高等学校试用教材

物理化学

下册

上海化工学院物理化学教研组

胡　英　陈学让　吴树森编

高等学校试用教材

物 理 化 学

下 册

上海化工学院物理化学教研组
胡 英 陈学让 吴树森编

人民教育出版社

高等学校试用教材

物理化学

下册

上海化工学院物理化学教研组

胡英 陈学让 吴树森编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

合肥新华印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张9 6/16 字数225,000

1979年4月第1版 1980年3月第2次印刷

印数21,001—46,000

书号13012·0350 定价0.69元

目　录

第十二章　晶体 ……1

§ 12-1　引言 ……1

§ 12-2　对称性和晶系 ……7

§ 12-3　研究晶体结构的 X 射线衍射法 ……16

§ 12-4　晶体结构分析举例 ……29

§ 12-5　金属键晶体 ……34

§ 12-6　离子键晶体 ……38

§ 12-7　共价键晶体和分子晶体 ……43

§ 12-8　实际晶体 ……47

§ 12-9　液体和无定形物质 ……47

习题 ……50

第十三章　量子力学基础 ……54

§ 13-1　引言 ……54

§ 13-2　玻尔氢原子模型 ……56

§ 13-3　微观粒子的二象性 ……61

§ 13-4　量子力学的基本方程——薛定锷方程 ……62

§ 13-5　波函数的物理意义 ……65

§ 13-6　测不准原理 ……67

§ 13-7　氢原子的波函数 ……69

§ 13-8　波函数与电子云 ……76

§ 13-9　原子的电子能阶 ……80

§ 13-10　原子的电子层结构 ……82

§ 13-11　原子参数 ……85

*§ 13-12　多电子原子的量子数与光谱项 ……86

习题 ……90

第十四章　化学键与分子间力 ……91

§ 14-1　引言 ……91

§ 14-2　离子键 ……94

§ 14-3　共价键 ……97

§ 14-4　分子轨道理论 ……110

§ 14-5　分子成键的三原则 ……117

§ 14-6　杂化轨道理论 ……123

§ 14-7　休克尔分子轨道法(HMO) ……130

§14-8 分子轨道对称守恒原理 ……137
§14-9 络合物与配位场理论 ……145
§14-10 分子间力 ……157
§14-11 氢键 ……159
习题 ……162
第十五章 分子的电性和磁性 ……164
§15-1 偶极矩和极化率 ……164
§15-2 电介质的极化 ……167
§15-3 偶极矩的测定 ……170
§15-4 偶极矩和分子结构 ……173
§15-5 分子的磁性 ……179
§15-6 核磁共振 NMR ……185
§15-7 化学位移 ……197
§15-8 顺磁共振 ESR ……204
习题 ……210
第十六章 分子光谱 ……213
§16-1 引言 ……213
§16-2 转动光谱 ……215
§16-3 振动光谱 ……220
§16-4 振动-转动光谱 ……228
§16-5 电子光谱 ……232
§16-6 综合散射光谱——拉曼光谱 ……236
习题 ……239
第十七章 多原子分子光谱 ……241
§17-1 引言 ……241
§17-2 吸收定律 ……242
§17-3 紫外线光谱 ……243
§17-4 紫外线光谱的应用 ……251
§17-5 红外线光谱 ……257
§17-6 图谱的剖析 ……266
§17-7 红外线光谱的应用 ……275
§17-8 激光拉曼光谱 ……278
§17-9 激光拉曼光谱的应用 ……283
习题 ……286
参考书 ……291
习题答案 ……292
附录 9 基本常数表 ……295

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，如各种矿石。

晶体有一些共同的基本性质。例如在一定压力下晶体有一定的熔化温度，即熔点。各种晶体常有它们特定的几何外形。晶体的物理性质如折射率、导电率、导热率、机械强度等常会随测定方向的不同而改变，晶体的这种性质称为各向异性。例如我们很容易把云母分成平行于底面的薄片，但如要在垂直于底面的方向上来切割它，就需用较大的力量。

现在知道晶体的这些共性是晶体内部结构上共性的反映，晶体的宏观性质和它的微观结构有必然的联系。因此，研究晶体内部的微观结构，不仅可以解释晶体的宏观性质，从而把感性的认识提高到理性的认识，而且还可以应用这个理性的认识来指导实践，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，历史上曾用作为软化水的离子交换吸附剂。后来，研究了沸石的内部结构，知道它是一种铝硅酸盐的晶体，可以用人工方法来合成它，并且用不同的硅铝比可以合成具有各种特殊吸附性能的人造沸石，又称为分子筛。现在分子筛是一种重要和广泛应用的吸附剂、分离剂、干燥剂和催化剂。

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下来，并以一种周期性重复出现的规则堆积起来，形

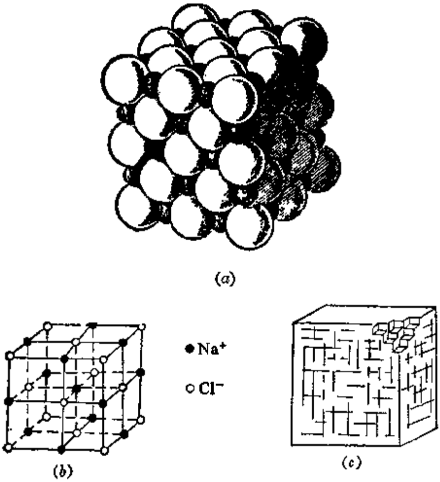

图 12-1

(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

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。这一点可以从图 12-1(a) 看出。图中白色球代表半径较大的氯离子，黑色球代表半径较小的钠离子。如把氯离子和钠离子都看成是质量集中在球心的质点，则这些质点在空间就形成有秩序排列着的点阵。点阵中的一个平行六面体单位用图 12-1(b) 表示。此图表示氯化钠晶体结构的最小平行六面体单位，又称为晶胞。晶胞好象是晶体的细胞，它代表着晶体结构的基本特征。晶胞在空间按几种方向的重复堆积就形成晶体。图 12-1(c) 是氯化钠晶胞堆积成晶体的示意。晶胞是很小的，它的边长用 Å 表示

(1Å $=10^{-8}$ 厘米)。如氯化钠的晶胞呈立方体形状，边长为 5.63Å。边长为 1 毫米的宏观氯化钠晶粒在每边上有 $\frac{10^7}{5.63}=177$ 万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，首先我们来介绍点阵的概念。

点阵　一组按联接其中任意两点的矢量进行平移后能复原的点称为点阵。平移是各点在同一方向上移动同一距离的动作。按此定义，点阵必须由为数无限而且周围相同的点子所组成，这些点称为阵点。按点子的分布情况，可以分为直线点阵、平面点阵和空间点阵三种类型。

(1) 直线点阵　如图 12-2 所示，阵点全部分布在一直线上。设相邻两点间距离为 a，这个距离又称为周期，则各点在直线上平移 a 的整数倍时，都可以复原，亦即各个平移矢量必为 $\boldsymbol{a}$ 的整数倍。这些矢量构成点阵的平移群 $\boldsymbol{T}_m$

$$\boldsymbol{T}_m=m\boldsymbol{a},\ m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots$$

图 12-2　直线点阵

(2) 平面点阵　如图 12-3 左方所示。平面点阵必可分解为一组平行的直线点阵，并可划分成无数并列着的平行四边形单位。划分后的平面点阵称为平面格子，如图 12-3 右方所示。平行四边形 I 的两条边是点阵的两个单位矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$。点阵按 $\boldsymbol{a}$ 的整数倍与 $\boldsymbol{b}$ 的整数倍的矢量和平移时，都可复原，故点阵的平移群是

$$\boldsymbol{T}_{mn}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b},\ 而\ m,\ n=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots$$

点阵也可按平行四边形 II 的型式来划分，这时点阵的单位矢量是

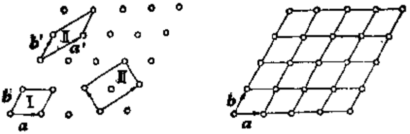

图 12-3　平面点阵和平面格子

$\boldsymbol{a}'$ 和 $\boldsymbol{b}'$，见图 12-3。在平行四边形 Ⅰ 和 Ⅱ 中的每个点子部分属于周围四个平行四边形。因此对每个平行四边形来说，只分摊到 $4\times\frac{1}{4}=1$ 个点子。象这样的平行四边形称为点阵的素单位。分摊到 1 个点以上的平行四边形单位称为复单位。如平行四边形 Ⅲ 是有二个点的复单位。

平面点阵中点子的数目是无限的。划分的方式是可以多样的。

(3) 空间点阵　空间点阵必可分解为一组平行的平面点阵。并可划分为无数并列的平行六面体单位。平行六面体的三条边分别是点阵的三个单位矢量 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$, 如图 12-4 所示。点阵按 $\boldsymbol{a}$ 的整数倍、$\boldsymbol{b}$ 的整数倍、以及 $\boldsymbol{c}$ 的整数倍的矢量和平移时都可复原，故点阵的平移群是

$$\boldsymbol{T}_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c} \text{ 而 } m,\ n,\ p=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots$$

空间点阵的每一个阵点为周围的 8 个平行六面体所共有。每个平行六面体 8 个顶角有 8 个点，故每个平行六面体分摊到 $8\times\frac{1}{8}=1$ 个点。象这样的平行六面体单位称为素单位。素单位也可有多种型式，如图 12-4 中的 Ⅱ 就是另一型的素单位。按需要也可以把点阵划分为包含一个点以上的复单位。

划分后的空间点阵，称为空间格子，如图 12-4 的右方所示。空间点阵是无限的。划分的方式也可以是多样的。

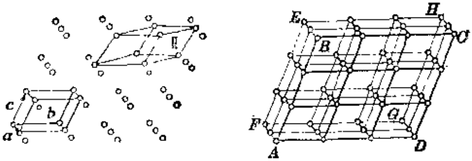

图 12-4　空间点阵和空间格子

晶体是具有空间点阵式的结构。在点阵阵点的位置上有规则地配置上各种原子或原子集团，就成为晶体。故点阵是对应于晶体的抽象模型。空间格子在晶体中叫晶格。空间点阵的单位在晶体中就是前面所说的晶胞。空间点阵的单位有素单位和复单位的区分，相应地也有素晶胞和复晶胞的区分。

空间点阵可分解为一组平行的平面点阵。如图 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，这些平面点阵组称为晶面。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，在晶体中称为晶棱。

晶面指数　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 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 的方向相一致，如图 12-5 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是简单的整数比，图 12-5 中 ABC 晶面的截数比就是 2:2:3。原则上也可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，我们取三个轴上截

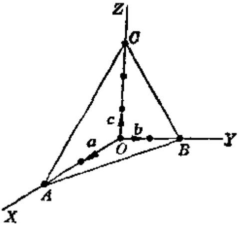

图 12-5 晶面在坐标上的截距

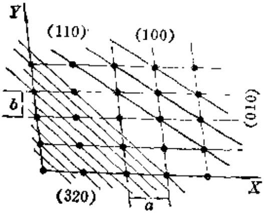

图 12-6 各种晶面

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 hkl 称为晶面指数，又称为密勒指数，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。在图 12-6 中的平面组(320)和(110)都是与 Z 轴(垂直于纸面)相平行的。同理，(100)面同时与 Z 轴和 Y 轴相平行；(010)面同时与 X 轴和 Z 轴相平行。

晶面指数与点阵平面组方程式的关系是：

$$hx+ky+lz=N,\ N=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots$$

上式表示一组互相平行的平面，$N=0$ 的平面是通过坐标轴原点的平面。

晶面指数一般是简单的整数比。从图 12-6 中的几类平面组，可以看出：hkl 的数值愈大，面间距离愈小。另外，晶面指数也表示这组平面把晶胞的各个单位矢量分割成段的数目。如图 12-6 所示，(320)面把 $\boldsymbol{a}$ 分割成 3 段，把 $\boldsymbol{b}$ 分割成 2 段。

晶体虽是空间点阵式的结构，但只有一定的近似性，晶体不具

有理想的、完整的点阵结构。它表现在：(1) 晶体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，但可以在此位置附近作微弱的振动，两个质点之间的距离(周期)就不是常数；(3) 实际晶体中可能出现质点在位置上排列的错误和缺陷。尽管有这些近似性，但点阵仍是反映晶体结构的科学的抽象。"一切科学的(正确的、郑重的、非瞎说的)抽象，都更深刻、更正确、更完全地反映着自然。"①点阵反映出来的周期性的有序排列是晶体结构的基本特征。

按质点间作用力性质的不同，晶体可分为金属键晶体、离子键晶体、共价键晶体和分子间键晶体(或分子晶体)等四种类型。但也存在着一些过渡性键类型的晶体及混合键型的晶体。这个问题将在以后分别介绍。

§12-2 对称性和晶系

对称性 具有对称性的图形，是一个能于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它的对称动作。对晶体外形来说，对称动作有旋转、反映、倒反和旋转倒反等。

图 12-7 所示的图形，若环绕垂直于纸面的中心轴旋转 120°后，就能恢复原状。这种轴就称为旋转轴。在旋转 360°中复原的次数，称为旋转轴的轴次。上述旋转轴是 3 次旋转轴。

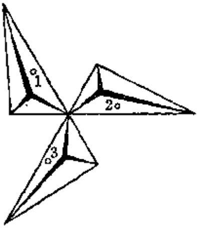

图 12-7 有三次旋转轴的对称图形

图 12-8 所示的对称图形有垂直于纸面的镜面 m，部分 1 可通

① 引自列宁《黑格尔〈逻辑学〉一书摘要》。

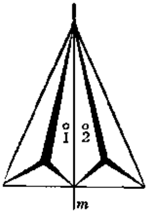

图 12-8　有镜面的对称图形

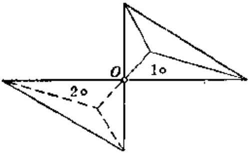

图 12-9　具有对称中心的图形

过镜面反映为其镜像，得部分 2；部分 2 也可反映得部分 1，图形复原。

图 12-9 是对中央一点 O 对称的图形。部分 1 和部分 2 中任何一对相当点的联接线都通过 O 点，且与 O 点等距离。部分 1 和部分 2 相互对映，通过倒反动作而复原。O 点称为该图形的对称中心。

图 12-10 所示的图形在旋转 90° 后并未复原，但如紧接着来一个倒反动作就可复原。这种动作称为旋转倒反动作。这种旋转轴称为反轴。

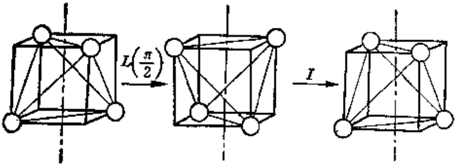

图 12-10　具有四次反轴的对称图形

上述各种对称动作据以进行的几何元素，如镜面、旋转轴、对称中心和反轴等，统称为对称元素。

晶体是具有一定几何外形的多面体，它同样具有旋转、反映、

倒反和旋转倒反等对称动作及相应的对称元素，但由于晶体具有点阵式的结构，旋转轴和反轴的轴次数要受到点阵结构的制约，只能有一、二、三、四、六等几种轴次。这点可证明如下：设有轴次为 n 的旋转轴与点阵平面(在纸面内)相垂直，并通过某一阵点 O，见图 12-11。平面中离轴最近的一个阵点是 A，则 OA 的长度是单位矢量 $\boldsymbol{a}$，其逆矢量 $-\boldsymbol{a}$ 指向另一阵点 B。当平面绕轴旋转角度 $\phi=360°/n$ 时，点阵应可复原。正向旋转时，A 点到达 A' 处；逆向旋转时，B 点到达 B' 处。A' 和 B' 处原来都应有阵点占据着，只有这样才符合旋转后能复原的定义。因此，$A'B'$ 是平行于 AB 的另一直线点阵，矢量 $A'B'$ 的长度必须是 a 的整数倍，即 $A'B'=m\boldsymbol{a}$，m 是任意整数。$A'B'$ 的长度与旋转角 ϕ 有关，由图 12-11 的几何分析可知 $A'B'=2\boldsymbol{a}\cos\phi$，故

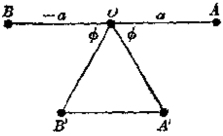

图 12-11　点阵对轴次数的制约

$$\cos\phi=\frac{m}{2}$$

因 $\cos\phi$ 的值只能在 $-1\to1$ 的范围内，而 m 又必须是整数，故 ϕ 和 n 的数目只限于下列几种：

m	-2	-1	0	1	2
ϕ	180°	120°	90°	60°	360°
n	2	3	4	6	1

可见晶体中旋转轴的轴次只有一、二、三、四、六等几种。

旋转轴用符号 $\underline{1}$，$\underline{2}$，$\underline{3}$，$\underline{4}$，$\underline{6}$ 表示，数字表示轴次数，$\underline{1}$ 实际上就是不动。晶体中同时存在着轴次不同的旋转轴时，则轴次数最高的轴称为主轴，其余的称为副轴。

垂直于主轴的镜面常用符号 m_h 表示，通过主轴的镜面用符号 m_v 表示，通过主轴而又平分两个副轴的夹角的镜面用 m_d 表示，如图 12-12。对称中心用符号 i 表示。反轴用 $\bar{n}$ 表示，反轴也有 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ 等轴次，但其中只有 $\bar{4}$ 是独立的新的对称元素，其余的几种都可由已有对称元素适当的组合来代替。因为 $\bar{1}=i$, $\bar{2}=m_h$, $\bar{3}=\underline{3}+i$, $\bar{6}=\underline{3}+m_h$。例如图 12-13 的多面体在旋转 60° 后 AB 到达 A_1B_1 的位置，并未复原，但若紧接一个倒反动作，A_1B_1 到达 CD 的位置，多面体复原。在旋转 360° 中，旋转倒反动作可使多面体复原 6 次，故 OO' 是六重反轴。但由图 12-13 可见若用一个三次轴加上一个垂直于轴的镜面，可以代替这个反轴。

以上是晶体多面体外形具有的全部对称动作和对称元素，其中独立的对称元素只 8 种，即 $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$, $\underline{6}$, m, i, $\bar{4}$。这些对称元素可以单独存在，也可以几种组合起来同时存在。千差万别的晶体多面体外形都超不出这些对称元素组合的范围。

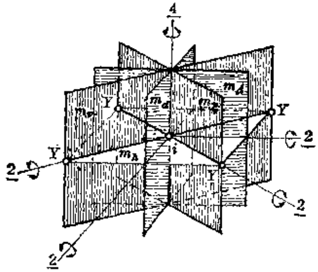

图 12-12 各种镜面

对称元素的组合，有它本身的规律性。例如有两个对称元素共存时，必可导出第三对称元素，其作用等于前二者之和。例如图 12-14 中的 A 点，绕 $\underline{2}$ 旋转 180° 后到达 A_1 点，再经过倒反动作到

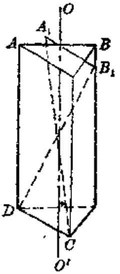

图 12-13　有六次反轴的多面体

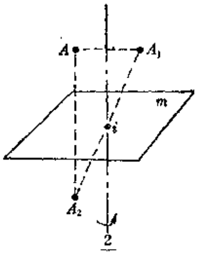

图 12-14　有 i 与 $\underline{2}$ 存在，必有 m 垂直于 $\underline{2}$

达 A_2 点。由几何学不难证明，这两个动作的作用和通过对称中心 i 而垂直于 $\underline{2}$ 的镜面的作用完全相同。再如各组合的对称元素至少必须相交于一点，否则就要违反晶体是有限的、封闭的凸多面体外形的前提。根据对称元素组合的规律性，有次序地把各种对称元素适当组合，既不重复，也不遗漏，可以得出对称元素组合的 32 种类型，又称为 32 个点群。因为对称元素的组合符合数学上群的定义，对称动作是群中的元素，又因为对称元素的组合至少必须相交于一点，所以称为点群。

32 个点群按它们所有的特征对称元素，可以归并成 7 个晶系。例如有五个点群都含有 4 个 $\underline{3}$，它们都属于立方晶系。这 4 个 $\underline{3}$ 就是立方晶系的特征对称元素。又如六方晶系都具有特征对称元素 $\underline{6}$ 或 $\bar{6}$。同一个晶系的晶体，其晶胞的几何特征也相同。因为晶胞是晶体点阵式结构的最小平行六面体单位，晶体外形的对称性必然会在晶胞的几何特征上反映出来。

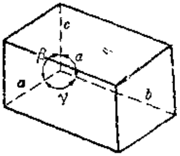

图 12-15　晶胞的几何特征

晶胞的几何特征用平行六面体的三

条边 a, b, c 和它们相互之间的交角 α, β, γ 来表示，如图 12-15。7 个晶系晶胞的几何特征及特征对称元素见表 12-1。

表 12-1　七个晶系

晶系	晶胞的几何特征	特征对称元素	点　群
立方	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$4\times\underline{3}$	T、T_h、T_d、O、O_h
六方	$a=b$, c; $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$	$\underline{6}$ 或 $\bar{6}$	C_6、D_6、C_{3h}、D_{3h}、C_{6h}、D_{6h}、C_{6v}
四方	$a=b$, c; $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\underline{4}$ 或 $\bar{4}$	C_4、D_4、S_4、C_{4h}、D_{4h}、D_{2d}、D_4,
三方	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$	$\underline{3}$ 或 $\bar{3}$	C_3、D_3、C_{3v}、D_{3v}、C_{3i}
正交	a, b, c; $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$3\times\underline{2}$ 或 $2\times m$	D_2、C_{2v}、D_{2h}
单斜	a, b, c; $\alpha=\gamma=90°$, β	$\underline{2}$ 或 m	C_2、C_s、C_{2h}
三斜	a, b, c; α, β, γ	无	C_1、C_i

表 12-1 中点群的符号是圣弗利斯 (Schoenflies) 符号，兹说明如下：

C_n: 只有一个对称轴，轴次数为 n。

C_{nh}: 除有 C_n 的含义外，再有垂直于对称轴的对称面。

C_{nv}: 除有 C_n 的含义外，再有包含对称轴的对称面。

D_n: 有一个 $\underline{2}$ 与 n 次旋转轴相垂直，但无对称面。

D_{nh}: 除有 D_n 的含义外，再有垂直于主轴的对称面。

D_{nv}: 除有 D_n 的含义外，再有包含主轴的对称面。

D_{nd}: 除有 D_n 的含义外，再有包含主轴而又平分副轴夹角的对称面。

T: 4 个 $\underline{3}$ 和 3 个 $\underline{2}$(或 $\bar{4}$)，无对称面。

T_h: 4 个 $\underline{3}$ 和 3 个 $\underline{2}$(或 $\bar{4}$)，有对称面垂直于 $\underline{2}$(或 $\bar{4}$)。

T_d: 4 个 $\underline{3}$ 和 3 个 $\underline{2}$(或 $\bar{4}$)，有对称面平分夹角。

O: 4 个 $\underline{3}$ 和 3 个 $\underline{4}$ 和 6 个 $\underline{2}$，无对称面。

O_h: 4 个 $\underline{3}$ 和 3 个 $\underline{4}$ 和 6 个 $\underline{2}$，有对称面。