

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/李宗和主编. - 北京:高等教育出版社,
2002.7

中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

ISBN 7-04-010696-5

I. 结… II. 李… III. 结构化学-专升本-教材
IV. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 098546 号

结构化学

李宗和 主编

出版发行 高等教育出版社

购书热线 010-64054588

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 免费咨询 800-810-0598

邮政编码 100009

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

传 真 010-64014048

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京印刷二厂

开 本 850×1168 1/32

版 次 2002 年 7 月第 1 版

印 张 12.125

印 次 2002 年 7 月第 1 次印刷

字 数 310 000

定 价 16.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究



序

根据教育部师范教育司关于中学教师进修高师本科(专科起点)教学计划中对结构化学课的要求,结合“专升本”学生的成人、在职及所学内容针对性强的特点,由北京师范大学李宗和、李奇,华东师范大学高剑南、林海伦,东北师范大学付强,西南师范大学李明,辽宁师范大学孙仁安共同讨论制定了本书的编写大纲,大纲贯彻了专科起点、本科要求和实用性强的精神,编写思路如下。

全书每一章分正文、阅读材料、学习指导等部分。正文主要介绍结构化学基本概念、基本理论及主要的实验方法,并配有学习指导和掌握上述内容的必要习题;阅读材料是全面了解结构化学对正文部分所做的必要补充;各章引有一些文献,以便读者深入学习使用。正文部分作为学生学习重点,要求学生必须掌握;阅读材料用于学生自学,扩大知识面,在以后的教学科研中起引导入门作用。

本书还介绍了一些结构化学上的最新成就,涉及能源、材料、生命科学。

根据《中学教师进修高等师范本科(专科起点)教学计划》(试行)对本课程教学课时的规定并依据专升本教学的实际情况,建议师生在使用本教材时参考如下的课时分配方案:

教 学 内 容	课 时 分 配				
	脱产	业余	函 授		
			面授	自学	合计
第一章 量子力学基础	8	8	5	10	15
第二章 原子结构	10	10	6	12	18

续表

教 学 内 容	课 时 分 配				
	脱产	业余	函 授		
			面授	自学	合计
第三章 双原子分子	6	6	4	8	12
第四章 测定双原子分子结构的实验方法	6	6	4	8	12
第五章 分子对称性	8	8	5	12	17
第六章 多原子分子	8	8	6	10	16
第七章 共轭分子	10	10	6	14	20
第八章 配合物	8	8	6	12	18
第九章 晶体结构基础	12	12	8	16	24
第十章 结晶化学基础	14	14	10	18	28
课时合计	90	90	60	120	180

本书由李宗和任主编,参编人员(按本书章节顺序)有:傅强(第一、二章),林海伦(第三章),高剑南(第四章),孙仁安(第五、六章),李明(第七、八章),李奇(第九、十章)。由于我们的水平所限,错误和不当之处在所难免,诚恳欢迎读者批评指正。

编 者
2001年10月

目 录

第一章 量子力学基础	(1)
§ 1.1 量子力学产生的背景	(1)
1.1.1 量子论	(1)
1.1.2 光的粒子性	(5)
1.1.3 粒子的波动性	(7)
1.1.4 不确定关系	(9)
1.1.5 量子力学的建立	(11)
§ 1.2 态、波函数和力学量算符	(11)
1.2.1 态和波函数	(11)
1.2.2 态的叠加	(13)
1.2.3 算符	(13)
1.2.4 力学量算符	(15)
§ 1.3 量子力学基本原理	(17)
1.3.1 状态函数	(18)
1.3.2 薛定谔方程	(18)
1.3.3 力学量算符	(18)
1.3.4 力学量的本征值和平均值	(18)
1.3.5 态叠加原理	(19)
1.3.6 保里原理	(19)
§ 1.4 一维势阱中的粒子	(19)
1.4.1 一维无限深势阱模型	(19)
1.4.2 薛定谔方程求解	(19)
1.4.3 一维势阱中粒子的讨论	(22)
参考文献	(26)
学习指导	(26)
思考题	(27)

习题	(27)
第二章 原子结构	(29)
§ 2.1 氢原子	(29)
2.1.1 氢原子的薛定谔方程	(29)
2.1.2 变数分离	(31)
2.1.3 氢原子薛定谔方程的解	(31)
§ 2.2 关于氢原子的讨论	(37)
2.2.1 氢原子基态	(37)
2.2.2 能级与简并态	(39)
2.2.3 角动量和电磁性质	(40)
2.2.4 复波函数和实波函数	(43)
2.2.5 波函数和电子云的图形表示	(45)
§ 2.3 多电子原子和原子轨道	(49)
2.3.1 多电子原子的薛定谔方程	(49)
2.3.2 中心场近似和原子轨道概念	(50)
2.3.3 自洽场方法	(52)
§ 2.4 电子自旋和保里原理	(55)
2.4.1 电子自旋的实验根据	(55)
2.4.2 电子自旋运动的性质	(56)
2.4.3 保里原理	(57)
§ 2.5 核外电子排布和元素周期律	(60)
2.5.1 核外电子排布的三原则	(60)
2.5.2 离子的电子层结构	(63)
阅读材料	(65)
参考文献	(73)
学习指导	(73)
思考题	(74)
习题	(74)
第三章 双原子分子	(76)
§ 3.1 氢分子离子	(76)
3.1.1 H_2^+ 的哈密顿算符	(76)

3.1.2	变分法解 H_2^+ 的薛定谔方程	(77)
3.1.3	积分 S_{ab} 、 H_{aa} 、 H_{ab} 和体系能量	(83)
3.1.4	共价键的本质	(87)
§ 3.2	简单分子轨道理论	(88)
3.2.1	双原子分子的哈密顿算符	(88)
3.2.2	单电子近似和分子轨道	(88)
3.2.3	原子轨道线性组合成分子轨道(LCAO-MO)法	(90)
3.2.4	分子轨道的类型和符号	(95)
§ 3.3	同核双原子分子	(100)
3.3.1	O_2 和 F_2 分子	(101)
3.3.2	N_2 及 N 以前元素的同核双原子分子	(103)
§ 3.4	异核双原子分子	(106)
3.4.1	CO	(106)
3.4.2	NO	(107)
3.4.3	HF	(107)
阅读材料		(109)
参考文献		(112)
学习指导		(112)
习题		(115)
第四章	测定双原子分子结构的实验方法	(118)
§ 4.1	分子光谱概论	(118)
§ 4.2	双原子分子的转动光谱	(120)
§ 4.3	双原子分子的振动光谱	(124)
4.3.1	谐振子模型	(125)
4.3.2	非谐振子模型	(127)
4.3.3	双原子分子的振动-转动光谱	(129)
§ 4.4	双原子分子的电子光谱	(134)
阅读材料		(136)
参考文献		(142)
学习指导		(142)
习题		(145)

第五章 分子对称性	(146)
§ 5.1 对称操作和对称元素	(148)
5.1.1 恒等操作和恒等元	(148)
5.1.2 旋转操作和对称轴	(148)
5.1.3 反映操作和对称面	(149)
5.1.4 旋转反映操作和象转轴	(150)
5.1.5 反演操作和对称中心	(152)
§ 5.2 对称操作的乘积	(154)
§ 5.3 群的定义和举例	(158)
5.3.1 群的定义	(158)
5.3.2 群的一些实例	(159)
5.3.3 关于群的几个常用概念	(163)
§ 5.4 分子所属点群的确定	(165)
5.4.1 单轴群	(166)
5.4.2 双面群	(168)
5.4.3 立方体群	(172)
§ 5.5 分子对称性的系统分类法	(174)
§ 5.6 分子对称性与分子性质	(175)
阅读材料	(177)
参考文献	(187)
学习指导	(187)
习题	(188)
第六章 多原子分子	(189)
§ 6.1 多原子分子的薛定谔方程	(189)
§ 6.2 单电子近似	(190)
§ 6.3 离域分子轨道	(193)
§ 6.4 定域分子轨道	(198)
§ 6.5 杂化原子轨道	(201)
6.5.1 杂化轨道理论	(202)
6.5.2 杂化轨道理论的简单应用	(207)
参考文献	(212)
学习指导	(213)

习题	(213)
第七章 共轭分子	(215)
§ 7.1 休克尔分子轨道(HMO)法	(215)
§ 7.2 有机共轭分子的 π 电子结构	(218)
7.2.1 丁二烯的 π 电子结构	(218)
7.2.2 苯的 π 电子结构	(223)
§ 7.3 HMO 法对共轭烯烃处理的一般结果	(224)
7.3.1 直链共轭多烯	(225)
7.3.2 单环共轭多烯	(226)
§ 7.4 电荷密度、键级、自由价与分子图	(228)
7.4.1 基本定义	(228)
7.4.2 丁二烯的性质	(229)
7.4.3 分子图的应用	(232)
§ 7.5 无机共轭分子	(233)
§ 7.6 共轭 π 键形成的条件和类型	(235)
§ 7.7 前线分子轨道理论及应用	(238)
7.7.1 丁二烯的电环化反应	(239)
7.7.2 己三烯的电环化反应	(240)
7.7.3 丁二烯与乙烯的环加成反应	(240)
7.7.4 乙烯与乙烯的环加成反应	(241)
阅读材料	(242)
参考文献	(247)
学习指导	(247)
习题	(249)
第八章 配合物	(251)
§ 8.1 晶体场理论	(251)
8.1.1 晶体场理论简介	(252)
8.1.2 配位化合物的几何构型	(257)
8.1.3 配位化合物构型畸变与姜-泰勒效应	(258)
8.1.4 配位化合物的性质	(260)
§ 8.2 配合物的分子轨道法	(263)
8.2.1 σ 型配位化合物	(263)

8.2.2 $\sigma-\pi$ 配位化合物	(267)
§ 8.3 生命体中的配合物	(270)
阅读材料	(272)
参考文献	(273)
学习指导	(274)
习题	(276)
第九章 晶体结构基础	(277)
§ 9.1 晶体的点阵结构与点阵	(278)
9.1.1 晶体结构的周期性	(278)
9.1.2 点阵结构与点阵	(278)
9.1.3 点阵及其基本性质	(283)
§ 9.2 晶体结构参数	(284)
9.2.1 晶胞参数与原子坐标参数	(285)
9.2.2 正当点阵单位与正当晶胞	(286)
9.2.3 晶面指标	(288)
9.2.4 晶面间距 $d_{(hkl)}$	(290)
9.2.5 几个计算公式	(291)
§ 9.3 实际晶体	(291)
9.3.1 理想晶体与实际晶体	(291)
9.3.2 单晶体、多晶体与微晶体	(292)
9.3.3 液态晶体	(293)
9.3.4 同质多晶和类质多晶	(294)
§ 9.4 晶体的宏观对称性	(295)
9.4.1 晶体的宏观对称性	(295)
9.4.2 晶体的宏观对称元素和 32 点群	(297)
9.4.3 晶系与晶体的空间点阵型式	(298)
§ 9.5 晶体微观对称性	(303)
9.5.1 空间对称操作及相应的微观对称元素	(303)
9.5.2 晶体的微观对称元素系与 230 个空间群	(306)
§ 9.6 晶体的 X 射线衍射	(307)
9.6.1 晶体对 X 射线的衍射效应	(308)
9.6.2 衍射方向与晶体结构参数	(309)

9.6.3 衍射强度与晶胞内原子的种类及分布	(314)
9.6.4 系统消光	(316)
阅读材料	(318)
参考文献	(325)
学习指导	(326)
习题	(327)
第十章 结晶化学基础	(332)
§ 10.1 金属晶体	(332)
10.1.1 金属特性与金属键	(332)
10.1.2 金属单质结构	(337)
10.1.3 合金结构	(342)
§ 10.2 离子晶体	(349)
10.2.1 几种二元离子晶体的典型结构形式	(349)
10.2.2 晶格能(点阵能)	(354)
10.2.3 离子半径	(355)
10.2.4 哥希密特结晶化学定律	(359)
§ 10.3 其他键型晶体	(363)
10.3.1 共价型晶体	(363)
10.3.2 分子型晶体	(365)
10.3.3 氢键型晶体	(367)
10.3.4 混合键型晶体	(370)
参考文献	(371)
学习指导	(371)
习题	(373)

第一章 量子力学基础

19 世纪末,以牛顿(Newton)力学、热力学及统计物理学、电动力学为代表的经典物理学已经发展到了相当完善的程度,当时人们能感知到的机械运动及电、磁、光、声、热等现象都能用经典物理学理论说明。1897 年,汤姆逊(Thomson J J)发现了电子,科学研究深入到微观领域,此后人们观察到了诸如黑体辐射、光电效应等一些新的实验现象,这些实验事实用经典理论无法解释,经典物理学出现了空前的危机。到了 20 世纪 20 年代,能够克服经典物理学危机的崭新的现代物理学大厦建立起来,它的两大支柱就是相对论和量子力学。人们普遍认为,现代的核能技术、光电技术和微电子技术等高科技都是现代物理学的衍生物。尤其是量子力学的建立对化学学科的发展有重要意义,它在化学从经验科学走向理论科学的发展过程中起着关键作用。

§ 1.1 量子力学产生的背景

1.1.1 量子论

由于冶金工业的高度发展,在 19 世纪末黑体辐射的理论研究成为物理学的重要课题之一。所谓黑体,就是能全部吸收投射到它上面的辐射的物体。自然界中没有绝对黑体,在科学研究中通常用不透明材料制成内表面粗糙的空腔来模拟黑体。黑体辐射所研究的问题是黑体腔内热辐射能量密度 E 随波长 λ (或频率 ν) 的变化规律,这对于冶金高炉内温度的测量技术有重要意义。实验上已经得到了黑体辐射的经验规律,由此可绘制出在一定温度下

能量密度 E 随辐射波长 λ 分布的曲线。用经典的电磁理论和统计物理学可得到黑体辐射的理论公式,尽管理论推导是严格无误的,但理论结果和实验曲线符合得不好。

1900 年 12 月 14 日,普朗克(Plank M)公布了他对黑体辐射的研究成果。他提出了一个假设:黑体腔内辐射能的吸收或释放不能连续进行,只能以某一个最小单位 ϵ 做跳跃式改变,而且 ϵ 的大小与辐射波频率 ν 有关:

$$\epsilon = h\nu \quad (1-1)$$

比例常数 $h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$,称为普朗克常量。于是黑体辐射能为:

$$E_n = n\epsilon \quad (n = 1, 2, 3 \cdots) \quad (1-2)$$

这一假设与经典物理学中辐射能是连续的核心观念完全相反。以此为基础,结合经典物理理论推导出来的黑体辐射公式与实验结果符合很好,普朗克取得了巨大成功。现在我们知道,像这种某物理量的变化是不连续的,而以某一最小单位做跳跃式的增减,就称这物理量的变化是“量子化”的,这一最小单位就叫做这个物理量的“量子”。因此,后人称普朗克的假设为量子说。

1913 年,玻尔(Bohr N)把量子概念运用到原子结构和氢原子光谱问题上。当时比较流行的原子结构模型是卢瑟福(Rutherford E)的原子有核模型(又称原子的天体模型),即原子核带正电,位于原子的中心,电子带负电,在核外圆形轨道上绕核运行。而由于天文学的发展,人们对氢原子光谱有了较深入的了解:氢原子光谱是由一些不连续的线状光谱组成,如图 1.1。

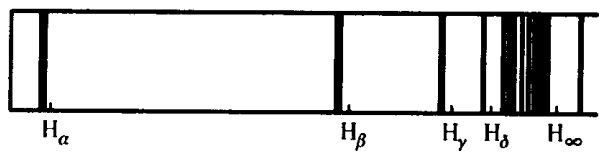


图 1.1 氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱

1885年,瑞士的一个中学物理教师巴尔麦(Balmer J)经实验测定,给出了一个光谱经验公式,后经里德堡(Rydberg)改进,写成如下形式:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_1 = 1, 2, 3 \cdots) (n_2 \geq n_1 + 1) \quad (1-3)$$

式中 $R_H = 1.0973732 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 称为里德伯常量; $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ 是波长的倒数, 称为波数。

按照经典电磁理论,带电粒子绕一中心做周期性运动将连续地向外辐射能量,电子由于能量损失,其轨道半径不断减小而最终落到原子核上,说明卢瑟福的原子模型极不稳定。另外,电子能量的连续辐射应该得到连续的原子光谱而不是线状光谱,这表明卢瑟福的原子结构不合理且不能解释原子光谱。

为克服上述困难,玻尔在卢瑟福模型基础上提出了他的原子结构理论,核心是两条基本假定:

(1) 定态假设 原子有一些具有分立能值的稳定状态,称为定态。定态的条件是当电子在核外圆形轨道上运动时,其轨道角动量 M_n 量子化。

$$M_n = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3 \cdots) \quad (1-4)$$

(2) 量子跃迁假设 原子处于定态时不发生电磁辐射,当电子由一个定态 E_1 跃迁到另一个定态 E_2 时,以光的形式吸收或放出能量,光的频率是

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (1-5)$$

根据玻尔的假设,处于定态的原子是稳定的,且可计算出 $n =$

1、2、3…时氢原子轨道半径和相应的电子能量^①。如 $n = 1$ 时, 轨道半径为:

$$r_1 = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA} = a_0$$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, a_0 称为玻尔半径。氢原子的基态能量 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ 。电子伏特(eV)是能量单位, 它表示一个电子经 1 V 电位差后具有的能量, $1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

(1-4)式中的 n 称作“量子数”。由玻尔理论可推导出巴尔麦公式和 R_H 的理论值为 $1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 这与实验值十分接近。用玻尔理论对当时已经发现的氢原子光谱巴尔麦(Balmer)系列、帕邢(Paschen)系列和布喇开(Brackett)系列给予了解释, 还预测在紫外区有另一个系列存在, 这个系列于 1915 年被拉曼(Lyman)发现, 称拉曼线系。图 1.2 直观地描绘了玻尔理论氢原子能级分布的图像。当电子从 $n_1 = 1$ 的状态吸收能量被激发到 n_2 状态再回落到能量较低的状态时, 便以光的形式释放出多余的能量。由 $n_2 \geq 2, 3, \dots$ 的各态回落到 $n_1 = 1$ 的状态时形成的光谱为拉曼系列, 回落到 $n_1 = 2$ 的状态时形成的光谱为巴尔麦系列等等, 于是很好地说明了氢光谱各系列谱线形成的原因, 这是玻尔理论的成功之处。

普朗克和玻尔的量子论虽然获得了一定的成功, 却有很大局限性。它们都是在经典理论中人为地加进了量子化条件, 是经典理论与量子假设的混合产物, 并非全新的理论体系。玻尔理论虽然能解释氢原子光谱, 但对复杂的多电子原子光谱却无能为力, 作为科学发展的一个历史阶段, 他们的功绩是不可磨灭的。普朗克揭开了从经典物理进入量子物理的序幕, 而玻尔则为现代原子结构理论的创始者。

^① 潘道皑, 赵成大, 郑载兴等编. 物质结构. 第二版. 高等教育出版社, 1989

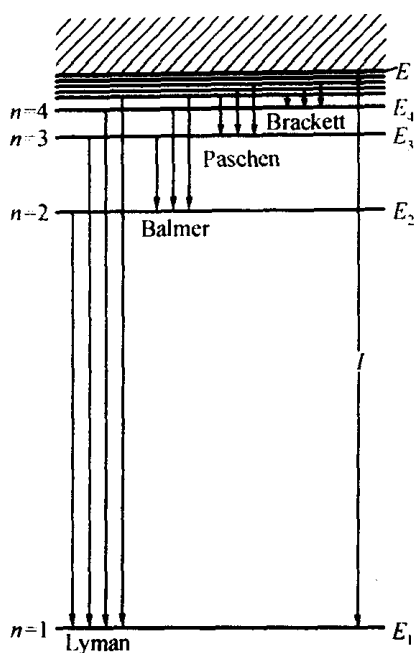


图 1.2 玻尔氢原子能级分布与光谱跃迁示意图

1.1.2 光的粒子性

光电效应是 19 世纪末人们发现的新的物理现象：当光照射到纯净金属表面时有电子(称光电子)逸出。光电效应在现代技术中有许多应用,如光电池、光敏器件等。经典物理学证明光是一种电磁波,不过波长要比一般的无线电波短得多。基于这种光的电磁波理论,光电子的动能 E_k 与光的强度有关,与入射光的频率 ν 无关。而光电效应的实验结果是：光电子的动能 E_k 与光的强度无关,与入射光的频率 ν 成正比。这显然使经典物理学难堪。

1905 年,爱因斯坦用普朗克的量子概念解释光电效应。他认为光的辐射场是由光量子(简称光子)组成,每个光子的能量是：

$$\epsilon = h\nu \quad (1-6)$$

根据狭义相对论,光子的动量为:

$$p = \frac{\epsilon}{c} \quad (1-7)$$

或

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-8)$$

$c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 是光的速度, λ 是光的波长。(1-8)式称作爱因斯坦关系式, 其中动量 p 是表示物质粒子性质的物理量, 波长 λ 是表示物质波动性的物理量^①。这说明光除了是电磁波外, 还有粒子性, 即光具有波粒二象性。后来, 人们把爱因斯坦这种理论叫做光子说。

根据光子学说, 爱因斯坦提出了解释光电效应的方程式:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W_0 \quad (1-9)$$

当光照射到金属表面后, 一个光子被一个电子吸收, 光子的能量 $h\nu$ 一部分用来克服金属对表面电子的束缚能 W_0 (又称逸出功), 另一部分转化为光电子动能, 在(1-9)式中, 光电子动能 $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ 与入射光频率 ν 的正比关系是不言而喻的。光电方程(1-9)式在1916年被密里根(Millikan R A)精确实验证实具有普适性。爱因斯坦关系式(1-8)于1923年被康普顿(Compton A H)的X射线与电子碰撞的散射实验证实。

【问题】光电效应表明, 对一定的金属, 当入射光频率 ν 大于一定值 ν_0 时, 才有光电子逸出, 如果 ν 小于 ν_0 , 则没有光电子产生。请用爱因斯坦的光电方程解释临阈频率 ν_0 的存在。

① 所谓粒子性, 一般是指一个客体具有质量、电荷等性质。所谓波动性, 一般指某种实际的物理量空间分布呈周期性变化, 并有干涉和衍射现象。

1.1.3 粒子的波动性

理论和实验都说明光具有波与粒子两方面的性质,如果反向思维推论,实物粒子(电子,质子,原子等)是否也会表现出粒子与波动的二象性呢?这正是法国年轻的物理学家德布罗意(Louis de Broglie)深入思考的问题。1924年,德布罗意在一篇文章中提出了实物粒子也具有波动性的假设。他假定具有能量 E 和动量 p 的粒子与一个波相当,这个波的波长为:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1-10)$$

(1-10)式就是著名的德布罗意关系式。对实物粒子来说,动量 p 是质量 m 与速度 v 的乘积,因此波长 λ 容易计算出来。这种波称为德布罗意波,如果它的存在被证实,说明实物粒子也具有二象性。

德布罗意关系式与爱因斯坦关系式看似相似,但有本质上的不同。爱因斯坦关系式描述的对象是光,德布罗意关系式描述的是实物粒子。光具有恒定速度 c 和零静止质量,而实物粒子的速度一般要远小于光速且静止质量不为零。光的运动状态需用相对论来处理,实物粒子一般用非相对论处理。

例 1 以 $10.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度抛出质量为 0.1 kg 的石头和以 $10^{10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度运动的原子中电子的物质波波长各是多少?

解 由公式(1-10),

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

对于速度 $10.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的石头,相应的物质波波长为:

$$\lambda_1 = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{0.1 \text{ kg} \times 10.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-34} \text{ m}$$

这样小的长度是目前任何仪器都无法检测的,这说明宏观粒