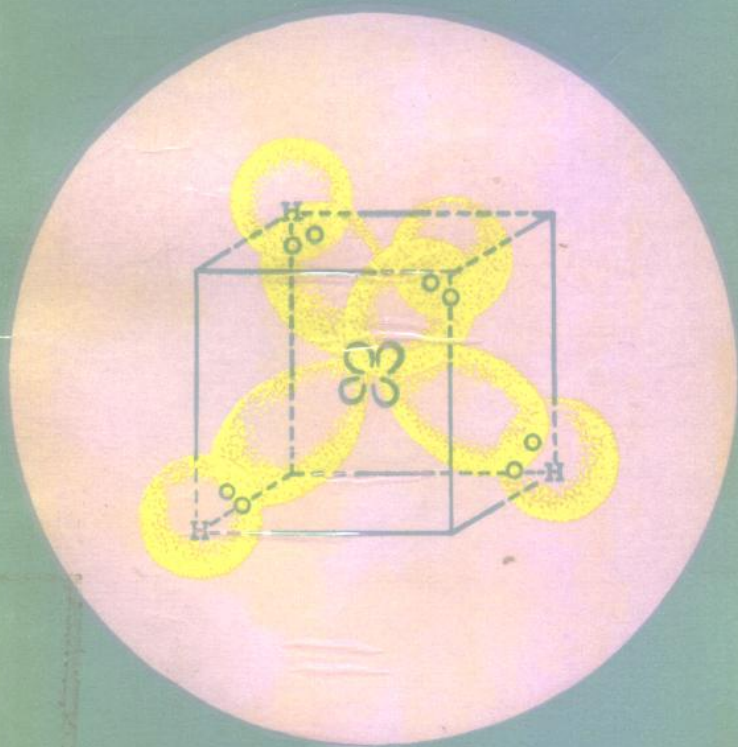


结构化学500题解

● 刘国范 王宗一 编译
● 刘祁涛 校审



辽宁大学出版社

结 构 化 学 500 题 解

刘国范 王宗一 编译

刘祁涛 校审

辽 宁 大 学 出 版 社

一九八九年·沈阳

责任编辑 徐 速
封面设计 刘桂湘
插图 本 忠
责任校对 任 人

结构化学 500 题解

刘国范 王宗一 编译
刘祁涛 校审

辽宁大学出版社出版 (沈阳市崇山西路 3 段 4 号)
辽宁省新华书店发行 沈阳市建工印刷厂印刷

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张: 10.5 字数: 240 千
1989 年 2 月第 1 版 1989 年 2 月第 1 次印刷
印数: 1—1200

ISBN 7-5610-0560-1
Q·21 定价: 4.20

内 容 简 介

全书分五章共 501 道题和解答，其中第一章量子力学基础和原子结构 124 题；第二章分子结构 124 题；第三章群论基础和分子对称性 57 题；第四章分子的电磁性质和结构分析 106 题；第五章晶体结构 90 题。每题均有答案或解题过程，内容丰富，解题精炼，适应面宽，可供化学、化工类专业学生学习参考，对化学教师均有参考价值。

编译者的话

结构化学是我国高等学校化学和化工等专业的一门理论性较强、运用数学计算较多的基础课。随着化学科学向微观、定量的发展，为使学生适应时代和工作的需要，在校期间加强结构化学的学习很有必要。其中运用所学理论，提高解题能力是一个突出问题。在结构化学的教学中，常有学生反映课堂上教师讲的概念、公式都很明白，但是，一做习题就感到无从下手，或者算不出正确结果。为了帮助学生和自学的同志学习如何运用结构化学的理论、原理和实验方法，解决实际问题的思路和作法，也为了给教师提供教学参考资料，我们从国外有关教材、专著中选译了五百道结构化学学习题及求解过程与答案。按着我们教学习惯分五章汇编成册，以供学习参考。

在选题中，我们注意到了结构化学的特点。根据统编教学大纲的内容和要求，结合我们参加四次全国结构化学教学讨论会的启发与受益。本着由浅入深，易、难结合的原则，并考虑到了知识的连贯性与独立性，注意保持原文题意和图示。该书中收集到的较难习题，对报考研究生和研究生的学习也会有所助益的。

本书在编译过程中，得到有关各方面同志们的热情支持和帮助，在此表示深切的感谢。

由于编译者水平所限，选材和翻译中都难免错误和不当，敬希读者批评、指正。

编译者

1988年6月

目 录

第一章	量子力学基础和原子结构习题·····	(1)
第一章	量子力学基础和原子结构习题解答·····	(24)
第二章	分子结构习题·····	(71)
第二章	分子结构习题解答·····	(102)
第三章	群论基础和分子对称性习题·····	(154)
第三章	群论基础和分子对称性习题解答·····	(172)
第四章	分子的电磁性质和结构分析习题·····	(196)
第四章	分子的电磁性质和结构分析习题解答·····	(217)
第五章	晶体结构习题·····	(252)
第五章	晶体结构习题解答·····	(271)
附 录		
1.	一些基本的物理常数·····	(302)
2.	单位换算·····	(302)
3.	单位前缀的意义·····	(304)
4.	化学中重要对称群的特征标表·····	(304)
5.	常用的积分公式·····	(326)
6.	参考书目·····	(327)

第一章 量子力学基础和

原子结构习题

1. 在下面三个小题中, 每个小题有四个供选择的答案(a)、(b)、(c)、(d), 请选择一个最准确的答案, 请仔细阅读原文。

(1) Rutherford、Geiger 和 Marsden 进行了一系列实验。他们用一束氦核(α 粒子)射向很薄的金箔片上。他们发现金箔(a)使直接射在金箔片上大多数 α 粒子束都发生了很大的偏转(b)只有少数粒子束产生了偏转且偏转程度很小(c)大多数粒子束发生偏转但偏转程度很小(d)非常少的粒子发生了偏转但偏转程度很大。

(2) 从上题结论中卢瑟福总结出(a)电子是具有质量的微粒(b)原子中荷正电的部分是非常小而又很重的微粒(c)原子的荷正电部分以接近光速的速度运动(d)电子的直径近似等于核的直径。

(3) 下面涉及氢原子的玻尔理论的论述哪一个是错误的?

(a) 理论成功地解释了观察到的氢原子的发射和吸收光谱。

(b) 理论要求氢原子中的电子的能量越高其运动速度越大。

(c) 理论要求氢原子中电子的能量只能够取某些不连续的数值。

(d) 理论要求氢原子中电子到核的距离只能是某些不

连续的数值。

2. 有二个氢原子，其中第一个氢原子的电子在 $n = 1$ 玻尔轨道上；另一个氢原子的电子在 $n = 4$ 玻尔轨道上。问 (a) 哪一种氢原子具有基态电子组态？(b) 哪一个原子中电子运动速度较大？(c) 哪一个轨道半径较大？(d) 哪一个原子势能较低？(e) 哪一个原子的电离能较高？

3. 根据玻尔理论，证明一个已知轨道的能量和它的半径乘积为一常数，并计算这个常数（即得出一个数），同时注明单位。

4. 简单的玻尔模型是把电子作为在氢核周围的圆形轨道上运动的粒子处理。请导出其方程，并计算在第一玻尔轨道上电子的速度。

5. 请说明若主量子数 n 的值增加到 2 倍时，氢原子玻尔轨道中的一个电子的速度如何变化？

6. 根据玻尔理论氢原子的势能（不是电子的总能量）为 27eV ，以 27eV 为单位，则 He^+ 的电离势将是多少？请说明理由。

7. Na 的第一电离势约为氢原子的 $\frac{2}{5}$ ，假定将含有效核电荷 Z_{eff} 的玻尔方程用于 Na 的外层电子，与 Na 电离能对应的 Z_{eff} 值是多少？并说明理由。

8. Na 的外层电子的电离能为 0.2 原子能量单位。把 Na 原子当作一个类氢核加上外电子来处理，试求作用在该电子上的有效核电荷。

9. 按照玻尔理论计算 Li 的价电子的有效核电荷，已知该电子电离能为 5.4eV 。

10. 基态锂的电子组态是 $1s^2 2s^1$ 。当锂在火焰中加热，

它发射出明亮的红色光，这种红色是670.8nm波长的发射所产生的。在更长的波长范围内没有发射光。(a)对在670.8nm波长下的发射光提出可能的解释。〔提示：1s²电子并没涉及到〕，(b)这种发射光的频率为多大？(c)波数为多大(cm⁻¹)？(d)以千卡/摩尔为单位时，能量为多少？

11. 计算每个光子及每摩尔光子的能量，光子的波长分别是：

(a) 600nm (红光) (b) 550nm (黄光)

(c) 400nm (蓝光) (d) 200nm (紫光)

(e) 150nm (x—射线) (f) 1cm (微波)

12. 计算上题中光子的动量。如果光子和氢原子相碰撞算被氢原子所吸收，那么原来静止的氢原子将获得多大的速度？

13. 钠灯发射出的光是黄色的(550nm)，如果功率是(a) 1W (b) 100W，那末钠灯每秒钟发出多少光子？

14. 光电效应的基本方程是：

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi(M)$$

$\Phi(M)$ 是电子从金属表面逸出所需要的能量称为金属的功函数，金属铯的功函数是2.14eV，当用(a) 700nm(b) 300nm的光照射到金属铯上时，计算逸出电子的动能和速度。

15. 光电效应是光电子波谱学的理论基础，波长为150pm的x—射线光子打进原子的内部并弹出一个电子。测出电子的速度是 $2.14 \times 10^7 \text{ms}^{-1}$ ，问原子中电子的束缚程度如何？

16. 求下述情况粒子的德布罗意波波长。

- (a) 质量为1g运动速度为1cms⁻¹的粒子。
- (b) 质量为1g运动速度为100kms⁻¹的粒子。
- (c) 室温下容器中的氮原子。
- (d) 被电位差为100V, 1KV, 100KV加速的电子。

17. 已知一个粒子的德布罗意波长 $\lambda = \frac{h}{p}$, 其中P表示粒子的动量。证明氢原子的玻尔轨道是圆形的, 其周长为具有此动量的电子的德布罗意波长的整数倍。

18. 可以证明玻尔轨道圆周长是具有一定能量的电子的德布罗意波长的整数倍, 请计算在氢原子的玻尔轨道中的一个电子的能量, 如果轨道的周长为该电子的德布罗意波长的三倍。能量可以原子能量单位给出, 即氢原子的 $n=1$ 的状态的能量作为能量单位。

19. 一个电子限制在数量级和原子的直径相同的线性区域内 (约为0.1nm) 运动, 求其线性动量和速度的不确定性。

20. 设某一粒子在长度为10nm的一维势箱中运动, 其运动波函数为:

$$\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$

求在下述情况下发现粒子的几率。

- (a) 在 $x=4.95$ 和 $x=5.95$ nm 之间。
- (b) 在 $x=1.95$ 和 $x=2.05$ nm 之间。
- (c) 在 $x=9.90$ 和 $x=10.00$ nm 之间。
- (d) 在势箱的右半区域。
- (e) 在势箱中间的三分之一范围内。

21. 对一个拘禁在长为1.0nm的分子中的电子, 问

- (a) 电子的最小能量是多少?
- (b) 从此态跃迁的最小激发能量是多大?
- (c) 在 $x=0.49\text{nm}$ 和 $x=0.51\text{nm}$ 之间的范围内找到粒子的几率是多大?
- (d) 求在 $x=0$ 和 $x=0.2\text{nm}$ 之间的范围内发现粒子的几率。

22. 一维势箱中粒子 (质量为 m) 的能级公式如下:

$$E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$$

如果此粒子是一个电子, 势箱为一长共轭分子, $L = 1\text{nm}$ ($10\text{\AA}$), 求能级差, 当 (a) $n=2, n=1$ (b) $n=6, n=5$, 分别以 J、KJ/mol、eV、 cm^{-1} 来表示。

23. 可以电子在一维势箱的波动力学图象来处理共轭链烃的能级。由此方法证明当丁二烯聚合成辛四烯时, 激发到第一激发态的波长将增加多少倍?

24. 萘 (4 个熔合在一起的苯环) 具有 16 个 π 电子, 可以认为这些电子是在一个边长为 $8\text{\AA}$ 的矩形箱中自由运动。计算电子跃迁到第一激发态时的能量, 单位用 KK (或者 KJ 摩尔 $^{-1}$)。已知在 $8\text{\AA}$ 的一维势箱中 $n=1$ 时的电子能量是 4.75KK (或 56.82KJmol^{-1})。

25. 在一维势箱中一个粒子的能量是 $E = h^2 / 8ma^2$ (a 为此箱的长度), $n=1$ 。证明此粒子动量 P 和 a 的乘积的数量级和 h 的数量级相同, 忽略相对论效应。

25. 在长度为 $3\text{\AA}$ 的一维势箱中的电子, 其基态的能量约为 4eV , 氢原子的半径约为 $1\text{\AA}$, 作一个很粗糙的近似, 假定氢原子的电子在边长为 $1\text{\AA}$ 的三维势箱中, 计算此时氢

原子电子的能量。

27. 一个边长为 $10\text{\AA}$ 的立方箱中有 8 个电子，应用简单势箱中粒子理论，计算体系第一个激发态的 ΔE 值。

28. 一个线性的共轭体系，即 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 在此链中含有 P 个碳原子， $\text{C}-\text{C}$ 间的平均距离可以认为是 $1.5\text{\AA}$ （忽略末端效应），若基态跃迁到第一激发态的 $\Delta E = 2\text{ eV}$ ，试根据势箱中粒子处理方法说明 P 的值一定为多少？

29. 在一个三维势箱中边长 $L_x = L_y = \frac{1}{2}L_z$ ，求量子数为 $n_x=1, n_y=2, n_z=2$ 和 $n_x=1, n_y=1, n_z=4$ 状态时的能量，你能猜到偶然简并的含义吗？

30. 对下列波函数进行归一化

(a) $\sin \frac{n\pi x}{L}$ $0 \leq x \leq L$

(b) 常数 C $-L \leq x \leq L$

(c) $\exp(-r/a_0)$ 三维空间

(d) $x \exp(-r/2a_0)$ 三维空间

31. 算符 $\hat{A} = x \frac{d}{dx}$ ， $\hat{B} = x^2 \frac{d^2}{dx^2}$ ，问这两个算符是否对易？

32. 下列函数中哪些是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数？

(a) x^2 (b) $\exp(-3.4x^2)$

(c) 37 (d) $\exp x$

(e) $\sin(ax)$, (f) $\cos(4x) + i\sin(4x)$

33. 下列函数中哪些是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数，如果是求

其本征值。

(a) $\exp(ikx)$ (b) $\cos kx$ (c) k

(d) kx (e) $\exp(-\alpha x^2)$

34. 上题各函数中哪些也是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 算符的本征函数, 哪些仅是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数? 如果是求出本征值。

35. 证明一维势箱中粒子运动的波函数不是动量 P_x 的本征函数。

36. 对于一维势箱中粒子的能量算符和动量算符是否对易?

37. 在一个长为 l 的一维势箱中粒子的能量本征态 $\psi_n(x)$

(1) 求在势箱左端 $\frac{1}{4}$ 区间 ($0 \leq x \leq \frac{1}{4}$) 内发现粒子的几率 $P(\frac{1}{4})$ 。

(2) 求在 n 为奇数或偶数时 $P(\frac{1}{4})$ 的确定值。

(3) 当 n 为什么数值时几率 $P(\frac{1}{4})$ 为最大?

(4) 当 $n \rightarrow \infty$ 时 $P(\frac{1}{4})$ 的大小, 并与经典力学相比较。

38. 在一个长为 l 的一维势箱中粒子的能量本征态 $\psi_n(x)$

(1) 证明发现动量是 P 的粒子的几率是:

$$P(P) = \frac{4P_n^2}{l^2(P_n^2 - P^2)^2} [1 - (-1)^n \cos(Pl)]$$

这里 $P_n = n\pi l^{-1}$, 动量算符的本征函数在整个势箱范围内是归一化的。

(2) 求粒子该状态的经典动量, 将证明量子力学动量分布对经典动量有最大值, 动量 $P = P_n + \alpha$

(3) 求 $\alpha \rightarrow 0$ 时 $P(p)$ 的极限值。

(4) 当 $n=1$ 和 $n=\infty$ 时把 $P(p)$ 化成 α 的函数。

39. 在长为 l 的一维势箱中的粒子, 假定粒子处于非稳定态:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(x, t) + \psi_2(x, t))$$

其中 ψ_1, ψ_2 是一维势箱中能量最低的两个稳定态波函数, 首先探讨 $\psi(x, t)$ 的几率随时间变化的大小。

(1) 当 $t=0$, 以 $|\psi(x, t)|^2, |\psi_1(x, t)|^2, |\psi_2(x, t)|^2$ 对 x 作图, 解释 $|\psi(x, 0)|^2$ 图形与 $|\psi_1(x, 0)|^2$ 和 $|\psi_2(x, 0)|^2$ 图形间的区别?

(2) 当 t 等于什么值时有 $|\psi(x, t)|^2 = |\psi(x, 0)|^2$?

(3) 对 t 为 $0, l^2/3\pi, 2l^2/3\pi$, 作 $|\psi(x, t_0)|^2$ 图。讨论位置和能量算符的平均值随时间的变化。

(4) 求非稳定态 $\psi(x, t)$ 的 x 的平均值。

(5) 求非稳定态 $\psi(x, t)$ 的总能量。

40. 考虑边长 $a=1\text{mm}$ 的三维势箱中一个氢原子, 如果动能 $\frac{1}{2}mv^2 = (\frac{3}{2}KT)$, 求相应于此能级的波函数中 n 的大小。

41. 一质量为 m 的粒子绕半径为 R 的圆周运动, 其动能为 $\frac{L^2}{2I}$, L 为角动量, $I=mR^2$ (惯量), L^2 算符为 $\frac{h^2}{4\pi^2}$

$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ ，因此，薛定谔方程为：

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m R^2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = E \psi$$

解此方程，并求出允许能级。

42. 海森堡测不准原理的另一种形式为：

$$\Delta E \Delta t \leq \frac{\hbar}{2\pi}$$

当电子以高能级跃迁到低能级时，发射出一个 $h\nu$ 的能量子，如果激发态寿命为 10^{-8} 秒，发射出的量子频率和测不准值是多少？这个测不准引起的光谱线要加宽，在这种情况下光谱线的宽度有多大？(cm^{-1})，并与可见光区光谱线的波数比较一下。

43. 下列波函数中哪些是合格波函数？如果不是请说明理由。

(a) $\psi = x$, (b) $\psi = x^2$, (c) $\psi = \sin x$,

(d) $\psi = \exp(-x)$, (e) $\exp(-x^2)$ 。 *品体函数*

44. 下列 ψ_i 是氢原子基态试探波函数，其中 α 是参变量，可以通过求基态能量的极小值而得到 $\psi_1(r, \alpha) = e^{-\alpha r}$, $\psi_2(r, \alpha) = e^{-\alpha r^2}$, $\psi_3(r, \alpha) = (1 + \alpha r)^{-\alpha}$

(1) 证明 $E_1(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha$

$$E_2(\alpha) = \frac{3}{2}\alpha - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

$$E_3(\alpha) = \frac{\alpha^2}{3} - \frac{\alpha}{2}$$

$E_i(\alpha)$ 是试探波函数 $\psi_i(r, \alpha)$ 的能量表达式。

(2) 求出相应于能量最小时各试探波函数中 ($i=1, 2, 3$) 的 α ($=\alpha_i^0$) 值?

(3) 求相应各试探波函数的最小基态能量?

(4) 以 r 对 $\psi_i(r, \alpha)$ 作图, 由不同的 r 值 $\psi_i(r, \alpha)$ 的特征观察上题求得能量的准确性。

(5) 对于较大或较小的 r , $\psi_2(r)$ 和 $\psi_3(r)$ 中选择的 α 是否能正确反应氢原子轨道的特性?

45. 比较下列二种模型中氢原子基态电子的角动量。

①波尔模型。②量子力学模型。为什么这两个模型的能量相同而角动量不同?

46. 证明对于量子数 l 的最大值为 $n-1$ 时, 氢原子电子到核的平均距离为

$$\bar{r} = n \left(n + \frac{1}{2} \right) a_0$$

计算 $1s, 2p, 3d$ 轨道的 $\bar{r}$?

47. 如果 ψ_1 和 ψ_2 是能量为 E 的简并态波函数, 证明 $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ 也是能量为 E 的波函数。

48. 假设某一粒子的波函数为

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{A}{1+x} & 0 \leq x \leq 10 \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

求归一化常数 A , 作出函数图象, 求 $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle x \rangle^2$, δx 。

49. 对线性算符 $\hat{g}$, 有 $\hat{g}(r(x) + s(x)) = \hat{g}r(x) + \hat{g}s(x)$

其中 r, s 为 x 的函数。下列哪些算符是线性的: $x, \frac{d}{dx}$,

$$\frac{d^2}{dx^2}, \sqrt{x}, (\quad)^2$$

50. 计算氢原子 1s 和 2p 态的能级差, 用原子单位, 用电子质量 m_e 和约化质量 μ 估计。假定是原子核不动而引起的误差。

51. 用原子单位, 计算类氢离子 ($\psi = \sqrt{Z^3/\pi} \exp(-Er)$) 1s 电子

(a) 电子到核的最可几距离。

(b) 电子到核的平均距离。

(c) 最大几率密度距离。

52. 用 $2P_0$ 电子重复上题计算。

53. 计算氢原子 1s 电子平均势能并和总能相比较其势能是否和 51 题 (b) 计算电子到核的平均距离一致? 重复计算 $2p_0$ 电子。

54. 证明 5 个 3d 电荷分布之和是球对称的。

55. 计算氢原子 1s 态 x 的平均值, 解释为什么说从物理角度看是合理的?

56. 计算氢原子 $2p_z$ 态时几率密度最大的 θ 角的数值。

57. 类氢离子 $2p_0$ 波函数是否是 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 的本征函数?

证明 1s 波函数是 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ 和 $\hat{L}^2$ 的本征函数。

58. 写出碳原子 C 的哈密顿算符和其斯来特波函数。

59. 氢原子基态波函数 $\psi(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-r/a_0)$,

其中 $a_0 = 53\text{pm}$, 问在球心为原子核, 半径为 1.0pm 的小球内发现粒子的几率是多少? 又问同样大小的球移到离核 53pm 处, 则在此小球内发现粒子的几率又为多少?