

大学化学函授教材

物质结构

王荣顺 黄敬安 王惠忠 黄宗浩 编

东北师范大学出版社

大学化学函授教材

物 质 结 构

王荣顺 黄敬安
王惠忠 黄宗浩 编

东北师范大学出版社

物 质 结 构
WU ZHI JIE GOU

王荣顺 黄敬安 编
王惠忠 黄宗浩

*
东北师范大学出版社出版
(长春市斯大林大街110号)
吉林省新华书店发行
延边新华印刷厂印刷
*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 12.5 字数: 300 000字

1987年6月第1版 1987年6月第1次印刷

印数: 1—5 000册

ISBN7—5602—0044—3/O·10

统一书号: 13334·25 定价: 2.55元

前 言

“物质结构”是化学专业的一门重要的基础理论课。随着学科本身的发展，这门课程在化学中的重要性正在与日俱增。这不仅因为化学中很多重要的理论问题和物理测试方法都要以“物质结构”的基本概念、基本理论和基本方法为基础，而且因为它在指导中学化学教学方面的作用愈来愈突出了。为此，我们参照原教育部1981年颁发的高等师范院校化学系用“物质结构(结构化学)教学大纲”的要求编写了这本教材。

考虑到本教材的大多数读者是在职的中学化学教师，是函授生，我们在编写过程中力争做到如下几点：一是经过必要的数学处理之后，着重讨论所得结果的物理意义以及由此产生的新概念和得到的新规律；二是便于自学，各章开始都有自学指导，扼要地指出该章的学习重点和自学要求，章末既有复习巩固性的思考题和习题，还有加深理解和总结性的习题，正文中还附以必要的例题；三是在注意介绍“物质结构”这门学科最新进展的同时，密切联系中学化学的教学实际。

本教材的执笔者有：王荣顺(第一章、第三章)，王惠忠(第二章)，黄敬安(第四章)，黄宗浩(第五章)。

由于时间仓促，水平所限，不当之处在所难免，恳请读者指正。

编 者

1986年9月于长春

目 录

第一章 量子力学基础和原子结构.....	1
自学指导.....	1
§1-1 经典物理学的困难和旧量子论的局限性.....	1
§1-2 实物微粒的波动性.....	10
§1-3 不确定关系.....	16
§1-4 实物微粒运动状态的表示法.....	19
§1-5 实物微粒的运动规律——定态薛定谔方程.....	22
§1-6 定态薛定谔方程的算符表达式.....	31
§1-7 氢原子和类氢离子的S态和P态	36
§1-8 氢原子和类氢离子定态薛定谔方程的一般解.....	47
§1-9 一般解的讨论.....	55
§1-10 多电子原子的结构和原子轨道.....	69
§1-11 电子自旋.....	72
§1-12 原子的状态与原子光谱项.....	79
§1-13 原子内电子的排布和元素周期律.....	91
习题.....	99
参考书目.....	101
第二章 共价键和分子结构.....	102
自学指导.....	102
§2-1 氢分子离子和共价键本质.....	102
§2-2 分子轨道理论和双原子分子.....	116
§2-3 氢分子的结构和价键理论.....	133
§2-4 杂化轨道理论和分子空间构型.....	144
§2-5 定域和非定域MO及饱和分子	157
§2-6 简单休克尔分子轨道法和共轭分子.....	167

§2-7 键级、自由价和分子图	185
§2-8 分子轨道对称守恒原理和化学反应	191
习题	201
参考书目	203
第三章 配位场理论和络合物结构	204
自学指导	204
§3-1 络合物的价键理论	204
§3-2 晶体场理论	208
§3-3 络合物的分子轨道理论	229
习题	251
参考书目	252
第四章 物质结构实验的基本原理	254
自学指导	254
§4-1 电磁辐射与吸收光谱	254
§4-2 分子的转动光谱	257
§4-3 转动光谱的选定规则	266
§4-4 多原子分子的转动光谱	270
§4-5 振动光谱	277
§4-6 分子的电子光谱	288
§4-7 光电子能谱简介	296
§4-8 核磁共振谱	298
习题	302
参考书目	305
第五章 晶体结构和结晶化学	306
自学指导	306
§5-1 晶体概述	307
§5-2 晶体的点阵结构理论	310
§5-3 晶体的对称性及类型	325
§5-4 晶体的X射线结构分析	336

§5-5 金属、合金和金属键.....	353
§5-6 离子键和离子型晶体.....	366
§5-7 共价键晶体.....	381
§5-8 分子晶体.....	383
§5-9 氢键型晶体.....	384
习题.....	385
参考书目.....	389

第一章 量子力学基础和原子结构

自 学 指 导

本章的主要目的是研究原子结构。原子结构的主要任务是研究核外电子的运动规律。核外电子的运动规律主要包括三个方面：电子运动的状态；电子在某种状态时所具有的能量；电子在核外的排布。

显然，研究的对象是原子、电子等微观粒子，而描写微观粒子运动普遍规律的科学是量子力学。因此，我们在讨论原子结构时所采用的基本方法是量子力学方法。

量子力学方法对于学化学的人比较生疏，再加上这种方法用的数学知识较多，有的还较难，因此，《物质结构》课程的一开头常常给人一种“难学”的感觉。其实，只要打好数学基础，注意掌握量子力学方法的特点，本章以至整个物质结构课是完全可以学好的。

量子力学的基本方程是薛定谔方程。原子中电子运动的状态，以及电子在该状态时所具有能量的大小，都是通过解该原子所满足的薛定谔方程而得到的。这两个问题解决后，电子在核外的排布规律问题就迎刃而解了。

§ 1—1 经典物理学的困难和 旧量子论的局限性

牛顿的著作《自然哲学的数学原理》于1687年在伦敦的出版，标

志了经典力学(或牛顿时力学)的诞生。再加上电动力学、热力学和统计物理学, 这些统称为经典物理学。

自从牛顿时力学诞生之后, 在无边无际极其丰富多采的茫茫宇宙中, 大至巨星, 小至尘埃的运动都服服贴贴地听凭经典力学的摆布, 即宇宙一直在演奏着美好而和谐的交响乐。

但是, 1897年汤姆逊发现了电子, 开辟了一个新的领域——微观世界。这时, 人们总想用已知的理论来解释未知的东西。结果发现, 在宏观世界中神通广大的牛顿时力学在微观世界中并没有多大威力, 而使经典物理学在19世纪末处于危机之中。

1. 黑体辐射和普朗克量子论

黑体是指能全部吸收各种波长辐射的物体。自然界中绝对黑体是没有的, 但可以制成一种绝对黑体模型。这就是将任意一种不透明的材料做成一个空心容器, 容器上开一个小孔, 如图1-1.1所示。

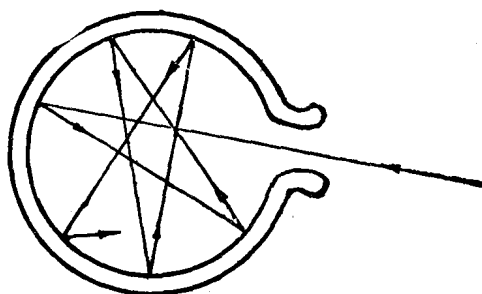


图1-1.1 绝对黑体模型

当射线穿入小孔后, 将在空腔内发生多次反射。每反射一次就被容器的内表面吸收一部分能量。经 n 次反射后, 能把进入小孔内的一切射线几乎全部吸收掉, 这样的物体就非常近似于绝对黑体。

有了绝对黑体的模型, 就可以由实验来研究绝对黑体的辐射性质了。当以绝对黑体作为辐射体而往外发出辐射时, 据光谱实验得知其辐射能量在各种波长上都有一定的分布。精确的实验结果如图1-1.2所示, 从图中可见, 当温度一定时, 辐射的能量曲线有一个明显的极大值, 而且这个极大值随着温度的升高而移向短波方向。

图1-1.2中的实验曲线可用下面的方程来描述

$$E_{\lambda} = \frac{f(\lambda T)}{\lambda^5} (1-1.1) E_{\lambda}$$

这就是黑体辐射的实验方程。

根据经典电磁学理论，黑体往外辐射能量的原因是黑体内壁的固体中的带电粒子在晶格结点上振动而产生的，这种振动与谐振动是相似的，作谐振动的粒子叫谐振子。谐振子的能量和它振幅的平方成正比。当谐振子放出辐射时，根据经典物理学的

传统看法，认为振子振幅的大小是可以连续变化的，因而振子的能量也将是连续变化的，这时振子将不断地连续放出辐射。

根据上述经典物理学对黑体辐射机理的认识，很多人就想在此理论上，推导出黑体辐射的实验方程(1-1.1)式。维恩于1896年得到了下面的维恩公式

$$E_{\lambda} = \frac{a}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{b}{\lambda T}} \quad (1-1.2)$$

其中 λ 是波长， T 是黑体的绝对温度， a 和 b 是常数。维恩公式在波长 λ 很短时与实验曲线(图1-1.2)相符，但在 λ 很大时却和实验曲线不符。

瑞利-金斯作了另一些假设后，导出了瑞利-金斯公式：

$$E_{\lambda} = \frac{8\pi k}{\lambda^5} (\lambda T) \quad (1-1.3)$$

其中 λ 是波长， T 是黑体的绝对温度， k 是波兹曼常数，其值为 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ 焦耳/度。(1-1.3)式在波长 λ 很大时与实验曲线相符。

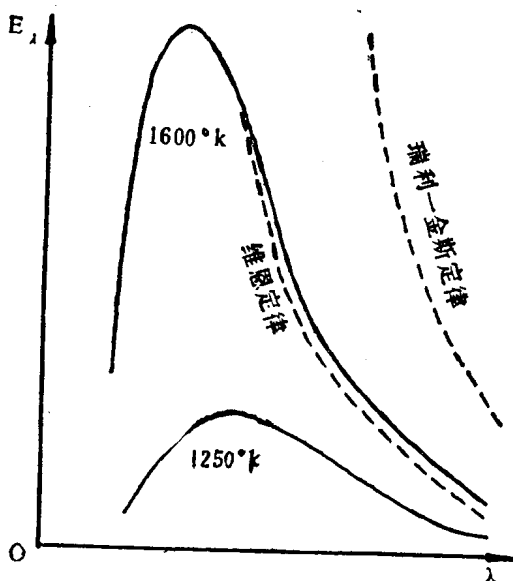


图 1-1.2 辐射能的分布

但在 λ 很小时却和实验曲线不符。

从经典物理学的观点来看，瑞利—金斯公式的推导步骤是完全正确的，但所得的结果却和实验事实不符，这一矛盾被当时的人们称为“紫外区的灾难”。它深深地动摇了经典物理学的基础。

既然瑞利—金斯的理论处理毫无错误，但结果却不能与事实完全一致，这一定是基本假定有问题。于是，1900年普朗克就抛弃了传统的一切物理量都是连续变化的观念，而大胆地提出了一个新的假定，认为振子能量的变化是不连续的，只能采取某一最小能量单位 ϵ_0 的整数倍的那些数值，他称这一最小能量 ϵ_0 为“能量子”，并假定它和振子的频率 ν 成正比，即 $\epsilon_0 = h\nu$ ，其中 h 是比例常数，称为普朗克常数。

普朗克基于上述假定，采用了与瑞利—金斯完全同样的处理方法——经典统计力学的方法，最后得到了普朗克公式：

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\frac{hc}{e^{\frac{hc}{\lambda T}}} - 1} \quad (1-1.4)$$

当 $\lambda T \gg 1$ 时，即长波或高温时。

$$e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1 = \left(1 + \frac{hc}{k\lambda T} + \dots\right) - 1 = \frac{hc}{k\lambda T} + \dots$$

(λT)既然远大于1，就可以略去高次项，这时普朗克公式(1-1.4)式就变成

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\frac{hc}{k\lambda T}} = \frac{8\pi k}{\lambda^5} (\lambda T)$$

这就是瑞利—金斯公式。可见，瑞利—金斯公式是普朗克公式在波长很大时的特殊情况。

当 $\lambda T \ll 1$ 时，即短波或低温时，则有 $e^{\frac{hc}{\lambda T}} \gg 1$

这时普朗克公式可写成：

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda T}} = \frac{a}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{b}{\lambda T}}$$

这就是维恩公式。可见，维恩公式是普朗克公式在波长很小时的特殊情况。

普朗克方程完全符合黑体辐射的实验曲线，而且又概括了前人在此问题上所取得的成果，因此应该说普朗克的理论是正确的。但他的理论与维恩和瑞利—金斯理论的不同点仅在于基本假设不同，即普朗克认为振子能量的变化是不连续的，因而也就说明了这样的假定是正确的。普朗克的能量量子化理论第一次冲击了经典物理学对微观领域的束缚，开创了对小线度的微观物体用量子论处理的新时代。

2. 光电效应和爱因斯坦的光子学说

关于光的本性，历史上经历了二百多年的反复激烈争论。一是1680年牛顿的微粒说，认为光是从光源发出作直线运动的微粒流，不同种类的微粒可以产生不同颜色的光；另一是1690年惠更斯的波动说，认为光是由光源在其周围介质里引起弹性振动而形成的波，不同波长的波形成不同颜色的光。这两种说法都能解释当时已知的光的反射、折射等一些几何光学的定律。但在解释折射定律时所得结论正好相反，波动说要求在折射率大的媒质里光的传播速度要慢些，微粒说则认为要快些。可惜那时还没有精确测定光速的实验方法，以致长期无法判断这两种说法的是非。

到了19世纪，又发现了许多象光的干涉、衍射和偏振等物理光学现象，根本无法用微粒说来加以解释。后来麦克斯威创立了光的电磁波理论，证明了光波本质上也是一种电磁波，不过波长要比一般无线电波短得多，这才确立了光的波动理论。

可是到了19世纪末，发现当光和金属片相互作用时会产生光电效应现象，并且无法用经典的光的电磁波理论来解释。☉

如图1-1.3，当适当频率的入射光经石英窗照射到金属板A时，就会有电子(称为光电子)从A释放出来。如果在A和金属杯B间加以电压V时，就可以在灵敏电流计G中检测到光电流*i*的大

小。实验发现光电流 i 和外加电压 V 之间的关系如图1-1.4所示。当外加电压 V 足够大时, $i \rightarrow i_{max}$ 表明A发射的光电子全部被B所吸收。但当电压 V 减小到零并逐渐变负时, $i \neq 0$, 表明A发射的光电子具有动能, 故能克服反向电场力的作用而仍向B

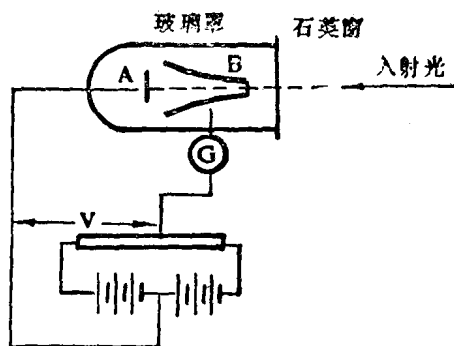


图1-1.3 光电效应实验装置示意图

杯运动。只有当 V 负得足够大时, 才使 $i = 0$, 这个电压就称之为遏止电压 V_s 。显然, V_s 和电子电荷的乘积, 就是发射出光电子的最大动能 $K_{max} = \frac{1}{2}mv^2 = eV_s$ 实验发现, 这个最大动能(或遏止电压 V_s)和光强无关, 即使将光强减小到原来的一半(如图1-1.4中的曲线b), 但遏止电压仍然不变。

相反, V_s 却随入射光频率 ν 的增加而增大。对应于 $K_{max} = 0$ 的频率 ν_0 , 称为临阈频率, 是一个表征阴极B材料特性的一个极限频率。若入射光的频率 $\nu < \nu_0$, 则无论光强多大, 照射时间多长, 都不会发生光电效应。当 $\nu = \nu_0$ 时, 光电子跃欲射。

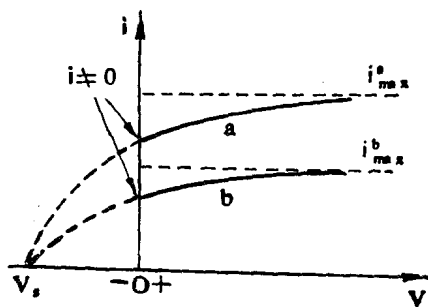


图1-1.4 光电流 i 和外加电压 V 的关系

按照光的电磁波理论, 光的能量是由光的强度决定的。光强越强, 射在A上打出来的光电子动能应该也越大; 只要光强足够强, 足以供应发射光电子所需要的能量, 那末光电效应理应对各种频率的光都发生, 但实际上 K_{max} 和光强无关, 并且有一个临阈频率 ν_0 存在。可见经典物理学在解释光电效应上又遇到了困难。

在普朗克量子论的启发下, 1905年爱因斯坦发表了光子学

说，圆满地解释了这个实验现象。他的光子说认为：

(1) 光的能量是不连续的，也是量子化的。其最小单位为 $h\nu$ ，决定于光的振动频率，称为一个光量子或简称“光子”，光子的能量 ε_0 为

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1-1.5)$$

(2) 光是一束以光速 C 行进的光子流。其强度取决于单位体积内光子的数目，即光子的密度 ρ 。空间中任一点的光子密度可表示为

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-1.6)$$

式中 ΔN 为体积元 $\Delta\tau$ 中的光子数目。

(3) 光子不但有能量 ε_0 ，还有质量 m 。因为根据相对论质能联系定律 $\varepsilon_0 = mC^2$ ，有能量的粒子必须具有质量。光子的质量 m 为

$$m = \frac{\varepsilon_0}{C^2} = \frac{h\nu}{C^2} \quad (1-1.7)$$

可见不同频率的光子，其质量是不同的，如以 $\lambda\nu = C$ 代入，则得

$$m = \frac{h}{\lambda C} = \frac{2.209 \times 10^{-37}}{\lambda} \text{ (g)} \quad (1-1.8)$$

式中 λ 的单位为厘米。不过，按照相对论力学，物体的质量 m 和它的运动速度 v 有着下述关系

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (1-1.9)$$

其中 m_0 为物体的静止质量。对光子来说， $v = C$ 所以 m_0 必为0，即光子虽有质量却没有静止质量。

(4) 既然光子有质量，就必有动量 P ，并由(1-1.8)式可得

$$P = mC = \frac{h}{\lambda} \quad (1-1.10)$$

(5) 光子与电子碰撞时服从能量守恒与动量守恒定律。

光子说表明了：光不仅具有以一定振动频率 ν 及光速 C 在空间传播的波性，而且在和实物相互作用而被发射和吸收时，还能能量为

$h\nu$, 动量为 h/λ 的微粒形式出现。这就是光的波粒二象性思想, 根据这些假定, 光电效应的实验规律可说明如下:

当没有外界激发时, 金属中的自由电子只能在正离子间作相对运动。即使处于表面的电子也要克服附近和内部的金属离子对它的吸引, 才能逸出金属表面。但当光照射以后, 光子的能量 $h\nu$ 就被电子所吸收, 其中一部分用来克服表面对它的吸引(所需能量称为逸出功 W_0)。另一部分就是电子离开金属表面后所具有的动能, 根据能量守恒原理, 即为

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W_0 \quad (1-1.11)$$

当入射光的频率 ν 较小, 不足以克服电子逸出功 W_0 时, 是不会有光电流产生的, 在极限情况下, $h\nu_0 = W_0$, 这时表面的电子处于跃跃欲射的情况, 所以就存在一个极限的临阈频率 ν_0 ,

$$h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 = V_s \cdot e$$

如果入射光频率越大, 电子逸出金属表面后的动能也越大, 于是要使光电流 $i = 0$, 所需外加的反向电压也较大, 所以遏止电压 V_s 和频率成线性关系。 $V_s = \frac{h}{e}\nu - \frac{h}{e}\nu_0$, 如果光的强度越大, 则单位体积内通过的光子数目就越多, 因而光电流也越大。这样, 光子学说就成功地解释了光电效应。

3. 氢原子光谱和玻尔的原子的结构理论

当原子被电火花、电弧、火焰或其他方法激发时, 能发出一系列具有一定频率(或波长)的光谱线, 这些光谱线就构成了原子光谱。

氢原子是最简单的原子。早在约1885年, 巴耳麦就把当时已知的在可见区中的14条氢谱线(如图1-1.5)归纳成一个经验公式, 进而又被里德堡用波数 $\tilde{\nu}(\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c})$ 表示出来, 于是巴耳麦公式可写成

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (1-1.12)$$

式中 $\tilde{R}_H$ 称为里德堡常数,其值为 $\tilde{R}_H = 109\,677.58\text{cm}^{-1}$ 。到了20世纪初,又在远紫外区和红外区发现了许多新的氢谱线,上述公式又被推广为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), n_2 \geq n_1 + 1 \quad (1-1.13)$$

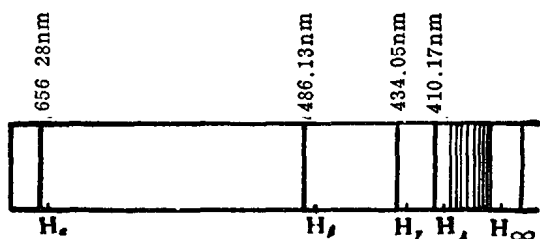


图1-1.5 氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱

原子光谱又是一类最重要大量的使经典物理学无法解释的实验现象。为了解释这些结果,1913年玻尔综合了普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的原子有核模型,提出:

(1) 原子存在于具有确定能量的稳定状态(简称定态),定态中的原子不辐射能量。能量最低的叫基态,其余叫激发态。

(2) 只有当原子从一个定态(如 E_2)过渡到另一个定态(E_1)时,才发射或吸收辐射能,其频率满足:

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1| \quad (1-1.14)$$

称为频率规则,

(3) 对应于原子各可能存在的定态,其电子的轨道运动角动量 M 必等于 $h/2\pi$ 的整数倍,即

$$M = \frac{nh}{2\pi}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1.15)$$

称为玻尔的量子化规则, n 称为量子数。

根据这些假定,利用定态之间的跃迁可以说明原子线光谱的实验事实。玻尔还计算了定态的轨道半径和能量,结果圆满地解释了氢光谱(1-1.13)式。

后来索麦菲推广了玻尔理论，假定原子中的电子不仅绕核作圆运动，而且象行星绕太阳那样作椭圆运动，制定了更普遍的量子化条件。建立了玻尔—索麦菲理论。

但在进一步研究氢光谱的精细结构和多电子原子的光谱现象时，玻尔理论遇到了无法克服的矛盾。对于原子为什么能够稳定存在的原因也未能作出满意地解释。因为它本质上仍然属于经典力学范畴，只不过附加上一些人为的量子化条件，也没有建立这种量子化条件和电子本性及运动现象之间的联系，所以称之为旧的量子理论，有待进一步发展，而这个发展首先要基于对电子等实物微粒本性的认识。

§ 1—2 实物微粒的波动性

1. 光的波粒二象性

光是一种电磁波，这是不容置疑的。但是，1905年爱因斯坦提出的光子学说成功地解释了光电效应这一事实，又迫使人们不得不承认光是一种粒子（光子）流。

那么光到底是波动还是微粒呢？回答是兼而有之，是这两方面的矛盾统一体。不过在不同的情况下，它侧重于某一方面的性质。例如，在光的发射过程或与实物粒子相互作用时，光的微粒性表现较突出，因此有关原子光谱、光电效应、黑体辐射等现象要用光的微粒观点来解释；而与光的传播有关的现象，光的波动性表现较突出，所以有关光的偏振、干涉、衍射等现象，就要用光的波动观点来解释。因此关于光的本性问题，在物理学中引入了一个前所未有的新概念——二象性：光同时具有波动和微粒的双重性质。而且标志光的粒子性的光子的能量和动量与标志光的波动性的光的频率和波长之间，都通过普朗克常数 h 而互相联系起来了，即

$$E = h\nu, \quad P = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2.1)$$