

## 化学本科《结构化学》期末考试试卷（B）（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、一维无限深势阱中的粒子，已知处于基态时，在\_\_\_\_\_处几率密度最大。
- 2、原子轨道是原子中单电子波函数，每个轨道最多只能容纳\_\_\_\_\_个电子。
- 3、O<sub>2</sub>的键能比O<sub>2</sub><sup>+</sup>的键能\_\_\_\_\_。
- 4、在极性分子 AB 中的一个分子轨道上运动的电子，在 A 原子的  $\psi_A$  原子轨道上出现几率为 36%，在 B 原子的  $\psi_B$  原子轨道上出现几率为 64%，写出该分子轨道波函数\_\_\_\_\_。
- 5、分裂能：\_\_\_\_\_。
- 6、晶体按对称性分共有\_\_\_\_\_晶系。晶体的空间点阵型式有多少种：\_\_\_\_\_。
- 7、从 CsCl 晶体中能抽出\_\_\_\_\_点阵。结构基元是：\_\_\_\_\_。
- 8、对氢原子 1s 态： $\psi^2$  在  $r$  为\_\_\_\_\_处有最高值；
- 9、谐振子模型下，双原子分子振动光谱选律为：\_\_\_\_\_。
- 10、晶体场稳定化能：\_\_\_\_\_。

### 二、选择题（每小题 2 分，共 30 分）

得分	评卷人	复核人

- 1、微观粒子的不确定关系，如下哪种表述正确？ ( )
  - (A) 坐标和能量无确定值
  - (B) 坐标和能量不可能同时有确定值
  - (C) 若坐标准确量很小，则动量有确定值，
  - (D) 动量值越不准确，坐标值也越不准确。
- 2、决定多电子原子轨道的能量的因素是： ( )
  - (A)  $n$                       (B)  $n, l, Z$                       (C)  $n+0.7l$                       (D)  $n, m$
- 3、氢原子 3d 状态轨道角动量沿磁场方向的分量最大值是 ( )
  - (A)  $5\hbar$                       (B)  $4\hbar$                       (C)  $3\hbar$                       (D)  $2\hbar$
- 4、杂化轨道是： ( )
  - (A) 两个原子的原子轨道线性组合形成的一组新的原子轨道。
  - (B) 两个分子的分子轨道线性组合形成的一组新的分子轨道。
  - (A) 一个原子的不同类型的原子轨道线性组合形成的一组新的原子轨道。
  - (A) 两个原子的原子轨道线性组合形成的一组新的分子轨道。
- 5、八面体配合物中哪能个电子结构不发生畸变？
  - (A)  $(t_{2g})^5(e_g)^2$       (B)  $(t_{2g})^6(e_g)^3$       (C)  $(t_{2g})^4(e_g)^2$       (D)  $(t_{2g})^3(e_g)^2$
- 6、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
- 7、下列分子键长次序正确的是 ( )

(A)  $OF^- > OF > OF^+$  (B)  $OF > OF^- > OF^+$

(C)  $OF^+ > OF > OF^-$  (D)  $OF^- > OF^+ > OF$

8、按晶体场理论，在 $O_h$ 场中没有高低自旋配合物之分的组态是 ( )

(A)  $d^3$  (B)  $d^4$  (C)  $d^5$  (D)  $d^6$

9、CO与过渡金属形成羰基配合物时，CO键会 ( )

(A) 不变 (B) 加强 (C) 削弱 (D) 断裂

10、配合物的光谱(d-d跃迁)一般发生在什么区域? ( )

(A) 远紫外 (B) 红外 (C) 可见-近紫外 (D) 微波

11、配合物中心离子的d轨道在 $O_h$ 场下，分裂为几个能级? ( )

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

12、A1型密堆积的空间点有率为。 ( )

A) 34.01% B) 68.02% C) 71.05% D) 100%

13、估计下列化合物的熔点和硬度的变化次序正确的为 ( )

A)  $KCl < NaCl < MgS < MgO < SiC$

B)  $SiC < KCl < NaCl < MgO < MgS$

C)  $KCl < NaCl < SiC < MgO < MgS$

D)  $NaCl < KCl < MgO < MgS < SiC$

14、晶体的宏观对称元素(独立的)只有几种, ( )

A) 32 B) 8 C) 14 D) 230

15、已知一个双原子分子的转动常数B(波数单位), 纯转动光谱中第二条谱线的当波长为多少? ( )

A)  $B/4$  B)  $B/2$  C)  $1/6B$  D)  $1/4B$

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、用晶体场理论说明 $Co(CN)_6^{3-}$ 稳定, 而 $Co(CN)_6^{4-}$ 不稳定的原因。

3、什么是晶体衍射两要素? 什么是晶胞两要素? 两者有什么内在关系?

...

得分	评卷人	复核人

四、计算题（每小题 8 分，共 40 分）

1、试计算氢原子的  $\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot \cos\theta$ 。计算：

- (1) 原子轨道能
- (2) 轨道角动量的绝对值  $|M|$
- (3) 轨道角动量在 Z 轴的分量  $|M_z|$

3、已知  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  的纯转动光谱每二谱线间的间隔为  $20.8\text{cm}^{-1}$ ，试求其键长。

4、用 HMO 法解  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2]^+$  的  $\pi$  键能级和离域能。

2、计算 A2 堆积的空间利用率和消光规律。

5、计算  $d^6$  构型在正八面体场中的晶体场稳定化能

### 参考答案及评分细则

#### 一、填空题：(20分，每小题2分)

- 1、L/2
- 2、2
- 3、小
- 4、 $\psi = 0.6\psi_A + 0.8\psi_B$
- 5、一个电子由低能的d轨道进入高能的d轨道所需的能量。
- 6、7, 230
- 7、简单立方, CsCl
- 8、核附近。
- 9、极性分子,  $\Delta J = \pm 1$
- 10、将d电子从未分裂的d轨道 $E_5$ 能级进入分裂的d轨道时, 所产生的总能量下降值。

#### 二、选择题 (30分, 每小题2分)

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

#### 三、简答题 (10分, 1, 2 小题各3分, 3 小题 4分)

- 1、(1) 单电子近似, 分子轨道。  
(2) 分子轨道由原子轨道线性组合而成 (1分)  
(3) 原子轨道有效构成分子轨道, 满足成键三原则: 能量相近, 最大重叠, 对称性一致。  
(1分)  
(4) 电子在分子轨道上排布满足: 能量最低, 洪特规则, 保里原理。(1分)
- 2、

$Co(CN)_6^{3-}$  中 d 电子排布为  $(t_{2g})^6$ ,  $Co(CN)_6^{4-}$  中 d 电子排布为  $(t_{2g})^6(e_g)^1$ , 因为

$(t_{2g})$  为低能级。而  $(e_g)$  为高能级, 所以它上面的电子易失去。说明  $Co(CN)_6^{3-}$  稳定, 而  $Co(CN)_6^{4-}$  不稳定

#### 3、什么是晶体衍射两要素? 什么是晶胞两要素? 两者有什么内在关系?

衍射两要素: 衍射方向和衍射强度。(1分)

晶胞两要素: 晶胞型式和晶胞内容。(1分)

衍射方向与晶胞型式由 Laue 方程关联。(1分)

衍射强度与晶胞内容由结构因子公式关联。(1分)

#### 四、计算题 (40分, 每小题8分)

##### 1、解

因为  $n=2, l=1, m=0$  (2分)

$$(1) E = -13.6/4(\text{Ev}) \quad (2 \text{分})$$

$$(2) |M| = \sqrt{2}\hbar \quad (2 \text{分})$$

$$(3) |M_z| = 0 \quad (2 \text{分})$$

##### 2、解

(1) 空间利用率:

$$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \times 100\% \quad (1 \text{分})$$

$$= \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{2R}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100\% \quad (1 \text{分})$$

$$= 68.02\% \quad (2 \text{分})$$

(2) 消光规律:

分数坐标:  $(0, 0, 0)$   $(1/2, 1/2, 1/2)$  (1分)

$$F = f(1 + e^{i2\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}) \quad (1 \text{ 分})$$

$$= f(1 + \cos \pi(h+k+l) + i \sin \pi(h+k+l))$$

$h+k+l$  奇数时  $F=0$ ,  $h+k+l$  偶数时  $F=2f$ ,

即消光规律为  $h+k+l=$ 奇数。(2 分)

3、解

$$B = \frac{\Delta V}{2} = 10.4 \text{ cm}^{-1} = 1040 \text{ m}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = 2.69 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\mu = \frac{1 \times 35}{(1+35) \times 6.02 \times 10^{23}} = 1.61 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (2 \text{ 分})$$

$$R = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.69 \times 10^{-47}}{1.61 \times 10^{-27}}} = 1.29 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (2 \text{ 分})$$

4、解

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$x_1 = -\sqrt{2} \quad x_2 = 0 \quad x_3 = \sqrt{2} \quad (2 \text{ 分})$$

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad E_2 = \alpha \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \quad (2 \text{ 分})$$

$$D_{E\pi} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2(\alpha + \beta) = 2(\sqrt{2} - 1)\beta \quad (2 \text{ 分})$$

5、解

$$\text{强配体: CFSE} = 0 - (6(-4Dq) + 2P) \quad (2 \text{ 分})$$

$$= 24Dq - 2P \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{弱配体: CFSE} = 0 - (4(-4Dq) + 2(6Dq)) \quad (2 \text{ 分})$$

$$= 4Dq \quad (2 \text{ 分})$$