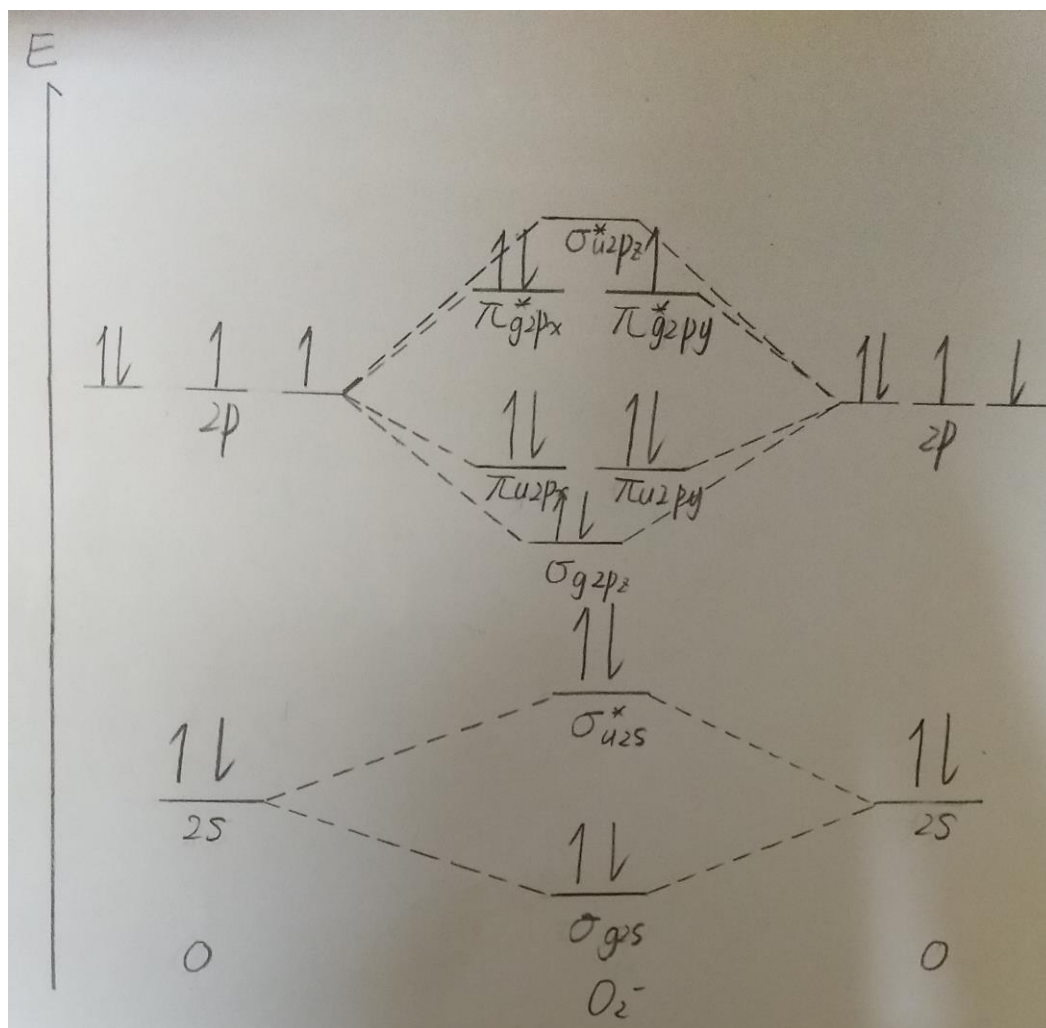


1. (a) 解：



(b) 答：各分（离）子的价电子排布分别为：

$$O_2^+ : (\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s}^*)^2 (\sigma_{g2p_z})^2 (\sigma_{u2p})^4 (\sigma_{g2p}^*)^1$$

$$O_2 : (\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s}^*)^2 (\sigma_{g2p_z})^2 (\sigma_{u2p})^4 (\sigma_{g2p}^*)^2$$

$$O_2^- : (\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s}^*)^2 (\sigma_{g2p_z})^2 (\sigma_{u2p})^4 (\sigma_{g2p}^*)^3$$

$$O_2^{2-} : (\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s}^*)^2 (\sigma_{g2p_z})^2 (\sigma_{u2p})^4 (\sigma_{g2p}^*)^4$$

(c) 解：各分（离）子的键级分别为：

$$BO(O_2^+) = \frac{8-3}{2} = 2.5$$

$$BO(O_2) = \frac{8-4}{2} = 2$$

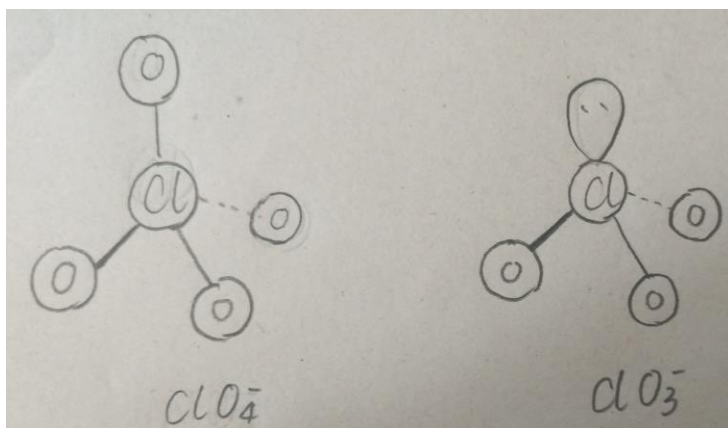
$$BO(O_2^-) = \frac{8-5}{2} = 1.5$$

$$BO(O_2^{2-}) = \frac{8-6}{2} = 1$$

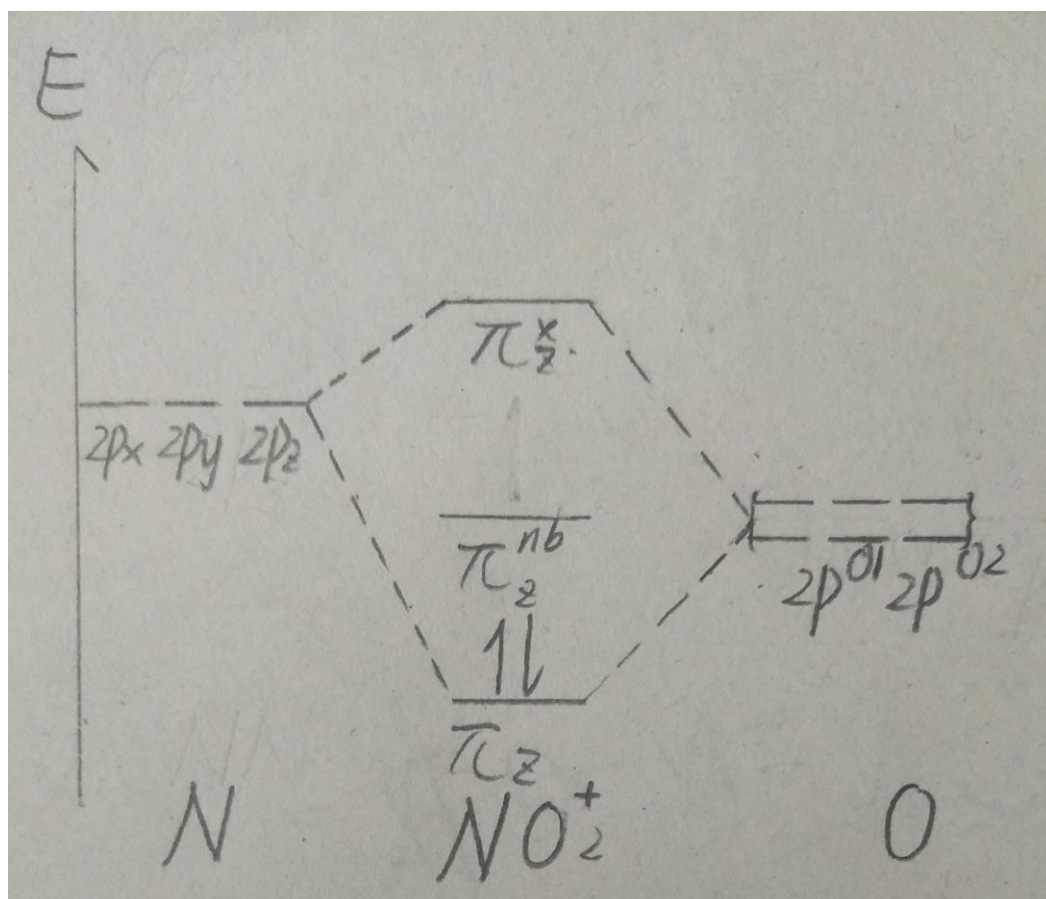
(d) 答： $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$ 中存在单电子填充的轨道，故 $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$ 为顺磁性。

(e) 答：当其他条件相同或可忽略时，分子键级越大，则其键能越高，由此得：  
键能： $E(O_2^+) < E(O_2) < E(O_2^-) < E(O_2^{2-})$

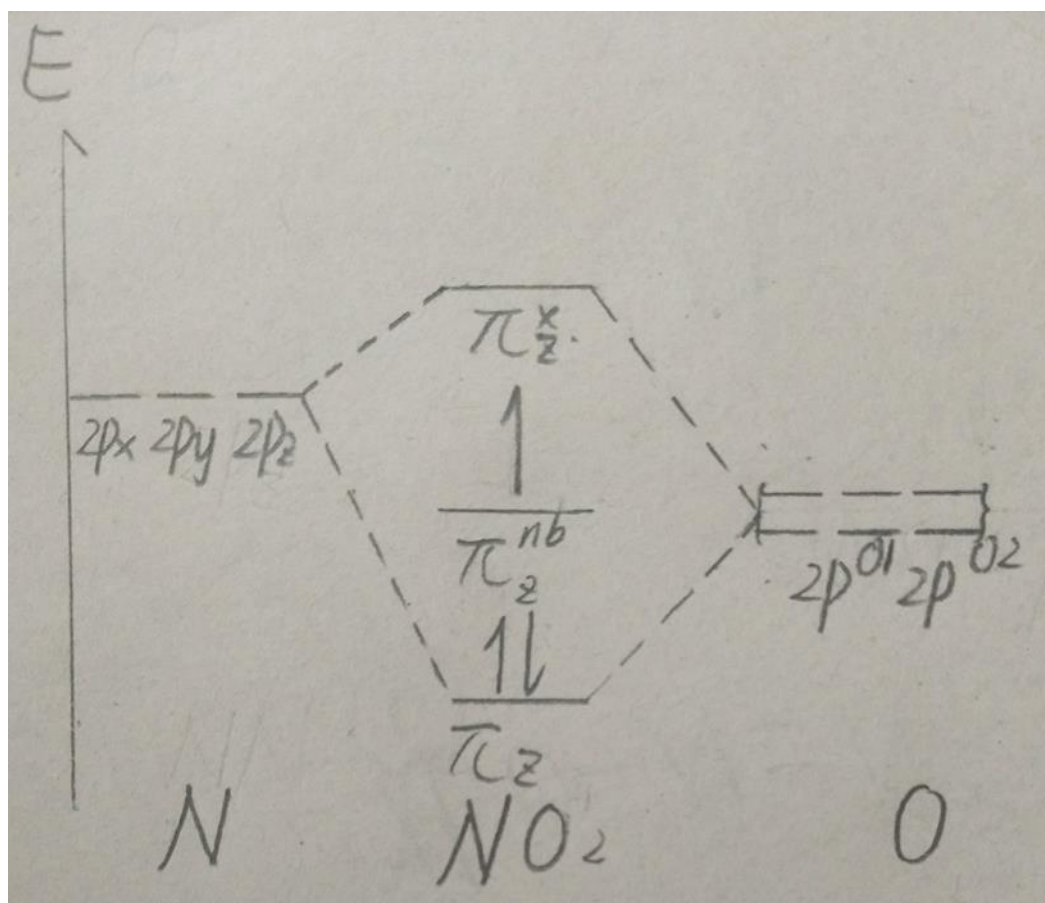
2.答： $ClO_3^-$ 和 $ClO_4^-$ 分子中的Cl原子均为 $sp^3$ 杂化，其中 $ClO_3^-$ 的空间几何构象为三角锥形， $ClO_4^-$ 的空间几何构象为正四面体形，如图



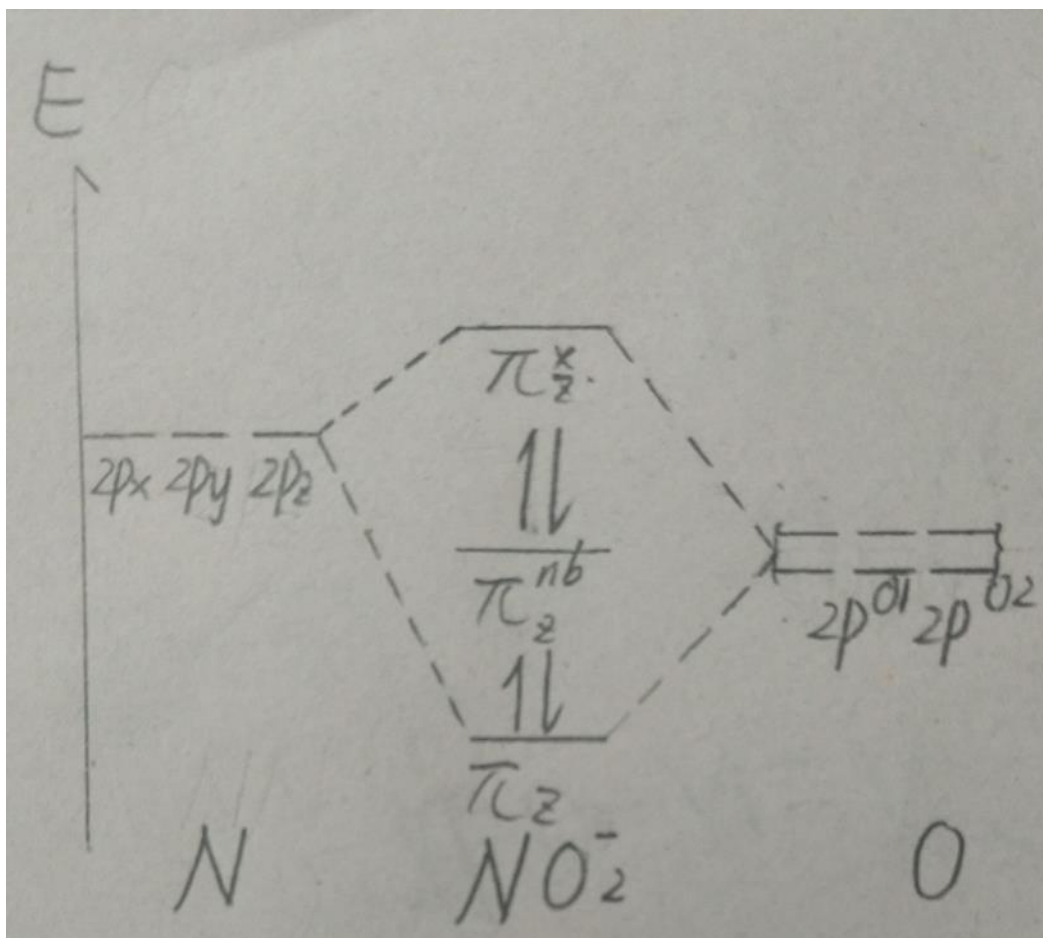
3.答： $NO_2^+$ 的价电子数为 $5 + 2 \times 6 - 1 = 16$ ，中心N原子的杂化方式为 $sp$ 杂化，两个 $sp$ 轨道分别与两端O原子的 $2p_z$ 轨道形成两个 $\sigma$ 键，用去4个电子。N原子和O原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道形成两个 $\pi$ 键成键轨道和两个 $\pi$ 键非键轨道（如图），此外两端O原子的 $2s$ 轨道上共有4个孤对电子。因此 $NO_2^+$ 的结构为直线型， $NO_2^+$ 不为顺磁性。



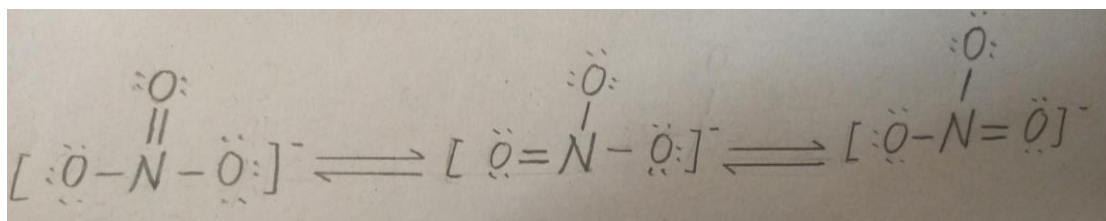
$\text{NO}_2$  的价电子数为  $5 + 2 \times 6 = 17$ ，中心 N 原子的杂化方式为  $\text{sp}^2$  杂化，分别与两端 O 原子形成两个  $\sigma$  轨道，用去 4 个电子，中心 N 原子剩下的的一个  $\text{sp}^2$  轨道上为孤对电子（2 个）。N 原子和 O 原子的  $2p_z$  轨道形成  $\pi$  键（如图），包含 3 个电子。此外两端 O 原子的  $2s$  和  $2p$  轨道上共有 8 个孤对电子。因此  $\text{NO}_2$  的结构不为直线型， $\text{NO}_2$  为顺磁性。



$\text{NO}_2$  的价电子数为  $5 + 2 \times 6 + 1 = 18$ ，中心 N 原子的杂化方式为  $\text{sp}^2$  杂化，分别与两端 O 原子形成两个  $\sigma$  轨道，用去 4 个电子，中心 N 原子剩下的的一个  $\text{sp}^2$  轨道上为孤对电子 (2 个)。N 原子和 O 原子的  $2p_z$  轨道形成  $\pi$  键 (如图)，包含 2 个电子。此外两端 O 原子的 2s 和 2p 轨道上共有 8 个孤对电子。因此  $\text{NO}_2$  的结构不为直线型， $\text{NO}_2$  不为顺磁性。



4. 解： $\text{NO}_3^-$  的价电子数为 24，要使四个原子都达到 8 电子稳定结构需要  $4 \times 8 = 32$  个电子，故  $\text{NO}_3^-$  中存在  $\frac{32-24}{2} = 4$  个键， $\text{NO}_3^-$  可能存在的路易斯共振结构式为



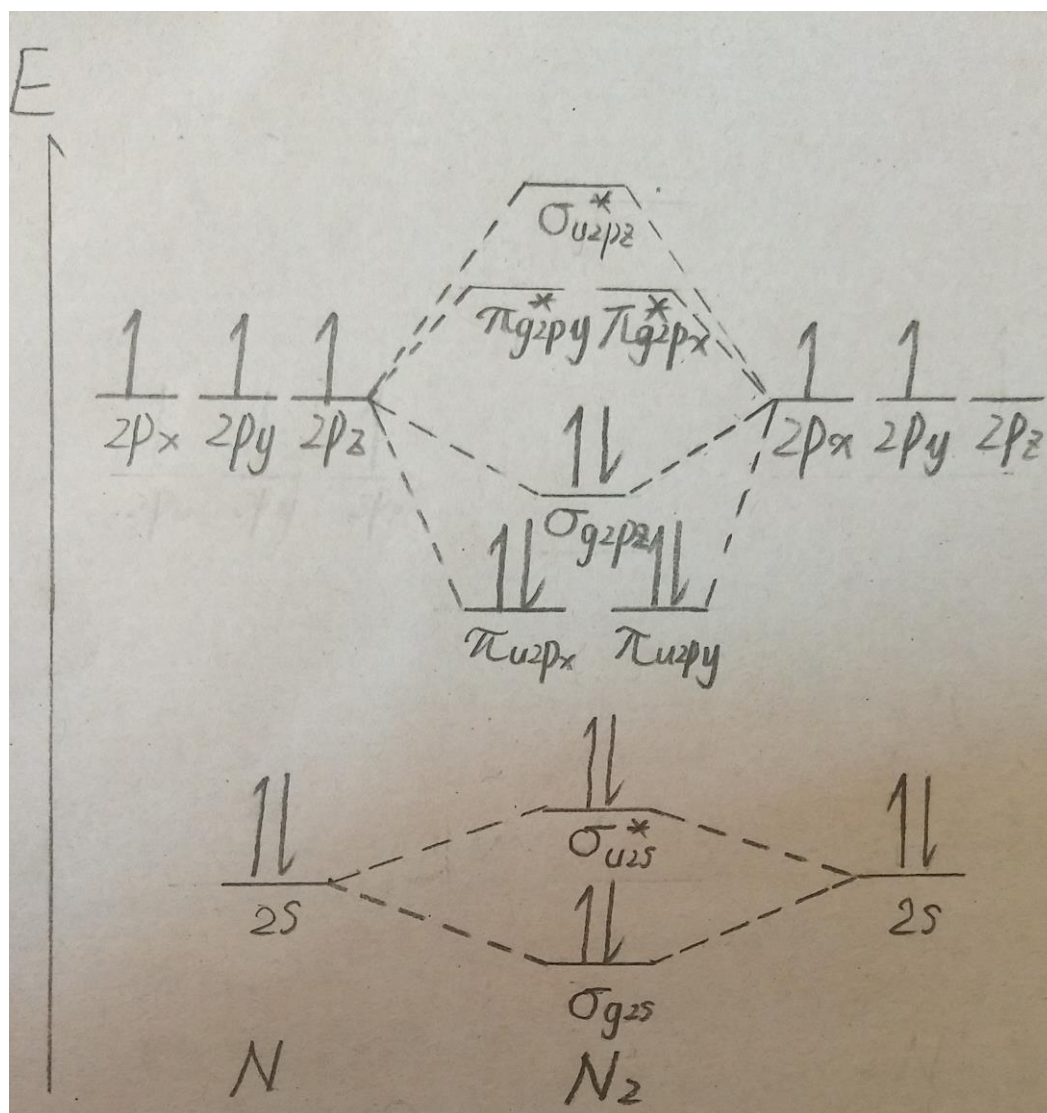
根据 VSEPR 理论， $\text{NO}_3^-$  中的中心 N 原子上有三个配体，故其方位数  $\text{SN} = 3$ ，其杂化方式为  $\text{sp}^2$  杂化，空间几何构型为平面三角形。

在 MO 理论中，中心 N 原子中的  $2s$  轨道和  $2p_x$ 、 $2p_y$  轨道杂化形成三个  $\text{sp}^2$  轨道，其中每个  $\text{sp}^2$  轨道含有一个电子，分别与三个氧原子的  $2p_x$  或  $2p_y$  轨道（各含一个电子）构成三个  $\sigma$  键，而中心 N 和三个 O 原子的  $2p_z$  轨道构成  $\pi$  键，从而代替了共振结构。

根据 MO 理论， $\text{NO}_3^-$  中 N-O 键的键级为  $1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$ 。

5. (a) 解： $\text{N}_2$  分子共有 10 个价电子（每个氮原子提供 5 个），其排布为

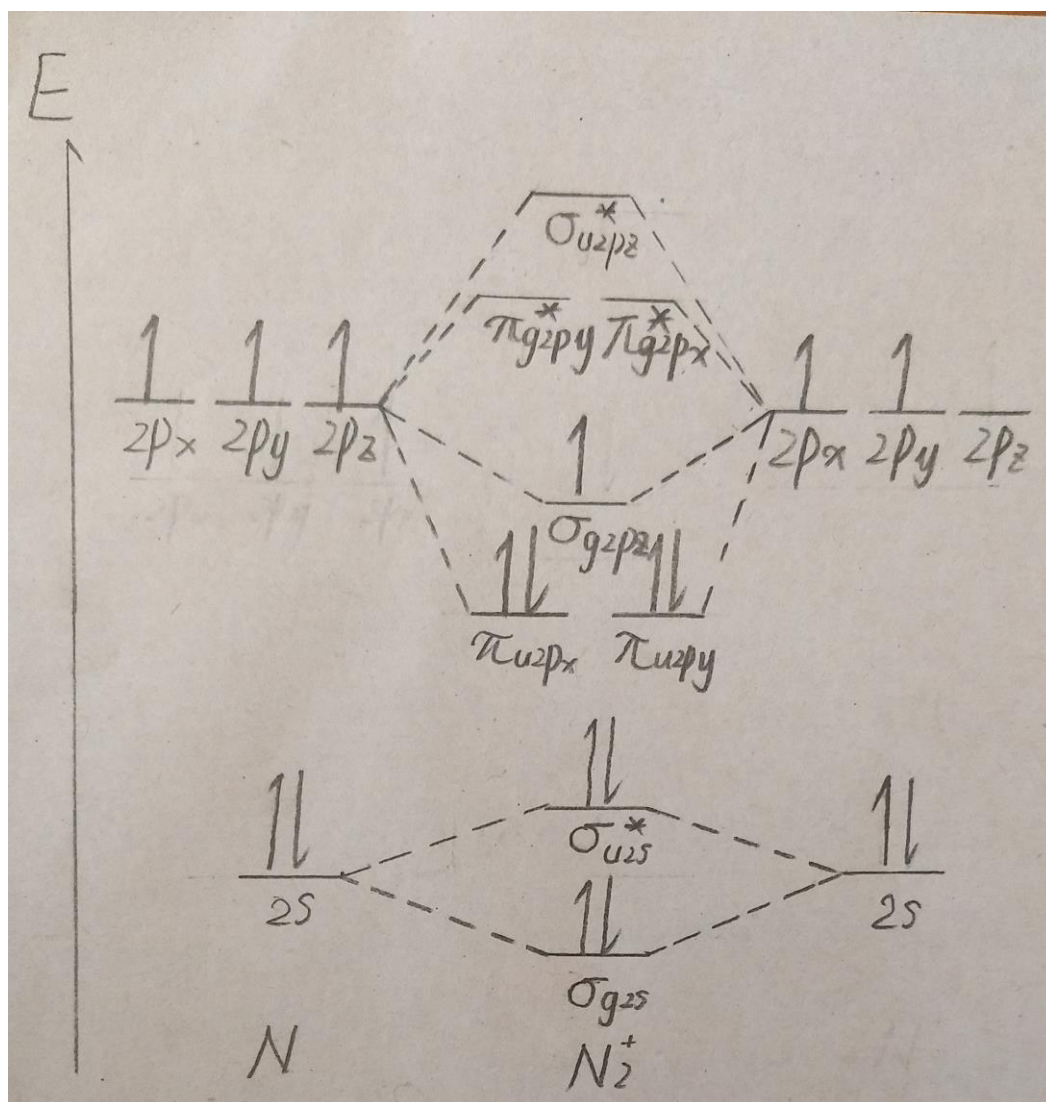
$(\sigma_{g2s})^2(\sigma_{u2s}^*)^2(\pi_{u2p})^4(\sigma_{g2p})^2$ , 如图



(带有“\*”的轨道为反键轨道)

(b) 解：若从 $N_2$ 的能量最高的轨道上移除一个电子，则得到价电子数为 9 的 $N_2^-$ 离子，其价电子排布为 $(\sigma_{g2s})^2(\sigma_{u2s}^*)^2(\pi_{u2p})^4(\sigma_{g2p})^1$ ，如图





(带有“\*”的轨道为反键轨道)

$N_2$  的键级为  $BO(N_2) = \frac{8-2}{2} = 3$ , 而  $N_2^+$  的键级为  $BO(N_2^+) = \frac{7-2}{2} = 2.5$ ,  $BO(N_2) > BO(N_2^+)$ , 故从  $N_2$  到  $N_2^+$ , N-N 键变得更弱 (即连接两个 N 原子的能力减弱), N-N 键的平衡键长变长。

6. (a) 在硝酰胺的非平面结构中, 两个 N 原子均为  $sp^3$  杂化, 两个氮原子之间的  $sp^3$  轨道形成一个  $\sigma$  键, N 原子间不存在  $\pi$  键, 每个 N-N 键的键级为 1。

(b) 若硝酰胺为平面结构, 则两个氮原子均为  $sp^2$  杂化, 两个氮原子之间的  $sp^2$  轨道形成一个  $\sigma$  键, 同时两个氮原子的  $2p_z$  轨道形成一个  $\pi$  键, N-N 键的键级为 2。