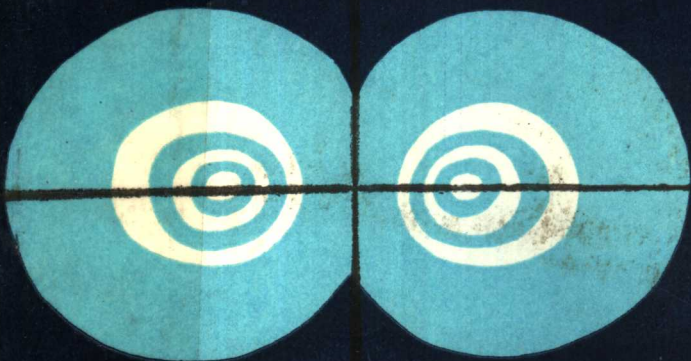




现代化学键基础

● 杨文斌 编著

● 山西科学教育出版社

现代化学键基础

杨文斌 编著

*

山西科学教育出版社出版(太原并州北路十一号)

山西省新华书店发行 太原千峰科技印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 7.375 字数: 155千字

1988年12月第1版 1988年12月太原第1次印刷

印数: 1—3000册

*

ISBN 7-5377-0091-5

T·12 定价: 3.00元

内 容 提 要

为了提高大学青年教师，中学化学教师的业务水平，作者在山西省化学会为中学教师主办的“化学讲座”内容的基础上，结合多年来的教学实践及中学教师的实际，编写了《现代化学键基础》一书，它分成两部分：

第一部分 原子结构与元素周期律

第二部分 分子结构—化学键理论

这两部分内容是教学的重点，因其概念抽象又是教学的难点。

本书的特点是以实验为基础，结合理论，充分利用图表，联系实例，形象而详尽的阐述了原子结构中四个量子数的概念，原子结构与元素周期律的关系及化学元素与周期系的新发展。同时注意了每种化学键理论提出的基础。

本书可作为大、中专师生的教学参考书，和作师资培训、函授或自学的教材或教学参考书，并可供化工科技人员参考。

编者 1988年4月

目 录

第一部分 原子结构和元素周期律

§ 1—1引言	(1)
§ 1—2核外电子运动状态的描述	(3)
2—1“行星系式”原子模型	(3)
2—2宏观世界与微观世界	(5)
2—3微观世界的特点	(6)
2—4电子云及原子轨道概念	(11)
2—5四个量子数	(15)
1. 四个量子数的物理意义	(15)
2. 四个量子数的理论基础	(29)
3. 四个量子数的实验基础	(33)
4. 原子轨道和电子云图形	(41)
§ 1—3核外电子的排布	(44)
3—1能级组与能级图	(44)
3—2电子排布所遵循的三个规律	(47)
§ 1—4原子电子层结构和周期系	(51)
4—1原子电子层结构和周期的关系	(51)
4—2价电子及元素的区域分类	(54)
4—3推写原子电子层结构	(57)
4—4元素性质的周期性	(59)
4—5未来元素的展望	(62)

第二部分 分子结构—化学键理论

§ 2—1引言	(72)
§ 2—2化学键理论	(77)
2—1离子键理论	(78)
2—2共价键理论	(79)
1. 共价键的电子理论	(79)
2. 电子配对法	(80)
3. 轨道杂化理论	(86)
3.1 杂化理论的提出	(86)
3.2 杂化概念及杂化理论的基本 要点	(87)
3.3 杂化类型	(94)
3.4 轨道杂化类型的一般 规律	(120)
3.5 轨道杂化理论的应用	(123)
4. 分子轨道理论	(132)
4.1 分子轨道理论的提出	(132)
4.2 分子轨道理论基本要点	(135)
4.3 σ 分子轨道和 π 分子轨道	(139)
4.4 分子轨道能级图及其应用	(143)
4.5 常见简单化合物的分子轨道式 及分子轨道图示例	(153)
4.6 非键及大 π 键的分子轨道	(156)
4.7 分子轨道理论的应用	(161)
2—3 配合物的化学键理论	(174)
1. 引言	(174)
2. 配合物的基本概念	(176)
2.1 配合物的定义	(176)

2.2配合物的组成·····	(177)
2.3广义的配合物·····	(180)
2.4配合物的类型·····	(181)
2.5配合物的命名·····	(185)
2.6配位平衡及平衡常数·····	(186)
3.配位化学的发展方向·····	(189)
4.价键理论·····	(194)
5.晶体场和配位场理论·····	(203)
5.1引言·····	(203)
5.2晶体场理论·····	(204)
5.3配位场理论·····	(219)
6.配合物的分子轨道理论·····	(223)

第一部分 原子结构和元素周期律

§1—1 引 言

在生产实践和日常生活中，我们经常会遇到各种物质。例如：水、食盐、酒精、煤油、石蜡、化肥、农药等。发现各种物质的性质都不相同，有的差别很大，如食盐易溶于水，不溶于煤油；石蜡能溶于煤油而不溶于水中； LiF 、 AgI 不溶于水； AgF 、 LiI 却能溶于水中。为什么会有这种差别呢？

有些染料，染出的织物的颜色非常鲜艳，而不褪色。究竟这种染料和纤维是怎样结合的，为什么它经久不褪色？

还有的化学反应进行得比较完全，也就是说能进行到底，有的反应程度进行得很小。

例如：
$$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - 180\text{kJ}$$

它只有在高温或催化下才能发生， 1000°C 时得到1%NO，在 3000°C 时，尽管因吸热反应平衡右移也只得到5%NO。还有的反应进行得非常快，如火药爆炸在万分之一秒完成，酸碱中和可在瞬间完成，但有些反应非常缓慢，往往需要数小时，甚至长达几十年，几十万年才能完成。

例如：
$$2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 + 180\text{kJ}$$

反应尽管强烈放热但进行得却极其缓慢。

以上物质的性质为什么会这样千差万别呢，要想回答这些问题就必须研究物质的内部结构。

目前正在研究的一个新奇的领域——计算化学，所谓计算化学就是在物质结构理论的基础上，利用已知物质的结构参数，通过电子计算机就可得到。预测各种性质随物质结构变化的规律，也就是预测了在一定条件下的化学反应速度和产量。并且根据已知物质的结构参数，通过计算机还可确定未知物的分子结构，这样就给未知化合物的合成提供了途径。

计算化学是一门边缘学科，它在我国实现社会主义四个现代化的进程中，必将得到迅速发展和广泛应用，计算化学的发展也必将推动化学进入“分子设计”的新时代。所谓“分子设计”也叫“分子工程学”，它是在物质结构理论的基础上，有目的地去寻找新药物、设计新药物的合成工艺。

“设计”新的半导体、新的塑料、新的染料、新的纤维材料等等。

例如有一种合成纤维，叫涤纶，也叫聚酯，它的优点是由它组成的衣料挺括、耐磨、结实，但是不如羊毛、天然丝，手摸起来柔软、富有弹性，穿起来舒适，但是羊毛、天然丝却不具备聚酯的优点。所以日本就把羊毛、天然丝从结构上进行了“解剖”，看一看那种官能团促使羊毛、天然丝具有了柔软、弹性、滑糯等优点，然后就把这种官能团引入聚酯纤维中，使这种复合纤维具备了二者的优点。将来总会有这么一天，人类可直接根据物质性能随其结构变化的规律去设计新型材料的产品。就如根据图纸可盖出美观舒适的大楼一样，到那时化学就进入了“分子设计”的新时代。那时化学就可说由必然王国进入了自由王国。由于人类对这一天的向往，必将推动着物质结构理论的研究高速度的发展。

§1—2 核外电子运动状态的描述

2—1 “行星系式”原子模型

“行星系式”原子模型的理论是1911年由英国物理学家卢瑟福(E. Rutherford)根据金属散射实验建立的。他认为原子结构和太阳系有些相似，如图1—1所示。

它的主要内容有三点：

(1) 原子核集中了原子全部正电荷和原子绝大部分质量，据估计核密度为12000万吨/毫升。

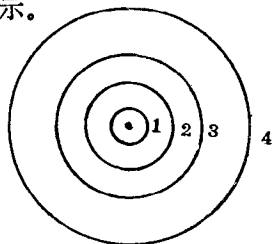


图1—1 “行星系式”模型

(2) 电子和核的体积很小。如把原子看成球形，则原子直径约为： $D_{\text{直径}} \doteq 1 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$ (1亿分之一厘米)

电子直径约为： $1 \times 10^{-13} \text{ cm}$ (十万亿分之一厘米)

原子核直径约在 $10^{-14} - 10^{-12} \text{ cm}$ 之间 (一百万亿至一万亿分之一厘米之间)。

因原子核半径仅约为原子半径的十万分之一，所以电子和核之间的距离比核的直径要大10万倍。

如将原子放大成一个直径10米大的圆球，那么原子核和电子都只有1颗芝麻粒那样大。

构成人体的全部原子的原子核所占的实际体积只有1立方厘米的百万分之几。

(3) 电子绕核飞行。

电子在核外不能不动 (不动就不能存在)，所以必然绕

核飞行，这样电子的离心力等于核对电子的引力。

根据这个“行星式系”模型的理论，原子结构问题似乎已经解决了，但在这个模型中却存在着两个内在的矛盾。

(1)按照电磁学理论，电子在核的电磁场中作旋转运动时，必然会不断地以光波的形式放射出能量，电子放出能量后，本身就失掉一部分能量，故运动速度变慢，离心力变小，则电子不断地向核靠近，即原子轨道的半径应当连续地减小，这就意味着越飞越快离核越近，最后堕入核内。这样将使氢原子毁灭，即氢原子不再存在了；但客观实际是没有见到过氢原子的毁灭。

(2)由于电子越转离核越近，连续放出能量，这种逐步放出的能量应当包含各种波长的光波，它应当形成一个连续光谱，也就是说它的光谱中应当包括相当于一切可能波长的光谱线。

客观事实是，原子长期存在，H原子光谱也不是连续的。

为了解决原子结构在理论上的矛盾，有许多人进行研究，如1913年丹麦物理、数学家波尔(N.H.D.Bohr),1916年德国学者宋麦非尔(A.J.W.Sommerfeld)等人虽然在“行星式系”模型的基础上做了些改进，但他们的理论中，仍然脱离不了机械论的缺点，其中混杂着宏观物体运动的规律。他们企图用宏观物体运动的规律来描述微观世界的运动，结果都失败了。这是因为电子属于微观物体，它在原子内部的运动形式是十分复杂的，不能象宏观物体运动的形式那样有确定的轨迹，可以指出这个电子在一定时间在什么地方出现，向哪个方向运动。因此只能根据微观物体运动的特点来认识它。那么什么叫宏观物体，什么叫微观物体呢？

2—2 宏观世界与微观世界

以人们的肉眼的观察力来分，世界上的物体可以分为两大类：人们的肉眼能直接看到的，较大的物体如飞机、火车、人造卫星、课桌、炮弹、小钉、一粒灰尘（质量为 10^{-10} 克的尘埃，仍然包含有几千亿以上的分子）等，这些都称为宏观物体。宏观物体运动的现象称为宏观现象，二者总称为宏观世界。

人们的肉眼不能直接看到的较小物体如电子、质子、中子、原子、分子等，称为微观物体。微观物体运动的现象称为微观现象，二者总称为微观世界。

微观世界的运动规律和宏观世界绝然不同，有质的差别。对于宏观物体，我们能看到有两种截然不同的运动方式。一种是粒子运动，如子弹、飞机、车辆等运动。这是不连续的变化；另一种运动就是波动，如把石子抛到水中激起水波运动；再如抖动一根绳子，也能引起波动，这是连续的变化。对宏观物体的运动，要么是粒子性而不是波动性；要么是波动性而没有粒子性。子弹运动没有波动性，水波运动看不到粒子性，两种运动的区别是一清二楚的。但对微观物体的运动却不一样，如电子和宏观物体——飞机、人造地球卫星相比是一种微乎其微的微粒，是一种质量非常小的带电微粒（ 9.108×10^{-28} 克）；它是在原子大小的范围内运动，也就是在 10^{-8} cm（原子直径）的范围内运动。然而它在原子核外运动的速度大得非常惊人，接近光的速度（ 3×10^{10} 厘米/秒=30万公里/秒），这样小的粒子，以这样高的速度在如此小的范围内运动。因此它一般比宏观物体在大的范围内的运动要复杂得多。现代科学发展的历史告诉我们，一条高深的

定律,不管其预见性多大,它的应用范围总是有限的,它在应用范围以内表现了巨大的力量,但是超出这个范围就会立刻丧失一切能力。例如,物理学中的运动规律——牛顿三大定律,只适用于宏观世界,而不适用于微观世界。微观世界有它自己的规律性。

2—3 微观世界的特点

1. 电子的波粒二象性

电子类似光一样具有二象性。首先谈谈光的波粒二象性:

17世界末,对光的本性有两种说法,一种是1680年英国科学家牛顿的微粒说;另一种是1690年荷兰数学家、物理学家及天文学家惠更斯的波动说。微粒说认为光是直线运动的粒子流;波动说则认为光是一种波,它在前进途中,遇到障碍物时能够绕过障碍物边沿而进行弯曲传播。

按照形而上学的观点,如果光是粒子运动就不能是波动运动,如果是波动就不能是微粒运动,所以微粒说和波动说一直争论不休。而客观事实表明,光既有粒子性又有波动性。

二者都不能用简单的波动说,或微粒说来统一解释,这说明从形而上学的观点来了解光的本性是不可能的。

例如:

粒子性现象:光电效应
一金属在光的照射下从表面释放出电子的现象,如图1—2。

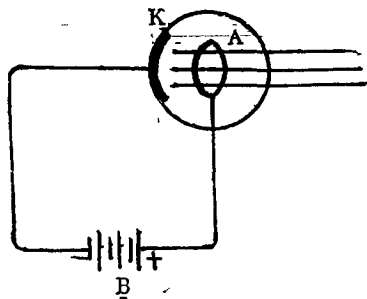
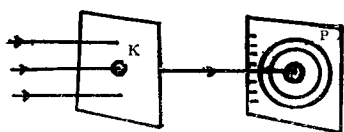


图1—2光电效应

波动性现象：光的绕射，如图1—3。



K—小圆孔

p—屏幕

图1—3 光的小圆孔绕射图

用单色光照射到小圆孔K上时，屏幕P上出现的不是和K同等大小的亮点，而是围绕此亮点中心有明暗交替的环纹出现，这一现象说明光和机械波一样，能绕过小圆孔的边界向

外扩展叫光的绕射现象。亮点和它周围的环纹叫绕射图样。光在传播过程中发生的绕射现象就突出地表现出光的波动性。

以上波动说和微粒说的矛盾，一直到1905年爱因斯坦（生于德国之美籍物理学家）在普朗克(M.K.E.L.planck)量子论的基础上发表了他的光子学说，并结合了他自己提出的质量和能量相互联系定律，便把波动说和微粒说统一起来。从理论上说明光同时具有波动和微粒的两重性，这种性质叫做波粒二象性，圆满地解决了上述争论。

爱因斯坦说明光具有二象性的公式如下：

光子公式： $E=h\nu$

E—光子的能量； ν —光子的频率。

h—普朗克常数或基本作用量子

质能联系公式①： $E=mc^2$

E—物质的能量； m—物质的质量。

C—光速 $3 \times 10^{10} \text{cm/Sec}$

注①质能联系定律告诉我们：质量增加时就有相对应的能量增加，在各种形式的能量之间，可以相互转换，质量和能量之间是否可以相互转化呢，实验和理论都证明，这种转换是不可能的。物体的质量在任何情状下都不可能转换为它的能量，反过来也一样。如果可以转化，那就会出现物体的质量减少了，它的能量反倒增加的情况，公式二边不等了，这是违反了质能联系定律，也违反了质量或能量各自的守恒定律。

$$\text{则: } mc^2 = h\nu$$

$$\therefore \lambda\nu = c, \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \lambda \text{—光波的波长}$$

$$\therefore mc = P = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad P = mc \text{—光子动量}$$

方程式左边是粒子性表现，它表示光子（微观粒子）有一定的质量、能量和动量；方程式右边是波动性，它表示光子有一定的频率和波长。

质量守恒定律，是物质不生不灭原理，在物理理想中的一种体现。能量守恒定律是运动不生不灭原理，在物理现象中的一种体现。

而质能联系定律， $E = mc^2$ 是不存在没有物质的运动，也不存在没有运动的物质，这一原理是在物理现象中的一种体现。

例如：1克水从 0°C 升高 100°C ，吸收热量 Q 为100卡或
 $4.186 \times 10^9 \text{erg}$ $1 \text{erg} = 2.4 \times 10^{-8} \text{卡}$ 。

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{4.186 \times 10^9}{(3 \times 10^{10})^2} = 4.65 \times 10^{-12} \text{g}$$

$$m' = 1 + 4.65 \times 10^{-12} \text{g}$$

在化学变化中出现的这种微不足道的，观测不出来的质量变化。

微观粒子的波粒二象性：

1924年法国物理学家德布罗意在光的二象性的启发下，把光的二象性推广到其它微观粒子，大胆认为“二象性”并不是一个特殊的一个光学现象，可适用于一切微观粒子如原子、电子……对于微观粒子电子来说：

在光的二象性公式中：

$$p=mc=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda}$$

可用微观粒子—电子速度V代替光速C，则上式变成

$$P=mv=\frac{h\nu}{v}=\frac{h}{\lambda}$$

m——微观粒子的质量； mv——微观粒子的动量

λ ——微观粒子的波长。

电子的粒子性验证如图1—4。

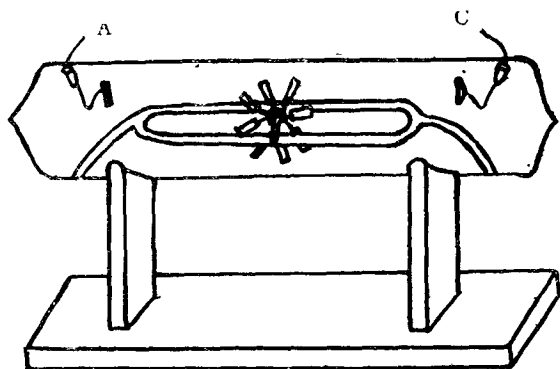


图1—4 阴极射线具有动能

A—阳极 C—阴极

阴极射线电子流，具有动能，在阴极射线的路程上，放置一个可转动的翼形小轮，由于阴极射线对轮翼的冲击（象炮弹一样地打击小轮）就能够使小轮转动起来。

电子的波动性验证，如图1—5。

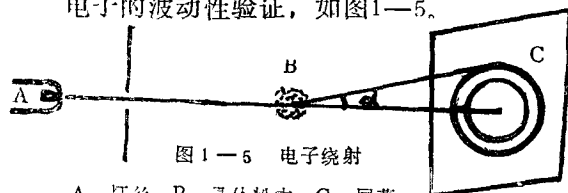


图1—5 电子绕射

A—灯丝 B—晶体粉末 C—屏幕

电子束通过一个极微小的孔(晶体中原子间的空隙)时,电子象光线一样发散为一圈一圈的环纹。

上述与光绕射类似的实验也观察到原子、分子、中子、质子等微观粒子的绕射现象,即同样得到了一系列的同心圆,即明暗交替的环纹,这说明微观粒子都具有波动性。

例:假设电子运动的速度是光速的 $\frac{1}{2}$,试计算电子表现波动时的波长。已知电子质量 m 为 9.108×10^{-28} 克,光速为 3×10^{10} cm/Sec, h 为 6.6237×10^{-27} 尔格·秒。代入:

$$mv = \frac{h}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.6237 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{Sec}}{9.108 \times 10^{-28} \text{ g} \left(\frac{1}{2} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/Sec} \right)} \\ &= 4.83 \times 10^{-10} \frac{\text{尔格} \cdot \text{秒}}{\text{克} \cdot \text{厘米/秒}} \end{aligned}$$

$$\text{由于 } 1 \text{ 尔格} = 1 \text{ 达因} \cdot \text{厘米} = 1 \frac{\text{克} \cdot \text{厘米}}{\text{秒}^2} \cdot \text{厘米} = 1 \frac{\text{克} \cdot \text{厘米}^2}{\text{秒}^2}$$

所以经过单位换算,得到该电子的波长 λ 为:

$$\lambda = 4.83 \times 10^{-10} \text{ 厘米} = 0.0483 \times 10^{-8} \text{ 厘米}$$

因为 $1 \text{ 埃} (\text{\AA}) = 10^{-8} \text{ cm}$ 所以 $\lambda = 0.0483 \text{ \AA}$

这个电子的波长相当于x光的波长。

2. 量子化

宏观物体进行粒子性运动时,在物理量上的变化一般是连续的,如列车刚开动时速度较慢,渐渐加快,快到站时,又渐渐减慢,这些速度的变化都是连续的。又如一个电池电量(以库仑为单位)的消耗也是连续的,可以是1、2库仑,也可以是0.1、0.2……库仑,甚至是0.001、0.0015……库仑。

微观世界则不同，物理量的变化是不连续的。如：

离子电荷： K^+ 、 Cu^{+2} 、 Al^{+3} 、 Sn^{+4} 、 P^{+5}

在1—5区间里，从数学角度看应有任意小数，是连续的，但此处电荷的增加或减少，没有0.5、1.5的情况，所以离子的电荷数，都是正整数，即都是一个单位电荷的整倍数的增加或减少。

原子核的核电荷：只能是+1、+2、+3……而不能是+1.1、+1.2……，这样以某一个最小单位跳跃式增减的变化叫做量子化。换句话说，量子化就是不连续或跳跃式的变化。不连续性（即量子化）是微观世界物质运动规律的又一特点。

3. 统计性

举一个简单例子来说明：一个盒子内有四个红球，一个白球，每次任意从盒子里拿出一个球来（不能看着拿，并且拿出后又要放回盒内），究竟是一个白球还是一个红球，这是有偶然性的。但是重复千万次，将它统计一下，发现出现白球的机会占总数的 $\frac{1}{5}$ ，出现红球的机会占总数的 $\frac{4}{5}$ 。出现的机会多少在数学上称为几率，因此用数学的语言来说，就是拿出白球的几率是 $\frac{1}{5}$ （20%），拿出红球的几率是 $\frac{4}{5}$ （80%）。这种几率是具有必然性的，必然性通过大量的偶然性表现出来，换句话说，大量的偶然性中存在着必然性。这就是偶然性和必然性的辩证关系，这就是统计规律。

2—4 电子云及原子轨道概念

由于电子具有波动性，所以它不会象宏观物体，如炮弹或卫星那样只在一个确定的轨道上运动，可以准确地指出在