

● 北京大学物理化学丛书

结构化学学习题解析

周公度 段连运 编著



北京大学出版社

北京大学物理化学丛书

结构化学学习题解析

周公度 段连运 编著

北京大学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是《结构化学基础》的配套教材,是北京大学两位教授积多年教学经验,应广大读者强烈要求而编写的。

《结构化学基础》一书出版后得到读者好评,本书是书中全部习题的解答与分析。本书不单纯限于解答习题,更重要的是启迪学生的思路、拓展解题的途径,并将若干习题加以评注、归纳、比较。

本书不仅适用于有关专业的师生,也适用于广大自学结构化学的读者。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学习题解析/周公度,段连运编著. —北京:北京大学出版社,1997.7

ISBN 7-301-03485-7

I. 结… I. ①周… ②段… III. 结构化学-高等学校-解题 IV. 0641-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 14722 号

书 名:结构化学习题解析

著作责任者:周公度 段连运

责任编辑:段晓青

标准书号:ISBN 7-301-03485-7/O · 400

出 版 者:北京大学出版社

地 址:北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话:出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排 印 者:中国科学院印刷厂

发 行 者:北京大学出版社

经 销 者:新华书店

850×1168 32 开本 10.125 印张 262 千字

1997 年 9 月第一版 1997 年 9 月第一次印刷

定 价:14.00 元

前 言

本书是《结构化学基础》(第二版)(周公度,段连运编著,北京大学出版社,1995 年出版)中全部习题的解答和分析,共 265 题。为了便于读者联系所学知识解答习题,在解题前给出相应各章的内容提要,书后附有物理常数、单位换算和一些数学公式。

解习题是教学的重要环节。通过对习题的解答和分析,可以更深入地理解有关的概念和原理,提高运用结构化学的数据和知识解决实际问题的能力。在教学过程中要重视这个环节。

我们编写这本习题解析,不单纯限于简单地解出书中的各道习题,更重要的是通过对习题的解析,启迪学生解题的思路、拓宽解题的途径。有些习题用多种方法进行解答,沟通各种方法之间的联系;对若干习题加以评注,指出需要思考和注意的问题;对一些相似的习题,予以归纳,指出它们之间的联系及其中的精髓。希望本书的出版将能帮助教师的施教和学生的学习,更为自学结构化学的读者提供方便。

作者
1997 年 5 月

目 录

第一章 量子力学基础知识.....	(1)
内容提要.....	(1)
习题解析.....	(5)
第二章 原子的结构和性质	(27)
内容提要	(27)
习题解析	(36)
第三章 双原子分子的结构和性质	(63)
内容提要	(63)
习题解析	(70)
第四章 分子的对称性	(89)
内容提要	(89)
习题解析	(98)
第五章 多原子分子的结构和性质.....	(121)
内容提要.....	(121)
习题解析.....	(134)
第六章 配位化合物的结构和性质.....	(179)
内容提要.....	(179)
习题解析.....	(184)
第七章 晶体的点阵结构和晶体的性质.....	(200)
内容提要.....	(200)
习题解析.....	(207)
第八章 金属的结构和性质.....	(232)
内容提要.....	(232)

习题解析.....	(237)
第九章 离子化合物的结构化学	(260)
内容提要.....	(260)
习题解析.....	(266)
第十章 非金属元素的结构化学	(295)
内容提要.....	(295)
习题解析.....	(299)
附录 I 元素周期表	(311)
附录 I 单位、物理常数和换算因子	(312)
附录 II 一些常用的数学公式	(315)

第一章 量子力学基础知识

内 容 提 要

1.1 微观粒子的运动特征

光(各种波长的电磁辐射)和微观实物粒子(静止质量不为零的电子、原子和分子等)都有波动性(波性)和微粒性(粒性)两重性质,称为波粒二象性。联系波粒二象性的基本公式为:

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

公式左边的 E 和 p 是光子和实物粒子所具有的能量和动量,公式右边的 ν 和 λ 是光波和实物微粒波的频率和波长。从这两个公式可见,波性和粒性通过 Planck 常数 h 联系起来:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

光波的粒性体现在用光子学说圆满地解释光电效应上:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

实物粒子的波性可根据粒子的质量 m 和运动速度 v 计算实物微粒波的波长 λ :

$$\lambda = h/mv$$

物质的波粒二象性也体现在微观体系的能量和角动量等物理量的量子化,以及由测不准原理所反映的一些物理量之间的相互关系上。量子化是指物质运动时,它的某些物理量数值的变化是不连续的,只能为某些特定的数值。例如能量量子化是指能量的改变量只能

是能量 $E = h\nu$ 的整数倍或由某一能级到另一能级的能量差值。测不准原理的一种表述形式是指:物质的坐标位置的不确定度 Δx 和动量的不确定度 Δp_x 的乘积遵循下一关系式:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

这一关系式可作为宏观物体和微观粒子的判别标准。因为 h 的数值很小,对于可把 h 看作 0 的体系,说明它可同时具有确定的坐标和动量,是可用经典的牛顿力学描述的宏观物体;而对于 h 不能看作 0 的微观粒子,没有同时确定的坐标和动量,波性明显,需要用波动力学即量子力学来处理。

1.2 量子力学基本假设

量子力学是描述微观粒子运动规律的科学,它包含若干基本假设:

假设 I:波函数 ψ

对于一个微观体系,它的状态和有关情况可用波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 表示,不含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 称为定态波函数。在原子和分子等体系中, ψ 又称为原子轨道和分子轨道; $\psi^* \psi$ 或 ψ^2 称为几率密度或电子云; $\psi^* \psi d\tau$ 为空间某点附近体积元 $d\tau$ 中出现电子的几率。 ψ 在空间某点的数值,可能是正值,也可能是负值或零,微观体系的波性是通过这种正负值反映出来。由 ψ 描述的波是几率波,它必须满足单值性、连续性和平方可积,即有限性等条件,成为品优波函数。

假设 II:算符

对一个微观体系的每个可观测的力学量,都对应着一个线性自轭算符,其中最重要的是动量沿 x 轴分量 p_x 所对应的算符 $\hat{p}_x$ 和体系总能量的算符 $\hat{H}$ 的表达式:

$$\hat{p}_x = -\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + \hat{V}$$

假设 III: 本征态、本征值和 Schrödinger 方程

体系的力学量 A 的算符 $\hat{A}$ 与波函数 ψ 若存在下一关系:

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

式中 a 为常数, 则称这方程为本征方程, a 为 $\hat{A}$ 的本征值, ψ 为 $\hat{A}$ 的本征态。

对于一个保守体系, 即其势能只和坐标有关的体系, 能量算符 $\hat{H}$ 的本征值 E 和波函数 ψ 构成的本征方程称为 Schrödinger 方程:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

或
$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + \hat{V}\right)\psi = E\psi$$

Schrödinger 方程是量子力学中的一个基本方程。将某体系实际的势能算符 $\hat{V}$ 写进方程, 通过数学方法解此微分方程, 根据边界条件和品优波函数的要求, 求得描述体系的各个状态的波函数 ψ_i 及该状态的能量本征值 E_i 。

解一个 Schrödinger 方程所得的 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 本征函数, 形成一个正交、归一的函数组。

归一是指
$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1$$

正交是指
$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

假设 IV: 态叠加原理

若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为某体系的可能状态, 由它们线性组合所得的 ψ 也是该体系可能存在的状态。

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i$$

式中 c_i 为任意常数, 其数值的大小决定 ψ 的性质中 ψ_i 的贡献, c_i 大, 相应 ψ_i 的贡献大。

根据 ψ 的表达式, 可用下一公式求得体系在状态 ψ 时力学量 A

的平均值 $\langle a \rangle$ ：

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

假设 V : Pauli 原理

在同一原子轨道或分子轨道中,至多只能容纳两个电子,这两个电子的自旋状态必须相反。或者说:描述多电子体系轨道运动和自旋运动的全波函数,对任意两粒子的全部坐标进行交换,一定得反对称波函数。

量子力学的这些基本假设,以及由这些基本假设引出的基本原理,已得到大量实验的检验,证明它是正确的。

1.3 箱中粒子的 Schrödinger 方程及其解

本章最后一节以一维势箱粒子为例,用量子力学原理去求解其状态函数 ψ 及其性质,以了解用量子力学解决问题的途径和方法。

一维箱中粒子是指一个质量为 m 的粒子,在一维 x 方向上运动。势能函数将粒子限制在势箱中运动,当粒子处在势箱中,即 $x = 0$ 到 l 区间,势能 $V = 0$,粒子的 Schrodinger 方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi$$

解此方程及用势能所设定的边界条件得:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left(\frac{n\pi x}{l} \right)$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2}$$

根据此结果,可获得有关一维势箱粒子的粒子分布情况和一系列性质,如:粒子分布的几率密度 $\psi^* \psi$ 、能级、零点能、动量沿 x 轴分量 p_x 、粒子动量平方 p_x^2 值等等;还可将实际体系用一维势箱粒子近似处理,如共轭分子中的 π 电子等。

由一维势箱粒子实例及量子力学基本原理可得到受一定势场束

缚的微观粒子的共同特性,即量子效应:(a) 粒子可存在多种运动状态 ψ_i ; (b) 能量量子化; (c) 存在零点能; (d) 粒子按几率分布,不存在运动轨道; (e) 波函数可为正值、负值和零值,为零值的节点多,能量高。

对在长、宽、高分别为 a, b, c 的三维势箱中运动的粒子,其 Schrödinger 方程为:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi = E\psi$$

解此方程得:

$$\psi = \left(\frac{8}{abc}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right)$$

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

式中量子数 n_x, n_y, n_z 均可分别等于 $1, 2, 3, \dots$ 整数。对于 $a = b = c$ 的三维势箱,有时量子数 n_x, n_y, n_z 不同的状态,具有相同的平方和,能量相同。这种能量相同的各个状态,称为体系的简并态。

由箱中粒子的实例可见,量子力学处理微观体系的一般步骤如下:

- (1) 根据体系的物理条件,写出它的势能函数,进一步写出 $\hat{H}$ 算符及 Schrödinger 方程。
- (2) 解 Schrödinger 方程,根据边界条件求得 ψ_n 和 E_n 。
- (3) 描绘 ψ_n , $|\psi_n|^2$ 等的图形,讨论它的分布特点。
- (4) 由所得的 ψ_n , 求各个对应状态的各种力学量的数值,了解体系的性质。
- (5) 联系实际问题的,对所得结果加以应用。

习 题 解 析

【1.1】 实验测定金属钠的光电效应数据如下:

照射光波长(λ/nm)	312.5	365.0	404.7	546.1
光电子最大动能($E_k/10^{-19}\text{J}$)	3.41	2.56	1.95	0.75

作“动能-频率”图,从图的斜率和截距计算 Planck 常数 h 、钠的临阈频率 ν_0 和脱出功 W 。

解: 将各照射光波长换算成频率 ν , 并将各频率与对应的光电子的最大动能 E_k 列于下表:

λ/nm	312.5	365.0	404.7	546.1
$\nu/10^{14}\text{s}^{-1}$	9.59	8.21	7.41	5.49
$E_k/10^{-19}\text{J}$	3.41	2.56	1.95	0.75

由表中数据作 $E_k-\nu$ 图示于图 1.1 中。

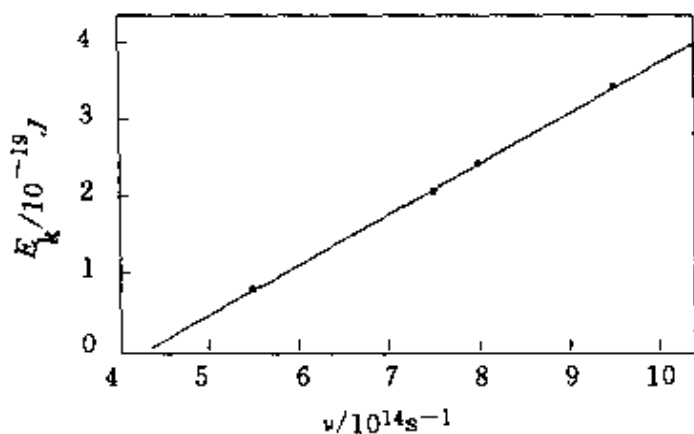


图 1.1 金属钠的 $E_k-\nu$ 图

由式

$$h\nu = h\nu_0 + E_k$$

推知

$$h = \frac{E_k}{\nu - \nu_0} = \frac{\Delta E_k}{\Delta \nu}$$

即 Planck 常数等于 $E_k-\nu$ 图的斜率。选取两合适点, 将 E_k 和 ν 值代入上式, 即可求出 h 。例如:

$$h = \frac{(2.70 - 1.05) \times 10^{-19} \text{ J}}{(8.50 - 6.00) \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.60 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

图中直线与横坐标的交点所代表的 ν 即金属钠的临阈频率 ν_0 ,由图可知, $\nu_0 = 4.36 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。因此,金属钠的脱出功为:

$$\begin{aligned} W &= h\nu_0 = 6.60 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4.36 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ &= 2.88 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

【1.2】 将锂在火焰上燃烧,发出红光,波长 $\lambda = 670.8 \text{ nm}$,这是Li原子由电子组态 $(1s)^2(2p)^1 \rightarrow (1s)^2(2s)^1$ 跃迁时产生的,试计算该红光的频率、波数以及以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的能量。

$$\begin{aligned} \text{解: } \nu &= \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{670.8 \text{ nm}} = 4.469 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{670.8 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 1.491 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \\ E &= h\nu N = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4.469 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ &\quad \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &= 178.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【1.3】 一个100 W的钠蒸气灯发射波长为590.0 nm的黄光,计算每秒发射的光子数。

解: 设该钠蒸气灯1秒钟发射出的总能量为 E ,每个光子的能量为 ϵ ,1秒钟发射的光子数为 n ,则:

$$\begin{aligned} E &= n\epsilon = nh\nu = nh \frac{c}{\lambda} \\ n &= \frac{E\lambda}{hc} = \frac{100 \text{ W} \times 1 \text{ s} \times 590.0 \times 10^{-9} \text{ m}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 2.97 \times 10^{20} \end{aligned}$$

【1.4】 金属钾的临阈频率为 $5.464 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$,用它作光电池的阴极,当用波长为300 nm的紫外光照射该电池时,发射的光电子的最大动能是多少?

$$\text{解: } h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

$$\begin{aligned}
v &= \left[\frac{2h(\nu - \nu_0)}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[\frac{2 \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \left(\frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{300 \times 10^{-9} \text{ m}} - 5.464 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \right)}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[\frac{2 \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4.529 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= 8.12 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}
\end{aligned}$$

【1.5】 用透射电子显微镜摄取某化合物的选区电子衍射图,加速电压为 200 kV,计算电子加速后运动时的波长。

解: 根据 de Bröglie 关系式:

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \\
&= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 2 \times 10^5 \text{ V}}} \\
&= 2.742 \times 10^{-12} \text{ m}
\end{aligned}$$

【1.6】 计算下述粒子的德布罗意波的波长:

(a) 质量为 10^{-10} kg , 运动速度为 $0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的尘埃;

(b) 动能为 0.1 eV 的中子;

(c) 动能为 300 eV 的自由电子。

解: 根据 de Bröglie 关系式:

$$\begin{aligned}
\text{(a)} \quad \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-10} \text{ kg} \times 0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\
&= 6.626 \times 10^{-22} \text{ m} \\
\text{(b)} \quad \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} \\
&= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 0.1 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot (\text{eV})^{-1}}} \\
&= 9.043 \times 10^{-11} \text{ m} \\
\text{(c)} \quad \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}
\end{aligned}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 300 \text{ V}}} \\ = 7.08 \times 10^{-11} \text{ m}$$

【1.7】 对一个运动速度 $v \ll c$ (光速) 的自由粒子, 有人作了如下推导:

$$mv \xrightarrow{\textcircled{1}} p \xrightarrow{\textcircled{2}} \frac{h}{\lambda} \xrightarrow{\textcircled{3}} \frac{h\nu}{v} \xrightarrow{\textcircled{4}} \frac{E}{v} \xrightarrow{\textcircled{5}} \frac{1}{2}mv$$

结果得出 $mv = \frac{1}{2}mv$ 的结论。错在何处? 说明理由。

解: 微观粒子具有波性和粒性, 两者的对立统一和相互制约可由下列关系式表达:

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

式中, 等号左边的物理量体现了粒性, 等号右边的物理量体现了波性, 而联系波性和粒性的纽带是 Planck 常数。根据上述两式及早为人们所熟知的力学公式:

$$p = mv$$

知, ①, ② 和 ④ 三步都是正确的。

微粒波的波长 λ 服从下式:

$$\lambda = u/\nu$$

式中, u 是微粒的传播速度, 它不等于微粒的运动速度 v , 但 ③ 中用了 $\lambda = v/\nu$, 显然是错的。

在 ④ 中, $E = h\nu$ 无疑是正确的, 这里的 E 是微粒的总能量, 但 ⑤ 中 $E = \frac{1}{2}mv^2$ 仅仅是微粒的动能部分, 两个能量是不等的, 因此 ⑤ 也是错误的 (若将 E 视为动能, 则 ⑤ 对 ④ 错)。

【1.8】 子弹 (质量 0.01 kg , 速度 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、尘埃 (质量 10^{-9} kg , 速度 $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、作布朗运动的花粉 (质量 10^{-13} kg , 速度 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、原子中电子 (速度 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 等, 速度的不确定度均为速度的 10% , 判断在确定这些质点位置时, 测不准关系是否有实际意义?

解：按测不准关系，诸粒子坐标的不确定度分别为：

$$\begin{aligned}\text{子弹: } \Delta x &= \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.01 \text{ kg} \times 1000 \times 10\% \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{尘埃: } \Delta x &= \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-9} \text{ kg} \times 10 \times 10\% \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 6.63 \times 10^{-25} \text{ m}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{花粉: } \Delta x &= \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-13} \text{ kg} \times 1 \times 10\% \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 6.63 \times 10^{-20} \text{ m}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{电子: } \Delta x &= \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^3 \times 10\% \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 7.27 \times 10^{-6} \text{ m}\end{aligned}$$

由计算结果可见，前三者的坐标不确定度与它们各自的大小相比可以忽略。换言之，由测不准关系所决定的坐标不确定度远远小于实际测量的精确度（宏观物体准确到 10^{-8} m 就再好不过了）。即使质量最小、运动最慢的花粉，由测不准关系所决定的 Δx 也是微不足道的。此即意味着，子弹、尘埃和花粉运动中的波性可完全忽略，其坐标和动量能同时确定，测不准关系对所讨论的问题实际上不起作用。

而原子中的电子的情况截然不同。由测不准关系所决定的坐标不确定度远远大于原子本身的大小（原子大小数量级一般为几十到几百个 pm），显然是不能忽略的，即电子在运动中的波动效应不能忽略，其运动规律服从量子力学，测不准关系对讨论的问题有实际意义。

由此可见，测不准关系为检验和判断经典力学适用的场合和限度提供了客观标准。凡是可以把 Planck 常数看作零的场合都是经典场合，粒子的运动规律可以用经典力学处理；凡是不能把 Planck 常数看作零的场合都是量子场合，微粒的运动规律必须用量子力学处理。

【1.9】 电视机显像管中运动的电子，假定加速电压为 1000 V ，电子

运动速度的不确定度 Δv 为速度的 10%，判断电子的波性对荧光屏上成像有无影响？

解：在给定加速电压下，由测不准关系所决定的电子坐标的不确定度为：

$$\begin{aligned}\Delta x &= \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{h}{m \cdot \sqrt{2eV/m} \times 10\%} = \frac{h}{\sqrt{2meV} \times 10\%} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 10}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^3 \text{ V}}} \\ &= 3.88 \times 10^{-10} \text{ m}\end{aligned}$$

这坐标不确定度对于电视机（即使目前世界上尺寸最小的袖珍电视机）荧光屏的大小来说，完全可以忽略。人的眼睛分辨不出电子运动中的波性。因此，电子的波性对电视机荧光屏上成像无影响。

【1.10】 试用测不准关系说明光学光栅（周期约 10^{-6} m ）观察不到电子衍射（若用 $10\,000 \text{ V}$ 电压加速电子）。

解：根据测不准关系，电子位置的不确定度为：

$$\begin{aligned}\Delta x &= \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{h}{h/\lambda} = 1.226 \times 10^{-9} \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} \text{ m} \\ &= 1.226 \times 10^{-9} \cdot \frac{1}{\sqrt{10000}} \text{ m} \\ &= 1.226 \times 10^{-11} \text{ m}\end{aligned}$$

这不确定度约为光学光栅周期的 10^{-5} 倍，即在此加速电压条件下电子波的波长约为光学光栅周期的 10^{-5} 倍，显然，用光学光栅观察不到电子衍射。

亦可作如下理解：若电子位置的不确定度为 10^{-6} m ，则由测不准关系决定的动量不确定度为：

$$\begin{aligned}\Delta p_x &= \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-6} \text{ m}} \\ &= 6.626 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

在 10^4 V 加速电压下，电子的动量为：

$$\begin{aligned}
 p_x &= mv_x = \sqrt{2meV} \\
 &= \sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^4 \text{ V}} \\
 &= 5.402 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

由 Δp_x 和 p_x 估算出现第一衍射极小值的偏离角为:

$$\begin{aligned}
 \theta &= \arcsin \theta = \arcsin \frac{\Delta p_x}{p_x} \\
 &= \arcsin \left(\frac{6.626 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}}{5.402 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}} \right) \\
 &= \arcsin 10^{-5} \\
 &\approx 0^\circ
 \end{aligned}$$

这说明电子通过光栅狭缝后“沿直线前进,落到同一个点上”。因此,用光学光栅观察不到电子衍射。

【1.11】 请指出下列算符中的线性算符。

$$x, \frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}, \log, \sin, \sqrt{\quad}$$

解: 由线性算符的定义:

$$\hat{A}(\psi_i + \psi_j) = \hat{A}\psi_i + \hat{A}\psi_j$$

知, $x, \frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}$ 为线性算符。

【1.12】 $\psi = xe^{-ax^2}$ 是算符 $\left(\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2 \right)$ 的本征函数, 求本征值。

解: 应用量子力学基本假设 I (算符) 和 II (本征函数、本征值和本征方程), 得:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2 \right) \psi &= \left(\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2 \right) xe^{-ax^2} \\
 &= \frac{d^2}{dx^2} xe^{-ax^2} - 4a^2x^2 (xe^{-ax^2}) \\
 &= \frac{d}{dx} (e^{-ax^2} - 2ax^2e^{-ax^2}) - 4a^2x^3e^{-ax^2} \\
 &= -2axe^{-ax^2} - 4axe^{-ax^2} + 4a^2x^3e^{-ax^2} - 4a^2x^3e^{-ax^2}
 \end{aligned}$$

$$= -6axe^{-ax^2}$$

$$= -6a\psi$$

因此,本征值为 $-6a$ 。

【1.13】 下列函数哪几个是算符 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数?若是,求出本征值。

$$e^x, \sin x, 2\cos x, x^3, \sin x + \cos x$$

解:

$$\frac{d^2}{dx^2}e^x = 1 \times e^x, e^x \text{ 是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数, 本征值为 } 1;$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\sin x = -1 \times \sin x, \sin x \text{ 是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数, 本征值为 } -1;$$

$$\frac{d^2}{dx^2}2\cos x = -2\cos x, 2\cos x \text{ 是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数, 本征值为 } -1;$$

$$\frac{d^2}{dx^2}x^3 = 6x \neq cx^3, x^3 \text{ 不是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数};$$

$$\frac{d^2}{dx^2}(\sin x + \cos x) = -(\sin x + \cos x), \sin x + \cos x \text{ 是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数, 本征值为 } -1。$$

【1.14】 $e^{im\phi}$ 和 $\cos m\phi$ 对算符 $i\frac{d}{d\phi}$ 是否为本征函数?若是,求出其本征值。

$$\text{解: } i\frac{d}{d\phi}e^{im\phi} = ie^{im\phi} \cdot im = -me^{im\phi}$$

$$\text{所以 } e^{im\phi} \text{ 是算符 } i\frac{d}{d\phi} \text{ 的本征函数, 本征值为 } -m。$$

$$\text{而 } i\frac{d}{d\phi}\cos m\phi = i(-\sin m\phi) \cdot m = -imsin m\phi \neq c\cos m\phi$$

$$\text{所以 } \cos m\phi \text{ 不是算符 } i\frac{d}{d\phi} \text{ 的本征函数。}$$

【1.15】 若两函数 ψ_1 和 ψ_2 的积分 $\int \psi_1\psi_2 dr = 0$, 则称这两函数互相正

交。试证明在一维势箱中运动的各粒子的波函数互相正交。

证：在长度为 l 的一维势箱中运动的粒子的波函数为：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad 0 < x < l \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

令 n 和 n' 表示不同的量子数，积分：

$$\begin{aligned} & \int_0^l \psi_n(x) \psi_{n'}(x) dx \\ &= \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n'\pi x}{l} dx \\ &= \frac{2}{l} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \sin \frac{n'\pi x}{l} dx \\ &= \frac{2}{l} \left[\frac{\sin \frac{(n-n')\pi}{l} x}{2 \times \frac{(n-n')\pi}{l}} - \frac{\sin \frac{(n+n')\pi}{l} x}{2 \times \frac{(n+n')\pi}{l}} \right]_0^l \\ &= \left[\frac{\sin \frac{(n-n')\pi}{l} x}{(n-n')\pi} - \frac{\sin \frac{(n+n')\pi}{l} x}{(n+n')\pi} \right]_0^l \\ &= \frac{\sin(n-n')\pi}{(n-n')\pi} - \frac{\sin(n+n')\pi}{(n+n')\pi} \end{aligned}$$

n 和 n' 皆为正整数，因而 $(n-n')$ 和 $(n+n')$ 皆为整数，所以积分：

$$\int_0^l \psi_n(x) \psi_{n'}(x) dx = 0$$

根据定义， $\psi_n(x)$ 和 $\psi_{n'}(x)$ 互相正交。

【1.16】 已知一维势箱中粒子的归一化波函数为：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中 l 是势箱的长度， x 是粒子的坐标 ($0 < x < l$)。

计算：

- (a) 粒子的能量;
- (b) 粒子坐标的平均值;
- (c) 粒子动量的平均值。

解:

(a) 由于已经有了箱中粒子的归一化波函数,可采用下列两种方法计算粒子的能量:

- ① 将能量算符直接作用于波函数,所得常数即为粒子的能量:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\psi_n(x) &= -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) \\
 &= -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d}{dx} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \times \frac{n\pi}{l} \cos \frac{n\pi x}{l} \right) \\
 &= -\frac{h^2}{8\pi^2m} \times \sqrt{\frac{2}{l}} \times \frac{n\pi}{l} \times \left(-\frac{n\pi}{l} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) \\
 &= \frac{h^2}{8\pi^2m} \times \frac{n^2\pi^2}{l^2} \times \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \\
 &= \frac{n^2h^2}{8ml^2} \psi_n(x)
 \end{aligned}$$

即

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ml^2}$$

- ② 将动量平方的算符 $\hat{p}_x^2$ 作用于波函数,所得常数即为 p_x^2 :

$$\begin{aligned}
 \hat{p}_x^2\psi_n(x) &= -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) \\
 &= \frac{n^2h^2}{4l^2} \psi_n(x)
 \end{aligned}$$

即

$$p_x^2 = \frac{n^2h^2}{4l^2}$$

将此式代入粒子的能量表达式,得:

$$\begin{aligned}
 E &= T + V \\
 &= T = \frac{1}{2m} p_x^2 = \frac{1}{2m} \times \frac{n^2 h^2}{4l^2} \\
 &= \frac{n^2 h^2}{8ml^2}
 \end{aligned}$$

若不知道粒子的波函数,则可采用下列两种方法求算能量:

① 解箱中粒子的 Schrödinger 方程,在求解过程中会自然得到与上述结果相同的能级表达式(参见周公度、段连运编著《结构化学基础》第二版,p27,北京大学出版社)。若只求粒子最低能量(零点能)的近似值,则亦可根据变分法的思路,选 $\psi = xl - x^2$ 为变分函数,用式:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

进行计算,所得结果是用上述能级表达式计算所得结果的 1.0132 倍。

② 根据受一定势能场束缚的微粒所具有的量子效应和箱中粒子的边界条件 $[\psi_n(0) = \psi_n(l) = 0]$,箱长应该等于半波长的整数倍,即:

$$l = \frac{\lambda}{2} n$$

将此式代入 de Bröglie 关系式,得:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2l}$$

将此式代入粒子能量的一般表达式,得:

$$\begin{aligned}
 E &= T + V = T \\
 &= \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} \times \left(\frac{nh}{2l} \right)^2 \\
 &= \frac{n^2 h^2}{8ml^2}
 \end{aligned}$$

读者可根据一维箱中粒子的能级表达式,分析 E_n 及 ΔE_n 随 n, m 及 l 等的变化关系,从而加深对束缚态微观粒子的量子特征的理解。

(b) 由于 $\hat{x}\psi_n(x) \neq c\psi_n(x)$, $\hat{x}$ 无本征值,只能求粒子坐标的平均值:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_0^l \psi_n^*(x) \hat{x} \psi_n(x) dx \\&= \int_0^l \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right)^* x \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) dx \\&= \frac{2}{l} \int_0^l x \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{l} \right) dx \\&= \frac{2}{l} \int_0^l x \left(\frac{1 - \cos 2n\pi x}{2} \right) dx \\&= \frac{1}{l} \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^l - \frac{l}{2n\pi} \left[x \sin \frac{2n\pi x}{l} \right]_0^l + \frac{l}{2n\pi} \int_0^l \sin \frac{2n\pi x}{l} dx \\&= \frac{l}{2}\end{aligned}$$

粒子的平均位置在势箱的中央,说明它在势箱左、右两个半边出现的几率各为 0.5,即 $|\psi_n|^2$ 图形对势箱中心点是对称的。

(c) 由于 $\hat{p}_x \psi_n(x) \neq c\psi_n(x)$, $\hat{p}_x$ 无本征值。可按下式计算 p_x 的平均值。

$$\begin{aligned}\langle p_x \rangle &= \int_0^l \psi_n^*(x) \hat{p}_x \psi_n(x) dx \\&= \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \left(-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d}{dx} \right) \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} dx \\&= -\frac{i\hbar}{\pi l} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{n\pi}{l} dx \\&= -\frac{ni\hbar}{l^2} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{n\pi x}{l} dx \\&= 0\end{aligned}$$

【1.17】 一维势箱中粒子的归一化波函数为:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中 l 是势箱的长度, x 是粒子的坐标 ($0 < x < l$)。

(a) 分别画出 $n = 1$ 和 $n = 2$ 时粒子在势箱中的几率密度分布图;

(b) 计算粒子在 $0.49l$ 到 $0.51l$ 区间内出现的几率;

(c) 对照图形, 讨论计算结果是否合理。

解:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} & \psi_1^2(x) &= \frac{2}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} \\ \psi_2(x) &= \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l} & \psi_2^2(x) &= \frac{2}{l} \sin^2 \frac{2\pi x}{l} \end{aligned}$$

由上述表达式计算 $\psi_1^2(x)$ 和 $\psi_2^2(x)$, 并列表如下:

x/l	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$
$\psi_1^2(x)/l^{-1}$	0	0.293	1.000	1.500	1.726	2.000
$\psi_2^2(x)/l^{-1}$	0	1.000	2.000	1.500	1.000	0

x/l	$\frac{5}{8}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{7}{8}$	1
$\psi_1^2(x)/l^{-1}$	1.726	1.500	1.000	0.293	0
$\psi_2^2(x)/l^{-1}$	1.000	1.500	2.000	1.000	0

根据表中所列数据作 $\psi_n^2(x)-x$ 图示于图 1.17 中。

(b) 粒子在 ψ_1 状态时, 出现在 $0.49l$ 和 $0.51l$ 间的几率为:

$$\begin{aligned} P_1 &= \int_{0.49l}^{0.51l} \psi_1^2(x) dx \\ &= \int_{0.49l}^{0.51l} \left[\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} \right]^2 dx \\ &= \int_{0.49l}^{0.51l} \frac{2}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} dx \\ &= \frac{2}{l} \left[\frac{x}{2} - \frac{l}{4\pi} \sin \frac{2\pi x}{l} \right]_{0.49l}^{0.51l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\frac{x}{l} - \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi x}{l} \right]_{0.49l}^{0.51l} \\
&= 0.02 - \frac{1}{2\pi} (\sin 1.02\pi - \sin 0.98\pi) \\
&= 0.0399
\end{aligned}$$

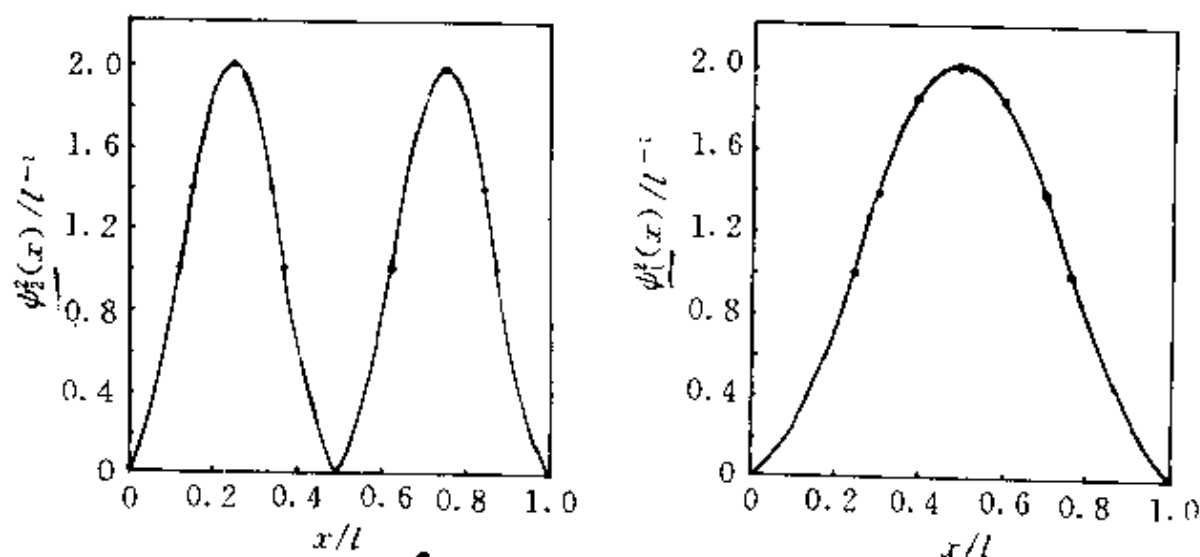


图 1.17 一维势箱中粒子 $\psi_2^2(x)$ - x 图

粒子在 ψ_2 状态时, 出现在 $0.49l$ 和 $0.51l$ 间的几率为:

$$\begin{aligned}
P_2 &= \int_{0.49l}^{0.51l} \psi_2^2(x) dx \\
&= \int_{0.49l}^{0.51l} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l} \right)^2 dx \\
&= \int_{0.49l}^{0.51l} \frac{2}{l} \sin^2 \frac{2\pi x}{l} dx \\
&= \frac{2}{l} \left[\frac{x}{2} - \frac{l}{8\pi} \sin \frac{4\pi x}{l} \right]_{0.49l}^{0.51l} \\
&= \left[\frac{x}{l} - \frac{1}{4\pi} \sin \frac{4\pi x}{l} \right]_{0.49l}^{0.51l} \\
&= \left(\frac{0.51l}{l} - \frac{1}{4\pi} \sin \frac{4\pi \times 0.51l}{l} \right)
\end{aligned}$$

$$= \left(\frac{0.49l}{l} - \frac{1}{4\pi} \sin \frac{4\pi \times 0.49l}{l} \right) \\ \approx 0.0001$$

(c) 计算结果与图形符合。

【1.18】 链型共轭分子 $\text{CH}_2\text{CHCHCHCHCHCH}_2$ 在长波方向 460 nm 处出现第一个强吸收峰, 试按一维势箱模型估算其长度。

解: 该分子共有 4 对 π 电子, 形成 π_8^8 离域 π 键。当分子处于基态时, 8 个 π 电子占据能级最低的前 4 个分子轨道。当分子受到激发时, π 电子由能级最高的被占轨道 ($n = 4$) 跃迁到能级最低的空轨道 ($n = 5$), 激发所需要的最低能量为 $\Delta E = E_5 - E_4$, 而与此能量对应的吸收峰即长波方向 460 nm 处的第一个强吸收峰。按一维势箱粒子模型, 可得:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = (2n + 1) \frac{h^2}{8ml^2}$$

因此:

$$l = \left[\frac{(2n + 1)h\lambda}{8mc} \right]^{\frac{1}{2}} \\ = \left[\frac{(2 \times 4 + 1) \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 460 \times 10^{-9} \text{ m}}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \right]^{\frac{1}{2}} \\ = 1120 \text{ pm}$$

计算结果与按分子构型参数估算所得结果吻合。

【1.19】 一个粒子处在 $a = b = c$ 的三维势箱中, 试求能级最低的前 5 个能量值[以 $h^2/(8ma^2)$ 为单位]。计算每个能级的简并度。

解: 质量为 m 的粒子在边长为 a 的立方势箱中运动, 其能级公式为:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

式中 n_x, n_y, n_z 皆为能量量子数, 均可分别取 1, 2, 3, ... 等自然数。

根据上述公式, 能级最低的前 5 个能量(以 $h^2/(8ma^2)$ 为单位)

依次为：

$$E_{111} = 3$$

$$E_{112} = E_{121} = E_{211} = 6$$

$$E_{122} = E_{212} = E_{221} = 9$$

$$E_{113} = E_{131} = E_{311} = 11$$

$$E_{222} = 12$$

而相邻两个能级之能量差依次为 3, 3, 2, 1。

简并度即属于同一能级的状态数。上述 5 个能级的简并度分别为 1, 3, 3, 3, 1。能级简并情况示于下图：

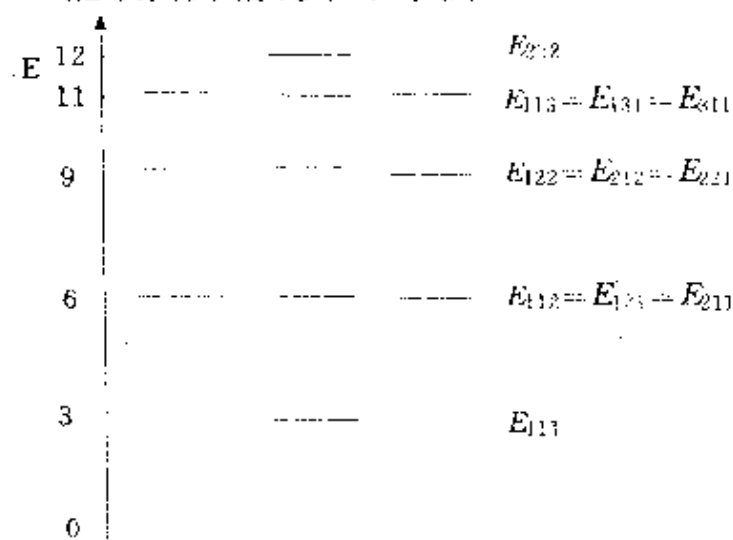
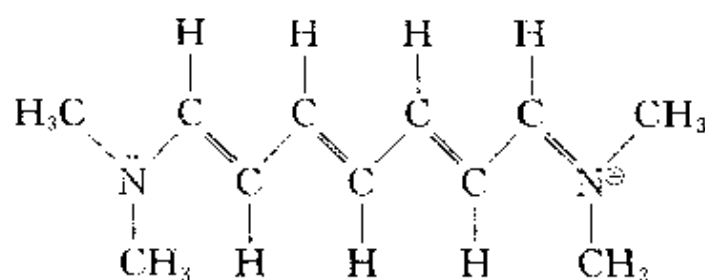


图 1.19 立方势箱能级最低的前五个能级简并情况

【1.20】 若在下一离子中运动的 π 电子可用一维势箱近似地表示其运动特征：



估计这一势箱的长度 $l = 1.3 \text{ nm}$, 根据能级公式 $E_n = n^2 h^2 / 8ml^2$ 估算 π 电子跃迁时所吸收的光的波长, 并与实验值 510.0 nm 比较。

解: 该离子共有 10 个 π 电子, 当离子处于基态时, 这些电子填充在能级最低的前 5 个 π 型分子轨道上。离子受到光的照射, π 电子将从低能级跃迁到高能级, 跃迁所需要的最低能量即第 5 和第 6 两个分子轨道的能级差。此能级差对应于吸收光谱的最大波长。应用一维势箱粒子的能级表达式即可求出该波长:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{hc}{\lambda} = E_6 - E_5 = \frac{6^2 h^2}{8ml^2} - \frac{5^2 h^2}{8ml^2} = \frac{11h^2}{8ml^2} \\ \lambda &= \frac{8mcl^2}{11h} \\ &= \frac{8 \times 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times (1.3 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{11 \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ &= 506.6 \text{ nm}\end{aligned}$$

实验值为 510.0 nm , 计算值与实验值的相对误差为 -0.67% 。

【1.21】 作为近似, 苯分子中的 π 电子可看作在边长为 350 pm 的二维方势箱中运动。计算苯分子中 π 电子从基态跃迁到第一激发态所吸收的光的波长。

解: 苯分子中有 6 个 π 电子。基态时, 这 6 个 π 电子排布在 3 个成键轨道上, 形成离域 π 键 π_6^6 。相应的能级及电子排布情况示于图 1.21。

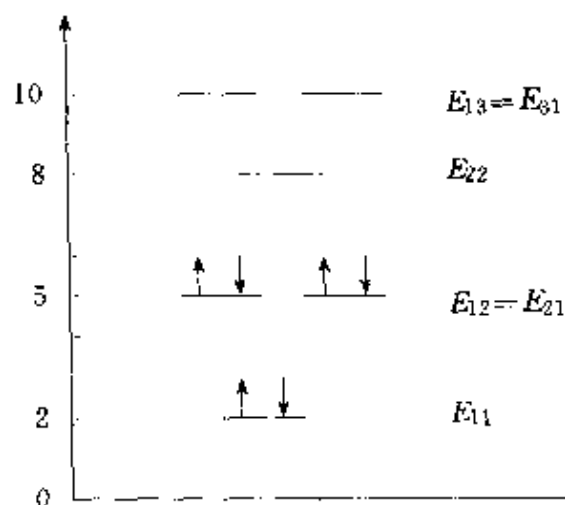


图 1.21 二维方势箱能级及电子排布

苯分子从其基态跃迁到第一激发态,相应于 π 电子从能级最高的成键轨道跃迁到能级最低的反键轨道。跃迁所需要的最小能量即 E_{22} 和 E_{12} 之差。按二维势箱粒子模型,此能级差为:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{22} - E_{12} \\ &= \frac{h^2}{8ma^2}(2^2 + 2^2) - \frac{h^2}{8ma^2}(1^2 + 2^2) \\ &= \frac{3h^2}{8ma^2} \quad (a \text{ 为势箱边长})\end{aligned}$$

与该能级差相应的吸收光的波长为:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{hc}{\Delta E} = hc / (3h^2/8ma^2) = \frac{8ma^2c}{3h} \\ &= \frac{8 \times 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (350 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{3 \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ &\approx 134.6 \text{ nm}\end{aligned}$$

此吸收光处于紫外区。

实验表明,苯的紫外光谱中出现 β , P 和 α 共3个吸收带,它们的大致吸收位置分别在185 nm,200 nm和250 nm。3个吸收带皆源于 π 电子在最高成键轨道和最低反键轨道之间的跃迁。其中波长最小的 β 吸收带由 π 电子从基态跃迁到激发态 ${}^1E_{1u}$ 所致(最低反键轨道分裂为 ${}^1E_{1u}$ 、 ${}^1B_{1u}$ 和 ${}^1B_{2u}$ 三种激发态)。显然,按二维势箱模型计算得到的数值与实验测定的结果相差甚远。其主要原因可能有两个:一是箱中粒子模型本身就是个近似模型,尤其是二维和三维箱中粒子模型,确切地说都是粗略模型,由它们推引出的能级表达式自然也是粗略的。二是将苯分子中的 π 电子视为在二维“方势箱”中运动,这与实际情况有较大出入。事实上,苯分子中的 π 电子是在近乎于正六边形的势箱中运动,此外,二维方势箱边长的设定值350 pm也偏小。

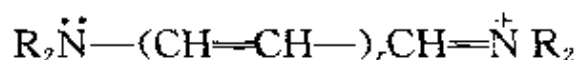
【评注】

(1) 习题1.18~1.21是用箱中粒子模型处理共轭体系的能量、光谱及箱子尺寸等问题的典型例子。由解题过程可知,解决此类问题

的关键是确定 π 电子在哪两种分子轨道间跃迁。为此,必须正确地分析体系中各原子的成键情况;准确地计算体系中 π 电子的数目;将 π 电子按能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则排布在有关分子轨道上。确定了最高被占轨道和最低空轨道后,即可应用箱中粒子的能级公式求出两种轨道的能级差,进而求出吸收光的波长,或由已知的波长求出共轭体系的大小(箱长)。

学生在解答此类问题时常出现下列差错:

① 算错体系中参与共轭的 π 电子数,从而搞错了最高被占轨道和最低空轨道,导致了错误的能量计算结果。例如,在 1.20 题中,有的学生错误地认为 π 电子是从 $n=4$ 的轨道跃迁到 $n=5$ 的轨道,因而把激发能算成 $\Delta E = E_5 - E_4$ 。更有个别学生把 ΔE 算成 $E_4 - E_3$ 。产生这些错误的原因是对体系中各原子的成键情况分析不够。只要仔细分析体系的结构,了解与单键交替排列的双键数目(即烯基数目),再考虑体系两端的原子是否有孤对电子、或失去电子(成正离子)、或得到电子(成负离子),就不难确定体系中 π 电子的总数。例如,通式为



的花菁染料中, r 个烯基可贡献 $2r$ 个 π 电子,再加上左端 N 原子上的孤对电子和右端次甲基双键的 2 个 π 电子,共有 $(2r+4)$ 个 π 电子。

② 由于对分子轨道理论、特别是最高被占轨道和最低空轨道的概念理解不深入,尽管懂得吸收光的波长与电子跃迁时吸收的能量有关,却仍在问题面前束手无策。也有个别学生把体系搞混了,错误地套用原子轨道概念和能级公式,得到的结果自然是错的。因此,用箱中粒子模型处理共轭体系的光谱等问题时,分子轨道、能级以及电子在有关分子轨道上的排布原则等基础知识都是必备的。

(2) 箱中粒子模型也常用来定性讨论共轭体系的稳定性,并且往往与测不准原理、离域 π 键等知识配合使用。此时无需给出势箱的

精确尺寸。学生应当具备根据结构化学知识估算这一参数的能力。例如,直链共轭体系中烯基生色团($-\text{CH}=\text{CH}-$)的平均长度约为248 pm,再根据原子或基团的范德华半径来考虑势箱两端的延伸长度(定量处理时根据实验结果拟合),即可估算出势箱的总长度。

(3) 箱中粒子模型是个近似模型。用它来处理共轭体系,在有些情况下计算结果与实验结果较吻合,例如1.20题。但在许多情况下计算结果与实验结果相差较大,例如1.21题。其原因已在前面阐明。欲缩小计算值与实验值的差别,必须合理地设定模型参数。

【1.22】 函数 $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}$ 是否是一维势箱中粒子的一种可能状态?若是,其能量有无确定值?若有,其值为多少?若无,求其平均值。

解:该函数是长度为 a 的一维势箱中粒子的一种可能状态。因为函数 $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}$ 和 $\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}$ 都是一维箱中粒子的可能状态(本征态),根据量子力学基本假设(态叠加原理),它们的线性组合也是该体系的一种可能状态。

$$\begin{aligned}\text{因为 } \hat{H}\psi(x) &= \hat{H}[2\psi_1(x) - 3\psi_2(x)] \\ &= 2\hat{H}\psi_1(x) - 3\hat{H}\psi_2(x) \\ &= 2 \times \frac{h^2}{8ma^2}\psi_1(x) - 3 \times \frac{4h^2}{8ma^2}\psi_2(x) \\ &\neq \text{常数} \times \psi(x)\end{aligned}$$

所以, $\psi(x)$ 不是 $\hat{H}$ 的本征函数,即其能量无确定值。可按下述步骤计算其平均值。

将 $\psi(x)$ 归一化:设 $\psi'(x) = c\psi(x)$, 则:

$$\begin{aligned}\int_0^a |\psi'(x)|^2 dx &= \int_0^a |c\psi(x)|^2 dx = \int_0^a c^2 \psi^2(x) dx \\ &= \int_0^a c^2 \left(2\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a} \right)^2 dx\end{aligned}$$

$$= 13c^2 = 1$$

$$c^2 = \frac{1}{13}$$

$\psi(x)$ 所代表的状态的能量平均值为:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \int_0^a \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx \\&= \int_0^a \left(2c \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3c \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \\&\quad \left(2c \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3c \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) dx \\&= \int_0^a \frac{c^2 \hbar^2}{ma^3} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx - \int_0^a \frac{15c^2 \hbar^2}{2ma^3} \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx \\&\quad + \int_0^a \frac{9c^2 \hbar^2}{ma^3} \sin^2 \frac{2\pi x}{a} dx \\&= \frac{5c^2 \hbar^2}{ma^2} = \frac{5\hbar^2}{13ma^2}\end{aligned}$$

第二章 原子的结构和性质

内 容 提 要

化学是研究原子之间的化合和分解的科学,学习化学应从研究原子的结构和运动规律入手。原子是由一个原子核和若干个核外电子组成的体系。在量子力学建立以前,Bohr 提出氢原子结构模型,他假定电子绕核作圆周运动,处于一系列稳定状态上,这些状态的角动量应为 $h/2\pi$ 的整数倍,电子由一个状态跃迁至另一个状态就会吸收或发射出光子。根据这些假定,Bohr 推出电子绕核运动的半径 r 和 Rydberg 常数 R 等数值:

$$r = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2$$

当 $n = 1$ 时,半径 r 为:

$$r = 52.9 \text{ pm} \equiv a_0$$

a_0 称为 Bohr 半径,以后人们以它作原子单位制中的长度单位。Rydberg 常数为:

$$R = m e^4 / 8 c h^3 \epsilon_0^2$$

当 m 以氢原子的折合质量代入,计算所得的 Rydberg 常数为 R_H :

$$R_H = 109678 \text{ cm}^{-1}$$

这数值和实验值符合极好,是 Bohr 氢原子模型的一大成就。但 Bohr 模型没有涉及微观粒子的波性,不能推广用于其他原子,也不能正确表达原子的球体结构。

本章根据量子力学的原理和方法,分 6 节处理有关原子的结构和性质:前三节处理单电子原子(或称氢原子和类氢离子),后三节则涉及多电子原子、元素周期表和原子光谱等。现分节介绍内容提要。

2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解

单电子原子的 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

通过坐标变换,将 Laplace 算符 ∇^2 从直角坐标系 (x, y, z) 换成球极坐标系 (r, θ, ϕ) :

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned}$$

利用变数分离法使 $\psi(r, \theta, \phi)$ 变成只含一个变数的函数 $R(r)$, $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 的乘积:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

在 $R(r)$, $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 各方程中,最简单的是 $\Phi(\phi)$ 方程:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0$$

利用边界条件、波函数的品优条件和正交、归一的要求,可得复函数解:

$$\Phi_m = (1/2\pi)^{\frac{1}{2}} \exp[im\phi], \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

m 称为磁量子数,其取值是解方程时所得的必要条件。也可得实函数解:

$$\begin{cases} \Phi_{\pm m}^{\cos} = (1/\pi)^{\frac{1}{2}} \cos m\phi \\ \Phi_{\pm m}^{\sin} = (1/\pi)^{\frac{1}{2}} \sin m\phi \end{cases}$$

再将 $R(r)$ 和 $\Theta(\theta)$ 方程解出,就得单电子原子的波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$, 例如:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{Zr}{a_0} \right]$$

$$\phi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \exp \left[-\frac{Zr}{a_0} \right]$$

$$\phi_{2p_z} = -\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r \exp \left[-\frac{Zr}{a_0} \right] \cos \theta$$

2.2 量子数的物理意义

解 Schrödinger 方程及用量子力学处理微观体系可得量子数的取值要求以及有关它们的物理意义:

主量子数 n 决定体系能量的高低, 对单电子原子:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} \\ &= -13.595 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) \end{aligned}$$

n 取值为 $1, 2, 3, \dots$ 。

角量子数 l 决定电子的轨道角动量绝对值 $|M|$ 的大小:

$$|M| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

l 取值为 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 。

磁量子数 m 决定电子的轨道角动量在磁场方向上的分量 M_z :

$$M_z = m \frac{h}{2\pi}$$

m 取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

自旋量子数 s 和自旋磁量子数 m_s 分别决定电子的自旋角动量绝对值的大小 $|M_s|$ 和自旋角动量在磁场方向的分量 M_{s_z} :

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$M_{s_z} = m_s \frac{h}{2\pi}$$

s 的数值只能为 $1/2$, 而 m_s 的数值可取: $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。

总量子数 j 和总磁量子数 m_j 分别决定电子的轨道角动量和自旋角动量的矢量和, 即总角动量的绝对值的大小 $|M_j|$ 和总角动量在磁场方向的分量 M_{j_z} :

$$|M_j| = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$M_{j_z} = m_j \frac{h}{2\pi}$$

原子的角动量 M 和原子的磁矩 μ 有下面关系:

$$\mu = - \frac{e}{2m_e} M$$

式中 $-\frac{e}{2m_e}$ 为轨道磁矩和轨道角动量的比值, 称为轨道运动的磁旋比。具有角量子数 l 的电子, 磁矩的大小为:

$$\begin{aligned} |\mu| &= \frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \\ &= \sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{4\pi m_e} \\ &= \sqrt{l(l+1)} \beta_e \end{aligned}$$

β_e 称为 Bohr 磁子, 是磁矩的一个自然单位:

$$\beta_e = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

电子的自旋磁矩的大小 $|\mu_s|$ 为:

$$|\mu_s| = g_e \sqrt{s(s+1)} \beta_e$$

$g_e = 2.00232$ 称为电子自旋因子。

2.3 波函数和电子云图形

将波函数 ψ 和电子云 ψ^2 在三维空间分布的图形表示出来, 了解原子的结构和性质有很大帮助, 主要图形有:

(1) 对 ns 态, 因波函数只是 r 的函数, 和 θ, ϕ 无关, 故可作 $\psi-r$ 和

ψ^2-r 图,表示在离核为 r 的圆球面上波函数和电子云的数值。在 ns 态中,有 $n-1$ 个 ψ 为零的节面。 $1s$ 态没有节面, ψ 随 r 增加逐渐减小而趋于零。

(2) 径向分布图,即 r^2R^2-r 图或 $D-r$ 图。径向分布函数 r^2R^2 (或 D) 的物理意义是: Ddr 代表在半径 $r \rightarrow r+dr$ 两个球壳夹层内找到电子的几率,它反映电子云的分布随半径 r 的变化情况。氢原子 $1s$ 轨道的径向分布图近核处为 0,因为这时 $r \rightarrow 0$; D 值极大值在 $1a_0$ 处,与 Bohr 半径相同;当 r 值增大, D 值下降,逐渐趋于零。

对主量子数为 n 和角量子数为 l 的状态,径向分布图中有 $n-1$ 个极大值峰和 $n-l-1$ 个为 0 值的节点, n 值不同而 l 值相同的轨道, n 值越大,主峰离核越远,即主量子数大的轨道,主峰在外层,能量高,但有一小部分钻到离核较近的内层。

(3) 原子轨道等值线图是根据空间各点 ψ 值的正负和大小画出等值线或等值面的图形。这种图形反映了原子轨道的全貌,并可用来派生出电子云分布图、界面图和原子轨道轮廓图等图形。

(4) 原子轨道轮廓图是在直角坐标系中选择一个合适的等值面,使它反映 ψ 在空间的分布图形。由于它具有正、负和大、小,适用于了解原子轨道重叠形成化学键的情况,是一种简明而又实用的图形。

2.4 多电子原子的结构

原子核外有 2 个或 2 个以上电子的原子称为多电子原子。多电子原子的 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi = E\psi$$

式中 Z 为原子序数, n 为核外电子数,这公式已用原子单位 (au) 化简,即角动量 $\frac{h}{2\pi} = 1 \text{ au}$, 电子质量 $m = 1 \text{ au}$, 电子电量 $e = 1 \text{ au}$, $4\pi\epsilon_0 = 1 \text{ au}$ 。由于此式的势能函数中 r_{ij} 涉及两个电子的坐标,无法分离变

量, 只能采用近似求解法。常用的近似求解法有: 自洽场法和中心力场法。

自洽场法假定电子 i 处在原子核及其他 $(n-1)$ 个电子的平均势场中运动, 先采用只和 r_i 有关的近似波函数 ψ_i 代替和 r_{ij} 有关的波函数进行计算、求解, 逐渐逼近, 直至自洽。 ψ_i 犹如单电子体系的运动状态, 称为 i 电子的原子轨道, E_i 叫原子轨道能。

中心力场法是将原子中其他电子对第 i 个电子的排斥作用看成是球对称的、只与径向有关的力场。引进屏蔽常数 σ_i , 它代表除 i 电子外其他电子对 i 电子的屏蔽, 使核的正电荷减少 σ_i , 第 i 个电子的单电子 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z - \sigma_i}{r_i} \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

这样可从屏蔽常数的估算规则算出 σ_i 和原子轨道能 E_i :

$$E_i = -13.6 \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} (\text{eV})$$

另外, 通过测定原子电离能的实验可求得中性原子中原子轨道能级, 它等于电离该电子所需能量的负值。原子轨道能级又称电子结合能。

电子结合能和原子轨道能互有联系, 对单电子原子两者数值相同, 对多电子原子两者不同, 说明在多电子原子中, 电子间存在相互作用, 这种作用可从屏蔽效应和钻穿效应两方面来理解。

屏蔽效应把电子 i 看作客体, 看它受其他电子屏蔽影响, 它感受到核电荷的减少, 而使能级升高的效应。钻穿效应把电子 i 看作主体, 是他自身的电子云有一部分钻到近核区, 避开其余电子的屏蔽, 它感受到较大核电荷作用, 使能级降低的效应。这两种作用使原子能级高低不仅和主量子数 n 有关, 而且和角量子数 l 有关。

原子处在基态时, 核外电子排布遵循: Pauli 原理、能量最低原理和 Hund 规则, 电子在原子轨道中填充的顺序为:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, \dots$ 大部分原子基态时的电子组态即可按此排出, 得到多电子原子的结构。也有一些原子在最外层电子的排布上出现不规则现象。

2.5 元素周期表与元素周期性质

元素周期表是按照原子序数、原子的电子结构和元素性质的周期性将已发现的元素排列而成的一种表。在其中, 性质相似的元素按一定的规律周期地出现。

现在使用最多的是长周期表, 共分 5 个区、7 个周期和 18 个族。表中周期数与基态原子的电子组态中电子开始充填最高的主量子数相对应。同一族元素则具有相似的价电子组态, 因而有着相似的化学性质。利用周期表, 可以系统而全面地了解全部元素、了解原子结构和元素周期律、了解一百多种元素之间的相互联系, 为探讨原子的结构和性质提供重要途径。

表示原子性质的原子结构参数可分两类: 一类是和气态自由原子的性质相关联, 如原子的电离能、电子亲和能、原子光谱谱线的波长等, 它们和别的原子无关, 数值单一。另一类是指化合物中表征原子性质的参数。如原子半径、电负性等, 同一种原子在不同条件下有不同的数值。例如原子中电子的分布是连续函数, 没有明显的边界出现, 因而原子的大小没有单一的、绝对的含义。表示原子大小的原子半径值由化合物中相邻两个原子的接触距离推出, 化学键类型不同, 作用力不同, 同一种原子表现的大小就不相同。

原子的电离能中, 第一电离能 I_1 最重要, 它是指气态原子失去一个电子成为一价气态正离子所需的最低能量。稀有气体原子已形成完满的电子层, 它的 I_1 处于极大值, 而碱金属只有一个电子在完满电子层之外, 它的 I_1 处于极小值。同一周期主族元素的 I_1 大体上随着原子序数的增加而增大。同一族元素的 I_1 随原子序数增加而减小, 所以在周期表右上角的元素 I_1 大, 左下角的元素 I_1 小。

电负性是重要的原子结构参数,它可量度原子吸引成键电子能力的相对大小。由于衡量这种方法不同,有多种电负性标度,虽然彼此数值上有一定差异,但总的趋势是一致的。电负性和 I_1 相似,电负性大的元素处在周期表右上角,小的处在左下角;非金属元素电负性大,金属元素电负性小,可近似地用电负性值为 2 作为金属和非金属的判据。周期表中同一族元素由上而下电负性变小;同一周期元素由左到右电负性增大,其中第二周期元素从 Li 的 1.0 起,原子序数增加 1,电负性约增加 0.5,直至 F 电负性达 4.0。

电负性在化学中应用很广,主要是由于它涉及化学键类型,是影响物质性质的重要内部根据。电负性差别大的元素形成的化合物以离子键为主。电负性相近的非金属元素相互以共价键结合,金属元素相互以金属键结合。当氢原子和电负性大的原子成键,可和另一电负性大的原子间形成氢键。

近年来利用相对论效应探讨第六周期元素的许多性质获得很大成功,例如第六周期 d 区元素基态电子组态、 $6s^2$ 惰性电子对效应、金和汞性质的差异、第六周期元素从 Cs 到 Hg 金属熔点高低的规律等等,增进了对原子的结构和性质的认识。

2.6 原子光谱

原子光谱是由一系列波长确定的线光谱组成,每一谱线的波数可表达为两项之差,每一项与一个能级对应,这些项称为光谱项:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc}$$

原子的能级和原子的整体运动状态有关。原子的每一个光谱项与一确定的原子能态相对应,它由原子的量子数 L, S, J 表达。原子在磁场中表现的微观能态还与原子的磁量子数 m_L, m_S 和 m_J 有关。

原子的光谱项用 ^{2S+1}L 表示,光谱支项用 $^{2S+1}L_J$ 表示,其中 L 值为 0, 1, 2, 3, 4, ... 的能态用大写英文字母 S, P, D, F, G, ... 表示, $2S + 1$

和 J 则以具体数值写在相应位置, 如 $^1S_0, ^3P_2$ 等。

原子的量子数 L, S, J, m_L, m_S, m_J 可由原子中每个电子的量子数 l, s, j, m_l, m_s, m_j 推求, 其中的关键是注意角动量的矢量和。加和的方法有 L-S 耦合法与 j-j 耦合法两种, 对于原子序数小于 40 的轻原子常用 L-S 耦合法。

对单电子原子如氢原子以及价电子只有一个的碱金属原子, 在普通的原子光谱实验条件下原子实没有变化, 类似于单电子原子。对于它们角动量的加和只涉及一个电子的轨道角动量和自旋角动量的加和。

ns^1 组态光谱项为 2S , 光谱支项为 $^2S_{\frac{1}{2}}$

np^1 组态光谱项为 2P , 光谱支项为: $^2P_{\frac{3}{2}}$ 和 $^2P_{\frac{1}{2}}$ 。电子由 np^1 组态跃迁到 ns^1 组态, 不论 H 原子 ($2p \rightarrow 1s$) 或 Na 原子 ($3p \rightarrow 3s$), 都有双线光谱线出现, 它们对应的光谱支项跃迁为:

$$^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow ^2S_{\frac{1}{2}} \text{ 和 } ^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow ^2S_{\frac{1}{2}}$$

在外加磁场中, 2P 谱项可裂分为 6 种微观能态, 这时原子光谱可按选律理解跃迁所产生的谱线。

对多电子原子, 先由各个电子的量子数 m 和 m_s 求得原子的 m_L 和 m_S , 进一步推出 L, S 和 J 。例如由 np^2 组态的两个电子可得:

光谱项: $^1S, ^1D, ^3P$

光谱支项: $^1S_0, ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

在磁场中, 进一步分裂成 15 种微观能态。

多电子原子的能量最低的光谱支项, 在一般条件下是基态原子存在的最主要的能态, 即在这种能态下存在的原子数量最多。最低能态的光谱支项, 可按 Hund 规则用原子的量子数 S, L, J 等的表述方式推出, 例如下列原子最稳定的光谱支项为:

$$\begin{array}{ll} \text{H} & ^2S_{\frac{1}{2}} \\ \text{C} & ^3P_0 \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{F} & ^2P_{\frac{3}{2}} \\ \text{Ne} & ^1S_0 \end{array}$$



在多电子原子中,由于微观能态数目很多,光谱线一般都很复杂,但各种原子都有其特征分布规律,可利用它作为化学分析鉴定的重要手段,如原子发射光谱、原子吸收光谱、原子的X射线谱、X射线荧光光谱等等。

习 题 解 析

【2.1】 氢原子光谱可见波段相邻4条谱线的波长分别为656.47, 486.27, 434.17 和 410.29 nm,试通过数学处理将谱线的波数归纳成下式表示,并求出常数 R 和整数 n_1, n_2 的数值。

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

解: 将各波长换算成波数:

$$\lambda_1 = 656.47 \text{ nm} \qquad \tilde{\nu}_1 = 15\,233 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_2 = 486.27 \text{ nm} \qquad \tilde{\nu}_2 = 20\,565 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_3 = 434.17 \text{ nm} \qquad \tilde{\nu}_3 = 23\,032 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_4 = 410.29 \text{ nm} \qquad \tilde{\nu}_4 = 24\,373 \text{ cm}^{-1}$$

由于这些谱线相邻,可令 $n_1 = m, n_2 = m+1, m+2, \dots$ 。列出下列4式:

$$15233 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+1)^2} \qquad (1)$$

$$20565 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+2)^2} \qquad (2)$$

$$23032 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+3)^2} \qquad (3)$$

$$24373 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+4)^2} \qquad (4)$$

(1) ÷ (2), 得:

$$\frac{15233}{20565} = \frac{(2m+1)(m+2)^2}{4(m+1)^3} = 0.740725$$

用尝试法得 $m = 2$ (任选两式计算, 结果皆同)。将 $m = 2$ 代入上列 4 式中任一式, 得:

$$R = 109\,678(\text{cm}^{-1})$$

因而, 氢原子可见光谱(Balmer 线系) 各谱线的波数可归纳为下式表示:

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

式中, $R = 109\,678\text{cm}^{-1}$, $n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5, 6$ 。

【2.2】 按 Bohr 模型计算氢原子处于基态时电子绕核运动的半径 (分别用原子的折合质量和电子的质量计算并准确到 5 位有效数字) 和线速度。

解: 根据 Bohr 提出的氢原子结构模型, 当电子稳定地绕核作圆周运动时, 其向心力与核和电子间的库仑引力大小相等, 即:

$$\frac{mv_n^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中, m , r_n , v_n , e 和 ϵ_0 分别是电子的质量、绕核运动的半径、半径为 r_n 时的线速度、电子的电荷和真空电容率。

同时, 根据量子化条件, 电子轨道运动的角动量为:

$$mv_n r_n = \frac{nh}{2\pi}$$

将两式联立, 推得:

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$$

$$v_n = \frac{e^2}{2h\epsilon_0 n}$$

当原子处于基态即 $n = 1$ 时, 电子绕核运动的半径为:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \\
 &= \frac{(6.62618 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2 \times 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}}{\pi \times 9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.60219 \times 10^{-19} \text{ C})^2} \\
 &= 52.918 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

若用原子的折合质量 μ 代替电子的质量 m , 则:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi \mu e^2} = 52.918 \text{ pm} \times \frac{m}{\mu} = \frac{52.918 \text{ pm}}{0.99946} \\
 &= 52.947 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

基态时电子绕核运动的线速度为:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= \frac{e^2}{2h\epsilon_0} \\
 &= \frac{(1.60219 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2 \times 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}} \\
 &= 2.1877 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

【2.3】 对于氢原子:

(a) 分别计算从第一激发态和第六激发态跃迁到基态所产生的光谱线的波长, 说明这些谱线所属的线系及所处的光谱范围。

(b) 上述两谱线产生的光子能否使: (i) 处于基态的另一氢原子电离? (ii) 金属铜中的原子电离? (铜的功函数 $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$)

(c) 若上述两谱线所产生的光子能使铜晶体电离, 请计算从铜晶体表面射出的光电子的德布罗意波的波长。

解:

(a) 氢原子的稳态能量由下式给出:

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \cdot \frac{1}{n^2} \text{ J}$$

式中 n 是主量子数。

第一激发态 ($n = 2$) 和基态 ($n = 1$) 之间的能量差为:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_1 &= E_2 - E_1 \\
 &= \left(-2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{2^2} \text{ J} \right) - \left(-2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{1^2} \text{ J} \right)
 \end{aligned}$$

$$= 1.64 \times 10^{-18} \text{ J}$$

原子从第一激发态跃迁到基态所发射出的谱线的波长为:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{ch}{\Delta E} \\ &= \frac{2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}} \\ &= 121 \text{ nm}\end{aligned}$$

第六激发态($n = 7$)和基态之间的能量差为:

$$\begin{aligned}\Delta E_6 &= E_7 - E_1 \\ &= \left(-2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{7^2} \text{ J} \right) - \left(-2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{1^2} \text{ J} \right) \\ &= 2.14 \times 10^{-18} \text{ J}\end{aligned}$$

所以原子从第六激发态跃迁到基态所发射出的谱线的波长为:

$$\begin{aligned}\lambda_6 &= \frac{ch}{\Delta E_6} \\ &= \frac{2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}} \\ &= 92.9 \text{ nm}\end{aligned}$$

这两条谱线皆属 Lyman 系,处于紫外光区。

在 2.1 题中,已将氢原子光谱可见波段谱线的波数归纳在下式中:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 \text{ 和 } n_2 \text{ 皆正整数, } n_2 > n_1$$

事实上,氢原子光谱所有谱线的波数都可用上式表示。当 $n_1 = 1$ 时,谱线系称为 Lyman 系,处于紫外区。当 $n_1 = 2$ 时,谱线系称为 Balmer 系,处于可见光区。当 $n_1 = 3, 4, 5$ 时,谱线分别属于 Paschen 系、Brackett 系和 Pfund 系,它们皆落在红外光谱区。

(b) 使处于基态的氢原子电离所需要的最小能量为:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\infty} &= E_{\infty} - E_1 = -E_1 \\ &= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}\end{aligned}$$

而

$$\Delta E_1 = 1.64 \times 10^{-18} \text{ J} < \Delta E_{\infty}$$

$$\Delta E_2 = 2.14 \times 10^{-18} \text{ J} < \Delta E_{\infty}$$

所以,两条谱线产生的光子均不能使处于基态的氢原子电离。但是

$$\Delta E_1 > \Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E_2 > \Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$$

所以,两条谱线产生的光子均能使铜晶体电离。

(c) 根据德布罗意关系式和爱因斯坦光子学说,铜晶体发射出的光电子的波长为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m\Delta E}}$$

式中 ΔE 为照射到晶体上的光子的能量和 Φ_{Cu} 之差。应用上式,分别计算出两条原子光谱线照射到铜晶体上后铜晶体所发射出的光电子的波长:

$$\begin{aligned} \lambda'_1 &= \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{[2 \times 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.64 \times 10^{-18} \text{ J} - 7.44 \times 10^{-19} \text{ J})]^{1/2}} \\ &= 519 \text{ pm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda'_2 &= \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{[2 \times 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (2.14 \times 10^{-18} \text{ J} - 7.44 \times 10^{-19} \text{ J})]^{1/2}} \\ &= 415 \text{ pm} \end{aligned}$$

【2.4】 计算氢原子的基态波函数在 $r = a_0$ 和 $r = 2a_0$ 处的比值。

解: 氢原子基态波函数为:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

该函数在 $r = a_0$ 和 $r = 2a_0$ 两处的比值为:

$$\frac{\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{a_0}{a_0}}}{\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{2a_0}{a_0}}} = \frac{e^{-1}}{e^{-2}} = e \approx 2.71828$$

而 ψ_{1s}^2 在 $r = a_0$ 和 $r = 2a_0$ 两处的比值为:

$$e^2 \approx 7.38906$$

本题的计算结果所表明的物理意义是不言而喻的。而且,如果我们注意到 ψ_{1s} 在 r 的全部区间内随着 r 的增大而单调下降这个事实,计算结果的合理性也是显而易见的。

【2.5】 计算氢原子的 1s 电子出现在 $r = 100 \text{ pm}$ 的球形界面内的几

$$\text{率。} \left(\int x^n e^{ax} dx = \frac{x^n e^{ax}}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} dx + c \right)$$

解: 根据波函数、几率密度和电子的几率分布等概念的物理意义,氢原子的 1s 电子出现在 $r = 100 \text{ pm}$ 的球形界面内的几率为:

$$\begin{aligned} P &= \int_0^{100 \text{ pm}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1s}^2 d\tau \\ &= \int_0^{100 \text{ pm}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{100 \text{ pm}} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^{100 \text{ pm}} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} \left[e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(-\frac{a_0 r^2}{2} - \frac{a_0^2 r}{2} - \frac{a_0^3}{4} \right) \right]_0^{100 \text{ pm}} \\ &= e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(-\frac{2r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0} - 1 \right) \bigg|_0^{100 \text{ pm}} \\ &\approx 0.728 \end{aligned}$$

那么,氢原子的 1s 电子出现在 $r = 100 \text{ pm}$ 的球形界面之外的几率为 $1 - 0.728 = 0.272$ 。

若选定数个适当的 r 值进行计算,则可获得氢原子 1s 电子在不同半径的球形界面内、外及两个界面之间出现的几率。由上述计算可见,氢原子 1s 电子出现在半径为 r 的球形界面内的几率为:

$$P(r) = 1 - e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(\frac{2r^2}{a_0^2} + \frac{2r}{a_0} + 1 \right)$$

当然, r 的取值要考虑在物理上是否有意义。

本题亦可根据径向分布函数概念,直接应用式:

$$P(r) = \int_0^{100 \text{ pm}} R^2 r^2 dr$$

或:

$$P(r) = \int_0^{100 \text{ pm}} 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr$$

进行计算。计算时用原子单位稍方便些。

【2.6】 计算氢原子的积分:

$$P(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_r^\infty \psi_{1s}^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

作出 $P(r)$ - (r) 图,求 $P(r) = 0.1$ 时的 r 值,说明在该 r 值以内电子出现的几率是 90%。

$$\begin{aligned} \text{解: } P(r) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_r^\infty \psi_{1s}^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_r^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \right)^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_r^\infty \frac{1}{\pi} e^{-2r} r^2 dr \\ &= 4 \int_r^\infty r^2 e^{-2r} dr \\ &= 4 \left(-\frac{1}{2} r^2 e^{-2r} + \int_r^\infty r e^{-2r} dr \right) \\ &= 4 \left(-\frac{1}{2} r^2 e^{-2r} - \frac{1}{2} r e^{-2r} + \frac{1}{2} \int_r^\infty e^{-2r} dr \right) \\ &= 4 \left(-\frac{1}{2} r^2 e^{-2r} - \frac{1}{2} r e^{-2r} - \frac{1}{4} e^{-2r} \right) \Big|_r^\infty \\ &= e^{-2r} (2r^2 + 2r + 1) \end{aligned}$$

根据此式列出 $P(r)$ - r 数据表:

r/a_0	$\rightarrow 0$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
$P(r)$	$\rightarrow 1.000$	0.920	0.677	0.423	0.238	0.125	0.062	0.030	0.014

根据表中数据作出 $P(r)$ - r 图示于图 2.6 中。

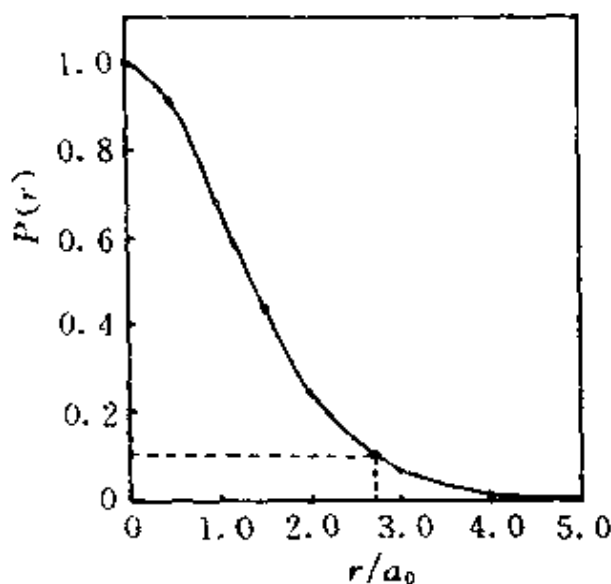


图 2.6 $P(r)$ - r 图

由图可见:

$r = 2.7a_0$ 时, $P(r) = 0.1$

$r > 2.7a_0$ 时, $P(r) < 0.1$

$r < 2.7a_0$ 时, $P(r) > 0.1$

即在 $r = 2.7a_0$ 的球面之外, 电子出现的几率是 10%; 而在 $r = 2.7a_0$ 的球面以内, 电子出现的几率是 90%, 即:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2.7a_0} \psi_{1s}^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 0.90$$

【2.7】 已知氢原子的归一化基态波函数为:

$$\psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]$$

(a) 利用量子力学基本假设求该基态的能量和角动量;

(b) 利用维里定理求该基态的平均势能和零点能。

解:

(a) 根据量子力学关于“本征函数、本征值和本征方程”的假设, 当用 Hamilton 算符作用于 ψ_{1s} 时, 若所得结果等于一常数乘以 ψ_{1s} , 则

该常数即氢原子的基态能量 E_{1s} 。氢原子的 Hamilton 算符为:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

由于 ψ_{1s} 的角度部分是常数, 因而 $\hat{H}$ 与 θ, ϕ 无关:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

将 $\hat{H}$ 作用于 ψ_{1s} , 有:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{1s} &= \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{1s} \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi_{1s} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi_{1s} \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial}{\partial r} \psi_{1s} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi_{1s} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi_{1s} \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2} \left(-2r\pi^{-\frac{1}{2}} a_0^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} + r^2 \pi^{-\frac{1}{2}} a_0^{-\frac{7}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \right) \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi_{1s} \\ &= \left[-\frac{h^2(r - 2a_0)}{8\pi^2 m r a_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{1s} \\ &= \left[\frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right] \psi_{1s} \quad (r = a_0) \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \\ &= \frac{(6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times \pi^2 \times 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (5.2917 \times 10^{-11} \text{ m})^2} \\ &\quad - \frac{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \times 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 5.2917 \times 10^{-11} \text{ m}} \\ &= 2.184 \times 10^{-18} \text{ J} - 4.363 \times 10^{-18} \text{ J} \\ &= -2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \end{aligned}$$

也可用式 $E = \int \psi_{1s}^* \hat{H} \psi_{1s} d\tau$ 进行计算, 所得结果与上法结果相同。

注意,此式中 $d\tau = 4\pi r^2 dr$ 。

将角动量平方算符作用于氢原子的 ψ_{1s} , 有:

$$\begin{aligned}\hat{M}^2 \psi_{1s} &= - \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \\ &= 0 \psi_{1s}\end{aligned}$$

所以

$$M^2 = 0$$

$$|M| = 0$$

此结果是显而易见的: $\hat{M}^2$ 不含 r 项, 而 ψ_{1s} 不含 θ 和 ϕ , 角动量平方当然为 0, 角动量也就为 0。

通常, 在计算原子轨道能等物理量时, 不必一定按上述作法, 只需将量子数等参数代入简单计算公式, 如:

$$\begin{aligned}E_n &= -2.18 \times 10^{-18} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ J} \\ |M| &= \sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi}\end{aligned}$$

即可。

(b) 对氢原子, $V \propto r^{-1}$, 故:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$$

$$E_{1s} = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle$$

$$\langle V \rangle = 2E_{1s} = 2 \times (-13.6 \text{ eV}) = -27.2 \text{ eV}$$

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle = \left(-\frac{1}{2}\right) \times (-27.2 \text{ eV}) = 13.6 \text{ eV}$$

此即氢原子的零点能。

【2.8】 已知氢原子的

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) \exp\left[-\frac{r}{2a_0}\right] \cos\theta$$

试回答下列问题:

- (a) 原子轨道能 $E = ?$
 (b) 轨道角动量 $|M| = ?$ 轨道磁矩 $|\mu| = ?$
 (c) 轨道角动量 M 和 z 轴的夹角是多少度?
 (d) 列出计算电子离核平均距离的公式(不必算出具体的数值)。
 (e) 节面的个数、位置和形状怎样?
 (f) 几率密度极大值的位置在何处?
 (g) 画出径向分布示意图。

解:

- (a) 原子轨道能为:

$$E = -2.18 \times 10^{-18} \text{J} \times \frac{1}{2^2} = -5.45 \times 10^{-19} \text{J}$$

- (b) 轨道角动量为:

$$|M| = \sqrt{1(1+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$

轨道磁矩为:

$$|\mu| = \sqrt{1(1+1)} \beta_e = \sqrt{2} \beta_e$$

- (c) 设轨道角动量 M 和 z 轴的夹角为 θ , 则:

$$\cos\theta = \frac{M_z}{M} = \frac{0 \cdot \frac{h}{2\pi}}{\sqrt{2} \cdot \frac{h}{2\pi}} = 0$$

$$\theta = 90^\circ$$

- (d) 电子离核的平均距离的表达式为:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int \psi_{2p_z}^* \hat{r} \psi_{2p_z} d\tau \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{2p_z}^2 r \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

- (e) 令 $\psi_{2p_z} = 0$, 得:

$$r = 0, r = \infty, \theta = 90^\circ$$

节面或节点通常不包括 $r = 0$ 和 $r = \infty$, 故 ψ_{2p_z} 的节面只有一个, 即

xy 平面(当然,坐标原点也包含在 xy 平面内)。亦可直接令函数的角度部分 $Y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = 0$, 求得 $\theta = 90^\circ$ 。

(f) 几率密度为:

$$\rho = \psi_{2p_z}^2 = \frac{1}{32\pi a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \cos^2\theta$$

由式可见,若 r 相同,则当 $\theta = 0^\circ$ 或 $\theta = 180^\circ$ 时 ρ 最大(亦可令 $\frac{\partial \rho}{\partial \theta} = -\sin\theta = 0, \theta = 0^\circ$ 或 180°), 以 ρ_0 表示,即:

$$\rho_0 = \rho(r, \theta = 0^\circ, 180^\circ) = \frac{1}{32\pi a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

将 ρ_0 对 r 微分并使之等于 0, 有:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_0}{dr} &= \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{32\pi a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \right] \\ &= \frac{1}{32\pi a_0^5} r e^{-\frac{r}{a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) = 0 \end{aligned}$$

解之得: $r = 2a_0$ ($r = 0$ 和 $r = \infty$ 舍去)

又因:

$$\frac{d^2\rho_0}{dr^2} \Big|_{r=2a_0} < 0$$

所以,当 $\theta = 0^\circ$ 或 $180^\circ, r = 2a_0$ 时 $\psi_{2p_z}^2$ 有极大值。此极大值为:

$$\begin{aligned} \rho_m &= \frac{1}{32\pi a_0^3} \left(\frac{2a_0}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{2a_0}{a_0}} = \frac{e^{-2}}{8\pi^2 a_0^3} \\ &= 36.4 \text{ nm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(g)} \quad D_{2p_z} &= r^2 R^2 = r^2 \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \right)^2 \\ &= \frac{1}{24a_0^5} r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} \end{aligned}$$

根据此式列出 $D-r$ 数据表:

r/a_0	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
D/a_0^{-1}	0	0.015	0.090	0.169	0.195	0.175	0.134
r/a_0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	
D/a_0^{-1}	0.091	0.057	0.034	0.019	1.02×10^{-2}	5.3×10^{-3}	

按表中数据作出 $D-r$ 图, 得图 2.8。

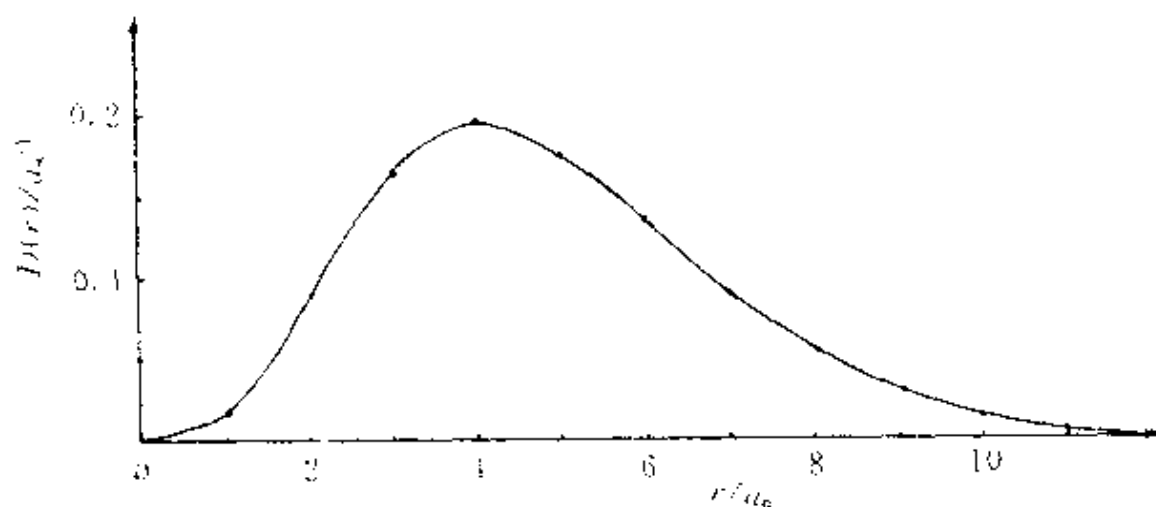


图 2.8 H 原子 ψ_{2p_z} 的 $D-r$ 图

由图可见, 氢原子 ψ_{2p_z} 的径向分布图有 $n-l=1$ 个极大(峰)和 $n-l-1=0$ 个极小(节面), 这符合一般径向分布图峰数和节面数的规律。其极大值在 $r=4a_0$ 处, 这与最大几率密度对应的 r 值不同, 因为二者的物理意义不同。另外, 由于径向分布函数只与 n 和 l 有关而与 m 无关, $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 的径向分布图相同。

【2.9】 作氢原子的 $\psi_{1s}-r$ 图及 $D_{1s}-r$ 图, 证明 D_{1s} 极大值在 $r=a_0$ 处, 并说明两种图形不同的原因。

解: H 原子的

$$\begin{aligned}\psi_{1s} &= (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \\ \psi_{1s}^2 &= (\pi a_0^3)^{-1} e^{-\frac{2r}{a_0}}\end{aligned}$$

$$D_{1s} = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 = 4a_0^{-3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

分析 ψ_{1s}^2, D_{1s} 随 r 的变化规律, 估计 r 的变化范围及特殊值, 选取合适的 r 值, 计算出 ψ_{1s}^2 和 D_{1s} 列于下表:

r/a_0	0*	0.10	0.20	0.35	0.50	0.70	0.90	1.10	1.30
$\psi_{1s}^2/(\pi a_0^3)^{-1}$	1.00	0.82	0.67	0.49	0.37	0.25	0.17	0.11	0.07
D_{1s}/a_0^{-1}	0	0.03	0.11	0.24	0.37	0.48	0.54	0.54	0.50

r/a_0	1.60	2.00	2.30	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00
$\psi_{1s}^2/(\pi a_0^3)^{-1}$	0.04	0.02	0.01	0.007	0.003	0.001	< 0.001	—	—
D_{1s}/a_0^{-1}	0.42	0.29	0.21	0.17	0.09	0.04	0.02	0.01	0.005

* 从物理图像上来说, r 只能接近于 0。

根据表中数据作 ψ_{1s}^2-r 图和 $D_{1s}-r$ 图如图 2.9(a) 和(b) 所示。

令 $\frac{d}{dr} D_{1s} = 0$, 即:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (4a_0^{-3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}) &= 4a_0^{-3} \left(2re^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2r^2}{a_0} e^{-\frac{2r}{a_0}} \right) \\ &= 8a_0^{-3} r e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(1 - \frac{r}{a_0} \right) = 0 \end{aligned}$$

得 $r = a_0$ (舍去 $r = 0$)

即 D_{1s} 在 $r = a_0$ 处有极大值, 这与 $D_{1s}-r$ 图一致。 a_0 称为 H 原子的最可几半径, 亦常称为 Bohr 半径。推广之, 核电荷为 Z 的单电子“原子”, $1s$ 态最可几半径为 $\frac{a_0}{Z}$ 。

ψ_{1s}^2-r 图和 $D_{1s}-r$ 图不同的原因是 ψ_{1s}^2 和 D_{1s} 的物理意义不同。 ψ_{1s}^2 表示电子在空间某点出现的几率密度, 即电子云。而 D_{1s} 的物理意义是: Ddr 代表在半径为 r 和半径为 $r + dr$ 的两个球壳内找到电子的几率。两个函数的差别在于 ψ_{1s}^2 不包含体积因素, 而 Ddr 包含了体积因素。由 ψ_{1s}^2-r 图可见, 在原子核附近, 电子出现的几率密度最大, 随后几率密度随 r 的增大单调下降。由 $D_{1s}-r$ 图可见, 在原子核附近, D_{1s} 接近于 0, 随着 r 的增大, D_{1s} 先是增大, 到 $r = a_0$ 时达到极大, 随后随

r 的增大而减小。由于几率密度 ψ_{1s}^2 随 r 的增大而减小, 而球壳的面积 $4\pi r^2$ 随 r 的增大而增大(因而球壳体积 $4\pi r^2 dr$ 增大), 两个随 r 变化趋势相反的因素的乘积必然使 $D_{1s}(4\pi r^2 \psi_{1s}^2)$ 出现极大值。

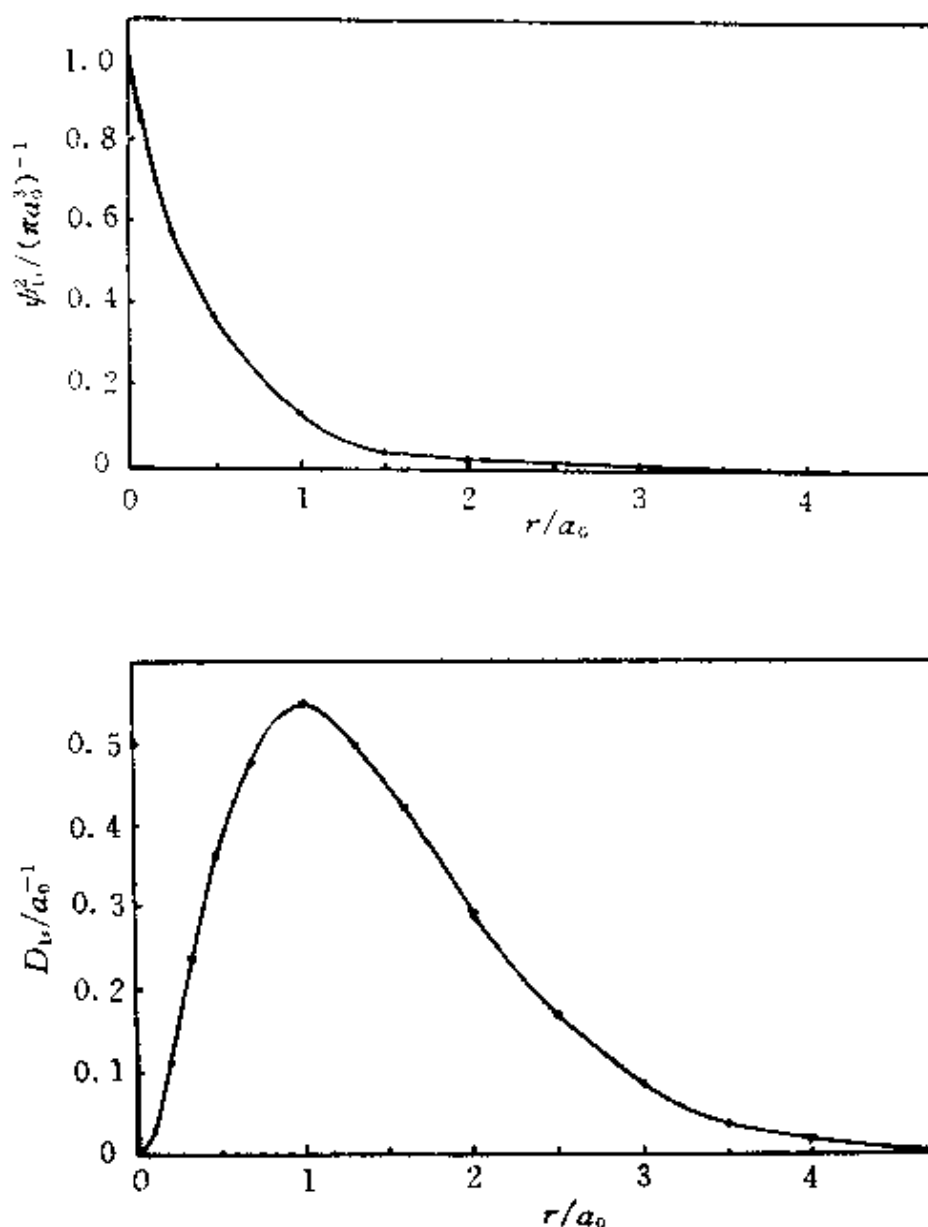


图 2.9 (a) ψ_{1s}^2-r 图和(b) $D_{1s}-r$ 图

【2.10】 试在直角坐标系中画出氢原子的 5 种 3d 轨道的轮廓

图,比较这些轨道在空间的分布,正、负号,节面及对称性。

解: 5 种 3d 轨道的轮廓图如图 2.10 所示。它们定性地反映了 H 原子 3d 轨道的下述性质:

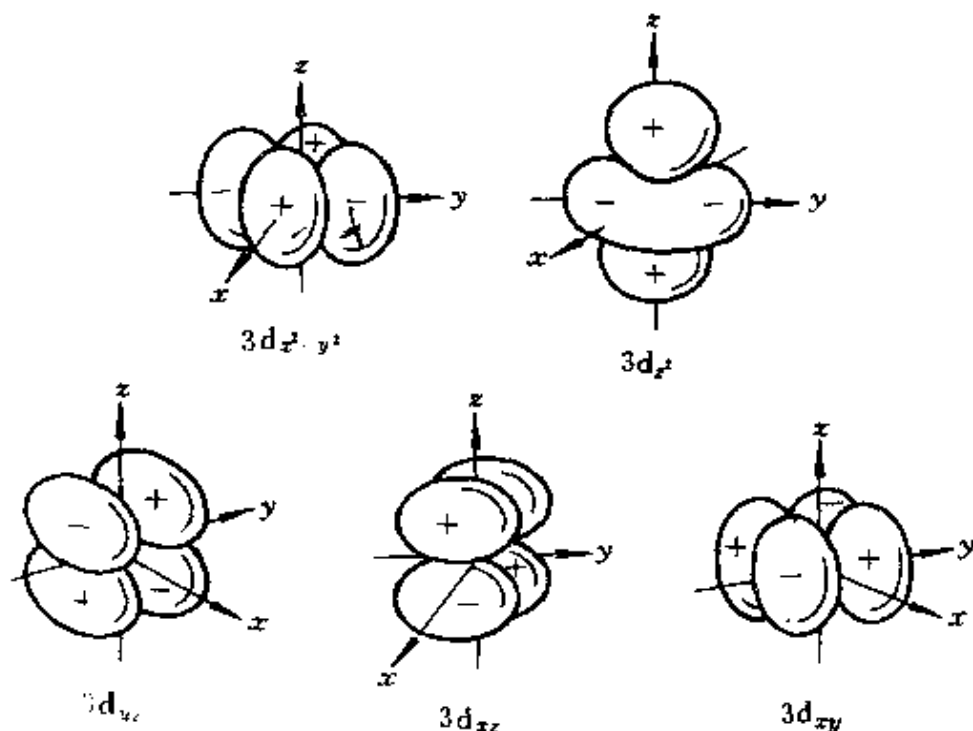


图 2.10 3d 轨道轮廓图

(1) 轨道在空间的分布: $3d_{z^2}$ 的两个极大值分别在 z 轴的正、负方向上距核等距离处, 另一类极大值则在 xy 平面、以核为心的圆周上。其余 4 个 3d 轨道彼此形状相同, 但空间取向不同。其中 $3d_{x^2-y^2}$ 分别沿 x 轴和 y 轴的正、负方向伸展, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 的极大值(各有 4 个) 夹在相应的两坐标轴之间。例如, $3d_{xz}$ 的 4 个极大值(若以极坐标表示) 分别在 $\theta = 45^\circ, \phi = 0^\circ$; $\theta = 45^\circ, \phi = 180^\circ$; $\theta = 135^\circ, \phi = 0^\circ$ 和 $\theta = 135^\circ, \phi = 180^\circ$ 方向上。

(2) 轨道的节面: $3d_{z^2}$ 有两个锥形节面($z^2 = x^2 + y^2$), 其顶点在原子核上, 锥角约 110° 。另外 4 个 3d 轨道各有两个平面型节面, 将 4 个瓣分开。但节面的空间取向不同: $3d_{xz}$ 的节面分别 xy 平面($z = 0$)

和 yz 平面 ($x = 0$); $3d_{yz}$ 的节面分别为 xy 平面 ($z = 0$) 和 xz 平面 ($y = 0$); $3d_{xy}$ 的节面分别是 xz 平面 ($y = 0$) 和 yz 平面 ($x = 0$); 而 $3d_{x^2-y^2}$ 的节面则分别为 $y = x$ 和 $y = -x$ (z 任意) 两个平面。节面的数目服从 $n - l + 1$ 规则。根据节面的数目可以大致了解轨道能级的高低, 根据节面的形状可以了解轨道在空间的分布情况。

(3) 轨道的对称性: 5 个 $3d$ 轨道都是中心对称的, 且 $3d_{z^2}$ 轨道沿 z 轴旋转对称。

(4) 轨道的正、负号: 已在图中标明。

原子轨道轮廓图虽然只有定性意义, 但它图像明确, 简单实用, 在研究轨道叠加形成化学键时具有重要意义。

【2.11】 写出 He 原子的 Schrödinger 方程, 说明用中心力场模型解此方程时要作哪些假设, 计算其激发态 $(2s)^1(2p)^1$ 的轨道角动量和轨道磁矩。

解: He 原子的 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi = E\psi$$

式中 r_1 和 r_2 分别是电子 1 和电子 2 到核的距离, r_{12} 是电子 1 和电子 2 之间的距离, 若以原子单位表示, 则 He 原子的 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi = E\psi$$

用中心力场模型解此方程时作了如下假设:

(1) 将电子 2 对电子 1 (1 和 2 互换亦然) 的排斥作用归结为电子 2 的平均电荷分布所产生的一个以原子核为中心的球对称平均势场的作用(不探究排斥作用的瞬时效果, 只着眼于排斥作用的平均效果)。该势场叠加在核的库仑场上, 形成了一个合成的平均势场。电子 1 在此平均势场中独立运动, 其势能只是自身坐标的函数, 而与两电子间距离无关。这样, 上述 Schrödinger 方程能量算符中的第三项就消失了。它在形式上变得与单电子原子的 Schrödinger 方程相似。

(2) 既然电子 2 所产生的平均势场是以原子核为中心的球形场, 那么它对电子 1 的排斥作用的效果可视为对核电荷的屏蔽, 即抵消了 σ 个核电荷, 使电子 1 感受到的有效核电荷降低为 $(2 - \sigma)e$ 。这样, Schrödinger 方程能量算符中的吸引项就变成了 $-\frac{2 - \sigma}{r_1}$, 于是电子 1 的单电子 Schrödinger 方程变为:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2 - \sigma}{r_1} \right] \psi_1(1) = E_1 \psi_1(1)$$

按求解单电子原子 Schrödinger 方程的方法即可求出单电子波函数 $\psi_1(1)$ 及相应的原子轨道能 E_1 。

(3) 上述分析同样适合于电子 2, 因此电子 2 的 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2 - \sigma}{r_2} \right] \psi_2(2) = E_2 \psi_2(2)$$

电子 2 的单电子波函数和相应的能量分别为 $\psi_2(2)$ 和 E_2 。He 原子的波函数可写成两单电子波函数之积:

$$\psi(1, 2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

He 原子的总能量为:

$$E = E_1 + E_2$$

He 原子激发态 $(2s)^1(2p)^1$ 角动量加合后 $L = 1$, 故轨道角动量和轨道磁矩分别为:

$$|M_L| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$

$$|\mu| = \sqrt{L(L+1)} \beta_e = \sqrt{2} \beta_e$$

【2.12】 写出 Li^{2+} 离子的 Schrödinger 方程, 说明该方程中各符号及各项的意义; 写出 Li^{2+} 离子 $1s$ 态的波函数并计算或回答:

- (a) $1s$ 电子径向分布最大值离核的距离;
- (b) $1s$ 电子离核的平均距离;
- (c) $1s$ 电子几率密度最大处离核的距离;

(d) 比较 Li^{2+} 离子的 2s 和 2p 态能量的高低;

(e) Li 原子的第一电离能(按 Slater 屏蔽常数算有效核电荷)。

解: Li^{2+} 离子的 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 - \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

方程中, μ 和 r 分别代表 Li^{2+} 的约化质量和电子到核的距离; ∇^2 , ψ 和 E 分别是 Laplace 算符、状态函数及该状态的能量, $\hbar$ 和 ϵ_0 则分别是 Planck 常数和真空电容率。方括号内为总能量算符, 其中第一项为动能算符, 第二项为势能算符(即势能函数)。

Li^{2+} 离子 1s 态的波函数为:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{27}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{a_0}r}$$

$$(a) D_{1s} = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 = 4\pi r^2 \times \frac{27}{\pi a_0^3} e^{-\frac{6}{a_0}r} = \frac{108}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{6}{a_0}r}$$

$$\frac{d}{dr} D_{1s} = \frac{108}{a_0^3} \left(2r - \frac{6}{a_0} r^2 \right) e^{-\frac{6}{a_0}r} = 0$$

$$\because r \neq \infty \quad \therefore 2r - \frac{6}{a_0} r^2 = 0$$

$$\text{又 } \because r \neq 0 \quad \therefore r = \frac{a_0}{3}$$

1s 电子径向分布最大值在距核 $\frac{a_0}{3}$ 处。

$$\begin{aligned} (b) \langle r \rangle &= \int \psi_{1s}^* \hat{r} \psi_{1s} d\tau \\ &= \int r \psi_{1s}^2 d\tau = \int r \frac{27}{\pi a_0^3} e^{-\frac{6}{a_0}r} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{27}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{6}{a_0}r} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{27}{\pi a_0^3} \times \frac{a_0^4}{216} \times 4\pi \\ &= \frac{1}{2} a_0 \end{aligned}$$

$$(c) \psi_{1s}^2 = \frac{27}{\pi a_0^3} e^{-\frac{6}{a_0} r}$$

因为 ψ_{1s}^2 随着 r 的增大而单调下降, 所以不能用令一阶导数为 0 的方法求其最大值离核的距离。分析 ψ_{1s}^2 的表达式可见, $r=0$ 时 $e^{-\frac{6}{a_0} r}$ 最大, 因而 ψ_{1s}^2 也最大。但实际上 r 不能为 0 (电子不可能落到原子核上), 因此更确切的说法是 r 趋近于 0 时 $1s$ 电子的几率密度最大。

(d) Li^{2+} 为单电子“原子”, 组态的能量只与主量子数有关, 所以 $2s$ 和 $2p$ 态简并, 即 $E_{2s} = E_{2p}$ 。

(e) Li 原子的基组态为 $(1s)^2(2s)^1$ 。对 $2s$ 电子来说, $1s$ 电子为其相邻内一组电子, $\sigma = 0.85$ 。因而:

$$E_{2s} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(3 - 0.85 \times 2)^2}{2^2} = -5.75 \text{ eV}$$

根据 Koopmann 定理, Li 原子的第一电离能为:

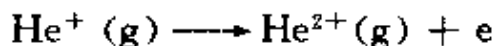
$$I_1 = -E_{2s} = 5.75 \text{ eV}$$

【2.13】 已知 He 原子的第一电离能 $I_1 = 24.59 \text{ eV}$, 试计算:

- 第二电离能;
- 基态能量;
- 在 $1s$ 轨道中两个电子的互斥能;
- 屏蔽常数;
- 根据(d) 所得结果求 H^- 的能量。

解:

(a) He 原子的第二电离能 I_2 是下一电离过程所需要的最低能量, 即:



$$I_2 = \Delta E = E_{\text{He}^{2+}} - E_{\text{He}^+}$$

$$= 0 - E_{\text{He}^+} = -E_{\text{He}^+}$$

He^+ 是单电子“原子”, E_{He^+} 可按单电子原子能级公式计算, 因而:

$$I_2 = -E_{\text{He}^+} = -(-13.595 \text{ eV} \times \frac{2^2}{1^2})$$

$$= 54.38 \text{ eV}$$

(b) 从原子的电离能的定义出发,按下述步骤推求 He 原子基态的能量:

$$\text{He}(\text{g}) \longrightarrow \text{He}^+(\text{g}) + e \quad I_1 = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}} \quad (1)$$

$$\text{He}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{He}^{2+}(\text{g}) + e \quad I_2 = E_{\text{He}^{2+}} - E_{\text{He}^+} \quad (2)$$

由(1)式得:

$$E_{\text{He}} = E_{\text{He}^+} - I_1$$

将(2)式代入,得:

$$\begin{aligned} E_{\text{He}} &= E_{\text{He}^{2+}} - I_1 = E_{\text{He}^{2+}} - I_2 - I_1 \\ &= 0 - (I_1 + I_2) = -(I_1 + I_2) \\ &= -(24.59 \text{ eV} + 54.38 \text{ eV}) \\ &= -78.97 \text{ eV} \end{aligned}$$

推而广之,含有 n 个电子的多电子原子 A,其基态能量等于各级电离能之和的负值,即:

$$E_A = - \sum_{i=1}^n I_i$$

(c) 用 $J(s, s)$ 表示 He 原子中两个 1s 电子的互斥能,则:

$$\begin{aligned} E_{\text{He}} &= 2E_{\text{He}^+} + J(s, s) \\ J(s, s) &= E_{\text{He}} - 2E_{\text{He}^+} \\ &= -78.97 \text{ eV} - 2 \times (-54.38 \text{ eV}) \\ &= 29.79 \text{ eV} \end{aligned}$$

也可直接由 I_2 减 I_1 求算 $J(s, s)$,两法本质相同。

$$(d) E_{\text{He}} = \left[-13.595 \text{ eV} \times \frac{(2 - \sigma)^2}{1^2} \right] \times 2$$

$$\begin{aligned} \sigma &= 2 - \left[\frac{E_{\text{He}}}{(-13.595 \text{ eV}) \times 2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 2 - \left[\frac{-78.97 \text{ eV}}{(-13.595 \text{ eV}) \times 2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 2 - 1.704 \end{aligned}$$

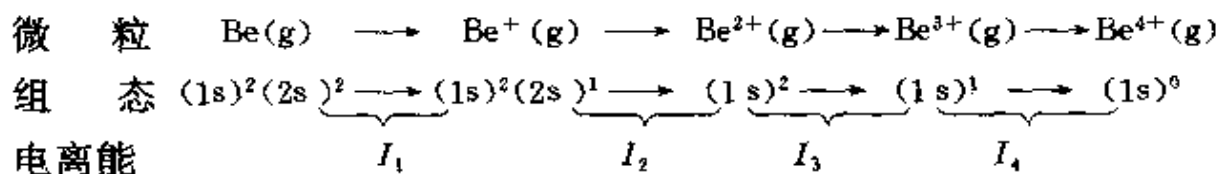
$$\approx 0.3$$

(e) H^- 是核电荷为 1 的两电子“原子”，其基组态为 $(1s)^2$ ，因而基态能量为：

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^-} &= [-13.595 \text{ eV} \times (1 - \sigma)^2] \times 2 \\ &= [-13.595 \text{ eV} \times (1 - 0.3)^2] \times 2 \\ &= (-13.595 \text{ eV}) \times 0.7^2 \times 2 \\ &= -13.32 \text{ eV} \end{aligned}$$

【2.14】 用 Slater 法计算 Be 原子的第一到第四电离能，将计算结果与 Be 的常见氧化态联系起来。

解：



根据原子电离能的定义式 $I_n = E_{\text{A}^{n+}} - E_{\text{A}^{(n-1)+}}$ ，用 Slater 法计算 Be 原子的各级电离能如下：

$$I_1 = - \left[-13.595 \text{ eV} \times \frac{(4 - 0.85 \times 2 - 0.35)^2}{2^2} \right] = 12.92 \text{ eV}$$

$$I_2 = - \left[-13.595 \text{ eV} \times \frac{(4 - 0.85 \times 2)^2}{2^2} \right] = 17.98 \text{ eV}$$

$$I_3 = - \left[-13.595 \text{ eV} \times (4 - 0.3)^2 \right] = 168.1 \text{ eV}$$

$$I_4 = - (-13.595 \text{ eV} \times 4^2) = 217.5 \text{ eV}$$

计算结果表明： $I_4 > I_3 > I_2 > I_1$ ； I_2 和 I_1 相近（差为 5.06 eV）， I_4 和 I_3 相近（差为 31.4 eV），而 I_3 和 I_2 相差很大（差为 168.1 eV）。所以，在通常情况下，Be 原子较易失去两个 2s 电子而在其化合物中显正 2 价。

【2.15】 用式：

$$r^* = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

计算 Na 和 F 的 3s 和 2p 轨道的有效半径 r^* 。式中 n 和 Z^* 分别是轨

道的主量子数和该轨道上的电子所感受到的有效核电荷。

解: Na 原子基态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

$$Z^*(3s) = 11 - 1.00 \times 2 - 0.85 \times 8 = 2.2$$

$$Z^*(2p) = 11 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 7 = 6.85$$

代入计算公式得:

$$r^*(3s) = \frac{3^2}{2.2} a_0 = 4.1 a_0$$

$$r^*(2p) = \frac{2^2}{6.85} a_0 = 0.58 a_0$$

F 原子基组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

$$Z^*(3s) = 9 - 1.00 \times 2 - 0.85 \times 7 = 1.05$$

$$Z^*(2p) = 9 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 6 = 5.2$$

代入公式计算,得:

$$r^*(3s) = \frac{3^2}{1.05} a_0 = 8.6 a_0$$

$$r^*(2p) = \frac{2^2}{5.2} a_0 = 0.77 a_0$$

【2.16】 写出下列原子能量最低的光谱支项的符号: (a) Si; (b) Mn; (c) Br; (d) Nb; (e) Ni

解: 写出各原子的基组态和最外层电子排布(对全充满的电子层, 电子的自旋互相抵消, 各电子的轨道角动量矢量也相互抵消, 不必考虑), 根据 Hund 规则推出原子最低能态的自旋量子数 S 、角量子数 L 和总量子数 J , 进而写出最稳定的光谱支项。

$$(a) \text{ Si: } [\text{Ne}] 3s^2 3p^2 \quad \begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \\ 1 & 0 & -1 \end{array}$$

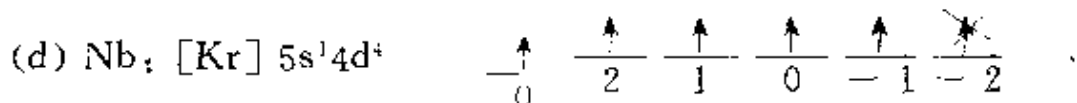
$$m_s = 1, S = 1; m_L = 1, L = 1; L - S = 0; {}^3P_0$$

$$(b) \text{ Mn: } [\text{Ar}] 4s^2 3d^5 \quad \begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$$

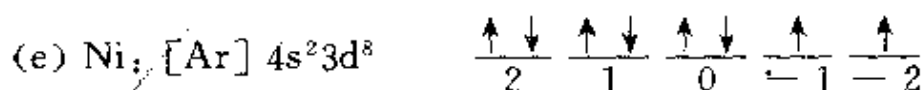
$$m_s = \frac{5}{2}, S = \frac{5}{2}; m_L = 0, L = 0; |L - S| = \frac{5}{2}; {}^6S_{\frac{5}{2}}$$

$$(c) \text{ Br: } [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5 \quad \begin{array}{ccc} \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \\ 1 & 0 & -1 \end{array}$$

$$m_s = \frac{1}{2}, S = \frac{1}{2}; m_L = 1, L = 1; L + S = \frac{3}{2}; {}^2P_{\frac{3}{2}}$$



$$m_s = \frac{5}{2}, S = \frac{5}{2}; m_L = 2, L = 2; |L - S| = \frac{1}{2}; {}^6D_{\frac{1}{2}}$$



$$m_s = 1, S = 1; m_L = 3, L = 3; L + S = 4; {}^3F_4$$

【2.17】 写出Na原子的基组态、F原子的基组态和碳原子的激发态(1s²2s²2p¹3p¹)存在的光谱支项符号。

解: Na原子的基组态为(1s)²(2s)²(2p)⁶(3s)¹。其中1s、2s和2p三个电子层皆充满电子,它们对整个原子的轨道角动量和自旋角动量均无贡献。Na原子的轨道角动量和自旋角动量仅由3s电子决定: $L = 0, S = \frac{1}{2}$, 故光谱项为²S; J 只能为 $\frac{1}{2}$, 故光谱支项为²S _{$\frac{1}{2}$} 。

F原子的基组态为(1s)²(2s)²(2p)⁵。与上述理由相同,该组态的光谱项和光谱项只决定于(2p)⁵组态。根据等价电子组态的“电子-空位”关系,(2p)⁵组态与(2p)¹组态具有相同的谱项。因此,本问题转化为推求(2p)¹组态的光谱项和光谱支项。这里只有一个电子, $S = \frac{1}{2}, L = 1$, 故光谱项为²P。又 $J = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ 或 $J = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, 因此有两个光谱支项: ²P _{$\frac{3}{2}$} 和 ²P _{$\frac{1}{2}$} 。

对C原子激发态(1s)²(2s)²(2p)¹(3p)¹, 只考虑组态(2p)¹(3p)¹即可。2p和3p电子是不等价电子,因而(2p)¹(3p)¹组态不受Pauli原理限制,可按下述步骤推求其谱项:由 $l_1 = 1, l_2 = 1$ 得 $L = 2, 1, 0$;由 $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$ 得 $S = 1, 0$ 。因此可得6个光谱项:³D, ³P, ³S, ¹D, ¹P, ¹S。根据自旋-轨道相互作用,每一光谱项又分裂成数目不等的光谱支项。例如,对³D光谱项, $S = 1, L = 2, S$ 和 L 组合可得 $J = 3, 2, 1$,

因而它分裂为 3D_3 , 3D_2 和 3D_1 3 个支项。6 个光谱项共分裂为 10 个光谱支项: 3D_3 , 3D_2 , 3D_1 , 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 3S_1 , 1D_2 , 1P_1 , 1S_0 。

【2.18】 基态 Ni 原子可能的电子组态为: (a) $[\text{Ar}]3d^84s^2$; (b) $[\text{Ar}]3d^94s^1$, 由光谱实验确定其能量最低的光谱支项为 3F_4 。试判断它是哪种组态。

解: 分别求出 a, b 两种电子组态能量最低的光谱支项, 与实验结果对照, 即可确定正确的电子组态。

组态 a: $m_s = 1$, $S = 1$; $m_L = 3$, $L = 3$; $L + S = 4$ 。因此, 能量最低的光谱支项为 3F_4 , 与光谱实验结果相同。

组态 b: $m_s = 1$, $S = 1$; $m_L = 2$, $L = 2$; $L + S = 3$ 。因此, 能量最低的光谱支项为 3D_3 , 与光谱实验结果不同。

所以, 基态 Ni 原子的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^84s^2$ 。

【2.19】 列式表明电负性的 Pauling 标度和 Mulliken 标度是怎样定的。

解: Pauling 标度:

$$\chi_A - \chi_B = 0.102\Delta^{\frac{1}{2}}$$

式中 χ_A 和 χ_B 分别是原子 A 和 B 的电负性, Δ 是 A—B 键的键能与 A—A 键和 B—B 键键能的几何平均值的差。定 F 的电负性 $\chi_F = 4$ 。

Mulliken 标度:

$$\chi_M = 0.18(I_1 + Y)$$

式中 I_1 和 Y 分别为原子的第一电离能和电子亲和能(取以 eV 为单位的数值), 0.18 为拟合常数。

【评注】 电负性是个相对值, 在 Mulliken 标度中拟合常数有的选 0.21, 有的选 0.5, 用 Mulliken 标度时应予以注意。

【2.20】 原子吸收光谱分析较原子发射光谱分析有哪些优缺点, 为什么?

解: 原子从某一激发态跃迁回基态, 发射出具有一定波长的一

条光线,而从其他可能的激发态跃迁回基态以及在某些激发态之间的跃迁都可发射出具有不同波长的光线,这些光线形成了原子发射光谱。

原子吸收光谱是由已分散成蒸气状态的基态原子吸收光源所发出的特征辐射后在光源光谱中产生的暗线形成的。

基于上述机理,原子吸收光谱分析同原子发射光谱分析相比具有下列优点:

(1) 灵敏度高。这是因为,在一般火焰温度下(2000 ~ 3000 K),原子蒸气中激发态原子数目只占基态原子数目的 $10^{-15} \sim 10^{-3}$ 左右。因此,在通常条件下,原子蒸气中参与产生吸收光谱的基态原子数远远大于可能产生发射光谱的激发态原子数。

(2) 准确度较好。如上所述,处于热平衡状态时,原子蒸气中激发态原子的数目极小,外界条件的变化所引起的原子数目的波动,对于发射光谱会有较大的影响,而对于吸收光谱影响较小。例如,假设蒸气中激发态原子占 0.1%,则基态原子为 99.9%。若外界条件的变化引起 0.1% 原子的波动,则相对发射光谱会有 1% 的波动影响,而对吸收光谱,波动影响只近于 0.1%。

(3) 谱线简单,受试样组成影响小。空心阴极灯光源发射出的特征光,只与待测元素的原子从其基态跃迁到激发态所需要的能量相当,只有试样中的待测元素的原子吸收,其他元素的原子不吸收此光,因而不干扰待测元素的测定。这使谱线简单,也避免了测定前大量而繁杂的分离工作。

(4) 仪器、设备简单,操作方便、快速。

【2.21】 说明 Moseley 定律的内容和意义。

解: Moseley 定律的内容可由下式表述:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - b)$$

式中, λ 是元素的原子所产生的特征 X 射线的波长, Z 是原子序数, a

和 b 皆为常数。

这一定律曾在原子结构理论发展的早期对进一步确定元素的原子序数及该元素在周期表中的位置起过重要作用。

【2.22】 什么是 X 射线荧光分析?X 射线怎样分光?

解: 利用能量足够高的 X 射线照射试样,可产生频率低于原生 X 射线的次生 X 荧光射线。产生 X 荧光的机理与产生原生特征 X 射线的机理相似,即由高能的原生 X 射线的光子轰击原子内层电子,再由其他内层电子补位而产生 X 荧光。这些具有一定特征的次生 X 光形成了 X 荧光光谱。利用分光计分析 X 射线荧光光谱(即测定特征谱线的波长和强度),鉴定样品的化学成分及其含量,称为 X 射线荧光分析。

X 射线一般用晶体光栅进行分光。

【2.23】 什么是电子探针?有何优点?

解: 电子探针全名为电子探针 X 射线显微分析仪,又叫微区 X 射线谱分析仪。它是利用经过加速和聚焦的极细的电子束作为探针,激发试样中某一微小区域,使其发出特征 X 射线,测定该 X 射线的波长和强度,即可对该微区所含的元素作定性和定量分析。

电子探针已成为人们研究物质亚微观结构的有力工具。它具有以下优点:

(1) 能进行微区分析。可分析体积为数个 $(\mu\text{m})^3$ 内元素的成分。

(2) 能进行现场分析。无需把分析对象从样品中取出,可直接对大块试样中的微小区域进行分析。把电子显微镜和电子探针结合,可把在显微镜下观察到的显微组织与元素成分联系起来。

(3) 分析范围广。除 H, He, Li, Be 等少数轻元素外,其他元素都可用它进行定性和定量分析。

第三章 双原子分子的结构和性质

内 容 提 要

分子是物质中独立地、相对稳定地存在并保持该物质特性的最小微粒。分子中将原子结合在一起的相互化学作用是化学键。典型的化学键有共价键、离子键和金属键。本章主要学习共价键的本质、双原子分子中的化学键、双原子分子的性质以及分子光谱和光电子能谱等内容。

3.1 H_2^+ 的结构和共价键的本质

H_2^+ 的 Schrödinger 方程以原子单位表示为:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi = E \psi$$

式中第一项为电子的动能算符, r_a 和 r_b 分别为电子离 H 原子核 a 和核 b 的距离, R 为原子核间的距离, ψ 和 E 为分子的波函数和能量。式中不含核动能算符, 即假定电子处在固定的核势场中运动, ψ 只反映电子的运动状态。改变 R 值解方程可得一系列 ψ 和 E , 能量最低时的核间距为平衡核间距 R_e 。

上述方程可用变分法求解。变分法的原理是: 对任意一个品优波函数 ψ , 用体系的 $\hat{H}$ 算符求得的能量平均值, 将大于或接近于体系基态的能量 E_0 。根据此原理, 利用求极值方法调节参数, 找出能量最低时对应的波函数, 即为和体系基态相近似的波函数。

对 H_2^+ 选择下一品优的线性变分函数:

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b$$

式中 ψ_a 和 ψ_b 均为 H 原子的 ψ_{1s} , c_a 和 c_b 为待定参数。用变分法解 H_2^+ 的 Schrödinger 方程, 经过归一化, 可得两个波函数 ψ_1 和 ψ_2 以及相应的能量 E_1 和 E_2 :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\psi_a + \psi_b), \quad E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\psi_a - \psi_b), \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

式中 α 积分又称为库仑积分, 在平衡核间距 R_e 时, 其值接近于 H 原子能量; β 积分又称为交换积分, 它与 ψ_a 和 ψ_b 的重叠程度有关, 当两个原子接近成键, ψ_a 和 ψ_b 互相重叠, β 积分为负值, 使 E_1 能量降低, 是使分子稳定的主要根据; S 积分又称重叠积分, 是 ψ_a 和 ψ_b 乘积的积分, 也和核间距离有关, 其值介于 0 和 1 之间, 这些积分均为核间距 R 的函数, 给定 R 值可计算出一数值, 作 $E-R$ 曲线, 可得 E_1 值低于 H 原子和 H^+ 离子的能量之和, 且随 R 的变化 E_1 值有一最低点, 它从能量角度说明 H_2^+ 能稳定存在。 E_2 值高于 H 原子和 H^+ 离子的能量之和, 它随 R 增加单调下降。

ψ_1 的能量比 1s 轨道低, 当电子从氢原子的 1s 轨道进入 ψ_1 , 体系的能量降低, ψ_1 为成键轨道, 这时原子间靠它形成的化学键即共价键。若电子进入 ψ_2 , H_2^+ 能量就要升高, ψ_2 为反键轨道。

电子在 H_2^+ 分子中的分布情况, 即电子云的分布可从 ψ_1^2 来了解:

$$\psi_1^2 = \frac{1}{2+2S}(\psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a\psi_b)$$

由此可见, ψ_1^2 不是 ψ_a^2 和 ψ_b^2 的简单加和, 它多了 $2\psi_a\psi_b$, 即核 a 和核 b 之间由于 ψ_a 和 ψ_b 的互相重叠成键, 多出了电子云 $2\psi_a\psi_b$, 这些电子云是从两个原子核外侧转移到两核之间, 增加核间区域的电子云, 它们同时受到两个核中正电荷的吸引而成键的, 这就是共价键的本质。

3.2 分子轨道理论和双原子分子的结构

将 H_2^+ 成键的一般原理推广, 可得适用于一般分子的分子轨道

理论。分子轨道理论将分子中每一个电子的运动看做是在核和其余的电子平均势场中的运动。它的运动状态可以用单电子波函数 ψ 来描述,这种单电子波函数称为分子轨道。分子轨道可由能级相近的原子轨道线性组合得到。要使各轨道有效组合必须满足能级高低相近、对称性合适和轨道最大重叠三个条件,组合时,轨道数目不变,而轨道的能量改变。分子中的电子根据 Pauli 原理、能量最低原理和 Hund 规则排布在分子轨道上。

在讨论分子轨道问题时,反键轨道应当予以重视,因为它是分子轨道系列中不可缺少的一部分,具有和成键轨道相似的性质:可排电子、可形成化学键,而且它是了解分子激发态性质的关键。

按分子轨道沿键轴分布的特点,可分为 σ 轨道、 π 轨道和 δ 轨道。沿键轴一端观看呈圆柱对称没有节面者为 σ 轨道,有 1 个节面者为 π 轨道;有两个节面者为 δ 轨道。由 σ 轨道上的电子形成的共价键为 σ 键,由 π 轨道和 δ 轨道上的电子形成的共价键分别为 π 键和 δ 键。

化学键的键级定义为成键电子数减去反键电子数后被 2 除。两原子间的键级可看作共价键的数目。2 个电子占据成键轨道,键级为 1,相当于 1 个共价键。1 个电子占据成键轨道形成的单电子键,键级为 $1/2$,相当于半个共价键。2 个电子占据成键轨道,1 个电子占据反键轨道,这 3 个电子形成的三电子键,键级为 $1/2$,相当于半个共价键。

第二周期元素的原子组成的双原子分子,对 2s 和 2p_x 原子轨道能级差别较大的 O₂ 和 F₂,价层分子轨道能级的顺序为:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

而 N₂, C₂, B₂ 等因 2s 和 2p_x 原子轨道能级相近,由它们组成的分子轨道 σ_{2s} 和 σ_{2p_x} , σ_{2s}^* 和 $\sigma_{2p_x}^*$ 对称性相同,互相产生 s-p 混杂,轨道组成改变,其能级顺序为:

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 1\pi_u(2\text{个}) < 2\sigma_g < 1\pi_g(2\text{个}) < 2\sigma_u$$

因 s-p 混杂的结果,下标不再标出 2s 和 2p_x 等,而标出中心对称的 g,

和中心反对称的 u , 由于 $s-p$ 混杂结果, $1\sigma_u$ 为弱反键, $2\sigma_g$ 为弱成键。

对异核双原子分子, 可利用最外层电子能级高低相似的特点, 组合成分子轨道排布电子。由于两个原子核不同, g 和 u 已失去意义, 所以只按顺序标记出 σ 和 π 轨道。

3.3 H_2 分子的结构和价键理论

根据 H_2 分子的坐标写出 H_2 分子的 Schrödinger 方程, 选择原子轨道作为近似基函数, 利用线性变分法定变分参数, 可得到 H_2 分子的波函数和相应的能量。 H_2 分子的波函数是包括轨道运动和自旋运动两个部分的全波函数, 按 Pauli 原理, 全波函数应是反对称的。对能量低的轨道运动部分是对称波函数, 则自旋运动部分必须是反对称的。能量和核间距的关系曲线上有一最低点, 很好地阐明 H_2 分子的稳定存在的原因。能量高的轨道运动部分是反对称波函数, 相应的自旋运动波函数则要求是对称的, 包含两个电子的对称自旋波函数有 3 个, 所以对应的能量高的全波函数是三重态。

从 H_2 分子的结构及杂化轨道概念等综合所得的价键理论, 是阐明共价键本质的基本理论之一。价键理论以原子轨道作为近似基函数处理分子中电子的运动规律, 它认为原子在化合前有未成对电子, 这些不同原子的未成对电子互相接近时, 按自旋反平行配对, 使体系能量降低, 形成化学键。每一对电子互相配对应形成一个共价键。

根据价键理论, 若原子 A 在它的价层原子轨道 ϕ_a 中有一未成对电子, 另一原子 B 在它的价层原子轨道 ϕ_b 也有一未成对电子, 当 A、B 两原子接近时, 这两个电子就以自旋反平行配对成键。若它们各有 2 个和 3 个未成对电子, 则可俩俩配对构成共价双键或叁键。若原子 A 有 2 个未成对电子而原子 B 只有一个, 则 A 能和 2 个 B 结合成 AB_2 分子。一个电子和另一个电子配对成键后, 就不能再和第三个电子配对, 因而共价键有饱和性, 原子轨道重叠愈多, 共价键愈强, 沿轨道最大重叠方向成键, 使共价键具有方向性。若 A 原子有孤对电子, B 原

子有能量合适的空轨道,原子 A 孤对电子所占据的轨道与 B 原子的空轨道有效重叠,共享孤对电子,形成共价配键 $A \rightarrow B$ 。

价键理论和分子轨道理论都是处理共价键的近似理论,各有其优缺点。价键理论用定域轨道概念描述分子的结构,配合杂化轨道法,适合于处理基态分子的结构,了解分子的几何构型和解离能等性质。分子轨道理论把每个分子轨道都看作遍及于分子整体,可了解各个状态波函数的分布和能级的高低,阐明分子光谱的性质以及有关激发态分子的性质。

3.4 分子光谱

分子有多种运动方式:分子整体的平动、分子的转动、分子中原子间的振动、分子中电子的跃迁运动、电子自旋和核自旋等。分子的平动能级间隔太小,分子光谱反映不出来;自旋运动在分子光谱中不予考虑。分子光谱只涉及分子的转动、振动和电子的跃迁等。

分子转动光谱在远红外或微波区。根据分子转动的角动量平方算符的意义和本征值,可推得转动能级 E_R :

$$E_R = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

式中 J 为转动量子数, I 为转动惯量,据此可得转动能级图。刚性转子的选律为 $\Delta J = \pm 1$,由此推得转动光谱的波数为:

$$\tilde{\nu} = 2 \times \frac{h}{8\pi^2 I c} (J+1) = 2B(J+1)$$

式中 $B = h/(8\pi^2 I c)$ 称为转动常数。通过实验测定转动光谱的波数 $\tilde{\nu}$ 值,可求得 I 值,进一步推出分子中核间距离的 r 值。

双原子分子振动能级间隔在红外区。按简谐振子模型可为双原子分子振动列出 Schrödinger 方程:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right] \psi = E \psi$$

式中 $q = r - r_e$, 代表分子核间距和平衡核间距之差, k 为力常数, μ

为分子的约化质量。解此方程可得一系列振动波函数 ψ_v 和相应的振动能级 E_v ：

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

v 为振动能量量子数。凡分子振动伴随有偶极矩变化者为红外活性振动。谐振子的光谱选律为 $\Delta v = \pm 1$ ，因此，谐振子光谱理论上只有一条谱线，它的波数称为谐振子经典振动波数 $\tilde{\nu}_e$ 。实验证明它和极性双原子分子的红外光谱基本相符。 $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ 称为零点能。

分子的实际振动势能可近似用 Morse 势能函数表达：

$$V = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2$$

D_e 为在平衡距离 r_e 时能量曲线最低点的平衡解离能。在 r_e 附近将 Morse 势能函数展开并简化，用它列出 Schrödinger 方程，解之得：

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_e - (v + \frac{1}{2})^2 x h\nu_e \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

根据实验测定值可得经典振动波数 $\tilde{\nu}_e$ 及非谐性常数 x ，还可求得力常数 k 和光谱解离能 D_0 ：

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_e^2 \mu$$

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu_e + \frac{1}{4}h\nu_e x$$

由于振动光谱能级差较转动能级差大，振动能级的改变伴随有转动能级的改变，即振动光谱的每条谱线中因包含转动能的不同而呈现由许多谱线构成的带状光谱，叫谱带。用高分辨光谱仪，可以测出谱带中各条谱线的强度和波数等精细结构。

实验证明在多原子分子的振动光谱中，强谱线的频率就是该分子经典振动的频率。分子的简正振动方式，即所有原子都同位相且有相同频率的振动方式，有其独立性。分子的各种振动不论怎样复杂，都可表示成这些简正振动方式的叠加。每个简正振动都可近似地应用谐振子的性质去描述。

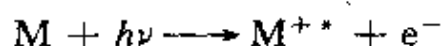
在各种化合物中,同一种官能团或化学键,都有它们各自的特征振动频率,使红外光谱成为研究化合物组成和结构的重要方法。

Raman 光谱是利用可见光或紫外光照射化合物时,光子和分子发生碰撞、交换能量,使散射光的方向和频率发生改变。根据散射光频率的改变数据,可得到分子能级的结构。Raman 光谱相当于把分子的振动-转动光谱从红外区移到紫外可见光区来研究。

分子的电子光谱是分子中的电子从一种分子轨道跃迁至另一种分子轨道所产生的光谱。电子跃迁能级差大于分子振动能级差,电子跃迁谱线中因所含振动能级的差异而构成谱带。由于电子跃迁,基态分子转变为激发态分子,这种跃迁时间很短,分子中原子间的距离来不及改变,在谱带中振动能级间跃迁强度最高的谱线是和相同的核间距对应的,是在有最高几率密度的振动态间的跃迁,此即为 Franck-Condon 原理。

3.5 光电子能谱

光电子能谱是探测被入射辐射从物质中击出的光电子的能量分布、强度分布和空间分布的一种图谱,其基本物理过程为:



M 和 M^{+*} 分别代表分子和激发态分子离子, e^{-} 是光电子, $h\nu$ 是入射辐射。若 $h\nu$ 用紫外光称为紫外光电子能谱(UPS),当 $h\nu$ 用 X 射线时称为 X 射线光电子能谱(XPS)。X 射线不仅可激发出价电子,还可击出内层电子,而内层电子不参与形成化学键,保持其原子时的特性,可用它进行化学成分分析,所以 XPS 又称为化学分析能谱(ESCA)。

电子能谱能够测定分子中从各个被占分子轨道上电离电子所需的能量,可直接证明分子轨道能级的高低。

在光电子能谱中,谱带起点相应的能量为绝热电离能(I_A),它表示中性分子基态跃迁到分子离子基态的能量差。最强谱线相应的能量为垂直电离能(I_V),它是跃迁几率最高的振动态间的能量差,即

Franck-Condon 原理阐明的跃迁能量。

电子能谱可研究分子轨道的性质：一个非键电子电离，核间距变化小，谱带振动序列短；一个成键或反键电子电离，核间平衡距离改变大，谱带序列长；谱带内谱线分布的稀密，反映分子中振动能级的分布。

电子能谱是研究表面化学和表面物理的一种重要技术。

习 题 解 析

【3.1】 写出 O_2^+ , O_2 , O_2^- 和 O_2^{2-} 的键级、键长长短次序及磁性。

解：

微 粒	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
键 级	2.5	2	1.5	1
键长次序	$O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$			
磁 性	顺磁	顺磁	顺磁	反磁

【3.2】 H_2 分子基态的分子轨道电子组态为 $(\sigma_{1s})^2$ ，其激发态有：(a)

$\frac{\uparrow}{\sigma_{1s}} \frac{\downarrow}{\sigma_{1s}^*}$, (b) $\frac{\uparrow}{\sigma_{1s}} \frac{\uparrow}{\sigma_{1s}^*}$, (c) $\frac{\uparrow}{\sigma_{1s}} \frac{\downarrow}{\sigma_{1s}^*}$ 。试比较(a)、(b)、(c)三者能级的高低次序，说明理由，并指明能级最低的激发态的磁性。

解： $E_c \gg E_a > E_b$ 。因为(c)中两个电子都在反键轨道上，与H原子的基态能量相比， E_c 约高出 -2β 。而(a)和(b)中2个电子分别处在成键轨道和反键轨道上， E_a 和 E_b 都与H原子的基态能量相近，但(a)中2个电子的自旋相反，(b)中2个电子的自旋相同，因而 E_a 稍高于 E_b 。

能级最低的激发态(b)是顺磁性的。

【3.3】 试列出下列同核双原子分子的键级、键能和键长的大小关系，在相邻两个分子间填入小于号或大于号。



解:	键级	$B_2 < C_2 < N_2 > O_2 > F_2$
	键能	$B_2 < C_2 < N_2 > O_2 > F_2$
	键长	$B_2 > C_2 > N_2 < O_2 < F_2$

通常所说的“键级愈大,则键能愈大,键长愈短”,对于同类双原子“分子”(如 $O_2^n, n = 0, \pm 1, -2$) 无疑是正确的。因为此类“分子”中原子的共价半径、化学键的类型等都是相同的,差别只是成键电子数或反键电子数不同。但对非同类“分子”,上述说法只具有相对的正确性,笼统地说,键级大者键长短。由于化学键的种类不同、原子的共价半径不同等诸多因素,并非键级大者键长就短,键级小者键长就长。例如, B_2 分子的键级(1~2) 大于 F_2 分子的键级(1),但 B_2 分子的键长(158.9 pm) 却不小于 F_2 分子的键长(141.7 pm)。主要原因是 B 原子的共价半径(82 pm) 大于 F 原子的共价半径(72 pm)。而且,人们是在简单分子轨道理论的基础上定义分子中定域键键级的。分子轨道只是近似求解 Schrödinger 方程得到的单电子波函数。即使用最精确的椭圆坐标法求解 H_2^+ 的 Schrödinger 方程,也只能勉强算是一种严格的求解,更何况多电子双原子分子了。因此,在定量结果上,分子轨道法在许多方面与实验结果不吻合是不奇怪的。

【3.4】 基态 C_2 为反磁性的分子,试写出其电子组态;实验测定 C_2 分子的键长为 124 pm,比 C 原子的共价双键半径之和(67 pm $\times$ 2) 短,试说明其原因。

解: C_2 分子的基组态为:

$$KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$$

由于 s-p 混杂, $1\sigma_u$ 为弱反键, C_2 分子的键级在 2~3 之间,从而使实测键长比按共价双键半径计算得到的值短。

【3.5】 按分子轨道理论说明 Cl_2 的键比 Cl_2^+ 的键强还是弱?为什么?

解: Cl_2 的键比 Cl_2^+ 的键弱。原因是: Cl_2 的基态价电子组态为

$(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3p_z})^2(\pi_{3p})^4(\pi_{3p}^*)^4$, 键级为 1。而 Cl_2^+ 比 Cl_2 少 1 个反键电子, 键级为 1.5。

【3.6】 画出 CN^- 的分子轨道示意图, 写出基态的电子组态, 计算键级及不成对电子数

解: CN^- 与 N_2 为等电子“分子”。其价层分子轨道与 N_2 分子大致相同, 分子轨道轮廓图如图 3.6。

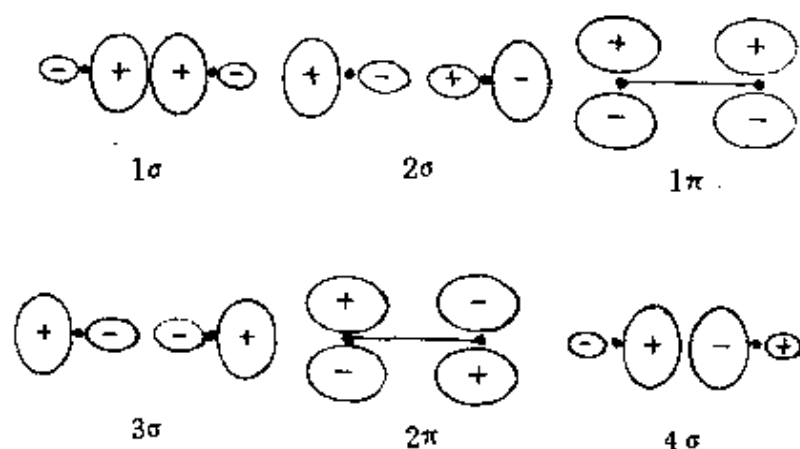


图 3.6 CN^- 分子轨道轮廓图

基态的价电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$ 。

$$\text{键级} = \frac{1}{2}(\text{成键电子数} - \text{反键电子数})$$

$$= \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

未成对电子数为 0, 因而磁矩为 0。

【3.7】 画出 NO 的价层分子轨道能级示意图, 计算键级及不成对电子数, 试比较 NO 和 NO^+ 何者的化学键强? 何者的键长长?

解: NO 的价层分子轨道能级示意如图 3.7。

$$\text{键级} = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2.5$$

不成对电子数为 1;

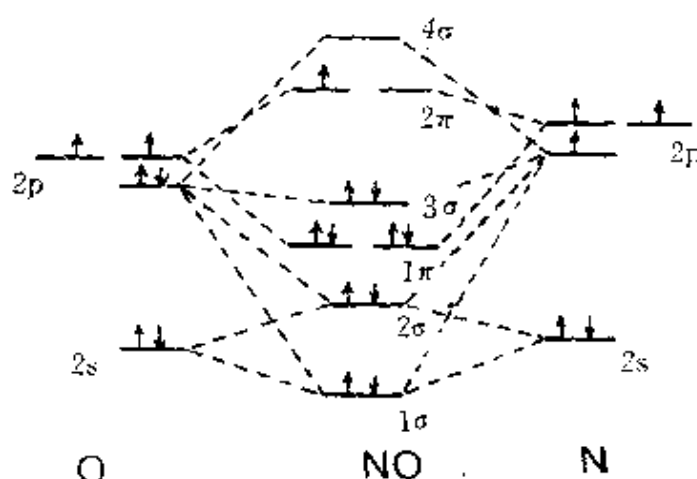


图 3.7 NO 价层分子轨道能级图

由于 NO^+ 失去了 1 个反键的 2π 电子, 因而键级为 3, 所以它的化学键比 NO 化学键强。相应地, 其键长比 NO 的键长短。

【3.8】 按分子轨道理论写出 NF , NF^+ 和 NF^- 基态时的电子组态, 说明它们的键级、不成对电子数和磁性。

解: NF , NF^+ 和 NF^- 分别是 O_2 , O_2^+ 和 O_2^- 的等电子体, 它们的基态电子组态、键级、不成对电子数及磁性等情况如下:

“分子”	基态电子组态	键级	不成对电子数	磁性
NF	$KK(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$	2	2	顺磁性
NF^+	$KK(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$	2.5	1	顺磁性
NF^-	$KK(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^3$	1.5	1	顺磁性

【3.9】 试用分子轨道理论讨论 SO 分子的电子结构, 说明基态时有几个不成对电子。

解: 在 SO 分子的紫外光电子能谱中观察到 6 个峰。它们所对应的分子轨道的归属和性质已借助于量子力学半经验计算(CNDO)得到指认。结果表明, SO 分子的价电子结构与 O_2 分子和 S_2 分子的价电子结构相似 (*Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 3, C. R. Brundle and A. D. Baker, (ed.)

Academic Press, London, 1979)。但 SO 是异核双原子分子, 因而其价电子组态可表述为:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$$

其中, 1σ , 3σ 和 1π 轨道是成键轨道, 2σ 和 2π 轨道是反键轨道。这些价层分子轨道是由 O 原子的 $2s$ 、 $2p$ 轨道和 S 原子的 $3s$, $3p$ 轨道叠加成的。

根据价层分子轨道的性质和电子数, 可算出 SO 分子的键级为:

$$P = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

在简并的 2π 轨道上各有一个电子, 因而 SO 分子的不成对电子数为 2, 若忽略轨道运动对磁矩的影响, 则 SO 分子的磁矩为 $\sqrt{2(2+2)}\beta_e = 2\sqrt{2}\beta_e$ 。

【3.10】 CF 和 CF^+ 的键能分别为 $548 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $753 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试用分子轨道理论探讨它们的键级(按 F_2 能级次序)。

解: CF 的基态价电子组态为:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$$

因而其键级为 $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2.5$ 。而 CF^+ 比 CF 少 1 个反键电子, 因而其键级为 3。所以 CF^+ 的键能比 CF 的键能大。

【3.11】 下列 AB 型分子: N_2 , NO , O_2 , C_2 , F_2 , CN , CO , XeF 中哪几个是得电子变为 AB^- 后比原来中性分子键能大? 哪几个是失电子变为 AB^+ 后比原来中性分子键能大?

解: 就得电子而言, 若得到的电子填充到成键分子轨道上, 则 AB^- 比 AB 键能大; 若得到的电子填充到反键分子轨道上, 则 AB^- 比 AB 键能小。就失电子而言, 若从反键分子轨道上失去电子, 则 AB^+ 比 AB 键能大; 若从成键分子轨道上失去电子, 则 AB^+ 比 AB 键能小。根据这些原则和题中各分子的电子组态, 就可得出如下结论:

得电子变为 AB^- 后比原中性分子键能大者有 C_2 和 CN 。失电子

变为 AB^+ 后比原中性分子键能大者有 NO , O_2 , F_2 和 XeF 。 N_2 和 CO 无论得电子变为负离子 (N_2^- , CO^-) 还是失电子变为正离子 (N_2^+ , CO^+), 键能都减小。

【3.12】 OH 分子于 1964 年在星际空间发现。

(a) 试按分子轨道理论只用 O 原子的 $2p$ 轨道和 H 原子的 $1s$ 轨道叠加, 写出其电子组态。

(b) 在哪个分子轨道中有不成对电子?

(c) 此轨道是由 O 和 H 的原子轨道叠加形成, 还是基本上定域于某个原子上?

(d) 已知 OH 的第一电离能为 13.2 eV , HF 为 16.05 eV , 它们的差值几乎与 O 原子和 F 原子的第一电离能 (15.8 eV 和 18.6 eV) 的差值相同, 为什么?

解:

(a) H 原子的 $1s$ 轨道和 O 原子的 $2p_x$ 轨道满足对称性匹配、能级相近 (它们的能级都约为 -13.6 eV) 等条件, 可叠加形成 σ 轨道。 OH 的基态价电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^3$ 。 $(1\sigma)^2$ 实际上是 O 原子的 $(2s)^2$, 而 $(1\pi)^3$ 实际上是 O 原子的 $(2p_x)^2(2p_y)^1$ 或 $(2p_x)^1(2p_y)^2$ 。因此, OH 的基态价电子组态亦可写为 $(\sigma_{2s})^2(\sigma)^2(\pi_{2p})^3$ 。 σ_{2s} 和 π_{2p} 是非键轨道, OH 有两对半非键电子, 键级为 1。

(b) 在 1π 轨道上有不成对电子。

(c) 1π 轨道基本上定域于 O 原子。

(d) OH 和 HF 的第一电离能分别是电离它们的 1π 电子所需要的最小能量, 而 1π 轨道是非键轨道, 即电离的电子是由 O 和 F 提供的非键电子, 因此, OH 和 HF 的第一电离能差值与 O 原子和 F 原子的第一电离能差值相等。

【3.13】 已知 N_2 的平衡解离能 $D_e = 955.42\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其基本振动波数为 2330 cm^{-1} , 计算光谱解离能 D_0 。

解: 按简谐振子模型, N_2 的光谱解离能为:

$$\begin{aligned}
D_0 &= D_e - \frac{1}{2}h\nu_e \\
&= D_e - \frac{1}{2}hc\hat{\nu}_e \\
&= 955.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \\
&\quad 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 2330 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \times \\
&\quad 6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\
&= 955.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 13.936 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 941.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

按非谐振子模型, N_2 的光谱解离能为:

$$\begin{aligned}
D_0 &= D_e - \frac{1}{2}h\nu_e + \frac{1}{4}h\nu_e x \\
&= D_e - \frac{1}{2}h\nu_e + \frac{1}{4}h\nu_e \cdot \frac{h\nu_e}{4D_e} \\
&= D_e - \frac{1}{2}hc\hat{\nu}_e + \frac{h^2c^2\hat{\nu}_e^2}{16D_e} \\
&= 941.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.051 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 941.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

【3.14】 H^{79}Br 在远红外区给出一系列间隔为 16.94 cm^{-1} 的谱线, 计算 HBr 分子的转动惯量和平衡核间距。

解: 双原子分子的转动可用刚性转子模型来模拟。据此模型, 可建立起双原子分子的 Schrödinger 方程。解之, 便得到转动波函数 ψ_R 、转动能级 E_R 和转动量子数 J 。由 E_R 的表达式可推演出分子在相邻两能级间跃迁所产生的吸收光的波数为:

$$\bar{\nu} = 2B(J+1)$$

而相邻两条谱线的波数之差(亦即第一条谱线的波数)为:

$$\Delta\bar{\nu} = 2B$$

B 为转动常数:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

由题意知, H^{79}Br 分子的转动常数为:

$$B = 16.94 \text{ cm}^{-1} \div 2 = 8.47 \text{ cm}^{-1}$$

所以, 其转动惯量为:

$$\begin{aligned} I &= \frac{h}{8\pi^2 Bc} = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8\pi^2 \times 8.47 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 3.308 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

H^{79}Br 的约化质量为:

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Br}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}} = 1.643 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

所以, 其平衡核间距为:

$$\begin{aligned} r_e &= \left(\frac{I}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3.308 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2}{1.643 \times 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 141.9 \text{ pm} \end{aligned}$$

【3.15】 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的核间距为 112.83 pm , 计算其纯转动光谱前 4 条谱线所应具有波数。

解: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的折合质量为:

$$\mu = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \times \frac{10^{-3}}{N_{\text{A}}} = 1.1385 \times 10^{-26} (\text{kg})$$

因而其转动常数为:

$$\begin{aligned} B &= h/8\pi^2 \mu r^2 c \\ &= 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} / [8\pi^2 \times 1.1385 \times 10^{-26} \text{ kg} \times \\ &\quad (112.83 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}] \\ &= 1.932 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

第一条谱线的波数以及相邻两条谱线的波数差都是 $2B$, 所以前 4 条谱线的波数分别为:

$$\tilde{\nu}_1 = 2B = 2 \times 1.932 \text{ cm}^{-1} = 3.864 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 4B = 4 \times 1.932 \text{ cm}^{-1} = 7.728 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 6B = 6 \times 1.932 \text{ cm}^{-1} = 11.592 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_1 = 8B = 8 \times 1.932 \text{ cm}^{-1} = 15.456 \text{ cm}^{-1}$$

亦可用式:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1)$$

进行计算, 式中的 J 分别为 0, 1, 2 和 3。

【3.16】 在 H^{127}I 的振动光谱图中观察到 2309.5 cm^{-1} 强吸收峰, 若将 HI 的简正振动看作谐振子, 请计算和说明:

(a) 这个简正振动是否为红外活性;

(b) HI 简正振动频率;

(c) 计算零点能;

(d) 计算 H^{127}I 的力常数。

解: 按简谐振子模型, H^{127}I 的振动光谱中只出现一条谱线, 其波数就是经典振动波数 $\tilde{\nu}_c$, 亦即 2309.5 cm^{-1} 。既然只出现一条谱线, 因此下列关于 H^{127}I 分子振动光谱的描述都是指与这条谱线对应的简正振动的。

(a) H^{127}I 分子是极性分子, 根据选律, 它应具有红外活性。

(b) 振动频率为:

$$\begin{aligned}\nu &= c\tilde{\nu} = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 2309.5 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \\ &= 6.924 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

(c) 振动零点能为:

$$\begin{aligned}E_0 &= \frac{1}{2} h c \tilde{\nu} \\ &= \frac{1}{2} \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times \\ &\quad 2309.5 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \\ &= 2.294 \times 10^{-20} \text{ J}\end{aligned}$$

(d) H^{127}I 的约化质量为:

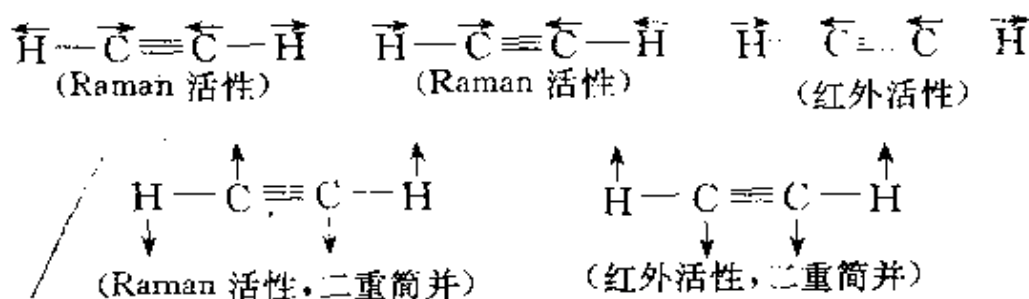
$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1.0079 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 127 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{(1.0079 + 127) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &\approx 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}\end{aligned}$$

H^{127}I 的力常数为:

$$\begin{aligned} k &= 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu \\ &= 4\pi^2 (2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \times (2309.5 \times 10^2 \text{ m}^{-1})^2 \times \\ &\quad 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ &= 314.2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

【3.17】 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 分子的简正振动数目各有多少?画出 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 简正振动方式,并分别标明是红外活性还是 Raman 活性。

解:由 n 个原子组成的非线性型分子有 $3n - 6$ 个简正振动,而由 n 个原子组成的线型分子有 $3n - 5$ 个简正振动。因此, H_2O_2 和 C_2H_2 的简正振动数目分别为 $3 \times 4 - 6 = 6$ 和 $3 \times 2 - 5 = 1$ 。 C_2H_2 的简正振动方式如下:



【3.18】 在 CO 的振动光谱中观察到 2169.8 cm^{-1} 强吸收峰,若将 CO 的简正振动看作谐振子,计算 CO 的简正振动频率、力常数和零点能。

解:

$$\begin{aligned} \nu &= c\tilde{\nu} = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 2169.8 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \\ &= 6.505 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

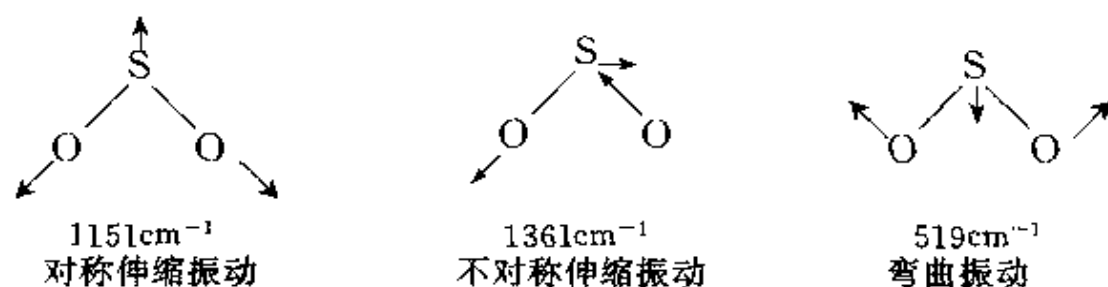
$$\begin{aligned} \mu &= \frac{12.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 16.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{(12.01 + 16.00) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.139 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k &= 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu \\ &= 4\pi^2 (2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \times (2169.8 \times 10^2 \text{ m}^{-1})^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times 1.139 \times 10^{-26} \text{ kg} \\
& = 1901 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \\
E_0 &= \frac{1}{2} h c \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.9979 \\
& \quad \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 2169.8 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \\
& = 2.155 \times 10^{-20} \text{ J}
\end{aligned}$$

【3.19】 画出 SO_2 的简正振动方式; 已知与 3 个基频对应的谱带波数分别为 $1361, 1151, 519 \text{ cm}^{-1}$, 指出每种频率所对应的振动, 并说明是否为红外活性或 Raman 活性。

解: SO_2 分子有 3 种 ($3n - 6 = 3 \times 3 - 6$) 简正振动, 其中 2 种 ($n - 1$) 为伸缩振动, 1 种 ($2n - 5$) 为弯曲振动。这些简正振动方式示意如下:



一般说来, 改变键长所需要的能量比改变键角所需要的能量大, 因此, 伸缩振动的频率比弯曲振动的频率大。而不对称伸缩振动的频率又比相应的对称伸缩振动的频率大。据此, 可将 3 个波数 ($\tilde{\nu} = c^{-1}\nu$) 与三种简正振动方式一一关联起来。

简单说来, SO_2 分子的三种振动方式均使其偶极矩发生变化, 因而皆是红外活性的。同时, 这三种振动方式又都使 SO_2 的极化率发生变化, 所以, 又都是 Raman 活性的。

根据分子的对称性, 用特征标表可判断简正振动是否为红外活性和 Raman 活性。具体步骤请参阅有关参考资料, 例如, 周公度和段连运编著, 《结构化学基础》(第二版), p 211 ~ 214, 北京大学出版社。

【3.20】 $\text{H}_2(\text{g})$ 的光谱解离能为 4.4763 eV , 振动基频波数为 4395.24 cm^{-1} 。若 $\text{D}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 的力常数、核间距和 D_e 等都相同, 计算 $\text{D}_2(\text{g})$ 的光谱解离能。

解: 按双原子分子的谐振子模型, D_2 的光谱解离能为:

$$D_0^{\text{D}_2} = D_e^{\text{D}_2} - \frac{1}{2} h \nu_e^{\text{D}_2}$$

因此, 只要求出 $D_e^{\text{D}_2}$ 和 $\nu_e^{\text{D}_2}$, 即可算得 $D_0^{\text{D}_2}$ 。

依题意, D_2 的平衡解离能为:

$$D_e^{\text{D}_2} = D_e^{\text{H}_2} = D_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} h \nu_e^{\text{H}_2}$$

仍依题意, $k_{\text{D}_2} = k_{\text{H}_2}$, 由式 $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ 可推得:

$$\nu_e^{\text{D}_2} = \nu_e^{\text{H}_2} \times \left(\frac{\mu_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{D}_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

所以:

$$\begin{aligned} D_0^{\text{D}_2} &= D_e^{\text{D}_2} - \frac{1}{2} h \nu_e^{\text{D}_2} = D_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} h \nu_e^{\text{H}_2} - \frac{1}{2} h \nu_e^{\text{H}_2} \left(\frac{\mu_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{D}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= D_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} h \nu_e^{\text{H}_2} \left[1 - \left(\frac{\mu_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{D}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\ &= 4.4763 \text{ eV} + \frac{1}{2} \times 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.9979 \\ &\quad \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 4395.24 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \times \\ &\quad \left[1 - \left(\frac{8.3683 \times 10^{-28} \text{ kg}}{1.6722 \times 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\ &= 4.4763 \text{ eV} + 0.0797 \text{ eV} \\ &= 4.556 \text{ eV} \end{aligned}$$

【3.21】 $\text{CO}_2(^{12}\text{C}, ^{16}\text{O})$ 的转动惯量为 $7.167 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ 。

(a) 计算 CO_2 分子中 $\text{C}=\text{O}$ 键的键长;

(b) 假定同位素置换不影响 $\text{C}=\text{O}$ 键的键长, 试计算 $^{12}\text{C}, ^{18}\text{O}$

和 ^{13}C , ^{16}O 组成的 CO_2 分子的转动惯量。

解:

(a) 由于 CO_2 分子的质心和对称中心重合, C原子对分子转动惯量无贡献, 所以:

$$\begin{aligned} I_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2} &= 2m^{16}\text{O} \cdot r_{\text{C}=\text{O}}^2 \\ r_{\text{C}=\text{O}} &= \left(\frac{I_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2}}{2m^{16}\text{O}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{7.167 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{2 \times 16 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 1.161 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

(b) 由于假定同位素置换不改变 $\text{C}=\text{O}$ 键键长, 因而有:

$$\begin{aligned} I_{^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2} &= 2m^{18}\text{O} \cdot r_{\text{C}=\text{O}}^2 \\ &= \frac{2 \times (18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1.161 \times 10^{-10} \text{ m})^2}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 8.058 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

(c) 由于(a)中一开始就阐明的原因, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 的转动惯量和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 的转动惯量相等, 即:

$$I_{^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2} = I_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2} = 7.167 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

线型分子 $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ 的转动惯量为:

$$I = \frac{m_{\text{A}}m_{\text{B}}r_{\text{AB}}^2 + m_{\text{B}}m_{\text{C}}r_{\text{BC}}^2 + m_{\text{A}}m_{\text{C}}(r_{\text{AB}} + r_{\text{BC}})^2}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}} + m_{\text{C}}}$$

本题亦可按此式进行计算。

【3.22】 用He I (21.22 eV) 作激发源, 将 N_2 的3个分子轨道上的电子电离, 估算所产生的光电子的动能。

解: 图3.22是 N_2 的光电子能谱图, 与各谱带相应的分子轨道也在图中标出。

根据该谱图估计, 基态 N_2 分子各价层分子轨道的绝热电离能分别为 $1\sigma_{\text{g}}$: $\sim 40 \text{ eV}$; $1\sigma_{\text{u}}$: $\sim 18.80 \text{ eV}$; $1\pi_{\text{u}}$: $\sim 16.70 \text{ eV}$; $2\sigma_{\text{g}}$: $\sim$

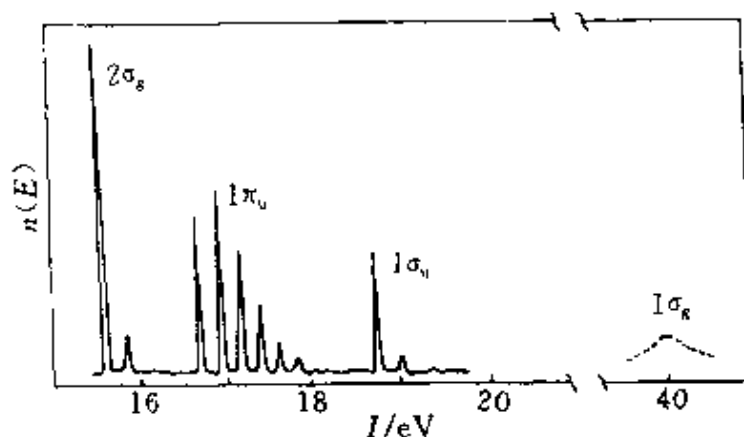


图 3.22 N_2 的光电子能谱图

15.60 eV。He I 线的能量为 21.11 eV, 它只能使 $1\sigma_u$, $1\pi_u$ 和 $2\sigma_g$ 电子电离。

对气体样品, 忽略能谱仪本身的功函数, 光电子的动能 E_k 可由下式计算:

$$E_k = E_{\text{He I}} - |E_b| = E_{\text{He I}} - I_A$$

式中 $E_{\text{He I}}$, E_b 和 I_A 分别为激发源的能量、电离轨道的能级(电子结合能)和电离轨道的绝热电离能。将有关数据代入, 可得从 N_2 分子的 $1\sigma_u$, $1\pi_u$ 和 $2\sigma_g$ 三个分子轨道电离出的光电子动能, 它们分别为:

$$21.22 \text{ eV} - 18.80 \text{ eV} = 2.42 \text{ eV}$$

$$21.22 \text{ eV} - 16.70 \text{ eV} = 4.52 \text{ eV}$$

$$21.22 \text{ eV} - 15.60 \text{ eV} = 5.62 \text{ eV}$$

【3.23】 什么是绝热电离能和垂直电离能? 试以 N_2 分子的电子能谱图为例(参看图 3.22) 说明三个轨道的数据。

解: 分子价层电子的电离必然伴随着振动和转动能级的改变。因此, 分子的紫外光电子能谱(UPS) 并非呈现一个个单峰, 而是有精细结构。但由于分子的转动能级间隔太小, 通常所用的激发源(如 He I 线和 He II 线) 产生的 UPS 只能分辨气体分子的振动精细结构。分子从其振动基态($v = 0$) 跃迁到分子离子的振动基态($v' = 0$)

的电离过程叫绝热电离,相应的电离能称为绝热电离能,用 I_A 表示。它对应于 UPS 中各振动精细结构的第一个小峰。分子亦可从振动基态跃迁到分子离子跃迁几率最大的振动态,即 Franck-Condon 跃迁,这一电离过程称为垂直电离,相应的电离能称为垂直电离能,用 I_V 表示。它对应于各振动精细结构中强度最大的小峰。

从图 3.22 中估计,相应于 N_2 分子 $2\sigma_g$ 轨道的 $I_A \approx I_V \approx 15.6 \text{ eV}$;相应于 $1\pi_u$ 轨道的 $I_A \approx 16.7 \text{ eV}$,而 $I_V \approx 16.9 \text{ eV}$,两者之差 ($\sim 0.2 \text{ eV}$) 即 $N_2^+(1\pi_u)$ 的振动能级间隔;相应于 $1\sigma_u$ 轨道的 $I_A \approx I_V \approx 18.8 \text{ eV}$ 。这与从分子轨道理论得到的下述结论是一致的:若电子从非键轨道电离, I_A 和 I_V 相等;若电子从弱成键轨道或弱反键轨道电离,则 I_A 和 I_V 近似相等。若电子从强成键或强反键轨道电离,则 I_A 和 I_V 不等,两者相差一个或数个振动能级间隔。

【3.24】 请阐明如何根据电子能谱区分分子轨道的性质。

解: 紫外光电子能谱不仅能够直接测定分子轨道的能级,而且还可通过分析分子离子的振动精细结构(即谱带的形状和小峰间的距离)来实现的。

(1) 非键电子电离,平衡核间距不变,分子从其振动基态跃迁到分子离子振动基态的几率最大, $I_A = I_V$ 。当然,分子也可从其振动基态跃迁到分子离子的其他振动态,但跃迁几率很小。因此,若“电离轨道”是非键轨道,则跃迁几率集中,相应谱带的振动序列短而简单:只呈现一个尖锐的强峰和一两个弱峰,且强度依次减小(弱峰的产生主要源于非 Franck-Condon 跃迁)。

(2) 成键电子电离,分子离子的平衡核间距比原分子的平衡核间距大。反键电子电离,分子离子的平衡核间距比原分子的平衡核间距小。核间距增大或减小的幅度与成键或反键的强弱有关。此时垂直跃迁的几率最大。但到分子离子其他振动能级的跃迁也有一定的几率,因此分子离子的振动精细结构比较复杂,谱带的序列较长,强度最大的峰不再是第一个峰。“电离轨道”的成键作用越强,垂直跃迁

对应的振动量子数 v' 越大, 分子离子的振动能级间隔越小。“电离轨道”的反键作用越强, 垂直跃迁对应的振动量子数 v' 越大, 分子离子的振动能级间隔也越大。

(3) 若分子离子的平衡核间距与分子(基态)的平衡核间距相差很大, 则分子离子的振动能级间隔很小, 电子能谱仪已不能分辨, 谱线表现为连续的谱带。

综上所述, 根据紫外光电子能谱的振动精细结构(谱带形状和带中小峰间的距离), 便可判断被打出电子所在的分子轨道的性质: 若谱带中有一个强峰和一两个弱峰, 则相关分子轨道为非键轨道或弱键轨道。至于是弱成键轨道还是弱反键轨道, 须进一步看振动能级间隔的大小。振动能级间隔变小者为弱成键轨道, 反之为弱反键轨道。若谱带的振动序列很长且振动能级间隔变小(与原分子相比), 则相关分子轨道为强成键轨道; 若谱带的振动序列很长且振动能级间隔变大, 则相关分子轨道为强反键轨道。例如, 在 N_2 的紫外光电子能谱中(参见图 3.22), 与 $2\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 轨道对应的谱带振动序列很短, 跃迁几率集中, 说明 $2\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 皆为弱键轨道。但 $2\sigma_g$ 谱带的振动能级间隔小(2100 cm^{-1}), $1\sigma_u$ 谱带的振动能级间隔大(2390 cm^{-1}), 所以 $2\sigma_g$ 为弱成键轨道, $1\sigma_u$ 为弱反键轨道。而相应于 $1\pi_u$ 轨道的谱带振动序列很长, 包含的峰很多, 峰间距较小(1800 cm^{-1}), 而且第一个峰不是最大峰, 所以 $1\pi_u$ 为强成键轨道。与 $1\sigma_g$ 对应的谱线已变成连续的谱带, 说明 $1\sigma_g$ 是特强成键分子轨道。

【3.25】 NO 分子的第一电离能为 9.26 eV , 比 CO 分子的第一电离能(14.01 eV) 小很多, 试从分子的电子组态解释其原因。

解: 基态 CO 分子的价层电子组态为:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$$

基态 NO 分子的价层电子组态为:

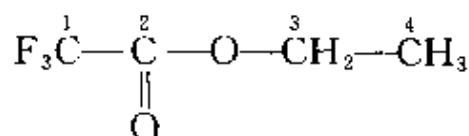
$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi)^1$$

CO 分子的第一电离能是将其 3σ 电子击出所需要的最低能量, NO 分

子的第一电离能则是将其 2π 电子击出所需要的最低能量。 3σ 电子是成键电子, 能量较低。 2π 电子是反键电子, 能量较高。所以, NO 分子的第一电离能比 CO 分子的第一电离能小很多。

【3.26】 三氟代乙酸乙酯的 X 射线光电子能谱中, 有 4 个不同化学位移的 C-1s 峰, 其结合能大小次序如何? 为什么?

解: 三氟代乙酸乙酯分子



中, 碳原子的有效电负性的大小次序为 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$, 所以, 1s 电子结合能大小次序为 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ 。

【评注】

目前关于化学位移的理论模型很多, 一般计算都比较复杂, 下述经验规律可作为分析 X 射线光电子能谱的参考。

(1) 原子失去价电子或因和电负性高的原子结合而使电子远离时, 内层电子的结合能增大。

(2) 原子获得电子时内层电子的结合能减小。

(3) “原子”的氧化态愈高结合能愈大。

(4) 价层发生某种变化, 所有内层电子结合能的位移都相同。

【3.27】 在银的 X 射线光电子能谱的下列 4 个特征峰中, 何者强度最大?

Ag 4s 峰 Ag 3p 峰 Ag 3s 峰 Ag 3d 峰

解: X 射线光电子能谱特征峰的强度也有一些经验规律: 就给出峰的轨道而言, 主量子数小的峰比主量子数大的峰强; 主量子数相同时, 角量子数大者峰强; 主量子数和角量子数都相同时, 总量子数大者峰强。根据这些经验规律, Ag 的 3d 峰最强。

【3.28】 由于自旋-轨道耦合, Ar 的紫外光电子能谱第一条谱线分

裂成强度比为 2:1 的两个峰, 它们所对应的电离能分别为 15.759 eV 和 15.937 eV。

(a) 说明相应于此第一条谱线的光电子是从 Ar 原子的哪个轨道被击出的;

(b) 写出 Ar 原子和 Ar^+ 离子的基态光谱支项;

(c) 写出与两电离能对应的电离过程表达式;

(d) 计算自旋-轨道耦合常数。

解:

(a) 从 Ar 原子的某一轨道(设其轨道量子数为 l) 打出一个电子变成 Ar^+ 后, 在该轨道上产生一空穴和一未成对电子。自旋-轨道耦合的结果产生了两种状态, 可分别用量子数 j_1 和 j_2 表示: $j_1 = l + \frac{1}{2}$, $j_2 = l - \frac{1}{2}$ 。这两种状态具有不同的能量, 其差值为自旋-轨道耦合常数。因自旋-轨道耦合产生的两个峰的相对强度比为

$$(2j_1 + 1) : (2j_2 + 1) = (l + 1) : l$$

依据题意, $(l + 1) : l = 2 : 1$, 因此 $l = 1$, 即电子是从 3p 轨道上被打出的。

(b)

Ar 原子:

电子组态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

量子数 $m_L = 0, L = 0; m_S = 0, S = 0; J = 0$

光谱支项 1S_0

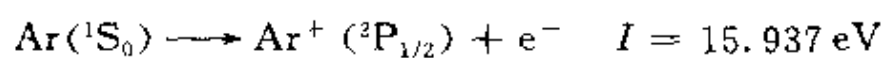
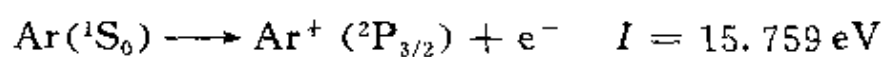
Ar^+ 离子:

电子组态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$

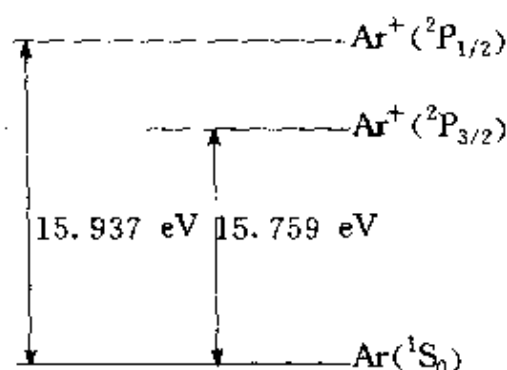
量子数 $m_L = 1, L = 1; m_S = \frac{1}{2}, S = \frac{1}{2}; J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$

光谱支项 $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$

(c) 根据 Hund 规则, $E_{^2P_{1/2}} > E_{^2P_{3/2}}$, 所以两电离过程及相应的电离能分别为:



微粒的状态及能量关系可简单示意如下:



(d). 自旋 - 轨道耦合常数为:

$$15.937 \text{ eV} - 15.759 \text{ eV} = 0.178 \text{ eV}$$

此即图 3.28 所示的两个分裂峰之间的“距离”。

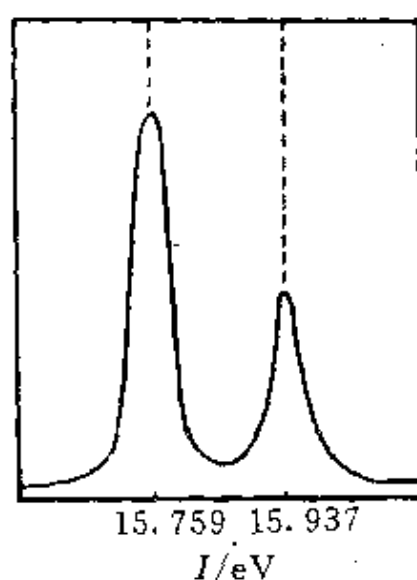


图 3.28 Ar 的紫外光电子能谱(一部分)

第四章 分子的对称性

内 容 提 要

4.1 对称操作和对称元素

对称操作是指不改变物体内部任何两点间的距离而使物体复原的操作。对称操作所依据的几何元素称为对称元素。对于分子等有限物体,在进行操作时,物体中至少有一点是不动的,这种对称操作叫点操作。点对称操作和相应的点对称元素有下列几类。

1. 旋转轴和旋转操作

旋转操作是将分子绕通过其中心的轴旋转一定的角度使分子复原的操作,旋转所依据的对称元素为旋转轴。 n 次旋转轴的记号为 C_n 。使物体复原的最小旋转角称为基转角 α 。对 C_n 轴 $\alpha = 360^\circ/n$ 。和 C_n 轴相应的基本旋转操作为 C_n^1 , 它为绕轴转 $360^\circ/n$ 的操作。分子中若有多个旋转轴,轴次最高的轴一般叫主轴。

一次轴 C_1 的操作 C_1^1 是个恒等操作,又称为主操作 E , 因为任何物体在任一方向上绕轴转 360° 均可复原,它和乘法中的 1 相似。

C_2 轴的基转角是 180° , 基本操作是 C_2^1 , 连续进行两次 C_2^1 相当于主操作,即 $C_2^1 \cdot C_2^1 = C_2^2 = E$ 。

C_3 轴的基转角是 120° , 它的特征操作为 C_3^1 和 C_3^2 , 因为 $C_3^3 = E$ 。

C_4 轴的基转角为 90° , 因 $C_4^2 = C_2^1$, 所以它的特征操作为 C_4^1 和 C_4^3 。

C_6 轴的基转角为 60° , 因 $C_6^2 = C_3^1$, $C_6^3 = C_2^1$, $C_6^4 = C_3^2$, $C_6^5 = E$, 所以它的特征操作为 C_6^1 和 C_6^5 。

各种对称操作相当于坐标变换,可用坐标变换矩阵表示对称操作。 C_n 轴通过原点和 z 轴重合的 k 次对称操作 C_n^k 的表示矩阵为:

$$C_n^k = \begin{bmatrix} \cos \frac{2k\pi}{n} & -\sin \frac{2k\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2k\pi}{n} & \cos \frac{2k\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

按此, 上述各旋转轴的特征对称操作的表示矩阵分别为:

$$C_3^1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_3^4 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_4^1 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_4^3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4^2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_6^5 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

2. 对称中心和反演操作

依据对称中心进行的对称操作为反演操作, 处于坐标原点的对称中心 i 的反演操作 i 的表示矩阵为:

$$i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

由此可见, 从分子中任一原子至对称中心连一直线, 将此线延长, 必可在和对称中心等距离的另一侧找到另一相同原子。连续进行反演操作可得:

$$i^n = \begin{cases} E & n \text{ 为偶数} \\ i & n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

3. 镜面和反映操作

反映操作是使分子中的每一点都反映到该点到镜面垂线的延长线上、在镜面另一侧等距离处。通过原点和 xy 面平行的镜面 σ_{xy} 的反映操作 σ_{xy} 的表示矩阵为：

$$\sigma_{xy} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

连续进行反映操作可得：

$$\sigma^n = \begin{cases} E & n \text{ 为偶数} \\ \sigma & n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

和主轴垂直的镜面以 σ_h 表示；通过主轴的镜面以 σ_v 表示；通过主轴、平分副轴夹角的镜面以 σ_d 表示。

4. 反轴和旋转反演操作以及映轴和旋转反映操作

反轴 I_n 的基本操作为绕轴转 $360^\circ/n$ ，接着按轴上的中心点进行反演，它是 C_n^1 和 i 相继进行的联合操作：

$$I_n^1 = iC_n^1$$

映轴 S_n 的基本操作为绕轴转 $360^\circ/n$ ，接着按垂直于轴的平面进行反映，是 C_n^1 和 σ 相继进行的联合操作：

$$S_n^1 = \sigma C_n^1$$

反轴 I_n 和映轴 S_n 互有联系、互相包含，它们和其他对称元素的关系如下：

$$\begin{array}{ll} I_1 = S_2^- = i & S_1 = I_2^- = \sigma \\ I_2 = S_1^- = \sigma & S_2 = I_1^- = i \\ I_3 = S_6^- = C_3 + i & S_3 = I_6^- = C_3 + \sigma \\ I_4 = S_4^- & S_4 = I_4^- \\ I_5 = S_{10}^- = C_5 + i & S_5 = I_{10}^- = C_5 + \sigma \\ I_6 = S_3^- = C_3 + \sigma & S_6 = I_3^- = C_3 + i \end{array}$$

上列式中右上角的负号表示逆操作。由上述关系可见：对于反轴 I_n ，

当 n 为奇数时, 它由 C_n 和 i 组成; 当 n 为偶数而不为 4 的整数倍时, 由旋转轴 $C_{\frac{n}{2}}$ 和 σ_h 组成; 当 n 为 4 的整数倍时, I_n 是一个独立的对称元素, 这时 I_n 轴与 $C_{\frac{n}{2}}$ 轴同时存在。对于映轴 S_n , 当 n 为奇数时, 它由 C_n 轴和 σ_h 组成; 当 n 为偶数而不为 4 的整数倍时, 由 $C_{\frac{n}{2}}$ 和 i 组成; 当 n 为 4 的整数倍时, S_n 是个独立的对称元素, 这时 S_n 轴和 $C_{\frac{n}{2}}$ 轴同时存在。

在上述操作中, 旋转操作为实操作, 或称第一类对称操作; 其他的对称操作为虚操作, 或称第二类对称操作。

4.2 对称操作群 对称元素的组合

一个分子具有的全部对称元素构成一个完整的对称元素系, 和该对称元素系对应的全部对称操作, 形成一个对称操作群。因为它们同时满足下列群的 4 个条件, 故称为群:

(1) 封闭性: 群中任意两个元 A 和 B 的乘积, $AB = C$, 则 C 一定是群中的一个元。

(2) 主操作: 群中一定存在主操作, 即恒等元 E 。

(3) 逆操作: 群中每一个元 A 均有其逆操作元 A^{-1} 存在。

(4) 结合律: 群中元的乘法满足结合律, 即 $A(BC) = (AB)C$ 。

当一群中的一部分元满足群的四个条件, 这部分元构成的群称为该群的子群。

一个对称群中元的数目, 称为群的阶次, 阶次也代表组成物体的等同部分的数目。

一个 h 阶有限群的元及这些元所有可能的乘积共 h^2 个, 可以用乘法表表达。乘法表由 h 行(每行由左到右)和 h 列(每列由上到下)组成。在行坐标为 x 、列坐标为 y 的交点上的元为 yx , 即先操作 x , 再操作 y 所得的元。

对称元素相互组合可产生新的对称元素, 下面通过几个实例说明:

(1) 交角为 $\frac{2\pi}{2n}$ 的两个 C_2 轴相组合, 在其交点上将出现一个垂直于该两个 C_2 轴的一个 C_n 轴, 而且垂直 C_n 轴有 n 个 C_2 轴。另外, 一个 C_n 轴和与它垂直的 C_2 轴组合, 则过这两个轴的交点有 n 个 C_2 轴, 它们都垂直于 C_n 轴, 相邻的 C_2 轴的夹角为 $\frac{2\pi}{2n}$ 。

(2) 交角为 $\frac{2\pi}{2n}$ 的两个镜面相组合, 则其交线为一个 C_n 轴, 且出现 n 个镜面。

(3) 一个偶次轴与一个垂直于它的镜面组合, 在交点上将出现对称中心。对称操作 σ_{xy} , $C_{2n}^n(z)$ 和 i 这三个操作中每一个操作必为其余两个操作的乘积。

4.3 分子的点群

判别分子所属的点群是本章学习的中心内容, 因为根据分子的点群即可了解分子所应具有的一些性质。

分子所属的点群按 Schönflies 记号可分下列几类:

(1) C_n : C_n 群只有 1 个 C_n 旋转轴。

(2) C_{nh} : C_{nh} 群中有 1 个 C_n 轴, 垂直于此轴有 1 个 σ_h 。

(3) C_{nv} : C_{nv} 群中有 1 个 C_n 轴, 通过此轴有 n 个 σ_v 。

(4) S_n 和 C_{nh} : 分子中有 1 个 I_n 轴, 当 n 为奇数时, 属 C_{nh} 群; 当 n 为偶数但不为 4 的整数倍时, 属于 $C_{\frac{n}{2}h}$ 点群; 当 n 为 4 的整数倍时, 分子属 S_n 点群。

(5) D_n : D_n 群由 1 个 C_n 轴和垂直于此轴的 n 个 C_2 轴组成。

(6) D_{nh} : D_{nh} 群由 D_n 群的对称元素系中加入垂直于 C_n 轴的 σ_h 组成。若 C_n 为奇数轴, 将产生出 I_{2n} 和 n 个 σ_v , 注意这时对称元素系中不含对称中心 i 。若 C_n 为偶数轴, 对称元素系中含有 I_n , n 个 σ_v 和 i 。

(7) D_{nd} : D_{nd} 群由 D_n 群的对称元素系和通过 C_n 又平分 2 个 C_2 轴的夹角的 n 个 σ_d 组成。若 C_n 为奇数轴, 对称元素系中含有 C_n , n 个 C_2 ,

n 个 σ_d , i 和 I_n 。若 C_n 为偶数轴, 对称元素系中含有 C_n , n 个 C_2 , n 个 σ_d 和 I_n , 注意这时不包含对称中心 i 。

(8) T , T_h 和 T_d : 这些是四面体群, 其特点是都含有 4 个 C_3 轴, 按立方体体对角线排列。

T 点群由 4 个 C_3 和 3 个 C_2 组成。

T_h 点群由 4 个 C_3 , 3 个 C_2 , 3 个 σ_h (它们分别和 3 个 C_2 轴垂直) 和 i 组成。

T_d 点群由 4 个 C_3 , 3 个 C_2 (其中含有 C_4) 和 6 个 σ_d (分别平分 4 个 C_3 轴的夹角) 组成, 注意其中不含对称中心 i 。

(9) O 和 O_h : 这些是八面体群, 其特点是都含有 3 个 C_4 轴。

O 点群由 3 个 C_4 , 4 个 C_3 和 6 个 C_2 组成。

O_h 点群由 3 个 C_4 , 4 个 C_3 , 6 个 C_2 , 3 个 σ_h (分别和 3 个 C_4 轴垂直), 6 个 σ_d (分别平分 4 个 C_3 轴的夹角) 和 i 等组成。

(10) I 和 I_h : 这些是二十面体群, 其特点是都含有 6 个 C_5 轴。

I 点群由 6 个 C_5 , 10 个 C_3 和 15 个 C_2 组成。

I_h 点群由 6 个 C_5 , 10 个 C_3 , 15 个 C_2 , 15 个 σ 和 i 组成。 I_h 点群有时又称 I_h 点群。

一个分子的对称性一定属上述 10 类点群中的一种, 判别分子所属点群的方法可按表 4.5 所示的步骤进行。首先查看有无多个高次轴: 注意有无 6 个 C_5 , 或 3 个 C_4 , 或 4 个 C_3 , 以区分二十面体群、八面体群和四面体群。再查看有无一个 $n \geq 2$ 的 C_n 轴、 n 个 C_2 轴、垂直 C_n 轴的 σ_h 、平分 C_2 轴的 σ_d , 以区分 D_n , D_{nh} 和 D_{nd} ; 进一步区分只有一个 C_n 轴的点群 S_n 和 C_{nv} ; 区分只有一个 C_n 轴的 C_n , C_{nv} 和 C_{nh} 等。

4.4 分子的偶极矩和极化率

分子有无偶极矩和分子的对称性有密切关系, 只有属于 C_n 和 C_{nv} 这两类点群 (注意 $C_{1v} \equiv C_{1h} \equiv C_s$) 的分子才可能具有永久偶极矩, 其他点群的分子不可能有永久偶极矩。偶极矩 μ 的单位为库·米

(C · m)。

分子的偶极矩反映分子极性的大小,而分子的极性由分子中原子的相对位置和键的性质决定。异核双原子分子偶极矩的大小反映两个原子的电负性的差异,反映键的性质。多原子分子的偶极矩反映分子中整体电荷的分布,可通过实验测定。从分子结构出发,可近似地将分子的偶极矩由化学键的偶极矩(简称键矩)按矢量加和而得。

各种化学键的键矩是由实验测定值推出的平均值,表示它对整个分子的偶极矩的贡献,它具有一定的守恒性,因而可近似地用以计算各种构型的分子的偶极矩,和实验值比较,以了解分子的结构和性质。

在电场 E 中,分子发生诱导极化,产生诱导偶极矩($\mu_{\text{诱}}$):

$$\mu_{\text{诱}} = \alpha E$$

α 称为分子的极化率, E 为电场强度。

极化率和摩尔折射度 R 有关,而 R 可由物质的折光率 n 、摩尔质量 M 及物质的密度 d 等数值求得:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

当由实验测定出折光率 n , 利用物质的 M 和 d 等数值可由下式计算出该物质的极化率:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0 R}{N} = \frac{3\epsilon_0(n^2 - 1)}{N(n^2 + 2)} \cdot \frac{M}{d}$$

摩尔折射度 R 具有加和性,可从离子和键的折射度计算得到,并可和实验值进行验证,以了解物质的组成、结构和性质。

4.5 分子的对称性和分子的旋光性

具有旋光性的分子又称为光活性分子,它的特点是分子本身和它在镜子中的像只有对映关系,而不完全相同,是一对等同而非全同的对映体。它和人的左、右手一样,故称为手性分子。

从对称性看,若分子具有反轴 I_n ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) 的对称性,则该分子一定没有旋光性;若分子不具有反轴的对称性,则可能出现旋光性。

由于一重反轴 I_1 等于对称中心 i ,二重反轴等于镜面 σ ,而独立的反轴只有 I_{4n} ,所以判断分子有无旋光性可归结为分子是否具有镜面 σ 、对称中心 i 或反轴 I_{4n} 等对称性。

所有具有螺旋型结构的分子都没有反轴对称性,都可能出现旋光性。

大多数含有不对称碳原子或氮原子(指C或N原子按 sp^3 杂化成键,分别和4个不等价的基团相连接的结构。)的分子是手性分子。用有无不对称碳原子作为判断分子是否为手性分子,是一种简单实用的方法,但它并不是全面的、客观的判断标准。

用化学方法在一般实验条件下合成的产品若含有手性分子,该分子的两种对映体的数量总是相等的,没有旋光性,称为外消旋产品。由天然动植物所得的手性分子,因在酶催化或不对称环境中形成,大部分只有一种对映体出现。用作生物体的药物需要特定的手性对映体,要进行不对称合成制得。

4.6 群的表示

根据分子的对称性探讨分子的性质,群的表示起重要的作用。

将对称操作用矩阵表示,这样的矩阵群称为相应点群的表示。

群中元的作用对象称为基,基可以为原子坐标或其他函数或物理量。基不同,同一对称操作的表示矩阵不同。

任何一个矩阵 A ,都可以找到一个合适的变换矩阵 S ,经过相似变换,即进行 $S^{-1}AS$ 操作,将它变成对角方块矩阵,这种相似变换的过程称为矩阵的约化。当对角方块矩阵通过相似变换无法约化了,称为不可约化的矩阵。群的可约表示总是可用不可约表示描述。一个群可以有多个可约表示,但只有几个不可约表示。

当进行 $S^{-1}AS = C$ 相似变换时, A 和 C 称为相互共轭的元。若 A 和 C 共轭、 B 和 C 共轭, 则 A 和 B 也共轭。群中所有相互共轭元的集合称为共轭类, 简称类。

在矩阵约化过程中, 矩阵元的值在变, 但正方矩阵的迹, 即矩阵的对角元之和, 在相似变换中是不改变的。这种对称操作的矩阵的迹称为特征标。群的不可约表示和特征标具有下列性质:

- (1) 群的不可约表示的数目等于群中类的数目;
- (2) 群的不可约表示的维数的平方和等于群的阶;
- (3) 群各不可约表示的特征标之间满足正交、归一条件。

将点群的所有不可约表示的特征标及相应的基列成表称为特征标表。特征标表是讨论和处理有关对称性问题的工具。特征标表的应用可按下列步骤进行:

- (1) 用一个合适的基得出点群的一个可约表示;
- (2) 约化这个可约表示成为构成它自己的不可约表示;
- (3) 解释各个不可约表示所对应的图像, 找出问题的答案。

例如有关水分子的振动光谱问题, 先用 3 个原子的 9 个运动自由度为基, 结合 H_2O 分子的对称性和坐标关系得出可约表示; 然后用特征标表约化这个可约表示成为不可约表示, 除去平动和转动的不可约表示、水分子的振动有 3 种不可约表示 ($2A_1$ 和 B_1)。再利用特征标表中的基判断哪些振动为红外活性、哪些振动为 Raman 活性。判断的标准为:

(1) 若振动隶属的对称类型和偶极矩的一个分量隶属的对称类型相同, 即和 x 或 y 或 z 隶属的对称类型相同, 它具有红外活性。

(2) 若振动隶属的对称类型和极化率的一个分量隶属的对称类型相同, 即和 x^2 或 y^2 , 或 z^2 或 xy , 或 $x^2 - y^2$ 等二次方中的一个或二次方的组合所隶属的对称类型相同, 那么它就是 Raman 活性。

H_2O 分子有三种振动方式, 三个都是红外活性, 也都是 Raman 活性。

习题解析

【4.1】 HCN 和 CS_2 都是直线型分子,请写出它们的对称元素。

解: HCN: $C_\infty, \sigma_v(\infty)$

CS_2 : $C_\infty, C_2(\infty), \sigma_h, \sigma_v(\infty), i$

【4.2】 写出 H_3CCl 分子中的对称元素。

解: $C_3, \sigma_v(3)$

【4.3】 写出三重映轴 S_3 和三重反轴 I_3 的全部对称操作。

解: 依据三重映轴 S_3 所进行的全部对称操作为:

$$S_3^1 = \sigma_h C_3^1, \quad S_3^2 = C_3^2, \quad S_3^3 = \sigma_h,$$

$$S_3^4 = C_3^1, \quad S_3^5 = \sigma_h C_3^2, \quad S_3^6 = E$$

依据三重反轴 I_3 进行的全部对称操作为:

$$I_3^1 = i C_3^1, \quad I_3^2 = C_3^2, \quad I_3^3 = i,$$

$$I_3^4 = C_3^1, \quad I_3^5 = i C_3^2, \quad I_3^6 = E$$

【4.4】 写出四重映轴 S_4 和四重反轴 I_4 的全部对称操作。

解: 依据 S_4 进行的全部对称操作为:

$$S_4^1 = \sigma_h C_4^1, \quad S_4^2 = C_2^1, \quad S_4^3 = \sigma_h C_4^3, \quad S_4^4 = E$$

依据 I_4 进行的全部对称操作为:

$$I_4^1 = i C_4^1, \quad I_4^2 = C_2^1, \quad I_4^3 = i C_4^3, \quad I_4^4 = E$$

【评注】

上述两题是分子的映轴和反轴的对称操作群的典型例子。其中 4.3 题涉及的是奇次映轴和反轴, 4.4 题涉及的是偶次映轴和反轴。读者再根据 S_6 和 I_6 的关系至少可归纳出下列几个结论:

(1) 依据映轴和反轴进行的对称操作都是实操作(旋转)和虚操作(反映或反演)的复合操作。图像(分子)仅经过简单的实操作或虚操作后都不能复原, 只有完成了两步操作后才能复原。至于实操作和

虚操作孰先孰后则无关紧要(操作互换),即

$$S_n^1 = \sigma_h C_n^1 = C_n^1 \sigma_h$$

$$I_n^1 = i C_n^1 = C_n^1 i$$

(2) 映轴或反轴的对称操作群的阶次与轴次 n 有如下关系:

一个奇次映轴或反轴给出一个 $2n$ 阶的对称操作群:

$$\{S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^{2n-1}, E\}$$

$$\{I_n^1, I_n^2, \dots, I_n^{2n-1}, E\}$$

而一个偶次映轴或反轴给出一个 n 阶的对称操作群:

$$\{S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}, E\}$$

$$\{I_n^1, I_n^2, \dots, I_n^{n-1}, E\}$$

(3) 某些映轴和反轴是独立的,而另一些映轴和反轴可看作是由两个相关对称元素组成的,具体情况决定于映轴和反轴的轴次 n 。

若 n 为 4 的整数倍,则 S_n 和 I_n 都是独立的对称元素,此时 S_n 和 I_n 与 $C_{n/2}$ 轴共存且重合。例如,在甲烷分子中有 3 个 I_4 ,它们分别与 3 个 C_2 轴重合;在丙二烯分子中有 1 个 I_4 ,它与其中 1 个 C_2 轴 (C—C—C 连线) 重合。

若 n 不为 4 的整数倍,则 S_n 和 I_n 都可看作是由 2 个对称元素组成的。当 n 为奇数时,

$$S_n = C_n + \sigma_h$$

$$I_n = C_n + i$$

即 S_n 包括了 C_n 和 σ_h 的全部对称操作, I_n 包括了 C_n 和 i 的全部对称操作。此种情形已在 4.3 题中予以说明。当 n 为 4 的整数倍以外的偶数时,

$$S_n = C_{n/2} + i$$

$$I_n = C_{n/2} + \sigma_h$$

即 S_n 包含了 $C_{n/2}$ 和 i 的全部对称操作, I_n 包含了 $C_{n/2}$ 和 σ_h 的全部对称操作。

(4) 映轴和反轴是相通的。它们互相联系,互相包含,也互有区别。通常,在讨论分子的对称性时多采用映轴,在讨论晶体的对称性时采用反轴。某些映轴和反轴关系如下:

$$\begin{array}{lll} S_1 = I_2^- & S_2 = I_1^- & S_3 = I_6^- \\ S_4 = I_4^- & S_5 = I_{10}^- & S_6 = I_3^- \\ \text{或} & I_1 = S_2^- & I_2 = S_1^- & I_3 = S_6^- \\ & I_4 = S_4^- & I_5 = S_{10}^- & I_6 = S_3^- \end{array}$$

映轴和反轴右上角的负号表示依据该对称元素进行的基本操作的逆操作。除上述三例外,读者还可自举数例加以验证。

在研读了上述评注后,读者可自行解答下列两个问题。这两个问题密切相关,也是学生经常产生误解和误判的问题。

① 具有 n 次映轴的分子是否一定具有 n 次旋转轴和镜面?具有 n 次反轴的分子是否一定具有 n 次旋转轴和对称中心?

② 在进行旋转—反映这个复合操作时,反映这一步所依据的“垂直于映轴的平面”是否像单纯的反映操作一样都是分子的镜面?而在进行旋转—反演这个复合操作时,反演这一步所依据的“反轴上的一个点”是否像单纯的反演操作一样都是分子的对称中心?

在解答了上述两个问题后,读者可进一步通过实例归纳出下述3个结论:(i) $n = 4m + 1$ 或 $4m + 3$ 的反轴必含对称中心;(ii) $n = 4m + 2$ 的反轴必含镜面;(iii) $n = 4m$ 的反轴既不含对称中心,也不含镜面。

【4.5】 写出 σ_{xz} 和通过原点并与 x 轴重合的 C_2 轴的对称操作 C_2^1 的表示矩阵。

解:

$$\sigma_{xz} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_{2(x)}^1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

【4.6】 用对称操作的表示矩阵证明:

$$(a) \quad C_{2(z)}^1 \sigma_{xy} = i$$

$$(b) \quad C_{2(x)}^1 C_{2(y)}^1 = C_{2(z)}^1$$

$$(c) \quad \sigma_{yz} \sigma_{xz} = C_{2(z)}^1$$

解:

$$(a) \quad C_{2(z)}^1 \sigma_{xy} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = C_{2(z)}^1 \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

$$i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

$$\therefore C_{2(z)}^1 \sigma_{xy} = i$$

推广之,有

$$C_{2n(x)}^n \sigma_{xy} = \sigma_{xy} C_{2n(x)}^n = i$$

即,一个偶次旋转轴与一个垂直于它的镜面组合,必定在垂足上出现对称中心。

$$(b) \quad C_{2(x)}^1 C_{2(y)}^1 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = C_{2(x)}^1 \begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$C_{2(z)}^1 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\therefore C_{2(x)}^1 C_{2(y)}^1 = C_{2(z)}^1$$

这说明,若分子中存在两个互相垂直的 C_2 轴,则在其交点上必定出现垂直于这两个 C_2 轴的第三个 C_2 轴。推广之,交角为 $\frac{2\pi}{2n}$ 的两个 C_2 轴组合,在其交点上必定出现一个垂直于这两个 C_2 轴的 C_n 轴,在垂直于 C_n 轴且过交点的平面内必有 n 个 C_2 轴。进而可推得,一个 C_n 轴与垂直于它的 C_2 轴组合,在垂直于 C_n 轴的平面内有 n 个 C_2

轴, 相邻两轴的夹角为 $\frac{2\pi}{2n}$ 。

$$(c) \quad \sigma_{yz}\sigma_{xz} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \sigma_{yz} \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$C_{2(z)}^1 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\therefore \sigma_{yz}\sigma_{xz} = C_{2(z)}^1$$

这说明, 两个互相垂直的镜面组合, 可得一个 C_2 轴, 此 C_2 轴正是两镜面的交线。推而广之, 若两个镜面相交且交角为 $\frac{2\pi}{2n}$, 则其交线必为一个 n 次旋转轴。同理, C_n 轴和通过该轴的镜面组合, 可得 n 个镜面, 相邻镜面之交角为 $\frac{2\pi}{2n}$ 。

【4.7】 写出 $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ (反式) 分子的全部对称操作及其乘法表。

解: 反式 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 分子的全部对称操作为:

$$E, C_2^1, \sigma_h, i$$

对称操作群的乘法表为:

C_{2h}	E	C_2^1	σ_h	i
E	E	C_2^1	σ_h	i
C_2^1	C_2^1	E	i	σ_h
σ_h	σ_h	i	E	C_2^1
i	i	σ_h	C_2^1	E

【4.8】 写出下列分子所归属的点群: HCN , SO_3 , 氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), 苯 (C_6H_6), 萘 (C_{10}H_8)。

解:

分子	HCN	SO_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	C_6H_6	C_{10}H_8
点群	$C_{\infty v}$	D_{3h}	C_{2v}	D_{6h}	D_{2h}

【4.9】 判断下列结论是否正确,说明理由。

(a) 凡直线形分子一定有 C_{∞} 轴。

(b) 甲烷分子有对称中心。

(c) 分子中最高轴次(n)与点群记号中的 n 相同(例如 C_{3h} 中最高轴次为 3)。

(d) 分子本身有镜面,它的镜像和它本身全同。

解:

(a) 正确。直线形分子可能具有对称中心($D_{\infty h}$ 点群),也可能不具有对称中心($C_{\infty v}$ 点群)。但无论是否具有对称中心,当将它们绕着连接各原子的直线转动任意角度时,都能复原。因此,所有直线形分子都有 C_{∞} 轴,该轴与连结各原子的直线重合。

(b) 不正确。因为,若分子有对称中心,则必可在从任一原子至对称中心连线的延长线上等距离处找到另一相当原子。甲烷分子(T_d 点群)呈正四面体构型,显然不符合此条件。因此,它无对称中心。按分子中的四重反轴进行旋转——反演操作时,反演所依据的“反轴上的一个点”是分子的中心,但不是对称中心。事实上,属于 T_d 点群的分子皆无对称中心。

(c) 就具体情况而言,应该说(c)不全错,但作为一个命题,它就错了。

这里的对称轴包括旋转轴和反轴(或映轴)。在某些情况中,分子最高对称轴的轴次(n)与点群记号中的 n 相同,而在另一些情况中,两者不同。这两种情况可在属于 C_{nh} , D_{nh} 和 $D_{\infty h}$ 等点群的分子中找到。

在 C_{nh} 点群的分子中,当 n 为偶数时,最高对称轴是 C_n 轴或 I_n 轴。其轴次与点群记号中的 n 相同。例如,反式 $C_2H_2Cl_2$ 分子属 C_{2h} 点群,其最高对称轴为 C_2 轴,轴次与点群记号中的 n 相同。当 n 为奇数时,最高对称轴为 I_{2n} ,即最高对称轴的轴次是分子点群记号中的 n 的 2 倍。例如, H_3BO_3 分子属 C_{3h} 点群,而最高对称轴为 I_6 。

在 D_{nh} 点群的分子中,当 n 为偶数时,最高对称轴为 C_n 轴或 I_n 。

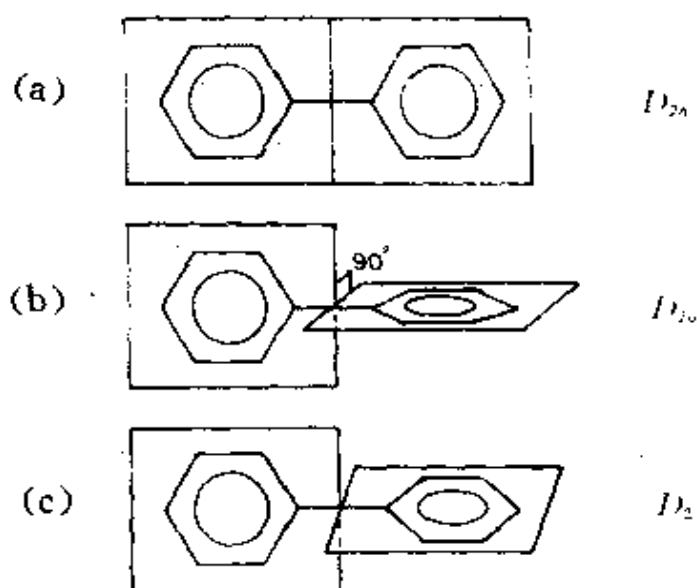
轴,其轴次(n)与点群记号中的 n 相同。例如, C_6H_6 分子属 D_{6h} 点群,其最高对称轴为 C_6 或 I_6 ,轴次与点群记号中的 n 相同。而当 n 为奇数时,最高对称轴为 I_{2n} ,轴次为点群记号中的 n 的 2 倍。例如, CO_3^{2-} 属 D_{3h} 点群,最高对称轴为 I_6 ,轴次是点群记号中的 n 的 2 倍。

在 D_{nd} 点群的分子中,当 n 为奇数时,最高对称轴为 C_n 轴或 I_n 轴,其轴次与分子点群记号中的 n 相同。例如,椅式环己烷分子属 D_{3d} 点群,其最高对称轴为 C_3 或 I_3 ,轴次与点群记号中的 n 相同。当 n 为偶数时,最高对称轴为 I_{2n} ,其轴次是点群记号中的 n 的 2 倍。例如,丙二烯分子属 D_{2d} 点群,最高对称轴为 I_4 ,轴次是点群记号中的 n 的 2 倍。

(d) 正确。可以证明,若一个分子具有反轴对称性,即拥有对称中心、镜面或 $4/m$ (m 为正整数) 次反轴,则它就能被任何第二类对称操作(反演、反映、旋转-反演或旋转-反映)复原。若一个分子能被任何第二类对称操作复原,则它就一定能和它的镜像叠合,即全同。因此,分子本身有镜面时,其镜像与它本身全同。

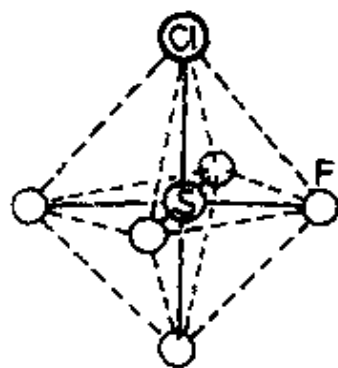
【4.10】 联苯 $C_6H_5-C_6H_5$ 有三种不同构象,两苯环的二面角(α)分别为:(a) $\alpha=0^\circ$, (b) $\alpha=90^\circ$, (c) $0<\alpha<90^\circ$, 试判断这三种构象的点群。

解:



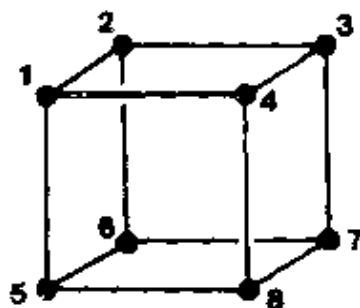
【4.11】 SF_5Cl 分子的形状和 SF_6 相似,试写出它的点群。

解: SF_6 分子呈正八面体构型,属 O_h 点群。当其中 1 个 F 原子被 Cl 原子取代后,所得分子 SF_5Cl 的形状与 SF_6 分子的形状相似(见附图),但对称性降低了。 SF_5Cl 分子的点群为 C_{4v} 。



【4.12】 画一立方体,在 8 个顶角上放 8 个相同的球,写明编号。若:
(a) 去掉 2 个球,(b) 去掉 3 个球。分别列表指出所去掉的球的号数及剩余的球构成的图形所属的点群。

解: 下图示出 8 个相同球的位置及其编号。

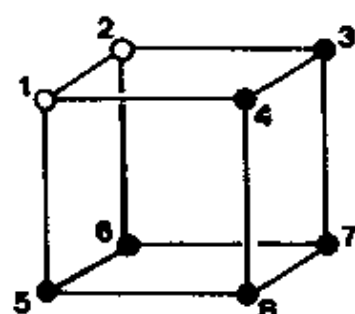


(a) 去掉 2 个球:

去掉的球的号数	所剩球构成的图形所属的点群	图形记号
1 和 2, 或任意两个共棱的球	C_{2v}	A
1 和 3, 或任意两个面对角线上的球	C_{2v}	B
1 和 7, 或任意两个体对角线上的球	D_{3d}	C

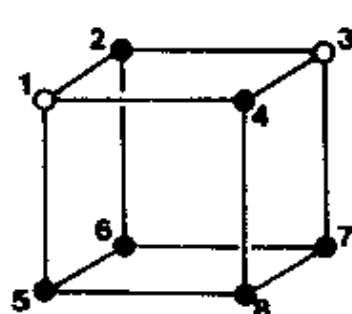
(b) 去掉 3 个球:

去掉的球的号数	所剩球构成的图形所归属的点群	图形记号
1, 2, 4 或任意两条相交的棱上的三个球	C_2	D
1, 3, 7 或任意两条平行的棱上的三个球	C_2	E
1, 3, 8 或任意由 C_3 轴联系起来的三个球	C_{3v}	F



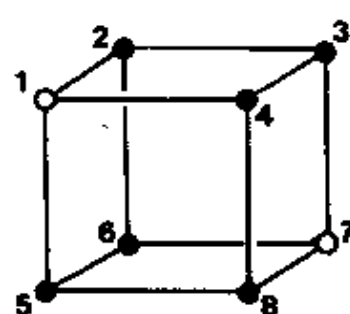
A

(通过 1-2, 7-8 线中点为 C_2 轴, 通过 1, 2, 7, 8 为镜面。)



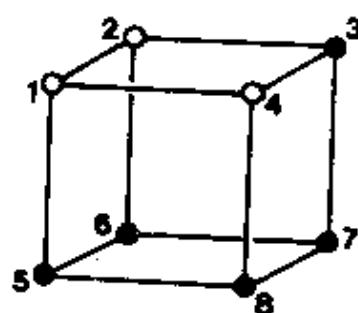
B

(通过 2-4, 6-8 线中点为 C_2 轴, 通过 1, 3, 5, 7 为镜面。)



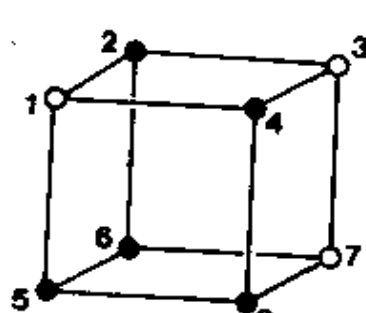
C

(通过 1, 7 为 C_3 轴, 通过 2-6, 4-8 线中点为 C_2 轴, 通过 1, 3, 5, 7 为镜面。)



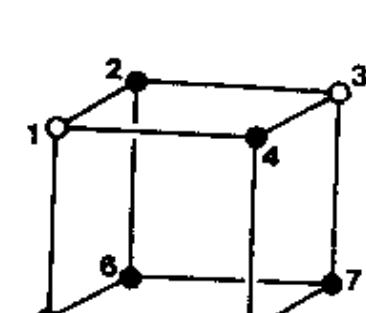
D

(通过 1, 3, 5, 7 为镜面)



E

(通过 1, 3, 5, 7 为镜面)



F

(通过 4, 6 为 C_3 轴, 通过 2, 4, 6, 8 为镜面)

【4.13】 判断一个分子有无永久偶极矩和有无旋光性的标准分别是什么？

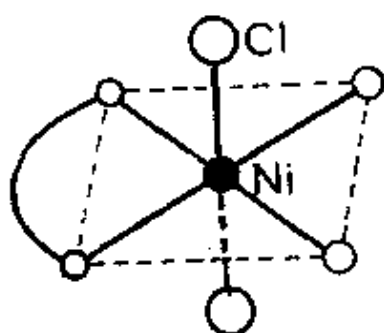
解：凡是属于 C_n 和 C_{nv} 点群的分子都具有永久偶极矩，而其他点群的分子无永久的偶极矩。由于 $C_{1v} \equiv C_{1h} \equiv C_s$ ，因而 C_s 点群也包括在 C_{nv} 点群之中。

凡是具有反轴对称性的分子一定无旋光性，而不具有反轴对称性的分子则可能出现旋光性。“可能”二字的含义是：在理论上，单个分子肯定具有旋光性，但有时由于某种原因（如消旋或仪器灵敏度太低等）在实验上测不出来。

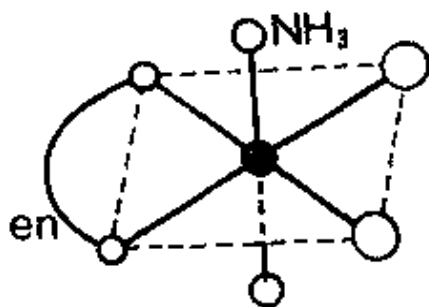
反轴的对称操作是一联合的对称操作。一重反轴等于对称中心，二重反轴等于镜面，只有 $4m$ 次反轴是独立的。因此，判断分子是否有旋光性，可归结为分子中是否有对称中心、镜面和 $4m$ 次反轴的对称性。具有这三种对称性的分子（只要存在三种对称元素中的一种）皆无旋光性，而不具有这三种对称性的分子都可能有旋光性。

【4.14】 作图给出 $Ni(en)(NH_3)_2Cl_2$ 可能的异构体及其旋光性。

解：见图 4.14a, b

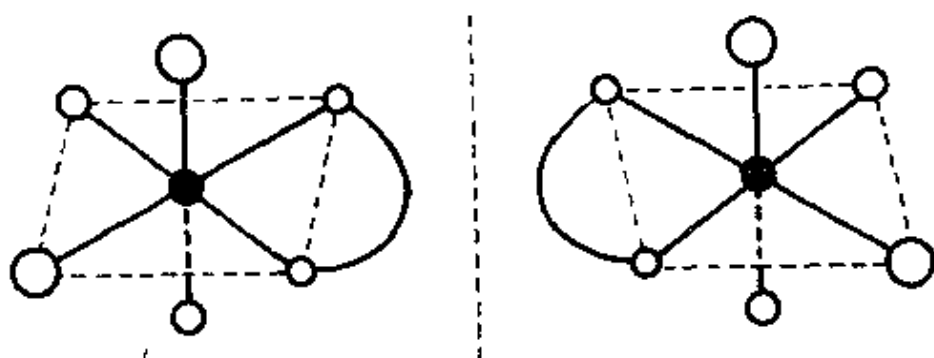


有镜面，因
而无旋光性



有镜面，因
而无旋光性

图4.14a



无任何反轴对称性，因而具有旋光性

图4. 14b

【4. 15】 由下列分子的偶极矩数据，推测分子的立体构型及其点群。

(a) C_3O_2 ($\mu=0$)

(b) SO_2 ($\mu=5.40 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)

(c) $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ ($\mu=0$)

(d) $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ($\mu=6.9 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)

(e) $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ ($\mu=0$)

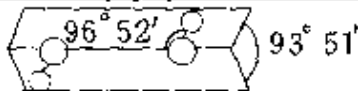
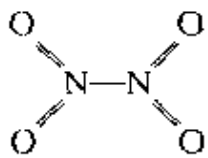
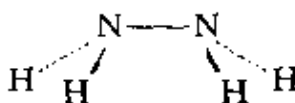
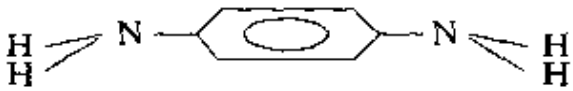
(f) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ($\mu=6.14 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)

(g) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ ($\mu=5.34 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)

解：

序号	分子	几何构型	点群
a	C_3O_2	$\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$D_{\infty h}$
b	SO_2		C_{2v}
c	$\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$	同左	$D_{\infty h}$

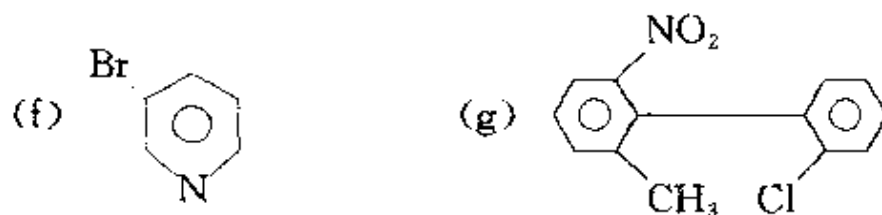
续表

序号	分子	几何构型	点群
d	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$		C_2
e	$\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$		D_{2h}
f*	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$		C_{2v}
g*	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$		C_{2v}

*注：由于N原子中有孤对电子对存在，使它和相邻3个原子形成的化学键呈三角锥形分布。

【4.16】 指出下列分子的点群、旋光性和偶极矩情况：

- (a) $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ (b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 (c) IF_5 (d) S_8 (环形)
 (e) $\text{ClCH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (交叉式)

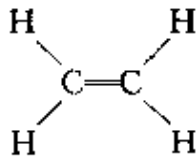
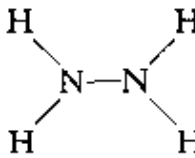
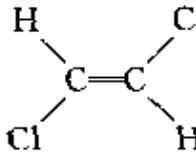
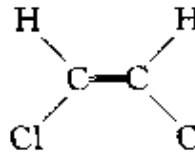
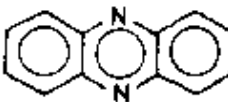
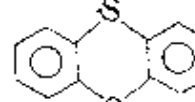


解：兹将各分子的序号、点群、旋光性和偶极矩等情况列表如下：

序号	点群	旋光性	偶极性
a*	C_{2v}	无	有
b*	C_s	无	有
c	C_{4v}	无	有
d	D_{4d}	无	无
e	C_{2h}	无	无
f	C_s	无	有
g	C_1	有	有

*注：在判断分子的点群时，除特别注明外总是将 $-\text{CH}_3$ 看作圆球对称性的基团。

【4.17】下表列出4对化学式相似或相同但偶极矩不同的化合物，试阐明每一对中两个化合物在几何构型上的主要差异。

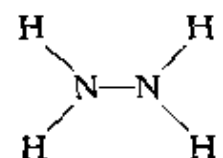
分 子	$\frac{\mu}{10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}}$	分 子	$\frac{\mu}{10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}}$
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	6.9
	0		6.1
	0		10.7
	0		5.0

解：在 C_2H_2 分子中，C原子以 sp 杂化轨道分别与另一个C原子的 sp 杂化轨道和H原子的 $1s$ 轨道重叠形成两个 σ 键；两个C原子的 p_x 轨道相互重叠形成 π_x 键， p_y 轨道相互重叠形成 π_y 键，分子呈直线

形,属 $D_{\infty h}$ 点群,因而偶极矩为 0。而在 H_2O_2 分子中,O 原子以 sp^3 杂化轨道(也有人认为以纯 p 轨道)分别与另一个 O 原子的 sp^3 杂化轨道和 H 原子的 1s 轨道重叠形成两个夹角为 $96^\circ 52'$ 的 σ 键;两 O—H 键分布在以过氧键—O—O—为交线、交角为 $93^\circ 51'$ 的两个平面内,分子呈弯曲形(见 4.15 题答案附图),属 C_2 点群,因而有偶极矩。

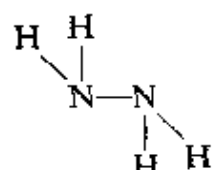
在 C_2H_4 分子中,C 原子以 sp^2 杂化轨道分别与另一 C 原子的 sp^2 杂化轨道及两个 H 原子的 1s 轨道重叠形成共面的 3 个 σ 键;两 C 原子剩余的 p 轨道互相重叠形成 π 键,分子呈平面构型,属 D_{2h} 点群($\angle C-C-H=121.3^\circ$, $\angle H-C-H=117.4^\circ$)。对于 N_2H_4 分子,既

然偶极矩不为 0,则其几何构型既不可能是平面的:

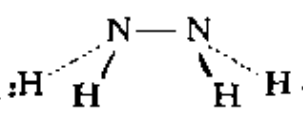


,也

不可能是反式的:



。它应是顺式构型:

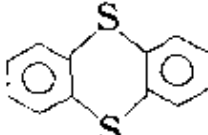


属 C_{2v} 点群[见 4.15 题(f)]。

反- $C_2H_2Cl_2$ 和顺- $C_2H_2Cl_2$ 化学式相同,分子内成键情况相似,皆为平面构型。但两者对称性不同,前者属 C_{2h} 点群,后者属 C_{2v} 点群。因此,前者偶极矩为 0,后者偶极矩不为 0。

 分子的偶极矩为 0,表明它呈平面构型,N 原子以 sp^2

杂化轨道与 C 原子成键,分子属 D_{2h} 点群。

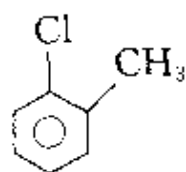


分子的偶极

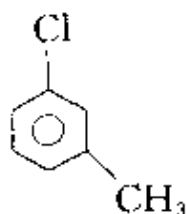
矩不为 0,表明 S 原子不与两苯环共面。可以推测,S 原子以 sp^3 杂化轨道成键,分子沿着 S...S 连线折叠成蝴蝶形,具有 C_{2v} 点群的对称性。

【4. 18】 已知 -Cl 的偶极矩为 $5.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, -CH₃ 的偶极矩为 $-1.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。试推算邻位(*o*-)、间位(*m*-)和对位(*p*-)的 C₆H₄ClCH₃ 的偶极矩, 并与实验值 4.15, 5.94 和 $6.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 相比较。

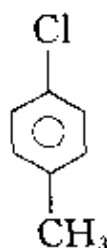
解: 若忽略分子中键和键之间的各种相互作用(共轭效应、空间阻碍效应和诱导效应等), 则整个分子的偶极矩近似等于各键矩的矢量和。按矢量加和规则, C₆H₄ClCH₃ 三种异构体的偶极矩推算如下:



$$\begin{aligned}\mu_{(o-)} &= [\mu_{\text{C-Cl}}^2 + \mu_{\text{C-CH}_3}^2 + 2\mu_{\text{C-Cl}}\mu_{\text{C-CH}_3} \cdot \cos 60^\circ]^{\frac{1}{2}} \\ &= [(5.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})^2 + (-1.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})^2 + 2 \times 5.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \\ &\quad \times (-1.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}) \times \frac{1}{2}]^{\frac{1}{2}} \\ &= 4.65 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\mu_{(m-)} &= [\mu_{\text{C-Cl}}^2 + \mu_{\text{C-CH}_3}^2 - 2\mu_{\text{C-Cl}}\mu_{\text{C-CH}_3} \cos 60^\circ]^{\frac{1}{2}} \\ &= [(5.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})^2 + (-1.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})^2 - 2 \times 5.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \\ &\quad \times (-1.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}) \times \frac{1}{2}]^{\frac{1}{2}} \\ &= 5.95 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\mu_{(p-)} &= \mu_{\text{C-Cl}} - \mu_{\text{C-CH}_3} \\ &= 5.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} + 1.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \\ &= 6.51 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}\end{aligned}$$

由推算结果可见, C₆H₄ClCH₃ 间位异构体偶极矩的推算值和实验值很吻合, 而对位异构体和邻位异构体、特别是邻位异构体两者差

别较大。这既与共轭效应有关,更与紧邻的 Cl 原子和 $-\text{CH}_3$ 之间的空间阻碍效应有关。事实上,两基团夹角大于 60° 。

【4.19】 水分子的偶极矩为 $6.17 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$,而 F_2O 的偶极矩只有 $0.90 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$,它们的键角值很相近,试说明为什么 F_2O 的偶极矩比 H_2O 的偶极矩小很多。

解: H_2O 分子和 F_2O 分子均属于 C_{2v} 点群。前者的键角为 104.5° ,后者的键角为 103.2° 。由于 O 和 H 两元素的电负性差 ($\Delta\chi_p = 1.24$) 远大于 O 和 F 两元素的电负性差 ($\Delta\chi_p = 0.54$),因而键矩 $\mu_{\text{O-H}}$ 大于键矩 $\mu_{\text{O-F}}$ 。多原子分子的偶极矩近似等于各键矩的矢量和, H_2O 分子和 F_2O 分子的偶极矩可分别表达为:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{O-H}} \cdot \cos \frac{104.5^\circ}{2}$$

$$\mu_{\text{F}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{O-F}} \cdot \cos \frac{103.2^\circ}{2}$$

因为两分子键角很接近,而 $\mu_{\text{O-H}}$ 远大于 $\mu_{\text{O-F}}$,所以 H_2O 分子的偶极矩比 F_2O 的偶极矩大很多。不过,两分子偶极矩的方向相反。



【4.20】 八面体配位的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 有哪些异构体?属什么点群?旋光性情况如何?

解: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 有如下两种异构体,它们互为对映体,具有旋光性,属 D_3 点群,如图 4.20 所示。

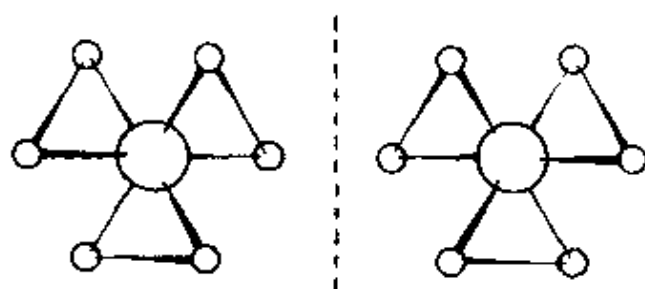


图 4.20 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 配位结构示意图

【4.21】 利用下表所列化学键的摩尔折射度数据计算 CH_3COOH 分子的摩尔折射度 R 。实验测得醋酸的折射率 n 为 1.3718, 密度 d 为 $1.046 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 根据这些实验数据计算 R 的实验值, 并与理论计算值比较。

化学键	折射度/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	化学键	折射度/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
C—H	1.676	C=O	3.32
C—C	1.296	O—H (酸)	1.80
C—O	1.54		

解: 摩尔折射度是反映分子极化率(主要是电子极化率)大小的物理量。它是在用折射法测定分子的偶极矩时定义的。在高频光的作用下, 测定物质的折光率 n , 代入 Lorentz-Lorentz 方程:

$$R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d}$$

即可求得分子的摩尔折射度。常用高频光为可见光或紫外光, 例如钠的 D 线。

摩尔折射度具有加和性。一个分子的摩尔折射度等于该分子中所有化学键摩尔折射度的和。据此, 可由化学键的摩尔折射度数据计算分子的摩尔折射度。将用此法得到的计算值与通过测定 n, d 等参数代入 Lorentz-Lorentz 方程计算得到的实验值进行比较, 互相验证。

利用表中数据, 将醋酸分子中各化学键的摩尔折射度加和, 得到

醋酸分子的摩尔折射度:

$$\begin{aligned} R_{\text{计}} &= 3R_{\text{C-H}} + R_{\text{C-C}} + R_{\text{C=O}} + R_{\text{C-O}} + R_{\text{O-H}} \\ &= 3 \times 1.676 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + 1.296 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + 3.32 \text{ cm}^3 \cdot \\ &\quad \text{mol}^{-1} + 1.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + 1.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 12.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

将 n, d 等实验数据代入 Lorenz-Lorentz 方程得到醋酸分子的摩尔折射度:

$$R_{\text{实}} = \frac{(1.3718^2 - 1) \times 60.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(1.3718^2 + 2) \times 1.046 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

结果表明, 计算值和实验值非常接近。

【4.22】 用 C_{2v} 群的元进行相似变换, 证明 4 个对称操作分四类。[提示: 选群中任意一个操作为 S , 逆操作为 S^{-1} , 对群中某一个元(例如 C_2^1)进行相似变换, 若 $S^{-1}C_2^1S = C_2^1$, 则 C_2^1 自成一类。

解: 一个对称操作群中各对称操作间可以互相变换, 这犹如对称操作的“搬家”。若将群中某一对称操作 X 借助于另一对称操作 S 变换成对称操作 Y , 即:

$$Y = S^{-1}XS$$

则称 Y 与 X 共轭。与 X 共轭的全部对称操作称为该群中以 X 为代表的级或一类。级的阶次是群的阶次的一个因子。

若对称操作 S 和 X 满足:

$$SX = XS$$

则称 S 和 X 这两个操作为互换操作。互换操作一定能分别使相互的对称元素复原。例如, 反式- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 中 σ_h 和 C_2^1 可使 C_2 和 σ_h 复原。若一个群中每两个操作都是互换的, 则这样的群称为互换群。可以证明, 任何一个四阶的群必为互换群(读者可以用 C_{2v}, C_{2h} 和 D_2 等点群为例自行验证)。在任何一个互换群中, 每个对称操作必自成一个级或类。这一结论可证明如下:

设 X 为互换群中的任一操作, S 为群中 X 以外的任一操作, 根

据互换群的性质,有:

$$SX = XS$$

将上式两边左乘 S^{-1} , 得:

$$X = S^{-1}XS$$

这就证明了 X 按 S 变换成的对称操作仍为 X 。即 X 自成一类。

C_{2v} 点群为 4 阶互换群, 它的 4 个对称操作是: $E, C_{2(z)}^1, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ 。选 $C_{2(z)}^1$ 以外的任一对称操作 (例如 σ_{xz}) 对 $C_{2(z)}^1$ 进行相似变换:

$$\sigma_{xz}^{-1} C_{2(z)}^1 \sigma_{xz} = \sigma_{xz}^{-1} \sigma_{xz} C_{2(z)}^1 = C_{2(z)}^1$$

或

$$\begin{aligned} \sigma_{xz}^{-1} C_{2(z)}^1 \sigma_{xz} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = C_{2(z)}^1 \end{aligned}$$

(因为 $\sigma^{-1} = \sigma$, 故可以将第一个表示矩阵右上角的 -1 去掉)

根据上述说明, $C_{2(z)}^1$ 自成一类。同理, 其他 3 个对称操作也各自成一类。这就证明了 C_{2v} 点群的 4 个对称操作分 4 类。

【4.23】 用 C_{3v} 群的元进行相似变换, 证明 6 个对称操作分 3 类。

证明: C_{3v} 点群是 6 阶群, 其乘法表如下:

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_c	σ_a	σ_b
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_b	σ_c	σ_a
σ_a	σ_a	σ_b	σ_c	E	C_3^1	C_3^2
σ_b	σ_b	σ_c	σ_a	C_3^2	E	C_3^1
σ_c	σ_c	σ_a	σ_b	C_3^1	C_3^2	E

相应的对称图像和对称元素系示于图 4.23。

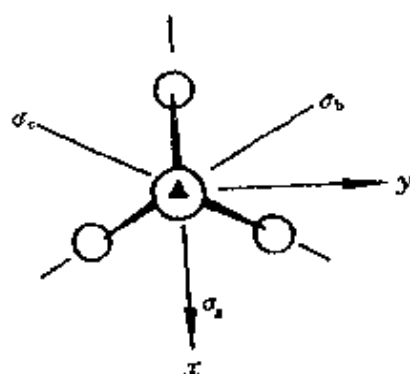


图 4. 23

(1) 根据乘法表可得:

$$E^{-1}\sigma_a E = E^{-1}\sigma_a = \sigma_a$$

$$\sigma_a^{-1}\sigma_a\sigma_a = \sigma_a^{-1}E = \sigma_a \text{ (反映操作与其逆操作相等)}$$

$$\sigma_b^{-1}\sigma_a\sigma_b = \sigma_b^{-1}C_3^1 = \sigma_c$$

$$\sigma_c^{-1}\sigma_a\sigma_c = \sigma_c^{-1}C_3^2 = \sigma_b$$

$$C_3^{-1}\sigma_a C_3^1 = C_3^{-1}\sigma_b = \sigma_c$$

$$C_3^{-2}\sigma_a C_3^2 = C_3^{-2}\sigma_c = \sigma_b$$

由上题的说明可知, σ_a , σ_b 和 σ_c 是相互共轭的对称操作, 它们形成以 σ_a 为代表的一类。当然, 亦可借助于 σ_b 以外的任一对称操作对 σ_b 进行相似变换, 或借助于 σ_c 以外的任一对称操作对 σ_c 进行相似变换, 结果相同。

(2) 根据乘法表得:

$$E^{-1}C_3^1 E = E^{-1}C_3^1 = C_3^1$$

$$C_3^{-1}C_3^1 C_3^1 = C_3^{-1}C_3^2 = C_3^1$$

$$C_3^{-2}C_3^1 C_3^2 = C_3^{-2}E = C_3^1$$

$$\sigma_a^{-1}C_3^1 \sigma_a = \sigma_a^{-1}\sigma_c = C_3^2$$

$$\sigma_b^{-1}C_3^1 \sigma_b = \sigma_b^{-1}\sigma_a = C_3^2$$

$$\sigma_c^{-1}C_3^1 \sigma_c = \sigma_c^{-1}\sigma_b = C_3^2$$

根据和(1)相同的理由, C_3^1 和 C_3^2 共轭, 形成一类。借助于 C_3^2 以外的任一对称元素对 C_3^2 进行相似变换, 结果相同。

(3) 在任何群中, $X^{-1}EX = E$, 即主操作 E 自成一类。

综上所述, C_{3v} 群的 6 个对称操作分成三类, 即 3 个反映操作形成一类, 两个旋转操作也形成一类, 主操作自成一类。

【评注】

由 4.22 和 4.23 两题可见, C_{2v} 群中的 4 个对称操作分为四类, 而 C_{3v} 群中的 6 个对称操作分为三类。其原因在于前者为互换群, 而后者为非互换群。不难证明, 任何一个互换群中的每一个对称操作都自成一类, 而非互换群则否。

由于 C_{2v} 群是互换群而 C_{3v} 群不是互换群, 因而, 在 4.22 题的证明中直接应用互换概念即可得出结论, 而在 4.23 题的证明中须应用乘法表。当然, 4.22 题亦可应用乘法表。应用群的乘法表解决此类问题是更一般(对各种群都适用)的方法。

【4.24】 试述红外活性的判据。

解: 严格意义上的红外光谱包括处在近红外区和中红外区的振动光谱及处在远红外或微波区的转动光谱。但通常所说的红外光谱是指前者, 而把后者称作远红外光谱。

分子在一定条件下产生红外光谱, 则称该分子具有红外活性。判断分子是否具有红外活性的依据是选择定则或称选律。具体地说:

非极性双原子分子, $\Delta v = 0, \Delta J = 0$, 不产生振动-转动光谱, 即无红外活性。极性双原子分子, $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \Delta J = \pm 1$, 产生振动-转动光谱, 即有红外活性。

在多原子分子中, 每一种振动方式都有一特征频率, 但并非所有的振动频率都能产生红外吸收从而可得到红外光谱。这是因为分子的红外光谱起源于分子在振(转)动基态 ψ_0 和振(转)动激发态 ψ_k 之间的跃迁。可以证明, 只有在跃迁过程中有偶极矩变化的振(转)动

(即 $\int \phi_a \mu \phi_b d\tau \neq 0$) 才会产生红外光谱。偶极矩改变大者, 红外吸收带就强; 偶极矩改变小者, 吸收带弱; 偶极矩不变者, 不出现红外吸收, 即为非红外活性。

【4. 25】 试述 Raman 活性的判据。

解: Raman 光谱的选律是: 具有各向异性的极化率的分子会产生 Raman 光谱。例如 H—H 分子, 当其电子在电场作用下沿键轴方向变形大于垂直于键轴方向时, 就会产生诱导偶极矩, 出现 Raman 光谱活性。

利用群论可很方便地判断分子的哪些振动具有红外活性, 哪些振动具有 Raman 活性。判断的标准是:

(1) 若一个振动隶属的对称类型和偶极矩的一个分量隶属的对称类型相同, 即和 x (或 y , 或 z) 隶属的对称类型相同, 则它具有红外活性。

(2) 若一个振动隶属的对称类型和极化率的一个分量隶属的对称类型相同, 即一个振动隶属于 $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ 这样的二元乘积中的某一个, 或者隶属于 $x^2 - y^2$ 这样的一个乘积的组合, 则它就具有 Raman 活性。

【4. 26】 既有旋光性又有偶极矩的分子属什么点群?

解: 有偶极矩的分子属于 C_n 或 C_{nv} 点群, 但属于 C_{nv} 点群的分子因具有镜面对称性而无旋光性, 所以既有旋光性又有偶极矩的分子只能是属于 C_n 点群的分子。

也可按下述思路分析:

分子既有旋光性, 它必无反轴对称性, 即不具有对称中心、镜面和 $4m$ (m 为自然数) 次反轴等第二类对称元素。这样的分子所属的点群有: C_n, D_n, T, O, I 。而在这些点群中, 只有 C_n 点群的分子具有偶极矩。因此, 既有旋光性又有偶极矩的分子属于 C_n 点群。

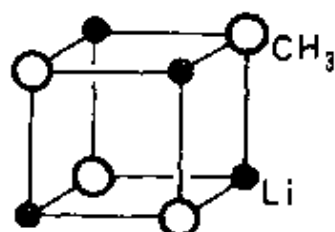
【4. 27】 写出 CH_3^+ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 、椅式

环己烷、XeOF₄ 等分子所属的点群。

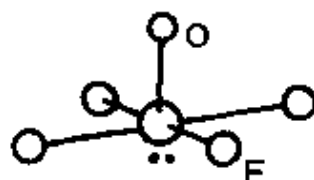
解：

分子	点群
CH_3^+	D_{3h}
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	C_{2v}
$\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4^+$	T_d
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	D_{2h}
椅式环己烷	D_{3d}
XeOF_4^*	C_{4v}

*

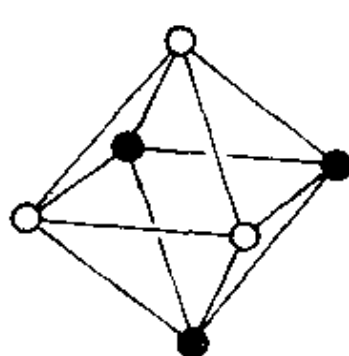


**

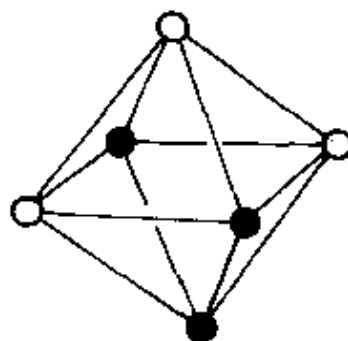


【4.28】 正八面体 6 个顶点上的原子有 3 个被另一种原子取代, 有几种可能的方式? 取代产物各属于什么点群? 取代产物是否具有旋光性和偶极矩?

解: 只有下列两种取代方式, 产物 a 属于 C_{3v} 点群, 产物 b 属于 C_{2v} 点群。两产物皆无旋光性, 而皆有偶极矩。



(a)



(b)

第五章 多原子分子的结构和性质

内 容 提 要

5.1 价电子对互斥理论

价电子对互斥理论认为：原子周围各个价电子对（包括成键电子对 bp 和孤对电子对 lp）之间由于相互排斥作用，在键长一定条件下，互相间距离愈远愈稳定。据此可以定性地判断分子的几何构型。

价电子对间的斥力来源于：各电子对之间的静电排斥作用和自旋相同的电子互相回避的效应。

当中心原子 A 的周围存在着 m 个配位体 L 和 n 个孤对电子对 $E(Al_mE_n)$ 时，考虑价电子对间的斥力，考虑多重键中价电子多、斥力大，考虑孤对电子对分布较大，以及电负性大小等因素，提出判断分子几何构型的规则：

(1) 为使价电子对斥力最小，将 $m+n$ 个原子和孤对电子对等距离地排布在同一球面上，形成规则的多面体形式。

(2) 键对电子排斥力的大小次序为：

三键—三键 > 三键—双键 > 双键—双键 > 双键—单键
> 单键—单键

(3) 成键电子对受核吸引，比较集中在键轴位置；孤对电子没有这种限制，显得肥大。价电子对间排斥力大小次序为：

$lp - lp \gg lp - bp > bp - bp$

lp 和 lp 必须排列在相互夹角 $> 90^\circ$ 的构型中。

(4) 电负性高的配位体吸引价电子的能力强，价电子离中心原子较远，占据空间角度相对较小。

价电子对互斥理论简单实用、判断结论准确,对分子结构能给以启发和预见。

5.2 杂化轨道理论

在周围原子作用下,根据原子的成键要求,将一个原子中原有的原子轨道线性组合成新的原子轨道,称为原子轨道的杂化,杂化后的原子轨道称为原子的杂化轨道。

杂化时,轨道的数目不变,轨道在空间的分布方向和分布情况发生改变。原子轨道在杂化过程中沿一个方向更集中地分布,成键能力增强。一般杂化轨道均和其他原子形成 σ 键或安排孤对电子,而不会以空的杂化轨道形式存在。

杂化轨道具有和s轨道、p轨道等原子轨道相同的性质,必须满足正交、归一性。两个等性杂化轨道的最大值之间的夹角 θ 可按下式计算:

$$\alpha + \beta \cos \theta + \gamma \left\{ \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\} = 0$$

式中 α 、 β 和 γ 分别为杂化轨道中s、p和d轨道所占的百分数。例如 CH_4 分子中,C原子以 sp^3 杂化轨道成键,每个 sp^3 杂化轨道中s轨道占25%,p轨道占75%。注意,杂化轨道的组合系数则用所占成分的平方根值:

$$\psi_{\text{sp}^3} = \sqrt{0.25}s + \sqrt{0.75}p$$

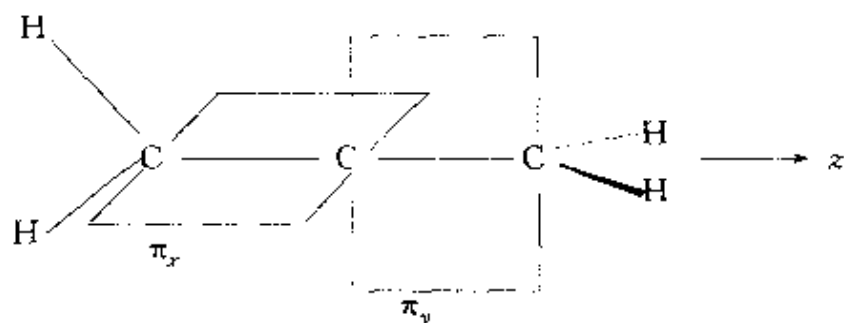
另外,此式不适用 dsp^2 杂化轨道。

对于两个不等性杂化轨道 ψ_i 和 ψ_j ,其最大值之间的夹角 θ_{ij} 可按下式计算:

$$\sqrt{\alpha_i} \sqrt{\alpha_j} + \sqrt{\beta_i} \sqrt{\beta_j} \cos \theta_{ij} + \sqrt{\gamma_i} \sqrt{\gamma_j} \left\{ \frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2} \right\} = 0$$

杂化轨道理论是通俗易懂而又应用广泛的一种理论,这与它能简明地阐明分子的几何构型及一部分分子的性质有关。

一个原子的杂化轨道和其他原子的轨道形成较强的 σ 键, 组成分子骨架。原子的部分价层轨道杂化后, 剩余的价轨道具有一定的方向性。常可和周围原子形成 π 键, π 键也有一定方向。例如, 丙二烯 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) 分子的中间 C 原子以 sp_x 杂化轨道和两端的 C 原子形成 2 个直线型的 σ 键, 3 个 C 原子在一条直线上。中间 C 原子还剩余 p_x 和 p_y 两个互相垂直、还和 z 轴垂直的价轨道。两端的 C 原子都采用 sp^2 杂化, 分别和两个 H 原子及中间的 C 原子成键。为了配合中间 C 原子剩余两个 p_x 和 p_y 轨道成键的条件, 左端的 C 原子是用 s, p_y, p_z 3 个轨道进行杂化, 形成平面三角形的 sp^2 杂化轨道, 剩余 p_x 轨道; 右端的 C 原子是用 s, p_x, p_z 三个轨道进行杂化, 形成平面三角形的 sp^2 杂化轨道, 剩余 p_y 轨道。这样中间 C 原子和两端 C 原子形成的 π 键是互相垂直的, 因而两端的 CH_2 基团也是互相垂直的, 如下图所示:



π 键显露在键轴之外, 易受干扰, 较 σ 键活泼; π 键电子容易变形极化, 因而含有 π 键的化合物折射度较大; $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 能级差范围常在紫外区, 因此只含 σ 键的化合物是无色的; 而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 能级差较小、接近可见光区, 含有 π 键的化合物容易产生颜色。

在化学反应中, 化学键数目不变, 键能改变。2 个 C—C 单键 (即 σ 键) 键能大于一个 C=C 双键 (即 1 个 σ 键和 1 个 π 键) 键能。因此, 在有机反应中, 有 σ 键变为 π 键时, 通常是吸热反应; 有 π 键变为 σ 键时, 通常是放热反应; 无 σ 和 π 键型转变的反应, 反应热很小。反应热的大小涉及反应焓变 (ΔH) 的大小, 再考虑反应时熵的改变

(ΔS), 就可以了解化学反应时自由焓的改变(ΔG), 以判断反应进行的方向和外界条件的影响。物质的各种宏观性质均有其内部结构根源, 要将物质微观的结构和宏观的热力学函数联系起来。

利用杂化轨道可以正确地理解弯键的结构, 还可理解共价键的饱和性和分子的不饱和度。

5.3 离域分子轨道理论

用分子轨道理论处理多原子分子, 可用非杂化的原子轨道进行线性组合, 构成离域的分子轨道, 这些轨道中的电子不是定域在两个原子之间, 而是遍及整个分子、在多个原子间离域运动。例如 CH_4 分子中的 8 个分子轨道是由 8 个原子轨道(即 C 原子的 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 和 4 个 H 原子的 $1s$ 轨道)线性组合而成。4 个 H 原子的 $1s$ 轨道先线性组合, 使之分别和中心 C 原子的 1 个原子轨道对称性匹配, 再进行组合成离域分子轨道。

离域分子轨道是单电子能量算符的本征态, 它的轨道可通过解单电子运动的本征方程得到, 是一个可观察量, 这种具有确定能量的分子轨道称为正则分子轨道。由 CH_4 分子的离域分子轨道出发计算得到的分子轨道能级与由光电子能谱所得的实验结果符合得很好, 可看出离域分子轨道理论的成功。

杂化轨道理论将 CH_4 分子中的 C 原子进行 sp^3 杂化, 每个杂化轨道和一个 H 原子的 $1s$ 轨道形成一个定域分子轨道, 在此成键轨道中的一对电子形成定域键 C—H。从衍射实验证明, CH_4 具有 T_d 点群对称性, 4 个 C—H 键是等同的。而离域分子轨道理论处理 CH_4 分子所得的能级图, 说明 4 个轨道的能级高低不同; ψ_a 能级低, 而 ψ_x, ψ_y 和 ψ_z 这三个能级高, 这从 CH_4 分子的光电子能谱图得到了证明。由这两个理论所得结果的差别说明: 不能把分子轨道理论中的成键轨道简单地和化学键直接联系起来。分子轨道是指分子中的单电子波函数, 本质上是离域的, 属于整个分子, 成键轨道上的电子对分

子中的每个化学键都有贡献,它们的成键作用是分摊到各个化学键上的。而定域键理论是指所有价电子在定域轨道区域内的平均行为,而不是某两个电子真正局限于某个定域区域内运动。

离域轨道和定域轨道两种模型是等价的,只是反映的物理图象有所差别。离域轨道能清楚地反映分子的谱学性质,定域轨道能直观地和分子的几何构型相联系。

5.4 HMO 法

HMO 法指 Hückel 分子轨道法,它是一个经验性的处理共轭分子的结构和性质的近似方法。

有机平面构型的共轭分子中, σ 键是定域键,构成分子骨架,而垂直于分子平面的 p 轨道组合成离域 π 键,所有 π 电子在整个分子骨架内运动。HMO 法假定:

- (1) 将 σ 键和 π 键分开处理;
- (2) σ 键形成不变的分子骨架,而 π 电子的状态决定分子的性质;
- (3) 每个 π 电子 k 的运动状态用 ψ_k 描述,其 Schrödinger 方程为: $\hat{H}_\pi \psi_k = E_k \psi_k$
- (4) 考虑各个 C 原子的 α 积分相同,各相邻 C 原子的 β 积分也相同,而不相邻原子的 β 积分和重叠积分 S 均为 0。

按上述假定,就不需要考虑势能函数 V 及 $\hat{H}_\pi$ 的具体形式,而可按下列步骤处理:

- (1) 共轭分子 π 电子的分子轨道 ψ 由 p 轨道 ϕ_i 线性组合而成:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n = \sum c_i\phi_i$$

- (2) 根据线性变分法得久期方程式(见 5.23 式)

- (3) 按上述假定(4)简化行列式方程,求出 n 个 E_k ,将每个 E_k 值代回久期方程求得 c_k 和 ψ_k 。

- (4) 画出 ψ_k 相应的能级 E_k 图,排布电子;画出 ψ_k 图形。

(5) 计算: 电荷密度 ρ_i (即 π 电子在第 i 个 C 原子附近出现的几率, $\rho_i = \sum_k n_k c_{ki}^2$); 键级 P_{ij} ($P_{ij} = \sum_k n_k c_{ki} c_{kj}$); 自由价 F_i ($F_i = \sqrt{3} - \sum_j P_{ij}$)。根据 ρ_i , P_{ij} 和 F_i 作分子图。

(6) 讨论分子的性质。

本节以丁二烯分子为例, 详细地介绍 HMO 法处理共轭分子的结构和性质, 学习时, 宜一步一步地联系实际、深入了解, 做到能够举一反三。

本节还用 HMO 法处理环状共轭多烯分子 C_nH_n , 得到 $4m+2$ 规则。这规则说明当 π 电子数 $n=4m+2$ 时, 在全部成键轨道中都充满电子, 反键轨道是空的, 构成稳定的 π 键体系; 当 $n=4m$ 时, 除成键轨道充满电子外, 它还有一对二重简并的非键轨道, 在每一轨道中有一个 π 电子, 从能量上看是不稳定的构型, 不具有芳香性。

5.5 离域 π 键和共轭效应

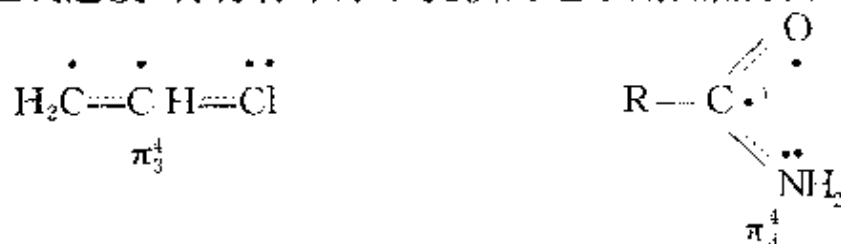
在经典结构式中, 由单键和双键交替连结的这些原子, 通常能够形成多原子 π 键, 又称离域 π 键。一般地说, 满足下面两个条件就可以形成离域 π 键:

- (1) 原子共面, 每个原子可提供一个方向相同的 p 轨道;
- (2) π 电子数少于参加成键的 p 轨道数的 2 倍。

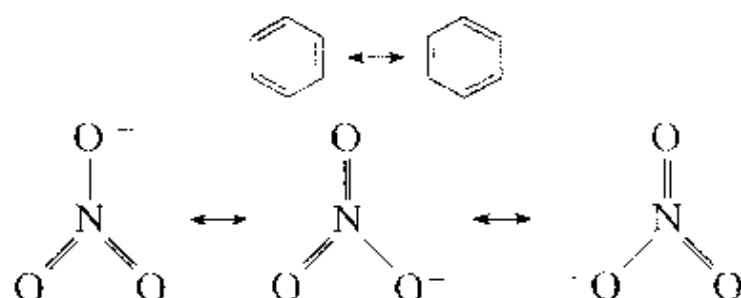
注意这两个条件不是绝对的, 常常还要由分子的性质进行判断。

离域 π 键可用 π_n^m 表示, 下标 n 为参加成键的原子数目, 上标 m 为电子数。含有离域 π 键的分子, 常常又称共轭分子。

共轭分子的结构可用分子的结构式中将参加形成离域 π 键的原子间用虚线连接, 再将各个原子提供的电子用黑点表示, 例如:



共轭分子的结构也可用两个或多个价键共振结构式表达,把分子的真实结构看作由这些价键结构的共振式叠加的结果,例如:



由于离域 π 键的形成,共轭分子的性质不能简单地看作各个单键和双键性质的简单加和,而表现出特有的性能,称为共轭效应或离域效应。共轭效应是化学中的一种基本效应,主要表现在:

(1) 对分子构型的影响:当用单双键交替的经典结构式表达共轭分子结构时,单键缩短、双键增长,即键长均匀化;参加共轭的原子保持共面;经典结构式中的单键不能自由旋转。

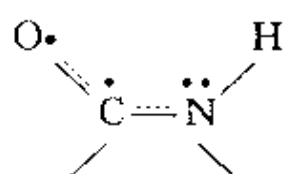
(2) 增加物质的导电性能。

(3) 离域 π 键的形成,增大 π 电子活动范围,使体系能级降低、能级间隔变小,相应光谱的波长变长。

(4) 影响物质的酸碱性。

(5) 影响化合物的化学反应性能。

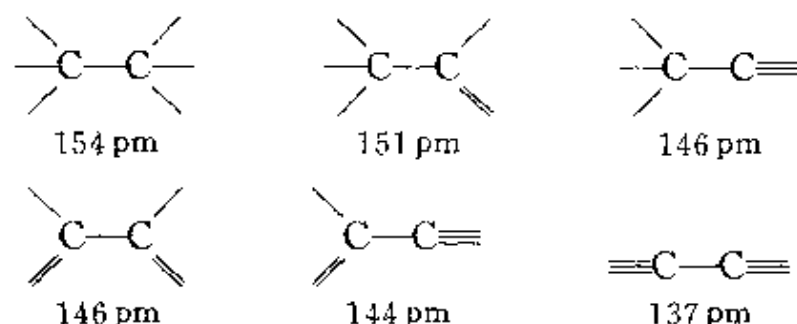
在多肽和蛋白质分子中,酰胺基团($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$)中 C—N 键和相邻的 C=O 键中的 π 电子形成的离域 π 键,称为肽键:



肽键的形成使 C—N 具有双键成分,表现在键长缩短($\sim 132 \text{ pm}$)、C—N 和周围原子共平面,即形成平面构象而不能自由旋转等。

超共轭效应是指由 π 键轨道与相邻原子或基团的轨道相互叠加而形成离域轨道, π 键电子与 σ 键电子间相互作用产生的离域效应。

例如,与单键相邻的多重键将使单键的键长缩短:



超共轭效应将改变分子的电性和光谱谱线的波长。

5.6 分子轨道的对称性和反应机理

本节学习三个问题:

1. 有关化学反应的原理和概念

化学反应的实质有两个方面:一是分子轨道在化学反应过程中进行改组,在改组时涉及分子轨道的对称性;二是电荷分布发生改变,电子发生转移,电子转移时一般削弱原有化学键,加强新的化学键,使产物分子稳定。

化学反应的可能性和限度由化学势决定,反应沿化学势降低的方向进行,直至化学势相等,达到化学平衡。

化学反应的速度决定于活化能的高低:活化能高,反应不易进行,反应速度慢;活化能低,反应容易进行,反应速度快。在反应时,若正反应是基元反应,则逆反应也是基元反应,且经过同一活化体。

化学反应的条件指在加热(Δ)下进行、或在光照($h\nu$)下进行、或在催化剂作用下进行。不同的条件影响电子所处的分子轨道,要根据具体条件进行分析。

2. 前线轨道理论

分子轨道中最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)合称为前线轨道。前线轨道理论认为:

(1) 分子在反应过程中,分子轨道发生相互作用,优先起作用的

是前线轨道。当两个分子互相接近时,一个分子中的 HOMO 和另一个分子中的 LUMO 必须对称性合适才能起反应。

(2) 互相起作用的 HOMO 和 LUMO 的能级高低接近。

(3) 电子的转移要和削弱旧的化学键一致。

按照上述理论可分析双分子化学反应进行难易的原因及反应所需的条件和反应的方式。

3. 分子轨道对称守恒原理

这个原理是将整个分子轨道一起考虑,即在一步完成的化学反应中,若反应物分子和产物分子的分子轨道对称性一致时,即从反应物、中间态到产物,分子轨道始终保持某一对称性,反应容易进行。

分子轨道对称守恒原理是将反应过程分子轨道的变化关系用能量相关图联系起来,使得:

(1) 反应物的分子轨道和产物的分子轨道一一相对应;

(2) 相关轨道的对称性相同;

(3) 相关轨道的能量相近;

(4) 对称性相同的相关线不相交。

在能量相关图中,若产物的成键轨道都只和反应物的成键轨道相关联,则反应活化能低,易于反应,称作对称允许,加热即可实现;若有成键轨道和反键轨道相关联,则反应活化能高,难于反应,称作对称禁阻,需要光照将电子激发到激发态。所以分子轨道的对称性控制基元反应进行的条件和方式。对 C_2 轴对称,采用顺旋方式;对镜面 σ 对称,采用对旋方式。

含有 $4m$ 个 π 电子体系,如丁二烯电环合或环丁烯开环,加热条件下进行的是顺旋反应,光照条件下进行对旋反应;含有 $4m+2$ 个 π 电子体系,加热条件下进行的是对旋反应,光照条件下进行的是顺旋反应。产物分子的构型可根据分子轨道对称性和反应条件选择。

5.7 共价键的键长和键能

通过衍射和光谱方法,已测出大量共价化合物分子的键长,为人们了解分子的结构提供了大量数据。由于各种分子内部结构不同,相同种类的共价键键长彼此间略有差异,这种差异是了解各种化学效应,如共轭效应、超共轭效应、诱导效应、空间阻碍效应等对分子结构和性能的影响、了解各种分子的特性的的重要依据。

将相同种类的共价键求出它们的平均值,得到各种共价键的典型键长值。这种键长值具有两重应用意义:一是作为相对的标准和实际分子中的键长值比较,讨论分子的性质;另一方面是用以推引出原子的共价半径值。原子的共价半径可以了解原子的大小等特性,用更少量的数据概括大量的典型的共价键键长值。

利用两个相同原子的共价单键的键长除以 2,即得到该原子的共价单键半径。从两个成键原子的共价半径加和在一起,即得到共价键的键长。这时应考虑两点:

(1) 异核原子间键长的计算值常比实验测定值稍大。因为原子电负性的差异,额外增加原子间吸引力,使键缩短。这时可根据原子共价半径和电负性差值计算键长(取 pm 为单位):

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 9|\chi_A - \chi_B|$$

(2) 利用计算值和实测值的差异,探讨化学键的性质。

双原子分子 A—B 的键能是指在 0.1013 MPa 和 298 K 时下式焓的改变量:



可由光谱解离能 D_0 考虑温度影响计算到 298 K 时的解离能 D_{298} 得到。

对多原子分子,分子中的全部化学键键能的总和等于把这个分子分解为组成它的全部原子时所需要的能量。

键能数据的大小遵循两个方面规律:(a) $2E_{A-B} > E_{A-A} + E_{B-B}$;

(b) $2E_{C-C} > E_{C=C}$ 。

可以利用键能数据估算化学反应热。根据反应前后反应物分子和产物分子的化学键种类和数目,计算出各自键能,按下式即得反应焓变 ΔH :

$$\Delta H = \text{反应物分子中键能的总和} - \text{产物分子中键能的总和}$$

5.8 分子间作用力和分子的大小形状

分子间作用力是除共价键、离子键和金属键外,基团间和分子间相互作用力的总称。这些作用力的名称和表现的能量与距离的关系有:荷电基团静电作用($1/r$)、离子-偶极子作用($1/r^2$)、离子-诱导偶极子作用($1/r^4$)、偶极子-偶极子作用($1/r^6$)、偶极子-诱导偶极子作用($1/r^6$)、诱导偶极子-诱导偶极子作用($1/r^6$)、氢键、疏水基团相互作用、非键电子排斥作用($1/r^9-1/r^{12}$)等。

分子间作用力对分子的键长和键角等构型的影响一般很小,但对围绕单键旋转的扭角等构象的改变影响很大。分子的构象决定于分子间的作用力或非共价键的作用力。分子间作用力对分子的几何学和分子的性质影响很大。

大分子或高分子内部基团间的相互作用,也和分子间的作用相似。

在上述和 $1/r^5$ 成比例的三种作用力通称范德华力。这三种作用的能量可按下列公式计算:

(1) 静电力,指偶极子-偶极子相互作用:

$$E_{\text{静}} = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT r^6 (4\pi\epsilon_0)^2}$$

式中 μ_1 和 μ_2 分别是两个相互作用分子的偶极矩, r 是分子质心间的距离, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度,负值代表能量降低。

(2) 诱导力,指偶极子-诱导偶极子相互作用:

$$E_{\text{诱}} = - \frac{\alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

μ_1 为分子 1 的偶极矩, α_2 为分子 2 的极化率。

(3) 色散力, 指非极性分子的诱导偶极矩-诱导偶极矩的相互作用:

$$E_e = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \left\{ \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \right\} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

I_1 和 I_2 为分子 1 和 2 的电离能。

在许多文献和书籍中列出水分子的范德华作用能数据, 水的范德华作用能达 $47.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在这数据中包括了氢键键能。

分子间的排斥力是短程力, 当分子靠近时, 排斥力明显。分子间相距较远时, 吸引力明显。分子间相互作用势能可用 Lennard-Jones (林纳德-琼斯) 的 6-12 关系式表达:

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

根据这公式可看出在 $E \cdot r$ 曲线中, 会出现能量的最低点, 这时排斥和吸引达到平衡。相应这点的距离为平衡距离。相邻分子相互接触的原子间的距离为该两原子的范德华半径和。通过实验测定分子晶体的结构, 可求得不同分子的原子间的接触距离, 从而推引出原子的范德华半径。

根据分子的结构式和键长、键角、扭角等数据, 可以搭出分子的骨架, 再考虑分子中各个原子的范德华半径, 就可得到分子的形状和大小。分子的大小和形状在化学中有重要的意义。可以了解空间阻碍效应、可以计算摩尔体积、可以了解表面吸附性质等等。

5.9 核磁共振谱

和电子一样, 原子核也有自旋运动, 由核自旋量子数 I 及核自旋磁量子数 m_I 描述。核自旋角动量 M_N 和核自旋磁矩 μ_N 分别为:

$$M_N = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$\mu_N = g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)}$$

式中 g_N 是核的 g 因子, β_N 为核磁子。

在强度为 B 的恒定磁场作用下, 核磁矩有 $2I+1$ 种取向, 相应地产生 $2I+1$ 个磁能级:

$$E = -\mu_N B \cos\theta$$

θ 是 μ 与 B 的夹角。若在与恒定磁场方向垂直的方向上再加一交变电磁场, 当此电磁辐射频率与核磁能级间隔相当时, 电磁波被吸收, 发生核磁共振, 共振频率一般位于电磁波射频部分。

$I=0$ 的核无 NMR 谱; $I \geq 1$ 的核由于有电四极矩, 使吸收线宽化而失去化学上有价值的细节的信息, 所以通常只研究 $I = \frac{1}{2}$ 的核, 其中应用最多的是 ^1H 和 ^{13}C 。

对 ^1H , $I = \frac{1}{2}$, m_I 可为 $-\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$ 。随外磁场 B 增加, 不同 m_I 值的能级间隔增大。在外磁场为 1 T 时, ^1H 核的吸收频率为 42.576 MHz。

NMR 的主要参量是化学位移 δ , 它是指由于周围化学环境不同, 核周围电子云的密度不同, 对核的屏蔽作用不同; 屏蔽作用强, 核感受到的有效磁场强度小, 使共振峰发生位移, 这种改变叫化学位移。通常选屏蔽作用强的四甲基硅、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (称 TMS) 作为参比物, 所以化学位移 δ 是无量纲的值。化学位移对各种基团具有一定特征性, 是鉴定基团、确定分子结构的重要信息。

NMR 是化学中最重要的谱学技术。根据峰的位置可鉴定是什么基团、根据峰的数目了解该核所处不同化学环境数目、峰的面积确定各类基团中核数目的比、根据自旋裂分可了解各种环境下核的相互作用。随着高强磁场超导 NMR 问世, 使 NMR 的应用扩展到生物学的许多领域。 ^{13}C FT NMR 的应用, 以及二维和多维 NMR 的发展, 提供解决化学结构的丰富信息。

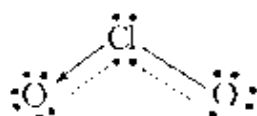
习 题 解 析

【5.1】 对下列分子和离子： CO_2 , NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- , SO_2 , ClO_2 , O_3 等，判断它们的形状，指出中性分子的极性，指出每个分子和离子的不成对电子数。

解：根据价键理论（特别是杂化轨道理论）和分子轨道理论（包括离域 π 键理论）分析诸“分子”的成键情况，即可推断出它们的形状、极性和不成对电子数。兹将推断结果列于下表：

分子或离子	成键情况	几何构型	点群	极性情况	不成对电子数
CO_2	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{C}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}$	直线形	$D_{\infty h}$	非极性	0
NO_2^+	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—}\text{N}^{\oplus}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}$	直线形	$D_{\infty h}$	—	0
NO_2	$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	弯曲形	C_{2v}	极性	1
NO_2^-	$\begin{array}{c} \text{N}^{\ominus} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	弯曲形	C_{2v}	—	0
SO_2	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	弯曲形	C_{2v}	极性	0
ClO_2	$\begin{array}{c} \ddot{\text{Cl}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	弯曲形	C_{2v}	极性	1
O_3	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}} \quad \ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	弯曲形	C_{2v}	极性	0

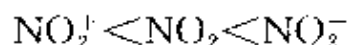
【评注】表中 ClO_2 分子的成键情况也可写成：



左右两边形成 $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$ 配键的几率相等，分子呈 C_{2v} 对称性。

【5.2】指出 NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- 中 $\text{N}-\text{O}$ 键的相对长度，说明理由。

解：三个“分子”中 $\text{N}-\text{O}$ 键的相对长度次序为：



理由简述如下：

在 NO_2^+ 离子中，N 原子除采用 sp 杂化轨道成 σ 键外，还与 2 个 O 原子共同形成 2 个 π_3^4 离域 π 键，键级较大，从而使 $\text{N}-\text{O}$ 键大大缩短。有人认为，由于 N 原子采用的杂化轨道中 s 成分较高而导致了 $\text{N}-\text{O}$ 键键长缩短，这似乎不妥。而在 NO_2 分子和 NO_2^- 离子中，N 原子采用 sp^2 杂化轨道与 O 原子形成 σ 键，此外还形成 1 个 π_3^4 离域 π 键，键级较小，因而 $\text{N}-\text{O}$ 键相对长些。在 NO_2 分子中，N 原子的一个 sp^2 杂化轨道上只有一个孤电子，它对键对电子的排斥作用较小，使得键角相对较大而键长相对较小。而在 NO_2^- 中，N 原子的一个 sp^2 杂化轨道上有一对孤对电子，它们对键对电子的排斥作用较大，使得键角相对较小而键长相对较大。有人从比较 NO_2 分子和 NO_2^- 离子 π 键键级的相对大小出发来说明两者 $\text{N}-\text{O}$ 键长的差别，但论据不是很有力。

从分析成键情况出发，对 3 个“分子”的键参数相对大小的预测与列于下表的实验结果一致。

分子或离子	键角值	键长/pm
NO_2^+	180°	115.4
NO_2	132°	120.1
NO_2^-	115.4°	123.6

【5.3】 利用价电子对互斥理论说明下列分子的形状:

$\text{XeF}_4, \text{XeO}_4, \text{XeO}_3, \text{XeF}_2$ 和 XeOF_4 。

解: 根据价电子对互斥理论, 按照 AL_mE_n 计算 $m+n$ 数 $\rightarrow$ 确定价电子空间分布 $\rightarrow$ 计算孤对电子对数 n 及其分布 $\rightarrow$ 找出分子可能的几何构型这样的思路, 再考虑孤电子对的特殊作用(特别是夹角小于或等于 90° 的电子对间的排斥作用)、元素的电负性、是否有多重键(粗略推断几何构型时按键区数计算, 比较键角大小时需加以区别)以及等电子原理等, 即可确定许多分子的几何构型。按此思路和方法处理上述分子, 所得结果列表如下:

分 子	XeF_4	XeO_4	XeO_3	XeF_2	XeOF_4
$m+n$ (不计 π 电子)	6	4	4	5	6
价电子空间分布	八面体	四面体	四面体	三角双锥	八面体
孤对电子对数	2	0	1	3	1
配位原子数 (σ 电子对)	4	4	3	2	5
几何构型	正方形	四面体	三角锥	直线形	四方锥

【5.4】 利用价电子对互斥理论说明 $\text{AsH}_3, \text{ClF}_3, \text{SO}_3, \text{SO}_3^{2-}, \text{CH}_3^+$ 和 CH_3^- 等分子和离子的几何形状, 并指出哪些分子有偶极矩。

解: 按5.3题的思路和方法, 尤其要考虑“肥大”的孤对电子对对相邻电子对有较大排斥作用这一因素, 即可推测出各分子和离子的几何形状, 进而判断出分子是否有偶极矩。结果示于下表:

分子或离子	AsH_3	ClF_3	SO_3	SO_3^{2-}	CH_3^+	CH_3^-
$m+n$ 数	4	5	3	4	3	4
价电子空间分布	四面体	三角双锥	平面 三角形	四面体	平面 三角形	四面体
孤对电子对数	1	2	0	1	0	1
配位原子数	3	3	3	3	3	3

续表

分子或离子	AsH ₃	ClF ₃	SO ₂	SO ₃ ²⁻	CH ₃ ⁻	CH ₃
几何形状	三角锥	T形	平面三角形	三角锥	平面三角形	三角锥
是否有偶极矩	有	有	无	-	-	-

表中 ClF₃ 分子中 Cl 原子周围的 5 对价电子按三方双锥分布, 可能的形状有下面三种:

	 (A)	 (B)	 (C)
lp-lp	0	1	0
lp-bp	4	3	6
bp-bp	2	2	0

(A) 和 (B) 相比, (B) 有 lp-lp (孤对-孤对) 排斥作用代替 (A) 的 lp-bp (孤对-键对) 相互作用, 故 (A) 比 (B) 稳定。(A) 和 (C) 比较, (C) 有 2 个 lp-bp 相互作用代替了 (A) 的 2 个 bp-bp 相互作用, 故 (A) 最稳定。

【5.5】 说明下列两组化合物分子中键角大小的变化次序, 并解释原因。

(a) NH₃, PH₃, AsH₃, SbH₃ (b) NF₃, NH₃

解:

(a) 在 4 个分子中, 中心原子都以 sp^3 杂化轨道与 H 原子的 1s 轨道形成 σ 键, 分子呈三角锥构型, 属 C_{3v} 点群。从 NH₃ 到 SbH₃, 中心原子的电负性依次降低, 对成键电子对的吸引力依次减小, 使成键电子对到中心原子的距离依次增大, 相互间的排斥作用依次减弱, 因而键角依次减小 (原子半径也是一个因素, 但影响较小)。预测与实验结果一致。

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
107.3°	93.5°	91.8°	91.3°

(b) 对 NF_3 和 NH_3 来说, 中心原子相同, 而配位原子的电负性差别很大。在 NF_3 分子中, 由于 F 的电负性很大, 成键电子对靠近 F 原子, 电子对之间的斥力较小, 因而键角较小。 NH_3 分子的情况恰恰相反, 由于 H 的电负性比 N 的电负性小, 成键电子对靠近 N 原子, 相互间斥力较大, 因而键角较大。预测结果也与实验值一致:

NF_3	102.5°	NH_3	107.3°
---------------	---------------	---------------	---------------

【5.6】 写出下列分子或离子的中心原子所采用的杂化轨道: CS_2 , NO_2^+ , NO_3^- , BF_3 , CBr_4 , PF_4^+ , SeF_6 , SiF_5^- , AlF_6^{3-} , IF_6^+ , MnO_4^- , MoCl_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$ 。

解: 在基础课学习阶段, 判断分子中某一原子是否采用杂化轨道以及采用何种杂化轨道成键, 主要依据是该分子的性质和几何构型, 特别是几何构型。上述分子或离子的几何构型及中心原子所采用的杂化轨道见下表:

分子或离子	几何构型	中心原子的杂化轨道
CS_2	直线形	sp
NO_2^+	直线形	sp
NO_3^-	三角形	sp^2
BF_3	三角形	sp^2
CBr_4	四面体	sp^3
PF_4^+	四面体	sp^3
SeF_6	八面体	sp^3d^2
SiF_5^-	四方锥	sp^3d
AlF_6^{3-}	八面体	sp^3d^2
IF_6^+	八面体	sp^3d^2
MnO_4^-	四面体	sd^3
MoCl_5	三角双锥	d^3sp
$(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$	准四面体	sp^3

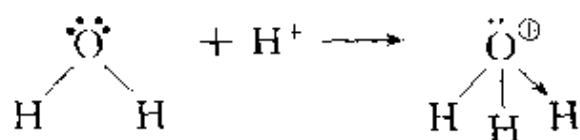
【5.7】 请自己找出10种化合物, 用价键理论写出它们的结构式, 然

后根据结构式逐个地按它们具有的特色讨论它们的立体构型和性质。构型中包括分子的形状、共面性等；性质中包括物理性质，如旋光性、极性、在水中的溶解性、磁性等，也包括化学性质，如不饱和性、稳定性等。

【5.8】 为什么存在 OH_3^+ 和 NH_4^+ 而不存在 CH_5^+ ？为什么存在 SF_6 而不存在 OF_6 ？

解：根据价键理论和分子轨道理论，原子的成键数目主要取决于该原子能够提供的符合成键条件的原子轨道数目。 $\text{C}, \text{N}, \text{O}$ 都是第二周期的元素，它们的原子都只有4个价层轨道，最多可形成4个共价单键。不管这些原子以纯原子轨道还是以杂化轨道参与成键，与之以单键相结合的配位原子数最大为4。这是由共价键的饱和性所决定的。因此， OH_3^+ 和 NH_4^+ 都可存在，而 CH_5^+ 和 OF_6 不存在。

在 OH_3^+ 中， O 原子的 sp^3 杂化轨道与 H 原子的 $1s$ 轨道重叠形成 σ 键，离子呈三角锥形，属 C_{3v} 点群。作为一种理解， OH_3^+ 的形成可用下式表示：



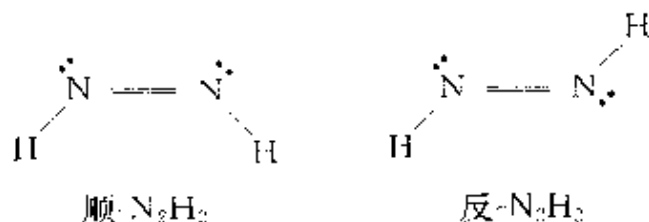
由于 O 原子的半径较小，已带正电荷，剩下的 sp^3 杂化轨道上的孤对电子很难再接受质子而生成 OH_4^{2+} 。 NH_4^+ 的成键情况与 OH_3^+ 相似，只是几何构型不同、所属点群不同而已（ NH_4^+ 属 T_d 点群）。

对于第三周期的元素，其原子有9个价层轨道，理论上最多可形成9个共价单键，但 d 轨道能否有效地参加成键，还要看它的分布情况。若 d 轨道分布弥散，离核较远，则成键效率低，或根本不能参与成键；反之，则可有效地参与成键。 SF_6 分子的成键情况属于后者，又由于 S 原子的半径较大，周围有足够的空间容纳6个配位原子，因而 SF_6 分子能够稳定地存在。在该分子中， S 原子以 sp^3d^2 杂化轨道与 F 原子成键，分子呈正八面体构型，属于 O_h 点群。这样的结构决定了

SF_6 的某些性质,如它是绝缘性能良好的液体,可作变压器油。

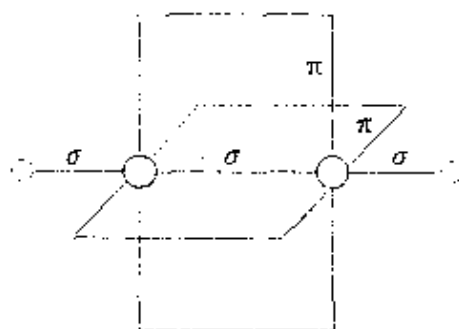
【5.9】 N_2H_2 有两种同分异构体,是哪两种?为什么 C_2H_2 无同分异构体?

解: N_2H_2 分子中 $\text{N}=\text{N}$ 为双键,不能自由旋转(因双键中 π 轨道叠加有方向性),故有顺式和反式两种异构体,它们的结构式如下:



两种异构体中 N 原子都用 sp^2 杂化轨道成键,分子呈平面形。顺- N_2H_2 分子属 C_{2v} 点群,反- N_2H_2 分子属 C_{2h} 点群。两者皆无旋光性。

C_2H_2 分子的 C 原子采用 sp 杂化轨道成键,分子呈直线形,属 $D_{\infty h}$ 点群,因而它无同分异构体。 C_2H_2 分子的结构如下:



【5.10】 试证明含 C, H, O, N 的有机分子,若相对分子质量为奇数,则分子中含 N 原子数必为奇数;若相对分子质量为偶数,则含 N 原子数必为偶数。

论证: 本题所涉及的是分子中各原子相互化合时的数量关系,其实质是共价键的饱和性。这些数量关系对于确定有机化合物的结构式很有用。

分子中各个原子周围化学键数目的总和为偶数(n 重键计作 n 个单键)。由此可推得,具有奇数个单键的原子的数目之和必为偶数,

即奇数价元素的原子数之和必为偶数。在含 C, H, O, N 的有机物分子中, C 和 O 是偶数价原子, H 和 N 是奇数价原子。因此, H 和 N 原子数之和为偶数, 即 H 原子数为奇数时 N 原子数亦为奇数; H 原子数为偶数时 N 原子数亦为偶数。

含 C, H, O, N 的有机化合物, 其相对分子质量为:

$$12n_C + 16n_O + 14n_N + n_H$$

式中 n_C, n_O, n_N 和 n_H 分别是 C, O, N 和 H 的原子数。由于前三项之和为偶数, 因而相对分子质量的奇偶性与 H 原子数的奇偶性一致。而上面已证明, H 原子数的奇偶性与 N 原子数的奇偶性一致。所以, 相对分子质量的奇偶性与 N 原子数的奇偶性一致, 即相对分子质量为奇数时 N 原子数必为奇数; 相对分子质量为偶数时 N 原子数必为偶数。

【5. 11】 由 $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y 轨道组成 dsp^2 杂化轨道: $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ 。这些轨道极大值方向按平面四方形分别和 x, y 轴平行。根据原子轨道正交、归一性推出各个杂化轨道的 d, s, p_x, p_y 的组合系数, 验证这些杂化轨道是正交、归一的。

解: 因为4个 dsp^2 杂化轨道是等性的, 所以每一杂化轨道的 s, p 和 d 成分依次为 $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{4}$ 。这些成分值即 s, p 和 d 轨道在组成杂化轨道时的组合系数的平方。据此, 可求出各轨道的组合系数并写出 dsp^2 杂化轨道的一般形式:

$$\Phi_{dsp^2} = \frac{1}{2}\phi_s + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_p + \frac{1}{2}\phi_d$$

根据题意, 4个 dsp^2 杂化轨道的极大值方向按平面四方形分别和 x, y 轴平行。设4个杂化轨道 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 和 ϕ_4 的极大值方向分别在 x 轴的正方向、 x 轴的负方向、 y 轴的正方向和 y 轴的负方向, 则这4个杂化轨道可写成:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\phi_s + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_x} + \frac{1}{2}\phi_{d_{x^2-y^2}}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}\phi_s - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_x} + \frac{1}{2}\phi_{d_{x^2-y^2}}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}\phi_s + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_y} - \frac{1}{2}\phi_{d_{x^2-y^2}}$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}\phi_s - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_y} - \frac{1}{2}\phi_{d_{x^2-y^2}}$$

这4个 dsp^2 杂化轨道是正交、归一的。归一性可用该杂化轨道的一般形式证明如下：

$$\begin{aligned} \int \Phi_{dsp^2}^2 d\tau &= \int \left(\frac{1}{2}\phi_s + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_x} + \frac{1}{2}\phi_d \right)^2 d\tau \\ &= \int \left(\frac{1}{4}\phi_s^2 + \frac{1}{2}\phi_{p_x}^2 + \frac{1}{4}\phi_d^2 + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_s\phi_{p_x} + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2}\phi_s\phi_d + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_x}\phi_d \right) d\tau \\ &= \frac{1}{4} \int \phi_s^2 d\tau + \frac{1}{2} \int \phi_{p_x}^2 d\tau + \frac{1}{4} \int \phi_d^2 d\tau + \frac{\sqrt{2}}{2} \int \phi_s\phi_{p_x} d\tau + \\ &\quad \frac{1}{2} \int \phi_s\phi_d d\tau + \frac{\sqrt{2}}{2} \int \phi_{p_x}\phi_d d\tau \\ &= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + 0 + 0 + 0 \\ &= 1 \end{aligned}$$

正交性证明如下：

$$\begin{aligned} \int \phi_1 \phi_2 d\tau &= \int \left(\frac{1}{2}\phi_s + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_x} + \frac{1}{2}\phi_{d_{x^2-y^2}} \right) \left(\frac{1}{2}\phi_s - \right. \\ &\quad \left. \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_x} + \frac{1}{2}\phi_{d_{x^2-y^2}} \right) d\tau \\ &= \int \left[\left(\frac{1}{2}\phi_s + \frac{1}{2}\phi_{d_{x^2-y^2}} \right)^2 - \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\phi_{p_x} \right)^2 \right] d\tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int \left(\frac{1}{4} \psi_s^2 + \frac{1}{4} \psi_{d_{x^2-y^2}}^2 + \frac{1}{2} \psi_s \psi_{d_{x^2-y^2}} - \frac{1}{2} \psi_{p_x}^2 \right) d\tau \\
&= \frac{1}{4} \int \psi_s^2 d\tau + \frac{1}{4} \int \psi_{d_{x^2-y^2}}^2 d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_s \psi_{d_{x^2-y^2}} d\tau - \frac{1}{2} \int \psi_{p_x}^2 d\tau \\
&= \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 0 - \frac{1}{2} \\
&= 0
\end{aligned}$$

任选两个杂化轨道,都得同样结果。

【5.12】 臭氧 O_3 的键角为 116.8° , 若用杂化道 $\psi = c_1\psi_{2s} + c_2\psi_{2p}$ 来描述中心氧原子的成键轨道, 试按键角与轨道成分的关系式 $\cos\theta = -c_1^2/c_2^2$ 计算:

- (a) 成键杂化轨道 ψ 中系数 c_1 和 c_2 值;
- (b) 成键杂化轨道的每个原子轨道贡献的百分数。

解:

(a) 根据杂化轨道 ψ 的正交、归一性可得下列联立方程[在本题中方程(2)作为已知条件给出]:

$$\int \psi^2 d\tau = \int (c_1\psi_{2s} + c_2\psi_{2p})^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (1)$$

$$c_1^2/c_2^2 = -\cos\theta = -\cos 116.8^\circ = 0.4509 \quad (2)$$

解之,得:

$$c_1^2 = 0.3108, \quad c_1 = \pm 0.56$$

$$c_2^2 = 0.6892, \quad c_2 = \pm 0.83$$

所以, O_3 的中心 O 原子的成键杂化轨道为:

$$\psi_{成} = 0.56\psi_{2s} + 0.83\psi_{2p}$$

而被孤对电子占据的杂化轨道为:

$$\begin{aligned}
\psi_{孤} &= \sqrt{1 - 2 \times 0.3108} \psi_{2s} + \sqrt{2 - 2 \times 0.6892} \psi_{2p} \\
&= 0.62\psi_{2s} + 0.79\psi_{2p}
\end{aligned}$$

可见, $\psi_{孤}$ 中的 s 成分比 $\psi_{成}$ 中的 s 成分多。

(b) 按态叠加原理, 杂化轨道中某一原子轨道所占的成分(即该原子轨道对杂化轨道的贡献)等于该原子轨道组合系数的平方。因此, ψ_{2s} 和 ψ_{2p} 对 $\psi_{\text{成}}$ 的贡献分别为 c_1^2 和 c_2^2 , 即分别约为 0.3108 和 0.6892。

【5.13】 $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$ 为直线型对称构型, 是已知最强的氢键。

(a) 试画出由原子轨道叠加成分子轨道的图形;

(b) 画出 HF_2^- 的分子轨道能级图;

(c) 判断这离子是顺磁性的还是反磁性的;

(d) 估计 HF_2^- 中 $\text{H}-\text{F}$ 键的键级。

解:

(a) 根据分子轨道理论, 由原子轨道有效地组合成分子轨道必须满足能级高低相近、轨道最大重叠和对称性匹配等3个条件。其中对称性匹配是首要条件。因此, 由原子轨道叠加成分子轨道的图形[见图5.13(a)]必须体现出轨道最大重叠和对称性匹配这两个条件, 而轨道能级图[见图5.13(b)]则应当反映出参与组合的原子轨道的能级相近这一条件。

以 z 轴为键轴, F 原子的 $2p_z$ 轨道(其上只有一个电子)沿 z 轴的正、负方向与 H 原子的 $1s$ 轨道重叠, 形成分子轨道。若两个 p_z 轨道都与 $1s$ 轨道同号重叠, 则形成成键轨道 σ ; 若一个 p_z 轨道与另一个 p_z 轨道异号重叠, 而 H 原子的 $1s$ 轨道不参加, 则形成非键轨道 σ' ; 若两个 p_z 轨道都与 $1s$ 轨道异号重叠, 则形成反键轨道 σ^* 。三个分子轨道都是 σ 型的, 它们分别具有 0、1 和 2 个节面。由成键原子轨道叠加成成键分子轨道的轮廓图示于图5.13(a)中(图形未反映出轨道的相对大小):

(b) HF_2^- 的分子轨道能级图示于图5.13(b)中;

(c) 该离子无不成对电子, 故为反磁性。

(d) HF_2^- 中有两个 $\text{H}-\text{F}$ 键, 但只有 2 个成键电子, 所以 $\text{H}-\text{F}$ 键键级为 $1/2$ 。

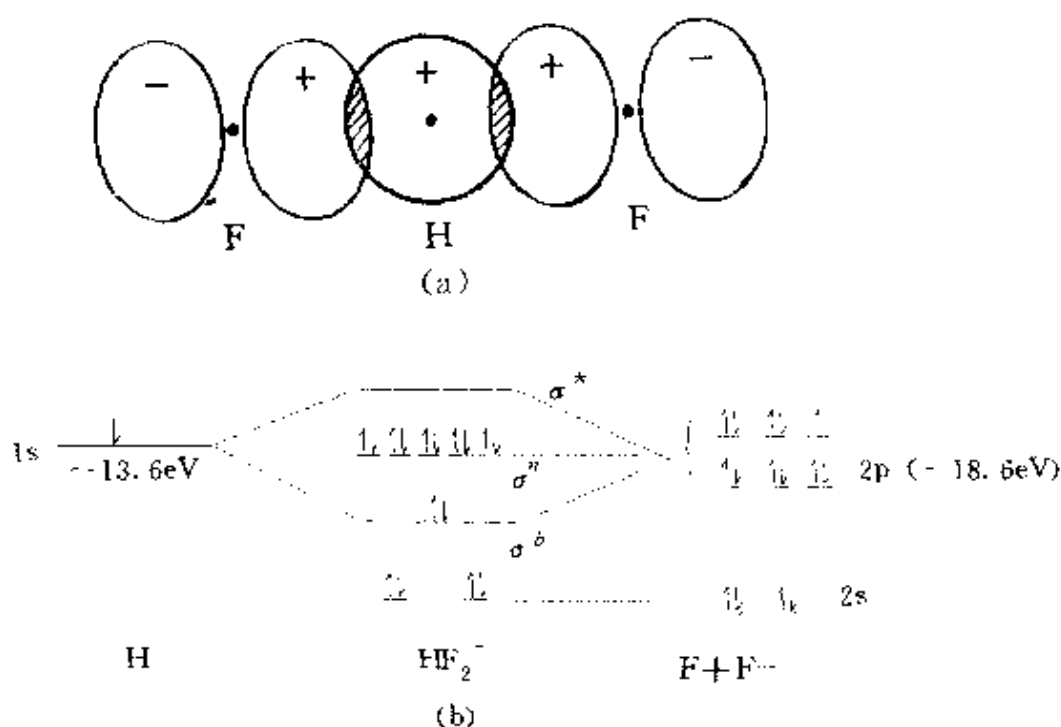


图5.13 (a) HF_2^- 成键分子轨道 σ^b 图, (b) 分子轨道能级图

【5.14】 直线型对称构型的 I_3^- 离子, 若成键电子只是 5p 轨道上的电子(即将 2 个 5s 电子作为原子实的一部分)。

- 画出 I_3^- 中每个 σ 和 π 轨道的原子轨道叠加图;
- 画出 I_3^- 的分子轨道能级图;
- 计算 I_3^- 中 $\text{I}-\text{I}$ 键的键级。

解:

(a) 以 z 轴为键轴, 按简单分子轨道理论, 将 I_3^- 中 σ 和 π 轨道的原子轨道叠加图示于图 5.14(a)。

($\pi_y^b, \pi_y^a, \pi_y^c$ 和 $\pi_x^b, \pi_x^a, \pi_x^c$ 形状一样, 只是方向不同。)

(b) 按题意, I_3^- 离子的分子轨道只由 I 原子的 5p 轨道叠加而成。因此, I_3^- 离子中只有 9 个分子轨道, 其中 3 个 σ 轨道, 6 个 π 轨道(成键、非键和反键 π 轨道各两个, 分别沿 x, y 方向分布)。16 个电子按能量最低、Pauli 原理和 Hund 规则排布在 8 个分子轨道上, 能级图示于图 5.14(b) 中。

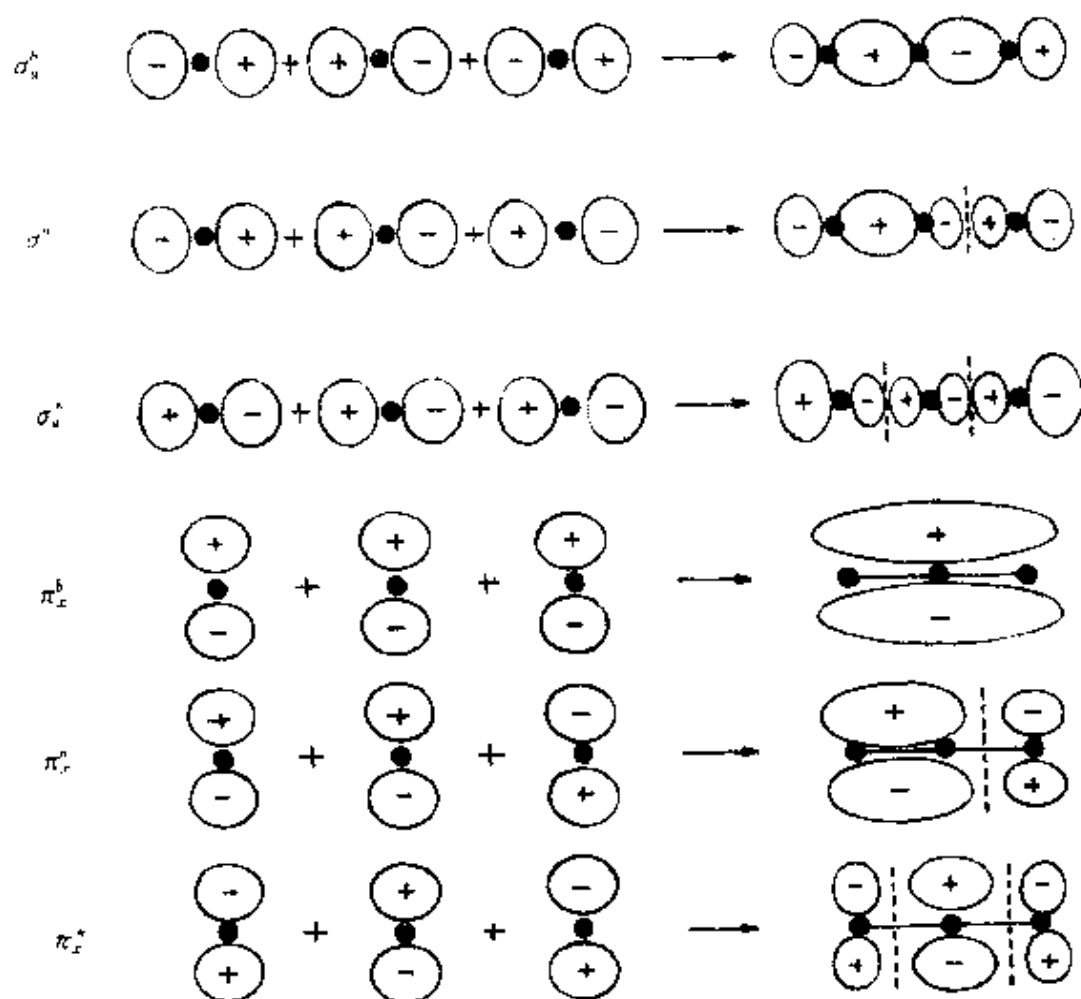


图 5.14(a) I_3^- 原子轨道叠加图

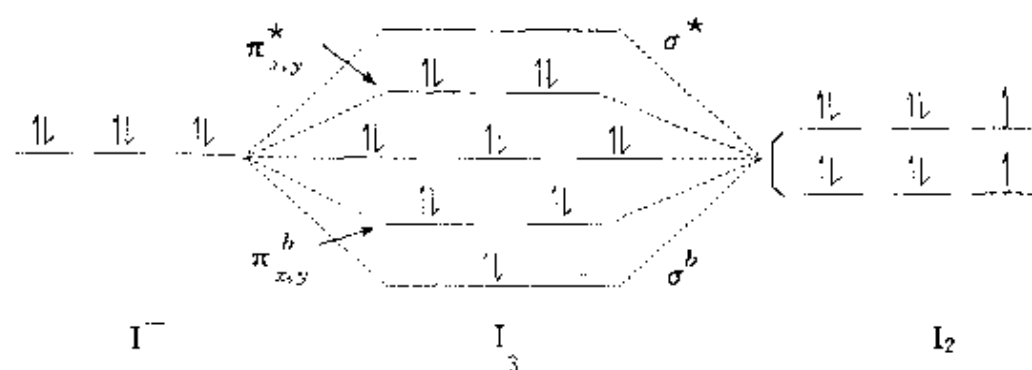


图 5.14(b) I_3^- 能级图

(c) $[\text{I} \cdots \text{I} \cdots \text{I}]^-$ 的总键级为 $(6 - 4)/2 = 1$, 但其中有 2 个 $\text{I} \cdots \text{I}$ 键, 所以每个 $\text{I} \cdots \text{I}$ 键的键级为 $1/2$, 即 I 原子与 I 原子之间只形成了半个 σ 键。

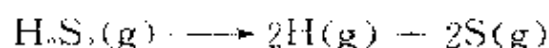
【评注】 本题把I原子的5s电子看作原子实电子,只用5p轨道叠加形成分子轨道来解释 I_3^- 离子的化学键和几何构型。有人曾试图把5s电子看作被激发到高能级上去,用中心I原子形成sp杂化轨道来解释 I_3^- 离子的化学键和几何构型。显然,这种处理远不如本题的处理合理。

解：在 C_2N_2 分子中，C 原子采取 sp_z 杂化。其中一个 sp_z 杂化轨道与另一个 C 原子的 sp_z 杂化轨道叠加形成 C—C σ 键，另一个 sp_z 杂化轨道与 N 原子的 p_z 轨道叠加形成 C—N σ 键，分子呈直线构型。分子骨架(含 3 个 σ 键)及两端孤对电子可简示为： $N \equiv C \equiv C \equiv N$ ；此外，分子中 4 个原子皆剩余 2 个 p 轨道(p_x, p_y)，每个 p 轨道上只含一个电子。这些 p 轨道沿着 z 轴(σ 键轴)“肩并肩”地重叠，形成两个离域 π 键： π_{x4} 和 π_{y4} 。分子的成键情况可表示为： $\pi_{x4}^4 \pi_{y4}^4 \pi_{x4}^4 \pi_{y4}^4$

由于C原子间除形成 σ 键外还有离域 π 键,因而 C_2N_2 分子中的碳-碳键键级比乙烷分子中的碳-碳键键级大,而键长则缩短。

【5.16】 已知 Cl_2 分子的键能为 $242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 Cl 原子和 Cl_2 分子的第一电离能分别为 1250 和 $1085 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 Cl_2^+ 的键能,

mol⁻¹。试估计下该反应所需的能量,并与实验值 984 kJ · mol⁻¹ 比较。



解: 把一个分子分解为组成它的全部原子所需要的能量称作该分子的解离能,它恰好等于该分子中全部化学键键能的总和。据此,既可由分子的解离能计算键能,也可由键能计算分子的解离能。

S₈ 分子中有 8 个 S—S 键,所以 S—S 键的键能为:

$$\begin{aligned} E_{\text{S-S}} &= \Delta H_{\text{解离}}^{\ominus} / 8 \\ &= 2130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 8 \\ &= 266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

H₂S 分子中有 2 个 S—H 键,所以 S—H 键的键能为:

$$\begin{aligned} E_{\text{S-H}} &= \Delta H_{\text{解离}}^{\ominus} / 2 \\ &= 735 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2 \\ &= 367.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

H₂S₂ 分子含 2 个 S—H 键和一个 S—S 键,因而其解离能,即反应 H₂S₂(g) → 2H(g) + 2S(g) 所需要的能量为:

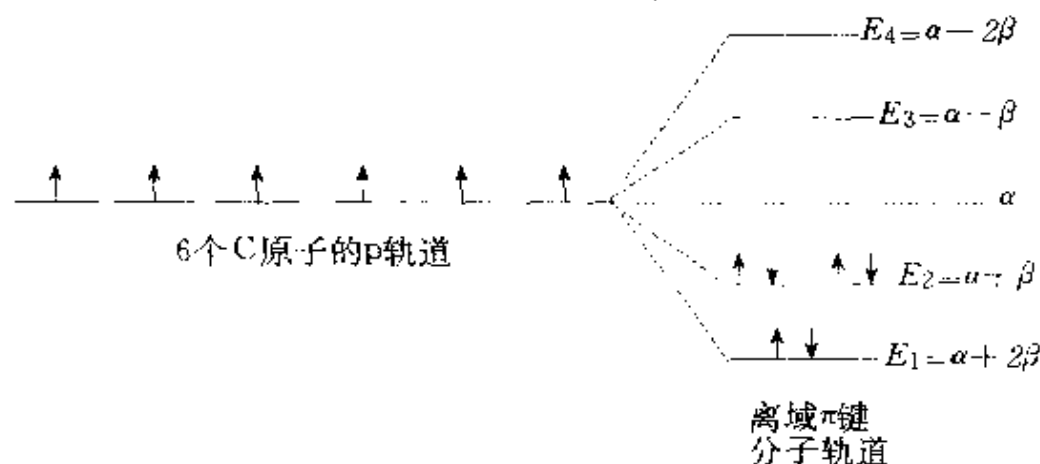
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{解离}}^{\ominus} &= 2E_{\text{S-H}} + E_{\text{S-S}} \\ &= 2 \times 367.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1001 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

这一计算值与实验测定值的相对误差约为 1.73%,还算比较接近。产生误差的原因之一是,化学键只具有相对的守恒性,同一种键在不同分子中必有差异。H₂S₂ 分子中的 S—S 键和 S₈ 分子中的 S—S 键、H₂S₂ 分子中的 S—H 键和 H₂S 分子中的 S—H 键,无论键能还是键长都不完全相同。用 S₈ 分子和 H₂S 分子中的键能代替 H₂S₂ 分子中的键能计算 H₂S₂ 的解离能,必然会产生误差。

【5.18】 苯(C₆H₆)、环己烯(C₆H₁₀)、环己烷(C₆H₁₂) 和 H₂ 的燃烧热分别为 3301.6, 3786.6, 3953.0 和 285.8 kJ · mol⁻¹, 计算苯的离域

能。

解：离域能是由共轭效应引起的。按照 HMO 法，苯分子中 6 个 C 原子的 p 轨道组合成 6 个离域 π 键分子轨道，其中成键轨道和反键轨道各占一半。分子轨道能级和电子排布如下图所示：



按此电子排布，体系中 π 电子的总能量为：

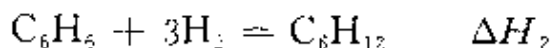
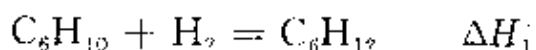
$$2 \times (\alpha + 2\beta) + 4 \times (\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

而根据定域键的经典结构，苯分子中生成 3 个小 π 键， π 电子的总能量为：

$$3 \times 2 \times (\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$$

因此，生成离域 π 键比生成 3 个定域 π 键体系中 π 电子的总能量降低了 2β (即键能增加了 -2β)，此能量降低值即苯的离域能或称共振能。

苯的离域能相当于环己烯氢化热的 3 倍与苯氢化热的差值，即环己烯 $\rightarrow$ 苯这一过程的 ΔH 。据此，利用题中所给的热化学参数，即可按以下步骤计算出苯的离域能。



$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta H_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_{10}) - \Delta H_{\text{C}}(\text{H}_2) \\ &= 3953.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3786.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\ &\quad 285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= -119.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \Delta H_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta H_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \times \Delta H_{\text{C}}(\text{H}_2) \\ &= 3953.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3301.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3 \times \\ &\quad 285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= 3\Delta H_1 - \Delta H_2 \\ &= 3 \times (-119.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -152.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

【5.19】 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 的生成热 $\Delta H_f = -133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, O—H 键的键能为 $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 H_2 和 O_2 的解离能分别为 436 和 $495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 O—O 键的键能。为什么不用 O_2 分子的解离能作为 O—O 键键能?

解: 下式表示 H_2O_2 的生成:

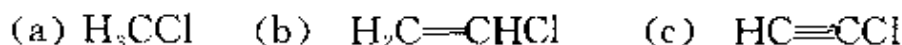


$$\Delta H_f = (E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}}) - (E_{\text{O-O}} + 2E_{\text{O-H}})$$

$$\begin{aligned}E_{\text{O-O}} &= E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} - 2E_{\text{O-H}} - \Delta H_f \\ &= 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\ &\quad 2 \times 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

O_2 分子中包含 1 个 O—O σ 键和 2 个三电子 π 键, 键级为 2, 相当于 1 个 O=O 双键。 O_2 的解离能是打开此双键所需要的能量, 当然不等于 O—O 单键的键能。

【5.20】 试分析下列分子中的成键情况, 指出 C—Cl 键键长大小次序, 并说明理由。

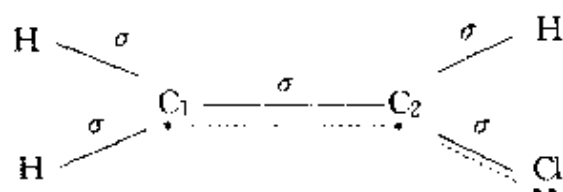


解:

(a) H_3CCl : 该分子为 CH_4 分子的衍生物。同 CH_4 分子一样, C 原子也采用 sp^3 杂化轨道成键。4 个 sp^3 杂化轨道分别与 3 个 H 原子的

1s 轨道及 Cl 原子的 3p 轨道重叠共形成 4 个 σ 键。分子呈四面体构型,属 C_{3v} 点群。

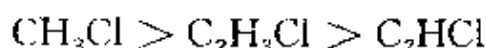
(b) $H_2C=CHCl$:该分子为 $H_2C=CH_2$ 分子的衍生物,其成键情况与 C_2H_4 分子的成键情况既有相同之处又有差别。在 C_2H_3Cl 分子中,C 原子(1)的 3 个 sp^2 杂化轨道分别与两个 H 原子的 1s 轨道和 C 原子(2)的 sp^2 杂化轨道重叠共形成 3 个 σ 键;C 原子(2)的 3 个 sp^2 杂化轨道则分别与 H 原子的 1s 轨道、Cl 原子的 3p 轨道及 C 原子(1)的 sp^2 杂化轨道重叠共形成 3 个 σ 键。此外,两个 C 原子和 Cl 原子的相互平行的 p 轨道重叠形成离域 π 键 π_3^4 。成键情况示于下图:



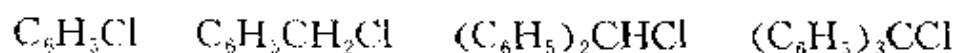
C_2H_3Cl 分子呈平面构型,属于 C_s 点群。 π_3^4 的形成使 C—Cl 键缩短,Cl 的活泼性下降。

(c) $HC\equiv CCl$:该分子为 C_2H_2 分子的衍生物。其成键情况与 C_2H_2 分子的成键情况也既有相同之处又有区别。在 C_2HCl 分子中,C 原子采取 sp 杂化。C 原子的 sp 杂化轨道分别与 H 原子的 1s 轨道(或 Cl 原子的 3p 轨道)及另一个 C 原子 sp 杂化轨道共形成两个 σ 键。此外,C 原子和 Cl 原子的 p 轨道(3 个原子各剩 2 个 p 轨道)相互重叠形成两个离域 π 键: π_{x3}^4 和 π_{y3}^4 。分子呈直线构型,属于 $C_{\infty v}$ 点群。两个 π_3^4 的形成使 C_2HCl 中 C—Cl 键更短,Cl 原子的活性更低。

根据以上对成键情况的分析, C—Cl 键键长大小次序为:



【5.21】 试分析下列分子的成键情况,比较 Cl 的活泼性,说明理由。



解: 在 C_6H_5Cl 分子中,一方面,C 原子相互间通过 sp^2-sp^2 杂化轨道重叠形成 C—C σ 键,另一方面,一个 C 原子与 Cl 原子间通过

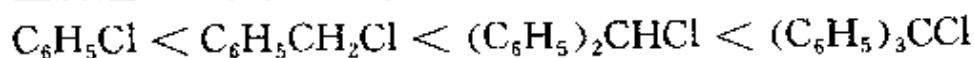
sp^2-3p 轨道重叠形成 $C-Cl$ σ 键。此外,6 个 C 原子和 Cl 原子通过 p 轨道重叠形成垂直于分子平面的离域 π 键 π_7^6 。由于 Cl 原子参与形成离域 π 键,因而其活性较低。

在 $C_6H_5CH_2Cl$ 分子中,苯环上的 C 原子仍采用 sp^2 杂化轨道与周边原子的相关轨道重叠形成 σ 键,而次甲基上的 C 原子则采用 sp^3 杂化轨道与周边原子的相关轨道重叠形成 σ 键。此外,苯环上的 6 个 C 原子相互间通过 p 轨道重叠形成离域 π 键: π_6^6 。在中性分子中,次甲基上的 C 原子并不参与形成离域 π 键,但当 Cl 原子被解离后,该 C 原子的轨道发生了改组,由 sp^3 杂化轨道改组为 sp^2 杂化轨道,此时它就有条件参加形成离域 π 键。因此,在 $[C_6H_5CH_2]^+$ 中存在 π_7^6 。由于 π 电子的活动范围扩大了, π_7^6 的能量比 π_6^6 的能量低,这是 $C_6H_5CH_2Cl$ 分子中的 Cl 原子比 C_6H_5Cl 分子中的 Cl 原子活性高的另一个原因。

在 $(C_6H_5)_2CHCl$ 分子中,苯环上的 C 原子采用 sp^2 杂化轨道与周边原子的相关轨道重叠形成 σ 键,而非苯环上的 C 原子则采用 sp^3 杂化轨道与周边原子的相关轨道重叠形成 σ 键。这些 σ 键和各原子核构成了分子骨架。在中性分子中,非苯环上的 C 原子不参与形成离域 π 键,分子中有 2 个 π_6^6 。但当 Cl 原子解离后,该 C 原子形成 σ 键所用的杂化轨道由 sp^3 改组为 sp^2 ,于是它就有条件参与共轭,从而在 $[(C_6H_5)_2CH]^+$ 中形成了更大的离域 π 键 π_{13}^{12} 。这使得 $(C_6H_5)_2CHCl$ 分子中的 Cl 原子更活泼。

在 $(C_6H_5)_3CCl$ 分子中, C 原子形成 σ 键的情形与上述两分子相似。非苯环上的 C 原子也不参与共轭,分子中有 3 个 π_6^6 。当 Cl 原子解离后,非苯环上的 C 原子改用 sp^2 杂化轨道形成 σ 键,剩余的 p 轨道与 18 个 C 原子的 p 轨道重叠,形成更大更稳定的离域 π 键 π_{19}^{18} ,这使得 $(C_6H_5)_3CCl$ 分子中的 Cl 原子在这 4 个分子中最活泼。

综上所述, Cl 原子的活泼性次序为:



【5.22】 试比较 CO_2 , CO 和丙酮中碳-氧键键长大小次序,并说明

理由。

解：三个分子中碳-氧键键长大小次序为：



丙酮分子中的碳-氧键为一般双键，键长最长。 CO_2 分子中除形成 σ 键外还形成两个离域 π 键 π_2^4 。虽然碳-氧键键级也为2，但由于离域 π 键的生成使键能较大，键长较短，但比一般三键要长。在CO分子中，形成一个 σ 键、一个 π 键和一个 π 配键，键级为3，因而碳-氧键键长最短。

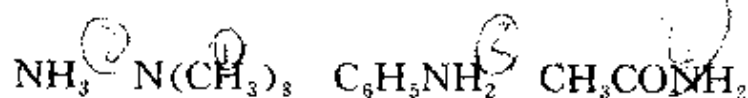
丙酮、 CO_2 和CO分子中碳-氧键键长分别为121 pm, 116 pm 和 113 pm。

【5.23】 苯胺的紫外可见光谱和苯差别很大，但其盐酸盐的光谱却和苯相近，试解释此现象。

解：通常，有机物分子的紫外可见光谱是由 π 电子在不同能级之间的跃迁产生的。苯及其简单的取代产物在紫外可见光谱中出现三个吸收带，按简单HMO理论，这些吸收带是 π 电子在最高被占分子轨道和最低空轨道之间跃迁产生的。

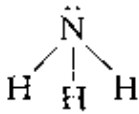
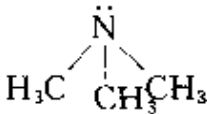
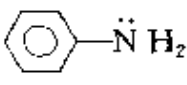
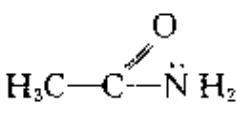
苯分子中有离域 π 键 π_6^6 ，而苯胺分子中有离域 π 键 π_7^8 。两分子的分子轨道数目不同，能级间隔不同， π 电子的状态不同，因而紫外可见光谱不同。但在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}$ 分子中，N原子采用 sp^3 杂化轨道成键，所形成的离域 π 键仍为 π_6^6 ，所以其紫外可见光谱和苯相近。

【5.24】 试分析下列分子中的成键情况，比较其碱性的强弱，并说明理由。

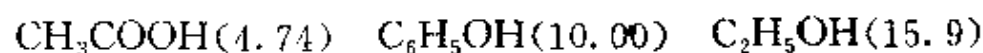
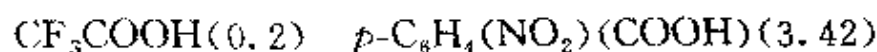


解：碱性的强弱和提供电子对能力大小有关，当N原子提供孤对电子的能力大，碱性强。分子的几何构型和有关性质主要决定于分子中骨干原子的成键情况。下面将分析4个分子中的骨干原子特别是N原子的成键轨道以及所形成的化学键的类型，并结合有关原子或基团的电学性质，比较N原子上电荷密度的大小，从而推断出4个

分子碱性强弱的次序。

分子				
C 原子成键所用轨道	—	sp^3	sp^2	sp^3, sp^2
N 原子成键所用轨道	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2
N 原子成键类型及数目	3σ	3σ	$3\sigma + \pi_7^8$	$3\sigma - \pi_3^4$
有关原子或基团电学性质	—	甲基的推电子作用使 N 原子上的电荷密度增大	N 原子的孤电子参加成键，对形成 π_7^8 左边两个电荷密度低	除参加形成 π_3^4 外，O 原子负性大，拉电子作用使 N 原子上的电荷密度下降
碱性强弱	较强	最强	较弱	最弱
pK_b	4.75	4.2	9.38	12.60

【5.25】 下列化合物的 pK_a 值录于相应分子式后的括号里，试从结构上对各化合物的酸性强弱加以解释。



解：F 是电负性最高的元素，F 原子的极强的吸电子能力以及羰基的诱导作用，使 CF_3COOH 分子中羟基 O 原子的正电性增强，从而对 H 原子的吸引力减弱而使其易于解离。当 H 原子解离后，生成的阴离子 CF_3COO^- 中形成离域 π 键 π_3^4 ，大大增加了该阴离子的稳定性。因此， CF_3COOH 具有很强的酸性。

$p\text{-}C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 分子中的 H 原子解离后，生成的阴离子中存在着稳定的离域 π 键 π_7^8 ，这是该分子具有强酸性的原因之一。 $-\text{NO}_2$ 是强吸电子基团（其吸电子能力比 $-\text{CF}_3$ 基团稍强），它的吸电子作用以及羰基的诱导作用使羟基 O 原子的负电性降低从而使 H

原子易于解离。这是 $p\text{-C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{COOH})$ 具有强酸性的原因之一。但是,由于 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{COOH})$ 分子较大, $-\text{NO}_2$ 的吸电子作用传递到对位的羟基上时已减弱。所以,尽管 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{COOH})$ 分子也具有强酸性,但其酸性比 CF_3COOH 弱。

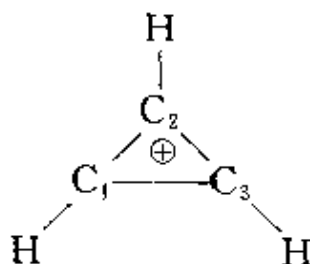
在 CH_3COOH 分子中,羰基具有诱导作用,且 H 原子解离后生成具有离域 π 键 π_2^* 的稳定阴离子 CH_3COO^- , 因而 CH_3COOH 也具有较强的酸性。

在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 分子中,无吸电子基团,只是 H 原子解离后生成的阴离子具有离域 π 键 π_7^* , 因而该分子虽具有酸性,但酸性较弱。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子中不存在任何使羟基上的 H 原子易于解离的因素 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 中无离域 π 键), 因而它的酸性极弱,基本上为中性。

【5.26】 用 HMO 法解环丙烯正离子 $(\text{C}_3\text{H}_3)^+$ 的离域 π 键分子轨道波函数并计算 π 键键级和 C 原子的自由价。

解: (1) $(\text{C}_3\text{H}_3)^+$ 的骨架如下图所示:



按 LCAO, 其离域 π 键分子轨道为:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 = \sum c_i\phi_i$$

式中 ϕ_i 为参与共轭的 C 原子的 p 轨道, c_i 为变分参数, 即分子轨道中 C 原子的原子轨道组合系数, 其平方表示相应原子轨道对分子轨道的贡献。

按变分法并利用 HMO 法的基本假设进行简化, 可得组合系数 c_i 应满足的久期方程:

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 = 0 \end{cases}$$

用 β 除各式并令 $x = (\alpha - E)/\beta$, 则得:

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + xc_3 = 0 \end{cases}$$

欲使 c_i 为非零解, 则必须使其系数行列式为零, 即:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

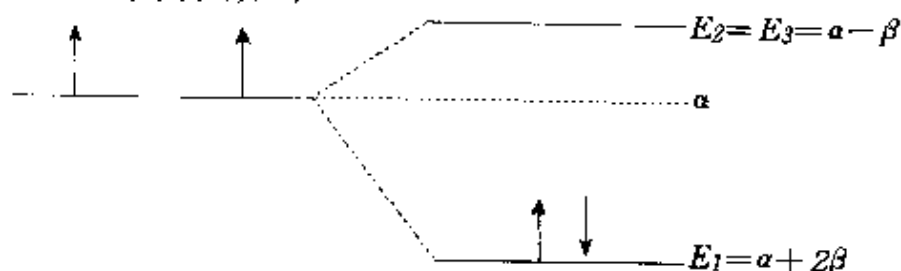
解此行列式, 得:

$$x_1 = -2, x_2 = 1, x_3 = 1$$

将 x 值代入 $x = (\alpha - E)/\beta$, 得:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = \alpha - \beta, E_3 = \alpha - \beta$$

能级及电子分布简图如下:



将 $E_1 = \alpha + 2\beta$ 代入久期方程, 得:

$$\begin{cases} 2c_1\beta - c_2\beta - c_3\beta = 0 \\ c_1\beta - 2c_2\beta + c_3\beta = 0 \\ c_1\beta + c_2\beta - 2c_3\beta = 0 \end{cases}$$

解之, 得:

$$c_1 = c_2 = c_3$$

根据归一化条件, 有:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

由此求得:

$$c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

将 $E_2 = E_3 = \alpha - \beta$ 代入久期方程,得:

$$\begin{cases} c_1\beta + c_2\beta + c_3\beta = 0 \\ c_1\beta + c_2\beta + c_3\beta = 0 \\ c_1\beta + c_2\beta + c_3\beta = 0 \end{cases}$$

即:

$$c_1 + c_2 + c_3 = 0$$

利用分子的镜面对称性,可简化计算工作:若考虑分子对过 C_2 的镜面对称,则有:

$$c_1 = c_3 \quad c_2 = -2c_1$$

根据归一化条件可得:

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad c_2 = -\frac{2}{\sqrt{6}}$$

波函数为:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3)$$

若考虑反对称,则 $c_1 = -c_3$, $c_2 = 0$

根据归一化条件可得:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

波函数为:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

所以, $(C_3H_3)^+$ 的离域 π 键分子轨道为:

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3) \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \end{cases}$$

三个分子轨道的轮廓图示于图 5.26 中(各轨道的相对大小只是近似的)。

在已经求出 ψ_1 和关系式 $c_1 + c_2 + c_3 = 0$ 的基础上,既可根据

“每一碳原子对各 π 分子轨道的贡献之和为 1”列方程组求出 ψ_2 和 ψ_3 , 也可以利用正交性求出 ψ_2 和 ψ_3 , 此不赘述。

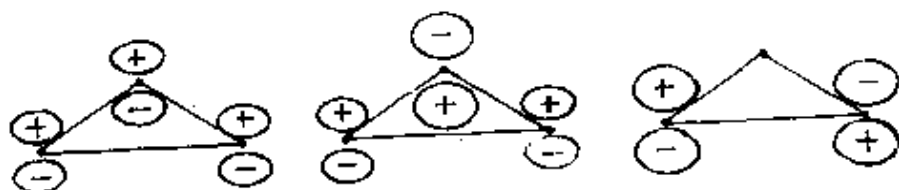


图 5.26 $(\text{C}_3\text{H}_3)^+$ 分子轨道轮廓图

(2) 共轭体系中相邻原子 i, j 间 π 键键级为:

$$P_{ij} = \sum n_k c_{ki} c_{kj}$$

式中 c_{ki} 和 c_{kj} 分别是第 k 个分子轨道中 i 和 j 的原子轨道组合系数, n_k 则是该分子轨道中的 π 电子数。

$(\text{C}_3\text{H}_3)^+$ 中有 2 个 π 电子, 基态时都在 ψ_1 上。所以 π 键键级为:

$$P_{12} = P_{23} = P_{31} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{\sqrt{3}} + 0 + 0 = \frac{2}{3}$$

(3) 既然 $P_{12} = P_{23} = P_{31}$, 各 C 原子的自由价必然相等, 即:

$$F_1 = F_2 = F_3 = 4.732 - 3 - \sum P_{ij} = 4.732 - 3 - 2 \times \frac{2}{3} = 0.40$$

【5.27】 用 HMO 法求丙二烯双自由基 $\text{HC}=\dot{\text{C}}=\dot{\text{C}}\text{H}$ 的 π 型分子轨道及相应的能量, 并计算 π 键键级。

解:

(1) 求分子轨道及相应的能量。

方法 1: $\text{HC}=\dot{\text{C}}=\dot{\text{C}}\text{H}$ 中有 2 个互相垂直的离域 π 键 π_1^2 。对每一个 π_1^2 , 简化的久期方程为:

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + 0 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ 0 + \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 = 0 \end{cases}$$

用 β 除式中各项并令 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 得:

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 + 0 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ 0 + c_2 + xc_3 = 0 \end{cases}$$

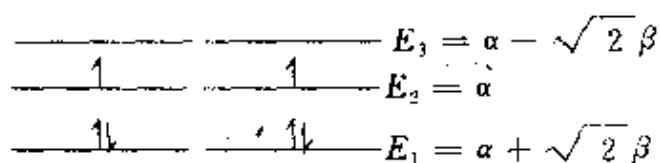
欲使 c_i 不全为零, 则必须使系数(此处系数是指 x , 因为 c_i 是要求的未知数) 行列式为 0, 即:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

解之, 得 $x = 0, \pm \sqrt{2}$. 将 x 值代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 得:

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad E_2 = \alpha, \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$\text{HC}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}$ 中 2 个 π_3^3 的分子轨道能级及基态电子分布如下:



2 个 π_3^3 中 π 电子的总能量为:

$$E_{\pi} = 2[2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha] = 6\alpha + 4\sqrt{2}\beta$$

因而丙二烯双自由基的离域能为:

$$E_d = (6\alpha + 4\sqrt{2}\beta) - 2[\alpha + 2(\alpha + \beta)] = 1.656\beta$$

将 $E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 代入久期方程, 得:

$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - \sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases}$$

将此三式与归一化条件式 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ 联立, 解之, 得:

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2}, c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

由此得第一个分子轨道:

$$\frac{\alpha - E}{\beta}.$$

根据分子的镜面(σ_h) 对称性将久期方程简化。考虑对称, 则 $c_1 = c_3$, 久期方程简化为:

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 + xc_2 = 0 \end{cases}$$

系数行列式为:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 2 & x \end{vmatrix} = 0$$

解之, 得 $x = \pm \sqrt{2}$ 。

将 $x = -\sqrt{2}$ 代入简化的久期方程, 得:

$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 - \sqrt{2}c_2 = 0 \end{cases}$$

结合归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$, 可得:

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2}, \quad c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

由此得分子轨道:

$$\psi = \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

将 $x = -\sqrt{2}$ 代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 得 $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 。

将 $x = \sqrt{2}$ 代入简化的久期方程, 得:

$$\begin{cases} \sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 + \sqrt{2}c_2 = 0 \end{cases}$$

结合归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$, 得:

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2}, \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

由此得分子轨道:

$$\psi = \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

将 $x = \sqrt{2}$ 代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 得 $E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ 。

考虑反对称, 则 $c_1 = -c_3, c_2 = 0$, 由此推得 $x = 0$ 。将 $x = 0$ 代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 得 $E = \alpha$ 。根据归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$, 可推得:

$$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}, c_3 = -\frac{\sqrt{2}}{2}$$

由此得分子轨道:

$$\psi = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_3)$$

总之, 丙二烯双自由基的 3 个分子轨道及相应的能量分别为:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3), \quad E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$\psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_3), \quad E_2 = \alpha$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3), \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

比较上述两法可见, 其难易、繁简程度差别不大。这是因为丙二烯双自由基分子中的共轭 π 键较小, 其久期行列式阶数低, 解起来并不困难。但对于一个含较大共轭 π 键的体系, 其久期方程复杂, 久期行列式阶数高, 用通常的方法按部就班地求解就很繁杂。在此种情况下, 要应用对称性概念化简久期方程, 分别求解简化了的行列式, 结合归一化条件求出原子轨道组合系数, 进而求出各分子轨道。读者可通过 C_6H_6 (见《结构化学基础》第二版实习 4) 的 HMO 处理体会用对称性概念和方法处理这类问题的优越性。

(2) 计算 π 键键级

对一个 π_3^2 , C 原子 1 和 2 (亦即 2 和 3) 间 π 键键级为:

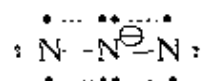
$$P'_{12} = P'_{23} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{2} + 1 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 0 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

因此,丙二烯双自由基中原子间总 π 键键级为:

$$P_{12} = P_{23} = 2P'_{12} = 2 \times \frac{\sqrt{2}}{2} = \sqrt{2}$$

【5.28】 说明 N_3^- 的几何构型和成键情况;用HMO法求离域 π 键的波函数和离域能。

解:叠氮离子 N_3^- 是 CO_2 分子的等电子体,呈直线构型,属 $D_{\infty h}$ 点群。中间的N原子以 sp 杂化轨道分别与两端N原子的 p_z 轨道叠加形成2个 σ 键。3个N原子的 p_x 轨道相互叠加形成离域 π 键 π_{x3}^4 , p_y 轨道相互叠加形成离域 π 键 π_{y3}^4 。成键情况示于下图:



对一个 π_3^4 ,久期方程为:

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

方程中 $x = (\alpha - E)/\beta$, c_1 , c_2 和 c_3 是分子轨道中原子轨道(p轨道)的组合系数。欲使组合系数不全为0,则必使 x 的行列式为0,即:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

解此行列式,得:

$$x = \pm \sqrt{2}, 0$$

将 $x = -\sqrt{2}$ 代入久期方程,得:

$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - \sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases}$$

结合归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$, 得:

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2}, c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

由此得分子轨道为:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

相应的能量为 $E_1 = \alpha - x\beta = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 。

同法, 得另外 2 个分子轨道及相应的能量:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3), \quad E_2 = \alpha$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3), \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

N_3^- 的 2 个 π_3^4 中 π 电子的能量为:

$$2[2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha] = 8\alpha + 4\sqrt{2}\beta$$

按生成定域 π 键计算, π 电子的总能量为:

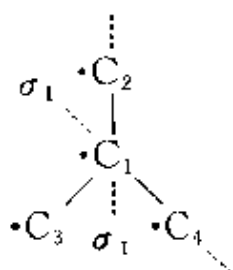
$$2[2(\alpha + \beta) + 2\alpha] = 8\alpha + 4\beta$$

所以 N_3^- 的离域能为:

$$(8\alpha + 4\sqrt{2}\beta) - (8\alpha + 4\beta) = 4(\sqrt{2} - 1)\beta = 1.656\beta$$

【5.29】已知三次甲基甲烷分子 $C(CH_3)_3$ 呈平面构型, 分子中形成离域 π 键 π_4^4 。试用 HMO 法处理, 证明中心碳原子和周围 3 个碳原子间的 π 键键级之和为 $\sqrt{3}$ 。(提示: 列出久期行列式, 解得 $x = \sqrt{3}, 0, 0, -\sqrt{3}$, 然后再求出 ψ)

解: 画出分子骨架并给各 C 原子编号:



根据 Hückel 近似, 写出相应于此骨架的久期方程如下:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0 \quad x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

利用分子的对称性将久期方程化简, 求出 x , 代回久期方程, 结合归一化条件求出组合系数 c_i , 进而写出分子轨道。将 x 代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 可求出与分子轨道相应的能级。

考虑对镜面 σ_1 和 σ_1 都对称, 则有 $c_2 = c_3 = c_4$, 于是久期方程可化简为:

$$\begin{cases} xc_1 + 3c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 = 0 \end{cases}$$

令其系数行列式为:

$$\begin{vmatrix} x & 3 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

解之, 得:

$$x = \pm \sqrt{3}$$

将 $x = -\sqrt{3}$ 代入简化的久期方程并结合归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$, 得:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

由此可得分子轨道:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

相应的能量为:

$$E_1 = \alpha - x\beta = \alpha + \sqrt{3}\beta$$

将 $x = \sqrt{3}$ 代入简化的久期方程并结合归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$, 得:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 = c_3 = c_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

由此得分子轨道:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

相应的能量为:

$$E_4 = \alpha - x\beta = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

考虑对镜面 σ_1 反对称, 有 $c_2 = -c_3, c_1 = c_4 = 0$ 。代入久期方程后可推得 $x = 0$ 。将 $x = 0$ 代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 得 $E_2 = \alpha$ 。根据归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$ 可推得 $c_2 = -c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, 故分子轨道为:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

考虑对镜面 σ_1 是对称的, 有 $c_2 = c_3 \neq c_4$, 代入久期方程后推得 $x = 0, c_1 = 0, c_2 = c_3 = -\frac{1}{2}c_4$ 。根据归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$, 得 $c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}, c_4 = -\frac{2}{\sqrt{6}}$ 。由此得分子轨道:

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 - 2\phi_4)$$

相应的能量为 $E_3 = \alpha - x\beta = \alpha$ 。

总之, 按能级从低到高的顺序排列, $C(CH_2)_3$ 的 4 个分子轨道及

其相应的能级为:

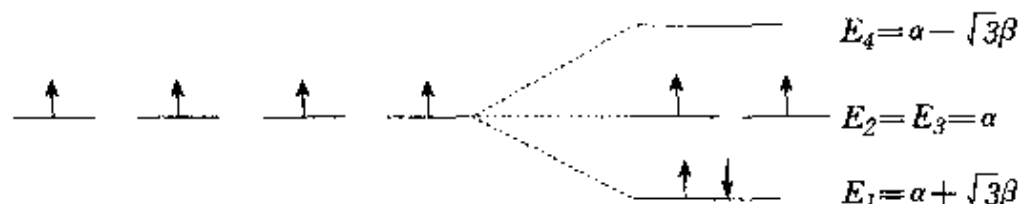
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) \quad E_2 = \alpha$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 - 2\phi_4) \quad E_3 = \alpha$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

能级及 π 电子的分布如下图所示:



由分子轨道和电子排布情况可计算 C 原子之间 π 键的键级:

$$P_{12} = P_{13} = P_{14} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

因而,中间 C 原子和周围 3 个 C 原子间 π 键键级之和为:

$$3 \times P_{12} = \frac{3}{\sqrt{3}} = \sqrt{3}$$

加上 3 个 σ 键,中心 C 原子的总成键度为:

$$N = 3 + \sqrt{3} = 4.732$$

这是 C 原子理论上的最高成键度。(虽然有人主张用根据丙二烯双自由基计算得到的 C 原子的最大成键度——4.828 作为 C 原子的最大成键度,但由于该分子不具代表性,因而仍未被多数人采纳)。

【评注】 本题若用通常的解法,则将 $E_2 = E_3 = \alpha$ 代入久期方程组后得 $c_1 = 0, c_2 + c_3 + c_4 = 0$ 。即使加上归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$,仍缺一个条件而无法得到组合系数。此时应理解为有无穷多

组解,可选取线性无关的两组解。

【5.30】 用前线轨道理论分析 CO 加 H_2 反应,说明只有使用催化剂该反应才能顺利进行。

解: 基态 CO 分子的 HOMO 和 LUMO 分别为 3σ 和 2π , 基态 H_2 分子的 HOMO 和 LUMO 分别为 σ_{1s} 和 σ_{1s}^* 。它们的轮廓图示于图 5.30(a)。

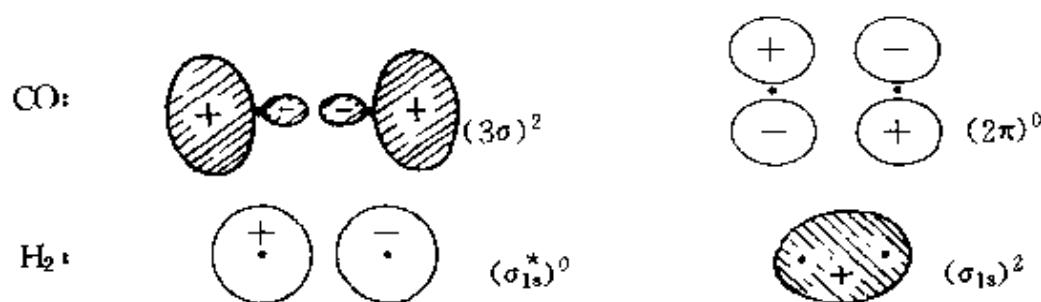


图5.30(a) CO 和 H_2 的前线轨道轮廓图

由图可见,当 CO 分子的 HOMO 和 H_2 分子的 LUMO 接近时,彼此对称性不匹配;当 CO 分子的 LUMO 和 H_2 分子的 HOMO 接近时,彼此对称性也不匹配。因此,尽管在热力学上 CO 加 H_2 (生成烃或含氧化合物) 反应能够进行,但实际上,在非催化条件下,该反应难以发生。

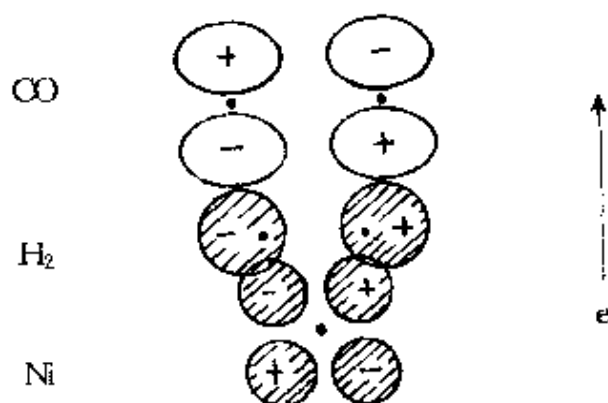


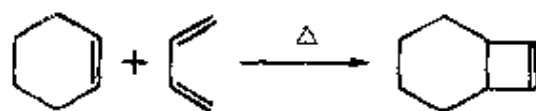
图5.30(b) CO和 H_2 在Ni催化剂上轨道叠加和电子转移情况

若使用某种过渡金属催化剂,则该反应在不太高的温度下即可进行。以金属 Ni 为例, Ni 原子的 d 轨道与 H_2 分子的 LUMO 对称性匹配,可互相叠加, Ni 原子的 d 电子转移到 H_2 分子的 LUMO 上,使之成为有电子的分子轨道,该轨道可与 CO 分子的 LUMO 叠加,电子转移到 CO 分子的 LUMO 上。这样, CO 加 H_2 反应就可顺利进行。轨道叠加及电子转移情况示于图 5.30(b) 中。

Ni 原子的 d 电子向 H_2 分子的 LUMO 转移的过程即 H_2 分子的吸附、解离而被活化的过程,它是 CO 加 H_2 反应的关键中间步骤。

【5.31】 用前线轨道理论分析在加热或光照条件下,环己烯和丁二烯一起进行加成反应的规律。

解: 环己烯与丁二烯的加成反应和乙烯与丁二烯的加成反应类似。在基态时,环己烯的 π 型 HOMO 与丁二烯的 π 型 LUMO 对称性匹配,而环己烯的 π 型 LUMO 与丁二烯的 π 型 HOMO 对称性也匹配。因此,在加热条件下,两者即可发生加成反应:



前线轨道叠加图示于图 5.31 中。

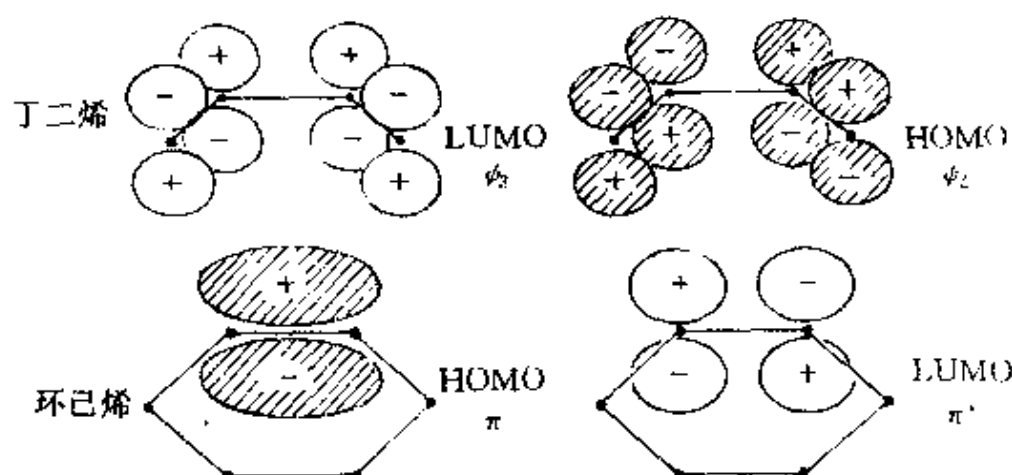
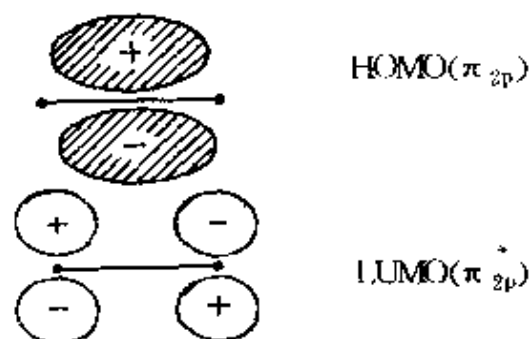


图 5.31 环己烯和丁二烯前线轨道叠加图

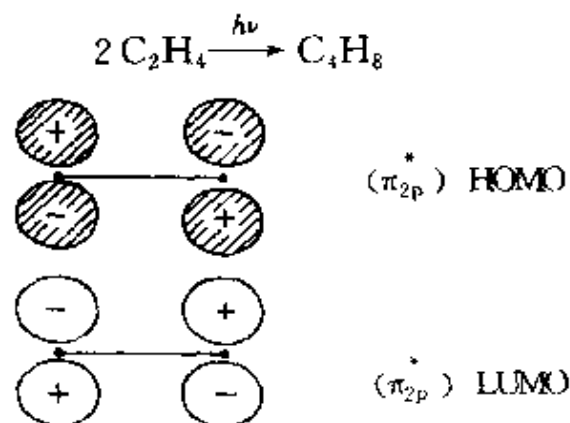
在光照条件下, π 电子被激发, 两分子激发态的 HOMO 与 LUMO 对称性不再匹配, 因而不能发生加成反应(但可发生其他反应)。

【5.32】 用前线轨道理论分析乙烯环加成变为环丁烷的反应条件及轨道叠加情况。

解: 在加热条件下, 乙烯分子处在基态, 其 HOMO 和 LUMO 分别为 π_{2p} 和 π_{2p}^* 。当一个分子的 HOMO 与另一个分子的 LUMO 接近时, 对称性不匹配, 不能发生环加成反应。



但在光照条件下, 部分乙烯分子被激发, 电子由 π_{2p} 轨道跃迁到 π_{2p}^* 轨道, 此时 π_{2p}^* 轨道变为 HOMO, 与另一乙烯分子的 LUMO 对称性匹配, 可发生环加成反应生成环丁烷, 即



【5.33】 试用分子轨道对称守恒原理讨论己三烯衍生物电环合反应在光照和加热条件下产物的立体构型。

解: 分子轨道对称守恒原理的基本思想是, 在一步完成的反应

中,若反应物的分子轨道和产物的分子轨道对称性一致,则该反应容易进行。换言之,若整个反应体系从反应物、中间态到产物,分子轨道始终保持某一点群的对称性,则该反应容易进行。

己三烯衍生物电环合为环己二烯衍生物是一步完成的单分子反应。若顺旋闭环,则反应自始至终保持着 C_2 点群对称性;若对旋闭环,则反应自始至终保持着 C_s 点群的对称性。因此,对这两种闭环方式,应分别按 C_2 轴和镜面 σ 对反应物和产物的分子轨道进行分类。分类情况见轨道能级相关图(图中 S 和 A 分别表示对称和反对称)。

在讨论反应条件、关环方式及产物的立体构型时,只需考虑那些参与旧键断裂和新键形成的分子轨道,并且把它们作为一个整体一起考虑。对产物而言, C_1 和 C_6 间形成的 σ 轨道以及 C_2 和 C_3 , C_4 和 C_5 间形成的 π 轨道是反应中所涉及的分子轨道。

根据节面数目的多少,确定反应物和产物分子轨道的能级次序(这是一种简便的方法,其结果与由计算得到的能级次序一致)。根据反应物的分子轨道与产物的分子轨道一一对应、相关轨道的对称性相同并且能量相近以及对称性相同的关联线不相交等原则,作出己三烯电环合反应的分子轨道能级相关图,如图5.33所示。

由图可见,在进行顺旋闭环时,反应物的成键轨道 ψ_3 与产物的反键轨道 ψ'_3 相关联,而产物的成键轨道 ψ'_2 却与反应物的反键轨道 ψ_4 相关联,这说明反应物必须处在激发态(即 π 电子由 ψ_3 被激发到 ψ_4)才能转化为产物的基态。因此,顺旋闭环需在光照条件下进行,得到反式产物。而在对旋闭环时,反应物的成键轨道与产物的成键轨道相关联,反应物处于基态就可直接转化为产物,反应活化能较低,在一般加热条件下即可进行,得到顺式产物。

总之,根据分子轨道对称守恒原理,己三烯衍生物电环合为环己二烯衍生物(有 π)的反应具有鲜明的立体选择性。在加热条件下,分子保持镜面对称性,进行对旋闭环,得顺式产物。在光照条件下,分子保持 C_2 轴对称性,采取顺旋闭环,得反式产物。

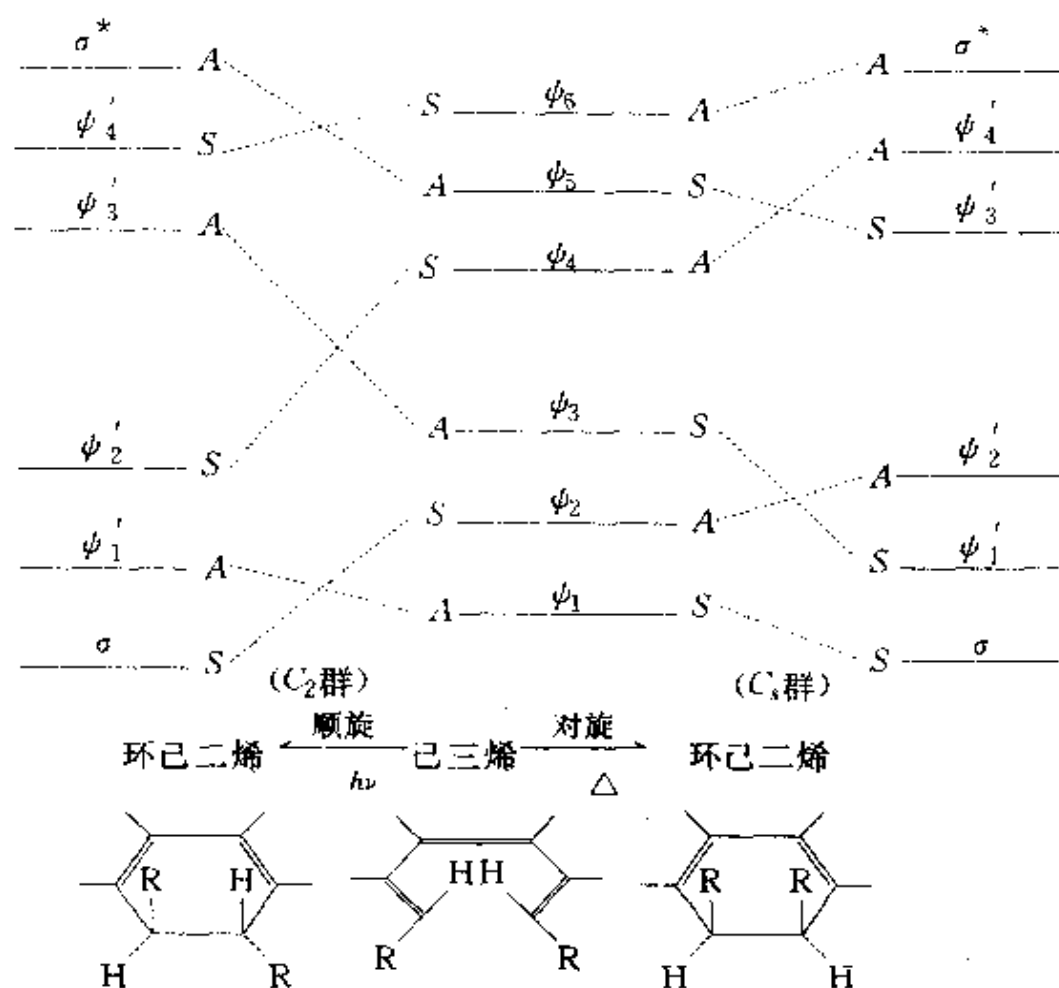


图5.33 己三烯电环合反应分子轨道能级相关图

【5.34】 邻位和对位硝基苯酚20℃时在水中的溶解度之比为0.39，在苯中为1.93，请由氢键说明其差异的原因。

解：溶质在溶剂中的溶解性，可用“相似相溶”原理表达。这一经验原理指出：结构相似的物质易于互溶，结构相差较大的物质不能互溶。“结构”二字的含义有二：一是指物质结合在一起所依靠的化学键或分子间结合力的形式，二是指分子、离子和原子的相对大小及离子的电价。

溶解过程总是熵增加的。因此溶质在溶剂中的溶解性在很大程度上决定于溶解过程的焓变 ΔH 。若 ΔH 较小，自由焓减少，则溶质易溶解于溶剂；若 ΔH 较大，超过了 $T \cdot \Delta S$ ，使 $\Delta G > 0$ ，则溶解不能进

行。

邻硝基苯酚可形成分子内氢键,极性减弱,与水(极性溶剂)分子间的作用力小。而且,它不能与水分子形成氢键。相反,它分散到水中会破坏水本身的氢键,使 ΔH 增大,能量上不利。因此,邻硝基苯酚在水中的溶解度很小,而在非极性的苯中溶解度较大。

对硝基苯酚不能形成分子内氢键,极性较大,并能与水形成氢键,使溶解过程的 ΔH 较小,自由焓减少,因而在水中的溶解度较大,而在苯中的溶解度较小。

【5.35】 乙醚分子量比丙酮大,但其沸点(34.6°C)比丙酮的沸点(56.5°C)低;乙醇分子量更小,但沸点(78.5°C)更高。试分别解释其原因。

解:物质沸点的高低是其汽化过程中焓变和熵变的综合结果,其中焓变起决定作用。而焓变又决定于分子间作用能的大小,归根结底决定于分子的结构。分子量只是影响分子间作用能大小的因素之一。

丙酮与乙醚相比,虽然分子量小,但由于分子内有易于变形的 π 键,极化率大,分子间作用能大,因而沸点高。而乙醇由于形成分子间氢键,作用能更大,因而沸点更高(乙醚、丙酮和乙醇的摩尔气化热分别为 $26.0, 30.2$ 和 $39.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

【5.36】 请根据分子中原子的共价半径和范德华半径,画出尿素分子的形状和大小。

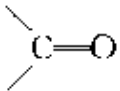
解:

原 子	C	O	N	H
共价半径/pm	77,67*	60*	75	32
范氏半径/pm	172	140	150	120
电负性(χ_p)	2.55	3.44	3.04	2.20

* 共价双键半径

若不考虑尿素分子中的共轭效应,按正常的单、双键计算键长,

则得各共价键的键长如下：

	C—N		N—H
键长/pm	152	127	107
键长/pm	147	119	99

其中第一套数据是借用同核键键长的计算方法(键长等于两原子共价半径之和)得到的。第二套数据是按异核键键长的计算方法(键长等于两原子共价半径之和减去两元素电负性之差的9倍)得到的。而上列三种共价键的实测键长依次为133 pm, 126 pm 和105 pm。可见, 两套计算数据中有的与实测数据较吻合, 有的则差别较大。

根据实测键参数和范氏半径画出尿素分子的形状如图5.36。

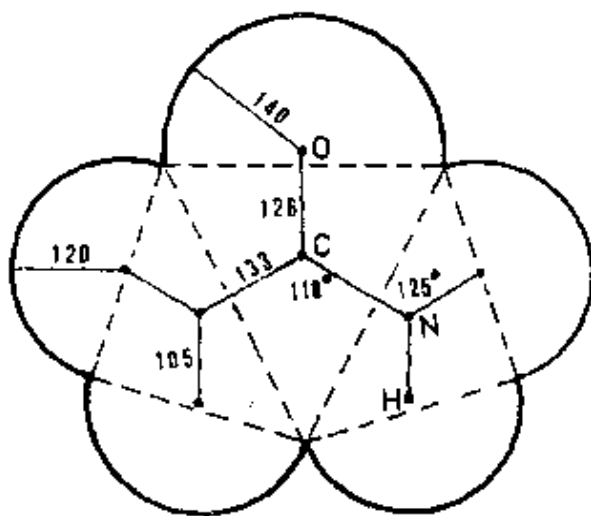


图5.36 尿素分子的形状
(图中键长单位为 pm)

【5.37】 环氧乙烷中含少量水, 试画出它们的分子模型, 估计最小分子直径, 判断能否用3A 型分子筛(孔径3.3 Å)作环氧乙烷的干燥剂? 4A 和5A 型分子筛(孔径分别为4 Å 和5 Å)又如何?

解:

原 子	C	H	O
共价半径/pm	77	32	73
范氏半径/pm	172	120	140
电负性(χ_p)	2.55	2.20	3.44

用上列数据,按同(异)核键键长的计算方法得有关键长数据如下:

	O—H	C—O	C—C	C—H
键长/pm	93.8	102	154	105.9

这些计算值与实验测定值有的接近有的则差别较大。图5.37所示的分子形状是按实测键参数和范氏半径画出来的。

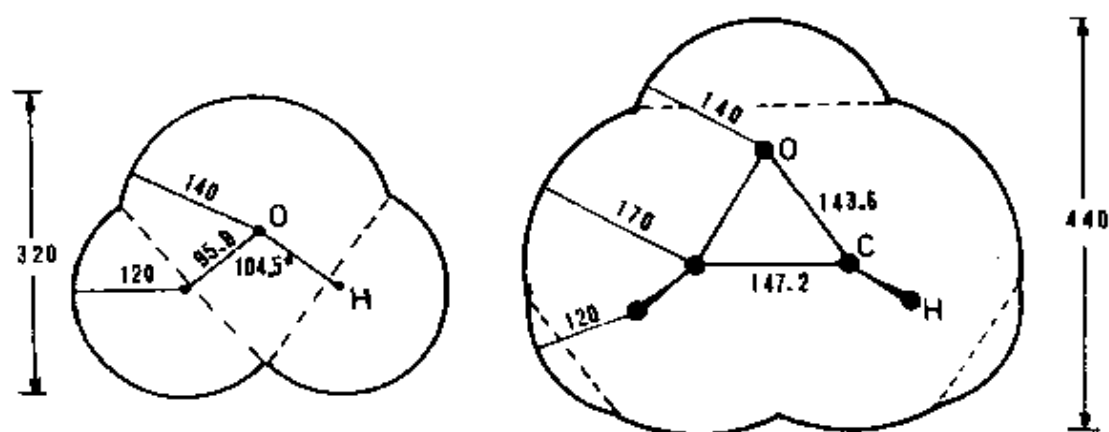


图5.37 水分子和环氧乙烷分子的大小
(图中数字单位为 pm)

由图可见,水分子和环氧乙烷分子的最小直径分别约为320 pm和440 pm。因此,水分子能够进入3A 分子筛的孔道而环氧乙烷分子不能。所以,3A 分子筛对环氧乙烷有干燥作用。但由于水分子的最小直径与3A 分子筛的孔径相差很小,因而脱水效果不会太好。

用4A 分子筛干燥环氧乙烷效果很好,因为4A 分子筛的孔道只允许水分子进入,而将环氧乙烷分子拒之门外。

5A 分子筛的孔径和环氧乙烷分子的最小直径非常接近,有可能

也吸附环氧乙烷,因此不宜用作环氧乙烷的干燥剂。

环氧乙烷是最重要的一个环氧化合物,是以乙烯为原料的第三大产品,仅次于聚乙烯和苯乙烯。它是重要的石油化工原料及有机和精细化工的中间体。主要用来生产乙二醇、非离子表面活性剂等产品。工业上环氧乙烷是用乙烯和空气催化氧化(以银/多孔载体为催化剂)制得的。实验室中则常用有机过酸(如 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$,



等)氧化乙烯来制备。水是平衡混合产物的组分之一,需要除去,简便而又经济的除水方法是使用4A分子筛脱水。所以,本题所涉及的是一个实际问题,从沟通结构—性能—应用这一渠道来说也是很有意义的。

【5.38】 用220 MHz 进行质子(^1H)核磁共振实验,磁感应强度(B)值应为多少?

$$\text{解: } \nu = \frac{|\Delta E|}{h} = \frac{g_N \beta_N B}{h}$$

$$B = \frac{h\nu}{g_N \beta_N} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 220 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}{5.586 \times 5.051 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}} \\ = 5.17 \text{ T}$$

【5.39】 解释在NMR法中化学位移的产生原因和定义。

解:按照式 $\nu = \frac{g_N \beta_N B}{h}$,对于同一种原子核,若固定磁感应强度,则共振频率是一定的。但实际情况并非完全如此。同一种核,由于所处的化学环境不同,核磁共振频率(或吸收峰的位置)有所变化,此即化学位移。核*i*的化学位移定义式为:

$$\delta_i = \frac{B_{\text{参}} - B_i}{B_{\text{参}}} \times 10^6$$

式中 $B_{\text{参}}$ 和 B_i 分别是使参比核和核*i*产生磁共振跃迁吸收的外磁感应强度。定义式也可写作:

$$\delta_i = \frac{\Delta \nu}{\nu} \times 10^6 = \frac{\nu_i - \nu_{\text{参}}}{\nu_{\text{参}}} \times 10^6$$

式中 ν_i 和 $\nu_{\text{参}}$ 分别为核 i 和参比核的共振频率。化学位移的单位为 ppm。

产生化学位移的原因是由于核周围的电子对外加磁场的屏蔽作用。核周围的电子在外磁场的作用下,产生了一个大小与外磁场成正比而方向与外磁场相反的微弱的感应磁场 $-\sigma B$,使核实际感受到的有效磁感应强度为 $B_{\text{有效}} = (1 - \sigma)B$, σ 为屏蔽常数。同一种核在分子中所处的环境不同, σ 就不同, $B_{\text{有效}}$ 不同,因而所产生的核磁共振频率不同,即吸收峰位置不同,亦即产生了化学位移。

影响化学位移的因素很多,也很复杂。了解这些因素是通过化学位移推测分子结构的基础。

【5.40】 化学位移 δ 通常用 ppm 表示,但因为耦合常数常以 Hz 表示,所以 δ 也可用 Hz 表示,对于磁感应强度 B 为 1.41 T 的 ^1H NMR 谱仪,化学位移 $\delta = 1$,相当于产生多少赫的化学位移?

解:

$$\delta = \frac{B_{\text{参}} - B_i}{B_{\text{参}}} \times 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu} \times 10^6 = 1$$

$$\nu = \frac{g_N \beta_N B}{h} = \frac{5.586 \times 5.051 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \times 1.41 \text{ T}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}$$

$$= 6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta\nu = \nu \times 10^{-6} = 6 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \times 10^{-6}$$

$$= 60 \text{ s}^{-1}$$

即相当于产生 60 Hz 的化学位移。

第六章 配位化合物的结构和性质

内 容 提 要

6.1 概述

配位化合物是一类含有中心金属原子(M)和若干配位体(L)的化合物(ML_n)。中心原子M通常是过渡金属元素的原子,具有空的价轨道,而配位体L则有一对或一对以上孤对电子。M和L之间通过配位键结合而成配位化合物。

一个配位化合物分子中只含一个中心原子的叫单核配位化合物,含两个或两个以上中心原子的叫多核配位化合物。在配位化合物分子中有M—M键结合在一起的叫金属原子簇化合物。配位化合物是金属离子最普遍的一种存在形式,有许多是工业上应用的催化剂和材料。

根据配位体所能提供的络合点数目和结构特征,可将配位体分成下面四类:

- (1) 单齿配位体:只有一个配位点的配位体;
- (2) 非螯合多齿配位体:配位体有多个配位点,但不能同时和一个金属离子配位;
- (3) 螯合配位体:同一个配位体中的几个配位点同时和同一个金属离子配位;
- (4) π 键配位体:利用成键的 π 电子和反键的空轨道同时和金属离子配位的配位体。

配位体化学式前的 μ_n -表示该配位体同时和 n 个金属离子配位;
 η^n -表示该配位体有 n 个配位点和同一个金属离子配位。

阐明配位化合物结构的理论重要的有价键理论、晶体场理论、分子轨道理论和配位场理论等。

配位化合物的价键理论是根据配位化合物的性质,按杂化轨道理论用共价配键和电价配键解释配位化合物中金属离子和配位体间的结合力。价键理论能简明地解释配位化合物的几何构型和磁性等性质,但它是个定性的理论、没有涉及反键轨道和激发态,不能满意地解释光谱数据。

晶体场理论是静电作用模型,把中心离子(M)和配位体(L)的相互作用看作类似离子晶体中正负离子的静电作用。当L接近M, M中的d轨道受到L负电荷的静电微扰作用,使原来能级简并的d轨道发生分裂,引起电子排布及其他一系列性质的变化,解释配位化合物的性质。例如八面体配位离子中,6个配位体沿 x, y, z 三个坐标轴接近金属离子, L的负电荷对 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的电子排斥作用大,使这两轨道能级上升较多,而处在坐标轴间的 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 受到排斥较小,能级上升较少,使d轨道分裂成两组:低能级的3个 t_{2g} 轨道和高能级的2个 e_g 轨道。能级间的差值称晶体场分裂能(Δ)。d电子根据分裂能 Δ 和成对能 P 的相对大小填在这两组轨道上,形成强场低自旋或弱场高自旋结构,成功地解释配位化合物的结构和性质。晶体场理论只按静电作用模型处理,相当于只考虑离子键作用,对分裂能大小次序等问题难以满意地解释。

用分子轨道理论的观点和方法处理金属离子和配位体的成键作用,称为配位化合物的分子轨道理论。将分子轨道理论和晶体场理论相结合,根据配位体场的对称性进行简化,并吸收晶体场理论的成果,称为配位场理论。

6.2 配位场理论

本节主要是利用配位场理论处理最常见的八面体配位化合物的结构和性质,其他配位多面体的配位化合物只作简单介绍。

在处理八面体配位化合物 ML_6 时,先按 M 和 L 组成的分子轨道是 σ 轨道还是 π 轨道,将 M 价轨道进行分组:

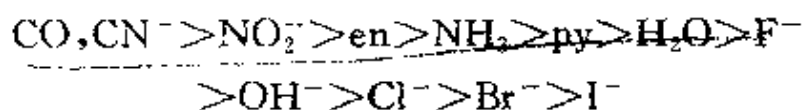
$$\sigma: s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$$

$$\pi: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

配位体的轨道则按照和 M 形成 σ 键的对称性,组合成群轨道。M 的 6 个 σ 轨道和 L 的 6 个群轨道组合成 ML_6 的分子轨道,其中 6 个为能级较低的成键轨道,能级由低到高依次为 a_{1g}, t_{1u}, e_g ; 6 个为能级较高的反键轨道,能级由低到高依次为 e_g^*, a_{1g}^* 和 t_{1u}^* 。M 的 π 轨道则成为 ML_6 的非键 t_{2g} 分子轨道。因为 L 的电负性高而能级低, L 的电子进入 ML_6 的成键轨道,相当于形成 $L \rightarrow M$ 的配键。M 的 d 电子则安排在 t_{2g} 和 e_g^* 轨道上。 t_{2g} 和 e_g^* 间的能级间隔称为分裂能 (Δ_o)。

八面体场的分裂能 (Δ_o) 的大小,随 L 和 M 的性质而异,具有下面经验规则:

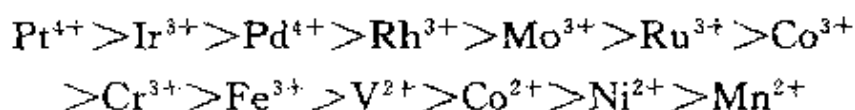
(1) 对同一种 M,不同配位体的场强不同,其大小次序为:



若只看配位体中直接配位原子, Δ_o 的大小次序为:



(2) 对一定的配位体, Δ_o 随 M 不同而异,大小次序为:



价态高, Δ_o 大; M 所处周期数高, Δ_o 大。

(3) Δ_o 可分为 L 的贡献 f 和 M 的贡献 g 两部分的乘积,即:

$$\Delta_o = f \times g$$

分裂能 Δ_o 和成对能 P 的相对大小,标志配位场的强弱。当 $P > \Delta_o$, 电子倾向于多占轨道,形成弱场高自旋型 (HS) 配位化合物; 当 $P < \Delta_o$, 电子占据能级低的轨道,形成强场低自旋型 (LS) 配位化合物。

当选取 t_{2g} 和 e_g^* 能级的权重平均值作为能级的零点,即 M 在球

形场中未分裂的 d 轨道的能级:

$$2E(e_g^*) + 3E(t_{2g}) = 0$$

而

$$E(e_g^*) - E(t_{2g}) = \Delta_o$$

由此可得 e_g^* 的能级为 $0.6\Delta_o$, t_{2g} 的能级为 $-0.4\Delta_o$ 。M 的 d 电子进入 ML_6 的 t_{2g} 和 e_g^* 轨道时,若不考虑成对能,能级降低的总值称为配位场稳定化能(LFSE)。

弱场的 LFSE 在 d^3 和 d^8 处有极大值,在“LFSE- n ”图上出现双峰。强场的 LFSE 只在 d^6 处出现单峰。 H_2O 和卤素都是弱配位体, M^{2+} 价态低,对第四周期过渡金属二价离子由 Ca^{2+} 到 Zn^{2+} 的水化热, MX_2 的点阵能等随着 d 电子数 n 的变化将出现双峰。LFSE 也影响离子半径,HS 态的半径比 LS 态的半径大。

八面体配位的 t_{2g} 和 e_g^* 轨道为全满、半满或全空时, d 电子的分布都是对称的,最稳定的构型是正八面体。当 t_{2g} 或 e_g^* 中各个轨道上电子数不同时,就会出现简并态。例如 Cu^{2+} 具有 $(t_{2g})^6(e_g^*)^3$ 组态, e_g^* 比全充满少一个电子,会出现: $(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 和 $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ 两种简并态。这时配位化合物将会发生变形,使这两个轨道能级分裂,两个电子填入低能级轨道,获得额外的稳定化能。这现象称为 Jahn-Teller 效应。大多数 Cu^{2+} 出现拉长的四方双锥构型。

配位化合物的热力学稳定性常用稳定常数表示,而影响稳定常数的因素有配位反应的焓变和熵变两部分。焓变决定于配位场稳定化能,熵变主要影响是螯合效应。

除八面体配位场外,另外两个重要的配位场是:四面体场和平面四方形场。在四面体场中, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 轨道要比 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 轨道的能级高,和八面体场是相反的。3个 σ 型的是 t_{2g}^* 轨道,2个 π 型是 e_g 轨道。这两组轨道间的分裂能 Δ_t 较小,几乎所有四面体的过渡金属配位化合物具有高自旋的基态电子组态。在平面四方形配位场中,除 $d_{x^2-y^2}$ 能级特别高外,其他都较低,因此 d^8 的四配位化合物常采用平面四方形构型,获得更多的 LFSE。

6.3 σ - π 配键与有关配位化合物的结构和性质

π 键配位体,如 C_2H_4 , C_2H_2 以及具有 π^* 空轨道的配位体,如 CO , CN^- 等,它们和过渡金属原子同时形成 σ 配键和 π 配键,合称为 σ - π 配键。在 σ - π 配键中,配位体一方面利用孤对电子或成键 π 电子给予中心原子的空轨道形成 σ 配键,另一方面又有空的 π^* 轨道或 π 轨道和中心原子的 d 轨道叠加,由中心原子提供电子形成 π 配键。这两方面的授受作用,互相促进,形成较强配键。过渡金属羰基配位化合物、不饱和烃配位化合物都是由这种类型的化学键形成。环多烯和过渡金属的配位化合物也是利用环多烯的离域 π 键和金属原子形成多中心 π 键而形成配位化合物。

大多数通过 σ - π 配键和过渡金属形成的配位化合物符合18电子规则,即每个金属原子的价电子数和它周围配位体提供的价电子数加在一起,满足18电子结构规则。

配位化合物分子中的成键情况和简单有机分子的成键情况是相似的,可用等瓣相似规则进行分析。等瓣相似是指两个或两个以上的分子片,它们的前线轨道的数目、能级分布、形状、对称性和所含电子数等均相似。当分子片等瓣相似时,他们形成化合物的情况可用相似的分子轨道等瓣相似连接模型进行分析。例如, $Mn(CO)_5$ 和 CH_3 两个分子片相似,它们可以各自成单键连接,也可互相连接,形成 H_3C-CH_3 , $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$, $(CO)_5Mn-CH_3$ 等。由等瓣相似的分子片相结合,可得形式多样的化合物,在无机化学和有机化学间架起桥梁。

本节还讨论了关于配位化合物的原子价、氧化态、配位数等问题以及配位催化的作用机理和 σ - π 配键在其中的作用。

6.4 过渡金属原子簇化合物的结构和性质

过渡金属原子簇化合物日益受到人们重视,因为它们中具有多

种键型： σ 键、 π 键、 δ 键、多中心键和过渡的键型，有的是优良的催化剂，在生产实践和化学键理论上都有重要意义。

在簇合物分子中，每个过渡金属原子(M)可容纳18个电子以形成稳定的结构。在含 n 个 M 的多核簇合物中，除 M 本身的价电子、配位体提供的电子和簇合物带有的电荷外，金属原子间直接成键，互相提供电子以满足18电子规则。所以在 M_n 中， n 个 M 原子间成键的总数可用键价 b 按下式计算：

$$b = \frac{1}{2}(18n - g)$$

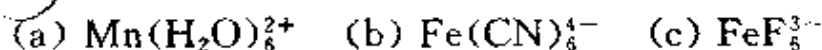
式中的 g 为 n 个 M 本身的价电子、配位体提供的电子和簇合物带有的电荷等三部分的总和。键价不同，簇合物的几何构型不同。计算键价是了解簇合物结构的重要方法。

由于过渡金属的 d 轨道参加成键，簇合物中金属原子间可形成多种形式的多重键，包括含有 δ 键的四重键。含有多重键的簇合物具有特异的化学性能，可进行加成、置换、环化、氧化还原等等多种形式的化学反应。

原子簇化合物的特殊的空间构型和电子组态，使它具有优良的催化性能，例如四核簇合物 $Ni_4[CNCMe_3]_7$ 可作为乙炔环化成苯的优良催化剂。

习 题 解 析

【6.1】 判断下列配位离子是高自旋型还是低自旋型，画出 d 电子排布方式，说明配位离子的磁性，计算 LFSE(用 Δ_o 表示)。

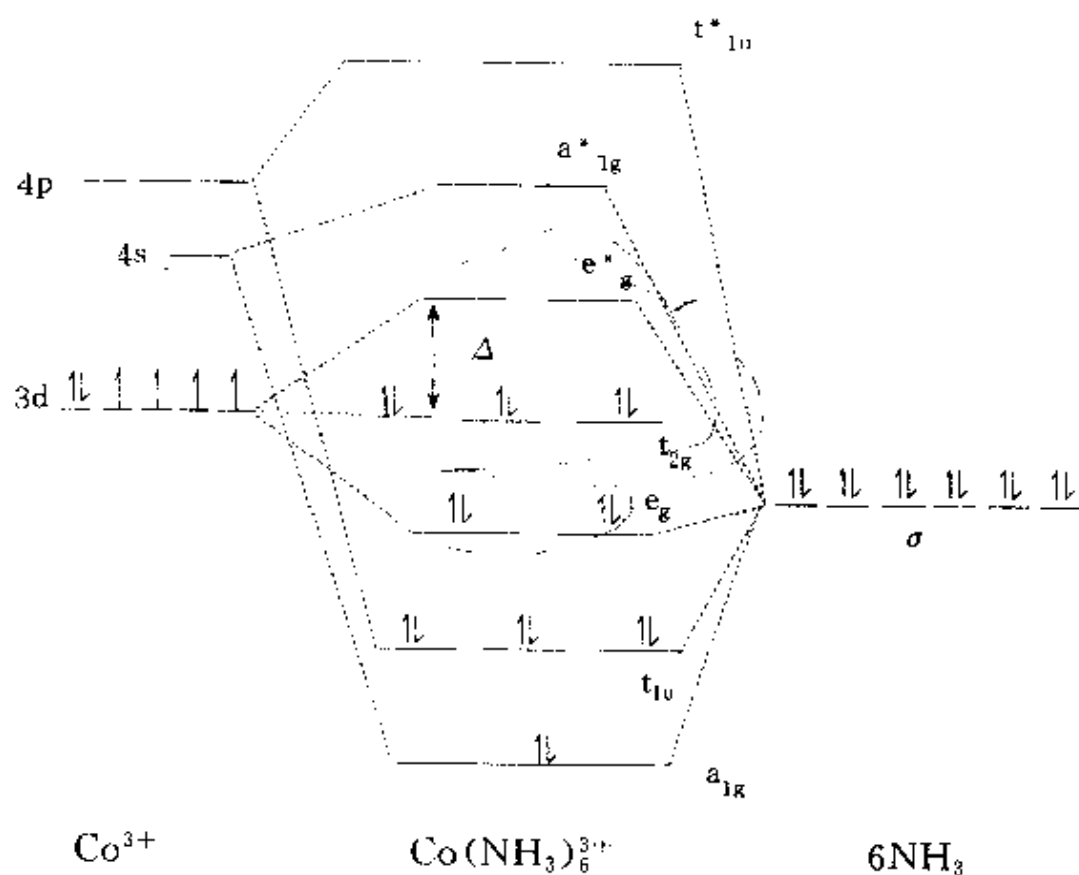


解：兹将各项结果列于下表：

配位离子	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	FeF_6^{3-}
d 电子排布	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{ccc} & & \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$
磁性	顺磁	反磁	顺磁
自旋情况	HS $\frac{5}{2}$	LS $\frac{0}{2}$	HS $\frac{5}{2}$
LFSE(Δ_o)	0	2.4	0

【6.2】 试给出 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 配位离子的分子轨道能级图, 指出配位离子生成前后电子的配布, 并在能级图上标明分裂能位置。

解:



【6.3】 已知 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的 Δ_o 为 23000 cm^{-1} , P 为 22000 cm^{-1} ; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的 Δ_o 为 13700 cm^{-1} , P 为 30000 cm^{-1} , 试说明这两离子的

d 电子排布及磁矩。

解:

	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$\Delta_o(\text{cm}^{-1})$	23000	13700
$P(\text{cm}^{-1})$	22000	30000
HS 或 LS	LS($\Delta_o > P$)	HS($\Delta_o < P$)
d 电子排布	$(t_{2g})^6(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^3(e_g^*)^2$
磁矩(β_e)	0	$\sqrt{5 \times (5+2)} = 5.92$

磁矩的计算中忽略了轨道运动对磁矩的贡献。

【6.4】解释为什么在水溶液中八面体配位的 Mn^{3+} 不稳定,而八面体配位的 Cr^{3+} 却稳定。

解:水是弱场配体,故 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 为高自旋配位离子($P = 28000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_o = 21000 \text{ cm}^{-1}$),其 d 电子排布为 $(t_{2g})^3(e_g^*)^2$,配位场稳定化能为 $-0.6\Delta_o$ 。处在 e_g^* 轨道上的电子易失去,失去后配位场稳定化能增大为 $-1.2\Delta_o$ 。这就是 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 不稳定的原因。另外,它还容易发生 Jahn-Teller 畸变。

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中 d 电子的排布为 $(t_{2g})^3(e_g^*)^0$,配位场稳定化能为 $-1.2\Delta_o$ 。反键轨道上无电子是 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 较稳定的原因。该配位离子不发生 Jahn-Teller 畸变。

【6.5】解释为什么大多数 Zn^{2+} 的配位化合物都是无色的。

解: Zn^{2+} 的 3d 轨道已充满电子,它通常以 sp^3 杂化轨道形成配键,无 d—d 能级跃迁。因此,其络合物一般是无色的。

【6.6】作图给出下列每种配位离子可能出现的异构体:

- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$
- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$
- $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$

解:可能出现的异构体如图 6.6 所示。

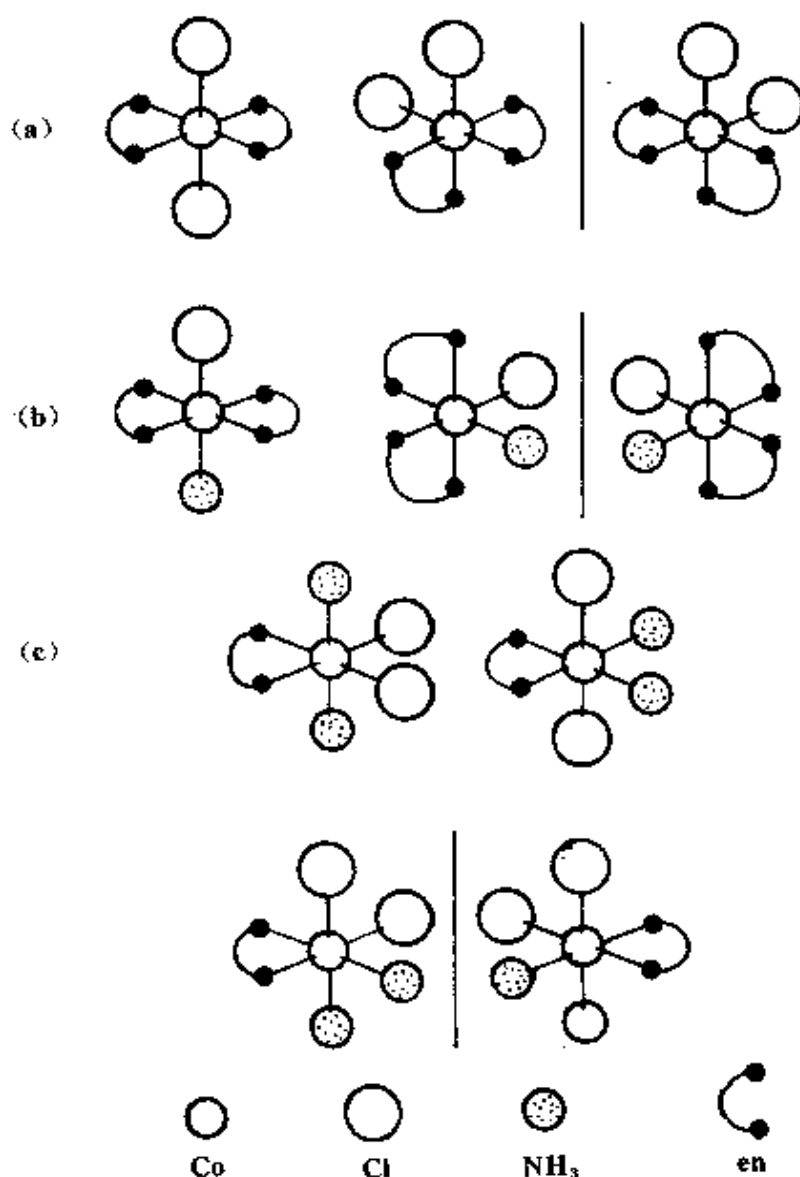


图6.6

【6.7】许多 Cu^{2+} 的配位化合物为平面正方形结构,试写出 Cu^{2+} d 轨道的能级排布及电子组态。

解: Cu^{2+} 为 d^9 构型,在平面正方形配合物中 d 轨道的能级分裂及电子排布情况如下:

续表

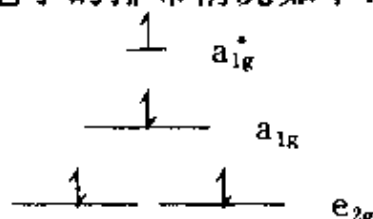
离子	d 电子数	形状	d 电子排布	不成对电子数
AuCl_4^-	d^8	正方形	$ \begin{array}{c} - \\ \text{—} \uparrow\downarrow \text{—} \\ \text{—} \uparrow\downarrow \text{—} \\ \text{—} \uparrow\downarrow \text{—} \quad \text{—} \uparrow\downarrow \text{—} \end{array} $	0

一个配位离子究竟采取何种几何构型,主要决定于它在能量上和几何上是否有利。对于六配位的离子,比较容易判断,只是有时需要考虑是否会发生 Jahn-Teller 效应。但对于四配位的离子,因素复杂些,判断起来费点脑筋。本题中的 MnO_4^{3-} 离子,从配位场稳定化能来看,采取正方形(LFSE = $-1.028\Delta_o$)比采取四面体构型(LFSE = $-0.534\Delta_o$)有利。但由于 Mn(V) 半径较小(47 pm),若采取正方形构型,则配体之间的排斥力较大,不稳定;若采取四面体构型,则配体之间的排斥力减小,离子较稳定[此时 Mn(V) 的半径也略有增大]。在 NiI_4^{2-} 配离子中,尽管 Ni^{2+} 属 d^8 构型,但由于它的半径仍较小,而 I^- 的半径较大(~ 216 pm)且电负性也较大,因而采取正方形构型时配体之间的斥力太大。而采取四面体构型可使斥力减小,因而稳定。同是 d^8 构型的 Pd^{2+} 和 Au^{3+} ,它们分属第二和第三长周期,半径较大,周围有较大的空间,此时配位场稳定化能是决定配位离子几何构型的主导因素。由于采取正方形构型比采取四面体构型可获得较大的配位场稳定化能,因而它们的四配位离子[如 $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ 和 AuCl_4^-]一般采取平面四方形,呈反磁性。

【6.9】 解释为什么 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 极易被氧化为 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 。

解:按分子轨道理论近似处理,Co 原子的9个价层轨道(3d, 4s, 4p)和 C_5H_5 的10个 π 分子轨道(每个 C_5H_5 环提供5个)组合成为 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的19个分子轨道。基态时19个电子(10个来自两个 C_5H_5 , 9个来自 Co 原子)填充在能级较低的前10个分子轨道上,其中能级最

高的4个分子轨道及d电子的排布情况如下:



处在高能级轨道 a_{1g}^* 上的电子易失去, 所以 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 易被氧化成为 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 。

【6.10】 用 Jahn-Teller 效应说明下列配位离子中哪些会发生变形。

- | | |
|--|--|
| (a) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ | (b) CuCl_4^{2-} |
| (c) CuCl_6^{4-} | (d) $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ |
| (e) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ | (f) MnCl_6^{4-} |

解: Jahn-Teller 效应的大意是: 在对称的非线型配合物中, 若出现简并态, 则该配合物是不稳定的。此时它必然会发生变形, 使其中一个轨道能级降低, 消除简并, 获得额外的稳定化能。对过渡金属配合物来说, 产生 Jahn-Teller 效应的根源是中心原子 d 电子分布的不对称性。

对于六配位的配合物, d 电子的构型为 $d^0, d^5(\text{HS})$ 和 d^{10} 时, 其电子分布是球对称的, 最稳定的几何构型是正八面体。d 电子的构型为 $d^3, d^6(\text{LS})$ 和 d^8 时, 其分布是八面体对称, 配合物也呈正八面体构型。

若 d 电子分布不对称, 则配合物将发生畸变, 产生长键和短键之别。若 d 电子分布的不对称性涉及到能级较高的 e_g^* 轨道, 则畸变程度大; 若 d 电子分布的不对称性只涉及到能级较低的 t_{2g} 轨道, 则畸变程度小。具体情况是: d 电子构型为 $d^1, d^2, d^4(\text{LS}), d^5(\text{LS}), d^6(\text{HS})$ 和 $d^7(\text{HS})$ 时, 配合物发生小畸变; d 电子构型为 $d^4(\text{HS}), d^7(\text{LS})$ 和 d^9 时, 配合物发生大畸变。

根据上述分析, CuCl_6^{4-} (c) 和 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (e) 会发生较大的变形; $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (d) 会发生较小变形; CuCl_4^{2-} (b) 若为四面体, 则会发生变形。

【6.11】 作图示出 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 离子中 Pt^{2+} 和 C_2H_4 间化学键的轨道叠加情况(注明各用什么轨道、形成什么键及电子的提供情况),并回答:

(a) Pt^{2+} 和 C_2H_4 间化学键对碳-碳键强度的影响。

(b) $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 是否符合18电子规律?解释其原因。

解: Pt^{2+} 与 C_2H_4 间的化学键是 σ - π 配键。其形成情况示于图6.11:

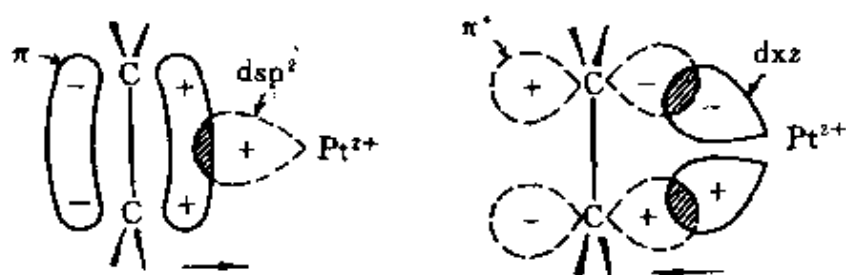


图6.11

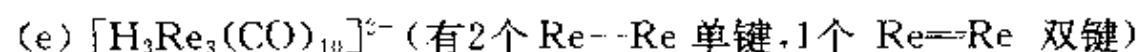
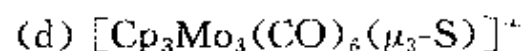
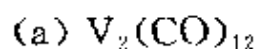
由图可见, Pt^{2+} 的空的 dsp^2 杂化轨道与 C_2H_4 的 π 分子轨道叠加,由 C_2H_4 提供 π 电子,形成 σ 配键(左图)。而 Pt^{2+} 的充满电子的 d 轨道与 C_2H_4 的 π^* 轨道叠加,由 Pt^{2+} 提供 d 电子,形成 π 配键(右图)。这种成键方式及电子的授受作用,既避免了由于 σ 键的形成而使电荷过分集中到金属原子上,又加强了 Pt^{2+} 与 C_2H_4 分子的结合,并使 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 具有特定的几何构型。

(a) Pt^{2+} 和 C_2H_4 间 σ - π 配键的电子授受作用,相当于把 C_2H_4 的 π 轨道上的电子抽调到 π^* 轨道上,因而削弱了碳-碳键强度。在自由的 C_2H_4 分子中,碳-碳键长为133.7 pm,而在 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 中,碳-碳键键长增大为137.1 pm。相应地,自由 C_2H_4 分子中碳-碳的伸缩振动波数为 1623 cm^{-1} ,而在 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 中,碳-碳键的伸缩振动波数减小到 1526 cm^{-1} 。

(b) 在平面正方形配位场中, $d_{x^2-y^2}$ 能级太高,一般无电子占据该轨道,这使得 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 不符合18电子规律, Pt^{2+} 周围只有16

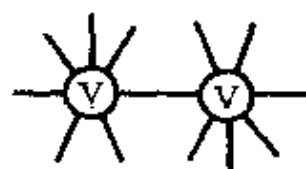
个电子。

【6.12】 写出下列分子的结构式,使其符合18电子规则:



解:

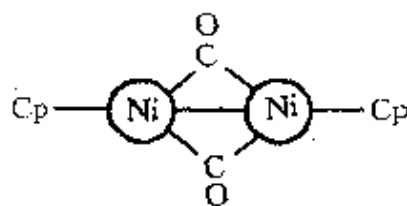
(a)



(短横另一端接配位体 CO)

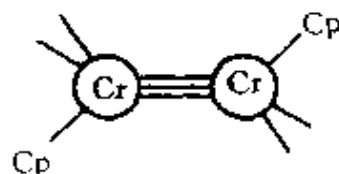
每个 V 原子周围的价电子数 = 5 (V 原子本身的电子) + 1 (由金属键摊到的) + 2×6 (6个配体提供的) = 18。

(b)



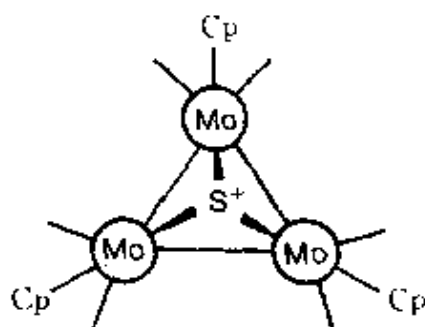
每个 Ni 原子周围的价电子数 = $10 + 2 + 1 + 5 = 18$ 。

(c)



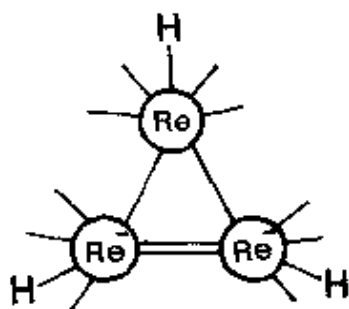
每个 Cr 原子周围的价电子数 = $6 + 2 \times 2 + 3 + 5 = 18$ 。

(d)



每个 Mo 原子周围的价电子数 = 6 (Mo 原子本身的价电子) + 5 (由 Cp 提供) + 2×2 (由 CO 提供) + 2 (由金属键提供) + 1 (由 S 原子提供) = 18。

(e)



与 4 个 CO 相连的 Re 原子周围的价电子数为：

7 (Re 原子本身的) + 1 (H 原子提供的) + 2×4 (4 个 CO 提供的) + 1×2 (两个 Re—Re 键各提供 1 个) = 18。

与 3 个 CO 相连的 Re 原子周围的价电子数为：

7 个 (Re 原子本身具有的) + 1 (由 H 原子提供) + 1 (由 Re—Re 单键提供) + 2 (由 Re=Re 双键提供) + 2×3 (由 3 个 CO 提供) + 1 (外来电子) = 18。

【6.13】 硅胶干燥剂中常加入 CoCl_2 (蓝色)，吸水后变为粉红色，试用配位场理论解释其原因。

解： Co^{2+} 为 d^7 构型。在无水 CoCl_2 中， Co^{2+} 受配体 Cl^- 的作用 d

轨道能级发生分裂,7个d电子按电子排布三原则填充在分裂后的轨道上。当电子发生d—d跃迁时,吸收波长为650~750 nm 的红光,因而显示蓝色。但 CoCl_2 吸水后,变为 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$,即由相对较强的配体 H_2O 取代了相对较弱的配体 Cl^- ,引起d轨道分裂能变大,使电子发生d—d跃迁时吸收的能量增大,即吸收光的波长缩短(蓝移)。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 吸收波长为490~500 nm 的蓝光,因而呈粉红色。

【6.14】尖晶石的化学组成可表示为 AB_2O_4 ,氧离子紧密堆积构成四面体空隙和八面体空隙。当金属离子A占据四面体空隙时,称为正常尖晶石;而A占据八面体空隙时,称为反式尖晶石。试从配位场稳定化能计算结果说明 NiAl_2O_4 是何种尖晶石结构。

解:若 Ni^{2+} 占据四面体空隙,则其d电子的组态为 $(e_g)^4(t_{2g}^*)^4$ 。此时配位场稳定化能为:

$$\text{LFSE}(T_d) = -[4 \times 0.178 + 4 \times (-0.267)]\Delta = 0.356\Delta$$

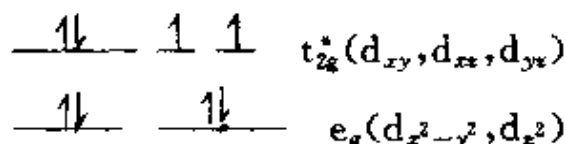
若 Ni^{2+} 占据八面体空隙,则其d电子的组态为 $(t_{2g})^6(e_g^*)^2$ 。此时配位场稳定化能为:

$$\text{LFSE}(O_h) = -[6 \times (-0.4) + 2 \times 0.6]\Delta = 1.2\Delta$$

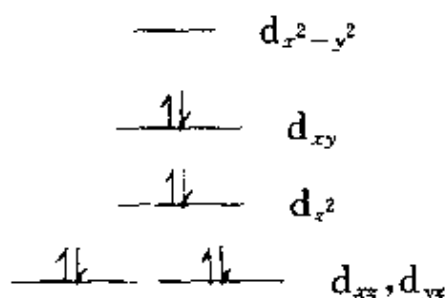
显然, $\text{LFSE}(O_h) > \text{LFSE}(T_d)$,所以 Ni^{2+} 占据八面体空隙, NiAl_2O_4 采取反式尖晶石结构。

【6.15】根据磁性测定结果知, NiCl_4^{2-} 为顺磁性而 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 为反磁性,试推测它们的几何构型。

解: Ni^{2+} 为 $(3d)^8$ 组态,半径较小,其四配位化合物既可呈四面体构型,也可呈平面正方形构型,决定因素是配体间排斥作用的大小。若 Ni^{2+} 的四配位化合物呈四面体构型,则d电子的排布方式为:



配合物因有未成对的d电子而显顺磁性。若呈平面正方形,则d电子的排布方式为:



配合物因无不成对电子而显反磁性。反之,若 Ni^{2+} 的四配位化合物显顺磁性,则它呈四面体构型;若显反磁性,则它呈平面正方形。此推论可推广到其他具有 d^8 组态过渡金属离子的四配位化合物。

NiCl_4^{2-} 为顺磁性离子,因而呈四面体构型。 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 为反磁性离子,因而呈平面正方形。

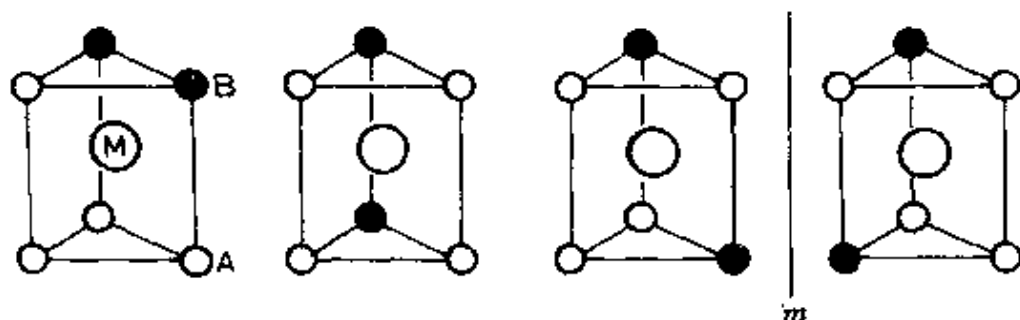
【6.16】 某学生测定了三种配合物的 d-d 跃迁光谱,但是忘记了贴标签,请帮他 将光谱波数与配合物对应起来。三种配合物是: CoF_6^{3-} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 。三种光谱波数分别是: 34000 cm^{-1} , 13000 cm^{-1} , 23000 cm^{-1} 。

解: d-d 跃迁光谱的波数与配位场分裂能的大小成正比: $\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta_o}{hc}$ 。而分裂能大小又与配位体的强弱及中心离子的性质有关。因此,光谱波数与配体强弱及中心离子的性质有关。而在这三种配合物中,中心离子及其 d 电子构型都相同,因此光谱波数只决定于各自配体的强弱。配体强者,光谱波数大;反之,光谱波数小。据此,可将光谱波数与配合物对应起来:

CoF_6^{3-}	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$
13000 cm^{-1}	23000 cm^{-1}	34000 cm^{-1}

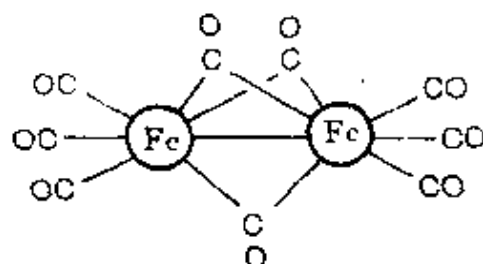
【6.17】 试画出三方柱形配合物 MA_4B_2 的全部几何异构体。

解:



【6.18】 写出羰基配合物 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-CO})_3$ 的结构式,说明它是否符合18电子规则。已知端接羰基的红外伸缩振动波数为 $1850 \sim 2125 \text{ cm}^{-1}$,而架桥羰基的振动波数为 $1700 \sim 1860 \text{ cm}^{-1}$,试解释原因。

解:该羰基配合物的结构式如下:



每个 Fe 原子周围的价电子数为:

$$\begin{aligned} & 8 + 2 \times 3 (\text{端接 CO 提供}) + 1 \times 3 (\text{架桥 CO 提供}) + \\ & 1 (\text{Fe-Fe 键提供}) \\ & = 18 \end{aligned}$$

即结构式符合18电子规则。

相对于端接 CO,桥上的 CO 同时与2个 Fe 原子配位,其反键轨道同时接受来自2个 Fe 原子的 d 电子,形成较强的反馈 π 键,CO 键键级下降更多,故其红外伸缩振动频率更低。

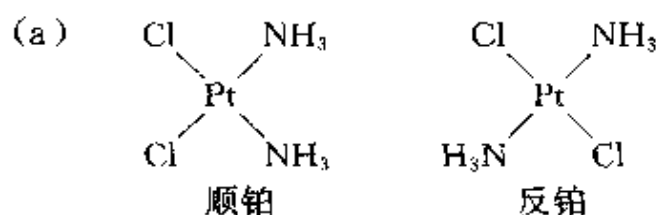
【6.19】 二氯二氨合铂有两种几何异构体,一种是顺式,一种是反式,简称顺铂和反铂。顺铂是一种常用的抗癌药,而反铂没有抗癌作用。

(a) 写出顺铂和反铂的结构式。

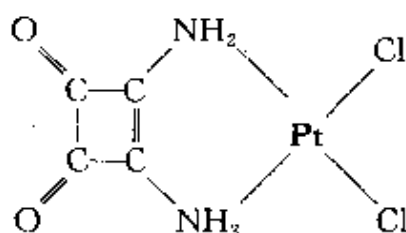
(b) 若用1, 2-二氨基环丁烯二酮代替两个 NH_3 与铂配位, 则生成什么结构的化合物? 有无顺反异构体? 分析化合物中原子的成键情况。

(c) 若把1, 2-二氨基环丁烯二酮上的双键加氢然后再代替两个 NH_3 与铂配位, 则生成什么化合物? 写出其结构式。该化合物中是否有 $\sigma-\pi$ 配键形成?

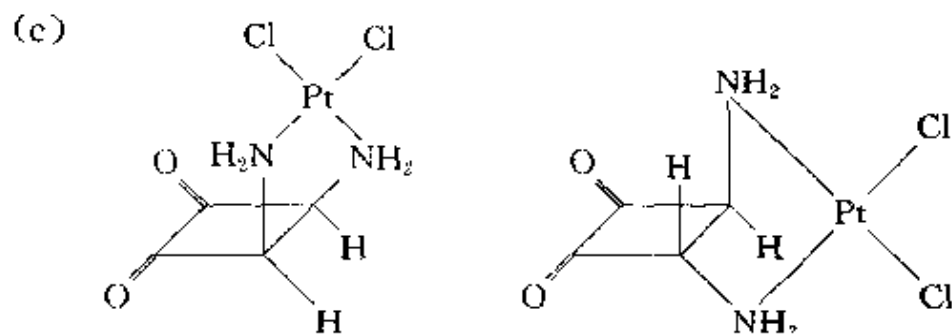
解:



(b) 用1, 2-二氨基环丁烯二酮与铂原子配位, 只生成顺式配合物, 其结构式为:



Pt 原子用 dsp^2 杂化轨道分别与 Cl 原子的 p 轨道和 N 原子的 sp^3 杂化轨道叠加形成 4 个 σ 键。Pt 原子、Cl 原子和 N 原子处在一个平面上。该平面与 C, O 原子所在的平面交成一定角度。



该化合物无 $\sigma-\pi$ 配键。

【6.20】 将烷烃和烯烃混合物通过 AgNO_3 或 AgClO_4 等银盐溶液, 可将烷烃和烯烃分离。这一方法既可用于色谱分离, 也可用于工业分

离,说明所依据的原理。

解: 烯烃可与 Ag^+ 生成稳定的配位化合物而烷烃却不能。因此,当它们的混合物通入银盐溶液时,两者即可被分离。现以乙烯与 Ag^+ 的结合为例予以说明:

乙烯分子中有成键的 π 轨道和反键的 π^* 轨道。 Ag^+ 的外层电子组态为 $4d^{10}5s^0$ 。当乙烯分子和 Ag^+ 结合时,乙烯分子的 π 轨道和 Ag^+ 的 $5s$ 空轨道叠加,乙烯的 π 电子进入 Ag^+ 的 $5s$ 轨道而形成 σ 键。与此同时,乙烯分子的 π^* 轨道和 Ag^+ 的 d 轨道(如 d_{xz})叠加, Ag^+ 的 d 电子进入乙烯分子的 π^* 轨道,形成 π 键。这样,在乙烯分子和 Ag^+ 间形成了 σ - π 配键。其他烯烃和 Ag^+ 的结合情形与乙烯相似。

σ - π 配键的形成使烯烃和 Ag^+ 形成稳定的配合物,从而使烯烃和烷烃分离。

【6.21】 把亚铜盐分散到分子筛表面上可制得固体吸附剂,它能够把 CO 从工业废气中吸附下来,从而避免了对环境的污染,解吸后又可获得高纯 CO 。试从表面化学键的形成说明 CO 吸附剂的作用原理。

解: 大量实验表明,某些亚铜盐(例如 CuCl)能够自发地分散到分子筛(参见《结构化学基础》第九章)的内、外表面,形成单层或亚单层。乍一看来,这是不可思议的。因为按热力学观点,固体的分散必将引起表面积和自由能的增加,因而它不应该是自发过程。但是,注意到载体的作用,这一现象就容易理解了。上述固体吸附剂中除含亚铜盐外,还有具有相当大比表面积的稳定分子筛。在此情况下,体系的总表面积和自由能将不增加。相反,总自由能由于亚铜盐离子和载体表面原子间形成的表面化学键或离子和表面偶极子的相互作用而降低。而且,由于三维结构变为二维结构,熵将增加(这与气-固吸附和液-固吸附不同)。因此,从热力学上看,亚铜盐在分子筛表面上的分散应该是自发过程。从动力学上看,原子沿载体表面扩散比向载体

内部扩散容易得多,即原子表面扩散活化能比体相扩散活化能小得多。因此,在不太高的温度下,即可通过固-固吸附实现亚铜盐在分子筛表面的分散,从而制得固体吸附剂。

当CO分子接近该吸附剂时,由于与Cu原子生成表面化学键而被吸附在固体表面上。这种表面化学键是 σ - π 配键。CO分子一方面以孤对电子给予Cu原子的空轨道形成 σ 键,另一方面又以空的反键 π^* 轨道和Cu原子的d轨道形成 π 键,由Cu原子提供电子。 σ - π 配键的电子授受作用互相促进,使CO分子被吸附(化学吸附)在固体表面,从废气中分离出来。由于这种吸附剂具有很大的表面积和其他表面结构特性,它对CO的吸附容量大,选择性强。

在一定条件(例如减压和升温)下, σ - π 配键可以被破坏,CO解吸下来,从而获得高纯度的气体产物。

第七章 晶体的点阵结构和晶体的性质

内 容 提 要

7.1 晶体结构的周期性和点阵

晶体是由原子或分子在空间按一定规律、周期重复地排列所构成的固体物质。晶体内部原子或分子按周期性规律排列的结构,是晶体结构最基本的特征,使晶体具有下列共同特性:

- (1) 均匀性;
- (2) 各向异性;
- (3) 自发地形成多面体外形;
- (4) 有明显确定的熔点;
- (5) 有特定的对称性;
- (6) 使 X 射线产生衍射。

在晶体内部原子或分子周期性地排列的每个重复单位的相同位置上定一个点,这些点按一定周期性规律排列在空间,这些点构成一个点阵。点阵是一组无限的点,连结其中任意两点可得一矢量,将各个点按此矢量平移能使它复原。点阵中每个点都具有完全相同的周围环境。

在晶体的点阵结构中每个点阵点所代表的具体内容,包括原子或分子的种类和数量及其在空间按一定方式排列的结构,称为晶体的结构基元。结构基元是指重复周期中的具体内容;点阵点是代表结构基元在空间重复排列方式的抽象的点。如果在晶体点阵中各点阵点位置上,按同一种方式安置结构基元,就得整个晶体的结构。所以可简单地将晶体结构示意表示为:

晶体结构=点阵+结构基元

空间点阵必可选择 3 个不相平行的连结相邻两个点阵点的单位矢量 a, b, c , 它们将点阵划分成并置的平行六面体单位, 称为点阵单位。相应地, 按照晶体结构的周期性划分所得的平行六面体单位称为晶胞。矢量 a, b, c 的长度 a, b, c 及其相互间的夹角 α, β, γ 称为点阵参数或晶胞参数。

空间点阵按照确定的平行六面体单位连线划分, 获得一套直线网格, 称为空间格子或晶格。点阵和晶格是分别用几何的点和线反映晶体结构的周期性, 它们具有同样的意义。

实际的晶体都是近似的空间点阵式的结构。实际晶体有一定的尺寸, 晶体中多少都存在一定的缺陷。

晶体的缺陷按几何形式划分可分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等。

点缺陷包括空位、杂质原子、间隙原子、错位原子和变价原子等。原子在晶体内移动造成的正离子空位和间隙原子称为 Frenkel 缺陷; 正负离子空位并存的缺陷称为 Schottky 缺陷。最重要的线缺陷是位错, 位错是使晶体出现镶嵌结构的根源。面缺陷反映在晶面、堆积层错、晶粒和双晶的界面、晶畴的界面等。体缺陷反映在晶体中出现空洞、气泡、包裹物、沉积物等。

晶体的缺陷影响晶体的性质, 可使晶体的某些优良性能降低, 但是从缺陷可以改变晶体的性质角度看, 在晶体中造成种种缺陷, 就可以使晶体的性质有着各种各样的变化, 晶体的许多重要性能由缺陷产生。改变晶体缺陷的形式和数量, 就可制得所需性能的晶体。所以晶体缺陷正是人们改造晶体使之具有特定性能材料的用武之地。

7.2 晶体结构的对称性

晶体结构的对称性涉及下面几个方面的内容:

1. 晶体结构中可能存在的对称元素

晶体的点阵结构使晶体的对称性和分子的对称性有差别：一方面具有分子对称性的 4 种类型的对称操作和对称元素：(a) 旋转操作——旋转轴；(b) 反映操作——镜面；(c) 反演操作——对称中心；(d) 旋转反演操作——反轴，还增加与平移的对称操作有关的 3 种类型的对称操作和对称元素：(e) 平移操作——点阵；(f) 螺旋旋转操作——螺旋轴；(g) 反映滑移操作——滑移面。另一方面晶体的对称操作和对称元素又受到点阵制约：其中旋转轴、螺旋轴和反轴的轴次只能为：1, 2, 3, 4, 6 等几种；螺旋轴和滑移面中的滑移量也只能符合点阵结构中平移量的几种数值。

晶体结构中可能存在的对称元素有：对称中心($\bar{1}$)；镜面(m)；轴次为 1, 2, 3, 4, 6 的旋转轴(1, 2, 3, 4, 6)、螺旋轴($2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$)、反轴($\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$)；滑移面(a, b, c, n, d)等。

2. 晶胞

晶胞是晶体结构的基本重复单位，整个晶体就是晶胞在三维空间周期地重复排列堆砌而成。

晶胞有两个要素：一个是晶胞的大小和形状，由晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 规定；另一个是晶胞内部各个原子的坐标位置，由原子坐标参数 x, y, z 规定。

3. 晶系

根据晶体的对称性，按有无某种特征对称元素为标准，将晶体分成 7 个晶系：

立方晶系：在立方晶胞 4 个方向体对角线上均有三重旋转轴。

六方晶系：有 1 个六重对称轴。

四方晶系：有 1 个四重对称轴。

三方晶系：有 1 个三重对称轴。

正交晶系：有 3 个互相重直的二重对称轴或 2 个互相垂直的对称面。

单斜晶系：有 1 个二重对称轴或对称面。

三斜晶系：没有特征对称元素。

4. 空间点阵型式

根据晶体结构的对称性，将点阵点在空间的分布按正当单位形状的规定和带心型式进行分类，得到 14 种型式：(1) 简单三斜，(2) 简单单斜，(3) C 心单斜，(4) 简单正交，(5) C 心正交，(6) 体心正交，(7) 面心正交，(8) 简单六方，(9) R 心六方，(10) 简单四方，(11) 体心四方，(12) 简单立方，(13) 体心立方，(14) 面心立方。

5. 晶体学点群

晶体学点群是晶体结构中存在的点对称操作群。共有 32 种。

晶体具有空间点阵式的结构，晶体中存在的独立的宏观对称元素有：对称中心、镜面、轴次为 1, 2, 3, 4, 6 的旋转轴和 4 次反轴等。

晶体学点群是指：把晶体中可能存在的各种宏观对称元素，通过一个公共点，按一切可能性组合起来，得到 32 种形式，和这些形式对应的对称操作群就是 32 种晶体学点群。

晶体学点群对研究晶体的结构和性质十分重要。

6. 空间群

空间群是指晶体结构中存在的空间对称操作群，共有 230 种。

将晶体中可能存在的全部对称元素进行组合，可导出 230 种对称元素系，和它们相应的对称操作群就是空间群。

每个空间群中对称元素的排布可按晶胞或点阵单位画出。每个空间群的对称元素的排布有其特定规律。若在晶胞的某个坐标点上有一个原子，通过对称元素的联系，在相关的一组点上都有相同原子，这一组点上的原子是由该空间群的对称元素联系的、等同的、等效的，故称为等效点系。等效点系是从原子排列的方式表达晶体的对称性，对学习晶体化学有重要意义。

7. 点阵点、直线点阵和平面点阵的指标

在空间点阵中选择某一点作原点，并规定了单位矢量 a, b, c ，后，点阵单位就已确定。点阵点指标 uvw 按下式定义：

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

$\mathbf{r}$ 为原点至该点阵点的矢量。

直线点阵的记号 $[uvw]$ ，则由该直线点阵和矢量 $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 平行所规定。

平面点阵指标或晶面指标 (hkl) ，则由该平面和 3 个坐标轴相交的倒易截数互质的比值来规定。这里的截数是指该平面与坐标轴的交点和原点的距离，用点阵单位的长度作计数的单位。

平面点阵族 (hkl) 中相邻两个平面间的垂直距离用 $d_{(hkl)}$ 表示， $d_{(hkl)}$ 又称晶面间距，在测定晶体结构、学习晶体的衍射时极为重要。

晶面间距 $d_{(hkl)}$ 和晶胞参数及晶面指标有关，例如对立方晶系为：

$$d_{(hkl)} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}}$$

7.3 晶体结构的表达及应用

晶体结构的基本重复单位是晶胞，只要将一个晶胞的结构剖析透彻，整个晶体结构也就掌握了。本节通过几个实例介绍晶体结构的表达方法，以及怎样把晶体学的语言(晶系、空间群、晶胞参数、原子坐标参数等)变成化学语言(键长、键角、分子的几何构型、分子的堆积、晶体的密度等)，利用晶体结构数据解决化学问题。

例如利用晶胞参数可计算晶胞体积(V)，根据相对分子质量(M)、晶胞中分子数(Z)和 Avogadro 常数 N ，可计算晶体密度 D ：

$$D = ZM/N\bar{V}$$

利用晶胞参数和 2 个原子在晶胞中的坐标参数 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) 可计算两原子间的距离 r_{1-2} (即键长)。不同晶系计算 r_{1-2} 的公式不同，三斜晶系的公式为：

$$r_{1-2} = [(\Delta x)^2 a^2 + (\Delta y)^2 b^2 + (\Delta z)^2 c^2 + 2\Delta x \Delta y ab \cos \gamma + 2\Delta z \Delta x ca \cos \beta + 2\Delta y \Delta z bc \cos \alpha]^{\frac{1}{2}}$$

式中 $\Delta x, \Delta y$ 和 Δz 分别代表 $(x_2 - x_1), (y_2 - y_1)$ 和 $(z_2 - z_1)$ 。其他晶系可按此式简化后使用。

7.4 晶体的 X 射线衍射

晶体的点阵结构使晶体对 X 射线、中子流和电子流等产生衍射。其中 X 射线衍射法最重要,已测定了十多万种晶体的结构,是物质空间结构数据的主要来源。

本节学习 X 射线衍射的基本原理,内容包括射线的产生和性质、衍射方向、衍射强度、单晶衍射法和多晶衍射法等。

晶体的衍射方向和晶胞的大小和形状有关,有两个基本的方程: Laue 方程和 Bragg 方程。

Laue 方程以直线点阵为出发点,是联系点阵单位的 3 个基本矢量 a, b, c , 以及 X 射线的入射和衍射的单位矢量 s_0 和 s 的方程,其数学形式为:

$$a \cdot (s - s_0) = h\lambda$$

$$b \cdot (s - s_0) = k\lambda$$

$$c \cdot (s - s_0) = l\lambda$$

式中 λ 为波长, h, k, l 均为整数, hkl 称为衍射指标。

Bragg 方程以平面点阵为出发点,对一族晶面间距为 $d_{(hkl)}$ 的平面点阵的衍射方向为:

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta_n = n\lambda$$

式中 n 为整数, λ 为波长, θ_n 为衍射角。上式可改写为:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$$

式中 hkl 称为衍射指标,不加括号表示这 3 个整数不必互质。例如可以为 333, 222, 111 等, d_{hkl} 为衍射面间距,它等于 $d_{(hkl)}/n$ 。

Laue 方程和 Bragg 方程是等效的。

晶体对 X 射线在某衍射方向上的衍射强度,由衍射指标 hkl 及晶胞中原子的坐标参数 x, y, z 决定。定量地表达衍射 hkl 的衍射强

度 I_{hkl} 和上面两个因素的关系,要通过结构因子 F_{hkl} :

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

在结构因子 F_{hkl} 的公式中,晶胞的大小形状和衍射方向已隐含在衍射指标中;晶胞中原子的种类表达在原子散射因子 f_j 中;晶胞中原子的分布由各个原子的坐标参数 (x_j, y_j, z_j) 表达。

在晶体结构中存在带心点阵型式、滑移面和螺旋轴等对称性时,就会有許多衍射有规律地、系统地出现衍射强度为零(即 $F_{hkl}=0$) 的现象,称为系统消光。根据系统消光可以测定晶体的微观对称性。

利用单晶体的 X 射线衍射测定晶体结构,是最常用的方法。这个方法的步骤是:收集各个衍射 hkl 的强度;经过修正并求出强度和 $|F_{hkl}|^2$ 的比例因子,从强度数据得到结构振幅 $|F_{hkl}|$;用直接法等方法求各衍射的相角 α_{hkl} ,得到结构因子 F_{hkl} :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp \cdot [i\alpha_{hkl}]$$

利用结构因子计算晶胞中各坐标点 X, Y, Z 上的电子密度函数 $\rho(XYZ)$:

$$\rho(XYZ) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(hX + kY + lZ)]$$

电子密度函数中的高峰位置即为原子的位置;由 $\rho(XYZ)$ 得到晶胞中原子的坐标参数,从而定出晶体结构。

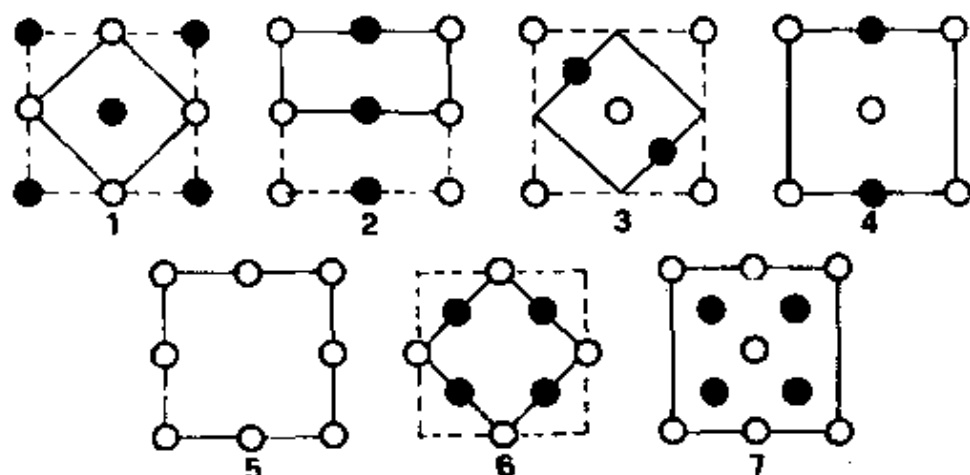
多晶衍射法常用来鉴定粉末晶体和金属多晶体的成分和结构、精确测定晶胞参数和晶粒大小分布等。精确测定晶胞参数常借重于高衍射角的数据。而超细晶粒会使衍射线宽化,高衍射角尤甚,使其强度减弱、边界不清晰,衍射线过宽而消失在背底之中,因此测定超细晶粒常借助低角度数据。

习题解析

【7.1】 若平面周期性结构系按下列单位重复堆砌而成,请画出它们的点阵素单位,并写出每个素单位中白圈和黑圈的数目。

(为了节省篇幅,题目中给出的四方单位用虚线表示在解中,素单位用实线画出。注意有的实线掩盖了虚线。)

解:



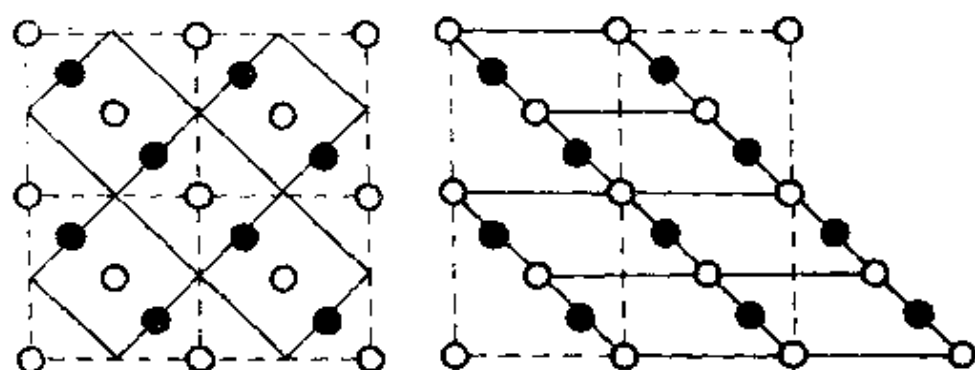
各素单位中黑圈数和白圈数列于下表:

号数	1	2	3	4	5	6	7
黑圈数目	1	1	1	1	0	2	4
白圈数目	1	1	1	2	3	1	3

【评注】 点阵素单位是指最小的重复单位,将最小重复单位的内容用一个点阵点表示,最小重复单位中只含一个点阵点,称为素单位。含2个或2个以上点阵点的单位称为复单位。画出素单位的关键是能按该单位重复,与单位顶角上是否有圆圈无关。

第3号图像实线所示单位是素单位,按此单位平移堆砌与虚线

复单位平移堆砌所得的周期结构完全相同。同一种周期结构,画素单位可以有多种方式。有时不容易画出素单位时,还可按所给单位重复堆砌成更大的结构再来划分。下面以第3号图像为例用两种素单位表示如下:



【7.2】 层状石墨分子中C—C键长为142 pm,试根据它的结构画出层型石墨分子的原子分布图,画出二维六方素晶胞,用对称元素的图示记号标明晶胞中存在的全部六重轴,并计算每一晶胞的面积、晶胞中包含的C原子数和C—C键数。

解: 石墨层状分子结构示于图 7.2(a), 晶胞示于图 7.2(b), 在晶胞中六重轴位置示于图 7.2(c), 图中数字单位为 pm。

由图(a)可见,在层形石墨分子结构中,六元环中心具有六重轴(●)对称性,而每个C原子则具有六重反轴(⊕)对称性。

晶胞边长 a 和 b 可按式计算:

$$\begin{aligned} a &= b = 2 \times 142 \text{ pm} \times \cos 30^\circ \\ &= 246 \text{ pm} \end{aligned}$$

晶胞面积可按式计算:

$$\begin{aligned} a \times b \times \sin 60^\circ &= 246 \text{ pm} \times 246 \text{ pm} \times \sin 60^\circ \\ &= 5.24 \times 10^4 \text{ pm}^2 \end{aligned}$$

晶胞中含 2 个C原子,3 根C—C键。

【7.3】 画出层状石墨分子的点阵素单位及石墨晶体的空间点阵素

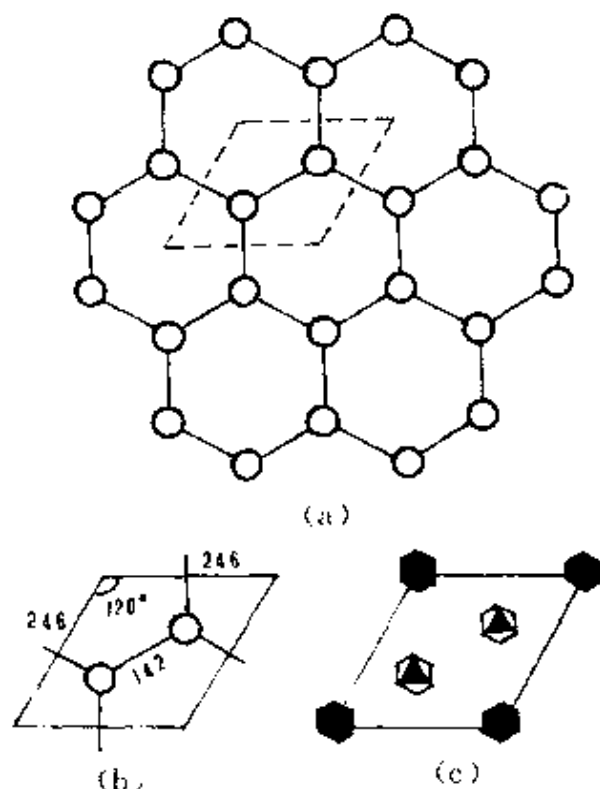


图 7.2 石墨层状分子的结构

单位,分别说明它们的结构基元。

解: 按上题可得层状石墨分子的晶胞结构,示于图 7.3(a),它的点阵素单位,示于图 7.3(b),结构基元中含 2 个 C 原子。石墨晶体的晶胞示于图 7.3(c),点阵单位示于图 7.3(d)。结构基元中含 4 个 C 原子。

【7.4】 有一 AB 型晶体,晶胞中 A 和 B 的坐标参数分别为 $(0,0,0)$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。指明该晶体的空间点阵型式和结构基元。

解: 不论该晶体属于哪一个晶系,均为简单的空间点阵,结构基元为 AB。

【评注】 CsCl 晶体结构是这种结构的一个实例, Cl^- 处在立方晶胞的顶点, Cs^+ 处于晶胞的中心,它们的坐标参数分别为 $(0,0,0)$

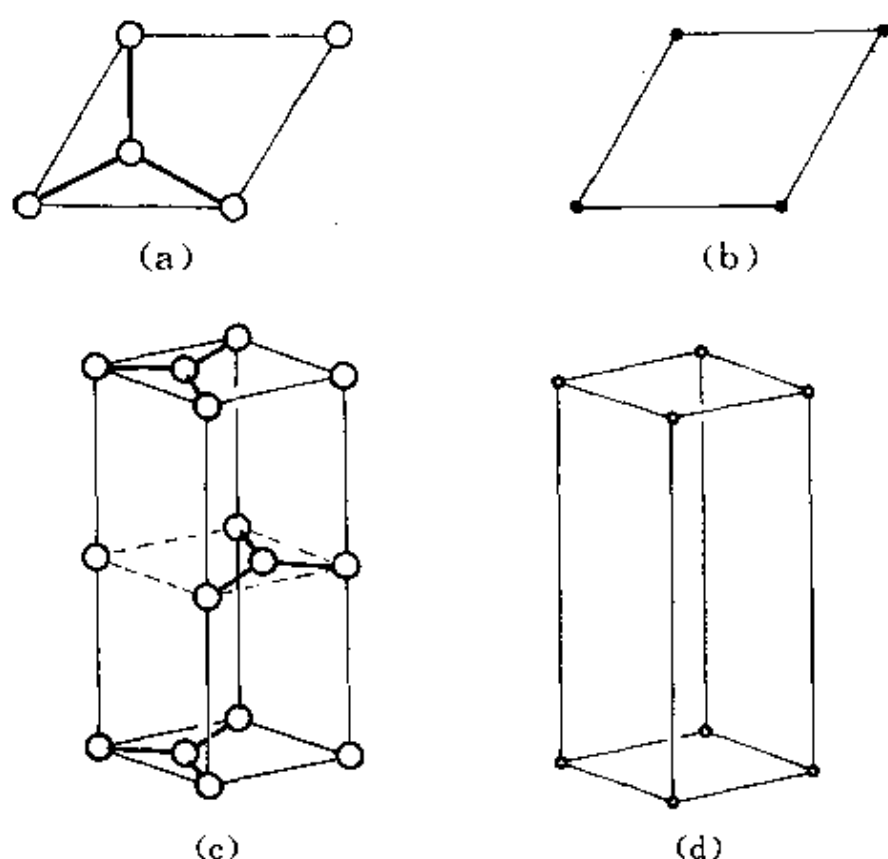


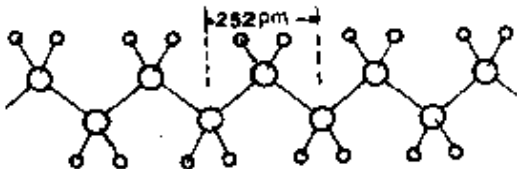
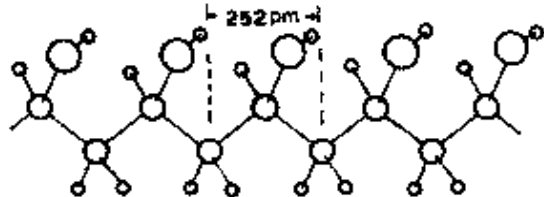
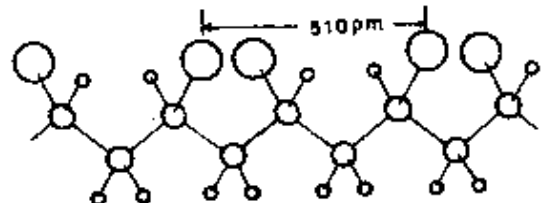
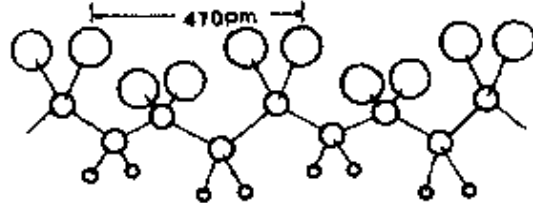
图 7.3 石墨的结构

和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。因为两种原子不同, 不是体心立方点阵型式。

【7.5】 下表给出由 X 射线衍射法测得一些链型高分子的周期。请根据 C 原子的立体化学, 画出这些聚合物的一维结构; 找出它们的结构基元; 画出相应的直线点阵; 比较这些聚合物链周期大小, 并解释原因。

高分子	化学式	链周期/pm
聚乙烯	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	252
聚乙烯醇	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	252
聚氯乙烯	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	510
聚偏二氯乙烯	$\left[\text{CH}_2-\text{CCl}_2 \right]_n$	470

解：依次画出这些高分子的结构于下：

高分子	立体结构	结构基元
聚乙烯		$2(\text{CH}_2)$
聚乙烯醇		CH_2CHOH
聚氯乙烯		$2(\text{CH}_2\text{CHCl})$
聚偏二氯乙烯		$2(\text{CH}_2\text{CCl}_2)$

在聚乙烯、聚乙烯醇和聚氯乙烯分子中，C 原子以 sp^3 杂化轨道成键，呈四面体构型，C—C 键长 154 pm， $\angle\text{C—C—C}$ 为 109.5° ，全部 C 原子都处在同一平面上，呈伸展的构象。重复周期长度前两个为 252 pm，这数值正好等于：

$$2 \times 154 \text{ pm} \times \sin\left(\frac{109.5^\circ}{2}\right) = 252 \text{ pm}$$

聚氯乙烯因 Cl 原子的范德华半径为 184 pm，需要交错排列，因而它

的周期接近 252 pm 的 2 倍。

聚偏二氯乙烯因为同一个 C 原子上连接了 2 个 Cl 原子, 必须改变 $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ 链的伸展构象, 利用单键可旋转的性质, 改变扭角, 使碳链扭曲, 分子中的 C 原子不在一个平面上, 如图所示。这时因碳链扭曲而使周期长度缩短至 470 pm。

【7.6】 有一组点, 周期地分布于空间, 其平行六面体单位如图 7.6 (a) 所示。问这一组点是否构成一点阵? 是否构成一点阵结构? 请画出能够概括这一组点的周期性的点阵及其素单位。

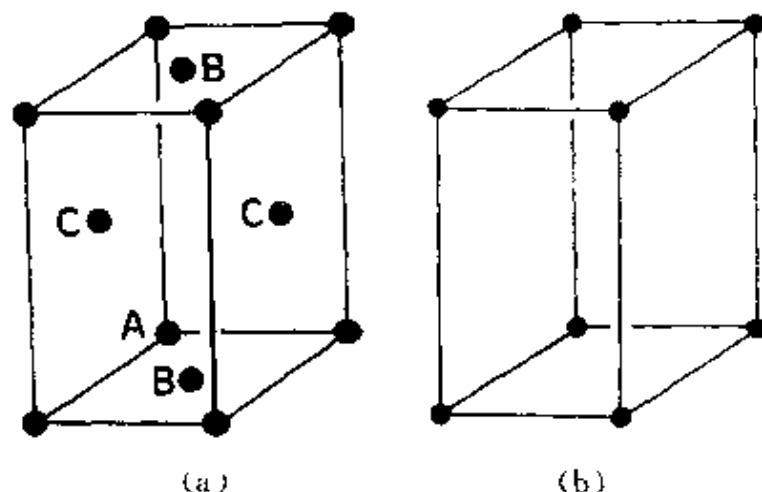


图 7.6

解: 这一组点不能构成一点阵, 是一点阵结构。能概括这组点的点阵素单位如图 7.6(b)。

【评注】 判断一组点是否构成点阵应从点阵的基本定义出发: 连接任意两点的矢量进行平移能够复原。在本题中, 连接 AB 矢量平移至一端落于 C 处, 另一端没有点, 所以不能将 A, B, C 诸点都当作点阵点。

【7.7】 列表比较晶体结构和分子结构的对称元素及其相应的对称操作。晶体结构比分子结构增加了哪几类对称元素和对称操作? 晶体结构的对称元素和对称操作受到哪些限制? 原因是什么?

解:

分子对称性	晶体对称性
(1) 旋转操作——旋转轴	
(2) 反映操作——镜面	
(3) 反演操作——对称中心	
(4) 旋转反演操作——反轴	
	(5) 平移操作——点阵
	(6) 螺旋旋转操作——螺旋轴
	(7) 反映滑移操作——滑移面

由表可见,晶体结构比分子结构增加了(5)~(7)3类对称元素和对称操作。

晶体结构因为是点阵结构,其对称元素和对称操作要受到点阵制约,对称轴轴次只能为1,2,3,4,6。螺旋轴和滑移面中的滑移量只能为点阵结构所允许的几种数值。

【7.8】 根据点阵的性质,作图证明晶体中不可能存在五重对称轴。

解:若有五重轴,由该轴联系的5个点阵点的分布如图7.8。连接AB矢量,将它平移到E,矢量一端为点阵点E,另一端没有点阵点,不合点阵的定义,所以晶体的点阵结构不可能存在五重对称轴。

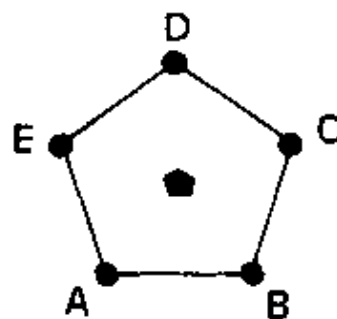


图 7.8

【7.9】 分别写出晶体中可能存在的独立的宏观对称元素和微观对称元素,并说明它们之间的关系。

解:

宏观对称元素有:

$$1, 2, 3, 4, 6, i, m, \bar{4}.$$

微观对称元素有:

$$1, 2, 2_1, 3, 3_1, 3_2, 4, 4_1, 4_2, 6, 6_1, 6_5, i, m, a, (b, c), n, d, \bar{4}, \text{点阵}.$$

微观对称元素比宏观对称元素多相应轴次的螺旋轴和相同方向的滑移面,而且通过平移操作其数目是无限的。

【7.10】 晶体的宏观对称操作集合可构成多少个晶体学点群? 这些点群分属于多少个晶系? 这些晶系共有多少种空间点阵形式? 晶体的微观对称操作的集合可构成多少个空间群? 这些空间群分属于多少个点群?

解: 32 个晶体学点群, 7 个晶系, 14 种空间点阵型式, 230 个空间群, 这些空间群分属于 32 个点群。

【7.11】 从某晶体中找到 c_3 , $3c_2$, σ_h 和 $3\sigma_d$ 等对称元素, 则该晶体所属的晶系和点群各是什么?

解: 六方晶系, 因为 $c_3 + \sigma_h = \bar{6}$ 。点群是 D_{3h} 。

【评注】 D_{3h} 和 D_{3d} 两种点群的判别容易混淆。注意, 这两个点群最基本的差别是 D_{3h} 有 σ_h , 它垂直于 c_3 轴, 而 D_{3d} 没有 σ_h 。而且由于 $c_3 + \sigma_h = \bar{6}$, 所以 D_{3h} 和 C_{3h} 都属于六方晶系, 而 D_{3d} 则为三方晶系。

【7.12】 六方晶体可按六方柱体(八面体)结合而成, 但为什么六方晶胞不能是六方柱体?

解: 晶胞一定是平行六面体, 它的不相平行的 3 条边和 3 个单位平移矢量平行。六方柱体不符合这个条件。

【评注】 回忆 7.2 题层形石墨分子的结构, C 原子组成一个个六角形的六元环, 但不能用六元环作晶胞, 只能选平行四边形为晶胞。

【7.13】 按图 7.13a 堆砌的结构为什么不是晶体中晶胞并置排列的结构?

解: 晶胞并置排列时, 晶胞原点为 8 个晶胞所共有。对于二维结构, 晶胞原点应为 4 个晶胞共有, 才能保证晶胞原点上的点阵点有着相同的周围环境。今将图中不同位置标上 A, B 如图 7.13b 所示, 若

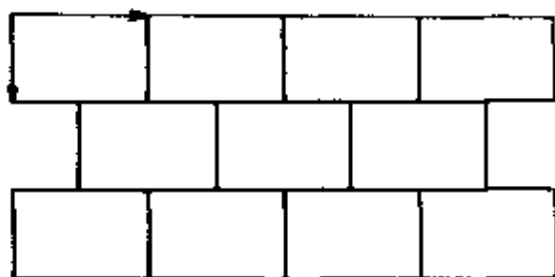


图 7.13a

每个矩形代表一个结构基元,由于 A 点和 B 点的周围环境不同(A 点上方没有连接线、B 点下方没有连接线),上图的矩形不是晶胞。晶胞可选连接 A 点的虚线所成的单位,形成由晶胞并置排列的结构,如图 7.13b 所示。

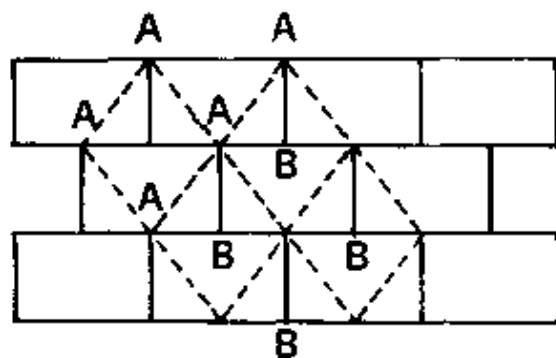


图 7.13b

【评注】 晶体的点阵结构要求每个点阵点所代表的实际内容具有相同的化学组成、相同的空间结构、相同的周围环境,这三者缺一不可。例如石墨分子中每个 C 原子都是以平面三角形和周围 3 个 C 原子成键,化学组成和空间结构相同,但是相邻 2 个 C 原子却因键的方向不同,而没有相同的周围环境,需要将相邻的 2 个 C 原子合在一起形成一个结构基元。本题也是根据上述三个条件来划分晶胞。

【7.14】 已知金刚石立方晶胞的晶胞参数 $a = 356.7 \text{ pm}$, 写出其中碳原子的分数坐标,并计算 C—C 键长和晶体密度。

解: 金刚石中碳原子分数坐标为: $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$,

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}。$$

C—C 键长可由 $(0,0,0)$ 及 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 两个原子的距离求出: 因为立方金刚石 $a=b=c=356.7 \text{ pm}$

$$\begin{aligned} r_{\text{C-C}} &= \sqrt{(\frac{1}{4}a)^2 + (\frac{1}{4}b)^2 + (\frac{1}{4}c)^2} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 356.7 \text{ pm} \\ &= 154.4 \text{ pm} \end{aligned}$$

密度 $D = ZM/NV$

$$\begin{aligned} &= (8 \times 12.0 \text{ g} / 6.02 \times 10^{23}) / (356.7 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \\ &= 3.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

【7.15】四方晶系的金红石晶体结构中, 晶胞参数 $a=458 \text{ pm}$, $c=298 \text{ pm}$; 原子分数坐标为:

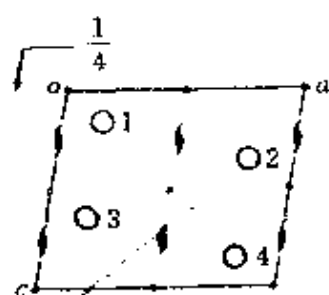
$\text{Ti}(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $\text{O}(0.31, 0.31, 0; 0.69, 0.69, 0; 0.81, 0.19, \frac{1}{2}; 0.19, 0.81, \frac{1}{2})$ 。计算 z 值相同的 Ti—O 键长。

解: z 值相同的 Ti—O 键是 $\text{Ti}(0,0,0)$ 和 $\text{O}(0.31, 0.31, 0)$ 之间的键, 其键长 $r_{\text{Ti-O}}$ 为:

$$\begin{aligned} r_{\text{Ti-O}} &= \sqrt{(0.31a)^2 + (0.31a)^2} \\ &= 0.438 a \\ &= 0.438 \times 458 \text{ pm} \\ &= 201 \text{ pm} \end{aligned}$$

【7.16】许多由有机分子堆积成的晶体属于单斜晶系, 空间群记号为 $C_{2h}^5 - P2_1/c$, 说明该记号中各符号的意义。利用图 7.16 中 $P2_1/c$ 空间群对称元素的分布, 推出晶胞中和原子 $(0.15, 0.25, 0.10)$ 属于同一等效点系的其他 3 个原子的坐标, 并作图表示。

解：在空间群记号 $C_{2h} = P2_1/c$ 中， C_{2h} 为点群的 Schönflies 记号， C_{2h} 为该点群的第 5 号空间群，“—”记号后是空间群的国际记号， P 为简单点阵，对单斜晶系平行 b 轴有 2_1 螺旋轴，垂直 b 轴有 c 滑移面。该空间群对称元素分布如下：



b 轴从纸面向上

1(0.15, 0.25, 0.10); 3(0.15, 0.25, 0.60)
2(0.85, 0.75, 0.40); 4(0.85, 0.75, 0.90)

图 7.16

【7.17】写出在 3 个坐标轴上的截距分别为 $2a$ 、 $-3b$ 和 $-3c$ 的点阵面的指标；写出指标为 (321) 的点阵面在 3 个坐标轴上的截距之比。

解：点阵面指标为三个轴上截数倒数的互质整数之比，即 $(\frac{1}{2} : -\frac{1}{3} : -\frac{1}{3}) = (3 : \bar{2} : \bar{2})$ ，点阵面指标为 $(3\bar{2}\bar{2})$ 或 $(\bar{3}22)$ 。

指为 (321) 的点阵面在三个轴上的截距之比为 $2a : 3b : 6c$ 。

【7.18】标出图 7.18 中点阵结构的晶面指标 (100) 、 (210) 、 $(\bar{1}20)$ 、 $(\bar{2}10)$ 、 (230) 、 (010) 。每组面画出三条相邻的直线表示。

解：

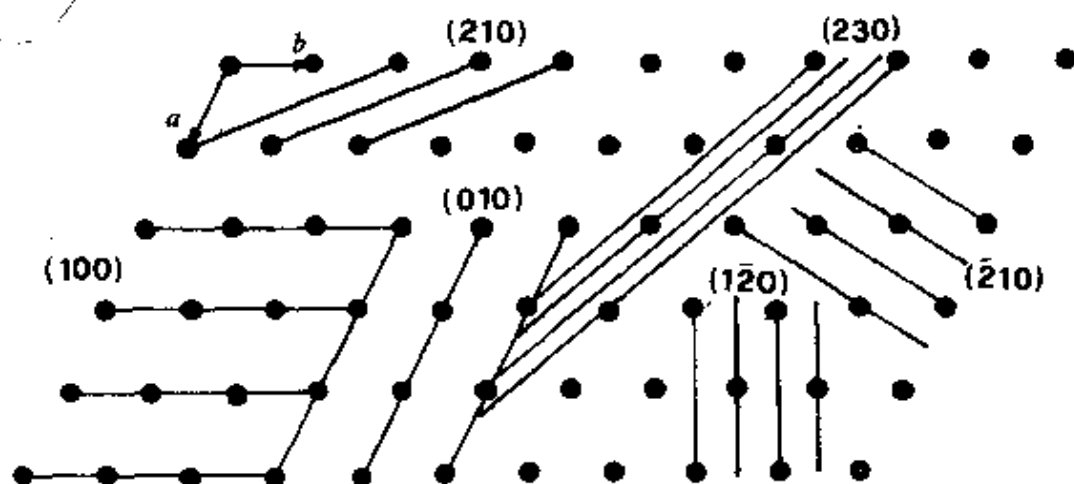


图 7.18

【7.19】 金属镍的立方晶胞参数 $a=352.4\text{ pm}$, 试求 $d_{200}, d_{111}, d_{220}$ 。

解: 立方晶系的衍射指标 hkl 和衍射面间距 d_{hkl} 的关系为:

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}}$$

故:

$$d_{200} = a(2^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}a = 176.2\text{ pm}$$

$$d_{111} = a(1^2 + 1^2 + 1^2)^{-\frac{1}{2}} = a/\sqrt{3} \approx 203.5\text{ pm}$$

$$d_{220} = a(2^2 + 2^2)^{-\frac{1}{2}} = a/\sqrt{8} = 124.6\text{ pm}$$

【7.20】 在直径为 57.3 mm 的相机中, 用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线拍金属铜的粉末图。从图上量得 8 对粉末线的 $2L$ 值为 $44.0, 51.4, 75.4, 90.4, 95.6, 117.4, 137.0, 145.6\text{ mm}$ 。试计算下表各栏数值, 求出晶胞参数, 确定晶体点阵型式。

序号	$2L/\text{mm}$	$\theta/\text{度}$	$\sin^2\theta$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$\lambda^2/4a^2$

解: 由 L 求 θ 可按下式:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{180 \times 2L}{4\pi R} = \frac{180 \times 2 \times L(\text{mm})}{4\pi \times (57.3\text{ mm})/2} \\ &= L\end{aligned}$$

由 $\sin^2\theta$ 求 $h^2+k^2+l^2$ 可用第 1 条线的 $\sin^2\theta$ 值去除各线的 $\sin^2\theta$ 值, 然后乘一个合适的整数使之都接近整数值。

由 Bragg 公式 $2d \sin\theta = \lambda$ 以及立方晶系的

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}}$$

可得:

$$\frac{\sin^2\theta}{h^2+k^2+l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

按上述公式计算所得结果列于表 7.20。

表 7.20

序号	$2L/\text{mm}$	$\theta/(^{\circ})$	$\sin^2\theta$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$\lambda^2/4a^2$
1	44.0	22.0	0.140	$1.00 \times 3 = 3$	111	0.04666
2	51.4	25.7	0.188	$1.34 \times 3 = 4$	200	0.04700
3	75.4	37.7	0.374	$2.67 \times 3 = 8$	220	0.04675
4	90.4	45.2	0.503	$3.59 \times 3 = 11$	311	0.04573
5	95.6	47.8	0.549	$3.92 \times 3 = 12$	222	0.04575
6	117.4	58.7	0.730	$5.21 \times 3 = 16$	400	0.04562
7	137.0	68.5	0.866	$6.19 \times 3 = 19$	331	0.04557
8	145.6	72.8	0.913	$6.52 \times 3 = 20$	420	0.04565

取 4→8 号线的 $\lambda^2/4a^2$ 的值求平均值得:

$$\lambda^2/4a^2 = 0.04566$$

将 $\lambda = 154.18 \text{ pm}$ 代入, 得:

$$a = 360.76 \text{ pm}$$

从衍射指标符合全为奇数或全为偶数的规律, 得空间点阵型式为面心立方。

【7.21】 已知 $\text{Cu } K\alpha = 154.2 \text{ pm}$, $\text{Cu } K\alpha_1 = 154.1 \text{ pm}$ 及 $\text{Cu } K\alpha_2 = 154.4 \text{ pm}$, 用 $\text{Cu } K\alpha$ 拍金属钽的粉末图, 所得各粉末线的 $\sin^2\theta$ 值列于下表。试判断钽所属晶系、点阵型式, 将上述粉末线指标化, 求出晶胞参数。

序号	射线	$\sin^2\theta$
1	$\text{Cu } K\alpha$	0.11265
2	$\text{Cu } K\alpha$	0.22238
3	$\text{Cu } K\alpha$	0.33155
4	$\text{Cu } K\alpha$	0.44018
5	$\text{Cu } K\alpha$	0.54825
6	$\text{Cu } K\alpha$	0.65649
7	$\text{Cu } K\alpha$	0.76312
8	$\text{Cu } K\alpha_1$	0.87054
9	$\text{Cu } K\alpha_2$	0.87563
10	$\text{Cu } K\alpha_1$	0.97826
11	$\text{Cu } K\alpha_2$	0.98335

解：由解 7.20 题可知，对立方晶系：

$$\sin^2\theta = \left[\frac{\lambda^2}{4a^2} \right] (h^2 + k^2 + l^2)$$

用第 1 号衍射线的 $\sin^2\theta$ 值遍除各线，即可得到 $h^2 + k^2 + l^2$ 的比值。再根据此比值加以调整，使之成为合理的整数，即可求出衍射指标 hkl 。从而进一步求得所需数值如表 7.21。

表 7.21

序号	$\sin^2\theta$	用 1 号遍除	因出现 7，以 2 倍之	hkl	a/pm
1	0.11265	1	2	110	324.9
2	0.22238	2	4	200	327.0
3	0.33155	3	6	211	327.0
4	0.44018	4	8	220	328.7
5	0.54825	5	10	310	329.3
6	0.65649	6	12	222	329.6
7	0.76312	7	14	312	330.2
8	0.87054	8	16	400	330.3
9	0.87563	8	16	400	330.0
10	0.97826	9	18	411	330.5
11	0.98335	9	18	411	330.3

因 $h^2 + k^2 + l^2$ 不可能有 7，故乘以 2，都得到合理的整数，根据此整数即得衍射指标如表所示。因能用立方晶系的关系式指标化全部数据，所以晶体应属于立方晶系。而所得指标 $h + k + l$ 全为偶数，故为体心点阵型式。

再用下一公式计算晶胞参数 a ：

$$a = \left[\frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2\theta} \right]^{\frac{1}{2}}$$

从第 1 号至第 7 号 λ 值用 $\text{Cu K}\alpha$ ，第 8 号和第 10 号用 $\text{Cu K}\alpha_1$ ，第 9 号和第 11 号用 $\text{Cu K}\alpha_2$ ，计算所得数据列于表中。

利用粉末法求晶胞参数,高角度比较可靠,可以作 $a \cdot \sin^2 \theta$ 的图,外推至 $\sin^2 \theta = 1$,求得 a ;也可以用最后 2 条线求平均值,得:

$$a = (330.5 \text{ pm} + 330.3 \text{ pm}) / 2 = 330.4 \text{ pm}$$

【7.22】 什么是晶体衍射的两个要素?它们与晶体结构(例如晶胞的两要素)有何对应关系?写出能够阐明这些对应关系的表达式,并指出式中各符号的意义。晶体衍射的两要素在 X 射线粉末衍射图上有何反映?

解: 晶体衍射的两个要素是:衍射方向和衍射强度,它们和晶胞的两要素相对应。衍射方向和晶胞参数相对应,衍射强度和晶胞中原子坐标参数相对应,前者可用 Laue 方程表达,后者可用结构因子表达:

$$\text{Laue 方程: } a \cdot (s - s_0) = h\lambda$$

$$b \cdot (s - s_0) = k\lambda$$

$$c \cdot (s - s_0) = l\lambda$$

a, b, c 反映了晶胞大小形状和空间取向; s 和 s_0 反映了衍射 X 射线和入射 X 射线的方向;式中 h, k, l 为衍射指标, λ 为 X 射线波长。

衍射强度 I_{hkl} 和结构因子 F_{hkl} 成正比,而结构因子和晶胞中原子种类(用原子散射因子 f 表示)及其坐标参数 x, y, z 有关:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

粉末衍射图上衍射角 θ (或 2θ) 即衍射方向,衍射强度由计数器或感光胶片记录下来。

【7.23】 写出 Bragg 方程的两种表达形式,说明 (hkl) 和 $hkl, d_{(hkl)}$ 和 d_{hkl} 之间的关系以及衍射角 θ_n 随衍射级数 n 的变化。

解: Bragg 方程的两种表达形式为:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_n = n\lambda$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

式中 (hkl) 为点阵面指标,3个数互质;而 hkl 为衍射指标,3个数不互质,可以有公因子 n ,如123,246,369等。 $d_{(hkl)}$ 为点阵面间距,即各个通过点阵点的面间的距离; d_{hkl} 为衍射面间距,它和衍射指标中的公因子 n 有关, $d_{hkl}=d_{(hkl)}/n$ 。按前一公式,对于同一族点阵面 (hkl) 可以有 n 个不同级别的衍射,即相邻两个面之间的波程差可为 1λ , 2λ , 3λ , ..., $n\lambda$,而相应的衍射角为 $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_n$ 。

【7.24】为什么用X射线粉末法测定晶胞参数时常用高角度数据(有时还根据高角度数据外推至 $\theta=90^\circ$),而测定超细晶粒的结构时要用低角度数据(小角散射)?

解:按晶面间距的相对误差 $\Delta d/d = -\cot\theta \cdot \Delta\theta$ 公式可见,随着 θ 值增大, $\cot\theta$ 值变小,测量衍射角的偏差 $\Delta\theta$ 对晶面间距或晶胞参数的影响也小,故用高角度数据。

小晶粒衍射线变宽,利用求粒径 D 的公式:

$$D = k\lambda / (B - B_0) \cos\theta$$

超细晶粒 D 值很小,衍射角 θ 增大时, $\cos\theta$ 变小,宽化(即 $B-B_0$)增加。故要用低角度数据。

【7.25】用X射线衍射法测定CsCl的晶体结构,衍射100和200哪个强度大?为什么?

解:200比100大,其原因可从图7.25看出。图7.25示出CsCl立方晶胞投影图, $d_{100}=a$, $d_{200}=a/2$ 。在衍射100中, Cl^- 和 Cs^+ 相差半个波长,强度

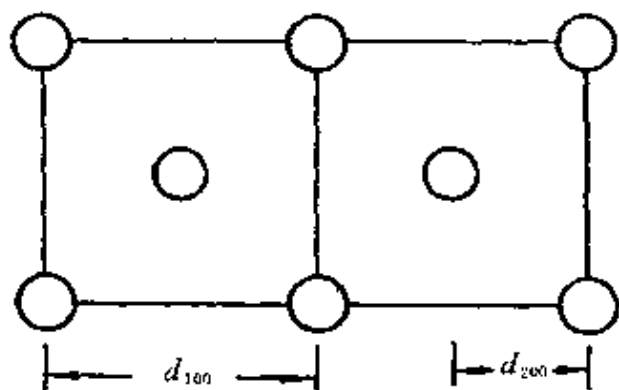


图 7.25

互相抵消减弱;在衍射200中, Cl^- 和 Cs^+ 相差1个波长,互相加强。

【评注】CsCl结构中因 f_{Cs^+} 和 f_{Cl^-} 不同,强度抵消减弱,衍射100强度不为0,是简单立方结构。对于金属钠等体心立方结构,顶角

上的原子和体心中的原子是相同的,在衍射 100 中,这两个原子相差半个波,强度正好互相抵消为 0,出现系统消光。

【7.26】 用 Cu K α 射线测得某晶体的衍射图,从中量得以下数据。试查 PDF 卡片,鉴定此晶体可能是什么。

$2\theta/(^{\circ})$	27.3	31.8	45.5	53.9	56.6	66.3	75.5
I/I_0	18	100	80	5	21	20	20

解: 利用 PDF 卡片鉴定晶体时,需先把衍射角 2θ 数据换算成 d 值($d=\lambda/2\sin\theta$)如下:($\lambda=154.2\text{ pm}$)

$2\theta/(^{\circ})$	27.3	31.8	45.5	53.9	56.6	66.3	75.5
d/pm	326.7	281.4	199.4	170.1	162.6	141.0	125.9
I/I_0	18	100	80	5	21	20	20

按这组 $d-I/I_0$ 值查表,得知它为 NaCl 晶体。

【7.27】 金属铝属立方晶系,用 Cu K α 射线摄取 333 衍射, $\theta=81^{\circ}17'$,由此计算晶胞参数。

解: 立方晶系 d_{hkl} 和 a 的关系为:

$$d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$$

由 θ 求得 d 为:

$$\begin{aligned} d_{333} &= \lambda/2\sin(81^{\circ}17') \\ &= 154.2\text{ pm}/2 \times 0.9884 \\ &= 78.0\text{ pm} \\ a &= d_{333}(3^2 + 3^2 + 3^2)^{\frac{1}{2}} \\ &= 78.0\text{ pm} \times 5.196 \\ &= 405.3\text{ pm} \end{aligned}$$

【评注】 对高角度应考虑用 $\text{Cu K}\alpha_1 = 154.056 \text{ pm}$ 计算, 则 $a = 404.9 \text{ pm}$ 。

【7.28】 S_8 分子既可形成单斜硫, 也可形成正交硫。用 X 射线衍射法($\text{Cu K}\alpha$ 射线)测得某正交硫晶体的晶胞参数 $a = 1048 \text{ pm}$, $b = 1292 \text{ pm}$, $c = 2455 \text{ pm}$ 。已知该硫磺的密度为 $2.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, S 的相对原子质量为 32。

- (a) 计算每个晶胞中 S_8 分子数目;
- (b) 计算 224 衍射线的 Bragg 角 θ ;
- (c) 写出气相中 S_8 分子的全部独立的对称元素。

解: (a) 按求晶胞中分子数 Z 的公式, 得:

$$\begin{aligned} Z &= NVD/M \\ &= 6.02 \times 10^{23} (1048 \times 1292 \times 2455) \text{ pm}^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \cdot \text{pm}^{-3} \\ &\quad \times 2.07 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) / 8 \times 32 \\ &= 16 \end{aligned}$$

(b) 按正交晶系公式:

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

代入有关数据, 得:

$$\begin{aligned} d_{224} &= \left[\left(\frac{2^2}{1.048^2} + \frac{2^2}{1.292^2} + \frac{4^2}{2.455^2} \right) \times \frac{1}{10^6 \text{ pm}^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \left[(3.642 + 2.396 + 2.655) \times \frac{1}{10^6 \text{ pm}^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= 339.2 \text{ pm} \\ \theta &= \sin^{-1} \left(\frac{154.2 \text{ pm}}{2 \times 339.2 \text{ pm}} \right) \\ &= 13.14^\circ \end{aligned}$$

(c) S_8 分子属于点群 D_{4d} , 独立的对称元素有: $I_8, 4C_2, 4\sigma_d$ 。

【7.29】 硅的晶体结构和金刚石相似。20℃ 下测得其立方晶胞参数

$a = 543.089 \text{ pm}$, 密度为 $2.3283 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Si 的相对原子质量为 28.0854, 计算 Avogadro 常数。

解: 按求 Avogadro 数 N 的公式, 得:

$$N = ZM/VD$$

$$= \frac{8 \times 28.0854 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(543.089 \text{ pm})^3 \times (10^{-30} \text{ cm}^3 \cdot \text{pm}^{-3}) \times 2.3283 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

$$= 6.0245 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

【7.30】已知某立方晶系晶体, 其密度为 $2.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相对分子质量为 234。用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线在直径 57.3 mm 粉末相机中拍粉末图, 从中量得衍射 220 的衍射线间距 $2L$ 为 22.3 mm , 求晶胞参数及晶胞中分子数。

解: 用下面公式由 L 值可求得 θ 值:

$$\theta = 180^\circ \times 2L/4\pi R$$

$$= 180^\circ \times 22.3 \text{ mm}/2\pi \times 57.3 \text{ mm}$$

$$= 11.15^\circ$$

$$\sin\theta = 0.1934$$

$$d_{220} = \lambda/2\sin\theta$$

$$= 154.2 \text{ pm}/2 \times 0.1934$$

$$= 398.7 \text{ pm}$$

$$a = d_{220}(2^2 + 2^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 1127.6 \text{ pm}$$

$$Z = NVD/M$$

$$= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (1127.6 \times 10^{-10} \text{ cm})^3$$

$$\times 2.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}/234 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8$$

【7.31】已知 NaCl 晶体立方晶胞参数 $a = 563.94 \text{ pm}$, 实验测得衍射 111 的衍射角 $\theta = 5.10^\circ$, 求实验所用 X 射线的波长。

解: $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$

$$\begin{aligned}
 &= 563.94 \text{ pm} / \sqrt{3} \\
 &= 325.59 \text{ pm} \\
 \lambda &= d \times 2 \sin \theta \\
 &= 325.59 \text{ pm} \times 2 \times \sin 5.10^\circ \\
 &= 57.9 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

【7.32】核糖核酸酶-S 蛋白质晶体的晶体学数据如下：晶胞体积 167 nm^3 ，晶胞中分子数 6，晶体密度 $1.282 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。如蛋白质在晶体中质量分数为 68%，计算该蛋白质的相对分子质量。

解： $M = NV_D / Z$

$$\begin{aligned}
 &= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 167 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \\
 &\quad \times 1.282 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 0.68 / 6 \\
 &= 14612
 \end{aligned}$$

【7.33】CaS 晶体具有 NaCl 型结构，晶体密度为 $2.581 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，Ca 的相对原子质量和 S 的相对原子质量分别为 40.08 和 32.06。试回答下列问题：

(a) 指出 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 222 衍射中哪些是允许的？

(b) 计算晶胞参数 a ；

(c) 计算 Cu K α 辐射 ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$) 的最小可观察 Bragg 角。

解：

(a) NaCl 型结构为面心立方，允许存在的衍射 hkl 中三个数应全为奇数或全为偶数，即 111, 200, 220, 222 出现。

(b) 为求晶胞参数，先求晶胞体积 V ：

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{MZ}{ND} \\
 &= \frac{4(40.08 + 32.06) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2.581 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} \\
 &= 1.857 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \\
 a &= (V)^{\frac{1}{3}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (185.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3)^{\frac{1}{3}} \\
 &= 5.705 \times 10^{-8} \text{ cm} \\
 &= 570.5 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

(c) 最小可观测的衍射为 111。

$$\begin{aligned}
 d_{111} &= a / (1^2 + 1^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} \\
 &= 570.5 \text{ pm} / \sqrt{3} \\
 &= 329.4 \text{ pm} \\
 \theta &= \sin^{-1}(\lambda / 2d) \\
 &= \sin^{-1}(154.2 \text{ pm} / 2 \times 329.4 \text{ pm}) \\
 &= 13.54^\circ
 \end{aligned}$$

【7.34】 δ -TiCl₃ 微晶是乙烯、丙烯聚合催化剂的活性组分。用 X 射线粉末法(Cu K α 射线)测定其平均晶粒度时所得数据如下, 请由公式(7.21)估算该 δ -TiCl₃ 微晶的大小。

hkl	θ	B_0	B
001	7.55°	0.40°	1.3°
100	26°	0.55°	1.5°

解: 利用求粒径 D 的公式 $D = K\lambda / (B - B_0)\cos\theta$ 得

001 衍射: $\Delta B = 1.3^\circ - 0.40^\circ = 0.9^\circ = 0.0157$ 弧度

$$\begin{aligned}
 D_{001} &= (0.9 \times 0.154 \text{ nm}) / 0.0157 \times \cos 7.55^\circ \\
 &= 8.9 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

100 衍射: $\Delta B = 1.5^\circ - 0.55^\circ = 0.95^\circ = 0.01658$ 弧度

$$\begin{aligned}
 D_{100} &= (0.9 \times 0.154 \text{ nm}) / 0.01658 \times \cos 26^\circ \\
 &= 9.3 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

【7.35】 冰为六方晶系晶体, 晶胞参数 $a = 452 \text{ pm}$, $c = 737 \text{ pm}$, 晶胞中含 $4\text{H}_2\text{O}$, 括号内为 O 原子分数坐标 $(0, 0, 0; 0, 0, 0.375; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0.875)$ 请据此计算或说明:

- (a) 计算冰的密度;
 (b) 计算氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键长;
 (c) 冰的点阵型式是什么? 结构基元包含哪些内容?

解:

- (a) 密度 $D = ZM/NV$

$$\begin{aligned} V &= (452 \text{ pm})^2 \sin 60^\circ \times 737 \text{ pm} \\ &= 1.304 \times 10^8 \text{ pm}^3 \\ &= 1.304 \times 10^8 \text{ pm}^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \cdot \text{pm}^{-3} \\ &= 1.304 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= 4(2 \times 1.008 + 16.00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad \times 1.304 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \\ &= 0.918 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

(b) 坐标为 $(0,0,0)$ 和 $(0,0,0.375)$ 的两个 O 原子间的距离即为氢键键长 r :

$$\begin{aligned} r &= (0.375 - 0) \times 737 \text{ pm} \\ &= 276.4 \text{ pm} \end{aligned}$$

(c) 冰的点阵形式是简单六方点阵 (hP), 整个晶胞包含的内容即 $4\text{H}_2\text{O}$ 为结构基元。

【评注】 晶胞中处在坐标位置为 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) 两点上的原子间的距离 r_{1-2} 即为键长值。六方晶系 $a=b, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$, 将这些数据代入本章提要中列出的三斜晶系计算 r_{1-2} 公式化简可得:

$$r_{1-2} = [(\Delta x)^2 a^2 + (\Delta y)^2 a^2 + (\Delta z)^2 c^2 - \Delta x \Delta y a^2]^{1/2}$$

在本题中坐标为 $(1,0,0.375)$ 和 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ 的 2 个 O 原子间的距离为另外一种长度的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键, 其键长为:

$$r = \left\{ \left[\left(\frac{1}{3} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \right) \right] a^2 + \left(\frac{1}{2} - 0.375 \right)^2 c^2 \right\}^{1/2}$$

$$= [0.3333 a^2 + 0.0156 c^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 276.7 \text{ pm}$$

晶体结构包含平移对称操作,在(0,0,0.375)处有O原子,则在(1,0,0.375)处一定有另一原子,这个原子和 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ 处的O原子距离较近,故要用它计算键长值。

【7.36】 某晶体 hol 型衍射中 $l=2n+1$ 系统消光,试说明在什么方向有什么样的滑移面? 滑移量是多少?

解: 在和 b 轴(或 y 轴)平行的方向有 c 滑移面,滑移量为 $c/2$ 。

【7.37】 某MO型金属氧化物属立方晶系,晶体密度为 $3.581 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。用X射线粉末法($\text{Cu K}\alpha$ 射线)测得各衍射线相应的衍射角分别为: $18.5^\circ, 21.5^\circ, 31.2^\circ, 37.4^\circ, 39.4^\circ, 47.1^\circ, 54.9^\circ$ 。请据此计算或说明:

- (a) 确定该金属氧化物晶体的点阵形式;
- (b) 计算晶胞参数和一个晶胞中的结构基元数;
- (c) 计算金属原子M的相对原子质量。

解: 本题可仿照7.20,7.21,7.26题将数据处理列表如下:

序号	$\theta/^\circ$	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta/0.1007$	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	18.5	0.3173	0.1007	1	3	111
2	21.5	0.3665	0.1343	1.334	4	200
3	31.2	0.5180	0.2684	2.665	8	220
4	37.4	0.6074	0.3689	3.663	11	311
5	39.4	0.6347	0.4029	4.001	12	222
6	47.1	0.7325	0.5366	5.329	16	400
7	54.9	0.8181	0.6694	6.647	20	420

(a) 晶体衍射全奇或全偶,面心立方点阵。

(b) $d = \lambda/2\sin\theta$

$$d_{400} = 154.2 \text{ pm} / 2 \times 0.7325$$

$$\begin{aligned}
&= 105.26 \text{ pm} \\
d_{hkl} &= a / (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \\
a &= d_{400} (4^2)^{\frac{1}{2}} \\
&= 4 \times 105.26 \text{ pm} \\
&= 421 \text{ pm}
\end{aligned}$$

在面心立方晶胞中,一个晶胞对应 4 个点阵点,即包含 4 个结构基元。

(c) 按公式, $M = NV D / Z$

$$\begin{aligned}
M &= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (421 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 3.581 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} / 4 \\
&= 40.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

MO 的相对化学式量为 40.2, M 的相对原子质量为:

$$40.2 - 16.0 = 24.2$$

【7.38】 根据 7.3 节中第三个例子给出的信息说明或计算:

- (a) 氟硅酸脲晶体所属的点群;
- (b) 该晶体所属的空间点阵型式;
- (c) 该晶体的宏观对称元素及特征对称元素;
- (d) 该晶体的密度。

解: 由表 7.8 给出与本题有关的信息为:

晶系: 四方 空间群: $D_4^1 - P4_12_12$

晶胞参数: $a = 926.3, c = 1789.8 \text{ pm}; Z = 4$

(a) 点群: D_4

(b) 空间点阵形式: 简单四方点阵

(c) 宏观对称元素: $C_4, 4C_2$

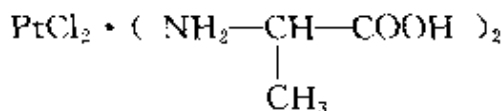
特征对称元素: C_4

(d) 密度 $D = ZM / NV$, 根据化学式 $\{[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\text{H}\}_2\text{SiF}_6, M = 384, Z = 4$, 得:

$$\begin{aligned}
D &= 4 \times 384 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 926.3^2 \\
&\quad \times 1789.8 \times 10^{-30} \text{ cm}^3
\end{aligned}$$

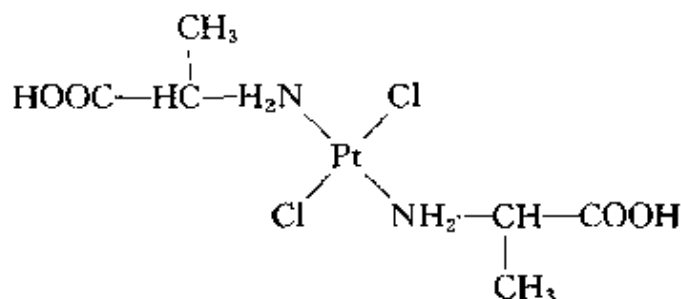
$$=1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

【7.39】 *L*-丙氨酸与氯铂酸钾反应,形成的晶体



属正交晶系,且已知: $a=746.0$, $b=854.4$, $c=975.4$ pm;晶胞中包含2个分子,空间群为 $P2_122_1$,一般等效点系数目为4,即每一不对称单位相当于半个分子。试由此说明该分子在晶体中的构型和点群,并写出结构式。

解:因不对称单位相当于半个分子,分子只能坐在二重轴上(该二重轴和 b 轴平行)。二重轴通过 Pt 原子(因晶胞中只含有2个Pt),分子呈反式构型(Pt 原子按平面四方形成键,2个Cl原子处于对位位置,才能保证有二重轴)。分子的点群为 C_2 。分子的结构式为:



【7.40】 α -二水合草酸晶体所属的空间群为: $P2_1/n$,试写出下列衍射的系统消光条件:(a) hkl , (b) hko , (c) hol , (d) hoo , (e) oko 。

解:

(a) hkl , 无系统消光,因系简单点阵 P 。

(b) hko , 无系统消光,因单斜晶系对称面只和 b 轴垂直。

(c) hol , 出现 $h+l=\text{奇数}$ 系统消光,因为有 n 滑移面和 b 轴垂直。

(d) hoo , 出现 $h=\text{奇数}$ 系统消光,这是 n 滑移面派生的,不是平行 a 轴有 2_1 螺旋轴。

(e) oko , 出现 $k=\text{奇数}$ 系统消光,因平行 b 轴有 2_1 螺旋轴。

第八章 金属的结构和性质

内 容 提 要

8.1 金属键和金属的一般性质

金属键理论主要有两种：一是自由电子模型，二是固体能带理论。

金属元素的电负性较小，电离能也较小，最外层价电子容易脱离原子核的束缚，而在金属晶粒中由各个正离子形成的势场中比较自由地运动，形成“自由电子”或“离域电子”。这些金属中的自由电子可看作彼此间没有相互作用、各自独立地在势能等于平均值的势场中运动，相当于在三维势箱中运动的电子。按照箱中粒子的 Schrödinger 方程并求解，可得波函数表达式和能级表达式。体系处于 0 K 基态时，电子从最低能级填起，直至 Fermi 能级 E_F ，能量低于 E_F 的能级，全都填满电子，而所有高于 E_F 的能级都是空的。对导体， E_F 就是 0 K 时电子占据的最高能级，其值可从理论上推导，也可用实验测定。例如对金属钠，理论上推得的 E_F 为 3.15 eV，实验测定值为 3.2 eV。由 E_F 值可见，即使在 0 K 时电子仍有相当大的动能，也可根据 E_F 推论金属的比热较小。

金属键的强度可用金属的原子化热(气化热)来衡量。原子化热是指 1 mol 的金属变成气态原子所需要吸收的能量。金属的许多性质和原子化热有关。例如原子化热小，金属较软，熔点较低；原子化热大，金属较硬，熔点较高等。

固体能带理论是将整块金属当作一个巨大的分子，晶体中 N 个

原子的每一种能量相等的原子轨道,通过轨道叠加、线性组合得到 N 个分子轨道,它是一组扩展到整块金属的离域轨道。由于 N 数值很大($\sim 10^{23}$),所得分子轨道各能级间的间隔极小,形成一个能带。每一个能带具有一定的能量范围,相邻原子间轨道重叠少的内层原子轨道形成的能带较窄;轨道重叠多的外层原子轨道形成的能带较宽。各个能带按能量高低排列起来,成为能带结构。

能带中充满电子的叫满带,部分填有电子的能带叫导带,没有电子的能带叫空带,各个能带间的间隙是不能存在电子的区域叫禁带。

金属的能带结构的特点是存在导带,在导带中的电子,受外电场作用改变其能量分布状况而导电,所以金属是导体。绝缘体的特征是只有满带和空带,而且能量最高的满带和能量最低的空带之间的禁带较宽 $E_g \geq 5 \text{ eV}$,在一般电场条件下,难以将满带电子激发入空带,即不能形导带而导电。半导体的特征也是只有满带和空带,但最高满带和最低空带之间的禁带较窄, $E_g < 3 \text{ eV}$ 。

半导体晶体掺入不同杂质,可以改变其半导体的性质。硅的晶体掺入磷,因磷的价电子较硅多,可形成 n 型半导体;若掺入镓,因镓的价电子较硅少,可形成 p 型半导体。

本章虽然没有金属键的习题,但有关金属键的基础知识对化学是十分重要的,应深入学习掌握。

8.2 球的密堆积和金属单质的结构

球的密堆积是固体化学的重要基础,而等径圆球的堆积又是其中最基础、最重要的内容。

等径圆球的最密堆积结构,可从密堆积层来了解。密堆积层的结构只有一种,在层中每个球和周围 6 个球接触,周围有 6 个空隙,每个空隙由 3 个球围成,所以由 N 个球堆积成的层中,有 $2N$ 个空隙,平均每个球摊到 2 个空隙。这些三角形空隙的顶点的朝向有一半和另一半相反。若 A 表示堆积球球心的位置,则根据空隙的朝向,其位

置可分别定为 B 和 C。

常见的最密堆积的结构有两种：

立方最密堆积(ccp)：这种堆积是将密堆积层的相对位置按照 ABCABC……方式作最密堆积，重复的周期为 3 层。这种堆积可划出面心立方晶胞，故称为立方最密堆积，又称为 A1 型堆积。

六方最密堆积(hcp)：这种堆积是将密堆积层的相对位置按照 ABABAB……方式作最密堆积，重复的周期为 2 层。这种堆积可划出六方晶胞，故称为六方最密堆积，又称为 A3 型堆积。

在等径圆球的最密堆积的各种形式中，每个球的配位数均为 12，均具有相同的堆积密度，即球体积和整个堆积体积之比均为 0.7405。

在各种最密堆积中，球间的空隙数目和大小也相同。由 N 个半径为 R 的球组成的堆积中，平均有 $2N$ 个四面体空隙，由 4 个球围成，可容纳半径为 $0.225R$ 的小球；还有 N 个八面体空隙，由 6 个球围成，可容纳半径为 $0.414R$ 的小球。

除最密堆积外，另一种重要的密堆积是体心立方密堆积(bcp)，记为 A2 型。体心立方密堆积不是最密堆积，堆积密度为 0.6802。体心立方密堆积中，每个球最近的配位数为 8，处在立方体的 8 个顶点上，另外还有 6 个相距稍远，处在立方体面的外侧。体心立方堆积中的空隙是变形的多面体空隙，且同一空间可多次计算，每一堆积球可摊到 3 个变形八面体，该空隙可容纳半径为 $0.154R$ 的小球；每一堆积球还可摊到 6 个变形四面体空隙，该空隙可容纳半径为 $0.291R$ 的小球。上述这些多面体共面连接，如果将连接面看作平面三角形空隙，每个堆积球可摊到 12 个。这三种空隙的大小和分布特征将直接影响到这种堆积结构的性质。

金属单质的结构有许多是属于上述 A1 型、A2 型和 A3 型这三种结构型式。当金属原子价层 s 和 p 轨道上电子数目较少时，如碱金属，容易形成 A2 型结构，电子数较多时，如铝和贵金属容易形成 A1

型结构,中间的容易形成 A3 型结构,不过这种规律不太明显,而且同一种金属的结构型式还会随外界条件而改变,所以需要通过实验来测定。

测定金属晶体的结构形式和晶胞参数,即可以由原子间的接触距离求出原子半径。同一种元素的原子半径和配位数有关,配位数高,半径大,为了更好互相对比,要统一换算到同一种配位数,金属中常统一到配位数为 12 的情况。

金属原子半径在元素周期表中的变化有一定的规律性:同一族元素原子半径随原子序数的增加而加大;同一周期主族元素的原子半径随原子序数的增加而变小;同一周期过渡元素的原子半径随原子序数增加开始稳定变小,以后稍有增大,但变化幅度不大;镧系元素随原子序数增加,半径变小,称为镧系收缩效应。

8.3 合金的结构和性质

合金是两种或两种以上的金属经过熔合过程后所得的生成物。因金属间金属键性质相似,形成合金过程的热效应较小。

按合金的结构和相图的特点,合金可分为三类:金属固溶体、金属化合物和金属间隙化合物。

两种金属组成的固溶体,其结构型式一般和一种纯金属相同,只是一部分原子被另一部分原子统计地置换。金属间形成固溶体合金的倾向决定于下面三个因素:(1) 两种金属元素在周期表中的位置及其化学性质和物理性质的接近程度;(2) 原子半径的接近程度;(3) 单质的结构形式。

有的金属,如 Ag-Au, Ni-Pd, Mo-W 可按任意比例形成完整的固溶体,大多数是形成部分固溶体。两种金属相互的溶解度是不等同的,一般在低价金属中的溶解度大于在高价金属中的溶解度。

无序的固溶体在缓慢冷却过程中,结构会发生有序化,有序化的结构称为超结构。合金产生有序向无序转变时,一些物理性质会有较

大改变。

金属化合物物相有两种主要型式,一种是组成确定的金属化合物物相,另一种是组成可变的化合物物相。在相图和结构-性能关系图上具有转折点是各种金属化合物形成的标志和主要特点。金属化合物物相的结构特征有二:一是化合物的结构型式一般和母体纯金属时不同,二是两种原子结构位置不同。

金属化合物是一类重要材料,有许多特异性能和应用,例如储氢材料 LaNi_5 , LaCo_5 以及组成和结构都较复杂的电子化合物等。这里说的电子化合物是指这类合金的结构形式由每个金属原子平均摊到的价电子数所决定。例如每个原子摊到 $3/2$ 个电子时,常形成 CsCl 型或 $\beta\text{-Mn}$ 型结构;若摊到 $21/13$ 个电子时,形成 γ -黄铜(Cu_5Zn_8)型结构;若摊到 $7/4$ 个电子时,形成 ϵ 相(六方密堆积)结构等。

金属间隙化合物是指金属和硼、碳、氮等元素形成的化合物。这类化合物中金属原子作密堆积结构,而硼、碳、氮等较小的非金属原子填入间隙之中,形成间隙化合物或间隙固溶体。这类化合物有着下列共同特征:(1) 不论纯金属本身的结构型式如何,大多数间隙化合物采取 NaCl 型结构;(2) 具有比母体金属高得多的熔点和硬度;(3) 填隙原子和金属原子间存在共价键,但仍有良好的导电性和金属光泽。

8.4 固体表面的结构和性质

固体表面结构是很复杂的,表面层的化学组成常和体相组成不同,结构也常起变化。不能把表面简单看作体相的中止,把表面结构看作体相结构的延续。洁净的表面暴露在大气中,很快就会吸附上一层分子。

研究固体表面的组成和结构有许多方法,如场离子显微镜(FIM)、低能电子衍射(LEED)、紫外光电子能谱(UPS)、X 射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子谱(AES)、离子散射谱(ISS)、电子能量损失

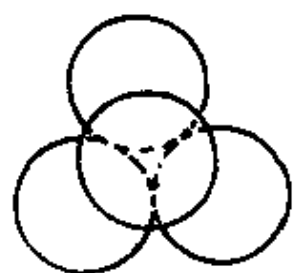
谱(EELS)等等。利用这些方法研究表面结构,已经得到许多有关表面结构的知识:表面并不是光滑的,表面原子有着多种不同的周围环境:例如附加原子(adatom)、台阶附加原子(step adatom)、单原子台阶(monatomic step)、平台(terrace)、平台空位(terrace vacancy)、扭接原子(kink atom)。不同环境的原子配位数不同,它们的化学行为不同,如吸附热和催化活性差别很大。研究表面结构、研究表面层吸附分子的结构,对化学、物理学、材料科学等均有重大意义。

氧化物和盐类与氧化物载体混合后,在低于其熔点,氧化物和盐类会在载体表面自发分散成单层。这一发现对催化剂的制备和材料科学有重要意义。

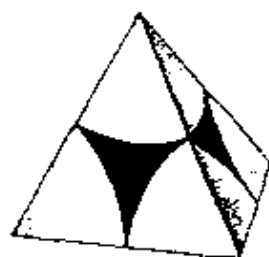
习题解析

【8.1】 半径为 R 的圆球堆积成正四面体空隙,试作图计算该正四面体的边长、高、中心到顶点的距离、中心距底面的高度、中心到两顶点连线的夹角以及空隙中心到球面的最短距离。

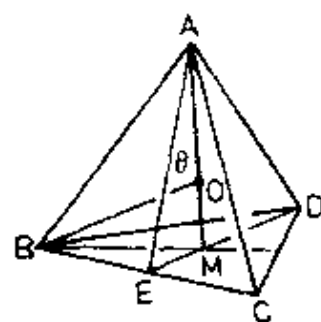
解: 4 个等径圆球作紧密堆积的情形示于图(a)和图(b)。图(c)示出堆积所形成的正四面体空隙,该正四面体的顶点即球心位置,边长为圆球半径的 2 倍。



(a)



(b)



(c)

由图和正四面体的立体几何知识可知:

$$\text{边长 } AB = 2R$$

$$\text{高 } AM = (AE^2 - EM^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[AB^2 - BE^2 - \left(\frac{1}{3} DE \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[AB^2 - \left(\frac{1}{2} AB \right)^2 - \left(\frac{1}{3} AE \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[(2R)^2 - R^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{3} R \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \frac{2}{3} \sqrt{6} R \approx 1.633R
\end{aligned}$$

中心到顶点的距离: $OA = \frac{3}{4} AM = \frac{\sqrt{6}}{2} R \approx 1.225R$

中心到底面的高度: $OM = \frac{1}{4} AM = \frac{\sqrt{6}}{6} R \approx 0.408R$

中心到两顶点连线的夹角为: $\theta = \angle AOB$

$$\begin{aligned}
\theta &= \cos^{-1} \left[\frac{OA^2 + OB^2 - AB^2}{2(OA)(OB)} \right] \\
&= \cos^{-1} \left[\frac{2(\sqrt{6} R/2)^2 - (2R)^2}{2(\sqrt{6} R/2)^2} \right] \\
&= \cos^{-1}(-1/3) = 109.47^\circ
\end{aligned}$$

中心到球面的最短距离 $= OA - R \approx 0.225R$

本题的计算结果很重要。由此结果可知,半径为 R 的等径圆球最密堆积结构中四面体空隙所能容纳的小球的最大半径为 $0.225R$ 。而 0.225 正是典型的二元离子晶体中正离子的配位多面体为正四面体时正、负离子半径比的下限。此题的结果也是了解 hcp 结构中晶胞参数的基础(见习题 8.4)。

【8.2】 半径为 R 的圆球堆积成正八面体空隙,计算空隙中心到顶点的距离。

解: 正八面体空隙由 6 个等径圆球密堆积而成,其顶点即圆球的球心,其棱长即圆球的直径。空隙的实际体积小于八面体体积。图 8.2 中三图分别示出球的堆积情况及所形成的正八面体空隙。

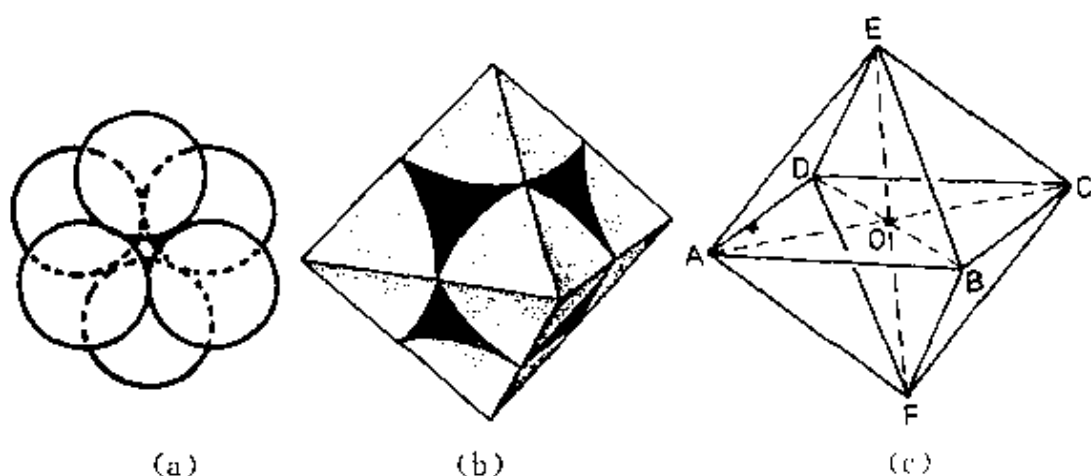


图 8.2

由图(c)知,八面体空隙中心到顶点的距离为:

$$OC = \frac{1}{2}AC = \frac{1}{2}\sqrt{2}AB = \frac{1}{2}\sqrt{2} \times 2R = \sqrt{2}R$$

而八面体空隙中心到球面的最短距离为:

$$OC - R = \sqrt{2}R - R \approx 0.414R$$

此即半径为 R 的等径圆球最密堆积形成的正八面体空隙所能容纳的小球的最大半径。0.414 是典型的二元离子晶体中正离子的配位多面体为正八面体时 r_+/r_- 的下限值。

【8.3】 半径为 R 的圆球围成正三角形空隙,计算中心到顶点的距离。

解: 由图 8.3 可见,三角形空隙中心到顶点(球心)的距离为:

$$OA = \frac{2}{3}AD = \frac{2}{3}\sqrt{3}R \approx 1.155R$$

三角形空隙中心到球面的距离为

$$OA - R \approx 1.155R - R = 0.155R$$

此即半径为 R 的圆球作紧密堆积形成的三角形空隙所能容纳的小球的最大半径,0.155 是“三角形离子配位多面体”中 r_+/r_- 的下限值。

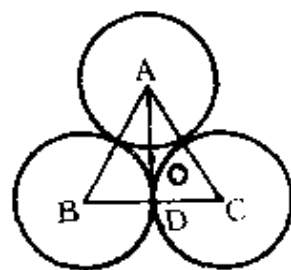


图 8.3

【8.4】 半径为 R 的圆球堆积成 $A3$ 型结构, 计算其简单六方晶胞的晶胞参数 a 和 c 。

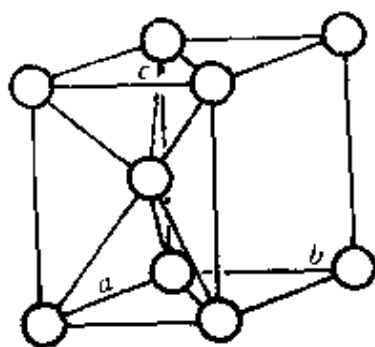


图 8.4

解: 图 8.4 示出 $A3$ 型结构的一个简单六方晶胞。该晶胞中有两个圆球、4 个正四面体空隙和两个正八面体空隙。由图可见, 两个正四面体空隙共用一个顶点, 正四面体高的两倍即晶胞参数 c , 而正四面体的棱长即为晶胞参数 a 或 b 。根据 8.2 题的结果, 可得:

$$a = b = 2R$$

$$c = \frac{2}{3} \sqrt{6} R \times 2 = \frac{4}{3} \sqrt{6} R$$

$$c/a = \frac{2}{3} \sqrt{6} \approx 1.633$$

c/a 称为 $A3$ 型结构的轴率或轴比。除 Zn 和 Cd 外, 其他 $A3$ 型结构的金属单质的轴率都与理论值(1.633)接近。

轴率在结构化学中很有用。例如, C_{60} 分子呈圆球形, 这可直接从 NMR 等表征结果推断出来(C_{60} 的 ^{13}C NMR 只出现一个峰, 说明所有 C 原子具有完全相同的周围环境, 符合此条件的原子只能排布在一个圆球面上), 并可用轴率这一概念加以旁证: C_{60} 分子在低温下可形成六方最密堆积结构, 其六方晶胞的 $c/a = 1639 \text{ pm} / 1002 \text{ pm} = 1.635$ 。只有等径圆球形成的六方最密堆积结构, 才有这样的轴比, 说明 C_{60} 分子是圆球形的。

【8.5】 证明半径为 R 的圆球所作的体心立方堆积中, 八面体空隙所容纳的小球的最大半径为 $0.154R$, 四面体空隙所容纳的小球的最大半径为 $0.291R$ 。

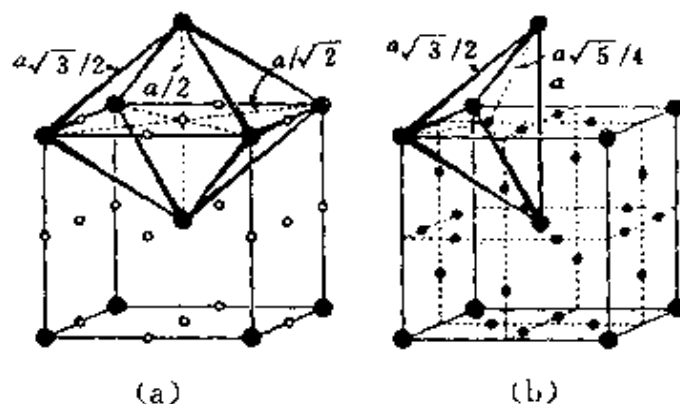
证明: 等径圆球体心立方堆积结构的晶胞示于图 8.5(a) 和 (b)。由图 8.5(a) 可见, 八面体空隙中心分别分布在晶胞的面心和棱心上。因此, 每个晶胞中有 6 个八面体空隙 $\left(6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} \right)$ 。而每

个晶胞中含 2 个圆球, 所以每个球平均摊到 3 个八面体空隙。这些八面体空隙是沿着一个轴被压扁了的变形八面体, 长轴为 $\sqrt{2}a$, 短轴为 a (a 是晶胞参数)。

八面体空隙所能容纳的小球的最大半径 r_o 即从空隙中心 (沿短轴) 到球面的距离, 该距离为 $\frac{a}{2} - R$ 。体心立方堆积是一种非最密堆积, 圆球只在 C_3 轴方向上相互接触, 因而 $a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$ 。代入 $\frac{a}{2} - R$, 得 $r_o = \left[\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right] R \approx 0.154R$ 。

由图 8.5(b) 可见, 四面体空隙中心分布在立方晶胞的面上, 每个面有 4 个四面体中心, 因此每个晶胞有 12 个四面体空隙 ($6 \times 4 \times \frac{1}{2}$)。而每个晶胞有 2 个球, 所以每个球平均摊到 6 个四面体空隙。这些四面体空隙也是变形的, 两条长棱皆为 a , 4 条短棱皆为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ 。

四面体空隙所能容纳的小球的最大半径 r_T 等于从四面体空隙中心到顶点的距离减去球的半径 R 。而从空隙中心到顶点的距离为 $\left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{5}}{4}a$, 所以小球的最大半径为 $\frac{\sqrt{5}}{4}a - R = \frac{\sqrt{5}}{4} \times \frac{4}{\sqrt{3}}R - R = 0.291R$ 。



(● 圆球, ○ 八面体空隙中心, • 四面体空隙中心)

图 8.5

【8.6】 计算等径圆球密置单层中平均每个球所摊到的三角形空隙数目及二维堆积系数。

解：图 8.6 示出等径圆球密置单层的一部分。

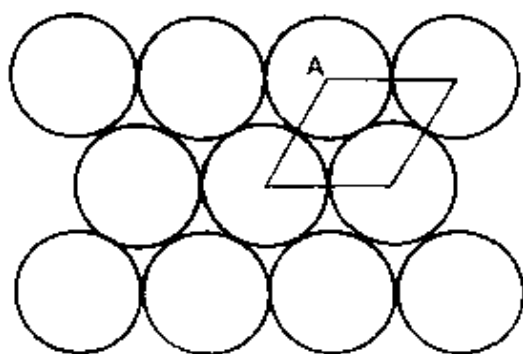


图 8.6

由图可见，每个球(如 A)周围有 6 个三角形空隙，而每个三角形空隙由 3 个球围成，所以每个球平均摊到 $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 个三角形空隙。也可按图中画出的平行四边形单位计算。该单位只包含一个球(截面)和 2 个三角形空隙，即每个球摊到 2 个三角形空隙。

设等径圆球的半径为 R ，则图中平行四边形单位的边长为 $2R$ 。所以二维堆积系数为：

$$\frac{\pi R^2}{(2R)^2 \sin 60^\circ} = \frac{\pi R^2}{4R^2 \times (\sqrt{3}/2)} = 0.906$$

【8.7】 指出 A1 型和 A3 型等径圆球密堆积中密置层的方向各是什么。

解：A1 型等径圆球密堆积中，密置层的方向与 C_3 轴垂直，即与 (111) 面平行。A3 型等径圆球密堆积中，密置层的方向与六重轴垂直，即与 (001) 面平行。下面将通过两种密堆积型式划分出来的晶胞进一步说明密置层的方向。

A1 型密堆积可划分出如图 8.7(a) 所示的立方面心晶胞。在该晶胞中，由虚线连接的圆球所处的平面即密置层面，该层面垂直于立

方晶胞的体对角线即 C_3 轴。每一晶胞有 4 条体对角线,即在 4 个方向上都有 C_3 轴的对称性。因此,与这 4 个方向垂直的层面都是密置层。

A3 型密堆积可划分出如图 8.7(b) 所示的六方晶胞。球 A 和球 B 所在的堆积层都是密置层,这些层面平行于(001)晶面,即垂直于 c 轴,而 c 轴平行于六重轴。

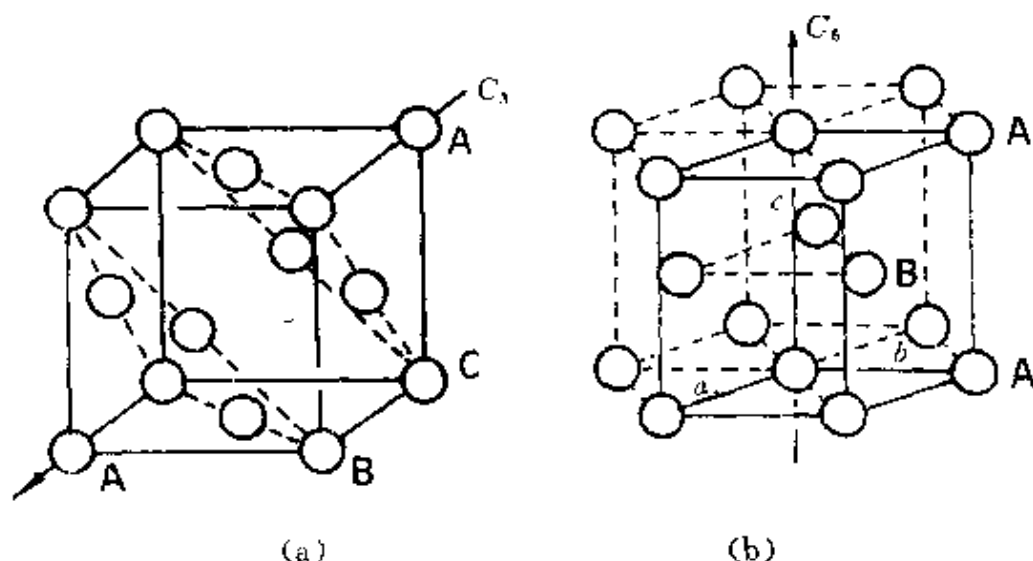


图 8.7

【8.8】 请按(a)~(c)总结 A1、A2 及 A3 型金属晶体的结构特征。

(a) 原子的堆积方式、重复周期(A2 型除外)、原子的配位数及配位情况。

(b) 空隙的种类和大小、空隙中心的位置及平均每个原子摊到的空隙数目。

(c) 原子的堆积系数、所属晶系、晶胞型式、晶胞中原子的坐标参数、晶胞参数与原子半径的关系及空间点阵型式等。

解:

(a) A1、A2 和 A3 型金属晶体中原子的堆积方式分别为立方最密堆积(ccp)、体心立方密堆积(bcp)和六方最密堆积(hcp)。A1 型堆积的重复方式为 ABCABCABC..., 三层为一重复周期, A3 型堆积的

重复方式为 ABABAB..., 两层为一重复周期。A1 型和 A3 型堆积中原子的配位数皆为 12, 而 A2 型堆积中原子的配位数为 8~14, 在 A1 型和 A3 型堆积中, 中心原子与所有配位原子都接触, 同层 6 个, 上下两层各 3 个。所不同的是, A1 型堆积中, 上下两层配位原子沿 C_3 轴的投影相差 60° 呈 C_3 轴的对称性, 而 A3 型堆积中, 上下两层配位原子沿 c 轴的投影互相重合。在 A2 型堆积中, 8 个近距离(与中心原子相距为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$)配位原子处在立方晶胞的顶点上, 6 个远距离(与中心原子相距为 a)配位原子处在相邻晶胞的体心上。

(b) A1 型堆积和 A3 型堆积都有两种空隙, 即四面体空隙和八面体空隙。四面体空隙可容纳半径为 $0.225R$ 的小原子, 八面体空隙可容纳半径为 $0.414R$ 的小原子(R 为堆积原子的半径)。在这两种堆积中, 每个原子平均摊到两个四面体空隙和 1 个八面体空隙。差别在于, 两种堆积中空隙的分布不同。在 A1 型堆积中, 四面体空隙的中心在立方面心晶胞的体对角线上, 到晶胞顶点的距离为 $\frac{\sqrt{6}}{2}R$ 。八面体空隙的中心分别处在晶胞的体心和棱心上。在 A3 型堆积中, 四面体空隙中心的坐标参数分别为 $0, 0, \frac{3}{8}; 0, 0, \frac{5}{8}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}$ 。而八面体空隙中心的坐标参数分别为 $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$ 。A2 型堆积中有变形八面体空隙、变形四面体空隙和三角形空隙(亦可视为变形三方双锥空隙)。八面体空隙和四面体空隙在空间上是重复利用的。八面体空隙中心在体心立方晶胞的面心和棱心上。每个原子平均摊到 3 个八面体空隙, 该空隙可容纳的小原子的最大半径为 $0.154R$ 。四面体空隙中心处在晶胞的面上。每个原子平均摊到 6 个四面体空隙, 该空隙可容纳的小原子的最大半径为 $0.291R$ 。三角形空隙实际上是上述两种多面体空隙的连接面, 算起来, 每个原子摊到 12 个三角形空隙。

(c)

金属的结构型式	A1	A2	A3
原子的堆积系数	74.05%	68.02%	74.05%
所属晶系	立方	立方	六方
晶胞型式	面心立方	体心立方	六方
晶胞中原子的	$0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$	$0,0,0;$	$0,0,0;$
坐标参数	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$
晶胞参数与 原子半径的关系	$a = 2\sqrt{2}R$	$a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$	$a = b = 2R$ $c = \frac{4}{3}\sqrt{6}R$
点阵型式	面心立方	体心立方	简单六方

综上所述, A1, A2 和 A3 型结构是金属单质的三种典型结构型式。它们具有共性, 也有差异。尽管 A2 型结构与 A1 型结构同属立方晶系, 但 A2 型结构是非最密堆积, 堆积系数小, 且空隙数目多, 形状不规则, 分布复杂。搞清这些空隙的情况对于实际工作很重要。A1 型结构和 A3 型结构都是最密堆积结构, 它们的配位数、球与空隙的比例以及堆积系数都相同。差别是它们的对称性和周期性不同。A3 型结构属六方晶系, 可划分出包含两个原子的六方晶胞。其密置层方向与 c 轴垂直。而 A1 型结构的对称性比 A3 型结构的对称性高, 它属立方晶系, 可划分出包含 4 个原子的面心立方晶胞, 密置层与晶胞体对角线垂直。A1 型结构将原子密置层中 C_6 轴所包含的 C_3 轴对称性保留了下来。另外, A3 型结构可抽象出简单六方点阵, 而 A1 型结构可抽象出面心立方点阵。

【8.9】 画出等径圆球密置双层图及相应的点阵素单位, 指明结构单元。

解: 等径圆球的密置双层示于图 8.9。仔细观察和分析便发现, 作周期性重复的最基本的结构单位包括 2 个圆球, 即 2 个圆球构成

一个结构基元。这两个球分布在两个密置层中，如球 A 和球 B。

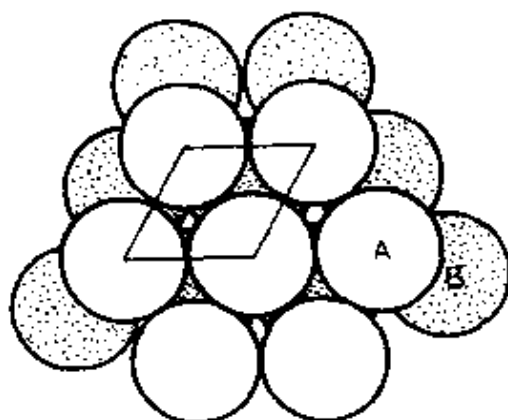


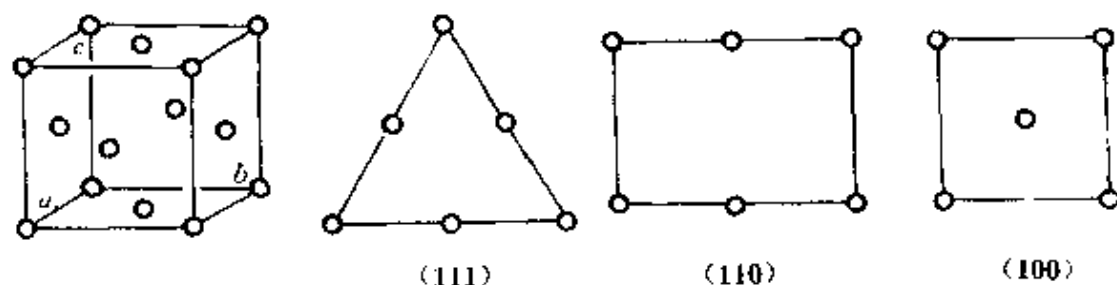
图 8.9

密置双层本身是个三维结构，但由它抽取出来的点阵却为平面点阵。即密置双层仍为二维点阵结构。图中画出平面点阵的素单位，该单位是平面六方单位，其形状与密置单层的点阵素单位一样，每个单位也只包含 1 个点阵点，但它代表 2 个球。

等径圆球密置双层是两个密置层作最密堆积所得到的唯一的一种堆积方式。在密置双层结构中，圆球之间形成两种空隙，即四面体空隙和八面体空隙。前者由 3 个相邻的 A 球和 1 个 B 球或 3 个相邻的 B 球和 1 个 A 球构成。后者则由 3 个相邻的 A 球和 3 个相邻的 B 球构成。球数：四面体空隙数：八面体空隙数 = 2 : 2 : 1。

【8.10】金属铜属于 A1 型结构，计算 (111)，(110) 和 (100) 等面上铜原子的堆积系数。

解：参照金属铜的面心立方晶胞，画出 3 个晶面上原子的分布情况如下（图中未示出原子的接触情况）：



(111)面是密置面,面上的所有原子作紧密排列。该面上的铜原子的堆积系数等于三角形单位中球的总最大截面积除以三角形的面积。三角形单位中包含两个半径为 R 的球 $\left(3 \times \frac{1}{2} + 3 \times \frac{1}{6}\right)$, 所以该面上原子的堆积系数为:

$$\frac{2 \times \pi R^2}{2R \times 2\sqrt{3}R} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0.906$$

(110)面上原子的堆积系数可根据图中的矩形单位计算。此矩形单位中含两个半径为 R 的球 $\left(4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}\right)$ 。按照上述方法并注意到在矩形的长边(即晶胞的面对角线)上球是相互接触的,可计算(110)面上原子的堆积系数如下:

$$\frac{2 \times \pi R^2}{a \times 4R} = \frac{2 \times \pi R^2}{2\sqrt{2}R \times 4R} = \frac{\pi}{4\sqrt{2}} = 0.555$$

(100)面上原子的堆积系数可按同样的思路和方法根据图中的正方形单位计算如下:

$$\frac{2\pi R^2}{a^2} = \frac{2\pi R^2}{(2\sqrt{2}R)^2} = \frac{\pi}{4} = 0.785$$

由计算结果可见,三个面上原子的堆积系数的大小次序为:
(111) > (100) > (110)。

【8.11】 金属铂为 A1 型结构,立方晶胞参数 a 为 392.3 pm, Pt 的相对原子质量为 195.0,试求金属铂的密度及原子半径。

解: 因为金属铂属于 A1 型结构,所以每个立方晶胞中有 4 个原子。因而其密度为:

$$\begin{aligned} D &= \frac{4M}{a^3 N} = \frac{4 \times 195.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(392.3 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 21.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

A1 型结构中原子在立方晶胞的面对角线方向上互相接触,因此晶胞参数 a 和原子半径 R 的关系为 $a = 2\sqrt{2}R$, 所以:

$$R = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{392.3 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 138.7 \text{ pm}$$

【8.12】 硅的结构和金刚石相似, Si 的共价半径为 117 pm, 求硅的晶胞参数、晶胞体积和晶体密度。

解: 硅的立方晶胞中含 8 个硅原子, 它们的坐标参数与金刚石立方晶胞中碳原子的坐标参数相同。硅的共价半径和晶胞参数的关系可通过晶胞体对角线的长度推导出来。设硅的共价半径为 r_{Si} , 晶胞参数为 a , 则根据硅原子的坐标参数可知, 体对角线的长度为 $8r_{\text{Si}}$ 。而体对角线的长度又等于 $\sqrt{3}a$, 因而有 $8r_{\text{Si}} = \sqrt{3}a$, 所以:

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}} r_{\text{Si}} = \frac{8}{\sqrt{3}} \times 117 \text{ pm} = 540 \text{ pm}$$

晶胞体积为:

$$V = a^3 = \left(\frac{8}{\sqrt{3}} \times 117 \text{ pm} \right)^3 = 1.58 \times 10^8 \text{ pm}^3$$

晶体密度为:

$$\begin{aligned} D &= \frac{8 \times 28.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} \times 117 \times 10^{-10} \text{ cm} \right)^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 2.37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

金刚石、硅和灰锡等单质的结构属 A_4 型, 这是一种空旷的结构型式, 原子的空间占有率只有 34.01%。

【8.13】 已知金属钛为六方最密堆积结构, 钛的原子半径为 146 pm, 试计算理想的六方晶胞参数及晶体密度。

解: 晶胞参数为:

$$a = b = 2R = 2 \times 146 \text{ pm} = 292 \text{ pm}$$

$$c = \frac{4}{3} \sqrt{6} R = \frac{4}{3} \sqrt{6} \times 146 \text{ pm} = 477 \text{ pm}$$

晶体密度为:

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{2M}{abc \sin 120^\circ \times N} \\
 &= \frac{2 \times 47.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(292 \times 10^{-10} \text{ cm})^2 \times (477 \times 10^{-10} \text{ cm}) \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\
 &= 4.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

【8.14】 铝为面心立方结构，密度为 $2.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，试计算它的晶胞参数和原子半径。用 Cu $K\alpha$ 射线摄取衍射图，333 衍射线的衍射角是多少？

解：铝为面心立方结构，因而一个晶胞中有 4 个原子。由此可得铝的摩尔质量 M 、晶胞参数 a 、晶体密度 D 及 Avogadro 常数 N 之间的关系为：

$$D = \frac{4M}{a^3 N}$$

所以，晶胞参数：

$$\begin{aligned}
 a &= \left(\frac{4M}{DN} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{4 \times 26.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{3}} \\
 &= 404.9 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

面心立方结构中晶胞参数 a 与原子半径 R 的关系为 $a = 2\sqrt{2}R$ ，因此，铝的原子半径为：

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{404.9 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} \\
 &= 143.2 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

根据 Bragg 方程

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

得

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

将立方晶系面间距 d_{hkl} 、晶胞参数 a 和衍射指标 hkl 间的关系式

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

代入,得:

$$\begin{aligned}\sin\theta &= \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \\ &= \frac{154.2 \text{ pm} \times (3^2 + 3^2 + 3^2)^{\frac{1}{2}}}{2 \times 404.9 \text{ pm}} = 0.9894 \\ \theta &= 81.7^\circ\end{aligned}$$

【8.15】 金属钠为体心立方结构, $a=429 \text{ pm}$, 计算:

- (a) 钠的原子半径;
- (b) 金属钠的理论密度;
- (c) (110)面的间距。

解:

(a) 金属钠为体心立方结构, 原子在晶胞体对角线方向上互相接触, 由此推得原子半径 r 和晶胞参数 a 的关系为:

$$r = \frac{1}{4} \sqrt{3} a$$

代入数据,得:

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 429 \text{ pm} = 185.8 \text{ pm}$$

(b) 每个晶胞中含两个钠原子, 因此, 金属钠的理论密度为:

$$\begin{aligned}D &= \frac{2M}{a^3 N} = \frac{2 \times 22.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(429 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 0.967 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}\end{aligned}$$

$$(c) d_{(110)} = \frac{a}{(1^2 + 1^2 + 0^2)^{1/2}} = \frac{429 \text{ pm}}{\sqrt{2}} = 303.4 \text{ pm}$$

【8.16】 金属钽为体心立方结构, $a=330 \text{ pm}$, 试求:

- (a) 钽的原子半径;
- (b) 金属钽的理论密度(Ta 的相对原子质量为 181);

(c) (110)面间距;

(d) 若用 $\lambda = 154 \text{ pm}$ 的 X 射线, 衍射指标为 220 的衍射角 θ 是多少度?

解: 本题的解题思路和方法与 8.15 题相同。

(a) 钼的原子半径为:

$$r = \frac{1}{4} \sqrt{3} a = \frac{1}{4} \sqrt{3} \times 330 \text{ pm} = 143 \text{ pm}$$

(b) 金属钼的理论密度为:

$$\begin{aligned} D &= \frac{2M}{a^3 N} = \frac{2 \times 181 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(330 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 16.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

(c) (110)点阵面的间距为:

$$\begin{aligned} d_{(110)} &= \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = \frac{330 \text{ pm}}{\sqrt{2}} \\ &= 233 \text{ pm} \end{aligned}$$

(d) 根据 Bragg 方程

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$$

得:

$$\begin{aligned} \sin\theta_{220} &= \frac{\lambda}{2d_{220}} = \frac{\lambda}{2 \times \frac{1}{2} d_{(110)}} \\ &= \frac{\lambda}{d_{(110)}} = \frac{154 \text{ pm}}{330 \text{ pm} / \sqrt{2}} \\ &= 0.6598 \\ \theta_{220} &= 41.3^\circ \end{aligned}$$

【8.17】 金属镁属 A3 型结构, 镁的原子半径为 160 pm。

(a) 指出镁晶体所属的空间点阵型式及微观特征对称元素;

(b) 写出晶胞中原子的分数坐标;

(c) 若原子符合硬球堆积规律, 计算金属镁的摩尔体积;

(d) 求 d_{002} 值。

解:

(a) 镁晶体的空间点阵型式为简单六方。两个镁原子为一结构基元, 或者说一个六方晶胞即为一结构基元。这与铜、钠、钼等金属晶体中一个原子即为一结构基元的情况不同。这要从结构基元和点阵的定义来理解。结构基元是晶体结构中作周期性重复的最基本的单位, 它必须满足三个条件, 即每个结构基元的化学组成相同、空间结构相同, 若忽略晶体的表面效应, 它们的周围环境也相同。若以每个镁原子作为结构基元抽出一个点, 这些点不满足点阵的定义, 即不能按连接任意 2 个镁原子的矢量进行平移而使整个结构复原。

镁晶体的微观特征对称元素为 6_3 和 $\bar{6}$ 。

(b) 晶胞中原子的分数坐标为:

$$0, 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}。$$

(c) 一个晶胞的体积为 $abc \sin 120^\circ$, 而 1 mol 晶体相当于 $N/2$ 个晶胞, 故镁晶体的摩尔体积为:

$$\begin{aligned} \frac{N}{2} abc \sin 120^\circ &= \frac{N}{2} \times 2R \times 2R \times \frac{4}{3} \sqrt{6} R \times \frac{\sqrt{3}}{2} \\ &= 4 \sqrt{2} NR^3 \\ &= 4 \sqrt{2} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (160 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \\ &= 13.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

也可按下述思路进行计算: 1 mol 镁原子的真实体积为 $\frac{4}{3}\pi R^3 N$, 而在镁晶体中原子的堆积系数为 0.7405, 故镁晶体的摩尔体积为:

$$\begin{aligned} &\frac{4}{3}\pi R^3 N \div 0.7405 \\ &= \frac{4}{3}\pi (160 \text{ pm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \div 0.7405 \end{aligned}$$

$$= 13.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(d) $d_{002} = \frac{1}{2}d_{001}$, 对于 A3 型结构, $d_{001} = c$, 故镁晶体 002 衍射面的面间距为:

$$\begin{aligned} d_{002} &= \frac{1}{2}d_{001} = \frac{1}{2}c \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \sqrt{6} R \\ &= \frac{2}{3} \sqrt{6} \times 160 \text{ pm} \\ &= 261.3 \text{ pm} \end{aligned}$$

用六方晶系的面间距公式计算, 所得结果相同。

【8.18】 Ni 是面心立方金属, 晶胞参数 $a = 352.4 \text{ pm}$, 用 Cr K_{α} 辐射 ($\lambda = 229.1 \text{ pm}$) 拍粉末图, 列出可能出现的谱线的衍射指标及其衍射角(θ)的数值。

解: 对于点阵型式属于面心立方的晶体, 可能出现的衍射指标的平方和($h^2 + k^2 + l^2$)为 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24 等。但在本题给定的实验条件下:

$$\begin{aligned} \sin\theta &= \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \\ &= \frac{229.1 \text{ pm}}{2 \times 352.4 \text{ pm}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \\ &= 0.3251 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \end{aligned}$$

当 $h^2 + k^2 + l^2 \geq 11$ 时, $\sin\theta > 1$, 这是不允许的。因此, $h^2 + k^2 + l^2$ 只能为 3, 4 和 8, 即只能出现 111, 200 和 220 衍射。相应的衍射角为

$$\theta_{111} = \arcsin\theta_{111} = \arcsin(0.3251 \sqrt{3}) = 34.26^\circ$$

$$\theta_{200} = \arcsin\theta_{200} = \arcsin(0.3251 \sqrt{4}) = 40.55^\circ$$

$$\theta_{220} = \arcsin\theta_{220} = \arcsin(0.3251 \sqrt{8}) = 66.82^\circ$$

【8.19】 已知金属 Ni 为 A1 型结构, 原子间接触距离为 249.2 pm ,

计算:

(a) Ni 的立方晶胞参数及 Ni 晶体的密度;

(b) 画出(100), (110), (111)面上原子的排布方式。

解:

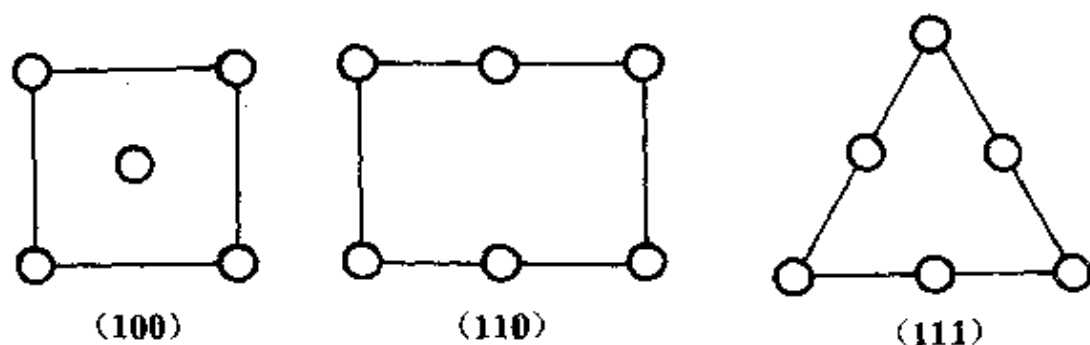
(a) 由于金属 Ni 为 A1 型结构, 因而原子在立方晶胞的面对角线方向上互相接触。由此可求得晶胞参数:

$$a = \sqrt{2} \times 249.2 \text{ pm} = 352.4 \text{ pm}$$

晶胞中有 4 个 Ni 原子, 因而晶体密度为:

$$D = \frac{4M}{a^3 N} = \frac{4 \times 58.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(352.4 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ = 8.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(b)



【8.20】 金属锂晶体属立方晶系, (100)点阵面的面间距为 350 pm, 晶体密度为 $0.53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 从晶胞中包含的原子数目判断该晶体属何种点阵型式? (Li 的相对原子质量为 6.941)。

解: 金属锂的立方晶胞参数为:

$$a = d_{(100)} = 350 \text{ pm}$$

设每个晶胞中的锂原子数为 Z , 则:

$$Z = \frac{0.53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (350 \times 10^{-10} \text{ cm})^3}{6.941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})^{-1}} \\ = 1.97 \approx 2$$

立方晶系晶体的点阵型式有简单立方、体心立方和面心立方三种,而对立方晶系的金属晶体,可能的点阵型式只有面心立方和体心立方两种。若为前者,则一个晶胞中应至少有4个原子。由此可知,金属铯晶体属于体心立方点阵。

【8.21】 灰锡为金刚石型结构,晶胞中包含8个锡原子,晶胞参数 $a = 648.9 \text{ pm}$ 。

(a) 写出晶胞中8个锡原子的分数坐标;

(b) 计算锡原子的半径;

(c) 灰锡的密度为 $5.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 求锡的相对原子质量;

(d) 白锡属四方晶系, $a = 583.2 \text{ pm}$, $c = 318.1 \text{ pm}$, 晶胞中含4个锡原子, 通过计算说明由白锡转变为灰锡, 体积是膨胀了, 还是收缩了?

(e) 白锡中 Sn—Sn 间最短距离为 302.2 pm , 试对比灰锡数据, 估计哪种锡的配位数高。

解:

(a) 晶胞中8个锡原子的分数坐标分别为:

$$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

$$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}。$$

(b) 灰锡的原子半径为:

$$r_{\text{Sn(灰)}} = \frac{\sqrt{3}}{8}a = \frac{\sqrt{3}}{8} \times 648.9 \text{ pm} = 140.5 \text{ pm}$$

(c) 设锡的摩尔质量为 M , 灰锡的密度为 $D_{\text{Sn(灰)}}$ 晶胞中的原子数为 Z , 则:

$$M = \frac{D_{\text{Sn(灰)}} a^3 N}{Z}$$

$$= \frac{5.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (648.9 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{8}$$

$$= 118.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即锡的相对原子质量为 118.3。

(d) 由题意, 白锡的密度为:

$$\begin{aligned} D_{\text{Sn(白)}} &= \frac{4M}{a^2 c N} \\ &= \frac{4 \times 118.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(583.2 \times 10^{-10} \text{ cm})^2 \times (318.1 \times 10^{-10} \text{ cm}) \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 7.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

可见, 由白锡转变为灰锡, 密度减小, 即体积膨胀了。

(e) 灰锡中 Sn—Sn 间最短距离为:

$$2r_{\text{Sn(灰)}} = 2 \times 140.5 \text{ pm} = 281.0 \text{ pm}$$

小于白锡中 Sn—Sn 间最短距离, 由此可推断, 白锡中原子的配位数高。

【8.22】 有一黄铜合金含 Cu, Zn 的质量分数依次为 75%, 25%, 晶体的密度为 $8.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。晶体属立方面心点阵结构, 晶胞中含 4 个原子。Cu 的相对原子质量为 63.5, Zn 的相对原子质量为 65.4。

(a) 求算 Cu 和 Zn 所占的原子百分数;

(b) 每个晶胞中含合金的质量是多少克?

(c) 晶胞体积多大?

(d) 统计原子的原子半径多大?

解:

(a) 设合金中 Cu 的原子分数(即摩尔分数)为 x , 则 Zn 的原子分数(即摩尔分数)为 $1-x$, 由题意知,

$$63.5x : 65.4(1-x) = 0.75 : 0.25$$

解之, 得:

$$x = 0.755, \quad 1-x = 0.245$$

所以, 该黄铜合金中, Cu 和 Zn 的摩尔分数分别为 75.5% 和 24.5%。

(b) 每个晶胞中含合金的质量为:

$$\frac{(0.75 \times 63.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.25 \times 65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 4}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ = 4.25 \times 10^{-22} \text{ g}$$

(c) 晶胞的体积等于晶胞中所含合金的质量除以合金的密度，即：

$$V = \frac{4.25 \times 10^{-22} \text{ g}}{8.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 5.0 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

(d) 由晶胞的体积可求出晶胞参数：

$$a = V^{\frac{1}{3}} = (5.0 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)^{\frac{1}{3}} = 368 \text{ pm}$$

由于该合金金属立方面心点阵结构，因而统计原子在晶胞面对角线方向上相互接触，由此可推得原子半径为：

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{368 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 130 \text{ pm}$$

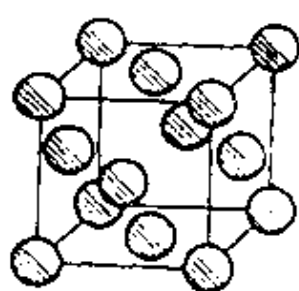
【小结】8.11~8.22 题都涉及到了金属或合金晶体的密度、晶胞参数、原子半径、每个晶胞中的原子数等物理量或结构参数的计算。由解题过程可见，这些计算都是围绕着晶胞进行的。而关键问题有两个：一个是晶胞中的原子数是多少，另一个是晶胞参数和原子半径的关系是什么。搞清楚这两个关键问题，加上正确使用 Bragg 方程和面间距公式及 Avogadro 常数，即可较容易地计算出上述各种物理参数。而搞清这两个关键问题必须从了解晶体的结构型式出发。8.8 题就 A1、A2 和 A3 型晶体的许多结构问题进行了归纳和比较，其中包括这两个关键问题。对于 A4 型结构中的这两个关键问题，读者可以 8.21 题为例加以了解并掌握。

【8.23】 AuCu 无序结构为立方晶系，晶胞参数 $a = 385 \text{ pm}$ (图 8.23a)，其有序结构为四方晶系(图 8.23b)。若合金结构由无序变为有序时，晶胞大小看作不变，请回答或计算：

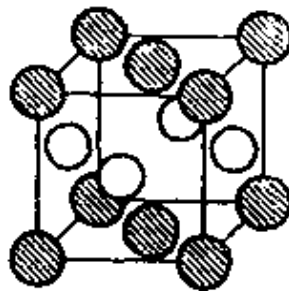
(a) 无序结构的点阵型式和结构基元；

(b) 有序结构的点阵型式、结构基元和原子分数坐标;

(c) 用波长 154 pm 的 X 射线拍粉末图, 计算上述两种结构可能在粉末图中出现的衍射线的最小衍射角(θ)的数值。



(a) 无序的 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$



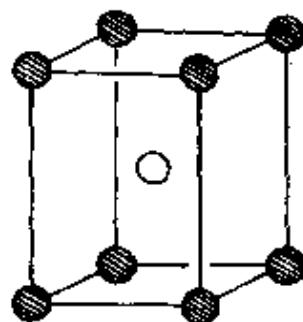
(b) 有序 CuAu 结构

图 8.23

解:

(a) 无序结构的点阵型式为面心立方, 结构基元为 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$, 即一个统计原子。

(b) 有序结构的点阵型式为简单四方, 结构基元为 CuAu, 上述所示的四方晶胞[图 8.23(b)]可进一步划分成两个简单四方晶胞, 相当于两个结构基元。取[图 8.23(b)]中面对角线的 $1/2$ 为新的简单四方晶胞的 a 轴和 b 轴, 而 c 轴按[图 8.23(b)]不变, 在新的简单四方晶胞中原子分数坐标为:



$$\text{Au}; 0, 0, 0;$$

$$\text{Cu}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

(c) 无序结构的点阵型式既为面心立方, 它的最小衍射指标应为 111, 因此最小衍射角为:

$$\begin{aligned} \theta_{111} &= \arcsin \theta_{111} = \arcsin \left[\frac{\lambda}{2a} (1^2 + 1^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} \right] \\ &= \arcsin \left(\frac{154 \text{ pm} \times \sqrt{3}}{2 \times 385 \text{ pm}} \right) \end{aligned}$$

$$= \arcsin(0.3464)$$

$$= 20.3^\circ$$

有序结构属四立晶系,其面间距公式为:

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

根据 Bragg 方程,最小衍射角对应于最大衍射面间距,即对应于最小衍射指标平方和。最小衍射指标平方和为 1。因此,符合条件的衍射可能为 100、010 和 001。但有序结构的点阵型式为简单四方, $c > a$, 因此符合条件的衍射只有 001。最小衍射角 θ_{001} 可按下式计算:

$$\begin{aligned} \sin \theta_{001} &= \lambda / 2d_{001} = \lambda / 2c \\ &= 154 \text{ pm} / 2 \times 385 \text{ pm} \\ &= 0.200 \\ \theta_{001} &= 11.5^\circ \end{aligned}$$

第九章 离子化合物的结构化学

内 容 提 要

9.1 离子晶体的若干简单结构型式

许多离子晶体的结构可按密堆积结构来理解。一般负离子半径较大,可把负离子看作等径圆球进行密堆积,而正离子有序地填在空隙之中。例如,NaCl 晶体的结构可看作 Cl^- 离子按立方最密堆积, Na^+ 离子填在全部的八面体空隙之中;NiAs 晶体的结构可看作 As^{3-} 按六方最密堆积, Ni^{3+} 填在全部八面体空隙之中;立方 ZnS 晶体的结构可看作 S^{2-} 按立方最密堆积, Zn^{2+} 填在一半四面体空隙中,填隙时互相间隔开,使填隙四面体不会出现共面连接或共边连接;六方 ZnS 晶体的结构可看作 S^{2-} 按六方最密堆积, Zn^{2+} 填在一半四面体空隙之中;CsCl 的晶体结构可看作 Cl^- 按简单立方堆积, Cs^+ 填在立方体空隙之中形成。有时也可将结构看作正离子进行密堆积,负离子作填隙原子,例如 CaF_2 晶体结构可看作 Ca^{2+} 进行立方最密堆积, F^- 填在全部四面体空隙之中。

9.2 离子键和点阵能

离子键是正负离子之间的静电作用力,其强弱可用点阵能的大小表示。点阵能是指在 0K 时,1 mol 离子化合物中的正负离子,由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。

点阵能可根据离子晶体中离子的电荷、离子的排列等结构数据计算得到。由于离子间存在静电库仑力和短程排斥力,库仑力异号相

互吸引、同号相互排斥,作用能和距离 r 成反比;短程排斥作用能和距离高次方成反比。在晶体中,带电荷为 $(Z_+)e$ 的正离子和带电荷为 $(Z_-)e$ 的负离子按照一定的规律排列,根据晶体中正负离子排列的几何关系及离子间的静电作用能,推引出计算离子晶体点阵能 U 的公式,对碱金属卤化物还可用一经验参数 $\rho = 0.31 \times 10^{-10} \text{ m}$ 来简化点阵能的计算,即

$$U = -\frac{e^2 AN}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{\rho}{r}\right)$$

式中 N 为 Avogadro 常数, ϵ_0 为真空电容率, e 为电子电荷, A 为 Madelung 常数,它由晶体结构型式决定,例如, NaCl 型晶体 $A = 1.7476$, NaCl 晶体的 $r = 2.8197 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。代入这些数,算得 $U = -766 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

精确计算点阵能,还要考虑色散能和零点能等各种其他能的相互作用。

点阵能不能由实验直接测定,但可通过实验,利用 Born-Haber 循环测定升华热、电离能、解离能、电子亲和能和生成热等数值,根据内能是状态函数性质计算出点阵能。

根据点阵能的计算值和由 Born-Haber 循环间接测定值相符合,说明离子晶体中作用力的本质是静电力。

点阵能的数据有多方面的应用,例如:(1) 估算电子亲和能,(2) 估算质子亲和能,(3) 计算离子的溶剂化能,(4) 理解化学反应的趋势,(5) 估算非球形离子的半径等。

实际的晶体中,单纯的离子键很少。由于离子极化、轨道叠加、电子的离域等多种因素的影响,化学键的性质要偏离典型的离子键、共价键和金属键这三种极限的键型,称为键型变异。键型变异是一种普遍现象,应予以重视和注意。

离子的极化是指离子本身带有电荷,形成一个电场,离子在相互电场作用下,可使电荷分布的中心偏离原子核,而发生电子云变形,

出现正负极,故称为极化。离子极化的出现,使离子键向共价键过渡。在 AgX 晶体中,当 X^- 由小增大,极化作用增加,促使 AgX 的键型逐步由离子键向共价键过渡,到 $\gamma\text{-AgI}$ 就形成以共价键为主的结构。

9.3 离子半径

虽然电子在原子核外的分布是连续的,并无明确的界限,但由实验结果表明可近似地将离子看作具有一定半径的弹性球,2个互相接触的球形离子的半径之和等于2个核间的平衡距离。

利用X射线衍射等方法可以很精确地测定正、负离子间的平衡距离,而怎样划分这个距离成为2个离子半径则有不同的方法。

Goldschmidt等利用大的负离子和小的正离子形成的离子晶体中,负离子和负离子相互接触的条件,推得 O^{2-} 半径 132 pm, F^- 半径 133 pm,以此为基础推引出离子半径。

Pauling 根据最外层电子的分布的大小与有效核电荷成反比的条件,根据若干晶体的正、负离子的接触距离,用计算屏蔽常数半经验方法推引离子半径。 O^{2-} 的半径为 140 pm, F^- 的半径为 136 pm。

Shanon 等根据离子的配位数、配位多面体的几何构型、离子的自旋状况等条件,按不同条件下的接触距离推引离子半径。一套以 O^{2-} 的半径为 140 pm 出发,另一套以 O^{2-} 半径为 132 pm 出发,得两套有效离子半径。

由于推引离子半径的出发点不同,使用离子半径时宜按同一出发点的数据,本书中用 O^{2-} 半径为 140 pm 的数据。

离子半径的大小有下列变化趋势:

- (1) 周期表中同族元素的离子半径随原子序数的增加而增大。
- (2) 同一周期元素核外电子数相同的正离子随着正电荷数的增加离子半径显著下降。
- (3) 同一元素各种价态的离子,电子数越多,离子半径越大。
- (4) 核外电子数相同的负离子对,随着负电价增加,半径略有增

加,但增加值不大。

(5) 镧系元素三价正离子的半径,从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 依次下降,此为镧系收缩效应所引起。

9.4 离子配位多面体及其连接规律

为了描述复杂离子化合物的结构,揭示它们的结构规律,通常将正离子周围邻接的负离子所形成的多面体,称为正离子配位多面体,将配位多面体作为结构单元,从它们的连结方式了解离子晶体的结构。

配位多面体的型式,主要由正、负离子半径比(r_+/r_-)的大小决定。如果只考虑离子间的静电作用力,及影响点阵能的几何因素,可推得半径比和配位多面体的结构为:

r_+/r_-	0.225~0.414	0.414~0.732	0.732~1.000
结构	四面体	八面体	立方体

在无机化合物中,最重要的配位多面体是四面体和八面体。

Pauling 提出关于离子晶体结构的配位多面体及其连接所遵循的规则,称为 Pauling 规则,其内容如下:

(1) 离子配位多面体规则:这一规则指出在正离子周围的负离子形成配位多面体。正、负离子间的距离取决于正负离子半径之和,配位数取决于正、负离子半径之比。

(2) 离子电价规则:这一规则说明在一个稳定的离子化合物结构中,每一负离子的电价等于或近乎等于从邻近的正离子至该负离子的各静电键的强度的总和。

(3) 离子配位多面体共用顶点、棱边和面的规则:这个规则指明在一个配位多面体结构中,共边连接和共面连接会使结构的稳定性降低;而正离子的价数越高,配位数越小,这一效应就越显著。

Pauling 规则是个定性规则。键价方法则把离子电价进行定量计

算,发展了 Pauling 的电价规则。键价方法指出,每个原子和周围配位原子间的键价总和等于它的原子价(称为价和规则)。

原子和配位原子间键价(S)可由该原子在结构中与其周围配位原子间的键长(R)通过公式

$$S = \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-N}$$

或

$$S = \exp \left(-\frac{R - R_0}{B} \right)$$

计算得到。根据已知结构,归纳出各电正性元素和 O, N, S, X 等成键时的 R_0 , N 和 B 值,即可由实验测定的键长值计算键价,阐明复杂晶体的结构和性能的关系。

9.5 硅酸盐的结构化学

硅酸盐分布广泛,数量极大,约占地壳质量的 80%,是非常重要的—类化合物。

硅酸盐结构的基本单位是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,四面体共用顶点按各种方式连接形成硅氧骨干,了解骨干的结构型式是了解硅酸盐结构化学的基础。

硅酸盐的结构有下列特点:

(1) 除少数例外,硅酸盐中 Si 处在配位数为 4 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, Si—O 键以共价性为主,键长平均为 162 pm,但因历史原因,常按离子化合物进行讨论。

(2) 在天然硅酸盐中离子相互置换非常广泛而重要。Al 置换 Si 形成硅铝酸盐,其中 $[\text{AlO}_4]$ 的 Al—O 键平均键长为 176 pm。Al 置换 Si,伴随有正离子加入平衡电荷。Al 也可处于八面体配位起平衡电荷作用。

(3) $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 只能共顶点连接,而不共边和共面,而且 2 个 Si—O—Al 的能量要比 1 个 Al—O—Al 和 1 个 Si—O—Si 的能量之和低。

(4) $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每个顶点上的O至多只能公用于2个这样的四面体之间, $\angle\text{SiOSi}$ 大多数处在 140° 附近。

(5) 在硅铝酸盐中, 硅铝氧骨干外的金属离子容易被其他金属离子置换, 置换不同的离子, 对骨干的结构影响较小, 但对它的性能影响很大。

硅氧骨干的结构型式是硅酸盐分类的基础, 硅酸盐可分为分立型、链型、层型和骨架型四类, 各类的结构特点如下:

(1) 分立型硅酸盐: 结构中含有分立的硅氧骨干: $[\text{SiO}_4]$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ 等。含有 $[\text{SiO}_4]$ 的硅酸盐, 堆积较密, 属于重硅酸盐。

(2) 链型硅酸盐: 有单链和双链两类。单链的特点是每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体公用2个顶点, 连成一维无限长链。双链结构中有一部分 $[\text{SiO}_4]$ 四面体公用3个顶点互相连接。

(3) 层型硅酸盐: $[\text{SiO}_4]$ 四面体公用3个顶点, 由于连接方式的不同, 可形成多种型式的层。层内离子可以置换; 层间的金属离子有多有少, 层间水分子也有多有少; 层间堆积型式可以有序, 也可以无序。所以由层型硅酸盐组成的粘土和土壤, 其结构和性质是非常复杂多样的。

(4) 骨架型硅酸盐: 骨架型硅酸盐中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的4个顶点都互相连接, 形成三维骨架。 SiO_2 是纯粹由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接成的硅氧骨干, 是不含其他金属离子的一种特殊硅酸盐, 常压下它有石英、鳞石英和方石英等晶型。长石中硅氧骨干的成分为 $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$, 它是地壳岩石中的主要成分。沸石是含水的骨架型硅铝酸盐, 加热去水后, 形成空旷的硅氧骨架, 有很多孔径均匀的孔道和内表面很大的孔穴, 能起吸附剂作用, 直径比孔道小的分子能进入孔穴, 直径比孔道大的分子被拒之门外, 起筛选分子作用, 故称分子筛, 是重要的化工原料。

习题解析

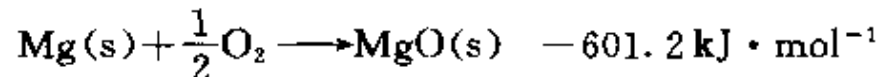
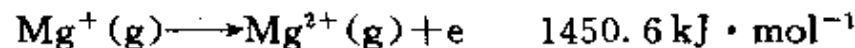
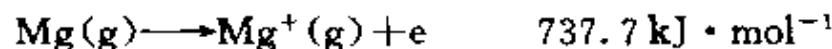
【9.1】 MgO 的晶体结构属 NaCl 型, Mg—O 最短距离为 210 pm

(a) 利用下面公式计算点阵能 U 。

$$U = \frac{ANZ_+Z_-e^2}{r_e(4\pi\epsilon_0)} \left(1 - \frac{\rho}{r_e} \right)$$

$$\rho = 0.31 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(b) O 原子的第二电子亲和能 ($\text{O}^- + e \longrightarrow \text{O}^{2-}$ 的能量) 不能直接在气相中测定, 试利用下列数据及 (a) 中得到的点阵能数据, 按 Born-Haber 循环求算。



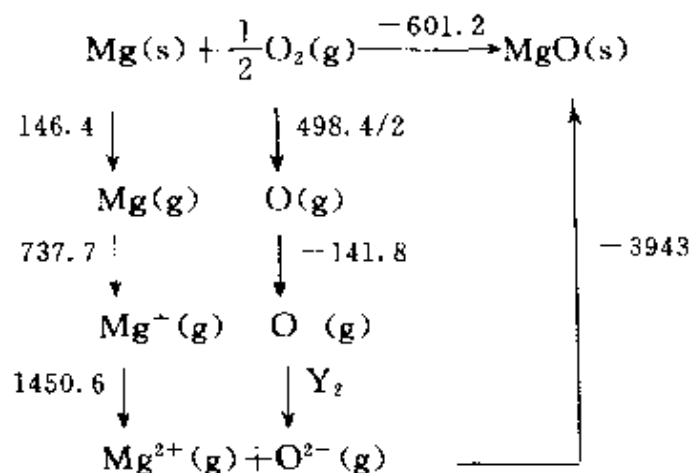
解:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad U &= \frac{ANZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e} \right) \\ &= \frac{1.7476 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2 \times (-2) \times (-1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times 3.14 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 210 \times 10^{-12} \text{ m}} \\ &\quad \left(1 - \frac{0.31 \times 10^{-10} \text{ m}}{210 \times 10^{-12} \text{ m}} \right) \\ &= -3943 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) 为便于书写, 在下列 Born-Haber 循环中略去了各物理量的单位—— $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} -601.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= (146.4 + 737.7 + 1450.6 + 249.2 \\ &\quad - 141.8 - 3943) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + Y_2 \end{aligned}$$

$$Y_2 = 899.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



【9.2】 写出下列 NaCl 型晶体点阵能大小的次序及依据原理：

CaO, NaBr, SrO, ScN, KBr, BaO

解：晶体点阵能的计算公式可写为：

$$U = \frac{ANe^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \times \frac{Z_+Z_-}{r_e}$$

由于题中所论晶体同属 NaCl 型，因而它们的 Madelung 常数 A 相同，而 Born 指数 m 差别也不大，所以点阵能大小主要决定于 $\frac{Z_+Z_-}{r_e}$ 。

将所论晶体分为 3 组：

ScN; CaO, SrO, BaO; NaBr, KBr.

第二组中 3 个氧化物正、负离子的电价都相同，但离子半径从 Ca^{2+} 到 Ba^{2+} 依次增大，因而键长从 CaO 到 BaO 依次增大，所以点阵能绝对值从 CaO 到 BaO 依次减小。根据同样的道理，第三组中两个溴化物点阵能的绝对值大小次序为 $\text{NaBr} > \text{KBr}$ 。ScN 和 CaO 相比，前者的键长大于后者，但差别不是很大，而前者的电价却比后者大很多，因而前者的点阵能绝对值比后者大。BaO 和 NaBr 相比，前者电价大而键长小，因而其点阵能绝对值大于后者。

综上所述，6 种晶体点阵能大小次序为：

$\text{ScN} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO} > \text{NaBr} > \text{KBr}$

【9.3】 已知离子半径 Ca^{2+} 99 pm, Cs^{+} 182 pm, S^{2-} 184 pm, Br^{-} 195 pm, 若立方晶系 CaS 和 CsBr 晶体均服从离子晶体的结构规则, 请判断这两种晶体的正、负离子的配位数、配位多面体型式、负离子的堆积方式、晶体的结构型式。

解: 由已知数据计算出两种晶体的正、负离子的半径比 r_{+}/r_{-} , 根据半径比即可判断正离子的配位数 CN_{+} 、配位多面体的型式和负离子的堆积方式。由正离子的配位数和晶体的组成即可判断负离子的配位数 CN_{-} ($\text{CN}_{-} = \text{CN}_{+} \times \frac{\text{正离子数}}{\text{负离子数}}$)。根据上述结果和已知的若干简单离子晶体的结构特征即可判断 CaS 和 CsBr 的结构型式。兹将结果列表如下:

	r_{+}/r_{-}	CN_{+}	CN_{-}	配位多面体型式	负离子堆积方式	结构型式
CaS	0.538	6	6	正八面体	立方最密堆积	NaCl 型
CsBr	0.933	8	8	立方体	简单立方堆积	CsCl 型

【9.4】 已知 Ag^{+} 和 I^{-} 离子半径分别为 115 和 220 pm, 若碘化银结构完全遵循离子晶体结构规律, Ag^{+} 的配位数应为多少? 实际上在常温下 AgI 的结构中, Ag^{+} 的配位数是多少? 为什么?

解: 按题中给出的数据, Ag^{+} 和 I^{-} 的离子半径之比为 $115 \text{ pm} / 220 \text{ pm} = 0.523$ 。若 AgI 的结构完全遵循离子晶体的结构规律, 则 Ag^{+} 的配位数应该为 6, 配位多面体应该为八面体。但实际上, 在室温下 AgI 晶体中 Ag^{+} 的配位数为 4, 配位多面体为四面体。其原因在于离子的极化引起了键型的变异, 从而导致了结构型式的改变。

Ag^{+} 的半径较小且价层轨道中含有 d 电子, 因而极化能力较强, 而 I^{-} 的半径较大, 因而极化率较大即容易被极化。因此, AgI 晶体中存在着较大程度的离子间极化, 这使得 AgI 晶体产生了一系列有别于其他 AgX 晶体的结构效应。

离子的极化作用, 导致电子云变形, 使正、负离子间在静电作用

的基础上增加了一份额外的相互作用,引起键型变异。就 AgX 晶体而言,从 AgF 到 AgI ,键型由离子键逐渐向共价键过渡。事实上, AgI 已经以共价键为主。键能和点阵能增加,键长缩短。 AgI 晶体中 $\text{Ag}-\text{I}$ 键键长为 281 pm ,已经接近 Ag 和 I 的共价半径之和 286 pm 。

离子的极化不仅影响化学键的性质,而且也影响晶体的结构型式。它往往引起离子的配位数降低,配位多面体偏离对称性较高的正多面体,使晶体从对称性较高的结构型式向对称性较低的结构型式(有时甚至有层型、链型或岛型)过渡。 AgF , AgCl 和 AgBr 晶体都属于 NaCl 型,而 AgI 属于 ZnS 型。在 AgI 晶体中, Ag^+ 的配位数不是 6 而是下降为 4,配位多面体不是八面体而是四面体。

实际上,本题中所给出的离子半径数据是配位数为 6 时的数据。

【9.5】 NH_4Cl 为简单立方点阵结构,晶胞中包含 1 个 NH_4^+ 和 1 个 Cl^- ,晶胞参数 $a = 387 \text{ pm}$ 。

- (a) 若 NH_4^+ 热运动呈球形,试画出晶胞结构示意图;
- (b) 已知 Cl^- 的半径为 181 pm ,求球形 NH_4^+ 的半径;
- (c) 计算晶体密度;
- (d) 计算平面点阵族(110)相邻两点阵面的间距;
- (e) 用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线进行衍射,计算衍射指标 330 的衍射角(θ)值;
- (f) 若 NH_4^+ 不因热运动而转动, H 作有序分布,请讨论晶体所属的点群。

解:

(a)

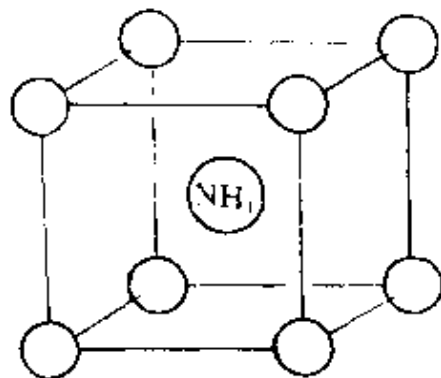


图 9.5a

(b) 设球形 NH_4^+ 和 Cl^- 的半径分别为 $r_{\text{NH}_4^+}$ 和 r_{Cl^-} , 由于两离子在晶胞体对角线方向上接触, 因而有:

$$2(r_{\text{NH}_4^+} + r_{\text{Cl}^-}) = \sqrt{3}a$$

$$\begin{aligned} r_{\text{NH}_4^+} &= \frac{1}{2} \sqrt{3}a - r_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} \sqrt{3} \times 387 \text{ pm} - 181 \text{ pm} \\ &= 154 \text{ pm} \end{aligned}$$

(c) 晶体的密度为:

$$\begin{aligned} D &= \frac{ZM}{a^3 N} = \frac{53.49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(387 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

(d) (110)点阵面的面间距为:

$$\begin{aligned} d_{(110)} &= a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}} = 387 \text{ pm} \times (1^2 + 1^2 + 0^2)^{-\frac{1}{2}} \\ &= 274 \text{ pm} \end{aligned}$$

(e) $2d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$

$$\begin{aligned} \sin\theta &= \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{\lambda}{2 \times \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} \\ &= \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \end{aligned}$$

代入已知数据, 得:

$$\begin{aligned} \sin\theta_{330} &= \frac{154.2 \text{ pm}}{2 \times 387 \text{ pm}} \sqrt{3^2 + 3^2 + 0^2} \\ &= 0.8452 \\ \theta_{330} &= 57.7^\circ \end{aligned}$$

也可根据 $d_{hkl} = \frac{1}{n} d(hkl)$ 直接由 (d) 中已算出的 $d_{(110)}$ 求出 d_{330}

(这里 $n=3$), 代入 $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{330}}$, 进而求出 θ_{330} 。

(f) 若把 NH_4^+ 看作球形离子, 则 NH_4Cl 晶体属于 O_h 点群。若 NH_4^+ 不因热运动而转动, 则不能简单地把它看作球形离子。此时 4 个 H 原子按四面体方向有序地分布在立方晶胞的体对角线上 (见图

9.5b), NH_4Cl 晶体不再具有 C_4 轴和对称中心等对称元素, 只保留了 3 个 C_2 , 4 个 C_3 和 6 个 σ 。因此, 其对称性降低, 不再属于 O_h 点群而属于 T_d 点群。

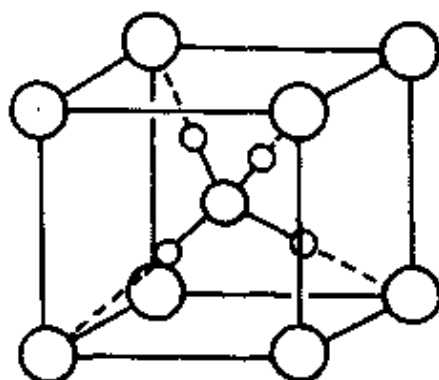


图 9.5b

【9.6】 NaH 具有 NaCl 型结构。已知立方晶胞参数 $a=488\text{ pm}$, Na^+ 半径为 102 pm , 推算负离子 H^- 的半径。根据反应。



阐明 NaH 的酸碱性。

解: 由于 NaH 具有 NaCl 型结构, 因而 Na^+ 的半径 r_{Na^+} , H^- 的半径 r_{H^-} 及晶胞参数 a 有如下关系:

$$2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{H}^-}) = a$$

所以

$$r_{\text{H}^-} = \frac{1}{2}a - r_{\text{Na}^+} = \frac{1}{2} \times 488\text{ pm} - 102\text{ pm} = 142\text{ pm}$$

NaH 水解生成 H_2 和 NaOH , 说明 H^- 接受质子的能力比 OH^- 强, 即 NaH 的碱性比 NaOH 的碱性还强。

【9.7】 第三周期元素氟化物的熔点从 SiF_4 开始突然下降(见表 9.7), 试从结构观点予以分析、说明。

表 9.7

化合物	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	993	1261	1291	-90	-83	-50.5

解: NaF 和 MgF_2 都是典型的离子晶体,分属于 NaCl 型和金红石型。 AlF_3 晶体中虽然由于 Al^{3+} 的价态较高半径较小而存在着一定程度的离子极化,但它仍属于离子晶体。晶体中正、负离子间有较强的静电作用,故三种晶体的熔点都较高。

虽然三种离子晶体分属于不同的结构型式,Madelung 常数有差别,但影响它们点阵能大小的主要因素是离子的电价和离子键的长度。从 NaF 到 AlF_3 ,正离子的电价逐渐增高而半径逐渐减小,因而点阵能逐渐增大,致使晶体的熔点逐渐升高。

随着正离子电价的进一步升高和半径的进一步减小,极化能力进一步增强。从而使化合物的键型和构型都发生了变化。从 SiF_4 开始的三个氟化物已不是离子化合物了。原子间靠共价键结合形成分子,分子间靠范氏力结合形成晶体。由于范氏力比离子键弱得多,因而这 3 个氟化物的熔点大大降低。

从 SiF_4 到 SF_6 熔点逐渐略有升高,是因为分子间作用力(此处主要是色散力)逐渐略有增大所致。

【9.8】 经 X 射线分析鉴定,某一离子晶体属于立方晶系,其晶胞参数 $a=403.1\text{ pm}$ 。晶胞顶点位置为 Ti^{4+} 所占,体心位置为 Ba^{2+} 所占,所有棱心位置为 O^{2-} 所占。请据此回答或计算:

- (a) 用分数坐标表达诸离子在晶胞中的位置;
- (b) 写出此晶体的化学组成;
- (c) 指出晶体的点阵型式、结构基元和点群;
- (d) 指出 Ti^{4+} 的氧配位数和 Ba^{2+} 的氧配位数;
- (e) 计算两种正离子的半径值(O^{2-} 半径为 140 pm);
- (f) 检验此晶体是否符合电价规则,判断此晶体中是否存在分离的络离子基团;
- (g) Ba^{2+} 和 O^{2-} 联合组成哪种型式的堆积?
- (h) O^{2-} 的配位情况怎样?

解:

$$(a) \text{Ti}^{4+}: 0, 0, 0 \quad \text{Ba}^{2+}: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{O}^{2-}: \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$$

(b) 一个晶胞中的 Ba^{2+} 数为 1, Ti^{4+} 数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, O^{2-} 数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 。所以晶体的化学组成为 BaTiO_3 (由 (a) 中各离子分数坐标的组数也可知道一个晶胞中各种离子的数目)。

(c) 晶体的点阵型式为简单立方, 一个晶胞即一个结构基元, 晶体属于 O_h 点群。

(d) Ti^{4+} 的氧配位数为 6, Ba^{2+} 的氧配位数为 12。

(e) 在晶胞的棱上, Ti^{4+} 和 O^{2-} 互相接触, 因而

$$r_{\text{Ti}^{4+}} = \frac{1}{2}a - r_{\text{O}^{2-}} = \frac{1}{2} \times 403.1 \text{ pm} - 140 \text{ pm} = 61.6 \text{ pm}$$

Ba^{2+} 和 O^{2-} 在高度为 $\frac{1}{2}a$ 且平行于立方晶胞的面对角线方向上互相接触, 因而 Ba^{2+} 的半径为

$$\begin{aligned} r_{\text{Ba}^{2+}} &= \frac{1}{2} \sqrt{2}a - r_{\text{O}^{2-}} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \times 403.1 \text{ pm} - 140 \text{ pm} \\ &= 145 \text{ pm} \end{aligned}$$

(f) $\text{Ti}-\text{O}$ 键的静电键强度为 $\frac{4}{6} = \frac{2}{3}$, $\text{Ba}-\text{O}$ 键的静电键强度为 $\frac{2}{12} = \frac{1}{6}$ 。 O^{2-} 周围全部静电键强度之和为 $\frac{2}{3} \times 2 + \frac{1}{6} \times 4 = 2$, 等于 O^{2-} 的电价 (绝对值)。所以 BaTiO_3 晶体符合电价规则。晶体不存在分离的络离子基团。

(g) Ba^{2+} 和 O^{2-} 在 BaTiO_3 立方晶胞中联合组成立方最密堆积, 只是两种离子的半径不同而已。

(h) 实际上, 在 (f) 中已经表明: O^{2-} 的钛配位数为 2, O^{2-} 的钡配位数为 4。

【9.9】 具有六方 ZnS 型结构的 SiC 晶体, 其六方晶胞参数为 $a =$

308 pm, $c=505$ pm。已知 C 原子的分数坐标为 $0,0,0$ 和 $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$; Si

原子的分数坐标为 $0,0,\frac{5}{8}$ 和 $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{8}$ 。请回答或计算下列问题:

- 按比例清楚地画出这个六方晶胞;
- 晶胞中含有几个 SiC?
- 画出点阵型式,说明每个点阵点代表什么?
- Si 作什么型式的堆积, C 填在什么空隙中?
- 计算 Si—C 键键长。

解:

(a) SiC 六方晶胞的轴比 $c/a=505$ pm/ 308 pm $=1.64$, Si 原子和 C 原子的共价半径分别为 113 pm 和 77 pm, 参照这些数据 and 原子的坐标参数, 画出 SiC 的六方晶胞如图 9.9a 所示。

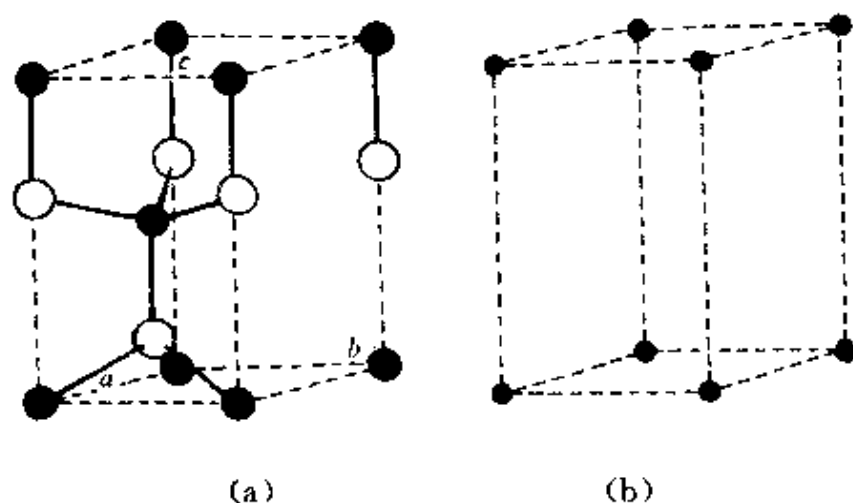


图 9.9

(b) 一个晶胞含有的 C 原子数为 $8 \times \frac{1}{8}$ (顶点原子) + 1 (晶胞内原子) = 2, Si 原子数为 $4 \times \frac{1}{4}$ (棱上原子) + 1 (晶胞内原子) = 2。所以一个 SiC 六方晶胞中含 2 个 SiC。

(c) 点阵型式为简单六方 (见图 9.9b), 每个点阵点代表 2 个 SiC, 即 2 个 SiC 为 1 个结构基元。

(d) Si 原子作六方最密堆积, C 原子填在由 Si 原子围成的四面体空隙中。Si 原子数与四面体空隙数之比为 1 : 2 (见习题 8.8), 而 C 原子数与 Si 原子数之比为 1 : 1, 所以 C 原子数与四面体空隙数之比为 1 : 2, 即 C 原子只占据 50% 的空隙。

(e) 由(a)中的晶胞图可见, Si—C 键键长为:

$$\left(1 - \frac{5}{8}\right)c = \frac{3}{8} \times 505 \text{ pm} = 189 \text{ pm}$$

【评注】 本题在计算 Si—C 键长时利用了 Si 原子和 C 原子的特殊坐标参数, 计算起来简单方便。对于原子无特殊坐标参数的情况, 要按求晶胞中两原子间距离的公式计算(参看第七章内容提要)。在计算时, 必须确认两原子是键连原子还是非键连原子。

【9.10】 试说明硅酸盐结构的共同特征。

解: 硅酸盐结构的基本单位是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。这些四面体互相公用顶点连接成各种各样的结构型式。 $[\text{SiO}_4]$ 四面体每个顶点上的 O^{2-} 至多只能为两个四面体共用, 符合 Pauling 电价规则。一般说来, Si 原子处在四面体的中心, 键长、键角的平均值为: $d_{\text{Si-O}} = 162 \text{ pm}$, $\angle \text{OSiO} = 109.5^\circ$, $\angle \text{SiOSi} = 140^\circ$ 。

由于 Al^{3+} 的大小和 Si^{4+} 相近, Al^{3+} 可以或多或少、无序或有序地置换硅酸盐中的 Si^{4+} , 形成硅铝酸盐。此时 Al 原子处在 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中, 和 Si 一起组成硅铝氧骨干。 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 后, 骨架中带有一定负电荷, 需在骨架外引入若干正离子以补偿电荷, 其中包括一部分处在配位八面体中的 Al^{3+} 。

在硅铝酸盐中, $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 只共顶点连接, 而且 2 个 Si—O—Al 的能量低于 Al—O—Al 和 Si—O—Si 能量的和。四面体的连接方式决定了硅铝氧骨干的结构型式, 而硅铝氧骨干的结构型式又决定了硅铝酸盐的类型。根据硅铝氧骨干的结构型式, 可将硅铝酸盐分为分立型、链型、层型和骨架型。

在硅铝酸盐中,硅铝氧骨干外的金属离子容易被其他金属离子置换,置换后骨干的结构变化不大,但对硅铝酸盐的性质影响很大。这一点对于分子筛的交换反应尤其重要。

【9.11】 Al^{3+} 为什么能部份置换硅酸盐中的硅? 置换后对硅酸盐组成有何影响?

解: 从离子半径分析, Al^{3+} 的 Pauling 离子半径为 50 pm, Si^{4+} 为 41 pm, O^{2-} 为 140 pm。 Al^{3+} 和 O^{2-} 与 Si^{4+} 和 O^{2-} 的 r_+/r_- 都处在 0.225~0.414 的范围, 应形成四面体配位结构。两种正离子电价分别为 +3 和 +4 价, 都比较高, 用 Al^{3+} 置换 Si^{4+} , 不会引起结构上的大变化。实际上 Si—O 键以共价性为主, Si 用 sp^3 轨化轨道和 O 原子成键; Al—O 键也以共价性为主, 成键情况也相似。所以在硅酸盐中, 铝能部分地置换硅。

铝置换硅后, 为了保持硅酸盐的电中性, 必须引进其他正离子, 如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等, 共同组成硅铝酸盐。这在组成上可以有很大的可变性, 形成多种多样的硅酸盐。

【9.12】 试说明离子晶体结构的 Pauling 规则的内容。

解: 离子晶体结构的 Pauling 规则包括以下三方面内容:

(1) 关于离子配位多面体性质的规则: 在正离子周围形成了负离子配位多面体。正、负离子间的距离取决于正、负离子的半径之和, 正离子的配位数和配位多面体型式则取决于正、负离子的半径比。几种主要的配位多面体、正离子的配位数以及相应的正、负离子半径比的最小值列于表 9.12。

表 9.12

配位多面体	配位数	$\frac{r_+}{r_-}$ 最小值
三角形	3	0.155
四面体	4	0.225
八面体	6	0.414
立方体	8	0.732
立方八面体	12	1.000

(2) 关于一个多面体顶点为几个多面体公用的规则, 又称作电价规则。该规则指出: 在一个稳定的离子化合物结构中, 每一负离子的电价等于或近乎等于从邻近正离子至该负离子的各静电键强度的总和, 即:

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{(Z_+)_i}{(\text{CN}_+)_i}$$

式中 Z_- 为负离子的电价, $(Z_+)_i$ 为正离子的电价, $(\text{CN}_+)_i$ 为正离子的配位数, S_i 为静电键强度。

电价规则规定了公用同一配位多面体顶点的多面体数目, 或者说解决了一个负离子与几个正离子相连的问题。因此, 根据电价规则可判断在晶体中是否存在分立的络离子基团(见 9.8 题)。这对于分析多元离子晶体的结构很有帮助, 因为在多元离子晶体中一个负离子可与若干个种类不同的正离子相连。

根据电价规则, 可为二元离子晶体建立正、负离子的配位数比与电价比间的关系。而根据电荷平衡原理, 电价比与组成比成反比, 因此, 配位数比、电价比、组成比三者之间的关系就沟通了。这对于由正、负离子的半径比推求负离子的配位数, 以及根据负离子的堆积方式和化合物的组成, 推求正离子占据多面体空隙的分数大有帮助(见 9.20 题和 9.21 题)。三者的关系如下:

$$\frac{\text{CN}_-}{\text{CN}_+} = \frac{Z_-}{Z_+} = \frac{n_+}{n_-}$$

式中 CN_+ 和 CN_- 分别是正、负离子的配位数, Z_+ 和 Z_- 分别是正、负离子的电价, n_+ 和 n_- 分别是正、负离子的数目。

(3) 关于离子配位多面体共用顶点、棱边和面的规则: 在离子晶体中, 配位多面体共边连接和共面连接会使结构的稳定性降低。正离子的价态越高、配位数越小, 这一效应就越显著。

离子晶体结构稳定性降低主要是由正离子间的库仑斥力引起。当正离子的配位多面体共边连接时, 正离子之间的距离缩短, 斥力增

大,导致晶体结构稳定性降低。当配位多面体共面连接时,正离子间的距离更短,斥力更大,晶体结构更不稳定。对价态较高的正离子来说尤其如此。

将这一规则的含义引伸,可得到如下推论:在含有几种正离子的晶体中,价态高而配位数小的正离子,趋向于彼此间不共用多面体的几何元素。

Pauling 规则在阐明离子晶体的结构和性能中起重要作用,特别是电价规则。但它是个定性规则,近年来提出的键价法,用原子间的距离和经验参数定量地计算晶体中每个原子的键价,用以解释和预测复杂晶体的结构和性能,发展了 Pauling 的电价规则。

【9.13】 回答下列有关 A 型分子筛的问题:

- (a) 写出 3A, 4A, 5A 型分子筛的化学组成表达式及其用途;
- (b) 最大孔窗由几个 Si 和几个 O 原子围成?
- (c) 最大孔穴(笼)是什么笼? 直径大约多大?
- (d) 简述筛分分子的机理。

解:

(a) 分子筛是一种天然或人工合成的泡沸石型硅铝酸盐晶体。已发现的天然沸石约有 40 余种,主要是丝光沸石、斜发沸石、方沸石和钙十字沸石等。人工合成的沸石计有 100 余种,其中 A 型、X 型、Y 型和 ZSM 型分子筛已在工业生产和科学研究中发挥着重要作用。

人工合成的 A 型、X 型和 Y 型等分子筛的化学组成可用通式 $M_r(\text{Al}_p\text{Si}_q\text{O}_{2(p+q)}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示。由该通式可见, Al^{3+} 和 Si^{4+} 的数目之和为 O^{2-} 数的一半,这表明这几类分子筛都具有骨架型结构。在一般情况下, Al^{3+} 数比 Si^{4+} 数小。若 Al^{3+} 数超过 Si^{4+} 数,则会在结构中出现 $[\text{AlO}_4]$ 四面体直接相连的情况,由于 $\text{Al}-\text{O}$ 静电键强度小于 $\text{Si}-\text{O}$ 静电键强度,这会削弱骨架强度。通常,为使分子筛热稳定性好、耐酸性强,总是希望硅铝比高些。化学通式中的 M 是骨架外的金属离子。为保持分子筛呈电中性,若 M 是一价离子,则 $r=p$, 即在

骨架中引入一个 Al^{3+} 代替 Si^{4+} ，则在骨架外就引入一个一价正离子。若 M 为二价离子，则 $r=p/2$ ，等等。

A 型分子筛主要有 3 种，即 3A、4A 和 5A 型分子筛。3A 分子筛是 A 型分子筛钠盐，属于立方晶系，晶胞参数 $a=2464\text{ pm}$ ，晶胞的组成为 $\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}] \cdot 216\text{ H}_2\text{O}$ 。若不考虑 Al^{3+} 和 Si^{4+} 位置的差别，则可划分出体积只有原晶胞体积 $1/8$ （即晶胞参数只有原晶胞参数的 $1/2$ ）、组成为 $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{ H}_2\text{O}$ 的“假”晶胞。这种 A 型分子筛的有效孔径[见(b)题]约 $4\text{ \AA}$ ，故称为 4A 分子筛或 NaA 分子筛。若用 K^+ 代替 Na^+ ，由于 K^+ 的半径比 Na^+ 的半径大，分子筛的有效孔径减小至 $3\text{ \AA}$ 左右，称为 3A 型分子筛或 KA 型分子筛。其化学组成为 $\text{K}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{ H}_2\text{O}$ 。当用 Ca^{2+} 取代 Na^+ 时，由于 Ca^{2+} 的电价是 Na^+ 的 2 倍，因而 Ca^{2+} 的数目是被其取代的 Na^+ 数目的一半。而 Ca^{2+} 的半径和 Na^+ 的半径相近，它优先占据六元环的位置。当晶胞中约有 $2/3$ 的 Na^+ 被取代时，八元环不再为骨架外的离子所占，这使分子筛八元环的有效孔径增大至约 $5\text{ \AA}$ ，称为 5A 分子筛或 CaA 型分子筛，其典型组成为 $\text{Ca}_4\text{Na}_4[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{ H}_2\text{O}$ 。

如前所述，分子筛已在工业生产和科学研究中发挥着重要作用。5A 分子筛可用于石油脱腊，使油品凝固点降低，分离出的正烷烃可作为洗涤剂原料。它还可用于气体或液体的深度干燥及气体的纯化。也可用来分离甲烷、乙烷和丙烷。4A 分子筛是制备 5A 分子筛和 3A 分子筛的原料，它可用于气体和液体的深度干燥和纯化。3A 分子筛用于深度干燥乙烯和丙烯等气体。分子筛对水的吸附能力很强，吸附容量很大，可将空气中水的含量从 4000 ppm 降至 10 ppm 。此外，A 型分子筛不潮解、不膨胀、不腐蚀、不污染、可再生，是理想的吸附剂、干燥剂和分离剂，某些 A 型分子筛还可作为一些化学反应的催化剂。

(b) 将一正八面体分别沿着垂直于 C_4 轴的方向削去顶角，所得到的多面体称为立方八面体。削去 6 个顶点得到 6 个四边形，而原来

的 8 个三角形都变成了六边形,所以立方八面体是一个十四面体,有 24 个顶点、36 条棱。可看作由立方体和八面体围聚而成。

在分子筛结构中,硅(铝)氧四面体通过顶点上的 O^{2-} 互相连接形成环,环上的四面体再通过顶点上的 O^{2-} 互相连接形成三维骨架。在骨架中形成了许多多面体空穴,常称为“笼”。A 型分子筛就是由立方八面体笼、 α 笼和立方体笼构成的。立方八面体笼又称为 β 笼或方钠石笼。其几何结构特征可用上述的立方八面体模拟。笼的平均有效直径为 660 pm,有效体积约 $4.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ 。

将 β 笼放在立方体的 8 个顶点上,笼和笼通过立方体相连,则 8 个 β 笼相连后形成一个 α 笼,此即 A 型分子筛的结构(见图 9.13a)。 α 笼是一个二十六面体,由 12 个四元环、8 个六元环和 6 个八元环组成,共有 48 个顶点、72 条棱。

A 型分子筛的最大窗口是八元环,由 8 个硅(铝)氧四面体构成。八元环包含 8 个硅(铝)离子和 8 个氧离子。该八元环的有效孔径约为 420 pm。若把环看成正多边形,则八元环的直径可按图 9.13b 估算。

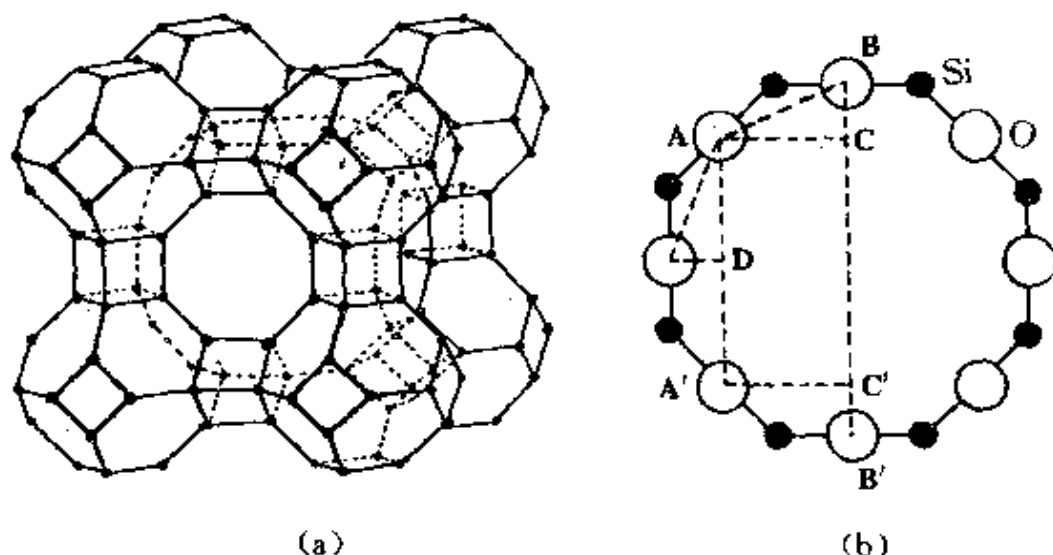


图 9.13

$$AB = 2(r_{\text{Si}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}) \sin \frac{109.5^\circ}{2} = 2(26 \text{ pm} + 138 \text{ pm}) \sin 54.75^\circ$$

$$= 267.9 \text{ pm}$$

$$BC = AB \times \sin \frac{180^\circ - 109.5^\circ}{2} = 267.9 \text{ pm} \times \sin 35.25^\circ$$

$$= 154.6 \text{ pm}$$

$$CC' = AA' = 2AD = 2AB \sin(90^\circ - 35.25^\circ)$$

$$= 2 \times 267.9 \text{ pm} \times \sin 54.75^\circ$$

$$= 437.6 \text{ pm}$$

$$BB' = 2BC + CC' = 2 \times 154.6 \text{ pm} + 437.6 \text{ pm}$$

$$= 746.8 \text{ pm}$$

所以八元环的直径为：

$$BB' - 2r_{\text{O}^{2-}} = 746.8 \text{ pm} - 2 \times 138 \text{ pm} \approx 471 \text{ pm}$$

(c) 如前所述, 8 个 β 笼通过立方体互相连接形成 α 笼。它是 A 型分子筛最大的空穴, 平均有效直径为 1140 pm, 有效体积为 $4.4 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ 。

(d) 脱水后的分子筛具有空旷的骨架型结构, 在结构中有许多孔径均匀的通道和排列整齐、内表面很大的空穴。孔径大小数量级与一般分子相当, 它只允许直径比孔径小的分子进入, 直径比孔径大的分子被拒之门外, 从而将大小、形状不同的分子分开, 起筛分分子的作用, 故而得名。

【9.14】 已知氧化铁 Fe_xO (富氏体) 为氯化钠型结构, 在实际晶体中, 由于存在缺陷, $x < 1$ 。今有一批氧化铁, 测得其密度为 $5.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 用 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 71.07 \text{ pm}$) 测得面心立方晶胞衍射指标为 200 的衍射角 $\theta = 9.56^\circ$, $\sin \theta = 0.1661$, Fe 的相对原子质量为 55.85, 试回答:

(a) Fe_xO 的面心立方晶胞参数;

(b) 求 x 值;

(c) Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在总铁中的摩尔百分数;

(d) 写出标明铁的价态的化学式。

解:

$$(a) \quad 2d_{hkl} \cdot \sin\theta = 2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \sin\theta = \lambda$$

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{71.07 \text{ pm}}{2\sin 9.56^\circ} \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} \\ = 427.9 \text{ pm}$$

$$(b) \quad D = \frac{4M}{a^3 N}$$

$$M = \frac{1}{4} a^3 D N = \frac{1}{4} \times (427.9 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 5.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ = 67.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M = 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times x + 16.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 67.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x = 0.92$$

(c) 设 0.92 mol 铁中 Fe^{2+} 的摩尔数为 y , 则 Fe^{3+} 的摩尔数为 $(0.92 - y)$, 根据正负离子电荷平衡原则可得:

$$2y + 3(0.92 - y) = 2$$

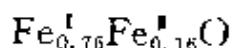
$$y = 0.76$$

$$0.92 - y = 0.16$$

即 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的摩尔数分别为 0.76 和 0.16, 它们在总铁中的摩尔百分数分别为:

$$\frac{0.76}{0.92} = 82.6\% \quad \text{和} \quad \frac{0.16}{0.92} = 17.4\%$$

(d) 富氏体氧化铁的化学式为:



【9.15】 NiO 晶体为 NaCl 型结构, 将它在氧气中加热, 部分 Ni^{2+} 将氧化为 Ni^{3+} , 成为 Ni_xO ($x < 1$)。今有一批 Ni_xO , 测得密度为 $6.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 用波长 $\lambda = 154 \text{ pm}$ 的 X 射线通过粉末法测得立方晶胞

衍射指标的 $\theta = 18.71^\circ$ ($\sin\theta = 0.3208$)。Ni 的相对原子质量为 58.70。

(a) 计算 Ni_xO 的立方晶胞参数；

(b) 算出 x 值，写出标明 Ni 的价态的化学式；

(c) 在 Ni_xO 晶体中， O^{2-} 的堆积方式怎样？Ni 在此堆积中占据哪种空隙？占有率（即占有分数）是多少？

(d) 在 Ni_xO 晶体中，Ni—Ni 间最短距离是多少？

解：

(a) 由上题可得 Ni_xO 的立方晶胞参数为：

$$\begin{aligned} a &= \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{154 \text{ pm}}{2\sin 18.71^\circ} \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \\ &= \frac{154 \text{ pm}}{2 \times 0.3208} \sqrt{3} = 416 \text{ pm} \end{aligned}$$

(b) 因为 Ni_xO 晶体为 NaCl 型结构，所以有：

$$D = \frac{4M}{a^3 N}$$

D 、 M 和 N 分别为晶体的密度、 Ni_xO 的摩尔质量和 Avogadro 常数。

由此可得：

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{4} D a^3 N \\ &= \frac{1}{4} \times 6.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (416 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &= 70.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

而 Ni_xO 的摩尔质量又可表示为：

$$M = 58.70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times x + 16.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此解得：

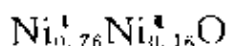
$$x = 0.92$$

设 0.92 mol 镍中有 y mol Ni^{2+} ，则有 $(0.92 - y)$ mol Ni^{3+} 。根据正负离子电荷平衡原则，有：

$$\begin{aligned} 2y + 3(0.92 - y) &= 2 \\ y &= 0.76 \end{aligned}$$

$$0.92 - y = 0.16$$

所以该氧化镍晶体的化学式为:



(c) $\text{Ni}_{0.76}^{2+}\text{Ni}_{0.16}^{3+}\text{O}$ 晶体既为 NaCl 型结构, 则 O^{2-} 的堆积方式与 NaCl 晶体中 Cl^- 的堆积方式相同, 即为立方最密堆积。镍离子也同 NaCl 晶体中 Na^+ 占据由 Cl^- 围成的八面体空隙一样, 占据氧化镍晶体中由 O^{2-} 围成的八面体空隙。不过, Na^+ 的占有率为 100%, 而镍离子的占有率为 92%。这还可由下面的推算得到进一步说明: 由于 O^{2-} 作立方最密堆积, 它们可形成四面体和八面体空隙。镍离子究竟占据哪种空隙, 决定于正负离子的半径比。查数据知:

$$r_{\text{Ni}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 69 \text{ pm}/140 \text{ pm} = 0.493$$

$$r_{\text{Ni}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 60 \text{ pm}/140 \text{ pm} = 0.429$$

所以 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 都占据八面体空隙。根据等径圆球最密堆积中球数和多面体空隙数的关系, O^{2-} 数与八面体空隙数之比为 1 : 1, 而镍离子数与 O^{2-} 数的比为 0.92 : 1, 所以镍离子数与八面体空隙数之比为 0.92 : 1, 即镍离子占据八面体空隙的百分率为 92%。

(d) 镍离子分布在立方晶胞的体心和棱心上, Ni—Ni 间最短距离即体心上和任一棱心上 2 个镍离子间的距离, 它等于:

$$\frac{1}{2} \sqrt{a^2 + a^2} = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} \times 416 \text{ pm} = 294 \text{ pm}$$

Ni—Ni 间最短距离也等于处在交于同一顶点的 2 条棱中心上的 2 个镍离子间的距离, 即:

$$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{416 \text{ pm}}{\sqrt{2}} = 294 \text{ pm}$$

还可利用镍离子的坐标参数求算 Ni—Ni 间最短距离(参见 9.9 题的评注), 结果相同。

【9.16】 从 NaCl 晶体结构出发:(a) 除去其中全部 Cl^- , 剩余 Na^+

是何种结构型式？(b) 沿垂直三重轴方向抽去一层 Na^+ ，保留一层 Na^+ ，是何种结构型式？

解：离子晶体的结构可理解为在静电力作用下的非等径圆球的密堆积结构。即半径较大的负离子作某种型式的密堆积，半径较小的正离子按一定比例填充在由负离子围成的多面体空隙中。

(a) 在 NaCl 晶体结构中， Na^+ 占据由 Cl^- 围成的正八面体空隙，占据该类空隙的比率为 1。若把结构中的 Na^+ 全部除去，则剩余的 Cl^- 按立方最密堆积；同样，若把结构中的 Cl^- 全部除去，则剩余的 Na^+ 构成的结构型式也是立方最密堆积。可由图 9.16 得到说明。

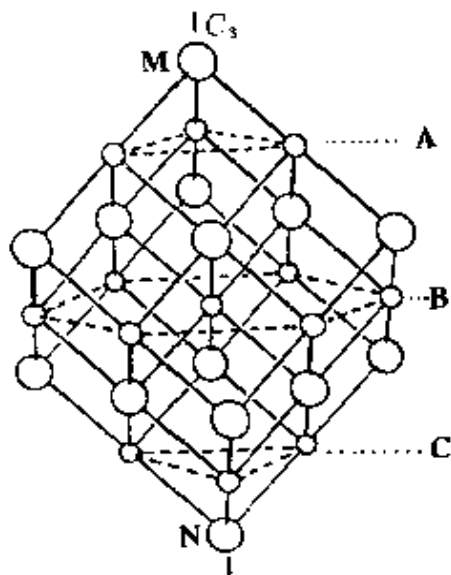


图 9.16

图 9.16 是在 NaCl 晶体的立方复晶胞的基础上画出来的，图中的大圆圈代表 Cl^- ，小圆圈代表 Na^+ 。交汇于顶点 M 的 3 条棱中心上的 Na^+ 所处的密置层为 A，交汇于顶点 N 的 3 条棱中心上的 Na^+ 所处的密置层为 C，而在其他 6 条棱中心和体心上的 Na^+ 所处的密置层为 B。这些密置层都垂直于图中所示的 C_3 轴，它们沿着 C_3 轴的重复方式为 $\cdots\text{ABCABC}\cdots$ ，即除去 Cl^- 后 Na^+ 按立方最密堆积。

(b) 若沿垂直于三重轴方向抽去一层 Na^+ ，保留一层 Na^+ ，则形

成的结构为 CdCl_2 型。这是一种层型结构,层型分子沿垂直于层的方向堆积。 Cl^- 仍按立方最密堆积,正离子填入八面体空隙中。若用 A, B, C 代表 Cl^- , 用 a, b, c 代表正离子, 则重复周期可写为 $|\text{ABaCAc-BCb}|$ 。

【9.17】 AgO 晶体属立方晶系, $Z=2$, 晶胞中原子的分数坐标为:

$$\text{Ag}: \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}.$$

$$\text{O}: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

- (a) 若把 Ag 原子放在晶胞原点, 请重新标出原子的分数坐标;
- (b) 说明 Ag 原子和 O 原子的配位数和配位型式;
- (c) 说明 AgO 晶体所属的点群。

解:

(a) $\text{Ag}: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。即把原来各组分数坐标分别减去 $\frac{1}{4}$ 。

$\text{O}: \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ 。即把原来各组分数坐标分别加上 $\frac{1}{4}$ 。

(b) Ag 原子的配位数为 2, 配位型式为直线型。O 原子的配位数为 4, 配位型式为四面体。

(c) AgO 晶体属 T_d 点群。

【9.18】 一种高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 的晶体属正交晶系。空间群为 $Pmmm$; 晶胞参数为 $a=381.87 \text{ pm}$, $b=388.33 \text{ pm}$, $c=1166.87 \text{ pm}$ 。晶胞中原子坐标参数如表 9.18 所示。

表 9.18

原子	x	y	z
Y	1/2	1/2	1/2
Ba	1/2	1/2	0.1844
Cu(1)	0	0	0
Cu(2)	0	0	0.3554
O(1)	0	1/2	0
O(2)	1/2	0	0.3788
O(3)	0	1/2	0.3771
O(4)	0	0	0.1579

试按比例画出晶胞的大小及晶胞中原子的分布,并和立方晶系的 BaTiO_3 结构(9.8题)对比,指出有哪些异同。

解: 根据题中所给数据,画出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 晶体的晶胞示意图如图 9.18。

虽然 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 晶体属于正交晶系,但是其结构可从立方晶系的 BaTiO_3 晶体结构出发加以理解。立方 BaTiO_3 晶体属于钙钛矿(CaTiO_3)型结构(见 9.8 题),这种结构型式可看作氧化物超导材料晶体结构的基本单元。这些单元通过不同的堆叠方式组合成多种型式的氧化物超导相的晶体结构。由于存在着原子的空缺、置换以及位移等因素,氧化物超导体的结构与钙钛矿型结构有许多差异,下面以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 晶体和立方 BaTiO_3 晶体为例作一简要说明。

立方 BaTiO_3 晶体和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 晶体的周期性和对称性都不同。前者属于立方晶系,空间群为 $O_h^1-Pm\bar{3}m$,后者属于正交晶系,空间群为 D_{2h}^1-Pmmm 。

两种晶体中离子的配位数及配位型式也不同。在立方 BaTiO_3 晶体中, Ti^{4+} 的氧配位数为 6,配位多面体为正八面体; Ba^{2+} 的氧配位数为 12。在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 晶体中, Ba^{2+} 的氧配位数为 10;

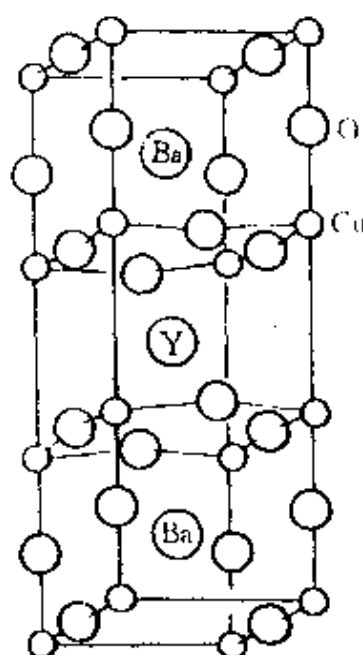


图 9.18

Y^{3+} 的氧配位数为 8, 配位多面体呈四方柱形; Cu^{2+} 的氧配位数为 5, 配位多面体为四方锥, Cu^{3+} 的氧配位数为 4, 配位多面体呈平面四方形。

此外, 两种晶体中 O^{2-} 的配位情况、晶胞大小以及晶体的密度等也不同。

氧化物高温超导体是结构比较复杂的一类化合物。其超导性主要决定于下面的结构特征:

(1) 氧化物超导体均含有混合价态的正离子。例如, 在 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 晶体中, 既有 Cu^{2+} , 也有 Cu^{3+} 。根据正、负电荷平衡原理, 假定 Ba^{2+} 和 Y^{3+} 不变价, 则当 $x=0$ 时, Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的数量比为 2:1; 当 $x=0.2$ 时, Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的数量比为 4:1。

(2) 一般地, 氧化物高温超导体中金属和氧之间的化学键中有较强的共价键成分, 这种较强的共价键可提供具有金属性的能带。

(3) 正如 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0.2$) 的晶体结构示意图所表明的, 在含 Cu 氧化物超导体中, 常形成组成为 CuO_2 的网格层, 层中

Cu—O—Cu 近似直线连接。网格层的存在对超导性起重要作用。对组成为 $(B^I)_2(A^I)_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2+n}$ (式中 B 为 Bi 或 Tl, A 为 Ba 或 Sr) 的一类超导体, 连续堆叠的 CuO_2 网格层的数目 n 愈大, 则临界温度 T_c 愈高。

(4) 在制备含 Cu 的氧化物超导材料时, 常掺杂某些正离子, 如 Ba^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} 等, 其作用可能是促进 CuO_2 网格层的形成, 增加 Cu—O 键的共价性, 并增加高氧化态 Cu^3 的稳定性。

【9.19】 FeS_2 (黄铁矿) 的晶体结构与 NaCl 的晶体结构相似: Fe 和 S_2 分别处在与 Na^+ 和 Cl^- 相当的位置上。实验测得 FeS_2 的密度为 $5.01 g \cdot cm^{-3}$, Cu $K\alpha$ 射线在 14.27° 产生第一个衍射。试由这些数据计算 Avogadro 常数。

解: 依题意, FeS_2 (黄铁矿) 晶体的结构与 NaCl 晶体的结构相似, 因而每个立方晶胞中含 4 个 Fe 原子和 8 个 S 原子; 空间点阵型式为面心立方, 第一个衍射的指标为 111。

将 Bragg 方程:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$$

和立方晶系面间距公式:

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}}$$

联立, 得该 FeS_2 晶体的晶胞参数为:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$$

代入有关数据, 得:

$$\begin{aligned} a &= \frac{154.2 \text{ pm}}{2\sin 14.27^\circ} (1^2 + 1^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} \\ &= 541.8 \text{ pm} \end{aligned}$$

根据晶体的密度 D 、化学式量 M 、晶胞参数 a 及晶胞中的“分子数” Z , 即可求出 Avogadro 数:

$$N = \frac{ZM}{a^3 D} = \frac{4(55.85 + 32.07 \times 2) g \cdot mol^{-1}}{(541.8 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 5.01 g \cdot cm^{-3}}$$

$$= 6.024 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

【评注】 FeS_2 有两种结构型式：黄铁矿和白铁矿。前者属于立方晶系，后者属于正交晶系。如本题所述，黄铁矿的晶体结构与 NaCl 的晶体结构相似，但它属于 T_h 点群。在黄铁矿晶体中，铁原子处在由 6 个硫原子围成的八面体空隙中， FeS_6 八面体共面连接。Fe—S 距离为 225.9 pm，S—S 距离为 217.1 pm，与相应的共价半径之和接近，说明结构中共价键占主导地位。每个硫原子为四面体配位 ($\text{S} + 3\text{Fe}$)。S₂ 沿着三重轴排列，但三重轴互不相交。在三重轴方向上，—Fe—S—S— 排成一直线。铁原子以 d^2sp^3 杂化轨道和 S 原子成共价键。这种键型也可从 FeS_6 八面体共面连接得到说明，因为在典型的离子晶体中多面体很少共面连接。立方 FeS_2 这种结构型式可看作 NaCl 晶体的衍生结构，是一类 AB_2 型晶体的代表。

白铁矿中，Fe—S—S 键的性质及原子的配位情况与黄铁矿相似。Fe—S 距离有 3 个为 225.0 pm，另 3 个为 223.1 pm；S—S 距离为 221.0 pm。

【9.20】 在 $\beta\text{-TiCl}_3$ 晶体中， Cl^- 作 A_3 型堆积。若按 Ti^{3+} 和 Cl^- 的离子半径分别为 78 pm 和 181 pm 计算，则 Ti^{3+} 应占据什么空隙？占据空隙的分数是多少？

解：离子半径是一个重要的结构参数；在二元离子晶体中，正、负离子的半径和决定了离子键长度；而正、负离子的半径比决定了正离子的配位数和配位多面体型式。

在 $\beta\text{-TiCl}_3$ 晶体中， Cl^- 堆积成正四面体和正八面体两种空隙。根据所给数据， Ti^{3+} 和 Cl^- 的半径比为 $\frac{78 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0.431$ ，介于 0.414 和 0.732 之间，所以， Ti^{3+} 应占据正八面体空隙。

由于 Cl^- 作 A_3 型堆积，因而 Cl^- 的数目与正八面体空隙的数目之比为 1 : 1，而由 $\beta\text{-TiCl}_3$ 晶体的化学组成知， Ti^{3+} 数与 Cl^- 数之比为 1 : 3，所以， Ti^{3+} 的数目与正八面体空隙的数目之比为 1 : 3，即

Ti^{3+} 只占据 $1/3$ 的正八面体空隙。

三氯化钛是烯烃聚合反应中著名的 Ziegler-Natta 催化剂的主要组分。它有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 等几种变体, 这几种变体的结构不同, 在催化反应中的行为也有差异。 $\beta\text{-TiCl}_3$ 晶体属于六方晶系, 每个晶胞中含 2 个 Ti^{3+} 和 6 个 Cl^- 。由上可知, Ti^{3+} 的配位数为 6, 根据二元离子晶体中配位数比与组成比成反比的规律可知, Cl^- 的配位数为 2。 $\beta\text{-TiCl}_3$ 沿着 c 轴方向形成链型分子 $(\text{TiCl}_3)_n$, 即链分子的伸展方向与由 Cl^- 形成的密置层垂直。但由于沿着 c 轴重复方式简单, 因而重复周期较小。

【9.21】 由于生成条件不同, C_{60} 分子可堆积成不同的晶体结构, 如立方最密堆积和六方最密堆积结构。前者的晶胞参数 $a=1420\text{ pm}$; 后者的晶胞参数 $a=b=1002\text{ pm}, c=1639\text{ pm}$ 。

(a) 画出 C_{60} 的 ccp 结构沿四重轴方向的投影图; 并用分数坐标示出分子间多面体空隙中心的位置 (每类多面体空隙中心只写一组坐标即可)。

(b) 在 C_{60} 的 ccp 和 hcp 结构中, 各种多面体空隙理论上所能容纳的“小球”的最大半径是多少?

(c) C_{60} 分子还可形成非最密堆积结构, 使某些碱金属离子填入多面体空隙, 从而制得超导材料。在 K_3C_{60} 所形成的立方面心晶胞中, K^+ 占据什么多面体空隙? 占据空隙的百分数为多少?

解:

(a) C_{60} 分子堆积成的立方最密堆积结构沿四重轴方向的投影图见图 9.21。

四面体空隙中心的分数坐标为:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \\ & \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \end{aligned}$$

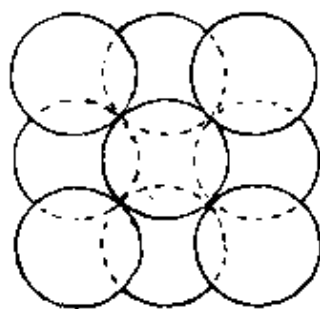


图 9.21

八面体空隙中心的分数坐标为：

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}。$$

(b) 首先,由晶体结构参数求出 C_{60} 分子的半径 R 。由 hcp 结构的晶胞参数 a 求得：

$$R = \frac{1}{2}a = \frac{1}{2} \times 1002 \text{ pm} = 501 \text{ pm}$$

也可由 ccp 结构的晶胞参数求 R , 结果稍有差别。

由 C_{60} 分子堆积成的两种最密堆积结构中,四面体空隙和八面体空隙都是相同的。四面体空隙所能容纳的小球的最大半径为：

$$r_T = 0.225R = 0.225 \times 501 \text{ pm} = 112.7 \text{ pm}$$

八面体空隙所能容纳的小球的最大半径为：

$$r_o = 0.414R = 0.414 \times 501 \text{ pm} = 207.4 \text{ pm}$$

(c) K_3C_{60} 可视为二元离子晶体,但题中并未给出 K^+ 的半径值,因此无法根据半径比判断 K^+ 所占多面体空隙的类型。可从结构中的一些简单数量关系推引出结论。

一个 K_3C_{60} 晶胞中共有 12 个多面体空隙,其中 4 个八面体空隙(其中心分别在晶胞的体心和棱心上)、8 个四面体空隙(其中心的分数坐标为 $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ 等)。而一个晶胞中含 4 个 C_{60} 分子,因此,多面体空隙数与 C_{60} 分子数之比为 3 : 1。从晶体的化学式知, K^+ 数与 C_{60} 分

子数之比亦为 3 : 1。因此, K^+ 数与多面体空隙数之比为 1 : 1, 此即意味着 K_3C_{60} 晶体中所有的四面体空隙和八面体空隙皆被 K^+ 占据, 即 K^+ 占据空隙的百分数为 100%。

【评注】 通过求解 9.20 题的第二问和 9.21 题的(c), 可得到如下启示: 有些简单离子晶体的结构问题, 无需利用具体的参数便可得到解决。这就要求读者熟知并灵活地运用晶体结构的基本概念、原理和规律。在上面两题中, 我们只是利用了等径圆球密堆积结构中球数和多面体空隙数的关系以及晶体中正、负离子的数量关系, 便推断出正离子占据多面体空隙的比率。许多读者面对此类问题往往会发出这样的疑问: “未给出离子半径数据, 如何求出结果?” 其实, 掌握了简单离子晶体中正、负离子间的数量关系和大小关系(例如, 二元离子晶体中正、负离子的数量比与它们的电价比成反比、与它们的配位数比也成反比等), 沿着诸如上两题的思路和方法处理问题, 这样的疑问便不复存在了。

【9.22】 Y 型分子筛属于立方晶系, 空间群为 $O_h - F \frac{4_1}{d} \bar{3} \frac{2}{m}$, 其晶胞参数为 $a = 2460 \text{ pm}$, 晶胞组成为 $28 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 28 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 136 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ 。

- (a) 说明该分子筛晶体所属的点群和空间点阵型式;
- (b) 说明该分子筛晶体的宏观对称元素和特征对称元素;
- (c) 计算硅铝比;
- (d) 已知该分子筛的密度为 $1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 求晶胞中结晶水的数目。

解:

(a) 由该分子筛所属的晶系和空间群的记号可知, 它属于 O_h 点群, 空间点阵型式为面心立方。

(b) 根据该分子筛晶体所属的点群, 可知其宏观对称元素有: 3 个 C_4 轴、4 个 C_3 轴、6 个 C_2 轴、6 个 σ_d 、3 个 σ_h 和对称中心 i 。根据该

分子筛晶体所属的晶系,可知其特征对称元素为 4 个按立方晶胞体对角线取向的 C_3 轴。

(c) 硅铝比是指分子筛晶体中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值。硅铝比高的分子筛热稳定性好。Y 型分子筛的硅铝比较高,一般在 3.0~5.0 之间。按题中所给的晶胞组成计算,该 Y 型分子筛的硅铝比为 $136/28 = 4.857$ 。

(d) 依题意,可得该 Y 型分子筛晶体的密度 D 、晶胞参数 a 、“晶胞式量”(此处不妨视为晶体的摩尔质量) M 以及 Avogadro 常数 N 之间的关系如下:

$$D = \frac{M}{a^3 N}$$

$$M = D a^3 N$$

$$= 1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (24.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 17481.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

去掉单位即“晶胞式量”,而“晶胞式量”又可表示为:

$$M = 28(22.99 \times 2 + 16.00 + 26.98 \times 2 + 16.00 \times 3)$$

$$+ 136(28.09 + 16.00 \times 2) + 18.02x$$

$$= 12762.6 + 18.02x$$

$$\text{所以} \quad 17481.6 = 12762.6 + 18.02x$$

$$x = 262$$

即该 Y 型分子筛的一个晶胞中含有 262 个结晶水。

第十章 非金属元素的结构化学

内 容 提 要

10.1 非金属元素的结构特征

本节分为非金属单质和非金属化合物两小节进行讨论。

非金属单质的结构,有的很简单,例如稀有气体通常是单原子分子;有的很复杂,例如硫的同素异构体可多达近 50 种。从非金属的单质结构可为非金属元素的结构化学归纳出下面三点结构特征:

(1) 非金属元素虽然有的存在多种同素异构体,但每种原子的成键方式、配位情况、键长、键角等数据却很一致,或出现有限的几种情况。

(2) 非金属单质的成键规律一般符合 $8-N$ 规则,即第 NA 族非金属单质中,与每个原子邻接的原子数一般为 $8-N$ 个。例如稀有气体 $8-N$ 为 0,形成单原子分子;卤素 $8-N$ 为 1,形成双原子分子;VIA 族 S、Se、Te 的 $8-N$ 为 2,形成二配位的链形或环形分子。

(3) 同一族元素随着原子序数的递增,金属性也相应地递增,分子间的最短接触距离与分子内的键长的比值,随着原子序数的增加而缩小,分子间的界限越来越模糊。

分析数目非常多的非金属化合物的结构特征,可从下列四个方面着手:

(1) 分析各原子的成键规律。单质的成键规律,在一定程度上将由这些元素所形成的化合物加以继承。

例如,根据单质碳的三种异构体的结构特征和成键规律,可将有

机化合物分成三族：

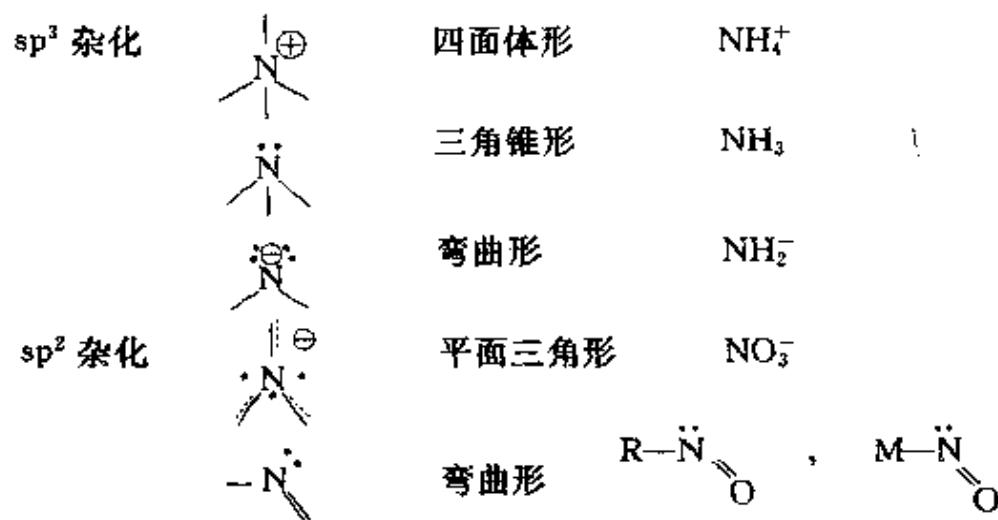
脂肪族化合物(RX)——典型代表是正烷烃 C_nH_{2n+2} ，它的结构特征是由四面体取向成键的碳原子(如金刚石中的碳原子)连接成一维碳链。

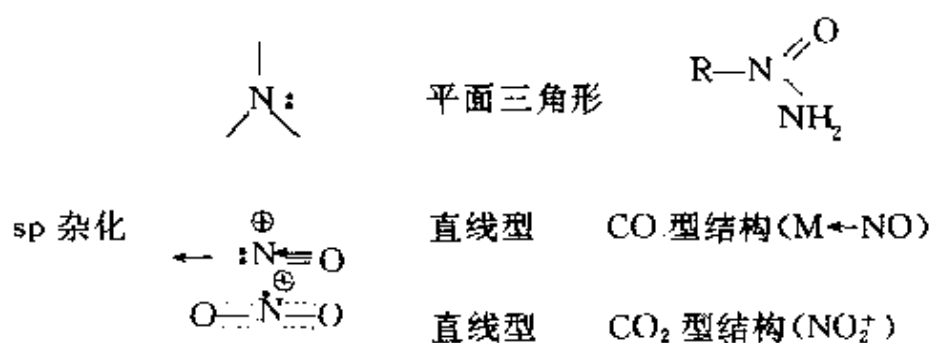
芳香族化合物(ArX)——典型代表是苯 C_6H_6 ，它的结构特征是由平面三角形成键的碳原子(如石墨中的碳原子)组成二维平面结构。

球烯族化合物(FuX)——典型代表是含球烯- C_{60} 基团的化合物，球烯基团的结构特征是由球面形成键的碳原子(如足球烯- C_{60} 中的碳原子)组成三维封闭的球形多面体结构。

(2) 分析各个原子 d 轨道是否参与成键。从第三周期元素起有空的 nd 轨道和 ns, np 的价层轨道能级接近，价层轨道数目扩充，配位数和配位型式增加。另外还可形成 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 键增强原有化学键。

(3) 通过分子的立体构型了解分子中原子的成键情况。分子中原子的配位情况不同、几何构型不同，反映该原子的成键型式不同。例如 N 原子的成键情况可分析如下：

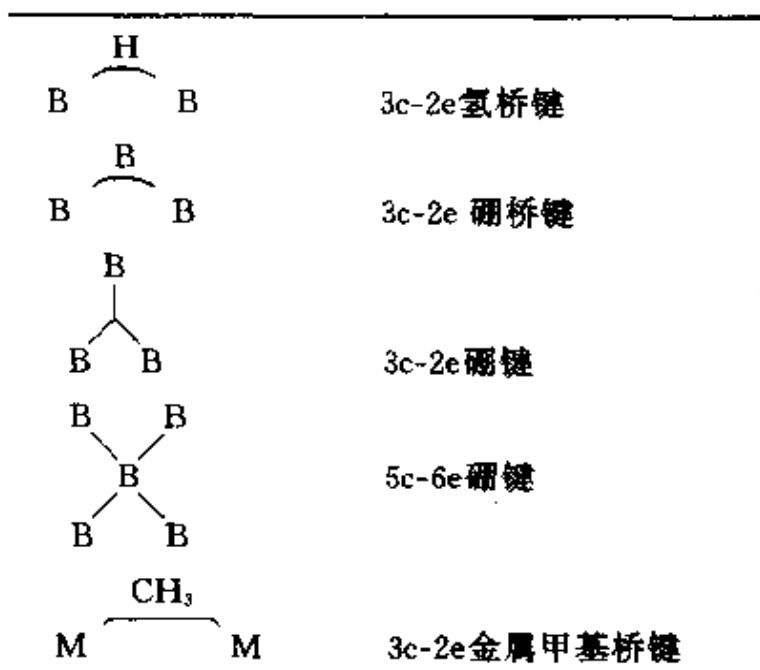




(4) 从分子的成键情况了解分子的性质。按价电子对互斥理论了解各原子的孤对和键对电子的排布,进一步了解分子的性质。

10.2 硼烷和有关化合物的结构

Li, Be, B, Al 等原子的价层原子轨道数多于价电子数,由这些原子形成的化合物,常常因为没有足够的电子使原子间均能形成二电子键,而出现缺电子多中心键。例如存在:



这些缺电子多中心键,使这类化合物结构形式多样,内容丰富。硼烷就有着多种型的结构,最简单的 B₂H₆ 不是采用乙烷式 (H₃B—BH₃) 而是采用氢桥式。本节以 B₂H₆, B₅H₉ 等硼烷分子为例介绍它们

的几何构型、原子成键所用的轨道、化学键的类型、价电子的总数及在各个化学键中的分配等。

Li, Be, Mg, Al 等金属还可和甲基形成金属甲基缺电子多中心键,介绍 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, $(\text{LiCH}_3)_4$, $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$ 等化合物的结构及其中的缺电子多中心键的形成。

10.3 氢的结构化学

氢原子是所有原子中最简单的原子,只有 1 个价轨道和 1 个电子参加成键,但在不同的化合物中可以形成多种型式的化学键:

- (1) 共价单键, (5) 缺电子多中心氢桥键,
- (2) 离子键, (6) 过渡金属氢化物中的 $\text{M}-\text{H}$ 键,
- (3) 金属键, (7) 氢分子配键,
- (4) 氢键, (8) $\text{C}-\text{H} \cdots \text{M}$ 桥键。

在上述这些型式的化学键中,氢键是氢原子在一定条件下所形成的弱化学键,它的键能介于共价键和范德华力之间,它的键长、键角和方向性等都可以在相当大的范围内变化,具有一定的适应性和灵活性,它的形成和破坏所需要的活化能较小,在物质的固态、液态甚至气态的条件,都尽可能多地生成氢键。氢键的形成对物质的各种物理化学性质都会发生深刻的影响,在人类和动植物的生理生化过程中也起十分重要的作用。

氢键是指 $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$ 体系,例如氢键键长是指 X, Y 间的距离, X 和 Y 都是电负性较高的原子,如 F, O, N 等。氢键的作用力本质一般是静电作用力,强氢键则可看作多中心的共价键。

按参与形成氢键原子的不同,可将氢键进行分类,如 $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$, $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{F}-\text{H} \cdots \text{O}$ 等。按氢键形成的位置,可分为分子内氢键和分子间氢键。按氢键的强弱,可分为强氢键和弱氢键等。

对于分子化合物的许多物理性质,由分子间作用力决定,例如物

质的熔点、沸点、粘度、表面张力及溶解度等等,都和物质内部的氢键密切相关。

水是地球上数量最多的化合物之一,水和人们的生活、动植物的生长及工农业的生产关系极为密切。冰和水中的氢键使冰和水具有很特殊的性能。冰和水中每个 H_2O 分子形成 4 个按四面体排列的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键。使冰具有空旷的骨架结构,冰的密度比水还低。当温度升高,冰熔化为水,一方面破坏一部分氢键使堆积密度增加,另一方面因热运动增加、热膨胀使密度降低,两种相反的因素使水在 4°C 时具有最大的密度。

关于水的结构人们给予极大关注,但至今尚无定论。当然也已有不少共同的认识,例如水中的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键和 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键形成动态平衡;水中仍含有大量氢键体系;水能包合小分子(如 CH_4)形成气体水合物等等。

晶体中包含的水通称结晶水,结晶水是组成晶体的一种成分。结晶水有两种:一种是水分子作为配位体和金属离子结合,这种水称为配位水,另一种是通过氢键和晶体中的其他组份结合,称为结构水。

晶体中含有 O, N, F 等成分时容易和 H_2O 形成氢键,也就容易含有结晶水。在硫化物和磷化物中因这些成分不能和水形成氢键,就不容易存在结晶水。

习题解析

【10.1】 足球烯- C_{60} 的结构如图 10.1 所示。若用定域价键结构表达其成键状况,该分子有多少个 σ 键?

解: 足球烯- C_{60} 共有 60 个顶点、12 个五元环的面,20 个六元环的面,共有 90 条边。按定域价键结构不论这些边是单键或双键,每条边为 1 个 σ 键,所以共有 90 个 σ 键。

【评注】 用定域价键结构表达足球烯- C_{60} 的结构,共有 90 个 σ 键和 30 个 π 键,即在分子中应有 60 个 $\text{C}-\text{C}$ 单键和 30 个 $\text{C}=\text{C}$ 双

键。因为每个 C 原子有 4 价, 每两个 C 原子形成一个键, 平均每个 C 原子应形成 2 个键, 故键数总和为 120。C=C 双键位置处在六元环和六元环相连接的边上, 如图 10.1 所示。

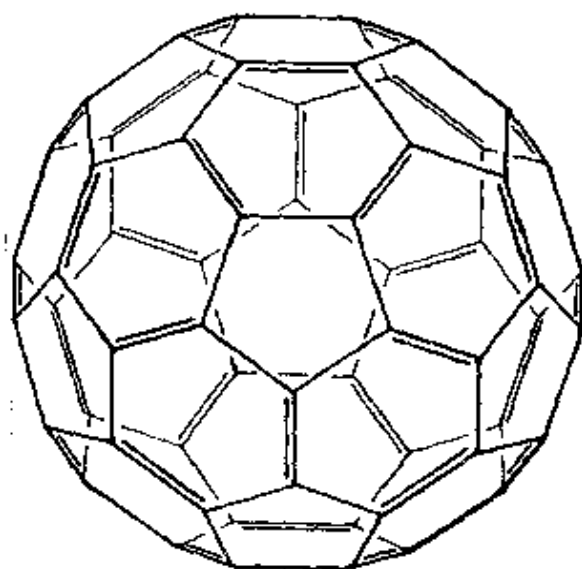


图 10.1

【10.2】 根据你的化学知识, 画出 S_6 和 S_8 分子的结构, 标明它们所属的点群。

解: 按 S 原子的成键规律, 每个 S 原子要和 2 个 S 相连, S—S 键长 206 pm, $\angle SSS$ 为 105° , 所以 S_6 和 S_8 都是由曲折的 S 链形成环状结构, 如图 10.2。 S_6 和 S_8 的点群分别为 D_{3d} 和 D_{4d} 。

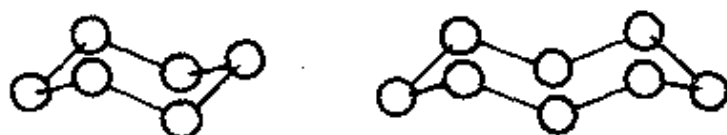


图 10.2

【10.3】 说明单质结构的 $8-N$ 规则的内容。

解: 在周期表中第 NA 族非金属元素中, 每个原子可以提供 $8-N$ 个价电子去和 $8-N$ 个邻近的原子形成 $8-N$ 个共价单键, 此即 $8-N$ 规则。

【10.4】 画出下列分子中孤对电子和键对电子在空间的排布图：

(a) ICl_2^+ , N_2O (b) H_3O^+ , BrF_3 , NF_3 (c) ICl_4^- , IF_4^+ , SbF_4^- , XeO_2F_2

(d) IF_5 , XeF_5^+ 。

解：这是 VSEPR 方法的具体应用，现将分子中孤对电子和键对电子在空间的排布图示于图 10.4。

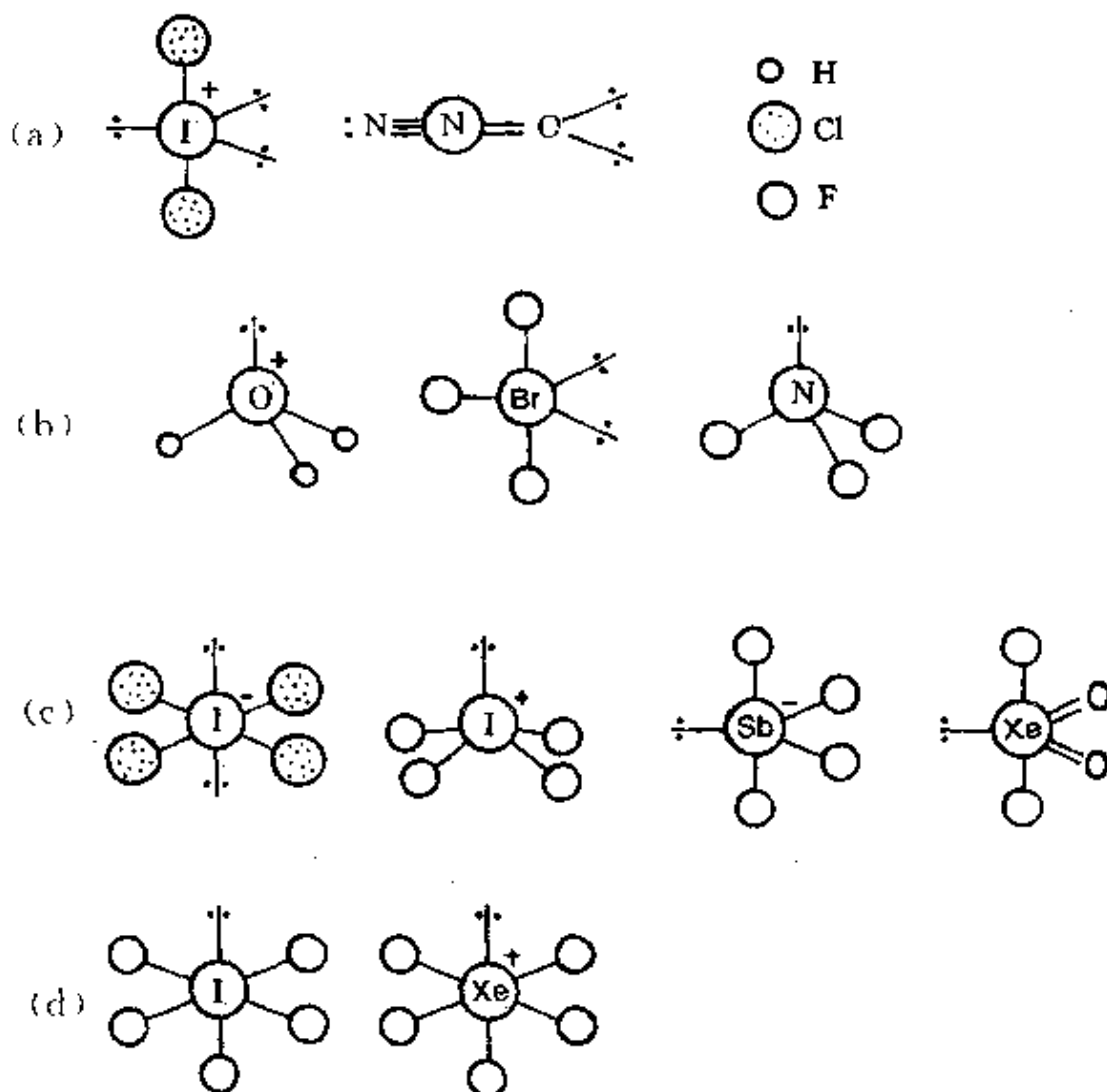


图 10.4

【10.5】 B_2H_6 分子的 1H NMR 给出面积之比为 2 : 1 的两类质子峰。

(a) 根据你学过的化学键理论和上述信息,说明 B_2H_6 分子不是乙烷式构型而是桥式构型。

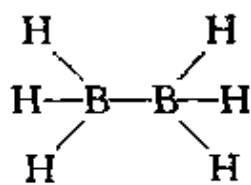
(b) 分析分子中的成键情况(原子轨道及其重叠、化学键类型等);

(c) 指出分子所属的点群、全部独立的对称元素及有无偶极矩和旋光性;

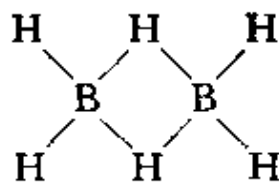
(d) 该分子有多少种简正振动方式?

解:

(a) B_2H_6 的乙烷式构型(a)和桥式构型(b)分别如下:



(a)



(b)

乙烷式构型中 6 个 H 原子具有相同的化学环境, 1H NMR 只应出现 1 个质子峰。桥式构型中 6 个 H 原子具有两种化学环境, 4 个端接、2 个桥接, 1H NMR 应出现 2 个质峰, 峰高之比应为 2 : 1, 由此说明 B_2H_6 是桥式结构。

(b) B_2H_6 分子中 B 原子用不等性的 sp^3 杂化轨道, 其中 2 个不等性 sp^3 轨道和 2 个 H 原子的 $1s$ 轨道叠加成 B—H σ 键, 另外 2 个不等性 sp^3 轨道分别和 H 原子形成三中心二电子氢桥键。若第 1 个 B 原子的不等性 sp^3 用 ϕ_1 表示, 第 2 个 B 原子的不等性 sp^3 用 ϕ_2 表示, 则其轨道叠加和能级图示意如图 10.5。

由图可见三中心二电子氢桥键的键级为 1。桥连的 B—H 比端接的 B—H 要弱。

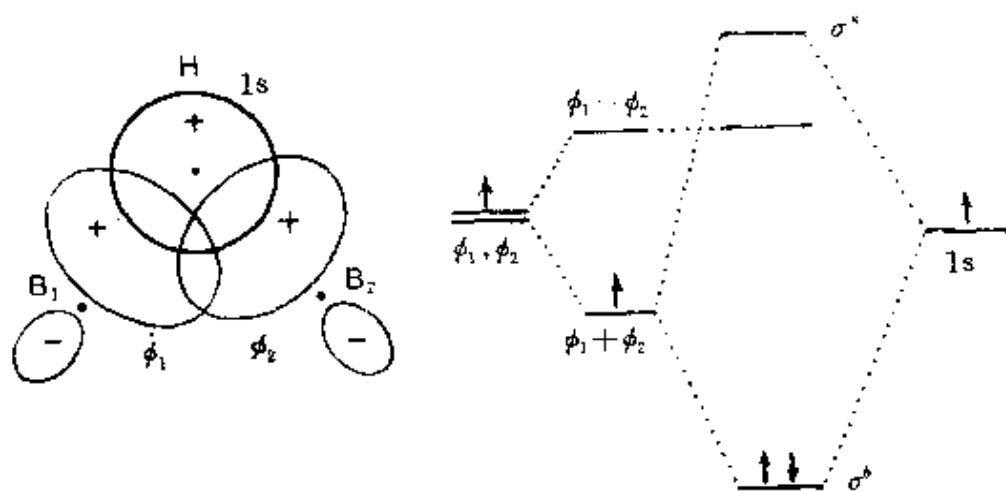


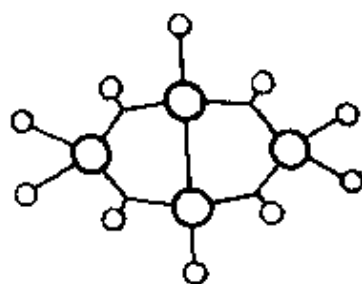
图 10.5

(c) 分子的点群为 D_{2h} , 对称元素有 $3C_2, 3\sigma, i$, 分子无偶极矩和旋光性。

(d) 简正振动方式有 $3n-6=3\times 8-6=18$ 种。

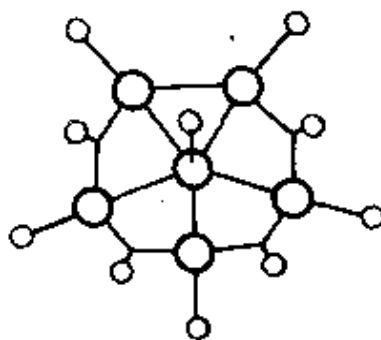
【10.6】 写出 B_4H_{10} (图 10.6a), B_6H_{10} (图 10.6b) 的结构式, 说明它们各有哪些缺电子多中心键?

解: B_4H_{10}



4 个 3c-2e 氢桥键
(a)

B_6H_{10}

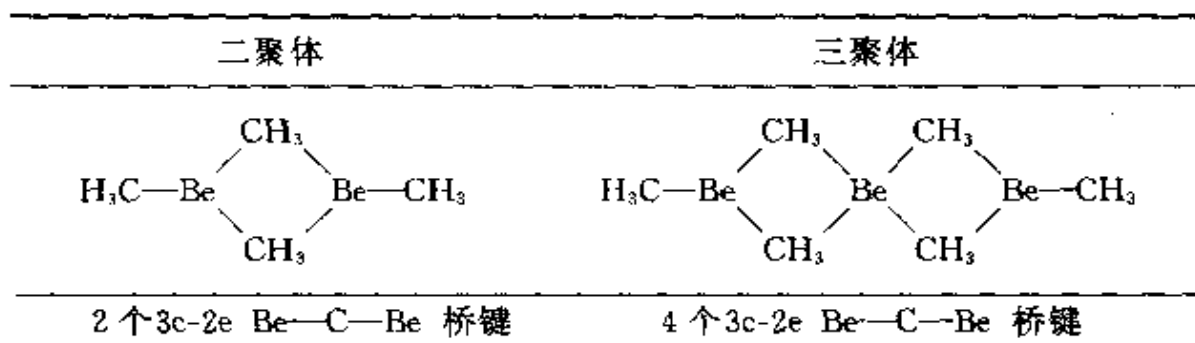


4 个 3c-2e 氢桥键
1 个 6c-6e 硼键
(b)

图 10.6

【10.7】 气相 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 常成二聚和三聚分子, 写出它们的结构式及多中心键情况。

解:



【10.8】 B_5H_9 的 $\text{B}(1s)$ 光电子能谱中有 2 个峰, 其强度比为 4 : 1, 小峰的结合能较小。化学反应结果表明其中 1 个 B 原子具有较高的亲核行为。

(a) 根据上述信息推测 B_5H_9 的几何构型;

(b) 说明 B_5H_9 分子的点群, 全部独立的对称元素及是否有偶极矩和旋光性;

(c) 分析分子的成键情况(原子成键所用的轨道、化学键的类型、价电子的分配等)。

解:

(a) 5 个 B 原子应具有四方锥形构型, 锥顶的 B 原子的 1s 电子结合能小、具有较高的亲核行为, 说明它比其余 4 个四方锥底的 B 原子周围有较多的电子;

(b) 分子点群为 C_{4v} , 独立对称元素有 $C_4, 4C_2, 4\sigma_v$ 。分子具有偶极矩, 但无旋光性。

(c) 分子中价电子总数为 24 个, 5 个 B—H 键用去 10 个, 4 个 3c-2e 氢桥键用去 8 个, 5c-6e 硼键用 6 个电子。4 个锥底 B 原子按 sp^3 杂化轨道成键; 锥顶上的 B 原子以 sp 和 2p 轨道参加成键。

【评注】硼烷的结构是很复杂的, 10.5, 10.6 和 10.8 这三题都是

在本章 10.2 节学过的内容的基础上进一步加以消化,讨论它们的结构和有关的性质。

经过对硼烷的研究,可对硼烷的分子结构归纳出每个硼烷分子必须遵循的 4 点原则:

(1) 每个 B 原子的 4 个轨道均参加成键,并遵循 8 电子规则。

(2) 分子中相邻的每 2 个 B 原子间必须存在 2c-2e 正常 B-B 键,或 3c-2e BHB 氢桥键,或 3c-2e BBB 硼键。

(3) 2 个 B 原子间不能同时存在 2c-2e B—B 键和 3c-2e BBB 硼键。

(4) 每个 B 原子至少和 1 个 H 原子端接成 B—H 键。

【10.9】 试说明氢键的本质及其形成条件。

解: 在氢键 $X-H \cdots Y$ 中,当 H 原子以共价键和 X 结合时,由于 X 的电负性高,价电子偏向 X, H 原子带部分正电荷,当和有孤对电子而电负性强的 Y 原子接触,彼此间的静电吸引作用使之结合而成氢键。对于若干强氢键如 $O-H \cdots O$ 、 $F-H \cdots F$ 则以形成三中心四电子的共价键为主(参看 5.13 题)。

氢键的形成条件是 X, Y 都是强电负性原子, $\angle X-H \cdots Y$ 一般不小于 120° 。

【10.10】 怎样知道液态水中仍保持一定的氢键? 怎样解释水在 4°C 时密度最大?

解: 从能量看,冰的升华热高达 $51.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。熔化热为 $6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。冰中 H_2O 分子间的结合力大部分是氢键力,冰溶化为水后,氢键结合力依然存在。从 Raman 光谱等数据也证明水中仍保持一定的氢键。

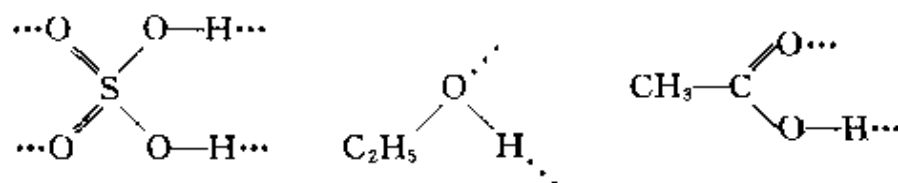
冰的结构中,每个 H_2O 分子均和周围 4 个 H_2O 分子按四面体方式形成氢键,因此它具有空旷的低密度的结构,冰的密度比水低,冰变为水密度增加,氢键破坏得多,密度增加得多,另一方面温度升高

热膨胀又使密度降低,两种相反因素导致水有密度最大的温度,至于出现在 4°C 则由水的性质决定。

【10.11】 下表给出 15°C 时几种物质的粘度(单位: $10^{-3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)试说明为什么会有这样的大小次序。

物质	丙酮	苯	HAc	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2SO_4
粘度	0.34	0.91	1.31	1.33	32.8

解: 物质粘度的大小决定于分子间的作用力: H_2SO_4 中每个分子可形成 4 个氢键; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3COOH 则平均可形成 2 个氢键:



苯和丙酮不能生成氢键。所以 H_2SO_4 分子间作用力最强、粘度最大; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 HAc 次之,这两者相差不多。苯因有离域 π 键,色散力大,粘度大于丙酮。

【10.12】 水和乙醚的表面能分别为 72.8 和 $17.1(10^{-7}\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$,说明存在如此大差异的原因。

解: 水中 H_2O 分子间存在氢键,分子间作用力大。乙醚 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)$ 分子间不能形成氢键,作用力仅是较弱的范德华力,故表现在表面能上有较大差异。

【10.13】 举例说明什么是配位水、结构水和结晶水。为什么硫化物和磷化物一般不存在结晶水?

解: 以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体为例,该晶体中每个 Cu^{2+} 离子周围有 4 个 H_2O 提供孤对电子和 Cu^{2+} 的 dsp^2 杂化轨道形成 4 个 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ 配键。晶体中的这种水称为配位水。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体中有 1 个 H_2O 分子不和金属离子配位,只通过 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键和其他基团

结合,这种 H_2O 分子称结构水。晶体中的配位水和结构水合称为结晶水。

硫化物和磷化物中因为 S 和 P 原子的电负性较低,分别为 2.6 和 2.2,和 H 相似(2.3),不能形成 $\text{S—H} \cdots \text{S}$ $\text{P—H} \cdots \text{P}$ $\text{O—H} \cdots \text{S}$ $\text{O—H} \cdots \text{P}$ 等型式氢键,一般不存在结晶水。

【10.14】说明 SiF_6^{2-} 能稳定存在,而 SiCl_6^{2-} 不稳定的原因。

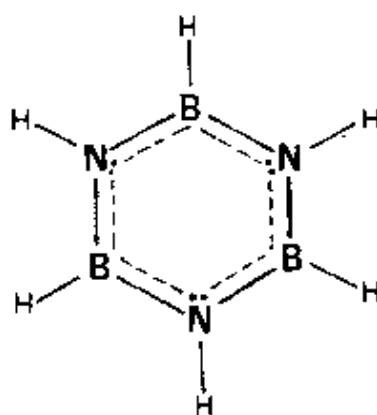
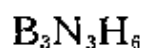
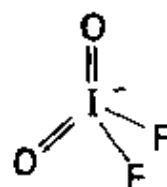
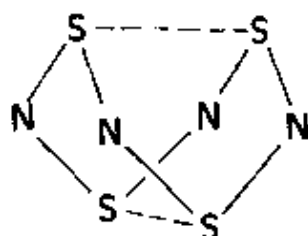
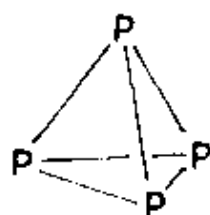
解: SiF_6^{2-} 和 SiCl_6^{2-} 离子中, Si 原子均采用 sp^3d^2 杂化轨道,即有 d 轨道参与成键,在 SiCl_6^{2-} 中因 d 轨道离核较远、分布弥散、成键效率低,加上 Cl 原子半径大,相互排斥大,故 SiCl_6^{2-} 不稳定。 SiF_6^{2-} 离子中, F 的电负性大,将价电子拉向 F,增加 Si 核的有效正电荷,使 d 轨道收缩,增强 Si—F 键,同时 F 原子半径小,相互排斥较小,使它适于成键,故能稳定存在。

【10.15】说明 H_3PO_4 , H_2SO_4 和 HClO_4 的几何构型、酸性强弱次序及原因。实验测定 $\text{P} \rightarrow \text{O}$, $\text{S} \rightarrow \text{O}$, $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$ 键长都比各自正常的单键短,试从化学键的角度解释其原因。

解: 在 H_3PO_4 , H_2SO_4 和 HClO_4 分子中, P, S 和 Cl 均以四面体的构型和 O 原子结合,用 sp^3 杂化轨道和 O 原子的 p 轨道叠加成键,从中心原子的价电子数分析,可将经典价键结构式中的 $\text{P}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{Cl}=\text{O}$ 双键写成 $\text{P} \rightarrow \text{O}$, $\text{S} \rightarrow \text{O}$ 和 $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$ 配键,再通过 $\text{p} \rightarrow \text{d}_\pi$, 使中心原子周围 4 个键都带有双键成分,键长都比共价单键半径之和缩短。由于 $\text{P} \rightarrow \text{O}$, $\text{S} \rightarrow \text{O}$, $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$ 配键的形成,要从中心原子抽走电子,使中心原子带正电性,中心原子又从 HO 中的 O 原子抽调来一些电子,削弱了 H—O 间的结合力,使 H 解离倾向增大,酸性增强,所以 HClO_4 是极强酸, H_2SO_4 是强酸, H_3PO_4 则弱一些。

【10.16】写出下列分子的结构式和立体构型: P_4 , N_4S_4 , IO_2F_2^- , $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 。

解:



【评注】

(1) P_4 分子呈现正四面体构型, $\angle PPP$ 都是 60° 。每个 P 原子采用 sp^3 杂化轨道, 杂化轨道最大值之间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。当两个 P 原子接近, 轨道叠加成键, 由于轨道叠加而使电子云密集的区域, 不是落在 P—P 的连接线上, 而是处在连线的外侧, 弯曲呈香蕉形, 故称为弯键或香蕉键。

(2) 按通常的价键知识: N 原子呈 3 价, S 原子呈 2 价, 曾经有人猜想 N_4S_4 分子应为 As_4S_4 (雄黄) 型的结构如图 10.16 所示。

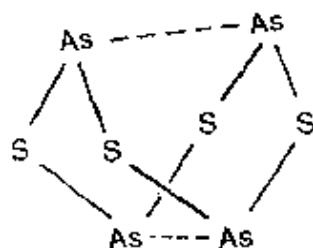


图 10.16

N 原子呈三配位、S 原子呈二配位。但通过 N_4S_4 晶体的 X 射线衍射 [包括 1944 年卢嘉锡先生等的早期工作: C.-S. Lu and J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 818 (1944)] 和 N_4S_4 气体的电子衍射, 实验测定结果说明它是反 As_4S_4 型, 即 4 个 N 原子几乎处在同一平面, 呈二配位, 而 S 原子排成四面体形, 出现两个弱的 S—S 键, 呈三配位。在 N_4S_4 和 BF_3 , $SbCl_5$ 和 SO_3 等的加合物晶体中, N_4S_4 则又呈现雄黄型的结构。由上可见实际的结构的多样性, 需要我们深入学习。

【10.17】 低温下, Ne 原子按立方最密堆积形成晶体。0.1 MPa, 0 K (外推) 时的晶胞参数 $a = 446.2 \text{ pm}$ 。请计算:

- (a) 晶体密度;
- (b) 晶体中每个 Ne 原子所占的体积;
- (c) 晶体中原子间的最短距离。

解: Ne 的相对原子质量为 20.18。

$$\begin{aligned}
 \text{(a) 密度 } D &= \frac{ZM}{NV} \\
 &= 4 \times 20.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times \\
 &\quad (446.2 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \\
 &= 1.509 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

(b) 每个 Ne 原子所占体积 $V = a^3/4$

$$V = (0.4462 \text{ nm})^3/4 = 0.0222 \text{ nm}^3$$

(c) 最短距离为晶胞面对角线的一半:

$$\sqrt{2} a/2 = 315.5 \text{ pm}$$

【10.18】 SiO_2 和 CO_2 是同一族元素的氧化物,但两者的结构和性质差异均很大,试说明其原因。

解: SiO_2 以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的形式连接成骨架, $\text{Si}-\text{O}$ 键中 Si 除以 sp^3 杂化轨道和 O 原子 p 轨道叠加形成 σ 键外,尚有 d 轨道参加成键,形成 d_x-p_x 键,使 4 个 $\text{Si}-\text{O}$ 键均增强,4 个 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键能大于 2 个 $\text{Si}=\text{O}$ 键。

CO_2 因 C 没有 d 轨道参加成键, $\text{C}-\text{O}$ 键较弱;而 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 中能形成 2 个方向的 π 键, C 原子较小, π 键较强,所以 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 中形式上的 2 个 $\text{C}=\text{O}$ 键能大于 4 个 $\text{C}-\text{O}$ 键能。

附录 I 元素周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	IB	IB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	VIA
1	H 1.008																	He 4.0032
2	Li 6.941	Be 9.012																
3	Na 22.99	Mg 24.31																
4	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 51.99	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
5	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
6	Cs 132.9	Ba 137.3	[57-71]	Hf 178.5	Ta 180.9	W 186.2	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209	Po (209)	At (210)	Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	[89-103]	Uuo (261)	Uup (262)	Uuh (263)	Uus (264)	Uuo (265)	Uue (266)									

8区

7区

6区

5区

4区

3区

2区

1区

碱金属

碱土金属

附录Ⅱ 单位、物理常数和换算因子

表Ⅱ.1 国际单位制的基本单位

物理量名称	单位名称	单位符号
长 度	米	m
质 量	千克	kg
时 间	秒	s
电流强度	安	A
热力学温度	开	K
物质的量	摩尔	mol
发光强度	坎	cd

表Ⅱ.2 若干重要的导出单位

物理量名称	单位名称	单位符号
力	牛	$N(kg \cdot m \cdot s^{-2})$
能	焦	$J(N \cdot m)$
功率	瓦	$W(J \cdot s^{-1})$
电荷量	库	$C(A \cdot s)$
电位	伏	$V(W \cdot A^{-1})$
电容	法	$F(C \cdot V^{-1})$
电阻	欧	$\Omega(V \cdot A^{-1})$
频率	赫	$Hz(s^{-1})$
磁通量	韦	$Wb(V \cdot s)$
磁感应强度	特	$T(Wb \cdot m^{-2})$
电感	亨	$H(Wb \cdot A^{-1})$

表 I.3 常用物理常数

名 称	符 号	数 值
电子质量	m_e	$9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$
质子质量	m_p	$1.67265 \times 10^{-27} \text{ kg}$
真空电容率	ϵ_0	$8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
真空磁导率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$
真空光速	c	$2.997925 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
电子电荷	e	$-1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$
Boltzmann 常数	k	$1.38066 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
气体常数	R	$8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Planck 常数	h	$6.62618 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Avogadro 常数	N	$6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bohr 磁子	$\beta_e \left(= \frac{eh}{4\pi m_e} \right)$	$9.2740 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
核磁子	$\beta_N \left(= \frac{eh}{4\pi m_p} \right)$	$5.05082 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
Bohr 半径	$a_0 \left(= \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \right)$	$5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$
Rydberg 常数	$R_\infty \left(= \frac{m_e e^4}{8ch^3 \epsilon_0^2} \right)$	$1.097373 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

表 I.4 能量和其他一些物理量单位间的换算

	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	eV	cm^{-1}
$1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	1	2.390×10^{-4}	1.036×10^{-5}	8.359×10^{-2}
$1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	4.184×10^3	1	4.336×10^{-2}	3.497×10^2
1 eV	9.649×10^4	23.060	1	8.065×10^3
1 cm^{-1}	1.196×10	2.859×10^{-3}	1.240×10^{-4}	1

$$1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} (\text{Pa})$$

$$1 \text{ D (Debye)} \approx 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ G (Gauss)} = 10^{-4} \text{ T}$$

表 II.5 原子单位(au)

长度	$1 \text{ au} \approx a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$ (Bohr 半径)
质量	$1 \text{ au} = m_e = 9.109534 \times 10^{-31} \text{ kg}$ (电子静质量)
电荷	$1 \text{ au} = e = -1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$ (电子电荷)
能量	$1 \text{ au} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ (二个电子相距 a_0 的势能) $= 27.2116 \text{ eV}$
时间	在原子单位中, $4\pi\epsilon_0 = 1, \frac{h}{2\pi} = 1$, 因而时间的原子单位不是秒, 而是 $2.418885 \times 10^{-17} \text{ s}$, 即电子在氢原子基态轨道转 $1a_0$ 所需的时间
角动量	$1 \text{ au} = \frac{h}{2\pi} (\equiv \hbar) = 1.0545887 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

表 II.6 用于构成十进倍数和分数单位的词头

a	atto	10^{-18}	d	deci	10^{-1}
f	femto	10^{-15}	k	kilo	10^3
p	pico	10^{-12}	M	mega	10^6
n	nano	10^{-9}	G	giga	10^9
μ	micro	10^{-6}	T	tera	10^{12}
m	milli	10^{-3}	P	peta	10^{15}
c	centi	10^{-2}	E	exa	10^{18}

附录Ⅲ 一些常用的数学公式

高阶行列式化简

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = (-1)^{1+1}a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} +$$

$$(-1)^{1+2}a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \cdots + (-1)^{1+n}a_{1n} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2(n-1)} \\ a_{31} & a_{32} & \cdots & a_{3(n-1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{n(n-1)} \end{vmatrix}$$

对数

$$e = 2.71828$$

$$\ln a = 2.303 \log a$$

指数和数列

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \cdots$$

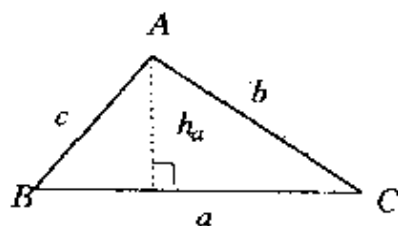
$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

任意三角形

$$\text{面积 } S = \frac{1}{2}ah_a$$

$$= \frac{1}{2}ab \sin C$$

$$\text{边长 } a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cos A$$



圆(半径 r)

$$\text{圆周长 } c = 2\pi r$$

$$\text{圆弧长 } l = \pi r \theta / 180, (\text{圆心角 } \theta \text{ 以度计})$$

圆面积 $S = \pi r^2$

圆球(半径 r)

球面积 $4\pi r^2$

体积 $\frac{4}{3}\pi r^3$

三角函数

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin\alpha \cos\beta \pm \cos\alpha \sin\beta$$

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos\alpha \cos\beta \mp \sin\alpha \sin\beta$$

$$\tan(\alpha \pm \beta) = (\tan\alpha \pm \tan\beta) / (1 \mp \tan\alpha \tan\beta)$$

$$2\sin\alpha \sin\beta = \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)$$

$$2\sin\alpha \cos\beta = \sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta)$$

$$2\cos\alpha \cos\beta = \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)$$

积分公式

$$\int e^x dx = e^x$$

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{x} &= \log x \quad (x > 0); \\ &= \log(-x) \quad (x < 0) \end{aligned}$$

$$\int \sin x \, dx = -\cos x$$

$$\int \cos x \, dx = \sin x$$

$$\int \sin^2 x \, dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}\sin 2x$$

$$\int x^n e^{ax} \, dx = \frac{x^n e^{ax}}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} \, dx$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} \, dx = n! / a^{n+1}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 x^2} \, dx = \sqrt{\pi} / 2a$$