1.解：由公式$\epsilon_n=-\frac{[Z_{eff}(n)]^2}{n^2}(rydbergs)$得

$$Z_{eff}(1s)\approx 1\cdot\sqrt{-\varepsilon_{1s}}=1\cdot\sqrt{-(-689eV)\times\frac{1.60\times10^{-19}J}{1eV}\times\frac{1Ry}{2.18\times10^{-18}J}/ry}\approx 7.11$$

$$Z_{eff}(2s)\approx 2\cdot\sqrt{-\varepsilon_{2s}}=2\cdot\sqrt{-(-34eV)\times\frac{1.60\times10^{-19}J}{1eV}\times\frac{\frac{1Ry}{2.18\times10^{-18}J}}{ry}}\approx 3.16$$

$$Z_{eff}(2p)\approx 2\cdot\sqrt{-\varepsilon_{2p}}=2\cdot\sqrt{-(-12eV)\times\frac{1.60\times10^{-19}J}{1eV}\times\frac{\frac{1Ry}{2.18\times10^{-18}J}}{ry}}\approx 1.88$$

1s，2s，2p 轨道的有效原子序数分别为 7.11，3.16，1.88。

2.（a）解：$\mathrm{r(Mg^{2+})}<\mathrm{r}(Ca^{2+})<\mathrm{r(Ar)}<\mathrm{r(Br^-)}$
Mg^{2+}的原子轨道为$1s^22s^22p^6$。
Ar和Ca^{2+}的原子轨道均为$1s^22s^22p^63s^23p^6$。
Br^-的原子轨道为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$。
从各个粒子的轨道结构可以看出主量子数$\mathrm{n(Mg^{2+})}<\mathrm{n}(Ca^{2+})/\mathrm{n(Ar)}<\mathrm{n(Br^-)}$，即$Mg^{2+}$的电子层数多于$Ca^{2+}$和Ar的电子层数，多于$Br^-$的电子层数，故半径$\mathrm{r(Mg^{2+})}<\mathrm{r}(Ca^{2+})/\mathrm{r(Ar)}<\mathrm{r(Br^-)}$。
而Ar和Ca^{2+}原子轨道结构相同，但由于Ca^{2+}的原子序数小于Ar的原子序数，从而Ca^{2+}的原子核对电子的吸引力强于Ar的原子核对电子的吸引力，故原子半径$\mathrm{r}(Ca^{2+})<\mathrm{r(Ar)}$。

（b）解：$\mathrm{IE(Na)}<\mathrm{IE(O)}<\mathrm{IE(Ne)}<\mathrm{IE(Na^+)}$
Na的原子轨道为$1s^22s^22p^63s^1$。
而O的原子轨道为$1s^22s^22p^4$。
3s轨道上的电子与原子核的距离远比2p轨道上的电子与原子核的距离要大，并且Na原子中的内层电子（1s，2p）对3s轨道上的价电子产生了屏蔽作用，故Na原子的电离能小于O原子的电离能。
Ne的原子轨道为$1s^22s^22p^6$。
O的原子序数小于Ne的原子序数，而其价电子都在2p轨道上，从而对价电子来说，O的有效原子序数小于Ne的有效原子序数，故O的电离能小于Ne的电离能。
Na^+的原子轨道和Ne相同，也是$1s^22s^22p^6$。
但Na^+的原子序数大于Ne的原子序数，从而对价电子来说，Ne的有效原子序数大于Na^+的有效原子序数，故Ne的电离能小于Na^+的电离能。

（c）解：电负性：$\mathrm{Al}<\mathrm{H}<\mathrm{O}<\mathrm{F}$
若Al再得一个电子，则得到的那个电子在3p轨道上，而若H再得一个电子，则得到的那个电子在1s轨道上，显然相对于Al的3p轨道，H的1s轨道与原子核距离近，且受到的屏蔽作用小，故H比Al更容易得电子，即H的电负性强于Al的电负性。
若O原子再得一个电子，则得到的那个电子在2p轨道上，尽管H中的电子受到的屏蔽作用较O中的电子受的屏蔽作用小，但H的原子序数远小于O的原子序数，因此O的2p轨道的能量低

于H的1s轨道的能量，O得电子的能力强于H得电子的能力，即O的电负性强于H的电负性。
O的原子序数小于F的原子序数，而若再得到一个电子，则得到的那个电子都在2p轨道上，从而对得到的电子来说，O的有效原子序数小于F的有效原子序数，O原子核对电子的吸引力强于F原子核对电子的吸引力，故O得电子的能力弱于F得电子的能力，即O的电负性弱于F的电负性。
或者可以由经验推导
由经验中$\mathrm{AlH_3}$中的Al显正价，而H显负价，知Al的电负性弱于H的电负性。
由经验中$\mathrm{H_2}O$中的H显正价，而O显负价，知H的电负性弱于O的电负性。
由经验中$\mathrm{OF_2}$中的O显正价，而F显负价，知O的电负性弱于F的电负性。

3.解：由高能级跃迁到中间能级再跃迁到低能级与高能级直接跃迁到低能级释放的总能量相等，有

$$\mathrm{h}\frac{c}{\lambda_1}+h\frac{c}{\lambda_2}=h\frac{c}{\lambda}$$

解得辐射出的光子的波长λ_1，λ_2，λ之间的关系为

$$\frac{1}{\lambda_1}+\frac{1}{\lambda_2}=\frac{1}{\lambda}$$

又由

$$\mathrm{h}\upsilon_1+hv_2=hv$$

有

$$\upsilon_1+v_2=v$$

4.（a）解：对于氢原子的基态轨道，在以氢原子核为球心，$\mathrm{r_1}$为内径，$\mathrm{r_2}$为外径的球壳状空间中找到电子的可能性为

$$\mathrm{P(r_1\le r\le r_2)}=\int_{V_1}^{V_2}|\psi(r)|^2dV=\int_{\left(\frac{4}{3}\pi r_1^3\right)}^{\left(\frac{4}{3}\pi r_2^3\right)}\left|\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}\right|^2d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$$

$$=\int_{r_1}^{r_2}\frac{1}{\pi a_0^3}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\cdot 4\pi r^2dr=\frac{4}{a_0^3}\int_{r_1}^{r_2}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}r^2dr$$

故在以氢原子核为球心，体积为$1.0\mathrm{pm}^3$，即半径为$\mathrm{r}=\sqrt[3]{\frac{1\mathrm{pm}^3\times\frac{10^{-36}m}{1pm}}{\frac{4}{3}\pi}}\approx 6.20\times10^{-13}m$为半径的球状空间中找到电子的可能性为

$$\mathrm{P(0\le r\le 10^{-12}m)}=\frac{4}{(0.529\times10^{-10}m)^3}\int_0^{6.20\times10^{-13}m}\mathrm{e}^{-\frac{2r}{0.529\times10^{-10}m}}r^2dr\approx 2.11\times10^{-6}$$

或者以$\mathrm{r}=0$处的电子概率密度近似代表该球状空间内的平均电子平均概率密度，有、

$$\mathrm{P(0\le r\le 10^{-12}m)}\approx|\psi(0)|^2V=\left|\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}\right|^2V=\frac{\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}V}{\pi a_0^3}$$

$$=\frac{\mathrm{e}^{-\frac{2\times6.20\times10^{-13}m}{0.529\times10^{-10}m}}\times1pm^3\times\frac{10^{-36}m^3}{1pm^3}}{3.14\times(0.529\times10^{-10}m)^3}\approx 2.10\times10^{-6}$$

（b）解：在与氢原子核距离为$52.9\mathrm{pm}$，体积为$1\mathrm{pm}^3$的空间内找到电子的可能性为

$$\mathrm{P}_2=|\psi(r)|^2V=\left|\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}\right|^2V=\frac{e^{-\frac{2r}{a_0}}V}{\pi a_0^3}=\frac{e^{-\frac{2\times 52.9pm\times\frac{10^{-12}m}{1pm}}{0.529\times 10^{-10}m}}\times 1.0pm^3\times\frac{10^{-36}m^3}{1pm^3}}{3.14\times(0.529\times 10^{-100.0}m)^3}$$

$$\approx 2.91\times 10^{-7}$$

（c）解：在距离氢原子核 52.9pm，厚度为 1pm 的球壳状空间内找到电子的可能性为

$$\mathrm{P}_3=|\psi(r)|^2V\approx\frac{e^{-\frac{2r}{a_0}}}{\pi a_0^3}\cdot 4\pi r^2h=\frac{4e^{-\frac{2r}{a_0}}r^2h}{a_0^3}$$

$$=\frac{4e^{-\frac{2\times 52.9pm\times\frac{10^{-12}m}{1pm}}{0.529\times 10^{-10}m}}\times\left(52.9pm\times\frac{10^{-12}m}{1pm}\right)^2\times 1pm\times\frac{10^{-12}m}{1pm}}{(0.529\times 10^{-10}m)^3}=0.0102$$

5.（a）解：以氮原子核为坐标原点，设空间中任意一点的坐标为(r,θ,Φ)，则$2\mathrm{p}_x,2\mathrm{p}_y,2\mathrm{p}_z$轨道的电子在这一点概率密度之和为

$$\left[\psi_{2pm}(r,\theta,\Phi)\right]^2=\left[R_{2p}(r)\right]^2\left\{\left[Y_{p_x}(\theta,\Phi)\right]^2+\left[Y_{p_y}(\theta,\Phi)\right]^2+\left[Y_{p_z}(\theta,\Phi)\right]^2\right\}$$

$$=[\frac{1}{2\sqrt{6}}(\frac{7}{a_0})^{\frac{3}{2}}\frac{7r}{a_0}\cdot e^{-\frac{7r}{2a_0}}]^2\{\left[\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\Omega\right]^2+\left[\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\sin\Omega\right]^2+\left[\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\theta\right]^2\}$$

$$=\frac{50421r^2e^{-\frac{7r}{a_0}}}{96\pi a_0^5}$$

与角度θ,Ω无关，而仅与该点与氮原子核的距离r有关，因此氮原子的$2\mathrm{p}_x,2\mathrm{p}_y,2\mathrm{p}_z$轨道的电子在空间中概率密度之和成球形对称。

（b）答：各微粒电子轨道排布为

$$F^-:[He]2s^22p_x^22p_y^22p_z^2$$
$$\mathrm{Na:[Ne]3s^1}$$
$$\mathrm{Si:[Ne]3s^2}3p_x^13p_y^1$$
$$\mathrm{S^{2-}}:[Ne]3\mathrm{s}^23p_x^23p_y^23\mathrm{p}_z^2$$
$$\mathrm{Ar^+}:[Ne]3\mathrm{s}^23p_x^23p_y^23\mathrm{p}_z^1$$

$$\mathrm{Ni:[Ar]4s^2}3d_{xy}^23d_{xz}^23d_{yz}^2x_{x^2-y^2}^13d_{z^2}^1$$

$$\mathrm{Cu:[Ar]4s^1}3d_{xy}^23d_{xz}^23d_{yz}^2x_{x^2-y^2}^23d_{z^2}^2$$

$$\mathrm{Mo:[Kr]}4d^5\mathrm{5s^1}$$
$$\mathrm{Rh:[Kr]}4d^8\mathrm{5s^1}$$
$$\mathrm{Sb:[Kr]4d^{10}}5s^25p^3$$
$$\mathrm{W:[Xe]4f^{14}}5d^46s^2$$
$$\mathrm{Au:4f^{14}}5d^{10}6s^1$$

其中电子轨道球形对称的有$F^-,\mathrm{Na},\mathrm{S^{2-}},\mathrm{Cu},\mathrm{Mo},\mathrm{Sb},\mathrm{Au}$。

6.（a）答：基态铝原子的电子排布为$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^1$。

（b）解：铝原子中4s能级和基态的能量差为

$$\varepsilon_1 = h\frac{c}{\lambda_1} = 6.63\times10^{-34}J\cdot s\frac{3.00\times10^{8}m/s}{395nm\times\frac{10^{-9}m}{1nm}} = 5.04\times10^{-19}J$$

（c）解：铝原子中3d轨道和基态的能量差为

$$\varepsilon_2 = h\frac{c}{\lambda_2} = 6.63\times10^{-34}J\cdot s\frac{3.00\times10^{8}m/s}{310nm\times\frac{10^{-9}m}{1nm}} = 6.42\times10^{-19}J$$

铝原子中3d和4s能级的能量差为

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 6.42\times10^{-19}J - 5.04\times10^{-19}J = 1.38\times10^{-19}J$$

显然3d轨道具有更高的能量。