

第三章 物质结构

3-1 下列各组量子数, 哪些是不合理的? 为什么?

- (1) $n=2$ $l=1$ $m=0$
 (2) $n=2$ $l=2$ $m=-1$
 (3) $n=3$ $l=0$ $m=+1$
 (4) $n=2$ $l=3$ $m=+2$

解: (3)、(4) 不合理。因为 (3) 中 m 的取值范围只能是 $0, \pm 1$; (4) 中 l 的取值范围只能是 $\leq n-1$ 。

3-2 用原子轨道符号表示下列各套量子数; 并按其轨道能量高低次序排列。

编号	n	l	m	n	编号	n	l	m	n
①	5	2	-1	$-\frac{1}{2}$	④	3	2	+1	$+\frac{1}{2}$
②	4	0	0	$+\frac{1}{2}$	⑤	3	2	-2	$-\frac{1}{2}$
③	3	1	0	$-\frac{1}{2}$	⑥	3	0	0	$-\frac{1}{2}$

解:

3-3 如①所示, 填充下列各题的空白。

- ① $K (Z=19)$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 ② _____ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 ③ $Zn (Z=30)$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{()} 4s^{()}$
 ④ _____ $[Ar] 3d^{()} 4s^2$
 ⑤ _____ $[Kr] 4d^{()} 5s^{()} 5p^5$
 ⑥ $Pb (Z=82)$ $[Xe] 4f^{()} 5d^{()} 6s^{()} 6p^{()}$

解: ②、Cl ($Z=17$)

③、10, 2

④、($Z=21\sim 23, 25\sim 28, 30$) , 1~3 或 5~8 或 10

⑤、I ($Z=53$), 10, 2

⑥、14, 10, 2, 2

3-4 试填出下列空白。

原子序数 名称	电子排布式	电子层数	周期	族	区	元素
16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	3	3	VI A	p	硫
19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	4	4	I A	s	钾
42	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	5	5	VI B	d	钼
48	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	5	5	II B	ds	镉

3-5 写出下列原子和离子的电子排布式。

(1) ^{29}Cu 和 Cu^{2+}

(2) ^{26}Fe 和 Fe^{2+}

(3) ^{47}Ag 和 Ag^+

(4) ^{53}I 和 I^-

解: (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

- (2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
 (3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$
 (4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

3-6 选出下列各组中第一电离能最大的一种元素。

- (1) Na、Mg、Al (2) Na、K、Rb
 (3) Si、P、S (4) Li、Be、B

解：(1) Mg (2) Na (3) P (4) Be

3-7 下列元素中，哪一组电负性依次减小？

- (1) K、Na、Li (2) O、Cl、H
 (3) As、P、H (4) Zn、Cr、Ni

解：第(2)组的电负性依次减小。

3-8 比较下列各组元素的半径大小，并解释之。

- (1) Mg^{2+} 和 Al^{3+} (2) Br^- 和 I^-
 (3) Cl^- 和 K^+ (4) Cu^+ 和 Cu^{2+}

解：离子半径

- (1) $Mg^{2+} > Al^{3+}$ 由于核外电子数相同，则核电荷数越大，离子半径越小；
 (2) $Br^- < I^-$ 处于同一主族，离子价态相同，核电荷数越大，离子半径越大；
 (3) $Cl^- > K^+$ 由于核外电子数相同，则核电荷数越大，离子半径越小；
 (4) $Cu^+ > Cu^{2+}$ 同一元素，价态不同，失电子越多，离子半径越小。

3-9 指出下列分子中有几个 σ 键和 Π 键。

N_2 、 CO_2 、 BBr_3 、 C_2H_2 、 SiH_4

解： N_2 有 1 个 σ 键和 2 个 Π 键

CO_2 有 2 个 σ 键；

BBr_3 有 3 个 σ 键；

C_2H_2 有 3 个 σ 键和 2 个 Π 键；

SiH_4 有 4 个 σ 键。

3-10 根据杂化轨道理论，预测下列分子的空间构型，并判断分子的极性。

$HgCl_2$ BF_3 $CHCl_3$ PH_3 H_2S

解： $HgCl_2$ 直线型，含有极性键的非极性分子；

BF_3 平面正三角形，含有极性键的非极性分子；

$CHCl_3$ 三角锥形，极性分子；

PH_3 三角锥形，极性分子；

H_2S 角形结构，极性分子。

3-11 下列分子间存在什么形式的分子间作用力（取向力、诱导力、色散力、氢键）？

- (1) CH_4 (2) He 和 H_2O (3) HCl 气体 (4) H_2S (5) 甲醇

和水

解：(1) CH_4 色散力；

(2) He 和 H_2O 诱导力、色散力

(3) HCl 气体 存在取向力、诱导力、色散力；

(4) H_2S 存在取向力、诱导力、色散力；

(5) 甲醇和水 存在取向力、诱导力、色散力、氢键。

3-12 判断下列化合物中有无氢键存在，如果存在氢键，是分子间氢键还是分子内氢键？

- (1) C_6H_6 (2) C_2H_6 (3) NH_3 (4) H_3BO_3 (5) 邻硝基苯酚

- 解：(1) C_6H_6 无氢键存在；
 (2) C_2H_6 无氢键存在；
 (3) NH_3 存在氢键，是分子间氢键；
 (4) H_3BO_3 存在氢键；
 (5) 邻硝基苯酚 存在氢键，是分子内氢键。

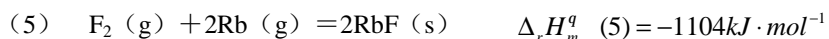
3-13 比较下列各组物质的熔点高低，并说明理由。

- (1) KI 、 SiC 、 HF 、 H_2
 (2) MgO 、 KCl 、 $FeCl_2$ 、 CCl_4

解：(1) $SiC > KI > HF > H_2$ 理由： SiC 是原子晶体， KI 是离子晶体， HF 、 H_2 是分子晶体，但 HF 存在氢键。

(2) $MgO > KCl > FeCl_2 > CCl_4$ 理由： MgO 、 KCl 是离子晶体， MgO 的离子半径最短，离子键最大； $FeCl_2$ 由于离子极化，显共价性，故 $FeCl_2$ 的熔点要低一些；而 CCl_4 是分子晶体，熔点最低。

3-14 由下列焓变数据计算 RbF 的晶格能。



解：求算 RbF 的晶格能就是求反应 $F^-(g) + Rb^+(g) = RbF(s)$ 的焓变值，即：
 由于该反应 = $[(5) - (3) - (4) \times 2 - (2) \times 2] / 2$

\therefore 该反应的焓变也应 = $[\Delta_r H_m^q(5) - \Delta_r H_m^q(3) - 2 \times \Delta_r H_m^q(4) - 2 \times \Delta_r H_m^q(2)] \div 2$

$$= [(-1104) - 160 - 2 \times (-350) - 2 \times 402] \div 2$$

$$= -684 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$