第11章 关于考试

♠本章主要是涉及到题目的一些分类汇总,希望大家能在练习中提升自己,查漏补缺.但 在开始练习之前,请务必确保自己已经完成了所有知识的理解和复习,不然一味的练习将毫 无意义.

	内容提要
□ 题型说明	□ 晶体理论习题
□ 原子理论习题	□ 配合物理论习题
□ 分子理论习题	□ 元素化学杂题

11.1 题型说明

笔者于 2023-2024 学年在吴宥伸老师的教学班修这门课,故此处沿用记忆中吴老师对于本门课考试的讲解和评价. 如有错误,可暂且忽略,并根据老师们在期末之前的课程讲解进行复习.

本门课的考试主要包含四种题型:判断题,选择题,填空题及解答题.其中选择题为单项选择题.前三道大题每小题均 2 分,解答题分数不定.其中老师为了防止同学们挂科,绝大部分题目都是简单题,极少量题目具有一定区分度.这些具有区分度的题目根据现有知识也可以做出来,但是由于长时间少练习,考试时很少有同学能答对所有题目拿满分,同学们也不必为了几道题而自责.

♣下面给出一些练习,按照知识分类. 较为简单的题目只给出答案,稍有难度的题目给出解析.

11.2 原子理论部分题目

11.2.1 是非判断题

- (1) 现有的各种元素,除了 H 和 He,大多源自恒星的演化;
- (2) 电子具有波粒二象性,原子不具有波粒二象性;
- (3) 波函数 Ψ 是概率波, $|\Psi|^2$ 代表粒子出现的概率密度;
- (4)s 轨道, p 轨道, d 轨道和 f 轨道的角量子数分别为 1, 2, 3, 4;
- (5) 原子轨道是 Schrödinger 方程的合理解;
- (6) 同名轨道的能量随着原子序数的增加而下降;
- (7) 主量子数为 n 的电子层内允许排布的电子数最多为 n^2 .
- 解答 (1) 正确 (2) 错误 (3) 正确 (4) 错误 (5) 正确 (6) 正确 (7) 错误

(1)(3)(4)(5) 均为概念,如有疑问请加强复习. (2) 参考 de Broglie/matter wave 的相关理论. (6) 参考 Cotton 能级图. 且由于静电力随距离增大而迅速衰减,能量也随之降低. (7) 该电子层允许排布 $2n^2$ 个电子.

11.2.2 选择题

- ♣ 若为解数值题目等不需要选项的题目,此处一概略去选项.
- (1)23 号元素 V 的电子排布为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$,则 24 号元素 Cr 的电子排布为 ([Ar] $3d^54s^1$).
 - (2) 下列原子轨道的径向分布曲线中节点数最多的是(A)

A.3s B.2s C.3p D.4d

解答本题出现在笔者的期中考试中,只有寥寥几人答对,原因是该类知识属于小点,大部分同学复习时没有注意到. 径向能量分布曲线的节点在下图容易看出规律.

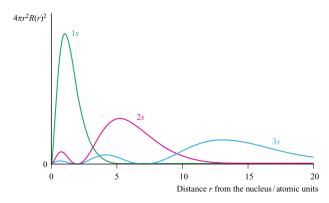


图 11.1: *l* 相同, *n* 不同情形

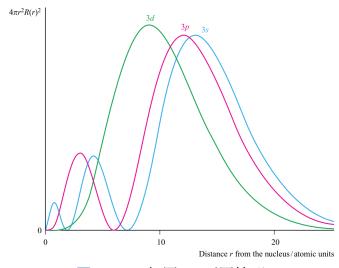


图 11.2: n 相同, l 不同情形

(3) 多电子原子中具有如下量子数组合的电子中,能量最高的是(D)

A. $(2,1,1,-\frac{1}{2})$ B. $(2,1,0,-\frac{1}{2})$ C. $(3,1,1,-\frac{1}{2})$ D. $(3,2,-2,-\frac{1}{2})$ 解答 D>C>B=A.

- (4) 下列哪一种元素的原子性质的周期变化规律最不明显 (A)
- A. 电子亲和能 B. 电负性 C. 原子半径 D. 电离能
- (5) 某元素的价电子构型为 $4f^75d^16s^2$,则该元素属于 (镧系元素).
- (6) 某元素的基态原子的 5s 轨道有 2 个电子, 4d 轨道和 5p 轨道能量全满,这一元素的英文名称为 (Xenon).
 - (7) 下列哪个元素为非金属元素 (D)
 - A.Potassium B.Sodium C.Lithium D.Sulfur
 - (8) 原子序数为 26,27,28,79 的元素英文名称为 (Iron, Cobalt, Nickel, Gold).
 - (9) 下列哪种元素不位于金属与非金属元素的分割线 (D)
 - A.5 号元素 B.Silicon C. 砷 D.Ga
 - (10) 下列量子数组合 (n, l, m, m_s) 中,哪一组是合理的 (A)
 - A. $(2,1,-1,-\frac{1}{2})$ B. $(3,1,2,+\frac{1}{2})$ C. $(1,2,0,+\frac{1}{2})$ D.(2,1,1,0)

11.2.3 填空题

- $(1)He^+$ 的 3s 轨道的能量=(>, < or =)3p 轨道的能量;
- (2) 某元素的电子构型为 [Xe] $6s^24f^{14}5d^{10}$, 该元素的原子序数为80,属于第VIII族.

11.2.4 解答题

(1)A 与 B 两种元素仅相差一个原子序数,但 A 元素的单质是原子序数最小的活泼金属,而 B 元素的单质是极不活泼的气体. 试说明: A,B 两种元素的符号和名称; A 元素的电子构型,最外层电子数,最外层电子的四个量子数 (n,l,m,m_s) 和最外层电子所处原子轨道的形状; A,B 两种元素化学性质差异巨大的原因.

解答 A:Li, 锂. B:He, 氦. A 电子构型: $1s^22s^1$, 最外层电子数为 1, 四个量子数为 (2,0,0,+ $\frac{1}{2}$ or - $\frac{1}{2}$), 最外层轨道形状为球形. Li 为碱金属, 容易失去电子所以性质活泼; He 为满电子稳定结构, 化学性质稳定.

(2) 某元素原子序数为 33, 此元素电子总数为多少? 具有怎样的电子构型? 该原子有多少未成对电子? 价电子为多少? 是金属还是非金属元素?

解答 33 号元素为 As. 电子总数为 33,电子构型 $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$,该原子有 3 个未成对电子,价电子数为 5,是非金属元素.

11.3 分子理论习题

11.3.1 是非判断题

- (1) 共价键均是由两个原子通过共享一对电子而形成的;
- (2) 中心原子采用 sp^3 杂化成键,则键角为 109.5° ;
- (3) 双键和三键的键长通常比单键更短;
- (4) 由相同的种类和数量的原子可以组成不同的分子;
- (5) 元素周期表的"族"是排列成单个纵列的一组元素;
- (6) 角量子数 l 决定原子轨道的形状, 磁量子数 m 决定轨道的方向;
- (7) 分子轨道理论认为分子中的电子属于整个分子,可以用波函数表示分子轨道;
- (8) 共价键的本质是原子轨道重叠,轨道重叠程度越大,共价键越强;
- (9) 范德华力不具有方向性和饱和性,而氢键具有方向性和饱和性;
- (10) 硼是缺电子原子,在乙硼烷中硼与氢形成 3c-2e 键.

解答 (1) 错误 (2) 错误 (3) 正确 (4) 正确 (5) 错误 第 VIII 族为三列元素的合并 (6) 正确 (7) 正确 (8) 正确 (9) 正确 (10) 正确

11.3.2 选择题

(1) 下列分子中键角最大的是 (C)

 $A.CH_4$ $B.BF_3$ $C.ICl_2$ $D.PCl_5$

(2) 下列分子和离子中可能具有顺磁性的是(C)

 $A.NO^+$ $B.O^{2-}$ $C.O^ D.N_2$

解答顺磁性的核心是单电子. 容易发现, O⁻ 的 2p 轨道上有一个单电子, 故其有顺磁性. 其余三个选项利用 MO 分析即可.

- (3) 根据分子轨道理论, O_2^- 的键级是 (1.5)
- (4)下列分子中,中心原子轨道采用等性杂化的是(B)

 $A.NH_3$ $B.SiF_4$ $C.H_2O$ $D.NO_2$

(5)[本题目为单选题] 下列含硫物质中,硫原子以 sp^2 杂化方式成键的是 (A)

 $A.SO_2$ $B.SO_3$ $C.SCl_4$ $D.SF_6$

解答本题目是 21 级少年班考试中,由和玲老师命制的题目. 本题不易做错,但要理解为什么 B 项不正确,需要知道 SO_3 分子聚合的现象,由此判断 SO_3 可能为 sp^3 杂化,从而排除 B 项. SO_3 分子聚合在多种无机化学课本中提及,在这里给出 SO_3 分子不同成键情况的结构.(图片源于张祖德《无机化学(第二版)》)

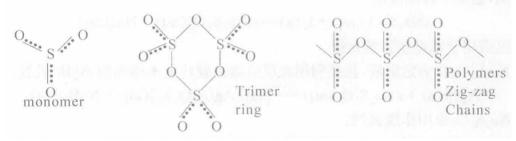


图 11.3: SO₃ 分子不同成键情况的结构

11.3.3 填空题

- (1)BCl₃ 分子中离域 π 键的类型为 Π_4^6 .
- (2) 基于 VSEPR,BrF $_5$ 的价层电子对数为 $\underline{6}$, 孤对电子数为 $\underline{1}$, 中心原子采取的杂化方式为 sp^3d^2 .
 - (3) 乙硼烷的分子式为 B_2H_6 , 分子中共有 12 个价电子.
 - (4) 在 CO_2 分子中,存在 $2 \land \sigma$ 键和 $1 \land \Pi_3^4$ 离域 π 键.

11.3.4 解答题

根据分子轨道理论,写出 NO+,NO,NO-的电子排布式,并比较其键级和磁性强弱顺序.

解答 NO⁺:
$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2pz})^2$$

NO:
$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py}^*)^1$$

$$NO^{-}{:}(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py}^*)^1(\pi_{2pz}^*)^1$$

键级分别为 3,2.5,2.NO+ 不具有磁性, NO 磁性弱于 NO-.

提示电子排布式和键级见 MO 理论,分子磁性中孤电子越多磁性越强 ($\mu = \sqrt{n(n+2)}$).

11.4 晶体理论习题

11.4.1 是非判断题

- (1) 离子晶体和金属晶体的导电能力均随着温度升高而增加;
- (2) 绝缘材料的能隙很大, 电子难以跃迁至导带, 所以无法导电;
- (3)AgF 为离子键而 AgI 为共价键的原因是离子极化;
- (4) 碱金属和碱土金属的固体卤化物均为离子晶体;
- (5) 价电子较多的金属往往金属性较弱,熔沸点比较低;
- (6) 锗单质, 氮化硼和碳化硅均为原子晶体;
- (7)CsCl 晶体的晶胞中含有 1 个正离子和 1 个负离子,配位数为 8.
- 解答 (1) 错误 (2) 正确 (3) 正确 (4) 错误 (5) 错误 (6) 正确 (7) 正确

11.4.2 选择题

- (1) 已知钾单质为体心立方晶体,则单个晶胞含有的钾原子数量为(2)
- (2)KCl,NaCl,CaO,BaO 均为离子晶体,其熔点高低顺序为 (CaO > BaO > NaCl > KCl) 解答考虑晶格能:在 Born-Lander equation 中,我们可以看到 $U \propto \frac{Z_+Z_-}{r_0}$,由电荷和离子半径,可以轻松估计出本题结果.
 - (3) 下列物质中熔点最高的可能是 (B)
 - A.NaCl B.MgO C.CaCl₂ D.KF
 - (4) 判断 KCl 的晶体结构与学过的哪种结构相似 (NaCl)
 - (5)Cu 单质的结构属于 (面心立方密堆积)
 - (6)NaF,MgO 和 CaO 的晶格能高低顺序为 (MgO > CaO > NaF)

11.4.3 填空题

- (1) 六方密堆积和面心立方密堆积的空间利用率为 74.05%.
- (2)CsCl 晶体中离子的配位数之比为 8:8.
- (3) 当能带处于半满状态,能带中的电子<u>能</u>(能/不能) 自由运动,这种材料具有<u>导电</u>(导电/绝缘) 性质.

11.5 配合物理论习题

11.5.1 是非判断题

- (1) 配位化合物均为有色物质;
- $(2)\Delta_0>P$ 则形成低自旋配合物, $\Delta_0<P$ 则形成高自旋配合物;
- (3) 非金属元素的离子也可作为配合物的中心离子;
- (4)18 电子构型的离子既具有较强的极化力,也具有较大的变形性;
- (5) 晶体场稳定化能的绝对值越大,则配合物越稳定;
- (6) 配体和中心离子间形成的 π 键会使 Δ o 增大;
- (7) 按照晶体场理论, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 与 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 具有相同的颜色.
- 解答 (1) 错误 (2) 正确 (3) 正确 (4) 正确 (5) 正确 (6) 错误 参考反馈 π 键 (7) 错误

11.5.2 选择题

- (1) 配位化合物 K₃[Co(NO₂)₆] 的正确命名为 (B)
- A. 六硝基合钴酸钾
- B. 六硝基合钴 (III) 酸钾
- C. 六硝基合钴 (II) 酸钾
- D. 六硝基合钴化钾

解答硝基的氧化态一般认为是-1,亚硝基的氧化态一般认为是+1,即 NO+.

(2) 从大到小,下列化合物的磁性排序是:

 $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O > FeSO_4 \cdot 7H_2O > K_3[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O).$

解答同 6.3 解答题中提示: 孤电子越多磁性越强.

(3) 配合物二水合二草酸根合铜 (II) 酸钾的化学式为 $(K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O)$.

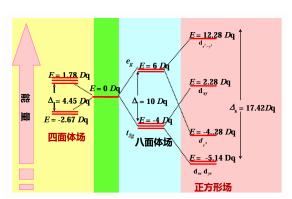
11.5.3 填空题

(1) 普鲁士蓝的酸根离子是 $[Fe(CN)_6]^{3-}$,其中心离子为 Fe^{3+} ,配体离子为 CN^- ,配体中的 C 原子与中心离子通过配位键结合.

解答依照 SHAB 理论, Fe3+ 较软,和 C结合较好.

(2) 根据晶体场理论,分裂能受到配合物几何构型的影响,对于八面体场,四面体场及四边形场,其晶体场分裂能大小次序为 $\Delta_n > \Delta_o > \Delta_t$.

解答参考 PPT 与无机化学书,该题目答案显然.



- (3) 化合物 $[Fe(CN)_6]^{3-}$,已知 Δ_o =33000 cm $^{-1}$,P=17600 cm $^{-1}$,属于 强(强/弱) 场,其 CFSE= 30800 cm $^{-1}$.
- (4)(本题为补充题目) 络离子 FeF_6^{3-} 中,其八面体场为<u>弱场(</u>强场/弱场),其电子构型为 $t_{2a}^3e_a^1$, $CFSE=-0.6\Delta_o$.

11.6 元素化学杂题

◇ 笔者修本门课程时,元素化学只进行了三周左右的课程,而其内容非常简单,考到的题目在高中难度以下,故本章节不需要过多投入精力.

11.6.1 是非判断题

- (1) 硫在含氧酸中的氧化数可以是 +2,+3,+4,+5 or +6;
- (2) 卤素和氧族元素均属于非金属元素.
- 解答 (1) 正确 (2) 错误 考虑氧族的 Po.

11.6.2 填空题

(1) 超氧化钾的化学式是 $\underline{KO_2}$, \underline{f} (有/无) 顺磁性,为橙黄色,可与二氧化碳反应,其方程式为 $\underline{4KO_2+2CO_2=2K_2CO_3+3O_2}$.