

第2章 分子结构

1. 用VSEPR模型讨论下列分子的模型, 画出立体结构

①CO₂ ②H₂O ③NH₃ ④CO₃²⁻ ⑤PO₃³⁻ ⑥PO₄³⁻

解:	①CO ₂ VP=2+0	sp杂化	线型	O=C=O
	②H ₂ O VP=2+2	sp ³ 杂化	V型	
	③NH ₃ VP=3+1	sp ³ 杂化	三角锥	
	④CO ₃ ²⁻ VP=3+0	sp ² 杂化	平面三角	
	⑤PO ₃ ³⁻ VP=3+1	sp ³ 杂化	三角锥	
	⑥PO ₄ ³⁻ VP=4+0	sp ³ 杂化	四面体	

2. 丙烷分子处在同一平面上的原子最多可以达几个?

解: 可达5个

3. 金刚烷分子里有几个六元环? 这些六元环都相同吗? 若把金刚烷装进一个空的立方体里, 分子中的亚甲基处于立方体的面心位置, 其余碳原子处于什么位置?

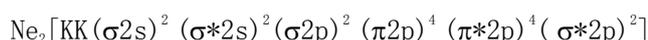
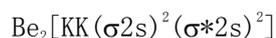
解: 4个六元环 碳原子处于立方体对角线上

4. 臭氧离子O₃⁻的键角为100°, 试用VSEPR模型解释之, 并推测中心氧原子的杂化轨道类型.

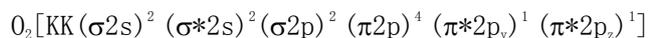
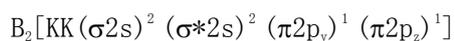
解: O₃⁻ VP=2+2 sp³杂化 由于孤对电子的排斥作用使键角<109° 28'

5. 第二周期同核双原子分子中哪些不能稳定存在? 哪些有顺磁性? 试用分子轨道理论解释.

解: ①Be₂、Ne₂键级 = 0, 不能稳定存在.



②B₂、O₂存在成单电子, 有顺磁性



6. O₂⁺、O₂、O₂⁻和O₂²⁻的实测键长越来越长, 试用分子轨道理论解释. 其中哪些有顺磁性?

解: O₂[KK(σ2s)²(σ*2s)²(σ2p)²(π2p)⁴(π*2p)²] 键级 = 2 顺磁性

O₂⁺[KK(σ2s)²(σ*2s)²(σ2p)²(π2p)⁴(π*2p)¹] 键级 = 2.5 顺磁性

O₂⁻[KK(σ2s)²(σ*2s)²(σ2p)²(π2p)⁴(π*2p)³] 键级 = 1.5 顺磁性

O₂²⁻[KK(σ2s)²(σ*2s)²(σ2p)²(π2p)⁴(π*2p)⁴] 键级 = 1

键级减小, 键长则增长.

7. 计算偶极矩单位德拜D与10⁻³⁰C·m的换算系数.

解: 1D = 10⁻¹⁸esu·cm = 10⁻¹⁸×3.335×10⁻¹⁰×10⁻²C·m = 3.335×10⁻³⁰C·m

8. 水的实测偶极矩为1.85D, 已知H—O键的键矩为1.51D, H₂O的实测键角为104.5°, 借助

矢量加和法由H—O键矩计算水分子偶极矩。

$$\text{解: } \mu = 2 \times \mu_{\text{HO}} \cdot \cos 52.25^\circ = 2 \times 1.51 \times 0.61 = 1.85 \text{ D}$$

9. CO分子与醛酮的羰基相比,键能较大,键长较小,偶极矩则小得多,且方向相反.试从结构角度作出解释.

解:由于氧原子单方面提供电子形成 π 键,不仅抵消了由于电负性之差所造成的氧原子上负电荷的积累,反而使碳略带上部分的负电荷.故与羰基偶极方向相反,且接近为零.

10. 试由下列数据推断分子间力的大小顺序,它与相对分子质量大小顺序一致吗?为什么?

单质氢的熔点 -259.19°C , 沸点 -252.76°C

单质氦的熔点 -272.2°C , 沸点 -268.94°C

答:不一致。因为单质氦为单原子分子,全充满结构,变形性小,分子间作用力弱。

11. BF_3 分子是平面三角形的几何构型,但 NF_3 分子却是三角锥形的几何构型,试用杂化轨道理论加以说明.

答: B的价层电子构型为 $2s^2 2p^1$,成键时,1个 $2s$ 电子可激发到 $2p$ 空轨道上,然后以 sp^2 形式杂化成键,所以分子构型为平面三角形。N的价层电子构型为 $2s^2 2p^3$,成键时以 sp^3 形式杂化,1对孤对电子占据了1个杂化轨道,所以分子构型为三角锥型。

12. 根据杂化理论回答下列问题:

(1)下表中各种物质中心原子是否以杂化轨道成键?为什么?以何种类型杂化轨道成键?

(2) NH_3 、 H_2O 的键角为什么比 CH_4 小?

分子	CH_4	H_2O	NH_3	CO_2	C_2H_4
键角	109.5°	104.5°	107.5°	180°	120°

答:(1)表中各物质中心原子都以杂化轨道成键,这样成键电子云重叠大,分子稳定。各种杂化形式如下:

分子	CH_4	H_2O	NH_3	CO_2	C_2H_4
杂化方式	sp^3	sp^3	sp^3	sp	sp^2

(2) NH_3 中的N、 H_2O 中的O和 CH_4 中的C都是 sp^3 杂化, CH_4 的C原子的4个 sp^3 杂化轨道没被孤电子对占据,都形成C—H键,4个等同的C—H键指向正四面体的4个顶点,夹角为 109.5° ,而 NH_3 中N原子的4个 sp^3 杂化轨道中有一个被孤电子对占据,其他3个 sp^3 杂化轨道分别成键,由于孤电子对的排斥使得两个成键电子对的夹角变小,为 107.5° 。 H_2O 的O原子的4个 sp^3 杂化轨道有2个被孤电子对占据,另外2个成键,2个孤电子对的斥力更大一些,成键电子对的夹角就更小些,为 104.5° 。