

师专物理化学

教学与研究

(创刊号)

1

1982

全国师专物理化学《教学与研究》编委会
衡阳师专《学报》编辑委员会 合编

发 刊 词

为培养优秀的中学化学教师而奋斗!

北京师范大学 胡志彬

为实现祖国的四个现代化我们的国家需要大量的科学技术人才。就是一般的工人和农民也迫切需要文化知识和科学知识,以适应当前和今后工农业发展的形势。正如党中央曾经指出的,实现四个现代化科学技术的现代化是关键,教育则是基础,党的这一号召无疑地赋予我们教育工作者,特别是理科教师,以极其光荣而艰巨的任务。我们应勇往直前担负起我们党给予的这一使命;振奋精神,埋头苦干,出色地完成我们化学教师的教学和科学研究的任务。

欣闻《师专物理化学教学与研究》创刊。借此机会,发表一点自己的浅见,聊表衷心的祝贺。物理化学是化学学科的一个重要分支;它应用物理手段和教学方法来研究物质的物理和化学变化,因此,它是牵涉面广而理论性很强的一个学科。一个中学化学教师应该对于物理化学有一个较高的素养,才能比较得心应手地解决中学教学中存在的业务问题,才能设计演示实验和搞好实验教学,才能有力地培养学生分析化学现象和解决化学问题的能力。十年动乱期间,有人曾说过,“物理化学对中学化学教学没有用处”。应该说,这是一种肤浅的见解。满足于一般地传授知识,不涉及于物理化学,也确实是可以过日子的;如果要深入下去,不学好物理化学的教师就将无门可入了。这就是我对中学化学教学的一点看法,提出来仅供大家参考。

最后,我愿与全国师专的物理化学和化学教师共勉,为实现我们祖国的四个现代化和培养优秀的化学教师而共同奋斗!

创 刊 语

云南省教育厅 林 昆

经过近两年的努力,《师专物化教学与研究》终于和读者见面了。

由于近代物理学、数学向化学的渗透,以及近年来电子计算机、激光等新技术的应用,物理化学这门学科发生了巨大的变化,特别是在结构化学、催化科学、化学动态学、量子化学、计算化学、化学统计理论等方面有了迅速的发展,建立了新的分支学科。科学的发展要求我们从事物化教学的同志加强学习和交流经验,互通情报,缩短我们和国内外先进水平的差距。

为此,一九八〇年六月在教育部委托云南省教育厅举办的全国师专物化教师讲习班上,各师专参加讲习班的同志一致通过,成立了全国师专物化教学研究会,并决定编印一个不定期的会刊,取名《师专物化教学与研究》。使师专的物化教学工作者有一个交流教学经验和发表科研成果的园地。这个做法在去年底教育部召开的师专教学座谈会上,得到教育部有关部门的赞同。

这一刊物第一期原拟八一年在昆明编印,后因各方面的原因未能及时付印。一九八一年十月,经全国师专物化教学研究会第二次理事会决定,改在衡阳编印。由于这个刊物没有专职的编辑人员和专门经费,在出版方面存在不少困难。经过衡阳师专多方努力,第一期现在得以和读者见面。我们对衡阳师专的同志为本刊所作出的辛勤劳动和贡献深表敬意。我们衷心希望,各师专从事物化教学的同志共同关心这个刊物的成长,大家都来浇水施肥,积极赞助,踊跃投稿,随时提供宝贵的意见和建议,使它不仅能够长期办下去,而且越办越好。

一九八二年四月

目 录

教学讨论与研究

关于多电子原子结构教学中的几个问题.....	中南矿冶学院	熊慧龄
量子力学基础和原子结构教学中几个问题的探讨.....	吉首大学	张有志
试从能量最低原理解释核外电子排布中的“异常”现象.....	宁德师专	邓 存
复相催化的吸附作用.....	临沂师专	袁宗选
自发过程的共同特征——功性能的减少和非功性能的增加.....	北镇师专	丁佩章
自由能变化(ΔG)在普通化学中的应用.....	滁州师专	柯 克
在师专化学专业开设“物质结构”课程的点滴体会.....	哈尔滨师专	刘怡春
热力学函数教学的探讨.....	肇庆师专	李启清
Me—H ₂ O系电位——PH图中相律讨论.....	衡阳师专	李志光
		屈景年
		伍小玲
将微观实质与宏观效应相结合导出熵函数——热力学第二定律讲授方法初探		
.....	绵阳师专	李顺安
盖斯定律与热力学第一定律的关系简述.....	宜昌师专	姚中荣
对焓和焓变的讨论.....	唐山师专	郑 河
浅谈理想气体绝热不可逆膨胀功.....	盐城师专	袁蔚森
键焓及其在物理化学中的应用.....	镇江师专	俞运鹏
关于渗透与反渗透的一些基本问题的讨论.....	兰州师专	丁紫荷
关于熵微观意义的教学.....	衡阳师专	屈景年
		戴国登
理想气体多变状态方程.....	白城师院	阎宗元
		高延令
广义氧化和还原初探.....	常德师专	龚兆胜
浅谈温度对溶液电导的影响.....	武汉孝感分院	郭子辉
对乙硼烷分子结构的探讨.....	长春师范学院	刘忠贤
双电层结构论略.....	衡阳师专	蔡 优
译文集萃:		
译文两则		
(1)液体蒸发过程中自由能的变化.....	宝鸡师院	孙健哲
(2)求解物理化学习题的两种方法.....		
在推导公式 $\Delta T = Km$ 中一个假设的排除.....	斯起伯特著 洛阳师专	王宗人译
量热法测定中和热.....	晋东南师专	邹 京
		崔君贤

酶催化.....下关师专 物化教研组译

相图讨论

莫把液相线上的点当作状态点.....海南师专 范丙基
简谈“相变”.....滁州师专 柯克
二元凝聚体系相图中液相线的状态及相律分析.....江西师院 抚州分院 唐鹤立
关于杠杆规则在液固二元体系相图液相线上的运用及其修正意见.....遵义师专 李学明
二元(液、固)体系相图中液相线上的点究竟代表什么状态.....泰安师专 杨圣谔
二组份三相平衡体系的讨论.....镇江师专 俞运鹏

实验教学

谈谈专物理化学教学中的演示实验问题.....湘潭师专 彭先采
两个教学实验的报导

(1)物理化学课程中使用幻灯教学的情况

.....赣南师专 尹力
胡跃华

(2)投影实验——氢氧化铁胶体电泳现象

《水溶液中形成金属氢氧化物的PH》实验改进.....盐城师专 龚皓
一种简易的绘制“简单低共熔二元相图”的实验方法.....曲靖师专 张鼎
二元合金相图的简易测绘.....济南师专 赵建国
热电偶温度计的一种校正方法.....泉州师专 杨鹏州

教学拾锦

提高课堂教学质量的几点做法.....北镇师专 丁培章
波函数的对称性和保里原理.....绵阳师专 李华隆
热力学过程和途径的正确理解和表达.....海南师专 范丙基
内能的引出与推证.....黔东南民族师专 刘洪祥
师专物化教学中几个具体问题.....天水师专 龚定国
拉普拉斯算符的坐标变换.....天水师专 高师举
苏和平
化学动力学教学中的两个问题.....盐城师专 袁蔚森
对讲授“热量”这一概念的一点想法.....承德师专 朝增进
电解质溶液中 H^+ 和 OH^- 离子的迁移速度.....衡阳师专 戴国登
有关熵变计算的一个具体问题.....黔东南民族师专 吴胜强
反应等温式的来历及用 ΔG° 判断反应的方向.....衡阳师专 侯新发
谈谈组分数和自由度数的确定.....佳木斯师专 刘灿东
朱维新
“相律”推导的教学浅谈.....河池师专 肖松寿
在结构化学教学中要注意培养学生的科学思维和科学方法.....肇庆师专 李启清
哪一种讲法好——关于对电极电位教学的一点看法.....湘潭师专 罗奇扬
关于体系熵变与过程热温商教学的一点体会.....郴州师专 李强国
物理化学若干基础问题选解.....衡阳师专 伍小玲
关于S—P杂化轨道间的夹角公式的导出问题.....淮阴师专 周洪昌

关于势箱中量子数的取值问题.....	淮阴师专	宣仲良
热力学教学中的几个问题.....	昆明师专	王启宇
中学化学教学		
氧化还原反应的产物.....	遵义师专	罗兴华
用元素电势图分析推断——联系中学实际进行物理化学教学.....	江西师院抚州分院	唐鹤立
氧化物水合物酸碱性判据的讨论.....	衡阳师专	邓戊有
用水吸收三氧化硫的热力学处理.....	遵义师专	李学明
反应热浅谈.....	雁北师专	景维本

关于多电子原子结构教学中的几个问题

中南矿冶学院 熊慧龄

在无机化学和结构化学课程中不可避免地要涉及多电子原子结构，在无机化学中无一例外都要介绍原子建造原理（或称核外电子排布规则），结构化学中为了加深化学专业学生对多电子原子结构的理解，还要或多或少地介绍量子力学处理多电子原子的概况，因此多电子原子结构问题是一基本内容，影响面极广。但我感到关于这个课题还有某些问题值得讨论，在此提出一些不成熟看法，望批评指正。

一、关于多电子原子体系的处理方法

多电子原子体系由于它存在电子间的排斥势能，其量子力学处理是比较复杂的。到目前为止，尚无法精确求解。在近似处理方法中除用变分法、微扰法对某些较简单的多电子原子（如氢、锂等）作出近似计算外，更一般地采用中心力场模型和自洽场模型（SCF）处理。中心力场模型对于电子间的相互排斥作用处理得十分简单，因而也就相当粗糙，但它易为学生理解和接受，也容易将氢原子的量子力学结果推广到多电子原子，在初级阶段介绍它是必要的。但从量子力学看，它并不是一个十分完美、精确的处理方法。目前量子化学界公认用自洽场方法可得到好的近似波函数[1]。而用中心力场模型所得的一些重要结果和用较准确的自洽场模型所得结果不很一致（见后），因此若在我们的多电子原子教学中仅仅介绍中心力场模型及其结果可能是很不够的，会给学生带来相当大的片面性，有些甚至是错误的结论。正由于如此，近来的国内结构化学教材[2][3]已经注意到对SCF的初步介绍，但遗憾的是仅限于对该方法本身大意的介绍，而对SCF法在处理多电子原子所得的结果却未作介绍，因此不能体现SCF法的优越性，它与中心力场模型在处理结果上的差异以及它的重要作用。

二、用SCF法处理多电子原子所得原子轨道能量是： $E_{4s} > E_{3d}$ ，即4S原子轨道能量总是高于3d原子轨道能量[4][5][6][7]。而且原子轨道能量的物理意义由Koopman定理所阐明[8]，即原子轨道的能量近似地等于从该原子移走一个电子所需电离能的反号值。这个 $E_{4s} > E_{3d}$ 的重要结果与我国目前广泛流行的原子轨道能级图中所画 $E_{4s} < E_{3d}$ 的结论是完全相反的，因此很值得引起我们的注意和研究。

三、原子的总能量不等于原子轨道能量的简单加和，不能仅从原子轨道能量的高低来决定原子总能量的高低。

原子轨道的能量 E_i 可认为由三部分组成：

E_i = 电子i的动能 + 电子i受核吸引的吸引势能 + 电子i受其他所有电子排斥的排斥势能，
原子轨道能量之和 E' 则为：

$E' = \sum E_i$ = 全部电子的动能 + 全部电子受核吸引的吸引势能 + 2倍全部电子之间的排斥势能G，（因为在计算电子i，j之间的排斥势能时，以电子i为对象时算了一次，而在以电子j为对象时又算了一次，因此重复多算了一次排斥势能）。

所以多电子原子的总能量 E 与原子轨道能量之和 E' 之间的关系为:

$$E = E' - G = \sum E_i - G$$

可见原子的总能量 E 不等于原子轨道能量的简单加和, 原子轨道能量的高低与原子总能量的高低可能不是完全一致的。这与某些书籍中所列的 $E = \sum E_i$ 的概念是有区别的。

四、多电子原子中电子填充规则应满足原子体系的能量最低, 而不是仅仅满足原子轨道能量最低。如果把多电子原子建造原理中最低能量原理完全等价于原子轨道能量最低是不够正确的。

从 $E = \sum E_i - G$ 可知, 由于电子排斥势能 G 的存在, 当 $\sum E_i$ 小时, E 不一定就小, 这就有可能原子轨道能量虽是 $E_{4s} > E_{3d}$, 但原子的总能量却是填充在 $4s$ 轨道上反而更低些。

现以钾原子的电子填充为例加以说明。钾 ($Z = 19$) 原子可有两种填充方式:

$K[(Ar)4s^1]$ 或 $K[(Ar)3d^1]$, 但由于电子填充在 $4s$ 轨道时, $4s$ 电子与 Ar 核

($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) 之间排斥能会大于电子填充在 $3d$ 时 $3d$ 电子与 Ar 核的排斥能。(这是因为 $4s$ 电子径向分布的钻穿能力大于 $3d$ 电子, $4s$ 电子穿透到内层的几率更大, 而且 $4s$ 电子和 Ar 核均是球形分布, 因而 $4s$ 电子与 Ar 核的排斥能大于 $3d$ 电子与 Ar 核的排斥能)。这样 $4s$ 原子轨道能量虽高, 但减去一个大的排斥能后可得到一个较小的总能量值; 相反, $3d$ 原子轨道能量虽然低, 但它减去的只是一个较小的排斥能, 因而可得到一个较大的总能量值。因此从原子总能量来看, 电子仍然要填充在 $4s$ 原子轨道, 而不填充在 $3d$ 原子轨道。这说明原子轨道的填充次序由原子的总能量最低来决定, 因此原子轨道的填充顺序和原子轨道的能量高低次序有时可以是不一致的。

我国国内不少无机化学或结构化学教材中常常把原子轨道能级图等价于原子轨道填充次序图, 事实上由于原子轨道能量是 $E_{4s} > E_{3d}$, 所以这些教材中的这种图不应是原子轨道能级图, 而只是原子的原子轨道填充次序图。类似的, $(n+0.7l)$ 规则也应当只是一种帮助我们记忆原子轨道填充次序的经验规则, 而不应当是表示原子轨道能量高低次序的规则, 更不能将 $(n+0.7l)$ 的值作为原子轨道的能量值。

五、由以上观点可容易解释多电子原子中电子电离次序问题。过渡金属原子电离次序是先电离 $4s$ 电子, 后电离 $3d$ 电子, 由于有 $E_{4s} > E_{3d}$, 因此先电离 $4s$ 电子是很自然的事, 而不再借助 $(n+0.4l)$ 规则来说明电离次序。

以上仅对多电子原子结构教学的几个问题提出一点不成熟看法, 不当甚至错误之处欢迎批评指正。

参 考 文 献

- [1] Ira N Levine 《Quantum Chemistry》Sec Ed Allyn and Bacon Inc 238 (1975)
- [2] 谢有畅、邵美成《结构化学》(上册) 人民教育出版社 50—51 57 (1979)
- [3] 何福城、朱正和《结构化学》人民教育出版社 55—59 (1979)
- [4] Froynk Herman Sherwood Skillman 《Atomic Structure Calculations》Prentice-Hall Inc 2—6—2—11 3—3—3—9 (1963)
- [5] J.C.Slater Phys Rev 98 1039 (1955)
- [6] Frank L.Pilar J.Chem Edu 1 2 (1978)
- [7] A.J.H.Wachters J.Chem Phys 52 1033 (1970)
- [8] M.J.S 杜瓦著, 戴树珊、刘有德译《有机化学分子轨道理论》科学出版社 91—92 (1977)

量子力学基础和原子结构教学中 几个问题的探讨

张 有 志

量子力学基础和原子结构一章是结构化学教学的重点,对于以后学习共价键理论和分子结构,配位场理论和络合物结构等都具有关键意义。从学生学习结构化学的实际情况看,这一章也常常是学生学习最感困难的地方。而目前通用的几种结构化学教科书,对一些问题说法不一,在教材处理上各有特色,但也还有些值得商榷的地方。因此,对这一章的教学进行一些探讨,对于提高结构化学教学质量是有现实意义的。限于篇幅,本文仅就其中几个问题,谈一点初浅的看法,供讨论,有错误的地方,欢迎批评指正。

一、关于薛定谔方程的引出

薛定谔方程是量子力学处理微观粒子运动的基本方程。它是一个新的基本规律,不能企图由别的什么定律或方程出发推导得到或者用演绎的方法加以证明的。它的正确性是由它所推导出的结论和实验结果相一致而得到证实的。但是,在教学中,为了使易于接受,加深理解,研究怎样引出薛定谔方程还是有必要的。

对于稳定态薛定谔方程的引出,从现有的几种结构化学教材看,大致有三种处理方法。

1. 从 $\Psi(x, y, z, t)$ 服从的波动方程出发,假定微粒运动的稳定态应与驻波相联系,即令 $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\Phi(t)$

代入波动方程,使变量 (x, y, z) 与变量 t 分离,得到两个方程:

$$\frac{\lambda^2}{\psi} \nabla^2 \psi = -a^2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{\gamma^2 \phi} \frac{d^2 \phi}{dt^2} = -a^2 \quad (2)$$

解方程(2),得出: $\phi = e^{-ia\gamma t}$ 。利用简谐函数的关系与欧拉公式,确定 $a = 2\pi$,代入方程(1),得到光的驻波方程:

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi = 0$$

再将德布罗意关系式: $p = \frac{h}{\lambda}$, 代入光的驻波方程,并考虑到 $p^2 = 2m(E - V)$, 于是得

到稳定态薛定谔方程：[1-3]

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

这样处理的优点是，对稳定态薛定谔方程得来的线索，脉络比较清楚。缺点是学生一开始便碰到较多的数理问题，如波动方程，变量分离， $\phi(t)$ 方程的解，简谐函数的性质，欧拉公式，驻波方程等，对师专化学专业数理基础较差的学生来说，一下集中这么多数学和物理的概念和公式，无疑会增加学生学习的困难，往往造成精力分散，抓不住重点。同时，花费教学时数较多，在师专结构化学课程学习少的情况下，这样教也是有困难的。

2. 直接从量子力学的基本假定出发，提出：若微观粒子运动的稳定态用波函数 $\psi(x,y,z)$ 来描述，这个 $\psi(x,y,z)$ 将服从稳定态薛定谔方程：[4]

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

这样处理的优点是简洁，明确，重点突出，使学生的注意力集中在理解薛定谔方程上，但是，由于完全撇开学生已有的物理学知识，因此学生接受这个方程感到很突然，不容易理解，也不容易记忆。学生常常想要知道薛定谔方程是怎样提出来的，为什么这个方程可以用来描述微粒运动的稳定态？从量子力学的发展历史来看，薛定谔正是在德布罗意提出电子和所有微观粒子具有波粒二象性的基础上，把电子运动作为波来处理，才提出了描述微观粒子运动规律的薛定谔方程。因此，在教学上通过把微粒运动与经典波动的适当联系和类比来引出薛定谔方程，不仅有助于学生对方程的理解，对培养学生的科学思维方法也是有帮助的。

3. 从平面单色波的波函数出发：

$$\psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

将德布罗意关系式 $\rho = \frac{h}{\lambda}$ 和 $E = h\nu$ 代入，并将它对 x 微商两次，得：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} \rho_x^2 A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) = -\frac{4\pi^2}{h^2} \rho_x^2 \psi$$

再将 $\rho^2 = 2m(E - v)$ 代入，并整理，得。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

推广到三维情况，得到我们所需要的稳定态薛定谔方程 [5]。

这样处理比起第一种方法当然要简洁些，数学运算也不多。但是存在一个问题。因为平面单色波的 ψ ，不仅是坐标的函数，也是时间 t 的函数，为什么经过两次微商，并把德布罗意关系式代入后，就变得与时间 t 无关，因而可以用来描述微粒运动的稳定态呢？

在分析上述各种处理方法的优缺点的基础上，学习和吸取各家之长。因此我在讲述薛定谔方程这一节内容时，首先指出由于微观粒子具有波动性，存在测不准关系，所以经典力学不能用来描述微观粒子的运动；另一方面，物质波又与经典波不完全相同，也不能完全搬用

经典物理学的波动方程，因此必需建立起一个完全新的，适用于微观体系的运动方程。但是，在教学上为了便于理解，仍然可以通过与经典波动方程类比的方法来探索这样的方程。接着提出化学中常遇到的稳定的原子和分子体系的特点，不仅具有微观体系能量量子化的特征，而且它的能量是一定的，称为稳定态体系。对于微粒运动的稳定态来说，在空间某点 (x, y, z) 附近体积元 $d\tau$ 内出现的几率是不随时间而改变的，因此可用不包含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 来描述。同样， $|\psi|^2 d\tau$ 表示在空间某点 (x, y, z) 附近的体积元 $d\tau$ 内电子出现的几率， $|\psi|^2$ 表示几率密度。

对比经典的波动中，具有量子化特征的只有驻波。例如两端固定的弦振动时所产生的波，它的波长就是量子化的，而且驻波波函数等于零的各点不随时间而改变，因此我们假定微粒运动的稳定态应该和驻波相联系。于是，在学生已有的有关波动的知识基础上，就可直接提出驻波的波动方程：

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi = 0$$

将德布罗意关系式代入方程，由此引出我们要得到的稳定态薛定谔方程。

— 这样处理有什么好处呢？通过教学实践，我体会到：

1. 同第一种方法比较，因为它只取了方法的后半部分，精简了教学内容，在对科学严密性不作出较大牺牲的情况下，突出了薛定谔方程这个重点。而且主要是讲清概念，基本上没有数学运算，比较适合师专化学专业学生的特点。

2. 它联系了学生在普通物理中学过的驻波及驻波方程等知识，因此学生接受起来不会感到突然和难于理解。即使少数学生对驻波方程不熟悉，但在这里它只是作为过渡的桥梁，学生没有必要再去深究驻波方程又是怎样得来的等问题。

3. 同第三种方法比较，花的教学时数差不多，但是学生不会再出现有关薛定谔方程中的 ψ 为什么是与时间无关的问题。

二、波函数 Ψ 有没有物理意义

既然微观粒子的运动要用波函数来描述，那么波函数有什么物理意义呢？这是学生经常提出的一个问题。对这个问题目前也存在着不同的认识。一种意见认为波函数 Ψ 仅是一个数学函数式，本身很难给出明确的物理意义，只有 $|\Psi|^2$ 才有物理意义。另一种意见认为微观粒子具有波动性是本质的属性，所以除了 $|\Psi|^2$ 代表几率密度外，一定还有更深刻的物理意义，只是现在不清楚吧了。由于这是一个科学上有争议的问题，所以一般教科书都对这个问题谈得很少或者避而不谈。我认为，对于物质波来说，尽管我们不能象经典的机械波和电磁波那样，可以明确说出 Ψ 代表什么扰动或什么场的强度，但是，波函数 Ψ 既然可用来描述微粒的运动状态，只要给出波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 的具体形式，那末在任一时刻 t ，微粒在空间各处的几率分布就完全确定下来，微粒的状态也就完全确定了。它还能决定体系的能量、角动量和角动量在磁场方向的分量等物理量。因此，我们就不能说它仅仅是一个没有物理意义的数学函数式。否则将在学生思想上造成更大的迷惑。一个没有物理意义的数学函数式怎

么可以决定微观体系的各种物理性质和物理量呢？另外，将波函数 Ψ 与波函数的平方 $|\Psi|^2$ 割裂开来理解，认为一个有物理意义一个没有物理意义，也是不恰当的。特别在化学上，讨论原子和分子体系，每一个描述单电子运动状态的波函数，便叫做一个原子轨道或分子轨道， $|\Psi|^2 d\tau$ 就是电子出现在这个原子轨道或分子轨道中一个体积元 $d\tau$ 内的几率， $|\Psi|^2$ 就是几率密度，这也可以说就是波函数的物理意义。

三、如何定义径向分布函数 $D(r)$

我们知道，用径向分布函数 $D(r)$ 对 r 所画的曲线称为电子云的径向分布图。它常被用来说明电子云的屏蔽效应和钻穿效应以及由此引起的原子轨道能级的高低。但是如何定义径向分布函数 D ，现在的几种结构化学教材也有不同。一种是把 $D(r) = 4\pi r^2 R^2$ 称为径向分布函数^[6,7]。另一种则将 $D(r) = r^2 R^2$ 称为径向分布函数^[8]。虽然根据这两种不同的定义所画出的径向分布图，并没有很大的差别，峰和节点的位置都一样，只是峰高不同。但是两种不同的定义必竟会给教学带来一定的困难。究竟那一种说法是比较恰当的呢？我认为要弄清这个问题，首先要明确 $D(r)dr$ 所表示的物理意义。 $D(r)dr$ 表示在半径为 r 厚度为 dr 的薄球壳中发现电子的几率。我们知道，在空间区域 r 坐标为 r 与 $r+dr$ 之间， θ 坐标为 θ 与 $\theta+d\theta$ 之间， ϕ 坐标为 ϕ 与 $\phi+d\phi$ 之间找到电子的几率是：

$$|\psi(r, \theta, \phi)|^2 d\tau = R^2(r) |Y(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

现在要求在半径为 r 厚度为 dr 的薄球壳中找到电子的几率，这样我们必须把对 θ 和 ϕ 的所有可能值的几率加起来，而保持 r 固定。这等于将上式对 θ 和 ϕ 的全部区域积分。于是，在半径为 r 厚度为 dr 的球壳内找到电子的几率是：

$$D(r)dr = r^2 R^2 dr \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |Y(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

由于球谐函数是归一化的，即

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

$$\text{故 } D(r)dr = r^2 R^2 dr$$

可见 $D(r) = r^2 R^2$ 它是决定在距核 r 处的球面上找到电子的几率。

从上面的讨论也可看出，若定义 $D(r) = 4\pi r^2 R^2$ ，则：

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |Y(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 4\pi$$

球谐函数是未归一化的，这显然与我们在教学中强调在结构化学中所应用的波函数都应当是合格的和正交归一化的函数相矛盾，而且教材中所列出的几个 Θ 和 Φ 函数也都是归一化了的。因此在这里应用未归一化的函数，我认为是不够恰当的。（参考资料第7页）

试从能量最低原理解释核外电子 排布中的“异常”现象

邓 存 (宁德师专)

一、原子核外电子的排布

在原子核外电子排布教学中,经常发现学生虽然学过电子排布三原则,即泡利(Pauli)不相容原理、能量最低原理和洪特(Hund)规则,但往往不容易解释周期表中约19个元素违反 $(n+0.7l)$ 经验公式(当然,这仅仅是相当近似的经验规则)所确定的能级次序而排布电子的现象(详见下表)。为研究方便,把这种违反所谓 $(n+0.7l)$ 经验式所确定的能级次序而排布电子的现象特称做“异常”排布现象。这个问题是关于原子核外电子排布教学中的一个疑难问题,期待解决。

应指出的是,核外电子排布是实验证实的客观存在规律,并非真有什么“异常”排布现象,我们仅是在试图解释这些实验事实时,才借用这个“异常”用语和作出有关讨论的。

怎样解释这19个元素原子核外电子的“异常”排布现象呢?以下提出初浅的看法,供讨论。

由于核电荷、主量子数、角量子数、屏蔽效应、钻穿效应、电子自旋等因素均能影响轨道能级,在讨论原子核外电子排布的“异常”现象时,应当考虑到这些因素对轨道能级的综合影响,并注意避免突出某一因素的影响而导致片面的结果。另外,在讨论原子核外电子各种可能排布问题时,还要注意各轨道电子间复杂的相互作用,整个原子的能量高低是最后的

参 考 资 料

- [1] 徐光宪 物质结构(上册) 人教出版社 p43-45 (1961)
- [2] 吉林大学等校: 物理化学基本原理(下册) 人教出版社 p398-401 (1976)
- [3] 何福城、朱正和: 结构化学 人教出版社 p16-18 (1979)
- [4] 邓存、刘怡春: 结构化学基础讲义 p15 (1981)
- [5] 谢有畅、邵美成: 结构化学(上册) 人教出版社 p16-17 (1979)
- [6] 同 [3] p49
- [7] M.W. 汉纳、化学量子力学 江苏科技出版社 p108 (1980)
- [8] 同 [5] p38

表 “异常” 排布的 19 个元素

周 期	原子 序数	元 素	错误电子排布式 (举例)	正确电子排布式
第 四 周 期 (4s3d4p)	24	铬 Cr	$[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
	29	铜 Cu	$[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
第 五 周 期 (5s4d5p)	41	铌 Nb	$[\text{Kr}] 4d^3 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$
	42	钼 Mo	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$
	44	钌 Ru	$[\text{Kr}] 4d^6 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$
	45	铑 Rh	$[\text{Kr}] 4d^7 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$
	46	钯 Pd	$[\text{Kr}] 4d^8 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$
	47	银 Ag	$[\text{Kr}] 4d^9 5s^2$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
第 六 周 期 (6s4f5d6p)	57	镧 La	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$
	58	铈 Ce	$[\text{Xe}] 4f^2 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
	64	钆 Gd	$[\text{Xe}] 4f^8 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
	78	铂 Pt	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^8 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$
	79	金 Au	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
第 七 周 期 (7s5f6d7p)	89	锕 Ac	$[\text{Rn}] 5f^1 6d^0 7s^2$	$[\text{Rn}] 5f^0 6d^1 7s^2$
	90	钍 Th	$[\text{Rn}] 5f^2 6d^0 7s^2$	$[\text{Rn}] 5f^0 6d^2 7s^2$
	91	镤 Pa	$[\text{Rn}] 5f^3 6d^0 7s^2$	$[\text{Rn}] 5f^2 6d^1 7s^2$
	92	铀 U	$[\text{Rn}] 5f^4 6d^0 7s^2$	$[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$
	93	镎 Np	$[\text{Rn}] 5f^5 6d^0 7s^2$	$[\text{Rn}] 5f^4 6d^1 7s^2$
	96	锔 Cm	$[\text{Rn}] 5f^8 6d^0 7s^2$	$[\text{Rn}] 5f^7 6d^1 7s^2$

决定因素，和各轨道上电子能量高低不完全是一回事。关于各轨道电子间相互作用能，通常主要包括库仑相互作用势能和由于泡利原理而出现的交换稳定化能等，这可以从哈特利—福克 (Hartree—Fock) 方程得到说明^[1]。

我们认为，虽然至今对某些核外电子的“异常”排布现象，其确切原因尚不十分清楚，但原则上总可以认为，在不违背泡利原理的前提下，核外电子是依能量最低原理排布的，即依中性原子基态电子组态的总能量最低的原理排布的。故要解决“异常”排布问题，其关键应在于理解和掌握能量最低原理的广泛含义，应从能量最低原理所体现的洪特规则及其特例、屏蔽效应、钻穿效应、电子自旋、电子交换相互作用等量子力学效应进行讨论。

为讨论方便，兹将有关量子力学效应的概念及其应用作个回顾：

1. 洪特规则及特例

洪特规则表述为：主量子数及角量子数相同的电子，将尽可能占据磁量子数不同的状态，且自旋量子数相同。洪特规则的特例表述为：对角量子数相同的等价轨道，当电子层结构为半充满状态时是比较稳定的。它们实质上是和电子交换能量密切相关的一个量子力学效应，总是体现在能量最低原理之中。例如原子序数为42的钼 (Mo) 原子，其核外电子排布式是 $[Kr] 4d^5 5s^1$ 并非 $[Kr] 4d^4 5s^2$ 或其他，就是由于d轨道处于半充满状态，能量低比较稳定的缘故。同样原理可用于解释Cr、Gd、Cm等元素。

2. 自旋平行电子数目

凡自旋平行电子数目增大可使体系能量降低，系统趋于稳定。这是一个普遍的重要的量子力学效应，是泡利斥力所要求的，也是洪特规则的推广。通常，这种排布方式可出现在轨道能量不变或变化不大的情况之下，也是能量最低原理的体现。例如原子序数为41的铌 (Nb) 原子，其核外电子排布所以是 $[Kr] 4d^4 5s^1$ 并非 $[Kr] 4d^3 5s^2$ 或其他，主要由于4d5s轨道能量差别小^[2]，5s轨道上的一个电子能较易激发到4d轨道上，且自旋平行的电子数目增加2个，导致能量降低足以补偿激发所需要的能量。对第四周期来说，由于3d4s轨道能量差较大，这种情况不很明显。例如原子序数为23的钒 (V) 原子的外层电子排布是 $3d^3 4s^2$ 并非 $3d^4 4s^1$ 。

3. 屏蔽效应和钻穿效应

在多电子原子体系中，将其他电子 (电子云) 对所考虑电子的作用，归结为抵消了一部分核电荷的效应称为屏蔽效应。而电子云钻穿效应指得是在多电子原子体系中，由于 l 不同 (n 相同) 的轨道的电子云径向分布不同，电子云钻到核附近的几率不同，因而能量不同的现象。屏蔽和钻穿效应是从屏蔽电子对其他电子的屏蔽作用和被屏蔽电子回避其它电子的屏蔽作用的两个侧面，去描述多电子原子中电子之间的相互作用对轨道能级的影响的，本质上是一回事。也是一个重要的量子力学效应。

该量子力学效应能导致在一定原子序数范围内的3d4s尤其是4d5s轨道能级相近，5d6s尤其是6d7s轨道能级相差较大，4f5d尤其是5f6d轨道能级相近等等。另外，还应注意的是，虽然f电子的屏蔽效应通常较小，但 f^7 和 f^{14} 电子屏蔽效应却相对较大的这一事实。

例如原子序数为57的镧 (La)、58的铈 (Ce) 以及89号至93号的镧系元素原子的核外电子“异常”排布，可从 $6s^2$ 尤其是 $7s^2$ 电子的钻穿能力强，能量降低稳定，而4f5d尤其是5f6d轨道能量差特别小易激发，要想区别4f和5d电子或5f和6d电子极其困难的原因予以解释。又如原子序数为29的铜 (Cu)、47的银 (Ag) 和79的金 (Au) 等元素原子的核外电

子“异常”排布，可借助周期表d区从左到右有效核电荷增大，钻穿效应相对削弱，电子由ns迁移到 $(n-1)d$ 能量更低来解释。再如VIB族元素外层电子排布，Cr、Mo是 d^5s^1 而W却是 d^4s^2 ，也是因为第六周期 $6s^2$ 电子钻穿效应大，能量低的缘故^[3]。

4. 库仑能和交换能

库仑能和交换能是从哈特里—福克自洽场 (Hartree—Fock SCF) 理论处理所引出的，而哈特里—福克自洽场法是区别于中心力场模型的另一种量子力学处理多电子原子结构的近似模型，其角度是不一样的，这里不妨介绍有关概念，供讨论比较。

库仑能和交换能都表示电子的某种互斥作用，其数值取决于相互作用电子的原子轨道。库仑能（或库仑积分）只取决于由原子轨道与自旋函数构成的单电子波函数（也称自旋—轨道）的轨道部分而与电子自旋无关，任何一对电子之间都存在着库仑能。量子力学交换能不仅取决于自旋—轨道的轨道部分且与电子的自旋有关，即与自旋平行且能量相等的一些电子所能相互交换的方式数有关，只有那些自旋相同的电子之间才存在有交换能。

库仑静电排斥作用使得多电子原子中电子平均地分离较远的态比电子靠在一起的态稳定化，而交换的相互作用同样使得一个原子稳定化，均是能量最低原理的体现。交换能大小对自旋平行电子数的依赖性的本质也是决定多电子原子基态的洪特规则的基础。

例如原子序数为46的钷 (Pa) 原子，其电子排布式是 $[Kr] 4d^{10}5s^0$ 并非 $[Kr] 4d^9 5s^1$ 或 $[Kr] 4d^8 5s^2$ ，除了 $4d5s$ 轨道能级相近易跃迁外，可以认为是由于含有全充满d层的d电子所能交换的方式数有20个，而后者可能交换的方式数却减少到16个或13个，从交换能明显降低和库仑斥力略有增加来考虑原子的总能量，正确排布式应是 $[Kr] 4d^{10}5s^0$ 。由此表明，d或f层有从已填有电子的外层取得电子来填满它们的趋势，全充满、半充满状态的电子层结构的特殊稳定性是和交换能密切相关的。同样原理可用于解释Cu、Ag、Au等多种元素。

顺便指出，全充满、半充满态电子层结构的稳定性，也可近似地用恩晓 (Unsold) 定理^[3] ^[5] 予以解释。此外，还有人认为全充满、全空状态电子层结构的稳定性，是由于它们正好是核电子层的交界处，增加电子要增到能量较高的空轨道，减少电子又要从能量较低轨道抽出电子，均违反总能量最低原理。

以上回顾了量子力学效应的概念，下面将再结合具体实例作些综合讨论。在讨论过程中，我们仍应抓住能量最低原理所体现的诸量子力学效应，注意各种因素对轨道能级的综合影响，以及注意各轨道电子间复杂的相互作用，整个原子的能量高低才是最后的决定因素。举例如下：

例一、原子序数为24的铬 (Cr) 原子，电子排布式为什么是 $[Ar] 3d^5 4s^1$ 并非 $[Ar] 3d^4 4s^2$ ？原子序数为42的钼 (Mo) 原子，电子排布式为什么是 $[Kr] 4d^5 5s^1$ 并非 $[Kr] 4d^4 5s^2$ ？除了d轨道处于半充满状态交换能低比较稳定外，还由于屏蔽和钻穿效应导致 $3d4s$ 尤其是 $4d5s$ 轨道能级相近，一个S电子跃迁，自旋平行电子数目增加2个，能量降低的缘故。

例二、原子序数为41的铌 (Nb) 原子，电子排布式为什么是 $[Kr] 4d^4 5s^1$ 并非 $[Kr] 4d^3 5s^2$ 也并非是 $[Kr] 4d^5 5s^0$ ？并非 $[Kr] 4d^3 5s^2$ 的排布，是考虑到 $[Kr] 4d^4 5s^1$ 的排布自旋平行电子数目增多能量降低的缘故。而并非 $[Kr] 4d^5 5s^0$ 排布，是由于若再激发一个S电子至d轨道后，自旋平行电子数目并没增加，能量没降低。此外，从5s电子具有钻穿

效应能力能量降低和4d轨道电子数目增多屏蔽效应相对明显能量略有升高来考虑原子的总能量，正确排布式也应是 $[\text{Kr}]4d^45s^1$ 并非 $[\text{Kr}]4d^55s^0$ ，这就是考虑到4d、5s电子共存时，相互作用使原子的总能量比只有4d电子存在时低的结果，这也说明半充满状态能量低的洪特规则的特例的局限性。

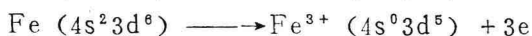
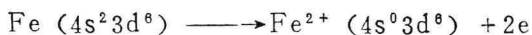
例三、原子序数为64的钆(Gd)原子，电子排布式为什么是 $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ 并非 $[\text{Xe}]4f^85d^06s^2$ 或其他？考虑到屏蔽、钻穿效应导致4f5d轨道能级相近，5d6s轨道能级相差较大，一个4f电子易迁移至5d轨道，而6s电子较难迁移至5d轨道的这一基本情况。并注意到自旋平行电子数目的增加、交换稳定化能的增大、4f轨道的半充满状态以及6s电子的钻穿效应诸量子力学因素均导致体系总能量降低的这一基本事实。电子排布式应趋于前者。此外，由于5d电子对6s电子的屏蔽常数(0.93)，小于4f电子的屏蔽常数(0.99)〔6〕，故5d电子的填入还能导致有效核电荷增大能量降低，也有利于给出 $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ 的排布。”

例四、原子序数为58的铈(Ce)原子，电子排布式为什么是 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ 并非 $[\text{Xe}]4f^25d^06s^2$ ？除6s电子钻穿能力强能量降低外，考虑到屏蔽和钻穿效应导致4f5d轨道能级相近，电子较易激发，有可能给出以上的排布。若从电子间相互作用角度来分析，4f和5d轨道各配布1个电子，其对6s电子的屏蔽效应会小于2个电子集中排布在4f轨道的情况。导致原子总能量降低值前者大于后者。

例子就列举这些，对其他元素原子核外电子“异常”排布现象，读者可根据相应的能量最低原理所体现的量子力学效应予以解释。

二、离子核外电子的排布

如何把能量最低原理运用于解释离子核外电子的“异常”排布现象，这又是教学中的一个疑难点。对短周期来说，原子电离次序和原子的电子填充次序是相反的，而对长周期过渡元素来说，却出现了“异常”情况，以铁(Fe)为例：



原子的电子排布填充次序是先4s后3d，为什么电离次序不与此相反，而先电离4s后电离3d呢？

从能量最低原理角度分析，电子排布是每增加一个电子，核电荷也增加一单位，电子填到那个轨道主要是看原子中那个轨道能量低。而原子电离时电子数目减少，核电荷并不减少，电离后离子的核外电子排布主要看离子中那个轨道能量低〔4〕，故电离先后的次序决定于离子中电子能级的高低而不是原子中电子能级的高低。

同讨论原子核外电子排布一样，在讨论离子核外电子各种可能排布问题时，也要注意各轨道电子间复杂的相互作用，整个离子的能量高低是最后的决定因素。

进一步从 $E_i = -13.6 \times \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2}$ 讨论离子和原子的轨道能量不同。由于屏蔽常数

σ_i 不仅决定于电子本身的状态而且还决定于其他电子的数目和状态，当原子失去电子变为正离子或正离子价数增加时，由于电子数目减少后有效核电荷增大，钻穿效应影响则相对减