

高等学校教材

物理化学

(第二版)

华东化工学院物理化学教研组 胡英 陈学让 吴树森编

下 册

3:2

高等教育出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(第二版)

下 册

华东化工学院物理化学教研组

胡 英 陈学让 吴树森 编

高等教育出版社

本书是在1979年第一版的基础上,按照1980年制订的高等工业学校物理化学教学大纲进行修订的。修订本中将按照教学大纲要求的基本内容与加选内容明显区分开,基本内容自成系统,加选内容列于章后并标有*号。本书可供高等学校化工类各专业用作教材,也可供其他有关专业参考使用。

第二版仍分上、中、下三册出版。上册有气体、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、相平衡、溶液的热力学、化学平衡等六章;中册有统计力学、表面化学、化学动力学、电化学、胶体化学等五章;下册有晶体、量子力学基础、化学键与分子间力、分子的电性与磁性、双原子分子光谱、多原子分子光谱等六章。

在下册(第二版)稿由工科化学教材编审委员会委托成都科技大学何福城、朱正和审阅。

高等学校教材
物 理 化 学
(第二版)
下 册

华东化工学院物理化学教研组
胡 英 陈学让 吴树森 编

★
高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京第二新华印刷厂印刷

★
开本 850×1168 1/32 印张 9.625 字数 230,000
1979年4月第1版 1986年3月第2版 1986年3月第1次印刷
印数 00,001—7,150
书号 13010-01196 定价 1.60 元

下 册 目 录

第十二章 晶体	1
§ 12-1 引言.....	1
§ 12-2 点阵与晶体结构.....	3
§ 12-3 晶体的宏观对称性、晶系和点群.....	8
§ 12-4 晶体的微观对称性和空间群.....	18
§ 12-5 研究晶体结构的 X 射线衍射法.....	21
§ 12-6 晶体结构分析举例.....	32
* § 12-1 金属键晶体.....	37
* § 12-2 离子键晶体.....	41
* § 12-3 共价键晶体和分子晶体.....	46
* § 12-4 实际晶体.....	49
* § 12-5 液体和无定形物质.....	50
* § 12-6 群的概念.....	54
* § 12-7 晶体对 X 射线的衍射线强度.....	56
习题.....	59
第十三章 量子力学基础	63
§ 13-1 引言.....	63
§ 13-2 氢原子光谱与玻尔的原子模型.....	67
§ 13-3 微观粒子的二象性.....	71
§ 13-4 测不准关系.....	73
§ 13-5 量子力学的基本方程——薛定谔方程.....	76
§ 13-6 波函数.....	79
§ 13-7 一维势箱中的粒子.....	83
§ 13-8 氢原子和类氢离子.....	87
§ 13-9 波函数与电子云.....	94
§ 13-10 电子自旋.....	99
* § 13-1 含时间的薛定谔方程.....	103

* § 13-2	多电子原子的量子数与光谱项	104
* § 13-3	原子参数	110
	习题	117
第十四章	化学键理论	119
§ 14-1	引言	119
§ 14-2	离子键	122
§ 14-3	共价键	125
§ 14-4	分子成键三原则	142
§ 14-5	分子轨道的类型	144
§ 14-6	杂化轨道理论	149
§ 14-7	许克尔分子轨道法(HMO)	158
§ 14-8	金属键	164
* § 14-1	络合物的配位场理论	166
* § 14-2	分子间力	176
* § 14-3	氢键	178
	习题	181
第十五章	分子的电性和磁性	183
§ 15-1	偶极矩和极化率	183
§ 15-2	电介质的极化	186
§ 15-3	偶极矩的测定	189
§ 15-4	偶极矩和分子结构	192
§ 15-5	分子的磁性	196
§ 15-6	核磁共振 NMR	203
§ 15-7	化学位移与自旋-自旋偶合	210
§ 15-8	顺磁共振 EPR	214
	习题	220
第十六章	双原子分子光谱	223
§ 16-1	引言	223
§ 16-2	转动光谱	225
§ 16-3	振动光谱	230

§ 16-4	振动-转动光谱	239
§ 16-5	电子光谱	243
§ 16-6	综合散射光谱——拉曼光谱	247
	习题	250
*第十七章	多原子分子光谱	253
* § 17-1	引言	253
* § 17-2	吸收定律	254
* § 17-3	紫外线光谱	255
* § 17-4	紫外线光谱的应用	262
* § 17-5	红外线光谱	268
* § 17-6	红外线图谱的剖析	276
* § 17-7	红外线光谱的应用	281
* § 17-8	激光拉曼光谱	284
* § 17-9	激光拉曼光谱的应用	289
	习题	290
	习题答案	297
	附录 9	300
	后记	301

第十二章 晶 体

§ 12-1 引 言

生产上会遇到很多晶体物质和晶体材料。有些是人造的，如硫酸铵晶粒、分子筛、半导体工业中的锗、硅晶体，金属和合金材料；有些是天然的，如石英、方解石等各种矿石。

晶体不同于非晶态固体(又称无定形物质)，它有一些特殊的性质。例如：各种晶体常有它们特定的几何外形。在一定压力下晶体有一定的熔化温度，即熔点。晶体的物理性质如折射率、导电率、导热系数，机械强度等常随测定方向的不同而异，即各向异性；如我们很容易将云母分成平行于底面的薄片，但若要在垂直于底面的方向上来切割它，就需用较大的力。

现在知道晶体的这些特点是晶体内部结构的反映，晶体的宏观性质和它的微观结构有着密切的关系。根据 X 射线研究的结果，知道晶体是由在空间排列得很有规律的原子、离子或分子所组成，这证实了原来几何晶体学的推断。研究晶体内部的结构，不仅可以解释晶体的宏观性质，而且可以为研究制造特殊性能的晶体物质提供理论依据。例如天然的沸石曾被用做软化水的离子交换吸附剂。后来，研究了沸石的结构，知道它是一种硅铝酸盐的晶体，可以用人工方法合成它，并且用不同的硅铝比可以合成具有不同特殊吸附性能的人造沸石。由于它们具有均一的孔径，可以通过吸附分离不同大小的分子，因此称为分子筛，现在它已成为一种重要的和具有广泛应用的吸附剂和催化剂。

按质点间作用力性质的不同,晶体可分为离子键晶体、金属键晶体、共价键晶体和分子晶体。它们的基本规律大部份已在普通化学中讲授过,作为复习可参阅* § 12-1、2、3。本章则主要阐述晶体的对称性原理和研究晶体结构的方法。

晶体中原子、离子或分子之间的强烈作用力使它们在空间的相对位置固定,并以一种周期性重复出现的规则堆积起来,形成晶体的特殊结构。这种堆积方式称为有序排列。例如氯化钠晶体的外形呈立方体,它是钠离子和氯离子在空间有规则堆积的结果,见图 12-1(a),图中白色球代表半径较大的氯离子,黑色球代表半径

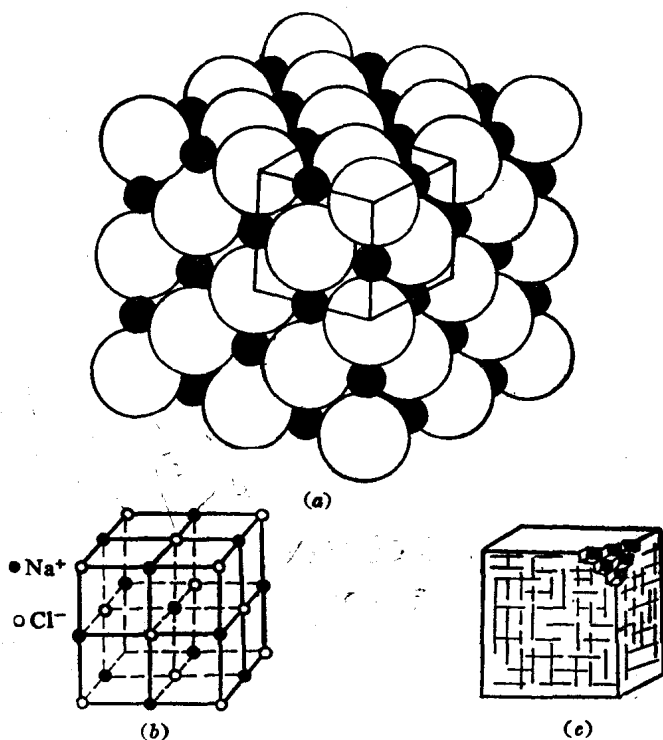


图 12-1

(a) Na^+ 和 Cl^- 在空间有规则的堆积; (b) 氯化钠的晶胞;
(c) 晶胞的堆积示意

较小的钠离子。由图可见氯化钠晶体的最小单位是一个平行六面体，它的重复堆积可形成整个晶体。如将氯离子和钠离子都看成质量集中在球心的质点，则此最小单位可用图 12-1(b) 来表示。通常将此最小单位称为晶胞，它好象是晶体的细胞，代表着晶体结构的基本特征。图 12-1(c) 是氯化钠晶胞堆积成晶体的示意。晶胞是很小的，它的边长具有 $\text{\AA}$ 的数量级 ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}=0.1\text{nm}$)。如氯化钠晶胞呈立方体形状，边长为 $5.63\text{\AA}$ 。边长为 1mm 的氯化钠晶粒在每边上有 $10^7/5.63=1.77\times 10^6$ 个重复排列着的晶胞。从这个例子可见质点在空间周期性地有序排列是造成晶体有一定几何外形的根本原因。为了进一步阐明这个问题，下面首先介绍点阵的概念。

§12-2 点阵与晶体结构

点阵 点阵由无数个点在空间排列而成，它是一种有周期性特征的几何图形。在写出点阵的确切定义前，先要介绍平移的概念，它是各点在同一方向上移动同一距离的动作。设有一组点，如按联接其中任意两点的矢量进行平移后图形能够复原，这一组点的全部即称为点阵。按此定义，点阵必须由为数无限而且周围环境相同的点所组成，否则平移后图形不可能复原。点阵中的点完整地应称为阵点。按阵点的分布情况，点阵又可分为直线点阵、平面点阵和空间点阵。

(1) **直线点阵** 如图 12-2 所示，它是由无穷多个阵点按一定的周期分布在一直线上而形成。设相邻两点间距离为 a ，由图可见，各点在直线上平移 a 的整数倍时，图形都可以复原。若以矢量



图 12-2 直线点阵

表示, 则能够使此直线点阵复原的平移操作 T_m 应为矢量 a 的整数倍,

$$T_m = ma, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

由以上讨论可见, 直线点阵中按周期重复出现的基本单位是一个阵点。

(2) 平面点阵 如图 12-3 所示, 它是由阵点在二维空间无限伸展而形成。设两个相互独立的矢量分别为 a 和 b , 则阵点按 a

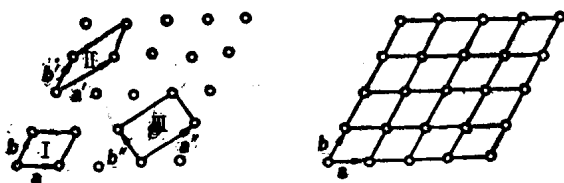


图 12-3 平面点阵和平面格子

的整数倍与 b 的整数倍的矢量和平移时, 图形都可以复原。这种平移操作可以表示如下:

$$T_{mn} = ma + nb, \quad m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

由式可见, 平面点阵的平移是直线点阵平移的线性组合。如果以单位矢量 a 和 b 为两边即可画出平行四边形 I, 它的平移同样可以使图形复原。点阵中矢量的选择是任意的, 例如可以选择 a' 和 b' 或 a'' 和 b'' , 相应地画出平行四边形 II 或 III, 见图 12-3。按平行四边形划分后的平面点阵称为平面格子, 如图 12-3 右方所示。在平行四边形 I 和 II 中, 每个点都分属于相邻的四个平行四边形, 因此对每个平面格子来说, 只分摊 $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 个阵点。

这种包含一个阵点的平行四边形称为点阵的素单位, 这时周期重复的基本单位仍是一个阵点。包含一个以上阵点的平行四边形单位称为点阵的复单位, 图 12-3 中的平行四边形 III 就是包含有二个阵点的复单位, 这时周期重复的基本单位是两个阵点。

(3) **空间点阵** 如图 12-4 所示,它是由阵点在三维空间无限伸展而形成。设三个互相独立的矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 和 $\mathbf{c}$, 则阵点按 $\mathbf{a}$ 的整数倍、 $\mathbf{b}$ 的整数倍以及 $\mathbf{c}$ 的整数倍的矢量和平移,或按由 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 组成的平行六面体单位平移,图形都可复原。这种平移操作可表示如下:

$$\mathbf{T}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots$$

图 12-4 中所示平行六面体中的每一个阵点为相邻的八个平行六面体所共有, 所以每个平行六面体分摊到 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个阵点。这种平行六面体单位也称为素单位。按需要也可将空间点阵划分为复单位, 即包含一个以上的阵点。划分后的空间点阵, 称为空间格子, 见图 12-4 的右方。

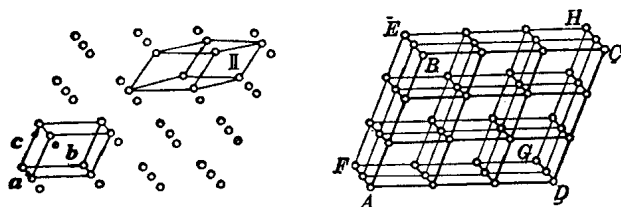


图 12-4 空间点阵和空间格子

空间点阵与晶体结构 在晶体中周期重复出现的是原子、离子或分子实体, 它们形成确定的晶体结构。这种结构可用空间点阵来进行研究。下面以氯化钠晶体为例, 来阐明空间点阵与晶体结构的联系。

首先回到图 12-1, 由图可见, 每一个氯离子周围有六个钠离子, 同理, 每一个钠离子周围有六个氯离子。由于每一阵点的周围环境必须完全相同, 因此, 应将每一个氯离子(或钠离子)以及周围六个钠离子(或氯离子)的各六分之一, 即一个氯离子和一个钠离子组成的联合实体设想为一个阵点, 这样就得到了如图 12-5 所示

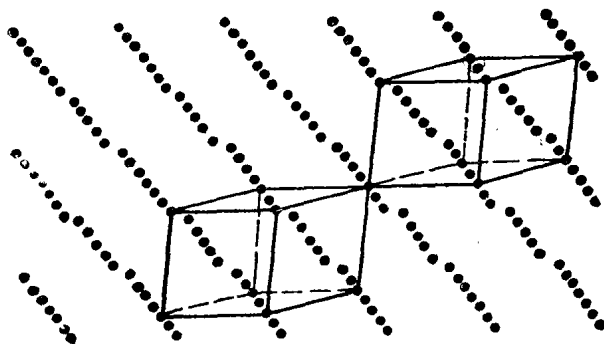


图 12-5 面心立方格子

的空间点阵。在此点阵中，以互相垂直并且具有相同模的三个单位矢量 a 、 b 、 c 为三个边组成立方体，将空间点阵按此立方体划分，就得到图示的空间格子。将此空间格子与图 12-1 的氯化钠晶体相对照，可见每一个立方体单位就相当于一个氯化钠晶胞，它是一个立方晶胞，由于在立方体的每一个面上还有一个阵点，因此又称为面心立方晶胞。面心立方晶胞是一种复单位，立方体的八个顶点上的阵点分别为八个相邻的立方体所共有，六个面中心的阵点则分别为相邻的两个立方体所共有，因此，每个面心立方晶胞包含有四个阵点，氯化钠晶体中周期重复排列的基本单位是四个氯离子和四个钠离子。

由此可见，在空间点阵的阵点位置上合理地配置上各种原子或原子集团，就可形成晶体。所以点阵是晶体的抽象模型，晶体则具有空间点阵式的结构，空间格子对应于晶体中的晶格，空间点阵的单位对应于晶体中的晶胞。空间点阵的单位有素单位和复单位的区别，相应地晶体的晶胞也有素晶胞和复晶胞之分，上述氯化钠晶胞就是一种复晶胞。

空间点阵可分解为一组平行的平面点阵。从图 12-4 中已经划分了格子的点阵来看， $ABCD$ 、 $ABEF$ 和 $AFGD$ 等三类平面组是比

较明显的。如果按另一种方式来划分,还可以有其他类型的平面点阵组。可见平面点阵组的类型也是无限多的。在晶体中只有那些质点密度较大的平面点阵组具有实际意义,这些平面点阵组对应于晶体的晶面。两个平面点阵的交线是直线点阵。质点密度较大的直线点阵,对应于晶体中的晶棱。

应该指出,我们说晶体有空间点阵式的结构,带有一定的近似性,这是因为晶体并不具有理想的、完整的点阵结构,表现在:(1)晶体的外形是有限的凸多面体,而点阵是无限的;(2)晶体中质点的位置是处于相互作用力的平衡位置,它虽然不能移动,但可以在其位置附近作微弱的振动,两个质点之间的距离并不是常数;(3)实际晶体中可能出现各种位错和缺陷,见*§12-4。然而,尽管有这些近似性,点阵仍不失为反映晶体结构的科学的抽象。

晶面指数 晶面在晶体结构研究中具有特别重要的意义,知道了各种可能的晶面就等于知道了晶体结构。为了标记晶面,可选取一套空间坐标轴 X 、 Y 、 Z ,这三个轴的方向一般与晶胞的三个单位矢量 a 、 b 、 c 的方向一致,如图 12-6 所示。设晶面 ABC 在三个轴上的截距分别为 OA 、 OB 和 OC 。这些截距如分别用相应坐标

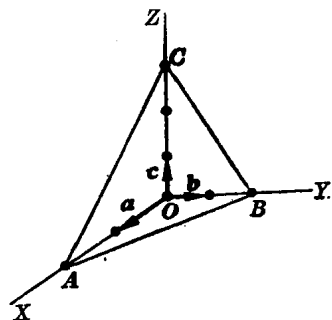


图 12-6 晶面在坐标轴上的截距

轴的单位矢量数来表示,则分别为 $\frac{OA}{a}$ 、 $\frac{OB}{b}$ 、 $\frac{OC}{c}$ 。晶体的点阵式结构必然使这些截数成简单的整数比,图 12-6 中 ABC 晶面的截数比就是 2:2:3。原则上也可以用这个比值来标记晶面,但如晶面与某轴平行时,则这个轴上的截距将是无穷大。为了避免用无穷大,习惯上取三个轴上截数的倒数比值来标记晶面,即取

$$\frac{a}{OA} : \frac{b}{OB} : \frac{c}{OC} = h : k : l$$

比值 h, k, l 就称为晶面指数, 又称为密勒(W. H. Miller)指数, 它们也是简单的整数比。晶面 ABC 的指数为 $\frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 3:3:2$ 。如晶面与某轴平行时, 则在该轴上的截数为无穷大, 其倒数为零。图 12-7 标出了立方面心晶格中一些晶面的晶面指数。

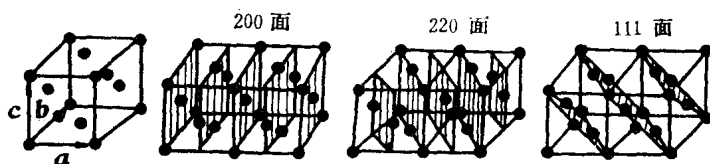


图 12-7 面心立方晶格的晶面

晶体的晶面对应于点阵中的一组互相平行的平面点阵。晶面指数是指一个晶面的标记。平面点阵组则以距离原点最近的一个平面将晶胞的单位矢量分割成的段数作为标记, 参见图 12-8。图中离原点最近的一个平面将 a 分割成 3 段, 将 b 分割成 2 段, 与 Z

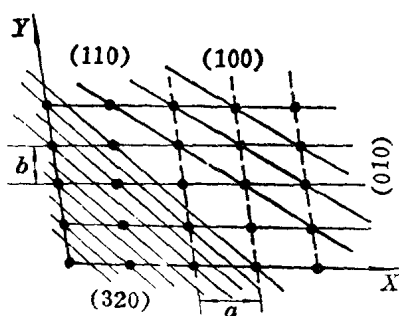


图 12-8 各种平面点阵组

轴平行, 该平面点阵组就称为 320 面。该平面在坐标轴上的截距为 $\frac{a}{3}, \frac{b}{2}, \infty$, 所以晶面指数为 $3:2:0$, 称为 320 晶面。由此可见, 在标记形式上晶面指数和点阵平面指数是一致的。

§ 12-3 晶体的宏观对称性、晶系和点群

对称性是晶体结构的又一个重要的特点。晶体都是具有一定外形的多面体, 在晶体学发展历史上首先研究的就是晶体外形的

对称性，又称宏观对称性。人们很早就发现晶体可由一种形状确定的基本单位(即晶胞)堆积而成，并且尽管晶体的种类繁多，晶胞的对称形式却只有有限的几种。根据晶胞的对称形式可以对晶体进行分类，这就是七大晶系。

七大晶系和十四种空间格子 晶胞对应于空间点阵的最小平行六面体单位。晶胞的对称性决定于平行六面体的三条边 a, b, c 和它们相互之间的夹角 α, β, γ ，

见图 12-9。晶体外形的对称性则决定于晶胞的对称性。按照晶胞的几何特征可将晶体分成七大晶系，每一晶系的晶胞有其特征的对称元素。例如立方晶系的特征

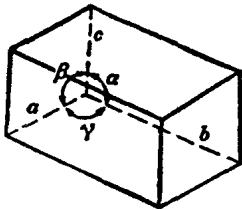


图 12-9 晶胞的几何特征

对称元素是四个三次旋转轴₃。表 12-1 列出了七个晶系的晶胞几何特征与相应的特征对称元素。关于这些对称元素的含义下面将要讲到。

表 12-1 七大晶系

晶系	晶胞的几何特征	特征对称元素
立方	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4×3
六方	$a=b, c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$\underline{6}$ 或 $\underline{\bar{6}}$
四方	$a=b, c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\underline{4}$ 或 $\underline{\bar{4}}$
三方	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	$\underline{3}$ 或 $\underline{\bar{3}}$
正交	$a, b, c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$3 \times \underline{2}$ 或 $\underline{2} \times m$
单斜	$a, b, c; \alpha=\gamma=90^\circ, \beta$	$\underline{2}$ 或 m
三斜	$a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$	无

在满足晶系对称性的条件下，平行六面体单位的取法可以是素单位，也可以是复单位，参见图 12-10。例如正交晶系除了有素单位(用 P 表示，意思是简单的)外，还有底心(C)、面心(F)与体心

(I)等三种复单位,它们的意义见图自可明瞭。这样对七大晶系就可以区别出十四种不同型式空间点阵,又称为十四种空间格子,见图 12-10。

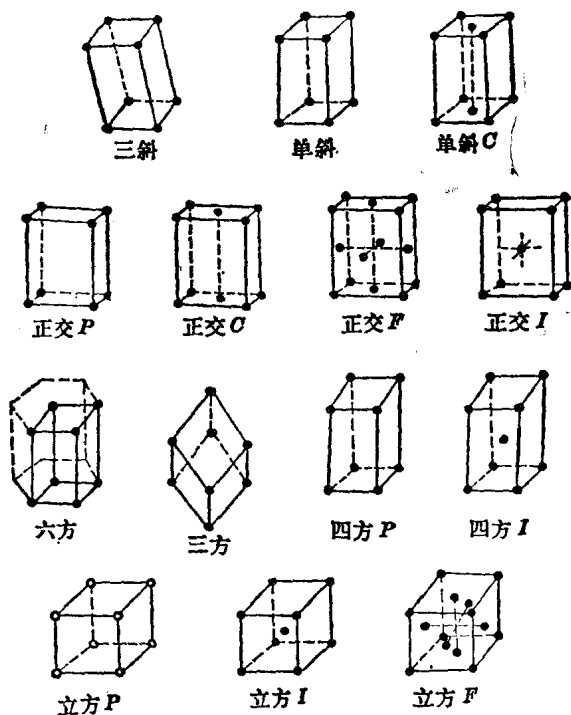


图 12-10 七大晶系,十四种空间格子

对称性的基本概念 具有对称性的图形,是一个能经过一种以上不改变其中任何两点间距离的动作后复原的图形。这种图形称为对称图形。能使一个对称图形复原的每一种动作称为对称操作。各种对称操作据以进行的几何元素称为对称元素。从晶体外形来说,它的对称元素和对称操作有四类。

(1) **旋转轴和旋转操作** 图 12-11 所示图形的对称元素是垂直于纸面的中心轴。当图形围绕该轴进行旋转时,分别旋转 120° 、

240°、360°后,图形可恢复原状。这种轴称为旋转轴。在旋转360°中图形复原的次数,称为旋转轴的轴次。本例中的中心轴是三次(重)轴,以 $\bar{3}$ 表示。围绕 $\bar{3}$ 的旋转操作记为 C_3 ,并用 c_3^1 、 c_3^2 分别表示旋转120°与240°。当旋转360°,图形完全不动,是一种恒等操作,记作 E 。

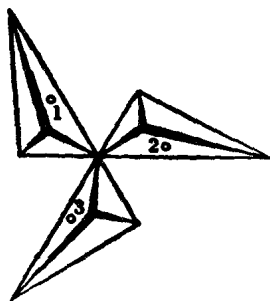


图 12-11 有三次旋转轴的对称图形

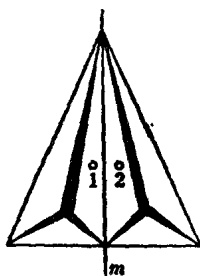


图 12-12 具有镜面的图形

(2) 镜面和反映操作 图 12-12 所示的图形的对称元素是垂直于纸面的镜面。当图形对镜面进行反映操作,部分 1 的镜像即为部分 2;部分 2 的镜象即为部分 1,图形完全复原。镜面的符号用 m 表示。反映操作则记作为 σ 。

(3) 对称中心和倒反操作 图 12-13 所示图形的对称元素是中央一点 O 。部分 1 和部分 2 中任何一对相应点的联接线都通过 O 点,且与 O 点等距离。这意味着部分 1 与部分 2 通过 O 点相互对映。部分 1 与 2 中的每一点通过 O 点并延着该点与 O 点的延长线移到 O 点另一边等距离的位置,图形即复原。 O 点称为对称中心,用符号 i 表示,这种对映则称为倒反操作,也记作 i 。

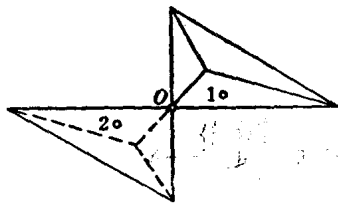


图 12-13 具有对称中心的图形

(4) 旋转反轴和旋转倒反操作 图 12-14 所示图形的对称元