

高等学校试用教材

结 构 化 学

上 册

谢有畅 邵美成 编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校试用教材

结 构 化 学

上 册

谢有畅 邵美成 编

人 民 教 育 出 版 社

内 容 提 要

本书是根据 1977 年在武汉召开的高等学校理科化学系课程, 结构化学教材会议制订的教材编写大纲编写的。内容包括: 原子结构和量子化学基础、分子结构和化学键理论; 结晶化学和结构分析简介以及分子光谱、波谱、光电子能谱等近代测试方法、原理和应用的扼要介绍。分上下两册出版。除可作为综合大学化学系试用教材外, 师范院校亦可参考使用。

本书上册责任编辑蒋栋成。

高等学校试用教材

结 构 化 学

上 册

谢有畅 邵美成 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北 京 印 刷 一 厂 印 装

*

开本 787×1092 1/32 印张 7.25 字数 175,000

1979 年 4 月第 1 版 1979 年 9 月第 1 次印刷

印数 00,001—50,000

书号 13012·0269 定价 0.54 元

编 者 的 话

1977年10月经教育部委托在武汉召开了高等学校理科化学类试用教材编写大纲讨论会议，会上有十几个学校的代表讨论了由北京大学提出的《结构化学教学大纲》，并确定由我们两人负责编写这本试用教材。1978年11月初稿完成，又经教育部委托在厦门召开了审稿会，听取了几十个学校代表的意见，会后我们又作了适当的修改，于1979年2月定稿。

结构化学是理科化学系高年级学生的一门基础理论课。在编写中，我们认为读者应该已掌握了一定的高等数学（主要是微积分、微分方程和向量）、普通物理（如力学、电磁学、物理光学、旧量子论等）和无机、有机化学的基本知识。在取材方面，我们着重考虑了化学系各专业对结构化学知识共同的最基本的需要，力求做到精炼（有些打*号的章节不作基本要求）。有一些较专门的内容留在量子化学、晶体结构分析和各种光谱学等专门课程中讲授。各章后面列有参考文献，供读者进一步学习时考虑。

为了体现基础课的要求，在编写中还力求做到深入浅出地阐明物理概念，并注意科学内容和辩证唯物主义观点的统一。在贯彻理论联系实际方面，我们适当加强了结构与性能关系的内容，并编了较多的习题供读者练习，以便更好地掌握课程内容（习题中打*号者为选做题）。

为了适应“现代化”的要求，我们在有关章节中注意适当介绍一些结构化学理论和实验方法的新进展，编写了“电子能谱”、“质谱”、“穆斯鲍尔效应”、“分子轨道对称性与反应机理”等章节。

本课程内容涉及到许多近代结构测试方法，目前要安排大量

这类实验进行教学还是有困难的，建议把教学重点放在掌握各种实验方法的基本原理和图谱分析上，在有条件的地方可适当安排一些大型仪器的参观性教学。

本书共分十四章第五、六、七、八章由邵美成负责编写，第四章由谢有畅和邵美成共同编写，其余各章由谢有畅负责编写。由于我们学术水平和教学经验有限，编写时间又较仓促，当中难免有不少缺点和错误，诚恳希望读者批评指正，以便再版时改进。

这本教材是在北京大学化学系六十年代以来讲授这门课程的基础上编写成的。应该说明，多年来我们是在唐有祺教授指导下从事这门课程教学的，如果教材中有可取之处的话，许多都是得益于唐有祺教授的指导，他编著的“结晶化学”一书是本教材的主要参考书之一。徐光宪教授也给过我们许多指导和帮助，他编著的“物质结构”也是本教材的主要参考书之一。

这本教材的出版，很大程度上依靠北京大学化学系特别是结构化学研究室同志们多年来的帮助和支持。程虎民同志为本书§ 6.5 节提供了初稿，桂琳琳、周公度等同志帮助审阅了初稿，提出了不少有益的建议。在制订大纲、编写和审稿过程中，始终得到许多兄弟学校同志的关心，并提供了许多宝贵意见或有关资料。在此我们一并表示感谢。

编者

1979 年 3 月于北京大学化学系

物质结构研究室

一些物理常数和单位换算

普朗克常数	$h = 6.6262 \times 10^{-27}$ 尔格·秒 $= 6.6262 \times 10^{-34}$ 焦·秒
波兹曼常数	$k = 1.3807 \times 10^{-16}$ 尔格·度 $^{-1}$ $= 1.3807 \times 10^{-24}$ 焦·度 $^{-1}$
阿佛加德罗常数	$N_0 = 6.0220 \times 10^{23}$ 摩 $^{-1}$
光速	$c = 2.9979 \times 10^8$ 米·秒 $^{-1}$
电子质量	$m_e = 9.1095 \times 10^{-28}$ 克
电子电荷	$e = 1.602 \times 10^{-19}$ 库
质子质量	$m_p = 1.673 \times 10^{-27}$ 公斤
中子质量	$m_n = 1.675 \times 10^{-27}$ 公斤
玻尔磁子	$\beta = 0.9274 \times 10^{-20}$ 尔格·高斯 $^{-1}$
电子伏特	$1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-19}$ 焦
能量为 1eV 的光子的波数	$= 8066 \text{ cm}^{-1}$
波长	$= 12398 \text{ \AA}$ $= 96.49$ 千焦·摩 $^{-1}$ $= 23.06$ 千卡·摩 $^{-1}$
$1 \text{ cm} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ nm} = 10^4 \mu\text{m} = 10^{-2} \text{ m}$	
$1 \text{ 千卡} = 4.1868 \text{ 千焦}$	

上册目录

绪言	1
第一章 量子力学基础和原子结构	1
§ 1.1 经典物理学和旧量子论的局限性	1
§ 1.2 德布罗依波与实物微粒的波粒二象性	5
§ 1.3 测不准关系	10
§ 1.4 波函数和薛定谔方程	14
§ 1.5 一维势箱中粒子的薛定谔方程及其解	20
§ 1.6 氢原子和类氢离子的结构	24
§ 1.7 波函数和电子云图形	33
§ 1.8 力学量算符及力学量是否有确定值的判据、量子数 l 和 m 的物理意义	40
§ 1.9 电子自旋	46
§ 1.10 量子力学和经典力学对比	48
§ 1.11 多电子原子的中心力场模型和原子轨道	49
§ 1.12 屏蔽效应和钻穿效应	51
§ 1.13 原子的核外电子排布与元素周期系	56
§ 1.14 原子的状态和原子光谱项	61
§ 1.15 原子的电离能、电子亲和能和电负性及其与键型的关系	67
§ 1.16 元素的化合价、离子的电子排布	74
第二章 共价键与分子结构	80
§ 2.1 共价键的本质和氢分子离子的线性变分法处理	80
§ 2.2 分子轨道理论与双原子分子的结构	89
§ 2.3 共价键的饱和性、方向性和 H_2O 、 NH_3 等分子的结构	103
§ 2.4 杂化轨道理论和 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道	105
§ 2.5 休克尔分子轨道法和共轭分子的结构	112
§ 2.6 缺电子分子和多中心键	127
§ 2.7 价电子对互斥理论	129
§ 2.8 共价键键能和反应热, 键长和共价半径	133
§ 2.9 分子轨道的对称性和反应机理	138

第三章 配位键与络合物结构.....	157
§ 3.1 络合物一般概念和络合物价键理论.....	157
§ 3.2 配位场理论简介.....	163
§ 3.3 σ - π 配键和羰基络合物.....	180
§ 3.4 不饱和烃络合物.....	182
§ 3.5 无机含氧酸的结构和强度规律.....	184
第四章 分子的立体构型和分子的对称性.....	190
§ 4.1 分子立体构型和构像.....	190
§ 4.2 对称动作、对称元素与分子的对称性.....	192
§ 4.3 有限图形中的对称元素系——点群.....	198
§ 4.4 旋光性与分子的对称性.....	202
§ 4.5 偶极矩、极化率与分子结构.....	207

绪 言

结构化学的主要任务,是研究原子、分子和晶体的结构,及其与物质各种物理、化学性能的关系。

本课程的主要内容包括:原子结构与化学键(包括分子间作用力),分子和晶体的立体构型,研究分子和晶体结构的实验方法,结构与性能的关系等。课程的主要目的,是培养学生用微观结构的观点和有关方法分析、解决化学问题的能力。

由于课程涉及的内容很广,又比较抽象,作为化学系的一门共同基础课,只能讲授一些主要原理、概念和方法,侧重于理论的实际应用,阐明各种结构层次、各种结构因素与物质各种性能的关系。许多数理推导过程只好从简。希望读者在学习过程中,注意掌握学习的重点。

第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1.1 经典物理学和旧量子论的局限性

十九世纪末,物理学理论在当时已发展到相当完善的地步。例如;在力学方面有完整的牛顿(Newton)力学体系,电、磁、光学方面总结出电动力学的麦克斯威尔(Maxwell)方程组,热现象方面有完整的热力学及玻尔兹曼(Boltzmann)、吉布斯(Gibbs)等人建立的统计物理学。这些理论后来统称为经典物理学。它构成一个

相当完整的体系,那时常见的各种物理现象都可从中得到说明。但在取得这许多成就的同时,实验又发现了一些新现象,而用上述经典物理学理论无法解释。

黑体辐射^①是最早发现和经典物理相矛盾的实验现象之一。用经典电磁理论,假定黑体辐射是由黑体中带电粒子振动所发出,通过经典热力学和统计力学理论计算所得到的黑体辐射能量随波长的分布曲线,和实验所得的曲线明显地相矛盾。1900年,普朗克(Planck)在深入分析实验数据和经典理论计算方法的基础上,指出在经典理论范围内,无论如何都解决不了这个矛盾。但如果假定黑体中带电粒子以频率 ν 作简谐振动时,能量 ϵ 只能采取一个最小单位 $h\nu$ 的整数倍

$$\epsilon = nh\nu \quad (1.1-1)$$

式中 $n=0, 1, 2, \dots$, $h=6.625 \times 10^{-27}$ 尔格·秒,称为普朗克常数,这样就可以计算得到和实验一致的结果。普朗克这一假定,称为振子能量量子化假定。所谓能量量子化,即能量不能任意连续变化,只能采取某些分立数值之意。能量量子化这一概念是和经典物理不相容的,因为在经典力学中,一个体系能量所能采取的数值可以连续变化,并不受任何限制。对于谐振子来说,在经典力学中其能量由振幅决定,振幅可以连续变化并采取任何数值,能量可以连续变化采取任何数值,并没有量子化限制。普朗克研究黑体辐射提出的能量量子化概念,第一次冲破经典物理的束缚,开辟了旧量子论发展的时代。后来发现许多微观现象,都是以能量甚至其他物理量(如角动量)不能连续变化为特征的,虽然不一定都按某个单位的整数倍变化,但都是物理量不连续变化,因而都称为量子化。

① 黑体是指能全部吸收外来电磁波的物体,一般黑色物体近似满足此定义,当加热时它又能发射出各种波长的电磁波,称为黑体辐射。

光电效应是第二个用经典物理无法解释的实验现象。实验发现,光照射到一定的金属电极表面时,能否产生光电流取决于光的频率是否超过一定数值 ν (称为该金属的临阈频率)。而与光的强度无关,光电子的动能大小也只与光的频率有关,而与光的强度无关。按照经典电磁波理论,光的能量由光的强度决定,光的频率只决定光的颜色,与光的能量无关,光电子是金属电子吸收光能后逸出金属表面所产生的,光电流能否产生以及光电子动能的大小,应该由光的强度决定,不应该由光的频率决定。由此可见,光电效应是和经典理论相矛盾的。为了解决这个矛盾,1905年,爱因斯坦(Einstein)在普朗克量子假设的启发下,提出了光子学说。他认为光是一束光子流,光子有一定能量和动量,其大小由频率及波长决定。

$$E = h\nu \quad h \text{ 为普朗克常数, } \nu \text{ 是频率} \quad (1.1-2)$$

$$p = h/\lambda \quad \lambda \text{ 为波长} \quad (1.1-3)$$

引进光子概念之后,光电效应便得到了满意的解释。因为金属吸收光能时是按照光子的能量一份份地吸收的,只有当入射光频率足够大,即光子能量足够大时,吸收光子能量后的电子才有可能克服金属的引力,逸出金属表面,变成光电子。对于一定的金属,这就存在一个临阈频率 ν_0 ,光的频率超过 ν_0 时才可以产生光电子,而光的频率愈大产生的光电子的动能也就愈大,这就解释了光电效应的实验结果。

原子光谱,是又一类最重要最大量的用经典理论无法解释的实验现象。实验发现原子光谱的分布不是连续的,而是一条条分立的谱线。据根卢瑟福(Rutherford)用 α 质点散射所证实的原子模型,原子是由电子绕核运动构成的,如果按照经典电磁理论,电子作加速运动便会发射电磁波,则原子光谱是由电子绕核运动(有加速度)发射出的电磁波,原子中的电子不断发射电磁波,其能量

就要逐渐减少，原子便不能稳定存在，最终电子会掉到原子核中去；同时，电子能量逐渐变化，其转动频率也逐渐变化，发射出来的电磁波频率应该是连续分布的。这些都显然和实验事实不符。为了解释原子光谱，1913年波尔(Bohr)在普朗克量子论和爱因斯坦光子学说的基础上，提出了著名的原子结构玻尔理论。他假定原子中电子绕核作圆周轨道运动能稳定存在，在一定轨道上运动的电子有一定的能量，称为一种定态。定态的能量只能取某些分立数值，由量子化条件

$$M = n \frac{h}{2\pi} \quad M \text{ 为轨道角动量,} \\ n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1-4)$$

决定。原子由一种定态(E_m)变到另一种定态(E_n)的过程中，发射($E_m > E_n$)或吸收($E_n > E_m$)电磁波，其频率由下式决定

$$h\nu = |E_n - E_m|$$

利用这些假定，可以很好地说明原子光谱是分立谱线这一事实，计算得到氢原子的能级及光谱线频率和实验符合得非常好。紧接着索末菲(Sommerfeld)推广了这个理论，假定原子中的电子不仅作圆周运动，而且象行星绕太阳那样可作椭圆运动。他制订了更普遍的量子化条件，说明了更多的事实。

但是，正如毛主席说的：“在绝对真理的长河中，人们对于在各个一定发展阶段的具体过程的认识只有相对的真理，无数相对真理之总和，就是绝对真理，……客观现实世界的变化运动永远没有完结，人们在实践中对于真理的认识也就没有完结。”旧量子论发展到玻尔-索末菲理论达到了高潮，它冲破了经典物理中能量连续变化的框框，解释了不少经典物理所无法解释的微观现象。但进一步的研究发现，它仍然和许多实验事实不符。例如，应用玻尔-索末菲理论研究多电子原子问题，即使是最简单的氢原子光谱问

题,得到的结果也和实验相差很远。在研究化学键问题时,那怕是最简单的氢分子化学键问题,也得不到稍为满意的结果。这就说明旧量子论存在着严重的缺点。人们开始注意旧量子论在经典物理的基础上勉强地加进一些和经典物理不相容的假定(量子化条件等),它本身就存在着不能自圆其说的内在矛盾,看来要建立和微观实验现象比较全面地一致的理论,非得彻底抛弃经典理论的体系,建立新的理论体系不可。不久便发展起量子力学,从而解决了这个问题。

§ 1.2 德布罗依波与实物微粒的波粒二象性

(1) 光的波粒二象性 光的本质是什么?光是波动或是粒子呢?这个问题曾经是物理学中长期争论的对象。早在十七世纪末,牛顿主张光是象经典力学中的质点那样的粒子流,惠更斯(Huggens)主张光是一种波动。麦克斯威尔证明光是一种电磁波,于是光的波动学说便战胜了粒子学说,在相当长时期内占据统治地位。但二十世纪初,爱因斯坦光子学说解释光电效应的成功,并进一步被其他实验所证实,迫使人们在承认光是波动的同时又承认光是由有一定能量和动量的粒子(光子)所组成。一般来说,与光的传播有关的现象,如干涉、衍射和偏振,光的波动特性表现突出一些;与光和实物相互作用有关的现象,如光的发射(原子光谱)、吸收(光电效应,吸收光谱)和散射等现象,光的粒子性表现突出一些。这样光具有波动和微粒的双重性质,就称为光的波粒二象性,而标志光的粒子性的光子的能量和动量,和标志波动性的光的频率和波长之间,遵循爱因斯坦关系式

$$E = h\nu$$

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

(2) 德布罗依(de Broglie)波与实物微粒^①的二象性 由于旧量子论未能充分反映微观粒子的根本规律, 受到光具有二象性这个发现的启发, 1924 年, 德布罗依提出了电子等实物微粒也有波粒二象性的大胆假设。他认为十九世纪对光的研究只重视了光的波动性, 忽视了光的粒子性, 而对实物的研究, 则又可能发生相反的情况, 即过份重视了粒子性忽视了其波动性。因此, 他提出了电子等实物微粒也具有波动性的假设, 以此作为克服旧量子论缺点探求微观粒子运动根本规律的途径, 这种实物微粒所具有的波, 就称为德布罗依波或物质波。根据德布罗依的意见, 实物的自由粒子(即不受外力场作用具有一定能量 E 和一定动量 p 的实物微粒) 和一个平面单色波相联系, 联系光的粒性和波性的关系式(1.1-2)、(1.1-3), 也适用于实物微粒。这样, 和动量为 $p = mv$ 的实物微粒相联系的波, 波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.2-1)$$

这是很著名的德布罗依关系式, 它虽然形式上和爱因斯坦关系式(1.1-3)相同, 但它实际上是一个完全新的假定, 因为它不只适用于光, 而且被认为对电子等实物微粒也适用。

德布罗依的假设, 1927 年由戴维逊(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验得到了直接的证实。他们考虑到电子波要是存在的话, 波长也是很短的, 在一般的实验条件下不易显现出来。设电子的速度是由 V 伏特的电势差加速得到, 则电子速度由下式决定,

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{300} eV$$

① 指电子、原子、分子、中子、质子等静止质量不等于零的粒子, 以区别于静止质量等于零的光子。光子也有质量, 根据爱因斯坦的相对论, 它和光子能量有一定关系 $E = mc^2$, 但光子永远按光速 c 运动, 故没有静止质量。

(式中 e 是电子电荷用静电单位, $\frac{1}{300}$ 是用伏特作单位引进的)相应的电子的德布罗依波波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h\sqrt{150}}{\sqrt{meV}} \approx \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA} = \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (1.2-2)$$

由此可见,通常电子的德布罗依波波长数量级为 $\text{\AA}$, 与X光相近, 用普通的光学光栅(周期 $\gg \text{\AA}$)是无法检验出其波动性的。当时已知晶体可看作周期数量级为 $\text{\AA}$ 的光栅, X光经过晶体能产生衍射, 于是戴维逊和革末将被一定电势差加速得到一定速度的电子束, 射到镍单晶体上, 结果观察到完全类似X光被晶体衍射的图样, 证实电子的确有波动性, 而且由实验所得衍射图样, 计算①得到电子波的波长, 恰巧符合(1.2-2)式, 和德布罗依的预测完全一致。将电子束投射到多晶体上, 也得到和X射线衍射类似的电子衍射图样。图(1.2-1)示意出一定速度的电子束, 穿过晶体粉末或金属薄片(是多晶体)投射到照相底片时, 所得到的衍射图样是一系列同心圆, 图(1.2-2)是一张实际照片。后来用中子、原子、分子

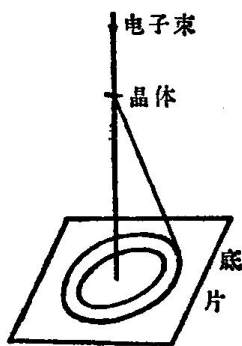


图 1.2-1 电子衍射示意图

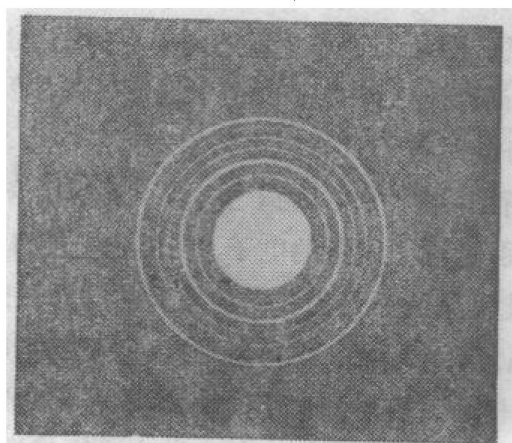


图 1.2-2 CsI 箔电子衍射图

① 计算公式和X光衍射相同, 见 § 6.2

等粒子流，也同样观察到衍射现象，充分证实了实物微粒具有波动性。

(3) 德布罗依波的统计解释 电子衍射等实验既已证实电子等实物微粒具有波动性，而电子等实物微粒具有粒子性这更是早已证实了的。这样电子等实物微粒就具有波动和粒子的双重性质，称为波粒二象性。一般说来电子具有粒性是比较容易接受的，但电子具有波动性就不那么容易理解了。从经典物理理论看，波动是以连续分布于空间为特征的；而粒子则是以分立分布为特征的。以形而上学观点看问题，这两种对立的性质是无法统一在同一客观物体身上的。大家自然会问：实物微粒的波到底是一种什么波呢？应该如何理解波和粒子间的关系使二者的矛盾统一起来呢？玻恩(Born)提出了比较正确的“统计解释”。

为了说明“统计解释”，我们再考察电子衍射实验。人们发现用较强的电子流可以在较短时间内得到电子衍射照片，但用很弱的电子流(电子先后一个一个地到达底片)，只要时间足够长，也可以得到同样的照片。这说明电子衍射不是电子间相互影响的结果，而是电子本身运动所固有的规律性。设想用很弱的电子流做衍射实验时，电子一个个地通过晶体发生衍射，因为电子有粒性，开始时电子只能到达照相底片的一个个点上，不能一下子得到衍射图，但电子每次到达的点不是都重合在一起的，经过足够长的时间，通过了大量的电子，在照片上便得到衍射图，显现出波性。由此可见波性乃是和微粒行为的统计性规律联系在一起的，就大量粒子的行为而言，衍射强度(即波的强度)大的地方，粒子出现的数目便大，衍射强度小的地方，粒子出现的数目便小。就一个粒子的行为而言，每次到达什么地方是不能准确预测的，但设想将这个粒子重复进行多次相同的实验，一定是在衍射强度大的地方出现的机会大，在衍射强度小的地方出现机会小。统计解释就是认为在

空间任一点波的强度和粒子出现的几率成正比。

由此可见，实物微粒的波，其物理意义和经典的机械波(如水波、声波)，电磁波有所不同。后者可以具体地了解为介质质点或电磁场的振动在空间的传播；而实物微粒的波本身却没有这样直接的物理意义，只是波的强度反映粒子出现几率的大小，故亦称为“几率波”，虽然它不象电磁波机械波那样直观，但它的的确是和实物微粒联系在一起反映实物微粒客观性质的一种波。

在承认实物微粒具有波性之后，我们对实物微粒粒性的理解也是和经典物理概念有所不同的。在经典物理中，粒子就是服从牛顿力学定律的“质点”，它在一定运动条件下有可以预测的一定的运动轨道。如果电子是“质点”式的粒子，它是不会产生衍射的，因为电子束中的电子都在同样条件下通过晶体，如果其行为象“质点”，每个电子都应该到达相片上同一点，便观察不到衍射现象，而具有波性的电子，却是没有确定运动轨道的，电子经晶体后每次到达什么地方无法准确预测，只有一定的与波的强度大小成正比的几率分布规律，因而能观察到衍射现象。由此可见，这种“粒子”的行为和牛顿力学中的“质点”是截然不同的。

在经典物理学中，没有具有粒子性的波，也没有具有波性的粒子，波和粒子这两个概念是无法统一在一起的，要正确了解实物微粒的二象性，必须摆脱波和粒子经典概念的束缚，看到这种波和经典的波有所不同，也看到这种粒子和经典力学中“质点”的不同。在接受“几率波”的解释(即统计解释)之后，波性和粒性概念的矛盾就可以具体地统一起来。就几率这个概念来说，是指粒子的几率，它是在承认粒性的基础上建立的；但这种粒子又不同于经典力学的“质点”，它不遵守牛顿力学定律，没有运动轨道，只有几率分布的规律，而这种粒子在空间出现的几率又是和波的强度成正比由波的规律支配的，这种波是几率波和经典的波又有所不同。