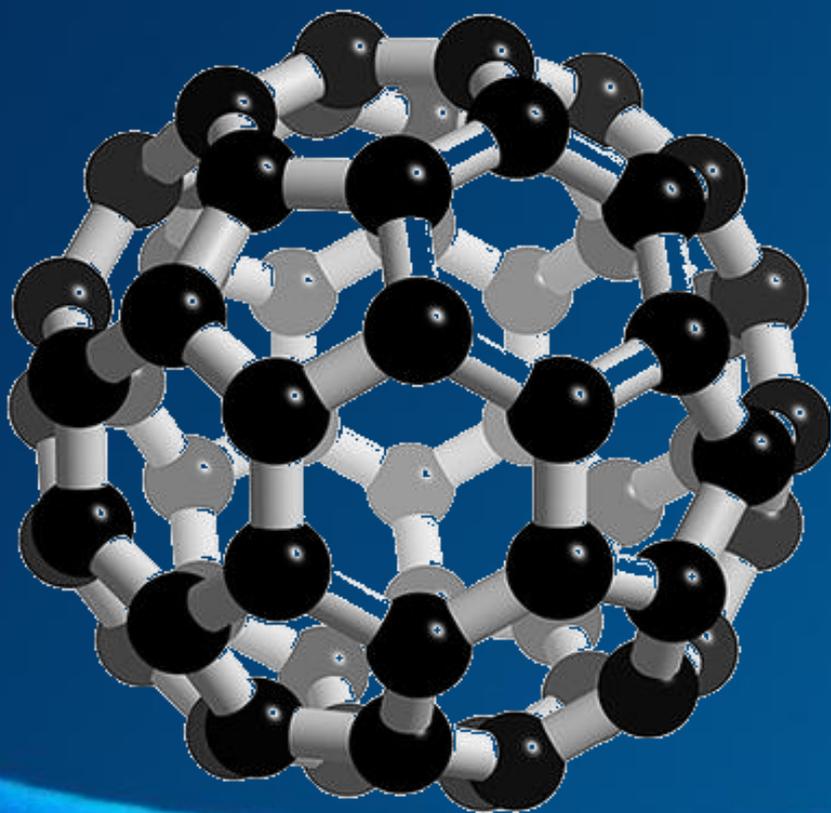


第三章

分子结构 与化学键理论



无机化学

第三章 分子结构与化学键理论

✿ 3.1 电子对理论(Lewis理论)

✿ 3.2 价键理论

✿ 3.3 价层电子对互斥理论

✿ 3.4 杂化轨道理论

✿ 3.5 分子轨道理论

✿ 3.6 键参数

✿ 3.7 分子间作用力与氢键

3.5 分子轨道理论

- ★ 3.5.1 理论基本要点
- ★ 3.5.2 原子轨道线性组合原则
- ★ 3.5.3 分子轨道的类型
- ★ 3.5.4 同核双原子分子的分子轨道

3.5.1 理论基本要点

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 分子轨道的含义

在分子中的电子不从属于某个特定的原子,而是在整个分子内运动,且在分子中各电子处于不同的空间运动状态,而这些电子的空间运动状态叫做**分子轨道**.用 $\Psi_{M.O}$ 表示,而 $\Psi_{M.O}^2$ 表示分子中的电子在空间各处出现的几率密度或电子云.

2. 分子轨道的形成

分子轨道由原子轨道线性组合而成，且分子轨道的数目等于组成分子的各原子的原子轨道之和。设A, B原子的原子轨道为 Ψ_A 和 Ψ_B ，它们线性组合为：

$$\Psi_{(\text{M.O})\text{I}} = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

$$\Psi_{(\text{M.O})\text{II}} = C'_1\Psi_1 - C'_2\Psi_2$$

3.5.2 原子轨道线性组合的原则

交教材

由原子轨道组成分子轨道必需满足三条原则才能形成有效分子轨道。

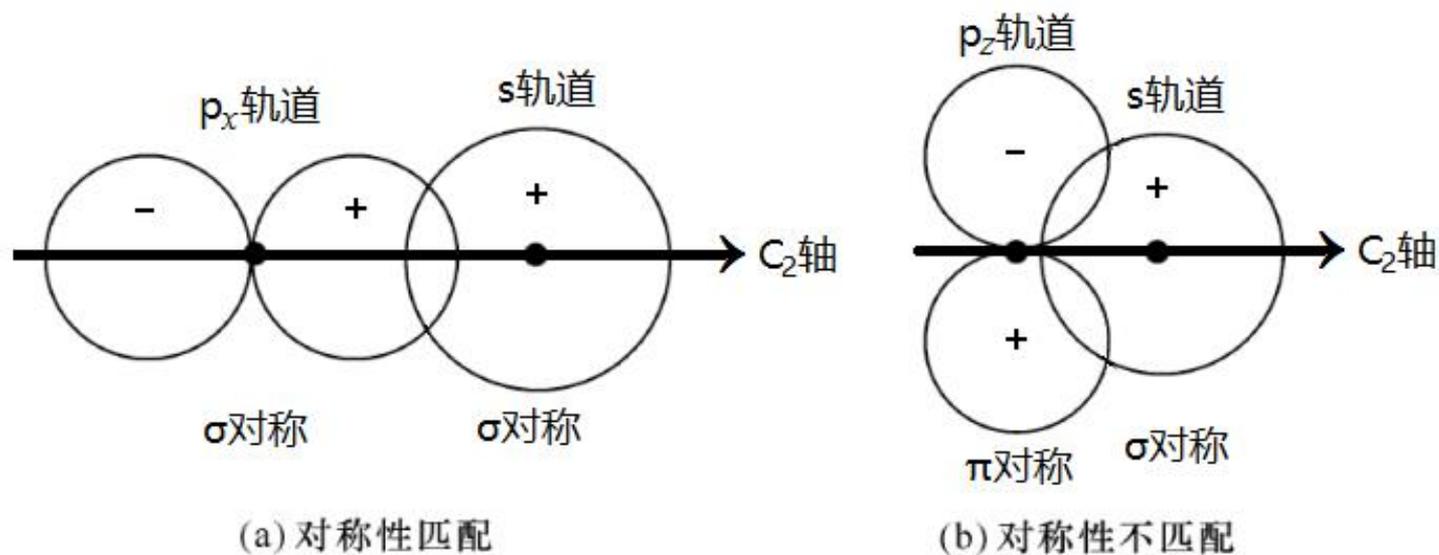
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 对称性匹配原则

只有对称性匹配的原子轨道才能组合成分子轨道，这就是对称性匹配原则。原子轨道有s、p、d等各种类型，从它们角度分布函数的几何图形可以看出，它们对于某些点、线、面等有着不同的空间对称性。

科学出版社



以 x 轴为键轴， $s-s$ 、 $s-p_x$ 、 p_x-p_x 组成的分子轨道绕键轴旋转，各轨道的形状和符号都不变，这种分子轨道称为 σ 分子轨道， p_y-p_y 和 p_z-p_z 组成的分子轨道绕键轴旋转，轨道符号发生改变，称为 π 分子轨道。

2. 能量近似原则

只有能量相近的原子轨道(能量越相近越好)才能组合成有效的分子轨道。如两个氧原子的1s轨道能量相近,它们可以组合为有效的分子轨道,而一个氧原子的1s不能与另一氧原子的2s轨道组成分子轨道。

如果2s和2p原子轨道能量差较小(小于15eV),则二者也可组合。



2s和2p轨道的组合图

2s和2p组合后形成的 σ_{2p} 和 σ_{2p}^* 能量明显升高,以至于 σ_{2p} 的能量比 π_{2p} 能量还高.

3. 最大重叠原理

在满足对称性匹配和能量相近原则下,原子轨道重叠的程度越大,形成的分子轨道能量越低,分子就越稳定。

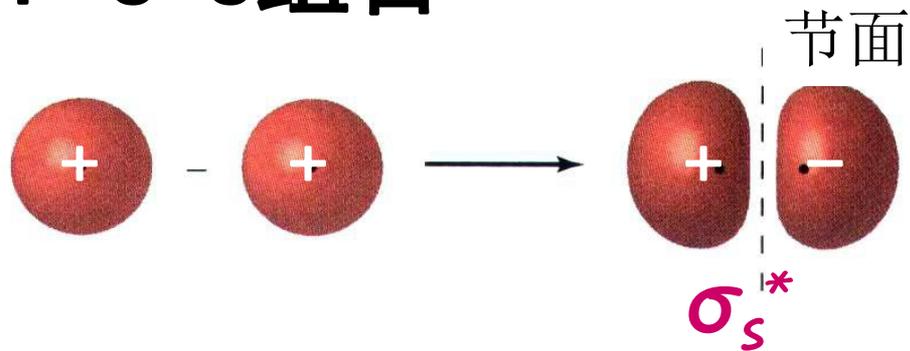
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.5.3 分子轨道的类型

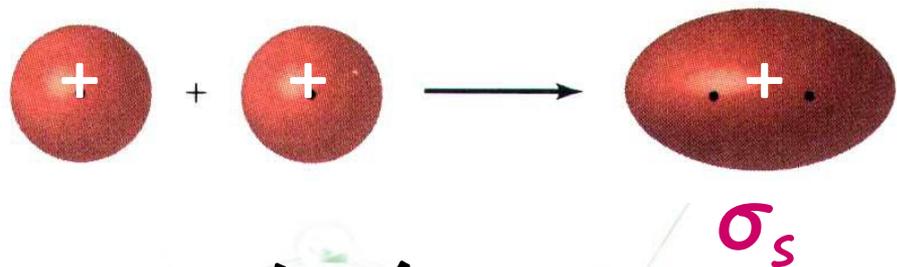
不同的原子轨道以及组合形式不同,形成的分子轨道的形状也不同. 常见有 σ , π , δ 等类型.

1. s-s组合



反键轨道

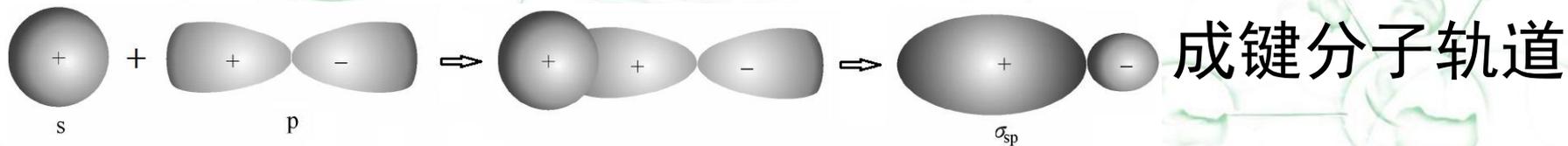
分子轨道能量
高于原子轨道



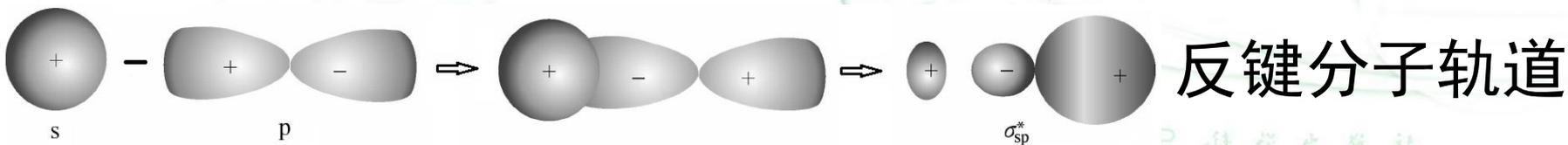
成键轨道

分子轨道能量
低于原子轨道

2. s-p组合



成键分子轨道

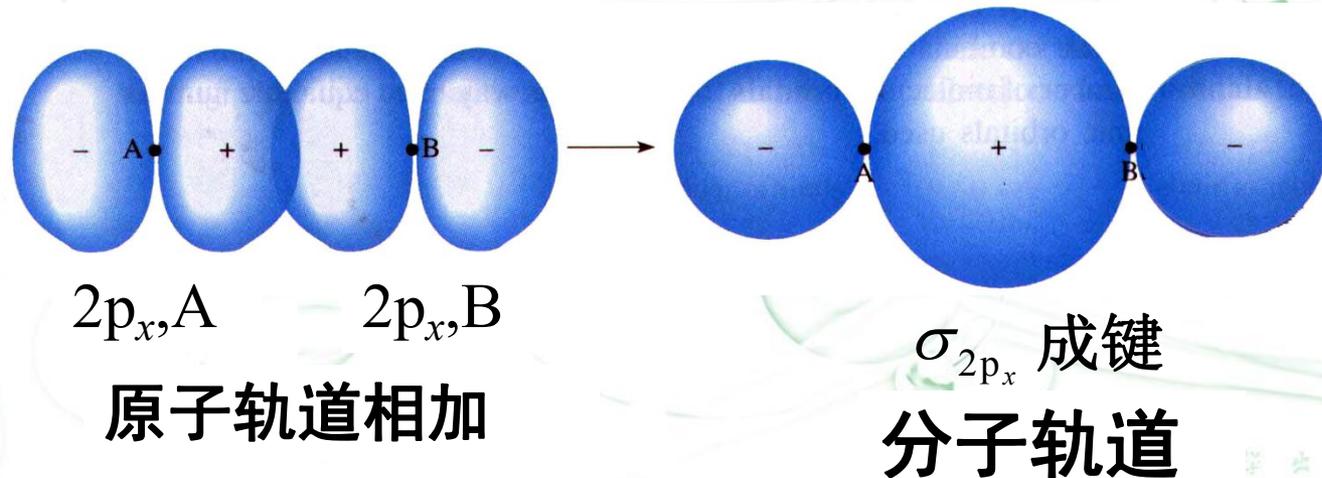
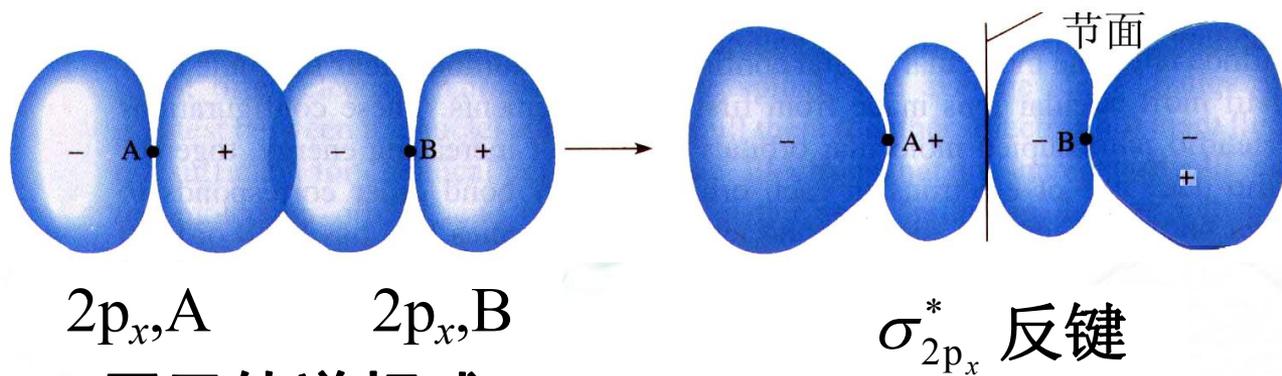


反键分子轨道

编 章伟光
编 申俊英

3. p-p组合

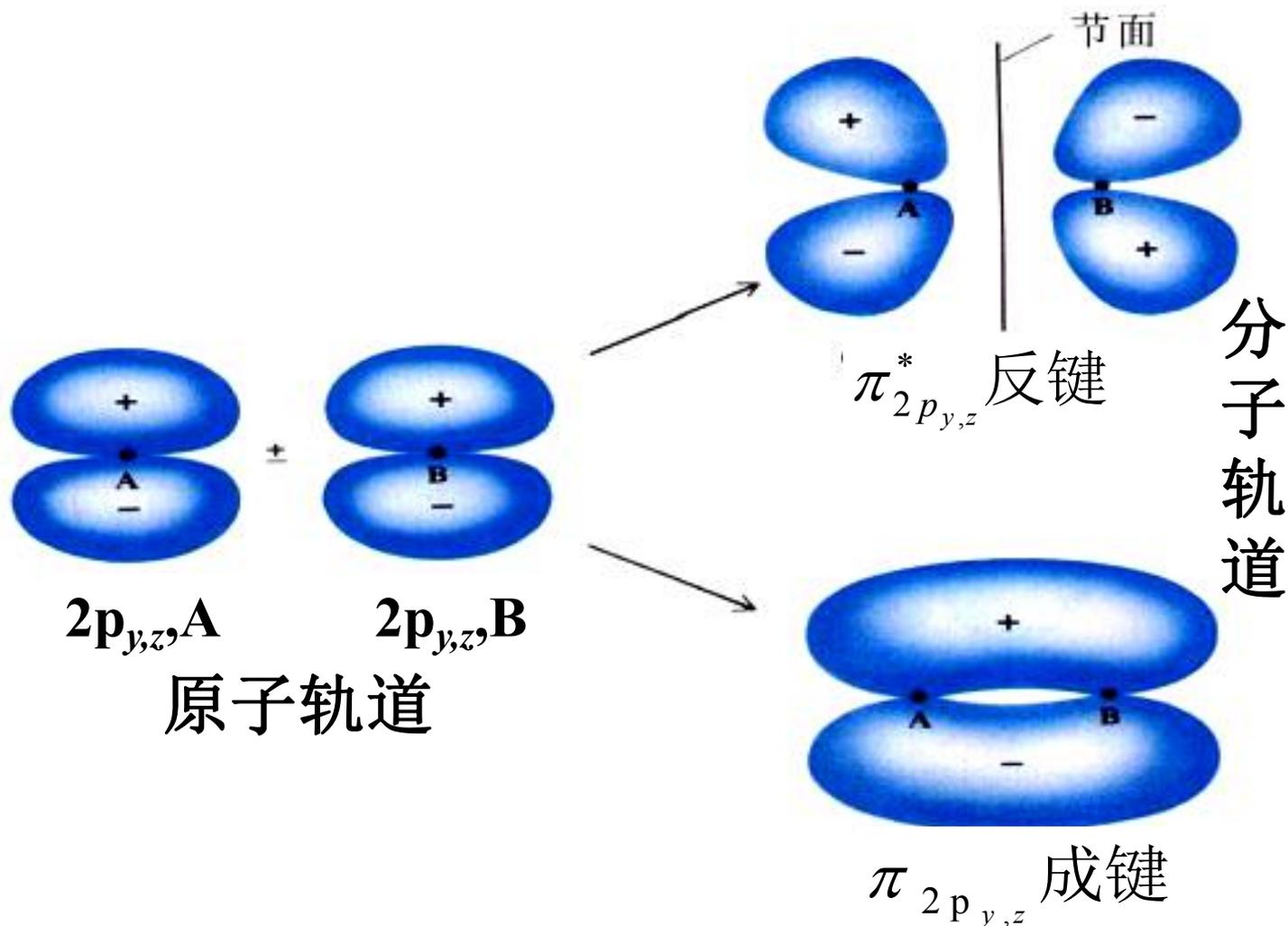
①两条p原子轨道以“头碰头”的方式线性组合后得到成键 σ_p 和反键 σ_p^* 两条分子轨道.



钟声亮 吴云影

科学出版社

②如果两条p轨道以“肩并肩”的方式线性组合, 则得到成键 π_p 和反键 π_p^* 两条分子轨道.



结论

21世纪高等院校教材

两个原子各有3条p轨道, 故可以形成6条分子轨道, 即 σ_{p_x} , $\sigma_{p_x}^*$, π_{p_y} , $\pi_{p_y}^*$, π_{p_z} , $\pi_{p_z}^*$, 其中3条是成键轨道, 3条是反键轨道。

形成的分子轨道中能量高于原来原子轨道的称为**反键(分子)轨道**; 能量低于原子轨道的称为**成键(分子)轨道**; 形成的分子轨道与原来的原子轨道能量相等(或相近)的称为**非键轨道**。

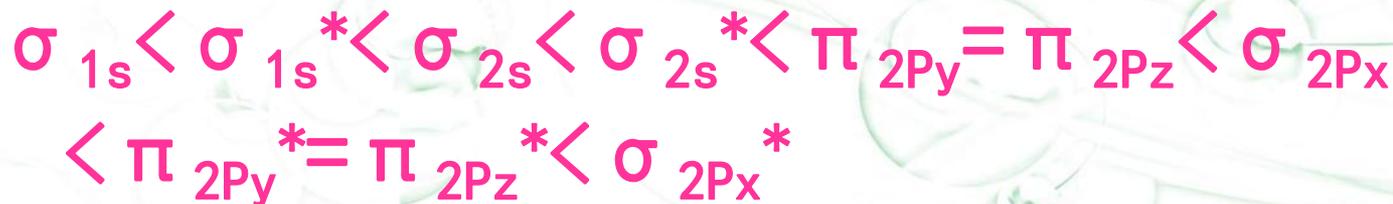
3.5.4 同核双原子分子的分子轨道

1. 第二周期同核双原子分子的能级图

对 O_2, F_2 分子:



对其它分子(如 N_2, C_2 等):



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

造成 σ_{2p_x} 与 π_{2p_y}, π_{2p_z} 能量交错是由于 N_2 分子 (以及 C_2 、 B_2 等分子) 中原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量差小于 15eV , 发生了 $2s$ 与 $2p$ 的组合.

2. 电子在分子轨道中的排布规则

电子在填充分子轨道时仍然遵从电子在原子轨道中填充的三个原则, 即

能量最低原理

泡利不相容原理

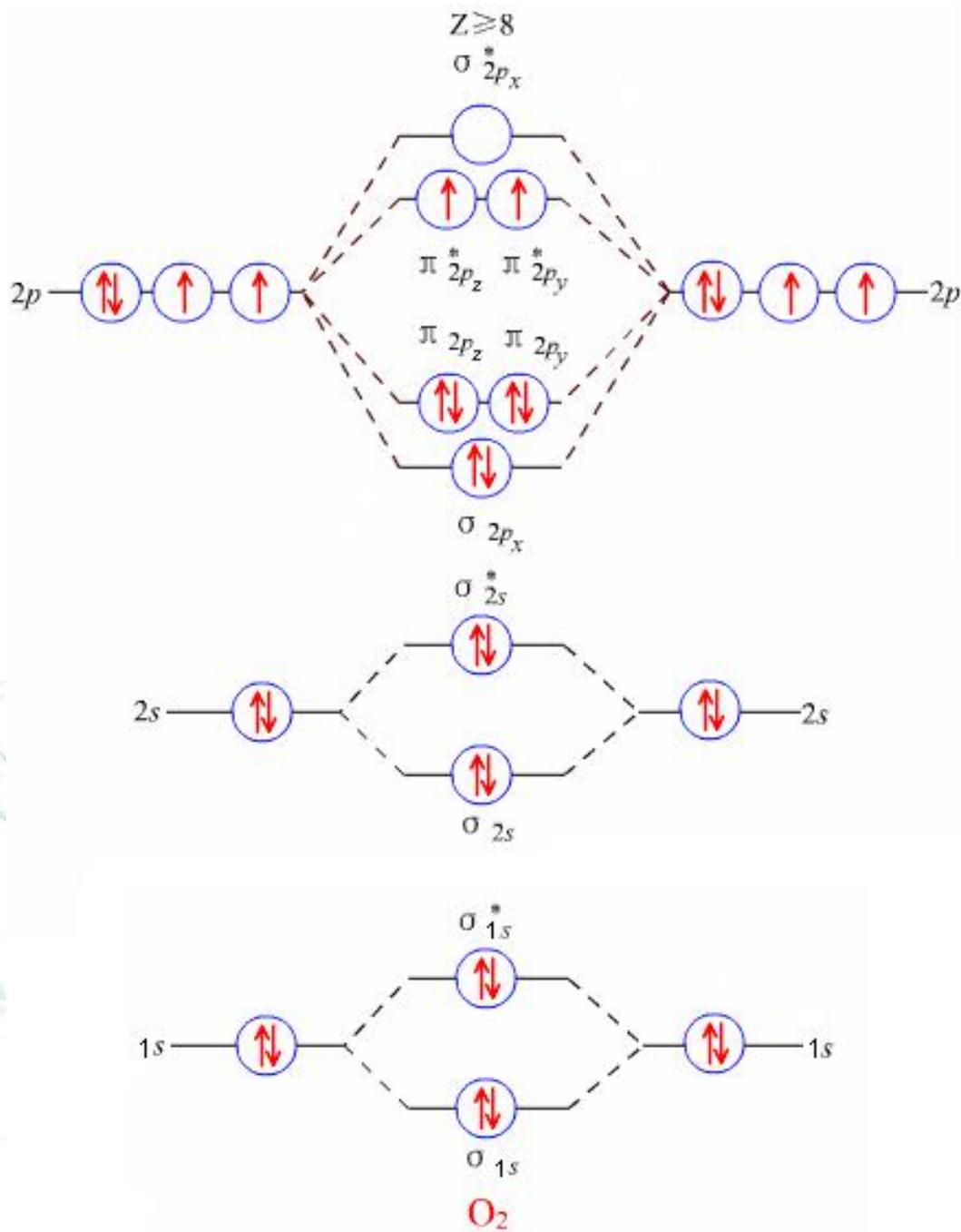
洪德规则

3. 键级 (B.O)

$$\text{键级 (B.O)} = \frac{1}{2} (\text{成键电子数} - \text{反键电子数})$$

键级的大小表示成键的强弱。键级越大，键长越短，键就越强，分子或离子就越稳定。

O₂ 分子轨道能级排布图



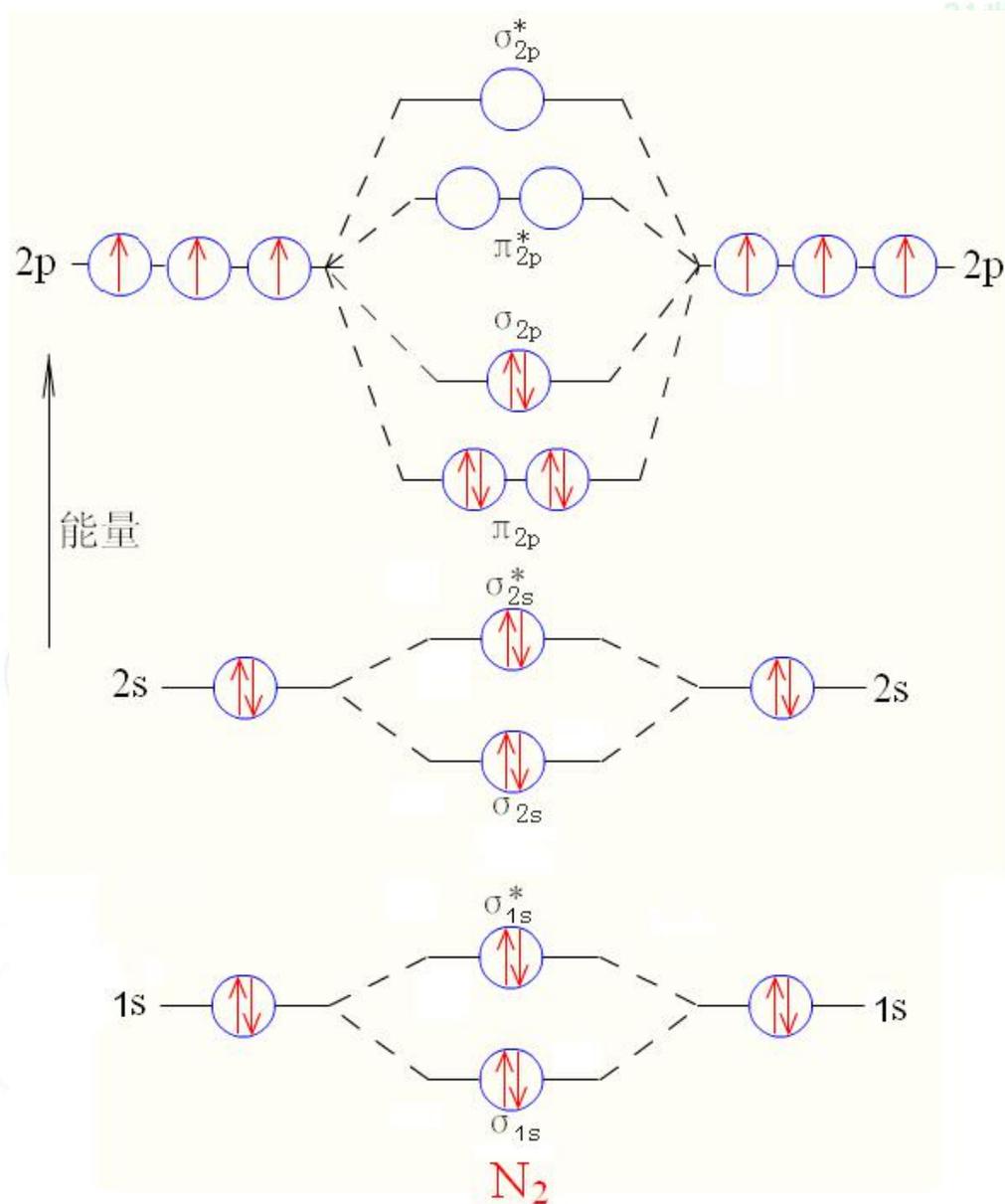
院校教材

化学

李志强 钟声亮 吴云影

化学出版社

第二周期同核双原子分子 M_2 ($M=Li, Be, B, C, N, O, F$)

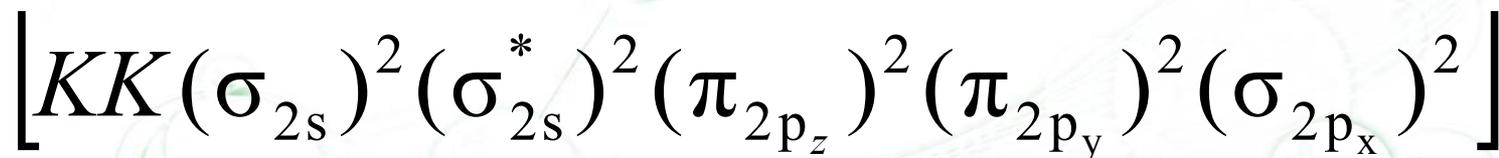
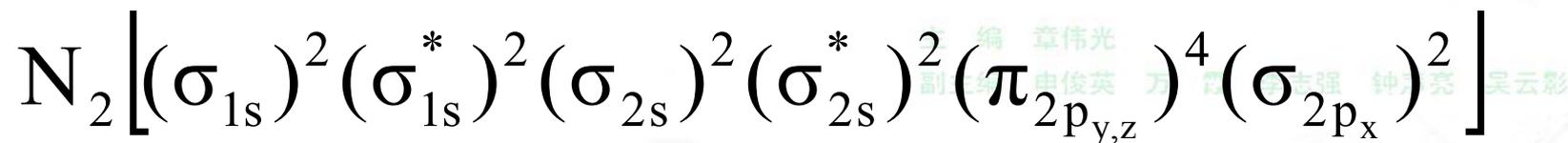


第二版 纪高等院校教材

无机化学

万霞 李志强 钟声亮 吴云影

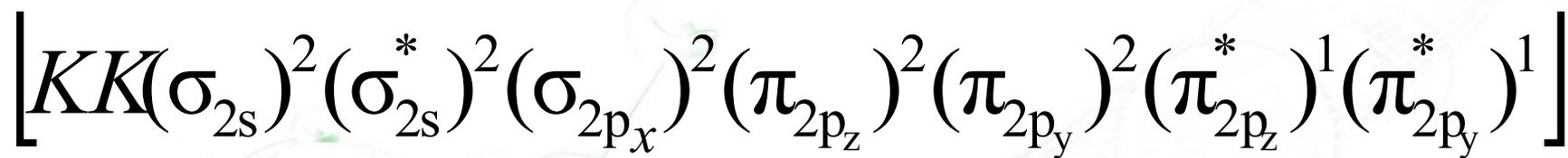
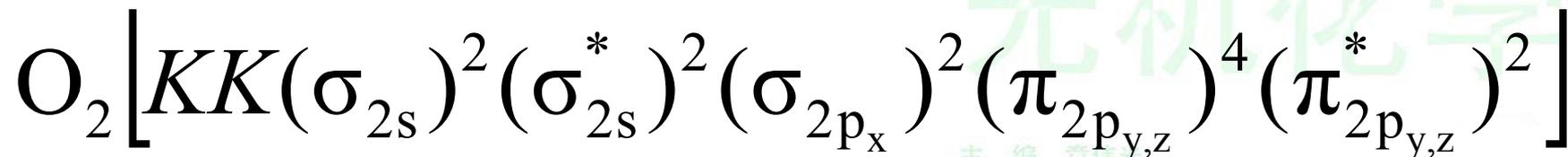
科学出版社

N₂分子轨道电子排布式

无成单电子存在，具有抗(反)磁性。

$$\text{B.O} = (10 - 4) / 2 = 3$$

O₂分子轨道电子排布式



有成单电子存在，具有顺磁性。

$$\text{B.O} = (8 - 4) / 2 = 2$$

例题

3.14 为何 H_2^+ , He_2^+ 可稳定存在, 反而 He_2 不存在?

解：因 H_2^+ 的分子轨道排布式为： $(\sigma_{1s})^1$ ，键级=0.5，可稳定存在。

同理 He_2^+ 的分子轨道排布式为：

$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$ ，键级=0.5，可稳定存在。

而 He_2 的分子轨道排布式为： $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$ ，键级=0，则不可能稳定存在。

例题

21世纪高等院校教材

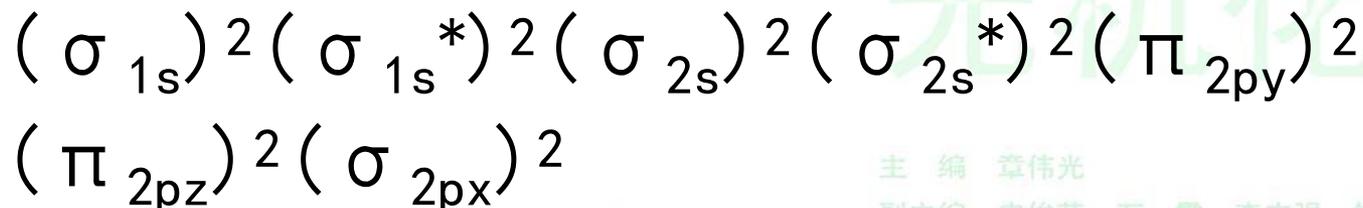
无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.15 对 N_2 、 O_2 分子回答下列问题：

- (1) 写出它们的分子轨道式；
- (2) 计算键级，说明其成键情况和磁性；
- (3) N_2^+ 、 O_2^+ 分别与 N_2 、 O_2 相比，谁更稳定？

解：N₂的分子轨道排布式为



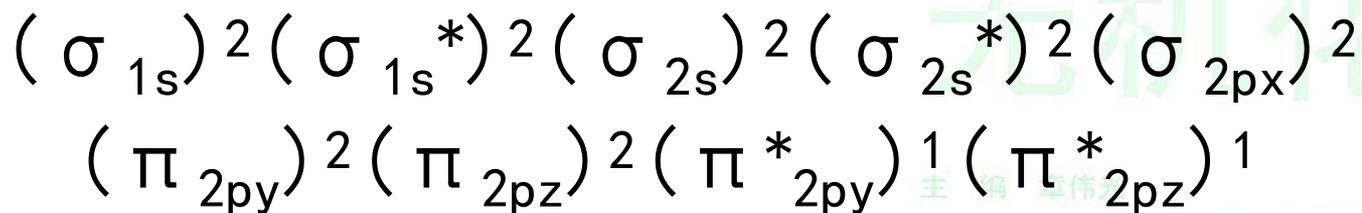
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\therefore \text{键级} = (10 - 4) / 2 = 3.0$$

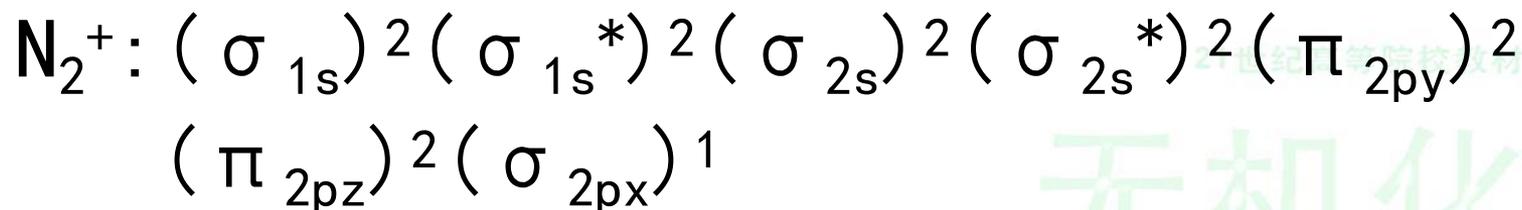
说明N₂分子中形成了三个键，一个σ键和两个π键（该结果与价键理论的结论相同）。因分子轨道中无成单电子存在，则为抗磁性物质。

O₂的分子轨道排布式为



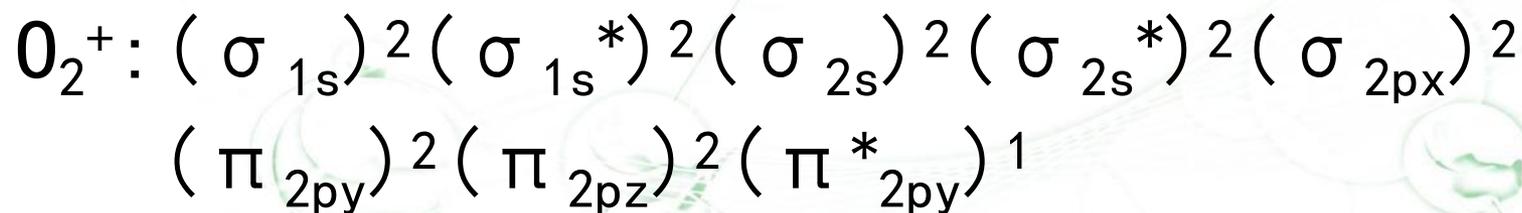
$$\therefore \text{键级} = (10 - 6) / 2 = 2.0$$

O₂分子中键级为2，但键数为3，有一个σ键和两个三电子π键（但键能相当于两个共价键的能量）。因分子轨道中有两个成单电子，则为顺磁性物质。



$$\therefore \text{键级} = (10 - 5) / 2 = 2.5$$

因其键级小于 N_2 , 所以稳定性也小于 N_2 .



$$\therefore \text{键级} = (10 - 5) / 2 = 2.5$$

因其键级大于 O_2 , 所以稳定性就大于 O_2 .

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

练习题

21世纪高等院校教材

3.16 在气态 C_2 中，最高能量的电子所处的分子轨道是（ ）

- (A) σ_{2p} (B) σ_{2p}^*
(C) π_{2p} (D) π_{2p}^*

3.17 根据分子轨道理论，排出下列分子或离子的稳定性大小顺序，以及磁性的大小顺序。

- (A) O_2 (B) O_2^- (C) O_2^+ (D) O_2^{2-}

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

BACK