



高等学校教材

简明结构化学教程

第二版 ◀

夏少武 编著



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

简明结构化学教程

第二版

夏少武 编著

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

简明结构化学教程/夏少武编著. —北京: 化学工业出版社

高等学校教材

ISBN 7-5025-1507-0

I. 结… II. 夏… III. 结构化学-高等学校-教学参考资料 IV. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 03165 号

高等学校教材
简明结构化学教程

第二版

夏少武 编著

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12¼ 字数 324 千字

2001 年 9 月第 2 版 2001 年 9 月北京第 3 次印刷

ISBN 7-5025-1507-0/G·391

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

结构化学，主要是研究原子、分子和晶体结构以及结构与性能之间相互关系的一门基础科学。近几十年，这门科学获得迅速发展，结构化学观点不仅渗透到化学各个分支学科领域，同时在生物、材料、矿冶、地质等技术科学中也得到应用。

本书对第一版的内容进行了修改与补充，增加了分子对称性一章（第三章），重写了配合物分子轨道理论初步介绍（第六章四节）与金属键和金属的一般性质（第九章九节）两节。增加了习题答案和索引，改正了原书的印刷错误。

本书在内容的选材上突出了实用性。选择了化学键理论（四、五、六章）、分子光谱（八章）、晶体化学（九章）等为主要内容，使学生通过对化学键理论的学习，为深入学习有关的知识打下基础；通过对分子光谱的学习，为应用红外、紫外——可见光谱对物质进行定性定量分析打下基础；通过对晶体组成结构与性能之间关系的学习，为催化、材料科学的学习打下基础。考虑到物质的物理性质在工程中应用较多，还编写了分子的物理性质及弱化学键一章（七章）。其他章节的介绍都是为以上内容服务的。如第一章只讲清楚本书所必需的量子力学基础知识。第二章主要介绍构成化学键的基石——原子轨道。第三章通过对分子对称性的介绍，目的是认识分子结构的特点，以求说明分子的有关性质，并为深入学习广泛应用于化学键理论、光谱和晶体结构等打下基础。章末附有习题，便于学生学习。

结构化学所介绍的理论内容较深，开始学习有一定难度，尤其第一章量子力学基础知识，它是本书的难点。根据多年的教学体会，以戴维逊-革末电子衍射实验为中心讲述电子的波粒二象性，阐明德布罗意波的统计解释；以假设形式介绍量子力学基本原理，

是比较成功的。

本书主要是为 40 学时左右的选修课、65 学时左右的必修课编写的。对于有“*”的标题，40 学时选修课可不讲；对有“**”的标题，根据教学情况可讲部分内容。对于 65 学时必修课，则可考虑讲授本书的绝大部分内容。

本书的主要对象是化工类及有关专业的大学生、研究生。

在此特别要感谢南开大学赵学庄教授；福州大学陈天明教授；哈尔滨工业大学徐崇泉教授；北京化工大学曹维良教授；西北轻工业学院李临生教授；广东工学院黄柳书教授；华东理工大学马树人教授等提出的宝贵意见，作者根据这些意见对本书进行了修改和补充。

本书是山东省改革试点课程系列教材之一，获得 2001 年山东省教学成果奖。

由于本人水平有限，书中的缺点和错误，敬请读者批评指正。

夏少武

2001 年于青岛

内 容 提 要

本书从工科院校化工类专业的培养目标和教学特点出发,简明扼要地讲述了结构化学的基本内容。在选材上突出了实用性、注重理论与应用的结合。全书共分九章:量子力学基础知识、原子结构和性质、分子的对称性、分子轨道理论、价键理论、配合物的化学键理论、分子的物理性质及弱化学键、分子光谱、晶体结构、每章都附有基本例题解。并附有习题、习题答案及索引。全书主题清晰、文字深入浅出。在基本概念、原理的介绍上尽量反映当代水平。

本书可作为高等院校应用化学专业和化学工艺专业的结构化学教材,也可作为科技人员的参考用书。

目 录

第一章 量子力学基础知识	1
一、量子力学实验基础	1
1. 光的波粒二象性	1
2. 实物粒子的波粒二象性	2
3. 德布罗意波的统计解释	4
* 二、不确定关系	6
三、量子力学的基本假设	8
1. 态函数	9
2. 力学量与算符	12
3. 薛定谔 (Schrodinger) 方程	14
4. 态叠加原理	16
5. 态函数的合格条件	16
四、金属中自由电子的运动	18
1. 能量	21
2. 态函数	22
五、基本例题解	24
习题	27
第二章 原子的结构和性质	29
一、类氢原子体系的薛定谔方程及解	29
1. 类氢原子体系的薛定谔方程	29
2. 分离变量法	31
3. 三个方程的求解与量子数	32
4. 类氢原子的态函数	37
5. 原子轨道	38
* 二、角量子数和磁量子数的物理意义	40
1. 主量子数 n	40
2. 角量子数 l	40

3. 磁量子数 m	41
三、类氢原子的原子轨道和电子云图形	42
1. 概述	42
2. 原子轨道的径向部分与电子云径向部分	43
3. 原子轨道角度分布与电子云角度分布	46
四、多电子原子	50
1. 氢原子的薛定谔方程	51
2. 中心力场模型	52
3. N 电子原子的薛定谔方程	54
4. 屏蔽效应和钻穿效应	55
五、电子的自旋	58
1. 施登-盖拉赫 (Stern-Gerlach) 实验	58
2. 电子自旋假设	59
** 六、基态原子核外电子排布的原则	61
1. 保里 (Pauli) 原理	61
2. 能量最低原理	64
3. 洪特 (Hund) 规则	65
* 七、原子光谱项	66
1. 原子状态	66
2. 原子光谱项	69
** 八、原子的电负性	70
1. 电负性的表示	71
2. 电负性与物质的性质	73
九、基本例题解	75
习题	79
第三章 分子的对称性	81
一、对称操作与对称元素	81
1. 对称轴和旋转操作	82
2. 对称面和反映操作	84
3. 对称中心和反演操作	85
4. 旋映轴和旋转反映操作	86
二、分子点群	87
1. 群的数学定义	87

2. 分子点群	88
3. 群的乘法表	90
4. 分子点群的分类	90
5. 分子点群的确定	95
三、分子的对称性和分子的物理性质	97
1. 分子的偶极矩	97
2. 分子的旋光性	98
四、基本例题解	100
习题	102
第四章 分子轨道理论	104
一、氢分子离子	105
1. 氢分子离子的薛定谔方程	105
2. 线性变分原理	106
3. 用线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程	107
4. 变分法处理 H_2^+ 所得主要结果的分析	110
二、分子轨道理论	115
1. 简单分子轨道理论的要点	116
2. 应用实例	119
三、分子轨道的类型、符号和能级顺序	122
1. 类型和符号	122
2. 能级顺序	123
四、双原子分子的结构和性质	125
1. 同核双原子分子	125
2. 异核双原子分子	129
五、休克尔分子轨道理论和共轭分子	132
1. 休克尔分子轨道法	132
2. 离域 π 键形成条件和类型	143
3. 离域效应	145
4. 超共轭效应	147
* 六、分子轨道对称守恒原理	147
1. 前线分子轨道理论	147
2. 分子轨道对称守恒原理	151
七、基本例题解	155

习题	159
第五章 价键理论	161
一、海特勒-伦敦处理氢分子的结果	161
1. 处理结果	161
2. 氢分子的完全态函数	164
* 二、价键理论的要点及对简单分子的应用	165
1. 价键理论的要点	166
2. 价键理论对简单分子的应用	166
三、杂化轨道理论	167
1. 杂化轨道理论要点	168
2. 等性杂化轨道的主要类型	171
3. sp 不等性杂化	174
* 四、价电子对互斥理论 (VSEPR)	175
1. VSEPR 判断分子几何构型的规则	176
2. 应用 VSEPR 分析实例	176
五、基本例题解	178
习题	182
第六章 配合物的化学键理论	183
一、概述	183
* 二、配合物的价键理论	184
三、晶体场理论	185
1. 中心离子 d 轨道能级的分裂	186
2. 配合物的紫外可见光谱	190
3. 中心离子 d 电子的排布——高自旋态和低自旋态	191
4. 晶体场稳定化能	193
5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应	194
* 四、配合物的分子轨道理论初步介绍	195
1. σ 键	196
2. π 键	200
3. σ - π 配键	202
五、过渡金属配合物的荷移光谱	205
六、基本例题解	206
习题	207

第七章 分子的物理性质及弱化学键	209
一、分子的电学性质	209
1. 偶极矩	209
2. 分子的极化作用	210
3. 极化率与介电常数的关系	213
4. 极化作用与频率的关系	217
5. 偶极矩的应用	219
* 二、分子的磁学性质	221
1. 磁化率	221
2. 分子磁矩	223
3. 摩尔顺磁磁化率与磁矩的关系	224
* 三、分子间作用力	225
1. 范德华力的本质	226
2. 兰纳-琼斯 (Lennard-Jones) 势	229
3. 分子间作用力对物质物理性质的影响	231
4. 原子和基团的范德华半径与分子的大小和形状	232
四、弱化学键作用	235
1. 氢键	235
2. 分子间配键	240
五、基本例题解	241
习题	243
第八章 分子光谱	245
一、分子光谱简介	245
二、吸收光谱的几种表示法	249
1. 光的吸收基本定律——朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律	249
2. 吸收光谱的几种表示法	251
三、双原子分子转动光谱	253
1. 刚性转子模型	253
2. 转动跃迁选律	255
四、双原子分子的振动光谱	257
1. 谐振子模型	257
2. 振动跃迁选律	259
3. 双原子分子势能曲线	261

* 4. 非谐振子模型	262
* 五、双原子分子的振动-转动光谱	264
* 六、多原子分子的振动光谱	268
1. 多原子分子的简正模式	268
2. 特征谱带区和指纹区	272
3. 红外光谱的应用	274
* 七、拉曼光谱简介	276
1. 拉曼光谱原理	276
2. 拉曼光谱仪	278
3. 拉曼光谱的特点	278
八、紫外-可见光谱及其应用	279
1. 概述	279
2. 电子跃迁的类型	281
3. 发色团和助色团	282
4. 应用	283
九、基本例题解	286
习题	290
第九章 晶体结构	293
一、晶体结构的周期性和点阵概念	293
1. 直线点阵	295
2. 平面点阵	295
3. 空间点阵	296
二、十四种空间点阵型式	297
1. 布拉维 (Bravais) 法则	297
2. 十四种空间点阵型式	297
三、空间点阵与晶体	299
四、晶胞中的微粒、晶棱和晶面指标	300
1. 微粒的分数坐标	301
2. 晶棱指标	302
3. 晶面指标 (hkl)	302
五、晶体的宏观对称性	303
1. 晶体的宏观对称元素与对称操作	304
2. 晶体的 32 种宏观对称类型	307

3. 七个晶系	308
* 六、晶体学点群	310
* 七、晶体的微观对称性	312
八、X 射线衍射法	312
1. 衍射原理	313
2. 布拉格方程式	313
* 3. 粉末法	315
九、金属键和金属的一般性质	319
1. 固体的能带理论	319
2. 半导体的能带结构	323
3. 费米能级	325
十、金属的晶体结构和原子半径	326
1. 等径圆球的堆积	326
2. 金属原子半径	328
十一、离子晶体和点阵能计算	330
* 1. 离子晶体的最简单结构形式	331
2. 点阵能的计算	332
十二、离子半径	337
1. 离子半径的引出	337
2. 离子半径的变化趋势	339
* 十三、离子晶体结构的鲍林 (Pauling) 规则与典型的离子晶体	339
1. 鲍林规则	339
2. 介绍几种离子晶体	342
* 十四、共价晶体与分子晶体	346
1. 共价晶体	346
2. 分子晶体	347
十五、实际晶体的缺陷	348
1. 实际晶体与理想晶体	348
2. 实际晶体的缺陷	348
3. 单晶体、多晶体、微晶体	352
十六、基本例题解	352
习题	354
附录 1	357

附录 2 习题答案	360
习题答案	366
附录 3 索引	366
参考文献	372

第一章 量子力学基础知识

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构，探索物质的结构与性能之间的关系，并研究测定分子和晶体结构的科学。通过学习可以培养学生用微观结构的观点和方法来分析、解决化学问题。

量子力学是研究微观粒子(简称粒子,指分子、原子、电子等的粒子)运动规律的理论,是深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础。因此化学中所遇到的原子、分子结构问题需要依据量子力学基本原理。它与以牛顿(Newton)三定律为基础的描写宏观物体运动规律的经典力学有很大不同。本章内容是学习本书必备的基础知识。

一、量子力学实验基础

量子力学的实验基础是实物粒子的波粒二象性。人们首先发现光的波粒二象性,随后又发现了实物粒子具有波粒二象性。

1. 光的波粒二象性

量子力学起源于光的量子理论。

大量实验事实,如在干涉、衍射和偏振等现象中,光表现出波动性。电磁场理论认为光是电磁波。另外在光的发射、吸收、散射等现象中,光又表现出粒子性。分析这些实验结果,可以归纳为,凡是在与光传播有关的过程中,光表现为波动性;凡是在光与物质有相互作用的过程中,光表现为粒子性。光具有双重性质,即波粒二象性。这种双重属性,不是在同一种现象中呈现出来,有些现象中光以波动性出现,另一些现象中光又以粒子性出现。

光的波粒二象性,深刻地反映在光的能量与动量关系式中:

$$E = h\nu$$

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

式中 h ——普朗克 (Planck) 常数, $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

上式等号左边的能量 E 和动量 p 体现了光的粒子性质, 等式右边的频率 ν 和波长 λ 体现了光的波动性质, 两者通过普朗克常数联系起来, 普朗克常数是微观领域中非常重要的常数。

2. 实物粒子的波粒二象性

在相对论力学中, 运动速度等于零的物体的质量, 称为静止质量。光子总是按光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 运动, 所以光子静止质量为零。电子、原子、分子等实物粒子的静止质量不为零, 凡是静止质量不为零的粒子称为实物粒子。实物粒子属于微观粒子 (以下简称粒子)。

(1) 德布罗意波

关于光的波粒二象性的认识, 人们首先发现了它的波动性, 又发现了粒子性; 但是对于实物粒子, 如电子、原子、分子等, 其粒子性早已被人们所了解, 它们是否存在着波动性呢? 法国年轻物理学家德布罗意 (de Broglie) 认为, 在历史上对光的研究曾经只看到光的波动性, 而忽略了它的粒子性, 那么在研究实物粒子的问题上, 很可能发生相反的错误, 即过分看重其粒子性, 而忽视波动性。1924年9月他以“波和粒子”为题在法国科学院《会议通报》上发表论文, 提出任何运动着的物体, 大至一个行星、一块砖头, 小至一粒灰尘或一个电子, 都应具有波动性。这种波被称为德布罗意波。对于质量为 m , 运动速度为 v 的物体与波长 λ 的关系表述为:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中动量 $p = mv$, 通常 $v \ll c$ (c 为光速)。这是有深远意义的假设。式 (1-2) 就是著名的德布罗意关系式。显然式 (1-2) 等号左边的动量 p 体现了微粒的粒子性质, 等式右边的波长 λ 体现了微粒的波动性质, 两者通过普朗克常数 h 联系起来。

根据式 (1-2) 计算实物客体的波长。

一块石头的质量为 0.1kg , 飞行速度 $1 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 德布罗意波的

波长为：

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{0.1 \text{kg} \times 1 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-33} \text{m}$$

这个波长 λ 与氢原子长度之比为 $\frac{1}{10^{23}}$ (数量级之比)，因此宏观物体的波动性不会表现出来，而粒子性则是主要的，所以用经典力学来处理宏观物体运动状态是恰当的。

一个电子的质量 $m = 9.110 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，如果电子在电势差为 100V 的电场中运动，德布罗意波长为：

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad p = \sqrt{2mE}$$

代入式 (1-2)，则：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

已知电子电荷 $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ，电子的能量 E 为：

$$\begin{aligned} E &= qV = 1.602 \times 10^{-19} \text{C} \times 100 \text{V} \\ &= 1.602 \times 10^{-17} \text{J} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.110 \times 10^{-31} \times 1.602 \times 10^{-17}}} \\ &= 1.226 \times 10^{-10} \text{m} \\ &= 122.6 \text{pm} \end{aligned}$$

这个结果就大不相同了，122.6pm 差不多相当于 X 射线的波长 (数量级为 100pm)，故可显示波动性，并可以测量。

由此可以看出德布罗意波的波长与粒子的质量成反比。由于分子、原子、质子的质量都比电子的质量大得多，所以前者的波长要比电子的波长短得多。

(2) 德布罗意波的实验证实

由实验来检验德布罗意波的正确性。

已知衍射现象是波动的基本特征之一，运动电子若具有波动性，应该发生衍射现象。要观察到波的衍射，要求所设障碍的线度 (即狭