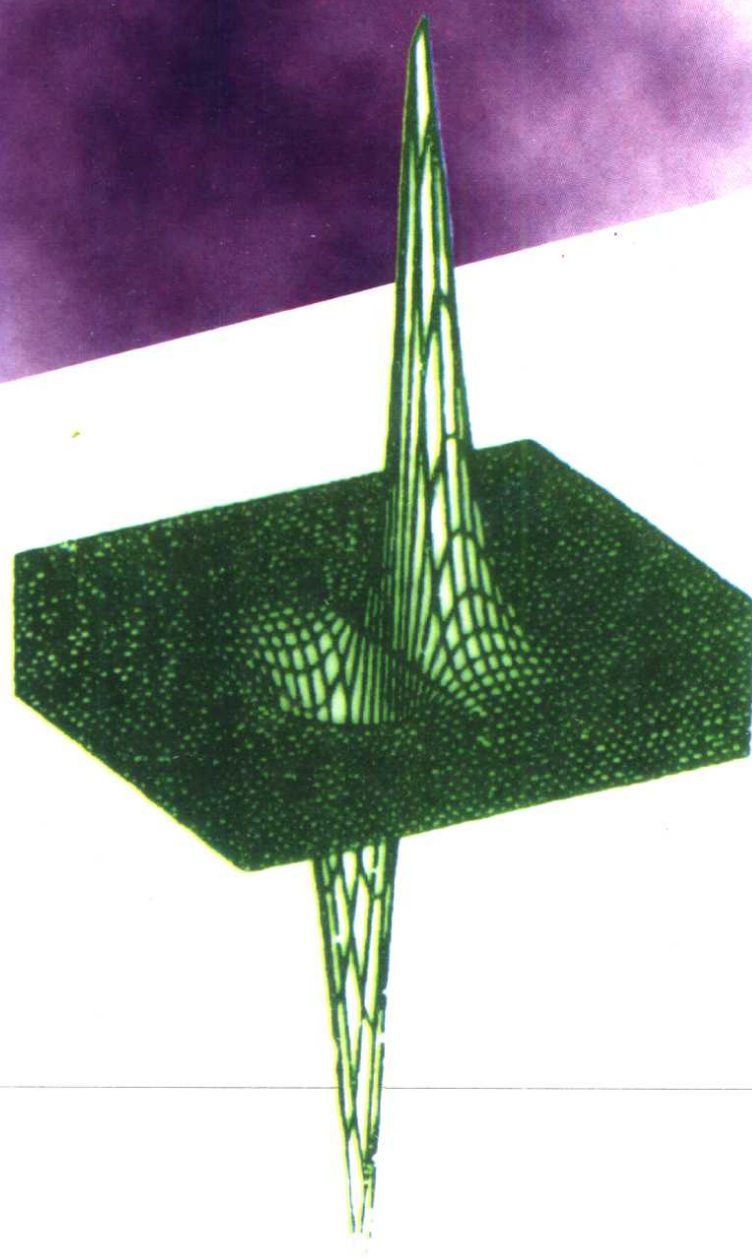


高等院校选用教材系列

物质结构学习指导

倪行 高剑南 编著



科学出版社

内 容 简 介

本书是作者应广大读者迫切需要,积累多年教学经验编著而成。根据物质结构课程要求全书分为八章。每章先作“指导与分析”起到学习指导的“领路”作用;每节有“基本内容”、“小结”、“题型及其解”与“自测题”四部分。本书还注重介绍物质结构新进展、新成就,同时注意联系生产、生活及中学教学实际,以适应培养 21 世纪化学人才的需要。

本书可作为高等师范院校和综合性大学的物质结构课程的辅导教材,还可供专升本函授及自学物质结构的读者阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

物质结构学习指导/倪行、高剑南编著.-北京:科学出版社,

1999.3

(高等院校选用教材系列)

ISBN 7-03-006863-7

I. 物… II. ①倪… ②高… III. 物质结构-高等学校-
教学参考资料 IV. O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 31637 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

科 地 亚 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999 年 3 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2000 年 4 月第二次印刷 印张:13 1/4 插页:1

印数:3 501-7 500 字数:343 000

定 价: 20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

物质结构(结构化学)是在原子、分子的水平上,深入到电子层次,研究物质的微观结构及其宏观性能关系的科学。1901年以来89次的诺贝尔化学奖中有关物质结构研究的获奖率处于第二位,仅次于生物化学,其内容涉及用量子力学原理与方法研究化学问题,进而建立物质结构理论;提出与创造结构分析方法;剖析以生物大分子为主的复杂物质的结构。可见物质结构对于整个化学学科发展的重要作用。鉴于化学中很多重要的理论问题和分析测试方法都以物质结构的基本概念、基本理论和基本方法为基础,同时在指导中学化学教学方面的作用愈来愈突出,因此,物质结构成为化学专业的一门重要的基础理论课。

对于化学专业的本科生来说,学习物质结构不仅要明确“是什么”而且要理解“为什么”,并且将学到的物质结构知识转化成解决化学问题的能力。对于师范专业的本科生来说,不仅要知道“是什么”,理解“为什么”,而且要重视概念、理论的演变,善于将学术形态的物质结构知识转化成教育形态,用于中学化学教学及其研究。由于物质结构需要较多的数理知识、概念抽象,解题较难,使学生学习较为困难,目前国内尚缺少该课程的辅导教材和学习指导书,因此作者参考了1991年出版的《结构化学学习指导》,重新进行了编写,供高师及综合性大学的化学专业或应用化学专业读者使用,也为专升本函授、自学物质结构的读者提供了方便。

全书分为八章:量子力学基础知识;原子的结构与性质;双原子分子的结构与性质;分子的对称性;多原子分子的结构与性质;配位化合物的结构与性质;测定分子结构的实验方法;晶体的结构与性质。

每章先作“分析与指导”,使读者在学习各章内容之初就有一个

该章内容的轮廓和学习思路,了解各节内容的内在联系及重点,起到学习指导的“领路”作用。每节有基本内容、小结、题型及其解、自测题四部分。在“基本内容”中对课程所要求的知识点进行深入浅出地扼要阐述。“小结”中归纳和综合了每一节的概念、知识点及基本关系式,使读者对内容一目了然。为了方便读者,有的章节还列出了必要的数学公式。“题型及其解”是本书的重要内容之一,根据知识点,系统而全面地编写题目类型,并进行解题(指出思路和方法),使读者能够举一反三、触类旁通,对于深入理解和应用结构知识起了重要作用。“自测题”供读者思考与测试。

本书注重介绍物质结构学科的新进展和新成就,同时还注意联系生产、生活实际与中学化学的教学实际,提高学生解决实际问题的能力,以适应培养 21 世纪化学人才的需要。为了方便读者,每章列出了主要参考资料,四个附录为读者提供了常用物理常数、物理量和公式的 SI 与 CGS 制的对照与换算以及原子半径数据等。

由于编者水平有限,本书错误和疏漏在所难免,恳请有关专家和广大读者批评指正。

作 者

1998 年 5 月

科学出版社可供教材目录(化学化工类)

高分子科学简明教程	夏 炎	主编	26.00
高分子化学	林尚安 等	编著	60.00
高聚物的结构与性能	马德柱 等		41.00
高分子合成原理及工艺学	李克友 等	主编	70.00
精细化工工艺学	李和平 葛 虹	主编	58.00
粮油化工产品化学与工艺学	谢文磊	主编	38.00
化工机械设计制图(上册)	林大钧	主编	34.00
化工机械设计制图(下册)	林大钧	主编	52.00
化工设备机械设计基础	潘永亮 刘玉良	编	30.00
化工分离工程	邓 修	主编	40.00
制革工艺学(上册)	廖隆理	主编	22.00
制革工艺学(下册)	单志华	主编	22.00
皮革染整基础	张廷有	主编	20.00
物理化学	董元彦 等	主编	22.00
表面化学	顾惕人 等	编著	40.00
电化学原理和方法	张祖训 汪尔康	著	45.00
化学分析原理	张锡瑜 等	编著	35.00
量子化学 基本原理和从头计算法(上册)	徐光宪 等		28.00
量子化学 基本原理和从头计算法(中册)	徐光宪 等		30.00
化学文献及查阅方法(第二版)	余向春	编著	29.00
仪器分析实验	张剑荣 等	编	24.00
化学教学论实验	李广洲 陆 真	编著	15.00
微型有机化学实验	周宁怀 王德琳	主编	18.00
微型无机化学实验	周宁怀	主编	25.00
大学化学新体系实验	吴 泳	主编	24.00
物理化学复习引导	卫永祉 肖顺清	编	16.00
有机化学学习及解题指导	冯金城 郭 生	主编	30.00
物质结构学习指导	倪 行 高剑南	编著	20.00
有机化学习题精解(上)	冯骏材 等	编著	15.00
有机化学习题精解(下)	冯骏材 等	编著	22.00
无机化学习题精解(上)	周井炎 等	编著	15.00
无机化学习题精解(下)	胡少文 等	编著	12.00
物理化学习题精解(上)	王文清 等	编著	16.00
物理化学习题精解(下)	王文清 等	编著	18.00
仪器分析习题精解	武汉大学	编著	15.00
定量分析习题精解	武汉大学	编著	18.00

科学出版社

读者服务卡

化学化工编辑部

地址:北京东黄城根北街 16 号(100717) 电话:010-64015178

传真:010-64020094 E-mail: spchem@21cn.com

回 邮 材 料

姓名:_____性别:_____年龄:_____职务/职称:_____

电话:_____传真:_____E-mail:_____邮编:_____

单位:_____地址:_____

书名:_____

1. 您在何处购得此书?

2. 您对本书的总体评价(学术水平、文笔及翻译水平、印装质量等):

3. 您在书中发现的错误:

4. 您还需要哪方面的书?

5. 您的建议和意见:

目 录

第一章 量子力学基础知识.....	1
【分析与指导】.....	1
第一节 微观粒子运动的特征.....	2
一、基本内容	2
二、小结	8
三、题型及其解	9
四、自测题.....	13
第二节 实物微粒的运动规律——薛定谔方程	14
一、基本内容.....	14
二、小结.....	19
三、题型及其解.....	20
四、自测题.....	23
第三节 一维势箱中运动的粒子	24
一、基本内容.....	24
二、小结.....	30
三、题型及其解.....	32
四、自测题.....	43
参考文献	44
第二章 原子的结构与性质	45
【分析与指导】	45
第一节 单电子原子的结构	46
一、基本内容.....	46
二、小结.....	62
三、题型及其解.....	64
四、自测题.....	76

第二节 波函数和电子云图形	79
一、基本内容	79
二、小结	85
三、题型及其解	87
四、自测题	91
第三节 多电子原子结构	92
一、基本内容	92
二、小结	103
三、题型及其解	104
四、自测题	107
第四节 元素周期表及元素的周期性质	108
一、基本内容	108
二、小结	114
三、例题	115
四、自测题	119
第五节 原子光谱	120
一、基本内容	120
二、小结	131
三、题型及其解	132
四、自测题	137
参考文献	138
第三章 双原子分子的结构与性质	140
【分析与指导】	140
第一节 氢分子离子的结构及共价键本质	141
一、基本内容	141
二、小结	149
三、题型及其解	149
四、自测题	152
第二节 分子轨道理论和双原子分子结构	153
一、基本内容	153

二、小结	166
三、题型及其解	166
四、自测题	169
第三节 分子轨道法与价键法比较	170
一、分子轨道法与价键法的初步比较	170
二、题型及其解	172
参考文献	173
第四章 分子对称性	174
【分析与指导】	174
第一节 对称操作与对称元素	174
一、基本内容	174
二、例题	177
三、自测题	178
第二节 分子点群	178
一、基本内容	178
二、小结	182
三、题型及其解	184
四、自测题	189
参考文献	190
第五章 多原子分子的结构与性质	192
【分析与指导】	192
第一节 杂化轨道理论	193
一、基本内容	193
二、小结	198
三、题型及其解	200
四、自测题	205
第二节 HMO 法与共轭分子	206
一、基本内容	206
二、小结	224
三、题型及其解	225

四、自测题	238
参考文献	240
第六章 配位化合物的结构与性质	241
【分析与指导】	241
第一节 价键理论	242
一、基本内容	242
二、小结	242
三、例题	243
第二节 晶体场理论	243
一、基本内容	243
二、小结	246
三、题型及其解	247
第三节 分子轨道理论	258
一、基本内容	258
二、小结	263
三、题型及其解	263
四、自测题	273
参考文献	275
第七章 测定分子结构的实验方法	276
【分析与指导】	277
第一节 双原子分子光谱	279
一、基本内容	283
二、小结	283
三、题型及其解	285
第二节 多原子分子光谱	291
一、基本内容	291
二、小结	296
三、题型及其解	296
四、自测题	300
第三节 核磁共振(NMR)及顺磁共振(EPR)	303

一、基本内容	303
二、小结	308
三、题型及其解	308
第四节 光电子能谱简介	315
一、基本内容	315
二、小结	316
三、题型及其解	316
四、自测题	318
参考文献	319
第八章 晶体的结构与性质	321
【分析与指导】	321
第一节 晶体的点阵理论	322
一、基本内容	322
二、小结	328
三、题型及其解	328
四、自测题	334
第二节 X 射线衍射法	336
一、基本内容	336
二、小结	342
三、题型及其解	343
四、自测题	352
第三节 结晶化学	354
一、基本内容	354
二、小结	377
三、题型及其解	378
四、自测题	402
参考文献	405
附录	406
I 表示单位倍数和分数的冠词	406
II 常用的物理常数和一些物理量在两种单位制中的对照	

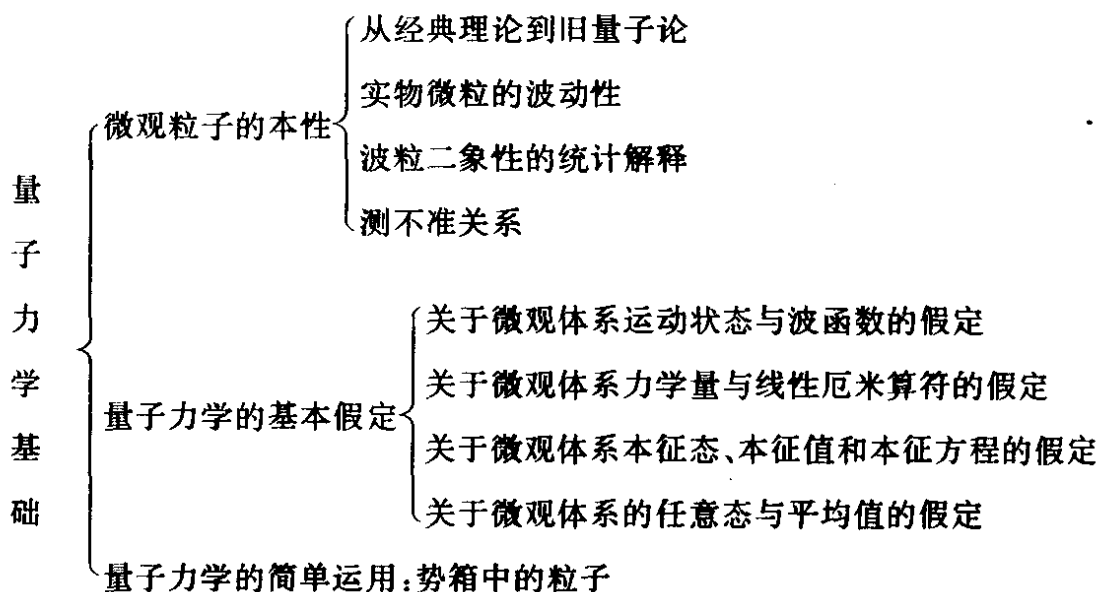
与换算	407
III 两种不同单位制中一些公式的对照表	408
IV 范德华半径、共价半径和金属原子半径	

第一章 量子力学基础知识

【分析与指导】

量子力学是描述微观粒子运动普遍规律的科学,它与相对论一起成为 20 世纪物理学的两大支柱。不同的是相对论几乎由爱因斯坦一个人独立建立的,而量子力学的建立却集合了两代物理学家的努力,老一代的物理学家普朗克、爱因斯坦、玻尔、德布罗依,稍年青的物理学家薛定谔、海森堡、狄拉克等。1927 年海特勒、伦敦运用量子力学理论成功地解释了氢分子的成因,标志着量子化学新学科的诞生,从此物质结构乃至整个化学学科有了可靠而坚实的理论基础,化学由经验科学向理论科学过渡。诺贝尔化学奖获得者李远哲教授曾经说过“化学的规律是有的,即就是量子力学,所有化学现象都是原子核和外围电子的重新排列和组合。”作为化学专业的学生,要学好物质结构,首先必须学好量子力学基础知识。

本章由下列三个部分组成:



第一节 微观粒子运动的特征

一、基本内容

1. 量子概念的引入

黑体是一种在任何温度下都能全部吸收照射到它上面的各种波长辐射的物体。根据黑体辐射的能量按波长(频率)分布的事实,普朗克(M. Planck)在1900年提出假设:黑体中原子、分子在作简谐振动,这种作简谐振动的分子、原子称为谐振子。黑体由不同频率的谐振子组成,谐振子的能量不是连续的,而是一份一份的,以一个最小单位的整数倍对外辐射,这个最小单位的能量称为量子,其值与它的频率成正比,比例因子是普朗克常数,

$$\epsilon_0 = h\nu \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \quad (\text{焦耳} \cdot \text{秒}) \quad (1-1-1)$$

普朗克常数值很小,然而它的意义是伟大的。人们形容上式是原子物理学史上爆炸性的光辉的公式,因为它冲破了经典理论认为吸收或辐射能量只能是连续的思想束缚,首次提出了振子的能量是量子化的,只能以 $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots, nh\nu$ 向外辐射能量, n 为量子数,每一个可能的能量状态为一个量子态。普朗克第一个引入了“量子”的概念,成功地解释了黑体辐射的实验事实,从此开辟了旧量子论的时代。普朗克对经典理论的冲击和变革,受到了伟大科学家爱因斯坦(A. Einstein)的重视并得到进一步的发展。1905年爱因斯坦提出了著名的光子学说,指出光是一束光子流,能量也是一份一份的,最小单位的能量称为“光量子”,从而成功地解释了光电效应。1913年玻尔(N. Bohr)提出了原子能量也是不连续的、量子化的假定,根据他的理论成功地解释了氢原子光谱的规律。事实表明,“不连续性”是微观世界的共同特征,例如电量,最小单位是一个电子所带的电量 $1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$,在宏观世界中,以这个量作变化,可以认为是连续的变化,而在微观世界里以这个量变化(例如原子失去1个或几个电子成为离子)就不能认为是连续的,而是跳

跃式地增减。因此如果某一个物理量的变化是不连续的,而是以某一最小单位作跳跃式的增减,我们就说这个物理量是“量子化”的,其最小单位,就叫做这个物理量的“量子”。

2. 实物微粒的波粒二象性

波粒二象性是指光和实物微粒所具有的波动性和粒子性。所谓粒子性是指微粒具有集中的、独立存在的意义,其特征量是能量 E 和动量 p 。所谓波动性是指实物或场的某种性质在空间和时间上作周期性的变化,其特征量是频率 ν 和波长 λ 。 ν 表征随时间的周期性变化, λ 表征在空间的周期性变化。在经典物理中,粒子和波各自服从不同的运动规律:粒子服从牛顿力学,波服从麦克斯韦波动方程。旧量子论虽然揭示了微观世界量子性的特征,但并不是彻底的,只是在经典力学基础上加上量子化条件,因而不可能正确地反映微观粒子的运动规律。人们在逐渐认识到微观粒子既有波动性又有粒子性本质特征的基础上,才建立了量子力学。

(1) 光的二象性 光的本质是什么,经历了两个多世纪的争论,终于在光子学说提出以后,认识到光既具有粒子的某些性质又具有波的某些性质,光的这种性质称为波粒二象性。光的二象性明显地表现在以下三个式子中:

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

$$\rho = \kappa |\Psi|^2$$

按光的电磁波理论,光的强度正比于光波振幅的平方 $|\Psi|^2$,按光子学说,光的强度正比于光子的密度 ρ ,所以 ρ 正比于 $|\Psi|^2$,比例系数为 κ 。以上三式中等号左边即光子的能量、动量、密度表示微粒的性质,等式的右边即光波的频率、波长和场强 Ψ 表示波动的性质,它们分别由普朗克常数 h 和 κ 联系起来。对光的本性长期争论的原因,是由于受了形而上学“非此即彼”观点的影响。实际上光在传播过程中的现象要用波动性解释,与实物作用时的现象要用微粒性来解释,光是波与粒子“亦此亦彼”的矛盾统一体。

光子的静止质量等于零。

(2) 德布罗依(de Broglie)假设 静止质量不等于零的微粒称为实物微粒。1924年,德布罗依受到光的波粒二象性的启发提出实物微粒也有二象性的假定,并预言物质波的波长类似于光的波长,满足公式:

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (1-1-2)$$

这就是著名的德布罗依关系式。

(3) 电子衍射实验 德布罗依的假定在1927年首先由戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. S. Germer)的电子衍射实验所证明。戴维逊、革末将被电场加速到一定速度的电子束(动能为54eV)射到金属镍的单晶上(图1-1),观察到在和入射束成 $\varphi = 50^\circ$ 的方向上有最多的反射电子。这类似于X射线在晶体表面上反射时所产生的衍射图象。假定只考虑衍射图象的第一级极大,则在两相邻晶面中的原子所衍射电子射线的光程差正好等于入射电子束的波长 λ (如图1-2所示):

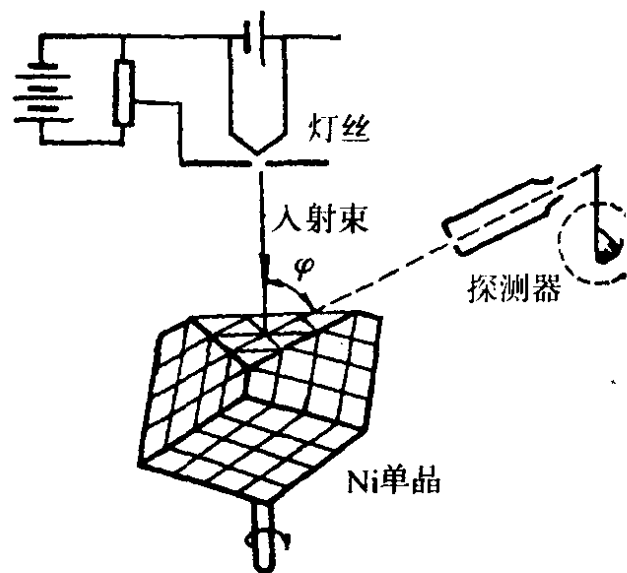


图 1-1 戴维逊 - 革末实验示意

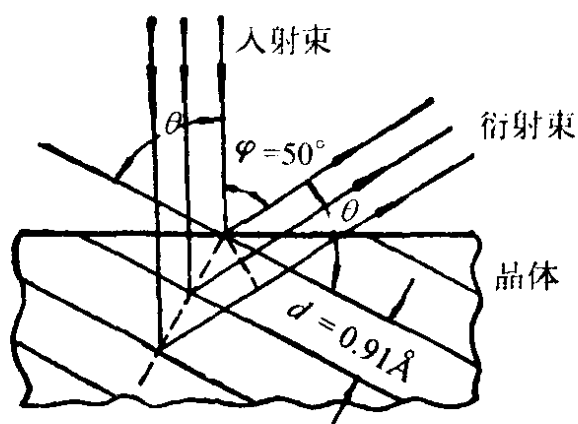


图 1-2 衍射束的方向性

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (1-1-3)$$

式中 θ 是布拉格角,即半衍射角 $\theta = (180^\circ - 50^\circ)/2 = 65^\circ$,镍的晶

面间距 d 为 91pm, 计算得: $\lambda = 165\text{pm}$ 。若根据德布罗依关系式 $\lambda = h/mv$ 进行计算, 式中电子速度可从实验条件求知: 电子在电场中获得动能等于它在电场中降低的势能, 即

$$mv^2/2 = eV \quad v = \sqrt{2eV/m}$$

$$\lambda = h/mv = h/\sqrt{2meV}$$

将普朗克常数 h 、电子质量、电量值代入得: $\lambda = 1225/\sqrt{V}\text{pm}$, 由电子的动能 54eV 可知电压为 54(伏), 算得 $\lambda = 167\text{pm}$, 或作如下计算: $p = \sqrt{2mT}$, T 为微粒的动能, 代入 $\lambda = h/p$, 则得同样结果。可见利用德布罗依关系式计算所得结果与实验事实符合得很好。证明了电子的运动确实具有波动性。同年, G. P. 汤姆逊使用了能量较大的电子束穿透金、铝、铂等金属薄膜, 结果也得到了类似 X 射线衍射的花纹(如图 1-3 和 1-4 所示)。从环纹半径以及薄膜与屏的

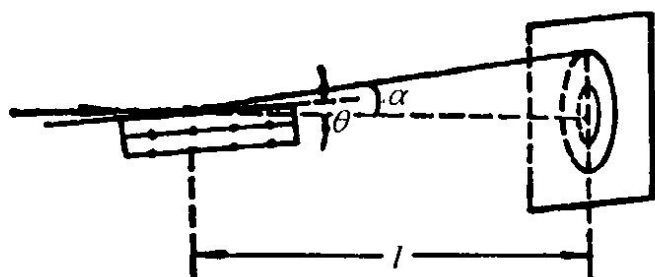


图 1-3 汤姆逊电子衍射示意图

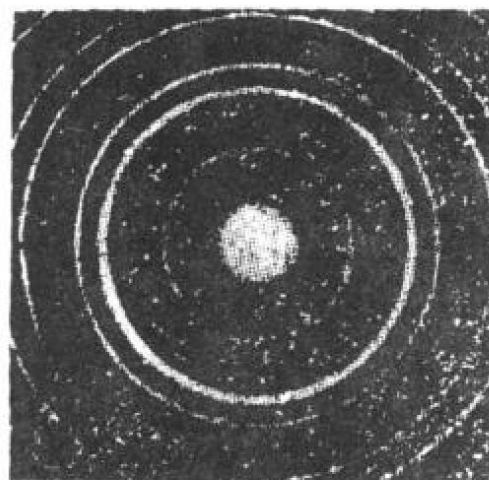


图 1-4 衍射照片

距离可以计算出衍射角 α , 根据 α 和晶面间距 d 算得的电子衍射波长 λ 和在测定了电子的运动速度后根据德布罗依关系式算得的波长相符, 从而也证明了德布罗依波的存在。1928 年后, 实验进一步证明分子、原子、质子、中子等微粒的运动都具有波动性, 而且都符合德布罗依关系式, 这就最终证实了实物微粒具有波粒二象性。

物质波在现代科学技术上有着广泛的应用, 其中最重要的是