

结构化学习题解

董 南 吴念慈 蒋寅宾编

杭州大学化学系

目 录

第一章	量子力学基础和原子结构	1—52
第二章	共价键与分子结构	53—107
第三章	配位键与络合物结构	108—125
第四章	分子的立体构型和分子的对称性	126—145
附录 I	一些物理常数和单位换算	146
附录 II	常用数学公式	147—150
附录 III	键能	151
附表一	原子基态的电子排布	152—153
附表二	原子的第一电离能	154—155
附表三	元素的电负性	156—157
编后		158

第一章 量子力学基础和原子结构

1—1. 计算 $\lambda = 1000 \text{ \AA}$ 和 $10000 \text{ \AA}$ 的光子的能量和动量。

解 当 $\lambda = 1000 \text{ \AA}$ 时的光子, 能量 E 和动量 P 分别为

$$E = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{焦耳} \cdot \text{秒} \times 3 \times 10^8 \text{米} \cdot \text{秒}^{-1}}{1000 \text{ \AA} \times 10^{-10} \text{米} / \text{ \AA}}$$
$$= 1.9879 \times 10^{-19} \text{焦耳}$$

$$P = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{焦耳} \cdot \text{秒}}{1000 \text{ \AA} \times 10^{-10} \text{米} / \text{ \AA}}$$
$$= 6.6262 \times 10^{-27} \text{公斤} \cdot \text{米} / \text{秒}$$

当 $\lambda = 10000 \text{ \AA}$ 时, 则为

$$E = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10000 \times 10^{-10}} = 1.9879 \times 10^{-20} \text{焦耳}$$

$$P = \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{10000 \times 10^{-10}} = 6.6262 \times 10^{-28} \text{公斤} \cdot \text{米} / \text{秒}$$

1—2. 计算动能为 300 电子伏特电子的德布罗依波波长。

解 $1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{焦耳}$

动能为 300 电子伏特的电子相当于电子的速度由 V 伏特的电势差加速得到

$$V = \frac{300 \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{焦耳}}{1.602 \times 10^{-19} \text{库仑}} = 300 \text{ 伏}$$

所以相应的德布罗依波波长为

$$\lambda \approx \frac{12.25}{\sqrt{V}} = \frac{12.25}{\sqrt{300}} = 0.7073 \text{ \AA}$$

1—3. 在真空管、质谱仪、加速器等里面运动的电子为什么可用经典力学处理？

解 在真空管、质谱仪和加速器里面运动的电子，其加速电压约分别为几十伏特， 10^3 伏特和 10^5 伏特。现在以加速器里运动的电子为例进行计算。

设在加速器中一束以 10^7 米/秒速度运动的电子，测量其速度若准确到千分之一，此时 $\Delta v = 10^4$ 米/秒，由测不准关系式，得到位置不确定值

$$\Delta x \approx \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{9.1095 \times 10^{-31} \times 10^4} = 7.274 \times 10^{-8} \text{ 米}$$

和电子在加速器里运动的范围相比是很小的，故可以用经典力学处理。

在真空管、质谱仪中运动的电子，其速度比在加速器中运动的电子小，因此更可以用经典力学处理了。

1—4. 设子弹质量是 10 克，速度为 1000 米/秒，试估计位置不确定度，说明子弹可以有确定的运动轨道。（提示：假设一个适当的 Δv_x 进行估算）。

解 设速度的不确定程度 $\Delta v_x = 10^{-3}$ 米/秒

由测不准关系式

$$\Delta x \approx \frac{h}{\Delta P_x} \text{ 以及 } \Delta P_x = m\Delta v_x$$

$$\begin{aligned} \Delta x &\approx \frac{h}{m\Delta v_x} = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}}{10 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \text{ 公斤} \cdot \text{米/秒}} \\ &= 6.6262 \times 10^{-29} \text{ 米} \end{aligned}$$

可见，位置不确定度 Δx 很小，完全可以忽略，说明子弹可以有确定的运动轨道。

1—5. 试由测不准关系估计分子的振动和转动能量是否量子

化(设分子振动振幅数量级为 $0.1\text{\AA}$, 转动范围约 $1\text{\AA}$)。

解 分子振动, 设振幅 $0.1\text{\AA}$, 由测不准关系得动量不确定程度

$$\Delta P_{\text{振}} \approx \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{0.1 \times 10^{-10}} = 6.6262 \times 10^{-23} \text{ 公斤} \cdot \text{米/秒}$$

分子转动, 设转动范围约 $1\text{\AA}$, 由测不准关系得角动量不确定程度为

$$\Delta P_{\text{转}} \approx \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{10^{-10}} = 6.6262 \times 10^{-24} \text{ 公斤} \cdot \text{米/秒}$$

一般分子动量平均不确定值 $\overline{\Delta P} \approx \sqrt{P^2} = \sqrt{2\mu E}$, 对于通常的双原子分子 $\overline{\Delta P}_{\text{振}}$ 和 $\overline{\Delta P}_{\text{转}}$ 约分别为 10^{-24} 和 10^{-25} 公斤·米/秒。因此, 与测不准关系得到的动量不确定程度数量级相近。故振动和转动应服从量子力学规律, 因此振动能量和转动能量不会是连续的, 而是量子化的。

1—6. 气体分子在瓶子里的平移运动能否用经典力学处理? 说明理由。

解 可以用经典力学处理。由测不准原理考虑:

设边长为 0.05 米的方形瓶子, 气体分子的平均速度约 10^2 米/秒, 质量约为 $m=10^{-26}$ 公斤。若速度测量准确到千分之一, 即 $\Delta v=0.1$ 米/秒。则位置不确定值 Δx 为

$$\Delta x \approx \frac{h}{m\Delta v} \approx \frac{10^{-34}}{10^{-26} \times 0.1} = 10^{-7} \text{ 米}$$

和瓶子的边长相比可以忽略, 故可用经典力学处理。

1—7. 试用测不准关系说明用光学光栅(周期约 10^{-4}cm) 察观不到电子衍射。

解 若考虑其等速电子通过光栅中某一单缝衍射, 光栅周期

近似地看作狭缝宽度 d (图见52页), 即 $d=10^{-4}\text{cm}$ 。

θ 表示主峰边沿的衍射角。如图所示。则由光的单缝衍射公式知

$$\frac{d}{2} \sin \theta = \frac{\lambda}{2}. \quad (1)$$

当电子进入狭缝时, 其 x 坐标可以确定在

$$\Delta x = d \quad (2)$$

的范围内。但由狭缝 d 衍射的电子的动量在 x 方向的分量 p_x 变为不确定了, 因为电子可以在各个方向出现, 而 p_x 的不确定程度可用

$$\Delta p_x \approx p \sin \theta = p \frac{\lambda}{d} \quad (3)$$

来衡量。

若采用电子的动能为 $10^2 \sim 10^5$ 电子伏特, 相应的德波 罗 依 波的波长为 $1 \sim 10^{-2} \text{ \AA}$, 即 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ 米。

由(1)式, 得

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{d} \approx \frac{10^{-10} \sim 10^{-12}}{10^{-6}} = 10^{-4} \sim 10^{-6}$$

$$\theta \approx 0$$

θ 角极小, 即衍射角极小。同时由(3)式知道, 这时动量在 x 方向分量的不确定程度 Δp_x 极小, 因此可认为 p_x 有确定值。既然 x 坐标位置和动量 p_x 同时有确定值, 则观察不到衍射现象。

1—8. 原子核大小约为 10^{-13}cm , 如将原子核内的中子, 质子近似看作是在 10^{-13}cm 范围的一维势箱中运动, 请估计一下零点的数量级。由此估计一摩尔原子核蜕变时放出能量的数量级, 并与化学反应热进行比较。

解 原子核的大小约为 10^{-13}cm , 可以看作是一维势箱中边长 l , 因为中子、质子在此 $0 \rightarrow l$ 之间运动。故零点能为

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (1)$$

式中 n = 整数, h 是普朗克常数, m 是中子或质子的质量。

$$E_n = \frac{n^2 (6.6262 \times 10^{-34})^2}{81 \times 1.675 \times 10^{-27} \times (10^{-13} \times 10^{-2})^2} \doteq 3 \times 10^{-11} n^2 \text{ 焦耳.}$$

当 $n=1$ 时, $E_1 \doteq 3 \times 10^{-11}$ 焦耳.

一摩尔原子核蜕变时放出的能量为

$$\begin{aligned} E_M &= N_0 E_1 = 6.02 \times 10^{23} \times 3 \times 10^{-11} \\ &= 1.806 \times 10^{12} \text{ 焦耳/摩尔} \\ &= 1.806 \times 10^9 \text{ 千焦/摩尔} \end{aligned}$$

一般化学反应热约为 $10^2 \sim 10^3$ 千焦, 所以原子核蜕变放出的能量比一般化学反应热大 $10^6 \sim 10^7$ 数量级。

*1—9. 一个粒子在一个长、宽、高分别为 a 、 b 、 c 的方形箱中运动, 在箱子内位能为零, 箱外位能为无穷大, 这个体系称为三维势箱, 请写出其薛定谔方程和能量量子化公式。(提示: 分离变量得三个只含一个变量的方程)。

解 根据题意势箱边长为 a 、 b 、 c , 势能函数 $V(x, y, z)$ 在 $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$ 的区域内等于零, 在其他区域为无穷大的体系。

设粒子的质量为 m , 因为势箱的三边除长度外并无其他区别, 所以可以令

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$$

体系的薛定谔方程为

$$\nabla^2 \phi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V_x(x) - V_y(y) - V_z(z)] \phi = 0 \quad (1)$$

解此方程可以采用变数分离法, 为此我们令

$$\phi = X(x)Y(y)Z(z) \quad (2)$$

$$\text{相应的} \quad E = E_x + E_y + E_z \quad (3)$$

将(2)、(3)式代入方程(1)，并用 ϕ 除之，即得

$$\begin{aligned} \frac{1}{X} \cdot \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_x - V_x(x)] + \frac{1}{Y} \cdot \frac{d^2 Y}{dy^2} \\ + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_y - V_y(y)] + \frac{1}{Z} \cdot \frac{d^2 Z}{dz^2} \\ + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_z - V_z(z)] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

因为 x 、 y 、 z 是三个独立变数，要满足上式必须使下列三式同时成立，即：

$$\frac{1}{X} \cdot \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_x - V_x(x)] = 0 \quad (5)$$

$$\frac{1}{Y} \cdot \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_y - V_y(y)] = 0 \quad (6)$$

$$\frac{1}{Z} \cdot \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_z - V_z(z)] = 0 \quad (7)$$

根据题意：

$$V_x(x) \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 < x < a \quad (\text{箱内}) \\ \infty & \text{当 } x \leq 0, x \geq a \quad (\text{箱外}) \end{cases}$$

$V_y(y)$ 和 $V_z(z)$ 具有同样的性质。所以(5)、(6)、(7)三式变为不含势能的二阶常系数线性微分方程。

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x X(x) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_y Y(y) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_z Z(z) = 0 \quad (10)$$

(8)式的通解为

$$X(x) = c_1 \cos(\sqrt{2mE_x} \cdot x/h) + c_2 \sin(\sqrt{2mE_x} \cdot x/h) \quad (11)$$

式中 $h = \frac{h}{2\pi}$ 。波函数 $X(x)$ 必须是连续的, 所以箱内和箱外的波函数在边界处相等, 即

$x=0$ 和 $x=a$ 时, $X=0$, 代入(11)式

$$\text{由} \quad X(0) = c_1 \cos(0) + c_2 \sin(0) = 0$$

$$\text{得} \quad c_1 = 0,$$

$$\text{再由} \quad X(a) = c_2 \sin(\sqrt{2mE_x} \cdot a/h) = 0$$

$$\text{得} \quad \sqrt{2mE_x} \cdot \frac{a}{h} = n_x \pi, \quad n_x = \text{整数, 称量子数}$$

$$\text{则} \quad E_x = \frac{n_x^2 \pi^2 \cdot h^2}{2ma^2} = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad (n_x = 1, 2, \dots)$$

同理从(9)(10)式, 得

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad (n_y = 1, 2, \dots)$$

$$E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2} \quad (n_z = 1, 2, \dots)$$

故

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

1—10. 双原子分子的振动, 可看作是一维谐振子, 其位能

$V = \frac{1}{2} kx^2$ (k 是弹力常数)。请写出其薛定谔方程。

解 在 x 方向运动的能量为 E 的粒子, 它的薛定谔方程为

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\phi = 0$$

已知一维谐振子的位能 $V = \frac{1}{2}kx^2$ ，代入上式，得

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\phi = 0$$

1—11. 试求一维势箱粒子基态波函数的归一化系数，并画出其基态几率分布图，求在 $x = \frac{1}{2}l \rightarrow \frac{1}{2}l + \frac{l}{100}$ 区间的几率。

解 ①由一维势箱中粒子的薛定谔方程解，得波函数

$$\phi_n = c_2 \sin \frac{n\pi x}{l}$$

系数 c_2 可由归一化条件决定

$$\int_0^l |\phi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (1)$$

即

$$\int_0^l \left| c_2 \sin \frac{n\pi x}{l} \right|^2 dx = 1 \quad (2)$$

基态时 $n=1$,

$$\begin{aligned} c_2^2 \int_0^l \sin^2 \frac{\pi x}{l} dx &= c_2^2 \left[\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\pi}{l} \cdot x - \sin \frac{\pi}{l} \cdot x \cos \frac{\pi}{l} x \right) \right] \Big|_0^l \\ &= c_2^2 \left[\frac{l}{2\pi} \left(\frac{\pi}{l} \cdot l - \sin \frac{\pi}{l} \cdot l \cdot \cos \frac{\pi}{l} \cdot l \right) \right] \\ &= c_2^2 \cdot \frac{l}{2} = 1 \end{aligned}$$

则

$$c_2 = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

故

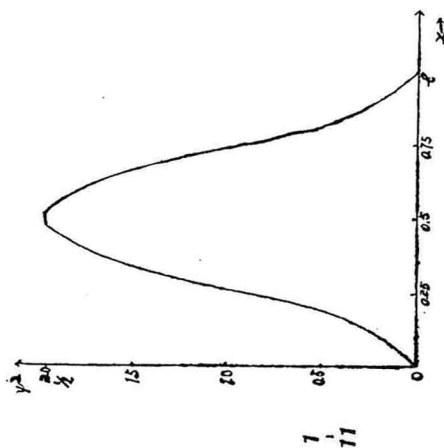
$$\phi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}, \quad 0 < x < l \text{ (箱内)}$$

②

$$\phi^2 = \frac{2}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l}$$

根据此式算出不同 x 时的 $|\phi(x)|^2$

值:



x	0	$\frac{l}{8}$	$\frac{l}{4}$	$\frac{l}{3}$	$\frac{5l}{8}$	$\frac{2l}{3}$	$\frac{3l}{3}$	$\frac{7l}{8}$	1
$\sin \frac{\pi x}{l}$	0	0.3827	0.7071	0.866	0.9289	1	0.9289	0.866	0.7071
$\sin \frac{\pi x}{l}$	0	0.1464	0.4999	0.75	0.8269	1	0.8269	0.75	0.6999
$ \phi(x) ^2$	0	0.2928/l	1/l	1.5/l	1.7258/l	2/l	1.7258/l	1.5/l	1/l

③ 在 $x = \frac{1}{2}l \rightarrow \frac{1}{2}l + \frac{l}{100}$ 区间的几率。

(i) 由基态几率分布图得到 $x = \frac{1}{2}l \rightarrow \frac{1}{2}l + \frac{l}{100}$ 处的几率 ϕ^2 为面积

$$\frac{2}{l} \times \left(\frac{1}{2}l + \frac{l}{100} - \frac{1}{2}l \right) = \frac{2}{100} = 0.02$$

(ii) 由计算得到 $x = \frac{1}{2}l \rightarrow \frac{1}{2}l + \frac{l}{100}$ 处的几率为

$$\begin{aligned} \int_{\frac{1}{2}l}^{\frac{1}{2}l + \frac{l}{100}} |\phi|^2 dx &= \int_{\frac{1}{2}l}^{\frac{1}{2}l + \frac{l}{100}} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} \right)^2 dx \\ &= \frac{2}{l} \left[\frac{1}{2\frac{\pi}{l}} \left(\frac{\pi}{l}x - \sin \frac{\pi}{l}x \cdot \cos \frac{\pi}{l}x \right) \right] \Bigg|_{\frac{1}{2}l}^{\frac{1}{2}l + \frac{l}{100}} \\ &= \frac{1}{\pi} \left[\frac{\pi}{l} \cdot \frac{l}{100} - \sin \frac{\pi}{l} \left(\frac{l}{2} + \frac{l}{100} \right) \cos \frac{\pi}{l} \left(\frac{l}{2} + \frac{l}{100} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sin \frac{\pi}{l} \cdot \frac{l}{2} \cdot \cos \frac{\pi}{l} \cdot \frac{l}{2} \right] \\ &= \frac{1}{100} - \frac{1}{\pi} \sin 0.51\pi \cos 0.51\pi \\ &= 0.01 + 0.009988 = 0.019988 = 0.02. \end{aligned}$$

1—12. 氢原子波函数中 R 、 Θ 、 Φ 各由什么量子数决定？写出 $\phi_{n,l,m}$ 的一般形式。

解 R 由主量子数 n 和角量子数 l 决定，可以 $R_{n,l}(r)$ 表示之。 Θ 由角量子数 l 和磁量子数 m 决定，可以 $\Theta_{l,m}(\theta)$ 表示之。 Φ 由磁量子数 m 决定，可以 $\Phi_m(\phi)$ 表示之。

氢原子波函数 $\phi_{n,l,m}$ 的一般形式为

$$\phi_{n,l,m}(r\theta\phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_{|m|}(\phi).$$

1—13. 试证氢原子复函数解 (1.6—17') 可线性组合得实函数解 (1.6—18')。反之亦然。

解 (1.6—17') 式是
$$\begin{cases} \Phi = Ae^{im\phi} \\ \Phi = Be^{-im\phi} \end{cases}$$

(1.6—18') 式是
$$\begin{cases} \Phi = c_1 \cos m\phi \\ \Phi = c_2 \sin m\phi \end{cases}$$

根据尤拉公式:

$$e^{im\phi} = \cos m\phi + i \sin m\phi, \quad e^{-im\phi} = \cos m\phi - i \sin m\phi$$

代入 (1.6—17') 式:

$$\begin{cases} \Phi = Ae^{im\phi} = A(\cos m\phi + i \sin m\phi) \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \Phi = Be^{-im\phi} = B(\cos m\phi - i \sin m\phi) \end{cases} \quad (2)$$

取复函数解的线性组合,

$$\begin{aligned} (1) + (2) \text{ 式: } \Phi' &= A(\cos m\phi + i \sin m\phi) \\ &\quad + B(\cos m\phi - i \sin m\phi) \\ &= (A+B)\cos m\phi + (A-B)i \sin m\phi \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} (1) - (2) \text{ 式: } \Phi'' &= A(\cos m\phi + i \sin m\phi) \\ &\quad - B(\cos m\phi - i \sin m\phi) \\ &= (A-B)\cos m\phi + (A+B)i \sin m\phi \end{aligned} \quad (4)$$

令 $A=B$, 则得

$$\begin{cases} \Phi' = (A+B)\cos m\phi = c_1 \cos m\phi \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} \Phi'' = (A+B)i \sin m\phi = c_2 \sin m\phi \end{cases} \quad (6)$$

(5) 式和 (6) 式即为 (1.6—18') 式, 是实函数形式的特解。反之, 取实函数解的线性组合,

$$(5)+(6)\text{式: } \Phi = c_1 \cos m\phi + c_2 \sin m\phi \quad (7)$$

$$(5)-(6)\text{式: } \Phi = c_1 \cos m\phi - c_2 \sin m\phi \quad (8)$$

令 $c_2 = ic_1$, 则(7)式和(8)式为如下形式:

$$\begin{cases} \Phi = c_1 (\cos m\phi + i \sin m\phi) = c_1 e^{im\phi} \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} \Phi = c_1 (\cos m\phi - i \sin m\phi) = c_1 e^{-im\phi} \end{cases} \quad (10)$$

(9)式和(10)式即为(1.6—17')式, 是复函数形式的特解。

1—14. 写出氢原子量子数 n , l , m 所能采取的数值及其相互关系, 求当 $n=1, 2, 3, 4$ 时的简并度。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad n &= 1, 2, 3 \cdots \\ l &= 0, 1, 2 \cdots (n-1) \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l \end{aligned}$$

每个能级 E_n , 可有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

个独立的状态, 这种同一个能量之下, 简并状态的数目称为简并度。

$$\begin{array}{lll} n=1, & n^2=1 & \text{简并度为 } 1 \\ n=2, & n^2=4 & \text{简并度为 } 4 \\ n=3, & n^2=9 & \text{简并度为 } 9 \\ n=4, & n^2=16 & \text{并简度为 } 16 \end{array}$$

1—15. 计算氢原子基态到第一激发态跃迁时, 光谱线的频率和波长(实验值 $\nu = 82259.56 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 1215.664 \text{ \AA}$)。

解 氢原子基态能量 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

$$\text{氢原子第一激发态能量 } E_2 = -\frac{1}{4} \times 13.6 \text{ eV}$$

从基态到第一激发态跃迁时能量差 ΔE 为:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\left(\frac{1}{4} - 1\right) \times 13.6 = \frac{3}{4} \times 13.6 = 10.2 \text{ eV}$$

$$\Delta E = h\nu,$$

频率 ν 为:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{10.2 \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ 焦}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ 焦} \cdot \text{秒}} = 2.466 \times 10^{15} \text{ 秒}^{-1} \\ &= \frac{2.466 \times 10^{15}}{2.9979 \times 10^{10}} = 8.221 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

波长 λ 为:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\nu} = \frac{1}{8.221 \times 10^4} = 1.217 \times 10^{-5} \text{ cm} \\ &= 1.217 \times 10^{-5} \times 10^8 = 1.217 \times 10^3 \text{ \AA} \end{aligned}$$

计算值与实验值很接近。

1—16. 为什么原子中电子的运动没有轨道而要用电子云来描述? 电子云的含义是什么?

解 因为原子中电子运动是行踪不定地按一定的几率在原子核附近空间各处出现, 具有统计性的行为, 因此没有象经典力学那种运动轨道, 而要用电子云来描述。电子云是原子中电子在空间的几率分布, 即 $|\phi|^2$ 几率密度在空间的分布。

1—17. 氢原子基态波函数为 $\phi_{1s} = ce^{-\frac{r}{a_0}}$ 。试证归一化系数 $c = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$, 并求在 x 、 y 、 z 为 $a_0 \rightarrow a_0 + \frac{1}{100} a_0$ 范围内电子出现的几率 (在 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 小体积元内 ϕ 可近似作常数看待)。

解 ①求归一化系数:

$$\int_1 |\phi_{1s}|^2 d\tau = 1 \quad (1)$$

$$\phi_{1s} = c e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

代入(1)式得:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty c^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^\infty c^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \, dr \\ &= 2\pi \cdot 2 \cdot c^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \, dr = 4\pi c^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \, dr \end{aligned} \quad (2)$$

化成 Γ 积分形式:

令

$$r_1 = \frac{2r}{a_0}, \quad r^2 = \frac{a_0^2}{4} r_1^2, \quad dr = \frac{a_0}{2} dr_1$$

代入(2)式得:

$$\begin{aligned} 4\pi c^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \, dr &= 4\pi c^2 \int_0^\infty \frac{a_0^2}{4} r_1^2 e^{-r_1} \cdot \frac{a_0}{2} dr_1 \\ &= 4\pi c^2 \cdot \frac{a_0^3}{8} \int_0^\infty r_1^2 e^{-r_1} \, dr_1 = \pi c^2 \cdot \frac{a_0^3}{2} \int_0^\infty r_1^{(3-1)} e^{-r_1} \, dr_1 \\ &= \pi c^2 \cdot \frac{a_0^3}{2} \cdot 2! = 1 \end{aligned} \quad (3)$$

(3)式积分部分符合 Γ 积分, $\Gamma(2+1) = 2!$

故

$$c^2 = \frac{1}{\pi a_0^3}, \quad c = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}},$$

则

$$\phi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

②求 x 、 y 、 z 为 $a_0 - a_0 + \frac{a_0}{100}$ 范围内电子出现的几率。

设在 Δx 、 Δy 、 Δz 小体积元内 ϕ_{1s} 可当作常数。由于

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \sqrt{3} a_0,$$

故

$$\phi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{\sqrt{3}a_0}{a_0}} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\sqrt{3}}$$

则电子出现的几率为:

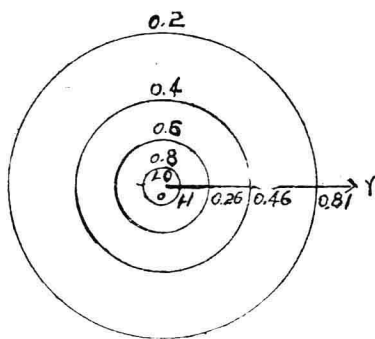
$$\begin{aligned} \iiint_{a_0}^{a_0+100} |\phi_{1s}|^2 dx dy dz &= \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2\sqrt{3}} \int_{a_0}^{a_0+100} dx \int_{a_0}^{a_0+100} dy \int_{a_0}^{a_0+100} dz \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2\sqrt{3}} \left(\frac{a_0}{100} \right)^3 \\ &= \frac{e^{-2\sqrt{3}}}{100^3 \pi} = \frac{1}{10^6 \times 3.1416 \times 32.01} = 9.945 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

1—18. 试由氢原子基态波函数计算填补下表(见16页):

根据表中数据作出下列图形:

- $\phi_{1s} - r$ 和 $\phi_{1s}^2 - r$
- 等密度线 ($\phi^2 = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$)

c) 径向分布图, 证明极大值在 $r=a_0$ 处, 并与 $\phi_{1s}^2 - r$ 图比较说明二者不同的原因。



1-18(一)

- 计算积分: $P(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \phi_{1s}^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

作出 $P(r) - r$ 关系图, 求出 $P(r)=0.1$ 时的 r 值, 说明在这个 r 值以内, 电子出现几率是 90% (这个球面的图称作界面图)。

解 a) 见图(二)曲线(1) $\phi_{1s} - r$, r 以 a_0 为单位, ϕ_{1s} 单