

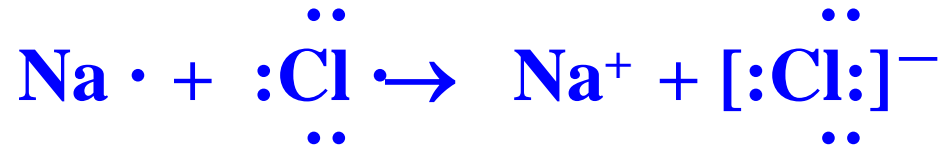
化学原理

Chemical Principles

(9)

内容回顾

➤ 离子键理论



➤ 离子键本质是静电力

➤ 离子键没有方向性和饱和性

➤ 离子键特征

离子电荷与半径大致相同的条件下，不同构型的正离子对同种负离子的结合经验规律：

8电子构型离子 < 9~17电子构型离子 < 18、18+2构型离子

离子电荷

离子构型

离子半径

内容回顾

➤ 经典价键理论

Lewis structure书写 (三个步骤)

经典价键理论不足

➤ 现代价键理论

➤ 共价键的本质

➤ 共价键的特点

键能取决于？

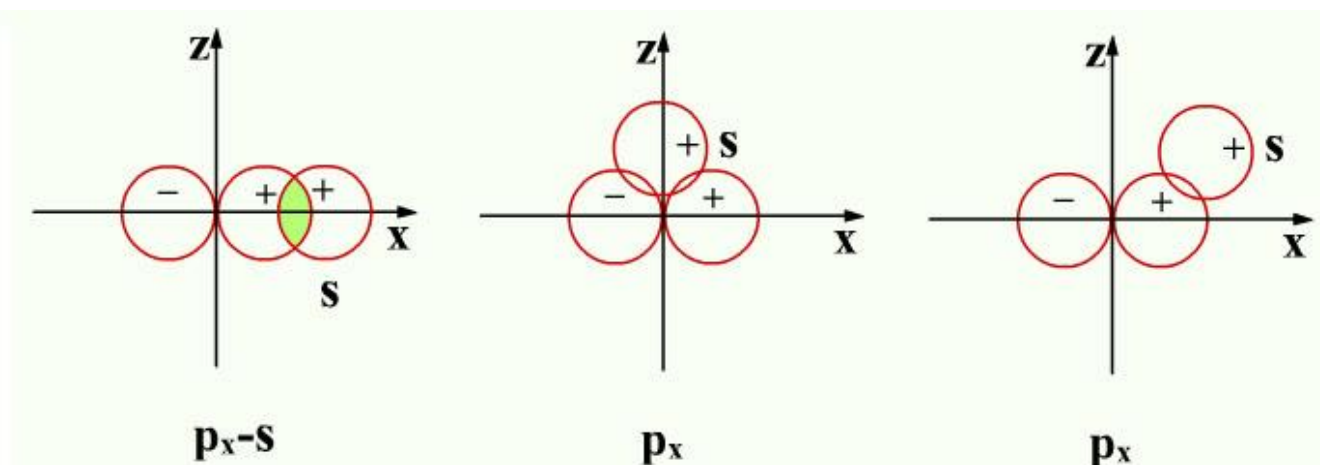
核间概率较大

饱和性

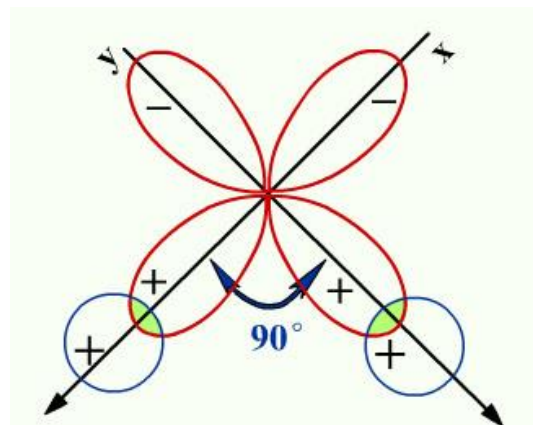
方向性

(4) 共价键具有**方向性**

原子轨道在空间上具有一定取向，为遵守**最大重叠原理**，原子轨道重叠时必须具有一定的方向（重叠最大的方向）。



HCl



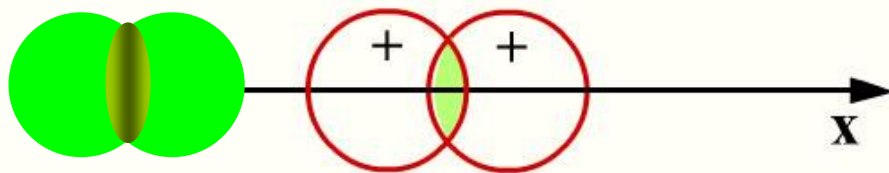
H₂S

3.3 共价键的键型

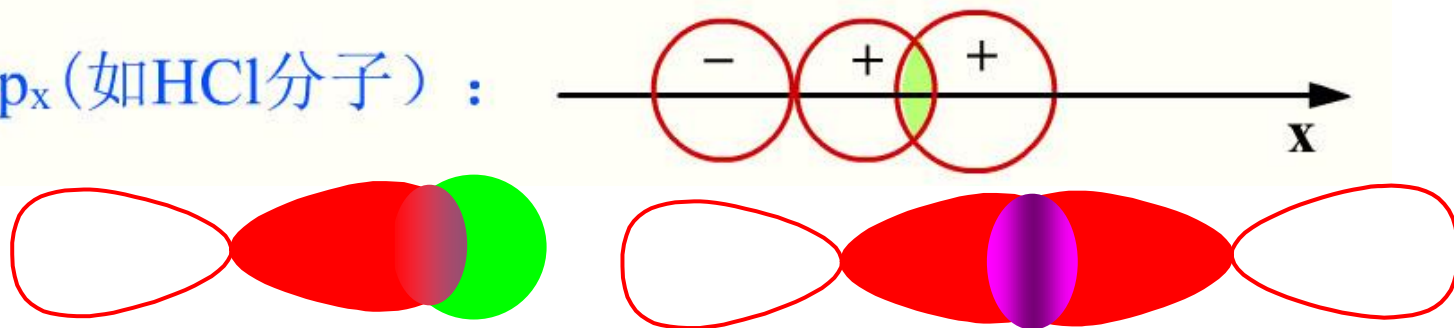
(1) σ 键和 π 键

σ 键：成键的两原子轨道以“头碰头”的方式，沿两原子核连线方向发生轨道重叠。

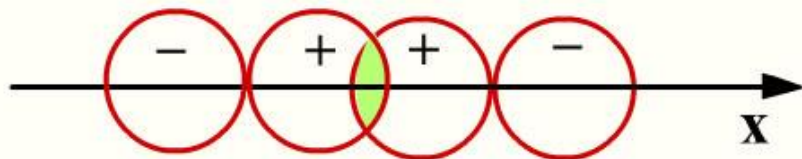
s-s (如 H_2 分子)：



s- p_x (如 HCl 分子)：



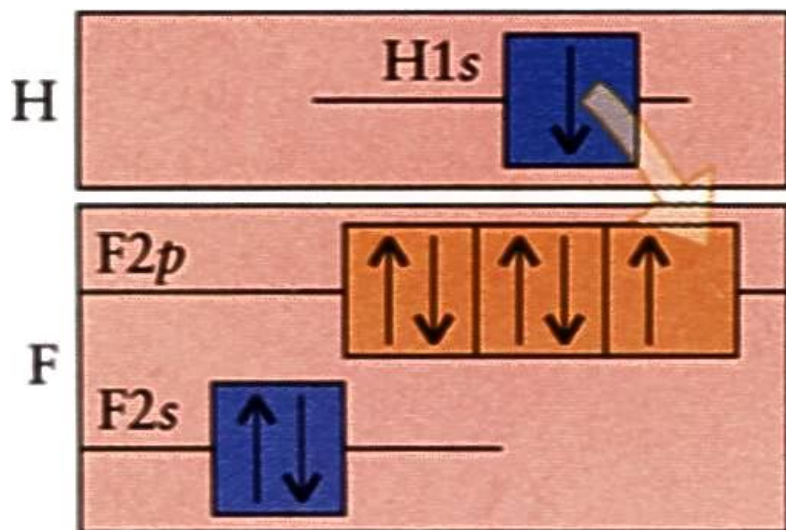
p_x - p_x (如 Cl_2 分子)：



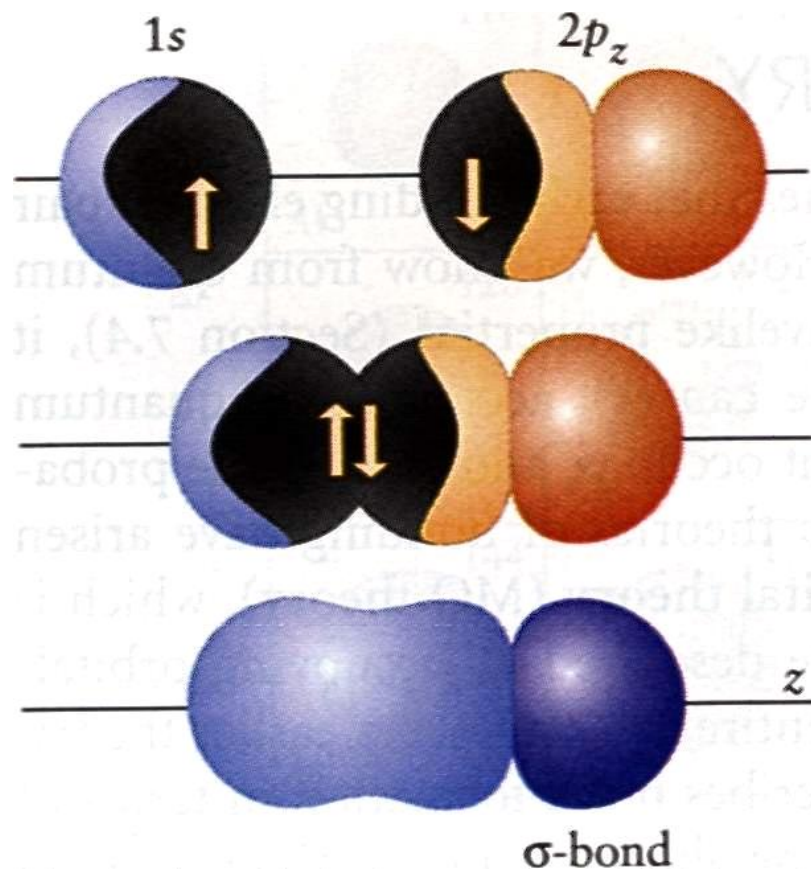
轨道重叠部分是沿着键轴呈**圆柱状**而分布的。

σ 键

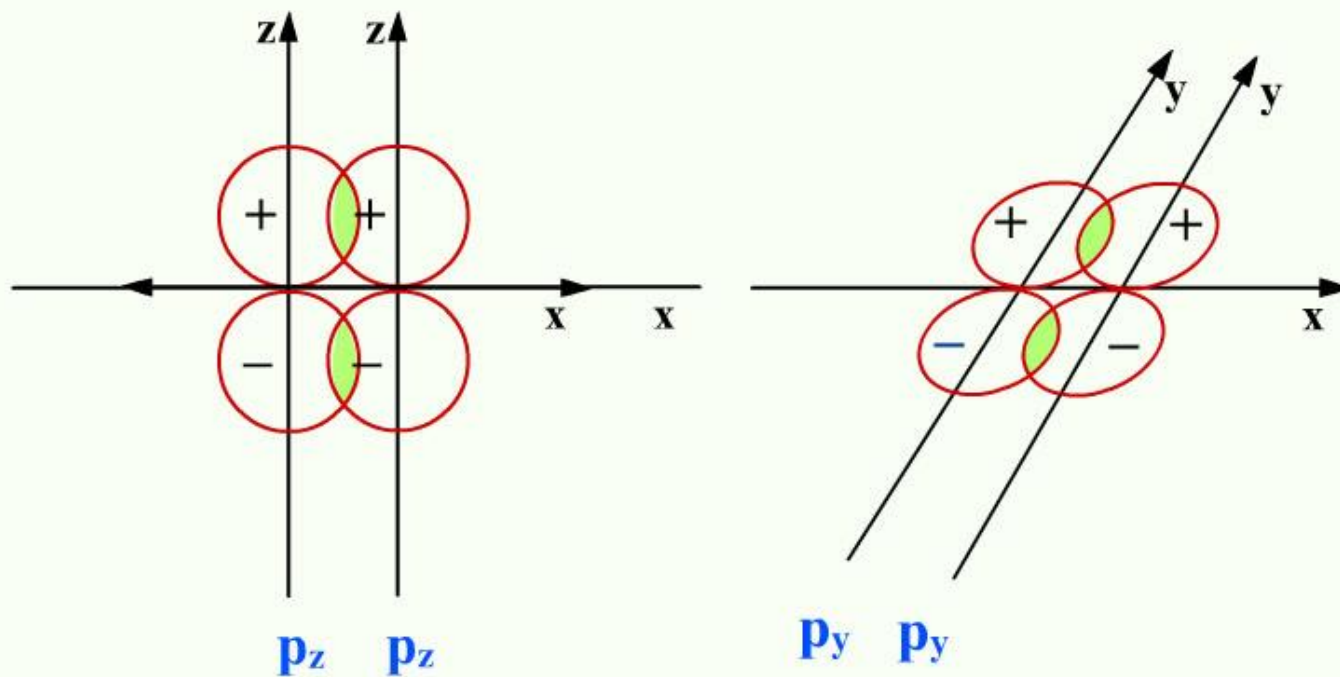
HF的生成



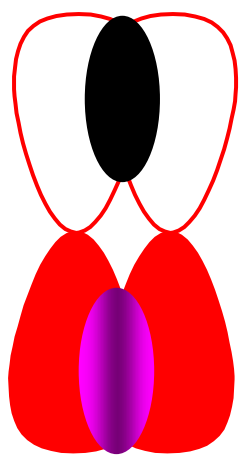
36 Hydrogen fluoride, HF



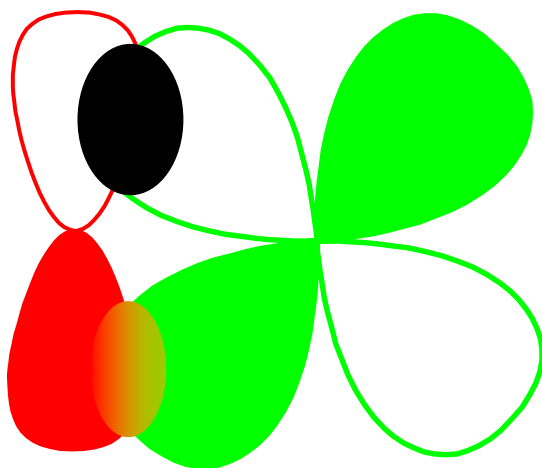
π 键：成键时两原子轨道以“肩并肩”的方式发生重叠，重叠部分对通过键轴、密度为零的一个平面呈对称分布。



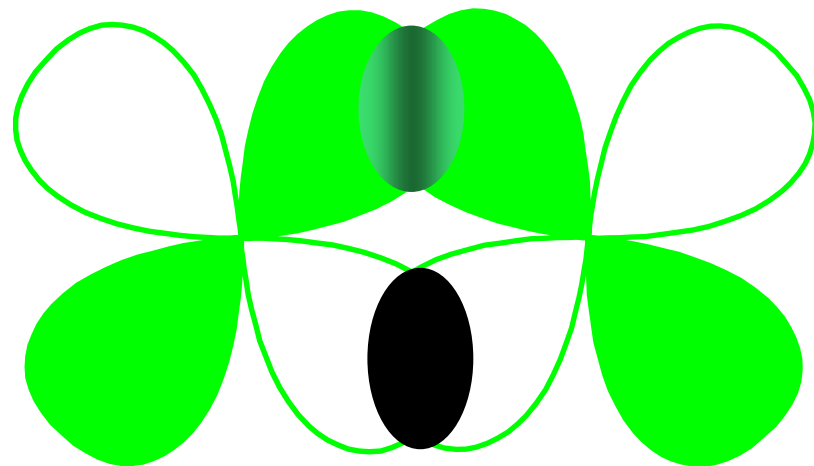
π 键：成键时两原子轨道以“肩并肩”的方式发生重叠，重叠部分对通过键轴、密度为零的一个平面呈对称分布。



p-p

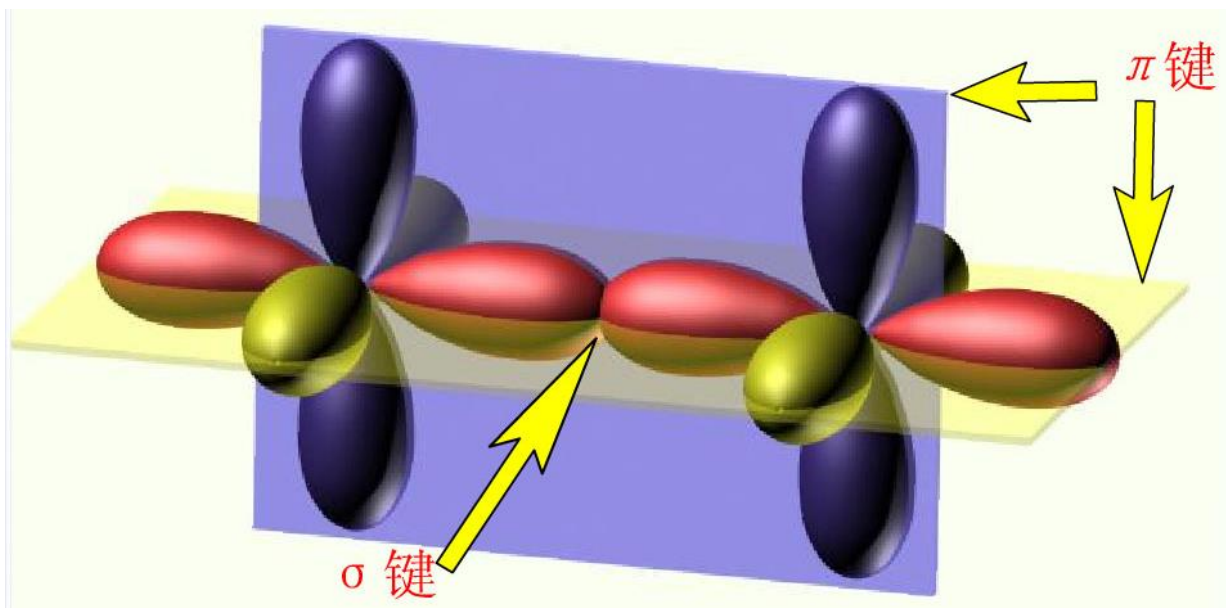


p-d



d-d

N₂分子



一般说来， π 键的重叠程度小于 σ 键，所以 π 键的键能比 σ 键的键能小，更易于发生化学反应。

- π 键的重叠程度小于 σ 键，因此 π 键的键能也小于 σ 键， π 键的稳定性也小于 σ 键， π 键电子的能量较高，易活动，是化学反应的积极参与者
- 两个原子间形成共价单键时，通常是 σ 键；形成共键双键或叁键时，其中有一个 σ 键，其余的是 π 键

σ 键与 π 键的对比:

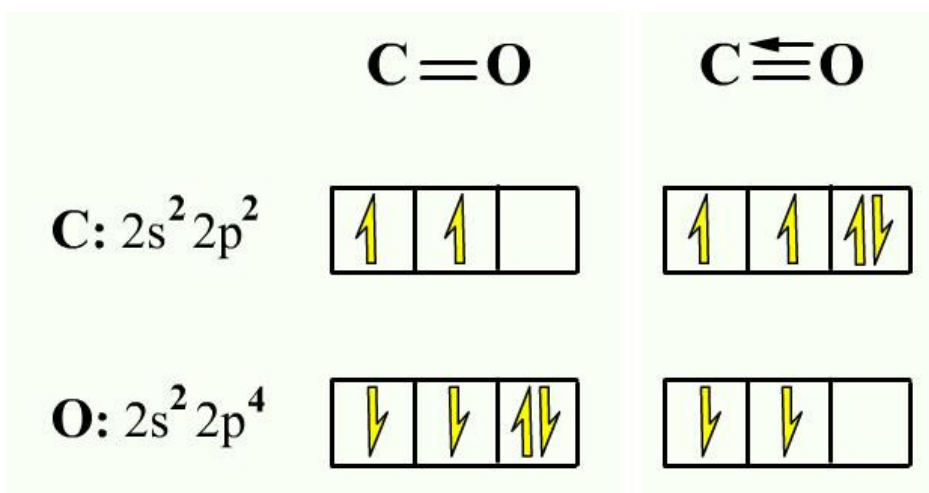
	重叠方式	对称情况	重叠程度	键能	化学活泼性
σ 键	端向重叠 头碰头	沿链轴呈 圆柱型对称	大	大	不活泼
π 键	侧向重叠 肩并肩	通过键的 平面对称	小	小	活泼 易反应

- 价键理论的优点: 抓住了形成共价键的主要因素, 模型直观, 与人们熟悉的经典价键理论一致, 易发展应用。其杂化理论在解释分子空间构型方面十分成功。

(2) 配位共价键

正常共价键：共用的两个电子由成键的两个原子共同提供。

配位共价键：共用电子对由成键原子中的一个原子提供



CO分子

形成配位共价键的条件：

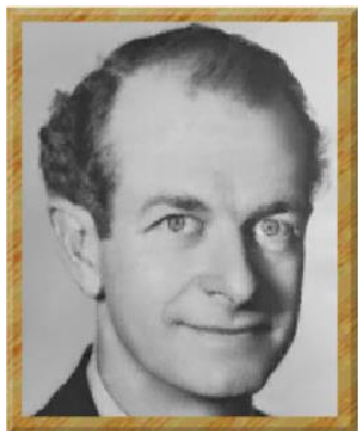
1. 提供共用电子对的原子有孤对电子；
2. 接受共用电子对的原子有空轨道。

现代价键理论比较简明地阐述了共价键的形成过程和本质，并成功地解释了共价键方向性、饱和性的特点，但在解释分子的空间结构时遇到了困难。



杂化轨道理论

CH_4 分子，C 原子的电子层结构：
 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，只能与两个H原子形成两个共价单键。



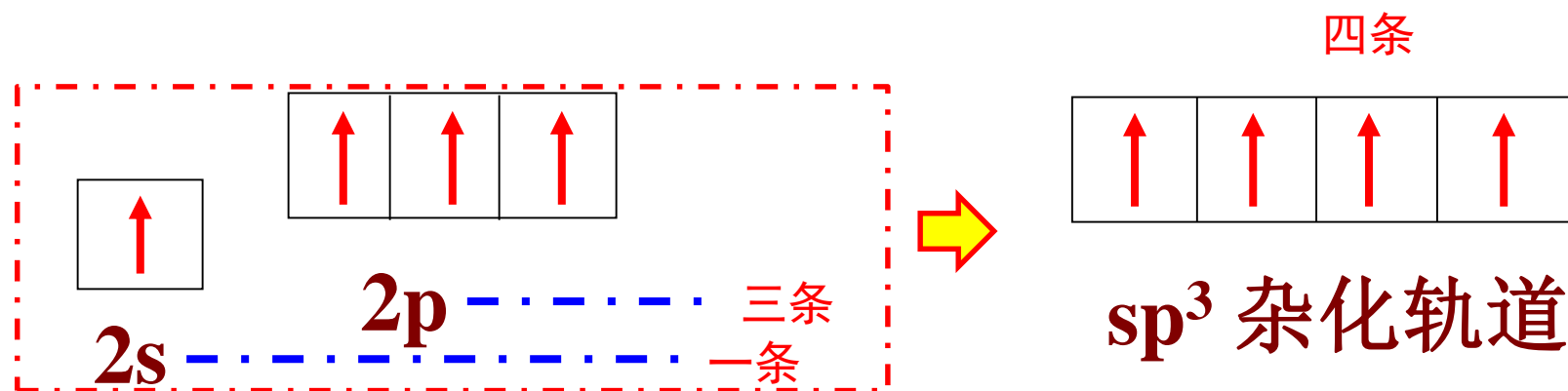
鲍林 (Linus Pauling)
1901-1995

为了解释多原子分子的空间结构，1931年Pauling在价键理论的基础上，提出了杂化轨道理论。

四、轨道杂化理论

4.1 轨道的杂化

在形成分子时，由于原子的相互影响，若干**不同类型**，但**能量相近**的几个原子轨道混合起来，重新组成一组**同等数量**的能量完全相同的杂化**原子轨道**。



所形成的新轨道叫**杂化轨道**，它可以与其它的原子轨道重叠形成化学键。

原子形成杂化轨道的一般过程

激发 \longrightarrow 杂化 \longrightarrow 轨道重叠

为什么要杂化？杂化（激发过程）需要能量吗？

- 杂化是中心原子杂化，不是分子在杂化（C的 sp^3 杂化，不是 CH_4 的杂化）
- 杂化过程的体系总能量不变
- 杂化中C的能量不变，但是4个杂化轨道与H形成 CH_4 分子能量降低了（分子体系能量在下降）

杂化对形成分子是有利的（杂化的必要性）

杂化轨道的量子力学基础：

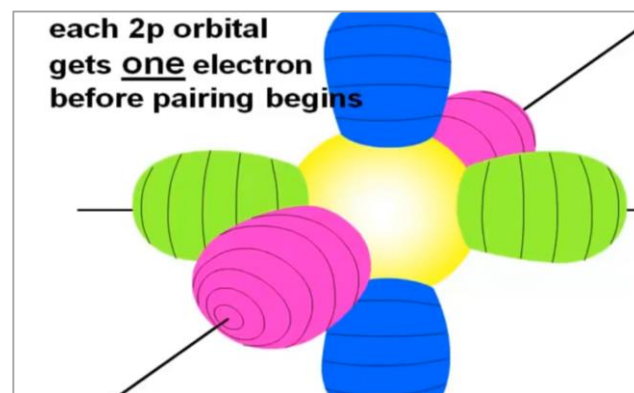
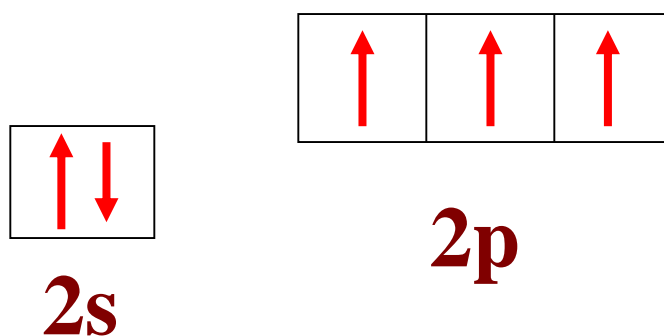
根据量子力学原理，为了形成分子，中心原子的所有**价**轨道重新排列组合（线性组合），这个过程不影响原子的能量，但是导致形成更低的分子能量，形成更稳定的分子。

因此，轨道杂化的基础是**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

NH₃ 分子和H₂O分子为什么要杂化？

N原子有三个p电子，需要和H形成三个键？何须杂化呢？



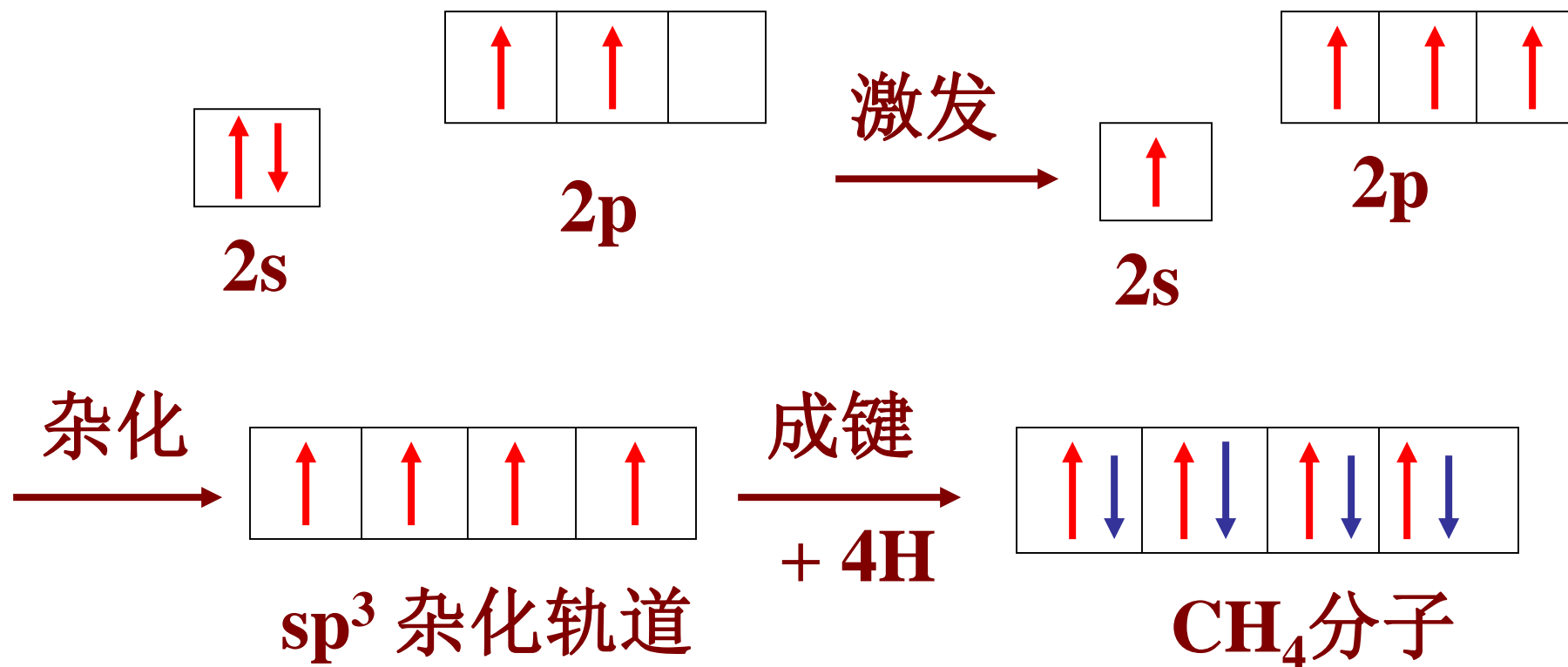
事实上，氮也是杂化的，是sp³杂化，形成的角度107度18分而不是p_x, p_y, p_z三个p轨道形成的90度键角

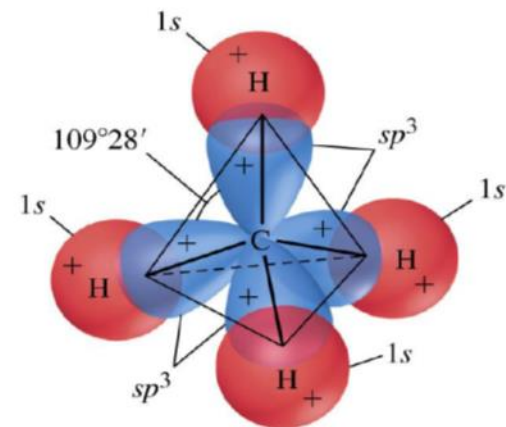
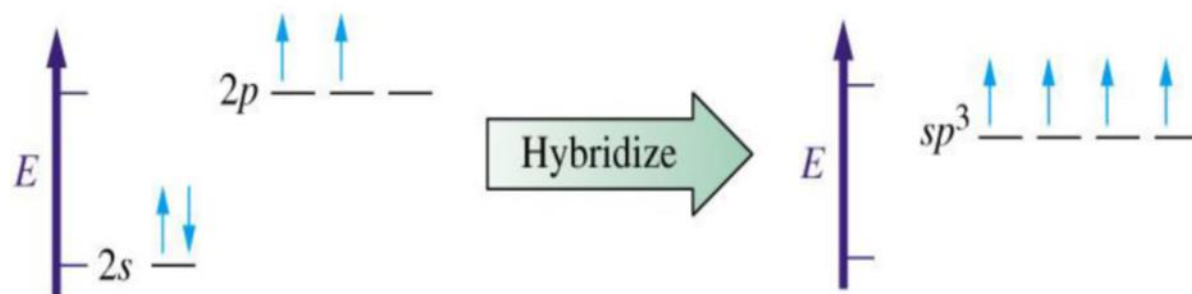
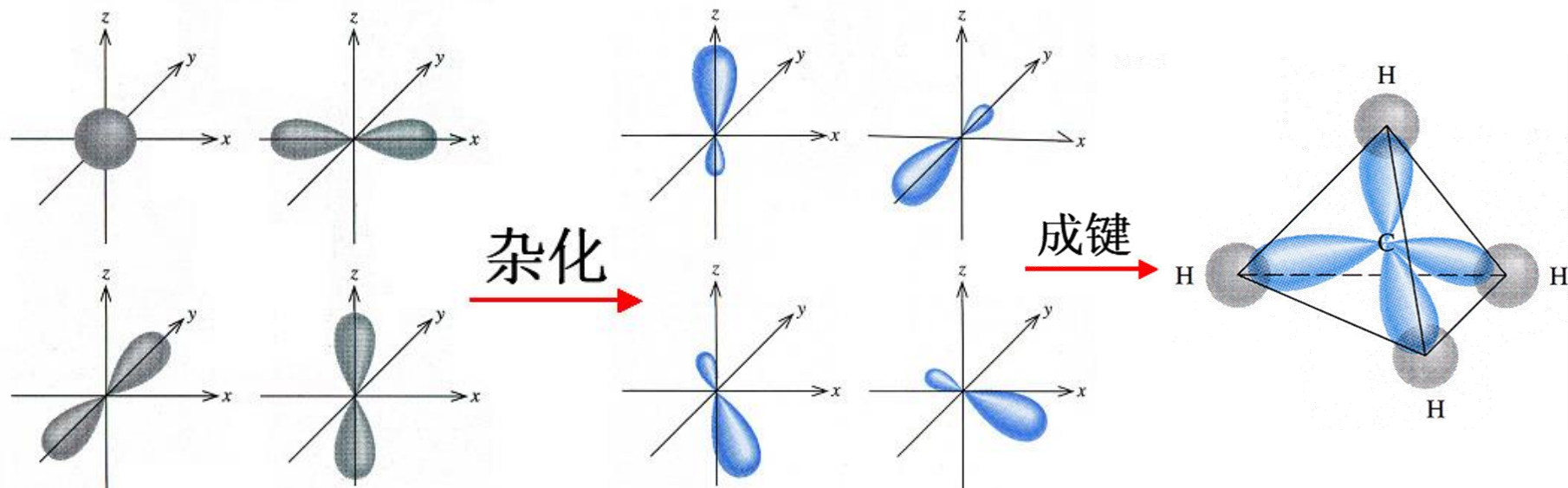
原因：杂化可以降低氮分子的能量，所以要杂化

4.2 杂化轨道的类型

sp^3 杂化： CH_4 分子的形成

1个 ns 轨道与3个 np 轨道组合产生4个 sp^3 杂化轨道，每个 sp^3 轨道含 $1/4$ s ， $3/4$ p 轨道成分。





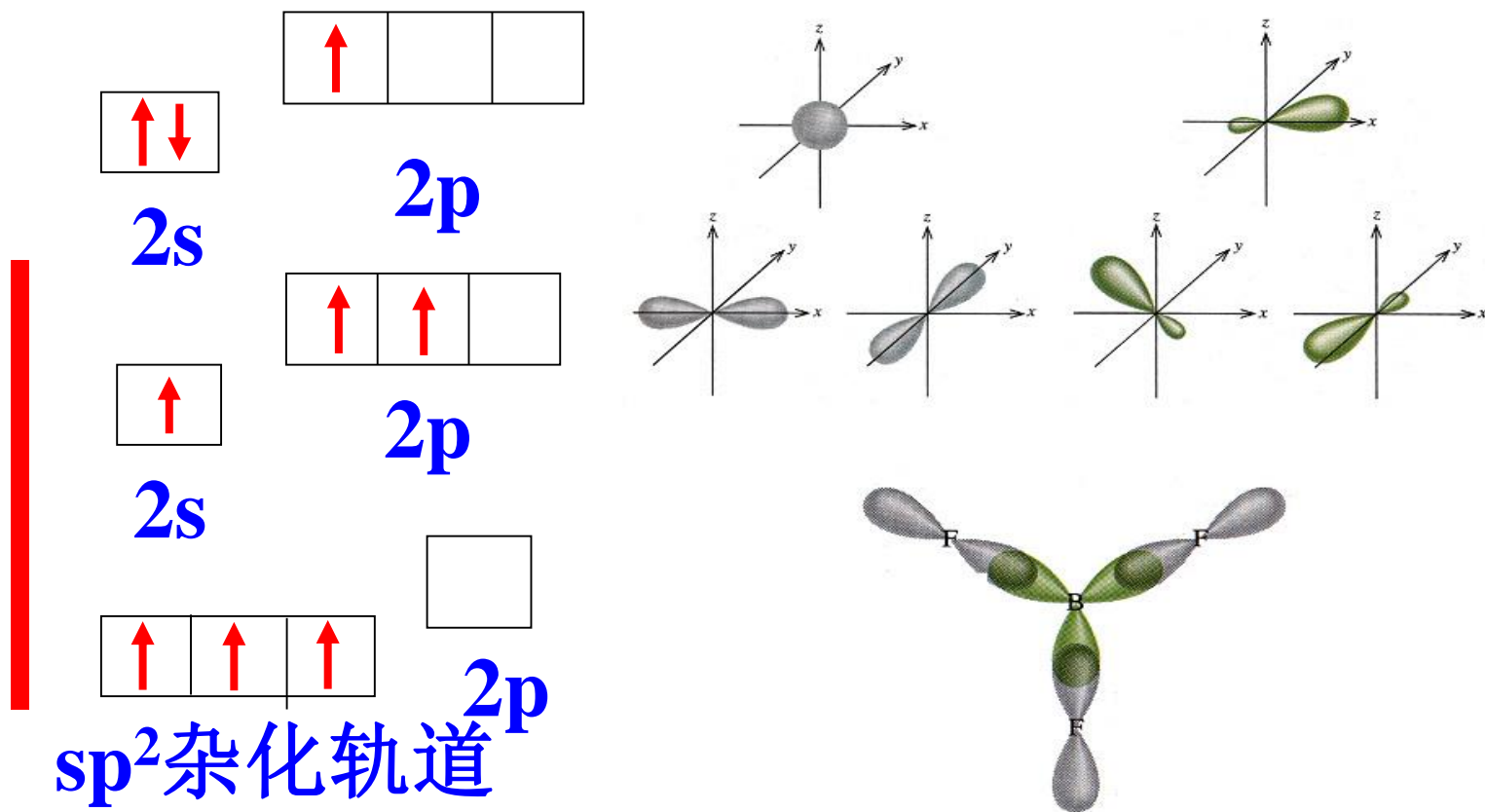
4个 sp^3 轨道间的夹角为 109.5°



注意点:

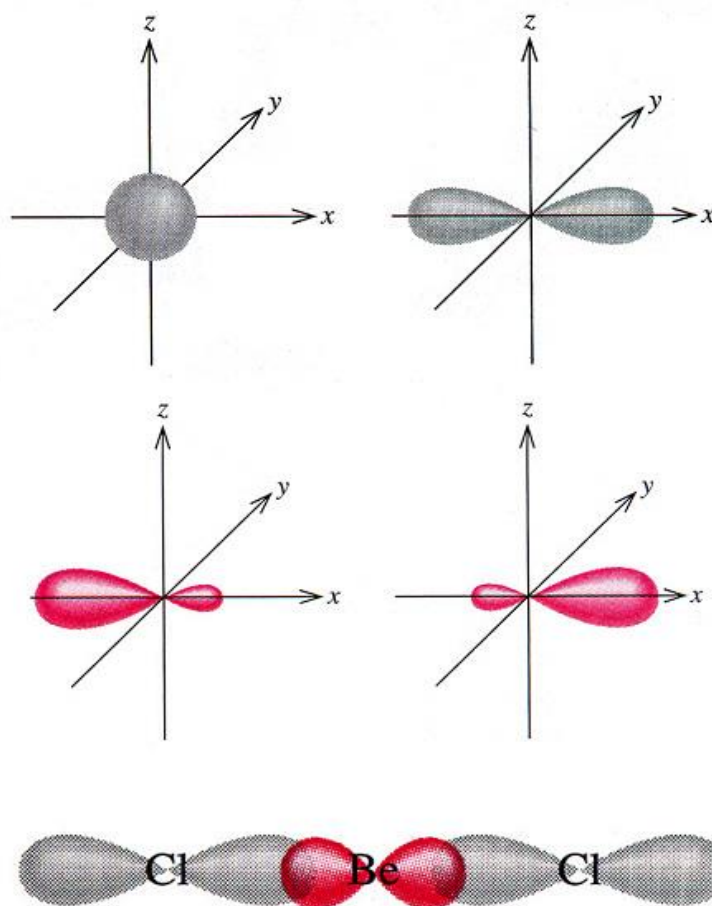
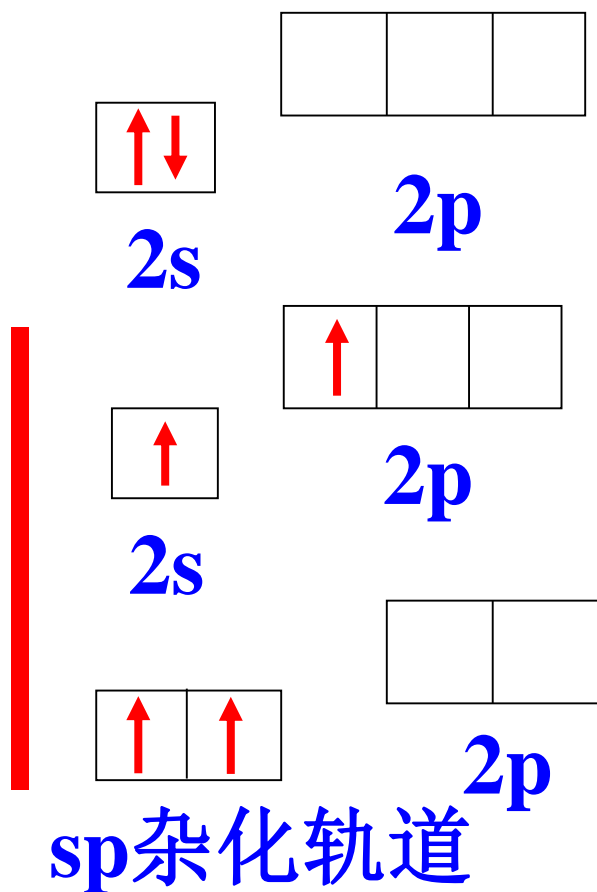
1. 原子轨道的杂化，只有在形成分子的过程
中才会发生，孤立的原子不可能发生杂化。
2. 只有能量相近的原子轨道才能发生杂化。
3. n 个原子轨道间杂化就得到 n 个杂化轨道。

sp^2 杂化: BF_3 分子的形成



1个 ns 轨道与2个 np 轨道组合产生 **3个 sp^2** 杂化轨道, 每个 sp^2 轨道含 $1/3$ s, $2/3$ p 轨道成分, 夹角为 120°

sp杂化: 气态BeCl₂分子的形成



1个 ns 轨道与1个 np 轨道组合产生2个sp杂化轨道，每个sp轨道含 $1/2$ s， $1/2$ p轨道成分，夹角为 180°

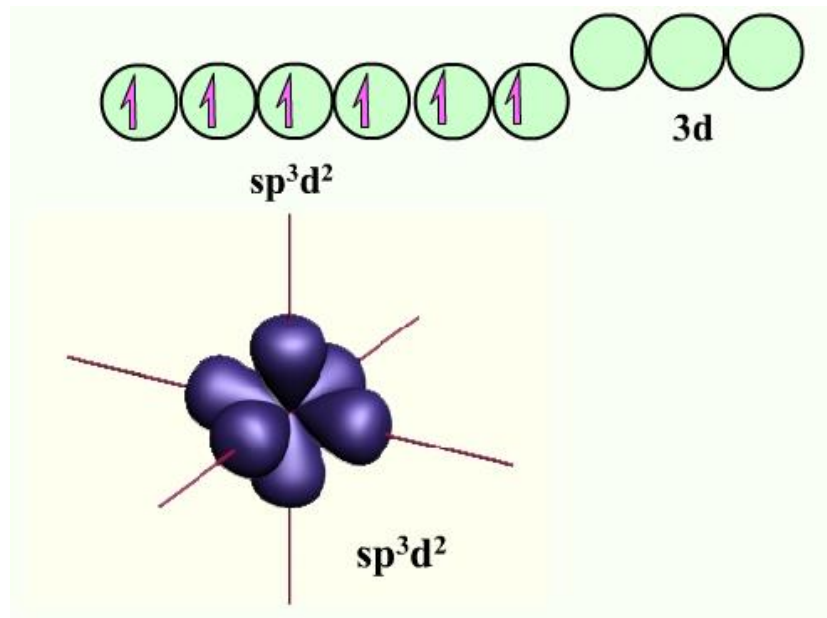
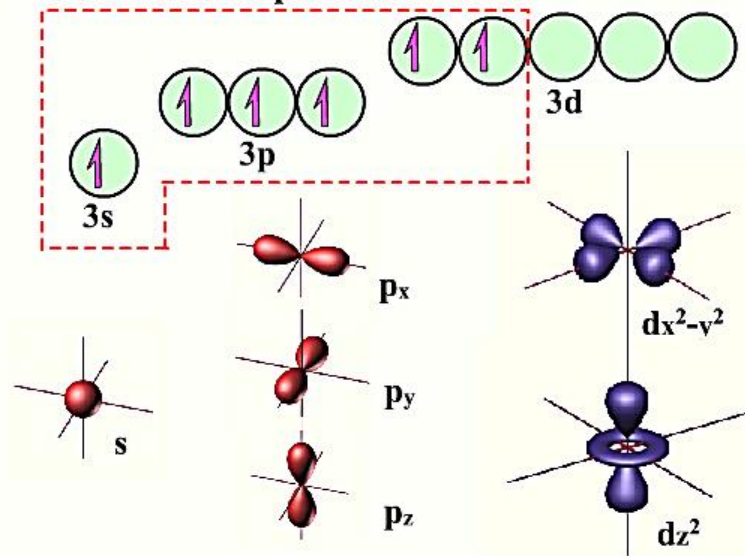
总结：sp 杂化轨道的类型

s轨道和p轨道的杂化类型

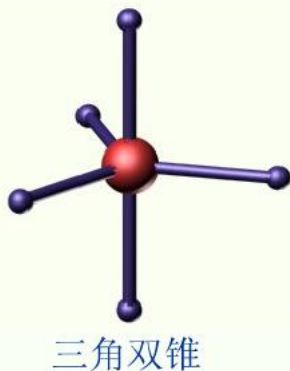
杂化轨道 类型	参加杂化的 轨道数		杂化轨道 数目	杂化轨道 中		键角	空间结构
	s	p		s含量	p含量		
sp	1	1	2	1/2	1/2	180°	直线型
sp ²	1	2	3	1/3	2/3	120°	平面三角
sp ³	1	3	4	1/4	3/4	109°28'	四面体

有d轨道参加的杂化轨道 (sp^3d 、 sp^3d^2 、 sp^3d^3 、 dsp^2)

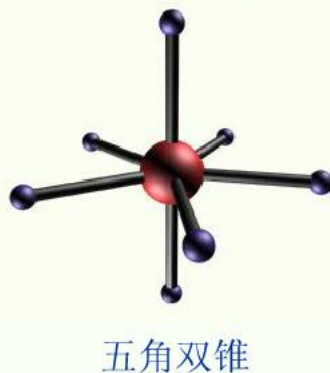
SF_6 中S原子采用 sp^3d^2 杂化



PCl_5
 sp^3d 杂化



IF_7
 sp^3d^3 杂化

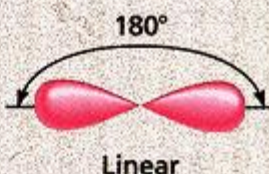
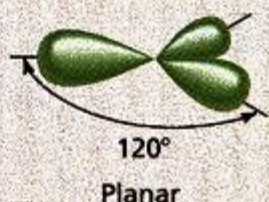
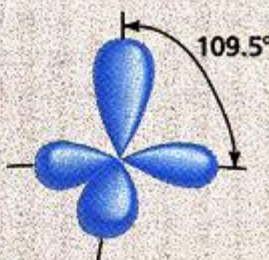


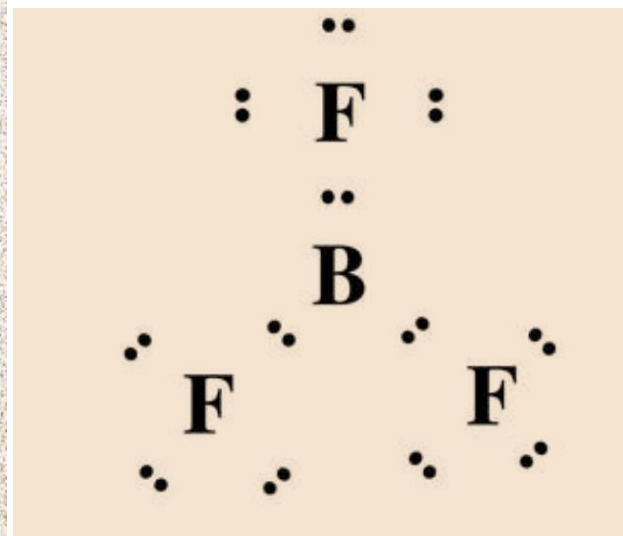
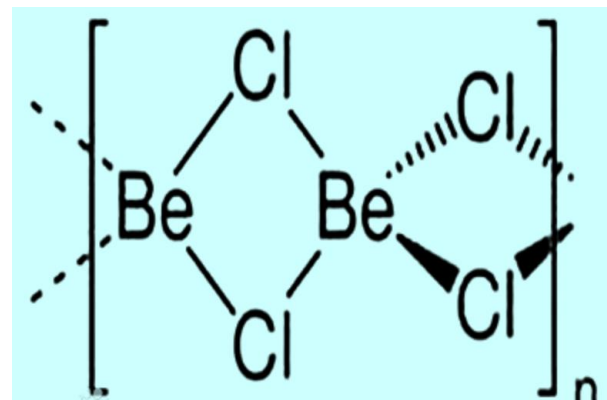
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$
 dsp^2 杂化



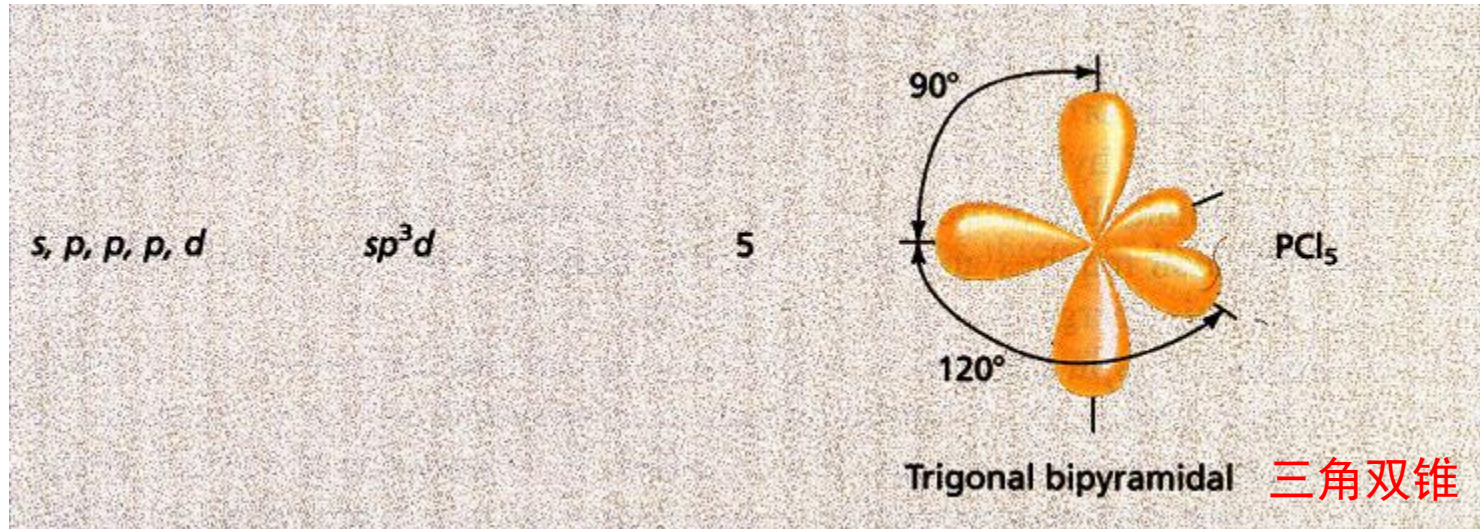
sp型杂化轨道和spd型杂化轨道的空间构型

Table 10.4 Important Hybrid Orbitals and Their Shapes

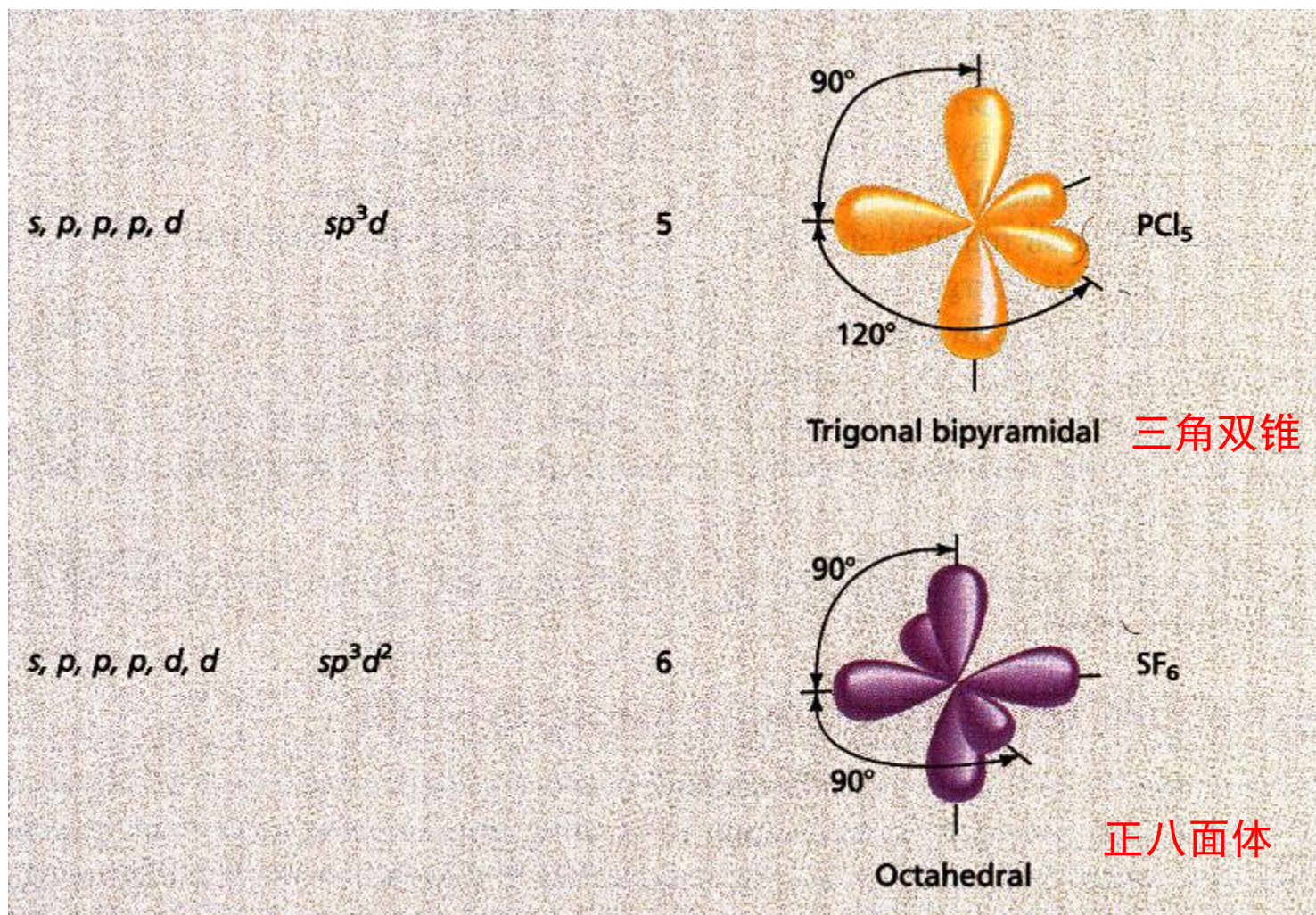
Pure Atomic Orbitals of the Central Atom	Hybridization of the Central Atom	Number of Hybrid Orbitals	Shape of Hybrid Orbitals	Examples
s, p	sp	2	 <p>180° Linear</p>	BeCl_2
s, p, p	sp^2	3	 <p>120° Planar</p>	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	 <p>109.5° Tetrahedral</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$



sp型杂化轨道和spd型杂化轨道的空间构型



sp型杂化轨道和spd型杂化轨道的空间构型



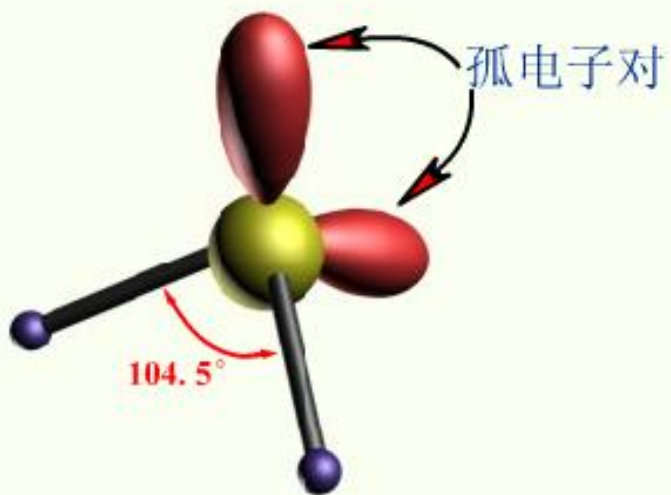
4.3 等性杂化和不等性杂化

等性杂化：参与杂化的原子轨道都为具有**不成对电子**的轨道。

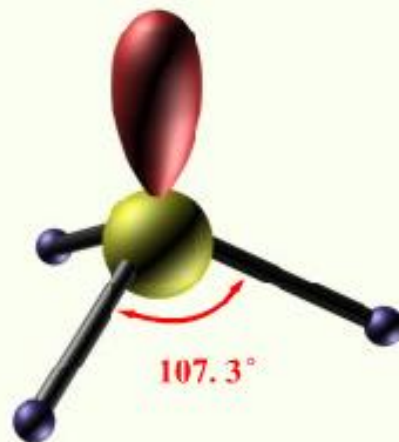
sp^3 杂化轨道中，每个 sp^3 杂化轨道都是等同的，都含有 $1/4$ 的s和 $3/4$ 的p轨道的成分。

不等性杂化：参与杂化的原子轨道**不仅**包含不成对电子的轨道，也包含**成对电子**的轨道。





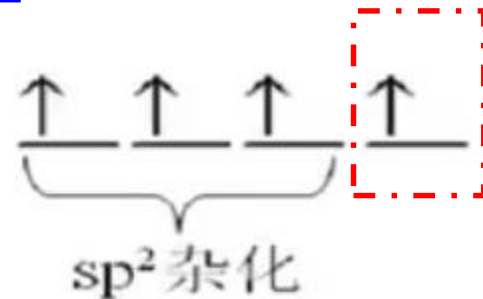
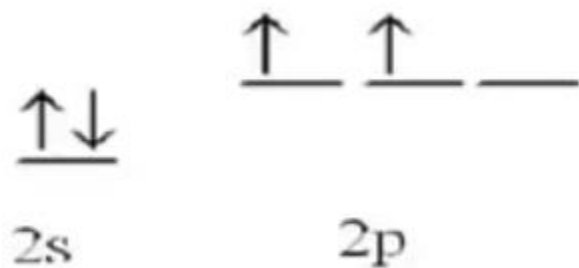
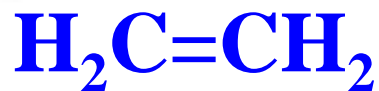
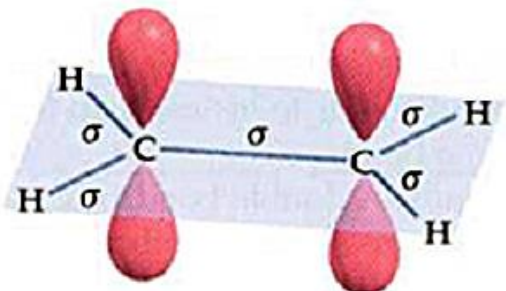
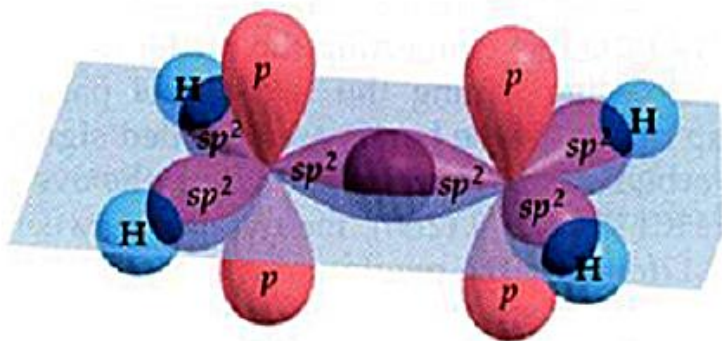
H₂O分子的空间构型



NH₃分子的空间构型

4.4 杂化轨道理论的应用

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{sp}^2\text{杂化})$

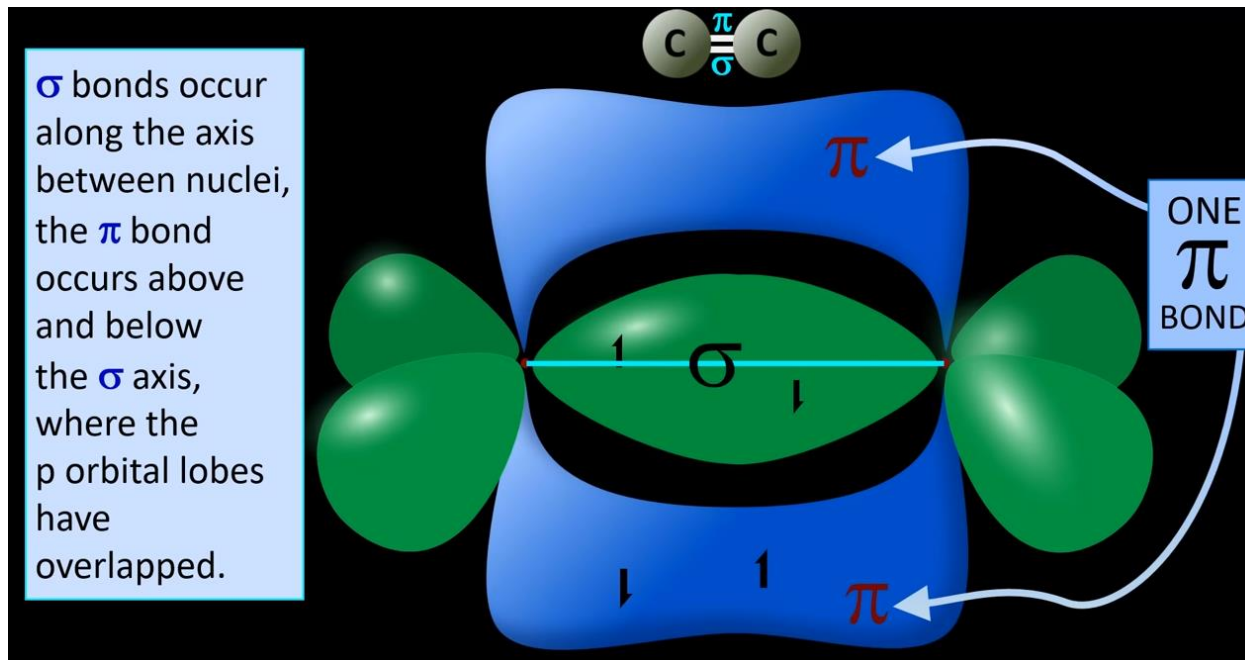
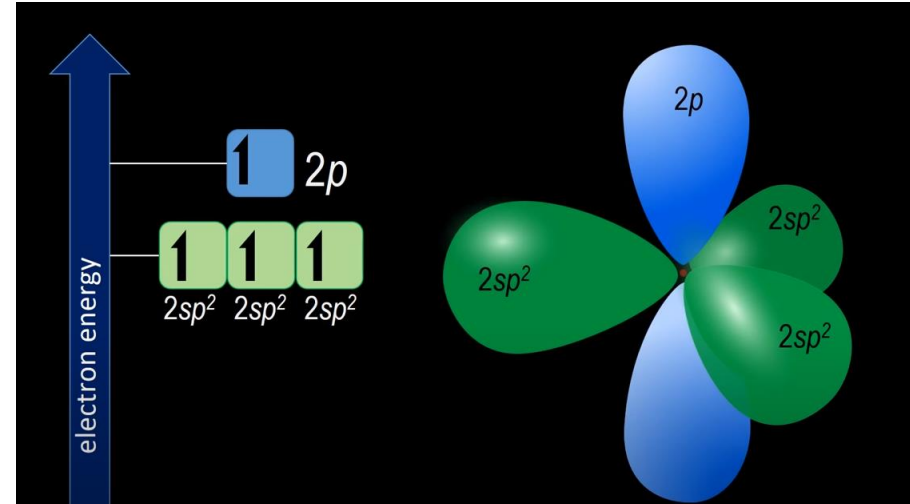
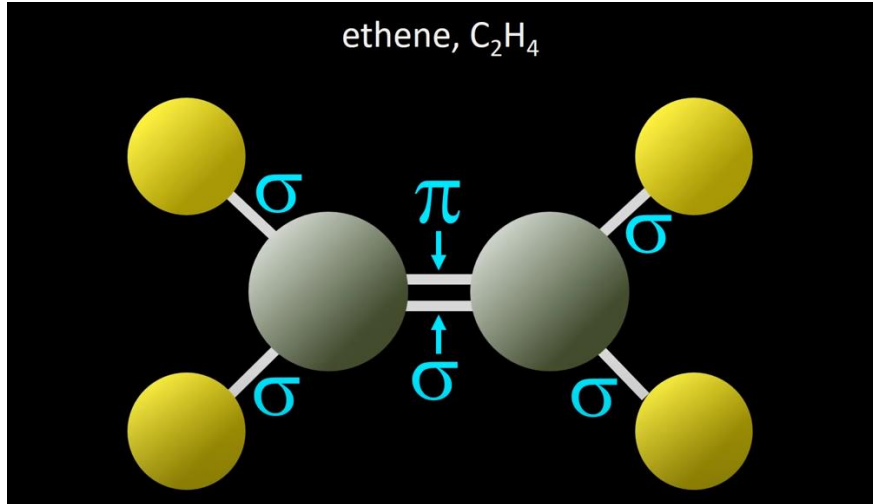


形成 π 键

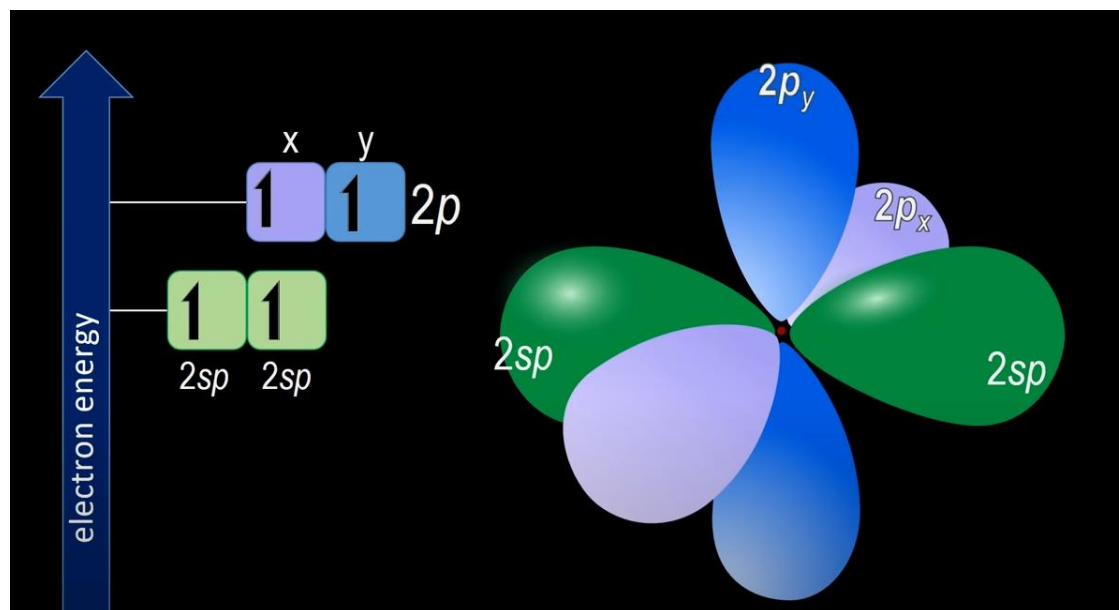
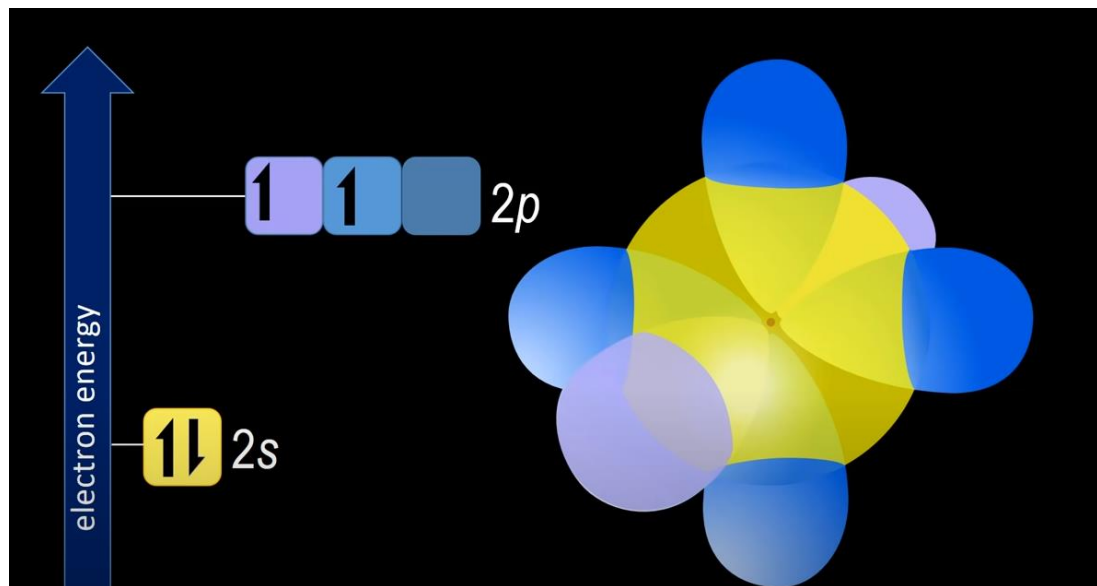
每一个C原子都采取 sp^2 杂化，形成三个 σ 键，一个C和C，另外两个是C和H

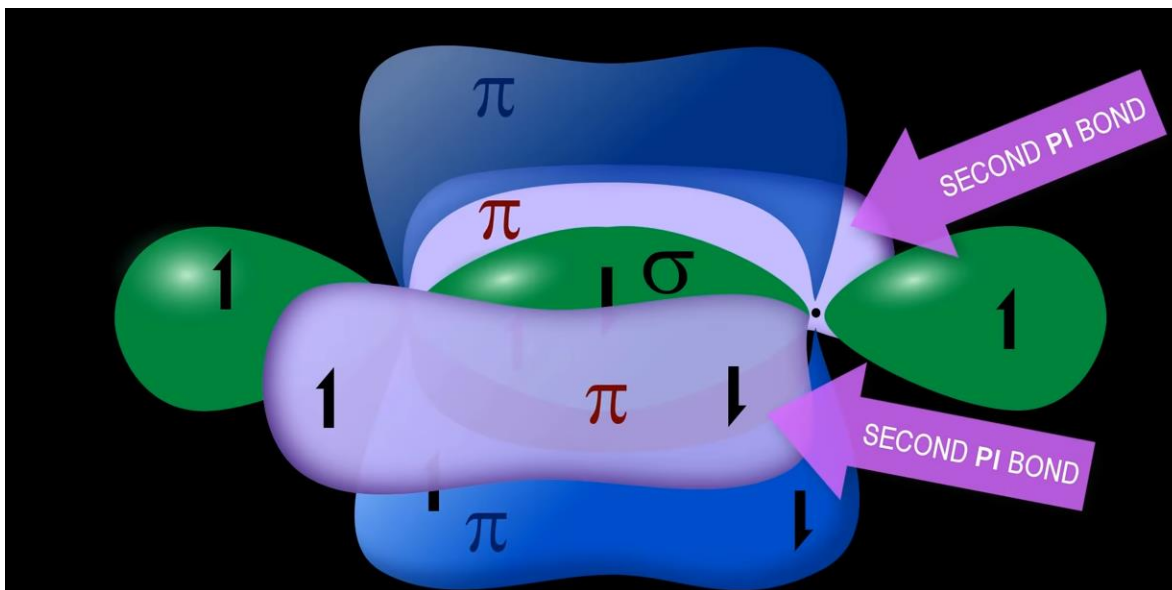
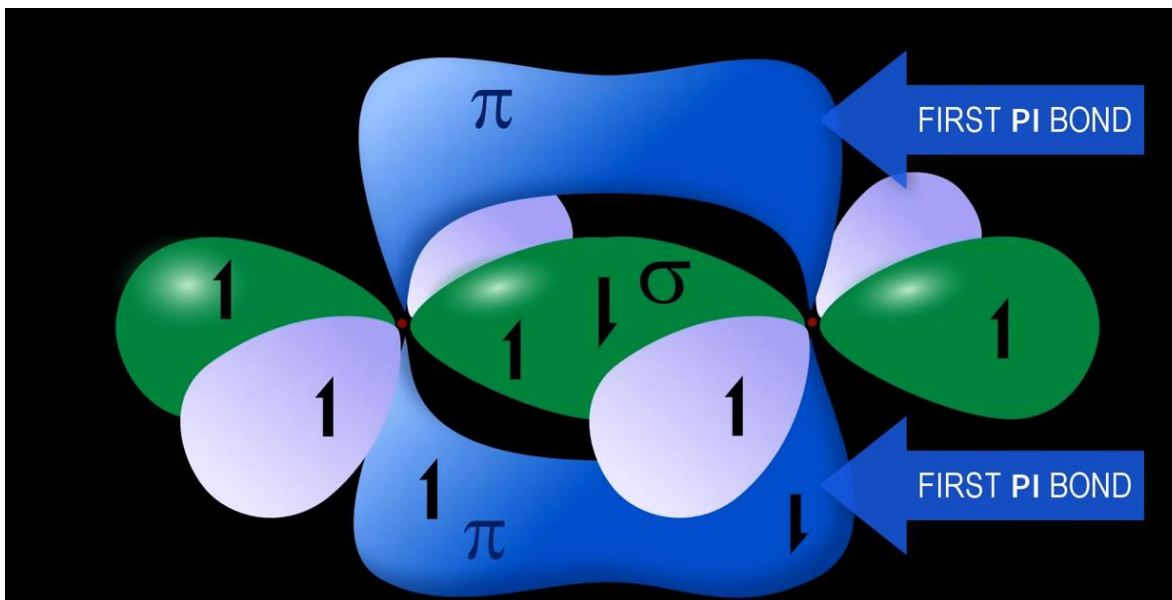
上一步结束后，两个C原子各剩下的一个p电子，互相结合形成一个 π 键

$C_2H_4(sp^2 \text{ 杂化})$

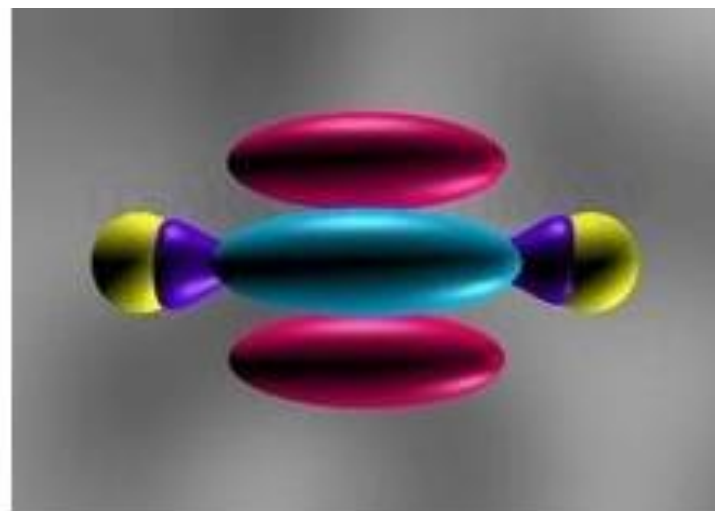
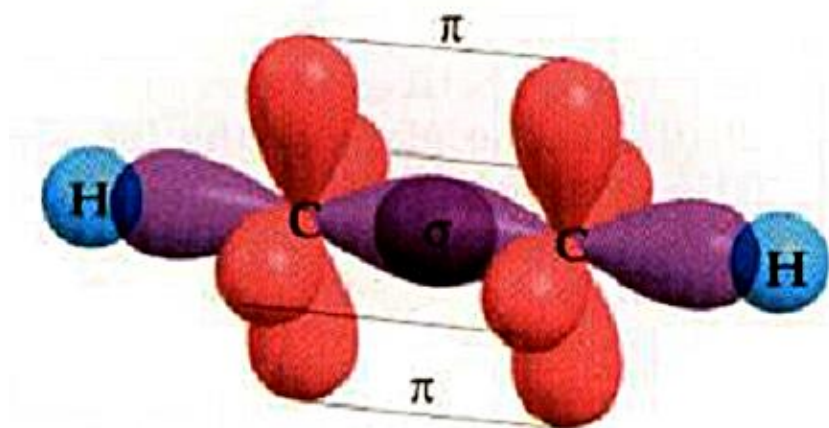
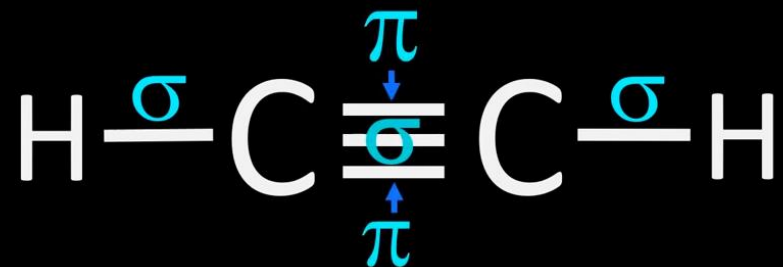


C_2H_2 (sp杂化)

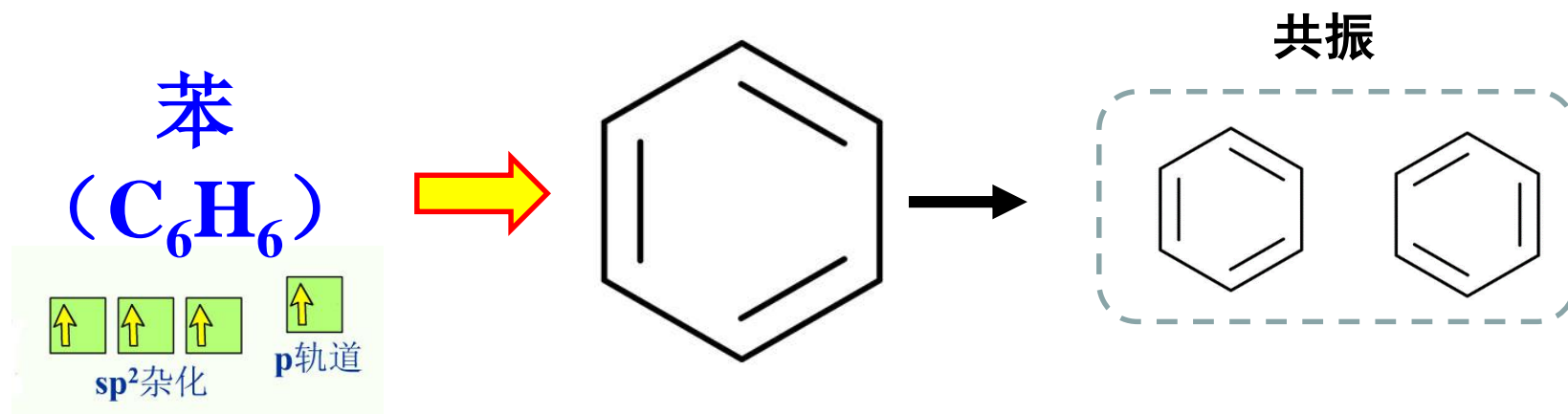




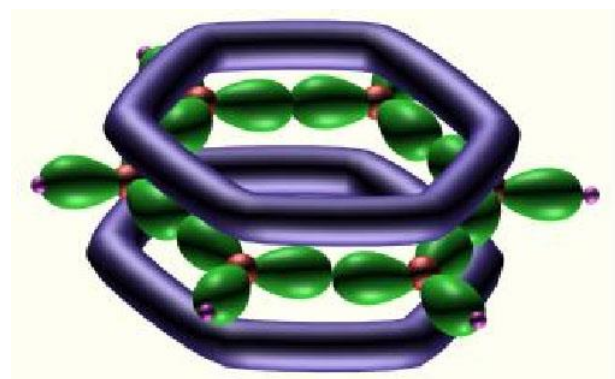
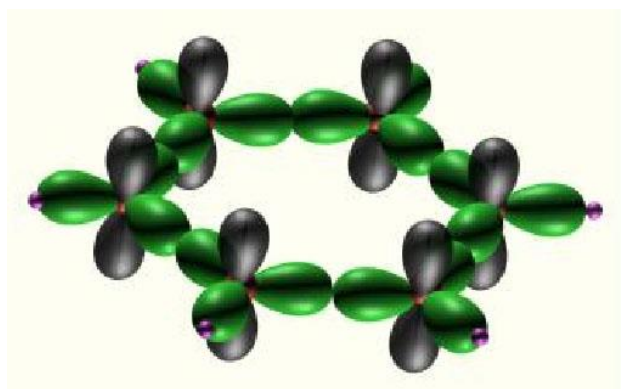
ethyne, C₂H₂



杂化轨道理论



价键理论认为键存在于相邻原子之间，其实存在**离域键**



Π_6^6

苯的6个p电子，离域在整个分子之中（共振导致离域）

离域 π 键：多中心多电子形成的 π 键，也称大 π 键

例题：根据下列分子或离子的几何构型，试用杂化轨道理论加以说明。

(1) HgCl_2 (直线形); (2) SiF_4 (正四面体); (3) BCl_3 (平面三角形); (4) NF_3 (三角锥形, 102°); (5) NO_2^- (V形, 115.4°)

- (1) HgCl_2 中 Hg 一个6s和6p轨道进行sp杂化。
- (2) SiF_4 中Si原子一个3s和3个3p轨道 sp^3 杂化。
- (3) BCl_3 中B原子一个2s和2个2p轨道 sp^2 杂化。
- (4) NF_3 中N原子通过 sp^3 不等性杂化，孤对电子对N-F成键电子对斥力较大，键角小于 109.5° 。
- (5) NO_2^- 中N原子通过 sp^2 不等性杂化，存在1对孤对电子，对N-O键的斥力使得键角小于 120° 。

杂化轨道理论可以解释分子的空间构型，
但是一个分子究竟采取哪种类型的杂化轨道，
多数情况下**难以预言**。

ClO_3^- 离子，Cl原子的杂化类型？

PCl_6^- 离子，P原子的杂化类型？

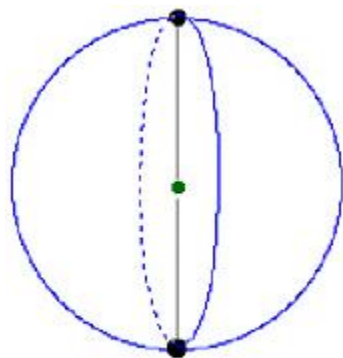
1940年 N. V. Sidgwick 和 H. W. Powell
提出了**价层电子对互斥理论 (VSEPR)**。

Valence-shell electron-pair repulsion

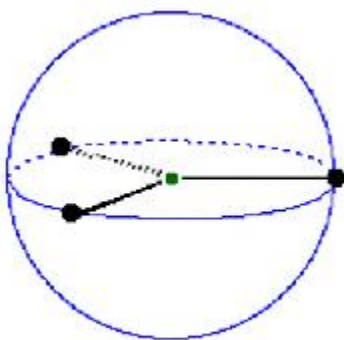
五、价层电子对互斥理论

- 多原子分子或离子的空间构型取决于中心原子周围的价层电子对空间构型，价层电子对空间构型又取决于价层电子对数。

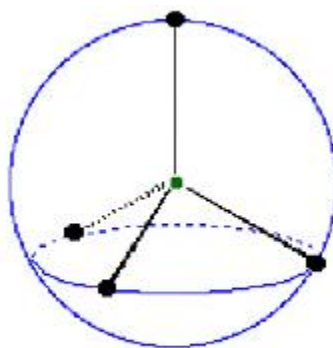
价层电子对数	2	3	4	5	6
电子对空间构型	直线型	平面三角形	四面体	三角双锥	八面体



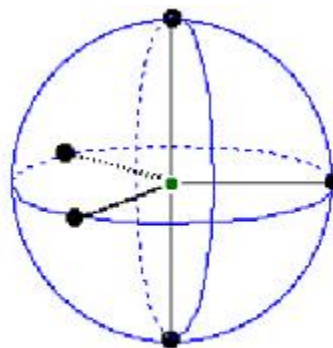
Linear



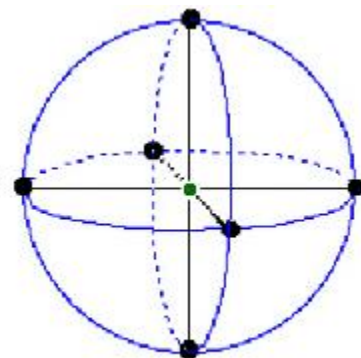
Trigonal



Tetrahedral



Trigonal bipyramidal



Octahedral

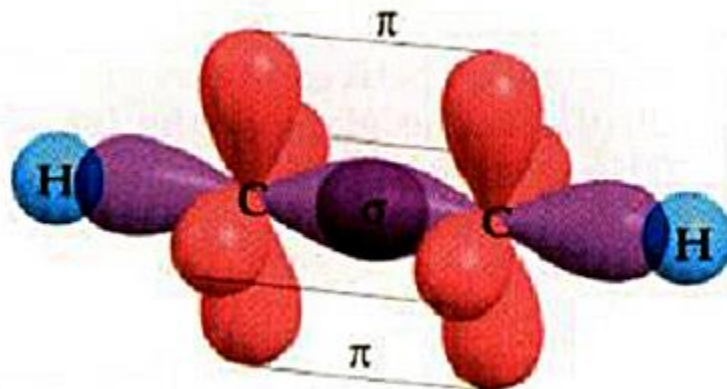
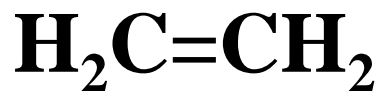
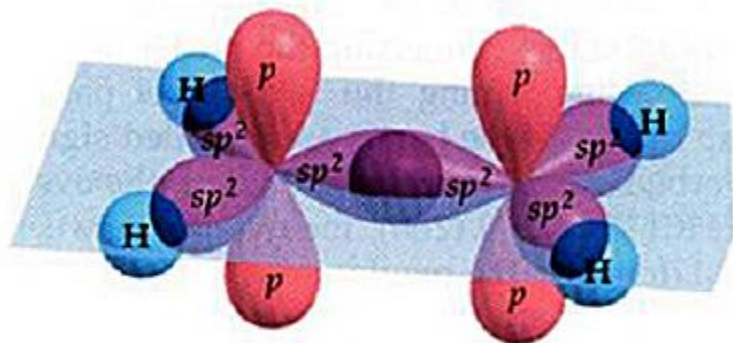
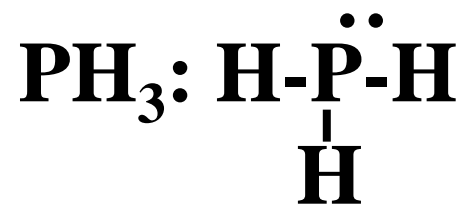
五、价层电子对互斥理论

第一规则：将分子中作为被考察原子的每一个**价层电子对**都看成是一个**点电荷**，该点电荷被限制在围绕原子的球面上运动，球面上的各价层电子对由于静电作用而相互排斥。

因此，**最为稳定的空间排布**趋于使得各价层电子对（孤电子对、成键电子对）保持均等的、尽可能远的距离。
从而组成不同的分子。由于价层电子对数目不等，将导致不同的空间排布。

- 中心原子的价层电子对数目如何确定？

价层电子对数=成键电子对数+孤对电子对数



价层电子对互斥理论

价层电子对数 =

(中心原子价电子数 + 配位原子提供电子数 - 离子电荷数) ÷ 2

配位原子提供电子数：H与卤素为 1; O和S为 0;
N为-1



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：