

第三章 PPT 中思考题和练习题参考答案

3.1 在 HCl 分子中的 H-Cl 共价键是由 H 原子的哪条轨道与 Cl 原子的哪条轨道重叠而形成? 价键理论中认为原子的什么轨道才能参与成键?

解: HCl 分子中的 H-Cl 共价键是由 H 原子的 1s 轨道与 Cl 原子的一条 3p 轨道“头碰头”重叠而成。价键理论中认为只有原子的价轨道才能参与成键, 非价轨道是不成键的。

3.2 指出下列分子或离子中哪些含有 σ 键, 哪些含有 π 键, 以及 σ 键和 π 键的数目。

N_2 ; O_2 ; Cl_2 ; I_3^- ; C_2H_4 ; PCl_3 ; KCl

解: N_2 : 1 个 σ , 2 个 π ;

O_2 : 1 个 σ , 1 个 π ;

Cl_2 : 1 个 σ ;

I_3^- : 2 个 σ ;

C_2H_4 : 5 个 σ , 1 个 π ;

PCl_3 : 3 个 σ ;

KCl : 无

3.3 根据共价键的饱和性, 基态 C 原子只有两个成单电子, 与 H 形成分子时应该以 CH_2 存在才合理, 实际上 CH_4 分子才是稳定存在的分子, 如何解释?

解: 虽然基态 C 原子的价轨道中只有两个成单电子, 但在激发态下, 2s 轨道上一个电子可激发到 2p 上, 形成 4 个成单电子, 所以可与 4 个 H 原子形成 CH_4 分子。因此, 共价键的形成主要与价电子数有关, 而不是基态原子的成单电子数。

3.4 判断下列说法是否正确, 并说明原因。

(A) σ 键比 π 键的键能大

(B) 形成 σ 键比形成 π 键电子云重叠多

(C) 在相同原子间形成双键比形成单键的键长要短

(D) 共价键仅存在于共价型化合物中

解: (A) 错。只有当同是 A 和 B 原子, 它们之间形成的 σ 键键能才比 π 键的大, 即 A 与 B 之间形成的 σ 键键能不一定大于 C 与 D 之间形成的 π 键键能。

(B) 对。因头碰头方式的重叠程度是大于肩并肩的。

(C) 对。增加一个键, 键长一定会缩短。

(D) 错。共价键也存在于一些离子型化合物中, 例如 FeCl_3 , 这是由于离子极化导致离子的轨道发生重叠而形成共价键。

3.5 下列原子轨道中各有一个自旋方向相反的不成对电子, 则沿 x 轴方向可形成 σ 键的是

(B)

(A) $2s-4d_{z^2}$ (B) $2p_x-2p_x$ (C) $2p_y-2p_y$ (D) $3d_{xy}-3d_{xy}$

3.6 下列原子轨道的 n 相同, 且各有 1 个自旋方向相反的不成对电子, 则 x 轴方向可形成 π 键的是 (D)

(A) p_x-p_x (B) p_x-p_y (C) p_y-p_z (D) p_z-p_z

3.9 按要求填充下表

分子	中心原子	配位原子	价电子对总数	孤对电子对数	σ 键数	价电子对空间构型	分子空间构型
H ₂ O	O	H	4	2	2	四面体	角型
PCl ₃	P	Cl	4	1	3	四面体	三角锥型
XeF ₂	Xe	F	5	3	2	三角双锥	直线型
POCl ₃	P	O、Cl	4	0	4	四面体	四面体
S ₂ O ₃ ²⁻	S	S、O	4	0	4	四面体	四面体
I ₃ ⁻	I	I	5	3	2	三角双锥	直线型

3.12 在气态 C₂ 中, 最高能量的电子所处的分子轨道是 (C)

(A) σ_{2p} (B) σ_{2p}^* (C) π_{2p} (D) π_{2p}^*

3.13 根据分子轨道理论, 排出下列分子或离子的稳定性大小顺序, 以及磁性的大小顺序。

(A) O₂ (B) O₂⁻ (C) O₂⁺ (D) O₂²⁻

解: O₂: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1(\pi_{2pz}^*)^1$ 键级=(10-6)/2=2.0

O₂⁻: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^2(\pi_{2pz}^*)^1$ 键级=(10-7)/2=1.5

O₂⁺: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1$ 键级=(10-5)/2=2.5

O₂²⁻: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^2(\pi_{2pz}^*)^2$ 键级=(10-8)/2=1.0

稳定性: O₂⁺ > O₂ > O₂⁻ > O₂²⁻

磁性: O₂ > O₂⁻ = O₂⁺ > O₂²⁻

3.15 按要求填充下表

分子或离子	杂化类型	σ 键数目	孤对电子对数	杂化轨道空间构型	分子离子空间构型
ICl ₃	sp^3d	3	2	三角双锥	变形 T 型
NO ₂	sp^2	2	1	平面三角形	角型

XeF ₂	sp ³ d	2	3	三角双锥	直线型
SO ₄ ²⁻	sp ³	4	0	正四面体	正四面体
PF ₅	sp ³ d	5	0	三角双锥	三角双锥

3.17 完成下表

分子离子	杂化类型	σ 键数目	孤电子对数目	π 键数目及类型	分子离子空间构型
NO ₂ ⁺	sp	2	0	2 个 π ₃ ⁴	直线型
NO ₂	sp ²	2	0.5	1 个 π ₃ ⁴	角型
CO ₃ ²⁻	sp ²	3	0	1 个 π ₄ ⁶	平面正三角形
BF ₃	sp ²	3	0	1 个 π ₄ ⁶	平面正三角形

3.18 两个元素的电负性相等，则形成的键一定无极性，这种说法对吗？为什么？

解：不对。因键是否有极性是以化学键的正负电荷中心是否重合为标准的。两个元素的电负性相等(如 O₃ 分子)，不一定形成的键正负电荷中心一定重合(因孤对电子的存在，导致 O-O 键极性不为 0)。

3.19：指出下列各组化合物中，哪一个化合物的化学键极性最小？哪一个化学键极性最大？

(1) NaCl MgCl₂ AlCl₃ SiCl₄ PCl₅ SCl₆

(2) LiF NaF KF RbF CsF

(3) AgF AgCl AgBr AgI

解：(1) NaCl 化学键极性最大，SCl₆ 化学键极性最小；

(2) CsF 化学键极性最大，LiF 化学键极性最小；

(3) AgF 化学键极性最大，AgI 化学键极性最小。

3.21 指出下列分子或离子哪些是抗磁性的，哪些是顺磁性的？并估算 μ_m 的大小。

B₂; CO; NO; N₂⁻; O₂⁻

解：B₂: (σ_{1s})²(σ_{1s}^{*})²(σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(π_{2py})¹(π_{2pz})¹，有两个成单电子，为顺磁性。

$$\mu_m = \sqrt{2(2+2)} = 2.83(\mu_B)$$

CO: (σ_{1s})²(σ_{1s}^{*})²(σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(π_{2py})²(π_{2pz})²(σ_{2px})²，无成单电子，为抗磁性。μ_m=0。

NO: (σ_{1s})²(σ_{1s}^{*})²(σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(σ_{2px})²(π_{2py})²(π_{2pz})²(π_{2py}^{*})¹，有一个成单电子，为顺磁性。

$$\mu_m = \sqrt{1 \times (1+2)} = 1.73(\mu_B)$$

N₂⁻: (σ_{1s})²(σ_{1s}^{*})²(σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(π_{2py})²(π_{2pz})²(σ_{2px})²(π_{2py}^{*})¹，有一个成单电子，为顺磁性。

$$\mu_m = \sqrt{1 \times (1+2)} = 1.73(\mu_B)$$

O₂⁻: (σ_{1s})²(σ_{1s}^{*})²(σ_{2s})²(σ_{2s}^{*})²(σ_{2px})²(π_{2py})²(π_{2pz})²(π_{2py}^{*})²(π_{2pz}^{*})¹，有一个成单电子，

为顺磁性。 $\mu_m = \sqrt{1 \times (1+2)} = 1.73(\mu_B)$

3.24 根据价层电子对互斥理论，指出下列分子的几何构型，判断分子有无极性，分子间存在什么作用力，指出 SO₂ 和 SCl₂ 哪个沸点高。

	SO ₂ (g)	SCl ₂ (g)	XeF ₂ (g)
几何构型	<u>角型</u>	<u>角型</u>	<u>直线型</u>
分子极性	<u>极性</u>	<u>极性</u>	<u>非极性</u>
分子间力	<u>取向力</u> <u>诱导力</u> <u>色散力</u>	<u>取向力</u> <u>诱导力</u> <u>色散力</u>	<u>色散力</u>

SO₂ 和 SCl₂ 分子的结构相同，所以 SCl₂ 分子的体积大于 SO₂，变形性就大于 SO₂，即色散力大，分子间作用力就大，则 SCl₂ 的沸点高于 SO₂。

3.25 请指出下列各体系中溶质与溶剂之间存在的范德华力的种类和氢键类型(如果存在氢键)

- (A) I₂ 的 CCl₄ 溶液 (B) I₂ 的酒精溶液 (C) 酒精的水溶液 (D) CH₃Cl 的 CCl₄ 溶液
(E) NaCl 的水溶液

解: (A) I₂ 和 CCl₄ 均为非极性分子，则它们之间存在的范德华力只有色散力；

(B) I₂ 为非极性分子，酒精为极性分子，则它们之间存在的范德华力有诱导力和色散力；

(C) 酒精和水均为极性分子，则它们之间存在的范德华力有取向力、诱导力和色散力，另外还存在分子间氢键；

(D) CCl₄ 为非极性分子，CH₃Cl 为极性分子，则它们之间存在的范德华力有诱导力和色散力；

(E) NaCl 在水中以水合 Na⁺ 和 Cl⁻ 形式存在，它们与极性分子相似，可看作极性分子处理，即 Na⁺ 和 Cl⁻ 与水之间存在的范德华力有取向力、诱导力和色散力。

3.26 现有下列物质：H₂S, HNO₃, PH₃, NH₃, H₂O, HF₂⁻, 

不存在氢键的是 H₂S, PH₃；有分子内氢键的是 HNO₃, HF₂⁻ ；有分子间氢键，且氢键键能最大的是 H₂O。