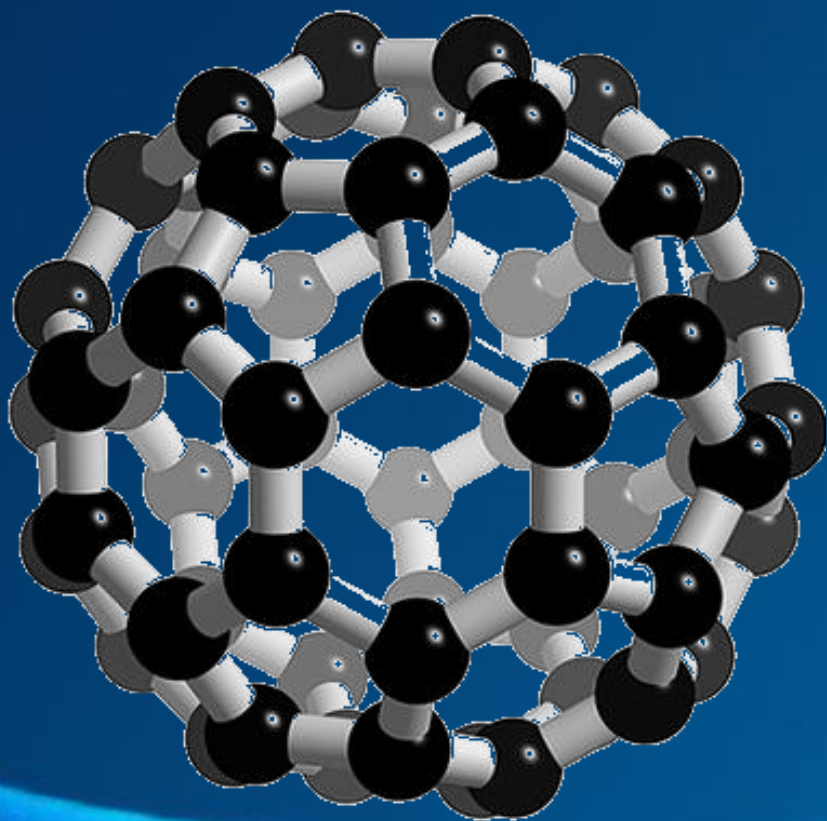


第三章

分子结构 与化学键理论



无机化学

第三章 分子结构与化学键理论

✿ 3.1 电子对理论(Lewis理论)

✿ 3.2 价键理论

✿ 3.3 价层电子对互斥理论

✿ 3.4 杂化轨道理论

✿ 3.5 分子轨道理论

✿ 3.6 键参数

✿ 3.7 分子间作用力与氢键

3.4 杂化轨道理论

- ★ 3.4.1 理论基本要点
- ★ 3.4.2 杂化轨道的类型
- ★ 3.4.3 等性杂化与非等性杂化
- ★ 3.4.4 定域键与离域键

3.4.1 理论基本要点

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

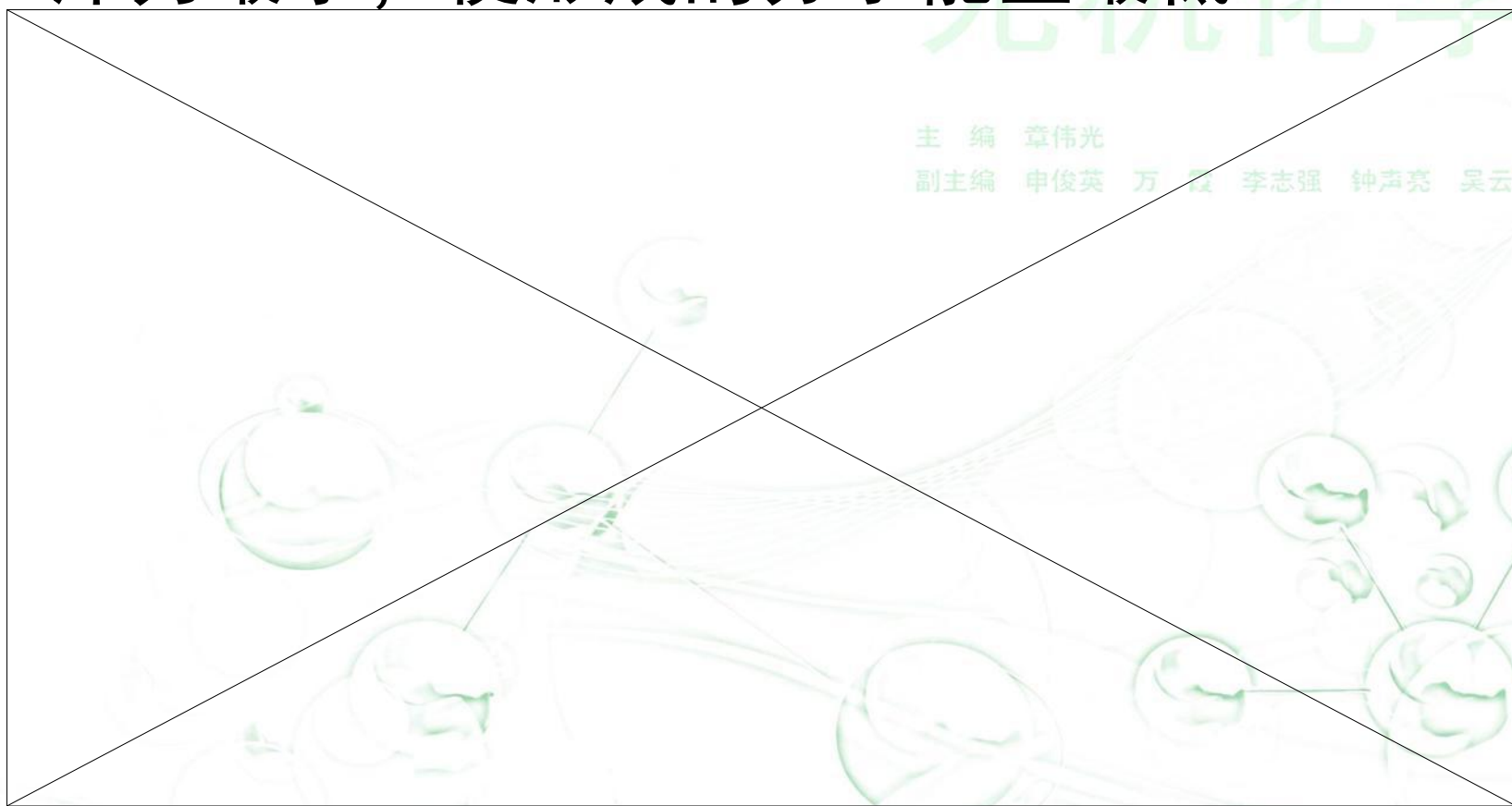
1. 杂化和杂化轨道的概念

原子在成键过程中,其若干能量相近的原子轨道重新组合成新的轨道的过程叫**杂化**,所形成的新轨道就称为**杂化轨道**。

2. 基本要点

- ① 只有中心原子或离子的价轨道在成键时才进行杂化.
- ② 新的杂化轨道总数目等于原来参与杂化的原子轨道总数, 且新杂化轨道的能量都相同.
- ③ 杂化后新轨道的电子云角度分布更为集中, 方向性更强, 可使成键时重叠部分面积增大, 则形成的键更稳定.

- ④ 杂化轨道在空间的伸展满足相互间的排斥力最小，使形成的分子能量最低。



杂化前后轨道重叠程度的比较

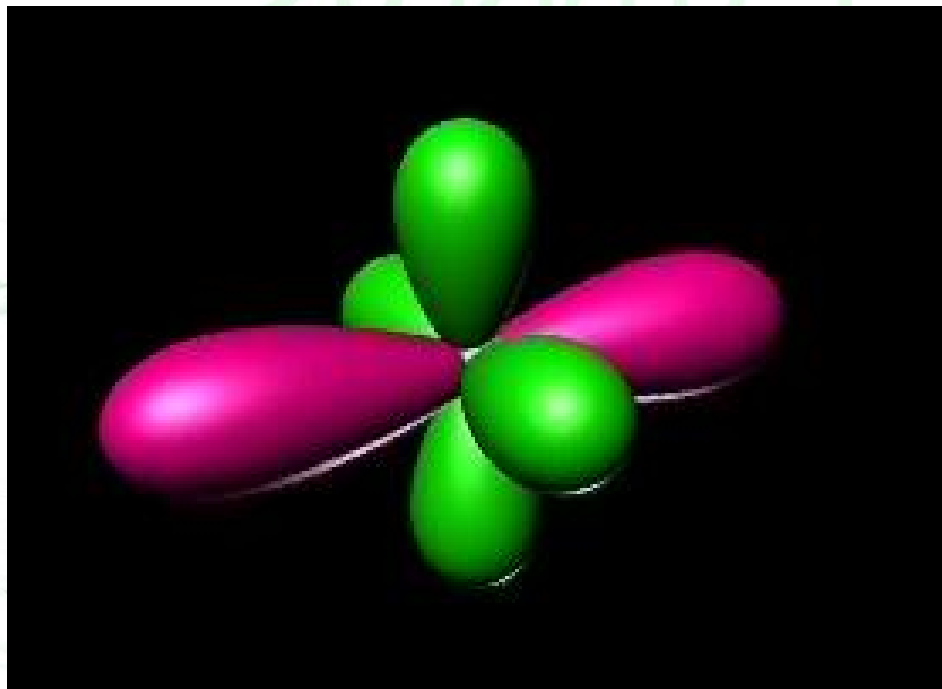
3.4.2 杂化轨道的类型

21世纪高等院校教材

无机化学

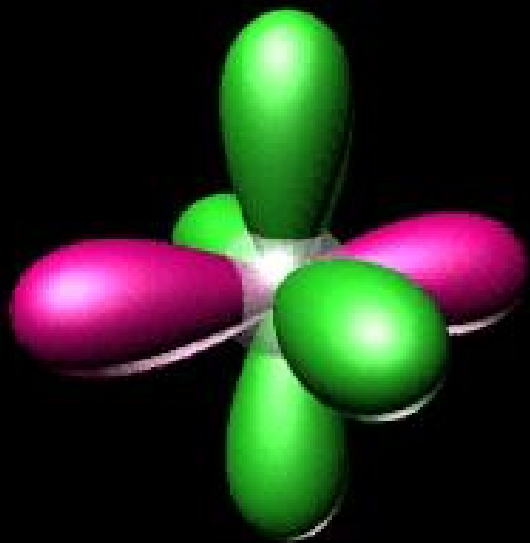
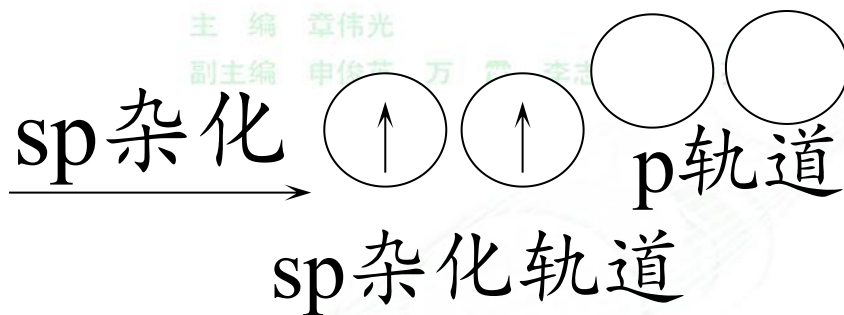
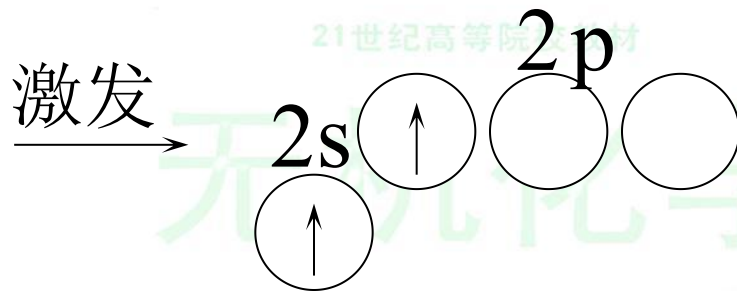
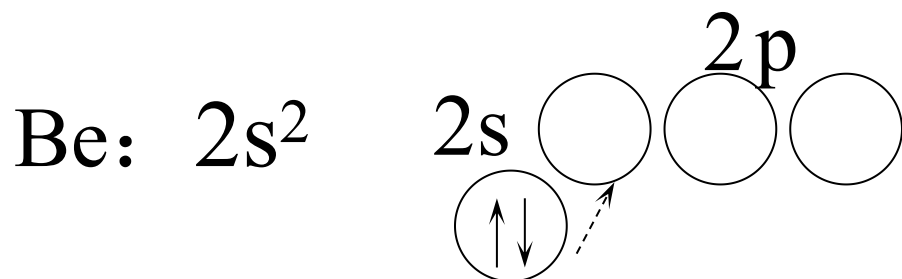
1. sp杂化

由一条 ns 轨道和一条 np 轨道组合而成的轨道称为 sp 杂化轨道。形成的两条 sp 杂化轨道之间夹角为 180° ，呈直线型。



sp杂化轨道的空间位置

BeH₂的形成过程



Be采用sp杂化, 生成BeH₂
BH₂的空间构型为直线形



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

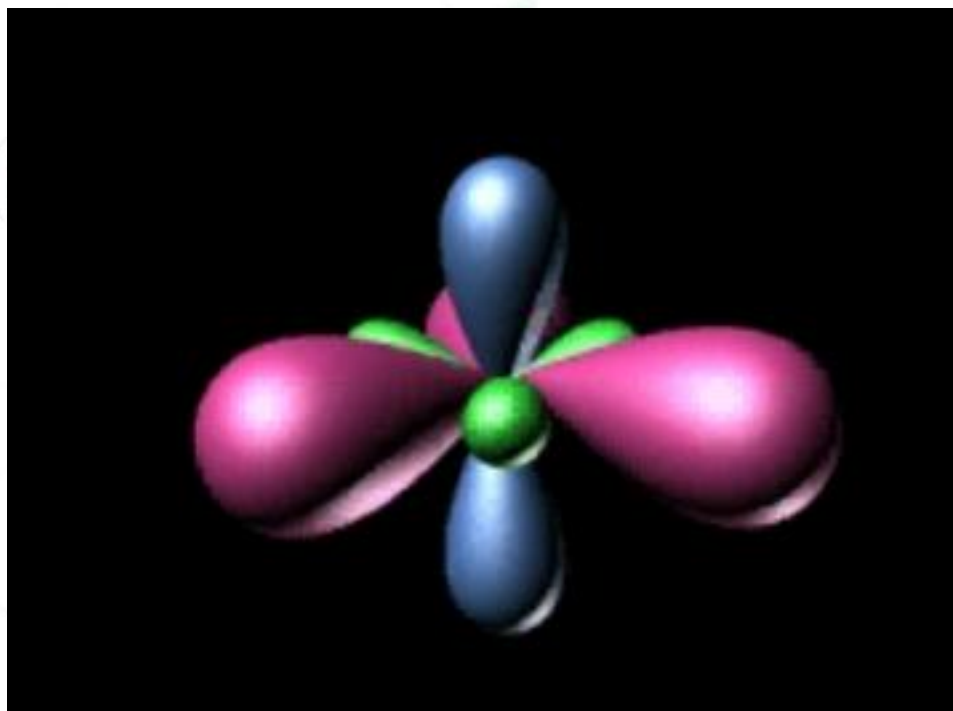
BeCl₂形成时的sp杂化

科学出版社

2. sp^2 杂化

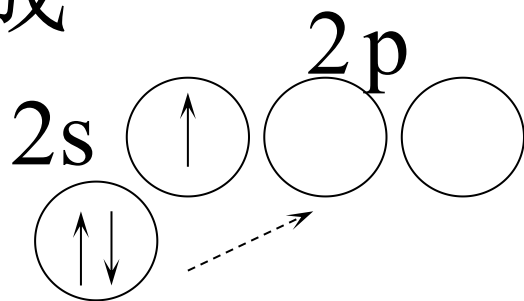
由一条ns轨道和两条np轨道组合而成的轨道称为 sp^2 杂化轨道。形成的三条杂化轨道之间夹角为 120° ，呈平面三角形。

三个 sp^2 杂化轨道的空间位置

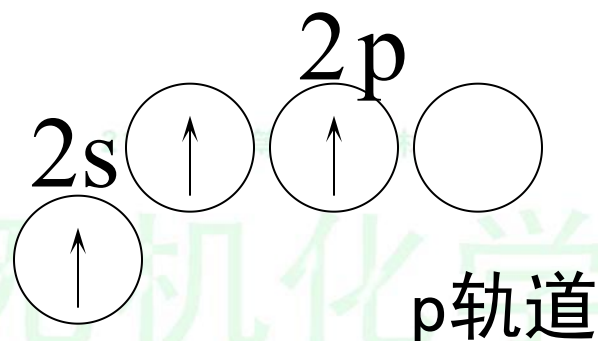


BF₃的形成

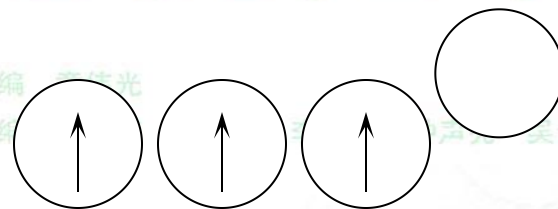
B: 2s²2p¹



激发

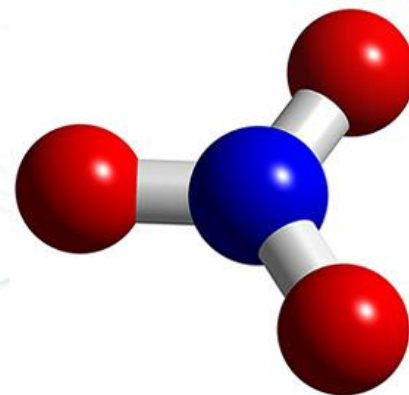
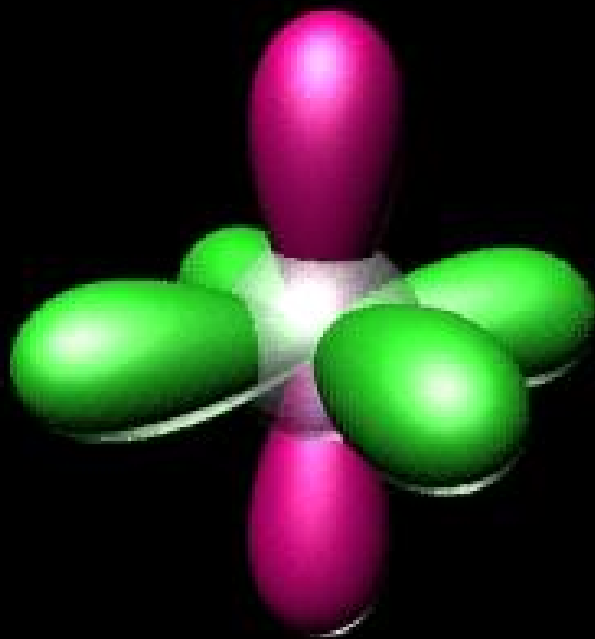


sp²杂化



sp²杂化轨道

BF₃的空间构型为
平面三角形



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

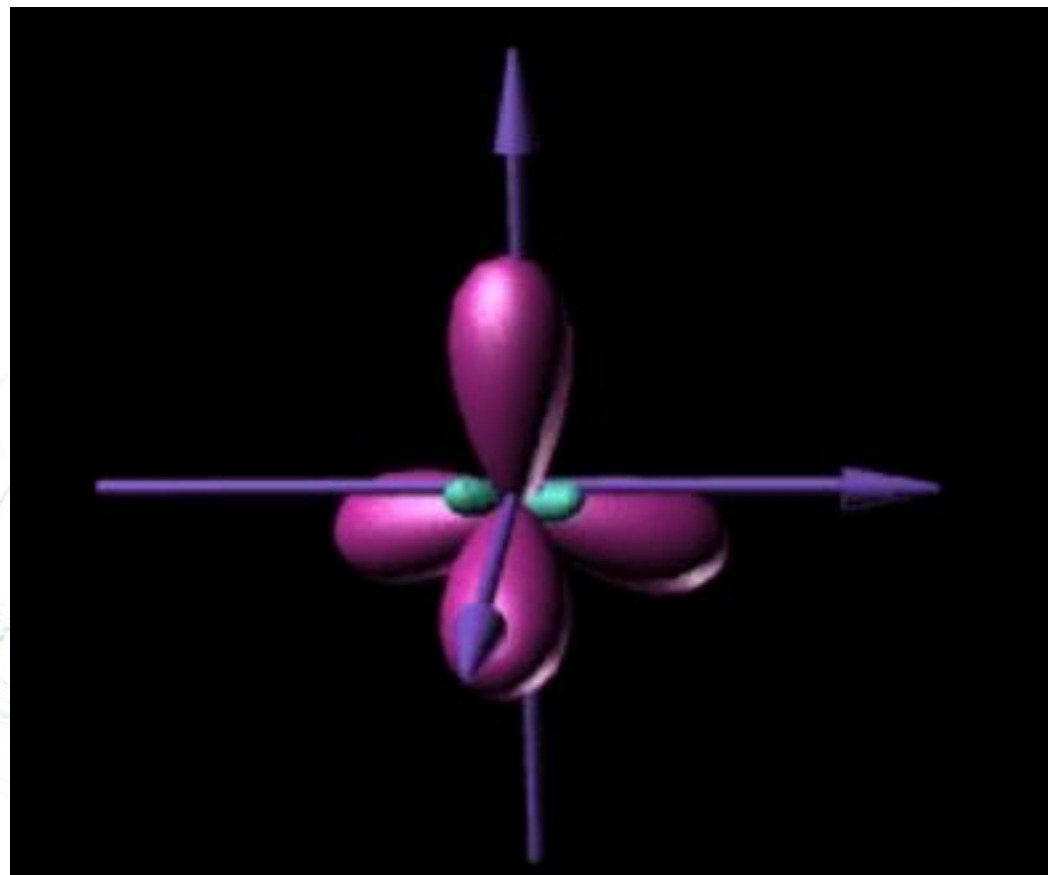
BF₃形成时的sp²杂化

科学出版社

3. sp^3 杂化

21世纪高等院校教材

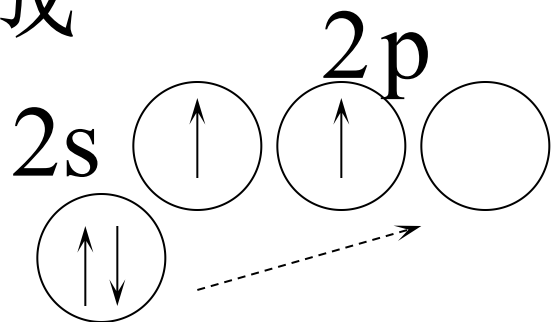
由一条 ns 轨道和三条 np 轨道组合而成的新轨道称为 sp^3 杂化轨道。形成的四条新轨道在空间构成一个正四面体，轨道之间的夹角为 $109^{\circ}28'$



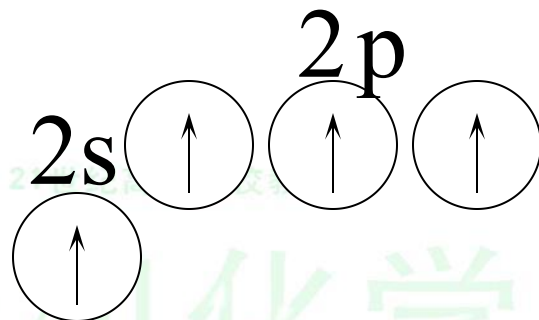
四个 sp^3 杂化轨道的空间位置

CH₄的形成

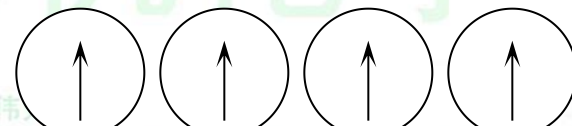
C: 2s²2p²



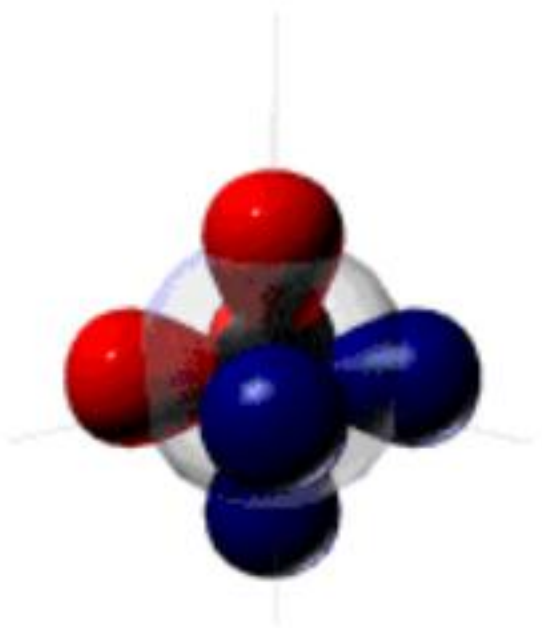
激发



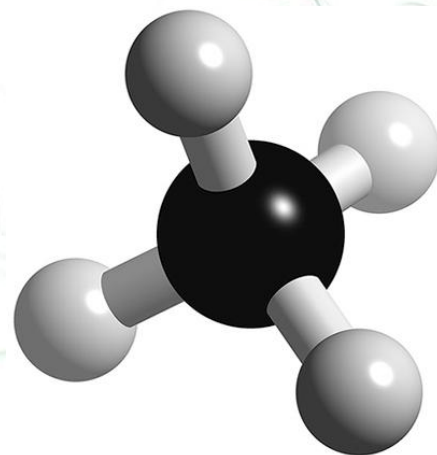
sp³杂化



sp³杂化轨道

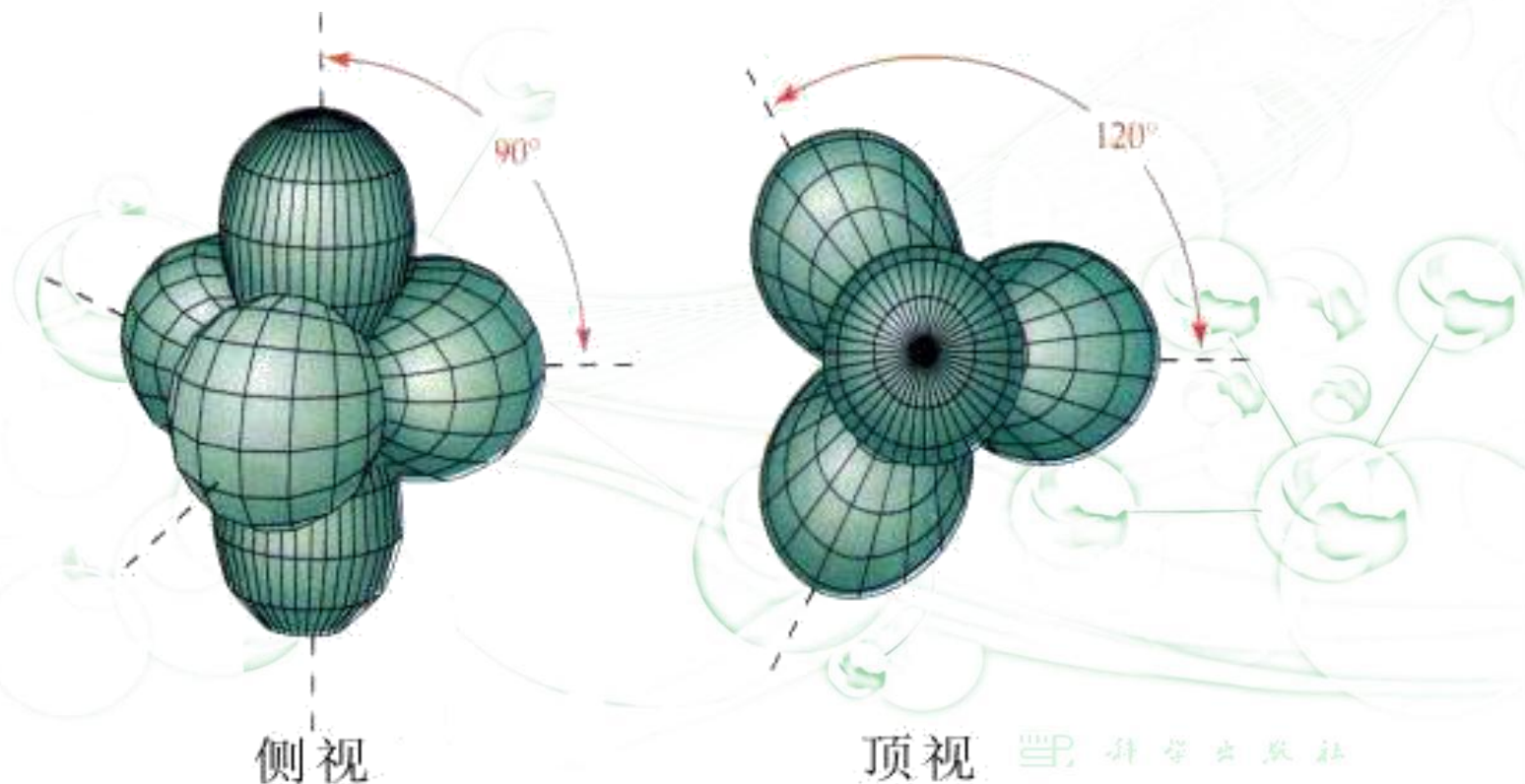


CH₄的空间构型为
正四面体



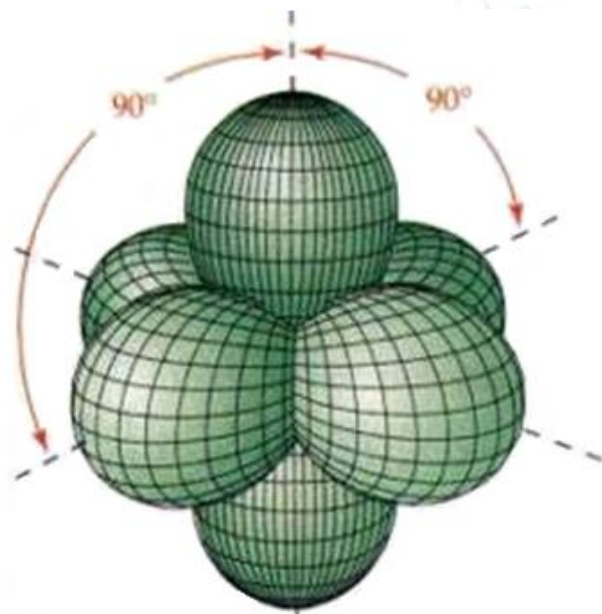
4. sp^3d (或 dsp^3) 杂化

由一条 ns 、三条 np 和一条 nd (或 $(n-1)d$) 轨道组合而成的杂化轨道称为 sp^3d (或 dsp^3) 杂化轨道。该杂化轨道空间构型为三角双锥型。

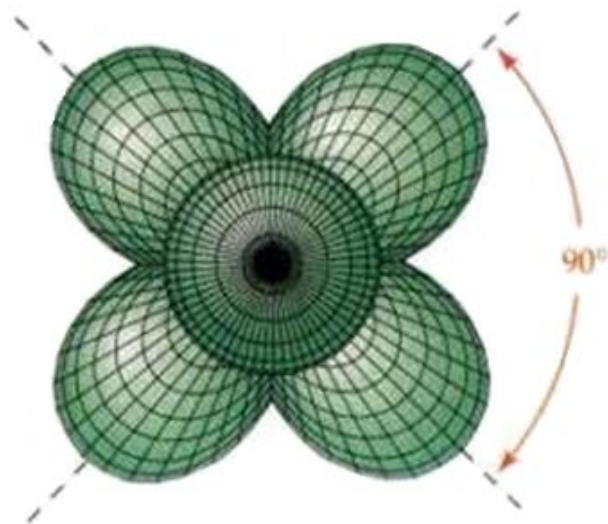


5. sp^3d^2 (或 d^2sp^3) 杂化

由一条 ns 、三条 np 和两条 nd (或 $(n-1)d$) 轨道组合而成的杂化轨道称为 sp^3d^2 (或 d^2sp^3) 杂化轨道。该杂化轨道的空间构型为正八面体。



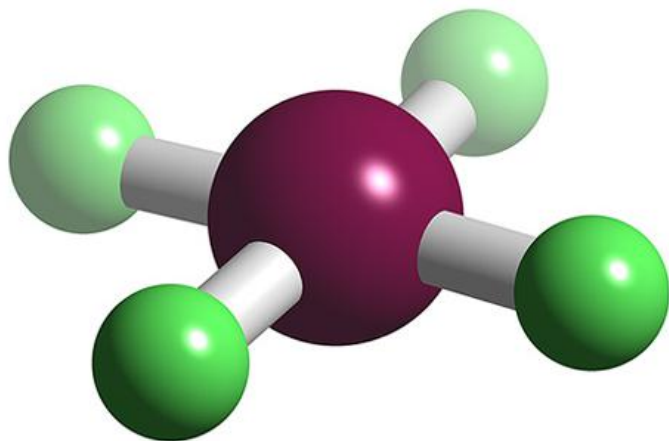
侧视



顶视

6. dsp^2 杂化

由一条 ns 轨道, 两条 np 轨道和一条 $(n-1)d$ 轨道组合成的新轨道称为 dsp^2 杂化轨道。新形成的四条杂化轨道组成一个平面正方形构型。



3.4.3 等性杂化与不等性杂化

1. 等性杂化

形成的几条杂化轨道中含有的s、p、d等成分完全相同，即其能量和轨道体积大小都相同的杂化称为**等性杂化**。如 CH_4 ， BF_3 等属于等性杂化。

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

2. 不等性杂化

21世纪高等院校教材

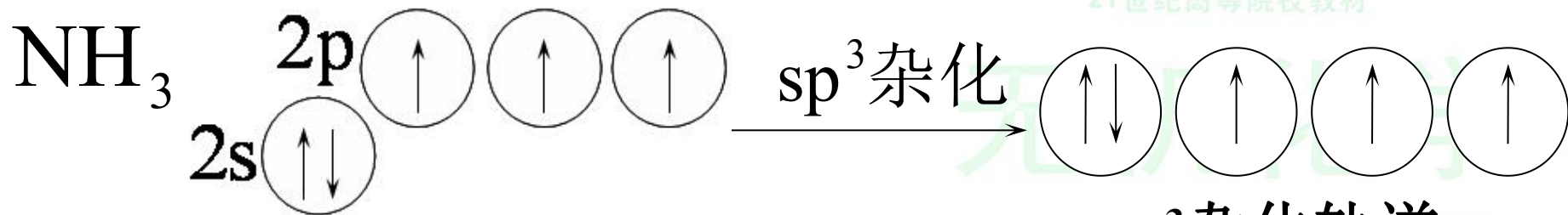
杂化轨道中所含的s、p、d等成分不相同的杂化称为不等性杂化。

主编 申俊英 副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如，有孤电子对占据杂化轨道而产生不完全等同杂化轨道的过程就是不等性杂化，像 NH_3 、 H_2O 、 PCl_3 等为不等性杂化。同样， CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 分子中C原子均采取 sp^3 不等性杂化。

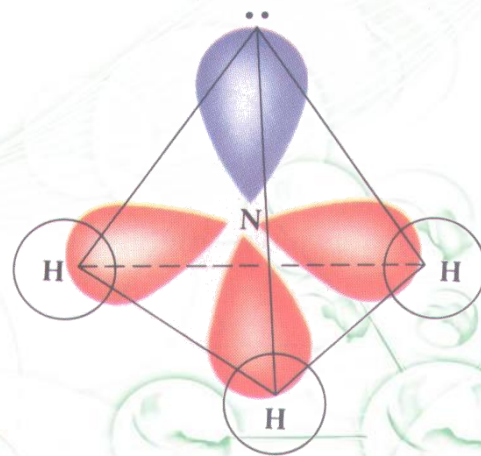
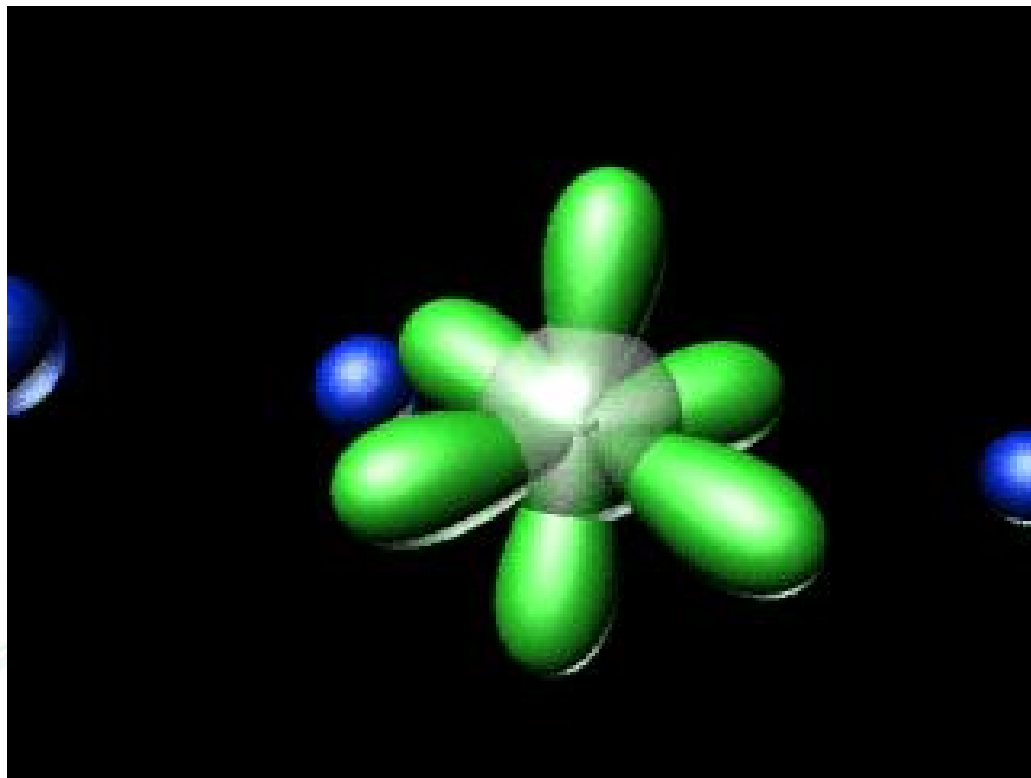
科学出版社

sp^3 不等性杂化



sp^3 杂化轨道

主 编 章伟凡
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



$$\angle HNH = 107^\circ 18'$$

科学出版社

21世纪高等院校教材

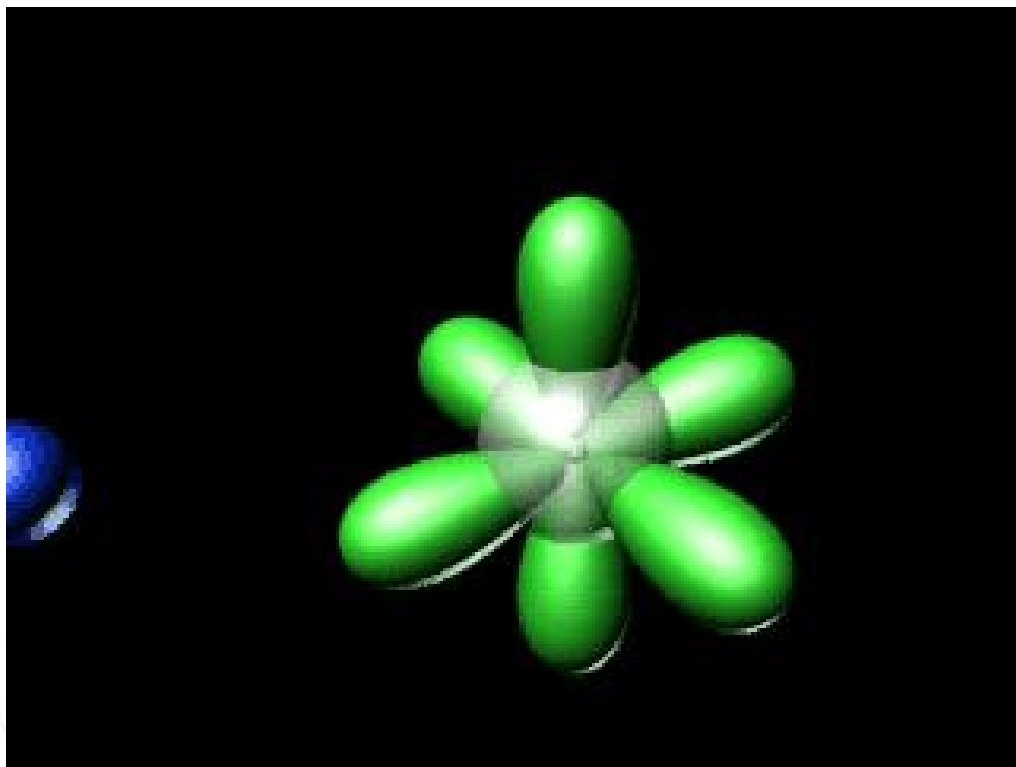
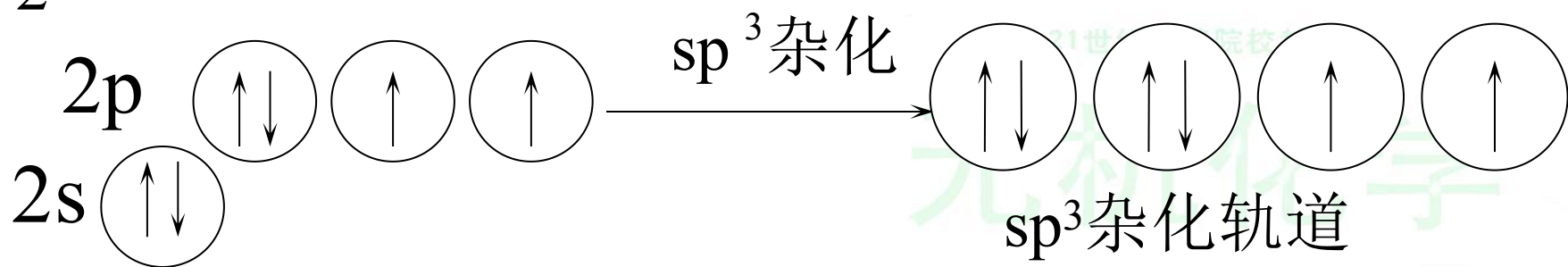
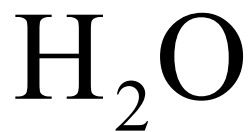
无机化学

主 编 章伟光

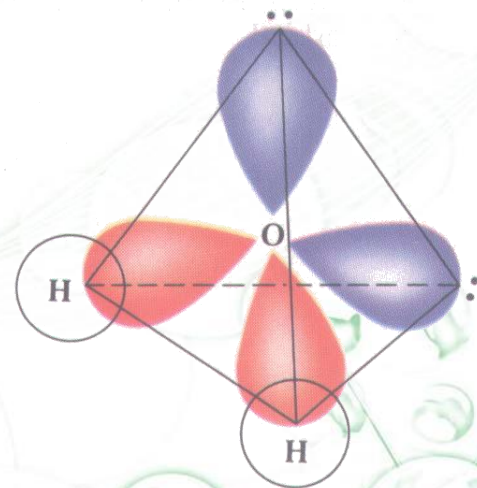
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

NH₃分子形成时的轨道杂化

科学出版社



主 编 章伟光
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



$$\angle \text{HOH} = 104^\circ 30'$$

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

H₂O分子形成时的轨道杂化

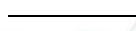
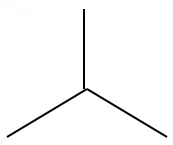
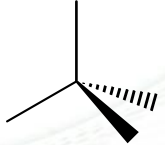


科学出版社

小结：杂化轨道的类型与分子的空间构型

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光
主编 申俊英 万霞 李 4 钟声亮 吴云影

杂化轨道类型	sp	sp^2	sp^3	不等性 sp^3	
参加杂化的轨道	$s+p$	$s+(2)p$	$s+(3)p$	$s+(3)p$	
杂化轨道数	2	3	4	4	
成键轨道夹角	180°	120°	$109^\circ 28'$	$90^\circ < \theta < 109^\circ 28'$	
分子空间构型					
	直线形	三角形	四面体	三角锥	V型
实例	$BeCl_2$ $HgCl_2$	BF_3 BCl_3	CH_4 $SiCl_4$	NH_3 PH_3	H_2O H_2S
中心原子	Be(II A) Hg(II B)	B(III A)	C, Si (IV A)	N, P (V A)	O, S (VI A)

判断分子或离子杂化类型及空间构型的方法

1. 首先使用价电子互斥理论计算出价电子对总数
2. 对照下表推出中心原子杂化类型和杂化轨道空间构型(也是价电子对空间构型)

价电子对总数	2	3	4	5	6
杂化类型	sp	sp ²	sp ³	sp ³ d	sp ³ d ²
杂化轨道空间构型	直线型	平面三角形	四面体	三角双锥	八面体

3. 把价电子对总数减去分子中的 σ 键数, 如果为0, 表示为等性杂化, 则杂化轨道空间构型即为分子空间构型; 如果不为0, 表示为不等性杂化, 则需扣除孤对电子占据的位置, 才是分子的空间构型.

难点：

- “价电子对空间构型” 也称“杂化轨道空间构型”：是指由 σ 键电子对和孤电子对共同构成的空间立体构型；
- “分子空间构型”：是指仅由 σ 键电子对组成的空间立体构型，即分子或离子的实际立体图形。
- 当孤电子对数目为0时，两者相同；如果不为0，两者一定不同。分子空间构型是扣除了孤电子对占据的位置后的实际空间构型。

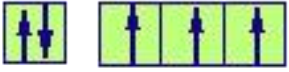
例题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.10 请分别用杂化轨道理论和价电子对互斥理论解释 NF_3 的空间结构, 并说明杂化轨道空间构型(或价电子对空间结构)与分子空间构型的区别。

解：杂化轨道理论中，中心原子N的价电子构型为 $\text{N}: 2s^2 2p^3$  . 因形成 NF_3 分子产生三对成键电子，而N原子上还有一对孤对电子，所以需有四条新轨道才能满足要求，即N需采用 sp^3 杂化. 其中三条杂化轨道被成键电子占据，一条被孤对电子占据. NF_3 的杂化轨道空间构型为四面体型，因被孤对电子占据的位置不算，所以分子空间构型为三角锥型.

在价电子对互斥理论中，价电子对数

$$Z = (5 + 3 \times 1) \div 2 = 4$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

σ 键数为3，孤对电子对数为1. NF_3 分子中四对价电子形成四面体的价电子对空间结构. 因有一对孤对电子存在，则分子空间构型为三角锥型。

杂化轨道空间构型(即价电子对空间结构)与分子空间构型是两个不同的概念.前者是指由成键电子对和孤电子对共同构成的立体构型,而后者指仅由成键电子对组成的空间立体构型,即分子或离子的实际立体图形。当没有孤电子对时,两者相同,如果有,两者一定不同。

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

3.11 按要求填充下表

分子或离子	杂化类型	σ 键数目	孤对电子对数	杂化轨道空间构型	分子离子空间构型
ICl_3					
NO_2					
XeF_2					
SO_4^{2-}					
PF_5					

3.4.4 定域键和离域键

世纪高等院校教材

1. 定域键

是指成键电子仅属于成键的两个原子所共有的化学键. 如 CH_4 中的4个C-H键均为定域共价键. 大部分共价分子中的共价键为定域键。

无机化学

主编 袁伟光

副主编 吴云影

2. 离域键

是指成键的电子不属于某一个或两个特定的原子, 而是归某几个(多于两个)原子所共有的化学键.



苯分子中的离域大 π 键的立体图形

3. 离域大 π 键

(1) 定义

离域大 π 键是由多个原子(三个或以上)的p轨道以“肩并肩”方式重叠形成的离域共价键。

(2) 形成条件

要形成离域 π 键, 需满足下列条件:

① 参与形成大 π 键的原子必须在同一平面上(即只有 sp , sp^2 和 dsp^2 三种杂化才有可能形成大 π 键);

② 每一原子都有一对对称性相同(即相互平行)的 p 轨道(它们必须都是未参与杂化的 p 或 d 轨道);

③ p 电子的总数必须小于 p 轨道数目的两倍.

通常形成大 π 键的中心原子一般为第二周期元素, 如B, C, N, O (S也可), 其配位原子也为第二周期元素, 如N, O, (F), 因它们之间形成的大 π 键比较稳定.

(3) 表示方法

通常用 π_a^b 符号表示, a表示参与形成大 π 键的原子数, b表示大 π 键中的电子数. 如 π_3^4 , π_4^6 等

(4) 判断大 π 键存在的方法

① 首先用价电子互斥理论判断出分子的杂化类型.

② 如果杂化类型是 sp , sp^2 或 dsp^2 中的任意一种, 则可能存在大 π 键.

③ 将中心原子或离子的价电子总数(如果是阳离子需减去电荷数,阴离子需加上电荷数)减去已经成键(包括形成 σ 键和孤对电子)的电子数,如果该值为0,则无大 π 键;如果不为0,表示有大 π 键,且该值即为中心原子用于形成大 π 键的电子数.

④ 中心原子提供的电子数+每个配位原子提供的电子数 \times 配位原子个数=大 π 键中的总电子数.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.12 请用杂化轨道理论说明 N_3^- 离子中的成键情况以及大 π 键的数目和类型。

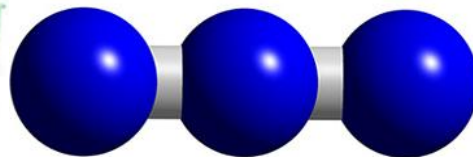
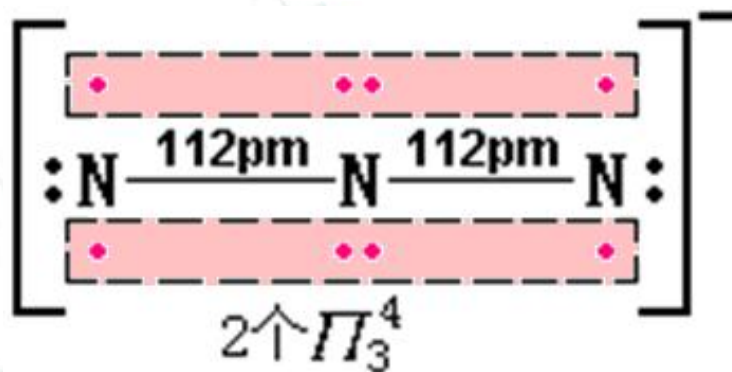
解： N_3^- 离子中的一个N为中心原子，其他两个为配位原子。中心N原子采取sp杂化，形成两条sp杂化轨道，与两个配位N原子的其中一条2p轨道“头碰头”形成2个 σ 键，则 N_3^- 离子为直线型。

中心N原子共有6个价电子(把 N_3^- 离子所带的-1价归属中心原子所有)，形成2个 σ 键仅使用了2个电子，仍有4个价电子未使用，因此它们参与形成大 π 键。

中心N原子未参与杂化的2条2p轨道上
分别有2个电子，与两个配位N原子的对
称性相同的2p轨道上各1个电子形成2个
 π_3^4 的大 π 键。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

3.13 完成下表

分子或离子	杂化类型	σ 键数目	孤电子对数目	π 键数目及类型	分子离子空间构型
NO_2^+					
NO_2					
CO_3^{2-}					
BF_3					