

4.3、比较 O_2^{2+} 、 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 的键长及磁性，并按顺序排列。

解：

比较键长从键级的角度分析，键级： $b = \frac{1}{2}(n - n^*)$

磁性考虑分子是否存在单电子，存在单电子则为顺磁性，不存在单电子则为反磁性的。（具体原因可参考分子磁性的研究论文）

上述各分子的电子组态：



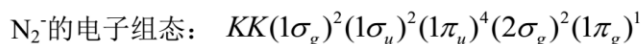
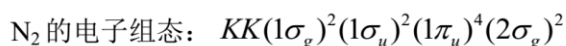
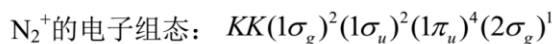
所以：

分子	键级	键长	磁性
O_2^{2+}	3	最短	反
O_2	2	短	顺
O_2^-	1.5	中	顺
O_2^{2-}	1	长	反

4-5 根据 N_2^+ 、 N_2 、 N_2^- 的电子组态，预测各体系 N-N 键长度，并比较它们的稳定性。

解：

从键级的角度分析：键级越大，分子越稳定，能量越低，键长自然越短。

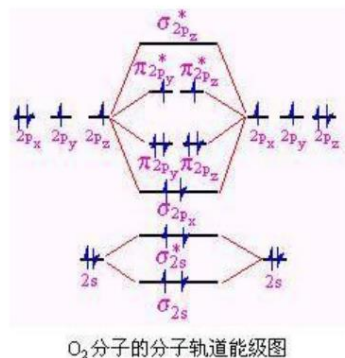


从键级的角度： N_2^+ 、 N_2 、 N_2^- 的键级分别为：2.5、3 和 2.5，所以 N_2 最稳定，N-N 键长最短。而 N_2^+ 和 N_2^- 的单电子分别占据 σ 和 π^* 轨道，所以 N_2^+ 较 N_2^- 更稳定，键长更短。综上，N-N 键长排序： $N_2^- > N_2^+ > N_2$ ；分子稳定性为： $N_2^- < N_2^+ < N_2$ 。

（注意：由于各分子间不互为同分异构体，所以不能从能量大小的角度考虑稳定性和键长的关系）

4.6、用两种分子轨道记号写出 O₂ 的分子轨道，并画出轨道能级图。

解：



O₂ 电子组态的两种表示：

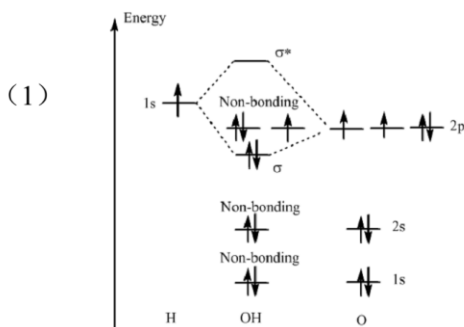
$$\textcircled{1} KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$$

$$\textcircled{2} KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$

4.11、OH 分子已在星际空间发现

- 1) 试按分子轨道理论只用氧原子 2p 轨道和氢原子的 1s 轨道叠加，写出其电子组态。
- 2) 在哪个分子轨道中有不成对电子？
- 3) 此轨道是由氧和氢的原子轨道叠加形成，还是基本上定域于某个原子上？
- 4) 已知 OH 的第一电离能为 13.2eV、HF 为 16.05eV，它们的差值几乎和 O 原子与 F 原子的第一电离能（15.8eV 和 18.6eV）的差值相同，为什么？

解：



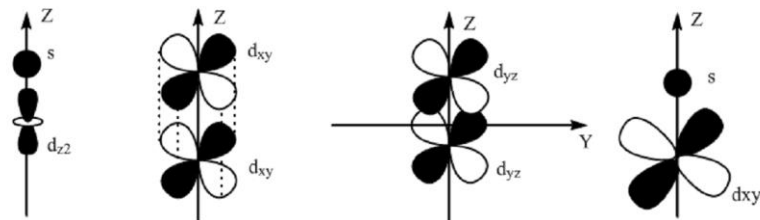
电子组态： $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3$

- (2) 在 1π 分子轨道有不成对电子。
- (3) 定域于氧原子上，因为 1π 为非键轨道，即氧原子的 2p 轨道。
- (4) 因为 OH 和 HF 的第一电离能，均是电离 1π 分子轨道上的电子，而 O 原子与 F 原子的第一电离能均是电离 2p 轨道上的电子，而 1π 为非键轨道，是由氧原子的 2p(p_x 和 p_y)轨道提供，所以 OH 和 HF 的第一电离能差值与 O 原子和 F 原子的第一电离能差值相等。

4.13、以 Z 轴为键轴，按对称性匹配原则，下列各对原子轨道能否组成分子轨道，若能形成写出分子轨道的类型。

- ① s d_{z^2} ② d_{xy} d_{xy} ③ d_{yz} d_{yz} ④ s d_{xy}

解：



- ① σ ② δ ③ π ④ 不能

4.18、试从双原子分子轨道的能级解释：

- (1) N_2 的键能比 N_2^+ 大，而 O_2 的键能比 O_2^+ 小。
 (2) NO 的键能比 NO^+ 的小及它们磁性的差别。

解：

- (1) N_2, N_2^+, O_2, O_2^+ 的电子组态分别为：

$$KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2; \quad KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^1$$

$$KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2; \quad KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1$$

其键级分别为：3；2.5；2；2.5

故有 N_2 的键能比 N_2^+ 大，而 O_2 的键能比 O_2^+ 小。

- (2) NO 和 NO^+ 的电子组态分别为：

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$$

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$$

其键级分别为：2.5, 3；且 NO 有成单电子，而 NO^+ 没有成单电子。

故 NO 的键能比 NO^+ 的小，且 NO 分子为顺磁性的，而 NO^+ 分子为反磁性的。

4-24、实验测定卤素分子及负离子的平衡键距、振动波数与解离能为：

	r_e (pm)	ν (cm ⁻¹)	De (eV)
F_2	1.411	916.6	1.60
F_2^-	1.900	450.0	1.31

试从分子的电子组态说明这些数据

5.1 试写出 sp^3 杂化轨道的表达形式。

解:

①参考课件:

如果杂化轨道方向朝向为(1,1,1);(1,-1,-1);(-1,-1,1);(-1,1,-1)

对于 sp^3 杂化轨道,s 轨道占 1/4; p 轨道占 3/4.这种情况下 p_x, p_y, p_z 轨道均占 1/4

故, 相应的 sp^3 杂化轨道可表示为:

$$\begin{aligned}h_1 &= \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_x} + \phi_{p_y} + \phi_{p_z}) & h_2 &= \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_x} - \phi_{p_y} - \phi_{p_z}) \\h_3 &= \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{p_x} - \phi_{p_y} + \phi_{p_z}) & h_4 &= \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{p_x} + \phi_{p_y} - \phi_{p_z})\end{aligned}$$

②参考课本:

利用杂化轨道之间满足正交归一的性质, 取杂化轨道 h_1 沿 z 轴方向, 杂化轨道 h_2 取向在 xz 平面内, 则得到相应的轨道波函数为:

$$\begin{aligned}h_1 &= \frac{1}{2}\phi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_{p_z} & h_2 &= \frac{1}{2}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{p_x} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{p_z} \\h_3 &= \frac{1}{2}\phi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{p_z} & h_4 &= \frac{1}{2}\phi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{p_z}\end{aligned}$$

5.6 实验测定水分子的 $\angle\text{HOH}$ 为 104.5° , 试计算 O-H 键与孤对电子杂化轨道中 s、p 轨道的成分。

解:

H_2O 分子中 O 原子取 sp^3 不等性杂化, 两个 OH 键所涉及的 O 原子杂化轨道的夹角满足:

$\alpha + \beta \cos\theta = 0$ 。式中 α 、 β 分别为杂化轨道中 s、p 轨道所占有的百分数, 且 $\beta = 1 - \alpha$ 。

所以: $\alpha + (1 - \alpha)\cos 104.5 = 0$, 解得: $\alpha = 0.2; \beta = 0.8$

即每个 O-H 键中 O 的 s 成分为 0.2, p 成分为 0.8;

对于每个孤对电子杂化轨道中, s 成分: $(1 - 0.2 \times 2) / 2 = 0.3$; p 成分为 $1 - 0.3 = 0.7$