

结构化学自测题六

一、选择题（共 20 分）

1、在同一空间轨道上存在 2 个电子的原子，其完全波函数 $\varphi(1, 2)$ 的正确表达式为（ ）

- (A) $\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)$ (B) $\varphi_1(1)\beta(1)\varphi_1(2)\alpha(2)$ (C) A+B (D) A-B

2、某分子轨道关于通过键轴的一平面是反对称的，对键的中心是对称的，则其为（ ）

- (A) σ_g (B) σ_u (C) π_g (D) π_u

3、Na、Mg、Al、Sc 原子中，存在自旋-轨道相互作用的是（ ）

- (A) Na (B) Mg (C) Na, Al (D) Al, Sc

4、对 AB 型分子， $\varphi = C_1\phi_A + C_2\phi_B$ ，若 $C_1 > C_2$ ，则该键的极性（ ）

- (A) 不能判断 (B) A 端负 (C) B 端负 (D) 相等

5、下列配合物 d-d 跃迁光谱波长最长的是（ ）

- (A) 六水合钴(II) (B) 六氨合钴(II)
(C) 六氨合钴(III) (D) 六氰合钴(III)

6、下列分子无红外光谱的是（ ）

- (A) CO (B) CO₂ (C) O₂ (D) CH₄

7、CO 的基态光谱项是（ ）

- (A) $^2\Pi$ (B) $^2\Delta$ (C) $^1\Sigma^+$ (D) $^2\Sigma^+$

8、CH₃X (X=F, Cl, Br, I) 的 NMR 谱 δ 值有如下数据，其中 CH₃Cl 的是（ ）

- (A) 2.16 (B) 2.68 (C) 3.05 (D) 4.26

9、在立方 ZnS 的晶面 (110), (100), (010), (001) 中，其间距 d 最小的是（ ）

- (A) (100) (B) 010 (C) (001) (D) (110)

10、某离子晶体的 $r_+/r_- = 0.631$ ，则其阳离子的配位数为（ ）

- (A) 2 (B) 4 (C) 8 (D) 6

二、填空题 (共 20 分)

- 1、 He^+ 离子的 φ_{3p_y} 状态电子的能量 $E =$ _____ eV, 角动量 $M =$ _____, 其磁场分量 $M_z =$ _____。
- 2、K 原子的第一电离能按斯莱脱法计算应为 _____ eV。
- 3、Fe(Z=26) 原子基态光谱支项为 _____。
- 4、 BCl_3 属于 _____ 点群, 群元素有 _____。
- 5、点阵 $T_m = m\mathbf{a}$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 的单位元素是 _____。
- 6、金红石的特征对称元素是 _____。
- 7、某自由基受两个同种质子作用, ESR 峰分裂为 _____ 重峰, 其强度比为 _____。
- 8、氢原子的 $3p_z$ 状态的轨道磁矩 $\mu =$ _____ μ_B , 自旋磁矩为 μ_B 。
- 9、HBr、CO、 N_2 、 CO_2 分子, 按刚性转子模型, 有转动光谱的分子是 _____。
- 10、依配位场理论, AuCl_4^- 的几何构型为 _____, 电子数为 _____。

三、简答题 (共 8 分)

- 1、原子轨道;
- 2、分子轨道;
- 3、杂化轨道;
- 4、保里原理的量子力学表述。

四、(共 7 分) 对丙酸甲酯, 指出其 NMR 吸收峰的面积比和各峰分裂情况。

五、(10 分) 假定直链多烯烃分子 π 电子是运动在长度为 α 的一维势箱中, 从而证明 $\pi - \pi^*$ 跃迁的最大吸收峰 (从基态到第一激发态) 波长是随链的增长向长波方向移动 [注: 设 $\alpha = (2k + 1)d$, k 为双键数, d 为平均键长]。

六、(12 分) 试用 HMO 法确定线形的 H_3^+ 和三角形的 H_3^+ 状态哪种更稳定些?

七、(13 分) CaTiO_3 结晶是 $\alpha = 380 \text{ pm}$ 的立方晶胞, 其密度为 $4.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相对

分子质量为 135.98。

(1) 求单位晶胞中所含分子数；

(2) 设 Ti 在晶胞中心，写出各原子分数坐标。

八、(10 分) 分子 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ 从转动能级跃迁到 $J=1$ 时吸收光的频率为 $4.917 \times 10^{10} \text{ Hz}$ ，试计算分子的键长。

自测题六参考答案

一、

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

二、

1、 $-\frac{4}{9} \times 13.6$ ； $\sqrt{2}\hbar$ ； 不确定。

2、4.81。

3、 5D_4 。

4、 D_{3h} ； $\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{C}_2^{(1)}, \hat{C}_2^{(2)}, \hat{C}_2^{(3)}, \hat{\sigma}_V^{(1)}, \hat{\sigma}_V^{(2)}, \hat{\sigma}_V^{(3)}, \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_h \hat{C}_3, \hat{\sigma}_h \hat{C}_3^2\}$ 。

5、 $m=0$ 。

6、4或4。

7、3； 1：2：1。

8、 $\sqrt{2}$ ； $\sqrt{3}$ 。

9、HBr； CO。

10、平面正方形； O。

三、

1、原子中单电子空间运动的状态函数。

2、分子中单电子空间运动的状态函数。

3、在形成分子过程中，原子中能量相近的几个原子轨道可以相互混合，从而产生新的原子轨道，称这种新轨道为杂化轨道。

4、对于半奇数自旋的粒子（如电子），所有的合适的波函数，必须对任何两个粒子的坐标交换是反对称的。

四、从丙酸甲酯的分子式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ 可知：—OCH₃ 峰面积：—CH₂

峰面积：—CH₃ 峰面积=3：2：3

—OCH₃ 峰分裂为单峰， δ 值大；

—CH₃ 峰分裂为 3 重峰, δ 值小;

—CH₂ 峰分裂为 4 重峰, δ 值中。

五、

从 $E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$, $\Delta E = \frac{[(n+1)^2 - n^2]h^2}{8ma^2}$, 其中: $n = k, a = (2k+1)d$, 则:

$$\Delta E = \frac{[(k+1)^2 - k^2]h^2}{8m(2k+1)^2 d^2} = \frac{h^2}{8md^2(2k+1)}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{c}{h} \cdot 8md^2(2k+1), \text{ 当 } k \text{ 增大时, } \lambda \text{ 增大。}$$

六、

直线形时: $E_1 = a + \sqrt{2}\beta$, $E_2 = a$, $E_3 = a - \sqrt{2}\beta$;

三角形时: $E_1 = a + 2\beta$, $E_2 = E_3 = a - \beta$;

$E_{\text{直线}} = 2a + 2.83\beta, E_{\text{三角}} = 2a + 4\beta$, 两者比较, $E_{\text{三角}}$ 较大, 更稳定些。

七、

$$1、 N = \frac{V\rho N_A}{M} = \frac{(3.8 \times 10^{-8}) \times 4.1 \times 6.02 \times 10^{23}}{135.98} = 1$$

2、 如设 Ti 为中心位置: $Ti(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; 则 Ca 应在顶角位置: $Ca(0,0,0)$; O 在面心, $O: (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

八、

$$\text{转动惯量 } I = h/4\pi^2\nu, \quad I = \frac{6.626 \times 10^{-27}}{4 \times 3.14^2 \times 4.917 \times 10^{10}} = 3.143 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$r = [IN_A(M_c + M_s)/M_c M_s]^{1/2} = 153.4 \text{ pm}$$