3. 掌握离子的特征，离子极化概念；
4. 掌握价键理论的内容；会用价键理论解释共价键的特征，会用价电子对互斥理论和杂化轨道理论解释简单的分子结构；
5. 初步认识分子轨道，掌握第二周期元素的分子轨道特点；
6. 理解金属键理论，特别是能带理论，会用能带理论解释固体分类；
7. 初步了解晶体与非晶体的区别和晶体的内部结构；
8. 认识分子间作用力和氢键的本质，会用其解释对物质性质的影响。

课时分配 (8 学时)

- | | |
|-----------------|----------|
| 1. 化学键的定义； | } 共 2 学时 |
| 2. 离子键理论； | |
| 3. 电子对键与路易斯结构式； | |
| 4. 价层电子对互斥理论； | |
| 5. 价键理论； | } 共 4 学时 |
| 6. 杂化轨道理论； | |
| 7. 化学轨道理论； | |
| 8. 金属键理论； | } 共 2 学时 |
| 9. 分子间力、氢键； | |

前言

1. 从结构观点看，除稀有气体外，其它原子都是不稳定结构，因此不可能以孤立的原子存在，而是以可以独立存在的分子形式存在，分子由原子组成，是参与反应的基本单元，可以是一个原子组成 (rare gas 金属蒸气)，可是以千千万万 (为金刚石等)。物质的性质取决于分子性质。

2. 取决于分子的内部结构——了解物质的性质和化学反应规律，分子结构包含的内容：

- | | | |
|--------|---|---|
| 分子水平研究 | } | (1) 分子中原子间的强相互作用力 ($>40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，即化学键 (可由 IR, UV 等实验判断，也可进行量子力学计算)； |
| | | (2) 分子或晶体的空间构型 (即几何形状)，可由四圆衍射测定或理论推测； |
| | | (3) 分子间力； |

(4)分子的结构与物性间的关系；

3. 化学键的本质是什么？为什么总是按一定的比例化合？

1916年 Kossel——稀有气体的稳定结构提出离子键理论（简单明了，但不能说明 H_2 、 O_2 、 N_2 等相同原子组成的双原子分子）

1916年 Lewis——共享电子对——共价键理论（根据电磁知识，很难解释为什么能共享电子对就能结合成稳定的分子）

1927年——Heitler 和 London 把量子力学应用到 H_2 分子的形成上。

现代的物理研究成就提供了研究基础：四圆衍射磁性，核磁共振等。

解释了：

- a. 分子的稳定性和共价键的本质问题；
- b. 共价键的饱和性；
- c. 分子的几何构型和共价键的方向性；
- d. 化学键和分子的物化性质的关系。

4. 化学键（现在已明确知道的化学键的类型）

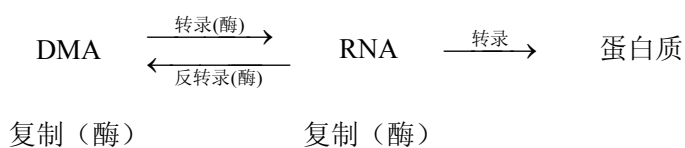
5. 分子间力和氢键：这些概念都在深入——超分子化学

随着化学进入一个复杂体系尤其是生命体系后，化学就不仅仅涉及我们研究对象分子的成键和断键，也即不仅是离子键和共价键那样的强作用力，而且必须考虑这一复杂体系中分子的弱相互作用力，如范德华力、库仑力、 π - π 堆集和氢键等等。虽然它们的作用力较弱，如其中较强的氢键键能一般仅为普通 C—H 共价键键能的四分之一不到，但由此都组装了分子聚集体、分子互补体系或通称的超分子体系。此种体系具有全新的性质或可使通常无法进行的反应得以进行。在生物体中最著名的 DNA 的双螺旋结构就是由源自氢键的碱基配对而形成的。高效的酶催化反应和信息的传递也是通过分子聚集体进行的。这样一个分子间互补、组装的过程也就是通称的分子识别的过程。

DNA 的碱基主要有四种：腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、胸腺嘧啶。

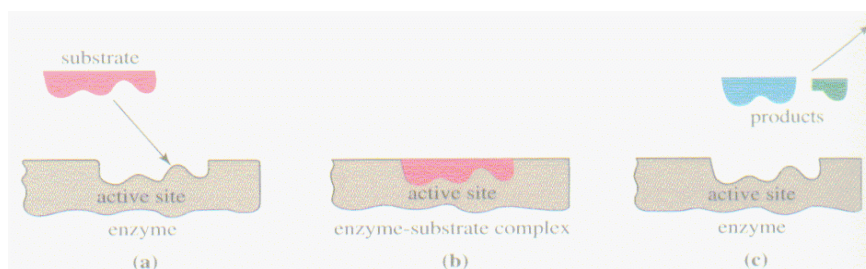
生物体的遗传信息的密码的形式编码在 DNA 上，表现为特定的核苷酸排列顺序，并通过 DNA 的复制由亲代传递给子代。

由于生命活动是通过蛋白质来表现，所以生物的遗传特征实际上是通过 DNA→RNA→蛋白质过程传统的。



DNA 分子双螺旋结构模型 (a) 及其图解 (b)

酶催化作用的锁-钥理论



Lock and key model of enzyme action.

这是一个过于简单化的比喻，但它说明了一个重要的问题，通过减少开始这项工作所需要的能量，酶使得这项困难的工作变容易了。就像钥匙只能适合于特殊钥匙孔的形状一样，酶在活性部位具有只允许对某些分子起作用的特殊的结构。

2.1 化学键的定义

不同的外在性质反应了不同的内部结构

各自内部的结合力不同

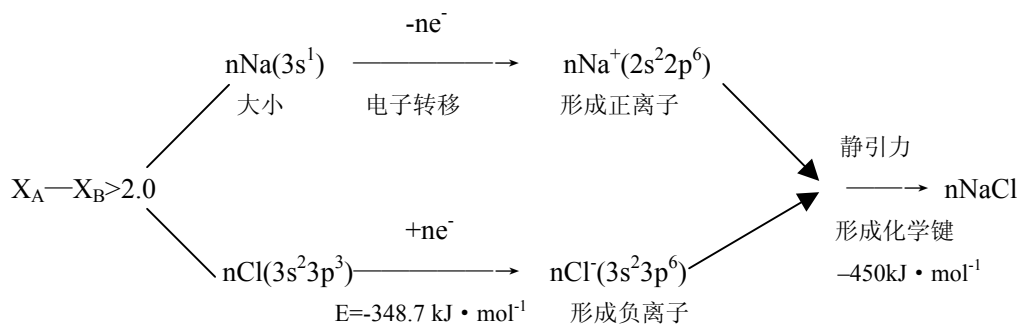
如果两个原子（或原子团）之间的作用力强得足以形成足够稳定的、可被化学家看作独立分子物种的聚集体，它们之间就存在化学键。简单地说，化学键是指分子内部原子之间的强相互作用力。

2.2 离子键理论及离子极化

2.2.1 离子键的形成

1916年德国化学家 Kossel 根据稀有气体原子具有稳定结构的事实提出的。从能量讲，一定有吸收或放出，新体系的能量一般也最低。

形成的条件：



$$V_{\text{总势能}} = V_{\text{吸引}} + V_{\text{排斥}} = \frac{-q^+q^-}{4\pi\epsilon_0 R} + Ae^{-R/P}$$

R 较大时 R < R₀ 时

2.2.2 离子键的特点

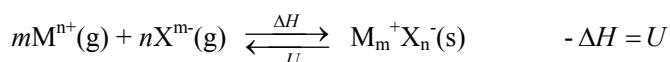
● 本质是静电引力 $f = \frac{q^+q^-}{R^2}$

离子键的强度可以用晶格能（lattice energy）表示，指 1mol 的离子晶体解离为自由气态离子时所吸收的能量，以 U 表示。

注意 { a. 是正值，不是有些书写的负值。
 b. 指 0K, 101325Pa 下, 298K, 101325Pa 下 为 晶格焓相差很小，近似计算时，

可忽略。

即：



Question 1: 离子晶体的晶格能是如何得到的?

①. 理论计算 (物理化学讲述): 根据静电作用在离子晶格模型的基础上可导出计算公式:

$$U = -\frac{N_A M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

e——电荷值

n——波恩指数

近似公式, 若要更准则, 则要考虑:

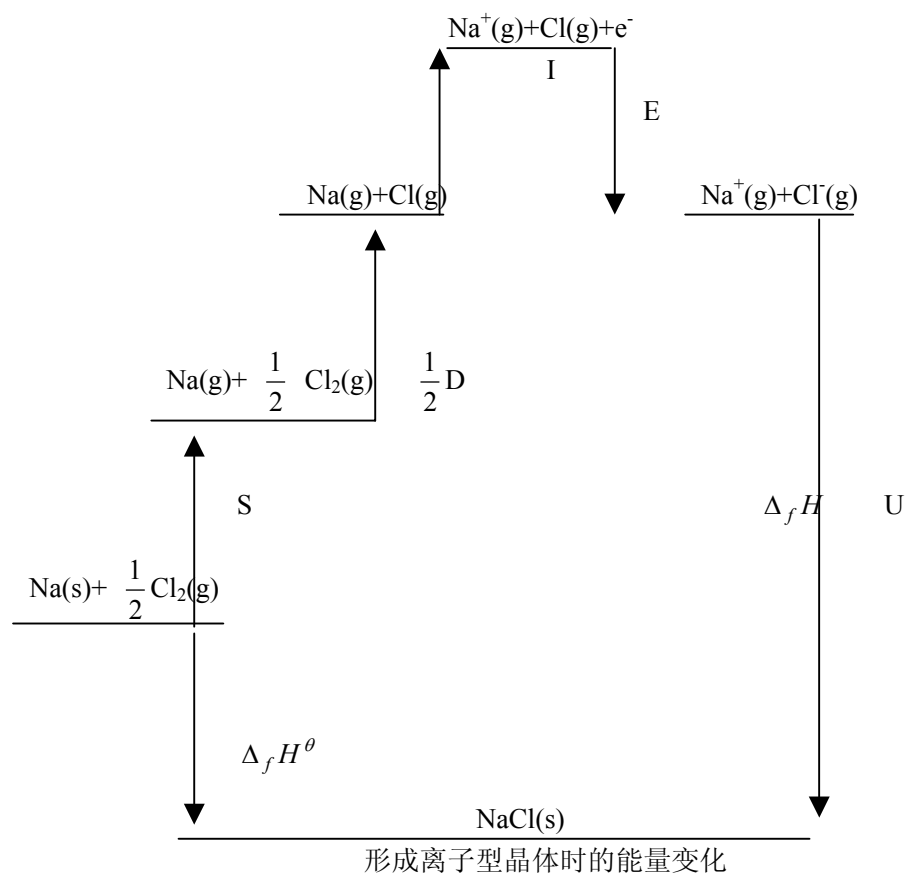
- 用精确的排斥能公式代替波恩公式;
- 考虑范德华引力;
- 考虑零点能等。

把 NaCl 的各有关数据代入:

$$U = \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.7476 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times 3.1416 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1} \times 277 \times 10^{-12} \text{ m}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$= (876 - 109.5) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 766.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

②. 利用波恩·哈伯循环求



$$\Delta_f H^\theta = S + \frac{1}{2}D + I + (-E) + (-U)$$

$$\therefore U = -\Delta_f H^\theta S + \frac{1}{2}D + I - E$$

以 NaCl 为例:

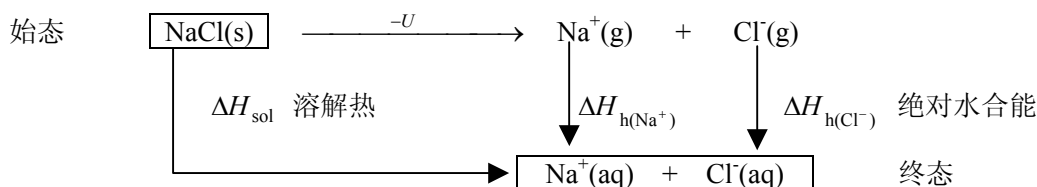
$$U = [-(-411) + 09 + 121 + 496 - 349] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果再者的结果相当接近, 说明离子键理论基本上是正确的。

③. 水合能循环法 (上边的常常缺少 E 和晶体结构参数)

盖斯定律



则

$$U = \Delta H_{h(\text{Na}^+)} + \Delta H_{h(\text{Cl}^-)} - \Delta H_{\text{sol}}$$

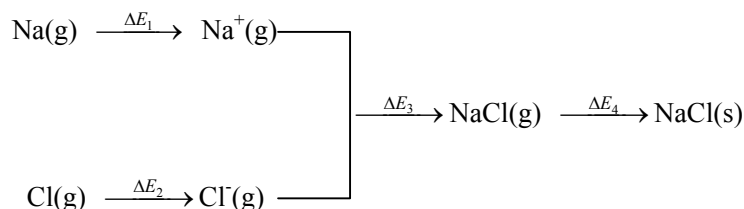
$$= (-443.9) + (-340.6) - 3.8$$

$$= 788.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Question 2: 离子键的键能 (焓) 和晶格能 (焓) 的含义是否相同?

不同。

298K, 101325Pa



则 键焓 = $\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$

晶格焓 = $\Delta E_3 + \Delta E_4$

(由于离子型晶体稳定, 分子只有在极高的强度下存在, 因此键焓用处不大。)

影响 U 大小主要是电荷和 r_0 (P31 表 2.1)

● 没有方向性和饱和性 (P36)

结构化学还可计算, 但不属本课程内容。

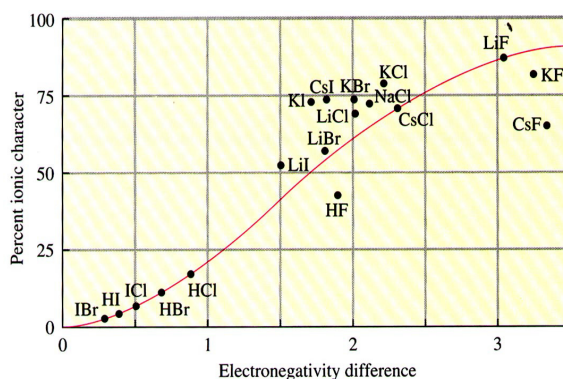
● 键的离子性与元素的电负性有关

单键的离子性能百分数与电负性差值之间的关系

X_A-X_B	离子性百分比/%	X_A-X_B	离子性百分比/%
-----------	----------	-----------	----------

0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92 CsF

≈1.7 时 ≈50%



Hannay & Smyth 公式

$$\% \text{离子性} = 16(\Delta X) + 3.5(\Delta X)^2$$

温元凯译，戴安邦校，人教社，1978，P37，无机化学中的定量关系[美]R.B.Heslop

2.2.3 离子的特征

离子化合物的性质 $\xrightarrow{\text{取决于}}$ 离子键的强度 $\xrightarrow{\text{取决于}}$ 正、负离子的性质

(1) 电荷 charge P44~45 详细说明了。

电荷愈高，吸引力愈强。

(2) 半径 radius P45

- 严格讲，离子半径和原子半径一样也是无法确定的，因为量子力学不承认电子云具有明确的边界。

- 核间距的一半就是原子半径，nuclear separation，离子晶体的核间距可由 X-射线衍射法测定，关键是分割。

- 三套数据，P39 很详细，是自给的。

- R.D.Shanon 半径数据 (R.D.Shanon, Acta cryst, 1976, A32, 751)，同时考虑配位数，几何构型和电子自旋等影响。

- 离子半径的变化规律 (P39~40)

(3) 电子构型 electronic configuration (P40)

正离子随元素在周期表的不同位置而不同。

- 8 电子和 2 电子构型（稀有气体构型）
- 18 电子构型（拟稀有气体构型）11~14 例
- 18 +2 电子构型（含惰性电子对的构型）13~15 保留 s 电子
- 不规则构型（9~17 电子构型）

2.3 共价键理论

2.3.1 电子对键的相关概念（P47~48）

1916 年 Lewis G N 提出

- 共享电子对——共价键（covalent bond）
 - 键级 bond order
 - 键数 bond number
 - 共价单键 single covalent bond
 - 共价双键 double covalent bond
 - 共价叁键 triple covalent bond
- 两个原子间最多是三重键
- 配位共价键（由键合的一方原子提供电子对）
 - coordinate covalent bond coordination
 - 给予体原子 donor atom
 - 接受体原子 acceptor atom
 - 非极性共价键 non polar covalent bond
 - 极性共价键 polar covalent bond
- δ^+ 和 δ^- 解释
- 电负性原子 electronegative atom
 - 电正性原子 electropositive atom

2.3.2 路易斯结构式（P48-49）

- 基本书写步骤（P42）

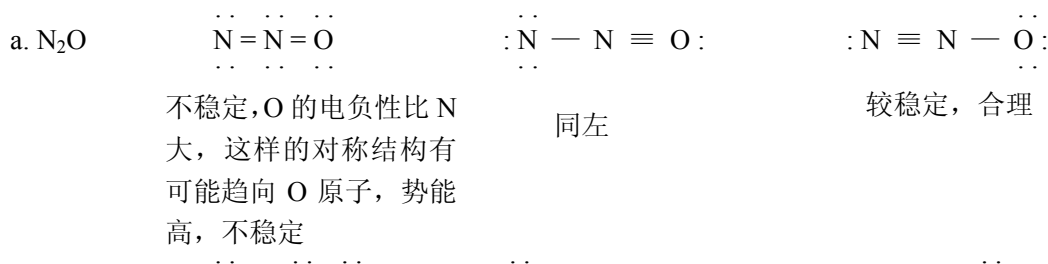
例 2.1, 2.2

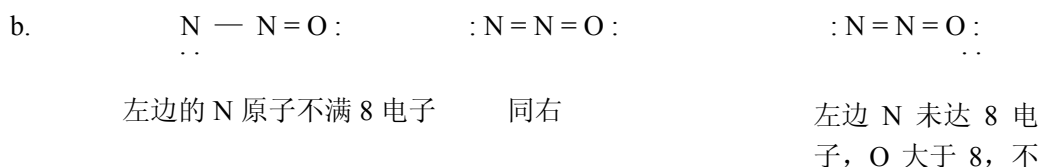
- 原子的形式电荷（formal charge）

形式电荷 = (该原子的价电子数) - (孤对中的电子数) - (共用电子数/2)

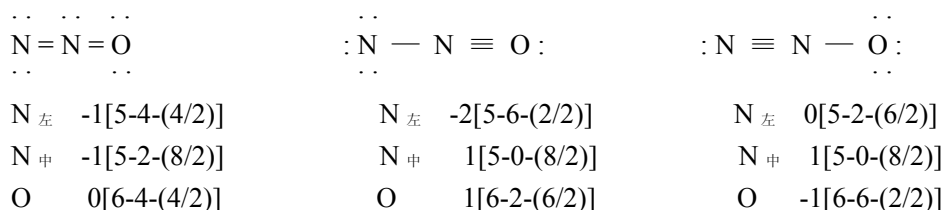
目的：选择能量低的路易斯结构式：

例：指出下列化合物合理的结构是哪一种？不合理结构错在哪里？

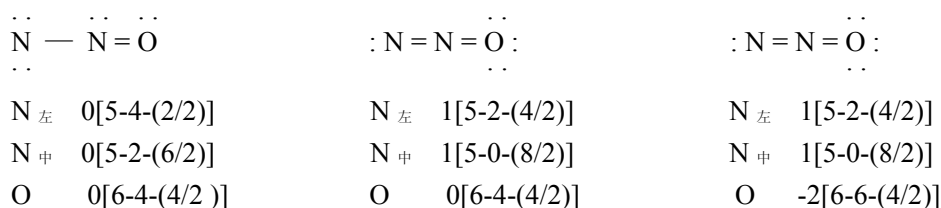




c.



d.



局限性 (P43)

问题的提出: Lewis 结构式只能给出分子中原子的单向排布, 而不能给出其分子空间结构排布。

2.4 VSEPR 法 (Valence shell electron pair repulsion)

(1). 主要内容 孤—孤>孤—成>成—成

共价分子(或离子)中中心原子的价层电子对(包括键电子对和孤对电子对)由于静电排斥作用而趋向尽可能彼此远离, 使分子尽可能采取对称结构。

①AB_n型分子, 没有孤对电子时, 其空间构型为 P45 表 2.6 所列和 P46 图 2.3。

②若有孤对电子, 则先依“标准形状”推演出“基本形状”, 再考虑孤电子对键电子对的排斥力往往使 BAB 键角压缩。

③排斥力大小: (占据的空间大) 三键-三键>三键-双键>双键-双键>双键-单键
>单-单

孤-孤>孤-键>键-键

这是因为键对电子受两个核而孤对电子只受一个核控制的原因, 使后者比前者离核更近些, 常显“胖些”。

(2) 价层电子对的总数和孤对数目推算公式 (P47)

$$\begin{aligned} \text{价层中电子对总数 (VP)} &= \text{键对的数目 (BP)} + \text{孤对的数目 (LP)} \\ &= \text{与中心原子成键的原子数} + \frac{(\text{中心原子价电子数} - \text{配位原子未成对电子数之和})}{2} \end{aligned}$$

见 P47 表 2.8 例题。图空(电子对分布图)

判断分子几何形状的几个附加说明 (P45: 1、2、3)

2.5 原子轨道的重叠—价键理论 (valence bond theory) VB 法

问题的提出:

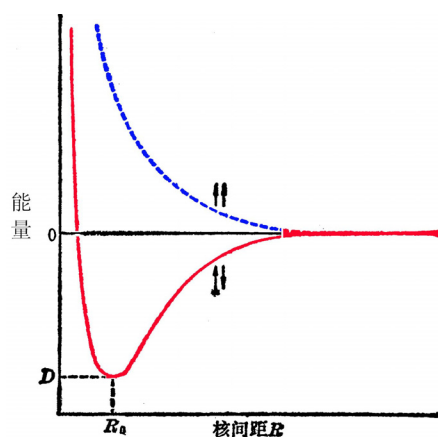
- (1) 电子对的享用与提供, 原子的原子轨道间存在什么关系?
- (2) 怎样解释形成双键和叁键的原子间共享 2 对、3 对电子?
- (3) 能否用原子轨道在空间的取向解释分子的几何形状?

所以说: 只用“共用电子对”不能说明共价键的本质!

直至 1927 年 Heitler 和 London 用量子力学处理 H_2 分子结构才揭示了共价键的本质:

俩俩偶合
成单电子——自旋相反——构成“电子对”

2.5.1 共价键的本质



H_2 形成过程能量随核间距的变化

结果:

(1) 两个 ψ_{1s} 都是正值, 叠加后使两核间的几率密度有所增加, 在两核间出现一个几率密度最大的区域, 这一方面降低了两核间的正电排斥, 另一方面增添了两个原子核对核间负电荷区域的吸引, 这都有利于体系能量的降低, 有利于共价键的形成;

(2) 对不同的双原子分子来说, 两个原子轨道重叠的部分越大, 键越牢固, 分子也越稳定。 **迭加**

因此, 我们说共价键的本质也是电性的。但与经典的静电理论不同, 也不纯粹是静电的。

2. 成键原理

- (1) 电子配对原理 (必须有成单的电子并且自旋方向相反);
- (2) 能量最低原理: 电子配对放出能量;
- (3) 原子轨道最大重叠原理 (重叠才能使键合原子中间形成电子云较密集的区域)

3. 共价键的特点

- (1) 共价键结合力的本质是电性的;
- (2) 形成共价键时, 组成原子的电子云发生很大的变化;
- (3) 共价键的饱和性 ((P49))

饱和性是指每种元素的原子能提供用于形成共价键的轨道数目是一定的, 成单电子数目是一定的, 其结果是共价分子中每个原子最大的成键数也一定。

(4) 共价键的方向性

所谓方向性是指共价分子中一个原子与周围原子形成共价键有一定的角度。原因是因为原子轨道 (p、d、f) 有一定的方向性，它和相邻原子的轨道重叠成键要满足最大重叠条件。

共价键的方向性决定着分子的空间构型，因而影响分子的性质 (如极性等)。

氯化氢分子的成键示意图

H₂S 分子的形成示意图

(5) 共价键的键型

由于原子轨道重叠的方式不同，可以形成不同类型的共价键：

σ 键：“头碰头”，重叠轨道的电子云沿键轴方向的投影为圆形，P50 图 2.6 (d) 电子云密度绕键轴对称。

π 键：“肩并肩”，重叠轨道的电子云密度绕键轴不完全对称。

σ 键与 π 键比较

名称	成键方式	键能大小	反应性大小
σ 键	“头碰头”	大	小
π 键	“肩并肩”	小	大

另外还有 δ 键：通过键轴有两个 ψ 为 0 的节面，见后。

这样我们就解决了本节提出的 3 个问题。

2.5.2 杂化轨道理论 hybrid orbital theory

问题的提出：

上面可以看到价键理论的 VB 法比较简明地阐述共价键的形成过程、本质、特点，但在解释共价分子的空间结构方面遇到了一些困难：

(1) CH₄ 是四面体结构，1s²2s²2p^x¹2p^y¹2p^z⁰ 不能解释形成 4 个键，而且是等同的。

(2) H₂O (104.5°)、H₂S (92°)、NH₃ (107°)、PH₃ (93.5°)、AsH₃(92°)、SbH₃(91.5°)

为什么不是 90° ?

1931 年 Pauling 提出“杂化轨道理论”(Pauling, L., J.A.C.S., 1931, 53: 1367)

后 Slater, J.C., Phys. Rev., 1931, 37: 48

他们认为：成键时放出的能量一部分用来补偿激发过程耗去的能量，使 s、p 轨道“杂化”，形成一种适于成键的“杂化轨道”——混合轨道。

我国的唐敖庆教授在 s-p-d-f 轨道杂化上作出了贡献，中国化学会志，1950，17: 25；1951，18: 15；1951，18: 18，(包括我系孙聚昌教授的工作)

为了使上述假设发展成为可以令人信服的理论，首先必须解决三个问题：

(1) 原子轨道为什么可以杂化？即可能性

(2) 原子轨道为什么需要杂化？即必要性

(3) 如何求得杂化轨道的对称轴间的夹角，并从而解释分子的几何构型问题。

(1). 杂化: CH₄

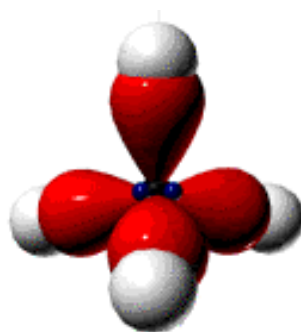
这里可以说明:

- ① 3 个 p、1 个 s 构成的键不同, 角度不同, s 电子构成的共价键和其余 3 个键成 125° 14', p 电子成键能力强, 3 个键比较稳定。



与实验矛盾。

光谱, 偶极矩测定证明了: 109° 28', 迫使说明成键的轨道不是纯 s 或 p, 而是“混合”的轨道, 因此。



- ② 混合的结果 { 轨道成分变了;
轨道的能量变了;
轨道的形状变了

成键的电子云密度更大了, 有利于按大头互相重叠, 增加了成键能力。

图空

与核的距离 (a_0)

碳原子的 sp^3 杂化轨道等值线图

电子云分布更集中

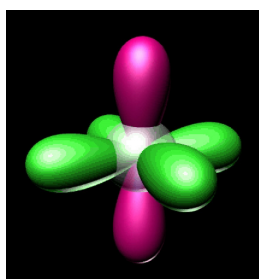
若以 $f_s = 1$ (圆球), $f_p = \sqrt{3}$ 表示成键能力, 那么 $f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)}$

α	轨道	f
0	p	$\sqrt{3} = 1.732 = f_p$
1/4	sp^3	2(最大)
1/3	sp^2	1.991
1/2	sp	1.933
3/4	s^3p	1.732
1	s	$1 = f_s$

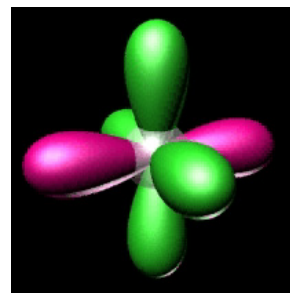
(2) 轨道杂化概念的要点 (P55)

①~⑥点,

例 2: sp 杂化 (BeCl_2)



例 3: sp^2 杂化 (BCl_3)

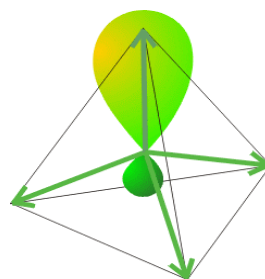
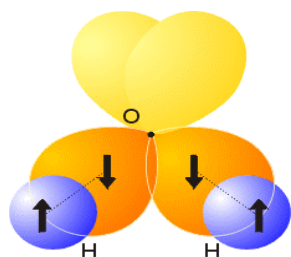


Question 3: ①用杂化轨道说明 BF_3 是平面三角形而 NF_3 却是三角锥几何构型。

② H_2O 、 NH_3 和 H_2O 中的 C、N、O 都是 sp^3 杂化, 为何分子的几何构型不同?

(3). 不等性杂化 (杂化后的轨道不全部成键)

① H_2O 和 NH_3 分子中的 sp^3 不等性杂化, P51, 图 2.10。



② NO_2 中心原子 N 采用不等性 sp^2 杂化, 未参与杂化的 p 轨道同时与 O 原子形成 1 个 π_3 键, 呈 V 型结构;

③不等性 sp 杂化 (习题 2.11) P65

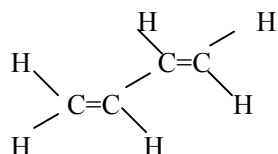
不等性 sp^{2+} 杂化, 键级为 2, 若按 P41 概念则不对,

中心氧原子为 sp^2 杂化, 每个键的键级为 1.5.

这些正说明了该理论的缺点! 因此才要学习分子轨道!

Question 4: 什么是离域 π 键 (也叫大 Π 键)? 为什么一些分子或离子会形成离域 Π 键?

普通的 σ 、 π 键可称为定域键, 因为它们活动范围只限于两个原子间。但是实验发现有些分子或离子不能用定域键的结构来满意地表达其性质, 例如丁二烯分子。

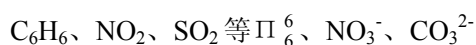


结果, 这样的结构与下列实验事实相矛盾。

(1) $\text{C}=\text{C}$ 双键键长 135pm, 比正常的 $\text{C}=\text{C}$ 双键 (133pm) 要长; 相反, 其 $\text{C}-\text{C}$ 单键为 146pm, 比正常 $\text{C}-\text{C}$ 单键 (154pm) 要短。

(2) 丁二烯不像上述结构表示那样易发生 1, 2 加成, 而易发生 1, 4 加成。

说明两个 π 键的 p 轨道不但在 1, 2 或 3, 4 碳原子间重叠, 而且在 2, 3 碳原子间也有些重叠。我们把这种多个原子上相互平行的 p 轨道连贯重叠在一起构成一个整体, 而 p 电子在这个整体内运动所形成的键称为离域 π 键或 Π 键; 表示为 Π_m^n 。



形成条件:

- (1) 参与成键的原子应该在一平面上, 而且每个原子都能提供 1 个互相平行的 p 轨道 (保证最大重叠)。
- (2) $n < 2m$ (否则不能有效成键)。

根据箱中粒子模型, $E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$, 活动范围大, 能量降低, 这份因生成离域 π 键而额外降低的能量称作离域能, 对 AB_2 型分子或离子, 价电子总数在 16~19 之间的均可形成离域 π 键。

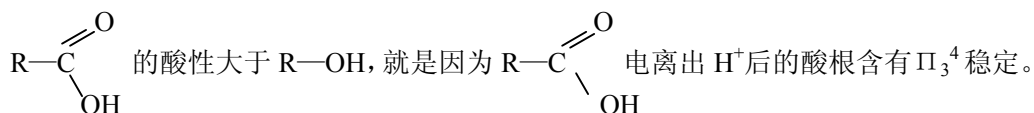
Question 5: 离域 π 键的形成对物质的性质有哪些影响?

对物化性质的影响我们称为离域效应或共轭效应。

主要影响为:

- (1) 分子稳定性增加, C_6H_6 比一般烯烃稳定, 石墨的 Π_n^n 是耐腐蚀的, BF_3 能单独存在 (Π_4^6) 而 $AlCl_3$ 中 Al 的半径大, 故气态以双聚分子形式存在。

- (2) 酸碱性改变



- (3) 化学反应性能的变化
- (4) 分子的极性变化
- (5) 颜色的产生
- (1) 导电性 (如石墨)

AB₂ 型无机分子或离子含有离域 π 键的例子

价电子总数	分子或离子	π 键类型	表示式
19	ClO_2	π_3^5	$\begin{array}{c} \boxed{\cdot \quad \cdot \quad \cdot} \\ :O - Cl - O: \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{array}$
18	O_3	π_3^4	$\begin{array}{c} \boxed{\cdot \quad \cdot \quad \cdot} \\ :O - O - O: \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{array}$
17	NO_2	π_3^3	$\begin{array}{c} \boxed{\cdot \quad \cdot \quad \cdot} \\ :O - N - O: \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{array}$

16	CO ₂	$2\pi_3^4$	$\begin{array}{c} \boxed{\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot} \\ : \text{O} - \text{C} - \text{O} : \\ \boxed{\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot} \end{array}$
	CS ₂	$2\pi_3^4$	S—C—S
	N ₃ ⁻	$2\pi_3^4$	N—N—N
	NO ₂ ⁺	$2\pi_3^4$	O—N—O
	N ₂ O	$2\pi_3^4$	N—N—O

AB₃型的分子或离子有：CO₃²⁻、NO₃⁻、SO₃、BF₃、BCl₃、BBr₃等，有24个价电子，含有 π_4^6 。

2.6 分子轨道理论 (molecular orbital theory)

• 问题的提出

前面几种共价键直观，但由于局限在两个相邻原子间的小区域运动，缺乏对分子作为一个整体的全面考虑，因而难免有缺陷和不足，例如（局限性）：

- (1) O₂的磁矩 $2.62 \times 10^{-23} \text{A} \cdot \text{m}^2$ ，说明含有2个成单电子；
- (2) O₃分子难以用价键理论圆满说明，它的键长处于单键与双键之间；
- (3) H₂⁺、He₂⁺中分布别存在单电子共价键和三电子共价键，也是难以说明的。

物质	键长/pm	键能/kJ·mol
H ₂ ⁺	106	268
He ₂ ⁺	108	299

- (4) 含奇数电子的无机化合物分子和一些有机物分子的结构不能说明。
- (5) 也不能预示“He₂”、“Be₂”、“Ne₂”等分子的不存在。

因此需要从整个分子出发考虑问题，即分子轨道，具有特定能量的某一电子在相互键合的两个或多个原子核附近空间出现机会最多的区域，即原子中的电子不只局限在自身的核外，而是绕相关成键原子的核在更大范围内运动。

电子云向更大空间的伸展叫离域（delocalization）共价键的形成被归因于电子获得更大运动空间而导致能量下降。

● **分子轨道三要素，即要解决的三个问题：**

- (1) 由原子轨道组合成分子轨道的数目和电子数；
- (2) 轨道的类型（能级）；
- (3) 电子在分子轨道中的排布规则

{ 能量最低原理
 鲍利原理
 洪特规则

(1) 分子轨道的要点

① 强调级的整体性，分子中电子的运动是遍及整个分子，而不属于个别原子，每个电子的运动状态仍用波函数 ψ 描述，这个 ψ 称分子轨道，分子轨道符号为 σ 、 π 等。

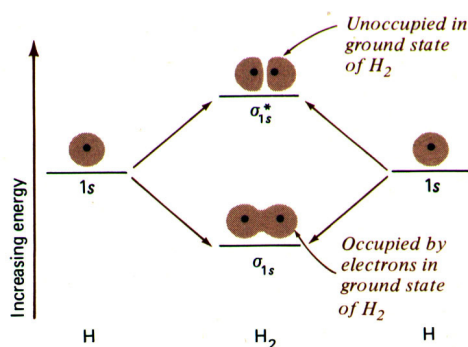
② 分子轨道由原子轨道组成， n 个原子轨道必组成相同数目的分子轨道，能量相近的原子轨道沿最大程度重叠的方向，同号 ($\psi_1 + \psi_2$) 重叠，组成成键分子轨道，体系能量降低。异号 ($\psi_1 - \psi_2$) 重叠，组成反键分子轨道，体系能量升高。

两个原子轨道必组成两个分子轨道，一个成键，一个反键。

Bonding molecular orbital (成键分子轨道 BMO)

Antibonding molecular orbital (反键分子轨道 AMO)

③ 每个分子轨道 ψ_1 都有一相应的能量 E_1 和图象，分子的能量 E 等于分子中电子的能量的总和，而电子的能量即为被它们占据分子轨道的能量，根据分子轨道的对称性不同，可分为 σ 键和 π 键等，按分子轨道的能量大小，可以排出分子轨道的近似能级图。



这里要注意：

- a. 画图时原子轨道在两边，分子轨道在中间。
- b. BMO 与 AMO 轨道上升和下降的能量相等。
- c. AMO 也是要重叠的，只不过是 $\psi_1 - \psi_2$ ，重叠不好，不能让两核间几率密度增大，反而使 E_1 高。
- d. 要注意 BMO 和 AMO 的图象。
- e. 分子轨道能级图可用分子轨道的能级高低来排，为

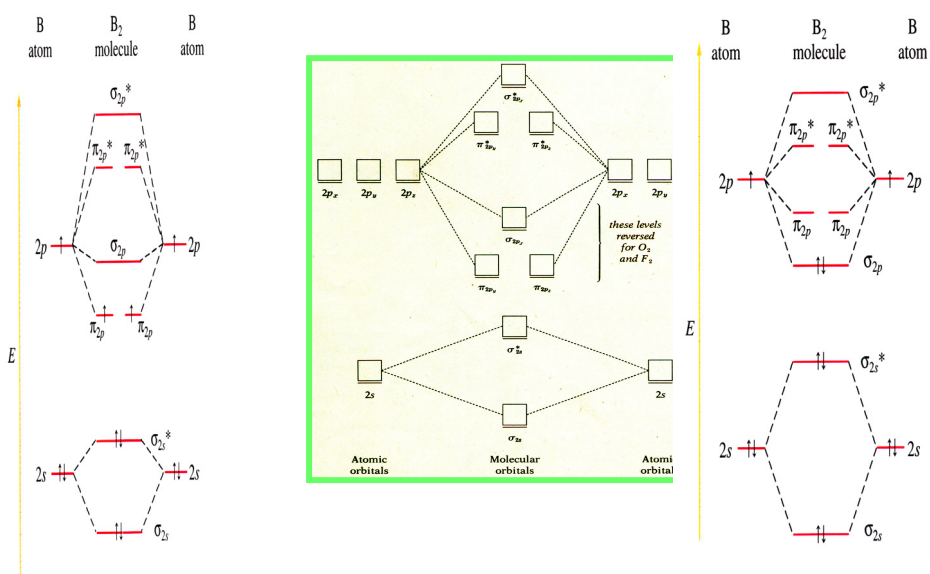
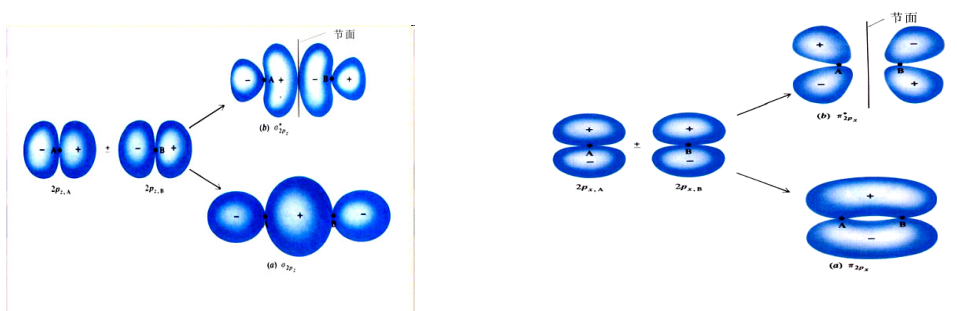
$$\text{F}_2, \text{O}_2 \text{ 的: } \sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \begin{matrix} \pi_{2py} < \pi_{2py}^* \\ \pi_{2pz} < \pi_{2pz}^* \end{matrix} < \sigma_{2px}^*$$

$$\text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2 \text{ 的: } \sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \begin{matrix} \pi_{2py} < \pi_{2py}^* \\ \pi_{2pz} < \pi_{2pz}^* \end{matrix} < \sigma_{2px}^*$$

产生交错的原因是什么？留在后边讲。

(1) 分子轨道中电子的排布也遵从原子轨道电子排布的同样原则：能量最低，保里不相容、洪特。

把电子排入上边的能级图中，即为分子轨道表示式为 O_2 的 $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*)^2$



(2). 原子轨道线性组合的类型

①同号的波函数可以认为它们代表的波处在同一位相内，它们相互组合时，两个波峰叠加起来的新振幅更大的波。异号的由于干涉，有一部分抵消了，反应在两核间电子云密度的大小。

②现在可以说不同类型的键是按分子轨道的对称性

σ 键：绕键轴是圆柱形对称的，在键轴上无节面（电云密度为零）

π 键：绕键轴不是圆柱形对称，有 1 个节面。

δ 键: d 轨道和 d 轨道对面重叠形成, 有 2 个节面。绕键轴旋转一周, 波函数的正、负号要改变四次。(不要求)

(3). 原子轨道线性结合的原则

①能量近似原则

两轨道相差越小, 越有利于形成分子轨道。

$$1s(\text{H}) = -1318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可以形成 HCl 共价键

$$3p(\text{Cl}) = -1259 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不可以, 只能发生, 电子转移, 形成离子键

$$2p(\text{O}) = -1332 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$3s(\text{Na}) = -502 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

图空

这就解释了 N_2 和 O_2 、 F_2 的 $m\text{O}$ 的不同, 或说 σ_{2p} 和 π_{2p} 出现交错的现象。

Li~Fr 2s 和 2p 轨道的能量差。

	Li	Be	B	C	N	O	F
$\Delta E / \text{eV}$	1.85	2.73	4.60	5.3	5.8	14.9	20.4
$\Delta E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	178	263	444	511	560	1438	1968

图空

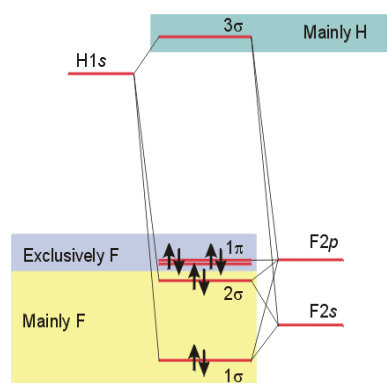
②最大重叠原则

只决定效率

③对称性原则: 只有对称性相同的原子轨道才能组成 MO, 所谓对称性相同, 实际上指重叠部分的原子轨道的正、负号相同。首要的, 决定能否形成。

(4). 异核双原子分子的分子轨道能级图

处理的原则同核双原子分子轨道形成的三原则。



分子	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	偶极矩/ $\times 10^{-30} \text{ A} \cdot \text{cm}$	$\text{p.m}/^\circ\text{C}$	$\text{b.m}/^\circ\text{C}$	$\text{d/g} \cdot \text{ml}^{-1}$	分子量
CO	1071.9	0.40	-200	-190	0.793	28
N_2	941.7	0	-210	-196	0.766	28

等电子原理: 指两个或两个以上的分子(或离子), 它们的原子数相同, 分子(或离子)

中电子数也相同，这些分子（或离子）常具有相似的结构，相似的几何构型，而且有时在性质上也有许多相似之处。

因此在定性判断分子的构型和性质时，根据分子中的电子数，利用等电子原理，常常能给出一定的预见。

CO₂、N₂O、N₃⁻、NO₂⁻等都是直线构型

图空

BO₃³⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻均为平面三角形构型

ClO₄⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、SiO₄⁴⁻均为四面体构型

<116.8° 与 sp² 杂化轨道相近 (120°)

中心 O 原子采用 sp² 杂化，两侧两个 O 原子作为配位原子不存在轨道杂化问题。

与 NO₂⁻ 都是 18 电子结构，sp² 杂化。

O 原子 另有 1 个 π₃⁴

O₃ 中的中心氧原子 故键长 127.8pm 比 O₂ 的 121pm 长 (活性大)

图空

O₃ 分子中 σ 键轨道重叠 O₃ 的分子结构 O₃ 分子中 π 键轨道重合

图空

因此 O₃ 的键级是每个 O—O 为 1.5

(4). 分子轨道理论与价键理论比较

见 P57

(5). 键参数：表征化学键性质的物理量

VB 法就是键数

MO 法为 $\frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2}$

① 键级 bond order

键能 (焓) bond energy

键长 bond length

键角 bond angle

② 键能与键焓：温度不同，键能与键焓也不同。

273K, H₂ 键能 432 kJ · mol⁻¹

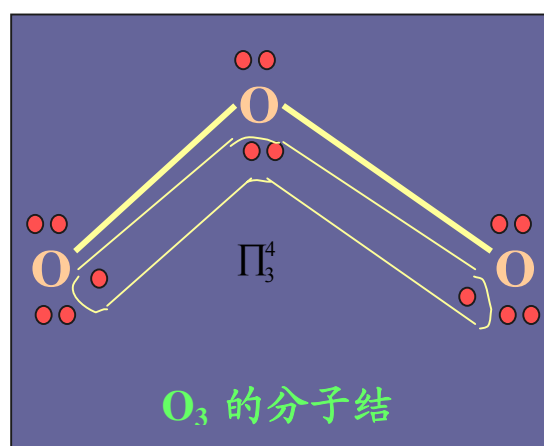
298K, H₂ 键焓 436 kJ · mol⁻¹

对双原子分子来讲，离解能就是键能，E(H—H) = D(H—H)

对多原子分子来说，键能和离解能是有区别的。

NH₃ 的键能是三个等价键的平均离解能。

$$E(N-H) = \frac{D_1 + D_2 + D_3}{3} = \frac{427 + 375 + 356}{3} = 386 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$



2.7 金属键理论 metallic bond theory

问题的提出：Li(g) = Li(C), ΔH = -161.5 kJ · mol⁻¹

说明：{ 它不是范德华力，是一种强烈的化学键
 $X=0.97$ ，不可能形成正、负离子，排除是离子键，Li 又是体心立方晶体，排除是共价键。
 是另一种特殊的结合力——金属键

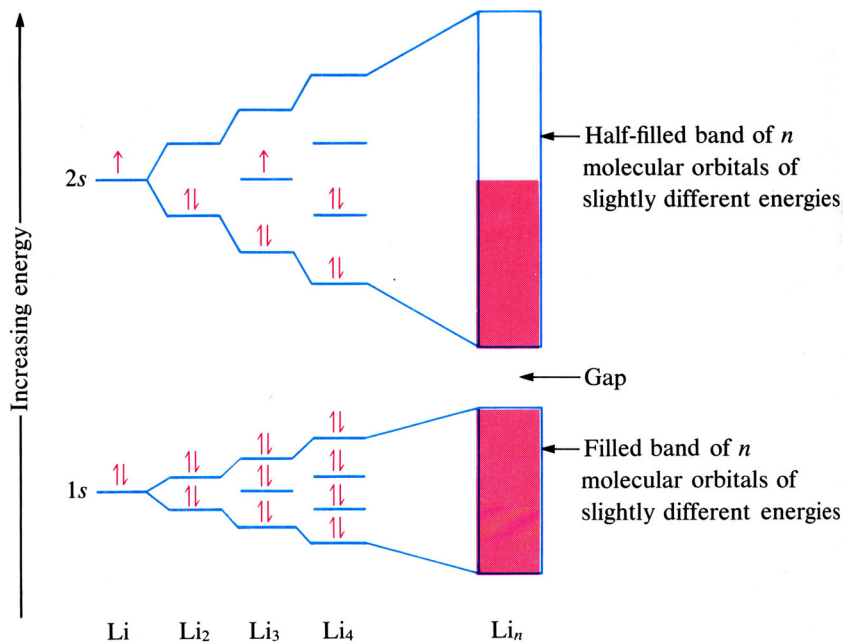
1. 改性共价键（自由电子模型）P58

- 金属中自由电子与金属正离子间的作用力叫做金属键。
- 金属键的强弱与金属原子的大小、电子层结构等有关。
- 正象用晶格能衡量离子键强弱一样，金属键的强弱用金属原子比热来衡量，即 298K 时的气化热，这也必然表现在物理性质上，为硬度。m.p 等。

2. 金属键的能带理论 energy band theory

用分子轨道理论处理金属键（P58~59）图 2.14

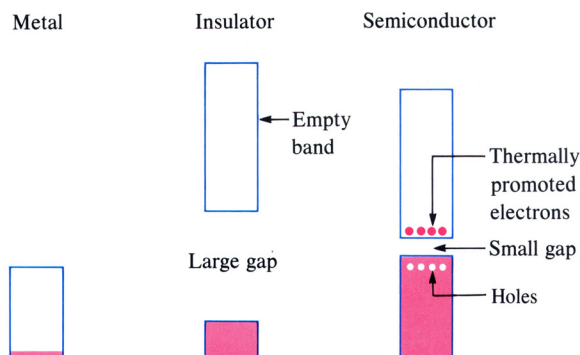
- (1) 成键价电子必须是“离域的，属于整块金属”。
- (2) 原子在晶体内很密集，形成很多分子轨道，成键的和反键的能量差很小，以致可以将其看作连续状态，称为“能带” energy band
- (3) 能带可看成是电子能级的重叠，包括相当大的能量范围。
- (4) P59 之图 2.14。
- (5) 相邻能带可以互相重叠。
- (6) 固体可按能带结构中禁带宽度和能带中电子填充状况分为三种：



导体 conductor

半导体 guasi-conductor

绝缘体 insulator 或 non conductor



2.8 分子间作用力、氢键及其对物质性质的影响

2.8.1 分子间作用力

- (1) 类型：色散力、诱导力和取向力，也称 Van der Waals forces
- (2) 分子极性与分子间力的关系
- (3) 分子间力的性质
 - a. 它是永远存在于分子或原子间的一种作用力；
 - b. 它是吸引力、作用能约比化学键小一、二个数量级；
 - c. 与共价键不同，一般没有方向性和饱和性；
 - d. 作用范围只有几个 pm；
 - e. 三种力，主要是色散力

分子间作用能的分配

分子	取向力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	诱导力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	色散力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	总和
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.0029	0.0084	8.74	8.75
HI	0.025	0.1130	25.86	25.98
HBr	0.686	0.502	21.82	23.09
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
NH ₃	13.31	1.548	14.94	29.58
H ₂ O	36.38	1.929	8.996	47.28

2.8.2 分子偶极矩 μ (electric dipole moment of molecule) P60

2.8.3 氢键 hydrogen bon P62-64

- (1) 氢键的形成，氢键的本质，一般归于静电作用，也有问题；
- (2) 键能一般在 $20 \sim 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

R—X—H·····Y P62 表 2.24

(3) 对称氢键

(4) 分子间氢键和分子内氢键

O—H·····O 氢键中各种能量的贡献/kJ·mol⁻¹

能量项	Coulson	Van Duijneveldt	MoroKuma
静作用	-25	-30.1	-33.4
共价键非定域比	-33	-4.6	-34.1
色散力	-13	-4.2	-10
斥力	+35	+20.9	+41.2
总和(理论值)	-36	-18.0	-27.3
实验键能		-25	

(5) 氢键的特点

- a. 具方向性;
- b. 具饱和性;
- c. 强弱与元素电负性有关;
- d. 本质; 可用 Raman.NMR, 超声吸收谱及非弹性中子散射等技术获得 H 键的信息。
- f. 对化合物性质的影响: m.p., b.p., 粒度、酸性、化学反应性能。

end

