

2020年结构化学期末

一、选择题 (30')

1. 假设氧原子中电子速度的不确定量为速度的10%，则根据海森堡测不准关系式，下列何者最接近氧原子中电子位置不确定量的下限值？ (B)

- A. 10\AA B. 1\AA C. 4\AA D. 6\AA 0.19Å

2. 下列函数中哪个不是质量为m的一维粒子动量算符的本征函数。 (C)

- A. e^{-ikx} B. $C_1 e^{-ikx} + C_2 e^{ikx}$ (C. C及k为常数)
C. $e^{-kx^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ D. $\cos kx$ $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

3. 电子被100V的电场所加速，打在靶上，若电子的动能可转化为光子，相应的光波应落在什么区域？ (B)

- A. 红外光区 (约 10^{-5}m) B. X光区 (约 10^{-10}m)
C. 紫外光区 (约 10^{-7}m) D. 可见光区 (约 10^{-6}m)

$$eV = h \frac{c}{\lambda} \quad \lambda = 1.24 \times 10^{-9} \text{m}$$

4. 对于氢原子，在外磁场时，能量相同的轨道的简并度是 (B)。

- A. $n-l-1$ B. n^2 C. $2l+1$ D. $2(l+1)$ C

5. a_0 为玻尔半径，对于处于基态的氢原子中的电子，下列描述正确的是 (A)。

- A. 电子离核平均距离为 $1.5a_0$ B. 电子云界面图的界面半径为 $2.5a_0$ 2-6a0
C. 电子云界面图的界面半径为 a_0 D. 电子离核平均距离为 a_0

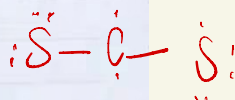
6. 二价锂离子 Li^{2+} 的 $3dx^2-y^2$ 轨道能量应为多少？ (C)

- A. -12.90eV B. -54.40eV C. -13.60eV D. -24.18eV

7. 对氢原子波方程求解，下列叙述有错的是 ()

- A. 根据波函数的平方性，可确定 $|m|=0, 1, 2, \dots, l$ B. 可得复数解 $\psi_m(\varphi) = A e^{im\varphi}$
C. 由波方程复数解线性组合可得实数解 D. 根据波函数的归一化条件，可得 $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

8. 关于 CS_2 分子中的离域 π 键, 描述正确的是 (C)。

A. $1\pi_1^4$ B. $2\pi_1^5$ C. $2\pi_1^4$ D. $1\pi_1^3$ 

9. 对于丙二烯分子, 描述错误的是 (A)。

A. 分子存在对称中心 i

B. 分子内存在对称面

C. 分子点群为 D_{2d} D. 存在两个互相垂直的 π 键

10. $5f$ 的径向分布函数图与电子云图像总的节面数为 (C)。

A. 1, 3

B. 2, 3

C. 2, 4

D. 1, 4

$$n=5 \quad l=3 \\ n-l-1$$

11. 线性变分法处理 H^+ 时, 引入库仑积分 H_{aa} , 交换积分 H_{ab} 以及重叠积分 S_{ab} , R 为核间距。

下列论述有错的是 ()

A. H_{aa} 约等于 E_{H1s} B. R 值越大, S_{ab} 值越小C. R 值越大, $|H_{ab}|$ 值越大D. H_{ab} 是负值

$$6 \\ \text{sol: } 6-4$$

12. 若某基态原子的第 n 层只有 4 个电子, 试根据多电子体系轨道能级序, 推算该原子的第五层电子数为 (D)。

A. 8~18

B. 8

C. 32

D. 18

$$n+0.71$$

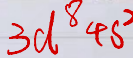
$$2 \quad 6 \\ \text{ss: } 5 \quad 5p=5-7 \\ \text{sp} \quad \text{d} \\ < 6.7$$

$$\text{sf} = 2/$$

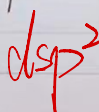
13. 对于极性双原子分子 AB , 如果分子轨道中的一个电子有 90% 的时间在 A 的原子轨道 ϕ_A 上, 10% 的时间在 B 的原子轨道 ϕ_B 上, 描述该分子轨道归一化的形式为 (D)。

A. $\psi = 0.1\phi_A + 0.9\phi_B$ B. $\psi = 0.9\phi_A + 0.1\phi_B$ C. $\psi = 0.949\phi_A + 0.316\phi_B$ D. $\psi = 0.994\phi_A + 0.11\phi_B$

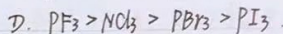
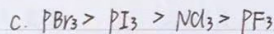
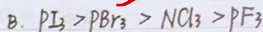
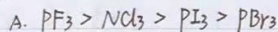
14. 关于络合离子 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 所属点群及中心原子的杂化方式, 描述正确的是 (B)。

A. D_{4h} , sp^3 B. D_{4h} , dsp^2 C. T_d , sp^3 D. C_{2v} , dsp^2 

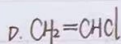
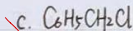
平面正方形



15. 使用 VSEPR 模型, 下列分子键角大小顺序正确的为 (B).



16. 下列氯化物中, 氯的活泼性最差的是 ().



17. 有关 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 离子的构型, 正确的是 (C).

A. 正四面体

B. 变形四面体

C. 平面正方形

D. 压平面四面体

18. 对于体心结构的点阵, 其正交晶胞又属于下列哪种晶系? ()

A. 四方晶胞

B. 立方晶胞

C. 六方晶胞

D. 正交晶胞

19. Li^{2+} 中的电子处于 $\psi = N_0 \sqrt{\frac{2}{a_0}} e^{-2r/3a_0} \frac{1}{\sqrt{3}} r^2 (3\cos^2\theta - 1)$ 描述的状态, 其轨道角动量在 z 轴的分量为 (A).

A. 0

B. $3\hbar$

C. $2\hbar$

D. $3\hbar^2 - 1$

20. 氧原子处于下列各状态: (1) $2p_x$, (2) $3d_{xz}$, (3) $2p_z$, (4) $3d_{z^2}$, (5) $4s_{3/2}$, 问哪些状态同时是 \hat{M}_l 和 \hat{M}_{l^2} 算符的本征态? (A).

A. 3, 4, 5

B. 1, 2, 5

C. 2, 4

D. 1, 3

二. 填空题 (36')

1. (4') 处于状态 $\psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$ 的一维势箱中粒子出现在 $0 - \frac{a}{4}$ 区间的概率为

$\int_0^{\frac{a}{4}} \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2\pi x}{a} dx$ (给出计算公式), 动量的平方平均值 p_x^2 为 $2m E_k$.

$2m \cdot \frac{9\hbar^2}{8m^2}$

2. (4') 在 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 分子中, 6个CO配体的 5σ 轨道形成6个 σ -型群轨道, 其中第5个 σ -型群轨道为 $L_5^\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5$ (其中 σ_i 中的下标*i*为CO分子的编号, 1和4号CO在x轴正负两端, 2和5号CO在y轴正负两端), 该轨道与Cr原子的 d_{xy} 轨道作用, 可以形成 π -配键。

3. (3') 储氢材料 $\text{Al}[\text{BH}_3]_3$ 分子中, 除了常规的B-H键外, 分子中存在 6 π -中心双键。

4. (2') 已知某烯烃的久期方程为:
$$\begin{cases} C_1X + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2X + C_3 + C_4 = 0 \\ C_2 + C_3X + C_4 = 0 \\ C_2 + C_3 + C_4X = 0 \end{cases}$$
 其中 $X = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 该烯烃的分子结构为 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$

5. (4') V^{2+} 基态最低的光谱支项为 ${}^4F_{3/2}$, 其对应的轨道角动量大小为 $2.5\hbar$ 。

6. (4') 若忽略电子间相互作用, d^4 组态在正八面体强场中的简并度为 3+2。设电子成对能为 P , 八面体场分裂能为 Δ_o , 则 d^4 组态的晶体场稳定能 (CFSE) = $-\frac{1}{5}\Delta_o + \frac{1}{2}P$ (要求写成 Δ_o 和 P 的主板形式)。

7. (4') 某晶体属于正交晶系, 其晶胞参数为 $a=500\text{pm}$, $b=1000\text{pm}$, $c=1500\text{pm}$, 其中有一个晶面在三晶轴上的截距都是 3000pm , 则晶面指标为 (1 2 3), 晶胞间距为 $\frac{1}{\sqrt{14}}$ 。

8. (3') Zr 晶体取立方最密堆积 A_3 , 晶胞中原子的分数坐标为 (0, 0, 0), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), 每个Zr原子的配位数为 12。

9. (4') N_2 是强配位体的根本原因是它以 2π 轨道与过渡金属形成 π -配键, 以 5σ 轨道与过渡金属配位形成 σ -配键。

10. (4') 对于双电子体系 $\begin{vmatrix} \downarrow & \downarrow \\ 2p_x & 2p_y \end{vmatrix}$, 其Slater行列式为 $\psi_{(1), (2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 2p_x(1)\alpha(1) & 2p_x(1)\alpha(1) \\ 2p_x(1)\alpha(2) & 2p_x(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$, 体系总的自旋磁量子数 (M_S) = 1。

$$\text{有 } 0 - (-3x + 4D_q + 6D_q) \\ 6D_q$$

$$1/5 \cdot (4x + 6D_q + P) \\ 0(6D_q - P)$$

$$S=1$$

$$2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

$$2\sqrt{2} \mu_B$$

三. 计算和简述题 (34)

1. (6) 对于 HF 分子,

① 写出原子单位制下, HF 分子中电子的薛定谔方程;

② 试用分子轨道理论, 绘制 HF 分子轨道的形成机制, 并解释 "HF 和 F 原子的电负性相同" 的实验事实.

$$1) \left(\sum_{i=1}^9 \frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^9 -\frac{1}{r_{iH}} + \sum_{i=1}^9 -\frac{1}{r_{iF}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^9 \frac{1}{r_{ij}} \right)$$

(2)

2. (7) 作为近似, 苯可以视为边长为 0.28 nm 的二维势阱, 若把苯中的 π 电子看作在此二维势阱中运动的粒子, 试计算苯中成键电子从基态跃迁到第一激发态的波长.

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8m l^2}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8m l^2} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)$$

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{a}$$

$$\psi' = \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin \frac{2\pi x}{a} \cdot \sin \frac{2\pi y}{a}$$

1. 1

1. 2

3. (6) Ni^{2+} 有两种配位化合物, 根据磁性测知 $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ 为顺磁性, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 为反磁性. 试推测两者的空间构型.

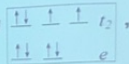
$Ni^{2+}: 3d^8$

课堂练习:

Ni^{2+} 有两种配位化合物, 根据磁性测试可知 $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ 是顺磁性, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 为反磁性, 试推测两者的空间构型.

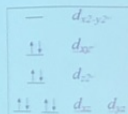
答: Ni^{2+} 的四配位结构可能是四面体或平面正方形.

Ni^{2+} , d^8 , 在四面体场, 排布为



表现为顺磁性.

Ni^{2+} , d^8 , 在平面正方形中, 排布为



表现为抗磁性.

4. (7) 灰锡属立方晶型，取金刚石结构，晶胞参数 $a = 358.9 \text{ pm}$ 。

① 写出晶胞体内的四个 Sn 的原子分数坐标。

② 已知 Sn 的原子量为 118.71，计算灰锡的密度。(单位取 g/cm^3)。

③ 已知白锡的密度为 7.29 g/cm^3 ，白锡转变成灰锡时体积是增加还是减小？计算体积改变的百分比。

① $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$

② $\frac{118.71 \times 8}{6.02 \times 10^{23} \times a^3} = 5.77$

$2r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$

③ $\rho = \frac{m}{V}$ 减小

5. (8) 线性结构的叠氮离子 N_3^- 存在 2 个离域 π 键， π -MO 及原子是一样的，如图右所示：

其中 α 为 N 原子 2p 轨道系数， β 为相邻两个 2p 轨道间的交换积分。

分。

① 计算该离子总的 π 电子离域能；

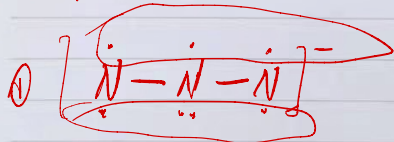
② 计算端位 N 原子上总的 π 电子密度；

③ 计算 N_3^- 离子中 N1 与 N2 原子间总的键级。

(提示：计算各能级时，

注意本体系存在 2 个离域 π 键)

$\alpha - \beta$
 \downarrow
 α
 \downarrow
 $\alpha + \beta$



② $\rho_1 = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.5$

$\times 2$

③ $\rho_{12} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{2} + 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 = 0.707$

$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$	$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$
$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$	$E_2 = \alpha$
$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$	$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$