

第2章 万物起源之原子

♠ 在很长一段时间里，化学工作者们都把原子当作物质组成的最小单位，并由原子层面的一些基本化学定律或性质合成或利用了很多物质。如今虽然证明原子可分，但原子层面的工作仍然是现在对人类最有作用的微观层面工作。本章节主要陈述一些基本的原子层面的知识，希望为之后知识的理解打下基础。

内容提要

- 原子结构的发现
- 多电子原子结构和周期系
- 原子核外电子的状态
- 元素基本性质的周期性

2.1 原子结构的发现

2.1.1 氢原子光谱

当原子被电火花，电弧等方法激发时，能够发出一系列具有一定频率（或波长）的光谱线，这些光谱线构成了原子光谱。氢原子是最简单的原子，所以氢原子光谱是最简单的光谱，在可见光范围内氢原子只有4条谱线。约在1885年，Blamer把当时已知可见光区观察到的氢原子光谱线归纳成为经验公式。进而Rydberg用波数 $\tilde{\nu}(= \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c})$ 表示出所有氢原子光谱线的通式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$$

式中 R 称为Rydberg常数， $n_2 = n_1 + 1, n_2 + 2, \dots$ 。

按系数 n_1 的不同，我们有不同的谱线系：Lyman series, Paschen series, \dots 。

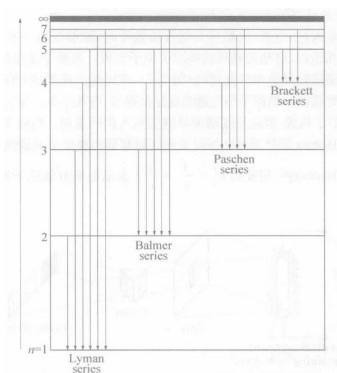


图 2.1: 不同的氢原子谱线系

按照经典电磁理论，电子绕核运动时，将发射连续不断的电磁波，在此过程中电子的能力将不断降低，发射连续不断的谱线，最终坠入原子核。然而，原子在现实中是稳定存在的。常识和实验同时证明了经典物理学理论在氢原子光谱的解释中的失败。

2.1.2 Bohr's Model of Atom ★

1913 年, 丹麦年轻的物理学家 Bohr 在 Planck 量子论, Einstein 光子学说, Rutherford 有核原子模型的基础上, 提出关于原子结构模型, 从理论上成功解释氢原子光谱. Bohr 提出的假设如下:

Asm 1. 氢原子是一个由一个质子的原子核和一个沿着原子核, 以半径为 r 的圆形轨道运动的电子构成;

Asm 2. 并非所有的圆形轨道均为电子所允许的, 只有电子轨道的角动量为 $\frac{h}{2\pi}$ 的正整数倍, 才是电子允许的轨道;

Asm 3. 由于角动量的限制, 在一定的允许圆形轨道上的电子具有的能量是固定的. 这些值显然是不连续的. 这些固定轨道上的电子既不吸收能量又不放出能量;

Asm 4. 电子从一个允许圆形轨道向另一个允许圆形轨道跃迁时, 发射或吸收的能量必须等于两个轨道的能量差.

Bohr 模型的成功之处很多, 在此列举两个需要注意的:

1. 成功解释了氢原子光谱不连续, 氢原子光谱线的规律性, 并提出了量子数 n 的概念;
2. Bohr 理论能够成功地应用到仅含一个电子的类氢原子 (hydrogen-like ion) 中, 如 He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} 等离子. 其轨道能量

$$E_i = -13.6 \frac{Z^2}{n_i^2} (\text{eV})$$

其中 Z 是核电荷数, n_i 是对应轨道的主量子数. 容易看出, 电荷一定时, 其轨道能量只和主量子数有关.

Bohr 在经典物理理论中加入了量子化条件, 这也预示了其理论的很大局限性. 通常将 Planck 提出, Bohr 进一步发展的量子论称为旧量子论.

2.2 原子核外电子的运动状态

2.2.1 微观粒子的波粒二象性

对于光的波粒二象性, 有关系式

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

式中显然得到: 动量 p 体现了粒子性, 而波长 λ 体现了波动性.

需要牢记的是: 光的波动性和粒子性不能再用经典物理学理论去理解, 即光既不是经典意义上的波, 也不是经典意义上的粒子.

受到光有波粒二象性的启发, 法国青年物理学家 de Broglie 提出电子等实物微观粒子的运动也具有波粒二象性的大胆假设, 认为适用于光的波粒二象性关系式也同样适用于电子等

微观粒子. 即

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

λ 为电子的波长, 称为 **de Broglie 波长**, m 为电子质量, v 为电子运动速度. 该理论发表在其本人的博士毕业论文中.

1927 年, 美国科学家 Davission 和 Gemer 进行了电子在晶体表面的衍射实验, 得到的波长与 de Broglie 预测的波长完全一致, 证明了 **de Broglie 理论的准确性**. 1928 年后, 实验进一步证明了分子, 原子, 中子和 α 粒子等一切微观粒子都具有波动性, 并符合 de Broglie 关系式, 完全证实了电子等实物微观粒子具有波动性的结论.

2.2.2 Heisenberg Uncertainty Principle

德国物理学家 Heisenberg 提出著名的不确定原理, 认为同时准确地观测微观粒子的动量和位置是不可能的. 其数学表达式

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

表示当对一个微观粒子测出速度越准, 其位置越不准; 对其测位置越准, 测出速度越不准.

2.2.3 Atomic Orbitals: Wave Function ★

奥地利物理学家 Schrödinger 意识到微观粒子上述两种性质 (波粒二象性 and 不确定性) 之间的联系, 提出用波动方程来描述原子核外电子的运动方程, 即 **Schödinger 方程**. 方程的数学形式为

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

式中 E 为电子总能量, V 为电子势能, ∇ 为 nabla 算子, m 为电子质量, Ψ 为电子的波函数.

下面简要介绍波函数 Ψ .

Ψ 是一个三维的波函数, 其有正负, 所以函数形状也有正负. 波函数由正过渡到负的过程中, 会在某一点为零值, 此处称为函数的节点 (**node**).

波函数的空间图形反映出核外空间找到电子的区域, 所以波函数就是原子轨道 (**atomic orbital**) 或者原子轨函 (**atomic function**).

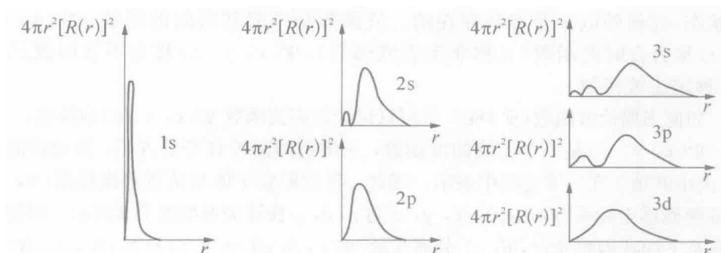


图 2.2: 可能性与距核距离的关系

在以 Schödinger 方程求解波函数的时候, 为满足一定的驻态条件, 波函数都和一些整数:

量子数相关. 即波函数由量子数确定. 这些量子数都是求解 Schödinger 方程中得到的, 并不是人为的假设. 而 Bohr 的量子数 n 是假定的. 各量子数特点陈列于下.

Bohr 模型的量子数

(1) 主量子数 n (principal quantum number)

取值: 1, 2, 3, 4, ...

规则: 取决于电子层数, 即光谱项符号中的 K, L, M, ...

(2) 角量子数 l (angular quantum number)

取值: 0, 1, 2, 3, ...

规则: 取决于电子亚层数, 即亚层 s, p, d, f, \dots

(3) 磁量子数 m_l (magnetic quantum number)

取值: 可取 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 共 $(2l + 1)$ 个数值.

意义: 决定了原子轨道的方向, 如下图.

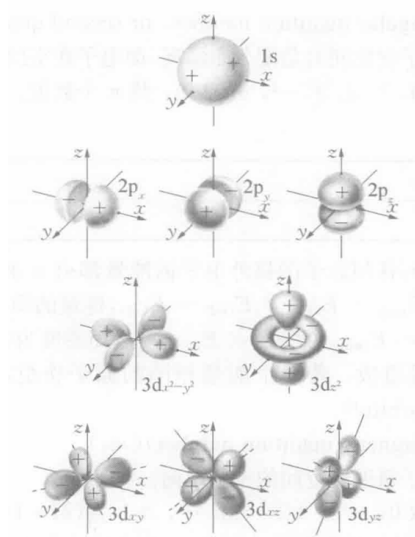


图 2.3: 不同方向的原子轨道

对于电子的运动, 还有自旋方向需要确定. 自旋量子数在之后的章节中进行介绍. 量子物理入门在这里不做过多叙述, 对有兴趣的同学, 这里推荐阅读 Griffiths 的 *Introduction to Quantum Mechanics*.

2.3 多电子原子结构和周期系

2.3.1 Slater 规则

为了将氢原子, 类氢原子的模型推广到多电子模型, 我们设法把多电子结构简化成单电子结构. 中心势场模型是一种有用的轨道近似模型. 其基本思想是把多电子原子中的每一个电

子都看作只受中心的有效核电荷吸引, 而不受其他电子影响的单电子体, 即中心势场等于核势场与该电子以外的其他所有电子平均势场之总和. 这种将其他电子对某个选定电子的排斥作用, 归结为对核电荷的抵消作用, 称为**屏蔽效应 (shielding effect)**.

美国物理学家和理论化学家 **Slater** 根据光谱实验结果, 提出了一套近似计算各原子轨道上的电子对原子核的屏蔽常数 σ (shielding constant) 的规则, 称为 **Slater 规则 (Slater's rule)**. 该规则叙述如下:

Slater 规则

- (1) 原子中电子分在若干个轨道组里: $(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), \dots$; (2) 一个轨道组外面的轨道组上的电子对内轨道组上电子的屏蔽系数 $\sigma = 0$;
- (3) 同一轨道组内电子间屏蔽系数 $\sigma = 0.35$, $1s$ 轨道上的 2 个电子之间屏蔽系数为 $\sigma = 0.30$;
- (4) 被屏蔽电子为 ns 或 np 轨道组上的电子时, 主量子数为 $(n-1)$ 的各轨道组上的电子, 对其电子的屏蔽系数 $\sigma = 0.85$, 而小于 $(n-1)$ 的各轨道组上的电子对其屏蔽系数 $\sigma = 1.00$;
- (5) 被屏蔽电子为 nd 或 nf 轨道组上的电子时, 则位于其左边各轨道组上的电子对其屏蔽系数 $\sigma = 1.00$.

计算上述常数的加权和, 如果我们令 n 代表电子个数, 则得到有效核电荷

$$Z^* = Z - \sum \sigma \cdot n$$

基于此规则与 **Bohr** 的原子轨道公式, 我们很容易估计不同轨道上电子的能量. 这种方式类似于拟合, 在估计中能起到很大作用, 但物理与化学的探索不能止于拟合, 而要探求其本质规律.

在其中, 我们可以发现当电子钻穿得离核越近, 受其他电子的屏蔽作用影响越小. 感受到的有效核电荷越高, 其原子轨道的能量越低, 这种现象我们称为**钻穿效应 (penetrating effect)**.

2.3.2 Pauling & Cotton 能级图 ★

美国化学家 **Pauling** 根据光谱实验结果, 总结出多电子原子的原子轨道能级图. 我们一般称之为 **Pauling 能级图**.

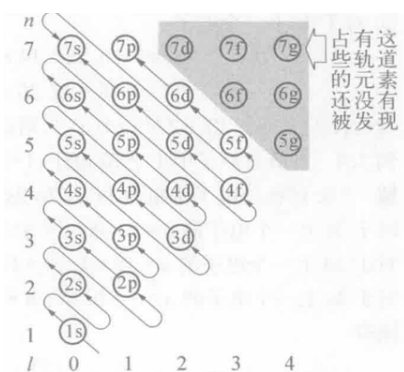


图 2.4: Pauling 能级图

在能级图中，能量相近的称为能级组。例如 $4s, 3d, 4p$ 为一个能级组， $6s, 4f, 5d, 6p$ 为另一个能级组。

光谱实验结果和量子力学理论证明，随着原子序数的增加，原子的核电荷对核外电子的吸引力增强，所以原子轨道的能量随着原子序数的增加而降低。1962 年，美国化学家 Cotton 提出原子轨道能级图。

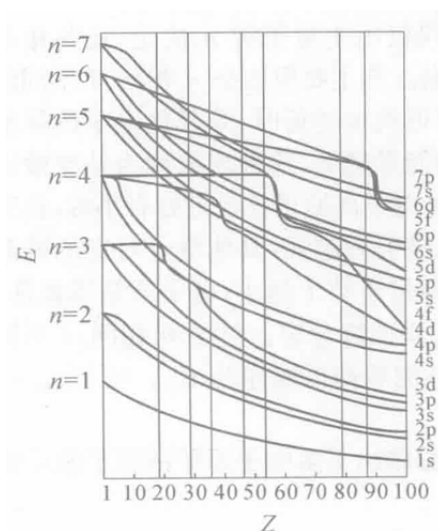


图 2.5: Cotton 能级图

Cotton 能级图重要的原因是，其反映了能级交错的现象，这有助于帮助我们理解原子核外电子的排布规则。更本质地，Cotton 能级图是 Pauling 能级图成立的最好例证。

2.3.3 Electron Configurations in Atoms ★

核外电子在原子轨道上的排布符合以下一些规则。

0. 构造原理 (aufbau principle, aufbau(German)=building up(English))

Bohr 提出如果从氢原子开始，按照核内增加一个质子，核外增加一个电子的方式逐个构造原子，那么随着原子序数的递增，每个新增加的核外电子将按照 Pauling 能级图的顺序陆续填满各组原子轨道。

这样一条规则被称为**构造原理**。在构造原理的框架下，科学家又提出了以下三个原理，能够确定原子的核外电子排布。

电子排布原理

1. 能量最低原理:

电子首先充满量子数 n, l 最小值的原子轨道.

2. Pauli 不相容原理:

该规则不是 Schödinger 方程的要求, 而是由电子结构的实验决定. 原理的内容为: 同一个原子轨道上, 只能容纳自旋相反的两个电子.

3. Hund 规则:

规则一: 在填充能量相同的各个原子轨道时, 电子总以自选平行的方式单独地占有各个轨道;

规则二: 能量相同的轨道组处于半充满或全充满的状态时, 体系的能量最低, 这两种状态相对比较稳定.

这里补充有关自旋和自旋磁量子数的内容.

电子自旋

1925 年, 荷兰物理学家 Uhlenbeck 和 Goudsmit 提出了第四个量子数: 自旋量子数 (spin quantum number), 用符号 m_s 表示. 电子自旋只有两种状态, 所以其量子数仅有两种取值: $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, 常用正反箭头 \uparrow, \downarrow 表示.

掌握电子排布原理, 我们就可以更好地进行电子排布分析, 也就能更好地了解相应元素的性质.

下面补充一道习题, 以复习之前的知识.

习题

根据原子理论可以预测: 第八周期将包括____种元素, 原子核外出现第一个 5g 电子的元素的原子序数为____. 美俄两国科学家 2006 年 10 月宣称他们发现了第 116 号元素. 根据核外电子排布的规律, 116 号元素的价电子构型为____, 它可能与元素____的化学性质最相似.

解. 50, 121, $7s^2 7p^4$, Po.

2.4 元素基本性质的周期性

2.4.1 原子半径 ★

上面我们提到, 原子核周围是电子云. 而电子云是概率密度的体现, 所以严格定义来说, 原子半径是不确定的, 我们也没有办法提出一种对于所有情况都适用的原子半径定义. 一般所谓的原子半径分为以下三种情况 (缩写为笔者自己常用, 并非通用缩写. 如有错误敬请指正):

原子半径的定义

1. 共价半径 (covalent radius, r_c)

同种元素的两个原子以共价单键连接时, 其核间距离的一半称为共价半径.

2. 金属半径 (metallic radius, r_m)

在金属晶体中, 相邻两个金属原子的核间距离的一半称为金属半径. 一般来讲 $r_m > r_c$, 这是因为形成共价键的两个原子之间必然存在着电子云的重叠, 从而减小半径.

3. 范德华半径 (van der Waals radius, r_v)

当两个原子之间没有形成化学键而只靠分子间相互作用连接时, 核间距离的一半称为范德华半径.

本章节的重点在于, 探寻基本性质与电子结构, 核电荷等参数之间的关系. 我们首先写出规律, 再尝试进行解释.

原子半径规律

1. 短周期中, 原子半径从左到右逐渐缩小, 稀有气体突然增大;
2. 长周期中, 仍然遵循上述规律, 但原子半径缩小的程度不大. 比较短周期与长周期, 相邻元素原子半径缩小的平均幅度约为

$$\text{非过渡元素} (\sim 10\text{pm}) > \text{过渡元素} (\sim 5\text{pm}) > \text{内过渡元素} (< 1\text{pm})$$

我们对上述规律做出如下的解释.

1. 同一周期中, 增加的电子都在同一层中, 其之间相互屏蔽作用较小, 故原子半径主要取决于核电荷. 而从左到右核电荷依次增加, 所以原子半径逐渐缩小;

2. 对于稀有气体, 其更多的原因在于测量规则的不同. 稀有气体分子采用的是 van der Waals 半径的定义, 而其之间的距离由于没有化学键作用, 相较于共价半径来说大很多. 所以稀有气体的半径“突然增大”;

3. 我们在上面提到, d, f 亚层的电子屏蔽效应很强, 这也就导致了核电荷的增加并不能很好地紧缩原子半径, 于是内过渡元素¹的半径缩小幅度很小. 而其中最典型的例子, 是镧系收缩 (lanthanide contraction).

镧系收缩与稀土元素

镧系收缩: 镧系元素随着原子序数增加, 原子半径在总趋势上有所缩小的现象. 镧系元素共 15 种, 从镧到镱只缩小了 11pm. 镧系收缩造成了 Zr&Hf, Nb&Ta, Mo&W 三对原子的原子半径相近, 化学性质相似; 使铂系元素性质上极为相似; 使 $\text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 的半径落在镧系元素离子半径之间, 所以 Sc, Y 和 15 种镧系元素统称为**稀土元素 (rare earth elements)**.

¹即镧系与锕系元素

2.4.2 电离能

从气态的基态原子中除去一个结合的最松弛的电子所需要的能量，称为该元素的**第一电离能 (first ionization energy, I_1)**。相似的，失去第二，第三个电子等等所需的能量称为第二电离能，第三电离能，…。显然有 $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ 。一般我们用 $\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 作为电离能的单位，有 $1\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1} \approx 96.49\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下面我们就元素的第一电离能展现的周期性规律进行讨论。

第一电离能规律

1. 同一主族的元素从上到下，第一电离能逐渐降低，元素金属性增强；
2. 同一周期的元素从左到右，第一电离能逐渐增大，增大的幅度随周期数增大而减小；
- 3*. 由 Hund 规则二，我们知道电子在半满状态下体系能量较低，则有破坏半满态的能量高于左右两个元素的第一电离能。

对于同一原子不同电子的电离能，我们容易发现其呈上升的趋势 (同一亚层内电离能为什么不同？留给读者思考)，且在不同亚层之间有较大的能量差。

2.4.3 电子亲合能

定义：一个气态的基态原子得到一个电子形成气态基态负离子时，产生的能量变化称为元素的**第一电子亲合能 (first electron affinity)**，表示为 A_1 。第一电子亲合能有正有负，如 Cl 的第一电子亲合能为 $-349\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而 Ar 的第一电子亲合能为 $35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相似地，我们介绍电子亲合能的规律。

第一电子亲合能规律

1. 同一主族从上到下，一般电子亲合能变小。这是由于原子半径变大，核电荷对外来电子的吸引力变小。但原子半径太小时，第一电子亲合能反而小。如 F 的第一电子亲合能小于 Cl，所以**第一电子亲合能最大的元素是 Cl**；
2. 同一周期从左到右，电子亲合能在总趋势上增大。但当原子具有半充满或充满的电子构型时，元素的第一电子亲合能明显变小。

2.4.4 电负性 ★

上面我们介绍了电离能和电子亲合能，分别反映了原子失去与得到电子的能力。但我们在分析中常用的，是两个原子形成共价键时各原子对键对电子的吸引能力。美国化学家 Pauling 就此提出**电负性 (electronegativity)** 作为在共价分子中原子吸引键对电子的能力的量度。历史上有大量对于电负性的定义，我们这里只介绍较简单的 Pauling 标度与 Allred-Rochow 标度。其规律基本一致。

两种电负性标度

1. Pauling 标度 (χ_p)

绝大多数原子都符合这样一个公式.

$$\Delta = E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2}$$

其中 Δ 的意义由定义公式给出. Pauling 借此定义电负性, 令 χ_A, χ_B 为 A, B 的电负性, 有这样的半经验公式

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta/96.5} = 0.102\sqrt{\Delta}$$

其中常数系数 0.102 是根据大量实验数据拟合得到. 人为规定 $\chi_F = 4.00$. 可由此计算其余元素的电负性.

2. Allred-Rochow 标度 (χ_A)

以 $\frac{Z^*}{r^2}$ 对 χ_p 作图, 得到一条直线, 由此提出 Allred-Rochow 标度如下

$$\chi_A = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744$$

式中 Z^* 为有效核电荷, r 为原子半径, 单位为 Å.

共同的, 不同的电负性标度都有如下规律.

电负性规律

1. 同一周期元素从左到右元素的电负性增大;
2. 同一主族元素从上到下元素的电负性减小.

两条规律都容易证明, 这里不再赘述, 而补充**对角线规则 (diagonal rule)**.

对角线规则

周期表中有一些元素与其**右下角**相邻的元素有相近的原子半径, 在电离能, 电负性等一些化学性质上也很相似, 该规则称为**对角线规则**. 例如 Li, Mg; Be, Al; Si, As.

就此, 我们已经完成了对于原子结构及性质的讲解. 这部分内容在预科一年级阶段各学校应该都讲解过, 故不补充习题. 读者需要做的是复习和理解本质.

对于**电子自旋**, 无机化学部分不强调发现的过程, 只讲解结论. 对自旋部分感兴趣的读者可以参考中国科大王凯老师的原子物理讲义——从对称性到原子能级, 该讲义在 2023 年出版, 笔者认为是讲解原子物理方面非常创新且严谨的一本教材.

我们在平常的学习中, 需要查找大量的数据. 这里推荐北京大学的普通化学原理的附录, 清晰易查. 如果需要更多的相关数据, 则可以在相关权威手册中进行查阅.

第3章 分子理论与静电力

♠ 化学所研究的对象维度为原子与分子，而分子是重中之重。所有的反应等都是围绕分子与化学键展开。本章节主要讲解有关分子构造的若干理论，以及该维度下的静电力。之后一切化学的学习，包括有机，物化等都围绕此展开。

内容提要

- 经典共价键理论
- 近代价键理论

- 其余微观作用力

3.1 经典共价键理论

3.1.1 Lewis 结构式与八隅体规则 ★

Lewis 结构式

Lewis 结构式包含三种画法：点式，点线式，线式。最常见的为点线式。

(I) 点式：用小黑点表示所有的价电子。

(II) 点线式：用短线表示共享电子对，小黑点表示孤电子。

(III) 线式：只考虑原子之间的成键情况时，我们只用短线表示共享电子对。

在一些强调中心原子的孤电子对的情况下，往往端基上的孤电子对会被忽略。

以 N_2F_2 举例 (这里忽略端基孤电子对，主要是不想画)：点式为 $\text{F}:\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}:\text{F}$ ，点线式为 $\text{F}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}}-\text{F}$ ，线式为 $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$ 。

Lewis 结构式可以认为是表示化合物结构的方式，其代表了在传统观点中的成键与构型方式。为了使理论完备，Lewis 提出八隅体规则，也称八隅律：稀有气体最外层电子构型 ($8e^-$) 是一种稳定构型，其他原子倾向于通过共用电子来形成 8 电子稳定构型。

这样，Lewis 结构式的基本理论就构建完成。现在介绍一种计算共价分子中成键数的方法，以期正确画出 Lewis 结构式。

计算成键数

- (1) 令 n_o 为共价分子中所有原子为 8 电子构型 (H 为 2 电子构型) 所需要的电子总数。
- (2) 令 n_v 为共价分子中所有原子的价电子数总和。
- (3) 令 n_s 为共价分子中所有原子之间共享电子总数。很显然， $n_s = n_o - n_v$ ，因为 n_v 是客观存在的数， n_o 是希望达到的理想数，它们之间只有靠共享电子来实现从 n_v 变成 n_o ，而两个电子形成一个共价键，所以成键数为 $\frac{n_s}{2} = \frac{1}{2}(n_o - n_v)$ 。

这样成键数的问题得到了解决，下面需要解决**键连方式**问题，才能真正构建 Lewis 结构式：我们发现，在前面的理论基础中并未对键连方式做出限制，故我们只能首先进行合理推测，之后判断其稳定性来决定去留。

对于稳定性的判断，我们一般用形式电荷 (formal charge, Q_F) 的数量进行判断。数量越多则结构越不稳定。

形式电荷

i. 如何理解

形式电荷的本质是解释共价键的“公平性”。以 CO 为例，两个原子的成键是由 C 原子提供 2e，O 原子提供 4e 而形成的，为了达到“公平”，可以理解为 O“失去”1 个电子，而 C“得到”1 个电子，从而达到 C、O 分别提供 3 个电子的情况。上述过程分别表示为 $Q_{F(O)} = +1$, $Q_{F(C)} = -1$ 。在中性分子中，形式电荷和为 0，共价离子团中形式电荷和为离子的电荷数。

ii. 计算方法

形式电荷计算方式很多，这里介绍笔者常用的两种。

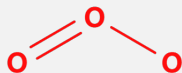
$$Q_F = \text{价电子数} - \text{键数} - \text{孤电子数}$$

此公式适合于点线式的 Lewis 结构式。

$$Q_F = \text{价电子数} + \text{成键数} - 8$$

此公式适合于线式表示的结构式。

我们来举例说明。以臭氧为例，我们画出其 Lewis 结构式如下。



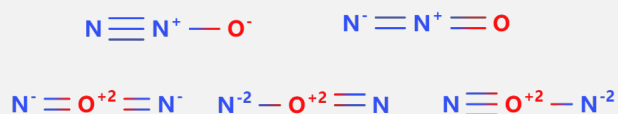
则由公式得到三个氧原子的形式电荷分别为 0, +1, -1。

iii. 如何使用

利用形式电荷判定分子稳定的条件如下：

1. 形式电荷尽可能小；
2. 尽可能避免两相邻原子之间的形式电荷为同号。

以 N_2O 为例：容易发现，该分子可以有两种键连方式：N-N-O 或 N-O-N。为了判断实际键连方式，我们首先画出其 Lewis 结构式并标出 Q_F ：



容易发现：N-O-N 比 N-N-O 的形式电荷数要多，结构不稳定，于是我们认为实际结构为 N-N-O 型。

我们在上述形式电荷的知识中发现，满足稳定的结构可能不止一种，如 N_2O 就有两种较为稳定的结构。此时，这二者互称为 N_2O 的共振结构式 (resonance structures)，其之间用 \leftrightarrow 来联系。

在分子结构中，我们可以计算分子中原子之间的键级，这和键参数息息相关。计算方式为求其算数平均值：

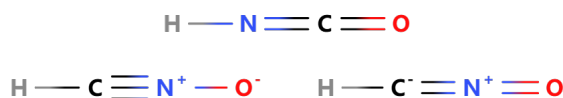
$$\text{键级} = \frac{\sum \text{某个共振式中两原子之间的键数}}{\text{共振式数量}}$$

3.1.2 相关举例

介绍完理论，我们给出例题来加深理解。

问题 3.1 推测异氰酸 (HNCO) 的结构。

解答. 首先，我们猜测连接方式主要有 H-C-N-O 与 H-N-C-O 两种（成环太逆天了，无机不建议成三元小环）。首先计算成键数为 5，然后画出这两种方式对应的结构式加以判断。



容易发现 H-N-C-O 的连接方式较为稳定。

3.2 近代价键理论

共价键的本质是原子相互接近时轨道重叠，即波函数的叠加。原子之间共用自旋相反的电子，使得体系能量降低，从而形成共价键。

由于其轨道重叠的要求，共价键具有如下两个特点：

1. 饱和性. 这是由于一个原子所能提供的未成键电子数是一定的。
2. 方向性. 由于除 s 轨道外其余轨道在空间中均有方向性，则由轨道重叠产生的共价键同样具有方向性。

根据原子轨道重叠方式不同，共价键分为下面几类：

- σ 键. 成键方式为“头碰头”。s-s, p-p, s-p, d-d 等都可成 σ 键。
- π 键. 成键方式为“肩并肩”。p-p, p-d, d-d 等都可成 π 键。
- δ 键. 成键方式为“面对面”。d-d 可成 δ 键。

综上所述，可得成共价键的条件：

1. 有单电子；
2. 原子轨道能量相近；
3. 电子云最大重叠；
4. 相对于键轴具有相同对称性原子轨道，即 +,+ 重叠，-,- 重叠。

后三项条件出现在课程中，被要求记忆（可能老师觉得第一项是废话，具体考试怎么答，建议参考 PPT）。这里展示三种键的示意图。

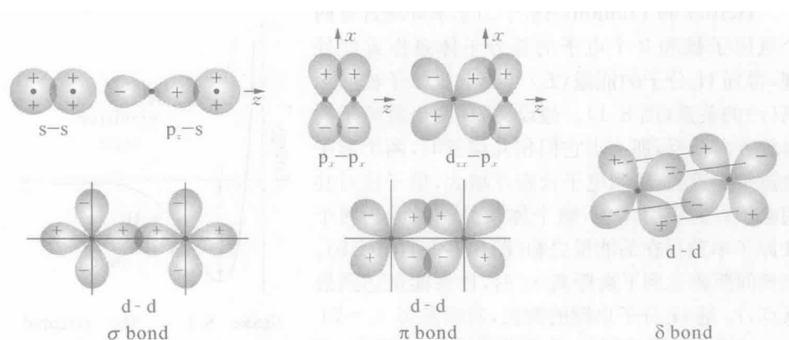


图 3.1: 成键类型示意

然而，仅用上述理论必然会导致一个问题：如何解释类如 CH_4 中四根共价键等价？由此，Pauling 发展出了杂化理论：即将不同类型的原子轨道混合起来形成能量相等的新的轨道的过程，称为原子的杂化。但是，杂化轨道理论在实际应用中，只能通过已知分子的几何构型，来推断中心原子的杂化类型。常见的杂化类型表示如下：

Hybrid Method	Shape of Hybrid Orbitals	Angles between Hybrid Orbitals
sp	Linear	180°
sp ²	Trigonal plane	120°
sp ³	Tetrahedron	$109^\circ 28'$
sp ³ d	Trigonal bipyramid	90° 120° 180°
sp ³ d ²	Octahedron	90° 180°

图 3.2: 杂化类型及其几何构型

在杂化理论中需要注意的两点是

1. 杂化轨道书写的顺序为按照 Pauling 能级图的顺序；
2. 参与杂化的轨道数量标在轨道名的右上方。

3.2.1 VSEPR Theory ★

由于杂化轨道理论无法直接推断杂化类型, Sidgwick 与 Powell 共同发展了价层电子对互斥理论, 简称 **VSEPR 理论**. 基本思想是在共价分子或共价型离子中, 中心原子周围所占空间尽可能采用静电斥力最小的构型, 即尽可能使各电子对之间的距离达到最大.

这里只介绍笔者最常用的“减法”, 来判断其杂化类型.

1. 判断中心原子. 一般以单电子数较多的原子为中心原子;
2. 将中心原子的价电子分配给每个配位原子/基团, 使得其达到 8 电子稳定 (H 为 2 电子稳定) 结构. 将配位原子/基团数记为 n ;
3. 中心原子剩余的价电子除以 2, 记为 m ;
4. $n + m$ 即为参与杂化的轨道数, 进而我们确定了中心原子的杂化方式.

下面举出一些例子进行说明.

问题 3.2 试判断 XeOF_2 的中心原子杂化类型和几何构型.

解答. 容易判断以 Xe 为中心原子, 其价电子共有 8 个. 通过“减法”我们得到

$$n = 3, \quad m = \frac{8 - 2 - 1 \times 2}{2} = 2$$

$$n + m = 5$$

则得到其杂化类型为 sp^3d . 其几何构型可以从下表对应.

Class of hybridization	sp	sp ²		
n	2	3	2	
Geometry of molecule	Linear	Trigonal plane	Bent	
Class of hybridization	sp ³			
n	4	3	2	
Geometry of molecule	Tetrahedron	Trigonal pyramid	Bent	
Class of hybridization	sp ³ d			
n	5	4	3	2
Geometry of molecule	Trigonal bipyramid	Distorted tetrahedron	T-shaped	Linear
Class of hybridization	sp ³ d ²			
n	6	5	4	
Geometry of molecule	Octahedron	Square pyramid	Square plane	

由此得到其几何构型为 T 型.

这里给出一些 VSEPR 的适用范围.

- 只适用于主族元素的共价分子几何构型判断;
- 只适用于单中心共价分子;
- 若中心原子的孤电子对再次参与成键, 则其几何构型不能用 VSEPR 解释.

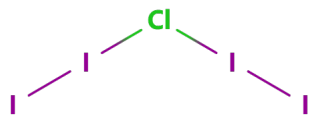
下面给出一些反例.

问题 3.3 判断 SbF_5^{2-} 的几何构型。

解答. 按照一般的想法, 会将其判断为 sp^3d , 三角双锥形. 但事实上, 该络离子的几何构型不能用 VSEPR 解释. 其杂化类型为 d^2sp^2 , 几何构型为四角锥。

问题 3.4 判断 ClI_4^- 的几何构型。

解答. 构型为 V 形. 如下。



原因是, 其中心原子 Cl 的半径过小, 无法容纳 4 个半径较大的 I 原子, 此为空间位阻之过。

3.2.2 Delocalized π bond ★

这里简单讨论离域 π 键。

首先咬文嚼字一下, “离域”与“定域”相对. 这里的“域”可认为是电子 (也就是成键电子) 所在的区域, “离域”就是离开这一区域, 到其他地方. π 键不过多解释, 即为肩并肩的成键形式. 那么我们就很好理解这一概念: 原先为了成定域的 (即传统意义上的) π 键的电子离开了这一区域, 成了另一种特殊的 π 键。

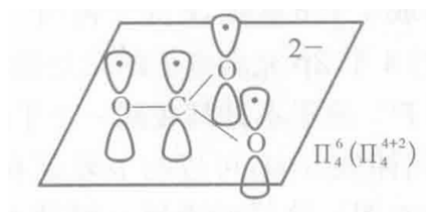
科学的定义为: 三个及三个以上原子所共有的 π 键称为离域 π 键, 也成为大 π 键, 用符号 Π_n^m 表示. n 为参与原子数, m 为参与电子数. 其形成需要满足以下条件:

1. 所有参与离域 π 键的原子都必须在同一平面内, 即连接这些原子的中心原子只能采取 sp 或 sp^2 杂化;
2. 所有参与离域 π 键的原子都必须提供一个或两个相互平行的 p 轨道;
3. 参与离域 π 键的 p 轨道上的电子数必须小于 2 倍的 p 轨道数。

下面举出例子辅助理解。

问题 3.5 判断 CO_3^{2-} 的离域 π 键类型。

解答. 将定域 π 键的电子回归两个原子上, 我们可以看到: 4 个原子上各原有 1 个孤电子, 加上离子带的 2 个电子, 共 6 个电子参与离域键的形成. 则其类型为 Π_4^6 。



我们上述讨论的均为 p-p 离域 π 键, 还有一种 d-p 离域 π 键, 这里不做过多介绍。

3.2.3 MO Theory ★

分子轨道的主要要点为:

分子轨道

1. 分子轨道是分子中的电子围绕整个分子运动时遵循的波函数；
2. 分子轨道由原子轨道线性组合而成，即

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

$$\Psi^* = c_1\psi_1 - c_2\psi_2$$

3. 线性组合前后轨道数量不变；
4. 若得到的轨道比参与组合的原子轨道能量低，称为成键轨道；与组合的原子轨道能量高，称为反键轨道，在对应成键轨道符号右上表 *；无明显差异则成为非键轨道，在对应成键轨道符号右上表 non.

分子轨道是由原子轨道线性组合形成，其需要遵循的原则有三：

分子轨道遵循的原则

1. 能量相近原理. 顾名思义，参与线性组合的原子轨道能量相近才能发生组合；
2. 最大重叠原理. 力求原子轨道的波函数图像最大限度重叠；
3. 对称匹配原理. 了解有此原理即可，内容不必深究.

了解了上述基本原则，我们可以开始回归到分子轨道的主体：电子上.

电子在分子轨道中填充遵循的原则主要有：

电子填充的原则

1. 能量最低原理. 即先填入能量较低的轨道上.
2. Pauli 不相容原理. 不能存在两个或两个以上的电子处在相同状态，即其量子数完全一样.
3. Hund 规则. 电子尽可能分占不同轨道.

我们在初步学习中主要接触的轨道有 σ 轨道与 π 轨道. 其中 s-s 轨道会组合成一个成键轨道 σ_{ns} 和反键轨道 σ_{ns}^* . p-p 轨道的组合有两种情况：“头碰头”(σ_{np}^* and σ_{np}) 与 “肩并肩”(π_{np} , π_{npz} and π_{np}^* , π_{npz}^*).

之后我们需要了解的是在第二周期元素的同核双原子分子 (即从 Li_2 到 F_2) 的分子轨道情况. 见下图.

其中值得注意的是， N_2 及以前的分子中， $\sigma_{2p} > \pi_{2p}$ ；而在 O_2 及之后， $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$. 相似地，对于异核双原子分子，当二者序数和 $x > 14$, 遵循 O_2 的轨道顺序，反之遵循 N_2 的轨道顺序.

至于三核及以上分子，理论较为复杂，这里不做过多介绍.

下面介绍分子轨道中需要注意的三个要点：电子排布式，键级，磁性.

1. 电子排布式

根据分子轨道能量高低，从低到高依次按照 (轨道名)^{电子数量} 的形式书写.

问题 3.6 请写出 N_2 的电子排布式.

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^2$$

2. 键级

用来衡量分子稳定性的方法. 键级越大, 形成分子的稳定性越大.

计算方式为: $\frac{1}{2}(\text{成键轨道电子数} - \text{反键轨道电子数})$.

问题 3.7 计算 N_2 的键级.

$$\frac{2+2+2}{2} = 3.$$

3. 磁性

磁性分为顺磁性与反磁性两种, 取决于分子中的单电子数量.

问题 3.8 考虑 O_2 与 F_2 的磁性.

O_2 有 2 个单电子, F_2 没有单电子, 故 O_2 顺磁性, F_2 反磁性.

以上, 基本为分子轨道理论的要点.

3.2.4 键参数

1. 键能: 衡量共价键的因素

定义: 在 298.15K 和 100kPa 下, 1mol 理想气体分子分解为气态原子所吸收的能量称为键的解离能. 一般来说, 多原子分子中最弱键的键能越大, 该分子热稳定性越好.

2. 键长: 一般键长越短, 键能越大.

3. 键角: 主要被周围共价键与孤电子对的斥力影响. 一般斥力有: 孤电子对 > 共价键.

4. 键极性: 键极性越大, 共价键会逐渐演变为极性共价键, 最终变成离子键.

3.2.5 硼烷中的化学键理论 ★

硼烷, 作为一种特殊的物质, 长期以来被人们研究与利用. 我们不妨以乙硼烷 (B_2H_6) 为例, 按照价键理论并出于对称考虑, 我们很容易画出如下的结构式

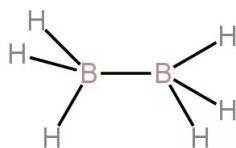


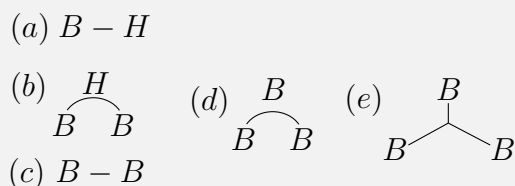
图 3.3: 价键理论下的乙硼烷结构

显然, 这是相当荒谬的. 硼的核外价层电子为 $2s^2 2p^1$, 如果其连接四根共价键, 则“被迫”使用其 $1s$ 轨道电子, 同时造成能量急剧升高, 该物质不可能稳定存在, 而这与事实相反. 在此基础上, 我们就需要探索其他方式或理论来对现象进行解释 (这也是化学等学科发展的基本想法).

首先介绍美国科学家 W.N.Lipscomb 提出的三中心键理论 (styx 方法), 其本人也因此获 1976 年 Nobel Prize in Chemistry.

三中心键理论与 styx 方法

我们认为硼氢化合物中存在如下几种化学键.



其中 b, d, e 为 3c-2e 键, 即三个中心共享两个电子. 下面我们对通式为 B_nH_{n+m} 的硼烷进行讨论.

我们进行讨论的基础是原子, 轨道, 电子的守恒. 我们设上面 (b) 的数量为 s, (d)(e) 总和为 t, (c) 数量为 y, 除 $(BH)_n$ 外其余的 (a) 为 x. 由上述三个守恒分别得到

$$\begin{cases} \text{氢原子守恒: } s + x = m \\ \text{B 的价电子守恒: } s + 2t + 2y + x = 2n \\ \text{B 的价轨道守恒: } 2s + 3t + 2y + x = 3n \end{cases}$$

解上面的方程, 可以得到不定方程组

$$\begin{cases} x = m - s \\ t = n - s \\ y = s - \frac{1}{2}m \end{cases}$$

讨论 s 即可得到不同的值. 需要注意以上四个参数均需为整数. 我们用 (styx) 这组数来表示一个硼烷的成键情况, 如 B_2H_6 的 (styx) 为 (2002).

之后, Wade 又提出一种预测硼烷及其衍生物结构的规则, 通常称为 Wade 规则, 这里不做过多介绍.

3.3 其余微观作用力

3.3.1 H-bonding ★

氢键 (Hydrogen Bond, H-bonding), 一种比共价键弱, 比 van der Waals 力强的分子间作用力. 氢键可以分为两种: 常规氢键与非常规氢键. 在应试中, 我们一般只考虑常规氢键.

常规氢键 (normal hydrogen bond)

常规氢键主要是指分子中与高电负性原子 X 以共价键相连的 H 原子, 和另一个分子中的高电负性原子 Y 之间形成的一种相互作用力, 用 $X-H \cdots Y$ 表示. 一般而言, $X, Y \in \{N, O, F\}$. 下面介绍氢键的“键参数”.

氢键的“键参数”

- 键长：氢键的键长是指 **X** 与 **Y** 之间的距离。
- 键能：氢键的强弱主要取决于与 **H** 相连的原子，即 **X,Y** 的电负性强弱。一般而言，我们有氢键的强弱顺序



- 键角：由于 **H** 原子相较 **X,Y** 的体积小很多，故 **H** 与 **X,Y** 接触后，另一个原子就很难向 **H** 原子接触，这就是氢键的**饱和性**。所以，一般氢键中 **H** 的配位数为 2，键角接近 180° ，这就是氢键的**方向性**。

讨论完氢键的一些性质，我们来讲述氢键的一些影响。氢键造成最明显的影响就是水与冰，出现了固体密度小于液体的奇观：这是由于固体中氢键参与了晶体结构的塑造，使得水分子之间的距离变大。其次，分子间氢键可以**提高**物质的熔沸点，而分子内氢键会**降低**物质的熔沸点。可以这么理解：分子的熔沸点是破坏分子间作用力的直观体现，分子间作用力越强，分子熔沸点越高。分子内氢键可以有效提升分子间作用力，而分子内氢键会使得单个分子中的原子趋于饱和，和其他分子中原子形成的分子间作用力就越小，也就会导致熔沸点降低。

问题 3.9 讨论三种硝基苯酚的熔沸点情况。

解答。 容易发现，邻硝基苯酚中，酚羟基的 **O,H** 会与硝基上的 **O** 形成分子内氢键，从而形成一个六元环结构；对硝基苯酚由于羟基与硝基为对位，更容易形成分子间氢键。故排序为 **m.p.**: 邻硝基苯酚 > 间硝基苯酚 > 对硝基苯酚。

非常规氢键 (abnormal hydrogen bond)

我们介绍一些非常规氢键，不要求掌握，感兴趣的同学可以自行查阅资料。

1. $X-H\cdots\pi$ 氢键。 π 表示 π 键或离域 π 键，作为质子的接受体。如果 π 是芳香 π 电子，则称为芳香氢键。
2. $X-H\cdots M$ 氢键。 M 表示金属原子。
3. $X-H\cdots H-Y$ 二氢键。如 H_3N-BH_3 的沸点较高，人们为了解释，提出了 $H-N\cdots B-H$ 的二氢键模型。

3.3.2 van der Waals Force ★

我们将分子之间存在的，最广泛的作用力称为 **van der Waals 力**。其比化学键要弱很多，但是使气体液化，液体分子固化的作用力。其主要包括三种作用力：取向力，诱导力以及色散力。

1. 取向力：存在于极性分子之间，离子与极性分子之间。这种力存在依赖于两个分子(离子)的偶极之间的吸引；
2. 诱导力：存在于极性分子与非极性分子之间。极性分子“诱导”非极性分子的正负电荷中心进行短暂偏移，产生**诱导偶极**，与极性分子的永久偶极相作用产生诱导力。

3. 色散力：存在于任何共价分子之间. 分子的变形性越大，瞬时偶极越大，色散力就越大. 为方便记忆，笔者整理出如下表格.

表 3.1: 分子间作用力整理

	极性分子	非极性分子
极性分子	取向力，诱导力，色散力	诱导力，色散力
非极性分子	诱导力，色散力	色散力