



大学化学 I

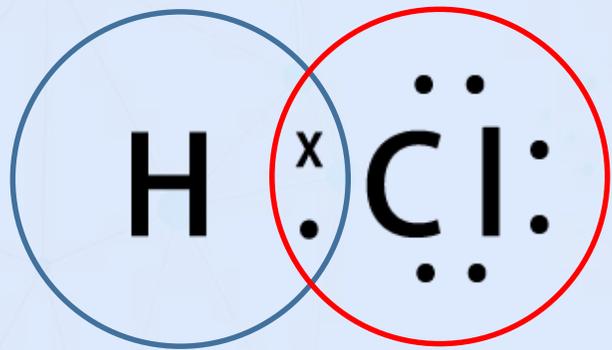
价键理论

价键理论

共价键的认识

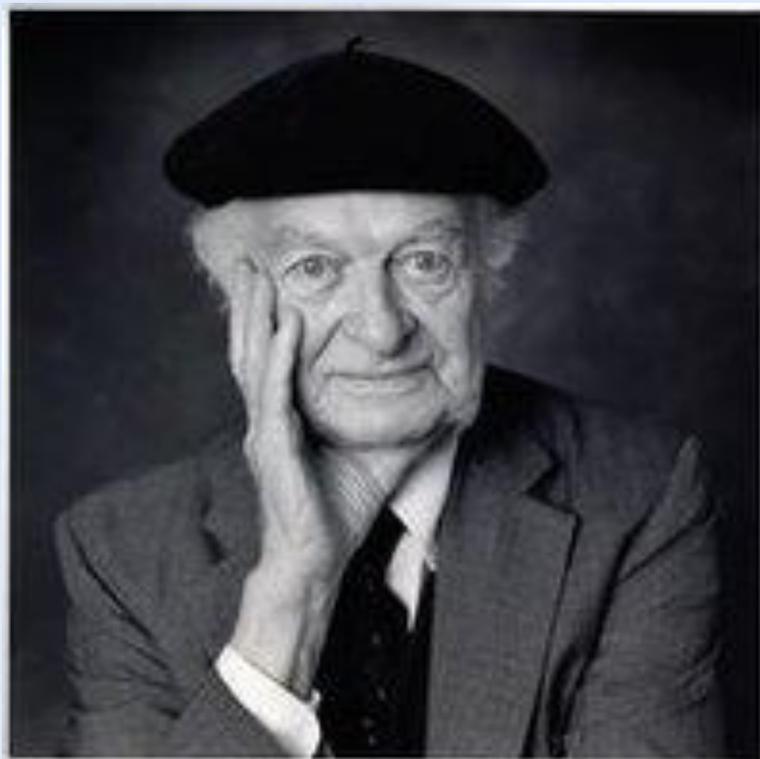


G. N. Lewis 在1916年假定化学键所涉及
的每一对电子处于两个相邻原子之间为其共
享。双键和叁键相应于两对或三对共享电子。
分子的稳定性是因为共享电子对使每个原子
都分别形成了稀有气体原子的稳定电子层结
构。



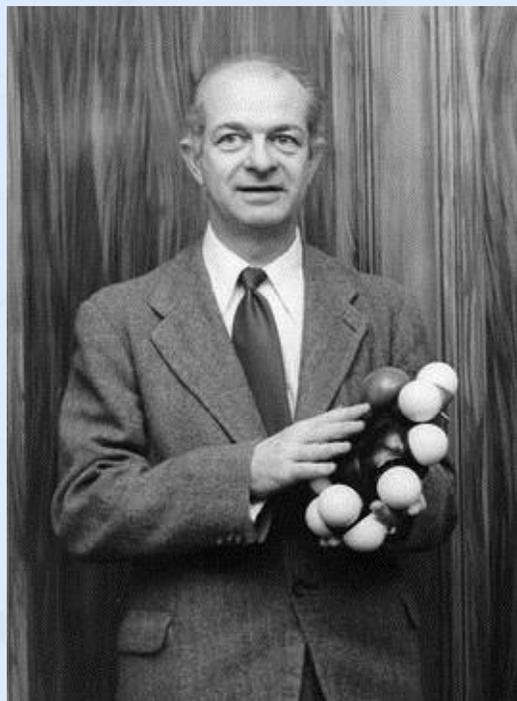
路易斯共价键理论的局限性

- 电子对的共享与提供电子的原子轨道间存在什么关系？
不能解释共价键的本质（或特征）。
- 怎样解释形成双键和叁键的原子间共享 2 对、3 对电子？
无法解释 BF_3 和 SF_6 的稳定存在
- 能否用原子轨道在空间的取向解释分子的几何形状？
不能说明多原子分子的空间几何构型。

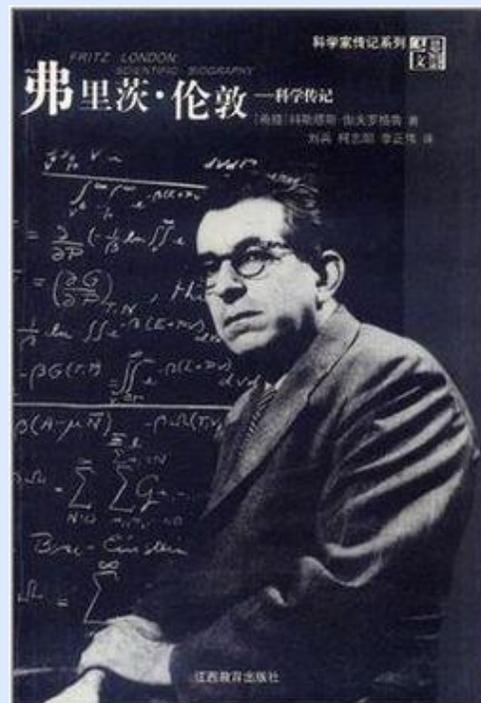


鲍林

现代价键理论 (VB法)



海特勒

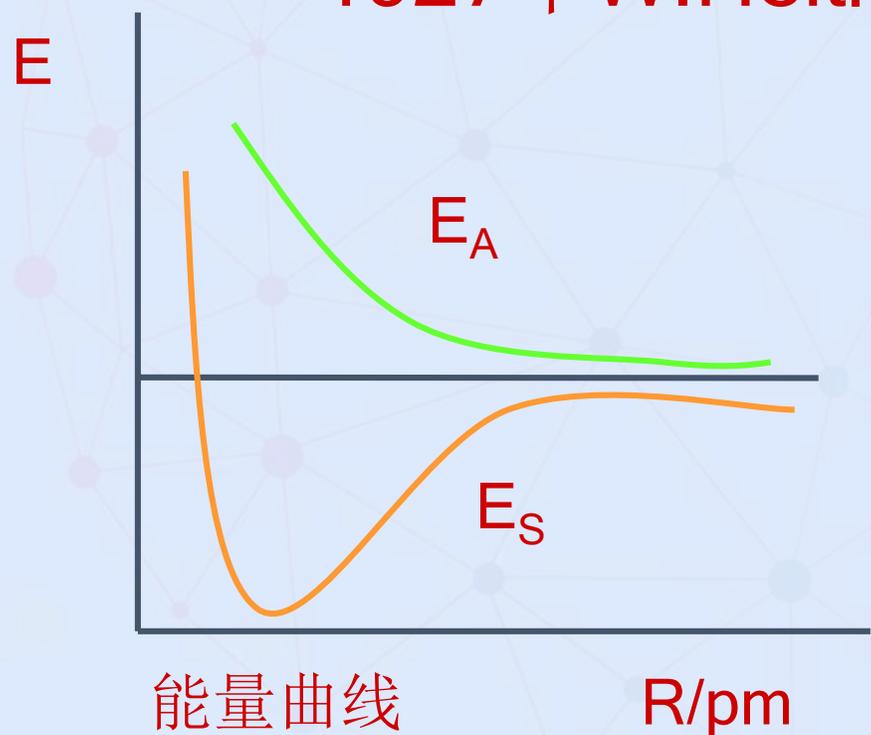


伦敦

价键理论——鲍林

(1) 氢分子共价键的形成——共价键的本质

1927年W.Heitler (海特勒)和F.London (伦敦)



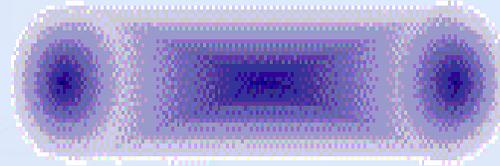
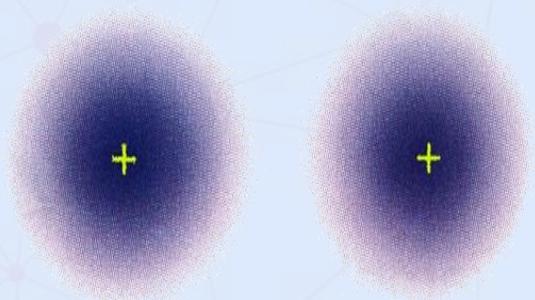
两个氢原子的1s电子自旋方向相同 (排斥态)

两个氢原子的1s电子自旋方向相反 (基态)

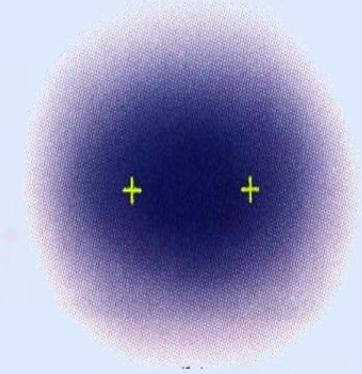
$$r = 74\text{pm}$$

$$a_0 = 53\text{pm}$$

★ 共价键——原子之间由于成键电子的原子轨道发生重叠而形成的化学键



H₂分子的形成



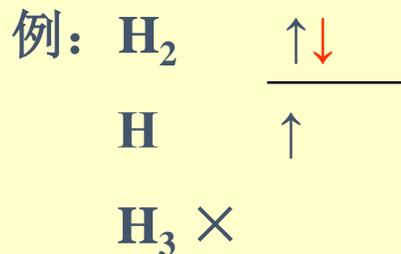
显然，图形反映了两个中性原子间通过共用电子对相连形成分子，是基于电子定域于两原子之间，**形成了一个密度相对大的电子云（负电性）**，这就是价键理论的基础。

价键理论的基本要点为：

- ◆ 具有自旋反向的未成对电子的原子接近时，可因原子轨道的重叠而形成共价键
- ◆ 一个电子与另一个自旋反向的电子配对成键后，就不能与第三个电子配对成键
- ◆ 相位相同时相加，相位不同时相减
- ◆ 键合双方原子轨道应尽可能最大程度地重叠，能量最低原理

(2) 共价键的特性

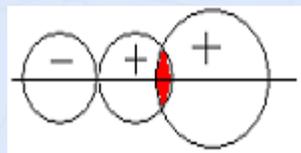
➤ **饱和性**——原子所形成共价键的数目受未成对电子数的限制。



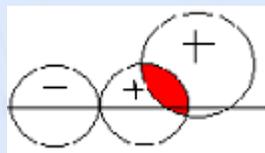
(2) 共价键的特性

- **方向性**—原子轨道相互重叠时还必须考虑描述原子轨道 Ψ 的正负号，只有同号才能实现有效重叠。

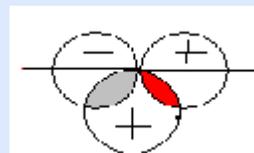
例如：HCl分子 H的 $1s$ +Cl的 $3p_x$ 重叠。



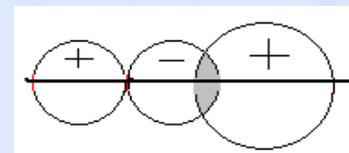
同号重叠



侧面



零重叠

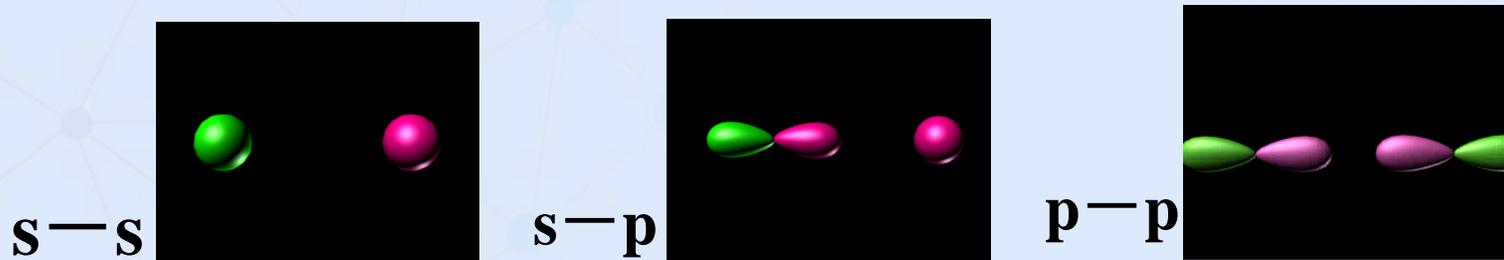


异号

(3) 共价键的类型

由于共价键在形成时各个原子提供的轨道类型不同，所以形成的共价键的键型也有不同，例如：有 σ 键， π 键和 δ 键等。

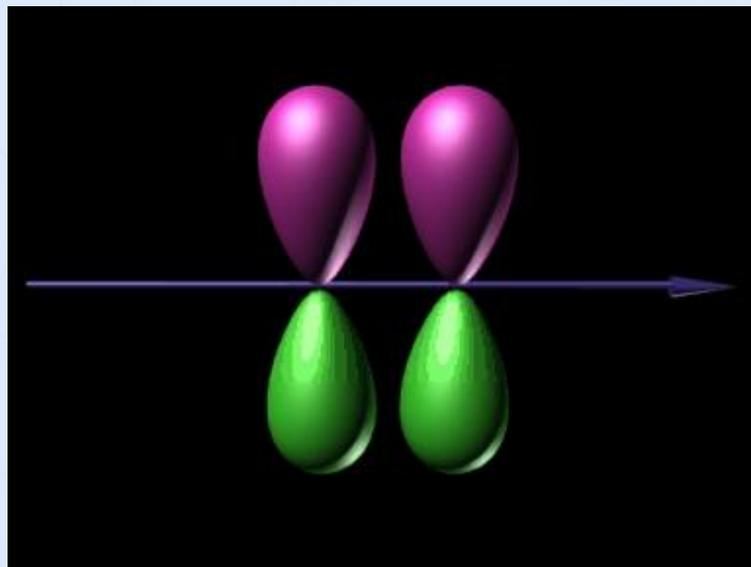
σ 键：重叠轨道的电子云密度沿键轴方向的投影为圆形，表明电子云密度沿键轴（原子核之间的连线）对称，形象的称为“头碰头”。



(3) 共价键的类型

- ◆ π 键：重叠轨道的电子云密度沿键轴不完全对称。形象的称为“肩并肩”。

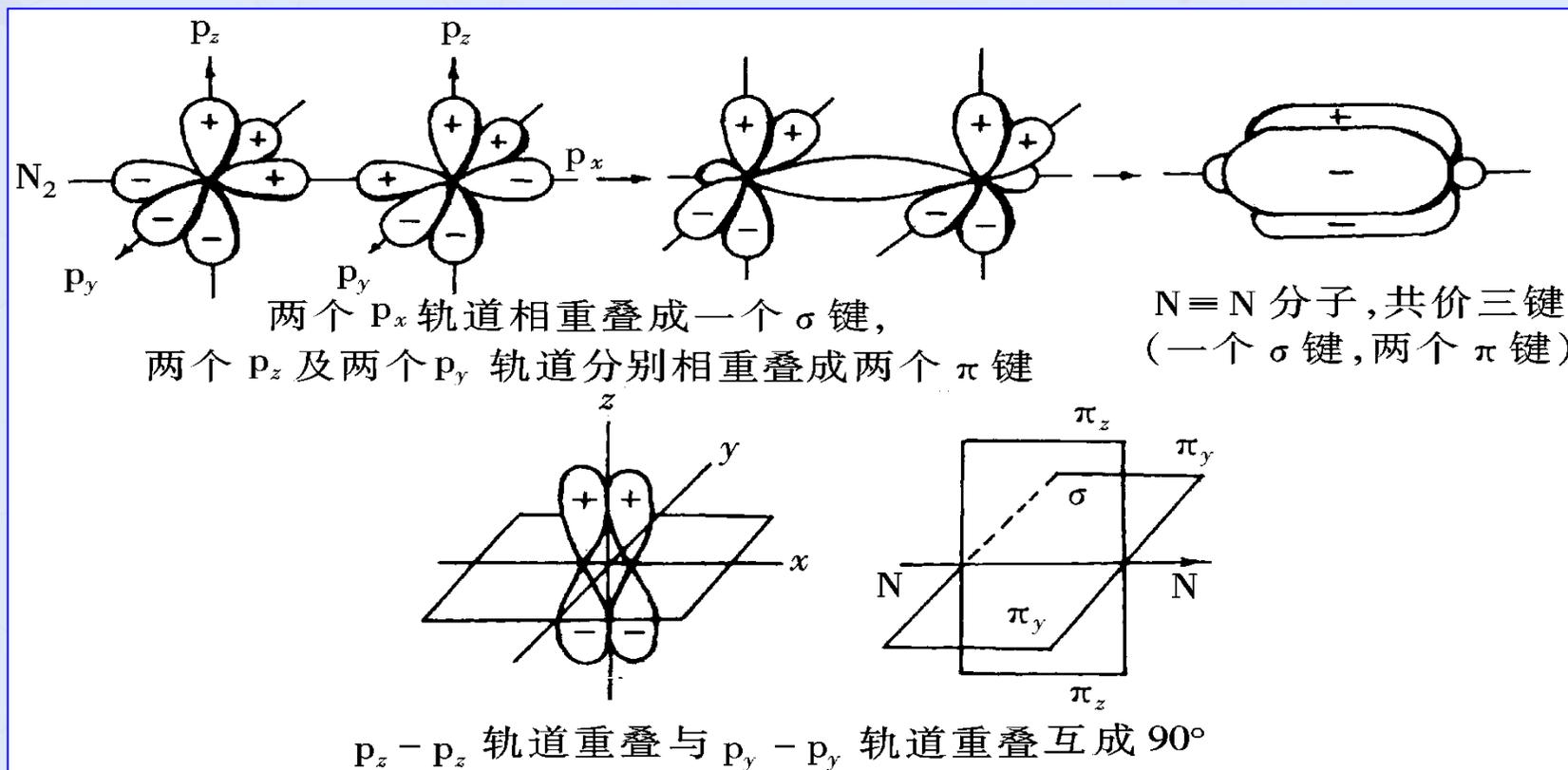
$p-p$



σ 键和 π 键的比较

	σ 键	π 键
重叠方式	头碰头	肩并肩
电子云分布	沿键轴方向呈圆柱形对称分布	分布在键轴所在平面（节面）上下
存在	可以单独存在	一定与 σ 键共存
稳定性	较稳定	较活泼

例: N_2 $_{7}\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$



共价键理论的发展

- 美国化学家路易斯首先提出了共价键理论的概念
共价键—原子间靠共用电子对使原子结合起来的化学键
- 1927年W .Heitler (海特勒)和F.London (伦敦)把量子力学的成就用于H₂分子结构的研究才使共价键的本质获得初步的解答。
- 鲍林等人在此基础上加以发展，逐步建立了现代价键理论（VB法）和分子轨道理论（MO法）。
- 1940年Sidgwick N. Y.（西奇威克）和Gillespie R. J.（吉莱斯必）在总结大量实验结果的基础上，提出了价层电子对互斥理论。