

有机化合物的光谱分析

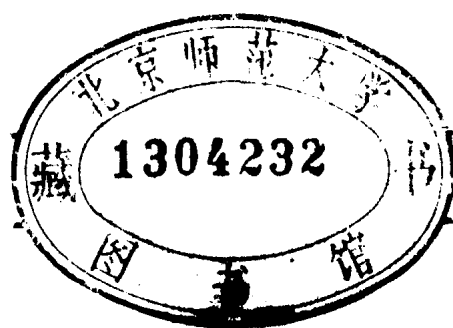
(第 二 版)

C. J. 克利斯威尔 O. A. 朗蒯斯脱 M. M. 垦姆别尔等 编著

周黛玲 李广瑛 徐新隆 译

贡 兰 影 校

JJ1146/16



上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书根据 C. J. Creswell 等人所著《Spectral Analysis of Organic Compounds》第二版译出,共分七章,分别介绍紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱的原理及应用,用二章讨论联合应用及光谱数据分析,推断有机化合物结构。

本书采用程序教学法,由浅入深,易为初学者掌握。对于读完基本有机化学的化学系学生,通过本书的学习,能初步学会识谱技能,以适应学习及科研之需。由于是程序性进行,更适宜于自学。原文有多处印错,译文中作了相应校正。

本书可作为高等院校学生有机化学课程补充教材,或者作为高等有机(有机定性分析)参考资料,也可供有关科技人员自学用。

有机化合物的光谱分析(第二版)

C. J. 克利斯威尔 O. A. 朗朗斯脱 M. M. 星姆别尔等 编著

周黛玲 李广璞 徐新隆 译 贡兰影 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 18 字数 430,000

1985年5月第1版 1985年5月第1次印刷

印数: 1—8,300

统一书号: 13119·1215 定价: 4.05 元

初 版 前 言

光谱学为化学家提供了确定有机化合物结构及构型的有力工具。对于一个化学系学生来说,释谱及应用光谱数据是很重要的。本书的首要任务在于帮助他们提高释谱的能力,并用这些知识来确定有机化合物的结构。

这是一本程序性教材,它将内容组合成一套逻辑性的问答。当回答正确时,将引导同学达到预期的学习目的。对于提出的答复,可立即由正确的回答来核对。本书与其他教材不同之处在于专题范围较深入,每题需要相当独立思考能力;有些立即可回答出来,有些题目含意较多,需用图解、解方程或有关数学演绎才能解决。

本书共分六章,每章均有简短的引言,提出将要完成些什么,接着就是说明(用S表示)、问题(用Q表示)、解答(用A表示)、复习(用R表示)。说明中叙述有关基本概念,接着就是一系列的问题和解答。本书仅对于在看答案前就能回答问题的学生是有用的学习辅导材料。如果只是读一下问题,再读一下解答是不够的。下面介绍一下应用本书的几个步骤:

1. 仔细阅读说明,同时用一片纸覆盖其余部分。
2. 露出第一题,根据问题,写出答案。
3. 移去纸片,可看到该题的正确答案,阅读整个答案,并与你的回答作比较。
4. 如果你的答案是正确的,进入下一个问题。否则,重读说明及问题,直到你理解并能正确回答每一个问题以前,不要往下进行。要成为精通谱图解析和确定结构的能手,需要通过相当多的实践,别无他法。

我们十分感谢海姆灵大学的同学及同事,他们在应用本书后提出了宝贵建议,特别感谢 Deborah Johnson 费力地核对手稿。

C. J. 克利斯威尔 O. A. 朗朗斯脱

1970年3月

再 版 前 言

质谱在结构鉴定上是一种有力的工具。从质谱检定,可推断一个化合物的分子量,组成的元素种类,以及存在的功能团。从质谱检定所得的数据,可补充核磁共振、红外、紫外之不足。近十年来联合应用红外、紫外、核磁、质谱四方面的技术,革新了对结构的推断。对于质谱来说,不仅限于说明结构,并且由于高度激发态离子的形成,可进行复杂的重排和碎片的组合研究,丰富了化学文献。再版之目的是增加第七章质谱,以便提高这方面的技能,并用来推断有机化合物的可能结构。

在光谱分析数据的综合分析及习题(即5~6章)二章中,没有包括质谱,但这些章节中的分子量或分子式,都来源于质谱数据。关于如何从分子离子的质量产生分子式的技能,将在第七章中叙述。

本书是一本程序性教材,在前版中已予说明。本书中应用国际制单位,但也保存了原来的厘米(cm)及克(g)。

本书可作为大学有机化学课程补充教材,也可作为大学高等有机定性分析参考资料。

C. J. 克利斯威尔 O. A. 朗嗣斯脱 M. M. 墨姆别尔

目 录

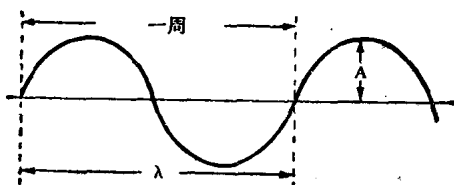
第一章	光与原子及分子的关系	1
第二章	紫外和可见光谱	17
第三章	红外光谱	44
第四章	核磁共振谱	76
第五章	光谱数据的综合分析	134
第六章	练习题	153
第七章	质谱学	208
附录	表 I 双烯吸收规则	272
	表 II α, β 不饱和酮及醛的吸收规则	272
	表 III α, β 不饱和酸及酯的吸收规则	273
	表 IV 取代苯衍生物主要谱带的规则	273
	表 V 自旋—自旋偶合常数	274
	表 VI 断裂过程总结	274
	SI 单位及有关数量表	278
	基本常数	278
索引		279

第一章 光与原子及分子的关系

学完这章后, 你将能:

- 确定光的任何波长的周期、频率、能量及波数。
- 解释原子和分子只能吸收某种波长的光。
- 了解振动、转动和电子光谱的由来。
- 从分子吸收光的波长的知识中鉴别分子的转动、振动和电子能级之间的差异。
- 对简单分子, 用图表法表示成键和反键轨道, 并确定是 σ 、 π 或非键轨道。

说明-1 光谱学是研究光和原子、分子相互作用的一门科学。光或电磁辐射可认作波性或粒性。光的某些物理性质可用波性来解释, 而另一些最好用它的粒性来说明。因此, 光有波粒二重性。首先讨论光的波性。标记着波的基本特征的示意图如下:



λ = 波长: 波每周传播的距离; 单位: 单位长度/周。

A = 波幅: 垂直平行轴的最大距离; 单位: 长度。

τ = 周期: 一周所需要的时间; 单位: 秒/周。

ν = 振动的频率: 每一秒内振动的周数; 单位: 周/秒或赫兹。

当涉及 λ 、 τ 和 ν 时, 周这个词不是经常使用的, 对光波讲, 波长(λ)和频率(ν)的关系是 $\nu\lambda = c$

式中: c 是光的速度 ($3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 或 $3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$)

问-1 计算波长为 $2.0 \times 10^5 \text{ cm}$ 光的周期和频率。

答-1 $\nu = c/\lambda$

$$\nu = \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{2.0 \times 10^5 \text{ cm}} = 1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{\nu}$$

$$\tau = \text{s} / 1.5 \times 10^5 = 6.7 \times 10^{-6} \text{ s}$$

答-2 $\nu = 1/\tau = 1/2.0 \times 10^{-17} \text{ s}$
 $= 5.0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$

问-2 如果光波的周期为 $2.0 \times 10^{-17} \text{ s}$, 以纳米(nanometer)为单位, 它的波长是多长? ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$)

问-3 计算 $\lambda = 40 \times 10^3 \text{ cm}$ 的电磁辐射的周期。

$$\lambda = c/\nu = \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{5.0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}}$$

$$= 3.0 \times 10^{-7} \text{ cm} = 6.0 \text{ nm}$$

答-3 $\nu = c/\lambda = \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{4.0 \times 10^3 \text{ cm}}$

$$= 7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = 1/\nu = 1/7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$= 1.3 \times 10^{-7} \text{ s}$$

答-4 $\nu = c/\lambda = \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{500 \text{ nm}} \left| \frac{1 \text{ nm}}{10^{-7} \text{ cm}} \right|$

$$= 6.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

问-4 波长为 500 nm 的绿色光的频率是少?

复习 $\nu = 1/\tau$, 式中: ν 是波的频率, τ 为它的周期。 $\lambda\nu = c$, 式中: ν 是波的频率, λ 是它的波长, c 为光速。

说明-2 光可描述为振动波, 也可被认为一个具有能量的微粒流或一个高速运动的粒子 ($3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$)。这些具有能量的微粒叫光子。波性理论中的频率(ν), 可以通过普朗克方程(Planck's equation)把它同粒性理论中的光子的能量(E)联系起来。

$$E = h\nu$$

式中: h 为普朗克常数, 它是一个比例因数, 其值为 6.63×10^{-34} 焦耳/秒(J/s)。波数 $\bar{\nu}$ 是和能量成比例的波的特征, 并定义为每一厘米内波的数目。

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

答-5 $E = h\nu = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J/s})$

$$\times (3.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1})$$

$$= 2.0 \times 10^{-18} \text{ J}$$

问-5 相当于光的频率为 $3.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 的光子的能量是多少?

问-6 相当于光子能量为 $5.0 \times 10^{-18} \text{ J}$ 的光的频率是多少?

答-6 $\nu = \frac{E}{h} = \frac{5.0 \times 10^{-18} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}}$

$$= 7.5 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$$

问-7 从 $E = h\nu$ 和 $\lambda\nu = c$ 的方程中推导出有关能量和波长的方程。

答-7 $E = h\nu \quad \nu = c/\lambda$

$$E = hc/\lambda$$

问-8 波长为 0.05 nm 的光子的能量是多少?

答-8 $E = h\nu = hc/\lambda$

$$E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}}{5 \times 10^{-9} \text{ cm}} \left| \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm}}{\text{s}} \right|$$

$$E = 4.0 \times 10^{-5} \text{ J}$$

问-9 表示 $\bar{\nu}$ 和能量(E)的关系。

答-9 $E = h\nu$ 和 $\nu = c/\lambda$

因此, $E = hc/\lambda$

$$1/\lambda = \bar{\nu}$$

因此, $E = hc\bar{\nu}$

问-10 波长为 400 nm 的光的波数是多少?

$hc = \text{常数}$

$$\begin{aligned} \text{答-10 } \bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{400 \text{ nm}} \left| \frac{1 \text{ nm}}{10^{-7} \text{ cm}} \right| \\ &= 2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{答-11 } E &= h c \bar{\nu} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{s} \left| \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm}}{s} \right| \frac{2.5 \times 10^{-5}}{\text{cm}} \\ &= 5.0 \times 10^{-28} \text{ J} \end{aligned}$$

问-11 波数为 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的光子的能量是多少?

复习 $E = h\nu$, 式中 E 是光子的能量, ν 为光的频率, h 为比例常数, 其值为 $6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 。 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, 式中 $\bar{\nu}$ 为波数。

说明-3 电磁辐射被分为无线电波、微波、红外、可见、紫外和 X 射线几个区域。这些区域中每一个区域与波长、波数、频率及能量的关系, 图示如下:

	0.1	1.0	10	10 ²	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
	无线电波	微波	红外线	可见光	紫外线	X 射线	
λ, cm	10	1.0	0.1	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
λ, nm	10 ⁸	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁵	10 ³	10 ²	10
E, J	2×10^{-24}	2×10^{-23}	2×10^{-22}	2×10^{-21}	2×10^{-19}	2×10^{-18}	2×10^{-17}
ν, s^{-1}	3×10^9	3×10^{10}	3×10^{11}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{15}	3×10^{16}

问-12 下列波长在电磁辐射的哪个区域?

1 cm
0.8 μm (微米) ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)
10 μm
100 nm
10 nm

答-12 1 cm 微波
0.8 μm 可见
10 μm 红外
100 nm 紫外
10 nm X-射线

问-13 下列波数在电磁辐射的哪个区域?

983 cm^{-1}
 $3.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
 5.0 cm^{-1}
 $8.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

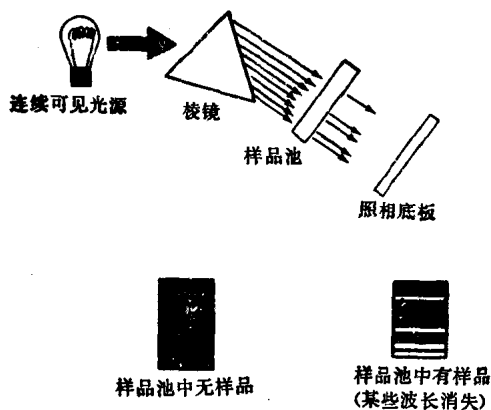
答-13 983 cm^{-1} 红外
 $3.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 可见光
 5.0 cm^{-1} 微波
 $8.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 紫外

问-14 按能量递增的次序, 排列下列光的区域。

微波
X-射线
可见光
紫外
红外

答-14 微波 < 红外 < 可见 < 紫外 < X-射线。 复习 电磁辐射被分为无线电波、微波、红外、可见、紫外和 X-射线几个区域。

说明-4 当连续光(即在一定范围内,包含所有的波长的光)通过一棱镜时,光被色散成各种波长的单色光。当这些单色光通过含有原子或分子样品池时,透过的光不再是连续的。某些光波与样品池中原子或分子相互作用,并被它们所吸收。吸收的单色光可由落到照相底板或某些其他检测装置检测。这个过程称为吸收光谱学。被记录的图象叫做光谱图。谱线就是在某些波长上的光被吸收。吸收光谱由下列图来说明。



问-15 对从原子或分子给出的光谱中消失的光波来说,发生了什么?

答-15 这些光波与样品池中的原子或分子相互作用,并被吸收。

问-16 每种不同类型的原子和分子以它们自己的特征与光相互作用。在不同种类的原子和分子的吸收光谱中,将产生什么影响?

答-16 每种不同类型的原子或分子和光相互作用是不同的,只吸收与它自己特征波长的光。因此,不同类型的原子或分子,它们的光谱是不同的。

问-17 某一原子和光相互作用,吸收相当于某一波长光的能量。如果某一原子在400 nm处有一谱线,这个原子吸收多少能量?

答-17 $E = h\nu$

$$\nu = c/\lambda$$

$$E = hc/\lambda$$

$$E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{400 \text{ nm}} \left| \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm}}{\text{s}} \right| \left| \frac{1 \text{ nm}}{10^{-7} \text{ cm}} \right|$$

$$= 5.0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

问-18 已知一个原子吸收能量为 $3.0 \times 10^{-19} \text{ J}$, 在这个原子光谱中,在什么波长出现谱线?

答-18 $E = \frac{hc}{\lambda}$

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{3.0 \times 10^{-19} \text{ J}} \left| \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm}}{\text{s}} \right| \left| \frac{1 \text{ nm}}{10^{-7} \text{ cm}} \right|$$

$$= 660 \text{ nm}$$

问-19 已知一个原子吸收能量为 $5.0 \times 10^{-19} \text{ J}$, 在这个原子光谱的什么波数出现谱线?

答-19 $E = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$

$$\bar{\nu} = \frac{E}{hc}$$

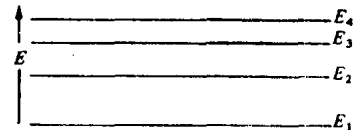
$$\bar{\nu} = \frac{5.0 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}} \left| \frac{\text{s}}{3.0 \times 10 \text{ cm}} \right|$$

$$= 2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

复习 一个吸收光谱是由原子或分子吸收一定波长的光产生的。

说明-5 根据量子理论, 分子和原子具有的能量是量子化的, 即在分子或原子中, 能量不是连续的值。允许的能量叫做原子或分子能级。当某一原子或分子从低能级激发至高能级时, 吸收一个量子能(某一特征的能量)。

问-20 以下是一个能级图, 它代表某原子的四个最低的能级。



如果某原子是处在它的最低能量状态, 哪一个能级代表它的能量?

答-20 E_1 。

问-21 当原子从 E_1 激发至 E_2 、 E_3 时, 这个原子的能量发生了什么变化?

答-21 能量增加了。

问-22 在原子能从 E_1 激发至 E_2 前, 必须发生什么?

答-22 原子必须吸收能量。

问-23 原子从第一能级激发至第二能级, 写出必要的能量表示式。

答-23 第一能级 E_1 , 第二能级 E_2 。激发原子所需的能量必须是二个能级的能量差。

问-24 从一个能级激发至另一能级, 所需的能量称为一个量子能(某一特征能量), 为什么不是吸收二者之间的能量?

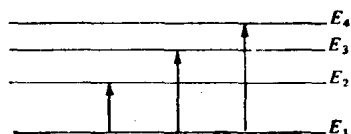
答-24 原子在二者之间没有提供可用能级。

问-25 用箭头表示从某一能级跃迁至另一能级。



在问-20 图上, 画箭头表示三种跃迁。这个跃迁可以从最低能级开始。

答-25



答-26 当原子或分子吸收的波长相当于二个能级差的能量时,产生吸收光谱。

答-27



$$\Delta E_{2,1} = E_2 - E_1$$

$$E = hc/\lambda$$

$$\text{因此, } \Delta E_{2,1} = hc/\lambda$$

答-28 在原子或分子中各种能级之间的差异。

答-29 每一种原子或分子,在它的能级之间有特征的差异。

答-30 $\Delta E = hc/\lambda$

波长是和跃迁能量成反比,最长波长的吸收应是由于 $E_2 - E_1$ 跃迁。

答-31 $1/\lambda = \bar{\nu}$

$$\Delta E = hc\bar{\nu}$$

波数 $\bar{\nu}$ 直接与跃迁能量成比例。 $E_4 - E_1$ 跃迁需要最大波数的光。

答-32 $E_2 - E_1 = hc/\lambda$

$$\lambda = hc/E_{2,1}$$

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}}{6.0 \times 10^{-18} \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ nm}}{10^{-7} \text{ cm}} = 33.0 \text{ nm}$$

问-26 电磁辐射能和原子及分子相互作用,以供给跃迁至较高能级必要的能量子。估计在原子或分子吸收光谱中消失的光的波长(请看说明-4)。

问-27 写出有关能量吸收过程中,吸收光波长的表示式。



问-28 在光谱中,什么因素决定吸收光的波长?

问-29 如何说明每一种类型的原子和分子的吸收光谱是特征性的。

问-30 从答-25 中所表示的跃迁,哪种跃迁吸收最长波长的光?

问-31 在答-25 中所示之图,哪种跃迁将引起最大波数的光的吸收?

问-32 在问-27 的示图中,假定 E_2 和 E_1 之间的能级的能量差为 $6.0 \times 10^{-18} \text{ J}$, 以 $\text{\AA}$ 为单位,完成这个跃迁所需要的波长是什么?

复习 原子和分子的能量是量子化的(仅某些允许能级)。一个吸收光谱是由于某原子或分子跃迁至较高的能级所吸收量子能的结果。

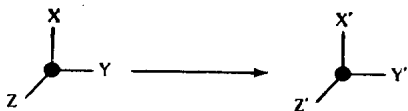


$$E_2 - E_1 = \Delta E_{2,1} = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

$$E_2 - E_1 = \text{跃迁能}$$

故每种不同类型的原子或分子会给出它的特征吸收光谱。

说明-6 原子或分子的能量,按平动、转动、振动和电子能来描述。对这些不同类型的能量都存在能级。平动能是由于原子在空间从一处移动至另一处而具有的动能。



问-33 动能由方程式 $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ 表示。式

中: m 为移动物体的质量, v 为移动物体的速度。当分子的速度增加时,平动能将发生什么变化?

答-33 增加的能量和速度平方成正比。

问-34 当温度增加时,对原子和分子的平均速度产生什么影响?

答-34 随着温度增加,平均速度增加。

问-35 当温度增加时,对动能产生什么影响?

答-35 当温度增加时,平均动能增加。

问-36 原子或分子平均平动动能和绝对温度之间关系由方程式 $E_k = \frac{3}{2}kT$ 表示。

式中: k 为常数。其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ (K 为开氏温度单位符号)。在什么温度,原子或分子处于最低平动能级?

问-37 计算在 25°C (298 K) 时,原子和分子的平均平动能。

答-36 $E_k = \frac{3}{2}kT$

$E_k = 0$ (在 $T = 0 \text{ K}$ 时)

因此,在绝对零度时,原子和分子将处于最低平动能级。

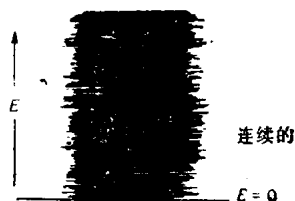
答-37 $E_k = \frac{3}{2}kT$

$$E_k = \frac{3}{2}(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(298 \text{ K})$$

$$= 6.2 \times 10^{-21} \text{ J}$$

问-38 平动能级太接近了,以致把它看作是连续的。画出原子或分子的平动能级图。

答-38

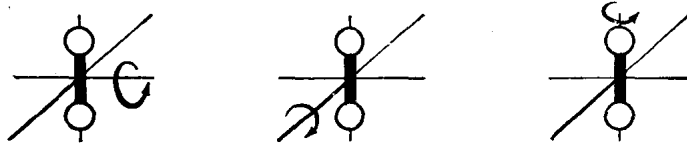


问-39 当温度增加时,原子或分子吸收热能,跃迁至较高能级。原子或分子从一定的平动能级跃迁至另一个较高能级,所需要多少能量?

答-39 因平动能级非常接近连续的能级,所需能量非常小(无限小)。因此,由平动引起的吸收光谱不能观察到。

复习 原子或分子的能量由平动、转动、振动和电子能所组成。平动能是由于原子或分子在空间移动所具有的动能。对平动能级来讲量的限制是不重要的(任何能量均可以)。

说明-7 分子绕它们的重力中心轴转动所具有的动能即转动动能。



问-40 当温度增加时,对分子转动的速度产生什么影响?

答-40 当温度增加时,分子转动加快。

问-41 当分子转动加快时,对转动动能产生什么影响?

答-41 当分子转动加快时,它的转动动能增加。

问-42 分子的转动能量是量子化的。用能量模型来说明分子加热时转动动能的增加。

答-42 吸收一定量的热能,使分子跃迁至较高的能级。

问-43 怎样能使分子跃迁至较高转动能级?

答-43 分子吸收正好一个光量子的能量,使它跃迁至较高能级。

问-44 转动能级之间的能量差,相当于在电磁辐射的微波区域的光。一个分子吸收 $\lambda = 1.0 \text{ cm}$ 的光。当转动能级发生吸收时,转动能级之间的能量差是什么?

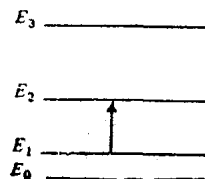
答-44 $\Delta E = hc/\lambda$

$$\Delta E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}}{1.0 \text{ cm}} = 2.0 \times 10^{-23} \text{ J}$$

问-45 在绝对零度时,是否有转动能存在?

答-45 动能和绝对温度成比例。因此,当 T 等于零时 $E_k = 0$ 。

问-46 下面是一个典型的分子转动能级图。箭头指示什么?(描述对分子发生什么变化)



答-46 箭头表示分子从 E_1 转动能级激发至 E_2 转动能级所需要吸收的能量。因此, 在 E_2 能级, 分子具有较大的转动能, 使它转动得快些。

$$\begin{aligned}\text{答-47 } \Delta E &= E_2 - E_1 = 22.9 \times 10^{-23} - 7.6 \\ &\quad \times 10^{-23} \\ &= 15.3 \times 10^{-23} \text{ J/分子}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta E &= hc/\lambda \quad \lambda = hc/\Delta E \\ \lambda &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{15.3 \times 10^{-23} \text{ J}} \\ \lambda &= 0.13 \text{ cm}\end{aligned}$$

答-48 HBr

$$\begin{aligned}\Delta E &\propto 1/I \\ I &= \mu r^2 \quad \mu_{\text{HI}} \cong \mu_{\text{HBr}} \\ r_{\text{HI}}^2 &> r_{\text{HBr}}^2 \\ I_{\text{HI}} &> I_{\text{HBr}} \\ \text{因此, } \Delta E_{\text{HBr}} &> \Delta E_{\text{HI}}\end{aligned}$$

答-49 NO $\Delta E \propto 1/I$

$$\begin{aligned}r_{\text{NaCl}}^2 &\cong 4r_{\text{NO}}^2 \\ \mu_{\text{NaCl}} &\cong 2\mu_{\text{NO}} \\ I_{\text{NaCl}} &> I_{\text{NO}} \\ \text{因此, } \Delta E_{\text{NO}} &> \Delta E_{\text{NaCl}}\end{aligned}$$

答-50 $E = hc/\lambda$

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{CD}} &> \lambda_{\text{AB}} \\ \Delta E_{\text{AB}} &> \Delta E_{\text{CD}} \\ \Delta E &\propto 1/I \\ I_{\text{CD}} &> I_{\text{AB}} \\ I &= \mu r^2 \\ r_{\text{CD}}^2 &> r_{\text{AB}}^2 \\ \text{因此, 化合物 C-D 具有较大键距。}\end{aligned}$$

问-47 CO 分子二个转动能级 E_1 和 E_2 分别为 0.76×10^{-23} 和 22.9×10^{-23} J/分子, CO 分子从 E_1 激发至 E_2 转动能级所需的光的波长是多少?

问-48 转动能级之间的空间是和分子的转动惯量成反比。转动惯量定义为:

$$I = \mu r^2$$

式中: μ 为折合质量 $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, r 为质子间距离。

下列二化合物中, 哪一个在转动能级之间具有较大的空间?

化合物	μ	键长
HBr	$1.65 \times 10^{-24} \text{ g}$	0.141 nm
HI	$1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$	0.160 nm

问-49 下列二化合物中, 哪一个在转动能级之间具有较大的空间?

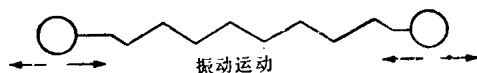
化合物	μ	键长
NO	$12.4 \times 10^{-24} \text{ g}$	0.115 nm
NaCl	$23.2 \times 10^{-24} \text{ g}$	0.236 nm

问-50 已知二个化合物, A-B 和 C-D 具有相似的折合质量。 E_1 跃迁至 E_2 的吸收光谱对 A-B 讲, 吸收峰在 1 cm 位置, 对 C-D 讲, 在 1.5 cm 位置。哪个化合物具有较大的键距?

复习 由于分子绕其轴的重心转动所具有的转动能量是动能, 转动能量是量子化的, 并在电磁辐射微波区产生吸收光谱。转动能级之间的差是和分子的转动惯量 (I) 成反比。 $\Delta E \propto 1/I$, $I = \mu r^2$

式中: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, r 为质子之间的距离。

说明-8 由于分子振动所具有的振动能是势能和动能, 分子中的原子可以当作小球弹簧键而将它们连在一起。由于分子不是刚性的, 在振动运动中, 它们具有柔顺性。



弹簧的力常数是伸展弹簧所需要的能量的量度。

问-51 振动能和温度之间有什么关系?

答-51 当温度增加时, 振动能将随之增加。

问-52 使用球和弹簧模型(见说明-8), 当能量增加时, 振动分子将发生什么变化?

答-52 位差增加。

问-53 图示在 T_1 和 T_2 处, 球和弹簧的位差大小。($T_1 < T_2$)

答-53



问-54 球位移所需的能量或力取决于什么?

答-54 弹簧的强度(力常数的大小)。

问-55 弹簧力常数的大小是和化学键的强度相似。当力常数增加时, 化学键的强度发生什么变化?

答-55 键的强度增加。
强的化学键产生大的力常数。

问-56 如果将一个较强的化学键从一个振动能级激发至另一个时须较多能量。那么键强度和空间振动能级之间的定性关系是什么?

答-56 当键强度增加时, 振动能级之间的空间也增加。

问-57 一个典型的空间振动能级为 $2.0 \times 10^{-20} \text{ J}$, 引起 $2.0 \times 10^{-20} \text{ J}$ 的跃迁所需要的光的波数是多少?

答-57 $\Delta E = hc\bar{\nu}$

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$$

$$\bar{\nu} = \frac{2.0 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}} \left| \frac{\text{s}}{3.0 \times 10^{10} \text{ cm}} \right|$$

$$= 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

问-58 振动能级的吸收发生在什么电磁波的范围? (参见说明-3)

答-58 红外。

问-59 三种碳-碳键 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 中, 哪一种具有最大的力常数? 为什么?

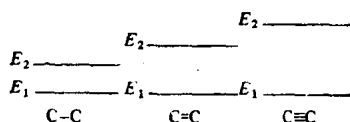
答-59 $-\text{C}\equiv\text{C}-$

键的强度依次增强,
叁键 > 双键 > 单键。

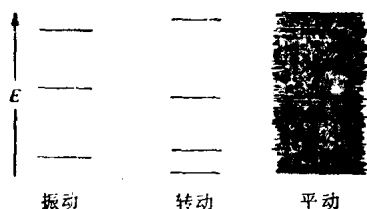
问-60 三种碳-碳键 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 中, 哪一种空间振动能级最为接近? 为什么?

答-60 C-O 在互相作用时, 这种键强度最弱, 因此, 振动能级最接近。

答-61



答-62



问-61 画出代表 C—O, C=C 和 C≡C 键的第一, 第二振动能级的能级图。

问-62 在下图中, 标出振动、转动和平动能级。

复习 分子振动运动所具有的振动能是势能和动能。振动能级是量子化的。并在电磁波的红外范围产生吸收光谱。

振动能级之间的相对空间, 随着原子之间化学键强度的增加而增加。

说明-9 由于原子和分子的电子具有势能和动能。这种能量称为电子能。

电子运动的结果产生动能, 而势能是由电子和核或其他电子的相互作用而引起的。

问-63 在原子中, 有很多能级对电子有用。这些能级可由四个量子数来表示。这四个量子数的名称是什么? 每一个量子数允许有什么数值?

答-63 n = 主量子数

1, 2, 3...

l = 角量子数

0, 1, 2, 3... $n-1$

m = 磁量子数

$-l \dots 0 \dots +l$

s = 自旋量子数, $\pm 1/2$

问-64 l 量子数通常用字母表示。用字母来表示 0, 1, 2 和 3 的量子数值。

字母	l
s	0
p	1
d	2
f	3

问-65 哪二个量子数决定电子的能量?

答-65 n, l

问-66 画出 $n=1$ 的电子能级图, 包括能级符号。