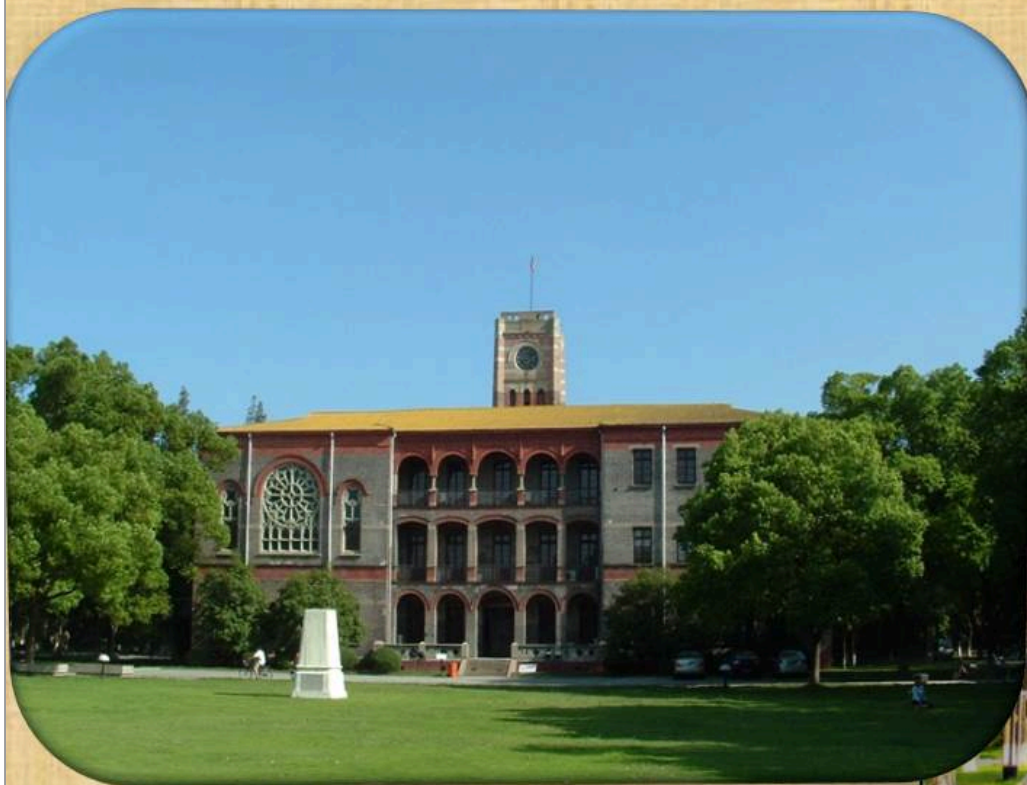




结构化学习题参考答案



2025/5/21





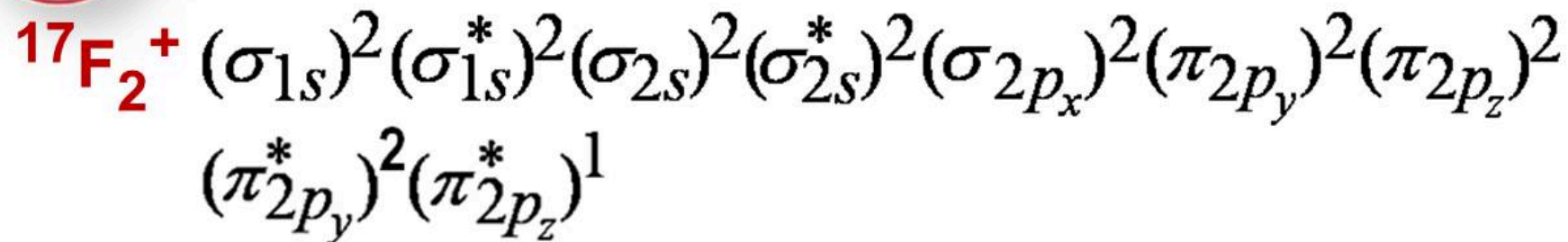
1: 写出下列分子的电子组态, 并对比其稳定性和磁性
 N_2^+ , N_2^{2-} , F_2^+ , F_2^{2-} 。

答: $^{13}\text{N}_2^+$ $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^1$

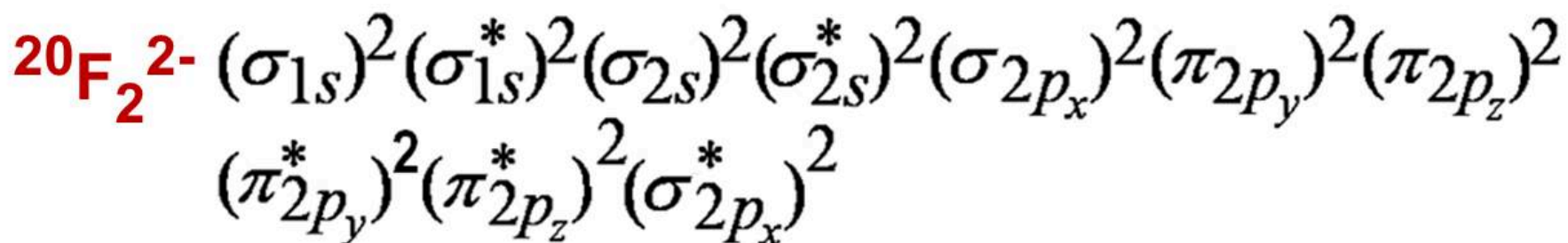
键级 = $(9-4)/2=2.5$ 磁矩 = $2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{3}\mu_B$

$^{16}\text{N}_2^{2-}$ $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$
 $(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$

键级 = $(10-6)/2=2$ 磁矩 = $2\sqrt{S(S+1)} = 2\sqrt{2}\mu_B$



键级 = $(10-7)/2=1.5$ 磁矩 = $2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{3}\mu_B$



键级 = $(10-10)/2=0$ 磁矩 = $2\sqrt{S(S+1)} = 0$

稳定性: $\text{N}_2^+ > \text{N}_2^{2-} > \text{F}_2^+ > \text{F}_2^{2-}$ (键级越大, 键越稳定)

磁性: $\text{N}_2^{2-} > \text{N}_2^+ \sim \text{F}_2^+ > \text{F}_2^{2-}$ (磁矩越大, 顺磁性越强)

2. 试说明下列分子中键角大小变化的次序：

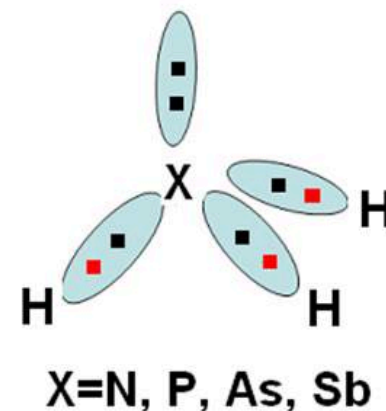
(1) NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ; (2) NF_3 , NH_3

答: (1)键角由大到小次序为:

$\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3$ 。

原因: N、P、As和Sb原子电负性依次减弱, X-H键中的键对电子离中心原子的距离依次增大, 键对电子间的排斥力依次减小, 导致键角依次减小

(实验数据: NH_3 , PH_3 , AsH_3 的键角依次约为: 107° 、 93° 、 92° 。)

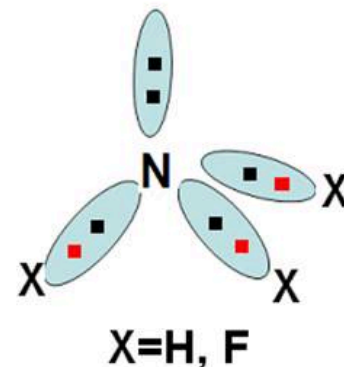




(2) 键角 $\text{NF}_3 < \text{NH}_3$

NF_3 和 NH_3 分子中，F有较大的电负性，导致键对电子离中心原子N的距离较远，成键电子对间的排斥力较小，故键角较小。

(ps.它们的键角依次约为： 102° 、 107°)



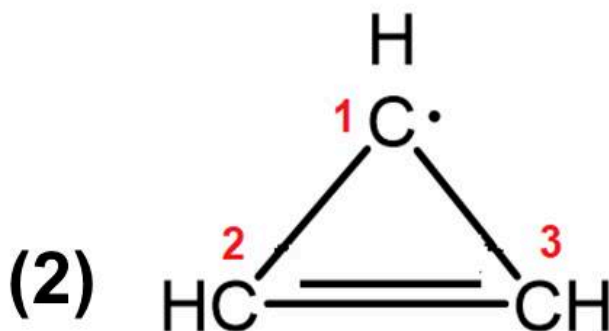
对于构型相似的分子，一般情况下，键长越长，键角越小

3. 写出下列分子共轭体系的Hückel行列式。

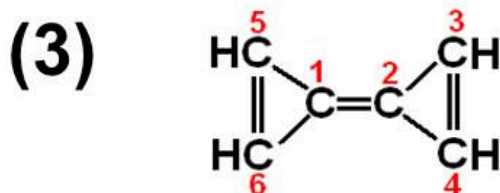


$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

与链状共轭烯烃不同，首尾相连



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

- (1) 休克尔行列式是个等式；
(2) 形式与原子编号的方式有关，但解不改变。