

## 结构化学自测题二

### 一、选择题（20分）

1、原子轨道是指（ ）

(A) 单电子运动的函数      (B) 单电子完全波函数      (C) 原子中电子的运动轨道

(D) 原子中单电子空间运动的状态函数

2、已知一维势箱中粒子的状态为  $\varphi(x) = \frac{2}{a} \sin \frac{\pi x}{a}$ ，则粒子出现在  $x = \frac{a}{4}$  处几率 P 为（ ）

(A)  $\frac{1}{2}$       (B)  $\frac{1}{4}$       (C)  $\frac{1}{a}$       (D)  $\frac{a}{4}$

3、具有 100eV 能量的自由电子的德布罗意波波长为（ ）

(A) 70.7pm      (B) 122.5pm      (C) 245pm      (D) 35.4pm

4、在原子中具有相同主量子数，而不同状态的电子最多有（ ）

(A) 2n 个      (B) n 个      (C)  $n^2$  个      (D)  $2n^2$  个

5、如果氢原子的电离能为 13.6eV，则  $\text{He}^+$  的电离能为（ ）

(A) 13.6eV      (B) 6.8eV      (C) 54.4eV      (D) 27.2eV

6、比较  $\text{O}_2$  和  $\text{O}_2^+$  的分子轨道中的电子排布，可以发现（ ）

(A) 两者结合能相同      (B)  $\text{O}_2$  比  $\text{O}_2^+$  结合能大

(C)  $\text{O}_2^+$  比  $\text{O}_2$  结合能大      (D)  $\text{O}_2$  是单重态

7、 $\text{CaF}_2$  晶体中每个  $\text{Ca}^{2+}$  离子周围紧靠着的  $\text{F}^-$  离子的数目为（ ）

(A) 12 个      (B) 8 个      (C) 6 个      (D) 4 个

8、3 种配合物：①  $\text{HgI}_4^{2-}$  ②  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ③  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  中有 d-d 跃迁光谱的是（ ）

(A) ①      (B) ②      (C) ③      (D) ②和③

9、Li 原子基态能量最低的光谱支项是（ ）

(A)  $^2P_1$       (B)  $^2S_{1/2}$       (C)  $^2P_0$       (D)  $^2P_{3/2}$

10、CO 分子基态的光谱项是 ( )

- (A)  $^3\Pi$       (B)  $^1\Sigma^+$       (C)  $^1\Sigma^-$       (D)  $^1\Sigma_g^+$

二、填空题 (22 分)

- 1、 $He^+$  的  $3p_x$  轨道有\_\_\_\_\_个径向节面, 有\_\_\_\_\_个角度节面。
- 2、氢原子  $2p_x$  状态的能量是\_\_\_\_\_eV, 角动量是\_\_\_\_\_, 角动量在磁场方向 (z 方向) 的分量是\_\_\_\_\_。
- 3、反式二氯乙烯分子属于\_\_\_\_\_点群, 此点群的对称元素是\_\_\_\_\_, 对称操作是\_\_\_\_\_。
- 4、配离子  $[NiCl_4]^{2-}$  的未成对电子数是\_\_\_\_\_, 磁矩是\_\_\_\_\_  $\mu_B$ 。
- 5、某元素以面心立方结构结晶出来, 则每一个单位晶胞中该元素的原子数应为\_\_\_\_\_。
- 6、在甲基的顺磁共振谱 (超精细结构) 中有\_\_\_\_\_条谱线。
- 7、通过变分法计算得到的微观体系基态能量\_\_\_\_\_真实基态能量。
- 8、 $N_2$ 、 $N_2^+$  和  $N_2^-$  中键能最大的是\_\_\_\_\_。

三、(12 分)

设氢原子处在  $\varphi = C_1 Y_{11} + C_2 Y_{10}$  状态中, 计算:

- (1)  $M_z$  的可能值和平均值;
- (2)  $\hat{M}^2$  的本征值;
- (3)  $M_z$  和  $M_y$  的可能值。

四、计算和回答 (10 分):

- (1) HMO 近似方法采用了哪些近似?
- (2) 写出环戊二烯负离子的休克尔行列式。
- (3) 如解出的  $x$  分别是  $x_1 = -2, x_2 = x_3 = -0.618, x_4 = x_5 = 1.618$ 。计算大  $\pi$  键键能和离域能。

五、(14 分)

(1) 完成下表 (指出自旋状态和 d 电子排布):

组态	M	L	P/cm-1	$\Delta/cm$	自旋状态	电子排布图
$d^6$	$CO^{3+}$	$6F^-$	21 000	13 000		
		$6NH_3$	21 000	23 000		
		$6CN^-$	21 000	33 000		
$d^7$	$CO^{2+}$	$6NH_3$	22 500	10 100		

(2) 用配位场理论说明, 为什么同一中心离子, 不同配位体  $F^-$ 、 $NH_3$ 、 $CN^-$  的  $\Delta$  值不同? 又为什么同一配位体  $NH_3$ , 对不同的  $Co^{3+}$ 、 $Co^{2+}$  形成的配合物  $\Delta$  值也会不同?

(3) 指出上面哪些配合物不会产生姜-泰勒效应。

(4) 设计一个磁化学方法判断上述配合物的自旋类型。

六、(12 分) 设有  $N_2$  和  $HBr$  混合气体, 其远红外光谱中头几条线的理论波数近似为  $16.7cm^{-1}$ 、 $33.40cm^{-1}$ 、 $50.10cm^{-1}$ 。

(1) 这些光谱是由分子的什么运动产生的?

(2) 这些谱线是由哪个分子产生的?

(3) 计算这个分子的核间距。

七、(10 分)

对于晶体  $CuAu$ , 已知: 晶胞参数  $a=b=398pm, c=372pm, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; 1 个晶胞中含有 2 个  $Cu$  原子, 其坐标为  $(0, 0, 0)$  ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ); 晶胞中一个  $Au$  原

子坐标为  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 。

请回答：

- (1) 此晶体属什么晶系？
- (2) 此晶体属于什么晶格？
- (3) 一个晶胞中含有几个 Au 原子？
- (4) 根据所给条件，另外一些 Au 原子的坐标能否确定？若能确定则写出其坐标。

## 自测题二参考答案

一、

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

二、

1. 1; 1。 2.  $-13.6 \times \frac{1}{4} eV$ ;  $\sqrt{2}h/2\pi$ ; 无确定值

3.  $C_{2h}; E, C_2, \sigma_h, i; \hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_h, \hat{i}(\hat{C}_2\hat{\sigma}_h)$

4. 2;  $\sqrt{8}$

5. 4。 6. 4。 7. 不小于。 8.  $N_2$

三、(本体答案中的  $h$  都应该是  $\hbar$  即  $h/2\pi$ )

(1)  $Y_{11}$  和  $Y_{10}$  是  $\hat{M}_z$  的本征态, 其本征值分别为  $\hbar$  和  $0$ 。  $\psi$  不是  $\hat{M}_z$  的本征函数, 所以没有确定的  $M_z$  值。 测量处在  $\psi$  态的  $M_z$ , 其可能值为  $\hbar$  和  $0$ , 其平均值为  $C_1^2\hbar$ 。

(2)  $\hat{M}^2\psi = C_1\hat{M}^2Y_{11} + C_2\hat{M}^2Y_{10} = 2\hbar^2\psi$ ,  $\hat{M}^2$  的本征值为  $2\hbar^2$ 。

(3)  $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ , 当  $M_z = \hbar$  时,  $M_z^2 + M_y^2 = \hbar^2$ ,

当  $M_z = 0$  时,  $M_z^2 + M_y^2 = 2\hbar^2$ ,  $M_z$  和  $M_y$  可以取满足这两个圆方程的一切值。

四、

(1) 库仑积分  $H_{ii} = a$ ,  $a$  是 C 原子  $2p_z$  轨道平均能量。

$$\text{交换积分 } H_{ij} = \begin{cases} 0 (\text{非键连}) \\ \beta (\text{键连}) \end{cases} \quad \text{重叠积分 } S_{ij} = \begin{cases} 1 (i = j) \\ 0 (i \neq j) \end{cases}$$

$$(2) \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$(3) E_x = 6\alpha - (2E_1 + 2E_2 + 2E_3) = -6.472\beta$$

$$E_{\text{离域}} = -6.472\beta - (-4\beta) = -2.472\beta$$

五、

(1) 从上到下的自旋为高自旋、低自旋、低自旋、高自旋。

从上到下的自旋排布为  $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ;  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ ;  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ ;  $(t_{2g})^5(e_g)^2$ 。

(2) 由于  $F^-$  是弱场配体，它和中心离子除了  $\sigma$  键外还有  $\pi$  键，但  $F^-$  是以充满电子的  $p_\pi$  轨道和 d 轨道中  $t_{2g}$  轨道成  $\pi$  键，使中心离子 d 轨道中  $t_{2g}$  能级升高， $\Delta$  值减小。相反  $CN^-$  是强场，与 M 形成  $\pi$  键时， $CN^-$  提供空的  $\pi^*$  轨道，使 d 电子中  $t_{2g}$  能级下降， $\Delta$  增大。 $NH_3$  不成  $\pi$  键，介于两者之间。相同的  $NH_3$ ，由于  $Co^{3+}$  比  $Co^{2+}$  电荷多，与 L 相互作用大，故  $\Delta$  大。

(3)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  和  $[Co(CN)_6]^{3-}$  不会产生姜-泰勒效应。

(4) 从 d 电子排布可知，高自旋的是顺磁性分子，低自旋的是反磁性分子。所以，可以用电子自旋共振判断其自旋类型。亦可用磁天秤称之， $\Delta m > 0$  者为高自旋， $\Delta m < 0$  者为低自旋。并可用公式  $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$  求出其未成对电子数。

六、

(1) 由波数可知是转动光谱，即是由分子转动运动的能级跃迁产生的。

因为只有极性分子才能有转动光谱，所以是  $HBr$  的。

$$(2) 2B = 16.70, \quad \Delta\bar{\nu} = 2B = \frac{2h}{8\pi^2 I_C}; \quad I = \frac{2h}{8\pi^2 c \Delta\bar{\nu}} = 3.352 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\mu = 1.653 \times 10^{-27} \text{ kg}; \quad r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 142.4 \text{ pm}$$

七、

(1) 四方晶系;

- (2) 简单四方;
- (3) 晶胞中有 2 个  $A_u$  原子;
- (4) 另一个  $Au$  的坐标不能确定。