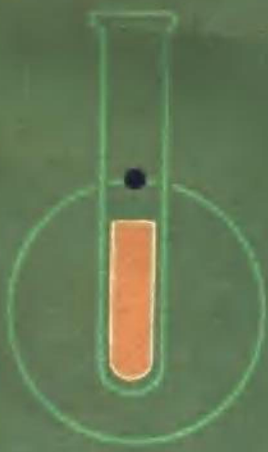
中学化学教学参考丛书

无机化学

例题分析

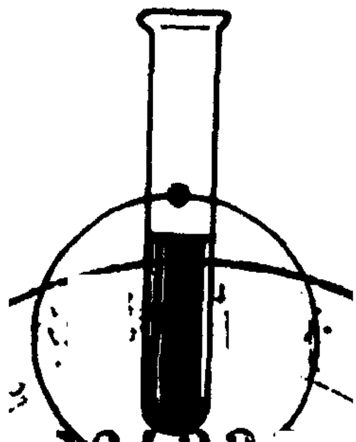


四川人民出版

无机化学

例题分析

李吉亮　鄢尧德　刘荣金



四川人民出版社

一九八四年·成都

版面设计：李明德
封面设计：田　丰
责任编辑：杨亚雄

无机化学(四)　　例题分析

四川人民出版社出版　（成都盐道街三号）
四川省新华书店发行　渡口新华印刷厂印刷

开本 850×1168 毫米 1/32 印张9.375插页1字数213千
1984年10月第一版　1984年10月第一次印刷
印数：1—9,300册

书号：7118·815　　定价：1.20元

前　言

为了帮助广大中学化学教师提高专业知识水平，以适应不断提高中学化学教学质量的要求，我院组织有关教师编写了这套教学参考丛书，谨供教师们进修及教学参考，同时也可作为高中和大学低年级学生学习辅导用书。

本丛书分为《无机化学》和《有机化学》两大部分。《无机化学》包括：①酸碱概论·氧化还原，②热力学·化学平衡·动力学，③原子分子结构·络合物·胶体化学，④例题分析；《有机化学》包括：①命名·结构与物理性质的关系，②有机反应，③天然有机化合物，④生物化学。

本丛书系编者在以往培训中学化学教师和在我院化学教学实践的基础上，经征求部分中学化学教师的意见而编写的。编写中力求理论联系实际，集中、系统并深入浅出地阐述近代化学科学中的重要基础理论、基础知识和基本技能，并将这些内容尽可能地与中学化学教学联系起来。在内容的取舍和安排上，既注意到化学这门学科的科学性，又考虑到使读者易于理解和便于应用。

在编写过程中，承四川人民出版社、四川大学、四川师范学院、四川省中小学教研室等单位的有关同志和在我院学习的中学化学教师提出许多宝贵的意见，在此一并表示感谢。

这本《例题分析》由李吉亮讲师、鄢尧德讲师和刘荣金讲师

目　　录

第一章　原子结构和分子结构

本章包括五个方面的内容：

从原子组成了解质子、中子、电子和总质量之间的数量关系，以及有关同位素质量的测定和计算。

以氢原子的玻尔理论为基础，通过例题了解实物粒子和波的关系，进而引伸到微观粒子的二象性和表征运动的四个量子数的各种可能组合，使其能进一步理解核外电子排布状况和周期表的关系，并通过例题具体说明核外电子的排布方法。

从化合价的角度描述如何写出离子化合物的分子式和化合物的路易士结构。通过结构式和价层电子对互斥理论推断简单的共价化合物的分子形状。还介绍由共振结构如何估计键参数，以及电负性的计算等。

通过静电作用和偶极矩的计算，了解离子键和共价键的本质，认识键的极性、分子的极性和分子间力与物质性质的关系。从杂化轨道理论和分子轨道理论掌握分子的不同形状和电子构型的特征。最后还介绍组成晶体的最小单位——晶胞的格子类型和有关亚佛加德罗常数与原子半径的计算等。

§1—1 原子的组成及氢原子的玻尔理论

【例题1】 下列原子和离子*中的电子、质子、中子各是多少？$^{12}_{6}C$，$^{40}_{20}Ca$，$^{206}_{82}Pb$，$^{40}_{20}Ca^{2+}$。

解： 因为原子的电子数等于质子数，它们都由原子序数Z 给出。对离子来说，原子序只能给出质子数，电子数需要根据电荷数来决定。

$^{12}_{6}C$ 含 6 个电子和 6 个质子

$^{40}_{20}Ca$ 含 20 个电子和 20 个质子

$^{206}_{82}Pb$ 含 82 个电子和 82 个质子

$^{40}_{20}Ca^{2+}$ 已失去 2 个电子，只含 18 个电子、20 个质子。中子数 N 可由原子核中粒子总数 A（原子质量数）减去质子数得到：

$^{12}_{6}C$ $N=A-6=12-6=6$

$^{40}_{20}Ca$ $N=A-20=40-20=20$

$^{206}_{82}Pb$ $N=A-82=206-82=124$

$^{40}_{20}Ca^{2+}$ $N=A-20=40-20=20$

【例题2】 天然存在的铅由以下四种同位素组成：

$^{204}_{82}Pb$ 同位素质量是 203.973 占 1.40%

$^{206}_{82}Pb$ 同位素质量是 205.974 占 24.10%

$^{207}_{82}Pb$ 同位素质量是 206.976 占 22.10%

$^{208}_{82}Pb$ 同位素质量是 207.977 占 52.40%

---

*按无机化学物质的系统命名原则，元素符号四角的标志规定如下：

左上角指数——代表质量数，

左下角指数——代表原子序数，

右上角指数——代表电离状态，

右下角指数——代表原子数目。

试计算天然存在的铅的平均原子量。

解： 假定有1摩尔的铅含1.40% $\left(\frac{1.40}{100}\times 1\text{摩尔}\right)$ 的 $^{204}_{82}Pb$，而 $^{204}_{82}Pb$ 的摩尔质量为203.973克，故 $^{204}_{82}Pb$ 的质量是：

$$m_{204}=n_{204}\times M_{204}=\left(\frac{1.40}{100}\times 1\text{摩尔}\right)(203.973\text{克}\cdot\text{摩}^{-1})$$

$$=2.86\text{克}$$

同理可得：

$$m_{206}=n_{206}\times M_{206}=\left(\frac{24.10}{100}\times 1\text{摩尔}\right)(205.974\text{克}\cdot\text{摩}^{-1})$$

$$=49.64\text{克}$$

$$m_{207}=n_{207}\times M_{207}=\left(\frac{22.10}{100}\times 1\text{摩尔}\right)(206.976\text{克}\cdot\text{摩}^{-1})$$

$$=45.74\text{克}$$

$$m_{208}=n_{208}\times M_{208}=\left(\frac{52.40}{100}\times 1\text{摩尔}\right)(207.977\text{克}\cdot\text{摩}^{-1})$$

$$=108.98\text{克}$$

四种加起来就是1摩尔混合同位素的质量：

$$2.86\text{克}+49.64\text{克}+45.74\text{克}+108.98\text{克}=207.22\text{克}$$

式中：m、n、M分别代表某同位素的质量、摩尔数和摩尔质量。

【例题3】 在质谱仪（图1-1）中，蒸发一种含碳的样品，在照片上得到两条谱线，暗的一条离入口的距离为27.454厘米，另一条离入口距离为29.749厘米。试确定碳的这两种同位素的相对原子质量（同位素质量）。

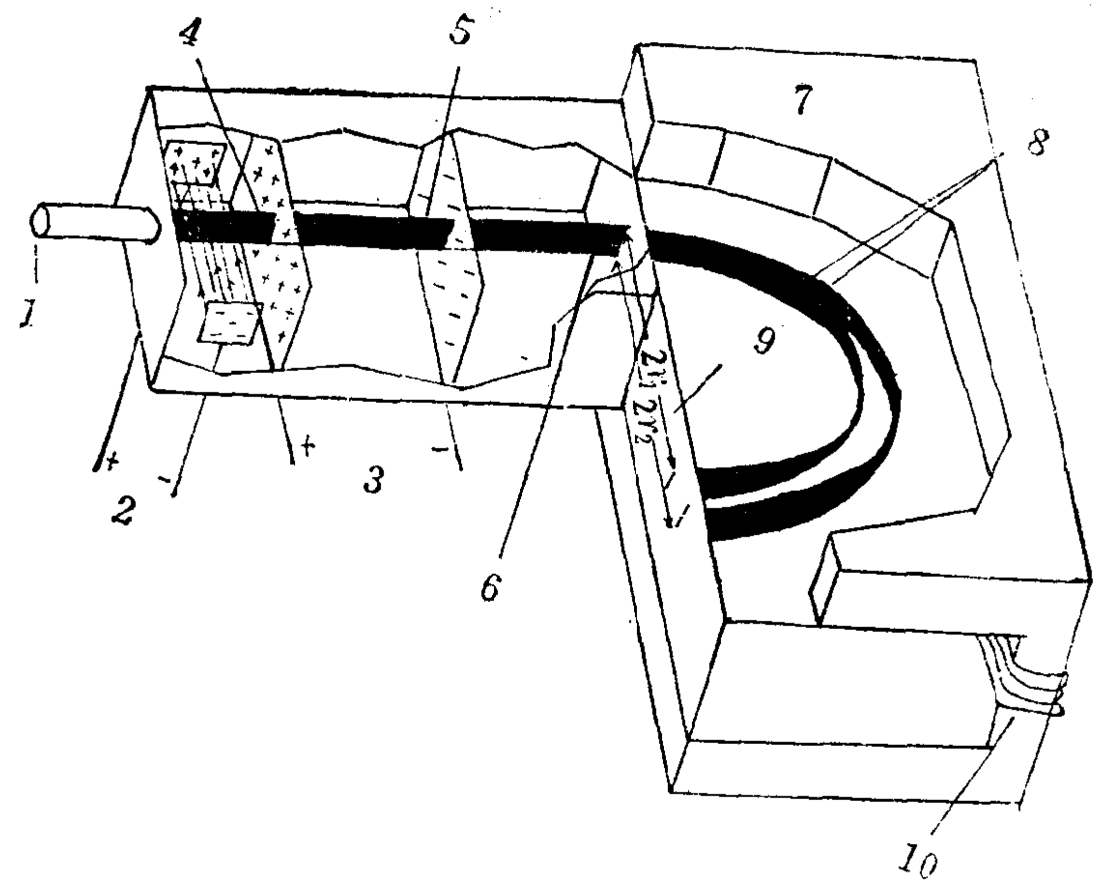


图1-1　质谱仪透视图

1．气体样品入口　2、3．高电压　4．电子束使气体电离，正离子束离开电离室　5．正离子为带电荷的平板加速，加速离子离开加速室　6．调整电磁场使离子以一定速度通过狭缝　7．磁体(剖视)　8．磁场使不同质量的离子分裂，在照片上形成不同的条纹　9．照片　10．缠绕的电磁体

解：因为在照片上的谱线离入口的距离是离子在磁场中作圆周运动的直径，即圆形半径的2倍。由于离子的质量正比于半径，所以有：

$$\frac{m_2}{m_1}=\frac{r_2}{r_1}=\frac{2r_2}{2r_1}=\frac{29.749\text{厘米}}{27.454\text{厘米}}=1.08359$$

因此 $m_2=1.08359m_1$，如果假定在照片上产生的暗线是因为 ${}^{12}_{6}C^+$ 离子数量上大于 ${}^{13}_{6}C^+$ 离子造成的，那么 m_1 就相当于 ${}^{12}_{6}C^+$ 的相对质量，而且可以精确定为12.000000，于是同位素 ${}^{13}_{6}C$ 的质

量是：

$$m_2=(1.08359)(12.000000)=13.0031$$

【例题4】 计算氢原子从最低能级移去电子产生H^+离子所需的能量。

解：$n=1$是氢原子的最低能级。假如原子的能级升高到$n=\infty$，那么电子就变成自由状态。从$n=1$到$n=\infty$，电子升高的能量可由下式得：

$$\Delta E=E_\infty-E_1$$

或 $$\Delta E=A\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\infty^2}\right)$$

把A^*值2.18×10^{-11}尔格代入上式得：

$$\Delta E=2.18\times10^{-11}\times\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\infty^2}\right)$$

因$\frac{1}{\infty^2}=0$，$\frac{1}{1^2}=1$ 故：

$$\Delta E=2.18\times10^{-11}\text{尔格}$$

【例题5】证明里得堡方程$\tilde{\nu}$（厘米$^{-1}$）$=109678\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$。

解：可由量子力学能级方程

$E_n=-\frac{2\pi^2m_ee^2}{n^2h^2}$，$n=1,2,3\cdots\cdots$推导出来。

$$E_n=-\frac{1}{n^2}\left[\frac{2(3.142)^2(9.110\times10^{-28}\text{克})(4.803\times10^{-10}\text{厘米}^{3/2}\cdot\text{克}^{1/2}\cdot\text{秒}^{-1})^4}{(6.626\times10^{-27}\text{尔格}\cdot\text{秒})^2}\right]$$

---

* 波尔处理氢原子中电子能量是假定轨道的能量是量子化的。他推出的方程是：$E=-A\frac{1}{n^2}$式中A是常数，由电子的质量、电荷和普朗克常数求得：$A=2.18\times10^{-11}$尔格。

$$=-\frac{1}{n^2}\left(\frac{2\times9.872\times9.110\times5.322\times10^{-66}}{4.390\times10^{-53}}\right)\text{尔格}$$

$$=-\frac{2.180\times10^{-11}}{n^2}\text{尔格}$$

为使这种答案便于与里得堡常数比较，我们必须把尔格变成波数。用关系式 $\tilde{\nu}=\frac{E}{hc}$ 得：

$$\tilde{\nu}=-\left(\frac{2.180\times10^{-11}\text{尔格}}{n^2}\right)\cdot$$

$$\left(\frac{1}{6.62\times10^{-27}\text{尔格}\cdot\text{秒}\times3.00\times10^{10}\text{厘米/秒}}\right)$$

$$=-\frac{109700}{n^2}\text{厘米}^{-1}$$

n_1 和 n_2 能级之间产生的跃迁：

$$\Delta E=E_2-E_1=\frac{-2.180\times10^{-11}}{n_2^2}-\frac{-2.180\times10^{-11}}{n_1^2}$$

所以 $\tilde{\nu}=-109700\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right)=109700\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$ 厘米$^{-1}$

（注意：$n_1<n_2$）

【例题6】 计算氢原子布雷克特线系第三根线的波长。

解：根据里得堡方程，波长的倒数为：

$$\frac{1}{\lambda}=109678\text{厘米}^{-1}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

对布雷克特线系来说 $n_1=4$，在线系中第三根谱线相当于 $n_2=7$（见表 1-1），将 n_1、n_2 值代入上式则得：

$$\frac{1}{\lambda}=109678\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{7^2}\right)$$

$$=109678\cdot(0.0420918)$$

$$=4616.55\text{厘米}^{-1}$$

取倒数得：$\lambda=2.16612\times10^{-4}$厘米，用纳米* (nm)表示：

$$\lambda=2166.12\text{纳米}$$

表1-1 氢原子光谱的各种线系

线　　系	n_1	n_2	光谱区域
喇　曼 Lyman	1	2,3,4……,∞	紫　外
巴尔麦 Balmer	2	3,4,5……,∞	可　见
帕　型 Paschen	3	4,5,6……,∞	红　外
布雷克特 Bracktt	4	5,6,7……,∞	红　外
芬　德 Pfund	5	6,7,8……,∞	远红外

【例题7】 计算在氢原子中电子从第五能级降到第二能级所释放的能量。

解：已知 $n_2=5$，$n_1=2$

根据公式：

$$\Delta E=E_{n_2}-E_{n_1}=\left[\left(-A\frac{1}{n_2^2}\right)-\left(-A\frac{1}{n_1^2}\right)\right]$$

得：$\Delta E=2.18\times10^{-11}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{5^2}\right)$

$$=2.18\times10^{-11}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{25}\right)$$

$$=4.58\times10^{-12}\text{尔格}$$

* 1纳米$=10^{-9}$米

所以释放的能量为 4.58×10^{-12} 尔格。

【例题8】 使用方程 $\frac{1}{\lambda}=\frac{2.1800\text{阿焦}^*}{hc}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$ 或 $\frac{1}{\lambda}=1.0974\times10^7\text{米}^{-1}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$，计算氢原子的电子从 $n=3$ 的轨道跃迁到 $n=1$ 的轨道时，发射光的波长。

解： 从方程 $\frac{1}{\lambda}=1.0974\times10^7\left(1-\frac{1}{9}\right)=9.7547\times10^6\text{米}^{-1}$ 求倒数：$\lambda=102.51$ 纳米。

从喇曼线系中可以看到这是第二根谱线，位于紫外区，在实验中测得的波长是 102.51 纳米。

§1—2 波动性、量子数和原子的电子构型

【例题9】 求下列每种类型的电磁幅射在真空中传播时的频率和波长：(a) 蓝-绿光，$\lambda=500$ 纳米，(b) 从铺路的热沥青发出的热射线，$\nu=1.5\times10^{14}\text{秒}^{-1}$，(c) 从 $^{131}_{53}I$ 发射出的 γ-射线，$\lambda=3.402$ 皮米（1皮米 $=10^{-12}$ 米），(d) 调频的无线电波的幅射，$\nu=91.5$ 兆赫。

解： 在每种情况下我们都采用 $c=\lambda\nu=2.998\times10^8$ 米/秒的关系式。

$$\text{(a)}\quad \nu=\frac{c}{\lambda}=\frac{2.998\times10^8\text{米}\cdot\text{秒}^{-1}}{500\times10^{9}\text{米}}=6.00\times10^{14}\text{秒}^{-1}$$

$$\text{(b)}\quad \lambda=\frac{c}{\nu}=\frac{2.998\times10^8\text{米}\cdot\text{秒}^{-1}}{1.5\times10^{14}\text{秒}^{-1}}=2.0\times10^{-6}\text{米}$$

$$=2.0\text{微米}$$

---

* 1阿焦 $=1\times10^{-18}$ 焦尔

(c) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8\text{米}\cdot\text{秒}^{-1}}{3.402 \times 10^{-12}\text{米}} = 8.812 \times 10^{19}\text{秒}^{-1}$

(d) 赫兹的单位是 Hz = 1 秒$^{-1}$，因此

$$\lambda = \frac{2.998 \times 10^8\text{米}\cdot\text{秒}^{-1}}{91.5 \times 10^6\text{赫兹}} \times \frac{1\text{赫兹}}{1\text{秒}^{-1}} = 3.28\ \text{米}$$

【例题10】 用上题所提供的各种电磁幅射计算每种光子所具有的能量，并与 C—C 单键的热焓（348千焦・摩$^{-1}$）进行比较。

解：在每种情况下都采用 $E = h\nu$ 的公式。假定频率都用波长代替，公式 $E = \frac{hc}{\lambda}$ 可由 $E = h\nu$，$c = \lambda\nu$ 结合得出：

(a) $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\text{焦}\cdot\text{秒} \times 2.998 \times 10^8\text{米}\cdot\text{秒}^{-1}}{500 \times 10^{-9}\text{米}}$

$= 3.97 \times 10^{-19}\text{焦}$

$= 0.397\text{阿焦}$

(b) $E = h\nu = 6.626 \times 10^{-34}\text{焦}\cdot\text{秒} \times 1.5 \times 10^{14}\text{秒}^{-1}$

$= 9.9 \times 10^{-20}\text{焦} = 0.099\text{阿焦}$

(c) $E = \frac{6.626 \times 10^{-34}\text{焦}\cdot\text{秒} \times 2.998 \times 10^8\text{米}\cdot\text{秒}^{-1}}{3.402 \times 10^{-12}\text{米}}$

$= 5.839 \times 10^{-14}\text{焦} = 58390\text{阿焦}$

(d) $E = 6.626 \times 10^{-34}\text{焦}\cdot\text{秒} \times 91.5 \times 10^6\text{秒}^{-1}$

$= 6.06 \times 10^{-26}\text{焦} = 6.06 \times 10^{-8}\text{阿焦}$

当键的热焓引用 1 摩尔 C—C 键时，必须除以亚佛加德罗常数才能用来与量子幅射的相应能量相比较。

$$\text{C—C单键的热焓} = \frac{348\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}}{6.022 \times 10^{23}\text{摩}^{-1}}$$

$= 5.78 \times 10^{-19}\text{焦}$

$= 0.578\text{阿焦}$

【例题11】 通过铜放射的X-为射线具有波长1.54×10^{-8}厘米，求这种幅射线的频率是多少。

解：对于频率来说，有$\nu=\dfrac{c}{\lambda}$（c是光速，其数值为3.00×10^{10}厘米/秒；$\lambda=1.54\times10^{-8}$厘米）代入方程得：

$$\nu=\frac{3.00\times10^{10}\text{厘米}\cdot\text{秒}^{-1}}{1.54\times10^{-8}\text{厘米}}=1.95\times10^{18}\text{秒}^{-1}$$

或　$\nu=1.95\times10^{18}\text{Hz}$

【例题12】 当一根两端固定的弦拉得很紧时，使其在垂直于弦的方向振动。该横振动的波速由公式$u=\sqrt{t_o/m_L}$给出。这里t_o是弦的张力，m_L是弦的单位长度质量。问长度为L的这根弦允许振动的频率是多少？

解：要使一根拉紧的弦的两端没有运动发生，需要的边界条件必须是L等于$\dfrac{\lambda}{2}$的整倍数，$L=\dfrac{n\lambda}{2}$。因此，唯一允许的波长$\lambda_n=2L/n$，从关系式$u=\nu\lambda$得到允许的频率值，结果$\nu_n=u/\lambda_n=(n/2L)\cdot\sqrt{t_o/m_L}$，$n=1,2,3\cdots\cdots$任何一个熟悉弦乐的人都知道：弦绷得越紧，音调（频率）越高。若弦的质量增加，则音调降低。

【例题13】 计算电子在电子显微镜中通过100000伏加速后的波长。

解：$\underset{(\text{动能})}{KE}=\dfrac{1}{2}mV^2=10^5$电子伏特

1电子伏特$=1.6\times10^{-12}$尔格

1电子质量$=9.1\times10^{-28}$克

$$V^2=\frac{2(10^5\text{电子伏特})(1.6\times10^{-12}\text{尔格/电子伏特})}{9.1\times10^{-28}\text{克}}$$

$V=1.9\times10^{10}$厘米/秒