

无机化学大纲

第一卷

【美】M. C. 斯尼特 J. L. 麦乃特 R. C. 勃拉斯蒙特 主编

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0																							
I	1 H								2 He																							
II	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																								
III	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																								
IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
V	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
VI	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	87 Fr	88 Ra	89 Ac																													
	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄																								
				RH ₄	RH ₃	RH ₃	RH ₃	RH ₃																								
	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																		

53

原子与分子结构的原理 W. N. 李普斯克姆著
理论与应用核化学 P. R. 欧康纳著
系 G. T. 西保格著
張乾一 周經民 叶振成 安麗思 譯

上海科学技术出版社

上海科学技术出版社

54.4 053.

54.4053

无机化学大綱

第一卷

M. C. 斯 尼 特

〔美〕 J. L. 麦 乃 特 主編

R. C. 勃拉斯蒂特

原子与分子結構的原理

W. N. 李普斯克姆著

理論与应用核化学

P. R. 欧 康 納 著

銻 系

G. T. 西 保 格 著

張乾二、周紹民、叶振成、安丽思 譯

田 昭 武 顧 里 之 校

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是“无机化学大綱”的第一卷,內容分为三章:1. 論述原子与分子的結構原理、化学鍵及其应用、晶体結構化学等。2. 論述应用核化学的基本概念,如基本核性质、基本粒子、核的稳定性、自发核反应等;并对同位素的制备和应用作了介紹。3. 討論鋼系元素的同位素、存在、用途及化学性质。

本书的特点是着重介紹原子与分子結構的理論概念,并由此說明元素及其化合物的相互关系。罗列的大量文献可供进修参考。适合于大专化学、化工专业师生及有关专业的研究人員与生产工作者参考。

本书第一章由張乾二翻譯;第二章由周紹民翻譯;第三章由叶振成、安丽思翻譯。

COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY, VOL. I

M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted
D. Van Nostrand Co., 1954

无 机 化 学 大 綱

第 一 卷

張乾二 周紹民 叶振成 安丽思 譯
田 昭 武 顧 里 之 校

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)
上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海市印刷六厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印張 72 1/2 排版字数 186,000
1964 年 6 月第 1 版 1964 年 6 月第 1 次印刷
印数 1—3,000

統一书号 15119·1777 定价(十四) 1.20 元

作者原序

“无机化学大綱”共十一卷，是关于化学元素及其无机化合物的参考书。所謂“大綱”是指其論述范围的广泛性，而非就其完整性而言；因此这部大綱各卷都是独立的一册便覽，以貢獻給有关的高级工业技术人員或科学研究工作者，但不是一部百科全书。所以，各卷的目的在于向那些从事化学制造和研究，以及那些在各高等院校中深入研究化学的工作者們提供一些适用的参考資料。为了满足这批人的需要，本书的重点主要放在化合物的性质及其相互关系，以及应用原子和分子结构的理論概念，得自周期系的推論和关于电解质的基本理論，来解释这些性质和关系。为此，在各卷中增加了几个有关的专题，如配位化合物、催化作用和非水溶液中的反应等。

“无机化学大綱”各卷对于教学，特别是大专学校的高级課程，具有一定的用处。但就其章节安排和表达方式來說，它并不是符合教学法的。每一章基本上是一个独立的单元，与其前后各章节沒有联系。所用的术语有的附有定义，有的沒有；所作的論述有的提到基本概念，有的从略，这是因为假定讀者已具有了解本书内容所需的数学、物理学和化学的知識了。这种水平对一般化学系高年級学生或新近的毕业生說，并不过分高深。在論述上，尽管各个論題具有独立性，但在处理上总是严密地結合周期系的关系和得自原子分子结构研究的解释来进行闡述，所以是統一成整体的。不过，过渡元素都在正規元素前討論，卤族元素除外。

本书另一个特色是以列表的方式来表达元素的主要物理常数。至于元素的化学性质和用途則按照它們的相对重要性，逐个地闡明那些最重要的部分。在本书各章节中有許多无机化合物沒有提到，这些物质的資料可查閱有关文献，从文献中可以查到有关元

素的历史、分布、物理性质和生产方法等較完整的叙述。选定的参考文献都列在相应各頁的脚注中,以便讀者需要参考原始文献时查閱。此外,书中所采用的命名皆按照国际化学协会的命名委员会所推荐的。

最后,必須向各位撰稿人致以深切的謝意。他們的工作不仅使各卷得以順利完成,而且还使各卷的用途与价值增色不少。本书所以能够取得一些成就,在很大程度上是由这些化学家努力的結果,故在各册中都列出这些撰稿人的姓名,以表謝意。

斯 尼 特

勃 拉 斯 蒂 特

于美国明尼苏达州明尼亚波利斯城

目 录

第一章 原子与分子结构的原理

原子与原子结构	1
核	1
繞核的电子	2
测不准原理	3
不相容原理	5
多电子原子	8
分子结构	10
斥力	14
强的吸引力	14
简单的共价键	22
具有部分离子性的键	23
接近共价键的键长	30
金属键	36
化学键原理的应用	42
非键合半径	52
原子与分子間的弱力	53
晶体的补充结构化学	62
离子固体	62
固体的其他结构类型	71
晶体中的无序	72
液体和玻璃体	74

第二章 理論与应用核化学

理論核化学	79
基本核性质	79

基本粒子	86
核稳定性	89
自发的核反应	94
同位素的制备	113
稳定的和放射性核素在化学中的应用	127
超微濃度下化学品的性质	127
交换反应	132
核素应用于化学問題	140
在分析中的应用	148

第三章 鈾 系

通 論	157
鈾	166
同位素	167
存在	167
化学性质	168
鈾	168
同位素	170
存在	170
金属鈾	170
鈾及其化合物的用途	171
化学性质	172
鐳	176
同位素	176
存在	178
金属鐳	178
化学性质	179

鈾.....	181	卤化物和卤氧化物	204
同位素	182	钇的碳化物、氮化物、硅化物和	
存在	183	硫化物	205
金属鈾	184	鋇.....	206
鈾和鈾化合物的用途	185	同位素	206
化学性质	186	金属鋇	207
鐳.....	191	化学性质	208
同位素	191	銅.....	210
存在	192	同位素	211
金属鐳	193	化学性质	211
化学性质	193	鎘.....	214
釷.....	196	同位素	214
同位素	197	化学性质	214
存在	197	鋮.....	215
用途	198	同位素	216
一些普通的性质	199	化学性质	216
化学性质	200	索引.....	217

第一章 原子与分子结构的原理

原子与分子结构的历史在许多著作中都有叙述，因此这里几乎全部省略。本章主要在于概述原子与分子结构的一些基本原理。对某些题材作了详细介绍，而对另一些题材则仅概述其原理的性质，同时也比较着重解决某些争论的问题。这样处理有两重目的：将分子结构的评论性讨论介绍到最近为止，并向读者指出在这科学领域中一些问题的性质。本章有三个主要部分：原子与原子结构；分子结构和晶体的结构化学。后两个题材没有明显的界限，因此，晶体、液体和玻璃体被认为本质上都是大分子。

原子与原子结构

核 原子核的模型系由 Rutherford 提出。现在认为核是由质子和中子在大小约为 10^{-13} 厘米（较轻的核）至 10^{-12} 厘米（较重的核）范围内结合在一起组成的。这些尺寸与结合在一起的原子间的一般距离（ 10^{-8} 厘米的数量级）相比较是很小的。核的正电荷是质子电荷（ $+4.8 \times 10^{-10}$ 绝对静电单位）的整数倍，且其质量几乎是质子质量（ 1.6726×10^{-24} 克）或中子质量（ 1.674×10^{-24} 克）的整数倍。当核转化为其他核与基本微粒时，微小的质量差依照 $E = mc^2$ 转化为能量。这种反应能常比含有同等微粒数的化学反应能大百万倍。

核的这些性质对于核反应和能量的来源、放射示踪工作，以及一些特殊的化学性质都很重要。除了电荷和质量外，有些核还具有角动量（“自旋”）、磁矩和电的四极矩等性质。一般地说，核肯定是复杂的，甚至这些极强力的性质还没有得到定量上的解释。在稳定核中，这些力强到足以克服质子间的一般库仑斥力。用描述分子

中的电子作为束縛微粒的那种共振力，可以得到一个不充分的說明。但是，在核子(质子或中子)中間带电的或中性的 π 介子(285倍于电子质量)具有束縛微粒的作用。对每个核子的描述是复杂的，因为一个质子或中子被实际上在进行发射和再吸收的极短程介子場所包围，且当其他核子接近这个短程的介子場时就发生极强的共振(交换)力。

繞核的电子 电子的基本性质是其电荷(-4.8×10^{-10} 绝对靜电单位)、靜止质量($m_0 = 9.11 \times 10^{-28}$ 克)、角动量($\sqrt{3} h/4\pi$)、磁矩($\sqrt{3} eh/4\pi m_0 c = \sqrt{3}$ 波耳磁子)和波长($\lambda = h/mv$)。其中符号 h = 普朗克 (Planck) 常数; m_0 = 靜止质量; m = 运动中电子的质量; e = 电子的电荷量; c = 光速; v = 电子的速率。

这些性质以錯綜复杂的形式形成了原子与分子的重要性质。最简单的例子是氢原子，它只含有一个电子和一个质子。从經典理論，人們会推測輕的电子和重的质子繞着质子附近的质量中心轉动，离心力与吸引力相平衡。但是这个簡單模型是会发生极大困难的。例如，人們将会推測氢原子有連續分布的可能能量态，但原子光譜表明它只有少数十分确定的間断态。人們也希望了解为什么电子最后并不墮入核內，同时也会推測电子应对气体的比热有作用，可是实际上显然沒有这种作用。

为了解决这些困难，Bohr^[1]作出了一个确实比較重要的貢獻。他假定角动量的間断值与整数成正比而得到間断的能量态。这些整数称为主量子数，同时发现能量差和状态的能量本身系与这些整数的平方成正比。这些状态的能量与辐射(吸收或发射)頻率 ν 的关系是 $E_2 - E_1 = h\nu$ ，其中 E_1 是較高状态的能量， E_2 是較低状态的能量。因此这个关于角动量的假定解釋了間断的能量态，并接近于定量地解釋了所观察到的光譜，同时指出电子对比热无作用，因为从最稳定态过渡到第一激发态(高于最稳定态的次一个許可的电子能量态)所需的能量比可利用的热能大許多倍。但是許多困难仍然存在，直到1926年 de Broglie, Heisenberg,

[1] N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, 1 (1913)。

Schroedinger, Dirac 及其他科学家把原子物理学和光谱学的实验知識統一成为著名的量子力学或波动力学的普遍原理^[2]后,这些困难才得到解决。这个統一是由于 de Broglie 認識到运动微粒的波动性,并由 Davisson 和 Germer 在实验上給予証实的結果。关于微粒运动波动性的結論,是通过类似于 X-射綫所表現的干涉現象的衍射实验来証明的。微粒所表現的波长用方程 $\lambda = h/mv$ 表示。

量子力学是基本粒子及其相互作用的波动性与微粒性的綜合。体系的性质是用微粒的位置坐标和时间为变量的函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来描述。这一个满足微分方程(所謂波动方程)的函数系代表波粒两重性的波的振幅。当这函数的平方对空間与时间的某一区域积分后便得到該体系在此区域内的出現几率。其他的量,如体系的能量、角动量等数值都可通过波函数来計算。因此原子与分子的结构問題至少在理論上可以化成波函数来計算,这个函数的平方代表函数計算的点上求取电子的几率。这种平均量的計算代替了 Bohr 的理想軌道。除了分散力外,这里所述的分子結構問題不需要討論時間因素,因此波函数可視為只含位置坐标的函数 $\psi(x, y, z)$ 与一个時間因子的积,而这時間因子在計算几率时可以不計。函数 $\psi(x, y, z)$ 是从与時間无关的波动方程解得的。

測不准原理 必須采用前述的平均量来代替 Bohr 軌道模型的基本理由是,沒有什么測量方法能够同时得到电子位置与动量的准确值。一个量(如位置)在某种特定範圍內的測量必然会限制观察其他量(如动量)的准确範圍,这是自然界的一个基本定律。这个特殊性是微粒在宇宙中波粒两重性的一个重要結果,而不是由于現代測量准确度的限制。对于 x 分量这两个不确定量的关系可表示为:

[2] 在理論上,量子力学的現有形式似乎适用于原子的电子結構的所有化学問題,但在应用上則有数学方式上的很大困难。將量子力学应用到核現象上还存在很大困难,并且在相对效应很重要的範圍內,似乎必須有較大的改进,而这种改进尚未发现。

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq h/2\pi$$

这方程是测不准原理的一种表示形式。其中 Δp_x 表示动量的 x 分量的不确定值； Δx 表示 x 的不确定值。例如，在物理学上描写一个处在 Δx 范围内运动的电子，一定会限制其波长在此大小 (Δx) 的范围内；由于 $\lambda = h/mv$ ，这个限制必然以高几率要求一个较大的动量值。对于其他变量，这原理可用相应的方式来表示。例如，一种状态的能量与其存在时间的不确定性可表示为：

$$(\Delta E)(\Delta t) \geq h/2\pi$$

因此，在任何合理时间内存在的体系，其能量可以非常准确地被确定。

从测不准原理可以得到许多非常重要的结论。假如电子被限制在核的大小范围 (10^{-13} 厘米) 内，则电子动量的不确定值是 $(\Delta p_x) = (h/2\pi)/10^{-13} = 10^{-14}$ 克·厘米/秒。因此电子可能就具有这个动量值。但此动量所相当的动能比已知的核粒束缚能更大，因此不能把电子限制在核内。

测不准原理可用以估计氢原子在最低能量状态下的电子束缚能^[3]。总能量是势能与动能的和：

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{p^2}{2m}$$

距离与动量的最小许可平均值 ($\bar{r}$ 与 $\bar{p}$) 由测不准关系可得：

$$(\bar{r})(\bar{p}) = \frac{h}{2\pi}$$

求解 $\bar{p}$ 并代入上面的方程，即得：

$$E = -\frac{e^2}{\bar{r}} + h^2/8\pi^2 m \bar{r}^2$$

当 $\bar{r}$ 的一个特殊值为 r_0 ，而 $dE/d\bar{r} = 0$ 时，它是一个极小。此 r_0 值是：

[3] F. O. Rice 和 E. Teller 在其 *The Structure of Matter*, John Wiley & Sons, Inc. (1949) 一书中介绍了有关原子与分子的基本性质的这种理论和许多讨论，这本书可专供没有数学基础的读者参考。

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.53 \times 10^{-8} \text{ 厘米} = 0.53 \text{ \AA}$$

且 $E_{\text{最小}}$ 值是：

$$E_{\text{最小}} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} = -13.6 \text{ 电子伏特}$$

这些值与实验值很符合。根据这推理得到的 r_0 值说明了为什么原子具有这数量级的大小。

测不准原理对许多其他论题能直接给出定性的结论，但这讨论是总结在这一点上：即如果以数学的意义使常数 h 趋近于零，则这些体系的性质将趋近于经典力学所建立的相似体系的性质。这是 Bohr 的对应原理。

不相容原理 如果能把所有的电子放在一个原子的最低能级，即使考虑到电子的相互排斥，也会发现原子的大小将随原子序数的增加而变小。这个结论与观察到的现象相反。要正确描述电子的行为，可根据 Pauli 在 1925 年所建立的一个附加原理。这个原理可表达为几种近似形式：两个电子不可能采用完全相同的单电子波函数来描述。后面要说明，一个原子中的一个单电子波函数可以用四个量子数来确定。因此对于一个原子来说，不相容原理可说明为：没有两个电子具有相同的四个量子数。如果认为原子中的已知电子与其他电子无关，而独立地运动于一个平均的力场中（这力场决定于所有的其他电子和核的平均分布），则原子中的每个电子都可有一个波函数。由于这样的近似，才能作出上述不相容原理的简单叙述。为了分辨不同的波函数需要有个判断依据。这判断是，不同的函数在数学意义上将是正交的，也就是说，它们的积对变量的所有许可值的积分应等于零。例如，两个正交的实际函数 $\psi_1(x, y, z)$ 和 $\psi_2(x, y, z)$ ，一定存在

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x, y, z) \psi_2(x, y, z) dx dy dz = 0$$

的关系式。

不相容原理是由于电子具有角动量（自旋）而产生的，而不能应用于零自旋的微粒（如光子）及由两个质子和两个中子组成的氦

核。这个原理可用更普遍的形式表达,但在本书内不需介绍。

氢原子 氢原子波方程的解法将成为讨论原子序数较大的原子和化学键的一个基础。这些解法列于表 1-1^[4]。

表 1-1 氢原子波方程的解法

	n 值	量 子 数	
		l	m _l
K 层 $\psi_1 = C_1 e^{-r/r_0}$ (氢原子的稳定态 ^[5])	1	0	0
L 层 $\psi_2 = C_2 (2 - r/r_0) e^{-r/2r_0}$	2	0	0
$\psi_{2p_x} = C_2' r_0 e^{-r/2r_0} \sin \theta \cos \phi$	2	1	1
$\psi_{2p_y} = C_2' r_0 e^{-r/2r_0} \sin \theta \sin \phi$	2	1	-1
$\psi_{2p_z} = C_2' r_0 e^{-r/2r_0} \cos \theta$	2	1	0

表 1-1 中各量的性质需要作一些讨论。一个给定函数的平方对空间某一区域的积分表示在这区域内电子的出现几率。既然所有这些几率的和等于 1, 那末常数 C_1 、 C_2 等可由

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \psi^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = 1$$

的条件来确定,在这里以 ψ^2 乘极坐标 r 、 θ 、 ϕ 系的空间体积元而被积分。依这步骤得到 $C_1 = \pi^{-\frac{1}{2}} r_0^{-\frac{3}{2}}$, $C_2 = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} r_0^{-\frac{3}{2}}$ 。各种函数可用三个量子数 n 、 l 、 m_l 来确定,而对这三个量子数的限制可由

[4] L. Pauling and E. B. Wilson, Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., Inc. (1935), p. 138.

[5] 表 1-1 所示的基态氢原子波函数满足了波动方程,并且用

$$\psi = C_1 e^{-hr}$$

代入氢原子的径向波动方程

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

后可以确定能量 E 与有效半径 r_0 。在这里我们假定势能是 $-e^2/r$, 并略去有关核的微小运动的校正 (用 $m/(1+m/M)$ 代替 m , 其中 M 是质子质量)。代入的结果得到

$$2b = 8\pi^2 m e^2 / h^2 \quad \text{和} \quad r^2 = -8\pi^2 m E / h^2,$$

这表示:

$$r_0 = h^2 / 4\pi^2 m e^2 \quad \text{和} \quad E = -2\pi^2 m e^4 / h^2.$$

解波动方程的数学来决定。这些限制条件是：对于给定的 n 值， l 可以取 $0, 1, \dots, (n-1)$ 之值；对于每个给定的 l 值， m_l 可以取 $-l, -(l-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, (l-1), l$ 之值。因此， $n=1$ (K 层) 时有一个函数， $n=2$ (L 层) 时有 4 个函数， $n=3$ (M 层) 时有 9 个函数， $n=4$ (N 层) 时有 16 个函数，其中 $K, L, M, \dots$ 各相当于主量子数 n 的可能整数值 $1, 2, 3, \dots$ 。可以看出，只有三个量子数列于表 1-1，但前面曾指出，为了完全确定每个电子的波函数需要四个量子数。列于表 1-1 中的波函数是从这个方程得到的，它不考虑电子“自旋”取向许可的一个自由度。取向有两种可能，它们可用自旋量子数 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ 来标明，因此表 1-1 中的每个函数需要包括这两种取向的自旋函数。这样使波函数的数目加倍，并得到表 1-2 的量子数方案。从这方案可以得到多电子原子

表 1-2 能量的量子数

“层”	n	l	m	m_s	符 号
K	1	0	0	$1/2$	$1s$
	1	0	0	$-1/2$	
	2	0	0	$1/2$	
	2	0	0	$-1/2$	
L	2	1	0	$1/2$	$2p_z$
	2	1	0	$-1/2$	
	2	1	-1	$1/2$	$2p_x$ 和 $2p_y$
	2	1	-1	$-1/2$	
	2	1	1	$1/2$	
	2	1	1	$-1/2$	
	3	0	0	$1/2$	$3s$
	3	0	0	$-1/2$	
	3	1	0	$1/2$	$3p_x$
	3	1	0	$-1/2$	
M	3	1	1	$1/2$	$3p_x$ 和 $3p_y$
	3	1	1	$-1/2$	
	3	1	-1	$1/2$	
	3	1	-1	$-1/2$	
	3	2	0	$1/2$	$3d_z$
	3	2	0	$-1/2$	
	3	2	1	$1/2$	$3d_{x+z}$ 和 $3d_{y+z}$
	3	2	1	$-1/2$	
	3	2	-1	$1/2$	
	3	2	-1	$-1/2$	
	3	2	2	$1/2$	$3d_{xy}$ 和 $3d_{x+y}$
	3	2	2	$-1/2$	
	3	2	-2	$1/2$	
	3	2	-2	$-1/2$	

外电子层的正确电子数。右行的标记来自光谱学。数字是主量子数,而字母 $s, p, d, f, \dots$ 各表示角量子数 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 的值。相当于 $n=3$ 的函数的下标符号过于复杂,所以不能在这里说明,但对于 $n=2$ 的函数,如把表 1-1 的函数作图,其角分布如图 1-1 所示。

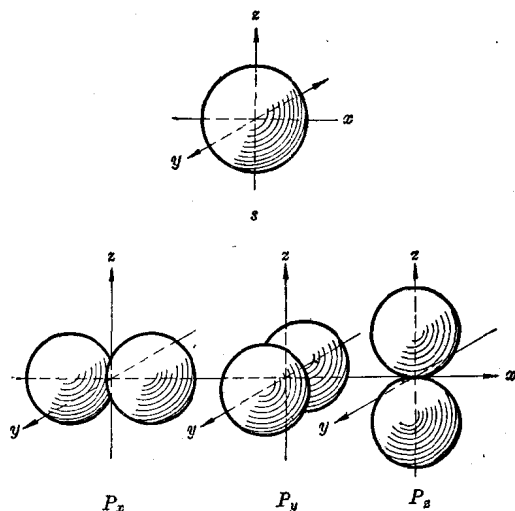


图 1-1 $n=2$ 时波函数的图示

(取自 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*,
Cornell University Press, 1940, p. 77.)

$2s$ 函数是球形对称的, $1s$ 能级的函数也是这样,但 $2s$ 函数的平均分布比 $1s$ 函数远离原点。 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 函数各自沿着 x, y, z 的“+”和“-”方向伸展,并当它们在一个原子内组合时,将朝向正八面体的角顶交成 90° 的相邻极大。这些函数的方向性对于决定共价键的方向性(待以后说明)是极其重要的。表 1-1 中的函数系指轨道函数,并且认为每个轨道函数仅当自旋量子数具有相反的符号时才能容纳两个电子,在这情况下这两个电子称为成对电子。

多电子原子 有趣的是,适当移动氢原子能级在能量标度上的相对位置表明与其他原子的电子结构很近似。原子序数较高的元素是于与氢原子能级相当的那些最低许可能级加上适量电子而

成。当然,这些能级的相对位置随原子的不同而略有变化,但一个粗略的近似排列可表示如图 1-2^[6]。

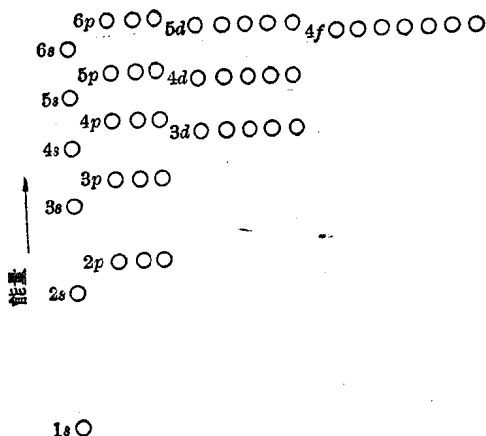


图 1-2 原子中轨道函数的近似相对能量。每个轨道函数用一个圆圈表示,它可以容纳两个自旋相反的电子。纵轴是能量的相对标度;横轴没有意义 (取自 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 1940, p. 26.)

这个能级次序与激发的氢原子不同,因为激发的氢原子具有相同 n 的所有能级,其能量是相同的。这些能级的相对移位曾经从原子光谱和原子的其他性质推得。似乎还应该注意,这些能级随着原子序数的增加发生有规则的相对移位。这些移位可概括表示于图 1-3^[7]。当核电荷增加时,除了这些变化较大的能级移位外,还可以发现次要的变化,即在每一组内个别能级还有小的移位。从充满能级的方法可以证明一些普遍的原理:

1. 充满的亚层是特别稳定的。例如,由 3 个 $3p$ 能级或 5 个 $4d$ 能级构成的亚层。

2. 半充满的亚层是相当稳定的,但不象充满的亚层那样稳定。

[6] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., (1940), p. 26.

[7] G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Prentice-Hall, Inc. (1937), p. 148.

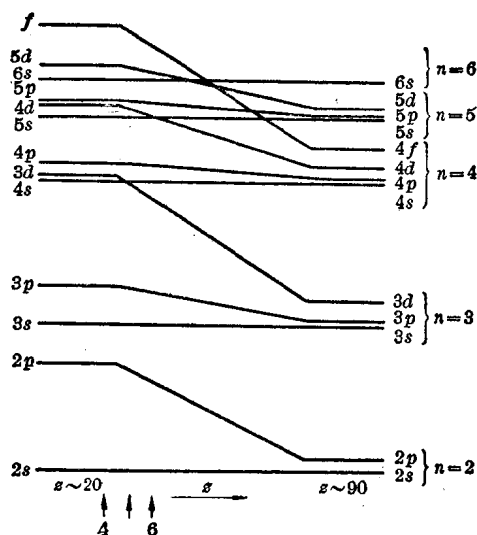


图 1-3 电子能级能与核电荷 Z 的函数关系的粗略图解。数字 4, 5, 6 指周期表中相应周期第一个元素的原子序数 (取自 G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Prentice-Hall, Inc., 1937, p. 148.)

3. 当把电子加入到一个亚层时, 每个轨道函数只能接受一个电子, 并且它们必须自旋平行加入, 直到亚层的每个轨道函数有一个电子为止; 以后的电子则以自旋成对的方式加入, 直到亚层最后充满为止 (Hund 规则之一)。为了使电子处于不同的轨道函数上必须使它们自旋平行加入。真实的情况是比较复杂的, 但是如果电子处于不同的轨道函数上, 它们似乎能够更好地彼此避开, 但要正确说明这情况还必须考虑其他因素。

元素的电子层结构列于表 1-3。

分子结构

任何一组原子在一个物理或化学过程中表现为一个足够稳定的单位时, 可以认为它们是以“化学键”结合在一起的, 称为一个分