

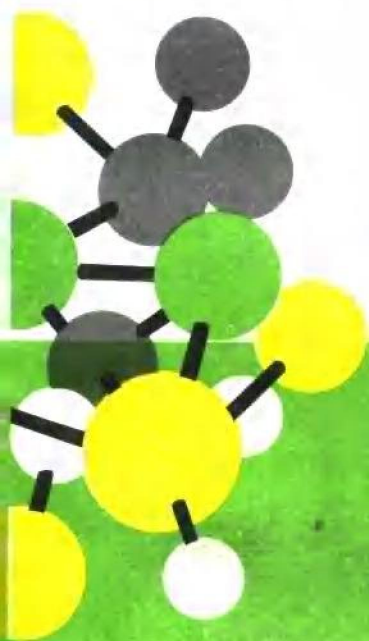


● 北京大学物理化学丛书

# 结构化学基础

(第二版)

周公度 段连运 编著



# S

北京大学出版社

# 结构化学基础

(第二版)

周公度 段连运 编著

北京大学出版社  
北京

## 图书在版编目(CIP)数据

结构化学基础/周公度,段连运编著.-2版.-北京:  
北京大学出版社,1995.9

ISBN 7-301-02834-2

I. 结… I. ①周… ②段… II. 结构化学-  
高等学校-教材 IV. 0641

书 名: 结构化学基础(第二版)

著作责任者: 周公度 段连运

责任编辑: 赵学范 段晓青

标准书号: ISBN 7-301-02834-2/O·358

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排 印 者: 中国科学院印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850×1168毫米 32开本 16.75印张 450千字

1995年9月第二版 1997年10月第三次印刷

定 价: 22.00元

## 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。

本书第一版在1992年国家教育委员会举办的全国优秀教材评选中获国家级优秀教材奖,1993年由新加坡世界科学出版社出版英文版。本书第二版中作者对第一版进行了全面修订——删去不太重要的内容,增补新的进展,改写若干章节,以适应学科的发展和教学改革的需要。修订中还特别注意吸收采纳读者的意见和建议。

本书可供综合大学和师范院校化学系或应用化学系作结构化学的教材,也可供工科院校相关专业师生及有关科技人员使用。

## 第二版序言

本书第一版问世后,受到了国内学生和教师的欢迎。许多大学的化学系和应用化学系采用本书作教材。四年多来已印刷了4次,累计达2万册。在1992年国家教育委员会举办的全国优秀教材评选中,本书第一版获国家级优秀教材奖。马来西亚马来亚大学化学系陈晖副教授将本书第一版译成了英文,译稿经澳大利亚昆士兰大学 C. H. L. Kennard 教授审阅,并由新加坡世界科学出版社(World Scientific Publishing Co.)于1993年出版。我衷心地感谢国内外同行学者和读者对本书的关注和爱护,这是给我最大的荣誉、鼓励和鞭策。

随着近年来科学的发展和从事教学的实践,我们感到本书第一版的若干内容需要更新、修订和重写。我很高兴地与段连运教授一起对它做了全面的修订:删去不太重要的内容,增补新的进展,改写若干章节,每章列出参考文献(有的参考文献涉及全章内容,正文中未加编号),希望它能够更适合于教学的要求(文中排楷体部分为参考内容)。

作者衷心地感谢北京大学化学系领导和同志们的关怀和帮助,感谢北京大学出版社领导对本书出版的支持,感谢赵学范和段晓青副编审认真细致的编辑加工。

周公度

1994年8月于北京大学

# 第一版序言

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的。

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，要引导他们注意实验基础，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50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、褚德萤、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

# 目 录

绪 言	1
第一章 量子力学基础知识	3
1.1 微观粒子的运动特征	3
-1- 黑体辐射和能量量子化	3
-2- 光电效应和光子	5
-3- 实物微粒的波粒二象性	7
-4- 测不准原理	12
1.2 量子力学基本假设	16
-1- 波函数和微观粒子的状态	16
-2- 力学量和算符	18
-3- 本征态、本征值和 Schrödinger 方程	20
-4- 态叠加原理	23
-5- Pauli 原理	24
1.3 箱中粒子的 Schrödinger 方程及其解	26
习题一	34
参考文献	36
第二章 原子的结构和性质	38
2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	41
-1- 单电子原子的 Schrödinger 方程	41
-2- 变数分离法	43
-3- $\Phi$ 方程的解	45
-4- 单电子原子的波函数	46
2.2 量子数的物理意义	49
2.3 波函数和电子云的图形	53



-1-	$\psi-r$ 图和 $\psi^2-r$ 图 .....	53
-2-	径向分布图 .....	55
-3-	原子轨道等值线图 .....	57
2.4	多电子原子的结构 .....	61
-1-	多电子原子的 Schrödinger 方程及其近似解 .....	61
-2-	原子轨道能和电子结合能 .....	64
-3-	基态原子的电子排布 .....	72
2.5	元素周期表与元素周期性质 .....	74
-1-	元素周期表 .....	74
-2-	原子结构参数 .....	76
-3-	原子的电离能 .....	77
-4-	电子亲和能 .....	79
-5-	电负性 .....	80
-6-	相对论效应对元素周期性质的影响 .....	83
2.6	原子光谱 .....	87
-1-	原子光谱和光谱项 .....	87
-2-	电子的状态和原子的能态 .....	89
-3-	单电子原子的光谱项和原子光谱 .....	91
-4-	多电子原子的光谱项 .....	96
-5-	原子光谱的应用 .....	101
	习题二 .....	105
	参考文献 .....	107
	<b>第三章 双原子分子的结构和性质</b> .....	108
3.1	$H_2^+$ 的结构和共价键的本质 .....	109
-1-	$H_2^+$ 的 Schrödinger 方程 .....	109
-2-	变分法解 Schrödinger 方程 .....	110
-3-	积分 $H_{aa}$ 、 $H_{ab}$ 、 $S_{ab}$ 的意义和 $H_2^+$ 的结构 .....	112
-4-	共价键的本质 .....	116
3.2	分子轨道理论和双原子分子的结构 .....	117

-1-	简单分子轨道理论 .....	117
-2-	分子轨道的分布特点和分类 .....	121
-3-	同核双原子分子的结构 .....	125
-4-	异核双原子分子的结构 .....	131
3.3	H <sub>2</sub> 分子的结构和价键理论 .....	132
-1-	价键法解 H <sub>2</sub> 的结构 .....	132
-2-	价键理论 .....	136
-3-	价键理论(VB)和分子轨道理论(MO)的比较 .....	137
3.4	分子光谱 .....	141
-1-	分子光谱简介 .....	141
-2-	双原子分子的转动光谱 .....	144
-3-	双原子分子的振动光谱 .....	147
-4-	Raman 光谱 .....	157
-5-	分子的电子光谱 .....	158
3.5	光电子能谱 .....	160
-1-	原理 .....	160
-2-	双原子分子的紫外光电子能谱 .....	163
-3-	X 射线光电子能谱 .....	168
	习题三 .....	170
	参考文献 .....	173
<b>第四章</b>	<b>分子的对称性</b> .....	<b>174</b>
4.1	对称操作和对称元素 .....	175
-1-	旋转轴和旋转操作 .....	175
-2-	对称中心和反演操作 .....	178
-3-	镜面和反映操作 .....	179
-4-	反轴和旋转反演操作 .....	180
-5-	映轴和旋转反映操作 .....	181
4.2	对称操作群与对称元素的组合 .....	183
-1-	群的定义 .....	183

-2-	群的乘法表 .....	184
-3-	对称元素的组合 .....	186
4.3	分子的点群.....	188
-1-	分子点群的分类 .....	188
-2-	分子所属点群的判别 .....	195
4.4	分子的偶极矩和极化率.....	197
-1-	分子的偶极矩和分子的结构 .....	197
-2-	分子的诱导偶极矩和极化率 .....	201
4.5	分子的对称性和分子的旋光性.....	203
4.6	群的表示.....	206
-1-	对称操作的表示矩阵 .....	206
-2-	特征标的性质和特征标表 .....	209
-3-	特征标表应用举例 .....	211
	习题四 .....	216
	参考文献.....	218
<b>第五章</b>	<b>多原子分子的结构和性质</b> .....	<b>220</b>
5.1	价电子对互斥理论(VSEPR) .....	220
5.2	杂化轨道理论.....	223
5.3	离域分子轨道理论.....	230
5.4	HMO 法 .....	235
-1-	HMO 法的基本内容 .....	235
-2-	丁二烯的 HMO 处理 .....	237
-3-	环状共轭多烯的 HMO 处理 .....	242
5.5	离域 $\pi$ 键和共轭效应 .....	244
-1-	离域 $\pi$ 键的形成和表示法 .....	244
-2-	共轭效应 .....	246
-3-	肽键 .....	248
-4-	超共轭效应 .....	249
5.6	分子轨道的对称性和反应机理.....	251

-1-	有关化学反应的一些原理和概念 .....	251
-2-	前线轨道理论 .....	252
-3-	分子轨道对称守恒原理 .....	256
5.7	共价键的键长和键能 .....	259
-1-	共价键的键长和原子的共价半径 .....	259
-2-	共价键键能 .....	261
5.8	分子间作用力和分子的大小形状 .....	265
-1-	分子间作用力 .....	265
-2-	范德华引力和范德华半径 .....	266
-3-	分子的大小和形状 .....	270
5.9	核磁共振谱 .....	273
-1-	核磁矩和核磁共振的一般原理 .....	273
-2-	化学位移 .....	276
-3-	核的自旋-自旋耦合作用 .....	279
	习题五 .....	282
	参考文献 .....	285
<b>第六章</b>	<b>配位化合物的结构和性质</b> .....	<b>287</b>
6.1	概述 .....	287
-1-	配位体 .....	287
-2-	配位化合物结构理论的发展 .....	289
6.2	配位场理论 .....	292
-1-	$ML_6$ 八面体的分子轨道 .....	292
-2-	八面体场的分裂能 $\Delta_0$ .....	294
-3-	配位场稳定化能与配位化合物的性质 .....	296
-4-	配位化合物的热力学稳定性 .....	301
-5-	其他多面体的配位场 .....	303
6.3	$\sigma$ - $\pi$ 配键与有关配位化合物的结构和性质 .....	306
-1-	金属羰基配位化合物和小分子配位化合物 .....	306
-2-	不饱和烃配位化合物 .....	308

-3-	环多烯和过渡金属的配位化合物 .....	309
-4-	等瓣相似规则 .....	311
-5-	配位化合物中原子的原子价 .....	314
-6-	配位催化作用 .....	316
6.4	过渡金属原子簇化合物的结构和性质 .....	317
-1-	18 电子规则和簇合物的几何构型 .....	318
-2-	簇合物中 M—M 间的多重键 .....	320
-3-	簇合物的催化性能 .....	323
	习题六 .....	325
	参考文献 .....	327
	<b>第七章 晶体的点阵结构和晶体的性质</b> .....	<b>328</b>
7.1	晶体结构的周期性和点阵 .....	328
-1-	晶体结构的特征 .....	328
-2-	点阵和结构基元 .....	330
-3-	点阵单位 .....	335
-4-	晶体的缺陷 .....	337
7.2	晶体结构的对称性 .....	339
-1-	晶体的对称元素和对称操作 .....	339
-2-	晶胞 .....	343
-3-	晶系 .....	344
-4-	晶体的空间点阵型式 .....	346
-5-	晶体学点群 .....	348
-6-	空间群 .....	350
-7-	点阵点、直线点阵和平面点阵的指标 .....	353
7.3	晶体结构的表达及应用 .....	356
7.4	晶体的 X 射线衍射 .....	362
-1-	X 射线的产生及其性质 .....	363
-2-	衍射方向 .....	365
-3-	衍射强度 .....	368

-4-	单晶衍射法 .....	371
-5-	多晶衍射法 .....	373
	习题七 .....	379
	参考文献 .....	385
<b>第八章</b>	<b>金属的结构和性质</b> .....	<b>386</b>
8.1	金属键和金属的一般性质 .....	386
-1-	金属键的“自由电子”模型 .....	386
-2-	固体能带理论 .....	390
8.2	球的密堆积和金属单质的结构 .....	392
-1-	等径圆球的堆积 .....	393
-2-	金属单质的结构概况 .....	397
-3-	金属原子半径 .....	399
8.3	合金的结构和性质 .....	400
-1-	金属固溶体的结构 .....	401
-2-	金属化合物的结构 .....	403
-3-	金属间隙化合物的结构 .....	405
8.4	固体表面的结构和性质 .....	406
	习题八 .....	408
	参考文献 .....	410
<b>第九章</b>	<b>离子化合物的结构化学</b> .....	<b>412</b>
9.1	离子晶体的若干简单结构型式 .....	412
9.2	离子键和点阵能 .....	417
-1-	点阵能的计算和测定 .....	417
-2-	点阵能的应用 .....	423
-3-	键型变异原理 .....	425
9.3	离子半径 .....	429
-1-	离子半径的测定 .....	429
-2-	有效离子半径 .....	432
-3-	离子半径的变化趋势 .....	434

9.4	离子配位多面体及其连接规律	435
-1-	正负离子半径比和离子的配位多面体	435
-2-	配位多面体的连接	437
-3-	离子晶体结构的 Pauling 规则	438
-4-	键价方法	440
9.5	硅酸盐的结构化学	443
-1-	概述	443
-2-	SiO <sub>2</sub> 的结构	445
-3-	各类硅酸盐的结构特点	447
-4-	沸石分子筛	451
	习题九	454
	参考文献	458
<b>第十章</b>	<b>非金属元素的结构化学</b>	<b>459</b>
10.1	非金属元素的结构特征	459
-1-	非金属单质的结构特征	459
-2-	非金属化合物的结构特征	463
10.2	硼烷和有关化合物的结构	467
-1-	硼烷	468
-2-	金属烷基化合物	472
10.3	氢的结构化学	473
-1-	氢的成键型式	473
-2-	氢键	477
-3-	水的结构化学	481
	习题十	488
	参考文献	490
<b>附录 I</b>	<b>实习</b>	<b>491</b>
实习 1	原子轨道空间分布图的描绘	491
实习 2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> 能量曲线的绘制	493
实习 3	分子的立体构型和分子的性质	494

实习 4	苯的 HMO 处理 .....	496
实习 5	点阵和晶胞 .....	497
实习 6	多晶 X 射线衍射法 .....	498
实习 7	等径圆球的堆积 .....	500
实习 8	离子晶体的结构 .....	502
附录 I	单位、物理常数和换算因子 .....	503
附录 II	习题答案(摘选) .....	506
索引	.....	513



# 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