

第 11 章 分子结构

原子结构理论已成功地将一个元素的电子构型和它在周期表中位置联系起来，但原子的电子构型与原子所进行的化学反应之间又有何联系呢？经研究证明，在通常条件下，除稀有气体可以单原子状态稳定存在外，其他元素的原子一般不能稳定地存在。大多数物质都是通过原子间的相互结合，以分子或晶体的形式出现的。实际上分子才是保持物质的基本化学性质，并能独立存在的最小单元，也是参与化学反应的最基本单元。由不同分子组成的物质可反映出不同的性质，故物质的性质取决于分子的内部结构。因而，研究分子的内部结构，对了解物质的性质和反应规律具有十分重要的意义。

本章将在原子结构的基础上，重点讨论分子形成过程、分子中原子间作用力（即化学键力）的类型及本质、分子（或晶体）的空间构型、分子间的相互作用力、分子结构与物质理化性质之间关系及不同类型晶体的特征等方面问题。目的是通过对微观结构的研究，深入了解物质的化学性质及其变化规律。

由于构成物质的原子种类不同，原子间的化学键力也不同。根据原子种类不同，可将原子间作用力分为三种类型，即离子键、共价键和金属键，以下分别加以讨论。

11.1 离子键和离子晶体

有些物质在通常情况下是以晶状的固体形式存在的。它们往往表现出较高的熔沸点，硬度大，易击碎，易溶于水，汽化热、熔化热均高，在熔融状态或水溶液中能导电等特点。通过结构的研究，发现这类物质都是以离子键（ionic bond）方式结合而成的，属于离子型化合物。那么离子型化合物究竟是如何组成的呢？这类化合物的结构特征又是怎样的呢？本节将通过对离子键形成，离子键特征，离子极化和离子晶体（ionic crystal）形成等方面的探讨，更好地认识这类化合物的本质。

11.1.1 离子键理论

1916年德国化学家柯塞尔（W. Kossel）在玻尔原子结构理论的启示下，根据稀有气体原子具有稳定结构的事实，提出了离子键理论，用以说明离子型化合物的形成。

1. 离子键的形成

离子键的形成可分二步进行：

(1) 形成正、负离子 在一定条件下,当电负性相差较大的活泼非金属原子和活泼金属原子相互接近时,活泼金属原子倾向于失去最外层的价电子,而活泼非金属元素原子则倾向于接受电子,分别形成具有稀有气体稳定电子构型的正离子和负离子。

(2) 成键 当正离子和负离子相互靠近时,在正负离子间存在着各种作用力:如正负电荷间的静电引力,离子的外层电子间及与原子核之间的排斥力。按库仑定律和波恩·梅尔的量子力学理论可知,当吸引力与排斥力达到平衡时,体系总能量最低,可形成离子键。这种吸引力 $V_{\text{吸引}}$ 和排斥力 $V_{\text{排斥}}$ 可分别用下式计算:

$$V_{\text{吸引}} = \frac{q^+ \cdot q^-}{R} \quad V_{\text{排斥}} = A e^{-R/\rho} \quad (11-1)$$

式中 q^+ , q^- ——正负离子所带的电荷;

R ——正负离子间距;

A, ρ ——常数。

由式可知,对于给定离子型化合物的体系总能量,主要取决于 R 。上

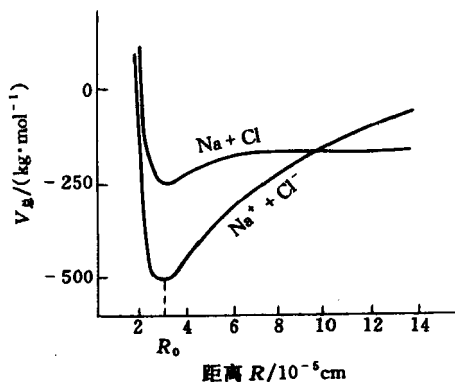


图 11-1 NaCl 的能量曲线图

述关系可通过 NaCl 的形成过程清晰

地表明,见图 11-1。图 11-1 中

纵坐标为 $V_{\text{总}}$ 横坐标为 R 。当

离子间距较大时 ($R > R_0$),离

子间以静电引力为主。随间距减

小体系总能量下降。当离子间距

达到平衡距离时 ($R = R_0$),体

系能量到达最低点,正负离子在

各自平衡位置振动,形成稳定的

化学键——离子键。而若离子间

距继续缩小至 ($R < R_0$) 时,离

子间以斥力为主,由于斥力急增,

故体系能量急剧上升,而使体系又变得不稳定。

因而,只有当正负离子间距达平衡间距 (R_0) 时,才能相互吸引形成稳定的离子键。

2. 离子键的特征

以离子键结合的物质可以是气体分子,但更多的是固体,即离子晶体。

例如食盐就是典型的离子晶体。离子键具有两个显著的特征。

(1) 离子键的本质是静电引力 形成离子键必须满足成键原子的电负性

相差要尽可能大。两原子的电负性相差越大，则原子间的电子转移越容易发生，形成键的离子性就越强。但实验证明，即使由电负性最强的原子与电负性最弱的原子相结合，从键的性质分析，也不是百分之百以静电引力相结合的。在形成的键中保持了部分共价的成分。例如：氟化铯是一个典型的离子晶体，但铯和氟之间的单键，也只有 92% 是属于离子性的。而且随着成键原子间的电负性差值的减小，键的离子性成分也逐渐减小。通常可用离子性分数表示键中离子性和共价性的相对比例。图 11-2 画出 AB 型离子化合物单键的离子性分数和电负性差值之间的关系。

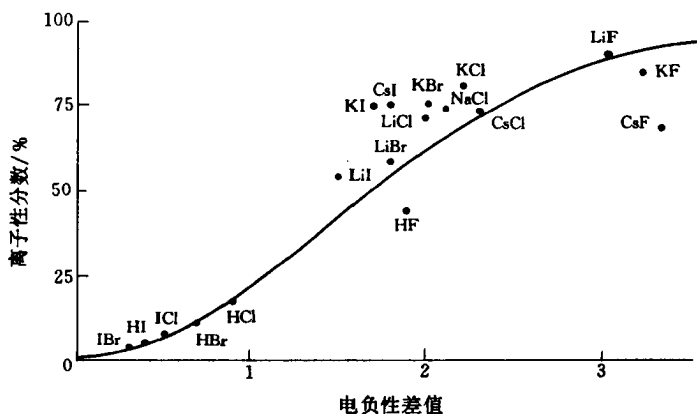


图 11-2 单键离子性分数与电负性差值关系

由图可知，电负性差值 $\Delta X = 1.7$ 是分界线。若两原子间的 $\Delta X > 1.7$ ，则形成分子中的化学键成分以离子键为主，键的离子性分数超过 50%，可认为该物质属于离子型化合物。而当某物质的 $\Delta X < 1.7$ 时，键的离子性分数低于 50%，则可将该物质看成是共价型化合物。

(2) 离子键既无方向性又无饱和性 通常人们把离子看成是一个被电子云包裹着的电荷分布呈球形对称的圆球。它可以全方位地吸引带异号电荷的离子，故离子键是没有方向性的。同时，只要空间排列允许，它可以尽可能多地去吸引带异号电荷的离子，并沿三维空间不断地伸展，形成巨大的离子晶体。因而它也没有饱和性。

3. 离子的特征

由上可知，离子实际上是带电的原子，是形成离子型化合物的基本单元。离子的特征和性质是决定离子型化合物的特征和性质的主要因素。因而有必要对离子的特征和性质进行深入的探讨。离子有三个主要的特征，即：离子的电子层结构，离子所带的电荷和离子半径的大小。

(1) 离子的电子层结构特征 不同原子可形成相同电子构型的离子，而

同一种原子当处于不同价态时，会形成不同电子构型的离子。一般稳定存在的离子外层电子构型有以下几种情况。

类 型		最外层电子构型	例	元素所在区域
稀有气体电子构型的稳定结构(2 电子构型或 8 电子构型)		ns^2, ns^2np^6	Be^{2+} (He 型), F^- (Ne 型), K^+ (Ar 型), Sr^{2+} (Kr 型), I^- (Xe 型), Fr^+ (Rn 型)	s 区, p 区
非稀有 气体的电 子构型	9~17 电子构型	$ns^2np^6nd^{1-9}$	Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Hg_2^{2+}	d 区, ds 区
	18 电子构型	$ns^2np^6nd^{10}$	Zn^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^+ , Cd^{2+}	ds 区
	18+2 电子构型	$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$	Ga^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}	p 区

离子的电子构型将直接影响形成键的离子性，从而影响化合物性质。如：ⅠA族和ⅠB族的元素，虽然均可形成氧化数+1的化合物，但性质差异很大。这是由于前者为8电子构型，而后者为18电子构型的缘故。

(2) 离子所带的电荷 离子所带电荷是决定离子和离子型化合物性质的主要因素之一。它是由相应原子可能得失电子的数目来决定的。而原子得失电子数又取决于各种原子的电离能和电子亲和能。一般电离能越大的原子越不容易失去电子而形成高价的正离子，而电子亲和能越大的原子却越容易获得电子形成高价负离子。

同一种元素的原子形成带不同电荷的离子时，例如 Cu^{2+} 和 Cu^+ ，离子的性质和它所形成的化合物的性质都有明显的不同。

(3) 离子半径的特征 离子半径的大小将直接影响核对电子的吸引力，故在许多实际问题中都涉及到离子半径问题，如：生物反应中往往出现性质十分相似的金属离子在生物反应中不能互代，这就是因离子大小的微弱差异而造成的，因而离子半径也是离子的重要特征之一。

a. 离子半径的表示方式 由于离子中电子分布没有明确的界限，因此所谓离子半径是指当把离子晶体中的正负离子都看成是相互接触的圆球，这时离子晶体中正负离子的核间平衡距离 d ，即为正负离子的接触半径之和。

$$d = r_+ + r_- \quad (r_+, r_- \text{ 分别表示正、负离子的半径})$$

若测得正负离子的核间距 d ，并已知一个离子半径，便可求出另一个离子的半径。在1926年哥德希密德(V.M.Golschmide)从晶体结构的数据中，测出了氟离子的半径为133pm，氧离子的半径为132pm。以此为基础，

并结合离子化合物的核间距 d 的实验数据，即可求出其他各种离子的离子半径。例由实验测得 CaO 的核间距为 231pm，因此 Ca^{2+} 离子的半径 = $231 - 132 = 99\text{pm}$ 。1927年鲍林又根据核电荷数 (Z) 和屏蔽常数 (σ) 的值推出了离子半径计算式：

$$r = \frac{K}{Z - \sigma} \quad (11-2)$$

式中 K 是取决于主量子数 n 的常数。

鲍林推算的一套离子半径的数据目前应用比较普遍（见表 11-1）。

表 11-1 离子半径 鲍林 /pm

离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径
Ag^+	126	C^{4-}	260	Fe^{2+}	76	K^+	133	Nb^{5+}	70	Se^{6+}	42	Ti^{3+}	69
Al^{3+}	50	Ca^{2+}	99	Fe^{3+}	60	Li^+	60	O^{2-}	140	S^{6+}	29	Ti^{3+}	95
As^{3+}	47	Cd^{2+}	97	F^-	136	La^{3+}	115	Pb^{2+}	121	S^{2-}	184	Tl^+	140
As^{3-}	222	Cl^{7+}	26	Ge^{4+}	53	Mn^{7+}	46	P^{3-}	212	Sb^{5+}	62	Te^{3+}	56
Au^+	137	C^{4+}	15	Ga^{3+}	62	Mn^{2+}	80	Pb^{4+}	84	Si^{4-}	270	V^{5+}	59
Br^-	195	Cl^-	181	H^-	208	Mo^{6+}	62	P^{5+}	34	Sb^{3-}	245	V^{2+}	66
Br^{7+}	39	Cr^{6+}	52	Hg^{2+}	110	Mg^{2+}	65	Rb^+	148	Sc^{3+}	81	W^{6+}	62
B^{3+}	20	Co^{2+}	74	In^{3+}	81	N^{3-}	171	Se^{2-}	198	Sr^{2+}	113	Y^{3+}	93
Bi^{5+}	74	Cr^{3+}	64	I^{7+}	50	Na^+	95	Si^{4+}	41	Te^{2-}	221	Zr^{4+}	80
Ba^{2+}	135	Cu^+	96	I^-	216	Ni^{2+}	69	Sn^{4+}	71	Ti^{4+}	68	Zn^{2+}	74
Be^{2+}	31	Cs^+	169										

b. 离子半径的变化规律 离子半径大小在很大程度上取决于核电荷及核外电子数。

(a) 同周期中自左至右，金属正离子的半径随离子所带电荷增加而减小，如 $r_{\text{Na}^+} = 95\text{pm}$ ， $r_{\text{Mg}^{2+}} = 65\text{pm}$ ， $r_{\text{Al}^{3+}} = 51\text{pm}$ ， $r_{\text{Si}^{4+}} = 41\text{pm}$ 。而非金属元素的负离子的离子半径随负电荷的增加稍有增加，但变化不大。如 $r_{\text{Cl}^-} = 181\text{pm}$ ， $r_{\text{S}^{2-}} = 184\text{pm}$ ， $r_{\text{P}^{3-}} = 212\text{pm}$ 。

(b) 同主族元素的离子 带相同电荷时，它们的离子半径随核电荷数的增加而减小，但又随着核外电子数增加而增大，两者矛盾。但核外电子数增加是主要作用，故同族中，自上而下离子半径增大。如： $r_{\text{Be}^{2+}} = 31\text{pm}$ ， $r_{\text{Mg}^{2+}} = 65\text{pm}$ ， $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99\text{pm}$ ， $r_{\text{Sr}^{2+}} = 113\text{pm}$ ， $r_{\text{Ba}^{2+}} = 134\text{pm}$ 。

(c) 同一元素的正离子半径 < 原子半径 < 负离子半径

当形成正离子时，由于原子失去电子，使核对外层电子吸引力增强，因而离子半径相对减小，如 r_{Fe} 为 116.5pm，而 $r_{\text{Fe}^{2+}} = 75\text{pm}$ 。反之当形成负离子时，原子获得了电子，屏蔽效应增大，核对外层电子的吸引力相对减弱，离子半径增大。如： r_{Br} 溴原子半径为 114pm 而 $r_{\text{Br}^-} = 195\text{pm}$ 。一般正离子半径约为 10~170pm，而负离子半径为 130~250pm。

(d) 离子半径与离子所带电荷有关。当同一元素可形成多种氧化态的正离子时，离子所带正电荷越高，离子半径越小。如 Cr^{3+} 离子的半径为 64pm，而 Cr^{6+} 离子的半径为 52pm。

11.1.2 离子晶体

以离子键相结合可形成离子型化合物。离子型化合物主要以晶体形式出现，称为离子晶体。这类晶体由于粒子间作用力是比较强的静电引力，故晶体硬度大，熔点也较高。一旦熔融，即可形成正负离子，有导电能力。大多数可以溶于水和极性溶剂。同时由于在离子晶体中，每个离子均被若干个带异号电荷的离子包围着，实际上无法分辨出某个独立的小分子。因此在离子晶体中不存在简单的分子，整个晶体可看成是一个庞大的分子。

1. 离子晶体的分类

由于组成离子晶体的离子在三维空间是作有规则排列的，但随着离子的种类不同（包括离子的大小，离子的电荷数以及离子的外层电子构型）及组成晶体的离子数目不同，使晶体内部的正负离子的空间排列方式不相同，出现了多种类型的离子晶体。按组成离子晶体的离子数目不同，可将离子晶体分成 AB 型， A_2B 型及 AB_2 型等。

(1) AB 型离子晶体 AB 型离子晶体指组成晶体中正负离子的比例为 1:1 的离子晶体。有三种典型的晶格形式，均属立方晶格。

a. CsCl 型晶体 CsCl 型晶体属于简单立方晶格，见图 11-3 (a)。在 CsCl 型晶体中，每个立方体中心排有一个 Cs^+ 离子，而在立方体的 8 个顶角上排有 8 个 Cl^- 离子。这样形成了每个正离子或负离子均被 8 个带异号电荷的离子所包围的排列方式。人们常把分子或晶体中与任一离子（或原子）周围最邻近的离子（或原子）的数目称为配位数。因此 CsCl 型晶体的配位数为 8，二种离子的配位比为 8:8。但对每个晶胞而言，仅含有一个正离子和一个负离子。因为每个负离子应同时属于相交于该点的 8 个简单立方体。因而属于每个晶胞的负离子仅占 $1/8$ 个，现每个晶胞的 8 个顶角共有 8 个负离子，因而属于一个晶胞的负离子数为一个。而晶胞的大小是由立方体边长决定的。如 CsCl 型离子晶体的立方体边长 $a = 411\text{pm}$ ，正负离子的核间距 $d = 0.866a$ 。在常温下，如 CsCl ， CsI ， TiCl 等均属于 CsCl 型离子晶体。

b. NaCl 型晶体 NaCl 型晶体属于面心立方晶格。在 NaCl 晶体中，正负离子均以 6 个带异号电荷的离子所包围着，因此 NaCl 晶体的配位数为 6，配位比为 6:6，见图 11-3 (b)。在立方体的晶胞中的 8 个顶角上虽有 8 个 Na^+ 离子，但每个 Na^+ 离子均为 8 个晶胞所共有。实际上每个晶胞仅有一个 Na^+ 离子。同时，在每个晶胞的 6 个面心也有 6 个 Na^+ 离子，而每个面又为两个晶胞所共有，实际上属于每个晶胞的 Na^+ 离子只有 3 个。因此属于一

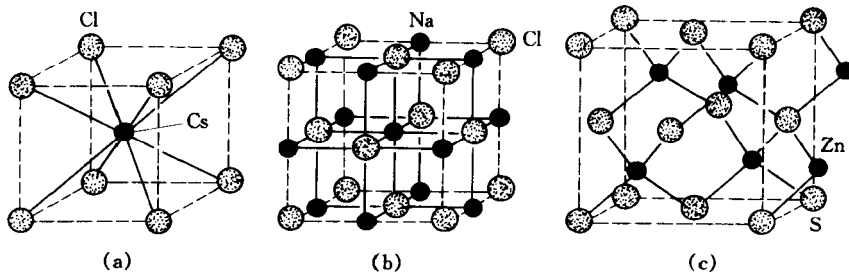


图 11-3 三种典型的 AB 型离子晶体

- (a) CsCl, $r_+/r_- = 0.933$, 简单立方晶格; (b) NaCl, $r_+/r_- = 0.524$, 面心立方晶格;
 (c) ZnS, $r_+/r_- = 0.402$, 面心立方晶格

个晶胞的 Na^+ 离子总数实为 4 个。另外在晶胞的棱边上共有 12 个 Cl^- 离子, 它们分属于 4 个晶胞。对每个晶胞而言, 仅有 3 个 Cl^- 离子。再加上体心的一个 Cl^- 离子, 所以属于每个晶胞的 Cl^- 离子实际数为 4 个。属于这类晶体的有碱金属的卤化物和碱土金属的碳化物、氧化物等。如: NaBr, NaI, LiF, MgO, CaO, CaS 等。

c. ZnS 型晶体 ZnS 型晶体属于面心立方晶格。其中每个正离子或负离子, 均被异号离子以四面体形式包围着。对于每个晶胞而言, 都包含有 4 个 Zn^{2+} 离子和 4 个 S^{2-} 离子。因此 ZnS 晶体的配位数为 4, 配位比为 4:4。属于 ZnS 型晶体的如: ZnO, HgS, CuCl, CuBr, BeS 和 BeO 等。见图 11-3 (c)。

(2) AB_2 型离子晶体 晶体中正负离子比例为 1:2 的离子晶体为 AB_2 型离子晶体。这类离子晶体的配位数与 AB 型不同, 如 CaF_2 (俗称萤石) 晶体属 AB_2 型离子晶体, Ca^{2+} 离子的配位数为 8, 而 F^- 离子的配位数为 4 (见图 11-4)。属于这类晶体的还有 BaCl_2 , SrCl_2 , HgF_2 , CeO_2 , PbF_2 等。

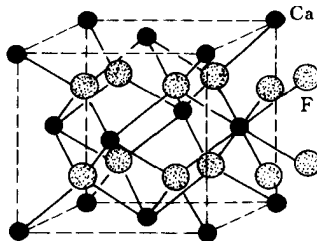


图 11-4 CaF_2 晶体

(3) A_2B 型离子晶体 离子晶体中正负离子的比例为 2:1 时, 则称之 A_2B 型离子晶体。如 Na_2SO_4 , Li_2O , Ag_2CrO_4 , Na_2S 等, 本节不作详述。

除此之外还有其他诸多形式。本节着重讨论 AB 型离子晶体。

2. 影响 AB 型离子晶体构型的因素

由上可知, 不同的正负离子可形成不同配位数的空间构型, 而同种 AB 型的离子晶体, 往往也会出现多种不同配位数的晶体构型。那么离子晶体的

空间构型是由什么决定的呢？经研究发现，决定晶体构型的因素很多，其中主要的因素为组成晶体的离子种类、离子的外层电子构型、离子所带电荷、离子半径以及与之有关的外界条件的影响。

(1) 离子半径对晶体构型的影响 若要形成稳定晶体，必需满足给定条件下该晶体的体系能量最低的条件。而体系能量高低涉及到离子间排列位置及离子间作用力的大小。当正负离子半径均较小，正负离子间作用力较大时，则正负离子紧密接触，体系能量最低，最稳定。若正离子半径较大，而负离子半径较小，则正离子周围可排列的负离子数增多，配位数增大。也可形成体系能量较低的稳定晶体。由此可见，晶体构型中起决定作用的是组成晶体的正负离子的相对大小。对 AB 型离子晶体而言，其离子半径与配位数之间可遵循一定的规则——半径比规则。

现用 6 配位的 NaCl 型晶体为例说明半径比规则。若以 r_+ 和 r_- 分别表示正负离子的半径。图 11-5 (a) 表示 6 配位的 NaCl 晶体中某一层平面图。图中 $ab = bc = 2r_+ + 2r_-$ ； $ac = 4r_-$ 。在直角三角形 abc 中：

$$ab^2 + bc^2 = ac^2$$

即

$$2(2r_- + 2r_+)^2 = (4r_-)^2$$

$$r_+/r_- = 0.414$$

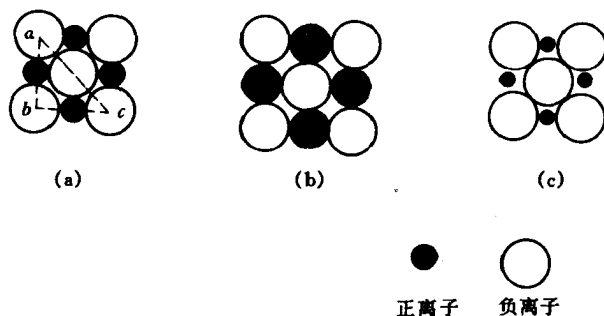


图 11-5 配位数为 6 的晶体中正、负离子的半径比

(a) $r_+/r_- = 0.414$; (b) $r_+/r_- > 0.414$; (c) $r_+/r_- < 0.414$

计算表明当正负离子半径比值 (r_+/r_-) 为 0.414 时，正负离子间及负离子间均可直接相互接触形成配位比为 6:6 的稳定晶体构型。若 $r_+/r_- > 0.414$ 或 $r_+/r_- < 0.414$ 时，见图 11-5 (b)、(c)，可分别形成正负离子虽接触但负离子之间不接触，及仅负离子之间接触而正负离子之间分开的状况。半径比大于 0.414 的晶体比较稳定，但若 $r_+/r_- > 0.732$ 时，会导致互相接触的正负离子数增多，配位比可提高至 8:8。而当半径比小于 0.414 时，构成的晶体极不稳定，为使晶体稳定必然趋向于减少配位数，使

之从 6 配位转为 4 配位。离子半径比与配位数及晶体构型间的关系可归纳成表 11-2。

但必须强调，上述规则只适用于 AB 型离子晶体。在实际使用时，有时也会出现偏离上述规则的情况。

例如碱金属的卤化物基本上属于 NaCl 型晶体，但半径比数值往往不符合 NaCl 型半径比范围。这是由于离子晶体构型还受其他因素的影响。

(2) 离子极化对晶体构型的影响

a. 极化力和极化率 当单独离子置于外电场中时，一方面离子因受电场作用而向带异号电荷的极靠近。另一方面，带电的离子本身也可形成电场，当异号离子相互靠近时，就好像离子各自置于相反电荷的电场之中。在电场的影响下，可使正离子吸引负离子的外层电子而排斥其核，负离子会吸引正离子核而排斥其外层电子，结果使离子的核和电子之间产生相对位移，发生变形。某离子使带异号电荷离子发生变形的作用称为该离子的极化作用。而被异号电荷离子极化发生变形的性能，称为离子的变形性。因而当正负离子相互靠近时，对每个离子而言，它既可作为电场使带异号电荷离子因极化而产生变形，表现出该离子具有极化力，同时又可作为被极化的对象而发生变形。一般离子受到的极化力越大，则其发生的变形也越严重。离子的变形程度可用离子的极化率作定量的量度（见表 11-3）。极化率表示在单位电场作用下，离子被极化的程度。离子的极化率越大，则表示该离子越易发生变形。

表 11-2 AB 型离子半径比和配位数的关系

半径比 r_+/r_-	配位数	晶体构型
1.000~0.732	8	CsCl 型
0.732~0.414	6	NaCl 型
0.414~0.225	4	ZnS 型

表 11-3 离子的极化率

离子	极化率/ 10^3pm^3	离子半径/pm	离子	极化率/ 10^3pm^3	离子半径/pm
Li ⁺	3.1	60	Si ⁴⁺	1.65	42
Na ⁺	17.9	95	Ti ⁴⁺	18.5	68
K ⁺	83	133	Ag ⁺	172	126
Rb ⁺	140	148	Zn ²⁺	28.5	74
Cs ⁺	242	169	Cd ²⁺	109	97
Be ²⁺	0.8	31	Hg ²⁺	125	110
Mg ²⁺	9.4	65	F ⁻	104	136
Ca ²⁺	47	99	Cl ⁻	366	181
Sr ²⁺	86	113	Br ⁻	477	195
Ba ²⁺	155	134	I ⁻	710	216
B ³⁺	0.3	20	O ²⁻	388	132
Al ³⁺	5.2	51	S ²⁻	1020	184
Sc ³⁺	28.6	81	Se ²⁻	1050	198
Y ³⁺	55	89.3	OH ⁻	175	
La ³⁺	104	101.6	NO ₃ ⁻	402	

离子极化力的大小与离子所带电荷、离子半径及离子的外层电子构型有关。

(a) 正离子变形性小，极化率低，主要表现为极化力。正电荷越高，半径越小的正离子，所产生的极化力越强，使异号离子变形的程度越大。带相同电荷、半径接近的不同正离子，极化力取决于离子的外层电子构型。一般顺序为：

8 电子构型 < 9~17 电子构型 < 18 或 18+2 电子构型

这是由于 18 电子构型的离子，外层 d 电子对原子核的屏蔽作用相应较小，受核的引力大，极化力强，如 Ag^+ 离子极化力 > K^+ 离子的极化力。

(b) 负离子极化力小，主要表现为变形性，故极化率高。只有带有较高电荷的负离子才能产生一定的极化力。

外层电子构型不相同的负离子，随离子半径增大，极化率增大；

半径相近的负离子，18 电子构型、不规则电子构型或复杂的大阴离子，极化率较高；

不同负离子的极化率次序为：

18+2 和 18 电子构型 > 9~17 电子构型 > 8 电子构型 > 2 电子构型

b. 离子极化作用对晶体构型的影响

(a) 影响化学键的性质 离子极化的结果，可能会导致化学键性质改变，使离子键逐步向共价键过渡。由于正负离子之间除了正常的静电引力以外，还存在极化力 结果使正负离子间距更为缩短 出现了轨道重叠 使键的极性相对削弱，使原键的离子性分数降低。如上例中，由于 K^+ 离子的极化力小于 Ag^+ 离子 故当它们与 Cl^- 离子结合成 KCl 和 AgCl 后， KCl 的化学键仍以离子键为主 属离子型化合物 而 AgCl 的化学键由于 Ag^+ 与 Cl^- 的相互极化作用 使 AgCl 已带有相当部分的共价型，从而造成两者性质上的差异。

(b) 造成晶体类型的改变 随着离子极化，往往也会造成晶体类型的改变。一般离子极化的结果使离子晶体的晶型先向配位数减小的趋势转化，当键型改变后可过渡成分子晶体。如 AgI 晶体，按半径比规则判断，该晶体属于 NaCl 型离子晶体 ($r_+/r_- = 0.583$)。但实测结果为 ZnS 型离子晶体，这即是离子极化的结果。由于 Ag^+ 离子极化力较大，而 I^- 离子半径较大，故变形性也大，导致 Ag^+ 离子与 I^- 离子之间的作用力增强，使晶体结构改变，配位数减少，故晶型转化成 ZnS 型。

必须指出，并非所有的离子极化都能使晶型改变。若离子极化，引起了对称性的变形，使每个离子被相邻离子极化而引起的偶极完全抵消了，或离子间的极化力比较小时，是不足以引起晶型改变的。

(c) 影响物质的性质 晶型的改变将导致化合物的性质改变，如会使化

合物溶解度发生改变，一般使其在水中的溶解度下降。如 Ag^+ 离子与 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子相互极化的结果，随着负离子半径增大，极化率的增强，使形成的化合物逐步由 AgF 离子型化合物过渡到 AgCl 和 AgBr 为部分共价键的化合物进而到 AgI 为共价型化合物，相应在水中的溶解度也从 AgF 可溶于水到 AgI 不溶于水。又如一些过渡元素的金属硫化物，它们的溶解度均比较小。这也是由于金属离子的极化力较大，而 S^{2-} 离子本身半径大，带的负电荷高，因而易变形，极化率大，键的极性成分相应降低，在水中的溶解度也相应变小。离子极化会使化合物的颜色加深，也可使某些物理性质如金属性、导电性增强。

(3) 影响晶体构型的其他因素

外界条件的改变也会影响到晶体的构型。其中以温度的影响尤为明显，如常温下 CsCl 为 CsCl 型晶体，但在高温时会转化成配位数较低的 NaCl 型晶体，又如 RbCl 和 RbBr ，常温下是 6 配位，而高温下为 8 配位。同一物质在不同条件下可形成不同配位数的晶体构型的现象称为同质多晶现象，这类物质称为多晶物质。另外，也存在一些组成不同但结构性质均相似能形成同一种晶型的物质，如 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，这种现象称为类质同晶现象，这类物质称为类质同晶物质。类质同晶现象是由于晶体内部某些大小几乎相等的粒子互相置换的结果，并不改变晶体的构型。这类物质可以在溶剂中一起被结晶出来形成混晶。如紫色的铬矾 ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 和无色的明矾 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 混合物溶于水后，能一起结晶出来形成混晶或固体溶液。

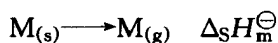
3. 晶格能

离子晶体的稳定性与离子键的强弱有关。而离子键的强弱一般可用晶格能来度量。所谓晶格能是指在标准状态下，当相距很远的气态正负离子相互靠近并形成 1mol 气态离子晶体时所释放的能量，用 U 表示。单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。晶格能一般为负值，晶格能的绝对值越大，则表示正负离子间结合力越强，正负离子的核间距越短，则形成的离子键越牢固，这类离子晶体硬度越大，熔点也越高，在水中的溶解度越小。

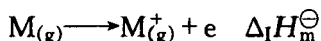
晶格能的数值可由理论计算，或经实验方法得到。如可通过设计波恩哈柏 (Born-Haber) 循环，用热化学循环推算得到。

在标准状态下，当金属 M 和某种气体反应形成 MX 离子晶体时，要经历以下几个过程：

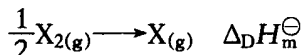
由 1mol 的金属固体直接气化成 1mol 金属气态原子的升华过程，升华过程需吸收外界提供的能量，用以破坏金属键。所需的能量即为标准摩尔升华焓 ($\Delta_s H_m^\ominus$)。



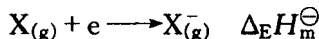
1mol 气态金属原子失去一个电子，形成 1mol 气态的正离子的电离过程，需吸收的能量即为电离能 ($\Delta_I H_m^\ominus$)。



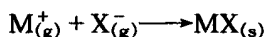
气态分子形成气态原子的离解过程，也需提供能量以克服分子中化学键力。离解 1mol 气态分子所需的能量即为离解能 ($\Delta_D H_m^\ominus$)。



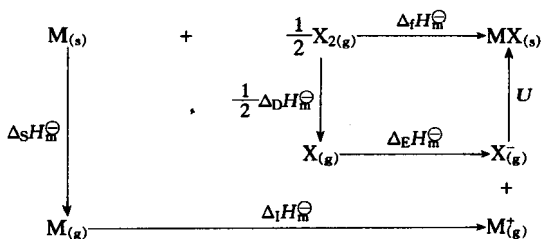
1mol 气态原子 X，获取一个电子形成 1mol 气态负离子的过程，这是一个放热过程。放出的能量即为电子亲和能 ($\Delta_E H_m^\ominus$)。



1mol 气态 M^+ 离子和 1mol X^- 离子相互结合形成离子晶体的过程，过程中释放的能量即为晶格能 (U)。



若将上述诸过程用图形表示，即可设计成 Born-Haber 循环：



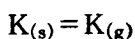
而由 $M_{(s)}$ 与 $\frac{1}{2} X_{2(g)}$ 直接反应生成 1mol $MX_{(s)}$ 即为 $MX_{(s)}$ 的生成过程，是晶体形成的总反应，这个过程的能量即为 $MX_{(s)}$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。根据盖斯定律即可得出：

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_S H_m^\ominus + \Delta_I H_m^\ominus + \frac{1}{2} \Delta_D H_m^\ominus + \Delta_E H_m^\ominus + U$$

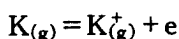
通过实验测定或查表得到 $\Delta_S H_m^\ominus$ 、 $\Delta_I H_m^\ominus$ 、 $\Delta_D H_m^\ominus$ 、 $\Delta_E H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 等热力学数据，代入上式即可算出各种离子晶体的晶格能。即：

$$U = \Delta_f H_m^\ominus - \Delta_S H_m^\ominus - \Delta_I H_m^\ominus - \frac{1}{2} \Delta_D H_m^\ominus - \Delta_E H_m^\ominus$$

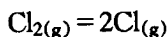
【例】 试利用下列数据计算 KCl 的晶格能。



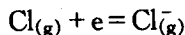
$$\Delta_S H_m^\ominus = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_I H_m^\ominus = 418.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_D H_m^\ominus = 244 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_E H_m^\ominus = -348.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



解： $U = -436.57 - 90 - 418.9 - \frac{1}{2} \times 244 + 348.60 = -718.87 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 利用上述循环，也可以由晶格能换算其他有关能量。

从上述计算可知，由原子转变成离子的过程，要吸收外界能量，而由离子形成晶体时，则放出能量。放出的能量不仅可以补偿吸收的能量，而且有多余。因此，形成离子键的过程是正负离子相互吸引而使体系总能量降低的过程。

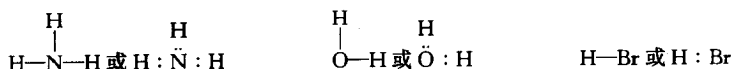
晶格能主要取决于正负离子间的作用力。它包括符合库仑定律的静电引力以及与离子间距的方次数成反比的排斥力。因而，不同的离子晶体有不同的晶格能。运用波恩-朗德(Born-Lande)公式可计算晶体晶格能的理论值。如用公式计算得 KCl 的晶格能为 $-691.17 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

计算结果与实测结果基本吻合。当离子相互极化现象比较严重时，计算结果与实测结果相距较远。

晶格能的数值可解释和预言离子型化合物的某些物化性质。对同类型的离子晶体而言离子电荷越高，正负离子的核间距越小，晶格能越大，表明离子键越牢固，离子型化合物的稳定性越好，有较高的硬度和熔沸点。

11.2 共价键和原子晶体

应用离子键理论虽然可以说明离子型化合物的形成特点。但它却不能完全解释如水、汽油、毛发、塑料等电负性相差较小甚至是相同的原子之间的成键原因。为此，1916年美国化学家路易斯(G.N.Lewis)提出了共价键学说，他用八隅体解释了共价分子的成因。路易斯认为：在形成分子时，每个原子均有使本身达到稳定的稀有气体8电子构型的倾向。这种倾向不仅可以通过原子间电子的转移来实现，而且对于电负性相差较小或同种原子而言，也可通过两原子共享电子对的方式来实现。这种形式的化学键称为共价键(covalent bond)可用路易斯结构式两个小黑点或一条短线来表示。如



路易斯共价键学说和路易斯结构式，成功地解释了电负性相近或相同的原子是如何形成分子的，同时也初步涉及了共价键的形成原因。但它们仍不能十分圆满地解释某些客观事实。例如：带有负电荷的电子之间，存在有排斥力，那么它们之间是如何配对的？而电子对又是如何为两原子所共享的呢？为何有不少化合物的中心原子的外层电子数并不满足八隅体规则（如

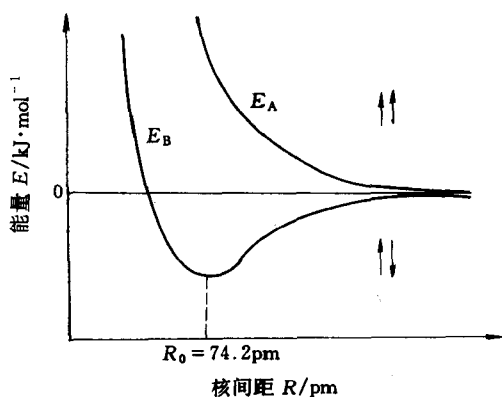
PCl_5 , BF_3 等),但却能稳定存在等等。

为解决上述问题, 1927年德国化学家海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)首先将量子力学理论运用于研究氢分子的形成,使人们初步揭示了共价键的本质。接着,鲍林等人进一步建立了价键理论。1932年美国的密立根等人又从不同角度提出了用于解释共价分子形成的分子轨道理论。从而使共价键理论日趋完善。

11.2.1 现代价键理论

1. 氢分子的形成

海特勒等运用量子力学理论,研究两个氢原子究竟是如何形成了氢分子?他们认为:两个氢原子相互靠近时,体系的能量(E)是随着两个氢原子核间距 R 的变化而变化的。若以能量 E 为纵坐标,以核间距 R 为横坐标,则可得到图11-6的曲线。图中 E_A 线表示 $1s$ 电子运动状态完全相同的两个氢原子相互靠近时(即自旋方向相同),原子核间因电子相互排斥,而使核间电子的概率密度大大降低,甚至不出现电子,从而使核间排斥力大大增强,体系能量曲线 E_A 迅速上升,其能量高于两个氢原子单独存在时的能量,故不能形成稳定的分子。这种状态是氢原子处于排斥态。反之,若两个氢原子各自的一个 $1s$ 电子的运动状态不相同(自旋方向相反)则当它们相互靠近时,两原子间存在一种



E_A :排斥态的能量曲线 E_B :基态的能量曲线

图 11-6 氢分子的能量与核间距的关系曲线

吸引力使核间某区域中电子出现的概率大大增加,在两核间形成了负电荷区域,从而对两核间的斥力起到了屏蔽作用,增强了核间吸引力,体系能量大大降低(见图11-6中 E_B)。当核间距 R 为 74.2pm 时,体系能量最低,从而形成了稳定的氢分子。此刻氢分子处于基态(见图11-6中 R_0 位置)。但若核间距继续缩小,斥力迅速增大,体系能量急剧上升。

由此可知,两个电子所以能配对,形成稳定的氢分子,其关键在于配对的两个氢原子各自的 $1s$ 电子的运动状态不同,电子的自旋方向相反。这个研究结果为现代价键理论的建立提供了理论基础。

2. 现代价键理论

(1) 共价键理论的基本论点 将氢分子形成的研究结论扩展至其他分子

体系，从而形成了现代价键理论。该理论的基本论点如下。

a. 组成分子的两原子必须具有单电子，而且参与成键的单电子的运动状态不同（自旋方向相反）。满足上述条件的两原子相互靠近时，两原子才能共享这对电子，才能偶合配对形成稳定的共价键。如氢原子无单电子，因而两个氢原子间不可能形成共价键。若两原子具有两个或两个以上的自旋方向相反的单电子，则可形成两个或两个以上的共价键，两原子可共享两对或两对以上的电子则形成重键。如 N_2 分子就是两个氮原子共享了三对电子，以三重键结合而成。

b. 形成共价键时，必须满足原子轨道最大重叠的条件。电子配对是通过成键原子的原子轨道重叠而成，为了形成稳定的共价键，要求原子轨道尽可能达到最大程度重叠，使电子对在原子核间出现的机会尽可能大，原子轨道重叠越多，则形成的键越牢固。

上述两条也就是共价键的成键条件。

(2) 共价键的特征 现代价键理论的两个基本论点表明，共价键的本质也是属于电性的，它们的结合力大小取决于轨道重叠程度。同时，由于形成了共价键，会使原子本身的电子云分布发生改变，由此形成了共价键的两个显著的特点。

a. 共价键具有饱和性 由于共价键是通过两原子中二个运动状态不同的单电子配对而成。而每个原子所具有的单电子数目是一定的，因而它能形成的共价键数目也就一定了。这即为共价键的饱和性。例如 H_2S 分子的形成，由于硫原子具有两个未成对的 $2p$ 电子。而每个氢原子最外电子层中仅有一个 $1s$ 电子。因而形成分子时，只能是一个硫原子提供的两个 $2p$ 电子，分别与两个氢原子各自提供的一个 $1s$ 电子相互配对，形成两个共价键，一个硫原子决不可能与 3 个氢原子形成 3 个共价键。

b. 共价键具有方向性 由于各种不同的原子轨道在空间有着一定的取向，成键时，为了达到原子轨道的最大程度重叠，则形成的共价键也必然会存在一定的方向性。

例如：当一个氢原子的一个 $1s$ 电子与一个溴原子的 $4p_x$ 电子相互靠近而发生原子轨道重叠时，可能会产生以下几种重叠。

氢原子的 $1s$ 原子轨道沿 z 轴由上而下靠近溴原子的 $4p_x$ 原子轨道。形成了 $1s$ 原子轨道与 $4p_x$ 原子轨道同号重叠与异号重叠部分相等，使重叠部分正好相互抵消 这种重叠为无效重叠 不能形成溴化氢分子 见图 11-7(a)。

氢原子的 $1s$ 原子轨道沿任意方向，向溴原子的 $4p_x$ 原子轨道靠近，发生了不理想的重叠。同号部分重叠程度小，结合不稳定。不能形成溴化氢分子，如图 11-7 (b) 所示。

氢原子的 $1s$ 原子轨道沿 x 轴自右向左，向溴原子的 $4p_x$ 原子轨道靠近，发生同号轨道最大程度的重叠成键，形成了稳定的溴化氢分子，如图 11-7 (c) 所示。

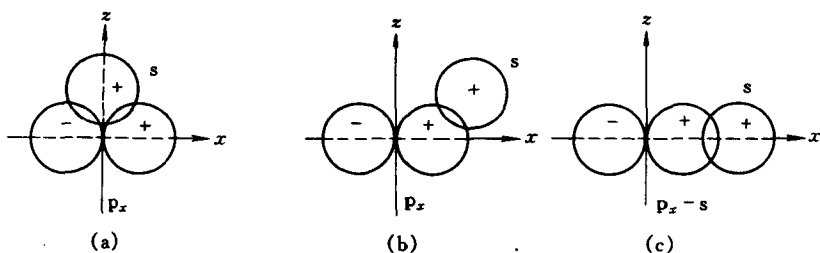


图 11-7 HBr 的成键图

由此可充分说明共价键是有方向性的，这也就决定了共价分子有一定的空间构型。

(3) 共价键的类型 由于原子轨道形状不同，重叠方式不同，因而使原子轨道重叠部分所具有的对称性也不同，结果可形成两种类型的共价键。

a. σ 键 两个原子轨道沿键轴方向（即核间连线方向）以头碰头方式发生重叠，成键轨道重叠部分围绕键轴呈圆柱形对称分布，这种键称为 σ 键，其特征是重叠程度大，键牢固，如：两个 s 原子轨道的重叠，一个 s 原子轨道与一个 p 原子轨道的有效重叠及两个 p_x 原子轨道间的有效重叠等，见图 11-8 (a)。

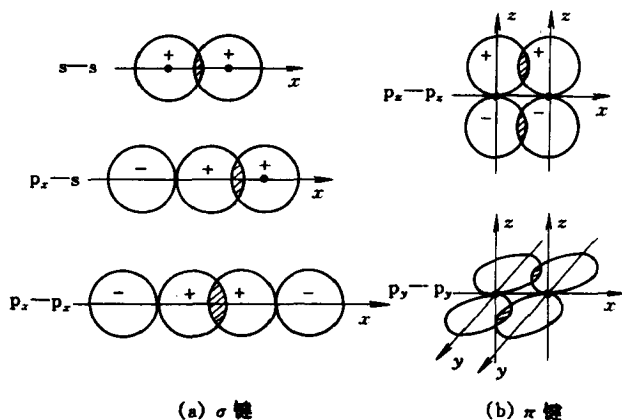


图 11-8 两种类型的共价键

b. π 键 二个原子轨道在核间连线两侧以肩并肩方式发生轨道重叠形成 π 键。见图 11-8 (b)。重叠部分以键轴所在的一个平面为对称面，这种

键的特征是电子云分散成上下两层，重叠不够充分，重叠程度小于 σ 键。原子核对 π 键的束缚力小，键的活泼性大。如 N_2 分子中两个 N 原子，各以三个 3p 原子轨道相互重叠形成参键，其中各自一个 $2p_z$ 原子轨道以头碰头方式形成 σ 键，另外二个 2p 原子轨道即 $2p_y, 2p_x$ 轨道，必然以肩并肩方式相互重叠形成二个 π 键（见图 11-9）。必须注意， π 键不能单独存在，它总和 σ 键相伴才能形成。

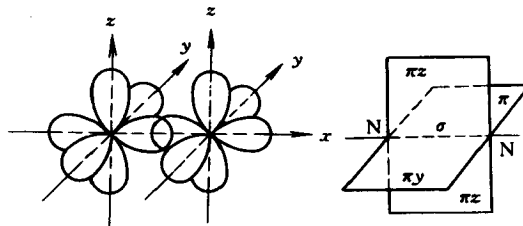


图 11-9 N_2 分子轨道重叠图

原子结合成分子时，究竟形成何种类型的共价键，与成键原子的价电子构型有关。若为一个单电子原子，则不论在任何轨道上，优先形成 σ 键；若有多个单电子的原子，则两个原子间形成的共价键只能是一个 σ 键，其余为 π 键。

(4) 共价键中特例——配位键 当共价键中的共用电子对是由成键原子中一方单独提供，双方共享时，这种共价键称为配位键。常用从提供电子对的原子指向接受电子对的原子方向的箭号 (\rightarrow) 来表示。如 $C \leftarrow O$ 。一般形成配位键必须满足二个条件：提供共用电子对的原子应有孤对电子；接受电子对的原子具有空轨道可容纳这对电子。有很多无机化合物的分子或离子具有配位键。有关配位键的理论，将在第 12 章中详述。

(5) 共价键参数 用于表征化学键性质的物理量称为参数。键参数主要指键长、键能、键级、键极性等。它们基本上可由实验测得，也可依据理论计算得到。这些参数可定性或半定量地说明分子的稳定性和分子极性等性质。根据键参数的规律可使人们进一步理解化学键的本质。

a. 共价键的极性 由于参与成键的元素不同，使共价键的极性也各异，一般共价键可分为极性共价键和非极性共价键两种。共价键的极性取决于原子间共用电子对的分布情况。若成键原子相同，成键电子对均匀、对称分布在两核之间时，形成非极性共价键，如 F_2, Cl_2 等。若成键原子不同，成键电子对不对称分布在两核间时，形成极性共价键，如 HCl 等。

电子对分布均匀与否又取决于成键原子间电负性差异。同种元素的原子由于电负性相同，则正负电荷中心重合，两原子间电荷分布是均匀的。反之，若由异种原子组成的分子，则两原子的电负性不同，正负电荷中心不再重合，电负性强的原子一边偏负，而电负性小的原子一边偏正，形成键两边呈正负两极，电子对的分布不均匀，键呈极性。而且两原子的电负性差值越