

高等学校教学参考书

无机化学

学习指导

河北师范大学
辽宁师范大学
福建师范大学
山东师范大学
合编



高等教育出版社
Higher Education Press

高等学校教学参考书

无机化学学习指导

河北师范大学
辽宁师范大学
福建师范大学
山东师范大学

合编

高等教育出版社

内容提要

本书是高等师范院校化学教育专业学生学习无机化学的辅导书,也可供综合性大学、工科高等学校化学、化工和应用化学专业学生选用,还可用于报考化学、化工类专业研究生的学生复习之用。

本书是河北师范大学、辽宁师范大学、福建师范大学、山东师范大学和吉林师范大学合编的《无机化学》教材的配套参考书,各章的顺序与教材同步。每章由主要内容概述、例题、习题和习题参考答案四部分组成。附录选编了无机化学上册和下册各两套试题,供学生综合练习之用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导/河北师范大学等校合编. —北京:
高等教育出版社, 2006. 12
ISBN 7-04-020206-9

I. 无... II. 河... III. 无机化学-师范大学-教
学参考资料 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 113532 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 岳延陆 封面设计 张楠 责任绘图 吴文信
版式设计 陆瑞红 责任校对 胡晓琪 责任印制 宋克学

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京人卫印刷厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	2006 年 12 月第 1 版
印 张	22.75	印 次	2006 年 12 月第 1 次印刷
字 数	420 000	定 价	23.90 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 20206-00

前 言

本书是为了满足使用河北师范大学、辽宁师范大学、福建师范大学、山东师范大学和吉林师范大学合编的《无机化学》教材的教师和学生的要求而编写的,也可供综合性大学、工科高等学校化学、化工专业学生选用,还可用于报考化学、化工类专业研究生的学生复习之用。

全书按《无机化学》教材各章的顺序编排。每章由主要内容概述、例题、习题和习题参考答案四部分构成。“主要内容概述”简明扼要地阐述本章的主要内容,起到提纲挈领的作用,对易混淆的概念予以辨析,对易发生的错误予以警示。“例题”精选典型的题目,起到举一反三的作用。“习题”分选择题、填空题、问答题和计算题四种类型。习题有代表性、趣味性和实用性。有利于学生复习和巩固课堂知识,培养学生的思维能力和综合解题能力。“习题参考答案”对全部习题都提供答案,对难度较大的习题给出解题思路、错误分析,使读者能开阔思路,培养科学的思维方法,提高解题能力。附录选编了无机化学上册和下册各两套试题,供学生综合练习之用。

本书由河北师范大学、辽宁师范大学、福建师范大学和山东师范大学四所院校长期从事无机化学教学工作的教师编写。参加执笔的有河北师范大学李铭岫(编写第1、7、10、21、22章)、杨述韬(编写第2、17章)、陈汝芬(编写第16、18章);辽宁师范大学谷源鹏(编写第4、5、8、13、14章)、张澜萃(编写第11、12章);福建师范大学林深(编写第3章)、王世铭(编写第9、20章)、颜桂炆(编写第19章);山东师范大学吴长举(编写第6、15章)。由河北师范大学李铭岫统稿、定稿。高等教育出版社岳延陆编审从本书的策划到审稿都做了很多工作,本书的全体作者向她表示诚挚的谢意。

由于编者的水平有限,编写时间仓促,书中的错误和不当之处,请读者给予批评指正。

《无机化学学习指导》编写组

2006年8月

目 录

第 1 章 原子结构和元素周期律	1
一、主要内容概述	1
二、例题	4
三、习题	7
四、习题参考答案	10
第 2 章 化学键与分子结构	12
一、主要内容概述	12
二、例题	14
三、习题	19
四、习题参考答案	25
第 3 章 晶体结构	32
一、主要内容概述	32
二、例题	34
三、习题	38
四、习题参考答案	41
第 4 章 化学热力学基础	43
一、主要内容概述	43
二、例题	47
三、习题	51
四、习题参考答案	55
第 5 章 化学动力学初步	60
一、主要内容概述	60
二、例题	62
三、习题	68

四、习题参考答案	72
第 6 章 化学平衡	76
一、主要内容概述	76
二、例题	78
三、习题	83
四、习题参考答案	89
第 7 章 电离平衡	95
一、主要内容概述	95
二、例题	99
三、习题	108
四、习题参考答案	113
第 8 章 氧化还原反应	118
一、主要内容概述	118
二、例题	121
三、习题	127
四、习题参考答案	130
第 9 章 配位化合物	135
一、主要内容概述	135
二、例题	138
三、习题	144
四、习题参考答案	150
第 10 章 元素化学引论	158
一、主要内容概述	158
二、例题	160
三、习题	163
四、习题参考答案	164
第 11 章 氢和稀有气体	166
一、主要内容概述	166

二、例题	167
三、习题	170
四、习题参考答案	171
第 12 章 卤素	173
一、主要内容概述	173
二、例题	175
三、习题	178
四、习题参考答案	181
第 13 章 氧族元素	186
一、主要内容概述	186
二、例题	188
三、习题	192
四、习题参考答案	195
第 14 章 氮族元素	199
一、主要内容概述	199
二、例题	202
三、习题	207
四、习题参考答案	210
第 15 章 碳族元素	214
一、主要内容概述	214
二、例题	217
三、习题	220
四、习题参考答案	223
第 16 章 硼族元素	227
一、主要内容概述	227
二、例题	229
三、习题	232
四、习题参考答案	238

第 17 章 碱金属和碱土金属元素	243
一、主要内容概述	243
二、例题	246
三、习题	251
四、习题参考答案	254
第 18 章 铜族元素 锌族元素	258
一、主要内容概述	258
二、例题	260
三、习题	264
四、习题参考答案	270
第 19 章 过渡元素(一)	277
一、主要内容概述	277
二、例题	280
三、习题	282
四、习题参考答案	288
第 20 章 过渡元素(二)	293
一、主要内容概述	293
二、例题	296
三、习题	301
四、习题参考答案	306
第 21 章 镧系元素和锕系元素	311
一、主要内容概述	311
二、例题	312
三、习题	314
四、习题参考答案	315
第 22 章 核化学	317
一、主要内容概述	317
二、例题	318
三、习题	320

四、习题参考答案	322
附录 1:无机化学(上册)试卷(A)及参考答案	325
附录 2:无机化学(上册)试卷(B)及参考答案	332
附录 3:无机化学(下册)试卷(A)及参考答案	340
附录 4:无机化学(下册)试卷(B)及参考答案	345

原子结构和元素周期律

一、主要内容概述

1. 氢原子线状光谱产生的原因和光谱的规律性及玻尔原子结构理论的主要观点和局限性

氢原子光谱在可见光区内有四条比较明显的谱线,里德伯关系式为

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

式中, R_{∞} 为里德伯常量, 其值为 $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; c 为光速; $n_1 = 2$; n_2 为 2 以上的正整数, 即 3, 4, 5...

玻尔根据普朗克的量子理论和爱因斯坦的光子论提出三点假设。玻尔未能完全冲破经典物理的束缚, 仍然认为, 电子在原子核外的运动采用了宏观物体运动的固定轨道。玻尔理论不能解释这种光谱的精细结构, 玻尔理论也不能解释多电子原子的光谱。

2. 描述电子运动状态的四个量子数

角量子数只能取 $l < n$ 的整数。对于单电子体系的氢原子, 各种状态的电子的能量只与主量子数 n 有关。当 n 相同而 l 不同时, 其能量的关系为

$$E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$$

当 n 不同而 l 相同时, 其能量的关系为

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$$

在多电子原子中, 电子的能量是由主量子数 n 和角量子数 l 共同决定的。

n, l, m 三个量子数决定电子空间运动状态, 即确定一个原子轨道(轨道能量高低, 轨道的形状, 轨道在空间的伸展方向)。

● 原子中每个电子的运动状态可以用 n, l, m 和 m_s 四个量子数来描述。四

个量子数确定之后,电子在核外的运动状态就确定了。

- 各电子层可能的状态数等于主量子数平方的 2 倍,即状态数 $=2n^2$ 。

3. 波函数和电子云的图形

(1) 径向波函数图 径向波函数图是指 $R(r)$ 随原子半径 r 变化的情况。

(2) 电子的径向概率分布图 在距核为 r 、厚度为 Δr 的单位厚度球壳中发现电子的概率为 $4\pi r^2 |\psi|^2$ 。令 $D(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$, $D(r)$ 即为概率的径向分布函数。图 1-1 是电子在核外出现的概率的径向分布图。

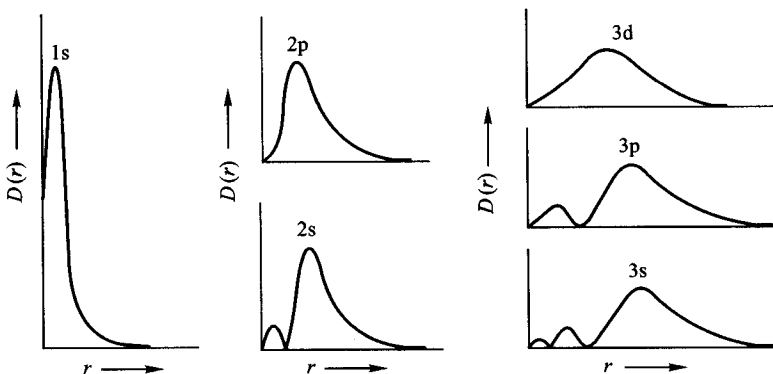


图 1-1 电子的径向概率分布图

该图是描述电子在核外出现的概率随原子半径的变化。在氢原子的 1s 径向分布图中,当 $r=0$ 时, $D(r)$ 的值为 0; 当 $r = \frac{a_0}{Z} = 53 \text{ pm}$ (玻尔半径) 时, $D(r)$ 有一个极大值。对某一波函数,其电子的径向概率分布图上有 $(n-l)$ 个峰。

(3) 电子云的径向分布图 以径向波函数 $R(r)$ 的概率密度 $R^2(r)$ 为纵坐标,原子半径 r 为横坐标作图,得到电子云的径向分布图,见图 1-2。

在氢原子 1s 电子云的径向分布图中,当 $r \rightarrow 0$ 时, $R^2(r)$ 的值很大。

(4) 波函数的角度分布图 如果将波函数 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$ 的角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 对 θ, ϕ 作图,即可得到波函数(即原子轨道)的角度分布图。

(5) 电子云的角度分布图 若将概率密度 $|\psi|^2$ 的角度部分 $|Y|^2$ 对 θ, ϕ 作图,得到电子云的角度分布图。

原子轨道的角度分布图和电子云的角度分布图是两种不同的函数图形,而不是电子绕核运动的轨道,它们主要有两点区别:

- 原子轨道的角度分布图上有正、负号,而电子云角度分布图上均为正值。
- 电子云的角度分布图比原子轨道的角度分布图要瘦一些。这是因为, Y 的值总是小于 1 的,而 $|Y|^2$ 的值更小。

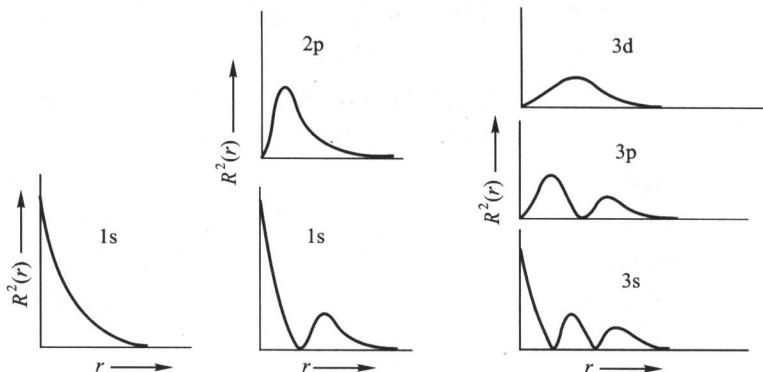


图 1-2 电子云的径向分布图

4. 常见元素的核外电子排布式

核外电子排布遵循能量最低原理、泡利原理和洪特规则。作为洪特规则的发展,等价轨道电子全充满(如 p^6, d^{10}, f^{14})、半充满(如 p^3, d^5, f^7)或全空(如 p^0, d^0, f^0)的状态是比较稳定的。

根据核外电子排布的三原则,基本上可以写出大多数原子的电子层结构。核外电子排布特殊的有:Cr, Mo: $(n-1)d^5 ns^1$; Cu, Ag, Au: $(n-1)d^{10} ns^1$ 等。

每个轨道所处的能量状态称为能级(亚层),能级由 n, l 均相同的轨道组成,例如 Fe 原子的 3p 能级由 $3p_x, 3p_y$ 和 $3p_z$ 三个轨道组成。常把能量相近的能级分为一组,称为能级组,能级组是按鲍林能级图划分的。例如,Fe 原子的 4s, 4p 和 3d 能级组成了第四能级组。

5. 元素周期表中各区元素原子的电子层结构特点和元素的典型性质

周期表中的元素除了按周期和族划分外,还可以根据原子的电子结构的特点把周期表中的元素分为 s, p, d, ds, f 五个区,见表 1-1。

表 1-1 元素的分区

元素的分区	电子层结构	包含的元素	元素的性质
s	ns^1 或 ns^2	I A 族和 II A 族	活泼的金属元素
p	$ns^2 np^1 \rightarrow ns^2 np^6$	III A ~ VIII A 族	大部分是非金属元素
d	$(n-1)d^{1\sim9} ns^{1\sim2}$	III B ~ VIII B 族	过渡元素,都是金属元素
ds	$(n-1)d^{10} ns^{1\sim2}$	I B 和 II B 族	都是金属元素,不如 s 区元素活泼
f		镧系和锕系元素	

6. 原子半径、电离能、电子亲和能和电负性等概念及周期性变化规律

(1) 原子半径 有共价半径、金属半径和范德华半径。

同周期自左至右随着原子序数的增加,原子半径递减。同族元素,原子半径从上到下依次增大。但第六周期原子半径与同族第五周期原子半径非常接近,这主要是由于镧系收缩所造成的后果。

(2) 电离能的变化规律 在同一周期中,元素电离能变化的趋势,一般是随着原子序数的增加而递增,但这种递增趋势并非单调递增而是曲折上升。具有半充满和全充满的电子结构的元素其电离能较高。在同一主族元素中,自上而下,随着原子半径的增大,第一电离能依次减小。

(3) 电子亲和能的变化规律

● 同周期元素,自左向右随着原子序数的增加,元素电子亲和能也增加。

● 同族元素,同族中自上而下基本上随着原子半径的增加,电子亲和能减小。但 p 区第二周期元素的电子亲和能一般比第三周期同族元素的小。这是因为第二周期非金属元素的原子半径非常小,电子密度很大,电子间排斥作用大,以至当加合一个电子形成阴离子时由于电子间强烈的排斥作用使放出的能量减小。

(4) 电负性变化的基本规律 同一周期从左向右电负性增大;同族元素自上而下电负性减小。

二、例 题

1. 原子中电子运动有何特点? 概率与概率密度有何区别与联系?

答: 原子中电子的运动具有波粒二象性,不能同时准确地测定其位置和速度。它的运动不遵守经典力学的规律,没有固定的轨道,而是服从量子力学的规律,需要用统计规律来描述。

概率是指电子在核外空间某一处出现的可能性。概率密度是指单位体积内的概率大小。概率 = 概率密度 × 体积。

2. 给出下面每组中可能的量子数:

(1) $n=3, l=1, m=?$

(2) $n=4, l=?, m=-1$

(3) $n=?, l=1, m=+1$

答: (1) $m=0, \pm 1$

(2) $l=3, 2, 1$

(3) $n \geq 2$

3. 某原子的 2p 轨道上有 3 个电子,分别写出描述这 3 个电子运动状态的

四个量子数。

答：描述 2p 轨道上 3 个电子运动状态的四个量子数分别是：

$$n \quad l \quad m \quad m_s$$

$$(1) \quad 2 \quad 1 \quad +1 \quad +1/2$$

$$(2) \quad 2 \quad 1 \quad -1 \quad +1/2$$

$$(3) \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad +1/2$$

4. 下列叙述是否正确？将不正确的改正过来。

(1) 氢原子只有一个电子，故氢原子只有一个轨道。

(2) 主量子数为 2 时，有 2s, 2p 两个轨道。

(3) 因为 p 轨道的角度分布呈“8”字形，所以 p 电子运动的轨道为“8”字形。

(4) 电子云是概率密度 $|\psi|^2$ 在空间分布的形象化表示。

答：(1) 不正确。正确的叙述是：氢原子只有一个电子，但氢原子核外的原子轨道不止一个。

(2) 不正确。正确的叙述是：主量子数为 2 时，有 1 个 2s 轨道，3 个 2p 轨道。

(3) 不正确。正确的叙述是：p 轨道的角度分布呈“8”字形，p 电子在围绕原子核运动。

(4) 正确。

5. 为什么 Na 的第一电离能小于 Mg 的第一电离能而 Na 的第二电离能却大大超过 Mg 的第二电离能？

答：由于 Na 的价电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ，Na 易失去最外层的 s 电子，Mg 的价电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ，属于全充满结构，不易失去电子，所以 Na 的第一电离能小于 Mg。而 Na 的第二电离能是 Na^+ 离子失去全充满结构 $1s^2 2s^2 2p^6$ 的一个电子的能量，而 Mg 的第二电离能是失去 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 的一个 3s 电子的能量，所以 Na 的第二电离能大大超过 Mg 的第二电离能。

6. 说明下列各对原子中哪一种的第一电离能高，为什么？

S 与 P Al 与 Mg Sr 与 Rb Cu 与 Zn Cs 与 Au Rn 与 At

答：(1) $P > S$ P 的 3p 轨道上的电子处于半充满状态，较稳定。S 的价电子为 $3s^2 3p^4$ ，易失去一个电子形成 3p 轨道半充满稳定状态。

(2) $Mg > Al$ Mg 失去的是 3s 电子，Al 失去的是 3p 电子， $E_{3s} < E_{3p}$ ，3p 电子能量高，易失去。并且 Mg 的价电子为 $3s^2$ ，是全充满结构；Al 价电子为 $3s^2 3p^1$ 易失去一个电子形成 $3s^2$ 的稳定结构。

(3) $Sr > Rb$ Sr 的核电荷比 Rb 多，半径比 Rb 小，且 Sr 的 $5s^2$ 电子比较稳定。

(4) $Zn > Cu$ Zn 的核电荷比 Cu 多，且 Zn 的 3d 和 4s 轨道均为全充满

结构。

(5) $Au > Cs$ Au 的价电子构型为 $5d^{10}6s^1$, $5d$ 电子屏蔽作用较小, 有效核电荷大, 原子半径小。Cs 的价电子构型为 $6s^1$, 易失去一个电子后成为 $5s^25p^6$ 的稳定结构。

(6) $Rn > At$ Rn 为稀有气体全充满结构, 是同周期元素中电离能最大的。

7. 填空

元素代号	原子序数	周期	族	区	价电子排布
1	17				
2		4	ⅥB		
3					$3d^{10}4s^1$
4	37				
5					$4f^75d^16s^2$

答:

元素代号	原子序数	周期	族	区	价电子排布
1	17	3	ⅦA	p	$3s^23p^5$
2	24	4	ⅥB	d	$3d^54s^1$
3	29	4	ⅠB	ds	$3d^{10}4s^1$
4	37	5	ⅠA	s	$5s^1$
5	64	6	ⅢB	f	$4f^75d^16s^2$

8. 按原子半径从大到小的顺序排列下列元素:

Ca Si As Te

答: $Ca > Te > As > Si$

9. 按第一电子亲和能从大到小的顺序排列下列元素:

B C O S

答: $S > O > C > B$

10. 按电负性(鲍林值)从大到小的顺序排列下列元素:

Al B Be Mg

答: $B > Al > Be > Mg$

11. 为什么锂在化合物中常呈 +1 氧化态, 而铍在化合物中常呈 +2 氧化态?

答：锂的第二电离能($7298.165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)是第一电离能($520.2222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的大约 14 倍,所以锂通常显+1 氧化态。铍的第二电离能($1757.109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)约为第一电离能($899.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的两倍,而第三电离能($14848.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)约是第二电离能的 8 倍,表明铍易失去两个电子,而难于失去第 3 个电子,所以铍通常显+2 氧化态。

12. 用斯莱特法则计算说明 Pd 的核外电子排布是 $[\text{Kr}]4d^{10}$ 而不是 $[\text{Kr}]4d^85s^2$ 。

答：如果 Pd 原子基态的电子构型是 $[\text{Kr}]4d^85s^2$, Pd 原子核作用于一个 5s 电子上的有效核电荷为

$$Z^* = Z - \sigma = 46 - (0.35 \times 1 + 0.85 \times 16 + 1.0 \times 28) = 4.05$$

$$E_{5s} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{4.05^2}{5^2} = -8.92 \text{ eV}$$

如果 Pd 原子基态的电子构型是 $[\text{Kr}]4d^{10}$, Pd 原子核作用于一个 4d 电子上的有效核电荷为

$$Z^* = Z - \sigma = 46 - (0.35 \times 9 + 1.0 \times 36) = 6.85$$

$$E_{4d} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{6.85^2}{4^2} = -39.88 \text{ eV}$$

从以上计算说明 Pd 原子基态的电子构型为 $[\text{Kr}]4d^{10}$ 时最外层电子的能量比 $[\text{Kr}]4d^85s^2$ 时要低,所以 Pd 原子基态的电子构型是 $[\text{Kr}]4d^{10}$ 而不是 $[\text{Kr}]4d^85s^2$ 。

三、习 题

1. 选择题

1-1 下列各组量子数中,合理的一组是()。

(A) $n=2, l=1, m=+1, m_s=+\frac{1}{2}$

(B) $n=2, l=3, m=-1, m_s=+\frac{1}{2}$

(C) $n=2, l=2, m=+1, m_s=-\frac{1}{2}$

(D) $n=3, l=2, m=+3, m_s=-\frac{1}{2}$

1-2 在多电子原子中,与量子数为 3, 2, -1, $-\frac{1}{2}$ 的电子能量相等的电子

的 4 个量子数是()。

(A) $3, 1, -1, +\frac{1}{2}$ (B) $2, 0, 0, +\frac{1}{2}$

(C) $2, 1, 0, -\frac{1}{2}$ (D) $3, 2, 1, +\frac{1}{2}$

1-3 在多电子原子中,各电子具有下列量子数,其中能量最高的电子是()。

(A) $2, 1, -1, +\frac{1}{2}$ (B) $2, 0, 0, -\frac{1}{2}$

(C) $3, 1, 1, -\frac{1}{2}$ (D) $3, 2, -1, +\frac{1}{2}$

1-4 下列金属原子中具有最大数目未成对电子的是()。

(A) Cu (B) Fe (C) V (D) Mn

1-5 下列各对原子中,未成对电子数最多的一组是()。

(A) Ti 和 Pb (B) Cr 和 Al (C) Zn 和 Sn (D) Co 和 Ni

1-6 下列各元素原子最外层 s 电子都未填满的一族是()。

(A) I B (B) IV B (C) VI B (D) VIII B

1-7 某金属 M^{2+} 离子的第三电子层上有 15 个电子,该金属是()。

(A) Fe (B) Mn (C) Co (D) Ni

1-8 金属阳离子含未成对电子越多,物质的磁性越大,磁性大的音响效果好。依据下列氧化物(基本上是离子型)阳离子的核外电子结构判断,适合作录音带磁粉原料的氧化物是()。

(A) V_2O_5 (B) CrO_2 (C) Ag_2O (D) SnO_2

1-9 原子序数为 1~18 的 18 种元素中,原子最外层未成对电子数与它的电子层数相等的元素共有()。

(A) 6 种 (B) 5 种 (C) 4 种 (D) 3 种

1-10 下列元素原子半径的排列顺序正确的是()。

(A) $Mg > B > Si > Ar$ (B) $Ar > Mg > Si > B$

(C) $Si > Mg > B > Ar$ (D) $B > Mg > Ar > Si$

1-11 从① N, O, F ② Mg, Al, Si ③ Cu, Ag, Au 三组元素中分别找出第一电离能最低的元素,这三种元素原子序数之和是()。

(A) 50 (B) 68 (C) 99 (D) 100

1-12 下列元素中各基态原子的第一电离能最大的是()。

(A) Be (B) B (C) C (D) N

1-13 具有下列电子构型的原子中,第二电离能最大的原子是()。

(A) $1s^2 2s^2 2p^5$ (B) $1s^2 2s^2 2p^6$