

目录

第一章	1	1.2.1 什么是轨道 (orbital)	3
1.1 确定一个物质的 Lewis 结构式 . . .	1	1.2.2 价层电子互斥理论	5
1.1.1 简单分子	1	1.2.3 定量地描绘空间结构	5
1.1.2 简单自由基	1	1.3 价键理论, 分子轨道理论	6
1.1.3 简单离子	1	1.3.1 充满轨道与空轨道	7
1.1.4 标记形式电荷	2	1.3.2 孤对电子的分子轨道	7
1.1.5 “复杂”分子的 Lewis 结构式	2	1.3.3 σ 轨道与 π 轨道	7
1.1.6 总结	2	1.3.4 简单的轨道能量关系	8
1.2 原子轨道, 价层 e^- , 杂化轨道 . . .	3		

第一章

1.1 确定一个物质的 Lewis 结构式

确定一个物质的 lewis 结构式 → 机理: 载体

物质 $\left\{ \begin{array}{l} \text{中性分子} \\ \text{自由基 (中性): 特殊自由基 Cl 氯自由基} \\ \text{离子 (带电)} \end{array} \right.$

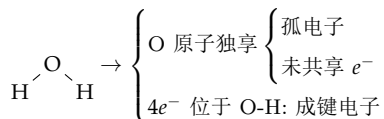
形成过程中发生了 e^- 的转移/迁移

1.1.1 简单分子

依据: 简单原子核外的电子排布 + Lewis 电子配对 学说

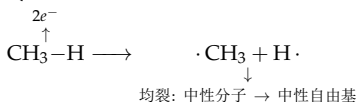
氧 $+8 \quad 2 \quad 6 =$ 原子核 + 核外电子
原子实 + 价层电子

八隅体规则: 尽量配出 $8e^-$ 稳定结构 (II 周期)



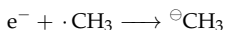
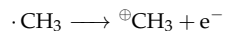
1.1.2 简单自由基

$\left\{ \begin{array}{l} \text{配对法} \rightarrow \text{两个电子配对成化学键} \\ \quad \quad \quad (\text{使满足八隅体规则的原子尽可能多}) \\ \text{结构未知推导法: 均裂思想} \end{array} \right.$

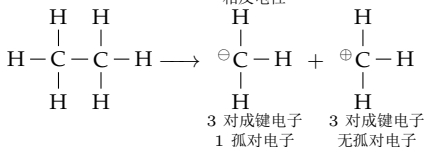


1.1.3 简单离子

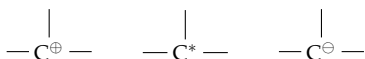
离子形成一定有电子的转移 $\left\{ \begin{array}{l} \text{中性物质得 } e^- \rightarrow \text{阴离子}^\ominus \\ \downarrow \\ \text{自由基} \\ \uparrow \\ \text{中性物质失 } e^- \rightarrow \text{阳离子}^\oplus \end{array} \right.$



异裂思想: $\text{A}-\text{B} \xrightarrow{\text{异裂}} \text{A}^\oplus + \text{B}^\ominus$
相反电性



1.1.4 标记形式电荷

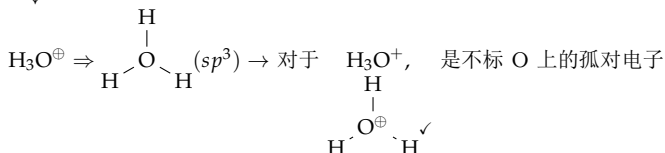
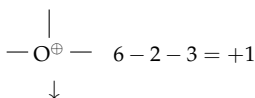
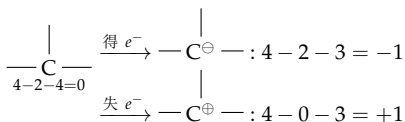


形式电荷 (与真实电荷有区别), 某些情况真的只是“形式电荷”

公式: 形式电荷 = 主族序数 - 不包括单电子的未共享电子数 - $\frac{1}{2}$ 成键电子数

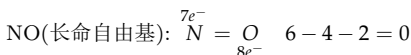
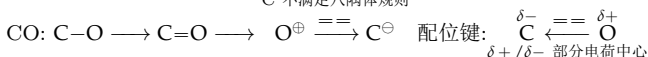
化学键数

也会把单电子看作化学键



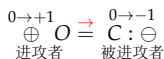
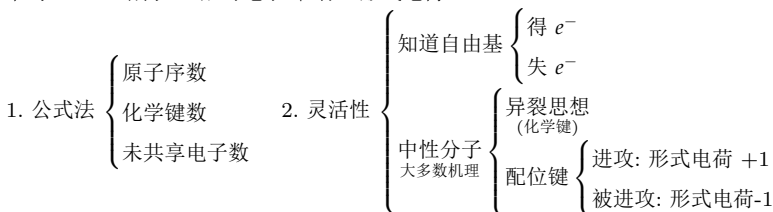
1.1.5 “复杂”分子的 Lewis 结构式

C 不满足八隅体规则

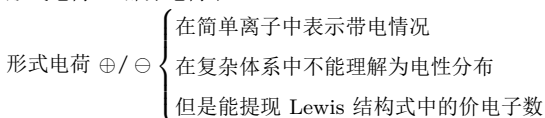


1.1.6 总结

书写 Lewis 结构 \rightarrow 配对电子 + 标志形式电荷




形式电荷 & 部分电荷中心



部分电荷中性 $\delta + / \delta -$ { 物理意义: 表示每个原子实的电性 (静电势)
在简单体系中可以使用电负性来预测
如今常使用计算软件表征分子的静电势

1.2 原子轨道，价层 e^- ，杂化轨道

原子轨道简述，价层电子互斥理论，杂化轨道理论

以 H_2O 的 Lewis 结构式为例  { 优点: 知道较为确切成键情况
成键的本质? \rightarrow Lewis \rightarrow VBT \rightarrow MO
缺点: 运动范围未知 \rightarrow 单原子 \rightarrow 多原子分子
分子的 空间结构? \rightarrow 轨道
 \downarrow
杂化 VSEPR

1.2.1 什么是轨道 (orbital)

原子轨道理论 (AOT)

什么是 轨道 (orbital)

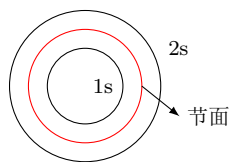
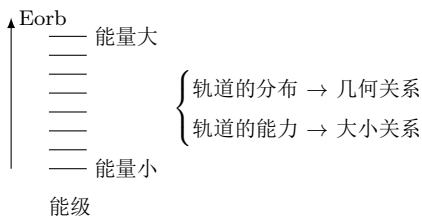
Bohr: 电子围绕原子核的稳定 ^{形象}轨道 上运动

现代意义 解 Schrödinger 方程 \rightarrow 轨道 \rightarrow 分布

$$H = \underset{\text{动能}}{T} + \underset{\text{势能}}{V}$$

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Ψ : 波函数 \rightarrow 描述电子的“运动”



1.2.1.1 轨道的分布

在笛卡尔坐标系的 $\frac{\text{几何表示}}{\text{不同的区域}}$ { 形态不同
符号不同
(颜色) } 是否拥有节面 (相位)

正相位 $\Psi > 0$
 $\longrightarrow x$

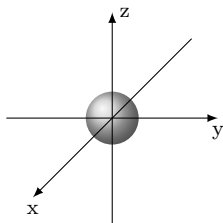


图 1.1: s 轨道的几何分布

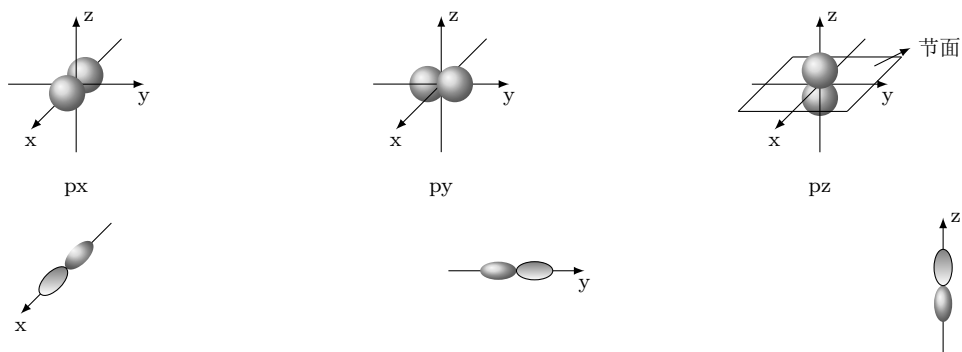
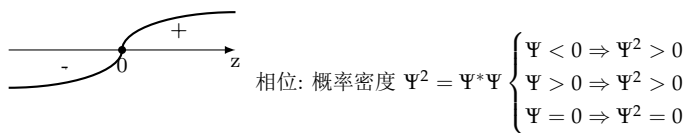


图 1.2: p 轨道的几何分布

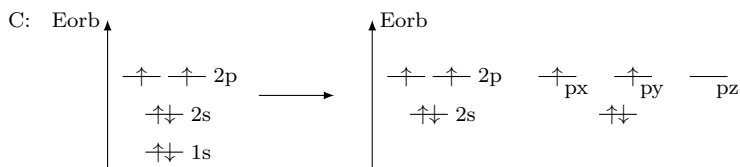


相位为 0 $\begin{cases} \Psi_1 = 0 \\ \Psi + \Psi_2 = 0 (\Psi_1 > 0, \Psi_2 < 0) \end{cases}$ $\begin{cases} \Psi^2 > 0 & \text{电子有分布} \\ \Psi = 0 & \text{电子不会出现} \end{cases}$

节点/节面

1.2.1.2 轨道的能量

单原子: $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3d} \dots$



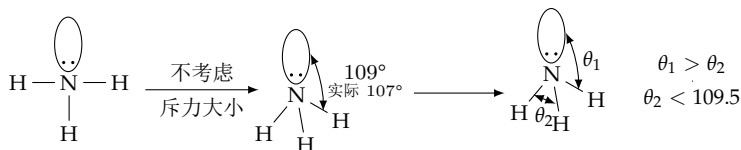
1.2.2 价层电子互斥理论

互斥: 用定性的手段去解释空间结构

斥: 远离配基 (基团) \rightarrow 满足斥力协调

{ 中心原子 (相对)
 { 配基 (基团)
 (孤对电子)

斥力因素: $F_{\text{孤对-孤对}} > F_{\text{孤对-成键}} > F_{\text{成键-成键}}$



1.2.3 定量地描绘空间结构

{ 定量地描绘空间结构
 { 巧妙运用“轨道”概念

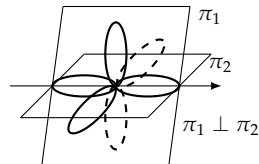
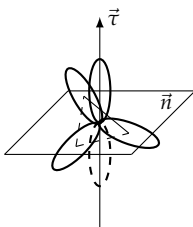
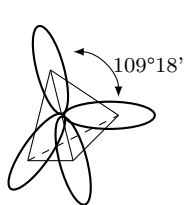
\Rightarrow 杂化轨道

{ 杂 \rightarrow 运用几品种类 (s.p)
 { 化 \rightarrow 重新组合 s.p \rightarrow 2 条轨道

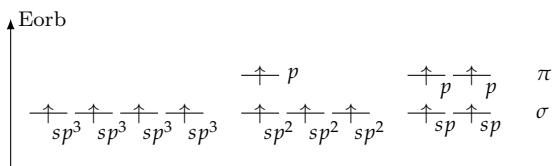
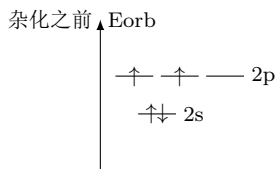
{ 判断杂化方式 ($sp, sp^2, sp^3, sp^2d, sp^3d, sp^3d^2, sp^3d^3$)
 { 有机 无机
 { 轨道的几何关系

价层电子对数 $= \frac{1}{2} (\text{中心原子主族序数} + \overset{\sigma-1}{\pi-1} \overset{\oplus+1}{\oplus-1} \text{配体数} + \text{阴正阳负})$

$$m \begin{cases} m = 4, sp^3 \\ m = 3, sp^2 \\ m = 2, sp \end{cases} \quad \begin{aligned} \oplus \text{CH}_3 &= \frac{1}{2} (4 + 3 - 1) = 3 \Rightarrow sp^2 \\ \ominus \text{CH}_3 &= \frac{1}{2} (4 + 3 + 1) = 4 \Rightarrow sp^3 \end{aligned}$$



$AX_n: {}^n Lp = \overset{\text{价层电子对数}}{\uparrow} m - \overset{\text{配体}}{\downarrow} n$
 孤对电子数



按实际成键方式填电子

1.3 价键理论，分子轨道理论

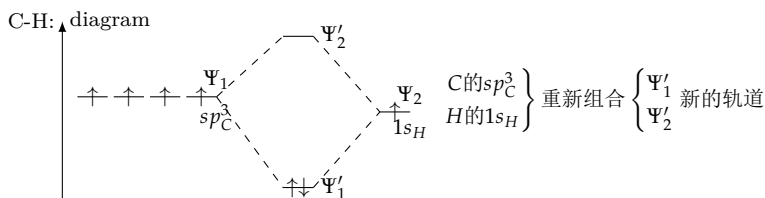
杂化轨道理论只解决了中心原子的杂化问题，化学键的本质仍然没有说明

提论 $\begin{cases} \text{VBT} & \text{价键理论} \Rightarrow \text{“交换电子”} \rightleftharpoons \text{共振} \rightarrow \text{共振论} \leftarrow \text{Lewis 结构式} \\ \text{MOT} & \text{分子轨道理论} \end{cases}$

在有机中，往往把 VBT 与 MOT 结合起来，并侧重于 MOT 的应用

共价键

原子之间通过共享电子成键 \rightarrow 为什么倾向成键 $\xrightarrow{\text{本质}}$ 成键后能量降低



由于组合生成的轨道已经包含于分子中 \therefore 叫“分子轨道”

$E_{\Psi_2} > E_{\Psi_1}$ $\begin{cases} e^- \text{ 在 } \Psi_1 \text{ 中, 能量有降低倾向} \rightarrow \text{CH 共享电子} \rightarrow \text{形成 C-H 键} \\ e^- \text{ 在 } \Psi_2 \text{ 中, 能量有升高倾向} \rightarrow \text{瓦解 C-H 键} \end{cases}$

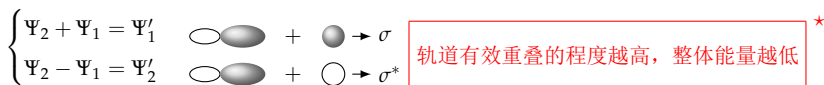
$\Psi_1: \sigma_{\text{C-H}}$ (C-H 成键 σ 轨道)

$\Psi_2: \sigma_{\text{C-H}}^*$ (C-H 反键 σ 轨道)

如何重新组合 \Rightarrow 原波函数线性组合 (LCAO)

推论: 若 e^- 填到了 σ 上, 有形成化学键的倾向 (成键本质)

若 e^- 填到了 σ^* 上, 有瓦解化学键的倾向 (断键本质)



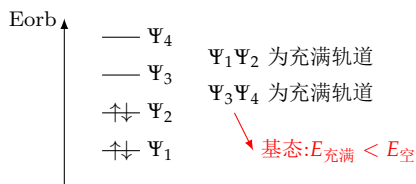
正相位 + 正相位 } 有效重叠 → 解释为什么在“轴向” σ 键
程度最大

关于分子轨道理论的几大概念

注：一个分子有几条化学键 \Rightarrow 几组分子轨道

我们一般分析“某条化学键”的分子轨道

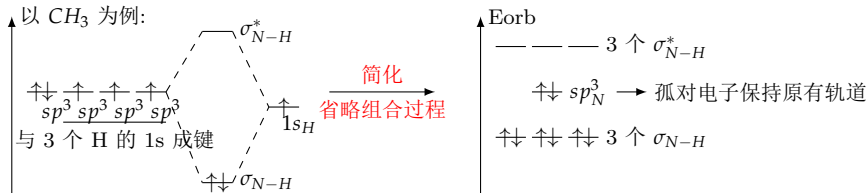
1.3.1 充满轨道与空轨道



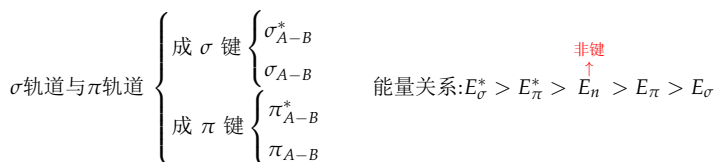
1.3.2 孤对电子的分子轨道

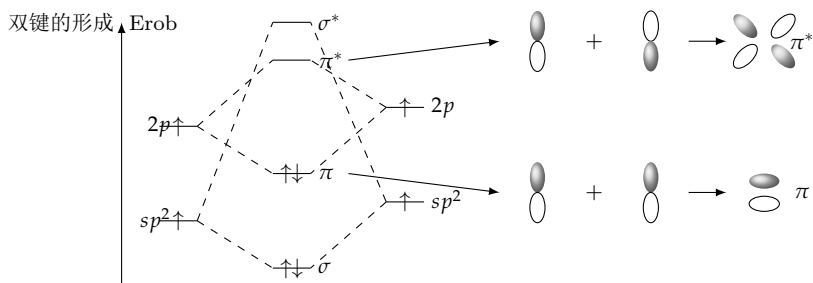
孤对电子的分子轨道 \rightarrow 孤对电子不参与成键，可以叫做“非键”

以 CH_3 为例：

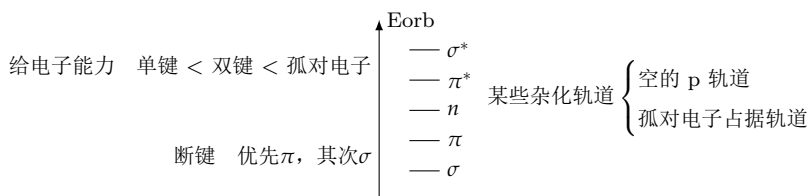


1.3.3 σ 轨道与 π 轨道





1.3.4 简单的轨道能量关系



该关系为之后介绍某些反应为什么能量能够发生提供理论基础

