

物理化学学习指导

(第二版)

范康年 主编

Physical
Chemistry

物理化学学习指导

(含结构化学)

(第二版)

范康年 主编

陆 靖 曹 勇 乐英红
周鸣飞 唐 颐 乔明华 编
刘智攀 沈 伟 蔡文斌

復旦大學 出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/范康年主编. —2版. —上海:复旦大学出版社,2008.11
ISBN 978-7-309-06345-5

I. 物… II. 范… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第165466号

物理化学学习指导(第二版)

范康年 主编

出版发行 复旦大学出版社 上海市国权路579号 邮编200433
86-21-65642857(门市零售)
86-21-65100562(团体订购) 86-21-65109143(外埠邮购)
fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

责任编辑 白国信

出品人 贺圣遂

印刷 上海浦东北联印刷厂
开本 787×1092 1/16
印张 27.75
字数 728千
版次 2008年11月第二版第一次印刷

书号 ISBN 978-7-309-06345-5/O·418

定价 49.00元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

再版序言

20年前,为了配合国内第一本包括物理化学(宏观)和结构化学(微观)内容的新的《物理化学》教材(邓景发,范康年,高等教育出版社,1996年6月)的使用,为了帮助化学及相关专业的学生学好“物理化学”和“结构化学”这两门理论性较强的基础课,我们编写了一本《物理化学学习指导》。这些年来,它配合《物理化学》教材,使读者在理解教材内容基础上,能多练,多用,加深对基本概念、基本原理和基础知识的理解和掌握。由于当时印数不多,曾长期脱销。

随着教学改革不断深入和物理化学学科快速发展,3年前我们在教学实践基础上,对于《物理化学》(第一版)的结构和内容作了全面修订,并于2005年复旦百年校庆期间出版了《物理化学》(第二版)(普通高等教育“十五”国家级规划教材,高等教育出版社,2005年6月)。新版教材出版后,学生们更需要有相应的教学指导书,复旦大学出版社的同志又多次与我联系,希望能修订或重印本书。由于当时和我一起写书的同事们,除陆靖外,都因年龄等各种原因离开了教学第一线。目前我和陆靖及教学小组的年轻教授们都忙于教学和科研,在这种情况下是重印还是修订,我一直拿不定注意。经商量后,大家还是一致认为,为了便于读者更好地学习新出版的《物理化学》(第二版)教材,我们再忙也应根据新版教材内容修订本书。

本书修订全部按《物理化学》(第二版)的章节、内容和相应习题编写,原书缺少的章节和新教材增加的章节在这次修订时全部予以补上。全书共25章,每章的基本内容还保持了原《物理化学学习指导》(第一版)的风格,分为基本要点、例题精解、习题选解和习题答案四部分。“基本要点”部分是提纲挈领地概括该章的基本概念、基本原理和学习要点,帮助读者回忆学过的内容;“例题精解”是提供《物理化学》(第二版)书外的若干典型例题,进行详细解答,其中有些题目还举一反三进行了分析和综合归纳,特别是有些题目还对在整个演算过程的单位变化进行了标注;“习题选解”是选择《物理化学》(第二版)书中各类习题的 $1/3 \sim 1/2$ 作示范解答,为读者提供解题思路和要领;余下 $1/2 \sim 2/3$ 习题放在第四部分供读者自行练习,同时给出了参考答案,以供练习后检验。全书提供各类题目约1000道。本书可供理科化学各专业学生学习物理化学和结构化学之用,也可供相关教师备课和报考化学类专业研究生的学生备考复习时参考。

参加修订工作的有刘智攀(第1,2章)、陆靖(第3,7,22章)、周鸣飞(第4,5章)、唐颐(第11章)、曹勇(第12~14章)、沈伟(第15,16章)、乔明华(第17,19,20,25章)、乐英红(第21,23章)、蔡文斌(第24章),其余章节的修订及全部的统稿、复核和审定工作由本人完成。复旦大学化学系庄继华为全书绘图。

全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的法定计量单位,并在附录中提供了单位换算、常用物理和化学常数,以及群特征标等工具类表格。

由于修订时间仓促,又限于编者水平,书中漏错之处,敬请读者指正。

范康年

2007年12月31日于复旦园

第一版前言

物理化学和结构化学是大学化学(包括与化学有关的)专业的重要基础理论课程,它们分别反映了化学学科在宏观和微观方面的规律性.随着近代化学学科的发展,它们之间的相互联系越来越密切.为此,我们根据理科物理化学教材编审组的安排和高等教育出版社所约编写了包括物理化学和结构化学内容的新的《物理化学》教材(高等教育出版社,1993年6月).为了配合此教材的使用,也是为了帮助化学及有关专业的学生学好“物理化学”及“结构化学”这两门理论性较强的基础课,我们编写了这本学习指导书.

物理化学和结构化学是两门理论性较强的基础课,要学好它们,多练、多用是关键.练就是多做习题,通过演算习题可以加深对基本概念、基本原理和基础知识的理解和掌握.此外,用就是把基本理论应用于解决日常生活、生产实践或科学研究中的问题(本书包括了许多这方面的习题),这样就能提高分析问题和解决问题的能力.

本书包含了综合性大学化学专业中物理化学和结构化学基础课的全部内容,包括热力学第一定律和热化学、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡、界面现象和胶体分散体系、量子力学基础、原子结构和原子光谱、共价键理论和双原子分子结构、分子对称性和群论初步、多原子分子结构、晶体结构、微观结构测定方法的原理及应用、统计热力学基础、宏观反应动力学、基元反应的速率理论、光化学、电化学等共18章(《物理化学》一书中第十七章分子反应动力学及表面化学由于习题较少,故本书未安排).每章分基本要点、例题精解、习题选解和习题答案四部分.基本要点是提纲挈领地概括了该章的基本概念、基本原理和学习要点,帮助读者总结学过的内容;例题精解是提供一些《物理化学》一书以外的若干典型例题,并进行详细解答、分析和综合归纳;习题选解是选择《物理化学》一书中的约1/3习题作示范解答,为读者提供解题思路和帮助读者掌握解题要领;另外2/3习题提供读者自行练习,我们在第四部分中除了给出题目外,同时提供参考答案,以便读者练习后检验.全书共提供各类题目约900道.本书可供化学(包括有关的)专业学生学习物理化学和结构化学之用,也可供有关教师备课、报考化学类专业研究生者备考复习时参考.

全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的法定计量单位,并有附录提供单位换算、常用物理和化学常数等工具性表格.

本书由范康年、邓景发主编.第一、四、五章胡建华编写;第二、十四、十六、十八章李宏珉编写;第三、六章范嘉范编写;第七、八、九、十、十一章陆靖编写;第十二、十三章严曼明编写;第十五、十九章秦金妹编写.范嘉范、陆靖和李宏珉还协助主编分别负责化学热力学(第一至六章),结构化学(第七至十三章)和动力学及电化学(第十四至十九章)三部分的校核工作,最后全书由范康年、邓景发统稿复核.

限于编者水平、书中缺点和错误之处恐难避免,祈盼读者指正.

范康年、邓景发

1994.3

目 录

第一章 量子力学基础	1	三、习题选解	101
一、基本要点	1	四、习题答案	109
二、例题精解	2	第八章 微观结构测定的基本原理(1)	
三、习题选解	9	——分子光谱	114
四、习题答案	12	一、基本要点	114
第二章 原子结构和原子光谱	17	二、例题精解	114
一、基本要点	17	三、习题选解	117
二、例题精解	18	四、习题答案	129
三、习题选解	26	第九章 微观结构测定的基本原理(2)	
四、习题答案	34	——核磁共振及其他	133
第三章 共价键理论和双原子分子		一、基本要点	133
结构	39	二、例题精解	133
一、基本要点	39	三、习题选解	135
二、例题精解	40	四、习题答案	143
三、习题选解	44	第十章 统计热力学基础	147
四、习题答案	47	一、基本要点	147
第四章 分子对称性和点群	51	二、例题精解	149
一、基本要点	51	三、习题选解	152
二、例题精解	52	四、习题答案	160
三、习题选解	60	第十一章 热力学第一定律和热化学	
四、习题答案	66	163
第五章 多原子分子结构	70	一、基本要点	163
一、基本要点	70	二、例题精解	165
二、例题精解	71	三、习题选解	171
三、习题选解	77	四、习题答案	191
四、习题答案	85	第十二章 热力学第二定律和热力学	
第六章 分子间相互作用	90	第三定律	195
一、基本要点	90	一、基本要点	195
二、例题精解	92	二、例题精解	196
三、习题选解	93	三、习题选解	206
四、习题答案	94	四、习题答案	215
第七章 固态	96	第十三章 溶液体系热力学	222
一、基本要点	96	一、基本要点	222
二、例题精解	97	二、例题精解	223

三、习题选解	226	一、基本要点	339
四、习题答案	241	二、例题精解	340
第十四章 化学平衡体系热力学	246	三、习题选解	344
一、基本要点	246	四、习题答案	354
二、例题精解	247	第二十一章 基元反应的速率理论	357
三、习题选解	253	一、基本要点	357
四、习题答案	267	二、例题精解	358
第十五章 相平衡体系热力学	273	三、习题选解	360
一、基本要点	273	四、习题答案	367
二、例题精解	273	第二十二章 分子反应动力学	370
三、习题选解	276	一、基本要点	370
四、习题答案	285	二、例题精解	370
第十六章 界面现象和胶体分散体系	290	三、习题选解	371
一、基本要点	290	四、习题答案	373
二、例题精解	290	第二十三章 电解质溶液	374
三、习题选解	296	一、基本要点	374
四、习题答案	300	二、例题精解	374
第十七章 气体的吸附和表面化学	303	三、习题选解	375
一、基本要点	303	四、习题答案	378
二、例题精解	304	第二十四章 电化学热力学	381
三、习题选解	306	一、基本要点	381
四、习题答案	308	二、例题精解	382
第十八章 传递过程和非平衡态热力学	310	三、习题选解	386
一、基本要点	310	四、习题答案	399
二、例题精解	312	第二十五章 电化学动力学及其应用	404
三、习题选解	313	一、基本要点	404
四、习题答案	314	二、例题精解	405
第十九章 化学动力学基本规律	316	三、习题选解	407
一、基本要点	316	四、习题答案	410
二、例题精解	318	附 录	415
三、习题选解	321	I. 国际单位制(SI)	415
四、习题答案	333	II. 一些物理和化学的基本常数	416
第二十章 各种反应体系的动力学	339	III. 常用的换算因数	417
		IV. 化学上重要点群的特征标表	418

第一章 量子力学基础

一、基本要点

从黑体辐射、光电效应和氢原子光谱等实验中,人们开始认识到在微观世界中,量子化现象的普遍存在.德布罗意(De Broglie)提出的物质波概念及其被电子衍射等实验的证实,表明了一切微观客体本身都具有粒子和波的双重性质.表示微观客体波性的波长 λ 和表示粒性的动量 mv 通过普朗克(Planck)常数 h 而定量地联系在一起,这就是德布罗意关系式 $\lambda = h/mv$.波粒二象性的存在,使得微观粒子的运动没有确定的轨迹,因而任何一个微观粒子,不能同时具有确定的坐标和动量.海森堡(Heisenberg)不确定关系指明了动量和坐标(或能量和时间)的不确定程度之间的依赖关系: $\Delta p \cdot \Delta q \geq h$ (或 $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$).

微观体系的运动状态可以用一个含时间 t 和粒子坐标 q 的波函数 $\Psi(t, q)$ 来描写.波函数的绝对值平方 $|\Psi|^2$ (物质波的强度)正比于粒子在空间出现的概率密度,于是微观体系的粒性和波性同时由波函数 $\Psi(t, q)$ 表示了出来.波函数 $\Psi(t, q)$ 必须具有连续、单值和有限的性质,并且满足态叠加原理.在经过归一化以后,波函数对于涉及粒子坐标的整个空间的积分等于1,即

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1$$

若 $|\Psi|^2$ 与时间无关,则称 Ψ 所描述的体系状态为定态.当体系处于定态时,可以用不含时间的定态波函数 $\psi(q)$ 来描述. $\psi(q)$ 与含时间的定态波函数 $\Psi(t, q)$ 的关系是 $\Psi(t, q) = \psi(q) \cdot \exp[-i(E/\hbar)t]$.定态体系中,粒子在空间的概率密度分布和能量不随时间而改变.对一个无相互作用的定态粒子体系,其体系总能量是各个粒子的能量之和,体系波函数是各个粒子波函数的乘积.

微观体系的每一个可测力学量 F 都与一个线性厄米算符 \hat{F} 相对应.先将可测力学量 F 写成坐标 q 和动量 p 的函数 $F(p, q)$,然后按照 $\hat{q} \equiv q, \hat{p} \equiv -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)$ 的关系就可以将力学量 $F(p, q)$ 转换成它的算符形式 $\hat{F}(\hat{p}, \hat{q})$.

微观体系力学量 F 在 Ψ 状态下的平均测量值 $\langle F \rangle$ 可以用关系式 $\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau$ 来求得.当体系处于定态时,可用 $\psi(q)$ 取代 $\Psi(t, q)$.若 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$,称体系处于力学量 F 的本征态, ψ 是本征函数, λ 是算符 \hat{F} 作用于波函数 ψ 所得的本征值.代入 $\langle F \rangle$ 表达式,得到 $\langle F \rangle = \lambda$,所以当体系处于力学量 F 的本征态时,其平均测量值 $\langle F \rangle$ 就是本征值 λ .若对应于同一能量本征值 E ,有多于一个的状态函数,称该能态是简并的;否则,就是非简并的.

薛定谔(Schrödinger)方程在量子力学中的地位类似于经典力学的牛顿(Newton)第二定律.它决定了微观体系的运动规律,它的解就是该运动规律下的体系状态波函数.根据微观体系处在定态或者非定态的不同情况,可分别求解定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 或者含时间的薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$.

对一维势箱中的粒子、简谐振子、刚性转子等简单体系应用薛定谔方程求解,得到如下主要结果:(1)微观体系的量子化现象是可以由求解薛定谔方程直接得到的,这一结果不是像旧量子论那样以人为的假设而引入;(2)微观粒子在空间的概率分布以及分布上的节点现象是物质波性的具体表现;(3)零点能的出现是海森堡测不准关系的必然结果,体现了物质运动的永恒性。

二、例题精解

例 1 太阳光谱中有一叫弗朗霍费(Fraunhofer)B 的谱线,其波长为 $6\,867\text{ \AA}$ 。试求该谱线的频率、波数及其光子的能量和动量。

解 结构化学计算中,往往会涉及多种能量单位,如 J(焦)、kcal(千卡)、eV(电子伏)、波数等,正确理解每一种单位的物理含义,以及各种能量单位之间的换算关系,是准确进行结构化学计算的前提。

在能量单位换算时,常要用到以下物理常数:

$$\text{光速 } c = 2.997\,9 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{普朗克常数 } h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\text{电子电量 } e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{谱线频率 } \nu = c/\lambda = (2.997\,9 \times 10^8)/(6\,867 \times 10^{-10}) = 4.365\,6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{谱线波数 } \tilde{\nu} = 1/\lambda = 1/(6\,867 \times 10^{-8}) = 14\,562.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{光子能量 } E &= h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 4.365\,6 \times 10^{14} = 2.893 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 2.893 \times 10^{-19}/(1.602 \times 10^{-19}) = 1.806 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\text{光子动量 } P = h/\lambda = 6.626 \times 10^{-34}/(6\,867 \times 10^{-10}) = 9.649 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$$

例 2 若用波长为 $2\,000\text{ \AA}$ 的光照在金属银上,使之产生光电效应,测得银放出的光电子动能为 $2.29 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。求银的临阈频率是多少?若改用 $1\,500\text{ \AA}$ 的光照射,则放出的光电子的动能又是多少?

解 根据爱因斯坦(Einstein)对光电效应的解释,电子从辐射中吸收了能量以后,将一部分能量用于克服金属银表面对电子的吸引(即逸出功),另一部分能量则转化为光电子的动能。能够使金属银产生光电子所需的最小辐射频率称为金属银的临阈频率 ν_0 。根据能量守恒定律:

$$h\nu = E_k + W_0$$

式中, ν 是辐射频率; E_k 是光电子动能; W_0 是金属的逸出功。

$$\begin{aligned} W_0 &= h\nu - E_k = hc/\lambda - E_k \\ &= 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / (2\,000 \times 10^{-10}) - 2.29 \times 10^{-19} \\ &= 9.95 \times 10^{-19} - 2.29 \times 10^{-19} = 7.66 \times 10^{-19} \text{ J} \\ \nu_0 &= 7.66 \times 10^{-19} / (6.63 \times 10^{-34}) = 1.15 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

若改用 $1\,500\text{ \AA}$ 光照射,则

$$\begin{aligned} E_k &= h\nu - W_0 = hc/\lambda - W_0 \\ &= 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / (1\,500 \times 10^{-10}) - 7.66 \times 10^{-19} \\ &= 5.60 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

例 3 证明类氢原子中玻尔(Bohr)轨道的周长等于在该轨道中运动的电子的德布罗意波长的整数倍. 若氦原子的玻尔轨道周长等于 3 倍该轨道中电子的德布罗意波长, 求该电子的能量.

解 玻尔原子轨道理论的基本要点如下.

(1) 定态假设: 在原子中存在着某些分立的轨道, 在这些轨道中运动的电子, 其能量状态是稳定的, 称为定态.

(2) 量子化规则: 定态的条件是, 电子轨道运动的角动量 M 必须是 $h/2\pi$ 的整数倍, 即

$$M = n \frac{h}{2\pi} \quad (n \text{ 是整数})$$

(3) 频率规则: 当电子从一个定态过渡到另一个定态时, 会吸收或发射辐射, 其频率 ν 将取决于两个定态的能量差, 即 $\nu = (E_2 - E_1)/h$.

设半径为 r 的玻尔轨道中有一个电子, 其角动量为 $M = mvr$,

按照玻尔量子化规则 $M = n \frac{h}{2\pi}$, 又根据德布罗意关系式 $\lambda = h/mv$, 即 $mv = h/\lambda$,

有
$$\frac{h}{\lambda} r = n \frac{h}{2\pi}, \text{ 即 } 2\pi r = n\lambda$$

故电子所在玻尔轨道的周长等于其德布罗意波长的整数倍.

根据玻尔理论, 电子在定态轨道中运动时, 离心力和静电力达到平衡:

$$\frac{mv^2}{r} = Z \frac{e^2}{r^2}$$

再根据量子化规则 $mvr = n \frac{h}{2\pi}$, 消去 v , 得

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (r \text{ 是定态轨道的半径})$$

$$\text{总能量} \quad E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{r} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

式中, $-2\pi^2 me^4/h^2$ 是常数, 它表示氢原子基态的能量. 现对氦原子 $Z=2$, 又根据题意知 $2\pi r = 3\lambda$, 所以, $n=3$, 则体系能量为

$$E = \frac{4}{9} \left(-\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \right)$$

即氦原子指定轨道中运动的电子的能量是氢原子基态能量的 $4/9$.

例 4 试用不确定关系计算汽车(质量 $1\,000\text{ kg}$, 速度 $60\text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$)、子弹(质量 10 g , 速度 $2\,000\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)和氢原子(速度 $2\,000\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)的 Δx 值, 并回答这些客体是否具有经典意义上的轨迹? 假设这些客体速度的测量误差均为其速度值的 10% .

解 不确定关系:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h, \text{ 即 } m\Delta v \cdot \Delta x \geq h$$

不确定关系的重要用途之一就是用于判断一个客体是应该按经典力学处理还是按照量子力学处理, 判断的标准是比较该物体的线度与其线度误差的相对比例. 若线度误差与线度在同一数量级, 或大于线度, 体系必须用量子力学处理, 否则可用经典力学处理.

$$\text{汽车: } \Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}/\text{J})}{1000 \text{ kg} \times (60 \times 10^3 \text{ m}/3600 \text{ s}) \times 0.1} \approx 3 \times 10^{-37} \text{ m}$$

$$\text{子弹: } \Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10 \times 10^{-3} \times 2000 \times 0.1} \approx 3 \times 10^{-34} \text{ m}$$

$$\text{氢原子: } \Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-3} \times 2000 \times 0.1 / (6.02 \times 10^{23})} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

所以,汽车和子弹的运动有确定的轨迹.而氢原子的位置误差和它的线度相当,因此,它没有经典意义上的轨迹.

例 5 定义算符 $\hat{T}_n f(x) = f(x+n)$, 分别计算: (1) $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_2 + 2)x$; (2) $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2$.

解 算符是将一种函数演变为另外一种函数的运算符号.

已知 $\hat{T}_n f(x) = f(x+n)$, 则

$$(1) \quad \hat{T}_1 x = x+1, \hat{T}_1^2 x = \hat{T}_1(x+1) = x+2, \hat{T}_2 x = x+2$$

$$\text{所以} \quad (\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_2 + 2)x = \hat{T}_1^2 x - 3\hat{T}_2 x + 2x = x+2 - 3(x+2) + 2x = -4$$

$$(2) \quad \hat{T}_1 x^2 = (x+1)^2, \hat{T}_1^2 x^2 = \hat{T}_1(x+1)^2 = (x+2)^2$$

$$\text{所以} \quad (\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2 = \hat{T}_1^2 x^2 - 3\hat{T}_1 x^2 + 2x^2 = (x+2)^2 - 3(x+1)^2 + 2x^2 = 1 - 2x$$

例 6 $\psi = xe^{-ax^2}$ 是否为算符 $\left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right]$ 的本征函数? 若是, 本征值是多少?

解 若算符 \hat{F} 作用于函数 ψ , 所得结果为

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi$$

λ 是一常数, 称 ψ 是算符 \hat{F} 的本征函数, λ 是算符 \hat{F} 作用于 ψ 所得的本征值. 现在 $\hat{F} = \left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right]$, 按照本征函数定义

$$\hat{F}\psi = \left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right]\psi = \lambda\psi$$

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi &= \left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right]xe^{-ax^2} = \frac{d}{dx}[-2ax^2e^{-ax^2} + e^{-ax^2}] - 4a^2x^3e^{-ax^2} \\ &= -6axe^{-ax^2} = -6a\psi = \lambda\psi \end{aligned}$$

所以, $\psi = xe^{-ax^2}$ 是算符 $\left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right]$ 的本征函数, 本征值为 $-6a$.

例 7 试证明: 若 \hat{A} , \hat{B} 都是厄米(Hermite)算符, 且 c 是一实常数, 则 $c\hat{A}$ 和 $(\hat{A} + \hat{B})$ 都是厄米算符.

解 厄米算符的定义是: 对任意两个函数 u, v 成立

$$\int u^* \hat{F}v d\tau = \int (\hat{F}u)^* v d\tau$$

由题意知, \hat{A} , \hat{B} 都是厄米算符, 故对任意两个函数 u, v , 成立

$$\int u^* \hat{A} v d\tau = \int (\hat{A} u)^* v d\tau; \int u^* \hat{B} v d\tau = \int (\hat{B} u)^* v d\tau$$

所以
$$\int u^* (c \hat{A}) v d\tau = c \int u^* \hat{A} v d\tau = c \int (\hat{A} u)^* v d\tau$$

因 c 是实常数, $c = c^*$, 则
$$c \int (\hat{A} u)^* v d\tau = \int (c \hat{A} u)^* v d\tau$$

所以 $c \hat{A}$ 是厄米算符.

$$\begin{aligned} \int u^* (\hat{A} + \hat{B}) v d\tau &= \int u^* \hat{A} v d\tau + \int u^* \hat{B} v d\tau = \int (\hat{A} u)^* v d\tau + \int (\hat{B} u)^* v d\tau \\ &= \int [(\hat{A} + \hat{B}) u]^* v d\tau \end{aligned}$$

所以 $(\hat{A} + \hat{B})$ 也是厄米算符.

例 8 试证明:两个线性算符的乘积,仍是线性算符.

解 线性算符的定义是,对任意两个函数 u, v , 成立

$$\hat{F}(c_1 u + c_2 v) = c_1 \hat{F}u + c_2 \hat{F}v$$

式中 c_1, c_2 是常数,称 \hat{F} 是线性算符.

若 \hat{F}, \hat{G} 都是线性算符,则对任意两个函数 u, v , 成立

$$\hat{F}(c_1 u + c_2 v) = c_1 \hat{F}u + c_2 \hat{F}v$$

$$\hat{G}(c_1 u + c_2 v) = c_1 \hat{G}u + c_2 \hat{G}v$$

于是
$$\hat{F}\hat{G}(c_1 u + c_2 v) = \hat{F}(c_1 \hat{G}u + c_2 \hat{G}v) = c_1 \hat{F}\hat{G}u + c_2 \hat{F}\hat{G}v$$

所以, $\hat{F}\hat{G}$ 也是线性算符.

例 9 设算符 \hat{A} 和 \hat{B} 定义为 $\hat{A} \equiv x^2, \hat{B} \equiv \frac{d}{dx}$, 问算符 $\hat{A}\hat{B}$ 和算符 $\hat{B}\hat{A}$ 相等吗?

解 设 $f(x)$ 是一任意函数, 则

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = x^2 \frac{d}{dx} f(x)$$

而
$$\hat{B}\hat{A}f(x) = \frac{d}{dx} [x^2 f(x)] = 2xf(x) + x^2 \frac{d}{dx} f(x)$$

所以
$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

由此题中,我们可以看到算符的一条重要性质,即在一般情况下,两个算符是不能任意交换运算次序的,如本题中 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ 的一样,称算符 \hat{A} 和 \hat{B} 不能对易. 若对任意函数 u , 都成立 $\hat{A}\hat{B}u = \hat{B}\hat{A}u$, 称算符 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易.

例 10 求证:若算符 \hat{F}, \hat{G} 有共同的本征函数系, 则 \hat{F} 和 \hat{G} 可以对易, 反之, 若 \hat{F}, \hat{G} 可以对易, 在非简并的情况下, 它们有共同的本征函数系.

解 两个算符 \hat{F} 和 \hat{G} 的乘积一般不满足交换律, \hat{F} 和 \hat{G} 的运算结果和它们的运算次序有关. 若

\hat{F} 和 \hat{G} 的乘积满足交换律,称它们可以对易.本题就是关于两个算符对易的一条定理.

若 \hat{F} 和 \hat{G} 有共同的本征函数系 $u = \{u_1, u_2, u_3, \dots\}$, 则其中任意一个 u_i 必定既是 \hat{F} 的本征函数,同时又是 \hat{G} 的本征函数.于是

$$\begin{aligned}\hat{F}\hat{G}u_i &= \hat{F}g_i u_i = g_i \hat{F}u_i = g_i f_i u_i \\ \hat{G}\hat{F}u_i &= \hat{G}f_i u_i = f_i \hat{G}u_i = f_i g_i u_i = \hat{F}\hat{G}u_i\end{aligned}$$

这里 g_i, f_i 分别是 \hat{G} 和 \hat{F} 作用于 u_i 所得的本征值.所以, \hat{F} 和 \hat{G} 拥有共同的本征函数系,则 \hat{F} 和 \hat{G} 一定是可对易的.

反之,当 \hat{F} 和 \hat{G} 可对易时,有

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$$

设 u_i 是 \hat{F} 的本征函数,并且是非简并的,即 $\hat{F}u_i = f_i u_i$, 则

$$\hat{F}\hat{G}u_i = \hat{G}\hat{F}u_i = \hat{G}f_i u_i = f_i (\hat{G}u_i)$$

式中, f_i 是 \hat{F} 作用于 u_i 的本征值.从上式可见, $\hat{G}u_i$ 也是 \hat{F} 的本征函数,并且也具有本征值 f_i . 由于 u_i 是非简并的,即对应于同一个 f_i , 只有一个本征状态,所以 u_i 和 $\hat{G}u_i$ 是对应于同一状态的波函数, $\hat{G}u_i$ 和 u_i 之间允许相差一个常数 g_i , 即

$$\hat{G}u_i = g_i u_i$$

所以 u_i 也是 \hat{G} 的本征函数,换句话说, \hat{F} 和 \hat{G} 有共同的本征函数系.本题的结果同样适用于 u_i 是简并的情况.

例 11 若体系的状态波函数为

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \right]$$

求体系的概率密度 ρ , 并问该体系是否处于定态.

解 根据波恩(Born)的统计解释,空间某一点实物波的强度(波振幅的绝对值平方)和粒子在该点处出现的概率密度成正比,所以

$$\begin{aligned}\rho &= \Psi^*(x, t) \cdot \Psi(x, t) \\ &= \psi^2(x) \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \right] \times \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \right] \\ &= \psi^2(x) \left[2 + 2\cos\left(\frac{2}{\hbar}Et\right) \right]\end{aligned}$$

若一个体系的波函数满足

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

说明体系的几率密度与时间无关,称这种波函数所描写的状态叫定态(定态时,体系的能量也与时间无关).本题中概率密度与时间变化有关,所以该体系没有处在定态.

例 12 设波函数

$$\psi_1(x) = N_1(a^2 - x^2) \quad \text{与} \quad \psi_2(x) = N_2(a^2 - x^2)$$

在区间 $x = a$ 和 $x = -a$ 之间有定义,而在 $x < -a$ 和 $x > a$ 处为零,计算其归一化常数 N_1, N_2 ,

并证明 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 相互正交.

解 由于波函数的绝对值平方正比于粒子在空间的概率密度, 所以 ψ 和 $c\psi$ 表示的是同一状态. 故对同一状态可以找到无穷多个波函数. 为了方便起见, 我们一般采用归一化的波函数, 这样, 一个状态只有一个归一化波函数. 波函数的归一化条件是 $\int \psi^* \psi dx = 1$, 对 $\psi_1(x)$, 有

$$\begin{aligned} \int_{-a}^a \psi_1^2(x) dx &= \int_{-a}^a N_1^2 (a^4 + x^4 - 2a^2 x^2) dx \\ &= N_1^2 \left[a^4 x - \frac{2}{3} a^2 x^3 + \frac{1}{5} x^5 \right]_{-a}^a = \frac{16}{15} a^5 N_1^2 = 1 \end{aligned}$$

得
$$N_1 = \pm \sqrt{\frac{15}{16a^5}}$$

对于 $\psi_2(x)$, 有
$$\begin{aligned} \int_{-a}^a \psi_2^2(x) dx &= \int_{-a}^a N_2^2 x^2 (a^2 - x^2)^2 dx \\ &= N_2^2 \left[\frac{1}{3} a^4 x^3 + \frac{1}{7} x^7 - \frac{2}{5} a^2 x^5 \right]_{-a}^a = \frac{16a^7}{105} N_2^2 = 1 \end{aligned}$$

得
$$N_2 = \pm \sqrt{\frac{105}{16a^7}}$$

波函数的正交是指 ψ_1, ψ_2 满足 $\int \psi_1 \psi_2 dx = 0$, 即

$$\begin{aligned} \int_{-a}^a \psi_1(x) \psi_2(x) dx &= \int_{-a}^a N_1 N_2 x (a^2 - x^2)^2 dx \\ &= \int_{-a}^a N_1 N_2 x (a^4 + x^4 - 2a^2 x^2) dx = N_1 N_2 \left[\frac{1}{2} a^4 x^2 + \frac{1}{6} x^6 - \frac{a^2}{2} x^4 \right]_{-a}^a \\ &= 0 \end{aligned}$$

所以 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 相互正交.

例 13 一个直链共轭二烯烃的电子能级可以按照一维势箱内电子的波动力学图像来处理. 按这种方法, 问当丁二烯双聚合成辛四烯时, 激发到第一激发态的光波波长将增加多少倍?

解 一维势箱中粒子的能量是

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

式中, l 是势箱长度. 电子从基态跃迁到第一激发态所需的能量为最高占有能级和最低空能级的能量差. 若电子的最高占有能级为 n , 最低空能级为 $n+1$, 则

$$\Delta E = \frac{(n+1)^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n^2 h^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ml^2} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

所以
$$\lambda = \frac{8ml^2 c}{(2n+1)h}$$

丁二烯共有 4 个 π 电子, 按照泡利原理, 每个能级可以容纳 2 个电子, 所以丁二烯中 4 个 π 电子占据了 $n=1$ 和 $n=2$ 的 2 个能级, 跃迁发生在 $n=2$ 到 $n=3$ 能级之间, 故

$$\lambda_1 = \frac{8ml^2 c}{(2 \times 2 + 1)h}$$

当 2 个丁二烯聚合成辛四烯以后, 分子的长度增加了 1 倍, π 电子数增加到了 8 个, 跃迁发生在 $n = 4$ 到 $n = 5$ 能级之间, 故

$$\lambda_2 = \frac{8m(2l)^2 c}{(2 \times 4 + 1)h}$$

所以 $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{(2 \times 2 + 1) \times 2^2}{(2 \times 4 + 1) \times 1^2} = \frac{5 \times 4}{9 \times 1} = \frac{20}{9}$, 即 $\lambda_2 = \frac{20}{9}\lambda_1$

故当丁二烯双聚合成辛四烯时, 波长为原来的 $20/9$ 。

例 14 若 \hat{F} 是力学量算符, 证明其力学量期望值 $\langle \hat{F}^2 \rangle \geq 0$ 。

解 量子力学的基本假设之一是, 每一可测力学量总与一个线性厄米算符相对应, 所以 \hat{F} 一定是个厄米算符, 它满足

$$\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \int (\hat{F} \psi)^* \psi d\tau$$

又从量子力学另一个基本假定知, 力学量 \hat{F} 的期望值为

$$\langle \hat{F} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

所以 $\langle \hat{F}^2 \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{F}^2 \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (\hat{F} \psi)^* \hat{F} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int |\hat{F} \psi|^2 d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$

又因为 $|\hat{F} \psi|^2 \geq 0, \psi^2 > 0$,

故 $\langle \hat{F}^2 \rangle \geq 0$

例 15 一维势箱中 3 个电子按照泡利(Pauli)原理占据了能量最低的两个轨道, $n = 1$ 轨道中有两个, $n = 2$ 轨道中有一个, 问一维势箱中何处电子密度最大? 其值是多少?

解 一维势箱中每个电子在其中的密度分布用该电子在势箱中运动的波函数平方来描写

$$\rho = \psi^2 = \frac{2}{l} \sin^2 \frac{n\pi x}{l}$$

一维势箱中整体电子密度是 3 个电子密度的叠加

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3$$

3 个电子分占 $n = 1$ 和 $n = 2$ 轨道, 单电子波函数分别是

$$\psi_1 = \psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}; \quad \psi_3 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l}$$

总电子密度为

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = \psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2 \\ &= \frac{2}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} + \frac{2}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} + \frac{2}{l} \sin^2 \frac{2\pi x}{l} \\ &= \frac{4}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} + \frac{2}{l} \sin^2 \frac{2\pi x}{l} \end{aligned}$$

总电子密度最大处, $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$, 即

$$\frac{4}{l} \left(2 \sin \frac{\pi x}{l} \cdot \cos \frac{\pi x}{l} \right) \cdot \frac{\pi}{l} + \frac{2}{l} \left(2 \sin \frac{2\pi x}{l} \cdot \cos \frac{2\pi x}{l} \right) \cdot \frac{2\pi}{l} = 0$$

$$\sin \frac{2\pi x}{l} + 2 \sin \frac{2\pi x}{l} \cos \frac{2\pi x}{l} = 0$$

$$\sin \frac{2\pi x}{l} \left(1 + 2 \cos \frac{2\pi x}{l} \right) = 0$$

两个解是

$$\sin \frac{2\pi x}{l} = 0 \text{ 和 } \cos \frac{2\pi x}{l} = -\frac{1}{2}$$

即

$$x = \frac{l}{2} \quad \text{或} \quad x = \frac{l}{3}, x = \frac{2l}{3}$$

将 $x = \frac{l}{2}$ 代入 ρ , 得

$$\rho = \frac{4}{l} \sin^2 \left(\frac{\pi}{l} \frac{l}{2} \right) + \frac{2}{l} \sin^2 \left(\frac{2\pi}{l} \frac{l}{2} \right) = \frac{4}{l}$$

将 $x = \frac{l}{3}$ 和 $x = \frac{2l}{3}$ 代入 ρ , 得

$$\rho = \frac{4}{l} \sin^2 \left(\frac{\pi}{l} \frac{l}{3} \right) + \frac{2}{l} \sin^2 \left(\frac{2\pi}{l} \frac{l}{3} \right) = \frac{9}{2l}$$

和

$$\rho = \frac{4}{l} \sin^2 \left(\frac{\pi}{l} \frac{2l}{3} \right) + \frac{2}{l} \sin^2 \left(\frac{2\pi}{l} \frac{2l}{3} \right) = \frac{9}{2l}$$

故电子密度最大处在 $x = \frac{l}{3}$ 和 $\frac{2l}{3}$ 处, 其值是 $\frac{9}{2l}$.

三、习题选解

1-3 计算下列粒子的德布罗意波长, 并说明这些粒子是否能被观察到波动性, 为什么?

- (1) 弹丸的质量为 10 g, 直径为 1 cm, 运动速度为 $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- (2) 电子质量为 $9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$, 直径为 $2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}$, 运动速度为 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- (3) 氢原子质量为 $1.6 \times 10^{-24} \text{ g}$, 直径为 $7 \times 10^{-9} \text{ cm}$, 运动速度为 $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- (4) 假如氢原子速度加快到 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 结果怎样?

解 (1) 弹丸:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (10 \times 10^3 \times 10^2) = 6.63 \times 10^{-33} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m \Delta x} = \frac{10^{-27}}{10 \times 1} = 10^{-28} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} < 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以弹丸观察不到波动性.

(2) 电子:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (9.1 \times 10^{-28} \times 10^6 \times 10^2) = 7.286 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m \Delta x} = \frac{10^{-27}}{10^{-28} \times 10^{-13}} = 10^{14} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} > 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以电子可以看到波动性.

(3) 氢原子:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (1.6 \times 10^{-24} \times 10^3 \times 10^2) = 4.14 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{10^{-27}}{10^{-24} \times 10^{-5}} = 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} > 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以氢原子可以看到波动性.

(4) 氢原子加速到 $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (1.6 \times 10^{-24} \times 10^6 \times 10^2) = 4.14 \times 10^{-11} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{10^{-27}}{10^{-24} \times 10^{-5}} = 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} < 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以若氢原子加速到 $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 无法观察到波动性.

1-7 根据不确定关系试说明具有动能为 50 eV 的电子通过周期为 10^{-6} m 的光栅能否产生衍射现象?

解 产生衍射的条件是所用光栅的周期长度必须与物质波的波长具有相同的数量级, 若波长远小于光栅周期, 则无法观测到衍射现象.

$$\text{动能 } 50 \text{ eV 的电子的波数} \Leftrightarrow 50 \text{ eV} \times 8065.478 \text{ cm}^{-1}/\text{eV} = 403274 \text{ cm}^{-1} = 4 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = 2.5 \times 10^{-8} \text{ m} < 10^{-6} \text{ m}$$

所以无法观测到衍射现象.

1-9 下列函数哪些是算符 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数? 并求出相应的本征值.

- (1) e^{ix} ; (2) $\sin x$; (3) $x^2 + y^2$; (4) $(a-x)e^{-x}$;
 (5) $\ln(2x)$; (6) $1/x$; (7) $6\cos 5x$; (8) $3e^{-4x}$.

解 函数 f , 若满足 $\hat{F}f = \lambda f$, 则称 f 是算符 \hat{F} 的本征函数, λ 是算符 \hat{F} 作用于函数 f 所得的本征值.

(1) $\frac{d^2 e^{ix}}{dx^2} = -a^2 e^{ix}$; e^{ix} 是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数, 本征值 $-a^2$.

(2) $\frac{d^2(\sin x)}{dx^2} = -\sin x$; $\sin x$ 是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数, 本征值 -1 .

(3) $\frac{d^2(x^2 + y^2)}{dx^2} = 2$; $(x^2 + y^2)$ 不是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数.

(4) $\frac{d^2[(a-x)e^{-x}]}{dx^2} = \frac{d}{dx}[-e^{-x} - (a-x)e^{-x}] = e^{-x} + e^{-x} + (a-x)e^{-x} = 2e^{-x} + (a-x)e^{-x}$;

$(a-x)e^{-x}$ 不是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数.

(5) $\frac{d^2 \ln(2x)}{dx^2} = \frac{d(1/x)}{dx} = -\frac{1}{x^2}$; $\ln(2x)$ 不是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数.

(6) $\frac{d^2(1/x)}{dx^2} = \frac{d(-1/x^2)}{dx} = 2\frac{1}{x^3}$; $1/x$ 不是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数.