



高等师范专科学校教材

结构化学基础

(第二版)

邓存 刘怡春 编

高等教育出版社

高等师范专科学校教材

结构化学基础

(第二版)

邓 存 刘怡春 编



高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书保持了第一版原来的内容体系,全书共五章:量子力学基础和原子结构;共价键理论与分子结构;配位场理论和络合物结构;分子的电性、磁性和分子光谱;晶体结构与结晶化学。修改了每章的学习要求,新增了一定量的例题,充实了思考题与习题,在保持简明的基础上适当充实了一些内容。本书可供三年制师范专科学校和相应的大专院校使用。

本书责任编辑 夏鲁惠

图书在版编目(CIP)数据

结构化学基础/邓存,刘怡春编.-2版.-北京:高等教育出版社,1995

师范专科教材

ISBN 7-04-005185-0

I. 结… II. ①邓… ②刘… III. 结构化学-师范学校:高等学校-教材 IV. 0641

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第00752号

高等教育出版社出版
新华书店总店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张12.375 插页2 字数320 000

1988年4月第1版 1995年5月第2版 1995年5月第1次印刷

印数0001—4 722

定价 7.75 元

序 言

本书自初版以来，经历六年多时间的使用，已确认基本上适合师范专科学校三年制的教学要求，近几年大专院校有关的系、科也有使用本教材的。这说明这本教材有一定的影响，得到了广大师生的欢迎。

师范专科学校根据其培养目标，对化学专业的学生来讲，要不要学习一些最基础的结构化学知识，在80年代初一直有不同的看法，反映在教学计划中有的列为必修课，也有的列为选修课。在当时要坚持开这门课和编写相应的教材，无论是本书的两位编者和出版社的有关编辑，都是要经受各种考验的。事实上确实也经历了艰难的历程。现在第二版终于出版了，这说明坚持实践是何等的重要。实践出真知，这是千真万确的。我深信两位编者是深有体会和感受的。

第二版是1989年11月完成审稿的，要求在保持教材使用层次较为合适、内容份量较为恰当的前提下，作适当的删改和扼要的补充，侧重简要补充新的理论观点和相应的基本知识，并要注意介绍我国著名科学家的成就，这些要求在第二版中是体现出来了，并且篇幅也较合适。两位编者和有关的老师是尽心尽力了。

编书这件事，对于内容要求编写得深和专的，只要充分掌握学科发展动向和自己有足够的科研实践的素养，应当说一般还是容易做到的。然而编写一本大专层次的，像结构化学基础这样的教材，又有学时、字数等的限制，就并不那么容易。这里重要条件是不仅自己要有相当的学术水平，而且必须有丰富的教学经验，否则，决无成功的可能。两位编者是长期努力这样做的。这一点也是难能可贵的。

我之所以愿意为这本教材第二版写序言，并不是我具有这种

声望，而是我具备了解两位编者自1980年起编写此书的全过程和他们为此而作出的努力和牺牲，使我有责任要告诉读者，这本教材来自不易，编者最大的安慰在于读者认真学习，并能提出宝贵意见，以期继续提高教材质量。

蒋栋成

1994年7月

编者的话(第二版)

本书第一版自1983年6月出版以来,被全国许多高等师范专科学校及其他大专院校用作教材,改善了高等师范专科学校无《结构化学》教材的状况,得到了广大师生的热情欢迎和支持。六年多来,许多在教学第一线的教师和学生对本教材提出了非常宝贵的意见和建议,在此我们表示诚挚的谢意。

近年来,化学学科正处在迅速发展之中,它从宏观现象的研究已越来越深入到微观本质的探讨,结构化学的观点也越来越深入地渗透到化学各门学科领域中去。因此,结构化学是师范专科学校及其他大专院校化学专业的学生必须具备和掌握的基础知识,结构化学的教学在整个教学计划中的地位也显得更加重要。

为此,理科教材编审委员会物质结构编审组于1988年5月在北京召开了如何修订《结构化学基础》这本教材的讨论会。这次会议明确了修订本书的指导思想和若干原则,并拟定了修订大纲。此后,编者根据会议精神和修订大纲认真进行了修订工作。考虑到师范专科学校的培养目标和学生的实际水平,我们在修订过程中注意了介绍结构化学最基本的知识,努力做到深入浅出、概念清晰、联系实际、便于阅读。为照顾到各类大专院校教学需要,我们在保持简明的基础上适当充实了一些内容,如“价层电子对互斥理论”、“分子对称性初步”等。

本书修订版仍保持了原版的体系,修改了每章的学习要求,增加了一定量的例题,充实了思考题与习题。本书用作三年制师范专科学校和相应的大专院校教材;对二年制师范专科学校,建议重点讲前三章;打有*号的内容可选讲;其他类型的大专院校,可根据教学要求,对本书内容进行灵活选用。

福建师范大学林振光老师详细地审阅了本书的初稿;哈尔滨

师范专科学校崔瑞海老师参加了部分修订工作，并给予多方面支持；厦门大学林连堂、杨华惠，宁德师范专科学校陈巧平、谢鸿芳等老师在修订工作中也给予多方面帮助和支持。

理科教材编审委员会物质结构编审组和高等教育出版社于1989年11月27日在北京召开了《结构化学基础》第二版审稿会。苏州大学曹阳教授、东北师范大学赵成大教授、高等教育出版社蒋栋成教授、山西大学杨频教授、华东师范大学潘道晔教授、吉林大学封继康教授、南开大学赖诚明教授、山东大学郭用猷副教授、抚州师范专科学校唐鹤立副教授、上饶师范专科学校徐森讲师以及高等教育出版社杨竞同志等参加了审稿会，他们对修订稿提出了许多非常宝贵、中肯的意见。高等教育出版社蒋栋成教授在本书修订工作的全过程中自始至终给予热情的关怀和指导。对以上同志的关心和支持我们一并表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，加之本书涉及面较广，错误和缺点在所难免，恳切希望读者进一步给予批评指正。

编者

1989年12月于北京

编者的话(第一版)

1980年6月在教育部关怀下,云南省教育厅在昆明主持召开师专“物理化学”教材讨论会。会上建议由我们两人在学校自编讲义的基础上,合作编写适合师专教学要求的“结构化学”教材。1981年6月于哈尔滨师专完成初稿,随即寄往各地师专征求意见。1981年10月在福建省教育厅的支持下,在宁德师专组织召开了“结构化学基础”审稿会。福建师范大学、宝鸡师院、吉首大学、衡阳师专、海南师专、玉林师专、临沂师专、烟台师专、郑州师专、洛阳师专、淮阴师专、宁波师专、黔东南民族师专、安顺师专、遵义师专、赣南师专、抚州师专、吉安师专、曲靖师专、包头师专、万县师专、大连师专、抚顺师专、营口师专、南平师专、集美师专、泉州师专、福州师专、福清师专、龙溪师专等三十三所兄弟学校的同志参加了审稿会,提出许多宝贵意见;福建师范大学、云南大学、北京大学、华南师院等校和人民教育出版社的有关老师对编写工作都曾给予多方面的指导、帮助,对此,我们表示衷心感谢。此后,编者又作了修改。同年11月,教育部在天津召开了高等师范专科学校教育工作座谈会,到会的化学组代表推荐了该教材;1982年11月教育部在四川永川县召开的师专化学专业各门课程教学大纲审订会上再次予以确认,到会代表要求我们再按大纲进行修改,作为师专的试用教材。1983年5月完成修改任务。

考虑到师专的培养目标,这本教材在取材上,侧重介绍结构化学最基本的知识,力求做到取材精炼、重点突出。在编写中还力求做到深入浅出地阐明物理概念,注意中学化学课程的教学要求,并力图联系实际,简明易懂。

本书共分五章:量子力学基础和原子结构,共价键理论与分

子结构，配位场理论和络合物结构，分子的电性、磁性和分子光谱，晶体结构与结晶化学。每章开头有学习要求，章末有问题与习题。少数打有*号的内容可选讲。本书供三年制师专作试用教材，对二年制师专，建议重点讲授前三章。

在编写过程中，我们学习和引用了国内已出版的有关教材，这些教材对我们完成编写任务帮助是很大的。本书第一、二、三章主要参考和取材于徐光宪编著的“物质结构”，吉林大学等校编的“物理化学基本原理”(下册)，谢有畅、邵美成编的“结构化学”和何福成、朱正和编的“结构化学”等；第四章主要参考和取材于徐光宪编著的“物质结构简明教程”；第五章主要参考和取材于吉林大学等校编的“物理化学基本原理”(下册)和何福成、朱正和编的“结构化学”；各章问题与习题主要参考和取材于谢有畅、邵美成编的“结构化学”。在此我们一并表示衷心感谢。

由于我们水平和教学经验有限，编写时间又较仓促，错漏之处在所难免，诚恳希望批评指正。

编者

1983年5月于北京

目 录

绪言	1
第一章 量子力学基础和原子结构	3
§ 1-1 微观粒子的波粒二象性	3
1. 光的波粒二象性	4
2. 实物微粒的波粒二象性	8
3. 波函数的物理意义——德布罗意波的统计解释	10
*4. 测不准关系	12
§ 1-2 微观粒子的运动方程——定态薛定谔方程	15
1. 定态薛定谔方程	15
2. 定态薛定谔方程的算符表示式	18
3. 波函数的归一化条件和标准条件	19
§ 1-3 定态薛定谔方程的应用实例——一维势箱中运动的粒子	21
§ 1-4 氢原子与类氢离子的波函数	26
1. 氢原子与类氢离子的薛定谔方程	26
2. 氢原子与类氢离子薛定谔方程的一般解	28
3. 氢原子与类氢离子薛定谔方程解的讨论	38
§ 1-5 波函数和电子云的图示法	43
1. ψ 与 r 和 $ \psi ^2$ 与 r 的关系图	44
2. 径向分布图	45
3. 角度分布图	46
4. 空间分布	50
§ 1-6 中心力场模型和原子轨道	53
§ 1-7 原子轨道能与能级次序	56
1. 原子轨道能	56
2. 能级次序	59

§ 1-8 电子自旋	63
1. 电子自旋问题的提出	63
2. 自旋波函数和自旋轨道	65
3. 泡利原理与多电子波函数	65
§ 1-9 原子核外电子排布与元素周期律	68
1. 原子核外电子排布与元素周期律	68
2. 离子的电子层结构	69
* § 1-10 多电子原子的量子数和原子光谱项	70
1. 多电子原子的量子数	70
2. 原子光谱项概念	73
3. 由电子组态确定光谱项	74
4. 洪特规律	77
思考题与习题	78
第二章 共价键理论与分子结构	83
§ 2-1 引言	83
§ 2-2 价键理论的要点	86
1. 价键理论的要点	86
2. 价键理论对某些简单分子结构的解释	87
§ 2-3 氢分子离子和共价键的本质	89
1. 氢分子离子的薛定谔方程	89
2. 氢分子离子的量子力学近似处理——线性变分法	90
3. 积分 S_{ab} , H_{aa} 和 H_{ab} 的意义	95
4. 氢分子离子的能量曲线	98
5. 氢分子离子的波函数和共价键本质	100
§ 2-4 分子轨道理论	102
1. 分子轨道理论要点	102
2. LCAO-MO 三条件	104
3. 分子轨道的类型、符号和能级顺序	111
§ 2-5 常见双原子分子结构	115
1. 同核双原子分子结构	115
2. 异核双原子分子结构	120

§ 2-6 价层电子对互斥理论	123
§ 2-7 杂化轨道理论	130
1. 杂化轨道理论的要点	130
2. 等性 $s-p$ 杂化轨道及有关分子的结构	134
3. 不等性 $s-p$ 杂化—— NH_3 和 H_2O 分子的结构	137
4. 某些 $d-s-p$ 杂化轨道	138
§ 2-8 离域 π 键和共轭分子的结构	142
1. 丁二烯分子的结构	142
2. 苯分子的结构	149
3. 离域 π 键的形成条件和类型	153
§ 2-9 分子图及其应用	155
1. 电荷密度、键序和自由价	156
2. 分子图及其应用	158
§ 2-10 多中心键和缺电子键简介	161
1. 三中心 σ 键	162
2. 缺电子键	162
* § 2-11 原子簇化合物简介	165
1. 原子簇的定义及类型	165
2. 惠特的三角面多面体骨架电子对理论	166
3. 唐敖庆关于过渡金属原子簇化合物的 $(9n-L)$ 规则	170
§ 2-12 分子对称性初步	172
1. 对称操作和对称元素	172
2. 点群	176
3. 点群的确定	183
4. 分子对称性的应用	183
§ 2-13 分子轨道对称守恒原理	186
1. 共轭多烯电环化反应的实验规律	186
2. 分子轨道对称守恒原理	188
3. 前线轨道理论	193
思考题与习题	197

第三章 配位场理论和络合物结构	202
* § 3-1 络合物价键理论	202
1. 络合物的共价和电价配键理论.....	202
2. 络合物的内轨与外轨配键理论.....	205
§ 3-2 晶体场理论	206
1. 中心离子 d 轨道能级的分裂	207
2. 晶体场中 d 轨道的能级及电子排布	209
3. 晶体场稳定化能.....	213
4. 分裂能(Δ)的大小和配键的共价性	214
5. 晶体场理论的应用.....	216
§ 3-3 络合物的分子轨道理论	224
1. 分子轨道理论大意.....	224
2. 配位场理论小结和络合物化学键理论.....	231
§ 3-4 σ - π 配键.....	233
1. 羰基络合物.....	233
2. π 络合物	235
3. d - p 配键——磷酸分子的结构	237
4. 氮分子络合物及其活化.....	238
思考题与习题	240
第四章 分子的电性、磁性和分子光谱	243
§ 4-1 偶极矩、极化率和分子结构	243
1. 偶极矩和极化率.....	243
2. 极化率与介电常数的关系、偶极矩的测定.....	246
3. 偶极矩和分子结构.....	251
§ 4-2 磁矩、磁化率和分子结构	256
1. 物质的磁性和磁化率.....	256
2. 磁化率的测定——磁力天平法.....	257
3. 分子的磁矩.....	258
4. 顺磁磁化率与分子结构.....	261
5. 反磁磁化率与分子结构.....	263
§ 4-3 核磁共振和顺磁共振大意	265

1. 核磁共振	265
2. 顺磁共振	272
§ 4-4 分子能级和分子光谱	276
* § 4-5 分子光谱实验简介	279
§ 4-6 双原子分子的转动光谱	281
1. 刚性转子模型及转动能级	281
2. 选律和转动光谱	283
§ 4-7 双原子分子的振动-转动光谱	287
1. 双原子分子的振动光谱	287
2. 双原子分子的振动-转动光谱	294
§ 4-8 分子的电子光谱	297
1. 有机化合物的电子光谱	297
2. 无机化合物的电子光谱和颜色	301
3. 紫外及可见吸收光谱的应用	303
思考题与习题	303
第五章 晶体结构与结晶化学	308
§ 5-1 晶体的点阵结构	308
1. 晶体结构的周期性	309
2. 点阵的概念	309
3. 晶体的点阵结构	313
§ 5-2 晶面指标及有理指数定律	315
§ 5-3 晶体的宏观对称类型——32个点群	317
1. 晶体的宏观对称元素	317
2. 晶体的宏观对称类型——32个点群	319
§ 5-4 7个晶系和14种空间点阵	323
1. 7个晶系	323
2. 14种空间点阵	323
§ 5-5 X-射线在晶体中的衍射	325
1. X-射线的产生	325
2. X-射线在晶体中的衍射方向	326

3. X-射线在晶体中的衍射强度	327
§ 5-6 布拉格方程	329
* § 5-7 粉末法测定晶体结构	332
1. 粉末法原理	332
2. 粉末线的指标化和晶体结构的测定	333
3. 粉末法测定晶体结构举例	335
§ 5-8 金属键和金属晶体	336
1. 金属键	336
2. 金属晶体	339
3. 金属原子半径	342
§ 5-9 离子键和离子晶体	343
1. 离子键	343
2. 离子晶体的结构型式	344
3. 影响离子晶体结构型式的因素	349
4. 点阵能	351
5. 离子半径	354
§ 5-10 共价型晶体和混合键型晶体	355
1. 共价型晶体	355
2. 混合键型晶体	357
§ 5-11 分子间作用力和分子型晶体	358
1. 分子间作用力	358
2. 分子型晶体	359
思考题与习题	361
附录	366
附录 1 常用物理常数	366
附录 2 何处查阅有关结构化学的数据	367
附录 3 ∇^2 算符的球极坐标变换	371
附录 4 键矩	374
(1) 表4-1 共价单键的键矩	374
(2) 表4-2 盐类和金属有机化合物中的键矩	375

(3) 表4-3 配价键的键矩	375
(4) 表4-4 多重键的键矩	375
附录5 一些原子核的性质	376
附录6 主要参考书.....	377
附录7 离子半径、共价半径、金属原子半径和范德 华半径	378
(1) 表7-1 若干泡令晶体半径	378
(2) 表7-2 范德华半径、共价半径和金属原子半径	

元素周期表

绪 言

结构化学主要是研究原子、分子和晶体等物质的微观结构以及结构与性能间相互关系的一门基础科学。

人类企图探索物质内部的奥秘是由来已久的。早在公元前4世纪,我国古代伟大的哲学家墨翟就提出过朴素的原子论看法,他认为物质分割下去,有一最小单位叫做“端”,到了“端”就不能再分割下去了,类似的思想在古希腊也曾出现过。但这些毕竟还是一些缺乏科学依据的臆想,只有在生产与科学水平都有了很大发展的前提下才可能形成科学的原子-分子学说。从19世纪开始,道尔顿(J. Dalton)的原子论、布特列洛夫(A. M. Бутлеров)的化学结构理论以及门捷列夫(Д. И. Менделеев)的元素周期律等相继建立,特别是发现了X-射线、电子的放射性等揭示物质内部规律的重要现象,这些都促进了现代结构化学(即物质结构)学科的形成。而结构化学的形成和发展又有助于化学和化工以及物理学、材料科学、分子生物学等学科的发展。另外,结构化学对新化合物的合成、新材料的研制以及新技术的发展(如人造的橡胶、染料、香料、维生素、药剂、火箭燃料、合成纤维以及具有特殊性能的合金、半导体材料等)也有重要的影响。因此结构化学的知识是化学工作者所必须了解的。

结构化学作为大专化学专业的一门基础课程,是在学生学过高等数学、普通物理、无机化学、分析化学和有机化学等课程的基础上开设的,学生将学习微观物质的运动规律——量子力学基础、原子结构、分子结构和晶体结构的基础知识和研究物质结构实验方法的基本原理,以期达到初步掌握物质的结构与性能之间的相互关系,配合其他课程共同总结解释化学现象的规律,培养学生具有巩固的基础理论知识,同时也为学习其他新学科作好必