

高中化学奥林匹克竞赛辅导讲座

第5讲 分子结构

【竞赛要求】

路易斯结构式（电子式）。价层电子对互斥模型对简单分子（包括离子）几何构型的预测。杂化轨道理论对简单分子（包括离子）几何构型的解释。共价键。键长、键角、键能。 σ 键和 π 键。离域 π 键。共轭（离域）的一般概念。等电子体的一般概念。分子轨道基本概念。定域键键级。分子轨道理论对氧分子、氮分子、一氧化碳分子、一氧化氮分子的结构和性质的解释。一维箱中粒子能级。超分子基本概念。

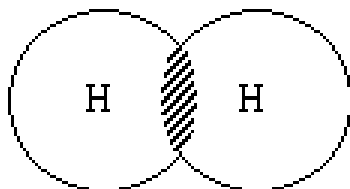
【知识梳理】

一、路易斯理论

1、路易斯理论

1916年，美国的 Lewis 提出共价键理论。认为分子中的原子都有形成稀有气体电子结构的趋势（八隅律），求得本身的稳定。而达到这种结构，并非通过电子转移形成离子键来完成，而是通过共用电子对来实现。

例如： $\text{H}^\bullet + \bullet\text{H} = \text{H}:\text{H}$



通过共用一对电子，每个H均成为 He 的电子构型，形成共价键。

2、路易斯结构式

分子中还存在未用于形成共价键的非键合电子，又称孤对电子。添加了孤对电子的结构式叫路易斯结构式。如：



有些分子可以写出几个式子（都满足8电子结构），如 HOCN，可以写出如下三个式子：



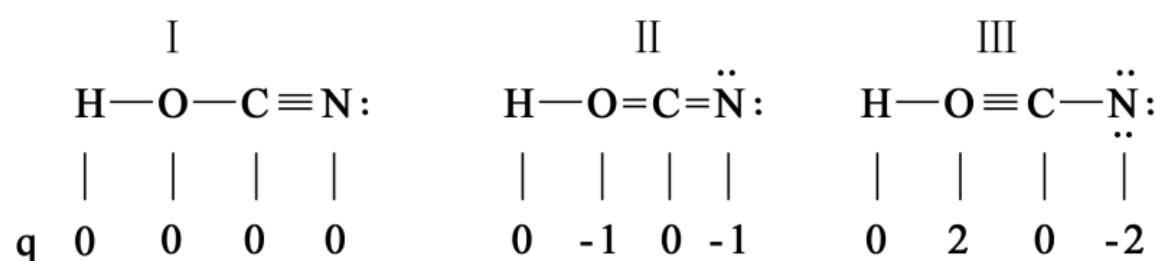
III

哪一个更合理？可根据结构式中各原子的“形式电荷”进行判断：

$$q = n_v - n_L - n_b$$

式中， q 为 n_v 为价电子数 n_L 为孤对电子数 n_b 为成键电子数。

判断原则： q 越接近于零，越稳定。



所以，稳定性 $\text{I} > \text{II} > \text{III}$

Lewis 的贡献在于提出了一种不同于离子键的新的键型，解释了 ΔX 比较小的元素之间原子的成键事实。但 Lewis 没有说明这种键的实质，适应性不强。在解释 BCl_3 PCl_5 等未达到稀有气体结构的分子时，遇到困难。

二、价键理论

1927 年，Heitler 和 London 用量子力学处理氢气分子 H_2 ，解决了两个氢原子之间化学键的本质问题，并将对 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)

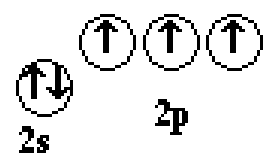
1、共价键的形成

A、B 两原子各有一个成单电子，当 A、B 相互接近时，两电子以自旋相反的方式结成电子对，即两个电子所在的原子轨道能相互重叠，则体系能量降低，形成化学键，亦即一对电子则形成一个共价键。

形成的共价键越多，则体系能量越低，形成的分子越稳定。因此，各原子中的未成对电子尽可能多地形成共价键。

例如： H_2 中，可形成一个共价键； HCl 分子中，也形成一个共价键。 N_2 分子怎样呢？

已知 N 原子的电子结构为： $2s^2 2p^3$



每个 N 原子有三个单电子，所以形成 N_2 分子时，N 与 N 原子之间可形成三个共价键。
写成： $:\text{N}\equiv\text{N}:$

考察 CO 分子： C

$2p^4$

高考资源网

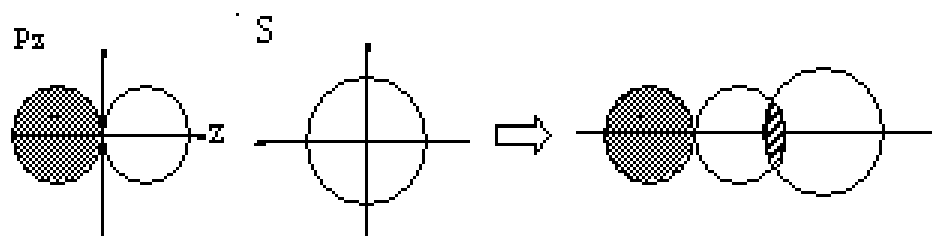
形成 CO 分子时，与 N_2 相仿，同样用了三对电子，形成三个共价键。不同之处是，其中一对电子在形成共价键时具有特殊性。即 C 和 O 各出一个 $2p$ 轨道重叠，而其中的电子是由 O 单独提供的。这样的共价键称为共价配位键。于是，CO 可表示成： $:\text{C}\equiv\text{O}:$

配位键形成条件：一种原子中有孤对电子，而另一原子中有可与孤对电子所在轨道相互重叠的空轨道。在配位化合物中，经常见到配位键。

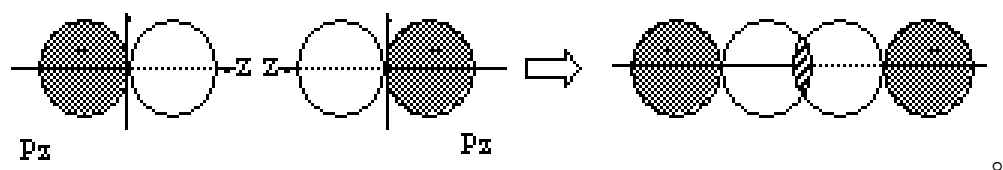
2、共价键的特征——饱和性、方向性

饱和性：几个未成对电子（包括原有的和激发而生成的），最多形成几个共价键。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；C 最多能与 H 形成 4 个共价键。

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，原子间成共价键时，当然要具有方向性。 如：HCl



Cl 的 $3p_z$ 和 H 的 $1s$ 轨道重叠，要沿着 z 轴重叠，从而保证最大重叠，而且不改变原有的对称性。再如：Cl₂ 分子，也要保持对称性和最大重叠



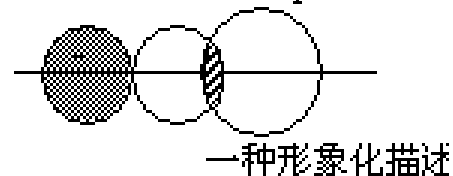
3、共价键键型

成键的两个原子间的连线称为键轴。按成键与键轴之间的关系，共价键的键型主要为两种：

(1) σ 键

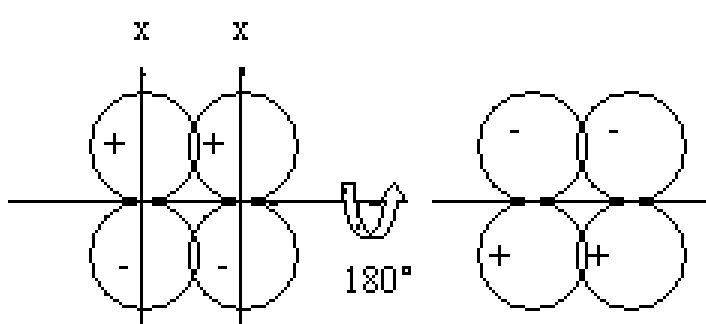
σ 键特点：将成键轨道，沿着键轴旋转任意角度，图形及符号均保持不变。即 键轨道对键轴呈圆柱型对称，或键轴是 n 重轴。

如HCl分子中的 $3p$ 和 $1s$ ：



(2) π 键

π 键特点：成键轨道围绕键轴旋转 180° 时，图形重合，但符号相反。 如：两个 $2p_z$ 沿 z 轴方向重叠：



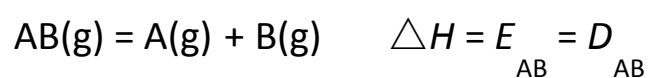
YOZ 平面是成键轨道的节面，通过键轴。则 π 键的对称性为：通过键轴的节面呈现反对称（图形相同，符号相反）。 为“肩并肩”重叠。



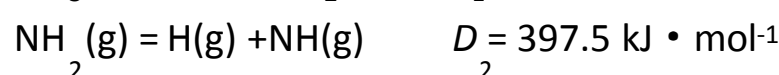
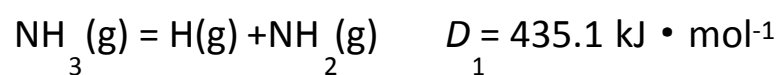
N₂ 分子中： p_x p_y p_z 两个原子沿 z 轴成键时， p_z 与 p_z “头碰头”形成 σ 键，此时， p_x 和 p_x ， p_y 和 p_y 以“肩并肩”重叠，形成 π 键。1 个 σ 键，2 个 π 键。

4、共价键的键参数

(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，则要注意解离能与键能的区别与联系，如 NH_3 ：



三个 D 值不同，而且： $E_{N-H} = (D_1 + D_2 + D_3) / 3 = 390.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另外， E 可以表示键的

强度， E 越大，则键越强。

(1) 键长

分子中成键两原子之间的距离，叫键长。一般键长越小，键越强。例如：

表 5-1 几种碳碳键的键长和键能

	键长/pm	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C—C	154	345.6
C=C	133	602.0
C≡C	120	835.1

另外，相同的键，在不同化合物中，键长和键能不相等。例如： CH_3OH 中和 C_2H_6 中均有 C—H 键，而它们的键长和键能不同。

(2) 键角

是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；又如： CO_2 中，O—C—O 的键角为 180° ，则 CO_2 分子为直线形。

因而，键角是决定分子几何构型的重要因素。

(3) 键的极性

极性分子的电场力以偶极矩表示。偶极矩 $\mu = q$ （静电单位） $\times d$ （距离，cm）即德拜（D）

高考资源网

三、杂化轨道理论

杂化：成键过程是由若干个能量相近的轨道经叠加、混合、重新调整电子云空间伸展方向，分配能量形成新的杂化轨道过程。

1、理论要点：

①成键原子中几个能量相近的轨道杂化成新的杂化轨道；

②参加杂化的原子轨道数 = 杂化后的杂化轨道数。总能量不变；

③杂化时轨道上的成对电子被激发到空轨道上成为单电子，需要的能量可以由成键时释放的能量补偿。

2、杂化轨道的种类

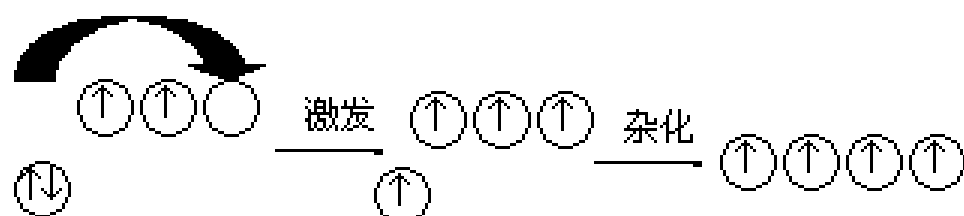
(1) 按参加杂化的轨道分类

$s-p$ 型: sp 杂化、 sp^2 杂化和 sp^3 杂化

$s-p-d$ 型: sp^3d 杂化、 sp^3d^2 杂化

(2) 按杂化轨道能量是否一致分类

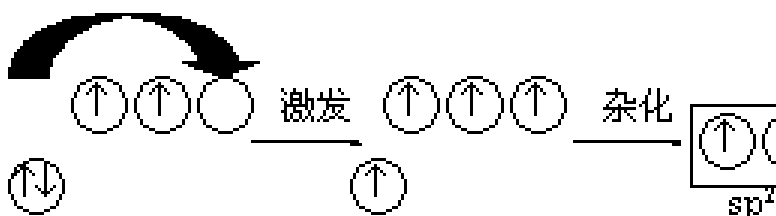
等性杂化, 如 C 的 sp^3 杂化:



4 个 sp^3 杂化轨道能量一致。

不等性杂化, 如 O 的 sp^3 杂化:

又如 C 的 sp^2 杂化:



形成 3 个能量相等的 sp^2 杂化轨道, 属于等性杂化。

判断是否是等性杂化, 要看各条杂化轨道的能量是否相等, 不看未参加杂化的轨道的能量。

3、各种杂化轨道在空间的几何分布

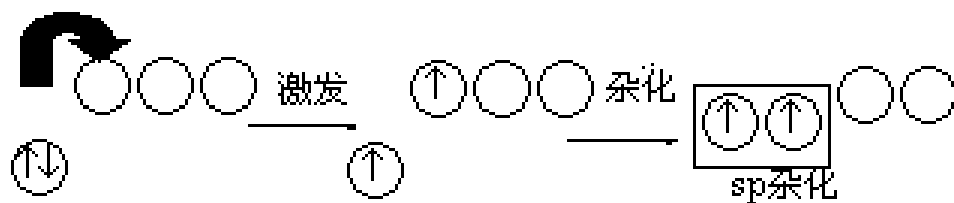
杂化类型	sp^3	sp^2	sp	sp^3d 或 dsp^3	sp^3d^2 或 d^2sp^3
立体构型	正四面体	正三角形	直线形	三角双锥体	正八面体

4、用杂化轨道理论解释构型

(1) sp 杂化

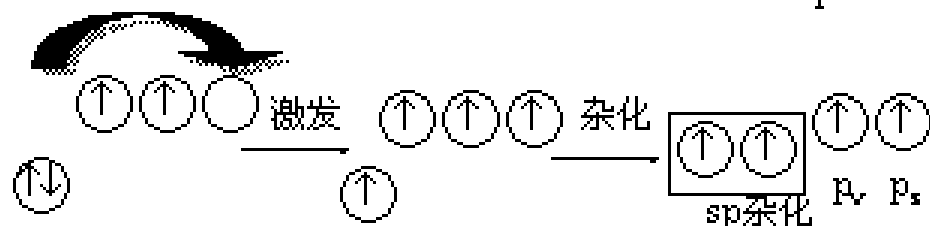
BeCl_2 分子, 直线形, 用杂化轨道理论分析其成键情况, 说明直线形的原因。 Be: $1s^2 2s^2 2p^0$

sp 杂化:



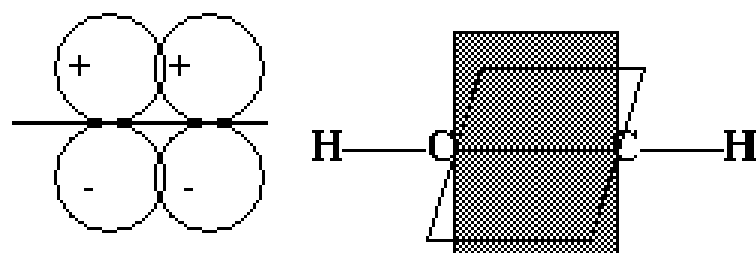
2 条 sp 杂化轨道是直线形分布, 分别与 2 个 Cl 的 $3p$ 轨道成键, 故分子为直线形。

乙炔分子 直线形, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ $\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$



sp 杂化, $sp-1s$, $sp-sp$ 均为 σ 键。C 中未杂化的 p_y 与另一 C 中未杂化的 p_y 沿纸面方向形

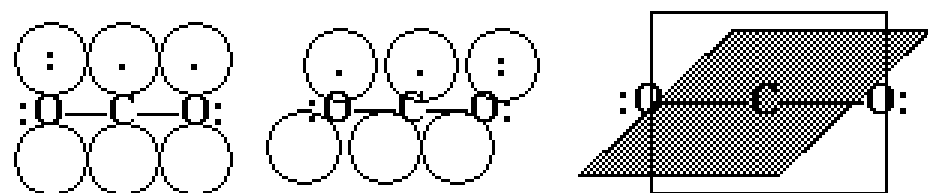
成 π 键; 而 p_z 与 p_z 沿与纸面垂直的方向形成 π 键。



二氧化碳, 直线形, C 发生 sp 杂化, C 与 O 之间 $sp-2p_x$ 两个 σ 键, 所以, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 成

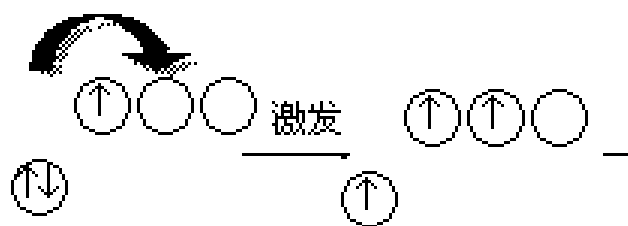
直线形。 $:\text{O}=\text{C}=\text{O}:$

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, 故 CO_2 中, C、O 之间有离域 π 键 (两个 Π_3^4 大 π 键)。

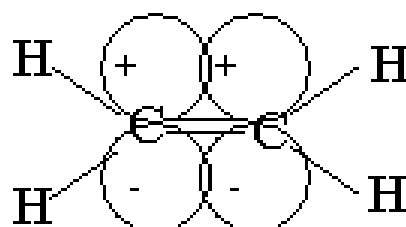


(2) sp^2 杂化

BCl_3 平面三角形构型, B 的 3 个 sp^2 杂化轨道呈三角形分布, 分别与 3 个 Cl 的 $3p$ 成 σ 键, 分子构型为三角形。属于 sp^2 杂化。

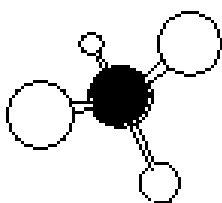


乙烯 C 发生 sp^2 杂化, sp^2 杂化轨道与 sp^2 杂化轨道形成 1 个 $\text{C}-\text{C}$ σ 键, sp^2 杂化轨道与 H 的 $1s$ 轨道形成 4 个 $\text{C}-\text{H}$ σ 键; 未杂化的 p 轨道之间形成 π 键, 故分子中有碳碳双键存在。



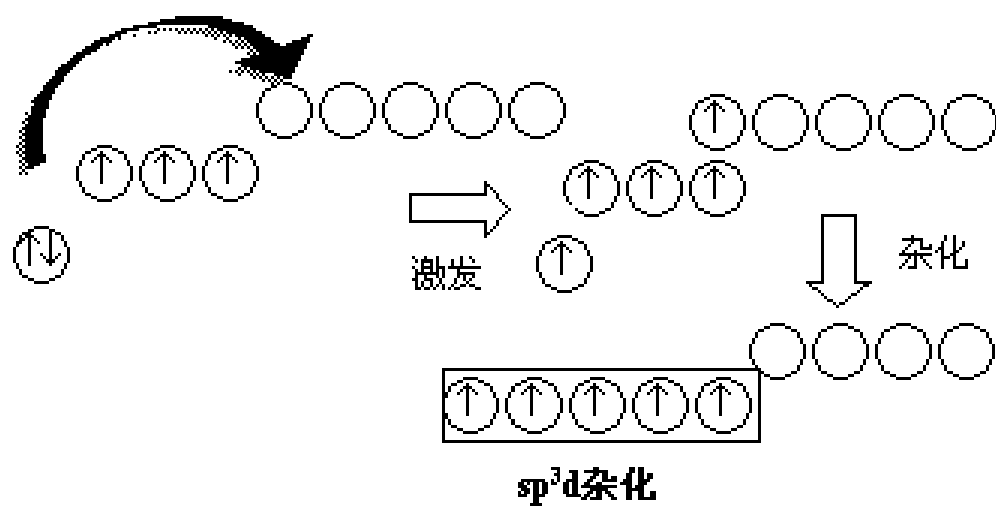
(3) sp^3 杂化

甲烷 C 发生 sp^3 杂化, 4 个轨道呈正四面体分布, 4 个 sp^3 杂化轨道分别与 4 个 H 的 $1s$ 轨道形成 σ 键, 因没有未杂化的电子 (轨道), 故 CH_4 分子中无双键。

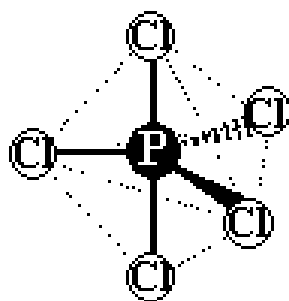


(4) $s-p-d$ 杂化

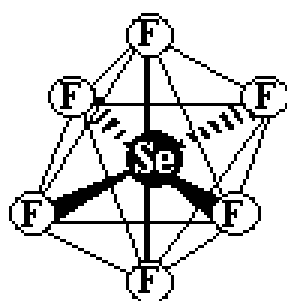
PCl_5 三角双锥, P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$



5 个 sp^3d 杂化轨道呈三角双锥形分布, 分别与 5 个 Cl 的 $3p$ 成 σ 键。空间图形为:

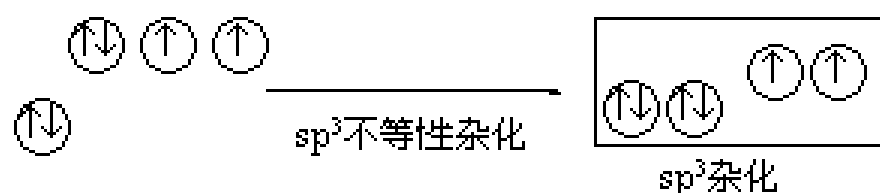


SeF_6 呈正八面体形状, Se sp^3d^2 杂化。



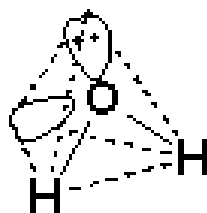
(5) 不等性杂化

H_2O O 发生 sp^3 不等性杂化:

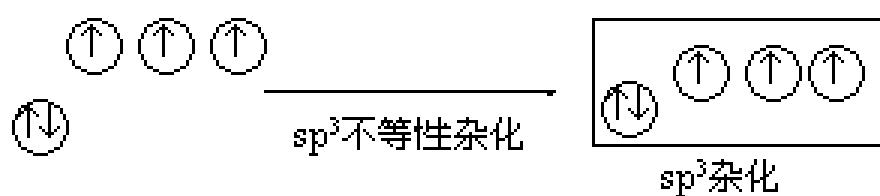


高考资源网

两个含单电子的 sp^3 杂化轨道与 2 个 H 的 $1s$ 轨道形成 σ 键, 含孤电子对的两个 sp^3 杂化轨道不成键, 故水呈 V 形结构。水分子中的 O-H 键的夹角本应为 $109^\circ 28'$, 但由于孤电子对的斥力, 键角变小, 为 $104^\circ 45'$ 。



NH_3 N 发生 sp^3 不等性杂化:



单电子占据的 sp^3 杂化轨道分别与 H 的 $1s$ 成 σ 键，孤对电子占据的 sp^3 单独占据四面体的一个顶角。由于孤对电子的影响， $H-N-H$ 键的键角小于 $109^\circ 28'$ ，为 $107^\circ 18'$ 。

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。但在不等性杂化中，分子结构当然与杂化方式有关，但要知道孤电子对数，方可确定分子构型。关键是电子对构型可以直接标志杂化方式，故电子对构型非常重要。不等性杂化与配体数小于对数是对应的。有未参加杂化的电子，一般形成 π 键或大 π 键。

四、价层电子对互斥理论（Valance Shell Electron Pair Repulsion Theory）简称 VSEPR

适用 AD_m 型分子

1、理论要点：

① AD_m 型分子的空间构型总是采取 A 的价层电子对相互斥力最小的那种几何构型；

② 分子构型与价层电子对数有关（包括成键电子对和孤电子对）；

③ 分子中若有重键（双、叁键）均视为一个电子对；

④ 电子对的斥力顺序：

孤对电子对与孤对电子对间斥力 > 孤对与键对间 > 键对与键对间；

键对电子对间斥力顺序

叁键与叁键 > 叁键与双键 > 双键与双键 > 双键与单键 > 单与单键。

2、判断共价分子构型的一般规则——经验总结

第一步：计算中心原子的价层电子对数 = $\frac{1}{2}$ （中心离子电子数 + 配体原子提供电子总数）

注意：① 氧族元素的氧做中心时：价电子数为 6，如 H_2O ， HS_2 ；做配体时：提供电子数为 0，如在 CO_2 中。

② 处理离子体系时，要加减离子价。如 PO_4^{3-} $5 + (0 \times 4) + 3 = 8$ ； NH_4^+ $5 + (1 \times 4) - 1 = 8$ 。

③ 结果为单电子时视作有一个电子对。

例： IF_5 价层电子对数为 $\frac{1}{2}[7 + (5 \times 1)] = 6$ 对 正八面体（初步判断）

NH_4^+ 价层电子对数为 $\frac{1}{2}[5 + (4 \times 1) - 1] = 4$ 对 正四面体

PO_4^{3-} 价层电子对数为 $\frac{1}{2}[5 + (0 \times 4) + 3] = 4$ 对 正四面体

NO_2 价层电子对数为 $\frac{1}{2}[5 + 0] = 2.5 \rightarrow 3$ 对 平面三角形

第二步：计算中心原子的孤对电子对数

$$Lp = \frac{1}{2} (\text{中心离子价层电子数} - \text{几个配位原子的未成对电子数})$$

$$\text{IF}_5 \quad Lp = \frac{1}{2} [7 - (5 \times 1)] = 1$$

构型由八面体 $\longrightarrow$ 四方锥

$$\text{NH}_4^+ \quad Lp = \frac{1}{2} [(5 - 1) - (4 \times 1)] = 0$$

正四面体

$$\text{PO}_4^{3-} \quad Lp = \frac{1}{2} [(5 + 3) - (4 \times 2)] = 0$$

正四面体

$$\text{SO}_4^{2-} \quad Lp = \frac{1}{2} [(6 + 2) - (4 \times 2)] = 0$$

正四面体

$$\text{NO}_2 \quad Lp = \frac{1}{2} [5 - (2 \times 2)] = \frac{1}{2} \longrightarrow 1$$

构型由三角形 $\longrightarrow$ V形

$$\text{SO}_3^{2-} \quad Lp = \frac{1}{2} [(6 + 2) - (3 \times 2)] = 1$$

构型由四面体 $\longrightarrow$ 三角锥

表 5-2 价层电子对数与分子空间构型

	杂化 类型	键对电 子对数	孤对电 子对数	分子 类型	分子空 间构型	实例
2	sp	2	0	AB_2	直线形	$BeCl_2, CO_2, HgCl_2$
3	sp^2	3	0	AB_3	平面三角	$BF_3, BCl_3, SO_3, CO_3^{2-}, NO_3^-$
		2	1	AB_2	V形	$SO_2, SnCl_2, NO_2^-$
4	sp^3	4	0	AB_4	正四面体	$CH_4, CHCl_3, CCl_4, NH_4^+, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$
		3	1	AB_3	三角锥	NH_3, NF_3, SO_3^{2-}
		2	2	AB_2	V形	H_2O, SCl_2, ClO_2^-
5	sp^3d	5	0	AB_5	双三角锥	PCl_5, AsF_5
		4	1	AB_4	变形四面体	$TeCl_4, SF_4$
		3	2	AB_3	T形	ClF_3
		2	3	AB_2	直线形	XeF_2, I_3^-
6	sp^3d^2	6	0	AB_6	正八面体	$SF_6, [SiF_6]^{2-}$
		5	1	AB_5	四方锥	$IF_5, [SbF_5]^{2-}$
		4	2	AB_4	平面正方形	XeF_4

价层电子对互斥理论局限性：①对于复杂的多元化合物无法处理；②无法说明键的形成原理和键的相对稳定性。

五、离域π键（大π键）

1、定义：在多原子分子中如有相互平行的p轨道，它们连贯重叠在一起构成一个整体，p电子在多个原子间运动形成π型化学键，这种不局限在两个原子之间的π键称为离域π键，或大π键。以Π_n^m表示。n为参与大π键的原子数，m为大π键的电子数。

Π_n^m 中 $m = n$ 时，称正常离域 π 键，如苯分子中含 Π_6^6 ； $m > n$ 时形成多电子离域 π 键，如苯胺分子中含 Π_7^8 ； $m < n$ 时，缺电子离域大 π 键，如乙硼烷分子中含 Π_3^2 。

2、形成大 π 键的条件

①这些原子都在同一平面上；②这些原子有相互平行的 p 轨道；③ p 轨道上的电子总数小于 p 轨道数的 2 倍。

3、化合物分子中的离域 π 键

(1) 苯 C_6H_6 分子中，每个 C 原子均采用 sp^2 杂化，在生成的 3 个 sp^2 杂化轨道中，2 个与相邻的 C 原子形成 sp^2-sp^2 $C-C\sigma$ 键，生成 C 的六元环，还有 1 个 sp^2 杂化轨道与 H 原子的 s 轨道生成 sp^2-s $C-H\sigma$ 键， C 、 H 原子都在同一平面上，每个 C 原子上未杂化的 p 轨道与分子平面垂直相互重叠，形成一个大 π 键，记作 Π_6^6 。

(2) 在 CO_3^{2-} 离子中，中心 C 原子用 sp^2 杂化轨道与 3 个 O 原子结合，四个原子在同一平面上， C 的另一个 p 轨道与分子平面垂直，其余三个 O 原子也各有一个与分子平面垂直的 p 轨道，这四个互相平行的 p 轨道上共有四个 p 电子，再加上 CO_3^{2-} 离子中的两个离子电荷共有 6 个电子，生成的大 π 键记为 Π_4^6 。

(3) CO_2 分子中， C 原子用 sp 杂化轨道与两个氧原子结合，剩下的 p_y 和 p_z 轨道分别与两个氧原子的 p_y 和 p_z 轨道形成两个包含三个原子、四个电子的大 π 键，记作 Π_{y3}^4 和 Π_{z3}^4 。

其他化合物的分子中，有许多也含有大 π 键，如 O_3 分子中含 Π_3^4 ， ClO_2 分子中含 Π_2^5 ， NO^- 、 SO_3 、 BF_3 中都含 Π_4^6 。还有一些化合物分子中存在多个大 π 键，如 $BeCl_2$ 和 NO^+ 中都含二个 Π_3^4 ，乙硼烷 B_2H_6 分子中含二个 Π_3^2 。

高考资源网

六、等电子原理—经验总结

早在 1919 年，人们在研究一些双原子分子时，发现结构相同的分子具有许多相似的物理性质，如 CO 和 N_2 分子具有 14 个电子（10 个价电子），它们的物理性质比较见下表：

表 5-3 CO 和 N_2 的物理性质

	相对分子质量	熔点/ $^{\circ}C$	沸点/ $^{\circ}C$	$T_{\text{临界}}/^{\circ}C$	$P_{\text{临界}}/1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$	$V_{\text{临界}}/\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
CO	28	-199	-191.5	-140	34.5	93	1.250
N_2	28	-209.0	-195.8	-46.8	33.5	90	1.251

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/528035064030006113>