**第5章 物质结构 习题及参考答案**

**（乔正平）**

1. 画出3pz轨道波函数径向分布图、电子云径向分布图和电子云径向分布函数图。在合适的图上标出电子出现概率为0和最大处。若3pz轨道为原子的最外层轨道，在合适的图上标出原子半径大小的位置。

解



A点为电子出现概率为0处，B点电子出现概率最大处。为若3pz轨道为原子的最外层轨道，B点的r值约为原子半径大小。

画出3d*xy 、3*d*z2*轨道波函数角度分布图、电子云角度分布图示意图。

解

|  |  |
| --- | --- |
| 图5图5  波函数角度分布图 | 图5图5  电子云（概率密度）角度分布图 |

指出1s、3d、5p的*n*、*l*值及轨道最多容纳电子数。

解 1s（*n* = 1、*l* = 0）、3d（*n* = 3、*l* = 2）、5p（*n* = 5、*l* = 1）, 1s、3d、5p轨道最多容纳电子数分别为2、10、6。

4. 写出下列原子基态电子排布式：C、Mg、Mn、Se、Cu、Xe、Ba、Os、Pb。

解 两种表达方式：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| C | [He]2s22p2 | 1s22s22p2 |  |
| Mg | [Ne]3s2 | 1s22s22p63s2 |  |
| Mn | [Ar]3d54s2 | 1s22s22p63s23p63d54s2 |  |
| Se | [Ar]3d104s24p4 | 1s22s22p63s23p63d104s24p4 |  |
| Cu | [Ar]3d104s1 | 1s22s22p63s23p63d104s1 |  |
| Xe | [Kr]4d105s25p6 | 1s22s22p63s23p63d104s24p64d105s25p6 |  |
| Ba | [Xe]6s2 | 1s22s22p63s23p63d104s24p64d105s25p66s2 |  |
| Os | [Xe]4f145d66s2 | 1s22s22p63s23p63d104s24p64d105s25p64f145d66s2 |  |
| Pb | [Xe]4f145d106s26p2 | 1s22s22p63s23p63d104s24p64d105s25p64f145d106s26p2 |  |

5.写出下列离子基态电子排布式：Be2+、N3-、Al3+、H-、O2-、Zn2+、W6+、Cu2+、Gd3+、Se2-。

解 两种表达方式：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Be+ | [He]2s1 | 1s22s1 |
| N- | [He]2s22p4 | 1s22s22p4 |
| Al3+ | [Ne] | 1s22s22p6 |
| H- | [He] | 1s2 |
| O2- | [Ne] | 1s22s22p6 |
| Zn2+ | [Ar]3d10 | 1s22s22p63s23p63d10 |
| W6+ | [Xe]4f14 | 1s22s22p63s23p63d104s24p64d105s25p64f14 |
| Cu2+ | [Ar]3d9 | 1s22s22p63s23p63d9 |
| Gd3+ | [Xe]4f7 | 1s22s22p63s23p63d104s24p64d105s25p64f7 |
| Se2– | [Ar]3d104s24p6 | 1s22s22p63s23p63d104s24p6 |

6. 指出原子半径最大的元素（1）Ba、Ti、Ra、Li（2）F、Al、In、As；指出离子半径最大的离子（3）Se2-、F-、O2-、Rb+  
指出第一电离能最小的元素（4）Cs、Ga、Bi、Se；  
指出第一电子亲和能最大的元素（5）Be、N、O、F.

解 （1） Ra的周期数最大，价电子是7s上的电子，离原子核平均距离最远，所以原子半径最大。

（2） In的周期数最大，价电子是5p上的电子，离原子核平均距离最远，所以原子半径。

（3）Se2–的离子半径最大：Se2–和 Rb+周期数比都比较大，所以半径会比较大；Se2–和 Rb+相比，核外电子数相同，但是 Se2–原子核内质子数更少、带正电荷数更低，对核外电子的束缚能力更弱。所以这几个元素对比，Se2–的离子半径最大。

（4）Cs比Ga和Se周期数大、比Bi族数小，所以Cs的原子半径最大，最容易失去电子，电离能最小。

（5）电子亲和能是指得到电子所释放的能量，符号与一般的热力学函数规定的相反，释放能量为正直，意味着越容易得电子（非金属性越强）、释放的能量越高、电子亲和能越大。这几个元素对比，F的非金属性最强，所以电子亲和能最大的元素是F。

7. 根据元素周期律解释以下事实  
（1）第一电离能Se小于As；  
（2）第一电子亲和能Br大于Se；  
（3）Rb与水反应比Na与水反应剧烈得多；  
（4）F的第一电子亲和能是332 kJ·mol−1, 解释这个值大于O的第一电子亲和能；  
（5）由F的第一电子亲和能很大解释F2化学性质非常活泼；  
（6）由Xe的第一电离能1170 kJ·mol−1, 解释Xe化学性质惰性。

解 （1） Se价电子构型 4s24p4 ，失去一个电子p亚层成为半充满构型；As价电子构型4s24p3，p亚层已经成为半充满构型，稳定性高。因此第一电离能Se 小于As；

（2）Br价电子构型 4s24p5 ，得到一个电子成为稀有气体稳定结构；Se价电子构型 4s24p4 ，得到一个电子成为4s24p5，不是稀有气体稳定结构。所以第一电子亲合能Br大于Se；

（3）与水反应Rb和Na分别转化成为相应的+1价离子，Rb第一电离能小于Na，反应中Rb可以释放更多的能量。因此Rb与水反应比Na与水反应剧烈得多，Rb金属性强于Na。

（4）F得到一个电子成为稀有气体稳定结构，O不能。

（5）F参与反应通常形成F- 离子，F的第一电子亲合能很大，F到F- 离子能释放较多的能量，有利于反应发生，因此F化学性质非常活泼；

（6）Xe是稀有气体稳定结构，不能再得到电子，而Xe的第一电离能1170 kJ/mol很大，失去电子所需要的能量很高，因此Xe即不容易失去也不能得到电子，Xe化学性质惰性。

8．已知M2+离子3*d*轨道中有5个电子，试推出 （1）M原子的核外电子排布；（2）M原子的最外层和最高能级组中电子数；（3）M元素在周期表中的位置。

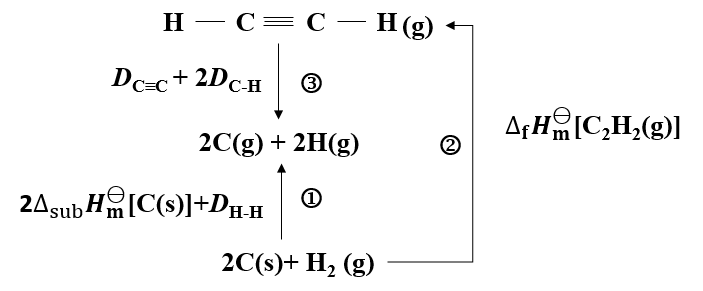
解 （1）M原子的核外电排布：[Ar]3d54s2 ，为Mn；

（2）最外层为n=4，电子数有2个；最高能级组为（3d4s），电子数有7个；

（3）位于周期表中第四周期，VIIB族。

9. 乙炔的标准生成焓[C2H2(g)]为226.6 kJ·mol−1， H-H、C-H键键能*D*H-H、*D*C-H分别为436 kJ·mol−1、415 kJ·mol−1，石墨的升华能[C(s)]为717 kJ·mol−1，求C≡C的键能*D*C≡C。

解



因为过程 = +

所以[C(s)] + *D*H-H = [C2H2(g)]+ *D*C≡C + 2*D*C-H

2 × 717 kJ⋅mol-1 + 436 kJ⋅mol-1= 226.6 kJ.mol-1 + *D*C≡C + 2 × 415 kJ⋅mol-1

*D*C≡C = 813 kJ⋅mol-1。

10. 利用价层电子对互斥理论，指出下列分子中心原子价层电子对数、中心原子价电子对杂化方式、中心原子价层电子对空间几何构型以及分子空间几何构型：CO2、ONF、BF3、ICl3。

解

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 中心原子  价电子数 | 配原子  未成对电子数 | 电荷 | LP | BP | 价层  电子对数 | 杂化方式 | 价层电子对  空间构型 | 分子空  间构型 |
| CO2 | 4 | 4 | 0 |  | 2 | 2 | sp2 | 直线 | 直线 |
| ONF | 5 | 2+1=3 | 0 |  | 2 | 3 | sp2 | 三角 | V型 |
| BF3 | 3 | 3 | 0 |  | 3 | 3 | sp2 | 三角 | 三角 |
| ICl3: | 7 | 3 | 0 |  | 3 | 5 | sp3d | 三角双锥 | T型 |

11. 利用价层电子对互斥理论，指出下列离子中心原子价层电子对数、中心原子价电子杂化方式、中心原子价层电子空间几何构型以及分子空间几何构型：IF4-、PCl4-、SeO32-、I3-。

解

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 中心原子  价电子数 | 配原子  未成对电子数 | 电荷 | LP | BP | 价层  电子对数 | 杂化方式 | 价层电子对  空间构型 | 分子空  间构型 |
| IF4− | 7 | 4 | −1 |  | 4 | 6 | sp3d2 | 正八面体 | 平面正方形 |
| PCl4+ | 5 | 4 | +1 |  | 4 | 4 | sp3 | 正四面体 | 正四面体 |
| SeO32- | 6 | 6 | −2 |  | 3 | 4 | sp3 | 正四面体 | 三角锥 |
| I3− | 7 | 2 | −1 |  | 2 | 5 | sp3d | 三角双锥 | 直线 |

12. 根据杂化轨道理论说明下列分子成键过程：BeCl2、NCl3、XeF4、SF6、CO32-、SO42-、SO32-、NO3-.

解 BeCl2：LP =； BP =2；价层电子对数：2。sp 杂化。

Be：2s2

sp 杂化

与来自2个Cl 的2个单电子成键

NCl3：LP =； BP =3；价层电子对数：4。 sp3 杂化。

N：2s22p3

sp3 杂化

与来自3个Cl 的3个单电子成键

XeF4：LP =； BP =4；价层电子对数：6。sp3d2 杂化。

SF6：LP =； BP =6；价层电子对数：6。sp3d2 杂化。

Xe：5s25p3

sp3d2 杂化

与来自4个F 的4个单电子成键

5d

CO32-：LP =； BP =3；价层电子对数：3。sp2 杂化。

S：3s23p4

sp3d2 杂化

与来自6个F 的6个单电子成键

3*d*

C：2s22p2

sp2 杂化

外加2个电子

sp*2* 杂化轨道上没有成单电子，氧原子必须激发成2p22p22p0构型，3个氧空出的3个p轨道与C的sp2 杂化轨道成键。

SO42-：BP =4; LP==0; ⇒VP=4 ⇒ 正四面体构型⇒sp3杂化。

S：3s23p4

外加2个电子

sp3 杂化

sp3杂化轨道上没有成单电子，氧原子必须激发成2p22p22p0构型，4个氧空出的4个p轨道与S的sp*3*杂化轨道成键。此外，由于氧原子电负性大、半径小，接纳来自S的电子后核外电子斥力比较大，电子反馈到S 有3d空轨道，形成反馈 *π* 键。每个氧提供2个电子，4个氧共提供8个电子，在包括S 在内的5个原子间运动，记为 *π* 58，5中心8电子*π* 键。

SO32−：LP =； BP =3；价层电子对数：4。sp*3* 杂化。

S：3s23p4

外加2个电子

sp*3* 杂化

sp*3*杂化轨道上没有成单电子，氧原子必须激发成2p22p22p0构型，3个氧空出的3个p轨道与S的sp*3*杂化轨道成键。此外，由于氧原子电负性大、半径小，接纳来自S的电子后核外电子斥力比较大，电子反馈到S 有3*d*空轨道，形成反馈 *π* 键。每个氧提供2个电子，3个氧共提供6个电子，在包括S 在内的4个原子间运动，记为 *π*46，4中心6电子*π* 键。

NO3-：LP =； BP =3；价层电子对数：3。sp*2* 杂化。

N：2s22p3

sp*2* 杂化

外加1个电子

sp*2* 杂化轨道上没有成单电子，氧原子必须激发成2p22p22p0构型，3个氧空出的3个p轨道与N的sp*2* 杂化轨道成键。注意: N 3d轨道能量太高，与O的2p能量不匹配，不存在反馈 *π* 键。同理CO32-不存在反馈 *π* 键。

13. 指出下列分子间存在的分子间作用力类型：  
（1）乙醇和水（2）氦和水（3）苯和四氯化碳  
（4）溴化氢HBr和碘化氢HI（5）H2S气体分子。

解（1）乙醇和水：都是极性分子，存在取向力、诱导力、色散力，此外还有氢键；  
（2）氦和水：非极性分子-极性分子：存在诱导力、色散力；  
（3）苯和四氯化碳：非极性分子-非极性分子: 存在色散力；  
（4）溴化氢HBr和碘化氢HI, 都是极性分子，存在取向力、诱导力、色散力；  
（5）H2S气体分子：都是极性分子，存在取向力、诱导力、色散力。

14. 丙烷（CH3CH2CH3）、乙醚（CH3OCH3）、一氯甲烷（CH3Cl）、乙醛（CH3CHO）、乙腈（CH3CN）偶极矩分别为0.1 D，1.3 D，1.9 D，2.7 D和3.9 D，比较它们的沸点高低。

解 因为分子间作用力中色散力是主要的，而色散力的大小主要取决于分子量，所以首先比较它们的分子量：丙烷（CH3CH2CH3）乙醚（CH3OCH3）一氯甲烷（CH3Cl）乙醛（CH3CHO）乙腈（CH3CN）分子量分别为44，46，50，44，41。相差不大，因此色散力相差不大。其次比较取向力，分子的极性越大，取向力越大。根据它们偶极矩数据判断取向力大小顺序丙烷（CH3CH2CH3）<乙醚（CH3OCH3）<一氯甲烷（CH3Cl）<乙醛（CH3CHO）<乙腈（CH3CN）,所以沸点顺序也就是取向力大小。事实它们的沸点分别是231 K，248 K，249 K，294 K，355 K。

15. 乙腈（CH3CN）和一碘甲烷（CH3I）偶极矩分别为3.9 D和1.62 D，问（1）比较CH3CN 和CH3I取向力大小。（2）比较CH3CN 和CH3I色散力大小。

解（1）分子的极性越大，取向力越大。CH3CN极性大于CH3I ，所以取向力CH3CN大于CH3I。

（2）色散力的大小主要取决于分子量，分子量越大，则色散力越大，CH3CN和CH3I分子量分别为41和142，所以色散力CH3I大于CH3CN。

16. 下列化合物哪些存在氢键，是什么类型的氢键？   
（1）NH3（2）HNO3（3）H3BO3（固体）（4）C2H6（5）邻硝基苯酚（6）对硝基苯酚。

解（1）NH3：分子间氢键；

（2）HNO3：分子内氢键；

（3）H3BO3（固体）：分子间氢键；

（5）C2H6：无氢键；（6）邻硝基苯酚：分子内氢键；

（7）对硝基苯酚：分子间氢键；

17. 判断下列物质熔点高低顺序：  
（1）金刚石、单晶硅、硅甲烷（SiH4）  
（2）单质碘、单晶硅、五氯化碘（ICl5）  
（3）生石灰（CaO）、膦（PH3）、萤石（CaF2）。

解 物质熔沸点高低与晶体结构类型密切相关，通常原子晶体熔沸点很高，离子晶体熔沸点较高，而分子晶体熔沸点最低，常温常压下通常为气态

（1）金刚石、单晶硅、硅甲烷（SiH4）：金刚石和单晶硅是原子晶体，硅甲烷（SiH4）是分子晶体，因此SiH4熔点最低。金刚石和单晶硅比较，C原子半径小于Si，C-C键键能大于Si-Si键键能，因此熔点金刚石高于单晶硅。结果熔点金刚石（3550°C）>单晶硅（1410°C）>硅甲烷(-185°C)

（2）单质碘、单晶硅、五氯化碘（ICl5）: 单晶硅是原子晶体，单质碘和五氯化碘是分子晶体，因此单晶硅熔点最高。I2和ICl5 分子量ICl5高于I2，色散力ICl5大于I2，熔点ICl5高于I2。结果熔点单晶硅>五氯化碘>单质碘

（3）生石灰（CaO）、膦（PH3）、萤石（CaF2）：生石灰和萤石是离子晶体，膦为分子晶体，熔点最低。离子晶体熔点取决于晶格能，晶格能越高熔沸点越高。对纯离子化合物来说，离子电荷绝对值越大，晶格能越大；离子半径越小，晶格能越高。O2-带2个负电荷，F-带1个负电荷，所以CaO晶格能大于CaF2。结果熔点生石灰>萤石>膦。