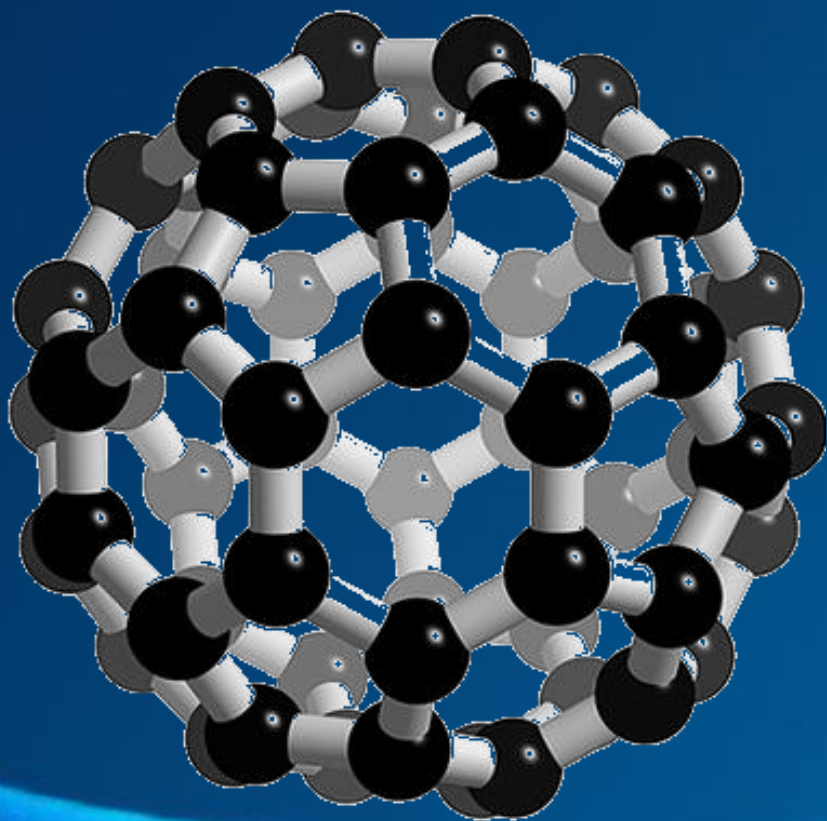


第三章

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

3.6 键参数

- ★ 3.6.1 键的极性
- ★ 3.6.2 键能
- ★ 3.6.3 键长
- ★ 3.6.4 键角

3.6.1 键的极性

21世纪高等院校教材

我们把正负电荷中(重)心不重合的化学键称为**极性键**, 而正负电荷中(重)心重合的称为**非极性键**.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

键的极性大小用偶极距 μ 表示

偶极距

$$\mu = q \times l$$

正负电荷重心间的距离

正负电荷重心所带电量

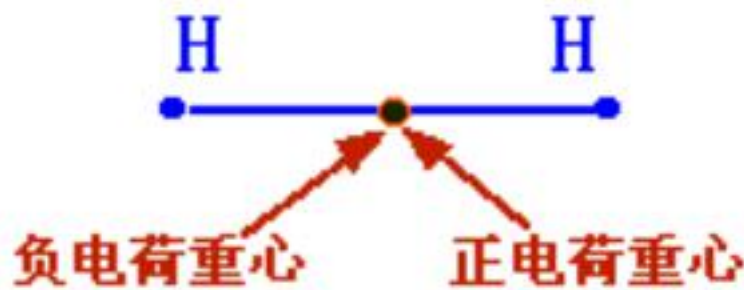
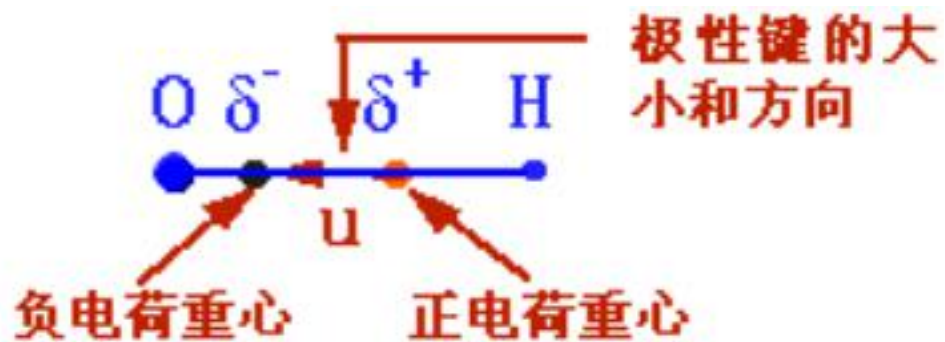
它是一个矢量，方向从正极指向负极。

μ 值越大，键的极性越强。而 μ 值的大小与成键元素的电负性差值 Δx 有关。

一般情况下， $\Delta x=0$ ，键是非极性的， Δx 值越大，则键的极性就越强。离子键可认为是最强的极性键。

无机化学

主 编 章伟光



O-H键和H-H键的偶极距示意图

3.6.2 键能

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

在100kPa, 298K下, 将1mol气态AB键断开为气态A, B原子时吸收的能量, 称为**AB键的键能** (严格地应叫标准键离解能). 一般化学键键能在125~630kJ/mol范围之内.

例如：NH₃分子中每一个N-H键的离解能都是不一样的。



$$D_{\text{总}}=D_1+D_2+D_3=1156 \text{ kJ/mol}$$

N-H键的(平均)键能为

$$1156 \div 3=386 \text{ (kJ/mol)}$$

无机化学

主编 章伟光

副主编 俞作志 万 霞 苏志强 钟瑞亮 吴云影

一般来说, **键能越大, 键越牢固**, 由该键构成的分子也就越稳定.

无机化学

表 3.3 常见化学键的键能

共价键	键能/(kJ · mol ⁻¹)	共价键	键能/(kJ · mol ⁻¹)
H—H	432	C—S	255
H—N	386	C=S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941
H—F	568	N—O	176
H—Cl	432	N—P	209
H—Br	366	O—O	142
H—I	298	O=O	499

共价键	键能/(kJ · mol ⁻¹)	共价键	键能/(kJ · mol ⁻¹)
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O—S	469
C—C	620	P—P	197
C=C	812	P—P	489
C—N	276	S—S	268
C—N	615	S—S	352
C=N	891	F—F	157
C—O	351	Cl—Cl	243
C=O	745	Br—Br	196
C—P	263	I—I	151

3.6.3 键长

分子中成键原子核间的平均距离称为**键长**（也叫核间距）。键长的大小与原子的大小，原子核电荷以及化学键的性质等因素有关。一般**键长越长，该键的键能就越小**。

一些共价键的键长 (pm)

共价键	键长 /pm	共价键	键长 /pm
H—F	92	H—H	74
H—Cl	127	C—C	154
H—Br	141	C=C	134
H—I	161	C≡C	120
F—F	141	N—N	145
Cl—Cl	199	N≡N	110
Br—Br	228	C—H	109
I—I	267	O—H	96

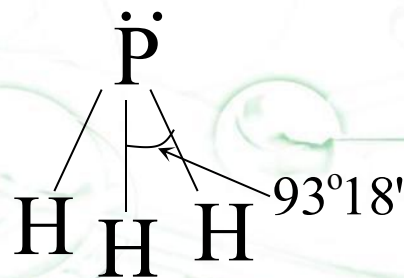
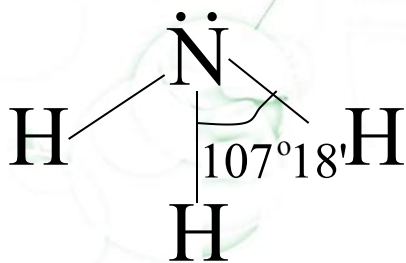
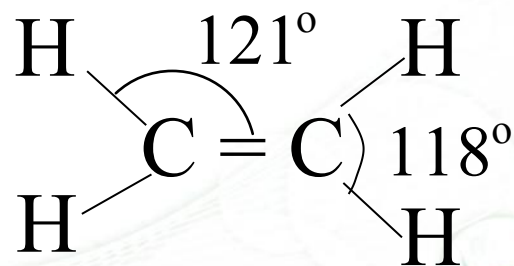
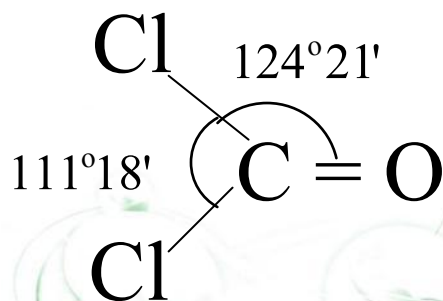
钟声亮 吴云影

3.6.4 键角

21世纪高等院校教材

在分子中键和键之间的夹角叫做**键角**。
键角是反映分子空间结构的重要因素一。

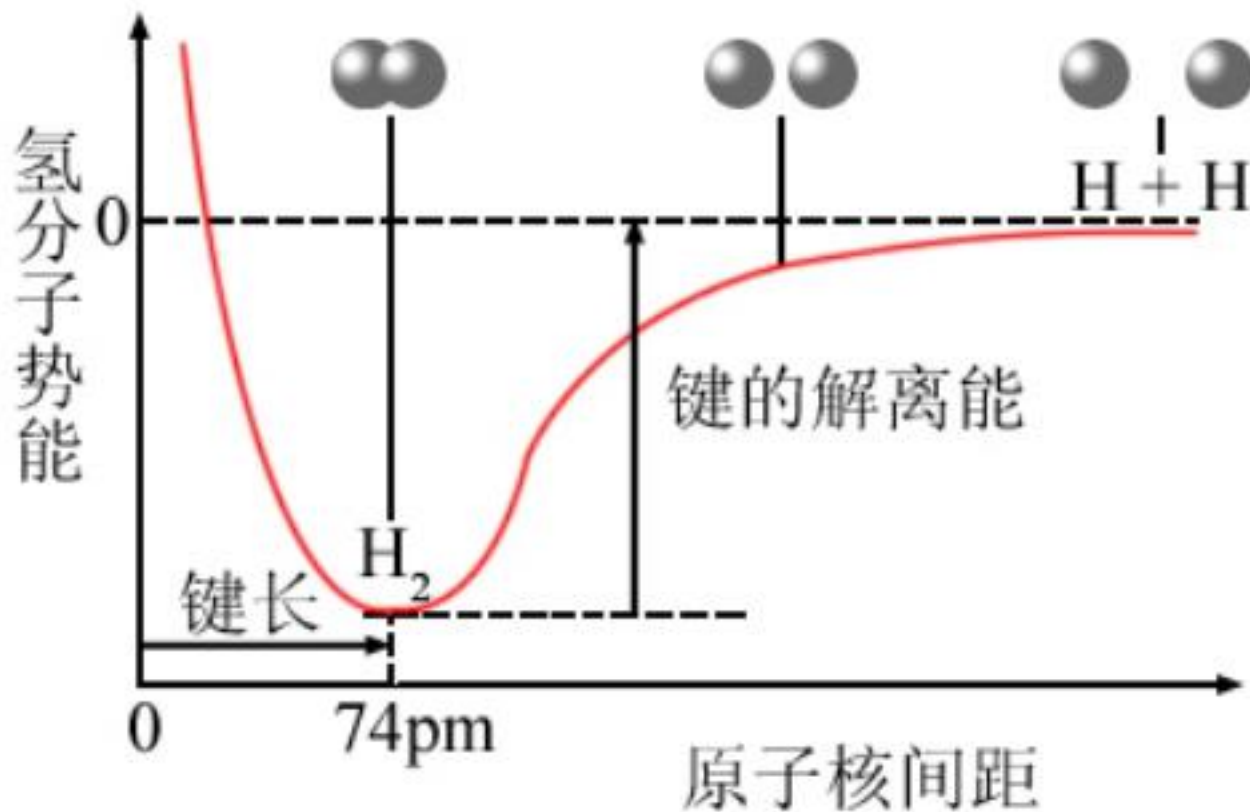
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



键参数小结:

键的强度 { 键级 (B · 0)
键能 (E)

分子的空间构型 { 键角 (θ) 键的极性
键长 (l) 偶极矩 (μ)



练习题

21世纪高等院校教材

3.18 两个元素的电负性相等，则形成的键一定无极性，这种说法对吗？为什么？

3.19 指出下列各组化合物中，哪一个化合物的化学键极性最小？哪一个化学键极性最大？



科学出版社

BACK

3.7 分子间作用力与氢键

★ 3.7.1 分子的性质

★ 3.7.2 范德华力

★ 3.7.3 氢键

3.7.1 分子的性质

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 顾 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 分子极性

1) 极性分子与非极性分子的定义

我们把分子内部正负电荷重心不重合的分子叫做**极性分子**，而正负电荷重心相重合的分子叫做**非极性分子**。

2) 键的极性与分子的极性的关系

如果分子中所有键都是无极性的, 则分子就无极性. 而对于键有极性的分子, 如果分子中有对称中心或两个对称元素相交于一点, 则分子是非极性的, 反之, 分子是有极性的.

3) 分子极性大小的描述

21世纪高等院校教材

分子极性的大小用分子偶极矩 μ 来衡量。
 μ 越大, 分子极性越强. 偶极矩为矢量, 其方向是从正极到负极.

无机化学
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

分子
偶极距

$$\mu = q \cdot l$$

分子正负电荷
重心间的距离

分子正负电荷
重心所带电量

练习题

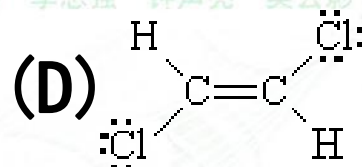
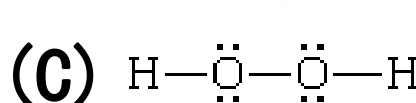
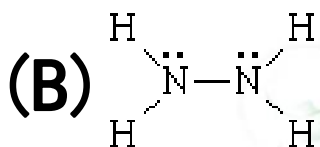
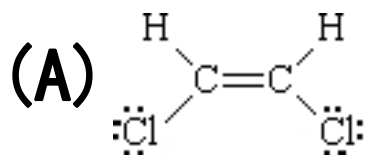
21世纪高等院校教材

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

3. 20 下列分子偶极矩为零的是 ()



3. 21 下列物质哪些是非极性, 哪些是极性的?



2. 分子的磁性

1) 产生的原因

分子磁性主要是由分子中**未成对的电子**产生的磁场所引起。

2) 磁性大小的描述

分子磁性大小用磁矩 μ_m 来表示, 它与分子内未成对电子数 n 有如下关系式:

无机化学

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

μ_B 代表磁距的单位-玻尔磁子(B. M.)。
磁矩可由实验间接测定。

因上述公式只考虑了成单电子对磁性的贡献，则所求值为近似值，与实验测得的真实值经常出现一定误差。

3) 磁性物质的分类

按照磁性不同可以把物质分成三类：

a. 抗磁性物质

分子中不含未成对电子，它们净磁场为零。但在外磁场作用下会诱导出一个与外磁场方向相反的小磁场，但很弱，所以这类物质称为抗磁性物质，撤去外磁场则磁性立即消失。

b. 铁磁性物质

分子中有未成对电子存在, 净磁场不等于零. 但这种物质产生的许多小磁场会自发地整齐排列, 方向与外磁场相同. 当外磁场撤去时, 磁场也能保持一段时间, 呈现出强磁性, 称为铁磁物质. 如铁, 钴, 镍和四氧化三铁等.

c. 顺磁性物质

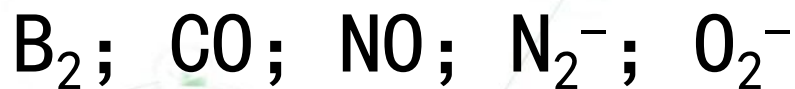
分子中有未成对电子存在, 净磁场不为零. 但在外磁场作用下产生的小磁场不会自发整齐排列, 其方向与外磁场方向相同. 但磁性不强, 外磁场撤去, 则立即消失, 这种物质称为顺磁性物质. 如 O_2 , NO 等都是顺磁性物质.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

3. 21 指出下列分子或离子哪些是抗磁性的, 哪些是顺磁性的? 并估算 μ_m 的大小.



3. 分子的极化率

任何分子都有正负电荷重心, 又都有变形的能力. 不论是原子核还是电子, 无时无刻不在运动, 导致分子的电荷重心瞬间发生位移, 即分子发生变形, 这个过程叫**分子的极化**. 其极化程度(又称变形性)的大小用极化率来表示, 它由实验测得.

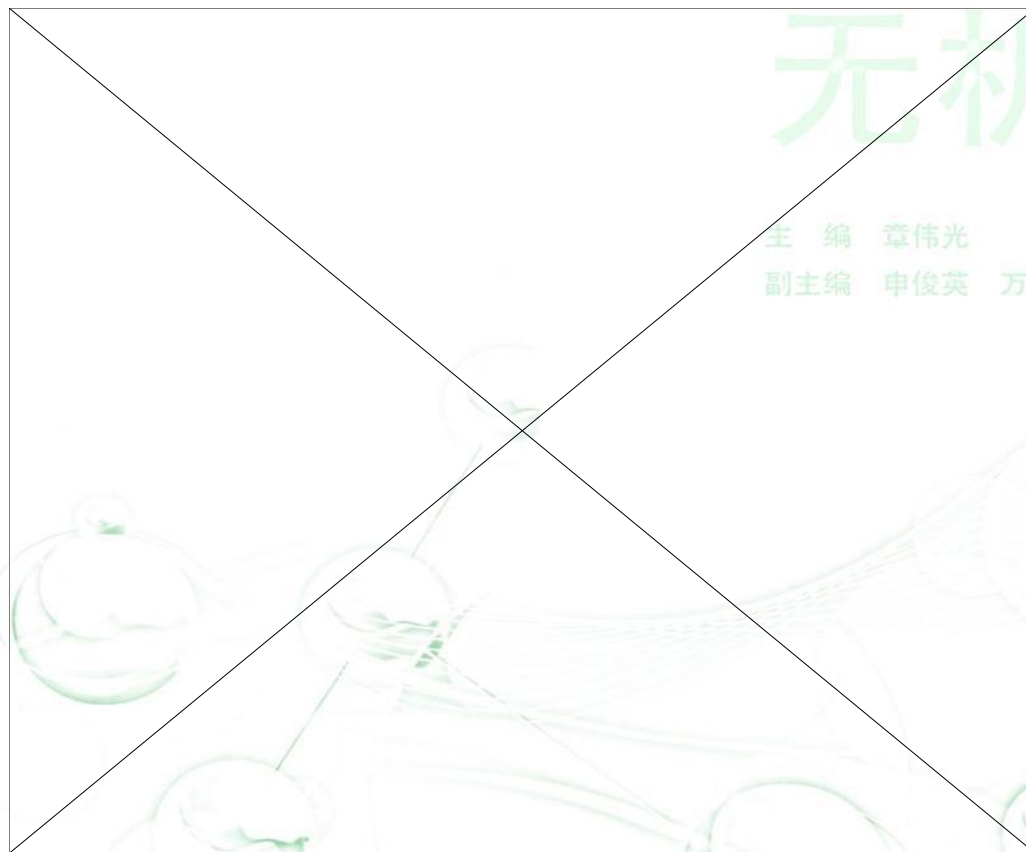
一般分子体积越大, 包含的电子越多, 其变形性(极化率)就越大.

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



分子在电场中的极化过程

结论

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

吴云影

分子的极性, 磁性和极化率是分子的基本性质. 依据分子内部正负电荷重心是否重合将分子分为极性 ($\mu \neq 0$) 和非极性 ($\mu = 0$). 分子磁性主要是由分子中存在的未成对电子产生; 而所有分子均存在极化率. 一般分子体积越大, 极化率越大.

科学出版社

BACK

3.7.2 范德华力

1. 分子偶极类型

共价分子内存在的偶极极子包括三种类型：

1) 固有偶极

对于极性分子,其本身具有的分子偶极 ($\mu > 0$) 叫**固有偶极**. 例如, H_2O 分子的 $\mu = 1.85$ (deb), HI 分子的 $\mu = 0.38$ (deb).

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 钟霖霖 吴云影

科学出版社

2) 诱导偶极

21世纪高等院校教材

在外电场作用下, 极性分子和非极性分子的正负电荷重心均被拉开, 使分子发生变形并产生一个偶极, 这个偶极叫**诱导偶极** (外电场除去, 偶极就消除)。

3) 瞬时偶极

由于分子总是在不停地运动, 无论是极性分子还是非极性分子, 在瞬间都会出现正负电荷重心的不重合而产生偶极, 这种偶极叫**瞬时偶极**。

科学出版社

结论

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

一个分子的瞬时偶极总是在不断地产生和消失,但对大量分子而言,这种瞬时偶极的存在就成为经常性的和主要的.

极性分子才有固有偶极,无论极性还是非极性分子,一般诱导偶极均较小,而除个别极性很强的分子外,瞬时偶极是共价分子中主要存在的偶极.

科学出版社

2. 分子间力的类型

1) 取向力

① 定义

当极性分子和极性分子相互接近时, 它们的**固有偶极同极相斥而异极相吸**, 使得极性分子定向排列, 因而产生的分子间的作用力叫**取向力**.



副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

极性分子与极性分子之间的取向力

② 影响因素

极性分子固有偶极越大, 取向力越大.

③ 存在情况

取向力只存在于极性分子之间

2) 诱导力

① 定义

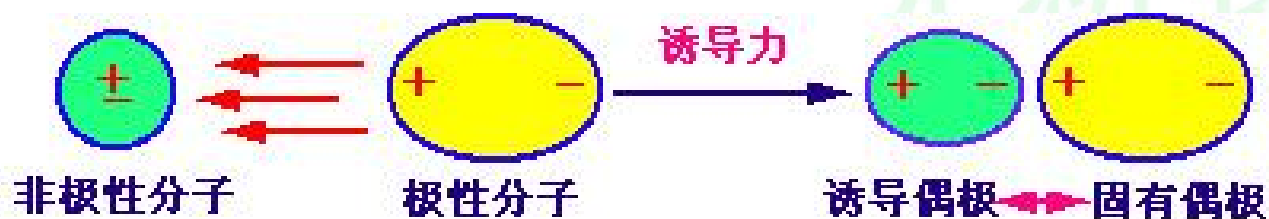
当极性分子和非极性分子接近时,非极性分子在极性分子固有偶极作用下发生极化变形而产生诱导偶极.该**诱导偶极**与极性分子的**固有偶极**相互吸引而产生的作用力称为**诱导力**。

② 影响因素

极性分子固有偶极矩 μ 越大, (非) 极性分子的变形性越大, 则诱导力就越大.

③ 存在情况

诱导力存在于极性分子与非极性分子之间, 同样存在于极性分子与极性分子之间.



极性与极性和极性与非极性分子之间的诱导力

3) 色散力

① 定义

无论是极性分子还是非极性分子均存在瞬时偶极, 这种瞬时偶极之间相互作用产生的力叫色散力.

② 影响因素

分子体积越大, 越易变形, 色散力就越大.

③ 存在情况

色散力是普遍存在的,即极性与极性分子、极性与非极性分子以及非极性与非极性分子之间均存在色散力.由于瞬时偶极的方向处在瞬息万变之中,故色散力的方向是多变的(没有方向性).

主 编 章伟光

副 主 编 李志强 钟声亮 吴云影



分子之间的色散力

3. 分子间力的特点

1) 不同情况下分子间力的组成不同

在多数情况下, 色散力占据分子间力的绝大部分.

分子间力的分配情况 (单位: kJ/mol)

分子	取向力	诱导力	色散力	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	21.92	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) 分子间力作用的范围很小

分子间力是短程力，一般在 $300\sim 500\text{pm}$ 之间. 因分子间作用力与距离的六次方呈反比, 所以在液态或固态情况下, 分子间力比较显著, 而在气态时, 分子间力很小, 往往可忽略.

3) 分子间力与化学键不同

分子间力既无确定方向, 又无饱和性. 分子间作用力(能)一般只有每摩尔几千焦至几十千焦, 比化学键键能小 $1\sim 2$ 个数量级.

4. 分子间力对物质的物理性质的影响

分子间力主要影响属于分子晶体的物质的物理性质(如熔沸点等),而分子内部的化学键则主要影响的是物质的化学性质.

对于分子晶体,晶体质点之间的作用力为分子间力.而一般分子,分子量越大,分子体积越大,则变形性也越大,分子间的色散力也会越大,即分子间作用力也越大,所以分子晶体的熔沸点就会越高.

例题

3.23 为什么水蒸气易液化, 而氮气或氢气在通常条件下不易液化?

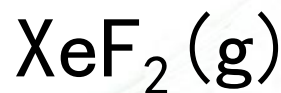
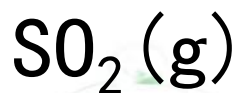
解：因水分子之间的分子间作用力较大，所以容易由气态变为液态。而 N_2 和 H_2 为非极性分子，且分子体积小，变形性也小，所以其分子间作用力很小，难以由气态变为液态，即不易液化。

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

3.24 根据价层电子对互斥理论, 指出下列分子的几何构型, 判断分子有无极性, 分子间存在什么作用力, 指出 SO_2 和 SCl_2 哪个沸点高.



几何构型 _____

分子极性 _____

分子间力 _____

3.7.3 氢键

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 露 李志强 钟永亮 吴云影

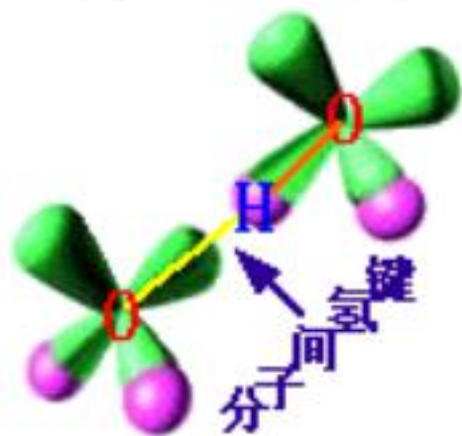
1. 氢键的形成与本质

氢键是由键合于一个分子或分子碎片 $X-H$ 上的相对带正电的 H 原子与电负性强, 原子半径小, 且具有孤对电子的(相对带负电的) Y 原子(如 F, N, O 等)相互吸引而产生的作用力。这种作用力属静电引力范畴。

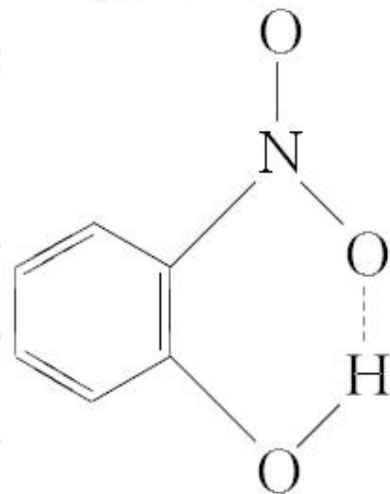
2. 氢键的类型和特点

1) 类型

- ① **分子间氢键**: 如氟化氢, 水, 氨等都可形成分子间氢键.
- ② **分子内氢键**: 在某些化合物的分子内部也存在氢键. 例如, 邻硝基苯酚中存在分子内氢键。



水分子间的氢键



邻硝基苯酚中的分子内氢键

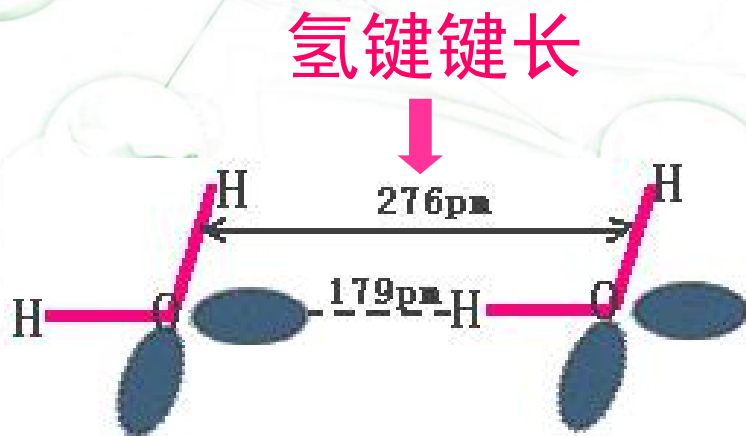
2) 特点

氢键与共价键相似也具有饱和性和方向性。

3. 氢键的键长和“键能”

1) 键长

在氢键缔合的分子中,把其中 $X-H\cdots Y$,即X到Y原子的核间距定义为氢键的键长。



2) 氢键 “键能”

① 定义

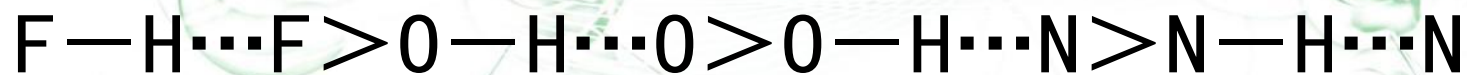
氢键的“键能”是指破坏氢键所需的能量或形成氢键时所放出的能量。

② 影响氢键的因素

a、与X和Y的电负性有关. X和Y的电负性越大, 形成的氢键越强, 氢键“键能”越大.

b、也和Y原子的半径有关,半径越小,越能接近X—H中的氢原子,形成的氢键也越强,氢键的“键能”也就越大.

因此,常见氢键键能有下列关系



4. 氢键对物质性质的影响

21世纪高等院校教材

无机化学

1) 影响物质的熔沸点

一般情况下, 分子间氢键可使物质的熔沸点升高; 而分子内氢键可使熔沸点降低.

2) 影响物质的溶解度, 硬度和粘度等

溶质与溶剂之间形成氢键可增大溶解度; 液体分子之间形成氢键可增大粘度; 晶体中的分子间氢键可增大晶体的硬度.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

3. 25 请指出下列各体系中溶质与溶剂之间存在的范德华力的种类和氢键类型(如果存在氢键)

(A) I_2 的 CCl_4 溶液

(B) I_2 的酒精溶液

(C) 酒精的水溶液

(D) CH_3Cl 的 CCl_4 溶液

(E) $NaCl$ 的水溶液

解：(A) I_2 和 CCl_4 均为非极性分子，则它们之间存在的范德华力只有色散力；


(B) I_2 为非极性分子，酒精为极性分子，则它们之间存在的范德华力有诱导力和色散力；

(C) 酒精和水均为极性分子，则它们之间存在的范德华力有取向力，诱导力和色散力，另外还存在分子间氢键；

(D) CCl_4 为非极性分子, CH_3Cl 为极性分子, 则它们之间存在的范德华力有诱导力和色散力;

(E) NaCl 在水中以水合 Na^+ 和 Cl^- 形式存在, 它们与极性分子相似, 可看作极性分子处理, 即 Na^+ 和 Cl^- 与水之间存在的范德华力有取向力, 诱导力和色散力.

练习题

3.26 现有下列物质： H_2S ， PH_3 ， NH_3 ， H_2O ， HF_2^- ，

不存在氢键的是_____；有分子内氢键的是_____；有分子间氢键，且氢键键能最大的是_____。

21世纪高等院校教材

无机化学

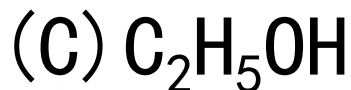
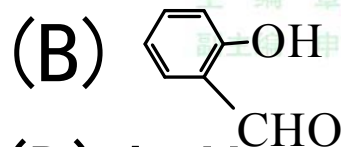
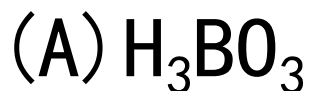
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

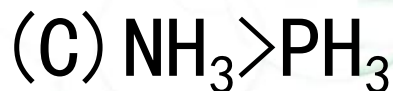
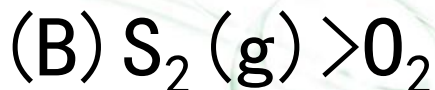
科学出版社

3.27 选择正确的答案

(1) 不存在氢键的物质是 ()



(2) 下列各对分子型物质中，沸点高低次序不正确的是 ()



本章知识点小结

21世纪高等院校教材

- 掌握价电子对互斥理论的要点，要求其判断一般共价分子中的 σ 键数、孤对电子数、价电子对空间构型和分子或离子空间构型
- 掌握杂化轨道理论基本要点，要求其判断共价分子中的杂化类型、 σ 键数、 π 键数目及类型、孤对电子数、杂化轨道空间构型和分子或离子空间构型。

- 掌握第二周期双原子分子的分子轨道排布式和键级
- 掌握分子间作用力的类型、特点以及对物质物理性质的影响，要求定性判断共价分子的熔沸点高低
- 掌握氢键的定义、特点、类型，正确判断分子间或内是否存在氢键以及氢键对其物理性质的影响。