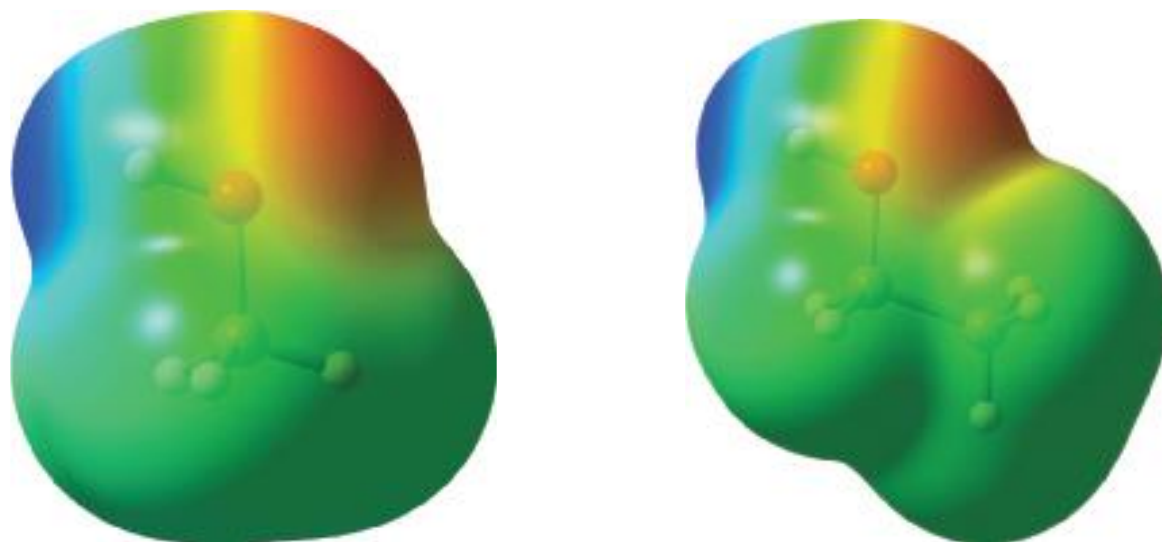


化学键I：基本概念

JULY 9



甲醇和乙醇的静电势图，其形状是电子密度的等值面，而颜色显示分子中的电荷分布。本章将学习预测分子的形状和极性的方法

学习内容

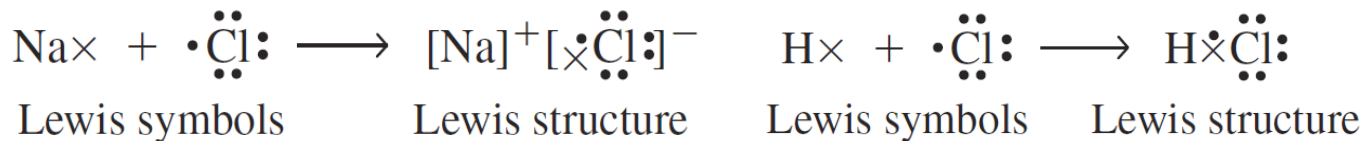
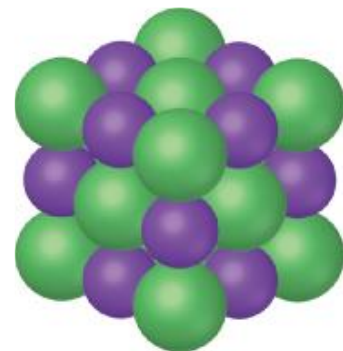
- 10.1 区分路易斯符号和路易斯结构
- 10.2 描述和使用八隅律画出路易斯结构
- 10.3 区分和使用电负性和静电势图来描述分子中电子密度的分布
- 10.4 书写路易斯结构的策略，以及使用形式电荷来确定给出的路易斯结构的合理性
- 10.5 描述共振的概念以及等效和非等效共振结构之间的区别
- 10.6 确定八隅律的三个常见例外
- 10.7 用VSEPR理论来确定分子的形状
- 10.8 描述两个原子之间的键级和键长之间的关系
- 10.9 使用键解离能估计气相反应的焓变

10-1 路易斯理论：概述

- 1916至1919年间，G.N. Lewis、Irving Langmuir和Walther Kossel提出了成键的想法：惰性气体原子的电子构型中的某些独特之处解释了它们的惰性，其他元素的原子相互结合以获得像惰性气体原子那样的电子构型
- 这一模型称为**路易斯理论**，其基本思想如下：
 1. 电子，特别是价电子，是化学键合的基础
 2. 在某些情况下，电子会从一个原子转移到另一个原子；正离子和负离子通过称为**离子键**的静电力配对并相互吸引
 3. 在其他情况下，原子之间共享一对或多对电子；原子间共享电子形成的键称为**共价键**
 4. 电子以转移或共享使得每个原子获得特别稳定的电子构型，通常为惰性气体构型或**八隅体**

10-1 路易斯理论：概述

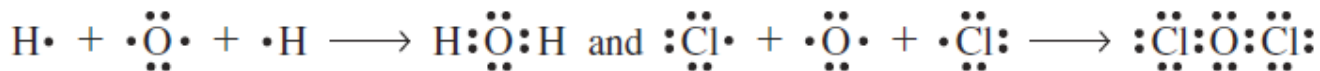
- **路易斯符号**包含一个化学符号，代表原子的核和内层电子，以及围绕化学符号放置的点，代表价层电子；Si的路易斯符号是： $\cdot\text{Si}\cdot$
- **路易斯结构**是路易斯符号的组合，代表化学键中电子的转移或共享；通常以不同的方式指定参与键形成的电子——一个是(X)另一个是(\cdot)，有助于强调电子在离子键中转移



- 上述例子是二元离子化合物，三元离子化合物存在共价键，将在下节学习； Na^+Cl^- 离子对在气态中存在，而固体NaCl则存在阴阳离子形成的交替网络，称为离子晶体
- 例题：写出以下元素的Lewis符号 N P As Sb Bi Al I Se Ar
写出以下化合物的Lewis结构：BaO MgCl_2 氧化铝

10-2 共价键：简介

- 氢原子和氯原子之间的成键并不发生电子转移，形成的是共价键
- HCl的路易斯结构如下，H周围有2个电子，O周围是8个，我们计算了H和Cl中间的电子两次，电子在H和Cl之间共享 $(\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:)$
- H_2O 和 Cl_2O 中的O原子被八个电子包围，其符合**八隅律**；对于H是两个



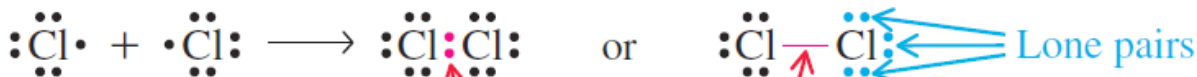
Water

Dichlorine monoxide

- 键合原子之间共享单对电子产生**共价单键**，为了强调路易斯理论中电子对的重要性，术语**键对**指共价键中的一对电子，而**孤对**指不参与键合的电子对



Bond pair

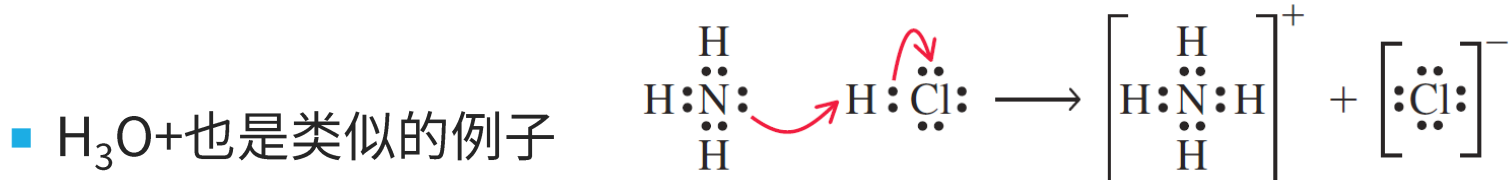


Bond pair

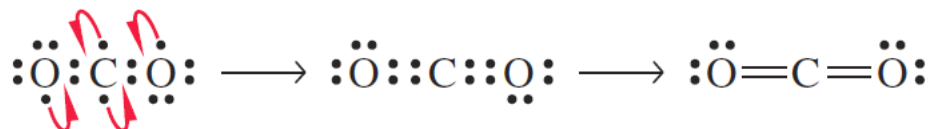
Lone pairs

10-2 共价键：简介

- 共价键共享一对电子，但并不一定每个原子各贡献一个电子；其中一个原子贡献两个电子的共价键称为**配位共价键**
- NH_3 和 H^+ 形成铵离子 NH_4^+ ，最后形成的N—H键是配位共价键；但一旦形成我们也无法区分哪个是配位共价键，那个是常规共价键



- 如果一个原子要获得八隅体，通常须共享超过一对电子；例如 CO_2 的路易斯结构式：



- 其中存在共享两对电子所形成的**共价双键** =
- 例题：写出 NH_3 的路易斯结构式

10-2 共价键：简介

- 而N₂分子的两个N要变为八隅体，需共享3对电子，形成共价三键



- 共价三键非常牢固，在化学反应中很难断裂，N₂通常是化学惰性的
- O₂的路易斯结构式存在一个双键



- 但路易斯结构式无法解释O₂的顺磁性——O₂分子中存在未成对电子；其成键方式会在下一章学习

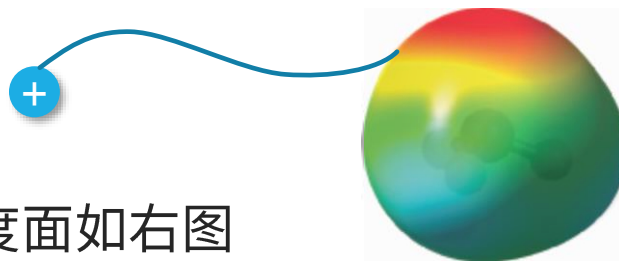
10-3 极性共价键和静电势图

- 离子键和共价键，看起来是两种截然不同的类型：离子键涉及电子的完全转移，共价键涉及电子对的平等共享
- 大多数化学键介于 100% 离子键和 100% 共价键这两个极端之间
- 两个原子之间不能平均分配电子的共价键称为**极性共价键**
- 电子倾向于更非金属性的元素，导致其带部分负电荷，用 δ^- 表示；更加金属性的元素带部分正电荷，用 δ^+ 表示



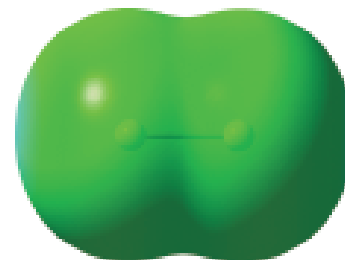
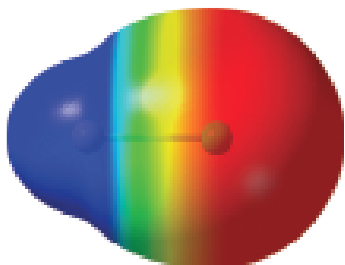
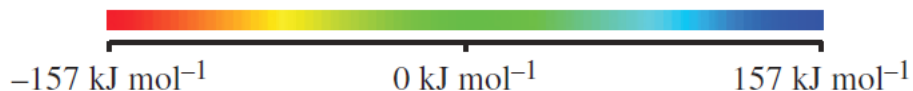
- 电荷分布原则上是通过求解分子的薛定谔方程获得的，为可视化分子内电荷分布，采用**静电势图**描述

10-3 极性共价键和静电势图



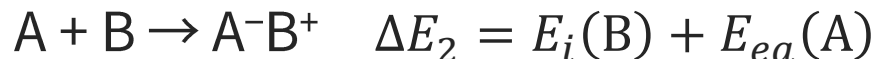
- 包含氨 NH_3 中95%电荷密度的区域的等密度面如右图
- 静电势是将一个正电荷缓慢地从无限远移动到上述等密度面，所产生的功
- 正电荷被负电荷区域所吸引，能量下降，静电势为负；反之为正
- 静电势图的显示通常采用彩虹配色方案：最负的地方为红色，而最正的地方为蓝色

- NaCl HCl和 Cl_2 的静电势图如下：



10-3 极性共价键和静电势图

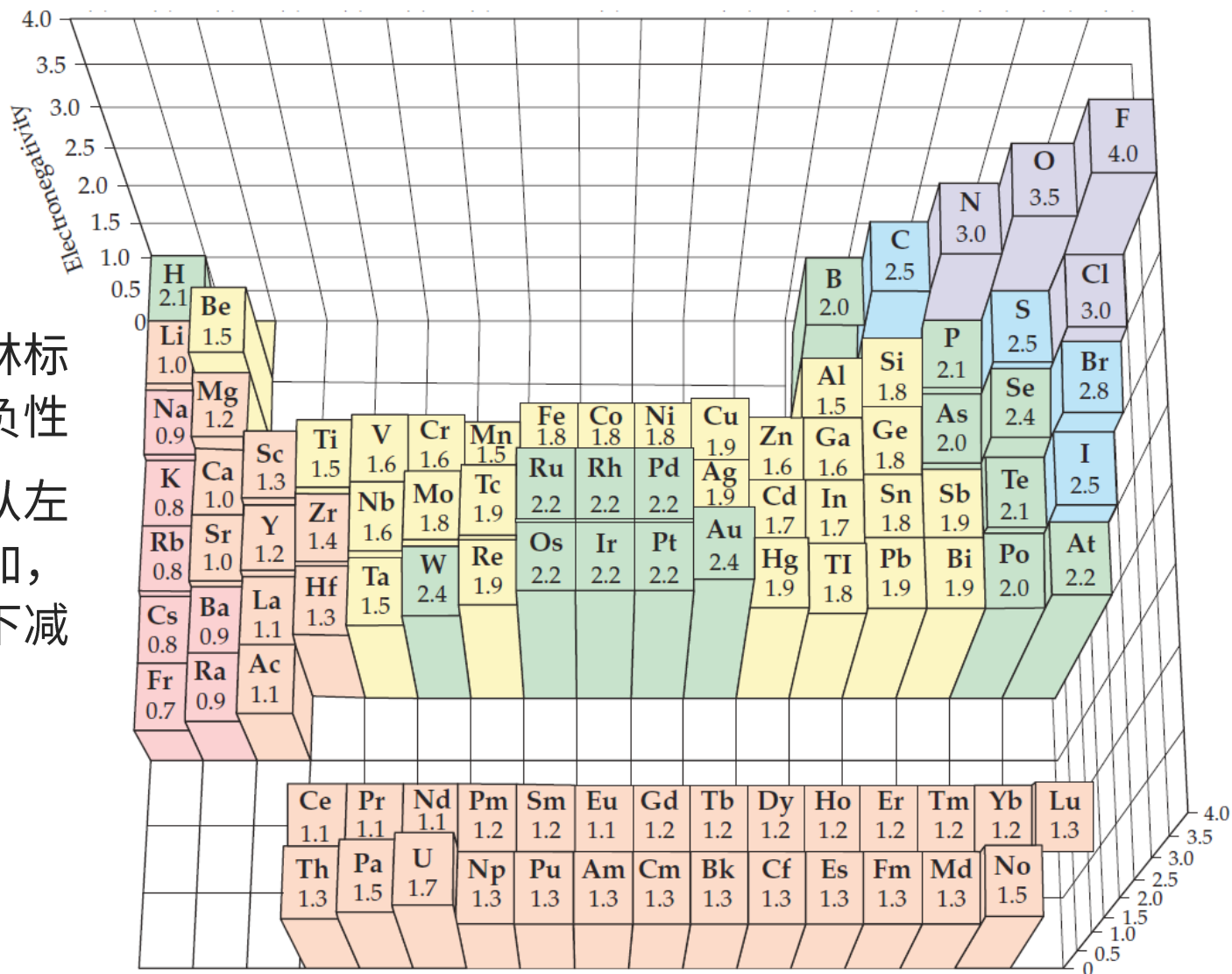
- 化学键的极性方向，与原子失去或获得电子的能力有关
- **电负性 (EN)**描述了一个原子与它所结合的其他原子竞争电子的能力，考虑A和B形成 A^+B^- 或 A^-B^+ 的能量变化



- 如果电子被平均分配，形成非极性键，那么 $\Delta E_1 = \Delta E_2$
- $E_i(A) + E_{ea}(B) = E_i(B) + E_{ea}(A)$, $E_i(A) - E_{ea}(A) = E_i(B) - E_{ea}(B)$
- 因此 $E_i - E_{ea}$ 表示原子相对于其他原子吸引电子的能力，即电负性

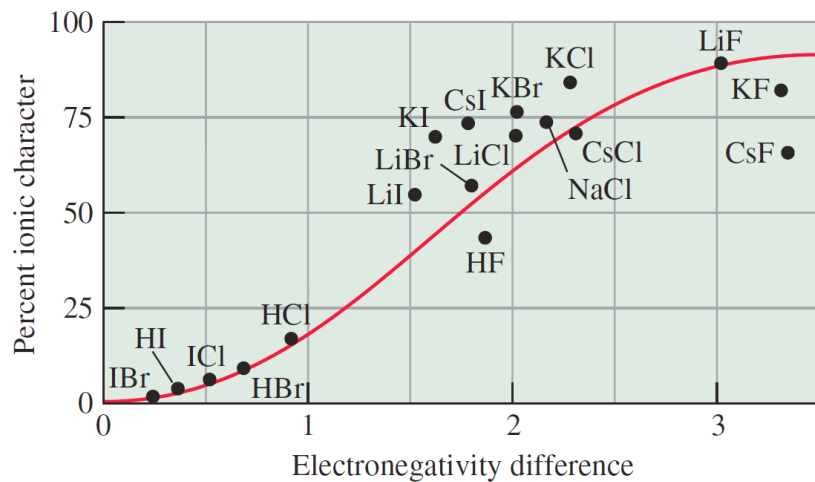
10-3 极性共价键和静电势图

- 右：鲍林标度的电负性
- 电负性从左至右增加，从上至下减少

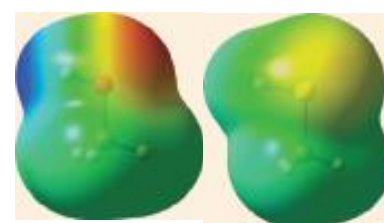
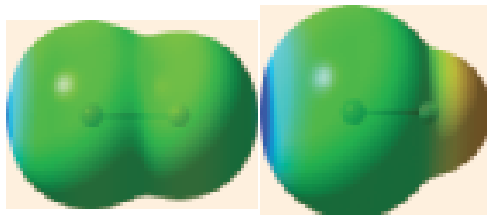
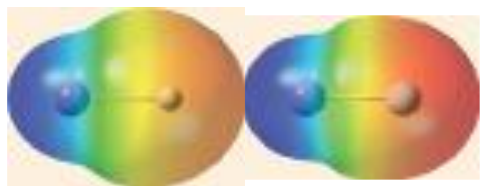
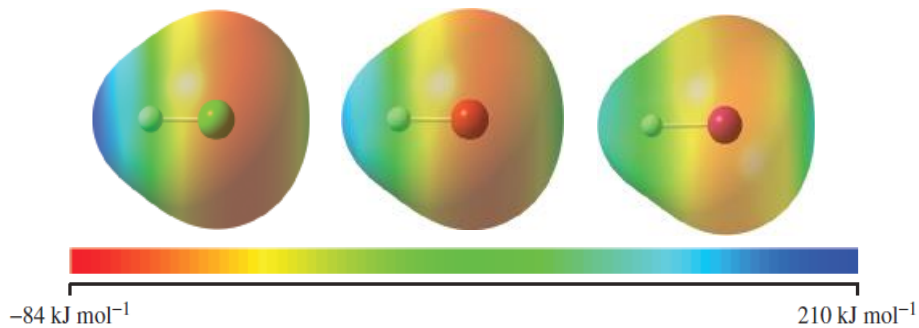


10-3 极性共价键和静电势图

- 电负性差异 ΔEN 是成键原子 EN 的差
- ΔEN 小，形成共价键； ΔEN 大，形成离子键； ΔEN 与离子键特征百分数有关
- HCl HBr到HI中氢附近的静电势能逐渐下降，而卤素逐渐增加
- 例题：下为静电势图，左为NaF和NaH，中为IF和Ibr，右为CH₃OH和CH₃SH，区分之

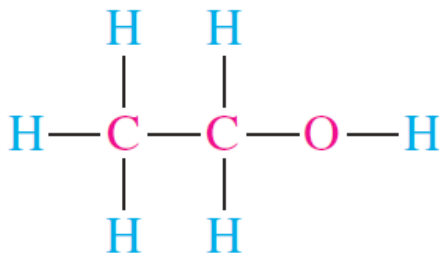


HCl HBr和HI的静电势图



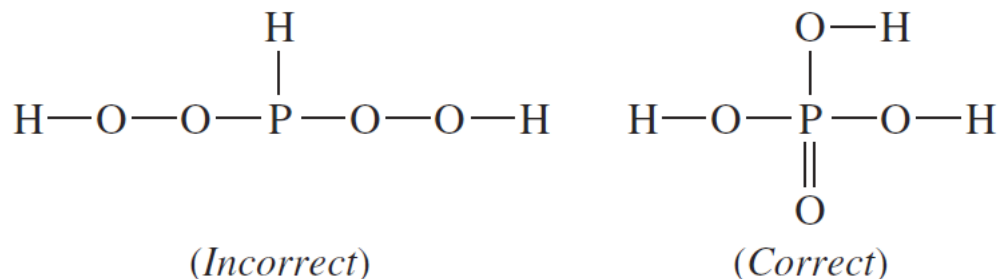
10-4 书写路易斯结构

- 此前已学习路易斯结构的一些特征：
- 路易斯结构中原子的所有价电子都必须出现在结构中
- 通常路易斯结构中的所有电子都是成对的
- 通常每个原子形成八隅体，氢只需两个外层电子
- 有时形成多重键（双键或三键），C、N、O、P 和S原子最容易形成多重共价键
- 写路易斯结构的起点通常是确定**骨架结构**：原子成键顺序
- **中心原子**与两个或多个原子键合，而**末端原子**仅与一个其他原子键合



10-4 书写路易斯结构

- 氢原子总是末端原子，因为氢原子只能成一根键（硼氢化合物例外）
- 中心原子通常是具有最低电负性的原子，乙醇中原子电负性排序是H C O，因此C为中心原子。除非遇到过氧键(—O—O—)或羟基(—OH)，O原子一般是末端原子
- 碳原子总是中心原子，特别是有机分子
- 除了许多链状有机分子外，分子和多原子离子一般都具有紧密、对称的结构；例如磷酸(H_3PO_4)的结构是右图



10-4 书写路易斯结构

■ 书写路易斯结构的策略

1. 确定价电子总数，如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 总价电子数为 $8+6+6=20$ ； PO_4^{3-} 中价电子总数为 $5+24+3=32$ ； NH_4^+ 中价电子总数为 $5+4-1=8$
2. 确定中心原子和末端原子
3. 写出一个合理的骨架结构，通过单键连接骨架结构中的原子
4. 骨架结构每存在一个键，从价电子总数中减去二
5. 剩下的价电子首先完成末端原子的八隅体，随后尽可能完成中心原子的八隅体
6. 如果一个或多个中心原子形成不完整的八隅体，从一个或多个末端原子移动孤对电子以与中心原子形成多个共价键

■ 例题：写出 C_2N_2 CS_2 HCN NO_2^+ NCO^- 的路易斯结构式

10-4 书写路易斯结构

- 根据规则书写NO₂⁺离子的路易斯结构式：
$$\left[\text{:O}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}} \right]^+$$
- 书写完成后，我们来观测这些电子的来源，即可得到**形式电荷(FC)**；形式电荷是路易斯结构中某些原子上的表观电荷，存在多个路易斯结构的情况下，使用形式电荷来确定哪种原子序列和键排列最令人满意
- **FC=自由原子中的电子数-孤对电子数-1/2成键电子数**
- 那么NO₂⁺的形式电荷为：
$$\left[\overset{+1}{\text{:O}}\equiv\overset{+1}{\text{N}}-\overset{-1}{\ddot{\text{O}}} \right]^+$$
- 中性分子的路易斯结构中FC和必须等于 0，多原子离子FC等于离子电荷
- 有必要FC的情况下，FC应尽可能小
- 负FC出现在电负性最大的原子上；正FC出现在电负性最小的原子上
- 在相邻原子上不能出现相同符号的FC
- 例题：N O Cl三个原子可形成一种分子，写出最合理的路易斯结构式

10-5 共振

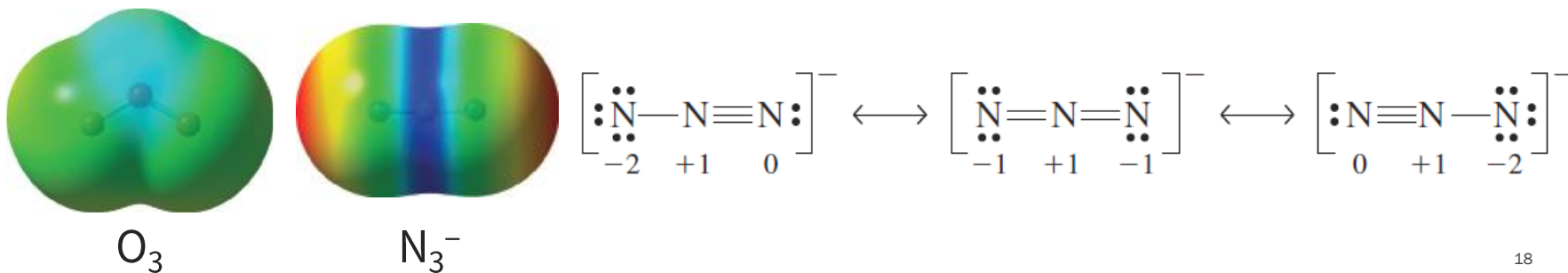
- 有两种不同的氧分子；熟悉的氧是分子氧， O_2 ；另一个是臭氧， O_3
- 结构不同的元素称为同素异形体—— O_2 和 O_3 是氧的同素异形体
- 臭氧自然存在于平流层，也作为烟雾的成分在低层大气中产生



- 每个路易斯结构都表明有个O—O键是单键，另一个是双键
- 实验表明，两个O—O长度均为127.8 pm，其短于过氧化氢HO—OH中的147.5 pm，长于O=O中的120.74 pm
- 臭氧中的键介于单键和双键之间

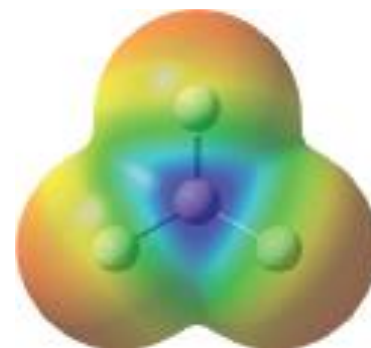
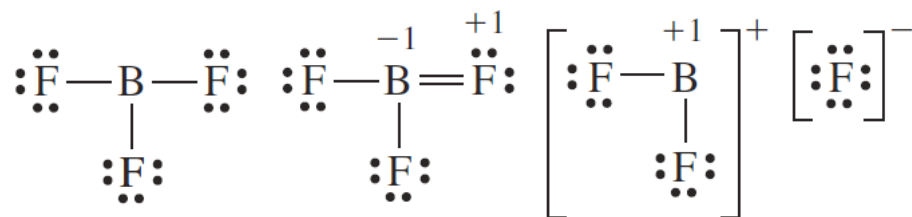
10-5 共振

- 两个或多个似是而非的路易斯结构对实际结构有贡献的情况称为**共振**
- 真正的结构是合理的共振式的共振杂化体
- 共振式必须都具有相同的骨架结构，它们的区别仅在于结构内电子的分布方式
- 共振结构用双箭头连接，但并不意味着分子在部分时间具有一种结构，而在其余时间具有另一种结构
- 可以说臭氧中的O—O键介于单键和双键之间，即1.5个键
- 臭氧的两个共振结构是等价的，多数情况下共振结构的贡献并不相同



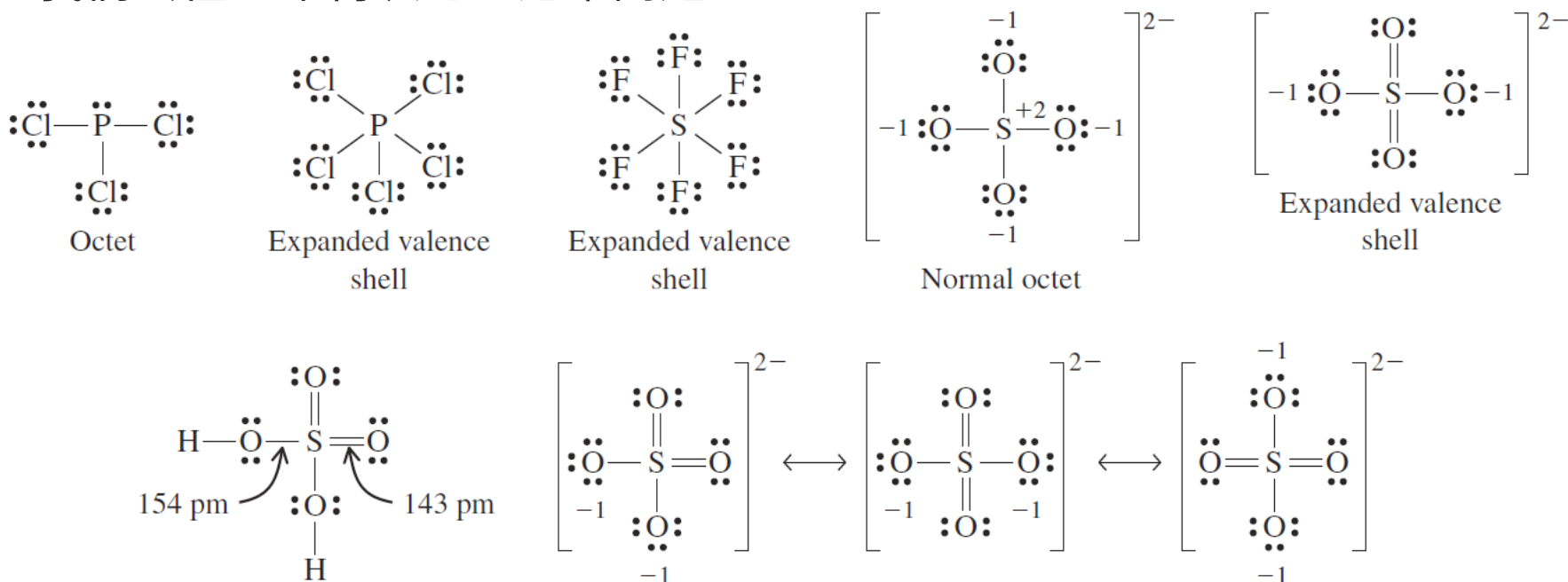
10-6 八隅律的例外

- NO分子有11个价电子，路易斯结构中一定有未成对电子，NO具有顺磁性
- O₂也有顺磁性，路易斯结构式无法解释
- 稳定的奇电子分子的数量很少，更常见的是**自由基**，是具有一个或多个未成对电子的高反应性分子碎片，例如甲基自由基CH₃·和羟基自由基HO·
- BF₃的路易斯结构B周围未达到八隅体，但可通过形成B—F双键来实然而正的形式电荷出现在F上；考虑到B和F高电负性差异，可以考虑第三个结构。BF₃的真实情况应当是下面三个式子的结合
- 无论如何，BF₃都倾向于接受电子，例如和F⁻形成BF₄⁻



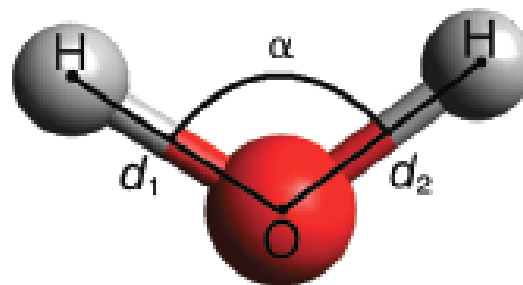
10-6 八隅律的例外

- 某些原子周围超过八隅律，有10或12个价电子，称**扩展价层**
- 通过扩展价层，可以减少形式电荷
- 额外的电子应当进入3d轨道，但3d和3p的能量差异过大
- 我们会在11章再次讨论这个问题



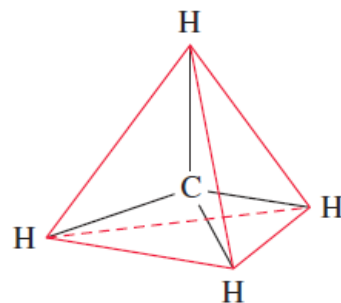
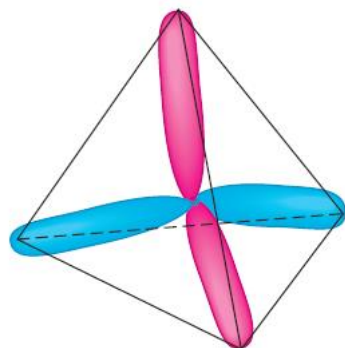
10-7 分子的形状

- 水的路易斯结构给人的印象是原子排列在一条直线上，然而实验确定的分子形状是弯曲的
- 路易斯结构不能获得分子形状信息
- 完整描述分子的形状，除了键长还需要**键角**，即两根键之间的角度
- 双原子分子只有一根键，没有键角，只可能是直线型的
- 三原子分子有两根键和一个键角；若键角为 180° ，则三个原子位于一条直线上，分子呈直线型；任何其他键角的三原子分子都被称为角型、弯曲型或V型的



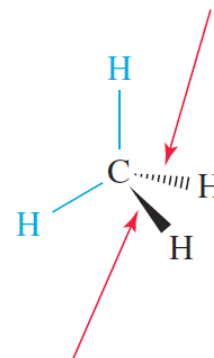
10-7 分子的形状

- 分子的形状是通过实验确定的，或者通过量子力学计算确定
- 实验和计算的结果通常与价层电子对排斥理论（VSEPR 理论）吻合
- 电子对相互排斥，无论它们是键对还是孤对，电子对排布方向能最小化斥力
- VSEPR 理论不仅关注电子对，还关注电子组，包括孤对、键对、单电子、双键或三键
- 例如CO₂双键中的两个电子对被视为一个电子组，共两个电子组
- 甲烷的形状应当使得四个H相互分开，成为四面体分子



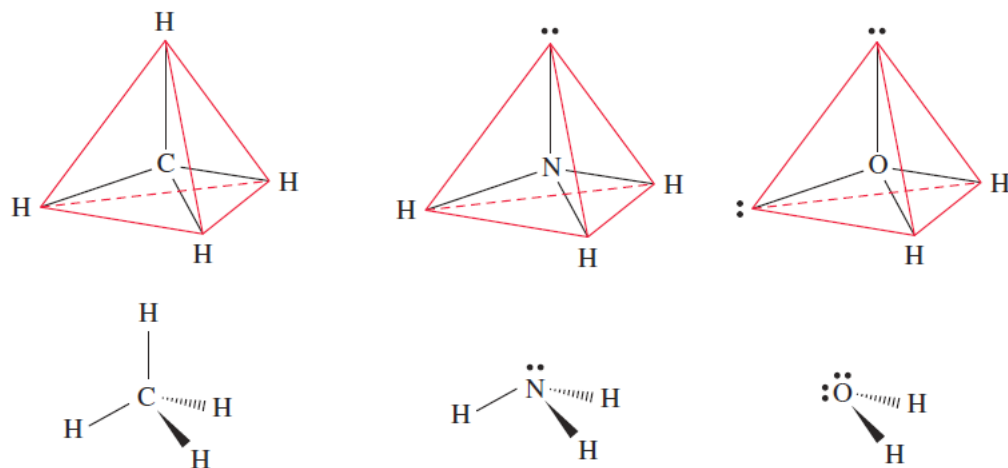
10-7 分子的形状

- 为了在纸上表示甲烷的结构，我们使用楔形式表示在纸面上或纸面下的原子
- 普通线用于表示位于纸平面内的键。
- 实心楔形用于表示指向观察者的键，即纸面上的键
- 虚线楔形用于表示背向观察者的键，即纸平面后面的键
- H_2O 是V型，而 NH_3 是三角锥型的。VSEPR理论预测了电子组的分布，分子的形状是由原子核的位置决定的
- 为避免混淆，我们将电子组的空间分布称为**电子组结构**
- 原子核的空间排列——即分子形状的实际决定因素，称为**分子结构**





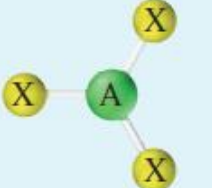

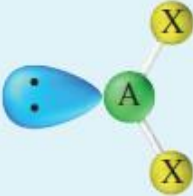
10-7 分子的形状

- VSEPR符号：A是中心原子，X是末端原子，E是孤对电子
- CH_4 是 AX_4 ， NH_3 是 AX_3E ， OH_2 是 AX_2E_2
- 四面体键角为 109.5° ，在 CH_4 键角恰好是 109.5°
- NH_3 和 H_2O 键角略小：H—N—H键角是 107° ，H—O—H键角是 104.5°
- 孤对电子电荷云更加分散，相互排斥，键对电子靠得更近并键角减小
- VESEPR无法解释 H_2S 的键角： 95°

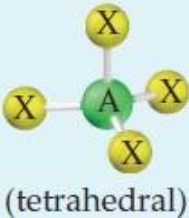
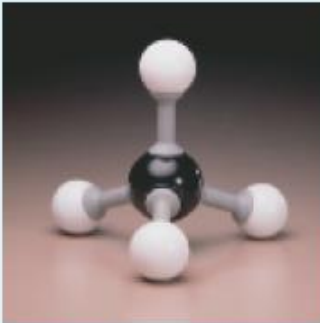
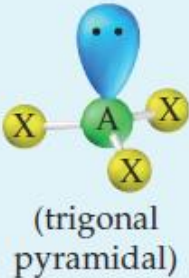
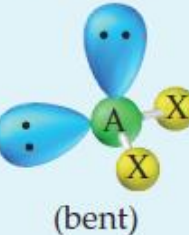


10-7 分子的形状

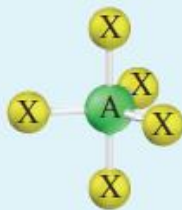
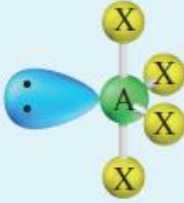
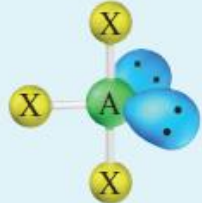
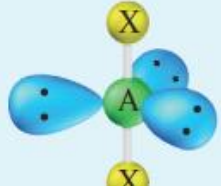
- VESEPR理论预测的形状如下，电子组形状：
- 从2至5为线型、平面三角、四面体、三角双锥、八面体

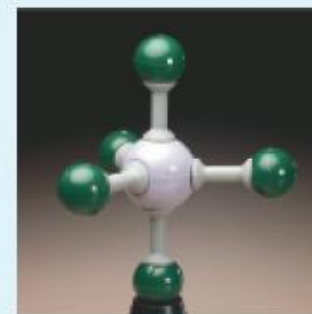
2	linear	0	AX_2	 (linear)	180°	$BeCl_2$	 Carey B. Van Loon
3	trigonal planar	0	AX_3	 (trigonal planar)	120°	BF_3	 Carey B. Van Loon
	trigonal planar	1	AX_2E	 (bent)	120°	SO_2^a	

10-7 分子的形状


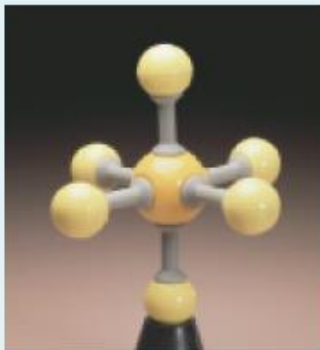


4	tetrahedral	0	AX_4	 <p>(tetrahedral)</p>	109.5°	CH_4	 <p>Carey B. Van Loon</p>
	tetrahedral	1	AX_3E	 <p>(trigonal pyramidal)</p>	109.5°	NH_3	
	tetrahedral	2	AX_2E_2	 <p>(bent)</p>	109.5°	H_2O	

10-7 分子的形状

5	trigonal bipyramidal	0	AX_5	 <p>(trigonal bipyramidal)</p>	$90^\circ, 120^\circ$	PCl_5
	trigonal bipyramidal	1	AX_4E^b	 <p>(seesaw)</p>	$90^\circ, 120^\circ$	SF_4
	trigonal bipyramidal	2	AX_3E_2	 <p>(T-shaped)</p>	90°	ClF_3
	trigonal bipyramidal	3	AX_2E_3		180°	XeF_2



10-7 分子的形状

6	octahedral	0	AX_6	 <p>(octahedral)</p>	90°	SF_6	 <p>Carey B. Van Loon</p>
	octahedral	1	AX_5E	 <p>(square pyramidal)</p>	90°	BrF_5	
	octahedral	2	AX_4E_2	 <p>(square planar)</p>	90°	XeF_4	

10-7 分子的形状

- 两组电子越靠得越近，它们之间的排斥力就越强。两个电子基团之间的排斥力在 90° 时比在 120° 或 180° 时强得多
- 孤对电子比键对电子更为扩散，所以孤对电子和孤对电子之间排斥力大于两个键对电子之间的排斥力
- 排斥力从强到弱的顺序是：孤对-孤对 > 孤对-键对 > 键对-键对
- 通过VSEPR理论预测分子形状的步骤：
 1. 画出物种（分子或多原子离子）的合理路易斯结构
 2. 确定中心原子周围的电子组数量，并判断其为键对电子或孤对电子
 3. 确定电子组几何结构：线型、平面三角、四面体、三角双锥或八面体
 4. 根据直接与中心原子键合的原子的位置确定分子几何结构

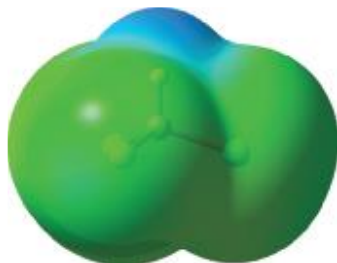
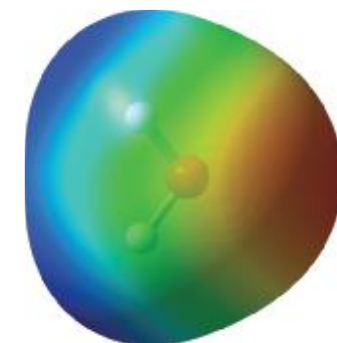
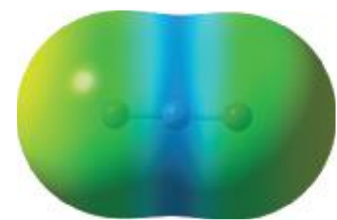
10-7 分子的形状

- VSEPR 理论也可用于具有一个以上中心原子的分子或多原子阴离子
- 例题：
 - ICl₄⁻的形状是什么？笑气，N₂O的形状是什么？
 - 异氰酸甲酯CH₃NCO用于制造杀虫剂，其结构是什么？
- HCl是**极性分子**，Cl原子比H原子更具电负性： $\delta^+H \leftrightarrow Cl \delta^-$
- 极性共价键中电荷位移的程度由**偶极矩** μ 给出
- 偶极矩是偏移电荷 δ 和距离 d 的乘积， $3.34 \times 10^{-30} \text{ C m}$ 为1 D(debye)
- HCl分子的键长是127.4 pm，偶极矩是1.03 D，因此偏移电荷为0.17e，表明HCl分子具有17%的离子成分

10-7 分子的形状

- 二氧化碳的 $\mu = 0$ ，因为极性相互抵消
- H_2O 的 $\mu \neq 0$ ，因为 H_2O 是角型分子
- CCl_4 的 $\mu = 0$ ，极性相互抵消
- HCCl_3 的 $\mu \neq 0$

- 例题： Cl_2 ICl BF_3 NO SO_2 ，哪些分子有极性？



10-8 键级和键长

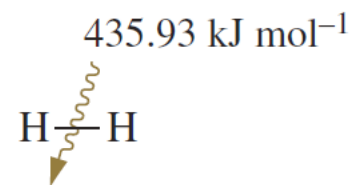
- 单键**键级**=1，双键**键级**=2，三键**键级**=3，键级越大成键电子越多，原子结合越紧密
- **键长**是由共价键连接的两个原子中心之间的距离，键级越大键长越短
- 单键共价半径是由单个共价键连接的不同原子中心之间距离的一半
- 两个原子之间的共价键的长度可以近似为两个原子的共价半径之和

H—H	74.14	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109.8
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	91.7	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127.4	C—O	143	O=O	121
H—Br	141.4	C=O	120	F—F	143
H—I	160.9	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

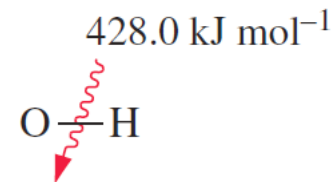
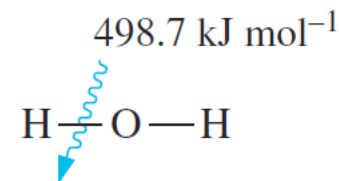
pm为单位的键长数据

10-8 键级和键长 10-9 键能

- 存在共振的分子中，键级可能是分数，例如碳酸根 C—O 键级为 $4/3$
- 例题：硫氰酸根 SCN^- 中 C—N 键长为 115 pm，写出其路易斯结构式



- 键级越大，两个原子之间的键越短，键能越大
- 键离解能 D 是破坏气态物质中 1 mol 共价键所需的能量，双原子分子的键解离能可以相当精确地表达
- 断开 H_2O 的第一根 H—O 和第二根 H—O 的能量不一样
- **平均键能** 是包含特定键的许多不同物质的键解离能的平均值



10-9 键能

- 双键键能高于原子间的单键，不是两倍大；三键比双键更强，但键能不是单键的三倍
- 在没有形成焓数据时，可用键能估算反应焓：反应焓=原料中所有键的键能-产物中所有键的键能
- 例题：计算 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H$
- 习题：见下发的材料

H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

平均键能 以kJ/mol计