

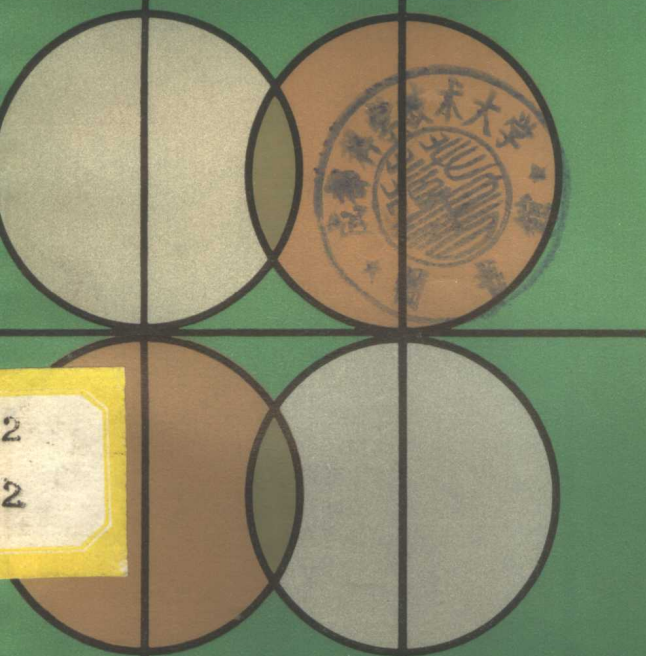
中学化学教学参考丛书

3432

666982

4432

化学键



上海教育出版社

3432

4432

666982

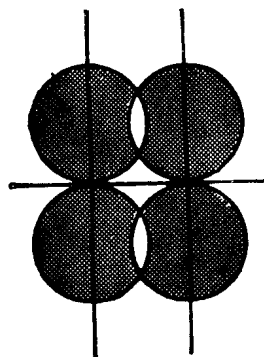
3432

4432

中学化学教学参考丛书

化学键

蒋安仁



上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

化 学 键

蒋 安 仁

上海教育出版社出版

(上海永福路123号)

新华书店上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5 插页 2 字数 105,000

1982年6月第1版 1982年6月第1次印刷

印数 1—22,500 本

统一书号: 7150·2692 定价: 0.46 元

参考练习题	100
第五章 分子间作用力	101
第一节 原子间的强相互作用和分子间的弱相互作用	101
第二节 非极性分子和极性分子	103
第三节 非极性分子间的作用以及它和分子性质之间的关系	108
第四节 极性分子之间以及极性分子和非极性分子之间的相互作用	109
第五节 氢键	113
第六节 氢键对化合物性质的影响	116
(一) 对沸点和熔点的影响	116
(二) 对溶解度的影响	117
(三) 对酸式电离强弱的影响	118
(四) 对水的密度随温度变化的影响	119
第七节 分子间作用力在生物大分子结构中的重要作用	120
(一) 蛋白质分子的高级结构	121
(二) DNA 的双螺旋结构	125
参考练习题	129
第六章 若干共价化合物的结构	130
第一节 碳、硅和它们的共价化合物	130
第二节 氮、磷和它们的共价化合物	136
第三节 氧、硫和它们的共价化合物	141
第四节 卤素和它们的共价化合物	145
第五节 有机共价化合物	148

第四节 共价键的方向性	47
(一) 杂化轨道理论	48
(二) 价电子对互斥理论	53
第五节 共价键的饱和性	55
参考练习题	56
第三章 共价键的类型	58
第一节 共价键的不同分类	58
第二节 配位键	60
第三节 非极性键和极性键	63
第四节 元素的电负性	64
第五节 σ 共价键和 π 共价键	68
第六节 定域键和离域键	72
参考练习题	76
第四章 分子轨道理论	77
第一节 化学键的两个主要理论	77
第二节 分子轨道理论是原子轨道构造原理的 直接推广	79
第三节 分子轨道是原子轨道的近似组合	82
第四节 分子轨道符号和能级	87
第五节 价键理论和分子轨道理论对分子结合 能、键的极性和键级等概念的不同解 释	90
(一) 对分子结合能的解释	91
(二) 对键的极性的解释	92
(三) 对键级的解释	93
第六节 金属键和金属键的能带理论	95

目 录

前言	1
绪论	3
第一节 什么是化学键	3
第二节 化学键理论所要解决的三个基本问题	5
第三节 研究化学键的意义	9
参考练习题	14
第一章 离子键和离子晶体	15
第一节 离子的形成	15
第二节 晶格能	21
第三节 离子晶体和离子的配位数	25
第四节 离子的极化作用和它对离子化合物性 质的影响	29
(一) 离子的极化能力	30
(二) 离子的变形性	31
(三) 离子的极化作用对离子化合物性质的影响	32
参考练习题	34
第二章 共价键的本性	36
第一节 通过共用电子对形成的化学键	36
第二节 共价键的形成原理	41
第三节 共价键能	44

(一) 烷烃	148
(二) 烯烃	149
(三) 炔烃	150
(四) 苯	151
(五) 醇、酚、醚	151
(六) 醛、酮	153
(七) 羧酸	153
(八) 胺、酰胺、硝基化合物	154
参考练习题	156

前 言

近一、二十年来,化学键理论有了很大的发展,已建立起比较完整的体系,成为化学的重要基础理论。它除了能直接解释化合物(包括无机物和有机物)键的性质以外,还能在研究材料物性的选控、络合催化以及生命现象奥秘的探索等方面发挥指导作用。化学键理论对于化学工作者的重要性,正如美国杰出的化学家鲍林所说的那样:“化学键理论是化学家手中的金钥匙”。

化学键理论的重要性还将日益显著。从本质上看,化学这门学科是研究原子的化合和分解的科学,也就是研究化学反应中化学键的断裂和形成过程。只有了解这个过程的全部,才能说是了解化学科学的实质。有人预计,继道尔顿提出原子论以及门捷列夫发现元素周期律这两个突破之后,研究化学键理论将会引起第三次化学上的大突破。

由于以上原因,化学键理论基础知识在中学化学教学中应占有一定的地位。目前,较系统而又通俗地介绍化学键基础知识的书比较少见。本书是适应这一需要而编写的,它供中学化学教师讲授有关化学键和分子结构基础知识时作参考。

本书内容分四大部分。第一部分用近代化学键理论的观点阐明离子键和共价键的本性以及它们的形成原理,同时指

出经典化学键理论(即路易斯理论)的局限性。第二部分介绍化学键的近代理论:价键理论和分子轨道理论,以价键理论为主,用比较法讨论分子轨道理论,比较两种理论的不同出发点和对键性质的不同解释。第三部分介绍分子间作用力和它在构成生物大分子中的重要性。第四部分讨论若干无机和有机共价化合物中键的类型和它们的立体结构。本书力求从历史的发展过程和理论对实践的指导意义的角度来阐明化学键理论,以引起广大读者对化学键理论的兴趣。

编 者 1980 年 2 月

绪 论

第一节 什么是化学键

人们经过长期的科学实验,证明分子是由原子组成的。原子怎样组成分子呢?有许多事实可以说明分子是靠原子之间的强烈相互作用而形成的,原子之间没有强烈的相互作用,分子就不能稳定地存在。例如 H_2 是一个相当稳定的分子,一般地加热不能使 H_2 分解成 H 原子,即使温度高达 2000°C ,分解率仍不到 1%。这个事实充分说明在两个氢原子之间有强烈的相互作用。当然,也有许多分子中的原子间的作用没有象 H_2 中的 H 原子间相互作用那样强,这种分子受热比较容易分解。例如, HI 分子在 300°C 时就有近 20% 的分解*。总而言之,原子组成分子不是简单的堆积,而是一个有强烈相互作用的化学变化。

原子结合成分子,主要是依靠邻近原子之间的强烈作用,非邻近原子之间虽然也有作用,但是比前者弱得多(大约只有前者作用的百分之几)。我们把分子中这种邻近原子之间的强烈相互作用,叫做化学键。

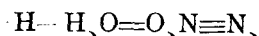
多原子分子中的原子之间的强烈相互作用通常只限于邻近的两个原子,也就是说,邻近两个原子之间形成化学键。例

* 不是分解成原子,而是分解成 H_2 和 I_2 分子。

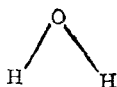
如 H_2O 分子中的氧原子分别和邻近的两个氢原子各有强烈的相互作用, 形成两个化学键, 不是邻近三个原子共同组成一个化学键。在多原子分子中, 也有些分子除了邻近两个原子之间有强烈的相互作用外, 还有邻近几个原子之间有强烈的相互作用, 即邻近几个原子之间共同组成一个化学键。以苯分子为例, 其中既有邻近两个原子之间组成的化学键(如碳原子和氢原子之间、两个相邻碳原子之间形成的化学键), 又有相邻多原子之间组成的化学键(如六个碳原子共同组成一个化学键)。所以应该把化学键说成是分子中相邻两个或多个原子之间的强烈相互作用。

化学键有三大类。第一类是金属原子和非金属原子之间的结合, 金属原子失去电子成阳离子, 非金属原子接受电子成阴离子。阴、阳离子依靠静电作用形成的化学键叫做离子键, 又叫电价键。如 NaCl 、 MgO 、 CaF_2 等离子化合物中的化学键就是属于这种类型。

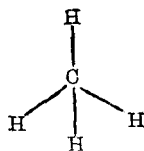
第二类是非金属原子和非金属原子之间的结合, 它们不是通过得失电子结合的, 而是依靠共用电子对结合成分子的化学键叫做共价键。单质分子、非金属元素原子之间形成的化合物以及绝大多数有机化合物的分子都是以这种键结合的, 如 H_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、 CH_4 等。以共价键结合的分子在相邻原子之间用“—”表示电子对。共用一对电子用一根短线表示单键; 共用两对电子用两根短线, 是双键; 共用三对电子用三根短线, 是叁键。



氢分子 氧分子 氮分子



水分子



甲烷分子

第三类是金属晶格中金属原子之间的结合,叫金属键。金属双原子分子之间是以共价键结合的。

第二节 化学键理论所要解决的 三个基本问题

化学键理论的建立经历了两个阶段,从1916年提出经典的电价键理论和经典的共价键理论到本世纪三、四十年代是第一阶段,从用量子力学成功地处理氢分子作为现代化学键理论的开端到现在是化学键理论发展的第二阶段。这两个阶段所要解决的基本问题是

(1) 原子是依靠什么力量结合成分子的?

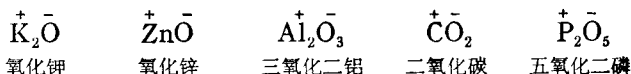
(2) 一个原子为什么只可以和一定数目的其他原子相结合(或接触)?

(3) 原子结合成分子时的空间排列是怎样的?

以 CH_4 分子为例,可以把这三个基本问题说成是:碳原子和氢原子是依靠什么力量结合的?为什么一个碳原子只能和四个氢原子结合,即只发现 CH_4 ,而没有发现 CH_5 或 CH_6 ?为什么甲烷分子中的 $\angle\text{HCH}$ 是 $109^\circ 28'$,而不是其他?这三个基本问题是近两个世纪来化学家们专心致志地期求解决的根本问题,只有近代化学键理论建立以后,才能较完满地解决。

对于第一个问题,很早以前就有人提出解释,他们认为分子中的原子间是依靠化学亲和力结合的。但是,化学亲和力究竟是什么,谁也说不出来。以后,又有人提出,化合物都是由带阳电性的部分和带阴电性的部分组成的。例如,下列各

个分子的结合是带阳电的元素和带阴电的元素相互吸引的结果。



这个假说虽有一定的道理,但不能解释有机分子的形成,因为有机分子中的碳和碳原子之间不可能分成电性相异的两个部分。二十世纪后,随着电子的发现以及玻尔原子结构模型的提出,德国的柯塞尔和美国的路易斯才创立了化学键的电子理论,初步地解决了原子间的结合问题,这就是第一个阶段的经典电价键理论和共价键理论。他们认为两个原子相遇时,如要达到稳定的结合,必需二者彼此得失电子或者共用电子对,满足它们最外层电子数是 2 或 8 的惰性气体结构(即八隅律)。它奠定了化学键的理论基础,对化学发展起了巨大的推动作用。经典的电价键理论可以解释离子化合物中键的形成,但是经典的共价键理论却不能告诉我们共价化合物中成键所用的共用电子对是什么意义,为什么会形成共用电子对。只有到了本世纪 20 年代,即 1927 年用量子力学处理氢分子获得成功以后,才能较完满地解释共价键的本质。第二阶段的近代化学键理论就是从这个时候开始逐步发展起来的。目前共价键理论分成价键理论(又叫电子配对理论)和分子轨道理论两大派,两者都用量子力学方法处理分子中的共价键,不同的只是在处理时采用不同的近似。

一个原子可以和几个其他原子相结合或接触的问题,经典的电价键理论和共价键理论基本上都能解释。过去把它看成和元素的化合价是同一个概念,实际上它比化合价的意义要广一些。化合价概念在十九世纪中叶就已经提出来了,当

时,根据许多化学实验事实,发现化合物中各个元素的原子个数之比不是任意的,而是有确定的数值的。因此,把一种元素的原子能和几个其他元素的原子相化合的性质,定为该元素的化合价。以氢元素的化合价为基准($=1$),其他元素的化合价等于这个元素的原子直接或间接和氢原子化合的数目。例如,一个氯原子能和一个氢原子化合,氯的化合价是 1; 一个氧原子能和两个氢原子化合,氧的化合价是 2; 一个氮原子能和三个氢原子化合,氮的化合价是 3。又如,元素镁的化合价可以用间接方法得到,镁难以直接和氢形成稳定的化合物,但它能和两个氯原子化合,氯元素的化合价是 1, 因此镁的化合价是 2。这是最早化合价概念的含义。到了二十世纪经典价键电子理论提出以后,化合价的概念从本质上得到了阐明。一个元素的化合价取决于它和其他元素原子化合时得到或失去电子的数目(适用于离子化合物)或者共用电子对的数目(适用于共价化合物)。化合价的正、负可以从电子的得失或电子对的偏移来决定。

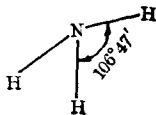
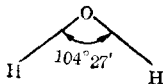
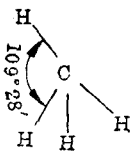
利用化合价概念,可以方便地判定一个原子能和几个其他原子结合(或接触)。以氧原子为例,它的最外层电子数是 6, 它和其他原子相化合时,为了满足最外层电子数是 8 的惰性气体结构要求,必须从其他原子得到两个电子或者和其他原子共用两对电子。因此,不难推断,氧可以和两个钠原子结合生成 Na_2O , 或者和一个镁原子结合生成 MgO ; 一个氢原子能和氧共用一对电子,所以氧能和两个氢原子结合生成 H_2O 。依此类推,碳原子最外层有四个电子,可以和四个氢原子结合形成 CH_4 分子,或者和四个氯原子结合形成 CCl_4 分子。

对于简单的共价化合物,可以用化合价概念解释一个原

子和几个其他原子相结合(或接触)的问题。对于络合物,情况就要复杂一些。例如, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\text{Cl}^-$ 中的银是正一价,但它可以直接和两个 NH_3 分子中的氮原子相结合; $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中的镍是零价,但可以和四个 CO 中的碳原子形成化学键。这些要用络合物化学键理论来解释。在离子晶体中,一个离子可以和几个电荷相反的离子接触,也不可以用化合价概念来判定。在 NaCl 晶体中,一个 Na^+ 和六个 Cl^- 接触,一个 Cl^- 也和六个 Na^+ 相接触。在 CsCl 晶体中,一个 Cs^+ 和八个 Cl^- 接触,一个 Cl^- 也和八个 Cs^+ 接触。所以说,这里提出的“一个原子可以和几个其他原子相结合(或接触)”问题,意义上要比化合价广一些。

对于第三个基本问题,经典价键电子理论完全无法解释。分子中原子的空间排列决定于键的方向。键的方向定了,分子的立体结构也就定了。这只能用近代化学键理论来解释。如果单纯用原子排布的对称性解释化合物的构型, CH_4 分子是对称性最高的四面体结构,最稳定。但 H_2O 分子为什么不是对称性高的直线型结构,而是 $\angle\text{HOH}$ 等于 $104^\circ 27'$ 的三角形结构呢? NH_3 分子为什么不是对称性高的平面三角形结构,而是 $\angle\text{HNNH}$ 等于 $106^\circ 47'$ 的三角锥形结构呢? 显然,用原子排布的对称性是不能解释所有分子的空间构型的。

近三、四十年来,由于近代化学键理论的巨大发展,过去



不能解释的分子结构问题现在都能解释。例如，为什么H原子可以结合成稳定的 H_2 分子，而氦原子却不会形成一个相应的 He_2 分子？为什么有 CH_4 而没有 CH_5 或 CH_6 存在？为什么 CO_2 是直线型分子，而 H_2O 是弯曲的分子？

第三节 研究化学键的意义

在化学史上，化学学科有过两次重大的突破。第一次是1808年道尔顿提出原子论，准确地阐明了化学变化是原子之间的化合和分解，从此结束了化学的神秘性。第二次是1869年门捷列夫发现元素周期律，他系统地整理了化学元素的性质和反应，从庞大数量的实证材料中找到了它们之间变化的内在联系和规律，从而预示新元素的发现，指导化学研究工作的进展。有人预计，化学键理论的研究将会引起第三次大突破，它将揭示物质性质和物质结构之间的本质联系，为研制新材料、探索新能源、研究生命现象、模拟生命体内的化学变化等各个方面提供充实的理论依据。

从目前来看，化学键的研究已在物质结构、化学催化以及某些生物过程的化学模拟等方面发挥了巨大的指导作用，并取得了显著的成绩。现举例如下：

(1) 从化合物的键型了解化合物的性质

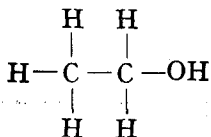
化合物的性质和它的键型之间有密切的关系，知道键型，可以预测性质。如氯化钠和四氯化碳同是氯化物，但是键型不同，它们的性质完全不一样。氯化钠是离子键型化合物，四氯化碳是共价键型化合物，它们的性质比较见表1。

(2) 分子结构不同，化合物的性质也不同

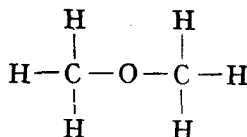
表 1 NaCl 和 CCl_4 的性质比较

性 质	NaCl	CCl_4
液体(熔体)或水溶液中导电情况	导电	不导电
和 AgNO_3 溶液反应	有 AgCl 沉淀生成	无 AgCl 沉淀生成
熔点	高(801°C)	低(-23.0°C)
沸点	高(1413°C)	低(76.8°C)
在水中溶解度	能溶	不溶
在乙醇中溶解度	不溶	能溶

先前,人们难于理解,为什么分子式相同的化合物性质完全不同。现在知道,性质不同的原因是分子的结构不同。这两种不同情况,一种是分子中原子的排列次序不同(同分异构现象),它对分子的物理性质和化学性质影响较大。例如,分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的乙醇和甲醚,由于氧原子在分子中排列次序不同,两者性质完全不一样。



乙醇(熔点 -114.5°C , 沸点 78.4°C)



甲醚(熔点 -138.6°C , 沸点 -23.7°C)

常见的正丁烷和异丁烷、异氰酸银(AgNCO)和雷酸银(AgONC)、环己烷和己烯-1等都是由于分子排列次序不同而性质不同。另一种是分子中原子的排列次序相同,但是空