

无机化学辅导

电 视 大 学



第一章 原子结构和元素周期律补充题

练习(一)

I、在科学发展过程中，有什么重要的实事，证明了原子结构的复杂性？

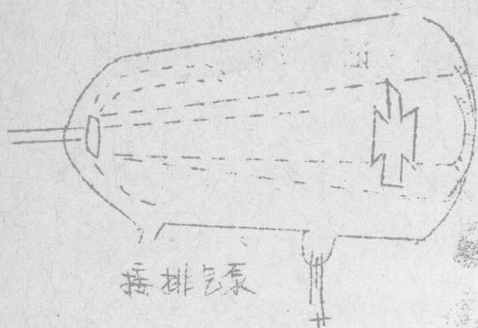
答：十九世纪末到二十世纪初，科学界发现了一系列重要的事实，特别是电子和放射性现象的发展，以及 α 粒子的散射实验，确实地证实了原子不是物质的最小微粒，而是具有复杂的内部结构的。

1874年克洛克新 (Crookes) 发现降低气体的压力，可以改进气体的导电能力。阴极射线管是一个管内残留少量气体，压强低于千分之一毫米汞柱的真空玻璃管，在管的两端封接了两个金属电极。当电极两端通入高压直流电时，在阴极就发出一种射线，称为阴极射线。阴极射线是不能直接看见的，但它可使硫化锌 (ZnS) 硫化镉 (CdS) 一类物质发生萤光，因此利用涂有这类物质的萤光屏就可显示出射线的方向。在外加电场中阴极射线会向阳极偏转 (在磁场中也会偏转)。假如管内装有转轮，阴极射线可使转轮向阳极方向转动。由此证明阴极射线是一群高速运动着的且带一定质量的带负电荷的微粒，这种带负电荷的微粒叫电子。

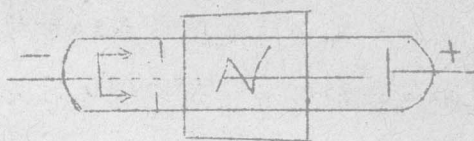
经实验测定，电子质量很小，约为 $\frac{1}{1840}$ ；电子的电荷等于 1.60×10^{-19} 库仑，是电量的最小单位，叫做“单位电荷”，所有一切带电物体所具有的电荷，就其绝对值而言都等于电子电荷，或者是电子电荷的正数倍数。

实验进一步证明，无论用那种金属做阴极，都能产生阴极射线；此外，当金属或气体灼热时，或者用光线照射金属时，也能放出电子。

在一切原子的组成中，都含有电子。原子是可分的。



图：阴极射线



图阴极射线在磁场中的偏转

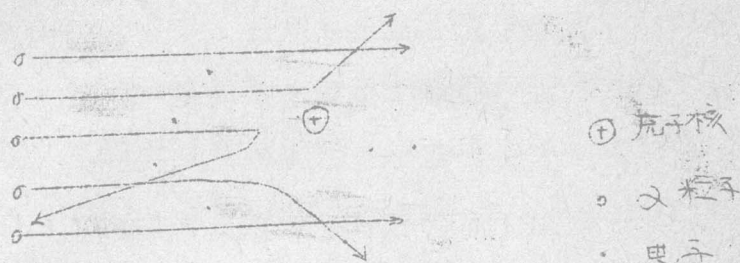
既然电子被证实是原子的一个组成部分，电子是带负电荷的微粒，而整个原子是电中性的，这说明在原子中还存在着某种带正电荷的组成部分，而且这种组分所带正电荷的电量必定跟原子中所含电子的负总电量和等。

在放射性现象发现的基础上，1911年卢瑟福等通过 α 粒子散射实验证实了这种想法的正确性。

α 粒子散射实验是用高能粒子去碰撞原子，使它们发生相互作用这个原则而设计的。实验中所用的高能粒子是 α 粒子。 α 粒子是从放射性元素（如镭）发射出来的质量为4而带着两个单位正电荷的氦离子（ He^{2+} ）， α 粒子具有很高速度（称每秒20000公里），因而有很大的能量，能够穿透气层或金属薄片，并能使荧光屏发出闪光，用放大镜就能观察到这种闪光。

当一束平行的 α 粒子射向一金属薄片时，穿过薄片的 α 粒子，绝大部分都是直线进行的，只有极少数（约万分之一）的 α 粒子发生了偏转，其中有些粒子偏转程度较大，甚至被反射回来，这样，就发生了所谓 α 粒子的散射现象，就是说，原来平行的 α 射线束通过金属薄

片时，已有一部分改变了原来运动的方向，而不再平行了。这是因为当每个 α 粒子穿过金属薄片时，必然会遭到许多原子，而大多数 α 粒子能直线通过，表示 α 粒子是穿过原子本身的。至于少数 α 粒子发生激烈偏转，那必定是由于 α 粒子与原子中带电部分相互作用而引起。但这种带电部分未必是电子，因为 α 粒子的质量要比电子质量约大



7400倍，所以原子中的电子与 α 粒子碰撞时（相互作用），不可能使 α 粒子的运转方向有显著的改变，即不可能引起很大的偏转。只能认为， α 粒子在进行中碰着了原子中体积很小，质量和正电荷集中的部分，在相互排斥的情况下，引起了 α 粒子的散射。原子中这个正电荷集中部分就是原子核。从实验中测量了 α 粒子在散时后偏转和反射的轨迹，便可计算出原子核的大小和所带正电荷数。在 α 粒子的散射实验基础上，便提出了原子结构模型。

(1)每个原子的中央都有一个带正电荷的原子核，核外有若干电子绕核旋转。原子核的体积很小，它的直径的数量级约为 10^{-13} 厘米，约为原子直径（ 10^{-8} 厘米）的十万分之一。原子核和电子之间是十分空旷的（快速粒子可以通行无阻），并存在着电场，电场便把核和电子束缚在一起，形成相对稳定的原子。

(2)原子核所带正电量跟核外电子的负电总量相等，所以整个原子是电中性的。如果以电子电荷作为电量的单位，则核电荷的数值就等于核外电子的数目，同时也等于元素的原子序数。

(8)由于电子的质量很小，因此，原子的质量几乎全部集中在它的核上。

卢瑟福的原子结构模型提出后，显然得到了科学家普遍承认，但由于科学水平的不断提高，特别是氢原子光谱的研究后，发现了一个严重的矛盾，例如氢原子原子序数为1，它的原子核带有一个阳电核，核外有一个电子，这个电子一定围绕着原子核飞行，否则带阳电荷的核与带阴电荷的电子互相吸引，就不可能有这样的平衡体系存在，电子围绕着原子核高速飞行时，根据古典的电磁学说，必有辐射放出，电子放出辐射以后，失掉一部分能量，因此，电子必须不断地向核靠近，最后落到原子核上，这样将使原子毁灭。同时，由于电子离核越转越近，它放出的电磁度应该形成一个连续光谱，但氢光谱的研究，明确告诉我们它是具有固定波长光谱线是线状光谱。而且氢原子是可以长期存在，並沒有由于放出电磁波而趋于毁灭。所以上述根据古典学说的结论和事实并不符合。需待进一步深入研究探讨。但就揭示原子结构的复杂性来说，在一定历史时期原子的核结构模型起到了一定作用。

我们还知道，自从发现了元素的放射性后，人们又进一步认识到了原子核本身也具有复杂的内部结构。（此处不再叙述）

随着人们不断指示物质内部的结构，到目前为止已经发现了电子、正电子、质子、反质子、中子、反中子等几十种基本粒子而且还在不断地发现，並证明这些基本粒子，在适当条件下，也是可以相互转变的。物质是无限可分的。我们对于原子的认识也是无穷无尽的。

2. 波尔的原子结构理论要点是什么？

1913年波尔（Bohr）发表了原子结构理论。波尔在他的理论中，应用了普朗克（Planck）的量子概念，按照量子理论，辐射能

的放射或吸收不是连续的而是一分一分地吸收或放射着，每一分的辐射能——量子——它所代表的能量 E 和辐射能的频率有关，频率愈大，量子的数值愈大， $E = h\nu$ ）。

波尔把量子的概念应用到原子核外电子旋转运动，大胆提出了假设：

(1) 依据古典电动力学，电子围绕着原子核可以在无数的一切可能轨道上旋转。波尔认为电子只能在某些符合于一定条件——从量子论导来的条件——的轨道上旋转，这些轨道称为稳定轨道或量子轨道，电子在这些稳定轨道上旋转时完全不放出能量，这时电子处于“稳定”状态。

(2) 电子的轨道离核愈远，电子的能量愈大，原子在正常或稳定状态时，各电子都位于离核最近的轨道上，这时电子的能量最低。当原子从外面获得能量时，电子可以过渡到一条较远的轨道上去。亦就是说该电子已被“激发”到一个较高的能量级上，而处于“激发”状态，整个原子亦因为有一个处于较高能量级上的电子，可以称为已“激发”了的原子。如“激发”过甚，亦就是如外面向原子输入的能量过大，则电子可能被完全抛出原子的范围以外而使原子变成离子。

(3) 只有电子从较高的能量级（即离核较远的轨道）跳到另一较低的能量级（即离核较近的轨道）时，原子才会放出能。如果放出的是辐射能，则它的频率和始态与终态能量的差额 $E_2 - E_1$ 下式所示的关系

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

波尔的能级概念解决了下列几个问题：

(1) 说明了激发态原子为什么会发射出光射线。

(2) 说明了原子的辐射能的不连续性，从而阐明了氢原子光谱谱线

波长的不连续性。

(3)比较好地说明了氢光谱线频率的规律性。

但“事物总是一分为二的”，波尔虽然成功的解释了氢原子光谱，但用他提出来的原子模型不但不能说明多电子原子光谱，甚至不能说明氢原子光谱精细结构（氢光谱的每条谱线实际上是由几条精细谱线组成的），其原因在于电子运动根本不遵从经典物理学中的力学定律，而是本身具有微观粒子所特有的规律性。

3.为什么核外电子运动规律不能用经典力学来描述，而要用电子云概念描述？

我们认识物质，就是要研究它的运动规律，而且是通过研究这种物质与其它物质在运动形式上存在着什么区别来认识它。原子核外的电子，作为我们认识的一种物质，它的运动形式有什么特点？要回答这个问题，先从微观世界的特点谈起。

人们的感觉器官直接感觉到的、较大的物体及其运动现象，称为宏观物体和宏观现象，二者总称为宏观世界。例如车及其运动。人们的感觉器官不能直接感觉到的较小的物体及其运动现象，称为微观物体和微观现象，二者总称为微观世界。分子、原子、电子等均为微观物体。过去有人用经典力学方法来描述微观物体的运动规律，但均未成功。这是因为微观世界与宏观世界在性质上有显著的区别。微观世界的特点有以下三个方面：

(1)二象性：就是微观世界中一切形式的物质都既象弹丸似的粒子，又象水波似的波浪。或者说，微观物体既具有波动性，又具有微粒性。所谓波动性是指微观物体的运动规律可用波的方程描述。并且有反射，衍射等波的特性。微粒性，是指微观粒子与其它物质进行能量交换时，是一份一份地进行着，有一个客观存在而不是人规定的最小单位。

(2)量子化：微观物体的力学量（表示力学性质的量、如能量、动量等）只能采取一些特定值，物体力学量变化时是跳跃式的。所谓特定值，例如氢原子核外的电子，其能量只能是13.6电子伏特。

3.4 电子伏特，1.51 电子伏特……这些固定数值，而不能是任何其它数值。所谓跳跃式的是指力学量产生变化时，不是连续的而是一下子由这个值变到另一个值。

(3)统计性：对微观物体进行研究时，观察到的是一大群粒子或一个粒子重复多次同样变化表现出现象。这种现象只能告诉我们在这一群粒子中有多少个某种性质或某个粒子有多少次表现出某种性质，而不能指出某个粒子或某一次行为。因而我们对微观现象观察到的仅是某种性质在全部观察中的可能性大小——几率大小。

因为微观世界有其不同于宏观世界的上述三个特点，所以不能用描写宏观世界规律性的理论——经典力学的方法来描述核外电子运动的规律。所谓不能用经典力学的方法就是说不能用轨迹的方法描述电子运动的规律。

为了形象地描述电子在核外运动情况，以微观世界特点为基础建立的理论——量子力学，提出了电子云的概念。

电子云概念的提出，主要是以微观世界的统计性为依据，形象地描述电子在核外空间不同位置出现几率的一种方法。

我们用小黑点，作为电子在某种出现几率的描述。电子在某处单位体积内出现的几率大（单位体积内的几率称为几率密度），在此处附近单位体积内的小黑点就多，否则就少。这些小黑点的分布就表明了电子在空间不同位置出现的可能性大小。点密，表示出现可能性大，否则就小。这样就得到了一种图形，从图形外观看，这些点包围着原子核，就好像一层云，这层云是电子在核外运动情况的描述，我们称

这种图形为电子云。所以，电子云是描述电子运动状态的图形，是形象的描述方法，并不是说电子真的呈云状包围着原子核。

本来电子云的起始定义是用小点稀密的分布来描述电子运动状态的图形，而通常在量子力学范围内，把凡是描述电子几率分布的图形一律称为电子云。在这里电子云密度就和理论上在原子核外找到电子的几率紧密相联，那里的电子云密度大，那里找到电子的几率也就大。总起来说，统计的结果所得的电子云的密度就是核外电子的几率密度，电子云是 $|\Psi|^2$ 的具体图象。

练习(二)

1. 当氢原子的一个电子从第二能层跃入第一能层、发射光子的波长是 $1216\text{\AA}$ ，当电子从第三层跃入第二能层，发射光子的波长是 $6563\text{\AA}$ 。问

(A) 哪一个光子的能量大

(B) 在氢原子中第三能层与第二能层的能量差及第二与第一能层的能量差给我们什么启示？

答：已知 $\lambda_1 = 1216\text{\AA}$

$\lambda_2 = 6563\text{\AA}$

$$(A) \text{ 根据 } E = h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \therefore E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_1 = E_2 - E_1 &= \frac{hc}{\lambda_1} = \frac{6.67 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{1216 \times 10^{-8}} \\ &= 16.33 \times 10^{-12} \text{ 尔格} \end{aligned}$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_2} = \frac{6.63 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{6563 \times 10^{-8}}$$

$$= 3.03 \times 10^{-12} \text{ 尔格}$$

$\therefore \Delta E_1 > \Delta E_2$ 由第二能层跳入第一能层的光子能量大。

(B) 通过以上计算使我们认识到，原子的能量变化不是任意的，连续的，而是跳跃式的，不连续的，即原子的能量是量子化的。

2. 什么叫能级？基态？跃迁？激发态？

答：能级：在原子中，电子的每一种确定的能量状态叫作一个能级。

基态：在正常状况下，原子中的电子只能在靠核最近能量最低的能级上运动，叫原子的基态。

跃迁：电子从低能级跳到较高能级或从高能级落到低能级的过程称为跃迁。

激发态：在原子中，电子接受能量由低能级跳到较高能级，这种较高能量状态叫激发态。

3. 根据波尔理论，如何解释氢原子光谱的规律性？

答：根据波尔提出的假设、知围绕核旋转之电子是在某些稳定的轨道上旋转，它的角动量为

P 必须等于 $h/2\pi$ 的正数倍

$$P = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

m 为电子质量 V 为电子速度，r 为轨道半径

h 为普朗克常数 n 为任意正数 1, 2, 3, ... n

根据波尔提出的假设 电子可从一个轨道跳到另一轨道, 电子定态改变, 放出或吸收能量必须等于一个量子。

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (2)$$

又知电子绕核旋转其向心力与离心力必然平衡

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e(ze)}{r^2} \quad (3)$$

z 为原子核电荷

(1)与(2)联系起来得

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} n^2$$

$$V = \frac{2\pi e^2}{nn} \quad (4)$$

氢原子 $m = 9.107 \times 10^{-28}$ 克, $e = 4.803 \times 10^{-10}$ e.s.u

$h = 6.625 \times 10^{-27}$ 尔格-秒, $\pi = 3.142$ 当 $n =$

1时 求出 $r = 0.529 \times 10^{-8}$ 厘米

$V = 2.16 \times 10^8$ 厘米/秒 $\omega = 6.58 \times 10^{15}$ 周/秒

另一方面, 当电子围绕原子核旋转时, 应有一定的动能 $E_{\text{动}}$

($\frac{1}{2} mV^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$) 及位能 $E_{\text{位}}$ ($-\frac{e^2}{r}$), 因此在定态 n 时, 总能量 E_n 为

$$E_n = E_{\text{动}} + E_{\text{位}} = \frac{1}{2} mV^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} \quad (5)$$

将(4)代入得 $E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \quad (6)$

设有一个中子从较远轨道定态 2 跳到较近定态 1 时, 放出能量为

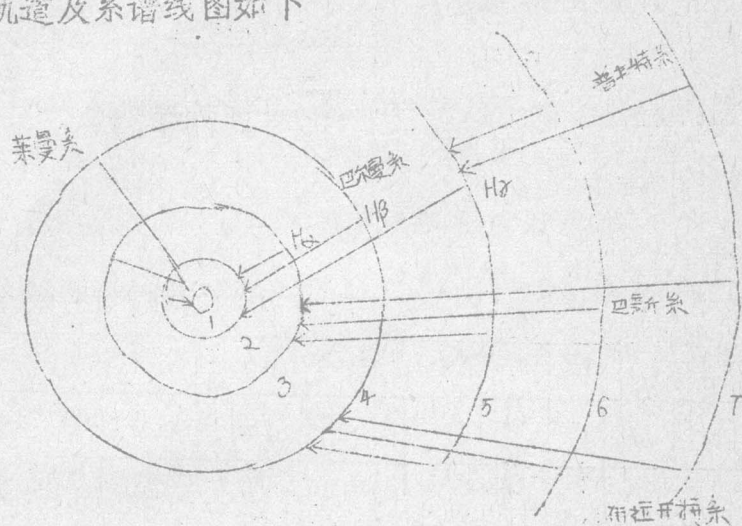
$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2\pi me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$h\nu = Rch \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R \text{ 为 } 109737.30 \text{ 厘米}^{-1} \quad (7)$$

(7)与研究氢原子光谱时所得里德堡经验公式完全相符，说明了波尔假设可以解释氢光谱现象，并且证明了光谱是反映原子结构的一种工具。

氢原子轨道及系谱线图如下



对于莱曼系讲，即电子从 $n=2, 3, 4, 5$ 等轨道跳入 $n=1$ 的轨道产生的紫外区谱线。

对于巴尔曼系讲即电子从 $n=3, 4, 5, 6$ 等轨道跳入 $n=2$ 的轨道时放出的可见光区的辐射能分别为 $H\alpha, H\beta, H\gamma, H\delta$

根据波尔假设得出的公式

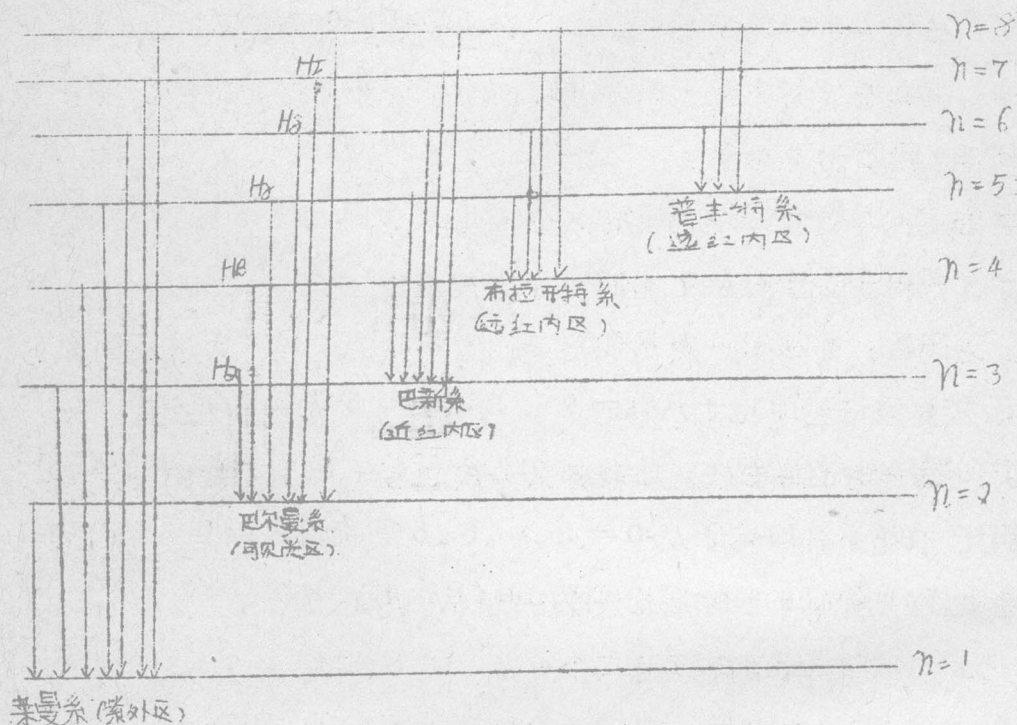
$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

可以分别求出各谱线波长
$$\lambda = R \left(2 - \frac{1}{2^2 n} - \frac{1}{n^2} \right)$$

n_1	n_2	谱线名称	光谱线波长
2	3	H α	6562.80 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
2	4	H β	4861.33 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
2	5	H γ	4340.51 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
2	6	H δ	4101.78 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
2	7	H ϵ	3970.11 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$

对于巴新系即电子从 $n=4, 5, 6$ 等轨道跳入 $n=3$ 的轨道时形成的近红内区谱线

余类推。



氢原子各系谱线形成示意图

练习 (三)

1. 试比较(1)波函数与电子云

(2)几率和几率密度

答: (1)

波函数 Ψ

电子云 Ψ^2

定义: 描述原子中核外电子运动

代表原子核外空间某处

状态数学表示式

找到电子的几率

空间 比电子云略“胖”一些

比波函数略“瘦”一些

图象形状

符号

有符号

(+) 表示该区域 Ψ 为正值

没有符号

(-) 表示该区域 Ψ 为负值

应用: 分析化学键的形成

讨论键型的空间结构

几率: (2) 根据统计方法, 表示出现的机会大小, 这种机会在数学中称为几率, 用百分数表示。

几率密度: 单位体积中出现的机会 (几率)。

2. 什么叫电子层? 分层? 它们有什么关系?

答: 电子层: 离核有一定平均距离能量不同的能层, 常用主量子数 n 表示

分层: 每一电子层中按能量差异又分成的若干亚层, 常由角量子数 l 表示

两者关系: 当 $n=1$ 时 有一个分层 (s)

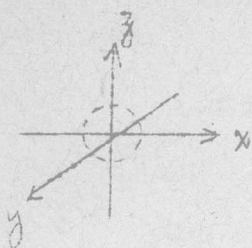
当 $n=2$ 时 有二个分层 (s, p)

当 $n=3$ 时 有三个分层 (s, p, d)

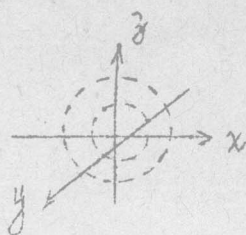
当 $n=n$ 时 有 n 个分层

3. 画出 $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 电子云示意图，它们有什么相同点，不同点？

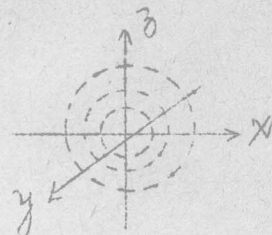
答：



$1s$



$2s$



$3s$

相同点：①电子云
空间图象

球形对称

球形对称

球形对称

②离核近处出现的机会多

不同点 ①离核较为紧密

松散

更松散

②无节面

有一个节面

有二个节面

③ $n=1$

$n=2$

$n=3$

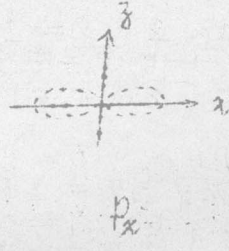
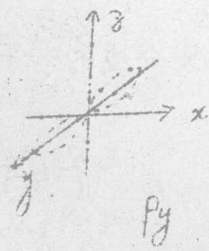
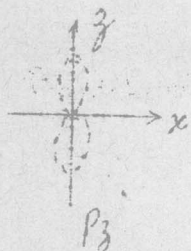
④ $E_{1s} <$

$E_{2s} < E_{3s}$

4. 试描述 p 电子云的形状，画出它在 x 、 y 、 z 轴上分布的情况。

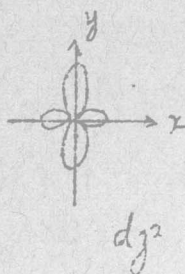
答： p 电子云呈冬瓜形，它沿某一个轴的方向上出现的几率大，

在其它角度方向上出现的几率小些

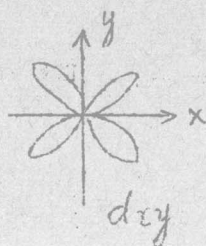


5. 你能画出下列电子云空间图形吗？

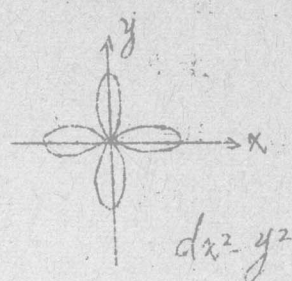
(1) d_{z^2}



(2) $d_{x,y}$



(3) $d_{x^2-y^2}$



练习 (四)

1. 写出下列各轨道的名称

(1) $n=3$ $l=0$ (2) $n=5$ $l=2$

(3) $n=4$ $l=1$ (4) $n=5$ $l=3$

答: (1) 3s (2) 5d (3) 4p (4) 5f

2. 下列各组电子数, 哪些是不可准许的? 为什么?

(1) $n=2$ $l=1$ $m=0$

(2) $n=2$ $l=2$ $m=-1$

(3) $n=3$ $l=0$ $m=+1$

(4) $n=2$ $l=0$ $m=-1$

(5) $n=2$ $l=3$ $m=2$

答: (1) $n=2$ $l=1$ $m=0$ 准许 $\because$

(2) $n=2$ $l=2$ $m=-1$ 不可准许 $\because l$ 最大值为 $n-1$

(3) $n=3$ $l=0$ $m=+1$ 不可准许 $\because l=0, m=0$

(4) $n=2$ $l=0$ $m=-1$ 不可准许 $\because l=0, m=0$

(5) $n=2$ $l=3$ $m=2$ 不可准许 $n=2, l \neq 3$, 应是 $l=1$ 或 0 , 或 -1

3. 对下列各组轨道, 填充合意的量子数

答: (1) $n = ?$ $l = 2$, $m = 0$ $ms = +\frac{1}{2}$

$n = 3$

(2) $n = 2$ $l = ?$ $m = -1$ $ms = -\frac{1}{2}$

$l = 1$

(3) $n = 4$ $l = 2$ $m = 0$ $ms = ?$

$ms = \pm \frac{1}{2}$

(4) $n = 2$ $l = 0$ $m = ?$ $ms = +\frac{1}{2}$

$m = 0$

4^x 写出氖 (Ne) 原子中 10 个电子各自四种量子数

<注> Ne 原子的 10 个电子是 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^6$

答:

n	l	m	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2}$
1	0	0	$-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}$
2	0	0	$-\frac{1}{2}$
2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
			$-\frac{1}{2}$
		0	$+\frac{1}{2}$
			$-\frac{1}{2}$
		-1	$+\frac{1}{2}$
			$-\frac{1}{2}$