

《结构化学》

总复习

——to 22化学/应化

樊建芬

2025年春季

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”思想。

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

2. 德布罗意对物质波的假设及其实验证明。

$$\lambda=h/p \quad p=\sqrt{2mE_{\text{动}}}$$

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 $\sim 10^6 \text{m/s}$,

电子运动位置不确定度 $\sim \text{\AA}$

电子质量 $=9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$,

$h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

4. 波函数的性质, 实物微粒遵循几率密度 $|\Psi|^2$ 运动规律,

5. 算符, 本征方程, 本征函数, 本征值, **算符书写规则。**

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right) \Psi = E \Psi$$

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

7. 势箱中自由粒子的薛定谔方程及其解 \rightarrow **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 (度), 应用 (电子光谱)。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

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。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E \Psi$$

(1) 球极坐标系

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

由波函数的形式可以
确定轨道类型

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

轨道用三个量子数描述

$$E = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (eV) \quad \text{单电子原子（离子）体系}$$

Z: 核电荷数
例: Li^{2+} , $Z=3$

$$R_{n,l}(r) \leftrightarrow e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) \leftrightarrow \text{幂次方为 } l \text{ 的三角函数}$$

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

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

(2) 归一化方程

$$d\tau = (r^2 \sin \theta d\theta d\varphi) dr$$

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

$$\int_0^{\infty} R^2(r) (r^2) dr = 1$$

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

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

(3) 实波函数与复波函数, p_{+1} 、 p_{-1} 、 p_0 和 p_x 、 p_y 、 p_z

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

$$p_0 = p_z$$

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

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、塞曼效应。

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

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

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

$$u_{l_z} = -m u_B$$

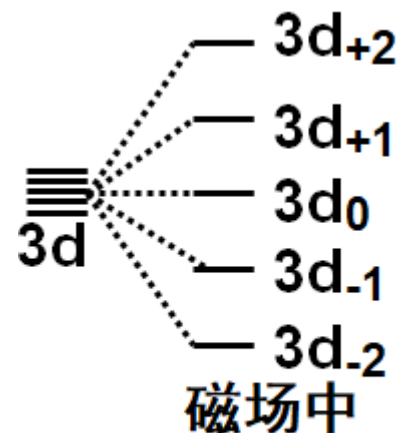
$$n=1, 2, 3, \dots$$

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

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

$$m_s = -1/2, 1/2$$

电子状态用四个量子数描述。



塞曼效应

3. 态叠加原理

$$\Psi = c_1 \phi_{4,1,1} + c_2 \phi_{4,1,-1} + c_3 \phi_{4,1,0}$$

能量、 $|\vec{M}_l|$ 、 M_{l_z} ?

4. 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 $D(r) \sim r$ 节面数 $n-l-1$, 球形节面

(2) 角度分布函数 $Y^2(\theta, \varphi)$

角度分布图 $Y^2(\theta, \varphi) \sim \theta$ 或 φ , 节面数为 l , 平面或锥型节面

(3) 空间分布图 节面数为 $n-1$

(4) 各类轨道图形

5. 分子轨道理论中的三大近似及多电子原子结构近似理论。

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

6. 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， $s=1/2$ $m_s = \pm 1/2$

$$\begin{aligned} |\vec{M}_S| &= \sqrt{s(s+1)} \hbar \\ M_{S_z} &= m_s \hbar \end{aligned}$$

$$|\vec{U}_S| = 2\sqrt{s(s+1)} \mu_B$$

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

轨道波函数 自旋波函数

体系的反对称完全波函数

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

Slater行列式

7. 原子的量子数 S, L, J, M_J , **L - S 偶合规律。**

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

.....

8. 原子光谱项, 光谱支项及其能级序, 光谱基项。

谱项多重度、谱项的微观状态数。同科和非同科二电子组态。

(图解法) (按公式推)

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

谱项 $2S+1L$

微观状态数 $(2S+1)(2L+1)$

光谱支项 $2S+1L_J$

微观状态数 $2J+1$

总自旋角动量、总轨道角动量及总角动量的计算:

$$\left. \begin{aligned} |\vec{M}_L| &= \sqrt{L(L+1)} \hbar \\ |\vec{M}_S| &= \sqrt{S(S+1)} \hbar \end{aligned} \right\} |\vec{M}_J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

微观状态数: 置于外
磁场中, 可能分裂出
来的状态数

9. 原子、离子的核外电子排布

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{原子 } n+0.7l \\ \text{离子 } n+0.4l \end{array} \right.$$

10. 原子单位制 $m_e=1, e=1, \hbar=1$

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 C_2 轴

对称面 (σ) : σ_h σ_v σ_d

对称中心 (i)

象转轴 (S_n)

2. 简单分子点群的确定

$D_{\infty h}$ $C_{\infty v}$

T_d O_h 正四面体 正八面体

D_{nh} D_{nd} D_n

C_{nh} C_{nv} C_n

C_s C_i S_n C_1

3. 简单点群的乘法表。

4. 分子偶极矩、旋光性与对称性

有对称中心、对称面，没有旋光性

第四章 双原子分子结构与性质

1. 变分原理:
$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

2. LCAO-MO 规律、成键三原则。

①数目保守性:

② AO在MO中的贡献—|系数|²

成键三原则:

①能量相近;

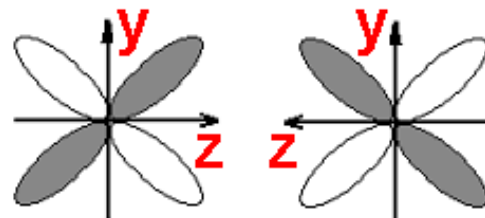
②最大重叠原则;

③对称性匹配

3. MO类型 (σ 、 π 、 δ)

轨道作用分析时, 切记键轴所在的坐标对着画, 其它两个坐标分别平行。

一定要沿键轴观测电子云的对称性。



d_{yz} 与 d_{xz}

3. 同核双原子分子，MO能级序：

(a)对于O, F等形成的同核双原子分子或离子，

MO能级序为： $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$

(b)对于Li, Be, C, N形成的同核双原子分子或离子，有“插氮现象”，

MO能级序为： $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$

如： B_2 、 C_2 、 N_2 及其离子

4. 异核双原子分子轨道能级序：如HF、CO、NO、BN、 CN^- 、OF等

例： ^{14}CO : $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 \underline{(5\sigma)^2} \underline{(2\pi)^0}$

^{17}OF : $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^3$

5. 键级、磁性及共价键性质

$$\text{键级} = \frac{1}{2} \left(\sum \text{成键电子数} - \sum \text{反键电子数} \right) \quad \text{键级} \uparrow, \text{键能} \uparrow, \text{键长} \downarrow$$

$$\text{磁矩} \quad |\vec{\mu}_S| = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

共价键特征：

单电子、双电子、三电子 σ 或 π 键

例如：O₂分子中，有1个双电子 σ 键、2个三电子 π 键。

第五章 多原子分子结构与性质

1. 杂化轨道理论，常见杂化类型与分子结构， 等性、不等性杂化，价电子对互斥理论

杂化轨道和分子轨道

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

同一原子的原子轨道

不同原子的原子轨道

杂化轨道中 s, p, d 轨道的成份 \longleftrightarrow 轨道系数的平方

例：杂化轨道 $\Psi = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}$ 中 s 轨道的成份为：1/3

杂化轨道的成键能力为 $f_{\text{杂化}} = \sqrt{\alpha} f_s + \sqrt{\beta} f_p + \sqrt{\gamma} f_d + \cdots$

α, β, γ — 分别是杂化轨道中 s, p, d 轨道的成份

3. 共轭分子, σ - π 分离和 π 电子近似, 休克尔行列式,

α 、 β 的含义, π -MO及其能级, 离域电子总能量、离域能,

共轭分子的结构 \longleftrightarrow 休克尔行列式 \longleftrightarrow 久期方程

β 是负的

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

π -MO及其能级

能级: E_1 E_2 E_3

波函数: Ψ_1 Ψ_2 Ψ_3

离域 π 电子组态

离域 π 电子总能量

离域能 = 离域 π 电子能量 - 定域 π 电子能量

4. Frost图解法。

5. 休克尔物理量(电荷密度、键级、自由价), 分子图

u 原子上总电荷密度 $\rho_u = \sum_i n_i c_{iu}^2$

u 原子前沿电荷密度 $\rho_u^{HOMO} = n_{HOMO} c_{HOMO,u}^2$

u 和 v 原子间的键级: $P_{uv} = P_{uv}^{\sigma} + P_{uv}^{\pi} = 1 + \sum_i n_i c_{iu} c_{iv}$

u 原子的自由价: $F_u = 4.732 - \sum_v P_{uv}$

画单键

分子图: 键级、电荷密度、自由价标记在分子结构图上。

6. 离域 π 键 Π_n^m 的三种类型。

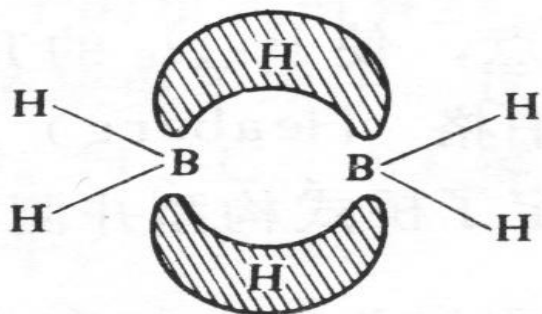
① 正常离域 π 键, $n=m$

② 多电子离域 π 键, $m>n$, 含杂共轭体系

③ 缺电子离域 π 键, $m<n$

7. 缺电子分子中的多中心键,

B_2H_6 、 $Al_2(CH_3)_6$ 、 BeB_2H_8 、 $Be_2(CH_3)_4$ 等分子

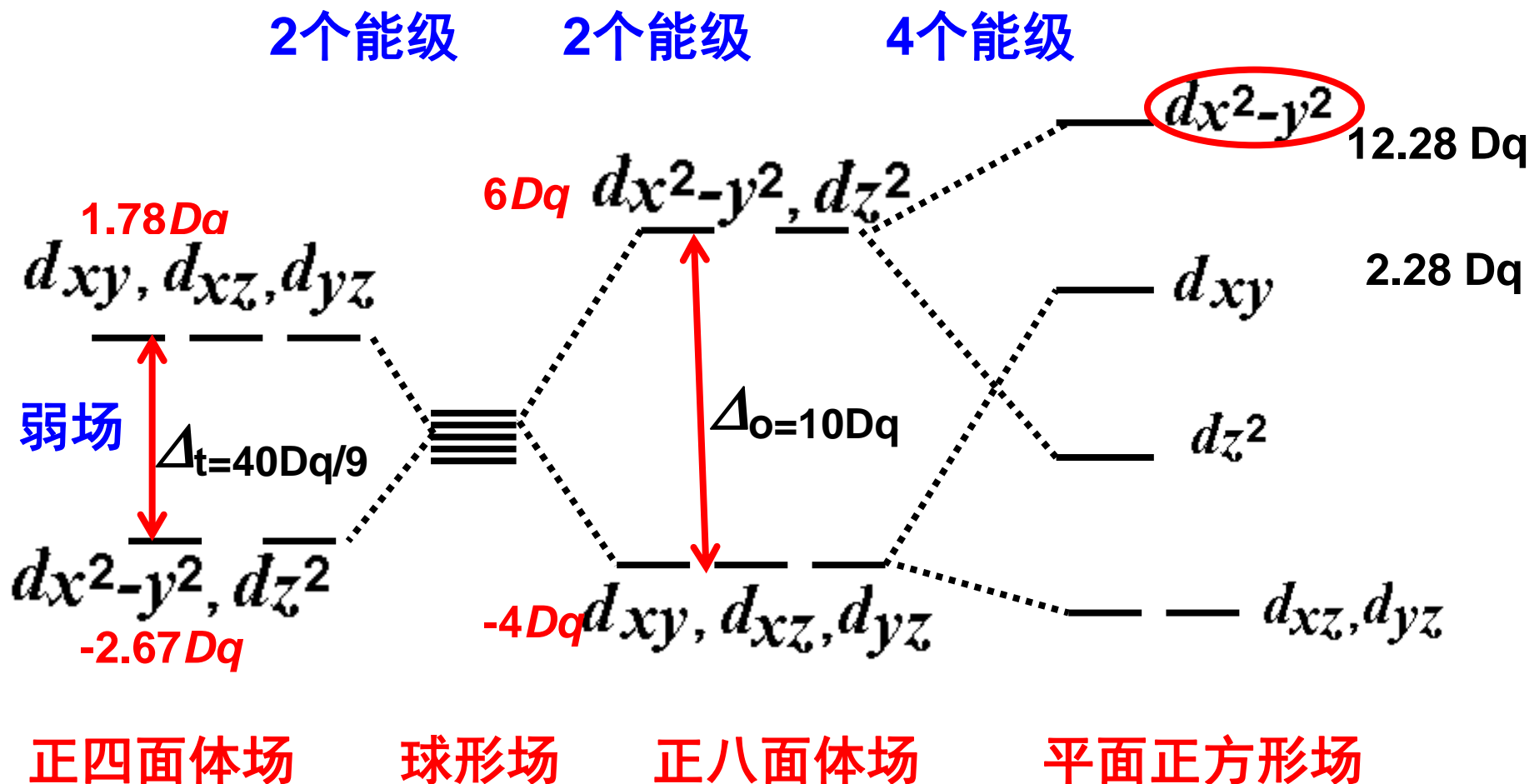


B: sp^3 杂化

2个双电子三中心 σ 键

第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质

1. d 轨道在正四面体场、正四面体场及平面正方形场中的分裂情形。



2. 分裂能和成对能，影响分裂能的主要因素。

① 配位场的形状， $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$ 。四面体配合物：弱场，例如 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

② 分裂能 \sim 配位体种类 $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \dots < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \dots < \text{CN}^-$
光谱化学序列

③ 分裂能 \sim 中心离子的电荷

3. d电子排布：“弱场高自旋和强场低自旋”。

4. 配合物光谱（紫外可见光谱）和d-d跃迁。

5. 晶体场稳定化能(CFSE)、磁矩的计算。 $|\vec{U}_S| = \underline{2} \sqrt{S(S+1)} u_B$

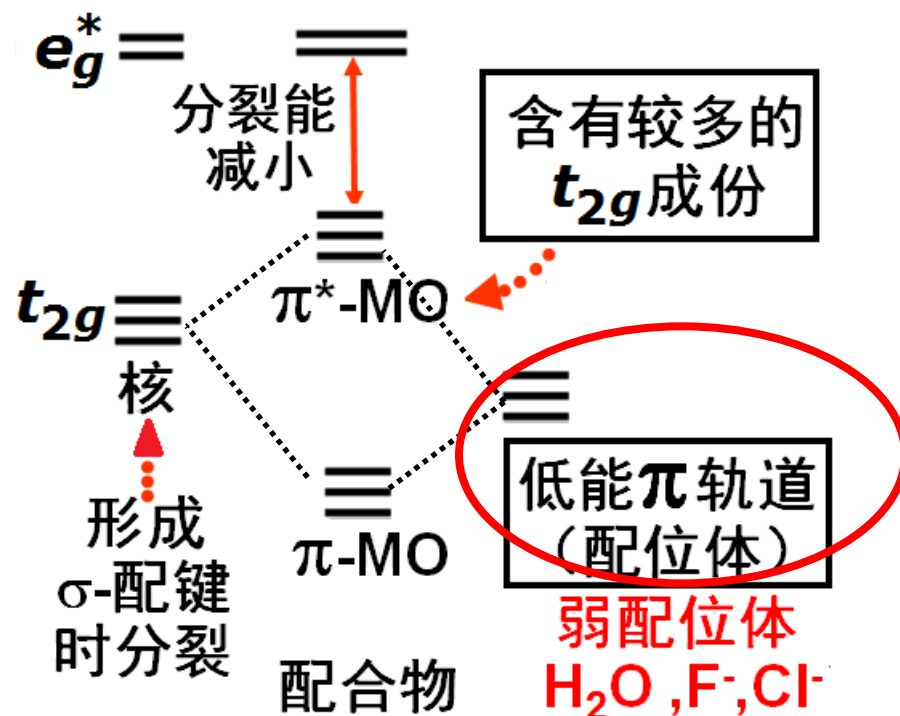
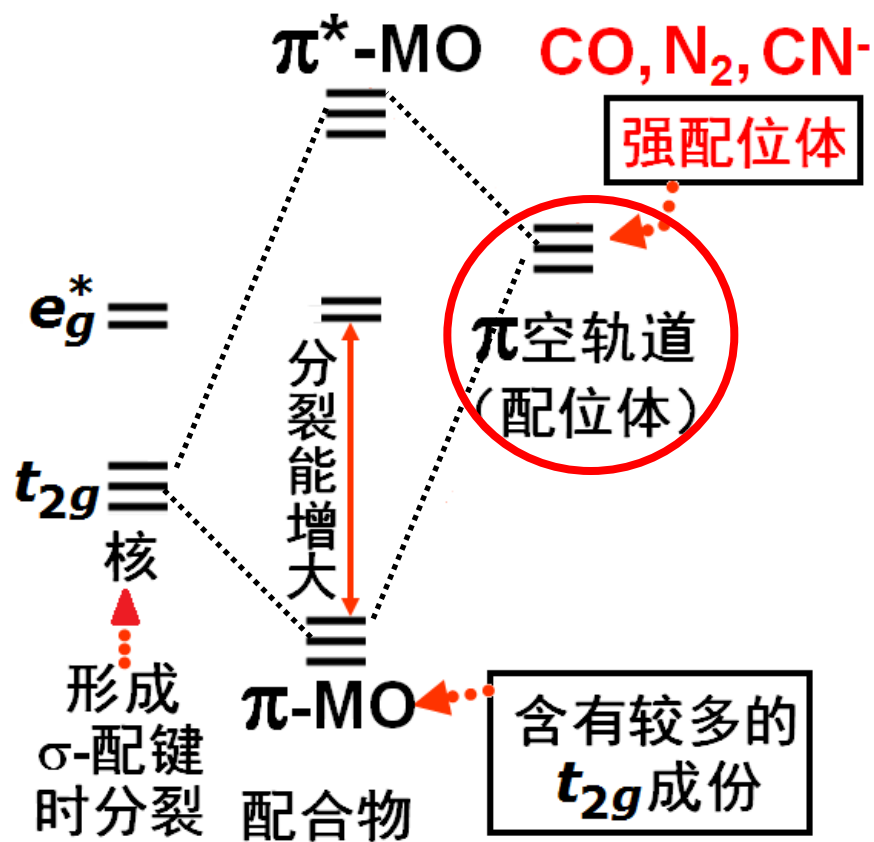
CFSE { ①高自旋态
②低自旋态—考虑成对能



低自旋态比对相应的高自旋态多出的电子对数

6. 配合物构型畸变：大畸变、小畸变

7. 分子轨道理论对光谱化学序列的解释。



8. 羰基配合物18电子规则 (单核、多核),
 σ - π 电子授受键, CO分子C端线性配合。

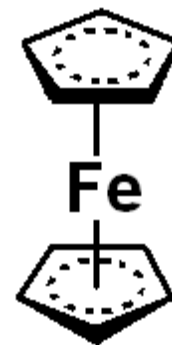
Ni(CO)_4 四面体 Fe(CO)_5 三角双锥

9. 氮分子配合物, σ - π 电子授受键, 如何成键?

10. 蔡塞盐分子中 Pt^{2+} 和乙烯分子间的成键情况。
(Ag^+ 与乙烯)

11. 二茂铁的结构。

12. 簇合物



交叉式
 D_{5d} 群

18电子规则:
$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e)$$

多羰基金属簇合物结构

第七章 晶体结构的点阵理论

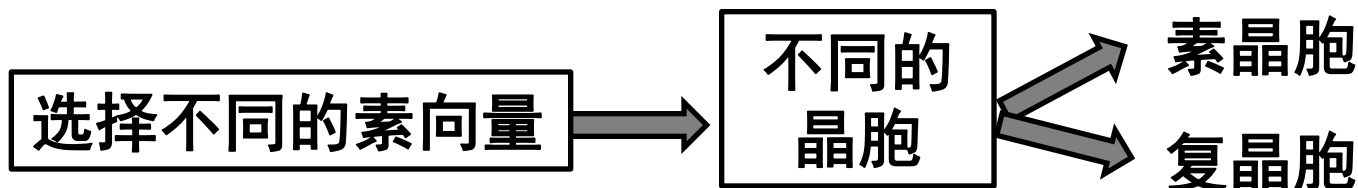
1. 晶体的点阵结构理论——晶体结构的数学描述

线性点阵、平面点阵、空间点阵

不同的晶体结构，
可以抽离出相同的点阵结构！

晶体结构 = 点阵 + 结构基元

平移群： $T = m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c}$



2. 正当晶胞（对称性高、点阵点少的晶胞）。

晶轴的夹角 90° ， 60° ...

7种形状 14种型式

3. 晶胞参数—— $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

4. 分数坐标——晶胞内各原子的位置

5. 晶面——点阵点构成的平面

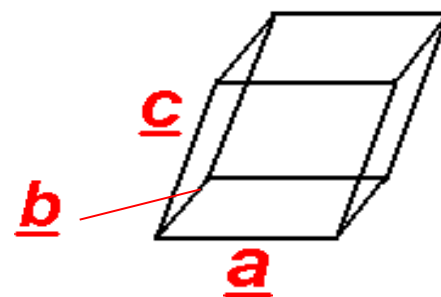
晶面指标——晶面在三个晶轴上的倒易截数的互质比

$(h^*k^*l^*)$ ——表示一组等间距平行晶面

晶面间距

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{\sqrt{(h^*)^2 + (k^*)^2 + (l^*)^2}}$$

立方晶系



6. 晶体结构的对称性

最多：4类（旋转轴、反映面、对称中心、反轴）8种

{ 宏观对称性——晶胞形状 i m $\underline{1}$ $\underline{2}$ $\underline{3}$ $\underline{4}$ $\underline{6}$ $\overline{4}$

{ 微观对称性——晶体内部点阵结构的对称性。

在宏观对称性的基础上增加：
平移轴、螺旋轴、滑移面

8. 7 种晶系（晶胞形状），14 种布拉维格子（14种型式）

立方晶系、四方晶系等的点阵形式

P 、 I 、 F P 、 I

32 个晶体学点群

230 种晶体空间群

第八章 晶体的结构与晶体材料

1. 晶体能带结构、带隙与导电性。

2. 等径圆球两种最密堆积方式

ABCABC....

立方面心最密堆积 (A_1)

ABAB....

六最密堆积 (A_3)

} 空间利用率为74.05%

3. (金属晶体) 等径圆球四种堆积方式: A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 。

晶胞中原子数目及其分数坐标

密置层

原子半径与晶胞参数的关系

空间利用率

原子间最短距离

晶体密度

堆积方式	正当晶胞 中原子数	晶胞 参数	空间 利用率	实例
面心立方最密堆积A ₁	4	$a=b=c= 2\sqrt{2} r$	74.05%	Cu,Ag,
六方最密堆积A ₃	2	$a=b=2r$ $c=1.633r$	74.05%	Mg,Zr
体心立方密堆积A ₂	2	$a=b=c= \frac{4\sqrt{3}}{3} r$	68.02%	K,Na,
金刚石型堆积A ₄	8	$a=b=c= \frac{8}{\sqrt{3}} r$	34.01%	Sn,Ge

4. (离子晶体) 非等径圆球的堆积方式及其特点。

通常，大球密堆积，小球填入四面体、八面体、立方体等空穴。

5. 离子晶体中，有6种基本结构类型：

①CsCl ②NaCl ③立方ZnS

④六方ZnS ⑤CaF₂ ⑥金红石型

晶胞中原子数目及其分数坐标

空腔形状

配位数

密置层

空间利用率

晶体密度

6. 共价键型晶体（原子晶体）

共价键方向性、饱和性

金刚石晶胞

空间利用率=34.01%

7. 分子型晶体 → 倾向于密堆积

分子间作用力远低于共价键

8. 氢键型晶体——“最大限度生成氢键原理”

有关期末考试

考试时间： 2025年06月30日下午(13:00-15:00)

考试地点： 301幢1105

闭卷，2小时

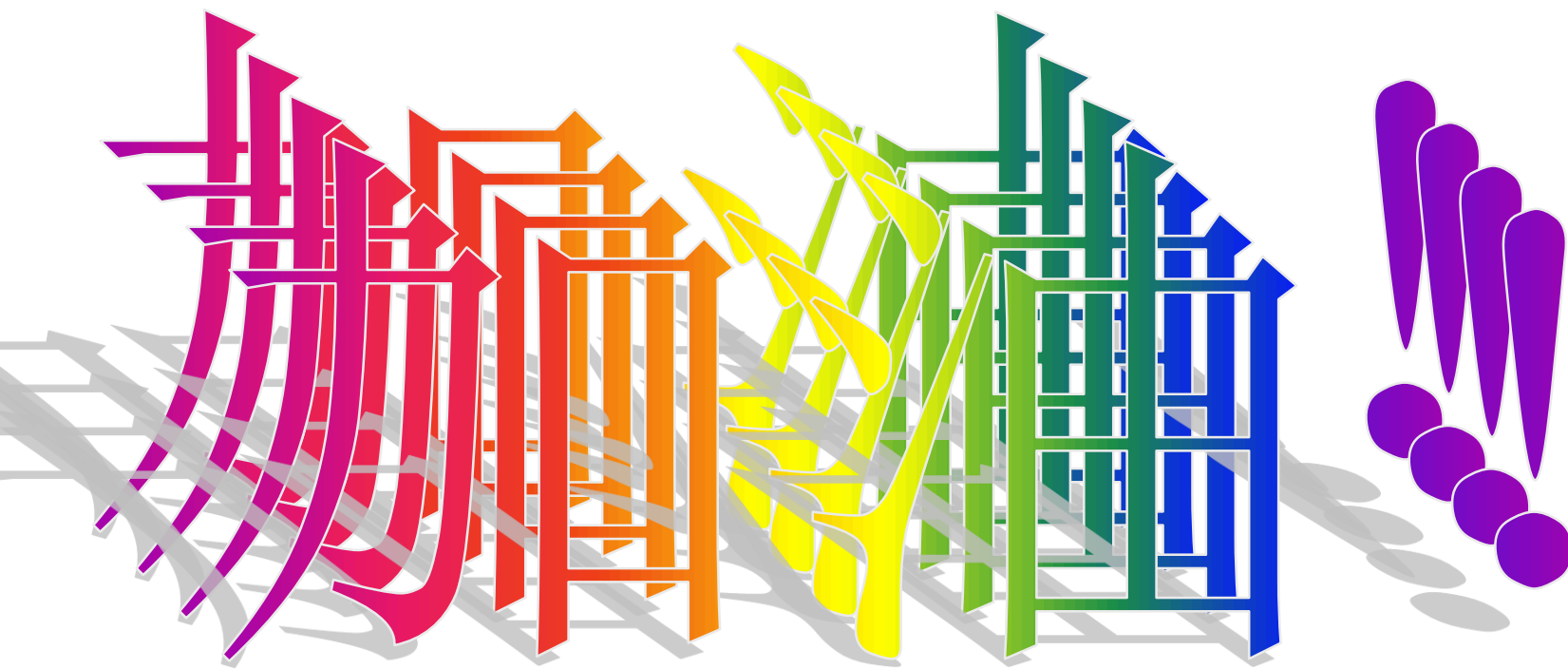
题型与分值：

一、填空题（每空2分，共 34 分）

二、选择题（每题 2 分，共 24 分）

三、计算题与简述题（5个题目，共 42 分）

请务必全面、认真复习！



Good Luck to Everyone!