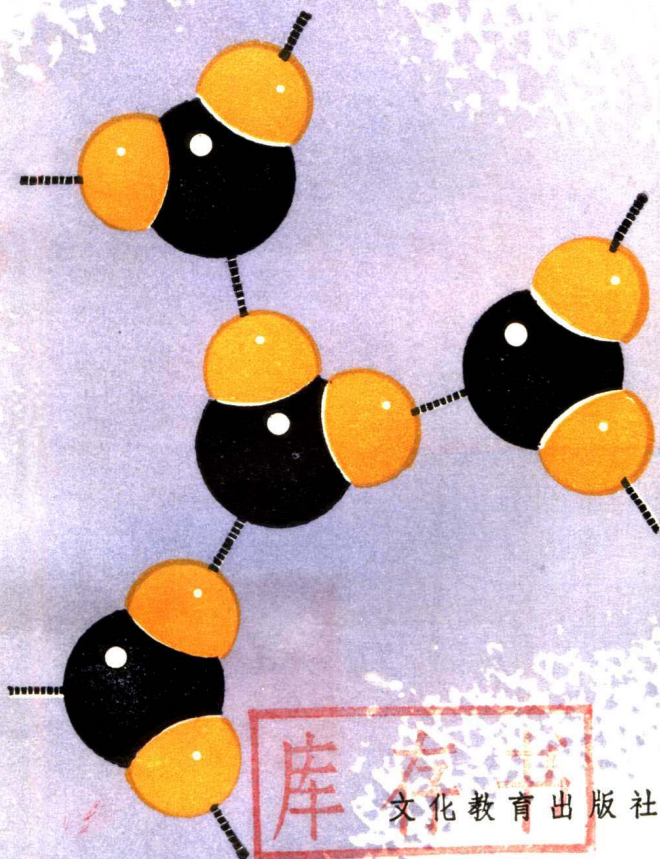


G633.8
4

中学化学键教学

[苏] Г. И. 谢林斯基 著



文化教育出版社

中学¹ 键教学

[苏] 斯基 著

孔德珍等译

文化教育

译 者 的 话

本书把化学键和物质结构的一般理论问题提高到现代科学理论水平,清楚地作了阐述,并对改进中学化学课程内容提出了见解。书的后半部分分别对苏联中学教材中化学键本质和物质结构的*教学方法进行了较详细的叙述。每个问题都作了由浅入深的剖析,对教师备课有启发意义。

我国1977年编写的全日制十年制中学化学课本的基础理论内容有了较大的更新,其中物质结构(包括化学键)部分是基础理论知识的重点和难点,本书可以给教师们提供一些有关的教学参考资料。

由于译者水平较低,时间又仓促,译文欠确切或错误之处在所难免,诚恳地希望读者批评指正。

参加本书翻译工作的有河北师范大学化学系孔德珍、张海峰、彭贵存、侯兰欣、郭纲平、高银萍以及河北省石家庄市自动化研究所于正申同志。

河北师范大学化学系吴中枢教授、金世勋副教授对全书作了校阅,谨表谢忱。

1981年2月25日

作者的话

现代化学正向着越来越深入地研究物质的结构、化学键的本质、各类化学变化的机理、物质性质对其结构的依从性等
方面发展着。所以,十分自然地,在教育界,更深入地研究中学化学课程中理论问题的兴趣增加了。

在本书第二版中,作者尽量考虑到物质结构学科领域中的各项重要成果,并用以作为讲述中学化学课程中许多重要问题的手段。

因此,本书不仅在化学教学内容方面,而且在课程中基本问题的教学法的进一步改进的主要方向上,都十分详细地进行了叙述。这些问题的目的在于提高教材的科学理论水平,更广泛地运用创造性的教学方法和增强学生的积极思维活动的
能力。

这样的处理方法的前提是必须阐明最重要的概念和范畴。掌握了这些概念和范畴,将会使获得知识的过程更有目的性,将会培养自觉地研究新事实和新现象的能力,有助于加强思维的辩证唯物主义倾向性。

在解决上面所提出的任务时,作者借以论述许多问题的教学法体系是在教学中首先阐明物质(从原子到宏观物体)是怎样构成的概念。从而摈弃了教学实践中业已定型的只从原子-分子论的水平研究物质的各种性质的成见。从这一目的出发,本参考书中叙述了初级化学课程中关于现代物质结构概念理论基础的研究方法。

与第一版相比,本版更具体、更系统地体现了研究化学键本质和物质结构方面的授课体系。诚然,本版相当少地涉及依据化学键本质的学说进行元素分类的研究方法问题。可是,如不大大增加书的篇幅,就不大可能大量写这方面的内容。

本书第一章介绍化学键本质现代概念的理论基础,这是同化学副博士沃·阿·拉宾诺维奇(В. А. Рабинович)合写的;第三章是和教育学副博士沃·姆·契尔内什娃(В. М. Чернышева)合写的。

借此机会作者谨向在本书第一版准备出版过程中提出过批评意见的化学博士叶·姆·舒斯托罗维奇(Е. М. Шусторович)教授和恩·波·阿加弗申(Н. П. Агафшин)教授表示感谢;向所有在公开评论和个别来信中对本书提出过意见的高等学校的教职员表示感谢。

作者并向对本版提出宝贵的改进意见的阿·格·库里曼(А. Г. Кульман)教授和工艺学副博士沃·克·季莫费叶娃(В. К. Тимофеева)副教授致以深切的谢意。

对今后所提的意见和批评,作者谨先表示感谢。

目 录

作者的话	1
第一章 现代化学键概念的理论基础	1
一、共价化学键、价键法	1
二、原子可能的化合价	10
三、分子的电子结构和几何构型	22
四、分子轨道法	36
五、离子键、离子晶体	48
六、氢键	59
第二章 进一步改进中学化学课程内容的主要方向	64
一、从电子概念以前的水平来研究物质结构的 理论基础的	64
二、从电子概念来研究物质结构的 教学法的理论基础的	72
三、提高学习化学键本质的科学理论水平的途径	85
四、提高学习分子结构的科学理论水平的途径	92
五、提高学习宏观物体结构的科学理论水平的途径	98
六、以电子概念为基础来研究化合价的	118
第三章 初等化学课程中化学键本质和物质结构的 教学方法	132
一、原子和分子	132
二、单质和化合物	135
三、化学元素	138
四、现代物质结构概念的基础	141
五、化学式	148
六、分子量	151
七、化学方程式	154

第四章 在系统的化学课程中化学键本质和物质结构的 教学法.....	159
一、本课题教学的一般原则.....	159
二、原子的电子结构的教学.....	161
三、化学键的形成。共价键及其形成的机理.....	180
四、共价键(非极性的)形成的实例.....	184
五、极性共价键的研究.....	193
六、用给予体-接受体方式形成共价键.....	196
七、分子几何构型的初步概念.....	201
八、离子键及其特性。金属键的初步概念.....	210
九、关于化学键本质的知识的简单概括。电负性的概念.....	214
十、分子晶格.....	219
十一、原子晶格.....	222
十二、金属晶格和离子晶格.....	227
十三、单质和化合物的晶格类型的变化与元素在周期系中 位置的关系.....	232
十四、用电子概念来研究元素的化合价.....	235
十五、元素氧化数的概念.....	238
十六、氧化还原反应的电子解释.....	243

第一章 现代化学键概念 的理论基础

一、共价化学键、价键法

现代科学把化学键的形成看作是相互作用的原子中电子和原子核体系的总能量降低的过程。例如，氢原子结合时放出 436 千焦/摩的能量，这就是说，所生成分子的能量要比原来两个原子的总能量少得多。当两个相互作用的原子逐渐靠近时，由于电子云的重叠，使得两个原子核间出现了负电荷密度增大的区域。带正电的两个原子核都被电子云重叠的部分所吸引，这就保证了分子的稳定性(图 1)。

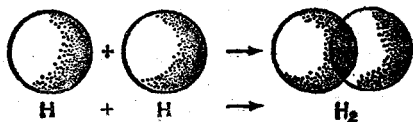


图 1 由原子生成氢分子的示意图

尽管两个电子之间存在着静电排斥力，而且这种排斥力导致体系的能量增加，还是发生了电子云间的“相互渗透”过程。因此，化学键的产生不是有赖于电子相互作用的结果，因为电子总是相互排斥的，而形成化学键的原因在于电子同原子核的相互作用，这种作用导致体系能量的降低。

定量地解释化学键是困难的，因为在多电子体系中，对相应的量子力学方程不认为可能有准确的解。所以，只能采用

近似的方法。在这些方法中，目前最主要的是价键法(VB)和分子轨道法(MO)。

1927年，海特勒和伦敦发表了关于氢分子近似的量子力学计算的著作，这是价键法的起始。

我们来研究两个彼此离开相当远的氢原子。在这个体系中，每一个质子都同两个电子和另一个质子相互作用，而每一个电子都同两个质子和另一个电子相互作用(图2)。但是，

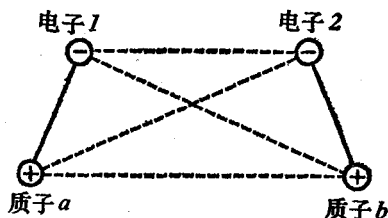


图2 两个氢原子所组成体系中的相互作用的示意图

在原子间距离很远时，可以只考虑每个质子同“自己的”电子的相互作用，而所有虚线所示方向的相互作用可以忽略不计。在这种情况下，已成功地找出了所研究的体系中电子的波函数与坐标的关系，即能最终确定了空间任一点上的总电子云密度。海特勒和伦敦假设，在氢原子逐渐接近时，体系的波函数仍可用上述关系来描述，但是，这时也应考虑当原子间距离很大时可以忽略不计的那些作用力。因此，这方法是以游离态氢原子的电子状态作为初始状态的，而在形成分子时所发生的一切作用，都被看作是对这一初始状态的扰动。

在此基础上得到的方程，使有可能求出随氢原子核间距

离的变化所研究体系的能量。人们发现, 计算的结果取决于两个相互作用的氢原子的电子究竟具有相同方向的自旋(即自旋平行的)还是具有相反方向的自旋(即自旋反平行的)。在第一种情况(图 3 曲线 1)下, 当原子核相互接近时, 体系能量

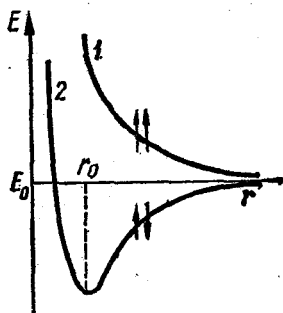


图 3 两个氢原子形成分子时体系的能量

1—电子自旋平行。

2—自旋方向相反。

E_0 —两个互不作用的氢原子所组成的体系的能量。

r_0 —氢分子的核间距。

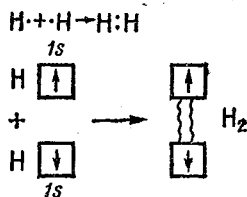
单调地增大。因而, 氢原子间的接近, 从能量上讲, 证明是不利的(需要消耗能量), 不可能形成分子。在第二种情况(曲线 2)下, 当氢原子相互接近时, 体系能量减少, 而达到其相应于核间距 r_0 的某一最小值之后, 体系能量开始增加。显然, 这里相应于体系内能最低的最稳定状态, 符合形成核间距为 r_0 的分子。

在仔细考虑了氢原子相互接近时所发生的所有扰动的情況下, 计算的结果实际上与最准确的实验数据相吻合。譬如, 氢分子中处于平衡时的核间距计算值为 0.074127 纳米(实验值为 0.074116 纳米)。这就是说, 氢分子 计算所依据的假设

可以认为是得到证实的。

因此，化学键的形成被解释为具有电性的力相互作用的结果。但是，在形成键时释放出的能量远比电子只作为遵守经典力学规律的带电质点时所能放出的能量要多。这是因为一个物体与力场相互作用的能量，不仅取决于该力场的性质，而且取决于物体的运动规律。当电子彼此间相互作用或与原子核相互作用时，力场也具有电性，但是电子的运动却是由量子(波动)力学的规律决定的。计算结果表明，化学键能中主要的部分正是由电子的波动性决定的。

通过氢分子中原子核对两个自旋相反电子的“共用”而形成化学键的过程，可以图示如右：



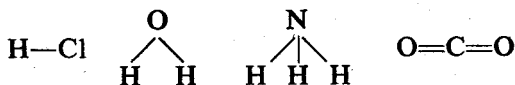
这里波纹线表明，现在每个电子不仅处在原来原子的轨道中，而且也“转为”另一个原子“所有”，即在另一个原子的轨道上占据了位置。这种双中心的双电子键(即由同时属于两个原子核的两个电子所形成的键)称为共价键，并以短线表示(例如， $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{N}\equiv\text{N}$ 等等)。关于分子中形成这种双电子键的假说，首先是由美国物理化学家路易斯(G. N. Lewis)在1916年提出来的。

把氢分子的量子力学计算作为基础，是为了把对氢分子得出的结论推广到所有其它分子，并作了如下两个假设：

1. 自旋方向相反的电子可以形成双中心双电子共价键。
2. 分子中所有的化学键都可以想象为双中心(因而也就

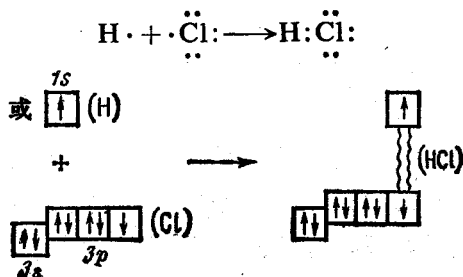
是定域于两核之间), 双电子的键合。

这两条规则也就成为价键法的实质。这一方法有时称为价键图式法。这里, 所谓价键图就是用以画出组成分子的原子, 用价线(短线)按一定顺序把这些原子连接起来, 每条短线代表一个双中心双电子共价键。这种描绘分子组成的方法, 与化学家习惯用的结构式很相象。譬如, 氯化氢、水、氨、二氧化碳的价键图, 可以用下式表示:

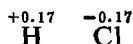


实际上, 这是与表示这些分子结构的“经典”方法相吻合的。

形成氢分子时, 共价键形成于两个相同的原子之间, 结果是由共用电子对形成的分子的电子云相对于两个原子核是完全对称的。这样的共价键叫做**无极性共价键**或**非极性共价键**。如果分子是由不同原子形成的, 那么, 所形成的共价键其分子的电子云是不对称的, 而是向着其中一个原子方面偏移, 也可以说, 共用电子对向着其中一个原子核的方向移动了。这样的共价键叫做**有极性共价键**, 或简称**极性共价键**。例如, 氯化氢分子的形成过程可用下列图式来表示(在下面两种情况下, 都只表示出氯原子的最外层电子):



在氯化氢分子中,电子云偏向氯原子一边。因此,靠近氯原子处负电荷的平均密度要比靠近氢原子处的大。结果,氯原子附近出现了过剩的负电荷,通常称为**有效负电荷**,而氢原子附近出现了数值相等而符号相反的**有效正电荷**。氯化氢分子中每个原子的有效电荷数值都等于 0.17 (以电子的电荷为单位),这可以表示为:



因此,氯化氢分子是极性分子,而且是**电偶极子**,也就是由数值相等而符号相反的彼此间距离固定的一对电荷所组成的体系。

分子的极性是用它们的偶极矩 μ 来定量地表征的。对双原子分子来说,偶极矩 μ 是电子电荷的数值与正负电荷“重心”间距离 l 的乘积。 l 值称为偶极长度:

$$\mu = el$$

因为偶极长度 l 是和分子大小(10^{-10} 米)为同一量度单位,而电子的电荷在 SI 单位制中为 1.602×10^{-19} 库仑,所以偶极矩 μ 的数量级将为 10^{-29} 库仑·米。

偶极矩越大,分子的极性也就越强。例如,在 $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ 序列中,分子的偶极矩分别等于 0.35×10^{-29} 、 0.26×10^{-29} 和 0.13×10^{-29} 库仑·米,这就说明卤化氢分子的极性随着卤素原子序数的增加而减弱。

分子偶极矩的数值,在实验中是根据分子在电场中行为的研究来测定的。这样所得到的数值可以用于计算化合物中原子的有效电荷。现在让我们来看看,知道了氯化氢偶极矩的数值等于 0.35×10^{-29} ,就可以计算出 HCl 分子中氢原子

和氯原子的有效电荷。用物理方法测得该分子中 H—Cl 的核间距为 1.27×10^{-8} 厘米 (0.127 纳米)。如果假设该分子中的键是离子型的, 那么每一个离子 (H^+ 和 Cl^-) 电荷的绝对值应等于 1.602×10^{-19} 库仑。在这种情况下分子的偶极矩应等于:

$$\begin{aligned}\mu &= el = 1.602 \times 10^{-19} \times 1.27 \times 10^{-10} \\ &= 2.02 \times 10^{-29} \text{ (库仑} \cdot \text{米)}.\end{aligned}$$

但实际上这一偶极矩只是 0.35×10^{-29} 库仑·米, 即为 100% 离子键时所测得数值的 $\frac{0.35}{2.02} = 0.17$ 倍。该键的离子性实际上只有 17%。这正与 HCl 分子中原子的有效电荷等于 +0.17 和 -0.17 (以电子电荷为单位) 相符合。知道了偶极矩的数值, 也可以算出偶极长度, 即正负电荷重心之间距离 (l)

由于

$$\mu = el$$

偶极长度应等于:

$$l = \frac{\mu}{e}$$

对氯化氢来说, 这一数值为:

$$l = \frac{0.35 \times 10^{-29}}{1.602 \times 10^{-19}} = 0.022 \text{ (纳米)}.$$

从实验求出的许多分子偶极矩的数值, 可用以判断这些分子的几何结构。这时应研究每个键的极性, 而每个键都具有自己特征的偶极矩 (可看做是矢量)。分子的总偶极矩是各单个键偶极矩的矢量和。在所有情况下规定矢量的方向都是由正到负。

例如,我们分析一下 AX_2 型的分子。这样的分子可能具有直线型的或角型的结构(图4)。在直线型分子结构中,

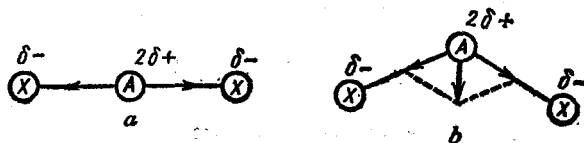


图4 AX_2 分子可能的结构

a—线型结构。

b—角型结构。

用箭头表示A—X键偶极矩矢量与偶极矩矢量和(粗箭头),这里和本书中下面的字母 δ 表示原子的有效电荷。

两个A—X键的偶极矩的矢量在数值上相等,而在方向上相反。在这种情况下,分子的总偶极矩等于零,也就是说分子是非极性的。在角型结构中,矢量和(即整个分子的偶极矩)不等于零,所以这种 AX_2 型分子将是极性的。的确,直线型的二氧化碳 CO_2 分子的偶极矩等于零,而二氧化硫 SO_2 分子的偶极矩却是 0.53×10^{-29} 库仑·米,这就证明了该分子呈角型结构。

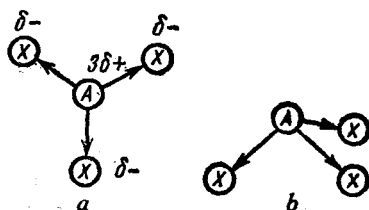


图5 AX_3 分子可能的结构

a—平面结构。

b—三角锥结构。

用类似的方法可以确定, AX_3 型分子结构究竟是呈 A—X 键间夹角为 120° 的平面三角形, 还是三角锥型(图 5)。在第一种情况下, 偶极矩应等于零, 而在第二种情况时不等于零。例如, 基于三氟化硼 BF_3 分子的 $\mu=0$, 而氨分子的 $\mu=0.49 \times 10^{-29}$ 的事实, 推断三氟化硼 BF_3 分子呈平面结构, 而氨分子 NH_3 呈三角锥结构^①。

由极性分子所组成物质的性质与非极性分子所组成物质的性质是不一样的。相邻的极性分子趋向于以偶极子的不同极相互确定指向, 这时它们之间产生了静电吸引力。其结果之一, 就是使极性分子趋向于缔合。要使这时产生的分子间键断裂, 需要消耗颇大的能量, 这就导致沸点的升高。譬如, 亚硝酸甲酯 $H_3C-O-N=O$ ($\mu=0.75 \times 10^{-29}$) 的沸点是 $-12^\circ C$, 而它的异构体, 其分子具有很大极性 ($\mu=1.06 \times 10^{-29}$) 的硝基甲烷 H_3C-NO_2 , 在 $101^\circ C$ 时才沸腾。

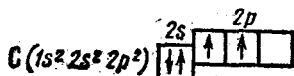
由极性分子构成的液体的另一特性, 是具有很强的使其它物质电离的作用, 也就是当该液体与溶质相互作用时, 具有生成溶剂化离子的能力。

例如, 当氯化氢溶于水时, 形成水合离子。但是, 氯化氢在非极性的苯中所形成的溶液, 就不能导电, 这就证明溶液中没有离子存在。氯化氢水溶液中生成离子的事实, 可以用偶极子相互间的静电吸引力来解释, 在这里就是偶极的水分子 H_2O 和偶极的氯化氢分子 HCl 间的相互作用。

① 分子偶极矩不仅取决于共价键的极性和原子的相对位置, 而且还取决于是否有占据杂化轨道的孤对电子。(参见本书 27 页)。

二、原子可能的化合价

构成化学键的共用电子对并不仅是以上述方式形成。我们来研究一下硼原子和碳原子的外层电子结构：



碳原子的基态(非激发态)有两个未成对电子，而硼原子的基态有一个未成对电子。似乎碳的最高化合价应等于2，而硼的最高价应等于1。

现代化合价概念通常被给予不同的涵义，一方面，根据经典定义，化合价是由元素的原子量(A)和它的当量(E)来确定的：

$$B = \frac{A}{E}$$

另一方面，化合价被理解为一个原子与其它原子所形成的共价键数(在这一涵义中，有时使用“共价”这一术语)。这两种规定的化合价数值上是不相等的，如下面将要指出的，在五氧化二氮 N_2O_5 、硝酸 HNO_3 等一些化合物中，按经典定义，氮的化合价等于5，可是氮原子却只形成4个共价键。下面我们将把原子的化合价理解为它的共价，即它所形成的共价键数。

实际上，硼和碳的典型化合价分别等于3和4。由于所研究的这两种原子最外电子层中都存在着空轨道，因而，这是可能的。这时，原子能够转变为激发态，一个 s 电子跳到未被占用的 p 亚层轨道上(星号标明原子的激发态)：

