3.23 已知 C_6H_5Cl 和 $C_6H_5NO_2$ 偶极矩分别为 1.55D 和 3.95D，试计算下列化合物的偶极矩:

(1) 邻二氯苯　(2) 间二硝基苯　(3) 对硝基氯苯　(4) 间硝基氯苯　(5) 三硝基苯

解：

参考 3.21，应用 $\mu=\sqrt{\mu_1^2+\mu_2^2-2\mu_1\mu_2\cos(\pi-\theta)}$，可求解各化合物的偶极矩。

(1)2.68D　(2) 3.95D　(3) 2.40D　(4)3.45D　(5) 0

3.25.下列分子具有偶极矩，而不属于 C_{nv} 群的是

① H_2O_2　② NH_3　③ CH_2Cl_2　④$H_2C{=}CH_2$

解：

① H_2O_2 有偶极矩，属于 C_2 点群

② NH_3 有偶极矩，属于 C_{3v} 点群

③ CH_2Cl_2 有偶极矩，属于 C_{2v} 点群

④ $H_2C{=}CH_2$ 没有偶极矩，属于 D_{2h} 点群

综上，满足条件的只有①。

由下列分子的偶极矩数据，推测分子的立体构型及所属的点群

⑴CS_2	μ=0	⑷N_2O	μ=0.166D
⑵SO_2	μ=1.62D	⑸O_2N-NO_2	μ=0
⑶PCl_5	μ=0	⑹H_2N-NH_2	μ=1.84D

解：

根据只有 C_n,C_{nv},C_s 点群具有偶极矩以及价层电子对互斥理论确定分子的立体构型。

序号	分子	偶极矩	立体构型	点群
1	CS_2	$\mu=0$	直线形	$D_{\infty h}$
2	SO_2	$\mu=1.62D$	V 形	C_{2v}
3	PCl_5	$\mu=0$	三角双锥	D_{3h}
4	N_2O	$\mu=1.666D$	直线形	$C_{\infty v}$
5	O_2N-NO_2	$\mu=0$	平面形	D_{2h}
6	H_2N-NH_2	$\mu=1.84D$	马鞍形	C_{2v}

3.28 甲苯偶极距为 0.4D，估算二甲苯三种异构体的偶极距。

解:

结合 27 题，得到相应的结果：

①邻位：$\mu=\sqrt{2\mu_1^2-2\mu_1^2\cos(180^\circ-60^\circ)}=0.693D$

②间位：$\mu=\sqrt{2\mu_1^2-2\mu_1^2\cos(180^\circ-120^\circ)}=0.4D$

③对位：$\mu=\sqrt{2\mu_1^2-2\mu_1^2\cos(180^\circ-180^\circ)}=0D$

注：利用$1D=3.336\times10^{-30}C\cdot m$进行单位换算。

4.2. 对 H_2^+体系，根据极值条件：$\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_1}=0$，$\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_2}=0$以及$\varepsilon=\frac{c_1^2H_{aa}+2c_1c_2H_{ab}+c_2^2H_{bb}}{c_1^2S_{aa}+2c_1c_2S_{ab}+c_2^2S_{bb}}$

导出 $c_1(H_{aa}-ES_{aa})+c_2(H_{ab}-ES_{ab})=0 \quad c_1(H_{ab}-ES_{ab})+c_2(H_{bb}-ES_{bb})=0$

解：

参考书本《结构化学》厦大版，P97。

$$E=\frac{c_1^2H_{aa}+2c_1c_2H_{ab}+c_2^2H_{bb}}{c_1^2S_{aa}+2c_1c_2S_{ab}+c_2^2S_{bb}}=\frac{Y}{Z} \qquad \cdots\cdots（1）$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_1}=\frac{1}{Z}\frac{\partial Y}{\partial c_1}-\frac{Y}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial c_1};\frac{\partial E}{\partial c_2}=\frac{1}{Z}\frac{\partial Y}{\partial c_2}-\frac{Y}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial c_2} \qquad \cdots\cdots.（2）$$

又 $\frac{\partial E}{\partial c_1}=0$，$\frac{\partial E}{\partial c_2}=0$

有：$\frac{\partial Y}{\partial c_1}-E\frac{\partial Z}{\partial c_1}=0;\frac{\partial Y}{\partial c_2}-E\frac{\partial Z}{\partial c_2}=0 \qquad \cdots\cdots（3）$

且 $\frac{\partial Y}{\partial c_1}=2c_1H_{aa}+2c_2H_{ab}$，$\frac{\partial Z}{\partial c_1}=2c_1S_{aa}+2c_2S_{ab}$；

$\frac{\partial Y}{\partial c_2}=2c_1H_{ab}+2c_2H_{bb}$，$\frac{\partial Z}{\partial c_2}=2c_1S_{ab}+2c_2S_{bb} \qquad \cdots\cdots (4)$

将(4)代入(3)，可导出：

$$c_1(H_{aa}-ES_{aa})+c_2(H_{ab}-ES_{ab})=0 \quad c_1(H_{ab}-ES_{ab})+c_2(H_{bb}-ES_{bb})=0$$