

湖南大学化学化工学院 组编
张季爽 申 成 主编

国家工科大学基础课程教学基地

湖
南
大
学
化学主干课程系列教材 ②

基础物理化学

· 下册 ·

 科学出版社

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材之二

基础物理化学

(下册)

湖南大学化学化工学院 组编

张季爽 申成 主编

科学出版社

2001

内 容 简 介

《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》以较强的理科力量为支撑,突破化学基础课程教学体系中理工分离的传统,实现了理工融合。融合后的教材体系以物理化学为先导,使化学化工大厦建立在坚实的理论基础上,形成了新的教材框架。本套教材的基本框架和上课顺序为:《基础物理化学(上)》、《基础物理化学(下)》、《无机化学》、《分析化学》、《有机化学》、《基础化学实验》配合理论课学习,贯穿始终。

本书为《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》之二。全书共十章,包括量子力学基础、原子结构和性质、双原子分子结构、分子的对称性、多原子分子的结构、共轭分子的结构、分子的电磁性质和分子间作用力、原子簇化学、分子光谱和晶体结构。每章前有内容提要,后有小结和习题,并摘编了一些有趣的阅读材料,以尽可能提高读者的学习效率和乐趣。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化工、材料、生物、环境等专业的教材,也可供有关技术人员和自学者参考和阅读。

图书在版编目(CIP)数据

基础物理化学(下册)/张季爽,申成主编. -北京:科学出版社,2001

(国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材之二/
湖南大学化学化工学院组编)

ISBN 7-03-009337-2

I. 基… II. ①张…②申… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 23041 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年8月第一版 开本:720×1000 1/16

2001年8月第一次印刷 印张:24 1/2 插页:1

印数:1—4 000 字数:450 000

定价:30.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材
编写委员会

主任委员 俞汝勤

副主任委员 王柯敏 郭灿城 旷亚非 张季爽

委员 (以姓氏笔画为序)

毛友安 申 成 何凤姣 张正奇

陈贻文 陈新斌 肖晓明 林辉祥

胡瑶村 高孝恢 高倩蕾 蔡炳新

总 序

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳(Boyle R.)确定化学为一门科学,到 19 世纪中叶原子-分子说的建立,四大化学分支——无机化学、分析化学、有机化学、物理化学相继形成,近代化学的框架基本定型。19 世纪末叶,物理学的一些重大发现对化学产生了深刻影响。正如唐敖庆先生为曹阳所著《量子化学引论》序言中所指出的那样,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究的变革之中。在世纪之初,我们可以看到,这一变革虽然还不能说已经完结,但由经典的近代化学转变为现代化学的过程已经完成,现代化学的微观与定量模式已逐步成型。这一发展背景,为 21 世纪初的化学基础课程体系设计提出了如何适应化学学科的发展和时代的要求而调整化学教学内容与方法的课题。

前面说到的现代化学的发展实际上主要是 20 世纪的事,而现在的基础化学教学,则大体上仍然是以在 20 世纪以前即已形成的包括四大化学分支的近代化学为框架构建的。它模拟了各个化学分支的形成过程顺序。这种教学传统在化学教育中似乎已成为不可更改的程式。但教学大纲不断膨胀,新的内容不断增加,更多的数学、计算机、化学工程等方面的新知识也必须补充。即使从教学时数的要求来说,也不能不考虑在化学教学体系与方法上作必要的调整。对近代化学的发展做出过重要贡献的有机分析化学家李比希(Liebig J.)在看到当时化学迅速发展形势时曾说过这样一段话:“化学正在异常迅速地取得成就,而希望赶上它的化学家则处于不断的脱毛状态。不适于飞翔的羽毛从翅膀上脱落下来,而代之以新生的羽毛,这样飞起来就更有力量,更轻快。”李比希讲的话,可以说是化学完成近代化学的发展阶段迈向现代化学的转折前夕的一个写照。今天,我们在化学教育方面也面临一个“脱毛”的问题。

现代化学的一个重要特征是从定性走向定量化。化学定量化的源头大概可以追溯到 18 世纪后半叶里希特(Richter J.)的工作。他首先提出“化学计算”这样的概念。里希特是康德(Kant I.)的学生。康德有一句名言:“在自然科学的各门分支中,只有那些能以数学表述的分支才是真正的科学。”现代化学的定量化进程,可以从它应用的数学工具的不断加深

明显看出。现代化学教育必须充分考虑这一背景,必须加强数理基础。

新推出的化学基础课程体系,充分考虑了学科发展趋势与学生学习时数等方面的情况,试图将化学基础课程体系构建在现代化学的微观与定量框架之上。为省出学时让学生学习更多的包括化学以外的新知识,使知识—能力—素质协调发展,尽量消除了原有教学体系中同一概念的低水平反复重复。充分利用中学化学教学为学生提供的感性知识作起点,通过初期的部分实验课程对这些基础知识进行温习与巩固。在大学物理与高等数学这些学习现代化学必不可少的前修课程进行到一定阶段,不让学生的数理基础由于间隔时间过长而淡忘,不失时机地于二、三学期先行开设物理化学与结构化学。然后在较高的微观与定量基础上,学习无机化学、分析化学、有机化学等课程。既可及时运用数理知识,加强化学与数理知识的紧密衔接,又能较早构建化学的理论基础,使基本的化学原理在后续课程中进一步巩固、应用和提高。加强结构—性质—制备—应用之间的紧密联系,尽量以微观与定量层次阐明化学现象的本质。

采用这种较新的思路与体系,突破四大化学的壁垒,对化学课程进行整体设计和整体优化,对教学内容进行精简、重组、优化与更新,从而形成新的基础化学系列教材。从我们4年来的试点实践来看,改革方案和教材是基本可行的。期望这套理工通用的系列新教材能起抛砖引玉的作用。我们期待能有更多的化学教育界同仁一道来推进化学基础教学改革工作,并取得新的突破。

俞汝勤

2001年2月于长沙

出版说明

为适应我国科学技术和经济的快速发展,培养 21 世纪需要的高素质复合型人才,我们积极承担了教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究工作。经过多年的教学改革与实践,构建了适合我国国情和未来需要的课程体系、教材体系和教学内容。

根据化学发展既高度综合又高度分化的特点,对化学基础课程和教材体系进行整体设计和优化,对教材内容进行了精简、重组、优化和更新,构建了以化学实验为支柱,以化学基本原理为基础的课程和教材新体系。即将原来的四大化学实验合并为基础化学实验,作为一门独立的课程,分三个阶段进行。第 1 学期开设化学基本操作实验,2~6 学期进行性质、反应、合成试验,第 6 学期开设综合实验。理论课程则突破四大化学的壁垒,将原分散在各教材中的化学基本原理集中起来,形成基础物理化学(含结构化学),并增加原子簇化学等新内容,作为化学系列教材的理论基础,于 2、3 学期开设。定性分析合到无机化学,与元素化学紧密结合,浑然一体;将各课程中的配位化学归并到无机化学,并增加溶剂化学、固体化学、材料化学、无机合成、金属有机化学和生物无机化学等新内容,于第 4 学期开设。分析化学将各种滴定分析方法合并为一章,并加强分离与提纯技术和新分析方法等新内容;将原来分散在各课程中的谱学集中到分析化学并予以加强,于 4、5 学期开设。有机化学按化合物元素的组成和键型重新组织章节,增加生物有机化学、有机合成方法和元素有机化学等新内容,在 5、6 学期开设。将物理化学中较艰深和前沿的内容组成现代物理化学于第 7 学期开设。各教材均精选经典,删除陈旧,减少重复,增加新知识、新理论,加强结构-性质-反应-应用之间的紧密联系,从微观层次统一说明化学现象的本质。

根据新的教材体系和内容,在化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的精神指导下,由湖南大学作主编单位,联合国防科技大学、太原理工大学、中南大学、长沙电力学院和湖南师范大学等学校,共同编写了理工通用的化学主干课程系列教材,包括:基础化学实验、基础物理化

学(上、下册)、无机化学、分析化学、有机化学共6册。其讲义经四届15个班试用,广泛征求师生意见并经屈松生教授、俞庆森教授、高盘良教授、周春山教授等校内外专家审稿,多次修改后定稿。该系列教材适用于各层次、各模式的理工科专业的基础化学教学。理科基础化学理论教学时数为416左右(物理化学上册100,下册76,无机化学60、分析化学80、有机化学100),实验400学时左右。工科各专业可根据专业方向、特点和需要选讲教材中的相关内容,对工科不作要求的章节都标注*记号。工科的理论授课学时为264左右,物理化学(含结构化学)112、无机化学38、分析化学50、有机化学64学时,实验196学时左右。各校可根据实际情况进行调整。

在本系列教材的出版过程中,得到科学出版社和各兄弟院校专家们的大力支持和帮助,在此一并致谢。

本系列教材是教学改革成果,在许多方面都带有研究性和探索性,难免有疏漏、错误和不妥之处,敬请广大师生和专家批评指正。

《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》

编写委员会

2000年2月

前 言

《基础物理化学》是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究成果之一。本书是根据教育部化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的要求,而编写的化学主干课程系列教材的第二部。

根据整体优化的原则,将原来分散在四大化学中的基本原理集中起来,形成《基础物理化学》(含结构化学),作为化学系列教材的理论基础,提前开设。即将原无机化学中的物质的状态、原子结构、分子结构、溶液、化学热力学、化学反应速度、化学平衡、电解质溶液、氧化还原反应等,分析化学中的四大平衡、光谱原理等,有机化学中的杂化轨道理论、分子轨道理论、休克尔分子轨道和分子轨道对称守恒原理等内容归并到《基础物理化学》的相应章节,使其内容有机结合,浑然一体。原结构化学中的配位化学集中到无机化学,谱学集中到分析化学并予以加强。群论和其他艰深及前沿内容,构成现代物理化学,在高年级开设。这样做,既避免重复、精减学时,又增强了化学主干课的系统性、逻辑性和科学性,促进各课程之间的联系与渗透,提高水平,形成以微观和定量为基础的原理—性质—应用紧密联系的系列教材。

课堂讲授不宜精雕细刻,讲得过细过宽,应删除非基础性的、细节性的、衍生的、陈旧的知识,精选基础性的知识,予以加强和突出。对于基础知识的要求,化工与化学大体相同,为此,我们编写了理工通用的这套教材。教材内容分为基本要求的内容、提高的内容和扩展知识的内容三个层次。前两个内容可根据学时和专业性质进行选讲,后者可供学生阅读。

本书力求将国内外教材的精华结合起来,取长补短,编写适合我国国情和需要的教材。写作时,力图做到概念、原理清晰准确,特别重视概念、结论的物理意义,推理思路和思维方法,让学生学会用简单的物理模型分析问题。对于有些用较少的数学运算就能得到的结论,并不回避,通过严格的数学推导,加强对学生进行数理分析的训练。对于那些较繁冗的数学推导和运算给予省略,直接给出结论及其物理意义。为了培养学生的科学思维和创新能力,在讲述科学发现时,适当地介绍科学发展的辩证过

程、著名科学家的思维方法和功绩。注意以生产、生活和自然界的事例阐明科学原理和概念,尽早渗入应用,理论联系实际。强调前后知识的衔接与呼应,以增强教材的条理性、系统性和逻辑性;尽量避免同层次重复、增加新知识、新理论,以求体系新、内容精。

在写作风格上,力求文字规范、精练简明、形象生动,富有启发性。由于物理化学比较难学,又提前开课,故尽可能写得深入浅出,通俗易懂,阐述清楚,便于阅读。

为便于自学,每章前有内容提要,章后有小结,重点难点内容有典型例题,有助于学生进行概括与总结,深入理解各章基本内容。为加强对概念的理解,每章后附有富有启发性的思考题、基础计算题与综合计算题,并附有科学家与其思想方法或科学展望。另外书末附有关键词和人名索引,便于查询。

胡瑶村教授应邀撰写了第4、5、8、9章初稿;刘跃龙讲师撰写了第1章初稿;肖晓明教授撰写了第11章初稿;第2、3、6、7、10章、绪论、1至11章内容提要、小结、科学家及其思想方法和科学展望,由蔡炳新教授撰写,并任上册主编。张季爽教授撰写了第12、13、15、17、18、19、20章;第14、16、21章由申成教授撰写。张季爽还编写第12~21章科学家及其思想方法和科学展望。书中插图由张银莲老师描绘。

屈松生、俞庆森、高盘良、曹维良、方正、高倩蕾和刘其成等教授审阅了书稿。作者对他们所提出的宝贵意见表示衷心感谢。

作者特别感谢俞汝勤院士的支持和指导。科学出版社刘俊来和湖南大学出版社俞涛等先生为本书的出版付出了辛勤的劳动,谨致谢意。

书后所引用论文或著作对本书的编写给予了莫大的启示、支持和鼓舞,在此一一致谢。

本书的编排体系、内容取舍和深浅难易等方面都带有探索性,疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2001年2月于长沙岳麓山

目 录

总序	i
出版说明	iii
前言	v
12 量子力学基础	1
* 12.1 量子论的形成	2
12.1.1 经典物理学的局限性	2
12.1.2 黑体辐射和普朗克的量子假设	2
12.1.3 光电效应和爱因斯坦的光量子假设	4
12.1.4 氢原子光谱和玻尔理论	5
12.2 实物粒子的波粒二象性	8
12.2.1 光的波粒二象性	8
12.2.2 实物粒子的波粒二象性	9
12.3 物质波的表达及意义	11
12.3.1 光波的表达	11
12.3.2 物质波的表达	11
12.3.3 物质波的统计意义	12
12.4 测不准原理	13
12.5 量子力学的基本假设与薛定谔(Schrödinger)方程	15
12.5.1 假设 I——波函数与概率密度	15
12.5.2 假设 II——态叠加原理	16
12.5.3 假设 III——薛定谔方程	16
* 12.5.4 假设 IV——力学量与算符	18
* 12.6 势阱中自由粒子的运动	22
12.6.1 一维势阱模型	22
12.6.2 一维势阱中粒子的薛定谔方程及其解	23
12.6.3 解的物理意义	24
12.6.4 三维势箱中自由粒子的运动	26
小 结	28
思考题	29

习 题	29
科学家及其思想方法——从量子假设看普朗克的思想方法	31
科学展望——超晶格和量子阱的研究	33
13 原子结构与性质	34
13.1 单电子原子的薛定谔方程及其解	34
13.1.1 单电子原子的薛定谔方程	34
* 13.1.2 分离变量法	35
* 13.1.3 方程的求解	36
13.2 单电子原子的状态	40
13.2.1 量子数和原子轨道	40
13.2.2 简并态和简并度	41
13.2.3 原子轨道函数的组成	41
13.3 原子轨道和电子云的图形表示	45
13.3.1 原子轨道(ψ)和电子云($ \psi ^2$)的径向分布	45
13.3.2 原子轨道(ψ)和电子云($ \psi ^2$)的角度分布	47
13.3.3 原子轨道(ψ)和电子云($ \psi ^2$)的空间分布	48
13.4 量子数和力学量	50
13.4.1 主量子数 n 和能量 E	50
13.4.2 电子离核的平均距离 \bar{r}	51
13.4.3 角量子数及角动量	52
13.4.4 角量子数与磁矩	52
13.4.5 磁量子数及角动量在磁场方向的分量	53
13.4.6 角动量和磁矩在空间的取向	53
13.5 电子的自旋运动与泡利原理	54
13.5.1 电子的自旋运动	55
13.5.2 泡利原理	56
13.6 多电子原子的结构	58
13.6.1 氦原子的薛定谔方程	58
13.6.2 单电子近似模型	59
13.6.3 中心力场模型	60
13.6.4 原子轨道能	62
13.6.5 原子核外电子的排布原则	64
13.7 原子的电子层结构和元素周期系	71
13.7.1 原子的电子层结构与周期的关系	71

13.7.2 元素的族与分区	72
13.8 元素基本性质的周期性	74
13.8.1 原子半径	74
13.8.2 原子半径的周期性变化规律	75
13.8.3 电离能	77
13.8.4 电子亲合能	79
13.8.5 电负性	80
* 13.9 原子的能级和光谱	83
13.9.1 原子的状态和原子量子数	83
13.9.2 原子光谱项	85
13.9.3 原子能级和洪特规则	86
13.9.4 原子光谱	88
小 结	90
思考题	90
习 题	91
科学家及其思想方法——光量子论的建立和爱因斯坦的思想方法	93
14 双原子分子的结构	95
14.1 离子键理论	95
14.1.1 离子键理论	95
14.1.2 离子键的键能	96
14.2 氢分子离子的结构	96
14.2.1 氢分子离子的薛定谔方程	97
14.2.2 变分法原理	98
14.2.3 用线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程	99
14.2.4 积分 S_{ab} 、 H_{aa} 、 H_{ab} 和能量	102
14.2.5 H_2^+ 的两种状态和共价键本质	104
14.3 分子轨道理论	106
14.3.1 分子轨道近似和原子轨道的线性组合	106
14.3.2 LCAO-MO 的基本原则	107
14.3.3 分子轨道的类型符号和电子填充规则	112
14.4 氢分子的结构	114
14.4.1 氢分子结构和海特勒-伦敦解法	114
* 14.4.2 氢分子的单态和三重态	117

14.5	价键理论	119
14.6	同核双原子分子的结构	120
14.6.1	分子轨道理论处理同核双原子分子	120
14.6.2	价键法处理同核双原子分子	124
14.7	异核双原子分子的结构	125
14.7.1	分子轨道理论处理异核双原子分子	125
14.7.2	价键理论处理异核双原子分子	127
	小 结	128
	思考题	128
	习 题	129
	科学家及其思想方法——原子结构的量子理论和玻尔的思想方法	129
* 15	分子的对称性	131
15.1	对称元素和对称操作	131
15.1.1	恒等元素 E 和恒等操作 \hat{E}	131
15.1.2	旋转轴 C 和旋转操作 \hat{C}	132
15.1.3	对称面 σ 和反映操作 $\hat{\sigma}$	133
15.1.4	对称中心 i 和反演操作 \hat{i}	133
15.1.5	像转轴 S_n 和旋转反映操作 \hat{S}_n	134
15.1.6	反轴 I_n 和旋转反演操作 \hat{I}_n	134
15.2	分子点群	135
15.2.1	无轴群	135
15.2.2	轴向群	136
15.2.3	二面体群	138
15.2.4	立方体群	141
15.3	分子点群的确定	142
15.4	分子的对称性和旋光性	143
	小 结	145
	思考题	145
	习 题	146
	科学家及其思想方法——类比法与波动力学的形成	147
	科学展望——绿色化学	149

16 多原子分子的结构	151
16.1 杂化轨道理论.....	151
16.1.1 非共轭多原子分子的 σ 键和 π 键	151
16.1.2 杂化轨道理论提出的实验基础	152
16.1.3 杂化轨道理论	153
16.1.4 杂化轨道理论的应用	156
16.1.5 s-p 不等性杂化	159
16.1.6 不同价态原子采用的杂化轨道	159
* 16.2 定域和离域 MO 及饱和多原子分子结构	163
16.2.1 定域分子轨道	163
16.2.2 离域分子轨道	165
16.2.3 定域轨道和离域轨道的关系	166
16.3 缺电子分子的结构.....	168
16.3.1 缺电子分子	168
16.3.2 缺电子分子的结构	169
16.3.3 其他缺电子分子	170
小 结.....	171
思考题.....	171
习 题.....	171
科学家及其思想方法——鲍林的科学贡献和研究方法.....	172
17 共轭分子的结构	174
17.1 休克尔分子轨道法(HMO)	174
17.1.1 共轭体系和共轭效应	175
17.1.2 休克尔分子轨道法(HMO)	175
17.1.3 用 HMO 法处理丁二烯分子	177
17.1.4 结果讨论	178
17.2 苯的离域 π 键	180
17.3 离域 π 键的形成条件和类型	184
17.3.1 离域 π 键的形成条件	184
17.3.2 离域 π 键的类型	185
17.4 分子图和共轭分子的性质.....	188
17.4.1 布居分析和分子图	188
17.4.2 分子图与分子的性质	190
17.4.3 离域 π 键和共轭分子的性质	191

17.5	分子轨道的对称性和反应机理	195
17.5.1	前线分子轨道理论	195
17.5.2	分子轨道对称守恒原理	197
	小 结	200
	思考题	201
	习 题	201
	科学展望——分子设计与分子工程学	203
18	分子的电学性质、磁学性质和分子间作用力	205
18.1	分子的电学性质	205
18.1.1	偶极矩	205
18.1.2	分子的极化	206
18.1.3	极化率与介电常数的关系	208
18.1.4	极化作用与频率的关系	209
18.1.5	偶极矩与分子结构	210
18.2	分子的磁学性质	213
18.2.1	磁化率	213
18.2.2	物质的磁性与微观结构的关系	214
18.3	分子间的作用力	215
18.3.1	范德华引力的本质	216
18.3.2	林纳德-琼斯势	219
18.3.3	疏水基团相互作用力	220
18.4	范德华引力与物质物理化学性质的关系	221
18.4.1	范德华引力对熔点和沸点的影响	221
18.4.2	范德华引力与溶解度	222
18.4.3	分子间力对吸附的影响	222
18.4.4	空间位阻效应	222
18.5	氢键	223
18.5.1	氢键的存在	223
18.5.2	氢键的本质	224
18.5.3	氢键的类型	225
18.5.4	氢键对物质物理化学性质的影响	228
18.6	分子的键参数和几何构型	228
18.6.1	分子中电子的电离能 I_i 和分子的总能量 E_M	229
18.6.2	解离能和键能	229

18.6.3 分子的键长、键角和几何构型	230
小 结	234
思考题	235
习 题	236
科学展望——分子的自组装和超分子	238
* 19 原子簇化学	239
19.1 导论	239
19.1.1 原子簇的定义	239
19.1.2 原子簇分类	239
19.1.3 研究原子簇的意义	240
19.1.4 我国簇合物的研究概况	240
19.2 硼烷	241
19.2.1 硼烷的组成及其通性	241
19.2.2 硼烷的键型和结构	243
19.2.3 硼烷的合成	246
19.3 主族簇合物和团簇	247
19.3.1 主族簇合物	247
19.3.2 团簇	249
19.4 过渡金属簇合物	254
19.4.1 概述	254
19.4.2 双核簇合物	255
19.4.3 三核簇合物	257
19.4.4 四核簇合物	259
19.4.5 六核簇合物	260
19.4.6 过渡金属簇合物的结构理论	261
19.5 过渡金属簇合物的催化作用	263
19.5.1 CO加氢反应	263
19.5.2 烯烃的羟甲基化反应	264
19.5.3 聚合反应	265
19.5.4 固氮酶的催化作用	266
小 结	269
思考题	269
习 题	270
科学展望——分子生物学的形成与发展	271