

高等学校教学参考书

物质结构

上册

徐光宪 编著

高等教育出版社

本书是编者根据他在1959年编写，由高等教育出版社出版的“物质结构”一书，对绪论、第一章、第二章改写而成的。原书为一册，在分上、下册出版。上册包括有：绪论，量子力学基础和氢原子的状态函数，原子的电子层结构和原子光谱，电子衍射法和分子中原子的空间排布，分子的电性和磁性，化学键理论（双原子分子结构）等六章。下册共四章：化学键理论（多原子分子结构），分子间和分子内键与键间的作用力，分子光谱（双原子分子光谱，多原子分子光谱）。

本书可作为综合大学及高等师范学校化学各专业教学参考书。

本书原有附录——本书各章学习目的和要求——因分册的关系改排在上册前面。

本书原由人民教育出版社出版。1983年3月9日，上级同意恢复“高等教育出版社”，本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

物 质 结 构

上 册

徐 光 宪 编 著

高等教育出版社出版（北京沙滩后街）

天水新华印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 13010·0186 开本787×1092 1/32 印张 9 插页 3

字数244,000 印数133,001—139,120 定价(6) ¥0.76

1959年12月第1版(7,000册)

1983年8月第1版 1983年10月第8次印刷

本书是编者根据他在 1955 年编写,由高等教育出版社出版的“物质结构”一书,对绪论、第一章、第二章改写而成的。原书为一册,现分上、下册出版。上册包括有:绪论,量子力学基础和氢原子的状态函数,原子的电子层结构和原子光谱,电子衍射法和分子中原子的空间排布,分子的电性和磁性,化学键理论(双原子分子结构)等六章。下册共四章:化学键理论(多原子分子结构),分子间和分子内键与键间的作用力,分子光谱(双原子分子光谱,多原子分子光谱)。

本书可作为综合大学及高等师范学校化学各专业教学参考书。

本书原有附录——本书各章学习目的和要求——因分册的关系改排在上册前面。

简装本说明

目前 850×1168 毫米规格纸张较少,本书暂以 787×1092 毫米规格纸张印刷,定价相应减少 20%。希鉴谅。

物 质 结 构

下 册

徐 光 宪 编 著

人民教育出版社出版(北京沙滩后街)

七二一九工厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 13012·0187 开本 787×1092 1/32 印张 82/16

字数 214,000 印数 50801—120,600(6) ¥0.64

1959 年 12 月合订本第 1 版(5000册)

1981 年 7 月第 1 版 1978 年 10 月北京第 7 次印刷

高等学校教学参考书



物 质 结 构

下 册

徐光宪 编 著

人 民 教 育 出 版 社



序 言

教育部曾委托吉林大学唐敖庆同志, 厦門大学卢嘉錫同志, 复旦大学吳征鎧同志和北京大学徐光宪同志根据 1956 年审定的綜合大学化学系的物质結構教学大綱編写教材, 并曾在 1957 年暑假完成了初稿的一半。当时合編的初稿內容要比教学大綱規定的分量多得多, 并且包括了結晶化学和量子力学, 实际上是参考书的性质, 字數估計将近百万, 但以后总抽不出一个共同的时间来完成初稿的另一半, 而各方面又等待着早日出版一本簡明教材, 因此以北京大学过去六年来所用的物质結構讲义为基础, 由徐光宪同志負責赵深同志协助, 进行整理修訂, 編成本书以供目前的需要。

在本书編成后, 唐敖庆同志曾在百忙中抽出时间审閱全稿, 提出了好些宝贵意見, 作者深表感謝。

本书匆促写成, 且限于作者的学識和水平, 书中一定有許多缺点、遺漏、甚至錯誤, 希望讀者随时指正。

編者

1959 年 6 月 1 日

上册目录

序言	viii
本书各章学习目的和要求	1
第一章 緒論	4
§ 1-1. 物质結構科学的内容、发展、目的和学习方法	4
1. 物质結構课程的内容	4
2. 物质結構科学的发展	4
3. 学习物质結構的目的	6
4. 学习物质結構的方法	7
§ 1-2. 物质和运动	9
1. 物质和运动的不可分割性原理	9
2. 物质及其运动的永恒性原理的自然科学基础	12
3. 物质运动的各种形态	14
4. 物质的两种基本形态	17
习题	18
問題	19
第二章 量子力学基础和氢原子的状态函数	20
§ 2-1. 从經典力学到旧量子論	20
1. 經典力学的适用范围	20
2. 經典力学向高速度領域的推广导向相对論力学	21
3. 經典力学向微观領域的推广导向量子論	22
4. 光能的不連續性——光电效应和光子学說	23
5. 康普頓效应	27
6. 原子能量的不連續性——氢原子光譜和波尔理論	28
7. 旧量子論的衰落	33
§ 2-2. 从旧量子論到量子力学	33
1. 关于光的本性的形而上学观点的破产	34
2. 关于光的本性的辩证唯物主义观点的建立	36
3. 电子和其他实物微粒的波动性	40
4. 量子力学的基本方程——薛定諤方程	45
§ 2-3. 氢原子或类氢离子的状态函数	50

1. 氫原子或类氫离子的薛定諤方程	50
2. 氫原子或类氫离子的基态	51
3. 表示电子云几率分布的几种方法	53
4. 氫原子或类氫离子的其他 s 态	55
* 5. 氫原子或类氫离子的薛定諤方程的一般解	56
6. 氫原子或类氫离子的电子云分布	61
* § 2-4. 量子力学的进一步討論	71
1. 薛定諤方程的算符表示式	71
2. 用量子力学計算电子繞核运动的角动量	74
3. 多质点体系的薛定諤方程	79
4. 包含时间的薛定諤方程	80
5. 測不准关系式	81
参考书刊	83
习题	83
問題	83
第三章 原子的电子层結構和原子光譜	85
§ 3-1. 原子的电子能級——屏蔽效应和有效核电荷	85
§ 3-2. 核外电子的配布——电子自旋和保里原理	89
§ 3-3. 离子的电子层結構	93
* § 3-4. 无机化合物的顏色和离子的电子层結構等因素的关系	97
1. 顏色的产生	97
2. 离子的顏色和离子的电子結構間的关系	98
3. 离子的极化和无机化合物的顏色的关系	99
4. 絡合物形成对顏色的影响	101
5. 无机化合物的顏色与温度的关系	101
6. 分散度对顏色的影响	101
* § 3-5. 离子极化和无机化合物的溶解度	102
§ 3-6. 原子的电离能, 电子亲合能和电負性	105
* § 3-7. 电离能的近似計算法——改进的斯来脫(Slater)法	109
* § 3-8. 原子的量子数、能級图和原子光譜項	112
1. 单电子原子的量子数	112
2. 单电子原子的能級图。塞曼效应	115
3. 多电子原子的量子数	117
4. 原子光譜項	118
5. 原子能級图和洪特規則	122
* § 3-9. 原子光譜及其应用	122

1. 碱金属原子的光谱	122
2. 原子光谱的超精细结构	127
3. 研究原子光谱的仪器——摄谱仪	130
4. 原子光谱的应用——光谱分析	131
参考书刊	132
习题	133
问题	134
第四章 电子衍射法和分子中原子的空间排布	135
§ 4-1. X射线衍射和电子衍射的比较	135
§ 4-2. 气体电子衍射法的实验装置	136
§ 4-3. 衍射强度公式及其应用	138
1. Wierl 的气体衍射强度公式	138
*2. 同核双原子分子的衍射强度公式的证明	139
3. 衍射强度公式的应用	141
§ 4-4. 电子衍射法在测定分子构型方面的应用	144
§ 4-5. 化学键的键长和共键半径	146
参考书刊	148
习题	148
问题	149
第五章 分子的电性和磁性	150
§ 5-1. 分子的电性	150
1. 电介质的介电常数	150
2. 偶极矩和极化率	151
3. 极化率与介电常数间的关系	153
4. 偶极矩测定法的原理	155
5. 偶极矩与分子结构	157
6. 偶极矩的应用	164
7. 克分子折射度与分子结构	168
§ 5-2. 分子的磁性	172
1. 磁化率	172
2. 磁化率的测量	173
3. 分子的磁矩	174
4. 分子磁矩与磁化率	175
5. 顺磁磁化率与分子结构	178
6. 反磁磁化率与分子结构	180
* § 5-3. 核磁共振与顺磁共振	183

1. 核磁矩.....	183
2. 拉比的分子束核磁共振法.....	185
3. 核磁共振法的原理和实验装置.....	187
4. 核磁共振在化学中的应用.....	189
5. 顺磁共振法测定顺磁磁化率的原理.....	192
6. 顺磁共振谱的超精细结构及其应用.....	195
参考书刊.....	199
习题和问题.....	200
第六章 化学键理论(一)双原子分子结构.....	202
§ 6-1. 一般介绍.....	202
1. 化学键理论的历史发展.....	202
2. 柏尔齐留斯的二元学说.....	202
3. 杜马的取代学说和热拉尔的类型论.....	203
4. 开库勒和古柏的结构理论.....	204
5. 布特列洛夫的化学结构理论.....	206
6. 化学结构理论的唯物主义内容.....	208
7. 化学结构理论的发展.....	209
8. 维尔纳的配位理论.....	212
9. 原子价的电子理论.....	213
10. 现代的化学键理论.....	214
11. 化学键的定义和它的各种类型.....	215
12. 本章和第七章各节内容的简单介绍.....	218
* § 6-2. 离子键的静电吸引理论.....	219
1. 离子键的形成.....	219
2. 离子键与共价键的区别.....	222
§ 6-3. 氦分子离子的结构.....	229
1. 氦分子离子的薛定谔方程式.....	229
2. 薛定谔方程式的近似解法——变分法.....	232
3. 变分函数的选择.....	233
4. 氦分子离子的两种状态.....	234
5. 氦分子离子的能量曲线.....	237
6. 氦分子离子的状态函数.....	239
*7. 氦分子离子的高级近似处理法和精确解法.....	241
*8. 积分 S_{ab} , H_{ab} 和 H_{ab} 的意义.....	242
* § 6-4. 氦分子的结构.....	247
1. 氦分子的薛定谔方程式和海特勒-伦敦解法.....	247
2. 电子的等同性和保里原理.....	252

3. 王守竞法和其他高級近似处理法	255
4. 分子軌道法	257
§ 6-5. 共价鍵理論 —— 电子配对法和分子軌道法	258
1. 电子配对法的要点	259
2. 分子軌道法的基本假設	261
3. 原子軌道的綫性組合	265
4. σ 軌道与 σ 鍵	269
5. π 軌道与 π 鍵	272
6. 分子軌道的能量次序	274
*7. 表示分子軌道的两种符号	275
*8. 分子軌道与原子軌道的相关图	278
§ 6-6. 典型共价双原子分子的結構	283
1. 总論	283
2. 反磁性分子的結構	285
3. 順磁性分子的結構	292
*4. 共价双原子分子結構的总结	297
参考书刊	301
問題	301

下 册 目 录

第七章 化学键理论(二)多原子分子结构	305
§ 7-1 多原子分子的结构和杂化轨道理论	303
1. AB_n 型分子的结构	303
2. 杂化轨道理论	306
3. sp 杂化轨道及有关分子的结构	310
4. sp^2 杂化轨道及有关分子的结构	316
5. sp^3 杂化轨道及有关分子的结构	318
*6. 不等性的 sp 杂化轨道及有关分子的结构	323
*7. 具有张力的分子	327
8. $d-s-p$ 杂化轨道	329
*9. $f-d-s-p$ 杂化轨道	332
§ 7-2 共轭分子的结构	335
1. 苯分子的结构	335
2. 1,3-丁二烯的结构	341
3. 无机共轭分子的结构	343
4. 大 π 键的各种类型	350
5. 共轭效应	352
§ 7-3 络合物的结构	359
1. 一些名词的定义	359
2. 共价配键和电价配键	361
3. 过渡金属元素的络离子的结构	365
*4. 金属羰化物	372
*5. 金属离子和烯类的络合物	377
*6. 金属离子和环戊二烯基的络合物	378
*§ 7-4 无机含氧酸的结构和 $d-p$ 配键	380
1. $d-p$ 配键	380
2. 无机含氧酸的结构	382
3. 无机含氧酸强度的规律性	383
*§ 7-5 缺电子分子的结构和多中心键	389

1. 缺电子原子的化合物	389
2. 六氟化二硼分子的几何构型	393
3. 六氟化二硼分子中化学键的性质问题	395
4. 双电子三中心键的分子轨道理论	398
5. 硼氢化合物的结构	400
6. 硼氢化合物的化学式	404
7. 金属的硼氢化合物	408
8. 金属的甲基化合物	409
参考书刊	411
问题	411
复习问题	413
第八章 分子间和分子内键与键间的作用力	414
§ 8-1 范德华引力的本质	414
1. 静电力(葛生力)	415
2. 诱导力(德拜力)	416
3. 色散力(伦敦力)	417
4. 范德华引力中三种作用能所占的比例	418
§ 8-2 范德华引力与物质的物理化学性质的关系	419
1. 范德华引力与物质的沸点和熔点	419
2. 熵效应与熔点的关系	421
3. 范德华引力与溶解度	421
§ 8-3 氢键的本质	423
§ 8-4 分子间氢键和分子内氢键	428
1. 分子间氢键	428
2. 分子内氢键(简称内氢键)	432
§ 8-5 氢键的形成对于化合物的物理性质和化学性质的影响	435
1. 对沸点和熔点的影响	435
2. 对溶解度、溶液密度和粘度的影响	437
3. 对酸性的影响	438
4. 对化学反应性能的影响	438
*5. 湿熔点法鉴别氢键类型	439
*6. 色层分析法鉴别氢键类型	439

*§ 8-6 包合物	441
1. 分子化合物的各种类型	441
2. 管道形包合物	441
3. 籠形包合物	443
参考书刊	445
問題	446
第九章 分子光譜(一)双原子分子光譜	448
§ 9-1 分子光譜的一般介紹	448
§ 9-2 双原子分子的轉动光譜	452
1. 一个例子——HCl 的轉动光譜	452
2. 剛性轉体模型	453
3. 非剛性轉体模型	455
4. 研究轉动光譜得到的結果	456
§ 9-3 双原子分子的振动-轉动光譜	458
I. 振动光譜	458
1. 一个例子——HCl 的振动光譜	458
2. 諧振子模型	458
3. 非諧振子模型	460
4. 由振动光譜得到的結果	462
II. 振动-轉动光譜	466
1. 实验結果	466
2. 理論解釋	468
3. 从振动-轉动光譜得得的結果	471
*§ 9-4 双原子分子的电子-振动-轉动光譜	371
I. 双原子分子的电子能級和选律	471
1. 分子的电子能級	471
2. 分子中电子能級的跃迁	473
II. 电子-振动光譜	474
1. 实验結果	474
2. 理論解釋	477
3. 夫兰克-康登原理	478
III. 电子-振动-轉动光譜	481
1. 实验結果	481

2. 理論解釋	483
*§ 9-5 綜合散射光譜	484
I. 异核双原子分子的綜合散射光譜	486
1. 实验結果	486
2. 理論解釋	487
II. 同核双原子分子的綜合散射光譜	490
1. 实验結果	490
2. 理論解釋	492
参考书刊	496
习题	496
問題	497
第十章 分子光譜(二)多原子分子光譜	498
§ 10-1 一般介紹	498
1. 多原子分子光譜的分类	498
2. 吸收定律	499
§ 10-2 紫外及可見吸收光譜	502
1. 仪器	502
2. 有机化合物的紫外及可見吸收光譜	506
3. 应用	511
§ 10-3 近紅外光譜和綜合散射光譜	518
1. 仪器	518
2. 多原子分子的振动能級和振动光譜	522
3. 化学键的特征振动頻率和键的力常数	525
4. 应用	531
*§ 10-4 微波譜	546
1. 一般介紹	546
2. 多原子分子的轉动能級和轉动光譜	546
3. 应用——斯塔克效应和偶极矩的測定	551
参考书刊	555
习题	556

多。在 H_2S_e 中,这种排斥力还要小,所以实测的键角是 90° 。

(2) NH_3 及其类似分子的结构 N 原子具有三个未成对的电子,所以能够和三个 H 原子化合而成 NH_3 分子。因为原子轨道 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 的对称轴是互相垂直的,所以三个 N—H 键也应该是互相垂直的,但从实验测得的键角却是 107° , 在具有类似结构的 PH_3 分子中的键角则为 93.5° , AsH_3 为 92° , SbH_3 为 91.5° 。以上事实同样可用 H 原子间的互相排斥来解释(见上页末注^①)。

(3) CH_4 的结构,理论与实验的矛盾 C 原子的基态的电子层结构是

$$(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1 \quad (7-2)$$

其中只有两个未成对的电子,所以只能构成两个共价键。但是如果把一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$:

$$(1s)^2(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1 \quad (7-3)$$

那就有四个未成对的电子,可以构成四个共价键了。

从 C 原子的基态跃迁到激发态所需之能量为每克原子 96 千卡^①, 但因为在激发态可以多构成两个共价键,由此而放出的能量要比 96 千卡多(例如当两个 C—H 键形成的时候,可以放出 $2 \times 98 = 196$ 千卡的能),所以结果使体系更趋稳定。

这样虽然解释了四价碳化合物比二价碳化合物更为稳定的原因,但是还有一个困难问题没有解决。因为在四个未成对的电子中有 3 个是 p 电子,另外一个为 s 电子,所以它们构成的共价键亦将有所不同。其中 p 电子构成的三个共价键应该是互相垂直的,而由 s 电子构成的共价键则是没有方向性的,换句话说, H 原子沿任何方向向 s 电子接近,都可以构成同样强度的共价键。但因为 H 原子之间有排斥力,所以 s 电子构成的共价键将和其余三个键成 $125^\circ 14'$ 的角度,这样可使与 s

^① 参见 Shenstone. Phys. Rev. 72, 411, (1947).

并把 f 轨道组合进去, 得到 $s-p-d-f$ 杂化轨道^{①②}, 使这一理论更为完善。

2. 杂化轨道理论 (1) 量子力学的迭位原理和简并轨道的线性组合: 令 $\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$ 为 s 和 p 轨道的角度部分, 它们是归一而且互相正交的, 即

$$\int \psi_s^2 d\tau = \int \psi_{p_x}^2 d\tau = \int \psi_{p_y}^2 d\tau = \int \psi_{p_z}^2 d\tau = 1 \quad (7-4)$$

$$\begin{aligned} \int \psi_s \psi_{p_x} d\tau &= \int \psi_s \psi_{p_y} d\tau = \int \psi_s \psi_{p_z} d\tau = \int \psi_{p_x} \psi_{p_y} d\tau \\ &= \int \psi_{p_x} \psi_{p_z} d\tau = \int \psi_{p_y} \psi_{p_z} d\tau = 0 \end{aligned} \quad (7-5)$$

在这四个轨道中三个 p 轨道的能量是相同的。能量相同的状态在量子力学中叫做“简并状态”。所以 p 轨道是简并的。

按照量子力学的迭位原理, 简并状态的任何线性组合, 如

$$\psi_p = c_1 \psi_{p_x} + c_2 \psi_{p_y} + c_3 \psi_{p_z} \quad (7-6)$$

也一定是可允许的状态。如果用通俗的话来说, 就是能量相同的原子轨道是可以“混合起来”组成新的轨道。当然这种新轨道仍是 p 轨道, 只是方向改变而已。

(7-6)式所表示的 p 轨道也必需满足归一条件, 即

$$\int \psi_p^2 d\tau = \int (c_1 \psi_{p_x} + c_2 \psi_{p_y} + c_3 \psi_{p_z})^2 d\tau = 1 \quad (7-7)$$

以(7-4)和(7-5)两式代入(7-7)式得

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (7-8)$$

(7-8)式是常数 c_1, c_2, c_3 之间必须满足的条件。

p 轨道可用矢量 $\vec{\psi}_p$ 来表示, 矢量的方向即对称轴的方向, 矢量的长度 $|\psi_p|$ 即轨道角度部分沿对称轴方向的值, 亦即 p 轨道的角度部分

① 唐放庆、戴树珊: 东北人民大学自然科学学报, 2, 215, 1956.

② 孙聚昌: 西北大学学报(自然科学), 2, 91, 97(1957); 1, 61, 75, (1958).

$$\left. \begin{aligned} \psi_i &= \sqrt{\alpha_i} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_i} \psi_{p_i} \\ \psi_j &= \sqrt{\alpha_j} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_j} \psi_{p_j} \end{aligned} \right\} \quad (7-17)$$

从 ψ_i 和 ψ_j 的正交条件可得

$$\sqrt{\alpha_i \alpha_j} + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \int \psi_{p_i} \psi_{p_j} d\tau = 0 \quad (7-18)$$

如果 ψ_{p_i} 和 ψ_{p_j} 间的夹角是 θ_{ij} (这也就是 ψ_i 和 ψ_j 间的夹角), 那末 ψ_{p_j} 沿 p_i 轴的分量将是 $|\psi_{p_j}| \cos \theta_{ij}$, 所以

$$\int \psi_{p_i} \psi_{p_j} d\tau = \cos \theta_{ij} \int \psi_{p_i}^2 d\tau = \cos \theta_{ij} \quad (7-19)$$

由(7-18)及(7-19)两式得两个杂化轨道之间夹角的余弦为

$$\cos \theta_{ij} = -\sqrt{\frac{\alpha_i \alpha_j}{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}} \quad (7-20)$$

(7-20)式亦适用于未杂化的 p 轨道, 因为 p 轨道只是(7-17)式中 α 等于0的极限情况。

s 和 p 轨道杂化的方式最普通的有三种。第一种方式是两个 p 轨道不杂化, 只有一个 p 轨道和一个 s 轨道杂化, 构成两个所谓“ sp 杂化轨道”。第二种方式是一个 p 轨道不杂化, 其余两个 p 轨道和 s 轨道杂化, 构成三个所谓“ sp^2 杂化轨道”。第三种方式是三个 p 轨道和 s 轨道完全杂化, 构成四个所谓“ sp^3 杂化轨道”。此外还有更复杂的杂化方式, 将依次在下面讨论。

3. sp 杂化轨道及有关分子的结构 第一种杂化方式即一个 s 和一个 p 轨道的杂化, 为明确起见, 令此参与杂化的 p 轨道为 p_x 。现在要问: 由 s 和 p_x 可以组成几个归一而又互相正交的杂化轨道呢?

满足归一条件的 $s-p_x$ 杂化轨道可有任意个, 由(7-15)式知它们的形式应该是: