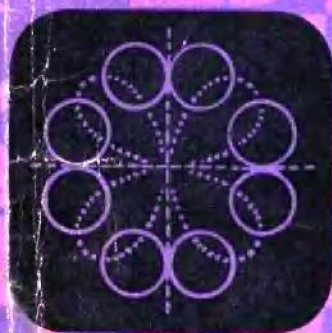


中学化学教学参考丛书



杂化轨道理论浅释

丁 忠 源

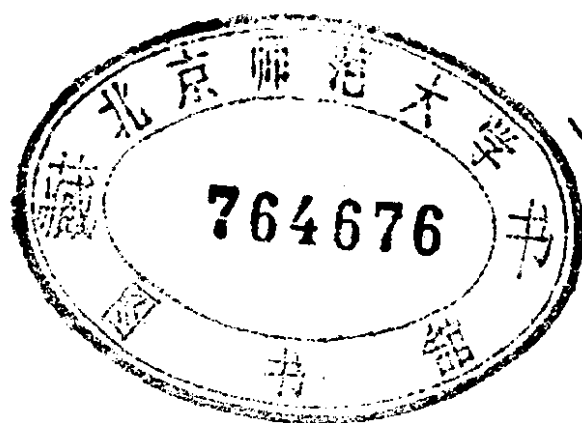
上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

杂化轨道理论浅释

丁 忠 源

JY1160/19



上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

杂化轨道理论浅释

丁 忠 源

上海教育出版社出版

(上海永福路123号)

总发行所上海发行所发行 浙江舟山印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.5 字数 117,000

1981年2月第1版 1981年2月第1次印刷

印数 1—17,000本

统一书号: 7150·2402 定价: 0.46元

前 言

原子轨道杂化是现代化学键理论中的一个重要概念。杂化轨道理论的建立,对阐明分子的立体结构、反应性能,特别是对有机化学的发展起了重要的指导和推动作用。多年来,这个理论一直是大学有机化学基础教程的重点内容。目前,在中学化学课本中也列入杂化轨道理论作为选学内容。杂化轨道理论的抽象性和深刻性往往使初学者感到特别难以理解,在有机化学教程中一直被认为是个难点。为帮助中学教师掌握原子轨道杂化的基本概念,作者在本书中以推理论证和图解说明的方法阐述理论的实质,行文力求深入浅出,通俗易懂。

本书第一章作为讨论本书主题前的准备,扼要地复习原子结构和共价键的基本知识。以下各章分别以一种杂化现象作为题首,先从理论上揭示原子轨道杂化的本质,导出一些重要概念(σ 键、 π 键、大 π 键、构型、构象、共轭和诱导等),再用实例分析有关分子的结构,并对典型有机分子(甲烷、乙烯、乙炔、丁二烯、苯、甲苯、苯胺、苯酚和醋酸等)的主要化学特征作出扼要说明。一些无机分子和离子(H_2O 、 NH_3 、 H_3O^+ 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_2^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 O_3 、 SO_2 和 SO_3 等)结构的分析主要集中在第五章,这是因为这些分子和离子中的杂化现象许多是属于不等性范畴的,或是涉及不等性杂化和等性杂化间的转化问题的。过渡金属络离子和 SF_6 构型的分析作为 $d-s-p$ 杂化的例子,安排在第六章。在这一章里还介绍了 d 、 $d-\pi$ 键和 d 、 $p-\pi$ 键的概念,并且讨论了 SO_4^{2-} 的结构。作为本书

结尾,我们联系当今重要的研究领域之一——“模拟固氮”,扼要介绍反馈键和 σ - π 配键的概念。列入这一内容仅仅是一种尝试,目的是想给予刚开始对“模拟固氮”感兴趣的读者一点最基本的入门知识。

为帮助读者加深对有关概念的理解,每章末都附有若干思考题。

本书初稿承周伟良等同志提出许多宝贵的意见和建议,华东师大一附中化学教研组组长丁明远老师曾提供我不少极其重要的教学资料。本书的出版跟以上诸同志的关心和支持是分不开的,特此致以衷心谢意。此外,在书稿誊写和插图设计过程中蒙徐达人和戴正雄两同志给予大力协助,借此表示感谢。

由于作者学识肤浅,书中定有许多误漏和不妥之处,恳望读者批评指正。

作 者

1979年秋定稿于上海

目 录

第一章 引论	1
第一节 原子轨道	1
第二节 电子云	4
第三节 原子中电子的排布	5
第四节 电子激发	8
第五节 共价键的形成	9
第六节 键能和键长	11
第七节 提出杂化轨道理论的原因	13
思考题一	16
第二章 sp^3 杂化	17
第一节 杂化理论的提出	17
第二节 杂化的可能性	18
第三节 sp^3 杂化轨道的形状和空间配布	19
第四节 轨道的成键能力	21
第五节 σ 键的概念	23
第六节 饱和碳化合物中的 sp^3 杂化	24
第七节 旋光异构和构型的概念	26
第八节 构象的概念	31
第九节 金刚石型晶体中的 sp^3 杂化	33
思考题二	34
第三章 sp^2 杂化	36
第一节 sp^2 杂化的必然性	36

第二节	sp^2 杂化轨道的形状和平面型配布	37
第三节	碳原子的 sp^2 杂化	38
第四节	π 键的概念	41
第五节	顺反异构的概念	43
第六节	不饱和碳化合物中的 sp^2 杂化	45
第七节	苯分子中的 sp^2 杂化和大 π 键	47
第八节	π 、 π -共轭和大 π 键	49
第九节	p 、 π -共轭和大 π 键	53
第十节	键的偶极矩和 p 、 π -共轭对分子偶极矩的影响	55
第十一节	有机酸的酸性	58
第十二节	自由基的构型	61
第十三节	碳正离子的构型	64
第十四节	石墨型晶体中的 sp^2 杂化	65
思考题三		68
第四章	sp 杂化	71
第一节	sp 杂化的必然性	71
第二节	sp 杂化轨道的形状和线型配布	72
第三节	碳原子的 sp 杂化	73
第四节	不饱和碳化合物中的 sp 杂化	75
第五节	sp^3 、 sp^2 和 sp 的比较	78
第六节	诱导作用	83
第七节	σ 、 π -共轭	89
思考题四		93
第五章	不等性杂化	96
第一节	提出不等性杂化理论的原因	96
第二节	不等性杂化理论	97

第三节	不等性 sp^3 杂化轨道的形状和空间配布	101
第四节	含不等性 sp^3 杂化轨道的离子	104
第五节	不等性杂化的转化	107
第六节	瓦尔登转化	111
第七节	胺类的碱性	112
第八节	不等性 sp^2 杂化	115
第九节	具有大 π 键的无机分子和离子	118
第十节	大 π 配键的概念	127
第十一节	不等性 sp 杂化	130
思考题五		137
第六章	$d-s-p$ 杂化	139
第一节	d^2sp^3 杂化	139
第二节	dsp^2 杂化	141
第三节	络离子的构型	143
第四节	螯合物的构型	150
第五节	sp^3d^2 杂化	153
第六节	$d, p-\pi$ 键的概念	154
第七节	dsp^3 杂化	159
第八节	金属羰化物的结构	161
第九节	反馈键和 $\sigma-\pi$ 配键的概念	164
思考题六		166

第一章 引 论

原子轨道杂化 这个概念首先是为了解决共价分子的结构而提出的,因此在讨论本书主题之前,扼要地复习一下有关原子结构和共价键的基本知识。

第一节 原 子 轨 道

微观粒子不同于宏观物体,它们的运动除了有通常“粒子”的性质以外,还显现“波动”的性质。这就是说微观粒子有“波粒二象性”。能明确地反映一切微观粒子都有波粒二象性,并刻划它们运动规律的科学理论,就是量子力学。在量子力学中,微观粒子的运动状态用波函数 ψ 表示,因此波函数又是状态函数。对原子体系来说,电子的状态函数在三维坐标系中表达为一定的立体图形,所以描述原子中单个电子运动状态的状态函数 ψ 又往往习惯地被叫做原子轨道。必须指出,这里只是沿用了“轨道”这个名词,绝对不允许理解成平常宏观物体所指的那类轨道,诸如火车轨道、行星轨道或地球卫星轨道等。认清这点是非常重要的。

按照形状的不同,原子轨道有 s 、 p 、 d 和 f 之分。在不同的电子层各原子轨道的数量见表 1-1。

从第一电子层($n=1$)起就有 s 轨道($l=0$), s 轨道每层只有 1 个($m=0$)。从第二电子层($n=2$)起出现 p 轨道($l=1$), p 轨道每层有 3 个($m=+1, 0, -1$)。从第三电子层($n=$

表 1-1 各电子层原子轨道的种类和数量

层次	主量子数 (n)	副量子数 (l)	磁量子数 (m)	轨道数				
				s	p	d	f	总数
一	1	0	0	1				1
二	2	0	0	1				4
		1	-1, 0, +1		3			
三	3	0	0	1				9
		1	-1, 0, +1		3			
		2	-2, -1, 0, +1, +2			5		
四	4	0	0	1				16
		1	-1, 0, +1		3			
		2	-2, -1, 0, +1, +2			5		
		3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3				7	

3)起出现 d 轨道($l=2$), d 轨道每层有 5 个($m=+2, +1, 0, -1, -2$)。从第四层($n=4$) 起才出现 f 轨道 ($l=3$), f 轨道每层多达 7 个($m=+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$)。各层的轨道总数分别是 1、4、9、16…… n^2 个。 s 、 p 和 d 三种轨道的形状和空间分布如图 1-1 所示, 图中“+”和“-”表示状态函数 ψ 在不同坐标或象限的值有正负之分。

比较通用的 p 轨道和 d 轨道图案(图 1-2), p 轨道呈哑铃状(a)或瘦哑铃状(b), d 轨道呈瘦梅花状(c)。图 1-1 中的胖哑铃和胖梅花表示 p 轨道和 d 轨道形状更接近量子力学计算的结果, 但为了作图方便, 本书一般采用图 1-2 中的图案。

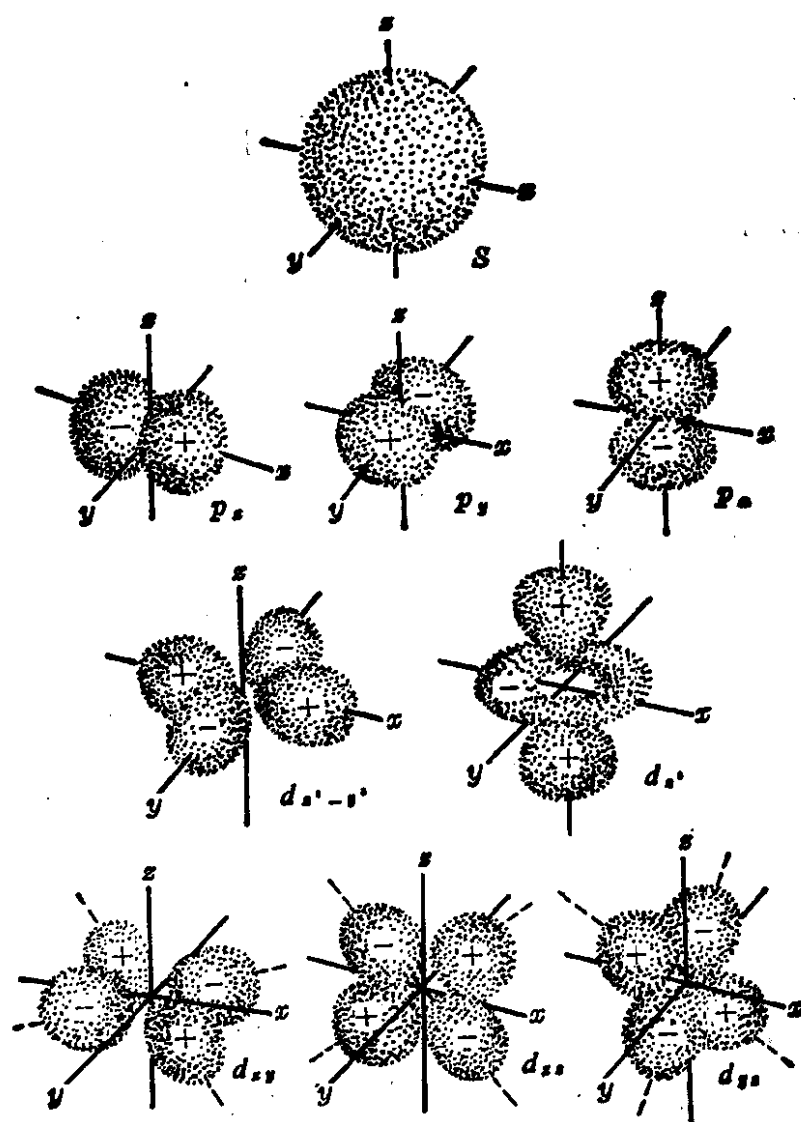


图 1-1 原子轨道 ψ

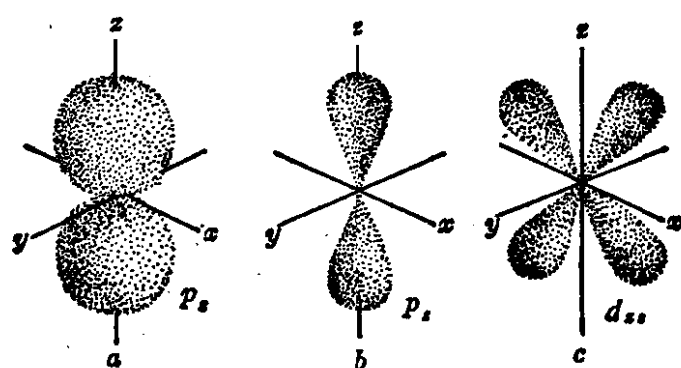


图 1-2 p 轨道和 d 轨道的近似图象

第二节 电 子 云

原子中电子以高速（速度数量级 10^8 厘米/秒）运动。假

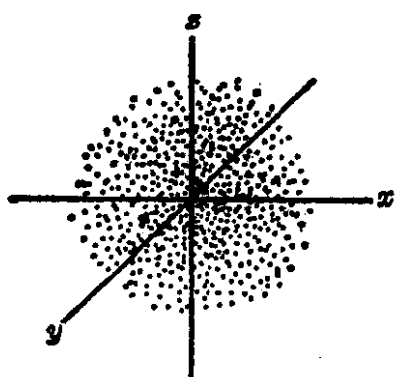


图 1-3 $1s$ 电子云 $|\psi|^2$

定能用照相机把电子在每一瞬间的位置照下来，那么照过千百万次后，把所有的底片印在同一张照相纸上，相片上就出现千百万个细点，它们好象云雾一样分布在原子核附近（图 1-3），这就是电子云。为简便起见，电子云也

常以界面图表示， s 、 p 和 d 三种电子云界面的形状和空间分布如图 1-4 所示。在电子云界面以内电子出现的机会很多（约 90%），在界面以外电子出现的机会很少（约 10%）。

从图 1-3 可以看出，有些区域细点比较稠密，而另一些区域细点比较稀疏，所以电子云反映原子中电子在单位微体积内出现几率的分布情况。据量子力学分析，电子在单位微体积内出现的几率，就是几率密度，等于状态函数的平方 $|\psi|^2$ ，因此在电子云的图象中没有正负号之分。

电子云和原子轨道是两个不同的概念，前者体现了电子在原子核附近任何一个微体积内出现的几率，后者是原子中电子的运动状态。对比图 1-4 和图 1-1 就不难发现：除了 s 电子云和 s 轨道的形状相同外， p 电子云和 p 轨道或 d 电子云和 d 轨道的形状都不同—— p 电子云比 p 轨道“瘦”些， d 电子云比 d 轨道“瘦”些。这是为什么？因为 p 轨道或 d 轨道所对应的 ψ 都是正弦、余弦函数，而正弦或余弦的绝对值都

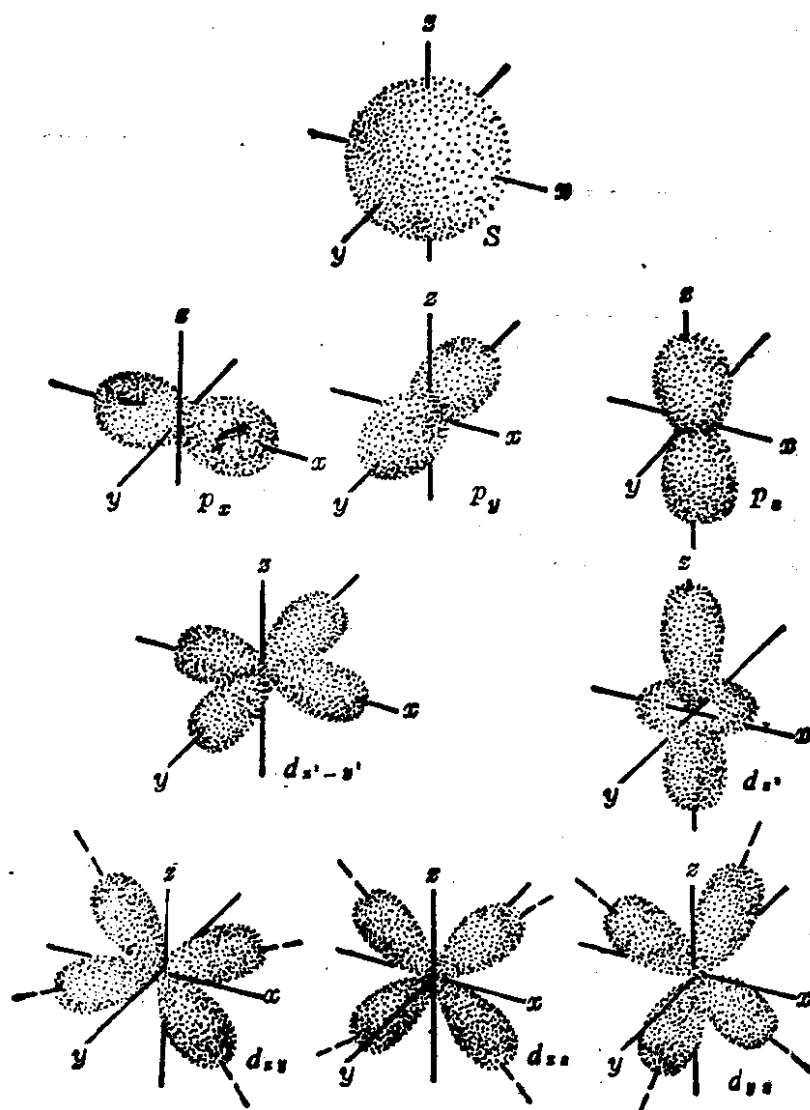


图 1-4 电子云 $|\psi|^2$ 的界面图

在 0 与 1 之间, 所以 $|\psi|^2$ 比 ψ 收敛快些, 即 $|\psi|^2$ 的图形形状“瘦”些。

第三节 原子中电子的排布

在原子中有一系列能量由低到高的轨道, 如图 1-5 所示。

必须指出，这种能级图是在归纳大量光谱实验结果的基础上制作的，只有近似的和统计的意义。

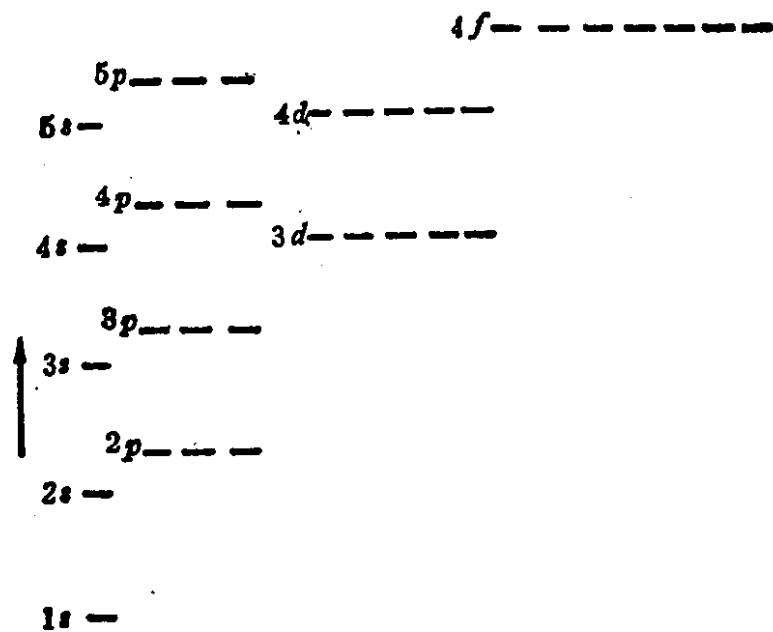


图 1-5 原子轨道能级示意图

电子除了以原子核为中心进行高速运动外，自身也在不断地旋转，就是自旋。电子自旋只

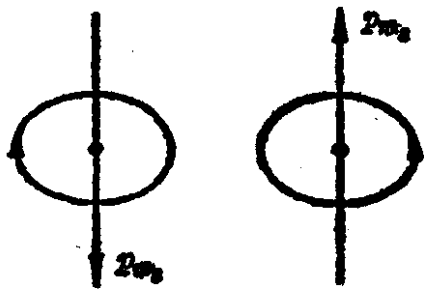


图 1-6 电子的自旋

能有两个方向（自旋量子数 $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ）：一是按顺时针方向旋转，产生的磁矩(μ_{m_s})向下，用 $\downarrow$ 表示；另一是按反时针方向旋

转，产生的磁矩向上，用 $\uparrow$ 表示(图 1-6)。

在每一轨道内，最多容纳 2 个电子，并且自旋相反。因为两个自旋相同的电子产生相斥的磁场，不能稳定地位于同一轨道(不相容原理)。当原子处于基态(能量最低状态)时，电子尽可能先填满能量较低的轨道(能量最低原理)。元素周期

表最初 5 种元素（氢、氦、锂、铍和硼）的原子的电子排布情况如图 1-7 所示。

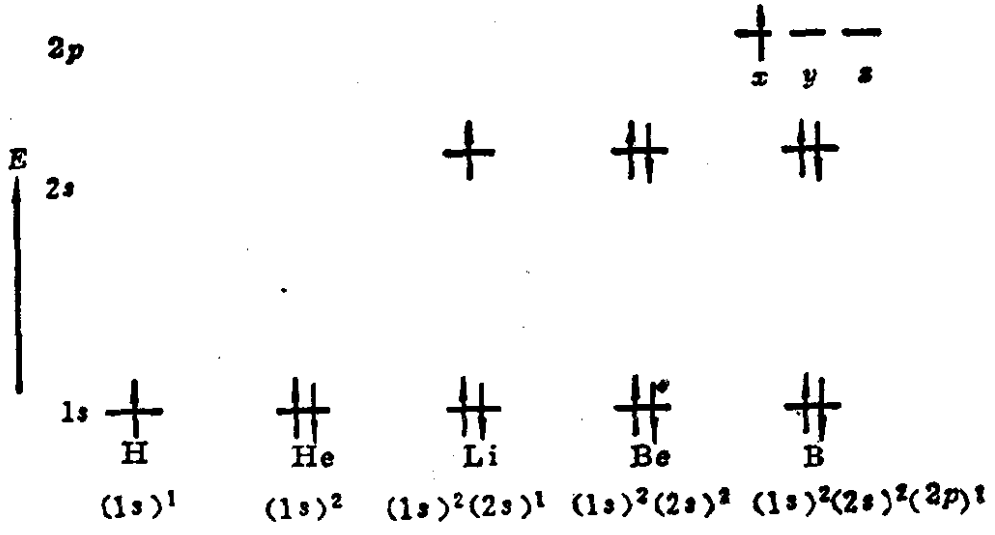


图 1-7 H、He、Li、Be、B(基态)的电子排布

遇到几个能量相等的轨道时，例如 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ ，电子先分配在不同的轨道，并且自旋相同（等价轨道填充原则），然后逐个填满这些轨道。元素周期表第 6~10 号元素（碳、氮、氧、氟和氖）原子中电子的排布就符合这种情况（图 1-8）。

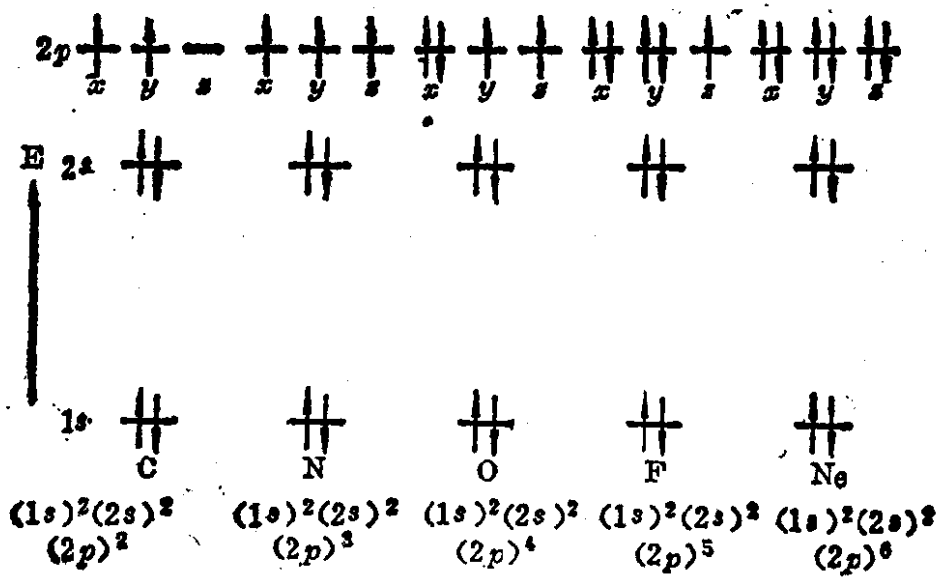


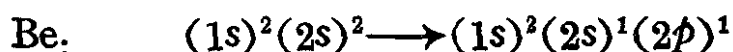
图 1-8 C、N、O、F、Ne(基态)的电子排布

如果同一轨道内有一对自旋相反的电子，它们的磁矩互相抵消，原子就比较稳定；如果轨道内只有1个电子（叫做未成对电子），由于它的磁矩存在，原子就比较活泼。未成对电子趋向于跟自旋相反的电子配对，来抵消磁矩而提高体系的稳定性，这只有通过化学反应才能实现。因此，原子进行化合的能力往往取决于未成对电子的存在。未成对电子的数目在很多情况下和原子价一致，例如，氢原子、锂原子和氟原子都只有1个未成对电子，它们都是1价元素；氧原子有2个未成对电子，它是2价元素；氮原子有3个未成对电子，它是3价元素；而惰性元素的原子中没有未成对电子，所以都是零价元素。

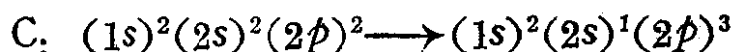
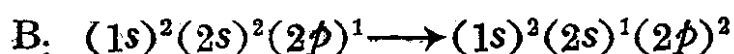
第四节 电子激发

根据图1-7和图1-8，铍、硼和碳的原子价应该分别是0、1和2，可是实际上这3种元素的原子价分别等于2、3和4。这是为什么？

从图1-6可以看出， $2p$ 轨道的能级虽高于 $2s$ 轨道，但是差距不大。在化学反应中，一般都有能量输入，例如加热或光照，这种输入的能量^①使电子有可能获得能量从 $2s$ 轨道被激发到 $2p$ 轨道。铍、硼和碳的原子取得能量后电子激发，电子结构发生如下变化：



① 全面地讲，电子激发所需的能量可从下列两种情况获得：一种是靠外界供给的能量，另一种是靠自身有一些高于平均能量的“活化”原子来供给。“活化”原子是原子本身不断运动、相互碰撞所造成的结果，这种占一定几率的“领头羊”引起反应放出的能量；又会使其他原子活化，变成激发态而继续反应。



它们的共同点是有 1 个电子从 2s 轨道激发到 2p 轨道，原子从基态转化为激发态，使它们的原子中电子的排布情况变成如图 1-9 所示。

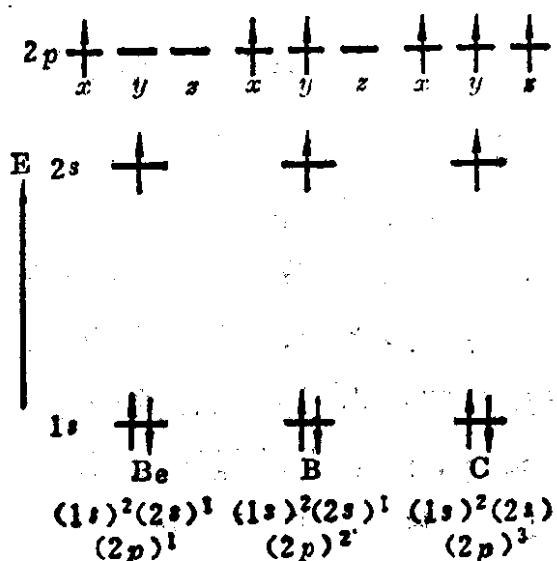


图 1-9 Be、B、C(激发态)的电子排布

从图中清楚地看出，铍原子有 2 个未成对电子，原子价等于 2；硼原子有 3 个未成对电子，原子价就等于 3；碳原子有 4 个未成对电子，原子价就等于 4，它们都符合实际的原子价数。

第五节 共价键的形成

如果两个原子各有 1 个未成对电子而且自旋相反，那么，当它们靠近时，2 个电子都趋于找对方配对，加上一个原子的核也能吸引另一原子的电子，2 个电子就会互相渗透到对方的领域中去，形象地说，它们的轨道就互相重迭。例如，电子