

对化学键理解的两个层级：以超价分子的化学键模型为例

李蕊, 张嘉宇, 李安阳*

西北大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(西北大学), 西安 710127

摘要: 化学键是整个化学领域的核心概念之一, 但必须清楚的是, 化学键是人为抽象出来的概念, 而不是物理现实。为正确描述化学键, 历史上各种化学键模型或者理论被提出, 其中基于经验规则的电子对成键模型和杂化轨道理论目前最广为接受。然而, 经验规则毕竟有其适用范围, 譬如对于超价分子的解释就存在不合理之处。我们建议在教学中以超价分子为例, 对低年级学生明确指出经验规则在化学成键描述中的不足, 高年级时运用分子轨道理论或现代价键理论开展成键分析的专题讨论。期望学生在掌握化学键概念的同时, 对分子成键行为的见解持开放态度, 培养其科学求知的精神。

关键词: 化学键; 超价分子; 经验规则; 成键分析

中图分类号: G64; O6

Two Levels of Understanding of Chemical Bonds: a Case of the Bonding Model of Hypervalent Molecules

Rui Li, Jiayu Zhang, Anyang Li *

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Northwest University), College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

Abstract: Chemical bonding is one of the core concepts in the whole field of chemistry and provides a very effective way of communication. It must be clear that chemical bonds are not real, they are artificially abstracted concepts. To accurately describe chemical bonding, various models or theories have been proposed throughout history. The most widely used models are the electron-pair bonding model and hybrid orbital theory. However, the rules of thumb have their limitations, as evident in the explanation of hypervalent molecules. We suggest that in teaching, hypervalent molecules should be used as examples to explicitly point out the shortcomings of empirical rules in describing chemical bonding to younger students. In another hand, molecular orbital theory or modern valence bond theory can be used on bonding analysis for senior students. It is expected that students maintain an open-minded attitude towards the behavior of chemical bonding and cultivate spirit of scientific inquiry.

Key Words: Chemical bond; Hypervalent molecule; Rule of thumb; Bonding analysis

化学键为从事化学相关工作的人提供了非常有效的沟通交流方式。1916年, Gilbert Lewis提出共用电子对成键(electron-pair bonding)模型是现代化学键发展的基石。Lewis在《原子与分子》一文中将电子对成键模型引入了化学^[1], 试图用经典物理学塑造的分子结构模型来解释当时可用的化学信息。基于其定义电子对键的“2电子规则(rule of two)”, Lewis倾向于所有的键都是双中心双电子(2c,

收稿: 2023-08-10; 录用: 2023-09-28; 网络发表: 2023-10-26

*通讯作者, Email: liay@nwu.edu.cn

基金资助: 教育部 2022 年度基础学科拔尖学生培养计划 2.0 研究课题(20222159)

2e)键的描述^[2]。与此同时，他强调了“8电子规则(rule of eight)”，即分子中的每个原子在最外层总是包含四对电子。Irving Langmuir后来引入了“八隅律(octet rule)”这个术语^[3]，用来解释许多Lewis结构的最稳定构型。此时量子理论刚刚发展，还没有理解化学键的物理基础。在缺乏这种基础的情况下，Lewis-Langmuir的启发式模型被证明对理解和预测实验研究非常有价值。Linus Pauling在20世纪30年代将量子力学理论引入了化学键的描述，发展成价键理论，其著作《化学键的本质(*The Nature of the Chemical Bond*)》于1939年首次出版，后续再版多次^[4]，极大地启发和塑造了几代化学家对化学键的理解，无疑是化学领域最具影响力的著作之一。价键理论与Lewis的电子对成键模型关联，因为简单、容易理解，成功地说服了全世界的化学家从价键方法的角度来思考典型的分子结构，在基础化学方面涉及面很广，一直被沿用下来。

学生们从中学时代开始学习化学键的概念和模型，留有深刻的印象，为之后的学习和研究打下了良好的基础。然而，必须清楚的是，与原子或者分子是真实的物理存在不同，实验上无法直接观测到“键”，化学键只是人为抽象出来的概念，只能通过实验或理论计算得到的一些可观测性质去试图反映，对化学键的描述使用的是具象化的模型方法。随着时间的推移，以及化学键概念更频繁的使用，尤其是对于大学里化学相关专业的学生，关于化学键的理解逐渐产生两个问题：其一，键的模型被过分形象化，模型概念被视为物理现实的真实图像；其二，模型不区分适用范围，常被套用于特殊的分子类型产生错误的认识。这两个问题在以PCl₅、SF₆等为典型代表的超价分子的化学键分析中都有体现。这类分子由于中心原子的价电子层中可能存在8个以上电子，因而被定义为超价分子，Jensen对超价概念的起源和历史做了一个简短而出色的总结^[5]。结合Lewis电子对模型和Pauling的价键理论，从定性上给出了超价分子电子结构的经典图像，长期以来被广泛接受。然而近年来，基于现代量子化学计算方法，通过定量的分析化学成键，有意见认为超价的概念没有存在的必要^[6-8]。

超价分子成键的讨论对如何理解化学键提供了很好的建议。本文将从定性的经验规则到定量的成键分析，引导学生思考化学键模型的适用范围，正确运用价键理论或者分子轨道理论做简单的成键分析。通过循序渐进地对化学键的认知，我们认为在大学中化学键的学习和理解可以分成两个层级，一个以掌握概念为主要目的，另一个为深入物质科学做准备，同时二者之间要做好过渡和衔接。

1 经验规则

1.1 杂化轨道

按照Lewis电子对模型和八隅律，第15族的原子可以形成三个共价键，第16族的原子可以形成两个，第17族有一个，第18族则没有。第二周期元素都很好地满足八隅律，之后的各周期元素却不一定。Lewis承认八隅体规则也有例外，但他并不认为当时已知的少数例外(譬如PCl₅和SF₆)是非常重要的。他认为“二电子规则”，即稳定分子中的电子总是成对出现，具有更根本的重要性。以三角双锥结构的PCl₅为例，通常其Lewis结构式如图1所示。处于中心位置的P原子与周围的Cl原子形成5个键，为保证所有P—Cl键都是(2c, 2e)，中心原子P周围存在10个价电子。为了让P原子的价层容纳8个以上的电子，一种解释需要求助于P原子的未占据电子的3d轨道。在成键过程中，电子受激(promotion)到空的高能级d轨道，引入杂化轨道理论，P原子通过sp³d杂化得到5个等价的轨道，再与每个Cl原子形成相同的σ键。对于SF₆的成键也是类似的解释，S原子通过sp³d²杂化与F原子形成6个等价的σ键(如图2所示)。表1中列出近十年出版的涉及化学键的部分教科书，这些均沿用经验规则中的杂化轨道解释PCl₅或SF₆的成键问题。

1.2 三中心四电子键

Rundle和Pimentel等^[9,10]在20世纪50年代发展的三中心四电子(3c, 4e)模型是另一个常用的关于超价分子成键的解释。依然以PCl₅为例，三个赤道P—Cl键可以被描述为使用P原子上的sp²杂化形成的(2c, 2e)键，而线性轴向的Cl—P—Cl单元将包括P原子剩余的一个p轨道的四个电子的相互作用。

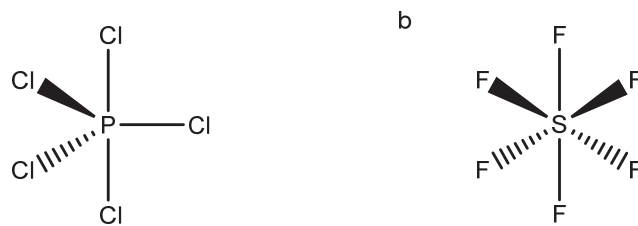
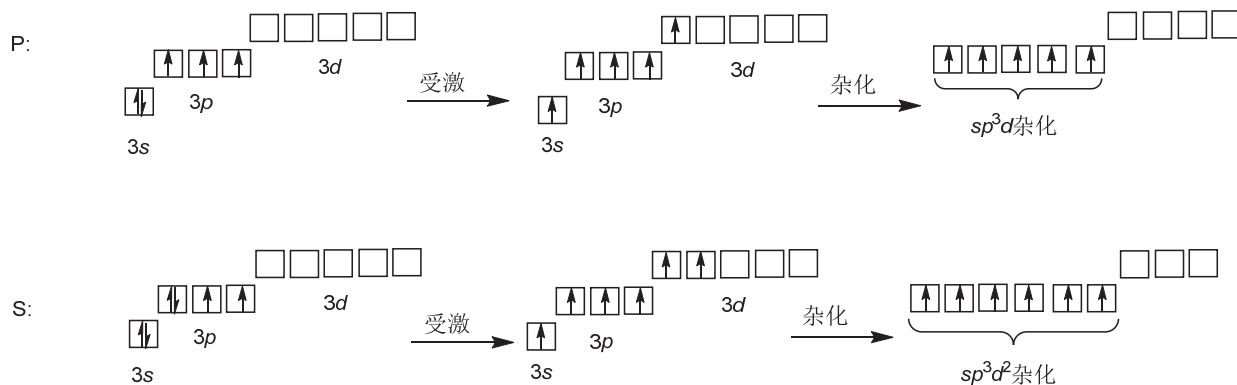

 图1 PCl₅ (a)和SF₆ (b)的Lewis经典结构式

 图2 PCl₅和SF₆中心原子杂化过程示意图

表1 教科书中引用超价分子成键的传统解释

序号	教材	版本	编者	出版社	页码
1	《普通化学》	2020年第二版	周享春等	北京大学出版社	45-46
2	《无机化学》	2013年	胡宗球等	科学出版社	203
3	《无机与分析化学》	2013年第二版	和玲, 高敏, 李银环	西安交通大学出版社	251
4	《无机化学》	2014年第二版	张祖德	中国科学技术大学出版社	214-218
5	《无机与分析化学》	2015年第五版	南京大学《无机与分析化学》编写组	高等教育出版社	166
6	《无机化学》	2017年第二版	章伟光	科学出版社	67-68
7	《无机化学》	2018年第六版	孟长功	高等教育出版社	233-235
8	《无机及分析化学教程》	2018年第二版	魏琴	科学出版社	38
9	《无机化学》	2019年第二版	乔正平, 龚孟濂等	科学出版社	185
10	《无机化学》	2019年第四版	宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 张丽荣等	高等教育出版社	200-201
11	《无机与分析化学》	2021年修订版	严新, 徐茂蓉	北京大学出版社	158
12	《结构化学》	2016年	孙宏伟	高等教育出版社	122-123
13	《结构化学》	2017年第五版	周公度, 段连运	北京大学出版社	157, p193
14	《结构化学》	2019年第四版	厦门大学化学系物构组	科学出版社	105
15	<i>Physical Chemistry</i>	2014年10th Edition (影印版2020年)	Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler	高等教育出版社	3-4; 377

如图3所示, 在这个模型中, 成键轨道在线性的Cl—P—Cl三个原子上都是离域的, 非键轨道仅局限在两个Cl原子上, 中心的P原子没有贡献。因此, 对于P原子而言, 周围共存在8个价电子。这是一种简单的定性的分子轨道模型, 可以不借用 d 轨道参与成键, 维护了八隅律。对于高对称的 SF_6 分子, 不区分轴向和赤道面, 所有S—F键均需要用 $(3c, 4e)$ 键来解释。相对而言三中心四电子模型解释比 sp^3d^n 杂化复杂的多, 教科书中很少见到。

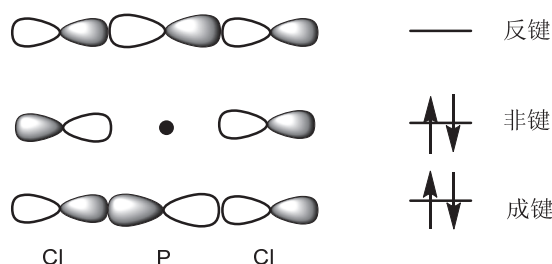


图3 基于Rundle-Pimentel模型的 PCl_5 中轴向部分 $(3c, 4e)$ 轨道示意图

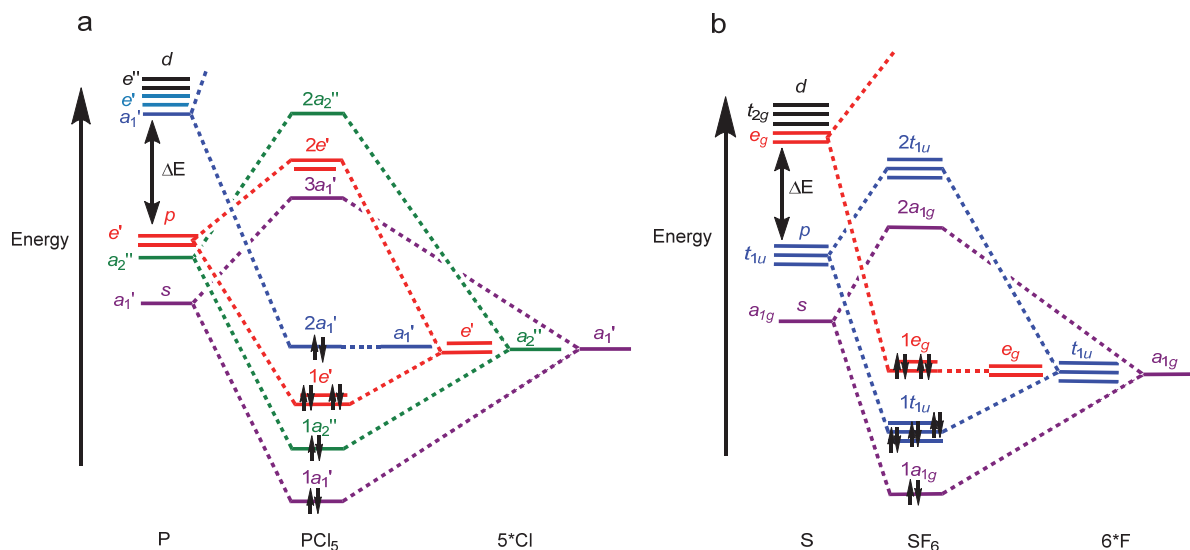
利用电子的简单粒子特征, 通过电子成对给化学键分类, 尽管带有价键轨道或分子轨道的描述, 但其基础基本上是经验的。经验规则容易理解, 印象深刻, 这也导致某些归纳总结的规律, 如八隅律等越来越被视为自然法则, 而不只是经验规则。

2 成键分析

早在1927年, W. H. Heitler和F. London用量子力学近似方法算出氢分子体系的波函数, 就已经发现共价键的物理起源不是由于电子对的形成, 共价键来自相互作用物质的波函数的干涉。因此可以认为化学键是一种量子化学效应, 是由于电子共享, 而不是由于电子成对。然而, 与电子的简单粒子特征相比, 化学家难以接受波函数的更基本性质作为化学键的起源。近几十年来, 量子化学计算方法发展迅速, 不仅提高了计算的精度, 也通过适当的定义去定量地表示实验模型, 并可视化, 从而计算化学的结果被越来越多人接受和使用。对于超价分子, 通过定量的计算分析化学键, 无论分子轨道理论还是现代价键理论都提出了新的解释。

2.1 分子轨道理论

在20世纪80–90年代, 定量的电子结构计算已经证明, 第三周期主族元素的 $3d$ 轨道在能量上不可能与 $3s$ 、 $3p$ 轨道杂化^[11–14]。具有较高角动量的原子轨道, 如 d 和 f 函数, 仅作为 sp 空间的极化函数, 而不是化合物中真正的价轨道, 杂化轨道方法对 PCl_5 和 SF_6 的成键解释不再成立。Rundle-Pimentel模型虽然没有 d 轨道参与成键的问题, 但 $(3c, 4e)$ 键是局部的, 并不太适用于高对称性的分子 SF_6 。把多中心键的概念扩展到整个分子, 就与分子轨道理论的思路类似了。以 SF_6 为例, 该分子的结构是正八面体, 属于 O_h 点群。分子轨道理论中, 用于构建分子轨道的简单原子轨道, 包含S原子价层的 s (a_{1g} 对称性)和 p (三重简并的 t_{1u} 对称性)轨道, 以及6个F原子各自提供一个指向S原子的 p 轨道, 这些轨道根据空间位置, 分别属于 a_{1g} 、 t_{1u} 和 e_g 对称性。这10个原子轨道能够构建10个分子轨道, 根据对称性匹配原则, 其中四个为成键轨道(a_{1g} 和 t_{1u}), 四个为反键轨道(a_{1g} 和 t_{1u}), 还有两个非键轨道(e_g)。12个电子分别填入四个成键轨道和两个非键轨道(如图4所示)。虽然F原子的 e_g 轨道可以和S原子的 $3d$ 轨道对称性匹配, 但由于能差较大, 在成键中, S原子 $3d$ 轨道的参与性可以忽略不计。因此, 可以认为 e_g 轨道为F原子占据的非键轨道。而中心原子S参与了4个轨道成键, 其周围也只有8个价电子。通过分子轨道理论, 可以清楚得出 SF_6 分子内部电子的排布形式, 为超价化合物的稳定存在提出了新的解释。对于 PCl_5 分子, 其对称性是 D_{3h} , 也可以用类似方式推导其分子轨道(如图4所示)。用分子轨道理论解释超价分子成键, 需要用到对称性和点群的知识, 这是高年级本科生结构化学课程才会系统的学到。


 图4 PCl_5 和 SF_6 分子轨道能级图

2.2 现代价键理论

价键理论计算中,基本的价键展开有电子共享共价项和两个离子项。价键波函数给出了共价键和离子键的总能量以及共价项和离子项的分配,这是基于Pauling的建议。近十几年来,现代价键理论提出了一种不同于共价键、极性共价键和离子键的新型键:电荷移位键(charge-shift bonding)^[15]。电荷移位键中的成键不是由共价结构或离子结构产生,而是由结构之间的共振相互作用产生。对于超价分子的成键,计算中借鉴了Rundle-Pimentel模型,将描述限制在线性(3c, 4e)键中涉及的轴向轨道上。此时价键结构可简单展开为4种(如图5所示),其中a和b结构之间产生的共振能量,或者这两个结构与其余结构产生的共振能量都非常大,形成电荷移位键,足以解释超价分子的稳定性^[16]。不同价键结构之间的共振也可以看作是价键结构的线形组合,与分子轨道方法中组合原子轨道的方式虽然不同,但同样不涉及中心原子的d轨道。

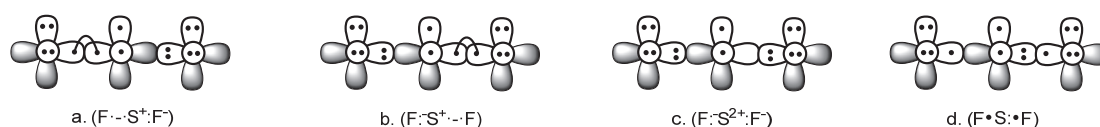


图5 轴向F-S-F (3c, 4e)线形构型时的4种价键结构

3 总结与教学建议

从以上的几种解释来看,属于经验规则的杂化轨道理论解释最容易被接受,可惜在超价分子的成键上并不合适。如果从分子轨道理论出发去理解,需要有点群和对称性知识做预备;现代价键理论的解释则需要熟悉分子结构的共振及电荷移位键。显然基于量子化学方法以及理论计算分析化学键并不适合直接介绍给中学生和低年级本科生,专业知识是一个递进的复杂系统。然而对有志于进一步研究化学相关问题的高年级本科生,需要建立更深刻的对化学键的理解,至少不能因为经验规则带来根深蒂固的误解。

关于化学键的认知其实触及了化学的核心:所有的东西都可以简化为量子物理,还是模糊的经验规则是必不可少的^[17]?我们认为本科教育是要将学生从基础知识学习升华到专业素质养成。对化学键的理解应了解人们对其认知的过程,在教学中分不同层级逐步引导学生思考化学键的作用和意义,进而接触到物质科学研究的方法和思路。

(1) 经验规则必不可少，需要在教学中有充分的展示，但是不应该再举例 sp^3d^n 杂化。经验规则(Lewis结构式和杂化轨道理论)足够解释绝大多数分子的稳定构型，是化学中最普适的方法之一，非常有用，重要性不言而喻。但需要明确指出所有的经验规则都有适用的范围，可以大胆假设加以扩展和发挥，在一定时期或多或少是有用的，但必须小心求证。 d 轨道参与杂化成键的说法，在教学中不应回避，但要正确引导学生思考其是否适用于特定分子的化学成键。大多数教材中(如表1中所列)依然列出 sp^3d^n 杂化类型并以 PCl_5 和 SF_6 分子为例。这不应该用例子的形式给出了，因为会留下深刻的印象，以后的学习中纠正不易。如果还列出，需要在相应的位置把可能的争议附加说明。如表2所示，这些教材就在某些章节或者附加材料中提示关于超价分子成键方式的不同看法和建议。

(2) 在结构化学或者后续的课程中专题讨论超价分子的成键分析。结构化学课程对分子轨道理论和点群对称性是有要求的。在学过这些内容之后，参考分子轨道理论甚至价键理论解释超价分子的成键行为，对比传统认知，培育科学素养。北京大学出版的《结构化学基础》课本给出了一个有益的示范，尽管其在正文中依然沿用经典的杂化轨道解释，但在第5版中增加了一个习题，引导学生从分子轨道理论的角度去分析 SF_6 的成键，并思考其与杂化轨道理论的优缺点，可以就该习题展开讨论。我们曾在结构化学的辅导课以及计算化学实验课中做过简单的分子成键分析^[18]，有继续从事化学研究计划的学生对于这部分很有兴趣。

表2 教科书中提及对超价分子成键的新解释

序号	教材	版本	编者	出版社	页码(内容)
1	<i>General Chemistry : Principles and Modern Applications</i>	2020年第十一版 (影印本)	[美]Ralph H. Petrucci等	高等教育出版社	503-507
2	<i>Inorganic Chemistry</i>	2018年第六版 (中译本)	[英]Weller, Overton, Rourke, Armstrong; 李珺, 雷依波等译	高等教育出版社	56-57; 67
3	《结构化学》	2017年第五版	周公度, 段连运	北京大学出版社	193(习题5.14)
4	《普通化学原理》	2013年第四版	华彤文, 王颖霞, 卞江, 陈景祖等	北京大学出版社	281
5	《无机化学与化学分析》	2011年第三版	史启祯	高等教育出版社	365

对于化学键的理解现在依然是化学研究中的重要课题。不拘泥于旧的惯例和传统模型，继续开发新的模型，并在未来的方法提供更多关于化学键的信息时，我们要对新的见解持开放态度。正如一百年前Lewis推测的，他在书中使用的一些抽象概念在未来可能会被抛弃，而另一些则“……可能会被修改，我写这一节的主要目的与其说是预测这些修改将如何发生，不如说是强调保持开放思想的必要性；因此，当这些现在看来如此令人困惑的问题的解决方案最终被提出时，它的接受将不会被传统和过去不充分的精神抽象所阻碍。”(may have to be modified, and my chief purpose in writing the present section is not so much to predict just how these modifications are to occur as it is to emphasize the necessity of maintaining an opening of mind; so that, when the solution of these problems, which now seem so baffling, is ultimately offered, its acceptance will not be retarded by the conventions and the inadequate mental abstractions of the past.)^[2]

参 考 文 献

[1] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1916, 38 (4), 762.[2] Lewis, G. N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; The Chemical Catalog Company, Inc.: New York, NY, USA, 1923.

- [3] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41 (6), 868.
- [4] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, USA, 1960.
- [5] Jensen, W. B. *J. Chem. Edu.* **2006**, 83 (12), 1751.
- [6] Gillespie, R. J.; Silvi, B. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 53.
- [7] 金鑫, 李振东, 唐鑫, 颜彬游. *大学化学*, **2007**, 22 (2), 61.
- [8] Norman, N. C.; Pringle, P. G. *Chem* **2022**, 4 (4), 1226.
- [9] Hach, R. J.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (9), 4321.
- [10] Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19 (4), 446.
- [11] Kutzelnigg, W. *Angew. Chem, Int. Ed.* **1984**, 23 (4), 272.
- [12] Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (13), 3586.
- [13] Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (22), 7940.
- [14] Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (4), 1434.
- [15] Shaik, S.; Danovich, D.; Galbraith, J. M.; Braïda, B.; Wu, W.; Hiberty, P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59 (3), 984.
- [16] Braïda, B.; Ribeyre, T.; Hiberty, P. C. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20 (31), 9643.
- [17] Ball, P. *Nature* **2011**, 469 (7328), 26.
- [18] 许文华, 李安阳, 岳可芬. *大学化学*, **2022**, 37 (2), 2108101.