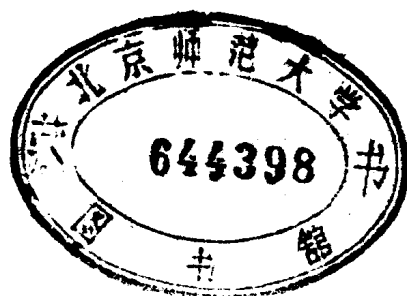


高等学校试用教材

结构化学

何福城 朱正和 编

JU11/53115



人民教育出版社

高等学校试用教材

结 构 化 学

何增城 朱正和 编

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张 15.75 插页 1 字数 378,000

1979年3月第1版 1979年3月第1次印刷

印数 000,001—34,000

书号 13012·0276 定价 1.20 元

前 言

结构化学是研究原子、分子和晶体等物质的结构以及结构和性质之间相互关系的一门基础科学。现代物理学的发展为结构化学提供了新的实验手段和理论方法,而结构化学的发展又促进着化学、物理学、材料科学、分子生物学和许多新技术的发展。所以,结构化学对理科化学类专业的重要性自不待言,就是对工科化工类、材料科学及工程类的一些专业来说,其重要性也未必亚于前者。1977年冬,教育部决定在工科院校的有关系开设结构化学选课,并组织有关学校在杭州制定了结构化学教材编写大纲。1978年10月,教育部在成都召开了有26所院校参加的审稿会议,会议决定本书作为高等院校化工类有关专业的选修课教材出版。本书的主审单位是浙江大学。浙江大学严文兴教授和其他院校的同志提出了不少宝贵意见,编者深表感谢。

本书的第一章介绍原子结构和量子力学的基础知识,并为以后各章的学习作准备。第二章分子结构和共价键理论,着重讨论分子轨道理论,并介绍了分子轨道对称守恒原理和配位场理论。这部分是结构化学的中心内容。第三章为晶体结构,除了介绍几何结晶学、X射线结构分析的基础知识之外,对离子键和金属键也作了一定的讨论,最后还介绍了液晶。第四章讨论分子的电性、磁性、分子间力和氢键,介绍了核磁共振和电子顺磁共振。第五章为分子光谱,包括双原子和多原子的分子光谱。从第三章到第五章有一些章节是相互独立的,故在教学中可根据具体情况选讲。书中小号字排印部分仅供教学参考。

为了加强基础理论，我们对基本原理和概念力求讲述正确和清楚，而不回避某些难点，并且适当详细地给出主要的推导过程，以加深学生对原理的理解。为了便于教学，在每章中列有一定的例题，并在每章末附有若干习题和问题。

结构化学不仅内容丰富而且发展很快，限于编者的水平和经验，书中的缺点与错误在所难免，竭诚希望大家批评指正。

编 者

1978 年 12 月于成都科学技术大学

目 录

前言

第一章 原子结构和量子力学基础.....1

§ 1-1 光的二象性1

§ 1-2 实物微粒的波动性9

§ 1-3 测不准关系式12

§ 1-4 薛定谔方程15

§ 1-5 在方盒中运动的粒子25

§ 1-6 氢原子或类氢离子的 s 态30

§ 1-7 氢原子或类氢离子的薛定谔方程的一般解37

§ 1-8 氢原子或类氢离子波函数的性质43

§ 1-9 多电子原子的结构和原子轨道54

§ 1-10 电子自旋和保里原理62

§ 1-11 原子核外电子的排布68

§ 1-12 原子光谱项72

§ 1-13 原子的电负性81

参考资料84

习题84

问题85

第二章 分子结构和共价键理论.....87

§ 2-1 一般介绍87

§ 2-2 氢分子离子92

§ 2-3 分子轨道理论106

§ 2-4 双原子分子120

§ 2-5 定域分子轨道和杂化原子轨道128

§ 2-6 离域 π 键和共轭分子141

§ 2-7 键级、自由价和分子图154

§ 2-8 分子轨道对称守恒原理160

§ 2-9 络合物的一般概念和价键理论172

§ 2-10 配位场理论	179
§ 2-11 过渡金属的 π 络合物与络合催化	192
参考资料	196
习题	197
问题	198

第三章 晶体结构

§ 3-1 点阵与晶体	199
§ 3-2 晶体的宏观对称性	204
§ 3-3 7 个晶系和 14 种空间点阵	212
§ 3-4 晶体的微观对称性	214
§ 3-5 劳埃方程和布拉格方程	222
§ 3-6 X 射线的衍射强度	230
§ 3-7 晶体的 X 射线衍射图及其应用	236
§ 3-8 金属、合金及金属键	245
§ 3-9 离子晶体和离子键	252
§ 3-10 共价键晶体	269
§ 3-11 分子晶体	270
§ 3-12 液晶	272
参考资料	278
习题	279
问题	279

第四章 分子的电性、磁性和分子间力

§ 4-1 极化与分子的偶极矩	281
§ 4-2 分子间力	306
§ 4-3 氢键	323
§ 4-4 磁化率与分子的结构	332
§ 4-5 核磁共振	350
§ 4-6 顺磁共振	368
参考资料	374
习题	375

第五章 分子光谱

§ 5-1 一般介绍	378
§ 5-2 双原子分子的转动光谱	389
§ 5-3 双原子分子的振动-转动光谱	399
§ 5-4 双原子分子的电子-振动-转动光谱	420
§ 5-5 双原子分子的喇曼光谱	443
§ 5-6 多原子分子光谱	452
参考资料	484
习题	485

附表和附图

附表一 物理常数	487
附表二 标准和当量的定义	487
附表三 能量转换因数	488
附表四 单位的转换	488
附表五 元素周期表(一)、(二)	
附图 1 NaCl 的劳埃图及其摄取情况的示意图	489
附图 2 NaCl 的回转图及其摄取情况的示意图	489
附图 3 NaCl 和 Cu 的粉末图及其摄取情况的示意图	490
附图 4 C_2 分子斯宾谱带系的粗结构	491
附图 5 HCl(3, 0) 谱带的精细结构	492
附图 6 CN 3883.4 Å 谱带(0-0 谱带)的精细结构	493
附图 7 CO 分子的埃斯通(0, 3) 谱带的精细结构	494
附图 8 HCl 分子的喇曼光谱	495
附图 9 N_2 和 O_2 分子的转动喇曼光谱	495

第一章 原子结构和量子力学基础

§ 1-1 光的二象性

我们日常所接触到的物体,都是由很多的分子或原子组成的,这叫做宏观物体。分子、原子以及组成原子的电子和原子核等非常微小的物体,我们的感觉器官不能直接感觉到它们,称之为微观物体。微观物体及其现象统称为微观世界。微观物体与宏观物体的性质大不相同,它既有粒子性又有波动性;波粒二象性的对立与统一,是微观物体的基本特征。量子力学正是在认识微观物体的这一基本特征的基础上,建立和发展起来的。所以,我们在介绍量子力学的基础知识时,应从微观世界的波粒二象性谈起。

我们先讨论光的本性问题。关于这个问题,历史上经历了两百多年的反复争论,最后才取得了比较正确的认识。十七世纪末,对于光的本性有两种说法,一种是牛顿(Newton)的微粒说(1680),另一种是惠更斯(Huygens)的波动说(1690)。微粒说认为光就是作直线运动的微粒流,光源就是微粒源,不同种类的微粒产生不同颜色的光,白光是各种微粒的混合物。波动说则认为光是一种波,这种波是由于发光体在其周围空间里所引起的弹性振动而形成的,不同波长的波产生不同颜色的光,白光是各种单色光混合的结果。对于光的反射和折射,这两种说法都各有解释。对于光的反射,两种说法都得到了与实验相符的结论,即光的入射角等于反射角;对于光的折射,这两种说法所得的结论就不相同了。波动说的结论是:物质的折射率与光在它里面的传播速度成反比,微粒说则认为是成正比。但由于光速测定的困难,以致长期不能判断这

两种说法的是非。

十九世纪发现了光的干涉、衍射和偏振等现象。对于这些现象，波动说都能给出令人信服的解释，而微粒说却无法加以说明。例如，光的干涉，是指当光束重迭时产生明暗条纹的现象。从波动说来看，两束光相重迭就是两组波相加；一组波的波峰与另一组波的波峰相遇的地方，或波谷与波谷相遇的地方，就会出现波的相互加强，而在波峰与波谷相遇的地方，就会出现波的相互减弱甚至完全抵消（如图 1-1-1）。相互加强的地方就会出现明亮的条纹，相互减弱的地方会出现暗淡的条纹甚至全黑的线条。根据这样的解释，人们还设计出种种光的干涉实验，并用这类实验从定量的方面去检验波动说。实验表明波动说确实经受得住这类实验的检验。微粒说无法说明光的干涉现象。微粒怎么会互相加强、减弱和抵消呢？当两束同样性质的光发生干涉时，按照微粒说就应该解释为相同的微粒互相加强、减弱和抵消，而微粒如何能互相抵消呢？这显然是难以设想的。

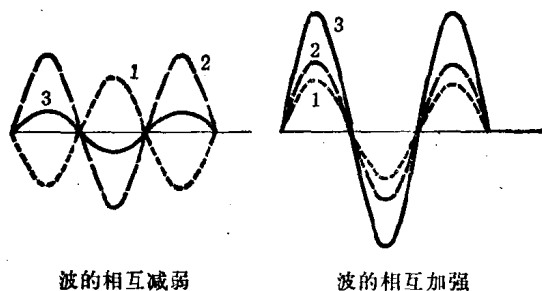
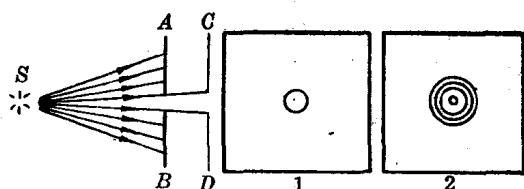


图 1-1-1 波的干涉

波动说也能解释光的衍射。波绕过障碍物弯曲传播的现象就叫衍射。衍射和干涉都是一切波的共性。在日常生活中我们也会见到波的衍射。在公园里的水池中，经常有沿某方向传播的微小水波，若水池中有亭台，我们就会看到：因为亭台挡住了一部分水

波的传播,故亭台后面附近的水面仍照样平静;若池中有突出水面的树枝,树枝则挡不住水波的传播,树枝后面微波荡漾,水波绕到树枝的后面去了,这就是水波的衍射。此例说明只有障碍物的大小可与波长相比时,才会有显著的衍射。光的波长比水面上微波的波长小得多,普通的物体都比可见光的波长大得多,所以光不能绕过它们,因而观察不到光的衍射。要观察光的衍射也不难,我们可以做一次极为简单的实验。如图 1-1-2 所示,在两张卡片上分别用粗锥子和细针尖各扎一个圆孔(一个孔较大,一个孔很小),再用点光源(也可采用平行光)分别照射这两张卡片。这时我们就会看到大孔在屏 CD 上产生一个光亮圆,小孔在屏 CD 上产生一些明暗相间的圆环,这些圆环所及的范围远远超过了针孔的大小。前一种情况因孔径太大没有观察到光的衍射,后一种情况因孔径和光的波长可比,就出现了衍射环。波动说也可以进一步从定量的方面研究各种情况下的衍射,所得的结果同样支持着这种学说。微粒说既然认为光是作直线运动的微粒,显然也无法解释光的衍射现象。



1. 圆孔较大时在屏上得到的光亮圆; 2. 圆孔很小时在屏上得到的衍射环。

图 1-1-2: 圆孔的衍射

至于光的偏振,这只能进一步说明光是横波而不是纵波。后来又有了光的电磁理论,这就更弄清楚了光波也就是一种电磁波,只不过波长要比一般通讯用的无线电波短得多就是了。平行于 x 方向传播的单色光,它的电场或磁场强度 ψ 可用简谐平面波来表示,即

$$\Psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-1-1)$$

其中 λ 为波长, ν 为频率, t 为时间, A 为 Ψ 的振幅。将 Ψ 分别对 x 和 t 微商两次, 得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = - (2\pi\nu)^2 \Psi$$

结合以上两式, 则得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1-1-2)$$

这就是一维空间的波动方程。从光的电磁理论还可以证明, 在一般的情况下若 Ψ 沿三维空间传播, 则它满足下列三维空间的波动方程, 即

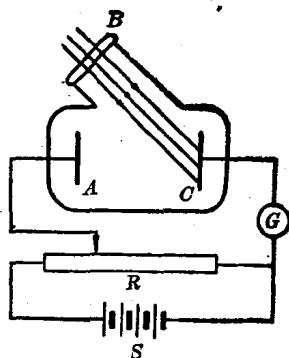
$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1-1-3)$$

在有了光的电磁理论以后, 波动说放弃了形而上学的弹性振动假定, 这就解决了最困难的介质问题。这样, 波动说压倒了微粒说, 于是两种学说的争论暂时平息下来。

到了十九世纪末, 又出现了波动说无法解释的黑体辐射现象和光电效应。为了解释黑体辐射现象, 普朗克(Planck)在1900年发表了他的量子论。爱因斯坦(Einstein)推广了普朗克的量子论, 在1905年又提出了光子学说并圆满地解释了光电效应。这里只讨论光电效应和光子学说。

金属片受到光的作用而放出电子的现象, 称为光电效应。图1-1-3是光电效应的实验装置简图。紫外光或可见光经石英窗 B 照射到金属片 C 上, C 经过灵敏电流计 G 和电池组 S 的分压器 R 与另一电极 A 相连。 A 、 C 两个电极是封闭在高真空容器内的, 因

外加的电势差并不高（例如 100 伏），所以若 C 不受光的照射，则 A 和 C 之间并无电流通过。但若有适当频率的光射到 C 上，电子则从 C 发射出来并为 A 所吸收，这时可从电流计 G 读出光电流的大小，并称从 C 发射出来的电子为光电子。光电效应反映出以下三条规律：



（一）各种用作电极 C 的金属都 图 1-1-3 光电效应实验装置简图
有一固定的频率 ν_0 （称为临阈频率）。只有当入射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时，才有光电流产生；若入射光的频率 $\nu < \nu_0$ ，则无论光的强度多大，照射的时间多长，都不会产生光电流。

（二）光电子的动能随着入射光频率的增加而增大。

（三）光电流的大小与光的强度成正比。

光的波动学说无法解释上述光电效应的实验结果。按照波动学说，光的频率只能和光的颜色有关，光的能量是由光的强度所决定的，而且光的强度应与振幅的平方成正比而与频率无关。这样只要光的强度足够大就应该产生光电流，而且光电子的动能应该随着光的强度增加而增大。然而这些结论都与实验规律相矛盾，所以波动说又遇到了难以克服的困难。

为了解释光电效应，爱因斯坦在 1905 年提出了光子学说。其要点如下：

1. 光的能量不是连续变化的，而是量子化的。光的能量有一个最小的单位，称为光量子或光子，光子的能量 ϵ_0 和光的频率 ν 成正比，即

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-1-4)$$

上式中 h 为普朗克常数，它的数值等于 6.6262×10^{-27} 尔格·秒。

2. 光就是一束以光速 c 进行的光子流, 光的强度取决于单位体积内的光子数目, 即取决于光子的密度。空间中某点的光子密度 ρ 可表为

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-1-5)$$

其中 $\Delta\tau$ 为体积元, ΔN 为在 $\Delta\tau$ 中的光子数目。

3. 光子不仅有能量 ϵ_0 , 而且还有质量 m 。根据相对论的质量能量联系定律

$$\epsilon_0 = mc^2 \quad (1-1-6)$$

将(1-1-6)代入(1-1-4)式中, 则得

$$m = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1-1-7)$$

由此可见光子的质量是和频率成正比的。这里顺便指出, 光子虽有质量 m , 但静止质量 m_0 却等于零, 因为按相对论的质量和静止质量之间的关系式, 应有

$$m_0 = m\sqrt{1 - (v/c)^2} \quad (1-1-8)$$

光子的运动速度 v 既然等于光速 c , 故静止质量 $m_0 = 0$ 。

4. 光子具有动量 p , 它可以用下式表示出来, 即

$$p = mc = h\nu/c \quad (1-1-9)$$

因为 $c = \nu\lambda$, 所以又有

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-1-10)$$

5. 光子与电子的碰撞服从能量守恒和动量守恒定律。

光子学说能够圆满地解释光电效应的实验结果。因为当光照射到金属表面时, 光子被金属所吸收, 它的能量 $h\nu$ 就给予被打出来的电子, 但电子逸出金属表面需要一定的最低能量, 这个能量称为脱出功 W_0 , 所以根据能量守恒原理, 电子所获得的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W_0 \quad (1-1-11)$$

这里 m 是电子的质量, v 是电子脱出金属表面后的速度。由上式可知: 当 $h\nu < W_0$ 时, 则不能产生光电子; 当 $h\nu > W_0$ 时, 则能产生光电子, 而且光电子的动能以直线关系随着频率的增加而增大; 当 $h\nu = W_0$ 时, 这个频率显然就是金属的临阈频率 ν_0 。又因为光的强度越大, 则单位体积内的光子数目也越大, 所以光电子也越多, 这也就解释了光电流的大小和入射光的强度成正比的实验规律。

光电子的动能可以利用图 1-1-3 所示的实验装置测定出来。设 A 和 C 之间的电势差为 V , 但以 A 为负极 C 为正极(和图 1-1-3 的接法相反), 这就可以降低电子自 C 逸出的速度。当电场的势能 eV 等于电子从金属表面逸出的动能时, 电子的逸出速度就降低到零, 这时就不再有光电流通过。所以当调整电势差 V 使光电流恰好降低到零时, 就可用 eV 代替 $mv^2/2$, 这样从(1-1-11)式则得

$$h\nu = W_0 + eV \quad (1-1-12)$$

实验用不同频率的单色光照射金属片, 调整电势差 V 使光电流恰好降低到零, 再以 ν 为纵坐标, V 为横坐标作图, 结果得到一条直线, 直线的斜率为 e/h , 这说明(1-1-12)式与实验相符。

光子学说不仅能解释光电效应, 而且也能用来解释原子光谱等实验, 这类实验又恰好是波动说无法说明的现象。光子学说显然是一种光的微粒说, 所以这又引起了波动说和微粒说的再次争论, 而且两者之间的矛盾比以前更尖锐化了, 因为凡是与光的传播有关的现象都要用波动说来解释, 凡是光和实物相互作用的现象又必须用微粒说来解释。问题是: 光的本性究竟应当怎样理解呢? 这个问题必须根据辩证唯物主义的观点, 才能作出正确的回答。

按照形而上学的观点，光是波就不是微粒，是微粒就不是波，非此即彼。这种看法不能阐明光的本性。按照辩证唯物主义的观点，自然界的一切事物都包含着矛盾，没有矛盾也就没有世界，矛盾的双方互相排斥、互相联系并在一定的条件下互相转化。连续的波动性和不连续的微粒性是事物矛盾的两个方面，它们互相排斥、互相联系而共处于光这样的统一体中。微粒性和波动性的内在联系，从(1-1-4)和(1-1-10)式已经反映出来，这就是

$$\epsilon_0 = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

光子的能量 ϵ_0 和动量 p 是表征微粒性的物理量，光的频率 ν 和波长 λ 是表征波动性的物理量，上式表明这两套物理量通过普朗克常数 h 定量地联系起来。另外，根据光的电磁理论，光的强度与电场或磁场强度 Ψ 的绝对值的平方成正比，但从微粒的角度来看，光的强度取决于单位体积内光子的数目，即光子的密度 ρ ，所以它们之间应有比例关系，即

$$\rho \propto |\Psi|^2 \text{ 或 } \rho = k|\Psi|^2 \quad (1-1-13)$$

这是光的波动性和微粒性的又一联系。

如上所述，光是既有波动性又有微粒性的矛盾的统一体。但矛盾的主要方面在不同的条件下还可以相互转化，光在传播过程中波动性比较突出，这是矛盾的主要方面；光在和实物相互作用的情况下，微粒性比较突出，这表明矛盾的主要方面已经转化。

光的波动性和微粒性互相排斥、互相联系并在一定条件下互相转化，这就构成了矛盾对立的统一体，这就是光的波、粒二象性，也就是光的本性。由此可见，无条件的“非此及彼”是错误的，辩证法除了有条件的“非此即彼”以外，又在适当的地方承认“亦此亦彼”，光的本性恰好是一个很好的例证。

§ 1-2 实物微粒的波动性

光的波动说和微粒说经历了两百多年的反复争论，终于使人们对于光的本性取得了比较正确的认识。这两百多年反复争论所取得的经验和认识，随即产生了深远的影响。这使得当时很年青的法国物理学家德布罗意(L. de Broglie)思考到了一个极为关键的问题：象电子这样微小的粒子，是否也有波动性呢？他正确地总结了波动说和微粒说反复争论所取得的经验和成果并加以发挥，他指出：“整个世纪来，在光学上，比起波动的研究方法，是过于忽略了粒子的研究方法；在实物理论上，是否发生了相反的错误呢？是不是我们把粒子的图象想得太多，而又过分忽略了波的图象。”从这样的思想出发，他在1924年提出了实物微粒(即静止质量不等于零的微粒)也有波动性的假设，并认为适用于光的(1-1-4)和(1-1-10)式也同样适用于电子等实物微粒。因质量为 m ，运动速度为 v 的实物微粒的动量 $p=mv$ ，所以从(1-1-10)式便可得到与实物微粒相适应的波长为

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (1-2-1)$$

上式称为德布罗意关系式。

德布罗意的假设在1927年被戴维逊(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验所证实。如图1-2-1所示，电子射线从发生器A穿过晶体粉末B投射到屏C上，得到了一系列的同心环纹，叫做衍射环纹。

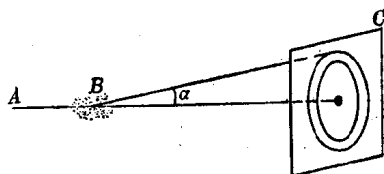


图 1-2-1 电子衍射示意图

从衍射环纹的半径和 B 、 C 间的距离可以计算出衍射角 α ，从 α 和晶格距离 d 可以计算出电子射线的波长 λ ，计算用下式(见§3-5)：

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\alpha}{2}$$

式中 $n=1, 2, 3, \dots$, 分别对应各个同心环纹, 最小的同心环纹 $n=1$, 次小的 $n=2$, 余类推。从上式算出的波长 λ , 和在测定了电子的运动速度之后用(1-2-1)式算出的波长 λ 相同, 这就从实验上证明了德布罗意关系式。

后来发现, 质子、中子、原子和分子射线等都有衍射现象, 而且都符合德布罗意关系式。所以德布罗意对于实物微粒具有波动性的假设是正确的, 这说明波、粒二象性是微观世界的普遍现象。

沿着 x 方向以一定速度运动的微粒流所产生的衍射图样, 和用(1-1-1)式所表示的平面波相似。波长 λ 可以用微粒的动量 p 来表示, 即(1-2-1)式; 频率 ν 可以用微粒的能量 E 来表示, 即

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \text{或} \quad E = h\nu \quad (1-2-2)$$

将(1-2-1)、(1-2-2)代入(1-1-1)式, 则得

$$\Psi = A \cos \frac{2\pi}{h}(xp - Et) \quad (1-2-3)$$

上式也可写成便于运算的复数形式:

$$\Psi = A \exp \left[\frac{i 2\pi}{h}(xp - Et) \right] \quad (1-2-4)$$

其中 $i = \sqrt{-1}$, 称为虚数单位。(1-2-3)或(1-2-4)式所表示的波叫做德布罗意波。

对于沿 x 方向传播的单色光, (1-1-1)式的意义是很清楚的。如上节所述, Ψ 代表电场或磁场强度, $|\Psi|^2$ 和光的强度成正比, 因而也和光子的密度成正比。现在的问题是: 实物微粒的德布罗意波究竟具有什么物理意义? 对于实物微粒流虽然不存在象光那样的电场和磁场强度, 但由于电子、质子等实物微粒射线所产生的衍射图样与光的衍射图样相似, 所以我们有理由假定 $|\Psi|^2$ 仍然与微