

第三章 分子结构与化学键理论

✿ 3.1 电子对价键理论

✿ 3.2 价层电子对互斥理论

✿ 3.3 分子轨道理论

✿ 3.4 多原子分子的结构

✿ 3.5 键参数

✿ 3.6 分子间作用力

BACK

3.1 电子对价键理论

- ★ 3.1.1 路易斯结构式
- ★ 3.1.2 共价键的形成与本质
- ★ 3.1.3 共价键的类型
- ★ 3.1.4 共价键的特征

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

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

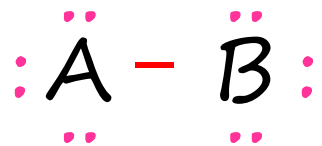
杂化轨道理论 (1931年) → 中心原子的价轨道先重新组合，然后形成共价键。

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。

3.1.1 路易斯结构式

Lewis理论要点



理论的最大缺点是不能说明分子的空间构型, 而仅仅说明了成键方式和键的数目.

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

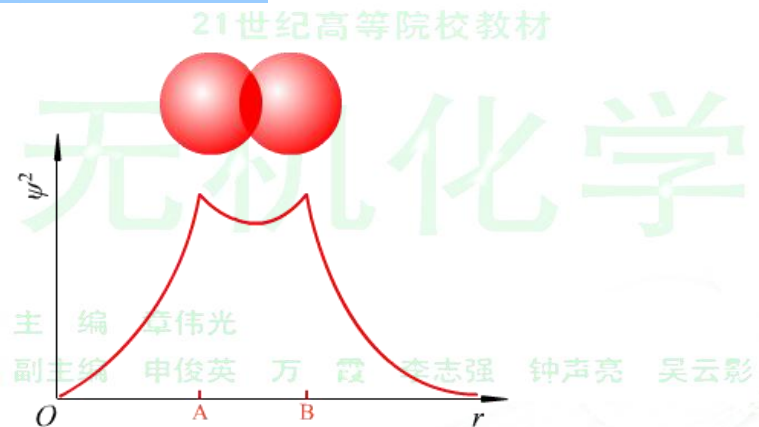
科学出版社

BACK

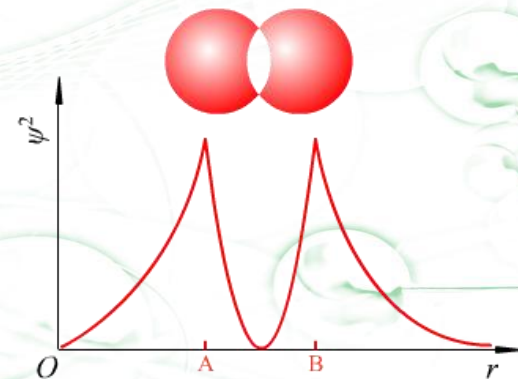
3.1.2 共价键的形成与本质



H₂的形成过程



两核间电子云密度增大



两核间电子云密度减小

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**。

3.1.3 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

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。

21世纪高等院校教材

主 编 章伟光

钟声亮 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

	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

副主编 李 敏

钟声亮 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

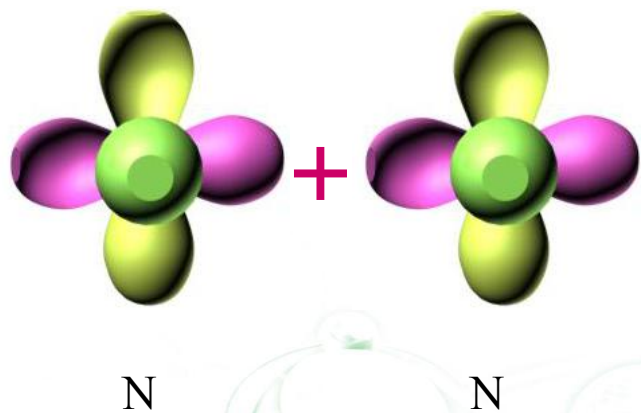
21世纪高等院校教材

无机化学

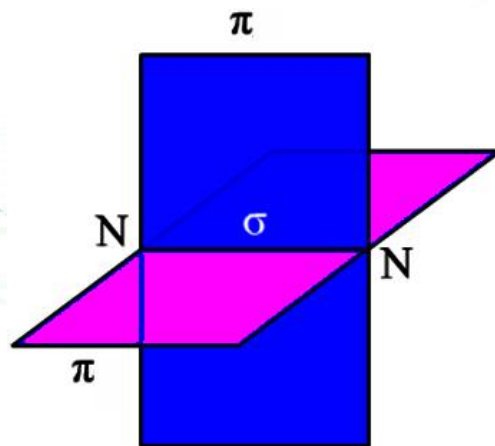
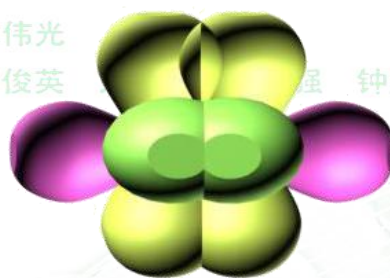
主 编 章伟光

副主编 申俊英

参 编 钟声亮 吴云影



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 方霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

无机化学

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.



3.1.4 共价键的特征

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. 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

光 英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如：



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。



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

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（ ）

(A) $2s$

(B) $2p_x - 2p_x$

(C) $2p_y - 2p_y$

(D) $3d_{xy} - 3d_{xy}$

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（ ）

(A) $p_x - p_x$

(B) $p_x - p_y$

(C) $p_y - p_z$

(D) $p_z - p_z$