结构化学自测题五

一、选择题（20分）

1、氢原子 n=4 的状态有（　）

（A）4个　（B）8个　（C）12个　（D）16个

2、不确定关系表达式是（　）

（A）$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$　（B）$\Delta y \cdot \Delta p_x \geq h$（C）$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$（D）$\Delta z \cdot \Delta p_x \geq h$

3、He^+在 $2p_x$ 状态时，角动量与 z 轴（磁场方向）的夹角为（　）

（A）45°（B）90°（C）30°（D）无法确定值

4、O 原子基态的能量最低的光谱支项是（　）

（A）$^3P_0$　（D）$^1S_0$　（C）$^1P_2$　（D）$^3P_2$

5、O_2 分子基态的光谱项是（　）

（A）$^1\Sigma_g^-$　（B）$^2\Sigma_g^+$　（C）$^3\Sigma_g^-$　（D）$^1\Delta_g$

6、分子轨道的定义是（　）

（A）描述分子中单电子空间运动的状态函数

（B）描述分子中电子运动的函数

（C）变分函数

（D）LCAO-MO

7、①HgI_4^{2-}，②$Ni(CO)_4$，③$Mn(H_2O)_6^{2+}$中有 d-d 跃迁光谱的是（　）

（A）①和②　（B）①　（C）③　（D）②

8、对于一维势箱中处于第一激发态的 1 个粒子，出现在箱左侧 1/4 区域的几率为（　）

（A）$\frac{1}{2}$　（B）$\frac{1}{4}$　（C）$\frac{1}{4}+\frac{1}{\pi}$　（D）$\frac{1}{3}$

9、MgO 晶体属于 NaCl 型结构，1 个晶胞中含有的 Mg^{2+}的数目为（　）

（A）6个　（B）3个　（C）2个　（D）4个

10、晶面指标为（210）的晶面，在 3 个晶轴上的截数是（　）

（A）2，1，0　　（B）$\frac{1}{2},1,\infty$　　（C）1，2，∞　　（D）0，2，1

二、填空题（22 分）

1、氢原子的$3p_z$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____________。

2、He^+的$3p_z$轨道有____________个径向节面、________________角度节面。

3、丙二烯 $H_2C=C=CH_2$ 分子属于_____________点群；H_2O 分子属于点群,该群的群元素是____________。

4、某分子轨道对于通过键轴的一个平面是反对称的，对于中心也是反对称的，则此分子轨道是______________轨道。

5、乙醛的质子共振谱应该有______________组峰，它们分别是_____________的峰，δ值是_________的大。

6、立方 ZnS 结构的配位数是___________。

7、配合物Δ_{oh}（晶体场）=_______________，Δ_{oh}（MO 法）=______________。

8、某离子晶体阳、阴离子半径比$r+/r-=0.564$，故其阳离子配位体应为构型。

9、八面体配合物可能发生大畸变的 d 电子结构是________________。

三、（12 分）

（1）请写出一维势箱粒子基态波波函数ψ_1和能量E_1的表达式；

（2）证明$\hat{H}\psi_1=E_1\psi_1$；

（3）ψ_1是不是算符$\hat{p}_x$的本征函数？

四、（12 分）杂化轨道的理论根据是什么？以sp^2杂化为例，说明杂化轨道 3 个原则。

五、（12 分）已知Co^{2+}为d^7组态：

（1）写出Co^{2+}在八面体高自旋配合物中的 d 电子排布；

（2）估算其磁矩；

（3）计算其 CFSE；

（4）说明其八面体配合物能否发生畸变，为什么？

六、（10 分）CN 分子的远红外光谱中，相邻谱线间距平均为 3.7978 cm^{-1},求该分子的核间距（按刚性转子模型，相对原子质量 C=12.011，N=14.006，h=$6.626\times10^{-34}\ J\bullet s$。

七、（12 分）金属 Ni 为 A_1 型结构，原子间最近接触距离为 249.2pm。

（1）计算晶胞参数和 Ni 的理论密度（Ni 的相对原子质量为 58.71)；

（2）用波长为 154pm 的 X 射线在与晶面（110）成 $30°$ 角的方向射入时，能否发生衍射？

自测题五参考答案

一、

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

二、

1、$-13.6\times\frac{1}{9};\sqrt{2}\hbar;0.$。

2、1；1。

3、$D_{2d};C_{2v};\hat{C}_2,\hat{E},\hat{\sigma}_v,\hat{\sigma}_v^1$。

4、$\pi_u(\pi$ 成键)。

5、2；$-CH_3$ 和 $-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$；$-C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow H\end{array}$ 。

6、4：4。

7、$E(e_g)-E(t_{2g});E(e_g^n)-E(t_{2g})$。

8、八面体。

9、$\left(t_{2g}\right)^6\left(e_g\right)^1$ 和 $\left(t_{2g}\right)^6\left(e_g\right)^3$ 及 $\left(t_{2g}\right)^3\left(e_g\right)^1$。

三、

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

（2）
$$\hat{H}\psi=-\frac{h^2}{8m\pi^2}\cdot\frac{d^2}{dx^2}(\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l})$$

$$=-\frac{h^2}{8m\pi^2}\cdot(\sqrt{\frac{2}{l}}\cdot\frac{\pi}{l}\cdot\frac{d}{ds}(\cos\frac{\pi x}{l})$$

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

（3）$\hat{P}_X\psi_1 = -i\hbar\frac{d}{dx}\left(\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}\right) = -i\hbar\left(\sqrt{\frac{2}{l}}\cdot\frac{\pi}{l}\cos\frac{n\pi}{l}\right) \quad \neq A\psi_1$

所以不是 $\hat{p}_z$ 的本征函数。

四、

杂化轨道的理论根据是依据量子力学的态叠加原理和微扰理论。即在成键的瞬间，由于配位原子的微扰，中心原子的能量不同的价轨道可以线性组合（态叠加），得到体系的新的可能态，即杂化轨道。杂化三原则是正交性、归一性和单位原子轨道贡献。以 sp^2 为例：

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{p_z}；\qquad \psi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}$$

可以验证：

$$\int\psi_1^*\psi_2 d\tau = \int\psi_2^*\psi_3 d\tau = \int\psi_1^*\psi_3 d\tau = 0 \quad （正交性）$$

$$\int\psi_1^2 d\tau = \int\psi_2^2 d\tau = \int\psi_3^2 d\tau = 1 \quad （归一性）$$

单位轨道贡献，指参加杂化的各原子轨道组合系数（如 ϕ_s）的平方和等于 1。

五、

（1）$(t_{2g})^5(e_g)^2$；

（2）$\mu = \sqrt{3(3+2)}\mu_B = \sqrt{15}\mu_B$；

（3）CFSE$=5\times(-4Dq)+2\times 6Dq = -8Dq$;

（4）能发生小畸变，因为 t_{2g} 轨道属低能级，此轨道上电子不对称排布对构型影响较小，应该是稍有变形。

六、

$$B = \frac{3.7978}{2} = 1.8989cm^{-1}；\quad I = \frac{h}{8\pi^2 B_c} = 1.4742\times10^{-46}kg\cdot m^2$$

$$\mu = 1.0137\times10^{-26}kg\cdot mol^{-1}；\quad r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 117.17\,pm$$

七、

（1）$(4r)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$， $a = \sqrt{2(2r)^2} = 352.4 pm$

$a = b = c$， $a = \beta = \gamma = 90°$

$$\rho = \frac{NM}{N_A V} = \frac{4 \times 58.71}{(3.524 \times 10^{-8})^3 \times N_A} = 8.914 (g \cdot cm^{-3})$$

（2）依布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda, n$ 为正整数。

$$2d\sin\theta = 2 \times 2.492 \times \sin 30°$$
$$= 2 \times 2.492 \times \frac{1}{2} = 2.492 \neq n \times 1.54$$

不能发生衍射。