

面向 21 世纪课程教材配套学习参考书

现代基础化学例题与习题

(第二版)

臧祥生 许学敏 苏小云 编著



华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代基础化学例题与习题/臧祥生,许学敏,苏小云编著.
—2版.—上海:华东理工大学出版社,2005.6
ISBN 7-5628-1705-7

I.现... II.①臧...②许...③苏... III.化学—
高等学校—习题 IV.06-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 038291 号

面向 21 世纪课程教材配套学习参考书

现代基础化学例题与习题(第二版)

.....

编 著 / 臧祥生 许学敏 苏小云

责任编辑 / 徐惠娟

封面设计 / 戚亮轩

责任校对 / 徐群

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海长阳印刷厂

开 本 / 787×960 1/16

印 张 / 20.25

字 数 / 376 千字

版 次 / 2001 年 9 月第 1 版

2005 年 6 月第 2 版

印 次 / 2005 年 6 月第 1 次

印 数 / 6031-11080 册

书 号 / ISBN 7-5628-1705-7/O·133

定 价 / 26.00 元

内 容 提 要

《 》()
(2004)
。
： ， ，
； 、 ，
；
。
。

前言

2005 年 5 月

前言

《 》 ,

○

,

, , ○ , 《 》

○

,

,

○

 $\langle \quad \rangle$

“ ” “ ” “ ”

○

,

○

,

,

○

编者

2000 年 11 月

目 录

第 1 章 原子结构和元素周期系	(1)
1.1 内容提要	(1)
1.2 学习要求	(2)
1.3 问题与例题	(3)
1.4 自测题	(21)
1.5 自测题及部分习题答案	(23)
1.6 常用图表	(24)
第 2 章 分子结构和分子间力、氢键	(26)
2.1 内容提要	(26)
2.2 学习要求	(27)
2.3 问题与例题	(27)
2.4 自测题	(39)
2.5 自测题及部分习题答案	(41)
第 3 章 固体结构和固体的性能	(44)
3.1 内容提要	(44)
3.2 学习要求	(45)
3.3 问题与例题	(45)
3.4 自测题	(55)
3.5 自测题及部分习题答案	(57)
第 4 章 配合物结构和新型配合物	(58)
4.1 内容提要	(58)
4.2 学习要求	(59)
4.3 问题与例题	(59)
4.4 自测题	(66)
4.5 自测题及部分习题答案	(68)
第 5 章 物质的聚集状态	(70)
5.1 内容提要	(70)
5.2 学习要求	(72)

5.3	问题与例题	(72)
5.4	自测题	(82)
5.5	自测题及部分习题答案	(85)
第 6 章	热力学第一定律和热化学	(86)
6.1	内容提要	(86)
6.2	学习要求	(88)
6.3	问题与例题	(88)
6.4	自测题	(97)
6.5	自测题及部分习题答案	(103)
第 7 章	热力学第二、第三定律和化学平衡	(104)
7.1	内容提要	(104)
7.2	学习要求	(106)
7.3	问题与例题	(106)
7.4	自测题	(124)
7.5	自测题及部分习题答案	(132)
第 8 章	化学反应速率和反应机理	(133)
8.1	内容提要	(133)
8.2	学习要求	(135)
8.3	问题与例题	(135)
8.4	自测题	(146)
8.5	自测题及部分习题答案	(152)
第 9 章	酸碱和离子平衡	(154)
9.1	内容提要	(154)
9.2	学习要求	(155)
9.3	问题与例题	(156)
9.4	自测题	(177)
9.5	自测题及部分习题答案	(182)
第 10 章	电化学基础和氧化还原平衡	(184)
10.1	内容提要	(184)
10.2	学习要求	(186)
10.3	问题与例题	(186)
10.4	自测题	(202)
10.5	自测题及部分习题答案	(208)

第 11 章 配合物在溶液中的稳定性和配位平衡	(210)
11.1 内容提要	(210)
11.2 学习要求	(211)
11.3 问题与例题	(211)
11.4 自测题	(229)
11.5 自测题及部分习题答案	(235)
第 12 章 非金属元素通论和氮、硼、稀有气体	(237)
12.1 内容提要	(237)
12.2 学习要求	(238)
12.3 问题与例题	(239)
12.4 自测题	(246)
12.5 自测题及部分习题答案	(249)
第 13 章 金属元素通论和铬、锰、稀土元素	(250)
13.1 内容提要	(250)
13.2 学习要求	(251)
13.3 问题与例题	(252)
13.4 自测题	(258)
13.5 自测题及部分习题答案	(263)
第 14 章 碳及有机化合物	(264)
14.1 内容提要	(264)
14.2 学习要求	(271)
14.3 问题与例题	(272)
14.4 自测题	(278)
14.5 自测题及部分习题答案	(282)
附录 试卷示例	(286)
试卷 1 《现代基础化学》第一学期期末考试试卷	(287)
试卷 2 《现代基础化学》第一学期补考试卷	(293)
试卷 3 《现代基础化学》第二学期期末考试试卷	(300)
试卷 4 《现代基础化学》第二学期补考试卷	(306)
试卷答案	(312)

第 1 章

原子结构和元素周期系

1.1 内容提要

本章通过简介原子的含核模型和原子的玻尔模型,阐述微观粒子具有波粒二象性的特征,对核外电子的运动特征用现代量子力学理论来描述。

1.1.1 原子核外电子的运动状态

1) 从氢原子光谱和玻尔理论的简介中,认识原子核外电子运动具有量子化特点,明确原子能级的概念。

2) 从电子运动波粒二象性的介绍中,明确核外电子运动具有统计性的特点和电子云的概念。

3) 原子轨道可以表示原子核外电子运动的能量和大体范围,三个相互制约的量子数可以描述原子轨道具有的特性。

主量子数主要决定电子的能量高低和电子层,其数值可以取 1 开始的正整数。

角量子数 l 决定电子亚层或所在能级,其数值可以取 0 到 $(n-1)$ 的正整数。当主量子数 n 确定后,所指电子层中的亚层数 l 便可取 0, 1, 2, $\dots$, $(n-1)$ 个值,相应地有 n 个能级。多电子原子中电子的能量除了与主量子数 n 有关外,也与角量子数 l 有关。另外,角量子数 l 还决定原子轨道的形状。

磁量子数 m 表示同一亚层中的轨道数,其数值可取从 $+l$ 到 $-l$ 包括 0 在内的整数,因此在任何角量子数 l 确定的亚层中,可以有 $(2l+1)$ 个轨道,并且有不同的伸展方向。

为了完整地描述原子中某一个电子的运动状态,还需要第四个量子数,即自旋量子数 m_s ,它只可取 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个值,表示两个相反方向的自旋。

在 1 个原子中不可能存在四个量子数都相同的电子,从而可知 1 个轨道中最多只能容纳两个电子,并且自旋方向必定相反。由此还可推算出在 1 个电子层中

的轨道数最多为 n^2 个, 电子的最大容量为 $2n^2$ 。

1.1.2 原子核外电子排布与元素周期系

1) 多电子原子的能级相对高低由主量子数 n 和角量子数 l 同时确定, 并有能级交错现象。由此, 鲍林总结出了近似能级图。近似能级图将能级高低相差较近的能级划分为若干个能级组。这些能级组与元素周期表中周期的划分相对应。

2) 核外电子的排布应遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则等三个基本原则。核外电子的排布的表示方式有电子排布式(电子结构式)、轨道表示式(轨道图)以及整套四个量子数三种。电子排布式可明确表示核外电子在各个亚层中的电子数, 轨道表示式可进一步明确同一亚层中每个轨道中的电子数, 而整套量子数则更明确每个电子相应的四个量子数。通常以电子排布式表示较多。

3) 随着原子核电荷的递增, 核外电子排布呈现周期性的变化规律, 这是元素性质周期性变化规律的内在本质。元素周期表是周期律的表现形式, 根据原子电子层结构的特点和最后一个电子填充进入的亚层, 可以把周期表中的元素划分为 s、p、d、ds 和 f 区, 从而有助于从原子结构上认识元素在周期表中的位置。

1.1.3 原子结构与元素性质的关系

1) 原子半径是与元素性质密切相关的一个参数。随着原子结构周期性的变化规律, 原子半径也呈现周期性的变化规律。

2) 元素的金属性和非金属性可以通过电离能、电子亲和能、电负性来衡量, 这些参数都随原子结构周期性的改变而呈周期性的变化规律。

3) 元素的氧化值也同样表现出一定的周期性变化规律。

选择元素的这些性质讨论其周期性变化规律, 目的是从总体上认识元素性质与原子结构的内在关系, 理解元素性质是其原子结构的反映。

1.2 学习要求

1) 了解原子核外电子运动状态的基本特点。

2) 理解原子轨道和电子云之间的联系和区别, 掌握 s、p、d 原子轨道和电子云的角度分布图。

3) 熟悉四个量子数的物理意义和取值范围。

4) 掌握 Pauling 的近似能级图, 认识屏蔽效应和钻穿效应对能级的高低变化的解释。

5) 掌握原子核外电子排布三原则,对常见的元素应熟练掌握根据原子序数(核电荷数)写出原子的电子排布式,或由原子的电子排布式推知元素(除 f 区元素外)在周期表中的位置,能熟练地用电子排布式、四个量子数和轨道表示式表示常见原子或离子的电子层结构。

6) 理解原子的电子层结构与元素周期系的相互联系,能解释元素的原子半径、电离能、电负性等性质在周期表中的变化规律。

1.3 问题与例题

例 1 如何理解“量子化”一词?

答 1900 年,普朗克在研究黑体辐射时,提出了量子论:辐射能的放出或吸收并不是连续的,而是按照一个基本量的整数倍被物质吸收或放出,即:

$$E = nh\nu$$

式中 $n=0,1,2,\dots$, h 是普朗克常数,为 $6.26 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$,这就是最早的能量“量子化”的概念。后来,人们又发现许多微观现象,其能量或其他物理量(如角动量)的变化都具有不连续的特征,这种物理量的不连续变化的特点,都称为量子化。

经典物理学中,物理量的变化是连续的,没有量子化的特点,所以普朗克的量子化概念的提出,冲破了经典物理的束缚而进入到量子化时代。

例 2 计算宏观物体和微观物体的位置或速度的测不准量,并对结果予以说明。

答 海森堡测不准原理是指对微观粒子而言,其运动的位置和速度无法同时准确地测出。其数学表达式如下:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

或

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$$

上式中 h 为普朗克常数, Δx 为粒子位置的测不准量, Δp 为粒子动量的测不准量。 Δv 为粒子速度的测不准量, m 为粒子的质量。下面分别计算宏观物体——子弹和微观粒子——电子运动时的测不准情况。

设质量为 $m=10\text{g}$ 的子弹,它的位置能准确测定到 $\Delta x=0.01\text{cm}$,其速度的测不准量为:

$$\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}}{2 \times 3.1416 \times 10\text{g} \times 0.01\text{cm}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\times 6.626 \times 10^{-34} (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \text{s}}{2 \times 3.1416 \times (10 \times 10^{-3}) \text{kg} \times (0.01 \times 10^{-2}) \text{m}} \\
 &= 1.055 \times 10^{-28} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

对微观粒子电子,若考虑原子直径的数量级为 10^{-10} m ,那么电子位置的合理准确度至少需要确定到 $\Delta x = 10^{-11} \text{ m}$,这时其速度测不准量为:

$$\begin{aligned}
 \Delta v &\geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x} \\
 &= \frac{6.626 \times 10^{-34} (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \text{s}}{2 \times 3.1416 \times (9.109 \times 10^{-31}) \text{kg} \times 10^{-11} \text{m}} \\
 &= 1.158 \times 10^7 \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

上述计算结果显示,对宏观物体,测不准量很小,测不准关系作用甚微;对微观物体,测不准量是非常大的。也就说明微观粒子运动是没有固定轨道的,这是微观粒子波动性的必然结果。微观粒子的运动规律应该用统计的观点去深刻地理解。

例 3 如何描述微观粒子的运动状态?

答 在经典物理学中,电磁波可用波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 来描述。这里 Ψ 表示 t 时刻在空间 (x, y, z) 处的电场或磁场强度,它符合经典电动力学中麦克斯韦波动方程:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1-1)$$

式中 c 为光速。 t 时刻波的强度为 $|\Psi|^2$ 。

微观粒子也具有波动性。以类比的方式,量子力学提出:对能量一定的稳定体系,粒子出现的概率与时间无关,则微观粒子运动状态可用波函数 $\Psi(x, y, z)$ 描述。波函数绝对值的平方 $|\Psi(x, y, z)|^2$ 与粒子在空间 (x, y, z) 点处出现的概率成正比。在电子衍射图中,强度最大的地方就是电子密度最大的地方,也对应了 $|\Psi|^2$ 最大。

量子力学通过 $|\Psi|^2$ 描述了微观粒子概率分布的性质。

例 4 试比较下列概念的区别:

- (1) 基态和激发态;
- (2) Ψ 与 $|\Psi|^2$;
- (3) 概率和概率密度;
- (4) 外电子层构型和外电子层结构。

答 (1) 运动的电子具有能量,能量是不连续的,具有量子化特征。电子运动时所处的能量状态称为能级。当电子处于最低能级时,能量最低,这时的能量状态称为基态。当电子获得能量,由较低能级跃迁到较高能级时,所处的能量状态称为

激发态。

(2) 量子力学中用来描述原子中电子运动状态的波函数用符号 Ψ 表示。

$|\Psi|^2$ 表示概率密度, 即电子在核外空间某点单位体积内电子出现的概率。

(3) 电子在原子核外空间运动的规律是大量电子的运动或是一个电子的千万次运动的统计结果。电子在核外空间某处出现次数的多少用概率表示。概率大, 表明电子在核外该空间出现的次数多; 概率小, 则电子在核外该处出现的次数少。

电子在核外单位体积内出现的概率称为该处的概率密度, 用符号 $|\Psi|^2$ 表示。

(4) 外层电子结构是针对某一元素的外层电子排布在外层原子轨道上形成的结构。如 N 原子, 最外层电子数为 5, 则其外层电子结构为 $2s^2 2p^3$ 。

具有相似的外层电子结构特点的外层电子排布, 称为某类外电子层构型。根据周期表中元素的外层电子的特点, 共分 5 种外电子层构型。

a) $ns^{1\sim 2}$ 构型, 对应周期表 s 区;

b) $ns^2 np^{1\sim 6}$ 构型, 对应周期表 p 区;

c) $(n-1)d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$ 构型, 对应周期表 d 区;

d) $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$ 构型, 对应周期表 ds 区;

e) $(n-2)f^{1\sim 14} (n-1)d^{0\sim 2} ns^2$, 对应周期表 f 区。

例 5 原子轨道角度分布图和电子云角度分布图有何区别?

答 波函数 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ 可分离为径向分布函数和角度分布函数的乘积:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

将角度分布函数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 对 θ, φ 作图即可得到原子轨道角度分布图。

例如: p_z 轨道的角度分布函数

$$Y_{1,0} = Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Y_{p_z} 随 θ 的变化而作的图如图 1-1 所示。

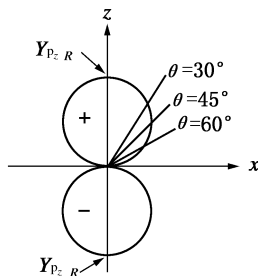
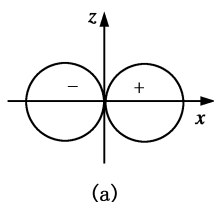


图 1-1 p_z 原子轨道角度分布示意图

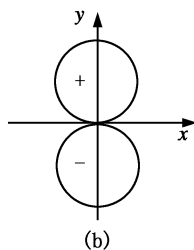
该图将 Y 值的大小和角度 θ, φ 的关系表示了出来。图中由坐标原点到曲线某点的距离表示该方向上 Y 的绝对值的大小。图中正负号仅表示 Y 值在这个区域是正值或负值,但这个正负号在第 2 章讨论化学键形成中有关对称性的匹配问题时非常重要。

由角度分布图可知, p_z 轨道在 z 轴 ($\theta=0$ 或 π) $|Y|$ 值最大。当然, $|Y|^2$ 也最大。这表明在 z 轴方向上,电子出现的概率最大。

依同样的方法可作出 p_x, p_y 。如图 1-2 所示。



p_x 原子轨道角度分布示意图



p_y 原子轨道角度分布示意图

图 1-2

p_x, p_y 轨道的角度分布图除了方向上与 p_z 不同外,其他的含义相同。它们分别表示在 x 轴和 y 轴上电子出现的概率最大。

电子云的角度分布函数为 Y^2 ,其作图方法类似于原子轨道的角度分布图的作图法。图 1-3 是 p 轨道对应的电子云角度分布图。可以看出,它的图形形状与相应原子轨道角度分布图相似。由于 Y^2 为正值,所以这种图形没有正负号,且由于 $Y < 1$,必定 $Y^2 < |Y|$,所以作出的图比相应的原子轨道角度分布图要瘦些。

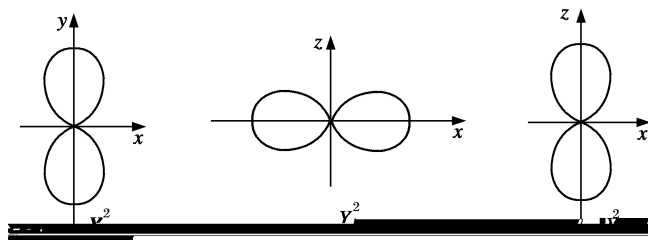


图 1-3 p 轨道电子云的角度分布函数

例 6 设原子核位于 $x=y=z=0$, (1)如果 $x=a, y=z=0$ 所围成的微体积内 s 电子出现的概率为 1.0×10^{-3} , 问在 $x=z=0, y=a$ 所围成的相同大小的体积内该电子出现的概率为多少? (2)如果这个电子是 p_x 电子,问在第二个位置上的概率

为多少?

答 s 电子云的角度分布图是球形对称的,在距原子核半径为 a 处的微体积内电子出现的概率相等,所以在 $x=z=0$, $y=a$ 位置的微体积内 s 电子出现的概率也等于 1.0×10^{-3} 。

p_x 的电子云是沿 x 轴分布,呈哑铃形,在 x 轴向上电子出现的概率最大,而在 y 轴和 z 轴向上电子出现的概率为零。所以在 $x=z=0$, $y=a$ 处的微体积内 p_x 电子出现的概率为零。

例 7 径向分布图有哪几种? 有何区别?

答 径向分布图分原子轨道的径向部分和电子云的径向部分。

(1) 原子轨道的径向部分:

原子轨道的径向部分又称径向波函数 $R(r)$ 。以 $R(r)$ 对 r 作图,表示任何角度方向上, $R(r)$ 随 r 变化的情况。按解薛定谔方程的方法可求得波函数的径向部分的函数式。如氢原子的 $R_{1s} = 2 \left[\frac{1}{a_0} \right]^{3/2} \cdot e^{-r/a_0}$, 然后根据该函数式计算出不同 r 时的 $R(r)$ 值,再以所得数据作图,就可得到径向波函数图。图 1-4 示出氢原子 $1s$ 、 $2s$ 的径向波函数图。

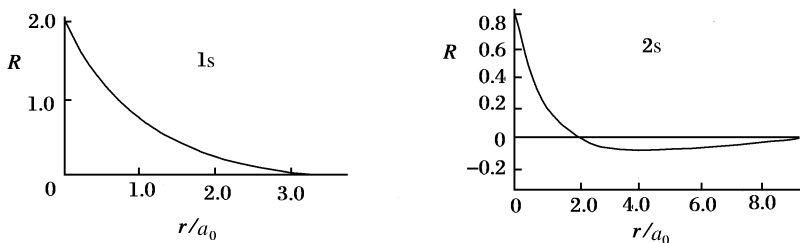


图 1-4 氢原子的径向波函数图

由图可以看出, $R(r)$ 随 r 变化时,有的可以有负值,如 $2s$ 的 $R(r)$ 随 r 的增大,正值由大变小,通过 $R(r)$ 为零的节点(节面)后变为负值,然后又稍增大。

(2) 电子云的径向部分:

电子云的径向部分一般有两种表示方法:径向密度函数 $R^2(r)$ 图和径向分布函数 $r^2 R^2(r)$ 图。

A. 径向密度函数图

以 $R^2(r)$ 对 r 作图,表示任何角度方向上, $R^2(r)$ 随 r 变化的情况。图 1-5 示出氢原子 $1s$ 、 $2s$ 电子云的径向密度函数图。(此图没有负值)

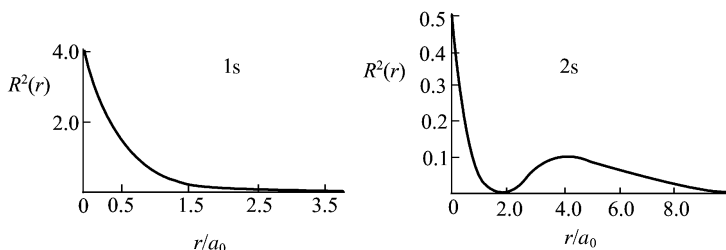
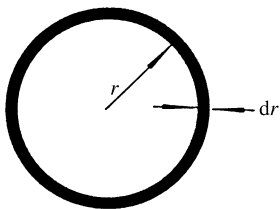


图 1-5 氢原子的径向密度函数图

B. 径向分布函数图

为了便于讨论电子云在不同 r 的薄球壳层中的分布情况,提出了一个径向分布函数。

径向分布函数常用符号 $D(r)$ 表示,它等于 $r^2 R^2(r)$,其物理意义是: $r^2 R^2(r)dr$ 表示在离核距离为 r 、厚度为 dr 的薄球壳层内发现电子的概率,如图 1-6 所示。

图 1-6 离核距离为 r 的球壳薄层

现以基态氢原子来说明。氢原子 1s 电子云呈球形,则以 r 为半径的球面积为 $4\pi r^2$,薄球壳层的体积为 $4\pi r^2 dr$,因而薄球壳层的概率为:

概率 = 概率密度 $\times$ 体积

$$\begin{aligned} &= \Psi^2 \times 4\pi r^2 dr = Y^2(\theta, \phi) R^2(r) \times 4\pi r^2 dr \\ &= \left[\frac{1}{4\pi} \right]^2 R^2(r) \times 4\pi r^2 dr \\ &= r^2 R^2(r) dr \end{aligned}$$

以 $r^2 R^2(r)$ 为纵坐标,以半径 r 为横坐标作图,就可看到曲线有一高峰,也就是 $D(r)$ 有一极大值,根据计算是在玻尔半径 $r=52.9 \text{ pm}$,即在 $r=a_0$ 处,如图 1-7 所示。

同样,可以得到氢原子其他状态的径向分布函数图,如图 1-8 所示。图中峰值数等于 $(n-1)$ 个。当 n 一定时, l 越小,峰值越多,且第一个峰离核最近。

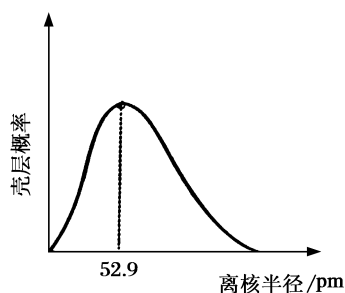


图 1-7 氢原子 1s 电子的壳层概率与离核半径的关系

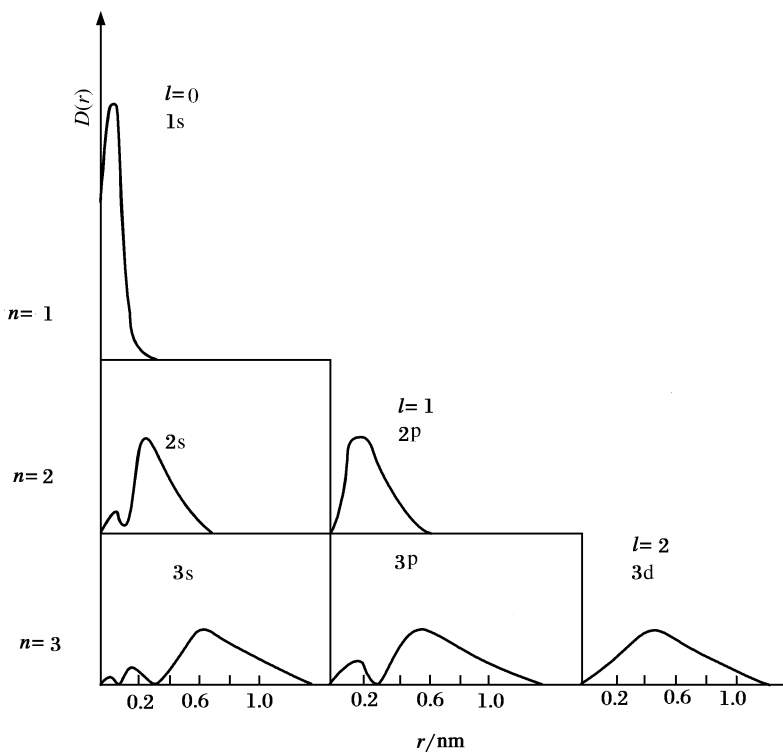


图 1-8 氢原子一些状态的径向密度函数图

例 8 什么是屏蔽效应？它对电子的能量有何影响？

答 多电子原子核外各个电子的运动是比较复杂的。如果取其中某一电子 i 作为研究对象,它受其余电子的瞬时作用,可看成是受一个平均效果为球形对称的