



高等学校经典教材配套辅导丛书

无机化学

学习指导与习题解析

(高等教育第四版)

胡满城 ● 主编



陕西师范大学出版社

无机化学

学习指导与习题解析

主 编 胡满成

副主编 马别厚 李淑妮

参编人员 (以姓氏笔画为序)

王升文 王高祥 刘志宏

陈佑宁 张国防 高子伟

唐志华 高玲香 蒋育澄

陕西师范大学出版社

图书代号:JF7N0616

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导与习题解析/胡满成主编. —西安:陕西师范大学出版社,2007.8
ISBN 978-7-5613-3806-3

I. 无… II. 胡… III. 无机化学-高等学校-教学参考资料 IV. 061

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第103474号

无机化学学习指导与习题解析

胡满成 主编

责任编辑 史俊孝
责任校对 胡满成
封面设计 徐明
出版发行 陕西师范大学出版社
社址 西安市陕西师大120信箱(邮政编码:710062)
网址 <http://www.snuph.com>
经销 新华书店
印刷 陕西彩云印务有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 22.25
字数 430千
版次 2007年8月第1版
印次 2007年8月第1次
书号 ISBN 978-7-5613-3806-3
定 价 30.00元

读者购书、书店添货或发现印刷装订问题,请与本社教材中心联系、调换。

电 话:(029)85308697 85307826 85303622(传真)

E-mail:jcc@snnup.net

前 言

无机化学是高等院校化学系学生的必修课。理解和掌握无机化学教材的基础知识和基本理论，则是他们的主要任务。学习无机化学，除了要在课堂上学习理论知识、在实验室进行实验操作和技能训练之外，通过大量习题的演练，归纳总结出解题的思路、方法、规律，则是巩固所学知识的重要手段。一般无机化学教材虽然都附有一定数量的习题，但一方面受篇幅的限制，其数量常感不足；另一方面，题目的类型很难作到系统和全面，深度和广度也需要加深和扩大。本书就是为了加强课外作业这一教学环节而编写的。

本书编写时以北京师范大学、华中师范大学、南京师范大学合编的《无机化学》（上、下册，第四版）教材为依据，同时也参考了国内外其它《无机化学》教材。全书共 25 章，各章由典型例题解析、课后习题解析、单元测试题解析三部分组成，第一部分选择了一些难度较大的综合性习题，除对所有习题作了详细解答之外，同时提出了解此类题的思路、方法、规律和技巧，以利学生举一反三。第二部分对上述三校编的《无机化学》教材中的所有习题作了详细解答，以便于读者学习时参考。第三部分选择了部分无机化学教材中的典型例题与习题以及考研试题，以加深学生对所学无机化学基础知识和基本理论的理解，提高学生分析问题解决问题的能力。

本书解题思路和方法较灵活简练，能启发思考，因而本书除供教师备课、辅导答疑参考之用外，对于高等院校化学系的学生，特别是有志于报考研究生的读者，在复习无机化学时，则是一本必备的参考书。

参加本书编写的人员有：陕西师范大学胡满成（附录，全书策划、统稿）、马别厚（1 章）、刘志宏（2、3 章）、高玲香（4、5 章）、蒋育澄（6 章）、李淑妮（7、10、11 章）、张国防（8、9 章）、高子伟（12、13、22 章）、榆林学院王高祥（14、15 章），延安大学王升文（16、17、18 章），咸阳师范学院陈佑宁（19、20、21 章），陕西理工大学唐志华（23、24、25 章），全书由胡满成整理定稿。

本书在编写过程中张晓蕾、唐静等研究生做了大量的计算机编排、校对等工作，陕西师范大学出版社史俊孝同志提出了许多好的建议和意见，在此向他们一并致谢。由于我们的水平所限，难免存在不少错误和缺点，希望广大读者批评指正。

编 者
2006.5

目 录

第1章	原子结构与元素周期系	1
第2章	分子结构	15
第3章	晶体结构	26
第4章	配合物	37
第5章	化学热力学基础	51
第6章	化学平衡常数	72
第7章	化学动力学基础	86
第8章	水溶液	99
第9章	酸碱平衡	112
第10章	沉淀平衡	133
第11章	电化学基础	148
第12章	配位平衡	171
第13章	氢和稀有气体	181
第14章	卤素	187
第15章	氧族元素	198
第16章	氮 磷 砷	210
第17章	碳 硅 硼	226
第18章	非金属小结	243
第19章	金属通论	250
第20章	s 区金属(碱金属和碱土金属)	259
第21章	p 区金属	274
第22章	ds 区金属	293
第23章	d 区金属(一) 第四周期 d 区金属	308
第24章	d 区金属(二) 第五、第六周期 d 区金属	331
第25章	f 区金属 镧系和锕系金属	341

第 1 章 原子结构与元素周期系

第一部分 典型例题解析

1. 汞原子的一个电子跃迁时的能量变化为 $274 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与此跃迁相适应的光波波长是多少?

解题思路 找出能量与波长之间的关系式, 然后进行计算即可。

解: 由 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ 得:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{\frac{274 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} = 4.37 \times 10^{-7} \text{ m} = 437 \text{ nm}$$

2. 试计算:

(1) 波长为 401.4 nm 的光子的质量。

(2) 电子在 10000 V 电压、运动速度为 $5.9 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的波长(电子质量为 $9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$)。

解: (1) 根据动量 $P = mc = h/\lambda$ 得:

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

$$\left(\frac{\text{J}\cdot\text{s}^{-2}}{\text{m}^2} = \frac{(\text{N}\cdot\text{m})\cdot\text{s}^{-2}}{\text{m}^2} = \frac{(\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2})\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}}{\text{m}^2} = \text{kg} \right)$$

(2) 根据 $P = mc = h/\lambda$ 得:

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9.110 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 5.9 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1.23 \times 10^{-11} \text{ m} = 1.23 \times 10^{-2} \text{ nm}$$

3. 设子弹的质量为 10 g , 速度为 $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。请根据德布罗意关系式和测不准原理, 用计算说明宏观物质主要表现为粒子性。

解:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}}{10 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-35} \text{ m} = 6.626 \times 10^{-26} \text{ nm}$$

γ 射线是最短的电磁波, 其 $\lambda = 1 \times 10^5 \text{ nm}$; 子弹的波长为 $6.6 \times 10^{-26} \text{ nm}$, 根本无法测量, 可忽略。所以子弹等宏观物质主要表现为粒子性。

4. 满足下列条件之一的是哪一族或哪一个元素?

(1) 最外层具有 6 个 p 电子;

(2) 价电子数是 $n=4, l=0$ 的轨道上有 2 个电子和 $n=3, l=2$ 的轨道上有 5 个电子;

(3) 次外层 d 轨道全满, 最外层有一个 s 电子;

(4) 某元素 +3 价离子和氫原子的电子构型相同;

(5) 某元素 +3 价离子的 3d 轨道半满。

解题思路 此类问题属于熟练应用原子结构知识的基本问题。

解：(1) 最外层具有 6 个 p 电子，即 p^6 (即 np^6) 构型的是稀有气体元素。

(2) $n=4, l=0$ (即 4s) 轨道上有 2 个电子和 $n=3, l=2$ 的轨道 (即 3d) 上有 5 个电子的构型 (即 $3d^5 4s^2$) 的元素是 Mn (锰)。

(3) 具有 $(n-1) d^{10} ns^1$ 构型的元素为 I B 族元素。

(4) 氩为第三周期最后一个元素，某元素 +3 价离子和它的电子构型相同，该元素必为第四周期元素，电子构型应为 $3d^1 4s^2$ ，所以该元素是 Sc (钪)。

(5) +3 价离子构型为 $3d^5$ ，则该元素原子的电子层结构是 $[Ar]3d^6 4s^2$ ，即该元素是 Fe (铁)。

5. 用电子构型解释 H 表现出和 Li 与 F 相似的性质；

解：H 原子的 $1s^1$ 电子构型决定了它的独特性质。它易于先失去一个电子形成 +1 价离子，与 Li 相似：



另一方面，它又易获得一个电子，形成具有 $1s^2$ 稳定构型的 -1 价离子，所以它又像 F 原子： $H + e^- = H^- \quad F + e^- = F^-$

6. 解释下列现象：

(1) Na 的第一电离能小于 Mg，而 Na 的第二电离能却大大超过 Mg。

(2) Be 原子的第一、二、三、四级电离能 ($I_1 \sim I_4$) 分别为 899, 1757, 1.484×10^4 , $2.100 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。解释各级电离能逐渐增大并有突跃的原因。

解：(1) Na, Mg 的 I_1 都是失去一个 3s 电子所需的能量。 $r(\text{Na}) > r(\text{Mg})$ ，且 Na 的核电荷比 Mg 小，且 Mg 为 $3s^2$ 全满，所以 $I_1(\text{Na}) < I_1(\text{Mg})$ 。第二电离能 Mg 是失去另一个 3s 电子，而 Na 却是失去内层 $2s^2 2p^6$ 满层上的一个电子，因为全满稳定，所以故 $I_2(\text{Na}) > I_2(\text{Mg})$ 。

(2) Be 的电子构型是 $1s^2 2s^2$ ，Be 的 I_1 是失去处于外层 2s 上的一个电子所需的能量， I_1 较小；失去一个电子后成 Be^+ ，如再失去 2s 上的电子要困难，所以 $I_2 > I_1$ ；失去 2 个电子后的 Be^{2+} ，如再失去电子是从已填满的 $1s^2$ 上失去，要更困难， I_3 的数值增大很多； I_4 是从 Be^{3+} 失去电子，就更困难了。

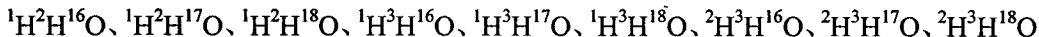
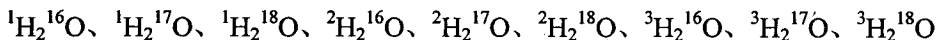
第二部分 课后习题解析

1-1. 在自然界中氢有三种同位素，氧也有三种同位素，问：总共有多少种含不同核素的水分子？由于 ^3H 太少，可以忽略不计，问：不计 ^3H 时天然水中共有多少种同位素异构水分子？

解题思路 氢和氧都有同位素，水由氢和氧组成，所以排列氢氧的不同组成即可。

解：氢的三种同位素： ^1H 、 ^2H 、 ^3H

氧的三种同位素： ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O



所以，由氢和氧组成的含不同核素的水分子共 18 种；不计 ^3H 的同位素异构水分子共

9种。

1-2. 天然氟是单核素 (^{19}F) 元素, 而天然碳有两种稳定同位素 (^{12}C 和 ^{13}C), 在质谱仪中, 每一质量数的微粒出现一个峰, 请预言在质谱仪中能出现几个相应于 CF_4^+ 的峰?

解: 由 C 和 F 的同位素组成离子有 $^{12}\text{CF}_4^+$ 和 $^{13}\text{CF}_4^+$ 两种, 所以在质谱仪中能出现 2 个相应于 CF_4^+ 的峰。

1-3. 用质谱仪测得溴的两种天然同位素的相对原子质量和同位素丰度分别为 ^{79}Br 78.9183 占 50.54%, ^{81}Br 80.9163 占 49.46%, 求溴的相对原子质量 (原子量)。

解: $A_r = \sum f_i M_{r,i}$

$$A_r(\text{Br}) = 78.9183 \times 0.5054 + 80.9163 \times 0.4946 = 79.9065$$

1-4. 铊的天然同位素 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 的核素质量分别为 202.97 u 和 204.97 u, 已知铊的相对原子质量 (原子量) 为 204.39, 求铊的同位素丰度。

解: 设 ^{203}Tl 的丰度为 f

$$204.39 = 202.97 \times f + 204.97 \times (1 - f)$$

$$2f = 0.58$$

$$f = 0.29$$

所以, ^{203}Tl 202.97 的丰度为 29%, ^{205}Tl 204.97 的丰度为 71%。

1-5. 等质量的银制成氯化银和碘化银, 测得质量比为 $m(\text{AgI}) : m(\text{AgCl}) = 1.63810 : 1$, 又测得银和氯的相对原子质量 (原子量) 分别为 107.868 和 35.453, 求碘的相对原子质量 (原子量)。

解题思路 等质量的银生成的氯化银和碘化银的物质的量相等, 所以质量比等于分子量之比。

$$\text{解: } \frac{107.868 + A_r(\text{I})}{107.868 + 35.453} = \frac{1.63810}{1}$$

$$A_r(\text{I}) = 126.906.$$

1-6. 贝采里乌斯 1826 年测得的铂原子量与现代测定的铂的相对原子质量 (原子量) 相比, 有多大差别?

解: 贝采里乌斯 1826 年测得的铂原子量为 194.753, 现代测定 (1997 年) 的铂的原子量为 195.078, 偏小 0.325。

1-7. 设全球有 50 亿人, 设每人每秒数 2 个金原子, 需要多少年全球的人才数完 1 mol 金原子 (1 年按 365 天计)?

解: 50 亿人一年可数的金原子个数: $365 \times 24 \times 60 \times 60 \times 2 \times 50 \times 10^8 = 3.1536 \times 10^{17}$

$$\text{需要的时间: } \frac{6.02 \times 10^{23}}{3.1536 \times 10^{17}} = 1.909 \times 10^6 (\text{天}) = 5230 \text{年}$$

1-8. 试讨论, 为什么有的元素的相对原子质量 (原子量) 的有效数字的位数多达 9 位, 而有的元素的相对原子质量 (原子量) 的有效数字的位数却少至 3—4 位?

解: 这与各种元素的原子量的确定性的有关。

取决于两个因素: 一是各种核素的相对原子质量的测量准确性; 二是某元素的同位素丰度的测量准确性。

1-9. 太阳系, 例如地球, 存在周期表所有稳定元素, 而太阳却只开始发生氢燃烧, 该核反应的产物只是氦, 应怎样理解这个事实?

解: 太阳的质量不大, 是一个年轻的恒星, 尚未发生氦燃烧, 即只发生了氢燃烧, 所以产物只有氦。而太阳以及太阳系各星体是在形成太阳系时从其他星体喷发物质中俘获了其他比氦重的原子, 所以存在有其他重原子。

1-10. 请解释原因: He^+ 中 3s 和 3p 轨道的能量相等, 而在 Ar^+ 中 3s 和 3p 轨道的能量不相等。

解: 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 Ar^+ 中有多个电子存在; 各轨道的电子除了受到核的吸引力以外, 还存在电子间的相互排斥作用, 这种影响由电子所处的状态 (由 n, l 决定), 因此各轨道的能量不仅和主量子数 n 有关, 还和角量子数 l 有关。所以 3s 与 3p 轨道的能量不相同。

1-11. 估计氯的第一电离能 (I_1) 和电子亲和能 E_A (单位: eV)。

解: $\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 相对于最外层中的一个电子

$$Z^* = 17 - 6 \times 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1.0 = 6.10$$

$$\text{Cl}^+: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \quad Z^* = 6.45$$

$$\text{Cl}^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \quad Z^* = 5.75$$

$$I_1 = E_{\text{Cl}^+} - E_{\text{Cl}} = -13.6 \times [6(6.45/3)^2 - 7(6.10/3)^2] = 16.4 \text{ eV}$$

$$E_A = E_{\text{Cl}} - E_{\text{Cl}^-} = -13.6 \times [7(6.10/3)^2 - 8(5.75/3)^2] = 6.09 \text{ eV}$$

氯的第一电离能 (I_1) 和电子亲和能 (E_A) 的实验值分别是 16.4 和 6.09 eV。

1-12. 电子亲和能与原子半径之间有什么规律性关系? 为什么有些非金属元素 (如氟、氧) 却显得反常: 电子亲和能 $\text{Cl} > \text{F}$, $\text{S} > \text{O}$, $\text{F} > \text{Cl}$, $\text{O} > \text{S}$?

解: 电子亲和能是指一个气态原子得到一个电子形成气态阴离子所放出的能量。显然, 自左而右, 随着核电荷依次增高, 半径依次减小, 电子亲和能应逐渐增大。但有些非金属元素如氟, 氧因原子半径太小, 电子云密度很大, 电子之间排斥力很强, 以致当加合一个外来电子形成负离子时, 因克服排斥力使放出的能量减少, 导致还不如其下一周期的元素氯、硫加合一个电子形成负离子时放出的能量多。从而造成氟并不是电子亲和能最大这一反常现象。

1-13. 计算下列辐射的频率并给出其颜色: (1) 氩-氟激光波长 633 nm; (2) 高压汞灯辐射之一 435.8 nm; (3) 锂的最强辐射 670.8 nm。

解题思路 频率与波长的关系为: $\nu = c/\lambda$, 然后计算即可。

解: (1)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{633 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.74 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

绿色

$$(2) \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{435.8 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6.88 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

蓝色

(3)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{670.8 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.47 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

红色

1-14. Br_2 分子分解为 Br 原子需要的最低解离能为 $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求引起溴分子解离需要吸收的最低能量子的波长与频率。

解题思路 建立起能量与波长或频率的关系。

解: 由公式 $E=h\nu$

得

$$\frac{190 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \nu$$

$$\nu = 4.76 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4.76 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.29 \times 10^{-7} \text{ m} = 629 \text{ nm}$$

1-15. 高压钠灯辐射 589.6 nm 和 589.0 nm 的双线, 它们的能量差为多少 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

解: 由公式 $E=h\nu=hc/\lambda$

得

$$E_1 = h \frac{c}{\lambda} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{589.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.369 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 3.369 \times 10^{-19} \times 10^{-3} \text{ kJ} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 202.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_2 = h \frac{c}{\lambda_2} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{589.0 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.373 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 3.373 \times 10^{-19} \times 10^{-3} \text{ kJ} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 203.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_2 - E_1 = 203.04 - 202.80 = 0.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1-16. 当频率为 $1.30 \times 10^{15} \text{ Hz}$ 的辐射照射到金属铯的表面, 发生光电子效应, 释放出的光量子的动能为 $5.2 \times 10^{-19} \text{ J}$, 求金属铯释放电子所需能量。

解题思路 已知频率的光照射样品, 又已知光量子的动能, 联系方程 $I=h\nu-E$, 其中, I 为电离能, $h\nu$ 为照射光的能量, E_k 为光量子的动能。

解: $I=h\nu-E_k$

$$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 1.30 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} - 5.2 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 3.41 \times 10^{-19} \text{ J}$$

1-17. 变色眼镜因光照引起玻璃中的氯化银发生分解反应— $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}$, 析出的银微粒导致玻璃变暗, 到暗处该反应逆转。已知该反应的能量变化为 $310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问: 引起变色镜变暗的最大波长为多少?

解: 由公式 $E=h\nu=hc/\lambda$

得 $\lambda=hc/E$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{\frac{310 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} = 3.86 \times 10^{-7} \text{ m} = 386 \text{ nm}$$

1-18. 光化学毒物的重要组分之一—NO₂解离为NO和O₂需要的能量为305 kJ·mol⁻¹, 引起这种变化的光的最大波长多大? 这种光属于哪一种辐射范围(可见、紫外、X光等等)? 已知射到地面的阳光的最短波长为320 nm, NO₂气体在近地大气里会不会解离?

解题思路 射到地面的阳光的波长如果小于NO₂解离所需光的波长, 则可以发生解离。或者阳光的光能大于NO₂解离所需的能量, 也就是可以发生解离。

解法一:

NO₂解离所需能量:

$$E = \frac{305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5.066 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

太阳能产生能量:

由公式 $E = h\nu = hc/\lambda$

$$\text{得 } E = h \frac{c}{\lambda} = 6.626 \times 10^{-34} \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{s} \times \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{320 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6.208 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

$$5.066 \times 10^{-22} \text{ kJ} < 6.208 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

所以, 射到地面的最短波长的阳光可以使NO₂解离为NO和O₂。

解法二:

由公式 $E = h\nu = hc/\lambda$

得使NO₂解离所需光的波长为: $\lambda = hc/E$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{\frac{305 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} = 3.92 \times 10^{-7} \text{ m} = 392 \text{ nm}$$

392 > 320 所以可以解离。

1-19. 氢原子核外电子光谱中的莱曼光谱中有一条谱线的波长为103 nm, 问: 它相应的氢原子核外电子的那一个跃迁?

解:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\frac{1}{103 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

$n = 2.95 \approx 3$ 所以相应于M到K的跃迁。

1-20. 说明下列各对原子中哪种原子的第一电离能较高:

硫与磷 铝与镁 铯与铷 铜与锌

解: 一般说, 在同一周期中, 自左而右核电荷增加, 半径缩小(半径总的趋势是缩小, 相邻两个元素则不尽然)。电离能总的变化趋势是自左至右变大, 但由于电子构型(如轨

道全空、半满、全满等)对电离能影响较大,就造成电离能自左而右变大过程的跳动。如下所述:

$I(\text{P}) > I(\text{S})$ 因P的p轨道为半满,而S的p轨道为半满多一个电子,故较易失去,电离能小。

$I(\text{Mg}) > I(\text{Al})$ 因Mg的s电子成对,而Al的p电子为1个,较易失去,电离能小。

$I(\text{Sr}) > I(\text{Rb})$ 因Sr的核电荷较Rb多1,且s电子成对。

$I(\text{Zn}) > I(\text{Cu})$ 因Zn的核电荷较R多1,且s电子成对、d轨道全满,而Cu只是d轨道全满,s电子不成对,易失去。

1-21. 当电子的速度达到光速的20.0%时,该电子的德布罗意波长多大?当锂原子(质量7.02amu)以相同速度飞行时,其德布罗意波长多大?

$$\text{解: } c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 20\% = 5.996 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$P = mc = h/\lambda$$

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}}{9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 5.996 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.213 \times 10^{-11} \text{ m} = 12 \text{ pm}$$

对于锂原子(质量7.02 amu)来说,

$$m = 7.02 \text{ amu} = 7.02 \times 1.660 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.165 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}}{1.165 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 5.996 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 9.48 \times 10^{-16} \text{ m} = 9.48 \times 10^{-4} \text{ pm}$$

1-22. 垒球手投掷出速度达153 km/h,质量为142 g的垒球,其德布罗意波长多大?

$$\text{解: } v = 153 \text{ km/h} = 153 \times 10^3 / 3600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 42.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$m = 142 \text{ g} = 0.142 \text{ kg}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}}{0.142 \text{ kg} \times 42.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.098 \times 10^{-34} \text{ m} = 1.098 \times 10^{-22} \text{ pm}$$

1-23. 处于K, L, M层的电子最大可能数目各为多少?

解: K层: 轨道1s, 电子排布1s², 所以最大可能电子数为2个;

L层: 轨道2s2p, 电子排布2s²2p⁶, 所以最大可能电子数为8个;

M层: 轨道3s3p3d, 电子排布3s²3p⁶3d¹⁰, 最大可能电子数为18个。

1-24. 以下哪些符号是错误的?

- (a) 6s (b) 1p (c) 4d (d) 2d (e) 3p (f) 3f

解: (a) 正确, $n=6, l=0$

(b) 错误, $n=1, l$ 只能为0, 即1s

(c) 正确, $n=4, l=2$

(d) 错误, $n=2, l$ 只能为0和1, 即2s和2p

(e) 正确, $n=3, l=1$

(f) 错误, $n=3, l$ 只能为0, 1和2, 即3s、3p和3d

1-25. 描述核外电子空间运动状态的下列哪一套量子数是不可能存在的?

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

2 0 0 1 1 0 2 1 -1 6 5 5

解: (200) 可能

(110) 不可能, 因为 $n=1$, l 只能为 0, 所以应为 (100)

(21-1) 可能

(655) 可能

1-26. 以下能级的角量子数多大?

(a) 1s (b) 4p (c) 5d (d) 6s (e) 5f (f) 5g

解: (a) $l=0$; (b) $l=1$; (c) $l=2$; (d) $l=0$; (e) $l=3$; (f) $l=4$

1-27. 4s, 5p, 6d, 7f, 5g 能级各有几个轨道?

解: 4s: $m=0$, 所以只有一个轨道;

5p: $m=0, 1, -1$, 所以有三个轨道;

6d: $m=0, 1, 2, -1, -2$, 所以有五个轨道;

7f: $m=0, 1, 2, 3, -1, -2, -3$, 所以有七个轨道;

5g: $m=0, 1, 2, 3, 4, -1, -2, -3, -4$, 所以有九个轨道。

1-28. 根据原子序数给出下列元素的基态原子的核外电子组态:

(a) K (b) Al (c) Cl (d) Ti ($Z=22$) (e) Zn ($Z=30$) (f) As ($Z=33$)

解: (a) K: 原子序数 19, 基态核外电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

(b) Al: 原子序数 13, 基态核外电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

(c) Cl: 原子序数 17, 基态核外电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(d) Ti: 原子序数 22, 基态核外电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

(e) Zn: 原子序数 30, 基态核外电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

(f) As: 原子序数 33, 基态核外电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

1-29. 若构造原理对新合成的及未合成的人造元素仍有效, 请预言第 118 和 166 号元素在周期表中的位置 (注: 1999 年美国宣布合成了 118 号元素及其衰变产物 116 号元素, 但 2001 年因不能重复而回收该报道)。

解: 电子排布的能级顺序为 $[Rn]7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 5g^{18} 6f^{14} 7d^{10} 8p^6$

所以, 第七周期排满时元素的原子序数为 $86+32=118$

第八周期排满时元素的原子序数为 $118+50=168$

则 118 号元素电子排布为 $[Rn]7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$, 属于第七周期零族

166 号元素电子排布为 $KK8s^2 5g^{18} 6f^{14} 7d^{10} 8p^4$, 属于第八周期 VIA 族。

1-30. 给出下列基态原子或离子的价电子层电子组态, 并用方框图表示轨道, 填入轨道的电子则用箭头表示。

(a) Be (b) N (c) F (d) Cl^- (e) Ne^+ (f) Fe^{3+} (g) As^{3+}

1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s

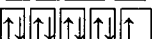
Be: $1s^2 2s^2$



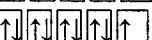
N: $1s^2 2s^2 2p^3$

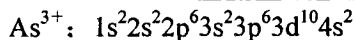
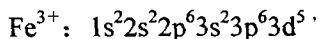


F: $1s^2 2s^2 2p^5$

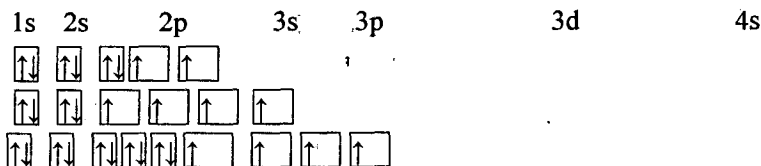


Ne^+ : $1s^2 2s^2 2p^5$





1-31. 以下哪些组态符合洪特规则?



解: (1) 符合, 为 O

(2) 不符合, 因为 2p 和 3s 不属于简并轨道, 其能量不相同

(3) 不符合, 因为 3s 和 3p 不属于简并轨道, 其能量不相同

1-32. 以下哪些原子或离子的电子组态是基态、激发态还是不可能的组态?

(a) $1s^2 2s^2$ (b) $1s^2 3s^1$ (c) $1s^2 3d^3$ (d) $[\text{Ne}]3s^2 3d^1$ (e) $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$

(f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (g) $[\text{Ne}]3s^2 3d^{12}$ (h) $[\text{Xe}]4f^7$ (i) $[\text{Ar}]3d^6$

解: (a) 基态; (b) 激发态; (c) 激发态; (d) 不可能; (e) 基态; (f) 基态;

(g) 不可能; (h) 基态; (i) 基态

1-33. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 的基态的最外层电子组态与次外层电子组态分别如何?

解:	最外层电子数	次外层电子数
Li^+	$1s^2$	
Na^+	$2s^2 2p^6$	$1s^2$
K^+	$3s^2 3p^6$	$2s^2 2p^6$
Rb^+	$4s^2 4p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
Cs^+	$5s^2 5p^6$	$4s^2 4p^6 4d^{10}$

1-34. 以下+3价离子哪些具有8电子外壳? Al^{3+} , Ga^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{3+} , Sc^{3+}

解: 离子	Al^{3+}	Ga^{3+}	Bi^{3+}	Mn^{3+}	Sc^{3+}
电子排布	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$6s^2$	$3s^2 3p^6 3d^4$	$3s^2 3p^6$

所以, Al^{3+} , Sc^{3+} 具有8电子外壳。

1-35. 已知电中性的基态原子的价电子层电子组态分别为:

(a) $3s^2 3p^5$ (b) $3d^6 4s^2$ (c) $5s^2$ (d) $4f^9 4s^2$ (e) $5d^{10} 6s^1$

根据这个信息确定它们在周期表中属于哪个区? 哪个族? 哪个周期?

(a) $3s^2 3p^5$	第三周期	VIIA 族	p 区
(b) $3d^6 4s^2$	第四周期	VIII 族	d 区
(c) $5s^2$	第五周期	IIA 族	s 区
(d) $4f^9 4s^2$	第六周期	IIIB 族	f 区
(e) $5d^{10} 6s^1$	第六周期	IB 族	ds 区

1-36. 根据 Ti、Ge、Ag、Rb、Ne 在周期表中的位置, 推出它们的基态的电子组态。

解: Ti	第四周期	IVB 族	$3d^24s2$
Ge	第四周期	IVA 族	$4s^24p^2$
Ag	第五周期	IB 族	$4d^{10}5s^1$
Rb	第五周期	IA 族	$5s^1$
Ne	第二周期	零族	$2s^22p^6$

1-37. 有人推测尚未合成的第 114 号元素有相当稳定的同位素, 恰处在不稳定核素的“海洋”中浮起的一群较稳定核素的“岛屿”的中心。问: 114 号元素是第几周期第几族元素? 它的可能氧化态?

解: 114 号元素最外层排布 $7s^27p^2$ (第七周期排满时为 118 号元素)。所以, 114 号元素处于第七周期 IVA 族。可能氧化态为 +2 和 +4。

1-38. 若推导基态原子电子组态的构造原理对未合成的重元素仍然适合, 请问: 第 8 周期的最后一个元素的原子序数多大? 请写出它的基态原子的电子组态。

解: 第 8 周期元素的电子排布为: $KK 8s^25g^{18}6f^{14}7d^{10}8p^6$

第 8 周期的最后一个元素的原子序数 = $2+8+8+18+18+32+32+50=168$, 所以最后一个元素的原子序数是 168。其基态原子的电子组态为:

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}5f^{14}5g^{18}6s^26p^66d^{10}6f^{14}7s^27p^67d^{10}8s^28p^6$

1-39. 第二周期元素的第一电离能为什么在 Be 和 B 以及 N 和 O 之间出现转折?

解: 从第二周期元素的第一电离能的数据可以看出, 随着有效核电荷的增加, 虽然电离能总的趋势也是增加的, 但是有转折。这八种元素实际上可分成三组: (1) Li、Be; (2) B、C、N; (3) O、F、Ne。在每一组中电离能增加是很有规律的, 但组与组之间却发生了转折, 即第二组 B、C、N 的电离能低于从第一二组 Li、Be 外推之值; 第三组 O、F、Ne 的电离能低于从第二组 B、C、N 外推之值。

出现第一个转折的原因是由于 Li、Be 失去的 2s 电子, B 开始失去的是 2p 电子, 2p 电子钻穿效应不及 2s 电子, 受内层电子屏蔽作用比 2s 电子大, 故能量比 2s 高, 易失去。第二个转折点是由于元素 N 的 2p 轨道已半满, 从元素 O 开始增加的电子要填入 p 轨道, 必然要受到原来已占据该轨道的那个电子的排斥, 即要克服电子成对能, 因此, 这些电子与原子核的吸引力减弱, 易失去。另外, 出现两个转折还与它们的电子构型有关。B 为 $2s^22p^1$, 当 2p 电子失去后变成 $2s^22p^0$, 即达到 2s 全满 2p 全空的稳定结构, 故 B 电离能较低。同样的 O 的电子构型为 $2s^22p^4$, 失去一个 p 电子就变成 $2s^22p^3$, 即 p 轨道达到半满稳定结构。

第二周期元素的第一电离能

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	520.3	899.6	800.6	1086.4	1402.3	1314.0	1681.0	2080.7

1-40. A、B、C 三种元素的原子最后一个电子填充在相同的能级组轨道上, B 的核电荷数比 A 大 9 个单位, C 的质子数比 B 多 7 个; 1 mol 的 A 单质同酸反应置换出 1 g H_2 , 同时转化为具有氩原子的电子层结构的离子。判断 A、B、C 各为何种元素, A、B 同 C 反应时生成的化合物的化学式。

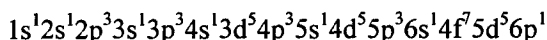
解: A: 钾 B: 镍 C: 溴



Ni 同 Br_2 在加热条件下可以生成 NiBr_2 。

1-41. 若核外电子的每个空间运动状态只能容纳一个电子, 试问: 仍按构造原理的 41 号元素的最高氧化态和最低氧化态?

解: 41 号元素电子排布的能级顺序为:



则最高氧化态为 +2 (失去 1 个 p 电子和 1 个 s 电子), 最低氧化态为 -2 (得到 2 个电子使 p 轨道填满)。

1-42. 某元素的基态价层电子构型为 $5d^2 6s^2$, 请给出比该元素的原子序数小 4 的元素的基态原子电子组态。

解: 出现 6s 则已经开始排 4f 所以比其原子序数小 4 的原子应位于 f 区, 则 f 未排满而且未填充 d 电子, 所以基态电子组态为 $4f^{12} 6s^2$ 。

1-43. 某元素的价电子为 $4s^2 4p^4$, 问: 它的最外层、次外层的电子数; 它的可能氧化态, 它在周期表中的位置 (周期、族、区), 它的基态原子的未成对电子数, 它的氢化物的立体结构。

解: 价电子为 $4s^2 4p^4$, 则其最外层电子数 6 个 ($4s^2 4p^4$); 次外层电子数 18 ($3s^2 3p^6 3d^{10}$); 可能氧化态为 -2, +2, 0, +4, +6; 在周期表中的位置为: 第四周期 VIA 族, p 区。基态原子的未成对电子数为 2 个, 氢化物为 H_2Se

1-44. 某元素基态原子最外层为 $5s^2$, 最高氧化态为 +4, 它位于周期表哪个区? 是第几周期第几族元素? 写出它的 +4 氧化态离子的电子构型。若用 A 代替它的元素符号, 写出相应氧化物的化学式。

解: 基态原子最外层为 $5s^2$ 、最高氧化态为 +4, 所以电子构型为 $4d^2 5s^2$ 。则其位于 d 区, 第五周期 IVB 族, 为 Zr (锆)。+4 氧化态离子的电子构型: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; 氧化物为 AO_2 。

1-45. Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} 的半径为什么越来越小? Na, K, Rb, Cs 的半径为什么越来越大?

解: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} 核电荷数依次增加, 而外层电子数相同, 所以半径减小。

Na, K, Rb, Cs 依次增加一个电子层, 核电荷增加对半径的影响 (变小), 小于电子层增加的影响 (增大), 所以半径越来越大。

1-46. 周期系从上到下、从左到右原子半径呈现什么变化规律。主族元素与副族元素的变化规律是否相同? 为什么?

解: 从上到下随电子层增加, 半径增大; 从左到右随原子序数增大, 半径减小。

1-47. 周期系中哪一个元素的电负性最大? 哪一个元素的电负性最小? 周期系从左到右和从上到下元素的变化呈现什么规律? 为什么?

解: 电负性最大的是 F, 电负性最小的是 Cs。周期系从左到右左到右电负性增加, 从上到下电负性减小。这是因为从左到右, 从金属到非金属, 吸引电子能力增强, 而从从上到下, 金属性增强, 失电子能力增强, 得电子能力减弱。

1-48. 马立肯电负性的计算式表明电负性的物理意义是什么?

解: 马立肯电负性的计算式为:

$$1/2 (I_1 + E) / eV = \chi$$

表达式中将第一电离能和电子亲和能加合除以 2 得到电负性数据, 所以原子吸引电子的能力是比较元素的原子更易失去电子, 即电离能, 和元素的原子更易获得电子, 即电子亲和能的相对大小来衡量原子得失电子能力的大小。

1-49. 试根据原子结构理论预测:

(1) 第八周期将包括多少种元素?

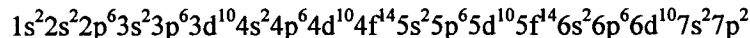
(2) 原子核外出现第一个 5g 电子的元素的原子序数是多少?

(3) 根据电子排布规律, 推断原子序数为 114 号新元素的外围电子构型, 并指出它可能与哪个已知元素的性质最为相似。

解: (1) 第八周期应从 $8s^1$ 填起, 到 $8p^6$ 结束, 中间包括 5g、6f、7d 共计 50 个电子, 应相应于 50 个元素。

(2) 从电子填充顺序图可知出现第一个 5g 电子的元素的原子序数应为 121 号。

(3) 根据电子排布规律, 114 号的电子层结构为



其外围电子构型为 $7s^2 7p^2$, 与 IVA 族的铅 ($6s^2 6p^6$) 的性质应最为相似。

1-50. 哪些元素的最高氧化态比它在周期表内的族序数高?

解: 铜系和镧系: 位于 IIIB, 但铜系氧化态可达到 +4, 镧系部分元素 +4 氧化态稳定。

Cu 和 Au 虽然位于 IB 族, 但尤其对于 Au, +3 氧化态比较常见, 如 $Au(CN)_4^-$ 。

稀有气体: 位于零族, 氧化态从 +2 到 +6。

1-51. 金属是否有负氧化态?

解: 有。比如在羰基化合物和其它一些金属有机化合物中, 金属有时呈现负氧化态。如:

$Na[Co(CO)_4]$ 中, Co 呈现 -1 氧化态。

1-52. 周期系从上到下、从左到右元素的氧化态稳定性有什么规律?

解: 从上到下同族元素氧化态稳定性增强, 但第五周期非金属的氧化态很不稳定。第六周期的 Hg、Tl、Pb、Bi 的最稳定氧化态不是族序数, 而是 0、+1、+2、+3, 第八族从左到右最高氧化态的稳定性下降, 从上到下最高正氧化态稳定性增强。

1-53. 什么叫惰性电子对效应? 它对元素的性质有何影响?

解: 周期表 p 区第六周期的金属元素, 如 Tl、Pb、Bi 和 Po, 呈现出低于族数的氧化态即低氧化态稳定, 而与族数相同的高氧化态稳定性差的现象, 为惰性电子对效应。

对元素性质的影响为:

如 Tl、Pb、Bi 和 Po 的 Tl (I)、Pb (II)、Bi (III) 和 Po (IV) 氧化态的化合物稳定, 而其等于族数的高氧化态化合物 Tl (III)、Pb (IV)、Bi (V) 和 Po (VI) 都具有强氧化性。