



面向21世纪课程教材

TEXTBOOK SERIES FOR 21ST CENTURY

多媒体CAI 物理化学

(第六版)下册

郝策 纪敏 主编 傅玉普 主审



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS



面向21世纪课程教材

TEXTBOOK SERIES FOR 21ST CENTURY

多媒体CAI 物理化学

(第六版)下册

郝 策 纪 敏 主编 傅玉普 主审



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

多媒体 CAI 物理化学. 下册 / 郝策, 纪敏主编. —
大连: 大连理工大学出版社, 2014. 1
面向 21 世纪课程教材
ISBN 978-7-5611-8409-7

I. ①多… II. ①郝… ②纪… III. ①物理化学—多
媒体—计算机辅助教学—高等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 312831 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 传真: 0411-84701466 邮购: 0411-84703636

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连金华光彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 170mm×227mm

印张: 21.75

字数: 394 千字

2014 年 1 月第 1 版

2014 年 1 月第 1 次印刷

责任编辑: 刘新彦 于建辉

责任校对: 庞 丽

封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-8409-7

定 价: 29.80 元

内容简介

本书是根据教育部组织实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求,经原国家教委批准立项的《面向 21 世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践》项目中的子课题(1995 年立项),由大连理工大学“国家高等学校工科化学课程教学基地”组织编写的。由教育部批准从第三版起作为“面向 21 世纪课程教材”出版(2001 年)。

本书从第六版起分上、下两册出版。上册包括:物理化学概论、化学热力学基础、相平衡热力学、相平衡强度状态图、化学平衡热力学等五章及选读 I:非平衡态热力学简介。下册包括:量子力学基础、结构化学初步、统计热力学初步、化学动力学基础、界面层的热力学与动力学、电化学及光化学反应的热力学和动力学、胶体分散系统与粗分散系统等七章及选读 II:非线性化学动力学简介。

本书有配套的电子版《多媒体 CAI·物理化学纲要》,另有配套的教学参考书《物理化学学习指导》(第四版)和《物理化学考研重点热点导引与综合能力训练》(第五版),均由大连理工大学出版社出版。

本书是把教学内容、教学体系、教学手段的改革融为一体,文字版与电子版相结合,面向 21 世纪,可用现代化的多媒体技术教学的创新教材。本书内容精要,结构和谐;文字凝炼,言简意赅;深入浅出,通俗易懂;思路清晰,章节顺畅;概念严谨,标准规范;推陈出新,引领前沿。本书历经十五年苦心锤炼,不断打造升级版,精益求精,做到了章章有特色,节节闪亮点。

本书适用于高等理工、师范院校的化学、应用化学、化工环保、生物化工、化学工程、化学工艺、化工材料、化工制药、石油化工、轻工食品、纺织印染、海产养殖等专业。

第一版序

《面向 21 世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践》是国家教委批准立项的教学改革项目。大连理工大学是参加该项目的高校之一,也是国家教委高等学校工科化学课程教学基地(国家级课程教学改革研究与实践的实验点、中心点、示范点和推广点)之一。几年来,学校和基地投入了相当的人力和财力,深入地进行了工科化学系列课程的改革研究与实践。《多媒体 CAI·物理化学》一书的出版就是首批推出的改革的研究与实践的成果之一;而与本书配套的多媒体课件《多媒体 CAI·物理化学纲要》(光盘)也将很快推出。该书及光盘是一套把物理化学教学内容、教学体系、教学手段三方面改革融为一体,文字版与电子版相结合的新型物理化学教材。这套教材内容精炼,体系顺畅,特别是把多媒体技术应用于课堂教学,从而可提高教学效率,增强教学效果。

我对编者通过三年多的教学改革的研究与实践,勇敢地跳出以往教材编写的老框框,大胆地设想与实践,编出颇具新意的教材表示热忱地祝贺,并期望这一教改成果尽快得到推广和应用,产生更大的社会效益。

李光耀

于大连理工大学

1997. 12. 28

前言

本书的第一、二版及与之配套的《多媒体 CAI·物理化学纲要》是教育部实施的“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的教学改革成果,作为“应用现代教育技术全面实施工科化学系列课程改革”的组成部分,先后获 2000 年辽宁省教学改革优秀成果一等奖,2001 年全国教学改革优秀成果二等奖。经教育部批准从第三版起以“面向 21 世纪课程教材”出版。2006 年又获第七届全国高校出版社优秀畅销书一等奖。本次修订是在第五版的基础上以化学热力学、量子力学、化学动力学为理论基础,夯实基本知识、基本概念和基本理论,并集中给力解决物质变化过程的平衡与速率问题,作为本书的总体框架和主线,来进一步打造升级版,同时继续保持原版的下列特色:

1. 注意传统教学内容的更新,提高课程教学内容的严谨性和科学性

物理化学许多传统教学内容中,某些定义、原理、概念的表述二十多年来已作了许多更新,多半是采用 IUPAC 的建议或 ISO 以及 GB 中的规定。例如,热力学能的定义,功的定义及其正、负号的规定,反应进度的定义,标准态的规定,标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓的定义,混合物和溶液的区分及其组成标度的规定,渗透因子的定义,标准平衡常数的定义,转化速率的定义,活化能的定义,催化剂的定义,可逆电池电动势的定义,胶体分散系统的定义等,本书率先作了全面的除旧更新,以提高课程教学内容的严谨性和科学性。

2. 适度反映现代物理化学发展的新动向、新趋势和新应用,力促课程教学内容的时代性和前瞻性

现代物理化学发展的新动向、新趋势集中表现在:从平衡态向非平衡态,从静态向动态,从宏观向微观和介观(纳米级),从体相向表面相,从线性向非线性,从皮秒向飞秒发展。此外,现代物理化学发展的许多成果在高新技术中都得到重要应用。因此,本书在加强三基本教学的同时,注意处理好加强基础与适度反映学科领域发展前沿的关系。我们在内容的取舍安排上,把以上的发展趋势作

为一条主线贯穿始终。此外还采用增设选读等方式反映学科领域的新发展和新应用,不作为教学基本要求(这部分章节以小五号字排版),以利于开扩学生的知识视野,力促课程教学内容的时代性和前瞻性。

3. 针对物理化学课程内容抽象难懂的特点,尽量增加生动的实例及直观的插图,体现课程教学内容的趣味性和直观性

物理化学的内容博大精深,其基本原理和许多概念奥妙无穷、价值普适、应用广泛。一些定义、定律及公式,适用条件十分严格。因此,为帮助学生脱困、解难,本书在编写时力求多举生动、有趣的与生活、生产、科学实验有关的应用实例或例题并配以形象、直观的插图,以帮助学生准确理解抽象难懂的物理化学原理。

此外,在各章节中,还以粗体印刷的“注意”二字对容易混淆的一些物理化学概念,或需要深理解的一些定义或原理加以提示,以帮助学生准确理解抽象难懂的物理化学原理,体现课程教学内容的趣味性和直观性。

4. 积极贯彻国家标准,注意内容表述上的标准化、规范化,强化教材内容的先进性和通用性

1984年,国务院公布《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》。国家技术监督局于1982年、1986年、1993年先后颁布《中华人民共和国国家标准》,即GB 3100~3102—1982、1986、1993《量和单位》。1982年至今已30余年,然而这期间公开出版的物理化学教材,能全面、准确贯彻国家标准的为数不多,甚至近年出版的某些物理化学教材及参考书仍不符合国家标准。例如,“有量纲”、“无量纲”、“有单位”、“无单位”、“原子量”、“分子量”、“潜热”、“显热”、“恒容热效应”、“恒压热效应”、“摩尔反应”、“单元反应”、“理想溶液”、“几率”、“离子淌度”、“胶体溶液”、“亲液溶胶”、“憎液溶胶”、“ $T\text{ K}$ ”、“ $n\text{ mol}$ ”、“ $Q\text{ kJ}$ ”以及把 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 、 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 称为“蒸发热”、“标准摩尔反应热”、“标准摩尔生成热”、“标准摩尔燃烧热”等,仍充斥在许多教材之中;甚至有的教材仍规定 $p^{\ominus}=101\,325\text{ Pa}$;有的在定义物理量时指定或暗含单位;有的把量纲和单位相混淆,按GB 3102.8—1993的规定,这些都是不标准、不规范、过时或被废止的。本书则高度重视这些问题,力争全面、准确贯彻国家标准,强化教学内容表述上的标准化、规范化,使教材更具先进性和通用性。

5. 文字版与电子版相结合,全面利用现代教育技术进行课程教学,提升教学手段的高效性和实用性

本书有配套的多媒体教学课件,该教学课件内容丰富,信息量大,实用性强。近几年的教学改革实践表明,用现代的多媒体技术进行课堂教学,极大地提高了教学效率,增强了教学效果,缓解了教学内容多和学时不足的矛盾。

本书的全部习题由《物理化学学习指导》(第四版)(傅玉普、林青松、王新平主编,大连理工大学出版社出版)一书给出解答。有志考研的学生,还可购买《物理化学考研重点热点导引与综合能力训练》(第五版)(傅玉普、纪敏主编,大连理工大学出版社出版)。

本书疏漏不妥之处在所难免,恳请广大读者与专家赐教。

大家有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcjf@dlutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者

于大连理工大学

2013 年 10 月

本书所用符号

一、主要物理量符号

拉丁文字母

A	亥姆霍茨函数
A_s	截面面积,接触面面积,界面面积
A	化学亲和势
A_r	相对原子质量
a	活度,范德华参量,表面积
B	维里系数
b	质量摩尔浓度,范德华参量,吸附平衡常数
C	热容,组分数,分子浓度
c_B	物质 B 的量浓度或 B 的浓度
D	扩散系数,切变速度
d	直径
E	能量,活化能,电极电势
E_{MF}	电池电动势
e	质子电荷
F	自由度,法拉第常量,摩尔流量
f	自由度,活度因子,活化碰撞分数
G	吉布斯函数,电导
g	统计权重(简并度),重力加速度
H	焓
h	普朗克常量,高度
I	电流强度,离子强度,光强度,转动惯量
J	转动量子数,分压商,广义通量
j	电流密度
K	平衡常数,电导池常数
$K^\ominus$	标准平衡常数
k_t	熔点下降系数
k_b	沸点升高系数
k	玻耳兹曼常量,反应速率系数,亨利系数,吸附速率系数
k_0	指[数]前参量
L	阿伏加德罗常量,长度,唯象系数
l	长度,距离,角量子数
M	摩尔质量,角动量
M_r	相对摩尔质量

m	质量,磁量子数
m_s	自旋量子数
N	系统数目
N	粒子数
n	物质的量,反应级数,折光指数,体积粒子数
P	概率因子,概率,动量,总熵产生速率,功率
p	压力
$\bar{p}$	逸度
Q	热量,电量,体积流量
q	粒子配分函数
R	摩尔气体常量,电阻,半径,里德堡能量,核间距
r	半径,距离,摩尔比
S	熵,物种数
s	铺展系数
T	热力学温度,动能,透光率
$t_{1/2}$	半衰期
t	摄氏温度,时间,迁移数
U	热力学能,能量
u	离子电迁移率
u_r	相对速率
V	体积,势能
v	振动量子数,速度,反应速率
W	功,分布的微态数
w	质量分数
X	广义推动力
x	物质的量分数,转化率
z	离子价数
y	物质的量分数(气相)
Z	系统配分函数,碰撞数,电荷数

希腊文字母

α	反应级数,电离度
β	反应级数
Γ	表面过剩物质的量,吸附量
γ	活度因子
γ	相
δ	距离,厚度
ϵ	能量,介电常数

ζ	动电电势
η	黏度, 超电势
Θ	特征温度
θ	覆盖度, 接触角, 散射角, 角度
κ	电导率, 德拜参量
Λ_m	摩尔电导率
λ	波长
μ	化学势, 折合质量, 焦汤系数, 偶极矩
ν	化学计量数, 频率
ω	角速度
ξ	反应进度
$\dot{\xi}$	化学反应转化速率
Π	渗透压, 表面压力
ρ	体积质量, 电阻率
σ	表面张力, 面积, 碰撞截面, 波数, 嫡产生速率
τ	时间, 停留时间, 体积
φ	体积分数, 逸度因子, 渗透因子, 角度
ϕ	量子效率, 相数, 电势
Φ	分子波函数
χ	表面电势
Ψ	波函数
ψ	波函数
Ω	系统总微态数

二、符号的上标

*	纯物质, 吸附位
⊖	标准态
‡	活化态, 过渡态, 激发态

三、符号的下标

A	物质 A
aq	水溶液
B	物质 B, 组分 B
b	沸腾
b	质量摩尔浓度
c	燃烧, 临界态
d	分解, 扩散, 解吸
e	电子
ex	(外)
eq	平衡
f	生成
fus	熔化
g	气态

H	定焓
i	$i=1, 2, 3, \dots$
j	$j=1, 2, 3, \dots$
l	液态
m	质量
m	摩尔
n	核
p	定压
r	半径
r	转动, 反应, 可逆, 对比, 相对
S	定嫡
su	环境
s	固态
sln	溶液
sub	升华
T	定温
t	平动
trs	晶型转化
U	定热力学能
V	定容
v	振动
vap	蒸发
x	物质的量分数
Y	物质 Y
Z	物质 Z

四、符号的侧标

(A)	物质 A
(B)	物质 B
(c)	物质的量浓度
(g)	气体
(l)	液体
(s)	固体
(cr)	晶体
(gm)	气体混合物
(pgm)	完全(理想)气体混合物
(STP)	标准状况(标准温度压力)
(T)	热力学温度
(x)	物质的量分数
(Y)	物质 Y
(Z)	物质 Z
(α)	相
(β)	相

目 录

第 5 章 量子力学基础 /261

5.0 量子力学研究的内容和方法 /261

I 量子力学基本原理 /262

5.1 微观粒子运动的量子力学性质 /262

5.2 薛定谔方程 /266

5.3 量子力学算符 /268

5.4 量子力学的基本假定 /269

II 量子力学对粒子平动、转动、振动的应用 /270

5.5 在势箱中粒子的平动 /270

5.6 双粒子刚性转子的转动 /276

5.7 谐振子的振动 /278

习 题 /280

计算题答案 /282

第 6 章 结构化学初步 /283

6.0 结构化学研究的内容和方法 /283

I 原子结构 /283

6.1 单电子原子的结构 /283

6.2 多电子原子的结构 /290

II 分子结构 /293

6.3 化学键的本质 /293

6.4 氢分子离子(H_2^+)的结构 /294

6.5 分子轨道理论 /299

III 分子光谱 /302

6.6 分子的内部运动及光谱 /302

6.7 光谱的基本方程 /303

6.8 分子的转动光谱 /303

6.9 分子的振动光谱 /304

6.10 分子的电子光谱 /305

习 题 /306

计算题答案 /307

第 7 章 统计热力学初步 /308

7.0 统计热力学研究的内容和方法 /308

I 分布、分布的概率 /312

7.1 能级分布、状态分布 /312

7.2 分布的概率 /314

7.3 平衡分布、摘取最大项原理 /315

II 系综方法 /316

7.4 系综概念、统计热力学基本假设 /316

7.5 正则系综的系统态分布及概率 /318

III 玻耳兹曼分布律、粒子配分函数 /319

7.6 玻耳兹曼分布律 /319

7.7 粒子配分函数 /320

7.8 热力学量与配分函数的
关系 /325

IV 统计热力学对理想气体的 应用 /329

7.9 理想气体的统计热力学
模型、热容 /329

7.10 理想气体的熵 /330

7.11 理想气体化学反应标准
平衡常数 /331

习 题 /333

计算题答案 /335

第 8 章 化学动力学基础 /336

8.0 化学动力学研究的内容和
方法 /336

I 化学反应速率与浓度的 关系 /337

8.1 化学反应速率的定义 /337

8.2 化学反应速率方程 /339

8.3 化学反应速率方程的
建立方法 /347

8.4 化学反应机理、元反应 /352

II 化学反应速率与温度的 关系 /355

8.5 化学反应速率与温度关系的
经验方程 /355

8.6 活化能 E_a 及指前
参量 k_0 /356

III 复合反应动力学 /361

8.7 基本型的复合反应 /361

8.8 复合反应速率方程的
近似处理法 /369

8.9 链反应 /373

IV 催化剂对化学反应速率的 影响 /377

8.10 催化剂、催化作用 /377

8.11 关于催化剂的基本知识及
催化剂的主要类型 /379

V 元反应的速率理论 /383

8.12 简单碰撞理论 383

8.13 活化络合物理论 387

8.14 微观反应动力学 /390

VI 应用化学动力学 /394

8.15 溶液中反应动力学 /394

8.16 流动系统中的反应
动力学 /397

8.17 聚合反应动力学 /400

8.18 酶催化反应动力学 /401

8.19 生化反应动力学 /406

8.20 微波化学反应动力学 /409

习 题 /413

计算题答案 /422

第 9 章 界面层的热力学与动力学 /423

9.0 界面层研究的内容和方法 /423

I 表面张力、表面能 /425

9.1 表面张力 /425

9.2 影响表面张力的因素 /426

9.3 高度分散系统的表面能 /427

II 液体表面的热力学性质 /428

9.4 弯曲液面的附加压力 /428

9.5 弯曲液面的饱和蒸气压 /431	10.3 离子迁移数 /471
9.6 润湿及其类型 /433	II 电化学系统中的相间电势差及 电池 /473
9.7 毛细管现象 /435	10.4 电化学系统中的相间 电势差 /473
III 新相生成的热力学及动力学 /436	10.5 电 池 /475
9.8 新相生成与亚稳状态 /436	III 电化学反应的热力学 /479
9.9 新相生成的热力学及 动力学 /437	10.6 原电池电动势的定义 /479
IV 吸附作用 /439	10.7 能斯特方程 /481
9.10 溶液界面上的吸附 /439	IV 电化学反应的动力学 /491
9.11 表面活性剂 /441	10.8 电化学反应速率、交换电流 密度 /491
9.12 固体表面对气体的吸附 /448	10.9 极化、超电势 /492
V 界面层的反应动力学 /453	10.10 电催化反应动力学 /496
9.13 气-固相催化反应的 机理 /453	V 应用电化学 /499
9.14 气-固相表面催化反应 动力学、表观活化能 /455	10.11 电解池、电极反应的 竞争 /499
9.15 液-固相反应动力学 /458	10.12 化学电源 /503
9.16 液-液相反应动力学 /459	10.13 金属的电化学腐蚀与 防腐 /508
习 题 /460	10.14 金属表面精饰及其 动力学 /510
计算题答案 /464	10.15 电化学合成 /511
第 10 章 电化学及光化学反应的 热力学与动力学 /465	10.16 生物电化学 /513
10.0 电化学及光化学反应的 热力学与动力学研究的 内容和方法 /465	10.17 电化学传感器 /515
I 电解质溶液的电荷传导 性质 /467	VI 光化学反应的热力学与 动力学 /516
10.1 电导、电导率、摩尔电导率 /467	10.18 光化学反应的基本概念 /516
10.2 离子电迁移率、离子独立 运动定律 /470	10.19 光化学反应的热力学与 动力学 /523

习 题 /526	11.7 乳状液 /554
计算题答案 /531	11.8 泡沫、悬浮液及悬浮体 /556
第 11 章 胶体分散系统与粗分散系统 /532	V 微乳状液 /559
11.0 胶体分散系统与粗分散系统研究的内容和方法 /532	11.9 微乳状液的定义、类型及结构 /559
I 胶体分散系统(1)	11.10 微乳状液的性质及应用 /561
憎液胶体——溶胶 /535	习 题 /562
11.1 溶 胶 /535	计算题答案 /565
11.2 溶胶的性质 /536	选读 II 非线性化学动力学简介 /566
11.3 溶胶的稳定 /544	II.1 非线性化学动力学研究的内容 /566
11.4 溶胶的聚沉 /546	II.2 化学振荡 /566
II 胶体分散系统(2)	II.3 化学混沌 /569
缔合胶体——缔合胶束溶液 /547	II.4 图灵结构 /571
11.5 缔合胶束溶液的性质和应用 /547	II.5 化学波 /572
III 胶体分散系统(3)	II.6 生命与耗散结构 /573
亲液胶体——大分子溶液 /550	参考书目 /575
11.6 大分子溶液 /550	名词索引 /577
IV 粗分散系统 /554	编后说明 /585

第5章 量子力学基础

5.0 量子力学研究的内容和方法

在第1章化学热力学基础中,我们较系统地讨论了热力学研究的内容和方法。热力学主要研究系统的宏观性质,研究系统的宏观性质用的是热力学方法,并将其所得到的结论应用于物质的变化过程,解决物质变化过程的能量效应、物质变化过程的方向与限度,即能量平衡、相平衡和化学平衡问题。热力学内容和方法很重要,是物理化学课程内容的重点,必须很好地掌握。而本章将要研究的是量子力学的内容和方法。量子力学不同于热力学,它研究的不是由大量分子、原子或离子等微粒组成的宏观系统,而是由个别的电子和原子核组成的微观系统,研究这种微观系统的运动状态(包括在指定空间的不同区域内粒子出现的概率以及它的运动能级)。实践证明,经典力学对微观粒子运动的研究是无能为力的。而且微观粒子同时具有粒子性和波动性。一般电子或其他微观粒子的能量是不连续变化的,而是量子化(quantization)的;这些事实决定电子等微观粒子的运动不服从经典力学规律,它所遵循的力学形式叫量子力学(quantum mechanics)。因为它的主要特点是能量量子化(quantization of energy)。海森泊(Heisenberg W), 波恩(Born M)于1925年,薛定谔(Schrödinger E)于1926年先后发现量子力学规律,为量子力学的建立与发展奠定了基础。在量子力学中,用函数 Ψ 表示一个微观系统的运动状态, Ψ 叫状态函数或含时波函数(wave function)。 Ψ 是系统中所有粒子的坐标和时间的函数。例如,对于一个由 n 个粒子组成的作三维运动的微观系统, $\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t)$,式中, x_1, y_1, z_1 是粒子1的坐标, $\dots, x_n, y_n, z_n$ 是粒子 n 的坐标, t 是时间。量子力学假定: $\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t)$ 满足如下方程:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) \Psi - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2} \right) \Psi + V\Psi \quad (5-1)$$

式中, $i \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{-1}$ 为虚数; $\hbar \stackrel{\text{def}}{=} h/2\pi$, h 为Planck常量; m 为粒子的质量; V 为系统的势能。

方程(5-1)叫含时薛定谔方程(Schrödinger equation)。

一般来说, Ψ 是一个复函数,它的模为 $|\Psi|$ 。令 $\Psi = f + ig$, f, g 都是实函数。 Ψ 的模定义为 $|\Psi| \stackrel{\text{def}}{=} (f^2 + g^2)^{1/2}$ 。 Ψ 的共轭复函数 Ψ^* ,定义为 $\Psi^* \stackrel{\text{def}}{=} f - ig$ 。 $\Psi^* \Psi = (f - ig)(f + ig) = f^2 - i^2 g^2 = f^2 + g^2 = |\Psi|^2$ 。

Born假定: $|\Psi|^2$ 表示时间 t 时粒子在空间位置 (x, y, z) 附近的微体积元 $d\tau = dx dy dz$ 内的概率密度。

Schrödinger 方程是量子力学的一种基本假定。解方程(5-1)可以得到 $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ 的具体函数形式及系统的所有允许的能量值。

用Schrödinger 方程处理微观粒子的运动状态,从而了解时间 t 时,指定运动空间不同区域内粒子出现的概率以及它的运动能级,这种方法即为量子力学方法(method of quantum mechanics)。把量子力学方法应用于解决化学问题构成量子化学(quantum chemistry)。量子化学主要内容是通过求解微观系统的Schrödinger 方程得到原子及分子中电子运动、核运动及它们相互作用的微观图像,即波函数及相应的能量值,以阐明光谱(light spectrum)、波谱(wave spectrum)及电子能谱(energy spectrum of electron)等的原理;以及揭示化学键(chemical bond)的本质,总结物质的性质与结构的关系等等,这将在本书的结构化学初步(第6章)中研究;我们还可以把量子力学中的一些结论应用于统计热力学初步(第7章)和化学动力学基础(第8章)中。

目前,Schrödinger 方程的严格求解一般只对简单的双粒子系统可行。而对多粒子系统,量子化学采用近似方法求解,亦可得到比较精确的结果。20世纪60年代以来,由于计算机技术的应用,大大加速了量子化学的发展。目前量子化学已由研究静态结构进入动态结构(即化学反应过程),并逐渐渗透到无机、有机、生化、催化、动力学、固体化学各个学科领域。作为一门边缘性基础学科,其重要性日益显著。它应是工科应用化学、化工制药、轻工食品类专业学生知识结构不可缺少的组成部分。

I 量子力学基本原理

5.1 微观粒子运动的量子力学性质

5.1.1 能量的量子化

质量为 m 的宏观物体,由经典力学可知,其运动的动能 $T = \frac{1}{2}mv^2$ 。式中, v 是物体的运动速度,可取任意量值,所以动能 T 也可以取任意量值,表明宏观物体运动的能量是连续变化的。在经典力学中,宏观物体的力学量连续取值是普遍的规律。但微观粒子的运动,其力学量却不能连续取值。

我们来看一个实验事实——黑体辐射。黑体(black body)是一种能把照射到它上面的电磁辐射全部吸收的物体。如图5-1所示,带有一个微孔的空腔可视为黑体。若将一束光(电磁辐射)经微孔射入空腔,在空腔内反复地反射,每次反射空腔壁都吸收一部分辐射能,经多次反射,使得入射的辐射能全部被吸收。反之,若使吸收全部辐射能后的空腔受热,空腔壁会发光,极小部分光经微孔逸出,用棱镜把空腔(黑体)发射的各种频率的辐射分开,就能在指定

的狭窄的频率范围内测量黑体辐射的能量。以辐射的能量为纵坐标,辐射的波长为横坐标作图,得到辐射的能量与其波长的关系,如图 5-2 中的圆圈所代表的实验结果所示。人们早已知道,辐射是一种电磁波,它是由物体中带电微粒的振动而产生的。这种振动可近似地当做简谐振动,相应地将这种带电微粒叫做**谐振子**(hermonic oscillator)。**维恩**(Wien)和**瑞利**(Rayleigh J W)、**金斯**(Jeans J H)分别用经典物理学方法,对黑体辐射的实验结果进行解释,维恩公式与实验结果的短波部分相符;而瑞利-金斯公式与长波部分相符,但都不能与实验波长的全部范围内的实验结果相符。表明经典物理学的规律对黑体辐射已不适用了。

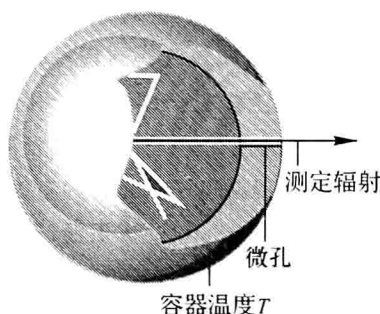


图 5-1 黑体辐射

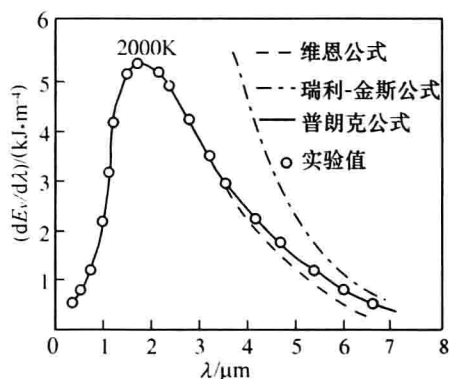


图 5-2 热辐射波长的强度分布

1900 年,普朗克(Planck M)在深入分析实验数据和经典力学计算的基础上作出一个假定:黑体中的原子或分子,辐射能量时作简谐振动,即由谐振子组成;这些谐振子的能量只能按下式取值:

$$E = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5-2)$$

式中, h 是比例系数,称为**普朗克常量**, h 的准确值为 $h = (6.626\,075\,5 \pm 0.000\,004\,0) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, n 取包括零在内的正整数,称作**量子数**(quantum number), ν 是谐振子的振动频率。

上式表明,存在一个能量最小单位 $\epsilon = h\nu$, 它叫谐振子的能量“**量子**”(quantization)。即黑体发射或吸收的能量,不是连续的, n 的取值只能为 $0, 1, 2, \dots, n$ 。它们出现的概率之比为

$$1 : e^{-h\nu/kT} : e^{-2h\nu/kT} : \dots : e^{-nh\nu/kT}$$

于是辐射能量的平均值为

$$\langle E_v \rangle = h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1)$$

由此可得单位时间、单位面积上辐射的能量

$$E_v = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \quad (5-3)$$

式中, k 为玻耳兹曼常量; c 为光速。

由此式计算的 E_v 值,与黑体辐射实验结果完全相符,如图 5-2 所示。普朗克的假定是对经典物理学的历史性突破,从此建立起微观粒子能量是**量子化**的概念。