

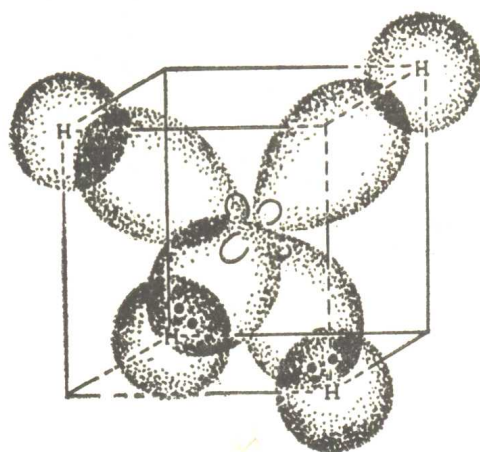
化学结构和成键

Chemical Structure and Bonding

罗杰·德科克 哈里·格雷 著

郑能武 张义恒 张鸿烈 赵维蓉 译

温元凯 校



安徽教育出版社

化学结构和成键

〔美〕 Roger L. DeKock, Harry B. Gray 著
郑能武 张义恒 张鸿烈 赵维蓉 译

安徽教育出版社

责任编辑：汪明华

封面设计：马世云

化学结构和成键

安徽教育出版社出版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 安徽新华印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：24.75 字数：300,000

1985年5月第1版 1985年5月第1次印刷

印数：4,000

统一书号：7276·170 定价：3.50元

序

在新材料的合成及其性能的研究工作中，物质的化学键与结构具有重要的意义。

由郑能武、张义恒、赵维蓉、张鸿烈翻译的“化学结构与成键”一书，是一本富有特色的介绍化学结构与成键概念的入门书。该书突出的特点是：通过大量实例的详尽分析，反复论述结构与成键的基本概念；把光电子能谱实验和分子轨道理论处理结果相对照，使理论方法得到检验和充实。书中还附有问题、习题和答案。

本书适合学习结构与化学键的人员阅读，可供高等院校及研究所化学专业的师生、研究生及科研人员参考。

杨承宗

译者的话

本书的中译本是根据Roger L. DeKock, Harry B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, 1980年版本译成的。第1章由张义恒译, 第2章和第7章由赵维蓉译, 第3章和第4章由郑能武译, 第5章5-1至5-8节由张义恒译、5-9节以后由赵维蓉译, 第6章和附录由张鸿烈译。

在翻译过程中, 承蒙中国科学技术大学杨承宗教授为中译本写序, 中国科学技术大学应用化学系温元凯副教授审校全稿, 特在此表示深切的谢意。

前 言

《化学结构和成键》既是为专门研究结构与成键专题的课程而写，也是为学习无机化学、物理化学和量子化学课程而写的，因为这些课程的内容相当多地涉及到结构与成键的课题。我们希望对于许多大学生来说，这个课本将成为第一本严格的介绍结构与成键概念的入门书。此外，研究生和其他读者也将发现书中的论述对他们是一种有益的回顾。在每一章的末尾，我们安排了很多的问题和习题。多数习题在附录中还附有答案。虽然正文没有注明原始文献，但对于那些想继续做进一步阅读和研究的人，在每一章的最后备有一节“进修读物”。

在所写的《化学结构和成键》课本中，我们已经考虑到教师们所经常需要的内容的伸缩性。例如，希望着重讲授分子轨道理论的教师，可以主要利用第4、5和6章。反过来，如果课程只是要求简要论及若干专题，则可以省略那些不需要考虑的或者是太高深的章节。

本书的取材着意宽广些。第1章从简单的玻尔理论入手，进而阐述薛定谔的量子理论，并把它应用于一维势箱中粒子，氢原子和多电子原子。基础好的学生可以快速地阅读第1章的前10节，然后从第11节薛定谔波动方程开始认真学习。第14节中关于电子-电子互斥效应的介绍，已经成为讨论过渡金属原子的电子构型的一种有效的教学方式。

第2章从原子半径、电离势和电子亲和势的详尽讨论开始。继之是路易氏的点电子式结构和共振概念。第2章的后半部分，通过价层电子对互斥方法介绍了分子的几何形状。接着引进分子的对称性和极性。第16节提出一种有效的方法，以便帮助学生们弄清和区别分子的拓扑结构。

第3章致力于有关化学键的价键和杂化轨道的描述。根据我们的经验，学生们常常以为 sp 、 sp^2 和 sp^3 是 s 和 p 轨道仅有的可能的杂化方式。通过 H_2 的杂化概念的介绍，我们希望消除那种看法，并且为学生提供的一个轨道混合的明确概念。

第4和第5章分别把分子轨道理论用于双原子分子和多原子分子。我们的叙述方法是把分子轨道理论和实验的光电子能谱紧密地联系在一起(第4章第5节)。在第4章第10、11节和第5章第10节里讨论了过渡金属双原子和三原子分子中的成键作用。显而易见，在过渡金属化学中所需要的成键概念和主族元素化学中的成键概念毫无差别。最后，在第5章第9节叙述了前线轨道概念和关于“允许的”及“禁阻的”反应的概念。

第6章论述过渡金属配位化合物的结构与成键。在第12节中，介绍了角重叠模型，从理论上理解过渡金属配位化合物的形状。

第7章就固体和液体中的成键作用作了介绍。内容包括范德华力、金属键和离子键的论述。

1975年春季，罗杰·德科克在贝鲁特(Beirut)的美洲大学(American University)讲授化学入门课。所用的教科书之一是哈里·格雷编写的、1973年由Benjamin/Cum-

ing出版的《化学键》。1975年夏季，德科克写信给格雷，建议通过把分子轨道理论和光电子能谱的实验技术紧密相联系的办法加强分子轨道理论方面的教学。格雷热情答应了，并于1975—1976学年期间写出了第一稿。第一稿经德科克修改并于1976年夏在阿斯彭(Aspen)写作中心由吉姆·霍尔(Jim Hall)编辑。格雷用原稿试教三年(1976—1978)，德科克也于1979年1月在暂定的课程中用它试教。在每次试教之后，原稿都作了进一步修改和精炼，直到使它成为目前的状态。但愿这个广泛的试教过程已经消除了教师和学生们在初版中常发现的弊端。

我们感谢吉姆·霍尔在该书的初期阶段给予的大力协助。也感谢 Benjamin/Cumming 的马里·福克纳(Mary Forkner)，他担任该书编辑，同时提供了宝贵的建议和鼓励。迪克·帕尔麦(Dick Palmer)协调生产步骤并设法使该书按时付印。同样感谢里奇·休伊斯曼(Rich Huisman)，他绘制了部分原图，并编写图注和帮助校对。最后，还有许多友好在原稿打字过程中作了不少工作。其中尤其要感谢卡尔文学院的简·沃登伯格(Jan Wou denberg)。1980年2月于

卡尔文学院	加利福尼亚理工学院
大拉皮兹，密西西比。	帕萨迪纳，加利福尼亚。

目 录

序	i
译者的话	ii
前 言	iii
第1章 原子结构	1
1-1 卢瑟福的实验和原子结构的模型	1
1-2 原子序数和原子质量	2
1-3 原子核的结构	3
1-4 氢原子的玻尔理论	3
1-5 氢原子的吸收光谱和发射光谱	5
1-6 氢原子的电离能	11
1-7 单电子原子的玻尔理论	12
1-8 物质波	14
1-9 测不准原理	15
1-10 原子轨道	16
1-11 波动方程和势箱中的粒子问题	17
薛定谔波动方程	17
势箱中粒子	18
1-12 氢原子的波动方程和量子数	22
量子数	22
轨道量子数的详细说明	24
1-13 多电子原子	34
1-14 多电子原子中电子-电子互斥效应	38
1-15 原子的能量状态和谱项符号	41
多电子原子的能态	42
含有等价电子的多电子原子的能态	43
多电子原子的基态谱项	45
基态谱项符号的确定	45
原子能态和价轨道的电离能	46
第2章 原子和分子的性质	52
2-1 原子的路易氏(Lewis)结构	52
2-2 分子中的有效原子半径	53

2-3 电离能和轨道构型	54
电离能与周期性	58
原子实电子的电离能	59
2-4 电子亲和能	60
2-5 共价键	60
2-6 H_2 和 H_2^+ 在磁场中的特性	63
2-7 双原子分子的路易氏结构	63
2-8 离子键	64
2-9 电负性	66
2-10 具有离子特性的共价键: HCl 分子	68
2-11 多原子分子的路易氏结构	69
甲烷、氨和水	69
铍和硼的氢化物	70
氯化镁, 离子分子	71
氯化铵分子	72
2-12 具有双键和三键的分子	72
2-13 重原子的成键	75
2-14 共振	76
2-15 分子的几何构型	79
价层电子对互斥方法与分子几何构型	79
VSEPR在空间(位)数大于6的分子中的应用	84
VSEPR规则的例外	85
2-16 应用路易氏结构推测分子的拓扑结构	86
2-17 分子对称性	89
2-18 极性和非极性多原子分子	92
第3章 化学成键的价键和杂化轨道描述	100
3-1 氢分子的价键理论	100
3-2 氟化氢分子的价键理论	105
3-3 水分子的价键理论	106
3-4 氨分子的价键理论	112
3-5 关于不含孤对电子的分子的价键理论	114
BeH_2 的价键理论	114
BH_3 的价键理论	116
CH_4 的价键理论	118
PH_3 和 SH_2 的价键理论	119
3-6 关于碳化物中单键和重键的杂化轨道描述	122
乙炔	123

苯	125
3-7 杂化轨道的数学表示	127
3-8 硼烷的结构和成键	132
第4章 双原子分子电子结构的分子轨道理论和光谱性质	138
4-1 H_2^+ 的成键理论	138
分子轨道的能级	143
H_2^+ 的MO处理方面的改进	145
4-2 H_2 的分子轨道理论和价键理论	147
4-3 在具有1s价原子轨道的分子中净的键	149
4-4 分子光谱	150
4-5 光电子能谱: 研究分子轨道的一种实验方法	160
4-6 具有s和p价原子轨道的分子	164
σ 轨道	164
π 轨道	166
s-p σ 混合	167
4-7 同核双原子分子	172
锂	173
铍	174
硼	174
碳	175
氮	175
氧	175
氟	176
氖	176
4-8 关于线性分子的光谱项符号	176
4-9 N_2 、 O_2 和 F_2 的光电子能谱	180
氮	180
氧和氟	180
N_2 、 O_2 和 F_2 原子实电子的光电子能谱	184
4-10 过渡元素的同核双原子分子	185
V_2 分子	189
Nb_2 分子	189
Cu_2 分子	189
4-11 异核双原子分子	189
氟化氢	191
一氧化碳	193
一氟化硼	194

其他异核双原子分子和离子的键性质	196
某些过渡金属的异核分子	199
第5章 多原子分子的电子结构、光电子能谱和反应的前线轨道理论	208
5-1 最简单的多原子分子 H_3^+	208
5-2 BeH_2 和 H_2O 的离域分子轨道	209
5-3 BH_3 和 NH_3 的离域分子轨道	216
甲硼烷分子	216
氨分子	220
5-4 CH_4 的离域分子轨道	223
5-5 等电子系列 Ne 、 HF 、 H_2O 、 NH_3 和 CH_4 的光电子能谱	227
5-6 CO_2 和 XeF_2 的离域分子轨道	229
CO_2 的分子轨道	229
CO_2 的光电子能谱	232
XeF_2 的分子轨道	234
5-7 分子轨道理论和分子拓扑结构	236
5-8 碳化合物的离域分子轨道	238
乙烯	238
苯	241
5-9 前线轨道的概念	243
质子亲和能与前线轨道概念	243
前线轨道概念在一氧化碳反应中的应用	247
化学反应的对称性规则	249
5-10 含有一个未饱和和配位体的过渡金属分子的分子轨道理论	252
5-11 原子实电子的光电子能谱	256
第6章 过渡金属配位化合物	264
6-1 结构和稳定性	264
硬、软金属离子和配位体	264
螯合作用和稳定性	268
6-2 异构现象	270
立体异构现象	270
结构异构现象	272
6-3 有效原子序数和稳定性	272
有效原子序数	273
金属羰基化合物	274
6-4 金属有机 π 配位化合物	276
6-5 双原子配位体的配位模型	278

6-6	ReCl_5^{2-} 和 MoCl_5^{4+} 中的金属键	281
6-7	八面体配位化合物的配位场理论	281
	八面体配位化合物的光电子能谱	288
	$d-d$ 跃迁和光吸收	290
	影响 Δ_o 值的因素	291
6-8	平面四方型配位化合物的配位场理论	293
6-9	四面体配位化合物的配位场理论	295
6-10	电荷转移吸收带	297
6-11	二苯铬的分子轨道理论	298
6-12	过渡金属配位化合物的形状	301
	杨-泰勒效应	302
	角重叠模型	303
	AOM在四配位化合物中的应用	305
	AOM在八面体和平面四方型配位化合物中的应用	310
6-13	八面体配位化合物中 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的等价性	312
6-14	在四面体对称中 d 轨道重叠积分的确定	314
第7章	固体和液体中的成键	322
7-1	元素单质固体和液体	322
7-2	离子固体	328
7-3	分子固体和液体	329
	范德华力	329
	极性分子和氢键	335
	极性溶剂分子	339
7-4	金属	340
	金属与离子晶体特性的比较	341
	金属中的电子能带	342
7-5	非金属网状固体	344
	半导体	346
	硅酸盐	346
7-6	离子固体中的点阵能	350
	点阵能的计算	351

附录

物理常数和书中用的变换因子	376
希腊字母	359
部分问题和习题答案	360
索引	376

1 原子结构

原子按一定方式结合组成分子的概念,早在1860年已经形成。尔后不久,进一步认识到元素的键合性质是周期性的,于是对原子自身的内部结构产生了种种推测。在阐述原子结构模型方面,第一个重要成就出现在原子包含带电粒子——负电子和正质子——的发现之后,即约1900年。根据荷质比的测量,英国物理学家汤姆森(J.J. Thomson)认为,原子的绝大部分质量应当为正的部分(质子)所据有。他提出了一种胶冻状的原子模型,把小的负电子看成嵌在比较大的质子整体中。但是从1906到1909年,由在英国曼彻斯特工作的新西兰物理学家卢瑟福(E. Rutherford)指导下得出的一系列事实,则提供了一幅完全不同的原子图象。

1-1 卢瑟福的实验和原子结构的模型

1906年,卢瑟福发现,当用 α 粒子(He^{2+} 离子)轰击金属薄片时,大多数粒子都能穿过金属,并且仅稍微偏离它们原有的飞行方向。1909年,在卢瑟福的建议下,盖格(H. Geiger)和马斯登(E. Marsden)做了一个实验,观察是否会有 α 粒子在轰击金箔时发生

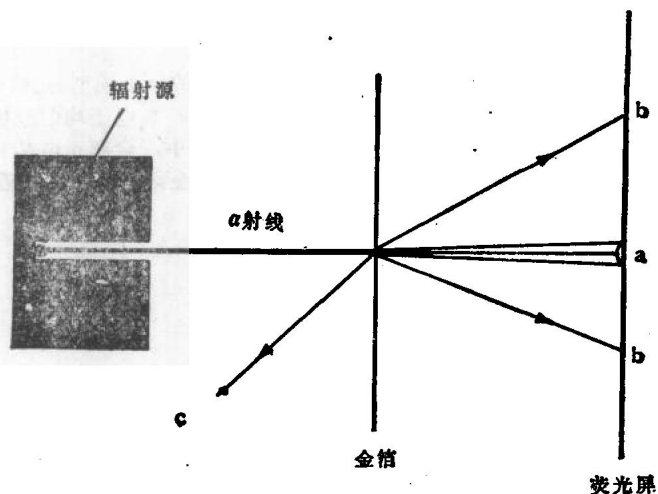


图1-1 卢瑟福式测量 α 粒子通过极薄金箔散射的实验装置。 α 粒子的来源是放射性镭,后者包装在铅块中,以保护环境免遭辐射和使 α 粒子约束成束。使用的金箔厚度约 $6 \times 10^{-5} \text{cm}$ 。大多数 α 粒子都是很小或没有偏转地穿过金属,如a;少数的作大角度偏转,如b;有时有个别粒子被金箔弹回,如c,可由放在金箔和放射源同侧的荧光屏或计数器探测出来。

大角度的偏转。他们的实验装置见图1-1。结果他们发现，有些 α 粒子竟然偏转达 90° 之多，少数的偏转角度更大。于是他们得出结论：

如果考虑到 α 粒子的高速度和质量，那么，实验中某些 α 粒子能在 $6 \times 10^{-5}\text{cm}$ 厚的金箔层内偏转 90° ，甚至更多，这是惊人的。因为要由磁场产生同样的效应，将需要 10^9 绝对单位的巨大磁场。

对于这个惊人的实验结果，卢瑟福很快提出了一种解释。他认为，原子是由带正电荷的原子核和围绕原子核运动的电子所组成，同时由静电力保持其成一体。核的有效体积与原子的有效体积相比极小，原子的全部质量几乎都集中在核内。卢瑟福推论，大多数 α 粒子所以能够穿过金箔，这是因为金属原子内部大体上是空的；偶尔有个别粒子在紧靠带正电荷的核旁穿过时，由于强的库仑斥力，发生剧烈的偏转。卢瑟福的原子模型和汤姆森的较早的设想如图1-2所示。

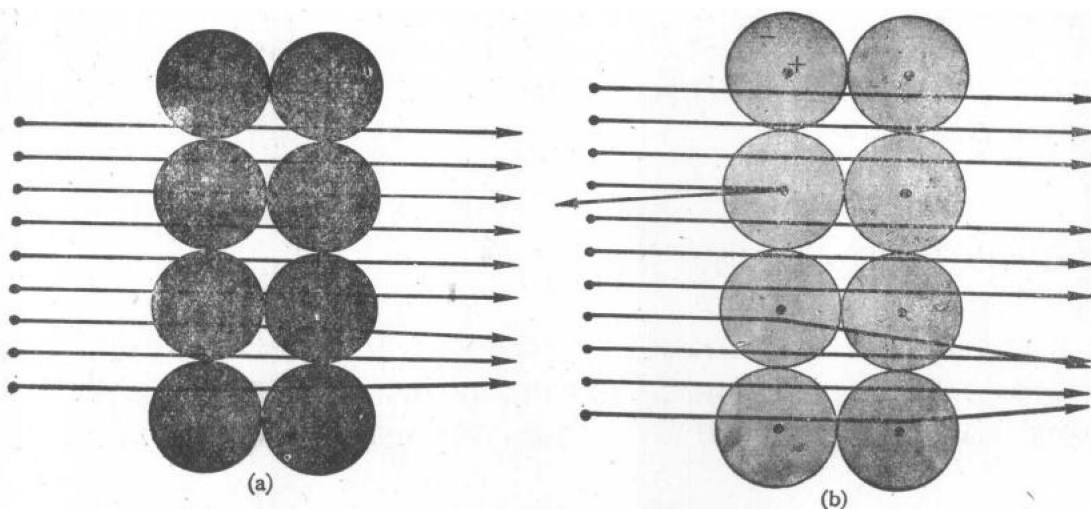


图1-2 当人们接受(a)汤姆森原子模型和(b)卢瑟福推导出的原子模型时，则可料想到卢瑟福散射实验的后果。在汤姆森模型中，质量遍布于整个原子，负电子均匀地嵌在正的质量中，故带正电荷的 α 粒子束偏转总会是很小的。在卢瑟福模型中，全部正电荷和几乎所有质量都集中在极小的核内，所以大多数 α 粒子都能无偏转地穿过金箔。但紧密靠近到核的 α 粒子轨迹将产生强烈的弯曲，而迎头碰撞的则会被弹回。

1-2 原子序数和原子质量

利用上面测量的偏转角度，假定 α 粒子和原子核按照静电学的库仑定律相互作用，卢瑟福计算了金属箔片元素原子的核电荷数(Z)。在中性原子中，核外电子数等于核的正电荷数。对于不同的元素，该数目是不同的。这个数目叫做元素的原子序数。

原子核的质量并不是完全由核内的质子数来决定的。除氢的最轻同位素外，所有的核都含有叫做中子的中性粒子。孤立中子的质量和孤立质子的质量差异极小。表1-1给

出了一些重要粒子的质量和电荷值。

表1-1 一些低质量粒子

粒 子	符 号	质量(amu)*	电荷(esu $\times 10^{10}$)+	相对电荷
电 子	$e^-, \beta^-, -\frac{1}{2}e$	0.00054858026	- 4.803242	- 1
(β^- 粒子)	$p, \frac{1}{2}p, \frac{1}{2}H$	1.007276470	- 4.803242	+ 1
中 子	$n, \frac{1}{2}n$	1.008665012	0	0
α 粒 子	$\alpha, \frac{4}{2}He^{2+}$	4.001506191	+ 9.606484	+ 2
氦 核	$d, \frac{2}{2}d, \frac{2}{2}p$	2.013553229	+ 4.803242	+ 1

* 1 amu = 1 原子质量单位 = $1.6605655 \times 10^{-24}$ g。

+ 1 esu = 1 静电单位 = $1 \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。

1-3 原子核的结构

卢瑟福关于原子含有一个致密的、带正电荷的核的基本观念，现已被普遍接受。一般来说，电子是远离原子核的，这说明原子的有效直径较大，约 10^{-8}cm 。相反，核的直径却很小，仅约 10^{-13}cm 。

除少数例外，原子核几乎都是球形的。而例外的大多数出现在稀土元素($Z=57\sim 71$)中，它们的核略呈椭球形。

原子核的质量和电荷的分布，可用各种类型的散射实验来确定。在这些实验中，将高能粒子(例如电子，质子，中子或 α 粒子)射击原子核，它们与核的相互作用，揭示了一切核都有近似恒定的密度。在极重的核内，由于质子相互间的静电排斥，显然会引起中心密度的稍微降低。不过在研究原子核的内部结构方面，这些实验还仅仅是个开端而已。

1-4 氢原子的玻尔理论

在卢瑟福提出核式原子模型之后不久，科学家们纷纷探讨可能的卫星式电子结构问题。1913年，丹麦理论物理学家玻尔(N. Bohr)首先取得了重要的进展。玻尔认为，氢原子中的电子是以圆形轨道环绕质子运动的。玻尔的模型如图1-3所示。图中 m_e 代表电子的质量， m_n 代表核的质量， r 代表圆轨道的半径， v 代表电子运动的线速度。

就稳定的轨道而言，试图使运动着的电子逃逸其圆轨道的惯性离心力，在数值上必须恰好和电子与核之间的吸引力相等。惯性离心力 F_c 可表示为

$$F_c = \frac{m_e v^2}{r}$$

此力恰好等于使电子保持在轨道上的两种引力——质子与电子间的静电引力及万有引力

之和。因为静电引力比万有引力强得多，故后者可以忽略不计。在电荷为 $-e$ 的电子和电荷为 $+e$ 的质子之间，静电引力(F_e)是

$$F_e = -\frac{e^2}{r^2}$$

稳定轨道的条件是 $F_o + F_e$ 等于零，

$$\frac{m_e v^2}{r} - \frac{e^2}{r^2} = 0 \quad \text{或} \quad \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-1)$$

现在，可以计算电子在玻尔轨道上运动的能量。总能量 E 等于动能 KE 与势能 PE 之和，

$$E = KE + PE$$

其中 KE 是电子运动的动能，

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2$$

PE 是静电吸引势能，

$$PE = -\frac{e^2}{r}$$

因此总能量

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1-2)$$

然而，方程1-1可改写为 $m_e v^2 = e^2/r$ ，若以 e^2/r 替换 $m_e v^2$ 代入方程1-2，则得

$$E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} \quad (1-3)$$

现在只要确定轨道半径 r 就能计算电子的能量了。不过，按照方程1-3，当 r 变小时，原子氢将连续不断地放出能量。为使电子不致于落入核中，玻尔提出了一种假定，就是沿轨道运行的电子的角动量只能取一些确定的值。在这种限制之下，便只有某些电子轨道才是可能的。根据玻尔的假定，角动量的量子单位是 $h/2\pi$ 。其中 h 是有名的普朗克方程 $E = h\nu$ 中的常数 (E 是以尔格表示的能量， $h = 6.626176 \times 10^{-27}$ 尔格·秒， ν 是以秒 $^{-1}$ 表示的频率)。玻尔假设的数学形式是

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-4)$$

其中 $n = 1, 2, 3, \dots$ (一切整数 $\rightarrow \infty$)。求解方程1-4，可得

$$v = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{1}{m_e r} \quad (1-5)$$

把1-5式中的 v 值代入到稳定轨道条件的表达式1-1中，则得

$$\frac{m_e n^2 h^2}{4 \pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{e^2}{r}$$

或

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m_e e^2} \quad (1-6)$$

1-6式给出了以量子数 n 为变量的氢原子的可能的电子轨道半径。现在，只要把1-6式中 r 值代入能量表达式1-3式中，就可以计算每个可能轨道的能量了。代入后得到