
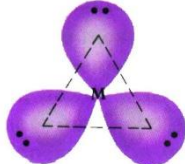
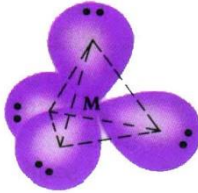
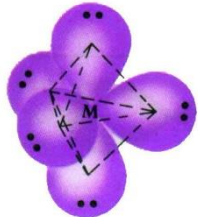
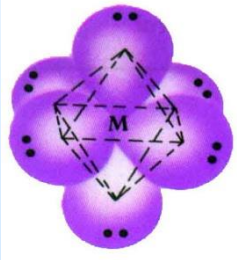


第三节 价电子对互斥理论 (VSEPR)

(一) 基本要点:

1. 原子共价型分子几何构型主要取决于中心原子价电子层中电子对的互相排斥。电子对间夹角越大，排斥越小，分子越稳定。
2. 价层电子对（成键电子对、孤电子对）数目不同，键的空间取向不同，形成不同的理想空间构型。

中心原子价层电子对构型

价电子对数	排布方式	示意图
2	直线	
3	三角形	
4	四面体	
5	三角双锥	
6	八面体	

3. 电子对间斥力大小的顺序为:

孤对电子-孤对电子间 > 孤对电子-成键电子对间 >
成键电子对-成键电子对间

4. 分子中存在双键或三键，按生成单键来考虑。

多重键斥力大小顺序是:

三键 > 双键 > 单键

(二) 分子结构的判断

1. 中心原子价层电子对数的计算

价层电子对数 =

$$\frac{\text{中心原子价电子数} + \text{配体电子数} \pm \text{离子电荷数}}{2}$$

注意：

- ① 作为中心原子时，氧族元素提供6个电子，卤族元素提供7个电子；
- ② 作为配体时，H和卤族元素各向中心原子提供一个共用电子，氧族元素不提供共用电子。

例：计算 PO_4^{3-} 中心原子的价电子对数

$$\text{P原子价电子对数} = \frac{5+0+3}{2} = 4$$

例：计算 NH_4^+ 中心原子的价电子对数

$$\text{N原子价电子对数} = \frac{5+4-1}{2} = 4$$

若除2后得小数，则进为整数

2. 按照中心原子价层电子对数，找出相对应的价电子对空间构型。（如果出现一个成单电子，可把这个单电子当作电子对来看待）
3. 绘出相应的分子几何构型，配位原子排在中心原子周围，每个电子对连接一个配位原子，未连接配位原子的电子对为孤对电子。
4. 比较电子对间斥力大小，确定**电子对互斥作用最小的构型**为最稳定的几何构型。

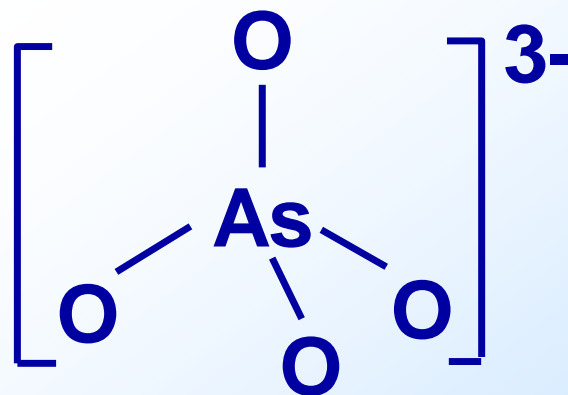
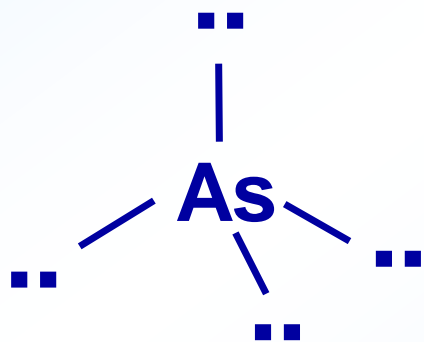
注意：

在描述分子构型时不包括孤对电子，分子的形状是由中心原子和与它成键的原子来决定，也就是说由成键电子对的空间分布决定。

例：判断 AsO_4^{3-} 的空间构型

价电子对数为 $(5+3)/2=4$

成键电子对数为4，无孤对电子，离子为四面体构型

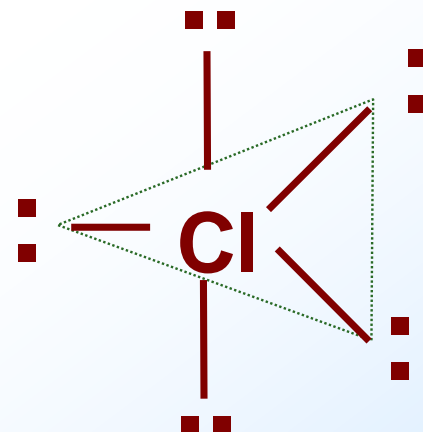


例：判断 ClF_3 分子的空间构型

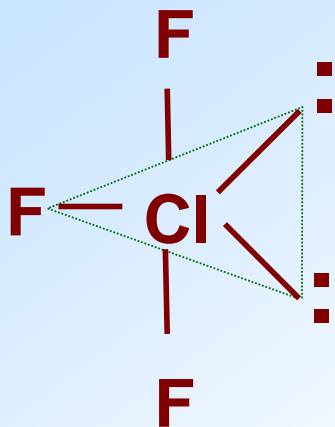
价电子对数 $(7+3)/2=5$

成键电子对数为3，孤对电子数为2

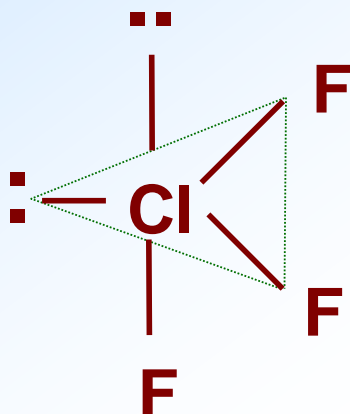
电子对构型为三角双锥，在三角双锥中有两类不同的位置：



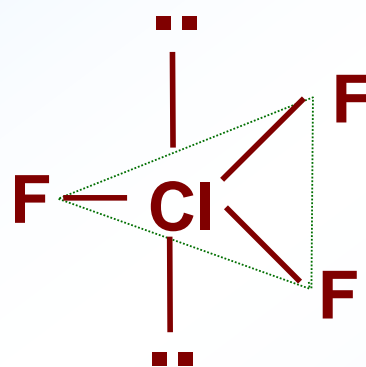
在安排孤对电子位置时，需按照不同电子对之间斥力大小顺序选出最稳定的排布。可能有三种分子空间构型：



✓ a



b

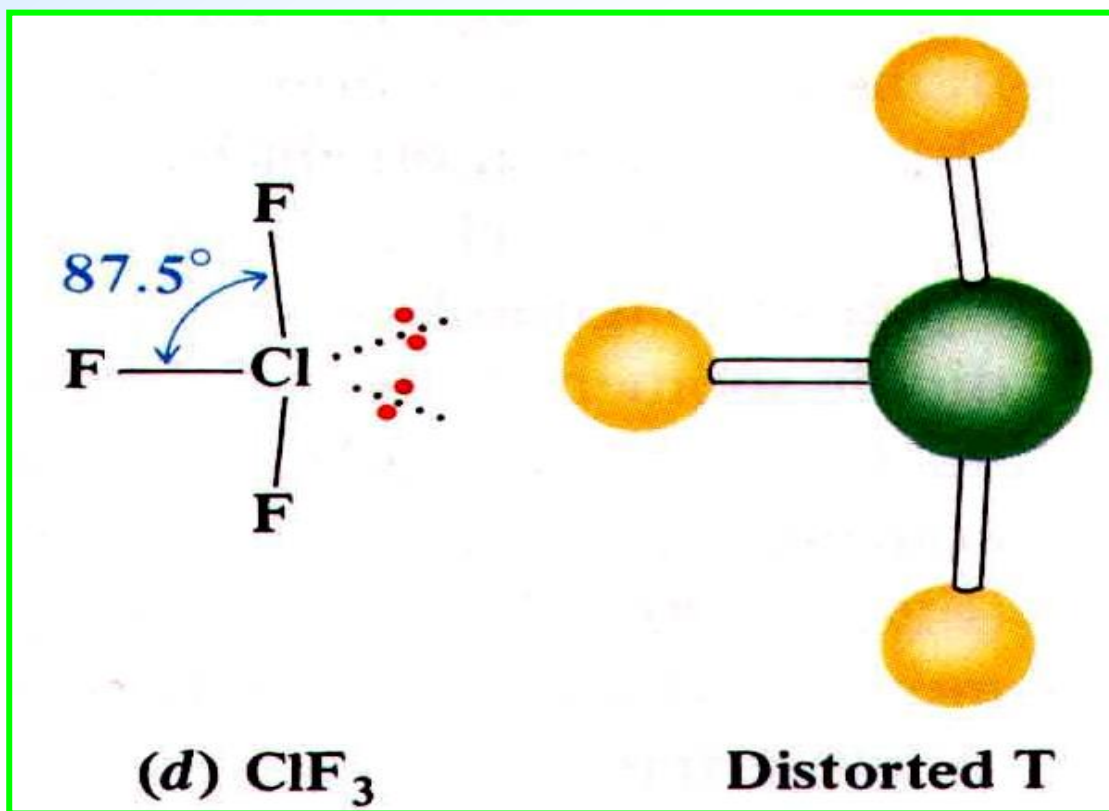


c

计算90°的排斥作用：

	a	b	c
孤对电子间排斥作用数	0	1	0
孤对电子-成键电子对间排斥作用数	4	3	6
成键电子对间排斥作用数	2	2	0

所以a式稳定， ClF_3 的分子空间构型为T字形



第四节 分子轨道理论简介

一、分子轨道理论的基本要点

1. 分子中的电子不从属于某个原子，而是在整个分子空间区域内运动。分子中每个电子的运动状态可用波函数 ψ （分子轨道）描述， $|\psi|^2$ 表示电子在分子空间各点出现的概率密度。

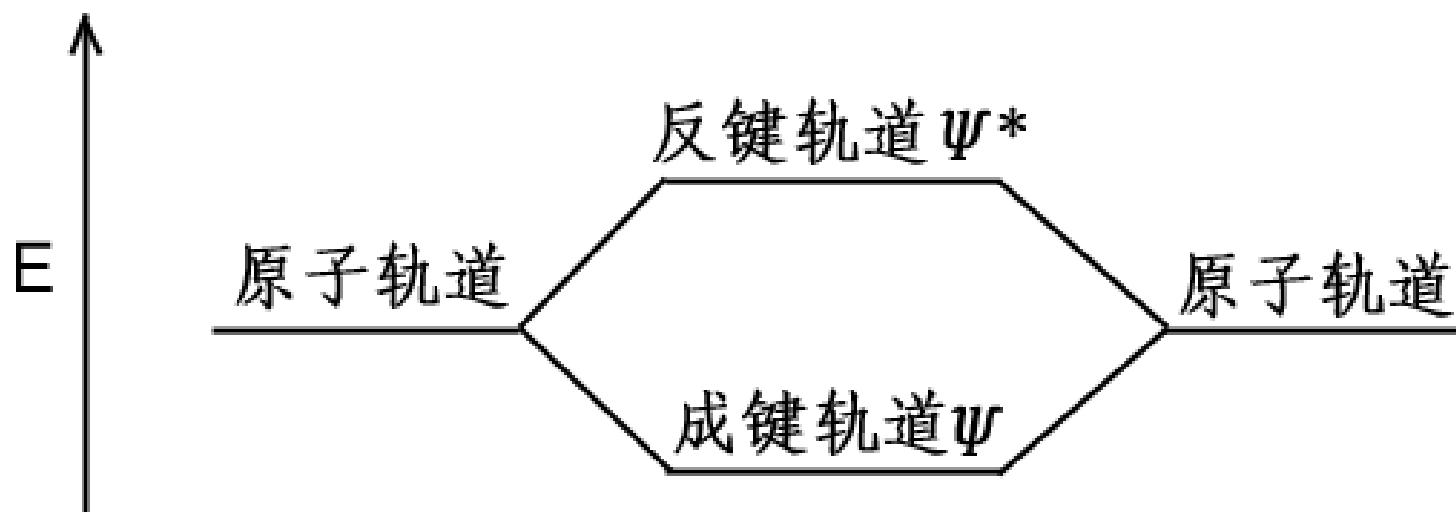
2. 分子轨道是原子轨道的线性组合。

n 个原子轨道可以组成 n 个分子轨道，其中一半分子轨道的能量低于原来原子轨道的能量，称为**成键分子轨道**，另一半分子轨道的能量高于原来的原子轨道，称为**反键分子轨道**(*)。

原子轨道的线性组合：

$$\psi_m = C_1\psi_a + C_2\psi_b$$

$$\psi_m^* = C_1\psi_a - C_2\psi_b$$



3. 原子轨道组合成分子轨道应符合能量近似原则、轨道最大重叠原则、对称性匹配原则。

① 能量相近原则

能量相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道。原子轨道间能量相差越小，组成的分子轨道成键能力越强。

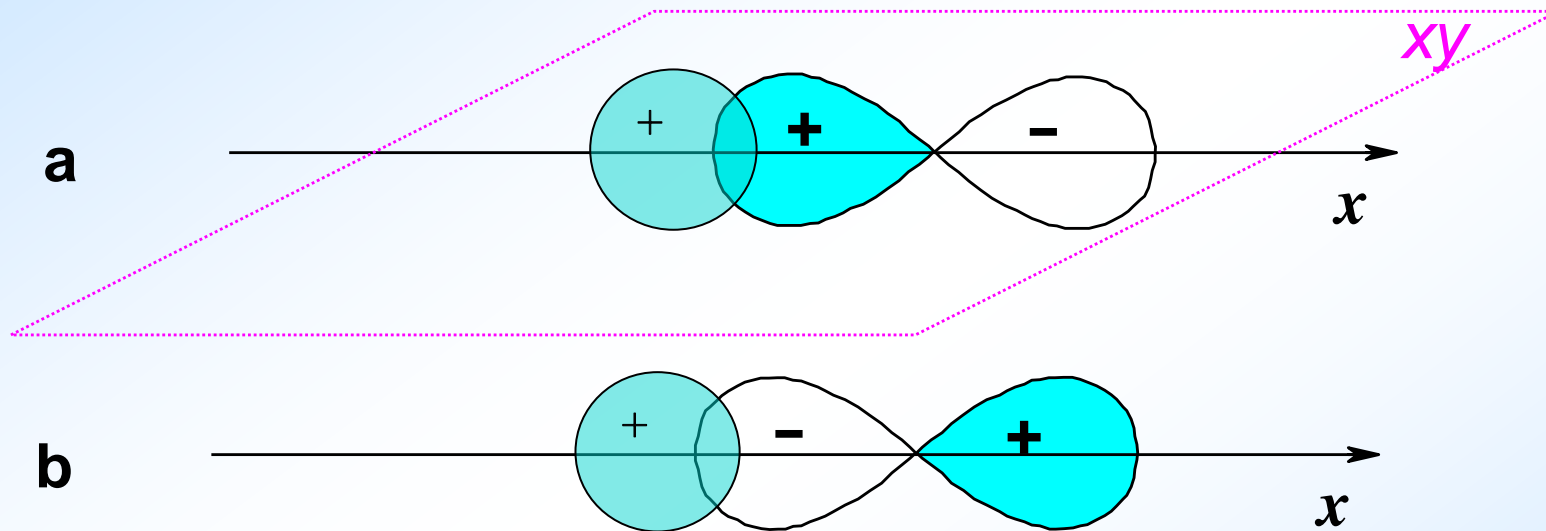
② 轨道最大重叠原则

两个原子轨道在可能的范围内重叠程度越大越好，使成键的轨道能量低。

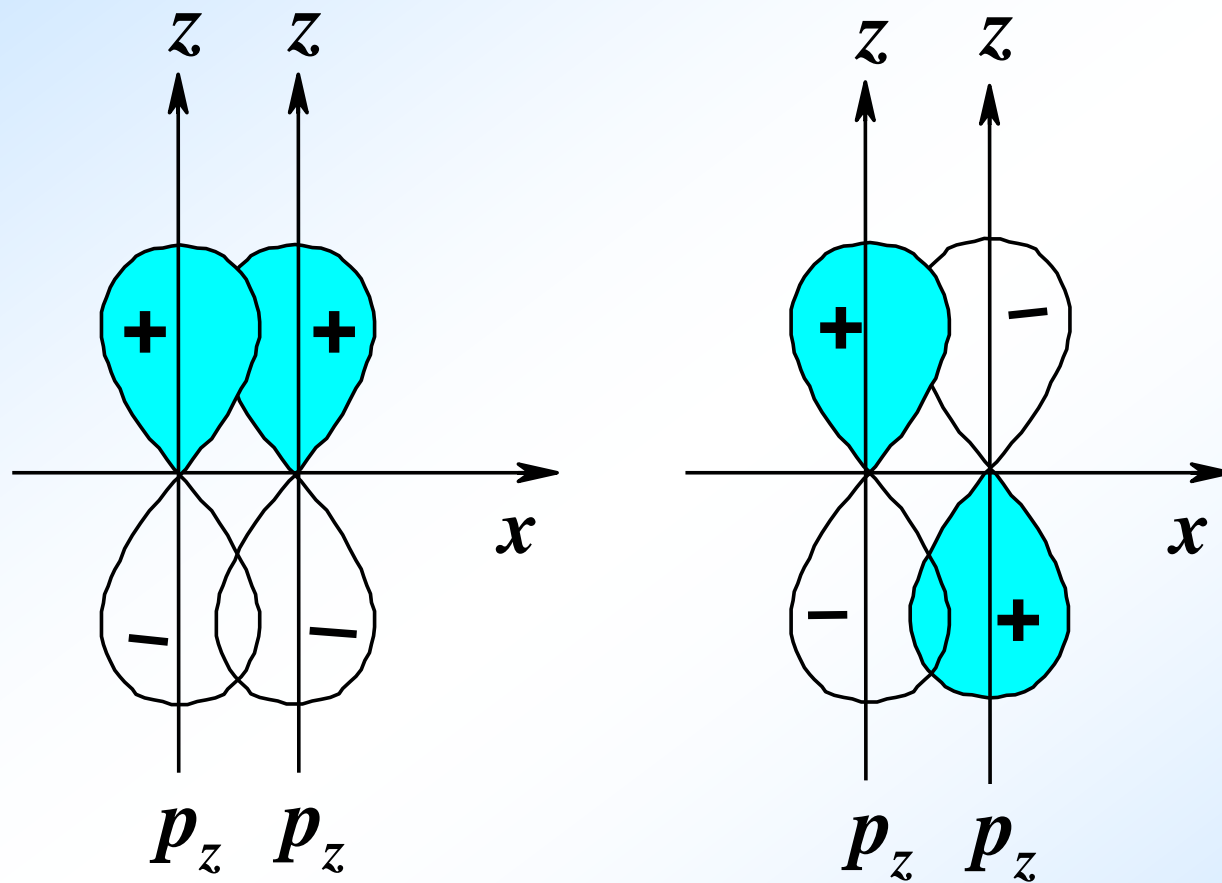
③ 对称性匹配原则

将两个原子轨道的角度分布图进行两种对称操作：旋转（绕键轴旋转 180° ）和对映（对包含键轴的 xy 或 xz 平面照镜子）操作。若两个原子轨道对旋转、对映两种操作均为**对称**（操作后轨道空间位置、形状、波瓣符号均未改变）或均为**反对称**则符合对称性匹配原则，能组成分子轨道；反之对称性不匹配不能组成分子轨道。

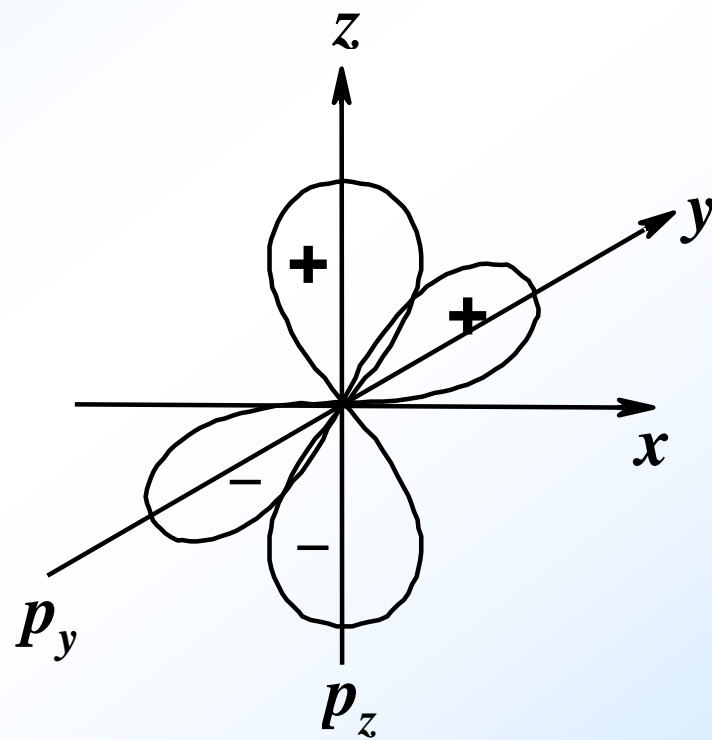
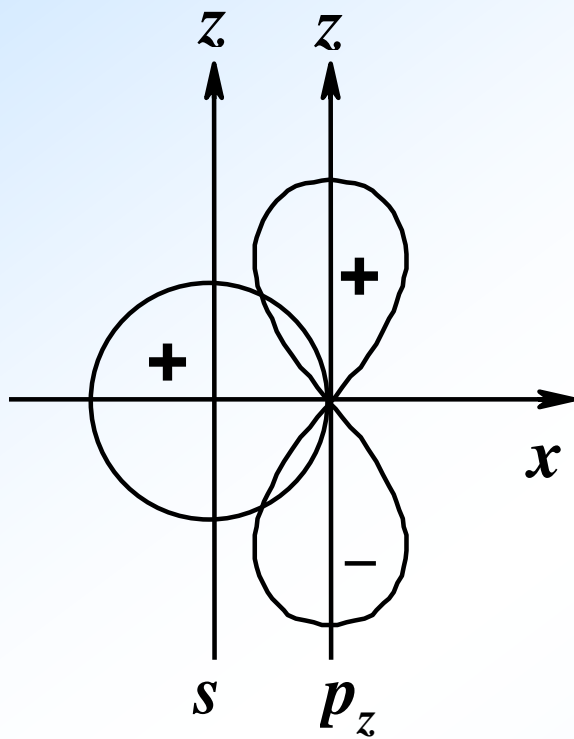
原子轨道同号区域相重叠组成成键分子轨道，异号区域相重叠组成反键分子轨道。

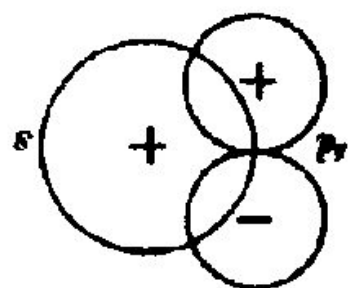


s和 p_x 原子轨道对称性匹配示意图

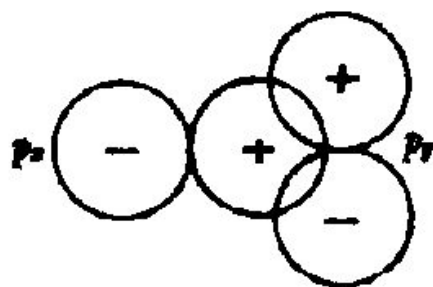


p_z 和 p_z 原子轨道对称性匹配示意图

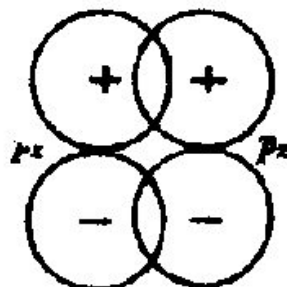




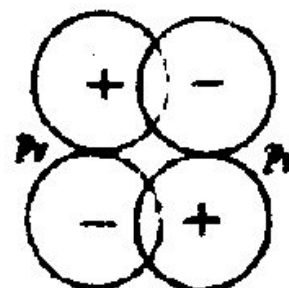
(a)



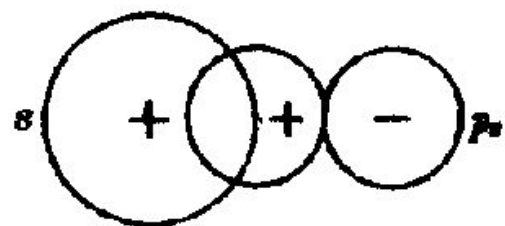
(b)



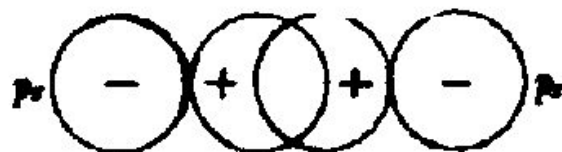
(c)



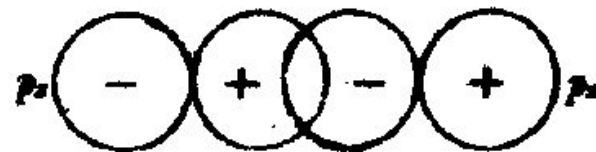
(d)



(e)



(f)



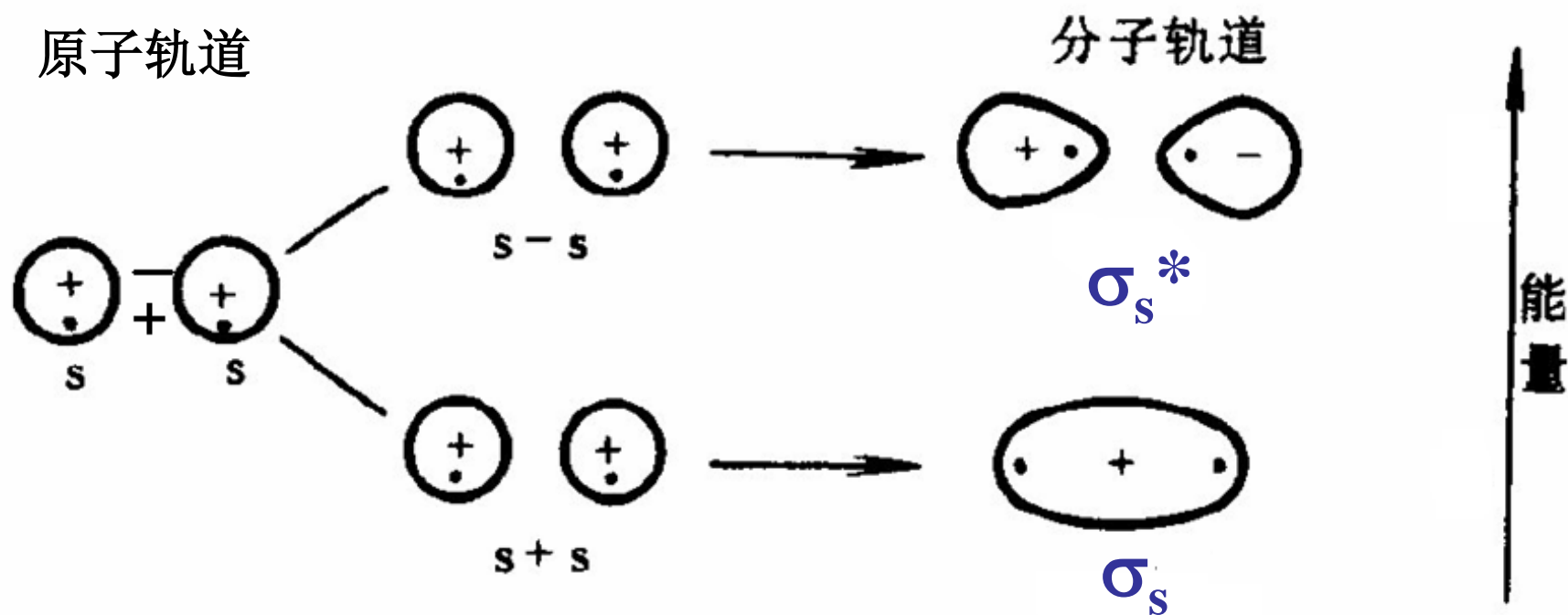
(g)

4. 电子在各分子轨道中的排布，遵守保里原理、能量最低原理、洪特规则。

- (1) 每条分子轨道最多只能填入 2 个自旋相反的电子；
- (2) 尽先占据能量最低的轨道；
- (3) 分布到等价分子轨道时总是尽可能分占轨道且自旋方向相同。

5. 分子轨道的类型

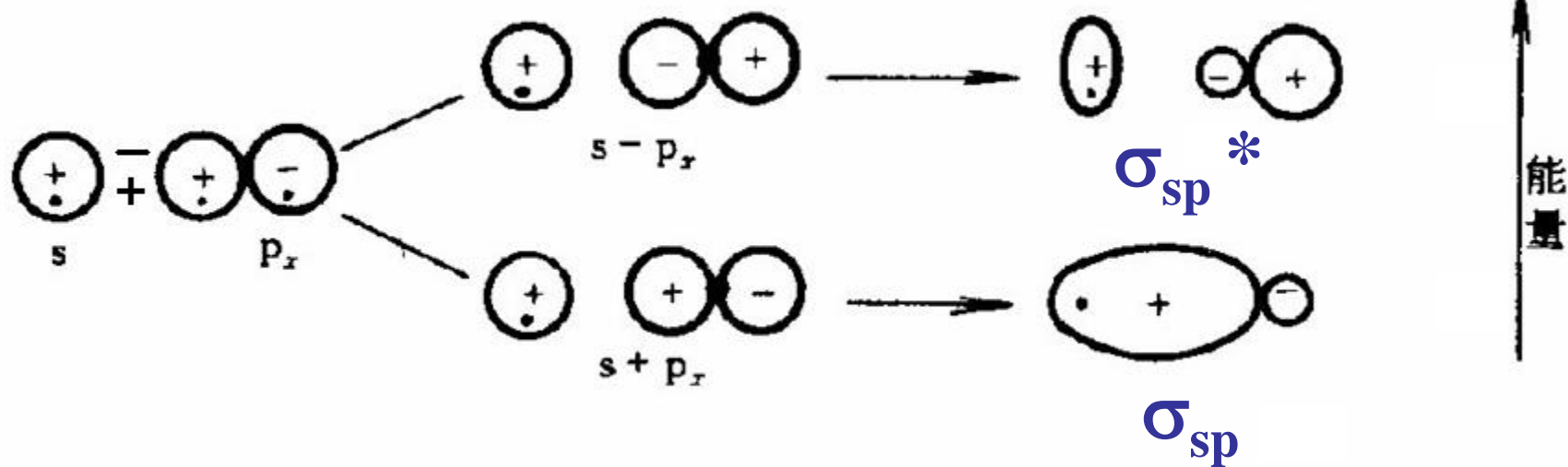
1. σ 分子轨道（沿着键轴“头碰头”）



s—s轨道重叠组成 σ 分子轨道示意图

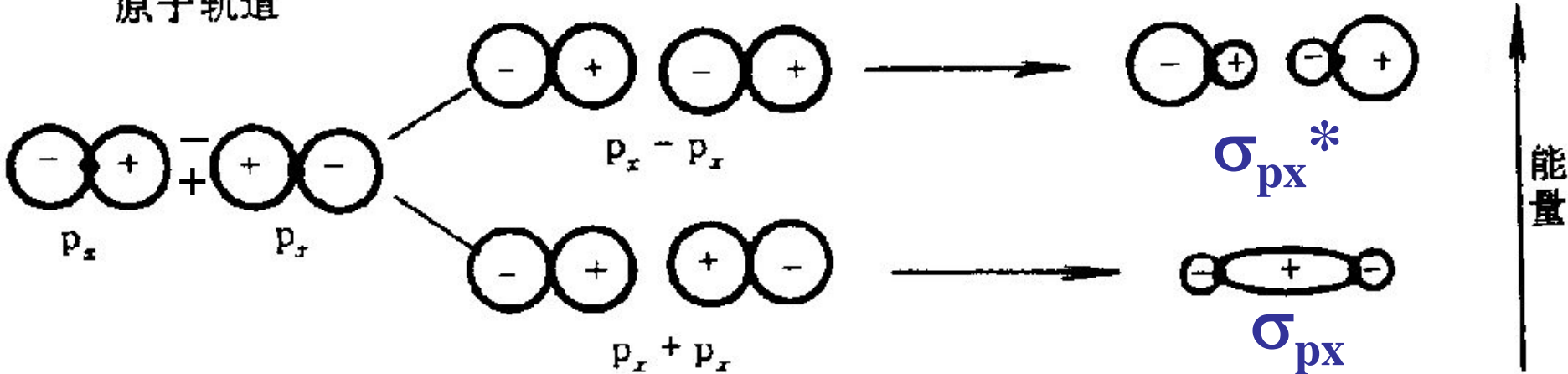
原子轨道

分子轨道



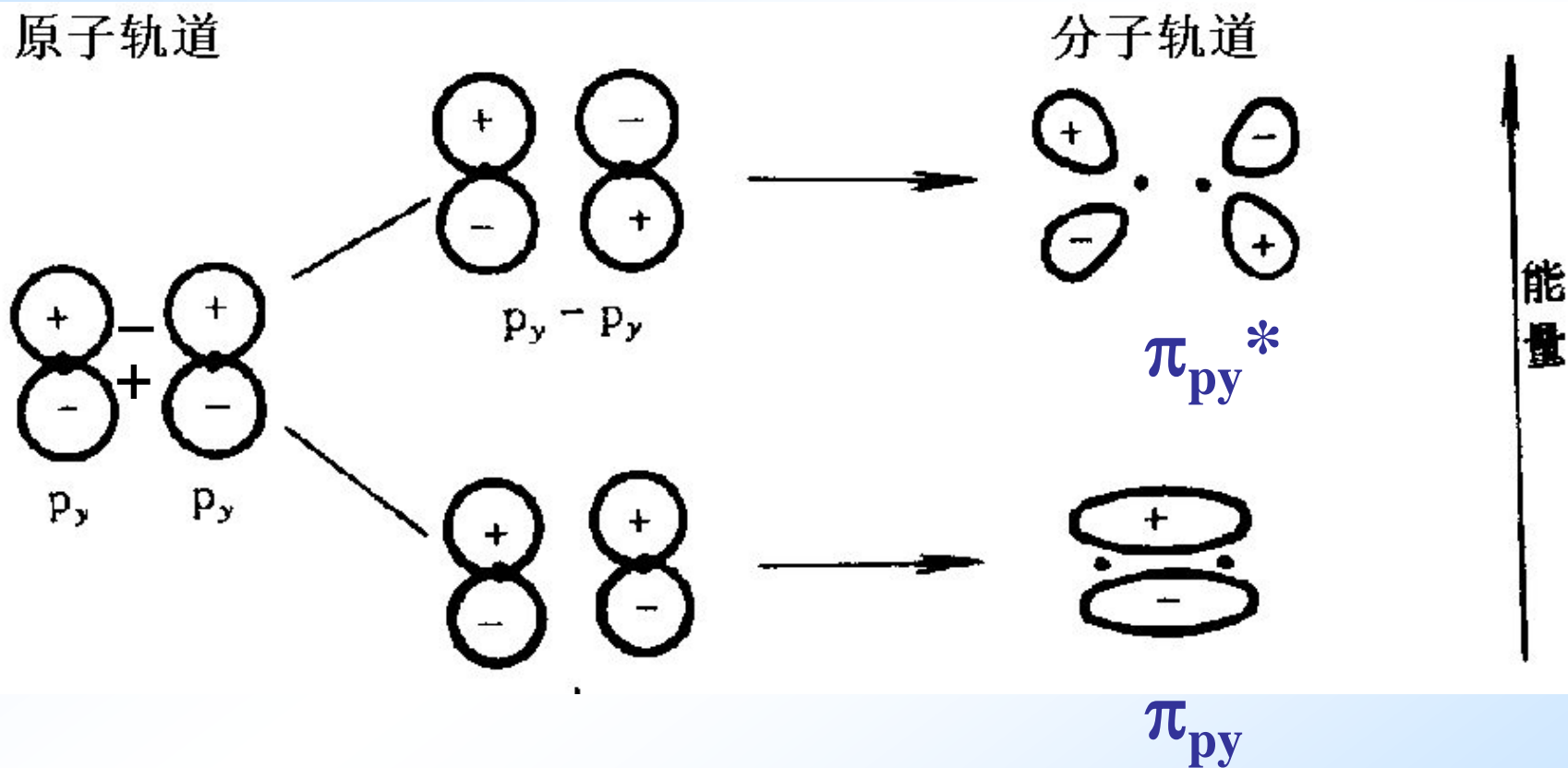
原子轨道

分子轨道



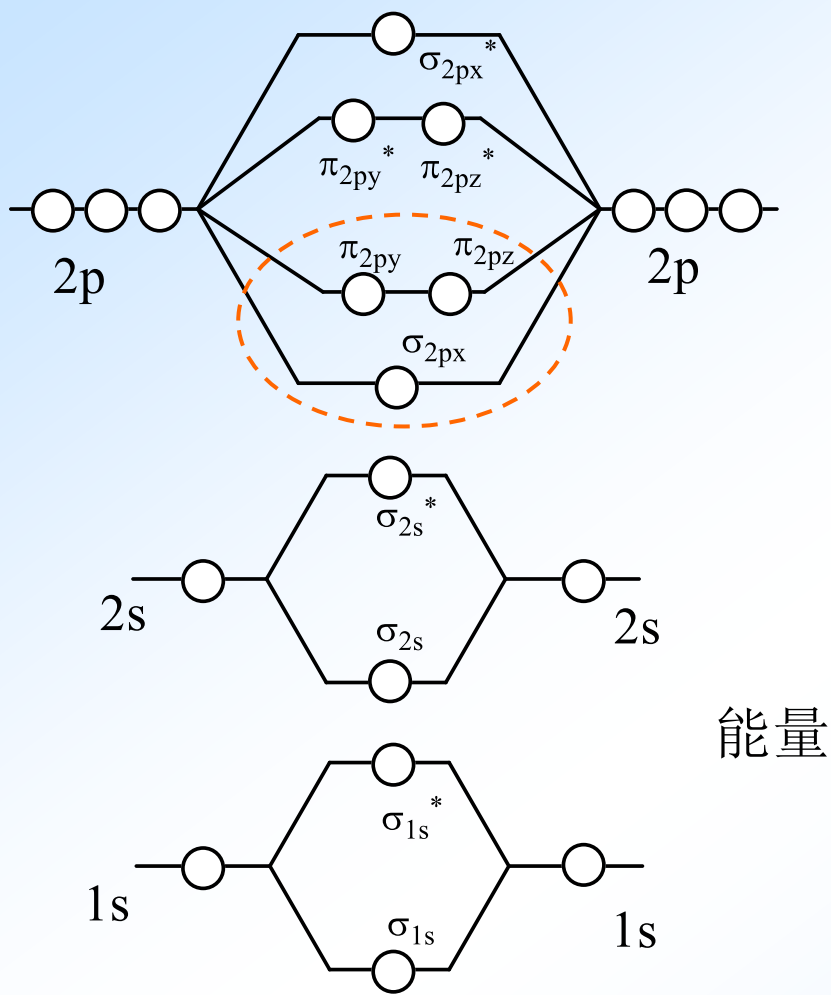
$s-p_x$, p_x-p_x 轨道重叠组成 σ 分子轨道示意图

2. π 分子轨道（垂直于键轴“肩并肩”）



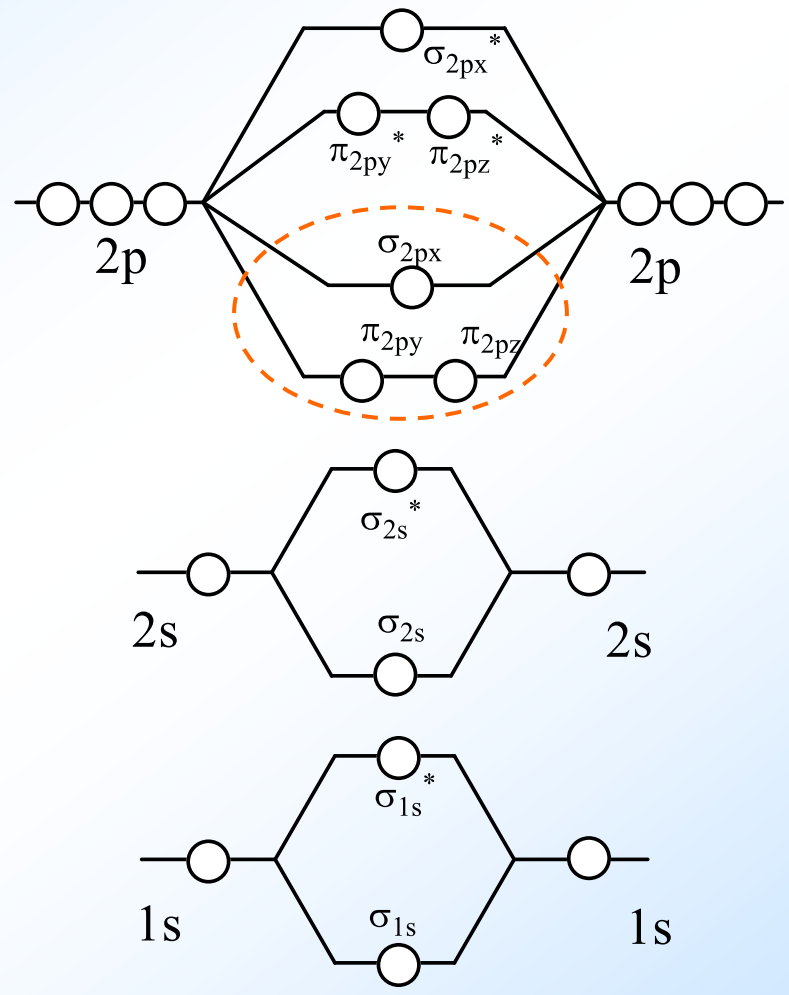
$p_y - p_y$ 轨道重叠组成的 π 分子轨道示意图

二、分子轨道能级及分子轨道中电子的排布



原子轨道 分子轨道 原子轨道

(a) **O, F**



原子轨道 分子轨道 原子轨道

(b) **Li, Be, B, C, N**

同核双原子分子轨道能级图

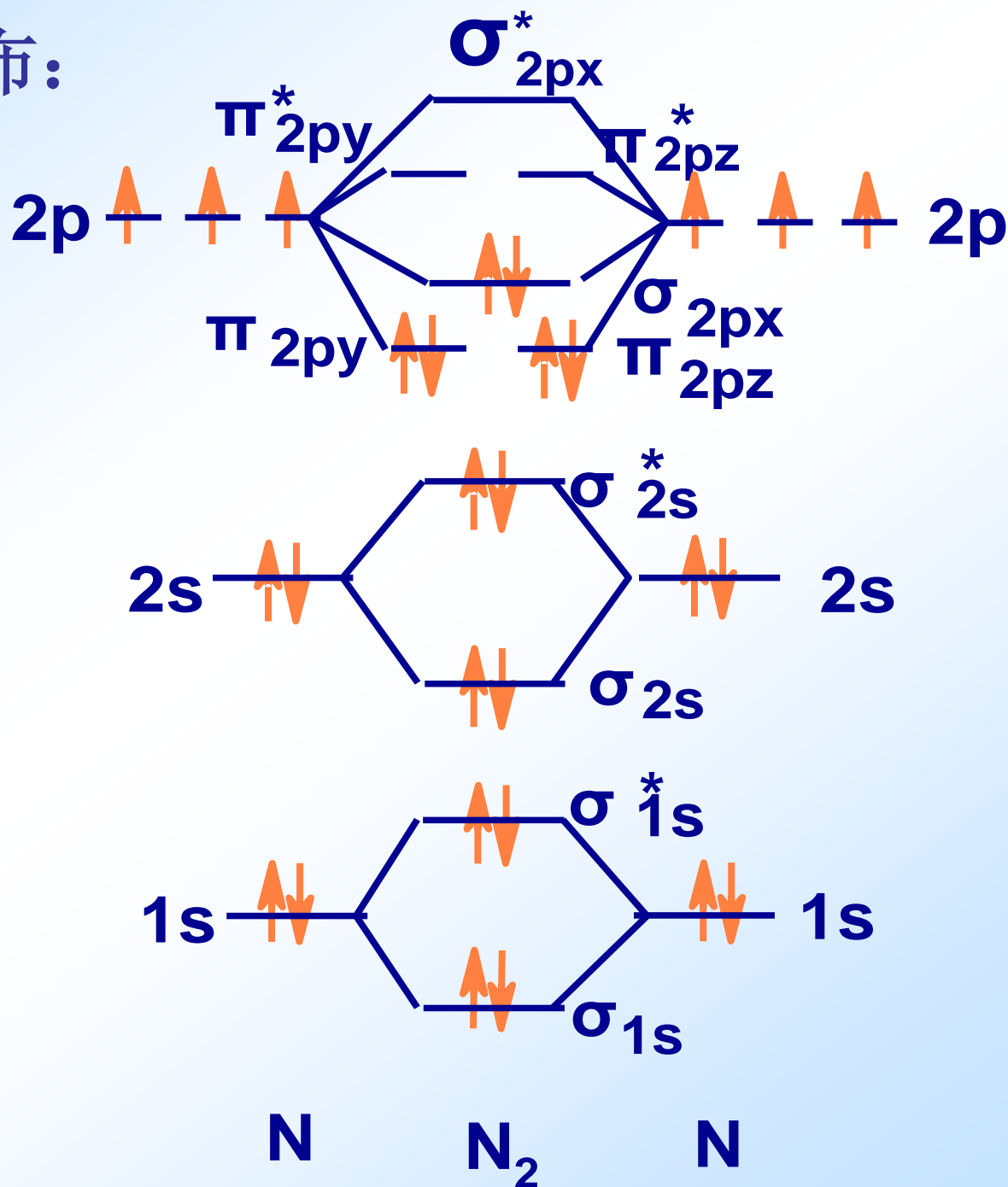
O_2 、 F_2 分子轨道的能量相对高低顺序：

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

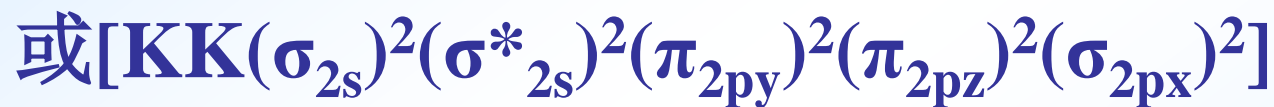
Li_2 、 Be_2 、 B_2 、 C_2 、 N_2 分子轨道能量相对高低：

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

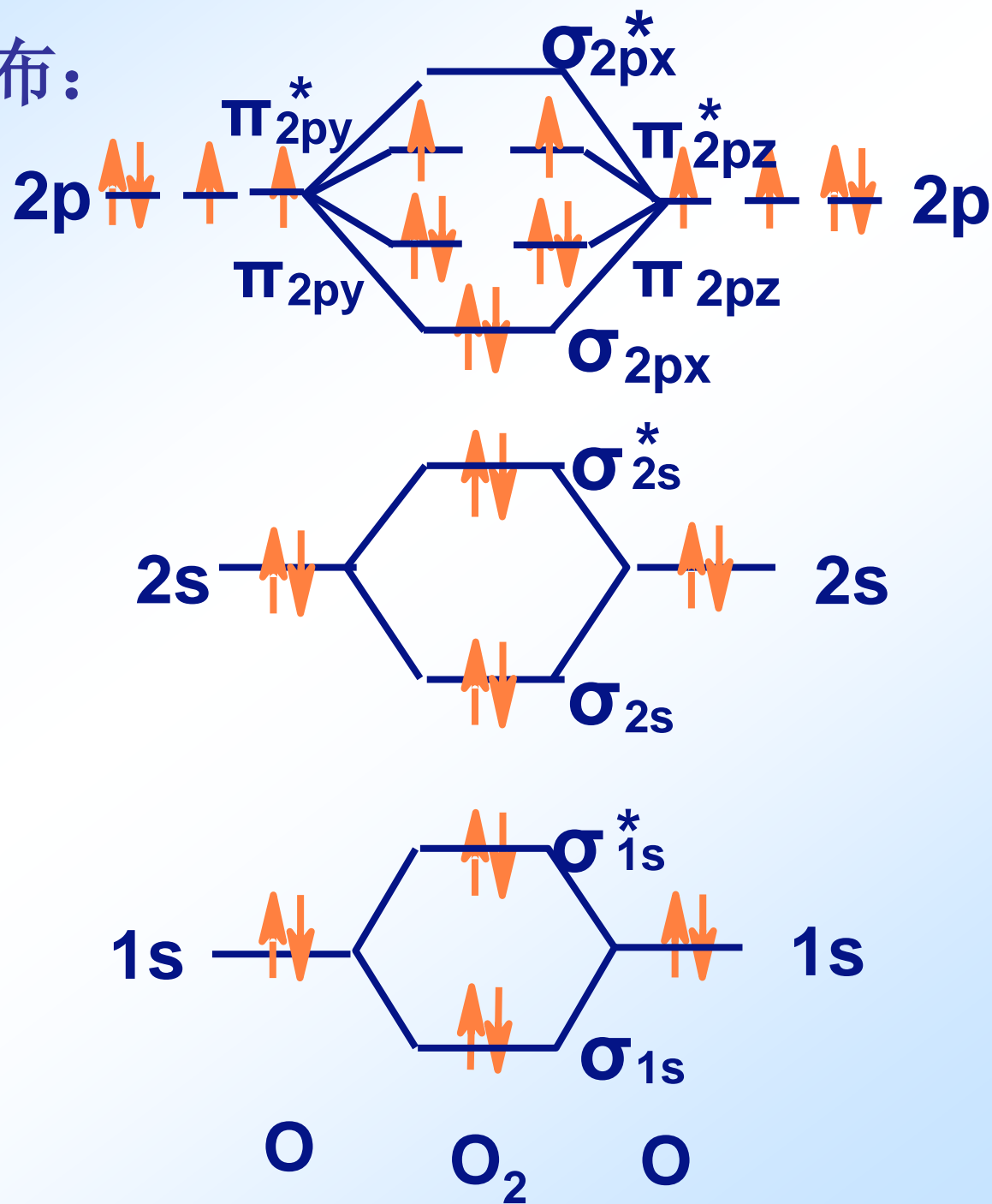
N₂分子的电子排布:



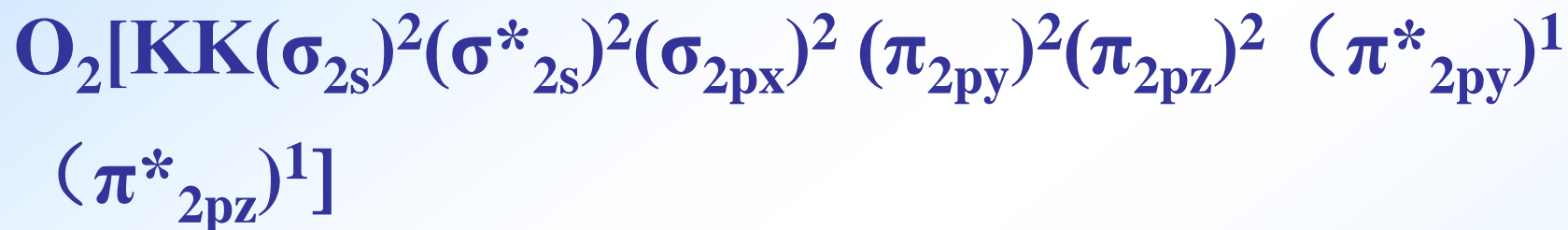
N₂的分子轨道排布式:



O₂分子的电子排布:

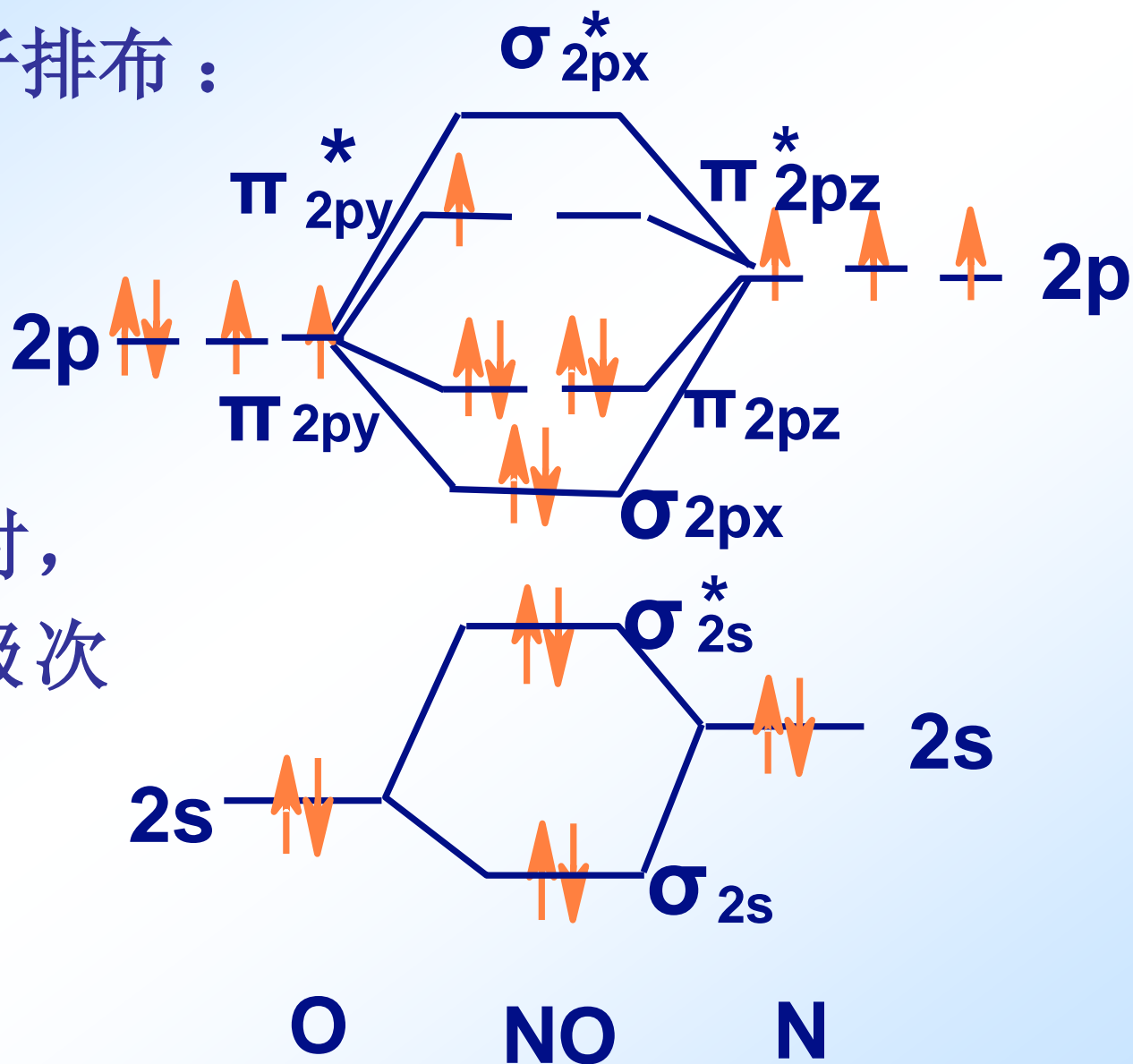


O₂分子轨道电子排布式:



O₂分子的结构: O \equiv O

NO分子的电子排布：

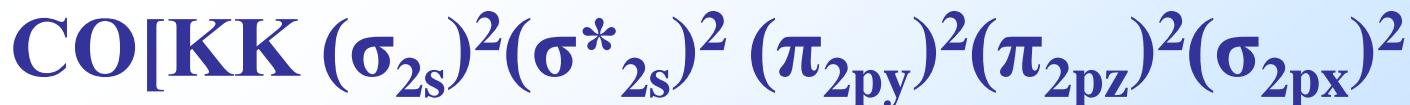
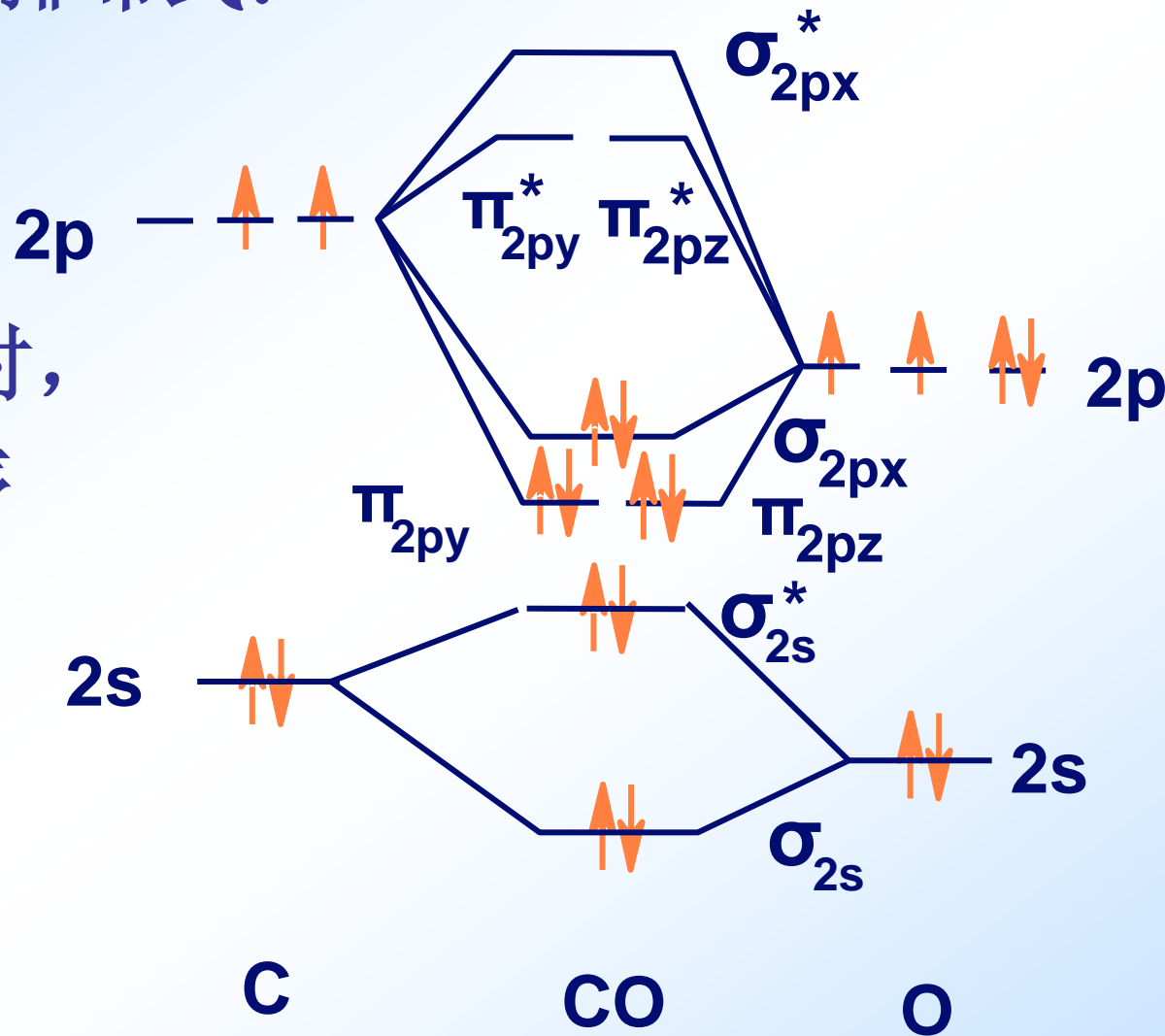


$Z_A + Z_B > 2Z_N$ 时，
分子轨道能级次序与 O_2 相同



CO分子的电子排布式:

$Z_A + Z_B \leq 2Z_N$ 时,
分子轨道次序
与 N_2 相同



三、键级

衡量分子中两个相邻原子间成键的牢固程度

分子中净成键电子数的一半

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

$$\text{H}_2 : \quad \text{键级} = \frac{2-0}{2} = 1$$

$$\text{He}_2 : \quad \text{键级} = \frac{2-2}{2} = 0$$

不能组成稳定 He_2 分子

$$\text{N}_2 : \quad \text{键级} = \frac{8-2}{2} = 3$$

$$\text{O}_2 : \quad \text{键级} = \frac{8-4}{2} = 2$$

化学性质比 N_2 活泼

通常键级越大，形成的键越稳定。