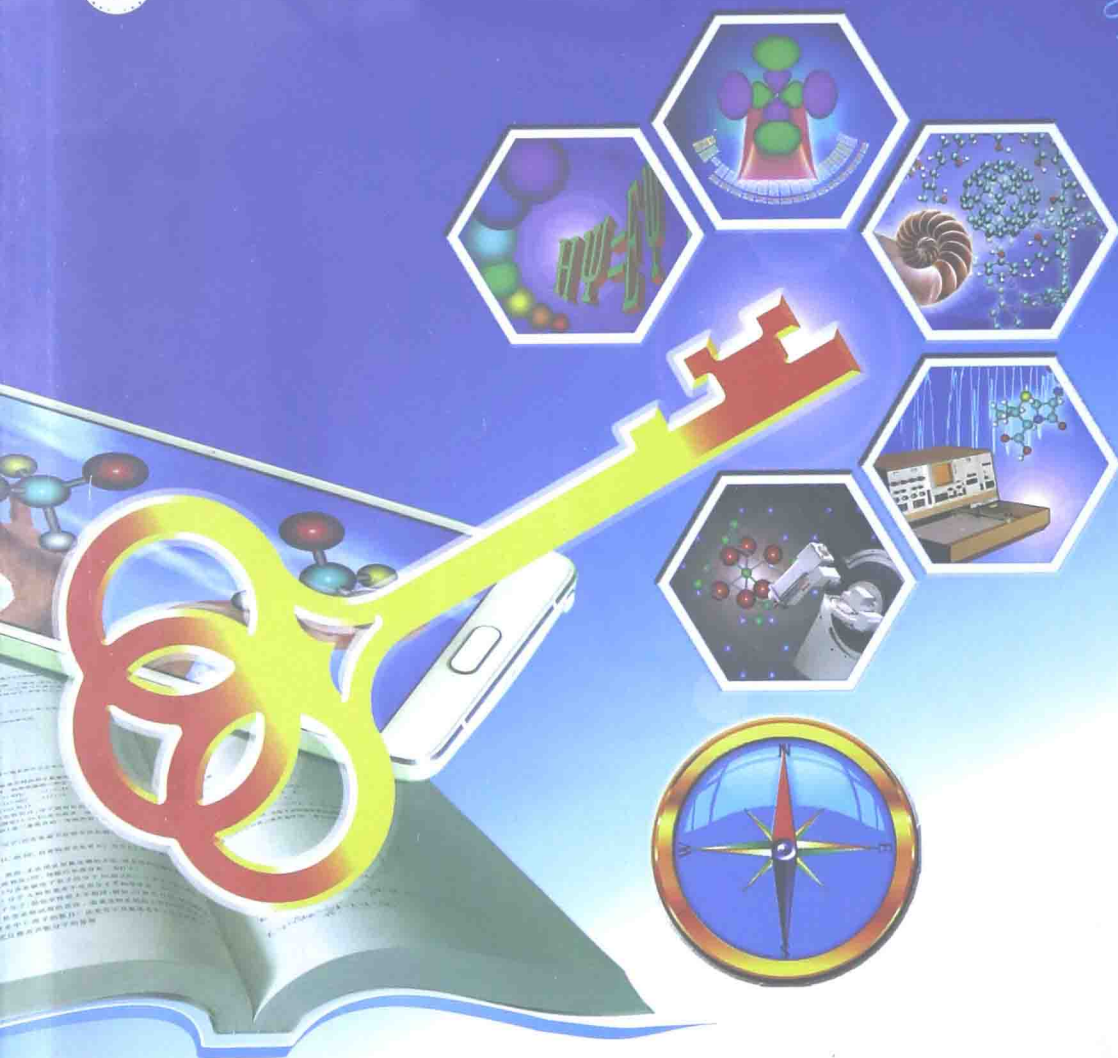




高等学校理工类课程学习辅导丛书



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书



结构化学学习指导与 习题解答

李炳瑞 编著

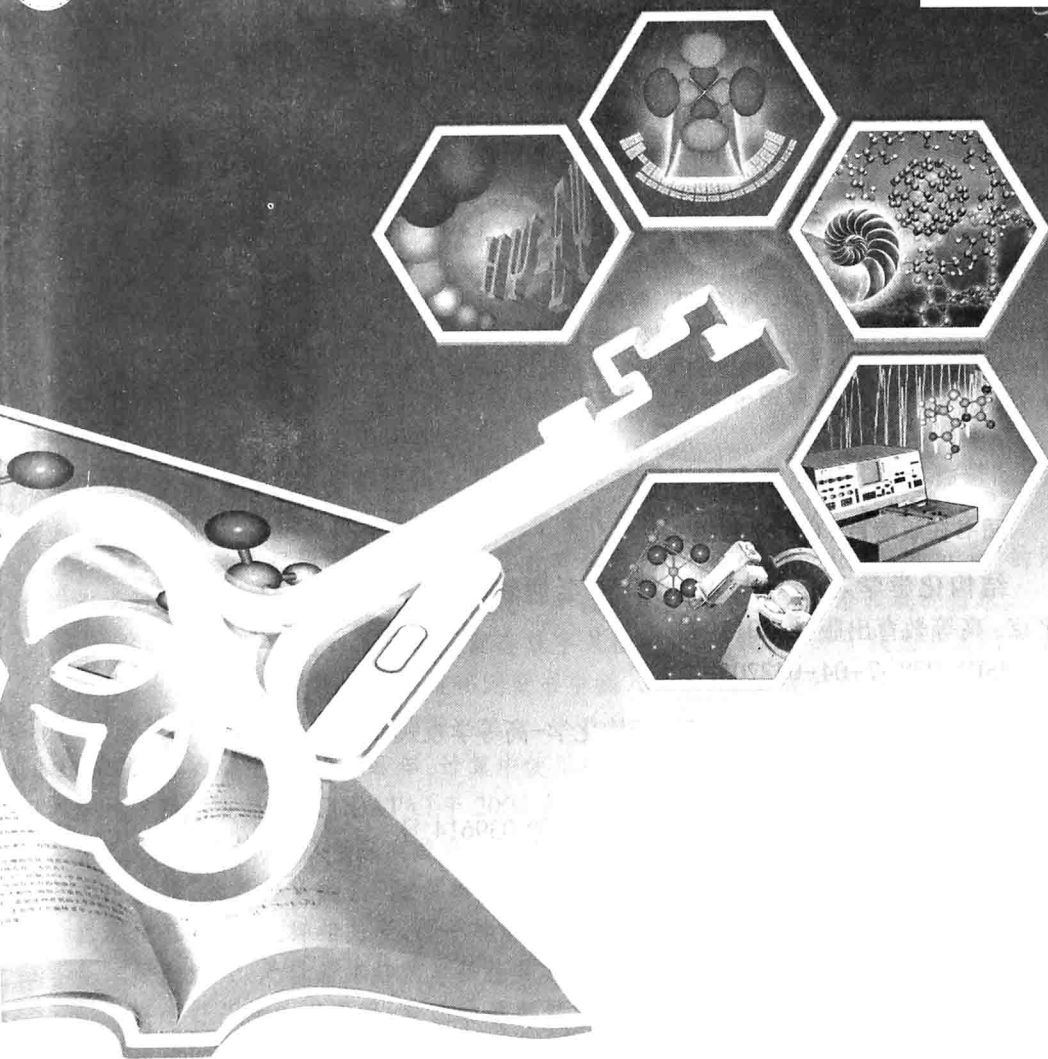
高等教育出版社



高等学校理工类课程学习辅导丛书



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书



结构化学学习指导与 习题解答

李炳瑞 编著

Jiegou Huaxue Xuexi Zhidao yu Xiti Jieda

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是作者所著“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《结构化学》(多媒体版·第2版)的学习辅导书,且是一本有数字课程的新形态教材。与一般的习题集相比,具有更多特色:(1)对教材的357个习题给出了详细解答,对易混淆的概念给出正误辨析。(2)增加126个进阶题目和详细解答,以利于读者进一步拓展知识和深化理解。(3)各章末尾都有网络文献索引。(4)读者用智能手机扫描书中二维码或登录 abook 网站即可获取配套数字课程的多媒体资源。

本书题型多样、取材较新、内容丰富、解答详细、分析透彻。对理解结构化学内容极有助益。可作为高等学校化学与化工类专业本科生结构化学教学的参考书,也可供考研和研究生学习使用,以及科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学学习指导与习题解答/李炳瑞编著. --
北京:高等教育出版社,2015.4
ISBN 978-7-04-042205-4

I. ①结… II. ①李… III. ①结构化学-高等学校-教
学参考资料 IV. ①O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 039614 号

策划编辑 殷 英
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 殷 英
责任校对 王 雨

封面设计 赵 阳
责任印制 刘思涵

版式设计 杜微言

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 北京人卫印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 20.25
字 数 420 千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2015 年4月第1版
印 次 2015 年4月第1次印刷
定 价 29.80 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 42205-00

与本书配套的数字课程资源使用说明

与本书配套的数字课程资源发布在高等教育出版社易课程网站，请登录网站后开始课程学习。

一、网站登录

1. 访问 <http://abook.hep.com.cn/122518906>，点击“注册”。在注册页面输入用户名、密码及常用的邮箱进行注册。已注册的用户直接输入用户名和密码登录即可进入“我的课程”界面。
2. 课程充值：登录后点击右上方“充值”图标，正确输入教材封底标签上的明码和密码，点击“确定”完成课程充值。
3. 在“我的课程”列表中选择已充值的数字课程，点击“进入课程”即可开始课程学习。

账号自登录之日起一年内有效，过期作废。

使用本账号如有任何问题，请发邮件至：zhangshan@hep.com.cn



结构化学学习指导与习题解答

李炳瑞 编著

[数字课程介绍](#)

[纸质教材](#)

[版权信息](#)

[联系方式](#)

结构化学学习指导与习题解答数字课程与纸质教材一体化设计，紧密配合。数字课程涵盖图片、可交互三维分子模型、拓展知识讲座、关键词音频、网络文献索引等资源。多媒体资源的运用，旨在启发学生对抽象的结构化学知识的空间思维能力；拓展资源引导学生的学习兴趣，锻炼学生自主获取知识的能力。旨在提升课程教学效果同时，为学生学习提供思维与探索的空间。



结构化学（多媒体版·第2版）

兰州大学 李炳瑞 编著
书号：978-7-04-031203-4

Copyright © 2014-2015 高等教育出版社 版权所有

二、资源使用

与本书配套的数字课程资源按章分类，每章的资源类型包括：

1. 图片：主要是各种彩色示意图片，以便学生对涉及的知识点有更直观的了解。

2. 可交互三维分子模型：纸质教材标记为的图标处，即提示读者可将数字课程上相应的三维分子模型（后缀为 ent）下载到本地电脑上，推荐使用免费软件 RasMol（也称 Raswin）（下载地址：<http://www.openrasmol.org/>）打开。在 RasMol 界面上，利用菜单命令显示球棍图等；用鼠标左键可任意翻滚；用鼠标右键可平移；用 Shift+ 鼠标左键可缩放；用 Shift+ 鼠标右键可绕垂直于屏幕的轴旋转。

3. 关键词音频：对应某些名词术语的解释，能够让学习者随时随地使用移动通信设备收听直观的音频讲解。

4. 拓展知识讲座：通过介绍相关知识的发展历史，辨析某些概念的差异，引导读者思考，激发学习兴趣。

5. 网络文献索引：旨在开阅读者视野，为读者更深入地探索学科知识指引方向。

图片、关键词音频、拓展知识讲座、网络文献索引以二维码的形式在书中出现，扫描后即可观看。各种资源也可在易课程的栏目中在线观看。

○ 前 言

本书是作者编著的“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《结构化学》(多媒体版·第2版)的习题解答,是一本与数字化资源配套的新形态教材。下列设计体现作者的一些愿望:

(1) 对教材的 357 个习题给出了详细解答。各章开头均有“要点与公式”。为了起到引导和启迪作用,对较难的习题给出提示、思维导图或解题指导,尤其对某些容易混淆的概念给出正误辨析。

(2) 每章习题之后都提供一些略微超越教材范围的进阶题目和详细解答,共 126 题,帮助一些读者进一步拓展知识和深化理解,以利于因材施教。

(3) 各章末尾附有世界著名化学教育杂志“Journal of Chemical Education”的网络文献索引,共 137 条,读者可由此进一步接触国际化学教育前沿领域的信息。

(4) 读者可通过计算机登录配套数字课程网站,下载 3D 分子模型并进行相关操作,也可用智能手机扫描二维码浏览书中插入的彩图、扩展知识讲座等数字化资源,并随时获取更新的教学资源。

本书的编写始于 2008 年,计算中使用的物理常数及能量等价关系取自国际科学技术数据委员会(CODATA)于 2006 年推荐、2007 年发表的数据,这也是当时最新的数据(尽管 2012 年又有更新,但为保持全书标准一致,且这种修正对通常计算影响甚微,故不再更换)。附录给出这些基本物理常数、能量等价关系、标准键长、点群特征标表、 O_h 群相关表、原子的电子组态与谱项(及基谱项)、一些双原子分子基本振动波数、无机晶体结构与晶胞常数等十几种表格。

要学好任何一门课程,自己动手解题都是必不可少的一个重要环节。结构化学常被认为是一门难学的课程,重要原因之一就是与其他化学课程相比,它与数学、物理学的关系更密切,包括量子力学的抽象性、晶体结构层次的复杂性等。然而,正因如此,结构化学也是化学中最富有逻辑性和预见性的学科之一。由于结构决定物性,所以,很多化学问题,如果不从微观结构角度去探索,往往只知其然而不知其所以然。为学好这样一门富有魅力的课程,解题不仅非常必要,也是一种愉悦。所以,希望读者在使用本书的时候,自己先去解答,然后再来对照,不要反其道而行之,更不要照抄答案。倘若本书能够发挥引导、启发读者的作用,帮助读者理解结构化学的真谛,作者将感到莫大欣慰。

北京大学段连运教授始终关心结构化学教学与教材建设。多年来,我曾就许多问题向他请教,他总是诲人不倦,使我获益良多。借此机会表示感谢与敬意。

兰州大学结构化学教学团队的老师多年来给予我支持和配合;化学化工学院对我的工作热情支持;兰州大学教务处对本书的编写高度重视并予以资助。值此出版之际,对上述单位和个人表示真诚的感谢。

李柯庆对本书媒体的策划、制作予以帮助,并进行了技术指导。谨此致谢。

高等教育出版社鲍浩波对本书的编写、出版一直予以高度关注;责任编辑殷英投入了极大的精力,完成了从文本到多种媒体的琐碎复杂的编辑任务。谨向他们表示诚挚的谢意。

最后,要感谢我的夫人贾树志女士,她在我完成《结构化学》第1版和第2版后,继续不厌其烦地支持我完成了本书的编写制作。

编写习题与解析是一项繁重的任务,不仅要原理正确、逻辑清晰、数据准确、结论可靠,而且要量纲合理、有效数字规范。所以,尽管整个编写过程都如履薄冰,仍难免出现意想不到的差错或谬误。甚望读者和专家学者批评指正。

李炳瑞

2014年6月于兰州大学

物理学家第一定律：

没有实验物理学家，
理论物理学家就要漂浮不定。

物理学家第二定律：

没有理论物理学家，
实验物理学家就会犹豫不决。

——李政道

目 录

第 1 章 量子力学基础	001	J.Chem.Educ.网络文献索引(5)	154
要点与公式	002	第 6 章 超分子化学简介	155
习题:解答与指导	004	要点与公式	156
进阶题目:解答与指导	020	习题:解答与指导	156
扩展知识讲座	026	进阶题目:解答与指导	162
J.Chem.Educ.网络文献索引(1) ...	026	J.Chem.Educ.网络文献索引(6)	164
第 2 章 原子结构	027	第 7 章 晶体的点阵结构与	
要点与公式	028	X 射线衍射法	165
习题:解答与指导	031	要点与公式	166
进阶题目:解答与指导	051	习题:解答与指导	168
扩展知识讲座	063	进阶题目:解答与指导	183
J.Chem.Educ.网络文献索引(2) ...	063	J.Chem.Educ.网络文献索引(7)	190
第 3 章 双原子分子结构与		第 8 章 金属晶体与离子晶体	
化学键理论	065	的结构	191
要点与公式	066	要点与公式	192
习题:解答与指导	068	习题:解答与指导	194
进阶题目:解答与指导	082	进阶题目:解答与指导	212
J.Chem.Educ.网络文献索引(3) ...	086	J.Chem.Educ.网络文献索引(8)	220
第 4 章 分子对称性与群论		第 9 章 新型功能材料的	
初步	087	结构简介	221
要点与公式	088	要点与公式	222
习题:解答与指导	088	习题:解答与指导	222
进阶题目:解答与指导	102	进阶题目:解答与指导	231
扩展知识讲座	110	J.Chem.Educ.网络文献索引(9)	231
J.Chem.Educ.网络文献索引(4)	110	第 10 章 结构分析原理	233
第 5 章 多原子分子的结构		要点与公式	234
与性质	111	习题:解答与指导	237
要点与公式	112	进阶题目:解答与指导	252
习题:解答与指导	113	扩展知识讲座	260
进阶题目:解答与指导	142	J.Chem.Educ.网络文献索引(10)	260
扩展知识讲座	154	第 11 章 计算化学简介	261

要点与公式	262	A-6 国际单位制(SI)	
习题:解答与指导	263	词冠表	300
进阶题目:解答与指导	278	A-7 标准键长表	300
扩展知识讲座	282	A-8 常用积分公式	301
J.Chem.Educ.网络文献索引(11)	282	A-9 点群的特征标表	301
第 12 章 结构信息与 QSAR	283	A-10 O_h 群的相关表	310
要点与公式	284	A-11 原子的电子组态与	
习题:解答与指导	285	谱项	310
进阶题目:解答与指导	294	A-12 原子的基谱项	311
J.Chem.Educ.网络文献索引(12)	295	A-13 一些双原子分子的基本	
附录	297	振动波数、力常数与	
A-1 常用物理常数表	298	键焓	312
A-2 国际单位制(SI)的		A-14 一些无机晶体结构与	
基本单位	298	晶胞常数	312
A-3 一些重要的导出单位	299	A-15 晶体学坐标(x, y, z)与	
A-4 符号换算表	299	笛卡儿坐标(X, Y, Z)的	
A-5 能量等价关系	299	转换矩阵	313

第 1 章

量子力学基础

要点与公式

习题:解答与指导

进阶题目:解答与指导

扩展知识讲座

J.Chem.Educ.网络文献索引(1)

要点与公式

1. 能量子的能量 E :

$$E=h\nu, \quad h=6.626\ 068\ 96(33)\times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$$

2. 光子的能量 E 、动量 p 与频率 ν 、波长 λ 的关系:

$$E=h\nu$$

$$p=h/\lambda$$

3. 光电效应方程:

$$T=\frac{1}{2}mv^2=h\nu-\phi$$

4. 广义 Balmer 公式:

$$\tilde{\nu}=R_{\infty}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2>n_1$$

$$R_{\infty}=\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}=1.097\ 373\ 156\ 852\ 7(73)\times 10^7\ \text{m}^{-1}$$

对于 H 原子, $\tilde{\nu}=R_{\text{H}}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2>n_1$ 。

R_{H} 的理论值为 $1.096\ 775\ 834\ 579\ 1\times 10^7\ \text{m}^{-1}$, 实验值为 $1.096\ 775\ 76\times 10^7\ \text{m}^{-1}$ 。

5. Bohr 的频率公式:

$$\nu=\frac{\Delta E}{h}=\frac{|E'-E''|}{h}$$

6. de Broglie 关系式:

$$\nu=E/h$$

$$\lambda=h/p$$

7. 受电势差 U (单位:V) 加速的电子的 de Broglie 波长 λ :

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2m_e e}}\times\frac{1}{\sqrt{U}}=1.225\times 10^{-9}\ \text{m}\times\frac{1}{\sqrt{U/V}}$$

8. 含时与不含时 Schrödinger 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right]\Psi(\boldsymbol{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V=\hat{T}+\hat{V}, \quad \hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \quad \nabla^2\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

9. 波函数的归一化:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

若 $\int_{-\infty}^{\infty} \Phi^* \Phi d\tau = K \neq 1$, 令 $\Psi = \frac{1}{\sqrt{K}} \Phi$, 则 $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = \frac{1}{K} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^* \Phi d\tau = 1$

10. 坐标-动量不确定关系式:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar/2, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar/2$$

11. 能量-时间不确定关系式:

$$\tau \Delta E \geq \hbar/2$$

推论: $\tau \geq \hbar/(4\pi\Delta E) = \hbar/(4\pi\hbar\Delta\nu) = 1/(4\pi\Delta\nu)$

12. 坐标算符 $\hat{q}$ 和动量算符 $\hat{p}_q$:

$$\hat{q} = q.$$

$$\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

13. 算符的线性与厄米性:

$$\hat{A}[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 + \cdots + c_n\hat{A}\psi_n$$

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau, \text{推论: } \int \psi_i^* \hat{A}\psi_j d\tau = \int \psi_j (\hat{A}\psi_i)^* d\tau$$

14. 量子力学中物理量的平均值:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

对于归一化的 ψ , $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi d\tau$

15. 算符的对易子:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

16. 算符恒等式:

$$(1) [\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$$

$$(2) [\hat{A}, \hat{A}^n] = 0 \quad (n=1, 2, 3, \cdots)$$

$$(3) [\hat{A}, k] = 0$$

$$(4) [k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$$

$$(5) [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$

$$(6) [\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$$

$$(7) [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$(8) [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]$$

$$(9) [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$$

.....

17. x 与 p_x 的对易子:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

18. 本征方程:

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (a \text{ 为常数})$$

19. 厄米算符的非简并本征函数 ψ_i 与 ψ_j 的正交性:

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

20. 态叠加原理:

若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 都是微观体系的可能状态, 则它们的线性组合 $\Psi = \sum_i c_i \psi_i$ 也是该体系的可能状态。

21. 一维无限深势阱中粒子的能级和波函数:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

22. 用一维势阱模型计算含 r 个双键的直链共轭多烯的最长吸收波长 $\lambda_{\max}$:

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8ml^2 c}{h(2r+1)}$$

23. 三维无限深势阱中粒子的本征函数和本征值:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

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

$$n_x = 1, 2, 3, \dots; \quad n_y = 1, 2, 3, \dots; \quad n_z = 1, 2, 3, \dots$$

正方体无限深势阱中粒子的本征值:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

习题:解答与指导

1.1 用波长为 100 nm 和 200 nm 的紫外线照射金属 W, 产生的光电子的最大动能分别为 12.58×10^{-19} J 和 2.69×10^{-19} J。试根据 Einstein 光电效应方程求 Planck 常量 h 和 W 的功函数 ϕ 。

解: Einstein 光电效应方程为 $hc/\lambda - \phi = mu^2/2$

$$h \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / (100 \times 10^{-9} \text{ m}) - \phi = 12.58 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$h \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / (200 \times 10^{-9} \text{ m}) - \phi = 2.69 \times 10^{-19} \text{ J}$$

解此联立方程,得

$$h = 6.60 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\phi = 7.20 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(2006年, CODATA 推荐的 h 值为 $6.626\ 068\ 96 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

1.2 光电管阴极金属 Cs 的功函数 ϕ 为 $3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。若用波长为 200 nm 的紫外线照射,发射出的光电子的动能 T 为多少?

解: $T = hc/\lambda - \phi$

$$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / (200 \times 10^{-9} \text{ m}) - 3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 9.93 \times 10^{-19} \text{ J} - 3.03 \times 10^{-19} \text{ J} = 6.90 \times 10^{-19} \text{ J}$$

1.3 半导体 ZnTe 的禁带宽度 E_g 为 2.15 eV , 试计算,欲将价带中电子激发到空带,光子的最长波长 $\lambda_{\max}$ 是多少?

解: $E_g = 2.15 \text{ eV} = 3.44 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{E_g} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{3.44 \times 10^{-19} \text{ J}} = 5.77 \times 10^{-7} \text{ m} = 577 \text{ nm}$$

1.4 与 H 的 Rydberg 常量 R_H 相比, D 的 Rydberg 常量 R_D 更大还是更小? 试导出二者的关系。

解: 由 Bohr 模型给出 $R_\infty = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$, 对于具体的元素或核素, 用 μ 代替 m_e ; 若引

入精细结构常数 $\alpha = \frac{e^2}{2 \epsilon_0 h c}$, 可写成 $R = \frac{\alpha^2 c}{2h} \mu$ 。不同元素或核素的 μ 不同, Rydberg 常量也就不同。

H 核只含 1 个质子, D 核含 1 个质子与 1 个中子。质子与中子质量差别极小, D 核的质量 m_D 与 H 核的质量 m_H 之比非常接近于 2, 故 H 和 D 的 μ 分别为

$$\mu(\text{H}) = \frac{m_e m_H}{m_e + m_H}, \quad \mu(\text{D}) = \frac{m_e m_D}{m_e + m_D} \approx \frac{m_e (2m_H)}{m_e + 2m_H}$$

$$R_H = \frac{\alpha^2 c}{2h} \mu(\text{H}), \quad R_D = \frac{\alpha^2 c}{2h} \mu(\text{D})$$

$$\frac{R_D}{R_H} = \frac{\mu(\text{D})}{\mu(\text{H})} \approx \frac{\frac{m_e (2m_H)}{m_e + 2m_H}}{\frac{m_e m_H}{m_e + m_H}} = \frac{2m_e m_H}{m_e + 2m_H} \times \frac{m_e + m_H}{m_e m_H} = \frac{2m_e + 2m_H}{m_e + 2m_H}$$

$$= 1 + \frac{m_e}{m_e + 2m_H} = 1 + \frac{m_e}{m_e + 2 \times (1\ 836.15 m_e)} = 1 + 2.722\ 35 \times 10^{-4} \approx 1.000\ 272$$

可见,较重的核素,其 Rydberg 常量较大。



图片 1-1
光电效应



音频 1-1
核素

1.5 试计算 H 原子 Balmer 线系中波长最长和最短的两条谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 和波长 λ (取 $R_H = 1.096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)。

解:对于 Balmer 线系

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 1.096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

波长最长和最短的两条谱线的 n_2 分别为 3 和 ∞ , 波数和波长分别如下:

$$n_2 = 3: \tilde{\nu} = 1.523\,31 \times 10^6 \text{ m}^{-1}, \lambda = 656.465 \text{ nm} \text{ (橙色与红色交界区)}$$

$$n_2 = \infty: \tilde{\nu} = 2.741\,95 \times 10^6 \text{ m}^{-1}, \lambda = 364.704 \text{ nm} \text{ (近紫外)}$$

Balmer 线系从橙红色到紫色,涵盖了几乎整个可见区,并延伸到近紫外边缘(可见区波长约为 770~390 nm,紫外区波长约为 390~40 nm)。

1.6 人类已经在实验室里获得了 $n \approx 105$ 的 H 原子。试计算,从这种 Rydberg 态返回基态时,辐射的波数 $\tilde{\nu}$ 是多少? 如果从 $n \approx 10$ 的激发态返回基态,辐射的波数 $\tilde{\nu}$ 又是多少(取 $R_H = 1.096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)?

解:对于基态, $n_1 = 1$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{105 \rightarrow 1} &= R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 1.096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{105^2} \right) \\ &\approx 1.096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times 0.999\,909 \approx 1.096\,68 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

可见,从 Rydberg 态返回基态,辐射的波数近乎等于 Rydberg 常量。

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{10 \rightarrow 1} &= R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 1.096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{10^2} \right) \\ &= 1.096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times 0.990\,000 \approx 1.085\,81 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

1.7 电子显微镜的加速电压一般在几千伏到 3 000 kV 之间,目前已研制出加速电压为 3 500 kV 的超高压电子显微镜。若不考虑相对论效应(即不考虑电子高速运动时质量的变化),试计算 100 kV 的加速电压下 de Broglie 波的波长 λ 。

解:100 kV 加速的电子,动能 $T = 10^5 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-14} \text{ J}$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e T}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-14} \text{ J})^{1/2}} \\ &= 3.879 \times 10^{-12} \text{ m} = 3.879 \text{ pm} \end{aligned}$$

或将电压 U 以 V 为单位,则

$$\lambda = \frac{1.226 \times 10^{-9} \text{ m}}{\sqrt{U/V}} = \frac{1.226 \times 10^{-9} \text{ m}}{\sqrt{10 \times 10^4}} = 3.877 \times 10^{-12} \text{ m} = 3.877 \text{ pm}$$

(两种计算值的微小差别源于计算过程中的取舍误差。)

1.8 彩色电视显像管的阳极电压约为 25 000 V,在非相对论近似下,计算电子的 de Broglie 波长 λ 和速率 v 。

解:将电压 U 取作以 V 为单位,则

$$\lambda = \frac{1.226 \times 10^{-9} \text{ m}}{\sqrt{U/V}} = \frac{1.226 \times 10^{-9} \text{ m}}{\sqrt{25\,000}} = 7.754 \times 10^{-12} \text{ m} = 7.754 \text{ pm}$$



音频 1-2
Rydberg 态

被加速的电子动能 T 为 25 000 eV, 即 4.005×10^{-15} J, 由动能公式可得

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2T}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \times 4.005 \times 10^{-15} \text{ J}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = 9.377 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

这种速率相当于光速的 0.313 倍。

附带说明, 如果考虑相对论效应, 速率将没有这么大。因为电子获得 4.005×10^{-15} J 的动能后, 其相对论质量 m 将是

$$\begin{aligned} m &= m_e + \frac{T}{c^2} = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} + \frac{4.005 \times 10^{-15} \text{ J}}{(2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2} \\ &= 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} + 0.4456 \times 10^{-31} \text{ kg} = 9.555 \times 10^{-31} \text{ kg} \end{aligned}$$

由于

$$m = \frac{m_e}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

故

$$\begin{aligned} \frac{v^2}{c^2} &= 1 - \left(\frac{m_e}{m} \right)^2 = 1 - \left(\frac{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}}{9.555 \times 10^{-31} \text{ kg}} \right)^2 \\ &= 1 - \left(\frac{9.109}{9.555} \right)^2 = 1 - 0.9088 = 0.0912 \end{aligned}$$

$$\frac{v}{c} = \sqrt{0.0912} = 0.302$$

$$v = 0.302c = 0.302 \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 9.05 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

1.9 (1) 计算动能 T 为 300 eV (即 4.806×10^{-17} J) 的电子的 de Broglie 波长 λ ;

(2) 如果光子具有这样的能量, 波长 λ 为多少?

解: (1) 对于电子

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e T}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 4.806 \times 10^{-17} \text{ J})^{1/2}} \\ &= 7.081 \times 10^{-11} \text{ m} \end{aligned}$$

或由电子动能 300 eV 求得加速电压 U 为 300 V, 将 U 取作以 V 为单位, 则

$$\lambda = 1.226 \times 10^{-9} \text{ m} \times \left(\frac{1}{\sqrt{U/\text{V}}} \right) = 1.226 \times 10^{-9} \text{ m} \times \frac{1}{\sqrt{300}} = 7.078 \times 10^{-11} \text{ m}$$

(2) 对于光子

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{c}{E/h} = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4.806 \times 10^{-17} \text{ J}} \\ &= 4.133 \times 10^{-9} \text{ m} = 4.133 \text{ nm} \end{aligned}$$

【正误辨析】 计算电子的 de Broglie 波长时, 常见错误有两种:

(1) 使用光子的波长公式 $\lambda = c/\nu$;

(2) 将电子速度记作 v_e , 然后仿照光子, 按 $\lambda = v_e/\nu$ 去计算 λ ;