

单电子近似 ~~X~~

-1.5

3. (4分) 在 C_2^+ 、 H_2^+ 、 He_2^+ 和 NO 分子中, 存在单电子 σ 键的是 H_2^+ , 存在单电子 π 键的是 C_2^+ , 存在三电子 σ 键的是 He_2^+ , 存在三电子 π 键的是 NO 。

4. (4分) 对氢原子 $1s$ 态, $(1)\psi^2$ 在 r 为 a_0 处有最大值; (2) 径向分布函数 $4\pi r^2\psi^2$ 在 r 为 a_0 处有极大值。

5. (4分) 写出原子单位制下, 氧原子中电子的薛定谔方程:

$$\left[\sum_{i=1}^8 \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^8 \frac{1}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^8 \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi = E \psi$$

6. (4分) 测不准关系可以表示为 $|\Delta x| \cdot |\Delta p_x| \geq \frac{h}{4\pi}$, 它的物理意义是 同时 微观粒子不可能有确定的位置和速度。

7. (6分) 5F_2 谱项的多重度为 5, 总轨道角动量为 $\sqrt{12} \hbar$, 在外磁场中将分裂成 5 个微观状态。

8. (6分) 试给出下列分子所属的点群: SO_2 C_{2v} , N_2O C_{2h} , CO_2 $D_{\infty h}$ 。

9. (4分) 若以 x 轴为键轴, s , d_{xy} , p_z , d_{xz} 四种轨道中, 能与 p_y 轨道有最大重叠的轨道是

d_{xy} , 形成 π 键。

10. (6分) 已知氢原子的 $\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a_0^3} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$, 它对应的原子轨道能大小为 -3.4 eV

轨道角动量大小为 $\sqrt{2} \hbar$, 轨道角动量与 z 轴的夹角为 90° 。

11. (2分) 判别分子有无旋光性的标准是 分子有元素转轴。

12. (4分) 体系电子的完全波函数可用 Slater 行列式表示, B 原子可能的 Slater 行列式波函数

为:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{120}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) & 2p_0(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) & 2p_0(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) & 2s(3)\beta(3) & 2p_0(3)\alpha(3) \\ 1s(4)\alpha(4) & 1s(4)\beta(4) & 2s(4)\alpha(4) & 2s(4)\beta(4) & 2p_0(4)\alpha(4) \\ 1s(5)\alpha(5) & 1s(5)\beta(5) & 2s(5)\alpha(5) & 2s(5)\beta(5) & 2p_0(5)\alpha(5) \end{vmatrix}$$

13. (2分) 试写出共轭分子 $H_2C=C(H)C(H)=CH_2$ 的 Hückel 行列式为:

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

三、辨析下列概念，试用最简洁的文字、公式或实例加以说明。
(每小题 5 分，共 10 分)

1. 简并态和非简并态

答：简并态是指具有相同能量的状态，非简并态是指能量不同的状态。

例如：三维立方势箱中， ψ_{111} , $\psi_{1\bar{1}1}$, $\psi_{11\bar{1}}$ 三种状态的能量相同，称这三种状态为简并态，即他们的能量是简并的；而 $\psi_{1\bar{1}\bar{1}}$, ψ_{112} 的能量即是不相同的，称这两种状态为非简并态。

2. 几率密度和几率

答：几率密度即 $|\psi|^2$ ，表示粒子在单位体积出现的几率。

几率即 $\int_V |\psi|^2 d\tau$ ，表示粒子在一个小体积内出现的几率，即几率密度对小体积元的积分。

三、计算题 (共 8 分)

请给出氧原子在下列情况下的光谱项，并排出能级高低。

(1) 考虑电子相互作用时的光谱项；(2) 考虑自旋-轨道相互作用时的光谱支项。

解：O 原子核外电子排布为： $1s^2 2s^2 2p^4$
2p 轨道有 4 个电子，其光谱项与光谱支项与 $2p^2$ 相同，只是能级序会有所不同。

m_l	1	0	-1
	2	1	0
	1	0	-1
	0	-1	-2
			m_s

L	S	J	光谱项	光谱支项
2	0	2	1D	1D_2
1	1	2, 1, 0	3P	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
0	0	0	1S	1S_0

0: 2p 为半充满后，则能级序为：

$$E(^3P_2) < E(^3P_1) < E(^3P_0) < E(^1D_2) < E(^1S_0)$$

二、填空题 (共 48 分)

1. (6 分) 原子轨道线性组合成分子轨道要遵循的原则有: 能量相近, 最大重叠, 对称性匹配。

2. (4 分) 若以 y 轴为键轴, s 、 d_{xy} 、 p_z 和 d_{xz} 四种轨道中, 能与 p_y 轨道有最大重叠的轨道是 s , 形成 σ 键。

3. (3 分) 从分子轨道理论出发, 简述共价键的本质:

离域效应。

4. (4 分) 顺式-二氯乙烯 ($\text{ClHC}=\text{CHCl}$) 分子属 C_{2v} 群, 其全部对称元素为 $E, C_2, 2C_v$ 。

5. (3 分) 苯分子具有 C_6 旋转轴, 该对称元素可以产生的对称操作有 $E, C_6, C_3, C_2, C_4, C_2, C_3, C_6$ 。

6. (3 分) 离域分子轨道和定域分子轨道的本质区别在于 离域分子轨道, 电子在整个分子内运动, 多中心; 定域分子轨道, 电子在化学键附近运动, 二中心。

7. (6 分) 试给出下列分子所属的点群: CCl_4 T_d 群, CHCl_3 C_{3v} , CH_2Cl_2 C_{2v} 。

8. (8 分) 在 C_2^+ 、 H_2^+ 、 He_2^+ 和 NO 分子中, 存在单电子 σ 键的是 H_2^+ , 存在三电子 σ 键的是 He_2^+ , 存在单电子 π 键的是 C_2^+ , 存在三电子 π 键的是 NO 。

9. (3 分) 判别分子有无旋光性的标准是 是否有象转轴。

10. (8 分) 在分子轨道理论中, 假设 ϕ_i 和 ϕ_j 是发生相互作用的两个原子轨道 ($i \neq j$), 则积分

$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_i d\tau = H_{ji}$ 被称为 交换积分, 表示的物理意义是 ϕ_i, ϕ_j 原子轨道相互重叠引起的能量下降。积分 $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = \int \phi_j \phi_i d\tau = S_{ji}$ 。

(写出积分的形式) 被称为重叠积分, 表示的物理意义是 ϕ_i, ϕ_j 原子轨道相互重叠程度。

三. 计算题和简述题 (共 22 分):

12

1. N_2 的键能 (7.37 eV) 比 N_2^+ 的键能 (6.34 eV) 要大, 但 O_2 的键能 (5.08 eV) 却比 O_2^+ 的键能 (6.48 eV) 小。请写出 N_2 , N_2^+ , O_2 , O_2^+ 基态的电子组态, 并结合分子轨道理论解释这个事实。

(本题 12 分)

解: 电子组态

$$N_2: (1s)^2 (1s^*)^2 (2s)^2 (2s^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (2p_x)^2 \quad \text{键级: } \frac{1}{2}(10-4)=3$$

$$N_2^+: (1s)^2 (1s^*)^2 (2s)^2 (2s^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (2p_x)^1 \quad \text{键级: } \frac{1}{2}(9-4)=2.5$$

$$O_2: (1s)^2 (1s^*)^2 (2s)^2 (2s^*)^2 (2p_x)^2 (\pi_{2py})^1 (\pi_{2pz})^1 (\pi_{2py}^*)^1 (\pi_{2pz}^*)^1 \quad \text{键级: } \frac{1}{2}(10-6)=2$$

$$O_2^+: (1s)^2 (1s^*)^2 (2s)^2 (2s^*)^2 (2p_x)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^1 \quad \text{键级: } \frac{1}{2}(10-5)=2.5$$

键级越大越稳定。

N_2 的键级比 N_2^+ 大, 所以 N_2 比 N_2^+ 稳定, N_2 键能比 N_2^+ 大。

O_2 的键级比 O_2^+ 小, 所以 O_2 不如 O_2^+ 稳定, O_2 键能比 O_2^+ 小。

10

2. 量子数为 n 和 l 的支壳层最多能填入多少电子? 写出原子单位制下 Be^+ 中电子的 Schrödinger 方程以及 Be 原子处于激发态 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 时的反对称完全波函数 (Slater 行列式)。(本题 10 分)

解

支壳层最多能填入: $(2l+1) \times 2 = 4 \times 2 = 8$ 个电子

$$Be^+: \left[\left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2} \nabla_1^2 \right) + \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{r_1} \right) + \left(\frac{1}{2} \frac{3}{r_1} \frac{1}{r_2} \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \psi = E \psi$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1) \alpha(1) & 1s(1) \beta(1) & 2s(1) \alpha(1) & 2p_1(1) \beta(1) \\ 1s(2) \alpha(2) & 1s(2) \beta(2) & 2s(2) \alpha(2) & 2p_1(2) \beta(2) \\ 1s(3) \alpha(3) & 1s(3) \beta(3) & 2s(3) \alpha(3) & 2p_1(3) \beta(3) \\ 1s(4) \alpha(4) & 1s(4) \beta(4) & 2s(4) \alpha(4) & 2p_1(4) \beta(4) \end{vmatrix}$$

可以判定 CO、CN 的分子轨道与 N₂ 相似? (C)
(B) Franck-Condon 原理

8. 下列分子轨道哪个不是 CH₄ 分子中电子的离域分子轨道? (B)

(A) $\Psi = c_1\phi_{2p_x}^C + c_2\phi_{1s}^{H_a} - c_3\phi_{1s}^{H_b} + c_4\phi_{1s}^{H_c} - c_5\phi_{1s}^{H_d}$

(B) $\Psi = c_1\phi_{2s}^C + c_2\phi_{2p_x}^C + c_3\phi_{2p_y}^C + c_4\phi_{2p_z}^C + c_5\phi_{1s}^{H_a}$

(C) $\Psi = c_1\phi_{2p_x}^C + c_2\phi_{1s}^{H_a} - c_3\phi_{1s}^{H_b} + c_4\phi_{1s}^{H_c} - c_5\phi_{1s}^{H_d}$

(D) $\Psi = c_1\phi_{2p_x}^C + c_2\phi_{1s}^{H_a} - c_3\phi_{1s}^{H_b} - c_4\phi_{1s}^{H_c} + c_5\phi_{1s}^{H_d}$

9. 利用以下哪一原理, 可以判定 CO、CN 的分子轨道与 N₂ 相似? (C)

(A) 轨道对称性守恒原理

(B) Franck-Condon 原理

(C) 等电子原理

10. 下列分子属于 D_{3h} 群的是 (B)

(A) 非交错非重叠式 CH₃-CF₃

(B) 重叠式乙烷

(C) 非交错非重叠式乙烷

(D) 交错式乙烷

11. 下列哪个可能是等性的 d²sp³ 杂化轨道的波函数 (A)

(A) $\psi = \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_s + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_p + \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_d$

(B) $\psi = \frac{1}{2}\phi_s + \frac{1}{4}\phi_p + \frac{1}{3}\phi_d$

(C) $\psi = \frac{1}{6}\phi_s + \frac{1}{2}\phi_p + \frac{1}{3}\phi_d$

(D) $\psi = \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_s + \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_p + \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_d$

12. 下列哪个分子具有顺磁性 (B)

(A) Cl₂

(B) O₂⁺

(C) CN[·]

(D) HCl

13. 下面哪组分子都有偶极矩 (C)

(A) PCl₃ 和 BF₃

(B) H₃BO₃ 和 BF₃

(C) PCl₃ 和 *cis*-ClHC=CHCl

(D) H₃BO₃ 和 *cis*-ClHC=CHCl

14. 使用 VSEPR 模型, 判断下列分子键角的大小 (B)

(A) NF₃ > NH₃ > PF₃

(B) NH₃ > NF₃ > PF₃

(C) PF₃ > NF₃ > NH₃

15. 下列分子中哪一个顺磁性最大 (C)

(A) N₂⁺

(B) Li₂

(C) B₂

(D) C₂

(E) O₂⁺

4. (4分) 反式二氯乙烯 ($\text{ClHC}=\text{CHCl}$) 分子属 C_{2h} 群, 其全部对称元素为

E, C_2, σ_h, i

5. (3分) 苯分子具有 C_6 旋转轴, 该对称元素可以产生的对称操作有 $E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5$

6. (3分) 杂化轨道和分子轨道的本质区别在于, 分子轨道只是原子轨道进行简单的线性组合, 杂化轨道改变了原来的原子轨道

7. (6分) 试给出下列分子所属的点群: SO_2 C_{2v} , CO_2 $D_{\infty h}$, BF_3 D_{3h}

8. (8分) 在 C_2^+ 、 H_2^+ 、 He_2^+ 和 NO 分子中, 存在单电子 σ 键的是 H_2^+ , 存在三电子 σ 键的是 He_2^+ , 存在单电子 π 键的是 C_2^+ , 存在三电子 π 键的是 NO

9. (3分) 判别分子有无旋光性的标准是看其是否能在与镜面映像完全重合

10. (5分) 在分子轨道理论中, 假设 ϕ_i 和 ϕ_j 是发生相互作用的两个原子轨道, 则积分

$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_i d\tau = H_{ji}$ 被称为 交换积分, 表示的物理意义是 ϕ_i 与 ϕ_j 发生相互作用时降低的能量

三. 计算题和简述题 (共 25 分):

1. 试用分子轨道理论解释 N_2^+ 能稳定, 并且给出其化学键特征。判断其键长与中性分子 N_2 的相对大小? 同时计算 N_2^{2+} 的自旋磁矩。

解: N_2^+ : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2pz})^1$

1个双电子 σ 键, 两个三电子 π 键

键级 $\frac{1}{2} (10 - 6) = 2$

而中性 N_2 分子键级为 $\frac{1}{2} (10 - 4) = 3$

\Rightarrow 中性分子 N_2 的键长较短

$\mu = 2\sqrt{s(s+1)} \mu_B = 2\sqrt{3} \mu_B$

2. 用 HMO 法处理环戊二烯基(-1)离子, 其久期方程的解为 $x = -2, -0.618, -0.618, 1.618, 1.618$ 。

(1) 写出环戊二烯基(-1)离子的 Hückel 行列式及离域 π 键类型; (2) 计算体系 π 电子能量; (3) 计算离域能。

(本题 12 分)

解: (1)

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

π_5^6

$$(2) \quad x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 1.618\beta$$

$$\Rightarrow E_{\pi} = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 6\alpha + 2\beta$$

$$(3) \quad E_{1\pi} = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

$$\text{离域能} = E_{\pi} - E_{1\pi} = 4\alpha$$

苏州大学 结构化学 (一) 课程 期中考试试卷 共 4 页

考试形式 闭卷

2016 年 5 月

院系 材料与化学化工学部

年级 13 级

专业 化学

学号 1309401051

姓名 陆燕华

成绩 98

一、选择题 (每题 2 分, 共 30 分)

- 以 x 轴为键轴, 按对称性匹配原则, 两原子各提供 $3d_{xy}$ 轨道, 两者可形成的 MO 类型为..... (B)

(A) σ (B) π (C) δ (D) $\sigma-\pi$
- 通过变分法计算得到的微观体系的能量总是..... (C)

(A) 等于真实基态能量。 (B) 大于真实基态能量。
(C) 不小于真实基态能量 (D) 小于真实基态能量。
- N_2 , O_2 和 F_2 三种分子的键长顺序为..... (B)

(A) $O_2 > F_2 > N_2$ (B) $F_2 > O_2 > N_2$
(C) $O_2 > N_2 > F_2$ (D) $F_2 > N_2 > O_2$
- 下列分子轨道呈现 (u) 对称性的有..... (D)

(A) F_2 中的 π^* (B) NO 中的 σ^*
(C) CO 中的 5σ (D) O_2 中的 π
- 对氢原子基态的 Θ 和 Φ 函数, “ $\int_0^\pi \Theta^2 d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^2 d\phi = 1$ ” 对吗? (错)

(A) 对 (B) 错 (C) 对 (D) 错
- 已知一氢原子波函数 ϕ_{nlm} , 已知其有两个节面, 一个是中心在原点的球面, 另一个是 xy 平面, 则这个波函数的 n , l 和 $|m|$ 分别为..... (A)

(A) 3, 1, 0 (B) 4, 1, 0
(C) 4, 1, 1 (D) 2, 1, 1
- 下面同属于 O_h 点群的分子是? (C)

(A) C_{60} 和 SF_6 (B) 甲烷和立方烷
(C) SF_6 和立方烷 (D) C_{60} 和立方烷

10. 烯丙基阳离子的三个 π 分子轨道如下, 则 C_1-C_2 键级以及 C_1 原子的自由价分别为....(D)
- $$\Psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3; \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3; \quad \Psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3,$$
- (A) 0.707, 1.025 (B) 1.000, 1.025
(C) 1.500, 0.025 (D) 1.707, 1.025 (E) 2.000, 0.025

11. OF , OF^+ , OF^- 三种粒子中, 键级顺序为.....(B)
- (A) $P_{OF} > P_{OF^+} > P_{OF^-}$ (B) $P_{OF^+} > P_{OF} > P_{OF^-}$
(C) $P_{OF^-} > P_{OF} > P_{OF^+}$ (D) $P_{OF^+} > P_{OF^-} > P_{OF}$

12. 以 x 轴为键轴, 按对称性匹配原则, 两原子各提供 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道时, 两者可形成的 MO 类型为.....(B)
- (A) σ (B) π (C) δ (D) $\sigma-\pi$

13. 通过变分法计算得到的微观体系的能量总是.....(C)
- (A) 等于真实基态能量。 (B) 大于真实基态能量。
(C) 不小于真实基态能量。 (D) 小于真实基态能量。

14. 下列分子轨道何者不是 CH_4 分子中电子的离域轨道?(B)
- (A) $\Psi = c_1\phi_{2p_x}^C + c_2\phi_{1s}^{H_a} - c_3\phi_{1s}^{H_b} + c_4\phi_{1s}^{H_c} - c_5\phi_{1s}^{H_d}$
(B) $\Psi = c_1\phi_{2s}^C + c_2\phi_{2p_x}^C + c_3\phi_{2p_y}^C + c_4\phi_{2p_z}^C + c_5\phi_{1s}^{H_a}$
(C) $\Psi = c_1\phi_{2p_x}^C + c_2\phi_{1s}^{H_a} - c_3\phi_{1s}^{H_b} + c_4\phi_{1s}^{H_c} - c_5\phi_{1s}^{H_d}$
(D) $\Psi = c_1\phi_{2p_x}^C + c_2\phi_{1s}^{H_a} - c_3\phi_{1s}^{H_b} - c_4\phi_{1s}^{H_c} + c_5\phi_{1s}^{H_d}$

15. 利用以下哪一原理, 可以判定 CO 、 CN 的分子轨道与 N_2 相似?(C)
- (A) 轨道对称性守恒原理 (B) Franck-Condon 原理 (C) 等电子原理

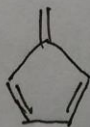
+42.5

二、填空题 (共 45 分)

1. (6 分) 原子轨道线性组合成分子轨道的要遵循的原则有: 对称性匹配, 能量相近, 最大重叠。

2. (4 分) 若以 x 轴为键轴, s 、 d_{xy} 、 p_z 和 d_{xz} 四种轨道中, 能与 p_y 轨道有最大重叠的轨道是 d_{xy} , 形成 π 键。

3. (3 分) 某共轭分子的 Hückel 行列式为:



则其可能的结构为: _____。

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

10. 使用 VSEPR 模型, 判断下列分子键角的大小..... (B)
 (A) $\text{NH}_3 > \text{NF}_3 > \text{PF}_3$ (B) $\text{NF}_3 > \text{NH}_3 > \text{PF}_3$ (C) $\text{PF}_3 > \text{NF}_3 > \text{NH}_3$
11. 下列分子中哪一个顺磁性最大? (C)
 (A) N_2^+ (B) Li_2 (C) B_2 (D) C_2 (E) O_2^+
12. 就氢原子波函数 ϕ_{2p_x} 和 ϕ_{4p_x} 两状态的图象, 下列说法正确的是 (B)
 (A) 界面图相同 (B) 电子云图相同
 (C) 径向分布图相同 (D) 角度分布图相同
13. 在有外磁场作用下, 多电子原子的能量与下列哪些量子数有关? (A)
 (A) n, l (B) n, l, m (C) n (D) n, m
14. 已知某类氢离子的实波函数为 $\psi = \frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{zr}{a_0}\right) \left(\frac{z}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0} r \sin\theta \cos\varphi$,
 试确定该轨道的轨道名称..... (A)
 (A) $3p_x$ (B) $3p_y$ (C) $3p_z$
15. 已知 $\Psi = R \times Y = R \times \Theta \times \Phi$, 其中 R, Θ, Φ, Y 皆已归一化, 则下列式中哪些成立? (D)
 (A) $\int_0^\pi \Theta^2 d\theta = 1$ (B) $\int_0^\infty R^2 dr = 1$
 (C) $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y^2 d\theta d\phi = 1$ (D) $\int_0^\pi \Theta^2 \sin\theta d\theta = 1$
16. 谱项 3P 的可能微观状态共有..... (C)
 (A) 15 (B) 3 (C) 9 (D) 10
17. 下列哪种分子与立方烷具有完全相同的对称性..... (B)
 (A) C_{60} (B) 金刚烷 (C) SF_6
18. 利用以下哪一原理, 可以判定 CO 、 CN 的分子轨道与 N_2 相似..... (C)
 (A) 轨道对称性守恒原理 (B) Franck-Condon 原理 (C) 等电子原理
19. Cl 原子基态的光谱项为 2P , 其能量最低的光谱支项为..... (A)
 (A) $^2P_{3/2}$ (B) $^2P_{1/2}$ (C) $^2P_{3/2}$ 或 $^2P_{1/2}$, 二者能量相同
20. 判断: 既不存在 C_n 轴, 又不存在 σ_h 时, S_n 轴必不存在。..... (X)

二、填空题 (共 52 分)

1. (3 分) 原子轨道线性组合成分子轨道的要遵循的原则有: 能量相近,
对称性匹配, 最大重叠。
2. (3 分) H_2^+ 的 $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$, 该算符中采用了哪些近似? 核固定近似

2014 年 5 月
院系 材料与化学化工学部 年级 11 级 专业 化学

学号 1109401027 姓名 郭斌 成绩

89

一、选择题 (每题 1.5 分, 共 30 分)

1. 氢原子轨道 Ψ_{420} 的径向部分和角度部分的节面数分别为.....(C)
(A) 2, 2 (B) 2, 1 (C) 1, 2 (D) 1, 1
2. 在光电效应实验中, 光电子动能与入射光的哪个物理量呈线性关系?(B)
(A) 波长 (B) 频率 (C) 振幅
3. 在长 $l=1.0\text{ nm}$ 的一维势箱中运动的 He 原子, 其德布罗意波长的最大值是.....(C)
(A) 1.0 nm (B) 1.5 nm (C) 2.0 nm (D) 2.5 nm
4. 下列哪一项能清晰描述分子中电子的运动状态?(C)
(A) 分子中电子在空间运动的波函数
(B) 分子中单个电子空间运动的波函数
(C) 分子中单电子完全波函数(包括空间运动和自旋运动)
(D) 原子轨道线性组合成的新轨道
5. OF , OF^+ , OF^- 三种粒子中, 键级顺序为.....(B)
(A) $P_{\text{OF}} > P_{\text{OF}^+} > P_{\text{OF}^-}$ (B) $P_{\text{OF}^+} > P_{\text{OF}} > P_{\text{OF}^-}$
(C) $P_{\text{OF}^-} > P_{\text{OF}} > P_{\text{OF}^+}$ (D) $P_{\text{OF}^+} > P_{\text{OF}^-} > P_{\text{OF}}$
6. Li^+ 的 $3s$ 和 $3p$ 轨道能量的大小为.....(C)
(A) $E_{3p} = E_{3s}$ (B) $E_{3p} < E_{3s}$ (C) $E_{3p} > E_{3s}$
7. 氢原子波函数 Ψ_{2p_x} 是 \hat{H} , \hat{M}_l^2 , \hat{M}_l 算符中哪几个算符的本征函数?(B)
(A) \hat{H} , \hat{M}_l^2 , \hat{M}_l (B) \hat{H} , \hat{M}_l^2 (C) \hat{H} , \hat{M}_l (D) \hat{H}
8. 通过变分法计算得到的微观体系的能量总是.....(C)
(A) 等于真实基态能量。 (B) 大于真实基态能量。
(C) 不小于真实基态能量。 (D) 小于真实基态能量。
9. 三维立方势箱中 12 个电子的体系的多重度 ($2S+1$) 为.....(A)
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

考试形式 闭卷 2015年5月

院系 材料与化学化工学部 年级 12级 专业 化学

学号 1209401003 姓名 张东伟 成绩 81

(+22)

一、选择题(每题2分,共30分)

1. 某稳定的富烯 π 电子的 HOMO 轨道为:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6 \quad (\Psi \text{ 尚未归一化}),$$

则 HOMO 轨道上 C_1 原子的电荷密度为..... (D)

- (A) $\frac{2c_1}{\sum c_i^2}$ (B) $\frac{2c_1^2}{\sum c_i^2}$ (C) $2c_1$ (D) $2c_1^2$

2. 对 O_3 分子,描述正确的是..... (D)

- (A) 平面线性分子, 2个 Π_3^4 ; (B) 平面折形分子, 2个 Π_3^4
(C) 平面线性分子, 1个 Π_3^4 ; (D) 平面折形分子, 1个 Π_3^4

3. 下列轨道何者不可能是 C 原子的 sp^2 杂化轨道?..... (A)

- (A) $\Psi = \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{2s}^C + \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_{2p_z}^C$ (B) $\Psi = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_{2s}^C + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{2p_z}^C$
(C) $\Psi = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_{2s}^C - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{2p_z}^C - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{2p_y}^C$ (D) $\Psi = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_{2s}^C - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{2p_z}^C + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{2p_y}^C$

4. 平面分子 2, 4, 6-三硝基苯酚中离域 Π 键为..... (C)

- (A) Π_7^9 (B) Π_{15}^{18} (C) Π_{16}^{20} (D) Π_{16}^{22}

5. 下列分子属于 D_3 群的是..... (C)

- (A) BF_3 (B) NH_3
(C) 非交错非重叠式乙烷 (D) 交错式乙烷

6. 下列分子轨道呈现对称性(g)的有..... (C)

- (A) NO 中的 σ^* (B) F_2 中的 π^*
(C) CO 中的 5σ (D) F_2 中的 π

7. 判断:既不存在 C_n 轴,又不存在 σ_h 时, S_n 轴必不存在..... (X)

8. 下列哪种分子与立方烷具有完全相同的对称性?..... (C)

- (A) C_{60} (B) 甲烷 (C) SF_6

9. 使用 VSEPR 模型,判断下列分子键角的大小..... (C)

- (A) $NH_3 > NF_3 > PF_3$ (B) $NF_3 > NH_3 > PF_3$ (C) $PF_3 > NF_3 > NH_3$