

主題一 共價鍵：共用電子雲

一 電子雲重疊方式

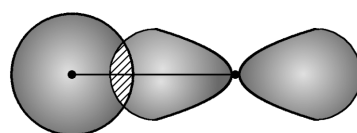
1. σ 鍵：結鍵之共用電子雲在核間軸方向發生重合。

(1) s-s 之 σ 鍵，記成 σ_{s-s} 。如：H₂



s 軌域 - s 軌域結合的 σ 鍵

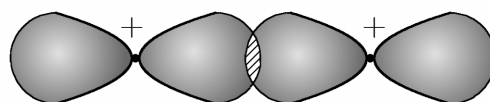
(2) s-p 之 σ 鍵，記成 σ_{s-p} 。如：HCl



$H(1s^1) + Cl(3p^1)$

s 軌域 - p 軌域結合的 σ 鍵

(3) p-p 之 σ 鍵，記成 σ_{p-p} 。如：Cl₂



$Cl(3p^1) + Cl(3p^1)$

p 軌域 - p 軌域結合的 σ 鍵

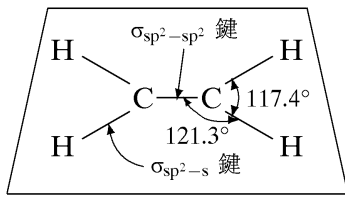
【註】依角動量量子數，週期表可分四個區域

1. IA、IIA 稱 S 區，價電子存在於 S 軌域，以 S 軌域鍵結
2. IIIA~VIIA 稱 P 區，價電子存在於 S、P 軌域，以 P 軌域鍵結
3. 過渡元素稱 d 區，價電子在 ns 與 (n-1)d 軌域
4. 內過渡元素稱 f 區，價電子在 ns、(n-1)d、(n-2)f 軌域

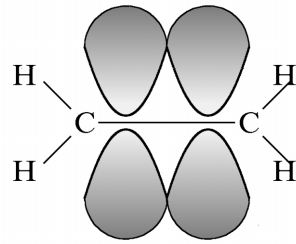
| | | |
|----|----------|----|
| 1s | | 1s |
| 2s | | 2p |
| 3s | | 3p |
| 4s | 3d | 4p |
| 5s | 4d | 5p |
| 6s | 4f 5d | 6p |
| 7s | 5f 6d | |

2. π 鍵：結鍵電子雲不在核間軸發生重合。

(1) 兩個 p 軌域平行重疊形成 π 鍵

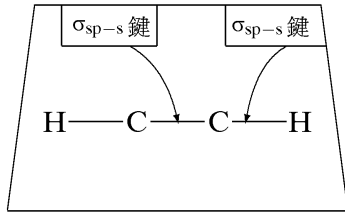


(a) σ 鍵

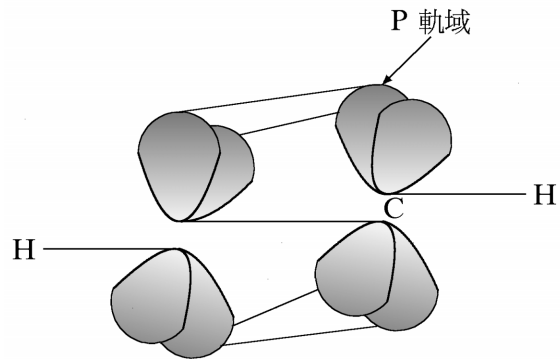


(b) π 鍵

乙烯的鍵結



(a) σ 鍵



(b) π 鍵

乙炔的鍵結

3. 結論：

(1) 單鍵必為 σ 鍵，雙鍵為 1 個 σ +1 個 π ，參鍵為 1 個 σ +2 個 π 。

(2) 分子形狀及混成軌域均探討 σ 電子雲之行爲，故不必考慮 π 鍵。

| | 1s | 2s | 2p | |
|---|----|----|-------|---------------------------|
| F | ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ | ⇒ 1 個 σ |
| F | ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ | |
| O | ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ | ⇒ 1 個 σ +1 個 π |
| O | ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ | |
| N | ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ | ⇒ 1 個 σ +2 個 π |
| N | ⊗ | ⊗ | ⊗ ⊗ ⊗ | |

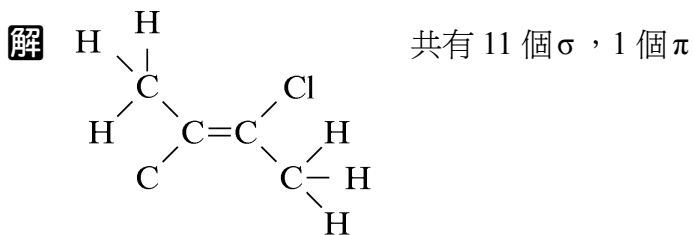
範例一

下列有關 σ 鍵與 π 鍵之敘述，何者錯誤？

(A) σ 鍵可由原子軌域或混成軌或沿著兩原子核間軸的方向重疊結合而成 (B) π 鍵可由兩個 p 軌域平行重疊而形成，在核間軸上的電子密度為零 (C) σ 鍵存在於單鍵或多鍵中，而 π 鍵僅能存在於多鍵中

(D) $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{Cl} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{CH}_3 \end{matrix}$ 分子中有 10 個 σ 鍵及 2 個 π 鍵。

答 (D)



故選(D)。

混成之觀念

1. 混成的意義：

混成軌域是指中心原子欲與其他原子發生鍵結時，中心原子可由二種以上不同的原子軌域互相混合，先形成幾個相等的新軌域分布於空間上的某一定方位上；這些新軌域再與其他原子發生鍵結，而這些新軌域即稱為混成軌域。

s 與 p 的混成軌域與分子形成

| 混成軌域形式 | 組成軌域 | 鍵角 | 混成軌域 | 幾何結構 | 代表性分子 |
|--------|---------------------|---------------|------|-------|----------------------------------|
| sp | 1 個 s + 1 個 p 軌域 | 180° | | 直線 | BeCl_2 、 BeH_2 |
| sp^2 | 1 個 s + 2 個 p 軌域 | 120° | | 平面三角形 | BF_3 、 BCl_3 |
| sp^3 | 1 個 s + 3 個 p 軌域 | 109.5° | | 正四面體 | CH_4 、 CCl_4 |

2. 混成探討：混成爲原子軌域之性質（形狀、能量……）之混合，以形成分子軌域用於結鍵。

- (1) 混成前後軌域之總數不變，即混成前原子軌域之總數與混成後分子軌域之總數相等。
- (2) 混成後原子軌域已無原來軌域之形狀而形成新的分子軌域形狀。
- (3) 混成前爲個別原子軌域能量，混成後變成同一分子軌域之能量，故同一 n 值言，能量順序：
 $s < sp < sp^2 < sp^3 < p$ 。

3. 說明實例：

- (1) 1 個 s 軌域與 1 個 p 軌域可形成 2 個 sp 軌域，其夾角爲 180° 。
- (2) 1 個 s 軌域與 2 個 p 軌域可形成 3 個 sp^2 軌域，其夾角爲 120° 。
- (3) 1 個 s 軌域與 3 個 p 軌域可形成 4 個 sp^3 軌域，其夾角爲 109.5° 。