

# 《结构化学》期中考试 试卷分析

—化学专业

一. 选择题：（共40分）

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

1. 根据测不准关系式，分子中的电子运动速度的不确定程度约为..... ( B )

(A)  $10^3$  m/s

(B)  $10^6$  m/s

(C)  $10^9$  m/s

(D)  $10^4$  m/s

2. 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)  $O_2^+$

3.  $H_2^+ \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$

此种形式已采用下列哪几种方法..... ( AC )

(A) 波恩-奥本海默近似

(B) 单电子近似

(C) 原子单位制

(D) 中心力场近似

4. 对于氢原子的  $\phi_{2p_z}$  轨道的电子云角度分布图为相切于原点的两个球面，电子出现在这两个球面上的任意一点的几率密度都相等，对吗？..... ( 错 )



不是球

5. 用紫外光照射某双原子分子，使该分子电离出一个电子。如果电子电离后该分子的核间距变短了，则表明该电子..... ( C )

(A)从成键MO 上电离出去的。

(B)从非键MO 上电离出去的。

(C)从反键MO 上电离出去的。

(D)不能断定是从哪个轨道上电离出去的。

6. 电子自旋量子数  $s = \pm 1/2$ ，对吗？ ..... ( 错 )

$m_s = \pm \frac{1}{2}$   $s = \frac{1}{2}$

7. “空间同一点出现两个电子的概率一定为零”，对吗？ ( 错 )

由云 S: 球形

8. 电子在核附近有非零概率密度的原子轨道是.....( D )

- (A)  $3p$  (B)  $4d$  (C)  $2p$  (D)  $2s$

9. 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。

10. 已知 $\text{He}^+$ 处于 $311$ 状态, 则下列结论何者正确?... ( D )

- (A)  $E = -1.51\text{eV}$ ; (B) 简并度为1;  
(C) 径向分布函数的峰只有一个; (D) 都不正确

$\psi$   $n=3$   
 $-1.26 \frac{8}{9}$   
 $n-l-1$   
节面  
 $\downarrow n-l-1 = 3-1-1 = 1$

11. 谱项 $3D$ 的可能微观状态共有..... ( A )

- (A)15 (B)6 (C)1 (D)10

12. 在 $C_{2h}$ 群中,  $\hat{C}_2$  与  $\hat{i}$  的乘积为..... ( B )

- (A)  $\hat{E}$  (B)  $\hat{\sigma}_h$  (C)  $\hat{C}_2$  (D)  $\hat{i}$

13. OF, OF+, OF- 三者间, 键长顺序正确的是 ( B )

- (A) OF > OF+ > OF- (B) OF- > OF > OF+  
(C) OF+ > OF > OF- (D) OF+ > OF- > OF

14. 根据保里原理, “~~单~~电子波函数必须是反对称的。”对吗? ..... (错)

*Handwritten notes: 1个轨道2个电子且自旋相反; 多电子; 无法推*

15. 任一自由的实物粒子 (假设势能为零), 其波长为  $\lambda$ , 今欲求其能量, 须用下列哪个公式..... (B)

(A)  $E = h \frac{c}{\lambda}$

$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$

$p = \frac{h}{\lambda}$

(B)  $E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$

(C)  $E = e\left(\frac{12.25}{\lambda}\right)^2$

(D) ~~A, B, C~~ 都可以

16. 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..... ( D )

(A) 0.5 nm (B) 1.0 nm (C) 1.5 nm

(D) 2.0 nm (E) 2.5 nm  $\frac{2l}{n}$

17. 已知  $\Psi = R \times Y = R \times \Theta \times \Phi$ , 其中  $R$ ,  $\Theta$ ,  $\Phi$ ,  $Y$  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)  $\int_0^\pi \Theta^2 \sin\theta d\theta = 1$



18. 与H<sub>2</sub>O分子不同点群的分子是..... ( B )

(A) 吡啶



(B) CO<sub>2</sub> *D<sub>∞h</sub>*

(C) HCHO



(D) 吡咯

(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)



*环醚*

19. 若氢原子中电子处于  $\phi_{2p_x}$  态, 则其轨道角动量在z轴的分量何者正确? ..... ( D )

(A) 0

(B)  $\hbar$

(C)  $-\hbar$

(D)  $\hbar$  或  $-\hbar$  各占50%的可能



20. 二维正方形势箱中10个电子的体系的多重度 (2S+1) 为..... ( C )

(A) 1

(B) 2

(C) 3

(D) 4



## 二、填空题：（共43分）

$\psi_{2,2}$   $\frac{1}{4}$   
 $\psi_{1,2}$   $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$   
 $\psi_{1,1}$   $\frac{1}{4}$

### 1. 写出Na<sup>+</sup>离子中电子的薛定谔方程

$$\left[ \sum_{i=1}^{10} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^{10} \frac{11 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi$$

动能算符

核-电子势能算符

电子-电子

2. 氧原子的谱项为 1D, 3P, 1S, 基谱为 3P2。

3.  $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 和 $2p_{+1}$ 、 $2p_0$ 、 $2p_{-1}$ 轨道的关

系是 $2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{+1} + 2p_{-1})$ 、

$2p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(2p_{+1} - 2p_{-1})$ 、 $2p_z = 2p_0$ 。

4. 物理量

$xp_y - yp_x$

的量子力学算符在直角

坐标系中的表达式是 $i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} - i\hbar y \frac{\partial}{\partial x}$ 。

$p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$

5. (3分) 对于立方势箱中的自由粒子,

$E \leq 12h^2/8ma^2$  的能量范围有 5 个能级,

在此范围内共有 11 个状态。

6. 在  $C_2^+$ , NO,  $H_2^+$ ,  $He_2^+$  分子中, 存在单电子  $\sigma$  键的是  $H_2^+$ , 存在三电子  $\sigma$  键  $He_2^+$ , 存在单电子  $\pi$  键  $C_2^+$ , 存在三电子  $\pi$  键 NO 是 \_\_\_\_\_。

sp<sup>2</sup>

7. 光谱支项  $3D_2$  所表征的状态中, 原子的轨道角动量为  $\sqrt{6}\hbar$ , 原子的自旋角动量为  $\sqrt{2}\hbar$ , 原子的总角动量为  $\sqrt{6}\hbar$ , 在外磁场作用下, 该光谱支项将分裂为 5 个微观状态。

8. 体系电子的完全波函数可用 Slater 行列式表示, Slater 行列式的元 自旋-轨道 (或单电子完全波函数) 是 自旋-轨道波函数。采用行列式形式, 自然会满足下述条件: 当交换任何一对电子的包含自旋反对称的 完全波函数应该是 反对称的。

9.  $d_{xy}$  和  $d_{xy}$  轨道沿  $x$  和  $z$  轴作用分别能形成  $\pi$  和  $\delta$  类型的分子轨道。

10. (4分)  $\text{Li}_2^+$  某一激发态  $4f\ 1$ ,  $4f$  轨道的径向波函数有 0 个节面, 角度波函数有 3 个节面。 $4f$  轨道上的电子轨道角动量为  $\sqrt{12}\hbar$  能量为  $-7.65\text{ eV}$ 。

$12\hbar$

$-7.65$   
 $-13.6 \frac{3^2}{4^2}$

11. CO分子中电子组态为  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\pi)^2$   
键级为 **3**，化学键为一个双电子 $\sigma$ 键，两个双电子 $\pi$ 键。

12. 二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的结构经X-衍射线测定，确认为夹心式构型，两个Cp环为交错型，属  **$D_{5d}$**  点群；  
后用电子衍射法测定气态的 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  分子，认为两个Cp环为重叠型，属  **$D_{5h}$**  点群；近年来用中子衍射，发现室温下两个Cp<sup>h</sup>环即不是交错型，也不是重叠型，但和重叠型比较接近，应属  **$D_5$**  点群。

13. 在长度为  $l$  的一维势箱中运动的质量为  $m$  的自由粒子，动量的平均值为 0，动量的平方值为  $\frac{n^2 h^2}{4l^2}$ 。

$$p^2 = 2mE_k \quad \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_k = \frac{h^2 k^2}{8mL^2}$$

~~14.~~ NO分子中的化学键为 一个双电子 键，  
一个双电子 键，一个三电子 键，

该分子容易被氧化为  $\text{NO}^+$  的原因

NO分子中有反键的 $\pi$ 电子，活泼，易失去。



15. 氢原子波函数  $\Psi_{2p_x}$  是算符  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}_l^2$ ,  $\hat{M}_{lz}$  中

$\hat{H}$  和  $\hat{M}_l^2$  的本征函数原因是

---

因为在  $\Psi_{2p_x}$  描述的状态下

$n$  和  $l$  有确定值, 分别为 2 和 1, 体系的能量有确定值 -3.4 eV, 轨道角动量的平方有确定值  $2\hbar^2$

---

16. 氢原子的零点能约为 -13.6 eV, 基态氢原子单位体积中电子出现概率最大值在 核附近 处; 单位厚度的球壳体积中出现概率最大值在 离核  $a_0$  处。

17. 设 $\phi_A$ 和 $\phi_B$ （能量分别为 $E_A$ 和 $E_B$ ）分别是原子A和B的轨道，两者线性组合形成成键分子轨道

$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$ （假设 $c_A$ 和 $c_B$ 都为正数），如果 $E_A > E_B$ ，则 $c_A$  <  $c_B$ 。如果该分子轨道上运动的

电子，在A原子的 $\phi_A$ 原子轨道上出现的概率

为70%，在B原子的 $\phi_B$ 原子轨道上出现的概率

为30%，则该分子轨道波函数

为

$\psi = 0.8367\phi_A + 0.5477\phi_B$ 。

18. 在边长为 $a$ 的一维势箱中的自由粒子处于状态时，

在 $0—a/4$ 区间出现的几率为  $\int_0^{a/4} \psi^2(x) dx = \int_0^{a/4} \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx$

(列出公式)，该粒子的零点能为  $\frac{h^2}{8ma^2}$ 。

$n=1$

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}$$

19. 有一氢原子波函数  $\psi_{n,l,m}$ ，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

径向波函数  
 $n-l=1$

$n-1=2$

$P_z$

这个波函数的  $n$ 、 $l$  和  $m$  分别 3，1，0。

非同科

$L=0$   $S=1/2$

20. 对  $ns1(n+1)s1$  组态，其总自旋角动量可  $\sqrt{2}\hbar$ ，0

为  $\sqrt{2}\hbar, 0$ ，与  $z$  轴的夹角的可能值  $45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$

$$\cos\theta = \frac{M_S}{S}$$

$\Delta$

# 本次考试成绩分布:

$\bar{x} = 65$   $S = 1$   $m_s = 0. \pm 1$

90 - 100

80 - 89

70 - 79

60 - 69

0 - 59

(人)

5

15

15

16

28

(%)

6

19

19

20

36

$\cos \theta = \frac{m_s}{\sqrt{S(S+1)}}$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}$   $0$   $-\frac{1}{\sqrt{2}}$

25%

20%

15%

10%

5%

0%

0-39

40-59

60-69

70-79

80-89

90-100

系列1

最高分97

最低分32

平均分65

## 存在主要问题:

- (1) 基本概念理解不透;
- (2) 多数同学没有重视本次考试;
- (3) 平时提问太少;
- (4) 本次试题难度适中, 没有考好的学生要自己敲警钟了!