

化学本科《结构化学》期末考试试卷 (A) (时间 120 分钟)

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	得分
得分											

得分	评卷人	复核人

一、填空题 (每小题 2 分, 共 20 分)

- 1、测不准关系: _____。
- 2、对氢原子 1s 态, (1) ψ^2 在 r 为_____处有最高值; (2) 径向分布函数 $4\pi r^2 \psi^2$ 在 r 为_____处有极大值;
- 3、OF, OF⁺, OF⁻三个分子中, 键级顺序为_____。
- 4、判别分子有无旋光性的标准是_____。
- 5、属于立方晶系的晶体可抽象出的点阵类型有_____。
- 6、NaCl 晶体的空间点阵型式为_____, 结构基元为_____。
- 7、双原子分子刚性转子模型主要内容: _____。
- 8、双原子分子振动光谱选律为: _____, 谱线波数为_____。
- 9、什么是分裂能_____。
- 10、分子H₂, N₂, HCl, CH₄, CH₃Cl, NH₃中不显示纯转动光谱的有: _____, 不显示红外吸收光谱的分子有: _____。

得分	评卷人	复核人

二、选择题 (每小题 2 分, 共 30 分)

- 1、对于"分子轨道"的定义, 下列叙述中正确的是: _____ ()
 - (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
- 2、含奇数个电子的分子或自由基在磁性上: _____ ()
 - (A) 一定是顺磁性
 - (B) 一定是反磁性
 - (C) 可为顺磁性或反磁性
 - (D) 无法确定
- 3、下列氯化物中, 哪个氯的活泼性最差? _____ ()
 - (A) C₆H₅Cl
 - (B) C₂H₅Cl
 - (C) CH₂=CH-CH₂Cl
 - (D) C₆H₅CH₂Cl
- 4、下列哪个络合物的磁矩最大? _____ ()
 - (A) 六氰合钴(III)离子
 - (B) 六氰合铁(III)离子
 - (C) 六氨合钴(III)离子
 - (D) 六水合锰(II)离子
- 5、下列络合物的几何构型哪一个偏离正八面体最大? _____ ()
 - (A) 六水合铜(II)
 - (B) 六水合钴(II)
 - (C) 六氰合铁(III)
 - (D) 六氰合镍(II)
- 6、2, 4, 6-三硝基苯酚是平面分子, 存在离域 π 键, 它是: _____ ()
 - (A) Π_{12}^{16}
 - (B) Π_{14}^{18}
 - (C) Π_{16}^{18}
 - (D) Π_{16}^{20}
- 7、B₂H₆所属点群是: _____ ()
 - (A) C_{2v}
 - (B) D_{2h}
 - (C) C_{3v}
 - (D) D_{3h}

(A) n, 1 (B) n, l, m (C) n (D) n, m

得分	评卷人	复核人

三、简答题（1,2 题各 3 分，3 小题 4 分共 10 分）

1、分子轨道理论要点：

2、杂化轨道理论要点：

3、晶体场理论主要观点和内容：

...

8、就氢原子波函数 ψ_{2px} 和 ψ_{4px} 两状态的图像，下列说法错误的是：----- ()

- (A) 原子轨道的角度分布图相同 (B) 电子云图相同
(C) 径向分布图不同 (D) 界面图不同

9、若以 x 轴为键轴，下列何种轨道能与 p_y 轨道最大重叠？----- ()

- (A) s (B) d_{xy} (C) p_z (D) d_{xz}

10、有一 AB_4 型晶体，属立方晶系，每个晶胞中有 1 个 A 和 4 个 B，1 个 A 的坐标是 $(1/2, 1/2, 1/2)$ ，4 个 B 的坐标分别是 $(0, 0, 0)$ ； $(1/2, 1/2, 0)$ ； $(1/2, 0, 1/2)$ ； $(0, 1/2, 1/2)$ ，此晶体的点阵类型是：

----- ()

- (A) 立方 P
(B) 立方 I
(C) 立方 F
(D) 立方 C

11、红外光谱 (IR) 由分子内部何种能量跃迁引起----- ()

- (A) 转动 (B) 电子-振动 (C) 振动 (D) 振动-转动

12、运用刚性转子模型处理异核双原子分子纯转动光谱，一般需知几条谱线位置 $\tilde{\nu} (J)$ 可计算其核间距----- ()

- (A) 5 (B) 2 (C) 3 (D) 4

13、粒子处于定态意味着----- ()

- A) 粒子处于概率最大的状态。
B) 粒子处于势能为零的状态。
C) 粒子的力学量平均值及概率密度分布与时间无关的状态。
D) 粒子处于静止状态。

14、与 b 轴垂直的晶面的晶面指标可能是：----- ()

- A) $(0\ 1\ 1)$ B) $(1\ 0\ 0)$ C) $(0\ 1\ 0)$ D) $(0\ 0\ 1)$

15、在外磁场下，多电子原子的能量与下列哪些量子数有关----- ()

得分	评卷人	复核人

四、计算题（每小题 8 分，共 40 分）

1、1、已知氢原子的 $\psi_{2pz} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta$ ，求：

- 1) 原子轨道能
- 2) 轨道角动量
- 3) 道角动量与 z 轴夹角
- 4) 画出其径向分布和电子云角度分布示意图。

3、金属铂为立方最密堆积结构，立方晶胞参数 $a=392.3\text{pm}$, Pt 的原子量 195.0。试求：

- (1) 金属铂的密度
- (2) 铂的原子半径
- (3) 空间占有率
- (4) 消光规律

4、用 HMO 法求烯丙基阳离子的离域能和基态波函数。

2、已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 $\Delta < P$ ， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 $\Delta > P$ ，试分别计算它们 CFSE。

5、5.5. 已知 H^{127}I 振动光谱的特征频率 2309.5cm^{-1} ，转动常数为 655cm^{-1} ，请求算其力常数、零点能、转动惯量和平衡核间距。

参考答案及评分细则

一、填空题

- 1、具有波粒二象性的微观粒子不能同时测准其坐标和动量。
- 2、0, a_0
- 3、 $OF^+ > OF > OF^-$
- 4、Sn 轴
- 5、3
- 6、立方面心, NaCl
- 7、原子核体积是可以忽略不计的质点; 分子的核间距不变; 分子不受外力作用。

8、极性分子, 和 $\Delta V = \pm 1$; $\bar{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

9、配合物中一个电子由低能级的 d 轨道迁到高能级的 d 轨道所需要的能量。

10、 H_2 , N_2 , CH_4 ; N_2 , H_2 。

二、选择题

- 1、B 2、A 3、A 4、D 5、A 6、D 7、B
8、B 9、B 10、A 11、D 12、B 13、C 14、C 15、B

三、简答题

- 1、(1) 分子中单电子的波函数称为分子轨道。
(2) 分子轨道由原子轨道线性组合而成
(3) 原子轨道要有效构成分子轨道应满足: 对称性匹配, 能量相近和最大重叠三原则。
(4) 电子在分子轨道中分布满足: 能量最低原理, 泡里原理和洪特规则。
- 2、(1) 原子轨道线性组合构成杂化轨道。
(2) 杂化轨道满足正交归一性
(3) 单位轨道贡献。
- 3、(1) 中心离子与配体之间为静电作用。
(2) 中心离子在配体场作用下 d 轨道能级产生分裂。
(3) d 电子在能级分裂的 d 轨道上重新分布, 使体系的总能量降低, 获得晶体场稳定化能。
(4) 姜-泰勒效应。

四、计算题

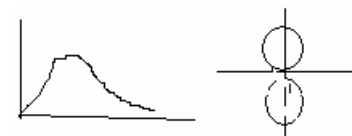
- 1、因为: $n=2, l=1, m=0$

(1) $E = -\frac{13.6}{4} eV = -3.4 eV$

(2) $M = \sqrt{1(1+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$

(3) $\cos\theta = \frac{m\hbar}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} = 0 \quad \theta = 90^\circ$

(4)



- 2 (1) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$
因为: $\Delta < P$ 和 d^7 构型, $T_{2g}^5 E_g^2$

CFSE=8Dq

(2) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

因为的 $\Delta > P$ 和 d^6 构型, $T_{2g}^6 E_g^0$

CFSE=24Dq-2p

- 3 (1)

$$\rho = \frac{4 \times 195}{(392.3 \times 10^{-12})^3 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1000} = 2.145 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$$

(2)

$$r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2} \times 392.3 \times 10^{-12}}{4} = 138.7 \text{ pm}$$

(3)

$$\frac{4 \times V_{ball}}{a^3} \times 100\% = 74.05\%$$

(4)

当 h, k, l 奇、偶混杂时，系统消光。

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{4.27 \times 10^{-47}}{127}} = 161 \text{ pm}$$

4

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ xc_2 + c_3 = 0 \end{cases}$$

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

$$x^3 - 2x = 0$$

$$x_1 = -\sqrt{2}, x_2 = 0, x_3 = \sqrt{2}$$

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, E_2 = \alpha, E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

总能量:

$$E = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta,$$

离域能

$$DE = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta - 2(\alpha + \beta) = 2(\sqrt{2} - 1)\beta = 0.828\beta$$

把 $x_1 = -\sqrt{2}$ 代入久期方程及 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$, 得

$$\psi = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

5

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu = 4 \times 3.14^2 \times 9 \times 10^{16} \times \frac{127}{128 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1000} = 312 \text{ Nm}^{-1}$$

$$E_0 = \frac{1}{2}hc\bar{\lambda} = \frac{1}{2} \times 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 230950 = 2.295 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 BC} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{8 \times 3.14^2 \times 65500 \times 3 \times 10^8} = 4.27 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$