《结构化学》期中复习

—— to 18化学

樊建芬

2021年春季

时间：2021年04月28日(9:00-11:00)

考试地点：化学专业44人在606-6213

应化专业31人在606-6110

考试题型（初步）：

一．选择题（20题，40分）

二．填充题（10题，40分）

三．简述题（2大题，共20分）

考试内容：涵盖1-3章全部学习内容！

注意：认真审题，弄清楚问题，不要漏做部分内容；清晰、全面答题；答案写在答题卷。

第一章 量子力学基础

1. 三大实验及其导出的“量子化”及“波粒二象性”。

$$E = h\nu \quad p = h/\lambda$$

2. 德布罗意对物质波的假设及其实验证明。

$$\lambda = h/p; \quad p = mv; \quad p = \sqrt{2mE_{动}}; \quad p = \sqrt{2mUe}$$

3. 海森堡测不准原理及其物理意义。

$$|\Delta x| \times |\Delta p_x| \geq h/4\pi$$

分子中的电子运动速度~106m/s，电子运动位置不确定度~Å,

4. 波函数的性质，归一化，实物微粒遵循几率密度 $|\Psi|^2$ 规律运动，态叠加原理。

5. 算符, 本征方程, 本征函数, 本征值, 算符书写规则。

$$\hat{A} f(x) = a\ f(x)\ ,\ a \text{ 为常数}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\ \Psi$$ 每一项的物理意义

6. 力学量平均值的计算。 $$\overline{Q} = \frac{\int_\tau \Psi^* \hat{Q} \Psi\, d\tau}{\int_\tau \Psi^* \Psi\, d\tau}$$

7. 势箱中自由粒子的薛定谔方程及其解 → 二维 三维粒子

波形,能量量子化, 零点能,节点（节面）,

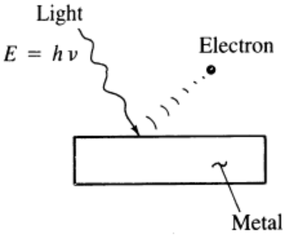
最可几位置，简并态，应用。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \qquad \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

n=1,2,3…

光电效应实验现象的解释：

根据能量守恒原理：
$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + w_0$$



光电子动能
$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - w_0$$

入射光的能量　逸出功

显然：

①只有当入射光的频率大于某个数值□0 时，才有光电子。

□0 的大小与逸出功有关。

②光电子的动能与入射光的频率有关，而与光强无关。

③当有光电子发出后，光电流的强度跟入射光强度成正比。

飞出来光电子的数目

以二维势箱（边长*a*, *b*)为例：

①零点能

能级简并，简并态，简并度

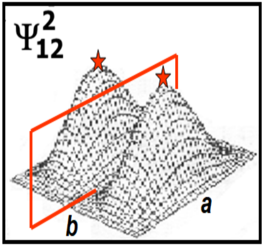
$$E_{1,1}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}\right) \Leftarrow E=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}\right)$$

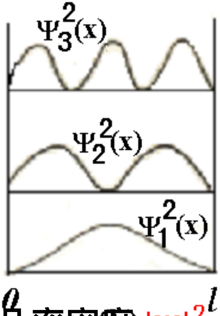
②粒子最可几位置:

以□12为例:

(a/2,b/4) 和 (a/2,3b/4)

③节面: y=b/2平面





几率密度 $|\Psi|^2$

第二章 原子结构与原子光谱

1. 氢原子和类氢离子的定态薛定谔方程及其解。

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\Psi=E\Psi$$

(1)球极坐标系

$$\boxed{\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}}$$

$$\Psi_{\underline{n,l,m}}(r,\theta,\varphi)=R_{\underline{n,l}}(r)\,\Theta_{\underline{l,m}}(\theta)\,\Phi_{\underline{m}}(\varphi)$$

$$E=-13.6\frac{Z^2}{n^2}(eV)$$ 单电子体系

Rn,l(r) $\Leftrightarrow$ $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

□l,m(□) $\Leftrightarrow$ **幂次方为 *l* 的三角函数**

$$\Phi_{|m|}(\varphi)=Ae^{i|m|\varphi}$$

$$\Phi_{-|m|}(\varphi)=Ae^{-i|m|\varphi}$$

(2)归一化方程

$$1=\int_\tau|\Psi|^2 d\tau$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}Y^2(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=1$$

$$\int_{r=0}^{\infty}R^2(r)r^2 dr=1$$

$$\int_0^{\pi}\Theta^2(\theta)\sin\theta d\theta=1$$

$$\int_0^{2\pi}\Phi^2(\varphi)d\varphi=1$$

(3) 实波函数与复波函数，*p*+1、*p*-1、*p*0和*p*

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

$$p_0=p_z$$

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

2. 量子数 n,l,m 的物理意义及其取值范围, 能量、轨道角动量和磁矩的大小及其在z轴的分量。

大小

$$|\vec{M_l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$|\vec{u_l}| = \sqrt{l(l+1)}u_B$$

方向

$$M_{lz} = m\hbar$$

$$u_{lz} = -mu_B$$

$l=0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$

$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm, \ldots, \pm l$

磁量子数 ⟷ 方向

轨道用三个量子数描述,

电子用四个量子数描述其状态。

3. 径向分布函数与角度分布函数的物理意义及相应的分布规律。

(1)**径向分布函数**：$D(r)=R^2(r)\cdot r^2$

径向分布图 ***D(r)~r***

节面数*n-l-1*,峰数目*n-l*

单位厚度的球壳层内出现粒子的几率

(2)**角度分布函数** $Y^2(\theta,\varphi)$

角度分布图 ***Y2(□,□)~ □*** 或***□***，节面数为l

(3) **空间分布图**

节面数为$n-1$

(4)**各类轨道图形**

4. 分子轨道理论中的三大近似及多电子原子结构近似理论。

核固定近似 非相对论近似 单电子近似

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

5. 电子自旋量子数和自旋磁量子数，电子自旋的实验证明，自旋角动量大小及其在z轴的分量，自旋波函数, 完全波函数, *Slater*行列式。

单个电子，s=1/2　　m_S= □1/2

$$\left|\overrightarrow{M_S}\right| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$$

$$M_{Sz} = m_s\hbar$$

$$\left|\overrightarrow{u_s}\right| = 2\sqrt{s(s+1)}\,u_B$$

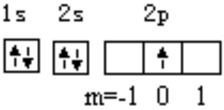
单电子完全波函数(轨－旋) $\psi_{n,l,m,m_s} = \psi_{n,l,m} \cdot \eta(m_s)$

体系的反对称(完全)波函数

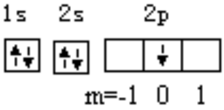
$$\Psi(1,2,\ldots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Slater行列式

上自旋态： 如：



下自旋态 如：



6. 原子的量子数*S, L, J, MJ* , *L-S*偶合规律。

$$L = |l_1 + l_2|, |l_1 + l_2 - 1|, \cdots |l_1 - l_2| \text{(间隔为1,可能值)}$$

....

7. 原子光谱项，光谱支项及其能级序，基谱。总自旋角动量、总轨道角动量及总角动量的计算、谱项多重度、谱项的微观状态数。同科和非同科二电子组态。

^{2S+1}L 谱项	$^{2S+1}L_J$ 光谱支项
微观状态数(2S+1)(2L+1)	微观状态数2*J*+1

谱项3*d* 7一定要先转换成3*d* 3组态来做，
最后选基谱时考虑半充满组态。

$$|\vec{M}_L| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar$$

$$|\vec{M}_S| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar$$

$$|\vec{M}_J| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar$$

8. 原子、离子的核外电子排布规律（共三条….)

原子 $n+0.7l$　　离子 $n+0.4l$

9. 原子单位制　$m_e=1$，　$e=1$，　?=1

(1)非同科电子—直接套用公式

$$L = |l_1 + l_2|,\ |l_1 + l_2 - 1|, \cdots |l_1 - l_2| \text{(间隔为1，可能值)}$$

$$S = |s_1 + s_2|, |s_1 + s_2 - 1|, \cdots |s_1 - s_2| \text{(间隔为1，可能值)}$$

$$J = S + L, S + L - 1, \cdots |S - L| \text{(间隔为1)}$$

(2)同科电子—画图法

如：2*p*2组态

电子1

m_1	1	0	-1	m_2（电子2）
	2	1	0	1
	1	0	-1	0
	0	-1	-2	-1

谱项能级序的确定：

洪特规则

(1) (2*S*+1)□,　*E*□

(2) *S*一定时，*L*□，*E*□

(3) *S*,*L* 一定时　半充满前（如*d* 4, *p*2），*J* □，*E*□

半充满后（如*d* 6, *p*4），*J* □　，*E*□

能量最低的光谱支项 → 基谱

也可以通过图解法快速推求

原子光谱

跃迁定则：*ΔS*=0；*ΔL*=±1；*ΔJ*=0,±1

低能级 $^{2S+1}L_J$ 　跃迁　 $^{2S+1}L_J$ 高能级

原子发射(吸收)光谱

第三章 分子对称性和分子点群

1. 对称元素、对称操作

恒等元素（*E*）

旋转轴（C_n）： 主轴　　C2轴

对称面（□）： □*h* □v □*d*

对称中心（*i*）

象转轴（S_n）

2. 简单分子点群的确定

线性分子 $D_{\infty h}$ $C_{\infty v}$

正四面体 T_d

O_h 正八面体 立方体

I_h 正十二面体 正二十面体 32面体（C60）

□h □d 无□

(Cn+n个C2) D_{nh} D_{nd} D_n

□h □v 无□

(Cn) C_{nh} C_{nv} C_n

C_s C_i S_n C_1

3. 简单点群具有的对称操作、乘法表。

4. 分子偶极矩、旋光性与对称性

具有对称面▯ 、对称中心*i*、象转轴*S*4n（n=1,2,…）的分子无旋光性

偶极矩?

加油！
加油！
加油！
加油！

Good Luck to Everyone!

希望同学们认真对待期中考试！有不懂之处加我微信！