

经全国中小学教材审定委员会  
2004年初审通过

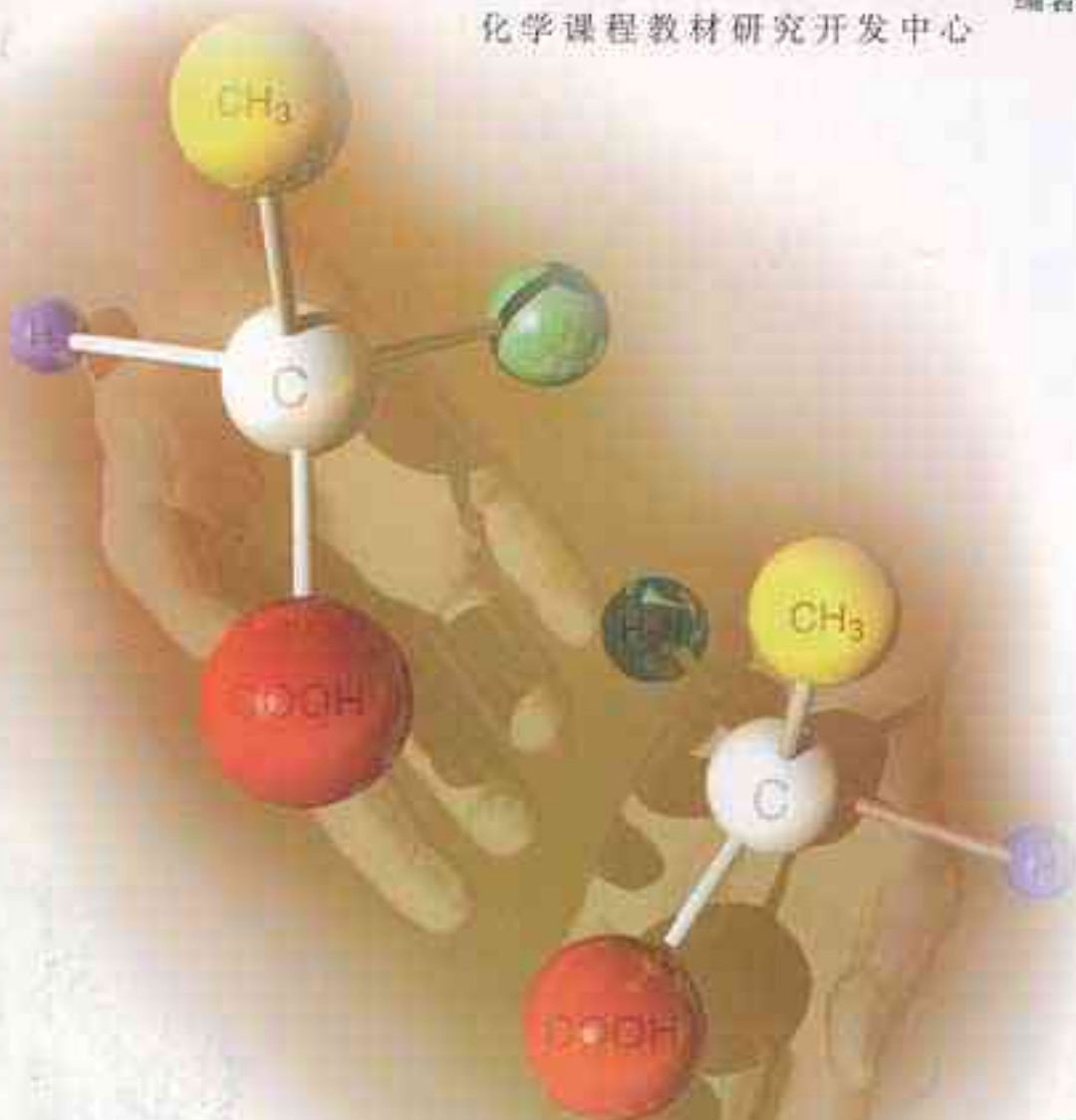
普通高中课程标准实验教科书

# 化学

选修3

## 物质结构与性质

人民教育出版社 课程教材研究所 编著  
化学课程教材研究开发中心



.doc in 豆丁 

 人民教育出版社

普通高中课程标准实验教科书

# 化 学

选修 3

## 物质结构与性质

人民教育出版社 课程教材研究所  
化学课程教材研究开发中心 编著

电子教材下载地址：

[www.docin.com/szxyz](http://www.docin.com/szxyz)



E电子教材

主 编：宋心琦  
副主编：王 晶 李文鼎

本册主编：吴国庆  
编写人员：吴国庆 李 俊  
责任编辑：李 俊 乔国才  
美术编辑：李宏庆  
绘 图：倪晓雁 李宏庆 张傲冰

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修 3

物质结构与性质

人民教育出版社 课程教材研究所 编著  
化学课程教材研究开发中心

 出版发行

(北京沙滩后街 55 号 邮编：100009)

网址：<http://www.pep.com.cn>

××××印刷厂印装 全国新华书店经销

\*

开本：890 毫米×1 240 毫米 1/16 印张：6 插页：1 字数：101 000

2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月第 1 次印刷

ISBN 7-107-18450-4 定价： 元  
G·11539(课)

著作权所有·请勿擅用本书制作各类出版物·违者必究

如发现印、装质量问题，影响阅读，请与出版社联系调换。

(联系地址：北京市方庄小区芳城园三区 13 号楼 邮编：100078)



# 目 录

## 引言

## 第一章 原子结构与性质

第一节 原子结构	9
第二节 原子结构与元素的性质	19
归纳与整理	25
复习题	26

## 第二章 分子结构与性质

第一节 共价键	39
第二节 分子的立体结构	45
第三节 分子的性质	47
归纳与整理	53
复习题	59

## 第三章 晶体结构与性质

第一节 晶体的常识	62
第二节 分子晶体与原子晶体	63
第三节 金属晶体	76
第四节 离子晶体	81
归纳与整理	86
复习题	87

## 开放性作业

元素周期表	89
-------	----



# 引言

化学研究的是构成宏观物体的物质。对物质的研究可以分为物质的组成与结构和物质的性质与变化两个方面。物质的这两个方面是一种什么关系呢？是物质的组成与结构决定了物质的性质与变化，还是物质的性质与变化决定了物质的组成与结构？你可能感到这个问题很可笑，是不必问的，当然是物质的组成与结构决定了物质的性质与变化。然而，人类并不是从一开始就认识到这一点的，而且，时至今日，仍有许多人认为物质的性质与变化决定了物质的组成与结构。

古希腊曾盛行一种叫做“原性论”的哲学，把世界万物的本原归结为四种基本性质——冷、热、干、湿；它们双双结合，便形成四种基本元素——土、水、气、火；四种元素再按不同比例结合，便得到世间万物。可见，原性论认为物质的性质与变化决定了物质的组成与结构。

我国也有类似的自然哲学，例如，我国古代的炼丹术士认为，吞食金石矿物，可以把金石的抗腐蚀性直接移植给人体，使人长生不老。这不也是认为性质决定了物质吗？

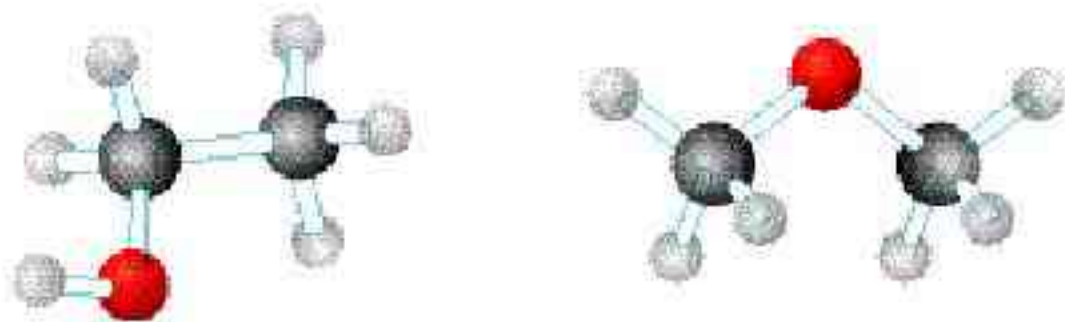
而今，人们已经搞清楚了，物质的组成与结构决定了物质的性质与变化；物质性质的改变是物质的组成与结构发生了变化的结果。

那么，物质的组成与结构如何决定性质呢？

首先你会想到：物质的元素组成决定了性质。例子举不胜举呀！铁易生锈，真金却不怕火炼；钠与氯反应，钠失电子，氯得电子，不会相反；氟、氯、溴、碘性质相似，因都能成盐而总称卤素；锂、钠、钾、铷、铯性质也相似，因氢氧化物都是强碱而总称碱金属……为什么不同元素有不同性质？为什么有的元素性质相似？归根结底，是它们的原子结构不同或相似。原子结构如何决定物质的性质？这正是本书第一章要跟你和你的同学们在化学1、化学2的基础上继续深入讨论的。

在通常条件下，除了稀有气体，所有其他元素的原子总是跟同种或异种原子结合而存在，于是有了分子。你或许能不假思索地举出许多例子说明，分子的组成决定了物质的性质： $O_2$ 和 $O_3$ 是同素异形体，空气中的 $O_2$ 是我们须臾不能离开的，而空气里的 $O_3$ 却不应多于 $1.2\text{ mg/L}$ ，否则有害；CO易燃， $CO_2$ 却能灭火……

有的分子组成相同，却有不同性质。例如， $C_2H_6O$ 有两种不同的结构——乙醇( $CH_3CH_2OH$ )和二甲醚( $H_3COCH_3$ )，前者与水互溶而后者不能。像乙醇和二甲醚这样的组成相同而结构不同的物质被称为同分异构体。同分异构体的存在说明，物质的结构也是决定物质性质的重要因素。



乙醇和二甲醚组成相同，结构不同（图中原子：黑C；白H；红O）

有时，分子组成完全不同，却由于有类似的结构而有某些相近的性质，下面是一个例子：1933年杜马克(G. Domagk, 1895—1964)将第一种磺胺药——对氨基苯磺酰胺应用于医学，因而荣获1939年



诺贝尔生理学或医学奖。过了许多年，生物化学家才搞清楚，磺胺药之所以能杀菌，是由于磺胺药在结构上类似于细菌必须的营养物——对氨基苯甲酸，细菌误将磺胺药当作对氨基苯甲酸，才被杀死。请看一看下面两张图，对氨基苯磺酰胺和对氨基苯甲酸的结构何其相似乃尔①！



对氨基苯磺酰胺

(图中原子：黑 C；白 H；蓝 N；红 O；黄 S)



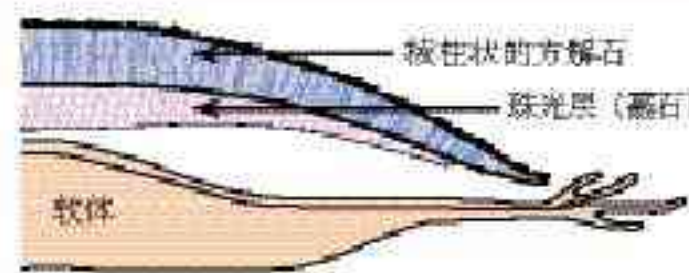
对氨基苯甲酸

在这里，我们不应当忘记化学家的贡献，若化学家没有合成对氨基苯磺酰胺（1908年），哪会有磺胺药？后来化学家还合成了许多不同结构的磺胺药，形成一个磺胺药大家族。

21世纪化学的重要课题之一是模拟生物体中酶的结构，通过分子设计，创造与酶的结构相似从而具有酶的性质的物质。

我们在第二章将讨论如何在化学 1、化学 2 的基础上继续深入认识分子的结构与性质。

晶体结构是决定物质性质的又一个重要因素。最简单的例子莫过于金刚石与石墨。如果你不学化学，无论如何不会想到珍贵坚硬的金刚石和价廉柔软的石墨竟然都是碳的单质！它们的性质为什么不同？是由于金刚石和石墨的晶体结构不同。组成相同而晶体结构不同的物质比比皆是。另一个例子是：贝壳的无机成分主要是  $\text{CaCO}_3$ ，而贝壳有外层和内层之分，分别是两种晶体结构不同的碳酸钙，外壳叫方解石，内层叫霏石，各有各的功能——方解石因坚硬而起保护作用，霏石因光滑而使软体自由移动。下图是鲍鱼及其剖面图，图中标出了它的两层不同结构的壳。



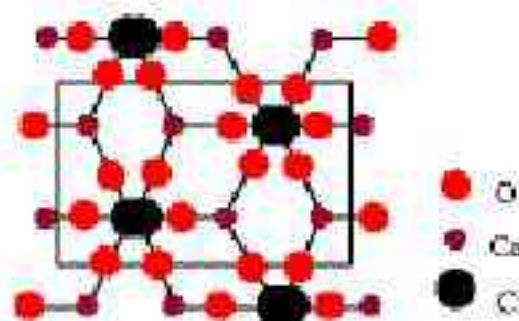
你或许可以粗浅地从右下面两张图中看出，霏石与方解石的晶体结构是不同的。

或许你看不懂这些图，不要紧！本书第三章将在化学 1、化学 2 的基础上使你初步学会如何考察晶体的结构，初步认识晶体的结构与性质的关系。

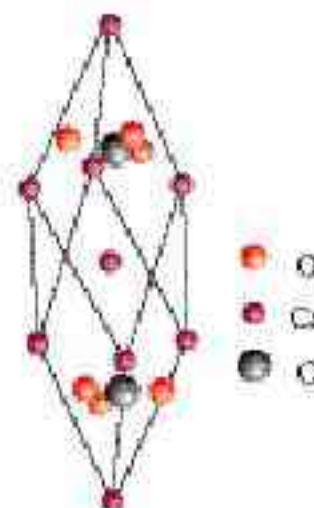
莎士比亚曾借哈姆雷特之口感叹道：

There are more things in heaven and earth, Horatio, than are dreamt of in your philosophy②

(Hamlet: Act 1, Scene V, 《哈姆雷特》第一幕第五景)。世上万物，神奇莫测，常常超乎人们按“常理”的想像。学了本书，也许能使你想像的翅膀变得更有力量吧。



霏石的晶体结构图



方解石的晶体结构图

① “何其相似乃尔”——毛泽东语，因奇故引之。

② 《哈姆雷特》中译本此句译为：“天地之大，最巍峨，比你所能梦想到的多出更多。”（注：赫瑞德是哈姆雷特的密友）。



原子结构 atomic structure  
大爆炸 big bang

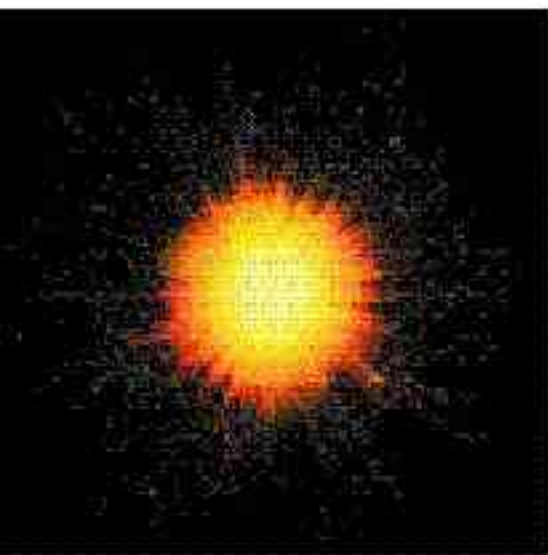


图 1-1 宇宙大爆炸模拟图

电子 electron  
能量 energy  
能层 shell  
能级 level

## 一、开天辟地——原子的诞生

现代大爆炸宇宙学理论认为，我们所在的宇宙诞生于一次大爆炸。大爆炸后约 2 小时，诞生了大量的氢、少量的氦以及极少量的锂。其后，经过或长或短的发展过程，氢、氦等发生原子核的熔合反应，分期分批地合成其他元素。宇宙的年龄至今约 140 亿年了，氢仍然是宇宙中最丰富的元素，约占宇宙原子总数的 88.6%，氦约为氢原子数的 1/8，它们合起来约占宇宙原子总数的 99.7% 以上，而其他 90 多种天然元素的原子总数加起来不足 1%。至今，所有恒星，包括太阳，仍在合成元素，而且，所有这些元素都是已知的。地球的年龄已有 46 亿年。地球上的元素绝大多数是金属，非金属（包括稀有气体）仅 22 种。

### 科学史话

早在 1815 年，有个名叫普鲁特 (W. Prout) 的人就曾经预言过，氢是所有元素之母。不过，他的预言没有任何根据，100 多年来一直遭人嘲笑。普鲁特的预言是一种思辨性推测，他认为既然氢最轻，它就可能是一切其他原子之母。尽管他的思辨性推测后来得到了理论上的解释，然而，由思辨性推测作出的预言绝不是科学。科学假设不同于思辨性推测，须以已有科学事实和理论为依据，更要用系统的科学观察和实验来验证。实证是科学的基本特征。

## 二、能层与能级

我们已经知道，多电子原子的核外电子的能量是不同的。按电子的能量差异，可以将核外电子分成不同的能层，并用符号 K、L、M、N、O、P、Q……表示相应的第一、二、三、四、五、六、七……能层。例如，钠原子有 11 个电子，分布



在 3 个不同的能层上，第一能层 2 个电子，第二能层 8 个电子，第三能层 1 个电子。

理论研究已经证明，原子核外每一能层所能容纳的最多电子数如下：

能层	一	二	三	四	五	六	七	……
符号	K	L	M	N	O	P	Q	……
最多电子数	2	8	18	32	50	……		

理论研究还证明，多电子原子中，同一能层的电子，能量也可能不同，还可以把它们分成能级，就好比能层是楼层，能级是楼梯的阶级。能级的符号和所能容纳的最多电子数如下：

能层	K	L	M	N	O
能级	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p ……
最多电子数	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 ……

在每一个能层中，能级符号的顺序是  $ns$ 、 $np$ 、 $nd$ 、 $nf$ ……（ $n$  代表能层）。任一能层的能级总是从  $s$  能级开始，而且能级数等于该能层序数；第一能层只有 1 个能级（ $1s$ ），第二能层有 2 个能级（ $2s$  和  $2p$ ），第三能层有 3 个能级（ $3s$ 、 $3p$  和  $3d$ ），依次类推。以  $s$ 、 $p$ 、 $d$ 、 $f$ ……排序的各能级可容纳的最多电子数依次为 1、3、5、7……的二倍！

### 学与问

1. 原子核外电子的每一个能层最多可容纳的电子数与能层的序数（ $n$ ）间存在什么关系？
2. 不同的能层分别有多少个能级，与能层的序数（ $n$ ）间存在什么关系？
3. 英文字母相同的不同能级中所能容纳的最多电子数是否相同？

### 三、构造原理

多电子原子的核外电子排布遵循什么规律呢？知道了原子核外电子的能层和能级可容纳的最多电子数，是否就可以得出各种原子的电子排布呢？如果原子的核外电子完全按能层次序



构造原理 aufbau principle  
 电子排布 electronic configuration

排布，填满一个能层再开始填下一个能层。那么，钾原子的电子排布为什么不是 2、8、9，而是 2、8、8、1 呢？如何认识多电子原子的核外电子排布规律呢？

原来，随着原子核电荷数的递增，绝大多数元素的原子核外电子的排布将遵循图 1-2 的排布顺序。人们把它称为构造原理。

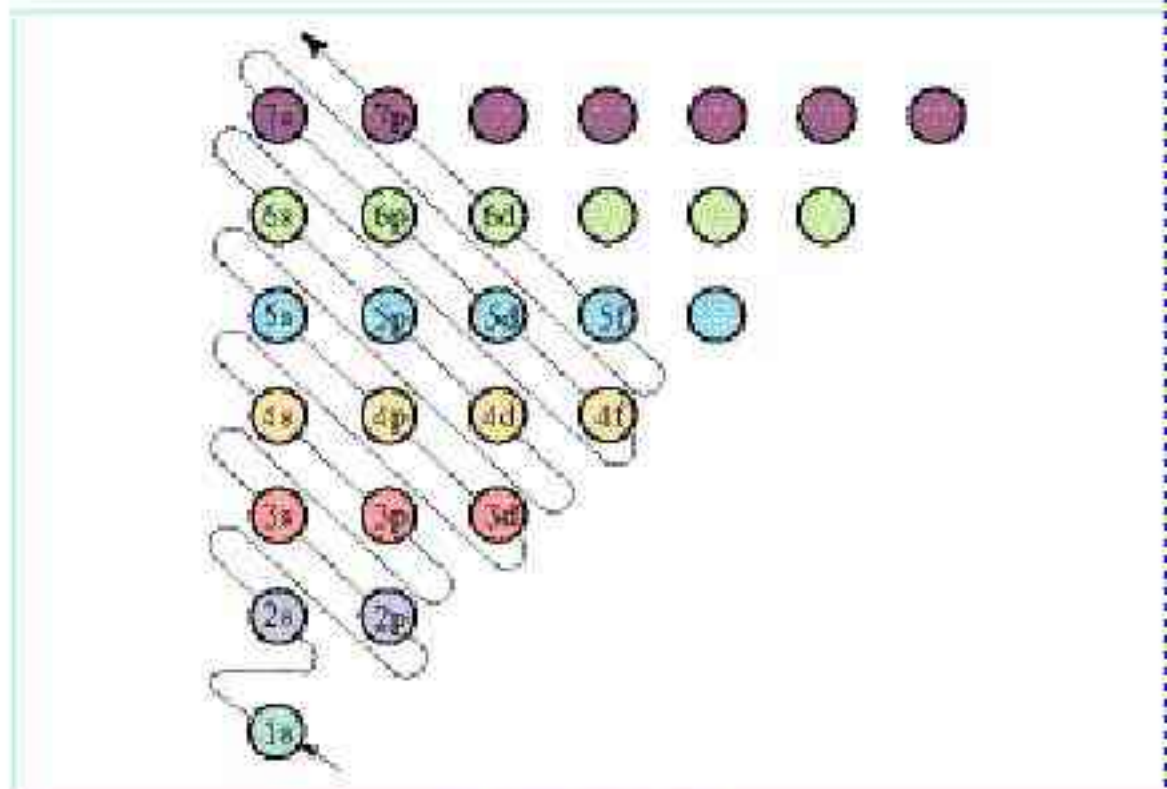


图 1-2 构造原理

根据构造原理，只要我们知道原子序数（等于核电荷数），就可以写出几乎所有元素原子的电子排布，这样的电子排布是基态原子的（基态的概念见下页）。下面是部分元素的基态原子的电子排布<sup>①</sup>，表中能级符号右上角的数字是该能级上排布的电子数，而诸如 Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  称为电子排布式。

<sup>①</sup> 有少数元素的基态原子的电子排布对于构造原理有 1 个电子的偏差，如铜、银、金、链等。

原子序数	元素名称	元素符号	电子排布				
			K	L	M	N	O
1	氢	H	$1s^1$				
2	氦	He	$1s^2$				
3	锂	Li	$1s^2$	$2s^1$			
4	铍	Be	$1s^2$	$2s^2$			
5	硼	B	$1s^2$	$2s^2 2p^1$			
.....							
10	氖	Ne	$1s^2$	$2s^2 2p^6$			
11	钠	Na	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^1$		
12	镁	Mg	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2$		
13	铝	Al	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^1$		
.....							



原子序数	元素名称	元素符号	电子排布				
			K	L	M	N	O
18	氩	Ar	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$		
19	钾	K	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^1$	
20	钙	Ca	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2$	
21	钪	Sc	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$	
.....							
26	铁	Fe	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$	
.....							
30	锌	Zn	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$	
31	镓	Ga	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^1$	
.....							
36	氪	Kr	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6$	
37	铷	Rb	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6$	$5s^1$
.....							

## 思考与交流

1. 从元素周期表中查出铜、银、金的外围电子层排布。它们是否符合构造原理？
2. 电子排布式可以简化，如可以把钠的电子排布式写成  $[\text{Ne}]3s^1$ 。试问：上式方括号里的符号的意义是什么？你能仿照钠原子的简化电子排布式写出第 8 号元素氧、第 14 号元素硅和第 26 号元素铁的简化电子排布式吗？

## 四、能量最低原理、基态与激发态、光谱

现代物质结构理论证实，原子的电子排布遵循构造原理能使整个原子的能量处于最低状态，简称能量最低原理。处于最低能量的原子叫做基态原子。当基态原子的电子吸收能量后，电子会跃迁到较高能级，变成激发态原子。例如，电子可以从  $1s$  跃迁到  $2s$ 、 $6p$ ……相反，电子从较高能量的激发态跃迁到较低能量的激发态乃至基态时，将释放能量。光（辐射）是电子释放能量的重要形式之一。在日常生活中，我们看到的许多可见光，如灯光、霓虹灯光、激光、焰火……都与原子核外电子发生跃迁释放能量有关。

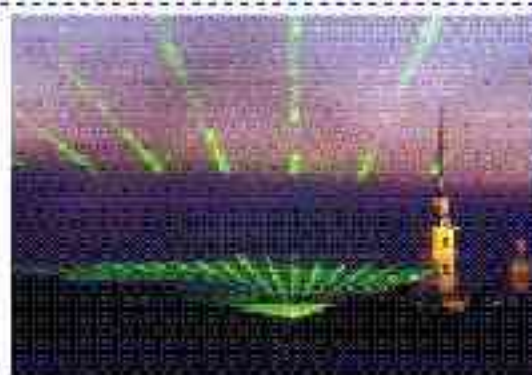


图 1-3 节日燃放的焰火与电子跃迁有关





激光源



夜空中的激光

图 1-4 激光的产生与电子跃迁有关

不同元素的原子发生跃迁时会吸收或释放不同的光，可以用光谱仪摄取各种元素的电子的吸收光谱或发射光谱，总称原子光谱。在历史上，许多元素是通过原子光谱发现的，如铯（1860年）和铷（1861年），其光谱图中有特征的蓝光和红光，它们的拉丁文名称由此得名。又如，稀有气体氦的原意是“太阳元素”，是1868年分析太阳光谱发现的，最初人们以为它只存在于太阳，后来才在地球上发现。在现代化学中，常利用原子光谱上的特征谱线来鉴定元素，称为光谱分析。

光谱 spectrum

光谱分析 spectrum  
analysis

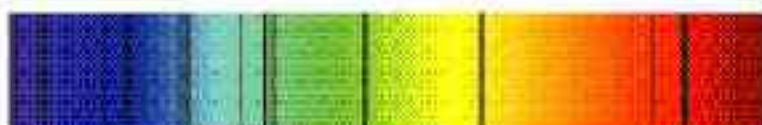
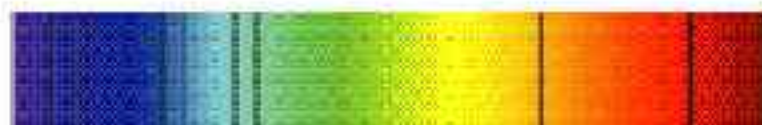


图 1-5 锂、氦、汞的发射光谱

图 1-6 锂、氦、汞的吸收光谱

## 科学史话

光谱一词最早是由伟大的物理学家牛顿 (I. Newton, 1643—1727) 提出的。1672年，牛顿在英国的自然科学会刊上发表一篇论文，作了如下描述：“……在1666年之初……我物色到一块三角形的玻璃棱镜……我把屋子遮黑，在窗户遮挡物上开个小孔，引入太阳光，并通过三棱镜把太阳光折射到对面的墙壁上。最初，我看到墙上出现的鲜艳而强烈的颜色，觉得是一种娱乐。后来，引起我的深思：根据折射定律，预计它应是环形的，可我看到的却是长方形的，我感到惊奇……”牛顿在这篇文章中提出了“光谱”一词来表达他所见到的现象。牛顿同时还类比音乐音阶，选定红、橙、黄、绿、青、蓝、紫为“七基色”，这种类比的“七基色”尽管



并非绝对可靠，却一直沿用至今，说明“类比”不失为一种科学思维方法。

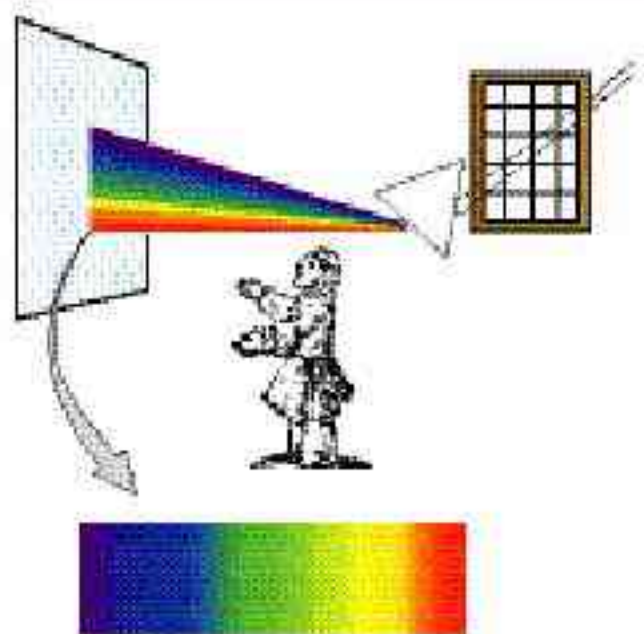


图 1-7 牛顿和七基色



图 1-8 波尔

1859年，德国科学家本生(R. Bunsen)和基尔霍夫(G. Kirchhoff)发明了光谱仪，摄取了当时已知元素的光谱图。

1913年，丹麦科学家玻尔(N. Bohr, 1885—1962)第一次认识到氢原子光谱是氢原子的电子跃迁产生的，并通过纯粹的理论计算得到氢原子光谱的谱线波长，跟实验结果几乎完全相同，科学界为之震惊。原子结构理论从此长足发展，最后建立了量子力学，人类历史从此进入了原子时代。

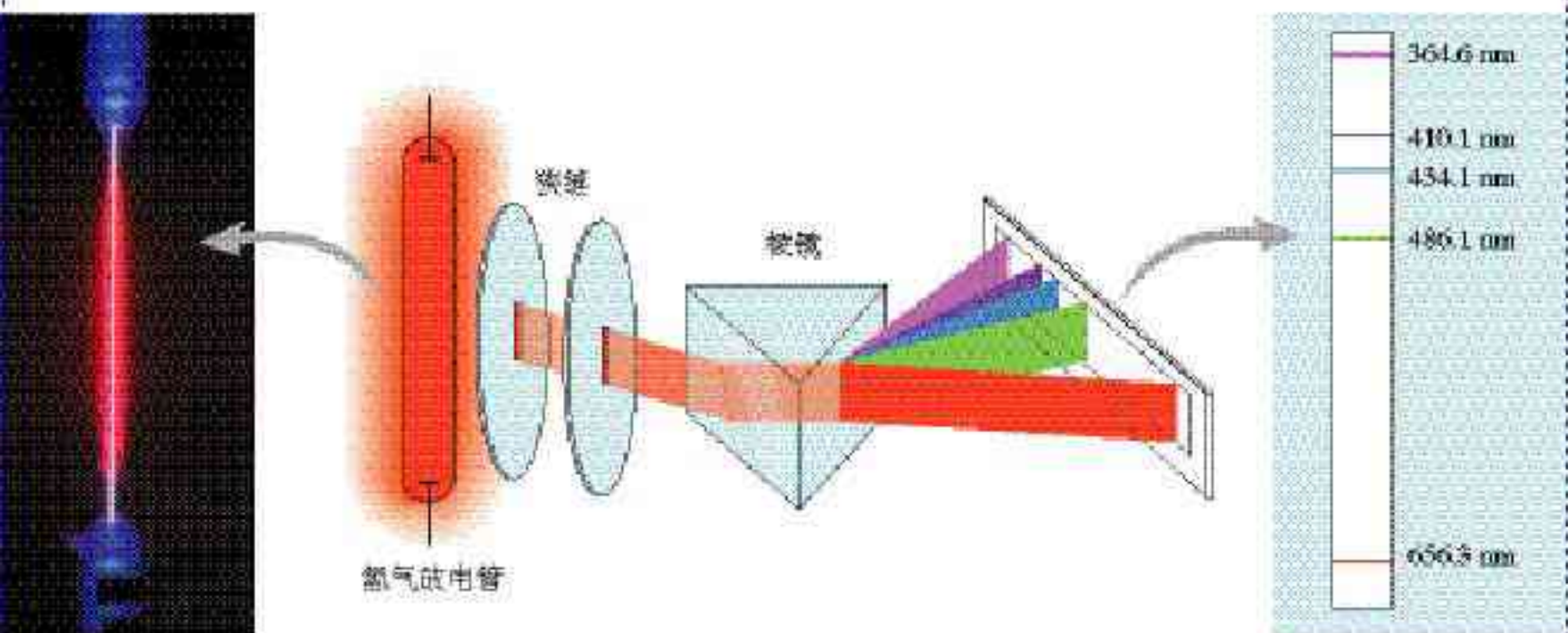


图 1-9 用光谱仪测定氢气放电管发射的氢的发射光谱



## 五、电子云与原子轨道

原子核外电子是如何运动的呢？

20世纪初，丹麦科学家玻尔把原子类比为太阳系，提出了原子的行星模型，认为核外电子像行星绕着太阳运行那样绕着原子核运动。1916年，玻尔因此获得诺贝尔物理奖。然而在后来的10年间，玻尔建立的行星模型被现代量子力学理论彻底否定了。

现代量子力学指出，不可能像描述宏观运动物体那样，确定一定状态（如 $1s$ ， $2s$ ， $2p$ ……）的核外电子在某个时刻处于原子核外空间何处，而只能确定它在原子核外各处出现的概率。图1-10是氢原子的基态电子（即 $1s$ 电子）的概率分布图。

概率 probability

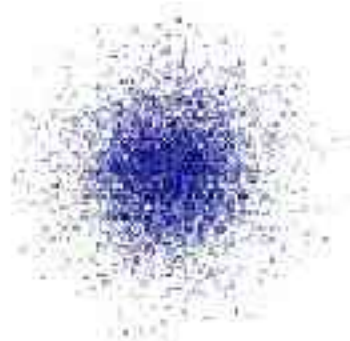


图 1-10  $1s$  电子在原子核外出现的概率分布图

### 资料卡片

许多宏观事物也只能用概率描述。例如，在你的口袋里装着100个大小相等的小球，45个红球，40个蓝球，15个白球，每次摸出一个球再放回去。你不可能确定每次摸出的是哪种颜色的球，然而，只要摸球的次数足够多，就可以肯定，摸出红球、蓝球、白球的概率分别为45%、40%和15%。

图1-10是在一定时间间隔内电子在原子核外出现概率的统计，电子每出现一次，在图中就增加一个小点，可以想象成你手持一架虚拟的高速照相机拍摄电子，然后把所有照片叠加在一起得到的图像。由此得到的概率分布图看起来像一片云雾，因而被形象地称作电子云。

电子云 electron cloud

为了描绘电子云的形状，人们通常按图1-11的方式制作电子云的轮廓图。

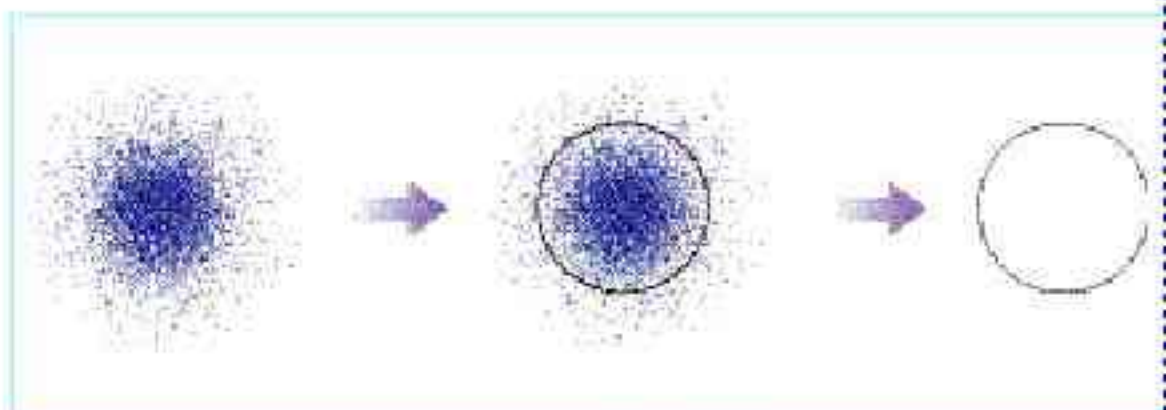


图 1-11 电子云轮廓图的制作过程



制作电子云轮廓图是为了表达电子云轮廓的形状，给出电子在核外空间里经常出现的区域。轮廓的大小不影响绘图的目的，只需在绘制不同电子的电子云轮廓图时标准一致即可。例如，常把电子出现的概率约为90%的空间圈出来。人们把这种电子云轮廓图称为原子轨道。例如，图1-12是1s、2s、3s的原子轨道图，图1-13是p能级的原子轨道图。

原子轨道 atomic orbital

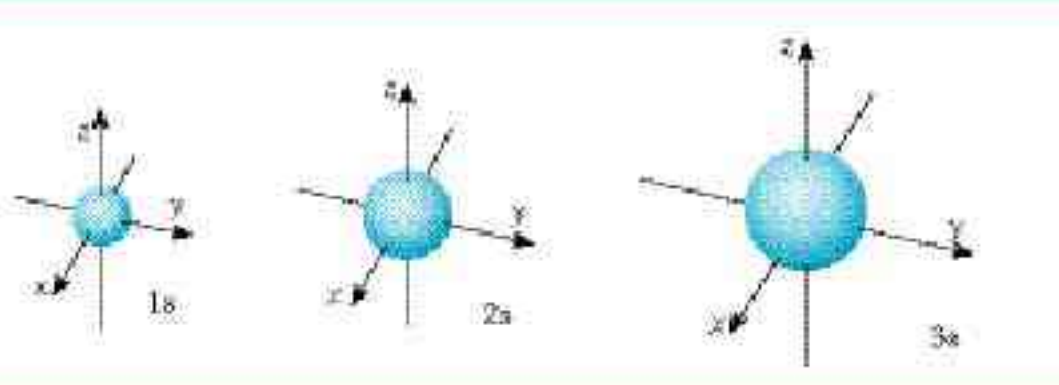


图 1-12 s能级的原子轨道图

从图1-12可见，s电子的原子轨道都是球形的（原子核位于球心），能层序数  $n$  越大，原子轨道的半径越大。这是由于1s、2s、3s……电子的能量依次增高，电子在离核更远的区域出现的概率逐渐增大，电子云越来越向更大的空间扩展。这是不难理解的，打个比喻，神州五号必须依靠推动（提供能量）才能克服地球引力上天，2s电子比1s电子能量高，克服原子核的吸引在离核更远的空间出现的概率就比1s大，因而2s电子云必然比1s电子云更扩散。

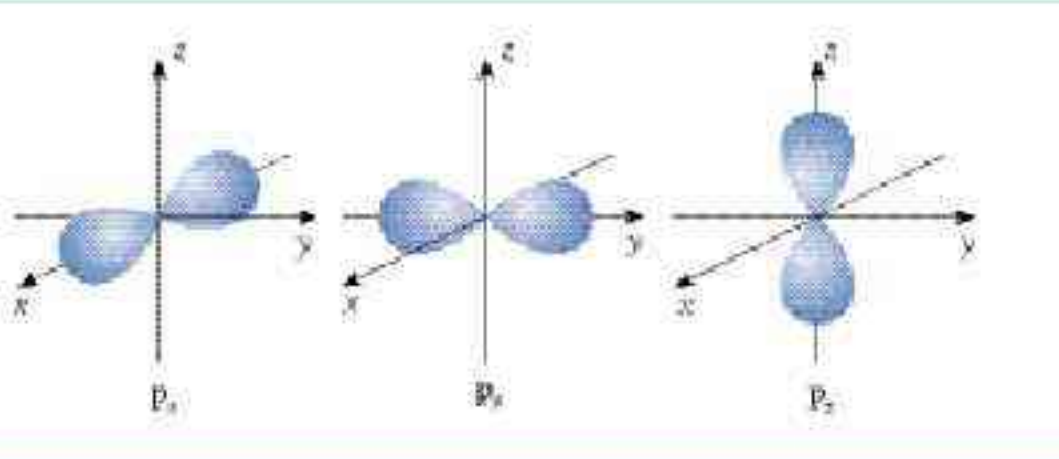


图 1-13 p能级的原子轨道图

从图1-13可见，跟s电子不同，p电子的原子轨道是纺锤形的，每个p能级有3个原子轨道，它们相互垂直，分别以  $p_x$ 、 $p_y$  和  $p_z$  为符号。而且，p电子原子轨道的平均半径也随  $n$  增大而增大。



第二周期元素基态原子的电子排布如图 1-14 所示 (图中每个方框代表一个原子轨道, 每个箭头代表一个电子):

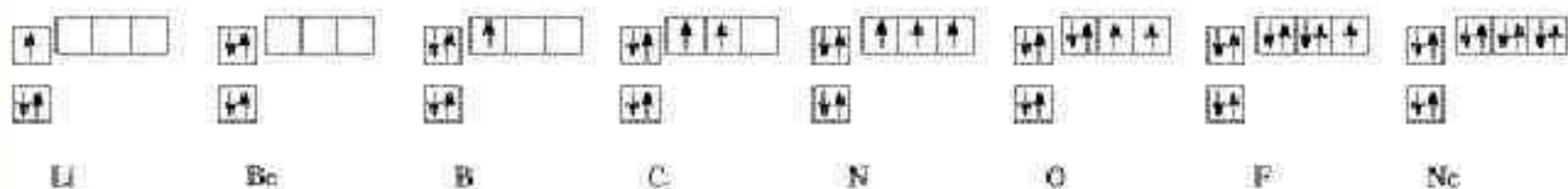


图 1-14 第二周期元素基态原子的电子排布图

由图 1-14 总结:

1. 每个原子轨道里最多只能容纳几个电子?
2. 当电子排布在同一能级时, 有什么规律?

量子力学告诉我们:  $1s$  能级各有 1 个轨道,  $2p$  能级各有 3 个轨道,  $3d$  能级各有 5 个轨道,  $4f$  能级各有 7 个轨道……

回顾每个能级最多可容纳的电子数:  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$ ……能级分别最多可容纳  $2 \times 1$ ,  $2 \times 3$ ,  $2 \times 5$ ,  $2 \times 7$ ……个电子, 有了原子轨道的概念, 你更清楚了: 上述 1, 3, 5, 7……是  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$ ……能级里的原子轨道数, 而它们分别乘以 2 是由于每个轨道里最多只能容纳 2 个电子, 通常称为电子对, 用方向相反的箭头“ $\uparrow\downarrow$ ”表示。

1 个原子轨道里最多只能容纳 2 个电子, 而且自旋方向相反 (用“ $\uparrow\downarrow$ ”表示), 这个原理是由泡利 (Pauli) 首先提出的, 称为泡利原理。在同一个原子轨道里的电子的自旋方向是不同的, 电子自旋可以比喻成地球的自转, 自旋只有两种方向: 顺时针方向和逆时针方向。

当电子排布在同一能级的不同轨道时, 总是优先单独占据一个轨道, 而且自旋方向相同, 这个规则是由洪特 (Hund) 首先提出的, 称为洪特规则。

泡利原理

Pauli exclusion principle

洪特规则 Hund's rules





- 以下能级符号正确的是( )。
  - 6s
  - 2d
  - 3f
  - 7p
- 下列各能层中不包含 p 能级的是( )。
  - N
  - M
  - L
  - K
- 下列能级中轨道数为 3 的是( )。
  - s 能级
  - p 能级
  - d 能级
  - f 能级
- 下列各原子或离子的电子排布式错误的是( )。
  - $K^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
  - $F 1s^2 2s^2 2p^5$
  - $S^{2-} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
  - $Ar 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- 下列关于图 1-1D 的说法中, 正确的是( )。
  - 通常用小黑点来表示电子的多少
  - 小黑点密表示在该核外空间的电子数多
  - 小黑点密表示在该核外空间的单位体积内电子出现的概率大
  - 通常用小黑点来表示电子绕核作高速圆周运动
- 以下电子排布式是不是基态原子的电子排布?
  - $1s^1 2s^1$
  - $1s^2 2s^1 2p^1$
  - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
  - $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$
- 按构造原理写出第 9、17、35 号元素的基态原子的电子排布式, 它们的核外电子分别有几层? 最外层电子数分别为多少?
- 在元素周期表中找出钠和硫, 按构造原理写出它们的电子排布式, 并预言它们的最高化合价和最低化合价。



## 一、原子结构与元素周期表

门捷列夫周期表中每一周期的第一个元素（除第一周期外）是锂、钠、钾、铷、铯、钫——碱金属。你能根据构造原理写出它们的电子排布吗？

碱金属	原子序数	周期	基态原子的电子排布
锂	3	二	$1s^2 2s^1$ 或 $[\text{He}] 2s^1$
钠	11	三	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 或 $[\text{Ne}] 3s^1$
钾	19	四	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 或 $[\text{Ar}] 4s^1$
铷	37	五	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ 或 $[\text{Kr}] 5s^1$
铯	55	六	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ 或 $[\text{Xe}] 6s^1$

元素周期系

the periodic system  
of the elements

元素周期表

the periodic table  
of the elements

这表明，随着元素原子的核电荷数递增，每到出现碱金属，就开始建立一个新的电子层，随后最外层上的电子逐渐增多，最后达到 8 个电子，出现稀有气体；然后又开始由碱金属到稀有气体，如此循环往复——这就是元素周期系中的一个周期。例如，第 11 号元素钠到第 18 号元素氩的最外层电子排布重复了第 3 号元素锂到第 10 号元素氖的最外层电子排布——从 1 个电子到 8 个电子；再往后，尽管情形变得复杂一些，但每个周期的第 1 个元素的原子最外电子层总是 1 个电子，最后一个元素的原子最外电子层总是 8 个电子。可见，元素周期系的形成是由于元素的原子核外电子的排布发生周期性的重复。

由于随着核电荷数的递增，电子在能级里的填充顺序遵循构造原理，元素周期系的周期不是单调的，每一周期里元素的数目并不总是一样多，而是随周期序号的递增渐渐增多，同时，金属元素的数目也逐渐增多；

周 期	一	二	三	四	五	六	七
元素数目	2	8	8	18	18	32	32(?)
金属元素数目	0	2	3	14	15	30	?



因而，我们可以把元素周期系的周期发展形象地比喻成螺壳上的螺旋（如图 1-15）。

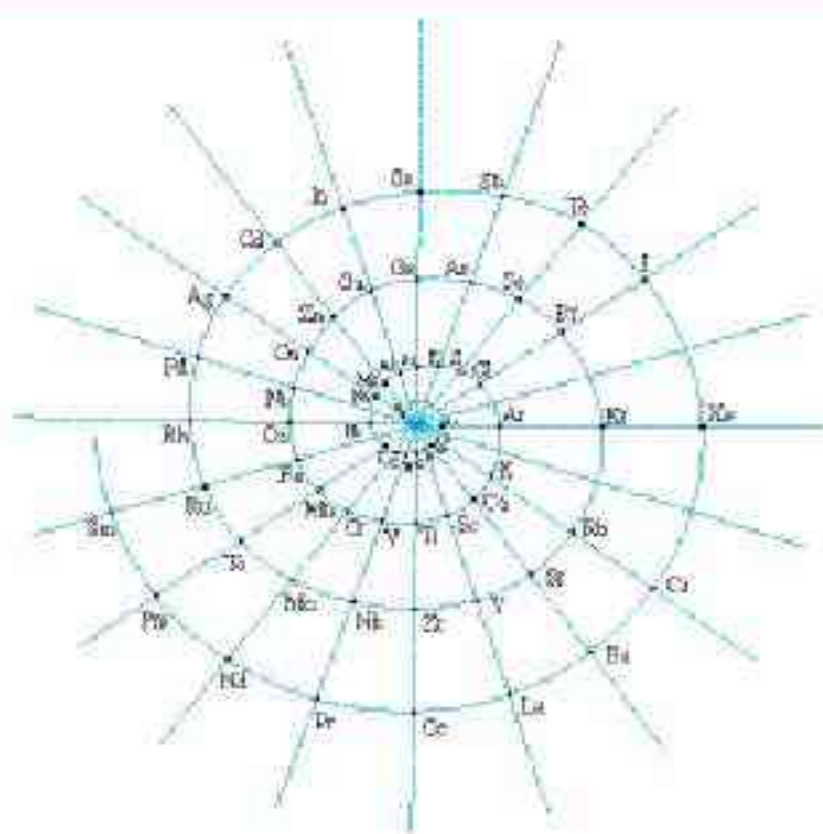


图 1-15 元素周期系的周期发展像螺壳上的螺旋

元素周期表的结构与原子结构的关系是最基本的化学知识之一，把握它们之间的关系，就好比拿到一把开启元素大门的钥匙。

### 科学探究

考察元素周期表，探究下列问题：

1. 元素周期表共有几个周期？每个周期各有多少种元素？写出每个周期开头第一个元素和结尾元素的最外层电子的排布式的通式。为什么第一周期结尾元素的电子排布跟其他周期不同？
2. 元素周期表共有多少个纵列？周期表上元素的“外围电子排布”简称“价电子层”，这是由于这些能级上的电子数可在化学反应中发生变化。每个纵列的价电子层的电子总数是否相等？
3. 按电子排布，可把周期表里的元素划分成 5 个区，如图 1-16 所示。除  $ds$ <sup>①</sup> 区外，区的名称来自按构造原理最后填入电子的能级的符号。s 区、d 区和 p 区分别有几个纵列？为什么 s 区、d 区和  $ds$  区的元素都是金属？
4. 元素周期表可分为哪些族？为什么副族元素又称为过

①  $ds$  区只有两列，第 11 列铜、银、金和第 12 列锌、镉、汞。由于该区开始的第 11 列铜、银、金按构造原理的电子排布应为  $(n-1)d^9ns^2$ ，而事实上却是  $(n-1)d^{10}ns^1$ ，可理解为先填满了  $(n-1)d$  能级而后再填充  $ns$  能级，因而得名  $ds$  区。

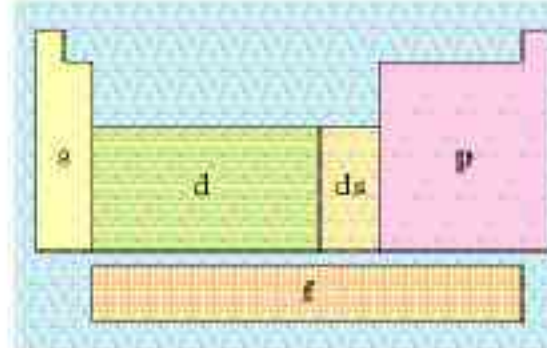


图 1-16 元素周期表分区的简图





图 1-17 元素周期表中的非金属三角区

渡元素？

5. 为什么在元素周期表中非金属主要集中在右上角三角区内（如图 1-17）？

6. 处于非金属三角区边缘的元素常被称为半金属或准金属，为什么？

## 科学史话

### 第一张元素周期表

1829 年德国化学家德贝莱纳 (J. Döbereiner) 发现当时已知的 44 种元素中有 15 种元素可分成 5 组，每组的三个元素性质相似，而且中间元素的相对原子质量约为较轻和较重的两个元素相对原子质量之和的一半。例如，钙、锶、钡性质相似，锶的相对原子质量大约是钙和钡的相对原子质量之和的一半。氯、溴、碘，锂、钠、钾等组元素的情况类似，由此提出了“三素组”的概念，为发现元素性质的规律性打下了基础。



图 1-18 门捷列夫  
(D. I. Mendeleev, 1834—1907)

1859 年，24 岁的俄国彼得堡大学年轻讲师门捷列夫来到德国海德堡大学本生的实验室进修。当年，本生和基尔霍夫发明了光谱仪，用光谱发现了一些新元素，掀起一股发现新元素热。次年，门捷列夫出席了在化学史上具有里程碑意义的德国卡尔斯鲁厄化学大会。门捷列夫回忆道：“我的周期律的决定性时刻在 1860 年，我……在会上我聆听了意大利化学家康尼查罗的演讲……正是当时，元素的性质随原子量（相对原子质量）递增而呈现周期性变化的基本思想冲击了我。”此后，门捷列夫为使他的思想信念转化为科学理论，作出了 10 年艰苦卓绝的努力，系统地研究了元素的性质，按照相对原子质量的大小，将元素排成序，终于发现了元素周期律——元素的性质随相对原子质量的递增发生周期性的递变。

律——元素的性质随相对原子质量的递增发生周期性的递变。

在门捷列夫时代，没有任何原子结构的知识，已知元素只有 63 种，元素大家族的信息并不完整，而且当时公认的许多元素的相对原子质量和化合价是错误的，确定元素在周期系中的次序——原子序数是十分困难的。门捷列夫通过对比元素的性质和相对原子质量的大小，重新测定了一些元素的相对原子质量，先后调整了 17 种元素的序列。例如，门捷列夫利用他人的成果，确认应将铍的相对原子质量从 14 纠正为 9，使元素按相对原子质量递增的序位从 H—Li—B—C—N—Be—O—F 纠正为 H—Li—Be—B—C—N—O—F。经过诸如此类的调整元素顺序，元素性质的周期性递变规律才呈现出来：从锂到氟，金属性渐次下降，非金属性渐次增强，从典型金属递变为典型非金属；序列中元素的化合价的渐变规律也得以显露：从锂到氮，正化合价从 +1 递增到 +5；从碳到氟，负化合价从 -4 下降为 -1。门捷列夫敏感地认识到当时已知的 63 种元素远非整个元素大家族，大胆地预言了 11 种尚未发现的元素，为它们在相对原



子质量序列中留下空位，预言了它们的性质，并于1869年发表了第一张元素周期表。

值得一提的是，敢于宣布自己发现了一条普遍规律，创造一个理论，是需要很大勇气的。早在1864年，德国化学家迈耶尔（L. Meyer）在他的《现代化学理论》一书中已明确指出：“在原子量的数值上存在一种规律性，这是毫无疑问的。”而且他在该书中画了一张跟门捷列夫第一张周期表十分相似的元素表格；他还于1870年发表了一张比1869年门捷列夫发表的周期表更完整的元素周期表。1880年，迈耶尔坦言道：“我没有足够的勇气去作出像门捷列夫那样深信不疑的预言。”他之所以没有勇气，在他1870年发表的有关元素周期性的文章里有答案，他说：“在差不多每天都有许多新事物出现的领域里，任何概括性的新学说随时都会碰到一些事实，它们把这一学说加以否定。这种危险的确是存在的……因此我们必须特别小心。”迈耶尔比门捷列夫早几年也在本生的实验室里工作过。

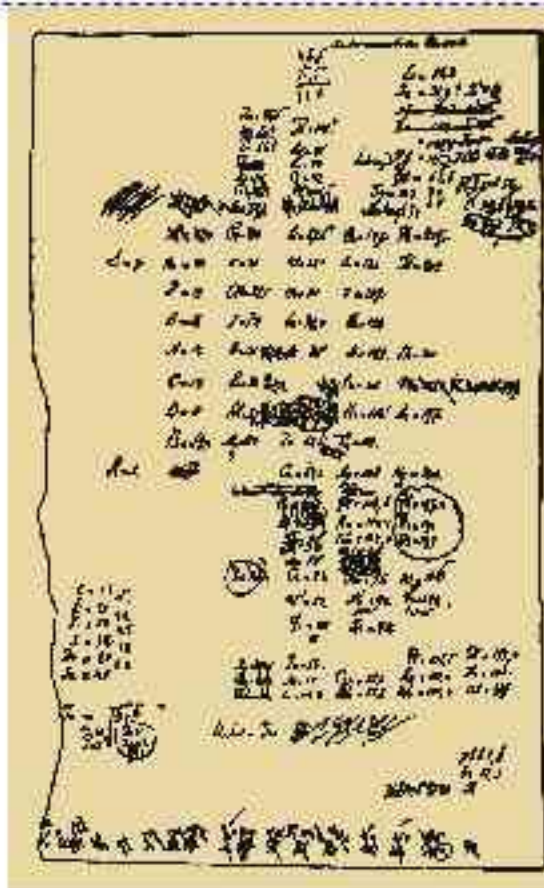


图 1-19 1869 年门捷列夫发表的第一张元素周期表

图 1-19 给出的门捷列夫发表的周期表对我们来说，已经不太好懂了，因为它并不完整。例如，门捷列夫周期表里没有稀有气体。后来的化学发现终于使门捷列夫元素周期系变得完整。到1905年，维尔纳（A. Werner，1913年诺贝尔奖获得者）制成了现代形式的元素周期表，而当时还不知道原子序数的实在物理意义。1913年，英国物理学家莫斯莱发现，门捷列夫周期表里的原子序数原来是原子的核电荷数。从此，元素周期律被表述为：元素的性质随核电荷数递增发生周期性的递变。

## 二、元素周期律

### 学与问

元素周期表中，同周期的主族元素从左到右，最高化合价和最低化合价、金属性和非金属性的变化有什么规律？

元素的性质随核电荷数递增发生周期性的递变，称为元素周期律。元素周期律的内涵丰富多样，下面，我们来讨论原子半径、电离能和电负性的周期性变化。

#### 1. 原子半径

原子半径的大小取决于两个相反的因素：一是电子的能层数，另一个因素是核电荷数。显然，电子的能层越多，电子之



间的负电排斥将使原子的半径增大；而核电荷数越大，核对电子的引力也就越大，将使原子的半径缩小。这两个因素综合的结果使各种原子的半径发生周期性的递变。例如，主族元素的原子半径如图 1-20 所示。

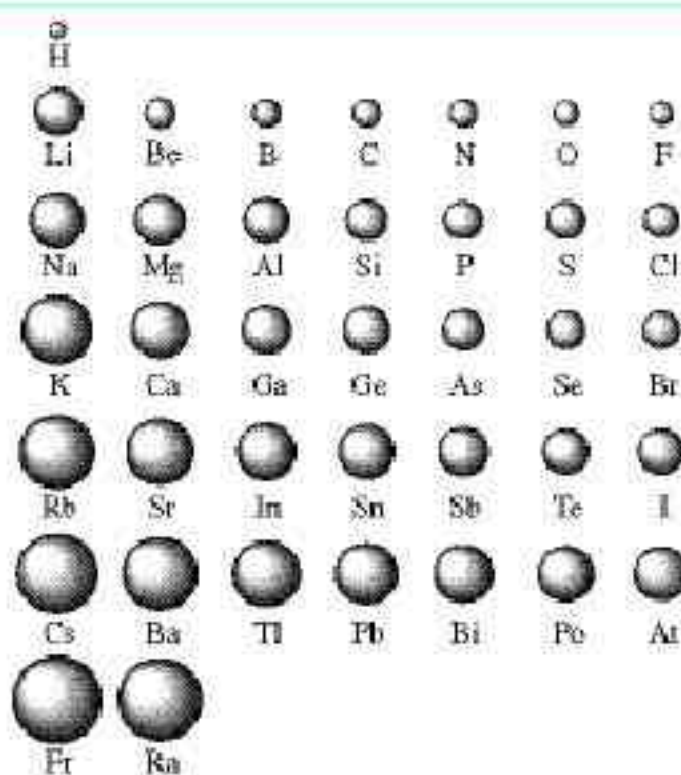


图 1-20 主族元素原子半径的周期性变化

## 学 与 问

元素周期表中的同周期主族元素从左到右，原子半径的变化趋势如何？应如何理解这种趋势？周期表中的同主族元素从上到下，原子半径的变化趋势如何？应如何理解这种趋势？

### 2. 电离能

电离能 ionization energy

气态电中性基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量叫做第一电离能。上述表述中的“气态”“基态”“电中性”“失去一个电子”等都是保证“最低能量”的条件。

原子的第一电离能随核电荷数递增有什么规律呢？请考察图 1-21。

从图 1-21 可见，每个周期的第一个元素（氢和碱金属）第一电离能最小，最后一个元素（稀有气体）的第一电离能最大；同族元素从上到下第一电离能变小（如 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 的第一电离能依次下降，H、Li、Na、K、Rb、Cs 的第一电离能也依次下降）。



第一电离能 /  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

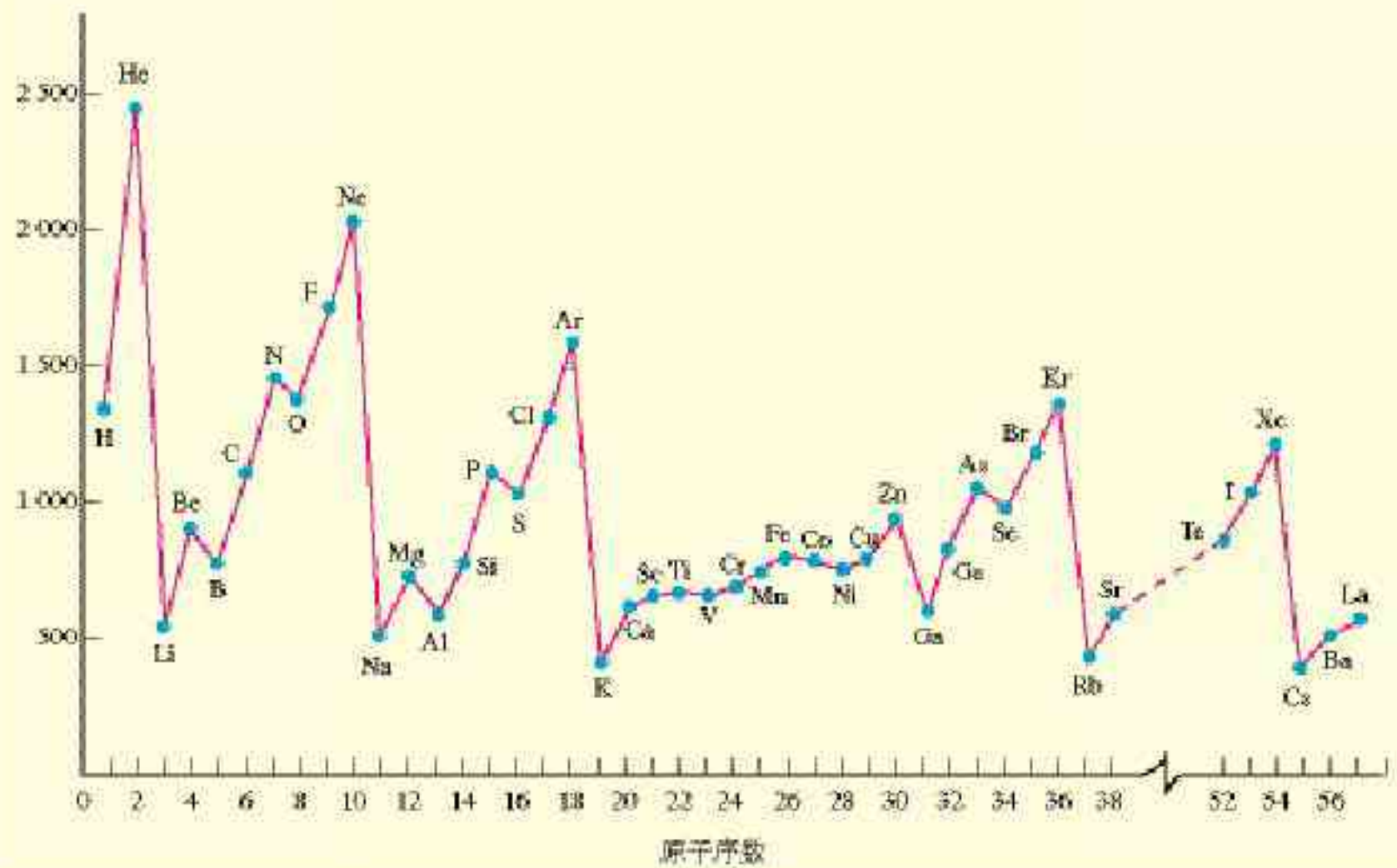


图 1-21 元素的第一电离能的周期性

### 学与问

1. 碱金属的电离能与碱金属的活泼性存在什么联系?
2. 下表的数据从上到下是钠、镁、铝逐级失去电子的电离能。

	Na	Mg	Al
电离能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	496	738	578
	4 562	1 451	1 817
	6 912	7 733	2 745
	9 543	10 540	11 575
	13 353	13 630	14 830
	16 610	17 995	18 376
	20 114	21 703	23 293

为什么原子的逐级电离能越来越大? 这些数据跟钠、镁、铝的化合价有什么联系?



### 3. 电负性

电负性 electronegativity

元素相互化合，可理解为原子之间产生化学作用力，形象地叫做化学键，原子中用于形成化学键的电子称为键合电子。电负性的概念是由美国化学家鲍林提出的，用来描述不同元素的原子对键合电子吸引力的大小（如图 1-22）。电负性越大的原子，对键合电子的吸引力越大。鲍林利用实验数据进行了理论计算，以氟的电负性为 4.0 和锂的电负性为 1.0 作为相对标准，得出了各元素的电负性（稀有气体未计），如图 1-23 所示。从图 1-23 我们可以看到，周期表从左到右，元素的电负性逐渐变大；周期表从上到下，元素的电负性逐渐变小。

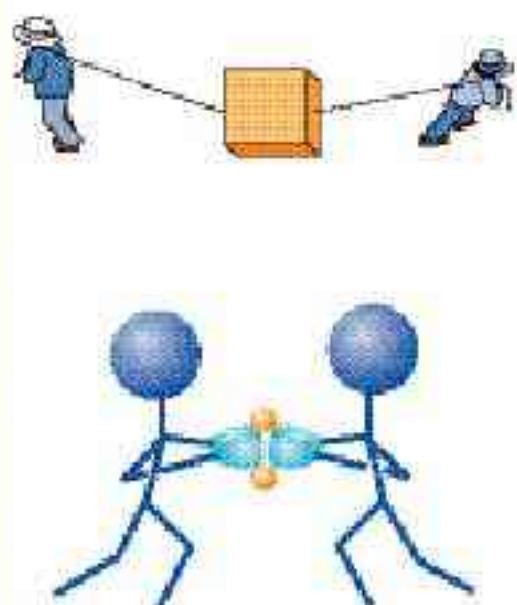


图 1-22 电负性是原子吸引键合电子的能力大小的一种度量



图 1-23 电负性的周期性变化

电负性的大小也可以作为判断金属性和非金属性强弱的尺度。金属的电负性一般小于 1.8，非金属的电负性一般大于 1.8，而位于非金属三角区边界的“类金属”（如锗、锡等）的电负性则在 1.8 左右，它们既有金属性，又有非金属性。



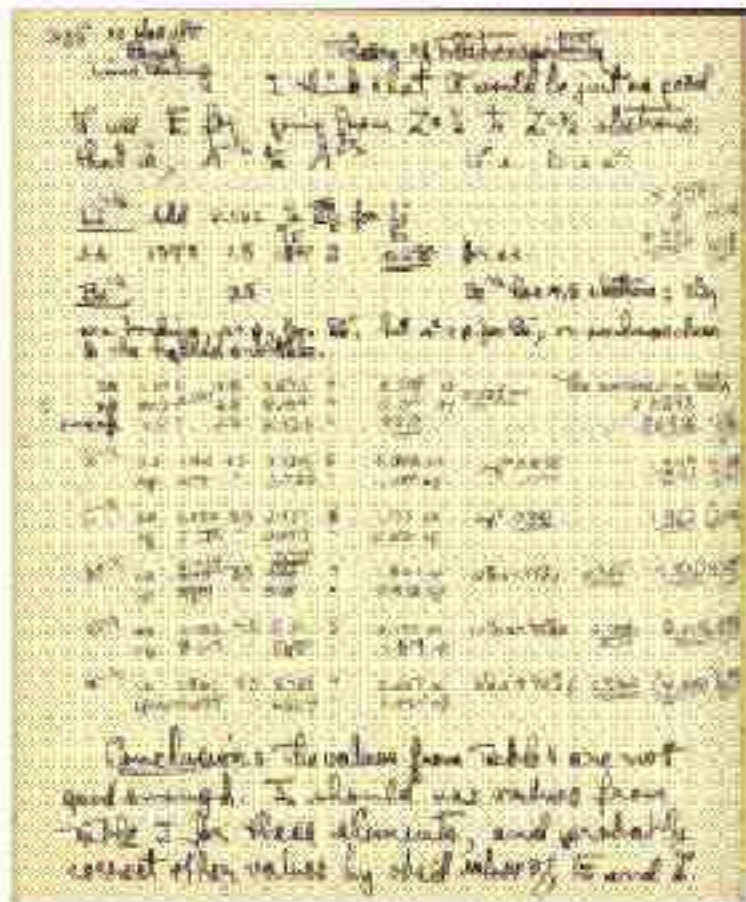


图 1-24 鲍林研究电负性的手稿

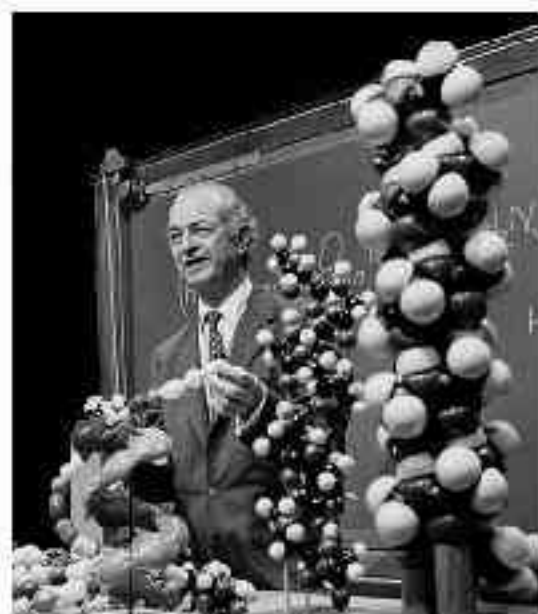
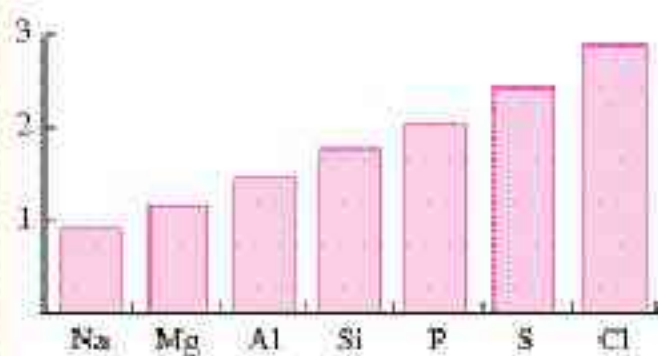


图 1-25 鲍林 (L. Pauling, 1901—1994)

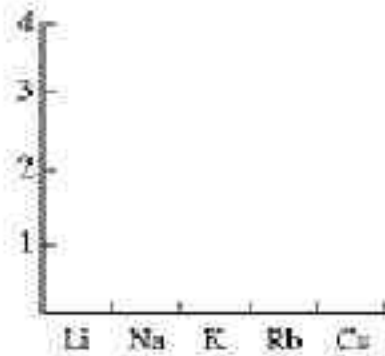
## 科学探究

1. 图 1-26 左是用图 1-23 的数据制作的第三周期元素的电负性变化图，请用类似的方法制作第 I A 和 VII A 族元素的电负性变化图。

第三周期



第 I A 族



第 VII A 族

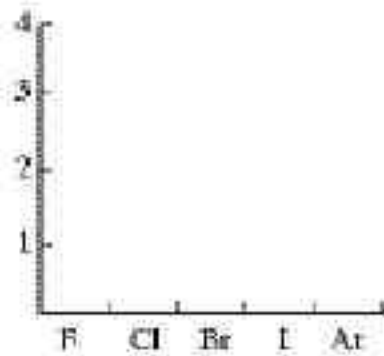


图 1-26 电负性的周期性变化示例

2. 在元素周期表中，某些主族元素与右下方的主族元素(如图 1-27)的有些性质是相似的(如硼和硅的含氧酸盐都能形成玻璃且互熔)，被称为“对角线规则”。查阅资料，比较锂和镁在空气中燃烧的产物，铍和铝的氢氧化物的酸碱性以及硼和硅的含氧酸酸性的强弱，说明对角线规则，并用这些元素的电负性解释对角线规则。



图 1-27 对角线规则



在门捷列夫及其同时代人制作的元素周期表中没有稀有气体。早在1868年，天文学家洛克耶(J. Lockyer)和杨森(P. Janssen)已经在太阳光谱中发现一种新元素，定名为氦(Helium)，希腊文意为“太阳元素”，以为地球上没有这种元素。

1892年，英国物理学家雷利(L. Rayleigh)在《自然》杂志上发表了一篇文章，说他在测定氮气的密度时，发现用氮气分解得到的氮气的密度为 $1.2508\text{ g/L}$ ，比从空气中分离出来的氮气的密度—— $1.2572\text{ g/L}$ 小了一丁点儿！他没有放过这一丁点儿的差别，认为定有缘故，却又找不到答案。英国化学家拉姆塞(W. Ramsay)读了这篇文章，提出一种假设：从氮气分解得到的氮气是纯净的，而空气里可能含有一种比氮气更重的气体，因而源自空气的氮气不纯，测得的密度较大。

这两位科学家决定合作，通过实验解开这个谜。他们从文献里读到卡文迪许(H. Cavendish)分离空气组分气体的方法，仔细除去空气里的氧气、氮气、二氧化碳和水蒸气，发现残留了一种未知气体。这种未知气体的体积仅占空气的 $1/80$ 。拉姆塞观察了这种未知气体的光谱，发现谱图里不属于任何已知元素的橙、绿色两条谱线，认定是一种新的化学元素。随即和雷利将它命名为氩(Argon)，希腊文意为“懒惰”，以示它的化学性质是惰性的。

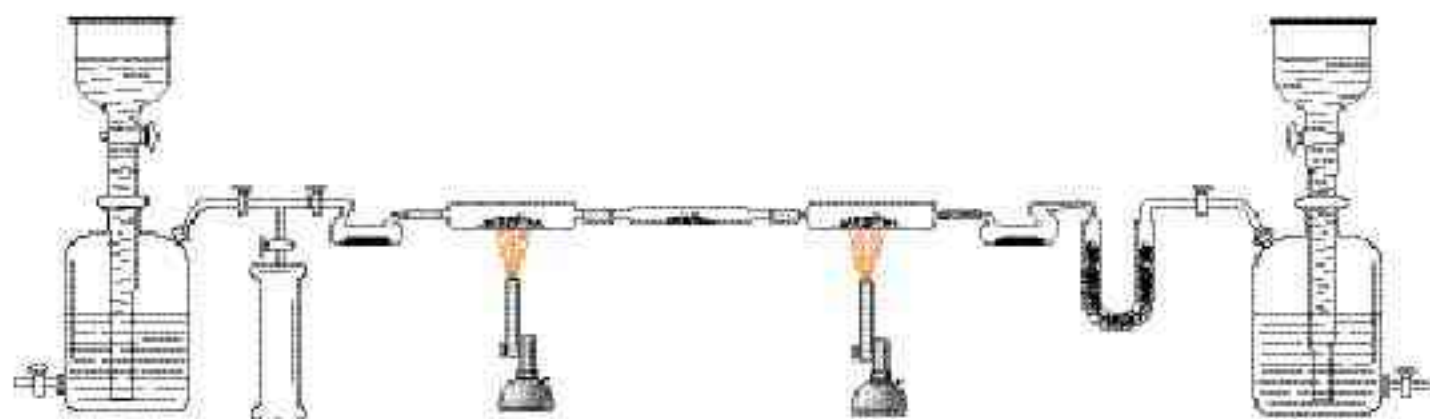


图 1-28 拉姆塞的实验装置图

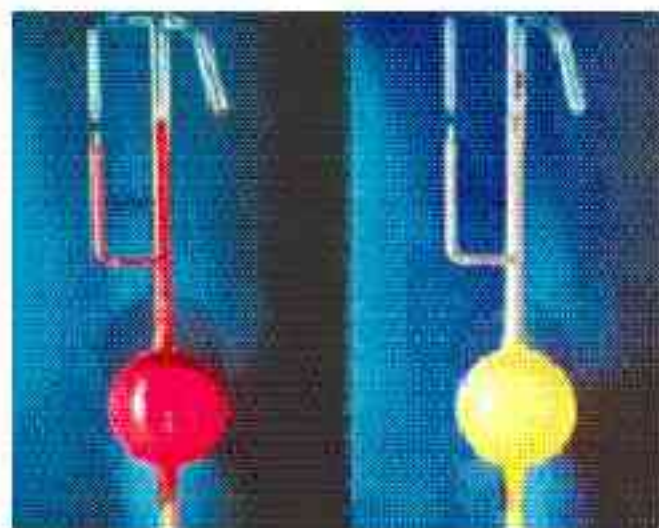
1898年，拉姆塞与人合作又在液态空气中发现了三种新元素，第一种命名为氪(Krypton)，希腊文意为“隐藏”；第二种命名为氖(Neon)，希腊文意为“新”；第三种命名为氙(Xenon)，希腊文意为“陌生”。1900年，发现放射性元素镭发生衰变释放的气体也是一种新元素，到1923年被最后定名为氡(Radon)，希腊文意为“源自镭”。1895年，拉姆塞等又从一种铀矿里分离出1868年已发现的氦。从1868年发现氦算起，到1923年定名氦，前前后后几经曲折，历时半个多世纪，稀有气体的整个家族成员才被全部确认，门捷列夫周期表更完整了。

自从发现稀有气体后，人们在很长时间里没有发现稀有气体的化合物。而且，它们的单质都是单原子分子的气体，认为它们的化学性质是绝对惰性的，因而长期以来稀有气体一直被称为惰性气体。20世纪初，形成了原子核外电子排布的知识后，得知稀有气体原子的最外层电子数都为8，于是，就形成一种理论观念：任何原子，只要最外层电子达到8，就变成稳定状态，称为“惰性气体稳定结构”。这个观念统治了化学近半个世纪。然而，1962年发生了重要转折，有一位名叫巴特利特(N. Bartlett)的青年氟化学家合成了氙的第一个化合物（它的化学

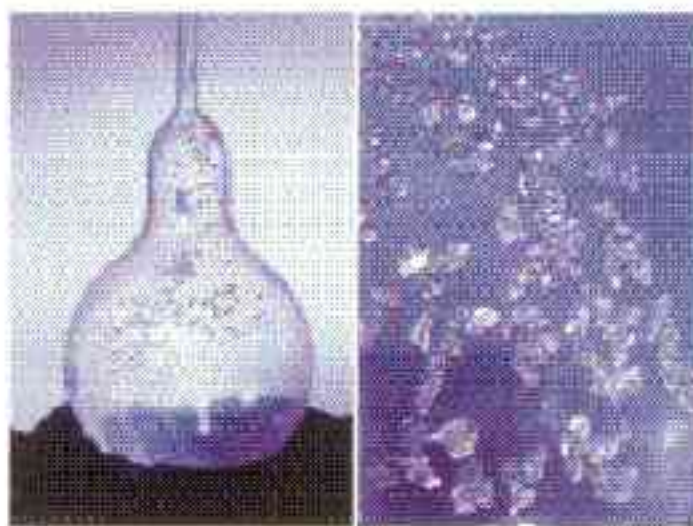


式较复杂—— $\text{Xe}^+ \text{PtF}_6^-$ ，你可不记)，不久，在三个不同实验室里又分别合成了  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$  和  $\text{XeF}_6$  三种简单化合物。人们终于发现，惰性气体不惰，遂改称稀有气体。迄今为止，已经发现的稀有气体化合物已达近百种，除氦外，所有其他稀有气体都能形成化合物；除跟氟外，跟氧、氮、氯、碳、磷以及铀都能形成化学键。

读了这段科学史话，你有什么感想？



$\text{PtF}_6$  和  $\text{Xe}$  反应前后



美丽的  $\text{XeF}_4$  晶体

图 1-29 稀有气体化合物



# 习 题

1. 从原子结构的观点看，元素周期表中同一横行的短周期元素，其\_\_\_\_\_相同，\_\_\_\_\_不同；同一纵行的主族元素，其\_\_\_\_\_相同，\_\_\_\_\_不同。
2. 除第一和第七周期外，每一周期的元素都是从\_\_\_\_\_元素开始，以\_\_\_\_\_结束。
3. 完成下表空白处

原子序数	电子排布式	在周期表中的位置	是金属还是非金属	最高价氧化物的水化物化学式及酸碱性	气态氢化物的化学式
15					
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$				
		第二周期 VA族			

4. 甲元素原子的核电荷数为 17，乙元素的正二价离子跟氩原子的电子层结构相同：
  - (1) 甲元素在周期表里位于第\_\_\_\_\_周期，第\_\_\_\_\_主族，电子排布式是\_\_\_\_\_，元素符号是\_\_\_\_\_，它的最高价氧化物对应的水化物的化学式是\_\_\_\_\_；
  - (2) 乙元素在周期表里位于第\_\_\_\_\_周期，第\_\_\_\_\_主族，电子排布式是\_\_\_\_\_，元素符号是\_\_\_\_\_，它的最高价氧化物对应的水化物的化学式是\_\_\_\_\_。
5. 主族元素和副族元素的电子排布有什么不同的特征？主族元素的价电子层和副族元素的价电子层有何不同？
6. 有人把氢在周期表中的位置从 IA 移至 VIIA，怎样从电子排布和化合价理解这种做法？
7. 元素的金属性与非金属性随核电荷数递增呈现周期性变化，给出具体例子对这种变化进行陈述。
8. 怎样理解电负性可以度量金属性与非金属性的强弱？
9. 元素的化合价为什么会随原子的核电荷数递增呈现周期性的变化？
- \*⑩ 10. 假设元素周期系可以发展到第八周期，而且电子仍按构造原理填入能级，第八周期总共应为多少种元素？
- \* 11. 通过调查研究，写出调查报告《元素周期律的科学价值》。



# 归纳与整理

## 一、原子结构

### 1. 能层与能级

能层：根据多电子原子的核外电子的能量不同，可以将核外电子分成不同的能层。

能级：\_\_\_\_\_。

### 2. 构造原理和能量最低原理

构造原理：多电子原子的核外电子排布遵循构造原理，根据构造原理可以写出元素基态原子的电子排布式。

能量最低原理：\_\_\_\_\_；

基态原子是指\_\_\_\_\_；激发

态原子是指\_\_\_\_\_；原子光

谱产生的原因是\_\_\_\_\_。

### 3. 电子云与原子轨道

电子在核外空间作高速运动，没有确定的轨道。因此，人们用“电子云”模型来描述核外电子的运动。电子云的轮廓图称为原子轨道。

## 二、元素周期表和元素周期律

### 1. 元素周期表

元素周期表中的周期是指\_\_\_\_\_；

同周期元素从左到右（稀有气体除外），元素的金属性逐渐\_\_\_\_\_，非金属性逐渐\_\_\_\_\_，原子半径逐渐\_\_\_\_\_。元素周期表中的族是指\_\_\_\_\_；

同主族元素从上到下，元素的金属性逐渐\_\_\_\_\_，非金属性逐渐\_\_\_\_\_，原子半径逐渐\_\_\_\_\_。

### 2. 元素周期律

元素的性质随核电荷数递增发生周期性的递变，叫做元素周期律。元素周期律主要体现在核外电子排布、原子半径、主要化合价、金属性、非金属性、电负性等周期性变化。



# 复 习 题

1. 下列说法中正确的是 ( )。

- A. 处于最低能量的原子叫做基态原子
- B.  $3p^2$  表示 3p 能级有两个轨道
- C. 同一原子中,  $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$  电子的能量逐渐减小
- D. 同一原子中,  $2p$ 、 $3p$ 、 $4p$  能级的轨道数依次增多

2. X、Y、Z 三种元素的原子, 其最外层电子排布分别为  $ns^1$ 、 $3s^2 3p^1$  和  $2s^2 2p^4$ , 由这三种元素组成的化合物的化学式可能是 ( )。

- A.  $XYZ_2$                   B.  $X_2YZ_3$                   C.  $X_2YZ_2$                   D.  $XYZ_3$

3. 下列说法中, 不符合 VII A 族元素性质特征的是 ( )。

- A. 从上到下原子半径逐渐减小
- B. 易形成 -1 价离子
- C. 从上到下单质的氧化性逐渐减弱
- D. 从上到下氢化物的稳定性依次减弱

4. 下列说法中, 正确的是 ( )。

- A. 在周期表里, 主族元素所在的族序数等于原子核外电子数
- B. 在周期表里, 元素所在的周期数等于原子核外电子层数
- C. 最外层电子数为 8 的都是稀有气体元素的原子
- D. 元素的原子序数越大, 其原子半径也越大

5. 下表列出了 A~R 九种元素在周期表中的位置:

周期 \ 主族	主族							
	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
2				E		F		
3	A	C	D				G	R
4	B						H	

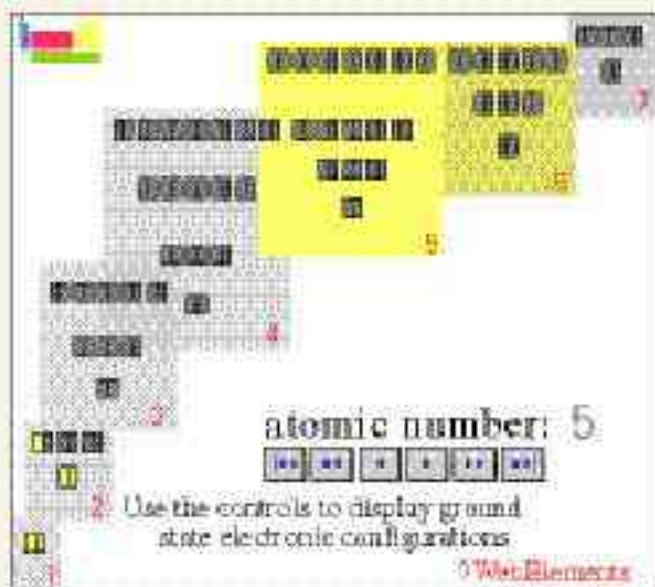
- (1) 这九种元素分别为 A \_\_\_\_\_、B \_\_\_\_\_、C \_\_\_\_\_、D \_\_\_\_\_、E \_\_\_\_\_、F \_\_\_\_\_、G \_\_\_\_\_、H \_\_\_\_\_、R \_\_\_\_\_, 其中化学性质最不活泼的是 \_\_\_\_\_;
- (2) A、C、D 三种元素的氧化物对应的水化物, 其中碱性最强的是 \_\_\_\_\_;
- (3) A、B、C 三种元素按原子半径由大到小的顺序排列为 \_\_\_\_\_;
- (4) F 元素氢化物的化学式是 \_\_\_\_\_, 该氢化物在常温下跟 A 发生反应的化学方程式是 \_\_\_\_\_, 所得溶液的 pH \_\_\_\_\_?
- (5) H 元素跟 A 元素形成化合物的化学式是 \_\_\_\_\_;
- (6) G 元素和 H 元素两者核电荷数之差是 \_\_\_\_\_。



6. 化合物  $YX_2$ 、 $ZX_2$  中，X、Y、Z 都是前三周期的元素，X 与 Y 属于同一周期，Z 是 X 的同族元素，Z 元素核内有 16 个质子，Y 元素最外层电子数是 K 层所能容纳的电子数的 2 倍，则  $YX_2$  和  $ZX_2$  各为什么物质？

7. 元素 X 和 Y 属于同一个主族，负二价的元素 X 和氢的化合物在通常状况下是一种液体，其中 X 的质量分数为 88.9%；元素 X 和元素 Y 可以形成两种化合物，在这两种化合物中，X 的质量分数分别为 50% 和 60%。确定 X、Y 两种元素在周期表中的位置，写出 X、Y 形成的两种化合物的化学式。

\* 8. 登录网站 <http://www.webelements.com/>，点击该网页呈现的元素周期表上的 H(氢)，再点击网页左侧的 Electronic configuration (电子排布)，然后不断点击出现在网页中央的图上的 atomic number (原子序数) 下面的箭头“▶”，观察图形的变化，直至原子序数上升到 37 为止，然后不断点击箭头“◀”，继续观察图形的变化。点击时相继出现的黄色标记“■”代表什么？它们在图中的位置跟我们学到的能级有什么联系？(如果你愿意，还可点击图中的“↔”，然后从头开始) 左下图是点击到原子序数为 5 的图形：



\* 9. 登录网站 <http://www.webelements.com/>，点击该网页呈现的元素周期表上的 Rb(铷)和 Cs(铯)，并点击网页左侧的“History”，从新出现的网页上查找：这两个元素是什么年代发现的？它们的拉丁文的原意是什么？

\* 10. 在我国许多地方可以见到人们使用一种“气灯”，点燃时产生的火焰用含氧化钍( $ThO_2$ )的二氧化铈( $CeO_2$ )“纱罩”笼罩，发白光，用以照明(见右上图)。这种白光可以近似地看作是钍(Th)和铈(Ce)的原子发射光谱。登录网站 <http://jersey.uoregon.edu/vlab/elements/Elements.html>，将这两种原子的发射光谱加和起来，你能否理解看到的“白光”？



# 1

## 共价键

### 一、共价键

共价键是常见化学键之一，它的本质是在原子之间形成共用电子对。

#### 学 与 问

你能用电子式表示  $H_2$ 、 $HCl$ 、 $Cl_2$  分子的形成过程吗？

按共价键的共用电子对理论，不可能有  $H_3$ 、 $H_2Cl$  和  $Cl_3$  分子，这表明共价键具有饱和性。

我们学过电子云和原子轨道。如何用电子云和原子轨道的概念来进一步理解共价键呢？

用电子云描述氢原子形成氢分子的过程如图2-1所示。

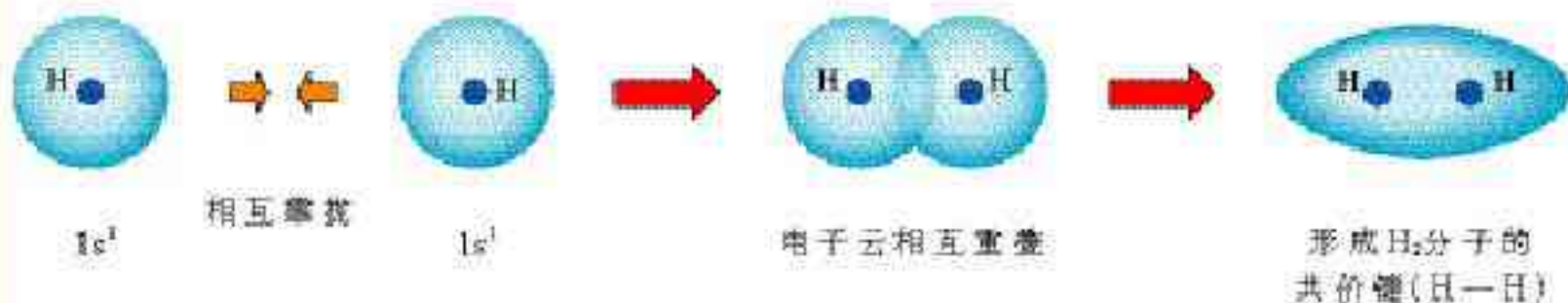


图 2-1 氢原子形成氢分子的电子云描述

电子云在两个原子核间重叠，意味着电子出现在核间的概率增大，电子带负电，因而可以形象地说，核间电子好比在核间架起一座带负电的桥梁，把带正电的两个原子核“黏结”在一起了。

$H_2$  里的共价键称为  $\sigma$ <sup>①</sup> 键。 $\sigma$  键的特征是：以形成化学键的两原子核的连线为轴作旋转操作，共价键电子云的图形不变，这种特征称为轴对称。

$H_2$  分子里的  $\sigma$  键是由两个 s 电子重叠形成的，可称为“s-s  $\sigma$  键”。s 电子和 p 电子，p 电子和 p 电子重叠是否也能形成  $\sigma$  键呢？我们看一看  $HCl$  和  $Cl_2$  中的共价键。

$HCl$  分子中的共价键是由氢原子提供的未成对电子 1s 的

共价键 covalent bond  
共用电子对  
shared electron pair

①  $\sigma$  是希腊字母，读音：sigma。

$\sigma$  键  $\sigma$  bond



原子轨道和氯原子提供的未成对电子  $3p$  的原子轨道重叠形成的，而  $\text{Cl}_2$  分子中的共价键是由 2 个氯原子各提供 1 个未成对电子  $3p$  的原子轨道重叠形成的（如图 2-2）。

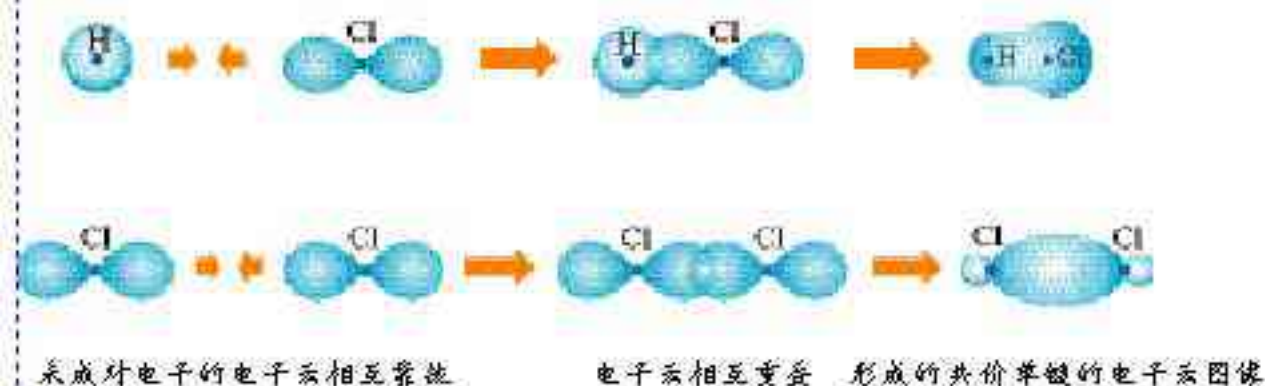


图 2-2  $\text{H}-\text{Cl}$  的  $s-p$   $\sigma$  键和  $\text{Cl}-\text{Cl}$  的  $p-p$   $\sigma$  键的形成

$\text{HCl}$  分子和  $\text{Cl}_2$  分子里的共价键的电子云图像跟  $\text{H}_2$  分子里的共价键的电子云图像一样，是轴对称的，因而都是  $\sigma$  键，分别称为  $s-p$   $\sigma$  键和  $p-p$   $\sigma$  键。

$p$  电子和  $p$  电子除能形成  $\sigma$  键外，还能形成  $\pi$  键（如图 2-3）。

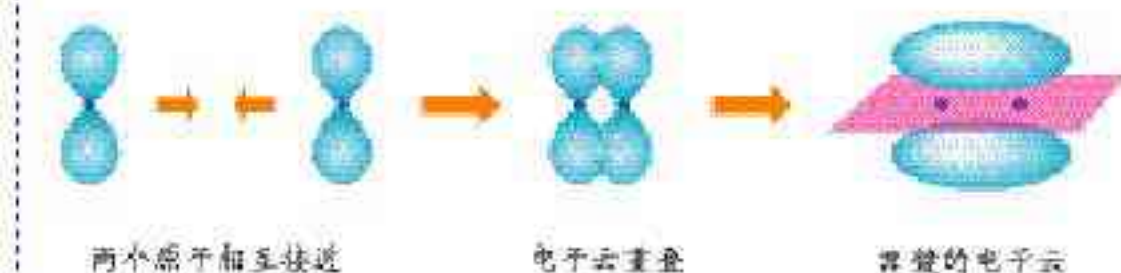


图 2-3  $p-p$   $\pi$  键的形成

对比两个  $p$  电子形成的  $\sigma$  键和  $\pi$  键可以发现， $\sigma$  键是由两个原子的  $p$  电子“头碰头”重叠形成的；而  $\pi$  键是由两个原子的  $p$  电子“肩并肩”重叠形成的。

$\pi$  键的电子云形状与  $\sigma$  键的电子云形状有明显差别：每个  $\pi$  键的电子云由两块组成，分别位于由两原子核构成平面的两侧，如果以它们之间包含原子核的平面为镜面，它们互为镜像，这种特征称为镜像对称。 $\pi$  键与  $\sigma$  键不同， $\sigma$  键的强度较大， $\pi$  键不如  $\sigma$  键牢固，比较容易断裂。因而含有  $\pi$  键的化合物与只有  $\sigma$  键的化合物的化学性质不同，如我们熟悉的乙烷和乙烯的性质不同。

以上由原子轨道相互重叠形成的  $\sigma$  键和  $\pi$  键总称价键轨道，是分子结构的价键理论中最基本的组成部分。

哪些共价键是  $\sigma$  键，哪些共价键是  $\pi$  键呢？一般规律是：共价单键是  $\sigma$  键；而共价双键中有一个  $\sigma$  键，另一个是  $\pi$  键；共价三键由一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键组成。

$\pi$  键  $\pi$  bond



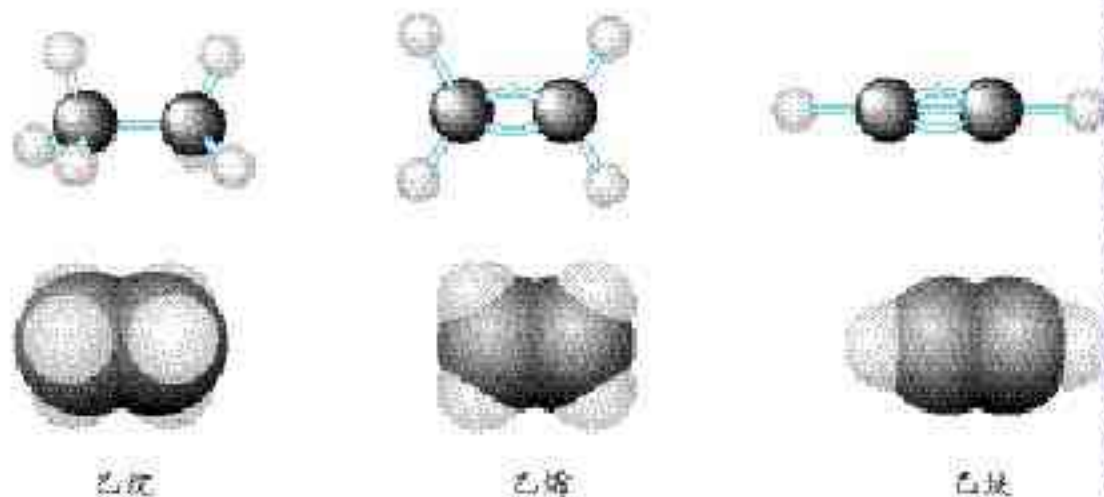
1. 已知氮分子的共价键是三键( $N \equiv N$ )，你能模仿图 2-1、图 2-2、图 2-3，通过画图来描述吗？(提示：氮原子各自用三个 p 轨道分别跟另一个氮原子形成一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键)

2. 钠和氯通过得失电子同样是形成电子对，为什么这对电子不被钠原子和氯原子共用形成共价键而形成离子键呢？你能从原子的电负性差别来理解吗？讨论后请填写下表：

原子	Na	Cl	H	Cl	C	O
电负性						
电负性之差 (绝对值)						

结论：当原子的电负性相差很大，化学反应形成的电子对不会被共用，形成的将是\_\_\_\_\_键；而\_\_\_\_\_键是电负性相差不大的原子之间形成的化学键。

3. 乙烷、乙烯和乙炔分子中的共价键分别由几个  $\sigma$  键和几个  $\pi$  键组成？



## 二、键参数——键能、键长与键角

在第一章讨论过原子的电离能，我们知道，原子失去电子要吸收能量，反过来，原子吸引电子，要放出能量。因此，原子形成共价键相互结合，放出能量，由此形成了键能的概念。键能是气态基态原子形成 1 mol 化学键释放的最低能量。例如，形成 1 mol H—H 键释放的最低能量为 436.0 kJ，形成 1 mol  $N \equiv N$  键释放的最低能量为 946 kJ，这些能量就是相应化学键的键能，通常取正值。

键参数 bond parameters

键能 bond energy



表 2-1 某些共价键的键能

键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H—H	436.0	N≡N	946
F—F	157	N—O	176
Cl—Cl	242.7	N=O	607
Br—Br	193.7	O—O	142
I—I	152.7	O=O	497.3
C—C	347.7	C—H	413.4
C=C	615	O—H	462.8
C≡C	812	N—H	390.8
C—O	351	H—F	568
C=O	745	H—Cl	431.8
N—N	193	H—Br	366
N=N	418	H—I	298.7

键能越大，即形成化学键时放出的能量越多，意味着这个化学键越稳定，越不容易被打断。

键长是衡量共价键稳定性的另一个参数，是形成共价键的两个原子之间的核间距。

表 2-2 某些共价键的键长

键	键长/ $\mu\text{m}^{\text{①}}$	键	键长/ $\mu\text{m}$
H—H	74	C≡C	120
F—F	141	C—H	109
Cl—Cl	198	O—H	96
Br—Br	228	N—H	101
I—I	267	N≡N	110
C—C	154	Si—Si	235
C=C	133	Si—O	162

键长越短，往往键能越大，表明共价键越稳定。

在原子数超过 2 的分子中，两个共价键之间的夹角称为键角。例如，三原子分子  $\text{CO}_2$  的结构式为  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ，它的键角为  $180^\circ$ ，是一种直线形分子；又如，三原子分子  $\text{H}_2\text{O}$  的

键长 bond length

①  $1 \mu\text{m} = 10^{-12} \text{m}$ 。

键角 bond angle



H—O—H键角为  $105^\circ$ ，是一种角形（V形）分子。多原子分子的键角一定，表明共价键具有方向性。键角是描述分子立体结构的重要参数，分子的许多性质都与键角有关。

共价半径 covalent radius

### 资料卡片

共价半径 相同原子的共价键键长的一半称为共价半径。

例如：

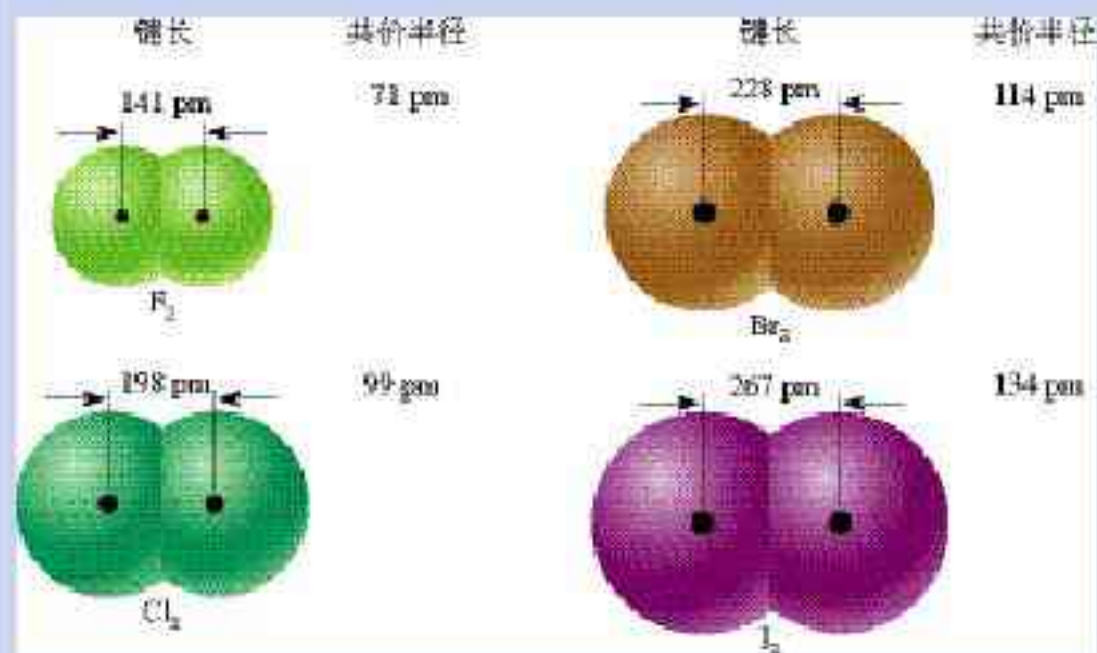


图 2-4 卤素单质的键长与共价半径

### 思考与交流

1. 试利用表 2-1 的数据进行计算，1 mol H<sub>2</sub> 分别跟 1 mol Cl<sub>2</sub>、1 mol Br<sub>2</sub>（蒸气）反应，分别形成 2 mol HCl 分子和 2 mol HBr 分子，哪一个反应释放的能量更多？如何用计算的结果说明氯化氢分子和溴化氢分子哪个更容易发生热分解生成相应的单质？

2. N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、F<sub>2</sub> 跟 H<sub>2</sub> 的反应能力依次增强，从键能的角度应如何理解这一化学事实？

3. 通过上述例子，你认为键长、键能对分子的化学性质有什么影响？

### 三、等电子原理

表 2-3 列举了 CO 分子和 N<sub>2</sub> 分子的某些性质。



表 2-3 CO 分子和 N<sub>2</sub> 分子的某些性质

分子	熔点/℃	沸点/℃	在水中的溶解度 (室温)	分子解离能 kJ·mol <sup>-1</sup>	分子的价电子总数
CO	-205.05	-191.49	2.3 mL	1 075	10
N <sub>2</sub>	-210.00	-195.81	1.6 mL	946	10

表 2-3 数据表明, CO 分子和 N<sub>2</sub> 分子在许多性质上十分相似, 这些相似性, 可以归结为它们具有相等的价电子总数, 导致它们具有相似的化学结构, 由此形成了等电子原理的概念——原子总数相同、价电子总数相同的分子具有相似的化学键特征, 它们的许多性质是相近的。

## 科学视野

### 用质谱测定分子结构

现代化学常利用质谱仪测定分子的结构。它的基本原理是在质谱仪中使分子失去电子变成带正电荷的分子离子和碎片离子等粒子。由于生成的分子离子、碎片离子具有不同的相对质量, 它们在高压电场加速后, 通过狭缝进入磁场分析器得到分离, 在记录仪上呈现一系列峰, 化学家对这些峰进行系统分析, 便可得知样品分子的结构。例如, 图 2-7 的纵坐标是相对丰度 (与粒子的浓度成正比), 横坐标是粒子的质量与电荷之比 ( $m/z$ ), 简称质荷比。化学家通过分析得知,  $m/z=92$  的峰是甲苯分子的正离子 ( $C_6H_5CH_3^+$ ),  $m/z=91$  的峰是丢失一个氢原子的甲苯正离子 ( $C_6H_5CH_2^+$ ),  $m/z=65$  的峰是分子碎片……因此, 化学家便可推测被测物是甲苯 ( $C_6H_5CH_3$ )。



图 2-5 质谱仪

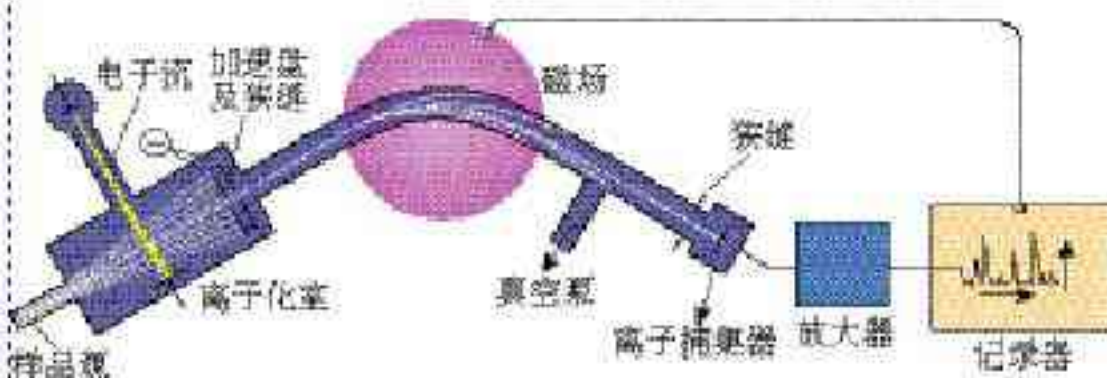


图 2-6 质谱仪原理示意图

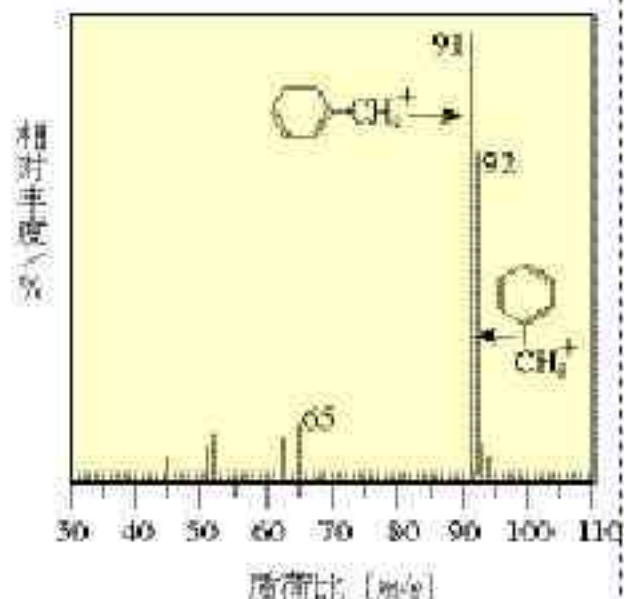


图 2-7 甲苯分子的质谱图



# 习 题



1. 用泡沫塑料制作电子云模型以及  $\sigma$  键和  $\pi$  键的电子云模型，并用铁丝或竹签等插过泡沫塑料制作这些模型的坐标轴。
2. 怎样通过氧原子的价电子层结构理解氢气和氧气化合生成的分子是  $\text{H}_2\text{O}$  而不是其他组成？
3. 二氧化碳分子里有几个  $\sigma$  键，几个  $\pi$  键？
4. 怎样理解  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  的键能依次下降，键长依次增大？
5. 已知  $\text{N}-\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$  和  $\text{N}\equiv\text{N}$  键能之比为 1.00 : 2.17 : 4.90，而  $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$  键能之比为 1.00 : 1.77 : 2.34。如何用这些数据理解氮分子不容易发生加成反应而乙烯和乙炔容易发生加成反应？
6. 查出  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$  的键长、键能的数据和热分解温度，考察它们之间的相关性。通过这个例子说明分子的结构如何影响分子的化学性质。



# 2

## 分子的立体结构

### 一、形形色色的分子

大多数分子是由两个以上原子构成的，于是就有了分子中的原子的空间关系问题，这就是所谓“分子的立体结构”。例如，三原子分子的立体结构有直线形和V形两种。如图2-8所示， $\text{CO}_2$ 分子呈直线形，而 $\text{H}_2\text{O}$ 分子呈V形，两个H—O键的键角为 $105^\circ$ 。

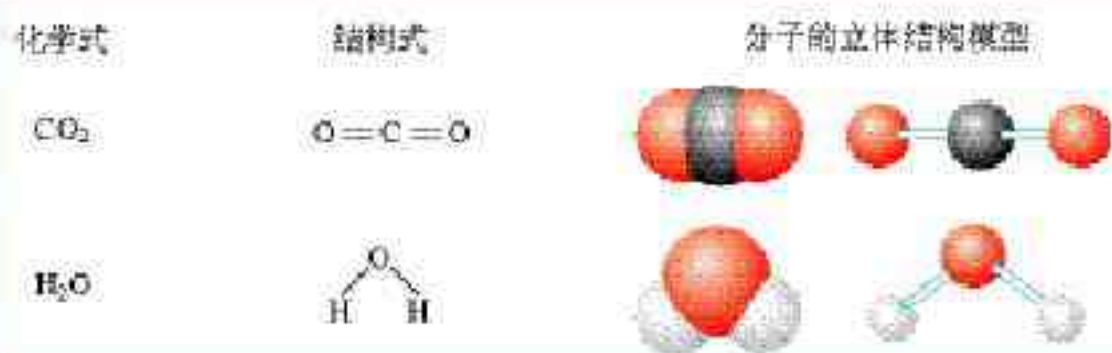


图 2-8  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的立体结构模型

大多数四原子分子采取平面三角形和三角锥形两种立体结构。例如，甲醛( $\text{CH}_2\text{O}$ )分子呈平面三角形，键角约 $120^\circ$ ；氨分子呈三角锥形，键角 $107^\circ$ （如图2-9）。

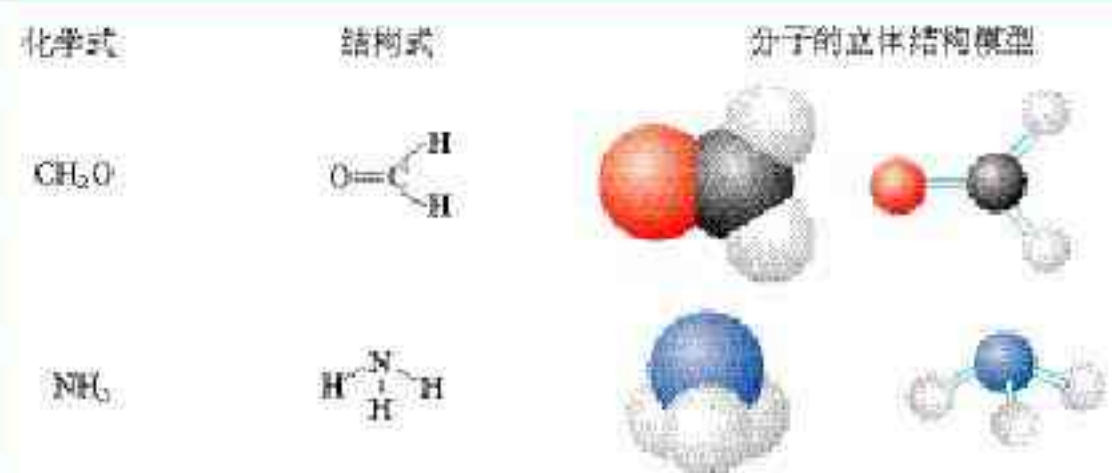


图 2-9  $\text{CH}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  的立体结构模型

五原子分子的可能立体结构更多，最常见的是正四面体形，如甲烷分子的立体结构是正四面体形，键角为 $109^\circ 28'$ （如图2-10）。



化学式

结构式

分子的立体结构模型

$\text{CH}_4$



图 2-10  $\text{CH}_4$  的立体结构模型

资料卡片

形形色色的分子



硫粉



$\text{C}_{60}$  溶解在  $\text{CS}_2$  中形成的溶液



发光的白磷

图 2-11 某些分子的实物

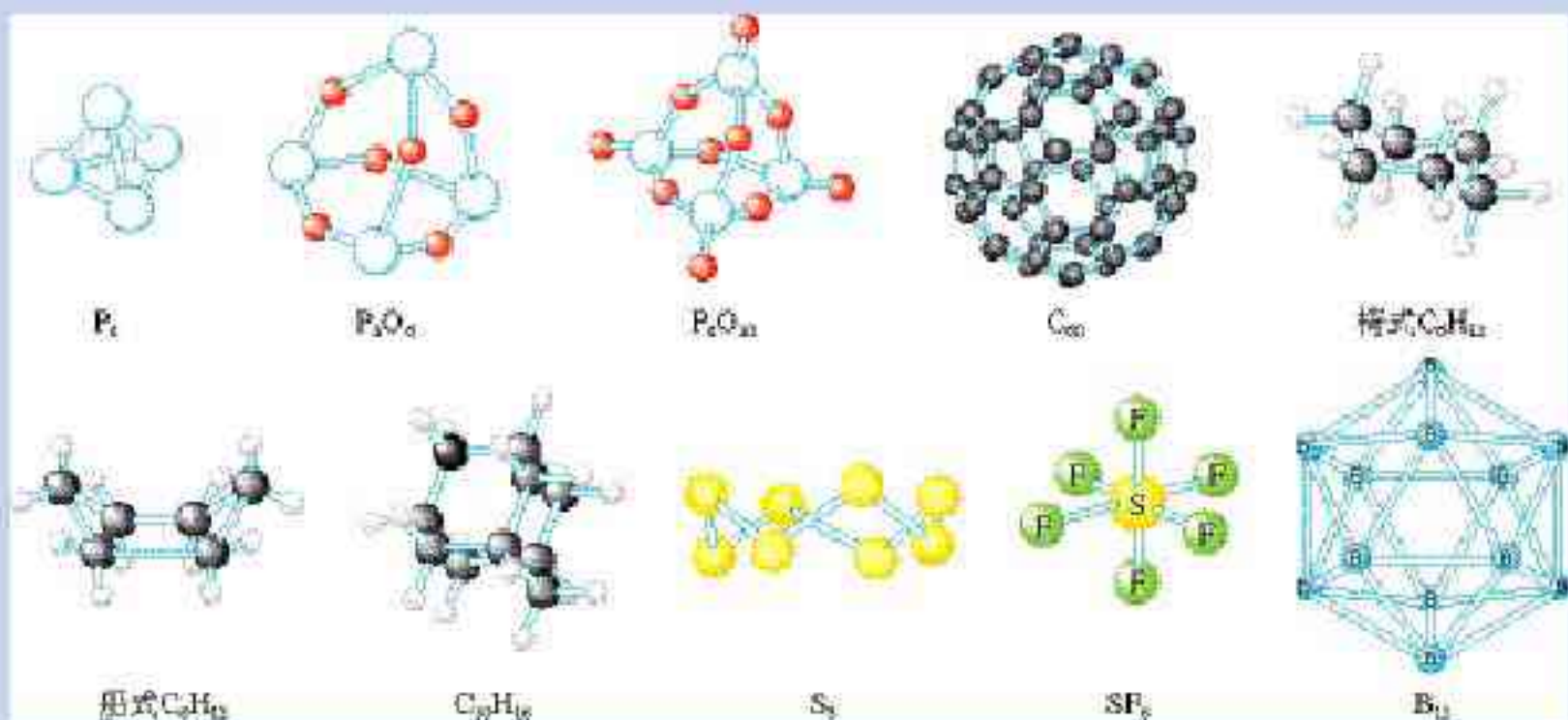


图 2-12 形形色色的分子

分子世界是如此形形色色，异彩纷呈，美不胜收，常使人流连忘返。

分子的立体结构与其稳定性有关。例如，上图中的  $\text{S}_8$  分子像顶皇冠，如果把其中一个向上的硫原子倒转向下，尽管也可以存在，却不如皇冠式稳定；又如，椅式  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  比船式  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  稳定。



肉眼不能看到分子，那么，科学家是怎样知道分子的形状的呢？早年的科学家主要靠对物质的宏观性质进行系统总结得出规律后进行推测，如今，科学家已经创造了许许多多测定分子结构的现代仪器，红外光谱就是其中的一种。

分子中的原子不是固定不动的，而是不断地振动着的。所谓分子立体结构其实只是分子中的原子处于平衡位置时的模型。当一束红外线透过分子时，分子会吸收跟它的某些化学键的振动频率相同的红外线，再记录到图谱上呈现吸收峰。通过计算机模拟，可以得知各吸收峰是由哪一个化学键、哪种振动方式引起的，综合这些信息，可分析出分子的立体结构。



图 2-13 红外光谱仪

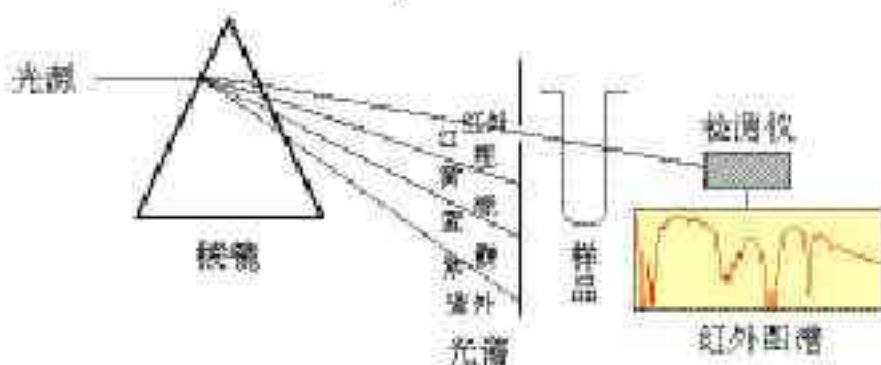


图 2-14 红外光谱仪原理示意图

## 二、价层电子对互斥模型

$\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  都是三原子分子，为什么  $\text{CO}_2$  呈直线形而  $\text{H}_2\text{O}$  呈 V 形？ $\text{CH}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  都是四原子分子，为什么  $\text{CH}_2\text{O}$  呈平面三角形而  $\text{NH}_3$  呈三角锥形？为了探究其原因，发展了许多结构理论。

有一种十分简单的理论模型叫做价层电子对互斥模型 (VSEPR models)<sup>①</sup>，这种简单的理论模型可用来预测分子的立体结构。

这种模型把分子分成以下两大类。

一类是中心原子上的价电子都用于形成共价键，如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$  等分子中的碳原子，它们的立体结构可用中心原子周围的原子数  $n$  来预测，概括如下：

$\text{AB}_n$	立体结构	范例
$n=2$	直线形	$\text{CO}_2$
$n=3$	平面三角形	$\text{CH}_2\text{O}$
$n=4$	正四面体形	$\text{CH}_4$
.....		

价层电子对互斥模型认为，它们之所以有这样的立体结构

是由于分子中的价电子对相互排斥的结果。

<sup>①</sup> VSEPR 是英文 Valence Shell Electron Pair Repulsion 的字头缩写。



另一类是中心原子上有孤对电子（未用于形成共价键的电子对）的分子，如  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$ ，中心原子上的孤对电子也要占据中心原子周围的空间，并参与互相排斥。例如， $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  的中心原子上分别有 2 对和 1 对孤对电子，跟中心原子周围的  $\sigma$  键加起来都是 4，它们相互排斥，形成四面体，因而  $\text{H}_2\text{O}$  分子呈 V 形， $\text{NH}_3$  分子呈三角锥形（如图 2-15）。

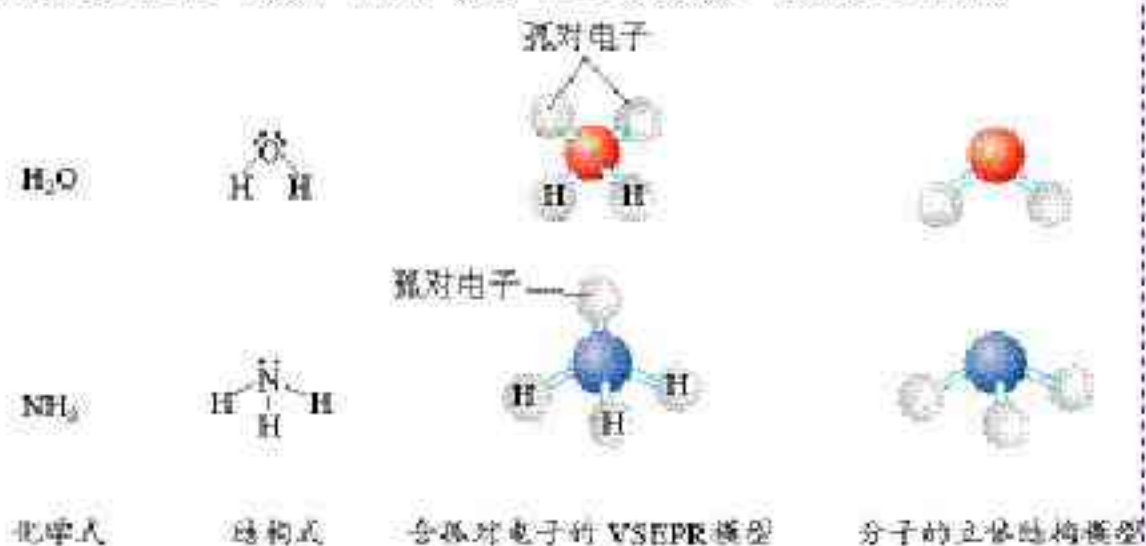


图 2-15  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  的 VSEPR 模型和立体结构模型

### 思考与交流

用 VSEPR 模型预测下列分子或离子的立体结构：

分子或离子	结构式	VSEPR 模型	分子或离子的立体结构
$\text{HCN}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$		
$\text{NH}_4^+$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]^+$		
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right]^+$		
$\text{SO}_2$	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$		
$\text{BF}_3$	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{F}-\text{B} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array}$		

### 三、杂化轨道理论简介

杂化轨道理论是一种价键理论，是鲍林为了解释分子的立体结构提出的。例如，我们已经知道，甲烷分子呈正四面体形



结构，它的4个C—H键的键长相同，H—C—H的键角为 $109^{\circ}28'$ 。按照我们已经学过的价键理论，甲烷的4个C—H单键都应该是 $\sigma$ 键，然而，碳原子的4个价层原子轨道是3个相互垂直的2p轨道和1个球形的2s轨道，用它们跟4个氢原子的1s原子轨道重叠，不可能得到四面体构型的甲烷分子。为了解决这一矛盾，鲍林提出了杂化轨道理论，它的要点是：当碳原子与4个氢原子形成甲烷分子时，碳原子的2s轨道和3个2p轨道会发生混杂，混杂时保持轨道总数不变，却得到4个相同的轨道，夹角 $109^{\circ}28'$ ，称为 $sp^3$ 杂化轨道，表示这4个轨道是由1个s轨道和3个p轨道杂化形成的（如图2-16）。当碳原子跟4个氢原子结合时，碳原子以4个 $sp^3$ 杂化轨道分别与4个氢原子的1s轨道重叠，形成4个C—H $\sigma$ 键，因此呈正四面体的分子构型。

杂化轨道 hybrid orbital

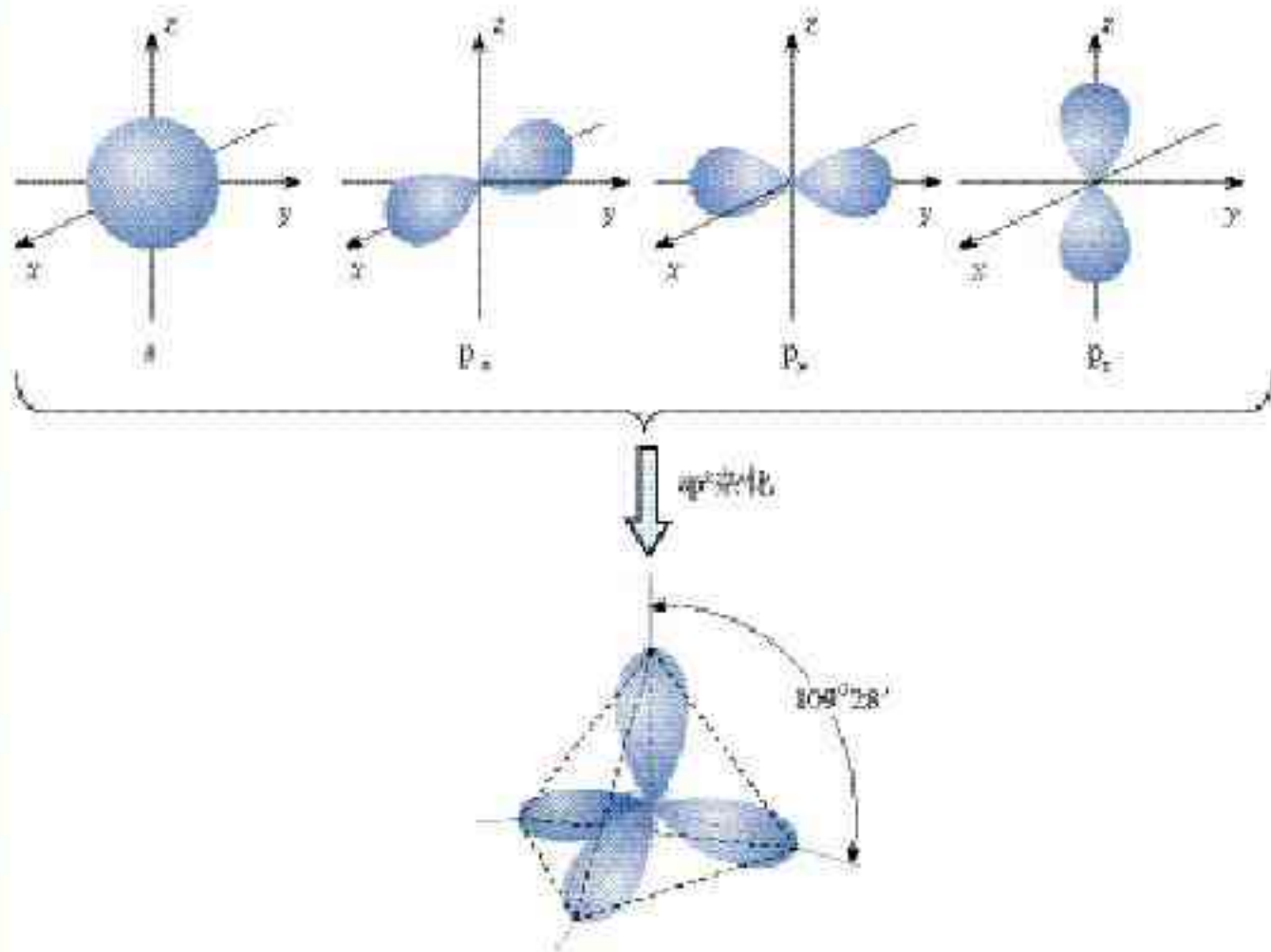


图 2-16  $sp^3$  杂化轨道

在学习价层电子对互斥模型时我们知道， $H_2O$ 和 $NH_3$ 的VSEPR模型跟甲烷分子一样，也是四面体形的，因此它们的中心原子也是采取 $sp^3$ 杂化的。所不同的是，水分子的氧原子的 $sp^3$ 杂化轨道有2个是由孤对电子占据的，而氨分子的氮原子的 $sp^3$ 杂化轨道有1个由孤对电子占据。



除  $sp^3$  杂化轨道外，还有  $sp$  杂化轨道和  $sp^2$  杂化轨道。 $sp$  杂化轨道由 1 个  $s$  轨道和 1 个  $p$  轨道杂化而得； $sp^2$  杂化轨道由 1 个  $s$  轨道和 2 个  $p$  轨道杂化而得，如图 2-17 所示。

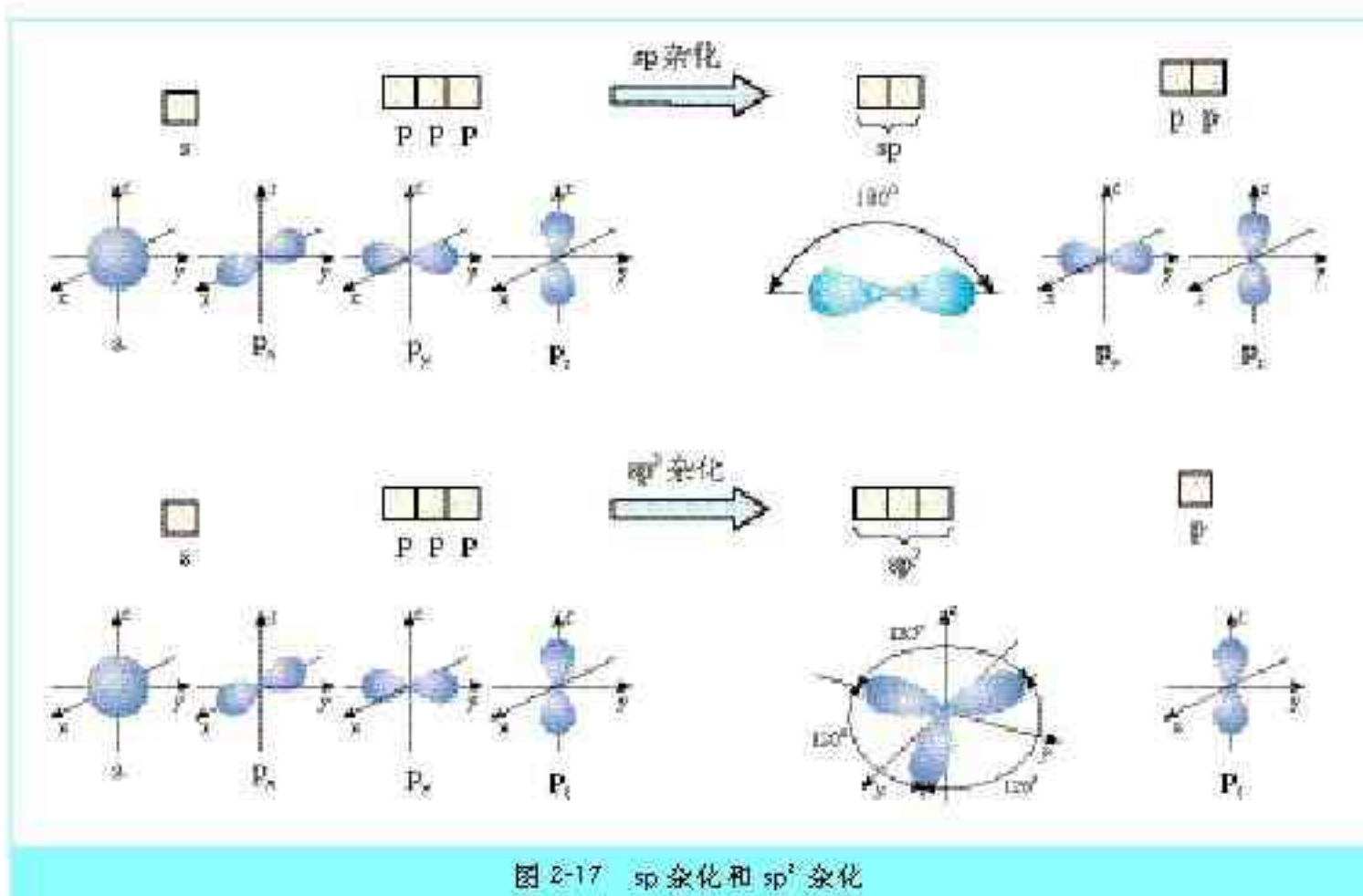


图 2-17  $sp$  杂化和  $sp^2$  杂化

$sp$  杂化得到夹角为  $180^\circ$  的直线形杂化轨道， $sp^2$  杂化得到三个夹角为  $120^\circ$  的平面三角形杂化轨道。应当注意的是，这两种杂化形式还有未参与杂化的  $p$  轨道，可用于形成  $\pi$  键，而杂化轨道只用于形成  $\sigma$  键或者用来容纳未参与成键的孤对电子。



图 2-18 几种常见分子的中心原子的杂化轨道类型

### 科学探究

用杂化轨道理论探究氰化氢 ( $\text{HCN}$ ) 分子和甲醛 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 分子的结构。



1. 写出 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子的路易斯结构式<sup>①</sup>。



2. 用 VSEPR 模型对 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子的立体结构进行预测 (用立体结构模型表示)。



3. 写出 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子的中心原子的杂化类型。



4. 分析 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子中的 π 键 (如图 2-19)。

结论: \_\_\_\_\_。

① 路易斯结构式是用短线表示键合电子, 小黑点表示未键合的价电子的结构式。



图 2-19 甲醛和氰化氢分子的结构

## 四、配合物理论简介

### 实验 2-1

将下表中的少量固体溶于足量的水, 观察实验现象并填写表格。

配合物 coordination compound

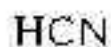
固体	① CuSO <sub>4</sub> 白色	② CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O 绿色	③ CuBr <sub>2</sub> 深褐色	④ NaCl 白色	⑤ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白色	⑥ KBr 白色
哪些溶液呈天蓝色						
实验说明什么离子呈天蓝色, 什么离子没有颜色						

科学实验证明, 上述实验中呈天蓝色的物质是水合铜离子, 可表示为 [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, 叫做四水合铜离子。在四水合铜离子中, 铜离子与水分子之间的化学键是由水分子提供孤对电子对给予铜离子, 铜离子接受水分子的孤对电子形成的, 这类“电子对给予-接受键”被称为配位键。

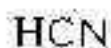
通常把金属离子 (或原子) 与某些分子或离子 (称为配体) 以配位键结合形成的化合物称为配位化合物, 简称配合



1. 写出 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子的路易斯结构式<sup>①</sup>。



2. 用 VSEPR 模型对 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子的立体结构进行预测 (用立体结构模型表示)。



3. 写出 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子的中心原子的杂化类型。



4. 分析 HCN 分子和 CH<sub>2</sub>O 分子中的 π 键 (如图 2-19)。

结论: \_\_\_\_\_

① 路易斯结构式是用短线表示键合电子, 小黑点表示未键合的价电子的结构式。

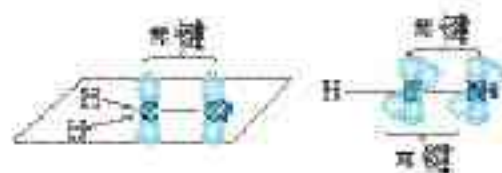


图 2-19 甲醛和氰化氢分子的结构

## 四、配合物理论简介

### 实验 2-1

将下表中的少量固体溶于足量的水, 观察实验现象并填写表格。

配合物 coordination compound

固体	① CuSO <sub>4</sub> 白色	② CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O 绿色	③ CuBr <sub>2</sub> 深褐色	④ NaCl 白色	⑤ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白色	⑥ KBr 白色
哪些溶液呈天蓝色						
实验说明什么离子呈天蓝色, 什么离子没有颜色						

科学实验证明, 上述实验中呈天蓝色的物质是水合铜离子, 可表示为 [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, 叫做四水合铜离子。在四水合铜离子中, 铜离子与水分子之间的化学键是由水分子提供孤对电子对给予铜离子, 铜离子接受水分子的孤对电子形成的, 这类“电子对给予-接受键”被称为配位键。

通常把金属离子 (或原子) 与某些分子或离子 (称为配体) 以配位键结合形成的化合物称为配位化合物, 简称配合











配位键的强度有大有小，因而有的配合物很稳定，有的很不稳定。许多过渡金属离子对多种配体具有很强的结合力，因而，过渡金属配合物远比主族金属配合物多。

## 科学视野

已知的配合物种类繁多，新的配合物由于纷繁复杂的有机物配体而层出不穷，使得无机化合物的品种迅速增长。叶绿素、血红素和维生素 $B_{12}$ 都是配合物，它们的配体大同小异，是一种称为卟啉<sup>①</sup>的大环有机物，而中心离子分别是镁离子、亚铁离子和钴离子。图 2-25 是叶绿素的结构示意图。

## 实验活动

### 1. 用计算机软件 Chemsketch 制作分子立体模型

**练习 1 制作甲烷分子立体结构模型。**步骤：(1) 在程序第一个界面“Chemsketch Window”（化学作图视窗）上（当界面上的 、 和  三个图标处于白色背景的状态时）用鼠标做一次点击，界面上呈现“CH<sub>4</sub>”；(2) 点击视窗左下角的“Copy to 3D”，进入该程序的第二个界面“ACD/3D”（三维模型视窗），出现一个球；(3) 点击该界面上的图标 ，得到甲烷的立体结构模型；(4) 用鼠标点住模型移动，模型将随之旋转；(5) 点击图标 ，模型会自动旋转；(6) 点击图标  之一，模型一边旋转，一边将变换成不同显示形式。再次点击图标 ，图形停止转动；(7) 点击左下角“Chemsk”返回第一个界面，用鼠标点击图标 ，直至界面清空。

**练习 2 制作水分子立体结构模型。**步骤：(1) 用鼠标点击左侧的图标“O”，使该图标变为白色背景，在界面上点击一次，出现“H<sub>2</sub>O”；(2) 重复练习 1 的(2)~(7)的操作。

**练习 3 制作氨分子结构模型。**步骤：(1) 用鼠标点击左侧的图标“N”，使该图标变为白色背景，在界面上点击一次，出现“NH<sub>3</sub>”；(2) 重复练习 1 的(2)~(7)的操作。

**练习 4 制作二氧化碳分子结构模型。**步骤：(1) 用鼠标点击左侧的图标“C”，使该图标变为白色背景，在界面上点击一次，出现“CH<sub>4</sub>”，用鼠标点击左侧的图标“O”，然后用鼠标点住界面上“CH<sub>4</sub>”，向任一方向拖拉鼠标，图形变为“CH<sub>3</sub>—OH”，再用鼠标点住图形“CH<sub>3</sub>—OH”中的“CH<sub>3</sub>”，



图 2-24 硫氰化铁配离子的颜色

<sup>①</sup> 卟啉的“卟”音“bū”。



图 2-25 卟啉配合物叶绿素的结构示意图



向任一方向拖拉鼠标，图形变为  $\text{HO} \diagup \diagdown \text{OH}$ ，用鼠标点击图形中的“—”，图形变为“ $\text{O} \diagup \diagdown \text{OH}$ ”，再次用鼠标点击图中的“—”，图形变为“ $\text{O} \diagup \diagdown \text{O}$ ”；(2)重复练习1的(2)~(7)的操作。

**练习5** 重复以上练习，然后任选你熟悉的或感兴趣的分子，制作其结构模型。供参考选择的分子： $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ ， $\text{HO}-\text{OH}$ ， $\text{SO}_2$ ， $\text{H}_2\text{S}$ 。

**附加练习** 用 Chemsketch 制作  $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  的模型。

## 2. 制作分子模型

用橡皮泥或黏土和牙签等材料制作下列分子的立体模型。



图 2-26 甲醛分子模型

分子	键长/pm	键角
$\text{H}_2$	74	—
$\text{Cl}_2$	198	—
$\text{H}_2\text{O}$	96	$105^\circ$
$\text{CO}_2$	116	$180^\circ$
$\text{CH}_2\text{O}$ (参见图 2-26 甲醛的分子模型)		
$\text{NH}_3$	101	$107^\circ$
$\text{CH}_4$	109	$109^\circ 28'$
$\text{NH}_4^+$	101	$109^\circ 28'$

## 习 题

1. 下表中的中心原子上没有未用于形成共价键的孤对电子，运用价层电子对互斥模型，完成下表中的空白处。

AB <sub>n</sub>	分子的立体结构	典型例子
$\nu=2$		
$\nu=3$		
$\nu=4$		

2. 乙炔分子的碳原子采取什么杂化轨道？它的杂化轨道用于形成什么化学键？怎样理解它存在  $\text{C} \equiv \text{C}$  键？

3. 画出甲醛分子的立体结构，它的碳原子采取什么杂化轨道？说明分子中有什么化学键。

4. 在酸的水溶液中， $\text{H}^+$  离子能与  $\text{H}_2\text{O}$  分子结合成  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子，试从配位键来解释  $\text{H}_3\text{O}^+$  的形成。

5. 向盛有少量氯化钠溶液的试管中滴入少量硝酸银溶液，生成白色的氯化银沉淀，继续向试管里加入氨水，沉淀溶解了。请查阅相关资料解释上述现象。



# 3

## 分子的性质

### 一、键的极性和分子的极性

共价键有两种：极性共价键和非极性共价键。由不同原子形成的共价键，电子对会发生偏移，是极性键，极性键中的两个键合原子，一个呈正电性( $\delta+$ )，另一个呈负电性( $\delta-$ )，如图 2-27 所示；电子对不发生偏移的共价键是非极性键。

分子有极性分子和非极性分子之分。在极性分子中，正电中心和负电中心不重合，使分子的某一个部分呈正电性( $\delta+$ )，另一部分呈负电性( $\delta-$ )；非极性分子的正电中心和负电中心重合。

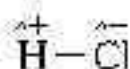


图 2-27 氯化氢分子

极性分子 polar molecule  
非极性分子  
nonpolar molecule

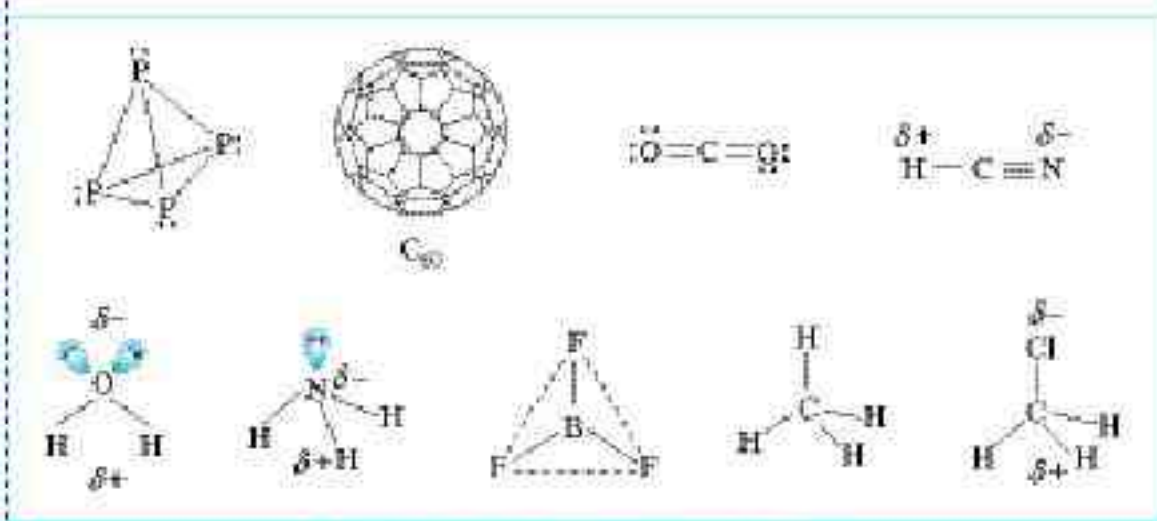


图 2-28 常见的极性分子和非极性分子

### 思考与交流

根据图 2-28，思考和回答下列问题：

1. 以下双原子分子中，哪些是极性分子，哪些是非极性分子？



2. 以下非金属单质分子中，哪个是极性分子，哪个是非极性分子？



3. 以下化合物分子中，哪些是极性分子，哪些是非极性分子？





分子的极性是分子中化学键的极性的向量和。只含非极性键的分子一定是非极性分子；含极性键的分子有没有极性，必须依据分子中极性键的极性的向量和是否等于零而定。当分子中各个键的极性的向量和等于零时，是非极性分子，否则是极性分子。

## 科学视野

### 表面活性剂和细胞膜

有一大类称为表面活性剂的有机分子，分子的一端有极性，称为亲水基团，分子的另一端没有或者几乎没有极性，称为疏水基团。烷基磺酸根离子就是一种表面活性剂（如图2-29左）。

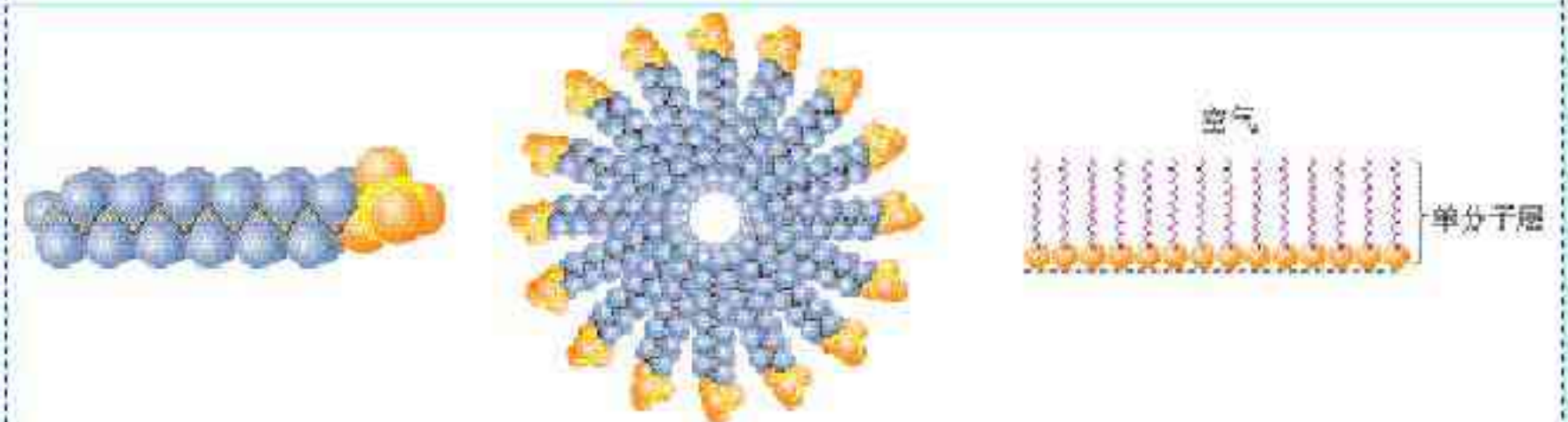


图 2-29 烷基磺酸根离子（左） 胶束（中） 表面活性剂在水的表面形成单分子层，使水的表面张力降低（右）

肥皂、洗涤剂是最常见的表面活性剂，它们在水中会形成亲水基团向外、疏水基团向内的“胶束”（如图2-29中）。由于油渍等污垢是疏水的，会被包裹在胶束内腔，这就是肥皂和洗涤剂的去污原理。

这些分子之所以称为“表面活性剂”，是由于它们会分散在水的液体表面形成一层疏水基团朝向空气的“单分子层”，又称“单分子膜”（如图2-29右），从而大大降低水的表面张力。

人体细胞和细胞器的膜是“双分子膜”，双分子膜是由大量两性分子（类脂）组装而成的，每一个两性分子的结构如图2-30左所示（图中黄色部分是非极性尾基，蓝色部分是极性头基），膜的简图如图2-30右所示。

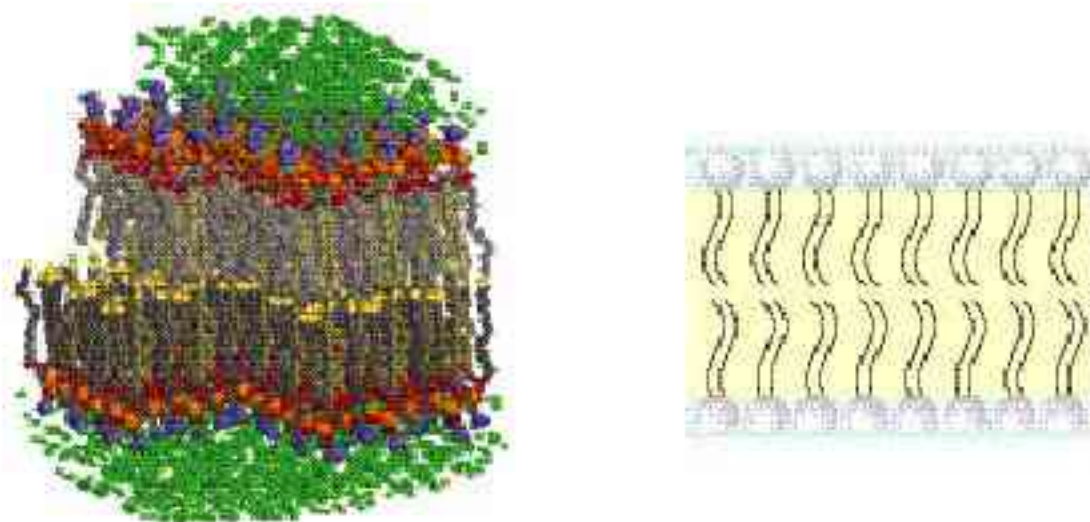


图 2-30 细胞和细胞器的双分子膜



为什么双分子膜以头向外而尾向内的方式排列？这是由于细胞膜的两侧都是水溶液，水是极性分子，而构成膜的两性分子的头基是极性基团而尾基是非极性基团。

## 二、范德华力及其对物质性质的影响

降温加压时气体会液化，降温时液体会凝固，这一事实表明，分子之间存在着相互作用力。范德华(van der Waals)是最早研究分子间普遍存在作用力的科学家，因而把这类分子间作用力称为范德华力。范德华力很弱，约比化学键能小1~2数量级。相对分子质量越大，范德华力越大；分子的极性越大，范德华力也越大。

表 2-4 某些分子的范德华力

分子	Ar	CO	HI	HBr	HCl
范德华力/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.50	8.75	26.00	23.11	21.14

范德华力

van der Waals force

分子间作用力

intermolecular force

### 学与问

怎样解释卤素单质从  $\text{F}_2 \sim \text{I}_2$  的熔、沸点越来越高？

单质	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
$\text{F}_2$	-219.6	-188.1
$\text{Cl}_2$	-101.0	-34.6
$\text{Br}_2$	-7.2	58.8
$\text{I}_2$	113.5	184.4

### 科学视野

#### 壁虎与范德华力

壁虎为什么能在天花板上爬行自如？这曾是一个困扰科学家一百多年的谜。用电子显微镜可观察到，壁虎的四足覆盖着几十万条纤细的由角蛋白构成的纳米级尺寸的毛。壁虎的足有多大吸力？实验证明，如果在一个分币的面积上布满 100 万条壁虎足的细毛，可以吊起 20 kg 重的物体。近年来，有人用计算机模拟，证明壁虎的足与墙体之间的作用力在本质上是它的细毛与墙体之间的范德华力。百年之谜终于破解。这告诉我们，计算机模拟成为科学研究的新工具，是 21 世纪科学发展的新动向。最近有人正仿照壁虎的足的结构，制作一种新型的黏着材料（如图 2-31）。

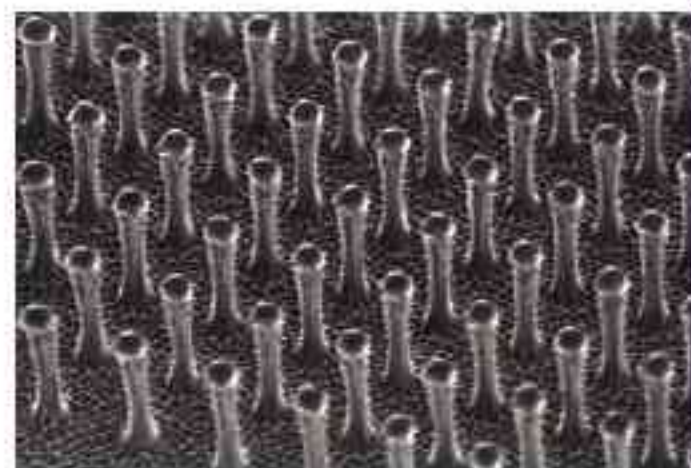
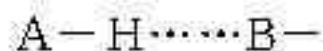


图 2-31 壁虎细毛结构的仿生胶带

最近有人正仿照壁虎的足的结构，制作一种新型的黏着材料（如图 2-31）。



## 氢键 hydrogen bond



(A、B为N、O、F，“—”表示共价键，“……”表示形成的氢键)

图 2-32 形成氢键的一般条件

你是否知道，常见物质中，水是熔、沸点较高的液体之一？你是否知道，冰的密度比液态的水小？为了解释水的这些奇特性质，人们提出了氢键的概念。氢键是除范德华力外的另一种分子间作用力，它是由已经与电负性很强的原子形成共价键的氢原子（如水分子中的氢）与另一个分子中电负性很强的原子（如水分子中的氧）之间的作用力。氢键的存在，大大加强了水分子之间的作用力，使水的熔、沸点较高。另外，实验还证明，接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量测定值比用化学式  $H_2O$  计算出来的相对分子质量大一些。用氢键能够解释这种异常性：接近水的沸点的水蒸气中存在相当量的水分子因氢键而相互“缔合”，形成所谓“缔合分子”。

后来的研究证明，氢键普遍存在于已经与N、O、F等电负性很大的原子形成共价键的氢原子与另外的N、O、F等电负性很大的原子之间。例如，不仅氟化氢分子之间以及氨分子之间存在氢键，而且它们跟水分子之间也存在氢键。

此外，实验还证实，氢键不仅存在于分子之间，有时也存在于分子内，如图 2-33 所示。

如图 2-33 所示的邻羟基苯甲醛在分子内形成了氢键，在分子之间不存在氢键，对羟基苯甲醛（如图 2-34）不可能形成分子内氢键，只能在分子间形成氢键，因而，前者的沸点低于后者的沸点。



图 2-33 分子内氢键



图 2-34 分子间氢键

尽管人们把氢键也称作“键”，但与化学键比较，氢键属于一种较弱的作用力，其大小介于范德华力和化学键之间，约为化学键的十分之几，不属于化学键。



表 2-5 某些氢键的键能和键长<sup>-1</sup>

氢键 X—H...Y	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长/pm	代表性分子
F—H...F	28.1	255	(HF) <sub>n</sub>
O—H...O	18.8	276	冰
O—H...O	25.9	266	甲醇、乙醇
N—H...F	20.9	268	NH <sub>3</sub> F
N—H...O	20.9	286	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
N—H...N	5.4	338	NH <sub>3</sub>

<sup>-1</sup>氢键键长一般定义为 X—H...Y 的长度，而不定义为 H...Y 的长度。

科学视野

生物大分子中的氢键

生命体中许多大分子内也存在氢键，而且对生命物质的高级结构和生物活性具有重要的意义。例如，氢键是蛋白质具有生物活性的高级结构的重要原因，DNA 双螺旋的两个螺旋链也正是用氢键相互结合的。

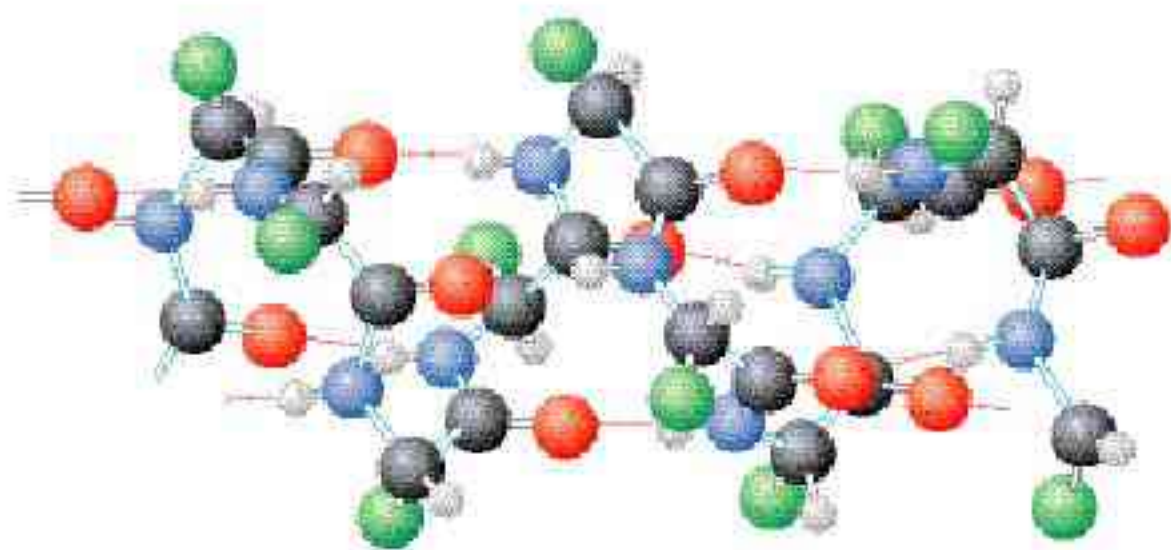


图 2-35 蛋白质分子中的氢键（图中虚线表示氢键）



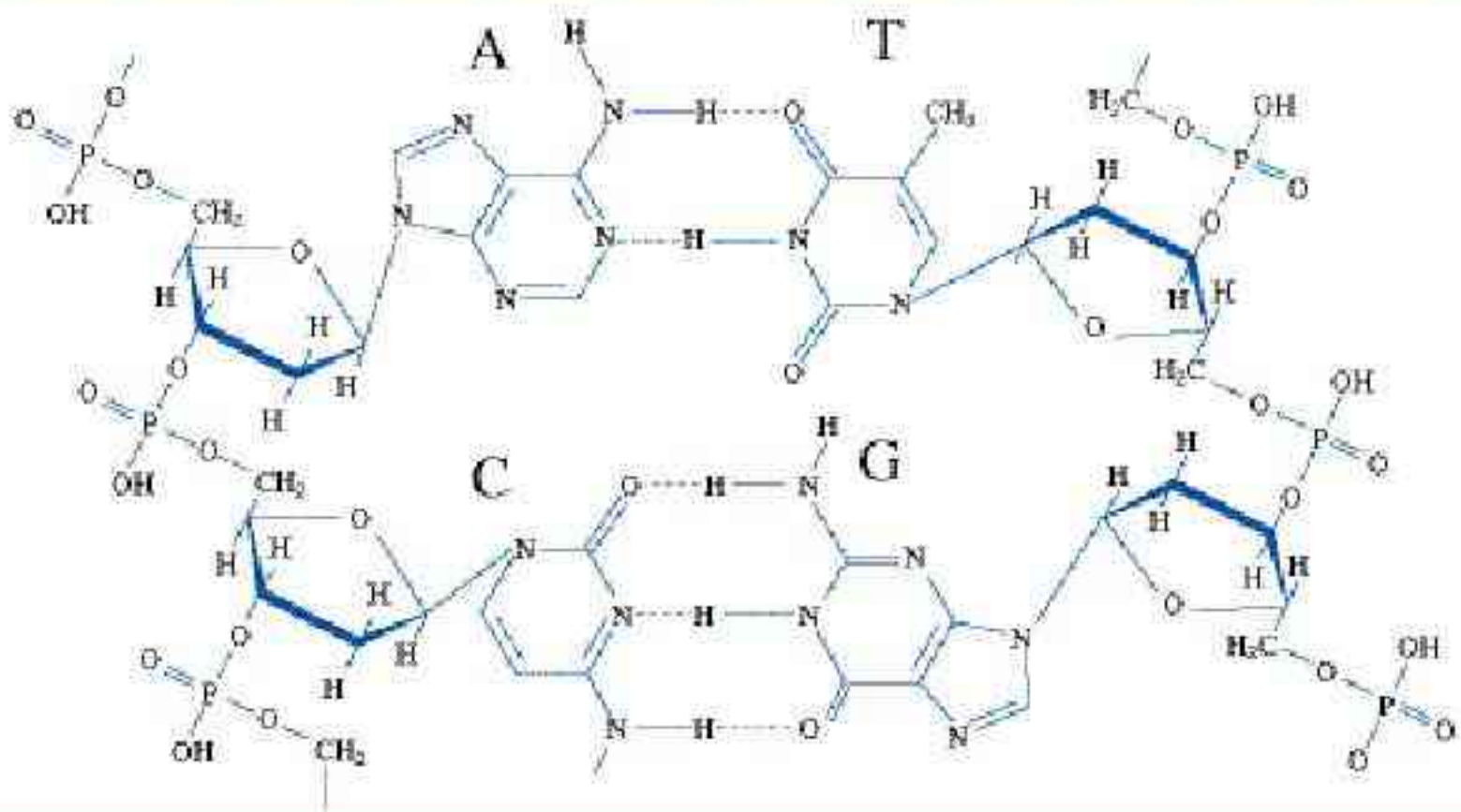


图 2-36 DNA 双螺旋是通过氢键使它们的碱基 (A...T 和 C...G) 相互配对才形成的 (图中虚线表示氢键)

#### 四、溶解性

物质相互溶解的性质十分复杂，有许多制约因素，如温度、压强等。从分子结构的角度，存在“相似相溶”的规律。

蔗糖和氨易溶于水，难溶于四氯化碳；而萘和碘却易溶于四氯化碳，难溶于水。如果分析溶质和溶剂的结构就可以知道原因了：蔗糖、氨、水是极性分子，而萘、碘、四氯化碳是非极性分子。通过对许多实验的观察和研究，人们得出了一个经验性的“相似相溶”的规律：非极性溶质一般能溶于非极性溶剂，极性溶质一般能溶于极性溶剂。

水是极性溶剂，根据“相似相溶”，极性溶质比非极性溶质在水中的溶解度大。

如果存在氢键，则溶剂和溶质之间的氢键作用力越大，溶解性越好。相反，无氢键相互作用的溶质在有氢键的水中的溶解度就比较小。

此外，“相似相溶”还适用于分子结构的相似性。例如，乙醇的化学式为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，其中的一  $\text{OH}$  与水分子的一  $\text{OH}$  相近，因而乙醇能与水互溶；而戊醇  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  中的烃基较大，其中的一  $\text{OH}$  跟水分子的一  $\text{OH}$  的相似因素小得多了，因而它在水中的溶解度明显减小。

相似相溶 like dissolves like

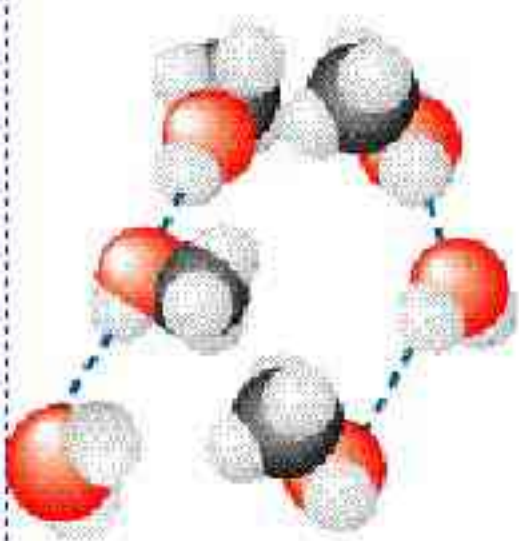


图 2-37 相似相溶——水和甲醇的相互溶解 (深蓝色虚线为氢键)



另外，如果遇到溶质与水发生化学反应的情况，如  $\text{SO}_2$  与水发生反应生成亚硫酸，后者可溶于水，因此，将增加  $\text{SO}_2$  的溶解度。

## 思考与交流

1. 比较  $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_4$  在水中的溶解度。怎样用相似相溶规律理解它们的溶解度不同？

2. 为什么在日常生活中用有机溶剂（如乙酸乙酯等）溶解油漆而不用水？

3. 在一个小试管里放入一小粒碘晶体，加入约 5 mL 蒸馏水，观察碘在水中的溶解性（若有不溶的碘，可将碘水溶液倾倒在另一个试管里继续下面的实验）。在碘水溶液中加入约 1 mL 四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ )，振荡试管，观察碘被四氯化碳萃取，形成紫红色的碘的四氯化碳溶液。再向试管里加入 1 mL 浓碘化钾 ( $\text{KI}$ ) 水溶液，振荡试管，溶液紫色变浅，这是由于在水溶液里可发生如下反应： $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ 。实验表明碘在纯水还是在四氯化碳中溶解性较好？为什么？

## 资料卡片

气体在水中的溶解度（气体的压强为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，温度为 293 K，在 100 g 水中的溶解度）

气体	溶解度/g	气体	溶解度/g
乙炔	0.117	乙烯	0.014 9
氨气	52.9	氯气	0.000 16
二氧化碳	0.169	甲烷	0.002 3
一氧化碳	0.002 8	氮气	0.001 9
氟气	0.729	氧气	0.004 3
乙烷	0.006 2	二氧化硫	11.28

## 五、手性

看一看图 2-38 所示的两个分子的立体结构，像不像一双手那样？它们不能相互叠合（如图 2-39），但却互为镜像（如图 2-40）。

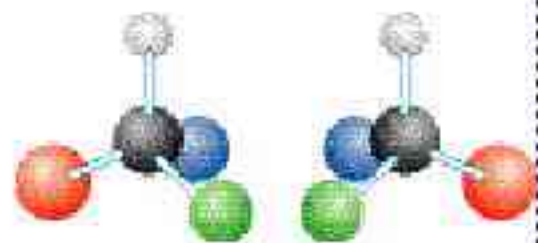


图 2-38 互为镜像的两个分子





图 2-39 左手和右手不能叠合



图 2-40 左右手互为镜像



## 手性 chirality

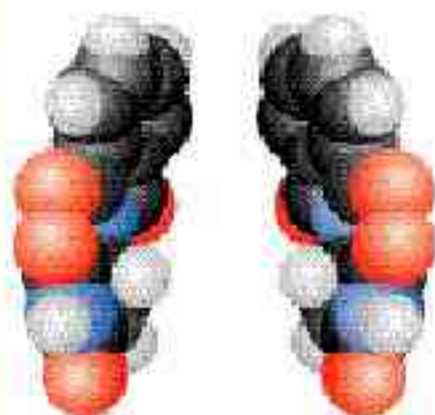


图 2-41 手性分子一例——一种药物——“反应停”

如图 2-38 所示，这样具有完全相同的组成和原子排列的一对分子，如同左手与右手一样互为镜像，却在三维空间里不能重叠，互称手性异构体。有手性异构体的分子叫做手性分子。

手性分子在生命科学和生产手性药物方面有广泛的应用。如图 2-41 所示的分子，是由一家德国制药厂在 1957 年 10 月 1 日上市的高效镇静剂，中文药名为“反应停”，它能使失眠者美美地睡个好觉，能迅速止痛并能够减轻孕妇的妊娠反应。然而，不久就发现世界各地相继出现了一些畸形儿，后被科学家证实，是孕妇服用了这种药物导致的。

随后的药物化学研究证实，在这种药物中，只有图 2-41 左边的分子才有这种毒副作用，而右边的分子却没有这种毒副作用。人类从这一药物史上的悲剧中吸取教训，不久各国纷纷规定，今后凡生产手性药物，必须把手性异构体分离开，只出售能治病的那种手性异构体的药物。

2001 年，诺贝尔化学奖授予三位用手性催化剂生产手性药物的化学家。用他们的合成方法，可以只得到一种或者主要只得到一种手性分子，不得到或者基本上不得到它的手性异构分子，这种独特的合成方法称为手性合成。手性合成为药物生产带来巨大的经济效益。手性催化剂只催化或者主要催化一种手性分子的合成，可以比喻成握手——手性催化剂像迎宾的主人伸出右手，被催化合成的手性分子像客人，总是伸出右手去握手。



图 2-42 手性催化剂的手性传递



手性合成是当代化学的热点之一，是 21 世纪化学研究的

重要领域。

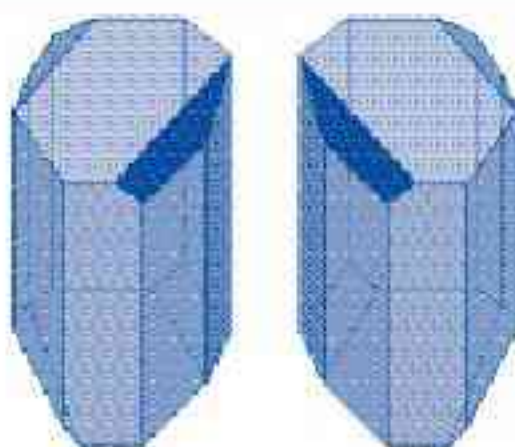
## 科学史话

### 巴斯德与手性

2003 年夏，全球化学家投票评选了化学史上十项最美的实验，1848 年巴斯德用手工在光学显微镜下把左型酒石酸盐晶体和右型酒石酸盐晶体分开的实验被选为十项之首。



巴斯德(L. Pasteur, 1822—1895)



一对手性酒石酸盐晶体

图 2-43 巴斯德和手性酒石酸盐晶体

### 英汉对照阅读

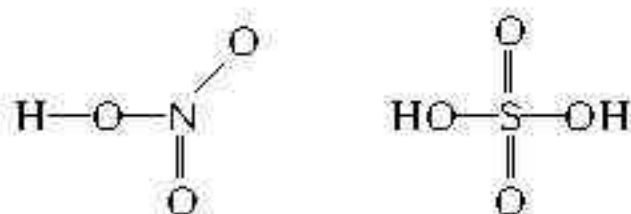
巴斯德发现，实验室合成的有机物酒石酸盐与得自葡萄（发酵酿酒）的酒石酸盐不同，无光学活性（不能使偏振光的偏振面旋转），是因为合成的酒石酸盐有两种光学上不对称的晶体。他细心地通过实验把这两种不对称晶体成功分离，并证实它们都有光学活性。于是，他假设，分子的不对称性是生命的机理之一。换句话说，生物机体只能生产具有特定取向的分子，而这样的分子总是有光学活性的。为验证他的假设，巴斯德使合成酒石酸盐的溶液沾染霉菌，结果发现溶液渐渐提高光学活性，由此他得出结论：霉菌只利用两种晶体之一。

Pasteur observed that the organic compound tartrate, when synthesized in a laboratory, was optically inactive (unable to rotate the plane of polarized light), unlike the tartrate from grapes, because the synthetic tartrate is composed of two optically asymmetric crystals. With careful experimentation, he succeeded in separating the asymmetric crystals from each other and showed that each recovered optical activity. He then hypothesized that this molecular asymmetry is one of the mechanisms of life. In other words, living organisms only produce molecules that are of one specific orientation, and these molecules are always optically active. This hypothesis was tested again by utilizing a synthetic tartrate solution that had been contaminated with mold. He found that this solution became more optically active with time and concluded that the mold was only utilizing one of the two crystals.



## 六、无机含氧酸分子的酸性

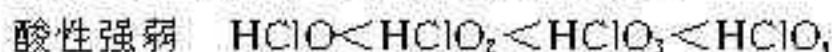
我们常把  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  等无机含氧酸看成是由氢离子和酸根离子组成的。例如， $\text{H}_2\text{SO}_4$  是由  $\text{H}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  组成的， $\text{HNO}_3$  是由  $\text{H}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  组成的，等等。实际上在它们的分子结构中，氢离子却是和酸根上的一个氧相连接的，所以它们的结构式应是：



我们知道， $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  是强酸，而  $\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{HNO}_2$  是弱酸，即从酸性强弱来看：



在氯的含氧酸中也存在类似的情况：



不难看出，对于同一种元素的含氧酸来说，该元素的化合价越高，其含氧酸的酸性越强。那么如何解释这种现象呢？

化学上有一种见解，认为含氧酸的通式可写成  $(\text{HO})_n\text{RO}_m$ ，如果成酸元素 R 相同，则  $n$  值越大，R 的正电性越高，导致  $\text{R}-\text{O}-\text{H}$  中 O 的电子向 R 偏移，因而在水分子的作用下，也就越容易电离出  $\text{H}^+$ ，即酸性越强。

例如， $\text{H}_2\text{SO}_3$  可写成  $(\text{HO})_2\text{SO}$ ， $n=1$ ； $\text{H}_2\text{SO}_4$  可写成  $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ ， $n=2$ 。所以， $\text{H}_2\text{SO}_4$  的酸性强于  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 。你能简单解释上述的另外两个例子吗？

### 科学视野

考察更多的含氧酸可以发现，R（中心原子）不同，羟基个数不同，但也有与以上类似的规律：含氧酸的强度随着分子中连接在中心原子上的非羟基氧的个数增大而增大，即  $(\text{HO})_n\text{RO}_m$  中  $n$  值越大，酸性越强。例如，硼酸  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$  可写成  $(\text{HO})_3\text{B}$  的强度跟次氯酸  $[\text{HOCl}]$  相近，磷酸  $[(\text{HO})_3\text{PO}]$  的强度跟亚硝酸  $[(\text{HO})\text{NO}]$  相近，硫酸  $[(\text{HO})_2\text{SO}_2]$  的强度跟硝酸相近  $[(\text{HO})\text{NO}_2]$ ，高溴酸  $[\text{HBrO}_4]$  可写成  $\text{HOBrO}_3$  的强度跟高氯酸  $[\text{HClO}_4]$  可写成  $\text{HOClO}_3$  相近，等等。

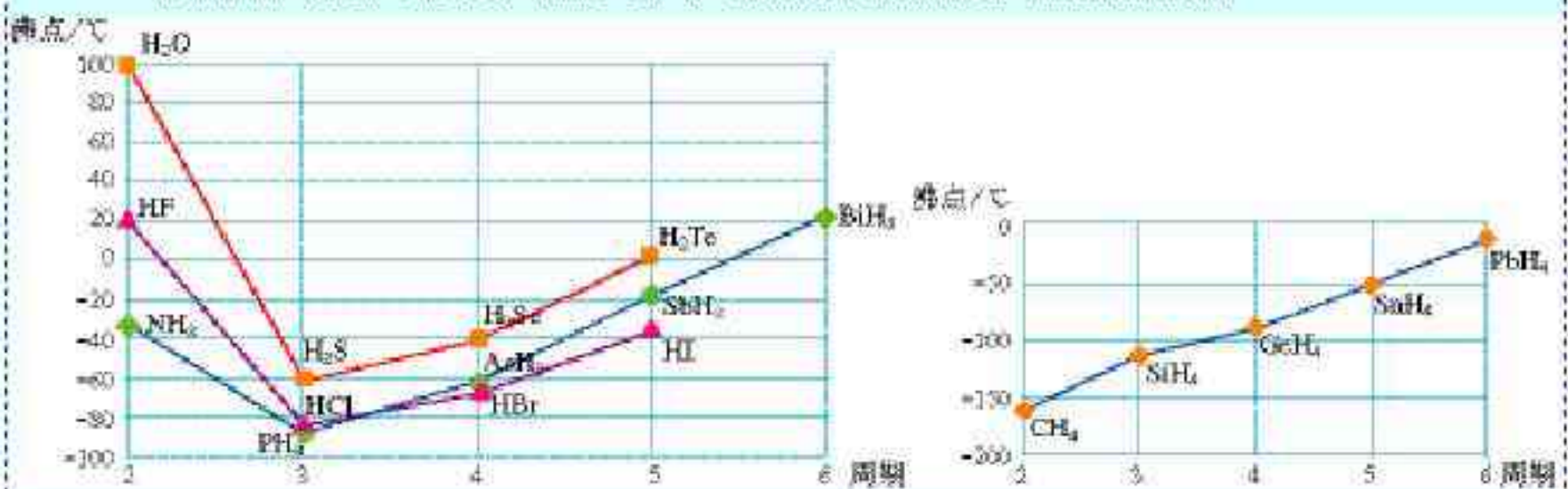
规律是对经常出现的客观现象的归纳。规律越普遍，适用性或预言性也就越强，然而，有时也会发现违背普遍规律的情况。例外的出现，必定另有原因，寻找更深层次的原因正是科学发展的内在动力。



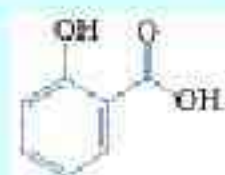
例如，人们十分熟悉的碳酸  $[(\text{HO})_2\text{CO}]$ ，非羟基氧的个数为 1，应是一个强度与亚硝酸和磷酸相近的中强酸，然而事实上二氧化碳水溶液的酸性却很小，通常认为它是弱酸。后来发现碳酸的例外，并不是上述规律错了，而是由于溶于水的二氧化碳分子只有约几百分之一与水结合成碳酸，与按二氧化碳全部转化为碳酸分子来估算酸的强度相比，自然就小了近百倍了。

## 习 题

1. 怎样从分子的立体结构的角度解释水有极性而二氧化碳没有极性？
2. 怎样理解低碳醇与水互溶，而高碳醇在水中的溶解度却很小？
3. 怎样理解汽油在水中的溶解度很小？
4. 以下哪些说法是不正确的？
  - (1) 氢键是化学键；
  - (2) 甲烷可与水形成氢键；
  - (3) 乙醇分子跟水分子之间只存在范德华力；
  - (4) 碘化氢的沸点比氯化氢的沸点高是由于碘化氢分子之间存在氢键。
5. 你从下面两张图中能得到什么信息？如何用分子间力解释图中曲线的形状？



6. 下图是两种具有相同分子式的有机物——邻羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸的结构式。已知它们的沸点相差很大，你认为哪一种沸点较高？如何从氢键的角度来解释？



邻羟基苯甲酸



对羟基苯甲酸



# 归纳与整理

## 一、共价键

1. 原子间通过共用电子对所形成的相互作用叫做共价键。 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键都属于共价键， $\sigma$ 键的特征是\_\_\_\_\_； $\pi$ 键的特征是\_\_\_\_\_。

2. 键能是指\_\_\_\_\_，键能越大，意味着化学键越\_\_\_\_\_；键长是指\_\_\_\_\_，键长越短，表明共价键越\_\_\_\_\_；键角是指\_\_\_\_\_，它是描述分子立体结构的重要参数。

二、价层电子对互斥模型预测分子立体结构的基本方法是：\_\_\_\_\_。

## 三、完成下表：

杂化轨道类型	参与杂化的轨道	杂化轨道的特征	典型例子
$sp^3$ 杂化			
$sp^2$ 杂化			
$sp$ 杂化			

四、配位键的特征是\_\_\_\_\_。

## 五、分子的性质

1. 分子有极性分子和非极性分子之分。极性分子的特征是\_\_\_\_\_；非极性分子的特征是\_\_\_\_\_。

2. 范德华力是\_\_\_\_\_。

3. 氢键是\_\_\_\_\_。

4. “相似相溶”是指\_\_\_\_\_。

5. 手性分子是指\_\_\_\_\_。



# 复 习 题

1. 下列说法中正确的是 ( )。

A. 在分子中, 两个成键的原子间的距离叫做键长

B.  $\text{H}-\text{Cl}$  的键能为  $431.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}-\text{I}$  的键能为  $298.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这可以说明  $\text{HCl}$  分子比  $\text{HI}$  分子稳定

C. 含有极性键的分子一定是极性分子

D. 键能越大, 表示该分子越容易受热分解

2. 下列物质中, 含离子键的物质是 ( ), 由极性键形成的极性分子是 ( ), 由极性键形成的非极性分子是 ( ), 由非极性键形成的非极性分子是 ( )。

A.  $\text{CO}_2$

B.  $\text{Br}_2$

C.  $\text{CaCl}_2$

D.  $\text{H}_2\text{O}$

3. 下列共价键中, 属于非极性键的是 ( )。

A.  $\text{C}-\text{H}$

B.  $\text{C}-\text{Cl}$

C.  $\text{C}=\text{O}$

D.  $\text{N}\equiv\text{N}$

4. 下列物质中, 既含有极性共价键, 又含有非极性共价键的是 ( )。

A.  $\text{CCl}_4$

B.  $\text{CO}_2$

C.  $\text{NH}_4\text{Cl}$

D.  $\text{C}_2\text{H}_6$

5. 下列能跟氢原子形成最强极性键的原子是 ( )。

A.  $\text{F}$

B.  $\text{Cl}$

C.  $\text{Br}$

D.  $\text{I}$

6. 运用价层电子对互斥模型解释  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的立体结构。

7. 你能根据白磷的分子结构理解白磷与氧气反应得到的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{P}_2\text{O}_6$  的分子结构是  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  和  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  吗?

8. 分析乙烷、乙烯和乙炔的分子结构。其中的碳原子采取什么杂化轨道形成  $\sigma$  键? 怎样理解乙烯中的双键和乙炔中的三键? 乙炔加氢变成乙烯和乙烷, 碳原子的杂化轨道发生什么变化?

9. 怎样用杂化轨道理论理解乙烯分子中的双键是不容旋转的, 因而四个氢原子是在一个平面上?

10. 试从分子的立体结构和原子的电负性、中心原子上的孤对电子等角度解释为什么与水分子结构十分相似的  $\text{OF}_2$  分子的极性很小。

\* 11. 利用互联网的搜索引擎, 搜索  $\text{S}_8$ 、 $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$ 、 $\text{P}_4$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ )、 $\text{P}_2\text{O}_6$  ( $\text{P}_4\text{O}_{12}$ ) …… 的分子立体结构模型图。

\* 12. 利用 Chemsketch 制作  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  和  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  的立体结构模型。



晶体 crystal

非晶体 noncrystal

## 一、晶体与非晶体

走进化学实验室，你能见到许多固体，如蜡状的白磷( $P_4$ )、黄色的硫黄、紫黑色的碘( $I_2$ )和高锰酸钾( $KMnO_4$ )、蓝色的硫酸铜( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )、白色的碳酸钙等。放眼世界，自然界中绝大多数矿物也都是固体。你一定还能说出生活中常见的更多的固体，如金属、玻璃、陶瓷、砖瓦、水泥、塑料、橡胶、木材……

你是否知道固体有晶体和非晶体之分？绝大多数常见的固体是晶体，只有如玻璃之类的物质属于非晶体（又称玻璃体）。晶体与非晶体有什么本质的差异呢？

表 3-1 晶体与非晶体的本质差异

	自 范 性	微 观 结 构
晶 体	有（能自发呈现多面体外形）	原子在三维空间里呈周期性有序排列
非晶体	没有（不能自发呈现多面体外形）	原子排列相对无序

晶体的自范性即晶体能自发地呈现多面体外形的性质。所谓自发过程，即自动发生的过程。不过，“自发”过程的实现，仍需要一定的条件。例如，水能自发地从高处流向低处，但不打开拦截水流的闸门，水库里的水就不能下泻。晶体呈现自范性的条件之一是晶体生长的速率适当。熔融态物质冷却凝固，有时得到晶体，但凝固速率过快，常常只得到看不到多面体外形的粉末或没有规则外形的块状物。最有趣的例子是天然的水晶球。水晶球是岩浆里熔融态的  $SiO_2$  侵入地壳内的空洞冷却形成的。剖开水晶球，常见它的外层是看不到晶体外形的玛瑙，内层才是呈现晶体外形的水晶（如图 3-1）。其实，玛瑙和水晶都是二氧化硅晶体，不同的是，玛瑙是熔融态  $SiO_2$  快速冷却形成的，而水晶则是热液缓慢冷却形成的<sup>①</sup>。

<sup>①</sup> 形成玛瑙的熔融态  $SiO_2$  由于含不同杂质而常有鲜艳的颜色，如红、橙、黄、绿、蓝，乃至黑色，当然，也有白色的，而水晶大多是无色透明的，含杂质时，才得到紫水晶或墨晶等。



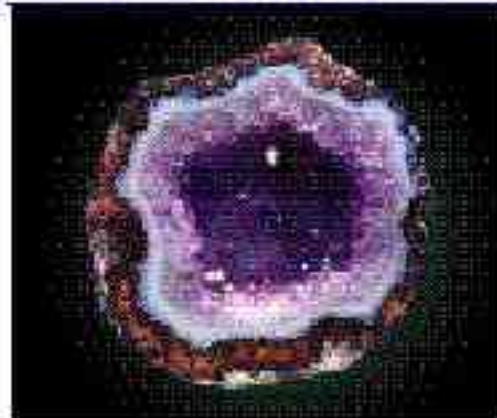
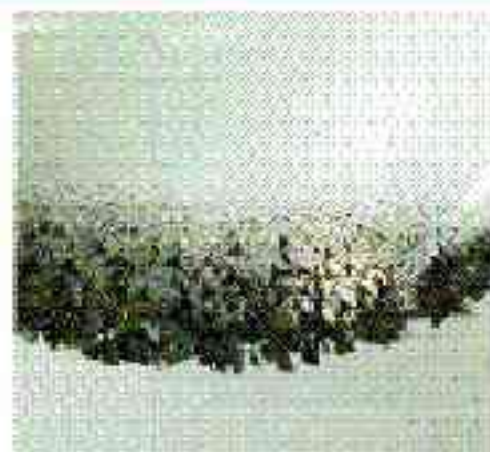


图 3-1 天然水晶球里的玛瑙和水晶

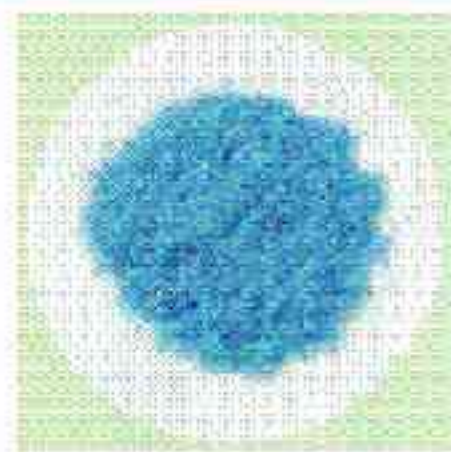
得到晶体一般有三条途径：(1) 熔融态物质凝固；(2) 气态物质冷却不经液态直接凝固(凝华)；(3) 溶质从溶液中析出。下面是三个典型例子：



从熔融态结晶出来的硫晶体



凝华得到的碘



从硫酸铜饱和溶液中析出的硫酸铜晶体

图 3-2 经不同途径得到的晶体

### 实验 3-1

在一个小烧杯里加入少量碘，用一个表面皿盖在小烧杯上，并在表面皿上加少量冷水。把小烧杯放在石棉网上加热，观察实验现象。

许多固体粉末用肉眼看不到晶体外形，但在光学显微镜或电子显微镜下可观察到规则的晶体外形。这充分证明固体粉末仍是晶体，只因晶粒太小，肉眼看不到而已。



$K_2Cr_2O_7$  晶体



$KNO_3$  晶体



尿素晶体

图 3-3 某些晶体的显微照片



本质上，晶体的自范性是晶体中粒子在微观空间里呈现周期性的有序排列的宏观表象。相反，非晶体中粒子的排列则相对无序，因而无自范性（如图 3-4）。

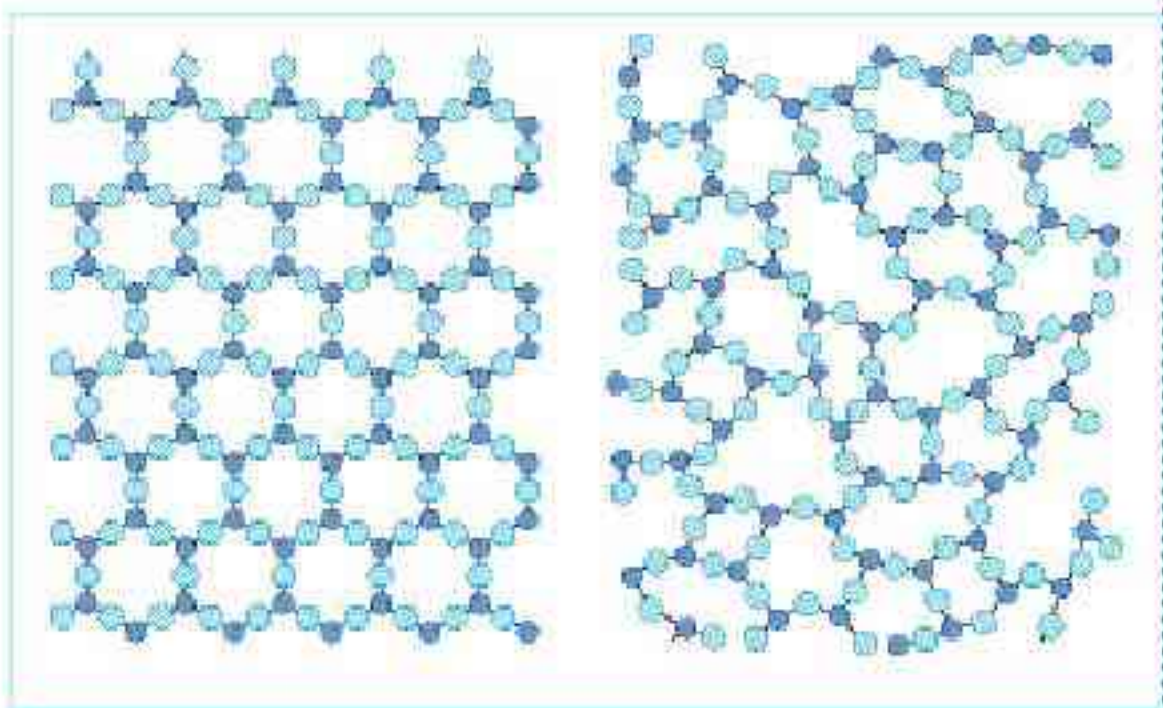


图 3-4 晶体  $\text{SiO}_2$  和非晶体  $\text{SiO}_2$  的投影示意图

晶体的特点并不仅限于外形和内部质点排列的高度有序性，它们的许多物理性质，如强度、导热性、光学性质等，常常会表现出各向异性。这种情况很像人们在观察大幅图案画时的视觉感受，对不同的图案画的感受当然是不同的，而对于同一幅图案画来说，由不同的方向审视时，也会产生不同的感受。所以，晶体的某些物理性质的各向异性同样反映了晶体内部质点排列的有序性，而且通过这些性质可以了解晶体的内部排列与结构的一些信息。而非晶体则不具有物理性质各向异性的特点。

考察固体的某些性质，如熔点，可以间接地确定某一固体是否晶体，因为晶体的熔点较固定，而非晶体则没有固定的熔点。然而，区分晶体和非晶体最可靠的科学方法是对固体进行 X-射线衍射实验，有兴趣的同学可以阅读相关的科学视野。

### 学与问

1. 某同学在网站上找到一张玻璃的结构示意图如图 3-5 所示，这张图说明玻璃是不是晶体？为什么？
2. 根据晶体物理性质的各向异性的特点，人们很容易识别用玻璃仿造的假宝石。你能列举出一些可能有效的方法鉴别假宝石吗？



图 3-5 玻璃的结构示意图



研究晶体最常用的仪器是 X-射线衍射仪。当单一波长的 X-射线通过晶体时，会在记录仪上看到分立的斑点或者谱线，而在同一条件下摄取的非晶体图谱中却看不到分立的斑点或明锐的谱线。例如，石英玻璃（非晶态二氧化硅）和水晶（晶态二氧化硅）研成粉末摄取的 X-射线衍射图谱是不同的（如图 3-6）。

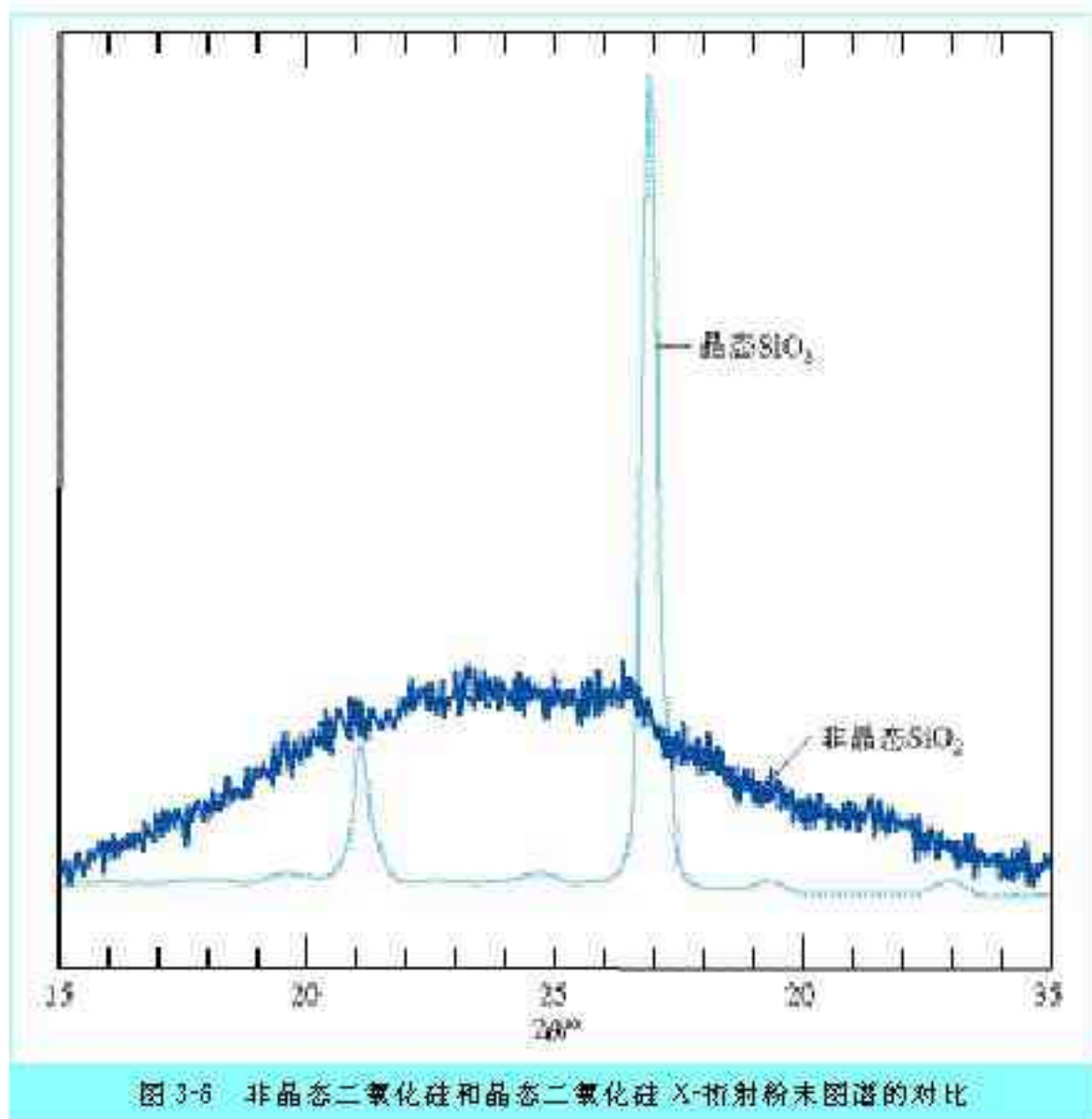


图 3-6 非晶态二氧化硅和晶态二氧化硅 X-射线粉末图谱的对比

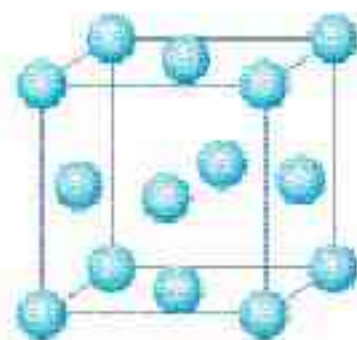
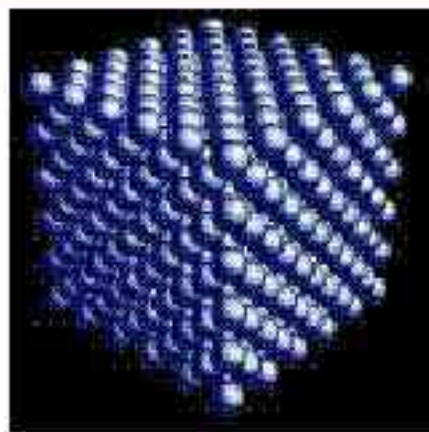
## 二、晶胞

为了描述晶体在微观空间里原子的排列，无须画出千千万万个原子，只需在晶体微观空间里取出一个基本单元即可。这种描述晶体结构的基本单元叫做晶胞。可用蜂巢和蜂室的关系比喻晶体和晶胞的关系（如图 3-7）。

一般来说，晶胞都是平行六面体。整块晶体可以看作是数量巨大的晶胞“无隙并置”而成；所谓“无隙”，是指相邻晶胞之间没有任何间隙；所谓“并置”，是指所有晶胞都是平行排列的，取向相同。例如，图 3-7 的右图是金属铜的一个晶胞。它是一个立方体，含 4 个铜原子。这张图里不是有 14 个

晶胞 unit cell





铜晶体

铜晶胞

图 3-7 晶体与晶胞的关系正好比蜂巢与蜂室的关系

原子吗？怎么说一个晶胞只含4个铜原子呢？原来，我们在观察晶胞图时，千万不能忘记，晶胞只是晶体微观空间里的一个基本单元，在它的上下左右前后无隙并置地排列着无数晶胞，而且所有晶胞的形状及其内部的原子种类、个数及几何排列是完全相同的。因而，晶胞的顶角原子是8个晶胞共用的，晶胞棱上的原子是4个晶胞共用的，晶胞面上的原子是两个晶胞共用的(如图3-8)。

因此，金属铜的一个晶胞的原子数 =  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

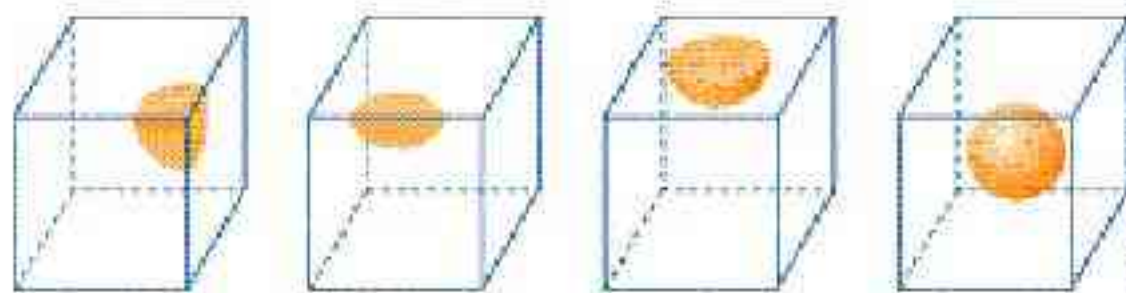


图 3-8 原子在晶胞的顶角、棱、面上以及晶胞内时，一个晶胞平均占有的原子

## 学与问

图3-9依次是金属钠(Na)、金属锌(Zn)、碘(I<sub>2</sub>)、金刚石(C)晶胞的示意图，数一数，它们分别平均含几个原子？

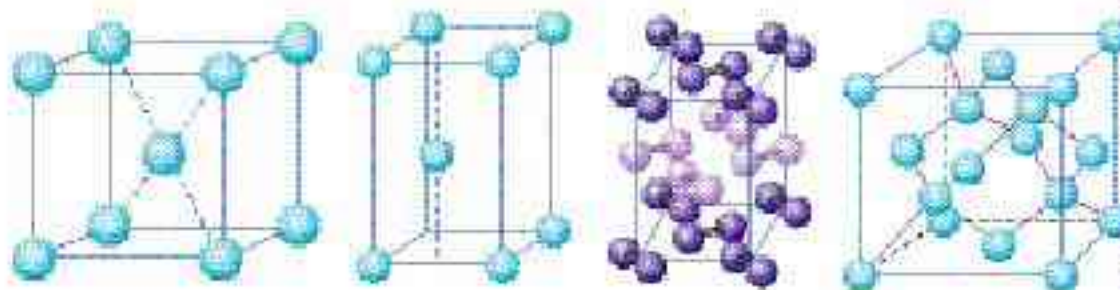
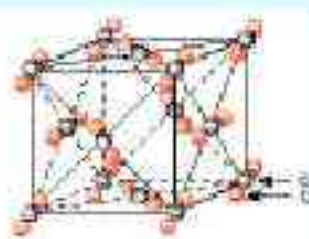
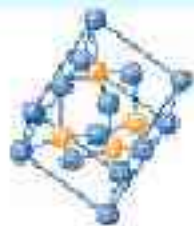


图 3-9 钠、锌、碘、金刚石晶胞示意图



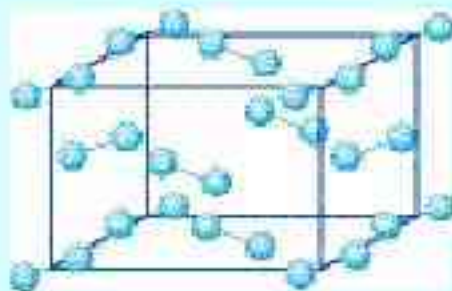


1. 指出晶体与玻璃体的本质差别。
2. 区分晶体和非晶体最科学的方法是什么?
3. 下图的晶胞中各有几个原子?



( $\text{CO}_2$ 晶胞)

- \* d. 观察与思考: 下图的碘晶体中碘分子的排列有几种不同的方向?





分子晶体 molecular crystal

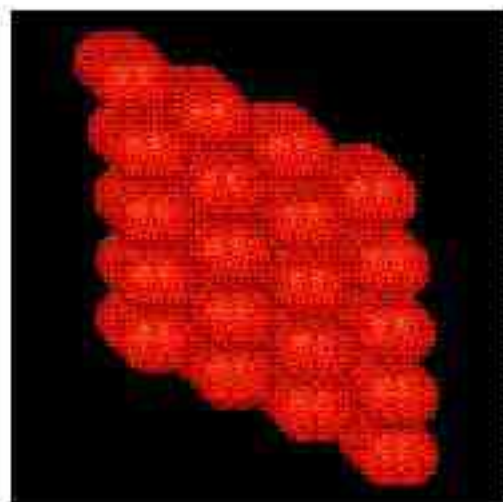
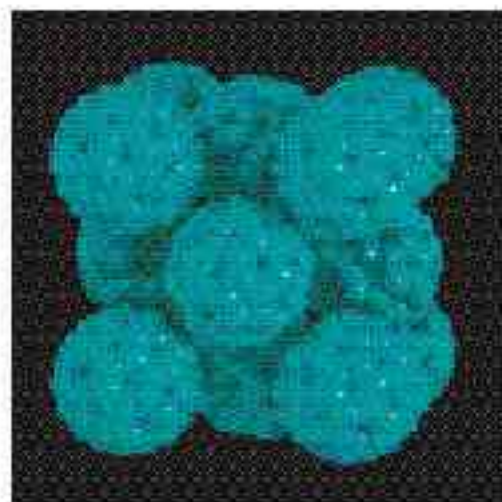
## 一、分子晶体

只含分子的晶体称为分子晶体。例如，图 3-9 的碘晶体只含  $I_2$  分子，属于分子晶体。在分子晶体中，分子内的原子间以共价键结合，而相邻分子靠分子间作用力相互吸引。分子晶体有低熔点、升华的特性。另外，你也不难理解分子晶体的硬度很小了。

表 3-2 某些分子晶体的熔点

分子晶体	氧	氮	白磷	水
熔点/ $^{\circ}C$	-218.3	-210.1	44.2	0
分子晶体	硫化氢	甲烷	乙酸	尿素
熔点/ $^{\circ}C$	-85.6	-182.5	16.7	132.7

哪些晶体属于分子晶体呢？较典型的分子晶体有：(1) 所有非金属氢化物，如水、硫化氢、氨、氯化氢、甲烷，等等；(2) 部分非金属单质，如卤素( $X_2$ ) (如图 3-9 的碘)、氧( $O_2$ ) (如图 3-10)、硫( $S_8$ )、氮( $N_2$ )、白磷( $P_4$ )、碳 60( $C_{60}$ ) (如图 3-10)，等等；(3) 部分非金属氧化物，如  $CO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $P_2O_{10}$ 、 $SO_2$ ，等等；(4) 几乎所有的酸 (而碱和盐则是离子晶体，详见第 4 节)；(5) 绝大多数有机物的晶体。

氧( $O_2$ )的晶体结构

碳 60 的晶胞

图 3-10 氧( $O_2$ )和碳 60( $C_{60}$ )是分子晶体



大多数分子晶体的结构有如下特征：如果分子间作用力只是范德华力，若以一个分子为中心，其周围通常可以有12个紧邻的分子，如图3-10的 $O_2$ 和 $C_{60}$ ，分子晶体的这一特征称为分子密堆积。然而，分子间还有其他作用力的分子晶体，如我们最熟悉的冰，水分子之间的主要作用力是氢键（当然也存在范德华力），从图3-11可见，在冰的晶体中，每个水分子周围只有4个紧邻的水分子。尽管氢键比共价键弱得多，不属于化学键，却跟共价键一样具有方向性，即氢键的存在迫使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的4个相邻水分子相互吸引。这一排列使冰晶体中的水分子的空间利用率不高，留有相当大的空隙。当冰刚刚融化为液态水时，热运动使冰的结构部分解体，水分子间的空隙减小，密度反而增大，超过 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，才由于热运动加剧，分子间距离加大，密度渐渐减小。

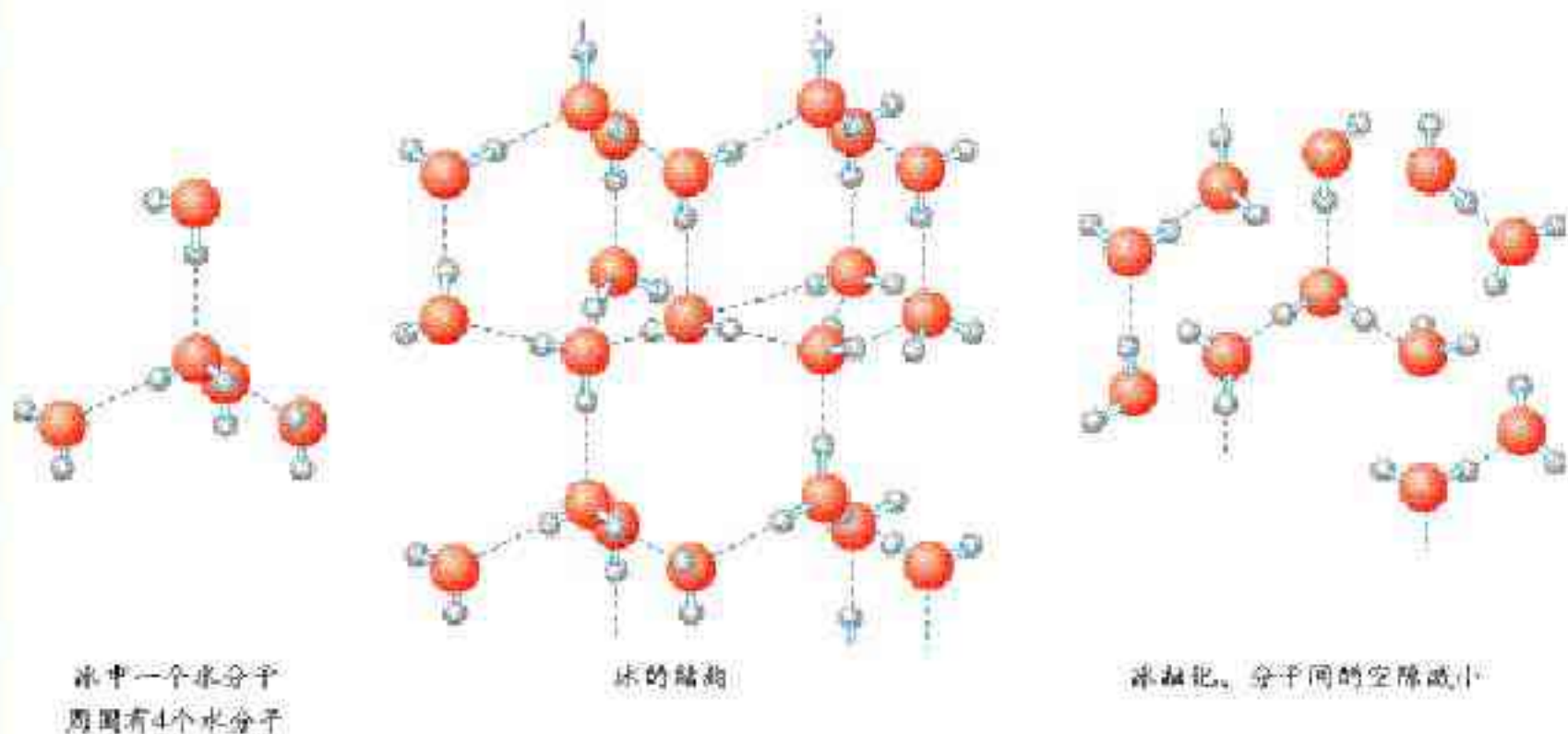


图3-11 冰和液态水的结构对比（虚线是氢键）

有一种晶体叫做干冰，是 $CO_2$ 的晶体，切不要以为也是 $H_2O$ ！干冰的外观很像冰，硬度也跟冰相似，而熔点却比冰低得多，在常压下极易升华。而且，由于干冰中的 $CO_2$ 分子之间只存在范德华力不存在氢键，一个分子周围有12个紧邻分子（如图3-12），密度比冰的高。干冰在工业上广泛用作制冷剂。



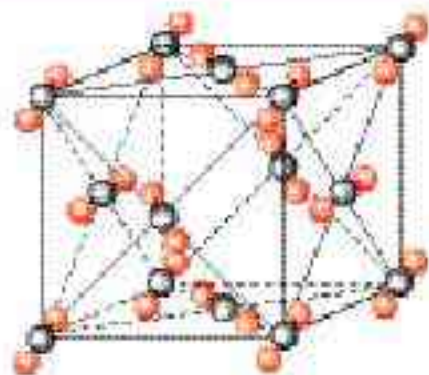


图 3-12 干冰及其晶胞

### 资料卡片

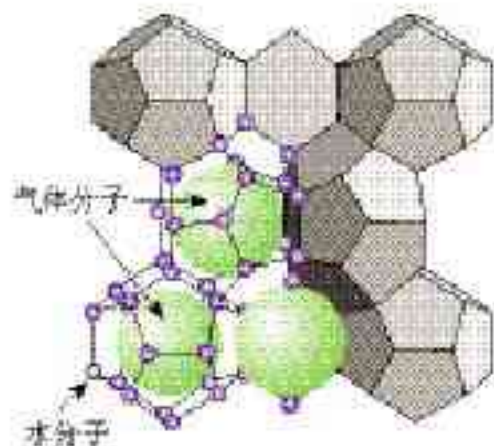
取两块大小相同的干冰，在一块干冰中央挖一个小穴，撒入一些镁粉，用红热的铁棒把镁点燃，将另一块干冰盖上，你会看到镁粉在干冰内继续燃烧，像冰灯中装进一个电灯泡一样，发出耀眼的白光。

这个实验不但证明金属镁可以跟二氧化碳反应 ( $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$ )，而且也说明了干冰易升华的特性。

## 科学视野

### 天然气水合物——一种潜在的能源

许多气体可以与水形成水合物晶体。最早发现这类水合物晶体的是 19 世纪初的英国化学家戴维，他发现氯可形成化学式为  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的水合物晶体。20 世纪末，科学家发现海底存在大量天然气水合物晶体。这种晶体的主要气体成分是甲烷，因而又称甲烷水合物。它的外形像冰，而且在常温常压下会迅速分解释放出可燃的甲烷，因而又称“可燃冰”。



天然气分子藏在水分子笼内



水分子笼是多种多样的

图 3-13 天然气水合物



在天然气水合物晶体中，有甲烷、乙烷、氮气、氧气、二氧化碳、硫化氢、稀有气体等，它们在水合物晶体里是装在以氢键相连的几个水分子构成的笼内，因而又称笼状化合物（如图 3-13 左）。天然气水合物晶体中的水分子笼是多种多样的（如图 3-13 右）。

假设天然气水合物的水笼里装的都是甲烷，理想的甲烷水合物的化学式为  $8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ，相当于物质的量比为  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5.74$ 。把甲烷水合物从海底提升到海平面，每  $1\text{ m}^3$  固体可释放  $164\text{ m}^3$ （标准状况）甲烷气体。海底天然气水合物的密度与冰的密度十分接近，约  $0.92 \sim 0.93\text{ g/cm}^3$ ，用这个数据进行理论推算可知，甲烷分子并没有完全占据可被占据的笼穴，只占满图 3-13 中所示笼穴的  $70\% \sim 90\%$ 。

估计全球的海底和冰川底部共计有  $1 \times 10^{23}\text{ t}$  藏在天然气水合物中的天然气，总量超过煤、石油和天然气等化石燃料的总和，是巨大的潜在能源。

## 二、原子晶体

有的晶体的微观空间里没有分子，原子晶体就是其中之一。在原子晶体里，所有原子都以共价键相互结合，整块晶体是一个三维的共价键网状结构，是一个“巨分子”，又称共价晶体。

金刚石是典型的原子晶体。天然金刚石的单一晶体经常呈现规则多面体的外形，从这种外形（如图 3-14）就可以想象，在金刚石晶体中，每个碳原子以四个共价单键对称地与相邻的 4 个碳原子结合， $\text{C}-\text{C}-\text{C}$  夹角为  $109^\circ 28'$ ，即金刚石中的碳取  $\text{sp}^3$  杂化轨道形成共价键。

金刚石里的  $\text{C}-\text{C}$  共价键的键长 ( $154\text{ pm}$ ) 很短，键能 ( $347.7\text{ kJ/mol}$ ) 很大，这一结构使金刚石在所有已知晶体中硬度最大，而且熔点 ( $>3\,550\text{ }^\circ\text{C}$ ) 也很高。高硬度、高熔点是原子晶体的特性。

原子晶体（共价晶体）

covalent crystal

金刚石 diamond

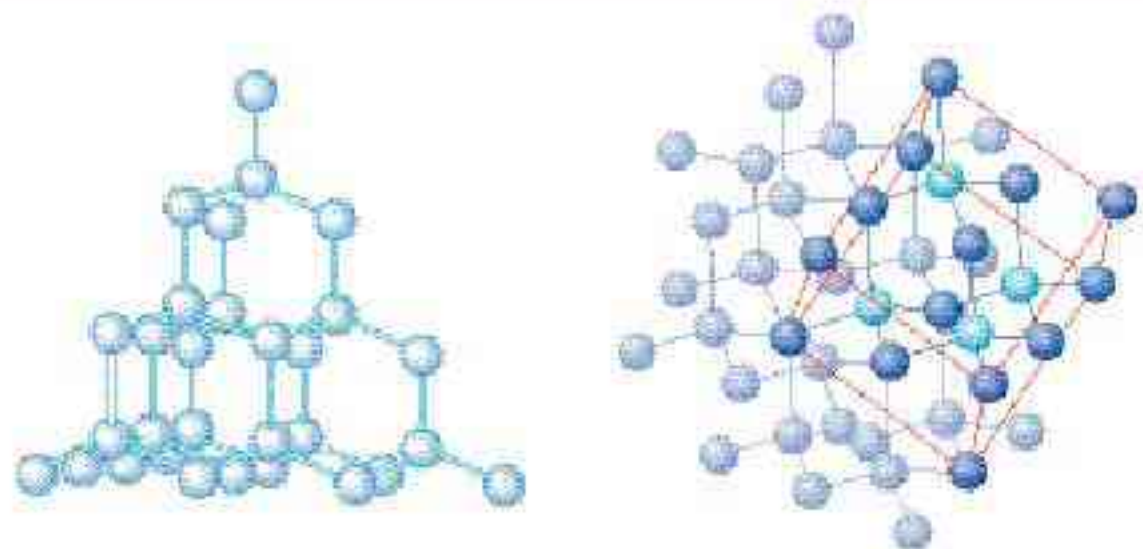


图 3-14 金刚石的多面体外形、晶体结构和晶胞示意图



自然界里有许多矿物和岩石，化学式都是  $\text{SiO}_2$ ，也是典型的原子晶体。 $\text{SiO}_2$  具有许多重要用途，是制造水泥、玻璃、人造宝石、单晶硅、硅光电池、芯片和光导纤维的原料。



单晶硅



单晶硅制作的芯片



硅光太阳能电池



二氧化硅光纤纤芯

图 3-15 以  $\text{SiO}_2$  为原料制造的高科技产品

哪些晶体属于原子晶体呢？常见的原子晶体还有：(1) 某些非金属单质，如硼 (B)、硅 (Si) 和锗 (Ge) 等；(2) 某些非金属化合物，如碳化硅 (SiC，俗称金刚砂)、氮化硼 (BN) 等；(3) 某些氧化物，如氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等。

## 学 与 问

1. 怎样从原子结构的角度理解金刚石、硅和锗的熔点和硬度依次下降？
2. “具有共价键的晶体叫做原子晶体”。这种说法对吗？为什么？

## 资料卡片

表 3-3 某些原子晶体的熔点和硬度

原子晶体	金刚石	氮化硼	碳化硅	氧化铝	石英	硅	锗
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	3 900	3 000	2 700	2 030	1 710	1 410	1 211
硬度 <sup>~</sup>	10	9.5	9.5	9	7	6.5	6.0

<sup>~</sup>硬度是衡量固体软硬程度的指标。硬度有不同的标度，最普通的硬度标度是划痕硬度，即摩氏硬度，以固体互相刻划时出现刻痕的固体的硬度较低。金刚石不能被任何天然矿物刻划出刻痕，因而是最硬的。以金刚石的硬度为 10，以另 9 种天然矿物为代表，可将摩氏硬度分为十度，即：

硬度的代表物质	金刚石	刚玉	黄玉	石英	正长石	磷灰石	萤石	方解石	石膏	滑石
摩氏硬度	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

应当指出，硬度大的物质不一定经得起锤击，如金刚石硬度最大，却很容易经锤击而破碎。物质经受锤击的性质属于延展性。由于原子晶体中的共价键具有方向性，当受到大的外力作用会发生原子错位而断裂。你要是有粒钻石，切不要用锤子砸哟！



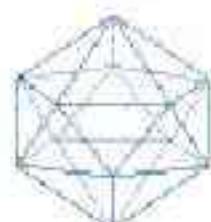
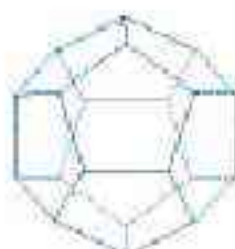
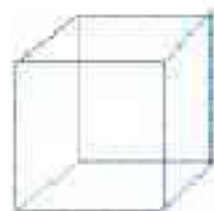


图 3-16 钻石照片与天然金刚石单晶的多面体外形

人类把天然金刚石当作宝石珍藏已有三千余年的历史。经过琢磨的金刚石称为钻石，透光度高，纯净的金刚石无色透明，含杂质则呈蓝、黄、棕、绿、黑等色。习惯上钻石的质量按克拉计算(1克拉等于200 mg)，超过10克拉就被视为珍品，至今最大的金刚石是“非洲之星”，发现于1906年，质量为3 025克拉。我国发现的最大金刚石是281.25克拉的“金鸡钻”(发现于1937年)，被日本侵略者掠去，至今下落不明。

## 2. 天然金刚石的形成

用同位素断代实验证实，所有的天然金刚石至少已有9亿9千万岁了，其中许多甚至已达32亿岁！天然金刚石是在离地表100~200 km深的地幔中形成的。在那里，温度约为900~1 300 °C，压力约为 $4.5 \times 10^9 \sim 6.0 \times 10^9$  Pa。天然金刚石是火山爆发带到地表来的。火山爆发时形成的岩浆是传输金刚石的介质，它冷却形成的岩石即富含金刚石的“金伯利岩”。在1989年，有人估算出，携带金刚石的金伯利岩浆的上升速度为每小时10~30 km，在离地面几千米时的速度甚至高达每小时数百千米！图3-17是一个模拟金伯利岩浆携带金刚石上升到地面的有趣软件运行时抓拍的连续动画中的几幅。

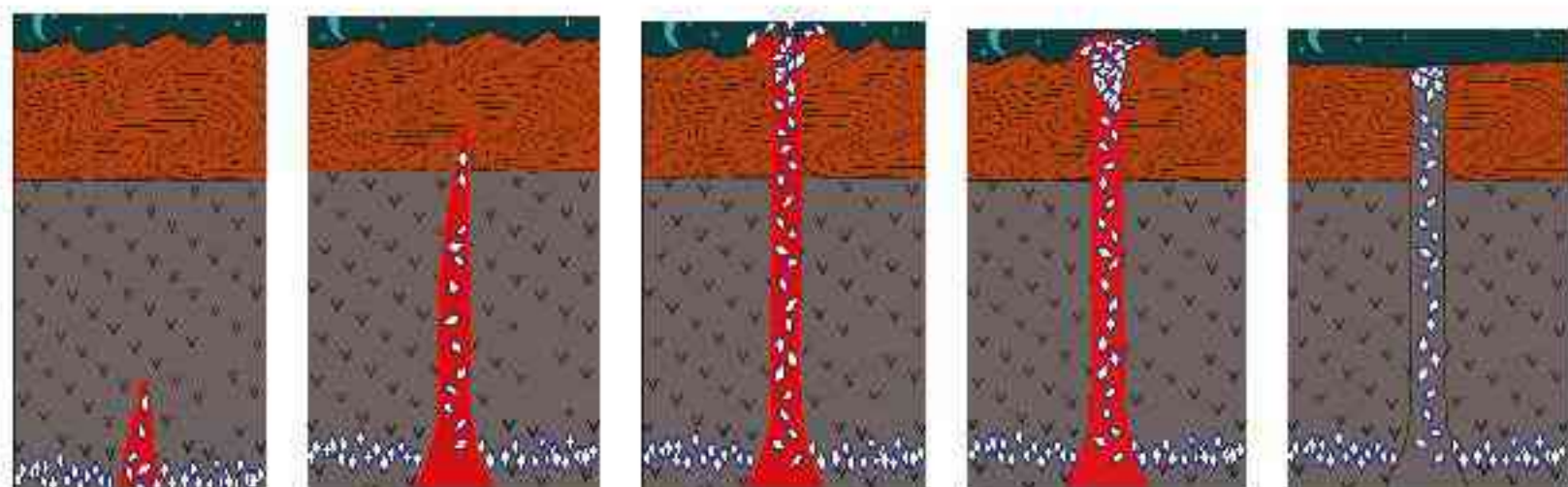


图 3-17 火山岩浆把金刚石从地幔深处输送到地表并冷却成金伯利岩



图 3-17 中金刚石的大小被大大夸张了，其实，金伯利岩中金刚石的量是极其稀少的。据统计，平均每 1 000 kg 金伯利岩中只有 5 g 金刚石，而且其中 80% 只能用于工业（如制作钻头、磨料等），不能用于磨制钻石，而品质上乘的钻石就更少了。

### 3. 金刚石的人工合成

#### (1) 高压合成

人工合成金刚石的探索始于 19 世纪末，直到 20 世纪 50 年代，在理论上论证了合成金刚石需要的高压高温条件，才逐渐从实验探索发展成为大规模的工业生产。高压合成金刚石的原料是廉价的石墨。用高压釜施加高温高压并加入金属镍等金属催化剂，石墨可转化为金刚石（如图 3-18）。此外，也可借爆炸产生的高温高压合成，但后者得到的金刚石颗粒细小，只能用作磨料。1999 年我国人造金刚石的产量约为 8 亿克拉。然而，廉价而大量地合成宝石级的金刚石仍是一个人类尚未攻克的难题。

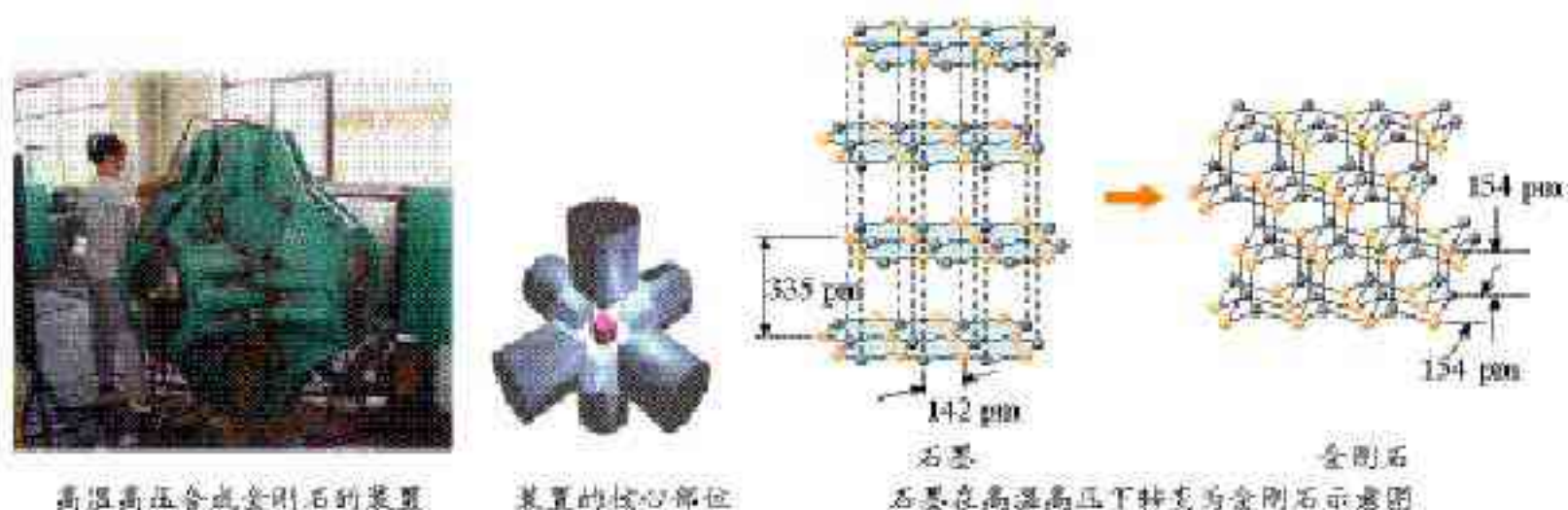


图 3-18 高温高压合成金刚石

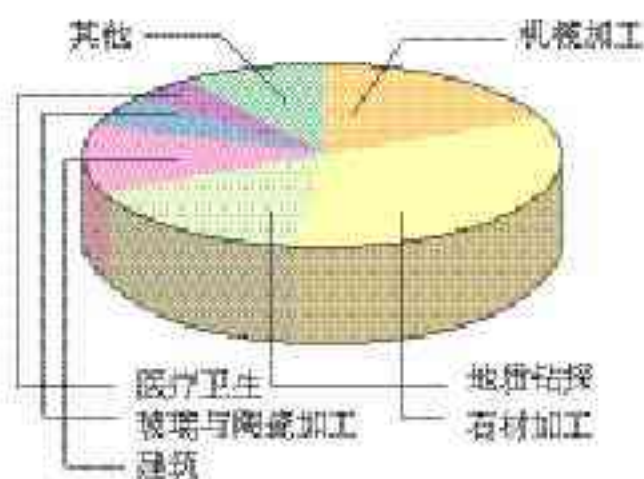


图 3-19 合成金刚石的应用领域

#### (2) 低压合成

20 世纪 80 年代人们发现，甲烷等简单的碳氢化合物跟大量氢气混合，在微波炉里形成低温低压的等离子体在硅等基质上沉积，能得到颗粒微小的金刚石的薄膜，具有潜在应用价值。此法的出现震惊世人，对人类科学思维取向有深刻启示。



## 英汉对照阅读

1772年，天才的法国化学家安东尼奥·拉瓦锡在一个密封的容器里燃烧了金刚石（约150 mg）。金刚石并不容易燃烧，因此拉瓦锡利用了置于日光下的大凸透镜提供的高热。通过对燃烧产生的气体的简单分析，拉瓦锡确认生成的气体就是我们现在知道的 $\text{CO}_2$ 。此外，当150 mg以焦炭形式存在的无定形碳燃烧时，产生了同量同种气体。由此，拉瓦锡得出结论：焦炭和金刚石是同一种东西。然而，拉瓦锡很不愿意发表这一既有悖常理又不合直觉的结论。过了20多年后，拉瓦锡的结论才得到英国化学家 Tennant 的验证。

In 1772 a talented French chemist, Antoine Lavoisier, burned diamond (ca. 150 milligrams) in a sealed container. Diamonds do not burn readily, so Lavoisier used the high heat provided by a large lens placed in the sunlight. By a simple analysis of the gases produced by burning, Lavoisier determined that the gas we now know as  $\text{CO}_2$  was produced. Furthermore, the same amount of this gas was produced when 150 milligrams of amorphous carbon in the form of charcoal was burned. Thus, Lavoisier concluded that charcoal and diamond are the same. However Lavoisier was reluctant to publicize such a radical and counterintuitive result. It took more than 20 years before Lavoisier's conclusions were confirmed by Tennant, an English chemist.

## 习 题



1.  $\text{BBr}_3$  的熔点是  $-46\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\text{SiC}$  的熔点是  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据熔点分析， $\text{BBr}_3$  可能属于\_\_\_\_\_晶体， $\text{SiC}$  可能属于\_\_\_\_\_晶体。
2.  $\text{BN}$ （氮化硼）和  $\text{CO}_2$  分子中的化学键均为共价键， $\text{BN}$  的熔点高且硬度大，而  $\text{CO}_2$  的晶体干冰却松软而且极易升华。由此可判断， $\text{CO}_2$  是\_\_\_\_\_晶体，而  $\text{BN}$  可能是\_\_\_\_\_晶体。
3. 以表格的形式简要回答组成分子晶体、原子晶体的粒子各是什么？这些粒子通过什么键或作用力结合成晶体？
4. 有人说，冰属于原子晶体。这种错误说法的根源是什么？
5. 以下晶体是原子晶体还是分子晶体？  
金刚石 干冰 冰 硫黄  $\text{C}_{60}$  碘 石英 白磷( $\text{P}_4$ )  
苯甲酸 金刚砂( $\text{SiC}$ ) 稀有气体的晶体 氧的晶体 氮的晶体
6. 用黏土或橡皮泥和牙签等材料制作金刚石晶体模型。
- \* 7. 数一数，图 3-12 干冰晶体中一个二氧化碳分子周围有几个紧邻的二氧化碳分子。



### 一、金属键

在金属单质的晶体中，原子之间以金属键相互结合。

描述金属键本质的最简单理论是“电子气理论”。该理论把金属键描述为金属原子脱落下来的价电子形成遍布整块晶体的“电子气”，被所有原子所共用，从而把所有的金属原子维系在一起。由此可见，金属晶体跟原子晶体一样，是一种“巨分子”。金属键的强度差别很大。例如，金属钠的熔点较低、硬度较小，而钨是熔点最高、硬度最大的金属，这是由于形成的金属键强弱不同的缘故。

电子气理论还可以用来解释金属材料良好的延展性。当金属受到外力作用时，晶体中的各原子层就会发生相对滑动，但不会改变原来的排列方式（如图 3-21），而且弥漫在金属原子间的电子气可以起到类似轴承中滚珠之间润滑剂的作用，所以金属都有良好的延展性。当向金属晶体中掺入不同的金属或非金属原子时，就像在滚珠之间掺入了细小而坚硬的砂土或碎石一样，会使这种金属的延展性甚至硬度发生改变，这也是对金属材料形成合金以后性能发生改变的一种比较粗浅的解释。

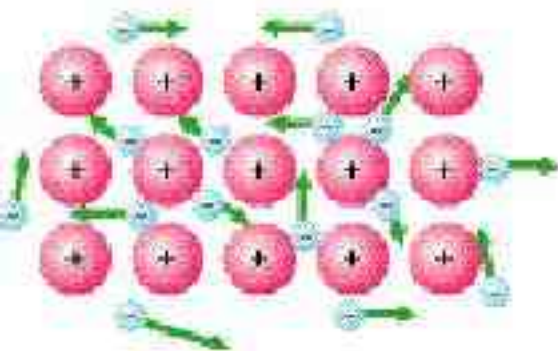


图 3-20 金属晶体的电子气理论示意图

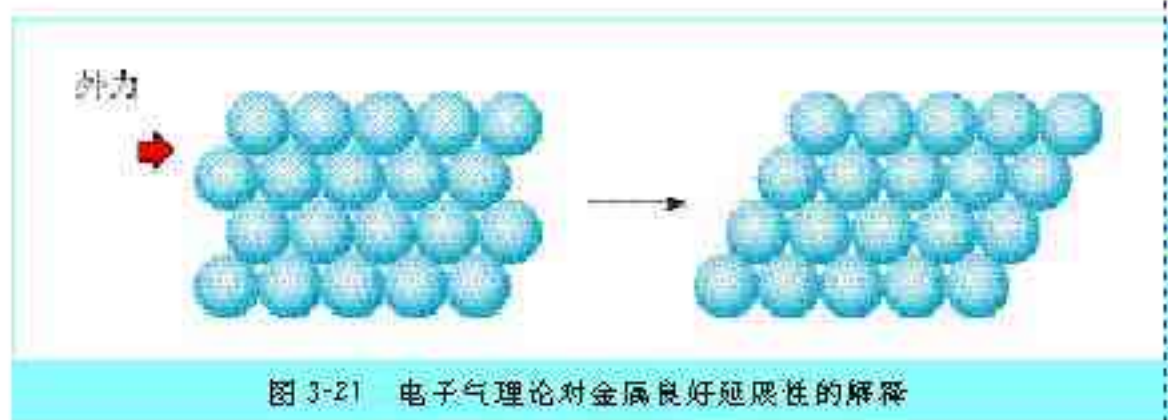


图 3-21 电子气理论对金属良好延展性的解释

电子气理论还十分形象地用电子气在电场中定向移动解释金属良好的导电性，用电子气中的自由电子在热的作用下与金属原子频繁碰撞解释金属的热导率随温度升高而降低的现象。

### 二、金属晶体的原子堆积模型

金属晶体中的原子可看成直径相等的球体。把它们放置在平面上（即二维空间里），可有两种方式，如图 3-22 所示。



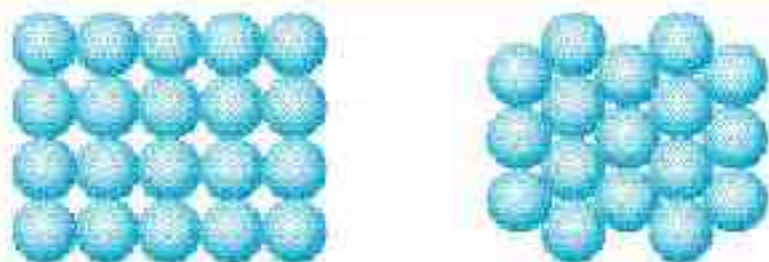


图 3-22 金属原子排列在平面上有两种放置方式——非密置层(左)和密置层(右)

金属原子在二维平面里放置得到的两种方式，配位数分别为 4 和 6，可分别称为非密置层和密置层。

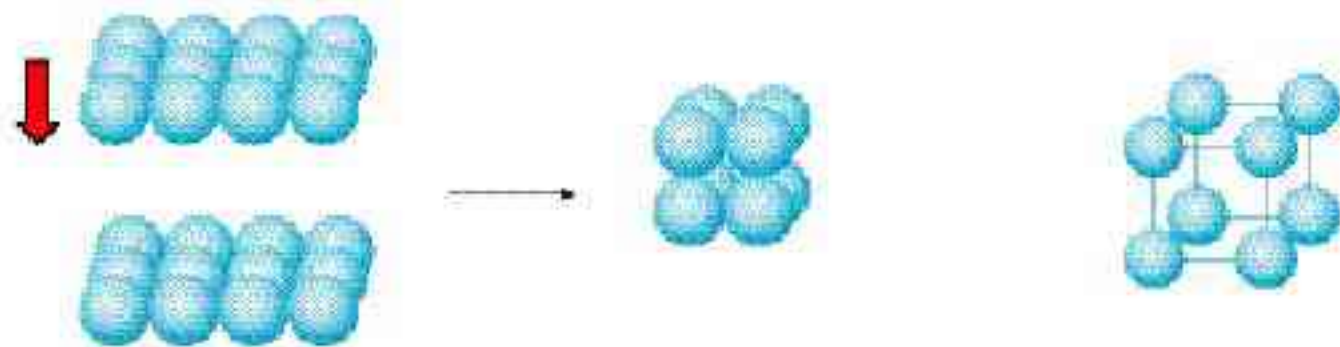
## 学与问

将直径相等的圆球放置在平面上，使球面紧密接触，除上面两种方式外，还有没有第三种方式？你不妨用实物（如用中药丸的蜡壳或玻璃球等）自己动手试一试。

金属晶体可看成金属原子在三维空间中堆积而成。金属原子堆积有如下 4 种基本模式。

### 1. 简单立方堆积

将非密置层一层一层地在三维空间里堆积，有两种方式：其中一种方式如图 3-23 所示。



相邻非密置层原子的原子核在同一直线上的堆积

为清晰起见，我们使金属原子不相接触，以便更好地观察这种堆积的晶胞（下同）

图 3-23 金属晶体的堆积方式——简单立方堆积

不难理解，这种堆积方式形成的晶胞是一个立方体，每个晶胞含 1 个原子，被称为简单立方堆积。这种堆积方式的空间利用率太低，只有金属钋(Po)采取这种堆积方式。

### 2. 钾型

非密置层的另一种堆积方式是将上层金属原子填入下层的金属原子形成的凹穴中，每层均照此堆积，如图 3-24 所示。

这种堆积方式的空间利用率显然比简单立方堆积的高多



了，许多金属是这种堆积方式，如碱金属，简称为钾型。

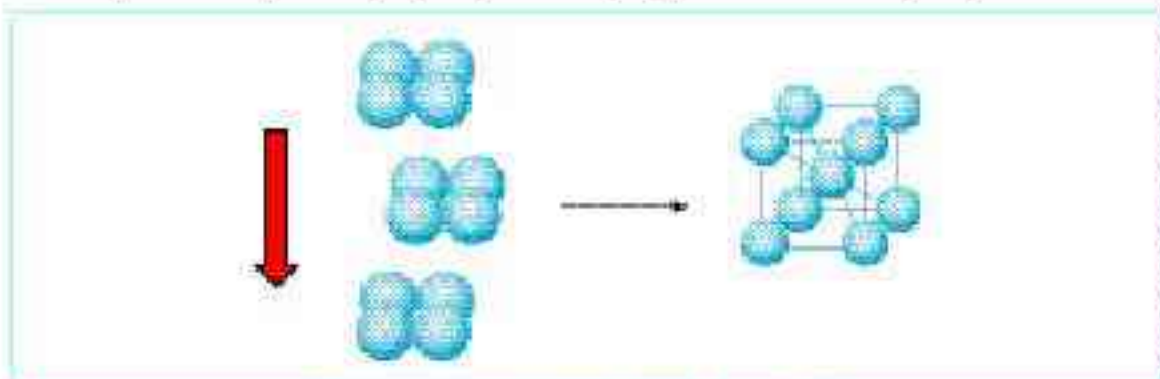


图 3-24 金属晶体的堆积方式——钾型

## 学与问

自己动手，把非密置层的小球黏合在一起，再一层一层地堆积起来，使相邻层的球紧密接触。试一试，除了上述两种堆积方式外，是否可能有第三种方式？

### 3. 镁型和铜型

密置层的原子按上述钾型堆积方式堆积，会得到两种基本堆积方式——镁型和铜型。镁型如图 3-25 左所示，按 ABABABAB……的方式堆积；铜型如图 3-25 右所示，按 ABCABCABC……的方式堆积。分别用代表性金属命名为镁型和铜型<sup>①</sup>，这两种堆积方式都是金属晶体的最密堆积，配位数均为 12，空间利用率均为 74%，但所得晶胞的形式不同。

<sup>①</sup> 钾型、镁型、铜型的通用英文缩写分别为 bcc、hcp、fcc。

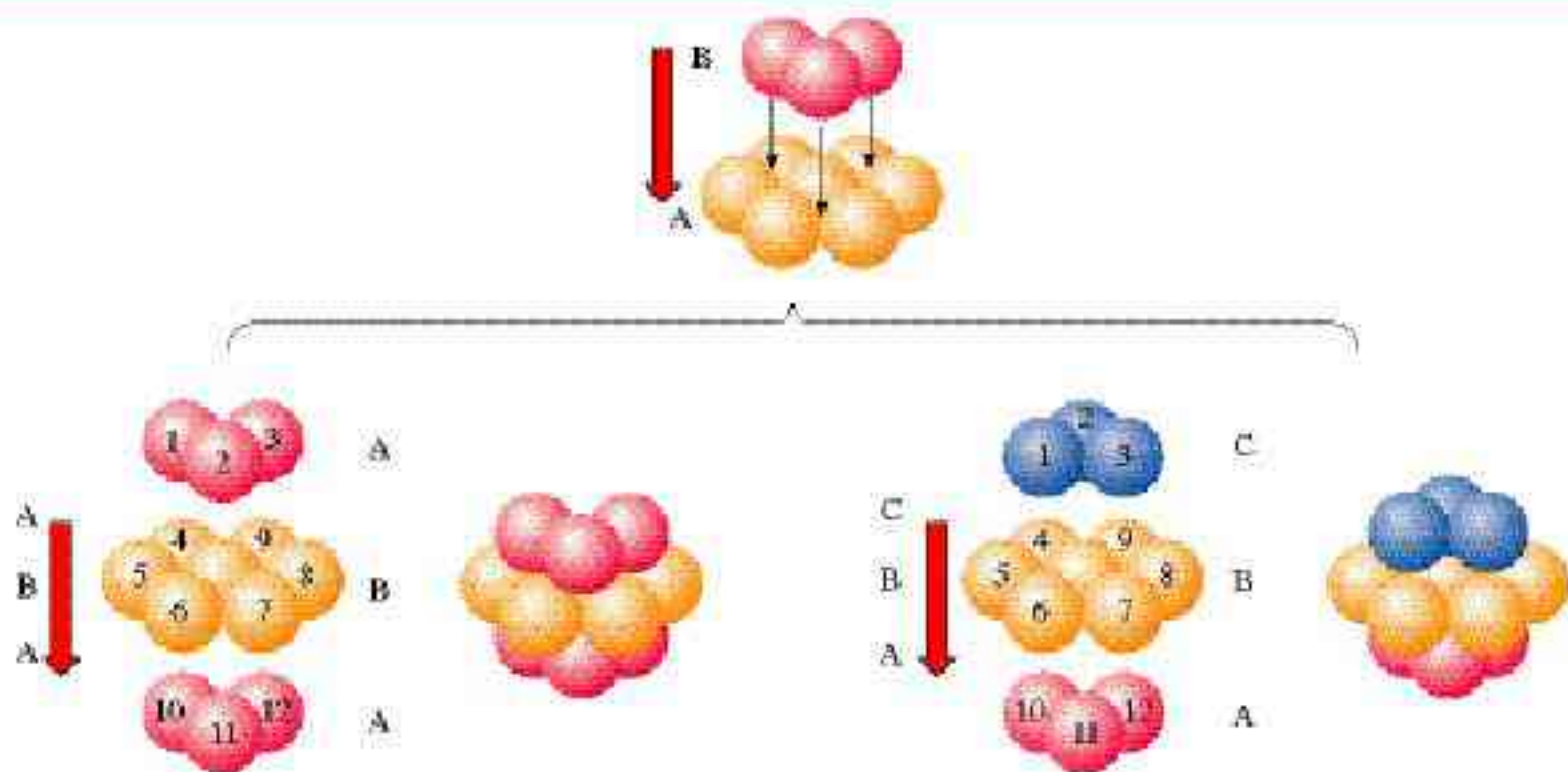






图 3-25 金属晶体的两种最密堆积方式——镁型和铜型



### 1. 金属晶体的四种堆积模型对比

堆积模型	采纳这种堆积的典型代表	空间利用率	配位数	晶胞
简单立方	Po(钋)	52%	6	
钾型(bcc)	Na, K, Fe	68%	8	
镁型(hcp)	Mg, Zn, Ti	74%	12	
铜型(ccp)	Cu, Ag, Au	74%	12	

### 2. 混合晶体

石墨不同于金刚石，它的碳原子不像金刚石的碳原子那样呈  $sp^3$  杂化，而是呈  $sp^2$  杂化，形成平面六元并环结构（如图 3-26 左），因此，石墨晶体是层状结构的，层内的碳原子的核间距为 142 pm，层间距离为 335 pm，说明层间没有化学键相连，是靠范德华力维系的（如图 3-26 中）；石墨的二维结构内，每个碳原子的配位数为 3，有一个未参与杂化的  $2p$  电子，它的原子轨道垂直于碳原子平面（如图 3-26 右）。

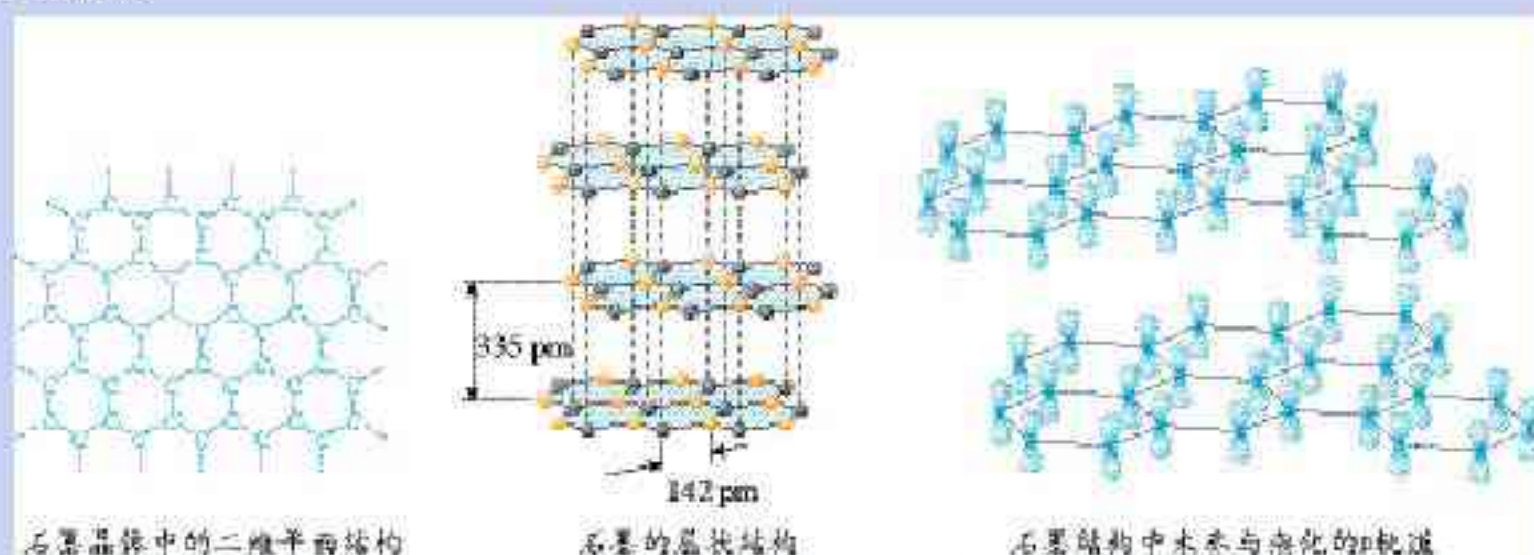


图 3-26 石墨的结构模型

由于所有的  $p$  轨道相互平行而且相互重叠，使  $p$  轨道中的电子可在整个碳原子平面中运动，因此，石墨像金属一样有金属键，有导电性，而且，由于相邻碳原子平面之间相隔较远，电子却不能从一个平面跳跃到另一个平面，所以石墨的导电性只能沿石墨平面的方向。总之，石墨晶体中，既有共价键，又有金属键，还有范德华力，不能简单地归属于其中任何一种晶体，是一种混合晶体。

石墨的例子说明，对事物的简单归类尽管条理鲜明，却可能只是概括了最典型的事实，遇到复杂的事物，仍然必须“具体事物具体分析”。这是学习科学应该遵循的基本原则。



自己动手，把密置层的小球黏合在一起，再一层一层地堆积起来，使上层球填入下层球的空隙中。仔细观察，镁型和钾型有何不同？



1. 金属的下列性质中，不能用金属的电子气理论加以解释的是（ ）。
  - A. 易导电
  - B. 易导热
  - C. 有延展性
  - D. 易锈蚀
2. 金属晶体的形成是因为晶体中存在（ ）。
  - A. 金属离子间的相互作用
  - B. 金属原子间的相互作用
  - C. 金属离子与自由电子间的相互作用
  - D. 自由电子间的相互作用
3. 金属能导电的原因是（ ）。
  - A. 金属晶体中金属阳离子与自由电子间的作用较弱
  - B. 金属晶体中的自由电子在外加电场作用下可发生定向移动
  - C. 金属晶体中的金属阳离子在外加电场作用下可发生定向移动
  - D. 金属晶体在外加电场作用下可失去电子
4. 什么是电子气理论？它怎样定性地解释金属晶体的延展性、导电性和导热性？
5. 有三种固态物质：Cu、Si、Ne。下列三种有关性质的叙述各适用于哪种物质？
  - (1) 由分子间作用力结合而成，熔点很低；
  - (2) 固体易导电，熔点在 1 000 ℃左右；
  - (3) 由共价键结合成网状晶体，熔点很高。
6. 用泥巴制成等径小球，或者搜集中药丸的石蜡球壳，制作金属晶体的钾型、铜型和镁型三种晶体的堆积模型和晶胞，并比较这三种典型金属晶体的配位数、原子的空间利用率、堆积方式和晶胞的区别。



# 4

## 离子晶体

### 一、离子晶体

离子晶体是由阳离子和阴离子通过离子键结合而成的晶体。离子晶体种类繁多，结构多样，图 3-27 给出了两种典型的离子晶体的晶胞。

离子晶体 ionic crystal  
配位数 coordination number

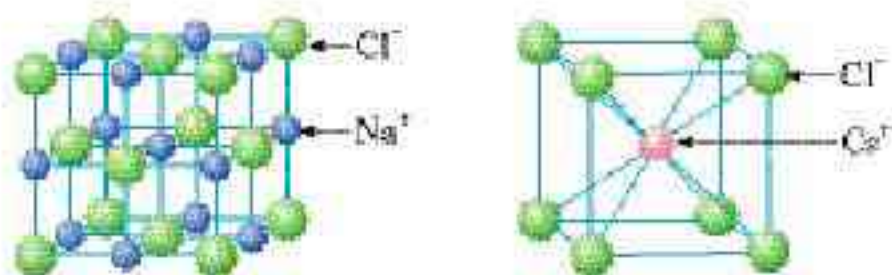


图 3-27 NaCl 和 CsCl 的晶胞

### 科学探究

1. 离子晶体中离子的配位数(缩写为 C, N)是指一个离子周围最邻近的异电性离子的数目。CsCl、NaCl 的阳离子和阴离子的比例都是 1:1, 同属 AB 型离子晶体。参考图 3-27、图 3-28, 数一数这两种离子晶体中阳离子和阴离子的配位数, 它们是否相等?

表 3-4 NaCl 和 CsCl 晶体中阴、阳离子的配位数

离子晶体	阴离子的配位数	阳离子的配位数
NaCl		
CsCl		

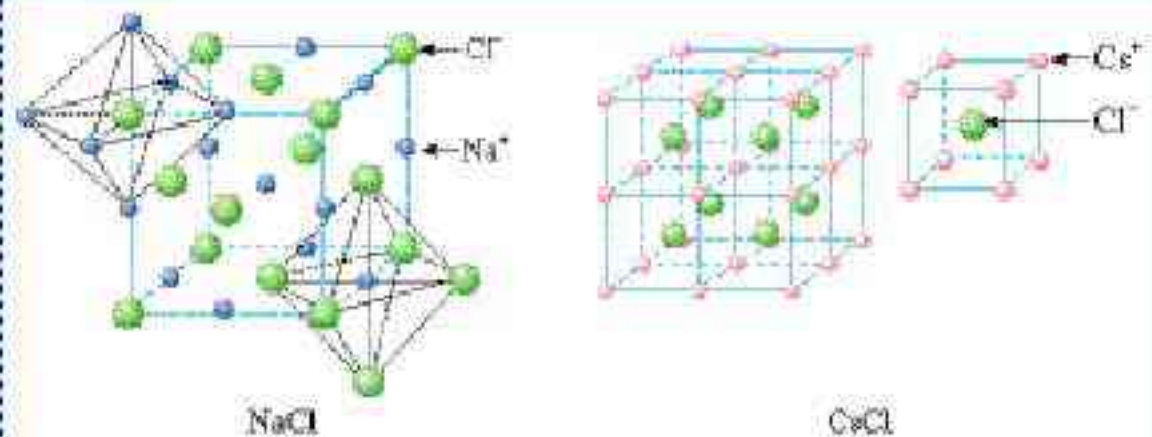


图 3-28 NaCl、CsCl 晶体中阴、阳离子的配位数



2. 你认为是什么因素决定了离子晶体中离子的配位数? 利用表 3-5 的数据进行计算, 把计算结果填入表 3-6, 可能有助于你推测为什么 NaCl、CsCl 晶体中离子的配位数不同。

表 3-5 几种离子的离子半径

离子	Na <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
离子半径/pm	95	169	181

表 3-6 NaCl、CsCl 中正、负离子半径比和配位数

NaCl	CsCl
$r_+/r_- =$	$r_+/r_- =$
C. N. = 6	C. N. = 8

显而易见, NaCl 和 CsCl 是两种不同类型的晶体结构。晶体中正负离子的半径比( $r_+/r_-$ )是决定离子晶体结构的重要因素, 简称几何因素。

上面两例中每种晶体的正负离子的配位数相同, 是由于正负离子电荷(绝对值)相同, 于是, 正负离子的个数相同, 结果导致正负离子配位数相等, 如在 NaCl 中, Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的配位数均为 6。如果正负离子的电荷不同, 正负离子的个数必定不相同, 结果, 正负离子的配位数就不会相同。这种正负离子的电荷比也是决定离子晶体结构的重要因素, 简称电荷因素。例如, 在 CaF<sub>2</sub> 晶体中, Ca<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup> 的电荷比(绝对值)是 2:1, Ca<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup> 的个数比是 1:2, 如图 3-29 所示。Ca<sup>2+</sup> 的配位数为 8, F<sup>-</sup> 的配位数为 4。此外, 离子晶体的结构类型还取决于离子键的纯粹程度(简称键性因素), 本书不予讨论。

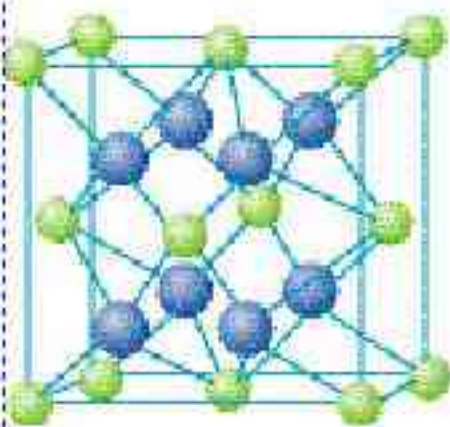


图 3-29 CaF<sub>2</sub> 的晶胞

在离子晶体中, 离子间存在着较强的离子键, 使离子晶体的硬度较大、难于压缩; 而且, 要使离子晶体由固态变成液态或气态, 需要较多的能量破坏这些较强的离子键。因此, 一般地说, 离子晶体具有较高的熔点和沸点, 如 NaCl 的熔点为 801 ℃, 沸点为 1 413 ℃; CsCl 的熔点为 645 ℃, 沸点为 1 290 ℃。

### 科学视野

我们讨论过的离子晶体中的离子都是单原子的, 其实, 含复杂离子的晶体更多, 如碳酸盐(MCO<sub>3</sub>)晶体中既有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 又有金属离子 M<sup>2+</sup>。



碳酸盐在一定温度下会发生分解，如大家熟悉的碳酸钙煅烧得到石灰(CaO)，这是由于碳酸钙受热，晶体中的碳酸根离子会发生分解，放出二氧化碳。实验证明，碳酸盐的阳离子不同，热分解的温度不同，如表 3-7 所示。

表 3-7 几种碳酸盐的热分解温度和阳离子半径

碳酸盐	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
热分解温度/℃	402	900	1 172	1 360
阳离子半径/pm	66	99	112	135

碳酸盐的热分解是由于晶体中的阳离子结合碳酸根离子中的氧离子，使碳酸根离子分解为二氧化碳分子的结果，可图解如下：

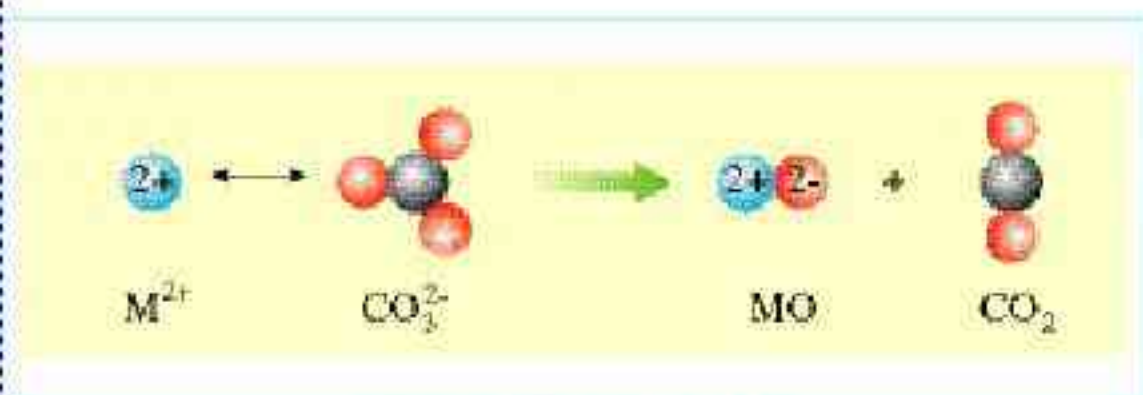


图 3-30 碳酸盐的热分解示意图

## 二、晶格能

最能反映离子晶体稳定性的数据是它们的晶格能。离子晶体的晶格能的定义是气态离子形成 1 摩离子晶体释放的能量，通常取正值，表 3-8 给出了某些离子晶体的晶格能数据。

表 3-8 某些离子晶体的晶格能/kJ·mol<sup>-1</sup>

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	1 036	853	807	757
Na <sup>+</sup>	923	786	747	704
K <sup>+</sup>	821	715	682	649
Cs <sup>+</sup>	785	689	660	630
Rb <sup>+</sup>	740	659	631	604

晶格能越大，形成的离子晶体越稳定，而且熔点越高，硬度越大，下表是一些例子。

晶格能 lattice energy



AB型 离子晶体	离子电荷 Z	晶格能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	摩氏硬度
NaF	1	923	993	3.2
NaCl	1	786	801	2.5
NaBr	1	747	747	<2.5
NaI	1	704	661	<2.5
MgO	2	3 791	2 852	6.5
CaO	2	3 401	2 614	4.5
SrO	2	3 223	2 430	3.5
BaO	2	3 054	1 918	3.3

## 科学视野

### 岩浆晶出规则与晶格能

火山喷出的岩浆是一种复杂的混合物，冷却时，许多矿物相继析出，简称“岩浆晶出”。实验证明，岩浆晶出的次序与晶格能的大小有关，如硫化物矿物（见表 3-9）。

表 3-9 硫化物矿物的晶出次序与晶格能

硫化物矿物	晶格能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	晶出次序
MoS <sub>2</sub>	2 345.2	↓ 先    后
FeS <sub>2</sub>	1 157.2	
ZnS	771.41	
PbS	670.0	
HgS	689.6	

硅酸盐从岩浆中晶出的次序也基本上与晶格能的大小有关，如表 3-10 所示。

表 3-10 硅酸盐和石英的晶出次序与晶格能

硅酸盐矿物 和石英	晶格能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	晶出次序
橄榄石	$4.4 \times 10^3$	↓ 先    后
辉石	$4.1 \times 10^3$	
角闪石	$3.8 \times 10^3$	
云母	$3.8 \times 10^3$	
长石	$2.4 \times 10^3$	
石英	$2.6 \times 10^3$	

石英总是在各种硅酸盐析出后才晶出，其主要原因就是它的晶格能较小。此外，也与它不容易在岩浆中达到饱和浓度有关，只有当各种金属离子以硅酸盐形式析出后，石英的浓度才达到饱和。



矿物从岩浆中先后结晶的规律被称为岩浆晶出规则，是由美国矿物学家鲍文(N. L. Bowen)在1922年首先提出的。晶体从岩浆析晶难易不仅跟岩浆的组成有关，而且也与析出晶体的晶格能大小有关：晶格能高的晶体熔点较高，更容易在岩浆冷却过程中先结晶。鲍文提出的析晶规律被二十世纪发展起来的实验地质学的大量实验事实所证明，鲍文因而被推崇为实验地质学的先驱。



图 3-31 下泻并结晶中的火山岩浆

## 习 题

- 下列物质中，含有共价键的离子晶体是 ( )。
 

A. KBr                      B. NaOH                      C. HCl                      D. I<sub>2</sub>
- 下列各物质的晶体中，晶体类型相同的是 ( )。
 

A. O<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>              B. NaI 和 I<sub>2</sub>              C. CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O              D. CCl<sub>4</sub> 和 NaCl
- 下列性质中，可以较充分说明某晶体是离子晶体的是 ( )。
 

A. 具有较高的熔点                      B. 固态不导电，水溶液能导电  
C. 可溶于水                      D. 固态不导电，熔融状态能导电
- 氯化钠和氯化铯的化学式可用同一通式(AB型)表示，但晶体结构却不相同，应如何解释？
- 按构成晶体的结构粒子和粒子间作用力的不同，将以下晶体进行分类：  
氯化铯、石英(SiO<sub>2</sub>)、金刚砂(SiC)、水、苯酚(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)、铁、氯酸钾、高锰酸钾
- 比较分子晶体、原子晶体、离子晶体、金属晶体的结构粒子、粒子间作用力的区别。
- 离子晶体如食盐，很脆，经不起锤击；原子晶体如石英，同样很脆，也经不起锤击，然而食盐和石英的摩氏硬度却相差极大，应如何解释？
- 如何理解下面三种氯化物的晶格能的递变？

	晶格能 / kJ · mol <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	923
Mg <sup>2+</sup>	2 957
Al <sup>3+</sup>	5 492



## 归纳与整理

一、晶体和非晶体的差异：\_\_\_\_\_。

晶胞是\_\_\_\_\_。

二、“电子气理论”把金属键描述为\_\_\_\_\_。

三、金属原子有四种基本堆积模型，分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

四、完成下表，对比四类晶体的结构特征和宏观性质。

	分子晶体	原子晶体	金属晶体	离子晶体
构成晶体的粒子				
晶体中粒子间作用力或化学键类型				
熔点和沸点				
硬度				
延展性				
导电性				
典型实例				







12. 怎样理解水的密度在 4℃ 时最大? 水的这一特殊性对生命的存在有什么重要意义?

13. 下表列出了钠的卤化物(NaX)和硅的卤化物(SiX<sub>4</sub>)的熔点:

NaX	NaF	NaCl	NaBr	NaI
熔点/℃	995	801	775	651
SiX <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SiBr <sub>4</sub>	SiI <sub>4</sub>
熔点/℃	-90.2	-70.4	5.2	120.5

从表中可以看出, 钠的卤化物的熔点比相应的硅的卤化物的熔点高很多, 请用所学知识简单解释。

\* 14. 利用互联网的搜索引擎, 搜索金刚石(diamond)、萤石(fluorite)、石英(quartz)、闪锌矿(zincblend)、岩盐(rock salt)等的图片。



## 开放性作业

说明：开放性作业是学习本书的总结，同学们独立或合作选择一个选题，完成作业，并在教师指导下举办一个面向全校的展览会。可供选择的选题如下：

- 选题1 登录 <http://www.kepu.com.cn/gb/earth/mineral/abc/abc101.html> 中国科普博览网站阅读：什么是矿物？回答如下问题：(1)矿物(minerals)和矿石(ores)两个术语有何区别和联系？(2)按矿物的形成条件可以把矿物分成几类？(3)矿物是否都是无机物？举出反例。(4)矿物是否都是化合物？举出反例。(5)市场上被人称为“矿物”的，是否都是天然的？举出反例。(6)矿物是否都是晶体？举出反例。(7)矿物与岩石两个术语有什么区别与联系？(8)什么是宝石？宝石与矿物有什么区别和联系？(9)你认识几种矿物？举出例子。(10)你认识几种岩石？举出例子。(11)你认识几种宝石？举出例子。
- 选题2 参考本书第三章第二节中的科学视野（天然气水合物——一种潜在的能源），并登录中国天然气水合物信息网基础知识网页 <http://www.gas-hydrate.org.cn/base/base.htm>，搜索有关可燃冰的报道，写一篇有关可燃冰的小论文，可供参考的要点如下：(1)什么是可燃冰？(2)哪里存在可燃冰？(3)可燃冰属于什么晶体？（原子晶体、分子晶体、金属晶体和离子晶体中的哪一种）(4)为什么在冰的空隙（“笼”）中可以笼合天然气中的分子？其中哪种分子最多？为什么？(5)若不考虑可燃冰中的笼合物质，只考虑形成笼的水，水分子在空间的排列方式和作用力方式跟在冰中的排列方式和作用力方式有何异同？(6)全球已探明的可燃冰储量有多大？相当于陆地全部燃料资源的多少倍？(7)我国已探明的可燃冰资源有多少？在哪里储藏？(8)开采可燃冰资源有何利弊？如何权衡利弊？
- 选题3 用泥巴或橡皮泥制作分子模型和晶体模型并布置一个展览室。可供选择的分子模型： $P_4$ 、 $P_4O_6$ 、 $P_4O_{10}$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $HCl$ 、 $CH_4$ 、 $CH_3OH$ 、 $CH_3CH_2OH$ 、 $CH_2O$ 、 $Cl_2$ 、石英、金刚石、石墨……标注主要特征。
- 选题4 展示制作成功的大晶体。如明矾晶体以及明矾-铬钾矾-明矾分层晶体等。
- 选题5 展示搜集的矿物标本（标注中英文矿物名、俗名、化学式以及利用价值等）。
- 选题6 热袋的秘密。
- 选题7 金刚石及与金刚石结构相关的晶体。
- 选题8 门捷列夫与形形色色的元素周期表（包括自制周期表、网络周期表及其使用等）。
- 选题9 化学家鲍林的成就。
- 选题10 化学家维尔纳的成就。



## 部分选题的参考资料

### 选题4 明矾晶体的制备

1. 在玻璃杯中放入比室温高  $10\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的水，并加入明矾晶体  $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ ，用筷子搅拌，直到有少量晶体不能再溶解。
2. 待溶液自然冷却到比室温略高  $3\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，把溶液倒入洁净的碗中，用硬纸片盖好，静置一夜。
3. 从碗中选取  $2\sim 3$  粒形状完整的小晶体作为晶核。将所选的晶核用细线轻轻系好。
4. 把明矾溶液倒入玻璃杯中，向溶液中补充适量明矾，使其成为比室温高  $10\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  的饱和溶液。待其自然冷却到比室温略高  $3\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，把小晶体悬挂在玻璃杯中央，注意不要使晶核接触杯壁。用硬纸片盖好玻璃杯，静置过夜。
5. 每天把已形成的小晶体轻轻取出，重复第4项操作，直到晶体长到一定大小。



制取明矾晶体的结晶装置及完美的明矾晶体的照片

6. 将所得明矾晶体放进铬钾矾的饱和溶液中，使铬钾矾晶体  $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  在明矾晶体表面上生长，长到一定厚度后，再将所得晶体放到明矾饱和溶液中去，使铬钾矾晶体表面再覆盖一层明矾晶体。

### 选题6 “热袋”的秘密

在市场上，我们会发现一种叫做“热袋”的商品（如右图）。用手指搓捻塑料袋中的金属小圆片，袋中的液体会变成晶体，同时放热。待“热袋”冷却后，袋中的液体全变成了晶体，把“热袋”放在沸水中煮几分钟，“热袋”中的晶体又变成液体；取出“热袋”待冷却后再搓捻金属小圆片，“热袋”中的液体又变成晶体，同时放热。热袋里装的是什么？它为什么会放热？



热袋



研究课题：

1. 证明袋中的液体是醋酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )的水溶液。

提示：设计实验证明：溶液里含钠离子；溶液里含醋酸根离子；溶液里含水（溶液的颜色是水溶性染料的颜色）。

2. 用实验测定袋中总水量。

3. 用实验证明析出的晶体是水合物（它的组成是 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）。

4. 用实验测定袋中无水醋酸钠的总量。

5. 计算热袋中水的总量与无水醋酸钠的质量比。

6. 对热袋放热的原因作出说明。



# 后 记

根据教育部制订的普通高中各科课程标准（实验），人民教育出版社课程教材研究所编写的各学科普通高中课程标准实验教科书，得到了诸多教育界前辈和各学科专家学者的热情帮助和大力支持。在各学科教科书终于同课程改革实验区的师生见面时，我们特别感谢担任教科书总顾问的丁石孙、许嘉璐、叶至善、顾明远、吕型伟、王梓坤、梁衡、金冲及、白春礼、陶西平同志，感谢担任教科书编写指导委员会主任委员的柳斌同志和编写指导委员会委员的江蓝生、李吉林、杨焕明、顾冷沅、袁行霈等同志。感谢担任学科顾问的张青莲、唐有祺、白春礼、武永兴、张健如同志，感谢对本教科书的编写提出修改意见、提供过帮助和支持的严宣申、郑忠斌、金仲鸣、陈学英、徐伟念、裴群、谢泽运等专家、学者和教师及社会各界朋友。

我们还要感谢使用本套教材的实验区的师生们。希望你们在使用本套教材的过程中，能够及时把意见和建议反馈给我们，对此，我们将深表谢意。让我们携起手来，共同完成教材建设工作。我们的联系方式如下：

电话：01064016633 转 6234

E-mail: jcfk@pep.com.cn

人民教育出版社 课程教材研究所  
化学课程教材研究开发中心  
2005年2月

## 《普通高中课程标准实验教科书 化学》

化学1（必修）

化学2（必修）

化学与生活（选修1）

化学与技术（选修2）

物质结构与性质（选修3）

化学反应原理（选修4）

有机化学基础（选修5）

实验化学（选修6）



# 本 PDF 电子书由



## 数学资源下载

收集整理制作

**.doc in** 豆丁 <http://www.docin.com/sxzyxz>