

高等医学化学教学资料

(供医学、卫生、儿科、口腔专业用)

基础化学习题集

JICHU HUAXUE XITIJI

安徽医学院化学教研室

一九八五、八

再 版 前 言

本书是为配合大学一年级学生学习《基础化学》课程而编写的课外读物，其第一版曾在本院及若干兄弟院校的教学中供师生使用。在广泛听取了各方面试用的意见基础上，我们进行了全面的修订和充实，成为现在的第二版。

第二版除保留了第一版中的主要特点外，新增添了近二十万字的内容。仍按教科书的章次对应编排，每章分别包括：①本章的教学大纲；②复习思考题（题型有多选题、填空题、是非题、问答及计算题、总数共约六十题）；③习题（约二十至三十题）等等。全书共计900题，除简单的复习思考题外，其余均给出了参考答案。考虑到实验的重要性，各章还列入了若干实验题。

为了使本书更接近于由丁绪亮教授主编、人民卫生出版社出版的高等医药院校教材《基础化学》（第二版）一书，我们采编引用了南京医学院化学教研室整理的《基础化学》习题解答的全文，这将使本书增色并具更广泛的适应性。特此说明，并致谢意。

感谢我院各级领导的全面支持和中国医学化学学会筹备组以及安徽省化学化工学会的多方关注，李平和吴嘉陵、陆仁华同志做了许多工作。由于这些具体的关怀和帮助，使得本书能顺利及时出版发行。

由于水平所限，书中一定存在不少缺点和错误，恳请读者给予批评指正。

安徽医学院化学教研室

1985年8月于合肥

目 录

再版前言

第一章 原子结构.....	(1)
第二章 分子结构.....	(13)
第三章 化学热力学基础与化学平衡.....	(24)
第四章 化学反应速度.....	(46)
第五章 溶液.....	(57)
第六章 电解质溶液与离子平衡.....	(77)
第七章 缓冲溶液	(102)
第八章 氧化还原与电极电位	(120)
第九章 配位化合物	(151)
第十章 胶体化学概论	(164)
第十一章 滴定分析法	(177)
第十二章 比色分析法	(191)
第十三章 自我测验题	(198)
附录: 氢离子浓度与pH的换算表.....	

第一章 原子结构 (7学时)

I、教学大纲*

目的要求:

应使学生理解原子核外电子运动的特点(量子化和统计性),掌握原子核外电子的排布规律,并能运用它们说明各种元素的电子结构和元素某些性质的周期性间的基本关系。

内容:

氢原子光谱和波尔理论。电子的波粒二象性,波函数 Ψ 和原子轨道,电子几率密度 ψ^2 和电子云,s、p、d波函数的角度分布及电子云图形。四个量子数(主量子数n、角量子数l、磁量子数m、自旋量子数 m_s)及用它表示核外电子的运动状态。原子核外电子的排布:保利不相容原理,能量最低原理,洪特规则,屏蔽效应,钻穿效应,能量交错,近似能级图。原子核外电子的结构和元素周期系:核外电子结构与元素周期表,核外电子结构与元素某些性质(原子半径、金属性与非金属性、电离能、电子亲合能、电负性、氧化数)的周期性。

(*大纲中划线部分是要求学生掌握的内容,其余部分是属于了解的或自学的内容,这部分可由授课教师根据具体情况向学生指明。以后各章均同此,不再注释。)

II、复习思考题

一、多选题

- 下列各组量子数,哪一组是不合理的..... ()
(A) $n=2$ $l=1$ $m=0$ (B) $n=3$ $l=0$ $m=0$
(C) $n=2$ $l=0$ $m=-1$ (D) $n=3$ $l=1$ $m=-1$
(E) $n=3$ $l=1$ $m=+1$
- 下列描述电子云的各种说法中,最确切的是..... ()
(A) 在原子中,电子像云一样弥散在原子核附近
(B) 电子云的实际形状中,一个小黑点代表一个电子
(C) 所有S电子的电子云实际形状都是一样的
(D) 用黑点的疏密程度表示电子在空间各处的几率密度的大小
(E) 原子中电子的运动速度太快,从而看不清它的轨道而成了雾
- 下列各原子的电子结构式中错误的是..... ()
(A) $1s^2 2s^2$ (B) $1s^2 2s^2 2p^0 3s^1$

- (C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$
 (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
 (E) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

4. 原子序数为38的原子最可能与哪一个原子序数的原子生成化合物? ()
 (A) 14 (B) 10 (C) 11 (D) 21
 (E) 16

5. 下列各组量子数中, 指出哪些可以用于描述一个3p电子? ()
 (A) 3, 1, 1, $+\frac{1}{2}$, (B) 3, 1, 0, 0
 (C) 3, 2, 1, $-\frac{1}{2}$ (D) 3, 1, 0, $-\frac{1}{2}$
 (E) 3, 1, -1, $+\frac{1}{2}$

6. 已知某元素的价电子构型是 $4d^{10} 5s^1$, 则此元素为..... ()
 (A) 原子序数是46号的元素 (B) 是s区第IA族元素
 (C) 是ds区第IB族元素 (D) 是p区第IB族元素
 (E) 是f区的元素

7. 第四周期VI B族元素的外层电子分布为..... ()
 (A) $4s^2 4p^4$ (B) $3d^5 4s^1$ (C) $3d^4 4s^2$
 (D) $4d^5$ (E) $4d^5 5s^1$

8. 钾原子最外电子层上的四个量子数为..... ()
 (A) $n=3, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$ (或 $-\frac{1}{2}$)
 (B) $n=4, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$ (或 $-\frac{1}{2}$)
 (C) $n=3, l=3, m=+2, m_s=+\frac{1}{2}$ (或 $-\frac{1}{2}$)
 (D) $n=4, l=3, m=+2, m_s=+\frac{1}{2}$ (或 $-\frac{1}{2}$)
 (E) $n=4, l=3, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$ (或 $-\frac{1}{2}$)

9. 波函数 ψ 绝对值的平方 $|\psi|^2$ 的图象称为..... ()
 (A) 原子轨道 (B) 电子在核外空间出现的几率
 (C) 电子在核外空间出现的几率密度 (D) 电子云
 (E) 以上都不对

10. 下列电子排布中属于激发态的为..... ()
 电子排布:

- (1) $1s^2 2s^1 2p^2$ (2) $1s^2 2s^2 2p^1$
 (3) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ (4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

答案:

A、(1) (2) (3) B、(1) (3) C、(2) (4)
 D、(4) E、以上答案都不对

11. 某元素的价电子构型为 $5s^1$, 那么当用四个量子数表示该电子的运动状态时, 应
 为..... ()

- (A) $n=5, l=1, m=-1, m_s=0$
 (B) $n=5, l=0, m=0, m_s=0$
 (C) $n=5, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$

(D) $n=5, l=1, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$

12. 下列化合物中, 硫的氧化数为 $2\frac{1}{2}$ 的是..... ()

(A) Na_2SO_3 (B) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (C) $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (D) Na_2SO_4

(E) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

13. 对于角量子数 $l=2$ 的一个电子其磁量子数 m ()

(A) 只有一个数值 (B) 是三个数值中的任一个 (C) 是五个数值中的任一个 (D) 有无限个数值

14. 对于一个 $3d$ 电子来说, 下列哪一种表示方式代表一组合理的量子数..... ()

(A) $3, 2, 1, \frac{1}{2}$ (B) $3, 2, 0, -\frac{1}{2}$ (C) 这两组都合理

(D) 这两组都不合理

15. ${}_3\text{Li}$ 原子的第一电离能 E_1 , 第二电离能 E_2 , 第三电离能 E_3 , 它们的数值大小顺序应为..... ()

(A) $E_1 = E_2 = E_3$ (B) E_1 最大 (C) E_2 最大 (D) $E_3 > E_2 \gg E_1$

16. 氢原子的 $1s$ 电子在 $r=0.529\text{\AA}$ 附近的薄球壳内出现的几率最大, 这是因为... ()

(A) 该薄球壳的 $4\pi r^2 dr$ 最大 (B) 在 $r=0.529\text{\AA}$ 处 $4\pi r^2 \psi^2_{1s}$ 出现了极大值

(C) 在 $r=0.529\text{\AA}$ 处的 ψ^2_{1s} 比较大 (D) 在 $r=0.529\text{\AA}$ 处的 ψ^2_{1s} 最大

17. 下列几种元素中, 化合价只有 $+2$ 的是..... ()

(A) Co (B) Ca (C) Cu (D) Mn (E) Pb

18. ψ^2 表示..... ()

(A) 波函数的物理意义 (B) 电子在核外空间某处出现的几率密度

(C) 电子在核外运动的轨道 (D) 薛定谔方程的解

二、填空题

1. 原子轨道的波函数 $\psi(r, \theta, \Phi)$ 可以分解为两部分: $R(r)$ 叫做_____部分, $Y(\theta, \Phi)$ 叫做_____部分。

2. 已知某元素的原子序数等于29, 请写出该元素的电子排布式_____。该元素属于第_____周期, 第_____族(并指明主、副族), 位于周期表的_____区。

3. 从B、Al、C、Si四种元素在周期表中的位置可以判断出这四种原子中电离能最大的是_____。

4. 填充各量子数

$n=2, l=0, m=_____, m_s=-\frac{1}{2}$

$n=2, l=_____, m=-1, m_s=+\frac{1}{2}$

5. 短周期中各元素的原子自左至右原子半径减小, 原因是: 原子序数增大, 核电荷数 Z _____, 最外层电子数_____, 外层电子间屏蔽效应_____, 屏蔽常数 σ _____, 有效核电荷数 Z' _____。

6. 原子中电子运动具有量子化特征的实验基础是_____, 具有波粒二象性的实验基础是_____。

7. 下列各符号的意义是: $3d$ 表示_____; $2s^1$ 表示_____; sp^2 表示_____。

8. 填表

原子序数	价电子层结构式	周期数	族数	元素区
24				
	$3s^2 3p^4$			

9. 锂原子的电子层构型为 $1s^2 2s^1$ ，如用四个量子数表示每个电子的运动状态，应是：

n	l	m	m_s

n	l	m	m_s

n	l	m	m_s

10. ClO_4^- 中氯原子的氧化数为_____。

三、是非题

1. p轨道是“8”字形的，所以电子沿着“8”字形轨道运动。()
2. 最外层电子数目越多的原子(除稀有气体外)，电离能越大，电子亲和能也越大。()
3. 元素在周期表中所属族数就是它的最外层电子数。()
4. I A族，II A族，III A族的金属原子分别失去1个、2个、3个电子后，电子层结构便与惰性气体一样了。()
5. H原子只有1s轨道，并且1s轨道上只有1个电子。()

四、问答及计算题

1. 原子核外电子运动有什么特征?

答：原子核外电子的运动不服从经典力学中的牛顿力学定律，它服从量子力学中的薛定谔(Schrödinger)方程。具有：

(1) 波粒二象性——微粒性(具有质量m和速度v)和波动性(具有一定波长λ和频率ν)。

(2) 出现的统计性。电子运动无确定的运动轨道，我们不能同时准确地测出某一瞬间电子的位置和速度(测不准原理)，而只能统计它在某区域出现的机会(几率)是多少。

(3) 能量的量子化。微观粒子的能量只能以某种大小为单元，一级一级地变动，这种能量的单位叫做量子(Quanta)。微观粒子的能量是量子化的。电子也是微观粒子，它吸收或放出的热量，不是任意的连续数值，而只能是某种量子的整数倍。

2. 简述电子云和原子轨道的概念。

答：核外电子的运动具有波粒二象性和出现的统计性。1926年，薛定谔(Schrödinger)提出了一个二阶微分方程来描述微观粒子的运动状态，通常称为薛定谔方程。这个方程的解是一个包含空间坐标X、Y、Z的函数式，叫做波函数ψ(X、Y、Z)，它是描写原子中核外电子运动状态的数学表示式。可以粗略地把ψ看成是在X、Y、Z三维空间里能找到该运动电子的一个区域，我们把这种区域叫做原子轨道。因此，波函数ψ和原子轨道是同义词。应当

把这里的原子轨道的含义同行星的轨道、火车的轨道等实体的宏观物体轨道严格地区别开来，不应把它理解成经典力学中一个点的轨迹。

波函数 ψ 到目前还很难给出明显的直观的物理意义，但波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 却可以给出明确的物理含义，它代表在原子核外空间某处找到电子的几率，人们把它叫做电子的几率密度。为了形象地表示电子出现的几率密度，我们常用图示方法以小黑点的疏密来表示在空间各处几率密度的大小。用这种方法描述的电子在核外出现的几率分布叫做电子云，就好像在核外笼罩着一层带有负电荷的“云”。所以电子云是原子中电子几率密度分布 $|\psi|^2$ 的具体形象。

电子云是一种形象的比喻，决不是说电子可以分散成云。电子云是用统计方法研究核外电子运动形态所取得的结果。应理解电子云和原子轨道之间的区别和联系。

3. 下列说法是否正确？应如何改正？

(1) “s 电子绕核旋转，其轨道为一圆圈，而 p 电子是走 ∞ 字形”

(2) “主量子数为 1 时，有自旋相反的两条轨道”。

(3) “主量子数为 3 时，有 3s、3p、3d、3f 四条轨道”。

答：(1) 不对。应该说成“s 轨道是圆球形的，p 轨道是哑铃形的”。或说成“s 电子云是以原子核为中心成球形分布的，p 电子云是沿某一轴伸展成哑铃形分布的”。

(2) 不对。应说成“主量子数 $n = 1$ 时，有 1 个 1s 轨道，可容纳二个自旋方向相反的电子”。

(3) 不对。应说成“主量子数 $n = 3$ 时，有 1 个 3s 轨道，3 个 3p 轨道，五个 3d 轨道”。

4. 在原子内主量子数为 3 的电子层中最多能有多少个电子？

答：有 $2n^2 = 18$ 个电子（二个 3s 电子、六个 3p 电子，十个 3d 电子）。

5. 某电子亚层的角量子数为 3，则这个电子能级上的电子可能有的磁量子数是多少（即轨道数有多少）？

答：当 $l = 3$ 时， m 可为 +3、+2、+1、0、-1、-2、-3。轨道数为七个。

6. 有无以下的电子运动状态？为什么？

(1) $n = 1, l = 1, m = 0$

(2) $n = 2, l = 0, m = \pm 1$

(3) $n = 3, l = 3, m = \pm 3$

(4) $n = 4, l = 3, m = \pm 2$

答：(1) 无。∵ n 给定时， l 能取 0、1、2……($n-1$) 等正整数。

∴ $n = 1$ 时， l 只能取 0 而不能取 1。

(2) 无。∵ l 给定时， m 只能取 0、 ± 1 、 ± 2 …… $\pm l$ 。

∴ $l = 0$ 时， m 只能取 0 而不能取 ± 1 。

(3) 无。原因同上(1)题 (4) 有。

7. 填充合理的量子数：

(1) $n = ?$, $l = 2$, $m = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$

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

(3) $n = 4$, $l = 2$, $m = 0$, $m_s = ?$

(4) $n = 2, l = 0, m = ?, m_s = +\frac{1}{2}$

答: (1) $n = 3, 4, 5 \dots$ (2) $l = 1$

(3) $m_s = \pm\frac{1}{2}$ (4) $m = 0$

8. $n = 3, l$ 有多少可能值?

$n = 3$, 共有多少轨道? 电子的最大可能状态数为多少?

答: $l = 0, 1, 2$ 。共有九个轨道。电子的最大可能状态数为18。

9. 下列各元素原子的电子分布式若写成下面那样, 各自违背了什么原理? 并写出改正的电子分布式。

(1) 硼 $(1s)^2(2s)^3$

(2) 氮 $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^1$

(3) 铍 $(1s)^2(2p)^2$

答: (1) 违背Pauli不相容原理。应写成 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$

(2) 违背Hund规则。应写成 $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$

(3) 违背能量最低原理。应写成 $(1s)^2(2s)^2$

10. 什么叫屏蔽效应? 什么叫钻穿效应? 如何解释 $E_{4s} < E_{3d}$ 的轨道能量差别?

答: 屏蔽效应: 在多电子原子中, 内层电子对外层电子的排斥, 相当于核电荷对外层电子吸引力的减弱, 这种现象叫内层电子对外层电子的屏蔽效应。或表述为: 在多电子原子中, 将其它电子对某个电子的排斥作用归结为抵销部分核电荷的作用, 叫做屏蔽效应。

钻穿效应: 多电子原子中, 每一原子轨道上的电子既有屏蔽其它电子的作用, 又有被其它电子屏蔽和回避其它电子屏蔽的作用, 回避其它电子屏蔽的作用叫钻穿效应。或表述为: 由于角量子数的不同, 电子云的径向分布不同, 电子钻到核附近的几率不同, 因而能量不同的现象称为电子的钻穿效应。

$E_{4s} < E_{3d}$, 出现这种能级交错的现象, 其主要原因是钻穿效应。从《基础化学讲义》图1-7(或课本中p.14图1-13)径向分布图可以看出, $4s$ 径向分布的最大峰虽然比 $3d$ 离核远, 但它的小峰却钻到核的近处。由于 $4s$ 电子比 $3d$ 钻得深, 能够更好地回避 $3d$ 电子对它的屏蔽。结果, $4s$ 轨道虽然主量子数 n 比 $3d$ 的多1, 但角量子数 l 却比 $3d$ 的少2, 其因钻穿效应增大对轨道能量的降低作用, 超过了主量子数增大对轨道能量的升高作用, 因此 $4s$ 轨道的能量反而低于 $3d$ 轨道。

11. 19号元素钾和20号元素钙的 $4s$ 和 $3d$, 哪一个能量高? 说明理由。

答: 在钾、钙原子中, $E_{4s} < E_{3d}$ 。理由见上。

12. 多电子原子中, 核外电子排布遵守哪些基本规律? 由此说明周期表中第1—36号元素的电子排布。

答: 遵循能量最低原理(在基态的原子其核外电子总是在不违反Hund规则和Pauli原理的前提下, 从最低能级依次向高能级填充的), Pauli不相容原理(在同一个原子中不能有二个或更多个电子具有完全相同的四个量子数 n, l, m, m_s 。或说成每一个量子态只能容纳一个电子), Hund规则(在主量子数 n 和角量子数 l 相同的几条轨道中, 电子将尽可能分占不同的轨道, 且自旋平行。等价轨道全充满 [p^6, d^{10} 或 f^{14}], 半充满 [p^3, d^5 或 f^7] 和全空 [p^0, d^0 或 f^0] 的状态是比较稳定的)。具体说明周期表中第1—36号元素的电子排布, 略。

13. 指出与下列各种原子轨道相应的主量子数 (n) 以及角量子数 (l) 的数值是多少? 每一种轨道所包含的轨道数是多少?

2p, 3d, 4s, 5f.

答:

轨道名称	主量子数 (n)	角量子数 (l)	轨道数
2p	2	1	3
3d	3	2	5
4s	4	0	1
5f	5	3	7

14. 填充下表:

元素	电子层数	金属或非金属	最高化合价	电子分布式	外层电子分布式
甲	4	金属	+5		
乙	4	非金属	+5		

答:

元素	电子层数	金属或非金属	最高化合价	电子分布式	外层电子分布式
甲	4	金属	+5	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $3d^3 4s^2$	$3d^3 4s^2$
乙	4	非金属	+5	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $3d^1 4s^2 4p^3$	$4s^2 4p^3$

15. 第三周期某元素的未成对电子数为3, 试写出:

(1) 电子分布式: (2) 外层电子分布式。

答: ∵ 此元素在第三周期, 未成对电子数为3, 所以此元素的

(1) 电子分布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

(2) 外层电子分布式为: $3s^2 3p^3$

此元素是磷, 原子序数为15。

16. 氯有两种同位素A和B, 其质量数分别为35、37, 问:

(1) 一个A原子的中子数, (2) 一个B原子的质子数,

(3) 一个氯离子的电子数, (4) 在通常情况下, 氯气 (分子量=71) 中A与B

哪种原子多?

答: (1) 一个A原子的中子数 = $35 - 17 = 18$ 。

(2) 一个B原子的质子数 = 17。

(3) 一个氯离子的电子数 = 18。

(4) 设 A_2 占 X%, B_2 占 (100 - X)%

$$\text{则 } 2 \times 35 \times X\% + 2 \times 37 \times (100 - X)\% = 71$$

$$70X + 7400 - 74X = 7100$$

$$4X = 300$$

$$X = 75$$

所以 A_2 占 75%, B_2 占 25%。

即在通常情况下，氯气中A原子与B原子数之比为3:1。

17. 外围电子满足下列条件之一的是哪一族或哪一个元素？

(1) 具有2个p电子；

(2) 量子数为 $n=4$ 和 $l=0$ 的电子有两个，量子数为 $n=3$ 和 $l=2$ 的电子有6个；

(3) 3d为全充满，4s为半充满的元素。

答：(1) IV A族元素外层电子构型为 ns^2np^2 。

(2) 量子数为 $n=4$ 和 $l=0$ 的电子有二个，即有二个4s电子。量子数为 $n=3$ 和 $l=2$ 的电子有6个，即有六个3d电子。外围电子构型为 $3d^6 4s^2$ 的元素为铁(Fe)。

(3) 即外围电子构型为 $3d^{10} 4s^1$ ，该元素为铜(Cu)。

18. 已知电子具有下列各套量子数，试按能量增大的顺序将它们排列起来，并将能量基本一致的归在一起：

(1) 3, 2, 1, $+\frac{1}{2}$ (4) 3, 1, -1, $-\frac{1}{2}$

(2) 2, 1, 1, $-\frac{1}{2}$ (5) 2, 0, 0, $-\frac{1}{2}$

(3) 2, 1, 0, $+\frac{1}{2}$ (6) 3, 1, 0, $-\frac{1}{2}$

答：(1) 为3d电子 (2) 为2p电子 (3) 为2p电子

(4) 为3p电子 (5) 为2s电子 (6) 为3p电子

能量增大的顺序：

(5) < (2) ~ (3) < (4) ~ (6) < (1)

19. 将下列名词术语中译英或英译中：

(1) 电子 (2) 原子 (3) 激发态 (4) 同位素 (5) nuclear

(6) ground state (7) energy level (8) composition of substance

答：(1) electron (2) atom (3) excited state (4) isotope

(5) 原子核 (6) 基态 (7) 能级 (8) 物质的组成

III、习题

1. 氢原子光谱谱线的频率有什么规律性？怎样运用玻尔理论来解释氢原子光谱？玻尔理论对原子结构的发展有什么贡献？有什么不足？

答：氢原子光谱谱线频率具有符合 $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ 公式的规律性。式中 n_1 和 n_2 均为正整数，且 $n_2 > n_1$ 。当 $n_1 = 1$ 时，表示赖曼系； $n_1 = 2$ 时，表示巴尔麦系； $n_1 = 3$ 时，表示帕邢系……。

依据玻尔理论可对氢原子光谱作出下述较为满意的解释：当氢原子从外界获得能量时，电子就跃迁到较高的能级而处于激发态，由于处在较高能级上的电子不稳定，会迅速地跳回到较低能级上去，这样就将多余的能量以光的形式释放出来，又因为各能级的能量是确定值，故两个能级之间的能量差也应有一个确定值，这就决定了辐射出来的射线具有确定的频率和波长，如巴尔麦系谱线就是电子从 $n=3, 4, 5, 6 \dots$ 等能级跃迁到 $n=2$ 的能级时所放出的辐射能的结果。

玻尔理论对原子结构发展的贡献是：成功地解释了氢原子和类氢离子的光谱图，提出了

只能级和量子数的概念。但由于玻尔理论没有认识到电子运动具有波粒二象性的特征,仍然将适用于宏观物体运动规律的经典力学用来处理电子的运动,提出了轨道化的假设,因此,玻尔理论不仅不能解释多电子原子的光谱,不能说明化学键的本质,而且氢原子的精细谱线也无法给予合理的解释。

2. 当氢原子的一个电子从第二能级跃迁至第一能级,发射出光子的波长是121.6nm,当电子从第三能级跃迁至第二能级,发射光子的波长是656.3nm,试通过计算回答:

(1) 哪一种光子的能量大?

(2) 求氢原子中电子的第三与第二能级的能量差,及第二与第一能级的能量差。

解: 各能级的能量可按 $E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2}$ 焦 (或按 $E_n = -\frac{13.6}{n}$ 电子伏特) 进行计算, 然后再求能量差 ($E_n - E_{n-1}$), 此能量差值即为光子的能量值。

$$E_2 - E_1 = \left(-\frac{2.179 \times 10^{-18}}{2^2} \right) - \left(-2.179 \times 10^{-18} \right) = 1.63 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_3 - E_2 = \left(-\frac{2.179 \times 10^{-18}}{3^2} \right) - \left(-\frac{2.179 \times 10^{-18}}{2^2} \right) = 3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$1.63 \times 10^{-18} \text{ J}$ 为波长121.6nm光子的能量; $3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$ 为波长656.3nm光子的能量。光子的能量亦可依据 $E = h \cdot c / \lambda$ 公式计算, 如波长为121.6nm的光子能量

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S} \times 3 \times 10^8 \text{ m/s}}{121.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.63 \times 10^{-18} \text{ J}$$

答: 从第二能级跃迁至第一能级时, 发射出的光子能量大; $E_2 - E_1 = 1.63 \times 10^{-18} \text{ J}$; $E_3 - E_2 = 3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

3. 什么是实物粒子的波粒二象性? 实物粒子的波和经典力学的机械波有什么不同?

答: 实物粒子符合德布罗依关系式:

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

上式中 λ 表示实物粒子波动性的物理量, 动量 mv 表示实物粒子微粒性的物理量, 实物粒子的波粒二象性又通过普朗克常数 h 联系在一起。

经典力学中的机械波可理解为介质质点的振动在空间的传播, 而且介质质点是服从牛顿力学定律的质点; 实物粒子的波性不能直接理解为介质质点的振动在空间的传播, 但波的强度反映出粒子出现几率的大小, 所以称它为“几率波”, 它不服从牛顿力学定律, 没有确定的运动轨道, 运动规律只具有统计性的意义。

4. 若电子的运动速度为 3×10^7 厘米·秒⁻¹, 求其波长为多少nm?

$$\text{解: } \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{9.1095 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^5} = 2.4 \times 10^{-9} \text{ (m)} = 2.4 \text{ nm}$$

答: 该电子的波长为2.4nm。

5. n 、 l 、 m 这三个量子数的组合方式有什么规律? 试指出3s、4d、5p、4f各能级相应的主量子数(n)、角量子数(l)的数值是多少? 每一种能级各包含有几个轨道?

答: n 、 l 、 m 这三个量子数的组合应符合下列取值关系:

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$$

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$$

3s: $n=3, l=0$

$m=0$ 有1个轨道

4d: $n=4, l=2$

$m=0, \pm 1, \pm 2$ 有5个轨道

5p: $n=5, l=1$

$m=0, \pm 1$ 有3个轨道

4f: $n=4, l=3$

$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 有7个轨道

6. 根据泡利不相容原理, 当主量子数为4时, 电子可处于哪几种状态? 试以四个量子数组合分别表示之。

答: 当 $n=4$ 时, 电子可处于32种状态, 现以四个量子数的组合表示如下:

n	l	m	m_s	n	l	m	m_s	n	l	m	m_s	n	l	m	m_s
4	0	0	$+\frac{1}{2}$	4	2	0	$+\frac{1}{2}$	4	2	2	$+\frac{1}{2}$	4	3	+ 2	$+\frac{1}{2}$
4	0	0	$-\frac{1}{2}$	4	2	0	$-\frac{1}{2}$	4	2	- 2	$-\frac{1}{2}$	4	3	+ 2	$-\frac{1}{2}$
4	1	0	$+\frac{1}{2}$	4	2	+ 1	$+\frac{1}{2}$	4	3	0	$+\frac{1}{2}$	4	3	- 2	$+\frac{1}{2}$
4	1	0	$-\frac{1}{2}$	4	2	+ 1	$-\frac{1}{2}$	4	3	0	$-\frac{1}{2}$	4	3	- 2	$-\frac{1}{2}$
4	1	+ 1	$+\frac{1}{2}$	4	2	- 1	$+\frac{1}{2}$	4	3	+ 1	$+\frac{1}{2}$	4	3	+ 3	$+\frac{1}{2}$
4	1	+ 1	$-\frac{1}{2}$	4	2	- 1	$-\frac{1}{2}$	4	3	+ 1	$-\frac{1}{2}$	4	3	+ 3	$-\frac{1}{2}$
4	1	- 1	$+\frac{1}{2}$	4	2	+ 2	$+\frac{1}{2}$	4	3	- 1	$+\frac{1}{2}$	4	3	- 3	$+\frac{1}{2}$
4	1	- 1	$-\frac{1}{2}$	4	2	+ 2	$-\frac{1}{2}$	4	3	- 1	$-\frac{1}{2}$	4	3	- 3	$-\frac{1}{2}$

7. 第三电子层最多可容纳18个电子, 而第三周期却只有8个元素, 为什么?

答: 周期所容纳的元素数目与该周期所处的能级组可容纳的电子数相同, 因为第三周期所处的能级组为3s、3p, 它们最多只能容纳8个电子, 所以第三周期只有8种元素。

8. “元素在周期表中所属的族数就是它的最外层电子数”这种说法对不对? 为什么?

答: 不对。因为只有主族元素符合这一规律, 而副族元素的电子填充顺序为 ns^{1-2} 、 $(n-1)d^{1-10}$ 、 $(n-2)f^{1-14}$, 因此族数不可能与最外层的电子数相等。如第八副族铁、钴、镍三种元素的外层电子排布分别为 $3d^6 4s^2$ 、 $3d^7 4s^2$ 、 $3d^8 4s^2$, 它们最外层的电子数均为2个。

9. 元素在周期表中可分几个区? 各区都包括哪几个族? 各区所给的列数和s、p、d、f轨道上的电子数有什么关系?

答: 元素在周期表中分成五个区:

s区: 包括IA和IIA两个主族。外层电子结构为 ns^1 和 ns^2 , s轨道上的电子数与列数相同。

p区: 包括IIIA—VIIA和零族。外层电子结构为 $ns^2 np^{1-6}$, ns和np轨道上的电子总数与列数相同。

d区: 包括IIIB—VIIIB和VIII族元素。外层电子结构为 $ns^{1-2} (n-1)d^{1-9}$, 但有少数例外。IIIB—VIIIB族元素ns和(n-1)d轨道上的电子总数与列数相同。

ds区: 包括IB和IIB两个副族。外层电子结构为 $ns^{1-2} (n-1)d^0$, s轨道的电子数与列

数相同。

f区：包括镧系和锕系元素。外层电子结构一般为 $ns^2(n-2)f^{1-14}$ ，例外情况比d区更多。

10. 填下表

原子序数	电子结构式	外层电子结构式	第几周期	第几族	什么区
49	$1s^2 2s^2 2p^6$	$4d^5 5s^1$	6	ⅡB	

解：

原子序数	电子结构式	外层电子结构式	第几周期	第几族	什么区
49	$[Kr] 5s^2 4d^1 0 5p^1$	$5s^2 5p^1$	5	ⅢA	p
10	$1s^2 2s^2 2p^6$	$2s^2 2p^6$	2	0	p
42	$[Kr] 4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^1$	5	ⅥB	d
80	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 0 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 0 6s^2$	6	ⅡB	ds

注：表中 $[Kr]$ 是指Kr的电子结构式； $[Xe]$ 是指Xe的电子结构式。

11. 写出硼原子各电子的四个量子数。

答：硼的原子序数为5，其电子结构式是： $1s^2 2s^2 2p^1$ ，故各电子的四个量子数应组合如下：

$$\begin{aligned} n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad m_s = +\frac{1}{2}; \\ n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad m_s = -\frac{1}{2}; \\ n=2 \quad l=0 \quad m=0 \quad m_s = +\frac{1}{2}; \\ n=2 \quad l=0 \quad m=0 \quad m_s = -\frac{1}{2}; \\ n=2 \quad l=1 \quad m=0 \quad m_s = +\frac{1}{2} \text{ (或 } -\frac{1}{2} \text{)}. \end{aligned}$$

(最后一个电子的磁量子数 m 亦可等于+1或-1)

12. 下列电子结构中哪种属于基态？哪种属于激发态？哪种是错误的？

$$\begin{aligned} (1) 1s^2 2s^1 2p^2 \quad (2) 1s^2 2s^2 2p^4 3s^1 \quad (3) 1s^2 2s^3 2p^1 \\ (4) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3d^1 \quad (5) 1s^2 2s^2 2d^1 \quad (6) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \end{aligned}$$

答：(6)为基态，(1)、(2)、(4)为激发态，(3)、(5)是错误的。

13. 什么叫电离能、电子亲和能和电负性？它们的数值大小和元素的金属性、非金属性有什么关系？

答：一个基态气体原子失去一个电子所需要的最低能量称为该原子的电离能，由原子失去一个电子的电离能叫第一电离能，由+1价阳离子失去一个电子的电离能叫第二电离能。电离能越大，原子失去电子就越困难，其元素的金属性就越弱；反之，失去电子就越容易，金属性就越强。

一个基态的气态原子获得一个电子时所放出的能量称为电子亲和能。亲和能越大，表示原子越容易获得电子，其元素的非金属性就越强；反之，越难获得电子，其元素的非金属性就越弱。

元素的原子在化合物中吸引电子能力大小的定量表示,称为元素的电负性。电负性越大,表示该元素的原子吸引电子的能力越强,形成阴离子的倾向越大;反之,表示元素的原子吸引电子的能力越弱,越易形成阳离子。一般电负性小于2.0的为金属元素,大于2.0的为非金属元素。

14. 第三周期某元素的基态原子中未成对的电子数为3,试写出:

(1) 电子结构式 (2) 外层电子结构式

答: (1) 电子结构式是: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

(2) 外层电子结构式是: $3s^2 3p^3$

15. 元素的最高氧化数和电子层结构有什么关系? 某元素最高氧化数为+6,最外层电子数为1,原子半径是同族元素中最小的,试写出: (1) 电子结构式; (2) 外层电子结构式; (3) +3价离子的外层电子结构式。

答: 主族元素的最高氧化数等于族数,等于原子最外层的电子数;ⅡB—ⅥB中大多数元素的最高氧化数为ns和(n-1)d轨道上的电子总数,f区元素还与(n-2)f轨道上的电子数有关。

某元素最高氧化数为+6,而最外层电子数为1,且原子半径是同族中最小的。依据这些条件,可推断该元素应位于第四周期,3d轨道上应有5个电子,所以,

(1) 电子结构式是: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

(2) 外层电子结构式是: $3d^5 4s^1$

(3) +3价离子的外层电子结构式是: $3d^3 4s^0$

16. 试标明下列各种含氮化合物中氮的氧化数:

N_2H_4 (肼) KNO_3 NH_2OH (羟胺) N_2O_4

HN_3 (叠氮酸) NH_4NO_3 N_2O N_2O_5

答: $\overset{-2}{N}_2H_4$ $K\overset{+5}{N}O_3$ $\overset{-1}{N}H_2OH$ $\overset{+4}{N}_2O_4$

$\overset{-1}{H}N_3$ $\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3$ $\overset{+1}{N}_2O$ $\overset{+5}{N}_2O_5$

第二章 分子结构 (8学时)

I、教学大纲

目的要求:

使学生理解各种化学键的实质,重点掌握价键理论和轨道杂化理论的要点;初步了解分子轨道理论的基本内容;能判断极性键和极性分子,并能初步确定分子的空间构型;了解分子间力的概念,掌握氢键及其对物质某些性质的影响。

内 容:

离子键和离子化合物: 离子键的形成和特点, 离子的特征(离子半径、离子电荷、离子的电子构型), 离子型化合物, 离子晶体、晶格能。

共价键和共价化合物: 电子配对法要点, 共价键的特征(方向性、饱和性), 轨道杂化理论(sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化以及等性杂化和不等性杂化), σ 键与 π 键, 极性分子与非极性分子, 键的极性与分子的极性。配位共价键。分子轨道理论的基本要点。

键参数: 键能、键长、键角。分子的空间构型。

金属键与金属晶体: 金属键的特点、金属晶体。

分子间力与氢键: 分子极化, 分子间作用力, 氢键的形成条件、特点及其对物质性质的影响。

II、复习思考题

一、多选题

1. 分子轨道理论认为 O_2 分子..... ()
(A) 是抗磁性物质 (B) 有两个成单电子
(C) 由一个 σ 键和一个三电子 π 键结合起来, 相当于双键结构
(D) 键级为 $\frac{3}{2}$ (E) 以上都不对
2. CCl_4 分子间存在的力有..... ()
(A) 诱导力、色散力、取向力 (B) 诱导力、取向力
(C) 色散力 (D) 诱导力、色散力
(E) 氢键
3. 下列分子中, 属于不等性 sp^3 杂化成键的是..... ()

(A) CH₄ (B) BF₃ (C) CO₂ (D) PH₃

4. 用MO法表示O₂分子的分子轨道表示式, 正确的应该是…………… ()

(A) $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^1 (\pi_{2p_z})^2$
 $(\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$

(B) $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^2$
 $(\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$

(C) $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x}^*)^2$
 $(\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$

(D) 上列三个表示式都正确

5. 在CO₂, SiH₄, BF₃分子中, 它们属于…………… ()

(A) 都是极性分子 (B) 都是非极性分子

(C) CO₂, SiH₄是极性分子, BF₃是非极性分子

(D) CO₂, SiH₄是非极性分子, BF₃是极性分子

6. 下列分子中, 能形成氢键的是…………… ()

(A) H₂S (B) PH₃ (C) HCl (D) CO₂ (E) CH₃NH₂

7. BF₃分子的结构特性是…………… ()

(A) 键和分子都是非极性的 (B) 键和分子都是极性的

(C) 键是极性的, 分子是非极性的 (D) 键是非极性的, 分子是极性的

(E) 分子空间构型是四面体形

8. 解释稀有气体是单原子分子的理论是…………… ()

(A) 价键理论 (B) 分子轨道理论 (C) 杂化轨道理论 (D) 价键理论和分子轨道理论

9. 液态氨中存在的分子间力为…………… ()

(A) 色散力 (B) 色散力、取向力 (C) 色散力、诱导力、取向力 (D) 分子间氢键 (E) 色散力、诱导力、取向力和分子间氢键

10. 有关杂化轨道理论的下述说法中, 正确的是…………… ()

(A) 参加杂化的各原子轨道必须提供电子 (B) 原子轨道杂化后形成分子轨道
(C) 原子轨道杂化后形成成键能力更强的原子轨道 (D) 参加杂化的各原子轨道中电子总数不得为零 (E) 某一原子在形成分子时所采取的杂化态总是一定的

11. 提供一对电子生成配位共价键的化合物叫做…………… ()

(A) 酸 (B) 碱 (C) 两性化合物 (D) 非极性化合物 (E) 酸式盐

12. 下列粒子中, 含有一个不成对电子的是…………… ()

(A) SO₂ (B) H₂O (C) NO₂⁻ (D) NO₂ (E) NO₂⁺

13. 在下列化合物中, 共价程度最大的是…………… ()

(A) AgF (B) AgI (C) AgBr (D) AgCl

14. 轨道杂化理论认为, H₂O分子中的O原子在和H原子结合前, 其外层轨道首先进行…………… ()

(A) 等性sp²杂化 (B) 等性sp³杂化 (C) 不等性sp³杂化 (D) 不等性sp²