

物质结构学习指导

胡亮臣 杨建华 著
陕西人民教育出版社



内 容 提 要

本书是根据高等师范院校化学专业物质结构教学大纲和物质结构课程教学基本要求，结合编者教学实践编写的。是潘道皑等编著，高教出版社出版的《物质结构》的配套教学参考书。全书共六章。每章包括：基本要求，教材分析，内容提要，习题选解，补充与讨论，自测习题等六部分。

本书除供高等师范院校化学系教学参考外，亦可供综合大学化学系、教育学院和函授教育化学专业及参加自学考试化学专业的同志参考。

序

《物质结构》是高师化学系在高年级开设的一门基础理论课，它从微观的角度讨论原子、分子和晶体的结构以及研究它们的实验方法。随着近代科学技术的发展，教材内容也在不断地向深度和广度发展着，由于《物质结构》需要较多的高等数学、物理学知识，概念抽象，难懂，学生往往不得要领，相对来说较难于理解和掌握。

《物质结构学习指导》是作者在原《物质结构》及其教学大纲的基础上，经过多年的教学实践，广泛听取校内外同行的建议和意见，参考历届学生的反应总结经验反复修改、补充而成的。全书共六章，在各章中首先明确基本要点，再指出具体要求掌握、理解和了解等三个层次的内容，接着进行教材分析，再简明扼要地介绍内容提要。全书通过 130 多个习题选解的分析，进一步阐明有关概念、原理、定理及公式，便于读者理解和运用，达到启迪思想的目的。

该书的内容简明、扼要，条理清晰，讨论问题的方法得当，文字相当简练。每章附有较多的自测题，对提高学生学习的兴趣、巩固所学知识等都是相当得力的。

由于这类学习指导书在国内外尚不多见，《物质结构学习指导》一书的问世无疑是作者的一项成功的尝试。

该书除适于作化学专业高年级学生和函授生学习《物质结构》学习指导外，对其它院校同类专业教师、学生以及对

前 言

《物质结构》是高师化学系在高年级开设的一门非常重要的基础理论课，但学生在学习中往往感到抽象，难懂，不得要领。为了适应化学系学生和函授或自学《物质结构》（潘道皑，赵成大，郑载兴编，高等教育出版社，1989年，第二版，以下简称教材）一书的需要。我们根据编写教材的要求和自己的教学实践，编写了这本《物质结构学习指导》，希望本书对学习“物质结构”一书的读者能够有所帮助。

本书围绕“轨道”和“化学键”这条主线分为六章，各章又包括以下六个部分。

一、基本要求：简要介绍该章的主要内容，并依照国家教委颁布的《高等师范院校本科化学专业物质结构课程教学基本要求》，从理论、计算和应用等方面，向读者提出学习各章的具体要求：分为掌握、理解、了解等三个层次。要求掌握部分是该章的重点，要做到学以致用，具有一定的举一反三，触类旁通的能力；要求理解部分，能够懂得“为什么”，领会各种概念和原理的基本涵义及其知识间的内在联系；要求了解部分，一般属于扩大知识面的内容，只要求对这类知识有一般了解。

二、教材分析：扼要指出该章所学内容在“物质结构”中的地位和作用及与其它章节间的相互关系。同时还指出该章教材的思路、重点、难点和学习中应该注意的问题。每章都

归纳成图表，便于读者学习。

三、内容提要：对每节的主要内容，作概括性小结或作进一步讨论与说明。对公式的物理意义，使用条件和界限，结合实例作进一步的分析与讨论。注意联系化学实际，理解“结构决定性能，性能反映结构”的原则。对大纲要求讲的，教材中未介绍的给以补充如价键理论，x射线测定晶体结构的回转法，粉末法等。对教材中有些章节超出了大纲要求的按照大纲给以适当的处理；如配合物的配位场理论等。

四、习题选解：这部分精选了“复习思考题和习题”及其它教材当中难度较大题目计130多道。目的在于帮助读者进一步通过解题的思路与分析来加深对所学知识和基本理论的理解和运用。

五、补充与讨论：对于易混淆的概念，有争议和疑难问题作了必要的解释说明。对教材中未提到的有关新概念和新知识给以补充，如第五章晶体结构，补充了八十年代国际上由鲍林“电价规则”发展起来的“键价理论”。

六、自测习题：根据对各章的基本要求，这里拟出了各种类型的自测试题约300道，使读者在学完每章之后，可进行自我测验，以检查自己掌握的程度。自测试题除问答题、判断题外书后均附有答案，以供参考。

本书由宝鸡文理学院胡亮臣副教授撰写绪论、第一、二、三、五章和附录部分，由陕西师范大学杨建华编审撰写第四、六章。最后由胡亮臣整理，统稿，定稿。

多年来我们的教学工作得到了陕西师范大学化学系孙作民教授，张渔夫教授的关心和指导，本书的编写与出版正是得益于此。本书又承蒙孙作民教授审阅了全书并写了序。此

书在成稿过程中，得到全国各院校许多同志的热情支持与关怀。在此一并表示感谢。

由于我们的水平有限，错误和缺点在所难免，敬请广大读者批评指正。

编著者

1993年6月

目 录

绪论.....	(1)
第一章 量子力学基础.....	(8)
基本要求.....	(8)
教材分析	(10)
内容提要	(11)
§ 1—1. 微观粒子的特性	(11)
1. 量子化.....	(12)
2. 波粒二象性.....	(14)
3. 微观粒子具有统计性.....	(17)
§ 1—2. 量子力学的基本原理	(18)
1. 波函数和微观粒子的状态.....	(18)
2. 量子力学基本方程——Schrodinger 方程	(21)
3. 力学量和算符.....	(22)
4. 本征状态, 本征值和本征方程.....	(25)
5. 态叠加原理.....	(27)
§ 1—3. 一维势箱中运动的粒子的 Schrodinger 方程 及其解	(28)
§ 1—4. 量子力学与经典力学的类比	(34)
习题选解	(36)
补充讨论	(50)
1. 量子力学基本原理 (假设)	(50)

2. 包含时间的 Schrodinger 方程	(51)
自测试题	(52)
第二章 原子结构	(56)
基本要求	(56)
教材分析	(58)
内容提要	(61)
§ 2—1. 氢原子和类氢离子的结构	(61)
1. 定核近似, 写出薛定谔方程式	(61)
2. 氢原子和类氢离子薛定谔方程式的球极坐标 表达式	(61)
3. Φ 方程的解	(62)
4. Θ 方程的解	(65)
5. R 方程的解	(66)
6. 氢原子和类氢离子解的讨论	(68)
(1) 量子数	(68)
(2) 实波函数和复波函数	(74)
(3) 波函数及其几率密度的图象	(75)
(a) 径向分布	(76)
(b) 波函数的角度分布	(79)
(c) 电子云角度分布	(81)
(d) 电子云空间分布	(82)
§ 2—2. 多电子原子的结构	(85)
1. 轨道近似模型 (或电子独立运动模型)	(85)
(1) 多电子体系的 Schrodinger	(85)
(2) 单电子波函数——原子轨道	(85)
(3) 中心力场模型	(86)

(4) 自治场模型	(87)
2. 电子自旋	(88)
3. 全同粒子和保里 (W · Pauli) 不相容原理	(91)
(1) 全同粒子	(91)
(2) 交换及交换对称性	(91)
(3) 保里原理	(93)
4. 反对称化——Slater 行列式	(94)
5. 自旋相关效应	(95)
§ 2—3. 原子整体的状态与原子光谱项	(97)
1. 电子的状态和原子的能态	(97)
2. 单电子原子光谱	(101)
3. 多电子原子光谱	(104)
§ 2—4. 原子核外电子的排布	(106)
1. 核外电子排布的三条原则	(106)
2. 影响轨道能量的因素	(107)
3. 原子核外电子排布	(109)
习题选解	(110)
补充与讨论	(134)
1. 轨道波函数与完全波函数	(134)
2. 元素的周期性和周期表	(135)
自测试题	(136)
第三章 共价键理论和分子结构	(140)
基本要求	(140)
教材分析	(141)
内容提要	(144)
§ 3—1. 线性变分法及对 H_2^+ 的处理	(144)

1. 定核近似和 H_2^+ 的薛定谔方程式	(145)
2. 变分原理	(146)
3. 用线性变分法解 H_2^+ 的薛定谔方程式	(146)
4. 积分 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的意义	(150)
5. 共价键的本质	(155)
§ 3—2. 简单分子轨道理论	(156)
1. 分子轨道的概念	(157)
2. 原子轨道线性组合为分子轨道法——LCAO ——MO	(157)
3. LCAO——MO 的基本条件	(157)
4. 分子轨道的类型	(158)
5. 分子轨道的能级次序	(162)
6. 分子轨道电子填充原则	(163)
7. 同核双原子分子的结构	(163)
8. 异核双原子分子的结构	(168)
§ 3—3. H_2 分子的结构和价键理论	(170)
1. 价键法处理 H_2 的结构	(170)
2. 价键理论	(174)
3. 杂化轨道理论	(176)
§ 3—4. 离域轨道和定域轨道	(182)
§ 3—5. 离域 π 键与共轭分子结构	(183)
1. 共轭分子的化学特性	(183)
2. 休克尔分子轨道理论的要点	(184)
3. 丁二烯的电子结构	(186)
4. 苯的电子结构	(190)
5. 离域 π 键的生成条件和分类	(192)

6. 分子图	(196)
7. 缺电子分子	(198)
§ 3—6. 分子对称性和分子点群	(200)
1. 对称操作和对称元素	(201)
2. 对称元素的组合	(206)
3. 分子点群	(208)
4. 分子点群的确定	(210)
5. 分子对称性与分子的物理性质	(214)
§ 3—7. 分子轨道对称守恒原理	(216)
习题选解	(217)
补充与讨论	(236)
价键理论	(236)
自测试题	(236)
第四章 配合物的分子结构	(245)
基本要求	(245)
教材分析	(246)
内容提要	(248)
§ 4—1. 晶体场理论 (CFT)	(248)
1. 晶体场理论基本要点	(248)
2. d 轨道能级的分裂	(248)
3. 高自旋态和低自旋态	(250)
4. 配合物的紫外可见光谱	(253)
5. 晶体场的稳定化能 (CFSE)	(254)
6. 配合物的热力学稳定性	(255)
7. 配合物畸变和姜——泰勒效应	(257)
8. 离子半径	(259)

9. 晶体场理论评价	(259)
§ 4—2. 分子轨道理论 (MOT)	(259)
1. σ 型离域分子轨道	(260)
2. π 键离域分子轨道	(262)
§ 4—3. 反馈键 (σ — π 授受键) 和羰基配合物	(264)
1. 反馈键	(264)
2. 羰基配合物	(267)
3. 不饱和烃配合物	(268)
§ 4—4. 原子簇化合物	(268)
习题选解	(269)
补充与讨论	(276)
N_2 分子配合物	(276)
自测试题	(277)
第五章 晶体结构	(282)
基本要求	(282)
教材分析	(284)
内容提要	(286)
§ 5—1. 几何结晶学	(286)
1. 晶体的特性	(286)
2. 点阵	(289)
3. 晶胞	(294)
4. 晶体结构的对称性	(297)
5. 晶系	(300)
6. 晶体的空间点阵型式	(301)
7. 晶体学点群	(303)

8. 空间群	(304)
9. 晶面指标 (hkl) 和平面间距 $d_{(hkl)}$	(304)
10. 晶体的缺陷	(307)
§ 5—2. 晶体的 x 射线衍射	(307)
1. x 射线的产生原理	(307)
2. x 射线在晶体中衍射的作用原理	(308)
3. 衍射方向	(311)
(1) 劳埃方程	(311)
(2) 布拉格 (Bragg) 方程	(313)
4. 衍射强度	(314)
5. 晶体的几种 x 射线衍射图及其应用	(316)
(1) 劳埃法	(316)
(2) 回转法	(316)
(3) 粉末法	(319)
§ 5—3. 结晶化学	(324)
1. 金属晶体	(325)
(1) 金属的特性	(325)
(2) 金属的结构——金属键的本质	(325)
(3) 密堆积原理和金属单质的结构	(330)
(4) 金属原子半径	(334)
2. 离子晶体和离子键	(335)
(1) 离子化合物和离子键	(336)
(2) 点阵能	(336)
(3) 离子半径	(338)
(4) 离子晶体的结晶化学	(339)
(5) 关于多元离子晶体的几个规则——pauling	

规则.....	(343)
(6) 硅酸盐的结构.....	(348)
3. 共价晶体	(349)
4. 分子晶体	(350)
5. 混合型晶体	(351)
习题选解.....	(352)
补充与讨论:	(369)
键价理论.....	(369)
自测试题.....	(373)
第六章 测定分子结构实验方法的基本原理及应用	
.....	(380)
基本要求.....	(380)
教材分析.....	(381)
内容提要.....	(382)
§ 6—1. 分子光谱.....	(382)
1. 分子光谱的概述	(382)
2. 双原子分子的转动光谱	(385)
3. 双原子分子的振动光谱	(389)
(1) 简谐振子模型.....	(389)
(2) 非谐振子模型.....	(392)
(3) 双原子分子的振动——转动光谱.....	(394)
4. 多原子分子的振动光谱	(396)
5. 分子的电子光谱	(398)
§ 6—2. 分子的磁性和磁化率的测定.....	(402)
1. 物质的磁性和磁化率	(402)
2. 磁化率的测量	(403)

3. 磁化率和分子结构	(405)
§ 6—3 核磁共振	(407)
1. 核自旋和核磁矩	(407)
2. 核磁能级和核磁共振	(409)
3. 化学位移	(412)
4. 影响化学位移的因素	(414)
习题选解	(414)
补充与讨论	(427)
谱线的能量高低与谱线的强度问题	(427)
自测习题	(428)
参考书	(434)
附录	
一、常用数学公式	(436)
二、键能 (千焦/摩)	(438)
三、习题答案 (摘选)	(439)

绪 论

基本要求：

一 掌握：

“物质结构”的研究对象、方法及主要内容。

二 理解：

“物质结构”学习中应注意的问题。

三 了解：

1. “物质结构”的发展简史。

2. “物质结构”的地位。

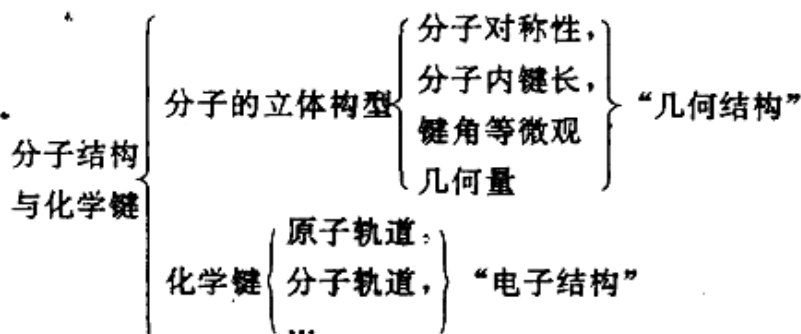
内容提要：

一、“物质结构”的研究对象及主要内容

“物质结构”是研究原子、分子、晶体的结构以及它们和性质之间的关系的一门科学。是化学的一个重要分支。这里所说的结构是微观结构。现代物质结构研究微观结构的武器是量子力学，研究微观结构的层次是：“电子——原子——分子——晶体。”这就决定了物质结构的主要内容应是：量子力

学基础；原子结构；分子结构（共键理论和配合物的配位场理论）；晶体和结构分析方法原理。

化学学科对应的微观结构层次主要是分子结构，在化学反应中，分子将发生变化，分子间原子间的结合将有所改组，因而物质结构的主题是“分子结构与化学键。”这一主题有两个方面的内容：



几何结构要求对读者加强空间立体概念建立的基本训练（如教材中的分子对称性，晶体等部分），解决三度空间问题。电子结构要求解决好“轨道”概念，即化学键问题（共价键和分子结构，配合物结构等。）

同时物质结构根据“结构决定性能，性能反映结构”的基本原则，探讨物质结构与性能之间的关系。

研究物质结构的方法主要有二。一为演绎法即以量子力学的原理（或假设），通过逻辑思维和数学方法处理，来解决原子、分子、晶体的结构问题。二为归纳法，通过一些物理测试手段（如“谱学”、“衍射”等）取得许多结构数据，然后把这些数据总结成规律。如离子半径，键长，电离势，电负性等。方法一涉及到量子化学的基础内容，方法二主要是物理测试方法的基本原理。两者彼此密切联系。前者的基本