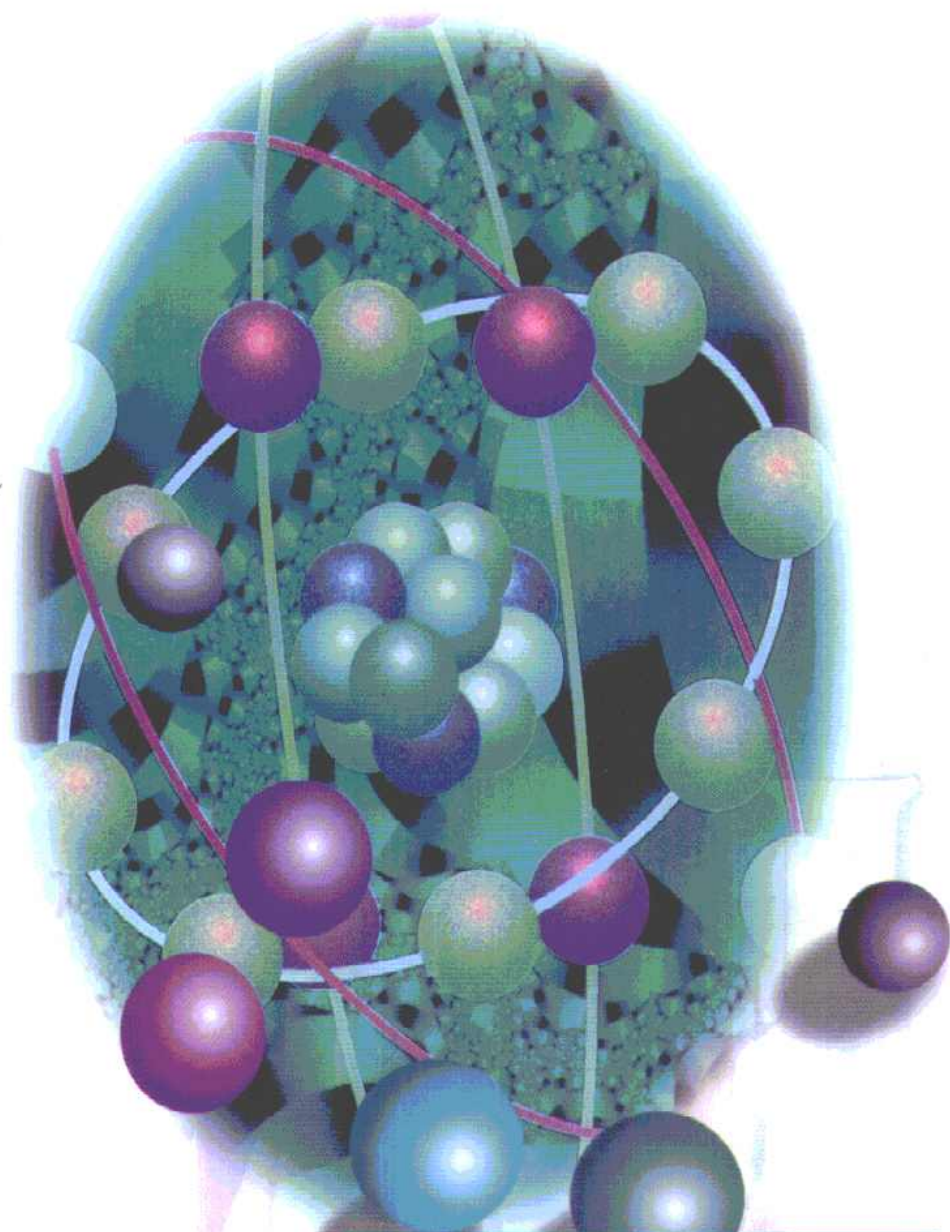


# 无机化学 例题与习题

徐家宁 史苏华 宋天佑 编



高等教育出版社

## 内容提要

本书共 17 章,前 9 章为基础理论部分,后 8 章为元素化学部分。本书包括三部分内容:第一部分为典型的例题;第二部分为习题,题型包括选择题、填空题、计算题和简答题,在元素化学各章增加了完成并配平反应方程式的题型;第三部分为习题参考答案,放在书的最后,该部分对计算和简答题都给出了较详尽的解答。本书内容丰富,涉及的知识面广,难度较大的题占有一定的比例。

本书可作为综合性大学和师范院校化学系学生学习无机化学和普通化学时的辅助教材,也可供其他高等院校相关专业学生参考使用。本书还可作为报考研究生的复习参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

无机化学例题与习题/徐家宁等编. —北京:高等教育出版社, 2000

(高等化学例题与习题丛书)

ISBN 7-04-007951-8

I. 无… II. 徐… III. 无机化学—高等学校—习题  
IV. 061-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 64447 号

无机化学例题与习题

徐家宁 史苏华 宋天佑 编

---

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京印刷三厂

开 本 787×1092 1/16

版 次 2000 年 7 月第 1 版

印 张 14.5

印 次 2000 年 7 月第 1 次印刷

字 数 340 000

定 价 12.70 元

---

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

# 第1章 物质的状态与溶液

## 第一部分 例题

**例 1.1** 某气体在 293 K 和  $9.97 \times 10^4$  Pa 时占有体积  $0.19 \text{ dm}^3$ , 质量为 0.132 g。试求该气体的相对分子质量, 并指出它可能是何种气体。

**解** 由理想气体状态方程  $pV = nRT$   
得气体的相对分子质量为

$$\frac{mRT}{pV} = \frac{0.132 \text{ g} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{9.97 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.19 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ \approx 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

气体的相对分子质量表明, 该气体可能为  $\text{NH}_3$ 。

**例 1.2** 一敞口烧瓶在 280 K 时所盛的气体, 需加热到什么温度时才能使其三分之一逸出瓶外?

**解** 本题的过程是在恒压、恒容下进行的。

由  $pV = nRT$  得  $n_1RT_1 = n_2RT_2$

$$n_2 = \left(1 - \frac{1}{3}\right)n_1 = \frac{2}{3}n_1$$

所以  $T_2 = \frac{3}{2}T_1 = \frac{3}{2} \times 280 \text{ K} = 420 \text{ K}$

**例 1.3** 一容器中有 4.4 g  $\text{CO}_2$ , 14 g  $\text{N}_2$  和 12.8 g  $\text{O}_2$ , 气体总压为  $2.026 \times 10^5$  Pa, 求各组分的分压。

**解** 混合气体中各组分气体的物质的量

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4.4 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{14 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{12.8 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4 \text{ mol}$$

由道尔顿分压定律  $\frac{p_i}{p(\text{总})} = \frac{n_i}{n(\text{总})}$

得  $p_i = \frac{n_i}{n(\text{总})} p(\text{总})$

$$\text{所以 } p(\text{CO}_2) = \frac{0.1 \text{ mol}}{0.1 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}} \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.026 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{0.5 \text{ mol}}{0.1 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}} \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{0.4 \text{ mol}}{0.1 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}} \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa} = 8.104 \times 10^4 \text{ Pa}$$

**例 1.4** 在 300 K,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  时加热一敞口细颈瓶到 500 K, 然后封闭细颈口并冷却到原来的温度, 求此时瓶内的压强。

**解** 根据  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$  (因  $V_1 = V_2$ )

得所求瓶内的压强为

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 = \frac{300 \text{ K}}{500 \text{ K}} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 6.08 \times 10^4 \text{ Pa}$$

**例 1.5** 在 273 K 和  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下, 将  $1.0 \text{ dm}^3$  干燥的空气缓慢通过二甲醚 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) 液体。在此过程中, 液体损失 0.0335 g。求二甲醚在 273 K 时的饱和蒸气压。

**解** 通入空气的物质的量为

$$n(\text{空}) = \frac{pV}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 0.0446 \text{ mol}$$

被空气带走的二甲醚蒸气的物质的量为

$$n(\text{甲}) = \frac{0.0335 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

依题意, 混合气体的总压等于外压 ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), 二甲醚蒸气的分压为

$$p(\text{甲}) = \frac{n(\text{甲})}{n(\text{甲}) + n(\text{空})} \cdot p(\text{总}) = \frac{7.28 \times 10^{-4}}{7.28 \times 10^{-4} + 4.46 \times 10^{-2}} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \\ = 1.63 \times 10^3 \text{ Pa}$$

**例 1.6** 在 291 K 和  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  条件下将  $2.70 \text{ dm}^3$  含饱和水蒸气的空气通过  $\text{CaCl}_2$  干燥管。完全吸水后, 干燥空气为 3.21 g。求 291 K 时水的饱和蒸气压。

**解** 含饱和水蒸气的空气物质的量为

$$n(\text{总}) = \frac{pV}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2.70 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 291 \text{ K}} = 0.113 \text{ mol}$$

水蒸气的物质的量为

$$n(\text{水}) = 0.113 \text{ mol} - \frac{3.21 \text{ g}}{29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.31 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

由道尔顿分压定律可得

$$p(\text{水}) = \frac{n(\text{水})}{n(\text{总})} \cdot p(\text{总}) = \frac{2.31 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.113 \text{ mol}} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 2.07 \times 10^3 \text{ Pa}$$

**例 1.7** 在 273 K 时,将相同初压的  $4.0 \text{ dm}^3 \text{ N}_2$  和  $1.0 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$  压缩到一个容积为  $2.0 \text{ dm}^3$  的真空容器中,混合气体的总压为  $3.26 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。求:

- (1) 两种气体的初压。
- (2) 混合气体中各组分气体的分压。
- (3) 各气体的物质的量。

**解** (1) 若两种气体的初压为  $p$ ,由  $p_1V_1 = p_2V_2$  得

$$p = \frac{2.0 \text{ dm}^3 \times 3.26 \times 10^5 \text{ Pa}}{4 \text{ dm}^3 + 1 \text{ dm}^3} = 1.30 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$(2) \quad p(\text{N}_2) = \frac{4}{5} \times 3.26 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.61 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{5} \times 3.26 \times 10^5 \text{ Pa} = 6.52 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(3) 根据理想气体状态方程  $pV = nRT$

混合气体中  $\text{N}_2$  的物质的量为

$$n(\text{N}_2) = \frac{2.61 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 0.23 \text{ mol}$$

混合气体中  $\text{O}_2$  的物质的量为

$$n(\text{O}_2) = \frac{6.52 \times 10^4 \text{ Pa} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 0.057 \text{ mol}$$

**例 1.8** 313 K 时将  $1000 \text{ cm}^3$  饱和苯蒸气和空气的混合气体从压强为  $9.97 \times 10^4 \text{ Pa}$  压缩到  $5.05 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。问在此过程中有多少克苯凝结成液体?(313 K 苯的饱和蒸气压为  $2.41 \times 10^4 \text{ Pa}$ )

**解** 在压缩前后混合气体中苯的分压均等于苯的饱和蒸气压。则压缩前空气的分压为

$$p_1 = 9.97 \times 10^4 \text{ Pa} - 2.41 \times 10^4 \text{ Pa} = 7.56 \times 10^4 \text{ Pa}$$

压缩后空气的分压为

$$p_2 = 5.05 \times 10^5 \text{ Pa} - 2.41 \times 10^4 \text{ Pa} = 4.81 \times 10^5 \text{ Pa}$$

压缩前后空气的物质的量、温度均未发生变化,由  $p_1V_1 = p_2V_2$  得压缩后混合气体的体积为

$$V_2 = \frac{p_1V_1}{p_2} = \frac{7.56 \times 10^4 \text{ Pa} \times 1000 \text{ cm}^3}{4.81 \times 10^5 \text{ Pa}} = 157.2 \text{ cm}^3$$

凝结成液体的苯的物质的量等于压缩前后苯蒸气的物质的量之差

$$\begin{aligned} n(\text{凝}) &= n_1 - n_2 = \frac{pV_1}{RT} - \frac{pV_2}{RT} = \frac{p}{RT}(V_1 - V_2) \\ &= \frac{2.41 \times 10^4 \text{ Pa}}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}} \times (1000 - 157.2) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

凝结成液体的苯质量为

$$7.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.608 \text{ g}$$

**例 1.9** 373 K 时,在  $1.0 \text{ dm}^3$  容器中装入  $0.02 \text{ mol}$  的苯蒸气和  $0.02 \text{ mol}$  水蒸气的混合气体。在恒温

条件下把混合气体压缩为原体积的一半,求混合气体的总压。(已知在 373 K 时苯的饱和蒸气压为  $1.74 \times 10^5 \text{ Pa}$ )

解 压缩后混合气体中苯蒸气的分压为

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} = \frac{0.02 \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}}{\frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 1.24 \times 10^5 \text{ Pa}$$

水蒸气的分压为

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V} = \frac{0.02 \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}}{\frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 1.24 \times 10^5 \text{ Pa}$$

计算结果表明,  $p_1 < 1.74 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p_1$  比苯的饱和蒸气压小, 苯蒸气不能凝结为液体;  $p_2 > 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 即  $p_2$  比水的饱和蒸气压大, 水蒸气应有部分凝结为液体, 水蒸气的分压应为水的饱和蒸气压 ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )。则得混合气体的总压为

$$p = 1.24 \times 10^5 \text{ Pa} + 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

例 1.10 在 273 K 时测得一氯甲烷蒸气在不同的压强下的密度如下表, 试用  $p$  对  $\rho/p$  作图后以外推法求一氯甲烷的摩尔质量。

$p/10^5 \text{ Pa}$	1.013	0.675	0.507	0.338	0.253
$\rho/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	2.307 4	1.526 3	1.140 1	0.757 13	0.566 60

解 将压强  $p$  和  $\rho/p$  数据列于下表:

$p/\text{kPa}$	101.3	67.5	50.7	33.8	25.3
$(\rho/p)/(10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$	2.278	2.261	2.249	2.240	2.239

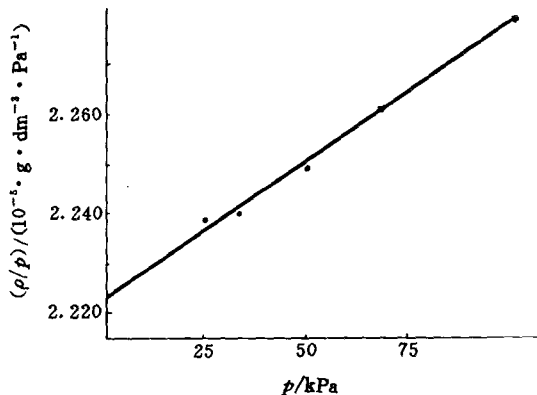
$$\text{由 } pV = nRT = \frac{m}{M}RT = \frac{\rho V}{M}RT$$

$$\text{得 } M = (\rho/p)RT$$

根据表中数据作  $\rho/p \sim p$  图, 并外延至  $p \rightarrow 0$  时,  $\rho/p = 2.223 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$

则得一氯甲烷的摩尔质量为

$$\begin{aligned} M &= \frac{\rho}{p} RT \\ &= 2.223 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \times \\ &\quad 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \\ &\quad \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} \\ &= 50.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



**例 1.11** 10.00 cm<sup>3</sup> NaCl 饱和溶液的质量为 12.003 g, 将其蒸干后得 NaCl 3.173 g, 计算。

- (1) NaCl 的溶解度。
- (2) 溶液的质量分数。
- (3) 溶液的物质的量浓度。
- (4) 溶液的质量摩尔浓度。
- (5) 溶液中盐的物质的量分数和水的物质的量分数。

**解** 10.00 cm<sup>3</sup> NaCl 饱和溶液中水的质量为

$$12.003 \text{ g} - 3.173 \text{ g} = 8.83 \text{ g}$$

- (1) NaCl 的溶解度为

$$\frac{3.173 \text{ g}}{8.83 \text{ g}} \times 100 \text{ g}/100 \text{ g}(\text{H}_2\text{O}) = 35.93 \text{ g}/100 \text{ g}(\text{H}_2\text{O})$$

- (2) NaCl 溶液的质量分数为

$$\frac{3.173 \text{ g}}{12.003 \text{ g}} \times 100\% = 26.44\%$$

- (3) NaCl 摩尔质量为 58.5 g·mol<sup>-1</sup>, 则溶液的物质的量浓度为

$$\frac{3.173 \text{ g}/58.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{10.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 5.42 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

- (4) NaCl 溶液的质量摩尔浓度为

$$\frac{3.173 \text{ g}/58.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.83 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 6.14 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

- (5) 溶液中 NaCl 的物质的量  $n(\text{NaCl}) = \frac{3.173 \text{ g}}{58.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.0542 \text{ mol}$

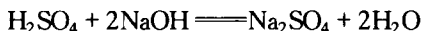
$$\text{溶液中水的物质的量 } n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8.83 \text{ g}}{18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.491 \text{ mol}$$

则 NaCl 和 H<sub>2</sub>O 的物质的量分数分别为

$$x(\text{NaCl}) = \frac{0.0542 \text{ mol}}{0.0542 \text{ mol} + 0.491 \text{ mol}} = 0.10, x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0.10 = 0.90$$

**例 1.12** 在 288 K 时, 将 NH<sub>3</sub> 气通入一盛水的玻璃球内至 NH<sub>3</sub> 不再溶解为止, 已知玻璃球内饱和溶液质量为 3.018 g。再将玻璃球放在 50.0 cm<sup>3</sup>, 0.50 mol·dm<sup>-3</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 将球击破。剩余的酸需用 10.4 cm<sup>3</sup>, 1.0 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH 中和。试计算 288 K 时 NH<sub>3</sub> 在水中的溶解度。

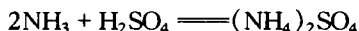
**解** 剩余的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 NaOH 发生反应



与 NH<sub>3</sub> 反应所消耗 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的物质的量为

$$50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0.50 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} - \frac{1}{2} \times 10.4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.0198 \text{ mol}$$

NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的反应为



饱和溶液中 NH<sub>3</sub> 的物质的量为

$$0.0198 \text{ mol} \times 2 = 0.0396 \text{ mol}$$

溶液中  $\text{NH}_3$  的质量为

$$0.0396 \text{ mol} \times 17.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.6732 \text{ g}$$

饱和溶液中水的质量为

$$3.018 \text{ g} - 0.6732 \text{ g} = 2.3448 \text{ g}$$

$\text{NH}_3$  在水中的溶解度为

$$\frac{0.6732 \text{ g}}{2.3448 \text{ g}} \times 100 \text{ g} / 100 \text{ g}(\text{H}_2\text{O}) = 28.71 \text{ g} / 100 \text{ g}(\text{H}_2\text{O})$$

**例 1.13** 计算质量分数为 5% 的蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 溶液的凝固点。已知水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

**解** 在 1000 g 水中溶有蔗糖的质量为

$$\frac{5 \text{ g}}{(100 - 5) \text{ g}} \times 1000 \text{ g} = 52.63 \text{ g}$$

溶液的质量摩尔浓度

$$b = \frac{52.63 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1539 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

溶液的凝固点降低值

$$\Delta T_f = K_f \cdot b = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 0.1539 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.286 \text{ K}$$

水的凝固点为 273 K, 则 5% 蔗糖的凝固点为

$$273 \text{ K} - 0.286 \text{ K} = 272.714 \text{ K}$$

**例 1.14** 在 26.6 g 氯仿 ( $\text{CHCl}_3$ ) 中溶解 0.402 g 萘 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), 其沸点比氯仿的沸点高 0.455 K, 求氯仿的沸点升高常数。

**解** 萘的相对分子质量为 128, 则萘的质量摩尔浓度为

$$b = \frac{0.402 \text{ g} / 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{26.6 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.118 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由  $\Delta T_b = K_b \cdot b$

$$\text{得 } K_b = \frac{\Delta T_b}{b} = \frac{0.455 \text{ K}}{0.118 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 3.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

**例 1.15** 与人体血液具有相等渗透压的葡萄糖溶液, 其凝固点降低值为 0.543 K。求此葡萄糖溶液的质量分数和血液的渗透压? (葡萄糖的相对分子质量为 180)

**解** 由  $\Delta T_f = K_f \cdot b$  得溶液的质量摩尔浓度

$$b = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.543 \text{ K}}{1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}} = 0.292 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

该葡萄糖溶液的质量分数为

$$\frac{0.292 \text{ mol} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.292 \text{ mol} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 1000 \text{ g}} \times 100\% = 5.0\%$$

根据  $\Pi = cRT$ , 且稀溶液中  $c \approx b$

血液的温度约为 37°C, 即  $T = 310 \text{ K}$ 。则血液的渗透压为

$$\Pi \approx bRT = 0.292 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310 \text{ K} = 752.6 \times 10^3 \text{ Pa}$$



$$= 752.6 \text{ kPa}$$

**例 1.16** 某化合物的苯溶液,溶质和溶剂的质量比是 15:100。在 293 K,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下将  $4.0 \text{ dm}^3$  空气缓慢地通过该溶液时,测知损失 1.185 g 苯。假设失去苯后溶液的浓度不变。求

- (1) 溶质的相对分子质量;  
 (2) 该溶液的凝固点和沸点(293K 时,苯的蒸气压为  $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ;  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  时,苯的沸点为 353.1 K,凝固点为 278.4 K)。

**解** (1) 通入空气的物质的量为

$$n(\text{空}) = \frac{pV}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 4.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 0.1663 \text{ mol}$$

被空气带走的苯蒸气物质的量为

$$n(\text{苯}) = \frac{1.185 \text{ g}}{78.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0152 \text{ mol}$$

混合气体的总压为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 则苯蒸气分压为

$$p(\text{苯}) = \frac{n(\text{苯})}{n(\text{空}) + n(\text{苯})} \times p(\text{总}) = \frac{0.0152}{0.1663 + 0.0152} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \\ = 8.48 \times 10^3 \text{ Pa}$$

混合气体中苯的蒸气压就是苯溶液的蒸气压。由拉乌尔定律,  $p = p_A^\ominus \cdot x_A$  得苯的物质的量分数为

$$x(\text{苯}) = \frac{p(\text{苯})}{p^\ominus(\text{苯})} = \frac{8.48 \times 10^3 \text{ Pa}}{1 \times 10^4 \text{ Pa}} = 0.848$$

设溶质的摩尔质量为  $M$ , 由物质的量分数定义得

$$x(\text{苯}) = \frac{\frac{100 \text{ g}}{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{100 \text{ g}}{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{15 \text{ g}}{M}} = 0.848$$

解得  $M = 65.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 苯溶液的质量摩尔浓度为

$$b = \frac{15 \text{ g}}{65.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.297 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由  $\Delta T_f = K_f \cdot b = 5.1 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 2.297 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 11.7 \text{ K}$

苯溶液凝固点为

$$T = T_f - \Delta T_f = 278.4 \text{ K} - 11.7 \text{ K} = 266.7 \text{ K}$$

由  $\Delta T_b = K_b \cdot b = 2.53 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 2.297 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 5.8 \text{ K}$

该苯溶液的沸点为

$$T = T_b + \Delta T_b = 353.1 \text{ K} + 5.8 \text{ K} = 358.9 \text{ K}$$

## 第二部分 习 题

### 一、选择题

- 1.1 在标准状态下,气体 A 的密度为  $2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,气体 B 的密度为  $0.08 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。则气体 A 对 B 的相对扩散速度为  
(A) 25:1; (B) 5:1; (C) 1:2; (D) 1:5。
- 1.2 在一次渗流实验中,一定物质的量的未知气体通过小孔渗向真空,需要的时间为 5 s;在相同条件下相同物质的量的氧气渗流需要 20 s。则未知气体的相对分子质量应是  
(A) 2; (B) 4; (C) 8; (D) 16。
- 1.3 实验测得  $\text{H}_2$  的扩散速度是一未知气体扩散速度的 2.9 倍。则该未知气体的相对分子质量约为  
(A) 51; (B) 34; (C) 17; (D) 28。
- 1.4 常压下将  $1 \text{ dm}^3$  气体的温度从  $0^\circ\text{C}$  升到  $273^\circ\text{C}$ ,其体积将变为  
(A)  $0.5 \text{ dm}^3$ ; (B)  $1 \text{ dm}^3$ ; (C)  $1.5 \text{ dm}^3$ ; (D)  $2 \text{ dm}^3$ 。
- 1.5 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $101.3 \text{ kPa}$  时,下面几种气体的混合气体中分压最大的是  
(A)  $0.1 \text{ g H}_2$ ; (B)  $1.0 \text{ g He}$ ; (C)  $5.0 \text{ g N}_2$ ; (D)  $10 \text{ g CO}_2$ 。
- 1.6 合成氨的原料气中氢气和氮气的体积比为 3:1,若原料气中含有其它杂质气体的体积分数为 4%,原料气总压为  $15\,198.75 \text{ kPa}$ ,则氮气的分压是  
(A)  $3\,799.688 \text{ kPa}$ ; (B)  $10\,943.1 \text{ kPa}$ ;  
(C)  $3\,647.7 \text{ kPa}$ ; (D)  $11\,399.06 \text{ kPa}$ 。
- 1.7 将一定量  $\text{KClO}_3$  加热后,其质量减少  $0.48 \text{ g}$ 。生成的氧气用排水取气法收集。若温度为  $21^\circ\text{C}$ ,压力为  $99\,591.8 \text{ Pa}$ ,水的饱和蒸气压为  $2\,479.8 \text{ Pa}$ ,氧气相对分子质量为 32.0,则收集的气体体积为  
(A)  $188.5 \text{ cm}^3$ ; (B)  $754 \text{ cm}^3$ ; (C)  $565.5 \text{ cm}^3$ ; (D)  $377.0 \text{ cm}^3$ 。
- 1.8 由  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  分解得氮气和  $\text{H}_2\text{O}$ 。在  $23^\circ\text{C}$ ,  $95\,549.5 \text{ Pa}$  条件下,用排水取气法收集到  $57.5 \text{ cm}^3$  氮气。已知水的饱和蒸气压为  $2\,813.1 \text{ Pa}$ ,则干燥后氮气的体积为  
(A)  $55.8 \text{ cm}^3$ ; (B)  $27.9 \text{ cm}^3$ ; (C)  $46.5 \text{ cm}^3$ ; (D)  $18.6 \text{ cm}^3$ 。
- 1.9 有同温同体积的三杯蔗糖溶液,A 杯溶液浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,B 杯溶液浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,C 杯溶液质量分数为 10%。已知蔗糖的相对分子质量为 180,则各杯中蔗糖的质量  
(A) C 杯多; (B) B 杯多; (C) A 杯多; (D) A 杯等于 B 杯。
- 1.10  $1000 \text{ g}$  水中溶解  $0.1 \text{ mol}$  食盐的水溶液与  $1000 \text{ g}$  水中溶解  $0.1 \text{ mol}$  葡萄糖的水溶液,在  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,下列有关沸点的陈述中正确的是  
(A) 都高于  $100^\circ\text{C}$ ,但食盐水比葡萄糖水要低;(B) 都高于  $100^\circ\text{C}$ ,但葡萄糖水比食盐水要低;  
(C) 食盐水低于  $100^\circ\text{C}$ ,葡萄糖水高于  $100^\circ\text{C}$ ;(D) 食盐水高于  $100^\circ\text{C}$ ,葡萄糖水低于  $100^\circ\text{C}$ 。
- 1.11 若溶液的浓度都为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,则下列水溶液的沸点由高到低排列,顺序正确的是  
(A)  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}, \text{HAc}$ ; (B)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
(C)  $\text{NaAc}, \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{NaCl}$ ; (D)  $\text{NaCl}, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{CaCl}_2$ 。

- 1.12 如果某水合盐的蒸气压低于相同温度下水的蒸气压,则这种盐可能会发生的现象是  
(A) 起泡; (B) 风化; (C) 潮解; (D) 不受大气组成影响。
- 1.13 下面几种溶液,①  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,②  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ ,③  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ,④  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  尿素。按溶液的凝固点由高到低排列,顺序正确的是  
(A) ①②③④; (B) ①③②④; (C) ④②①③; (D) ④②③①。
- 1.14 在 100 g 水中含 4.5 g 某非电解质的溶液于  $-0.465 \text{ }^\circ\text{C}$  时结冰,则该非电解质的相对分子质量约为(已知水的  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ )  
(A) 90; (B) 135; (C) 172; (D) 180。
- 1.15 在相同温度下,和 1% 尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  水溶液具有相同渗透压的葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 溶液的浓度约为  
(A) 2%; (B) 3%; (C) 4%; (D) 5%。
- 1.16 处于恒温条件下的一封闭容器中有二杯液体,A 杯为纯水,B 杯为蔗糖水溶液。放置足够长时间后则发现  
(A) A 杯水减少,B 杯水满后不再变化;  
(B) B 杯水减少,A 杯水满后不再变化;  
(C) A 杯变成空杯,B 杯水满后溢出;  
(D) B 杯水干并有蔗糖晶体,A 杯水满后溢出。
- 1.17 处于室温一密闭容器内有水及与水相平衡的水蒸气。现充入不溶于水也不与水反应的气体,则水蒸气的压力  
(A) 增加; (B) 减少; (C) 不变; (D) 不能确定。
- 1.18 溶解 3.24 g 硫于 40 g 苯中,苯的沸点升高  $0.81 \text{ }^\circ\text{C}$ 。若苯的  $K_b = 2.53 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ ,则溶液中硫分子的组成是  
(A)  $\text{S}_2$ ; (B)  $\text{S}_4$ ; (C)  $\text{S}_6$ ; (D)  $\text{S}_8$ 。
- 1.19 为防止水在仪器内结冰,可在水中加入甘油 ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )。欲使其冰点下降至  $-2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,则应在 100 g 水中加入甘油(水的  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ )  
(A) 9.89 g; (B) 3.30 g; (C) 1.10 g; (D) 19.78 g。
- 1.20 在 1000 g 水中溶解 3 g 碘化钾,将溶液降温至产生 500 g 冰时的温度是(水的  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ )  
(A)  $-0.234 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (B)  $-0.134 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (C)  $-0.067 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (D)  $-0.034 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 1.21 测得人体血液的冰点降低值  $\Delta T_f = 0.56 \text{ K}$ 。已知  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ ,则在体温  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  时血液的渗透压是  
(A) 1776 kPa; (B) 388 kPa; (C) 776 kPa; (D) 194 kPa。
- 1.22 土壤中 NaCl 含量高时植物难以生存,这与下列稀溶液的性质有关的是  
(A) 蒸气压下降; (B) 沸点升高; (C) 冰点下降; (D) 渗透压。

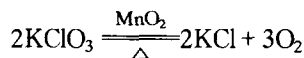
## 二、填空题

- 1.23 实际气体与理想气体发生偏差的主要原因是\_\_\_\_\_。

- 1.24 当气体为 1 mol 时,实际气体的状态方程式为\_\_\_\_\_。
- 1.25 一定体积的干燥空气从易挥发的三氯甲烷液体中通过后,空气体积变\_\_\_\_\_,空气分压变\_\_\_\_\_。
- 1.26 在标准状态下,空气中氧的分压是\_\_\_\_\_ Pa。
- 1.27 某理想气体在 273 K 和 101.3 kPa 时的体积为  $0.312\text{ m}^3$ ,则在 298 K 和 98.66 kPa 时其体积为\_\_\_\_\_  $\text{m}^3$ 。
- 1.28 将 32.0 g  $\text{O}_2$  和 56.0 g  $\text{N}_2$  盛于  $10.0\text{ dm}^3$  的容器中,若温度为  $27\text{ }^\circ\text{C}$ ,则气体的分压  $p(\text{O}_2) =$ \_\_\_\_\_ kPa,  $p(\text{N}_2) =$ \_\_\_\_\_ kPa。
- 1.29 在相同的温度和压力下,两个容积相同的烧瓶中分别充满  $\text{O}_3$  气体和  $\text{H}_2\text{S}$  气体。已知  $\text{H}_2\text{S}$  的质量为 0.34 g,则  $\text{O}_3$  的质量为\_\_\_\_\_ g。
- 1.30 在  $57\text{ }^\circ\text{C}$  时,用排水集气法在  $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$  下把空气收集在一个带活塞的瓶中,此时湿空气体积为  $1.0\text{ dm}^3$ 。已知, $57\text{ }^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸气压为  $1.7 \times 10^4\text{ Pa}$ , $10\text{ }^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸气压为  $1.2 \times 10^3\text{ Pa}$ 。
- (1) 温度不变,若压强降为  $5.0 \times 10^4\text{ Pa}$  时,该气体体积变为\_\_\_\_\_  $\text{dm}^3$ ;
- (2) 温度不变,若压强增为  $2.0 \times 10^5\text{ Pa}$  时,该气体体积变为\_\_\_\_\_  $\text{dm}^3$ ;
- (3) 压强不变,若温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,该气体体积应是\_\_\_\_\_  $\text{dm}^3$ ;若温度为  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,该气体体积为\_\_\_\_\_  $\text{dm}^3$ 。
- 1.31 现有四种水溶液:(a)  $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ KCl}$ ;(b)  $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ ;(c)  $0.25\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NH}_3$ ;(d)  $0.04\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ BaCl}_2$ 。按凝固点由高到低排列的顺序是\_\_\_\_\_。
- 1.32 海水结冰的温度比纯水结冰的温度\_\_\_\_\_,其温度改变值可以用\_\_\_\_\_关系式表示。

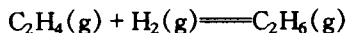
### 三、计算题

- 1.33 在体积为  $0.50\text{ dm}^3$  的烧瓶中充满  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  混合气体,温度为 298 K,压强为  $1.23 \times 10^5\text{ Pa}$ 。反应一段时间后,瓶内总压变为  $8.3 \times 10^4\text{ Pa}$ 。求生成  $\text{NO}_2$  的质量。
- 1.34 将氮气和水蒸气的混合物通入盛有足量固体干燥剂的瓶中。刚通入时,瓶中压强为 101.3 kPa。放置数小时后,压强降到 99.3 kPa 的恒定值。
- (1) 求原气体混合物各组分的物质的量分数;
- (2) 若温度为 293 K,实验后干燥剂增重  $0.150 \times 10^{-3}\text{ kg}$ ,求瓶的体积。(假设干燥剂的体积可忽略且不吸附氮气)
- 1.35 302 K 时在  $3.0\text{ dm}^3$  的真空容器中装入氮气和一定量的水,测得初压为  $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ 。用电解法将容器中的水完全转变为氢气和氧气后,测得最终压强为  $1.88 \times 10^5\text{ Pa}$ 。求容器中水的质量。已知 302K 时水的饱和蒸气压是  $4.04 \times 10^3\text{ Pa}$ 。
- 1.36 惰性气体氙能与氟形成多种氟化氙( $\text{XeF}_x$ )。实验测得在 353 K,  $1.56 \times 10^4\text{ Pa}$  时,某气态氟化氙的密度为  $0.899\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。试确定这种氟化氙的分子式。
- 1.37 在 303 K,  $7.97 \times 10^4\text{ Pa}$  时由排水集气法收集到  $1.50\text{ dm}^3$  氧气。问有多少克氯酸钾按下式发生了分解?



已知 303 K 时水的饱和蒸气压为  $4.23 \times 10^3$  Pa。

- 1.38 由  $C_2H_4$  和过量  $H_2$  组成的混合气体的总压为 6 930 Pa。使混合气体通过铂催化剂进行下列反应：



待完全反应后，在相同温度和体积下，压强降为 4 530 Pa。求原混合气体中  $C_2H_4$  的物质的量分数。

- 1.39 某项实验要求缓慢地加入乙醇( $C_2H_5OH$ )，现采用将空气通过液体乙醇带乙醇气体的方法进行。在 293 K,  $1.013 \times 10^5$  Pa 时，为引入 2.3 g 乙醇，求需空气的体积。已知 293 K 时乙醇的蒸气压为 5 866.2 Pa。
- 1.40 计算下列几种常用试剂的物质的量浓度
- (1) 浓盐酸，含 HCl 的质量分数为 37%，密度  $1.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；
  - (2) 浓硫酸，含  $H_2SO_4$  的质量分数为 98%，密度  $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；
  - (3) 浓硝酸，含  $HNO_3$  的质量分数为 70%，密度  $1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；
  - (4) 浓氨水，含  $NH_3$  的质量分数为 28%，密度  $0.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。
- 1.41 在 303 K 时，丙酮( $C_3H_6O$ )的蒸气压是 37 330 Pa，当 6 g 某非挥发性有机物溶于 120 g 丙酮时，其蒸气压下降至 35 570 Pa。试求此有机物的相对分子质量。
- 1.42 在 293 K 时，蔗糖( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )水溶液的蒸气压是 2 110 Pa，纯水的蒸气压是 2 333 Pa。试计算 1000 g 水中含蔗糖的质量。已知蔗糖的摩尔质量为  $342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- 1.43 常压下将 2.0 g 尿素( $CON_2H_4$ )溶入 75 g 水中，求该溶液的凝固点。已知水的  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 。
- 1.44 在 298 K 时，若  $1 \text{ dm}^3$  苯溶液中含聚苯乙烯 5.0 g，其渗透压为 1013 Pa，求聚苯乙烯的相对分子质量。
- 1.45 人的血浆凝固点为  $-0.56 \text{ }^\circ\text{C}$ ，求  $37^\circ\text{C}$  时人血浆的渗透压。已知水的  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 。

## 第2章 原子结构

### 第一部分 例 题

**例 2.1** 计算激发态氢原子的电子从第三能级层跃迁至第二能级层时所发射的辐射能的频率、波长及能量各是多少?

**解** 根据里德堡公式,得所发射的辐射能频率为:

$$\begin{aligned}\nu &= R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\ &= 4.568 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

波长为

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \times 10^9 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}}{4.568 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 656.3 \text{ nm}$$

所发射的能量

$$\begin{aligned}E &= h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S} \times 4.568 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ &= 3.027 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

注:  $c$  为光速,  $2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$

本题也可由电子的能量  $E = -13.6 \frac{z^2}{n^2} (\text{eV})$ ,  $\Delta E = h\nu$  进行计算。

**例 2.2** 计算波长为 401.4 nm(相当于钾的紫光)的光子所具有的质量和能量。

**解** 根据  $p = mc = h/\lambda$  得光子的质量

$$m = \frac{h}{c\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{401.4 \times 10^{-9} \text{ m} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 5.506 \times 10^{-36} \text{ kg}$$

光子的能量

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{401.4 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.949 \times 10^{-19} \text{ J}$$

**例 2.3** 假如电子在一万伏特加速电压下的运动速度是  $5.9 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。计算电子的波长,并与可见光波长进行比较。

**解** 根据德布罗意关系式,得电子的波长

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 5.9 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1.2 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.012 \text{ nm}$$

可见光的波长在  $400 \sim 750 \text{ nm}$ ,可见电子波的波长比可见光的波长短得多。

**例 2.4** 设子弹的质量为  $0.01 \text{ kg}$ ,速度为  $1.0 \times 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。试通过计算说明宏观物体主要表现为粒子性,其运动服从经典力学规律(设子弹速度的不确定程度为  $10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )。

**解** 根据德布罗意关系式,得子弹运动的波长

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{0.01 \text{ kg} \times 1 \times 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-35} \text{ m} = 6.626 \times 10^{-26} \text{ nm}$$

已知  $\gamma$  射线是最短的电波,其波长  $\lambda = 1 \times 10^{-5} \text{ nm}$ ;可见子弹的波长太小,根本无法测量,可忽略。子弹等宏观物体主要表现为粒子性。

根据不确定关系式,子弹位置的不确定量

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi\Delta p} = \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta V} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{2 \times 3.14 \times 0.01 \text{ kg} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1.06 \times 10^{-29} \text{ m}$$

位置的不确定程度很小,可忽略。说明子弹有确定的轨道。

**例 2.5** 什么是屏蔽效应和钻穿效应?怎样解释同一主层中能级分裂及不同主层中的能级交错现象?

**答** 对于单电子原子,各轨道的能量为  $E = -13.6 \frac{z^2}{n^2} (\text{eV})$ ,单电子体系(如氢原子或类氢离子  $\text{Li}^{2+}$  等)轨道的能量主要取决于主量子数  $n$ 。对于同一单电子原子或离子,只要  $n$  相同,各轨道的能量就相同:  $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$ ,这些能量相同的轨道称简并轨道。

在多电子原子或离子中,不但有原子核对电子的吸引,还有电子之间的排斥。在讨论某一电子的能量时,将内层电子对该电子的排斥作用归结为对核电荷的屏蔽和部分抵消,从而使有效核电荷降低,削弱了核电荷对该电子的引力,这种作用称为屏蔽效应。这样一来,多电子体系轨道的能量为

$$E = -13.6 \frac{z^*^2}{n^2} (\text{eV}) = -13.6 \frac{(z - \sigma)^2}{n^2} (\text{eV})$$

式中  $z^*$  为有效核电荷,  $\sigma$  为屏蔽常数。因此,多电子原子或离子轨道的能量除与主量子数  $n$  有关外,还与屏蔽常数  $\sigma$  值有关。而  $\sigma$  值与角量子数  $l$  等许多因素有关。在  $n$  相同的轨道中,  $l$  值越小的电子受内层电子的屏蔽作用越小,故有轨道的能量  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ ,造成“能级分裂”现象。为了解释“能级分裂”现象,必须研究原子轨道的径向分

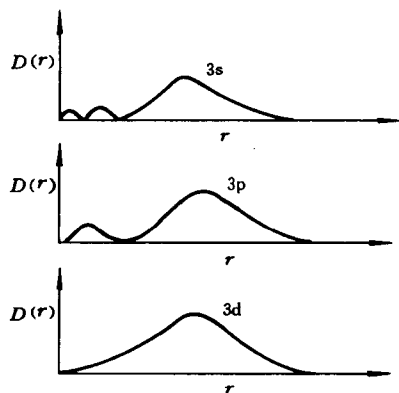


图 2-1 轨道径向分布函数图

布函数图。如图 2-1 所示,主量子数相同的 3s,3p,3d 轨道中,角量子数最小的 3s 轨道不仅径向分布峰的个数最多,而且在靠近核附近有一个小峰(即钻入离核很近),因此 3s 电子被内层电子屏蔽得最少,平均受核的引力较大,其能量最低(值得指出的是,3s 轨道径向分布图中离核较近的峰面积虽小,但这部分电子云出现的区域离核较近,因而有效核电荷大,它对降低轨道能量将起重大贡献);而 3p 及 3d 电子钻入内层的程度依次减小,内层电子对其屏蔽作用逐渐增强,故它们的能量相继增大。我们把由于原子轨道的径向分布不同,电子穿过内层钻到近核能力不同而引起电子的能量不同的现象称为电子的钻穿效应。可见钻穿与屏蔽是互相联系的。

钻穿效应的结果还会引起“能级交错”现象,例如原子序数为 19 和 20 等元素的轨道能量  $E_{4s} < E_{3d}$ 。这是因为 4s 和 3d 轨道的径向分布不同(如图 2-2),虽然 4s 的最大峰比 3d 最大峰离核较远,但 4s 的小峰钻到靠核很近的内层,因而大大降低了 4s 电子的能量,以致于 4s 比 3d 电子能量还低。

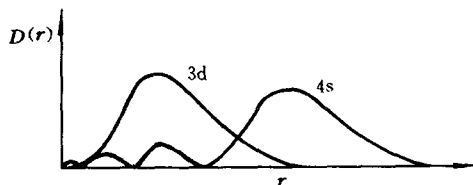


图 2-2 3d 和 4s 轨道径向分布图

**例 2.6** 请写出原子序数为 24 的元素的名称,符号及其基态原子的电子结构式,并用四个量子数分别表示每个价电子的运动状态。

**答** 元素名称 铬;元素符号 Cr;  
电子结构式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$   
各价电子的量子数如下表:

价电子	$n$	$l$	$m$	$m_s$	备注
$3d^5$	3	2	0	$+\frac{1}{2}$	或 $m_s$ 都取 $-\frac{1}{2}$
	3	2	+1	$+\frac{1}{2}$	
	3	2	-1	$+\frac{1}{2}$	
	3	2	+2	$+\frac{1}{2}$	
	3	2	-2	$+\frac{1}{2}$	
$4s^1$	4	0	0	$+\frac{1}{2}$	或 $-\frac{1}{2}$

**例 2.7** 通过计算说明,原子序数为 12,16,25 的元素原子中,4s 和 3d 轨道哪个能量高?

**解** 12 号元素的原子中电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 。  
假定 3s 轨道的一个电子激发到 4s 轨道上,则激发态的电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 4s^1$ ,由斯莱脱(Slater)规则,该 4s 电子受到的屏蔽常数及能量分别为

$$\sigma_{4s} = 1 \times 0.85 + 10 \times 1 = 10.85$$



$$E_{4s} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(12 - 10.85)^2}{4^2} = -1.12 \text{ eV}$$

假定 3s 轨道的一个电子激发到 3d 轨道上, 则激发态的电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3d^1$ 。3d 电子受到的屏蔽常数及其能量分别为

$$\sigma_{3d} = 11 \times 1.0 = 11$$

$$E_{3d} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(12 - 11)^2}{3^2} = -1.51 \text{ eV}$$

可见, 12 号元素的原子中,  $E_{4s} > E_{3d}$

16 号元素基态原子的电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  激发态原子的电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 4s^1$ , 则

$$\sigma_{4s} = 5 \times 0.85 + 10 \times 1.0 = 14.25$$

$$E_{4s} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(16 - 14.25)^2}{4^2} = -2.60 \text{ eV}$$

若激发态原子的电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$ , 则

$$\sigma_{3d} = 15 \times 1.0 = 15.0$$

$$E_{3d} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(16 - 15)^2}{3^2} = -1.51 \text{ eV}$$

所以, 对 16 号元素,  $E_{3d} > E_{4s}$ 。

25 号元素的基态原子电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

$$\sigma_{4s} = 1 \times 0.35 + 13 \times 0.85 + 10 \times 1.0 = 21.40$$

$$E_{4s} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(25 - 21.40)^2}{4^2} = -11.02 \text{ eV}$$

$$\sigma_{3d} = 4 \times 0.35 + 18 \times 1.0 = 19.40$$

$$E_{3d} = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(25 - 19.40)^2}{3^2} = -47.39 \text{ eV}$$

可见对 25 号元素  $E_{4s} > E_{3d}$ 。

### 例 2.8 请解释原因:

- (1)  $\text{He}^+$  中 3s 和 3p 轨道的能量相等, 而在  $\text{Ar}^+$  中 3s 和 3p 轨道的能量不相等。
- (2) 第一电子亲和能为  $\text{Cl} > \text{F}, \text{S} > \text{O}$ ; 而不是  $\text{F} > \text{Cl}, \text{O} > \text{S}$ 。

答

- (1)  $\text{He}^+$  中只有一个电子, 没有屏蔽效应, 轨道的能量由主量子数  $n$  决定,  $n$  相同的轨道能量相同, 因而 3s 和 3p 轨道的能量相同。而在  $\text{Ar}^+$  中, 有多个电子存在; 3s 轨道的电子与 3p 轨道的电子受到的屏蔽效应不同, 即轨道的能量不仅和主量子数  $n$  有关, 还和角量子数  $l$  有关。因此, 3s 与 3p 轨道的能量不同。
- (2) 一般来说, 电子亲和能随原子半径的减小而增大, 因为半径越小, 核电荷对电子的引力越大。因此, 电子亲和能在同族中从上到下呈减小的趋势。但第一电子亲和能却出现  $\text{Cl} > \text{F}, \text{S} > \text{O}$  的反常现象, 这是由于 O 和 F 半径过小, 电子云密度过高, 当原子结合一个电子形成负离子时, 由于电子间的排斥作用较强使放出的能量减少。

### 例 2.9 已知 $\text{M}^{2+}$ 离子 3d 轨道中有 5 个电子, 试推出