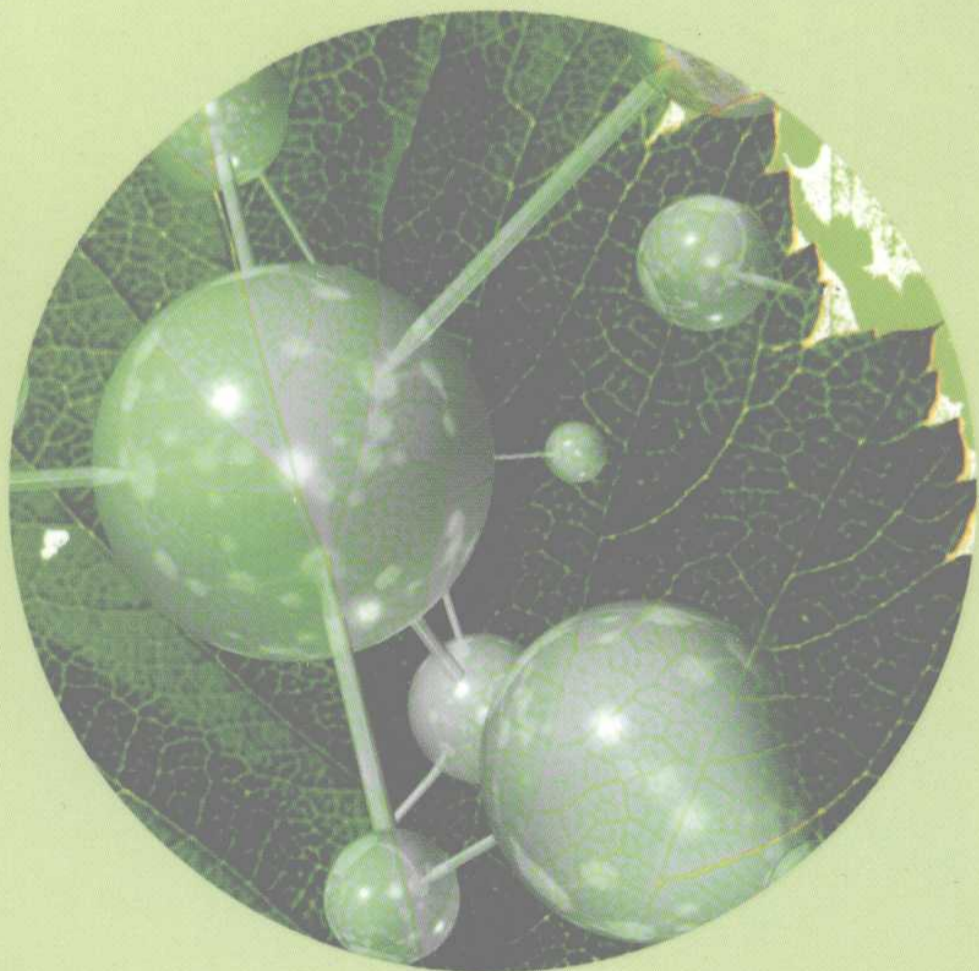




全国高职高专教育“十一五”规划教材

基础化学

■ 宁 波 主 编



高等教育出版社
Higher Education Press

全国高职高专教育“十一五”规划教材

基础化学

宁波 主编
郭峰 副主编



高等教育出版社
Higher Education Press

内容提要

本书是全国高职高专教育“十一五”规划教材。

全书分为物质结构、物质聚集状态、有机化合物、热力学基础、化学平衡、相平衡、表面现象与胶体化学等七章,本书依据高职高专院校食品类、生物技术类和农林类专业人才培养目标及相关专业课程的具体教学要求,本着“实用、适用、够用”的原则,突破传统的学科体系,将无机化学、有机化学、物理化学的相关内容有机整合,强化和补充了专业课程所需的化学基础知识。从介绍基础知识到强调其在生产实践中的应用,全面构建食品类、生物技术类和农林类专业基础化学的知识与应用体系。

本书可作为食品类、生物技术类和农林类专业高技能人才培养的教材,也可供从事食品、生物技术和农林等工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/宁波主编. —北京:高等教育出版社, 2008.3

ISBN 978-7-04-022916-5

I. 基… II. 宁… III. 化学-高等学校:技术学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第011817号

策划编辑 张庆波 责任编辑 余大品 封面设计 张楠 责任绘图 尹莉
版式设计 马敬茹 责任校对 朱惠芳 责任印制 尤静

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京四季青印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 12.5
字 数 300 000
插 页 1

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2008年3月第1版
印 次 2008年3月第1次印刷
定 价 16.70元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 22916-00

前 言

本书根据高职高专院校培养高技能人才的目标及食品类、生物技术类和农林类专业课程的具体教学要求,本着“实用、适用、够用”的原则,突破传统的学科体系,把无机化学、有机化学和物理化学的有关内容有机融合编写而成。

本书内容取舍旨在体现“加强基础、重视应用”的精神,贯穿“结构、性质、应用”的主线循序渐进。从原子的微观电子结构入手探讨配合物和有机物的分子构型;从具体的化学平衡过渡到抽象的相平衡;从物质单一聚集状态的描述扩展到胶体溶液性质的讨论。强化了高职高专食品类、生物技术类和农林类专业课程所需的化学基础知识,对基础化学课程进行了创造性的尝试与改革,力图通过本课程的学习,使学生了解和掌握与食品、生物技术等生产实践相关的化学知识与技能,形成自觉运用化学基础知识理解专业技术原理的综合职业能力。

本书每章列有知识目标、能力目标、小结和习题,尽可能适应教师精讲,同时有助于学生自主学习能力的培养。本书适合作为高职高专院校食品类、生物技术类和农林类专业二年或三年制学生教材,建议安排60~80学时,各校可根据教学计划的安排和教学大纲的要求以及本校的具体情况对内容进行适当的增减。

本书由长春职业技术学院宁波任主编(第一章、第五章、第六章及附录),河南农业职业学院郭峰任副主编(第二章、第四章)。参加编写的人员还有长春职业技术学院刘黎红(第三章),广东轻工职业技术学院叶孝兆(第七章)。本教材的电子课件由长春工业大学李连贵、长春职业技术学院宁波制作。

全书由东北师范大学陈彬教授主审,陈教授对本书提出了许多宝贵意见。在本书的编写过程中得到了高等教育出版社张庆波、长春职业技术学院逯家富等同志的大力支持。在此一并表示感谢!

由于编者水平有限,难免挂一漏万,恳请同行和读者批评指正,主编信箱 ningbo1963@163.com。

编者

2008年1月

0a1	封 面	第 一 章
2a1	前 言	第 二 章
1a1	目 录	第 三 章
171	第 一 章	第 四 章
181
191
目 录			
181
191
第一章 物质结构	1
第一节 原子结构	1
第二节 分子结构	7
第三节 配位化合物	14
第二章 物质聚集状态	20
第一节 气体	20
第二节 溶液	24
第三节 等离子体	31
第三章 有机化合物	33
第一节 有机化合物的分类	33
第二节 有机化合物的命名	40
第三节 有机化合物的重要化学性质及应用	48
第四节 有机化合物的同分异构现象	57
第五节 生物体重要的营养物质	64
第六节 常见的有机化合物及其用途	80
第四章 热力学基础	87
第一节 热力学基本概念	87
第二节 热力学第一定律	95
第三节 热力学第一定律的应用	98
第四节 热力学第二定律和第三定律	104
第五章 化学平衡	111
第一节 化学反应速率和化学平衡	111
第二节 酸碱解离平衡	117
第三节 沉淀溶解平衡	125
第四节 氧化还原平衡	128
第五节 配位平衡	133
第六节 化学平衡在滴定分析中的应用	135
第六章 相平衡	143
第一节 相律	143
第二节 单组分体系水的相图	146
第三节 双组分体系的相图	148
第七章 表面现象与胶体化学	160

第一节	物质的表面特性	160
第二节	表面活性剂	165
第三节	胶体	169
第四节	吸附作用	176
附录	184
参考文献	193
元素周期表	
1	
7	
14	
20	
26	
32	
38	
44	
50	
56	
62	
68	
74	
80	
86	
92	
98	
104	
110	
116	
122	
128	
134	
140	
146	
152	
158	
164	
170	
176	
182	
188	
194	

第一章 物质结构



知识目标:

- 理解四个量子数 n 、 l 、 m 及 m_s 间的辩证关系。
- 了解多电子原子中原子轨道的能级递变规律,掌握基态原子中电子的排布原理。
- 理解价键理论要点,掌握共价键的特征及类型。
- 了解配位化合物的基本概念和配位键的本质。
- 理解杂化轨道与配合物空间结构的关系。

能力目标:

- 能够运用四个量子数描述原子核外电子的运动状态。
- 能够运用原子轨道近似能级图,按照核外电子排布原理写出常见元素的电子构型。
- 能够运用杂化轨道理论解释配位化合物的典型空间结构。

物质是由相同或不同种元素的原子所组成。虽然到目前为止,经国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)正式公布的元素只有 111 种(第 110 号元素 Ds,第 111 号元素 Rg),但正是这些元素的原子组成了千万种不同性质的物质。

物质结构主要是指物质的电子结构,即物质中电子的排布方式对其空间构型及性质的影响。按照从简单到复杂的原则,本章首先讨论原子内的电子和原子核之间的相互作用,在此基础上进一步阐述两个或多个原子是如何形成分子,以及原子(或离子)与分子又是如何形成结构复杂的配位化合物,从而探寻物质的结构与性能的关系。

第一节 原子结构

一、原子核外电子的运动状态

原子虽小(直径约 10^{-10} m),但结构却很复杂,它是由原子核(带正电荷)和绕核运动的电子(带负电荷)所构成,其中原子核又是由质子(带正电荷)和中子(不带电荷)组成。元素的原子序数等于核电荷数(即质子数),也等于核外电子数。在化学反应过程中,原子的原子核并不发生变化,只是原子核外电子的运动状态发生改变。因此,研究原子结构,主要是研究原子核外电子的运动状态。

原子核外的电子属于微观粒子,它的运动状态与我们日常所能见到的火车、飞机、子弹等宏

观粒子的运动状态不同,即在某一时刻它的坐标(位置)和动量(速度)不能同时精确确定。其运动规律不遵循经典牛顿(Newton)力学定律,而服从量子力学规律。但我们仍可借用原子轨道的概念来描述原子核外电子的运动状态,只不过需要一组(四个)特定的量子数 n, l, m 及 m_s 来确定某一原子轨道。

1. 主量子数 n

主量子数 n 是决定电子能量的主要量子数,它的取值范围为正整数(1,2,3,4...)。主量子数 n 表示电子离核的平均距离, n 越大,电子离核的平均距离越远。 n 相同的电子在离核平均距离比较接近的一个空间区域运动,这个区域称为电子层,故 n 又代表电子层数。不同的电子层可用不同的符号表示,常用字母 K,L,M,N,O,P 对应地表示 $n=1,2,3,4,5,6$ 的电子层。

电子离核越近,其能量越低,因此电子的能量随 n 的增大而升高,电子层能量高低顺序为: $K < L < M < N < O < P$ 。

2. 角量子数 l

在同一电子层内,电子的能量还有所差别,运动状态也有所不同,即一个电子层还可分为若干个能量稍有差别、原子轨道形状不同的亚层。

不同的亚层是用角量子数 l (又称副量子数)来描述的。 l 的取值受 n 的制约,可以取从 0 到 $n-1$ 的正整数。即 n 与 l 的对应关系为:

n	1	2	3	4	...
l	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3	...

每个 l 值代表一个亚层。第一电子层只有一个亚层,即 s 亚层;第二电子层有两个亚层,即 s、p 亚层;第三电子层有三个亚层,即 s、p、d 亚层,以此类推。目前最高亚层为 f 亚层。

s、p、d 亚层原子轨道形状如图 1-1 所示。角量子数、亚层符号及原子轨道形状的对应关系如下:

角量子数 l	0	1	2	3	...
亚层符号	s	p	d	f	...
原子轨道的形状	球形	哑铃形	花瓣形	花瓣形	

同一电子层中,随着 l 数值的增大,即从 s 亚层到 f 亚层,原子轨道能量依次升高。所以,从能量角度讲,每一个亚层有着不同的能量,常称之为相应的能级。不过与由主量子数所决定的电子层间的能量差别相比,由角量子数所决定的亚层间的能量差要小得多。

3. 磁量子数 m

原子轨道不仅有一定的形状,并且还有一定的空间伸展方向。磁量子数 m 就是用来描述原子轨道在空间的伸展方向的。磁量子数 m 的取值受角量子数 l 的制约。当角量子数为 l 时, m 的取值可以是 $+l$ 到 $-l$ 并包括 0 在内的整数。

即 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。因此,亚层中 m 的取值个数与 l 的关系是 $(2l+1)$,即 m 取值有 $(2l+1)$ 个。每个取值表示亚层中的一个有一定空间伸展方向的轨道。因此,一个亚层中 m 有几个取值,该亚层中就有几条伸展方向不同的轨道。

例如,当 $n=2, l=1$ 时, $m=0, +1, -1$,表示在第二电子层的 p 亚层中(即 2p 亚层)有 3 条空

续表

亚层轨道数 $(2l+1)$	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
电子层轨道数 n^2	1	4		9			16			

4. 自旋量子数 m_s

电子除绕核运动外,本身还作两种相反方向的“自旋”运动,描述电子“自旋”运动的量子数称为自旋量子数,用 m_s 表示。取值为 $+1/2$ 和 $-1/2$,分别用符号“ \uparrow ”和“ \downarrow ”表示。由于自旋量子数只有 2 个取值,因此每条原子轨道最多能容纳 2 个电子。

以上我们讨论了四个量子数的物理意义以及它们之间相互关联、相互制约的关系。我们利用这四个量子数就可以比较全面地描述一个核外电子的运动状态,即原子轨道的分布范围、轨道形状和伸展方向以及电子的自旋状态等。此外,由 n 值可以确定 l 的取值范围(几个亚层);由 l 值又可以确定 m 的取值范围(几个伸展方向或几个等价轨道),这样就可推算出各电子层和各亚层上的轨道总数,见表 1-1。再结合 m_s ,也很容易得出各电子层和各亚层的电子最大容量。

例 1-1 对于某一多电子原子,试讨论在其第三电子层上:

(1) 有几个亚层,并用符号表示各亚层;

(2) 各亚层上的轨道数是多少? 其中哪些是等价轨道? 该电子层上的轨道总数是多少?

解 第三电子层,即主量子数 $n=3$ 。

(1) 亚层数是由角量子数 l 的取值数确定的。 $n=3$ 时, l 的取值可有 0,1,2 三个取值。所以在第三电子层上有 3 个亚层,它们分别是 3s,3p,3d 亚层。

(2) 各亚层上的轨道数是由磁量子数 m 的取值确定的,因此各亚层上可能有的轨道数是:

当 $n=3, l=0$ 时, $m=0$, 即只有一个 3s 轨道。

当 $n=3, l=1$ 时, $m=0, \pm 1$, 即可有 3 个 3p 轨道: $3p_x, 3p_y, 3p_z$ 。

当 $n=3, l=2$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2$, 即可有 5 个 3d 轨道。

由于等价轨道(或简并轨道)是指能量相同的轨道,轨道能量主要决定于 n , 其次是 l , 所以 n, l 相同的轨道具有相同的能量,故 3 条 3p 轨道和 5 条 3d 轨道分别为等价轨道。

在第三电子层中总共有 9 条轨道。

例 1-2 对于某一多电子原子,试列表讨论在 $n=2$ 时,即第二电子层上可能有的几种电子运动状态。

解 $n=2$, 最多可排布 $2n^2=8$ 个电子, 因而有 8 种可能的电子运动状态, 具体见下表。

n	2	2	2	2	2	2	2	2
l	0	0	1	1	1	1	1	1
m	0	0	-1	-1	0	0	1	1
m_s	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2

二、原子中电子的排布

1. 多电子原子轨道的能级

氢原子核外只有一个电子，它的原子轨道能级只取决于主量子数 n 。但是对于多电子原子来说，由于电子间的相互排斥作用，因此原子轨道能级关系较为复杂。原子中各原子轨道能级的高低主要根据光谱实验确定，用图示法近似表示，这就是所谓的近似能级图。常用的是鲍林 (Pauling) 的近似能级图 (图 1-2)。

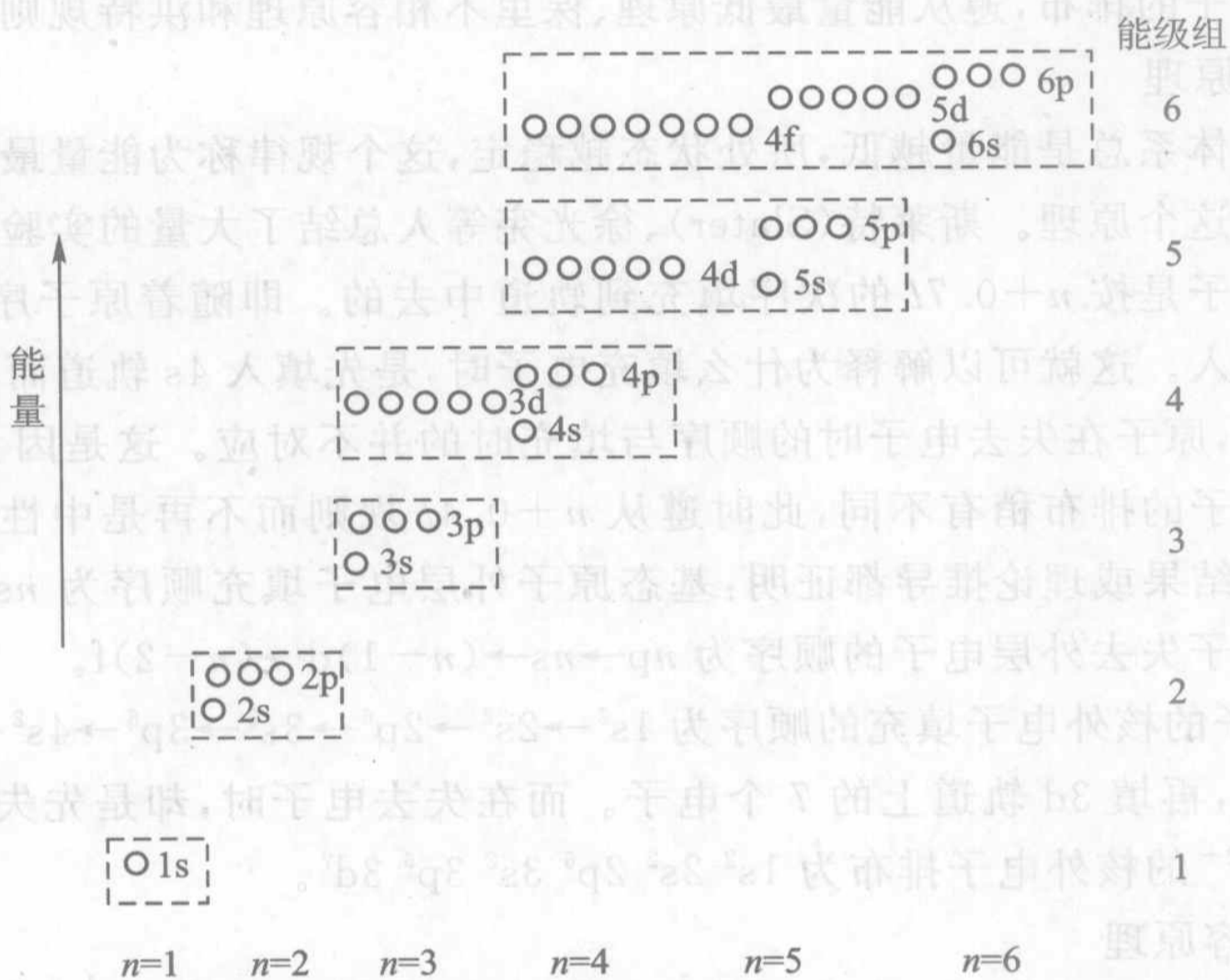


图 1-2 原子轨道近似能级图

近似能级图按照能量由低到高的顺序排列，并将能量相近的能级划归一组，称为能级组，以虚线框起来。相邻能级组之间能量相差比较大。每个能级组 (除第一能级组) 都是从 s 能级开始，于 p 能级终止。能级组数等于原子的核外电子层数。从图 1-2 可以看出：

同一原子中的同一电子层内，各亚层之间的能量次序为

$$ns < np < nd < nf$$

同一原子中的不同电子层内，相同类型亚层之间的能量次序为

$$1s < 2s < 3s \dots$$

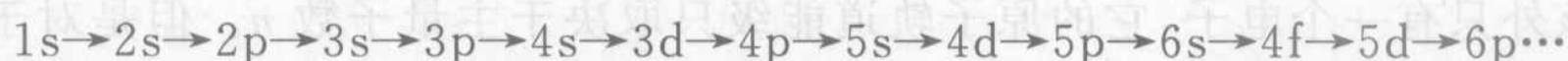
同一原子中的第三层以上的电子层中，不同类型的亚层之间，在能级组中常出现能级交错现象，例如：

$$4s < 3d < 4p; \quad 5s < 4d < 5p; \quad 6s < 4f < 5d < 6p$$

值得注意的是，鲍林近似能级图只是反映了多电子原子中原子轨道能量的近似高低，不能认

为所有元素原子中原子轨道的能级高低都是一成不变的,更不能用它来比较不同元素原子轨道能级的相对高低。

基态原子中电子的填充顺序可表述为:



常用的书写格式应该是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^4 4d^1 4f^1 5s^2 5p^5 5d^1 5f^1 6s^2 6p^4 6d^1 \dots$,即应该按电子层从内层到外层逐层书写。

2. 基态原子中电子的排布原理

基态原子中电子的排布,遵从能量最低原理、保里不相容原理和洪特规则。

(1) 能量最低原理

自然界中任何体系总是能量越低,所处状态越稳定,这个规律称为能量最低原理。原子核外电子的排布也遵循这个原理。斯莱特(Slater)、徐光宪等人总结了大量的实验数据,得出结论:在绝大多数情况下电子是按 $n+0.7l$ 的次序填充到轨道中去的。即随着原子序数的递增,依鲍林近似能级图逐级填入。这就可以解释为什么填充电子时,是先填入 $4s$ 轨道而不是 $3d$ 轨道。

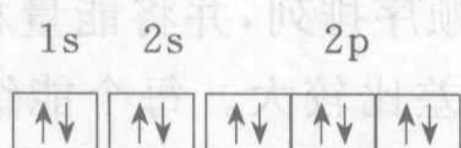
值得注意的是,原子在失去电子时的顺序与填充时的并不对应。这是因为离子中电子的排布与中性原子中电子的排布稍有不同,此时遵从 $n+0.4l$ 规则而不再是中性原子时的 $n+0.7l$ 规则。无论是实验结果或理论推导都证明:基态原子外层电子填充顺序为 $ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$;而基态原子失去外层电子的顺序为 $np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$ 。

例如, ${}_{27}\text{Co}$ 原子的核外电子填充的顺序为 $1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^7$,即先填充 $4s$ 轨道上的 2 个电子,再填 $3d$ 轨道上的 7 个电子。而在失去电子时,却是先失去 2 个 $4s$ 轨道电子,成为 Co^{2+} 。 Co^{2+} 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ 。

(2) 保里不相容原理

保里(Pauli)提出:在同一原子中不可能有四个量子数完全相同的 2 个电子。也就是说,在同一轨道上最多只能容纳 2 个自旋方向相反的电子。

例如 ${}_{10}\text{Ne}$ 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6$,其轨道排布式为:

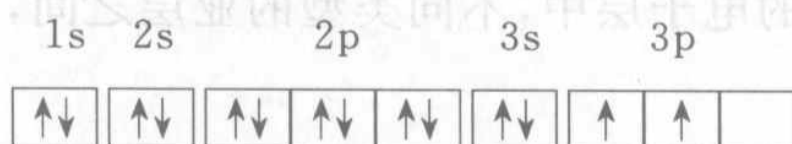


应用保里不相容原理,可以推算出每一亚层上最多可填充 $2(2l+1)$ 个电子,即 s 、 p 、 d 、 f 等亚层上分别可最多填充 2、6、10 和 14 个电子;每一电子层上电子的最大容量为 $2n^2$ 个。

(3) 洪特规则

洪特(Hund)提出:在同一亚层的等价轨道上,电子将尽可能占据不同的轨道,且自旋方向相同(这样排布时总能量最低)。

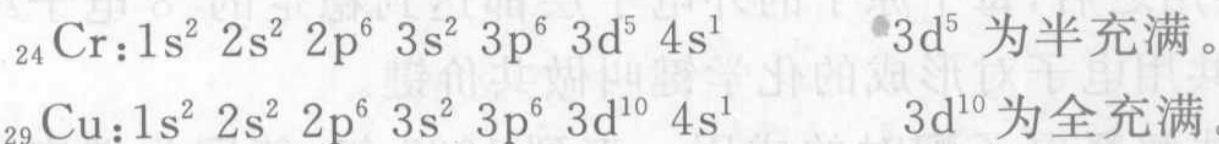
例如 ${}_{14}\text{Si}$ 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$,其轨道排布式为:



此外,根据光谱实验结果,还总结出一个规律:等价轨道在全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的。即:

全充满状态 P^6 或 d^{10} 或 f^{14}
 半充满状态 p^3 或 d^5 或 f^7
 全空状态 p^0 或 d^0 或 f^0

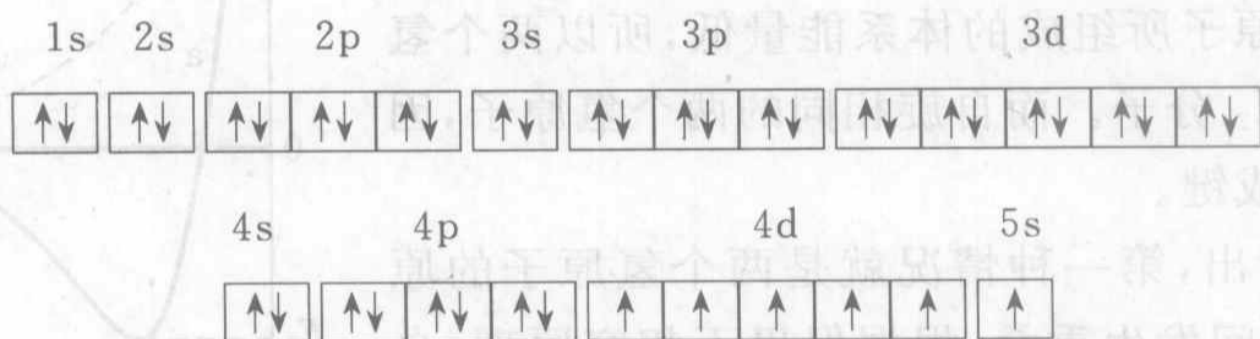
例如, ${}_{24}\text{Cr}$ 和 ${}_{29}\text{Cu}$ 核外电子的排布式:



应该指出,用能量最低原理、保里不相容原理和洪特规则能够正确描述绝大多数原子的核外电子排布,但有些原子核外电子排布比较特殊,如 ${}_{44}\text{Ru}$,按上述三个原则推断核外电子排布应为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$,而实验测定得到的结果却是: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$ 。像这样电子排布“特殊”的元素还有 Nb、Rh、Pd、W、Pt 及镧系和锕系的一些元素。这说明仅用上述三个原则来描述元素周期表中所有元素的原子核外电子排布还是不充分的,除此之外,还有其他因素影响电子排布。

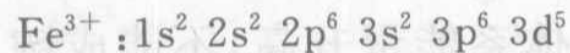
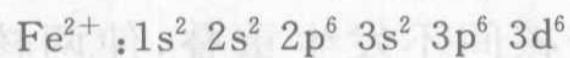
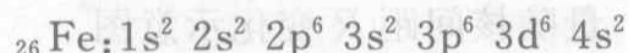
例 1-3 用轨道表示出 ${}_{42}\text{Mo}$ 的核外电子排布。

解



例 1-4 写出 ${}_{26}\text{Fe}$ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的核外电子排布

解



Fe 的核外电子排布顺序为先填 4s 轨道上的 2 个电子,再填 3d 轨道上的 6 个电子,即 $1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^6$ 。而在失去电子时,却是先失去 2 个 4s 电子(成为 Fe^{2+}),再失去 1 个 3d 电子(成为 Fe^{3+})。

第二节 分子结构

一、共价键理论

两个或多个原子之所以能结合在一起形成稳定的分子,是因为原子间存在着某种强烈的相互作用。化学上把分子或晶体中相邻原子(或离子)之间强烈的相互吸引作用称为化学键。根据原子(或离子)间相互作用方式的不同,化学键大体上可分为离子键、共价键和金属键等三种基本类型。其中,共价键占据着特殊的地位。

共价键理论主要有两种:价键理论和分子轨道理论。其中,价键理论以其直观、形象的特点

更易为初学者所接受,本节主要介绍价键理论。

1. 价键理论的要点

根据稀有气体原子的电子层结构特别稳定这一事实,美国化学家路易斯(Lewis)于1916年提出了共价学说。这一学说认为:在 H_2 , N_2 等分子中,原子是靠共用电子对相互吸引而结合在一起,电子成对并被共用之后,每个原子的外电子层都达到稳定的“8电子结构”(H、He为“2电子结构”)。这种通过共用电子对形成的化学键叫做共价键。

但是共价学说无法解释电子配对的成因。直到1927年,德国化学家海特勒(Heitler)和伦敦(London)将量子力学基本原理应用于氢分子结构的处理,在理论上进一步阐明了共价键的本质。

(1) H_2 分子共价键的形成

用量子力学处理两个氢原子所组成的体系时发现,当两个氢原子从远处相互接近时,会出现两种情况:如果两个氢原子的电子自旋相反,随着两原子距离变小,体系能量逐渐降低,当 $R=R_0$ 时,出现能量最低值(图1-3中a);如果两个氢原子的电子自旋相同,随着 R 变小,体系能量逐渐升高(图1-3中b)。由此可见,电子自旋相反的两个氢原子以距离为 R_0 相结合,比两个远离的氢原子所组成的体系能量低,所以两个氢原子可形成稳定的 H_2 分子。而自旋相同的两个氢原子,因体系能量升高,无法成键。

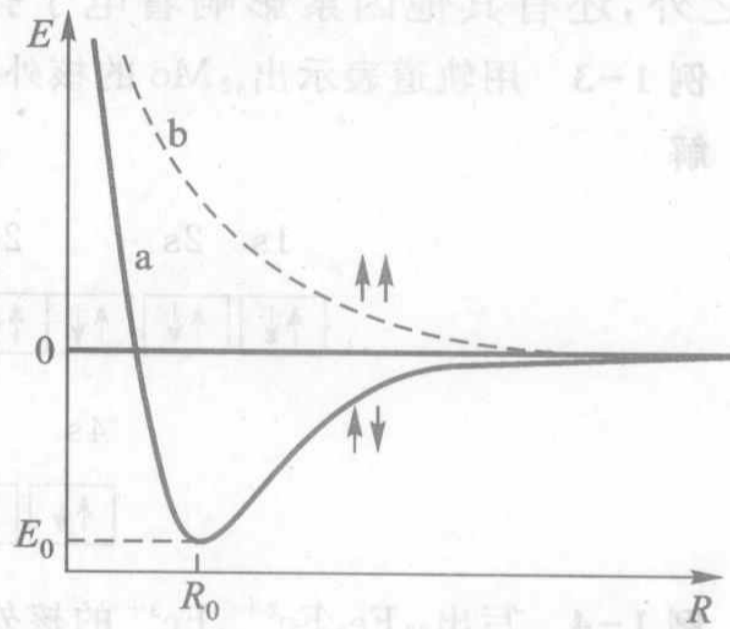


图1-3 H_2 分子形成过程能量随核间距 R 变化示意图

量子力学原理指出,第一种情况就是两个氢原子的原子轨道在两个原子核间发生重叠,根据保里不相容原理,自旋相反的两电子就可以占据该重叠区域的同一空间,使两核间电子密度增大,密集的电子云把两个氢原子核吸引在其周围,使体系的能量降低,并在平衡核间距 R_0 位置形成稳定的 H_2 分子。第二种情况就是两氢原子的原子轨道在两个原子核间不发生重叠,使两核间出现一个电子云的稀疏区域,两氢原子间的相互作用总是排斥的,故体系能量升高,不能成键。

实际上,所谓的共价键就是指由于原子轨道重叠,原子间通过共用自旋相反的电子对使能量降低而成键。将上述 H_2 分子共价键的形成理论推广至其他分子体系,就发展成价键理论。

实际上,所谓的共价键就是指由于原子轨道重叠,原子间通过共用自旋相反的电子对使能量降低而成键。将上述 H_2 分子共价键的形成理论推广至其他分子体系,就发展成价键理论。

(2) 价键理论的基本要点

① 电子配对原理。两个键合原子互相接近时,各提供1个自旋方向相反的电子彼此配对,形成共价键,故价键理论又称电子配对法。

② 最大重叠原理。成键原子的原子轨道重叠越多,则电子在两核间出现的机会越多,形成的共价键越牢固。

2. 共价键的特征

价键理论的基本要点决定了共价键的两种特性,即具有饱和性和方向性。

(1) 饱和性

根据自旋方向相反的两个未成对电子可以配对形成一个共价键推知,一个原子有几个未成对电子,就只能和同数目的自旋方向相反的未成对电子配对成键,即原子所能形成共价键的数目受未成对电子数所限制。这一特性称为共价键的饱和性。例如,Cl原子的电子排布为

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, $3p$ 轨道中只有一个未成对电子。因此,它只能和另一个 Cl 原子中自旋方向相反而未成对的电子配对,形成一个共价键,即 Cl_2 分子。

(2) 方向性

原子轨道中,除 s 轨道是球形对称外, p 、 d 、 f 轨道都具有一定的空间伸展方向。在形成共价键时,只有当成键原子轨道沿合适的方向(一般为键轴方向)相互靠近,才能达到最大程度的重叠,形成稳定的共价键。例如, $H-Cl$ 分子中的共价键是由 Cl 原子的一个 $3p$ 轨道(p_x 、 p_y 、 p_z 中的任一个)上的 1 个未成对电子与 H 原子 $1s$ 轨道上的 1 个未成对电子配对而成。 p 轨道是沿键轴(x 、 y 、 z 轴)伸展的哑铃形轨道,因此, s 轨道只有沿着该 p 轨道的键轴方向与之靠近,如图 1-4 中的(a),才能实现最大程度的有效重叠。所以,共价键必然具有方向性。

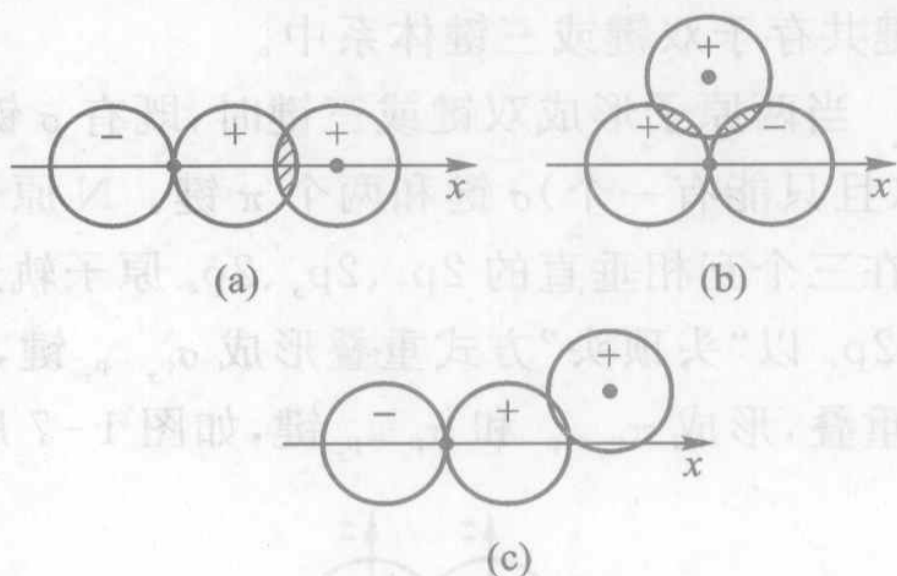


图 1-4 s 和 p_x 轨道的重叠方式

3. 共价键的类型

从成键时原子轨道的重叠方式、共用电子对是否偏移及共用电子对的来源等三个角度,对共价键进行如下分类。

(1) σ 键和 π 键

根据原子轨道重叠方式,将共价键分为 σ 键和 π 键。

① σ 键 原子轨道沿两原子核的连线(键轴),以“头顶头”方式重叠,重叠部分集中于两核之间,通过并对称于键轴,这种键称为 σ 键(图 1-5)。 σ 键上的电子称为 σ 电子。例 $H-H$ 键、 $H-Cl$ 键、 $Cl-Cl$ 键均为 σ 键。

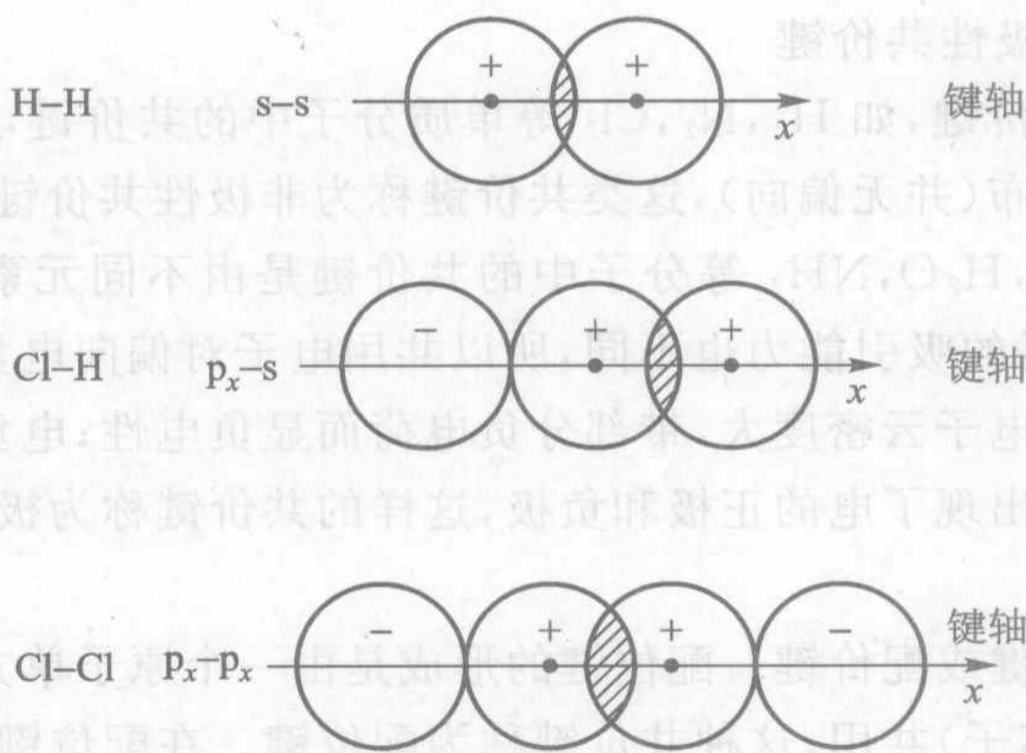


图 1-5 σ 键示意图

σ 键的特点表现为:原子轨道重叠部分集中于两核之间,沿键轴呈圆柱形对称,绕键轴旋转任意角度,轨道的形状不变。 σ 键重叠程度大,不易断裂, σ 键上的电子化学活泼性小。

② π 键 当沿着某一键轴(如 x 轴)已有一个 σ 键形成后,垂直于该键轴方向上的两个 p 轨道(p_y 、 p_z),只能再以“肩并肩”方式重叠,重叠部分对通过该键轴的平面呈镜面反对称,这种键称

为 π 键(图 1-6)。形成 π 键的电子为 π 电子。

π 键的特点表现为:原子轨道重叠部分对通过该键轴的平面呈镜面反对称分布,不能像 σ 键那样绕键轴任意旋转。通常 π 键形成时原子轨道的重叠程度小于 σ 键的,故 π 键常没有 σ 键稳定。 π 电子化学活泼性高,是化学反应的积极推动者。 π 键不能单独存在于两原子之间,只能与 σ 键共存于双键或三键体系中。

当两原子形成双键或三键时,既有 σ 键又有 π 键。例如, N_2 分子的 2 个 N 原子之间就有一个(且只能有一个) σ 键和两个 π 键。N 原子的价层电子构型是 $2s^2 2p^3$,三个未成对的 2p 电子分布在三个互相垂直的 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 原子轨道上。当两个 N 原子形成 N_2 分子时,若两个 N 原子的 $2p_x$ 以“头顶头”方式重叠形成 $\sigma_{p_x-p_x}$ 键,则垂直于 σ 键键轴的 $2p_y$ 、 $2p_z$ 只能分别以“肩并肩”方式重叠,形成 $\pi_{p_y-p_y}$ 和 $\pi_{p_z-p_z}$ 键,如图 1-7 所示。

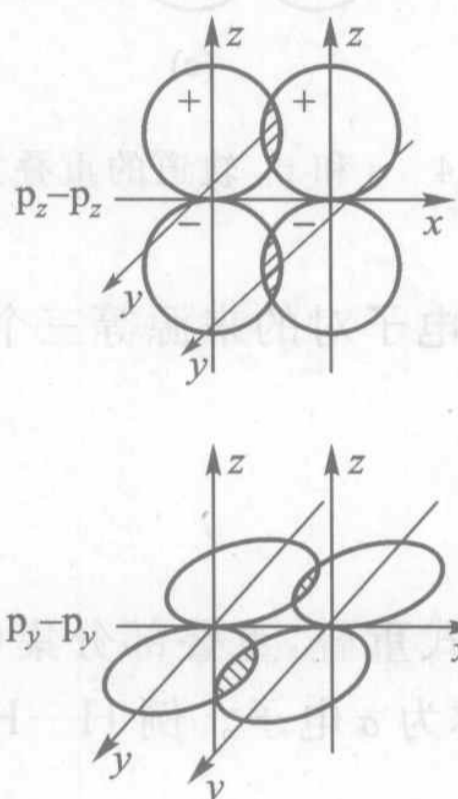


图 1-6 π 键示意图

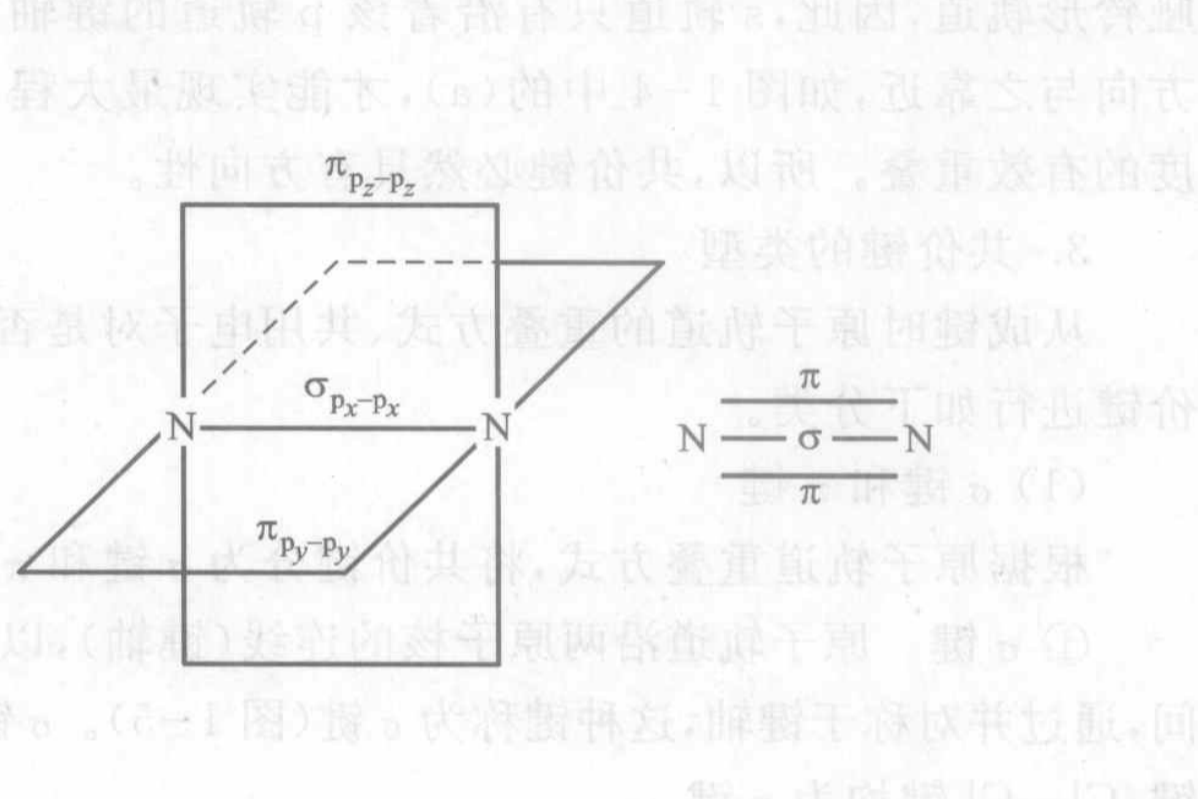


图 1-7 N_2 分子中 σ 键和 π 键示意图

(2) 非极性共价键和极性共价键

由同种原子组成的共价键,如 H_2 、 N_2 、 Cl_2 等单质分子中的共价键,由于元素的电负性相同,电子云在两核中间均匀分布(并无偏向),这类共价键称为非极性共价键。

另一些化合物如 HCl 、 H_2O 、 NH_3 等分子中的共价键是由不同元素的原子形成的。由于元素的电负性不同,对电子对的吸引能力也不同,所以共用电子对偏向电负性较大的元素原子。电负性较大的元素原子一端电子云密度大,带部分负电荷而显负电性;电负性较小的一端则呈正电性。于是在共价键的两端出现了电的正极和负极,这样的共价键称为极性共价键。

(3) 配位共价键

配位共价键简称配位键或配价键。配位键的形成是由一个原子单方面提供一对电子而与另一个有空轨道的原子(或离子)共用,这种共价键称为配位键。在配位键中,提供电子对的原子称为电子给予体,接受电子对的原子称为电子接受体。区别于用短线“—”表示的普通共价键(σ 键和 π 键),配位键的符号用箭号“ \rightarrow ”表示,箭头指向电子接受体。

下面以 CO 为例,说明配位键的形成:C 原子的价电子层为 $2s^2 2p^2$,O 原子的价电子层为 $2s^2 2p^4$,C 原子和 O 原子的 2p 轨道上各有 2 个未成对电子,可以形成 2 个共价键(1 个 σ 键和 1 个 π 键)。此外,C 原子的 2p 轨道上还有一个空轨道,O 原子的 2p 轨道上又有一对成对电子(也称孤对电子),正好提供给 C 原子的空轨道共用而形成配位键。 CO 分子的结构式为:



此类共价键在无机化合物中是大量存在的,如 NH_4^+ , SO_4^{2-} 等离子中都有配位共价键。

二、杂化轨道理论

价键理论简明地阐述了分子中共价键的本质和特征,但却不能很好地说明像 HgCl_2 , BF_3 , CH_4 等分子的成键情况,并且不能圆满地解释这些分子的几何构型。例如, CH_4 分子中 C 原子的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$, p 轨道上只有 2 个未成对电子,按照价键理论,与 H 原子只能形成 2 个 C—H 键,且键角为 90° 。但经实验测定,在 CH_4 分子中却有 4 个 C—H 键,键角为 $109^\circ 28'$ 。为了说明这一问题,曾提出激发成键的概念,即 C 原子的 2 个 2s 电子中有 1 个跃迁到 2p 轨道上去,使价电子层内具有 4 个未成对电子,这样就可以形成 4 个 C—H 键。但是问题并没有完全解决,由于 s 轨道和 p 轨道能级不同,这 4 个 C—H 键的键长和键角不应相同。而实验测知 CH_4 分子中的键长、键角却是相同的, CH_4 分子的构型为正四面体, C 原子位于正四面体中心, H 原子分别位于四面体的顶点。为了解决上述矛盾,鲍林和斯莱特在价键理论的基础上,提出了杂化轨道理论。

1. 杂化轨道理论的基本要点

杂化轨道理论认为:原子在形成分子时,为了加强成键能力使分子稳定性增加,趋向于将同一价电子层中不同类型的原子轨道重新组合形成能量、形状和方向与原来不同的新的原子轨道。这种原子轨道重新组合的过程称为杂化。杂化后的原子轨道称为杂化轨道。杂化轨道有如下特性:

- (1) 只有同一价电子层中能量相近的轨道才能相互杂化。
- (2) 杂化后的轨道成键能力大于未杂化的轨道。
- (3) 杂化轨道的数目与组成杂化轨道的各原子轨道的数目相同。
- (4) 不同类型的杂化,杂化轨道的空间取向不同。

需要指出的是,原子轨道的杂化,只有在受到外界静电场的影响下,即在形成分子的过程中才会发生,孤立的原子是不会杂化的。另外只有能量相近的原子轨道才能杂化,而能量相差较大的原子轨道(例如 1s 和 2p)不能杂化。为了尽可能多地形成共价键(因为共价键数越多,分子越稳定),原子轨道在杂化前,可能会出现 s 轨道中的一个电子激发到同层的 p 轨道上,以增加能成键的单个电子。如 $\text{Be}(2s^2)$ 、 $\text{Hg}(5d^{10} 6s^2)$ 、 $\text{B}(2s^2 2p^1)$ 、 $\text{C}(2s^2 2p^2)$ 等元素的原子,成键时都将 1 个 ns 电子激发到 np 轨道上去,相应增加 2 个成单电子,便可多形成 2 个键。多成键后释放出的能量远比激发电子所需的能量多,故系统的总能量是降低的。

与此同时,轨道经杂化后,其角度分布及形状均发生了变化,形成的杂化轨道向空间某一方向更集中(电子云更加密集于空间某一区域),其形状一头大、一头小,大的一头与另一原子成键时,原子轨道可以得到更大程度的重叠,所以杂化轨道的成键能力比未杂化前更强,使系统能量降低得更多,生成的分子也更加稳定。

2. 杂化轨道类型与分子空间构型的关系

根据参与杂化的原子轨道的种类和数目不同,可以组成不同类型的杂化轨道,如 sp 型、sp² 型或 dsp 型等。在形成共价键时,由于杂化轨道类型不同,杂化轨道的空间取向就不一样,其成