

高中化學演習

師大附中

胡希真 編著

第二冊

原子結構與週期表

東華書局印行



版權所有・翻印必究

中華民國七十年十一月初版

高中化學演習（全六冊）

第二冊

定價 新臺幣 ~~陸拾元整~~ 肆拾元整

（外埠酌加運費滙費）

著者	胡希興
發行人	卓鑫森
出版者	臺灣東華書局股份有限公司 臺北市博愛路一〇五號 電話：3819470 郵撥：6481
印刷者	合興印刷廠

行政院新聞局登記證 局版臺業字第零柒貳伍號
(70037)

Periodic Table

89 (227) ^a Ac Actinium	90 232.05 Th Thorium	91 (231) ^a Pa Protactinium	92 238.07 U Uranium	93 (237) ^a Np Neptunium	94 (242) ^a Pu Plutonium	95 (243) ^a Am Americium
--	-----------------------------------	--	----------------------------------	---	---	---

G 633.8
881
2

S 016384



S9000314

2 4.003
He
Helium

510.82 B Boron	612.011 C Carbon	714.008 N Nitrogen	816.0000 O Oxygen	919.00 F Fluorine	1020.183 Ne Neon
1326.98 Al Aluminum	1428.09 Si Silicon	1530.975 P Phosphorus	1632.066 S Sulfur	1735.457 Cl Chlorine	1839.944 Ar Argon
3169.72 Ga Gallium	3272.60 Ge Germanium	3374.91 As Arsenic	3478.96 Se Selenium	3579.916 Br Bromine	3683.80 Kr Krypton
49114.82 In Indium	50118.70 Sn Tin	51121.76 Sb Antimony	52127.61 Te Tellurium	53126.91 I Iodine	54131.30 Xe Xenon
81204.39 Tl Thallium	82207.21 Pb Lead	83209.00 Bi Bismuth	84(210) Po Polonium	85(210) At Astatine	86(222) Rn Radon

64 157.26 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.51 Dy Dysprosium	67 164.94 Ho Holmium	68 167.27 Er Erbium	69 168.94 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.99 Lu Lutetium
--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

96 (248) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (249) Cf Californium	99 (254) Es Einsteinium	100 (253) Fm Fermium	101 (256) Md Mendelevium	102 (253) No Nobelium	103 (259) Lr Lawrencium
---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

石京立先生贈書

年 月 日

目 錄

第五章 原子結構 1

原子存在的化學證據 原子電性的化學證據 原子電性的
物理證據 原子模型 原子之大小及質量 原子序、質量
數與同位素 練習問題 問題解答 提示或詳解

第六章 電子組態及週期表 63

光及光譜 能階 物質波及測不準原理 量子力學與單電
子原子 多電子原子 週期表 游離能 (Ionization
Energy), I E 鈍氣 練習問題 問題解答 提示或詳解



第五章 原子結構

我們對整個化學現象的瞭解均奠基於物質的原子論。然而在化學的發展過程中，該理論乃道耳頓（J. Dalton）首自化學組成定律所導出者。

5-1 原子存在的化學證據

5-1.1 定組成（定比）定律（The law of definite proportions）

在一既定的化合物中，組成該化合物的成分元素恒依相同的重量比相化合，而與此化合物的來源或製備方法無關；即化合物中皆具有一定的組成。由於同位素的存在，相同的元素，其質量不一定相等，故由相同的元素組成的相同化合物，各成分元素的重量比不一定相等。

例： ${}^2\text{H}_2 {}^{16}\text{O}$ 與 ${}^1\text{H}_2 {}^{16}\text{O}$ ，其組成成分元素的重量比（H：O）分別為1：4與1：8，在 ${}^1\text{H}_2 {}^{18}\text{O}$ 中，則為1：9。但存於自然界同位素的相對存量一定，即元素的平均原子量為一定值，故同位素的存在實際上對化合物組成的影響極微小；本定律仍可視為成立。

〔例1〕

某金屬1.00克在空氣中充分加熱後完全變成氧化物1.36克：

依定組成定律該金屬氧化物2.00克被還原可得金屬

(A) 0.47克 (B) 0.64克 (C) 1.00克 (D) 1.47克 (E) 1.72克

〔解〕 (D)

5-1.2 倍比定律 (The law of multiple proportions)

由二種元素所成各種不同化合物中，與一定量某元素化合所需另一元素的量，在各不同化合物間成一簡單的整數比。

氮的多種氧化物為此定律提供一非常滿意的證明。在 N_2O ， NO ， N_2O_3 ， NO_2 及 N_2O_5 中，與 28 克的氮化合所需氧的量分別為 16，32，48，64 及 80 克，其間之比為 1 : 2 : 3 : 4 : 5。

〔例 1〕

倍比定律和下列那一項觀念密切關聯？

- (A) 某元素原子具有二種以上同位素 (B) 某元素原子具有二種以上物理狀態
(C) 某元素原子具有二種以上原子量 (D) 某元素原子具有二種以上原子價。

(62 年度聯考)

〔解〕 (D)

〔例 2〕

已知由磷和氯二元素所成的二種化合物中，經分析 68.7 克的化合物 I 中含磷 15.5 克，而 20.8 克的化合物 II 含磷 3.1 克。若化合物 I 的化學式為 PCl_3 ，則化合物 II 的化學式為：

- (A) PCl_2 (B) PCl (C) P_2Cl_3 (D) PCl_4 (E) PCl_5

〔解〕 (E)

	P	Cl
化合物 I	15.5 克	$68.7 - 15.5 = 53.2$ 克
化合物 II	3.1 克	$20.8 - 3.1 = 17.7$ 克
	↓	↓
	15.5 克	88.5 克

設化合物Ⅱ的化學式為 PCl_x ，則

化合物Ⅰ含氯的量與化合物Ⅱ含氯的量之比為：

$$53.2 : 88.5 = 3 : x$$

$$x = 5$$

故化合物Ⅱ的化學式為 PCl_5 。

5-1.3 當量比定律 (The law of equivalent proportions)

二特質 A 和 B (不是元素便是化合物)，分別與一定量的 C 物質化合時，所需 A 與 B 重量之比，往往並非一整數，設為比率 R。當 A 直接與 B 化合時，當量比定律謂 A 之重量與 B 之化合重量比率 r 不等於 R，便等於 R 的簡單倍數或簡單分數。即 $r = nR$ ，式中之 n 為一整數或一整數之比。

例：1 克的氫與 8 克的氧結合成水

1 克的氫與 3 克的碳結合成甲烷

1 克的氫與 35.5 克的氯結合成氯化氫

1 克的氫與 4.66 克的氮結合成氨

與一定量的氫化合，所需氧與碳重量之比， $R_1 = \frac{8}{3}$

氧與碳化合成二氧化碳時，所需氧與碳的重量比，

$$r_1 = \frac{32}{12} = \frac{8}{3} \quad r_1 = R_1$$

與一定量的氫化合，所需碳與氯的重量比， $R_2 = \frac{3}{35.5}$

碳與氯化合成四氯化碳時，所需碳與氯的重量比 $r_2 = \frac{3}{35.5}$

$$r_2 = R_2$$

與一定量的氫化合，所需氧與氮的重量比， $R_3 = \frac{8}{4.66}$

氧與氮化合成一氧化氮 (NO) 時，所需氧與氮的重量比，

$$r_3 = \frac{8}{7} \quad \frac{r_3}{R_3} = n = \frac{4.66}{7} = \frac{2}{3}$$

氧與氮化合所成其他不同化合物，n 為不同之值，但皆為整數之比率。

5-1.4 化合體積定律

發生反應的二氣體，在同溫同壓下，起反應的體積間成簡單的整數比，並且，反應前後，起反應氣體的體積與生成氣體的體積，亦成簡單的整數比。

此種整數關係，可以原子理論及亞佛加厥定律說明之。

5-2 原子電性的化學證據

5-2.1 電極反應

電池（或電解）反應進行時，獲得電子半反應之電極，稱為陰極（cathode）；失去電子半反應之電極，稱為陽極（anode）。

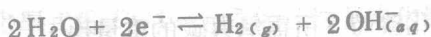
例：1.0M CuCl_2 水溶液的電解，其反應為

陰極： $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$ （獲得電子的半反應）

陽極： $2\text{Cl}^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$ （失去電子的半反應）

全反應： $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$

在電極反應中，凡鹼金屬化合物水溶液的電解，在陰極皆起如下的反應：



凡硫酸鹽、硝酸鹽或過氯酸鹽等水溶液的電解，在陽極皆起如下的反應：



例：1.0M Na_2SO_4 水溶液的電解，其反應為

陰極： $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$

陽極： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^{+}_{(aq)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2e^-$

全反應： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$

5-2.2 法拉第電解定律 (Faraday's laws of electrolysis)

- (1) 電解含某元素的各種不同化合物的溶液，當析出一定量的該元素時，所需電量恒為一常數，或為此常數的簡單倍數。

〔例〕：通等量的電，分別電解過氯酸汞， $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ，溶液和硝酸汞， $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ，溶液，二者析出等量的汞。但等量的電，電解過氯酸亞汞， $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ ，溶液，則可析出兩倍量的汞。其電極反應分別為：



(汞離子)



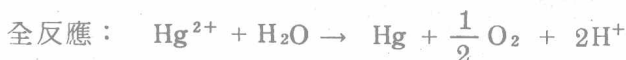
(亞汞離子)

- (2) 由同一電量所析出不同元素之重量，若除以各該元素之原子量，可得若干簡單之整數比。亦即由同一電量所析出不同元素的莫耳數，成一簡單整數比。

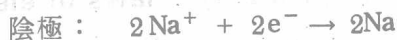
〔例〕：電解串聯的三個電解槽，電解槽中分別裝有硝酸汞水溶液，熔融的氯化鈉和熔融的氧化鋁。在此電路中，流過各電解槽的電流強度和電量相等。經一定時間後，當第一個電解槽的陰極析出 6.03 克的汞時，第二、三個電解槽的陰極分別各析出 1.38 克的熔融鈉及 0.539 克的鋁。三個電解槽所析出金屬莫耳數之比為：

$$\begin{aligned} \text{Hg} : \text{Na} : \text{Al} &= \frac{6.03}{201} : \frac{1.38}{23.0} : \frac{0.539}{27.0} \\ &= 0.0300 : 0.0600 : 0.0200 \\ &= 3 : 6 : 2 \end{aligned}$$

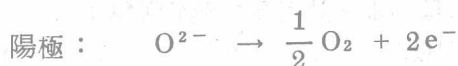
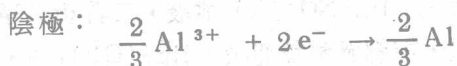
其電極反應分別為： 第一個電解槽：



第二個電解槽



第三個電解槽



由其電極反應得知，由同一電量所析出不同金屬的莫耳數比為：

$$\text{Hg} : \text{Na} : \text{Al} = 1 : 2 : \frac{2}{3} = 3 : 6 : 2$$

由當量的定義：在電極反應中，獲得（或失去）一莫耳電子所析出元素的量，稱為該元素的當量。

法拉第電解定律可敘述為：由同一電量所析出不同元素的當量數皆相等。

庫倫的定義：庫倫（coulomb）為電量的單位。以一安培的電流通過導線上某一定點時，每秒鐘所通過的電量，定為一庫倫。已知一莫耳電子含 96,500 庫倫的電量。在電解過程中，通 96,500 庫倫的電量可析出一克當量的元素質。一莫耳電子的電量，稱為一法拉第。

法拉第電解實驗的結果，可以原子理論說明：一定量的電可析出一定數目的某種原子，或此數目之簡單倍數的他種原子。可知某元素之一個原子僅可帶一定量的電荷，他種元素之一個原子則可帶此電量的簡單整數倍。因此，電荷有其最小的單位，一個原子可帶一單位、二單位或三單位之電荷，但不帶 1.5 或 2.8 單位之電荷。不論電荷之單位為何，各原子皆含有同一種單位之電荷。故可假定電為粒子所構成者，又因原子荷此等電荷，原子也必含此等荷電之粒子。

〔例 1〕

1 法拉第 (Faraday) 的電量等於一個電子所帶電量的

(A) 96500 倍 (B) 9650 倍 (C) 6.02×10^{23} 倍 (D) 6.63×10^{27} 倍

(62 年度聯考)

〔解〕 (C)

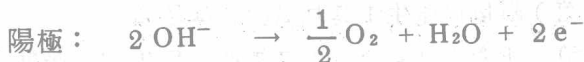
〔例 2〕

用鉑極電解氫氧化鈉水溶液 (重量百分比濃度: 10%) 100 克直至溶液中 NaOH 濃度變為 11% 時 (假定電解中水不蒸發) 所消耗電量約為:

(A) 1.01 法拉第 (B) 0.505 法拉第 (C) 2.02 法拉第 (D) 3.03 法拉第

(62 年度聯考)

〔解〕 (A)



電解 1 莫耳的水 (18 克), 需 2 法拉第的電量。

設有 x 克的水被電解, 則

$$\frac{10}{100-x} = \frac{11}{100} \quad x = 9.09$$

$$\frac{9.09}{18} = \frac{1.01}{2} \text{ 莫耳}$$

故所消耗的電量為 $\frac{1.01}{2} \times 2 = 1.01$ 法拉第

〔例 3〕

將稀硫酸溶液電解時

(A)電解液中硫酸重量不改變 (B)在陽極產生氫 (C)電解液中硫酸濃度經時不改變 (D)電解液中硫酸根離子從陽極遠離。

(62 年度聯考)

〔解〕 (A)

電解硫酸水溶液，相當於水的電解。

〔例 4〕

電解稀硫酸時，電極反應為 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (陰極)

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (陽極) 下列各項敘述中，何者正確？

(A)其電池全反應為 $2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

(B)其電池全反應為 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

(C) 1 F (法拉第) 電量可產生 2 莫耳氫和 1 莫耳氧

(D) 2 F (法拉第) 電量可產生 1 莫耳氫和半莫耳氧

(E) 1 F (法拉第) 所產生之混合氣體之體積在 S.T.P. (標準狀態) 等於 33.6 升。

(63 年度聯考)

〔解〕 (B)(D)

〔例 5〕

在 27℃ 及 1 大氣壓時，以鉑電極電解稀硫酸溶液，電流為 5 安培，歷時 32 分 10 秒鐘，則陽極放出之氧氣約為：

(A) 12,300 毫升 (B) 6,150 毫升 (C) 1,230 毫升 (D) 615 毫升

(66 年度聯考)

〔解〕 (D)

$$Q = It = 5 \times (32 \times 60 + 10) = 9650 \text{ 庫倫}$$

$$\frac{9650}{96500} = 0.1 \text{ 法拉第}$$

0.1 法拉第的電量可產生 0.1 克當量的氧 (0.025 莫耳氧)

$$\text{由 } PV = nRT$$

$$V = 0.025 \times 0.082 \times (273 + 27) = 0.615 \text{ 升}$$

5-3 原子電性的物理證據

5-3.1 電子

法拉第實驗對建議電是由個別荷電質點稱為“電子”所組成者為最原始根據。有關電流通過氣體之實驗，可更進一步證明原子中電子之存在。

圖 5-1 所示裝置，為一玻璃管兩端封入兩電極，再充入所需實驗之氣體，然後通入 10,000 伏特高電壓之電流。如充入者為氖，加電壓後，氣壓降為 0.01 atm 時，開始導電，於是管內發生常見之霓虹 (Neon sign) 燈顏色之光。如充以其他不同之氣體，便得其他不同顏色之光，而現象相同。若氣壓降至 10^{-6} atm，管中發生之光消失，然管壁玻璃面却呈現螢光 (Fluorescent glow)。圖 5-2 所示裝置為用以證實螢光之發生，乃因粒子或光線由負極射出經過正極時 (在此裝置中為經過電極中間之三角形孔) 所致。此管操作中，玻管壁對正極三角孔之 A 處，

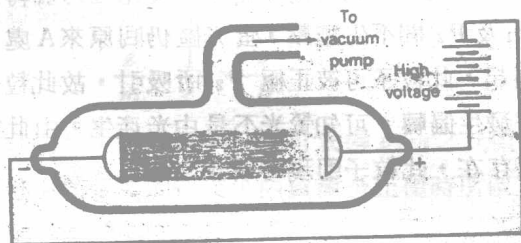


圖 5-1 氣體中放電現象

出現一與三角孔同形螢光區。因螢光區適為正極之“影象”，故知必由以直線通行之射線所引起。

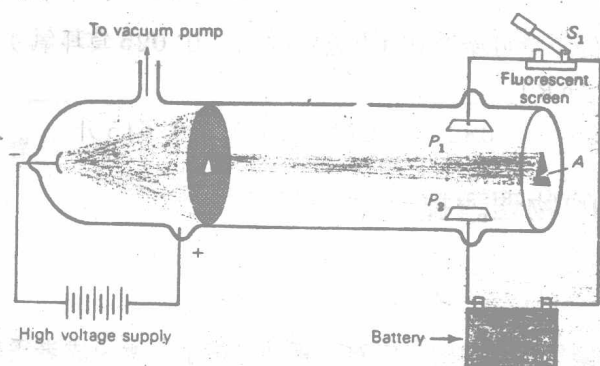


圖 5-2 極低壓之放電管，若干電子由負極穿過三角形孔而在螢光屏上產生同形的螢光區。

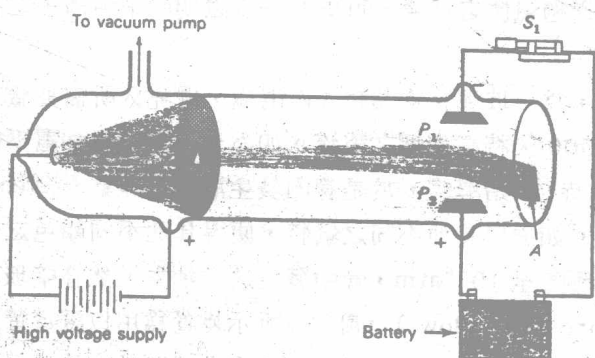


圖 5-3 有偏轉電極之放電管。

圖 5-3 之裝置，表示同一裝置內另設一對輔助電極板 P_1 及 P_2 。將電鈕 S_1 按下， P_1 及 P_2 間可產生電壓，螢光區乃偏轉，將 S_1 拉開，即成斷路， P_1 及 P_2 間不生電壓，螢光區仍回原來 A 處。顯然，螢光乃一種粒子所引起，此粒子可被正極 P_2 所吸引，故此粒子必具負電荷。光不能依上法發生偏轉，可知螢光不是由光產生。由此實驗，證實有具負電荷的粒子存在，此粒子即現時所謂之電子。

電子之荷一質比， e/m

圖 5-4 所示為類似圖 5-2 之裝置。其不同點，此乃裝置中多一顯示通過正極上小狹縫粒子軌跡之螢光屏。在磁場中，電子之軌跡成一弧形，由數學分析可說明此實驗能求出 e/m 值（電子電荷與質量之比值）。

若磁場強度為已知，且磁場均勻一致，便可計算 e/m 。故需一較圖 5-4 更適當之儀器。按電流通過一線圈可得易測且均勻之磁場。（用較儀器大之線圈。）

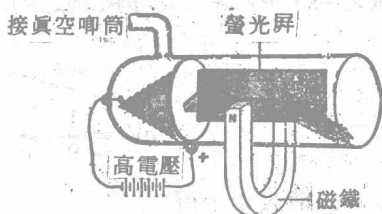


圖 5-4 磁場對電子射叢之效應

以大線圈代替圖 5-4 中之磁鐵，便可進行測定。電子射叢通過正極之狹縫擊至管之另一端，即產生螢光。加磁場後（即線圈通電流），螢光乃移動。一荷電質點在一均勻磁場中運動時，其軌跡為全圓之一弧。由螢光點偏轉與儀器之長度，可定出此圓弧路徑之半徑，設此半徑為 r 。

此半徑有用，因與電子之質量 m ，電荷 e ，及速度 v 均有關係，同時此半徑亦可由磁場強度， B ，決定：

$$r = \frac{m}{e} \times \frac{v}{B} \quad (1)$$

此方程式表示質點質量愈大或速度愈快，則弧度愈小（ r 值愈小，則路徑愈彎）。反之，磁場愈強，則質點之路徑愈彎。

今將(1)式重新排列，得：

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{r} \times \frac{v}{B} \quad (2)$$

由(2)式，如 v 及 B 已知，並測得 r ，便可求得 e/m 之比值。

電子速度 v 可由電子被加速後，由負極至正極時所做之功求得。此功等於電子電荷與兩極間電位差 V 之乘積：

$$\text{加於電子上之功} = e \times V \quad (3)$$

此功用以加速電子供其動能。按電子之動能可由電子之質量及速度表示之：

$$\text{電子運動時之動能} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (4)$$

因所做之功， eV 等於電子所獲之動能， $\frac{1}{2} m v^2$ ，故(3)式與(4)式必須相等：

$$eV = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (5)$$

由(2)(5)兩式消去 v ，得：

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{r^2 B^2} \quad (6)$$

由伏特計讀出 V ，由螢光之偏轉得 r 值，再由通過磁場之電流得 B 值，將各值代入(6)式，得：

$$\frac{e}{m} = 1.759 \times 10^8 \text{ 庫倫 / 克}$$

電子之電荷

前述之各實驗證實電子為帶有負電荷之質點，且存在於所有物質中。更進一步證實電之特性，為美國物理學家米利幹 (Robert Millikan) 於 1906 年所做實驗，測定電子之電荷。所用裝置如圖 5-5 所示。

將微小油滴或若干種液體噴入該裝置之上層，少許油滴經上層板之小孔落至下室中。在生成油滴時因摩擦而呈電荷，此等油滴進入下室時，金屬板上施一電壓，因荷電油滴之電力使之與重力相等，故油滴停留空中。

米立幹氏用帶電之油，甘油及汞之小滴做數千次實驗；帶電小滴有時為正有時為負，但每種場合其大小均為 1.602×10^{-19} 庫倫 * 之整倍數，從無較此值更小之場合。故易於證實電之基本單位必為 1.602×10^{-19} 庫倫。即謂電子具有此種基本電單位時，則電子之電荷值必為 1.602×10^{-19} 庫倫：

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ 庫倫}$$