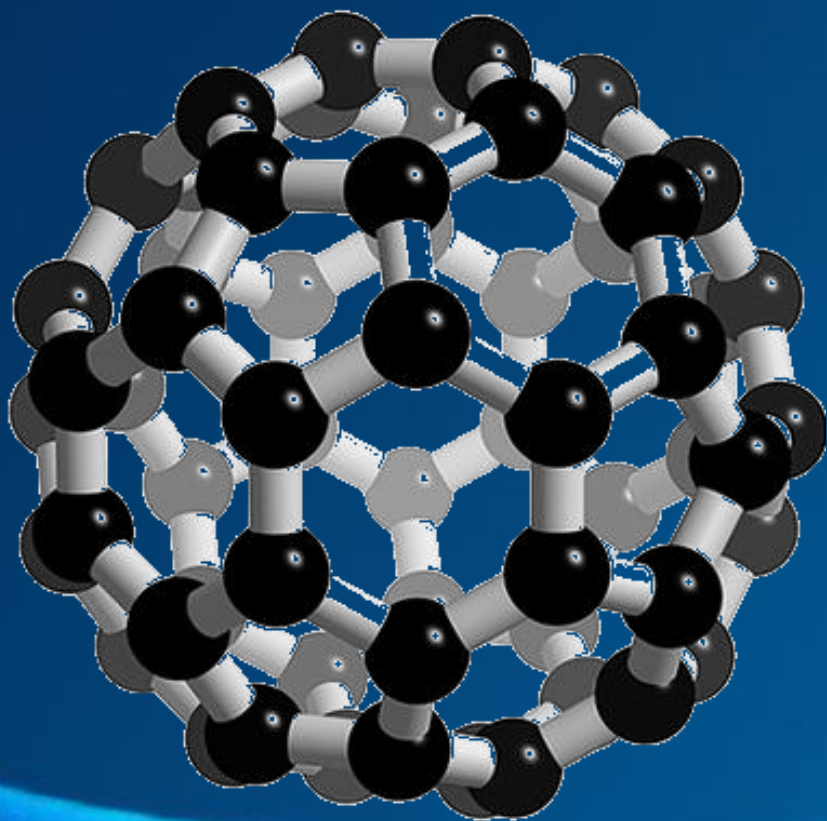


第三章

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

化学键：分子或晶体中相邻原子(或离子)之间**强烈的吸引作用**。

化学键种类：共价键、离子键、金属键。

共价键理论的发展

Lewis理论(1916年) → 八隅体规则

价键理论(1927-30年) → 原子轨道有效重叠，核间电子云密度增大，形成共价键

杂化轨道理论(1931年) → 中心原子的价轨道先重新组合, 然后形成共价键。

价层电子对互斥理论(1940年) → 价电子对在空间采取相互排斥作用最小的排列构型

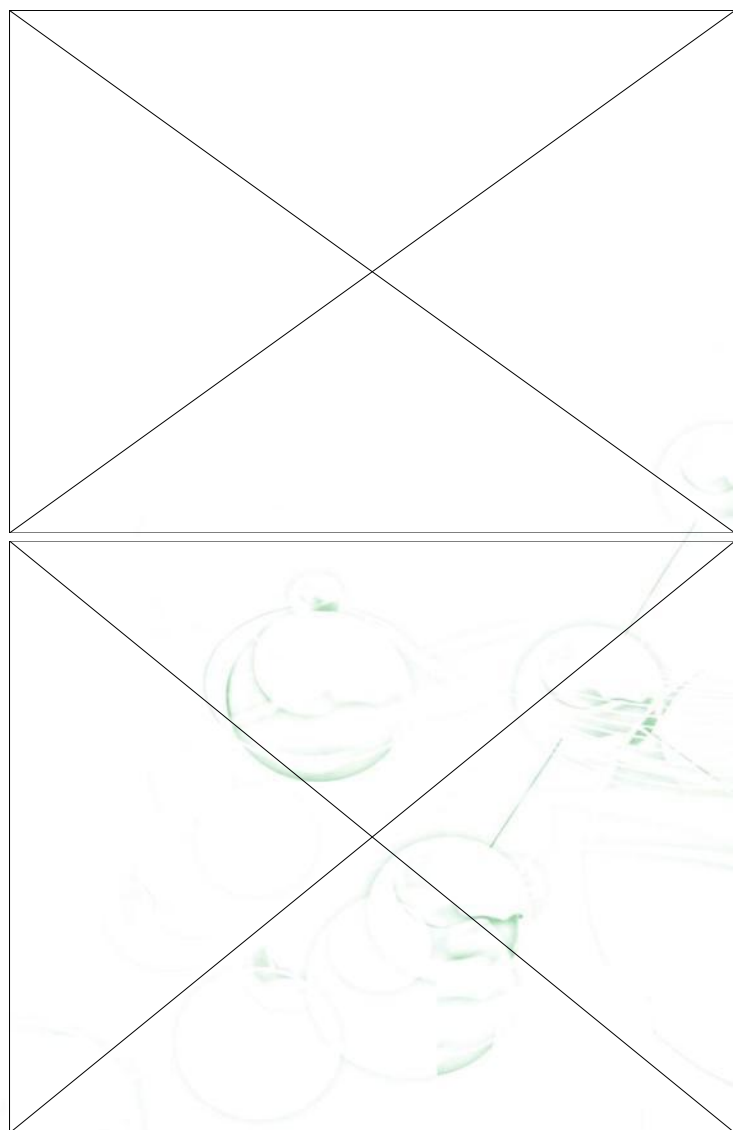
分子轨道理论(1932年)

所有能量相近、对称性相同的原子轨道组合为新的分子轨道, 电子填充到分子轨道。

3.2 价键理论

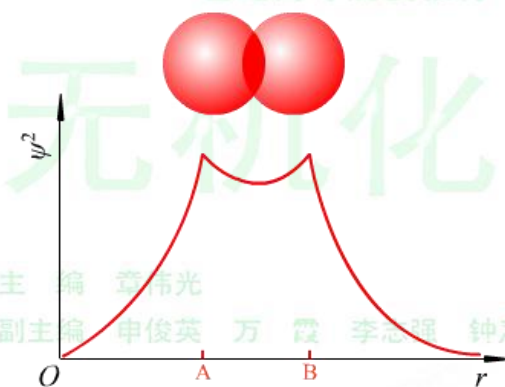
- ★ 3.2.1 共价键的形成与本质
- ★ 3.2.2 共价键的类型
- ★ 3.2.3 共价键的特征

3.2.1 共价键的形成与本质

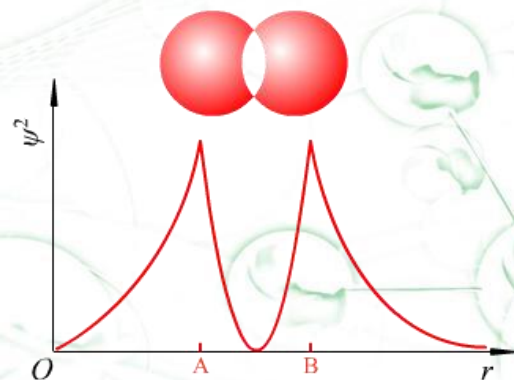


H₂的形成过程

21世纪高等院校教材



两核间电子云密度增大



两核间电子云密度减小

科学出版社

1. 共价键的形成

当具有自旋反平行的成单电子的原子相互接近时, 其原子轨道重叠相加, 核间产生电子云密度较大的区域, 把两个核紧密地吸引在一起使体系能量下降的这种结合力就是**共价键**。

2. 共价键的本质

共价键就是原子轨道相互重叠并叠加, 其**重叠区域越大, 共价键越稳定**。

3.2.2 共价键的类型

1. σ 键

原子轨道沿着键轴方向以“头碰头”的方式进行重叠而形成的共价键称为 σ 键。

2. π 键

21世纪高等院校教材

原子轨道以“肩并肩”(或平行)的方式发生轨道重叠形成的共价键称为 π 键。

主 编 章伟光

副 编 吴云影

科学出版社

思考题

3.1 在HCl分子中的H-Cl共价键是由H原子的哪条轨道与Cl原子的哪条轨道重叠而形成？价键理论中认为原子的什么轨道才能参与成键？

3. σ 键与 π 键性质的比较

无机化学

	重叠方式	对称情况	重叠程度	键能	化学活泼性
σ 键	头碰头	沿键轴方向呈圆柱型对称	大	大	不活泼
π 键	肩并肩	镜面反对称	小	小	活泼

无机化学

主 编 章伟光

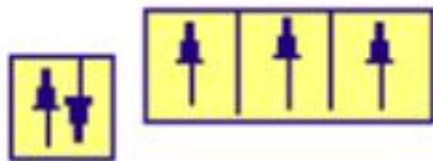
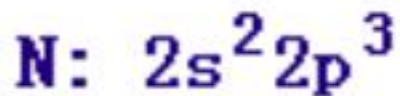
副 编 曹亮 吴云影

结论

任何两个原子之间只能形成唯一的一个 σ 键,但却可形成一个或者两个 π 键,如 N_2 分子中就存在一个 σ 键和两个 π 键.

N₂的成键情况

21世纪高等院校教材

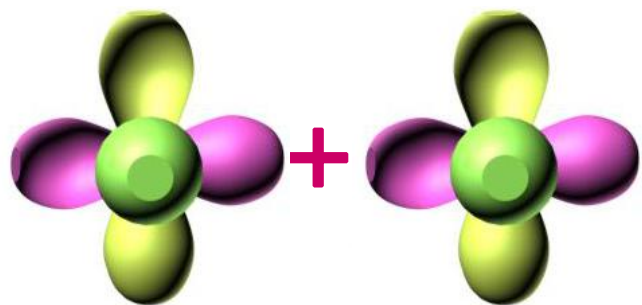


无机化学

主 编 章伟光

主 编 申俊英 万

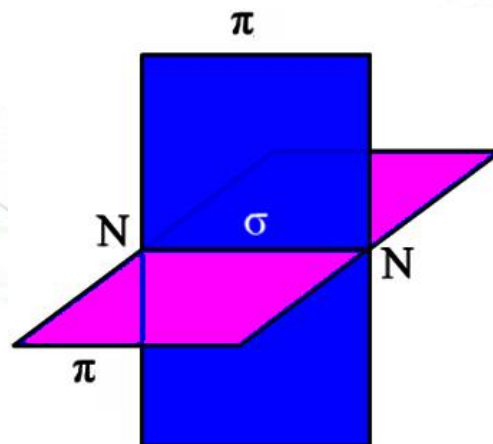
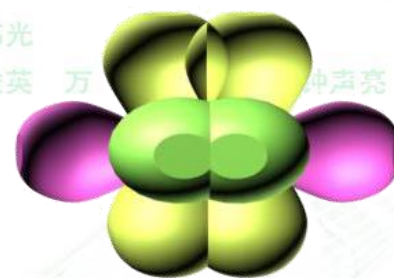
主 编 申声亮 吴云影



N

N

头碰头形成 σ 键
肩并肩形成 π 键



σ 键和 π 键
的空间位置

结论

在共价分子中， σ 键是普遍存在的。任何两个原子间首选形成 σ 键，且两个原子之间只能形成唯一的一个 σ 键。当满足 π 键的形成条件时，两个原子间还可形成一到两个 π 键。

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

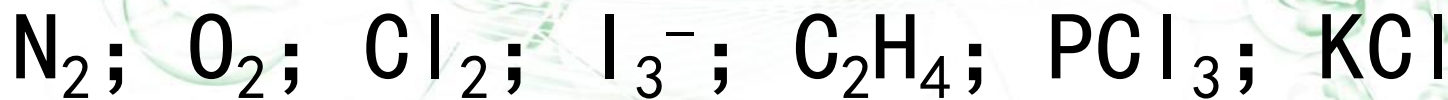
练习题

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

3.2 指出下列分子或离子中哪些含有 σ 键, 哪些含有 π 键, 以及 σ 键和 π 键的数目.



3.2.3 共价键的特征

1. 共价键具有饱和性

在形成共价键时, 和一个原子相结合的其它原子数目不是任意的, 一般受到未成对电子数的制约, 这就是**共价键的饱和性**。

例如：



O原子与2个H原子结合形成了组成
为 H_2O 的水分子。

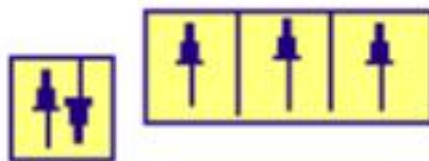
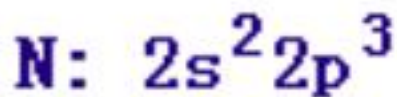
21世纪高等院校教材

无机化学

万霞 李志强 钟声亮 吴云影

无机化学

万霞 李志强 钟声亮 吴云影



N原子与3个H原子结合形成组成为
 NH_3 的氨分子。

思考题

3.3 根据共价键的饱和性，基态C原子只有两个成单电子，与H形成分子时应该以 CH_2 存在才合理，实际上 CH_4 分子才是稳定存在的分子，如何解释？

2. 共价键具有方向性

在形成共价键时, 如果轨道重叠区域越大, 则形成的键就越牢固, 这称为**最大重叠原理**。即共价键具有方向性。



21世纪高等院校教材
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

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.4 判断下列说法是否正确，并说明原因。

- (A) σ 键比 π 键的键能大
- (B) 形成 σ 键比形成 π 键电子云重叠多
- (C) 在相同原子间形成双键比形成单键的键长要短
- (D) 共价键仅存在于共价型化合物中

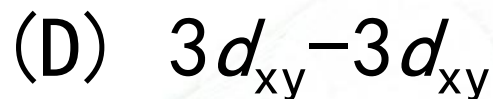
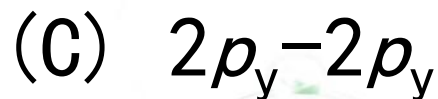
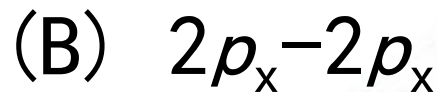
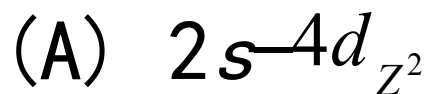
思考题

21世纪高等院校教材

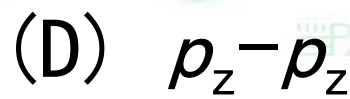
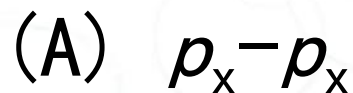
3.5 下列原子轨道中各有一个自旋方向相反的
不成对电子，则沿x轴方向可形成 σ 键的
是（ ）

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



3.6 下列原子轨道的n相同，且各有1个自旋
方向相反的不成对电子，则x轴方向可形成
 π 键的是（ ）



科学出版社

BACK

3.3 价层电子对互斥理论

★ 3.3.1 理论基本要点

★ 3.3.2 分子构型判断

★ 3.3.3 应用举例

3.3.1 理论基本要点

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

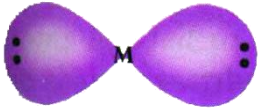
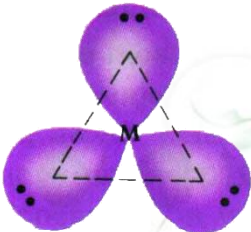
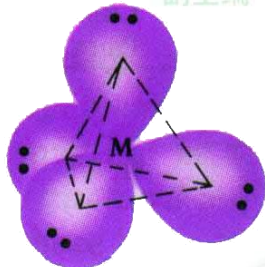
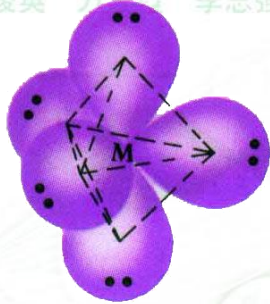

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 基本要点

(1) 一个共价分子的空间几何构型取决于中心原子价电子层中的电子对数。而该电子对数只包括形成 σ 键的电子对数和价层的孤电子对数，不包括 π 电子对。

(2) 价层电子对彼此排斥, 趋向于均匀地分布在分子周围, 使排斥力最小, 分子最稳定. 因此, 知道了中心原子(或离子)的价层电子对数目, 即可由此推出分子(或离子)的空间构型.

2. 价层电子对数目与几何构型的关系

价层电子对数	2	3	4	5	6
价层电子对在空间的分布					
价(层)电子对空间构型	直线型	平面三角型	四面体型	三角双锥型	八面体型

3.3.2 分子构型判断

21世纪高等院校教材

无机化学

对于 AX_n 型分子, 其价电子对总数

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$Z = \frac{\text{A的价电子数} + \text{X提供的价电子数} \pm \text{离子电荷数}(\text{负正})}{2}$$

价电子对数目的计算规则

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

主审 吴云影

吴云影

1. 如果卤素 (VIIA) 元素作中心原子, 价电子总数为7; 如果作配位原子, 则每个卤素原子提供一个电子 (H相同).
2. 如果氧族 (VIA) 元素作中心原子, 价电子总数为6; 如果作配位原子, 则规定不提供电子.

3. 如果氮族(VA)和碳族元素作中心原子, 则价电子总数分别为5和4.

4. 如果 AB_n 为负离子, 则所带电荷数加入中心原子的价电子数中; 反之, AB_n 为正离子, 则减去正电荷数.

价电子对总数 (Z)

$$= \sigma \text{ 键数 } (n) + \text{孤电子对对数 } (m)$$

注意

21世纪高等院校教材

“价电子对空间构型”与“分子空间构型”是两个不同的概念。前者是指由 σ 键电子对和孤电子对共同构成的立体构型，而后者指仅由 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。当孤对电子对数目为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。

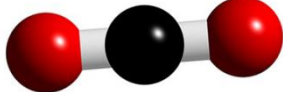
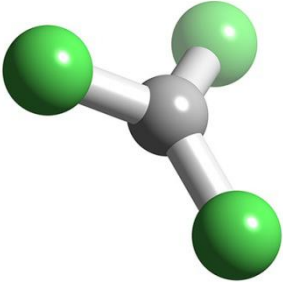
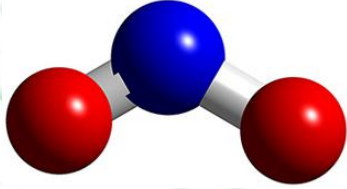
科学出版社

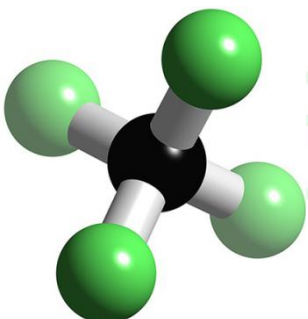
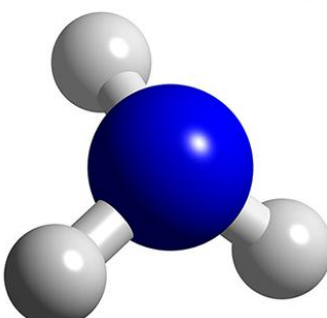
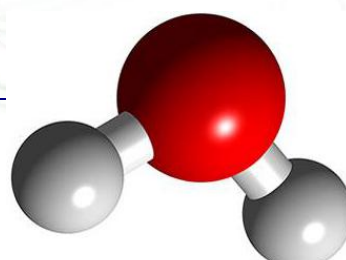
排斥力大小顺序为：

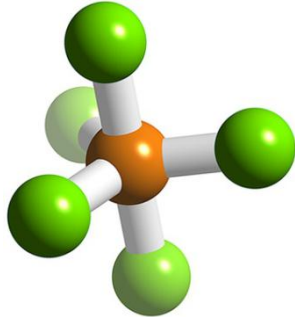
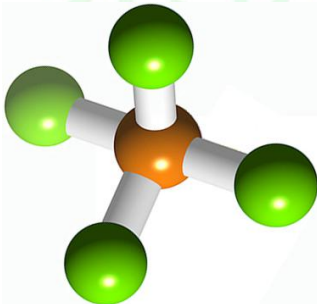
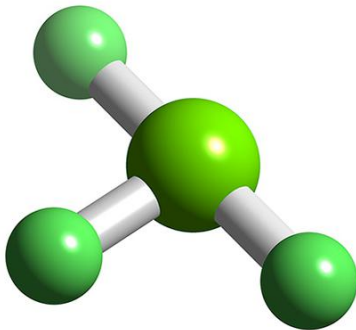
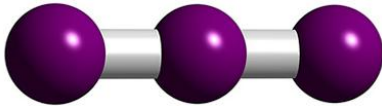
1. 孤对电子与孤对电子 > 孤对电子与成键电子 > 成键电子与成键电子
2. 叁键-叁键 > 叁键-双键 > 双键-双键 > 双键-单键 > 单键-单键
3. 电子对之间的夹角越小，排斥力也就越大。
 $90^\circ > 120^\circ > 180^\circ$

当分子中有两对或以上的孤对电子时，必须选择分子内斥力最小的空间结构。

中心原子为A的 AB_n 分子的最稳定空间构型

A的电子对数	成键电子对数	孤电子对数	价电子对几何构型	分子(离子)空间构型	实例
2	2	0	直线型		$HgCl_2$, CO_2
3	3	0	平面三角型		BF_3 , BCl_3 (平面正三角型)
	2	1	平面三角型		$SnBr_2$ $PbCl_2$ (V型或角型)

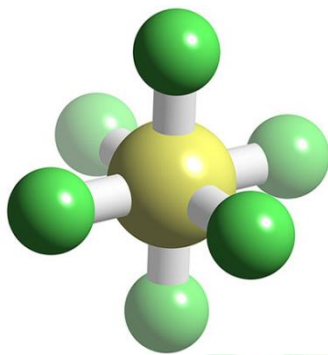
	4	0	正四面体	 <p>CH₄ CCl₄ (正四面体)</p>
4	3	1	四面体	 <p>NH₃ (三角锥)</p>
	2	2	四面体	 <p>H₂O (V型或角型)</p>

5	5	0	三角双锥		PCl_5 (三角双锥)
	4	1	三角双锥		SF_4 (变形四面体)
	3	2	三角双锥		ClF_3 (变形T型)
	2	3	三角双锥		I_3^- (直线型)

6

0

正八面体

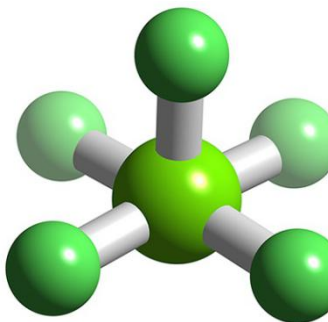


21世纪高等院校
无机化学
SF₆
(正八面体)

5

1

八面体



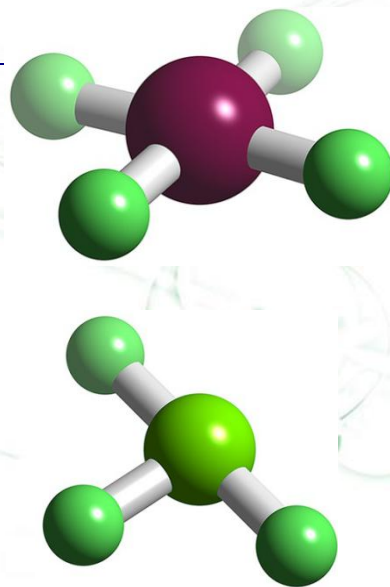
伟光
俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
IF₅
(四方锥)

6

4

2

八面体



ICl₄⁻ XeF₄
(平面正方形)

3.3.3 应用举例

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

判断分子构型的方法

1. 首先计算出价电子对总数 Z 和孤电子对数 m 值。
2. 由 Z 值大小推出分子的价电子对空间构型。

价电子对数 Z	2	3	4	5	6
价(层)电子对空间构型	直线型	平面三角形	四面体型	三角双锥	八面体型

3. 如果 $m=0$, 则价电子对空间构型即为分子空间构型; 如果 $m \neq 0$, 则扣除了孤电子对占据的位置后的立体图形即为分子空间构型.

例题

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

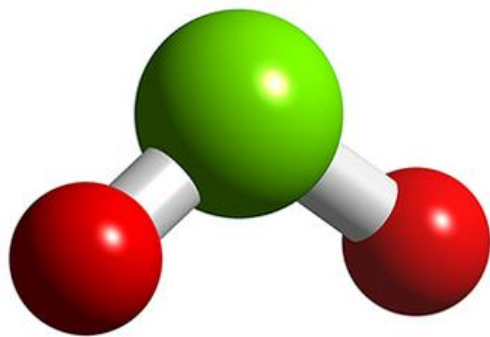
3.7 用价电子对互斥理论解释 ICl_2^+ 的空间构型.

3.8 请说明 ClF_3 分子的最稳定构型是变形T型而非平面三角形?

科学出版社



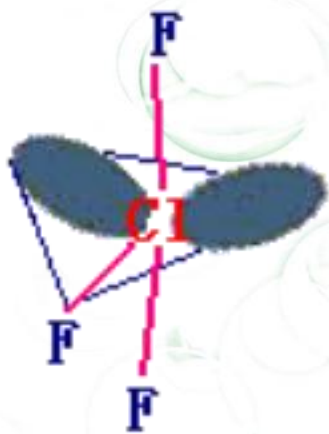
解: 根据价层电子对互斥理论: $Z = (7 + 2 \times 1 - 1) \div 2 = 4$, σ 键数为2, 则孤对电子数为 $4 - 2 = 2$. 因有4对价电子, 价电子对空间构型为四面体, 其中有两对孤对电子, 则空间结构为角型或V型



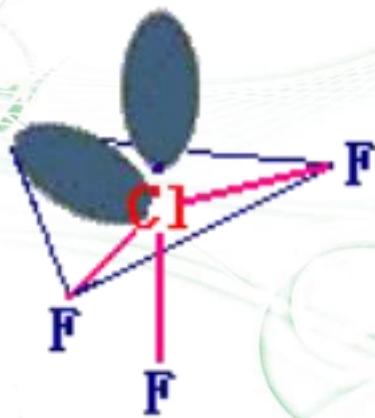
解: 根据价层电子对互斥理论

21世纪高等院校教材

: $Z = (7 + 3 \times 1) \div 2 = 5$, σ 键数为3, 则孤对电子数为 $5 - 3 = 2$. 因有5对价电子, 价电子对空间构型为三角双锥, 其中有两对孤对电子. 它有三种可能的结构:



(1)



(2)



(3)

排斥作用	(1)	(2)	(3)
90°孤-孤排斥	0	1	0
90°孤-成排斥	4	2	6
90°成-成排斥	2	2	0
120°孤-孤排斥	1	0	0
120°孤-成排斥	2	2	0
120°成-成排斥	0	1	3
180°孤-孤排斥	0	0	1
180°孤-成排斥	0	1	0
180°成-成排斥	1	0	0

21世纪高等

无机化学

主 编 章伟光

副主编 俊英 万霞 李 钟声亮 吴云影

科学出版社

综合上表数据, 角度越小, 排斥作用越大, 而(2)结构中 90° 孤-孤排斥作用大, 所以最不稳定. (1)与(3)相比, 虽然(3)的两对孤对电子处于 180° , 斥力小, 但 90° 孤-成排斥作用(3)大于(1), 其他的斥力均可忽略, 所以(1)的构型为 ClF_3 分子的最稳定构型, 即变形T型.



练习题

21世纪高等院校教材

3.9 按要求填充下表

分子	中心原子	配位原子	价电子对总数	孤对电子对数	σ 键数	价电子对空间构型	分子空间构型
H_2O							
PCl_3							
XeF_2							
POCl_3							
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$							
I_3^-							

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

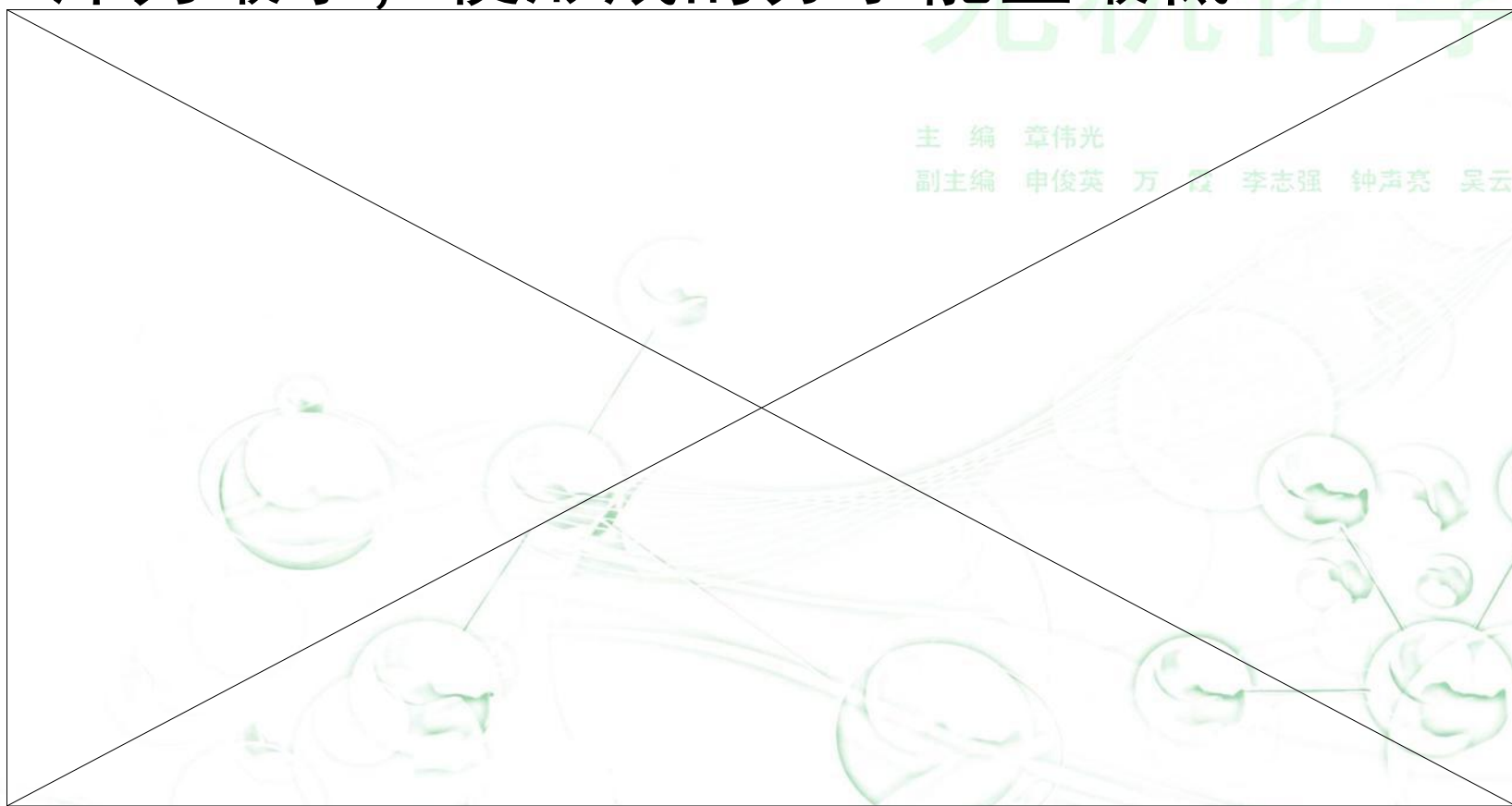
1. 杂化和杂化轨道的概念

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

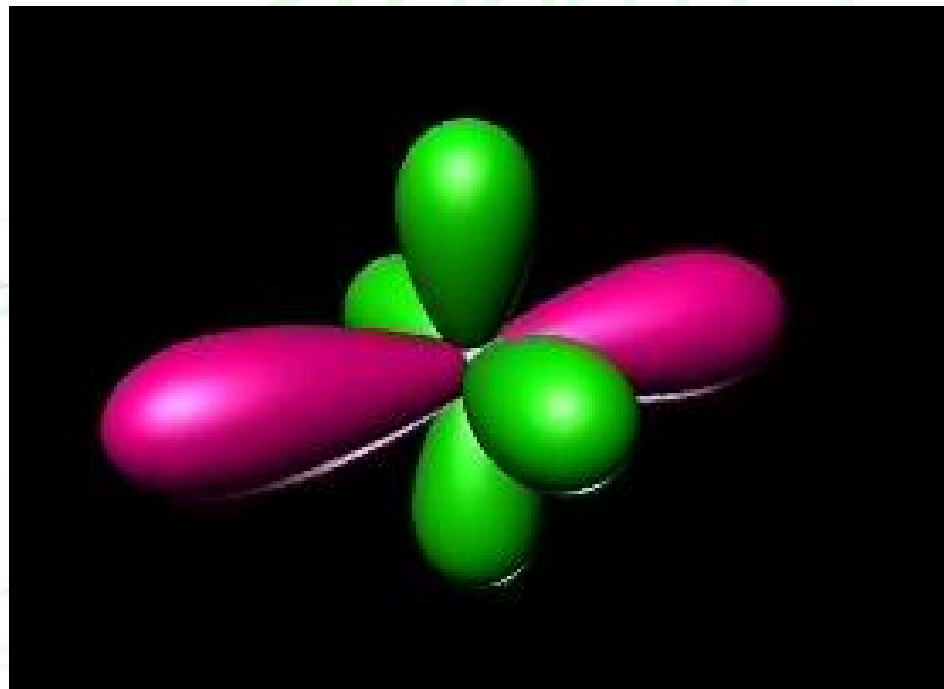
3.4.2 杂化轨道的类型

21世纪高等院校教材

无机化学

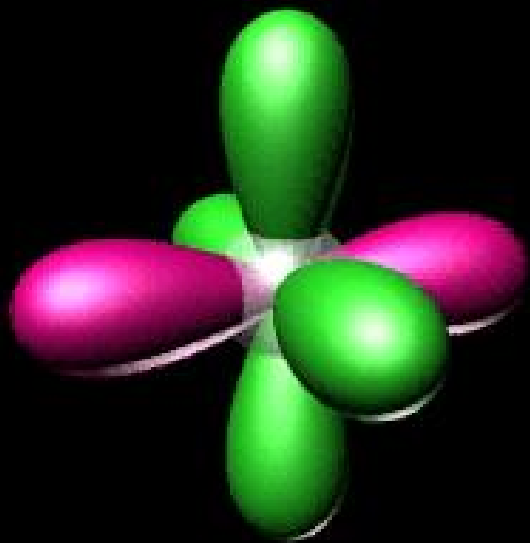
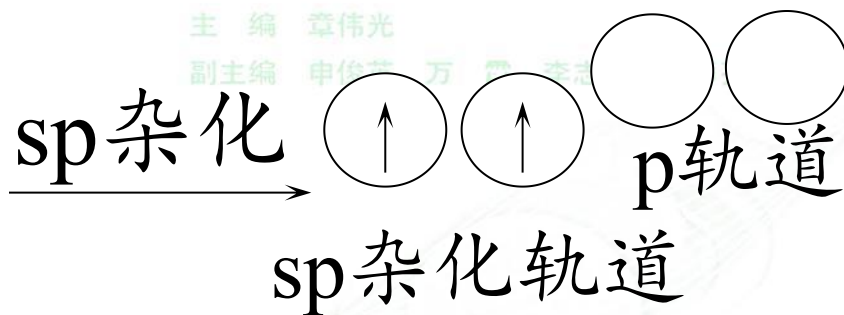
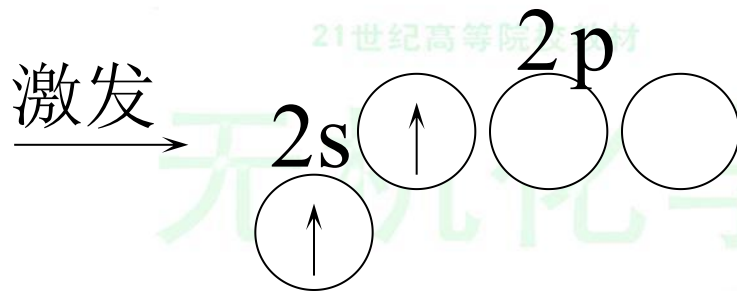
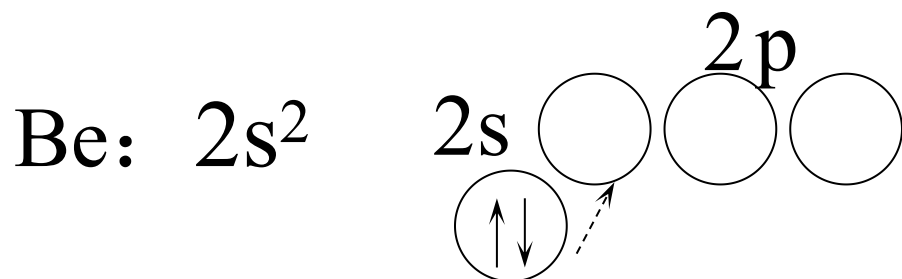
1. sp杂化

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

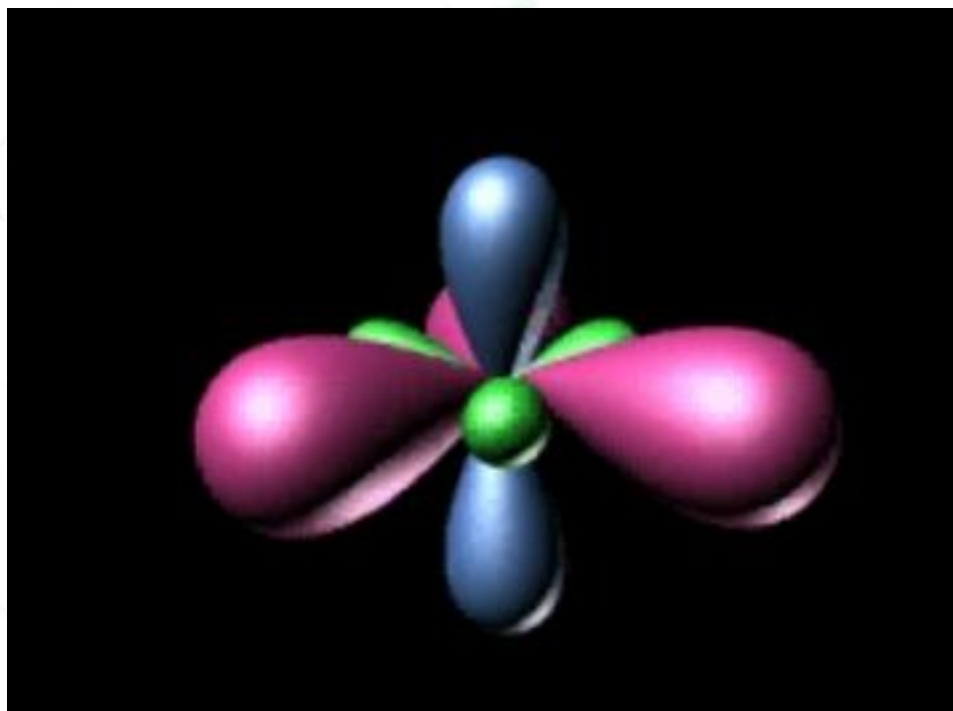
BeCl₂形成时的sp杂化

科学出版社

2. sp^2 杂化

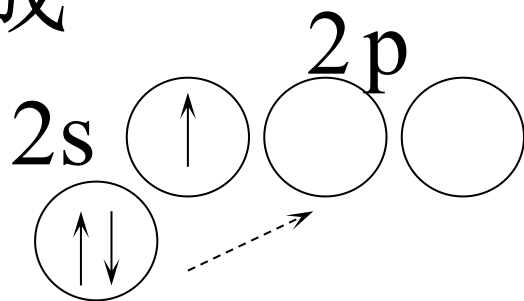
由一条 ns 轨道和两条 np 轨道组合而成的轨道称为 sp^2 杂化轨道。形成的三条杂化轨道之间夹角为 120° ，呈平面三角形。

三个 sp^2 杂化轨道的空间位置

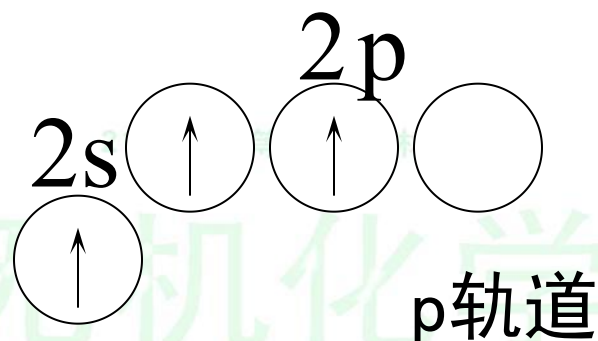


BF₃的形成

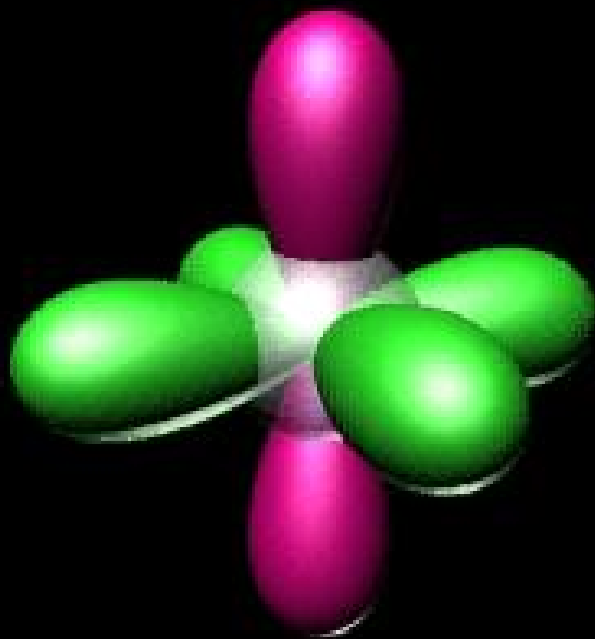
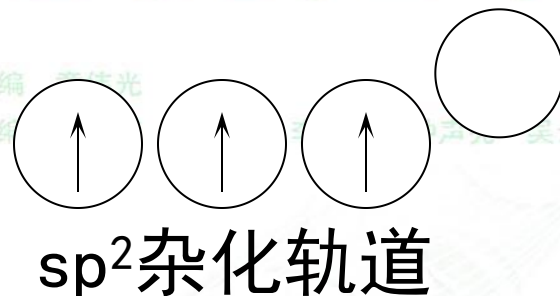
B: 2s²2p¹



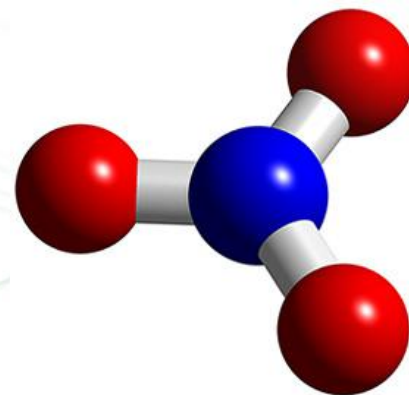
激发



sp²杂化



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

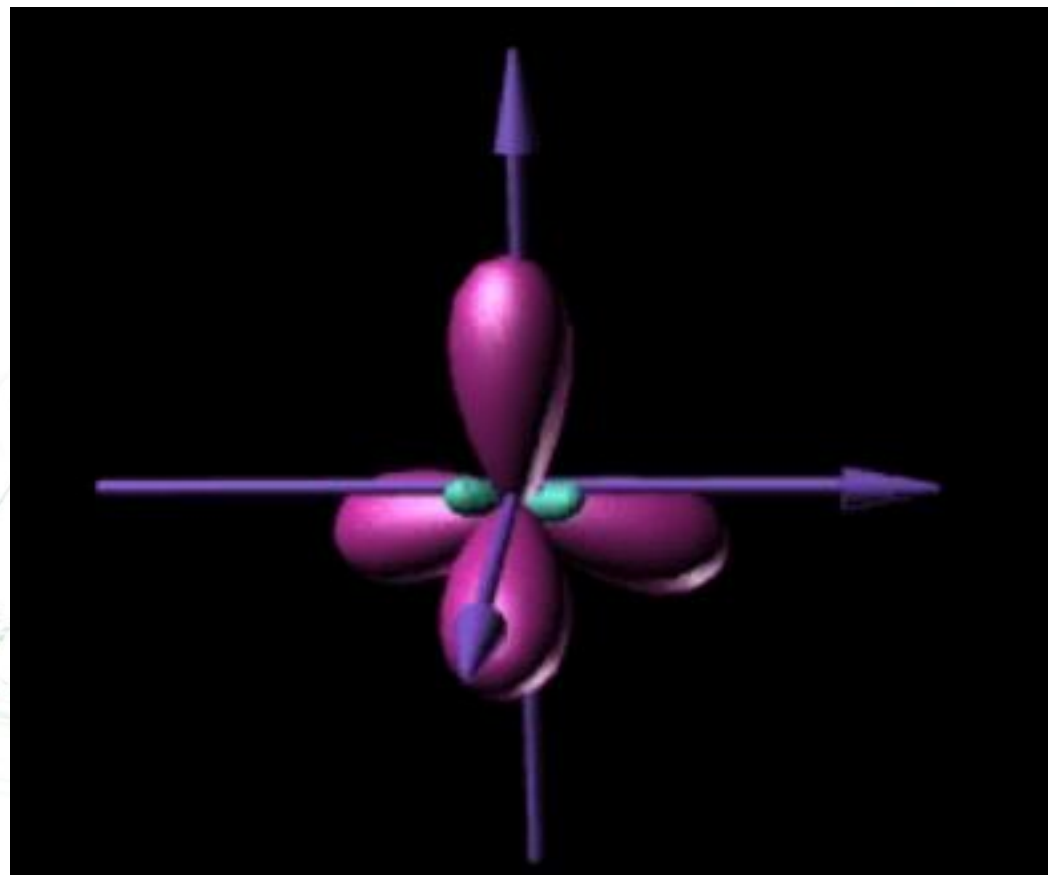
BF₃形成时的sp²杂化

科学出版社

3. sp^3 杂化

21世纪高等院校教材

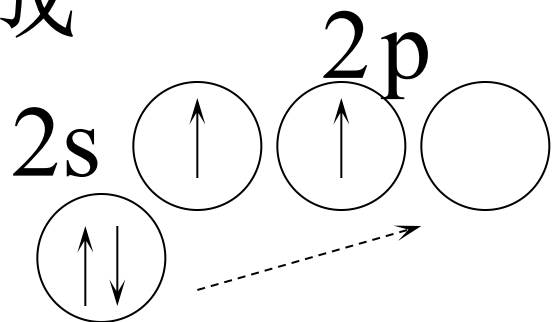
由一条 ns 轨道和三条 np 轨道组合而成的新轨道称为 sp^3 杂化轨道。形成的四条新轨道在空间构成一个正四面体，轨道之间的夹角为 $109^{\circ}28'$



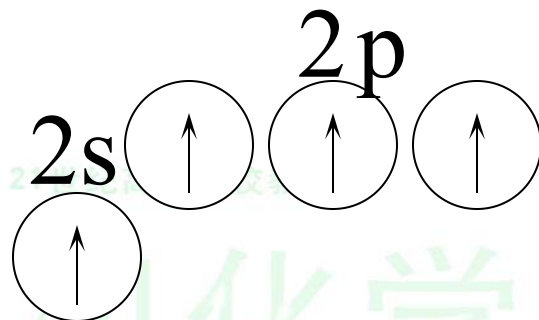
四个 sp^3 杂化轨道的空间位置

CH₄的形成

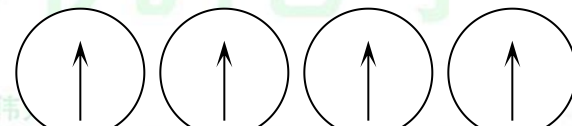
C: 2s²2p²



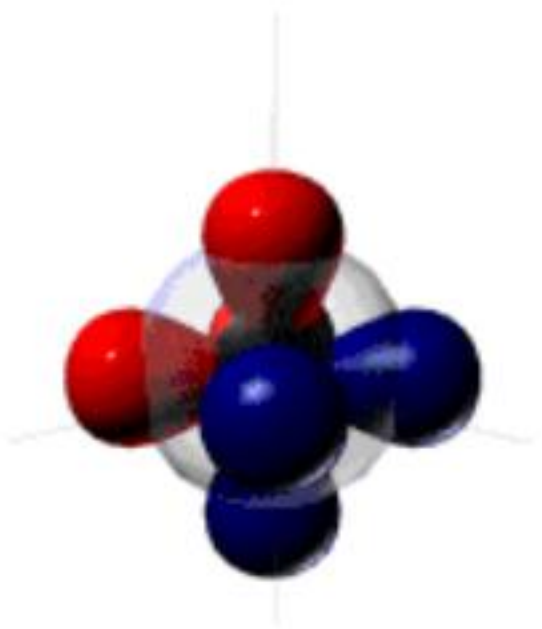
激发



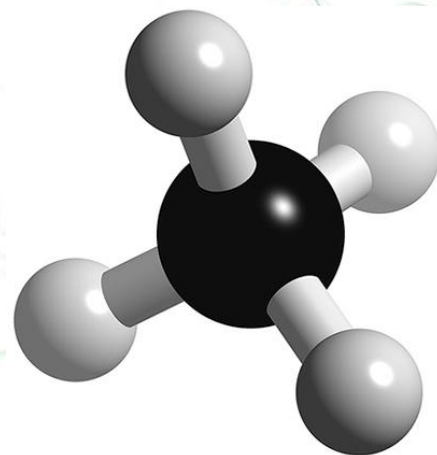
sp³杂化



sp³杂化轨道

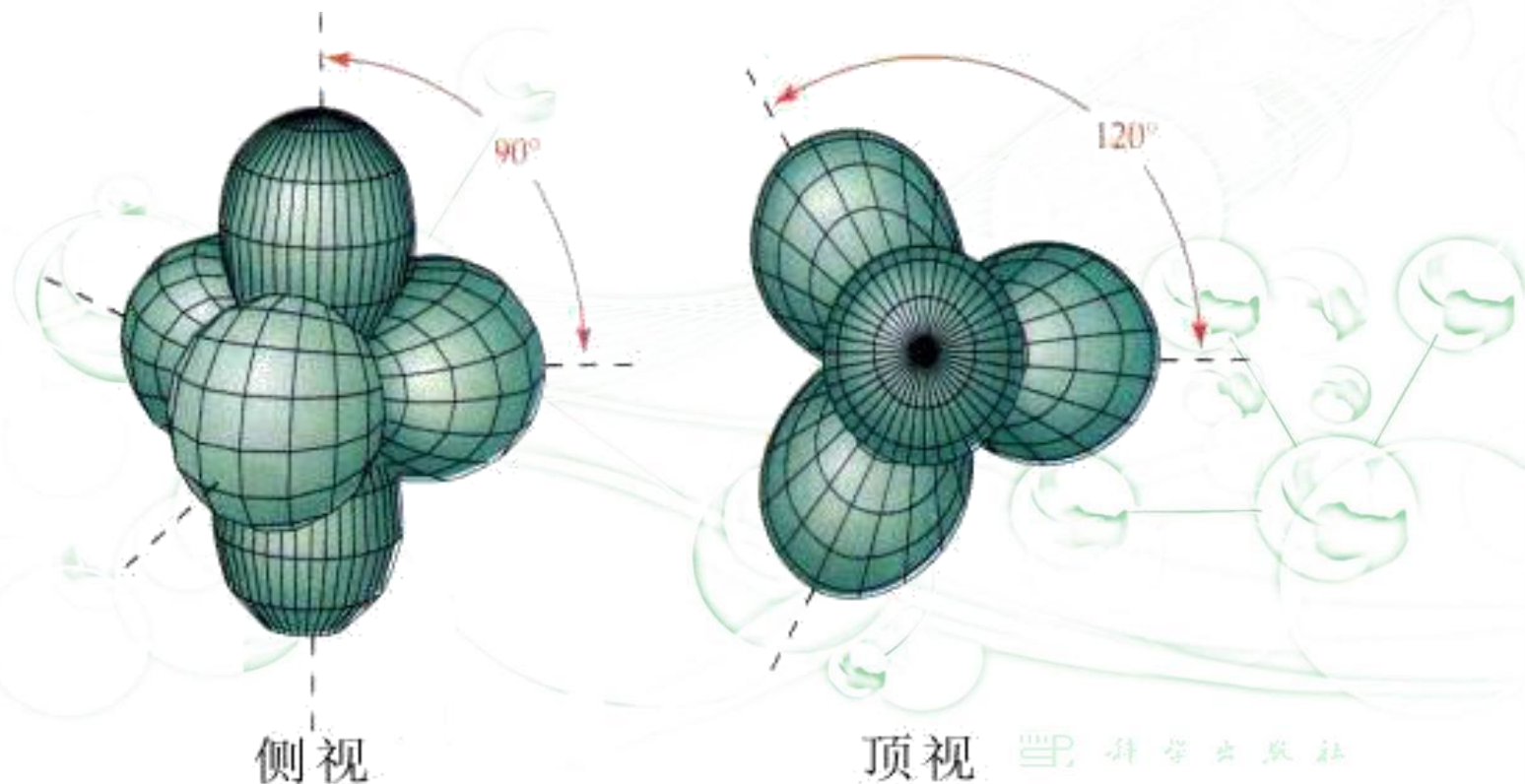


CH₄的空间构型为
正四面体



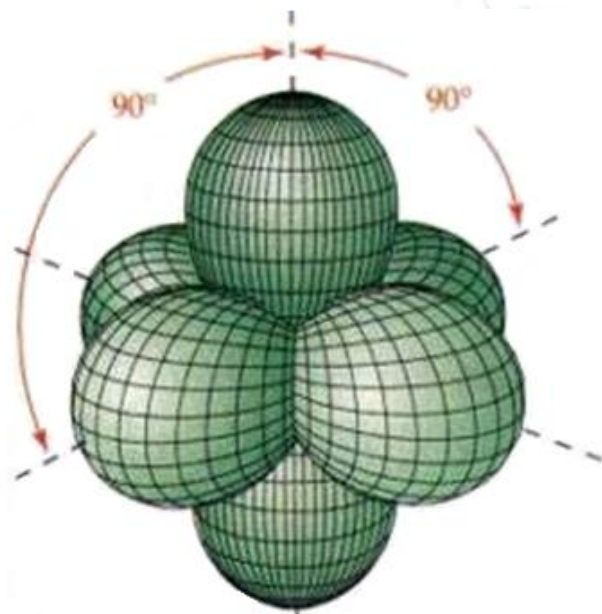
4. sp^3d (或 dsp^3) 杂化

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。

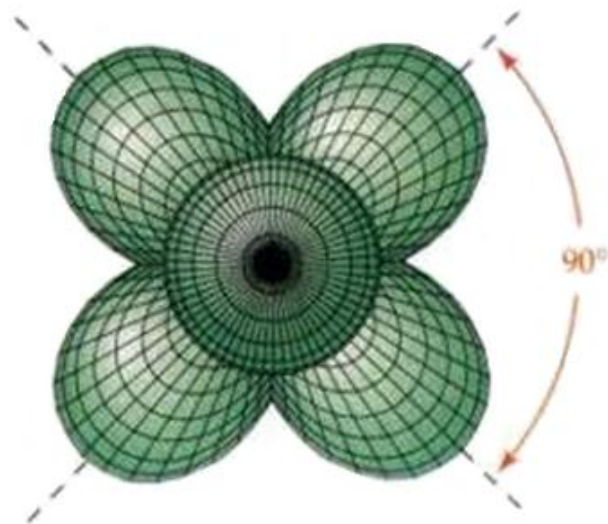


5. sp^3d^2 (或 d^2sp^3) 杂化

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。



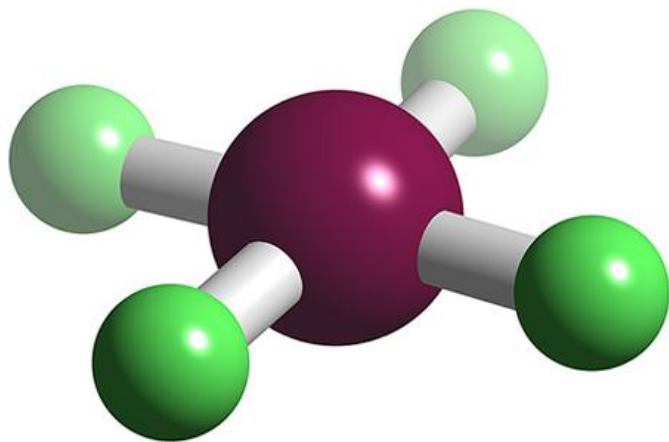
侧视



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

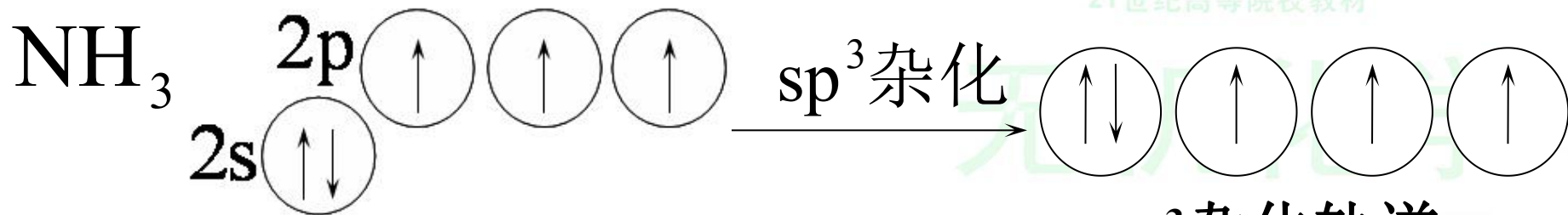
杂化轨道中所含的s、p、d等成分不相同的杂化称为不等性杂化。

主编 李俊 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。

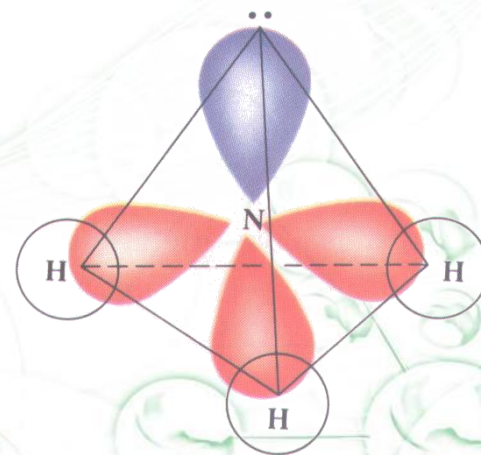
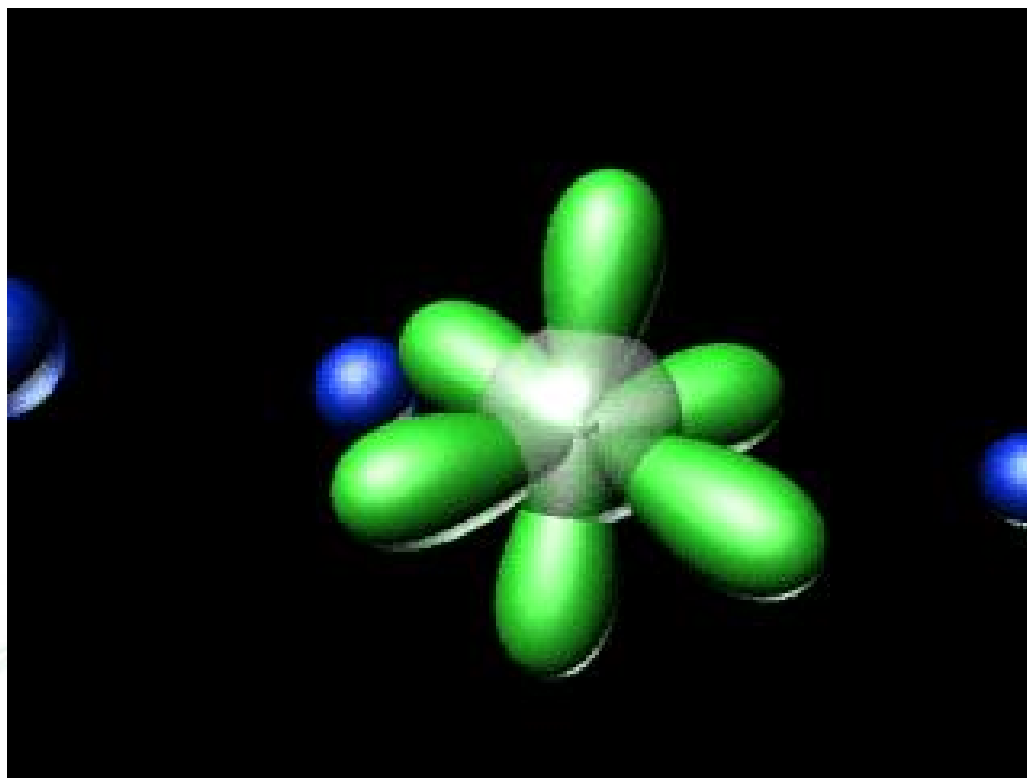
科学出版社

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

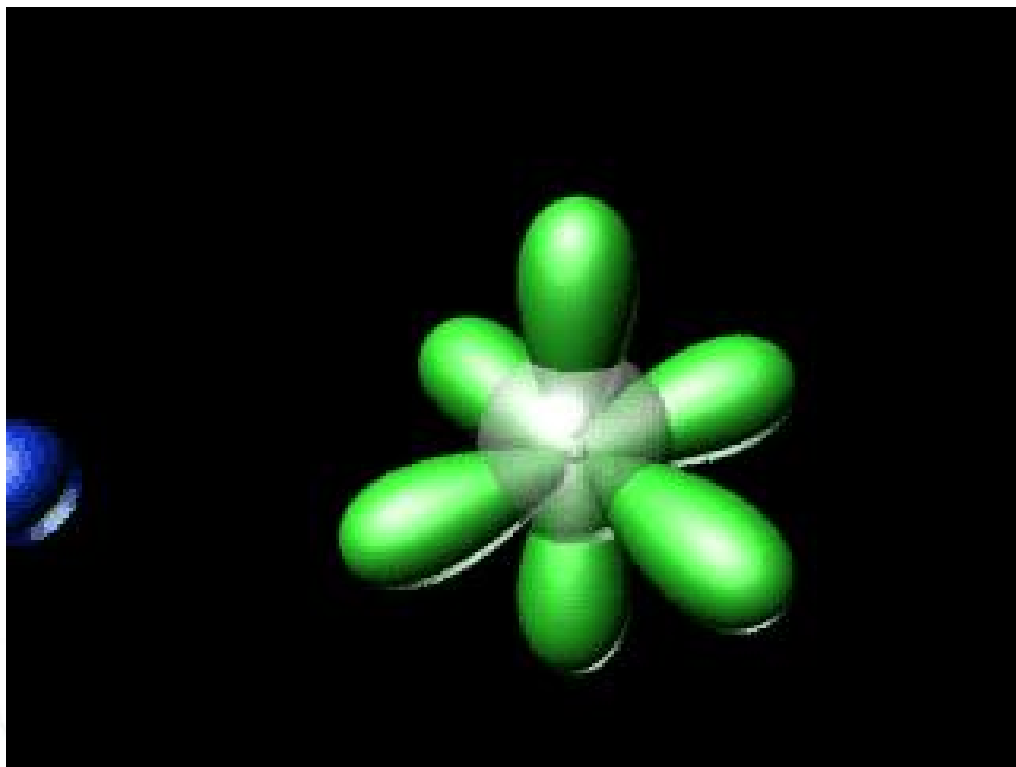
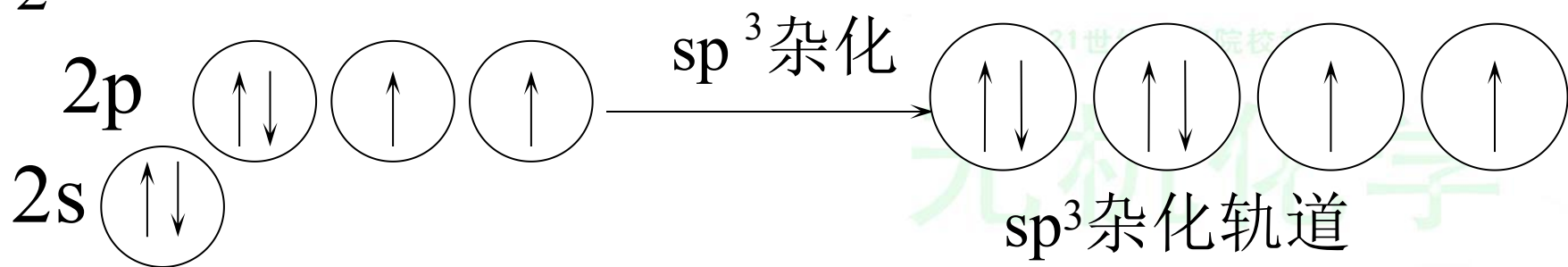
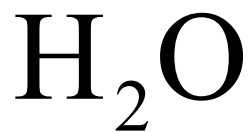
无机化学

主 编 章伟光

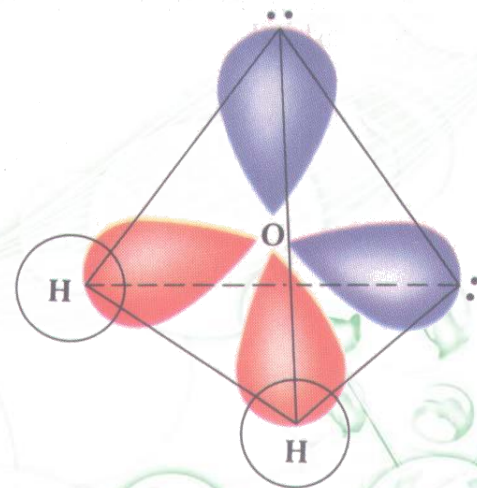
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

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

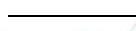
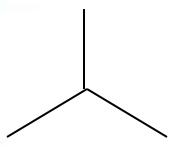
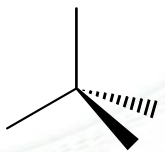


科学出版社

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。

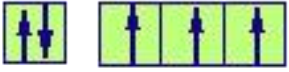
例题

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					

科学出版社

BACK

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。

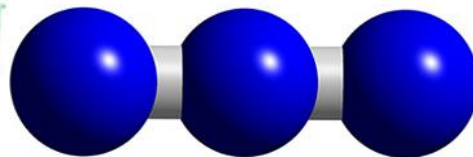
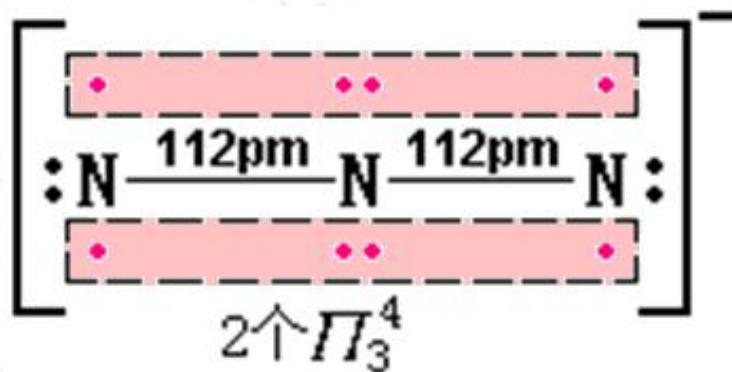
解：N₃⁻离子中的一个N为中心原子，其他两个为配位原子。中心N原子采取sp杂化，形成两条sp杂化轨道，与两个配位N原子的其中一条2p轨道“头碰头”形成2个σ键，则N₃⁻离子为直线型。

中心N原子共有6个价电子(把N₃⁻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					

3.5 分子轨道理论

- ★ 3.5.1 理论基本要点
- ★ 3.5.2 原子轨道线性组合原则
- ★ 3.5.3 分子轨道的类型
- ★ 3.5.4 同核双原子分子的分子轨道

3.5.1 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. 分子轨道的含义

在分子中的电子不从属于某个特定的原子,而是在整个分子内运动,且在分子中各电子处于不同的空间运动状态,而这些电子的空间运动状态叫做**分子轨道**.用 $\Psi_{M.O}$ 表示,而 $\Psi_{M.O}^2$ 表示分子中的电子在空间各处出现的几率密度或电子云.

2. 分子轨道的形成

分子轨道由原子轨道线性组合而成，且分子轨道的数目等于组成分子的各原子的原子轨道之和。设A, B原子的原子轨道为 Ψ_A 和 Ψ_B ，它们线性组合为：

$$\Psi_{(\text{M.O})\text{I}} = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

$$\Psi_{(\text{M.O})\text{II}} = C'_1\Psi_1 - C'_2\Psi_2$$

3.5.2 原子轨道线性组合的原则

交教材

由原子轨道组成分子轨道必需满足三条原则才能形成有效分子轨道。

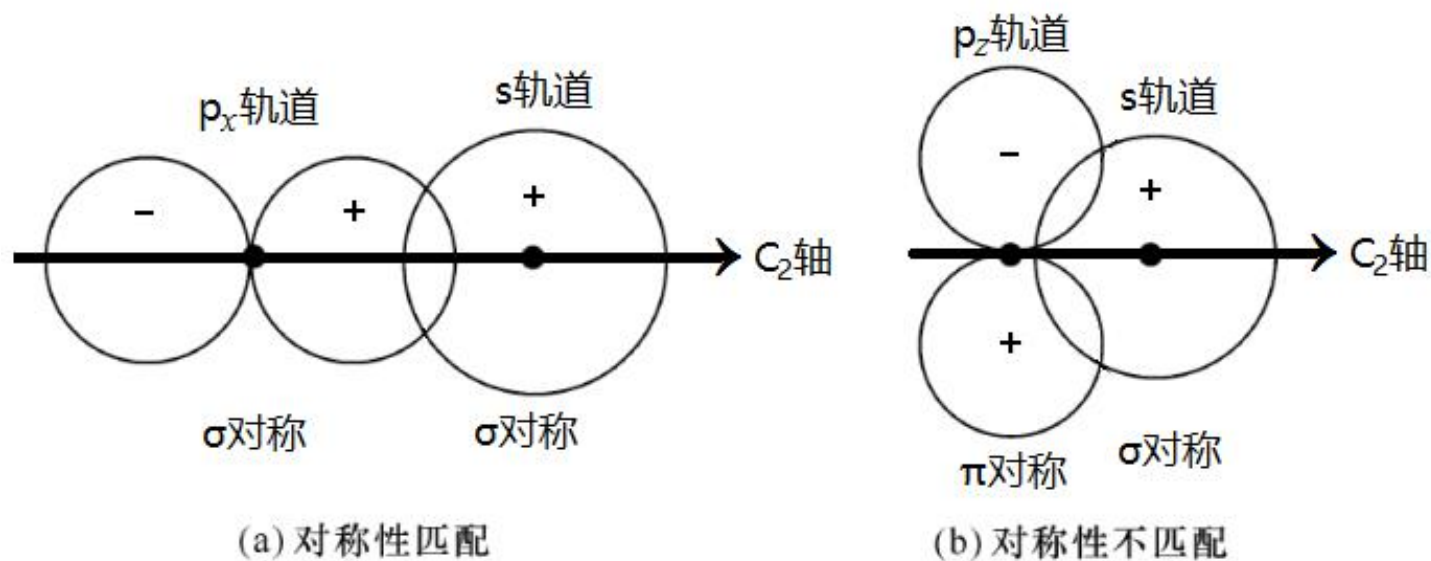
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 对称性匹配原则

只有对称性匹配的原子轨道才能组合成分子轨道，这就是对称性匹配原则。原子轨道有s、p、d等各种类型，从它们角度分布函数的几何图形可以看出，它们对于某些点、线、面等有着不同的空间对称性。

科学出版社



以 x 轴为键轴， $s-s$ 、 $s-p_x$ 、 p_x-p_x 组成的分子轨道绕键轴旋转，各轨道的形状和符号都不变，这种分子轨道称为 σ 分子轨道， p_y-p_y 和 p_z-p_z 组成的分子轨道绕键轴旋转，轨道符号发生改变，称为 π 分子轨道。

2. 能量近似原则

只有能量相近的原子轨道(能量越相近越好)才能组合成有效的分子轨道。如两个氧原子的1s轨道能量相近,它们可以组合为有效的分子轨道,而一个氧原子的1s不能与另一氧原子的2s轨道组成分子轨道。

如果2s和2p原子轨道能量差较小(小于15eV),则二者也可组合。



2s和2p轨道的组合图

2s和2p组合后形成的 σ_{2p} 和 σ_{2p}^* 能量明显升高,以至于 σ_{2p} 的能量比 π_{2p} 能量还高.

3. 最大重叠原理

在满足对称性匹配和能量相近原则下,原子轨道重叠的程度越大,形成的分子轨道能量越低,分子就越稳定。

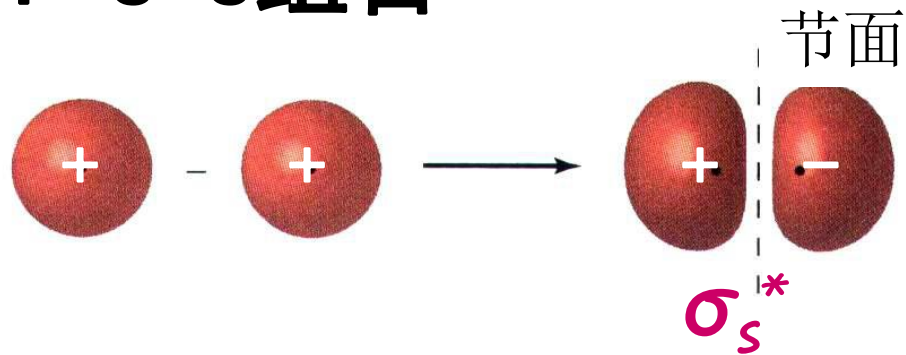
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.5.3 分子轨道的类型

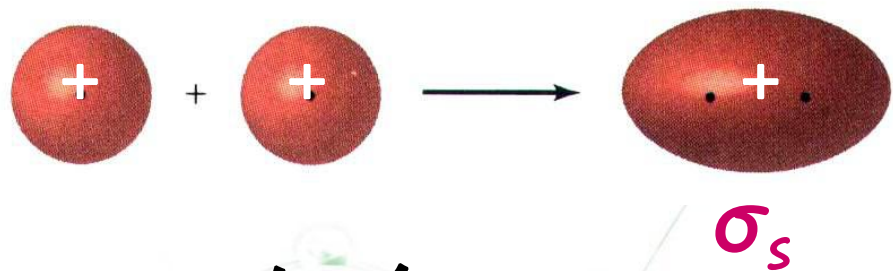
不同的原子轨道以及组合形式不同,形成的分子轨道的形状也不同. 常见有 σ , π , δ 等类型.

1. s-s组合



反键轨道

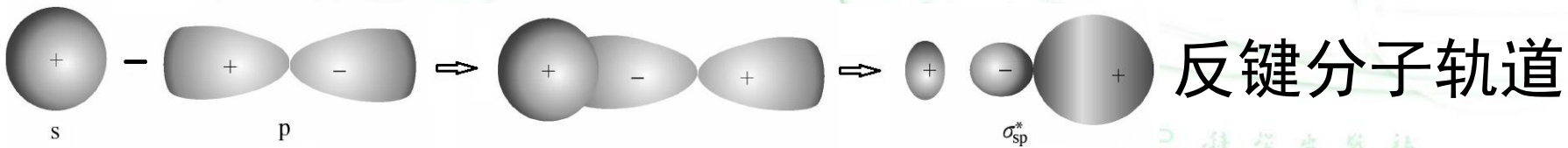
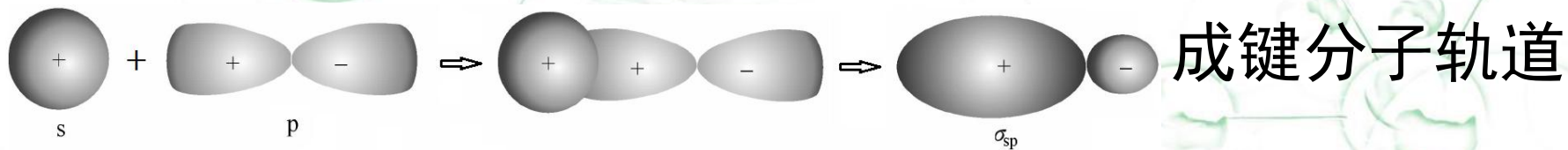
分子轨道能量
高于原子轨道



成键轨道

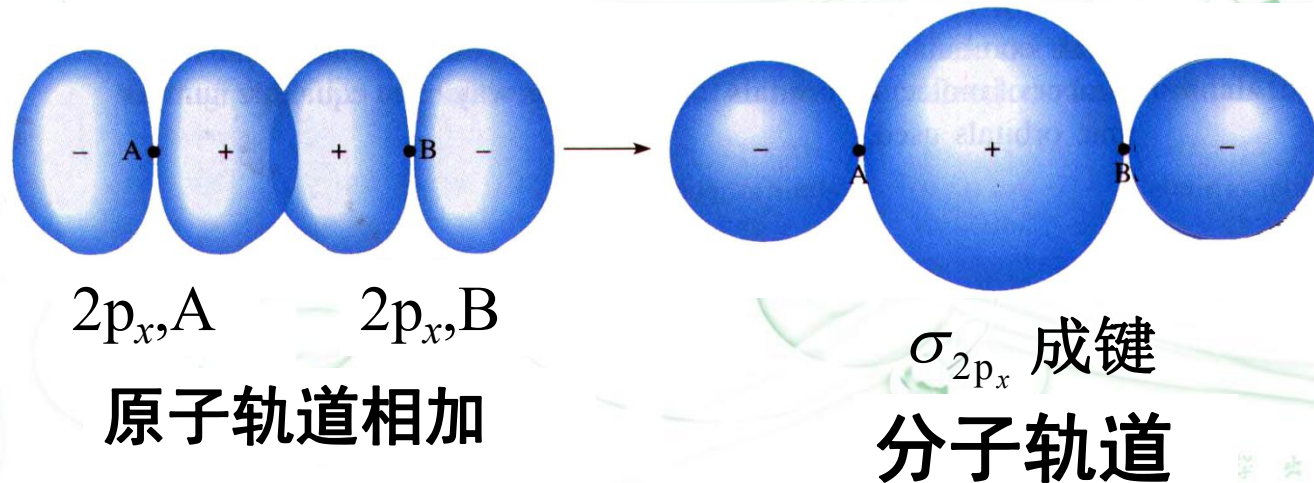
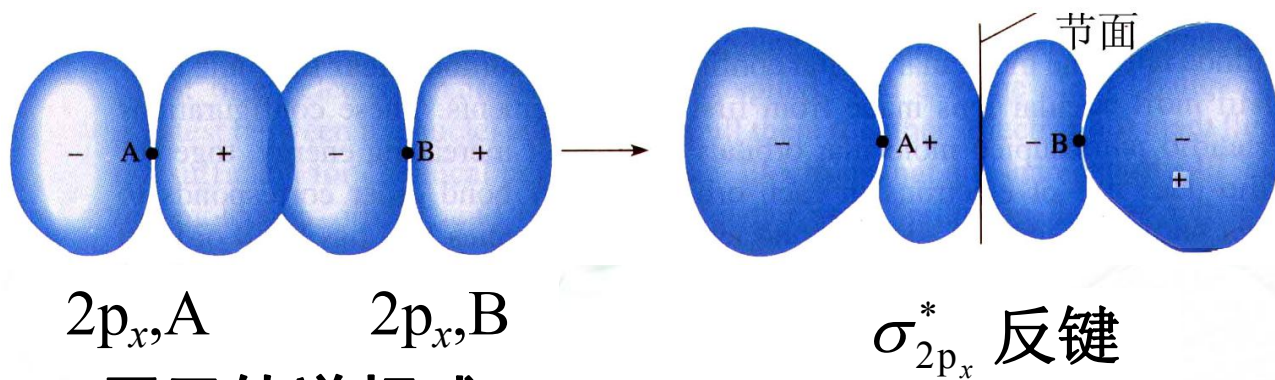
分子轨道能量
低于原子轨道

2. s-p组合



3. p-p组合

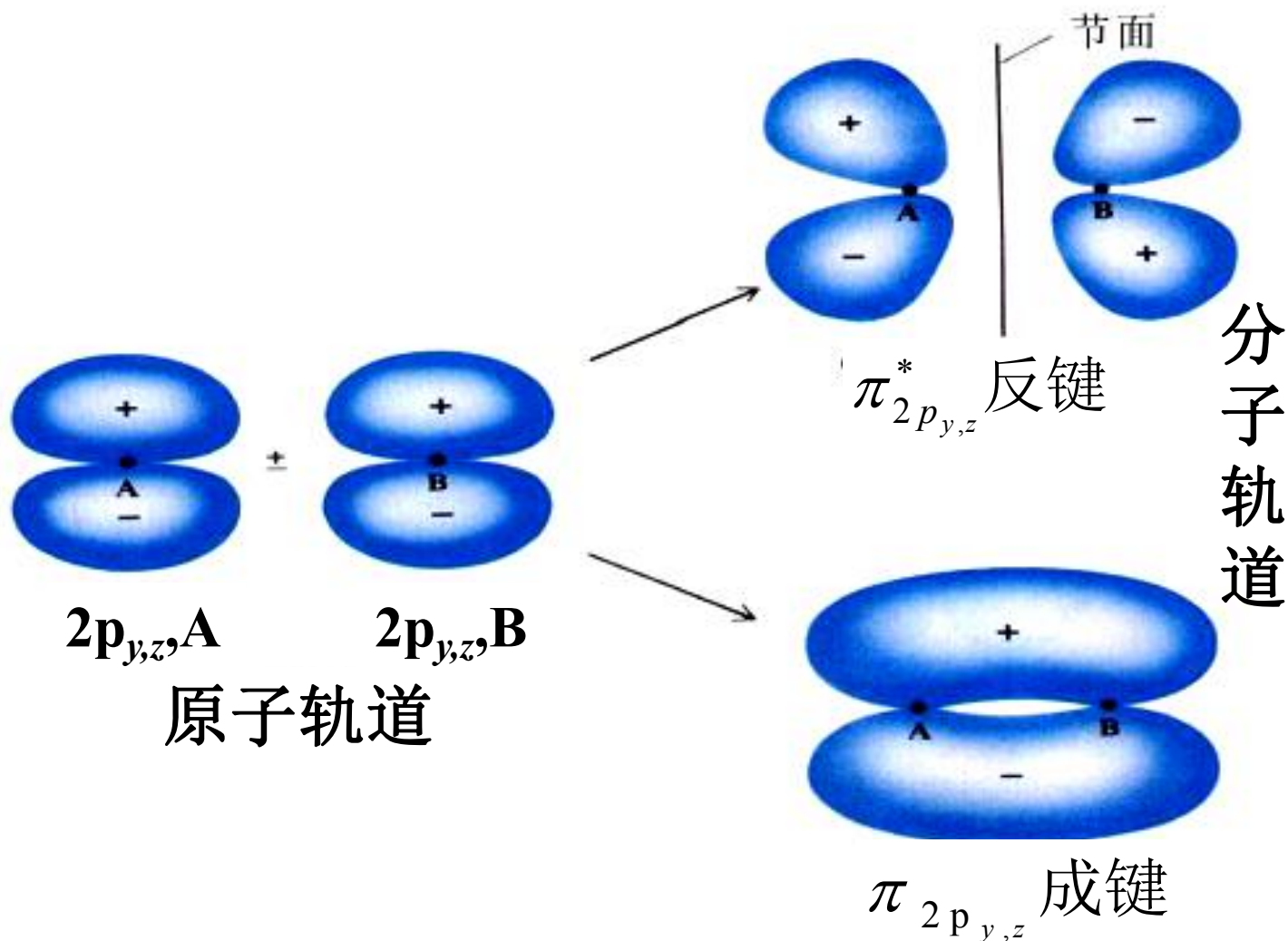
①两条p原子轨道以“头碰头”的方式线性组合后得到成键 σ_p 和反键 σ_p^* 两条分子轨道.



钟声亮 吴云影

科学出版社

②如果两条p轨道以“肩并肩”的方式线性组合, 则得到成键 π_p 和反键 π_p^* 两条分子轨道.



结论

21世纪高等院校教材

两个原子各有3条p轨道, 故可以形成6条分子轨道, 即 σ_{p_x} , $\sigma_{p_x}^*$, π_{p_y} , $\pi_{p_y}^*$, π_{p_z} , $\pi_{p_z}^*$, 其中3条是成键轨道, 3条是反键轨道。

形成的分子轨道中能量高于原来原子轨道的称为**反键(分子)轨道**; 能量低于原子轨道的称为**成键(分子)轨道**; 形成的分子轨道与原来的原子轨道能量相等(或相近)的称为**非键轨道**。

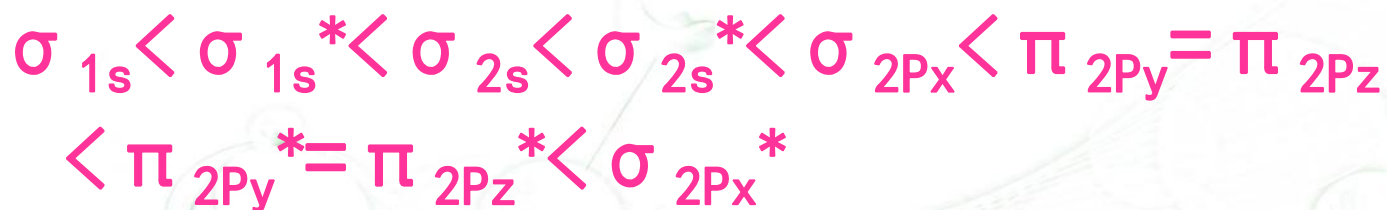
科学出版社

BACK

3.5.4 同核双原子分子的分子轨道

1. 第二周期同核双原子分子的能级图

对 O_2, F_2 分子:



对其它分子(如 N_2, C_2 等):



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

造成 σ_{2p_x} 与 π_{2p_y}, π_{2p_z} 能量交错是由于 N_2 分子 (以及 C_2 、 B_2 等分子) 中原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量差小于 $15eV$, 发生了 $2s$ 与 $2p$ 的组合.

2. 电子在分子轨道中的排布规则

电子在填充分子轨道时仍然遵从电子在原子轨道中填充的三个原则, 即

能量最低原理

泡利不相容原理

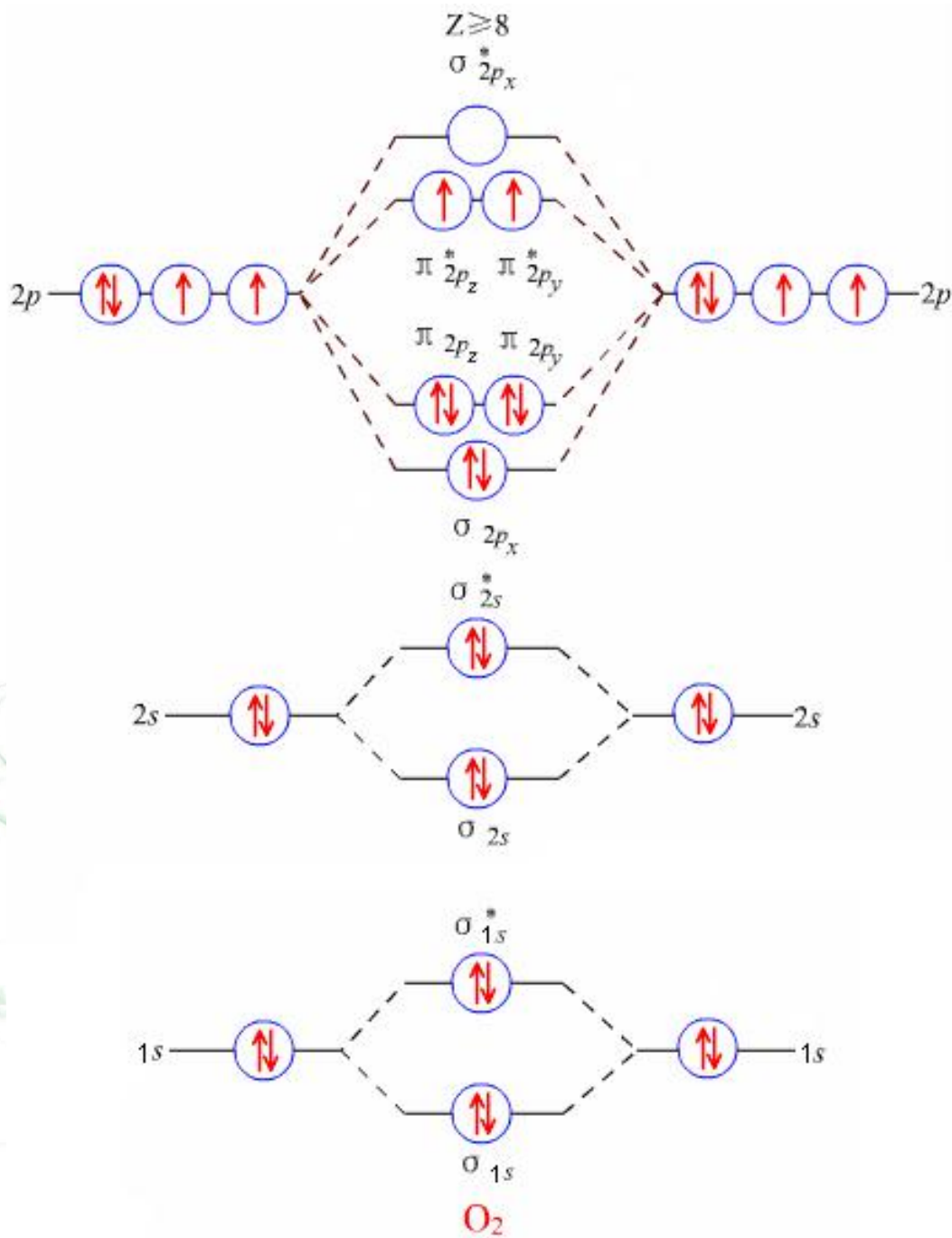
洪德规则

3. 键级 (B. O)

$$\text{键级 (B.O)} = \frac{1}{2} (\text{成键电子数} - \text{反键电子数})$$

键级的大小表示成键的强弱。键级越大，键长越短，键就越强，分子或离子就越稳定。

O₂ 分子轨道能级排布图



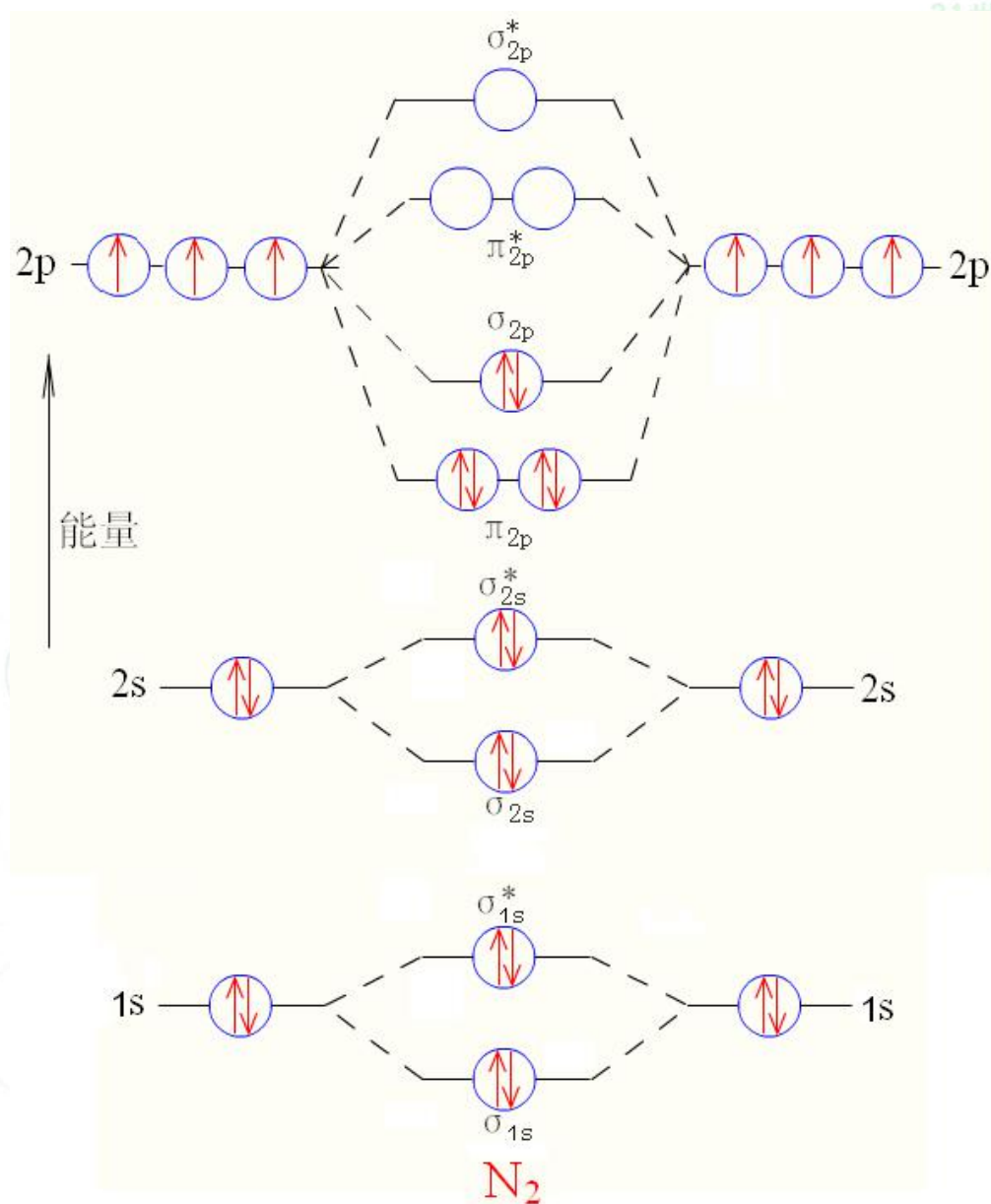
院校教材

化学

李志强 钟声亮 吴云影

化学出版社

第二周期同核双原子分子 M_2 ($M=Li, Be, B, C, N, O, F$)

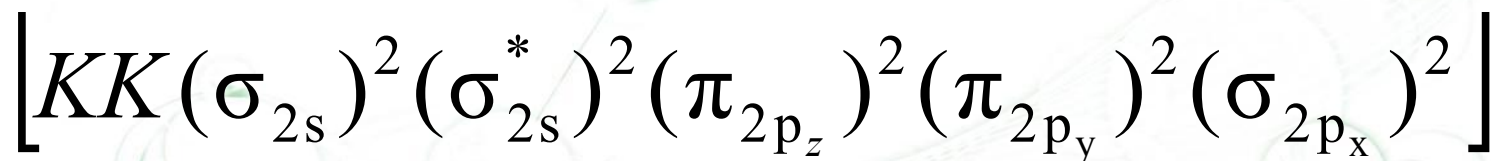
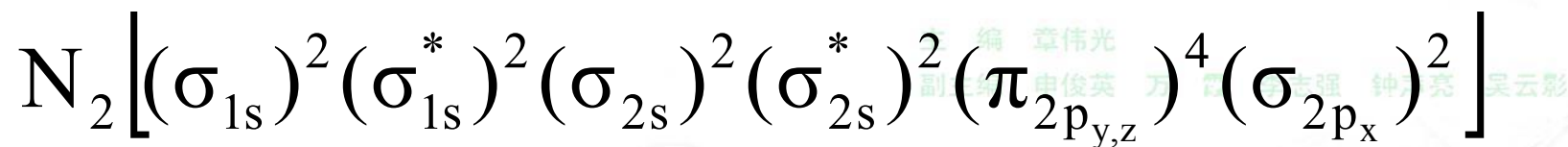


...纪高等院校教材

无机化学

万霞 李志强 钟声亮 吴云影

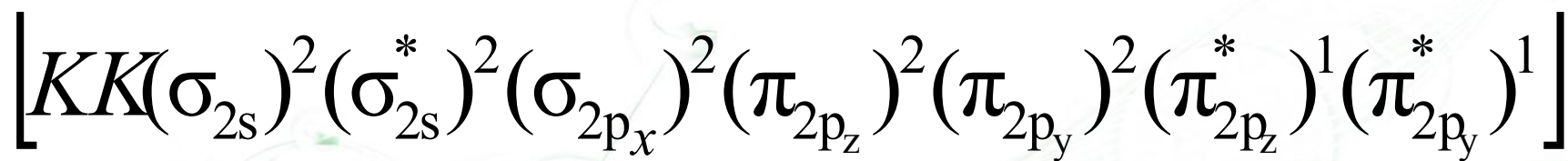
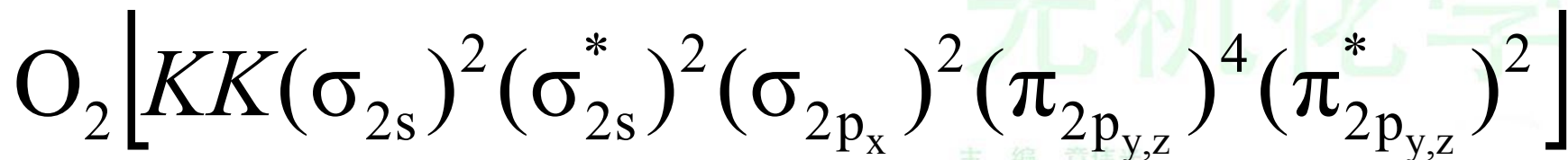
科学出版社

N₂分子轨道电子排布式

无成单电子存在，具有抗(反)磁性。

$$\text{B.O} = (10 - 4) / 2 = 3$$

O₂分子轨道电子排布式



有成单电子存在，具有顺磁性。

$$\text{B.O} = (8 - 4) / 2 = 2$$

例题

3.14 为何 H_2^+ , He_2^+ 可稳定存在, 反而 He_2 不存在?

解：因 H_2^+ 的分子轨道排布式为： $(\sigma_{1s})^1$ ，键级=0.5，可稳定存在。

同理 He_2^+ 的分子轨道排布式为：

$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$ ，键级=0.5，可稳定存在。

而 He_2 的分子轨道排布式为： $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$ ，键级=0，则不可能稳定存在。

例题

21世纪高等院校教材

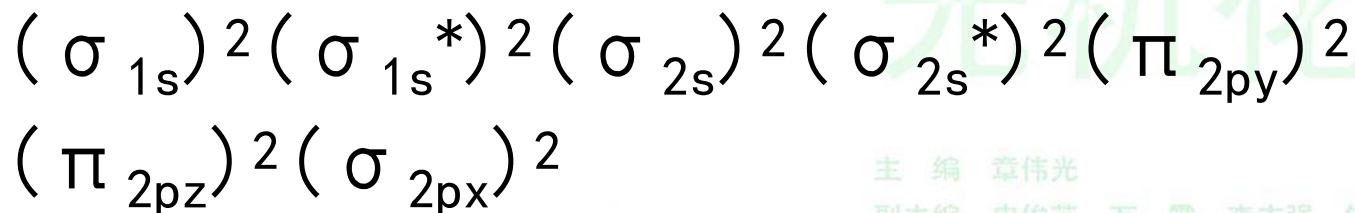
无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.15 对 N_2 、 O_2 分子回答下列问题：

- (1) 写出它们的分子轨道式；
- (2) 计算键级，说明其成键情况和磁性；
- (3) N_2^+ 、 O_2^+ 分别与 N_2 、 O_2 相比，谁更稳定？

解：N₂的分子轨道排布式为



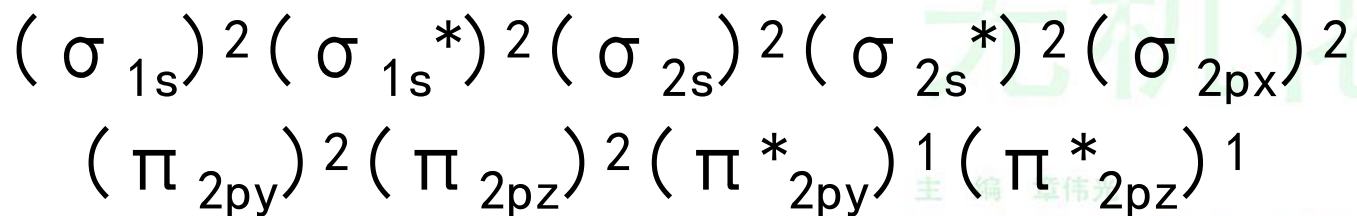
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\therefore \text{键级} = (10 - 4) / 2 = 3.0$$

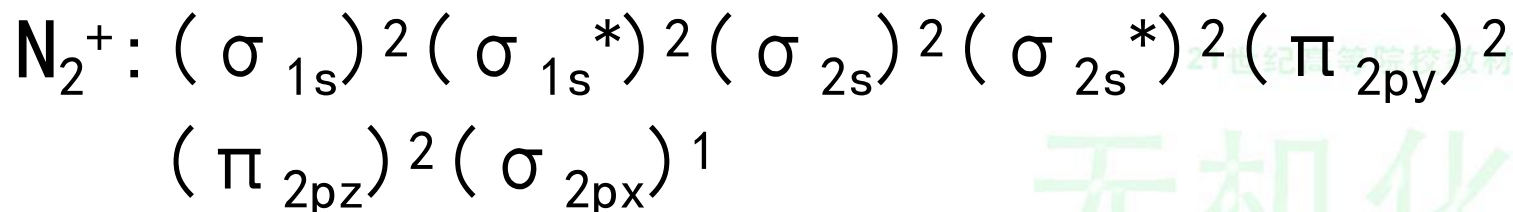
说明N₂分子中形成了三个键，一个σ键和两个π键（该结果与价键理论的结论相同）。因分子轨道中无成单电子存在，则为抗磁性物质。

O₂的分子轨道排布式为



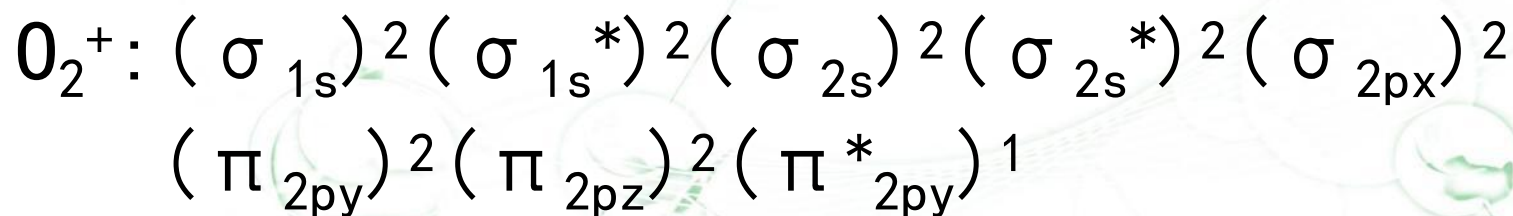
$$\therefore \text{键级} = (10 - 6) / 2 = 2.0$$

O₂分子中键级为2，但键数为3，有一个σ键和两个三电子π键（但键能相当于两个共价键的能量）。因分子轨道中有两个成单电子，则为顺磁性物质。



$$\therefore \text{键级} = (10 - 5) / 2 = 2.5$$

因其键级小于 N_2 ，所以稳定性也小于 N_2 。



$$\therefore \text{键级} = (10 - 5) / 2 = 2.5$$

因其键级大于 O_2 ，所以稳定性就大于 O_2 。

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

练习题

21世纪高等院校教材

3.16 在气态 C_2 中，最高能量的电子所处的分子轨道是（ ）

- (A) σ_{2p} (B) σ_{2p}^*
(C) π_{2p} (D) π_{2p}^*

3.17 根据分子轨道理论，排出下列分子或离子的稳定性大小顺序，以及磁性的大小顺序。

- (A) O_2 (B) O_2^- (C) O_2^+ (D) O_2^{2-}

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

BACK

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

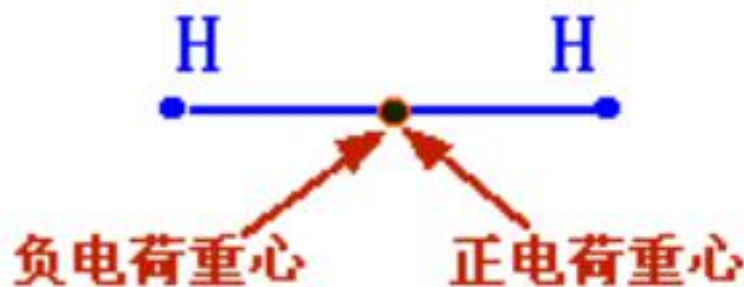
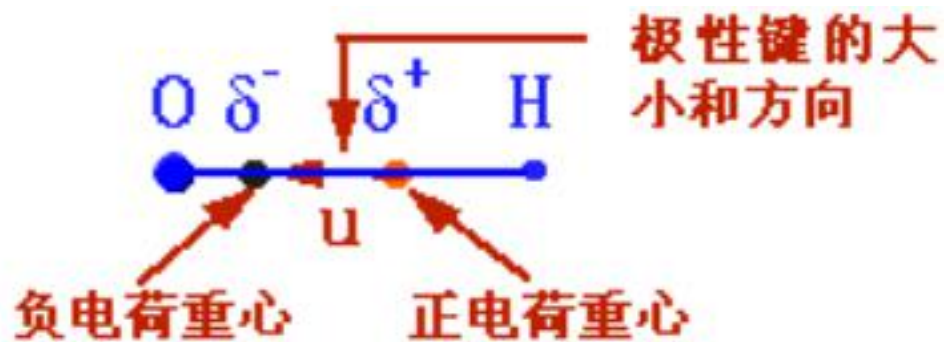
它是一个矢量，方向从正极指向负极。

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

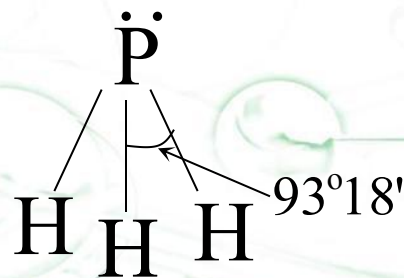
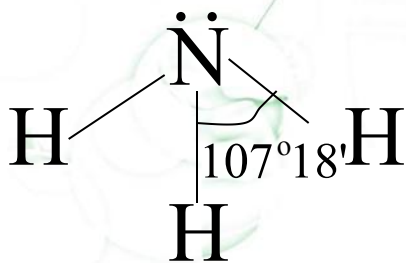
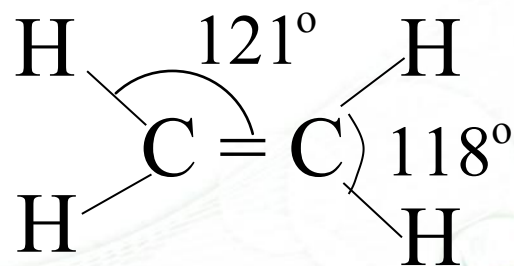
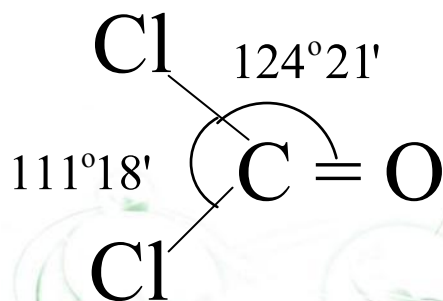
钟声亮 吴云影

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。

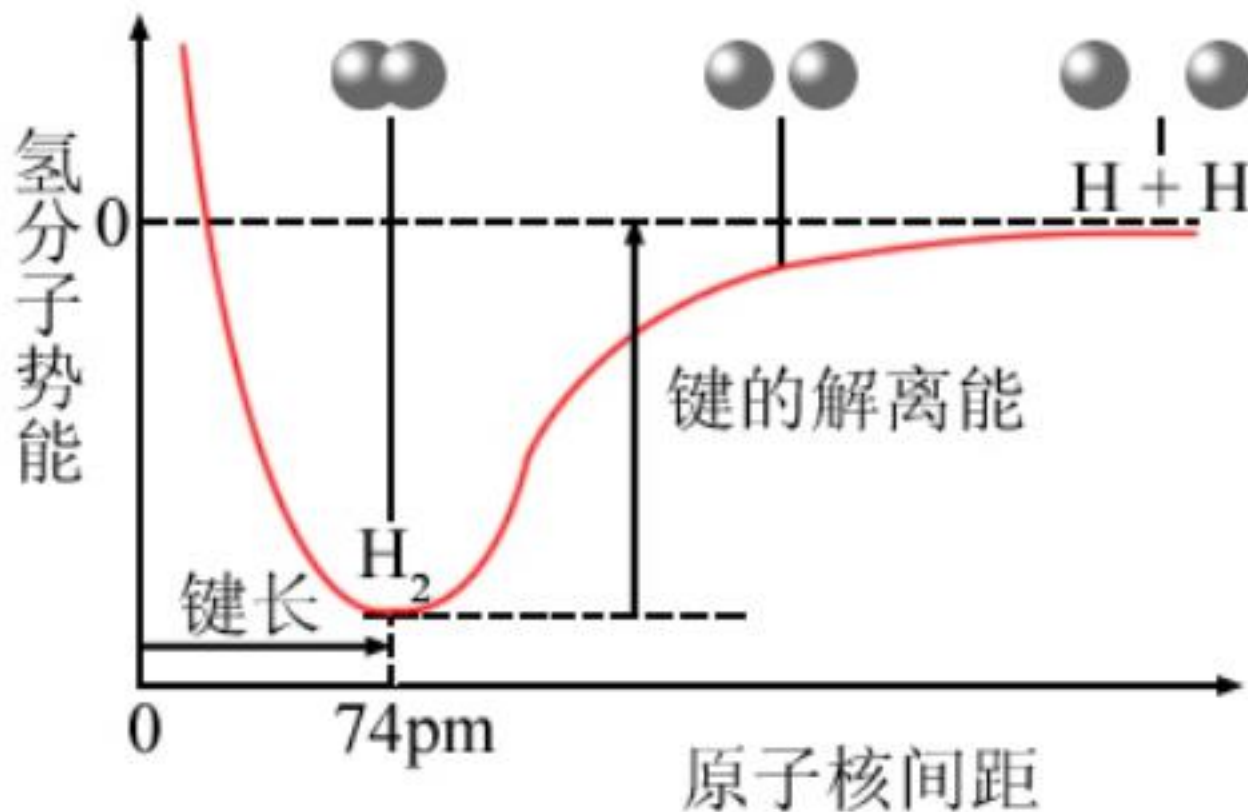
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



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？



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

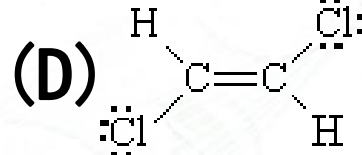
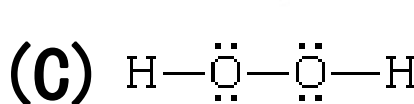
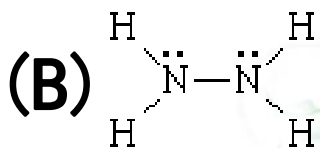
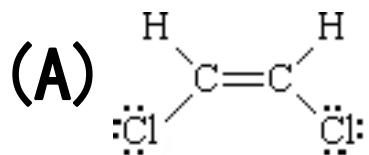
21世纪高等院校教材

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

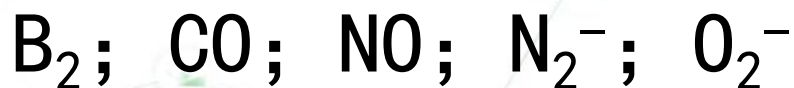
分子中有未成对电子存在, 净磁场不为零. 但在外磁场作用下产生的小磁场不会自发整齐排列, 其方向与外磁场方向相同. 但磁性不强, 外磁场撤去, 则立即消失, 这种物质称为顺磁性物质. 如 O_2 , NO 等都是顺磁性物质.

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.

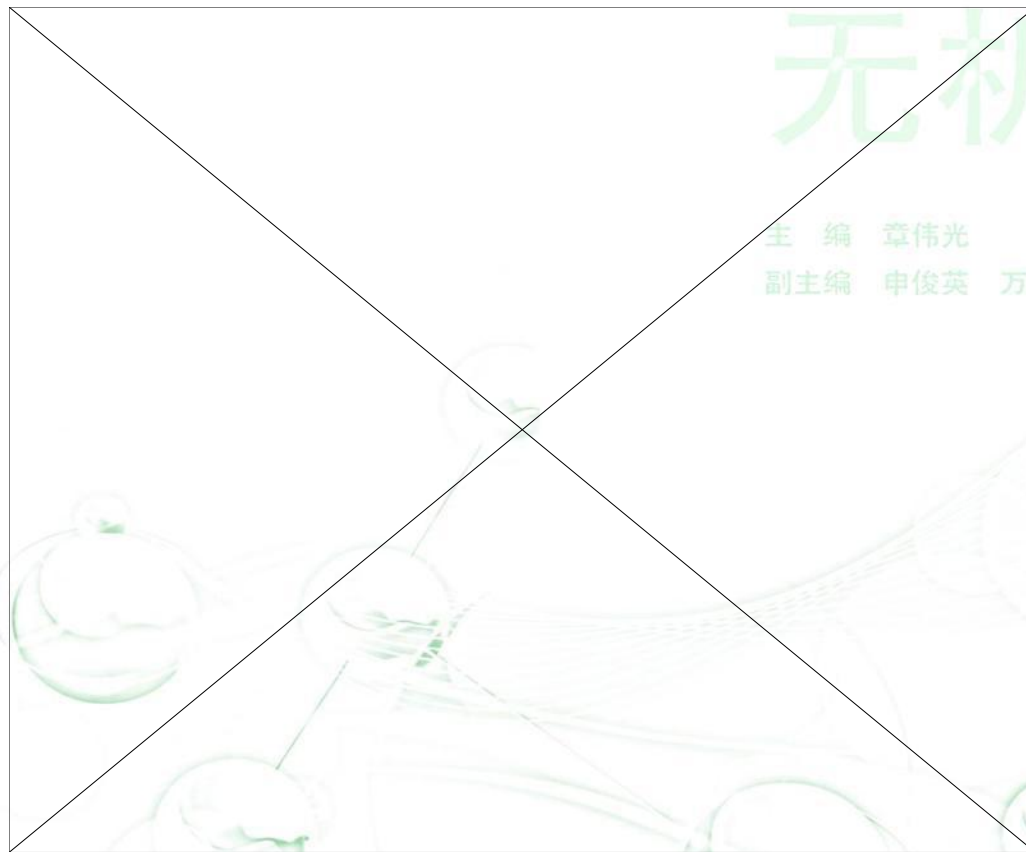
一般分子体积越大, 包含的电子越多, 其变形性(极化率)就越大.

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

科学出版社

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**。

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

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?

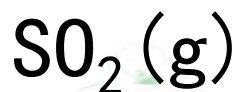
解：因水分子之间的分子间作用力较大，所以容易由气态变为液态。而 N_2 和 H_2 为非极性分子，且分子体积小，变形性也小，所以其分子间作用力很小，难以由气态变为液态，即不易液化。

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 钟志亮 吴云影

1. 氢键的形成与本质

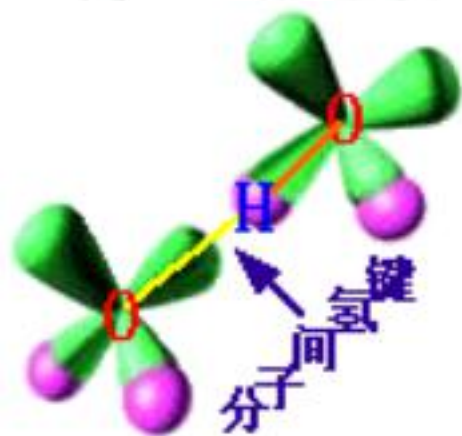
氢键是由键合于一个分子或分子碎片 $X-H$ 上的相对带正电的 H 原子与电负性强, 原子半径小, 且具有孤对电子的(相对带负电的) Y 原子(如 F, N, O 等)相互吸引而产生的作用力。这种作用力属静电引力范畴。

科学出版社

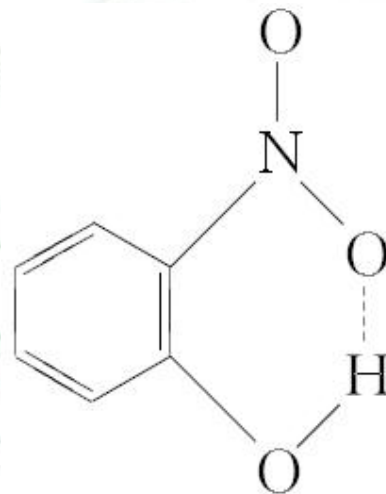
2. 氢键的类型和特点

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

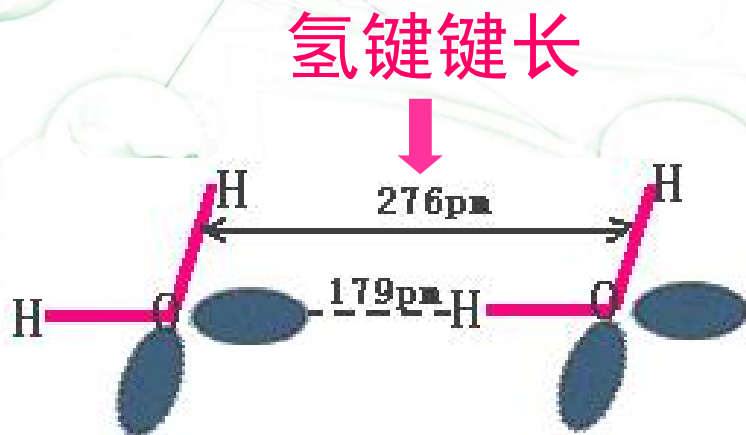
2) 特点

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。



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

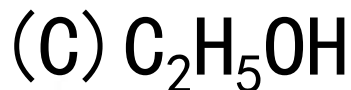
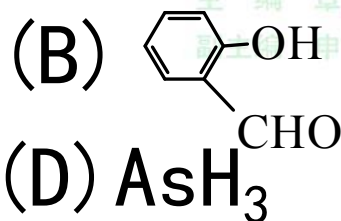
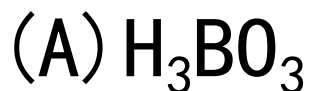
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

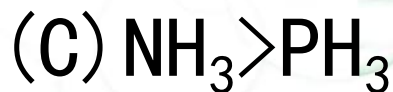
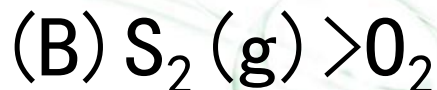
科学出版社

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。