

# 从原子结构到简单小分子

## ——《结构化学》教学体会之一

顾勇冰<sup>1</sup>, 林梦海<sup>2\*</sup>

(1. 浙江丽水师范学院化学系, 浙江 丽水 323000; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:**对《结构化学》中微观粒子的引入、状态函数等难点的讲述进行探讨,对原子基态光谱项的图示法、分子对称性等内容进行介绍,对形成化学键的要素、简单小分子的化学键的描述作了分析。

**关键词:**结构化学; 微观粒子; 基态光谱项; 化学键

**中图分类号:**O 64.1

**文献标志码:**B

**文章编号:**0438-0479(2011)S-0169-03

化学过程无非要涉及到合成、分离、检测等几个方面。合成是最有创造力的一环,无论是传统的合成方法,或是近来开发的激光、电磁等极端手段,不断产生出各种新的化合物。然而,化学反应错综复杂,除了主反应外,还伴有多种副反应,只有通过分离才能得到纯净的产物。接下来要用检测手段(包括光、电、磁等各种物理手段),了解新物质的结构、性能等。例如用 X 光衍射测定晶体结构,用红外、拉曼光谱气态分子的键长、键角……,《结构化学》这门课就是介绍检测获得的原子、分子、晶体的结构。

## 1 原子结构

《结构化学》课程首先讲述的原子结构可分为两部分,一是单电子原子,另一个是多电子原子。首先要引入电子是微观粒子的概念,对于长期接触宏观世界的学生来说,这是个难点。在这一部分,首先要让学生建立宏观与微观的巨大差异:我们日常接触的一小勺盐粒或糖粒包含了  $10^{23}$  的氯化钠分子或糖分子;化学实验中使用的 50 mL 烧杯所盛溶液,甚至酸碱滴定的一滴溶液也有天文数字的分子。微观粒子包括电子、质子、中子、光子等全同粒子,首先是光子的性质被研究。早在 17 世纪,对光的本性有牛顿的微粒说与惠更斯的波动说,由于光的衍射与干涉现象,波动说一度占上风。20 世纪爱因斯坦解释光电效应时,提出光子说,即

光子具有波粒二象性。不久,博士生德布罗意提出假设:适合光子的波粒二象性也适合其他微粒,并很快被实验所证实。世界上顶尖的物理学家明白:以前宏观世界的物理公式需要重新讨论,要建立一个专门研究微观世界的物理学说——量子力学。在讲述量子力学基础时,更注重介绍新学科建立的过程,使学生了解如何从细微的实验现象中,认识事物的本质,从而总结出规律。

### 1.1 单电子原子

化学过程主要涉及电子在原子核间的运动,因此对微观粒子,我们主要关注电子。电子是既没有明确的外形、又没有确定轨道的全同粒子。我们只能用状态波函数  $\psi$  来描述它们的运动。对于这些内容,学生往往感到很难理解。我们就告诉学生,其实我们早就用  $1s, 2p$  等轨道来标记电子了,这些轨道就是它们的状态波函数。它们的数学形式虽然复杂(是解 Schrödinger 方程的结果),但几何图形我们很熟悉: $1s$  是一个带正号的圆球, $2p$  由两个符号相反的圆球组成……状态波函数的平方,即电子在空间出现的概率,就是我们常说的电子云。我们用学生熟悉的内容,去帮助他们理解量子力学基础中的艰涩内容。

氢原子是单电子原子,一个电子绕原子核运动。同样情况的还有  $\text{He}^+$  和  $\text{Li}^{2+}$  等类氢离子。这种情况只要考虑电子与原子核间的相互作用。从解氢原子的 Schrödinger 方程,我们得到了主量子数、角量子数和磁量子数,不同取值得到不同的原子轨道图形。而对类氢离子,体系能量  $E$  只与主量子数  $n$  有关: $E = -R \frac{Z^2}{n^2}$

收稿日期:2011-05-09

\* 通信作者:linmh@xmu.edu.cn

( $R=13.6 \text{ eV}$ , 里德堡常量).

## 1.2 多电子原子与原子光谱

多电子原子除了核外电子排布和电离能两个知识点外,还有一个重要内容——原子光谱项.由于电子同时进行空间轨道运动与自旋运动,原子光谱项由轨道角动量  $L$  与自旋角动量  $S$  耦合而成.其中又分等价电子组态与非等价电子组态两种情况.非等价电子组态光谱项的推导较容易,只需将  $L, S$  耦合起来,  $L$  和  $S$  各种组合都可存在,即可求出所有可能的光谱项.处在同一主量子数、角量子数的电子称为等价电子,受 Pauli 不相容原理限制,微观状态大大减少,光谱项推算难度也加大.在本科教学中,只列表推导较简单的  $np^2, np^3$  组态,较复杂的留在研究生课程中介绍.

对于一般的多电子原子,只需要知道基态光谱项.我们教学生用图示法掌握这一内容.轨道运动矢量先向下( $p$  电子垂直  $m_l=1$ ,  $d$  电子垂直  $m_l=2$ , 斜向  $m_l=1$ ),再水平方向(对  $m_l$  贡献为 0),然后矢量向上( $p$  电子垂直  $m_l=-1$ ,  $d$  电子垂直  $m_l=-2$ , 斜向  $m_l=-1$ ),将所有的分矢量加和为总轨道矢量  $L$ .自旋矢量先向上,半满后再填自旋向下,净结果为总自旋矢量  $S$ .总角动量  $J$ ,根据  $L, S$  的箭头方向,方向相同  $J=L+S$ ,方向相反  $J=|L-S|$ .这样可以很方便地得到基态光谱项.

## 2 对称性与点群

对称性的讲述是《结构化学》中的又一重点,学生掌握好了,会提高整门课的掌握水平,同时也提高学生空间想象能力.对称性是自然界的一种现象,数学中有一分支“群论”专门研究它.在分子结构内容讲述中涉及对称点群、晶体结构内容涉及空间群.这部分讲述从日常生活的物品说起,寻找对称性;然后才介绍一个个点群,每个点群都列举多种分子的实例,如  $D_{3h}$  点群,不仅介绍平面三角形的  $BF_3$ ,还介绍三角双锥的  $PCl_5$  和三棱柱的  $TiCl_6$ ,找出主量子化轴  $C_3$  及垂直  $C_3$  的 3 个  $C_2$  轴,水平平面、垂面……,接下来安排一次模型实习课.《结构化学》教学组有一套木块模型,由数百个四面体、长方体、立方体、八面体木块组成,每个木块的部分角被削掉,形成不同的对称性.学生经过眼看手摸,寻找对称轴、对称面、对称心,熟悉了点群,拓宽了空间思维能力.接下来的教学是如何从具体分子寻找点群.经过一系列的教学活动,逐步深入,学生学出了兴趣,自己找分子练习,打下了坚实的对称性基础.

## 3 简单小分子

### 3.1 化学键形成的三要素:对称性匹配、能量相近、轨道最大重叠

这部分结合原子轨道图形、对称性知识,使学生建立清晰的化学键图像:无论是  $s-s$ ,  $s-p$  或  $p-p$  重叠形成的  $\sigma$  键,还是  $p-p$ ,  $d-d$  或  $p-d$  轨道重叠形成的  $\pi$  键,首先要满足对称性匹配、轨道有效重叠;其次有几个原子轨道,就必须组合出几个分子轨道. $\sigma$  成键轨道是心对称图形, $\sigma$  反键轨道则是反对称图形;相反, $\pi$  成键轨道是对两原子轨道中心连线中点反对称, $\pi$  反键轨道则是对称的. $\sigma, \pi, \delta$  这些分子轨道也有对应的量子数,分别为  $0, \pm 1, \pm 2$ ,因此  $\sigma$  轨道是单个出现, $\pi, \delta$  轨道都是成对出现.

形成化学键要求能量相近,源于不同原子的原子轨道能量相差很大.例如,  $H$  与  $F$  原子靠近,要形成化学键,  $H$  的  $1s$  轨道能量为  $-13.6 \text{ eV}$ ,而  $F$  的  $1s$  轨道能量低至  $-696.32 \text{ eV}$ ,  $2s$  能量为  $-40.12 \text{ eV}$ ,  $2p$  轨道能量  $-18.63 \text{ eV}$ .因此,  $F$  的  $1s$  轨道只能作为内层轨道,一个  $2p$  轨道与  $H$  的  $1s$  轨道形成  $\sigma$  键,剩余的  $2p, 2s$  电子均形成非键轨道(孤对电子).

成键要求轨道最大重叠,因此有原子轨道杂化.轨道杂化只是  $s, p$  或是  $s, p, d$  轨道间能量平均化,杂化前后总能量守恒,而不会降低;原子轨道形成分子轨道必然能量降低,而反键轨道则能量升高,二者也保持能量守恒.

### 3.2 同核和异核双原子分子

这部分要求学生在掌握同核双原子分子的分子轨道法表达基础上,用等电子原理写出异核双原子分子的分子轨道.

### 3.3 简单小分子

《结构化学》这门课,最基本的任务就是培养学生分析所遇到分子的化学键,从而了解该物质的性能.世界上的分子千千万万,每日还以几十至上百个速度在递增.为了减少学生的畏难情绪,介绍分子化学键从常见简单小分子开始.

例如水分子,中心氧原子作  $sp^3$  杂化,与 2 个  $H$  形成  $\sigma$  键,剩余 4 个价电子形成 2 个孤对电子,分子为  $V$  形.类似的分子有  $H_2S$  等.又如  $SO_2$ ,硫原子作  $sp^2$  杂化,与氧原子形成  $\sigma$  键外,2 个价电子形成,1 个孤对电子,还余 2 个价电子,氧原子也作  $sp^2$  杂化,形成 1

个  $\sigma$  键、2 个孤对电子外, 还剩 1 个价电子, 3 个原子形成  $\Pi_3^4$  的大  $\pi$  键.  $O_3$  的成键情况与它类似. 将分子归类介绍, 也方便学生掌握.

在分析化学键时, 要把分子中每个原子的价电子安排好. 例如  $CO_2$  分子 C、O 都作  $sp$  杂化, 相互形成  $\sigma$  键外, C 余 2 个价电子, O 余 3 个价电子, 共形成 2 个  $\Pi_3^4$  的大  $\pi$  键. 与  $CO_2$  情况类似的还有  $CS_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2^+$ ,  $N_3^-$  等体系. 同时还要分清电子结构与分子结构的差异. 例如  $XeF_4$  分子, Xe 有 8 个价电子, 作  $sp^3d^2$  杂化, 与 4 个 F 形成  $\sigma$  键外, 还有 4 个电子形成 2 个孤对电子. 这样 Xe 原子周围有 6 个电子对, 形成八面体的电子结构, 但电子与原子核的质量相差几千倍, 我们最后的分子结构是以 Xe 与 F 形成的四边形结构.

复杂分子的化学键及晶体结构的讲述, 将另文讨论.

## 4 结 论

本文对《结构化学》课程前半部分的难点——“量

子力学基础”、“原子光谱项”等章节小结了讲述的体会, 对课程的教学基础“对称性与点群”的教学方法与手段进行了介绍, 还对课程的重点“简单小分子结构”进行了小结. 其余部分有待后文继续探讨.

### 参考文献:

- [1] Atkins P W. Physical chemistry[M]. 7th ed. London: Oxford University Press, 2002.
- [2] Slater J C. Quantum theory of atomic structure[M]. New York: McGraw-Hill, Press, 1960.
- [3] Cotton F A. 群论在化学中的应用[M]. 刘春万, 等译. 北京: 科学出版社, 1975.
- [4] Pauling L. 化学键的本质[M]. 卢嘉锡, 等译. 上海: 上海科学技术出版社, 1966.