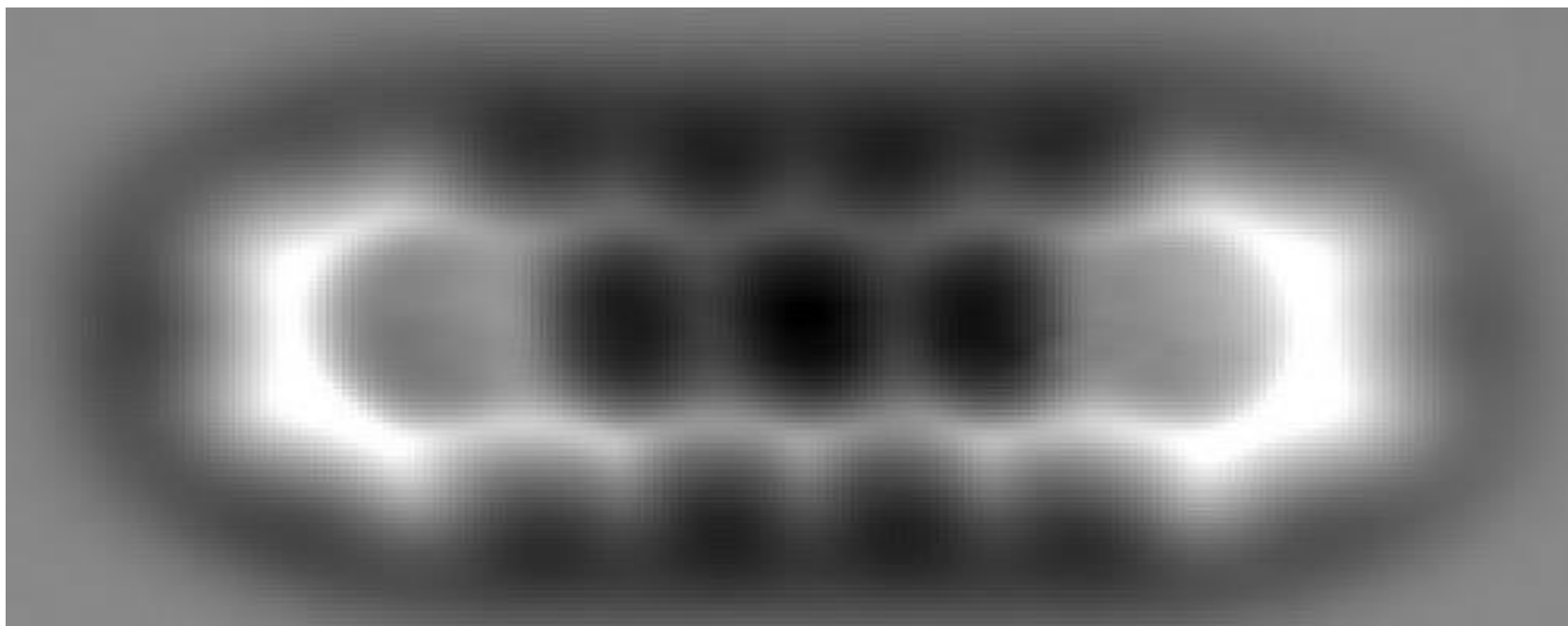


化学键II：价键理论和分子轨道理论

JULY 9



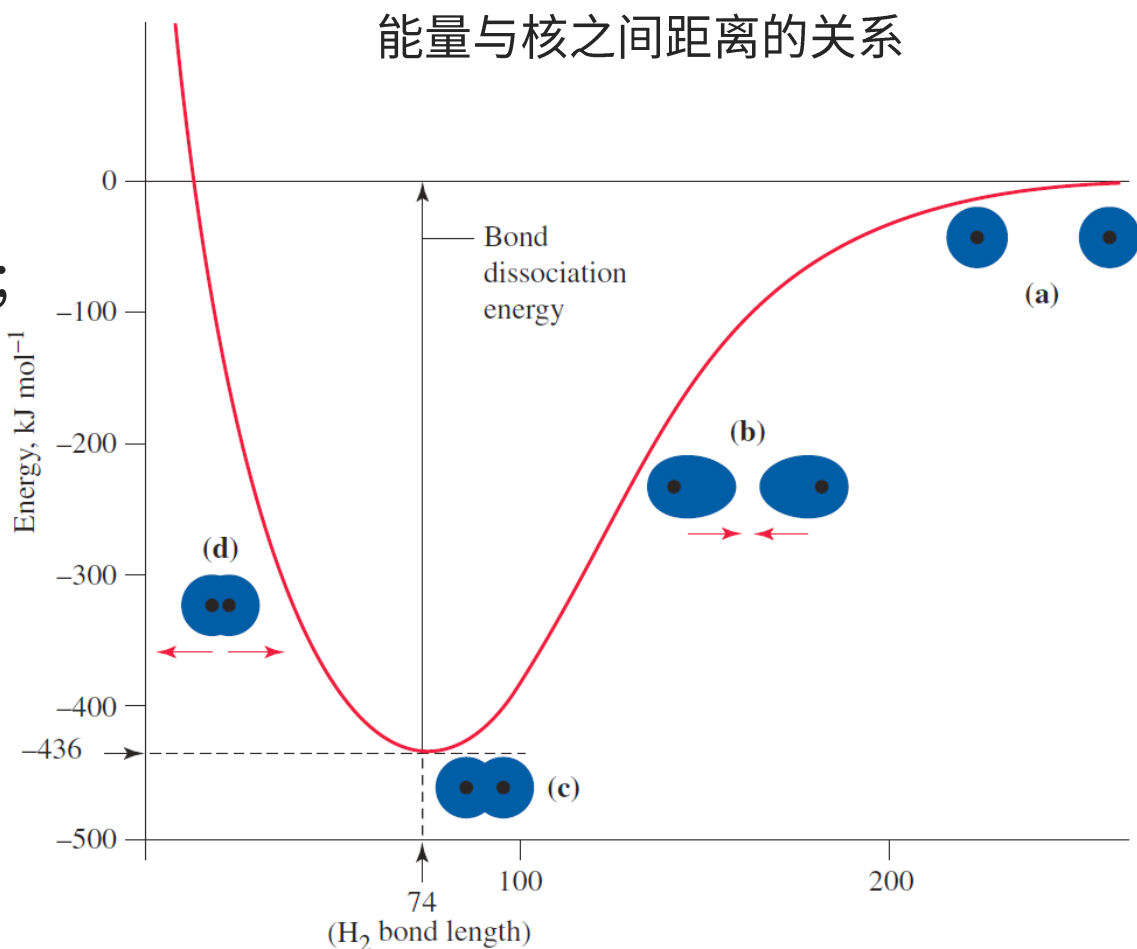
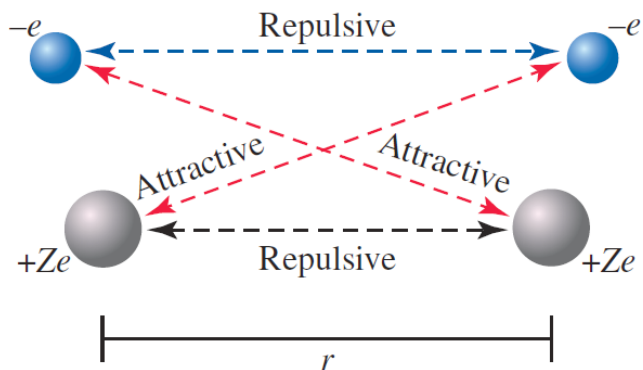
并五苯的原子力显微镜图像，并五苯包含大的离域 π 键体系

学习内容

- 11.1 描述电子密度的重新分布和能量的变化作为伴随键形成的核间距离的函数
- 11.2 用价键理论根据原子轨道的重叠来描述键的形成
- 11.3 讨论轨道杂化的概念并用适当的杂化方案来描述分子中的成键
- 11.4 σ 键和 π 键的区别
- 11.5 区分成键轨道和反键轨道，并描述它们各自如何影响双原子分子的键级
- 11.6 用分子轨道理论描述离域 π 电子
- 11.7 描述分子电子密度图中键临界点的位置和意义

11-1 成键理论应该做什么

- 氢分子是讨论成键理论的简单模型，两个氢原子从无限远逐渐接近，会产生三种作用
- 电子被另一个原子核吸引；电子相互排斥；原子核相互排斥

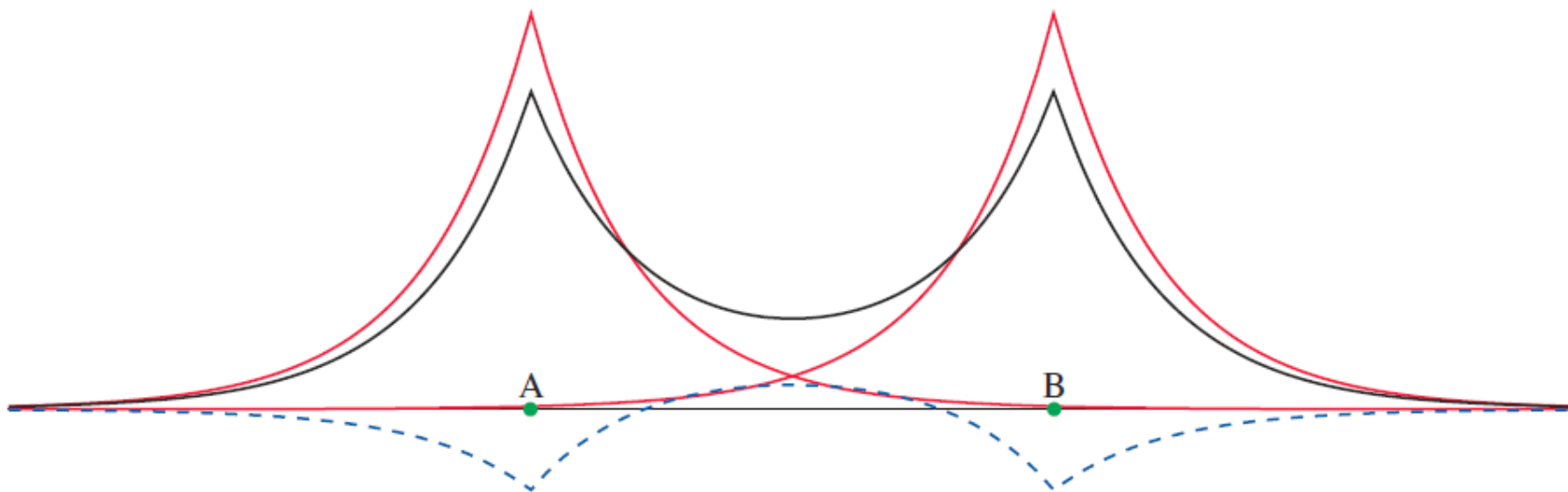


11-1 成键理论应该做什么

- 在两个氢原子距离无限远时，能量为0
- 在中长距离时，原子之间以吸引为主
- 短距离下，以排斥为主
- 相距74 pm时，能量达到最低值-436 kJ/mol
- 原子核的移动会导致分子振动，但平均距离为74 pm，即键长，对应能量为键解离能的负值
- 分子结构包括成键顺序、键能、键长、键角等信息；此前学习的路易斯理论可以快速写出成键顺序并判断键级；VSEPR可提出分子形状，但无法给出键能和键长的定量信息

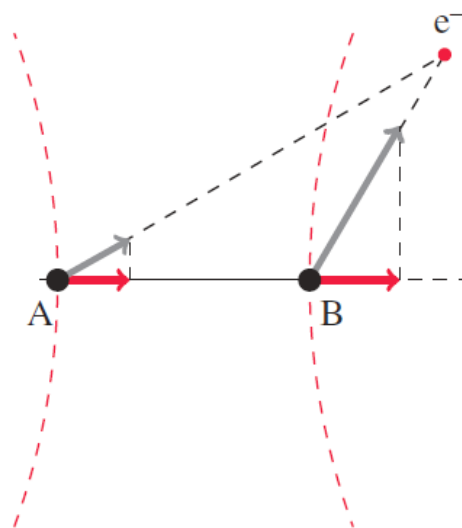
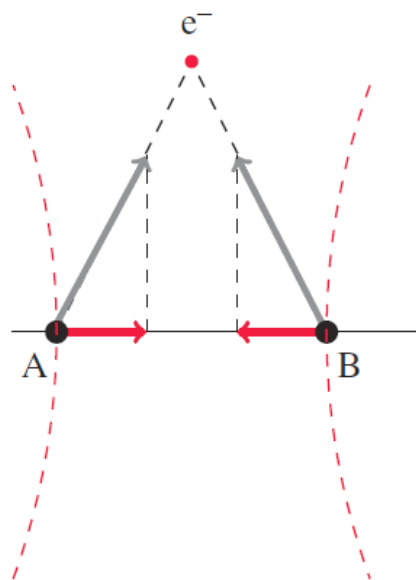
11-1 成键理论应该做什么

- 共价键是一个量子力学概念
- 比较成键前和成键后电子密度的变化，红色是H原子的密度，而黑色是H₂分子的密度；虚线是两个密度的差异
- 电子在核附近出现的概率降低，而在核之间出现的概率增加



11-1 成键理论应该做什么

- 成键后电子更加倾向于将两个原子核拉到一起，而不是将其分开
- 但能量的降低并不由电子更多的出现在原子核中间引起，而是因为 H_2 中电子相比H原子更靠近原子核
- 定性地说，势能的下降相比电子动能，电子-电子排斥以及核-核排斥更加重要

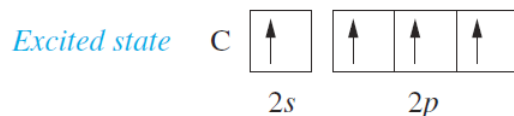


11-1 成键理论应该做什么

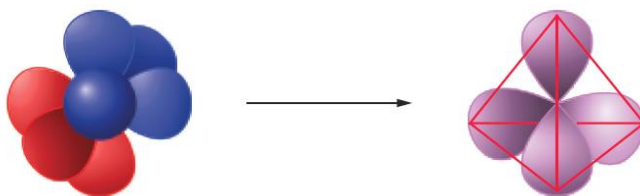
- 考虑电子动能的影响，首先根据德布罗意关系： $E_k = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ ，电子从一个原子核附近进入到两个原子核附近，运动区域增加使得运动对应的德布罗意波长增加，从而减少动能
- 但由于分子中的电子更加靠近原子核，这会导致动能增加，所以总动能是略微增加的
- 势能分三个部分：电子-核的吸引、电子-电子排斥以及核-核排斥；电子核的吸引由于电子的收缩而显著增强
- 电子-电子排斥通常小于电子-核的吸引
- 核-核排斥远小于电子-核的吸引，因为核之间距离较大，且核之间的电子密度降低了排斥
- 总之成键意味着电子动能较小增加，以及势能的大幅降低

11-3 原子轨道的杂化

- 大多数情况下，价键理论对分子几何形状的描述不正确
- 价键理论中C的三个 p 轨道夹角为 90° ，但甲烷的H—C—H键角为 109.5°
- 考虑C的电子价电子构型： $2s^2 2p^2$ ，我们假设一个 $2s$ 电子被激发到 $2p$

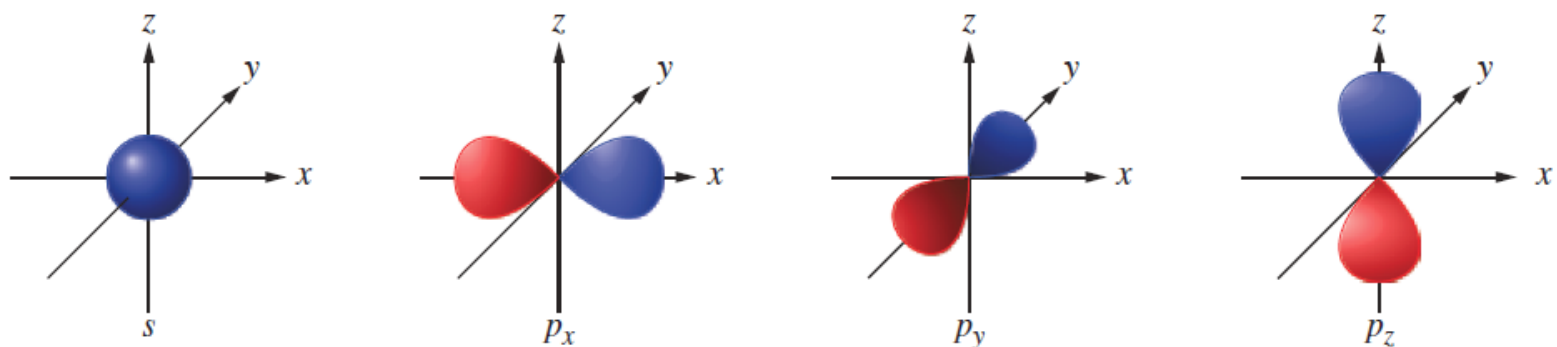


- 通过数学方式对这四个轨道进行重新组合，我们可以合成四个 sp^3 杂化轨道，这一过程称为**杂化**，这些新的轨道仍是原子轨道

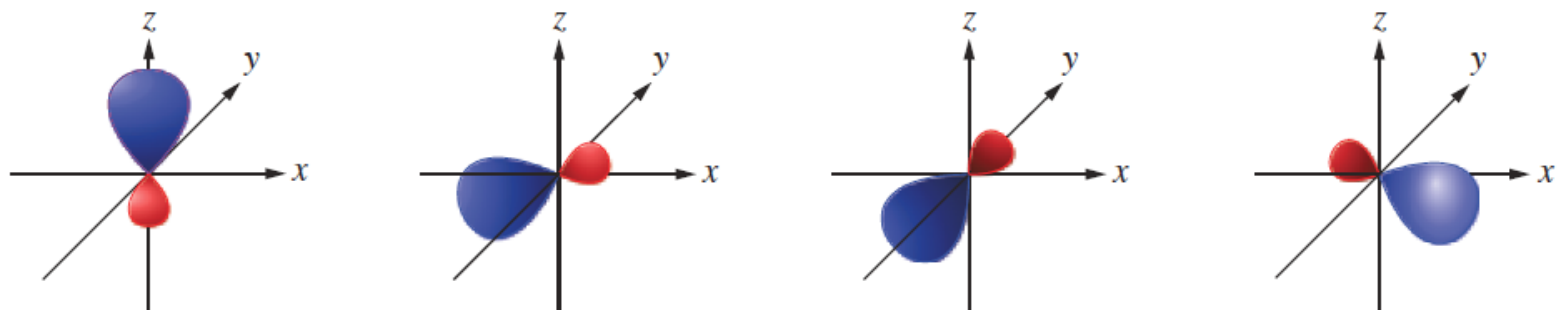


- 每个 sp^3 杂化轨道具有 $1/4$ 的 s 轨道特征，具有 $3/4$ 的 p 轨道特征

11-3 原子轨道的杂化

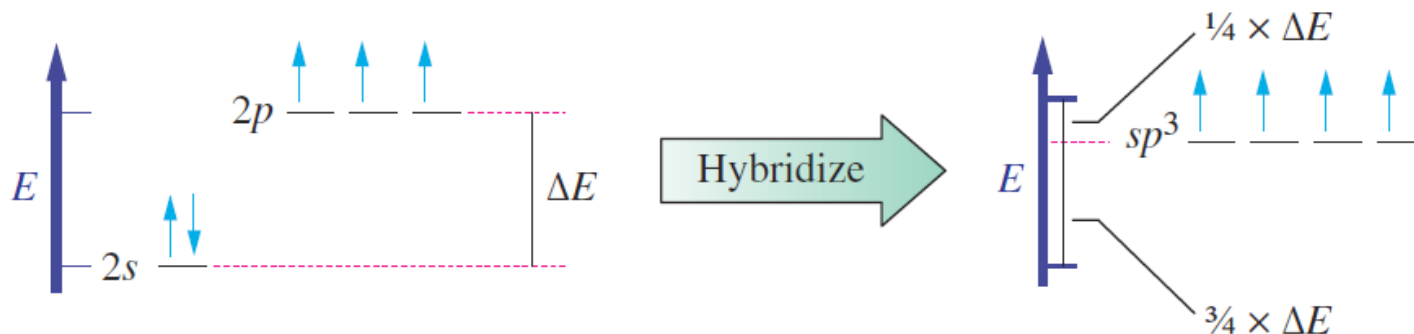


combine to generate
four sp^3 orbitals



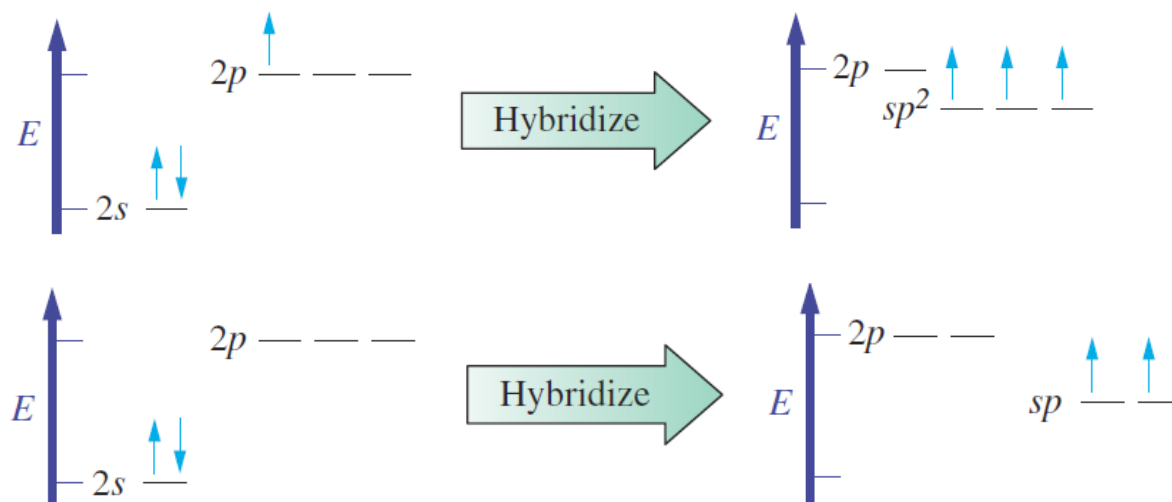
11-3 原子轨道的杂化

- 四个 sp^3 杂化轨道具有相同的能量，介于 s 轨道和 p 轨道之间，且杂化前后总能量不变
 1. 杂化轨道的数量等于组合的原子轨道总数
 2. 杂化方案的目标是对实验观察到的分子形状进行合理化，其不是实际的物理现象，无法观察到电子密度分布从纯轨道到杂化轨道的变化
 3. 对于某些分子，用杂化轨道来描述键的形成是不合适的，但在有机化学中非常有效



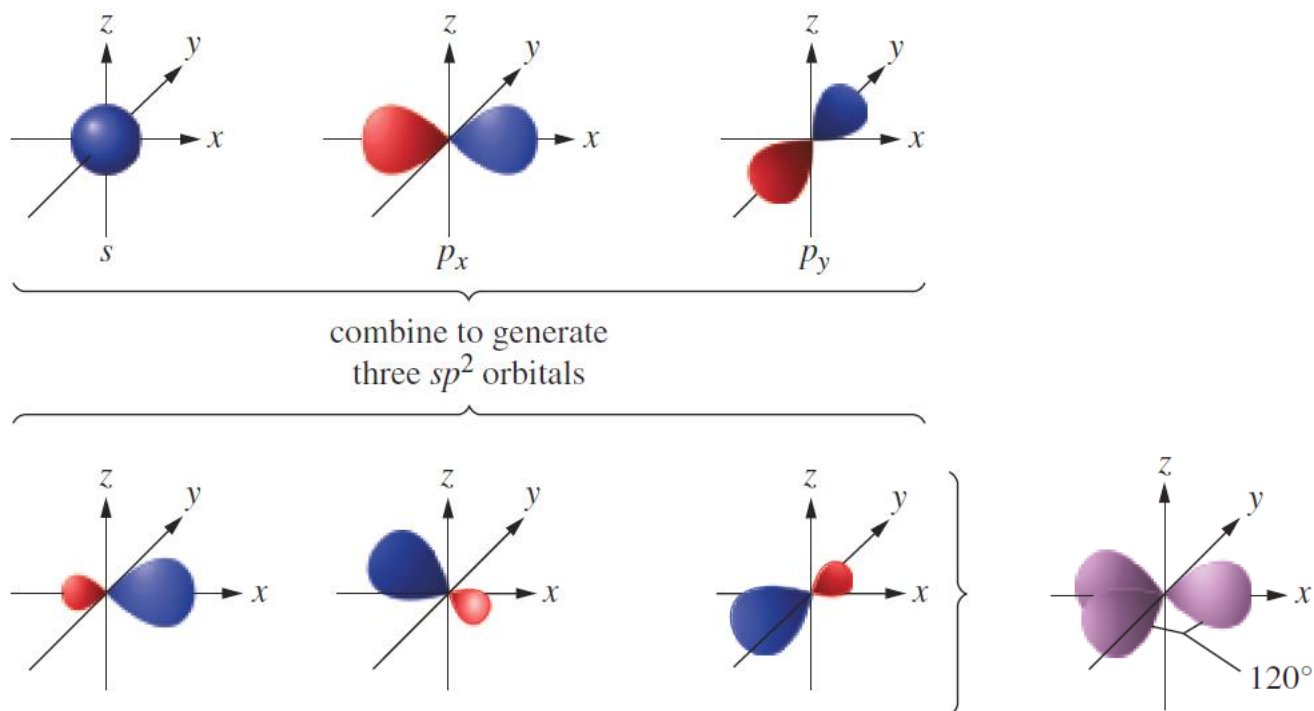
11-3 原子轨道的杂化

- 若 NH_3 和 H_2O 的中心原子采用 sp^3 杂化，其结果和VSEPR理论吻合
- 但理论和光谱数据都支持成键使用未杂化的 p 轨道，一种可能的解释是因为 $\text{H}-\text{O}$ 和 $\text{H}-\text{N}$ 键具有较强的离子成分，氢原子带有的正电荷相互排斥，使得键角增大
- 目前没有最为合理的单一理论来解释键角
- sp 轨道还可以形成 sp^2 和 sp 杂化轨道



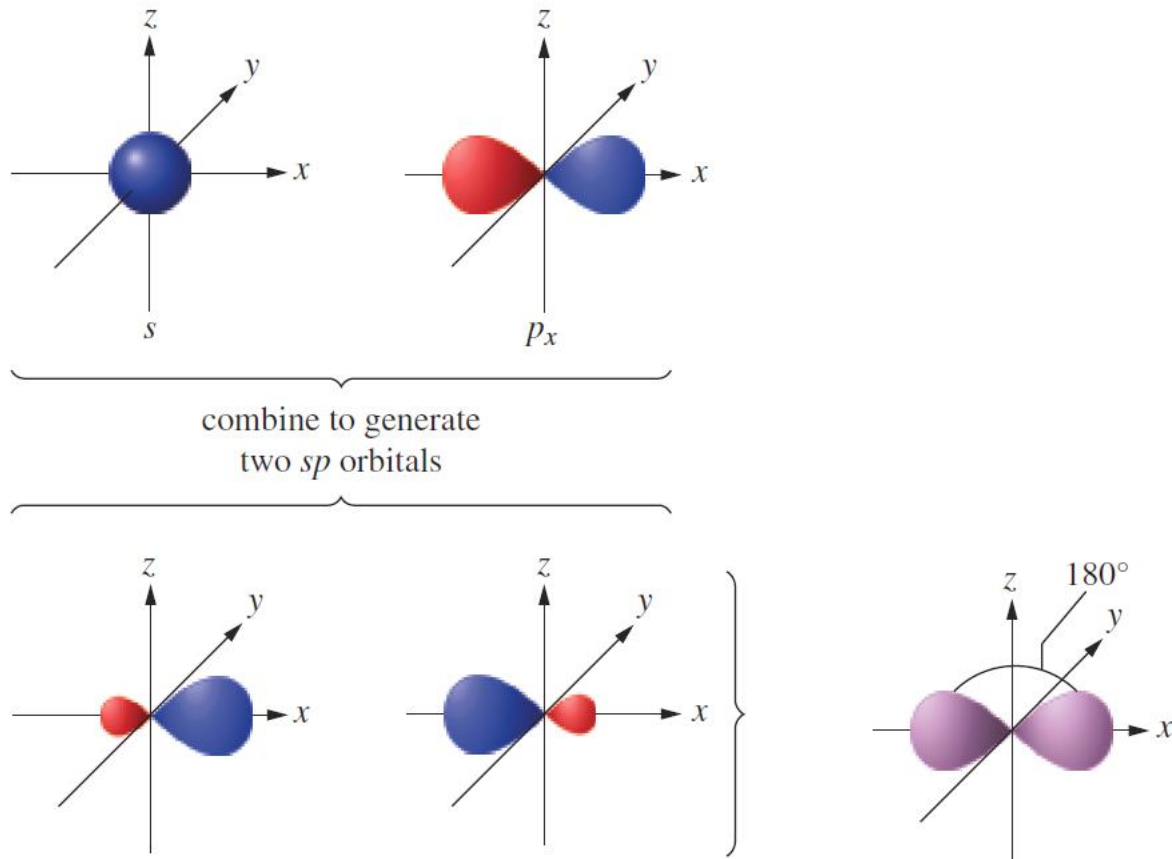
11-3 原子轨道的杂化

- BF₃中B形成 sp^2 杂化轨道，角度为120°， sp^2 杂化原子有四个原子轨道：三个杂化的一个未杂化的 p 轨道



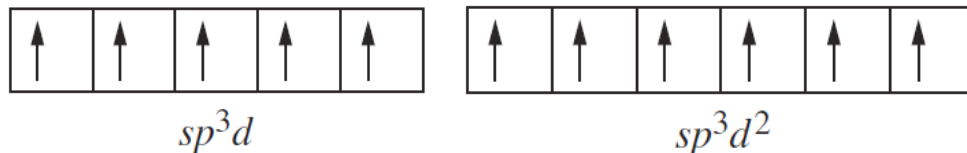
11-3 原子轨道的杂化

- BeCl₂中Be形成 sp 杂化轨道，角度为180°，且留下两个未杂化的 p 轨道



11-3 原子轨道的杂化

- 为了描述VSEPR理论中电子组大于4的结构，需要使用 d 轨道来描述杂化，例如将价层的 s 和 p^3 以及 d 组成 sp^3d 杂化轨道来描述 PCl_5 的三角双锥形状
- 类似的， SF_6 可以用 sp^3d^2 杂化轨道来描述
- 杂化不是真实的现象，对实验结果的事后合理化。在第10章讨论扩展价层的概念时，我们注意到其需要 d 电子参与成键，其并不那么合理；同样的， d 轨道在杂化方案中也不那么合理



11-3 原子轨道的杂化

- VSEPR的优点是它具有基于路易斯结构的预测能力，结合VSEPR和杂化轨道理论：

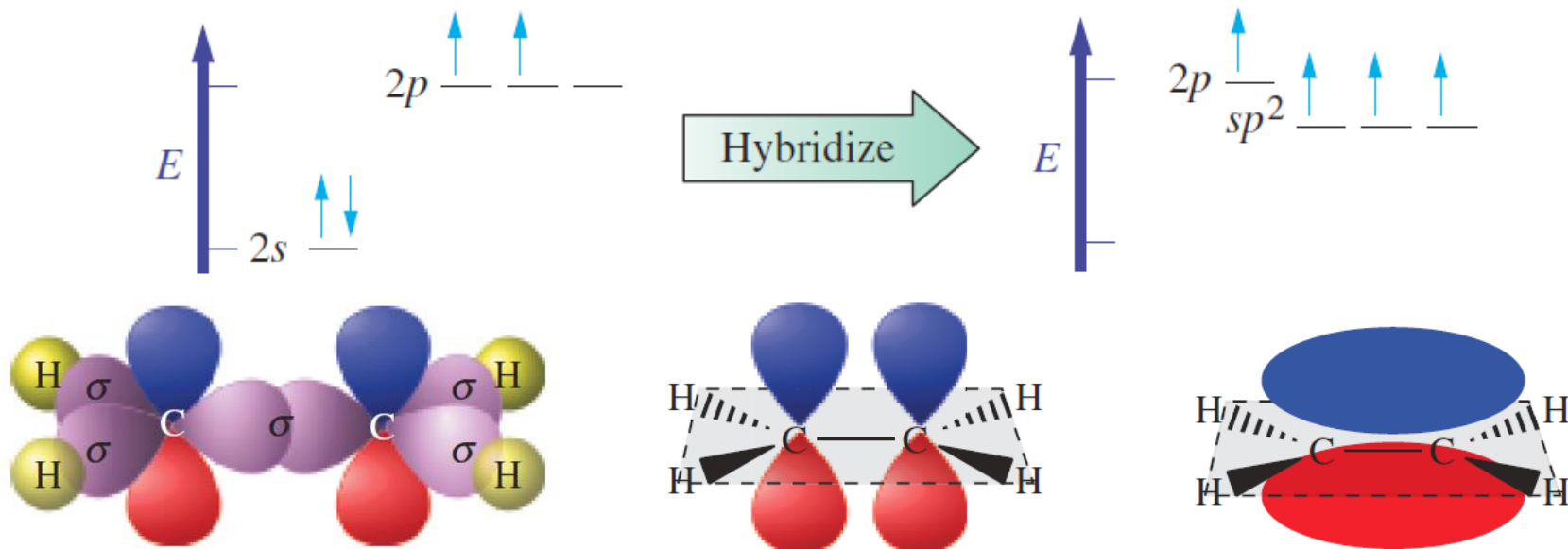
1. 书写合理的路易斯结构式
2. 用VSEPR预测结构
3. 根据结构选择杂化方式

- 例题

写出 XeF_4 Cl_2F^+ BrF_4^+ 的杂化方式

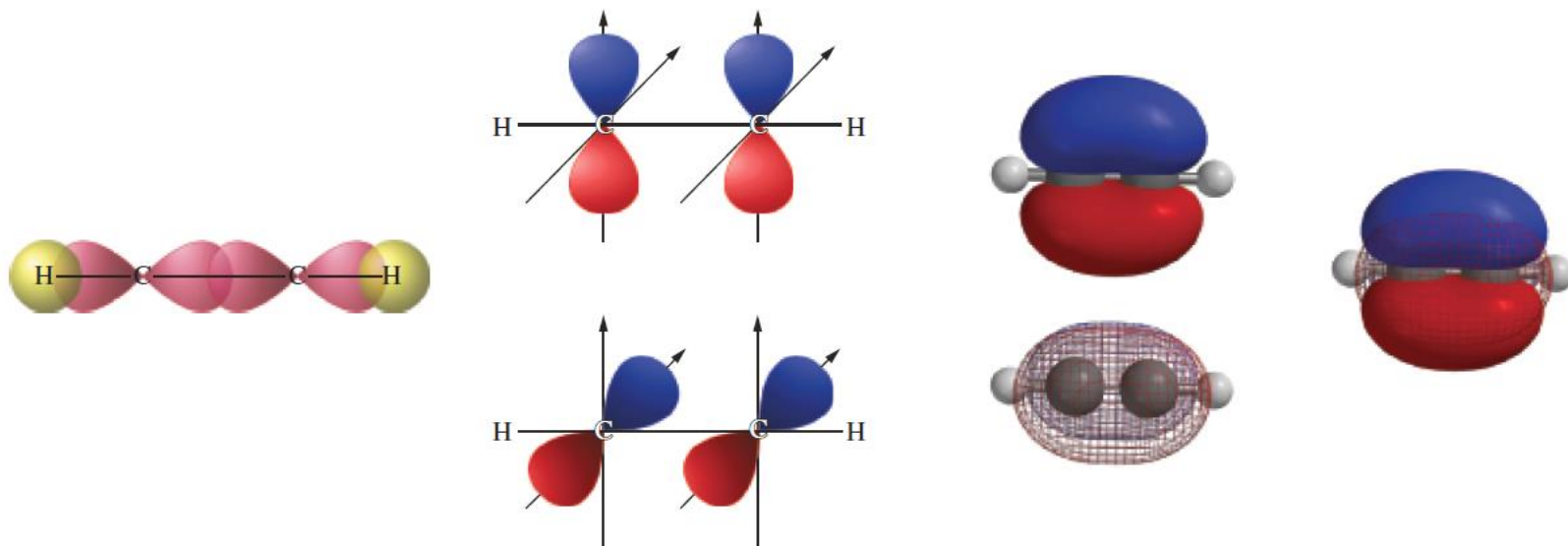
11-4 多重共价键

- 考虑乙烯 C_2H_4 和乙炔 C_2H_2 中多重键的杂化轨道理论描述
- 乙烯是平面分子， $H-C-H$ 和 $H-C-C$ 键角接近 120° ，所以认为C原子采用 sp^2 杂化，两个 sp^2 杂化的碳原子用杂化轨道相互重叠，形成 σ 键
- 而碳原子未杂化的 p 轨道中还有一个单电子，其肩并肩地重叠产生 π 键
- σ 键没有与键轴平行的节面，而 π 键存在一个这样的节面



11-4 多重共价键

- 分子的形状仅由形成 σ 键的轨道决定
- 双键的旋转受到严格限制，扭转会减少 p 轨道的重叠量并削弱 π 键
- 双键是刚性的， C_2H_4 分子是平面的
- σ 键比 π 键的重叠更好，因此碳碳双键($\sigma+\pi$)比单键强，但强度不是两倍
- 乙炔中类似，但C以 sp 的方式杂化，形成一个 σ 键，两个 π 键

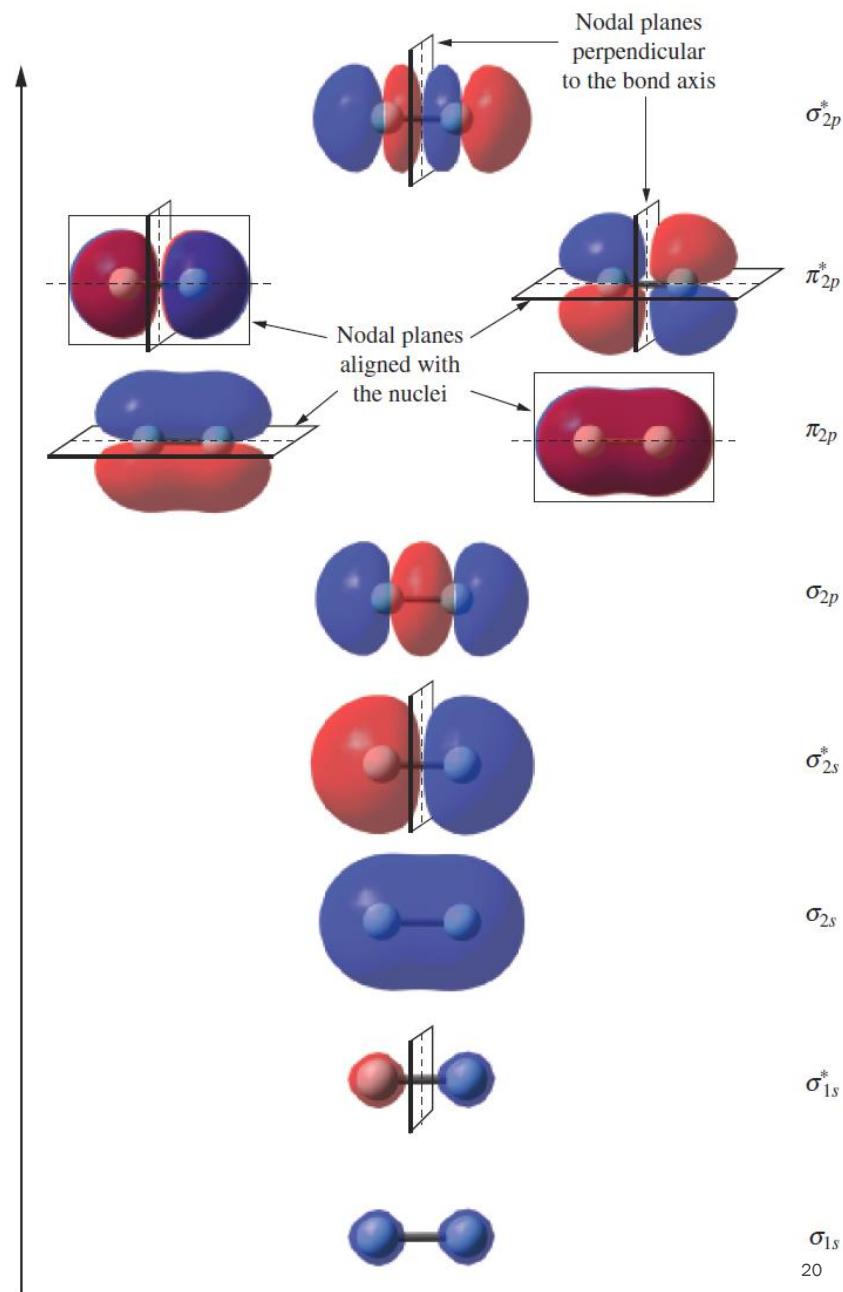


11-5 分子轨道理论

- 路易斯结构、VESPR理论、价键方法、杂化轨道都无法解释分子的电子光谱，或者为什么 O_2 是顺磁性的，或者 H_2^+ 是稳定的
- 我们来了解称为**分子轨道理论**的方法，其非常复杂，但我们本章只需了解关注双原子分子的分子轨道
- 和原子一样，分子具有一组轨道，称为**分子轨道 (MO)**，电子以特定顺序填入轨道
- 分子轨道和所有原子有关
- 从 F_2 的分子轨道计算结果来了解分子轨道理论，其具有十个MO，其与两个F原子核都有关系
- 分子轨道的数量和形状是通过原子轨道线性组合(LCAO)的方法得到的

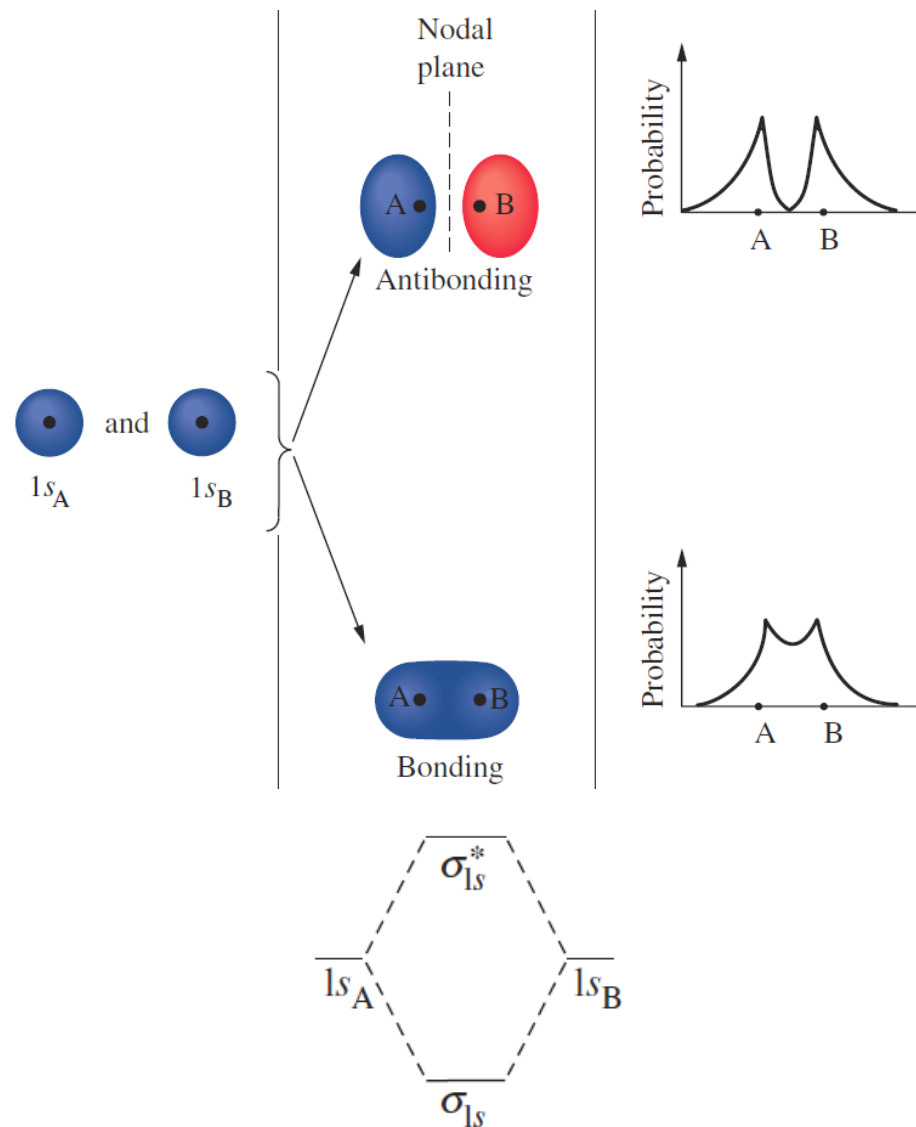
11-5 分子轨道理论

- LCAO方法基于该想法：分子由原子组成，原子轨道 (AO)可用作描述分子中每个电子如何同时与所有原子核相互作用LCAO包含下述思想：
- 每个MO可以数学表示为AO的线性组合
- MO的总数等于AO的总数
- MO可分为成键、反键或非键三种
- 分子的电子构型是通过将电子以特定顺序放入MO中获得的



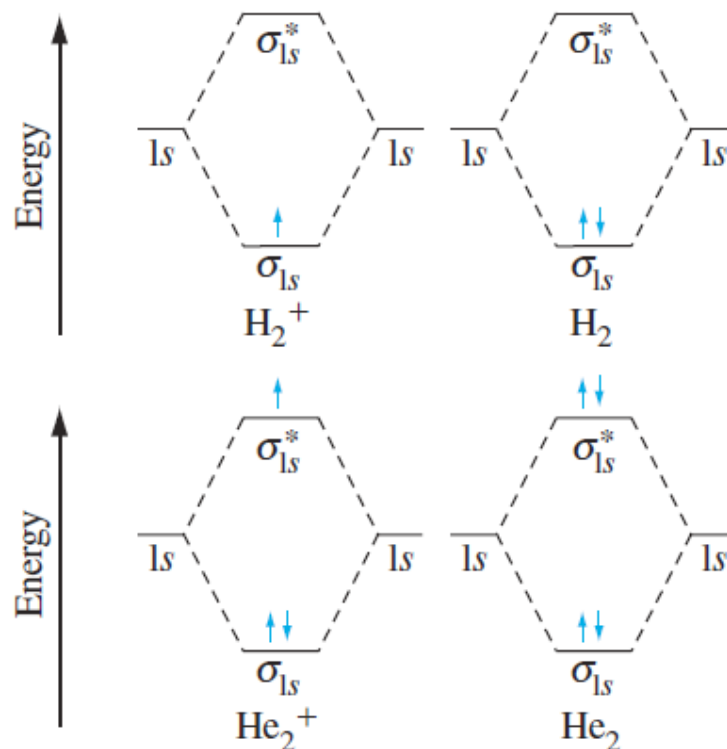
11-5 分子轨道理论

- 考虑最简单的分子 H_2 ，其具有两个原子轨道，组合成两个分子轨道
- $1s$ 轨道相加($1s_A + 1s_B$)得到的是**成键轨道**，其用 σ_{1s} 表示
- $1s$ 轨道相减($1s_A - 1s_B$)得到的是**反键轨道**，其用 σ_{1s}^* 表示，波函数在原子核中间存在节面
- σ_{1s}^* 能量高于 σ_{1s}
- 稳定的分子成键轨道中的电子多于反键轨道中的电子，若多2个，称键级为1，即**键级**是成键和反键轨道电子数量差的一半



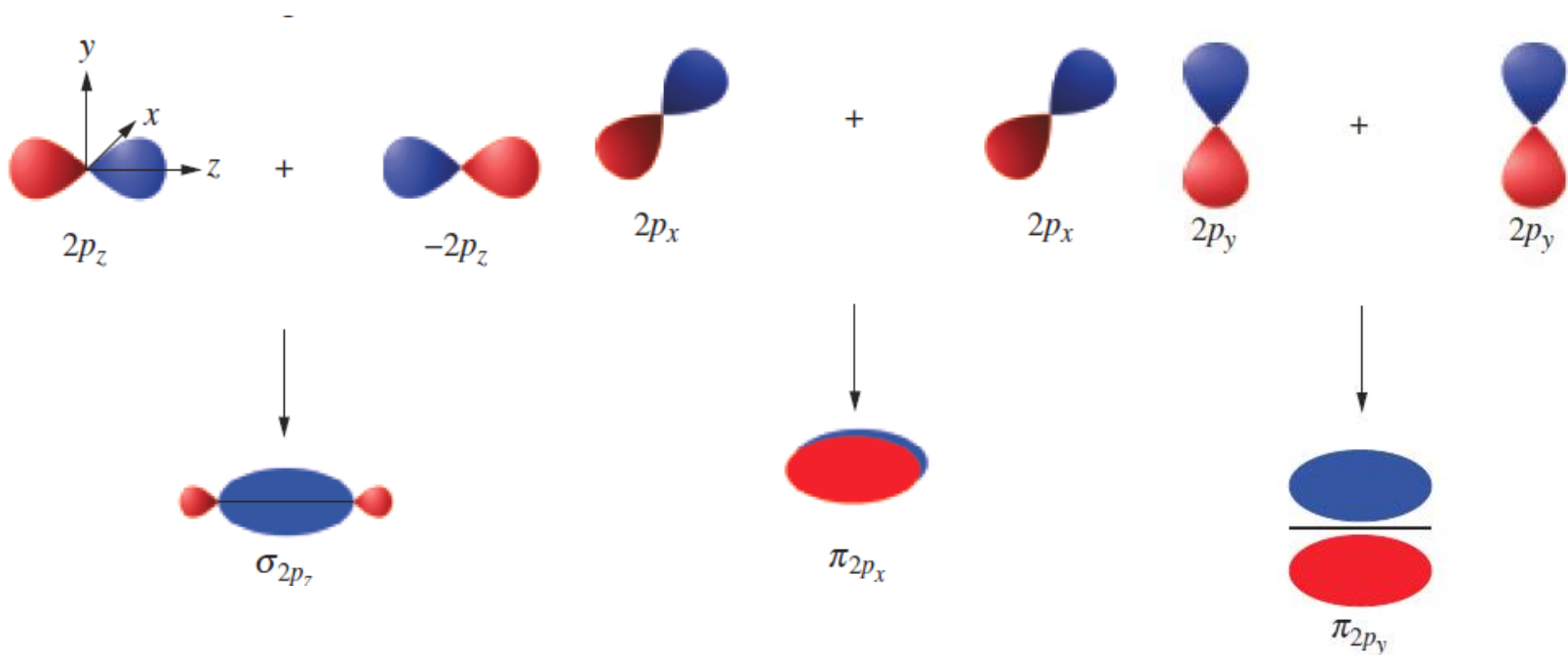
11-5 分子轨道理论

- 考虑 H_2^+ ，其有一个电子，进入 σ_{1s} 轨道，键级为0.5
 - H_2 有两个电子，都进入 σ_{1s} 轨道，键级为1，即单键
 - H_2^- 有三个电子，两个进入 σ_{1s} 轨道，一个进入 σ_{1s}^* 轨道，键级为0.5
 - He_2 有四个电子，两个进入 σ_{1s} 轨道，两个进入 σ_{1s}^* 轨道，键级为0
-
- 例题： H_2 的键能是436 kJ/mol，计算 H_2^+ 和 He_2^+ 的键能



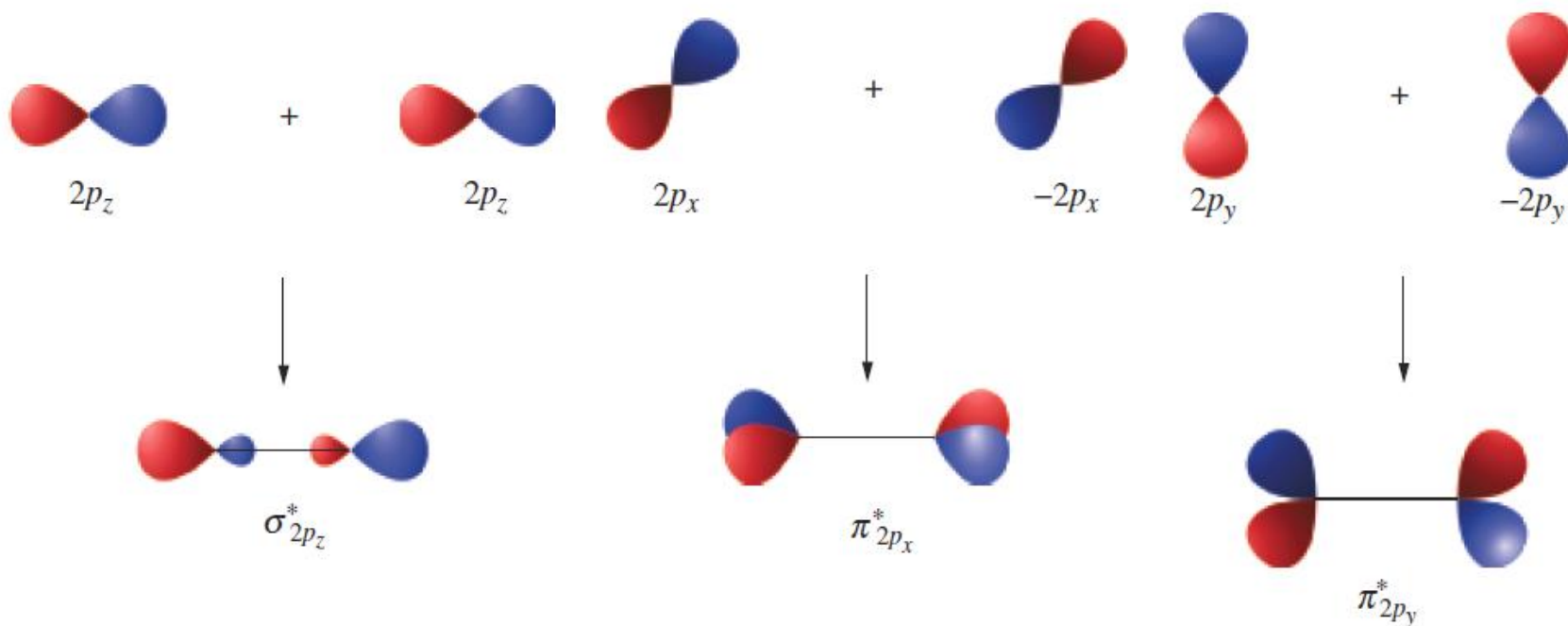
11-5 分子轨道理论

- 现在考虑第二周期元素的分子轨道，因为 $2s$ 和 $2p$ 轨道的加入，将会形成新的八个轨道
- $2s$ 原子轨道组合形成的分子轨道与 $1s$ 原子轨道相似，但能量更高
- $2p$ 原子轨道结合成分子轨道有两种可能方式：头碰头和肩并肩
- 它们组合成成键轨道的方式如下：



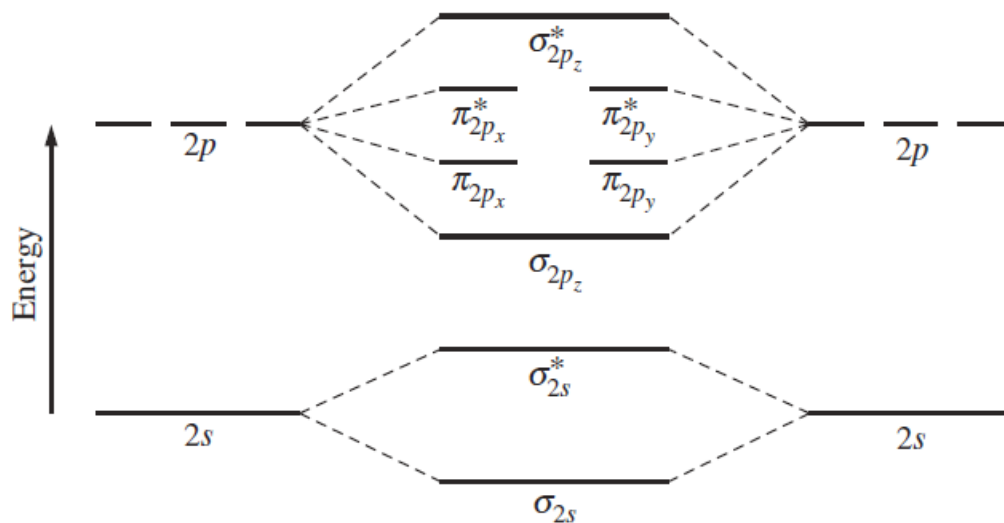
11-5 分子轨道理论

- 它们组合成反键轨道的方式如下
- p 轨道沿着一条直线组合重叠最佳，产生 σ 型分子轨道： σ_{2p} 和 σ_{2p}^*
- 其他 p 轨道肩并肩重叠，产生 π 型分子轨道： π_{2p_x} π_{2p_y} 和 $\pi_{2p_x}^*$ $\pi_{2p_y}^*$

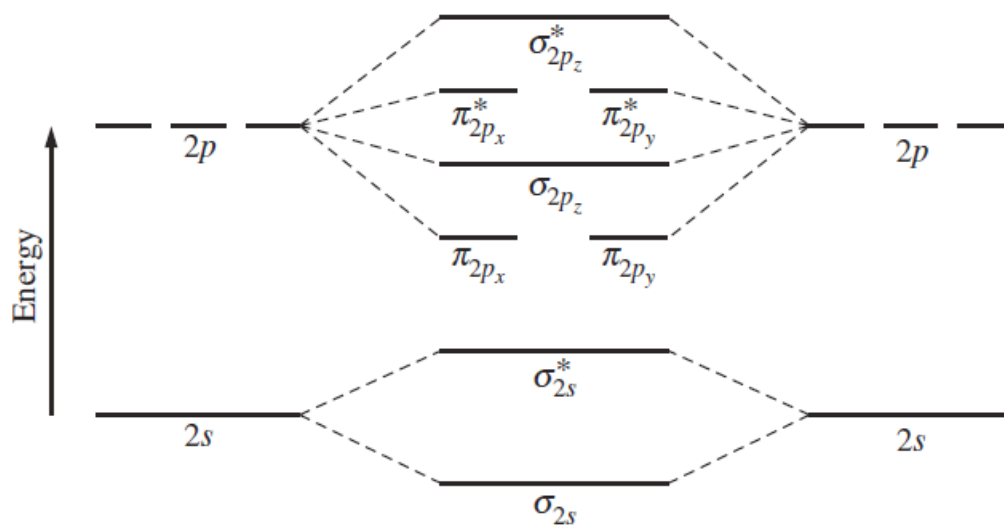


11-5 分子轨道理论

- 第二能层的原子轨道形成的MO的能级图与AO能级有关
- $2s$ 轨道形成的MO能量低于 $2p$ 轨道
- σ 型成键轨道的能量应该比 π 型低，因为 σ 型成键轨道重叠更好
- 我们假设 s 轨道仅与 s 轨道混合，而 p 轨道仅与 p 轨道混合
- 这一假设存在问题



(a) $Z \geq 8$



(b) $Z \leq 7$

11-5 分子轨道理论

- 事实上 $2s$ 和 $2p$ 也可以形成分子轨道，使得 σ_{2s} 和 σ_{2p} 相互更为接近—— σ_{2s} 混入了一些 σ_{2p} 成分， σ_{2p} 混入了一些 σ_{2s} 成分
- 结果是 σ_{2s} 能量下降， σ_{2p} 能量上升，导致不同的能级排序
- O_2 和 F_2 的 $2s$ 和 $2p$ 能量相差较大，很少发生混合
- 和排列原子的价层原子轨道一样，按照能量增加的顺序用电子填充分子轨道获得分子轨道占据图
- B_2 , O_2 是顺磁性的，键级从 Li_2 到 Ne_2 ，依次为1, 0, 1, 2, 3, 2, 1, 0

11-5 分子轨道理论

- 若采用错误的能级排布， C_2 分子是顺磁性的，而 B_2 是抗磁性的

σ_{2p}^*	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
π_{2p}^*, π_{2p}^*	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
σ_{2p}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$
π_{2p}, π_{2p}	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> \uparrow <input checked="" type="checkbox"/> \uparrow	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$ <input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$ <input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$
σ_{2s}^*	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$	<input checked="" type="checkbox"/> $\uparrow\downarrow$
	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂
Bond order	1	0	1	2	3
Magnetism	Diamagnetic	–	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic

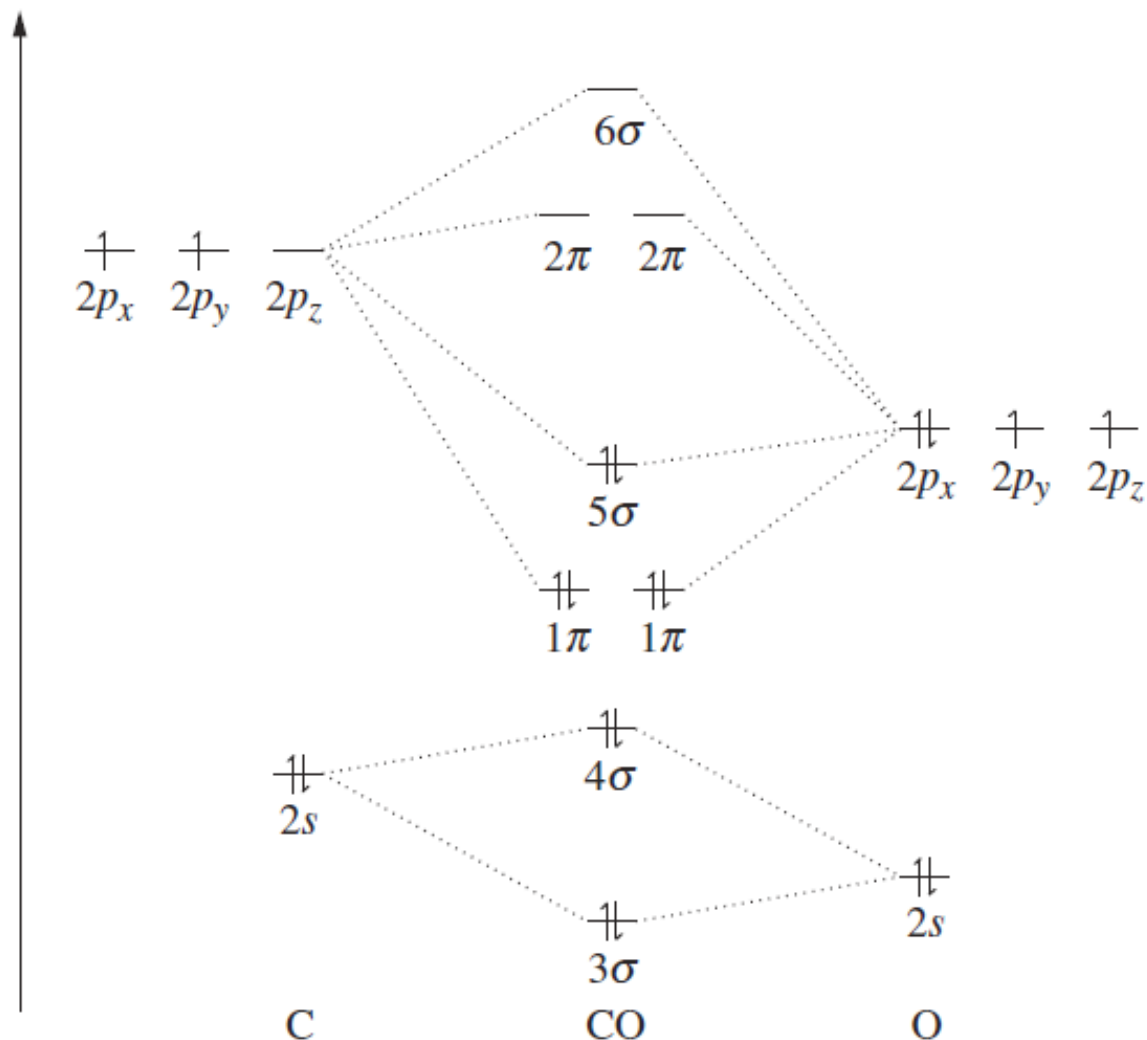
11-5 分子轨道理论

- 分子轨道理论解释了O₂的顺磁性 $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1(\pi_{2p}^*)^1$

σ_{2p}^*			
π_{2p}^*, π_{2p}^*			
π_{2p}, π_{2p}			
σ_{2p}			
σ_{2s}^*			
σ_{2s}			
	O ₂	F ₂	Ne ₂
Bond order	2	1	0
Magnetism	Paramagnetic	Diamagnetic	-

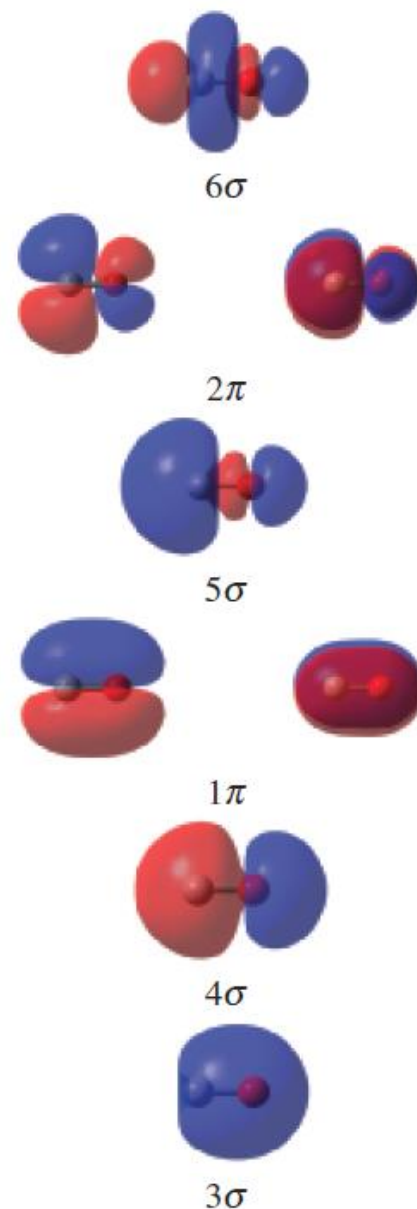
11-5 分子轨道理论

- 异核双原子分子的分子轨道构建相比复杂一些，考虑CO分子
- O的 $2s$ 轨道能量低于C的， $2p$ 轨道也一样；由于O的 $2p$ 轨道能量与C的 $2s$ 及 $2p$ 接近，因此也会发生 s 和 p 轨道的混合
- 最终形成的分子轨道如图所示



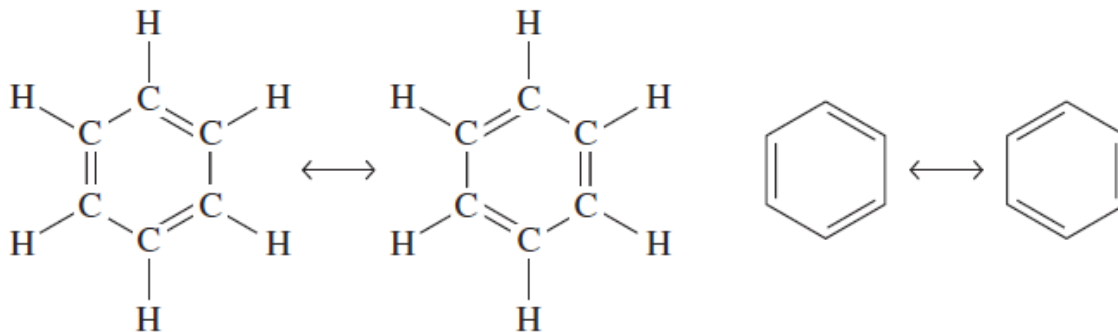
11-5 分子轨道理论

- 分子轨道使用简化符号进行标记， σ 或 π 前面是整数，指示相对能量顺序
- 其能量排序和之前 $Z \leq 7$ 的同核双原子分子一样
- CO的构型是 $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ ，其中 5σ 称为最高占据轨道(HOMO)， 2π 称为最低未占据轨道(LUMO)
- 3σ 和 6σ 的能量比C和O的 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量低及高，可以将 3σ 看成成键轨道， 6σ 看成反键轨道
- 而 4σ 和 5σ 的能量分别位于O和C的 $2s$ 和 $2p$ 轨道中间，可以将其看成是非键轨道
- 这样一来CO的键级为3
- 类似的，NO的构型是 $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$ ，键级为2.5



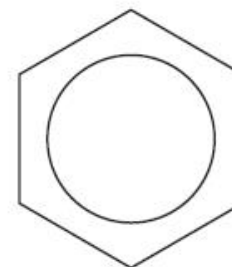
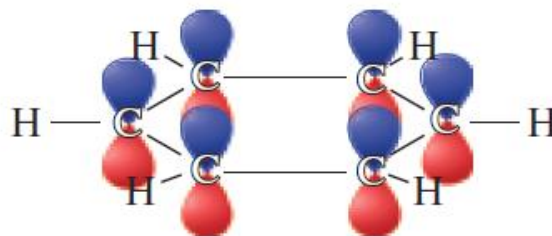
11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释

- 1865年，弗里德里希·凯库勒提出了第一个关于苯结构的想法，他认为 C_6H_6 分子是六个碳原子由交替的单双共价键连接组成的六边形环
- 每个C原子都与另外两个C原子和一个H原子相连，为了解释碳-碳键都相似的事实，凯库勒认为单键和双键在不断变换
- 即两个共振体的混合
- 而在杂化轨道理论中，每个C都以 sp^2 的方式杂化，形成 120° 键角的六边形骨架，剩下的6个 p 轨道肩并肩重叠，形成离域 π 键

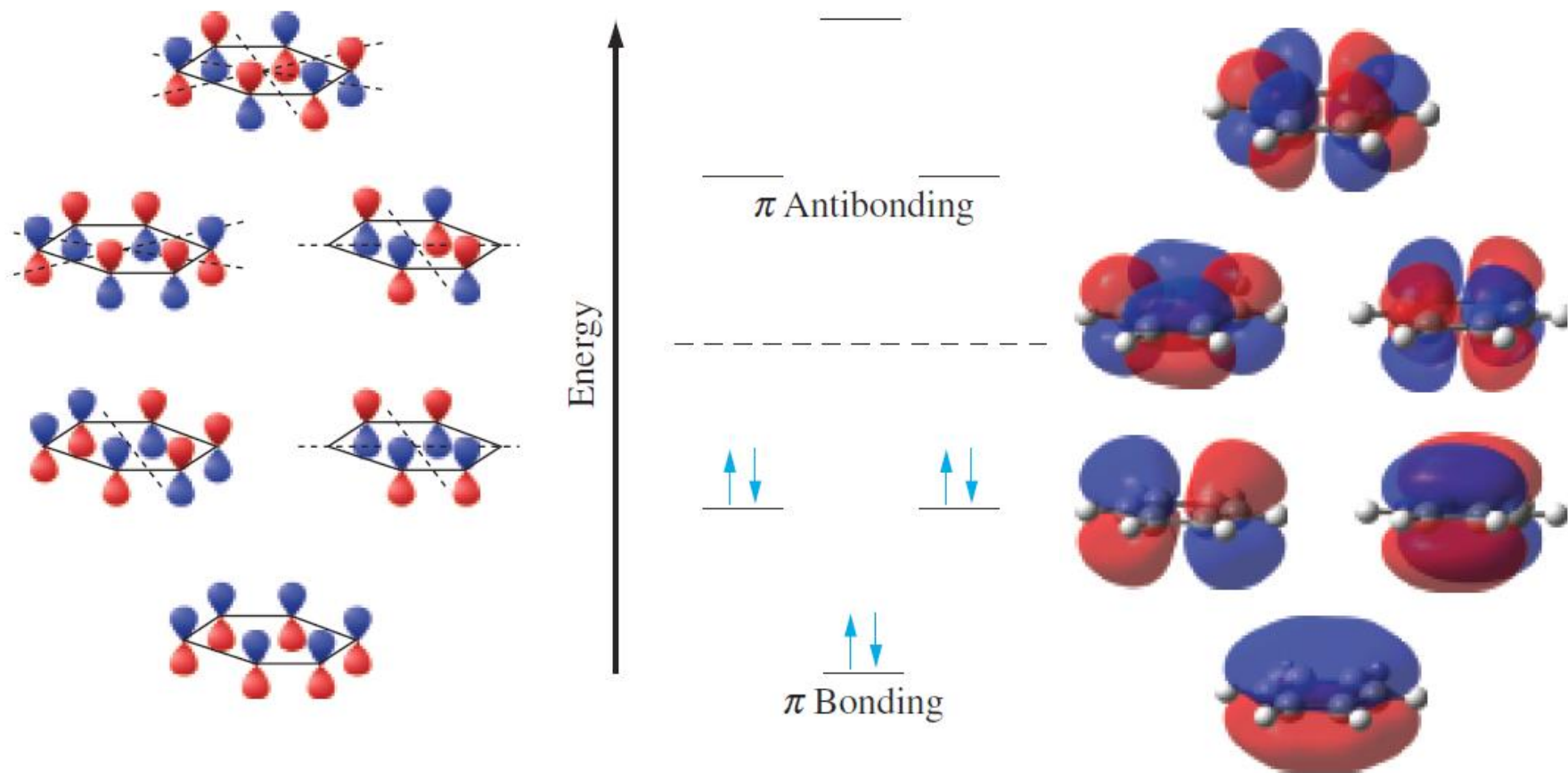


11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释

- 为了表示这种离域的 π 键，苯的符号可写成带有圆的六边形
- 通过分子轨道理论最好地理解离域键
- 六个 π 型分子轨道替换C原子的六个 $2p$ 原子轨道
- 原子轨道的组合以及由此产生的分子轨道如下页图



11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释



π orbitals of benzene

11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释

- 三个 π 分子轨道是成键轨道，三个是反键轨道
- 能量最低的 π 轨道所有的6个 $2p$ 轨道同相（所有蓝瓣都在框架的同一侧），相邻碳原子之间没有节点
- 接下来两个 π 分子轨道具有相同的能量，它们是简并的，各有一个节点
- 这两个轨道的能量高于没有节点的轨道的能量
- 轨道的能量随着节点的数量而增加
- 下一对轨道是 π 反键轨道，有两个节点
- 最后一个轨道有三个节点
- 三个成键轨道填充有六个电子，三个反键轨道是空的，这六个电子相关的键级是3；其分布在六个C原子中，相当于每个碳碳原子之间半根键，加上骨架中的 σ 键，每个碳碳键键级为1.5

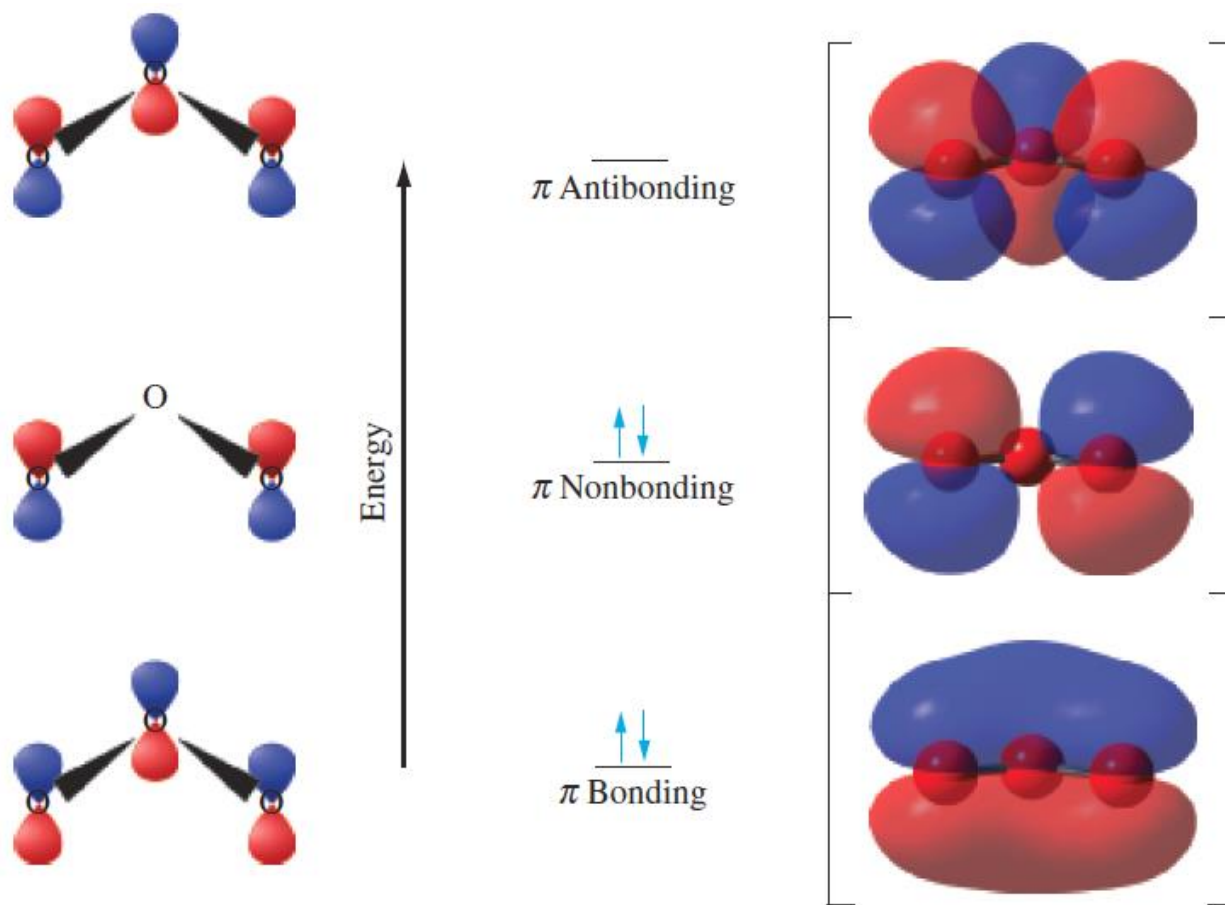
11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释

■ 臭氧分子O₃的分子轨道可简化的理解：

1. 中心O原子是 sp^2 杂化，末端原子一般不需杂化，但假设末端O原子也为 sp^2 杂化可以简化理解，所以每个O原子使用轨道集合 $sp^2 + p$
2. O₃的18个价电子，14个用于 σ 键骨架的 sp^2 杂化轨道，其中4个是成键电子（红色），10个是孤对电子（蓝色）
3. 三个未杂化的 $2p$ 轨道被3个 π 分子轨道取代，其中一个成键轨道，一个反键，一个非键；非键分子轨道与形成它的原子轨道具有相同的能量，它既不会增加也不会减少键的形成
4. 剩余的4个价电子分配给 π 分子轨道，两个进入成键轨道，两个进入非键轨道，反键轨道是空的
5. 与 π 分子轨道相关的键级为1，这个 π 键分布在两个O—O键之间

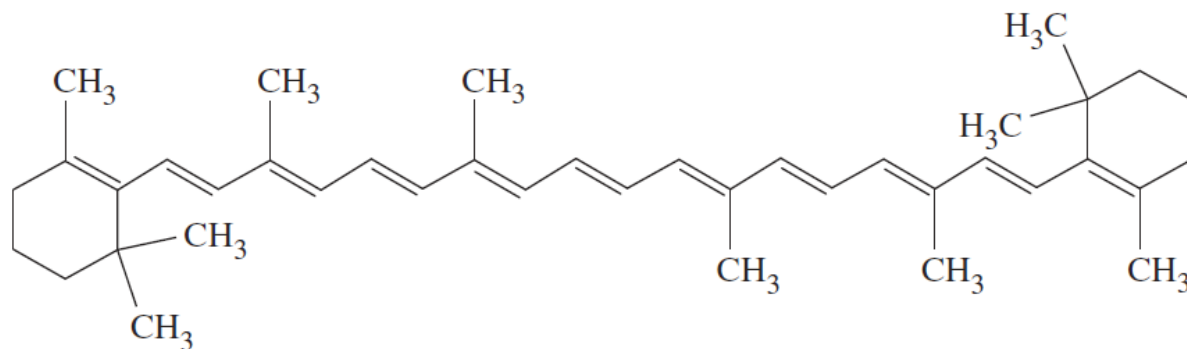
11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释

- 因此O₃的键级为1.5，路易斯共振式的平均结构与之符合

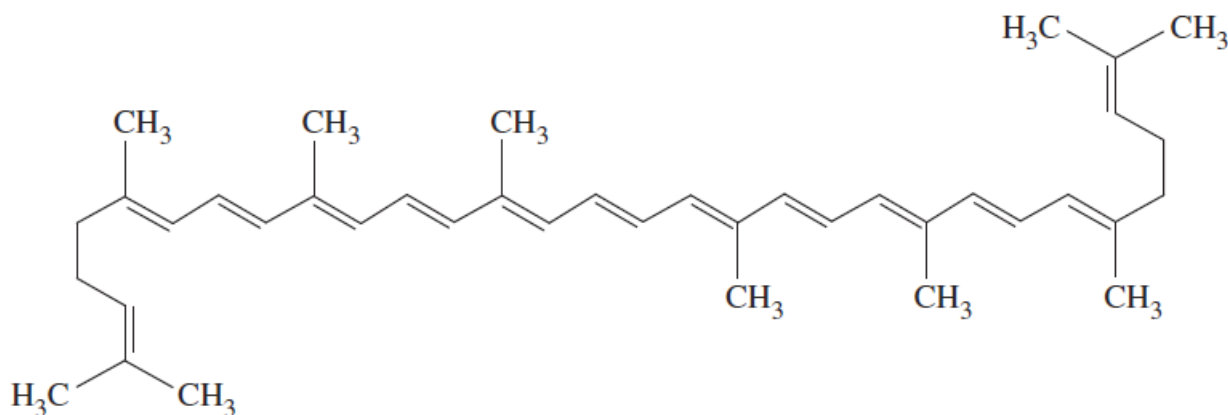


11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释

- 从蔬菜中分离出的色素包括β-胡萝卜素和番茄红素
- 这些分子的共同特征是连续的π系统
- 分子具有许多分子能级，它们的间隔非常紧密



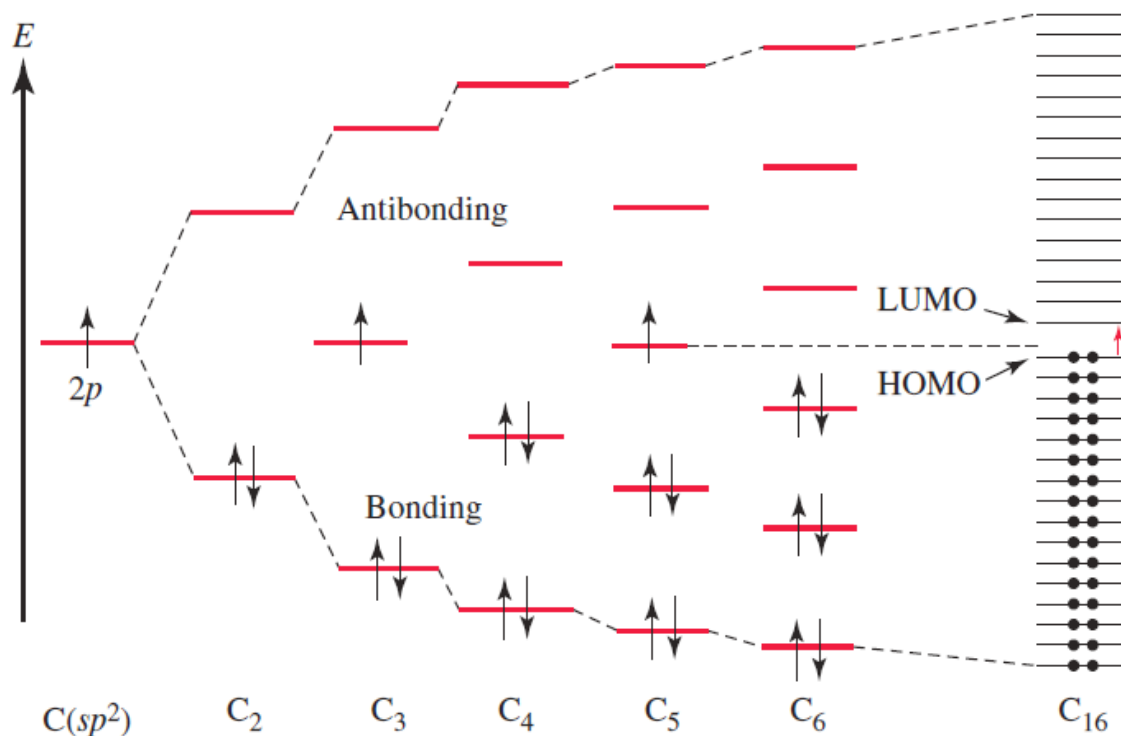
β-Carotene, C₄₀H₅₆



Lycopene, C₄₀H₅₈

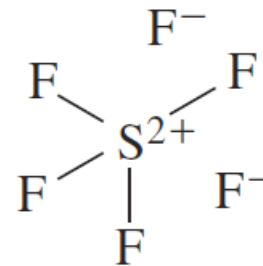
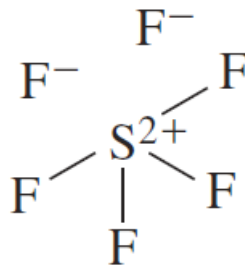
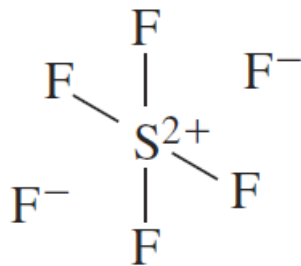
11-6 离域电子：基于分子轨道理论的解释

- 最高占据分子轨道 (HOMO) 的能量非常接近最低未占据分子轨道 (LUMO)。因此，将电子从HOMO激发到LUMO只需要很少的能量
- 吸收光子，产生颜色



11-7 一些未解决的问题：电子密度图能否解决？

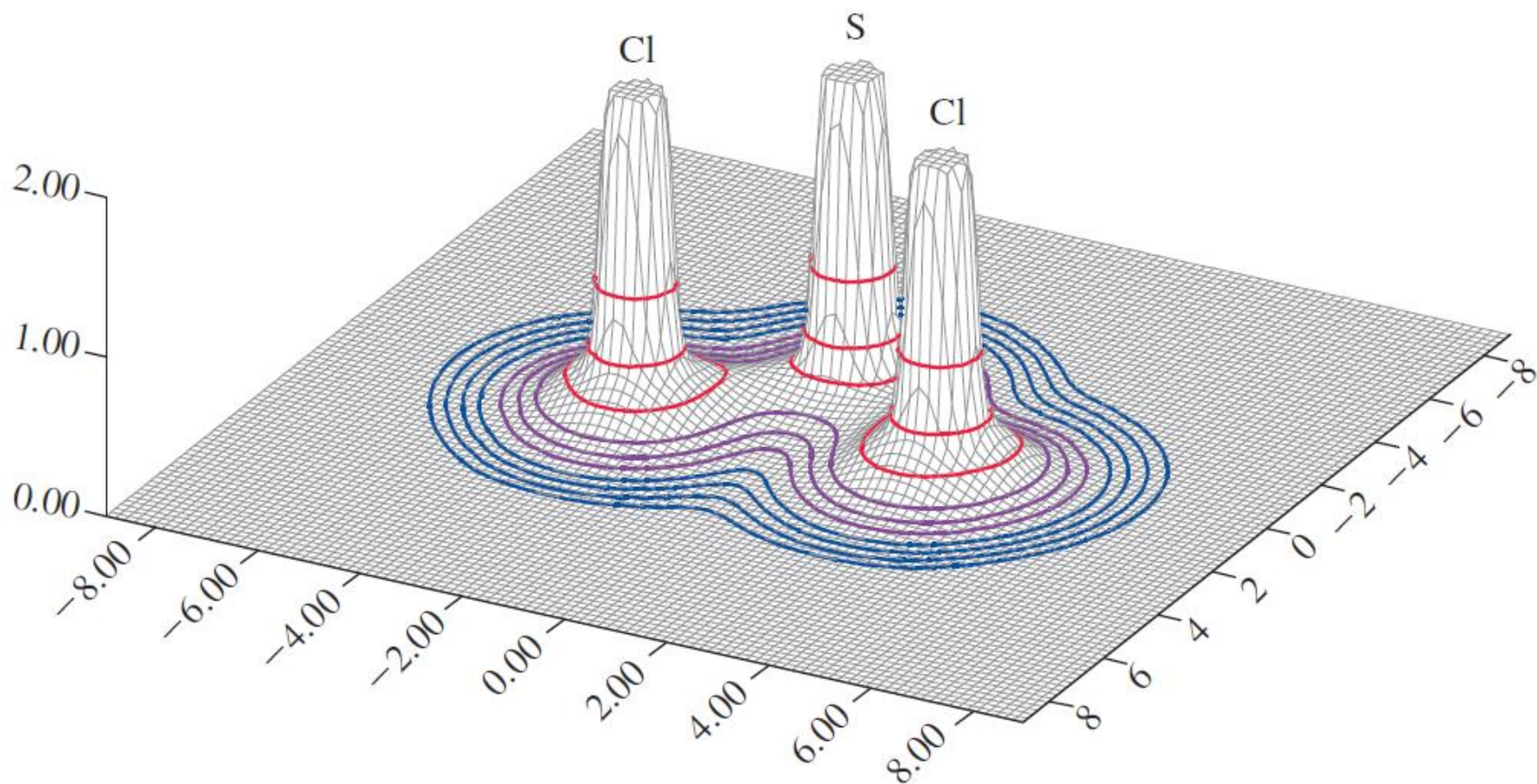
- 10和11章我们学习了多种化学键观点，但这些模型中的每一个都有不足之处，不加批判地使用它们可能会导致错误的结论
- 路易斯结构中使用扩展价层产生了 SF_4 和 SF_6 之类的分子中容纳额外价电子的位置的窘境，以及 SO_4^{2-} 中是否最小化阴离子的形式电荷
- VESPR和杂化轨道理论的结合所给出的分子结构是否更加科学？价键方法和分子轨道理论之间的关系是什么？本节将会介绍电子密度计算这一方法
- 要避免在 SF_6 中使用 d 轨道，有个办法是使用如下共振式：



11-7 一些未解决的问题：电子密度图能否解决？

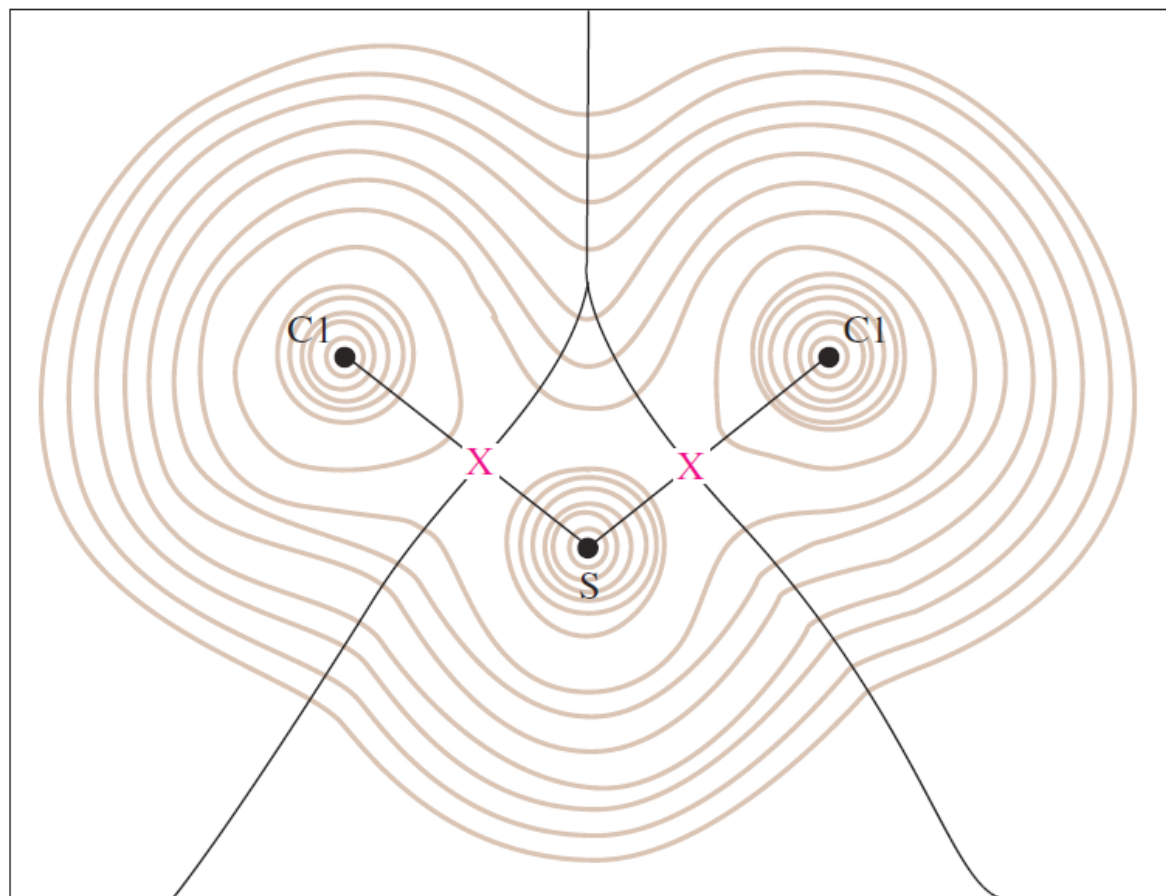
- 最终需要15个共振式表示 SF_6 ，共振式中每个S带+2的电荷，而F上平均有 $-1/3$ 的电荷
- 量子力学计算出S的电荷为+3.17而F的电荷为-0.53，因此符合共振式的结构，但上述表达式过于麻烦
- 使用 sp^3d 和 sp^3d^2 杂化似乎可以合理化扩展价层，但量子力学计算表明波函数很少包含来自 d 轨道的贡献
- 先考虑简单的 SCl_2 分子，下页图表示电子密度 ρ 在S和Cl平面上的分布
- 一个特别重要的特征是硫和每个氯原子之间的电子密度鞍部，其代表电子密度从原子轨道到核间区域的转移

11-7 一些未解决的问题：电子密度图能否解决？



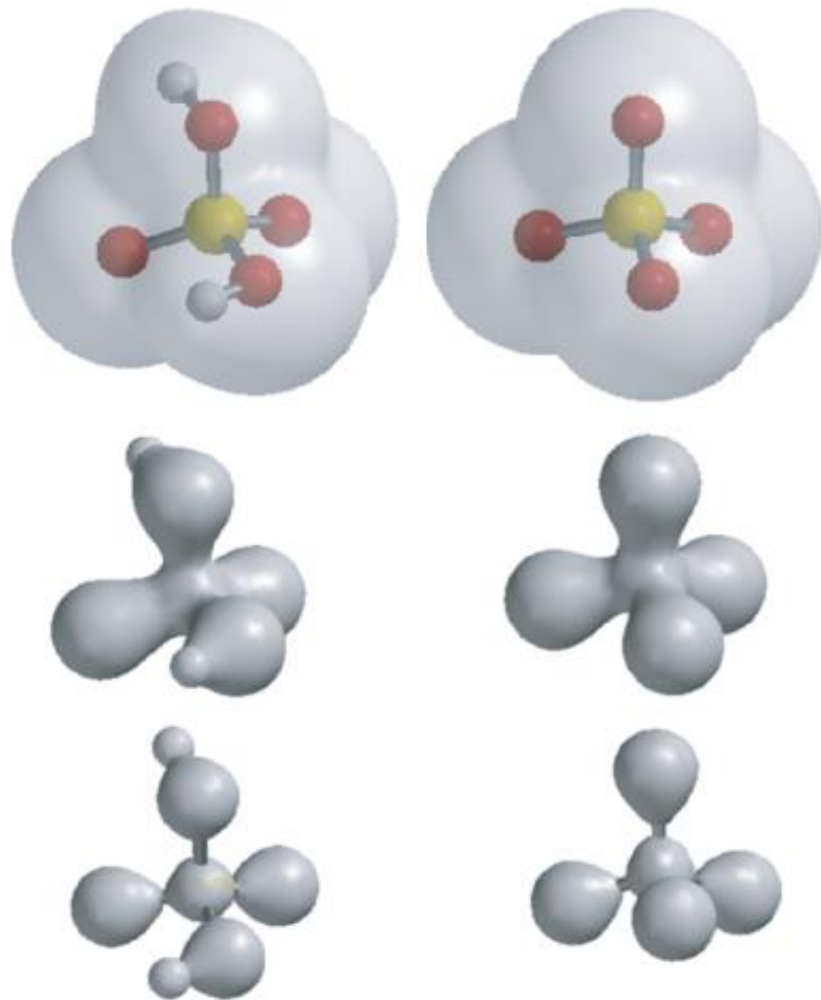
11-7 一些未解决的问题：电子密度图能否解决？

- 电子密度分布的另一种表示是等高线图
- 键临界点处的电子密度可用于描述连接分子中一对原子的键的类型
- 电子密度越大，键级越大



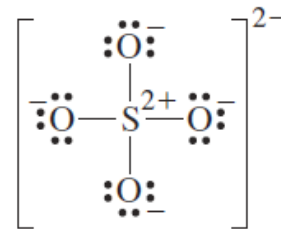
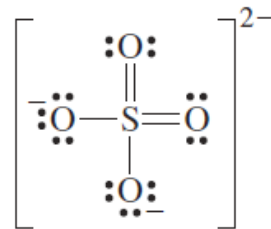
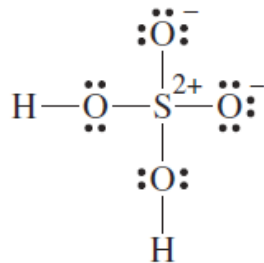
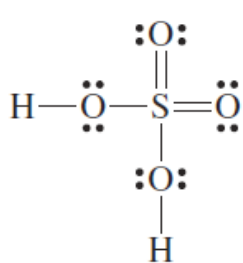
11-7 一些未解决的问题：电子密度图能否解决？

- 右图是 H_2SO_4 和 SO_4^{2-} 电子密度在0.002 au、0.22 au和0.28 au下的等密度表面图
- H_2SO_4 的HO—S键的电子密度小于0.28 au，而 O_t —S键电子密度差不多为0.28 au (O_t ：末端O)
- 而 SO_4^{2-} 的O—S键电子密度比0.28 au略小
- 因此 SO_4^{2-} 的O—S键强度接近 O_t —S键，大于HO—S键



11-7 一些未解决的问题：电子密度图能否解决？

- 根据电子密度图，看来左边最小化形式电荷的结构更加合理
- 但对波函数的详细分析表明，主要形式是更简单的八隅体结构
- 这些原本包含扩展价层的分子，原子之间有相当大的电子密度（显著的共价键）和原子之间相当大的电荷分离（显著的离子键）
- BF_3 的键焓为 613 kJ mol^{-1} ， SiF_4 键焓为 567 kJ mol^{-1} ，其比C—C键键焓 345 kJ mol^{-1} 大得多
- 这些分子具有高度共价键和离子键特征的组合，导致非常强的键



- 习题：见下发的材料