

第七章、分子结构

- 1、掌握离子键理论的基本要点，理解决定离子化合物性质的因素及离子化合物的特征
- 2、掌握电子配对法及共价键的特征
- 3、能用杂化轨道理论来解释一般分子的构型
- 4、能用价层电子对互斥理论来预言一般主族元素分子的构型。
- 5、掌握分子轨道理论的基本要点，并能用其来处理第一第二周期同核双原子分子。
- 6、了解离子极化和分子间力的概念。
了解金属键和氢键的形成和特征。
- 7、了解各类晶体的内部结构和特征。

分子是物质能独立存在并保持其化学特性的最小微粒，而分子又是由原子组成的。

迄今，人们发现119种元素。正是由这些元素的原子构成分子，从而构成了整个物质世界。

物质的化学性质主要取决于分子的性质，而分子的性质又是有分子的内部结构决定的。

分子结构通常包括两方面内容：

一是分子中直接相邻的原子间的强相互作用即化学键(chemical bond)，化学键的成键能量 $\geq 40\text{kJ/mol}$ ；

二是分子中的原子在空间的排列，即空间构型(geometry configuration)。

参与化学变化的基本单元是分子，而分子的性质是由其内部结构所决定。因此研究分子的内部结构对探索物质的性质、结构和功能具有重要意义。

通常把分子中直接相邻的两个(或多个)原子之间强的相互作用力称为化学键。

化学键可分为：离子键、共价键和金属键。

在分子之间还存在一种较弱的分子间吸引力，称范德华力；还有氢键是属于一种较强、有方向性的分子间力。

本章介绍化学键，分子间力，离子极化和晶体结构等问题。

7.1 离子键

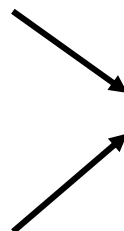
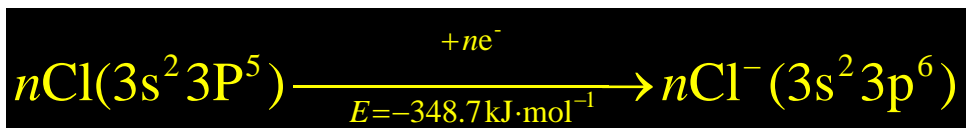
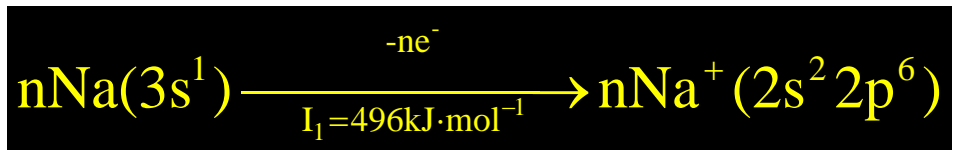
1. 离子键理论的基本要点

1916年德国科学家 Kossel(科塞尔)提出离子键理论。

当活泼金属原子和活泼非金属原子在一定反应条件下互相接近时，它们都有达到稳定的稀有气体结构的倾向，由于原子间电负性相差较大，活泼金属原子易失去最外层电子而成为带正电荷的正离子（阳离子），而活泼非金属原子易得电子，使最外层电子充满而带负电荷成为负离子（阴离子）。正离子和负离子由于静电引力相互吸引，当它们充分接近时，离子的外层电子之间又产生排斥力，当吸引力和排斥力相平衡时，体系的能量最低，正负离子之间形成稳定的结合体。



离子键的形成



形成条件 $X_A - X_B > 2.0$

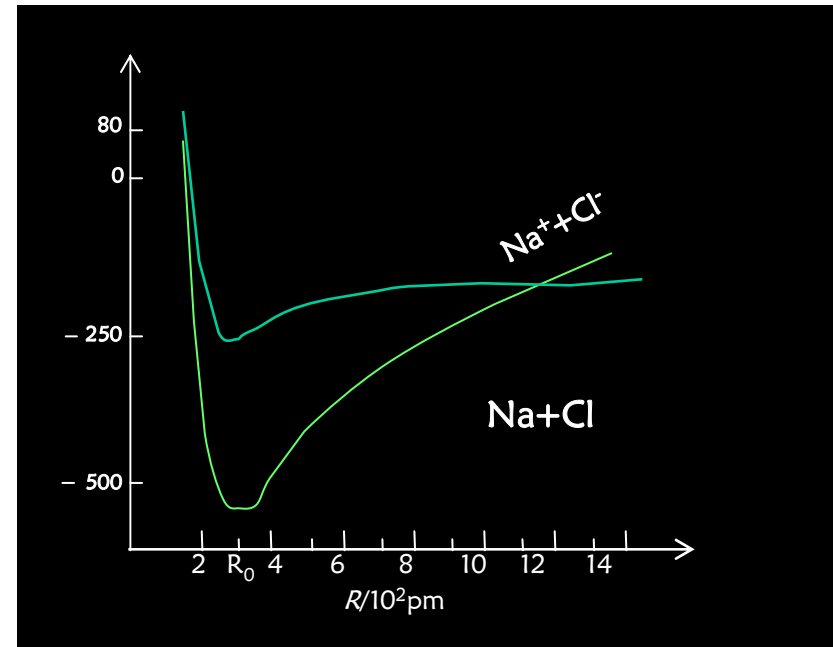
形成化学键
 $-410.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

NaCl的晶体形成时显然有能量变化，右图为其形成时的势能曲线。当到达最低点时，引力与斥力达到平衡状态。

$R > R_0$: 当 r 减小时，正负离子靠静电相互吸引， V 减小，体系稳定；

$R = R_0$: V 有极小值，此时体系最稳定，表明形成了离子键。

$R < R_0$: V 急剧上升，因为 Na^+ 和 Cl^- 彼此再接近时，相互之间电子斥力急剧增加，导致势能骤然上升。



因此，正负离子靠静电引力相互吸引，保持一定距离时体系最稳定，这种靠正负离子的静电引力而形成的化学键即为**离子键**。

具有离子键的物质称为**离子化合物**。

离子键的形成条件

1) 元素的电负性差要比较大

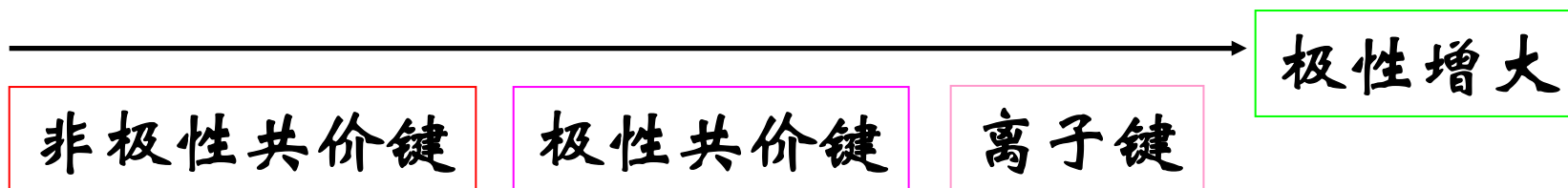
$\Delta \chi > 1.7$, 发生电子转移, 形成离子键;

$\Delta \chi < 1.7$, 不发生电子转移, 形成共价键。

化合物中不存在百分之百的离子键, 即使是 CsF 的化学键之中, 也有共价键的成分, 即除离子间靠静电相互吸引外, 尚有共用电子对的作用。

$\Delta \chi > 1.7$, 实际上是指离子键的成分(百分数)大于 50%.

当然，电负性差值1.7并不是离子型化合物和共价型化合物的截然界线，仅是一个有用的参考数据。如氟与氢的电负性差值为1.78，但H-F键仍是共价键。



离子键和共价键之间，并非严格截然可以区分的：可将离子键视为极性共价键的一个极端，而另一极端为非极性共价键。

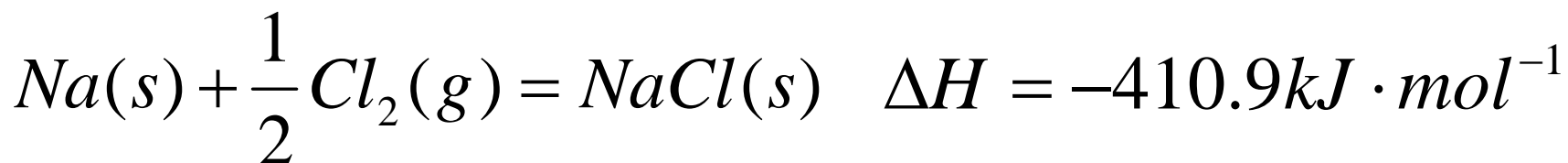
2) 易形成稳定离子:

Na^+ : $2s^2 2p^6$; Cl^- : $3s^2 3p^6$; 达到稀有气体稳定结构。

Ag^+ : $4d^{10}$ 的 d 轨道全充满的稳定结构。

而 C 和 Si 原子的电子结构为 $s^2 p^2$, 要失去全部的 $4e$, 才能形成稳定离子, 比较困难。所以一般不形成离子键。如 CCl_4 , SiF_4 等, 均为共价化合物。

3) 形成离子键, 释放能量大:



离子键的主要特征:

无方向性: 离子是带电体, 电荷分布是球形对称, 对各个方向的吸引力是一样的。

无饱和性: 空间许可的话, 一个离子可以同时和几个电荷相反的离子相吸引。

本质是静电引力 (库仑引力)

$$f = \frac{q^+ \cdot q^-}{R^2}$$

键的极性与元素的电负性有关

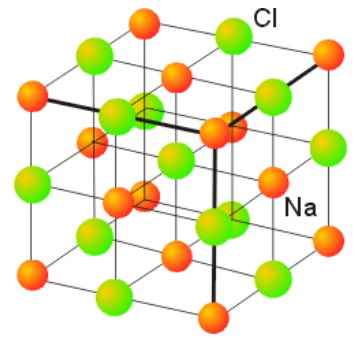
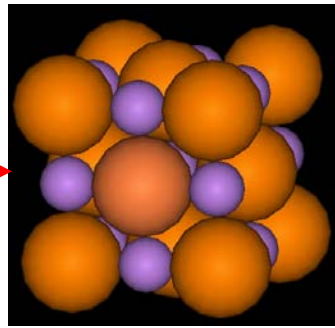
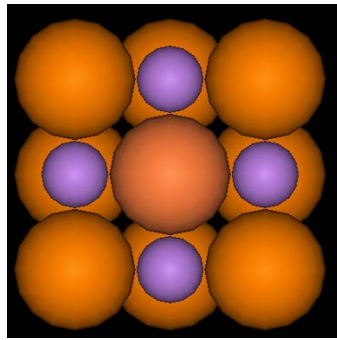
离子周围排列电荷相反离子的数目，主要取决于正负离子的半径比 (r^+/r^-):

比值越大，周围排列的反离子的数目越多。

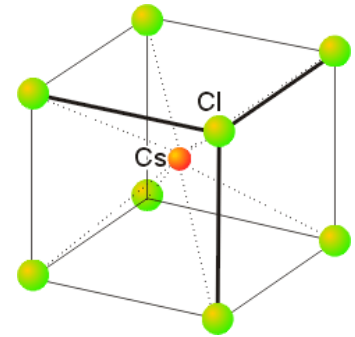
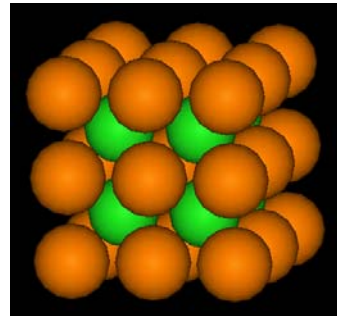
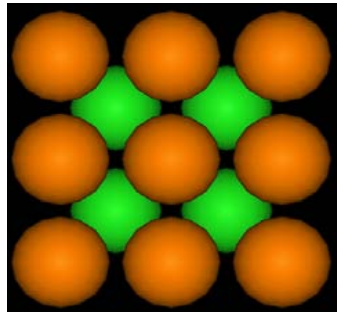
(NaCl:6; CsCl:8)

所以 NaCl 是氯化钠的化学式，而不是分子式。

NaCl



CsCl



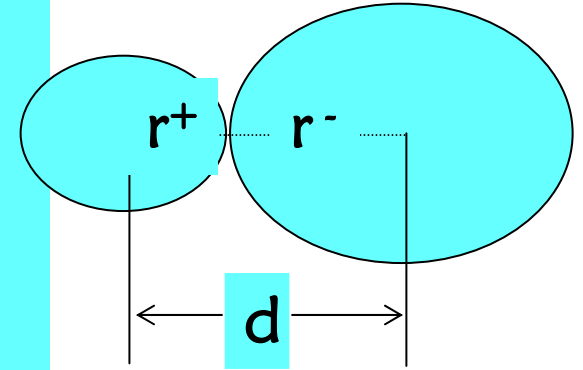
2、决定离子化合物性质的因素----离子的特征

1、离子半径：根据晶体中相邻正负离子的核间距 d 测出的，并假设 $d = r_+ + r_-$

1927年，哥德希密特 (Goldschmidt) 用光学折射方法测定，得到了 F^- (133pm) 和 O^{2-} (132pm) 的半径，并以此为基准，结合X射线衍射数据，得到一系列离子半径：

离子半径概念

将离子晶体中的离子看成是相切的球体，正负离子的核间距 d 是 r^+ 和 r^- 之和。



d 值可由晶体的 X 射线衍射实验测定得到，

例如 MgO $d = 210 \text{ pm}$ 。

$$d = r_{\text{Mg}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 210 \text{ pm}$$

哥德希密特测得的 O^{2-} (132pm)，得到 Mg^{2+} 离子半径。

同年, Pauling 用最外层电子到核的距离, 定义为离子半径, 并利用有效核电荷等关系, 求出一套离子半径数据, 称为 Pauling 半径。

在比较半径大小和讨论变化规律时, 多采用 Pauling 半径。

离子半径变化的规律:

a) 同主族, 从上到下电子层增加, 具有相同电荷数的离子半径增加。



b) 同周期:

主族元素: 从左至右正离子电荷数升高, 最高价离子半径最小, 如 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} >$

Al^{3+} ; 而负离子半径随电荷增加而增大, 如



过渡元素: 离子半径变化规律不明显

c) 同一元素负离子半径大于原子半径，正离子半径小于原子半径，且正电荷越高，半径越小：



d) 一般负离子半径较大(约130~250pm)，正离子半径较小(约10~170pm)：

如第二周期 F^- (136pm)，而 Li^+ (60pm)；

第四周期 Br^- (195pm)，而 K^+ (133pm)。

虽然差了两个周期，但 F^- 仍比 K^+ 半径大。

e) 周期表对角线上，左上元素和右下元素的正离子半径相似：如 Li^+ (60pm) 和 Mg^{2+} (65pm)，
 Sc^{3+} (81pm) 和 Zr^{4+} (80pm)

(1) 一般来讲，离子半径越小，离子间吸引力越大，相应化合物的熔点就越高。如：

离子化合物	LiF	NaF	KF
熔点/°C	1040	995	856
正离子半径/pm	60	95	133

(2) 离子的电荷

离子电荷越高，对相反电荷的离子的静电引力就越强，因而化合物的熔点也越高。

如：NaCl 正负离子的电荷数均为 1，熔点 801°C ；而 MgO 熔点为 2800°C 。

(3) 离子的电子构型

简单负离子的外电子层都是稳定的稀有气体结构的8电子构型，而正离子电子构型包括：

- ① 2电子构型——如 Li^+ ， Be^{2+} 等
- ② 8电子构型——如 Na^+ ， Al^{3+} 等
- ③ 18电子构型——如 Ag^+ ， Hg^{2+} 等
- ④ 18+2电子构型——如 Sn^{2+} ， Pb^{2+} 等(次外层18个电子，最外层2个电子)
- ⑤ 9~17电子构型——如 Fe^{2+} ， Mn^{2+} 等(称为不饱和电子构型)

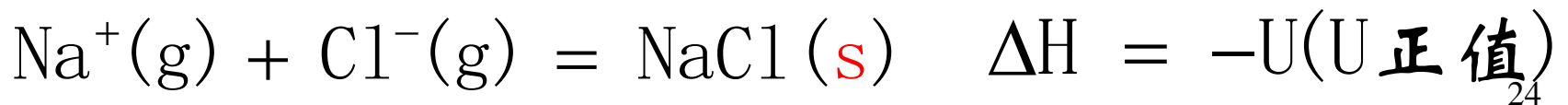
如： Na^+ 和 Cu^+ 离子电荷相同，离子半径也几乎相等(分别为95pm和96pm)，但 NaCl 易溶于水，而 CuCl 不溶于水。这是由于电子构型不同，对化合物的性质有一定影响。

3、晶格能 U —— 离子键的强度

离子键的本质是正负离子间的静电吸引力，其强度与离子的电荷成正比，与离子的半径成反比。

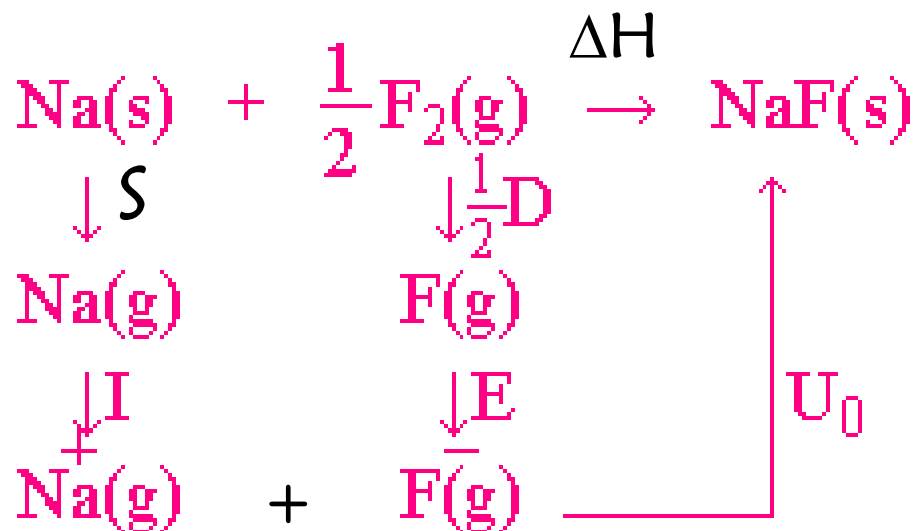
$$F \propto (q_1 q_2) / r^2$$

晶格能：气态的正负离子结合成1mol离子晶体时所放出的能量(或1mol离子晶体分解成气态的正负离子所吸收的能量)，用 U 表示，如：



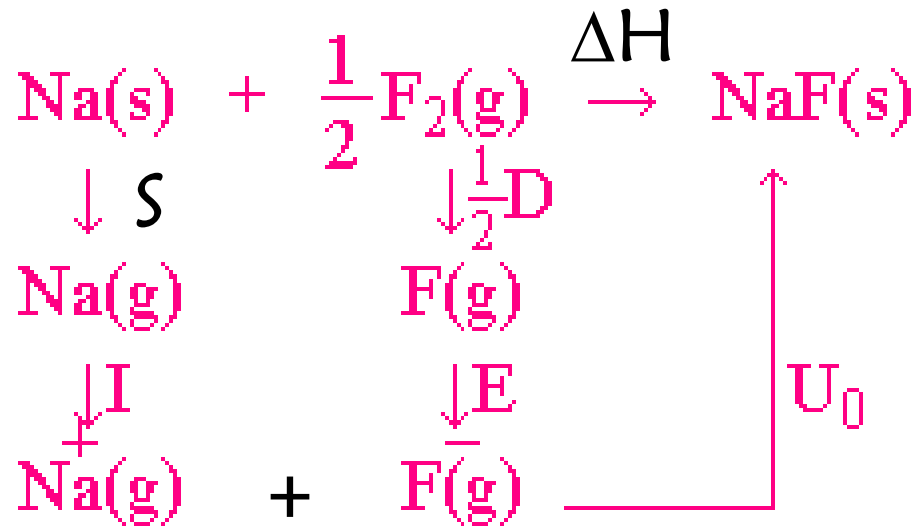
晶格能的大小常用来比较离子键的强度和晶体的牢固程度。 U 的绝对值越大,则形成离子键时放出的能量越多,正负离子间结合力越强,晶体越牢固,因而稳定性越好,熔点越高,硬度越大。

Born和Haber设计了一个热力学循环过程,从已知的热力学数据出发,计算晶格能。



S 为钠的升华能,表示1mol固态物质转变为气态时所吸收的能量;
 D 为氟(F_2)的解离能,表示1mol气态的双原子分子解离为2mol气态原子时所吸收的能量;

I 是电离能;
 E 是电子亲和能;
 U 为晶格能;



$$\Delta H = S + I + \frac{1}{2}D + E + U$$

$$U_0 = \Delta H - S - I - \frac{1}{2}D - E$$

NaF 相应数据如下： ΔH 为 $-596.3 \text{KJ.mol}^{-1}$ ； S 为 108.8KJ.mol^{-1} ； D 为 76.62KJ.mol^{-1} ； I 为 502.3KJ.mol^{-1} ； E 为 $-349.5 \text{KJ.mol}^{-1}$ 。代入上式，求得 NaF 的晶格能 U 为 $|-907.5| \text{KJ.mol}^{-1}$ 。

晶格能也可以从理论计算得到。理论处理的模型是把离子看作点电荷，计算这些点电荷之间的库伦作用，其总和即为晶格能。
这里不作介绍。

4. 离子型化合物具有下列通性：

绝大多数情况下为晶状固体，硬度大，易击碎，熔点、沸点高，熔化热、汽化热高，熔化状态能导电，许多(不是所有)化合物溶于水：

可由离子键理论得到解释：因为离子晶体是一个整体，晶格能较大，要破坏分子内部离子排列方式就得由外部提供较大能量，顺利地解释了离子化合物涉及状态变化的性质（如熔点、沸点、熔化热、汽化热都较高）。用同样的理由也能解释其硬度高——破坏晶格能需要较强的外力。

导电性:固体的离子化合物较差，是因为作为电流载体的正负离子在静电引力作用下只能在晶格结点附近振动而无法自由移动。只有熔化状态，化学键遭到很大程度的破坏后离子才有流动性，导电性才急剧上升。

离子化合物的晶体表面具有剩余势场的正、负离子对溶剂水分子偶极的吸引导致离子水合，随后离开晶体表面使晶体溶解，水合离子的导电性好。

晶体的溶解性除了与水合作用强弱有关外，主要决定于晶格能的大小。如MgO的晶格能最大，而溶解度最小。

离子键理论能很好地说明离子化合物的形成和性质，

但不能说明由相同原子组成的单质分子（如 H_2 、 Cl_2 、 N_2 等），

也不能说明不同非金属元素结合生成的分子，如 HCl 、 CO_2 、 NH_3 等和大量的有机化合物分子形成的化学键本质。

7.2 共价键

1. 价键理论

1916年美国化学家路易斯(G. N. Lewis)为了说明分子的形成, 提出经典的共价键理论, 成功地解释了同原子组成的分子(H_2 , O_2 , N_2 等)及性质相近的不同原子组成的分子(HCl , H_2O 等)的形成, 初步揭示了共价键和离子键的区别, 没有揭示共价键的本质。

但它不能解释某些分子的中心原子最外层电子数多于或少于8时, 分子仍能稳定存在(BF_3 , PCl_5), 以及共价键的特性(方向性、饱和性), 单电子键的存在

(H_2^+), O_2 的磁性等。尤其不能阐明为何“共用电子”就能使两个原子结合成分子的本质原因。

1927年海特勒(Heitler)和伦敦(London)用量子力学处理 H_2 结构才阐明了共价键的本质。

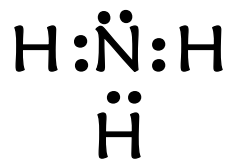
后来鲍林等人发展了这一成果，建立了现代价键理论（即电子配对理论）、杂化轨道理论、价层电子对互斥理论。

1923年美国化学家密立根和德国化学家洪特提出了分子轨道理论。

(1) Lewis的经典共价键理论

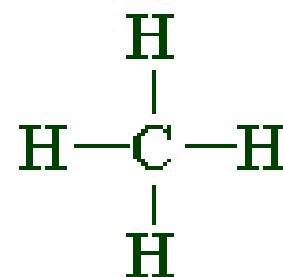
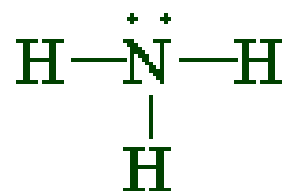
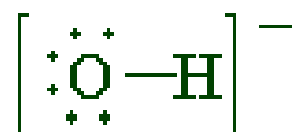
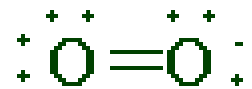
Lewis认为：分子中的每个原子可以通过共用一对或若干对电子来达到稳定的稀有气体原子的电子层结构。

原子通过共用电子对形成的化学键称共价键。



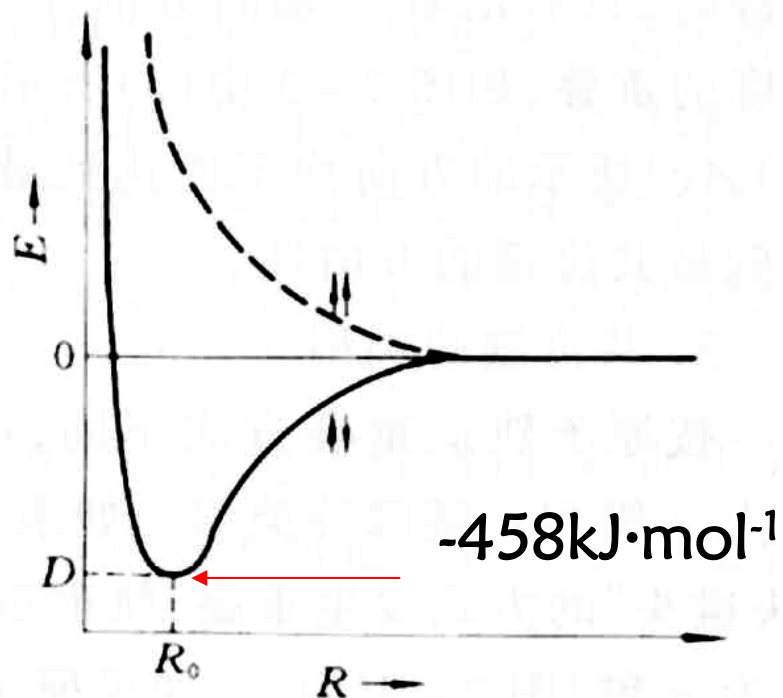
路易斯结构式的写法规则又称八隅体规则(即8电子结构)

- 1.分子中原子之间可以通过共享电子对而使每一个原子具有稳定的稀有气体结构。
- 2.原子通过共用电子对而形成的化学键称为共价键。
两个原子间共用一对电子的共价键称为**单键**，共用二对电子的称为**双键**，共用三对电子的称为**叁键**。
- 3.分子中两原子间共享电子对的数目叫**键级**，原子单独拥有的未成键的电子对称为**孤对电子**。
- 4.共价分子中两个成键原子的核间距称**键长**。
化学键结合的强弱用**键能**表示。



(2) 价键理论——电子配对法 (Valence Bond Theory)

海特勒和伦敦用量子力学处理氢原子形成氢分子时，得到了 H_2 分子的位能曲线，反映出氢分子的能量与核间距之间的关系以及电子状态对成键的影响。

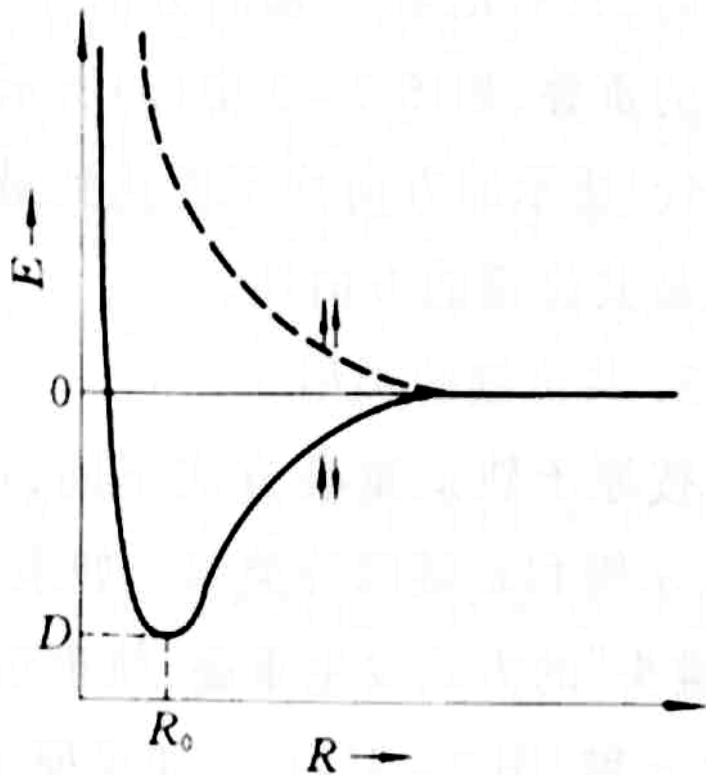


分子形成过程中能量随核间距变化示意图

自旋相反的两个氢原子 (A 和 B 氢原子) 相互接近时, A 原子的电子不仅受 A 核吸引, 也受 B 核吸引。

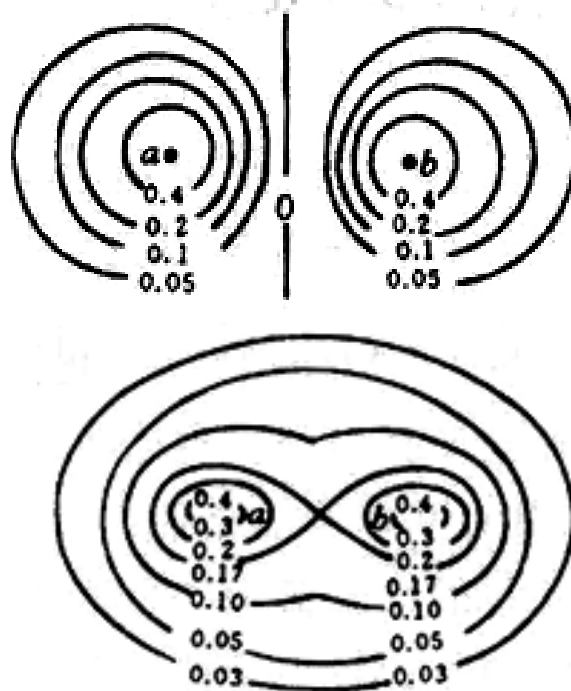
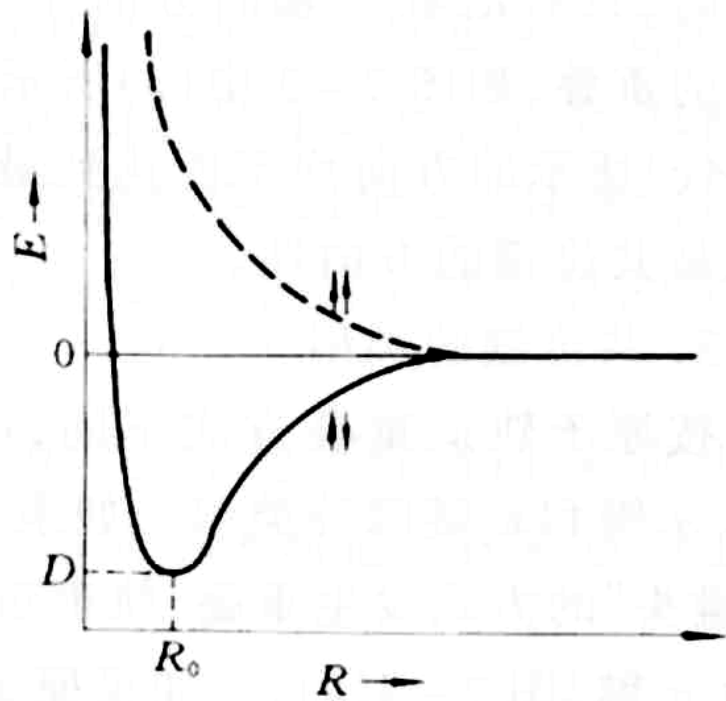
同理, B 原子的电子不仅受 B 核吸引, 也受 A 核吸引。

整个系统的能量低于两个 H 原子单独存在的能量。当系统的能量达到最低点时, 核间距 $R_0 = 87 \text{ pm}$ (实验值为 74 pm)。



当体系的吸引与排斥达到平衡时，两核之间的距离为 R_0 。在 R_0 处两个氢原子形成化学键，它的能量最低，这种状态称为氢分子的基态。

如果两个氢原子的电子自旋平行，当它们相互接近时，量子力学可以证明，它们产生的相互排斥作用越是接近，能量就越高。结果是系统的能量始终高于两个单独存在的氢原子的能量，于是不能成键。这种不稳定状态称为 H_2 分子的排斥态。



两个H原子相互靠近时其电子云分布状况

应用量子力学原理，计算基态分子和排斥态电子云分布。表明，基态分子中两个核间的电子几率密度 $|\Psi|^2$ 远远大于排斥态分子中核间的电子云几率密度 $|\Psi|^2$ 。

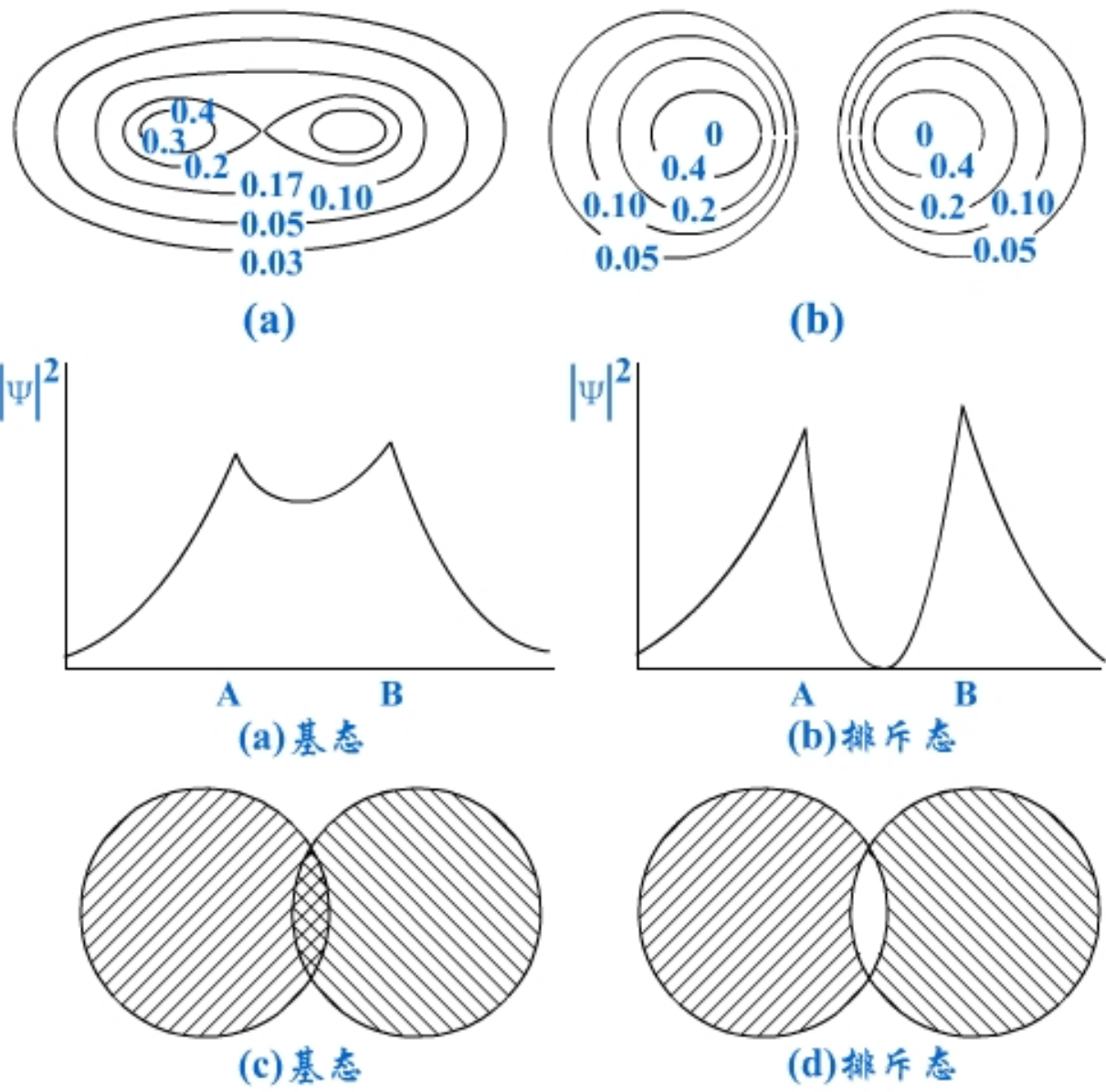


图7-6 H_2 分子的两种状态的 $|\Psi|^2$ 和原子轨道重叠的示意图

自旋相反的两个电子的电子云密集在2个原子核之间，使系统的能量降低，从而能形成稳定的共价键。

而排斥态2个电子的电子云在核间稀疏，几率密度几乎为零，系统的能量增大，所以不能成键。

两个氢原子的1s轨道 ψ_{1s} 都是正值，叠加后使两核间电子云浓密，并将两个原子核强烈地吸引在一起，同时，由于两核间的高电子云密度区域的存在，对两个原子核产生屏蔽作用，降低了两核间的正电排斥力，系统的势能降低，因而能够成键。

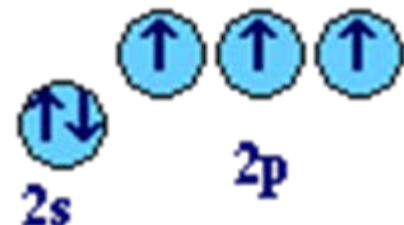
共价键的本质仍是一种电性作用，但绝对不是正、负离子间的静电作用。

将对 H_2 的处理结果推广到其它分子中，形成了以量子力学为基础的价键理论(V.B.法)：

(1)具有自旋相反的单电子的原子相互接近时，单电子可以配对构成共价键；

(2)成键的原子轨道重叠越多，形成共价键越稳定。这就是原子轨道最大重叠原理。

共价键的本质——两原子互相接近时，由于原子轨道重叠，两原子共用自旋相反的电子对，使体系能量降低，而形成化学键（共价键）

如：N 原子的电子结构 $2s^2 2p^3$ ， 每个 N 原子有三个单电子，所以形成 N_2 分子，N 与 N 原子之间可形成三个

共价键，写成：

2、共价键的特性

(1) 共价键的饱和性

原子在构成共价分子时，所形成的共价键数目取决于它所具有的未成对电子数，即原子中单电子的数目决定了共价键的数目，即共价键是有饱和性的。

例如：O 有两个单电子，H 有一个单电子，所以结合成水分子，只能形成 2 个共价键。

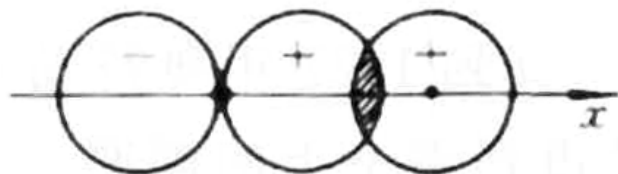
因为每个原子的价轨道数目和未成对电子数目都是一定的。

n	价轨道数	最大成键数
2	4 ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)	4
3	9 ($3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$)	6

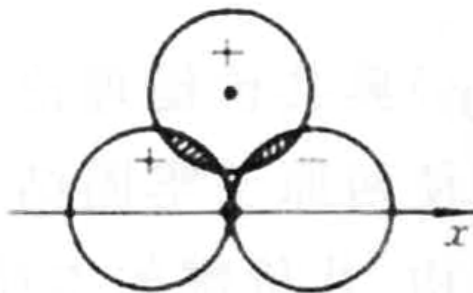
(受空间因素限制) PCl_5 、 SF_6

(2) 共价键的方向性

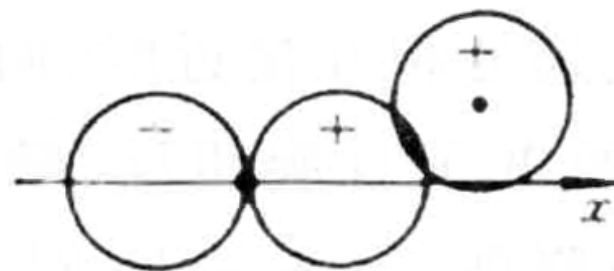
各原子轨道在空间分布是固定的,为了满足轨道的最大重叠,原子间形成共价键时当然要具有方向性,才能达到原子轨道的最大重叠,且不改变原有的对称性。



(a)

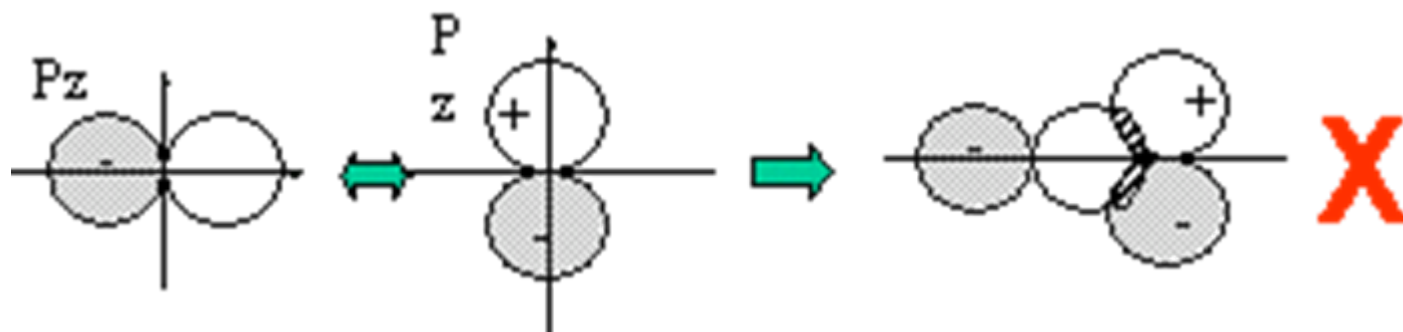
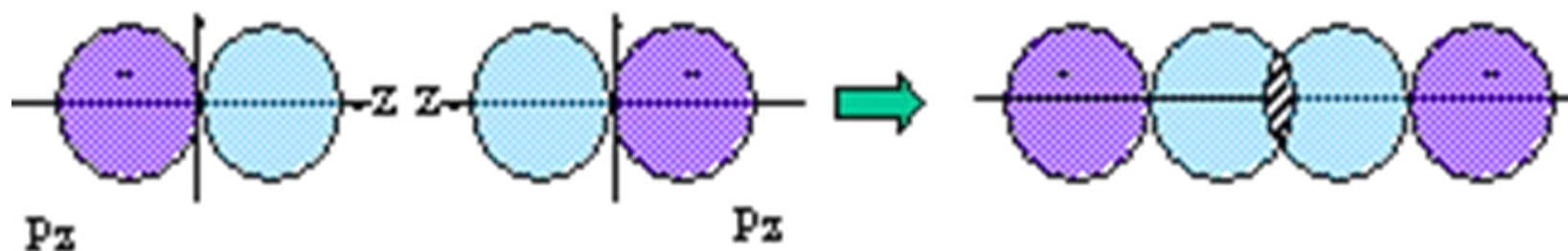


(b)



(c)

如 Cl 的 $3p_x$ 和 H 的 $1s$ 轨道重叠, 要沿着 x 轴重叠, 从而保证最大重叠, 而且不改变原有的对称性。 Cl_2 分子也要保持对称性和最大重叠。

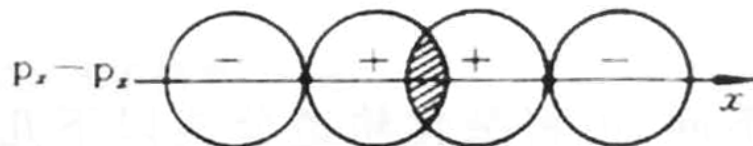
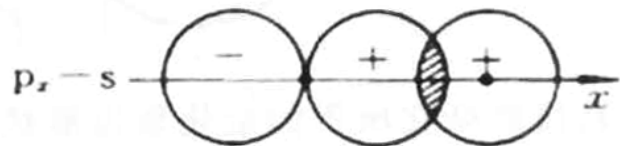
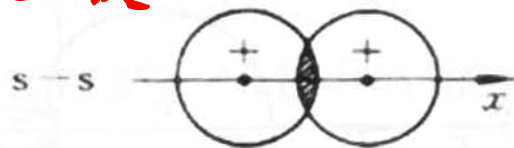


(3) 共价键的类型

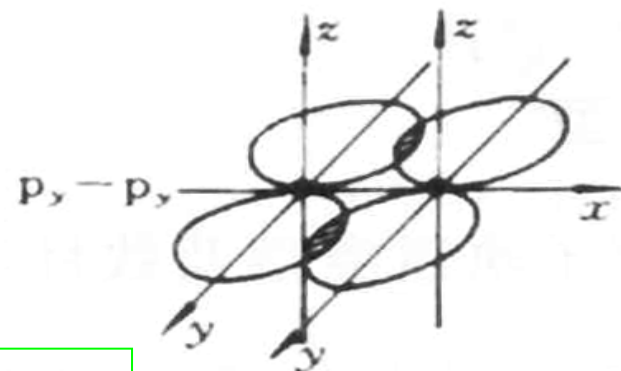
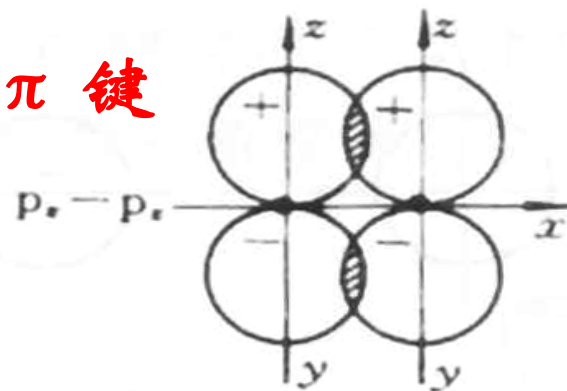
成键的两个原子核间的连线称为键轴。

- 1) 按原子轨道重叠方式不同，可将共价键分为 σ 键和 π 键。
- 2) σ 键：“头碰头”重叠；将 σ 成键轨道沿着键轴旋转任意角度，图形及符号均保持不变。即 σ 键轨道对键轴呈圆柱型对称。
- π 键：“肩并肩”重叠；将 π 成键轨道围绕键轴旋转 180° 时，图形重合，但符号相反，即对通过键轴的一个平面具有镜面反对称。
如两个 $2P_z$ 沿 z 轴方向重叠。

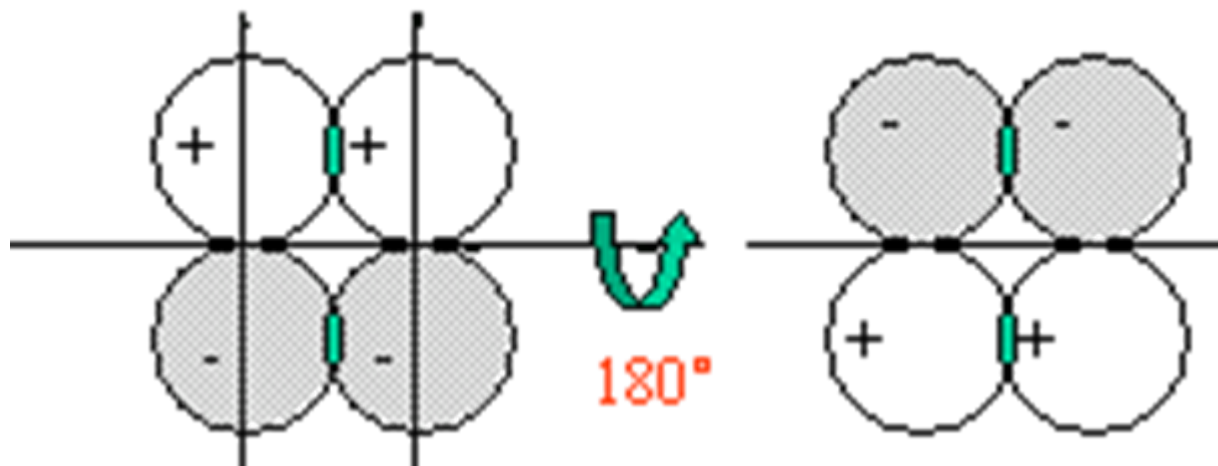
σ 键



π 键



X X



由于 σ 键对键轴呈圆柱形对称，所以电子云在两核之间密集； π 键对键轴平面呈镜面反对称，电子云在键轴上下密集。

σ 键是两个成键原子轨道沿值最大的方向重叠而成，满足轨道最大重叠原理，两核间浓密的电子云将两个成键原子核强烈地吸引在一起，所以 σ 键的键能大，稳定性高。

形成 π 键时轨道不可能满足最大重叠原理，只采用“肩并肩”的方式重叠，使得在键轴平面上的电子云密度为零，只有通过键轴平面上、下两块电子云将两核吸在一起，这两块 π 键电子云离核较远。

如 N_2 分子中，当两个 N 原子沿 z 轴成键时， P_z 与 P_z “头碰头”形成 σ 键，

此时 P_x 和 P_x ， P_y 和 P_y 以“肩并肩”重叠，形成 π 键。

因此 N_2 分子中共形成 1 个 σ 键，2 个 π 键。

一般情况是 π 键的稳定性小， π 电子活泼，容易参与化学反应。

π 键的重叠程度小于 σ 键；且键能也小于 σ 键。

σ 键可单独存在于所有共价化合物分子之中，而 π 键不能单独存在。

***离域 π 键：由两个以上的轨道以“肩并肩”的方式重叠形成的键，称为离域 π 键或大 π 键。**

一般 π 键是由2个原子的p轨道叠加而成，电子只能在两个原子之间运动。而大 π 键是由多个原子提供多条同时垂直形成 σ 键所在平面的P轨道，所有的P轨道都符合“肩并肩”的条件，这些P轨道就叠加而成一个大 π 键，电子就能在这个广泛区域中运动。例如苯分子中的大 π 键。

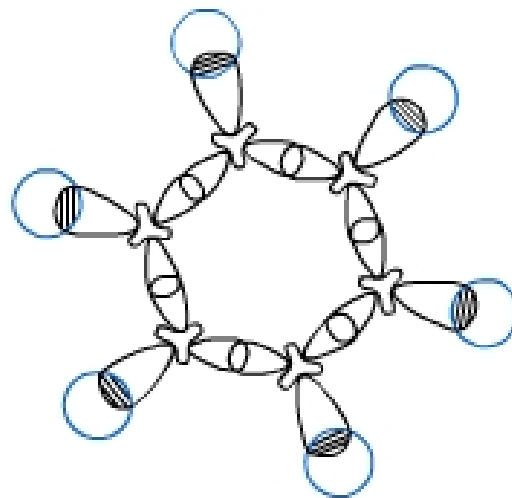
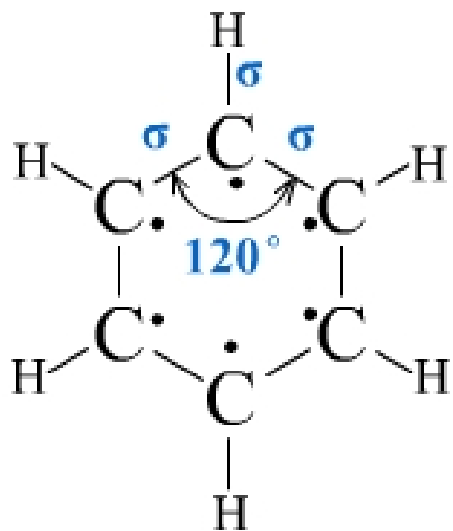
形成离域π键必须具备下面三个条件：

第一是参与形成大π键的原子必须共平面；

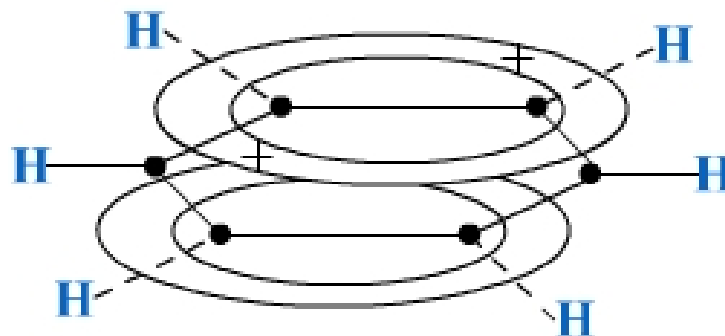
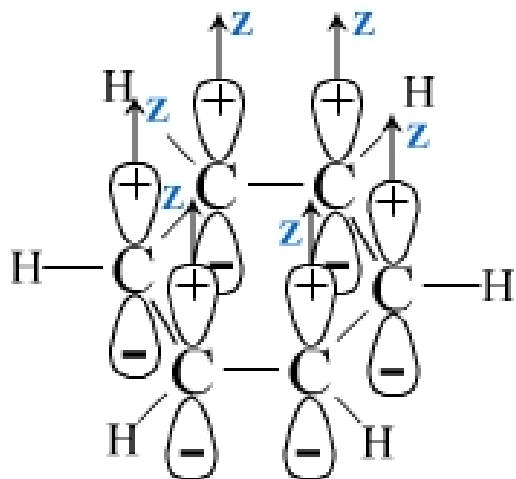
第二是每个原子必须提供一条相互平行的p轨道；

第三是形成大π键所提供p电子数目必须小于p轨道数目的2倍 ($m < 2n$)。

由于离域π键的形成可使体系的能量降低，使分子的稳定性增加，因此，在条件允许的情况下，分子将尽可能多的形成离域π键，一般最多可形成两个离域π键。



(a)



(b)

苯分子中的 σ 键(a)和离域 π 键(b)

按共用电子对提供的方式不同，共价键又分为

正常共价键和**配位共价键**。

正常共价键：共用电子对由成键原子双方各提供一个电子所组成。如 N_2 , HCl 等。

配位共价键：共用电子对由一方提供，简称配位键。

提供电子对的原子称为**给与体**，接受电子对的原子称为**接受体**。通常用

“**→**”表示。如 $:\text{C}\equiv\text{O}:$

二者的区别仅仅是在成键的过程中，形成共价键后两者就没有差别了。

CO: 一个 σ 键, 一个 π 键, 一个配位 π 键

C: $1s^2 2s^2 2px^1 2py^1 2pz^0$

O: $1s^2 2s^2 2px^1 2py^1 2pz^2$

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配位 σ 键

4、共价键的参数

化学键的形成情况，完全可由量子力学的计算得出，进行定量描述。但通常用几个物理量加以描述，这些物理量称为键参数，包括键能、键长和键角。

1)键能：对于双原子分子解离能 D_{AB} 等于键能 E_{AB} ，但对于多原子分子二者不同，键能是个平均效果，如 NH_3 。键能越大，则键越强。

2) 键长：分子中成键两原子之间的距离叫键长，
一般键长越小，键能越大，键越强。

同一种键在不同分子中键长基本上是个定值，但确定的两原子间可以形成不同的键，其键长可能不同，如 C-C 单键，C=C 双键，以及 C≡C 叁键。

3)键角：分子中键与键之间的夹角(在多原子分子中才涉及键角)。

如 H_2S 分子， H-S-H 的键角为 92° ，决定了 H_2S 分子的构型为“V”字形；

CO_2 分子中， O-C-O 的键角为 180° ，则 CO_2 分子为直线形。

因此键角是决定分子几何构型的重要因素。

共价键	键长 / pm	共价键	键长 / pm	分子式	键长 / pm	键角
H-F	91.8	C-C	154	H ₂ O	95.8	<u>104° 45</u>
H-Cl	127.4	C=C	134	H ₂ S	133.6	92.1°
H-Br	140.8	C≡C	122	NH ₃	100.8	107° 18
H-I	160.8	N-N	146	PH ₃	141.9	93.6
H-H	74.2	N=N	125	CH ₄	109.1	<u>109° 28</u>
F-F	141.8	N≡N	109.8	CO ₂	116.2	180°
Cl-Cl	198.8	C-N	147	SF ₆	156.4	90°
Br-Br	228.4	C≡N	116	P ₄	221	60°
I-I	266.6	S=S	188.7	PCl ₃	204	100°

碳原子只有2个未成对电子，应说只能形成两个共价键，键角应为 90° ，而实验测得最简单的碳氢化合物 CH_4 ，形成4个共价键，且C-H键间的夹角 $109^\circ 28'$ 。

又如水分子中氧原子的两个成键的2p轨道之间的夹角应为 90° ，而实验测得两个O-H键间得夹角为 $104^\circ 45'$ 。

为了阐明共价分子的空间结构，鲍林在电子配对法的基础上，于1931年提出了杂化轨道理论。

7.3 轨道杂化理论

1、轨道杂化理论的基本要点

1913年Pauling在V.B.法的基础上，提出杂化轨道理论，在解释构型方面非常成功：

原子在形成分子的过程中，为了增强成键能力使分子的稳定性增加，趋向于将不同类型的原子轨道重新线性组合成能量、形状和方向与原来不同的新的原子轨道。

重新组合称为杂化，杂化后的原子轨道称为杂化轨道。

如形成 CH_4 分子时，中心碳原子的 $2s$ 和 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 四条原子轨道发生杂化，形成一组(四条)新的杂化轨道，即4条 sp^3 杂化轨道。这些杂化轨道不同于单独的 s 轨道，也不同于单独的 p 轨道，它们有自己的波函数、能量、形状和空间取向。

杂化轨道的特征(数目、形状、成分和能量)

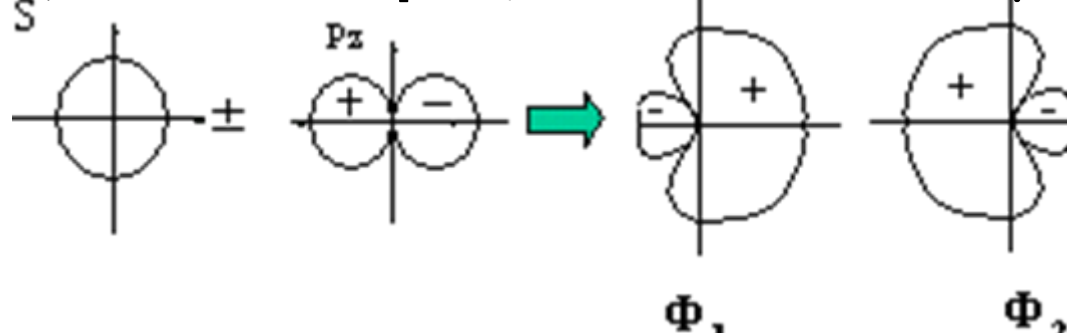
(1) 轨道的杂化只有在形成分子时才能发生, 孤立原子是不会发生轨道杂化的; 且只有能量相近的轨道才能相互杂化, 常见的有 $[ns, np]$; $[ns, np, nd]$; $[(n-1)d, ns, np]$ 杂化。

(2) 杂化轨道的成键能力大于未杂化轨道。杂化后的轨道与其他原子轨道重叠程度大, 成键能力增强了。

(3) 杂化过程中形成的杂化轨道的数目等于参加杂化的轨道的数目。

(4) 不同类型的杂化得到的杂化轨道的空间取向不同。

杂化的实质是波函数 ψ 线性组合，得到新的波函数。



如 s 和 p_x 杂化产生两个杂化轨道，分别用 Φ_1 和 Φ_2 表示：

$$\Phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_s + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{px} \quad \Phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_s - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{px}$$

杂化轨道的成键能力大于未杂化轨道，因为杂化轨道的形状变成一头大一头小。

s 和 p 之间形成的杂化轨道，其能量高于 s，低于 p，且 p 的成份越多，能量越高。因此按照能量由低到高的顺序排列： $s < sp < sp^2 < sp^3 < P$

在 sp 杂化轨道中，s 和 p 的成份各 1/2； sp^2 杂化中，s 占 1/3，p 占 2/3。p 的成份大时，轨道分布向某方向集中，s 无方向性，故 sp^2 比 sp 集中，在成键时重叠程度较大，键较强，体系能量低，这就是杂化过程的能量因素。

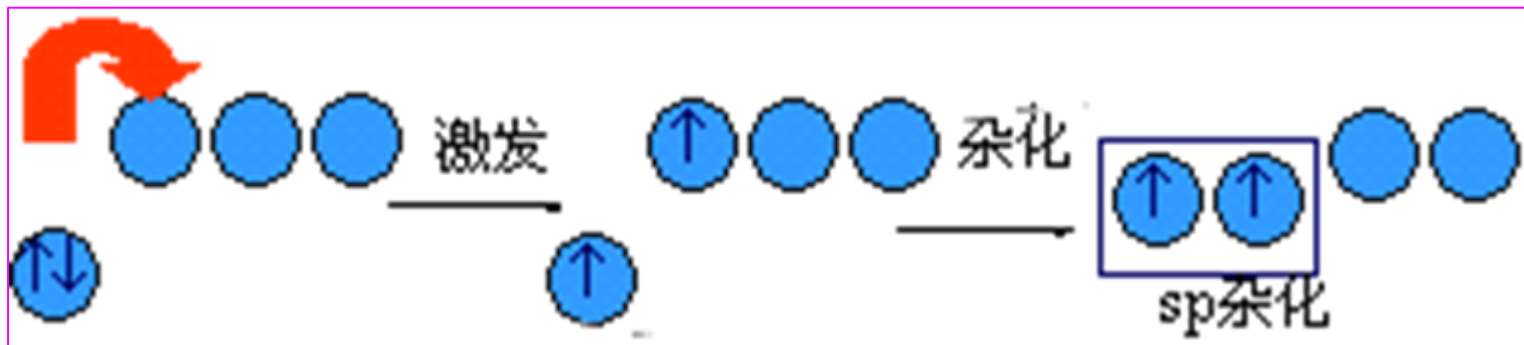
成键能力： $sp < sp^2 < sp^3 < dsp^2 < sp^3d < sp^3d^2$

2 杂化轨道的种类

根据参加杂化的原子轨道的类型和数目不同：

(1) sp 杂化：

进行 sp 杂化时，每个杂化轨道由 $(1/2)ns$ 轨道和 $(1/2)np$ 轨道组合而成，两个杂化轨道之间的夹角为 180° ，构成直线型分子。



BeCl_2 中 Be: $1s^2 2s^2$

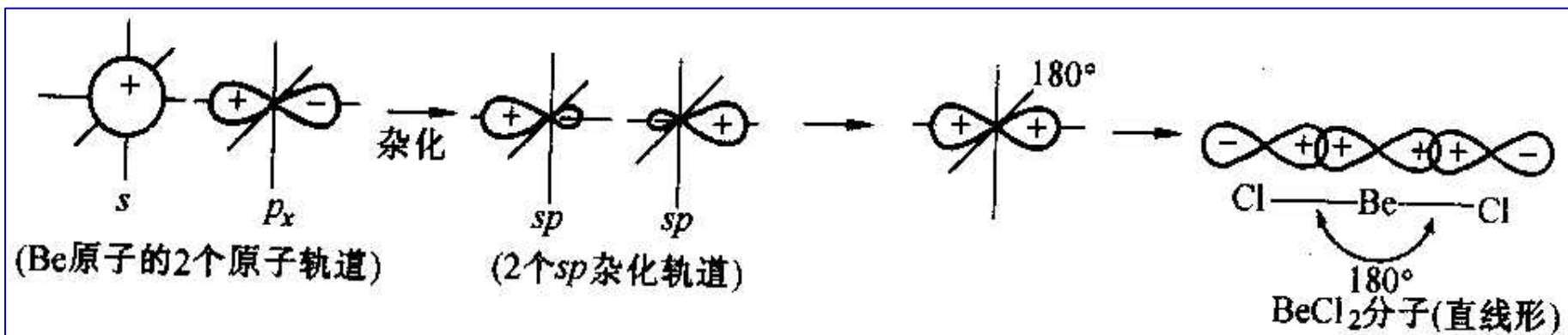
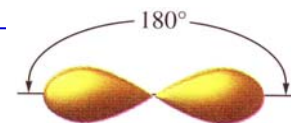


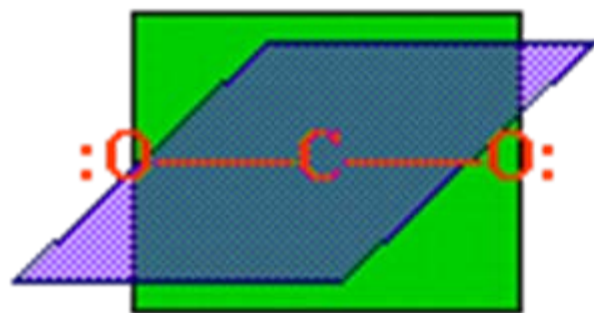
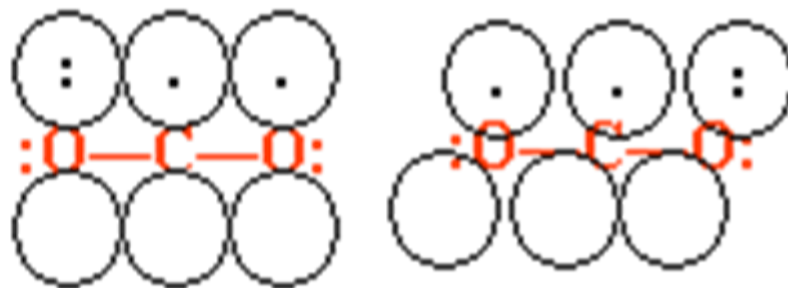
图 8-10 BeCl_2 共价分子 sp 杂化轨道形成示意图



CO₂分子：C原子sp杂化，C与O之间sp-2p_x两个σ键，所以O-C-O成直线形。C中未杂化的p_y与两侧O的两个p_y沿纸面方向成大π键，C中未杂化的p_z与两侧O的p_z沿垂直于纸面的方向成π键。

C、O之间有离域π键，大π键。

CO₂分子中的大π键，两个π₃⁴。



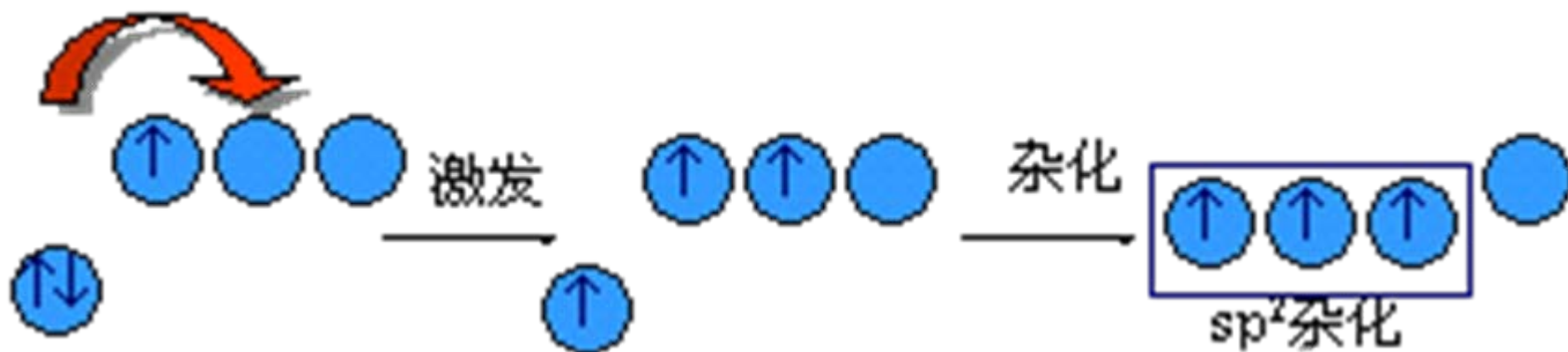
大π键的形成条件：

- (1) 在σ键基础上，有相互平行的p轨道；
- (2) 电子数目小于轨道数目的2倍，即电子数目小于中心数目的2倍。

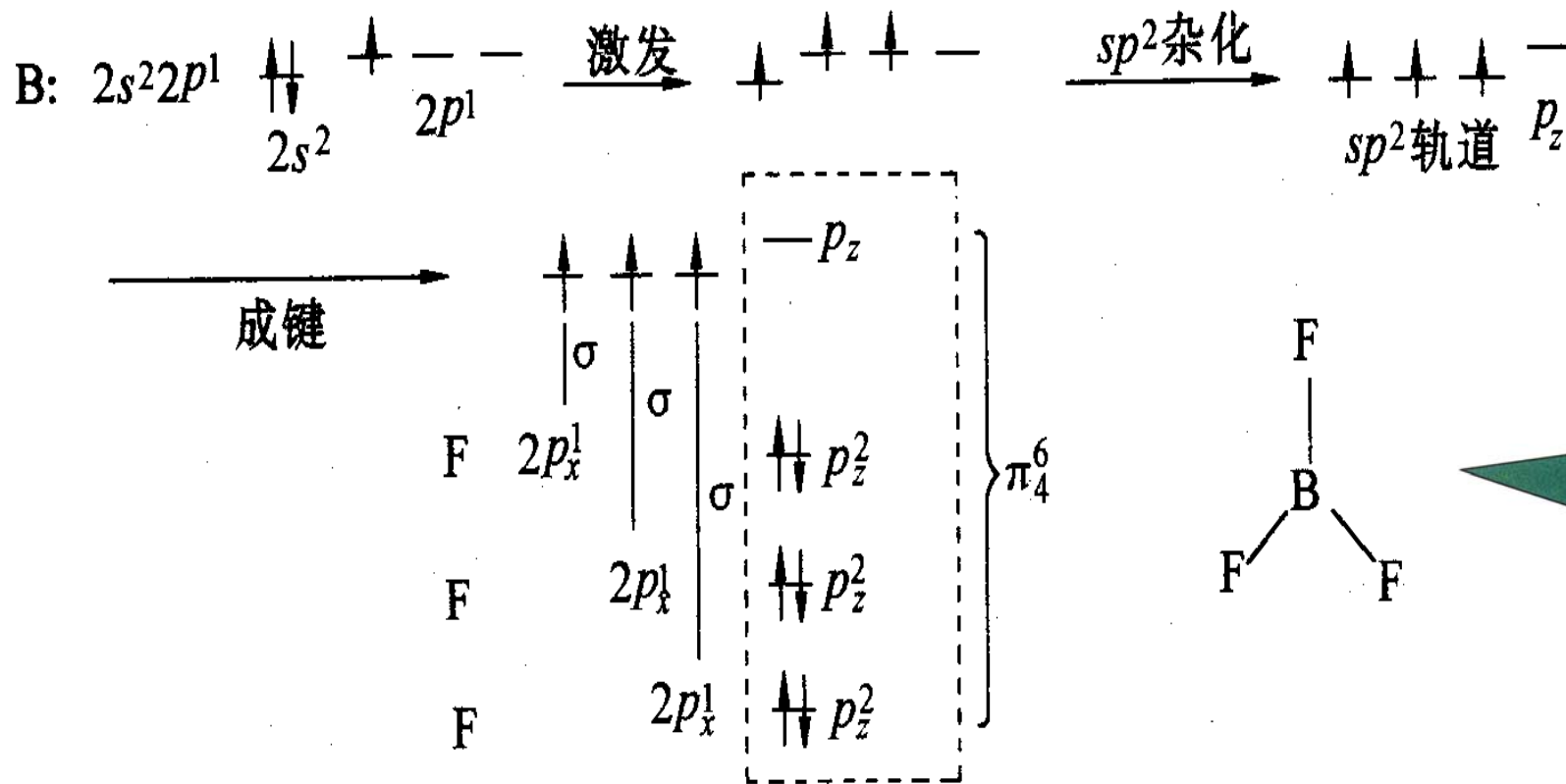
(2) sp^2 杂化:

同一个原子内的 ns 轨道与两个 np 轨道杂化, 形成三个等同的 sp^2 杂化轨道, 并分别与自旋相反的电子结合, 形成三个 σ 键, 其相互间夹角为 120° 。

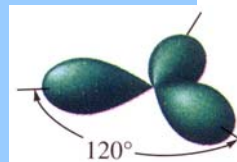
因此经 sp^2 杂化而形成的分子具有平面三角形的构型。如 BF_3 中 B: $2s^2 2p^1$



B 原子基态



BCl_3 BF_3 3个 σ 键, 1个 π_4^6 键。
 分子是平面三角形, 键角 120° ,
 NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_3 是 sp^2 杂化



3) sp^3 杂化:

如 CH_4 中的 C 是 sp^3 杂化, 4 个轨道呈正四面体分布, 分别与 4 个 H 原子的 $1s$ 轨道成 4 个 σ 键, 键角 $109^\circ 28'$ 。

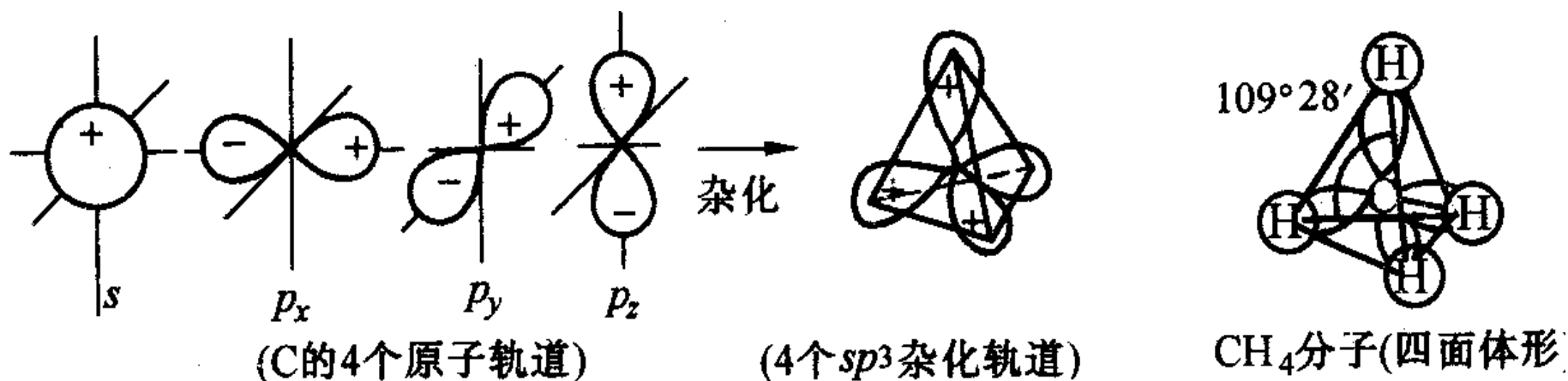


图 8-13 CH_4 共价分子 sp^3 杂化轨道形成示意图

NH_3 中 N 原子也是 sp^3 杂化，但由于 N 原子比 C 原子多一个电子，因此在 4 个 sp^3 杂化轨道中有一个杂化轨道为已成对电子所占据，不参与成键，称为孤对电子。孤对电子只受一个核的吸引，电子云较“肥大”，对键对电子产生较大的斥力，迫使 N-H 键的键角由 109.5° 缩小至 107.3° ，形成三角锥形。

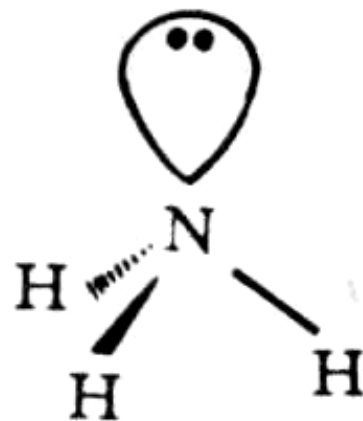
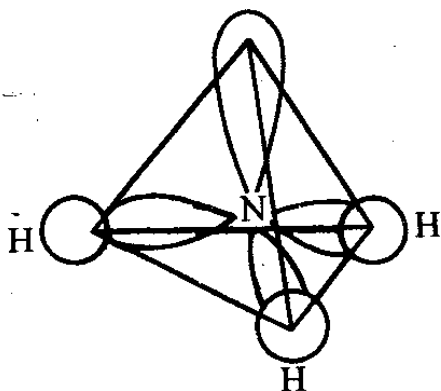
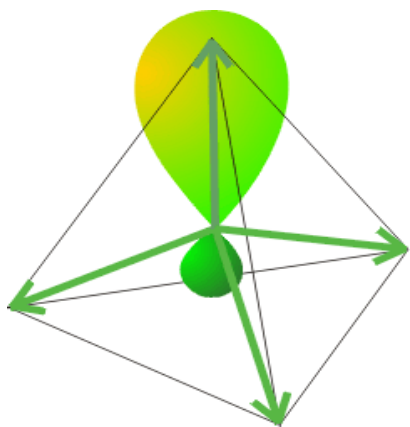
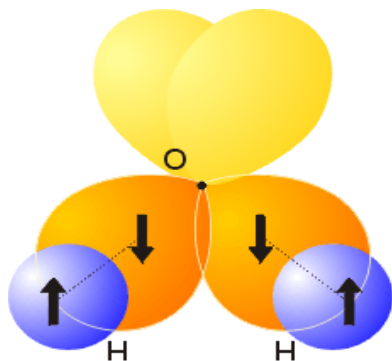


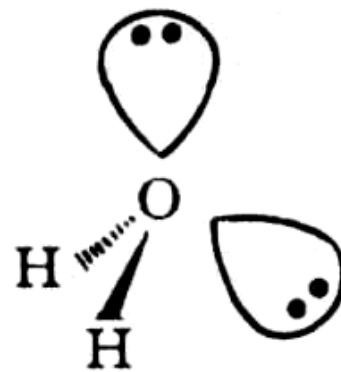
图 8-14 NH_3 分子的结构

NH_3 分子构型

H_2O 分子中 O 原子也采取 sp^3 杂化，但有两个杂化轨道被孤对电子所占据，其产生的斥力更大，迫使 $\text{O}-\text{H}$ 键的键角缩小至 104.5° ，使 H_2O 分子成角型。



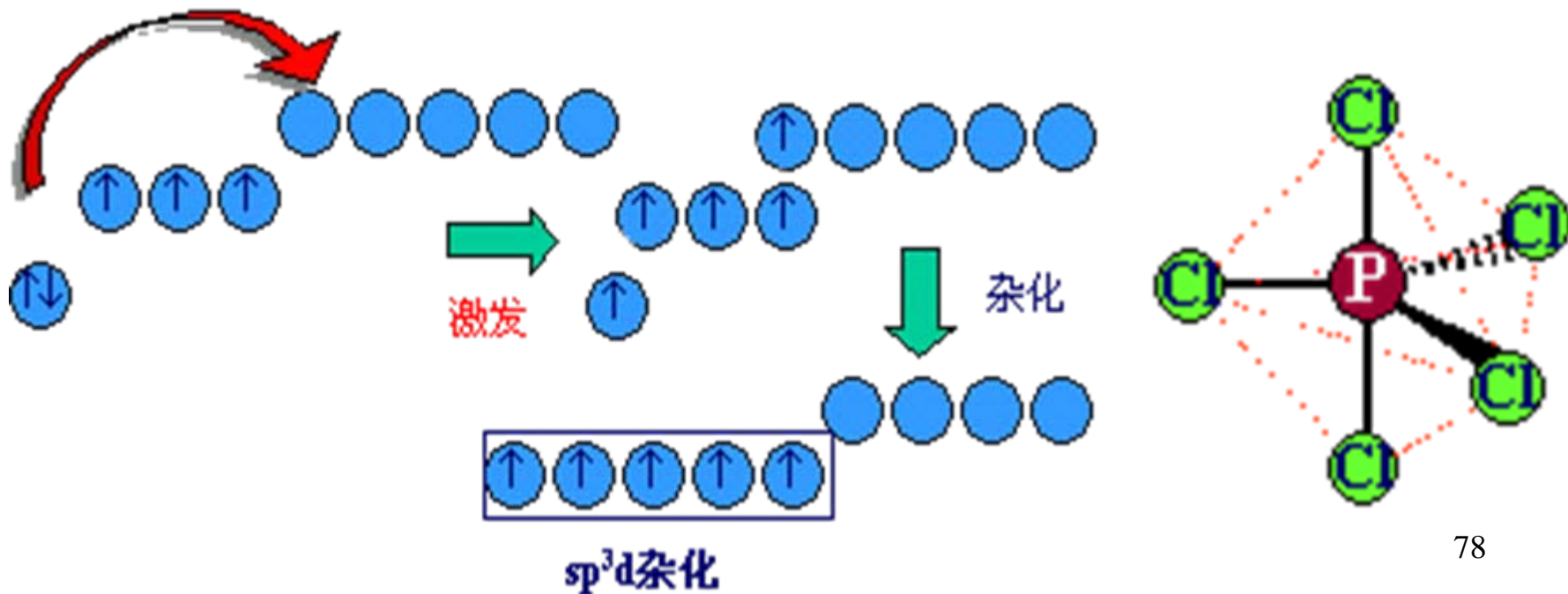
Valence bond pictures of H_2O

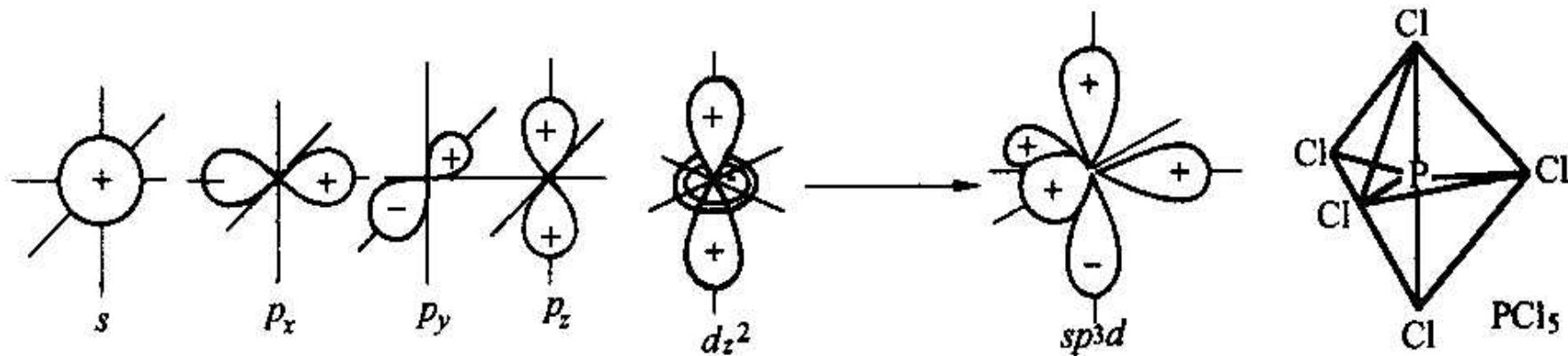


H_2O 分子构型

(4) sp^3d 杂化:

如 PCl_5 , P: $3s^23p^3$, 1个 $3s$ 电子被激发到 $3d$ 轨道, 形成5个 sp^3d 杂化轨道, 其中3个杂化轨道互呈 120° 位于一个平面上, 另2个杂化轨道垂直于这个平面, 因此得到的空间构型为三角双锥。



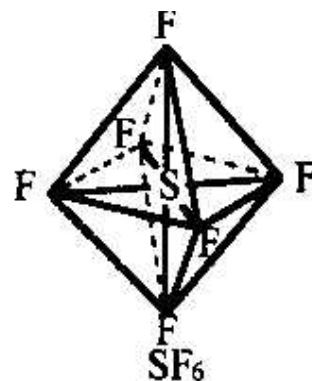
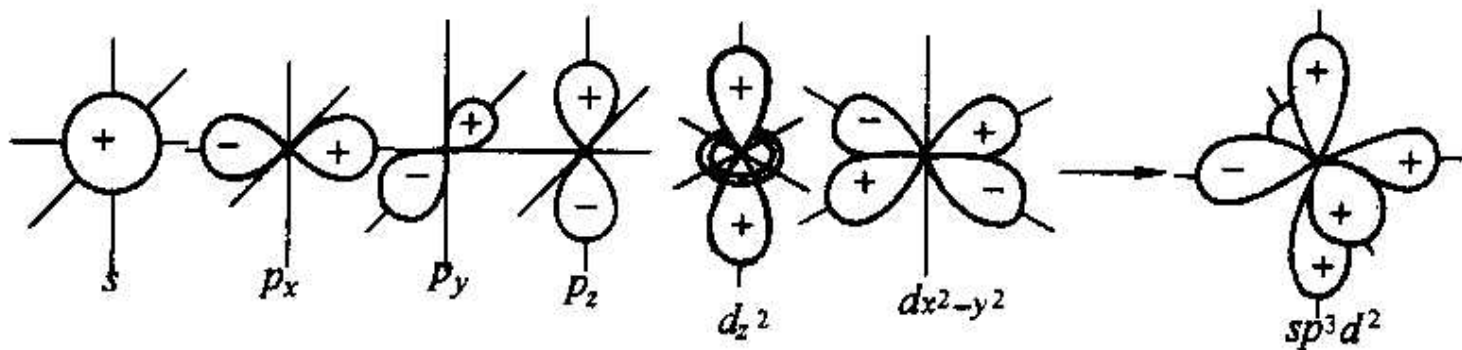
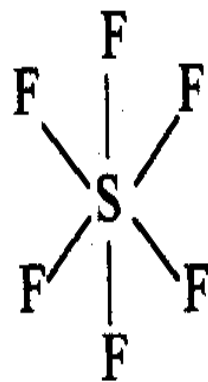
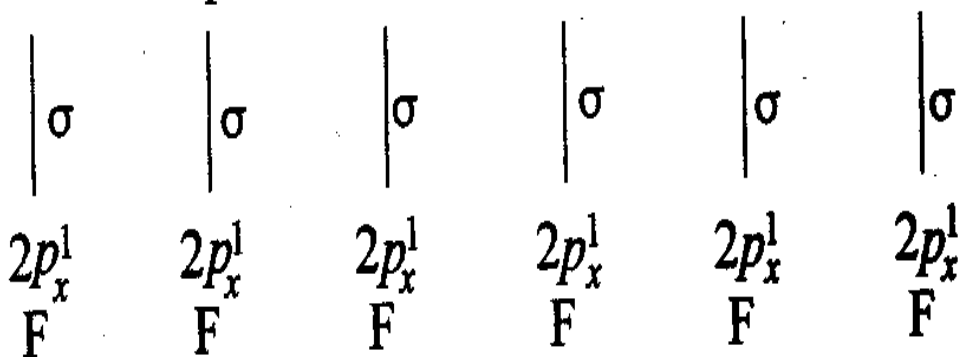
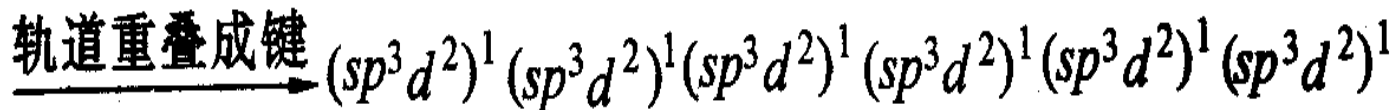
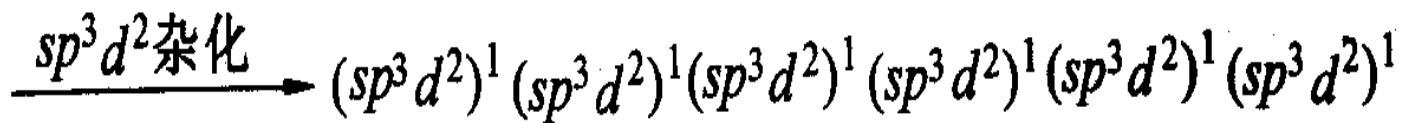
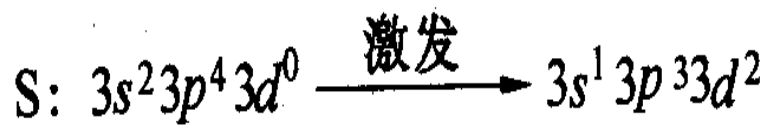


图， sp^3d 杂化轨道的形成过程

(5) sp^3d^2 杂化:

sp^3d^2 杂化轨道是由 1 个 ns 和 3 个 np 及 2 个 nd 轨道组合而成，共有 6 条杂化轨道。六个 sp^3d^2 轨道指向正八面体的六个顶点，杂化轨道间的夹角为 90° 或 180° ，空间构型为正八面体。

如 SF_6 ， $S: 3s^23p^4$ ，它的 1 个 $3s$ 电子和 1 个 $3p$ 电子可被激发到 $3d$ 轨道，形成 6 个 sp^3d^2 杂化轨道，6 个杂化轨道彼此垂直，形成正八面体的构型。



$sp^3 d^2$ 杂化轨道的形成过程



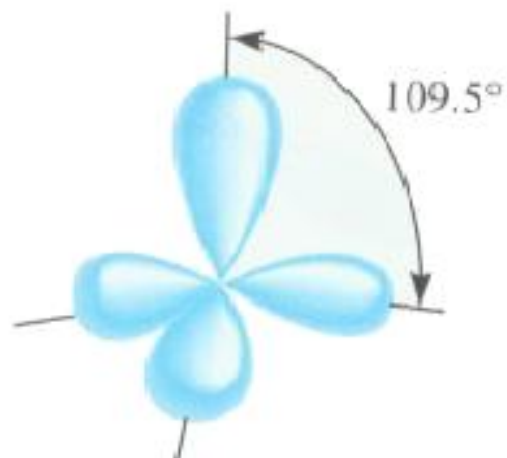
直线型

BeCl_2



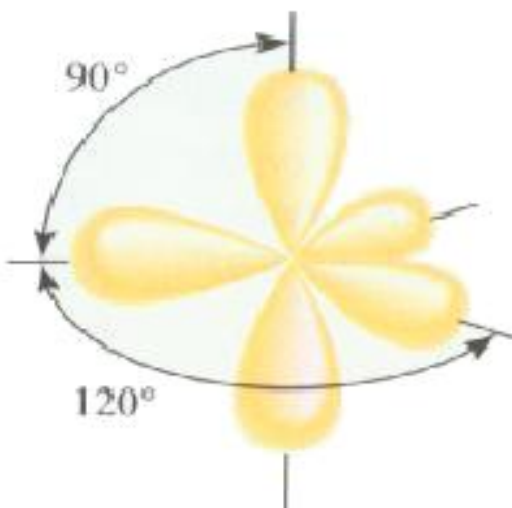
正三角型

BF_3



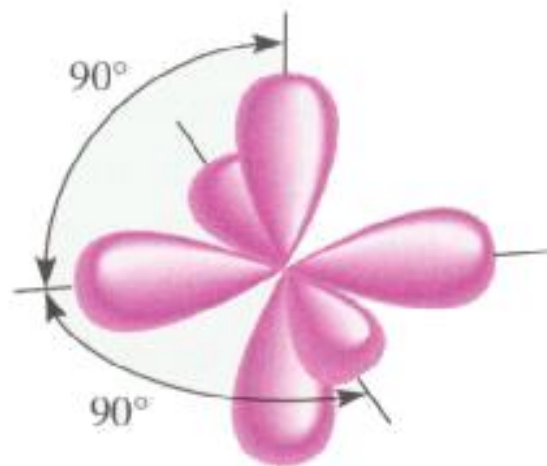
正四面体型

CH_4



三角双锥型

PCl_5



正八面体型

SF_6

杂化轨道

类型	轨道数目	轨道形状	实例
sp	2	直线	$\text{BeCl}_2, \text{HgCl}_2$
sp^2	3	平面三角	BF_3
sp^3	4	四面体	$\text{CCl}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$
sp^3d	5	三角双锥	PCl_5
sp^3d^2	6	八面体	SF_6

*: 按杂化轨道能量是否一致分类

(1) **等性杂化**: 如果原子轨道杂化后形成的杂化轨道是等同的, 这种杂化叫做等性杂化。



在等性杂化中由分子构型 (与电子对构型一致)

可以直接看出杂化方式。

(2) 不等性杂化:

如果原子轨道杂化后形成的杂化轨道中有一条或几条被孤对电子所占据, 使得杂化轨道之间的夹角改变, 这种由于孤对电子的存在而造成杂化轨道不完全等同的杂化, 叫做不等性杂化。

NH₃: 单电子占据的sp³杂化轨道分别与H的1s成σ键, 孤对电子占据的sp³杂化轨道单独占据四面体的一个顶角, 形成三角锥的构型。

由于孤对电子的影响, H-N-H键角小于109°28', 为107°18'。

因此在不等性杂化中, 分子构型除与杂化方式有关, 也与孤对电子数有关。

7.4 价层电子对互斥理论 (VSEPR) —Valence shell electron pair repulsion (

1940年英国化学家 Sidgwick 等人提出价层电子对互斥理论，即分子几何构型与价电子对互斥作用有关的假设，用以判断分子的几何构型。五十年代后期经加拿大化学家 Giespie 等人的补充和发展形成系统理论，成为无机立体化学理论的重要组成部分。

VSEPR理论主要适用于讨论中心原子A为主族元素的 AB_n 型分子或原子团；副族元素含有 d 轨道，情况较为复杂，且只能对分子构型作定性描述。

认为：在共价分子中，中心原子价层中电子对的排布方式，应该使价电子对之间的静电斥力最小，并由此决定了分子的空间构型。

1. 要点:

(1) 分子的立体构型取决于中心原子的价电子对的数目。价电子对包括价层轨道电子对和孤对电子对。

(2) 价电子对之间存在斥力，价层电子对尽可能彼此远离，使它们之间的斥力最小。

(3) 通常采取对称结构，当电子对数目为2时，呈直线形；价电子对数目为3时，呈平面三角形；价电子对数目为4时，呈正四面体形；价电子对数目为5时，呈三角双锥形；价电子对数目为6时，呈八面体形等等。

4、键对由于受两个原子核的吸引，不同价电子对间的排斥作用顺序为：

孤对 - 孤对 > 孤对 - 键对 > 键对 - 键对

另外，电子对间的斥力还与其夹角有关，斥力大小顺序是 $90^\circ > 120^\circ > 180^\circ$

5、键对只包括形成 σ 键的电子对，不包括形成 π 键的电子对，即分子中的多重键皆按单键处理。

1. 确定中心原子价层电子对数:

价层电子对数 = (中心原子价电子数 + 配位原子提供
电子数 - 离子电荷代数值) / 2

① 氢和卤族原子均各提供一个价电子;

② 氧和硫原子做中心原子时(H_2O , H_2S), 提供 6 个价电子; 做配体时, 提供的电子数为 0 (如 CO_2), N 作为配为原子提供 -1,

③ 离子体系要加减离子价: NH_4^+ : $5 + 1 \times 4 - 1 = 8$

PO_4^{3-} : $5 + 0 \times 4 - (-3) = 8$;

④ 电子总数为奇数时, 则电子对的数目进 1。

如总数为 9, 对数为 5

2、根据中心原子价层电子对数，确定电子对的排布方式，如下表的排布方式电子对之间静电斥力最小。

电子对数	2	3	4	5	6
电子对的排布	直线	平面三角	正四面体	三角双锥	八面体

3、将配位原子按相应的几何构型排布在中心原子周围，每1对电子连接1个配位原子，剩下未结合配位原子的电子对便是孤对电子，其应处于斥力最小的位置。

① 配位数不可能大于电子对数。

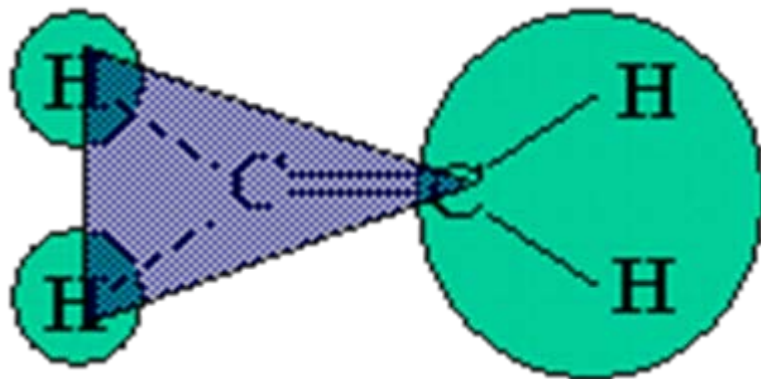
② 如果孤对电子的位置有两种或两种以上的位置可供考虑，由于孤对电子的电子云较为膨松，在中心原子周围占据较大空间，对邻近电子对有较大排斥作用，往往使价电子对的理想排布发生变形，键角变小。因此要选择斥力易于平衡位置。

而斥力大小和两种因素有关：

- a) 角度小，电对距离近，斥力大； $90^\circ > 120^\circ > 180^\circ$
- b) 角度相同时，孤对—孤对的斥力最大，因为负电集中；孤对—键对斥力次之；而键对—键对之间斥力最小，因有配体原子核去分散电对的负电性。

因此要避免斥力大的情况出现在 90° 的方向上。

在推测 AB_n 分子的构型时，若遇双键或叁键，可当作单键来处理，即价层电子对数减1或2。如乙烯 $H_2C=CH_2$ 以左碳为中心，电子总数 $4 + 2 + 2 = 8$ ，4对，减1，3对，为三配体，呈平面三角形。

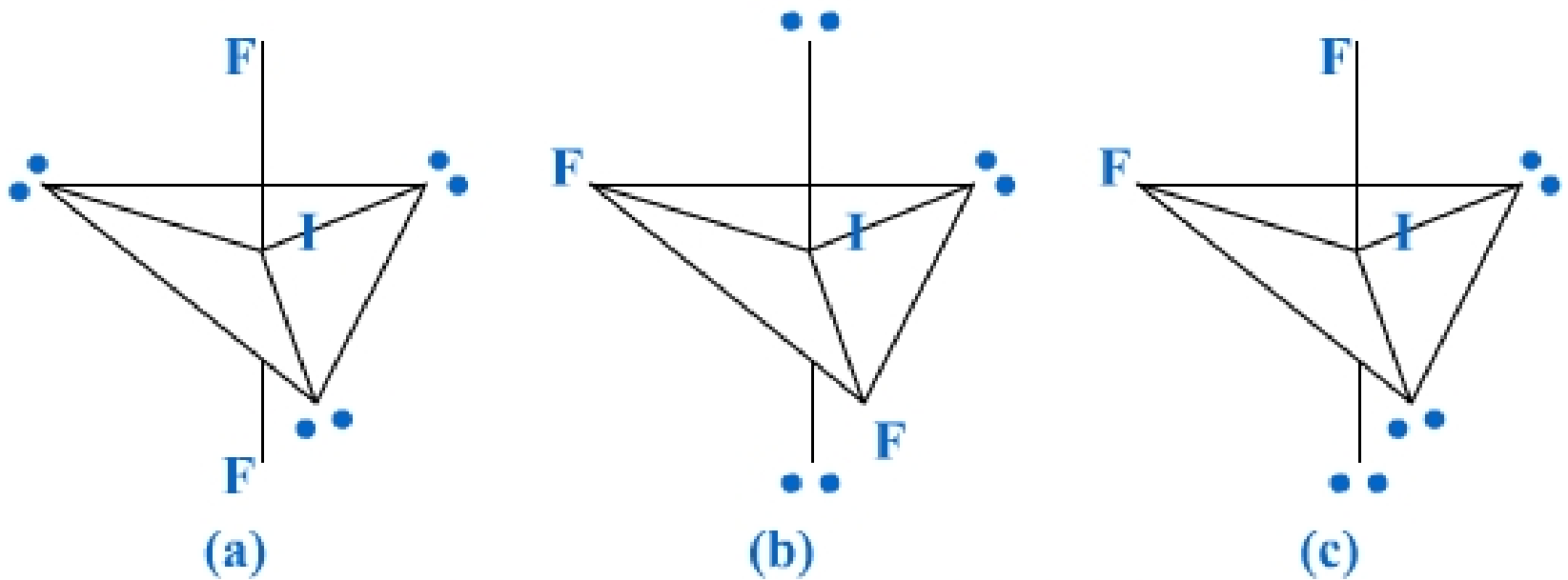


以 IF_2^- 为例，用上述步骤预测其空间构型。

(1) 中心原子 I 的价电子数为 7，2 个配位原子 F 各提供 1 个电子。 价层电子对数 = $\frac{7 + 2 - (-1)}{2} = 5$

(2) 查表知，5 对电子是以三角双锥方式排布。

(3) 因配位原子 F 只有 2 个，所以 5 对电子中，只有 2 对为成键电子对，3 对为孤对电子。可得三种可能的结构，选择结构中电子对斥力最小的那一种结构就是 IF_2^- 的稳定构型。



IF_2^- 的可能结构，结果是直线型 (a)

a) 夹角越小，斥力越大，所以只要考虑 90° 夹角间的斥力！

b) 电子对类型不同，斥力不同：

孤对-孤对 > 孤对-键对 > 键对-键对

分子结构小结 (注意电子对排布方式和分子构型的区别)

价层电子对数目	电子对的排列方式	分子类型	孤电子对数目	分子构型	实例
2	直线形	AB ₂	0	直线形	BeH ₂ 、BeCl ₂ 、Hg(CH ₃) ₂ 、Ag(NH ₃) ₂ ⁺ 、CO ₂ 、CS ₂
3	正三角形	AB ₃ AB ₂	0 1	平面三角形 角形(V形)	BF ₃ B(CH ₃) ₃ 、SO ₃ 、CO ₃ ²⁻ SO ₂ 、SnCl ₂
4	正四面体	AB ₄ AB ₃ AB ₂	0 1 2	正四面体形 三角锥形 角形(V形)	CH ₄ /CCl ₄ /SiH ₄ /PCl ₄ /NH ₄ ⁺ /SO ₄ ²⁻ NH ₃ 、NF ₃ H ₂ O、H ₂ S
5	三角双锥	AB ₅ AB ₄ AB ₃ AB ₂	0 1 2 3	三角双锥 变形四面体 T形 直线形	PF ₅ 、PCl ₅ S _b Cl ₅ SF ₄ 、TeCl ₄ ClF ₃ I ₃ ⁻ 、XeF ₂
6	正八面体	AB ₆ AB ₅ AB ₄	0 1 2	正八面体形 四方锥 平面正方形	SF ₆ 、MoF ₆ [AlF ₆] ³⁻ IF ₅ ICl ₄ ⁻ 、XeF ₄

例. 利用价层电子对互斥理论判断下列分子和离子的几何构型 (总数、对数、电子对构型和分子构型) : AlCl_3 H_2S SO_3^{2-} NH_4^+ NO_2 IF_3

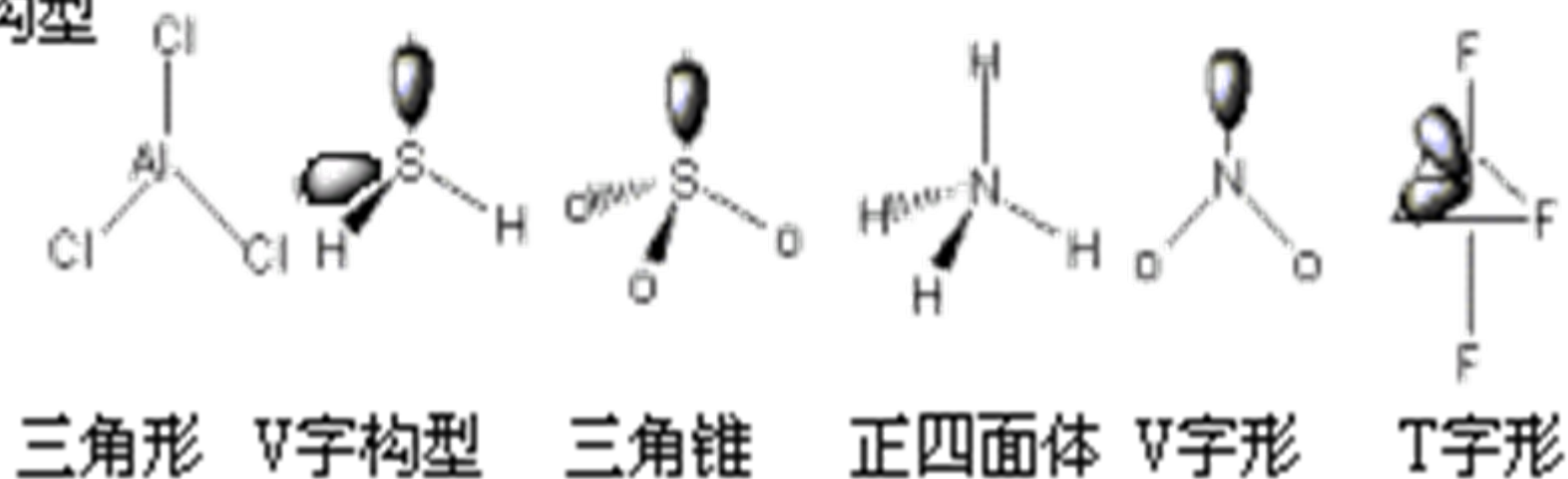
解题思路:

根据价层电子对互斥理论, 计算单电子个数, 价层电子对数, 孤对电子对数, 进而判断分子的构型。

(注意: 必须考虑离子的价态!)

解:	AlCl_3	H_2S	SO_3^{2-}	NH_4^+	NO_2	IF_3
电子总数	6	8	8	8	5	10
电子对数	3	4	4	4	3	5
电子对构型						
	三角形	正四面体	正四面体	正四面体	三角形	三角双锥

分子构型



B_2 、 O_2 的磁性 (顺磁性)? 按价键理论, 电子均配对, 不存在单电子;

H_2^+ 不存在配对电子却可以稳定存在?

7.5、分子轨道理论(MO)简介

分子轨道理论是现代共价键理论的一个分支，区别在于：分子轨道理论认为原子轨道组合成分子轨道，电子在分子轨道中填充运动；而现代共价键理论则讨论原子轨道，认为电子在原子轨道中运动。

1. 理论的基本要点

分子轨道理论是把原子的电子层结构的主要概念推广到分子体系而形成的一种分子结构理论，将分子作为一个整体来处理：

1) 分子中的电子不再从属于某一特定原子，而是在遍及整个分子的范围内运动，每个电子的运动状态可用波函数 ψ_{MO} 来描述，该 ψ 称为分子轨道。

$|\Psi|^2$ 为分子中电子在空间某处的几率密度或电子云。

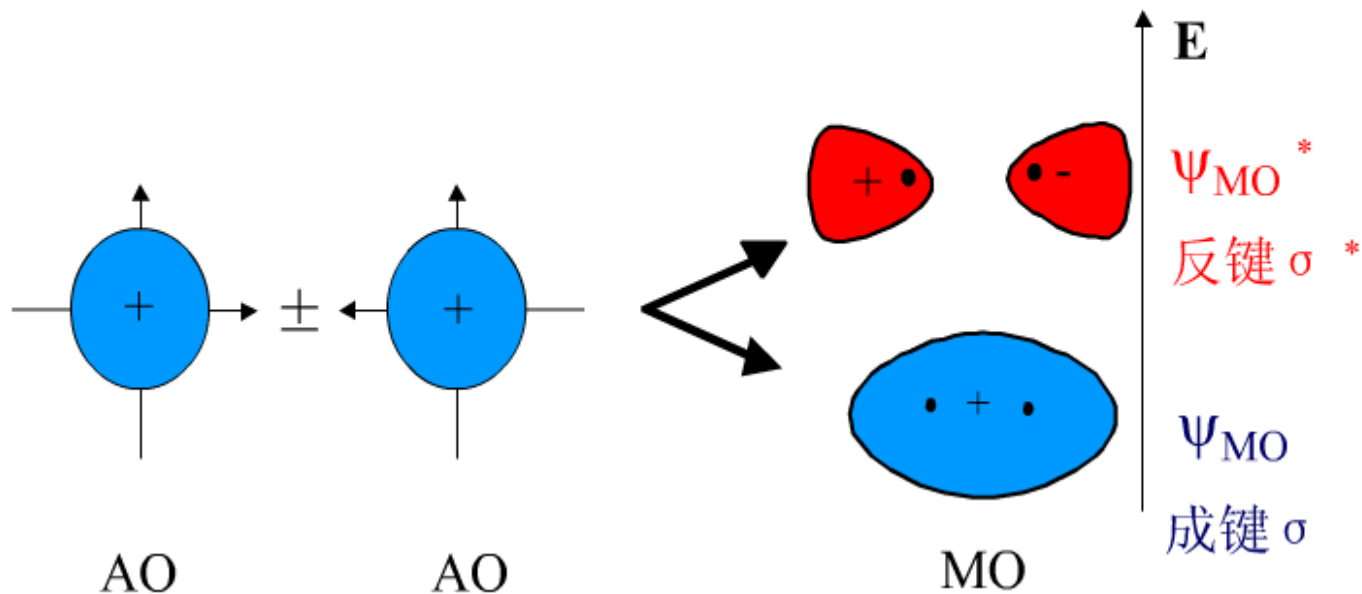
2) 分子轨道近似由原子轨道线性组合而成，且分子轨道的数目与参与组合的原子轨道的数目相等。

原子轨道用 s、p、d、f..... 表示，

分子轨道则用 σ 、 π 、 δ 表示。

$$\Psi_{MO} = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2, \quad \Psi_{MO^*} = c_1\Psi_1 - c_2\Psi_2$$

角度分布图:



σ 成键轨道在核间无节面，反键轨道有节面

如2个氢原子的1s轨道组合得到氢分子的2个分子轨道，其中比原来1s轨道能量低的是成键轨道，比原来1s轨道能量高的是反键轨道：

3) 原子轨道有效线性组合遵循三原则：

① 对称性匹配：只有对称性相同的原子轨道才能有效组合成分子轨道。

对称性相同是指重叠部分的原子轨道的正负号相同。

② 能量相近：只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道，且能量越相近，组成的分子轨道越有效。

③ 最大重叠：原子轨道要尽可能多的重叠，以使成键的分子轨道能量尽可能地降低。

对称性原则是首要的，决定原子轨道能否形成分子轨道，而另两原则决定组合的效率。

H 1s -1312 kJ/mol Na 3s - 496 kJ/mol

Cl 3p -1251 kJ/mol

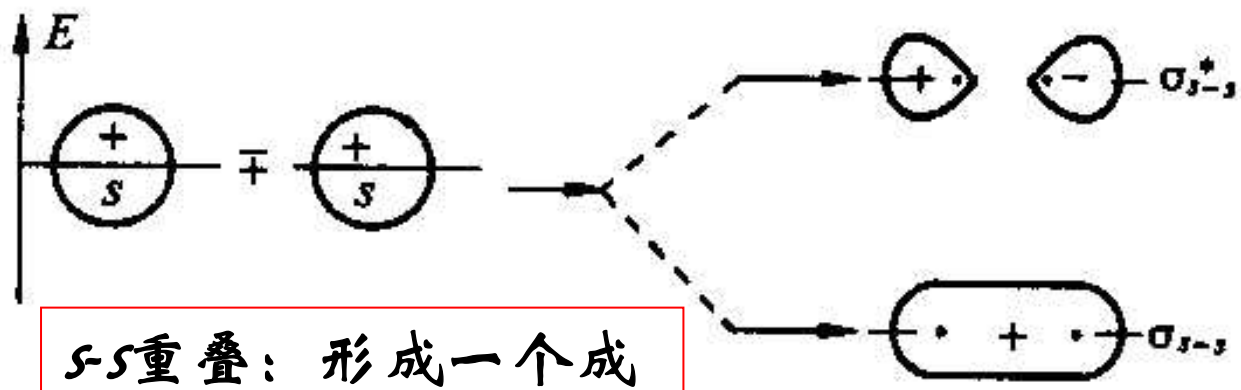
O 2p -1314 kJ/mol (以上数据按 I_1 值估算)

H, Cl, O 3 个轨道能量相近，彼此间均可组合，形成分子，Na 3s 比H, Cl, O 3 个轨道能量高许多，不能组合(不形成共价键，只为离子键)

4) 分子中的所有电子属于整个的分子，其在分子轨道上的排布也遵从保里不相容原理、能量最低原理和洪特规则。

2. 能级图

按照分子轨道对称性不同，可将分子轨道分为 σ 轨道和 π 轨道。



$s-s$ 重疊：形成一個成鍵軌道 σ_{s-s} ，
一個反鍵軌道 σ_{s-s}^*

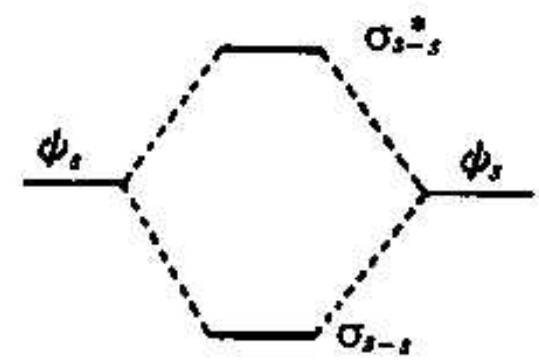
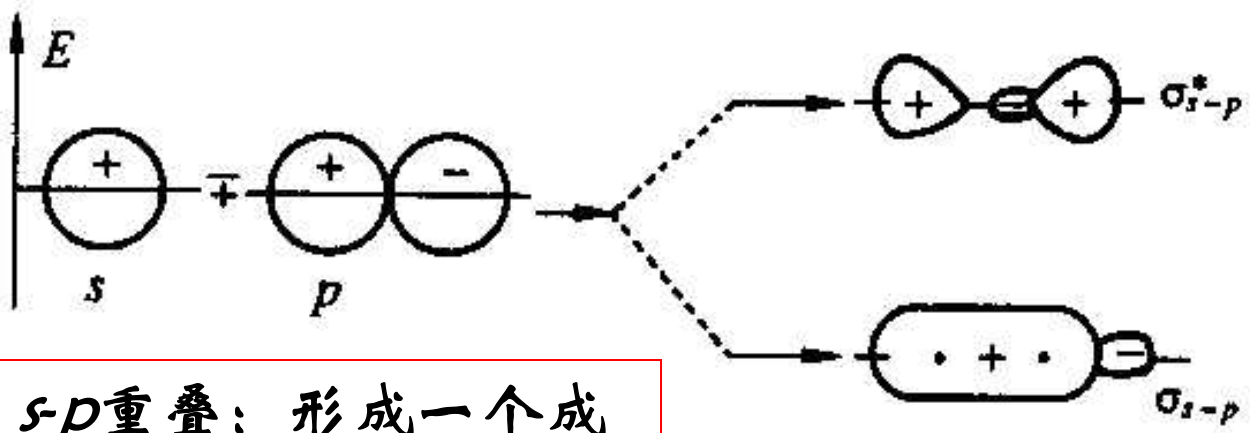


圖 8-22 $s-s$ 重疊



$s-p$ 重疊：形成一個成鍵軌道 σ_{s-p} ，一個反鍵軌道 σ_{s-p}^*

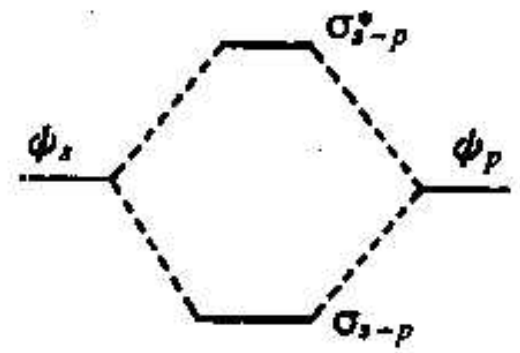
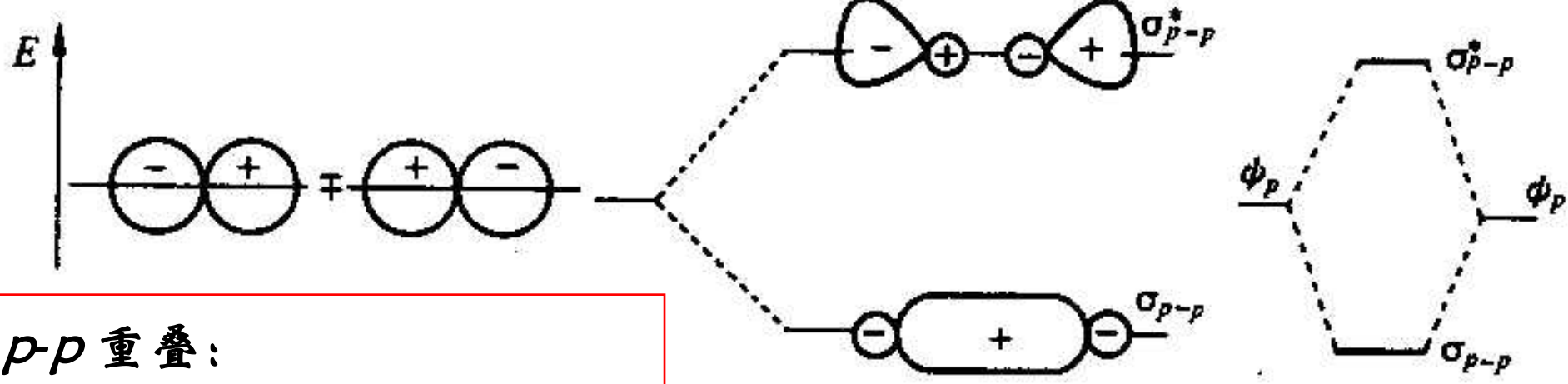


圖 8-23 $s-p$ 重疊



p-p 重叠:
 头碰头形成 σ 轨道 $\sigma_{p-p}, \sigma_{p-p}^*$
 肩并肩形成 π 轨道 π_{p-p}, π_{p-p}^*

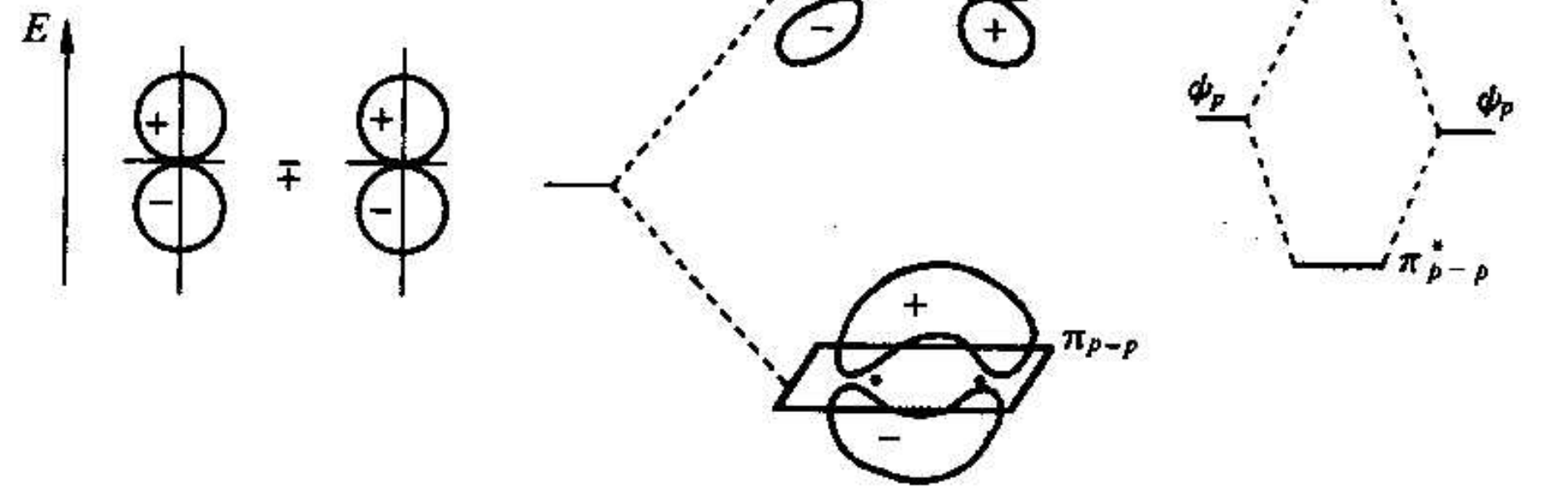
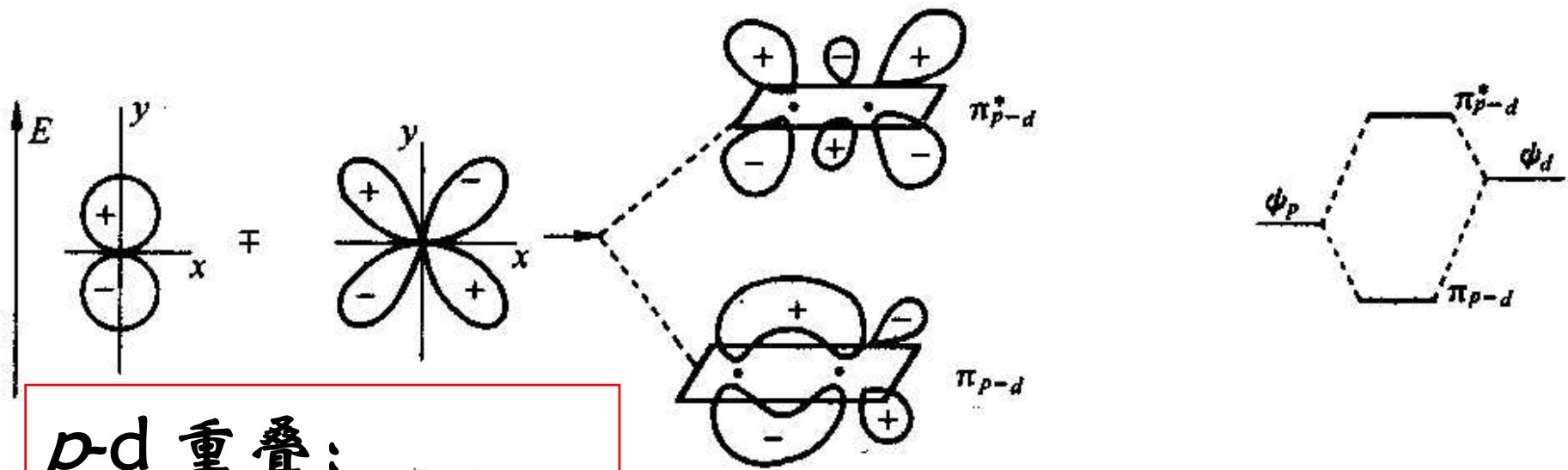


图 8-24 p-p 重叠的两种形式



p-d 重叠:
肩并肩形成π轨道
 π_{p-d} , π_{p-d}^*

图 8-25 p-d 重叠

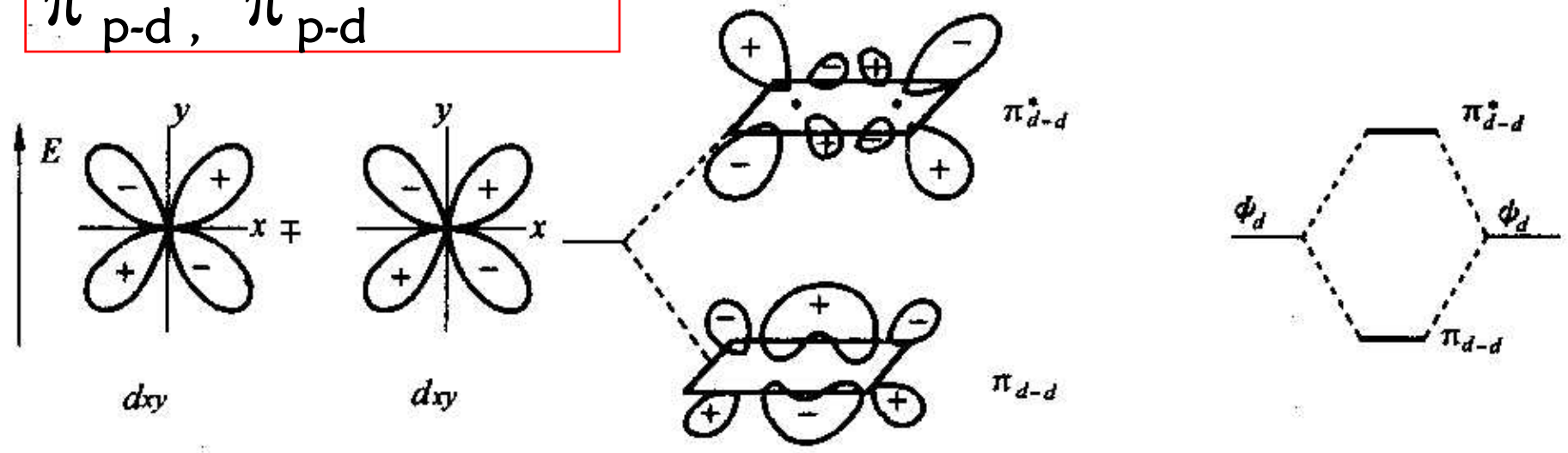


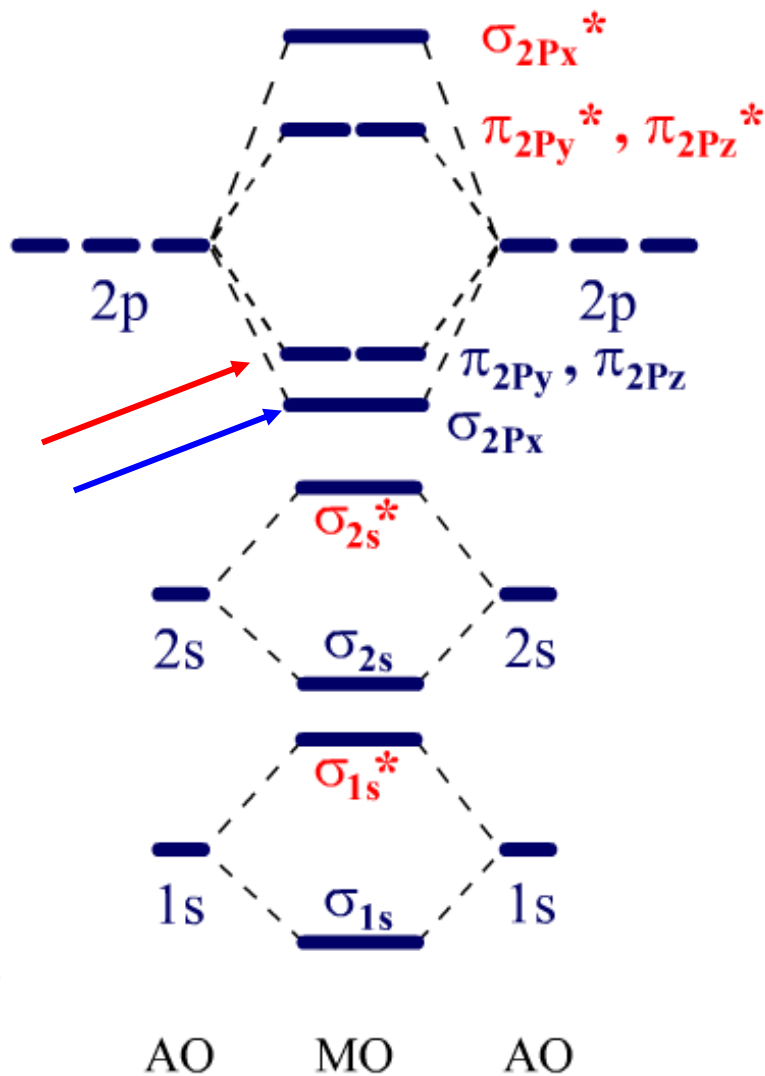
图 8-26 d-d 重叠

每个分子轨道 Ψ_i 都有相应的能量 E_i 和图象，分子轨道的能级顺序目前主要从光谱实验数据来确定。

将分子中个分子轨道按能级高低排列，则可得到分子轨道能级图。

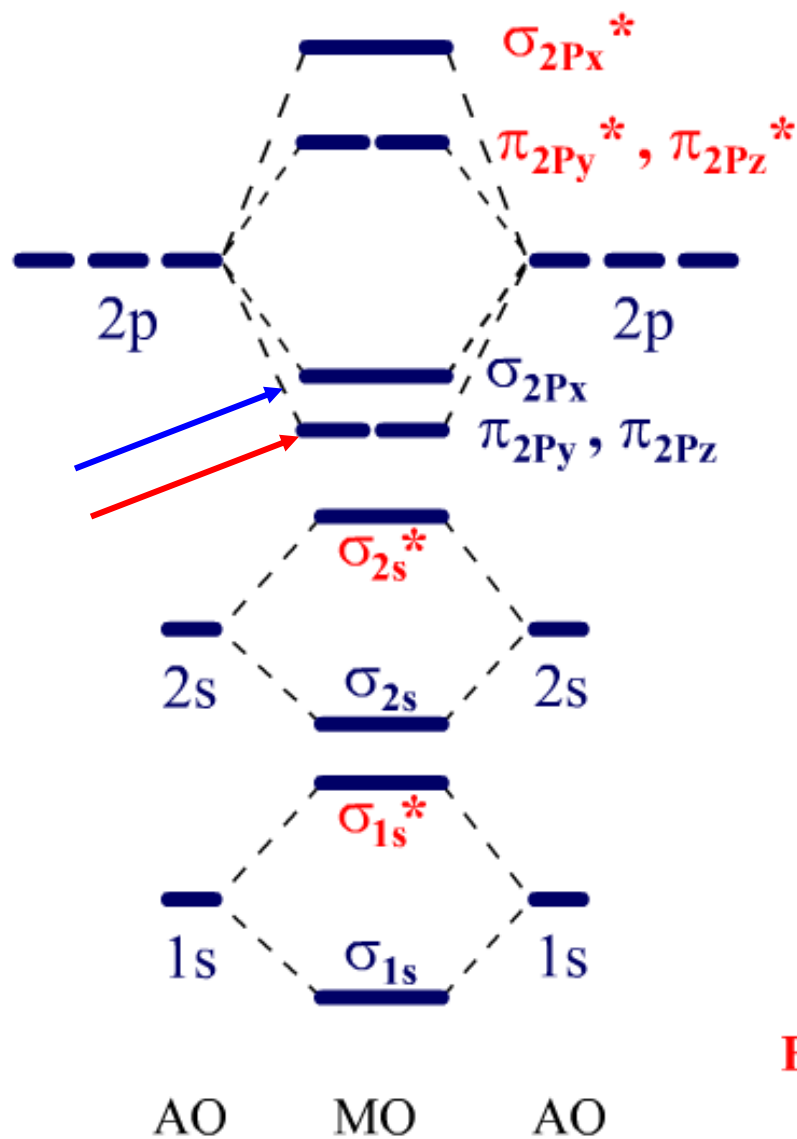
1. 同核双原子分子的分子轨道能级图

1)



A 图

A 图适用于 O_2 , F_2 分子, 原子的 2s 和 2p 轨道能量相差较大。当两个原子接近时不发生 2s 和 2p 轨道间的相互作用;



B图

B图适用于 N_2 , B_2 , C_2 等分子，它们的2s和2p轨道间能量差小($\sim 10\text{eV}$)，相互间排斥作用大。当两原子相互靠近时，除发生2s-2s和2p-2p重叠外，还发生2s-2p重叠。形成分子轨道后， σ_{2s} 和 σ_{2px} 之间的排斥也大，结果出现B图中 σ_{2px} 的能级反比 π_{2py} ， π_{2pz} 的能级高的现象。¹¹⁴

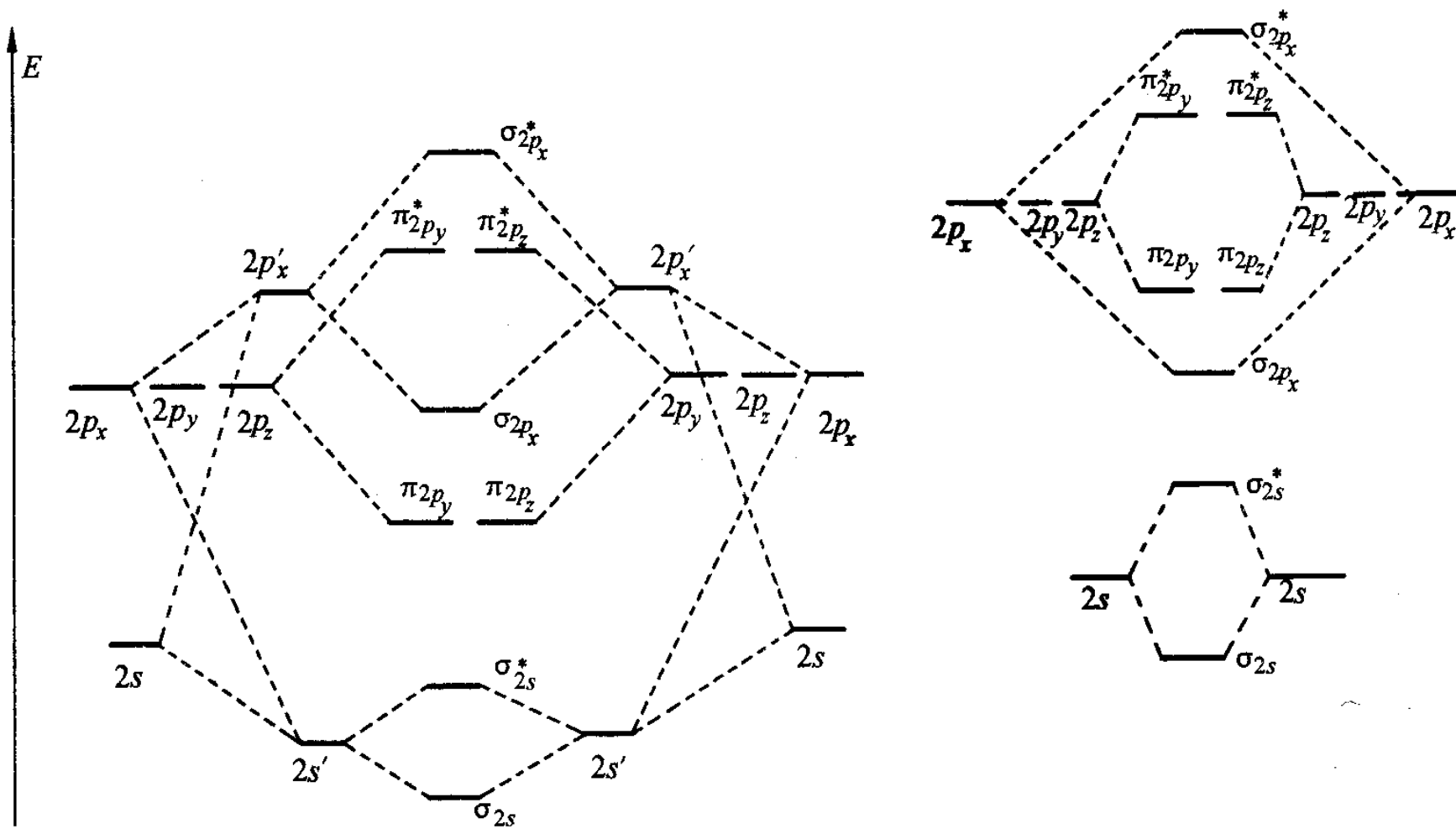
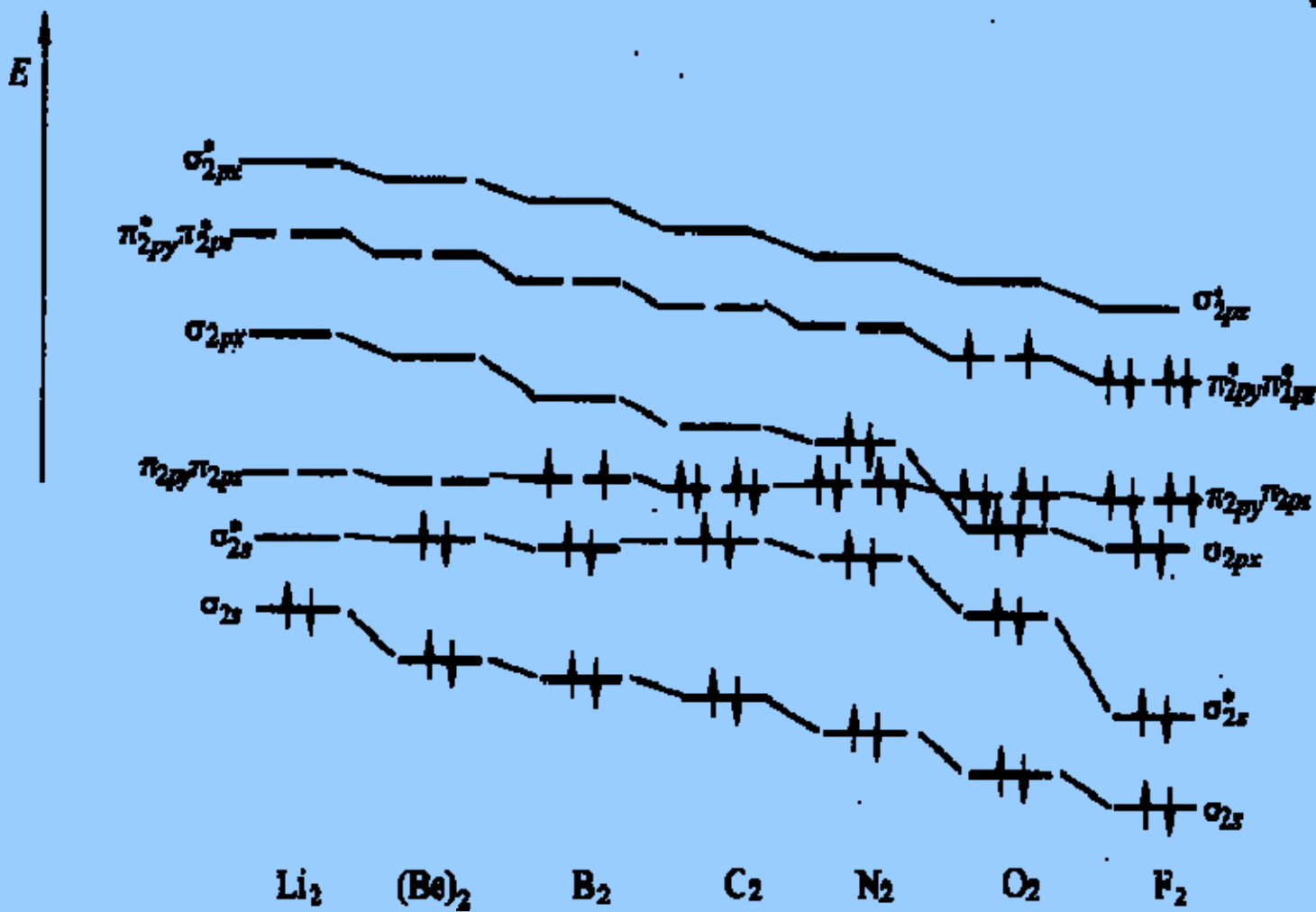
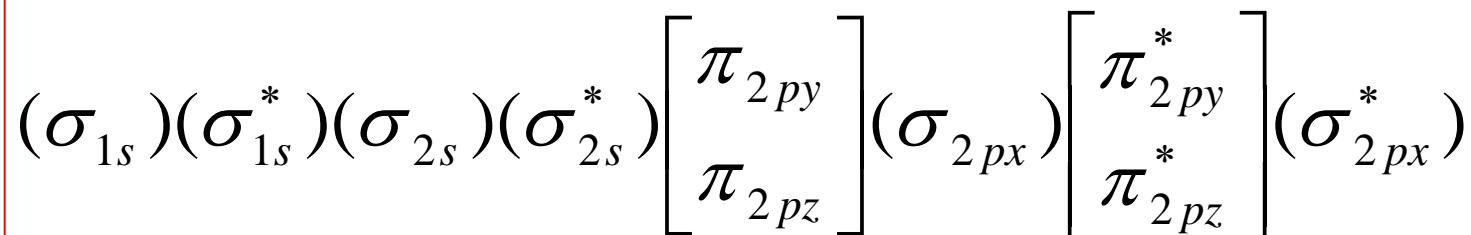


图 8-29 第二周期元素两套分子轨道的形成

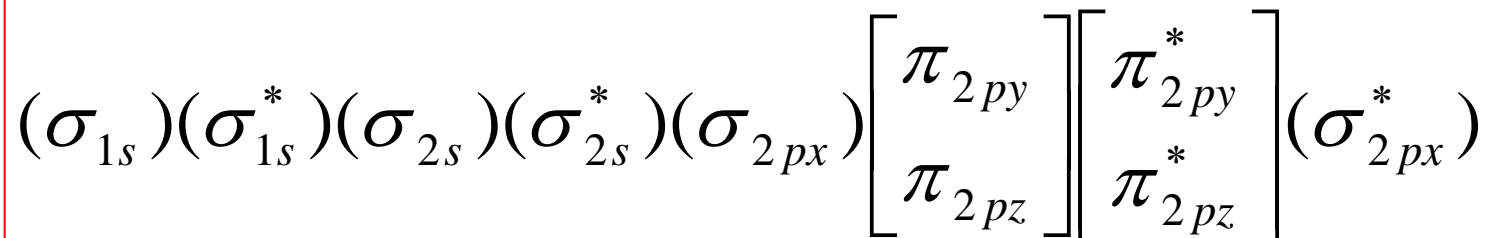
第二周期同核双原子分子的分子轨道能级图



Li, Be, B, C, N 分子轨道为:



O, F, Ne的分子轨道为:



2) 分子轨道能级图中, 如 $\pi(2p_y)$ 和 $\pi(2p_z)$ 两个成键分子轨道的形状相同, 且能量相等, 称为 简并轨道。

3) 分子轨道理论中常用键级来表示键的强弱, 键级越大, 键越强, 分子越稳定。若分子的键级为零, 表示该分子不能存在(如 He_2 不能存在)。

$$\text{键级} = (\text{成键电子数} - \text{反键电子数}) / 2$$

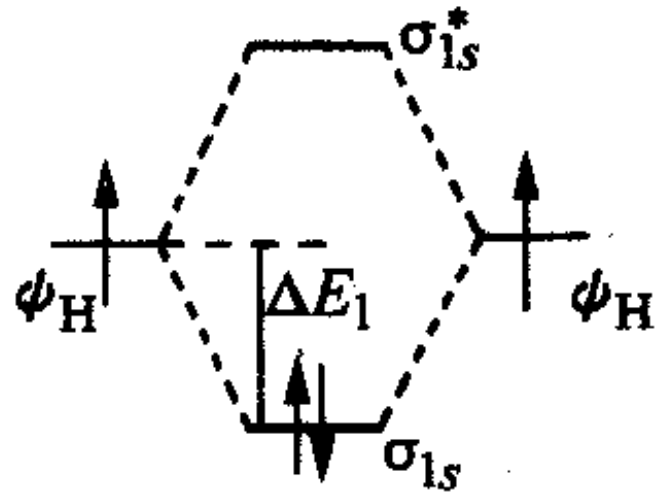
如 H_2 分子中, 键级 = $(2 - 0) / 2 = 1$, 单键

N_2 分子中, 键级 = $(8 - 2) / 2 = 3$, 叁键

应用:

(1) H_2 分子的形成

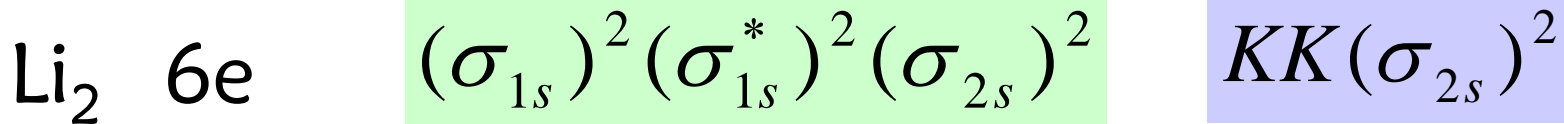
电子排布: $(\sigma_{1s})^2$



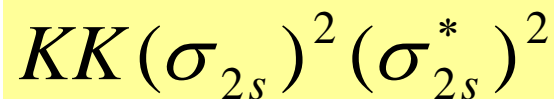
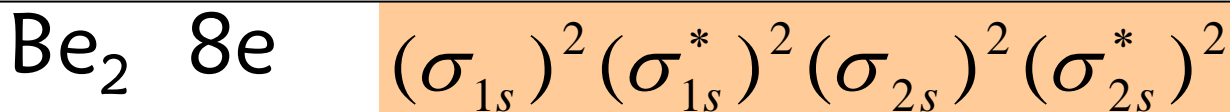
(2) H_2^+ : $(\sigma_{1s})^1$ H_2 电离出一个电子得到 H_2^+ 体系能量下降 ΔE_1 , 可以稳定存在。

(3) He_2 分子: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$ 稳定化能相抵消, 不能有效成键。 He_2 分子不会存在。

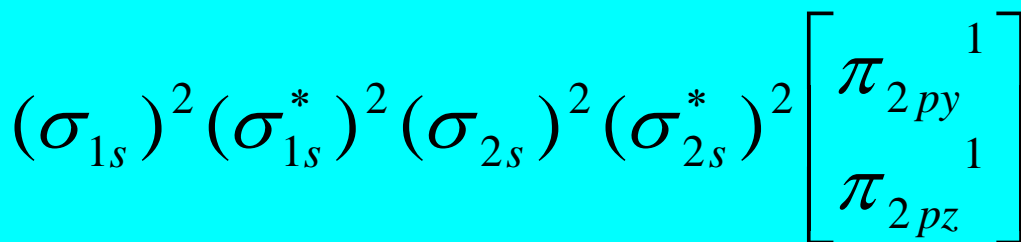
He_2^+ 存在于氦放电管中, 形成三电子 σ 键



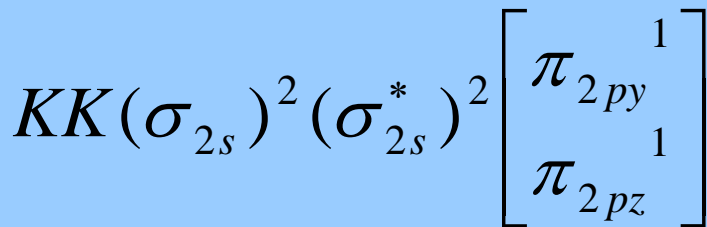
KK: 内层电子不成键, Li₂ 中一个σ键, 键级为1



键级为0, 不存在Be₂



键级为1,

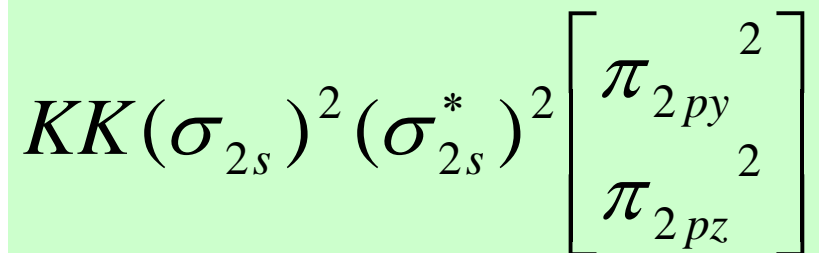


2个单电子π键, 分子有单电子, 有顺磁性。¹²⁰

C₂ 12e

键级为2

逆磁性



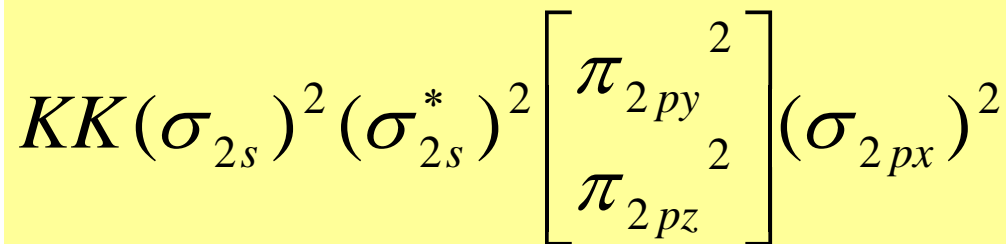
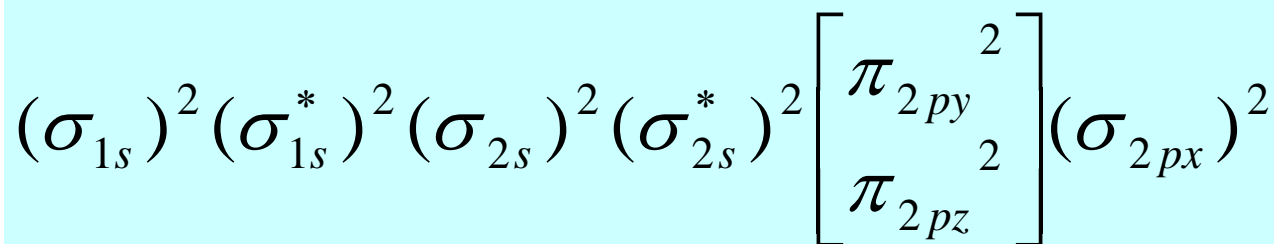
N₂ 14e

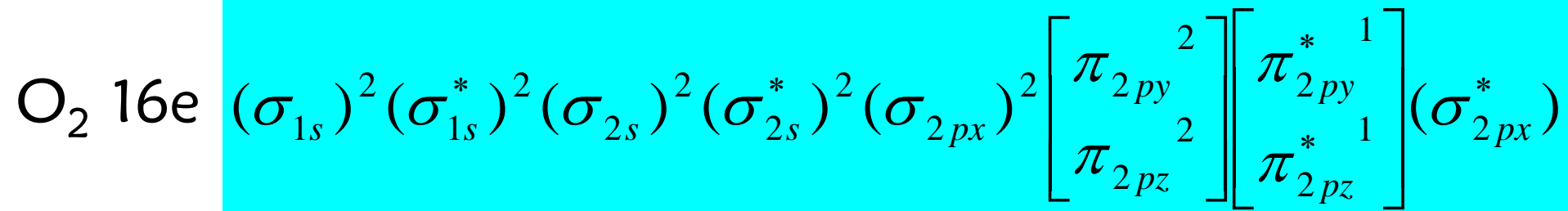
键级为3

二个π键

一个σ键

逆磁性





键级为2 1个σ键 2个3电子π键

3电子π键的键能为正常π键键能的一半

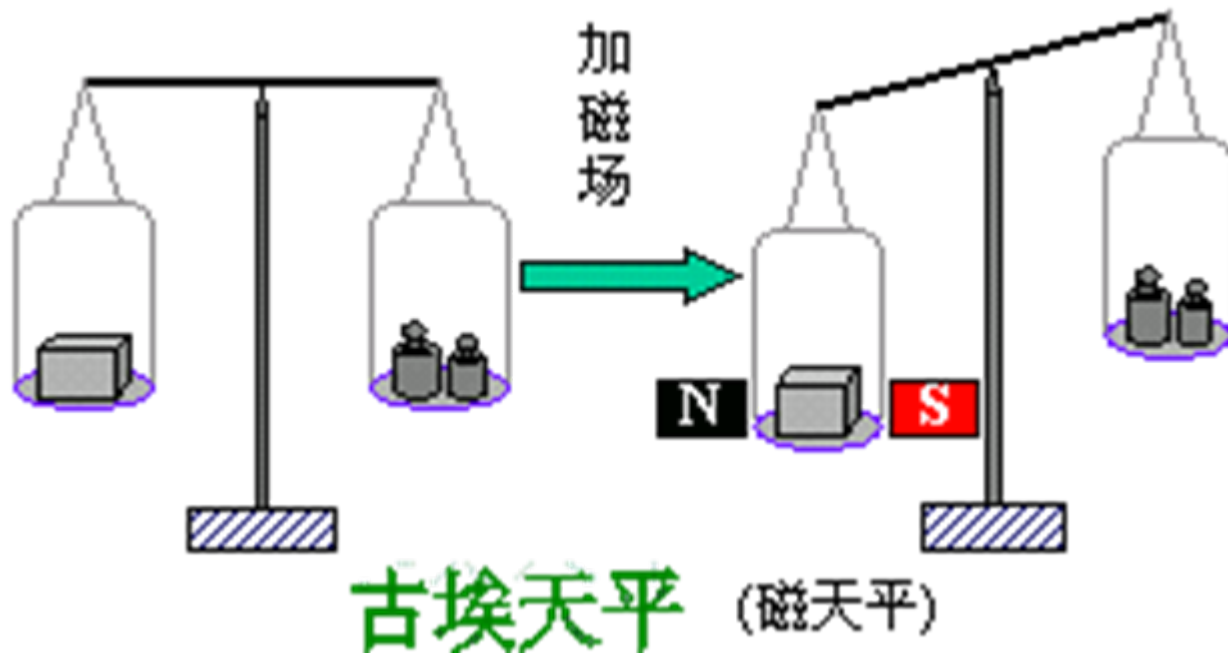
顺磁性

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
键级	2.5	2	1.5	1
未成对电子数	1	2	1	0
磁性	顺磁	顺磁	顺磁	反磁
磁矩?	?	?	?	?

分子的磁性

电子自旋产生磁场，分子中有不成对电子时，各单电子平行自旋，磁场加强，这时物质呈顺磁性。表现在外磁场中显磁性，在磁天平中增重。

若分子中无成单电子时，电子自旋磁场抵消，物质显抗磁性(逆磁性或反磁性)，表现在于外磁场作用下出现诱导磁矩，与外磁场相排斥，故使磁天平减重。



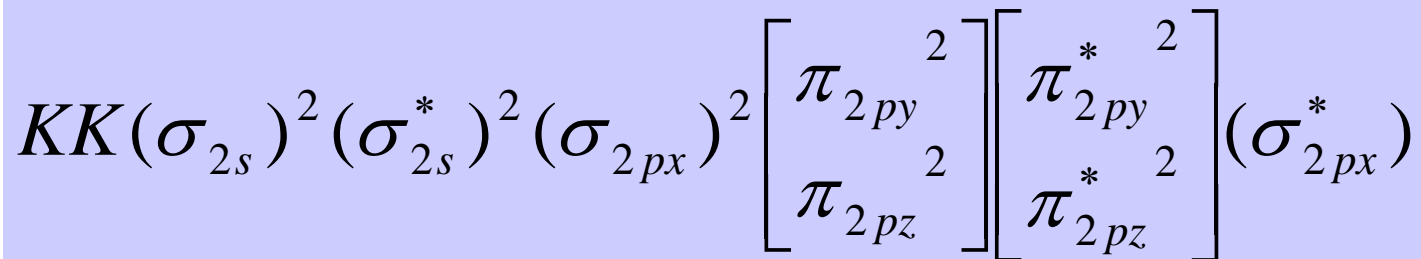
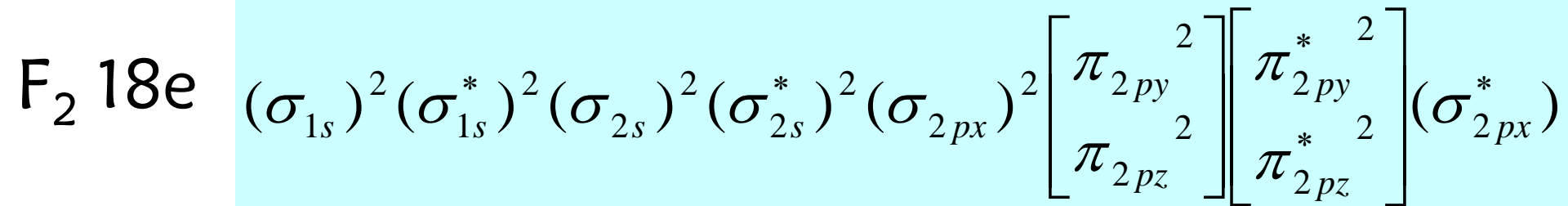
$$\mu \approx \sqrt{n(n+2)}$$

磁矩 μ 与未成对电子数 n 有关：

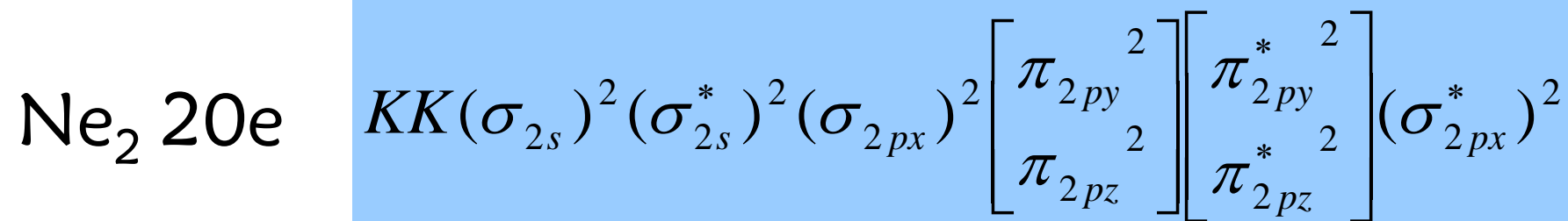
若磁矩 $\mu = 0$ 称反磁性，分子无单电子

磁矩 $\mu \neq 0$ 称顺磁性，分子有单电子

未成对电子数	μ (计算)
0	0.00
1	1.73
2	2.83
3	3.88
4	4.90
5	5.92



键级为1 1个σ键，逆磁性



键级为0，氖以单原子分子存在。

7.6 金属键

周期表中4/5的元素为金属元素，除汞外，其它金属室温下均为晶体。但它们的性质却显示出与离子型化合物和共价型化合物不同。

金属晶体是用等径圆球紧密堆积起来的。

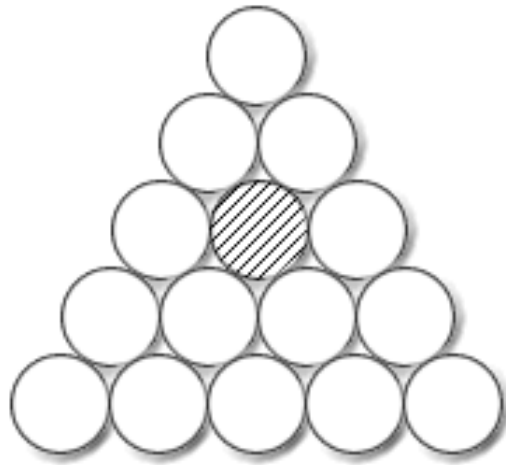
我们把金属中自由电子与金属正离子之间的作用力叫做金属键。

1. 金属晶格

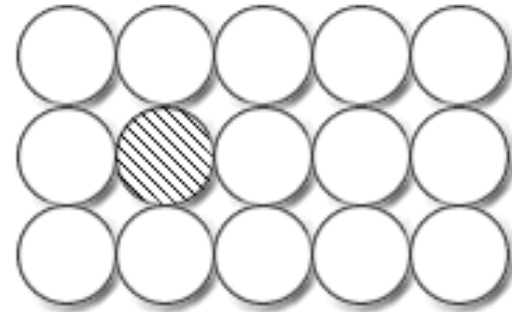
金属原子只有少数的价电子能用于成键，不足以形成正规的共价键和离子键，因此金属在形成晶体时，倾向于生成极为紧密的结构，使每个原子拥有尽可能多的相邻原子（8或12个）。这样电子能级可以尽可能多的重叠，形成“少电子多中心”键。

紧密结构：金属晶体以等径圆球形状的金属原子一个挨一个紧密堆积在一起，使在一定体积的晶体内含有最多数目的原子，即空间利用率最高。

金属原子呈最紧密堆积。



(a) 密置层



(b) 非密置层

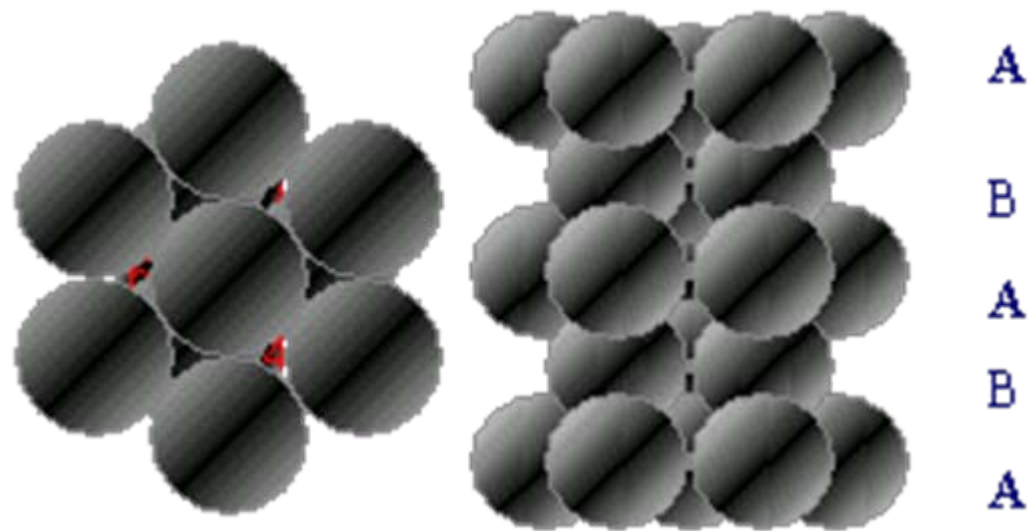
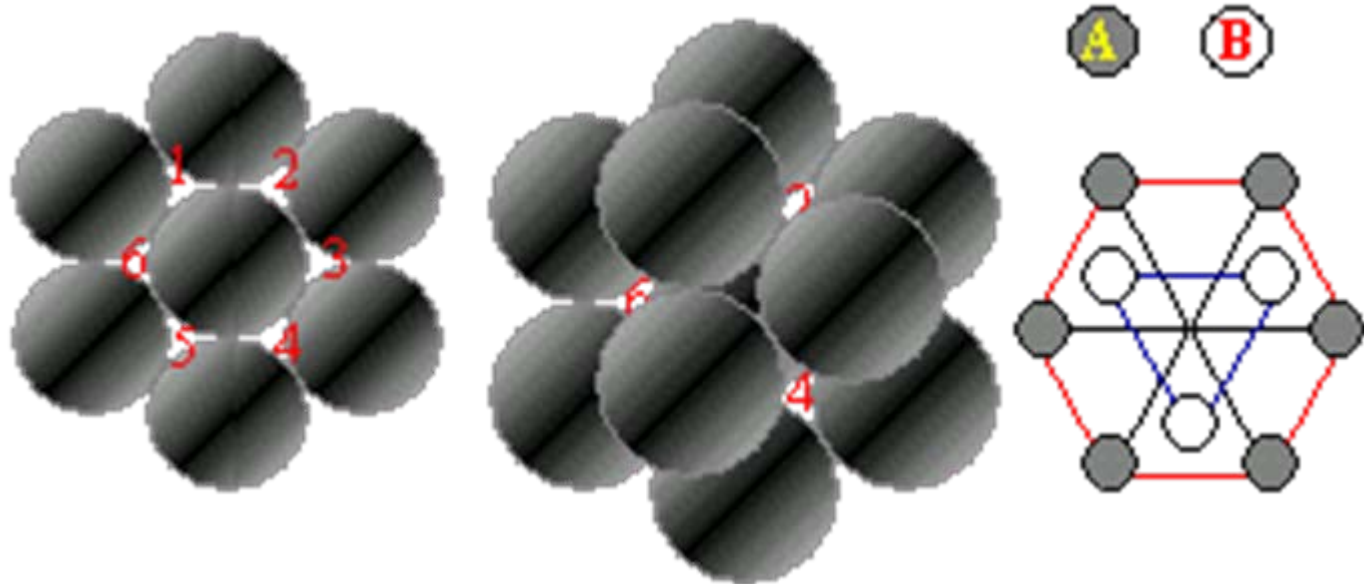
图7-46 圆球平面排列的两种方式

第一层：最紧密的堆积方式是一个球与周围6个球相切，在中心球的周围形成6个凹位。

第二层：对第一层来讲最紧密的堆积方式是将球对准1, 3, 5位(若对准2, 4, 6位,其情形是一样的)。

第三层：是关键,对第一、二层来说,可以有两种最紧密的堆积方式:

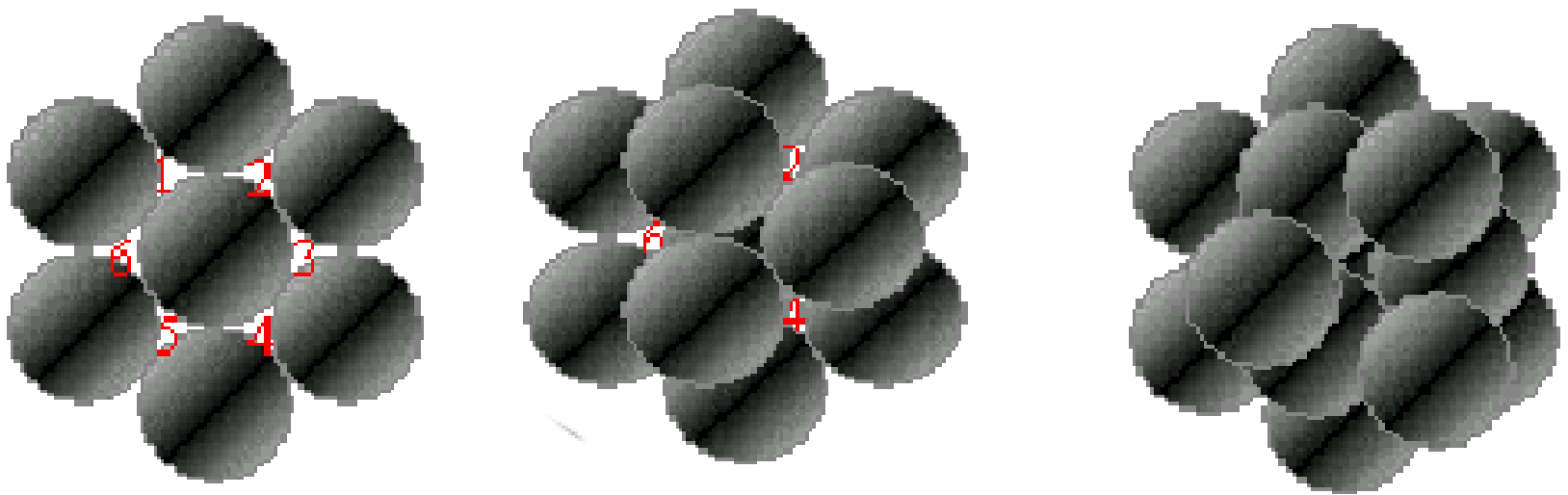
第一种是将球对准第一层的球,于是每两层形成一个周期,即ABAB堆积方式,形成六方紧密堆积,配位数12(同层6,上下各3)。如: La, Y, Mg, Zr, Hg, Cd, Ti, Co等。



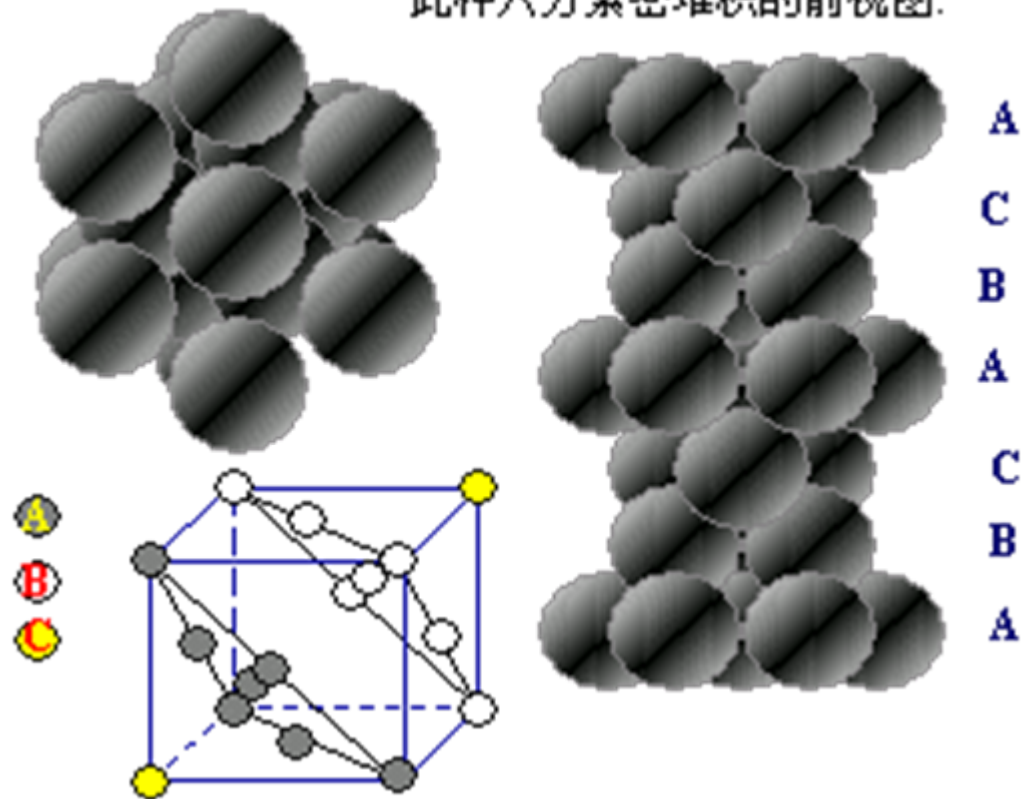
另一种是将球对准第一层的2, 4, 6位, 不同于AB 两层的位置, 这是C层。第四层再排A, 于是形成ABCABC 三层一个周期, 得到面心立方堆积, 配位数12。

如: Sr, Ca, Pb, Ag, Au, Al, Cu, Ni等。

这两种堆积都是最紧密堆积, 空间利用率为 74.05%。



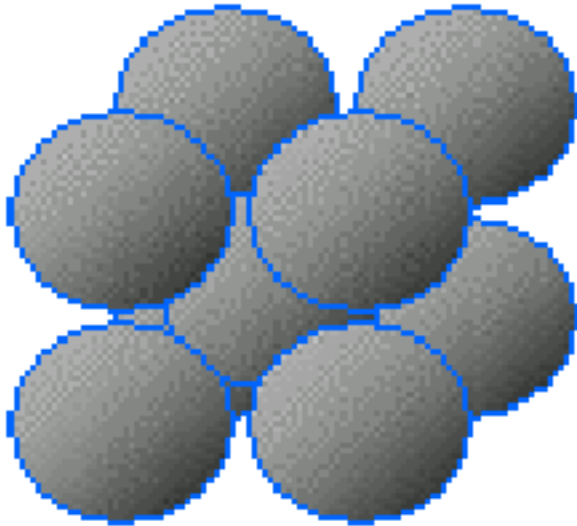
此种六方紧密堆积的前视图:



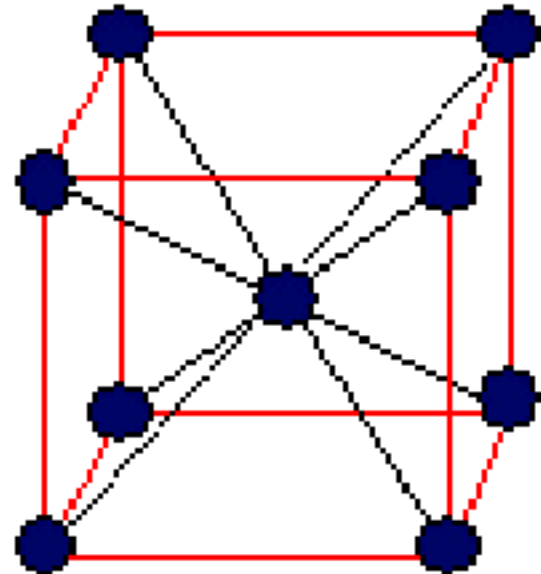
立方体心堆积:

立方体 8 个顶点上的球互不相切, 但均与体心位置上的球相切。配位数 8, 空间利用率为 68.02%, 不属于密堆积结构。

如 K, Rb, Cs, Li, Na, Cr, Mo, W, Fe 等

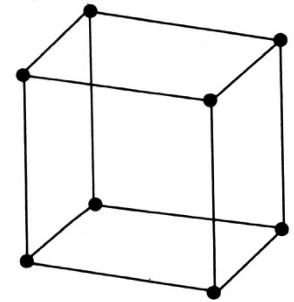
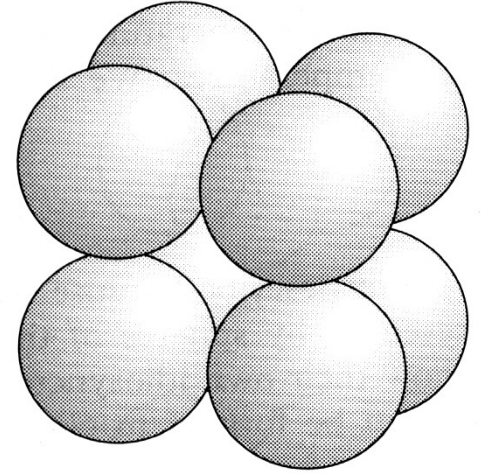


金属钾K



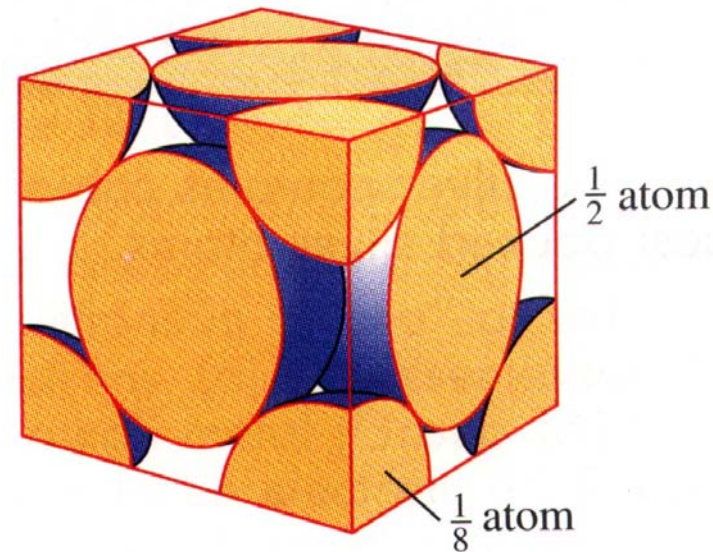
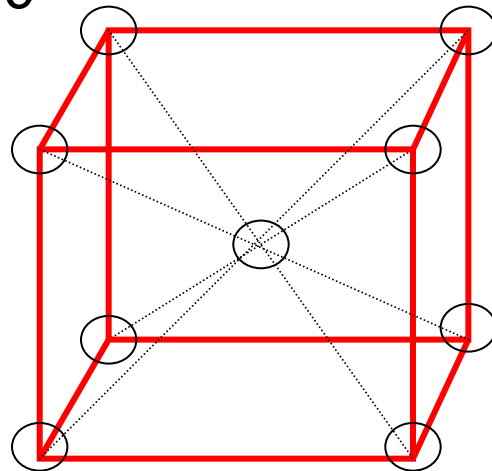
*简单立方堆积

- 配位数 6 球数 1
- 球半径为 r 球体积 = $\frac{4}{3} \pi r^3$
- 立方体体积 = $(2r)^3$
- 空间占有率 52%



*体心立方堆积

- 配位数 8 球数 2
- 空间占有率 68%



*堆积结构的体积占有率计算.

●六方密堆积(最紧密堆积)

单元晶格中有2个原子, 即

$$c = \frac{\frac{8\pi}{3}r^3}{V}$$

$$S = 2r^2\sqrt{3}, h = 4r\sqrt{\frac{2}{3}}, \text{ 所以}$$

$$c = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74, \text{ 即 } 74\%$$

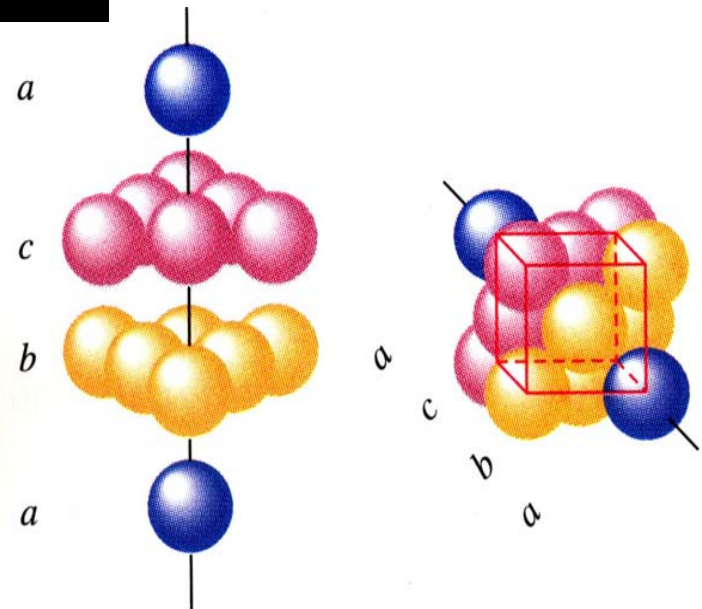
●面心立方结构(最紧密堆积)

单元晶格含有4个原子, 则紧密度c为:

$$c = \frac{2 \frac{4\pi}{3} r^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{r}{a}\right)^3$$

因为 $4r = a\sqrt{2}$, 所以

$$c = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} = 0.74, \text{ 即 } 74\%$$



面心立方密堆积³⁷

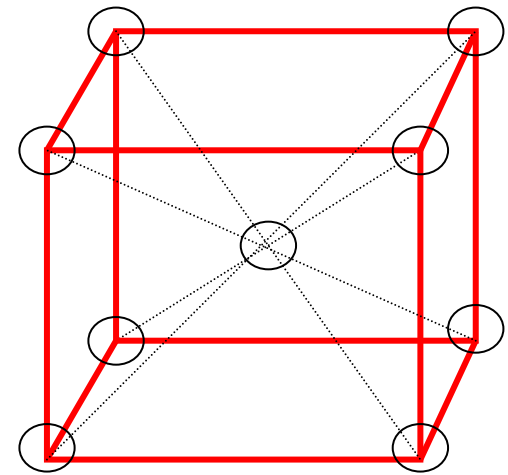
● 体心立方结构

棱边为 a ，晶胞含有2个半径为 r 的原子，则紧密度 c 为：

$$c = \frac{2 \frac{4\pi}{3} r^3}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{r}{a}\right)^3$$

因为 $4r = a\sqrt{3}$ ，所以

$$c = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = 0.68, \text{即 } 68\%$$



体心立方堆积

2. 金属键的改性共价键理论

金属键理论认为：

- a) 金属原子容易失去电子，所以金属晶格中既有金属原子，又有金属离子；
- b) 这些原子和离子之间，存在着从原子上脱落下来的电子。这些电子可以自由地在整个金属晶体内部运动，称为“自由电子”。
- c) 由于自由电子不停地运动，把金属的原子和离子“粘合”在一起，形成金属键。

金属键的形象说法：“失去电子的金属离子浸在自由电子的海洋中”，金属离子通过吸引自由电子联系在一起，形成金属晶体。

金属键无方向性，无饱和性，无固定的键能。

一般的共价键是二电子二中心键，因此少电子多中心的金属键可看作改性的共价键。

金属键的强弱和自由电子的多少有关,也和离子半径、电子层结构等其它许多因素有关,很复杂。

金属键的强弱可以用金属原子化热等来衡量,即指 1mol 金属变成气态原子所需要的热量。金属原子化热数值小时,其熔点低,质地软;反之,则熔点高,硬度大。

例如

Na

Al

原子化热

108.4 kJ·mol⁻¹

326.4 kJ·mol⁻¹

m.p.

97.5 °C

660 °C

b.p.

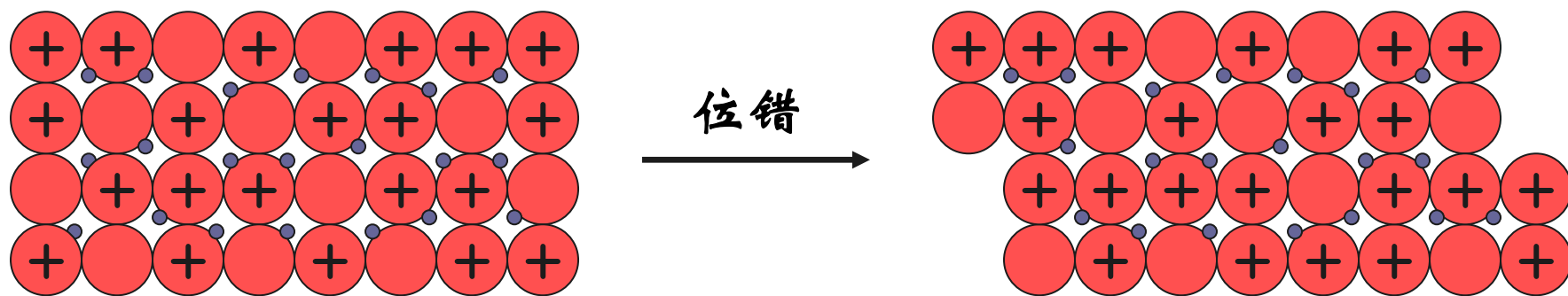
880 °C

1800 °C

金属可以吸收波长范围极广的光并重新反射出，故金属晶体不透明，且有金属光泽。

在外电压的作用下，自由电子可以定向移动，故有导电性。受热时通过自由电子的碰撞及其与金属离子之间的碰撞，传递能量。故金属是热的良导体。

金属受外力发生变形时，金属键不被破坏，故金属有很好的延展性和机械加工性能。与离子晶体的情况相反。



• 自由电子

⊕ 金属离子

● 金属原子

三、*金属键的能带理论 (补充)

- 1、电子是离域的：所有电子属于金属晶体，或说为整个金属晶格中的原子所共有，不再属于哪个特定的原子。我们称电子是离域的。
- 2、金属晶格中的原子很密集，能组成极多分子轨道且相邻的分子轨道间的能量很小，一个电子从低能级向邻近高能级跃迁时并不需要很多的能量。它们实际上连成一片，构成了一个具有一定能量界限（数百 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，即一定宽度）的能带，即金属的能带模型。

如 Li 原子的价电子是 $2s^1$ ，气态下形成双原子分子 Li_2 ，可得 σ_{2s} 和 σ_{2s}^* ；设想对于由 n 个 Li 原子组成的金属 Li_n ，将会有 n 个分子轨道，其中 $n/2$ 个分子轨道充满成对电子，另外 $n/2$ 个分子轨道是空的。

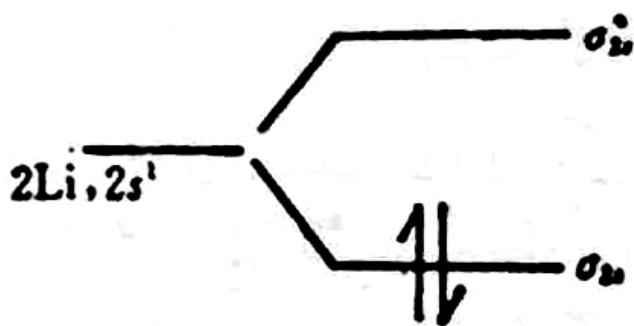


图 4-44 Li_2 分子轨道图



图 4-45 Li 金属晶格的分子轨道图

3、上述分子轨道形成的能带，是金属原子的电子能级发生的重叠，是属于整个金属晶体的。每个能带包括许多相近的能级，涵盖相当大的能量范围。

4、依原子轨道能级的不同，金属晶体中有不同的能带，如金属Li中的1s能带和2s能带。

由充满电子的原子轨道能级形成的低能量能带，称为满带（如Li的1s能带），其中电子无法自

由移动迁移；由未充满电子的原子轨道能级形成的高能量能带，称为导带（如Li的2s能带）；

2s能带中电子未充满，故电子可在接受外来能量

情况下在带内相邻能级中自由运动。

没有填充电子的能带，称为空带（如 Li 的 2p 能带）。

从满带顶端到导带底端（或空带底端）之间的能量差通常很大，以至低能带中的电子几乎不可能跃迁到高能带，这个能量间隔称为“禁带”。

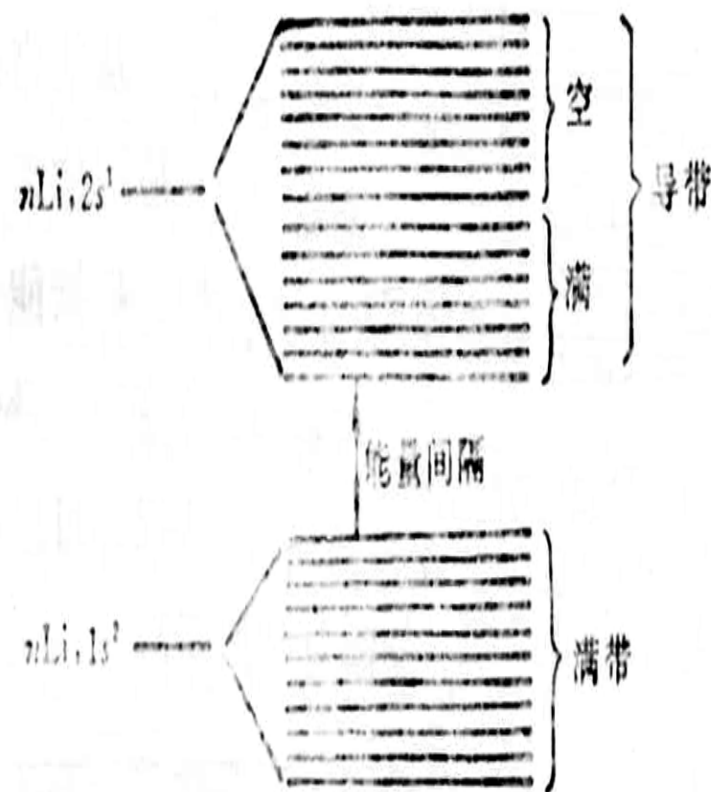


图 4-46 金属导体的能带模型

5、金属中相邻的能带有时可以互相重叠。如 Be 的 2s 满带和 2p 空带的能量比较接近，由于原子间的相互作用导致能级发生分裂，使 2s 和 2p 能带部分重叠，它们之间没有禁带，且 2s 能带中的电子很容易跃迁到空的 2p 能带中。

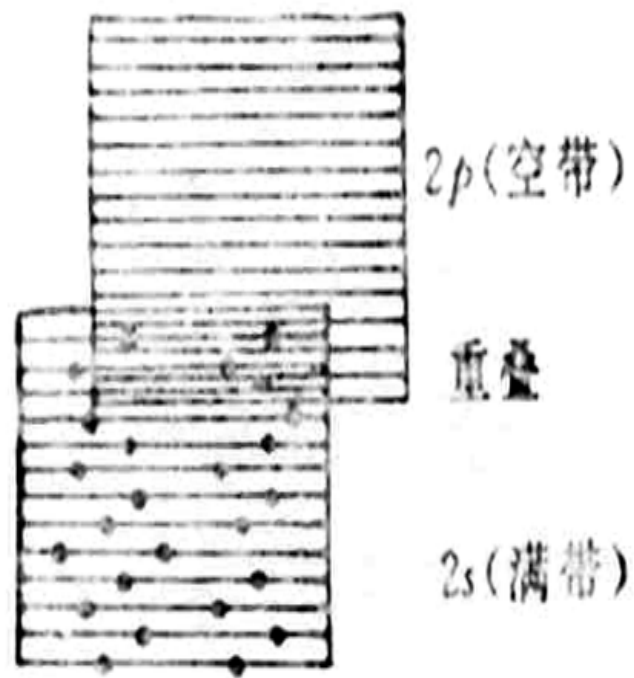
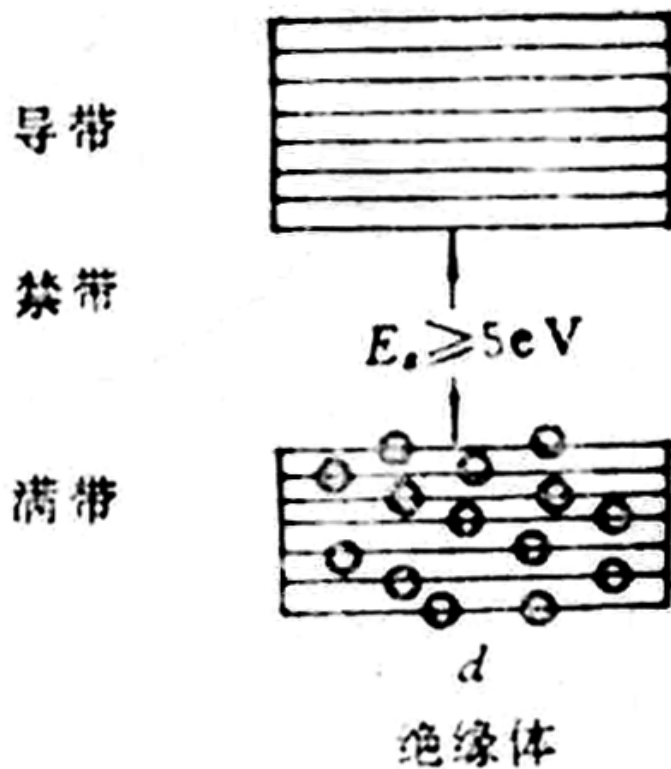


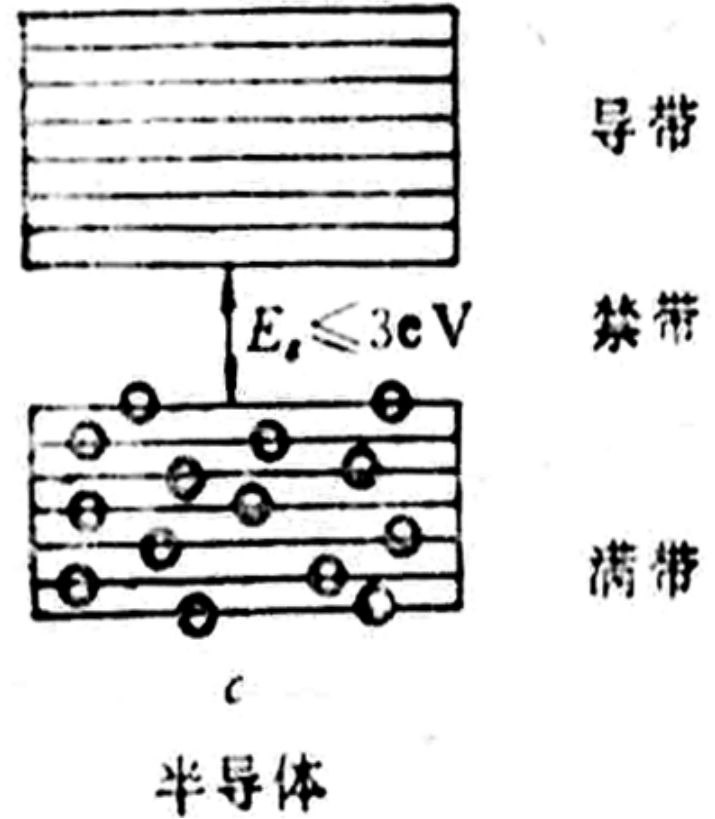
图 4-48 金属铍的能带结构

6. 一般固体都具有能带结构，根据能带结构中禁带的宽度和能带中电子的填充状况，可以决定固体材料是导体、半导体或绝缘体。

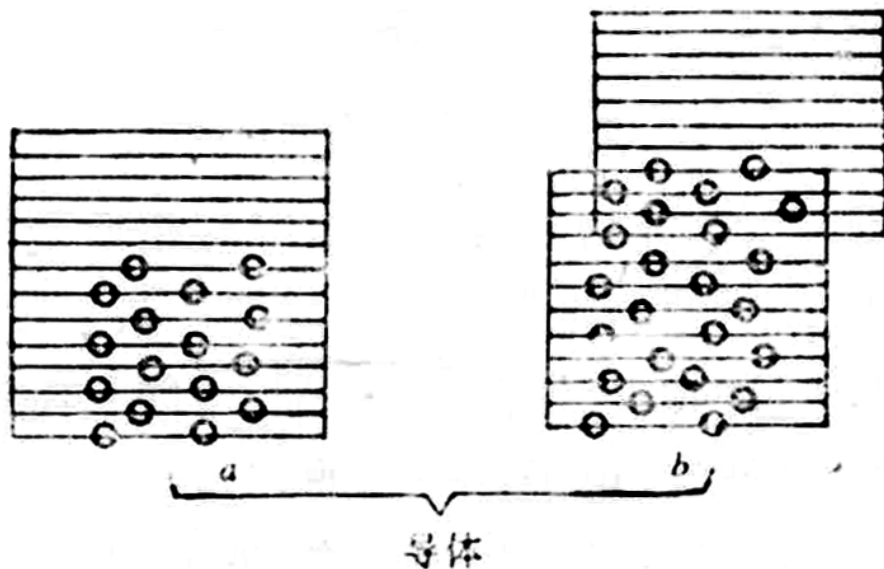
如绝缘体中价电子都在满带，导带是空的，且禁带宽度 $E_g \geq 5\text{eV}$ ，在外电场作用满带中的电子不能跃迁到空带。



半导体的满带被电子充满，导带是空的，但禁带宽度 $E_g \leq 3\text{eV}$ ，一般情况下不导电，但在光照或外电场作用下，满带上的电子可跃迁到导带上，在满带上留下空穴。



而一般金属导体的价电子能带都是半满的，或价电子能带虽然全满，但有空的能带，



且两能带能量间隔很小，可彼此发生重叠。在外电场作用下，a 由于能带中有未充满电子，很容易导电；b 中满带的价电子可以部分进入空的能带，也能导电。

金属原子对于形成能带所贡献的不成对价电子越多，金属键越强，其熔沸点越高，密度硬度越大。

7.7 分子的极性和分子间力

分子内原子间的结合靠强烈的相互作用——化学键，而物质中的分子间存在着弱的相互作用——分子间作用力(只有化学键的百分之一到十分之一)。

大量分子聚集状态的特性主要由分子间的作用力决定，如物质的熔点、沸点、熔化热、汽化热、溶解度、表面张力、粘度等。作用力大小与分子的结构和极性有关。

1、分子的极性

分子有无极性取决于整个分子的正负电荷中心是否重合。重合则为非极性分子，不重合则为极性分子。

分子有无极性与键的极性有关。

同核双原子分子中，分子的极性和键的极性是一致的。同核双原子分子（如 H_2 、 O_2 、 N_2 及卤素分子）中两个原子对共用电子对的吸引作用相同，整个分子的正负电荷中心重合，分子不显示极性。分子中的化学键称为非极性共价键。

异核双原子分子由于它们的电负性不同，而使共用电子对偏向某一原子，化学键的正负电荷中心不重合，键中形成正负两个极，这种化学键称为极性共价键。

但对于多原子分子，分子的极性与化学键的极性并不完全等同：

a) 如果组成分子的化学键全部为非极性共价键，则分子肯定无极性(O_3 例外，有微弱的极性)。

b) 如果组成分子化学键中有极性键则主要取决于分子的空间构型。具有对称性空间构型者，一般分子无极性。

如正四面体 CH_4 、平面三角形 BF_3 和 BCl_3 ，以及直线型的 CS_2 、 BCl_2 和 CO_2 。

分子的极性常用偶极距 μ 来衡量: $\mu = q \cdot d$

q 为正电(或负电)中心上的电荷电量, d 为正负电中心之间的距离(称偶极矩长), 单位库仑·米(C·m)。

偶极距 μ 是一个矢量, 方向永远由正极指向负极。

也用德拜(D)为单位, $1D = 3.33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

$\mu = 0$ 的分子为非极性分子,

μ 越大表明分子的极性越强。

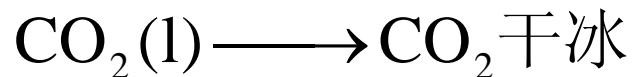
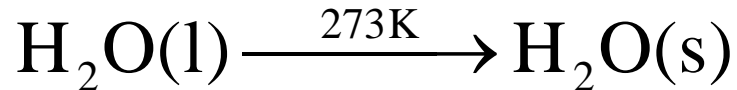
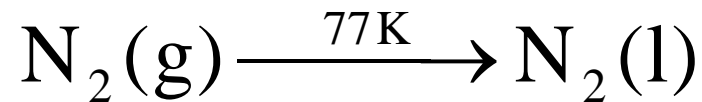
表7-5 一些物质的偶极矩(单位 $10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)

H_2	0	H_2O	6.16
N_2	0	HCl	3.43
BCl_2	0	HBr	2.63
CO_2	0	HI	1.27
CS_2	0	NH_3	5.52
H_2S	3.66	CO	0.40
SO_2	5.33	HCN	6.99

2、分子间作用力(范德华力)

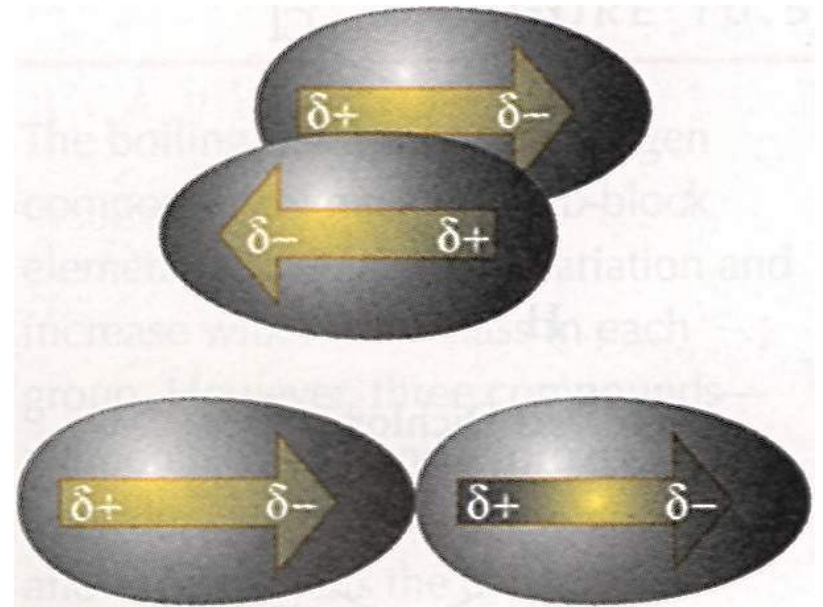
气体凝结成液体，固体表面有吸附现象，毛细管内液面会上升，粉末可以压成薄片等现象都证明范德华力的存在。

范德华力包括：定向力，诱导力，色散力。



(1) 定向力:指极性分子间的作用力,当极性分子充分接近时,产生同级相斥、异极相吸使分子偶极定向排列而产生的静电作用力。分子的偶极距越大,定向力也越大。

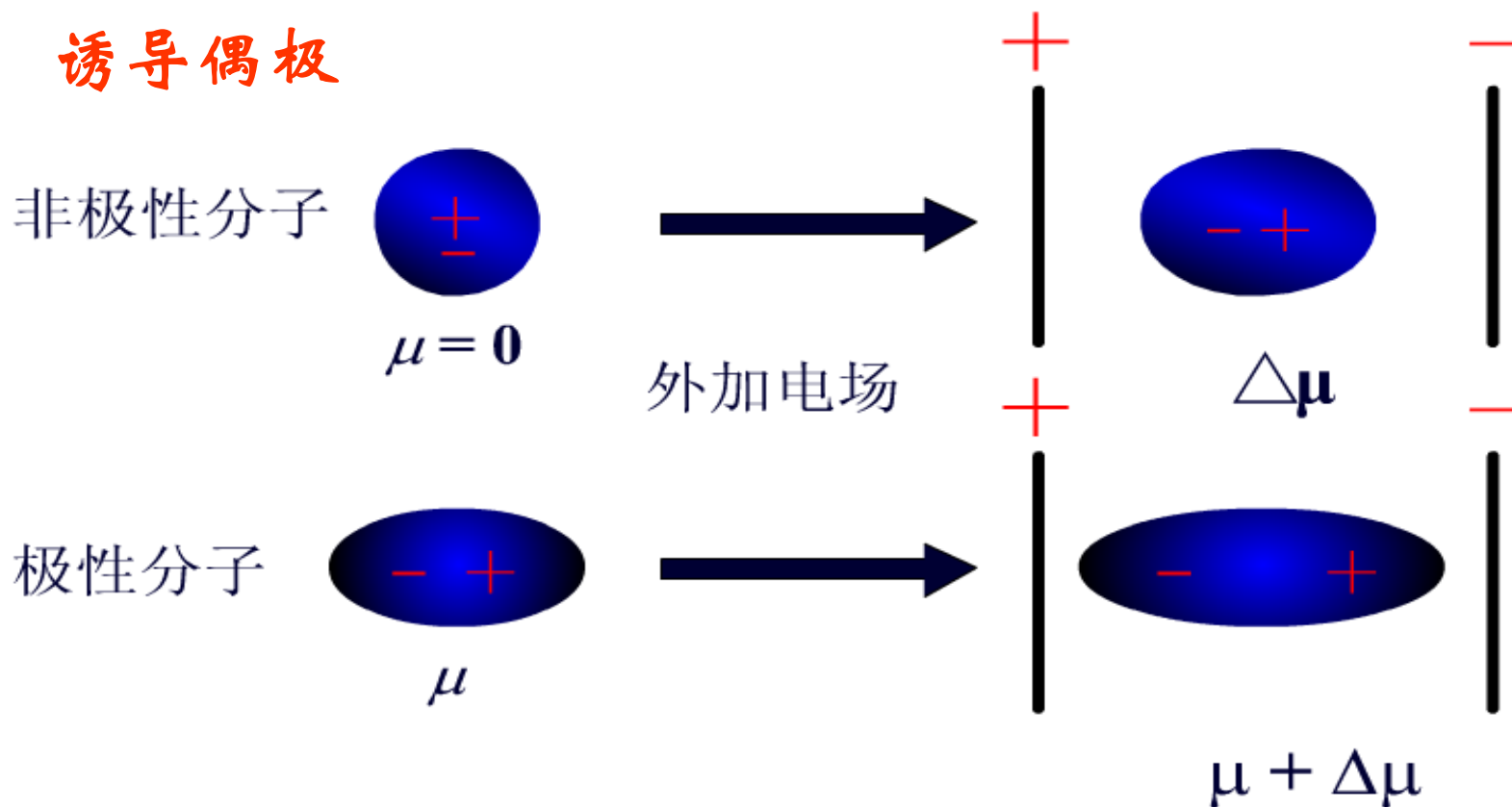
永久偶极:由于极性分子的正、负电荷重心不重合,因此分子中始终存在着正极端和负极端。极性分子固有的偶极叫做永久偶极。



(2) 诱导力:

诱导偶极: 在外电场的影响下产生的偶极。与外界电场的强度成正比, 也和分子的变形性成正比。分子体积越大, 电子越多, 变形性越大。

诱导偶极



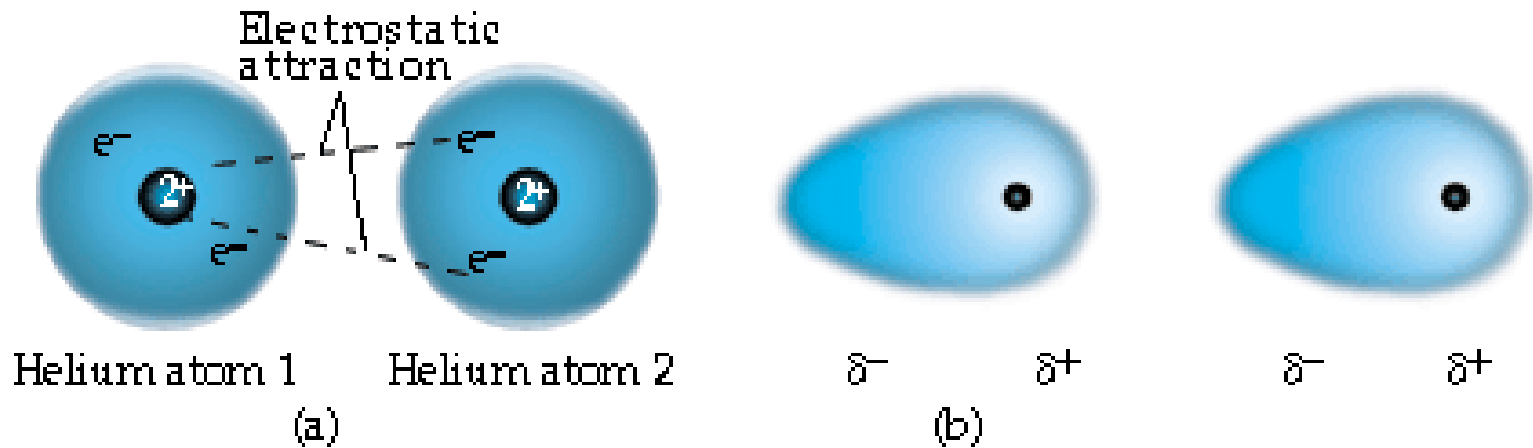
诱导力：诱导偶极与极性分子的固有偶极之间的相互作用力。

存在于极性分子和非极性分子以及极性分子和极性分子之间。

极性分子的偶极距越大，非极性分子的变形性越大，诱导力越大。极性分子之间也存在诱导力。

(3) 色散力： 瞬间偶极-瞬间偶极之间的相互作用力，存在于一切分子中。

瞬间偶极： 无外电场作用下，某一瞬间因运动或碰撞引起原子核和电子的相对位置变化，使得分子的正负电荷中心会发生不重合现象而产生的偶极，与分子的变形性有关。



由于电子的不断运动和原子核的不断振动，不断地改变它们的相对位置。在某一瞬间产生的与核的相对位移，造成正负电荷重心分离，从而产生**瞬间偶极**，

这种瞬时偶极使它相邻的另一个非极性分子产生瞬时诱导偶极，两个偶极在异极相邻的状态，从而产生分子间的相互吸引力，这种由于分子不断产生瞬时偶极而形成的作用力称为色散力。

分子间总是存在色散力的（即色散力存在于极性分子之间、非极性分子之间、极性和非极性之间）。

在一般分子中，色散力往往是主要的，只有极性很大的分子，取向力才显的重要。

一般来说，分子体积越大，其变形性越大，则色散力越大。

分子间力的特点：

- 1) 永远存在于分子或原子间的一种作用力；
- 2) 作用能量很小，一般几个到几十个 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，
比化学键能小1~2个数量级；
- 3) 一般没有方向性和饱和性；
- 4) 是近程力，与分子间距离的7次方成反比，作用范围只有约几个到几百个 pm
- 5) 对大多数分子来说色散力是主要的，只有极性很大的分子，取向力才显的重要。

表7-6 分子间力的分配

分子	取向力	诱导力	色散力	总和
Ar	0.000	0.000	8.50	8.50
CO	0.0029	0.0084	8.75	8.76
HI	0.025	0.113	25.87	26.02
HBr	0.687	0.502	21.94	23.13
HCl	3.31	1.01	16.83	21.25
NH ₃	13.31	1.55	14.95	29.81
H ₂ O	36.39	1.93	9.00	47.32

分子间力对物质性质具有重要影响，特别是熔点、沸点、溶解度、表面张力、气化热和粘度等物理性质。

由于分子间力随相对分子质量的增大(即分子体积增大)而增大(主要是色散力)，所以同类物质熔点、沸点随分子量增大而升高。

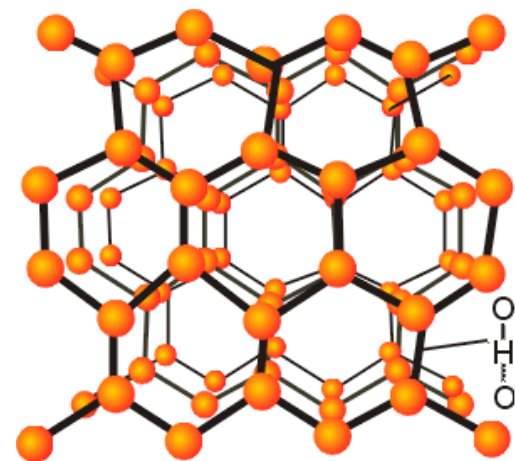
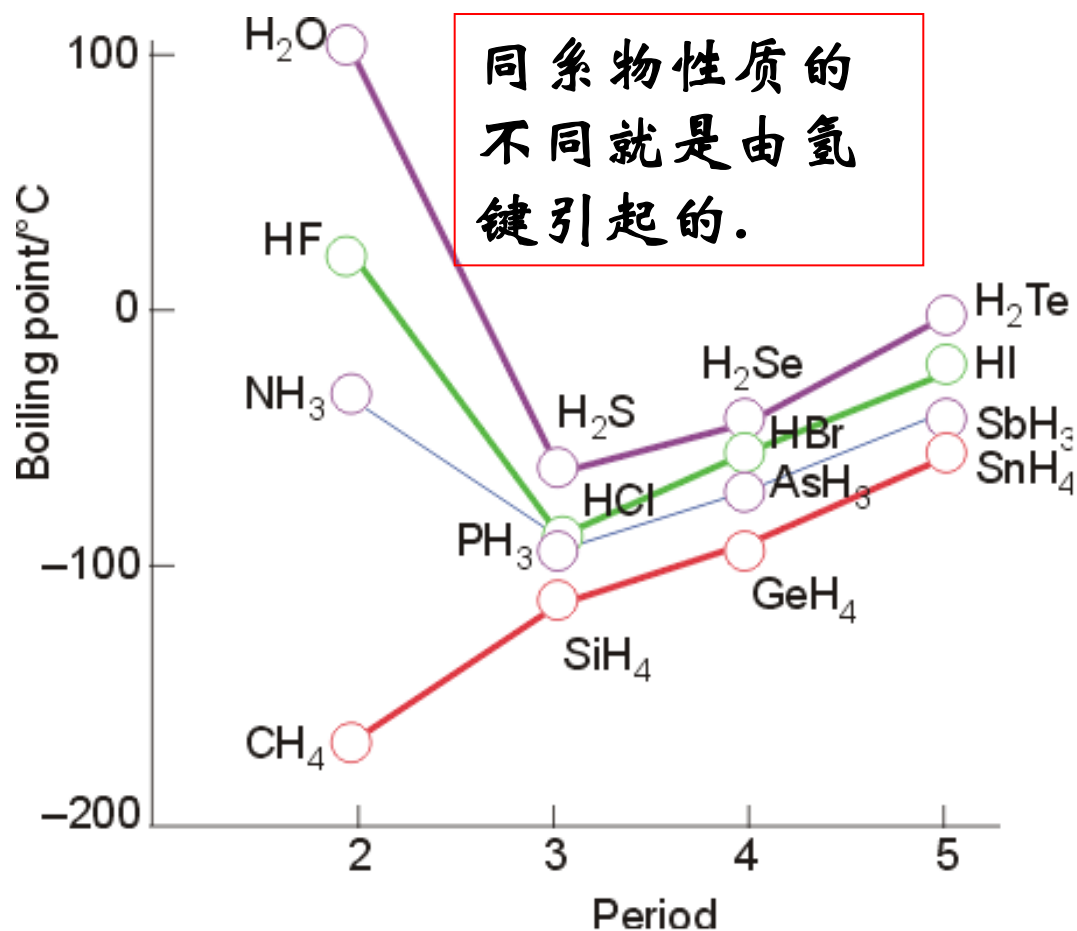
非极性分子如 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 ，其物质状态由气态→液态→固态(常温下)。

又如 CCl_4 为非极性分子，分子间力以色散力为主；而 H_2O 为极性分子，分子间力以取向力为主；由于 CCl_4 分子间的作用力大于 CCl_4 - H_2O 间作用力，所以二者互溶性差。

而 I_2 分子间色散力较大，易溶于 CCl_4 。这就是“相似相溶”经验规律（即极性与结构相似易相互溶解）的来源。

7.9 氢键

氢键是一种存在于分子之间、也存在分子内部的作用力，它比化学键弱，又比范德华力强。

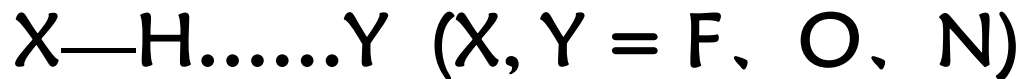


The structure of ice

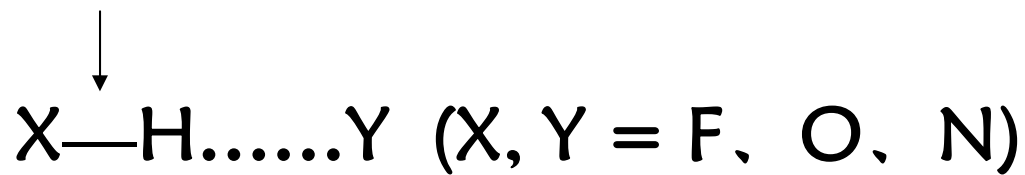
氢键的概念:

指分子中与高电负性原子X (F、O、N) 相结合的H原子, 和另外外一个高电负性原子Y之间所形成的一种弱键:

共价键



氢键 (弱键, 弱作用力)



氢键（弱键，弱作用力）

由于X-H键的极性很强，使共用电子对强烈地偏向于高电负性X原子，使H原子几乎成了没有电子云的原子核，因其半径小，电荷密度大，它可与另一个电负性大的Y原子的孤对电子结静电力相吸引而形成氢键。

氢键形成的条件：

氢键的形成有两个两个条件：

- 1 与电负性大且 r 小的原子 (F, O, N) 相连的 H ；
- 2 在附近有电负性大, r 小的原子 (F, O, N) 。

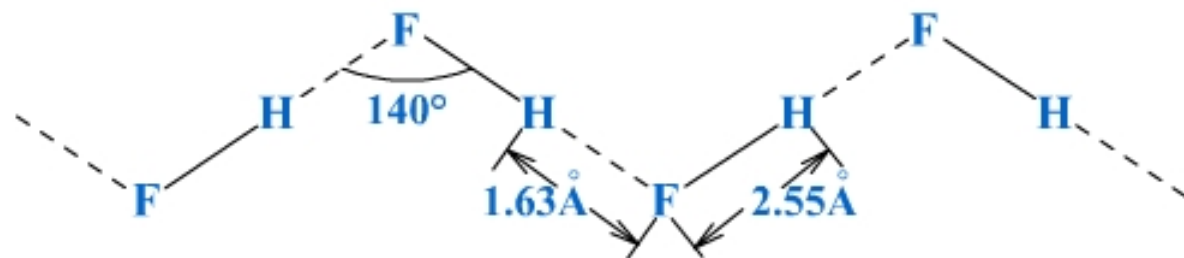


图7-30 固体氟化氢(HF)_n中的氢键

在HF分子中，H和F原子以共价键结合，F原子的电负性大，电子云强烈偏向F原子一方，使H原子一端显正电性。由于H原子半径很小，又只有一个电子，电子强烈地偏向F原子后，H原子几乎成为一个“裸露”的质子，正电荷密度很高，可以和相邻的HF分子中的F原子产生静电吸引作用，形成氢键。氟化氢的氢键表示为F-H.....F

氢键具有两个特性：

(1) 氢键的强度：很弱，介于化学键和分子间作用力之间，键能一般在 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下，大小与元素的电负性和原子半径有关。（比化学键弱1~2个数量级，比范德华力稍强。）

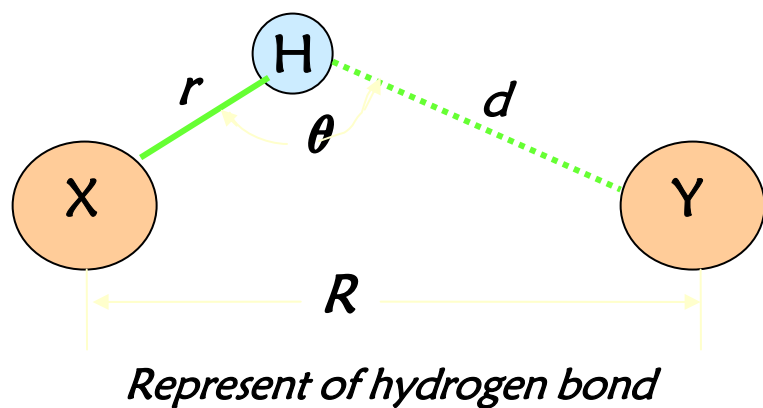
	$\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	$\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$
$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	28.0	18.8	5.4

(2) 氢键具有方向性和饱和性:

方向性: 是指Y原子与X-H形成氢键时, 尽可能使氢键的方向与X-H键轴在同一条直线上, 即键角多为 180° , 由于H的体积小, 为减小X,Y原子负电荷之间的斥力, X与Y尽量远离。

现代结构研究证明,
大部分物质氢键中的 θ 角
并不是 180°

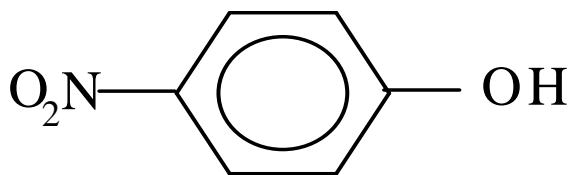
这种方向与富电子氢
化物中孤对电子占据的
轨道在空间的伸展方向
有关。



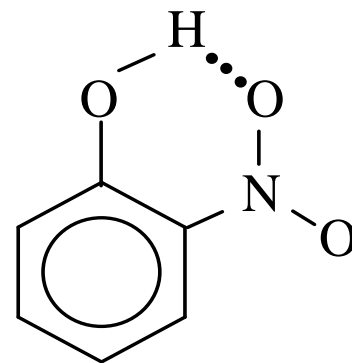
氢键具有饱和性：

是指每一个X-H只能与一个Y原子形成氢键。因为氢原子的半径比X和Y的原子半径小很多，当X-H与一个Y原子形成氢键X-H.....Y之后，如有另一个极性分子Y原子接近时，则这个原子受到X、Y强烈排斥，其排斥力比受正电荷的H的吸引力大，故这个H原子未能形成第二个氢键。

氢键的类型： 分子内和分子间



没有分子内氢键
m.p. 113 - 114 °C



有分子内氢键
m. p. 44 - 45 °C

分子间形成氢键使物质的熔沸点升高；分子内形成氢键，常使其熔沸点低于同类化合物的熔沸点。

H_2O 分子间， HF 分子间氢键很强，以致于分子发生缔合。经常以 $(\text{H}_2\text{O})_2$ ， $(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $(\text{HF})_2$ ， $(\text{HF})_3$ 形式存在。而其中 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的排列最紧密，且 4°C 时 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 比例最大，故 4°C 时水的密度最大。

氢键的形成对化合物的物理和化学性质的影响：

1、对熔点、沸点的影响：

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 存在分子间氢键，而分子量相同的

$\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$ 无氢键，故前者的沸点高。

化合物的熔沸点，主要取决于分子间力，其中以色散力为主。以氧族元素为例， H_2Te 、 S_2Se 、 H_2S 随相对分子质量的减小，色散力依次减弱，因而熔沸点依次降低。然而 H_2O 由于分子间氢键的形成，分子间作用力骤然增强，从而改变了 Te—S 氢化物熔沸点降低的趋势而猛然升高，卤族中的 HF 和氮族中的 NH_3 也有类似情况。

分子间形成氢键使物质的熔沸点升高；分子内形成氢键，常使其熔沸点低于同类化合物的熔沸点。

2、对溶解度的影响

在极性溶剂中若溶质分子与溶剂分子之间可以形成氢键，则溶质的溶解性增大。如 NH_3 在 H_2O 中的溶解。

若溶质分子形成内氢键，则在极性溶剂中溶解度降低，在非极性溶剂中的溶解度增大。这是由于分子内氢键的形成，使分子内电性“中和”，根据相似相溶原理，容易溶于非极性溶剂中。

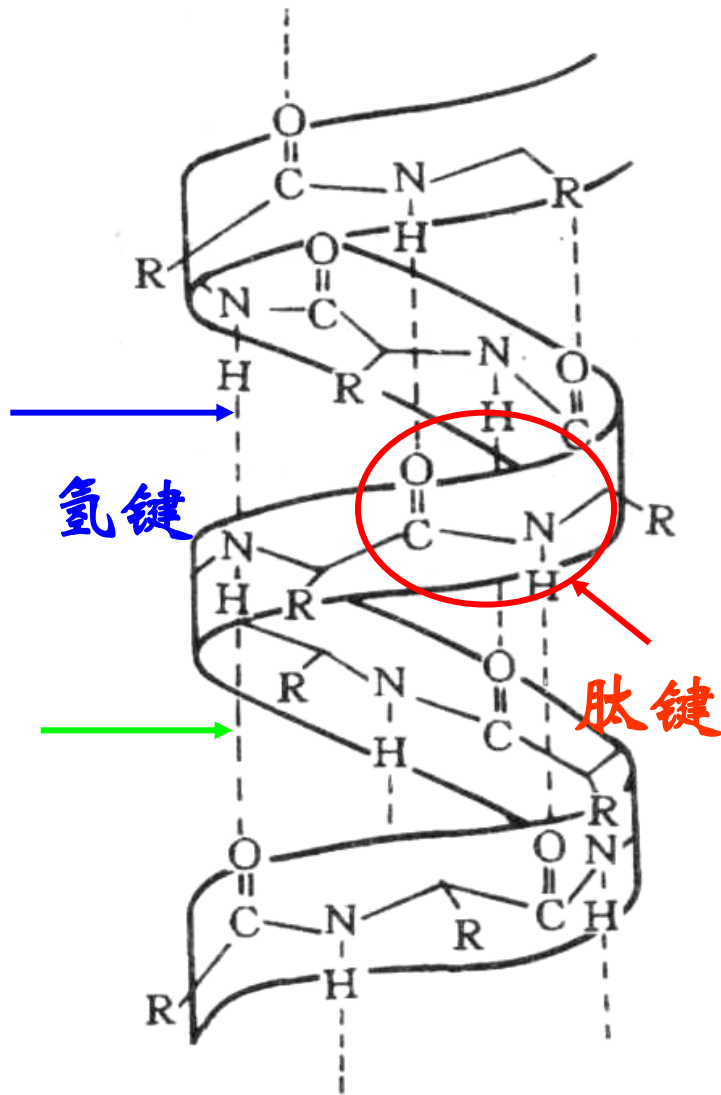
如邻硝基酚和对硝基酚，二者在水中的溶解度之比为0.39，显然前者溶解度较小，而在苯中其比例为1.93，其主要影响因素是前者形成分子内氢键。

*3、对酸性的影响

分子内形成氢键，往往使酸性增强。

如：苯甲酸 $K_a = 6.2 \times 10^{-12}$ ；若在邻位上代有羟基，得邻羟基苯甲酸的 $K_a = 9.9 \times 10^{-11}$ ，如在羧基左右两边都代上羟基，得到的2,6-二羟基苯甲酸的 $K_a = 5 \times 10^{-9}$ ，这是由于羟基（-OH）上的氢与羧基（-COOH）上的氧形成了分子内氢键，从而促进了氢的解离。

4.对蛋白质构型的影响:



蛋白质 α - 螺旋结构模式

在多肽链中由于 $>C=O$ 和 $>N-H$ 可形成大量的氢键 ($N-H \cdots O$), 使蛋白质分子按螺旋方式卷曲成立体构型, 称为蛋白质的二级结构。氢键对蛋白质维持一定空间构型起着重要作用。

7.8 离子的极化

离子是带电体，可以产生电场，正负离子相互接近时，由于各自原子核对对方电子云的吸引和对对方原子核的排斥，总会引起对方电子云主要是最外层电子云的变形，使电子云分布的重心偏离原子核，这种现象称为离子极化。

离子极化的强弱取决于离子的两方面性质：离子的极化力和离子的变形性。

一般对阳离子来说，极化作用占主要地位，对阴离子来说变形作用是主要的。

1) 极化力：指离子产生电场强度的大小。

①阳离子半径越小，电荷越多，极化能力越强；



②对不同电子层结构的阳离子来说，在半径和电荷

相近时，其极化能力(18或18+2电子构型及He型

的离子，如 Ag^+ ， Pb^{2+} ， Li^+) > (9~17电子构型的离

子，如 Fe^{2+} ， Ni^{2+} ， Cr^{3+}) > (8电子层 Na^+ ， Mg^{2+} ， Ca^{2+})

③复杂阴离子的极化作用通常较小，但 SO_4^{2-} 和

PO_4^{3-} 有一定的极化作用。

2) 变形性：离子在电场作用下电子云发生变形的 难易。

①离子半径越大，变形性越大：



②负离子电荷越多，变形性越大；正离子电荷越高，
变形性越小： $\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$

③18电子层和不规则电子层的阳离子，其变形性比
相近半径的稀有气体型离子大很多：18电子构型、
9~17电子构型 $>$ 8电子构型。



④一些阴离子的变形性:



3) 相互极化作用 (附加极化)

通常正离子半径小, 负离子半径大, 所以正离子极化力大, 变形性小; 而负离子极化力小, 变形性大。因此, 一般只考虑负离子在正离子的电场下发生的变形, 即正离子使负离子极化。

当阳离子也容易变形时 (Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+}), 往往会引起两种离子之间相互的附加极化效应:

即正离子也可被负离子极化，极化后的正离子反过来又增强了对负离子的极化作用。从而加大了离子间的引力。

随着极化作用的增强，负离子电子云明显地向正离子方向移动，使原子轨道重叠的部分增加，即离子键向共价键过渡。

离子极化会影响化合物的性质：

离子极化使离子键增加了电子云向对方变形偏移的成分，即增加了共价键成分，结果使键长减小，键的极性降低，离子的配位情况也因之而变化。

如AgI晶体， Ag^+ 与 I^- 间的距离按离子半径之和约 $126+216=342\text{pm}$ ，实测为 299pm ，缩小了 43pm 。

1) 熔沸点： NaCl ， MgCl_2 ， AlCl_3 中，

极化力 $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ ，

NaCl 是典型的离子化合物， AlCl_3 接近共价化合物，它们的熔点依次为 801°C ， 714°C ， 192°C 。

2) 溶解度: AgF , AgCl , AgBr 和 AgI 化合物, 颜色逐渐加深, 在水中溶解度逐渐变小:

由于 Ag^+ 极化力较强, 而 F^- 半径小, 不易变形, AgF 仍保持离子化合物, 在水中易溶; 随着 Cl^- , Br^- , I^- 半径依次增大, 变形性也随之增大, 这三种卤化物中共价性依次增加, 故溶解度依次降低。

又如: NaCl 与 CuCl , Na^+ 为 8 构型; Cu^+ 为 18 构型。

Cu^+ 显然极化作用强, 因此 CuCl 间共价成分增大, 在水中溶解度远比 NaCl 小。

3) 颜色: 一般情况下, 如果组成化合物的正负离子都无色, 则该化合物也无色; 若其中一个离子有颜色, 则该化合物就显示该离子的颜色。

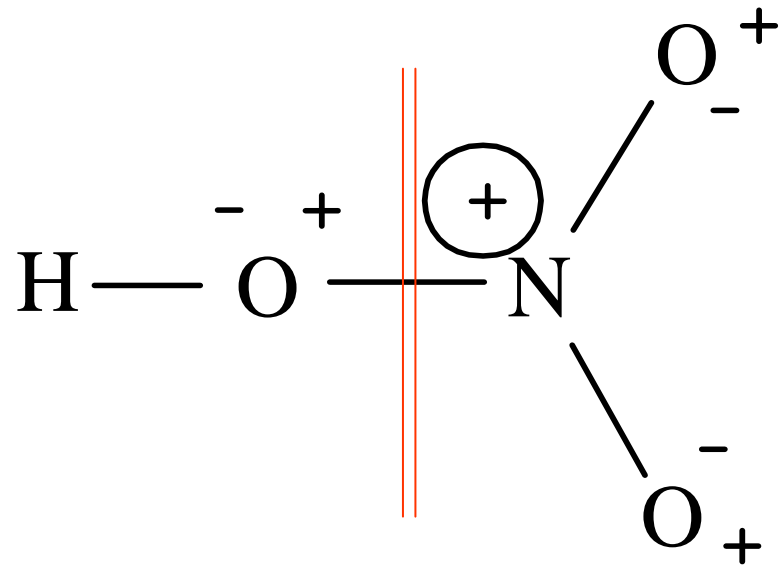
如 K^+ 无色, CrO_4^{2-} 黄色, 所以 K_2CrO_4 呈黄色。

但 Ag^+ 无色, Ag_2CrO_4 却呈棕红色, 不是黄色, 以及无色的 Ag^+ 和 I^- 形成的 AgI 呈黄色, 这都与 Ag^+ 具有较强的极化作用有关。影响无机物显色的因素很多, 离子极化只是其中一个因素。

*反极化作用:

NO_3^- 中心的 N(V) , 极化作用很强, 可使氧的电子变形; 而 HNO_3 分子中, 由于 H^+ 的极化能力极强, 它使 NO_3^- 中邻近 H^+ 的氧原子的极化与 N(V) 的作用相反:

我们称 H^+ 的极化作用为反极化作用, 意思是与 N(V) 的效果相反。这种反极化作用导致 $\text{O}-\text{N}$ 键结合力减弱。所以硝酸在较低的温度下将分解。



一般含氧酸的盐比含氧酸稳定， H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等得不到纯品，但其盐 Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是比较稳定的。以上从阳离子的反极化能力考虑问题。若阳离子相同，则化合物的稳定性取决于阴离子中心的极化能力或说抵抗反极化的能力。

例如： AgNO_3 444 °C 分解， AgNO_2 140 °C 分解，N(V)的极化能力比N(III)的极化能力强，或者说抵抗 H^+ ， Na^+ 等阳离子的反极化能力强。故高价含氧酸及其盐比低价含氧酸及其盐(同一中心)稳定。

7.10 晶体的内部结构

1. 晶体和非晶体

主要区别在：

- (1) 晶体有规则的几何外形，非晶体没有一定的外形；
- (2) 晶体有固定的熔点，而非晶体没有；
- (3) 晶体显示各向异性，而非晶体显示各向同性；
- (4) 晶体的粒子在三维空间规则有序排列并贯穿于整个晶体，而非晶体的粒子排列“短程有序，长程无序”。

按热力学观点看，晶体与非晶体的**主要区别**在于：

晶体一般都具有最低能量，因而较为稳定；

非晶体一般能量较高都处于介稳或亚稳态。

晶体和非晶体之间无绝对界线。同一物质在不同条件下既可形成晶体，又可形成非晶体。

自然界中的二氧化硅有晶态的石英、水晶，也有非晶态的燧石。

晶体是由原子或分子在空间按一定规律周期重复地排列构成的固体物质。

构成晶体的质点(离子、原子或分子)在空间有规则的排列，如果把每一个质点抽象成一个点，并把这些点连成一条条直线，这样构成的空间格子称为**晶格**。

晶体是有晶格结构的固体。

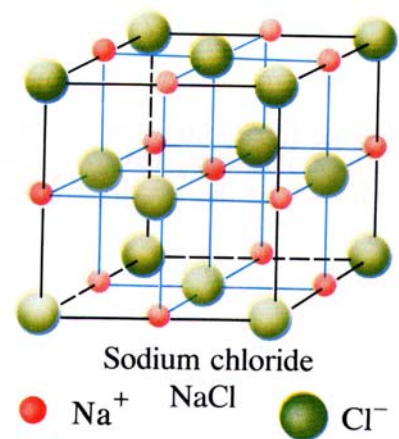
2. 晶体的种类

按照晶格上质点间作用力的不同，可分为离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体。

1、离子晶体：

在离子晶体的晶格结点上，交替地排列着正离子和负离子，正、负离子之间有静电引力（离子键）相互吸引着。

如 NaCl 晶体结构，外形是立方体，8个角上和6个面的中心为一个离子所占据，每个 Na^+ 都被6个 Cl^- 包围着，而每个 Cl^- 的周围也有6个 Na^+ 。



点阵：面心立方
晶系：立方晶系
配位数：6：6

正负离子通过离子键结合而成的晶体统称为**离子晶体**。
在离子晶体中，组成晶体的正负离子在空间呈有规律的排列，而且隔一定距离重复出现，具有明显的周期性。

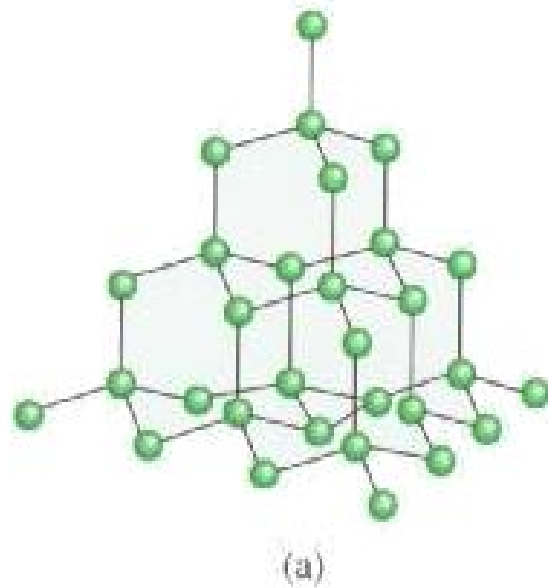
2、原子晶体(价电子数接近4, 原子半径小的元素):

在原子晶体的晶格结点上排列着中性原子, 原子间以共价键相结合, 构成一个包含无数个原子的巨大的分子。

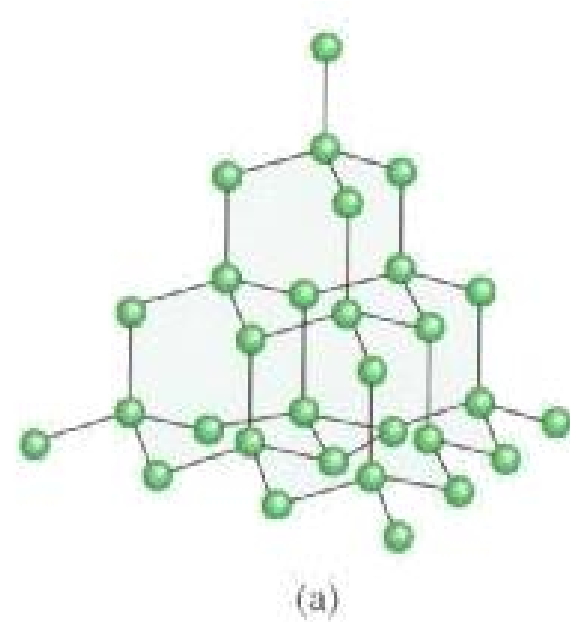
如单质硅 (Si)、金刚石 (C)、二氧化硅 (SiO_2)、碳化硅 (SiC)、

金刚砂和氮化硼BN(立方)等。

如典型的金刚石原子晶体。



以典型原子晶体二氧化硅晶体（ SiO_2 方石英）为例，每一个硅原子位于正四面体的中心，氧原子位于正四面体的顶点，每一个氧原子和两硅原子相连。如果这种连接向整个空间延伸，就形成了三维网状结构的巨型“分子”。



原子晶体的主要特点：

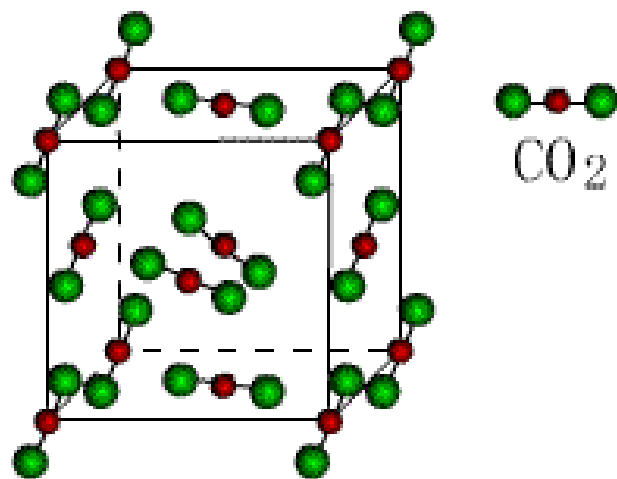
原子间不再以紧密的堆积为特征，它们之间是通过具有方向性和饱和性的共价键相联接，所以原子晶体的构型和性质都与共价键性质密切相关，原子晶体中配位数比离子晶体少，硬度和熔点都比离子晶体高，一般不导电，在常见溶剂中不溶解，延展性差。

3、分子晶体

分子晶体的晶格结点上排列的都是共价分子。虽然分子内部各原子是以强的共价键相结合，但分子之间是以较弱的范德华力相结合的。

以二氧化碳晶体为例：

它呈面心结构， CO_2 分子分别占据立方体的8个顶点和6个面的中心位置，分子内部是以 $\text{C}=\text{O}$ 共价键结合，而在晶体中 CO_2 分子间只存在色散力。



二氧化碳分子晶体

分子晶体是以独立的分子出现，因此，化学式也就是它的分子式。属于分子晶体的有非金属单质，如卤素、 H_2 、 N_2 、 O_2 ；也有非金属化合物，如 CO_2 、 H_2S 、 HCl 、 HN_3 等，以及绝大部分的有机化合物。

在稀有气体的晶体中，虽然在晶格结点上原子，但这些原子间并不存在化学键，所以称为单原子分子晶体。

由于分子之间引力很弱，只要供给较少的能量，晶体就会被破坏，所以分子晶体的硬度较小，熔点也较低，挥发性大，在常温下以气体或液体存在。即使在常温下呈固态的，其挥发性大，蒸气压高，常具有升华性，如碘 (I_2)、萘 (C_{10}H_8) 等。

4、金属晶体

和离子晶体、原子晶体一样，在金属晶体中不存在孤立的原子或分子。自由电子运动于整个晶体内部，整个晶体就可以看作为一个巨大的“分子”。

晶格类型	组成晶胞的质点	结合力	晶体特性	实例
原子晶体	原子	共价键	硬度大,熔、沸点很高,在大多数溶剂中不溶,导电性差	金刚石, SiC
离子晶体	正离子	离子键	熔、沸点高,硬而脆,大多溶于极性溶剂中,熔融状态和水溶液能导电	NaCl, CaCl, ZnS
	负离子			
分子晶体	极性分子	分子间力(有氢键)	熔、沸点低,能溶于极性溶剂中,溶于水时能导电	HCl, HF, NH ₃ , H ₂ O
	非极性分子	分子间力	熔、沸点低,能溶于非极性或极性弱的溶剂中,易升华	H ₂ , Cl ₂
金属晶体	金属原子	金属键	有金属光泽,电和热的良导体,有延展性,熔、沸点较高	Na, W, Ag, Au
	金属离子			
	自由电子			

***混合键型晶体，又称过渡型晶体，如石墨晶体。**

在石墨晶体中，同层的碳原子以 sp^2 杂化形成共价键。每个C原子以3个共价键与别处3个C原子相连，形成无限的正六角形的蜂巢状的片层结构，在同一平面的C原子还剩下一个p轨道和一个p电子，这些p轨道相互平行，且垂直于C原子 sp^2 杂化构成的平面，形成了离域 π 键。这些电子比较自由，可以在整个C原子平面移动，相当于金属中的自由电子。所以石墨能导热、导电。

石墨中层与层之间相隔较远，以分子间相互作用力相结合，所以石墨片层之间容易滑动。在同一平面层中的碳原子结合力很强，所以石墨的熔点高，化学性质稳定。由此可见石墨晶体是兼有原子晶体、金属晶体和分子晶体的特征，是一种混合型晶体。

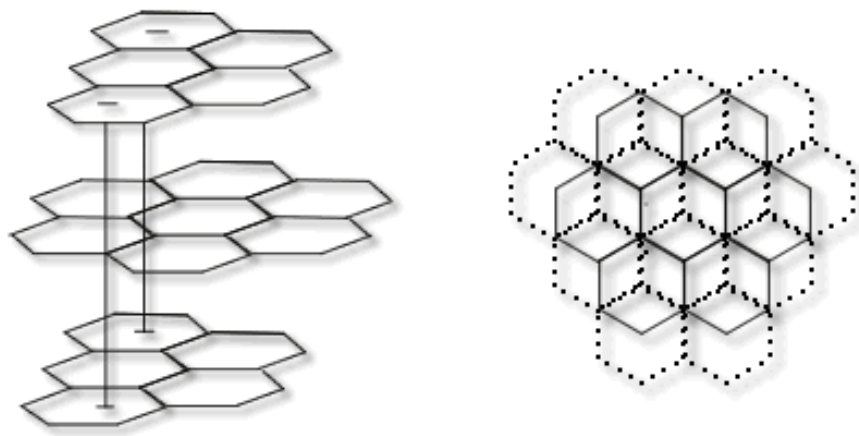


图14.21 石墨的层状结构