

高等学校试用教材

物理化学

第三册

李吕辉 赵长惠 编

高等教育出版社

JY11/2/3/12

高等学校试用教材

物 理 化 学

第 三 册

结构化学引论

李吕辉 赵长惠 编

高等教育出版社

本书为大连工学院李吕辉主编的《物理化学》第三册“结构化学引论”。为了兼顾将结构化学作选修课或必修课的需要,大致分别按 24 及 40 学时编排。书中以基础知识为重点,能为初学者提供必要的结构化学知识,也为进一步深造打下必要的基础。本书叙述简明,概念清楚,重视联系化学实际。各章附有习题,书末附有习题答案、附录和索引。

本书可供高等工业学校化工类以及要求相当的其它专业作教材使用,也可供有关教学、科技人员参考。

本书经高等学校工科化学教材编审委员会物理化学编审小组委托严文兴教授审阅,同意作为高等学校试用教材出版。

高等学校试用教材

物 理 化 学

第三册

李吕辉 赵长惠 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

朝阳区展望印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 9 字数 216,000

1986 年 5 月第 1 版 1986 年 5 月第 1 次印刷

印数 00,001—4,400

书号 13010·01220 定价 1.50 元

编者说明

目前化工类和相近专业的结构化学大多作为选修课设置, 预计近年内可能有少数学校会将其纳入必修课范围。我们想兼顾这两种需要, 大致分别按 24 学时及 40 学时的要求编成此书。结构化学课可以作为高年级选修课, 也可在较低年级开设, 与物理化学其他部分同时进行。考虑到这些情况, 本册章次由第一章排起, 便于独立开课时采用。

鉴于结构化学内容丰富, 但学时数不多, 本书不能作广泛的讨论。学生可能遇到和最需要的基础知识作为本书的重点, 其中, 如晶体的键型, 原子的电负性, 离子键和分子间力等内容, 在无机化学中已有一定基础, 本书不重复和加深; 考虑到学生可能缺乏对量子力学稍系统的理解, 我们将它作为入门知识编成第一章。我们认为学生用得不多的内容便予割爱; 一般基本教材讲得不多或易生疑难之处, 我们适当地多说几句, 例如, 复型和实型原子轨道之间的关系, 原子和分子的光谱项符号, 晶体的周期性结构、结构基元和间隙等, 以减少阅读书刊时的困难。总的意图是使将来没有机会接触这类课程的读者能由本书得到一定的结构化学知识; 对于有可能进一步深造者也能打下必要的基础。本书重视理论联系实际, 叙述力求简明, 尽可能把概念阐述得清楚些、准确些和易于领会些。

本书是大连工学院李吕辉主编的物理化学第三册, 由赵长惠编写, 插图由李伯骥描绘。在编写过程中还得到教研室许多同志的帮助, 王大庆和黄河同志阅读过部分初稿。受高等学校工科物

理化学教材编审组的委托，浙江大学严文兴教授对书稿作了详细审阅，提出了很多很好的修改意见。

由于编者水平所限，缺点错误在所难免，欢迎在试用中提出意见和建议和批评指正。

编者

1985年6月

目 录(第三册)

第一章 量子力学基础	1
1.1 从旧量子论到量子力学	1
1.2 量子力学的基本假定	16
1.3 一维势箱问题	21
1.4 三维势箱问题	32
1.5 本章小结	35
注释	36
习题	36
第二章 原子的结构	38
2.1 类氢原子 Schrödinger 方程的解	38
2.2 类氢波函数, 原子轨道	46
2.3 类氢原子轨道的图形表示	51
2.4 多电子原子	67
2.5 多电子原子中电子的填充规则	74
2.6 多电子原子的波函数	77
2.7 原子的光谱项	79
注释	89
习题	90
第三章 分子的结构	93
3.1 H_2^+ 的分子轨道	95
3.2 原子轨道有效组成分子轨道的条件	105
3.3 同核双原子分子	108
3.4 分子的能级和电子的填充规则	110
3.5 异核双原子分子	116
3.6 分子轨道理论小结	119

3.7	定域分子轨道和离域分子轨道	120
3.8	价键理论对分子立体构型的解释	125
3.9	多原子分子的 π 电子结构	129
3.10	前线轨道理论	141
3.11	过渡金属络合物	144
	注释	157
	习题	158
第四章	分子光谱	160
4.1	分子的振动和转动的 Schrödinger 方程	163
4.2	分子的转动能级	165
4.3	分子的振动能级	167
4.4	刚性转子模型和谐振子模型的修正	170
4.5	电磁辐射与物质的相互作用	172
4.6	双原子分子的转动光谱	173
4.7	双原子分子的振动光谱	175
4.8	双原子分子的振转光谱	178
4.9	多原子分子的振动	180
4.10	分子的电子光谱	184
4.11	Raman 光谱	186
4.12	双原子分子的电子谱项	188
4.13	Franck-Condon 原理	191
4.14	多原子分子的电子谱项	193
4.15	分子的激发态	197
4.16	核磁共振和光电子能谱	199
	注释	207
	习题	207
第五章	晶体的结构	209
5.1	晶体结构的周期性和点阵概念	209
5.2	分数坐标和晶面指标	221
5.3	晶体的宏观对称性	227
5.4	晶系和空间点阵型式	231

5.5 X射线衍射法	234
5.6 典型晶体的结构	246
5.7 晶体的缺陷	257
注释	262
习题	263
参考书目	265
习题答案	266
附录	268
附录 I 一些基本物理常数和单位换算	268
附录 II 原子的基组态、基项和一些性质	269
索引	272

第一章

量子力学基础

1.1 从旧量子论到量子力学

1900 年以前建立的物理学常称做经典物理学。经典物理学包括牛顿(Isaac Newton)的经典力学、麦克斯韦(J. C. Maxwell)的电磁理论、热力学和气体分子运动论, 以及玻尔茨曼(L. Boltzmann)统计物理学。物理学是人类对客观物质世界运动规律的一种描述。物理学的每个分支都以某种特定方式来描述它所研究的对象的运动状态。譬如, 经典力学用坐标和动量来描述物体的运动; 热力学用温度、压力和体积描述气体状态; 而电磁学用电场强度和磁场强度描述电磁场。可见, 物理学对体系运动状态的描述方法是多种多样的。这种方法并不是人们随心所欲的主观臆造, 而是由被研究对象的客观属性所决定的。对于单个或几个原子或分子, 我们知道, 压力和温度的概念是不适用的, 就是说, 适于描述气体宏观性质的一些量对组成该体系的个别微粒是不适用的。那么, 对于电子、质子、原子和分子这些微观粒子(以下简称微粒), 能否用牛顿力学方法, 以坐标和动量来描述它们的状态? 这决定于这些微粒显示的物理属性。

1.1.1 旧量子论对氢原子光谱的解释

光谱研究开始于 18 世纪中叶, 至 1910 年已积累八大厚本原

子光谱手册。其中研究最详细而深入的是氢原子光谱(图 1-1)。由氢光源 A 发出的光通过狭缝 B 投射到棱镜 C 上, 由于光中含有多种波长不同的成份, 它们通过棱镜时会发生不同程度的折射而分解为多束。这些光束照射到感光片 D 上使其感光, 冲洗显影后就得到有一根根线条的底片。这些线条称为光谱线, 它们的集合体称为光谱(图中 D)

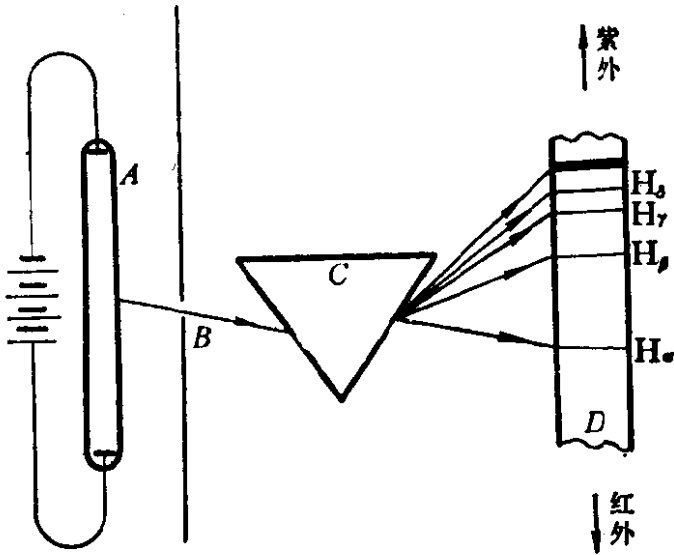


图 1-1 氢发射光谱实验示意图

氢原子光谱表明, 氢原子所发射的电磁辐射具有一些特定频率。例如, 在可见光区, 氢原子光谱的四条光谱线 H_α 、 H_β 、 H_γ 和 H_δ 的波长依次为 656.285、486.132、434.049、410.173nm。巴尔末 (J. J. Balmer) 反复推敲 这些数值的内在联系, 发现 这些谱线的波数 σ ($\sigma = 1/\lambda$) 符合形式非常简单的公式, 即

$$H_\alpha: \quad \sigma_\alpha = \frac{1}{\lambda_\alpha} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

$$H_\beta: \quad \sigma_\beta = \frac{1}{\lambda_\beta} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) \text{等}$$

其中, $R = 109677.581\text{cm}^{-1}$, 称为 **Rydberg** 常数。以上各式可统一表示为

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

其中 $n=3, 4, 5, 6, \dots$ 。由于这一结果的启发, 其他研究者相继发现氢原子光谱在紫外区的谱线和在红外区的谱线与可见光区的一样, 都可用如下的通式表示

$$\sigma = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-1)$$

这里, $\begin{cases} \text{在紫外光区: } n_1=1, & n_2=2, 3, 4, 5, \dots \\ \text{在可见光区: } n_1=2, & n_2=3, 4, 5, 6, \dots \\ \text{在红外光区: } n_1=3, & n_2=4, 5, 6, 7, \dots \end{cases}$

以上表明, 整个氢原子光谱, 包括红外、可见和紫外, 都满足同样形式的表达式。这是光谱研究中的一条重要经验规律, 即任何一条谱线的 σ 都可以写成两项之差, 而且每一项和一个整数相关联。不久又发现, 不仅氢原子光谱, 而且所有的原子光谱线的频率 ν (或 σ) 都能表达成两项之差, 即 $\sigma = T' - T''$, T 称为光谱项, 氢原子光谱项的形式为 R/n^2 。这样一来, 人们自然想从这些经验规律进而了解原子内部的信息。

1911 年, 卢瑟福 (E. Rutherford) 为解释 α -粒子轰击金属箔片时观察到的现象, 提出了电子围绕原子核转动的原子模型。该模型的基础是实验事实, 但是与当时的理论观念相矛盾。因而遭到经典理论界的责难: (a) 电子绕核旋转是加速运动, 根据经典电动力学, 作加速运动的电子一定要辐射出能量。电子失去一部分能量时, 其轨道半径应随之缩小; 这将导致电子沿一条螺旋线逐渐趋近原子核, 最终落入核中。因此按经典理论, Rutherford 原子是不稳定的。(b) 由于电子连续辐射能量, 它将由半径较大的轨道连续地过渡到半径较小的轨道; 这样一来, 光谱应该不是线状的而是连续的。

1913 年, Rutherford 的年青助手玻尔 (N. Bohr) 认为要尊重事实就得修改理论物理的旧观念。他联想到 Balmer 的氢原子光谱公式和普朗克 (M. Planck) 于 1900 年提出的量子化概念, 提出

以下几点假定：(1)原子仅能处于一些具有特定能量 $E_1, E_2, E_3, \dots$ 的状态。Bohr 称这些允许的能量状态为定态。处在定态时原子不发射也不吸收能量。(2)原子由状态 E_a 跃迁到能量较低的状态 E_b 时，发射光子；根据能量守恒定律，其频率 ν 符合 $h\nu = E_a - E_b$ ，即频率 ν 与能量差 $(E_a - E_b)$ 成正比。由 $\nu\lambda = c$ 及 $\sigma = 1/\lambda$ ，得

$$\sigma = E_a/hc - E_b/hc \quad (1-2)$$

其中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ，称为 **Planck 常数**。(3)电子绕着原子核运动，遵守经典力学的运动方程，因此，运动是在平面上沿着圆形轨道进行。(4)氢原子发光时，电子绕核旋转的轨道半径不能连续地缩小，而是在发射光子时就由半径较大的轨道跃迁到半径较小的允许轨道。允许轨道的半径应满足

$$pr = n\hbar \quad (1-3)$$

其中 $p = mv$ ，是电子质量 m 与其速度 v 的乘积，即电子的动量； $\hbar = h/2\pi$ ； $n = 1, 2, 3, \dots$ 。 n 称为量子数，它的整数值决定电子轨道半径 r 。式(1-3)叫做 Bohr 量子条件，它表明电子的轨道角动量 pr 是量子化的。

Bohr 的这些假定怎样说明氢原子光谱的实验事实？我们先分析式(1-2)和式(1-3)的联系。

Bohr 认为整数 n_1, n_2 都是表征轨道半径的，在 n 较大的轨道上的电子具有较高的能量。所以为了与式(1-2)相对应，式(1-1)应改写为 $\sigma = \left(-\frac{R}{n_2^2}\right) - \left(-\frac{R}{n_1^2}\right)$ 。根据 Bohr 理论，每一项 $(-R/n^2)$ 等于 E_n/hc 。当 $n=1$ 时， $E_1 = -13.6\text{eV}$ ，这是氢原子处于基态时电子的能量。在这种状态时，电子的轨道半径最小， $r = 0.0529\text{nm}$ ，称为 Bohr 半径，常以 a_0 表示。当 $n=\infty$ 时， $r=\infty$ ，电子距核极远，二者之间没有相互作用， $E_\infty = 0$ 。在这种情况下原子处于电离态。 $E_\infty - E_1 = 13.6\text{eV}$ ，它是把基态氢原子中的电子移到离核无穷远处

所消耗的能量,称为基态氢原子的**电离能**。

按 Bohr 理论得出的氢原子轨道和光谱线之间的关系示意地表示于图 1-2。

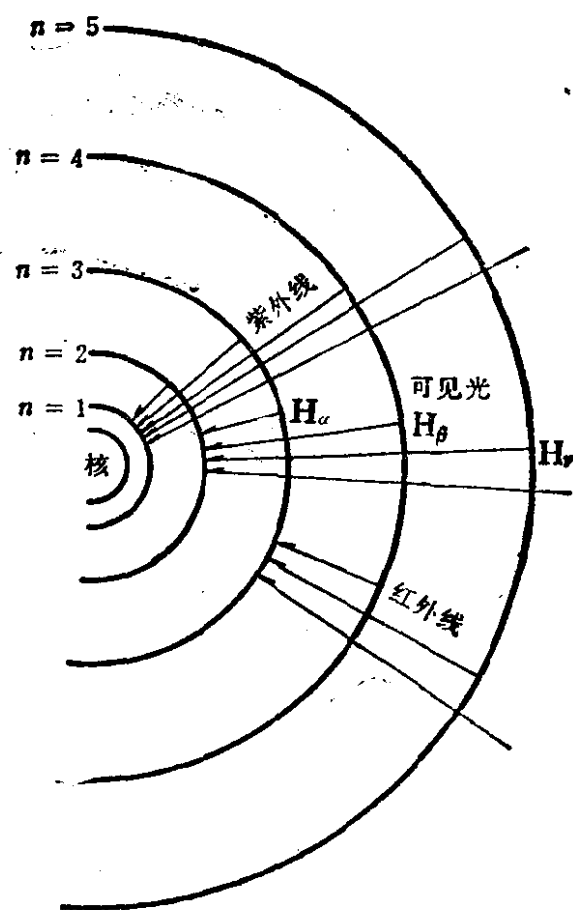


图 1-2

氢光谱的每条谱线对应于两个特定的状态间的能量差。这些状态的能量表现为一系列不连续的数值。按能量的高低排列时表现为梯级,故称为原子的**能级**。不同原子的能级差值是不同的,因此光谱线波长的分布也是不同的。每种原子都有自己的特征光谱。光谱分析就是通过测定原子的特征光谱线来鉴定元素的。

Bohr 把线光谱和原子的状态联系起来所揭示的能级现象,对于微观世界是有普遍意义的。这是自 Planck 提出能量量子化概念以来,第一次由原子内部发掘出能量量子化现象。Bohr 理论维护了 Rutherford 的有核原子模型,在解释氢原子光谱方面取得成

功。这就推动人们用它来解释较复杂原子的光谱，但都不同程度地失败了。到 1926 年，这个理论就被德布罗意(L. de Broglie)、海森伯(W. Heisenberg)和薛定谔(E. Schrödinger)等人创立和发展起来的量子力学所取代了。

Bohr 理论类似一座桥梁，它一端奠基于经典物理学，另一端试图把人们引向量子世界。他提出的定态概念是一个新概念，但是第(3)、(4)两个假定本质上属于经典物理学的范畴，只不过人为地附加上量子化条件，所以它的成功是有限的，它的局限性则是本质的。Bohr 理论没有正确地揭示微粒的运动规律，当然就不可能创立正确的描述方法。

1.1.2 光的波粒二象性

在普通物理学中都以较大篇幅从一系列实验事实出发来论证光和微粒的基本属性。在这里我们作一些简要的回顾。

光电效应(适当频率的光击到金属后射出电子)和康普顿散射实验(光与电子的碰撞)证明，光具有粒子性，光能是量子化的。光量子称为光子，它的能量 E 与光频率 ν 成正比

$$E = h\nu \quad (1-4)$$

实验探测到的是一份一份的光能 $h\nu$ ，即光子能量。因而对光子性质的说明还要用到描述粒子时常用的物理量，如能量 E 、动量 p 和质量 m 。光子的质量 m 和能量 E 满足质能联系定律

$$E = mc^2 \quad (1-5)$$

其中 c 是光在真空中的传播速度。由式(1-4)和(1-5)及 $\lambda\nu = c$ 得到

$$\lambda = h/p \quad (1-6)$$

其中 $p = mc$ 。式(1-6)把描述粒子性的量(m, p)和描述波动性的量(λ, ν)通过 h 定量地联系起来了。

我们知道,在上世纪,光的衍射和干涉实验早已证明光具有波动性。在电磁理论中,光满足 Maxwell 波动方程。光是电磁波,光的表述要用 λ, ν 这些量。式(1-4)—(1-6)表明,粒子性和波动性是光子所具有的彼此有区别又有联系的两种属性,称为光的波粒二象性。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,光的粒子性表现比较突出,如实物发射光(原子光谱等)、吸收光(光电效应、吸收光谱,光化学反应和植物的光合作用等)以及实物散射光(康普顿散射实验)就是这样的。这是因为光与物质中原子和分子的作用都是通过一个个光子的发射或吸收来进行的。应该指出,具有粒子性的光子不服从牛顿定律(光子在真空中的传播速度恒为 c),也不能用经典的运动轨道来描述其行为,就是说,光子不能看作经典粒子;光子具有波动性,但它的能量是量子化的,因此,光不是经典意义下的波。光就是这种非经典粒子和非经典波的对立统一体。

1.1.3. 实物波

电子、质子、原子和分子等微粒具有粒子性,然而单纯从粒子性观点出发,探索对微粒的描述方法没有成功。鉴于这方面的教训,在光具有波粒二象性的启发下,物理学家 de Broglie 于 1923 年提出一个大胆的假设。他考虑到:“几个世纪以来,在光学中人们过于偏重波动的研究方法而忽视了粒子的研究方法”;“在实物粒子①问题上是否犯了相反的错误呢?是否过分看重了它的粒子性而忽视了波动的图象?”他猜想久已确认为粒子的电子、原子和分子等也具有波动性质,并提出这种波的波长和动量的关系也是

$$\lambda = h/p \quad (1-7)$$

但在这里, $p = mv$ (而对光子, $p = mc$), m 是粒子的质量, v 是粒子

的速度($v < c$), λ 是与粒子相联系的波的波长。式(1-7)就是有名的 **de Broglie 关系式**。

例 1-1 计算(a)质量为 0.14884 kg , 速度为 $44.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的棒球, (b) 质量为 $0.911 \times 10^{-30} \text{ kg}$, 速度为 $1 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的电子的波长。

解: 棒球和电子的波长可由式(1-7)求得

(a) 棒球的动量 $p = mv$, 则 $\lambda = h/mv$,

$$\begin{aligned}\lambda &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} / 0.14884 \text{ kg} \times 44.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \\ &= 1.0 \times 10^{-34} \text{ m (或 } 1.0 \times 10^{-25} \text{ nm)}\end{aligned}$$

(b) $\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} / (0.911 \times 10^{-30} \text{ kg}) \times (1 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$
 $= 7.3 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.73 \text{ nm}$

与实物粒子相联系的波叫 **de Broglie 波**, 又叫**实物波**。

在光学中, 光的衍射、干涉实验结果是光具有波动性的证据。实物粒子的波动性也是由类似方法确证的。1927 年由 C. T. Davisson 和 L. H. Germer 合作完成、另外由 G. P. Thomson 完成的实验都发现电子能产生衍射花样。在所有情况下, 公式(1-7)的正确性在测量准确度范围内都得到了证实。这些实验表明实物波确实存在, 并且它们的波长(至少对电子来说)由 de Broglie 关系式给出。1929 年 E. Estermann 和 O. Stern 证实 α -粒子和氢分子的衍射也符合式(1-7)。这些实验结果大大增强了人们对实物波普遍性的信念。一切实物粒子, 如电子、质子、中子、原子和分子都具有波粒二象性。这是现在人们已认识到的普遍规律了。

例 1-2 (a) 氢原子光谱 H_α 线的波长为 656.285 nm , 求光子的质量;
 (b) 将(a)中的结果与例 1-1 中的计算结果对比, 说明了什么?

解: (a) 对于光子, 应用式(1-6), $m = h/c\lambda$,

$$m = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{3.0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \times 656.285 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.37 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

(b) 物质波是客观存在的, 对于能量不同的电子、棒球以及任何别的物体, 都可由式(1-7)求出它们在一定条件下的波长。 H_α 线光子波长 656.285 nm 和电子波长 0.73 nm 可在光谱上或衍射图上观察到。它们是可探测的。

而棒球及其他宏观物体的波长都十分小。这表明电子、原子等微观粒子的波动性是明显的,宏观物体的波动性是可忽略的。

在经典力学中,“粒子”和“波”是彼此对立的。波粒二重性质统一于微粒一身就使得经典力学失效。在经典力学中以坐标和动量描述的物体是沿轨道运动的,而轨道概念对于波并不适用。长期的探索证明,对于既具有粒子性又具有波动性的微观粒子的运动,不能搬用经典描述方法,那么必须寻找新的方法。de Broglie 的假设虽然为一个新理论提供了线索,但它没有提出一个可与经典力学相比拟的解决问题的普遍方法,而且与粒子相关的波的物理意义也不清楚。受到 de Broglie 思想的启发,并联想到经典物理中的驻波,Schrödinger 解决了这两个难题中的第一个,在 1926 年发表了他所提出的描述微粒运动的波动方程。同年,Born 用他对波的几率解释,阐明了第二个难题。

1.1.4 驻波的波动方程和 Schrödinger 方程

在经典力学中物体的能量取值是连续的,而氢原子的能量,或者说它的电子的能量,只能是某些允许值。它们是分立的即量子化的,从而引出原子能级的概念。实践证明,对于受束缚的微观粒子,能量量子化是普遍现象。以后我们还要遇到角动量及其它物理量的量子化现象。在宏观世界中亦存在具有不连续性的物理现象。例如,在乐器弦线上形成的驻波就是其中之一。

投石入水所产生的向外扩展的波纹属于行波。我们观察任一波峰可以发现,它以一定的速度向外传播。若观察波纹经过某一固定点的情况,则可发现,一个一个波峰周期性地通过这个点。单位时间内经过这个点的波峰数定义为行波的频率,相邻波峰(或波谷)之间的距离定义为波长。驻波也有波长、频率这些量,不过这种波的波峰是不移动的。从下面的简单实验(图 1-3)可以看到驻波