

〔日〕越山季一 著

物理化学 习题和题解 (下)

化学工业出版社

物 理 化 学

习题和题解 (下)

〔日〕 越山季一 著

孙文粹、苏裕光 译

1627b2

化学工业出版社

内 容 介 绍

本书共分上、中、下三册、下册分三章。其主要内容为：原子核的性质和结构；原子的性质与结构，量子化学；分子的性质与结构。

在本书的每章中，通常是先介绍物理化学的基础理论，然后是例题和题解。为了帮助读者加深理解，在各章末汇集了大量习题并附有解答。各章还有补充题，其答案放在书末，以便读者参考。

本书可供高等院校、中等专业学校师生以及各研究部门、工厂的科技人员参考。

全书由孙文粹（第12章、第13章）、苏裕光（第14章）译，由苏裕光同志整理。

越山季一 著

物 理 化 学

演習と解法（下）

内田老鶴圃新社（東京1981）

物 理 化 学

习题和题解（下）

孙文粹 苏裕光 译

责任编辑：李志清

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{1/4}$ 字数210千字

1988年4月第1版 1988年4月北京第1次印刷

印 数 1—6,000

ISBN 7-5025-0058-8/TQ·20

定 价1.90元

目 录

第12章 原子核的性质和结构	1
12.1 放射性元素	1
12.2 放射线的测定	2
12.3 放射性元素的蜕变	7
12.4 蜕变速度, 放射平衡	9
12.5 放射性蜕变的种类及放射线的作用	15
12.6 放射能的单位	19
12.7 同位素	22
12.8 同位素的分离	26
12.9 核反应, 人工放射性元素	29
12.10 原子核的稳定性	34
12.11 同位素的利用	40
练习题12	44
补充题12	58
第13章 原子的性质与结构·量子化学	60
13.1 核外电子排布的波尔理论	60
13.2 波尔理论的发展	65
13.3 电子排布与元素周期性	69
13.4 元素的电离势与电子亲和力	77
13.5 元素的磁性	84
13.6 量子理论	87
13.7 电子的波函数	90
13.8 隧道效应	96
13.9 波动方程式对氢原子的应用	98
13.10 氢原子轨道函数的物理意义	101

13.11	配分函数与热力学函数	109
13.12	气体热容的量子统计理论	115
13.13	气体分子热容的量子统计理论	120
13.14	固体热容的量子统计理论	124
13.15	平衡常数与配分函数	131
练习题13		134
补充题13		147
第14章	分子的性质和结构	148
14.1	分子的偶极矩	148
14.2	偶极矩的测定方法	152
14.3	偶极矩与分子结构	155
14.4	电子衍射与分子结构	159
14.5	磁性与分子结构	163
14.6	配位化合物的磁性	167
14.7	核磁共振吸收	171
14.8	摩尔折射	177
14.9	旋光性物质	179
14.10	物质对光的吸收	180
14.11	分子光谱	185
14.12	振动光谱能级	188
14.13	转动光谱	195
14.14	微波光谱	198
14.15	分子间力	202
14.16	离子键	204
14.17	共价键	205
14.18	原子价键法对氢分子离子的应用	207
14.19	共振理论对氢分子的应用	210
14.20	复杂分子的共振理论	212
14.21	同核双原子分子的分子轨道法	215

14.22	异核双原子分子的分子轨道法	221
14.23	分子轨道法与原子价键法的比较	223
14.24	共价键的方向性	224
14.25	非定域轨道函数	230
14.26	金属键	232
14.27	半导体	234
14.28	配位化合物	237
14.29	配位数为 4 和 5 的络合物	240
14.30	配位数为 6 的络合物	245
14.31	配位数为 7、8 和 9 的络合物	251
14.32	环戊二烯络合物	253
练习题14		255
补充题14		278
补充题答案		280

第12章 原子核的性质和结构

12.1 放射性元素

放射性元素具有下列特性。(1) 可使胶片感光。(2) 可使某种物质发生荧光。(3) 可使气体离子化。(4) 穿透物质。(5) 放出热量。这几种性质是由于放射性元素放射的 α , β 或 γ 射线而引起的现象。

α 射线: 是以 $1.5 \sim 2.2 \times 10^9$ 厘米·秒⁻¹ 左右的速度放射的带有阳电的 He 原子核, 最能使气体发生离子化, 可用验电器来测定离子化的大小。 α 射线在气体中能达到的距离叫作射程 (range), α 粒子穿过的气体种类因放射线元素的种类而异, 并与气体的压力成反比, 与绝对温度成正比。但它能被 0.1 毫米以下厚度的铝层完全吸收。

β 射线: 是以约为 $1/10$ 光速的速度发射的电子。穿透力, 拍摄作用比 α 射线要大得多, 但离子化能力却很弱。 β 射线能被 5 毫米厚的铝层、1 毫米厚的铅层吸收。把电子作为电的最小单位, 测定结果其电荷为

$$e = 1.602_{19} \times 10^{-19} \text{ 库仑 (C)} = 1.602_{19} \times 10^{-20} \text{ 电磁单位} \\ = 4.802_{93} \times 10^{-10} \text{ 静电单位}$$

另外, 其静态质量 $m_e = 9.10_{93} \times 10^{-28} \text{ g}$, 约为氢原子的 $1/1838$ 。

γ 射线: 是一种比 X 射线波长要短的电磁波, 约为 $0.25 \sim 0.001 \text{ \AA}$, 其穿透力最强, 可穿透 8 毫米厚的铅层。虽然离子化能力比另外两种射线小得多, 但因穿透力很强, 所以对人体

影响很大，在处理时需要非常注意。

12.2 放射线的测定

放射线的测定主要采用下列方法。利用摄影乳胶的感光作用，利用过冷水蒸汽凝缩的雾箱、过热液体沸腾的泡箱、气体电离的电离箱、比例计数管、Geiger-Müller 计数管以及应用发光现象的闪烁计数器 (Scintillation) 等进行测定。现将主要方法介绍如下。

(1) 威尔逊 (Wilson) 雾箱法 将箱中被水蒸汽饱和的空气急速绝热膨胀时，可以得到含过饱和蒸汽的空气。当用放射线照射时，气体发生离子化，该离子即成为核，而水蒸汽形成雾。威尔逊 (1911) 从箱的侧面照射强光拍摄照片，观察 α ， β ， γ 射线等的运动轨迹。 α 粒子形成的轨迹直到运动終了仍为直线， β 粒子容易弯曲，其轨迹也是弯曲的， γ 粒子则与分子碰撞，产生很多二次电子，这种电子能量较低，所以 γ 射线的飞行轨迹成为很多弯曲轨迹的集合体。

泡箱法是在强冷的液态氢 (或液态氦、液态丙烷等) 的箱中照射放射线，利用在放射线的飞行轨迹上产生氢气泡而检测其轨迹。

(2) 摄影乳胶法 将制作妥当的胶片用黑纸包好，对之照射放射线时乳胶便感光，故可用测定放射线的飞行轨迹或黑化度，来确定放射线的种类和强度。也可以将含放射性物质的物体与感光性胶片进行贴紧感光，以识别放射性物质的存在分布，这叫做放射自显影法 (autoradiography)。

(3) 电离箱 其原理和久已使用的金箔验电仪相同。电离箱的箱作为一个极，另一个极则是插入箱中心的金属棒，使之充分绝缘，叫做整流子电极 (collector)。箱中充满 1 大气

压左右的空气、 CO_2 、Ar、 CH_4 等气体。在两极加上适当电压，用放射线照射箱中，则箱中气体电离形成离子对。其中，(+)离子到达阴极，(-)离子和电子到达阳极。其结果可根据预先给电离箱所加的电压随时间降低的情形进行测定。当两极电压低时，产生的这两种离子在到达电极之前，有一部分将再结合，故其离子数比箱中实际产生的离子数要少，因此必须施加适当的电压。 α 射线在空气中的飞程为数厘米，其大部分离子对可在箱中形成，所以能够有效地测得。 β 射线只形成很少的离子对，所以只能测得生成的离子总数中的一部分。因此，低能量的 β 射线反而容易有效地测得。

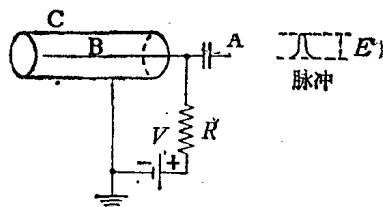


图 12.1

电离箱型式中最常用的有 Lauritsen 验电仪，它用镀金的细水晶丝代替金箔，从外部施加150~200伏电压后，指针将打满刻度。当从外部通过放射线作用进行放电时，指针逐渐复原，并可用附设刻度的显微镜读取其逐渐复原的速度。

(4) 比例计数管 对于由1种放射线产生的电离电流脉冲进行计数，特别是象 β 射线这种电离能力小，脉冲电流很小的情形是无法检测的。但是，若借助于气体放大作用进行放大时，也可以测定。以图12.1中C所示金属圆筒为阴极，以钨等细金属丝为阳极。对封入 CH_4 ， C_2H_4 ， CO_2 等气体的圆筒施加数千伏的高电压。若放射线射入圆筒，使气体电离而产生1对离子。因气体离子较重，故比较缓慢地移向阴极，而电子较轻，将很快地向阳极移动。当阳极很细且施加高电压时，因形成强电场，故电子速度极快。由于和它的碰撞，气体分子将会电离，

产生的二次电子又被加速而再使气体电离。这样就使得电子激增并形成电子“雪崩”。也就是说，可由最初的一对离子增加为几万倍以上。因为 α 射线比 β 射线开始形成的离子对数目要多，输出脉冲也是 α 射线要大。此时产生的电压脉冲约为1~10毫伏，用联接于A的适当的放大器放大至数伏，引入计数线路中即可对放射线进行计数。

这种型式中有一种可用于测定 C^{14} 之类低能量的 β 射线。这种装置为了减少吸收损失，是将气体直接充满于计数管中。试样可用放射性 CO_2 、 CH_4 等。若不能使用这种气体试样时，可将固体试样直接放置在计数管内中央处，在大气压下使适当的气体流过管内，来测定从固体试样放射的 β 射线。这叫做流动计数器(flow counter)，流动气体可以使用 CH_4 、 $Ar + CH_4$ (90:10)或Q气体〔氮+异丁烷(99.05+0.95)的混合物〕等。

(5) Geiger-Müller(GM)计数管 这种型式的计数管与进入管内的放射线种类及能量无关。只要在管内的有效部位产生一个离子对，就必然产生1个计数(count)的放电。但是这种放电是沿着阳极全长而延伸的(比例计数管的放电被限制在形成离子对的附近)。因此，GM计数管的作用是能够中断这种放电的继续进行。为达此目的，除了在管内充入的气体(Ar, He等)之外，还要充入少量乙烯，乙醇，甲酸乙酯等作为消止气体。图12.2所示为玻璃制GM管的一种。(+)极为0.1毫米左右的钨丝，(-)极为包围(+)极的圆筒(用Cu、Ni、Cr制成)，电压为300~1300伏。用云母薄片作窗。液体用计数管是很薄的玻璃管，其外壁直接浸渍液体试样，将其内壁电镀后用作(-)极。

(6) 闪烁计数器 很早就知道ZnS结晶可因 α 粒子照射而发光。如有因各种放射线照射后而发光的合适无机物、有机

物, 就能对放射线产生选择性感应而发生闪烁, 用光电子增殖器将它放大即可计测。发光体可用 ZnS 、 NaI 、 CaWO_4 等无机物, 蒽、苣、萘等有机物。闪烁计数器的特点是分解时间极短, 为 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ 秒, 可以测定快速计数, 也可以计测短时间内发生的过程。还可以制成对 γ 射线灵敏度高的计数管。一般, 发光强度和入射光线在发光体内消失的能量成比例, 所以也可以和比例计数管一样, 测定入射粒子的能量。

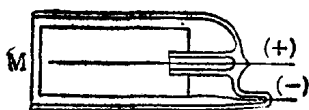


图 12.2 GM 计数管

〔例 12.1〕用图 12.3(a) 的 GM 计数管俘获来自点源 (point source) 的放射线时, 若与总放射线之比为 G , 试证明 G 可由下式给出。

$$G = \frac{1 - \cos\theta}{2} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{\sqrt{h^2 + R^2}} \right)$$

当点源与窗距离较远时, 试证明上式可简化为下式。

$$G \approx \frac{R^2}{4h^2}$$

解 (a) 图中 $R = D \sin\theta$, (b) 图中环的面积为

$$dA = 2\pi D \sin\theta \cdot D d\theta = 2\pi D^2 \sin\theta d\theta$$

$$A = 2\pi D^2 \int_0^\theta \sin\theta d\theta = -2\pi D^2 [\cos\theta]_0^\theta = 2\pi D^2 (1 - \cos\theta)$$

$$G = \frac{\text{被窗包围的面积}}{\text{半径为 } D \text{ 的球的表面积}}$$

$$= \frac{2\pi D^2 (1 - \cos\theta)}{4\pi D^2} = \frac{1}{2} (1 - \cos\theta)$$

但因 $\cos\theta = \frac{h}{D} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + R^2}},$

$$G = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{\sqrt{h^2 + R^2}} \right).$$

若 $h \gg R$ 则

$$1 - h(h^2 + R^2)^{-1/2} = 1 - \left(1 + \frac{R^2}{h^2} \right)^{-1/2}$$

$$= 1 - \left(1 - \frac{R^2}{2h^2} + \dots \right) \approx \frac{R^2}{2h^2}$$

因而

$$G \approx \frac{R^2}{4h^2}$$

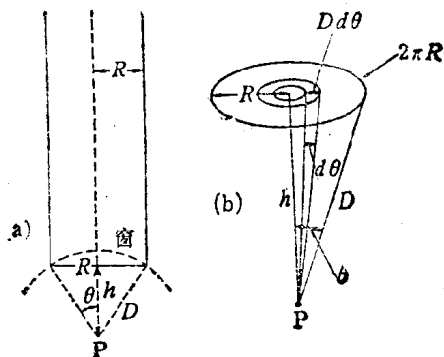


图 12.3

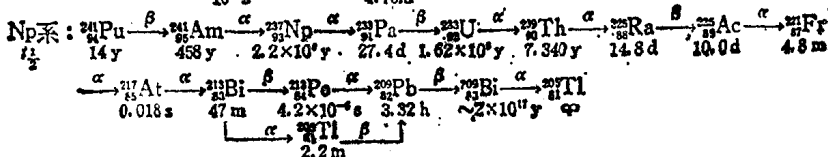
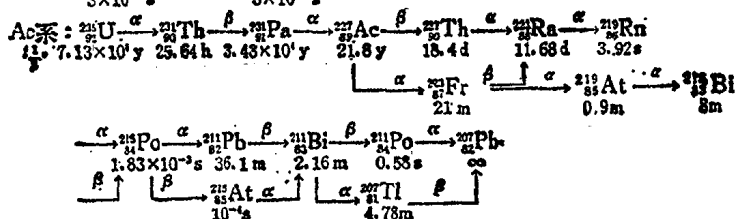
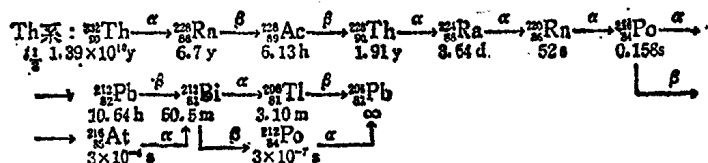
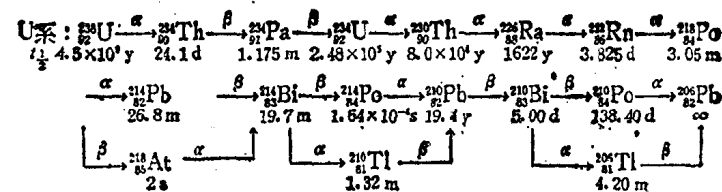
12.3 放射性元素的蜕变

镭 (Ra) 在放出氦 (He) 原子的同时, 变成一种气体。卢瑟福 (Rutherford) 命名它为镭-射气 (Ra-emanation)。

表 12.1

族	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	Cr	IA	IIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	质量数
原子序数	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
铀系 ($4n+2$)												U			238
										Th	Pa	U			234
										Th					230
								Ra							226
							Rn								222
						Po	At								218
钍系 ($4n$)															
镭系 ($4n+2$)															
锕系 ($4n+3$)															
钷系 ($4n+1$)															

箭头向左移动两个格表示放射 α 粒子, 向右移动一个格表示放射 β 粒子



注: y—年; d—天; m—分; s—秒。

将它收集起来进行研究,其结果认为是属于0族元素的一种元素,定名为Niton。以后,由Ramsay(1911)等人测定其原子量为222,现今叫做氡Radon(Rn)。其原子量是一个值得注意的数值,它等于由Ra(226)减去He(4)的差值,即是Ra放出He而变成Rn元素。也就是说,放射性元素在自然界里不断

地变换为另一种元素。如果这样生成的元素仍是放射性元素，就再蜕变，如此反复进行直至生成不能再变换的元素为止。

这样的系列在自然界中已知的有铀 (Uranium) 系，钍 (Thorium) 系，锕 (Actinium) 系三种，另外，人工放射性元素中具有长寿命的有镎 (Neptunium) 系。这四种系列的质量是可以分别用 $4n$, $4n+1$, $4n+2$, $4n+3$ 除尽的。蜕变时：若放射 α 粒子 (He^{2+}) 则质量数减少 4，原子序数减少 2；若放射 β 粒子 (e^-)，则质量数不变，原子序数增加 1。另外，各种放射性元素的质量减少至 $1/2$ 的时间叫做半衰期 ($t_{1/2}$)，它是各种元素的特有值，表示于上表中。符号分别为 s (秒)，m (分)，h (小时)，d (天)，y (年)。

12.4 蜕变速度，放射平衡

所有放射性元素的蜕变速度，都和当时存在的放射性元素的原子数 N 成正比。它可用一级反应式表示。

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (12.4.1)$$

$$\text{积分之，则 } -\int \frac{dN}{N} = \int \lambda dt \quad \therefore -\ln N = \lambda t + c$$

$$\text{若 } t=0 \text{ 时, } N=N_0, \text{ 则 } -\ln N_0 = c$$

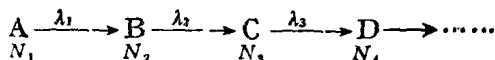
$$\text{故 } \lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N}, \text{ 或 } N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (12.4.2)$$

λ 是表示单位时间内蜕变原子的比率的常数，每种放射性元素各有一固定值，叫做蜕变常数。设放射性元素蜕变成为初始时原子数的 $1/2$ 的时间为 $t_{1/2}$ ，由式 (12.4.2) 可得

$$t_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{\lambda} \times 2.303 \lg 2 = \frac{0.693}{\lambda} \quad (12.4.3)$$

$t_{1/2}$ 叫做半衰期, 是一个重要常数。 λ , $t_{1/2}$ 通常不受温度、压力、化合状态的影响。蜕变常数的倒数 ($1/\lambda$) 叫做平均寿命。

设元素 A 蜕变为元素 B, 元素 B 再蜕变为元素 C, 依次发生下列蜕变。



$$\text{A 的蜕变速度为 } -\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1 \quad \therefore N_1 = N_0 e^{-\lambda_1 t}$$

$$\text{B 的蜕变速度为 } -\frac{dN_2}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_1$$

$$= \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t}$$

积分上式可得

$$N_2 = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\} \quad (12.4.4)$$

同理, C 的蜕变速度为

$$-\frac{dN_3}{dt} = \lambda_3 N_3 - \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 - N_0 \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\} \quad (12.4.5)$$

积分之, 则有

$$N_3 = N_0 \{ae^{-\lambda_1 t} + be^{-\lambda_2 t} + ce^{-\lambda_3 t}\} \quad (12.4.6)$$

式中,

$$a = \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1) (\lambda_3 - \lambda_1)$$

$$b = \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2)$$

$$c = \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_3)$$

通式为

$$N_i(t) = ae^{-\lambda_1 t} + be^{-\lambda_2 t} + ce^{-\lambda_3 t} + \dots \quad (\text{Bateman 式})$$

$$(12.4.7)$$

式中, $a = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{n-1} / (\lambda_2 - \lambda_1) (\lambda_3 - \lambda_1) \cdots (\lambda_t - \lambda_1)$

$b = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{n-1} / (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2) \cdots (\lambda_t - \lambda_2)$

$c = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{n-1} / (\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_3) \cdots (\lambda_t - \lambda_3)$

(a) $\lambda_2 > \lambda_1$ ($t_{1/2(1)} > t_{1/2(2)}$): 当 A 的半衰期比 B 的半衰期长时, 若已经过充分时间, 则式 (12.4.4) 中 $e^{-\lambda_2 t}$ 相对于 $e^{-\lambda_1 t}$ 可以忽略。此时, 式 (12.4.4) 可变为

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_0 e^{-\lambda_1 t} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1$$

$$\therefore \frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (12.4.8)$$

这就是说, 当经过充分时间之后, A, B 的原子数之比变为定值, 而且 A, B 的原子数都随 A 的半衰期而减少。这种状态叫做瞬时平衡 (transient equilibrium)。

(b) $\lambda_2 \gg \lambda_1$, ($t_{1/2(1)} \gg t_{1/2(2)}$): 当 A 的半衰期比 B 的半衰期要大得多, 而且 A 原子数的减少几乎观测不到时, 则式 (12.4.8) 中 λ_1 相对于 λ_2 可以忽略, 故得

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (12.4.9)$$

此时, 当经过充分时间之后, A, B 的原子数之比成为定值, 由此式及式 (12.4.1) 的关系可知, 单位时间内 A 的蜕变原子数与 B 的蜕变原子数相等。在这种情况下, 由于 λ_1 极大, 一般在短时间的观测过程中, A, B 的原子数几乎没有变化, 所以能建立起式 (12.4.9) 关系的情况叫做久期平衡 (Secular equilibrium)。这两种平衡合起来叫做放射平衡^①。

① radioactive equilibrium, 这不是真正的平衡, 是一种稳定状态。