



创建世界高水平大学项目资助教材

姚天扬 主编
张爱民 金敏燕 陆国元 编著

大学 基础化学 (地学类) 下册

Integrated Basic Chemistry for Geoscience

南京大学出版社



创建世界高水平大学项目资助教材

姚天扬 主编
张爱民 金敏燕 陆国元 编著

大学 基础化学

(地学类)
下册

Integrated Basic Chemistry
for Geoscience

南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大学基础化学 / 姚天扬主编; 张爱民, 金敏燕, 陆国元编著. —南京: 南京大学出版社, 2007. 9

创建世界高水平大学项目资助教材. 地学类

ISBN 978-7-305-05132-6

I. 大... II. ①姚... ②张... ③金... ④陆...

III. 化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 139154 号

出版者 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

网 址 <http://press.nju.edu.cn>

出版人 左 健

丛 书 名 创建世界高水平大学项目资助教材

书 名 大学基础化学(地学类)

主 编 姚天扬

编 著 张爱民 金敏燕 陆国元

责任编辑 蔡文彬 编辑热线 025-83685411

照 排 南京紫藤制版印务中心

印 刷 南京京新印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 33 字数 824 千

版 次 2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷

印 数 1—2000

ISBN 978-7-305-05132-6

定 价 56.00 元(上、下册)

发行热线 025-83594756

电子邮箱 sales@press.nju.edu.cn(销售部)

nupress1@public1.ptt.js.cn

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购图书销售部门联系调换

前 言

《大学基础化学》是为地科类专业编写的一本化学基础课教材。长期以来在综合性大学、师范院校及地科类学校中,地科类专业化学基础课沿用化学类专业的课程结构,即分为四大化学(无机化学、有机化学、分析化学和物理化学)讲授。随着我国本科教育的培养目标和教学思想的改变,传统的化学专业基础课结构还有可商榷之处:四大化学分别授课,内容难免重复,不宜统一系统筹划;授课学时较多;整个四大化学讲授一般要延至三年级,这对地科专业的专业课教学并不有利。鉴于以上情况,自1994年开始,南京大学化学化工学院着手对地科专业化学基础课的结构和内容进行改革,希望能够建立新的适应地科类人才培养的化学基础课体系。首先开始组织编写《大学基础化学》教材,自1995年以来,《大学基础化学》根据教学实践,反复研究,几易其稿,前后印刷(讲义)五次之多,于2007年定稿。

《大学基础化学》内容覆盖原来四门基础课,即把原来四门基础课内容,经过仔细选择,重新编排成一门课。在本科一年级下学期和二年级讲授,授课学时约为162学时。其目的是希望地科专业学生较早地对化学基础知识有个较全面的了解,以利于后续专业课程的教学。

《大学基础化学》分为上、下两册,全书共有21章,分别为:第1章 气体;第2章 热力学基础;第3章 化学平衡;第4章 相平衡;第5章 化学动力学;第6章 表面现象;第7章 胶体化学;第8章 电解质溶液(一);第9章 电解质溶液(二);第10章 氧化还原反应;第11章 原子结构;第12章 化学键与晶体结构;第13章 配合物;第14章 碳、硅;第15章 氧、硫;第16章 过渡元素;第17章 有机化合物的结构和命名;第18章 有机化合物的性质;第19章 有机化合物的同分异构;第20章 天然有机化合物;第21章 有机化学中的电子效应和反应机理。在编排过程中,各章均注重与地科专业的特点相结合。

全书第1~7章由张爱民教授编写,第8~16章由金敏燕副教授编写,第17~21章由陆国元教授编写,以上三位教授均是多年从事地科专业化学基础课教学的教师。全书由姚天扬教授统稿,在编写过程中得到南京大学教务处、南京大学化学化工学院领导及南京大学化学化工学院吴琴媛教授、俞马金教授的帮助,在此一并致谢。由于编者水平有限,错误在所难免,希望读者批评指正。

姚天扬

2007.4.20 于南京大学化学楼

目 录

第 12 章 化学键与晶体结构	251
§ 12.1 键参数	251
一、键能	251
二、键长	252
三、键角	253
§ 12.2 离子键	253
一、离子键的特点	253
二、离子键的强度	254
三、影响离子化合物性质的主要因素	255
§ 12.3 共价键	256
一、价键理论	256
二、杂化轨道理论	258
三、价电子对互斥理论(简称 VSEPR 法)	261
四、分子轨道理论	265
§ 12.4 金属键	270
一、改性共价键理论	270
二、金属能带理论	270
§ 12.5 分子的极性和分子间力	272
一、分子的极性	272
二、分子间力	273
三、氢键	274
§ 12.6 离子的极化作用	276
一、离子的极化作用和变形性	276
二、离子的极化作用对化合物性质的影响	276
§ 12.7 晶体结构	277
一、概述	277
二、晶体类型	280
§ 12.8 同质多象现象和类质同象现象	283
一、同质多象现象	283
二、类质同象现象	283
第 13 章 配合物	287
§ 13.1 配合物的组成和命名	287
一、配合物的组成	287

二、配合物的命名	288
三、配合物的异构现象	289
§ 13.2 配合物的化学键理论和配合物的空间构型	290
一、价键理论和空间构型	290
二、晶体场理论	293
三、晶体场理论的应用	296
§ 13.3 配位平衡	297
一、配离子的配位和解离平衡	297
二、配位平衡的移动	299
§ 13.4 螯合物	302
§ 13.5 配合物在地球化学过程中的重要作用	303
第 14 章 碳、硅	307
§ 14.1 碳和硅的单质	307
一、碳	307
二、硅	308
§ 14.2 氧化物	308
一、一氧化碳和二氧化碳	308
二、二氧化硅	309
§ 14.3 碳酸和碳酸盐	309
一、碳酸	309
二、碳酸盐	312
§ 14.4 硅酸和硅酸盐	314
一、硅酸	314
二、硅酸盐	314
第 15 章 氧、硫	318
§ 15.1 氧化物	318
一、概述	318
二、氧化物的键型与晶体结构	318
§ 15.2 氧化物及其水合物的酸碱性	319
一、氧化物的酸碱性	319
二、氧化物的水合物的酸碱性	321
§ 15.3 氧化物的热稳定性和氢氧化物的脱水作用	322
一、氧化物的热稳定性	322
二、氢氧化物的脱水作用	323
§ 15.4 硫化物	323
一、概述	323
二、硫化氢及其水溶液	324

三、金属硫化物	324
§ 15.5 自然界中简单氧化物和简单硫化物的形成规律	326
第 16 章 过渡元素	330
§ 16.1 过渡元素引论	330
一、概述	330
二、过渡元素通性	330
§ 16.2 镧系元素和稀土元素	332
§ 16.3 钛和钒	335
一、钛(Ti)及其重要化合物	335
二、钒(V)	336
§ 16.4 铬、钼和钨	337
一、铬的化合物	338
二、钼和钨的重要化合物及其特性	339
三、铬、钼和钨含氧酸的氧化性和酸性	340
§ 16.5 锰	341
一、单质	341
二、锰的重要化合物	342
§ 16.6 铁系元素	343
一、单质	343
二、化合物	344
§ 16.7 铜、银、锌、汞	346
一、单质	346
二、化合物	347
第 17 章 有机化合物的结构和命名	353
§ 17.1 有机化合物	353
一、有机化合物的定义	353
二、有机化合物的一般特点	353
三、有机化合物的来源	353
§ 17.2 有机化合物的结构	354
一、路易斯式和凯库勒式	354
二、碳原子的杂化轨道	355
三、 σ 键 烷烃的结构	356
四、 π 键 碳碳不饱和键和羰基的结构	358
五、共轭二烯烃和苯的结构	360
§ 17.3 有机化合物的分类	362
一、按碳架分类	362
二、按官能团分类	363

§ 17.4	烃的命名	363
	一、脂链烃的命名	364
	二、脂环烃的命名	366
	三、芳烃的命名	366
§ 17.5	含 C—Y 单键官能团的化合物的命名	368
	一、卤代烃的命名	368
	二、醇和硫醇的命名	369
	三、酚和硫酚的命名	369
	四、醚和硫醚的命名	369
	五、硝基化合物和胺的命名	370
§ 17.6	含 C=O 基团的化合物的命名	371
	一、醛和酮的命名	371
	二、羧酸的命名	371
	三、羧酸衍生物的命名	372
§ 17.7	多官能团化合物的命名	373
第 18 章	有机化合物的性质	377
§ 18.1	有机化合物的物理性质	377
	一、有机化合物分子间的作用力	377
	二、有机化合物物理性质的一般规律	377
§ 18.2	烃的化学性质	381
	一、烷烃的化学反应	381
	二、烯烃的化学反应	382
	三、炔烃的化学反应	385
	四、单环芳烃的化学反应	385
§ 18.3	含 C—Y 单键官能团的化合物的化学性质	388
	一、卤代烃的化学反应	388
	二、醇的化学反应	389
	三、酚的化学反应	390
	四、醚的化学反应	392
	五、硫醇、硫酚和硫醚的化学反应	392
	六、胺的化学反应	393
§ 18.4	含 C=O 基团的化合物的化学性质	395
	一、醛和酮的化学反应	395
	二、羧酸的化学反应	398
	三、羧酸衍生物的化学反应	399
§ 18.5	有机化合物的分离和提纯	401
第 19 章	有机化合物的同分异构	409
§ 19.1	构造异构	410

一、碳架异构	410
二、位置异构和官能团异构	410
三、互变异构	411
§ 19.2 顺反异构	412
一、顺反异构体的命名	412
二、顺反异构体的性质	414
§ 19.3 对映异构	415
一、旋光性	415
二、手性和对映异构	416
三、对映异构体构型的标记与命名	417
四、对映异构体的性质	420
§ 19.4 构象	422
一、烷烃的构象	422
二、环己烷的构象	423
第 20 章 天然有机化合物	427
§ 20.1 碳水化合物	427
一、单糖	427
二、低聚糖	432
三、多糖	433
§ 20.2 氨基酸、多肽和蛋白质	434
一、氨基酸	434
二、多肽和蛋白质	437
三、地质体中的氨基酸	438
§ 20.3 芳杂环化合物	438
一、休克尔规律	438
二、芳杂环化合物的命名	440
三、芳杂环化合物的反应	441
四、卟啉类化合物	441
五、嘧啶、嘌呤和核酸	442
§ 20.4 类脂	445
一、油脂	445
二、磷脂	445
三、蜡	446
四、地质体中的脂肪酸	446
§ 20.5 萜类化合物	446
§ 20.6 甾族化合物	448
§ 20.7 石油、天然气和煤	449

一、石油	449
二、天然气	451
三、煤	452
第 21 章 有机化学中的电子效应和反应机理	455
§ 21.1 有机化合物中的电子效应	455
一、诱导效应	455
二、共轭效应	455
三、电子效应对有机化合物物理性质的影响	457
§ 21.2 有机反应中的活性中间体	459
一、共价键的均裂和异裂	459
二、活性中间体	459
§ 21.3 有机反应的机理	460
一、自由基反应	460
二、亲电反应	461
三、亲核反应	463
习题参考答案(第 12~21 章)	468
附录	478
附录 1 中华人民共和国法定计量单位	478
附录 2 元素的相对原子质量(1997)($A_r(^{12}\text{C})=12$)	480
附录 3 基本物理常量	482
附录 4 临界参数	482
附录 5 各种气体自 25℃ 至某温度的平均摩尔定压热容	484
附录 6 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和 摩尔热容(100 kPa)	484
附录 7 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃)	490
附录 8 一些弱电解质的解离平衡常数 $K_a(K_b)$	490
附录 9 一些难溶化合物的溶度积(25℃)	491
附录 10 部分电对电极电势表(25℃)	492
附录 11 一些配离子的累积稳定常数和不稳定常数	496
附录 12 常见有机化合物的中英文名称和物理常数	497
附录 13 外层电子构型和周期表的分区	502
附录 14 元素周期表	503
主要参考书目	504

第 12 章 化学键与晶体结构

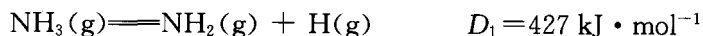
通常人们所遇到的物质除稀有气体以单原子形式存在外,其余都是以原子与原子相互结合形成分子或晶体形式存在。而物质的性质主要取决于分子的性质,即取决于分子结构和晶体结构。因此,研究和了解分子内部结构对了解物质性质和化学反应规律具有重要意义。本章将在原子结构的基础上对上述内容进行讨论。在化学上,把分子或晶体中直接相邻的两个原子或离子间的强烈作用力叫做化学键,它通常分为三类:离子键、共价键和金属键。下面首先介绍与化学键有关的几个参数。

§ 12.1 键参数

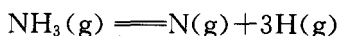
表征化学键性质的物理量称为键参数。常见的参数有键能、键长、键角和键级。

一、键能

在绝对零度时,将基态的双原子分子 AB 拆开成为基态的 A 原子和 B 原子时所需要的能量称为 AB 分子键离解能,用符号 $D(A-B)$ 表示。对双原子分子而言,键离解能 D 即为键能 E ,对多原子分子,键能和键离解能的概念是有区别的。如 NH_3 分子有三个 N—H 键,但实验表明这三个 N—H 键离解能并不相同:



总式:



$$D_{\text{总}} = D_1 + D_2 + D_3 = 1\,158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这三个离解能之所以不同,是因为三个 N—H 键在离解时所处的环境不同所致,而 NH_3 分子中 N—H 键能应指成键原子间的结合力,因此, NH_3 分子中 N—H 键能应为三个等价键的平均离解能:

$$E(N-H) = \frac{D_1 + D_2 + D_3}{3} = \frac{427 + 375 + 356}{3} = 386 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

键能的大小表征了化学键的牢固程度。一般讲,键能越大,化学键越牢固,分子就愈稳定。

需要注意的是:在运用键离解能衡量分子稳定性时,还常常引用键离解焓这个概念,所谓键离解焓是指在标准气压和 298.15 K 下,将理想气态分子 AB 拆开成为理想气态的 A 原子和 B 原子所引起焓的变化,用符号 $\Delta H_{\text{E}}^{\ominus}$ 表示。这两者概念不同,数值也不同,必须注意区别。例如 H_2 分子 $D(H-H) = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 $\Delta H_{\text{E}}^{\ominus}(H-H) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见表 12.1)。

表 12.1 某些键的键能数据/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

键	键能	键	键能	键	键能	键	键能
H—H	432.0	Sb—Sb	1217	N—H	386	O—Cl	218
F—F	154.8	Bi—Bi	—	P—H	322	S—Cl	255
Cl—Cl	239.7	C—C	345.6	As—H	247	N—Cl	313
Br—Br	190.16	C=C	602	C—H	411	P—Cl	326
I—I	148.95	C≡C	835.1	Si—H	318	As—Cl	321.7
O—O	142	Si—Si	222	Ge—H	—	C—Cl	327.2
O=O	493.59	B—B	293	Sn—H	—	SiCl	381
S—S	268	F—H	565	B—H	—	GeCl	348.9
Se—Se	172	Cl—H	482.02	C—F	485	N—O	201
Te—Te	126	Br—H	362.3	Si—F	318	N=O	607
N—N	167	I—H	294.6	B—F	613.1	C—O	357.7
N=N	418	O—H	458.8	O—F	189.5	C=O	798.9
N≡N	941.69	S—H	363.5	N—F	283	Si—O	452
P—P	201	Se—H	276	P—F	490	C=N	615
As—As	146	Te—H	238	As—F	406	C≡N	887
				Sb—F	402	C=S	573

二、键长

键长是指形成化学键的两个原子核间的平均距离,它可由光谱或衍射实验数据或量子力学近似方法计算得到。化学键的键长主要取决于成键原子的性质。一般来说,键长越短,表示键的强度越大,键能也越大。

表 12.2 某些分子(或基团)键能 D 和键焓 $\Delta H_E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

分子	D	ΔH_E	分子	D	ΔH_E	分子	D	ΔH_E
H ₂	432	436	HF	562	567	CO	1 072	1 077
F ₂	154	159	HCl	428	431	N ₂	942	946
Cl ₂	240	242	HBr	363	366	O ₂	494	498
Br ₂	190	193	HI	295	298	OH	424	428
I ₂	149	151	CN	750	754	P ₂	483	486

表 12.3 某些单键、双键、叁键的键能与键长

键名	键数	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长/pm
C—C	1	345.6	154
C=C	2	602	124
C≡C	3	835.1	120
N—N	1	167	145
N=N	2	418	125
N≡N	3	941.69	110

三、键角

键角是指分子中键与键之间的夹角,它是反映分子空间结构的重要因素之一。例如水分子的键角为 104.5° (见图 12.1)。

一般来说,如果一个分子中的键长和键角均已知道,那么这个分子的几何构型也就确定了。所以,键长和键角是确定分子空间构型的重要因素。同时,根据键长和键角的数值还可以预测分子的某些物理性质。如 CO_2 分子由键长和键角的数据可知它为直线形非极性分子;又如 NH_3 分子为三角锥形的极性分子。

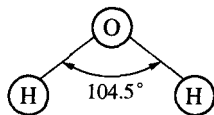


图 12.1 水分子的键角示意图

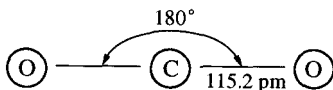


图 12.2 CO_2 分子的结构示意图

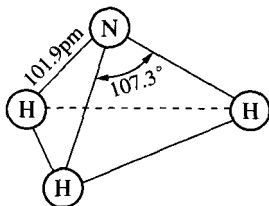
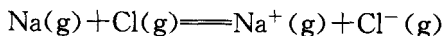


图 12.3 NH_3 分子的结构示意图

除上述三个键参数外,还有一个常用参数称为键级,键级的高低可以反映分子的稳定程度,有关概念将在本章分子轨道理论中进行介绍。

§ 12.2 离子键

当电负性小的活泼金属原子与电负性大的活泼非金属原子相遇时,由于它们的电负性差较大,原子间容易发生电子转移,电负性很小的金属原子的价电子转移到电负性很大的非金属原子上分别形成正、负离子。如:



形成的正、负离子的电子层结构通常都具有稀有气体的稳定结构(主族元素)或处于半满状态(过渡元素)。并且,当正、负离子靠静电引力相互靠近至平衡位置时,系统的能量降至最低,系统处于平衡状态,形成了稳定的离子键。这种靠正、负离子的静电吸引力而形成的化学键称为离子键(ionic bond)。

一、离子键的特点

由于离子键是由原子得失电子后,形成正、负离子并通过静电吸引作用而形成的化学键,因此,离子键的本质是静电作用力。这种静电作用使离子成为带电体,其电荷分布呈球形对称,故而只要条件容许,它可以在空间各个方向与带有异号电荷的离子相互吸引,造成离子键没有方向性的特点。例如 NaCl 晶体中,每个 Na^+ 周围等距离地排列着 6 个 Cl^- ,而每个 Cl^- 周围也同样等距离地排列着 6 个 Na^+ 。也就是说,在离子晶体中,每一个离子都可以同时与多个带异号电荷的离子相互吸引。但是,最接近该离子的异号电荷离子的数目则取决于正、负离子半径的相对大小、电荷的多少等一些因素。在 NaCl 晶体中,每个 Na^+ 和 Cl^- 周围除分别只排列 6 个 Cl^- 和 6 个 Na^+ 外,对较远距离的 Cl^- 和 Na^+ 也仍然有静电吸引作

用,只是由于距离较远,相互作用就较弱一些,这体现了离子键的另一特点——没有饱和性。

离子键形成的重要条件是相互键合原子的电负性差值较大,并且这种差值越大所形成键的离子性也越强。如碱金属元素的电负性较小,而卤素元素的电负性较大,它们相互结合都形成离子键化合物。但是,研究发现,在这些化合物中,即使是电负性最小的元素铯(Cs)与电负性最大的元素氟(F)形成的离子化合物 CsF_2 中也只有 92% 的离子性。这一事实说明,在正、负离子间除静电作用外,还存在部分原子轨道的重叠,即具有部分的共价性(CsF_2 具有 8% 的共价性)。因此,通常可以用离子性的百分数表示化合物离子性和共价性的相对大小,从而判断所形成的化合物属离子化合物还是属共价化合物。如对 AB 型单键化合物,它们的离子性百分数和两原子电负性差 $|\chi_A - \chi_B|$ 值间的关系见表 12.4。

表 12.4 AB 型单键化合物离子性百分数与电负性差值间的关系

$ \chi_A - \chi_B $	离子性(%)	$ \chi_A - \chi_B $	离子性(%)	$ \chi_A - \chi_B $	离子性(%)
0.2	1	1.4	39	2.6	82
0.4	4	1.6	47	2.8	86
0.6	9	1.8	55	3.0	89
0.8	15	2.0	63	3.2	92
1.0	22	2.2	70		
1.2	30	2.4	76		

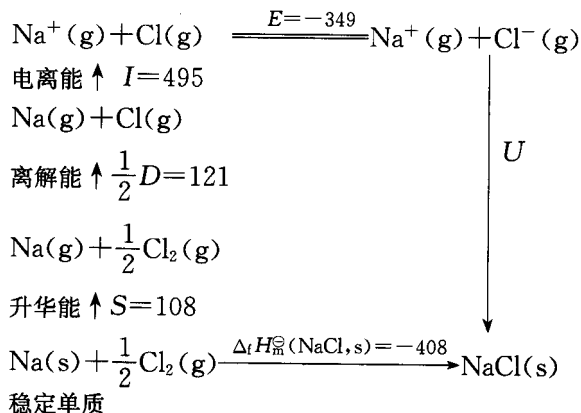
从表 12.4 可知,对 AB 型单键化合物而言,当两原子电负性差值为 1.7 时,该键的离子性约为 50%,根据这一参考数据,通常认为 AB 型单键化合物中两原子电负性差值大于 1.7 时,该化合物为离子化合物,而当电负性差值小于 1.7 时则主要形成共价化合物。

二、离子键的强度

从离子键的形成可知,系统能量降得越低则形成的离子键越牢固,该化合物就越稳定。离子键的强度通常用晶格能(lattice energy)的大小来度量。

当气态的正、负离子结合生成 1 mol 离子晶体时所释放出的能量称为晶格能,用符号 U 表示。晶格能越大,表示形成离子晶体时系统能量下降愈多,离子键强度就愈大,所形成的离子晶体的熔沸点、硬度就越高。

晶格能的数值可用波恩-哈伯(Born-Haber)循环,通过热化学计算求得。以 NaCl 为例,其玻恩-哈伯循环(能量单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)如下:



根据能量守恒定律生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$ 等于各分步能量变化之和,即

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{NaCl}, \text{s}) &= S + \frac{1}{2}D + I + E + U \\ U &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaCl}, \text{s}) - \left(S + \frac{1}{2}D + I + E\right) \\ &= [-408 - (108 + 121 + 495 - 349)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -783 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

根据晶格能的大小还可以解释和预言离子型化合物的某些物理化学性质(见表 12.5)。对于相同类型的离子晶体,离子电荷越高,正、负离子的核间距越短,晶格能的绝对值就越大。

表 12.5 一些离子型化合物晶格能与物理性质

NaCl 型晶体	NaI	NaBr	NaCl	NaF	BaO	SrO	CaO	MgO	BeO
离子电荷	1	1	1	1	2	2	2	2	2
核间距/pm	3187	294	297	231	277	257	240	210	165
晶格能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	686	732	786	891	3041	3204	3476	3916	
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	860	740	801	988	1923	2430	2570	2800	2560
硬度(莫氏标准)					3.3	3.5	4.5	6.5	9.0

三、影响离子化合物性质的主要因素

离子化合物的性质与离子键的强度有关,而离子键的强度又依赖于正、负离子本身的性质,即离子的电荷、离子半径及离子的价电子构型这三个重要因素。

1. 离子电荷

由离子键形成的过程可知,正、负离子的电荷数即是相应原子失电子和得电子数。而每个原子得失电子的数目是不能随意的。实验结果和理论计算都表明:稀有气体的原子结构比较稳定。在离子型化合物中,正离子的电荷通常为+1、+2,最高+3或+4,而负离子的电荷为-3或-4时多数以含氧酸根或配离子形式存在,离子电荷的高低,直接影响离子间相互吸引力的大小,进而影响离子型化合物的熔、沸点等性质。

2. 离子半径

在离子晶体中,正、负离子间保持一定的平衡距离,正、负离子小则可以看作有一定半径的带电小球,它们堆积在一起构成晶体,因此离子半径通常是指这种接触半径。离子半径是决定离子间引力大小的重要因素。离子半径越小,离子间引力越大,对离子化合物的性质影响也越大。

3. 离子的价电子构型

离子的价电子构型在 § 11.3 中已介绍过。研究表明,离子的价电子构型与离子键的强度有关,进而影响离子化合物的性质。通常在离子电荷和离子半径相同的条件下,不同价电子构型的正离子与同种负离子的结合力是不同的。因此,不同价电子构型的离子形成化合物后,性质上会有很大差异。如 K^+ 和 Ag^+ 都是+1价的离子,但由于 K^+ 价电子为 8 电子构型,而 Ag^+ 为 18 电子构型,它们的氯化物 KCl 易溶于水,而 AgCl 则难溶于水。

§ 12.3 共价键

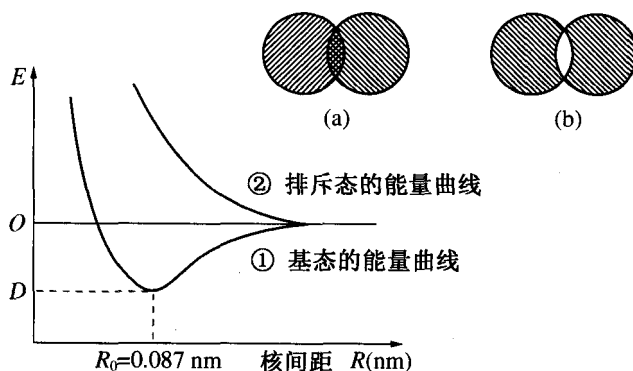
对于那些相同原子形成单质分子(如 H_2 、 Cl_2 等)以及电负性差较小的元素形成化合物(如 HCl 、 H_2O 等),离子键理论无法加以说明,只能用共价键(covalent bond)理论来阐明。共价键理论包括价键理论、杂化轨道理论、电子对互斥理论和近代的分子轨道理论,本节将逐一介绍。

一、价键理论

价键理论又称电子配对理论(简称 VB 法),它是海特勒(Heitler)和伦敦(London)把量子力学的成就应用于最简单的 H_2 分子结构,并在路易斯等提出的电子对共享理论基础上发展起来,使得共价键的本质获得了初步的解答。

1. H_2 分子的形成和本质

海特勒、伦敦运用量子力学原理近似处理氢分子的结果表明:当两个 H 原子从远处彼此接近时,它们之间的相互作用逐渐增大。图 12.4 表明了 H_2 分子形成过程中能量随核间距的变化。



12.4 氢分子的能量与核间距的关系曲线

在距离较近时,原子间的相互作用和电子自旋方向有密切的关系。如果两个 H 原子的电子自旋方向相反(见曲线①),在到达平衡距离 R_0 前相互作用主要表现为吸引。随着 R 的减小,两个 H 原子的轨道发生重叠,电子在两核间出现的几率增大,即电子云密度增大,如图 12.4(a),系统能量随之降低,直至 $R=R_0$ 时出现能量的最低值,这时系统达到稳定状态。如 R 再进一步减小时,原子核间的斥力将使系统能量迅速升高,这种斥力又会使 H 原子仍回到平衡位置。因此,稳定状态的 H_2 分子中的两个原子是在平衡距离 R_0 附近振动。 R_0 就是 H_2 分子的共价键键长,相应的最低能量即为 H_2 分子的共价键键能。如果两个 H 原子的电子自旋方向相同(见曲线②),原子之间始终是排斥作用,随着 R 的减小,系统能量不断升高,核间电子云密度减小,如见图 12.4(b),不能形成分子。因此,共价键的本质是电性的,是由原子相互接近时轨道重叠,原子间通过共享电子对使系统能量降低而成键。并且,这种结合力的大小取决于原子轨道重叠的多少、共享电子对数及重叠方式。

2. 价键理论基本要点

近代价键理论认为:

① 如果 A 原子和 B 原子各有一个成单电子,而且自旋相反,则 A、B 两原子相互接近时可配对形成共价单键,同时释放出能量,使系统能量下降,成为稳定的化学键,如 $\text{H}-\text{H}$ 。如果 A 原子和 B 原子各有二个或三个成单电子,也可以两两配对形成共价双键和共价叁键,如 $\text{N}\equiv\text{N}$ 。如果 A 原子有二个成单电子, B 原子有一个成单电子,那么 A 原子和二 B 原子可以结合成 AB_2 分子,如 H_2O 。余此类推。

② 共价键的形成是因为键合原子中间形成了电子云较密的区域,也就是成键电子所处的轨道发生重叠的结果。轨道重叠程度越大,核间电子云越密集,共价键就越强。因此,共价键的形成要尽可能沿着原子轨道最大重叠方向进行,称为最大重叠原理。

③ 成键时,原子轨道的重叠部分正、负号必须相同,因为只有同号轨道才能有效重叠,称为对称性匹配原理。

④ 轨道重叠有两种方式:一种是端向重叠,即原子轨道沿两核连线以“头碰头”的方式进行重叠,如图 12.5(a),称为 σ 键;另一种是侧向重叠,即原子轨道沿两核连线方向以“肩并肩”的方式进行重叠,如图 12.5(b),称为 π 键。例如 N_2 分子中, N 原子的价层电子结构为: $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$, 成键时 p_x-p_x 端向重叠形成 σ 键, p_y-p_y, p_z-p_z 只能侧向重叠形成两个 π 键。

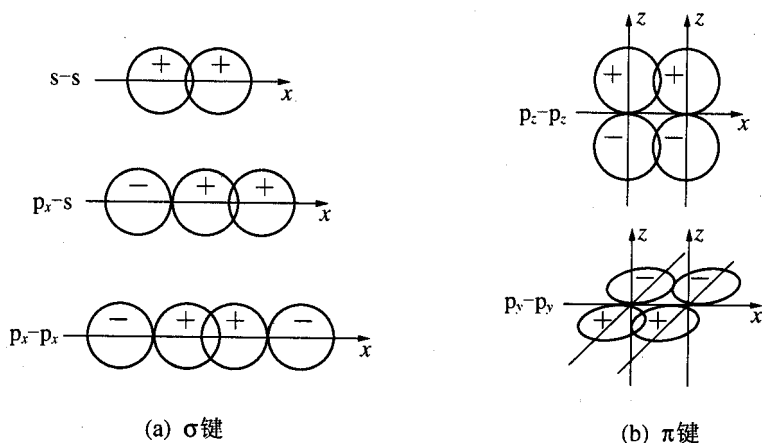


图 12.5 σ 键和 π 键(重叠方式)示意图

3. 共价键的特点

共价键具有饱和性和方向性。共价键是通过原子轨道的重叠,原子共享电子对而形成的。因此,一个原子有几个成单电子,便可和几个自旋相反的单电子配对成键,这就是共价键的饱和性。例如 H 原子只有一个单电子,它只能与另一个 H 原子的一个自旋相反的电子成对形成 H_2 分子,而不能再与第三个 H 原子结合;又如第二周期元素的原子最多只能形成 4 个共价键,因为这些元素原子的价层轨道只有 4 个(一个 s 和 3 个 p),并且当价电子数少于轨道数并在成键时,已成对电子可被激发到空轨道上成为单电子而参与成键,例如 Be 元素。而当价电子数多于轨道数时,生成的共价分子中就会有孤电子对,如 H_2O 分子、 NH_3 分子等。