

化学原理

Chemical Principles

(9)

内容回顾

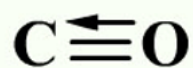
➤ 共价键的键型

σ 键和 π 键

配位共价键

	重叠方式	对称情况	重叠程度	键能	化学活泼性
σ 键	端向重叠 头碰头	沿键轴呈 圆柱型对称	大	大	不活泼
π 键	侧向重叠 肩并肩	通过键的 平面对称	小	小	活泼 易反应

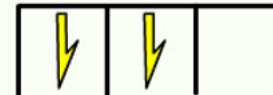
CO分子



C: $2s^2 2p^2$



O: $2s^2 2p^4$



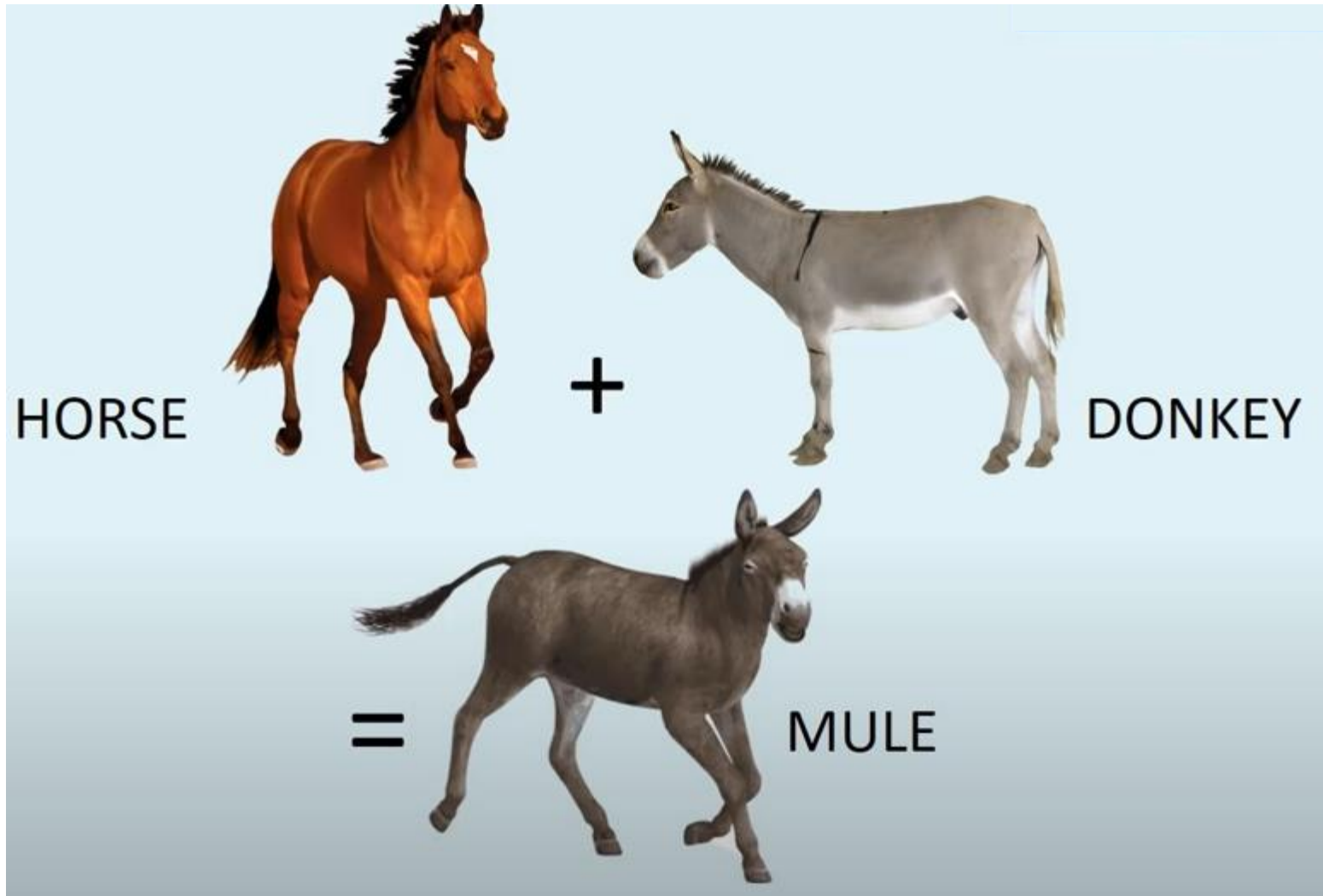
内容回顾

➤ 轨道杂化理论

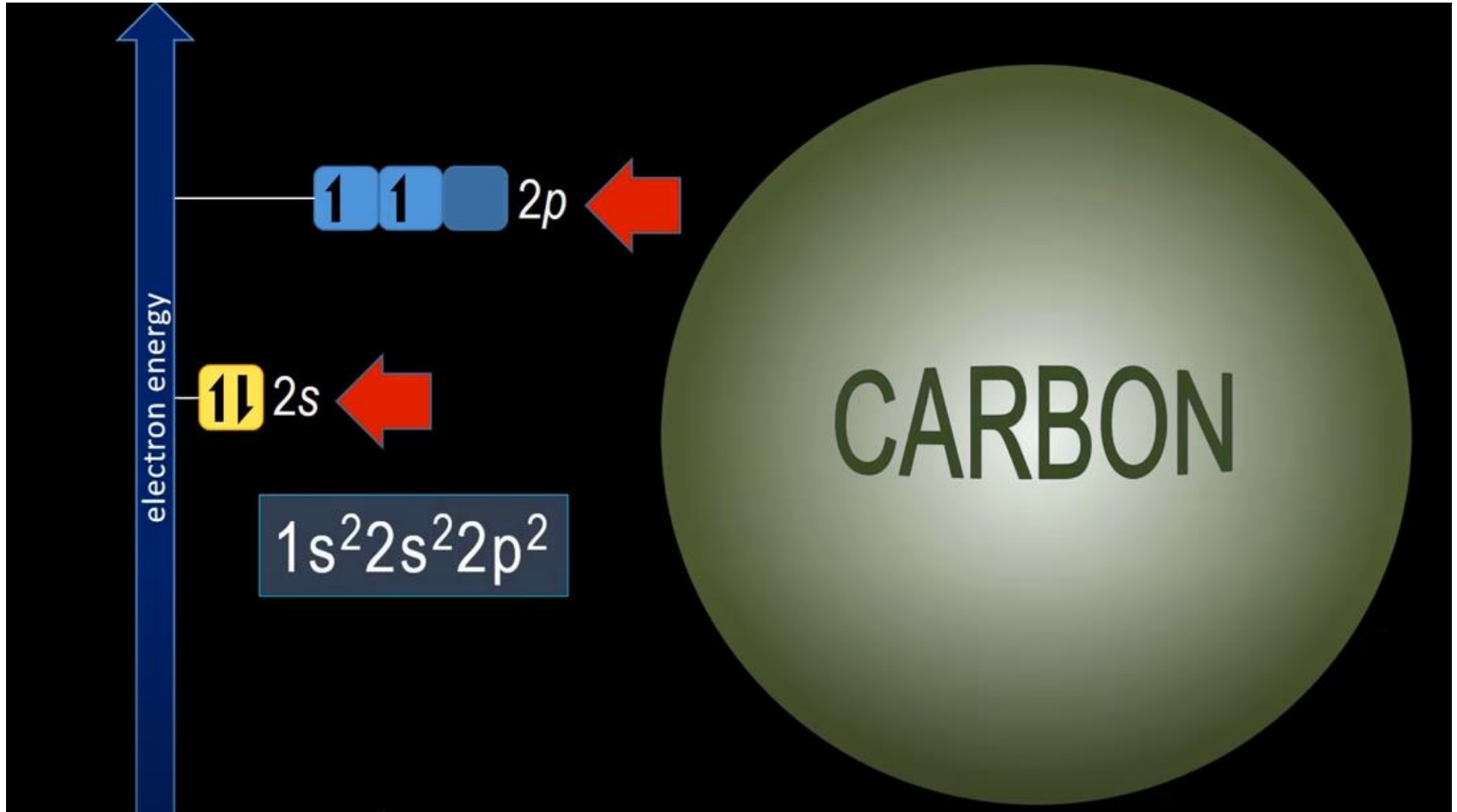
- 定义：不同类型、能量相近杂化成同等数量、能量相同
- 一般过程：激发、杂化、轨道重叠
- 杂化轨道的量子力学基础：能量最低原理

常见的杂化轨道形式： sp 、 sp^2 、 sp^3 、 sp^3d 、 sp^3d^2 、 dsp^2 、 d^2sp^3

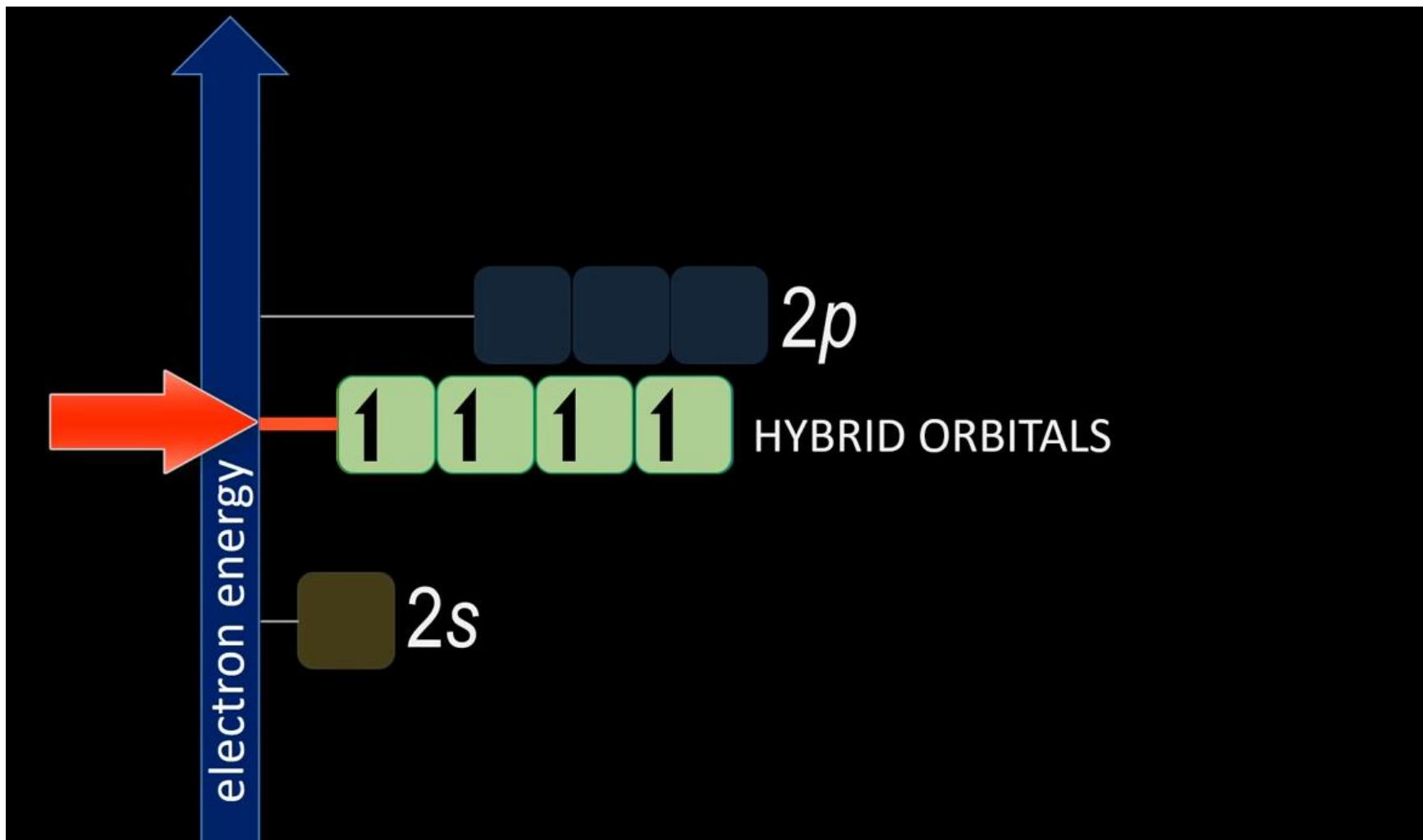
四、轨道杂化理论



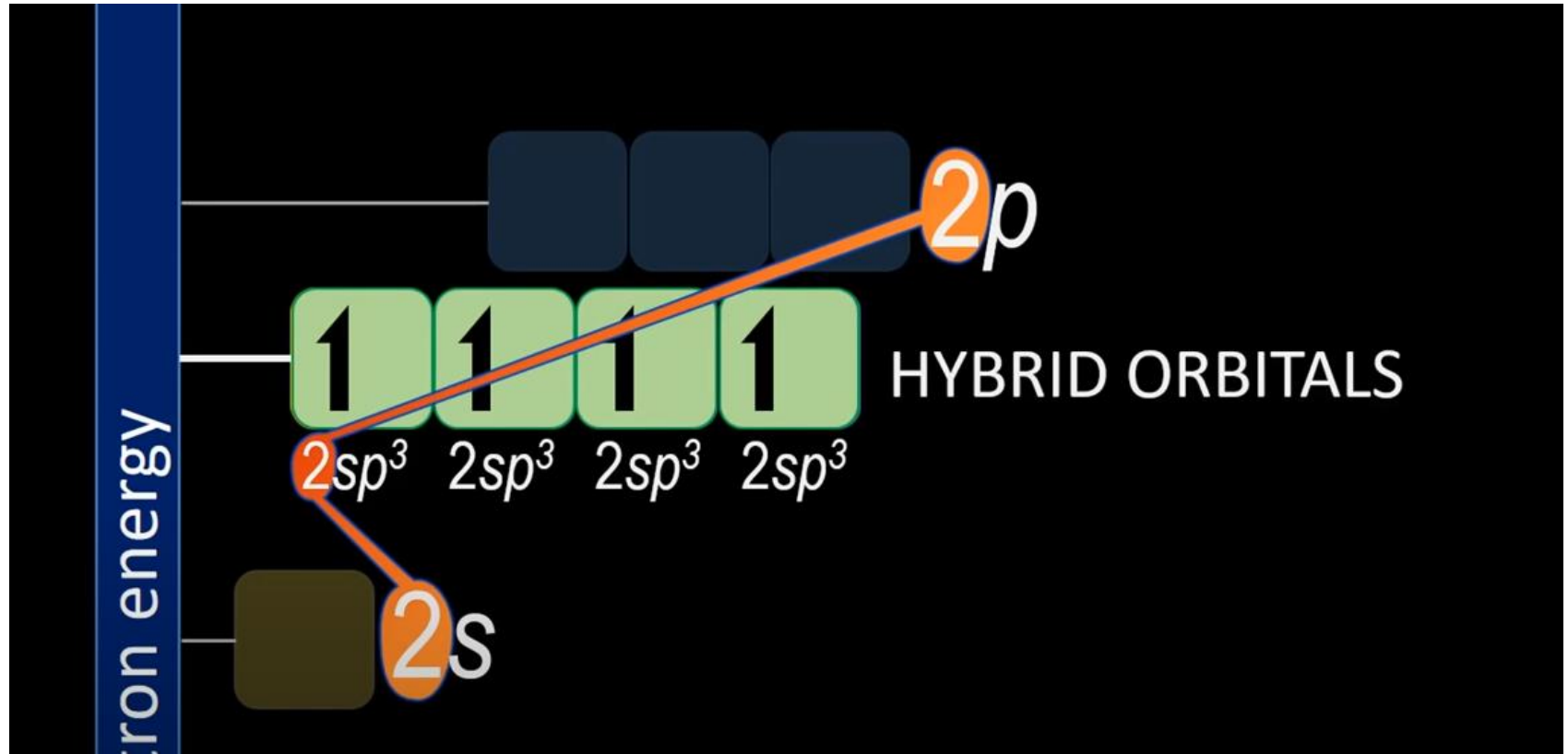
轨道杂化理论



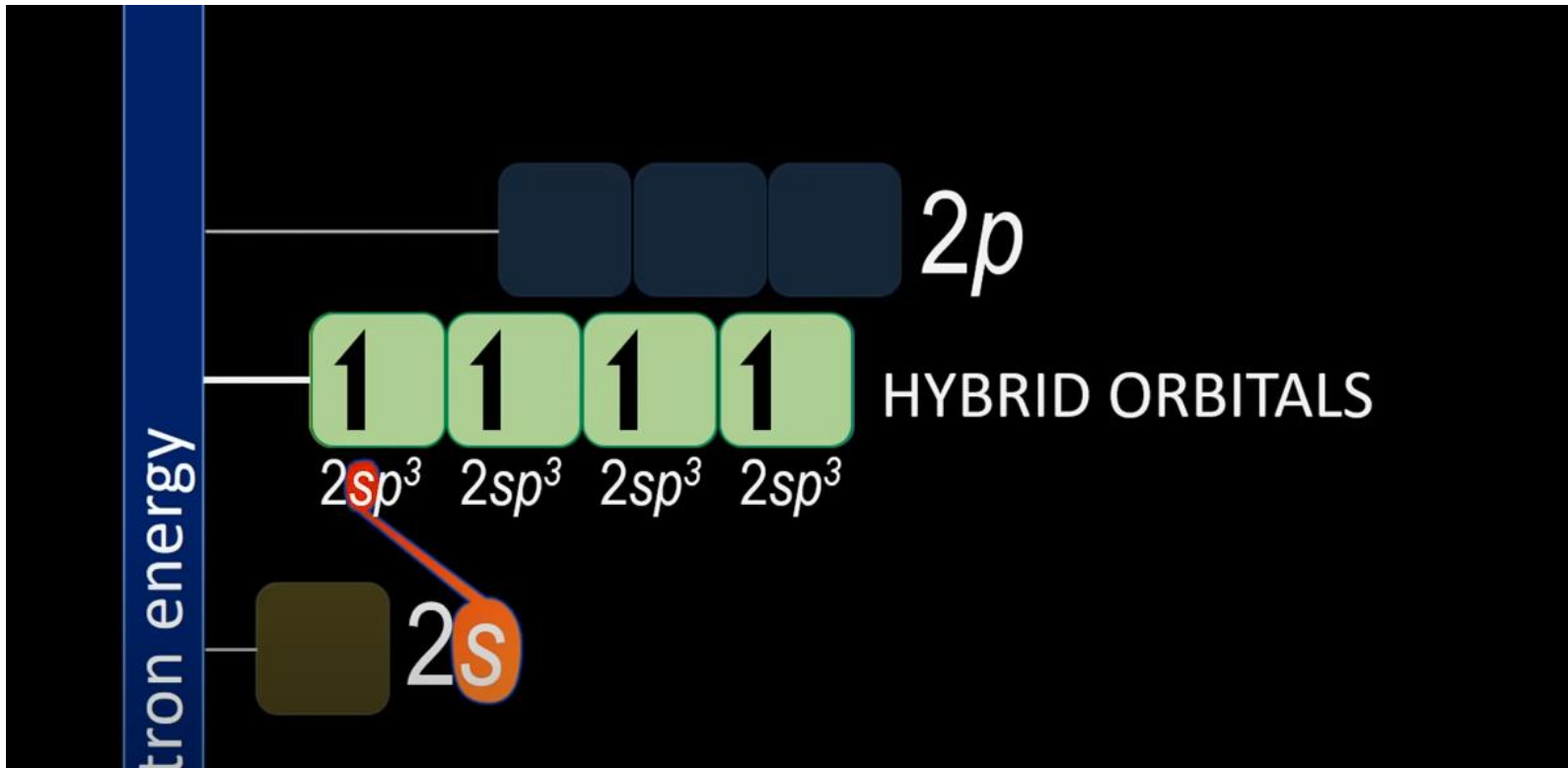
轨道杂化理论



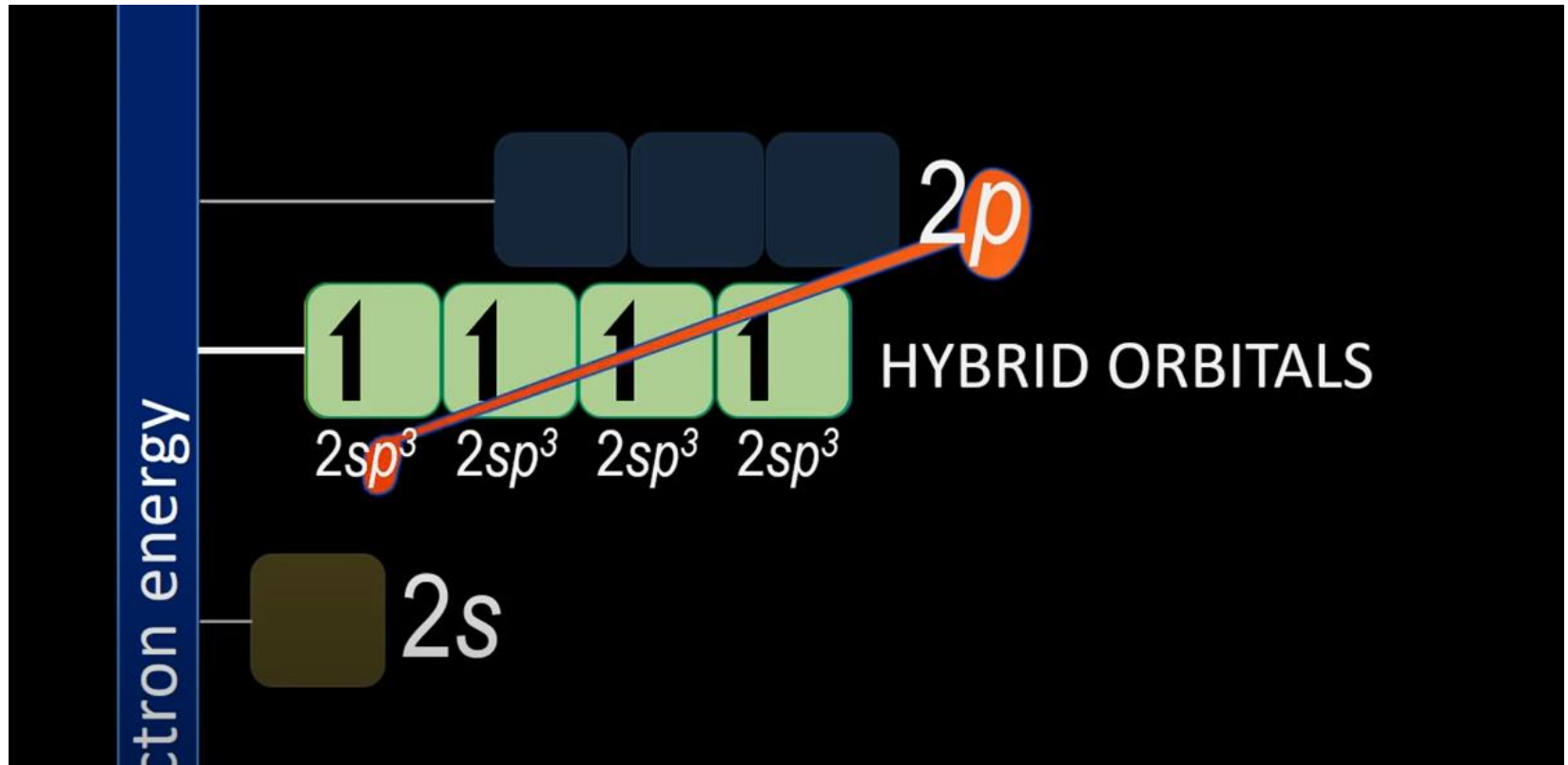
轨道杂化理论



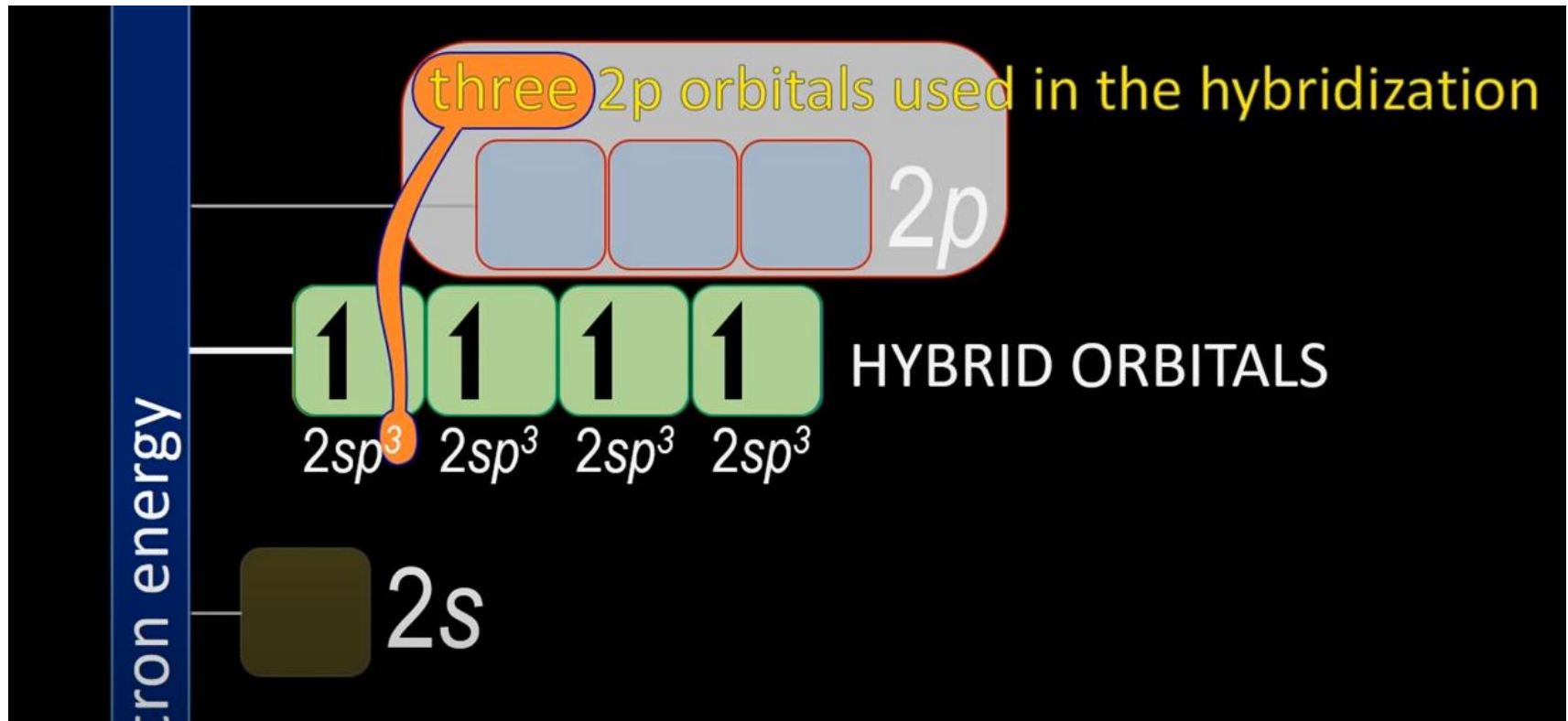
轨道杂化理论



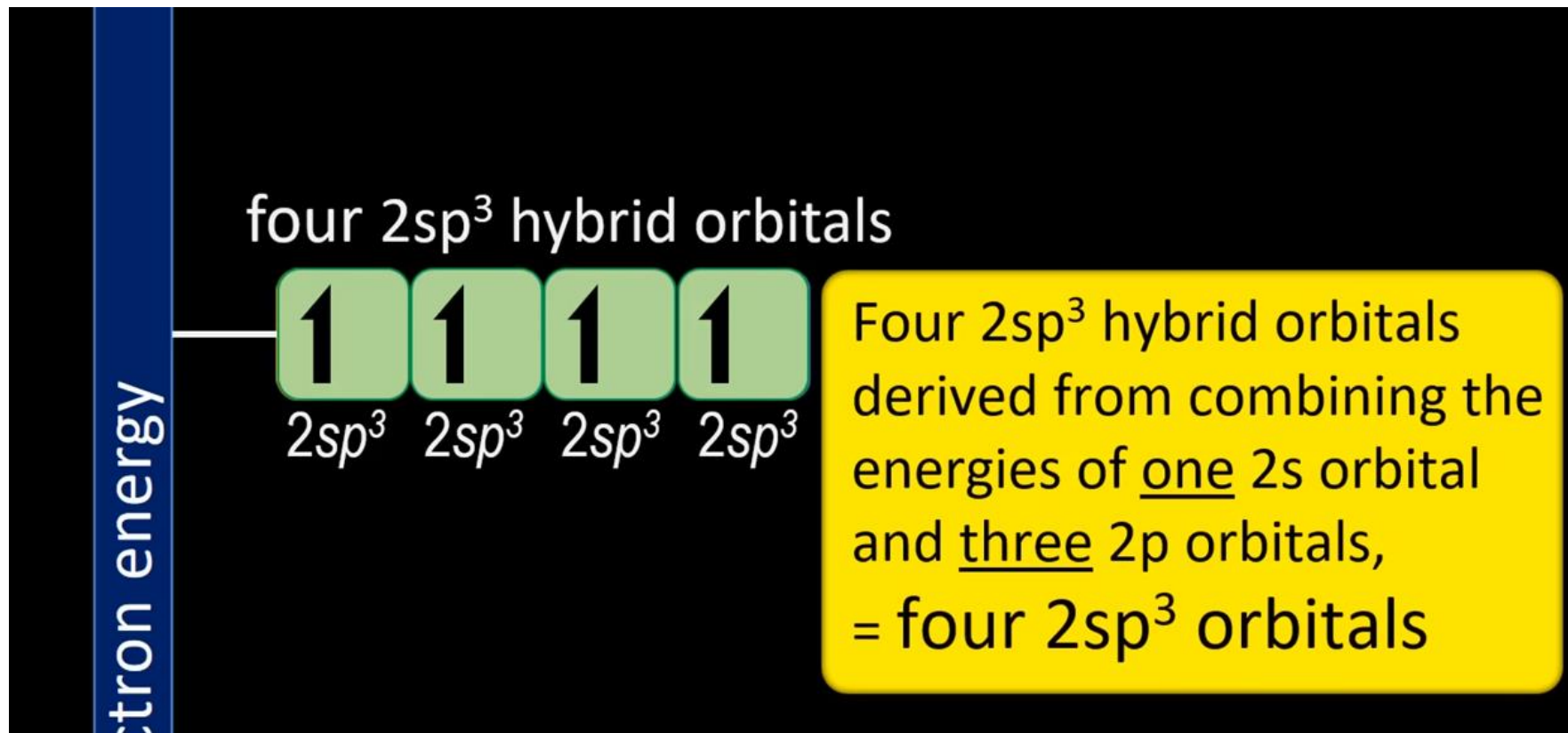
轨道杂化理论



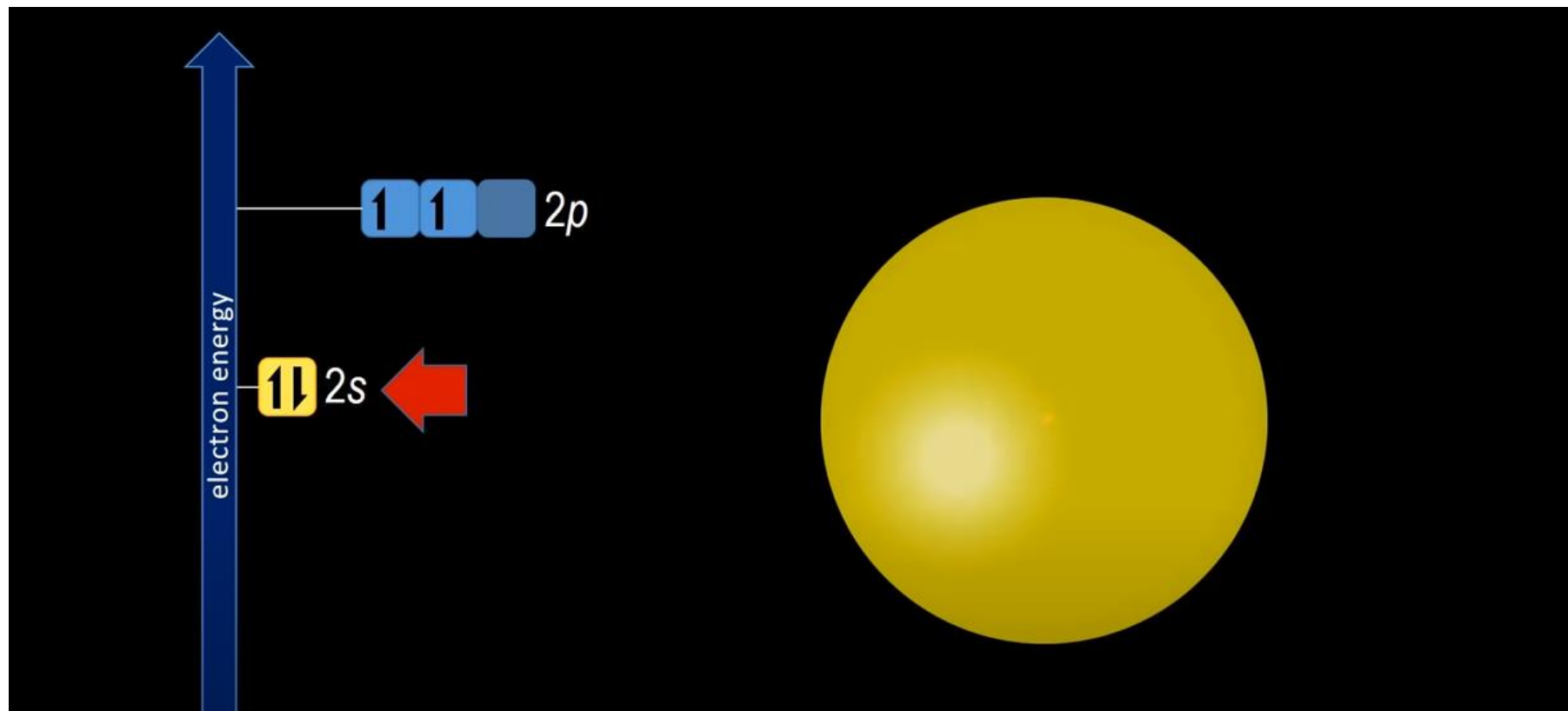
轨道杂化理论



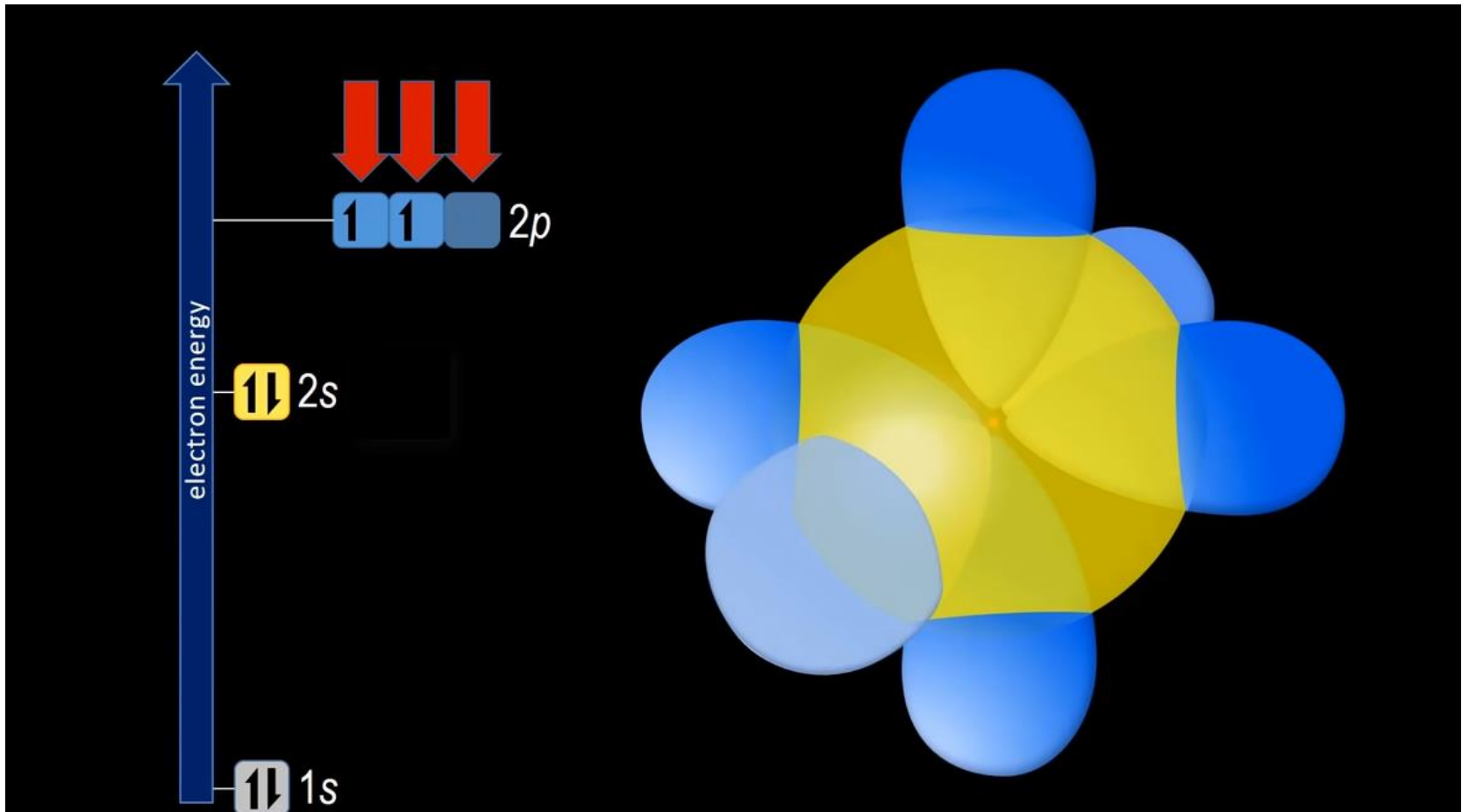
轨道杂化理论



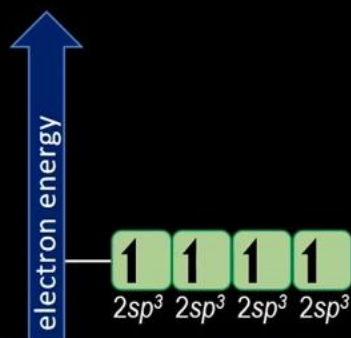
轨道杂化理论



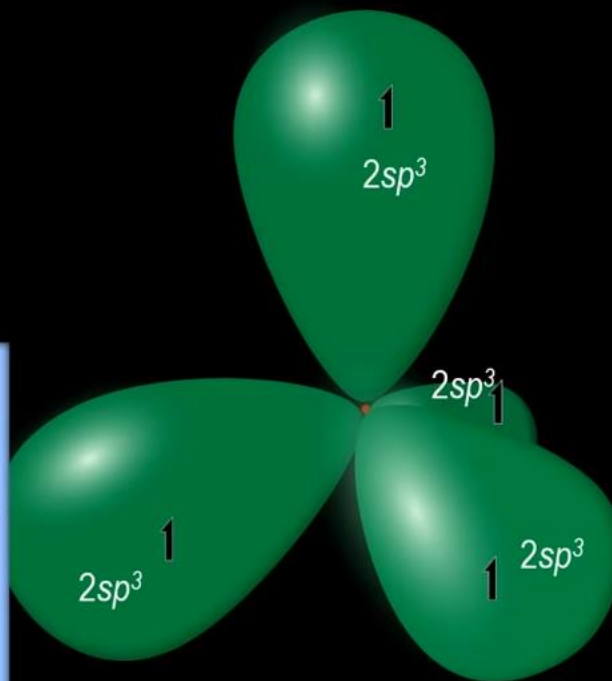
轨道杂化理论



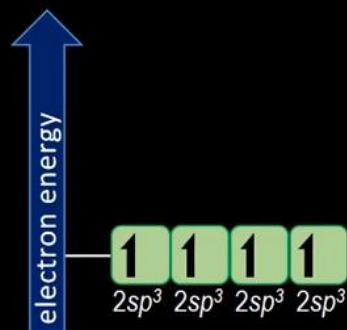
轨道杂化理论



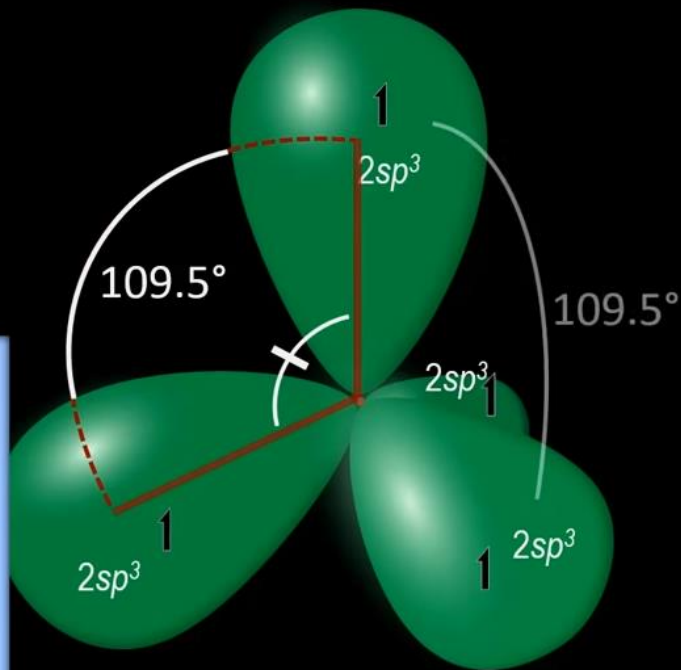
Orbital hybridization explains the VSEPR placement of carbon's four valence electrons. Since all four $2sp^3$ orbitals are equivalent, each $2sp^3$ orbital repels the others with equal force, resulting in identical bond angles.



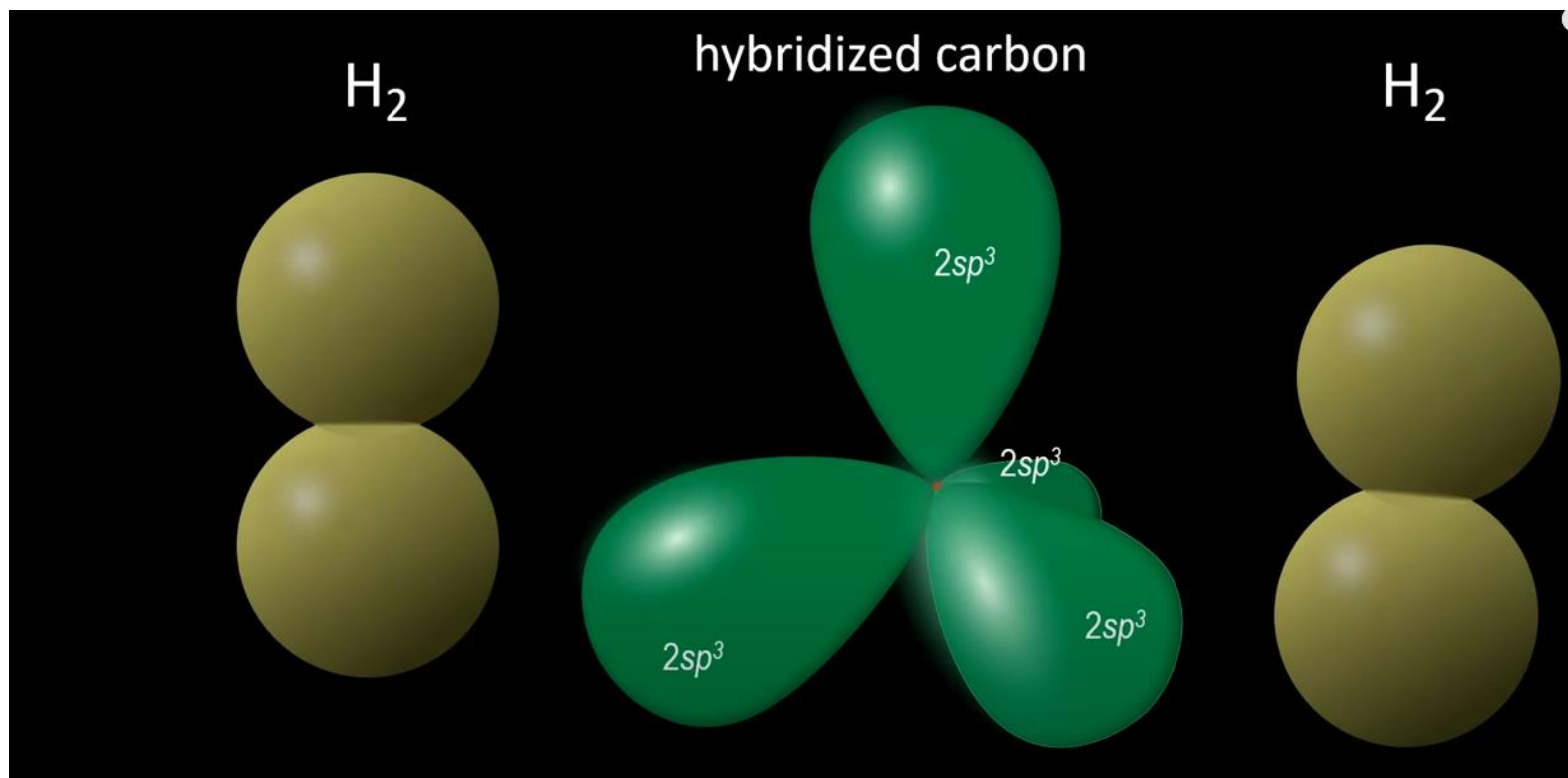
轨道杂化理论



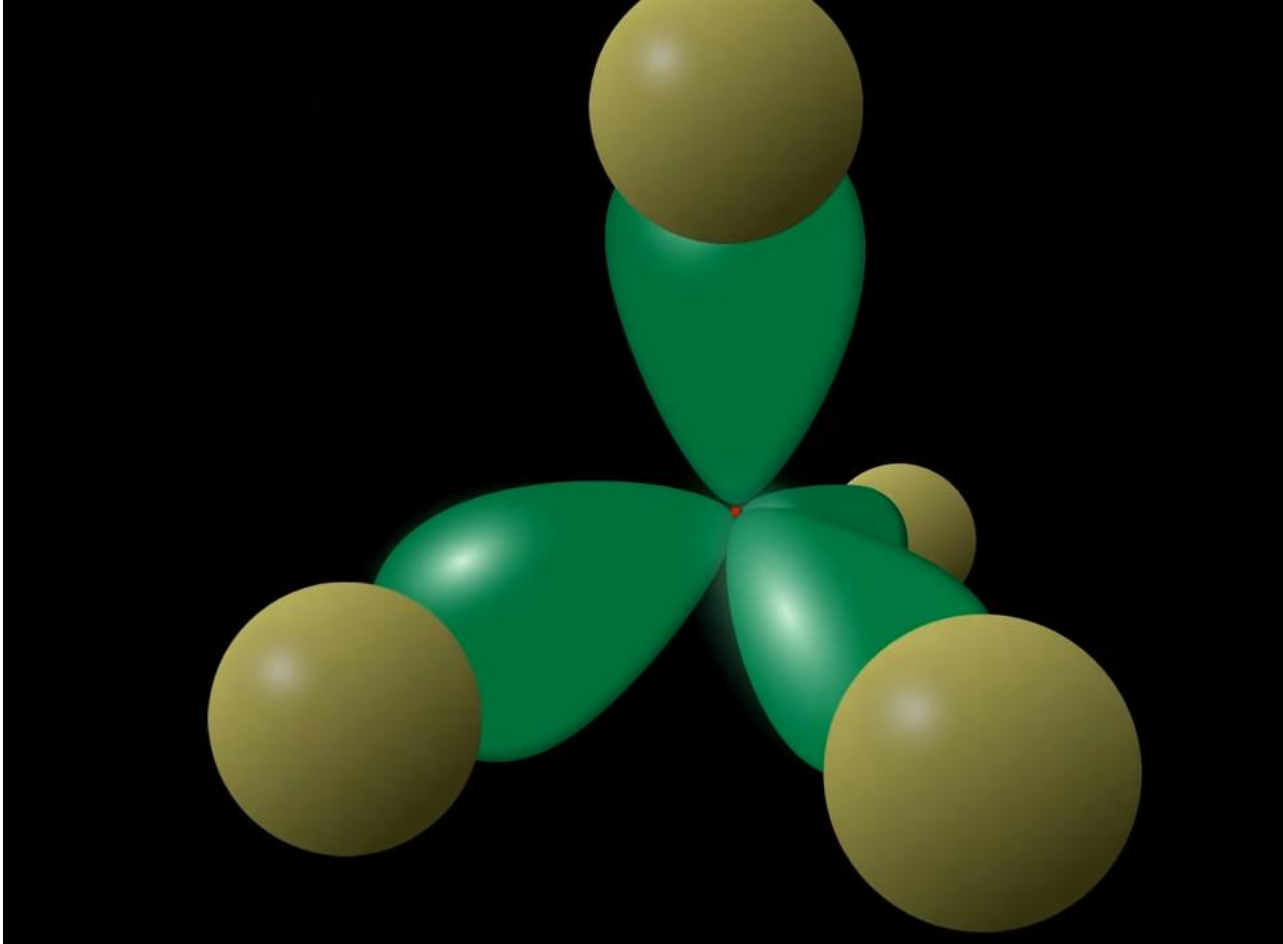
Orbital hybridization explains the VSEPR placement of carbon's four valence electrons. Since all four $2sp^3$ orbitals are equivalent, each $2sp^3$ orbital repels the others with equal force, resulting in identical bond angles.



轨道杂化理论



轨道杂化理论



内容回顾

- 等性杂化和不等性杂化
- 杂化轨道理论的应用

C_2H_4 (sp^2 杂化)

C_2H_2 (sp 杂化)

离域 π 键

- 价层电子对互斥理论

第一规则

第二规则

第三规则

第四规则



价层电子对互斥理论

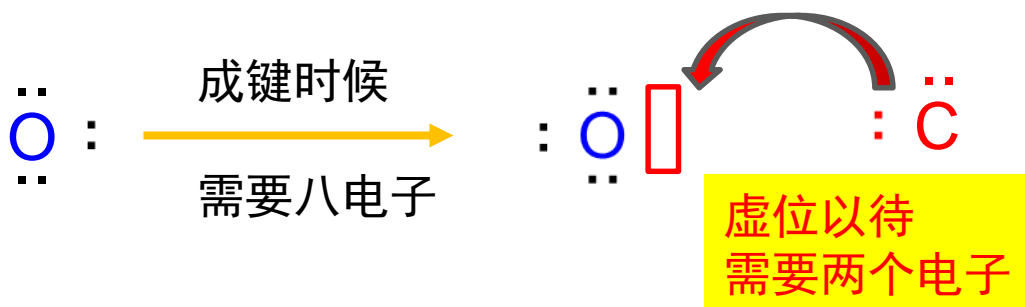
2. 配体提供的价电子数

H、Cl、F提供1；O、S提供0

CO_3^{2-} : 中心原子为C,

价层电子对数: $[4+0-(-2)]\div 2=3$

O和S在与中心原子成键(C)的时候, 要形成八隅体构型, 需要得到一对电子



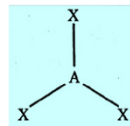
CO_3^{2-} : 中心原子为C,

价层电子对数: $[4+0-(-2)]\div 2=3$

孤对电子对数: $3-3=0$

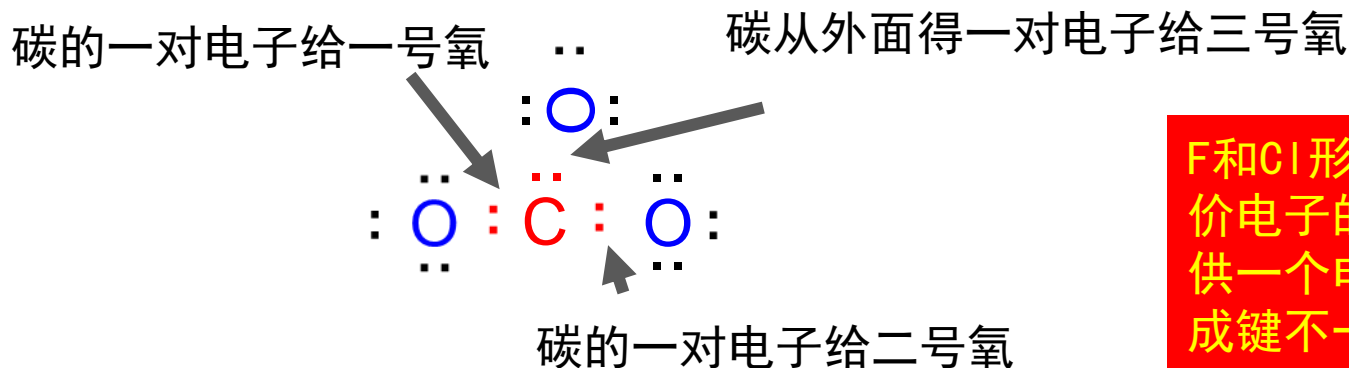
电子对空间构型: 三角形

离子的几何构型: 三角形



含有O和S的分子或离子, O和S都按照 来计算

这是因为: 它只提供孤对电子 就是没有用来形成共价键的电子对



F和Cl形成配位键的时候是提供价电子的, 外层7个价电子, 提供一个电子与中心原子成键, 成键不一样

价层电子对互斥理论

第二规则： 孤对电子 (LP) 在形成体的球面上所占空间比键合电子 (BP) 大，各价层电子对间斥力大小有如下顺序：

孤对电子—孤对电子 > 孤对电子—键合电子 > 键合电子—键合电子

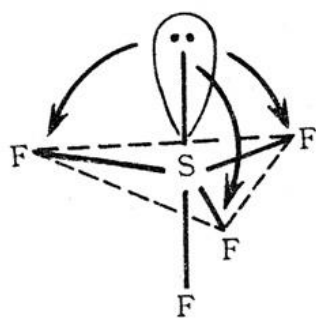
利用这一规则能够很好地说明某些分子诸如氨分子、水分子的结构和键角：

价层电子对互斥理论

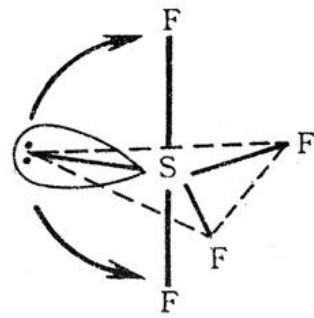
- 使价层电子对间的斥力最小，确定孤对电子的位置，推断分子的空间构型。

价电子对间斥力大小的顺序为：

孤对—孤对 >> 孤对—成键 > 成键—成键



(a)



(b)

价层电子对互斥理论

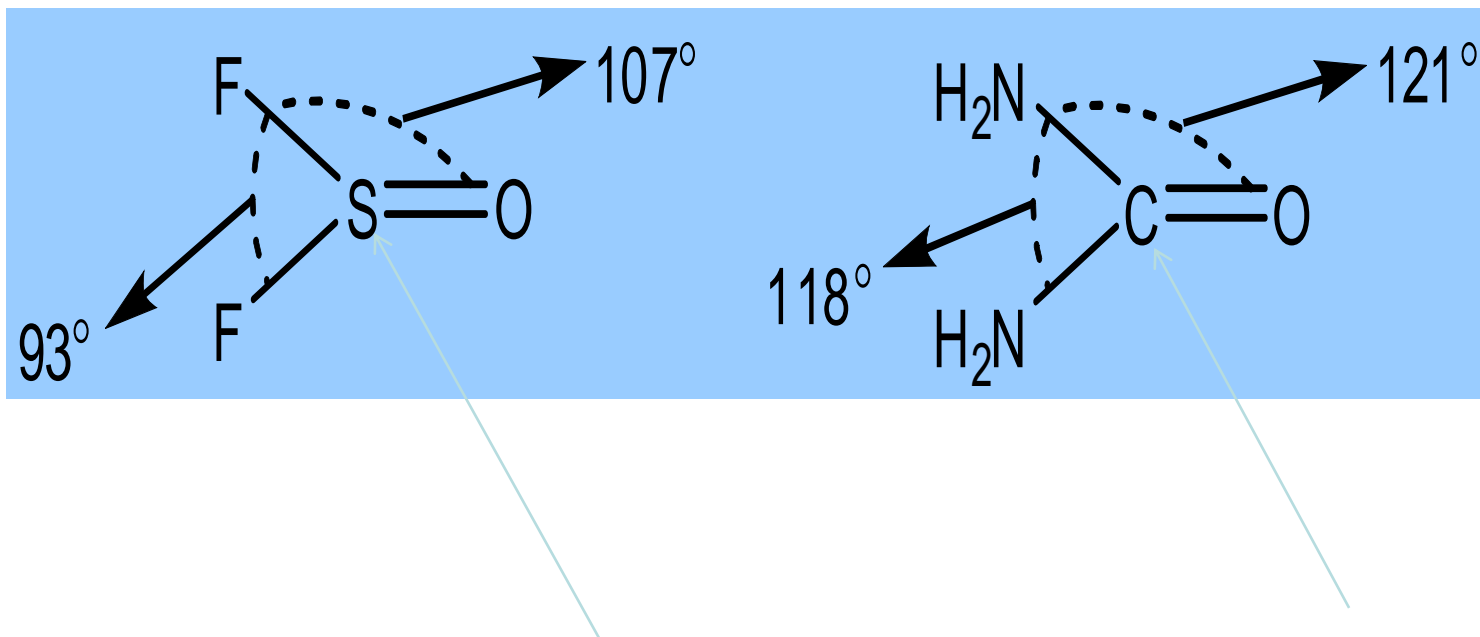
第三规则：随着配体电负性增大，键合电子对所占区域逐渐减小，从而引起键角缩小

分子	键角	键角变化情况
NH_3	$\approx 107^\circ$	↓ 减小
NF_3	102°	
PF_3	98°	↑ 减小
PCl_3	100°	
PBr_3	102°	
AsF_3	96°	↑ 减小
AsCl_3	98°	
AsBr_3	100°	

价层电子对互斥理论

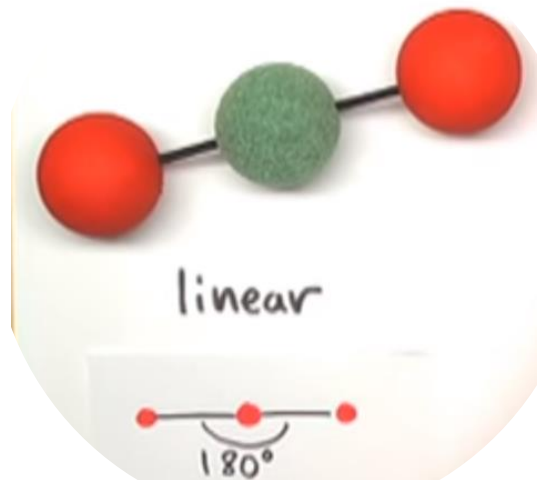
第四规则：多重键所占空间大于单键：

具体：**叁重键** > **双键** > **单键**。



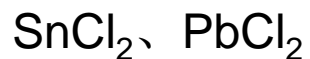
价层电子对互斥理论

2个价层电子对

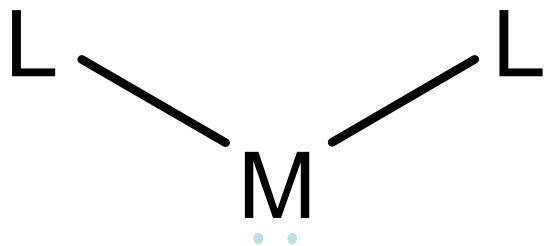


价层电子对互斥理论

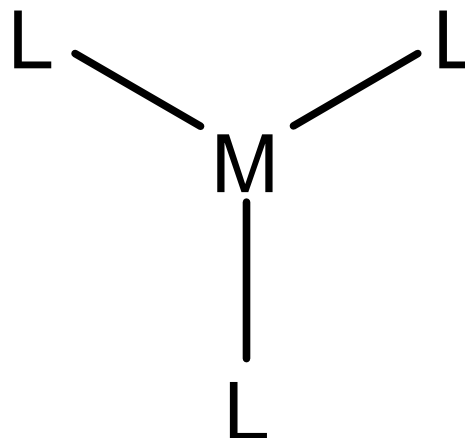
3个价层电子对



弯曲型

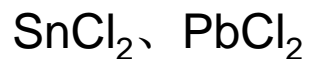


平面三角形

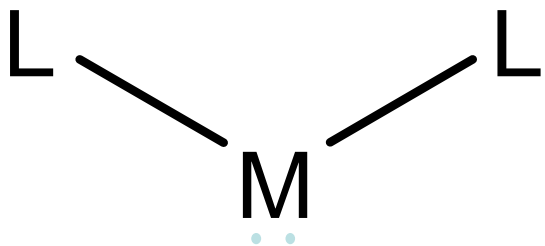


价层电子对互斥理论

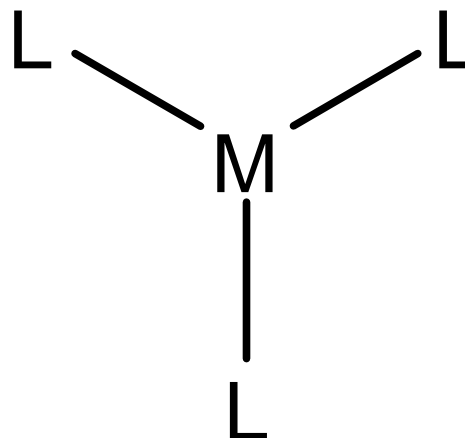
3个价层电子对



弯曲型



平面三角形

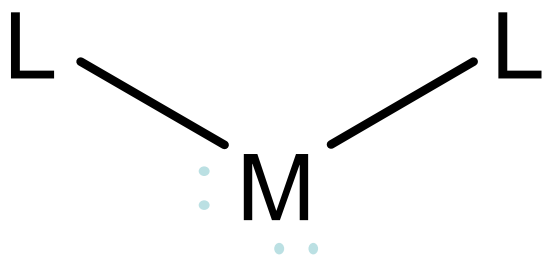


价层电子对互斥理论

4个价层电子对

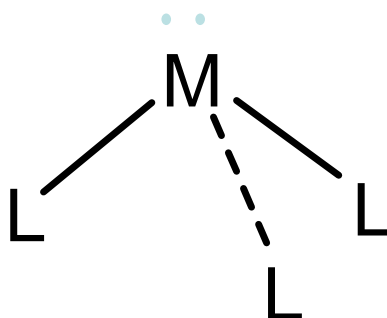
H_2S 、 H_2O

弯曲型



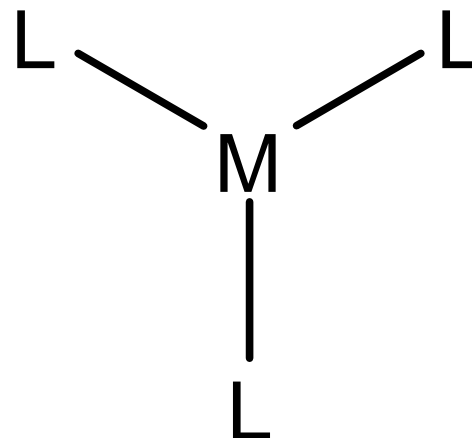
NH_3 、 H_3O^+

三角锥:



$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 CH_4 、 $[\text{HgI}_4]^{2-}$

正四面体:

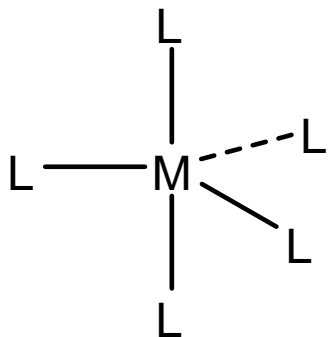


价层电子对互斥理论

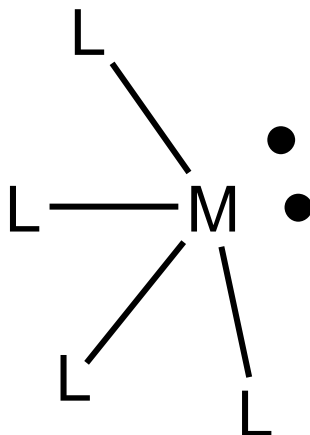
5个价层电子对

PCl_5 、 $[\text{SnCl}_5]^-$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ TeCl_4 、 SF_4 、 R_2TeCl_2

三角双锥：

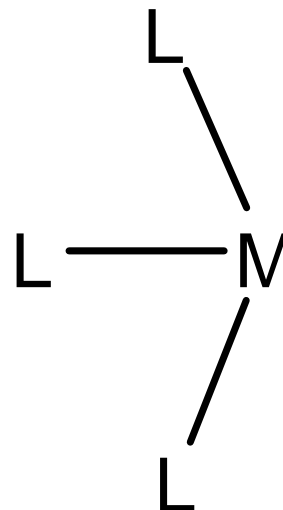


变形四面体：



ClF_3 、 BrF_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$

变形T型：

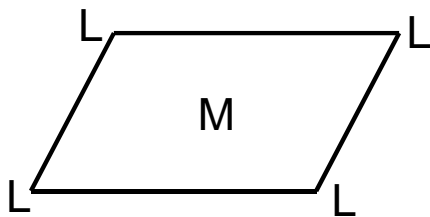


价层电子对互斥理论

6个价层电子对

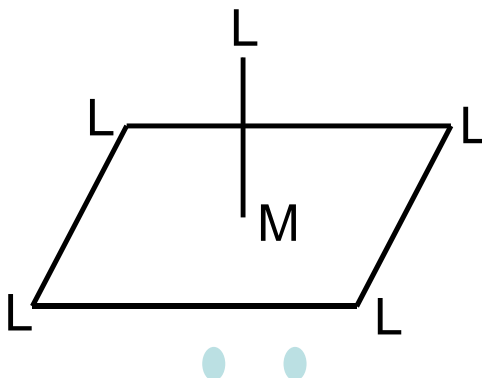
XeF_4 、 $[\text{ICl}_4]^-$

平面正方形:



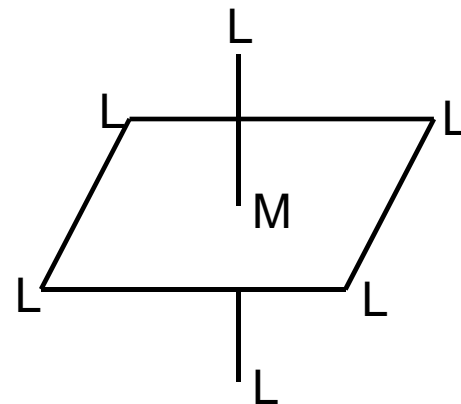
IF_5 、 XeOF_4

四方锥:



SF_6 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ 、
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Te}(\text{OH})_6]$

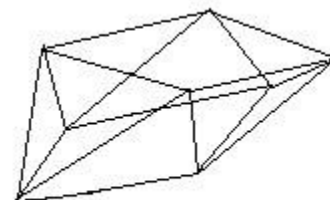
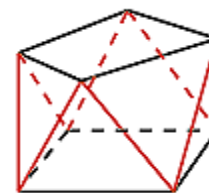
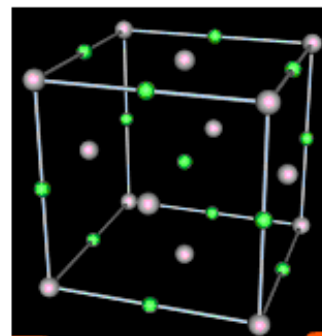
八面体:



价层电子对互斥理论

当VSEP数分别为7对、8对和9对时，价层电子对的空间排布则分别为

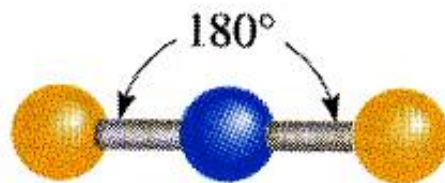
- 一面心(单加冠)八面体
- 四方反棱柱体
- 三面心(三冠)三棱柱体



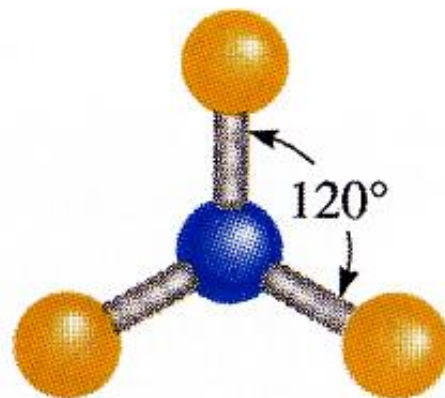
中心原子没有孤对电子

电子对的空间构型即为分子的空间构型

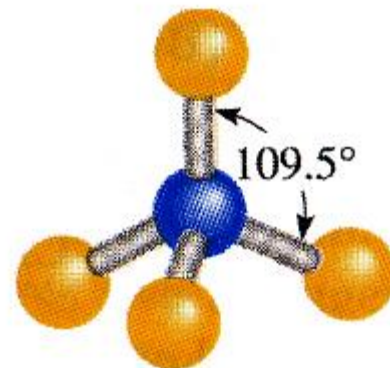
AX_2 型 ($BeCl_2$)
直线型



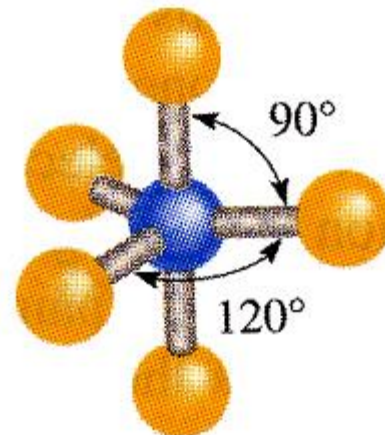
AX_3 型 (BF_3)
平面正三角形



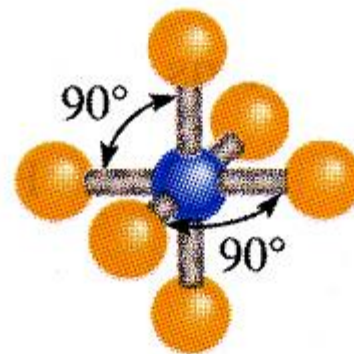
AX_4 型 (CH_4)
正四面体



AX_5 型 (PCl_5)
双三角锥形



AX_6 型 (SF_6)
正八面体型

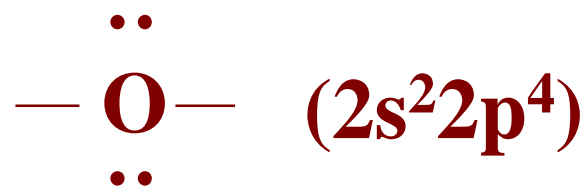
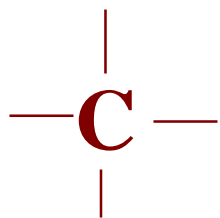


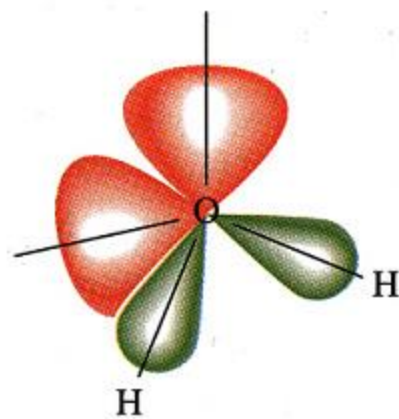
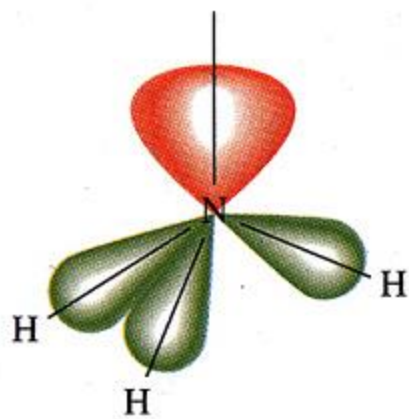
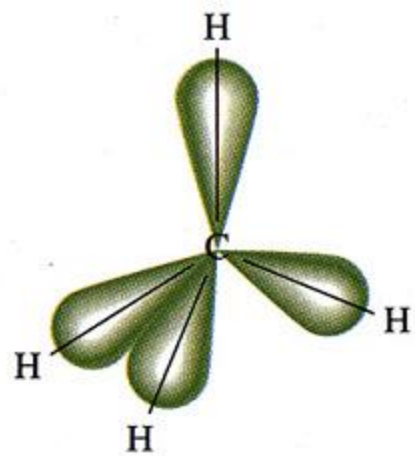
中心原子有孤对电子

根据斥力规则确定孤对电子的位置，分子的空间构型为成键电子对的空间构型。

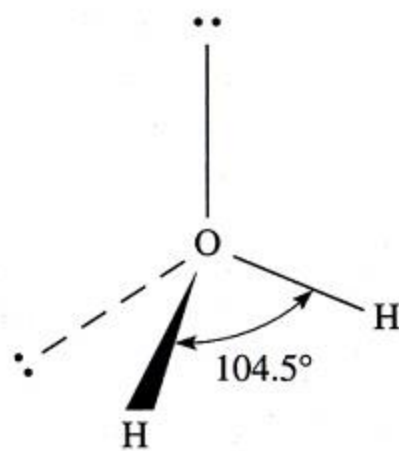
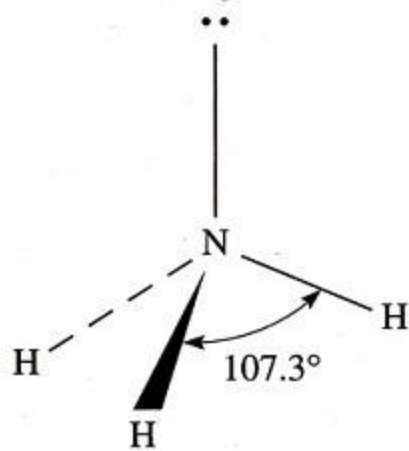
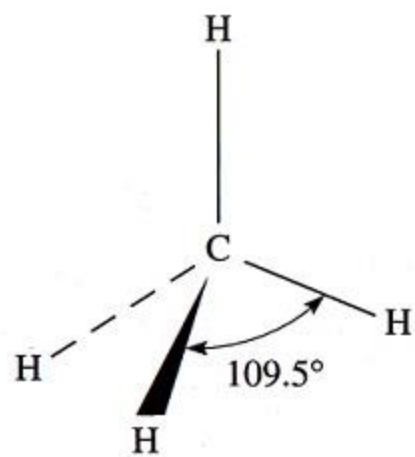
由于孤对电子只受一个原子的吸引，电子云偏向中心原子，对其它价电子有更强的排斥作用，而使键角和分子构型有所改变。

例：



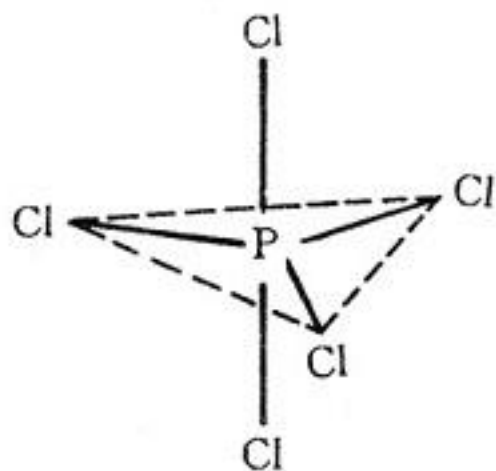


(a)

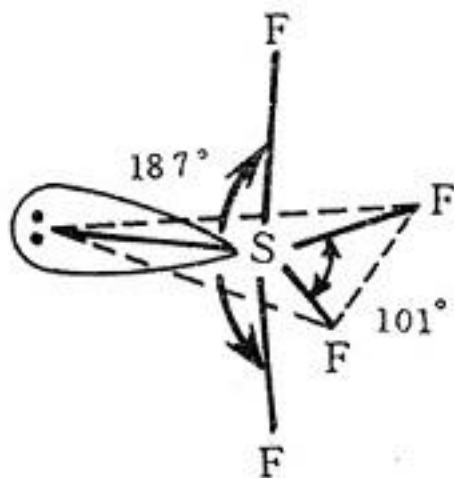


(b)

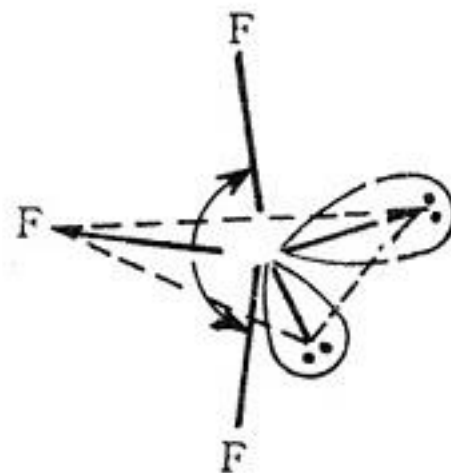
价层电子对互斥理论



PCl_5 (AX_5 型)
三角双锥



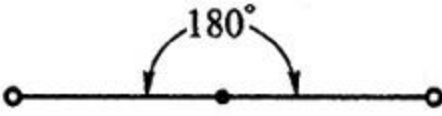

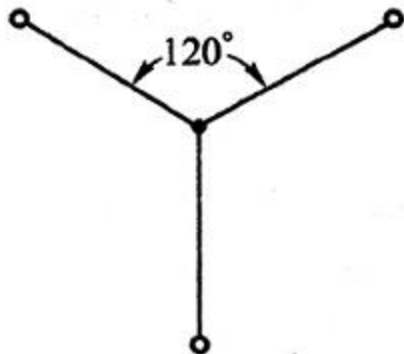
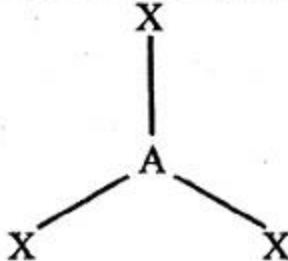
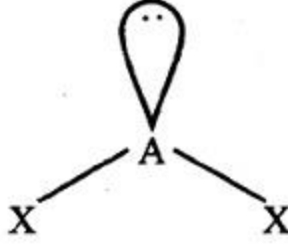
SF_4 (AX_4E 型)
变形四面体

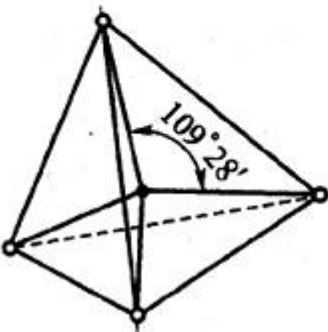
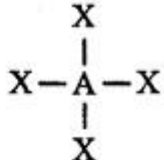
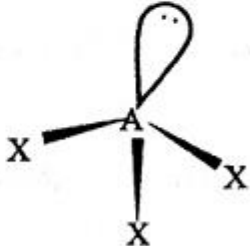
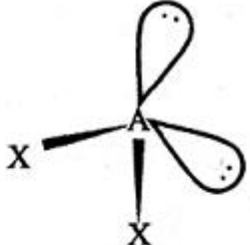
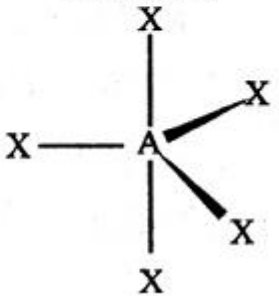


ClF_3 (AX_3E_2 型)
T 型

价层电子对互斥理论

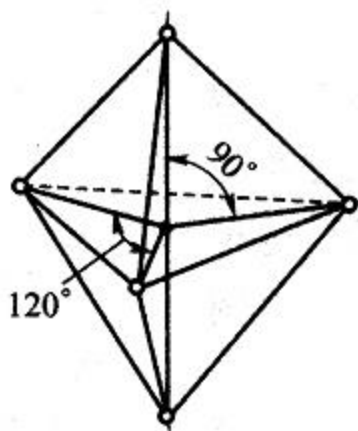
表 9-2 各种分子构型

价层 电子对数	电子对空间排布	分子 类型	孤对电 子对数	分子构型	例
2	<p>直线形</p> 	AX_2	0	<p>直线形</p> 	$BeCl_2$
3	<p>三角形</p> 	AX_3	0	<p>三角形</p> 	BF_3
		$:AX_2$	1	<p>V 形 (弯曲形)</p> 	$SnCl_2$

4	<p>四面体</p> 	AX_4	0	<p>四面体</p> 	CCl_4
		$:AX_3$	1	<p>三角锥</p> 	NF_3
		$: \ddot{A}X_2$	2	<p>V 形</p> 	H_2O
		AX_5	0	<p>三角双锥</p> 	PCl_5

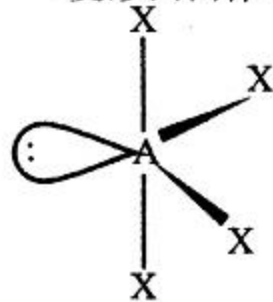
5

三角双锥

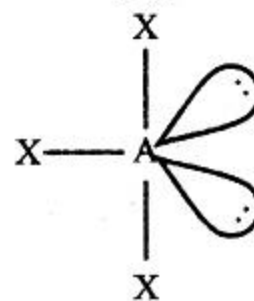


1

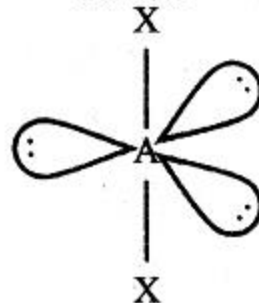
变形四面体



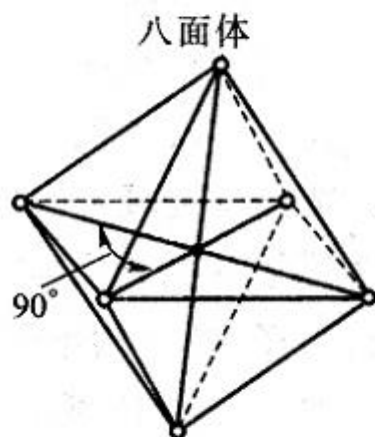
T形



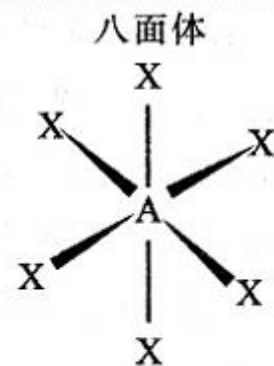
直线形



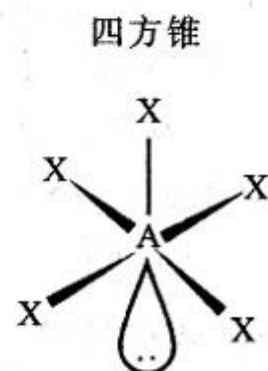
6



0



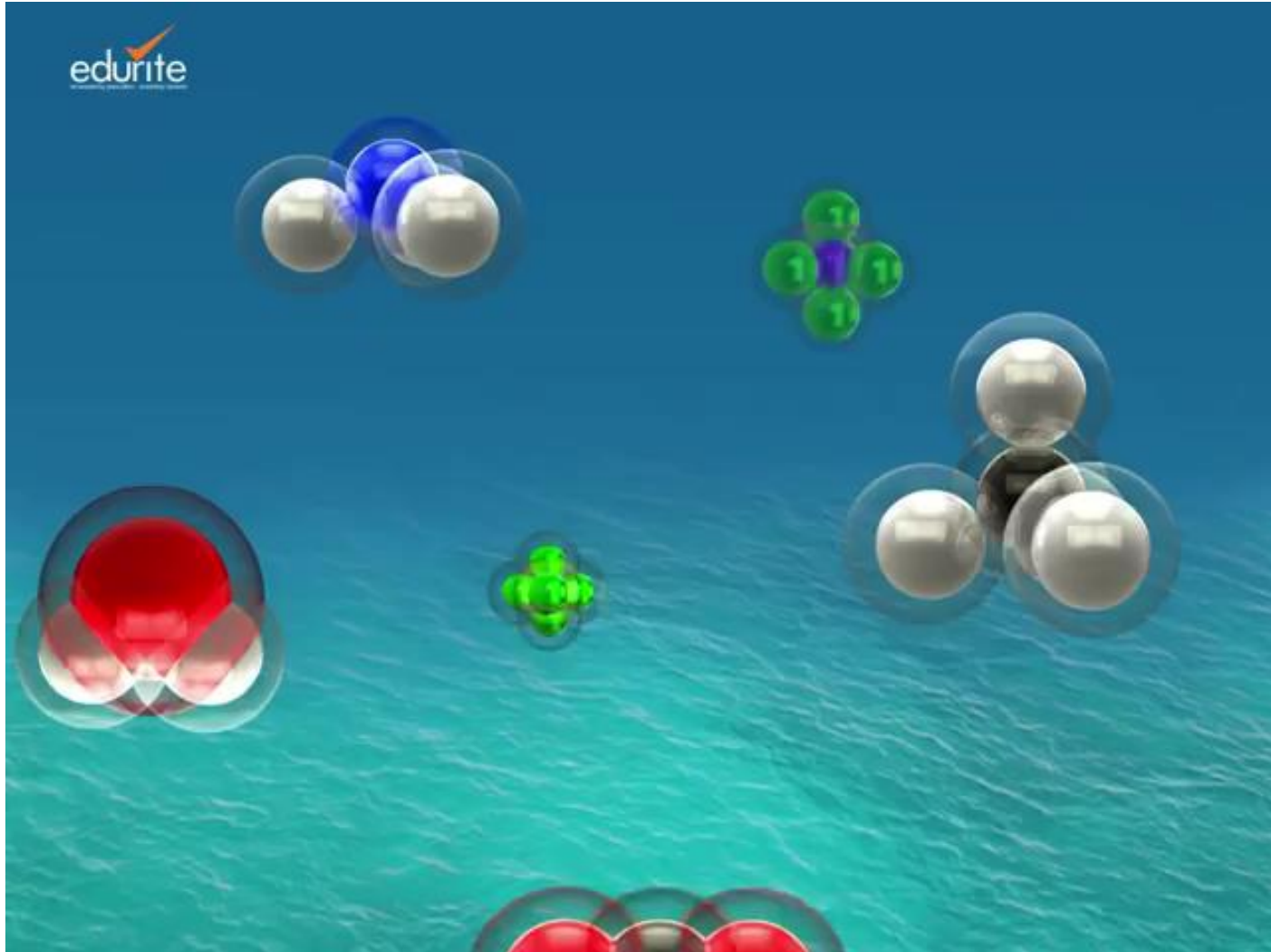
1



2



价层电子对互斥理论



VSEPR理论推断分子几何构型步骤

1. 确定中心原子的价电子数

2. 配体提供的价电子数

H、Cl、F提供1；O、S提供0

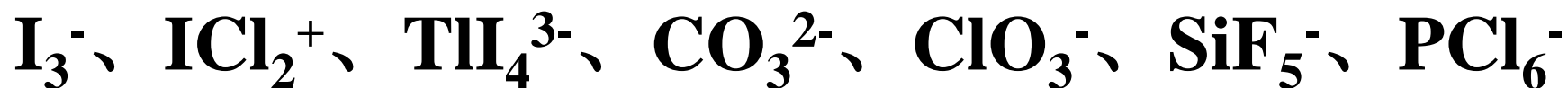
3. 考虑分子整体带电（负电加，正电减）

4. 第一步加第二步加减第三步整体除以二

5. 电子对空间构型(第四步直接上)

离子的几何构型(第四步减去第二步)

例题：试用VSEPR理论推断下列离子的几何构型：



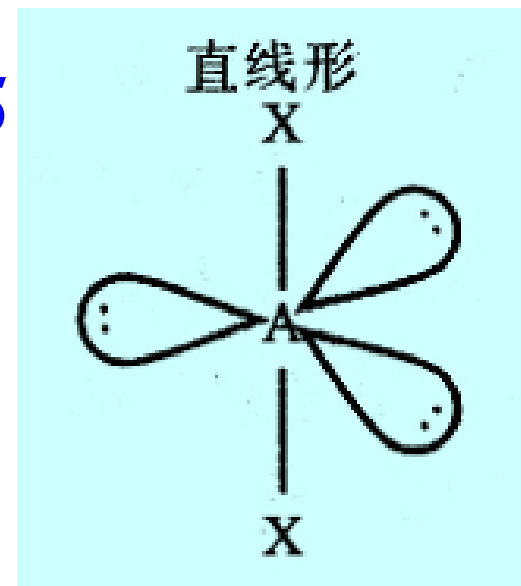
I_3^- ：中心原子为I，

价层电子对数： $[7+2-(-1)]\div 2=5$

孤对电子数： $5-2=3$

电子对空间构型：三角双锥

离子的几何构型：直线型



价层电子对互斥理论

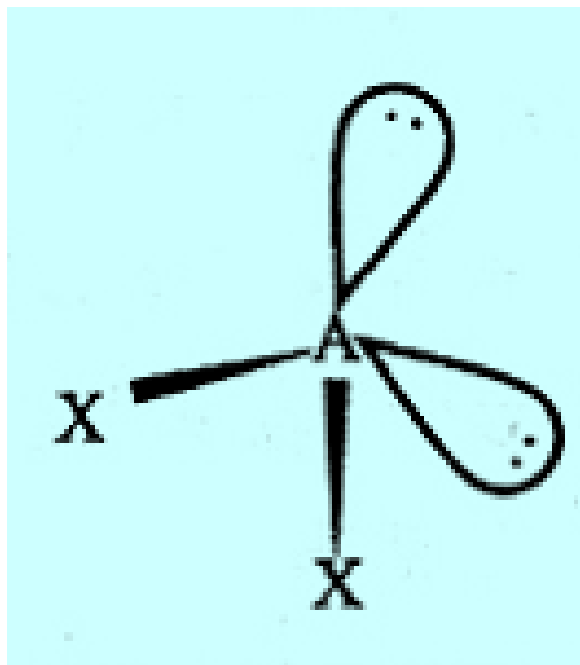
ICl_2^+ : 中心原子为I,

价层电子对数: $[7+2-1]\div 2=4$

孤对电子数: $4-2=2$

电子对空间构型: 四面体

离子的几何构型: V型



价层电子对互斥理论

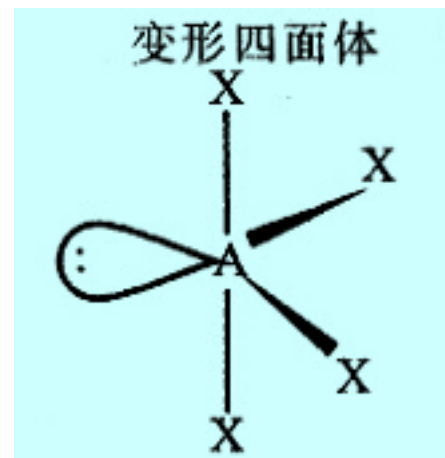
TlH_4^{3-} ：中心原子为Tl，

价层电子对数： $[3+4-(-3)]\div 2=5$

孤对电子对数： $5-4=1$

电子对空间构型：三角双锥

离子的几何构型：变形四面体



价层电子对互斥理论

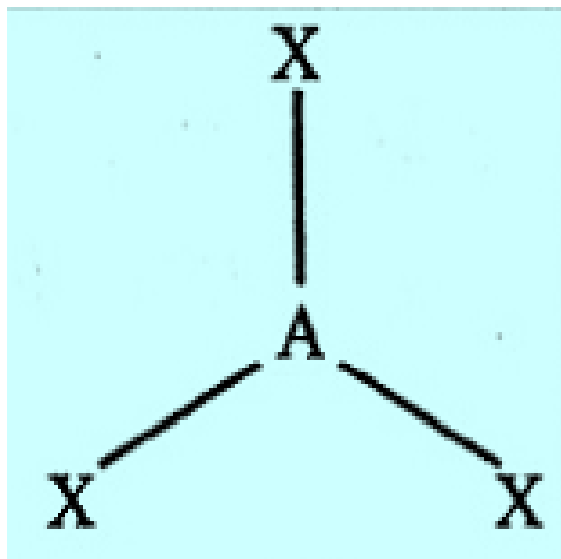
CO_3^{2-} ：中心原子为C，

价层电子对数： $[4+0-(-2)]\div 2=3$

孤对电子对数： $3-3=0$

电子对空间构型：三角形

离子的几何构型：三角形



含有O和S的分子或离子，O和S都按照 **零** 来计算

这是因为： 它只提供孤对电子 就是没有用来形成共价键的电子对

价层电子对互斥理论

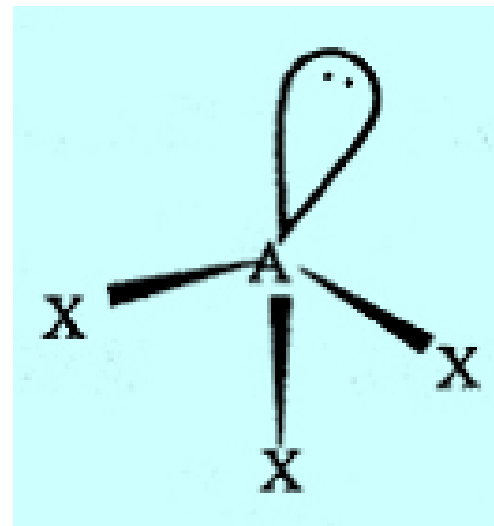
ClO_3^- : 中心原子为Cl,

价层电子对数: $[7+0-(-1)]\div 2=4$

孤对电子对数: $4-3=1$

电子对空间构型: 四面体

离子的几何构型: 三角锥



价层电子对互斥理论

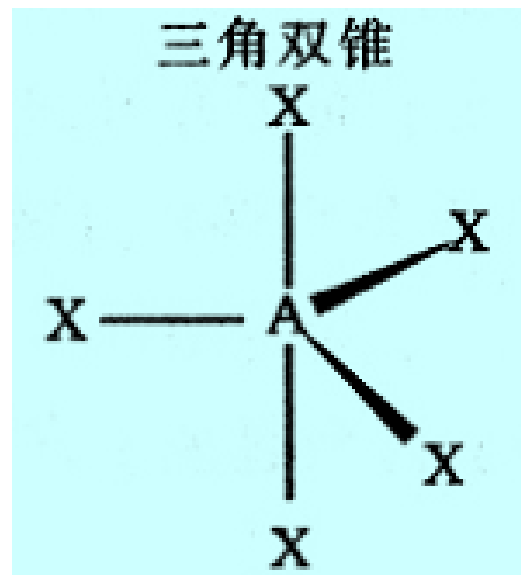
SiF_5^- : 中心原子为Si,

价层电子对数: $[4+5-(-1)]\div 2=5$

孤对电子对数: $5-5=0$

电子对空间构型: 三角双锥

离子的几何构型: 三角双锥



价层电子对互斥理论

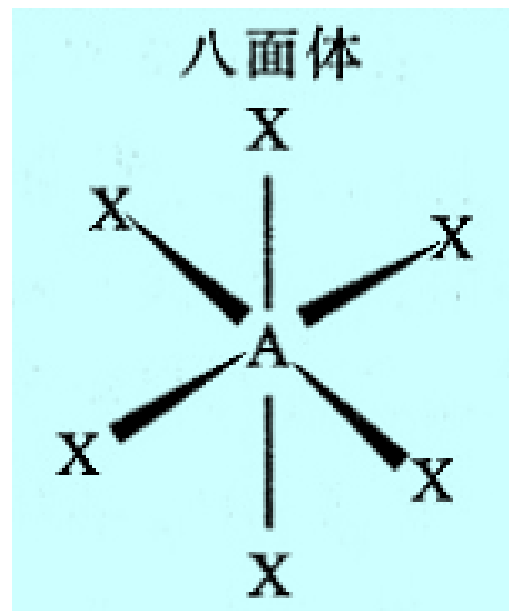
PCl_6^- ：中心原子为P，

价层电子对数： $[5+6-(-1)]\div 2=6$

孤对电子对数： $6-6=0$

电子对空间构型：八面体

离子的几何构型：八面体



价层电子对互斥理论

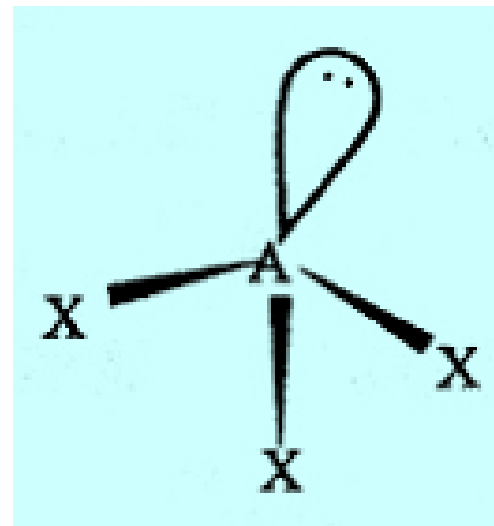
ClO_3^- : 中心原子为Cl,

价层电子对数: $[7+0-(-1)]\div 2=4$

孤对电子对数: $4-3=1$

电子对空间构型: 四面体

离子的几何构型: 三角锥



价层电子对互斥理论

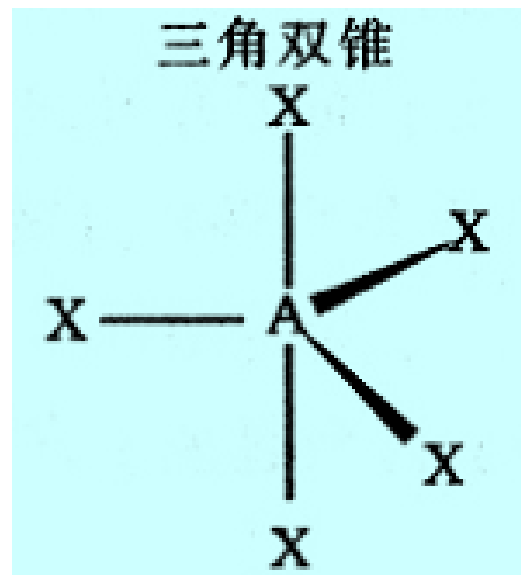
SiF_5^- : 中心原子为Si,

价层电子对数: $[4+5-(-1)]\div 2=5$

孤对电子对数: $5-5=0$

电子对空间构型: 三角双锥

离子的几何构型: 三角双锥



价层电子对互斥理论

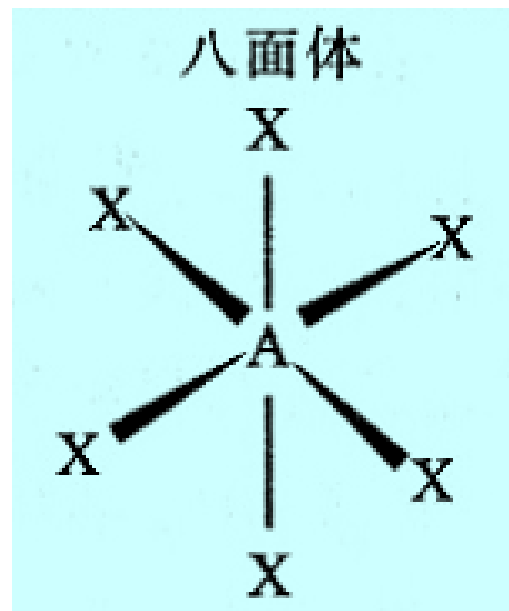
PCl_6^- ：中心原子为P，

价层电子对数： $[5+6-(-1)]\div 2=6$

孤对电子对数： $6-6=0$

电子对空间构型：八面体

离子的几何构型：八面体



价键理论要点小结：

- (1) 原子间轨道重叠，共用自旋相反的电子对，共价键具有饱和性和方向性。
- (2) 原子内能量相近的轨道可组合成杂化轨道，使轨道成键能力增大，杂化轨道解释了分子几何构型。
- (3) 共振概念可以解释一些用经典结构式难以解释的问题，反映了电子的离域性。

价键理论、杂化轨道理论的局限性：

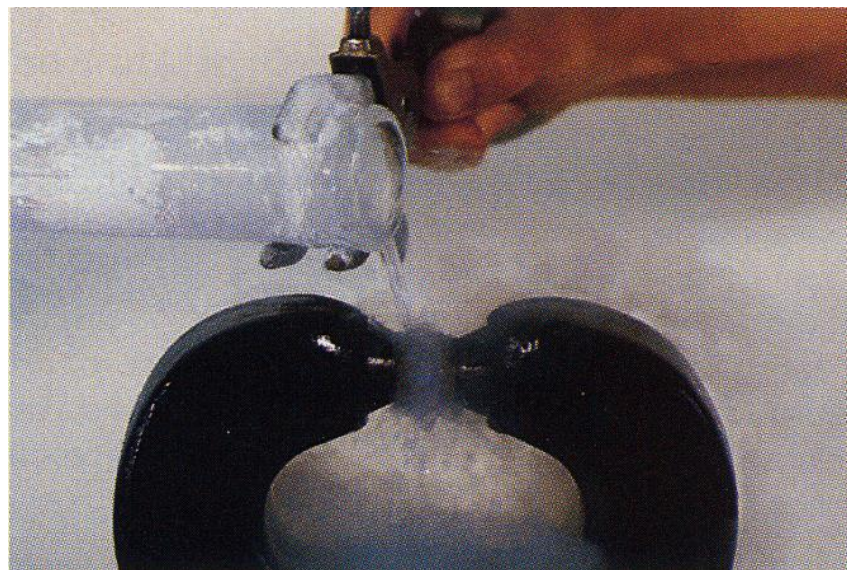
1. 缺乏对分子作为一个整体的全面考虑；
2. 无法解释一些简单分子的磁性。

分子轨道理论

着重于分子的整体性，把分子作为一个整体来处理。

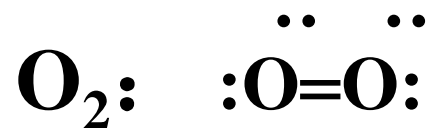
主要不同点

1. 分子轨道是多中心的(多核)，原子轨道只有一个中心(单核)。
2. 原子轨道名称用s、p、d、f等表示，分子轨道名称则用 σ 、 π 等表示。



液态氧被磁铁吸引

顺磁性物质分子中具有未成对电子



价键理论不能解释 O_2 分子为什么具有顺磁性。

六、分子轨道理论

1932年，美国 R. S. Mulliken, F. Hund

1. 分子轨道的概念：

在分子中，**电子**不再从属于某个特定的原子，而是在整个分子范围内运动，因此分子中电子的运动应用**分子轨道波函数**（简称分子轨道）来描述。

每个分子轨道 ψ_i 有相应的能量 E_i 和图像，电子的能量就是被它们占据的分子轨道的能量。

2. 分子轨道的形成：

分子轨道是由不同原子间的原子轨道线性组合而成。分子轨道的数目等于组合前的原子轨道数目之和。

3. 电子在分子轨道上排布时，仍服从：

保利不相容原理

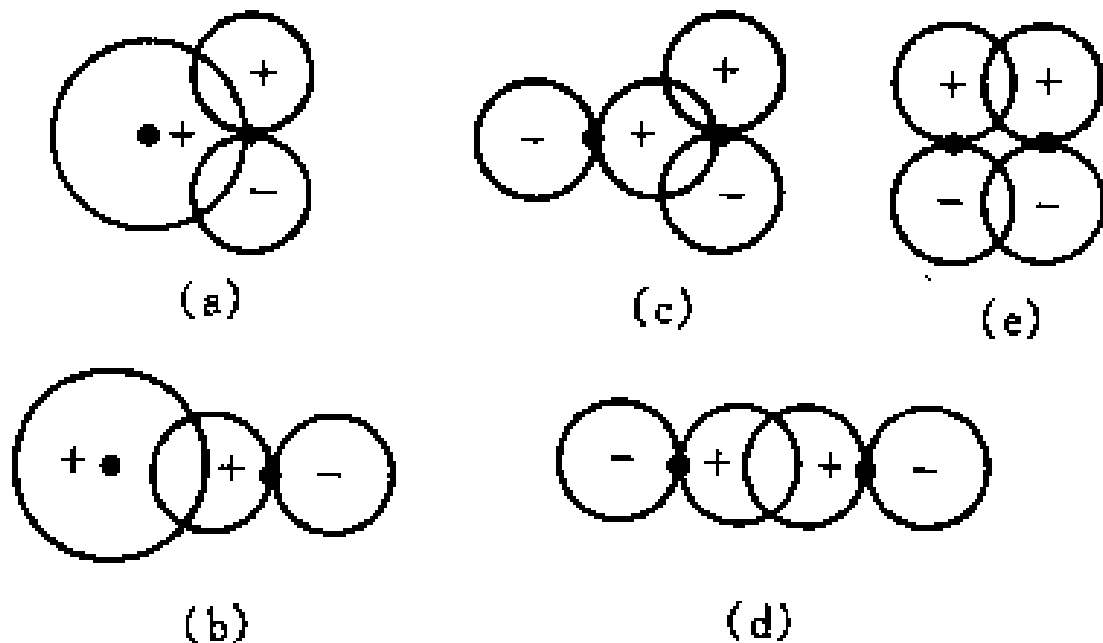
能量最低原理

洪特规则

4. 原子轨道组合成有效的分子轨道时(三个条件)

① 对称性匹配原则

原子轨道叠加成分子轨道时，只能是同号叠加或异号叠加，不能既同号叠加又异号叠加。



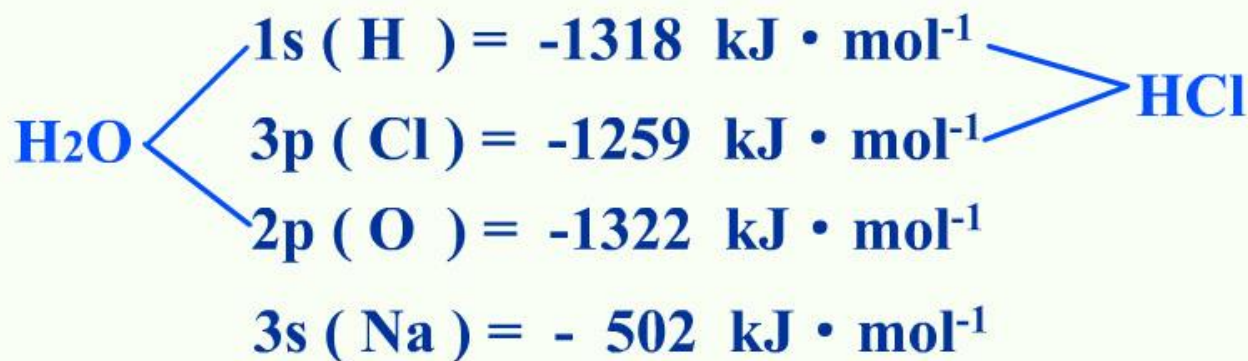
同号重叠
-- 成键
异号重叠
-- 反键

b、d、e符合 a、c不符合

② 能量近似原则

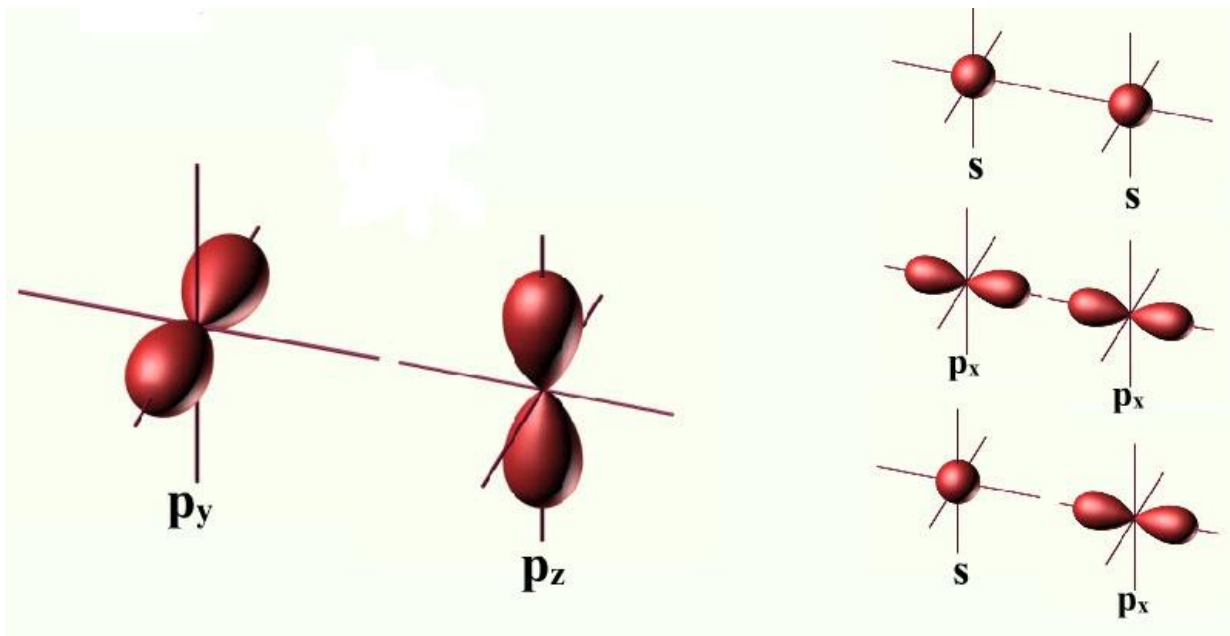
只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道

同核双原子分子，利用相同的原子轨道组合。异核双原子分子，利用价层原子轨道组合。



③ 最大重叠原则

在对称性匹配的条件下，原子轨道的重叠程度越大，组合成的分子轨道能量降低得越多，形成的化学键越稳定。

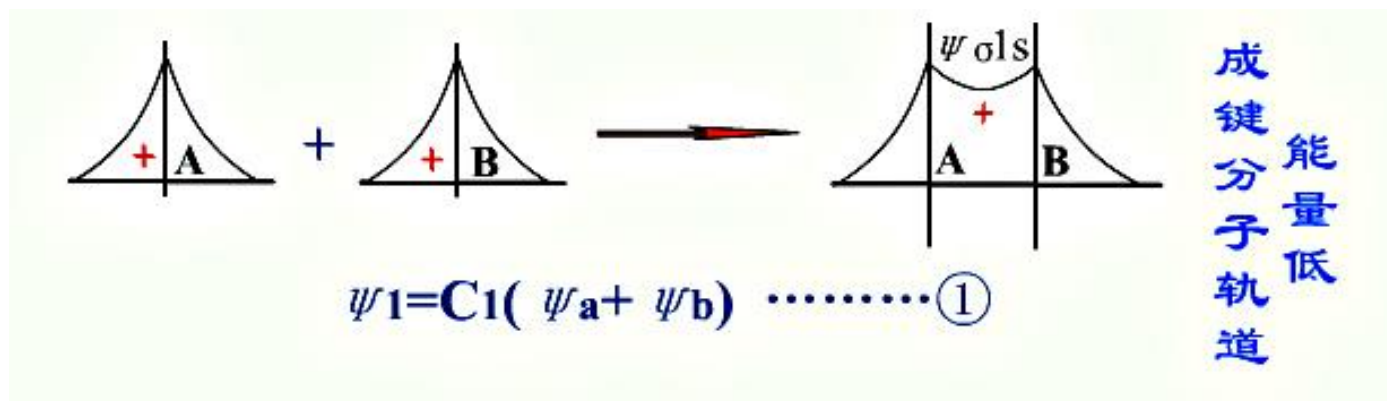


5. 分子轨道组合方式:

① 分子轨道由两个符号相同的波函数叠加而成

$$\Psi_I = c_a \psi_a + c_b \psi_b$$

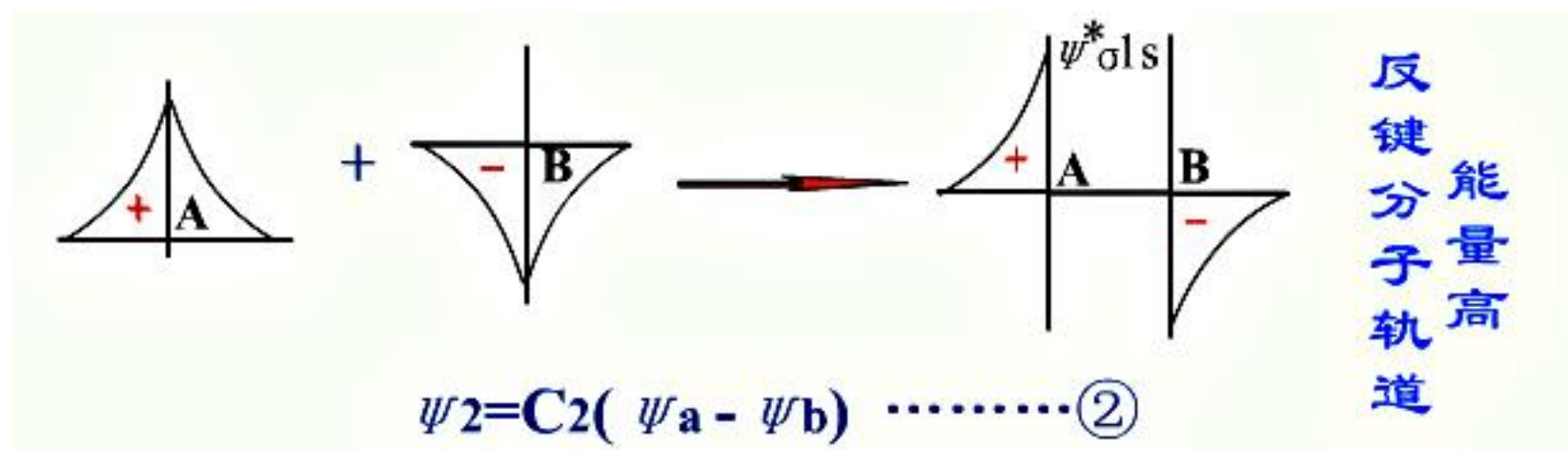
ψ_a 、 ψ_b : 分别为原子 a 和 b 的原子轨道
 Ψ_I : 分子轨道



以此种方式形成的分子轨道 Ψ_I ，其能量低于原子轨道，在两核间电子云的密度增加，称为成键分子轨道，用 σ 、 π 、 δ 表示。

② 分子轨道由两个符号相反的波函数相加而成

$$\Psi_{\Pi} = c'_a \psi_a - c'_b \psi_b$$



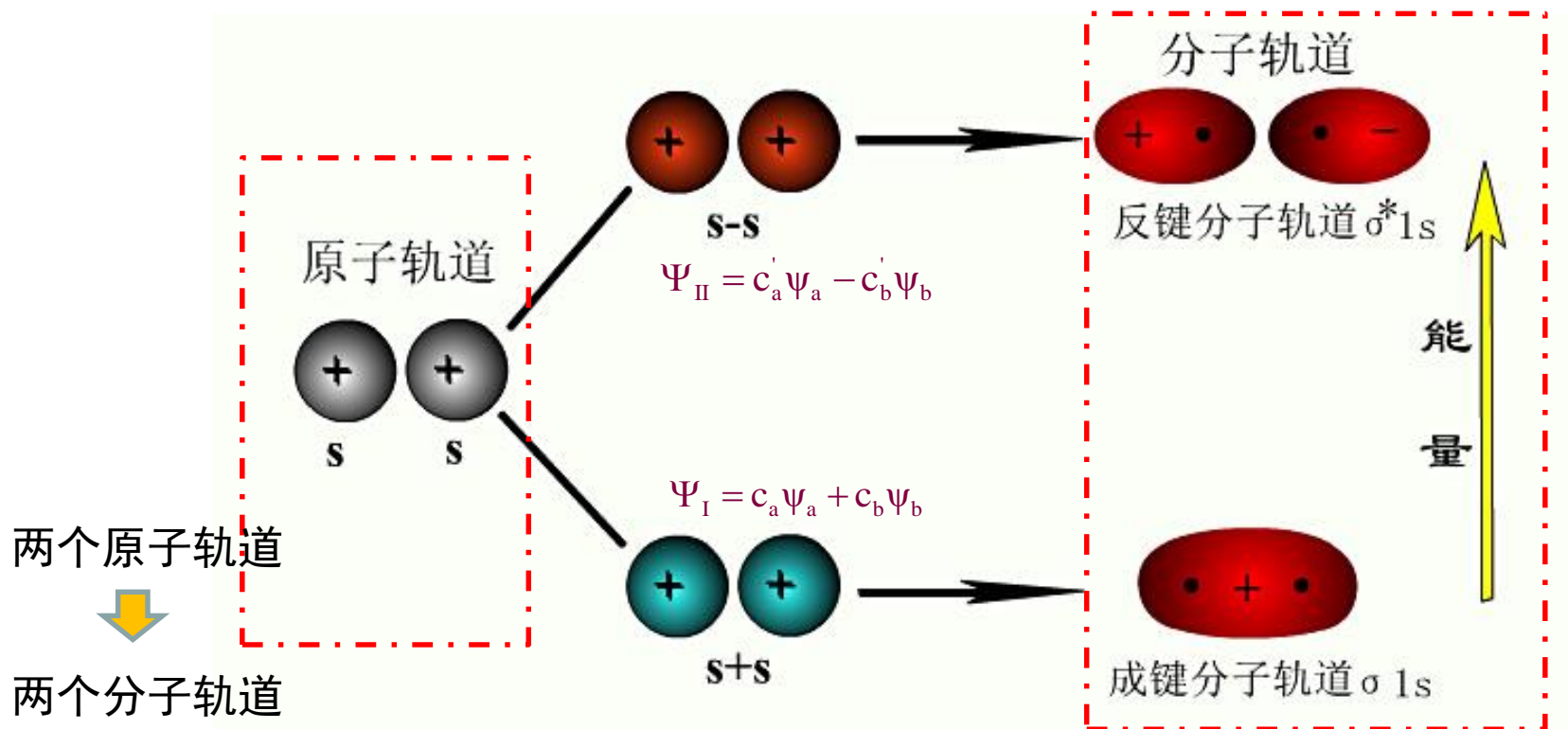
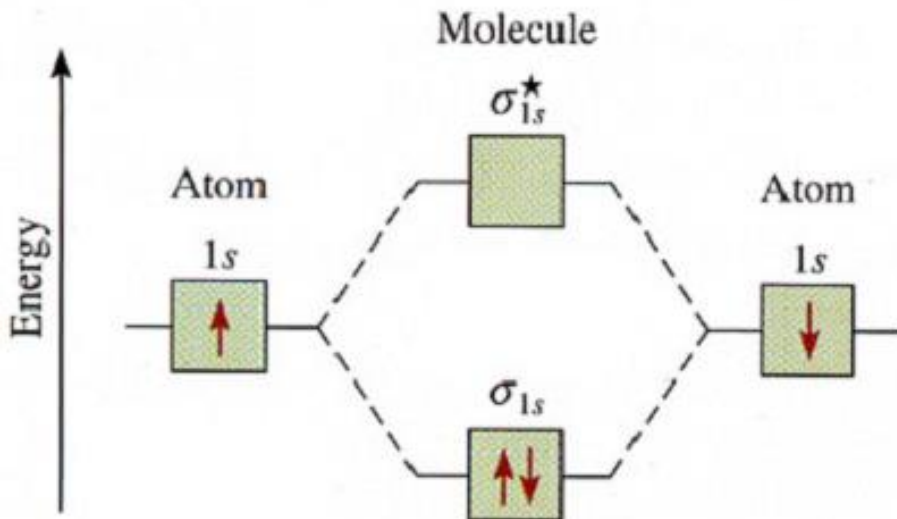
以此方式形成的分子轨道 Ψ_{Π} 的能量比原子轨道的能量高，两核间的概率密度减小，称为反键分子轨道，用 σ^* 、 π^* 、 δ^* 表示。

同核双原子分子

s-s原子轨道重叠

$$\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*$$

$$\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$$

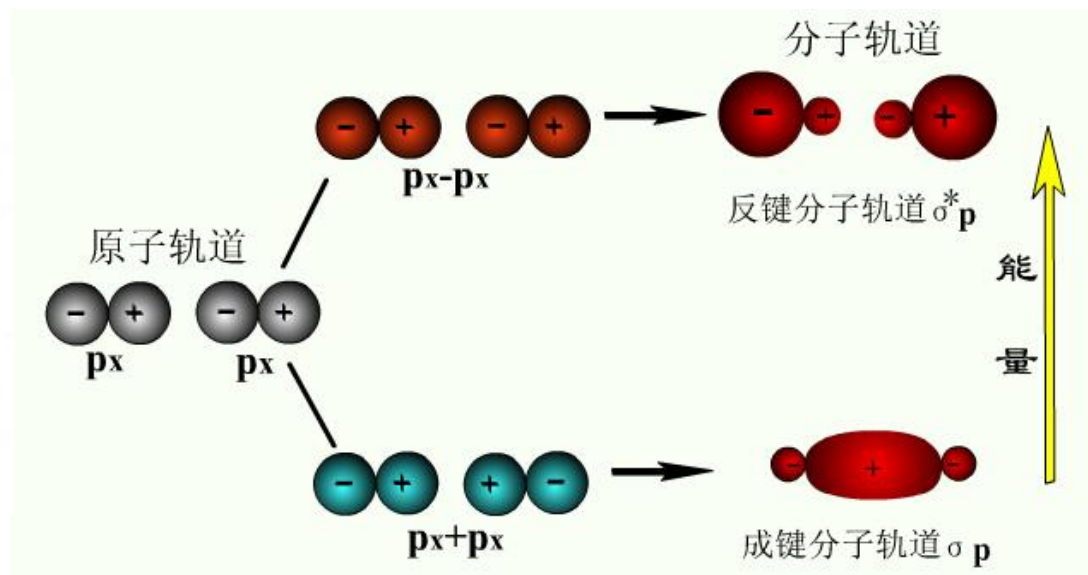
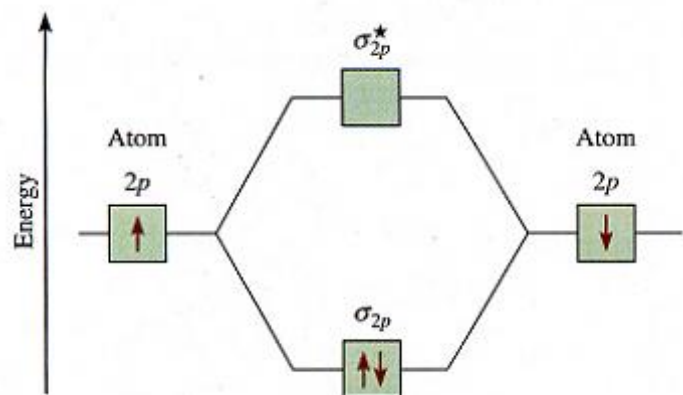


同核双原子分子p-p原子轨道重叠

$\sigma_{2px}, \sigma_{2px}^*$

π_{2py}, π_{2py}^*

π_{2pz}, π_{2pz}^*

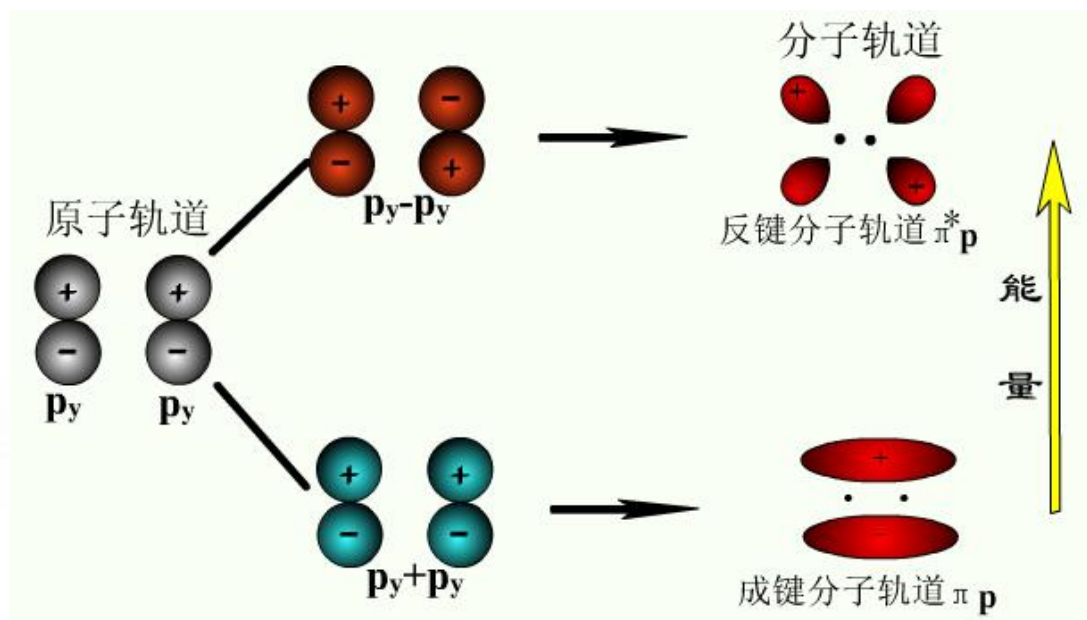
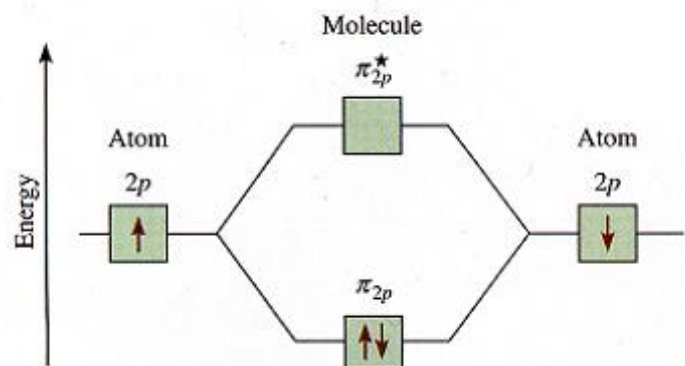


同核双原子分子p-p原子轨道重叠

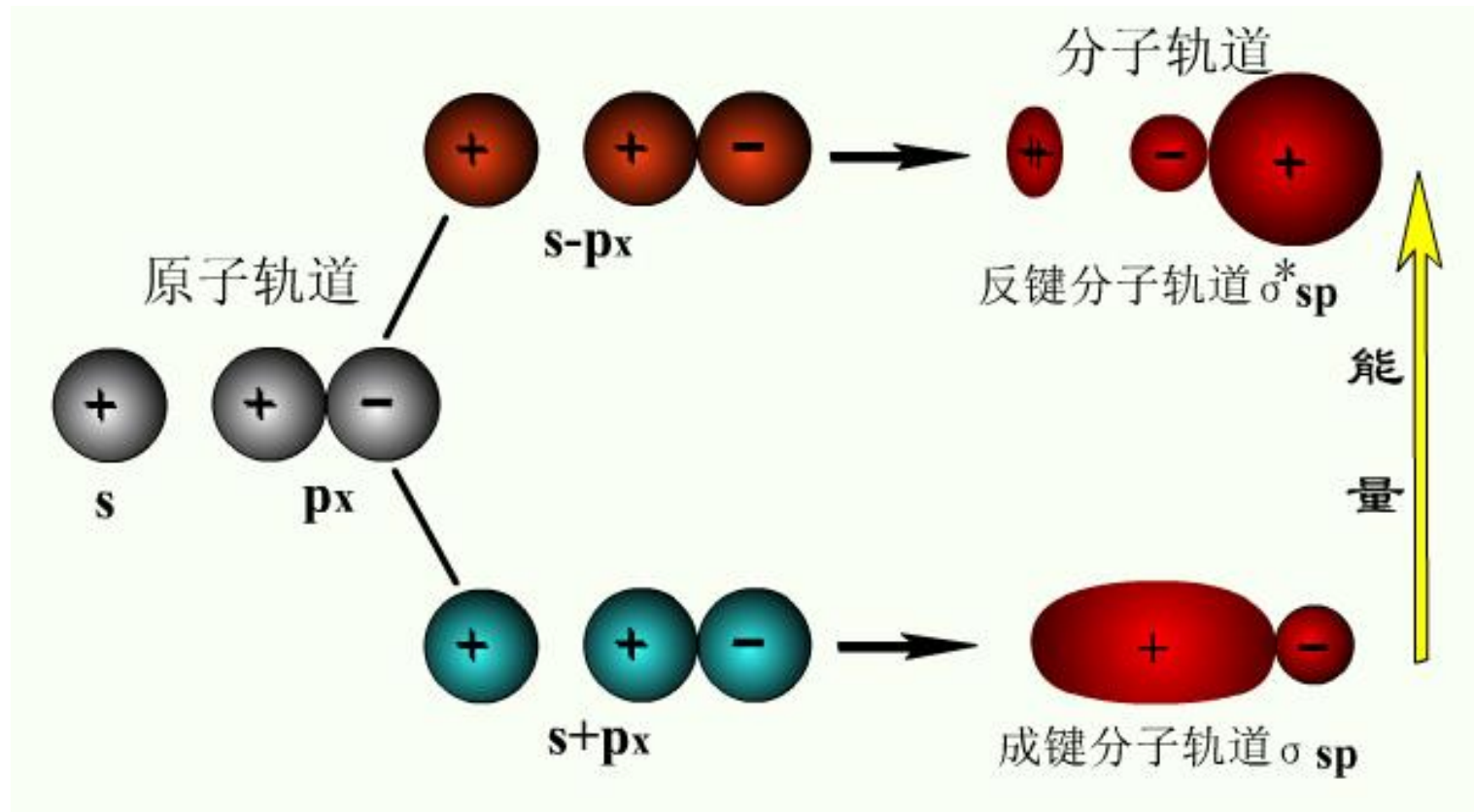
$\sigma_{2p_x}, \sigma_{2p_x}^*$

$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_y}^*$

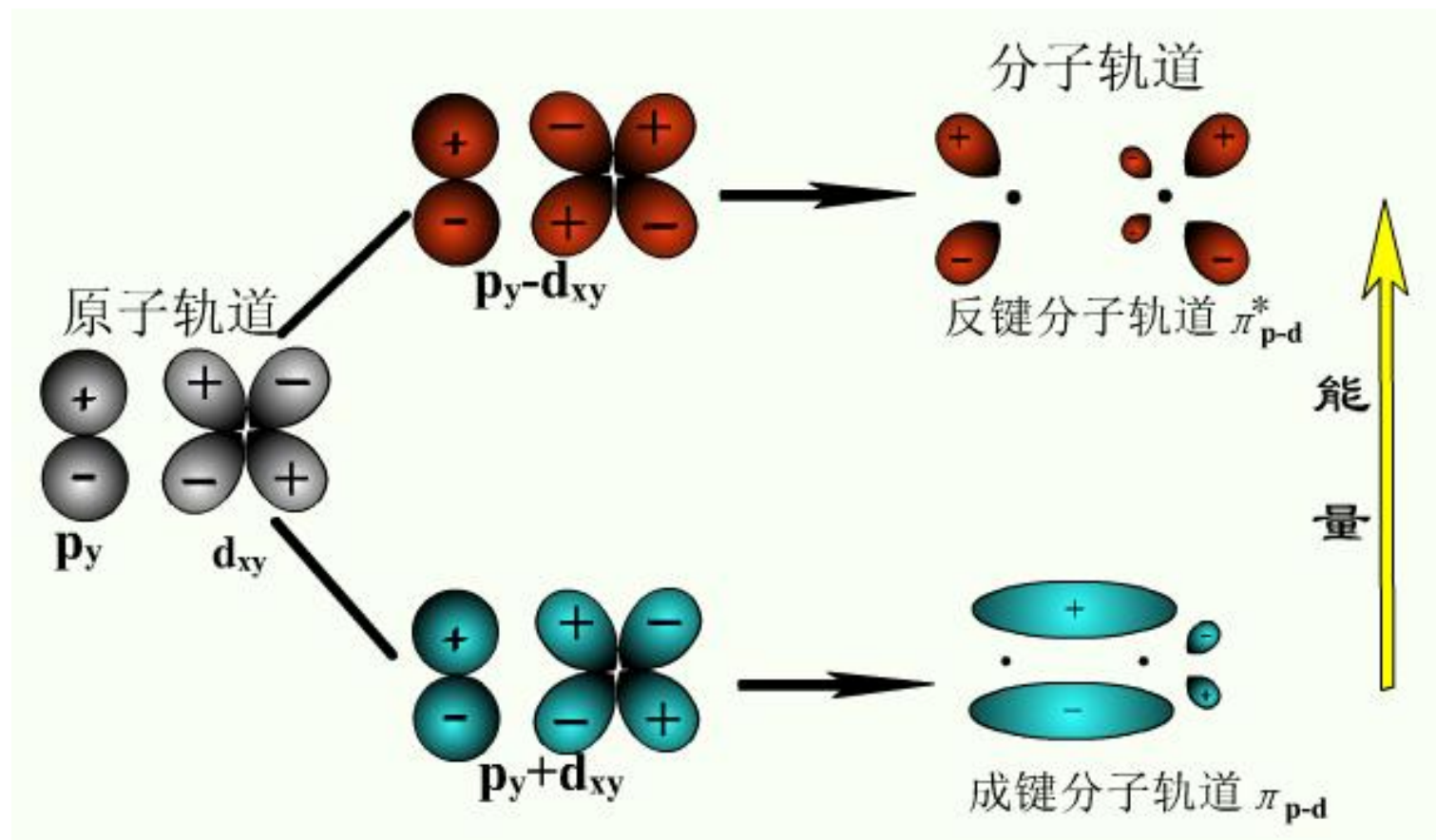
$\pi_{2p_z}, \pi_{2p_z}^*$



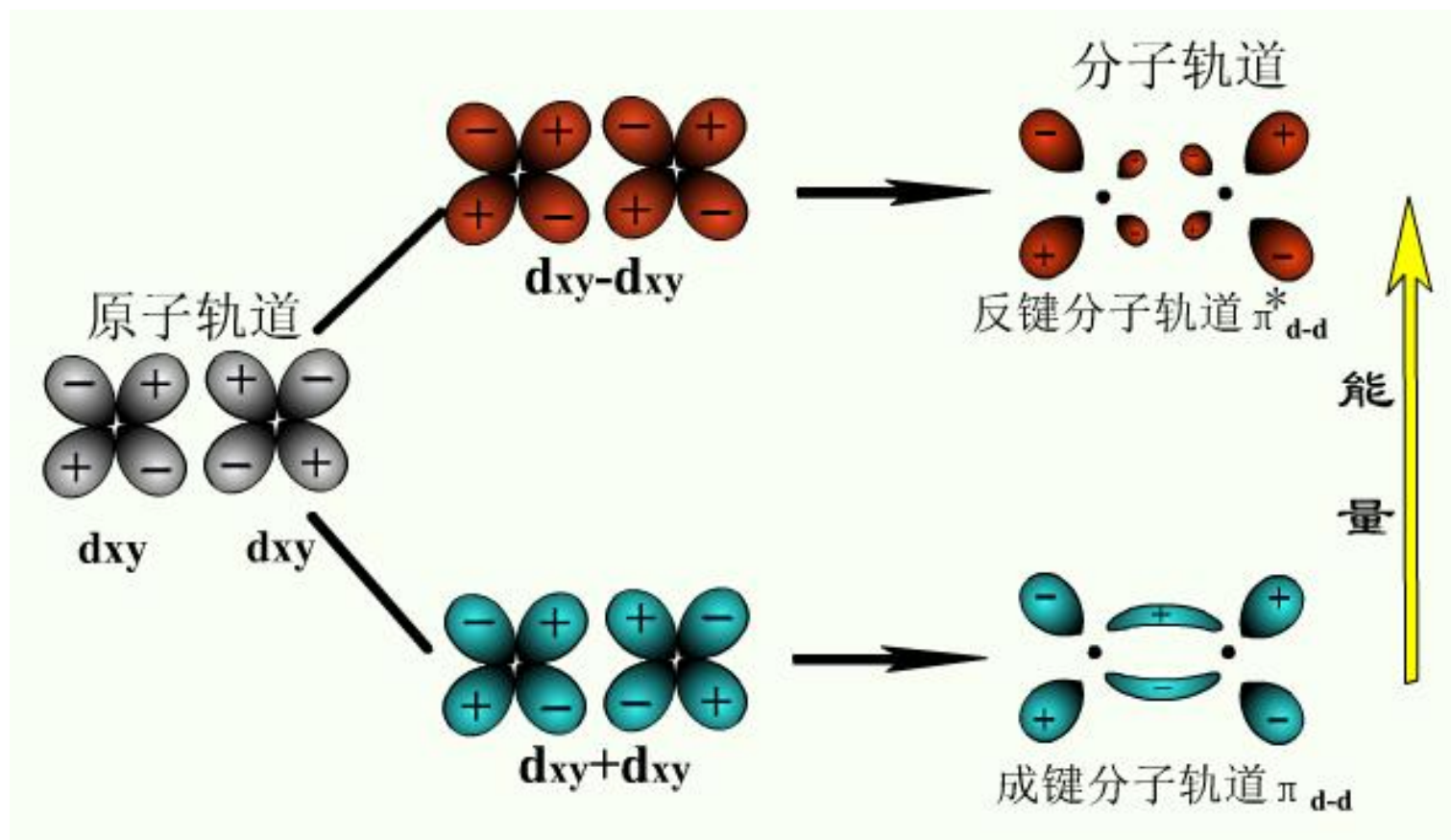
* s-p原子轨道重叠



* p-d原子轨道重叠



* d-d原子轨道重叠

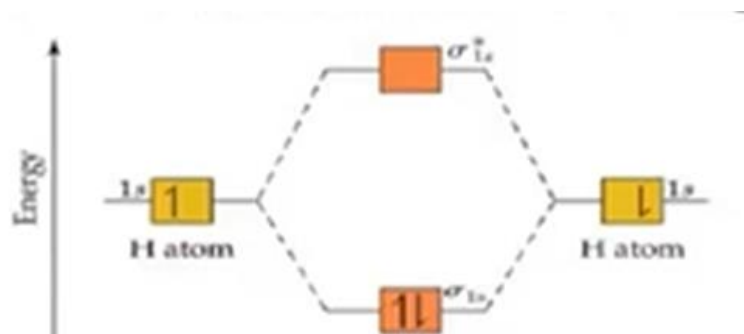


5. 同核双原子分子的分子轨道能级排布

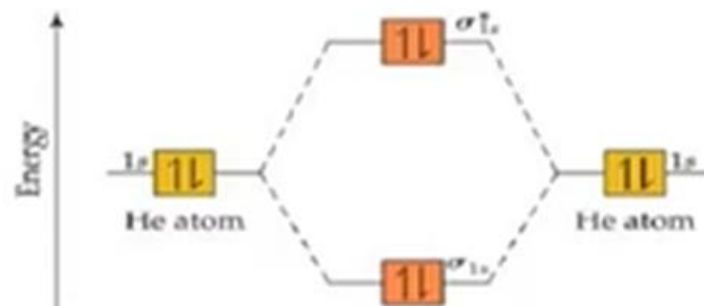
分子轨道能级高低取决于：

- 构成分子轨道的原子轨道能级高低
- 原子轨道的重叠程度

第一周期



H_2 分子



He_2 分子

2

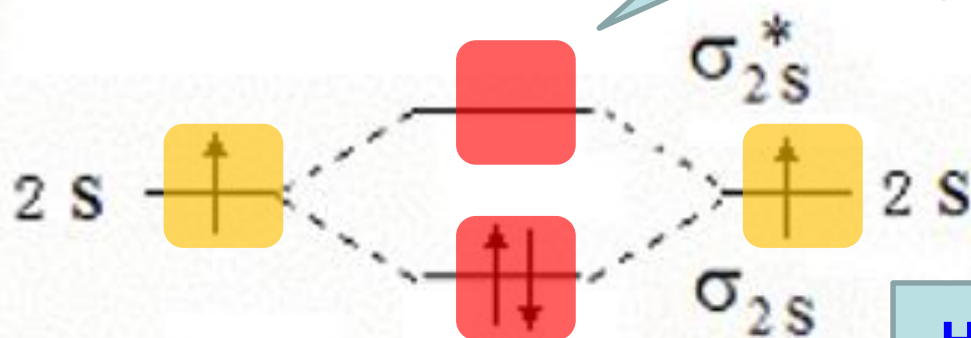
第二周期 Li_2

空轨道中能量最低的轨道

LUMO

最低未占据分子轨道

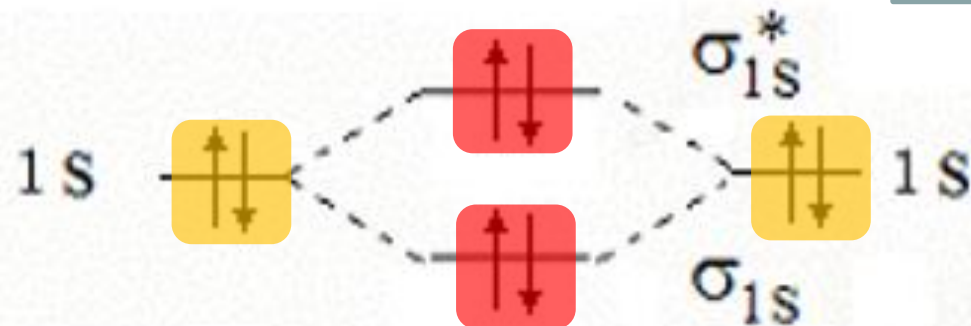
Lowest Unoccupied MO



HOMO

最高占据分子轨道

Highest Occupied MO



电子所能待的最高轨道

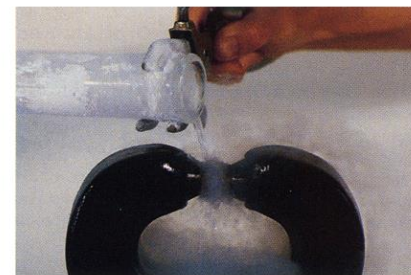
Li原子轨道

Li分子轨道

Li原子轨道

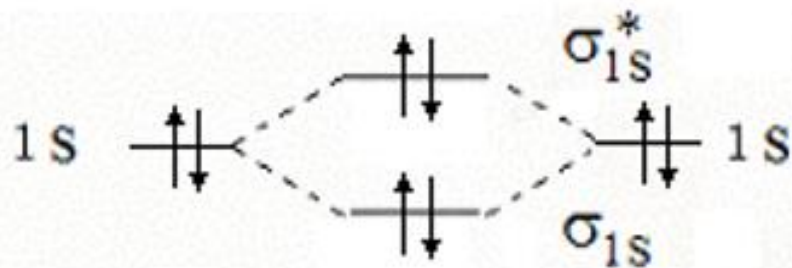
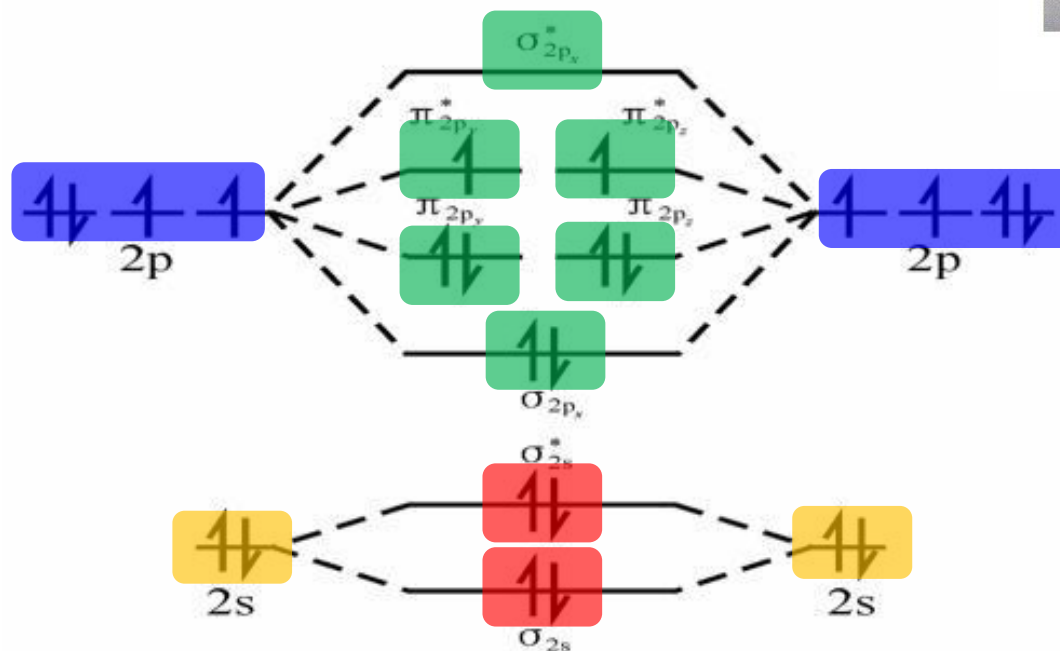
HOMO和LUMO加在一起叫前线轨道

2

第二周期 O_2 F_2 Ne_2 

液态氧被磁铁吸引

能量



O原子轨道

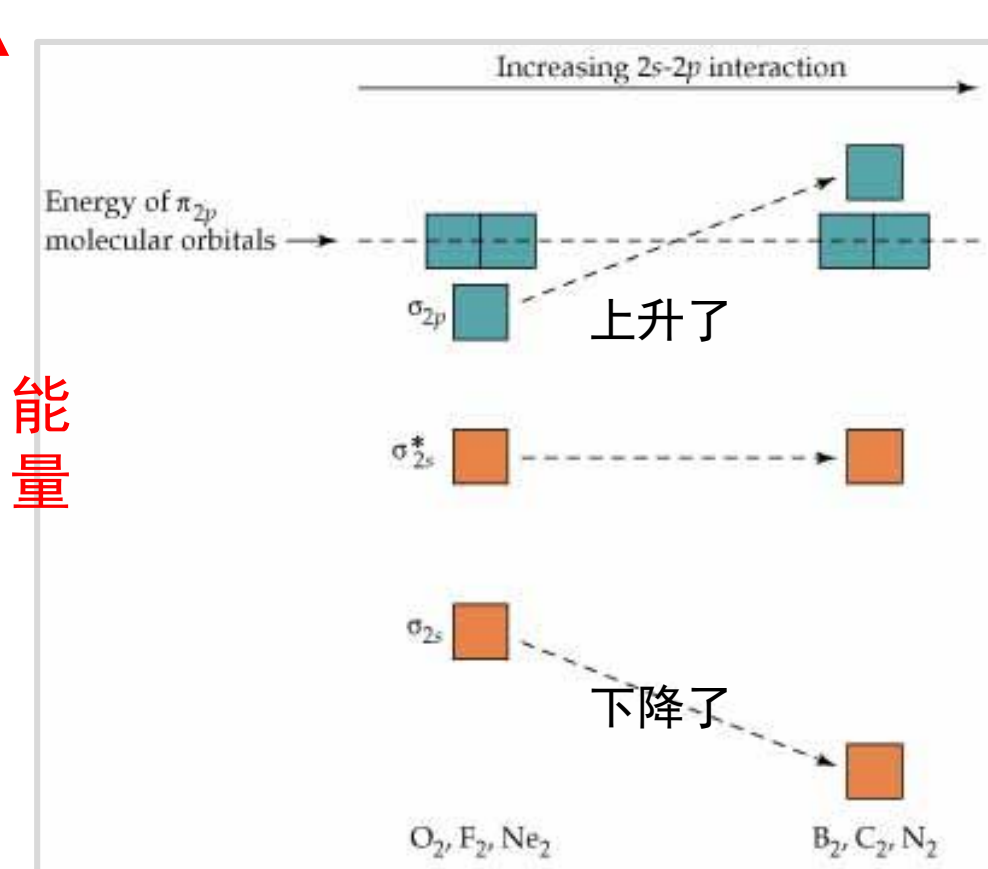
 O_2 分子轨道

O原子轨道

2

第二周期 B_2 C_2 N_2

2s-2p相互作用：由于2s和2p原子轨道能量比较接近，因此可以发生相互作用。作用的结果使得 σ_{2s} 下降， σ_{2p} 上升



结果是： σ_{2p} 到了 π_{2p} 上面

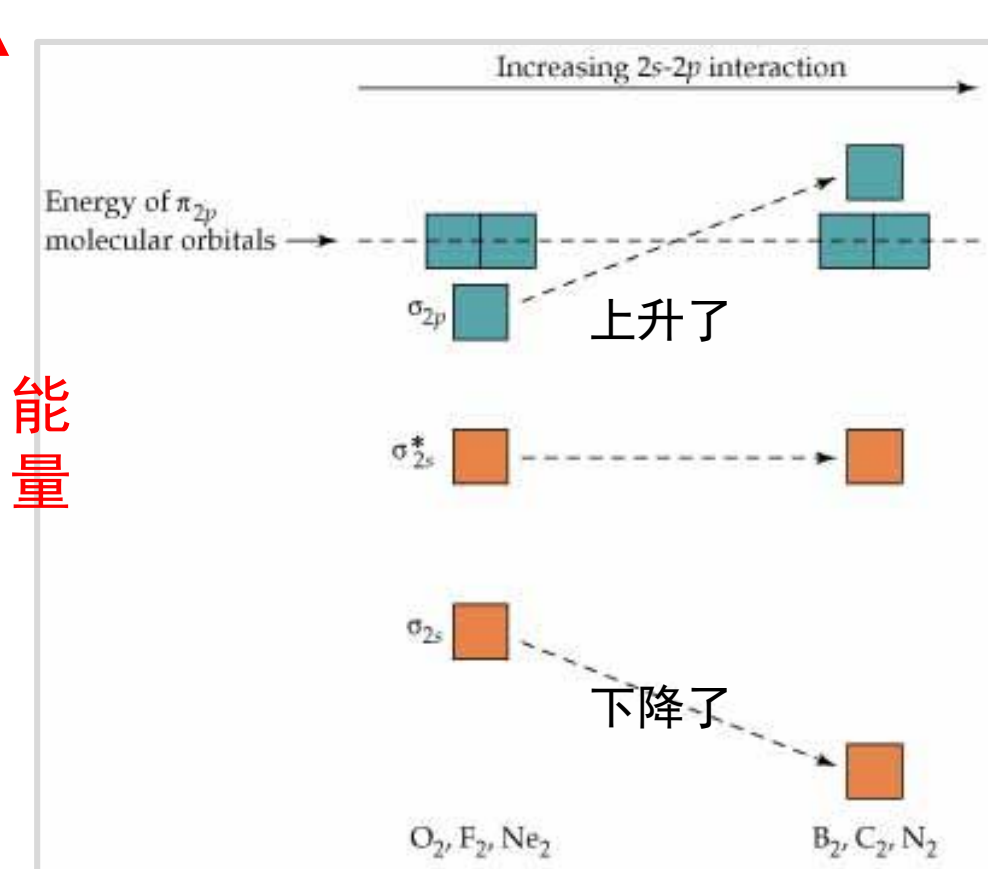
原因：取决于2s和2p的距离

如果2s和2p的太近，能量差太小，就会有**2s-2p相互作用**，
* σ_{2s} σ_{2p} π_{2p} 这三个轨道有相互作用，重新线性组合，上面2p分子轨道有s轨道的特点，下面的s轨道也有部分2p轨道的特点

2

第二周期 B_2 C_2 N_2

2s-2p相互作用：由于2s和2p原子轨道能量比较接近，因此可以发生相互作用。作用的结果使得 σ_{2s} 下降， σ_{2p} 上升



为什么O、F、Ne₂不反转，B、C、N要反转？

为什么O、F、Ne没有**2s-2p相互作用**，而B、C、N有？

N是半满排布，从O开始需要把新电子共享 p 轨道了，两个电子填入一个轨道，会使 2 p 轨道能量上升（电子互斥）

5. 同核双原子分子的分子轨道能级排布

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

对于2s和2p能级相差较大的 **O** 和 **F** 成立

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

sp混杂

价层2s和2p_x原子轨道能级相近时(**Li**、**B**、**C**、**N**)，它们组成的对称性相同的分子轨道进一步相互作用，混杂在一起再次组成新的分子轨道。

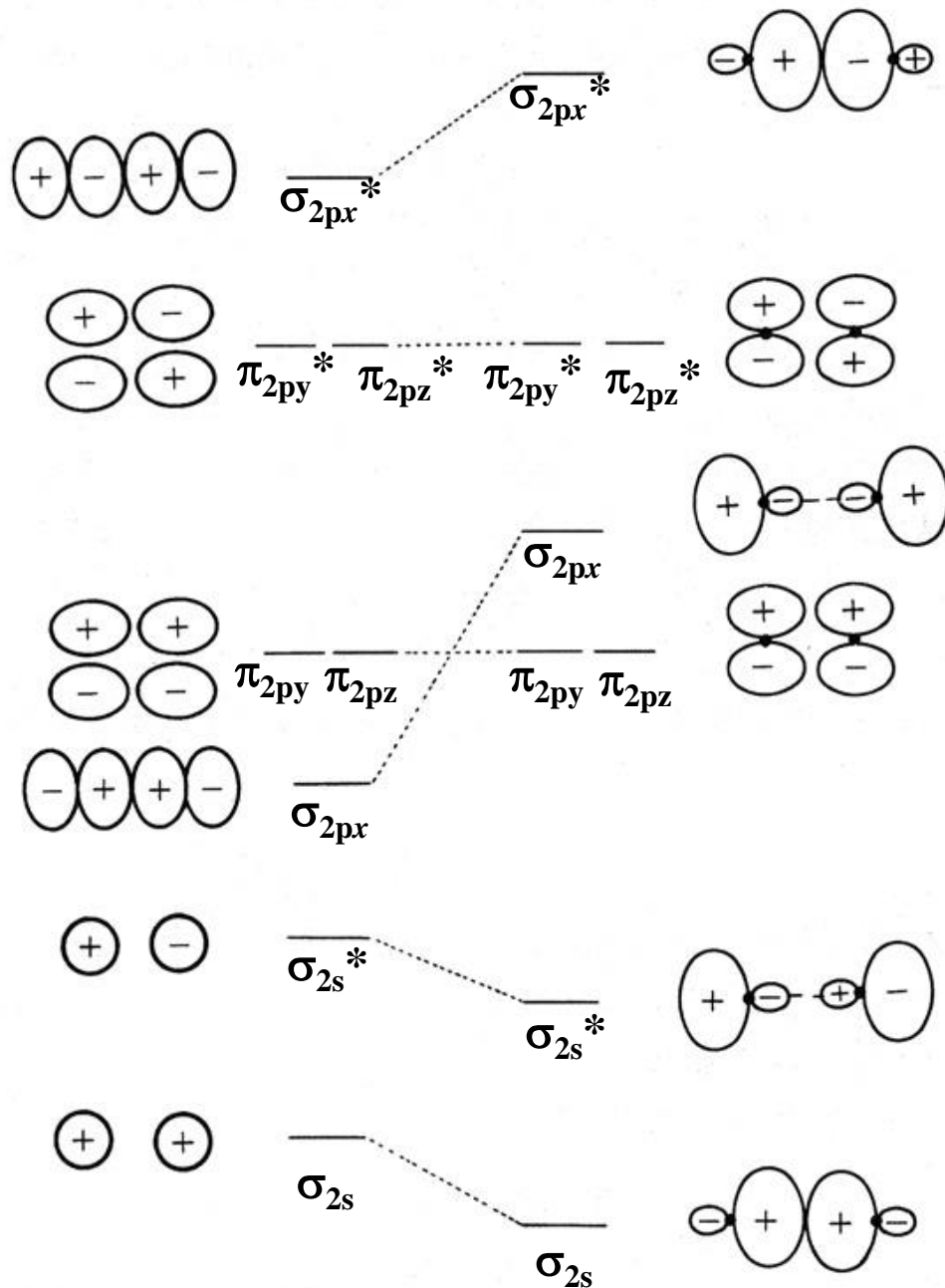


图 2.4.1 s—p 混杂对同核双原子分子的价层分子轨道形状和能级的影响(为清楚起见,用 AO 的图形表示)

第二周期元素双原子分子的分子轨道能级排布

Table 10.5 Properties of Homonuclear Diatomic Molecules of the Second-Period Elements*

	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	
$\sigma_{2p_x}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
σ_{2p_x}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	σ_{2p_x}
σ_{2s}^*	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	σ_{2s}^*
σ_{2s}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	σ_{2s}
Bond order	1	1	2	3	2	1	
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142	
Bond energy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	

没有2p电子

2s2p相互作用

正常的排法

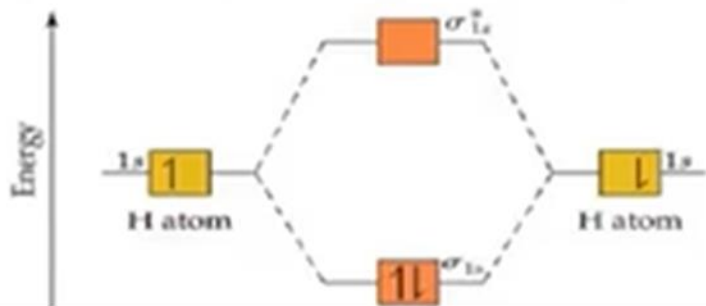
6. 分子轨道理论的应用

(1) 判断分子能否形成及稳定性

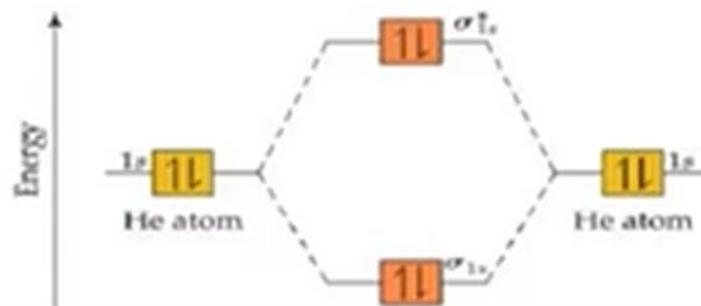
键级

$$\text{键级} = \frac{\text{成键电子总数} - \text{反键电子总数}}{2}$$

- 成键轨道中电子数越多，分子越稳定
- 键级 = 0，分子不能稳定存在



H₂分子



He₂分子