

第三章 分子结构与化学键

6. 用价层电子对互斥理论推测下列分子或离子的空间构型。

BeCl₂, SnCl₃⁻, ICl₂⁺, XeO₄, BrF₃, SnCl₂, SF₄, ICl₂⁻, ICl₄⁻, SF₆, AsF₅。

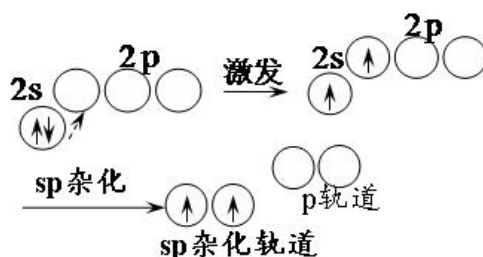
解:

分子	价电子对数	价电子对空间构型	孤电子对数	分子(离子)空间构型
BeCl ₂	(2+2)/2=2	直线型	0	直线型
SnCl ₃ ⁻	(4+3+1)/2=4	四面体	1	三角锥型
ICl ₂ ⁺	(7+2-1)/2=4	四面体	2	V型
XeO ₄	(8+0)/2=4	正四面体	0	正四面体
BrF ₃	(7+3)/2=5	三角双锥	2	变形T型
SnCl ₂	(4+2)/2=3	平面三角形	1	V型
SF ₄	(6+4)/2=5	三角双锥	1	变形四面体
ICl ₂ ⁻	(7+2+1)/2=5	三角双锥	3	直线型
ICl ₄ ⁻	(7+4+1)/2=6	八面体	2	平面四边形
SF ₆	(6+6)/2=6	正八面体	0	正八面体
AsF ₅	(5+5)/2=5	三角双锥	0	三角双锥

12. 试用杂化轨道理论说明下列分子的成键情况以及分子空间构型。

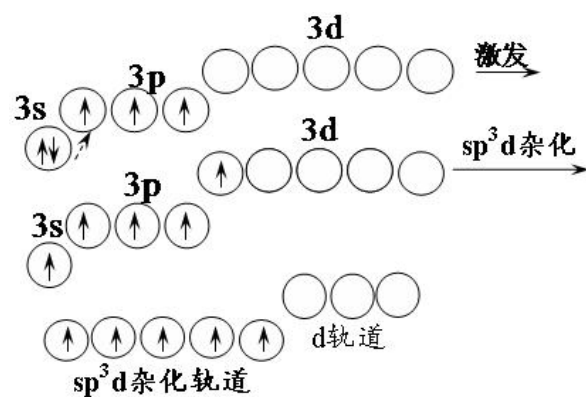
BeCl₂ PCl₅ OF₂ ICl₃ XeF₄ XeOF₄ BCl₃

解: (1) BeCl₂: Be: 2s²

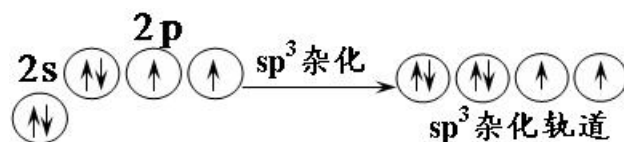
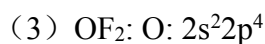


Be 的两条 sp 杂化轨道与两个 Cl 原子的 3p 轨道“头碰头”形成两个σ键，其杂化轨道空间构型为直线型。因 Be 的 sp 杂化轨道中没有孤对电子占据，则分子构型为直线型。

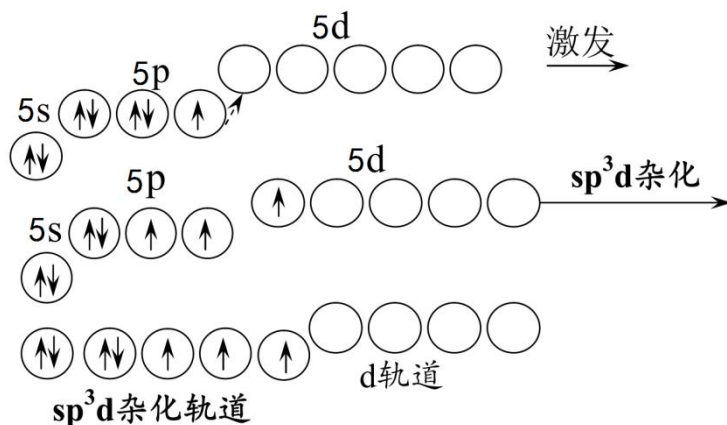
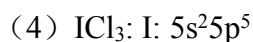
(2) PCl₅: P: 3s²3p³



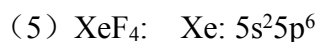
P 的五条 sp^3d 杂化轨道与五个 Cl 原子的 3p 轨道“头碰头”形成五个 σ 键，其杂化轨道空间构型为三角双锥型。因 P 的 sp^3d 杂化轨道中没有孤对电子占据，则分子构型也为三角双锥型。

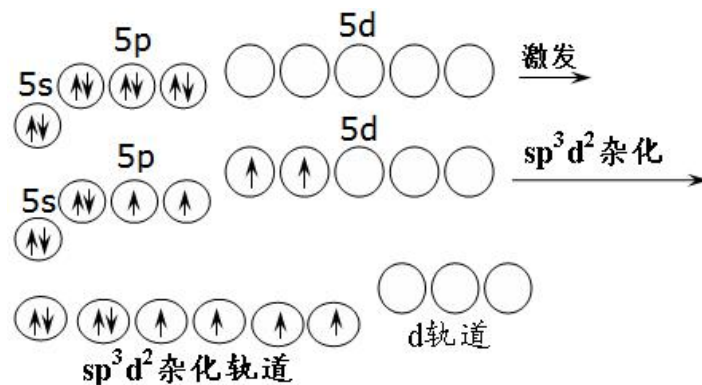


O 的两条 sp^3 杂化轨道与两个 F 原子的 2p 轨道“头碰头”形成两个 σ 键，其杂化轨道空间构型为四面体型。因 O 的四条 sp^3 杂化轨道中有两条被孤对电子占据，则分子构型为角型。



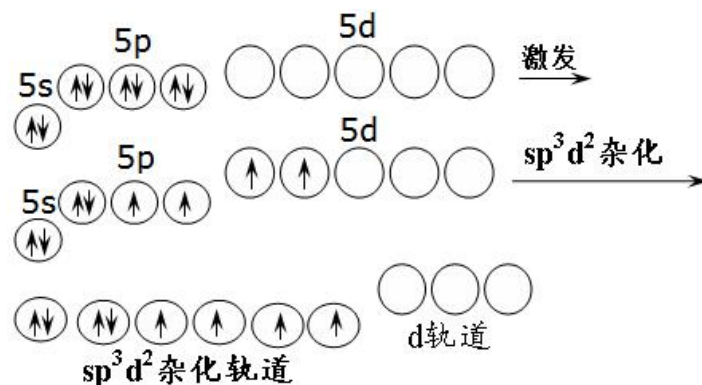
I 的三条 sp^3d 杂化轨道与三个 Cl 原子的 3p 轨道“头碰头”形成三个 σ 键，其杂化轨道空间构型为三角双锥型。因 I 的五条 sp^3d 杂化轨道中有两条被孤对电子占据，则分子构型为变形 T 型。





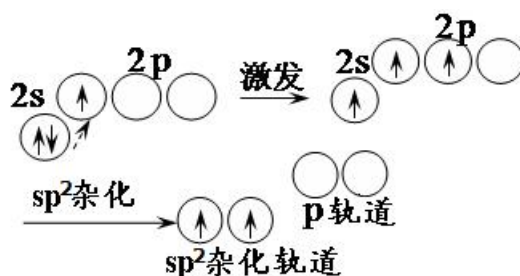
Xe 的四条 sp^3d^2 杂化轨道与四个 F 原子的 2p 轨道头碰头形成四个 σ 键，其杂化轨道空间构型为八面体型。因 Xe 的六条 sp^3d^2 杂化轨道中有两条被孤对电子占据，则分子构型为平面正方形。

(6) XeOF₄: Xe: 5s²5p⁶



Xe 的四条 sp^3d^2 杂化轨道与四个 F 原子的 2p 轨道头碰头形成四个 σ 键，另外 1 条杂化轨道被一对电子占据，其与配位 O 原子经配对重排后腾出的 1 条空的 2p 轨道通过“头碰头”形成 1 个 σ 配位键。最后 1 条 sp^3d^2 杂化轨道被孤对电子占据，因此 Xe 为 sp^3d^2 不等性杂化。因 Xe 的六条 sp^3d^2 杂化轨道中有 1 条被孤对电子占据，则分子构型为四方锥型。

(7) BCl₃: B: 2s²2p¹



B 的 3 条 sp^2 杂化轨道与 3 个 Cl 原子的各 1 条 3p 轨道“头碰头”形成 3 个 σ 键，分子空间构型为正三角形。因中心 B 原子还有 1 条空的未参与杂化的 2p 轨道，每个 Cl 原子的对称性相同的 3p 轨道上有 2 个电子，它们满足形成大 π 键的条件，所以 BCl₃ 分子中还存在一个 π_4^6 的大 π 键。

17. N_2 和 N_2^+ 相比, O_2 和 O_2^+ 相比以及 N_2 和 O_2 相比, 其中哪一个离解能较大? 试用分子轨道法解释之 (需分别写出相关分子和离子的分子轨道排布式)。

解: N_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^2$

$$\therefore \text{键级} = (10 - 4) \div 2 = 3.0$$

N_2^+ : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^1$

$$\therefore \text{键级} = (9 - 4) \div 2 = 2.5$$

键级越大, 键能越强, 所以 N_2 的键能大于 N_2^+

O_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1(\pi_{2pz}^*)^1$

$$\therefore \text{键级} = (10 - 6) \div 2 = 2.0$$

O_2^+ : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1$

$$\therefore \text{键级} = (10 - 5) \div 2 = 2.5$$

键级越大, 键能越强, 所以 O_2^+ 的键能大于 O_2

因 N_2 的键级大于 O_2 的, 所以 N_2 的解离能更大。

29. 给下列各组物质的熔点进行排序, 并解释原因。

(1) $SiCl_4$ 、 SiI_4 、 SiF_4 、 $SiBr_4$

(2) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3

(3) SiH_4 、 CH_4 、 $GeCl_4$

解: (1) 熔点: $SiI_4 > SiBr_4 > SiCl_4 > SiF_4$ 。它们均为非极性分子, 均为正四面体构型, 分子量的顺序: $SiI_4 > SiBr_4 > SiCl_4 > SiF_4$ 。而分子量越大, 分子体积就越大, 分子间作用力也越大, 熔点越高, 所以熔点: $SiI_4 > SiBr_4 > SiCl_4 > SiF_4$ 。

(2) 熔点: $NH_3 > AsH_3 > PH_3$ 。 AsH_3 的分子体积大于 PH_3 , 变形性大, 分子间作用力就大, 则熔点高于 PH_3 。但 NH_3 分子间除存在范德华力外, 还存在分子间氢键, 所以熔点最高, 高于 AsH_3 。

(3) $GeCl_4 > SiH_4 > CH_4$ 。它们均为非极性分子, 均为正四面体构型, 分子量顺序: $GeCl_4 > SiH_4 > CH_4$ 。因分子量越大, 分子体积就越大, 分子间作用力也就越大, 熔点就越高, 所以熔点: $GeCl_4 > SiH_4 > CH_4$ 。