

JI GOU HUAXUE YUAN

南 吴念慈 蒋寅宾 编

结构化学

原理与题解

浙江科学技术出版社

结构化学原理与题解 廿二

董南、吴念慈、蒋寅宾编

浙江科学技术出版社

责任编辑：吕粹芳

封面设计：周盛发

结构化学原理与题解

董南、吴念慈、蒋寅宾编

*

浙江科学技术出版社出版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张20.375 插表1 字数469,000

1984年1月第一版

1984年1月第一次印刷

印数：1—11,500

统一书号：7221·43

定 价：2.20 元

内 容 简 介

全书共分七章，内容包括量子力学基础和原子结构，共价键理论和分子结构，配键和配位化合物，分子间作用力和氢键，分子对称性与群论基础，晶体结构，研究分子结构的实验方法。每章都由原理、例题、题解和习题三部分组成。

本书适合于高等院校和师范院校化学、化工专业的师生教学参考，也适合于有关工程技术人员阅读。

前 言

结构化学从微观的角度讨论原子、分子和晶体的结构并研究它们的实验方法。随着近代科学的发展，结构化学已和化学领域的无机化学、有机化学、分析化学密切相关，而且对化学工业、生物化学、医学、地球化学、材料科学等学科起着一定的指导作用。

由于结构化学需要较多的数学、物理学知识，概念抽象，相对来说难于理解和掌握。本书简明扼要地介绍了结构化学的基本原理，并且通过 220 多个例题的分析，进一步阐明有关的原理、定理及公式的基本概念和应用范围，便于读者理解、运用。在每章的“题解与习题”中选择一定难度的题目作了解答，其余附有答案或提示。

本书的第一、二章由董南编写；第三章吴念慈编写；第四、五、六章蒋寅宾编写，第七章由吴念慈、董南编写。杭州大学化学系金松寿教授审阅了本书的原理及例题部分。编写过程中，曾得到北京大学化学系谢有畅、邵美成教授的支持，特此表示感谢！由于编者水平有限，书中难免有不少缺点和错误，诚恳希望读者批评指正。

编 者

1982年4月于杭州大学

目 录

第一章 量子力学基础和原子结构	(1)
§ 1.1 波粒二象性	(1)
一、光的二象性	(1)
二、实物粒子的二象性	(6)
§ 1.2 测不准关系	(10)
§ 1.3 量子力学中的算符	(15)
§ 1.4 一维势箱中运动的粒子	(18)
§ 1.5 氢原子和类氢离子的薛定谔方程及其解	(24)
§ 1.6 多电子原子的量子理论	(39)
一、电子自旋和保里原理	(39)
二、多电子原子结构	(40)
§ 1.7 波函数和电子云图形	(46)
一、电子云的径向分布	(46)
二、原子轨道的角度分布	(48)
三、电子云的角度分布	(50)
§ 1.8 原子光谱项	(50)
一、角动量偶合	(50)
二、原子光谱项	(52)
三、多电子原子的光谱	(57)
§ 1.9 微扰法——非简并的一级微扰	(59)
题解与习题	(63)

第二章 共价键理论与分子结构 (119)

§ 2.1 氢分子离子和变分法 (119)

一、 H_2^+ 的薛定谔方程 (119)

二、变分法 (121)

三、 H_2^+ 的变分法处理 (123)

§ 2.2 双原子分子结构 (131)

一、成键三原则 (131)

二、分子轨道 (135)

§ 2.3 双原子分子的光谱项 (139)

§ 2.4 杂化轨道理论 (142)

§ 2.5 尤格尔分子轨道法 (HMO) 和共轭分子 (149)

一、HMO方法 (149)

二、离域 π 键 (155)

§ 2.6 共价键键能和反应热 (156)

§ 2.7 分子轨道对称性和反应机理 (157)

一、前线轨道理论 (157)

二、分子轨道对称守恒原理 (158)

题解与习题 (162)

第三章 配键和配位化合物 (208)

§ 3.1 一般概念 (208)

§ 3.2 价键理论 (210)

§ 3.3 晶体场理论 (212)

一、中央离子d轨道能级的分裂 (212)

二、d轨道中电子排布——高自旋态和低自旋态 (219)

三、晶体场稳定化能 (225)

§ 3.4 配位化合物畸变和姜-泰勒效应 (229)

§ 3.5 分子轨道理论 (232)

一、 σ 型离域分子轨道配位化合物	(232)
一、 π 型离域分子轨道配位化合物	(235)
题解与习题	(238)
第四章 分子间作用力和氢键	(254)
§ 4.1 分子间作用力的种类	(254)
一、静电力	(254)
二、诱导力	(255)
三、色散力	(257)
§ 4.2 分子间作用力对物质物理化学性质的影响 ...	(258)
一、分子间力对沸点、熔点、气化热、熔化热的影响	(258)
二、溶解度	(259)
三、固体的吸附	(260)
四、表面能	(260)
§ 4.3 范德华半径	(260)
§ 4.4 氢键	(263)
题解与习题	(267)
第五章 分子对称性与群论基础	(280)
§ 5.1 分子对称性	(280)
一、旋转	(280)
二、反映	(282)
三、倒反(反伸)	(282)
四、旋转倒反	(283)
五、旋转反映	(285)
§ 5.2 点群	(286)
一、群的概念	(286)
二、常见分子点群	(291)
§ 5.3 旋光性和偶极矩的判别	(298)

一、旋光性的判别	(298)
二、偶极矩的判别	(301)
§ 5.4 群的表示	(302)
§ 5.5 投影算符的概念	(307)
题解与习题	(317)

第六章 晶体结构

§ 6.1 晶体学基础	(342)
一、点阵	(342)
二、晶面指标	(345)
三、晶体的对称要素	(346)
四、点群, 晶体的晶系与点阵型式	(347)
§ 6.2 晶体的 X 射线衍射效应	(368)
一、X 射线的产生及其与晶体的作用	(368)
二、衍射方向与晶胞参数、晶面间距的关系	(368)
三、衍射强度	(373)
四、粉末法的应用介绍	(374)
§ 6.3 金属与合金的结构和金属键	(388)
一、金属单质的三种典型结构型式	(388)
二、合金结构介绍	(390)
§ 6.4 离子键与离子化合物的结构	(399)
一、离子晶体的点阵能和离子半径	(399)
二、离子晶体的结晶化学	(402)
题解与习题	(426)

第七章 研究分子结构的实验方法

§ 7.1 分子电性偶极矩、极化率和分子结构	(458)
§ 7.2 分子磁性	(479)
一、磁化率和分子结构	(479)

二、核磁共振	(489)
三、顺磁共振	(512)
§ 7.3 分子光谱	(519)
一、双原子分子的转动光谱	(521)
二、双原子分子的振动光谱	(524)
三、多原子分子的振动光谱	(529)
四、拉曼光谱—综合散射光谱	(532)
五、紫外可见光谱 (电子光谱)	(533)
§ 7.4 质谱	(539)
题解与习题	(544)
附 录	(628)
I 坐标变换和 ∇^2 的表达式	(628)
II 一些物理常数和单位换算	(629)
III 氢原子或类氢离子薛定谔方程一 般解的波函数 $\Phi(\phi)$ 、 $\Theta(\theta)$ 、 $R(r)$ 及 $\psi(r, \theta, \phi)$	(631)
IV Γ 积分	(633)
V 某些特殊积分	(634)
VI 键能 (千焦 $\cdot$ 摩 $^{-1}$)	(636)
VII 常见对称群的特征标表	(637)
VIII 离子半径、共价半径、金属原子半径和范德华半径表 (插页)	

第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1.1 波粒二象性

一、光的二象性

1905年爱因斯坦在普朗克量子假设的启发下，提出了光子学说，其要点是：

1. 光是一束光子流，光子具有一定的能量，频率为 ν 的光，每个光子的能量为

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

普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34}$ 焦·秒。光的能量不是连续变化的，而是量子化的，所以光的能量是 E 的整数倍。在真空中光子以速度 $c = 2.9979 \times 10^8$ 米·秒⁻¹ 传播。

2. 光子具有质量 m ，按照相对论的质能联系定律

$$E = mc^2 \quad (1-1-2)$$

具有能量 E 的光子必然具有质量 m

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1-1-3)$$

可见不同频率的光子具有不同的质量。光子的静质量 $m_0 = 0$,

因为按照相对论物体的质量 m 和它的运动速度 v 之间关系式为

$$m_0 = m \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} \quad (1-1-4)$$

3. 光子具有一定的动量 P ，它是质量 m 和速度 c 的乘积

$$P = mc = \frac{h\nu}{c} \quad (1-1-5)$$

光波的波长 λ 乘以频率 ν 等于光速

$$\lambda\nu = c \quad (1-1-6)$$

所以光子的动量也可以写成

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad (1-1-7)$$

4. 光的强度决定于单位体积内光子的数目，即光子的密度 ρ 。在光的传播过程中，某一点的光子密度等于该点附近的微小体积 $\Delta\tau$ 内的光子数目 ΔN 被 $\Delta\tau$ 所除，当 $\Delta\tau$ 趋近于零时，

$$\text{则 } \rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-1-8)$$

光子学说认为光具有波粒二象性。(1-1-1)和(1-1-7)式左边的能量 E 和动量 P 表示了微粒性。右边的频率 ν 及波长 λ 表示了波动性。一般来说，在与光的传播有关的各种现象中，如衍射、干涉和偏振，光的波动性比较突出；在光和实物相互作用有关的现象中，如实物发射光（原子光谱等）、吸收光（光电效应、吸收光谱等）和散射光（康普顿效应等），光的粒子性表现比较突出。

〔例1.1〕 设一个电子脱离金属钾表面所需的能量为1.8电子伏特，问需用多少波长的光照射才能产生光电流？照射光子的质量和动量分别是多少？

解 （1）一个电子脱离金属表面所需的能量，即逸出功

W_0 , 相当于照射光必需供给的能量 E 。按照爱因斯坦的光子理论, 光子的能量与频率成正比, 即 $E = h\nu$

由于
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

故
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

该照射光的波长应为

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{焦} \cdot \text{秒} \times 2.9979 \times 10^8 \text{米} \cdot \text{秒}^{-1}}{1.8 \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{焦}} \\ &= 6.8878 \times 10^{-7} \text{米}\end{aligned}$$

式中 $1.6022 \times 10^{-19} \text{焦} = 1 \text{ 电子伏特}$

(2) 按照质能联系定律

$$E = mc^2$$

则该照射光的光子质量为

$$\begin{aligned}m &= \frac{E}{c^2} = \frac{1.8 \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{焦}}{(2.9979 \times 10^8)^2 \text{米}^2 \cdot \text{秒}^{-2}} \\ &= 2.2089 \times 10^{-36} \text{ 公斤} \\ &\quad (1 \text{ 焦} = 1 \text{ 公斤} \cdot \text{米}^2 \cdot \text{秒}^{-2})\end{aligned}$$

(3) 照射光的光子动量为

$$\begin{aligned}P &= \frac{h}{\lambda} = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{焦} \cdot \text{秒}}{6.8878 \times 10^{-7} \text{米}} \\ &= 9.6202 \times 10^{-28} \text{焦} \cdot \text{秒} \cdot \text{米}^{-1} \\ &= 9.6202 \times 10^{-28} \text{公斤} \cdot \text{米} \cdot \text{秒}^{-1}\end{aligned}$$

[例1.2] 试求用波长 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ 的光照射在铯上时, 铯放出的光电子的速度。已知铯的临阈频率 $\nu_0 = 4.545 \times 10^{14} \text{秒}^{-1}$ 。

注: 每种金属有一固定的频率 ν_0 , 只有当照射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时, 才有光电流产生, 反之 $\nu_0 > \nu$, 则无论光的强度多大, 照射时间多长都不产生光电流。故称 ν_0 为临阈频率。

解 光电子从照射光中吸收了能量 $h\nu$ 之后, 一部分消耗于电子从金属中逸出时的逸出功 W_0 , 另一部分转变为电子的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 。按能量守恒与转换定律, 得

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

此式称为光电效应的爱因斯坦方程。由方程可得光电子的速度为

$$v = \sqrt{(h\nu - W_0) \frac{2}{m}}$$

因为 $W_0 = h\nu_0$

所以 $v = \sqrt{h(\nu - \nu_0) \frac{2}{m}}$

已知波长 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, 换算成频率 ν 代入上式, 得

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{c}{\lambda} = \frac{2.9979 \times 10^8 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-1}}{5 \times 10^{-7} \text{ 米}} \\ &= 5.9958 \times 10^{14} \text{ 秒}^{-1} \end{aligned}$$

光电子质量 $m = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ 公斤}$

$$\begin{aligned} v &= \sqrt{h(\nu - \nu_0) \frac{2}{m}} \\ &= [6.6262 \times 10^{-34} \text{ 焦} \cdot \text{秒} (5.9958 \times 10^{14} \text{ 秒}^{-1} \\ &\quad - 4.545 \times 10^{14} \text{ 秒}^{-1}) \frac{2}{9.1095 \times 10^{-31} \text{ 公斤}}]^{1/2} \\ &= 4.5946 \times 10^5 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-1} \end{aligned}$$

铯放出的光电子速度 v 为 $4.5946 \times 10^5 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-1}$

〔例1.3〕用不同波长的光照射到金属锂上, 得到截止电压和频率的数据如下:

$\nu \times 10^{-13} \text{秒}^{-1}$	69	75	84	98	121
V_0 伏	-1.0	-0.8	0.4	0.2	1.15

求普朗克常数。

解 在光电效应实验中，光照射在阴极上光电子受电场 V 加速，向阳极运动而构成光电流，当阳极受照射时，光电流被反向电场所遏止。若 V 足够大，光电流达到饱和值 I_m ， I_m 与电子电荷绝对值 e 的比等于单位时间内从阴极脱出的电子数。若 $V \leq V_0$ ，光电流停止。电子脱出金属时的初动能为 $\frac{1}{2}mv_0^2$ ，如果反向电场的电位差超过 V_0 ，由于

$$eV_0 = \frac{1}{2}mv_0^2 \quad (1-1-10)$$

电子就不能达到阳极。 V_0 称为截止电压。

联系 (1-1-9)、(1-1-10) 两式，得

$$eV_0 = h\nu - W_0 \quad (1-1-11)$$

根据题中数据，以 V_0 为纵坐标， ν 为横坐标，作图1.1，直线斜率为 h/e 。

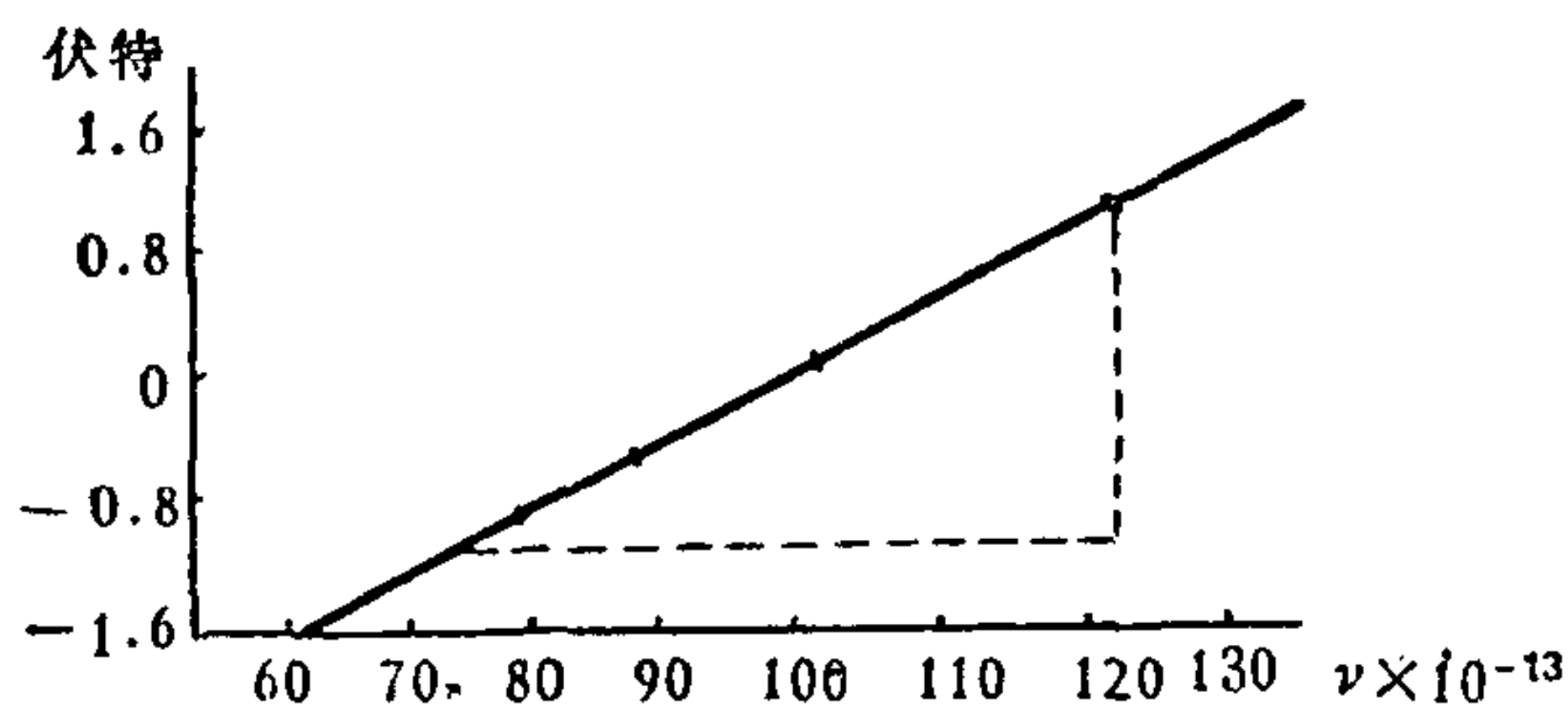


图1.1

$$\frac{h}{e} = \frac{[1.15 - (-1.0)] \text{伏}}{(121 - 69) \times 10^{13} \text{秒}^{-1}}$$

故得到普朗克常数为

$$h = \frac{2.15 \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ 焦}}{52 \times 10^{13} \text{ 秒}^{-1}} \\ = 6.6245 \times 10^{-34} \text{ 焦} \cdot \text{秒}$$

二、实物粒子的二象性

实物粒子是指静止质量 $m_0 \neq 0$ 的粒子, 如电子、质子、中子、 α 粒子、原子、分子等。1924年德布罗依提出实物粒子也具有二象性的假设, 即实物粒子不仅有粒子性而且有波动性。德布罗依认为不受外力场作用的实物自由粒子具有一定的能量 E 和动量 P , 它们与波动性的物理量频率 ν 和波长 λ 之间的关系如同光的关系式, 即

$$E = h\nu, \quad P = \frac{h}{\lambda}$$

实物粒子的动量 $P = mv$, 故实物粒子波长 λ (德布罗依波) 为

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-1-12)$$

1927年戴维逊和革末的电子衍射实验证明了德布罗依的假设。将一定电势差加速得到的一定速度的电子束, 射到镍单晶上, 观察到类似于X光被晶体衍射的图象, 并可用晶体粉末公式求算波长。

$$n\lambda = 2d \sin \phi \quad (1-1-13)$$

式中 d 是晶格常数, ϕ 是衍射角, n 是衍射级次。 $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ 。

[例1.4] 试求速度 $v = 6 \times 10^6 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-1}$ 的 α 粒子的波长。

解 α 粒子的质量 $m = 4 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ 公斤}$, 由德布罗依公式, 求得的波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{4 \times 1.673 \times 10^{-27} \times 6 \times 10^6} \\ = 1.6503 \times 10^{-14} \text{ 米}$$

〔例1.5〕在电子衍射中，当电子加速电压 V 为5000伏特时，电子的运动速度是多少？电子的德布罗依波的波长是多少？

解 （1）通过 V 伏特的加速电压后，电子具有的动能为

$$E_{\text{动}} = \frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{1}{300} eV \quad (1-1-14)$$

式中 e 是电子电荷，数值上等于 4.8×10^{-10} 静电系电荷单位， V 用伏特，因为1伏 $= \frac{1}{300}$ 静电系电位单位，故引入变换系数 $\frac{1}{300}$ 。

按爱因斯坦相对论，动能又可以表示为

$$E_{\text{动}} = mc^2 - m_0 c^2 = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right]$$

因此电子的速度为

$$v = c \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{eV}{300} \cdot \frac{1}{m_0 c^2} + 1 \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-1-15)$$

若 $\frac{eV}{300} \ll m_0 c^2$ ，则可利用级数展开并取前三项

$$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!} x^2 \\ + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} x^3 + \dots$$