

第 6 章 分子结构和晶体结构

1. 指出下列分子的中心原子可能采用的杂化轨道类型，并写出它们的空间构型以及分子的偶极矩（是否为零）。

① SiH_4 ; ② BBBr_3 ; ③ BeH_2 ; ④ PH_3 ; ⑤ H_2S 。

解：

化合物名称	中心原子杂化轨道类型	分子空间构型	分子偶极矩
① SiH_4	sp^3 等性杂化	正四面体	$\mu=0$
② BBBr_3	sp^2 等性杂化	平面三角形	$\mu=0$
③ BeH_2	sp 等性杂化	直线型	$\mu=0$
④ PH_3	sp^3 不等性杂化	三角锥形	$\mu \neq 0$
⑤ H_2S	sp^3 不等性杂化	V 型	$\mu \neq 0$

2. 解释 H_2O 和 BeCl_2 都是三原子分子，为何前者为 V 形，后者为直线形？

答：因为 H_2O 中 O 是 sp^3 不等性杂化， BeCl_2 中 Be 是 sp 等性杂化。

5. 指出下列各分子之间存在哪几种分子间作用力（包括氢键）。① H_2 分子间； ② H_2O 分子间； ③ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ 分子间； ④ $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 分子间； ⑤ CH_3Cl 分子间。

解： ① H_2 分子间； （非极性分子间）只有色散力

② H_2O 分子间； （极性分子间）取向力，诱导力，色散力，氢键

③ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ 分子间； 诱导力和色散力

④ $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 分子间； 色散力，取向力，诱导力

⑤ CH_3Cl 分子间。取向力，诱导力，色散力

7. 判断下列各组中两种物质的熔点高低。

① NaCl 和 MgO ; ② BaO 和 CaO ; ③ SiC 和 SiH_4 ; ④ NH_3 和 PH_3 。

解： ① $\text{MgO} > \text{NaCl}$ ($Z_+ \cdot Z_-$ $\text{MgO} > \text{NaCl}$)

② $\text{CaO} > \text{BaO}$ ($r_+ \cdot r_-$ $\text{BaO} > \text{CaO}$)

③ $\text{SiC} > \text{SiH}_4$ (SiC 原子晶体 SiH_4 分子晶体)

④ $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$ (NH_3 分子间氢键 PH_3 无分子间氢键)

9. 为什么① 室温下 CH_4 为气体, CCl_4 为液体; 而 Cl_4 为固体?

② H_2O 的沸点高于 H_2S , 而 CH_4 的沸点却低于 SiH_4 ?

解: ① 因为从 CH_4 、 CCl_4 到 Cl_4 分子量增大, 色散力逐渐增大, 分子间作用力增大; 所以室温下 CH_4 为气体, CCl_4 为液体; 而 Cl_4 为固体。② 因为 H_2O 分子间存在氢键, 所以其沸点高于 H_2S ; CH_4 和 SiH_4 分子间都不存在氢键, 只有正常分子间作用力。 SiH_4 因其分子量大, 分子间色散力强, 所以其沸点高于 CH_4 。

10. 试判断下列各种物质各属何种晶体类型以及晶格结点上微粒间作用力, 并写出熔点从高到低的顺序。① KCl ; ② SiO_2 ; ③ HCl ; ④ CaO 。

解: 熔点由高到低的顺序为: ② SiO_2 ; $>$ ④ CaO ; $>$ ① KCl ; $>$ ③ HCl

晶体类型: ②原子晶体; ④离子晶体; ①离子晶体; ③分子晶体。

晶格结点上微粒间作用力: ②共价键; ④离子键; ①离子键; ③分子间力。

11. 乙醇和二甲醚(CH_3OCH_3)的组成相同, 但前者的沸点为 $78.5\text{ }^\circ\text{C}$, 而后的沸点为 $-23\text{ }^\circ\text{C}$ 。为什么?

解: 乙醇和二甲醚为同分异构体, 同属极性分子, 但乙醇分子间因存在氢键而使其沸点高于二甲醚。