

21

世纪高等院校教材  
国家工科基地教材

# 基础结构化学

(第二版)

湖南大学化学化工学院 组编  
张季爽 申成 主编

 科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

湖南大学化学主干课程系列教材

21世纪高等院校教材

国家工科基地教材

# 基础结构化学

(第二版)

湖南大学化学化工学院 组编

张季爽 申 成 主编

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书为《湖南大学化学主干课程系列教材》之一。该套教材克服了原化学基础课程教材体系中重复过多、开课顺序不够合理等诸多弊病,以化学原理为先导,使化学基础课程建立在坚实的理论基础上,构建新的教材体系。

本书第二版进一步优化重组了教学内容,使其更便于教学。调整后的内容主要包括量子力学基础、原子结构与性质、双原子分子结构、分子的对称性、多原子分子的结构、共轭分子的结构、分子的电磁性质和分子间作用力、配位化合物和原子簇的结构、分子结构的实验研究和晶体结构。每章前有内容提要,后有小结和习题,并简编了一些有趣的阅读材料和科学家的思想方法,以尽可能提高读者的知识水平,拓宽视野,了解前沿。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化工、材料、生物、环境等专业的教材,也可供有关科技工作者和自学者参考和阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

基础结构化学/张季爽,申成主编;湖南大学化学化工学院组编. —2版.

—北京:科学出版社,2006

(21世纪高等院校教材·国家工科基地教材)

ISBN 7-03-016425-2

I. 基… II. ①张…②申…③湖… III. 结构化学-高等学校-教材  
IV. O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第129070号

责任编辑:王志欣 刘俊来 / 责任校对:包志虹

责任印制:安春生 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2001年8月第一版 开本:B5(720×1000)

2006年1月第二版 印张:24 1/2

2006年1月第三次印刷 字数:453 000

印数:7 001—10 000

定价:30.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

## 总 序

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳(Boyle R.)确定化学为一门科学,到 19 世纪中叶原子-分子说的建立,四大化学分支——无机化学、分析化学、有机化学、物理化学相继形成,近代化学的框架基本定型。19 世纪末叶,物理学的一些重大发现对化学产生了深刻影响。正如唐敖庆先生为曹阳所著《量子化学引论》序言中所指出的那样,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究的变革之中。在世纪之初,我们可以看到,这一变革虽然还不能说已经完结,但由经典的近代化学转变为现代化学的过程已经完成,现代化学的微观与定量模式已逐步成型。这一发展背景,为 21 世纪初的化学基础课程体系设计提出了如何适应化学学科的发展和时代的要求而调整化学教学内容与方法的课题。

前面说到的现代化学的发展实际上主要是 20 世纪的事,而现在的基础化学教学,则大体上仍然是以在 20 世纪以前即已形成的包括四大化学分支的近代化学为框架构建的。它模拟了各个化学分支的形成过程顺序。这种教学传统在化学教育中似乎已成为不可更改的程式。但教学大纲不断膨胀,新的内容不断增加,更多的数学、计算机、化学工程等方面的新知识也必须补充。即使从教学时数的要求来说,也不能不考虑在化学教学体系与方法上作必要的调整。对近代化学的发展做出过重要贡献的有机分析化学家李比希(Liebig J.)在看到当时化学迅速发展形势时曾说过这样一段话:“化学正在异常迅速地取得成就,而希望赶上它的化学家则处于不断的脱毛状态。不适于飞翔的羽毛从翅膀上脱落下来,而代之以新生的羽毛,这样飞起来就更有力量,更轻快。”李比希讲的话,可以说是化学完成近代化学的发展阶段迈向现代化学的转折前夕的一个写照。今天,我们在化学教育方面也面临一个“脱毛”的问题。

现代化学的一个重要特征是从定性走向定量化。化学量量化的源头大概可以追溯到 18 世纪后半叶里希特(Richter J.)的工作。他首先提出“化学计算”这样的概念。里希特是康德(Kant I.)的学生。康德有一句名言:“在自然科学的各门分支中,只有那些能以数学表述的分支才是真正的科学。”现代化学的定量化进程,可以从它应用的数学工具的不断加深明显看出。现代化学教育必须充分考虑这一背景,必须加强数理基础。

新推出的化学基础课程体系,充分考虑了学科发展趋势与学生学习时数等方面的情况,试图将化学基础课程体系构建在现代化学的微观与定量框架之上。为

省出学时让学生学习更多的包括化学以外的新知识,使知识—能力—素质协调发展,尽量消除原有教学体系中同一概念的低水平反复重复。充分利用中学化学教学为学生提供的感性知识作起点,通过初期的部分实验课程对这些基础知识进行温习与巩固。在大学物理与高等数学这些学习现代化学必不可少的前修课程进行到一定阶段,不让学生的数理基础由于间隔时间过长而淡忘,不失时机地于二、三学期先行开设物理化学与结构化学。然后在较高的微观与定量基础上,学习无机化学、分析化学、有机化学等课程。既可及时运用数理知识,加强化学与数理知识的紧密衔接,又能较早构建化学的理论基础,使基本的化学原理在后续课程中进一步巩固、应用和提高。加强结构—性质—制备—应用之间的紧密联系,尽量从微观与定量层次阐明化学现象的本质。

采用这种较新的思路与体系,突破四大化学的壁垒,对化学课程进行整体设计和整体优化,对教学内容进行精简、重组、优化与更新,从而形成新的基础化学系列教材。从我们4年来的试点实践来看,改革方案和教材是基本可行的。期望这套理工通用的系列新教材能起抛砖引玉的作用。我们期待能有更多的化学教育界同仁一道来推进化学基础教学改革工作,并取得新的突破。

俞汝勤

2001年2月于长沙

## 出版说明

为适应我国科学技术和经济的快速发展,培养 21 世纪需要的高素质复合型人才,我们积极承担了教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究工作。经过多年的教学改革与实践,构建了适合我国国情和未来需要的课程体系、教材体系和教学内容。

根据化学发展既高度综合又高度分化的特点,对化学基础课程和教材体系进行整体设计和优化,对教材内容进行了精简、重组、优化和更新,构建了以化学实验为支柱,以化学基本原理为基础的课程和教材新体系。即将原来的四大化学实验合并为基础化学实验,作为一门独立的课程,分三个阶段进行。第 1 学期开设化学基本操作实验,2~6 学期进行性质、反应、合成试验,第 6 学期开设综合设计实验。理论课程则突破四大化学的壁垒,将原分散在各教材中的化学基本原理集中起来,形成基础物理化学(含结构化学),并增加原子簇化学等新内容,作为化学系列教材的理论基础,于 2、3 学期开设。定性分析合到无机化学,与元素化学紧密结合,浑然一体;将各课程中的配位化学归并到无机化学,并增加溶剂化学、固体化学、材料化学、无机合成、金属有机化学和生物无机化学等新内容,于第 4 学期开设。分析化学将各种滴定分析方法合并为一章,并加强分离与提纯技术和新分析方法等新内容;将原来分散在各课程中的谱学集中到分析化学并予以加强,于 4、5 学期开设。有机化学按化合物元素的组成和键型重新组织章节,增加生物有机化学、有机合成方法和元素有机化学等新内容,在 5、6 学期开设。将物理化学中较艰深和前沿的内容组成现代物理化学于第 7 学期开设。各教材均精选经典,删除陈旧,减少重复,增加新知识、新理论,加强结构-性质-反应-应用之间的紧密联系,从微观层次统一说明化学现象的本质。

根据新的教材体系和内容,在化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的精神指导下,由湖南大学作主编单位,联合太原理工大学、长沙电力学院和湖南师范大学等学校,共同编写了理工通用的化学主干课程系列教材,包括:基础化学实验、基础物理化学(上、下册)、无机化学、分析化学、有机化学共 6 册。其讲义经四届 15 个班试用,广泛征求师生意见并经屈松生教授、俞庆森教授、高盘良教授、周春山教授等校内外专家审稿,多次修改后定稿。该系列教材适用于各层次、各模式的理工科专业的基础化学教学。理科基础化学理论教学时数为 416 左右(物理化学上册 100,下册 76,无机化学 60、分析化学 80、有机化学 100),实验 400

学时左右。工科各专业可根据专业方向、特点和需要选讲教材中的相关内容,对工科不作要求的章节都标注\*记号。工科的理论授课学时为264左右,物理化学(含结构化学)112、无机化学38、分析化学50、有机化学64学时,实验196学时左右。各校可根据实际情况进行调整。

在本系列教材的出版过程中,得到科学出版社和各兄弟院校专家们的大力支持和帮助,在此一并致谢。

本系列教材是教学改革成果,在许多方面都带有研究性和探索性,难免有疏漏、错误和不妥之处,敬请广大师生和专家批评指正。

《湖南大学化学主干课程系列教材》编写委员会

2001年2月

## 第二版前言

本书自第一版面世以来,得到有关兄弟院校广大师生的关注和使用,给予作者巨大鼓励和支持,也提出了不少宝贵的建设性意见,作者特表示衷心地感谢。

通过我们和各兄弟院校三年多来的教学实践,发现本书部分内容需要修改和补充。根据社会需要和出版社的要求,为使本书具有更广泛的使用性和可读性,进一步优化重组教学内容,在新版中作部分调整:将原《基础物理化学(下册)》(结构化学)改名为《基础结构化学》单独编排;增写配合物的结构(申成编写,张季爽进行修改和校订)与原有的“原子簇化学”合并为第8章“配位化合物和原子簇的结构”,删去硼烷的合成和过渡金属簇合物的催化作用等小节;原“分子光谱”章改为“分子结构的实验研究”,并补充分子光谱项和光电子能谱两节(均为张季爽编写);其他章节都作了相应的精简、完善和修改;为了便于学生学习和思考,将原排在章后的思考题,分别穿插在相关小节后,使思考题与教材内容紧密结合;书前增加符号表,便于学生阅读。全书由张季爽教授统一修订并最后定稿,申成教授通阅全书,并提出不少宝贵的修改意见。

作者诚挚地感谢华东交通大学等兄弟院校同行学者的关怀和帮助,感谢科学出版社刘俊来、王志欣和卢秀娟等编辑的辛勤劳动,并热忱期待读者的批评和指正。

编者

2005年2月于长沙岳麓山



## 第一版前言

《基础物理化学》是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究成果之一。本书是根据教育部化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的要求,而编写的化学主干课程系列教材的第二部。

根据整体优化的原则,将原来分散在四大化学中的基本原理集中起来,形成《基础物理化学》(含结构化学),作为化学系列教材的理论基础,提前开设。即将原无机化学中的物质的状态、原子结构、分子结构、溶液、化学热力学、化学反应速度、化学平衡、电解质溶液、氧化还原反应等,分析化学中的四大平衡、光谱原理等,有机化学中的杂化轨道理论、分子轨道理论、休克尔分子轨道和分子轨道对称守恒原理等内容归并到《基础物理化学》的相应章节,使其内容有机结合,浑然一体。原结构化学中的配位化学集中到无机化学,谱学集中到分析化学并予以加强。群论和其他艰深及前沿内容,构成现代物理化学,在高年级开设。这样做,既避免重复、精减学时,又增强了化学主干课的系统性、逻辑性和科学性,促进各课程之间的联系与渗透,提高水平,形成以微观和定量为基础的原理—性质—应用紧密联系的系列教材。

课堂讲授不宜精雕细刻,讲得过细过宽,应删除非基础性的、细节性的、衍生的和陈旧的知识,精选基础性的知识,予以加强和突出。对于基础知识的要求,化工与化学大体相同,为此,我们编写了理工通用的这套教材。教材内容分为基本要求的内容、提高的内容和扩展知识的内容三个层次。前两个内容可根据学时和专业性质进行选讲,后者可供学生阅读。

本书力求将国内外教材的精华结合起来,取长补短,编写适合我国国情和需要的教材。写作时,力图做到概念、原理清晰准确,特别重视概念、结论的物理意义、推理思路和思维方法,让学生学会用简单的物理模型分析问题。对于有些用较少的数学运算就能得到的结论,并不回避,通过严格的数学推导,加强对学生进行数理分析的训练。对于那些较繁冗的数学推导和运算给予省略,直接给出结论及其物理意义。为了培养学生的科学思维 and 创新能力,在讲述科学发现时,适当地介绍科学发展的辩证过程、著名科学家的思维方法和功绩。注意以生产、生活和自然界的事例阐明科学原理和概念,尽早渗入应用,理论联系实际。强调前后知识的衔接与呼应,以增强教材的条理性、系统性和逻辑性。尽量避免同层次重复,增加新知

识、新理论,以求体系新、内容精。

在写作风格上,力求文字规范、精练简明、形象生动,富有启发性。由于物理化学比较难学,又提前开课,故尽可能写得深入浅出,通俗易懂,阐述清楚,便于阅读。

为便于自学,每章前有内容提要,章后有小结,重点难点内容有典型例题,有助于学生进行概括与总结,深入理解各章基本内容。为加强对概念的理解,每章后附有富有启发性的思考题、基础计算题与综合计算题,并附有科学家与其思想方法或科学展望。另外书末附有关键词和人名索引,便于查询。

胡瑶村教授应邀撰写了第4、5、8、9章初稿;刘跃龙讲师撰写了第1章初稿;肖晓明教授撰写了第11章初稿;第2、3、6、7、10章、绪论、1至11章内容提要、小结、科学家及其思想方法和科学展望,由蔡炳新教授撰写,并任上册主编。张季爽教授撰写了第12、13、15、17、18、19、20章;第14、16、21章由申成教授撰写。张季爽还编写第12~21章科学家及其思想方法和科学展望。书中插图由张银莲老师描绘。

屈松生、俞庆森、高盘良、曹维良、方正、高倩蕾和刘其成等教授审阅了书稿。作者对他们所提出的宝贵意见表示衷心感谢。

作者特别感谢俞汝勤院士的支持和指导。科学出版社刘俊来和湖南大学出版社俞涛等先生为本书的出版付出了辛勤的劳动,谨致谢意。

书后所引用论文或著作对本书的编写给予了莫大的启示、支持和鼓舞,在此一一致谢。

本书的编排体系、内容取舍和深浅难易等方面都带有探索性,疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2001年2月于长沙岳麓山

## 符 号 表

$\Psi, \psi$	波函数
$\epsilon, E$	能量
$h$	普朗克常量
$n$	量子数、主量子数、成单电子数
$\nu$	频率
$\rho$	光子密度、概率密度
$m$	质量
$c$	光速
$p$	动量
$W_0$	逸出功
$v$	速度
$\tilde{\nu}$	波数
$\tilde{R}$	氢原子的里德伯常数
$\lambda$	波长
$h$	角动量的玻尔单位
$a_0$	玻尔半径
$P$	概率
$E$	总能量
$T, E_k$	动能
$V$	势能
$\hat{p}$	动量算符
$\hat{L}^2$	角动量平方算符
$\nabla^2$	拉普拉斯算符
$\hat{H}$	哈密顿算符(能量算符)
$\hat{V}$	势能算符
$\hat{T}$	动能算符
$C$	线性组合系数
$R(r)$	径向波函数
$Y(\theta, \varphi)$	角度波函数
$D(r)$	径向分布函数
$\mu$	磁矩

$\mu_B$	玻尔磁子、磁矩的自然单位
$m$	磁量子数
$l$	角量子数
$s$	自旋量子数
$m_s$	自旋磁量子数
$I$	电离能
$Y$	电子亲和能
$\chi$	电负性
$L$	原子的总轨道角量子数
$M_l$	原子的总轨道磁量子数
$S$	原子的总自旋角量子数
$M_s$	原子的总自旋磁量子数
$J$	原子的总角量子数
$M_J$	原子的总磁量子数
$S_{ab}(S)$	重叠积分
AO	原子轨道
MO	分子轨道
K, L, M, N, O, P	电子壳层符号
$H_{aa}(\alpha)$	库伦积分
$H_{ab}(\beta)$	交换积分
$\sigma, \pi, \dots$	分子轨道类型
s, p, d, f, ...	原子轨道类型
$E, \hat{E}$	恒等元素和恒等操作
$C, \hat{C}$	旋转轴和旋转操作
$\sigma, \hat{\sigma}$	对称面和反映操作
$i, \hat{i}$	对称中心和反演操作
$S_n, \hat{S}_n$	像转轴和像转操作
$C_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd}, T_d, O_h, \dots$	分子点群符号
HMO	休克尔分子轨道法
$DE_\pi$	$\pi$ 电子的离域能
$\pi_n^m$	离域 $\pi$ 键类型
$q$	电荷密度
$p_{ab}$	键级、键序
$F$	自由价
$\mu$	偶极矩

$\alpha$	极化率
$\epsilon(\epsilon_r)$	介质的介电常数(相对介电常数)
$n$	折光率
$P$	摩尔极化度
$R_m$	摩尔折射度
$\chi_m$	摩尔磁化率
$E_K$	永久偶极矩间的静电作用能(葛生力)
$E_D$	永久偶极矩和诱导偶极矩间的诱导能(德拜力)
$E_l$	色散力(伦敦力)
$D_0$	热力学离解能
$D_c$	光谱学离解能
EAN	18 电子规则(有效原子序数法则)
$I$	转动惯量
$\mu$	折合质量
$J$	转动量子数
$B$	转动常数
$k, k_B$	力常数、玻尔兹曼常数
$v$	振动量子数
$\chi$	非谐振常数
$\Delta$	晶体场分裂能
$D_q$	场强参数
$P$	电子的成对能
CFT	晶体场理论
CFSE	晶体场稳定化能
$S$	分子的总自旋量子数
$\Lambda$	分子的总轨道角动量键轴分量量子数
$\Sigma$	分子的总自旋角动量键轴分量量子数
$\Omega$	分子的总角动量键轴分量量子数
$E_b$	原子或分子中电子的结合能
XPS	X 射线光电子能谱
ESCA	化学分析电子能谱
UPS	紫外光电子能谱
AES	俄歇电子能谱
$P$	简单格子
$I$	体心格子

---

$F$	面心格子
$R$	三方格子
$C$	底心格子
$(hkl)$	晶面指数(米勒指数)
$I$	倒反操作
$M$	反映操作
$L(\alpha)$	旋转操作
$L(\alpha)I$	旋转倒反操作
$T$	平移操作
$L(\alpha)T$	螺旋旋转操作
$MT$	滑移反映操作
$U$	晶格能

《湖南大学化学主干课程系列教材》

编写委员会

主任委员 俞汝勤

副主任委员 王柯敏 郭灿城 旷亚非 张季爽

委 员 (以姓氏笔画为序)

毛友安 申 成 何凤姣 张正奇

陈贻文 陈新斌 肖晓明 林辉祥

胡瑶村 高孝恢 高倩蕾 蔡炳新

# 目 录

总序

出版说明

第二版前言

第一版前言

符号表

<b>1 量子力学基础</b> .....	1
* 1.1 量子论的形成 .....	2
1.2 实物粒子的波粒二象性 .....	7
1.3 物质波的表达及意义 .....	10
1.4 测不准原理 .....	12
1.5 量子力学的基本假设与薛定谔(Schrödinger)方程 .....	14
* 1.6 势阱中自由粒子的运动 .....	21
小 结 .....	27
习 题 .....	27
科学家及其思想方法——从量子假设看普朗克的思想方法 .....	29
科学展望——超晶格和量子阱的研究 .....	30
<b>2 原子结构与性质</b> .....	32
2.1 单电子原子的薛定谔方程及其解 .....	32
2.2 单电子原子的状态 .....	38
2.3 原子轨道和电子云的图形表示 .....	42
2.4 单电子原子的量子数和力学量 .....	47
2.5 电子的自旋运动与泡利原理 .....	51
2.6 多电子原子的结构 .....	55
2.7 原子的电子层结构和元素周期系 .....	67
2.8 元素基本性质的周期性 .....	70
* 2.9 原子的能级和光谱 .....	79
小 结 .....	85
习 题 .....	86
科学家及其思想方法——光量子论和爱因斯坦的思想方法 .....	87
科学展望——玻色-爱因斯坦凝聚质(BEC) .....	88



<b>3 双原子分子结构</b> .....	89
3.1 离子键理论 .....	89
3.2 氢分子离子的结构 .....	90
3.3 分子轨道理论 .....	99
3.4 氢分子的结构 .....	107
3.5 价键理论 .....	112
3.6 同核双原子分子的结构 .....	112
3.7 异核双原子分子的结构 .....	117
小 结 .....	120
习 题 .....	120
科学家及其思想方法——原子结构的量子理论和玻尔的思想方法 .....	121
<b>* 4 分子的对称性</b> .....	123
4.1 对称元素和对称操作 .....	123
4.2 分子点群 .....	127
4.3 分子点群的确定 .....	133
4.4 分子的对称性和旋光性 .....	134
小 结 .....	136
习 题 .....	137
科学家及其思想方法——类比法与波动力学的形成 .....	138
科学展望——绿色化学 .....	140
<b>5 多原子分子的结构</b> .....	143
5.1 杂化轨道理论 .....	143
* 5.2 定域和离域 MO 及饱和多原子分子结构 .....	154
5.3 缺电子分子的结构 .....	159
小 结 .....	161
习 题 .....	162
科学家及其思想方法——鲍林的科学贡献和研究方法 .....	163
<b>6 共轭分子的结构</b> .....	165
6.1 休克尔分子轨道法(HMO) .....	165
6.2 苯的离域 $\pi$ 键 .....	171
6.3 离域 $\pi$ 键的形成条件和类型 .....	175
6.4 分子图和共轭分子的性质 .....	178
6.5 分子轨道的对称性和反应机理 .....	185
小 结 .....	190
习 题 .....	190