

结构化学自测题四

一、选择题（20分）

- 1、原子中具有相同主量子数 n ，而不同状态的电子最多有（ ）
(A) n 个 (B) $2n$ 个 (C) n^2 个 (D) $2n^2$ 个
- 2、在s轨道上运动的电子的总角动量为（ ）
(A) 0 (B) $\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ (C) \hbar (D) $2\hbar$
- 3、如果氢原子的电离能为13.6eV，则 Li^{2+} 的电离能为（ ）
(A) 13.6eV (B) 27.2eV (C) 54.4eV (D) 122.4eV
- 4、F原子的基态能量最低的光谱支项是（ ）
(A) $^2P_{3/2}$ (B) 3P_2 (C) 3P_0 (D) $^4S_{3/2}$
- 5、比较 O_2 和 O_2^+ 的分子轨道中的电子排布可以发现（ ）。
(A) O_2 是单重态 (B) O_2^+ 是三重态
(C) O_2^+ 比 O_2 的结合能大 (D) O_2 比 O_2^+ 的结合能大
- 6、 OF_2 分子中氧原子成键采用的杂化轨道是（ ）
(A) sp (B) sp^2 (C) sp^3 (D) d^2sp^3
- 7、分子轨道的定义是（ ）
(A) 描述分子中电子运动的状态函数
(B) 分子空间运动的轨道
(C) 分子中单个电子空间运动的轨道
(D) 描述分子中单个电子空间运动的状态函数
- 8、在正四边形配位场中，3d轨道分裂成的能级为（ ）
(A) 2个 (B) 3个 (C) 4个 (D) 5个
- 9、下列晶面中，晶面间距最近的是（ ）
(A) (100) (B) 001 (C) (110) (D) (010)
- 10、乙醛的醛基质子的NMR谱（精细结构中）有分裂峰（ ）

- (A) 1 个 (B) 4 个 (C) 6 个 (D) 3 个

二、填空题 (22 分)

- 1、氢原子 $3p_y$ 轨道有 _____ 个节面，此状态的能量是 _____ eV，角动量为 _____，角动量在磁场方向的分量为 _____。
- 2、 BF_3 分子中 B 是采用 _____ 杂化方式，分子中有 _____ 大 π 键，该分子属于 _____ 点群，对称操作有 _____。
- 3、配合物 $[Ni(CO)_4]$ 和 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 中有 d-d 跃迁光谱的是 _____。
- 4、双原子分子 AB 的分子轨道 $\psi = C_1\phi_A + C_2\phi_B$ ，已知 $C_1 > C_2$ ，则 A—B 键极性的正端在 _____ 原子。
- 5、 N_2 、 CO_2 、CO 和 H_2O 中有红外光谱的是 _____。
- 6、晶体衍射的两要素是 _____ 和 _____；其中，前者对应于 _____；而后者对应于 _____。
- 7、He 原子的薛定谔方程是 _____。
- 8、石墨的层状结构的碳碳键长为 142pm，平面点阵的周期为 _____ pm，每个结构基元中含 _____ 个碳原子。
- 9、乙烷、乙烯、乙炔中质子化学位移的 δ 值大小次序是 _____。

三、(10 分)

- (1) 请写出一维势箱粒子基态波函数 ψ_1 和能量 E_1 的表达式；
- (2) 证明 $\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$ ；

四、(14 分) 假设三次甲基甲烷 $(CH_2)_3C \cdot$ 分子中，中心碳原子与相邻 3 个次甲基组成平面型大 π 键。

- (1) 根据 HMO 近似解出 π 分子轨道能级；
- (2) 求出大 π 键键能和离域能；
- (3) 若其中能级低的 3 个分子轨道为：

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_4 - \phi_2 - \phi_3)$$

求中心碳原子和相邻原子成键的总键级；

(4) 求中心碳原子的自由价

五、(10分)

1、在同一金属离子的八面体配合物中，配位体场强的次序是 $CN^- > NH_3 > F^-$ ，为什么？

2、 $[Co(CN)_6]^{3-}$ （低自旋）和 $[CoF_6]^{3-}$ （高自旋）哪个会产生姜-泰勒效应，为什么？

六、(14分) 灰锡为立方面心金刚石型结构，晶胞参数 $a = 648.9\text{cm}$ 。

(1) 写出晶胞中 8 个 Sn 原子的原子分数坐标；

(2) 算出 Sn 的原子半径；

(3) 灰锡的密度为 $5.77\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，求 Sn 的相对原子质量；

(4) 白锡为四方晶系， $a=583.1\text{pm}$ ， $c=318.2\text{pm}$ ，晶胞中含 4 个锡原子，请通过计算说明由白锡变为灰锡，体积是膨胀还是收缩？

七、(10分)

1、 CO_2 分子应有多少种振动方式？哪几种振动方式是红外活性的？应有几个吸收峰？

2、丙烷、乙烯、乙烷的质子共振谱各有几个信号？

自测题四参考答案

一、

1.D; 2.B; 3.D; 4.A; 5.C; 6.C; 7.D; 8.C; 9.C; 10.B。

二、

1、2; $-13.6 \times \frac{1}{9} eV$; $\sqrt{2}h/2\pi$; 无确定值。

2、 sp^2 ; Π_4^6 ; D_{3h} ; $[\hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{E}, \hat{C}_2^{(1)}, \hat{C}_2^{(2)}, \hat{C}_2^{(3)}, \hat{\sigma}_v^{(1)}, \hat{\sigma}_v^{(2)}, \hat{\sigma}_v^{(3)}, \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_h \hat{C}_3, \hat{\sigma}_h \hat{C}_3^2]$ 。

3、 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 。

4、B。

5、 CO_2 ; CO ; H_2O 。

6、衍射方向; 衍射强度; 晶体结构中晶胞的形状和大小; 晶胞中原子的种类、数目及位置。

$$7、[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}]\psi = E\psi$$

8、246pm; 2。

9、乙烯>乙炔>乙烷。

三、

$$(1) \psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}, E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$$

$$\begin{aligned} (2) \hat{H}\psi &= -\frac{h^2}{8m\pi^2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} \right) \\ &= -\frac{h^2}{8m\pi^2} \cdot \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \cdot \frac{\pi}{l} \cdot \frac{d}{ds} \left(\cos \frac{\pi x}{l} \right) \right) \\ &= -\frac{h^2}{8m\pi^2} \cdot \frac{\pi}{l} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{l} \right) \cdot \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} = \frac{h^2}{8ml^2} \psi_1 \end{aligned}$$

四、

$$(1) \begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{aligned} x^2(x^2 - 3) &= 0 \\ x_1 &= -\sqrt{3}, x_2 - x_3 = 0, \\ x_4 &= \sqrt{3} \end{aligned}$$

$$E_1 = a + \sqrt{3}\beta, E_2 = E_3 = a, E_4 = a = \sqrt{3}\beta$$

$$(2) E_\pi = -2\sqrt{3}\beta, E_{\text{离域}} = -1.464\beta$$

$$(3) P_{12} = P_{13} = P_{14} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} = 0.577 \quad P_{i\text{总}} = 3 + 3 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 4.732$$

$$(4) F_1 = 4.732 - 4.732 = 0$$

五、

1、主要原因是 π 成键对分裂能的影响，如配位体轨道是低能级而且是充满的（如 X^- ），那么形成键后使分裂能减小。反之，如配位体（型）轨道是空的高能级轨道（如 CN^- ），那么形成键后值增大。而 NH_3 不形成 π 键，居中。

2、 $Co^{3+}(d^6)$ ：高自旋 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ；低自旋 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 。

高自旋时，在 t_{2g} 轨道上电子排布不对称，故有小畸变；低自旋时是对称的，无畸变。

六、

$$(1) (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \text{ [后 4 个或写作 } \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)] }。$$

(2) 键长为立方体对角线的 $\frac{1}{4}$ ：

$$\frac{\sqrt{3}a}{4} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 648.9 = 281 pm$$

原子半径为： $r_{sn} = \frac{1}{2} \times 281 = 140.5 pm$

(3) 晶胞中含有 8 个原子，故相对原子质量为：

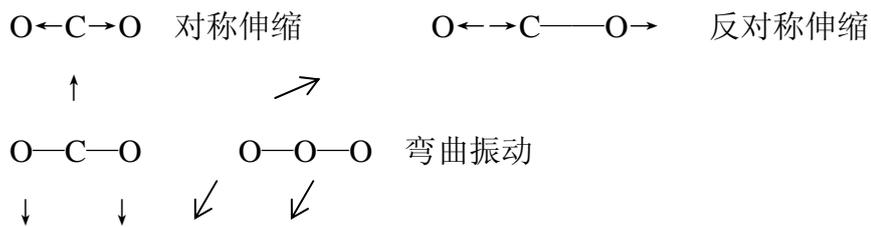
$$A_r = \frac{5.77 \times (6.489 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}}{8} = 118.7$$

(4) 白锡密度为: $\rho = \frac{4 \times 118.7 / 6.022 \times 10^{23}}{(5.831 \times 10^{-8})^2 \times 3.182 \times 10^{-8}} = 7.288(g \cdot cm^{-3})$

可见, 由白锡变为灰锡体积膨胀。

七、

1、CO₂ 是线型分子, $3 \times 3 - 5 = 4$ 种。振动方式即:



后 3 个振动是红外活性的, 两个弯曲振动是简并的, 所以, 应有两个红外吸收峰。

2、丙烷 2 个、乙烯和乙烷各 1 个。