

● 北京大学物理化学丛书

结构化学基础

周公度 编著

JIEGOUHUAXUE
JICHU



北京大学出版社

结构化学基础

周公度 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

本书是北京大学化学系结构化学（即物质结构）基础课所用的教材。内容主要包括：量子力学基础知识、原子的结构和性质、分子的结构和性质、化学键理论、晶体化学、研究结构的实验方法等。本书注重介绍结构化学的基本原理，同时也反映结构化学的新成就和新进展，以及作者在教学中的经验和体会。

本书可供综合大学和师范院校化学系作结构化学（即物质结构）的教材，也可供工科院校作教材或教学参考书、科技人员进修学习的参考书。

结 构 化 学 基 础

周公度 编著

责任编辑：段晓青

北京大学出版社出版

（北京大学校内）

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米 32开本 15 625页 100千字

1989年4月第1版 1989年9月第2次印刷

印数：5,001—10,000册

ISBN 7-301-00687-X/0·127

定价：4.25元

序 言

本书是作者根据在北京大学化学系教授结构化学时所用的讲义以及教学心得体会编写而成。

作者认为结构化学基础中应当包括下面两个核心内容：一是描述微观粒子运动规律的波函数，即原子轨道和分子轨道，通过轨道的相互作用了解化学键的本质；二是分子和晶体中原子的空间排布，了解分子和晶体的立体结构。这两部分内容是学生进入结构化学园地所必经的台阶。另外为了使学生学好结构化学，要引导学生注意实验基础、注意理论和实际的联系，了解‘结构决定性能，性能反映结构’的结构和性能相互联系的原则。所以在编写教材时，作者除注意正确阐述各个理论的实验依据、基本原理的正确表达外，还注意选择适当实例，沟通‘结构-性能-应用’的渠道，注意基本原理和实际应用的联系，启迪学生的思维，提高解决实际问题的能力。

教学工作是一项不断继承和发展的集体事业。本书的编写出版也是集体的劳动成果。

早在五十年代，唐有祺教授和徐光宪教授为化学系学生开设了结晶化学和物质结构两门基础课，编写了相应的教材，为本课程打下了坚实的基础。两位老师在化学系进行的教学实践和科学研究的思想、方法和成果，是作者编写本书的重要依据。

赵深、谢有畅、邵美成、桂琳琳、林炳雄、郝润蓉、徐晓杰、张婉静等同志多年来在从事结构化学课的教学工作中，积累了丰富的教学资料和教学经验。谢、邵两位同志还合编了《结构化学》。他们都为作者从事教学和本书的编写提供了重大的帮助。

在作者从事本课程的教学过程中，郭国霖、张玉芬、段连运、张泽莹、金祥林、潘佐华、杨清传、刘英骏、卜乃瑜、赵璧英、褚德莹、蔡小海、李旺荣、郭沁林、章士伟、李翠娟、徐万丽以及许多位参加教学实习的研究生和进修教师积极参加了本课程的教学工作，对改进教学、提高教学质量作出了重大的努力，不仅使教学工作顺利完成，也为本教材的编写提供了很大的帮助。特别是张玉芬和段连运两位同志，从事本课程教学工作时间较长，在本教材中有一部分习题和实习是他们编写的。

本书的出版还得到北京大学出版社孙德中和赵学范同志的关心和帮助，以及本书责任编辑段晓青同志认真细致的编辑工作。

作者谨向上述同志们表示衷心的感谢。

在我多年的教学工作中一直得到我的导师唐有祺教授的关心和指导，本书的编写出版正是得益于此的结果。

由于作者水平所限，加以本书涉及的面很广，有些内容又非作者之所长，错误和缺点在所难免，谨请读者给予批评指正。

周公度

1987年8月2日于北京大学

绪 言

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构，研究原子和分子的运动规律，研究物质的结构和性能关系的科学，是化学的一个重要分支。这里所指的结构和运动规律，涉及原子和分子层次的空间排布，涉及微观粒子所遵循的量子力学规律，它包括原子中电子的分布和能级，分子的化学组成、分子的空间构型和构象、分子中电子的分布、化学键的性质和分子的能量状态、晶体中原子的空间排布、晶体的能量状态等内容。结构化学根据结构决定性能、性能反映结构的基本原则，探讨物质的结构与性能间的联系。随着科学的发展，结构化学已成为化学中的一个重要分支。

结构化学包含许多有用的概念和知识，许多重要的规律和原理，并且发展和改进许多研究方法和实验手段，它的内容在不断发展，它对化学学科的重要性日益增加。一方面结构化学利用现代技术，不断武装自己，丰富自己的内容，现在每年都积累大量的结构数据，为归纳总结结构化学的规律和原理作基础。另一方面结构化学根据总结所得的规律和理论，指导化学实践，将结构和性能联系起来，用以设计合成的途径，探讨产品的分析方法，改进产品的质量，开拓产品的用途。

在学习结构化学时，要重视从衍射法、光谱法和磁共振法等实验所得的实验数据，以及产品表现出来的性能，这是我们认识物质结构的第一性内容。一切概念和原理都来源于实践，而所得理论的正确性又要由实践来检验。要重视微观粒子运动所遵循的量子力学规律，掌握微观现象的特点，努力把物理概念和数学表达式密切地联系起来。要重视结构和性能间的联系，了解产生各

种物质具有其特性的结构根源，了解各种结构所必然出现的性能，了解理论的实际应用，加深对事物本质的认识。学以致用，通过学习能更有效地为社会主义四个现代化的建设服务。

本书采用国际单位制（SI），在阅读其他参考书时，要注意单位和表达式等方面的关系。

本书是作者多年从事教学工作的经验总结，在编写过程中，参考了有关教材和文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为高等院校物理专业及相关专业教材，也可供从事物理工作的工程技术人员参考。

本书共分八章，第一章为力学，第二章为热学，第三章为电磁学，第四章为光学，第五章为波动学，第六章为近代物理，第七章为原子核物理，第八章为粒子物理。本书力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为高等院校物理专业及相关专业教材，也可供从事物理工作的工程技术人员参考。

目 录

绪 言.....	(ix)
第一章 量子力学基础知识	(1)
1.1 微观粒子的运动特征.....	(1)
1.1.1 黑体辐射和能量量子化.....	(1)
1.1.2 光电效应和光子.....	(3)
1.1.3 实物微粒的波粒二象性.....	(5)
1.1.4 测不准原理.....	(10)
1.2 量子力学基本假设.....	(13)
1.2.1 波函数和微观粒子的状态.....	(14)
1.2.2 力学量和算符.....	(16)
1.2.3 本征状态、本征值和 Schrodinger 方程.....	(18)
1.2.4 态叠加原理.....	(20)
1.2.5 Pauli 原理.....	(22)
1.3 箱中粒子的 Schrodinger 方程及其解	(24)
习题一	(31)
第二章 原子的结构和性质	(34)
2.1 单电子原子的 Schrodinger 方程及其解	(37)
2.1.1 单电子原子的 Schrodinger 方程.....	(37)
2.1.2 变数分离法.....	(40)
2.1.3 Φ 方程的解.....	(41)
2.1.4 单电子原子的波函数.....	(43)
2.2 量子数的物理意义.....	(45)
2.3 波函数和电子云的图形.....	(49)
2.3.1 ψ - r 图和 ψ^2 - r 图.....	(50)

2.3.2	径向分布图	(51)
2.3.3	原子轨道等值线图	(52)
2.4	多电子原子的结构	(59)
2.4.1	多电子原子的 Schrodinger 方程及其近似解	(59)
2.4.2	原子轨道能和电子结合能	(62)
2.4.3	基态原子的电子排布	(72)
2.5	原子光谱	(75)
2.5.1	电子的状态和原子的能态	(75)
2.5.2	单电子原子光谱	(79)
2.5.3	多电子原子光谱	(82)
2.5.4	原子光谱的应用	(85)
2.6	元素的周期性质	(88)
2.6.1	原子的电离能	(88)
2.6.2	原子的电子亲和能	(90)
2.6.3	原子的电负性	(91)
2.6.4	元素的周期性和周期表	(94)
	习题二	(96)
第三章 双原子分子的结构和性质		(99)
3.1	H_2^+ 的结构和共价键本质	(99)
3.1.1	H_2^+ 的 Schrodinger 方程	(100)
3.1.2	变分法解 Schrodinger 方程	(100)
3.1.3	积分 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的意义和 H_2^+ 的结构	(103)
3.1.4	共价键的本质	(103)
3.2	分子轨道理论和双原子分子的结构	(103)
3.2.1	简单分子轨道理论	(103)
3.2.2	分子轨道的分布特点和分类	(111)
3.2.3	同核双原子分子的结构	(114)
3.2.4	异核双原子分子的结构	(115)
3.3	H_2 分子的结构和价键理论	(120)
3.3.1	价键法解 H_2 的结构	(120)

3.3.2	价键理论	(124)
3.3.3	价键理论 (VB) 和分子轨道理论 (MO) 的比较	(126)
3.4	分子光谱	(129)
3.4.1	分子光谱简介	(129)
3.4.2	双原子分子的转动光谱	(132)
3.4.3	双原子分子的振动光谱	(135)
3.4.4	Raman 光谱	(145)
3.4.5	分子的电子光谱	(147)
3.5	电子能谱	(148)
3.5.1	原理	(148)
3.5.2	双原子分子的电子能谱	(150)
	习题三	(155)

第四章 分子的对称性 (158)

4.1	对称操作和对称元素	(159)
4.1.1	旋转轴和旋转操作	(159)
4.1.2	对称中心和反演操作	(162)
4.1.3	镜面和反映操作	(163)
4.1.4	反轴和旋转反演操作	(164)
4.1.5	映轴和旋转反映操作	(165)
4.2	对称操作群与对称元素的组合	(167)
4.2.1	群的定义	(167)
4.2.2	群的乘法表	(168)
4.2.3	对称元素的组合	(170)
4.3	分子点群	(172)
4.3.1	分子点群的分类	(172)
4.3.2	分子所属点群的判别	(179)
4.4	分子的对称性和分子的旋光性	(181)
4.5	分子的偶极矩和极化率	(183)
4.5.1	分子的偶极矩和分子的结构	(184)

4.5.2 分子的诱导偶极矩和极化率.....	(188)
4.6 群的表示	(190)
4.6.1 对称操作的表示矩阵.....	(190)
4.6.2 特征标的性质和特征标表.....	(193)
4.6.3 特征标表应用举例.....	(195)
习题四	(199)
第五章 多原子分子的结构和性质	(202)
5.1 价电子对互斥理论(VSEPR)	(202)
5.2 杂化轨道理论	(206)
5.3 离域分子轨道理论.....	(213)
5.4 HMO和共轭分子的结构	(218)
5.4.1 HMO 理论.....	(218)
5.4.2 丁二烯的 HMO 处理.....	(220)
5.4.3 环状共轭多烯的 HMO 处理.....	(225)
5.4.4 离域 π 键与分子性质.....	(227)
5.5 分子轨道的对称性和反应机理.....	(231)
5.5.1 有关化学反应的一些原理和概念.....	(231)
5.5.2 前线轨道理论.....	(232)
5.5.3 分子轨道对称守恒原理.....	(235)
5.6 共价键的键长和键能	(238)
5.6.1 共价键的键长和原子的共价半径.....	(238)
5.6.2 共价键键能.....	(240)
5.7 分子间作用力和分子的大小形状	(244)
5.7.1 分子间作用力.....	(244)
5.7.2 范德华引力和范德华半径.....	(246)
5.7.3 分子的大小和形状.....	(249)
5.8 核磁共振谱	(254)
5.8.1 核磁矩和核磁共振的一般原理.....	(254)
5.8.2 化学位移.....	(257)
5.8.3 核的自旋-自旋偶合作用.....	(260)

习题五	(262)
-----------	-------

第六章 配位化合物的结构和性质

(266)

6.1 概述	(266)
6.1.1 配位体	(266)
6.1.2 配位化合物结构理论的发展	(269)
6.2 配位场理论	(272)
6.2.1 ML_6 八面体的分子轨道	(272)
6.2.2 八面体场的分裂能 Δ_0	(274)
6.2.3 配位场稳定化能与配位化合物的性质	(276)
6.2.4 配位化合物的热力学稳定性	(282)
6.2.5 其他多面体的配位场	(284)
6.3 π 键配位化合物的结构和性质	(286)
6.3.1 金属羰基配位化合物和小分子配位化合物	(287)
6.3.2 不饱和烃配位化合物	(289)
6.3.3 环多烯和过渡金属的配位化合物	(290)
6.3.4 等瓣相似规则	(291)
6.3.5 配位化合物中原子的原子价	(295)
6.3.6 配位催化作用	(297)
6.4 过渡金属原子簇化合物的结构和性质	(298)
6.4.1 簇化合物的几何构型	(299)
6.4.2 簇化合物中M—M间的多重键	(300)
6.4.3 簇化合物的催化性能	(304)
习题六	(305)

第七章 晶体的点阵结构和晶体性质

(308)

7.1 晶体结构的周期性和点阵	(308)
7.1.1 晶体结构的特征	(308)
7.1.2 点阵和结构基元	(310)
7.1.3 点阵单位	(315)
7.1.4 晶体的缺陷	(317)

7.2	晶体结构的对称性	(319)
7.2.1	晶体的对称元素和对称操作	(319)
7.2.2	晶胞	(322)
7.2.3	晶系	(323)
7.2.4	晶体的空间点阵型式	(325)
7.2.5	晶体学点群	(327)
7.2.6	空间群	(328)
7.2.7	点阵点、直线点阵和平面点阵的指标	(331)
7.3	晶体结构的表达及应用	(334)
7.4	晶体的X射线衍射	(340)
7.4.1	X射线的产生及其性质	(341)
7.4.2	衍射方向	(343)
7.4.3	衍射强度	(347)
7.4.4	单晶衍射法	(349)
7.4.5	多晶衍射法	(352)
	习题七	(358)
第八章 金属的结构和性质		(362)
8.1	金属键和金属的一般性质	(362)
8.1.1	金属键的“自由电子”模型	(362)
8.1.2	固体能带理论	(365)
8.2	球的密堆积和金属单质的结构	(369)
8.2.1	等径圆球的堆积	(369)
8.2.2	金属单质的结构概况	(373)
8.2.3	金属原子半径	(374)
8.3	合金的结构和性质	(377)
8.3.1	金属固溶体的结构	(377)
8.3.2	金属化合物的结构	(379)
8.3.3	金属间隙化合物的结构	(383)
8.4	金属表面的结构	(387)
	习题八	(389)

第九章 离子化合物的结构化学 (391)

9.1 离子晶体的若干简单结构型式 (391)

9.2 离子键和点阵能 (396)

9.2.1 点阵能的计算和测定 (396)

9.2.2 点阵能的应用 (401)

9.2.3 键型变异原理 (403)

9.3 离子半径 (406)

9.3.1 离子半径的测定 (407)

9.3.2 有效离子半径 (412)

9.3.3 离子半径的变化趋势 (412)

9.4 离子配位多面体及其连接规律 (414)

9.4.1 正负离子半径比和离子的配位多面体 (414)

9.4.2 配位多面体的连接 (416)

9.4.3 离子晶体结构的 Pauling 规则 (417)

9.4.4 键价方法 (419)

9.5 硅酸盐的结构化学 (422)

9.5.1 概述 (422)

9.5.2 SiO_2 的结构 (423)

9.5.3 各类硅酸盐的结构特点 (425)

9.5.4 沸石分子筛 (428)

习题九 (431)

第十章 非金属元素的结构化学 (435)

10.1 非金属元素的结构特征 (435)

10.1.1 非金属单质的结构特征 (435)

10.1.2 非金属化合物的结构特征 (438)

10.2 硼烷和有关化合物的结构 (442)

10.2.1 硼烷 (443)

10.2.2 金属烷基化合物 (446)

10.3 氢的结构化学和氢键 (449)

10.3.1	氢的存在形式	(449)
10.3.2	氢键	(451)
10.3.3	水的结构化学	(455)
	习题十	(462)
附录一 实习		(463)
实习 1	原子轨道空间分布图的描绘	(463)
实习 2	H_2 能量曲线的绘制	(464)
实习 3	分子的立体构型和分子的性质	(465)
实习 4	苯的 HMO 处理	(467)
实习 5	点阵和晶胞	(468)
实习 6	多晶 X 射线衍射法	(469)
实习 7	等径圆球的堆积	(471)
实习 8	离子晶体的结构	(474)
附录二 参考书		(475)
附录三 单位、物理常数和换算因子		(476)
附录四 习题答案 (挑选)		(479)

第一章 量子力学基础知识

1.1 微观粒子的运动特征

电子、原子、分子和光子等微观粒子，具有波粒二象性的运动特征，它们表现的行为，在一些场合显示粒性，在另一些场合又显示波性。对这种波粒二象性的认识是和本世纪物理学的发展密切联系的，是本世纪初期二十多年自然科学发展的集中体现。1900年以前，物理学的发展处于经典物理学阶段，它由 Newton（牛顿）的经典力学，Maxwell（马克斯韦）的电、磁和光的电磁波理论，热力学和统计物理学等组成。这些理论构成一个相当完善的体系，对当时常见的物理现象都可以从中得到说明。但是事物总是不断向前发展的，人们的认识也是不断发展的。在经典物理学取得上述成就的同时，通过实验又发现了一些新现象，它们是经典物理学理论无法解释的。下面简要讨论黑体辐射、光电效应、电子波性等几个经典物理学无法解释的现象，说明微观粒子的运动特征。

1.1.1 黑体辐射和能量量子化

黑体是一种能全部吸收照射到它上面的各种波长辐射的物体。带有一个微孔的空心金属球，非常接近于黑体，进入金属球小孔的辐射，经过多次吸收、反射，使射入的辐射实际上全部被吸收。当空腔受热时，空腔壁会发出辐射，极小部分通过小孔逸出。黑体是理想的吸收体，也是理想的发射体，当把几种物体加热到同一温度，黑体放出的能量最多。用棱镜把黑体发射的各种频率的辐射分开，就能在指定狭窄的频率范围内测量黑体辐射的

能量。若以 E_ν 表示黑体辐射的能量, $E_\nu d\nu$ 表示频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 范围内、单位时间、单位表面积上辐射的能量。以 E_ν 对 ν 作图, 得能量分布曲线。图 1.1.1 示出不同温度下实验观测到的黑体的能量分布曲线。 E_ν 的 SI 单位为 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

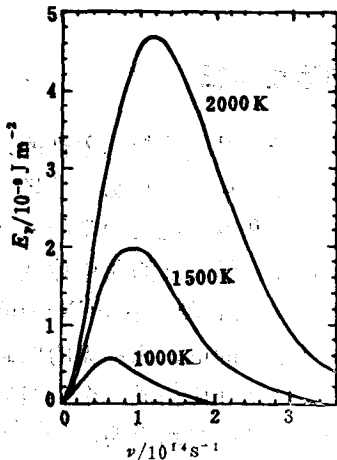


图 1.1.1: 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

由图中不同温度的曲线可见, 随着温度(T)的增加, E_ν 的极大值向高频移动。例如将一块金属加热, 开始发红光, 然后依次变为橙色、白色和蓝白色。许多物理学家试图用经典热力学和统计力学理论来解释此现象。其中比较好的有 Rayleigh-Jeans(瑞利-金斯)把分子物理学中能量按自由度均分原则用到电磁辐射上, 得到辐射强度公式, 它和实验结果比较, 在长波长处很接近实验曲线,

而在短波长处与实验显著不符。另一位是 Wien(维恩), 他假设辐射按波长的分布类似于 Maxwell 的分子速度分布, 所得公式在短波处与实验比较接近, 但长波处与实验曲线相差很大。1900 年 Planck(普朗克)在深入分析实验数据和经典力学的计算基础上, 假定黑体中的原子或分子辐射能量时作简谐振动, 它只能发射或吸收频率为 ν 、数值为 $\epsilon = h\nu$ 的整数倍的电磁能, 即频率为 ν 的振子发射的能量可以等于 $0h\nu, 1h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ (n 为整数) 等。它们出现的几率之比为: $1:e^{-h\nu/kT}:e^{-2h\nu/kT}:\dots:e^{-nh\nu/kT}$ 。因此, 频率为 ν 的振动的平均能量为

$$\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

由此可得单位时间、单位表面积上辐射的能量