

高等学校教学参考书



物 质 结 构

上 册

徐 光 宪 编 著

人 民 高 等 出 版 社



高等学校試用教科書



物 质 結 构

WUZHI JIEGOU

下 册

徐光宪編著

人民教育出版社

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,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

上 册

徐 光 宪 编 著

人民教育出版社出版(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 13012·0186 开本787×1092 1/32 印张 9 1/4 插页3

字数 244,000 印数53,001—133,000 定价(6) ¥0.76

1959年12月合订本第1版(7,000册)

1981年8月第1版 1978年10月北京第7次印刷

本书是编者根据他在1959年编写,由高教出版社出版的“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“物质结构”课程的教材。

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。

物 质 结 构

下 册

徐 光 宪 编 著

人民教育出版社出版 高等学校教学用书编辑组
北京宣武门内大街27号

(北京市书刊出版业营业许可出字第2号)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装
新 华 书 店 科 技 发 行 所 发 行
各 地 新 华 书 店 经 售

统一书号 13010·962 开本 $850 \times 1168 \frac{1}{2}$ 印张 $8 \frac{7}{16}$

字数 214,000 印数 7,001—15,000 定价(6) 0.80

1959年12月合订本第1版(5000册)

1981年7月第1版 1981年9月第2次印刷

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，字数估計将近百万，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. 經典力学向微觀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. 关于光的本性的辯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. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程	50
2. 氢原子或类氢离子的基态	51
3. 表示电子云几率分布的几种方法	53
4. 氢原子或类氢离子的其他 s 态	55
*5. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程的一般解	56
6. 氢原子或类氢离子的电子云分布	61
* § 2-4. 量子力学的进一步讨论	71
1. 薛定谔方程的算符表示式	71
2. 用量子力学计算电子绕核运动的角动量	74
3. 多质点体系的薛定谔方程	79
4. 包含时间的薛定谔方程	80
5. 测不准关系式	81
参考书刊	83
习题	83
问题	83
第三章 原子的电子层结构和原子光谱	85
§ 3-1. 原子的电子能级——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. 离子的电子层结构	93
* § 3-4. 无机化合物的颜色和离子的电子层结构等因素的关系	97
1. 颜色的产生	97
2. 离子的颜色和离子的电子结构间的关系	98
3. 离子的极化和无机化合物的颜色的关系	99
4. 络合物形成对颜色的影响	101
5. 无机化合物的颜色与温度的关系	101
6. 分散度对颜色的影响	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, 电子亲合能和电负性	105
* § 3-7. 电离能的近似算法——改进的斯来脱(Slater)法	109
* § 3-8. 原子的量子数、能级图和原子光谱项	112
1. 单电子原子的量子数	112
2. 单电子原子的能级图。塞曼效应	115
3. 多电子原子的量子数	117
4. 原子光谱项	118
5. 原子能级图和洪特规则	122
* § 3-9. 原子光谱及其应用	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_{00} 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	258
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	303
§ 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
§ 7-6 “共振中介论”的批判	411
1. 中介论和共振论的来源	411
2. “共振论”的所谓量子力学基础和它的错误观点	413
3. 所谓“共振能”	418
4. 结论	419
参考书刊	420
问题	421
复习问题	423
第八章 分子间和分子内键与键间的作用力	424
§ 8-1 范德华引力的本质	424
1. 静电力(葛生力)	425
2. 诱导力(德拜力)	426
3. 色散力(伦敦力)	427
4. 范德华引力中三种作用能所占的比例	428
§ 8-2 范德华引力与物质的物理化学性质的关系	429
1. 范德华引力与物质的沸点和熔点	429
2. 焓效应与熔点的关系	431
3. 范德华引力与溶解度	431
§ 8-3 氢键的本质	433
§ 8-4 分子间氢键和分子内氢键	438
1. 分子间氢键	438
2. 分子内氢键(简称内氢键)	442

§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.....	445
1. 对沸点和熔点的影响.....	445
2. 对溶解度、溶液密度和粘度的影响.....	447
3. 对酸性的影响.....	448
4. 对化学反应性能的影响.....	448
*5. 湿熔点法鉴别氢键类型.....	449
*6. 色层分析法鉴别氢键类型.....	449
*§8-6 包合物.....	451
1. 分子化合物的各种类型.....	451
2. 管道形包合物.....	451
3. 笼形包合物.....	453
参考书刊	455
問題	456
第九章 分子光谱(一)双原子分子光谱.....	458
§9-1 分子光谱的一般介绍.....	458
§9-2 双原子分子的转动光谱.....	462
1. 一个例子——HCl 的转动光谱	462
2. 刚性转体模型.....	463
3. 非刚性转体模型.....	465
4. 研究转动光谱得到的结果.....	466
§9-3 双原子分子的振动-转动光谱.....	468
I. 振动光谱.....	468
1. 一个例子——HCl 的振动光谱	468
2. 谐振子模型.....	468
3. 非谐振子模型.....	470
4. 由振动光谱得到的结果.....	472
II. 振动-转动光谱.....	476
1. 实验结果.....	476
2. 理论解释.....	478
3. 从振动-转动光谱得到的结果.....	481
*§9-4 双原子分子的电子-振动-转动光谱.....	481
I. 双原子分子的电子能级和选律.....	481
1. 分子的电子能级.....	481
2. 分子中电子能级的跃迁.....	483
II. 电子-振动光谱.....	484

1. 实验结果	484
2. 理论解释	487
3. 夫兰克-康登原理	488
II. 电子-振动-转动光谱	491
1. 实验结果	491
2. 理论解释	493
*§ 9-5 综合散射光谱	494
I. 异核双原子分子的综合散射光谱	496
1. 实验结果	496
2. 理论解释	497
II. 同核双原子分子的综合散射光谱	500
1. 实验结果	500
2. 理论解释	502
参考书刊	506
习题	506
问题	507
第十章 分子光谱(二)多原子分子光谱	508
§ 10-1 一般介绍	508
1. 多原子分子光谱的分类	508
2. 吸收定律	509
§ 10-2 紫外及可见吸收光谱	512
1. 仪器	512
2. 有机化合物的紫外及可见吸收光谱	516
3. 应用	521
§ 10-3 近红外光谱和综合散射光谱	528
1. 仪器	528
2. 多原子分子的振动能级和振动光谱	532
3. 化学键的特征振动频率和键的力常数	535
4. 应用	541
*§ 10-4 微波谱	554
1. 一般介绍	556
2. 多原子分子的转动能级和转动光谱	556
3. 应用——斯塔克效应和偶极矩的测定	561
参考书刊	565
习题	566

本书各章学习目的和要求

这里提出来的学习目的和要求, 是对授课 75 学时左右的教学计划安排的。^① 如授课为 50 学时左右, 则各章要求应适当降低, 并将带有 * 号部分取消。又这里提出来的目的及要求和学习时数不尽全面恰当, 且各校具体情况不同, 仅供教师参考。

第一章 緒論

1. 明确学习物质结构的目的和方法。
2. 正确认识物质结构科学的发展与生产实践及阶级斗争的关系。
3. 正确理解质能联系定律和质能守恒定律, 能够掌握对唯能论的错误进行分析批判的要点。
4. 通过本章的学习体会到自然科学工作者学习毛泽东思想, 树立辩证唯物主义世界观的重要性。

第二章 量子力学基础和氢原子的状态函数

1. 正确掌握关于光的本性的辩证唯物主义观点——微粒性和波动性的矛盾统一, 电子波动性的实验根据, 实物和光的波粒二象性的区别和联系。
- *2. 了解量子力学的实验基础, 薛定谔方程的物理意义及得来的线索。
3. 了解量子力学处理氢原子的主要结果——主量子数, 角量子数, 磁量子数的物理意义, 以及 s 、 p 和 d 电子云的径向分布和空间分布。

第三章 原子的电子层结构和电子光谱

1. 熟练掌握核外电子的排布。
2. 了解核外电子的排布与无机化合物的性能的关系。

^① 本书目录中打有 * 号的各章节, 在学时为 75 左右的课程中可不讲授, 只供参考之用。目的和要求中打有 * 号的部分在学时为 50 左右的课程中可删去。

3. 了解电离能, 电子亲和能, 电负性, *原子光谱项, *塞曼效应及原子光谱的应用。

第四章 电子衍射法和分子中原子的空间排布

1. 了解电子衍射法的原理, 实验装置及其应用范围。
2. 了解电子衍射法与 x 射线衍射法的异同。

第五章 分子的电性和磁性

1. 了解克劳修斯-莫索第-德拜方程的意义。
2. 了解偶极矩的测定方法, 偶极矩矢量加和的四面体规律以及偶极矩在研究分子结构中的应用。
3. 了解磁力天平的原理和应用, 了解顺磁磁化率与不成对电子的关系, 反磁磁化率与分子结构的关系。
- *4. 了解顺磁共振与核磁共振的原理及应用。

第六章 双原子分子结构

- *1. 了解变分法处理 H_2^+ 和 H_2 结构问题的方法概要。
2. 了解电子配对法和分子轨道法的要点。
3. 了解 σ 轨道和 π 轨道的特点。
4. 了解 O_2 、 N_2 、 CO 、 NO 等分子的结构。

第七章 多原子分子结构

1. 了解杂化轨道理论的基本要点, 成键能力和夹角公式, 熟悉 sp^3 , sp^2 , sp , dsp^2 和 d^2sp^2 等杂化轨道的几何构型。
- *2. 能够灵活分析一般分子中采用杂化轨道的情况。
3. 了解大 π 键的生成条件, 大 π 键的各种类型, *能够灵活分析一般分子中是否有大 π 键的情况, 了解共轭效应及其应用。掌握批判共振论的要点。
4. 了解过渡元素的络合物结构, 共价配键和电价配键的区别, 及其对络离子的几何构型氧化还原性能等的影响。
- *5. 了解 $d-p$ 配键和无机含氧酸强度的规律性。

6. 了解 B_2H_6 的结构。

第八章 范德华引力和氢键

1. 了解范德华引力的特性, 了解静电力、诱导力、色散力的意义和它们的大小与分子偶极矩及极化率的关系; 能够用范德华引力初步说明某些化合物的沸点和熔点的高低及溶解度的大小。
2. 了解氢键的本质, 氢键的各种类型。能够初步分析氢键的形成对于化合物的物理性质和化学性质的影响。

第九章 双原子分子光谱

1. 了解分子光谱的一般情况, 如紫外光谱相应于电子光谱, 近红外光谱相应于振动光谱等。
2. 了解用刚性转子模型处理转动光谱的步骤和结果及偏差原因, *能够根据实验数据求出双原子分子的键长。
3. 了解用谐振子与*非谐振子模型处理振动光谱的结果及应用, *能够根据实验数据求出分子的振动频率 ν 、弹力常数 k 、非谐系数 x , 并估计双原子分子的电离能。
- *4. 了解振动转动光谱的情况, 一般构造, P 支、 Q 支和 R 支的意义。
- *5. 大致了解综合散射光谱的特性及其与吸收光谱的区别。

第十章 多原子分子光谱

1. 了解比尔-兰勃脱定律及第 510 页表中名词的意义。
2. 了解光电式紫外及可见分光光度仪的简单构造, 紫外及可见吸收光谱与生色基和助色基的关系, 分光光度法在分析化学和结构测定方面的应用。
3. 了解单光束棱镜近红外光谱仪的简单构造, 掌握特征振动频率与红外光谱的关系, 熟悉红外光谱在分析化学和结构测定方面的应用。
- *4. 了解综合散射光谱仪的简单构造, 了解综合散射光谱与红外光谱在原理和应用方面的异同。