1. 上次作业估算了饱和溶液中的离子间距。请进而计算此条件下离子之间的相互作用能。作为比较，请计算同样距离下真空中离子之间的相互吸引能和电场强度。

解：由上次作业可得，水中的离子之间距离。

而查询CRC数据库可得，水的相对介电常数为，所以相互作用能：

在真空中，，其中间点的电场强度：

1. 让我们来计算看看电场下偶极的转动情况。对于上面题中得到的离子间的电场强度，假设在中间放入一个水分子，计算这个水分子偶极从垂直于电场取向旋转到平行于电场取向，降低了多少能量。

解：相较于水分子的大小（）而言，离子间距大了几个数量级，所以不妨认为对水分子该电场为匀强电场。

可以将水分子视作两个点电荷、组成的、长为的偶极矩，故而可知降低的能量为：

由于，所以，而水的永久偶极矩

1. 对于氟代丁烷、氯代丁烷、溴代丁烷和碘代丁烷四个分子，预测它们的永久偶极矩大小、相对介电常数大小、折射率大小，然后查数据确定你的答案。在你的表中，加上丁烷作为参考。请就数据进行讨论。

解：查询CRC物理手册、CCCBDB可得下表。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分子 | 偶极矩/D | 相对介电常数 | 折射率 |
| 氟代丁烷 | 1.81 |  | 1.34 |
| 氯代丁烷 | 2.05 | 7.276 | 1.4023 |
| 溴代丁烷 | 2.31 | 7.315 | 1.4401 |
| 碘代丁烷 | 1.93 | 6.27 | 1.5001 |
| 正丁烷 | 0 | 1.7697 | 1.3326 |

首先比较分子的偶极矩：由于分子偶极矩和电负性与原子核间距都相关，然而随着卤素原子序数的变大，出现了对分子偶极矩影响相反的电负性变小、原子核间距变大两种变化，故而偶极矩呈现先增后降的变化趋势。

然后比较折射率：折射率与分子变形性相关，随着卤素原子序数的变大，分子变形性变大，折射率增加。

最后比较介电常数：由于介电常数由永久偶极和诱导偶极两部分因素组成，故而介电常数与永久偶极直接相关；除此之外，电子极化（属于诱导偶极的一部分）对应的介电常数与折射率的平方成正比。综上所述，相对介电常数的大小排序和永久偶极矩的大小排序大致相同，当永久偶极矩为0时，相对介电常数的数值为折射率的平方。

1. 1）查数据确定甲苯液态分子间间距和相互作用能。然后，确定L-J势的两个常数，并画出曲线。（2）估算标准状态下，甲苯蒸汽分子间相互作用能。从你的结果判断，标准状态下的甲苯蒸汽与理想气体的偏差远吗？

解：

1. 首先查得甲苯的密度为，采用立方体近似，有。

又查得时，甲苯的标准摩尔蒸发焓。因此分子间相互作用能。同时，由于甲苯中存在对分子间相互作用，因此一对分子间相互作用。

近似认为此时得到的间距和分子间相互作用能是对应于平衡分子的和，可求得L-J势能曲线函数的两个常数：

注：此处不能用，因为该公式是针对于两个偶极之间的相互作用。

1个甲苯直接与六个甲苯相“接触”，而每一组相互作用能有两个甲苯参与，所以甲苯中存在对分子间相互作用；

可以通过L-J势能函数的原函数和一次导函数联立求解。

故而可绘制出L-J势能曲线如下图所示：



1. 对于，条件下的理想气体，采用立方体近似，。

如果该间距代入L-J势能函数中计算，可得到，近乎为零。

所以当甲苯蒸气分子间距和理想气体相同时，其相互作用几乎为0，符合理想气体的定义，故而甲苯蒸气接近理想气体。

5.计算以下几组分子液相的分子间相互作用能，来感受氢键和卤素原子的相互作用能大小并讨论。（如果哪个物质NIST和CRC上都没有相关的热力学数据，可以不计算）

(i)对比,,,

(ii),,，

(iii),,,，

解：从CRC和NIST数据库中查询到数据如下表：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 物质 | 蒸发焓/ | 温度/ | 分子间相互作用能/ |
|  | 8.5 | 111 | -7.6 |
|  | 24.8 | 298 | -22.3 |
|  | 38.2 | 298 | -35.7 |
|  | 20.5 | 247 | -18.4 |
|  | 67.8 | 298 | -65.3 |
|  | 40.4 | 298 | -37.9 |
|  | 41.7 | 298 | -39.2 |
|  | 49.8 | 473.2 | -45.9 |
|  | 33.8 | 298 | -31.3 |
|  | 58.8 | 455 | -55.0 |
|  | 40.9 | 298 | -38.4 |
|  | 44.5 | 429.1 | -40.9 |
|  | 47.7 | 298 | -45.2 |

第(i)组，除开氢键的相互作用，电子云变形性大的分子相互作用更强；氢键会增强分子间相互作用，且比电子云变形性更强。

第(ii)组，随着卤素原子序数的增大，分子的电子云变形性变大，其相互作用也更强；1个乙二醇可以形成两个氢键，分子间相互作用得到大幅增强。

第(iii)组和上一组类似。

6.通过以下分子组合查数据（沸点，蒸发焓），计算并讨论烷烃支链化对烷烃沸点和分子间相互作用能的影响。

（1）正丁烷，异丁烷

（2）正戊烷，异戊烷，新戊烷

解：从CRC和NIST数据库中查询到数据如下表：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 物质 | 蒸发焓/ | 温度/ | 分子间相互作用能/ |
| 正丁烷 | 21.6 | 272.66 | -19.3 |
| 异丁烷 | 20.0 | 261.40 | -17.8 |
| 正戊烷 | 26.6 | 310.21 | -24.0 |
| 异戊烷 | 24.8 | 300.98 | -22.3 |
| 新戊烷 | 22.2 | 282.65 | -19.9 |

相比于直链结构，支链拥有更多的空间位阻，这使得分子间接触面积变小、分子间距变大，相互作用能减小。