

从原子结构到简单小分子

——《结构化学》教学体会之一

顾勇冰¹, 林梦海^{2*}

(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 ψ 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 He^+ 和 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 σ 键,还是 $p-p$, $d-d$ 或 $p-d$ 轨道重叠形成的 π 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. σ 成键轨道是心对称图形, σ 反键轨道则是反对称图形;相反, π 成键轨道是对两原子轨道中心连线中点反对称, π 反键轨道则是对称的. σ, π, δ 这些分子轨道也有对应的量子数,分别为 $0, \pm 1, \pm 2$,因此 σ 轨道是单个出现, π, δ 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 eV ,而 F 的 $1s$ 轨道能量低至 -696.32 eV , $2s$ 能量为 -40.12 eV , $2p$ 轨道能量 -18.63 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 σ 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 σ 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 σ 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 σ 键、2 个孤对电子外,还剩 1 个价电子,3 个原子形成 Π_3^4 的大 π 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 σ 键外,C 余 2 个价电子,O 余 3 个价电子,共形成 2 个 Π_3^4 的大 π 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 σ 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.