

物理化学

[英] P.W.阿特金斯 著 天津大学物理化学教研室译

中 册

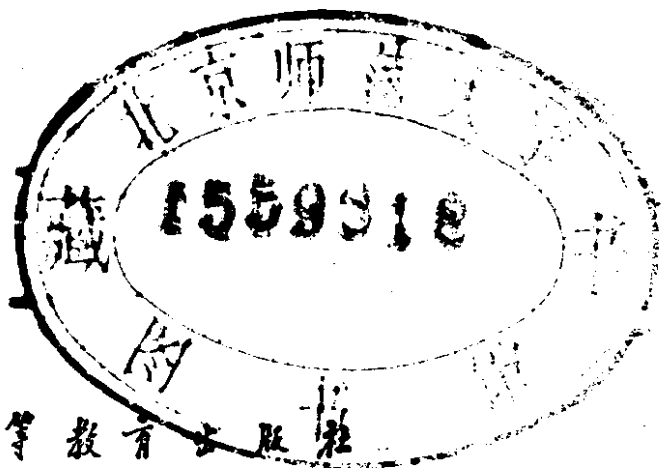
高等教育出版社

物理化学

中册

[英] P·W·阿特金斯 著
天津大学物理化学教研室 译

JY11169/12



高等教育出版社

本书系根据原著1982年第二版译出。原书内容丰富，取材新颖，反映了现代科学水平，因此该书已被译成俄、法、日、德等文本，并已为许多国家著名院校广为选用作教材。全书除导论外分为“平衡”、“结构”、“变化”三大部分。各章之前列有学习目的，各章都有紧密配合的例题和习题，书末附有习题答案，全书采用SI单位。

本书中译本分上、中、下三册出版。上册包括导论和第一部分（第1至12章）；中册为第二部分（第13至24章）；下册为第三部分（第25至30章）。

本书可供高等院校化学、化工各专业本科生、研究生、教师作为教学参考书，也可供有关科技人员参考。

P·W·ATKINS
Physical Chemistry
Second Edition
Oxford University Press, 1982

物 理 化 学

中 册

[英] P·W·阿特金斯 著

天津大学物理化学教研室 译

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
沈阳新华印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 19.375 字数 480 000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数 00 001—2 080

ISBN 7-04-000605-7/O·235

定价 4.90元

目录 (中册)

第2部分 结 构

13 微观世界：量子论	1
引言	3
13.1 经典力学：某些主要概念	3
13.2 经典物理的失败	8
黑体辐射—热容—光电效应—Compton效应—电子衍射—原子光谱和分子光谱	
13.3 微观体系的力学	19
Schrödinger方程—波函数的解释—量子化	
13.4 平动	28
Schrödinger方程及其解—解的性质—量子渗透—多维空间的运动	
13.5 振动	39
13.6 转动	44
二维空间的转动—三维空间的转动—空间量子化—自旋—矢量模型	
13.7 量子论的某些数学观点	59
深入阅读的书刊	63
习题	64
14 原子结构和原子光谱	71
引言	72
14.1 氢原子的结构和光谱	72
氢原子结构—原子轨函—光谱的选择定则	
14.2 多电子原子的结构	84

	构造原理—电离能—自洽场轨函	
14.3	复杂原子的光谱	92
	旋-轨相互作用—光谱项符号和选择定则—磁场的影响	
	深入阅读的书刊	106
	习题	106
15	分子结构	111
	引言	112
15.1	氢分子离子的结构	113
	H_2^+ 的分子轨函理论—成键和反键轨函	
15.2	双原子分子结构	119
	氢分子—同核双原子分子轨函—s.p 重叠和重叠积分—双原子分子的组态—关于符号的进一步说明—异核双原子分子的结构	
15.3	多原子分子的结构	135
	正交与杂化—杂化作用；某些特例—典型多原子分子的形状	
15.4	不饱和碳氢化合物及芳香族碳氢化合物	148
	苯及芳香族的稳定性	
15.5	金属	151
	金属的分子轨函：能带结构	
15.6	过渡金属络合物：配位场理论	154
15.7	价键理论	159
	共振和芳香性	
	深入阅读的书刊	164
	习题	165
16	对称性：叙述及结论	170
	引言	171
16.1	物体的对称要素	171
	分子的对称性分类—对称性的一些直接结果	
16.2	群、表示和特征标	183
	变换的表示—对称操作的特征标—不可约表示—其它基的变换	
16.3	使用特征标表	198
	趋于零的积分—非零重叠的轨函—选择定则—对称性匹配的轨函	
16.4	晶体的对称性	207
	晶体的外形，对称性和分类—晶体的内部结构；点阵和晶胞—空间	

群：晶胞在空间的排列—晶体的性质	
附录：矩阵	218
深入阅读的书刊	221
习题	221
17 分子结构的测定：转动和振动光谱	226
引言	227
17.1 光谱的通性	228
谱线强度—强度和布居数—选择定则和强度—谱线宽度—受激发射—自发发射	
17.2 纯转动光谱	238
转动能级—球形陀螺分子—对称陀螺分子—线型分子—转动跃迁—转动 Raman 光谱	
17.3 双原子分子的振动	250
分子的振动—双原子分子的振动光谱—振动-转动光谱—双原子分子的振动 Raman 光谱	
17.4 多原子分子的振动	261
多原子分子的振动光谱—多原子分子振动 Raman 光谱	
深入阅读的书刊	267
习题	269
18 分子结构的测定：电子光谱	274
引言	275
18.1 强度的测量	277
18.2 生色基	281
18.3 振动结构和 Franck-Condon 原理	285
18.4 电子激发态的去向	288
荧光—磷光—激光作用—离解与预离解	
18.5 光电子能谱	297
深入阅读的书刊	303
习题	305
19 分子结构的测定：共振法	311
引言	312
19.1 电子自旋共振	312

	操作方法— g -值—超精细结构和超精细相互作用—谱线的形状和弛豫作用	
19.2	核磁共振	326
	操作方法—化学位移—精细结构—谱线形状和过程的速率—Fourier 变换波谱	
19.3	Mössbauer谱	338
	γ 射线的发射和吸收—Mössbauer谱仪—由谱获得的信息	
	深入阅读的书刊	343
	习题	345
20	统计热力学: 概念	350
	引言	351
20.1	分子的能级和Boltzmann 分布	352
	分子配分函数—配分函数的解释—平动配分函数	
20.2	处理方法的改进: 系综和贮热器	366
	占优势的构型—正则配分函数—独立分子的正则配分函数—另一种观点: 贮热器的作用	
20.3	统计热力学和第二定律	374
	热、功和统计熵—单原子气体的熵	
	附录A1 待定乘子法	382
	附录A2 量子统计	384
	深入阅读的书刊	388
	习题	389
21	统计热力学: 方法	394
	引言	395
21.1	配分函数的计算	395
	平动的贡献—转动的贡献—振动的贡献—电子的贡献—总配分函数	
21.2	热力学函数的计算	406
21.3	统计热力学的运用	410
	平均能量和能量均分原理—热容—残余熵—平衡常数	
	深入阅读的书刊	431
	习题	431
22	分子结构的测定: 衍射法	438
	引言	439
22.1	衍射的一般特征	439

22.2	晶体点阵	441
	点阵面的标注: Miller指数	
22.3	X射线结晶学	444
	粉末法—晶体结构的确定—相位问题—结构分析程序	
22.4	从X射线分析得到的信息	461
	相同球体的堆积: 金属晶体—离子晶体—分子的绝对构型	
22.5	中子衍射	469
22.6	电子衍射	470
	附录: 衍射的微粒性	473
	深入阅读的书刊	478
	习题	479
23	分子的电性质和磁性质	485
	引言	486
23.1	电性质	486
	永久偶极矩—偶极矩的测定—极化率—高频下的极化率: 折射率—旋光性—加和性	
23.2	分子间力	505
	偶极-偶极相互作用—偶极-诱导偶极相互作用—诱导偶极-诱导偶极相互作用—排斥作用与总相互作用	
23.3	分子间力的作用	511
	离子点阵—一束中分子的相互作用—气体非理想性—液体的结构(现有的说法)	
23.4	磁性质	528
	永久磁矩—诱导磁矩	
	深入阅读的书刊	533
	习题	535
24	大分子的结构和性质	541
	引言	542
24.1	大小和形状	543
	渗透压和渗析—沉降—沉降速率—沉降平衡—电泳—凝胶过滤—粘度—光散射—磁共振	
24.2	构象和构型	574
	线团、螺旋和片层	

24.3 胶体	583
制备和净化—结构、表面和稳定性	
24.4 表面张力和洗涤剂	590
附录 橡皮的弹性	593
深入阅读的书刊	596
习题	597
习题答案	604

第2部分 结 构

13 微观世界：量子论

学习目的

在认真学习了本章后，你应该能：

(1) 列举黑体辐射的特性，并说明 Planck 的能量量子化假说是如何来解释它的 (13.2节)。

(2) 说明固体热容的特性怎样与经典物理相抵触，但可用量子论来解释 (13.2节)。

(3) 描述光电效应的实验观测，并说明实验结果意味着光子的存在 (13.2节)。

(4) 对Compton效应的观测进行描述，并说明此即为量子论的根据 (13.2节)。

(5) 概述物质波性质的证据 (13.2节)，并引证 de Broglie 关系[式 (13.2.6)]

(6) 解释为什么原子及分子光谱是量子论的根据 (13.2节)。

(7) 写出 Schrödinger 方程[式13.3.1]

(8) 论证波函数的曲率与它所描述的粒子的动能之间的关系 (13.3节)。

(9) 叙述 Born 对波函数的解释 (13.3节)。

(10) 阐述 Heisenberg 测不准关系 [式(13.3.6)]，并解释

补充观察现象的意义 (13.3节)。

(11) 举出必要的波函数特性并指明它为什么含有量子化的意义 (13.4节)。

(12) 解在方形势阱中粒子的 Schrödinger 方程。描述解的性质，并绘出波函数的形状 (13.4节)。

(13) 解释术语零点能 (13.4节)。

(14) 解释隧道效应的量子力学基础(13.4节)，并说明在什么情况下它会显得重要 (13.4节)。

(15) 描述分离变量的步骤 (13.4节)，并把它应用于二维势阱中粒子的情况。

(16) 定义术语简并度 (13.4节)。

(17) 写出谐振子的能级表达式 [式(13.5.2)]。绘出其波函数的形状并加以解释 (13.5节)。

(18) 推导二维和三维转动体的能级 [式(13.6.4.) 和式(13.6.7)]。

(19) 解释在角动量和转动能的量子化中环状的边界条件规则 (13.6节)。

(20) 列举体系角动量的性质，并说明量子数 l 和 m_l 的意义 (13.6节)。

(21) 描述空间量子化，并解释Stern-Gerlach 实验 (13.6节)。

(22) 列举电子自旋的性质 (13.6节)。

(23) 描述角动量的矢量模型，用 Clebsch-Gordon 数列与角动量相结合 (13.6节)。

(24) 阐述期望值的意义，并指出如何由波函数求算 (13.7节)。

(25) 写出体系的 Hamilton 算符 [式(13.7.4)]，并用它来

表示Schrödinger 方程[式(13.7.10)]。

(26) 写出动量[式(13.7.8)]及动能[式(13.7.6)]的算符。

(27) 解释本征值、本征态、本征函数和本征方程等术语(13.7节)。

引言

在第二部分从热力学的观点分析了整体物质的性质。在第二部分将把重点转移到对个别分子和原子性质的研究。

我们熟悉日常的物体沿着受力作用的途径移动；怎样能使其静止并受检验？怎样能使它们加速到一定的运动状态？通过解经典力学方程，对这些运动状态可以进行定量的讨论，经典力学是以Newton 运动定律为基础的。直到本世纪还假定经典的概念和定律对象原子那样小的物种仍然适用。然而大量的实验证据表明，经典力学对极小物体的行为所进行的计算失败了，直到1926年才提出适用于这类体系的计算方法。这种新的力学称为量子力学。

不应该认为量子力学只适用于微观的、原子的现象，而不适用于宏观的、日常的过程。量子论比经典力学更为基本，它也必然可用某种方式“解释”经典理论。在本章我们会遇到量子论的某些观点，并领会到在原子尺度上进行的过程如何考虑，以及我们熟悉的经典力学如何会在量子力学中有其基础。

13.1 经典力学：某些主要概念

经典力学对一体系运动状况的描述方法，可用两个方程来说明。其中之一以动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 和势能 $V(x)$ 来表示质点的总能量。

v 表示在所研究的时间的速度， m 表示质点的质量， $V(x)$ 表示在该瞬间质点占据空间某点的势能：

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x) \quad (x \text{ 和 } v \text{ 是 } t \text{ 的函数})$$

以 $p = mv$ 表示动量，则上式成为

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (13.1.1)$$

此式可以有不同方式的应用和解释。例如，若已知质点的位置和动量，则可算出其总能量。另一方面既然 $p = m(dx/dt)$ ， x 又是时间的函数，所以式(13.1.1)是一微分方程。若质点的能量为一定，则可解此微分方程，因而可求出作为时间函数的位置和动量。 $x(t)$ 和 $p(t)$ 两者的描述称为该质点的轨迹。其含义为若已知质点现时之位置及速度，就可预测质点未来全部的运动状态。若初始值为已知或可以控制，因而预测质点的轨迹似乎也可以达到任意精确度。

此方法最简单的例子为恒势能的情况，即 V 与 x 无关。例如，一个气体的质点在一个完全真空并不受重力作用的场合，则其中各处 $V = 0$ 。若已知质点具有能量 E ，则

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{或} \quad \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} = \frac{dx}{dt}$$

而此微分方程的解为

$$x(t) = x(0) + \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} t$$

恒能量 E 可用初始动量 $p(0)$ 表示，因此轨迹为

$$x(t) = x(0) + \frac{p(0)}{m} t \quad p(t) = p(0) \quad (13.1.2)$$

可见在某一起始时间知道质点的位置和动量，即可得出在此时以

后的轨迹。

另一个经典物理的基本方程为Newton第二定律。该定律表示一质点的加速度 $\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2}$ 与它所受的力 $F(x)$ 之间的关系,应用 $\ddot{x} = \frac{\dot{p}}{m}$, 则此定律为

$$\dot{p} = F(x) \quad (13.1.3)$$

可见若在空间每一区域中作用于质点上的力为已知, 则可解此方程, 并求出在所有时间的质点的动量, 由此再求出质点的位置。轨迹的这种计算相当于以 E 为基础的方法, 但其更适于某些用途。此外, 可用提出“一个物系在某力的作用下被加速时, 它具有多大能量?” 这样的问题的方式来证明经典力学的另一特性。例如, 在一个质点上施加一恒力 F , 作用时间为 τ , 然后由之自由移动, Newton方程成为

$$\text{时间在 } t=0 \text{ 和 } t=\tau \text{ 之间: } \frac{dp}{dt} = F$$

$$\text{时间在 } t=\tau \text{ 以后 } \quad \frac{dp}{dt} = 0$$

第一个方程的解为

$$p(t) = p(0) + Ft \quad (0 \leq t \leq \tau)$$

在力作用终了时, 质点的动量为

$$p(\tau) = p(0) + F\tau$$

第二个方程的解为 $p = \text{常数}$, 因而在 $t = \tau$ 以后的所有时间质点所具有之动量为

$$p(t) = p(\tau) = p(0) + F\tau \quad (t \geq \tau)$$

为了简化起见, 假定初始时质点处于静止, 由此令 $p(0) = 0$ 。动能为 $p(t)^2/2m$, 因而在此情况下, 力停止作用以后的全部时间动能值为 $F^2\tau^2/2m$ 。所以由于力的作用使质点加速, 其总动能增至

$F^2\tau^2/2m$ 。重要之点是，由于 F 和 τ 的改变是任意的，因而质点所具有的能量可取任意值。

类似的计算可用于更复杂的情况。例如，可以研究有多少能量传给转动物体。在平移的情况下，线动量 p 与线速度 v 之间的关系以 $p = mv$ 表示。在转动的情况下，角动量 J 与角速度 ω 之间的关系以 $J = I\omega$ 表示，式中 I 为物体的转动惯量。（在平移和转动的情况下， m 和 I ， v 和 ω 以及 p 和 J 的相似作用应当记住，因为这样就易于记忆或建立方程。）为了使转动加速，需要施一扭矩 T （扭力），而Newton运动方程为

$$\dot{J} = T$$

若所施扭矩的时间为 τ ，则物体能量增加 $T^2\tau^2/2I$ ，其中 I 为转动惯量。此式预示，通过适当控制施于物体上扭矩的大小及持续时间，实验者就可以将物体的转动能激发到任意值。

最后一例为谐振子。当一质点受恢复力的作用，此力正比于质点离某点之位移，则此质点在该点附近进行简谐运动（象单摆一样）。此力为 $F(x) = -kx$ ，式中 k 为力常数，它确定其强度：强弹簧的力常数较弱弹簧的大。负号的出现是由于力指向原点（当 x 为正，表示位移到右边， F 为负，表示力推向左方；当 x 为负，表示位移到左边， F 为正，表示力推向右方）。于是Newton第二定律写为

$$m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) = -kx$$

它的一个解为

$$x(t) = A\sin\omega t, \quad \text{其中 } \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \quad (13.1.4)$$

在任一瞬间的动量为 $m\dot{x}$ ，因而

$$p(t) = m\omega A\cos\omega t \quad (13.1.5)$$

这种运动性质以后会常遇到。振动质点的位置以频率 $\omega/2\pi$ 和谐地 (象 $\sin\omega t$ 一样) 变动; 当质点处于最大位移 A 时动量最小, 反之亦然。总能量为 $\frac{1}{2}kA^2$, 这是从经典力学中力与势能梯度之间的关系而得到的结果。这关系可表示为

$$F(x) = -dV/dx \quad (13.1.6)$$

由于 $F = -kx$, 从而得出 $V = \frac{1}{2}kx^2$; 将式(13.1.4)和(13.1.5)代入, 并应用 $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$, 得出总能量为

$$E = p^2/2m + V = p^2/2m + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2$$

以上的讨论说明, 振动质点的能量可用适当控制的冲力使它升至任意值。振子一旦受激发, 便以频率 $\omega/2\pi$ 发生振动, 其频率由恢复力强度 (以 k 衡量) 和振动质点的惯量 (以 m 衡量) 确定, 而与初始冲力无关。强调以下一点是重要的, 即频率是振子的结构 (如以 k, m 表示) 的函数而与能量无关; 而振幅则由能量以 $A^2 = 2E/k$ 确定。

从这些例子可以总结出两点: (1) 经典物理能预计质点的精确轨迹; (2) 经典物理认为仅仅通过控制所施之力及扭矩, 就能将移动、转动及振动的运动形式激发到任意的程度上。这些结论与日常经验相符。

然而, 日常经验中并不包括个别原子。实验室中仔细的实验证明粒子对微小能量传递的反响以后, 经典物理的定律就完全站不住脚了。上一段所提到的两个结论已被量子论推翻。第一, 式(13.1.2)失效, 因为量子论证明不可能同时知道 $x(0)$ 和 $p(0)$ 两者至任意的精确度; 第二, “确定轨迹”这一术语是不能想象的; 第三, 对体系所加能量不可能是任意的。因而在式(13.1.3)基础上的讨论不成立, 所以Newton方程本身必然有误。实际上经典物理

的结论对于物体的真实行为仅仅是近似的，而当涉及微小质量、微小转动惯量和微小能量传递这些情况时，这种近似也失效了。

13.2 经典物理的失败

在十九世纪末及本世纪初所做的许多实验，得到的结果总是与经典物理的预计相矛盾。然而，若认为“经典物理的错误就在于允许体系具有任意的能量值”，则所有的矛盾都可迎刃而解。当采纳这关键性的概念以后，就出现了量子力学。

黑体辐射 热物体发出电磁辐射。在高温时大部分辐射出现于光谱的可见区，随着温度上升，短波长（蓝）光的比例增大。在进一步加热时，可以看见物体由红热变为白热，图13.1说明这一变化过程，它表示在几个不同温度下以不同波长所释放的能量。图中的曲线与理想发射体之辐射有关。理想发射体对所有频率的辐射都能发射或吸收而无例外，这样的物体称为黑体，它非常近似于带一针孔的壳体。由于漏出针孔的辐射曾在内部四周多次反射，因而与器壁达到热平衡。

图13.1所描绘的结果显示出两个主要特征。第一，当温度升高时峰的波长向短波方向移动，而短波端逐渐向整个可见光区伸展。这就相应于前面提到的向蓝光方向移动。数据分析证实 λ_{\max} （最大辐射的波长）与绝对温度 T 之间存在定量关系：

Wien 位移定律: $T\lambda_{\max} = \text{常数}$

实验测出常数值为 $2.9 \times 10^{-3} \text{mK}$ ，因而在 1000K 时 $\lambda_{\max} \approx 2900\text{nm}$ 。第二特征为 Stefan 所注意，他考虑了在一特定温度下所辐射的全部波长的总能量。高温时空腔内电磁场的能量预计较低温时高。若对所有波长的能量求和，则单位体积的总能量，能量密度 ρ ，服从