



# 化学原理 A 第六次习题课

## 化学键和分子、晶体结构

王建平

2022 秋季学期  
中国科学技术大学 化学物理系

# 目录

- ① 知识回顾
- ② 习题解答
- ③ 知识补充 分子的极化

- ① 知识回顾
- ② 习题解答
- ③ 知识补充 分子的极化

# Lewis 结构

- 原子间共用电子对形成化学键——共价键
- 每个原子成八电子构型 ( $ns^2np^6$ , 除  $1s^2$  外)



(I) 点式



(II) 点线式 (最常见)



(III) 线式 (更简洁)

图 1: Lewis 结构式

# Lewis 结构式

- 共价分子中成键数和孤电子对数的计算
  - 对每一个原子：成键数  $\times 2 +$  孤电子数 = 8
  - $n_o$ ：所有原子为 8 电子构型 (H 为 2) 所需的电子总数
  - $n_v$ ：所有原子的价电子数总和
  - $n_s$ ：所有原子之间共享电子总数
  - $n_s = n_o - n_v$
  - 孤电子数  $n_l = n_v - n_s$
- 电负性较小的原子常处于分子中
- 电负性较大的原子一般排列在分子的终端
- 形式电荷  $Q_F$ ：若共用电子平均分配给成键原子，原子所带的电荷数
  - 应尽可能小
  - 两相邻原子之间的  $Q_F$  尽可能避免同号
  - 若  $Q_F$  与元素电负性一致，则该结构更稳定

# 杂化轨道理论

- 同一原子中，能量相近的不同类型原子轨道重新组合，成为一组能量相等的新原子轨道的过程
- 等性杂化、不等性杂化
- 孤对电子对成键电子排斥大，导致成键电子键角变小
  - 杂化轨道几何构型：  

线型	平面三角	正四面体	三角双锥	正八面体
----	------	------	------	------
  - 杂化轨道间夹角：  

180°	120°	109°28'	90°(轴与平面)	90°(轴与平面、平面内)
			120°(平面内)	180°(轴向)
			180°(轴向)	180°(轴向)

图 2: 杂化轨道夹角

# 价层电子对互斥理论 (VSEPR)

- 中心原子周围价层电子对尽可能远离，以使斥力最小
- 价层电子对：包括成键电子对和孤对电子对
- $n$ ：所有与 A 直接相连的配位原子 B 的数目
- $m$ ：A 的价电子分配给 B 后还剩余的孤电子对数

$(n + m)$	2	3	4	5	6	7
A 杂化	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> d	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>

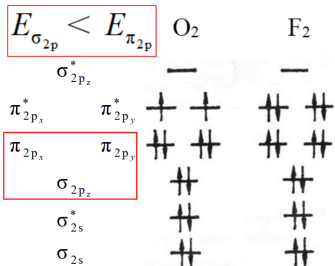
The diagram shows six molecular geometries with their bond angles:

- Linear:** Bond angle is  $180^\circ$ .
- Trigonal planar:** Bond angle is  $120^\circ$ .
- Tetrahedral:** Bond angle is  $109.5^\circ$ .
- Trigonal bipyramidal:** Bond angles are  $90^\circ$  and  $120^\circ$ .
- Octahedral:** Bond angle is  $90^\circ$ .
- Pentagonal bipyramidal:** Bond angles are  $90^\circ$  and  $172^\circ$ .

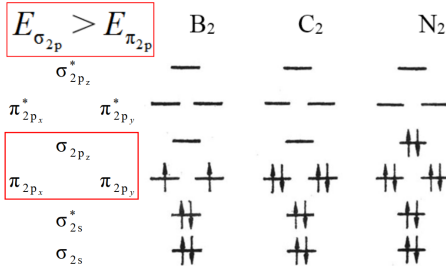
若中心原子 A 有孤电子对，从几种可能的空间构型中选择最稳定结构，须满足各电子对间的排斥力最小

# 分子轨道理论

(1) O<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>分子:



(2) B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>分子:



- O<sub>2</sub>键级2,  
两个单电子, 顺磁性  
键型: 一个σ键、两个三电子π键

- C<sub>2</sub>键级2,  
无单电子, 反磁性  
键型: 两个π键

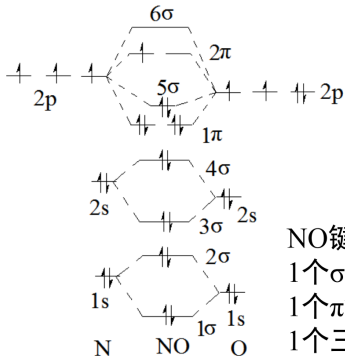
O<sub>2</sub>分子轨道表示式:  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$



# 分子轨道理论

➤ 分子轨道按能量顺序用“数字 + 键型σ、π”依次编号

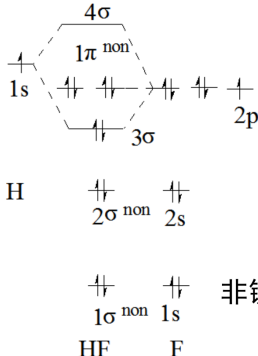
(1) NO分子:



NO键级 $2\frac{1}{2}$   
1个σ键  
1个π键  
1个三电子π键

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$$

(2) HF分子:



非键轨道

$$(1\sigma^{\text{non}})^2(2\sigma^{\text{non}})^2(3\sigma)^2(1\pi^{\text{non}})^4$$

# 键参数

- 离解能  $D$ : 298.15 K 和 100 kPa 时, 1 mol 理想气态物种中某一个具体的键被拆开, 生成气态原子所需能量
  - 键能  $E$ : 某一类等价键的平均离解能
  - 键长: 分子中两个相邻成键的原子核间的平均距离
  - 键角: 分子中相邻键与键之间的夹角
  - 键级: (成键轨道电子数 - 反键轨道电子数)  $\propto 2$
- 分子的极性: 分子的正、负电荷中心的重合程度
- 偶极矩  $\mu$ : 分子极性大小的量度

# 分子间作用力

- 取向力：由于固有 (永久) 偶极的取向而产生的静电作用力
- 诱导力：由分子的极化产生诱导偶极而产生的静电作用力
- 色散力：由于瞬时偶极的产生，引起的分子间的相互作用力
- 氢键

# 空间格子

晶系	特征
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

# 等径圆球的密堆积

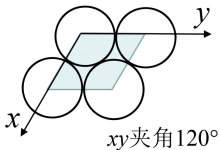


图 3: 密置单层

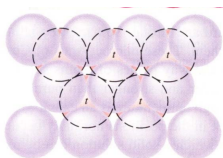


图 4: 密置双层

密置单层中存在两种正三角形空穴

球数：三角形空穴数 = 1 : 2

球数：正四面体空隙：正八面体空隙 = 2: 2: 1

多层密堆积：*hcp ccp*

球数：正四面体空隙：正八面体空隙 = 1:2:1

# 离子晶体

对 AB 型离子晶体

$r_+ / r_-$	配位数	构型
$\geq 0.155$	3	三角形
$\geq 0.225$	4	四面体
$\geq 0.414$	6	八面体
$\geq 0.732$	8	立方体
1	12	最紧密堆积

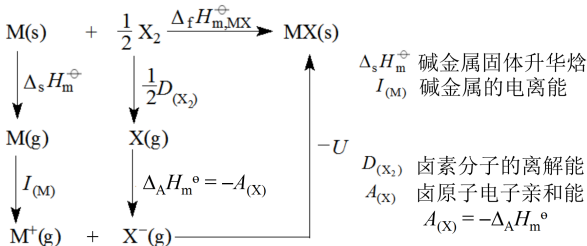
Pauling 的离子半径标度:

基本思想: 离子半径与有效核电荷 ( $Z^* = Z - \sigma$ ) 成反比

## 离子键的强度和离子晶格能

- 离子晶格能 ( $U$ ): 在 25 °C 和 1 atm 下, 1 mol 离子晶体变成相距无穷远的气态离子所吸收的能量
- Born-Haber 循环

- 以MX (碱金属卤化物)为例:



- 由Hess定律:  $\Delta_f H_{\text{m,MX}}^\ominus = \Delta_s H_{\text{m}}^\ominus + I_{(\text{M})} + \frac{1}{2} D_{(\text{X}_2)} - A_{(\text{X})} + (-U)$

$$\therefore U = \Delta_s H_{\text{m}}^\ominus + I_{(\text{M})} + \frac{1}{2} D_{(\text{X}_2)} - A_{(\text{X})} - \Delta_f H_{\text{m,MX}}^\ominus$$

## Born-Lander 公式

$$U = -E(r_0) = \frac{138940 \cdot M \cdot Z_+ \cdot Z_-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1)$$

- Born 指数

离子的电子构型	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$n$	5	7	9	10	12

- Madelung 常数

离子晶体类型	NaCl型	CsCl型	CaF <sub>2</sub> 型	闪锌矿型	纤维锌矿型	金红石
$M$	1.74756	1.76767	2.5194	1.63805	1.64132	2.408



- ① 知识回顾
- ② 习题解答
- ③ 知识补充 分子的极化

# 例题 1

**【例 2】**画出直线型  $\text{OCN}^-$  离子的路易斯结构式。

## 例题 1

**【例 2】**画出直线型  $\text{OCN}^-$  离子的路易斯结构式。

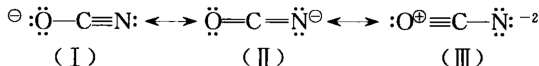
解答 
$$n_v = \frac{1}{2} \times (6 + 4 + 5 + 1) = 8$$

$$n_\pi = 3 \times 3 - 8 + 1 = 2$$

$$n_\sigma = 3 - 1 = 2$$

$$n_l = 8 - 2 - 2 = 4$$

由以上各步计算排布,路易斯可能的结构式有



其中(III)式是不合理的,应舍去。(I)、(II)共振结构式可成立。其 C—O 的键级为  $1\frac{1}{2}$ , C—N 的键级为  $2\frac{1}{2}$ 。

## 例题 2

**【例 6】**画出  $\text{SF}_6$  的路易斯结构式

# 例题 2

**【例 6】**画出 SF<sub>6</sub> 的路易斯结构式

解答

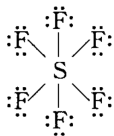
$$n_v = \frac{1}{2} \times (6 + 7 \times 6) = \frac{48}{2} = 24$$

$$n_\pi = -2$$

$$n_\sigma = 6$$

$$n_l = 18$$

$n_\pi = -2$ , 也说明硫原子周围不止 4 对电子, 而是六对, 为此 SF<sub>6</sub> 的结构式应为



S—F 键的键级为 1, 每个原子的形式电荷为 0。

## 例题 3

**【例 10】**判断下列键能大小顺序并说明理由。

(1) C—H, Si—H, Ge—H, Sn—H

(2) C—Cl, Si—Cl, Ge—Cl, Sn—Cl

(3) Si—F, Si—Cl, Si—Br, Si—I

## 例题 3

**【例 10】**判断下列键能大小顺序并说明理由。

- (1) C—H, Si—H, Ge—H, Sn—H
- (2) C—Cl, Si—Cl, Ge—Cl, Sn—Cl
- (3) Si—F, Si—Cl, Si—Br, Si—I

解答

- (1) C—H > Si—H > Ge—H > Sn—H
- (2) C—Cl < Si—Cl > Ge—Cl > Sn—Cl
- (3) Si—F > Si—Cl > Si—Br > Si—I

理由如下：

- (1) 只有  $\sigma$  键, 其键能大小与原子性质有关。
- (2) C—Cl 只有  $\sigma$  键, 而 Si—Cl 等还有一定程度的 p-d $\pi$  键, 其变化与原子性质有关。
- (3) Si 与卤素原子键合类型相同, 其变化与原子性质有关。

## 例题 4

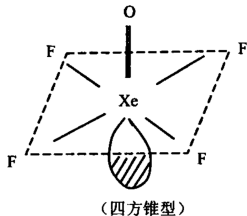
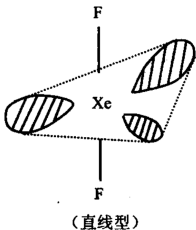
**【例 12】**画出  $\text{XeF}_2$  和  $\text{XeOF}_4$  分子的构型并注明孤对电子的位置。



# 例题 4

【例 12】画出  $\text{XeF}_2$  和  $\text{XeOF}_4$  分子的构型并注明孤对电子的位置。

解答



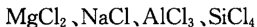
# 例题 5

**【例 27】**比较  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  熔点高低。

## 例题 5

**【例 27】**比较  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  熔点高低。

**解答** 由电荷、半径、马德隆常数等决定了  $\text{MgCl}_2$  比  $\text{NaCl}$  晶格能大；考虑离子间相互极化作用， $\text{AlCl}_3$  共价成份大，而  $\text{SiCl}_4$  为共价型化合物，分子偶极矩为零，所以熔点由高到低的顺序为



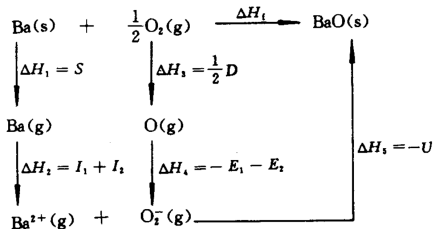
## 例题 6

根据查得的 BaO 标准生成焓及其他数据,按 Born-Haber 循环计算氧的第二电子亲和能(Ba 的  $I_2=10.00\text{eV}$ ,BaO 的晶格焓为  $3054\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。

# 例题 6

根据查得的 BaO 标准生成焓及其他数据,按 Born-Haber 循环计算氧的第二电子亲和能(Ba 的  $I_2=10.00\text{eV}$ ,BaO 的晶格焓为  $3054 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

解



$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = S + I_1 + I_2 + \frac{1}{2}D - E_1 - E_2 - U$$

$$E_2 = S + I_1 + I_2 + \frac{1}{2}D - E_1 - U - \Delta H_f$$

$$= 177.8 + 5.212 \times 96.5 + 10.00 \times 96.5 + \frac{1}{2} \times 498 - 141 - 3054 + 548.10$$

$$= -752 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

# 例题 7

判断下列各组中同种或异种分子之间存在什么形式的分子间作用力：

- ①  $\text{H}_2\text{S}$ ； ②  $\text{CH}_4$ ； ③ Ne 与  $\text{H}_2\text{O}$ ； ④  $\text{CH}_3\text{Br}$ ； ⑤  $\text{NH}_3$ ； ⑥  $\text{Br}_2$  与  $\text{CCl}_4$ 。

## 例题 7

判断下列各组中同种或异种分子之间存在什么形式的分子间作用力：

①  $\text{H}_2\text{S}$ ； ②  $\text{CH}_4$ ； ③ Ne 与  $\text{H}_2\text{O}$ ； ④  $\text{CH}_3\text{Br}$ ； ⑤  $\text{NH}_3$ ； ⑥  $\text{Br}_2$  与  $\text{CCl}_4$ 。

- 答 ①  $\text{H}_2\text{S}$ ： 色散力， 诱导力， 取向力  
②  $\text{CH}_4$ ： 色散力  
③ Ne 与  $\text{H}_2\text{O}$ ： 色散力， 诱导力  
④  $\text{CH}_3\text{Br}$ ： 色散力， 诱导力， 取向力  
⑤  $\text{NH}_3$ ： 色散力， 诱导力， 取向力， 氢键  
⑥  $\text{Br}_2$  与  $\text{CCl}_4$ ： 色散力

- ① 知识回顾
- ② 习题解答
- ③ 知识补充 分子的极化



电偶极子由两个电荷  $+Q$  和  $-Q$  的分离  $R$  组成，其中  $R$  与到电荷到观测者的距离相比非常小，将电偶极矩定义为  $\mu$ ，方向为从负电荷指向正电荷。

$$\mu = QR \quad (2)$$

单位为 Debye

$$1 D = 3.33564 C m$$

# 偶极矩

偶极矩的几种类型如下:

- 部分电荷产生**永久偶极矩**
- 电场导致正负电荷中心分离产生**诱导偶极矩**

总偶极矩的计算

$$\mu_{res} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta} \quad (3)$$

# 诱导偶极矩

外加电场产生诱导偶极矩  $\mu^*$ ，遵循**线性响应理论**

$$\mu^* = \alpha \mathcal{E} \quad (4)$$

$\alpha$  是极化率，它是一个  $3 \times 3$  矩阵。当电场强时， $\beta$  是第一超极化率

$$\mu^* = \alpha \mathcal{E} + \frac{1}{2} \beta \mathcal{E}^2 \quad (5)$$

$\alpha'$  可以表示为极化率体积

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (6)$$

极化率体积与 HOMO-LUMO 分离有关。

# 极化强度

极化强度  $P$  是电偶极矩密度

$$P = \langle \mu \rangle \mathcal{N} \quad (7)$$

电介质是指可极化但不导电的介质。

## The frequency dependence of the polarization

For an isotropic fluid in an applied field, the polarization is 0 due to thermal motion. While in the presence of a weak electric field, the mean dipole moment reads

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu^2 \mathcal{E}}{3k_B T} \quad (8)$$

here  $\mathcal{E}$  is z-direction .

## The frequency dependence of the polarization

When the electric field is changed slowly, permanent dipole has time to rotate, but if we change the field with high frequency, the permanent dipole makes no contribution to the polarization, it is called orientation polarization.

The next contribution to be lost is distortion polarization, which arises from the distortion of the positions of nuclei, the molecule is bent or stretched accordingly. At even higher frequency, the electronic polarization of electrons mobility will lose.

## Molar polarization

Let  $\varepsilon$  be the permittivity of the medium,  $\varepsilon_r$  stands for the relative permittivity. the relative permittivity have a significant effect on the strength of interaction.

Considering the polarization of medium, relation between  $\varepsilon_r$  and electric properties of molecules is Debye equation, reads

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M} \quad (9)$$

$P_m$  here is the molar polarization, defined as

$$P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (10)$$

## 参考文献

- [1] 无机化学 (第二版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [2] 无机化学要点·例题·习题 (第4版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [3] 普通化学原理习题解答. 华彤文. 北京大学出版社
- [4] 物理化学解题思路和方法. 高盘良. 北京大学出版社
- [5] *Physical Chemistry (9 edition)*. Peter Atkins. Oxford Press
- [6] *Principles of Modern Chemistry (8 edition)*. Oxtoby Gillis Butler





Thanks for Your Attention!  
Any Questions?