

HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

高等学校教材



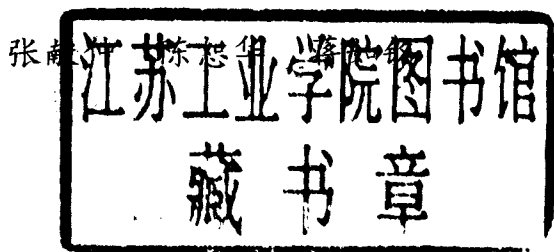
简明结构化学

JIANMING JIEGOU HUAXUE

张献仲 陈恕华 蒋如铭

华中理工大学出版社

简明结构化学



华中理工大学出版社

内 容 简 介

本书分为两大部分,前一部分阐述原子结构、分子结构、配合物和晶体结构的基本理论和基础知识;后一部分按元素周期系和有机化合物的习惯分类,讨论了重要无机物和有机物的化学结构。

本书的特点是:在内容上概括了有关结构化学的基本理论和基本知识,并以此为基础密切联系实际,比较系统、全面地讨论一些重要化合物的化学结构,概念清楚,层次分明,图文并茂,符合教材用书的要求。

本书主要作为各类高等专科学校,成人高校和教育学院的结构化学教材或教学参考书,也可供各类中专、中学化学教师和一般化学工作者参考。

简明结构化学

张献仲 陈恕华 蒋如铭编

责任编辑 苏嫦

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:9.375 字数:233 000

1993年4月第1版 1993年4月第1次印刷

印数:1—1 000

ISBN 7-5609-0763-6/TH·68

定价:2.26 元

(鄂)新登字第 10 号

前 言

结构化学是以近代物理学理论和近代物理实验为基础发展起来的,它涉及许多相当高深的数学和物理知识,因而使学习和自修这门课程存在一定困难。另外,目前出版的国内外结构化学教材一般侧重于理论,对于具体物质的化学结构介绍甚少。人们往往翻阅多本教材,还不易找到关于某些物质的具体化学结构的说明。为了能避开一些数学、物理内容,使读者对结构化学的基本理论和基础知识初步有所掌握;同时,为了能够帮助读者比较系统、全面地了解一些重要物质的具体化学结构,编者根据大学结构化学教学的经验体会以及多年积累的大量资料,在同许多大学普通化学教师、中学化学教师及一些化学工作者广泛接触和磋商之后,编写了这本简明教材。

全书共分六章。前四章阐述了原子结构、分子结构、配位化合物结构和晶体结构的基本理论和基础知识,后两章按元素周期系和有机物的习惯分类,系统地介绍了重要无机物和有机物的具体化学结构。在叙述上,本书力求做到深入浅出、通俗易懂、言简意明;在内容上,本书力求做到与基础化学实际相联系,并尽量反映结构化学学科的新成果。本书可作为化学教师和一般化学工作者自修结构化学的读本,也可作为师专、教育学院和工、农、医等各类学校有关专业的结构化学教材和教学参考书。

本书在编写过程中参阅了国内已出版的多种结构化学教材及无机化学、有机化学教材,这些教学实践的成果,是作者编写本书的参考依据。

本书由张献仲拟订编写大纲,各章编写人是:蒋如铭(第一、三章)、陈恕华(第二、四章),张献仲(第五、六章)。全书经初审后,由

陈恕华整理与统稿。

本书的编著只是一个尝试,是否能达到预期的目的,还有待于读者的检验。由于编者学识与经验都很不足,而且本书涉及面又广,书中难免会有不少缺点和错误,请广大读者批评指正。

编者

1992年8月

目 录

第一章 原子结构	(1)
1.1 微观粒子的特性.....	(1)
1.1.1 氢原子结构的玻尔理论及其局限性	(1)
1.1.2 微观粒子的波粒二象性	(4)
1.1.3 波函数与薛定谔方程	(5)
1.2 氢原子与类氢离子的结构.....	(8)
1.2.1 氢原子与类氢离子的波函数与量子数	(8)
1.2.2 波函数与电子云的图示	(10)
1.3 多电子原子的结构	(19)
1.3.1 多电子原子的薛定谔方程及其近似解	(19)
1.3.2 多电子原子的能级	(20)
1.3.3 电子自旋	(26)
1.3.4 原子核外电子的排布	(27)
1.3.5 原子的光谱项	(32)
第二章 共价键与分子结构	(38)
2.1 化学键的定义与类型	(38)
2.1.1 化学键的定义	(38)
2.1.2 化学键的类型	(38)
2.2 价键理论	(40)
2.2.1 路易斯理论	(40)
2.2.2 共振论	(40)
2.2.3 价键理论的要 点	(41)
2.2.4 杂化轨道理论	(42)
2.3 分子轨道理论	(45)
2.3.1 H_2^+ 的结构和共价键的本质	(45)
2.3.2 分子轨道理论	(50)
2.3.3 定域分子轨道和离域分子轨道	(54)
2.4 双原子分子的结构	(55)
2.4.1 同核双原子分子的结构	(55)

2.4.2	异核双原子分子的结构	(59)
2.5	HMO 和共轭分子的结构	(61)
2.5.1	HMO 理论要点	(61)
2.5.2	丁二烯和苯的 HMO 处理	(63)
2.5.3	离域 π 键与分子的性质	(67)
2.5.4	分子图及其应用	(69)
2.6	分子和分子轨道的对称性	(72)
2.6.1	分子的对称性	(72)
2.6.2	分子轨道的对称性	(75)
2.7	分子的电性和磁性	(79)
2.7.1	分子的偶极矩	(79)
2.7.2	分子的诱导偶极矩和极化率	(81)
2.7.3	分子的磁性	(82)
2.8	共价键参数	(84)
2.8.1	共价键的键长与原子的共价半径	(84)
2.8.2	共价键的键能	(86)
2.8.3	共价键的键角与键矩	(90)
2.8.4	共价键的刚度	(91)
第三章	配合物的结构	(92)
3.1	概述	(92)
3.1.1	配合物的分类	(92)
3.1.2	配合物结构理论的发展概况	(96)
3.2	晶体场理论	(99)
3.2.1	d 轨道能级的分裂	(99)
3.2.2	晶体场稳定化能(CFSE)	(102)
3.2.3	晶体场理论的一些应用	(105)
3.3	配合物的分子轨道理论	(107)
3.3.1	组成分子轨道的一般步骤	(107)
3.3.2	σ 轨道	(108)
3.3.3	π 轨道	(110)
3.4	π 键配合物的结构	(112)
3.4.1	σ - π 配键和金属羰基配合物的结构	(112)
3.4.2	不饱和烃配合物的结构	(115)

第四章 晶体结构	(118)
4.1 晶体结构的周期性和点阵.....	(118)
4.1.1 晶体结构的特征	(118)
4.1.2 点阵和结构基元	(120)
4.1.3 点阵单位	(121)
4.1.4 晶体的缺陷	(123)
4.1.5 液晶简介	(124)
4.2 晶体结构的宏观对称性.....	(126)
4.2.1 晶体的对称元素和对称操作	(126)
4.2.2 晶胞	(127)
4.2.3 晶系与空间点阵类型	(128)
4.2.4 宏观对称类型	(130)
4.2.5 晶面指标(hkl).....	(132)
4.3 晶体的 X 射线衍射	(134)
4.3.1 X 射线的产生及其性质	(134)
4.3.2 X 射线衍射原理及布拉格方程	(135)
4.4 金属晶体的结构.....	(137)
4.4.1 金属键理论	(137)
4.4.2 金属晶体的结构	(141)
4.4.3 金属原子半径	(143)
4.4.4 合金的结构	(145)
4.5 离子晶体的结构.....	(148)
4.5.1 离子晶体的若干简单结构类型	(148)
4.5.2 离子晶体的点阵能	(149)
4.5.3 离子半径	(151)
4.5.4 离子的极化与键型变异原理	(153)
4.6 共价晶体的结构.....	(155)
4.7 分子晶体的结构.....	(157)
4.7.1 分子间作用力	(157)
4.7.2 氢键	(158)
4.7.3 分子间力及氢键对物质性质的影响	(160)
4.7.4 分子晶体的结构	(164)
4.7.5 氢键晶体	(166)
4.8 混合型晶体的结构.....	(166)

第五章 无机物的结构	(169)
5.1 氢和稀有气体元素.....	(169)
5.1.1 氢化物	(169)
5.1.2 稀有气体元素	(172)
5.2 卤族.....	(173)
5.2.1 卤族的结构化学特征	(173)
5.2.2 卤素单质	(175)
5.2.3 卤素的化合物	(176)
5.3 氧族.....	(179)
5.3.1 氧族的结构化学特征	(179)
5.3.2 氧族元素的单质	(182)
5.3.3 氧和硫的化合物	(184)
5.4 氮族.....	(191)
5.4.1 氮族的结构化学特征	(191)
5.4.2 氮族元素的单质	(193)
5.4.3 氮和磷的化合物	(195)
5.5 碳硅硼.....	(202)
5.5.1 碳、硅、硼的结构化学特征	(202)
5.5.2 碳	(203)
5.5.3 硅	(206)
5.5.4 硼	(208)
5.6 碱金属和碱土金属.....	(210)
5.6.1 碱金属和碱土金属的结构化学特征	(210)
5.6.2 单质	(212)
5.6.3 氧化物	(212)
5.6.4 氢氧化物	(213)
5.6.5 卤化物	(214)
5.6.6 硫化物	(214)
5.7 铝族和锗分族.....	(215)
5.7.1 铝族和锗分族的结构化学特征	(215)
5.7.2 单质	(216)
5.7.3 铝的化合物	(216)
5.7.4 镓分族的化合物	(218)
5.7.5 锗分族的化合物	(218)

5.8 铜族和锌族	(220)
5.8.1 铜族和锌族元素的结构化学特征	(220)
5.8.2 铜族	(221)
5.8.3 锌族	(223)
5.9 过渡元素	(224)
5.9.1 过渡元素的结构特征	(224)
5.9.2 主过渡元素	(225)
5.9.3 镧系元素和锕系元素	(230)
第六章 有机物的结构	(233)
6.1 有机化合物的结构特征	(233)
6.1.1 碳原子的成键特征	(233)
6.1.2 有机分子中共价键的键长和键角	(234)
6.1.3 有机化合物晶体的结构特征	(235)
6.2 有机化合物的同分异构现象	(236)
6.2.1 构造异构	(236)
6.2.2 立体异构	(238)
6.3 脂肪族化合物和脂环化合物	(246)
6.3.1 脂肪烃	(246)
6.3.2 其它脂肪族化合物	(253)
6.3.3 脂环化合物	(261)
6.4 芳香族化合物和杂环化合物	(264)
6.4.1 芳烃	(264)
6.4.2 芳卤化合物和芳磺酸	(267)
6.4.3 芳香族含氮化合物	(268)
6.4.4 醌及芳烃的其它几种衍生物	(271)
6.4.5 杂环化合物	(274)
6.5 其它有机化合物	(275)
6.5.1 碳水化合物	(275)
6.5.2 氨基酸和蛋白质	(279)
6.5.3 核酸	(283)
6.5.4 材料高分子化合物	(284)
参考文献	(290)

第一章 原子结构

1.1 微观粒子的特性

从物质结构的观点看,化学是研究原子之间的化合与分解的科学。所以,要阐明物质化学运动的特殊本质,就得从研究原子运动的客观规律入手。原子的运动规律又和原子内部的结构紧密联系,为此,必须了解微观粒子的运动规律和特性。

1.1.1 氢原子结构的玻尔理论及其局限性

关于原子学说的发展历史,至少可以追溯到古希腊。但早期的原子观念都建立在推测与直觉的基础上,没有用任何实验来证实。英国科学家道尔顿是以实验为基础建立原子学说的第一个人。1808年他以其非凡的科学洞察力对当时著名的质量守恒定律和定组成定律提出解释,这就是后来为人们所熟知的原子论。

1887年英国科学家汤姆逊提出阴极射线是由带电粒子流组成的,并把这种带电粒子称为电子。他通过对电子质荷比(m/e)的测定,证明电子是各种原子所共有的一种基本粒子。

1909年新西兰物理学家卢瑟福用一束 α 粒子流以高速度穿过 $6 \times 10^{-5} \text{cm}$ 厚的金箔时,发现绝大多数 α 粒子不受阻拦而直线通过,少数粒子发生偏转,个别粒子好像碰到坚硬的东西而被弹回。据此,卢瑟福提出了他的原子模型。他认为,在原子的中央有一个很小的带正电荷的原子核,原子的绝大部分空间是空的,原子的几乎全部质量(电子质量除外)都集中于体积很小的核内。电子以某种方式排布在原子核外的广大空间里。电子的数目恰好等于原子核的正电荷的数目,从而保持原子的电中性。电子在核外作某

种规律性的运动以抵消核的正电场对电子的吸引,从而使原子成为一个稳定的系统。整个图象恰似一个小太阳系。

在卢瑟福的带核的原子模型确立后,接着面临的问题是解释原子核外的电子是如何运动的。根据经典物理学理论,电子在原子核外运动必然会不断发射电磁波,从而使电子的能量逐渐减少。照此推理,电子最终将会沿螺旋线落入原子核内。因此,卢瑟福原子应是一个不稳定的体系。但事实上原子却是一个相对稳定的体系。而且,按经典物理学理论,电子能量的变化是连续的,因而发射出的电磁波的频率也应该是连续的。这样,就应该得到连续的原子光谱。但实验得到的原子光谱却是不连续的线状谱。

面临着这些矛盾,1913年丹麦青年物理学家玻尔在普朗克量子假说和爱因斯坦光子学说的启发下,以卢瑟福原子模型为基础,提出了著名的氢原子结构理论。

玻尔理论的基本假设为

1) 接受卢瑟福的有核原子模型。氢原子的中心是一个质子,有一个电子围绕着这个中心沿圆形轨道运动。

2) 电子在原子中不能沿着任意轨道运动,而只能沿着一组特殊的、各自分立的轨道运动。在这组轨道上运动的电子,其角动量 M 满足如下量子化条件

$$M = mvr = n \frac{h}{2\pi}. \quad (1-1)$$

式中: m 为电子质量, v 为电子运动的速度, r 为电子运动轨道的半径, h 为普朗克常数, n 称为量子数,它只能取 $1, 2, 3, \dots$ 等正整数。

3) 沿着某一特定轨道运动的电子处于稳定状态,简称为定态。当电子处于定态时,它不吸收也不发生辐射;只有当电子由一个定态跃迁到另一个定态(即由一个轨道跃迁到另一个轨道)时,才能发生辐射的吸收或发射。

4) 电子由能量为 E_n 的定态跃迁到能量为 E_m 的定态时所吸收或发射的辐射频率 ν 满足下列关系式

$$\nu = \frac{|E_{n'} - E_n|}{h}. \quad (1-2)$$

玻尔在建立氢原子模型时,取核和电子完全分离时能量为零。当电子向核趋近时,原子就变得逐渐稳定。所以,在所有的原子允许状态,原子的能量均为负值。

玻尔根据经典物理学的牛顿运动定律与库仑静电吸引定律,把核对电子的吸引力与电子作圆周运动所产生的离心力联系起来,导出了用电子运动的轨道半径表示原子能量的公式。据此公式,轨道半径越大,则原子能量越高。玻尔发现,量子化条件使氢原子的能量不能任意取值,而只能取满足下式的值

$$E_n = -\frac{B}{n^2}, \quad (1-3)$$

式中: $B = 13.6\text{eV}^* = -2.18 \times 10^{-18}\text{J}$ 。

由式(1-3)可见,由于 n 只能取正整数,因而电子允许的能量也只能取某些特定的、不连续的值。联系式(1-2),可以知道,原子吸收或发射的电磁波的频率也是不连续的,它只能取某些彼此分立的值,这就说明了原子光谱为什么是线状谱。

式(1-3)表明, n 越大,原子能量越高。因此,量子数 n 的大小表征着原子能量的高低。当 $n=1$ 时,氢原子处于能量最低的状态,为 -13.595eV 。原子能量最低的状态称为原子基态,也就是原子通常所处的状态。通过计算,可求得氢原子基态的原子轨道半径 $r = 0.529 \times 10^{-10}\text{m} = 52.9\text{pm}^{**}$,这个数值通常用 a_0 表示,称为第一玻尔半径。

当处于基态的原子获得一定量的能量时,电子就会由半径小的轨道跃迁到半径大的轨道上去,即由 $n=1$ 的状态跃迁到 $n=2, 3, \dots$ 的状态,也就是能量较高的状态。这些状态称为原子的激发态。处于激发态的原子会自动地经过跃迁返回基态。原子的各种

* $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

** $1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$ 。

能量状态称为能级。因此, n 可视为能级的编号, n 值越大, 能级越高。

玻尔理论说明了原子的稳定性和原子光谱的不连续性。根据玻尔理论计算得到的氢原子的能级及谱线频率与实验结果非常吻合。玻尔理论后来为人们研究光谱学以及发展原子结构的现代理论奠定了基础。

但是, 玻尔理论的局限性是明显的。把玻尔模型应用到多电子原子时, 即使是仅两个电子的氦原子, 计算结果也与光谱实验结果相差甚远。从理论上看, 玻尔理论本身存在着矛盾, 它一方面把电子的运动看成是服从牛顿运动定律的, 另一方面为了解释光谱实验事实又人为地引入了角动量量子化、能量量子化这些与经典力学定律相矛盾的条件。从经典电磁理论看, 玻尔理论也是不合理的。按经典电磁理论, 电荷作圆周运动时必定辐射能量, 发出电磁波, 原子便不会稳定存在。因此, 玻尔理论不能完满地解释原子结构。究其根源是由于原子、电子等微观粒子不仅有微粒性, 而且也具有波动性, 这是微观粒子最基本的特性。

1.1.2 微观粒子的波粒二象性

原子、分子、电子、光子等微观粒子的行为, 既具有微粒性, 又具有波动性。

根据光子学说, 光的能量不是连续变化的, 而是量子化的。每一种频率的光的能量都有一个最小单位, 称为光量子或光子, 用 E 表示, 光的能量是 E 的整数倍, E 与光的频率 ν 成正比:

$$E = h\nu. \quad (1-4)$$

光子不仅有能量, 还有质量 m 和动量 p , 但光子的静止质量为零。按相对论的质能关系式 ($E=mc^2$), 可算出光子的质量。光子的动量为

$$p = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1-5)$$

上式中能量 E 和动量 p 表示光的微粒性质, 频率 ν 和波长 λ 表示光的波动性质。

对于静止质量不等于零的实物粒子, 如电子、中子、原子、分子等也有波粒两象性。在光的波粒二象性的启发下, 1923 年法国物理学家提出实物粒子也有波动性的假设。他假定运用于光子的波粒二象性的关系式也适用于实物微粒。与动量为 $p=mv$ 的实物微粒相联系的波的波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (1-6)$$

式中: m 为微粒的质量, v 为微粒的运动速率。

电子运动的这一关系式, 在 1927 年被戴维逊和革末的电子衍射实验所证实。

电子衍射实验表明, 电子的运动并不服从经典力学规律, 因为按经典力学, 在确定的轨道上运动的质点在任一瞬间都有确定的坐标和动量。而具有波动性的粒子, 其特点是不能同时具有确定的坐标与动量, 坐标与动量的不确定值之积遵循不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}. \quad (1-7)$$

此式表明, 粒子的坐标被确定得愈准确, 则相应的动量就愈不准确, 反之亦然。

因为, h 是一个非常小的数量, 对于宏观物体的运动, 式(1-7)中的 h 实际上总可当作零看待, 波动性不明显, 因而可用经典力学来处理, 即物体的坐标与动量均有确定的值。对于原子分子中电子的运动等问题, 式(1-7)中的 h 是一个不可忽略的数量。不确定关系式说明经典力学有一定的适用范围。微观粒子的运动有更深刻的规律在起作用, 这就是量子力学规律。

1.1.3 波函数与薛定谔方程

量子力学用波函数来描述电子的运动状态。每个波函数都只

是电子坐标和时间的函数。对于不随时间而变化的状态,可用定态波函数来描述。这时,波函数中与时间有关的部分已经分离出来,而用只含坐标变量的波函数来代表电子的运动状态,通常记为 $\psi(x, y, z)$ 或 $\psi(r, \theta, \phi)$,前者用于直角坐标,后者用于球坐标。每一个波函数描述电子的一种运动状态,即电子在这种运动状态下的所有性质都可以用这一波函数来说明。对于原子中的电子来说,这些波函数常称为原子轨函。有时也沿用玻尔采用的名称,将原子中单个电子的波函数称为原子轨道。但需注意,量子力学中的原子轨道,指的是原子中电子的可能的空间运动状态,它并不表示电子在空间运动的轨道。事实上,电子等微观粒子的运动是没有确定的轨道的。

根据波粒二象性的物理量之间的内在联系,薛定谔提出了用于实物微粒的定态的波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right] \psi = E\psi, \quad (1-8)$$

或写为

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1-9)$$

以上两式中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

称为拉普拉斯算符。 V 为势能符号,不同的系统势能函数不同。

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right].$$

$\hat{H}$ 称为哈密顿算符或能量算符。

薛定谔方程是处理原子分子中电子运动状态的基本方程,它的正确性被大量实验所证明。一个质量为 m 、在势能为 V 的势场中运动的粒子,其薛定谔方程的每一个合理解 ψ ,都表示该粒子运动的某一定态,与这个解相应的常数 E ,就是粒子在这个稳定状态的能量。

波函数本身没有直观的物理意义。当一个电子的运动状态是

由波函数 $\psi(x, y, z)$ 来描述时, 虽然 ψ 不能告诉我们在任何给定时刻电子在空间的准确位置, 但 $|\psi(x, y, z)|^2 d\tau$ 可以表示在核外空间某处(坐标为 x, y, z)附近微体积元 $d\tau$ ($d\tau = dx dy dz$) 内出现电子的几率。 $|\psi(x, y, z)|^2$ 则表示电子在空间某处 (x, y, z) 附近单位体积内出现的几率的相对大小, 称为几率密度。显然, $|\psi(x, y, z)|^2$ 越大, 表示在空间的该个区域中越容易找到电子。

由于电子按几率在核外空间各点出现, 仿佛电子是分散在原子核外的空间。因此, 人们常常形象地将电子在空间的几率分布称为电子云。电子出现的几率密度大的地方, 电子云浓密一些; 在几率密度小的地方, 电子云稀薄一些。但这并不是说电子真的像云那样扩散, 不再是一个粒子, 而只是用电子云对电子在空间出现的几率的统计分布作一个形象化表示。

根据波函数的上述意义, 量子力学的合理波函数必须满足以下要求:

- 1) 粒子在空间某点附近出现的几率应该有一个而且只允许有一个确定的值, 故 ψ 必须是坐标的单值函数;
- 2) 粒子总要在空间某处出现, 故 ψ 必须是平方可积分的;
- 3) ψ 在所研究的空间内应是连续函数, 并且有二阶偏微商。

此外, 由于 ψ 反映了波的性质, 故 ψ 在空间具有起伏性, 可为正值、负值或零。波函数改变正、负号的点或面称为该波函数的节点或节面。由于波具有可叠加性, 故波函数也具有可叠加性。由于一个粒子在全部空间出现的几率总和等于 1, 故一般说来波函数还需满足归一化条件, 即其平方在全部空间的积分等于 1。

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1. \quad (1-10)$$