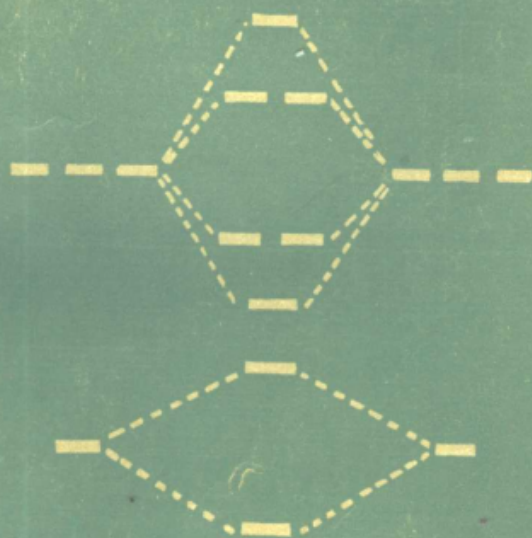


无机化学 教学参考书

曹庭礼 主编 路琼华 杨德壬 陆欣生 合编
刘祁涛 李文郁 张庆芳

3



高等教育出版社

无机化学 教学参考书 (3)

曹庭礼 主编

路琼华 杨德壬 陆欣生 刘析涛 李文郁 张庆芳合编

高等教育出版社

内 容 提 要

高等学校工科化学课程教学指导委员会无机化学课程教学指导小组根据当前无机化学教学的需要,邀请部分高等学校有教学经验的无机化学教师编写几本无机化学教学参考书,陆续分册编辑出版。每册都选取无机化学教学中常遇到的基本课题,作为专题介绍。其深浅程度适合于从事无机化学教学的教师及高年级学生参考,也可供化学或化工方面的有关科技人员参考。

无机化学教学参考书(1),由华东化工学院编写,已出版。无机化学教学参考书(2),由冯慈珍教授主编,已出版。本书为无机化学教学参考书(3),有六个专题,由曹庭礼教授主编。

无机化学教学参考书

(3)

 主编

高等教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
商务印书馆上海印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 20 字数 481,000

1988年10月第1版 1988年10月第1次印刷

印数 00,001—2,040

ISBN 7-04-001640-0/O·213

定价 5.20 元

编 者 的 话

近年来我国高等工科院校无机化学课程教学内容已有较大的更新。为了满足从事无机化学教学的广大教师的要求,提高无机化学教学质量,高等学校工科无机化学课程教学指导小组组织编写出版几本无机化学教学参考书。这些参考书除可供高等院校化学教师参考外,还可供高等院校化学、化工类各专业学生课外阅读之用。此外,也可供化学、化工方面有关科技人员参考。

本书为无机化学教学参考书的第三册,分六个专题,由北京工业学院曹庭礼担任主编,华东化工学院路琼华、上海师范大学杨德壬、华东化工学院陆欣生、辽宁大学刘祈涛、北京工业学院李文郁、华东纺织工业大学张庆芳同志参加编写工作。经龙惕吾、蒋栋成、袁万钟、朱裕贞、戴寰、马登勇、黄仲涛等同志审阅、并由工科无机化学课程教学指导小组复审。定稿时,编者参照审稿意见作了修改。对于审稿人的热情指导和辛勤劳动,我们谨表示深切的谢意。

限于编者的水平,书中难免有缺点甚至错误,欢迎读者批评指正。

编 者

一九八六年十月

目 录

I	原子的电子结构·····	路琼华	(1)
II	热力学函数和无机物性质·····	杨德壬	(110)
III	群论与原子轨道、分子轨道的简单介绍 ·····	陆欣生	(189)
IV	络合物的结构理论基础·····	刘祈涛	(326)
V	金属有机化学·····	李文郁	(488)
VI	氧化-还原 ·····	张庆芳	(577)

I 原子的电子结构

§ 1 旧量子论简介	2
1-1 普朗克量子论	2
1-2 氢原子光谱	3
1-3 玻尔理论	6
§ 2 量子力学与氢原子结构	13
2-1 实物微粒的波粒两象性	13
2-2 测不准原理	18
2-3 量子力学基本方程——薛定谔方程	21
2-4 薛定谔方程对氢原子的应用	29
2-5 波函数和电子云的图象	39
2-6 轨道角动量	50
2-7 电子自旋	58
§ 3 多电子原子结构	61
3-1 多电子原子结构问题特点	61
3-2 中心力场模型	62
3-3 原子的电子结构	66
3-4 原子量子数和原子光谱项	73
§ 4 原子的其他性质	86
4-1 原子序数	86
4-2 原子半径	89
4-3 电离能	92
4-4 电子亲合能	101
4-5 磁性	201
参考资料	108

卢瑟福 (L. E. Rutherford) 在 1911 年提出含核原子模型, 指出原子当中有一个带正电的核, 核外有电子绕核旋转。现代关于原子结构的理论是在含核原子模型的基础上发展起来的。

我们知道, 在化学反应中, 原子核不发生变化, 只是核外电子的运动状态发生变化, 元素的化学性质决定于原子的电子层结构。因此, 核外电子的运动状态和排布规律是化学研究中的一个重要问题。下面将简单介绍近代有关核外电子运动状态的基础知识。

§1 旧量子论简介

1-1 普朗克量子论

十九世纪末, 经典物理学已经发展得相当完善, 但对少数实验现象却无法解释, 其中之一就是黑体辐射问题。黑体是指理想的辐射体, 它能全部吸收外来的电磁波, 而加热时又能发射出各种波长的电磁波。研究黑体辐射强度随波长变化的情况, 发现实验结果与根据经典物理学理论计算的结果不符合。经典物理学在解释黑体辐射上遇到困难的原因是由于假定辐射是连续的。1900 年, 普朗克 (M. Planck) 大胆提出辐射能的发射和吸收是不连续 (量子化) 的概念, 才解决了这个困难。

普朗克为了解释黑体辐射, 提出能量量子化概念, 即量子学说。他认为黑体中原子都是作简谐运动的振动物, 并假定这些振动物能量变化是不连续的。它们所含的能量只能是某一最小能量 ϵ_0 的整数倍: $\epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots$ 。这个最小能量单位 ϵ_0 叫能量子。

ε_0 与振动子的频率 ν 成正比, 即

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1)$$

式中 h 叫普朗克常数, 其数值等于 6.626×10^{-34} Js。

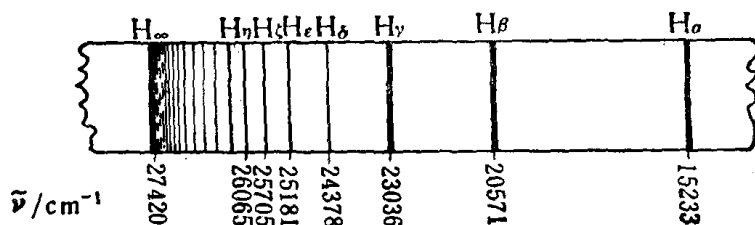
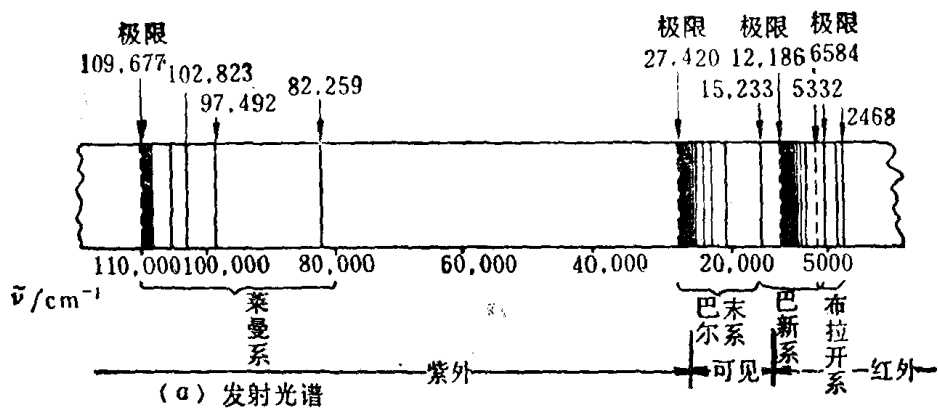
普朗克的量子论圆满地解释了黑体辐射问题, 而更重要的是它提出的量子化概念, 开辟了旧量子论发展的时代。

普朗克量子论提出不久就在其它方面得到了应用。普朗克最初想到的只是黑体中的振子是量子化的。为了解释光电效应, 1905 年, 爱因斯坦(A. Einstein)提出光的能量也是量子化的。为了解释氢原子光谱的实验现象, 1913 年, 玻尔(N. Bohr)应用了量子的概念, 提出了氢原子结构的量子论。

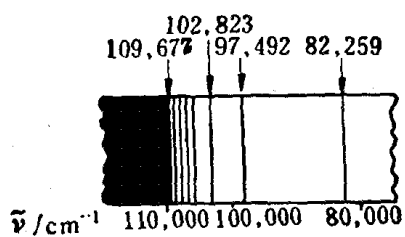
1-2 氢原子光谱

当气体或蒸气用火焰或其他方法灼热时, 就会放出辐射能, 通过分光镜可以观测到一根根的亮线(光谱线), 形成了光谱图像, 这就是线状光谱。这种光谱是由元素的原子产生的, 所以也叫原子光谱。图 1(a) 示出氢原子的发射光谱。从图 1(a) 可以看出, 氢原子光谱是由几个光谱系组成, 每一光谱系包括很多光谱线, 随着光谱线波数 $\tilde{\nu}$ (波长 λ 的倒数) 的增加, 相邻谱线间的距离愈来愈小 (即相邻谱线间波数的差值愈来愈小), 最后收敛到一个极限波数。例如, 在氢光谱可见光部分 [图 1(b)], 最小波数的谱线 H_α 的 $\tilde{\nu} = 15233 \text{ cm}^{-1}$, 然后随着波数的依次增大, 间距愈过愈小: $H_\beta = 20571 \text{ cm}^{-1}$, $H_\gamma = 23036 \text{ cm}^{-1}$, $H_\delta = 24378 \text{ cm}^{-1}$, $H_\epsilon = 25181 \text{ cm}^{-1}$ …… , 一直到极限值 $H_\infty = 27428 \text{ cm}^{-1}$ 。这个光谱系叫巴尔末(J. J. Balmer)系^①。除巴尔末系外, 氢光谱在紫外区和红外区还有几个系列, 都以发现者命名, 如紫外区的莱曼(T. Lyman)系, 近红外区的巴新(F. Paschen)系, 远红外区的布拉开(P. M. S. Brackett)系和奋得(A. H. Pfund)系。此外, 在远红外区还有其他系列, 但

^① 巴尔末系谱线区域大部分是在可见光区, 小部分为紫外区, H_α 在紫外区。



(b) 巴耳末系



(c) 吸收光谱

图 I-1 氢原子光谱

这些系列的波数很小, 还没有特定名称。

氢光谱中所有线系的波数都可用下列通式来表示:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2)$$

式(2)叫里德堡(J. R. Rydberg)方程, 其中 R 叫里德堡常数, 其值为 109677 cm^{-1} 。 n_1 和 n_2 是正整数, 对莱曼系讲, $n_1=1$, $n_2 \geq 2$ 。根据式(2)可以计算各系列开始时谱线的波数和谱线波数的极限值, 例如, 莱曼系始端谱线的波数为:

$$\tilde{\nu} = 109677 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 82259 \text{ cm}^{-1}$$

系列谱线的极限值为:

$$\tilde{\nu} = 109677 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

现将氢原子光谱各系列的通式、谱线波数的始端值和极限值列于表 I-1。

表 I-1 氢原子光谱

系 列	通 式	系列始端 谱线的波数 (cm^{-1})	系列谱线波 数的极限值 (cm^{-1})	发现年份
莱 曼 系	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 \geq 2$	82259	109677	1906
巴尔末系	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 \geq 3$	15233	27420	1885
巴 新 系	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 \geq 4$	5332	12186	1906
布拉开系	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 \geq 5$	2468	6854	1922
奋 得 系	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 \geq 6$	1341	4387	1924

从上表可以看出, 莱曼系和巴尔末系的谱线, 各自成系, 与其他系列分开。而另外几个系则稍有交错现象, 例如, 巴新系始端谱线的波数(5332 cm^{-1})小于布拉开系谱线的极限值(6584 cm^{-1})。

上面讨论的原子光谱是由灼热的气体或蒸气产生的, 这样的原子光谱是原子的发射光谱。如果把灼热固体的白光通过同一气体, 则发射光谱中许多谱线出现在同样位置上(即波数相同), 以暗线出现在连续光谱^①的背景上。这些暗线的图谱叫做原子的吸收光谱。吸收光谱与发射光谱很相似, 不过谱线少一些。例如, 氢原子的吸收光谱谱线的波数最小为 82259 cm^{-1} [图 I-1(c)], 也就是只有相应于莱曼系的谱线。

氢光谱中所有谱线的波数都可应用式(2)计算出来, 这个式子是 1885 年巴尔末根据氢光谱可见光区谱线波长之间的关系得出, 后来又推广于陆续发现的氢光谱其他系列。这个式子是一个来自实验的经验公式, 当时对它的物理意义还不明白, 直到玻尔(N. Bohr)理论提出后, 才得到解释。

1-3 玻尔理论

当用经典电磁理论来分析卢瑟福含核原子模型时, 发现与原子的实验事实有矛盾。根据经典电磁学, 电子绕核运动时, 必伴随有电磁波(即光波)的发射, 电子的能量逐渐减小, 因此, 电子轨道的半径逐渐缩小, 电子逐渐向核靠拢, 最后落到原子核上。按照经典电磁学, 卢瑟福原子是一个不稳定的体系并且将要崩溃。这个结论与事实矛盾。又如果核外运动的电子连续地放出辐射能, 则辐射能的频率应该是连续变化的, 因而所形成的光谱也应该是连续的, 但氢原子光谱是不连续的线状光谱。

上述困难, 由于玻尔提出他的原子结构理论而得到解决。

玻尔为了解释氢原子光谱, 将量子的概念应用到含核原子模型上, 大胆地提出下面两个假设:

① 暗线是气体产生的光谱线, 连续光谱是灼热固体产生的。固体灼热时, 发射出可见光的所有波长的辐射, 所以产生白光。白光通过分光镜, 则分成所包含的单色光, 每种颜色相应于一定范围的波长, 也就是所有各种波长分布在很宽的光谱范围内, 因此, 这种光谱叫做连续光谱。

(1) 在原子中, 电子不是沿着任意轨道绕核旋转, 电子只能沿着某些符合一定量子条件的轨道旋转, 即电子运动的角动量 mvr (m 为电子的质量, v 是电子的速度, r 是电子轨道的半径) 必须是 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍的轨道才是稳定的。

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

上式中 n 叫做量子数(后来叫做主量子数), n 为 ≥ 1 的正整数。

电子在上述轨道上旋转时, 完全不放出能量, 这种状态叫做定态。能量最低的定态叫基态或最低能级, 其余的定态叫激发态。

(2) 只有当电子从某一定态跃迁到另一定态时, 才有能量的吸收或放出。当电子从能量较高(E_2)的定态跃迁到能量较低(E_1)的定态时, 就放出能量, 能量以光辐射形式放出, 光的频率 ν 可由下式求出:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (4)$$

根据上述假设, 玻尔计算了氢原子中各定态轨道的半径和能量, 并成功地解释了氢原子光谱。

(一) 计算轨道半径

电子绕核作圆周运动时, 同时受到两种力的作用, 一是离心力的作用, 另一是原子核对电子的库仑吸力的作用。对氢原子来说, 离心力为 $\frac{mv^2}{r}$, 库仑吸力为 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ ①。这两种力是相平衡的:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (5)$$

又

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

① ϵ_0 叫自由空间电容率, 其值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ 。cgs 制中库仑吸力为 $\frac{e^2}{r^2}$, 化成 SI 制时, 需除以 $4\pi\epsilon_0$ 。

$$v = \frac{n\hbar}{2\pi mr} \quad (6)$$

将式(6)代入式(5),得

$$\frac{m}{r} \left(\frac{n\hbar}{2\pi mr} \right)^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$r = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (7)$$

当 $n=1$ 时, r 为氢原子离核最近的轨道半径, 即能量最低的基态的轨道半径。其数值为

$$r_1 = \frac{8.854 \times 10^{-12} \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2 \text{J}^2 \text{s}^2}{3.142 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{kg} \times (1.602 \times 10^{-19})^2 \text{C}^2}$$

$$= 5.29 \times 10^{-11} \text{m} = 52.9 \text{pm} = 0.529 \text{\AA}$$

$5.29 \times 10^{-11} \text{m}$ 是基态时氢原子轨道的半径, 叫玻尔半径, 通常用 a_0 表示。这样, 氢原子在其他定态时的轨道半径可写成:

$$r_n = a_0 n^2$$

则相当于 $n=1, 2, 3, \dots$ 的各轨道半径, 呈下述关系:

$$1^2:2^2:3^2:4^2:\dots$$

(二) 计算轨道能量

电子的总能量等于动能与势能的和:

$$E = E_{\text{动}} + E_{\text{势}} = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

根据式(5)

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\therefore E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

将式(7)的 r 代入上式, 得

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (8)$$

上式可写成:

① 负值表示电子被束缚在原子中。

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$= -\frac{9.109 \times 10^{-31} \text{kg} \times (1.602 \times 10^{-19})^4 \text{C}^4}{8 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2)^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2 \text{J}^2 \text{s}^2}$$

$$\cdot \frac{1}{n^2} = -2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{n^2} \text{J} = -13.6 \times \frac{1}{n^2} \text{eV}$$

则基态氢原子的能量

$$E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{1^2} = -2.18 \times 10^{-18} \text{J}。$$

相当于量子数 $n=2, 3, 4, \dots$ 等各定态轨道的能量分别为 $E_1/4, E_1/9, E_1/16, \dots$ 。可见原子中各定态轨道的能量是量子化的。原子中各定态的能量状态叫做能级。氢原子中, 对于每个 n 值, 有相应的轨道半径和能级, 也就是说, 核外电子是分层排布的。

(三) 导出里德堡方程, 解释氢原子光谱的规律性

对于量子数分别为 n_1 和 n_2 的两个定态轨道的能量差可根据式(8)得出:

$$E_2 - E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n_2^2} - \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n_1^2} \right) = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

根据普朗克关系式:

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

则

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

上式与里德堡方程

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

具有同样形式。显然, 里德堡常数 $R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$, 将 m, e, ϵ_0, h, c 等

数值代入,可计算 R 的值,其结果与 R 的实验值基本上一致^①。由此证明玻尔的氢原子理论是很成功的。

按照玻尔理论,氢原子光谱产生的原因是由于电子在不同定态轨道(能级)间跃迁的结果。在通常情况下,电子总是处于能级最低的基态,当原子接受外界能量时,电子被激发到较高的能级,但电子处于高能级是不稳定的,因此要自发地跃迁到低能级,同时放出光辐射,则在光谱上出现一根亮线。里德堡方程中 n_2 和 n_1 分别代表跃迁前后定态轨道的量子数,当电子从一系列能级较高(即不同的 n_2 值)的定态轨道跃迁到同一能级较低(即同一个 n_1 值)的定态轨道,所产生的谱线波数相近,组成一个光谱系列。如果电子由 $n_2=2, 3, 4, 5, \dots$ 等定态轨道跃迁到 $n_1=1$ 的定态轨道上,所产生的光谱线系叫莱曼系;电子从 $n_2=3, 4, 5, 6, \dots$ 等定态轨道跃迁到 $n_1=2$ 的定态轨道上所产的光谱线系叫巴尔麦系;……等(图 I-2)。

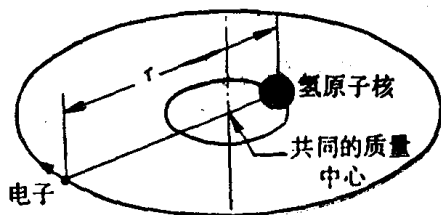
上述产生的氢原子光谱是发射光谱,是由于电子从高能级跃迁到低能级放出光辐射而产生的。吸收光谱则是由于电子从低能级跳到高能级吸收光辐射而产生的。原子的发射光谱与吸收光谱非常相似,很多谱线有相同的波长。例如,氢原子中的电子从 $n=3$ 的能级跳回到 $n=1$ 的能级时,放出能量,在发射光谱上产生一

- ① 原子中电子实际上不是绕着原子核在旋转,而是绕着它们的共同质量中心旋转。为了方便起见,我们常假定核为静止的,这时电子的质量代以系统的折合质量 μ 。

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$$

式中 m_e 为电子的质量, m_n 为核质量。因此,精确的讲,计算 R 值的理论公式中 m 应该

用折合质量 μ 。对氢原子讲, $\mu = \frac{m_e m_H}{m_e + m_H}$, m_H 为氢核质量。



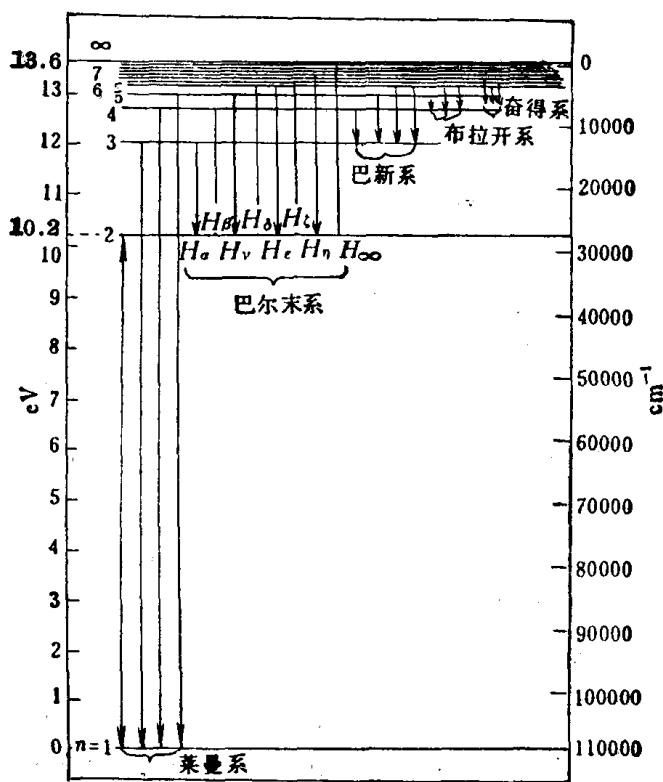


图 I-2 氢原子光谱各谱线系列与轨道能级的关系

根波数为 97492 cm^{-1} 的亮线；而电子从 $n=1$ 跳到 $n=3$ 的能级时，吸收同样能量，在吸收光谱上出现一根波数同样为 97492 cm^{-1} 的暗线。吸收光谱所包括的谱线一般比相应的发射光谱所包含的谱线为少，例如，氢原子吸收光谱只有相应于莱曼系谱线。这是由于从高能级跃迁到低能级时，可从不同较高能级跃迁到不同较低能级，因此产生各系列的谱线，但从低能级跃迁到高能级时，总是从基态跃迁到高能级，因此只产生相应于莱曼系的谱线。

玻尔理论成功地解释了氢原子光谱，在原子结构理论的发展中起了重要作用。但玻尔理论不能说明多电子原子光谱，也不能

说明氢原子光谱的精细结构^①。后来索末菲(A. Sommerfeld)等人进一步完善了这个理论,除主量子数 n 外,又引进 3 个量子数。在多电子原子中,电子从一个电子层跃迁到另一个电子层时,所产生的谱线是几条而不是一条。为此,索末菲对玻尔理论作了改进。他提出,在原子中,电子不仅沿着圆形轨道绕核旋转,也可以沿着椭圆形的轨道绕核旋转,而且当主量子数是多少,就有多少个长轴相等,短轴不等的能级相近的轨道(圆形轨道是椭圆形轨道的特例,当椭圆形长短轴相等时就呈圆形)。因此,除用主量子数 n 外,还需用一个角量子数 k ^② 来描述电子的运动状态, k 值可能的总数将等于 n 。这就是说,同一电子层可分成几个亚层。由于亚层概念的引入,就可说明上述光谱现象。又在强磁场中,一条光谱线可分裂为几条,这种现象叫塞曼效应。塞曼效应示出电子的能级可被磁场进一步分裂,人们因而提出电子轨道并不是都在同一平面上,而可在空间不同的位置上,也就是同一亚层的电子轨道可有不同的空间取向。这种取向也是量子化的,因而引入第三个量子数,磁量子数 m 。1921 年施登(O. Stern)和盖拉赫(W. Gerlach)用实验证实原子具有磁矩,这就说明了光谱线在磁场中产生分裂的原因。后来又发现磁矩不仅可由电子绕核的轨道运动而产生,而且也可以由电子绕它自身的轴运动而产生,这样又引入第四个量子数,自旋量子数 m_s 。电子的自旋运动与轨道运动相互作用的结果,产生光谱的精细结构(参看 2-7)。

玻尔理论虽然经过索末菲等人的补充和发展,解释了更多的事实,但还有一些问题不能解决,如光谱线的强度,电子从一个轨道

① 氢原子光谱的精细结构是在精密分光镜下观测谱线而产生的,发现每一条谱线可分解成若干条波长相差极微的谱线。

② 旧量子论中角量子数 k 和量子力学导出的角量子数 l 的数值并不相同。