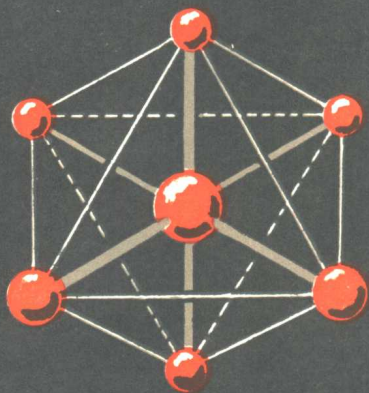
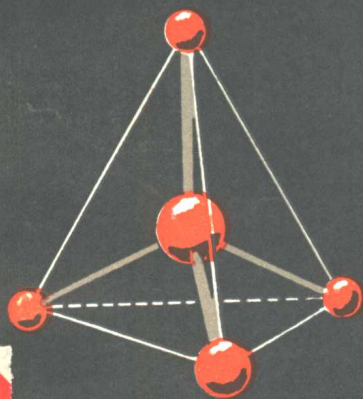


师范专科学校试用教材

结构化学基础

邓 存 刘怡春 编



高等教育出版社

结构化学基础

宁德师范专科学校 邓存 编
哈尔滨师范专科学校 刘怡春

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是根据师范专科学校教学计划的学时数和教学大纲要求编写的。全书共分五章,即:量子力学基础和原子结构,共价键理论与分子结构,配位场理论和络合物结构,分子的电性、磁性和分子光谱,晶体结构与结晶化学。每章开始均有学习要求,章末有复习思考题和习题。该书可供三年制师专教学使用,对二年制师专则可选讲其中一部分,对其他类型的大专学校亦可参考使用。

本书责任编辑蒋栋成。

师范专科学校试用教材

结 构 化 学 基 础

宁德师范专科学校 邓 存 编
哈尔滨师范专科学校 刘怡春

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

商务印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 9.25 字数 222,000

1983年6月第1版 1984年3月第1次印刷

印数 00,001—16,500

书号 13010·0894 定价 1.05 元

编者的话

1980年6月在教育部关怀下,云南省教育厅在昆明主持召开师专“物理化学”教材讨论会。会上建议由我们两人在学校自编讲义的基础上,合作编写适合师专教学要求的“结构化学”教材。1981年6月于哈尔滨师专完成初稿,随即寄往各地师专征求意见。1981年10月在福建省教育厅的支持下,在宁德师专组织召开了“结构化学基础”审稿会。福建师范大学、宝鸡师院、吉首大学、衡阳师专、海南师专、玉林师专、临沂师专、烟台师专、郑州师专、洛阳师专、淮阴师专、宁波师专、黔东南民族师专、安顺师专、遵义师专、赣南师专、抚州师专、吉安师专、曲靖师专、包头师专、万县师专、大连师专、抚顺师专、营口师专、南平师专、集美师专、泉州师专、福州师专、福清师专、龙溪师专等三十三所兄弟学校的同志参加了审稿会,提出许多宝贵意见;福建师范大学、云南大学、北京大学、华南师院等校和人民教育出版社的有关老师对编写工作都曾给予多方面的指导、帮助,对此,我们表示衷心感谢。此后,编者又作了修改。同年11月,教育部在天津召开了高等师范专科学校教育工作座谈会,到会的化学组代表推荐了该教材;1982年11月教育部在四川永川县召开的师专化学专业各门课程教学大纲审订会上再次予以确认,到会代表要求我们再按大纲进行修改,作为师专的试用教材。1983年5月完成修改任务。

考虑到师专的培养目标,这本教材在取材上,侧重介绍结构化学最基本的知识,力求做到取材精炼、重点突出。在编写中还力求做到深入浅出地阐明物理概念,注意中学化学课程的教学要求,并力图联系实际,简明易懂。

本书共分五章：量子力学基础和原子结构，共价键理论与分子结构，配位场理论和络合物结构，分子的电性、磁性和分子光谱，晶体结构与结晶化学。每章开头有学习要求，章末有问题与习题。少数打有*号的内容可选讲。本书供作三年制师专试用，对二年制师专，建议重点讲授前三章。

在编写过程中，我们学习和引用了国内已出版的有关教材，这些教材对我们完成编写任务帮助是很大的。本书第一、二、三章主要参考和取材于徐光宪编著的“物质结构”，吉林大学等校编的“物理化学基本原理”（下册），谢有畅、邵美成编的“结构化学”和何福成、朱正和编的“结构化学”等；第四章主要参考和取材于徐光宪编著的“物质结构简明教程”；第五章主要参考和取材于吉林大学等校编的“物理化学基本原理”（下册）和何福成、朱正和编的“结构化学”；各章问题与习题主要参考和取材于谢有畅、邵美成编的“结构化学”。在此我们一并表示衷心感谢。

由于我们水平和教学经验有限，编写时间又较仓促，错漏之处在所难免，诚恳希望批评指正。

编 者

一九八三年五月于北京

目 录

绪言	1
第一章 量子力学基础和原子结构	3
§ 1-1 微观粒子运动的特殊性	3
1. 光的波粒二象性	4
2. 实物粒子的波粒二象性	8
3. 波函数的物理意义	9
*4. 测不准原理	12
§ 1-2 微观粒子的运动方程——定态薛定谔(Schrödinger)方程	14
§ 1-3 定态薛定谔方程的应用实例——一维势箱运动粒子	19
§ 1-4 氢原子与类氢离子的波函数	22
1. 氢原子与类氢离子的薛定谔方程	22
2. 氢原子与类氢离子薛定谔方程的解及量子数的意义	24
3. 氢原子与类氢离子的波函数	31
§ 1-5 波函数与电子云的图示法	33
1. 氢原子 s 态的图示法	34
2. 径向分布图	36
3. 角度分布图	38
§ 1-6 电子自旋	41
§ 1-7 中心力场近似模型和原子轨道	43
§ 1-8 屏蔽效应、钻穿效应和原子轨道能级图	45
§ 1-9 原子核外电子排布与元素周期律	48
§ 1-10 离子的电子层结构	50
§ 1-11 多电子原子的量子数和原子光谱项概念	51
1. 多电子原子的量子数	51
2. 原子光谱项概念	54
3. 洪特规律	59
问题与习题	59

第二章 共价键理论与分子结构	62
§ 2-1 价键理论的要点	64
§ 2-2 氢分子离子和共价键的本质	65
1. 氢分子离子的薛定谔方程	66
2. 氢分子离子的量子力学近似处理——线性变分法	66
3. α 、 β 、 S 的物理意义	70
4. 氢分子离子的势能曲线	72
5. 氢分子离子的电子云分布和共价键本质	74
§ 2-3 分子轨道理论	75
1. 分子轨道理论要点	75
2. 成键三原则	78
3. σ 轨道和 σ 键, π 轨道和 π 键	82
4. 分子轨道能量次序	86
§ 2-4 常见双原子分子结构	87
1. 同核双原子分子结构	88
2. 异核双原子分子结构	93
§ 2-5 多中心键和缺电子键简介	96
1. 三中心 σ 键	97
2. 缺电子键	97
§ 2-6 杂化轨道理论	99
1. 杂化轨道理论概要	102
2. s - p 杂化轨道及有关的分子结构	105
3. 不等性杂化轨道	112
4. d - s - p 杂化轨道及有关的分子结构	113
5. 杂化轨道理论推断分子的几何构型	116
§ 2-7 离域 π 键和共轭分子结构	116
1. 丁二烯分子的结构	117
2. 苯分子的结构	124
3. 离域 π 键的形成条件和类型	127
4. 无机分子中的离域 π 键	130
§ 2-8 分子图及其应用简介	134
1. 电荷密度、键级和自由价	134
2. 分子图及其应用简介	139
§ 2-9 分子轨道对称守恒原理	140

1. 共轭多烯电环反应的实验规律	140
2. 前线轨道理论	142
3. 分子轨道对称守恒原理	143
4. 双分子反应的分子轨道对称性	149
问题与习题	154
第三章 配位场理论和络合物结构	157
§ 3-1 络合物价键理论	157
*1. 络合物的共价和电价配键理论	157
*2. 络合物的内轨与外轨配键理论	159
§ 3-2 晶体场理论	160
1. 中央离子 d 轨道能级的分裂	161
2. 晶体场中 d 轨道的能量及晶体场稳定化能 (CFSE)	163
3. 晶体场中 d 轨道上电子的排布	166
4. 分裂能 (Δ) 的大小和配键的共价性	169
5. 晶体场理论的应用	170
§ 3-3 络合物的分子轨道理论	177
1. 分子轨道理论大意	177
2. 配位场理论小结和络合物化学键理论比较	180
§ 3-4 σ - π 配键	182
1. 羰基络合物	182
2. π 络合物	183
3. d - p 配键——磷酸分子的结构	184
问题与习题	186
第四章 分子的电性、磁性和分子光谱	188
§ 4-1 偶极矩、极化率和分子结构	188
1. 偶极矩和极化率	188
2. 偶极矩的测定——温度法	191
3. 偶极矩和分子结构	193
§ 4-2 磁矩、磁化率和分子结构	197
1. 物质的磁性和磁化率	197
2. 磁化率的测定——磁力天平法	198
3. 分子的磁矩	199
4. 顺磁磁化率与分子结构	201

*5. 反磁化率与分子结构	203
§ 4-3 核磁共振和顺磁共振大意	203
1. 核磁共振 (NMR) 的基础知识	203
2. 顺磁共振 (ESR) 的基础知识	213
§ 4-4 分子能级和分子光谱	216
§ 4-5 分子的转动光谱	219
1. 刚性转子模型	219
2. 选律和转动光谱	220
3. 举例——HCl 的转动光谱	222
§ 4-6 分子的振动-转动光谱	223
1. 双原子分子的振动能级	223
2. 双原子分子的振动-转动光谱	227
§ 4-7 分子的电子光谱	230
1. 有机化合物的紫外及可见光谱	230
2. 无机化合物的紫外及可见光谱和颜色问题	234
3. 紫外及可见吸收光谱的应用	237
问题与习题	237

第五章 晶体结构与结晶化学

§ 5-1 晶体的点阵结构	241
§ 5-2 晶面符号	245
§ 5-3 晶体的宏观对称类型——32 个点群	246
1. 对称动作和对称元素	246
2. 晶体的宏观对称类型——32 个点群	249
§ 5-4 7 个晶系和 14 种空间点阵	251
§ 5-5 X-射线在晶体中的衍射	252
§ 5-6 布喇格-乌尔夫方程	254
§ 5-7 金属键和金属晶体	256
1. 金属键	256
2. 金属晶体	259
§ 5-8 离子键和离子晶体	262
1. 离子键	262
2. 离子晶体	262
3. 点阵能	266

§ 5-9 共价键晶体	268
§ 5-10 分子间作用力和分子型晶体	269
1. 分子间作用力	269
2. 分子型晶体	272
§ 5-11 混合键型晶体	274
问题与习题	274
附录	276
附录 I (a) 氢原子与类氢离子波函数的径向部分	276
(b) 氢原子与类氢离子波函数的角度部分	276
附录 II 氢原子与类氢离子的实函数解	277
附录 III (a) 表 III-1 共价单键的键矩	278
(b) 表 III-2 盐类和金属有机化合物中的键矩	279
(c) 表 III-3 配价键的键矩	279
(d) 表 III-4 多重键的键矩	279
附录 IV 一些原子核的性质	280
附录 V (a) 表 V-1 32 个点群和 7 个晶系	281
(b) 圣弗里斯符号和国际符号意义的说明	282
(c) 表 V-2 国际符号中各个位序在各晶系中代表的方向	282
附录 VI 范德华力的三种类型的比较	283
附录 VII 一些物理常数和单位换算	284
附录 VIII 键能	285
附录 IX 主要参考书刊	286

绪 言

结构化学是研究原子、分子和晶体等物质的结构及结构与性能间相互关系的一门基础科学。

人类企图探索物质内部的奥秘是由来已久的。早在公元前四世纪,我国古代伟大的哲学家墨翟就提出过朴素的原子论看法,他认为物质分割下去,有一最小单位叫做“端”,到了“端”就不能再分割下去了,类似的思想在古希腊也曾出现过。但这些毕竟还是一些缺乏科学依据的臆想,只有在生产与科学水平都有了很大发展的前提下才可能形成科学的原子-分子学说。从十九世纪开始,道尔顿的原子论、布特列洛夫的化学结构学说以及门捷列夫关于元素周期律的理论等相继建立,特别是发现了X-射线、电子、放射性等揭示物质内部规律的重要现象,这些都促进了现代结构化学(即物质结构)学科的形成。而结构化学的形成和发展又有助于化学和化工以及物理学、材料学、分子生物学等学科的发展。另外结构化学对新化合物的合成、新材料的研制以及新技术的发展(如人造的橡胶、染料、香料、维生素、药剂、火箭燃料、合成纤维以及具有特殊性能的合金,半导体材料等)也有重要的影响。因此结构化学的知识是化学工作者必须了解的。

结构化学作为师专化学专业一门基础课程,是在学生学过高等数学、普通物理、无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等课程的基础上开设的,学生将学习微观物质的运动规律——量子力学基础、原子结构、分子结构和晶体结构的基本知识和研究物质结构的实验方法的基本原理,以期达到初步掌握物质的结构与性能之间的基本规律。同时也为学习其他新学科作好必要的准备。另

一方面,学习结构化学课对培养学生辩证唯物主义世界观、科学的物质观与方法论有着重要作用。所以结构化学的知识对于要从事中学化学教学工作的同学来讲是不可缺少的。

学习结构化学和学习其它课程一样,首先应当注意问题提出的根据,解决问题时所用的方法和所得结果的意义,然后再钻研其中的具体细节,如公式的数学推导,实验措施上的具体问题等。这样就既能抓住主要矛盾又可对问题有全局的理解,我们要避免对问题的物理意义缺乏正确的理解,而来龙去脉还不清楚时就陷入数学的推导之中,这样就会颠倒主次使学习产生困难,因此正确的学习方法是极为重要的。总之,学习结构化学课程要方法得当,踏踏实实、循序渐进就一定可以学好。最后还应指出,现有的理论决不是完美无缺的,它有待于进一步发展与改进,但也要认识到现有的理论是无数前辈在长期的实践、实验中总结出来的,它不是凭空臆造的。因此,我们首先要认真学习现有理论,同时还要在实践中不断地考验现有理论,从而使理论在实践中继续发展和深化。

长江后浪推前浪,今人定能胜前人,希望同学们在老师的指导下,坚持又红又专的方向,努力学习,为发展祖国的科教事业和培养四化建设人才作出贡献。

第一章 量子力学基础和原子结构

本章以定态薛定谔(Schrödinger)方程为中心,介绍量子力学的基本知识,并对原子结构作简要讨论。也为下一章学习化学键理论,尤其是分子轨道理论作准备。

学习要求:

1. 认识光的本性,理解实物粒子的波粒二象性。
2. 正确理解波函数的物理意义。
3. 懂得引出薛定谔方程的思路,理解薛定谔方程的意义。
4. 理解一维势箱体系的讨论,了解量子力学处理微观体系的一般方法。
5. 懂得氢原子与类氢离子薛定谔方程一般解的结果,以及 n, l, m 量子数取值和意义。
6. 了解波函数和电子云各种图示法,侧重掌握原子轨道角度分布图的画法、物理意义及其重要性。
7. 准确理解原子轨道、电子云、径向分布函数、电子自旋、屏蔽效应、钻穿效应、轨道能级等基本概念。
8. 掌握原子核外电子排布规律和原子的电离次序。

§ 1-1 微观粒子运动的特殊性

经典力学讨论的是宏观物体的运动规律,它的状态可用确定的坐标与动量来描述,它的运动规律符合牛顿定律。其基本思想在于:首先,认为可以精确测量体系中所有粒子在某时刻的位置和速度,以此来描述体系的状态;其次,只要知道初始状态,根据力学定律和作用于体系上的力就可描述以后任何时刻体系的状态。这

样,原则上我们能够测量任何粒子在任何时刻的位置、速度、动量、能量等。当把经典力学推广到质量极小的微观粒子(如分子、原子、电子等)体系上时,却得不到正确的结果,因而遭到失败。为什么经典力学不能用来描述微观粒子运动的规律呢?这是因为微观粒子运动具有特殊性。众所周知,就化学而言研究原子和分子的结构,侧重是研究原子和分子中电子运动的规律,而化学反应从微观的角度可以认为是分子中电子的运动状态发生变化的过程。人们在研究微观粒子运动本质的过程中到本世纪初逐步建立了量子力学。因而,量子力学就是研究微观粒子运动规律的科学,它所讨论的微观粒子最重要的特点是具有波粒二象性。所以在介绍量子力学基础知识时,我们首先要从微观世界的波粒二象性谈起,而微观粒子的二象性又是从研究光的本质开始的。

1. 光的波粒二象性

关于光的本性,历史上经历了二百多年反复的争论。十七世纪末,惠更斯(Huygens)认为光是一种波动,而牛顿(Newton)则认为光是微粒,由于这两种说法都能够解释光的反射和折射,只是在说明折射时,波动说认为光的传播速度在折射系数大的介质里要慢些。而微粒说则认为,光这种微粒运动的速度在折射系数大的介质里要快些。但由于当时测定光速的困难,以致长期很难判断是非。到十九世纪相继发现了光的干涉、衍射和偏振等现象,对于这些现象,波动说都能给以解释,而微粒说则无能为力,于是波动说占了上风。后来麦克斯威尔(Maxwell)证明光是一种电磁波。电磁波是用电场强度向量 E 和磁场强度向量 H 来表示的,这两个向量以相同的位相和相等的振幅在两个相互垂直的平面内振动,它的传播方向与向量 E 及 H 的方向垂直如图 1-1 所示。电磁学中证明,在真空中每单位体积的电波能是 $E_0^2/8\pi$, 磁波能是 $H_0^2/8\pi$, E_0 和 H_0 分别表示电波和磁波的振幅。因为 $E_0 = H_0$,

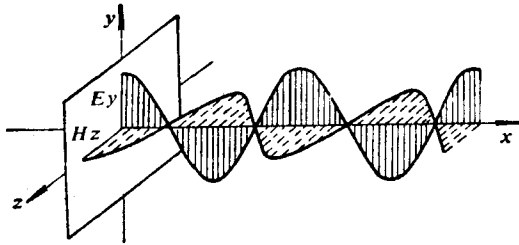


图 1-1 电磁波的传播

若用 Ψ 表示 E_0 或 H_0 , 则电磁波的能量密度为

$$U = \frac{E_0^2}{8\pi} + \frac{H_0^2}{8\pi} = \frac{\Psi^2}{4\pi} \quad (1-1)$$

实验还证明, 沿着 x 方向传播的单色光, 它的电场或磁场强度 Ψ 可用简谐平面波来表示, 即

$$\Psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-2)$$

式中 λ 为波长, ν 为频率, t 为时间, A 为 Ψ 的振幅。将 Ψ 分别对 x 和 t 微商两次, 得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = - (2\pi\nu)^2 \Psi$$

综合以上两式, 则得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1-3)$$

这就是一维空间的波动方程。从光的电磁理论还可以证明, 在一般的情况下若 Ψ 沿三维空间传播, Ψ 服从下列波动方程

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1-4)$$

式中 c 是光在真空中的传播速度。该式的最简单的解就是简谐波 (1-2) 式。这样就把物质的光学性质同电磁性质直接联系起来, 并

使光的波动说发展成为光的电磁理论，于是光的波动学说在相当长时期内占据统治地位。

然而到了十九世纪末，发现了光电效应等实验规律，光的波动学说却不能作出正确的解释。光电效应是电子吸收了光的能量而脱离金属表面的现象。这种因光的作用而脱出来的电子称为光电子。光电效应主要有以下规律：每种金属有一固定的频率 ν_0 ，只有当光的频率 $\nu > \nu_0$ 时，才有光电流产生，频率 ν_0 称为该金属的临阈频率；光电子的动能随着光的频率的增加而增大，而与光的强度无关；光电流的大小与光的强度成正比。上述规律，用光的波动说是无法解释的，因为按波动说光电子的动能是随着光的强度的增强而增大的。1905年，爱因斯坦(Einstein)为了解释光电效应提出了光子学说，其要点是：

(1) 光的能量不是连续变化的，而是量子化的。每一种频率的光的能量都有一最小单位，称为光量子或光子，用 ϵ_0 表示。光的能量只能是 ϵ_0 的整数倍。 ϵ_0 与光子的频率成正比

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-5)$$

式中 h 为普朗克常数。电磁辐射不仅在被发射和吸收时以能量为 $h\nu$ 的微粒形式出现，而且在空间以光速 c 传播。

(2) 光子不但有能量 ϵ_0 ，而且还有质量 m ，但光子的静止质量是等于零的。按相对论质量能量联系定律 $\epsilon_0 = mc^2$ 代入(1-5)式，则得

$$m = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1-6)$$

可见不同频率的光子具有不同的质量。

(3) 光子还具有一定的动量，其动量为

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} \quad (1-7)$$

因为 $c = \nu\lambda$, 所以

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

光子具有动量可直接从光压的实验中得到证实。

(4) 光的强度取决于单位体积内光子的数目, 即光子的密度 ρ 。在空间中某一点的光子密度应为

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-9)$$

式中 $\Delta\tau$ 为体积元, ΔN 为 $\Delta\tau$ 中的光子数目。

光子学说能成功的解释光电效应的实验规律: i) 当光照射到金属表面时, 能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸收, 电子把这能量的一部分用来克服金属表面对它的吸引力, 另一部分就是电子离开金属表面后的动能, 即

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - W_0 \quad (1-10)$$

式中 m 为电子的质量, v 是电子脱出金属表面后的速度, $\frac{1}{2} mv^2$ 是动能, W_0 是电子脱出金属表面所需的功, 也称脱出功。式中可以看出, 若光的频率不够大, 不足以克服脱出功 W_0 , 则就不会有光电子的发生; ii) 频率越大, 电子脱出表面后的动能也越大, 且与频率有线性关系; iii) 光的强度越大, 则光子的数目越多, 因而产生的光电子数目也增多。光子学说显然是一种光的微粒说。

综上所述, 我们看到凡是与光传播有关的现象, 要用波动说解释, 凡是光和实物相互作用的现象又必须用微粒说来解释。那末, 光的本性究竟应当怎样理解? 根据辩证唯物主义的观点, 自然界中的一切事物都包含着矛盾, 光的本性也不例外, 它包含着微粒性和波动性两个互相对立的矛盾双方。不连续的微粒性和连续的波动性是相互依赖和相互排斥的矛盾的对立统一, 故光具有微粒性和波动性的双重性格, 即波、粒二象性。