

# 第零章 有機化學基礎工具

## 第一節 原子的結構

### 一、原子結構的演進

依照年代的演進，原子模型可分為以下幾大類型：

各種原子學說之模型

#### (一)道耳吞原子說(1802年)

主張物質由原子組成，為物質組成之最小單位，不可再分割。

#### (二)湯木生西瓜模型(1897年)

經由陰極射線實驗，證實了電子的存在，進而確定了電子為組成原子中的基本粒子。

#### (三)拉塞福行星模型(1911年)

利用 $\alpha$ 粒子撞擊金箔，產生散射進而建立了行星模型(又稱有核模型)。

#### (四)波耳氫原子模型(1913年)

修正拉塞福行星模型，建立了能階模型，並解釋了電子能階之不連續性。

#### (五)量子力學-軌域模型(1929~近代)

近代物理對於電子不再以"軌道"的方式去描述，而是以在空間中出現的機率分布來說明電子出現，目前也以此方法來描述。

### 二、量子數、軌域、能階

#### (一)量子數(Quantum numbers)

1. 意義：用以標記一電子或軌域的整數。

2. 種類：要完全描述軌域的能階，需使用兩種量子數。這兩者為分別為：

$n$  (主量子數)、 $l$  (軌域角動量子數)

#### (二)主量子數( $n$ )(principal quantum number)決定原子中軌域大小及能量的量子數。

1.  $n=1、2、3、4\dots$ ，可表示K、L、M、N...殼層。

2.  $n$ 值越大，所對應的軌域能量越大。

3.  $n$ 越大，軌域半徑        ，即電子出現機率最大處離原子核越        。

◎程俊補充：電子出現機率最大處即為平常所講之        。

#### (三)角量子數( $l$ )(angular momentum quantum number)：

又稱為副量子數，用以決定軌域的形狀。

1.  $l$ 值由 $n$ 決定，對一個 $n$ 值， $l$ 的數值關係為        ，即有 $n$ 個不同的 $l$ 值  
即表示有 $n$ 種軌域。

$n=1$ ： $l=0$ ，有1種軌域

$n=2$ ： $l=0、1$ ，有2種軌域

2. 每一個  $l$  值，表示一種軌域。
3. 常見軌域的形狀： (a)S 軌域 (b)P 軌域

(四)量子數與能階關係

1. 多電子原子中軌域能量之大小由  $n$  及  $l$  共同決定
2.  $(n+l)$  值較大者，能階較大。
3.  $(n+l)$  值相等時， $n$  值較大者能階較大。

◎程俊補充：穿隧效應造成的能量變化

三、混成軌域及分子形狀(Hybridization orbital and molecular geometry)

(一)有機化學中常用來鍵結的原子分別為碳、氫、氧、氮、硫、磷、鹵素(氟、氯、溴、碘)等等...

但是除了氫之外，其餘原子在鍵結時，都有將其電子的空間出現機率重新分配的現象，我們稱此現象為軌域的混成，其所得之新軌域稱為混成軌域。

◎程俊補充：各種混成軌域的形狀及能量、鍵角、成分性質、鍵能的大小：

採用軌域及個數	所得混成	所得形狀	鍵結角度	s 軌域所佔%	鍵能大小
---------	------	------	------	---------	------

(二)混成軌域的判定

以下規則對任意原子都適用(H除外)：計算  $\sigma$  和  $lp$  的數目之和(多重鍵之中的  $\pi$  不計入)

總和	混成軌域	◎程俊補充：為何 $\pi$ 不需計入??
----	------	-----------------------

◎程俊神解：若問滿足八隅體之原子的混成軌域，以下方法可一眼看出(一秒一個)

*Example 1*

試判斷下列物質的中心混成、分子形狀：

(A)CH<sub>4</sub> (B)BF<sub>3</sub> (C)NH<sub>3</sub> (D)BeCl<sub>2</sub> (E)CO<sub>2</sub> (F)CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (G)NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [Solomons 習題]

解析：

*Example 2*

請排列出下列多電子原子能階之大小順序：

(A)2S 2P (B)4S 3P (C)3P 5S (D)4S 3d [Solomons 習題]

解析：

*Example 3*

下列哪一個實驗證明了原子的質量集中在原子核？

(A)氫原子放射光譜 (B)光電效應 (C) $\alpha$ 粒子被金箔散射 (D)繞射 (E)陰極射線

[學士後(中)]

解析：

*Example 4*

下列何者是碳烯(carbene)的結構？

(A)R<sub>3</sub>C<sup>+</sup> (B)R:<sup>+</sup> (C)R<sub>2</sub>C: (D)R<sub>3</sub>C<sup>-</sup> (E)R [學士後(中)]

解析：



## 第二節 結構式

## 一、路以士結構

在前面所講述的內容中，同學可以發現要能夠立刻畫出化學式的結構式並不是一定非常直覺的，故在此我們要先介紹傳統的價鍵理論(Valence bond theory)，這是科學家早期廣泛應用於判斷物質的鍵結情形與分子形狀時使用，其大原則如下：

1. 盡可能使各原子滿足八隅體
  2. 常見鍵結量：C(4) N、P(3) O、S(2) H、X(1)
  3. 個數少、價數高者為中心原子
  4. 若為多中心物質，則大多中心接中心
  5. 考量共用之電子數及族數之後，若有孤對電子要表示出來
- 接著我們利用此原則來繪出大量的無機、有機化合物：

## (一)基本型



## (二)雙中心物質 ◎程俊神解：



形狀：

## (三)有機化合物 ◎程俊神解：



◎程俊補充：此類化合物又稱為縮合結構式(condensed structure)，有表示出官能基的稱為示性式，本書於之後會詳述列出各種有機化合物的官能基(functional group)。

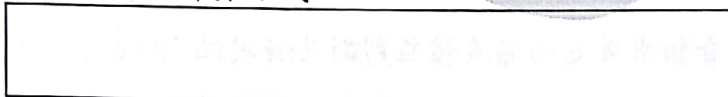
(四)含氧酸 ◎程俊神解：



## 二、形式電荷(Formal charge 簡稱 FC)

於得知物質的結構之後，為了以後能夠得知物質的電荷分布情形，比如說富含電子處與電子缺乏處，所以我們必須要有方法去了解一個物質的電荷分布，於此處科學家介紹一個方法去計算出電子分配的簿記方式，稱為形式電荷。

(一)形式電荷的計算方式：



我們將共用電子數除以 2 的意思是將電荷均等地分散於原子之間，以利判斷這個原子是否因為鍵結而有額外得到或者失去電子，進而得知其為缺乏電子或是富含電子處。

馬上練習：



◎程俊神解：其實得知結構式後，以此方法即可馬上得知結構(圈取法)。