

395989

高等学校教学参考书

岩石矿物的 物理化学基础

河北地质学院 赵容端 编

地质出版社

高等学校教学参考书

岩石矿物的物理化学基础

河北地质学院

赵容端 编

地质出版社

岩石矿物的物理化学基础

河北地质学院 赵容端 编

责任编辑：张昌明

*

地质部教育司教材室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆·印张：14³/₄·字数：344,000

1980年12月北京第一版·1980年12月北京第一次印刷

印数1—2,640册·定价2.90元

统一书号：15038·教109

前 言

化学和地质科学有着十分密切的关系。地质体的形成是一个持续的物理—化学过程，各种地质作用无一不是遵循着物理—化学的基本原理和运动规律。形形色色的岩石和矿物就是天然的化学产品，它们的成因和变化，元素的分布与集中，都可通过化学理论来解释；另一方面，随着矿物学的深入研究，丰富了化学学科的内容，促进了化学的发展。例如矿物晶体结构的阐明，共结物和固溶体的实验研究等即是如此。

天然产物和人工合成的物质不同，有其特殊的复杂性和多样性。从存在形式来看，矿物大多是固溶体，广泛发育着类质同象的置换现象；从成因和变化来看，它们是在广宽的温度、压力条件下形成的，而且在多变的温度—压力环境中变化着。再加上多组份共存的互相制约和彼此的影响，因此对它们的组成、结构、性质、存在和变化的研究，涉及无机化学和物理化学的许多方面，包括结构化学、热力学、动力学、化学平衡等。

本书以叙述上述分支学科的主要内容为主，以阐明诸种地质作用过程中矿物、岩石的形成及其变化为辅，交互地进行描述并探讨若干问题，以期作为学习地质专业和从事地质工作时的一些参考，使化学和地学更加互相渗透，更为相得益彰，在探宝寻珍、开发矿业、加快实现四个现代化的宏伟任务中发挥更大的作用。书中第一至第三章着重对原子—矿物作静态描述，从组成和结构说明性质和存在，并对矿物成分上的若干特点结合近代化学理论加以探讨。第四至第八章着重矿物—岩石的动态描述，从各种平衡现象中阐明成因、结构和变化，并讨论以热力学有关参数的计算判断化学反应进行的方向和限度。

由于编者业务水平所限，书中难免存在不少缺点和错误，希望读者批评指正。

目 录

第一章 原子的组成、结构和性质	1
1.1 原子的组成	1
1.2 核外电子的运动状态	2
1.2.1 电子的波粒二象性	2
1.2.2 微粒运动规律的统计性	3
1.2.3 描述电子运动的四个量子数	4
1.3 核外电子的排布	7
1.3.1 不相容原理	7
1.3.2 能量最低原理	7
1.3.3 各周期元素的电子排布	8
1.4 原子结构和元素性质的关系	10
1.4.1 原子半径	11
1.4.2 电离能	11
1.4.3 电子亲和能	13
1.4.4 电负性	13
1.5 放射性	15
1.5.1 铅法	16
1.5.2 氡法	18
1.6 稳定同位素	18
1.6.1 关于稳定同位素的组成与分布	18
1.6.2 原子核壳层结构假说	19
1.6.3 同位素的分馏作用及其在地质上的应用	21
第二章 矿物的化学键和晶体结构	24
2.1 金属键及金属晶体	24
2.1.1 金属键	24
2.1.2 金属晶体	25
2.2 离子键及离子晶体	28
2.2.1 离子键	28
2.2.2 离子的特征——电荷、半径与构型	28
2.2.3 离子晶体	29
2.2.4 晶格能	34
2.3 共价键及原子晶体、分子晶体	38
2.3.1 共价键	38
2.3.2 原子晶体	39
2.3.3 极性键和非极性键	41
2.3.4 共价配键	42

2.3.5 分子晶体	43
2.3.6 氢键	44
2.4 键型的过渡(中间型键)	46
2.4.1 离子的极化	46
2.4.2 如何判断离子极化作用的强弱	47
2.4.3 离子极化对晶格型的影响	48
2.4.4 离子极化对化合物性质的影响	49
2.4.5 如何判断矿物的离子性的大小	51
2.4.6 关于离子键向共价键、金属键的过渡	52
2.4.7 极化作用和形成配价键的关系	53
2.5 多键型晶体——含氧盐矿物	53
2.5.1 硅酸盐的组成与结构	53
2.5.2 硅酸盐矿物的成因与生成次序	60
2.6 外因对晶体结构的影响——同质多象	64
2.6.1 同质二象	64
2.6.2 同质三象	65
2.6.3 同质多象	66
2.7 矿物的性质与其内部结构的关系	67
2.7.1 颜色	67
2.7.2 比重	70
2.7.3 半导体性质	71
2.7.4 风化作用过程中硅酸盐矿物的化学性质	73
第三章 矿物的化学成分	74
3.1 元素的地球化学分类	74
3.1.1 戈氏分类	74
3.1.2 费氏分类	74
3.1.3 查氏分类	75
3.2 矿物中元素的共生关系	75
3.2.1 固溶体	75
3.2.2 类质同象	76
3.2.3 研究类质同象的意义	78
3.2.4 如何从周期表掌握类质同象以及元素的共生关系	80
3.3 矿物的化学式	82
3.3.1 实验式	82
3.3.2 构造式	82
3.3.3 熟悉和使用构造式的意义	83
3.3.4 分子式	84
3.4 胶体矿物的成因与成分特点	84
3.4.1 基本概念	84
3.4.2 胶体溶液的形成	84
3.4.3 胶体溶液的特性	85
3.4.4 溶胶的凝结(聚沉)	86

3.4.5 胶凝体的陈化和晶化	86
3.4.6 胶体矿物的形态、构造和成分的特点	87
3.5 3d 过渡元素离子的特性	87
3.5.1 晶体场理论概要	88
3.5.2 晶体场理论的应用	92
3.5.3 配位场理论简介及其在硫化物矿物中的应用	95
第四章 化学平衡及其移动规律	100
4.1 质量作用定律	100
4.2 体系与相	103
4.3 化学平衡	105
4.4 化学平衡的移动	108
4.4.1 浓度对平衡的影响	108
4.4.2 温度对平衡的影响	108
4.4.3 压力对平衡的影响	110
4.4.4 平衡移动原理	111
4.5 地质过程中的化学平衡	112
4.5.1 内生作用	112
4.5.2 外生作用	112
4.5.3 变质作用	113
第五章 岩浆熔体中的多项平衡	114
5.1 研究多相平衡的方法	114
5.1.1 多项平衡	114
5.1.2 热分析法	114
5.2 二元共结系	116
5.2.1 特征	116
5.2.2 结晶温度的下降	116
5.2.3 透辉石—钙长石共结系	117
5.2.4 共结系的结晶顺序及其结构特征	119
5.2.5 压力对结晶过程的影响	120
5.2.6 共结系在岩石成因上的意义	122
5.3 相律	123
5.4 反应系	125
5.4.1 特征及结晶过程	125
5.4.2 冷却速度的影响	127
5.4.3 分离结晶作用	127
5.4.4 压力对结晶过程的影响	127
5.4.5 反应系在岩石成因上的意义	127
5.5 固溶体系	128
5.5.1 完全互溶的固溶体 (无限固溶体)	128
5.5.2 杠杆规则	131
5.5.3 固溶体的出溶作用	132

5.5.4 固溶体系在矿物与岩石成因上的意义	134
5.6 三元体系	135
5.6.1 三成分的浓度表示法	135
5.6.2 三元低共结系	137
5.6.3 二元系中有一个固溶体存在	141
5.6.4 低共熔物与重熔作用	145
第六章 溶液中的离子平衡	147
6.1 电离平衡	147
6.1.1 弱电解质的电离平衡	147
6.1.2 水的电离	152
6.2 水解平衡	154
6.2.1 中和与水解	154
6.2.2 水解平衡的移动	156
6.2.3 水解平衡在矿物成因与岩石风化上的意义	158
6.2.4 缓冲溶液	159
6.3 沉淀—溶解平衡	161
✓ 6.3.1 离子电位 (离子势)	161
✓ 6.3.2 溶度积	162
6.3.3 同离子效应对溶解度的影响	165
6.3.4 沉淀的生成	166
✓ 6.3.5 沉淀的溶解	168
6.3.6 沉淀的转化	170
6.4 络合—离解平衡	172
6.4.1 不稳定常数	172
6.4.2 络合—离解平衡与沉淀—溶解平衡的关系	172
6.4.3 热液成矿作用中元素的迁移沉淀	173
第七章 氧化—还原平衡	175
7.1 氧化与还原	175
7.1.1 几个基本概念的阐述	175
✓ 7.1.2 氧化数	176
7.1.3 氧化还原方程式的配平	178
✓ 7.2 氧化还原电位	179
7.2.1 原电池	179
7.2.2 标准单极电位 (标准电极电位)	181
7.3 氧化还原平衡	183
7.3.1 浓度对单极电位的影响	183
7.3.2 氧化还原平衡	184
7.4 pH对还原电位的影响	185
7.4.1 氧化还原反应与氢离子浓度的关系	185
✓ 7.4.2 pH对E的影响	186
✓ 7.5 自然界中的氧化与还原	189

7.5.1 风化作用中的氧化反应	189
7.5.2 硫的氧化与还原	190
7.5.3 氧化性环境与还原性环境	191
7.5.4 还原电位和元素的分离、富集的关系	191
7.6 Eh—pH图及其应用	194
7.6.1 铁离子及其氢氧化物的 Eh—pH 图	194
7.6.2 常见沉积铁矿物的稳定范围	196
第八章 变质作用中的化学平衡	200
8.1 影响化学平衡的因素	200
8.1.1 温度	200
8.1.2 压力	202
8.1.3 流体压力	204
8.1.4 溶液	205
8.2 化学热力学概要(一)——焓与熵	206
8.2.1 热力学第一定律和焓的概念	207
8.2.2 热化学	208
8.2.3 热力学第二定律和熵的概念	209
8.2.4 热力学第三定律	213
8.3 化学热力学概要(二)——自由能	214
8.3.1 自由能	214
8.3.2 自由能函数(G)的热力学推导	216
8.3.3 自由能变化(ΔG)和化学反应进行的方向与限度的关系	217
8.3.4 不同温度下自由能的变化	218
8.3.5 压力对自由能变化的影响	220
8.3.6 在有体积变化($\Delta V < 0$)的变质反应中温度和压力的关系	222
8.4 自由能与化学平衡	223
8.4.1 ΔG 和 K_p 、 K_c 的关系	223
8.4.2 ΔG 和氧化—还原电位 E 的关系	225

第一章 原子的组成、结构和性质

物质是实物（波粒子等）和场（电磁场和引力场等）两种物质形态的统一体，它具有无限的结构层次，因而是无限可分的。在化学科学中把无限的结构层次中的一个中间站——原子，作为研究物质及其运动规律的起点，是由于以下两个原因：（1）原子是一切物质的基本组成者，是物质的“化学单位”（对于地球来说，最小的地质单位是矿物）。已知的约三千种矿物和七百种岩石是由约八十种元素的三百余种原子所组成。（2）宏观现象中如岩浆的晶出矿物，岩石的风化、变质等归根结底是微观结构中原子的变化。只有从后者找出原因，才能掌握前者的运动规律，阐明变化的本质以及产物的存在与产状。恩格斯指出：

“关于原子运动的科学，即化学”（《自然辩证法》）。要阐述自然界的化学反应和探讨各种主要的地质作用就必须从研究原子的运动规律着手，首先是对它的组成、结构和性质的认识。

1.1 原子的组成

原子由带正电荷的原子核和绕核运动的带负电荷的电子构成。原子的直径因种类不同而互有差别，其数量级约在 10^{-8} 厘米（1埃），其体积约为 10^{-24} 厘米³。原子核的直径更小，约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 厘米，其体积只占原子体积的十万分之一。从质量上看，氢原子的质量约为 1.6×10^{-24} 克，它仅有的一个电子的质量约为 9.1×10^{-28} 克，只是氢原子质量的 $1/1836$ ，所以原子的质量绝大部分集中在原子核上。再结合核的微小体积来考虑，原子核的密度是绝大的，超过任何已知物质的密度^①。

原子核内的“基本”粒子主要是质子和中子，二者统称为核子。质子是带单位正电荷的质点，以符号P表示，质量为1.007825碳单位。周期表中的原子序数就是根据核内的质子数顺序排列而得。这一数目也是原子的核电荷数，以Z表示。中子是不带电荷的微粒，它的质量约和质子相等，为1.008665碳单位。具有相同质子数的原子核，它们的中子数可以不同。这样，具有相同质子数（或核电荷数）的一类原子叫做元素，而在同一元素中因中子数的不同就构成该元素的各种同位素。例如氧有三种同位素： ${}_8\text{O}^{16}$ 、 ${}_8\text{O}^{17}$ 和 ${}_8\text{O}^{18}$ 。左下脚标为质子数，右肩数字为质量数，即质子数与中子数之和。若以Z代表原子序数（它等于核内质子数或核电荷数），N代表中子数，A代表核子总数（即质量数），则有 $A = Z + N$ 的关系。包括人造的、不稳定的同位素在内，目前原子核的种类（即原子的种类）已近1400种，其中的340种原子组成自然界的一切物质。

绕核运动的电子是带负电荷的微粒子。其电量为 4.8×10^{-10} 静电单位（ $= 1.6 \times 10^{-19}$ 库仑）。这是目前认为能够存在的最小电荷，称为单位电荷，以荷号e表示。一切带电体所

① 如能将核外电子压缩进核内，即在1立方厘米的容积内盛满原子核，那末其重量可达一亿吨。据推测，天体中的中子星可能具有如此极大的密度。极大压力下的金刚石，由于原子体积的缩小，变为金属一样的物质，但压力去后立即恢复原状。

负的电荷，都是这个最小电荷的整数倍。任何原子的核外电子数等于它的核内质子数($e=p=Z$)，例如原子序数为50的锡元素，共有十种同位素，它们的质量数（或中子数）互不相同，但都具有50个电子和50个质子。

在原子中，原子核位于中心，电子在核外以每秒约 $10^8 \sim 10^9$ 厘米的极高速度绕核运动，因此就产生一种很强大的离心力，这一离心力表现为电子具有动能($=\frac{1}{2}mv^2$, m 为电子的质量, v 为其速度)。另一方面，电子与核之间存在着异电质点之间的静电吸引力，这一吸引力表现为电子具有势能($=-\frac{Ze \times e}{r}$, Z 为正电荷数, e 为单位电荷, r 为电子与核的平均距离)。由于电子与核的距离很短，因此即使象氢原子那样只有一个正电荷，也会产生很强大的吸引力。这样，离心力与吸引力的暂时平衡就构成了孤立原子内的相对的“稳定状态”。所以原子是核与电子这一对矛盾的对立统一，二者既互相吸收又互相排斥，处于不断运动中的相对稳定状态。化学反应以及矿物变化的实质就是这一矛盾性在同种、异种原子之间的发展和转化，即在一定外界条件下，电子克服了核的吸引而转移或位移，从旧的吸引与排斥的平衡状态走向新的平衡状态，从某一相对的稳定状态走向在该客观条件下更为稳定的状态，从而实现原子间的结合和新物质的生成与变化。这是矿物和岩石在种类和形态上千差万别，在结构和性质上相似相异的根本原因。

那末原子的这个主要矛盾究竟是如何展开的？不同的原子是如何结合为矿物的？要阐明这些问题，必须先弄清电子在核外的排布情况和能量状态，从结构说明性质，进而找出其运动规律。但电子是微观粒子，它的质量极小，而运动速度又极大，因此它的运动状态和规律和宏观物体的运动不同，不能用经典力学来描述，须用本世纪二十年代以来建立和发展的量子力学的方法来处理。以下先扼要介绍有关量子力学（波动力学）的基本概念、特征等，而后进入核外电子的具体排布。

1.2 核外电子的运动状态

1.2.1 电子的波粒二象性

本世纪初爱因斯坦为了解释电子因吸收光的能量而脱出金属表面的现象(光电效应)，根据普朗克的量子论提出光子学说，认为光的能量不是连续变化的，而是量子化的。每一种频率的光的能量都有一最小单位，称为光量子或光子，它的能量 E 和辐射的频率 ν 成正比，即

$$E \propto \nu \quad \text{或} \quad E = h\nu$$

式中 h 为一比例常数，其值等于 6.6252×10^{-27} 尔格一秒，叫做普朗克常数。用光子学说能够解释光电效应等现象，而用光的波动学说则很难解释。这样就明确了光的二象性，即光除具有波动性外，尚具有微粒（光子）性。光在传播过程中的诸现象（如干涉、衍射等）须要从光的波动性来解释，但光在发射过程中的诸现象（如原子光谱的产生等）以及光与实物互相作用时（如吸收光谱及光电效应等）则须从光的微粒性来解释。

电子和光一样，也具有衍射、干涉等现象（质子、中子等微粒也是如此）。这些现象的发现说明电子也具有微粒性和波动性的双重性质。从电子具有质量、速度、势能、动能

等来看,它是质量极小、运动速度极大的微粒;从电子射线能进行衍射、干涉等现象来看,它又有波的性质。电子的波长 λ 与其动量 $p(=mv)$ 成反比(速度愈大,波长愈短),如下式所示:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (h \text{ 为普朗克常数})$$

上式左方是波动性特有的波长 λ ,右方是粒子性特有的动量 mv ,二者以常数 h 相联系,说明了微粒与波的内在关系,这是波粒二象性在物理量上的反映。

在电子衍射的过程中,电子被所加电压 E 加速,其动能为 $\frac{1}{2}mv^2=eE$,若电压为100伏,则可算出此时电子的速度为 5.9×10^8 厘米/秒,将此值代入上式,得出 $\lambda=1.2 \text{ \AA}$,可见电子射线的波长很短,和X射线的波长具有相同的数量级,若加速电压增至200千伏(2×10^5 伏),则可得到波长短至 $0.03 \text{ \AA}$ 的电子射线。超高压电子显微镜所以能够将微小的物体放大二百万倍就是由于电子波的波长极短的缘故^①。

1.1.2 微粒运动规律的统计性

量子力学的理论推导证明:对于具有波动性质而且高速运动的电子,不能准确地同时测定个别电子的位置和速度^②。例如氢原子核外只有一个电子,我们不能准确地指出它在其一时刻的确切位置,只能用它在核外空间中各个位置出现(存在)的可能性的(几率)来描述。设想我们可以用特殊方法在不同时间内对一个氢原子进行数百万次观察,将电子出现的地方记以小点,则得到图1.1的形象。小点的疏密程度表示空间各点的几率密度大小,小点多的区域表示电子存在于该区域内的几率大,小点密度小则表示几率小。这种表示几率分布的图形叫做“电子云”。图1.2是这种球面对称的电子云的界面图,界面内

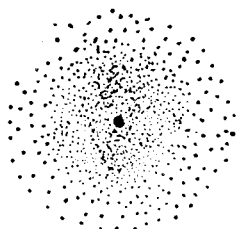


图 1.1 电子云

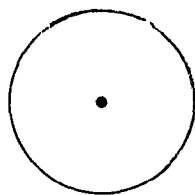


图 1.2 电子云界面

(圆形内)电子云占绝大部分,意指电子存在于此界面内的几率很大(如95%),而在界面外发现电子的可能性则很小(如5%)。但决不可将此圆形界面理解为电子的运动轨道。

- ① 由这个公式计算出的波长和由晶体粉末衍射实验的公式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 算出的波长很一致。
- ② 普通的光学显微镜只能分辨相距0.0002毫米的两个小点(放大2000倍左右)就是因为可见光的波长较长(3900至7500 $\text{\AA}$),光波开始绕过它们,因此物体越小,象就越模糊。
- ③ 这一表述叫做测不准原理或测不准关系式。即测定位置的误差 Δx 和测定动量的误差 Δp_x 的乘积等于或大于常数 h ,以 $\Delta x \Delta p_x \geq h$ 表示。譬如我们能将测定电子位置的误差控制在 $0.1 \text{ \AA}$,那末 Δp_x 就等于 $\frac{h}{\Delta x} \approx$

$\frac{6 \times 10^{-27}}{0.1 \times 10^{-8}} = 6 \times 10^{-18}$ 克·厘米/秒。这样,速度的误差 $\Delta v = \frac{\Delta p_x}{m} = \frac{6 \times 10^{-18}}{9 \times 10^{-28}} \approx 7 \times 10^9$ 厘米/秒。这个数值和电子本身的速度一样大,所以希望准确地求出电子在运动过程中的位置和速度是不可能的。

对于微观粒子的运动来说, 寻求运动轨迹是没有意义的。量子力学或波函数所描述的是微粒运动的统计规律, 不能象经典力学对宏观物体的运动那样, 能够求出确切的位置。

1.2.3 描述电子运动的四个量子数

微粒运动的另一特征是电子所具有的能量不连续性(量子性), 即能量是“量子化”的。如同普朗克在解释黑体辐射的能量分布理论时提出的能量子(辐射单位)以及爱因斯坦在解释光电效应时提出的光子(光子)一样, 电子的能量(或能级)常用四个量子数来描述, 以符号 n 、 l 、 m 、 m_s 表示。前三个量子数是从求解薛定谔方程得出, 它们的数值只能是整数(包括正数、负数和零)即是说明在多电子原子中, 电子的能量是分立的, 不连续的, 各处于不同的能级。以下扼要介绍四个量子数的意义以及电子在各状态下几率密度的分布情况(即电子云的形状)。

(1) 主量子数 n

主量子数 n 决定电子距原子核的平均距离和电子的能量高低。 n 的值只能是 1, 2, 3, ... 等正整数。 n 越大, 电子云分布离核越远, 电子所具的能量也越大; n 越小, 电子云分布离核越近, 电子的能量也越低。这样按照电子距核的平均距离由近到远的次序, 构成若干电子层, 当 $n=1$ 称为 K 电子层(或第一电子层), $n=2$ 称为 L 层(第二电子层), 以下顺序为 M、N、O、P... 电子层。各层的能量不能采取一系列连续的值(因为 n 的值不是连续的), 而是分立的、限定的值。这就是电子能量的量子化的含意。如图 1.3 所示, 氢原子的各电子层的能量不同, 下方的 K 层称为基态 (-313.5 千卡/克原子), 它的能量最低。当氢原子被火焰、电弧等激发时, 电子由基态跃迁到能量较高的 L 层、或 M、N... 等层(激发态)。两种状态的能量差是一个限定的值, 如果外界供给的能量少于比值, 就不能实现电子的跃迁(如供给的能量小于 $M-K$ 即 $-34.8 - (-313.5) = 278.7$ 千卡/克原子时, 就不能实现由 K 层向 M 层的跃迁, 若仅够 230.7 千卡/克原子, 只能向 L 层跃迁)。当电子

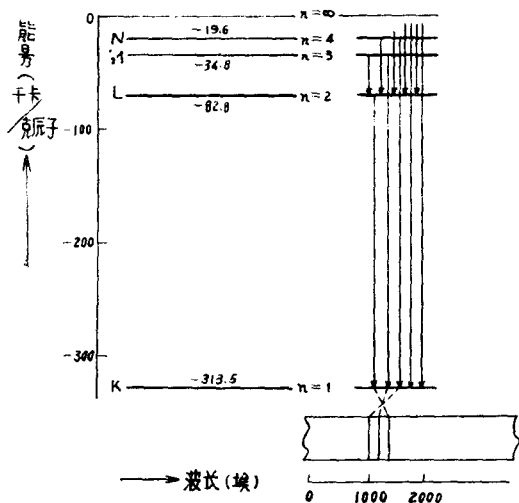


图 1.3 氢原子部分光谱图解

由激发态复归到基态或其他能量较低的激发态(即由 L、M、N... 层复归至 K、L、M、N... 层)时, 两种状态的能量差即以光的形式放出, 经过分光、摄谱后即得到光谱线。图 1.3 下方示出复归至 K 层(赖曼线系)中的三条谱线($n=1$)。上方的箭头所向是复归到 L 层($n=2$)的示意, 它们的谱线(未画出)称为巴尔麦线系。

光谱分析中无数的谱线能够分立是从矿物、岩石中识别元素(定性及定量)的依据, 同时也说明了原子中核外电子的能量不是连续的。上面所说的根据主量子数 n 而分为 K、L、... 等电子层, 实质上是能量的区分, 并非电子位置的分层。前面已经提到, 电子的位置是不能确定的(除非

它的速度等于零), 即使是氢原子的一个电子, 在核外的空间的任何点都有它的存在, 只是几率大小不同而已。

从图1.3还可看出, 氢原子的各电子层的能量是和 n 值成正比, 即 n 越大能量越高(负值越小)。这一关系可用下式表达:

$$\text{电子的能量 } E = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

式中 R 为一常数, 其值等于313.5千卡/克原子或13.6电子伏特。 Z 为原子序数。对于氢原子来说, $Z=1$, 则当 $n=1, 2, 3 \dots$ 时, $K, L, M \dots$ 层的电子能量各为 $-313.5, -82.8, -34.8 \dots$ 。所以外层电子的能量总是较内层电子的能量高, 相对地说处于较不稳定的状态, 易于参与化学反应引起物质的质的变化。而新物质之所以能够产生, 归根结底是原子之间外层电子的变化。这一点是理解各种化学反应的关键。

当 $n=\infty$ 时, $E=0$, 此时电子的能量(势能+动能)最大(对于所有的负值来说零为最大), 成为自由电子, 可以脱离原子核的吸引而离去, 也即外界若供给313.5千卡的热量, 就可使1克原子(1.008克)的氢原子成为氢离子($H \rightarrow H^+ + e$)。所以313.5千卡/克原子这个数值就叫做氢原子的电离能或电离势(若以电子伏特表示则为13.6)。

(2) 付量子数(角量子数) l

付量子数 l 是用以区分同一电子层中的电子的不同能量状态(即能级)。由于同一层内能级与能级之间的能量差别不如层与层之间的差别大, 所以层间差别由 n 决定(主), 而层内差别则由 l 决定(付)。 l 的数值不能大于 n , 它可以等于0、1、2、3、 $\dots$ 直至 $n-1$ 等整数, 其相应的电子能量状态以 $s, p, d, f, g, h \dots$ 表示, 称为 s 能级电子、 p 能级电子, 余类推。具体区分如下:

$n=1(K \text{ 层}), l=0$, 记为 $1s$ 能级或 $1s$ 态。前面的“1”表示主量子数为1, 后面的“ s ”表示付量子数为0。 $1s$ 能级若只有1个电子, 则记为 $1s^1$; 若有两个电子, 则记为 $1s^2$ 。

$n=2(L \text{ 层}), l$ 可以有两个值, 即0和1。对应的能级为 $2s$ 和 $2p$ 。从能量上看是 $2s < 2p$ 。 $2p$ 上的电子记为 $2p^1, 2p^2 \dots$ 等。

$n=3(M \text{ 层}), l=0, 1, 2$, 即 $3s, 3p, 3d$ 能级, 而 $3s < 3p < 3d$ 。

$n=4(N \text{ 层}), l=0, 1, 2, 3$, 能级为 $4s, 4p, 4d, 4f$, 能量差是 $4s < 4p < 4d < 4f$ 。

l 也和电子在空间不同角度出现的几率有关, 它决定电子云(几率密度)在空间的角分布的形状。 s 能级($l=0$)电子云呈球形(图1.4上方), s 电子在球内各个方向上出现的几率相同, 所以是球面对称的, 没有方向性。 p 态和 d 态等电子云则具有方向性, 稍后说明。此外, 对应于各能级的电子云, 特称为“轨道”, 如 s 轨道、 p 轨道等。但须注意, “轨道”并不是运动轨迹。

(3) 磁量子数 m (或 m_l)

磁量子数 m 表征空间中电子云的伸展方向(取向), 它可以取从 $+l$ 到 $-l$ (包括0)之间的全部整数值, 共有 $2l+1$ 个值($\pm l$ 和 0)。当 $l=0$, m 只能有一个值, 即 $m=0$, 所以不论主量子数 n 等于多少, 只有一个 s 轨道, 即 $1s, 2s,$

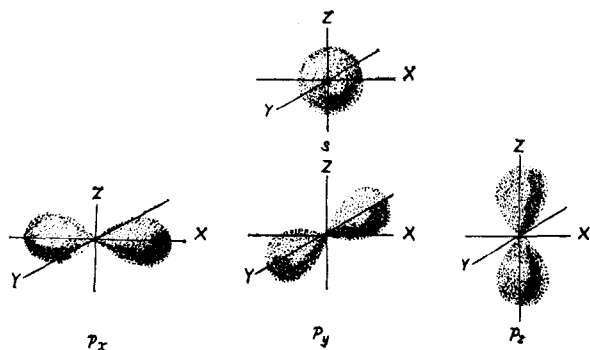


图 1.4 s 态及 p 态的电子云形状

$3s \dots$; 当 $l=1$, m 可以有三个值 ($+1, 0, -1$), 所以 p 轨道有三种, 分别以 p_x, p_y, p_z 表示, 例如在 L 层除 $2s$ 轨道外, 还有 $2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$, 合计共有四个轨道, 以下类推。

图 1.4 中给出原子轨道中 s 态及 p 态的电子云形状。首先重复地强调: 这些图形是表示原子轨道的边界曲面, 这些界面表示出每个轨道中电子的角度分布几率。例如对 p_x 来看, 电子云沿着 x 轴方向伸展, 电子在此方向上出现的几率最大, 而在其他方向上出现的几率很小, 甚至等于零。 p_y 和 p_z 也是如此。总之三个 p 轨道各自对称于三根轴, 而且彼此互相垂直, 显然 p 轨道是具有方向性的。这一点和物质的物理、化学性质有重要的关系, 以后详述。

当 $l=2$, m 有 $2l+1$ 即 5 个值 ($\pm 2, \pm 1, 0$), 即 d 轨道有五个轨道, 以 $d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}$ 表示。从图 1.5 可以看出, 这些轨道也是有方向性的。每个轨道都有互相垂直的四个瓣, 但所对称的轴或平面都不同。 $d_{x^2-y^2}$ 沿着 X 轴和 Y 轴伸展, 并和 XY 平面对称, 在 X 轴和 Y 轴的方向上电子存在的几率密度最大; 而 d_{z^2} 却是沿着 Z 轴伸展并在 XY 平面上也有较小的环形分布。 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 三个轨道和上述的每个不同, 它们的电子云都不是指向三根轴, 而是斜交 (成 45° 角) 于 X, Y 轴, Y, Z 轴, X, Z 轴的中间, 也就是最大几率不在轴的方向上, 而在与两根轴成 45° 角的方向上。这一点是决定钒、铬、镍、钴等过渡元素在火成岩矿物中和镁、铁等元素形成类质同象的本质因素, 将在后述的晶体场理论中提及。

当 $l=3$, m 可以取 $\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ 共七个值, 所以 f 态或 f 轨道有七个轨道。这些轨道的电子云形状较 d 态更为复杂, 在一般化学反应中用不到它们, 从略。

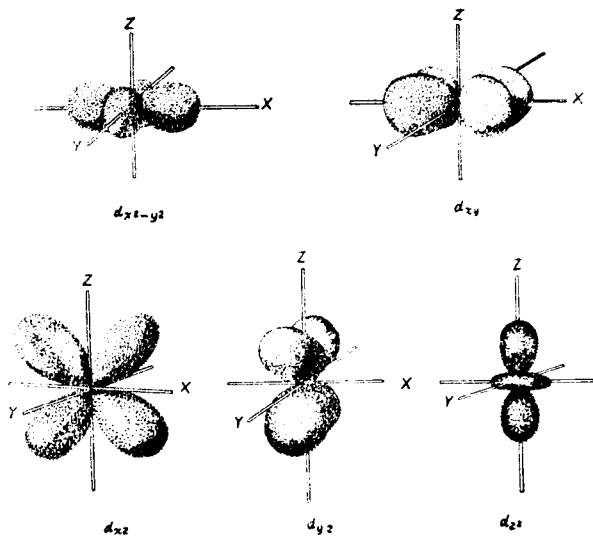


图 1.5 d 态的电子云形状 (五个轨道)

如果原子不是处在一个强电场或磁场之中, 各能级中的全部三个 p 轨道具有相同的能量 ($p_x = p_y = p_z$), 称为三重简并; 五个 d 轨道也是能量彼此相同, 称为五重简并。但在强电场的影响下, 原来的简并就要发生分裂, 此时同一能级中的几个轨道的能量就不再彼此相等, 而分裂为在能量上不同的几组。实际上, p, d, f 等态所以会有 3、5、7 个轨道的现象, 是从一条光谱谱线分裂为几条谱线这一事实中首先被认识的。

(4) 三个量子数 n, l, m 指示出电子所在的层 (别)、能级 (别)、和轨道 (别), 描绘了电子层内有若

干能级, 能级又包括几种轨道的复杂景象。从求解氢原子的薛定谔方程的过程来看, n, l, m 和图 1.6 中三维空间的极坐标 (r, θ, ϕ) 有关。所谓 n 决定电子云离核远近就是电子云因 r 的变化而变化的情况; 所谓 l 决定电子云 (几率密度) 的角度分布和 m 决定电子云在空间的伸展方向就是电子的存在几率随着 ϕ 和 θ 的不同而变化的情况。三度 (维) 空间的任一点须要三个坐标值来描述, 因之就需用三个量子数。

(5) 自旋量子数 m_s (或 s)

电子在绕核旋转的同时,它自身还有围绕着一个轴的自旋运动。由于电子荷有负电,就会产生一个磁场。按照旋转方向是顺时针或逆时针,这个磁场可以取两个相反方向中的一个方向。所以一个电

子可有两种自旋,分别以自旋量子数 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和

$m_s = -\frac{1}{2}$ 表示。当两个电子的自旋相反时,以向上的和向下的箭头来表示,如 $\uparrow$ 和 $\downarrow$; 自旋相同时,以 $\uparrow$ 和 $\uparrow$ 表示,叫做自旋平行。

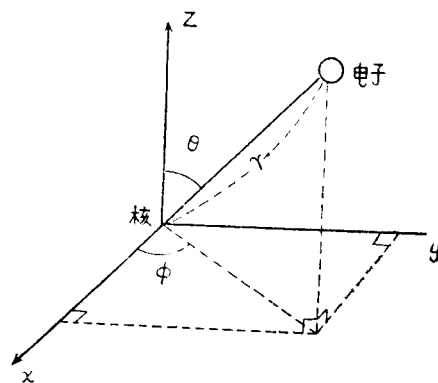


图 1.6 极坐标和直角坐标

1.3 核外电子的排布

1.3.1 不相容原理

这一原理指出,在多电子原子中不能有两个或两个以上的电子具有四个相同的量子数。这就是说每一轨道上最多只能排布两个电子,而且自旋方向相反。根据这个原理,就可算出每一电子层中最多容纳的电子数。如表 1.1 所示。

电 子 层 结 构 (K 至 N)

表 1.1

主量子数 n	电子层别	角量子数 l	轨道符号	磁量子数 m	轨道数 ^①	自旋量子数 m_s	每一轨道中 的电子数	各能级的 电子数	各电子层 的电子数 ^②
1	K	0	1 s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	2	2
2	L	0	2 s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	2	8
		1	2 p	0, ± 1	3	$\pm \frac{1}{2}$	2	6	
3	M	0	3 s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	2	18
		1	3 p	0, ± 1	3	$\pm \frac{1}{2}$	2	6	
		2	3 d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm \frac{1}{2}$	2	10	
4	N	0	4 s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	2	32
		1	4 p	0, ± 1	3	$\pm \frac{1}{2}$	2	6	
		2	4 d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm \frac{1}{2}$	2	10	
		3	4 f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	7	$\pm \frac{1}{2}$	2	14	

1.3.2 能量最低原理

核外电子尽可能处在能量最低的状态,能量越低越稳定。因此新增加的电子总是先排布在能量最低的轨道上。电子轨道的能量高低主要由 n 决定,但和 l 也有关。 n 越大,能量越高; n 相同时, l 越大,能量也越高。如 $ns > (n-1)s > (n-2)s > \dots$; $nd > np > ns$ 等。当 n 和 l 都不相同时,以 $n+l$ 判断,其值大者能量较高。若几个能级的 $n+l$ 值都相等,其中 n 大者能量较高。这样可将原子轨道按照能量由低到高排出能级顺序,如下表所示。

核外电子按照能级顺序从 1s 轨道开始逐次充填,每增加一个电子就得到一个原子序

数多一的新元素。从表 1.2 可知, 每开始建立一个新电子层 (如开始填充 $2s$ 、 $3s$ 、……时), 就是一个新的元素周期的开始, 而这一新的周期的终了都是在填满该电子层的 p 轨道时结束 (如二、三、四……周期都是在 $2p$ 、 $3p$ 、 $4p$ ……填满后)。这样以同一电子层的从 ns 到 np 为划分依据, 将从 K 至 Q 的 19 个能级分为七个能级组, 可以看出核外电子的填充不是按着层的次序而是按着能级组的次序进行。这一规律是造成化学元素划分为七个周期的根本原因, 而每一能级组就对应于周期表中的一个周期。

电子能级分组与元素划分周期

表 1.2

能级顺序	$n+1$	n	能级组	元素周期	元素数目	原子序数
1s	1	1	1	一	2	1—2
2s 2p	2 3	2 2	2	二	8 (2×4)	3—10
3s 3p	3 4	3 3	3	三	8	11—18
4s 3d 4p	4 5 5	4 3 4	4	四	18 (2×9)	19—36
5s 4d 5p	5 6 6	5 4 5	5	五	18	37—54
6s 4f 5d 6p	6 7 7 7	6 4 5 6	6	六	32 (2×16)	55—86
7s 5f 6d 7p	7 8 8 8	7 5 6 7	7	七	32	87—105 106—118 (尚未发现)

从表 1.2 还可看出, 从第四能级组开始, 电子填充有反常现象, 即 $4s$ 、 $5s$ 、……的填充先于 $3d$ 、 $4d$ 、……等。甚至 $6s$ 还先于 $4f$ 和 $5d$ 。这是因为从能量的计算结果表明, $4s < 3d$ 、 $5s < 4d$ 、 $6s < 4f < 5d$ ……的缘故。这一现象是周期表中何以会有大量副族元素 (包括过渡元素) 的原因, 也是百余种元素中约 80% 是金属元素的由来。

1.3.3 各周期元素的电子排布

第一周期只有两个元素, 它们的电子排布式为: 氢 ($H, 1$) $1s^1$, 氦 ($He, 2$) $1s^2$ 。括弧内的数字为原子序数。

第二周期的八个元素填充 $2s$ 和 $2p$ (L 层):

锂 ($Li, 3$) $1s^2 2s^1$

铍 ($Be, 4$) $1s^2 2s^2$

- ① 各电子层的轨道总数 = n^2
- ② 各电子层的电子数 = $2n^2$