

《全国理工科无机化学教材学术讨论会》

报告资料汇编

(内部资料 · 仅供参考)

上 集

合工大、中国科大、安师大、安大

联 合 翻 印

关于翻印《全国理工科无机化学教材 学术讨论会》的学术报告资料的说明

今年八月份在兰州召开了全国理工科“无机化学”教材学术讨论会。参加这次会议的全国共有一百三十六所高等院校，许多国内著名的无机化学前辈、专家、教授出席了会议，并在会上作了高质量、高水平的学术报告，各校还向大会提交了专题报告、经验交流以及修改教材建议等资料共六十多篇，其内容十分丰富和精采，充分体现了当前无机化学教学的生动活泼的局面，同时也展现了近代无机化学学科发展的动向。

安徽地区参加这次会议的高校有工大、科大和安大三所，会议结束时各校均带回了一套学术报告资料。安徽师大虽未派代表参加，但会后亦专门邮寄了一套，各校经汇报和传阅后均认为这些资料对当前加强基础理论、开展教学研究、搞好教材建设以及提高基础课教师的业务水平等将起着极为重要的推动和促进作用。因此各校一致提出把这些学术资料翻印出来，使有关教师能做到人手一册，便于大家更好地学习和提高。

经四校派代表多次协商，并取得各校教务部门和有关系的支特和同意，最后达成了协议，决定从六十多篇资料中挑选出学术报告和专论性文章三十一篇，进行翻印成集，本工作由合工大陈建中同志、中国科大朱文范同志、安师大何炳坤同志和安大李文奎同志共同负责，并委托芜湖腾印社刻印和装订。

根据各篇资料内容的不同，我们大体上归併成：结构部分、离子平衡部分、热力学概念应用部分和元素化学部分，并依次进行编排。由于资料篇幅较多，全集分成上下两集印发。

本资料未经报告单位及报告人审阅，如在编排和刻印中造成的错误，均由翻印单位负责。

中国科技大学
安徽师范大学
安徽大学

无机·普化教研室
无机化学教研室
无机化学教研室

一九七九年十月

上 集



录

关于翻印《全国理工科无机化学教材学术讨论会》的 学术报告资料的说明	1
一、原子轨道能级与原子序数的关系	1
二、最低轨道原理是不是能量最低原理的具体表现形式？	29
三、过渡元素的价电子排布	64
四、全充满态的稳定性实质	72
五、f 原子轨道的角度分布图	77
六、群论在国外一些无机化学教材中某些应用的简单介绍	101
七、反馈键和无机小分子的键	135
八、离子极化	161
九、离子平衡的若干问题	189
十、多相离子平衡中的一些问题的讨论	205
十一、论难溶电解质溶液的浓度积	215

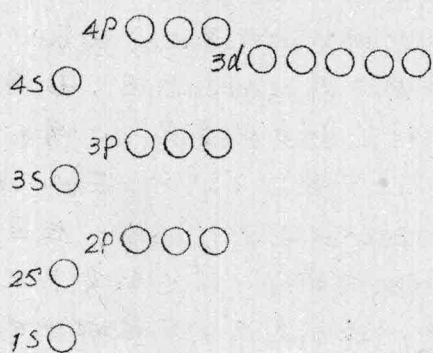
十二. 溶度积和溶介度	221
十三. 对软硬酸碱某些问题的讨论	234
十四. 热力学在无机化学教学中的应用	260
十五. “热化学和化学热力学”一章的教学体会	285
十六. 化学热力学在讲授无机化学课程中应用之一 ——典型无水离子型盐类的溶介度	293
十七. 核外电子排布与近似能级图	314

一、原子轨道能级与原子序数的关系

薛万川 (广西师范学院)

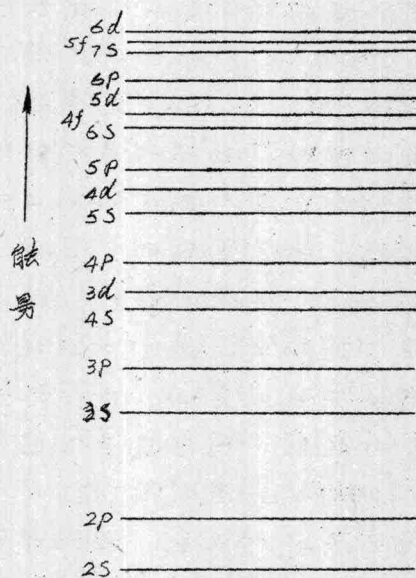
蒋锦成 (人民教育出版社)

在无机化学与结构化学的教学中讲授核外电子排布问题时，一般采用图(1)^[1]或图(2)^[2]来阐述核外电子填充的规律。这两个图简单明确，易于掌握。可以用来说明为什么19、20两个元素的最外层电子是4s而不是3d；37、38两个元素的最外层电子为什么是5s而不是4d；为什么第六、七周期会出现镧系和锕系元素，以及为什么周期系会出现2、8、8、18、18、32、32的电子层结构规律等等。但采用这两个原子轨道能级图教学，不能解释21号及其后边的元素为什么会失去4s电子，39号及其以后的元素为什么会失去5s电子，同时容易使学生错误地认为所有的元素中E3d都高于E4s；



图(2) 电子能级示意图

E_{4d} 都高于 E_{5s} ， $E_{5d} > E_{6s}$ 等等，但实际上这种能级高低的关系并不是在所有元素中都相同的，而是随着原子序数的不同，各原子轨道的能级高低是相

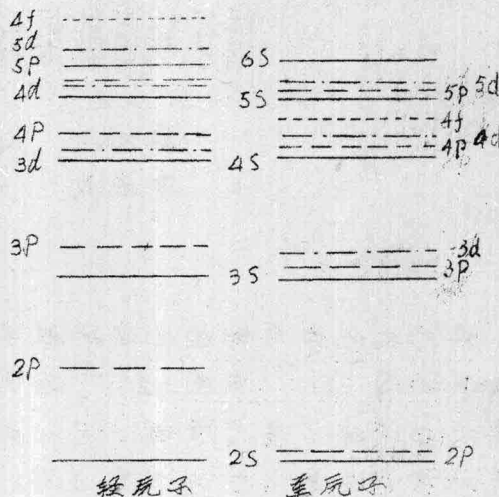


图(1) 各电子能层的交错

· 2 ·

交互错的。因此也有人提出原子轨道能级图可用图(3)^[3]表示。这个图告诉我们随着轻、重元素的不同，原子轨道有两种不同的排布规律。

对于轻元素来说， $E_{3d} > E_{4s}$ ； $E_{4f} > E_{5d} > E_{6s}$ 等等，而对于重元素来说恰好相反，即 $E_{3d} < E_{4s}$ ； $E_{4d} < E_{5s}$ ； $E_{4f} < E_{5d} < E_{6s}$ 。图(3)虽然部分反映了原子结构的客观事实，然而并没有指明轻重元素的界线在那里。即哪些元素的原子轨道可按轻元素的能级规律排布，哪些元素需按重元素的规律排布。所以这种图虽然在观点上有所前进，但却不能应用。所以也未能受到人们的重视。

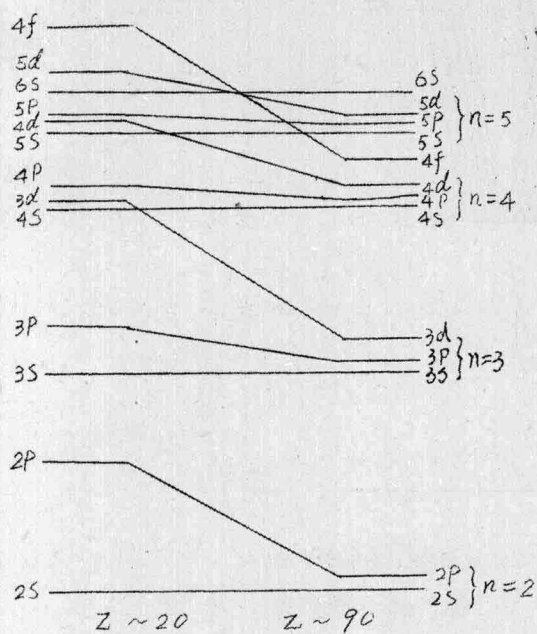


图(3) 原子轨道的能级图

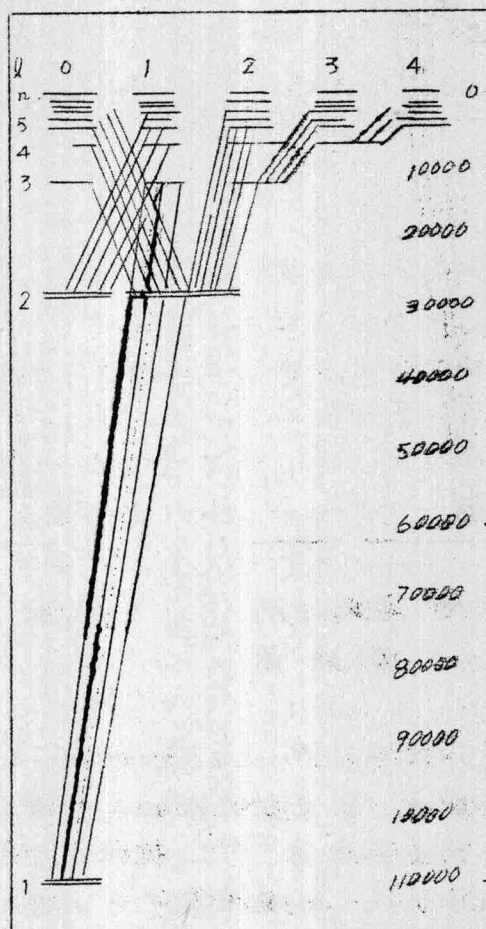
G. Herzberg 从原子光谱实验发现，原子序数小于21的元素其 $E_{3d} > E_{4s}$ 。从21号元素起，以后所有的元素它们的 $E_{4s} > E_{3d}$ ，同时绘制了原子轨道的能级与原子序数的关系图，如图(4)^[4(2)]所示。这个图指明，4s和3d的交点是在20号和21号元素之间。当 $Z < 20$ 时， $E_{3d} > E_{4s}$ ；当 $Z > 21$ 时， $E_{3d} < E_{4s}$ 。G. Herzberg 的实验总结，使人们的认识前进了一步。但是这个图除了3d和4s的交点能说明一些问题外，其它的交点只是用箭头指明发生在第四、五、六周期，这些交点究竟在哪些元素之间却未加说明。因而损害了它实际应用的价值。同时这个图指出 $Z < 20$ 所有的元素其 $E_{3d} > E_{4s}$ 也是不合理的。因为例如氢原子，当 $Z < 20$ 的元素，按此推论氢的 $E_{3d} > E_{4s}$ ，可是氢的光谱能级图(图5^[5])和理论计算^[2(6)]都说明主量子数相同的氢原子轨道都是简并轨道。即：

$$E_{2s} = E_{2p} < E_{3s} = E_{3p} = E_{3d} < E_{4s} = E_{4p} = E_{4d} = E_{4f} < \dots$$

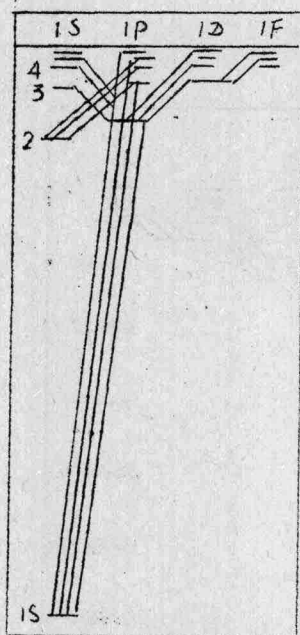
不仅氢原子是如此，我们还可以从氮的能级图（图(6)）和锂的能级图（图(7)）看出它们的 E_{4s} 都高于 E_{3d} 。这说明 G. Herzberg 在处理 21 号以前的能级顺序是不完全正确的。



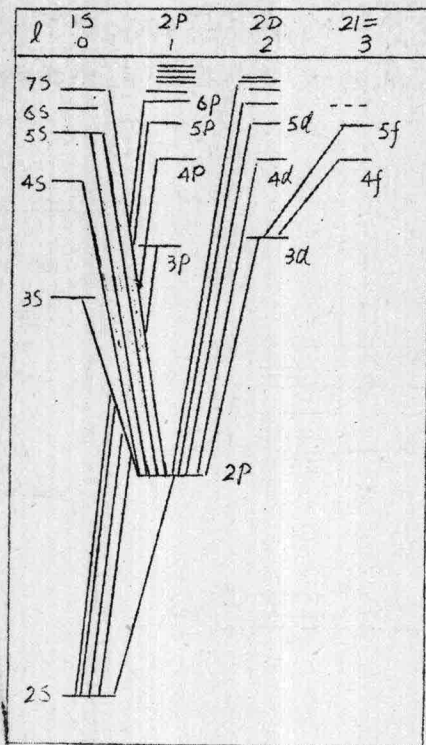
图(4) 不同 Z 的各壳层
能级粗略表示，
4, 5, 6 表示
周期开始的地方



图(5) 包括精细结构的
氢原子能级图



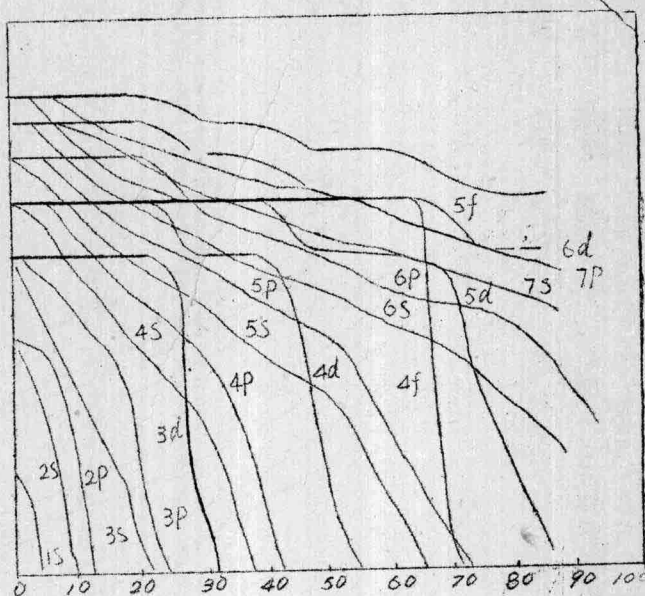
图(6) 氦原子的
能级图



图(7) 锂原子的
能级图

1955年, R·Latter根据 Thomas-Fermi-Dirac 的统计原子位能法, 求波动方程的近似解。系统计算了 1-100 号各元素原子轨道的能级^{[6][7]}。并绘制了图(8)所示的能级曲线, 这个图在很多方面; 如随着原子序数增加轨道能级的降低, 各不同能级之间互相交错等, 反映了原子轨道的能级随原子序数改变而改变的客观情况, 显然比 G·Herzberg 的工作又跨进了一步。从图中可以看到, 对于原子序数小于 27 的元素, 3d 电子没有 4s 电子稳定。在 $Z=28$ 时, 3d 曲线穿过 4s 曲线, 交点出现在 $Z=28$ 附近, 而事实上交点应在 $Z=20 \sim 21$ 两元素之间。同样, 从图中看 5s 和 4d 的交点, 出现在 $Z=48$ 附近, 而事实上应在 $Z=38 \sim 39$ 之间。因此, 这个图在说明能级交错的位置, 即交点, 仍是不够准确的。

近年来，国外的一些教材，如 F. A. Cotton 的《基础无机化学》^[8]，J. J. Lagowski 的《现代无机化学》^[9] 都引用了如图(9)的原子轨道能量与原子序数关系图。这个图清楚地指明了原子轨道能量与原子序数的关系。它告诉我们，不是所有元素的 E_{3d} 都高于 E_{4s} ，相反地只是少数元素即 $Z=15 \sim 20$ 这六个元素的 $E_{3d} > E_{4s}$ ，绝大多数的元



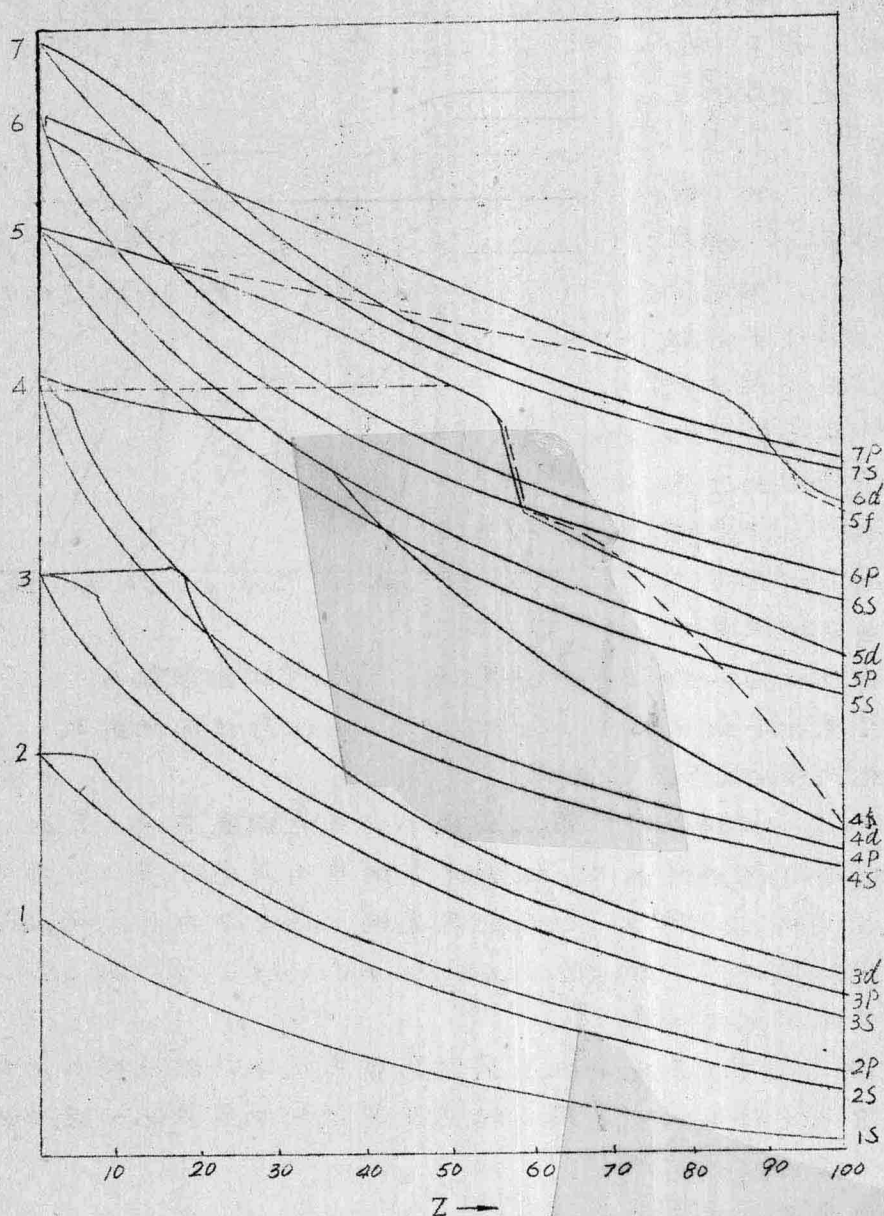
图(8) 原子轨道能量与
原子序数间的关系

素由 $Z=1 \sim 14$ 和 21 号元素以后的全部元素都是 $E_{3d} < E_{4s}$ 。这一论断能够解释为什么 K、Ca 两元素的最外层电子是 4s 而不是 3d；也能说明 Sc 和 Sc 以后的元素的 3d 电子为什么会比 4s 电子稳定。另外 5s 和 4d；6s 和 5d、4f；7s 和 6d、5f 等都有类似的交错关系。

图(9)还指出各原子轨道的能量随着原子序数的增加而降低，以及主量子数相同时，离原子核是简并的等结论，这些都是与实验、理论相一致的。

但这个图也存在一些问题：

(1) 交点的位置不准确：图(9)除了 4s 和 3d 的交点能说明实验事实外，5s 和 4d，6s 和 5d，7s 和 6d 的交点都不能很好说明实验事实，如由图可知 $Z=23 \sim 43$ 这 21 个元素的 E_{4d} 都高于 E_{5s} 。如果是这样，那就不能解释 39 号及其以后的元素 5s 电子较 4d 电子不稳定而容易丢失的实验事实。另外 6s 和 5d、4f 的交点图(9)标在 60 和 61 号元素之间，而光谱实验指出



图(9) 中性原子中电子轨道相对能量关系
(能量不严格按照标度)

交点应在56和57号元素之间，7s和6d、5f的交点图(9)标在92~93号元素之间，而事实上应在88~89号元素之间。

(2) 从图(9)知道，除氢的电子轨道外，所有的元素各电子

轨道的能级均与原子序数有关，即主量子数相同而角量子数不同的各轨道，其能级是各不相同的。这种能级的分裂，主要是由于电子间相互作用不同而引起的。若用 Slater 中心力场模型也就可以说是由于不同的屏蔽作用而引起的。如果是这样，对于原子序数很小的原子，如第四号元素 Be，它的电子都处于很“深”的基态 $1s^2 2s^2$ ，怎么能设想它会影响到高的能级（层）如 $5s, 5p, 5d, 5f$ 等等的能级而引起能级的分裂，这也就是说，对于 Be 来说也应该是： $E_{5s} = E_{5p} = E_{5d} = E_{5f} =$ 氢原子 E_{5s} 的能级。只有当内层电子逐渐增多以后，由于相互作用的影响逐步明显，才会引起这些能级的分裂。可是图(9)却告诉我们除氢外所有元素的能级都是分裂的，这是值得商讨的。

我们应用我国徐光宪教授、赵学庄同志的“改进的 Slater 型原子轨道近似法”^{[10][11]} 计算了 $1 \sim 100$ 各元素电子层由 $1s \sim 7s$ 的能级。(计算数据见附表) 结果表明：原子核外各电子层的能级，随着原子序数的增加而降低，但这种变化的速度各不相同，有快、有慢，也有在某几个元素之间暂时保持不变，因而各不同能层之间在一定地方出现能级交错。根据计算数据，我们绘制了中性原子轨道能级与原子序数间的关系图见图(10)。由于随着原子序数的增加，能级变化值很大，而有些轨道间能级的差值又很小，因而在图上严格按能级标度就很困难，除非把图画得很庞大，又不能按比例缩小。因此我们作图时，横坐标完全按计算所得的交点位置，而纵坐标则不完全按计算的能级数值，只是按能级顺序示意，因为若需要能级数值，可以由表中查得，所以图(10)对能级的数值来讲是近似的示意图。这个图与前面我们引用的图相比，有以下的改进。

(1) 交点位置准确： $3d$ 和 $4s$ 的交点在 20 和 21 号元素之间，这就能说明为什么 K、Ca 的最外层电子是 $4s$ ，而 Sc 和 Sc 以后的元素为什么 $3d$ 电子比 $4s$ 稳定； $4d$ 和 $5d$ 的交点在 38 ~ 39 号元素之间，这对于 Rb、Sr 的电子结构和 Y 后元素的性质能给予说明。 $5d$ 和 $6s$ 的交点在 56 ~ 57 号元素之间； $6d$ 和 $7s$ 的交点在 88 ~ 89 号元素之间，这就能对第六、七周期元素的电子结构与性质给予很好的说明。

为什么原子轨道的能量会随着原子序数的改变而发生交错？可用钻穿效应和屏蔽效应两因素来解释，一方面由于角量子数越小的轨道，钻到核附近的机会就越多，因而使总能量降低。当钻穿的影响有时甚或超过主量子数的影响时，就使有些元素的 $E_{4s} < E_{3d}$, $E_{5s} < E_{4d}$, $E_{6s} < E_{5d}$ ……等等。但是又由于内层电子对外层电子的屏蔽效应大，而外层电子对内层的屏蔽效应小（徐先生改进型 Slater 计算中没有考虑外层电子对内层的屏蔽）。所以当在一个元素既含 $(n-1)d$ 电子，又含有 ns 电子时，由于 $(n-1)d$ 电子对 ns 电子的屏蔽效应，而使得 ns 电子的能量高于 $(n-1)d$ 电子的能量。这就是为什么从 21, 39, 57, 89 各元素起，它们相对应的 ns 电子的能量高于 $(n-1)d$ 电子的原因。因为从这几个元素开始，在它们的原子轨道中，同时含有 ns 电子和 $(n-1)d$ 电子，我们的计算和图形恰好证明了这一点。

(2) 能级随原子序数增加逐渐分裂比较合理。

原子序数增加，核电荷增多，对于内层轨道上的电子来说，核对它的引力将增大，它们的能量将会随着原子序数的增加而降低，这是可以预料的。但是对于远离价电子层的轨道来说，情况就不应该如此。那些靠近价电子层的轨道，由于轨道的钻穿性不同，所受屏蔽效应也不一样，所以主量子数相同，付量子数不同的轨道，能量应该不同。可是对于远外层的轨道，如果该原子的一个电子在其中运动，其余的电子仍在基态轨道上运动，它们和核完全可以看成是带一个正电荷的原子实，亦即这些远外层轨道的能量应该和它相对应的氢原子轨道具有相同的数值。我们计算和所画的图形和这一推论相一致。而图 (9) 则和这一推论相矛盾。

我们的计算和图形还有两个问题需要改进：

(1) 计算和图表明， E_{6s} 轨道一直都高于 E_{4f} ， E_{7s} 一直高于 E_{5f} 。如果是这样就不能说明 Cs, Ba 的最外层为什么不是 $4f$ 电子而是 $6s$ ，Fr 和 Ra 为什么不是 $5f$ 电子而是 $7s$ 电子。原因在于此法对 nf 的屏蔽常数 σ 太大所造成，如果设法修正对 nf 的 σ ，问题可能会得到解决。

(2) 在图 (6)，图 (7) He 和 Li 的能级图看 $E_{3s} < E_{3p}$ ，但我们的图形则 $E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$ ；从 Na 的能级表明 $E_{3d} > E_{4s}$ ，

而我们的仍是E3d
 $\angle E45$ (达瑞点图9
 并未解决同题), 阮
 图在可用改进
 Slater模型. 主另
 子故等于 $(n-2)$ 的
 在电子, 共 $\sigma=1.00$
 这个规定对能数
 起特别难的S轨道
 是不适当的. 如果
 对这个常故作修正,
 可能会更正确些.

总之, 我们的
 工作比目前见到的
 能线图有所前进,
 更能说明一些问题,
 更符合实际情况,
 存在始问题待今
 后研究解决. 故提
 出来供大家讨论.
 对广西师范学院数
 系王继智同志协助
 计算, 表示感谢.

图(10) 用改进的 Slater 近似计算出的原子轨道的能量与原子序数
 的关系 (能量水平按标准标度, 但位置已按计算结果)

