

第5章 物质结构基础

1. 解: (1) 错。 $n=2$ 时 $l=0、1、2$ 三个值。

(2) 错。电子运动无轨迹, 只能用“概率”来描述。

(3) 错。影响多电子能级的因素较为复杂, 与主量子数 n 角量子数 l 等都有关系。

2. 解: (1) 选(c)。该元素原子外层电子构型是 $3d^{10}4s^2$ 属 ds 区。

(2) 选(a) (f)。晶体中只存在色散力的肯定是非极性分子形成的分子晶体。属不对称结构, 可看作水中氢被乙基所取代而得, 其中氧采用不等性 sp^3 杂化轨道成键。而 SiO_2 是典型的原子晶体。

(3) 选(a) (d)。一般来说, 活泼金属和活泼非金属元素之间易形成离子键, 非金属元素之间易形成共价键, 第 IA、第 IIA 族元素和第 VIA、第 VIIA 族元素之间易形成离子键。注意氯化钙中两个氯离子之间不存在化学键, 为易错点。

(4) 选(b) (c)。

(5) 选(a) (c)。

(6) 选(b) (d) (e)。判断分子间是否有氢键 < 必须明确其分子结构。 $X-H\cdots Y$ 典型的氢键中 X 与 Y 应该是 F、O 或 N 原子。本题 H_3BO_3 , 分子结构可写成 $B(OH)_3$, 表示 B 上连有 3 个 O—H 键

3. 解: (1) 1924 年德布罗意受光具有波粒二象性的启发提出分子、原子、电子等微观粒子也具有, 他提出德布罗意关系式: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$, 式中 λ 为物质的波长或称德布罗意波长。

(2) 爱因斯坦的光子理论阐述了光具有波粒二象性。

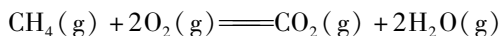
(3) 玻尔引入量子化重要任务在卢瑟福原子模型的基础上提出玻尔原子模型。

(4) 薛定谔根据德布罗意物质波的思想, 建立了描述微观粒子运动规律的波动方程, 即著名的薛定谔方程, $\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right) \psi = E\psi$, 式中 m 为电子质量, E 是体系的总能量, V 是体系的势能。

4. 解: (a) 波粒二象性: 波动的光也具有微粒的特性。(b) 波函数: 对应于核外电子运动的一种运动状态即一个定态。(c) 电子云: 以黑点疏密程度来形象地表示电子在空间概率密度分布的图形。(d) 电子云界面图: 把电子云概率密度相等的各点联结成一个等电子云密度面。选择其中一个合适的等电子密度面作为电子云的界面使界面内电子出现的总概率很大(如 $\geq 90\%$) 界面外出现的概率很小这种表示的图形称为电子云界面图。(e) 波函数的角度分布图将 ψ 的角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 随角度 (θ, φ) 变化作图所得图像称为波函数的角度分布图。(f) 电子云的角度分布图: 将 ψ^2 的角度部分 $Y^2(\theta, \varphi)$ 随角度 (θ, φ) 变化作图所得图像称为电子云的角度分布图。(g) 屏蔽效应: 在多电子原子中可以把其余电子对指定电子的排斥作用近似地看成其余电子抵消了一部分核电荷对该电子的吸引作用这种效应称为屏蔽效应。(h) 钻穿效应: 外层电子能够避开其他电子的屏蔽而钻穿到内层在离核较近的地方出现; 这种效应称为钻穿效应。(i) 电离能: 使基态的气态原子或离子失去一个电子所需要的最低能量。(j) 电子亲和能: 基态的气态原子获得一个电子变成负一价的气态离子所放出的能量。

5. 解(a) (c) (d); (b) (e)

6. 解



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \approx \sum E_{\text{反应物}} - \sum E_{\text{生成物}} = 4E(C-H) + 2E(O-O) - 2E(C-O) - 4E(H-O) \\ = (4 \times 413 + 2 \times 498 - 2 \times 803 - 4 \times 463) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 解

化合物

分子空间构型

中心原子杂化轨道类型

分子电偶极矩

(1) SiH_4

正四面体形

sp^3 杂化

$\mu = 0$

(2) H_2S	V 字形	不等性 sp^3 杂化	$\mu > 0$
(3) BCl_3	平面三角形	sp^3 杂化	$\mu = 0$
(4) BeCl_2	直线形	sp 杂化	$\mu = 0$
(5) PH_3	三角锥形	不等性 sp^3 杂化	$\mu > 0$

8. 解

分子 分子间作用力的类型

- (1) H_2 色散力
 (2) SiH_4 色散力
 (3) CH_3COOH 色散力、诱导力、取向力、氢键
 (4) CH_4 色散力
 (5) HCHO 色散力、诱导力、取向力

9. 解：乙醇和二醚为同分异构体，同属极性分子。但乙醇分子间除存在色散力、取向力和诱导力外，还存在氢键，因此，其沸点高于二甲醚。

10. 解：(1) 甲醇(CH_3OH)可与水无限互溶， CH_3OH 为极性分子，与 H_2O 具有相似官能团—OH 并能与 H_2O 形成氢键。

(2) 丙酮(CH_3COCH_3)可溶于水， CH_3COCH_3 为极性分子，酮中羰基氧可与 H_2O 形成氢键。

(3) 氯仿(CHCl_3)难溶于水， CHCl_3 为弱极性分子。

(4) 乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)可溶于水， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 为极性分子，其中氧可与 H_2O 形成氢键。

(5) 甲醛(HCHO)可溶于水 HCHO 为极性分子，醛中羰基氧可与 H_2O 形成氧键。

(6) 甲烷(CH_4)不溶于水， CH_4 为非极性分子。

11. 解：

因离子晶体的熔点与晶体的晶格能大小有关。晶格能越大，离子晶体越稳定，其熔点也越高。 MgO 和 NaF 均属离子晶体， MgO 中各离子的电荷数多于 NaF 且其离子半径小于 NaF 中各离子的半径，因此 MgO 的晶格能大于 NaF 的晶格能， MgO 的熔点高。比较 CaO 和 BaO 的熔点高低，两者离子的电荷数相同，但 $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{Ba}^{2+}}$ ，因此 CaO 的晶格能大于 BaO 的晶格能， CaO 的熔点更高。

(1) MgO 的熔点 $>$ NaF 的熔点。

(2) CaO 的熔点 $>$ BaO 的熔点。

(3) 熔点 $\text{SiC} > \text{SiCl}_4$ ，因为 SiC 属原子晶体，晶体微粒间以较强的共价键结合。而 SiCl_4 属于分子晶体，分子间以较弱的分子间力相互作用，因此 SiC 的熔点高于 SiCl_4 。

(4) 熔点 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$ ，因为 NH_3 、 PH_3 同属分子晶体，但 NH_3 分子间除存在分子间力外还有氢键，因此 NH_3 的熔点更高。

12. 解

(1) 熔点的高低顺序 $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{SiBr}_4 < \text{SiF}_4$

说明：因为同类型分子晶体化合物，非极性分子间的色散力随相对分子质量增大而增大，所以熔点增高。

(2) 熔点的高低顺序 $\text{PF}_3 < \text{PCl}_3 < \text{PBr}_3 < \text{PI}_3$

原因与(1)类似，但三卤化磷为极性分子，熔融时要克服取向力、诱导力和色散力，三种力以色散力为主，色散力随相对分子质量增大而增大。