



School-based Textbooks of High  
Quality Curricula in Ningbo

宁波市精品课程校本教材

Huaxue Diantang De Jishi — Fenzi Jiegou Lilun Jichu

# 化学殿堂的基石

## ——分子结构理论基础

周昌勇◎主编



## 丛书编委会

---

主 任: 张力鸣

成 员: 何健明 章才根 丁耀方 倪国君 周均悦 魏 巍

Huaxue Diantang De Jishi — Fenzi Jiegou Lilun Jichu

# 化学殿堂的基石

## ——分子结构理论基础

周昌勇◎主编



### 图书在版编目(CIP)数据

化学殿堂的基石：分子结构理论基础 / 周昌勇主编.  
—宁波：宁波出版社，2017.12  
宁波市精品课程校本教材  
ISBN 978-7-5526-3105-0

I. ①化… II. ①周… III. ①中学化学课—高中—教  
学参考资料 IV. ①G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 285383 号

## 化学殿堂的基石——分子结构理论基础

周昌勇 主编

---

出版发行 宁波出版社(宁波市甬江大道1号宁波书城8号楼6楼 315040)  
网 址 <http://www.nbcbs.com>  
策划编辑 王晓君  
责任编辑 杨 满  
责任校对 沈超越  
内文排版 朝曦图文  
印 刷 浙江开源印务有限公司  
开 本 787 毫米×1092 毫米 1/16  
印 张 9.25  
字 数 150 千  
版 次 2017 年 12 月第 1 版  
印 次 2017 年 12 月第 1 次印刷  
标准书号 ISBN 978-7-5526-3105-0  
定 价 32.00 元

---

如发现缺页或倒装,影响阅读,请与印刷厂联系调换 电话:0574-87638192

# 序

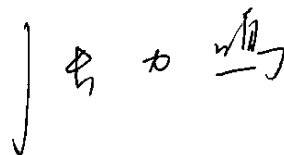
自 2012 年我省启动普通高中深化课程改革以来，省教育厅已先后进行了七批普通高中网络选修课程的评比活动。在市县两级教研部门的组织下，我市广大教师积极参与，从课程获奖的结果看，我市在数量上位居全省前茅，并且在类型上分布广泛，这也从一个侧面反映了宁波普通高中深化课程改革所取得的丰硕成果，可喜可贺。

为了让这些优质课程发挥更大的作用，市教研室在获奖的高中选修课程中，优中选优，遴选出 10 门精品选修课程整理出版，这是一件非常有价值的事情。在我看来，它有以下三方面意义。第一，为各高中学校开展选修课程教学提供教材。在本轮课改中，各普通高中学校根据自身的办学定位和基础，通过构建学校课程体系，实施国家课程校本化和建设学生需要的各种校本课程，来推动学校特色发展，实现学生个性发展。校本课程建设的关键是教材建设，高质量而有针对性的教材开发是一项基础性工作，这项工作长期的，需要多年开发、积累和完善，不可能一蹴而就。当前，绝大多数学校的校本课程教材建设不是很乐观，要求每校都编写一整套校本教材既不可能也无必要。现阶段，通过引进、借鉴同类优秀教材不失为一个好的路径。本套丛书的出版，将给有需求的高中实施同类课程提供优质教学资料，避免低水平重复建设，有利于促进教学质量提高。第二，能进一步提升教师开发选修课程的水平。“以评促建”“以评促优”是高中选修课程评比活动的目的之一，也是一种示范和引导。课程改革虽有数年，但毋庸讳言，对于开发课程，很多学校的管理层和教师还处于摸索中，这固然与教师缺乏相关课程开发知识有关，更与缺乏相应的课程资源有关。本丛书的作者都是高中教师的同行，与同伴交流，相互学习，显然有助于教师业务的快速成长。他们的开发经验，也给其他教师提供示

范和激励。第三，展示了宁波市普通高中深化选修课程建设阶段性成果。在几届评比过程中，我们欣喜地看到宁波市高中选修课程的水平有了很大的提高。从这个意义上看，这套丛书的出版不仅是我市高中选修课程建设的阶段性成果展示，也为深化课程改革推进提供可复制的经验。

我相信，这次精品选修课程的评比和出版一定不是终篇，今后会有更多的教师团队加入选修课程开发的行列，在不远的将来会有更多样、更优秀、更受学生欢迎的选课课程涌现出来。为此，我十分期待。

是为序。

Handwritten signature in black ink, consisting of a vertical line on the left, followed by the characters '书' (book), '力' (strength), and '鸣' (sound/voice) in a stylized cursive script.

2017年11月

## 前 言

几年前浙江省教育厅课程改革中强化了选修课教学的力度,并开展了系列精品选修课的开发与评选工作。选择分子结构理论作为教材的内容主要是基于两个主要因素,首先是笔者在读研期间以及后来的教学工作中对分子结构理论做过一些研究工作,部分成果发表在《化学教育》《化学教学》等国家核心期刊上;其次是基于目前中学教材中对结构理论这块内容涉及的太少,编写本书主要是弥补教材中的不足。

带着这种想法,笔者把个人参加竞赛的部分讲义和一些研究成果整合起来便形成了这本书的雏形,并参加了鄞州区的首届精品课程评选工作,获区一级精品课。后来为了突出分子结构理论,删去了很多无关的内容,又增加了一些与分子结构理论相关的内容,经多次删改,终于形成相对比较丰满的教材。后来又陆续参加精品课程评选,获宁波市第五届精品课程、浙江省第五届精品课程等荣誉。

本教材的定位为大学先修教材,建构课程旨在使中学生对分子理论的基础知识有较系统的认识。教材内容由三部分构成,第一部分主要是一些重要的理论,如杂化轨道理论、分子轨道理论、配位键理论、离域键理论、等电子体理论等;第二部分主要讲述的是分子中的作用力问题,包括分子内的作用力(共价键)和分子间的作用力,如共价键的键能、键角、分子的极性、分子间作用力和氢键等;第三部分主要是描述分子结构的内容,如分子结构的画法、判断和组装、分子大小的估算、分子对称性等。

回顾化学发展的历史,应该说很多内容都是围绕分子结构理论问题展开的。在研究分子结构理论的道路上成就了很多伟大的化学家,如鲍林、路易斯、休克尔等。目前我国高中教材对分子结构理论的学习不够重视。很多学生连  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  的分子结构式都不会写。而国外中学教材比较重视结构理论的学习,如杂化轨道理论、价键理论、路易斯结构、价层电子对互斥理论等都有所描述,尽管内容较简单,但为学生播撒了化学思想的种子,为以后进一步学习和研究化学奠定了重要的基础。

化学是一门有魅力的学科,而分子结构理论无疑是化学中一道靓丽的风景。很多学生因学习这些理论被化学深深吸引,从而走上研究化学之路。笔者有幸在高中时候

参加过中国科技大学的竞赛辅导,聆听过张祖德老师的无机化学课,特别是分子结构理论这块讲得别有趣味,与传统的无机化学课堂内容不同,他讲授的内容多来自国外教材。二十多年,沧海桑田,但张老师铿锵言语、举手投足仍历历于目。

本书体系以分子结构理论为核心,共安排 20 节内容,节与节之间即有联系又保持相对的独立。考虑到选修教材的课时所限以及高中学生的接受能力,在具体实施时尽量简化,以便于学生自学。同时为巩固学生的学习效果在每一节的课后都编制了习题,书后附有相应的答案,以便于学生自己订正。同时该课程对准备参加化学竞赛的同学也会有一定的帮助。

本书编写过程中得到史定海老师和汪纪苗老师的鼓励,得到市教研室倪国君老师和魏巍老师的帮助。滨海教育集团的李发顺老师在百忙之中审阅了整个书稿;宁波出版社的王晓君老师做了较多出版前期的联系沟通工作,沈超越老师对书稿逐字逐句进行了校对,杨满老师对书稿进行了精心细致的编辑。在整个编写出版过程中还得到学校领导 and 各位同仁,特别是褚雁平校长和胡乾彪老师给予的关心和支持,在此一并感谢。

由于笔者水平所限,教材中肯定有很多不足的地方,需要不断完善与提高。

编 者

2017 年 12 月

# 目 录

第一节	电子排布的四个量子数 .....	001
第二节	电子排布的三个规则 .....	006
第三节	共价键理论 .....	013
第四节	配位键初步理论 .....	021
第五节	杂化轨道理论 .....	028
第六节	离域键理论 .....	035
第七节	等电子体理论 .....	041
第八节	分子的键角 .....	045
第九节	分子的磁性 .....	049
第十节	分子的键级 .....	055
第十一节	分子的键能 .....	059
第十二节	分子的极性 .....	066
第十三节	分子间作用力 .....	074
第十四节	分子构型的判断 .....	083
第十五节	共价键数的计算 .....	088
第十六节	分子结构的画法 .....	092
第十七节	分子结构的组装 .....	098
第十八节	分子大小的估算 .....	105
第十九节	分子的对称性 .....	110
第二十节	含氧酸的分子结构 .....	117
	课后作业参考答案 .....	129

## 第一节 电子排布的四个量子数

在高中必修教材中学生初步学习了原子核外电子排布的基本规律,本节将在此基础上进一步学习原子核外电子的排布规律。

### 你知道吗?

仔细观察元素周期表中每种元素上的参数,如 H 为  $1s^1$ 、O 为  $2s^2 2p^4$ ,这里 s、p 指的是什么意思呢?

其实一个原子核外电子运动状态由 4 个量子数决定。

4 个量子数,具体指的是主量子数( $n$ )、角量子数( $l$ )、磁量子数( $m_l$ )、自旋量子数( $m_s$ )。实际上,每个原子轨道都可以用前 3 个量子数来描述。

### ◇ 主量子数 ◇

主量子数即电子层数,用符号“ $n$ ”表示,是指电子在空间运动中所占的有效体积;数值越大表示其电子离原子核越远,能量越高。

目前科学家把原子核外电子按能量高低分为 7 层,第一层能量最低,其主量子数为 1,用符号“K”表示;第二层,其主量子数为“L”;以此类推,具体主量子数与电子层数的关系见表 1-1。

表 1-1 主量子数和电子层数的关系

$n$	1	2	3	4	5	.....
电子层数	第 1 层	第 2 层	第 3 层	第 4 层	第 5 层	.....
符号	K	L	M	N	O	.....

为了进一步研究原子核外电子排布规律,科学家们又把每个电子层细分为若干个电子亚层,其大小用角量子数表示。

### ◇ 角量子数 ◇

角量子数决定了原子轨道的形状和能量,用符号“ $l$ ”表示,当“ $l$ ”为 0、1、2、3、4 时,

亚层用符号“s、p、d、f、g”表示。

主量子数与角量子数的关系如下： $l$  的数值可以取 0 到  $n-1$  之间的所有整数。

$n=1$  时， $l$  只能取 0，只有 s 亚层；

$n=2$  时， $l$  可以取 0 和 1，有 s 和 p 两个亚层；

$n=3$  时， $l$  可以取 0、1 和 2，有 s、p 和 d 三个亚层；

$n=4$  时， $l$  可以取 0、1、2 和 3，有 s、p、d 和 f 四个亚层；

$n=5$  时， $l$  可以取 0、1、2、3 和 4，有 s、p、d、f 和 g 五个亚层；

到目前为止，只有五个亚层。

为了区别不同主量子数的电子亚层，需要在电子亚层符号前面分别标注上主量子数的数值，如  $n=1$  的“s”亚层，用“1s”表示；如  $n=2$  的“p”亚层，用“2p”表示；如  $n=3$  的“d”亚层，用“3d”表示。每层电子含有的电子亚层见表 1-2。

表 1-2 电子层和电子亚层的关系

电子层	K	L	M	N	O
主量子数	1	2	3	4	5
角量子数	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3	0, 1, 2, 3, 4
电子亚层	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f	5s, 5p, 5d, 5f, 5g

除了氢原子，其他多电子原子的核外电子能量都由  $n$  和  $l$  决定。当  $n$  相同时， $l$  越大，轨道能量越高，如  $E(4s) < E(4p) < E(4d) < E(4f)$ 。

### 问题解决?

请思考 4s 和 3d 这两个电子亚层的能量大小。

对于不同主量子数的电子亚层的能量可以用如下几种方法确定。一种是根据我国著名化学家徐光宪总结的公式“ $E = n + 0.7l$ ”判断，各原子轨道的能级相对值  $E$  如表 1-3。

表 1-3 原子轨道能量“ $E = n + 0.7l$ ”

轨道	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
$E$ 值	1	2	2.7	3	3.7	4	4.4	4.7	5	5.4	5.7	6	6.1	6.4	6.7	7	7.1	7.4	7.7

另一种方法是用公式“ $E = n + 0.8(l+1)$ ”判断，具体各原子轨道的能级相对值  $E$

如表 1-4。


表 1-4 原子轨道能量“ $E = n + 0.8(l+1)$ ”

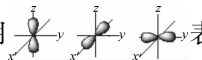
轨道	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
E 值	1.8	2.8	3.6	3.8	4.6	4.8	5.4	5.6	5.8	6.4	6.6	6.8	7.2	7.4	7.6	7.8	8.2	8.4	8.6

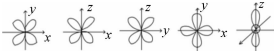
两种方法得到的各原子轨道能量的高低顺序是一致的。对于不同的角量子数,它们在空间中的电子云形状是不同的,为了更准确地描述电子的运动情况,科学家们又引入了磁量子数( $m$ )。

### ◇ 磁量子数 ◇

磁量子数主要用来描述电子云的形状及其在空间中的伸展方向。对于不同的电子亚层,其空间的伸展方向有  $2l+1$  个,具体如下。

“s”亚层的电子云形状为球形,可用  表示,在空间中的伸展方向只有 1 种;

“p”亚层的电子云形状为哑铃形,可用  表示,在空间中有 3 种伸展方向;

“d”亚层的电子云形状为梅花形,可用  表示,在空间中有 5 种伸展方向;

“f”亚层的电子云形状较复杂,在空间中有 7 种伸展方向;

“g”亚层的电子云形状更复杂,在空间中有 9 种伸展方向。

当主量子数、角量子数和磁量子数都有确定值时,就能确定一个原子轨道。

### 问题解决?

观察分析表 1-5 所示的角量子数的电子云形状和电子云的伸展方向,思考下列问题。角量子数和磁量子数有什么关系?

表 1-5 角量子数和磁量子数的关系

角量子数	s(球形)	p(哑铃形)	d(梅花形)	f
磁量子数	1	3	5	7
原子轨道	s	$p_x, p_y, p_z$	$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	—



以上分析说明,每个磁量子数可取  $2l+1$  个值,即  $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm l$ , 表示有  $2l+1$  个原子轨道。如 p 轨道有 3 个原子轨道,即  $2p_x, 2p_y$  和  $2p_z$ 。原子轨道的能量与  $m_l$  无关, $m_l$  值相同的轨道能量相等,互为等价轨道,上述三个原子轨道的能量相等。

### 问题解决?

根据上面的知识,结合表 1-2 和表 1-5,分析电子层数和原子轨道的关系, K 层有几个原子轨道? M 层有几个原子轨道?

根据上面的结论,分析如下:

对于 K 层,其只有 1 个“1s”亚层,而“s”亚层又只有 1 个伸展方向,因此只有一个“1s”轨道;

对 L 层,其有“2s”和“2p”两个电子亚层,“2s”有 1 个原子轨道,“2p”有 3 个原子轨道,即原子轨道数为  $1+3=4=2^2$ ;

对 M 层,其有“3s”“3p”和“3d”三个电子亚层,“3s”有 1 个原子轨道,“3p”有 3 个原子轨道,“3d”有 5 个原子轨道,即原子轨道数为  $1+3+5=9=3^2$ 。

根据上面的分析,不难得出原子轨道数是电子层数的平方,即原子轨道数为  $n^2$ , 如表 1-6。

表 1-6 电子层、电子亚层和原子轨道的关系

$n$	电子层	$l$	亚层	$m$	原子轨道
1	K	0	1s	0	1s
2	L	0	2s	0	2s
		1	2p	-1, 0, +1	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	M	0	3s	0	3s
		1	3p	-1, 0, +1	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
4	N	0	4s	0	4s
		1	4p	-1, 0, +1	$4p_x, 4p_y, 4p_z$
		2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	$4d_{xy}, 4d_{yz}, 4d_{zx}, 4d_{x^2-y^2}, 4d_{z^2}$
		3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	.....

## ◇ 自旋量子数 ◇

原子核外电子的第四个量子数为自旋量子数,用符号“ $m_s$ ”表示。实验表明,电子自身还具有自旋运动。对一个电子来说,其  $m_s$  可取两个不同的数值  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ ,正、负号分别表示自旋方向为上、下。实验证明,同一个原子轨道中的电子不能具有相同的自旋磁量子数  $m_s$ 。

## 化学史话

尼尔斯·亨利克·戴维·玻尔(1885—1962),丹麦物理学家,1922年获得诺贝尔物理学奖。

玻尔通过引入量子化条件,提出了用玻尔模型来解释氢原子光谱;还提出了用互补原理和哥本哈根诠释来解释量子力学。

他还是哥本哈根派的创始人,对二十世纪物理学的发展有深远的影响。



玻尔

## ◇ 课后作业 ◇

1. 请比较下列电子亚层的能量大小。

(1) 3d 与 4s

(2) 5g 与 8s

(3) 6p 与 5d

(4) 4f 和 5d

2. 在我们这个三维空间世界里,周期系是根据 4 个量子数建立的,即  $n=1,2,3,\dots;l=0,1,2,\dots,(n-1);m_l=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l;m_s=\pm 1/2$ 。如果我们搬到一个想象中的“平面世界”,那是一个二维世界,那里的周期系是根据 3 个量子数建立的,即  $n=1,2,3,\dots;m_l=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l;m_s=\pm 1/2$ 。这里的  $m$  所表示的意义,相当于三维世界中  $l$  和  $m$  两者的作用(例如用它也能表示 s、p、d 等能级)。不过我们在普通三维世界中的基本原理和方法在二维“平面世界”是适用的,请画出“平面世界”周期表的前四个周期,按照核电荷数标明原子序数,并用原子序数当作元素符号,写出每一元素的电子构型。

## 第二节 电子排布的三个规则

上一节课学习了原子核外电子排布的四个量子数的内容,本节在上一节的基础上主要介绍原子核外电子的基本排布规律。

### ◇ 排布基本规律 ◇

原子核外电子排布的三个原则指的是能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。掌握这些规则就可以顺利分析出复杂的原子核外电子的排布。

#### 能量最低原理

对多电子原子而言,其原子核外电子排布受多种因素影响。按能量由低到高分层排布,即能量最低原理。原子核外按能量由低到高分为 K、L、M、N、O、P、Q 等电子层。

#### 你知道吗?

观察图 2-1 中第 4 周期 19 到 36 号元素的原子结构示意图。随着元素核电荷的递增,元素原子核外电子的排布有什么规律? 其排布和前 18 个元素有什么不同?

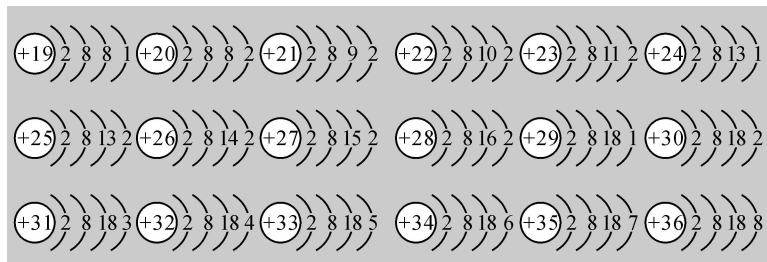


图 2-1 核电荷数为 19~36 的元素原子结构示意图

观察图 2-1 不难发现,过渡元素的原子核外电子排布特点如下:

1. 最外层电子一般为 2 个(24 号和 29 号均为 1)。
2. 按能量由低到高的排布规则,应该是先排 K 层,K 层排满再排 L 层,前 18 个

元素严格按照上述规则排列,其排布规则即能量最低原理。到了第 4 周期却发现很多过渡元素的 M 层还没有填满就填 N 层,出现了所谓的能级交错现象。

其实影响电子排布的因素是多方面的,在上节内容中我们知道,影响电子能量的因素除了主量子数外还有角量子数。我国著名化学家徐光宪教授在屏蔽效应和钻穿效应的基础上提出了“ $n+0.7l$ ”规则,按照此规则就能解释过渡元素 M 层没有填满就去填 N 层的现象。如 4s、3d 和 4p 的“ $n+0.7l$ ”计算值分别为 4.0、4.4 和 4.7,即  $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$ ,因此按能量最低原理,先排 4s,排满后再排 3d。

除了上节内容介绍的两种方法,这里再介绍两种方法。一种方法如图 2-2 所示,该方法比较直观。

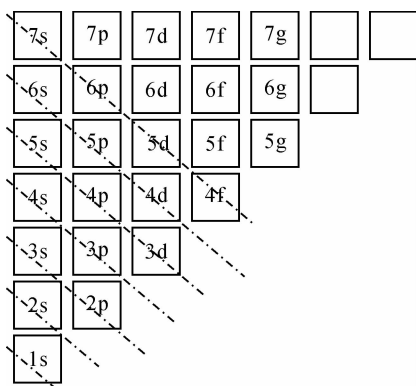


图 2-2 亚层能级排布示意图

按图 2-2 可以总结出如下排列顺序,即  $ns^2(n-3)g^{18}(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^6$ ,按照这个顺序可以排出周期表中绝大多数的原子核外电子排布,如 Fe:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 。

另一种方法是直接用公式“ $A=n+l+1$ ”判断。若 A 相同,再比较  $n$ ,  $n$  大则能量大。具体数值见表 2-1。

表 2-1 原子轨道能量判断

轨道	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
E 值	2	3	4	4	5	5	6	6	6	7	7	7	8	8	8	8	9	9	9

### 泡利不相容原理

按照自旋量子数的原则,每个原子轨道只能占 2 个电子,且它们的自旋运动不同,

即泡利不相容原理。换句话说,在一个原子中没有 4 个量子数完全相同的 2 个电子。

因此我们可以知道,每个电子层数可容纳电子数为  $2n^2$ ,即 K 层容纳的电子数最多为 2,L 层容纳的电子数最多为 8,M 层容纳的电子数最多为 18,以此类推。

### 洪特规则

洪特在进行了大量原子光谱实验后总结出:电子在能量相同的轨道上排布时,尽量分占不同的轨道且自旋平行,这样的排布方式使原子的能量最低。可见,洪特规则是能量最低原理的一个特例。因此,氮原子的 3 个 2p 电子在 2p 轨道上的自旋方向相同。

洪特还提出等价轨道电子处于全充满、半充满或全空的状态时更稳定,这样就解释了 24 号元素和 29 号元素的电子排布问题。



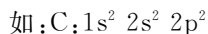
按照上面的排列可以使 3d 处于半满或全满状态,原子能量最低。

## ◇ 电子排布的表示 ◇

根据电子排布的三条规则可以确定各元素原子基态时的排布情况,电子在核外的排布情况简称电子构型,表示方法通常有三种,即电子排布式、轨道表示式和原子结构示意图。

### 电子排布式

电子排布式也称电子组态,即按照原子轨道的能级大小依次排出,并在原子轨道符号的右上角标注电子的个数。这种表示方法简洁明了,应用较多。



式中右上角的数字表示该轨道中电子的数量。

为了简化,常用“原子实”来代替部分内电子层构型。原子实是指某原子内电子层构型与某一稀有气体原子的电子层构型相同的那一部分实体。剩下的部分叫特征电子构型。如铁原子电子构型中“ $3d^6 4s^2$ ”,即为铁的特征电子构型。

