

9.1.1 现代价键理论

1. 共价键 (covalent bond) 形成与本质:
形成:
 本质: 电性的.

2. 价键理论 (valence bond theory, VB法) 要点:
 ① 各提供自旋方向相反的未成对价电子.
 ② 原子轨道应尽可能最大程度地重叠 (最大重叠原理).

3. 共价键特征:
 ① **饱和性:**
 单键与多重键 (multiple bond).

9.1.1 现代价键理论

① $H + H$

 ② $H + H$

氢分子的形成:
 E_A (排斥态, exclusion state)
 E_S
 0
 (基态, ground state) 436kJ
 74.2pm
 核间距

9.1.1 现代价键理论

② **方向性:**
 沿轨道伸展方向重叠.

4. 共价键类型:
(1) 按极性大小:
 ① 极性: ① 强极性: 如 H_2O, HCl
 ② 弱极性: 如 H_2S, HI
 ② 非极性: 如 N_2, H_2 .

(2) 按重叠部分所具有的对称性:
1) 重叠:
 对称性原则:

9.1.1 现代价键理论

对称性相同的部分重叠.
 产生重叠的两个原子轨道符号相同 (即波函数相加).

2) 类型:
 ① σ 键: 对键轴呈圆柱形对称 (**头碰头**).
 $s-s$ 重叠; $s-p$ 重叠; $p-p$ 重叠.
 σ 电子: 形成 σ 键的电子.
 ② π 键: 对键轴所在的某一特定平面对称 (**肩并肩**).
 π 电子: 形成 π 键的电子.
 σ 键、 π 键的特征.

9.1.1 现代价键理论

重叠类型:

同符号部分重叠.



不同符号部分重叠(或认为波函数相减).



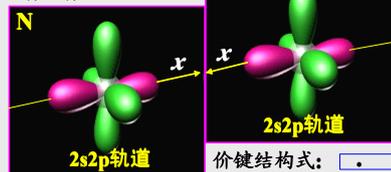
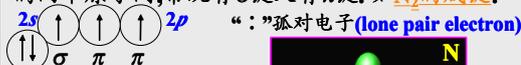
同号重叠部分与异号重叠部分正好抵消.



7

9.1.1 现代价键理论

在 **double covalent bond** 或 **triple covalent bond** 的两个原子间,常既有 σ 键又有 π 键.如 N_2 的成键:



路易斯结构式: $:N \equiv N:$

价键结构式: $:\overset{\cdot\cdot}{N} \equiv \overset{\cdot\cdot}{N}:$

8

9.1.1 现代价键理论

(3) 按共用电子对由成键原子提供方式的不同:

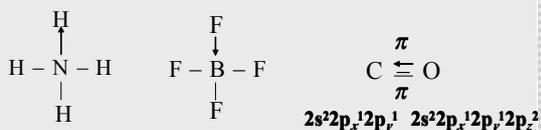
① 正常共价键;

② 特殊共价键: 配位键 (coordinate bond)

如: NH_4^+

$[BF_4]^-$

CO



5. 键参数:

表征化学键性质的某些物理量.

9

9.1.1 现代价键理论

(1) 键能 (bond energy):

在一定 T 和标准压下断裂 1 mol 化学键所需能量. 共价键: 离解能或多次离解能的平均值.

离解能 (D):

在一定 T 和标准压下将 1 mol 理想气态分子离解成理想气态原子所需能量.

键能的大小主要与键的性质、成键原子以及键长等因素有关.

(2) 键长 (bond length, l ; 或键距):

分子内成键两原子核间的平均距离.

10

9.1.1 现代价键理论

一些共价键键能和键长

共价键	键能/kJ·mol ⁻¹	键长/pm	共价键	键能/kJ·mol ⁻¹	键长/pm
C-C	346	154	F-F	159	141
C=C	602	134	Cl-Cl	243	199
C≡C	835	120	Br-Br	193	228
			I-I	151	267
			H-F	570	92
			H-Cl	432	127
			H-Br	366	141
			H-I	298	161

10 12

11

9.1.1 现代价键理论

键能和键长可解释一些化合物的性质.

(3) 键角 (bond angle):

分子中两个相邻化学键间的夹角.

键长和键角是描述分子几何构型的两要素.

分子式	键长/pm(实验值)	键角 α (实验值)	几何构型
H_2S	134	92°	
CO_2	116.2	180°	
NH_3	101	107°18'	
CH_4	109	109°28'	

10 休息 12

12

9.1.2 杂化轨道理论

1. 杂化轨道理论基本要点:

- ① 成键时能级相近的价电子轨道相混杂, 形成新的价电子轨道—杂化轨道(hybrid orbital);
- ② 杂化(hybridize)前后轨道数目不变, 但轨道伸展方向及形状发生改变.

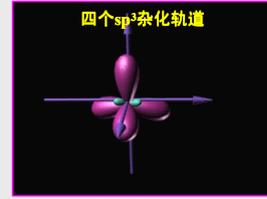
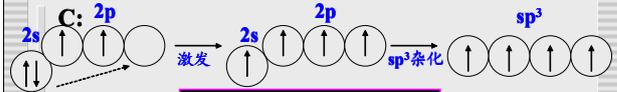
2. 杂化类型与分子几何构型:

(1) sp^3 杂化:

如, CH_4 :



9.1.2 杂化轨道理论



sp^3 杂化轨道及 CH_4 的形成.

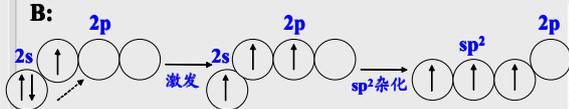
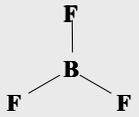


9.1.2 杂化轨道理论

类似的有 CCl_4 、 CF_4 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 等.

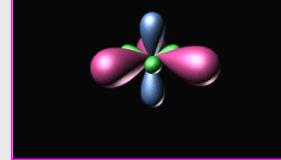
(2) sp^2 杂化:

BF_3 :



9.1.2 杂化轨道理论

3个 sp^2 杂化轨道与 1个未杂化的 p 轨道



sp^2 杂化轨道及 BF_3 的形成.

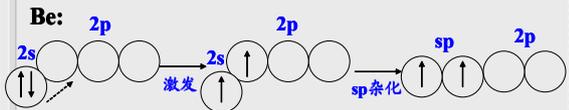
类似的有 BCl_3 等.



9.1.2 杂化轨道理论

(3) sp 杂化:

$BeCl_2$:



$BeCl_2$ 的形成:

类似的有 $HgCl_2$ 等.

(4) 等性与不等性杂化:

等性杂化:

杂化轨道间能量、成分均相同, 成键能力相等.



9.1.2 杂化轨道理论

2个 sp 杂化轨道与 2个未杂化的 p 轨道

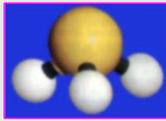


sp 杂化轨道及 $BeCl_2$ 的形成.



9.1.2 杂化轨道理论

NH₃:



$\angle \text{HNH} = 107^\circ 18'$



不等性杂化:

产生不完全等同轨道的杂化.

NH₃的形成.

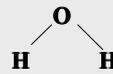
17 休息

19



9.1.2 杂化轨道理论

H₂O:



$\angle \text{HOH} = 104^\circ 30'$

O:



H₂O的形成.

休息

20



9.1.2 杂化轨道理论

小结: 杂化轨道的类型与分子的空间构型

杂化轨道类型	sp	sp ²	sp ³	不等性sp ³
参加杂化的轨道	s+p	s+(2)p	s+(3)p	s+(3)p
杂化轨道数	2	3	4	4
成键轨道夹角	180°	120°	109°28'	90° < θ < 109°28'
分子空间构型	—			
实例	BeCl ₂ HgCl ₂	BF ₃ BCl ₃	CH ₄ SiCl ₄	NH ₃ PH ₃ H ₂ O H ₂ S
中心原子	Be(II A) Hg(II B)	B(III A)	C, Si (IV A)	N, P (V A) O, S (VI A)

休息

21



9.1.3 配合物的价键理论

1. points of complex's valence bond theory:

- ① 形成体(M): 有空轨道, 电子对接受体;
配体(L): 提供孤对电子, 电子对给予体;
二者形成σ配键(M←L).
- ② 形成体采用杂化轨道成键.
- ③ 形成体杂化方式与配合物空间构型和配位键型有关.

配键形成条件:

配位键的形成: 形成体空的杂化轨道与配位原子充满孤对电子的原子轨道相互重叠.

休息

22



9.1.3 配合物的价键理论

2. types of coordinate bond:

- ① 外轨配键;
- ② 内轨配键.

(1) 外轨配键和外轨配合物:

outer-orbital coordinate bond:

形成体以最外层的轨道(ns, np, nd)组成杂化轨道, 然后和配位原子形成的配键.

outer-orbital complex:

以外轨配键所形成的配合物.

例 [Zn(NH₃)₄]²⁺.

休息

23



9.1.3 配合物的价键理论

³⁰Zn²⁺ (3d¹⁰):



受配体影响
杂化



[Zn(NH₃)₄]²⁺:

为外轨配离子, Zn²⁺与N间的配键为外轨配键.

休息

24



9.1.3 配合物的价键理论

外轨配合物 (高自旋型配合物)

特点: 具最大可能的未成对电子数。

sp, sp^2, sp^3, sp^3d^2 等所形成配键都属外轨配键。

(2) 内轨配键与内轨配合物:

inner-orbital coordinate bond:

形成体以部分次外层轨道, 如 $(n-1)d$ 轨道参与组成杂化轨道, 所形成的配键。

inner-orbital complex:

以内轨配键形成的配合物。

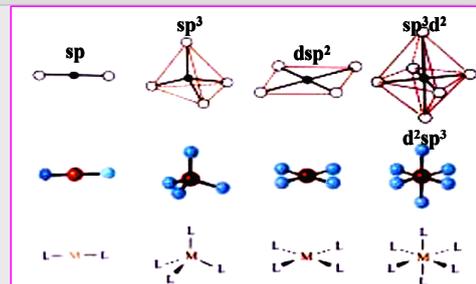
如 $[Ni(CN)_4]^{2-}$:



25



9.1.3 配合物的价键理论

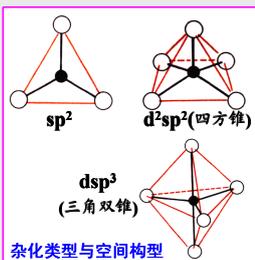


杂化类型与空间构型

26



9.1.3 配合物的价键理论



杂化类型与空间构型

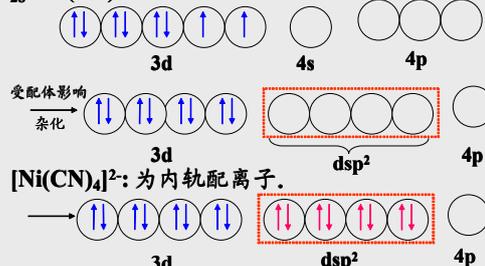


27



9.1.3 配合物的价键理论

$28Ni^{2+}(3d^8)$:



$[Ni(CN)_4]^{2-}$: 为内轨配离子。



28



9.1.3 配合物的价键理论

内轨配合物 (低自旋型配合物)

特点: 具最小数目的未成对电子数。

dsp^2, dsp^3, d^2sp^3 等所形成配键都属内轨配键。

(3) 形成外轨或内轨配合物的条件:

① 中心离子电子构型:

一般来说, d^{10} 构型形成外轨型;

d^8 构型大多形成内轨型;

$d^4 \sim d^7$ 构型既可形成内轨型, 也可形成

外轨型。



29

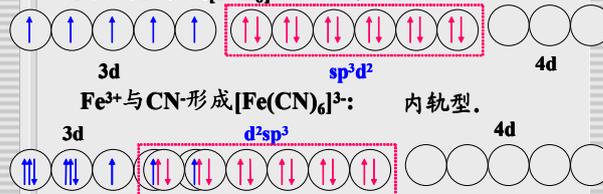


9.1.3 配合物的价键理论

Fe^{3+} , 价电子层构型 $3d^54s^0$

② 配位原子电负性大易形成外轨型

Fe^{3+} 与 F^- 形成 $[FeF_6]^{3-}$: 外轨型。



Fe^{3+} 与 CN^- 形成 $[Fe(CN)_6]^{3-}$: 内轨型。

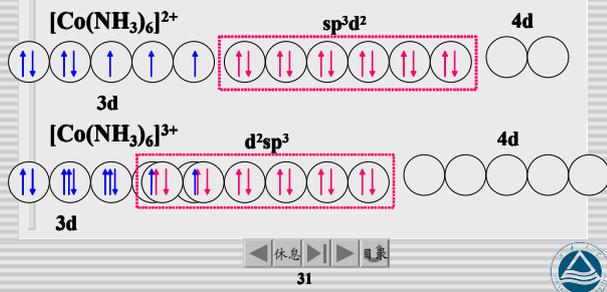


30



9.1.3 配合物的价键理论

③中心离子所带电荷多,有利于形成内轨型。
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 为外轨型, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为内轨型。



9.1.3 配合物的价键理论

3. stability and magnetism of complex: :

当形成相同配位数的配离子时,一般内轨型要比外轨型稳定。

物质的磁性可用磁矩 μ 的大小来衡量。

$\mu = 0$, 反磁性;

$\mu > 0$, 顺磁性。 如: $\text{O}_2, \text{NO}, \text{NO}_2$ 。

另外还有一种铁磁性物质,它们会被磁场强烈吸引。如: $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 。

休息

32

9.1.3 配合物的价键理论

d区第四周期过渡元素所形成的配离子的磁矩(magnetic moment)可用下式作近似计算:

磁矩: $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$ (B.M.) 玻尔磁子

n 0 1 2 3 4 5

$\mu/\text{B.M.}$ 0 1.73 2.83 3.87 4.90 5.92

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Ti^{3+} : $3d^1$ $\mu_{\text{实}} = 1.73$ $n = 1$, 外轨型

$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ Mn^{3+} : $3d^4$ $\mu_{\text{实}} = 3.18$ $n = 2$, 内轨型

$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ Fe^{3+} : $3d^5$ $\mu_{\text{实}} = 5.90$ $n = 5$, 外轨型

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Fe^{3+} : $3d^5$ $\mu_{\text{实}} = 2.0$ $n = 1$, 内轨型

休息

33

9.1.3 配合物的价键理论

例: 已知 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的 $\mu = 4.5 \text{ B.M.}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 $\mu = 0 \text{ B.M.}$. 请指出中心离子的d电子排布, 杂化轨道类型, 空间构型, 并比较它们的稳定性。

答: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 $\mu = 0 \text{ B.M.}$ 表明电子均成对。

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的 $\mu = 4.5 \text{ B.M.}$, 据 $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$ 可求得 $n \approx 4$ 。

已知 Co^{3+} 的价电子层构型为 $3d^6 4s^0$ 。

显然前者 Co^{3+} 的d电子发生了重排, 而后者 Co^{3+} 的d电子排布未改变。

因此, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 中心离子的d电子排布为:

休息

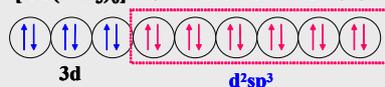
34

9.1.3 配合物的价键理论



为正八面体形。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中心离子的d电子排布为:



也为正八面体形。

前者为外轨型, 后者为内轨型, 故后者稳定。

休息

35

9.1.4 分子轨道理论

分子轨道(Molecular Orbital):

描述分子中电子运动的波函数。

1. MO法基本要点:

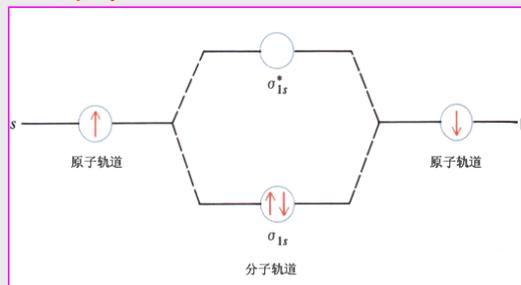
- ① 电子在整个分子范围内运动;
- ② MO由成键AO组合而成;
- ③ 电子逐个填入MO, 填充规则与填入AO所遵循的规则相同;
- ④ AO要有效组成MO必须符合成键三原则。(能量近似、最大重叠、对称性)

休息

36

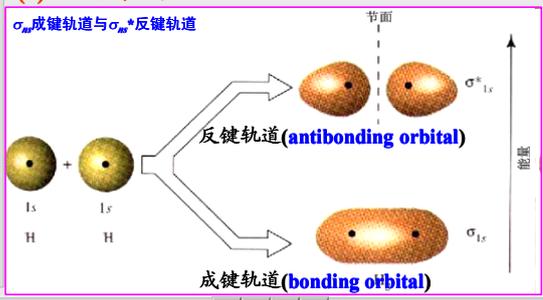
9.1.4分子轨道理论

2.MO形成:



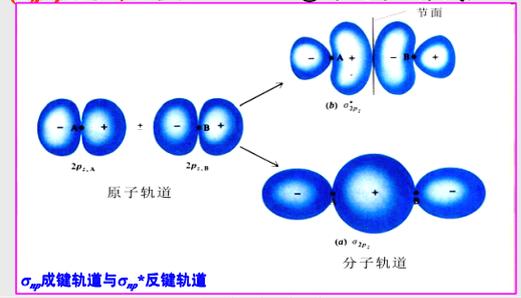
9.1.4分子轨道理论

(1)s-sAO的组合:



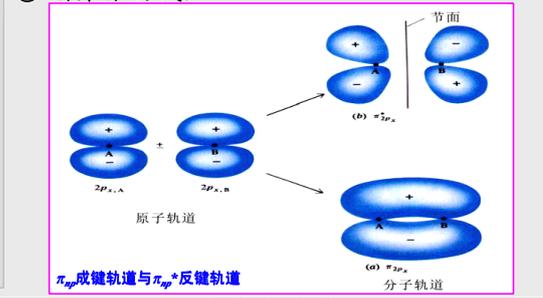
9.1.4分子轨道理论

(2)p-pAO的组合: ①“头碰头”方式:



9.1.4分子轨道理论

②“肩并肩”方式:



9.1.4分子轨道理论

π_{2py} 与 π_{2pz} 、 π_{2py}^* 与 π_{2pz}^* 轨道形状及能量.

3.MO的能级:

第二周期同核双原子分子: $B_2(B,C,N)$

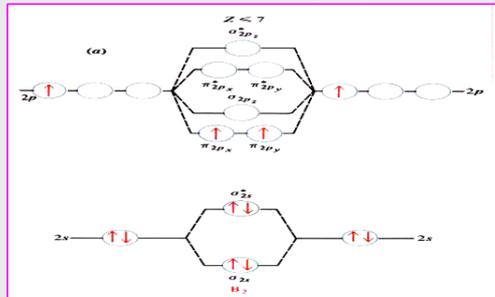
即: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$

第二周期同核双原子分子: $O_2(O,F)$

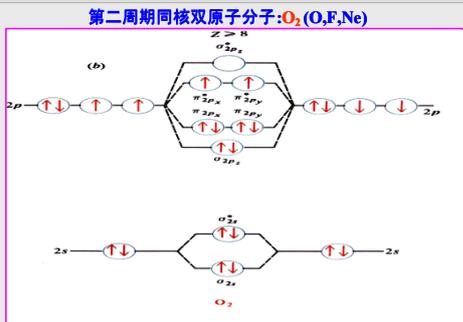
即: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$

9.1.4分子轨道理论

第二周期同核双原子分子: $B_2(B,C,N)$



9.1.4分子轨道理论



43

9.1.4分子轨道理论

4.应用:

(1)推测分子的存在和阐明分子的结构:

分子体系能量的变化.

键级.

键级(bond order):

分子中净成键电子数的一半.

一般键级越大键能相应也越大,分子结构就越稳定.键级为零,则分子不可能存在.

44 休息

44

9.1.4分子轨道理论

He_2 和 He_2^+ 能否存在?

$He_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$

键级 = $(2 - 2)/2 = 0$.不能稳定存在.

$He_2^+ (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$

键级 $\neq 0$,能稳定存在.

N_2 分子结构.

(2)预言分子的顺磁与反磁性:

凡有未成对电子的分子就具顺磁性(paramagnetism),否则就是反磁性的.

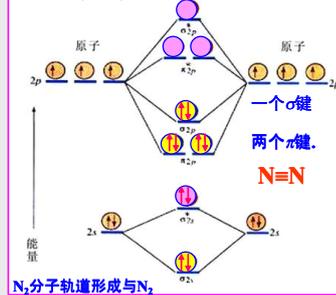
O_2 分子结构与磁性:

休息 45

45

9.1.4分子轨道理论

键级 = $(8 - 2)/2 = 3$ 分子



N_2 分子轨道形成与 N_2

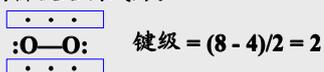
46

9.1.4分子轨道理论

$KK (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$

其中有一个 σ 键、两个三电子 π 键.

O_2 分子的价键结构式为:



三电子键中只有一个净的成键电子,故其键能仅是单键键能的一半.

有两个未成对电子,故 O_2 分子具顺磁性.

45 休息 47

47