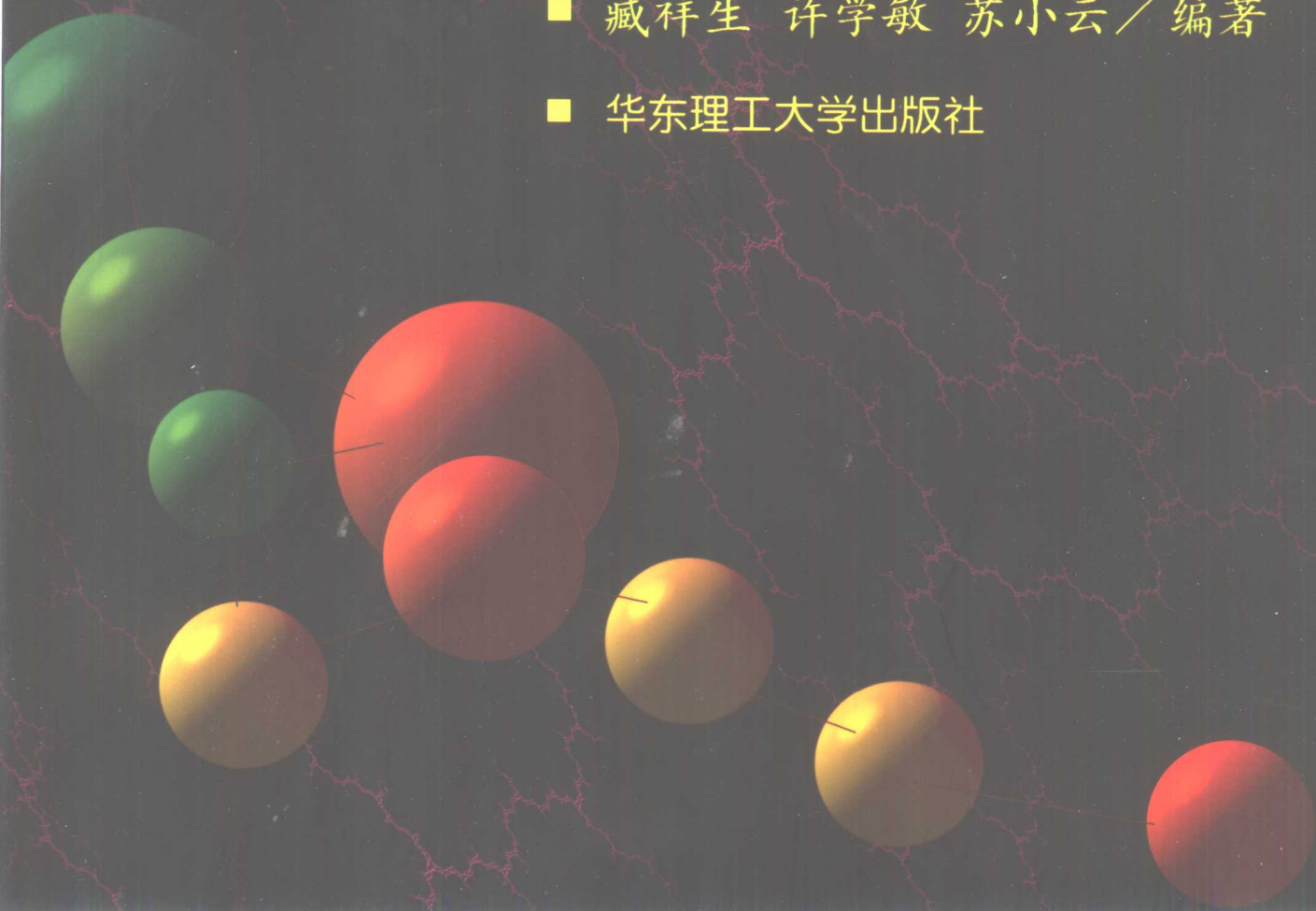


《现代基础化学》

例题与习题

■ 臧祥生 许学敏 苏小云 / 编著

■ 华东理工大学出版社



内 容 提 要

本书是为配合朱裕贞等主编的高等工科院校教材《现代基础化学》(1998年由化学工业出版社出版)而编写的配套教学参考书。

书中各章顺序与教材相同。本书包括:各章的内容提要,学习基本要求,重点和难点;选择了一些有代表性或有一定难度的例题进行解答、分析和讨论,同时对教材中个别较难习题也进行了选解分析;每章均选编了一套自测题并附有答案;对教材中的所有计算习题也配有答案。

本书可作为高等工科院校学习无机化学的大一学生的阅读及解题参考。

图书在版编目(CIP)数据

《现代基础化学》例题与习题/臧祥生等编著. —上海:华东理工大学出版社,2001.9

ISBN 7-5628-1168-7

I. 现... II. 臧... III. 化学-高等学校-习题 IV. 06-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 24291 号

《现代基础化学》例题与习题

臧祥生 许学敏 苏小云 编著

华东理工大学出版社出版发行 上海市梅陇路 130 号 邮编 200237 电话(021)64250306 网址 www.hdlgpress.com.cn 新华书店上海发行所发行经销 上海出版印刷有限公司印刷	开本 787×1092 1/16 印张 13.75 字数 332 千字 版次 2001 年 9 月第 1 版 印次 2001 年 9 月第 1 次 印数 1-3000 册
ISBN 7-5628-1168-7/O·53	定价:18.00 元

前 言

学生在学习由朱裕贞等编写的《现代基础化学》过程中,普遍感到缺少一本与教学内容比较接近的学习用参考书,为此我们结合自己多年来教学实践的体会,编撰了这本学习指导书。

本书是学习指导性的参考书,学生在阅读该书时首先应注重对教材内容的理解,切不可舍本逐末,远离教材。全书共 13 章,编排顺序和内容选题与《现代基础化学》前 13 章一致,每章均由内容提要、学习要求、问题和例题、自测题、参考答案五部分组成。其中问题和例题部分紧扣教材内容和教学要求,目的是为学生释疑解惑,便于学生理解和掌握教材内容。书中所用单位和符号与教材相同,例题和自测题中所用数据除给定外,均同教材附录所列数据,演算时请注意。

本书虽为配合《现代基础化学》而编写,但其基本内容与为理工科大学一年级学生开设的“无机化学”、“化学原理”、“普通化学”等课程颇为接近,对于正从中学的学习环境、学习方法跨上大学台阶的学生来说,也具有释疑解惑、加强理解和掌握教学要求的参考作用。

本书编写过程中吸收了我校工科无机化学课程各位同仁的真知灼见,在此谨致谢忱。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误,敬请读者批评指正。

编者

2001 年 5 月

目 录

第 1 章 原子结构和元素周期系	1
1.1 内容提要	1
1.2 学习要求	2
1.3 问题和例题	2
1.4 自测题	19
1.5 自测题及部分习题答案	20
1.6 附录	21
第 2 章 分子结构和分子间力、氢键	26
2.1 内容提要	26
2.2 学习要求	27
2.3 问题和例题	27
2.4 自测题	40
2.5 自测题及部分习题答案	41
第 3 章 固体结构和固体的性能	44
3.1 内容提要	44
3.2 学习要求	44
3.3 问题和例题	45
3.4 自测题	53
3.5 自测题及部分习题答案	54
第 4 章 配合物结构和新型配合物	56
4.1 内容提要	56
4.2 学习要求	57
4.3 问题和例题	57
4.4 自测题	62
4.5 自测题及部分习题答案	64
第 5 章 物质的聚集状态	66
5.1 内容提要	66
5.2 学习要求	68
5.3 问题和例题	68
5.4 自测题	76
5.5 自测题及部分习题答案	77
第 6 章 热力学第一定律和热化学	79
6.1 内容提要	79
6.2 学习要求	81

6.3	问题和例题	81
6.4	自测题	88
6.5	自测题及部分习题答案	89
第7章	热力学第二、第三定律和化学平衡	91
7.1	内容提要	91
7.2	学习要求	92
7.3	问题和例题	93
7.4	自测题	108
7.5	自测题及部分习题答案	112
第8章	化学反应速率和反应机理	113
8.1	内容提要	113
8.2	学习要求	114
8.3	问题和例题	115
8.4	自测题	124
8.5	自测题及部分习题答案	127
第9章	酸碱和离子平衡	128
9.1	内容提要	128
9.2	学习要求	129
9.3	问题和例题	130
9.4	自测题	147
9.5	自测题及部分习题答案	149
第10章	电化学基础与氧化还原平衡	151
10.1	内容提要	151
10.2	学习要求	152
10.3	问题和例题	153
10.4	自测题	166
10.5	自测题及部分习题答案	169
第11章	配合物在溶液中的稳定性和配位平衡	171
11.1	内容提要	171
11.2	学习要求	172
11.3	问题和例题	172
11.4	自测题	187
11.5	自测题及部分习题答案	190
第12章	非金属元素通论和氮、硼、稀有气体	192
12.1	内容提要	192
12.2	学习要求	193
12.3	问题和例题	193
12.4	自测题	199
12.5	自测题部分答案	201

第 13 章 金属元素通论和铬、锰、稀土元素	202
13.1 内容提要	202
13.2 学习要求	203
13.3 问题和例题	203
13.4 自测题	210
13.5 自测题部分答案	212

第 1 章

原子结构和元素周期系

1.1 内容提要

本章是在简介原子的含核模型和原子的玻尔模型后,讨论了微观粒子具有的波粒二象性特征,对核外电子的运动特征用现代量子力学理论来描述。

1.1.1 原子核外电子的运动状态

1) 从氢原子光谱和玻尔理论的简介中,认识原子核外电子运动具有量子化特点,明确原子能级的概念。

2) 从电子运动波粒二象性和介绍中,明确核外电子运动具有统计性的特点和电子云的概念。

3) 原子轨道可以表示原子核外电子运动的能量和大体范围,三个相互制约的量子数可以描述原子轨道具有的特性。

主量子数主要决定电子的能量高低和电子层,其数值可以取 1 开始的正整数。

角量子数 l 决定电子亚层或所在能级,其数值可以取 0 到 $(n - 1)$ 的正整数。当主量子数 n 确定后,所指电子层中的亚层数 l 便可取 $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ 个值,相应有 n 个能级。多电子原子中电子的能量除了与主量子数 n 有关外,也与角量子数 l 有关。另外,角量子数 l 还决定原子轨道的形状。

磁量子数 m 表示同一亚层中的轨道数,其数值可取从 $+1$ 到 -1 包括 0 在内的整数,因此在任何角量子数 l 确定的亚层中,可以有 $(2l + 1)$ 个轨道,并且有不同的伸展方向。

为了完整地描述原子中 1 个电子的运动状态,还需要第四个量子数,即自旋量子数 m_s ,它只可取 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两种值,表示两种相反方向的自旋。

在 1 个原子中不可能存在四个量子数都相同的电子,从而可知 1 个轨道中最多只能容纳两个电子,并且自旋方向必定相反。由此还可推算出在 1 个电子层中的轨道数最多为 n^2 个,电子的最大容量为 $2n^2$ 。

1.1.2 原子核外电子排布与元素周期系

1) 多电子原子的能级相对高低由主量子数 n 和角量子数 l 同时确定,并有能级交错现象。由此,鲍林总结出了近似能级图。近似能级图将能级高低相差较近的能级划分为若干个能级组。这些能级组与元素周期表中周期的划分相对应。

2) 核外电子的排布应遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则等三个基本原则。核外电子的排布的表示方式有电子排布式(电子结构式)、轨道表示式(轨道图)以及整套四个量子数三种表示方法。电子排布式可明确表示核外电子在各个亚层中的电子数,轨道表示式可进一步明确同一亚层中每个轨道中的电子数,而整套量子数则更明确每个电子相应的四个量子数。通常以电子排布式表示较多。

3) 随着原子核电荷的递增,核外电子排布呈现周期性的变化规律,这是元素性质周期性变化规律的内在本质。元素周期表是周期律的表现形式,根据原子电子层结构的特点和最后一个电子填充进入的亚层,可以把周期表中的元素划分为 s, p, d, ds 和 f 区,从而有助于从原子结构上认识元素在周期表中的位置。

1.1.3 原子结构与元素性质的关系

1) 原子半径是与元素性质密切相关的一个参数。随着原子结构周期性的变化规律,原子半径也呈现周期性的变化规律。

2) 元素的金属性和非金属性可以通过电离能、电子亲和能、电负性来衡量,这些参数也都随原子结构周期性的改变而呈周期性的变化规律。

3) 元素的氧化值也同样表现出一定的周期性变化规律。

选择元素的这些性质讨论其周期性变化规律,目的是从总体上认识元素性质与原子结构的内在关系,理解元素性质是其原子结构的反映。

1.2 学习要求

1) 了解原子核外电子运动状态的基本特点。

2) 理解原子轨道和电子云之间的联系和区别,掌握 s, p, d 原子轨道和电子云的角度分布图。

3) 熟悉四个量子数的物理意义和取值范围。

4) 掌握 Pauling 的近似能级图,认识屏蔽效应和钻穿效应对能级的高低变化的解释。

5) 掌握原子核外电子排布三原则,对常见的元素应熟练掌握根据原子序数(核电荷数)写出原子的电子排布式,或由原子的电子排布式推知元素(除 f 区元素外)在周期表中的位置,能熟练地用电子排布式、四个量子数和轨道表示式表示常见原子或离子的电子层结构。

6) 理解原子的电子层结构与元素周期系的相互联系,能解释元素的原子半径、电离能、电负性等性质在周期表中的变化规律。

1.3 问题与例题

1) 经典物理的范畴一般指什么? 哪些实验现象无法用经典物理解释?

答:19 世纪,随着人们对物质世界中的各种现象的认识和研究,在物理学理论方面,建立了一套相当完整的体系。如在力学方面,有完整的牛顿力学体系;在电、磁、光学方面,有揭示电动力学的麦克斯韦方程组;在热现象方面,有完整的热力学以及玻尔兹曼、吉布斯等人建立的统计物理学。后来,人们将上述这些理论统称为经典物理学。

无法用经典物理解释的一些典型实验现象是黑体辐射、光电效应和原子光谱。所谓“黑体辐射”是指对所有频率的辐射都能吸收的物体。对其加热,它能发射出所有波长的电磁波,这就是黑体辐射。如果用经典热力学和统计力学理论计算,得到的黑体辐射能量密度随频率变化的分布曲线与实验曲线存在着明显的矛盾,见图 1-1。瑞利-金斯的计算值在低频率范围与实验值相符,在高频率范围与实验结果有很大差异。维恩的计算结果在高频率范围与实验值相符,而在低频率范围与实验值有出入。

光电效应实验现象表明,能否产生光电流取决于光的频率能否超过一定数值,而与光的强度无关。经典电磁波理论认为光的强度决定了光的能量,与光的频率无关。可见,光电效应与经典物理是相矛盾的。

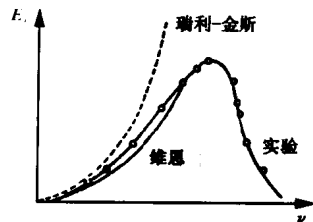


图 1-1 黑体辐射能量密度随频率的分布曲线

原子光谱具有线状的、不连续的特征。如果用经典物理解释,应该得到的是连续分布的光谱,这显然是不符合事实的。

由上所述,我们可以认识到旧的物理体系的局限性。随着量子力学的建立,使人们对微观世界有了崭新的认识。

2) 如何理解“量子化”一词?

答:1900年,普朗克在研究黑体辐射时,提出了量子论:辐射能的放出或吸收并不是连续的,而是按照一个基本量的整数倍被物质吸收或放出,即:

$$E = nh\nu$$

式中 $n = 0, 1, 2, \dots$, h 是普朗克常数,为 $6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$,这就是最早的能量“量子化”的概念。后来,人们又发现许多微观现象,其能量或其它物理量(如角动量)的变化都具有不连续的特征,这种物理量的不连续变化的特点,都称为量子化。

经典物理学中,物理量的变化是连续的,没有量子化的特点,所以普朗克的量子化概念的提出,冲破了经典物理的束缚而进入到量子化时代。

3) 玻尔模型中关于轨道半径和能量是如何计算的?

答:玻尔为了解释原子光谱,将普朗克量子论应用于含核原子模型,提出了原子结构理论的假设。

(1) 在原子中,电子不能沿着任意轨道绕核旋转,而只能沿着符合于一定条件(从量子论导出的条件)的轨道旋转。电子在这种轨道上旋转时,不吸收或放出热量,处于一种稳定态。

(2) 电子在不同的轨道上旋转时可具有不同的能量。电子运动时所具有的能量只能取某些不连续的数值,也就是电子的能量是量子化的。

根据上述假设,玻尔导出了电子绕核作圆周运动的轨道半径和能量,并计算出了电子处于基态时的最小轨道半径——玻尔半径。下面分别介绍。

A. 轨道半径的计算

设原子半径,即电子与原子核之间的距离为 a ,假设原子核近似静止不动,电子绕核外圆周运动。根据库仑定律,电子与原子核之间的吸引力(向心力)为

$$F_1 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \quad (1-1)$$

式中 Z 为核电荷数, ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, e 为电子电荷, 其值为 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ 。质量为 m 的电子沿半径为 a 的圆周作以速度为 v 运动时, 受到的离心力为:

$$F_2 = \frac{mv^2}{a} \quad (1-2)$$

当电子作圆周运动时, 向心力与离心力相等, 即: $F_1 = F_2$, 则

$$\frac{mv^2}{a} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \quad (1-3)$$

电子作圆周运动的角动量为

$$P_\phi = mva \quad (1-4)$$

由(1-3)得

$$v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 ma}$$

由(1-4)得

$$v^2 = \frac{P_\phi^2}{m^2 a^2}$$

所以

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 ma} = \frac{P_\phi^2}{m^2 a^2}$$

得

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 P_\phi^2}{Ze^2 m} \quad (1-5)$$

根据角动量子化的条件

$$P_\phi = mva = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-6)$$

$$\text{将(1-6)式代入(1-5)式, 得: } a = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2 m} \times \frac{n^2 h^2}{(2\pi)^2} = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Ze^2 m\pi} \quad (1-7)$$

上式即为量子化半径条件。

对氢原子而言, $Z = 1$ 。当 $n = 1$ 时, 可得电子离核最近的半径, 也就是最低能级的基态半径 a_0 。其数值计算如下, 其中电子质量 $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{kg}$ 。

$$a_0 = \frac{8.854 \times 10^{-12} \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2 \times (6.624 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})^2}{3.1416 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{kg} \times (1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2}$$

因为: $1\text{C} = 1\text{A} \cdot \text{s}$, $1\text{J} = 1\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

$$\begin{aligned} \text{所以 } a_0 &= \frac{8.854 \times 10^{-12} \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2 \times (6.624 \times 10^{-34})^2 (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2})^2 \cdot \text{s}^2}{3.1416 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{kg} \times (1.602 \times 10^{-19})^2 (\text{A} \cdot \text{s})^2} \\ &= 5.29 \times 10^{-11} \text{m} = 52.9 \text{pm} \end{aligned}$$

氢原子在其他定态时的半径可写成:

$$a_n = a_0 n^2 \quad (n = 1, 2, 3 \cdots) \quad (1-8)$$

玻尔半径 a_0 是一个重要的基本常数。根据量子力学观点, 氢 $1s$ 电子在离核半径为 r , 厚度为 dr 的薄球壳层中出现的概率随半径的变化关系如图 1-2 所示:

电子出现概率最大的地方是距核 52.9pm 处。这个数值恰好等于玻尔半径。但应注意, 玻尔理论和量子力学理论对该数值认识的不同。玻尔理论认为处于基态的氢原子中的一个

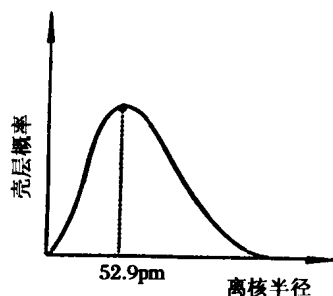


图 1-2 氢原子 1s 电子的壳层概率与离核半径的关系

电子只能在半径为 52.9 pm 的平面圆形轨道上运动,而量子力学认为电子在半径为 52.9 pm 的球壳薄层内出现的概率最大,但在半径大于或小于 52.9 pm 的空间区域中也有电子出现,只是概率较小而已。

B. 轨道能量的计算

电子的总能量 E 等于动能和势能之和:

$$E = E_{\text{动能}} + E_{\text{势能}} \quad (1-9)$$

又由(1-3)式得

$$mv^2 = \frac{Ze^2 a}{4\pi\epsilon_0 a^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

所以

$$E_{\text{动能}} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \times \frac{Ze^2 a}{4\pi\epsilon_0 a^2} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a} \quad (1-10)$$

电子的势能按离核无穷远为零,则离核为 a 时势能为:

$$E_{\text{势能}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a} = -2 E_{\text{动能}} \quad (1-11)$$

即:

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a} \quad (1-12)$$

将(1-7)式代入(1-11)式得:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{\frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Ze^2 m \pi}} \\ &= -\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \end{aligned}$$

对氢原子而言, $Z = 1$, 基态时 $n = 1$, 则

$$\begin{aligned} E &= -\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \\ &= \frac{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{8 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)^2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2} \\ &= -2.179 \times 10^{-18} (\text{kg}^{-3} \text{ m}^{-6} \text{ s}^6 \text{ J}^2)^{-1} \end{aligned}$$

因为 $1\text{J} = 1\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$

所以

$$E = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

当 $n \neq 1$ 时, 氢原子轨道能量可表示为

$$E = -2.179 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2}$$

$$= -\frac{B}{n^2} (\text{J})$$

式中 $B = 2.179 \times 10^{-18} \text{J}$ 。

4) 计算宏观物体和微观物体的位置或速度的测不准量,并对结果予以说明。

答:海森堡测不准原理是指对微观粒子而言,其运动的位置和速度无法同时准确地测出。其数学表达式如下:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

或

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$$

上式中 h 为普朗克常数, Δx 为粒子位置的测不准量, Δp 为粒子动量的测不准量, Δv 为粒子速度的测不准量, m 为粒子的质量。下面分别计算宏观物体——子弹和微观粒子电子运动时的测不准情况。

设质量为 $m = 10\text{g}$ 的子弹,它的位置能准确测定到 $\Delta x = 0.01\text{cm}$,其速度的测不准量为:

$$\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{2 \times 3.1416 \times 10\text{g} \times 0.01\text{cm}}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \text{s}}{2 \times 3.1416 \times (10 \times 10^{-3}) \text{kg} \times (0.01 \times 10^{-2}) \text{m}}$$

$$= 1.055 \times 10^{-28} \text{m/s}$$

对微观粒子电子,若考虑原子直径的数量级为 10^{-10}m ,那么电子位置的合理准确度至少需要确定到 $\Delta x = 10^{-11}\text{m}$,这时其速度测不准量为:

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \text{s}}{2 \times 3.1416 \times (9.109 \times 10^{-31}) \text{kg} \times 10^{-11} \text{m}}$$

$$= 1.158 \times 10^7 \text{m/s}$$

上述计算结果显示,对宏观物体,测不准量很小,测不准关系作用甚微;对微观物体,测不准量是非常大的。也就说明微观粒子运动是没有固定轨道的,这是微观粒子波动性的必然结果,微观粒子的运动规律应该用统计的观点去深刻地理解。

5) 如何描述微观粒子的运动状态?

答:在经典物理学中,电磁波可用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来描述。这里 ψ 表示 t 时刻在空间 (x, y, z) 处电场或磁场强度,它符合经典电动力学中麦克斯韦波动方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (1-13)$$

式中 c 为光速。 t 时刻波的强度为 $|\psi|^2$ 。

微观粒子也具有波动性。以类比的方式,量子力学提出:对能量一定的稳定体系,粒子出现的概率与时间无关,则微观粒子运动状态可用波函数 $\psi(x, y, z)$ 描述。波函数绝对值的平方 $|\psi(x, y, z)|^2$ 与粒子在空间 (x, y, z) 点处出现的概率成正比。在电子衍射图中,强度最大的地方就是电子密度最大的地方,也对应了 $|\psi|^2$ 最大。

量子力学通过 $|\psi|^2$ 描述了微观粒子概率分布的性质。

6) 薛定谔方程是如何建立的?

答:一维麦克斯韦波动方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (1-14)$$

最简单的一个特解为:

$$\psi = A \cos 2\pi \left[\frac{x}{\lambda} - vt \right]$$

对时间 t 进行二次微分得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 v^2 \cos 2\pi \left[\frac{x}{\lambda} - vt \right] = -4\pi^2 v^2 \psi$$

将上式及 $v = \frac{c}{\lambda}$ 代入(1-14)式,并推广到三维空间,得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (1-15)$$

现考虑在势能为 V 的外场中运动的微观粒子,其总能量 E 等于势能和动能之和,即

$$E = V + \frac{1}{2} m_e v^2$$

粒子运动的速度

$$v = \sqrt{\frac{2(E - V)}{m_e}}$$

所以有

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e(E - V)}} \quad (1-16)$$

将(1-16)式代入(1-15)式,就得到著名的薛定谔方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-17)$$

薛定谔方程在量子力学中占有很重要的地位,由薛定谔方程推得的大量结论都与实验相一致,证明了它的正确性,并确实反映了微观物体运动的统计规律。如何解薛定谔方程请见本章附录 I。

7) 原子轨道角度分布图和电子云角度分布图有何区别?

答:波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 可分离为径向分布函数和角度分布函数的乘积:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

将角度分布函数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 对 θ, φ 作图即可得到原子轨道角度分布图。

例如: p_z 轨道的角度分布函数

$$Y_{1,0} = Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Y_{p_z} 随 θ 的变化而作的图见图 1-3。

该图将 Y 值的大小和角度 θ, φ 的关系表示了出来。图中由坐标原点到曲线某点的距离表示该方向上

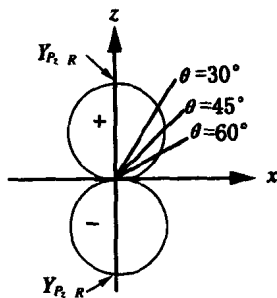


图 1-3 p_z 原子轨道角度分布示意图

Y 的绝对值的大小。图中正负号仅表示 Y 值在这个区域是正值或负值,但这个正负号在第 2 章讨论化学键形成时有关对称性的匹配问题时非常重要。

由角度分布图可知, p_z 轨道在 z 轴 ($\theta = 0$ 或 π) $|Y|$ 值最大。当然, $|Y|^2$ 也最大。这表明在 z 轴方向上,电子出现的概率最大。

依同样的方法可作出 p_x 、 p_y 。见图 1-4。

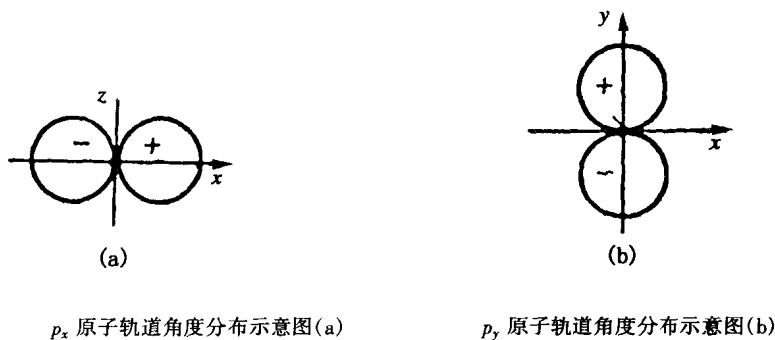


图 1-4

p_x 、 p_y 轨道的角度分布图除了在方向上与 p_z 不同外,其他的含义相同。它们分别在 x 轴和 y 轴上电子出现的概率最大。

电子云的角度分布函数为 Y^2 ,其作图方法类似于原子轨道的角度分布图的作图法。图 1-5 是 p 轨道对应的电子云角度分布图。可以看出,它的图形形状与相应原子轨道角度分布图相似。由于 Y^2 为正值,所以这种图形没有正负号,且由于 $Y < 1$,必定 $Y^2 < |Y|$,所以作出的图比相应的原子轨道角度分布图要瘦些。

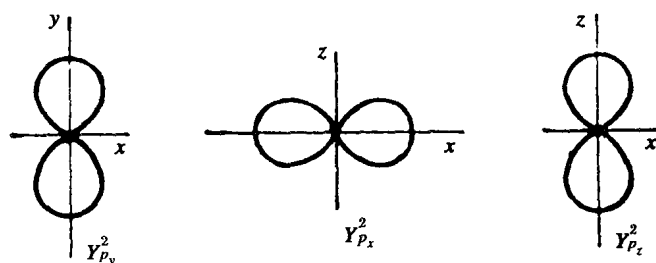


图 1-5 p 轨道电子云的角度分布函数

8) 设原子核位于 $x = y = z = 0$, (1) 如果 $x = a, y = z = 0$ 所围成的微体积内 s 电子出现的概率为 1.0×10^{-3} , 问在 $x = z = 0, y = a$ 所围成的相同大小的体积内该电子出现的概率为多少? (2) 如果这个电子是 p_x 电子,问在第二个位置上的概率为多少?

答: s 电子云的角度分布图是球形对称的,在距原子核半径为 a 处的微体积内电子出现的概率相等,所以在 $x = z = 0, y = a$ 位置的微体积内 s 电子出现的概率也等于 1.0×10^{-3} 。

p_x 的电子云是沿 x 轴分布,呈亚铃形,在 x 轴向上电子出现的概率最大,而在 y 轴和 z 轴向上电子出现的概率为零。所以在 $x = z = 0, y = a$ 处的微体积内 p_x 电子出现的概率为零。

9) 径向分布图有哪几种? 有何区别?

答: 径向分布图分原子轨道的径向部分和电子云的径向部分。

(1) 原子轨道的径向部分。原子轨道的径向部分又称径向波函数 $R(r)$ 。以 $R(r)$ 对 r 作图,表示任何角度方向上, $R(r)$ 随 r 变化的情况。按解薛定谔方程的方法求得波函数的径向部分的函数式。如氢原子的 $R_{1s} = 2(\frac{1}{a_0})^{3/2} \cdot e^{-r/a_0}$, 然后根据函数式计算不同 r 时的 $R(r)$ 值。再以所得数据作图,就可得到径向波函数图。图 1-6 示出氢原子 1s、2s 的径向波函数。

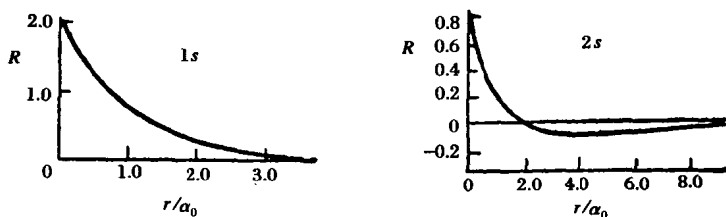


图 1-6 氢原子的径向波函数图

由图可以看出, $R(r)$ 随 r 变化时,有的可以有负值,如 2s 的 $R(r)$ 随 r 的增大,正值由大变小,通过 $R(r)$ 为零的节点(节面)后变为负值,然后又稍增大。

(2) 电子云的径向部分。电子云的径向部分一般有两种表示方法:径向密度函数 $R^2(r)$ 和径向分布函数 $r^2 R^2(r)$ 。

A. 径向密度函数图

以 $R^2(r)$ 对 r 作图,表示任何角度方向上, $R^2(r)$ 随 r 变化的情况。图 1-7 示出氢原子 1s、2s 的径向密度函数图(此图没有负值)。

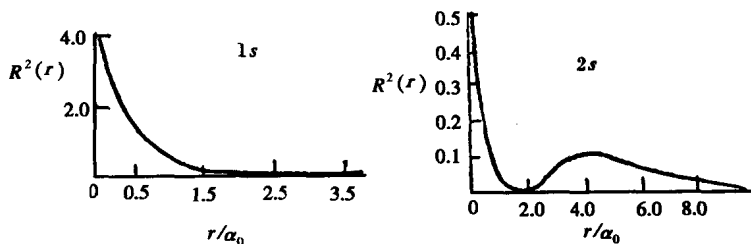


图 1-7 氢原子的径向密度函数图

B. 径向分布函数图

为了便于讨论电子云在不同 r 的薄球壳层中的分布情况,提出了一个径向分布函数。径向分布函数常用符号 $D(r)$ 表示,它等于 $r^2 R^2(r)$,其物理意义是: $r^2 R^2(r)dr$ 表示在离核距离为 r ,厚度为 dr 的薄球壳层内发现电子的概率,见图 1-8。

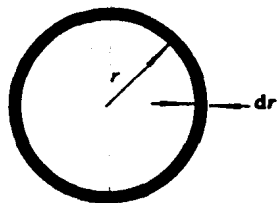


图 1-8 离核距离为 r 的球壳薄层

现以基态氢原子来说明。氢原子 1s 电子云呈球形,则以 r 为半径的球面积为 $4\pi r^2$,薄球壳层的体积为, $4\pi r^2 dr$,因而薄球壳层的概率为:

$$\text{概率} = \text{概率密度} \times \text{体积}$$

$$= \psi^2 \times 4\pi r^2 dr = Y^2(\theta, \phi) R^2(r) \times 4\pi r^2 dr$$

$$= \left[\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right]^2 R^2(r) \times 4\pi r^2 dr$$

$$= r^2 R^2(r) dr$$

以 $r^2 R_{1,0}^2(r)$ 为纵坐标, 以半径 r 为横坐标作图, 就可看到曲线有一高峰, 也就是 $D(r)$ 有一极大值, 根据计算是在玻尔半径 $r = 52.9 \text{ pm}$, 即在 $r = a_0$ 处, 见图 1-2。

同样, 可以得到氢原子其他状态的径向分布函数图, 见图 1-9。图中峰值数等于 $(n-1)$ 个, 当 n 一定时, l 越小, 峰值越多, 且第一个峰离核最近。

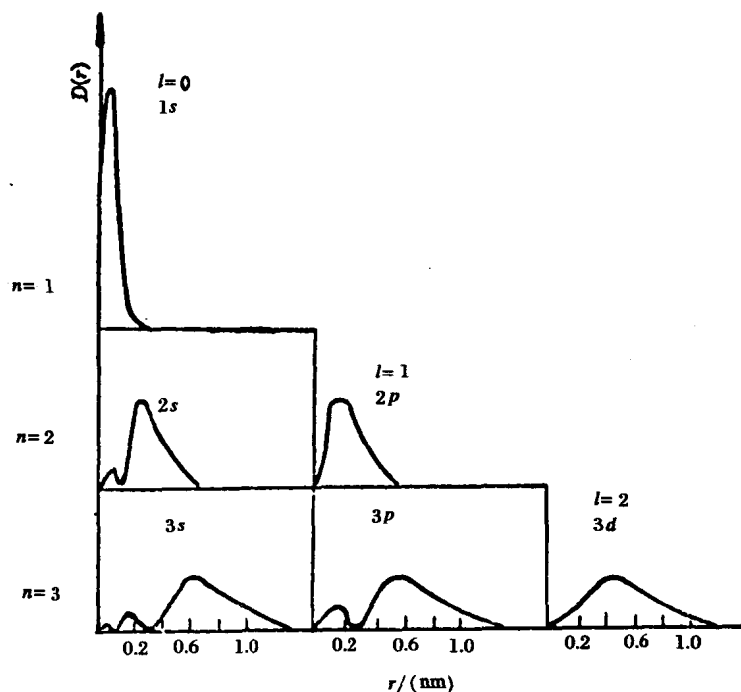


图 1-9 氢原子一些状态的径向分布函数图

10) 什么是屏蔽效应? 它对电子的能量有何影响?

答: 多电子原子核外各个电子的运动是比较复杂的。如果取其中某一电子 i 作为研究对象, 它受其余电子的瞬时作用, 可看成是受一个平均效果为球形对称的势场作用。考虑 i 电子还受核的吸引作用, 势能为 $-\frac{Ze^2}{r_i}$, 则原子中每个电子 i 可看成在核和其余电子的平均势能构成的球形对称的势场中运动。这一模型被称为中心力场模型。在该模型中, i 电子受到其余电子的排斥作用, 简单地看成有 σ_i 个电子从球形对称场中心发出的作用, 就像在核电荷为 $Z - \sigma$ 的中心力场中运动。显然, 由于有 σ_i 个电子的存在, 自然削弱了原子核对 i 电子吸引作用, 这种效应称为屏蔽效应。 σ 称为屏蔽常数, $(Z - \sigma)$ 称为有效核电荷, 用 Z^* 表示。

σ 屏蔽常数可用量子力学计算得到, 也可用斯莱特 (J. C. Slater) 规则近似计算。

氢原子和类氢原子核外只有一个电子, 其能量计算公式为:

$$E = -2.18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} (\text{J}) \quad (1-18)$$

式中 n 为主量子数, Z 为核电荷数。

多电子原子, 考虑了屏蔽效应后, 能量的计算公式为

$$E = -2.18 \times 10^{-18} \left[\frac{Z^*}{n^*} \right]^2 = -2.18 \times 10^{-18} \left[\frac{Z - \sigma}{n^*} \right]^2 \text{ (J)} \quad (1-19)$$

式中 n^* 为有效主量子数, 它是一个经验参数, 引入的目的是为了使计算更准确, 它与主量子数的对应值见表 1-1。

表 1-1

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1.0	2.0	3.0	3.7	4.0	4.2

屏蔽效应能使电子的能量增大。原子中内层电子所受到的其他电子的排斥作用要比外层电子受到的排斥作用小, 表明内层电子的有效核电荷数 Z^* 较大, 所以内层电子的能量较低, 处于较稳定状态。

值得一提的是: 在讨论屏蔽作用时, 应注意所指的电子是屏蔽别的电子, 还是被别的电子屏蔽。另外, 电子的钻穿效应也会削弱屏蔽作用的大小, 使电子能量降低。

11) 鲍林近似能级图有何优缺点?

答: 鲍林根据大量的光谱实验数据的结果, 归纳总结出了多电子原子的能级图, 见图 1-10。

用它进行电子排布时, 能反映绝大部分元素原子的核外电子层结构, 而且它将能量相近的能级划分成若干能级组, 各能级组中相应的原子轨道中填充的电子数等于元素周期表中各相应周期元素的数目, 所以鲍林近似能级图较好地说明了周期系与电子层结构的关系。

鲍林近似能级图也存在一些问题, 因为它是假定所有元素原子的能级高低次序是一样的。事实上, 原子轨道能级高低的次序是随着原子序数的增加, 核对电子的吸引力也增加, 所以能级的能量总体上是逐渐减小的。图 1-11 是氢原子、锂原子和钠原子的能级高低比较示意图。

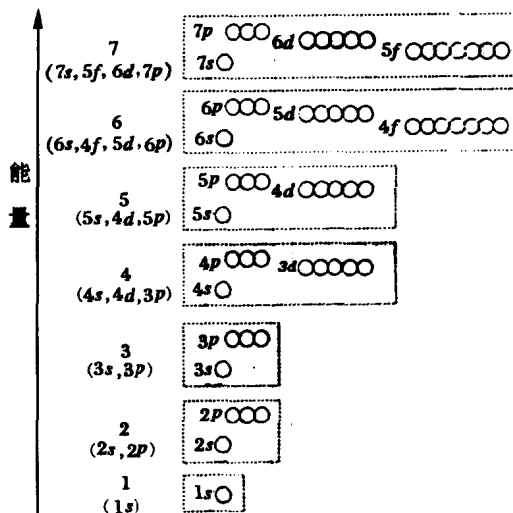


图 1-10 鲍林近似能级图

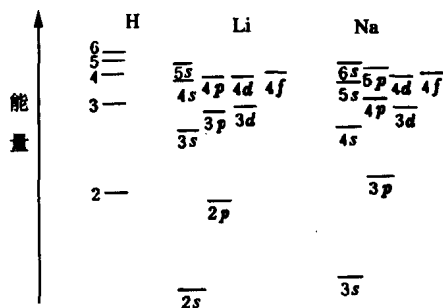


图 1-11 氢原子、锂原子和钠原子的能级高低比较