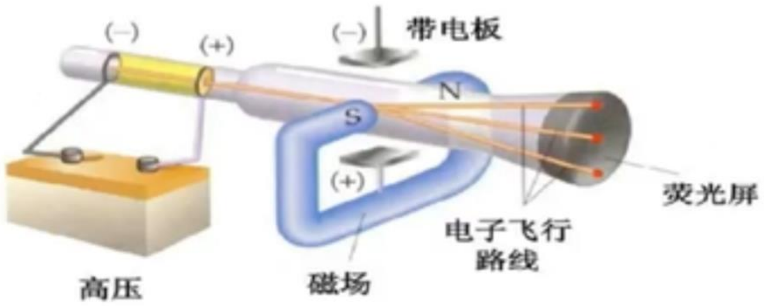
化学原理

Chemical Principles

(8)

内容回顾

- 公元前400年，德谟克利特
- 1805年，Dalton提出了化学原子论
- 1897年，汤姆逊原子模型
- 汤姆孙得到核质比
- 密里根油滴实验



内容回顾

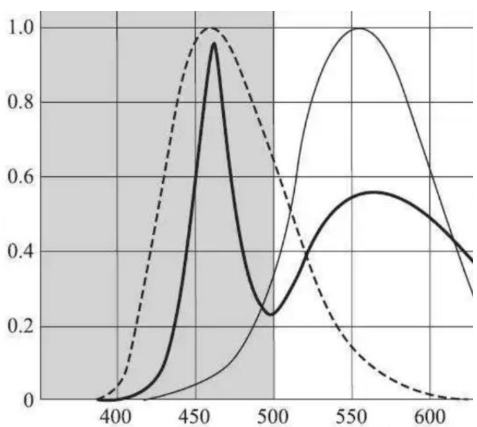
- **卢瑟福的核型原子模型**
- **莫塞莱定律**

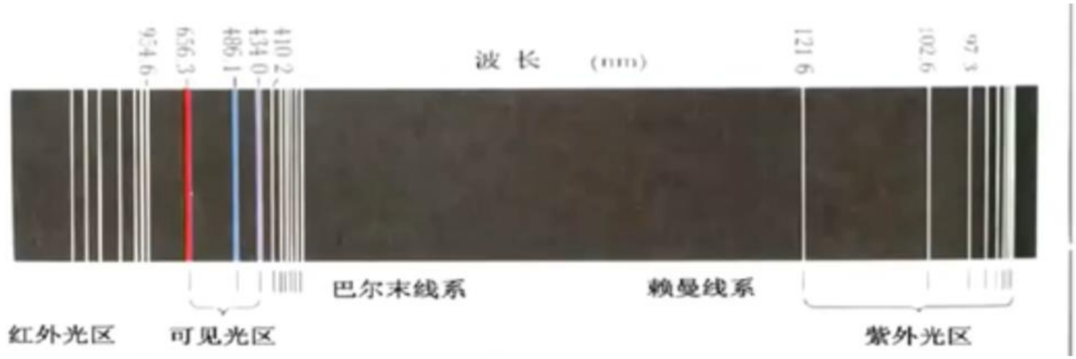
$$\sqrt{\nu}=a(Z-b)$$

- **氢原子光谱**

氢原子可见光谱有四条颜色不同的谱线 H_{α}、H_{β}、H_{γ}、H_{δ} 频率 ν 分别为：

$4.57\times10^{14}\ s^{-1}$, $6.17\times10^{14}\ s^{-1}$, $6.91\times10^{14}\ s^{-1}$, $7.31\times10^{14}\ s^{-1}$





3.2.2 原子结构的Bohr理论

普朗克的量子论

Max Planck
1858-1947，德国

微观世界中，能量不能连续变化，只能以某一最小单位的整数倍变化，此最小单位为“量子”

以光的形式传播时，称为光量子

- $E = h\nu$
- $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s

Bohr的原子结构理论

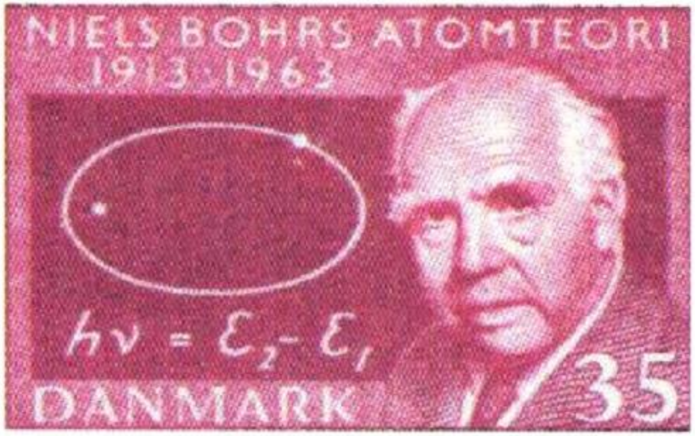
Bohr 根据

Rutherford 核原子模型
M. Planck 量子论
A. Einstein光子学说
氢原子的光谱实验

建立了 Bohr 理论

Niels Bohr
1885-1962，丹麦

Nobel Prize in physics in 1922.



Bohr 理论的三点假设:

1. 定态假设

关于固定轨道的概念:

核外电子只能在有确定半径和能量的轨道上绕核运动。

2. 角动量假设

轨道的角动量要满足一定的量子化条件:

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad (n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots)$$ n量子数

角动量等于h/2π的整数倍

3. 光子的吸收与辐射假设

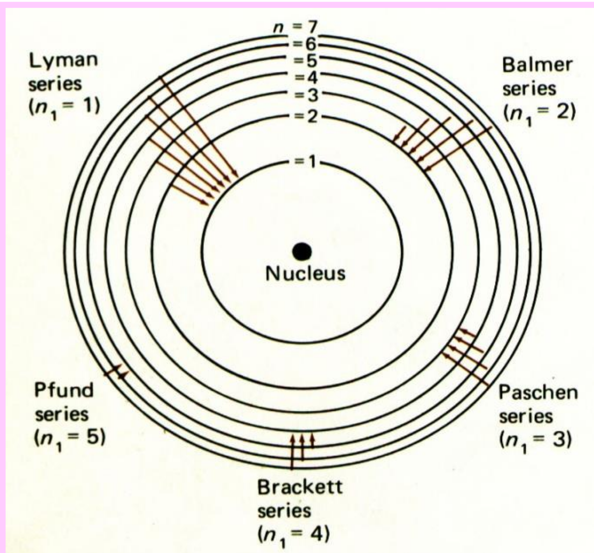
- 电子在不同的轨道上运动有不同的能量。正常情况下，电子尽可能处在离核最近的轨道上（n=1），即原子处于**基态**。当原子获得能量，电子可以跃迁到离核较远的高能轨道上去，原子处于**激发态**。
- 处于激发态的电子不稳定，可以跃迁到离核较近的轨道上，同时释放出光能。光的频率决定于两个轨道的能量差。

光的频率 $h\nu = E_2 - E_1$

E_2：离核较远的轨道的能量
E_1：离核较近轨道的能量
ν 为光的频率，h 为 Planck 常量

Bohr 理论的三点假设：

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad (n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots)$$



m 为电子的质量

v 是电子运动的速度

r 是轨道的半径

h 普朗克常数

n 是量子数

n=1， r= 53 pm　最靠近原子核的轨道。氢原子：莱曼系

n=2， r= 212 pm　次靠近原子核的轨道。氢原子：巴尔麦系

Bohr 根据经典力学原理和量子化条件：

$$\begin{cases} \text{向心力} = \text{库仑引力} \quad \dfrac{mv^2}{r} = k\dfrac{Ze^2}{r^2} \\ mvr = n\dfrac{h}{2\pi} \quad (n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots) \end{cases}$$

$$v^2 = \frac{kZe^2}{mr} \quad (1) \qquad\qquad v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (2)$$

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

$$r = 52.9n^2\ \text{pm}$$

轨道的能量 *E* = 轨道中电子的能量

$$E_{动} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_{势} = \int_{\infty}^{r} \frac{kZe^2 dr}{r^2} = -\frac{kZe^2}{r}$$

$$E = \frac{-2k^2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{13.6}{n^2}\ \text{eV}$$

n 为量子数，当 n = ∞时，电子完全脱离了原子核的束缚，能量 *E* = 0。

Bohr 理论的成功之处

1) 成功地解释了氢原子(和类氢离子)光谱产生的原因与规律性 (Rydberg公式)

$$E_1 = -\frac{13.6}{n_1^2}\ \text{eV} \qquad E_2 = -\frac{13.6}{n_2^2}\ \text{eV}$$

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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{-13.6\times1.602\times10^{-19}}{hc}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) = 1.096\times10^{7}\times\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

2) 可解释其他发光现象 (如 X 光的形成)

3) 可计算氢原子的电离能

4) 提出 *n* 是能级的概念，为现代物质结构理论的发展做出了贡献。

局限：

- 不能解释氢原子光谱的精细结构
- 不能解释氢原子光谱在磁场中的分裂
- 不能解释多电子原子的光谱

Bohr理论的缺陷是未能完全冲破经典力学的束缚，它只是在经典力学连续性概念的基础上，人为地引入了一些量子化条件，没有考虑到电子的运动不遵守经典力学定律，也没有认识到电子运动的波粒二象性。

例1：试计算氢原子的第一电离能是多少？

$$\Delta E = E_{\infty} - E_{1} = h\nu$$

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \times (\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2})$$

$$E_{动} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_{势} = \int_{\infty}^{r} \frac{kZe^2 dr}{r^2} = -\frac{kZe^2}{r}$$

$$E = \frac{-2k^2\pi^2 mZ^2e^4}{n^2h^2} = -\frac{13.6}{n^2}\ \mathrm{eV}$$

氢原子的第一电离能

$$\Delta E = h \times 3.289 \times 10^{15}$$

$$= 2.179 \times 10^{-18}\ \mathrm{J} = I_1$$

氢原子其它能级的能量

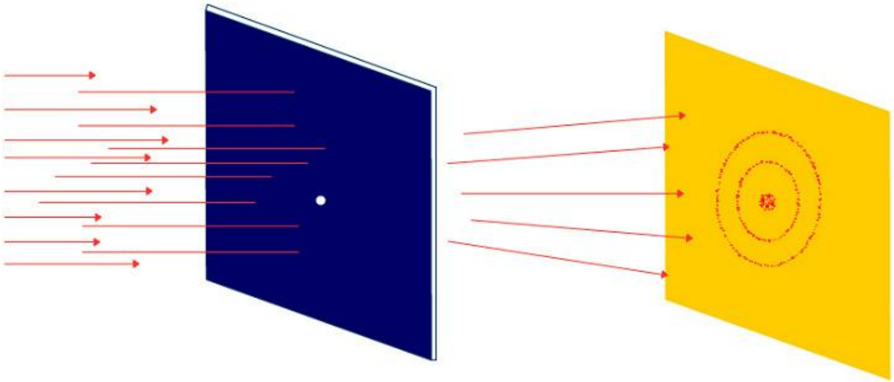
$$\Delta E = E_{\infty} - E_{\mathrm{n}} = h\nu = h \times 3.289 \times 10^{15} (\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty^2})$$

$$= 2.179 \times 10^{-18}\ \mathrm{J} / n^2$$

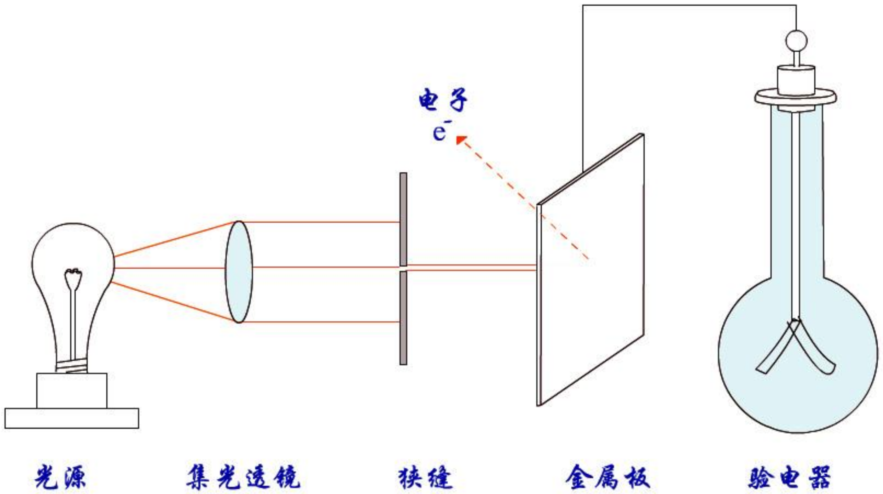
$$E_{\mathrm{n}} = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2}\ \mathrm{J}$$

3.2.3 微观粒子的波粒二象性

光的二象性 Wave-Particle Duality



17世纪末，牛顿和惠更斯 分别提出了光的微粒说和波动说。



$$E = h\nu$$

$$P = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

电子的波粒二象性

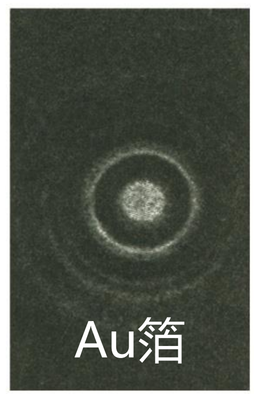
1924年提出，电子等微观粒子除具有粒子性外，同样具有波动性。这种波被称为物质波 (德布罗意波)。

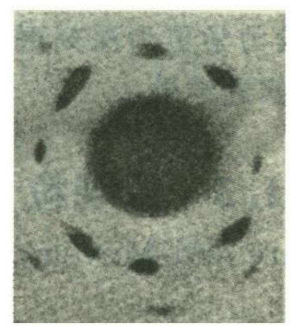
$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv}$$

Louis de Broglie
1892-1987，法国

《波动力学导论》1929
《物质和光：新物理学》1939
《物理学中的革命》1953
《海森伯不确定关系
和波动力学的概率诠释》1982

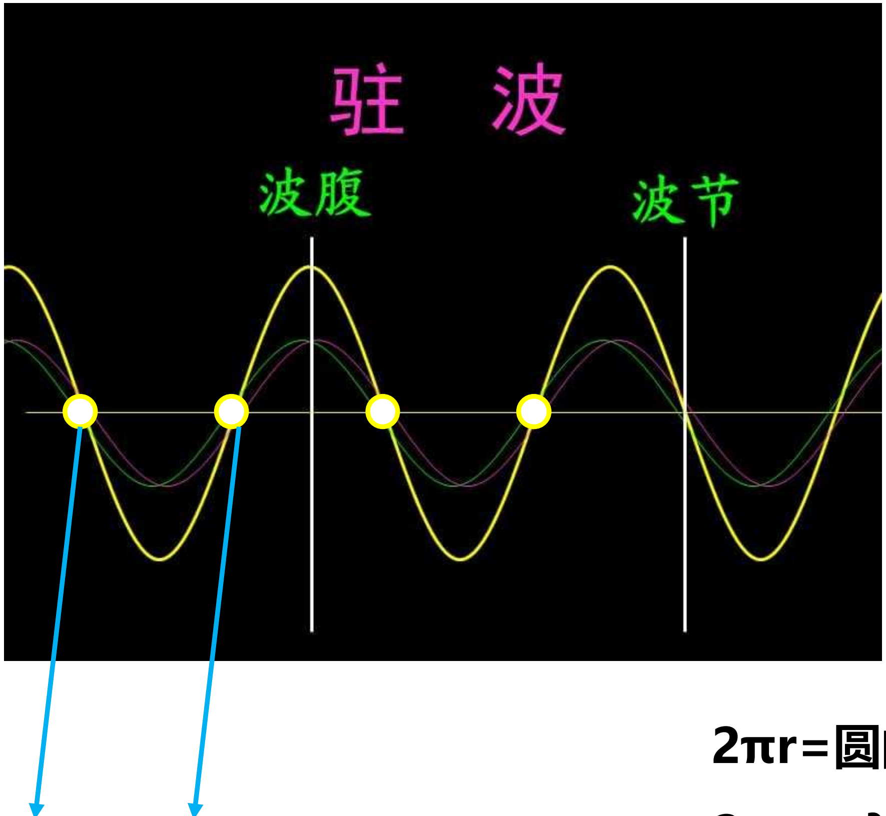
1927年，**Davission 和 Germer：**



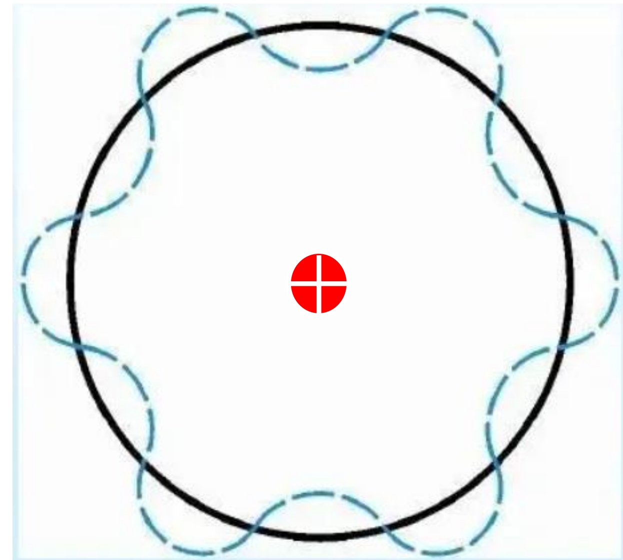


Al的单晶

根据电子衍射图计算得到的电子射线的波长与de Broglie 预期的波长一致。



节点，不动



2πr=圆的周长，圆的周长是波长的整数倍

2πr=nλ

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad (n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots)$$

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv}$$

光的二象性 Wave-Particle Duality

de Broglie 物质波的意义

- 波粒二象性是微观粒子的运动特征。需要用量子力学来描述。
- 电子的粒子性与波动性定量的联系了起来。
- 任何运动质点，包括宏观物体都可以按照 **de Broglie** 式计算它们的波长。

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

粒子的波长

物体粒子	质量 m/kg	速度 v/(m·s^{-1})	波长 λ/pm
1V 电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^{5}	1200
100V 电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^{6}	120
1000V 电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^{7}	37
10000V 电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^{7}	12
He 原子(300 K)	6.6×10^{-27}	1.4×10^{3}	72
Xe 原子(300 K)	2.3×10^{-25}	2.4×10^{2}	12
垒球	2.0×10^{-1}	30	1.1×10^{-22}
枪弹	1.0×10^{-2}	1.0×10^{3}	6.6×10^{-23}

海森堡测不准原理（uncertainty principle）

经典力学:可用准确的位置和动量描述宏观物体的运动

微观粒子:?

电子的质量：9.1×10^{-28} g
电子的速度：3×10^{8} m
原子的空间：10^{-8} cm

Werner Heisenberg
1901-1976，德国

1927年， Heisenberg 提出了测不准原理：

不可能同时而又准确的测量粒子的位置和动量，位置的不确定程度 (Δx) 和动量的不确定程度 (Δp) 之间有：

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

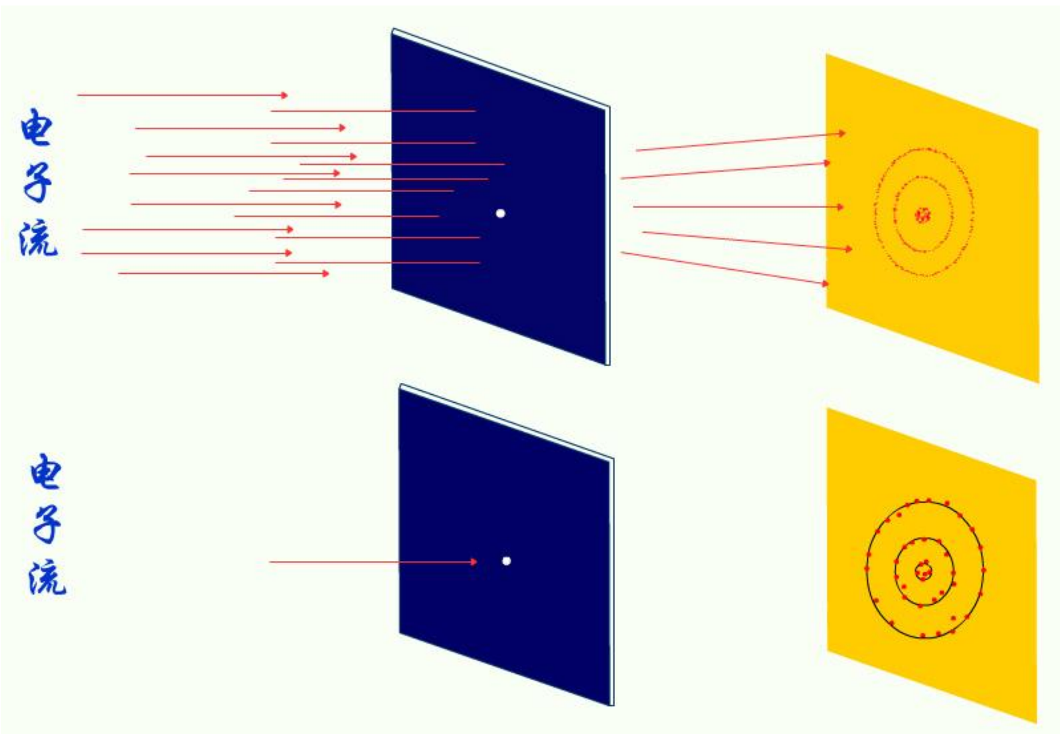
重要暗示——不可能存在 Rutherford 和 Bohr 模型中行星绕太阳那样的电子轨道。

测不准关系不是限制人们的认识限度，而是限制经典力学的适用范围。说明微观体系的运动有更深刻的规律在起作用，这就是量子力学所反应的规律。

3.2.4 波函数和原子轨道

薛定谔Schrodinger方程-微粒的波动方程

微观领域内，具有波动性的粒子要用波函数ψ来描述。



电子的波动性可以看成是粒子性统计的结果。

微观粒子的运动，虽然不能同时准确测定其位置和速度，但它空间某一范围出现的几率可用统计方法描述。

薛定谔Schrodinger方程-微粒的波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi$$

波的动能　　　　**波的势能**　　　**总能量**

ψ ：**波函数 （只是一个数学的方程式）**

ψ^2 = **有物理意思：这个粒子波在某一空间被发现的几率大小**

一维空间只有一个x, 如果三维空间就有x, y, z

波函数ψ描述的是微观粒子在空间某范围内出现的几率。

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

Erwin Schrödinger
1887-1961，奥地利

ψ： 波函数
x、y、z： 空间三维坐标方向
m： 微观粒子 (电子) 的质量
E： 微观粒子 (电子) 的总能量
V： 微观粒子 (电子) 的势能

波函数ψ是空间坐标的函数

十四个诺贝尔奖得主

1927年，第五届索尔维会议(布鲁塞尔)

Schrodinger方程的意义

1. 把微观粒子的粒子性与波动性有机地融合在一起，更能真实地反映出微观粒子运动状态。

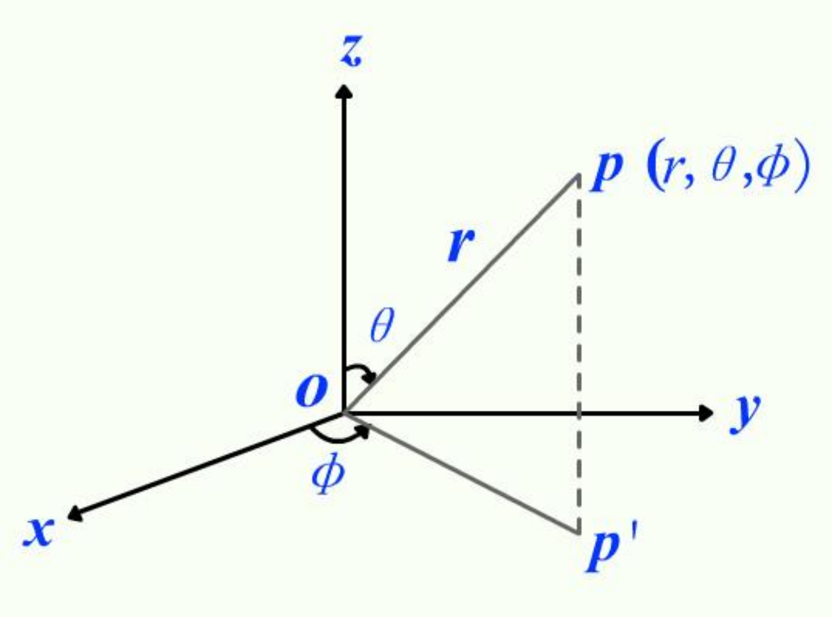
2. 可以解出一系列波函数ψ，代表电子在原子中的各种运动状态。

3. 解薛定谔方程的目的，就是求状态函数ψ和与这个状态相对应的能量 E。

* Schrodinger方程的求解简介

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \qquad V=-\frac{kZe^2}{r}$$

(1) 坐标变换：*p* (*x*, *y*, *z*) → *p* (*r*, *θ*, *φ*)



$$x=r\sin\theta\cos\phi$$

$$y=r\sin\theta\sin\phi$$

$$z=r\cos\theta$$

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}$$
$$+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

(2) 分离变量:

径向部分 角度部分

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot Y(\theta,\phi)$$

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}(E-V)=\beta$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta})+\beta\sin^2\theta=\nu$$

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}=\nu$$

(3) 为保证解的合理性，引入三个参数 (量子数)：*n*, *l*, *m*

解得的 ψ 不是具体体的数值，而是包括三个参数 (*n*, *l*, *m*) 和三个变量 (r,θ,φ) 的函数式 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$，每一个解对应着某一种运动状态及相应的能量。

n = 1，2，3，…

l = 0，1，2，3，…，(n-1)

m = 0，±1，±2，±3，…，±l