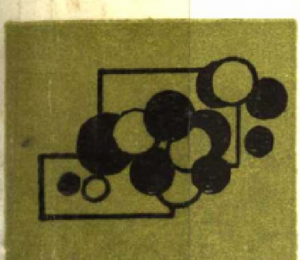
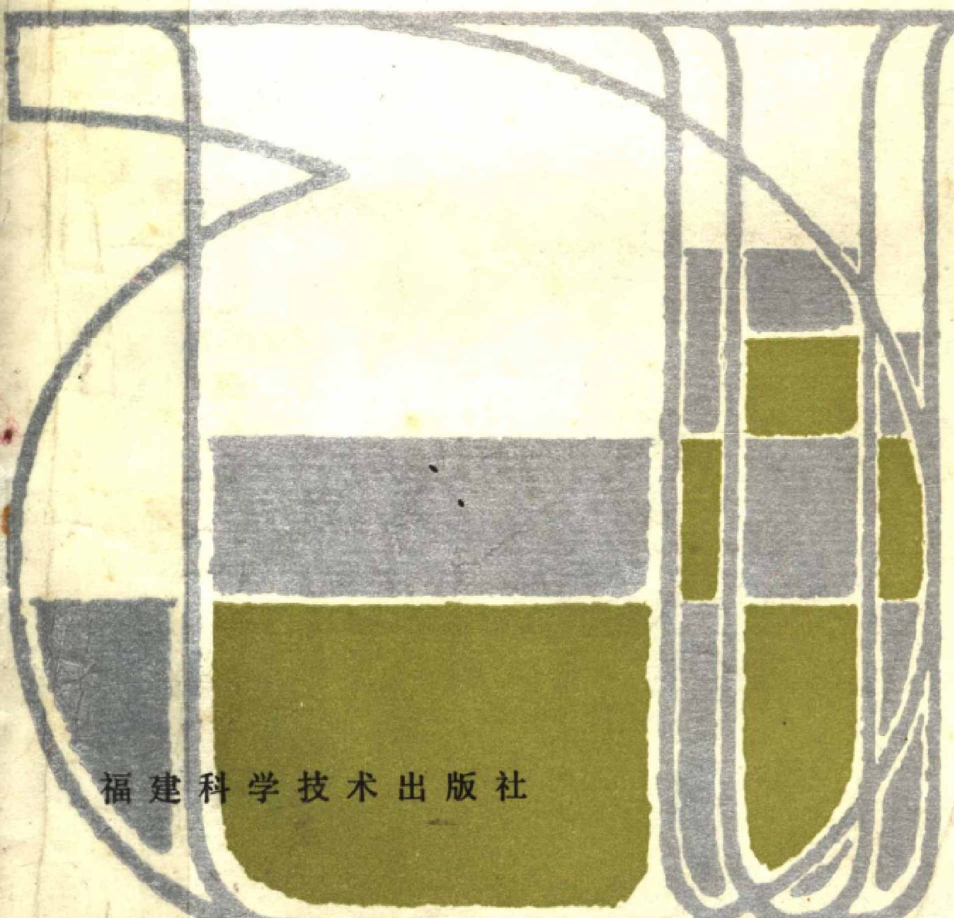
大学化学疑难辅导丛书

分子结构与化学键理论





福建科学技术出版社

大学化学疑难辅导丛书

分子结构与化学键理论

·张乾二　主编
·林连堂　编著

福建科学技术出版社
一九八九年·福州

大学化学疑难辅导丛书
分子结构与化学键理论
张乾二　主编　　林连堂　编著
*
福建科学技术出版社出版
（福州得贵巷27号）
福建省新华书店发行
福建新华印刷厂印刷
开本787×1092毫米 1/32 7.625印张 166千字
1989年12月第1版
1989年12月第1次印刷
印数：1—1,550
ISBN　7—5335—0253—1/G·39
定价：2.80 元

序

化学的特点是什么？它的内容广泛、现象纷纭，犹如万花筒难穷其变。初学的人，起初会觉得新奇，随后又因为记忆负担重而困于繁杂难学。问题在于他们不善于联系现象而把握规律，并进一步开动脑筋使感性知识上升为理性知识。学习化学，在增进知识的同时，首先要弄清概念。概念清楚了，才能把思维推入更深的层次，找出化学知识的内在规律。通过类比、分析、归纳等方法，把有关现象的来龙去脉，理顺关联，并以贯通知识。知识贯通了，驾驭知识的能力就相应提高，智力亦随之增强了，就是说，“从必然王国逐渐进入自由王国”。的确，化学中也有许多疑难之处，疑难的产生，或者因为规律复杂，迄今尚无全面详尽的研究结果；或者由于理论艰深，正确的抽象概念不容易建立。一方面，这需要等待科学的深入发展，以求真相大白，例如，关于非经典“阳碳离子”概念的学术争论，竟持续了20年之久，最近才有人出来说：“问题大致清楚，可以结案了”；另一方面，对于正在学习的人来说，那就要求广开思路、努力实践，从而达到融会贯通的目的。初学者在学会正确的逻辑思维的同时，往往希望得到某些启发性指点，避免走弯路，

争取高效率。现在，福建科技出版社组织编纂《大学化学疑难辅导丛书》，旨在帮助自学，解说化学教学中的一些较不容易理解的疑难问题。在写法上，不是教科书的简单重复，但却起了引导入门的积极作用，可称是一套很有参考价值的课外辅助读物。参加撰稿的是执教多年的任课教师。以他们积累多年的教学经验，来编写这套课外参考书，相信必将受到广大读者的欢迎。

蔡启瑞

1984年9月于厦门大学

前　言

结构化学这门课程自50年代在我国各高等院校开设以来，一直被化学系师生所重视。它是在学完无机化学、有机化学等基础课程之后，进一步从物质的微观结构上给予理论的总结和提高。

在结构化学课程中，分子结构部分的内容既抽象又繁多，是教学的难点。笔者从事结构化学教学20余载，有机会接触多种版本教材与各种类型学生，对教学得失、学生需求有较深的体会。为帮助学生理解概念，发展技能，本书从对称性原理出发，讨论了化学键的基本原理，侧重阐述分子结构与化学键理论方面的要点、难点和新进展以及一些重要类型的分子结构。本书也可作为自学青年、大学和中学化学教师的参考书。

余亚雄同志参加了本书的部分编写工作。张乾二教授指导并审阅了本书的全稿。厦大化学系83、84、85三届学生在使用本书时曾提出许多宝贵意见。对此，笔者深表谢忱！

林连堂

目　录

一　分子的对称操作和对称元素

原子轨道、分子轨道和分子的几何构型（即分子的空间排布方式）具有对称性质，因此，对称性原理是研究结构化学理论的重要基础。从对称性原理出发，不仅可以大大简化薛定鄂方程的求解过程，而且还提供了一种构造分子轨道与杂化轨道的简捷途径，甚至不进行严格计算也能把握分子内部的某些信息，如分子具有多少能态、分子间可能发生的相互作用及电子的跃迁规则等。对称性原理还可较满意地解释分子的某些静态性质和动态性质，如分子的偶极矩、旋光性和反应性能等。

（一）对称操作和对称元素

对称是物体或图形相同部分在空间排列的有规则重复。对于这样一种有规则排列的物体或图形，施加某种操作（旋转、倒反和反映）之后，尽管物体或图形中相同部分的位置发生了变化，但并不改变它们之间任何两点的相对距离。或者说，物体或图形操作前后完全等价。例如，剪刀是对称的，当它沿刀尖方向旋转180°之后，剪刀与旋转前一样；再如人的双手是对称的，若双手之间放一面镜子，则左手通过镜子的反映变为右手。在自然界中，对称现象到处可见，蝴蝶是对称的，花朵是对称的，许许多多的建筑物和装饰品也是对称的。分子和晶体则是对称现象中最典型的代表。

凡是能够使对称图形经过不改变其中任何两点间相对距

离的操作，叫做对称操作。换句话说，对称操作是一种动作，借助于它，使对称图形变成为与它等价的图形。如果不是预先对图形中的点加以标记的话，那么操作后的图形与原来的图形是无法区分的。对称操作据以进行的几何元素叫做对称元素。在分子或有限图形中，操作是通过点、线和面等几何元素来实现的，因此这些几何元素就是对称元素，它们分别称为对称心、对称轴和对称面。

所以，对称操作和对称元素是两个紧密相关且又严格不同的概念。对称操作是对物体所施加的一种动作，对称元素则是物体本身客观存在的一个几何实体。对称操作是通过对称元素实现的，而对称元素的存在只有通过对称操作的实施才得以体现，两者互为表里。现就物体或对称图形中的对称元素分述如下：

对称心 若对称图形中存在一假想的点，使得图形中任何一对相应点的连线通过此点且被该点等分，那么此假想的点就是对称心。

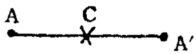


图1—1 对称心

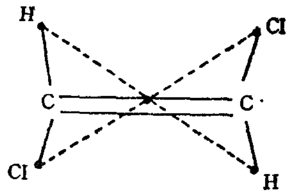


图1—2 二氯乙烯分子的对称心

设C是对称心。若A和A′是图形中一对相应的点，则必需满足：

(1) ACA′共线；

(2) AC＝A′C。

例如，反式二氯乙烯分子具有对称心，其对称心的位置

在C＝C键的中点（对称心一般处在物体的质心上，但物体的质心不一定为对称心），两个Cl原子和两个H原子的连线都通过此点，且该点把它们的连线截成相等的两段。

对称面 若对称图形中存在一假想的平面，它使得图形分为两半，且互为镜反映关系，这就使此平面两侧的图形相互等价，则此平面就是对称面。显然，对称面的存在将分子或图形切成完全等价的两半。

如图1—3，设P为对称面，它必需满足：

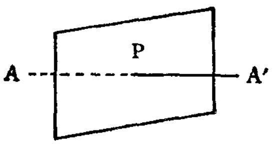


图1—3 对称面

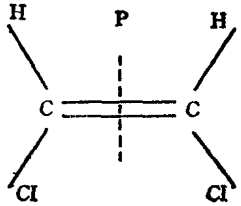


图1—4 二氯乙烯分子的对称面

（1）A与A′分别位于平面P的两侧；

（2）A与A′的连线垂直于P且被P所平分。

例如，顺式二氯乙烯具有对称面，它通过分子的中点且垂直于分子的平面，如图1—4所示。显然两个H和两个Cl原子位于平面P的两侧，同时H原子连线和Cl原子的连线都垂直于平面且都被等分，它们互为镜面反映的关系。

对称轴 对称轴可以分为两类，一类是真义的（proper axis），另一类为非真义的（improper axis）。真义的称旋转对称轴，非真义的称旋转反伸轴（或旋转反映轴）。

旋转对称轴 若对称图形中存在一假想的直线，当图形绕此直线旋转某一定角度后，可使图形相同部分重复，则此假想的直线称为旋转对称轴。

在旋转中，能使图形相同部分重复的最小转角称为基角，并常以α表示，由于任何图形在旋转一周后必然自相重复，因此基角α必需能整除360°，即$\alpha=\frac{360°}{n}$（n为整数），n就是该旋转轴的轴次。

例如，BF_3分子是平面型结构，键角为120°，如图1—5所示：

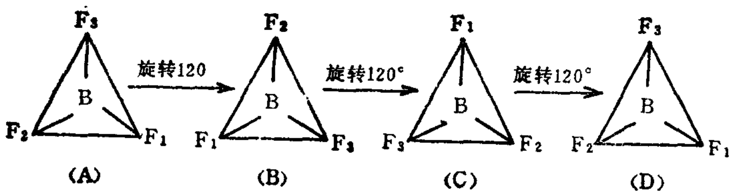


图1—5 BF 3 分子的三次旋转对称轴

该分子具有三次旋转轴，它通过B原子而垂直于分子平面。当绕此轴旋转120°时，得到一个等价图形（B）；旋转240°时，又得到另一等价的图形（C）；而当旋转360°时，BF_3分子复原。

旋转反伸轴 这是一个旋转与倒反（即心的反射）的复合操作。首先将图形绕着某一直线旋转某一角度，又继之对此直线上的一点进行倒反，其最后的结果，可使图形复原。

必须注意，旋转反伸轴的旋转和倒反（心反射）两个操作是紧密连接而不可分割的，其中的旋转和倒反都仅是构成旋转反伸轴的组成部分之一。在一般的情况下，它们并不一定能以独立的形式存在（即分子中不一定有该次旋转轴和对称心存在）。因此，旋转反伸轴一般说来并不等于旋转轴和对称心的组合。

如图1—6，CH_4分子具有四次反伸轴，它通过C原子且垂直于两个H原子（如H_1—H_2，H_3—H_4）的连线。绕此轴旋转90°后不能得到等价的图形，同时CH_4分子也不存在对称心。但是，旋转90°后继而进行通过C原子的心反射，则得到等价的图形（如图1—7所示），所以它是四次旋转反伸轴。

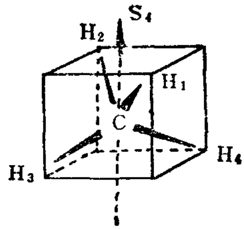


图1—6　CH_4分子的四次旋转反伸轴

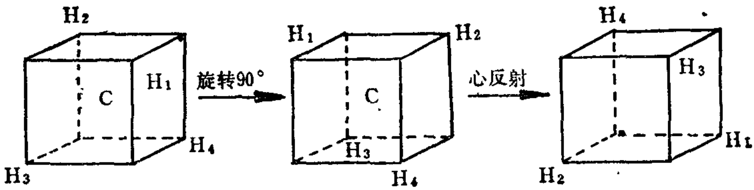


图1—7　CH_4分子四次反伸轴操作

此外，在有些书籍中，非真义旋转轴用旋转反映轴表示。它是旋转某一定角度后，紧接着对图形进行面的反映，其结果得到等价的图形。但当讨论某一图形或分子时，如果采用旋转反伸轴表示，就不采用旋转反映轴；反之，采用旋转反映轴表示时，就把旋转反伸轴摒弃。因为无论采用哪一种表示法，都可以揭示出分子或对称图形的对称性质，得到相互一致的结论。本书采用的是旋转反伸轴表示。

对于上述的对称元素，目前所使用的有两种符号：一为熊夫里氏（Schröenflies）符号，一为国际符号。兹列表如下：

表1—1　　对称元素的符号

符　　号	对称心	对称面	旋转对称轴	旋转反伸轴
熊夫里氏	Ci	Cs	Cn	Sn
国　　际	i	m	$\underline{n}$	$\bar{n}$

在一个分子中，可以单独存在某一种对称元素，也可能同时存在几种对称元素。

H_2O分子是平面型结构，分子所在的平面就是对称面，而垂直分子平面并通过角∠HOH的平分线的面也是一个对称平面。此外，H_2O分子还具有二次旋转轴C_2（$\underline{2}$），它是通过二个对称面的交线——∠HOH的角平分线。把H_2O分子绕此轴旋转360°÷2＝180°后，两个等同的H原子和O—H键调换位置，图形与原来等价。

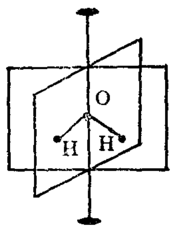


图1—8　H_2O的对称性

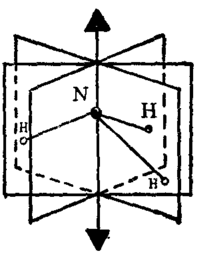


图1—9　NH_3分子的对称性

NH_3分子是三角锥构型，它具有三次旋转轴C_3，绕此轴旋转360°÷3＝120°角和120°×2＝240°角是对称操作。经这些操作之后，并不改变分子中N—H键的长度和性质。同时通过NH_3分子每个键N—H和C_3轴都有一个对称平面C_s(m)，计有三个互成120°角的对称平面。

苯分子具有一根六次旋转轴C_6，它通过正六边形的中

心并垂直于该分子的平面；同时还有六根二次旋转轴C_2，它们分别通过正六边形顶点及对应边的中央；六个通过C_6轴且垂直于分子平面的对称面C_s；此外，分子本身的平面也是一个对称面，而分子中心为对称心C_i。

在分子中，可观察到的对称轴轴次通常以2、3、4、5、6为多。而无限多次轴也是常见的，它不论旋转任何角度都能使分子保持与原来等价。显然这只有在如H_2、CO_2和HCN等直线型分子中才有可能，其符号为C_∞（$\underline{\infty}$）。而独立的旋转反伸轴一般只能是S_4和S_8，以S_4较常见。因为其他轴次的旋转反伸轴可以看成是别的对称元素的组合。

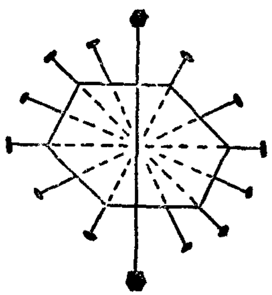


图1—10　苯分子的对称性

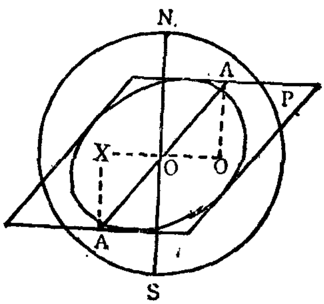


图1—11　等效点的极射赤平投影

（二）对称元素等效点的极射赤平投影表示法

对称元素所产生的等效点的几何表示法常采用极射赤平投影法，也称立体仪投影法。此法的依据是居于球的投影原理。如图1—11所示，通过球心O的平面P与球截成的圆为赤道平面，赤道平面把球分成两半，分别称为上投影极和下投影极，而与赤道平面垂直的直径为投影轴，它与球面交于N和S点。于是球面上的点便可以用投射到赤平面上的点来表示。

如果上投影极和下投影极球面上的点投射到赤平面上分别用o和x表示，那么上述对称元素的等效点用极射赤平投影图表示如下，其中对称面分为σ_v(Vertical Plane)和σ_h(Horizontal Plane)。

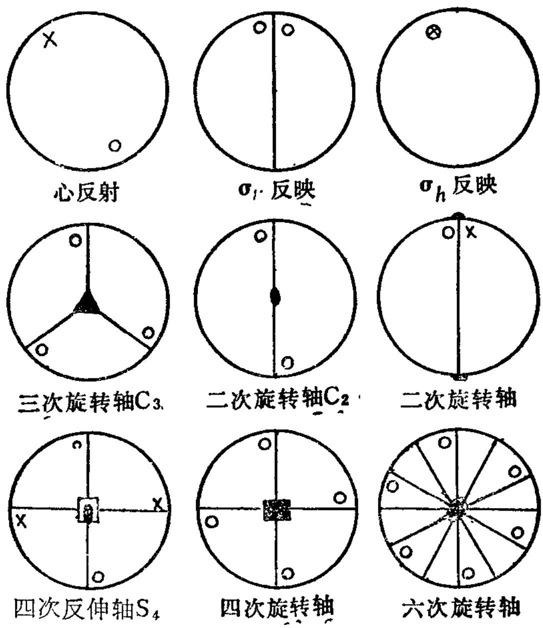


图1—12 对称元素的极射赤平投影

利用极射赤平投影法，不难看出上面所述的旋转反伸轴唯有S_4和S_6能独立存在（图1—13），因为S_1的极射赤平投影图等效点与C. 等同；S_2的投影图等效点与C_s等同；而S_3的投影图中，上投影极球面上的三个点o与下投影极球面上的三个点x都是以C_3轴而联系起来的等效点，上投影极的o与下投影极的x之间则是通过对称心C_i而联系起来的。因此

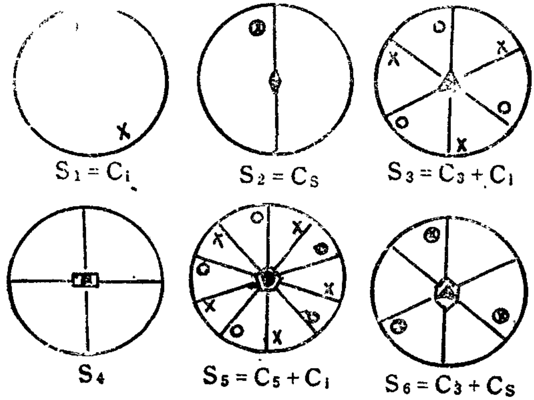


图1—13　反伸轴S_n的极射赤平投影

S_3可以看成是C_3和C_i的组合，即$C_3 + C_i = S_3$。同理$S_5 = C_5 + C_i$；$S_6 = C_3 + C_s$。只有S_4不能写成其他对称元素的组合。

各点群的极射赤平投影图参阅附录（Ⅰ）。

（三）对称元素的组合实例

关于对称元素的组合规则，由于篇幅的限制，不拟详细地阐述，只以一些实例剖析如下：

例1　当分子存在一偶次旋转轴，又有对称心时，则必然有一个垂直于该偶次旋转轴的对称面σ_h。证明如下：

设分子存在的偶次旋转轴为C_2轴（因为偶次旋转轴所构成的群必包含C_2轴为其子群），当赤平面上投影极有一点o时，通过C_2轴的旋转，便得到同一投影极上的等效点o′。由于存在对称心，o与o′通过对称心的反射，在下投影极就得到等效点x与x′，如图1—14所示。x及x′与o及o′构成对称面

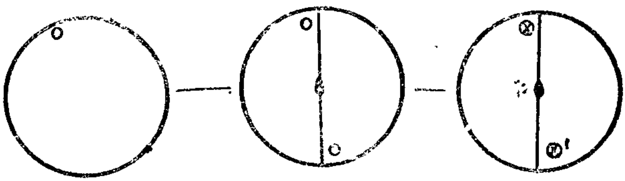


图1—14　二次轴与对称心的组合

的反映关系，因此赤道平面本身就是对称平面，即有

$$C_2 + C_i \longrightarrow C_s(\sigma_h)$$

事实上，偶次轴、对称心、垂直于偶次轴的对称平面三种对称元素之中，任意两种对称元素的组合，必然产生第三种对称元素

$$\begin{cases} C_2 + C_i \longrightarrow C_s(\sigma_h) \\ C_i + C_s(\sigma_h) \longrightarrow C_2 \\ C_2 + C_s(\sigma_h) \longrightarrow C_i \end{cases}$$

例2　两个对称面相交的直线是一个旋转对称轴C_n。若二个对称面m_1和m_2的交角为$\angle m_1 m_2 = \theta$，那么C_n轴的基角α就等于交角θ的两倍。

如图1—15，设图形中有一点a，通过m_1的反映产生等效点b，b再经m_2的反映产生等效a′，现在需证明m_1和m_2的交线是一个以基角为$\alpha = 2\theta$的旋转对称轴。

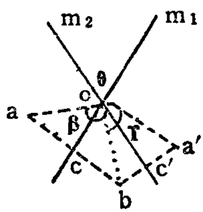


图1—15　m_1和m_2相交的旋转对称轴

由于a′是b通过m_2反映的等效点，且b是a通过m_1反映的等效点，若m_1和m_2交线是一根C_n轴，那么只需证明：(1) $oa = oa'$；(2) $\alpha = 2\theta$。