第1章

原子结构

经过初中化学课程和高中化学必修课程的学习，你对原子结构的知识已有了初步了解。那么，你是否深入思考过：宏观物体的运动与微观粒子的运动有什么区别？原子核外电子的运动状态应当如何描述？元素的性质与原子结构究竟有什么关系？随着原子序数的递增，元素的哪些性质呈现周期性变化？

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质、转化及其应用的自然科学。这其中，关于原子结构的知识是探究化学问题的基础。由于化学反应一般不会引起原子核结构的变化，因此化学科学对原子结构的研究主要集中在原子核外电子的运动行为上，即主要研究原子核外电子的运动状态及变化规律。

第 1 节　原子结构模型

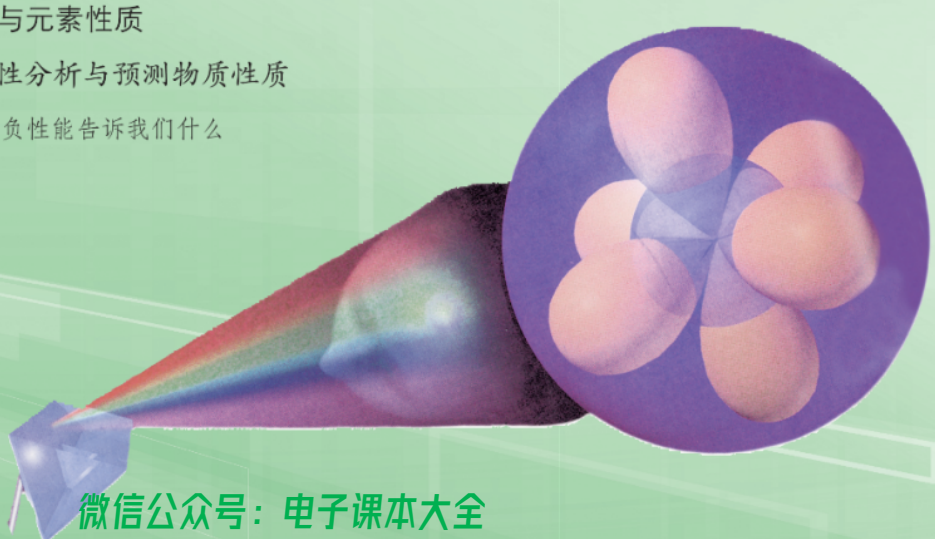
第 2 节　原子结构与元素周期表

第 3 节　原子结构与元素性质

微项目　利用电负性分析与预测物质性质

——体会电负性能告诉我们什么

本章自我评价



微信公众号：电子课本大全

第 1 节　原子结构模型

联想 · 质疑

人类对原子结构的认识经历了一个漫长的、不断深化的过程。早在公元前 400 多年，古希腊哲学家就把构成物质的最小单位称为原子，但直到 1803 年，英国化学家道尔顿（J.Dalton）才把原子从一个扑朔迷离的哲学名词变为化学中具有确定意义的实在微粒，并提出了原子论。1904 年，汤姆孙（J.J.Thomson）在发现电子的基础上提出了原子结构的“葡萄干布丁”模型，开始涉及原子内部的结构。1911 年，英国物理学家卢瑟福（E.Rutherford）根据 α 粒子散射实验提出了原子结构的核式模型。在此基础上，丹麦科学家玻尔（N.Bohr）于 1913 年根据原子光谱实验，进一步建立起核外电子分层排布的原子结构模型。20 世纪 20 年代中期建立的量子力学理论，使人们对原子结构有了更深刻的认识，从而产生了原子结构的量子力学模型。

那么，原子光谱与原子结构究竟有什么关系？量子力学又是怎样描述原子结构的？

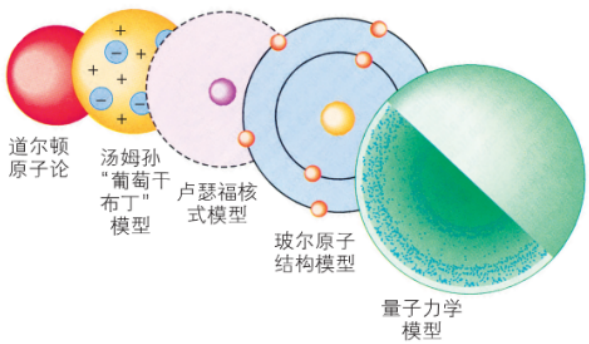


图1–1–1　不同时期的原子结构模型

一、氢原子光谱和玻尔的原子结构模型

通过必修课程的学习，你已经知道原子是由原子核和核外电子构成的，而原子核又是由更小的微粒——质子和中子构成的。那么，核外电子的运动状态是怎样的呢？科学家通过研究原子光谱，进一步揭示了核外电子的运动状态。

微信公众号：电子课本大全

观察 · 思考

许多物质都能够吸收光或发射光，人们常常利用仪器将物质吸收的光或发射的光的频率或波长和强度分布记录下来，得到所谓的光谱。根据卢瑟福的核式模型和经典的电动力学观点，围绕原子核高速运动的电子一定会自动且连续地辐射能量，以致会坍塌到原子核里。这样，不仅原子是不稳定的，而且氢原子的光谱就应当是连续光谱，即是由各种波长的光组成的，且相近的波长差别极小而不能分辨。在一个抽成真空、两端含有电极的玻璃管中充入低压氢气，然后在两个电极上施加高压，使氢原子在电场的激发下发光[图 1-1-2（a）]，经过三棱镜分光后得到如图 1-1-2（b）所示的光谱图。

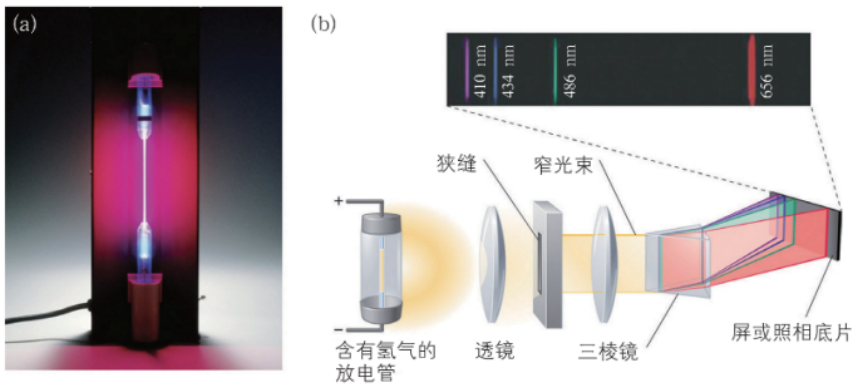


图1-1-2　氢原子光谱的测定示意图和氢原子的光谱图

请描述氢原子光谱的特点，并说明这对你推测氢原子核外电子的运动特点有什么启示。

为了解释氢原子光谱是由具有特定波长、彼此分立的谱线组成的线状光谱这一实验事实，玻尔在卢瑟福核式模型的基础上提出了核外电子分层排布的原子结构模型。玻尔原子结构模型的基本观点是：

（1）原子中的电子在具有确定半径的圆周轨道（orbit）上绕原子核运动，并且不辐射能量。

（2）在不同轨道上运动的电子具有不同的能量（E），而且能量值是不连续的，这称为能量“量子化”。轨道能量依 n 值（1，2，3，…）的增大而升高，n 称为量子数。对氢原子而言，电子处在 n=1 的轨道时能量最低，这种状态称为基态；能量高于基态的状态，称为激发态。

（3）只有当电子从一个轨道（能量为 E_i）跃迁到另一个轨道（能量为 E_j）时，才会辐射或吸收能量。当辐射或吸收的能量以光的形式表现出来并被记录，就形成了光谱。

玻尔原子结构模型成功地解释了氢原子光谱是线状光谱的实验事实，阐明了原子光谱源自核外电子在

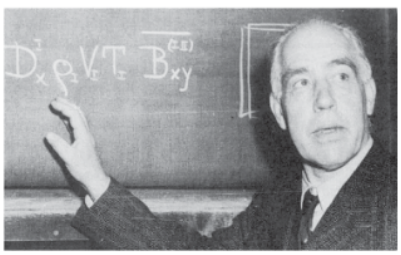


图1-1-3　丹麦科学家　玻尔（N.Bohr，1885—1962）

微信公众号：电子课本大全

能量不同的轨道之间的跃迁，而电子所处的轨道的能量是量子化的。玻尔提出的这些重要概念和观点至今还对我们理解原子结构具有启发性。

追根寻源

为什么氢原子光谱是由具有特定波长、彼此分立的谱线组成的

根据玻尔理论，电子所处的轨道的能量是量子化的，轨道间的能量差也是确定的，而光的频率 ν 与轨道所具有的能量 E 之间的关系可用下式表示：

$$h\nu = |E_j - E_i|$$

式中：h 为普朗克常数，其值为 6.626×10^{-34} J·s。

由上式计算得到的光的频率 ν（或波长 $\lambda=c/\nu$，c 为光速）只能是不连续的，此时形成的是具有特征波长的线状光谱。

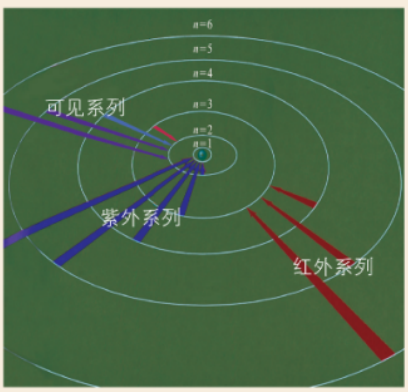


图1-1-4 氢原子光谱与玻尔轨道

对氢原子而言，人们可以依据玻尔理论计算得到氢原子中的电子处于不同轨道时的能量，这样就可由上式求得电子在不同轨道之间跃迁时所形成的光谱的频率。

图 1-1-4 给出的是氢原子光谱的形成原理以及它与玻尔轨道的关系。电子从能量较高的轨道跃迁到 $n=1$ 的轨道所形成的谱线在紫外光区；电子从能量较高的轨道跃迁到 $n=2$ 的轨道所形成的谱线在可见光区，在可见光区的四条谱线分别为红色、蓝色和两条紫色；电子从较高能量轨道跃迁到 $n=3$ 的轨道所形成的谱线在红外光区。反过来，人们通过光谱实验获得谱线的频率（或波长）数值，就能知道电子是在哪些轨道之间跃迁的了。

二、量子力学对原子核外电子运动状态的描述

1. 原子轨道

联想 · 质疑

玻尔仅通过引入一个量子数 n，就解释了氢原子光谱是线状光谱的实验事实。但是，某些复杂的光谱现象却难以用玻尔原子结构模型予以解释。

例如，在通常条件下，钠原子中处于 $n=4$ 的状态上的电子跃迁到 $n=3$ 的状态时会产生多条谱线；在外磁场存在时，无论是氢原子还是多电子原子的光谱中，原来的一条谱线都可能分裂为多条；在无外磁场的情况下用高分辨光谱仪观察时还发现，氢原子中的电子由 $n=2$ 的状态跃迁到 $n=1$ 的状态时得到的是两条靠得很近的谱线。与此类似，钠原子的黄色谱线也是靠得很近的两条线（图 1-1-5）。

微信公众号：电子课本大全

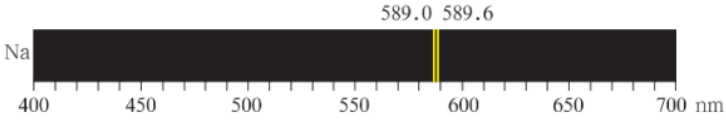


图1-1-5　钠原子的部分光谱

显然，上述问题只用玻尔的轨道概念和量子数 n 是无法解释的。那么，应当如何解释氢原子的光谱和多电子原子的光谱所产生的复杂现象呢？原子中的电子运动状态是否还存在玻尔原子结构模型未能描述的其他量子化现象呢？

通过学习我们已经了解到，原子线状光谱的产生是原子核外的电子在不同的、能量量子化的状态之间跃迁所导致的。因此，根据多电子原子光谱现象的复杂性及其在外磁场存在时的谱线分裂，可以推测同一量子数 n 所标记的核外电子运动状态中的不同电子所具有的能量可能还存在差异。

20 世纪 20 年代中期建立的量子力学理论已经成为现代化学理论的基础，它能够较圆满地解释原子光谱的实验事实。

在量子力学理论中，仍然使用量子数 n。习惯上将 n 所描述的电子运动状态称为电子层。n 的取值为正整数 1，2，3，4，5，6，…，对应的符号为 K，L，M，N，O，P 等。一般而言，n 越大，电子离核的平均距离越远、能量越高。

当 n 相同时，电子所具有的能量也可能不同，因此，同一个电子层可分为若干个能级，不同能级的电子的空间运动状态的能量不同。当 $n=x$ 时，有 x 个能级，用符号 s，p，d，f 等表示。例如 $n=2$ 时，有 2 个能级，符号分别为 s，p。这样，当 $n=4$ 和 $n=3$ 时，分别对应有 4 个和 3 个不同的能级。于是，当钠原子中的电子由 $n=4$ 的电子层的不同能级跃迁到 $n=3$ 的电子层的不同能级时，形成的光谱就会有多条谱线。

科学实验又发现，在存在外磁场时，处于同一能级的电子的空间运动状态的能量还会不同。因此，当有外磁场时，氢原子或多电子原子光谱中的一条谱线就可能分裂为多条。

习惯上，仍用“原子轨道（atomic orbital）”来描述原子中单个电子的空间运动状态，不过此处定义的原子轨道被赋予了新的含义。电子层为 n 的状态含有 n^2 个原子轨道，当 $n=1$ 时，有 1 个能级，记为 1s；也只有 1 个原子轨道，记作 1s。当 $n=2$ 时，有 2 个能级，记为 2s 和 2p；有 4 个原子轨道，分别记作 2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$。当 $n=3$ 时，有 3 个能级，分别记为 3s、3p 和 3d；有 9 个原子轨道，分别记为 3s、$3p_x$、$3p_y$、$3p_z$ 以及 5 个 d 轨道……。表 1-1-1 总结了 n 值所对应的能级和原子轨道的情况。

表 1-1-1　n 值所对应的能级和原子轨道的情况

电子层或量子数 n	符　号	能级	原子轨道
$n=1$	K	1s	1s
$n=2$	L	2s 2p	2s $2p_x$　$2p_y$　$2p_z$

微信公众号：电子课本大全

续表

电子层或量子数 n	符　号	能级	原子轨道
n=3	M	3s 3p 3d	3s $3p_x$　$3p_y$　$3p_z$ 3d(包含 5 个原子轨道)
n=4	N	4s 4p 4d 4f	4s $4p_x$　$4p_y$　$4p_z$ 4d(包含 5 个原子轨道) 4f(包含 7 个原子轨道)
…	…	…	…

不仅如此，核外运动的电子还存在一种被称为“自旋”的量子化状态。处于同一原子轨道上的电子自旋状态只能有两种，分别用符号“↑”和“↓”表示。氢原子的电子由 2p 轨道跃迁到 1s 轨道得到两条谱线和钠原子的黄色谱线表现出的双线结构，正是由电子的自旋有两种状态造成的。这里的“自旋”不代表电子像地球那样绕轴“自转”，自旋运动的实质仍在探索之中。

身边的化学

霓虹灯为什么能够发出五颜六色的光

霓虹灯自 1910 年问世以来，将城市夜景装扮得格外美丽。它之所以能够发出五颜六色的光，其发光机制与氢原子光谱形成的机制基本相同。对霓虹灯而言，灯管中填充的气体不同，在高电压的激发下发出的光的颜色就不同。例如，在灯管中充入氖气，通电后在电场作用下，放电管里氖原子中的电子吸收能量后激发到能量较高的轨道，但处在能量较高轨道上的电子会很快以光的形式辐射能量而跃迁回能量较低的轨道，所发出的光的波长恰好位于可见光区域中的红色波段，所以我们看到的是红色光。类似地，在通电后氩气发蓝紫色光，氦气发粉红色光，等等。随着技术的发展，霓虹灯正在被 LED 灯带等光源取代。



图1-1-6　五颜六色的霓虹灯

2. 电子云

通过物理学知识的学习，你已经知道一个运动着的宏观物体的速度和它所处的位置是能够同时准确地测定的。但是，对于质量非常小（如电子的质量仅为 9.1×10^{-31} kg）、运行速度极快且运动空间极小的微观粒子而言，人们却不能同时准确地测定它的位置和速度。

微信公众号：电子课本大全

尽管人们不能确定某一时刻原子中的电子的精确位置，但能够计算出电子在什么地方出现的概率大、在什么地方出现的概率小。人们常用单位体积内小点的疏密程度来表示电子在原子核外单位体积内出现概率的大小。点密集的地方，表示电子在此出现的概率大；点稀疏的地方，表示电子在此出现的概率小。这种形象地描述电子在空间的概率分布的图形称为电子云图。

图 1–1–7 是电子处在 1s 轨道的电子云图。由图可知，处于 1s 轨道上的电子（通常也称 1s 电子）在空间出现的概率分布呈球形对称，而且电子在原子核附近单位体积内出现的概率大；离核越远，单位体积内电子出现的概率越小。



图1–1–7　电子处在1s轨道的电子云图

因为我们不能确定原子中的电子在某一时刻一定出现在何处，只可能预言在空间某处电子出现的概率，所以量子力学中的轨道（orbital）的含义已与玻尔轨道（orbit）的含义完全不同，它既不是圆周轨道，也不是其他经典意义上的固定轨迹。

3. 原子轨道的图形描述

联想 · 质疑

既然原子中的电子运动状态表现为按概率分布的统计规律，那么，又该如何理解量子力学中的原子轨道？究竟应怎样形象地描述原子中电子的运动状态呢？

原子中单个电子的空间运动状态用原子轨道来描述，而原子轨道在量子力学中是用波函数表示的，因此可以将原子轨道以图形的方式在直角坐标系中表示出来，图 1–1–8 给出了 1s 和 2p 原子轨道示意图。从图中可以看出，s 轨道在三维空间分布的图形为球形，即该原子轨道具有球对称性；p 轨道空间分布的图形特点与 s 轨道明显不同，它在空间的分布特点是分别相对于 x、y、z 轴对称，也就是说，p 轨道在空间分别沿 x、y、z 轴的方向分布。

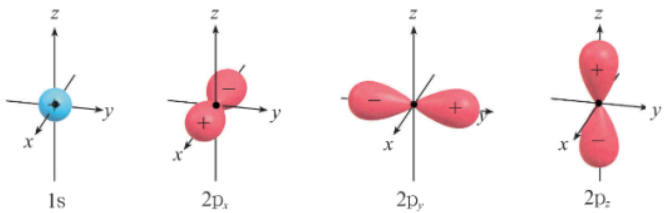


图1–1–8　1s和2p原子轨道示意图

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

量子力学的诞生

量子力学诞生于1925年末至1926年初，它是由两组物理学家相互独立地用不同方法建立的。直接因量子力学而获得诺贝尔物理学奖的就有六位：德布罗意（L.V.de Broglie，1929年）、海森堡（W.Heisenberg，1932年）、狄拉克（P.A.Dirac，1933年）和薛定谔（E.Schrödinger，1933年）、泡利（W.E.Pauli，1945年）和波恩（M.Born，1954年）。

受到光既具有波动性又具有粒子性的事实的启发，法国物理学家德布罗意提出了微观粒子具有波动性的观点。德布罗意还天才性地预测到："一束电子通过一个非常小的孔时可能会产生衍射现象……"爱因斯坦对德布罗意的观点给予了极高的赞誉，称其"揭开了一幅大幕的一角"。1927年，美国物理学家戴维孙（C.J.Davisson）和革末（L.H.Germer）将电子射到镍的单晶上，得到了完全类似于X光被晶体衍射的图样，证实了电子的确具有波动性。图1-1-9显示的是铝箔的电子衍射图样，后来用中子、原子、分子等粒子流代替电子流，也都观察到了衍射现象。人们之所以不能同时准确地测定微观粒子的位置和速度，正是因为微观粒子具有波动性。以德国物理学家海森堡和泡利为代表的一组物理学家为了解释原子分立能级，创立了矩阵力学。另一组以奥地利物理学家薛定谔为代表，他通过建立描述电子运动状态的波动方程来解释电子的波动性，从而创立了波动力学。两种看起来完全不同的理论在计算氢原子能级时，得到了完全一致并且符合实验的结果。波恩提出了关于微观粒子波动性的统计解释。随后，薛定谔证明了这两种表现形式完全不同的理论实际上是同一种物理规律的两种不同的数学形式。后来经过英国物理学家狄拉克的发展，成为一门相对完整的、研究微观粒子运动规律的物理学分支，即量子力学。

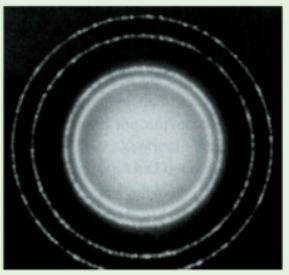


图1-1-9 铝箔的电子衍射图样

量子力学是目前解决低能量的微观粒子问题的最佳理论。近代量子力学不仅揭示了原子结构、放射性、化学键以及原子光谱的实质，而且与其他理论（如相对论）相结合，成功地解释了核结构与核反应、固体的电性与热性、超导性、物质的基本粒子的产生与湮灭、反物质的存在、某些坍塌恒星的稳定性等问题。该理论的产生同时促进了包括电子显微镜、顺磁共振仪、激光器、晶体管和扫描隧道显微镜在内的许多先进仪器及相应实用技术的快速发展。

练习与活动

学习·理解

1. 下列是不同时期的原子结构模型，按提出的时间顺序排列正确的是（　　）。

①玻尔原子结构模型　　②"葡萄干布丁"模型　　③量子力学模型

④道尔顿原子论　　⑤核式模型

A. ①③②⑤④　　B. ④②③①⑤　　C. ④②⑤①③　　D. ④⑤②①③

微信公众号：电子课本大全

2. 以下能级符号中，错误的是（　　）。

A. 3s　　B. 3p　　C. 3d　　D. 2d

3. 以下各项中，利用玻尔原子结构模型可以较好地解释的是（　　）。

A. 氢原子光谱为线状光谱

B. 氢原子的可见光区谱线

C. 在有外加磁场时氢原子光谱有多条谱线

D. 在高分辨钠原子光谱中的靠得很近的两条黄色谱线

4. 下列能级中，轨道数为 5 的是（　　）。

A. 2s　　B. 2p　　C. 4d　　D. 4f

5. 下列叙述中，正确的是（　　）。

A. s、p、d 能级所具有的原子轨道数分别为 1、3、5

B. 各电子层的能级都是从 s 能级开始到 f 能级结束

C. 同是 s 能级，在不同的电子层中所含原子轨道数是不相同的

D. 各电子层含有的原子轨道数为 $2n^2$

6. 玻尔原子结构模型的主要内容是什么？请简述其成功之处和不足之处。

应用 · 实践

7. 对充有氩气的霓虹灯管通电，灯管发出蓝紫色光。产生这一现象的主要原因是（　　）。

A. 电子由能量较高的轨道向能量较低的轨道跃迁时以光的形式辐射能量

B. 电子由能量较低的轨道向能量较高的转道跃迁时吸收除蓝紫色光以外的光

C. 氩原子获得电子后转变成发出蓝紫色光的物质

D. 在电流的作用下，氩原子与构成灯管的物质发生反应

微信公众号：电子课本大全

第 2 节　原子结构与元素周期表

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习，你已经建立起电子在原子核外分层排布的概念。请回顾一下 1~18 号元素的原子结构示意图，思考以下问题：为什么第一层最多只能容纳 2 个电子，第二层最多只能容纳 8 个电子而不能容纳更多的电子？第三、四、五层及其他电子层分别最多能容纳多少个电子？原子核外电子的排布与原子轨道有什么关系？

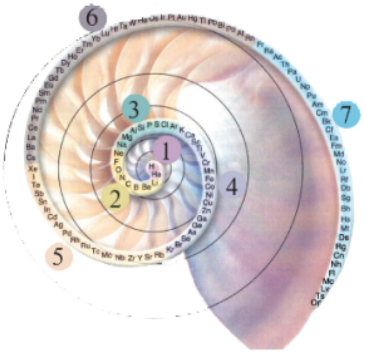


图1-2-1　有趣的周期形式

一、基态原子的核外电子排布

借助于量子力学理论和原子光谱，人们能够推测原子中的电子处于哪些原子轨道上。研究发现，原子中的电子是按照一定规律分布在各原子轨道上的。因此，探讨能量最低状态即基态原子的核外电子排布规律具有重要意义。那么，怎样通过原子轨道来了解原子中核外电子的排布情况呢？或者说，多电子原子中电子是如何分布在各原子轨道上的呢？

1. 基态原子的核外电子排布原则

活动 · 探究

1~18号元素基态原子的电子排布

你已知道，原子中的电子在各原子轨道上运动。请你根据有关原子轨道的知识写出 1~18 号元素基态原子的核外电子排布情况，并尝试总结基态原子的核外电子排布原则。

核外电子在原子轨道上的排布遵循**能量最低原理**（The lowest energy principle）。氢原子的原子轨道有 1s、2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 等，其核外的唯一电子在基态时只能处在能量最低的 1s 原子轨道上。

微信公众号：电子课本大全

氦原子有两个电子，按照能量最低原理，这两个电子都应当排布在1s原子轨道上。显然，这两个电子在 1s 轨道上的排布可能是下列两种状态之一：自旋相同（↑↑或↓↓）或自旋相反（↑↓）。泡利通过总结诸多光谱实验事实确定，基态氦原子的电子排布只能是↑↓。这就是电子在原子轨道上排布必须严格遵循的第二个原则——**泡利不相容原理**（Pauli exclusion principle）。泡利不相容原理可以简单叙述为：一个原子轨道中最多只能容纳两个电子，且这两个电子的自旋相反。

我们可以用电子排布式与轨道表示式来表示基态原子的核外电子排布。例如，基态氢原子的电子排布式为 $1s^1$，基态氦原子的核外电子排布式为 $1s^2$。图 1–2–2 给出了基态氦原子的能级和核外电子排布示意图。

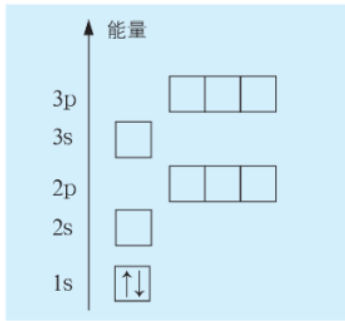


图1–2–2　基态氦原子的能级和核外电子排布示意图

• 方法导引 •

电子排布式与轨道表示式

电子排布式是表示原子核外电子排布的一种图示。根据能量最低原理按轨道能级进行排序，进而在 *n*s、*n*p、*n*d 等符号的右上角用数字表示出电子的数目，如锂原子的电子排布式为 $1s^22s^1$。

轨道表示式用方框（或小圆圈、短线）表示一个原子轨道，用箭头“↑”或“↓”来区别自旋状态不同的电子，如锂原子的轨道表示式为 1s ↑↓ 2s ↑。

需要强调的是，原子中的电子是不可区分的，实际上人们并不能确定哪个电子排布在哪个原子轨道上。给出电子排入各原子轨道的顺序，探讨基态原子的核外电子排布，仅仅是为学习和研究提供方便。

交流 · 研讨

根据能量最低原理和泡利不相容原理，可以推断基态碳原子的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^2$。由于三个 p 轨道的能量完全一样，那么，你认为 p 轨道上的两个电子应当采取以下排布方式中的哪种方式呢？

（1）2p ↑ ↑ □　　（2）2p ↑↓ □ □

（3）2p ↑ ↓ □　　（4）其他排布方式

洪特（F.Hund）在研究了大量原子光谱后总结出一个规律：对于基态原子，电子在能量相同的轨道上排布时，将尽可能分占不同的轨道并且自旋方向相同。这就是原子核外电

微信公众号：电子课本大全

子在原子轨道上排布所遵循的第三个原则——**洪特规则**（Hund's rule）。

由此，可以得知基态碳原子的电子排布应如图 1–2–3 所示。由以上讨论可知，核外电子在原子轨道上排布要遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则，其中能量最低原理可叙述为：在不违背泡利不相容原理的前提下，核外电子在各个原子轨道上的排布方式应使整个原子体系的能量最低。根据原子的核外电子排布原则，就能写出 1~18 号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式，如表 1–2–1 所示。

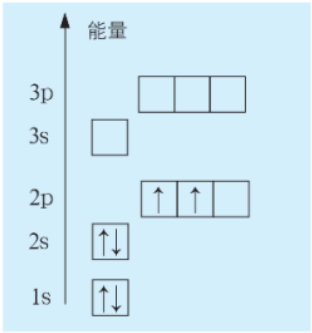


图1–2–3 基态碳原子的能级和核外电子排布示意图

表 1–2–1 1~18 号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式

元素符号	原子序数	电子排布式	轨道表示式
H	1	$1s^1$	1s ↑
He	2	$1s^2$	1s ↑↓
Li	3	$1s^2 2s^1$	1s ↑↓ 2s ↑
Be	4	$1s^2 2s^2$	1s ↑↓ 2s ↑↓
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ ↑
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ ↑
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑ ↑
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑↓
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑↓ 3p ↑
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑↓ 3p ↑ ↑
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑↓ 3p ↑ ↑ ↑
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑↓ 3p ↑↓ ↑ ↑
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑↓ 3p ↑↓ ↑↓ ↑
Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3s ↑↓ 3p ↑↓ ↑↓ ↑↓

微信公众号：电子课本大全

实验和理论都证实，为了使整个原子体系的能量最低，基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序如图 1–2–4 所示。它表示随着原子序数的递增，基态原子的“外层电子”按照箭头的方向依次排布在各原子轨道上：1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d、4p、5s、4d、5p、6s……例如，原子序数为 20 的 Ca，4s 轨道已经填满；原子序数增加 1 的 Sc，增加的 1 个电子排布在 3d 轨道上。值得指出的是，图 1–2–4 只是给出外层电子在原子轨道排布的规律。实际上，对原子序数更大的原子的内层电子而言，能级顺序仍按量子数 n 排列，只有原子最外层的电子才出现 ns 低于 $(n-1)$d 等轨道顺序“颠倒”的情况。

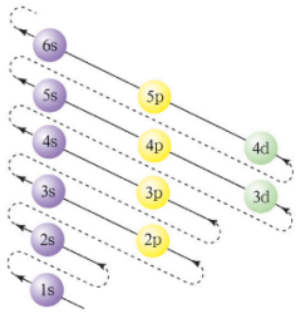


图1–2–4　基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序

2. 19~36 号元素基态原子的核外电子排布

活动 · 探究

19 ~ 36号元素基态原子的核外电子排布

按照前面介绍的原则和方法，请你尝试写出 19~36 号元素 K~Kr 的原子的核外电子排布式。

在书写 19~36 号元素基态原子的电子排布式时，你可能会将基态铬原子和基态铜原子的核外电子排布式分别写为：

Cr：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$　　Cu：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

但实际情况并非如此，这两种基态原子的电子排布式分别为：

Cr：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$　　Cu：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

这是为什么呢？洪特通过分析光谱实验的结果指出，能量相同的原子轨道在全充满（如 d^{10}）、半充满（如 d^5）和全空（如 d^0）状态时，体系的能量较低，原子较稳定。基态铬原子和基态铜原子的核外电子排布就反映了这种情况。

在原子中，每个电子层最多能容纳 $2n^2$ 个电子，每个能级最多能容纳的电子数为其所包含的原子轨道数的 2 倍。

微信公众号：电子课本大全

二、核外电子排布与元素周期表

观察 · 思考

图 1–2–5 是元素周期表的轮廓图。观察此图后你是否想过，原子的核外电子排布与元素周期表中周期、族的划分有什么内在联系？

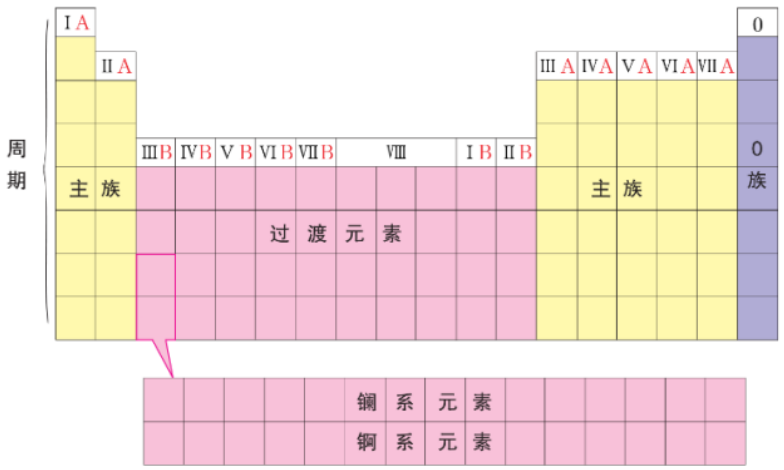


图1–2–5 元素周期表轮廓图

1. 核外电子排布与周期的划分

化学家曾尝试建立核外电子排布、原子轨道能级与元素周期表之间的关系，以便从能量的角度解释元素性质呈现周期性变化的原因。美国化学家鲍林（L.Pauling）基于大量光谱实验数据及近似的理论计算，提出了多电子原子的原子轨道近似能级图（图 1–2–6），在这个图中，他将能量相近的原子轨道归为一组，由此得到的 7 个能级组与元素周期表中的 7 个周期相对应。相邻能级组之间的能量差较大，同一能级组内能级之间的能量差较小。进一步研究表明，鲍林近似能级图能很好地反映参与化学反应的电子和内部电子之间的关系，通常只有最外能级组的电子才参与化学反应，这些电子称为价电子 (valence electron)。例如，基态铁原子的价电子排布式为 $3d^64s^2$。元素性质与价电子的数目密切相关，为了便于研究元素性质与核外电子间的关系，人们常常只表示出原子的价电子排布。在教材最后的元素周期表中就只列出元素基态原子的价电子排布。

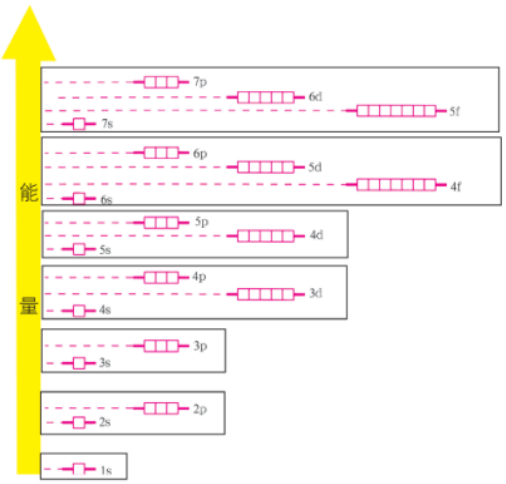


图1–2–6 鲍林近似能级图

微信公众号：电子课本大全

资料在线

徐光宪外层电子能级顺序与能级组

关于原子中电子的能级高低，我国化学家徐光宪对这一问题也进行过深入的研究，提出判断外层电子能级高低的（$n+0.7l$）规则。其中 n 就是代表电子层的量子数，l 是用于描述电子运动状态的另一个量子数，对于 s、p、d、f 能级，l 分别取 0、1、2、3。就原子的外层电子来说，（$n+0.7l$）越大，则能级越高。将（$n+0.7l$）值的第一位数字相同的能级合并为一组，称为“能级组”。例如，4s、3d 和 4p 的（$n+0.7l$）依次等于 4.0、4.4 和 4.7，它们的第一位数字都是 4，故都属于第四能级组。由此，徐光宪做出与鲍林相同的能级排序和能级组划分。值得注意的是，不同原子的原子轨道能级顺序不尽相同，并不存在一个普适的能级顺序，不论是鲍林还是徐光宪所列出的能级顺序都只有近似意义。

交流 · 研讨

请根据 1~36 号元素原子的电子排布，参照鲍林近似能级图，尝试分析原子中电子排布与元素周期表中周期划分的内在联系。

第一能级组对应第 1 周期（短周期），该能级组仅涉及一个 s 轨道，最多能容纳 2 个电子，因此该周期只有 2 种元素。

第二、三能级组涉及 s 轨道和 p 轨道，分别对应第 2、3 周期（短周期），原子的最外层电子从 1 个逐渐增加到最多 8 个。这两个能级组所容纳的电子数分别等于第 2、3 周期所包含的元素种数，这两个周期的元素种数是该能级组的原子轨道数目的 2 倍。

第四能级组对应第 4 周期（长周期），从 19 号到 36 号共包含 18 种元素，其中过渡元素的原子中新增的电子逐渐填入 3d 轨道。该能级组最多所能容纳的电子数等于第 4 周期所包含的元素种数，该周期的元素种数也是该能级组的原子轨道数目的 2 倍。

由此可以得出原子核外电子排布与元素周期表中周期划分的本质联系：一个能级组最多所能容纳的电子数等于对应的周期所包含的元素种数，所以周期表中的 7 个周期分别对应 7 个能级组。各周期所包含的元素种数分别是 2、8、8、18、18、32、32。

周期与量子数 n（电子层数）相关。最外层电子所在轨道处于第 n 电子层时，该原子所属元素属于第 n 周期。

2. 核外电子排布与族的划分

观察 · 思考

核外电子排布与族的划分

请你仔细观察元素周期表中各族元素的价电子排布，思考核外电子排布与族的划分之间有什么内在联系。

微信公众号：电子课本大全

通过观察和分析可以发现，族的划分与原子的价电子数目和价电子排布密切相关。一般来说，同族元素原子的价电子数目相同。主族元素原子的价电子全部排布在最外层的 ns 或 ns、np 轨道上。尽管同族元素的电子层数从上到下逐渐增加，但价电子排布完全相同。主族元素所在族的序数等于该元素原子的价电子数。例如，镁原子的价电子排布为 $3s^2$，镁元素属于ⅡA 族。除氦元素外，稀有气体元素原子的最外层电子排布均为 ns^2np^6。稀有气体元素所处的族为 0 族。

对于过渡元素的原子，价电子排布为 $(n-1)d^{1\sim10}ns^{1\sim2}$。由此可以看出，虽然同一副族内不同元素原子的电子层数不同，价电子排布却基本相同，而且ⅢB ~ ⅦB 族元素原子的价电子数目仍然与族序数相同。例如，锰原子的价电子排布为 $3d^54s^2$，价电子数为 7，锰元素对应的族序数为ⅦB。ⅠB 和ⅡB 则是根据 ns 轨道上有 1 个还是 2 个电子来划分的。

在研究原子核外电子排布与元素周期表的关系时人们发现，价电子排布相似的元素集中在一起。据此，人们将元素周期表分为 5 个区，并以最后填入电子的轨道能级符号作为该区的符号，如图 1–2–7 所示。

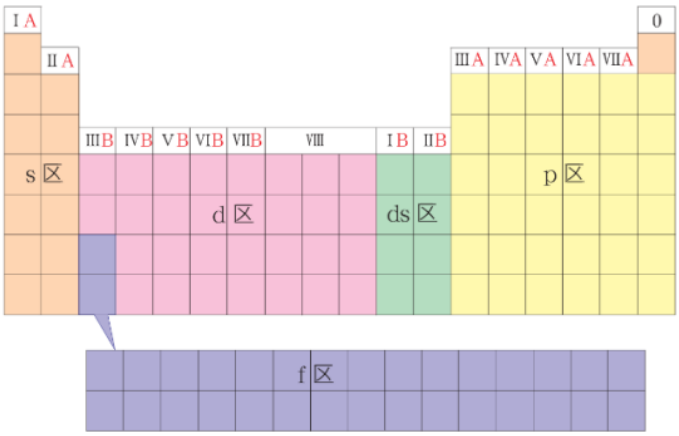


图1–2–7 元素周期表的分区

了解了元素周期表的分区后，就能更清楚地把握元素周期表的实质，更便捷地认识元素及其化合物的性质。

例如，元素的化合价与原子的核外电子排布尤其是价电子排布有着密切的关系。除Ⅷ族的某些元素和 0 族元素外，元素的最高化合价等于它所在族的序数，如 Sc、Ti、V、Cr、Mn 的最高化合价分别为 +3、+4、+5、+6、+7。一般来说，非金属元素的最高正化合价和它的最低负化合价的绝对值之和等于 8。稀有气体元素原子的电子层结构是全充满的稳定结构，其原子既不易失去电子也不易获得电子，因此稀有气体元素的化合价在通常情况下为 0。过渡元素的价电子较多，且所在轨道的能量相差不大，因此过渡元素具有多种价态，如锰元素的化合价为 +2 ~ +7。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

核外电子排布与元素周期表的分区

根据各区元素所处的位置，可以总结出每个区的元素的原子最外层电子排布的特点，以及它们可能具有的化学性质。

s 区元素：主要包括元素周期表中的 ⅠA 族碱金属元素和 ⅡA 族碱土金属元素，它们的原子的价电子分布在 s 轨道上，价电子排布为 $ns^{1\sim2}$。这些元素的原子分别容易失去 1 个或 2 个电子，形成 +1 价或 +2 价阳离子。除氢外，这些元素都是活泼金属元素。

p 区元素：包括元素周期表中 ⅢA 族、ⅣA 族、ⅤA 族、ⅥA 族、ⅦA 族和 0 族共 6 族元素，它们原子的价电子排布为 $ns^2np^{1\sim6}$（氦除外）。随着最外层电子数目的增加，原子越来越难失电子，越来越容易得电子。

s 区元素、p 区元素包括所有的主族元素及 0 族元素，其共同的特点是原子的价电子都排布在最外电子层上。因此，这两区元素的原子通常是最外层电子参与化学反应。

d 区元素：包括除镧系、锕系外的从 ⅢB 族到 Ⅷ族的元素。该区元素原子的价电子排布为 $(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$。一般地，最外层有 1~2 个电子，元素原子的核外电子排布的差别主要在 $(n-1)$d 轨道上。由于 d 轨道都未充满电子，因此 d 轨道可以不同程度地参与化学键的形成。

ds 区元素：包括 ⅠB 族、ⅡB 族元素，它们的原子的 $(n-1)$d 轨道为充满电子的轨道，价电子排布为 $(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$。

f 区元素：包括镧系元素和锕系元素，它们的原子的价电子排布为 $(n-2)f^{0\sim14}(n-1)d^{0\sim2}ns^2$，最后填入的电子进入 $(n-2)$f 原子轨道。由于最外层的电子数基本相同，$(n-1)$d 的电子数也基本相同，因此镧系元素的化学性质非常相近，锕系元素的化学性质也非常相近。

练习与活动

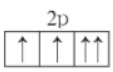
学习·理解

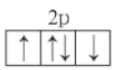
1. 按要求写出电子排布式或轨道表示式。

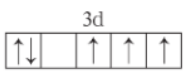
（1）基态 B、S、Fe 的电子排布式。

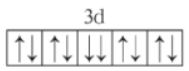
（2）基态 Cr、Ni 的价电子轨道表示式。

2. 以下是一些同学书写的某些原子的 2p 能级或 3d 能级中电子排布的情况，试判断哪些违反了泡利不相容原理、哪些违反了洪特规则。

（1）

（2）

（3）

（4）

微信公众号：电子课本大全

3. 本章第1、2节主要讲述了原子核外电子的运动状态。请用图示的方法总结下列描述核外电子运动状态的概念间的关系：电子排布式、轨道表示式、电子层、能级、原子轨道、电子云图、自旋运动状态、能量最低原理、电子在原子轨道上的排布顺序、泡利不相容原理、洪特规则。

4. 指出下列符号的意义：

（1）2s　　（2）$2p^3$　　（3）$3p_x^1$

5. 根据所学的核外电子排布原则，解释下列事实：

（1）核电荷数为19的钾原子的电子排布为什么是$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$，而不是$1s^22s^22p^63s^23p^63d^1$？

（2）原子序数为24的铬原子的电子排布为什么是$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$，而不是$1s^22s^22p^63s^23p^63d^44s^2$？

（3）某元素2p能级上有3个电子，这三个电子为什么按 ↑ | ↑ | ↑ 方式排布，而不按 ↑↓ | ↑ | 方式排布？

（4）在元素周期表中，为什么第2、3周期均有8种元素，而第4、5周期均有18种元素，第6、7周期均有32种元素？

应用·实践

6. 具有以下结构的基态原子，一定属于主族元素的是（　　）。

A. 最外层有1个电子的原子

B. 最外层电子排布式为ns^2的原子

C. 最外层有3个未成对电子的原子

D. 次外层无未成对电子的原子

7. 下列各组原子中，彼此化学性质一定相似的是（　　）。

A. 原子核外电子排布式为$1s^2$的基态X原子与原子核外电子排布式为$1s^22s^2$的基态Y原子

B. 原子核外M层上仅有两个电子的基态X原子与原子核外N层上仅有两个电子的基态Y原子

C. 2p轨道上有一对成对电子的基态X原子与3p轨道上有一对成对电子的基态Y原子

D. 最外层都只有一个电子的基态X、Y原子

8. 四种常见元素的性质或结构信息见下表，试根据信息回答有关问题。

元素	A	B	C	D
性质或结构信息	基态原子有5个原子轨道填充有电子，有3个未成对电子	基态原子有16个不同运动状态的电子	基态原子的价电子排布为$3d^{10}4s^x$，在化合物中只有一种常见化合价	基态原子的M层全充满，N层没有成对电子，只有一个未成对电子

微信公众号：电子课本大全

（1）A 是哪种元素？说明它在元素周期表中的位置，写出其基态原子的电子排布式。

（2）B 位于元素周期表中的哪一区元素？指出它的基态原子的核外电子占据的最高能级和该能级所能容纳的最多电子数。

（3）写出 C 元素基态原子的轨道表示式，说明其原子核外有多少对成对电子。

（4）指出 D 元素基态原子核外填充有电子的能量最高的电子层和该电子层上具有的原子轨道数。

微信公众号：电子课本大全

第 3 节　原子结构与元素性质

联想 · 质疑

在元素周期表中，随着原子序数的递增，元素基态原子的核外电子排布呈现周期性变化，元素的性质也呈现周期性变化。那么，元素哪些性质呈现周期性变化？元素性质周期性变化的本质是什么？如何运用元素周期表推测元素的基本性质？

一、原子半径及其变化规律

依据量子力学理论，核外电子从原子核附近到离核很远的地方都有可能出现，因此原子并不是一个具有明确“边界”的实体。这就是说，原子并没有经典意义上的半径。但是，由于核外电子运动区域的大小对于元素原子的性质有很大的影响，为了便于讨论这方面的问题，人们便假定原子是一个球体，并采用统计的方法来测定它的半径。

追根寻源

原子半径的测定方法

测定原子半径的方法很多。常用的一种方法是根据固态单质的密度算出 1 mol 原子的体积，再除以阿伏加德罗常数，得到一个原子在固态单质中平均占有的体积，进而得到其原子半径。另一种更常用的方法是，指定化合物中两个相邻原子的核间距为两个原子的半径之和，再通过实验来测定分子或固体中原子的核间距，从而求得相关原子的原子半径。有关书籍和手册上提供的原子半径通常是用第二种方法测定的。利用这种方法测得的原子半径有三种：一是共价半径，由共价分子或共价晶体中原子的核间距计算得出；二是金属半径，由金属晶体中原子之间的最短距离计算得出，如本书中列出的金属元素的原子半径都是以配位数为 6 的氯化钠型晶体学数据得出的；三是范德华半径，由分子晶体中共价分子之间的最短距离计算得出。

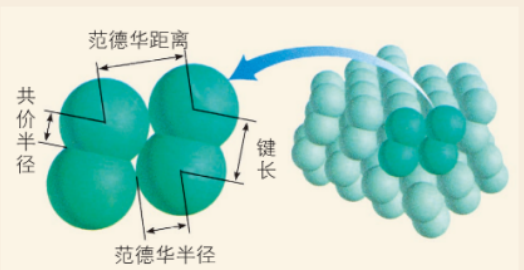


图1-3-1　共价半径和范德华半径

微信公众号：电子课本大全

分析图 1–3–2 中主族元素的原子半径的变化情况可以看出，元素的原子半径随着元素原子序数的递增呈现周期性变化。

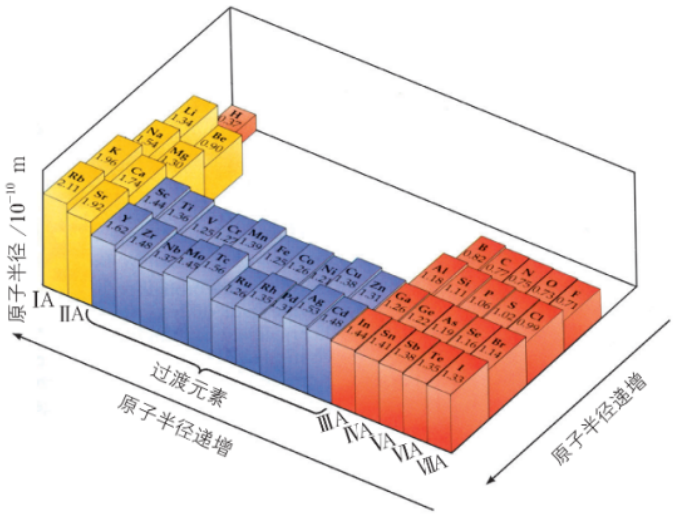


图1–3–2　元素的原子半径及其相应的比例模型

一般来说，同周期中，除稀有气体元素外，随着原子序数的增大，元素的原子半径自左至右逐渐减小。这是因为每增加一个电子，核电荷相应增加一个正电荷；增加的电子排布在同一层上，增加的电子产生的电子间的排斥作用小于核电荷增加导致的核对外层电子的吸引作用，结果使原子半径逐渐减小。对同主族元素的原子来说，随着原子序数的逐渐增大，原子半径自上而下逐渐增大。这是因为随着电子层数的增加，离核更远的外层轨道填入电子，导致原子半径增大。

从总的变化趋势来看，同一周期（如第 4 周期）的过渡元素，从左到右原子半径的变化幅度不大。这是因为增加的电子都排布在 $(n-1)$d 的轨道上，外层电子（ns）受到原子核及内层电子吸引与排斥作用的总和变化不大。

通过原子半径和价电子数，人们可以定性分析元素周期表中元素原子得失电子能力所呈现的递变规律。同周期元素原子的电子层数相同，从左到右原子半径逐渐减小，原子核对电子的吸引作用逐渐增强。因此，除稀有气体元素外，原子失去电子的能力越来越弱，获得电子的能力越来越强。同主族元素原子的价电子数相同，但自上而下原子半径逐渐增大，原子核对最外层电子的吸引作用逐渐减弱，因此金属元素原子失去电子的能力越来越强，非金属元素原子获得电子的能力越来越弱。位于元素周期表中金属元素与非金属元素分界线周围的元素的原子获得或失去电子的能力都不强。

微信公众号：电子课本大全

二、元素的电离能及其变化规律

联想 · 质疑

在科学研究和生产实践中，仅有定性的分析往往是不够的，为此人们不断尝试寻找能定量地衡量或比较原子得失电子能力的方法。不过，在化学变化中伴随着不同原子、电子之间的相互作用以及变化等复杂的过程，要想描述某种原子得失电子的能力并不容易。请你充分发挥想象力，设想如何找到解决这个问题的思路。

科学家通常用电离能来表示元素原子或离子失去电子的难易程度。气态基态原子或气态基态离子失去一个电子所需要的最小能量称为**电离能**（ionization energy），常用符号 I 表示，单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$。其中，元素原子失去一个电子的电离能称为第一电离能，常用符号 I_1 表示；在此基础上再失去一个电子的电离能称为第二电离能，常用符号 I_2 表示；依次类推，还有第三、第四电离能等。通常，元素的第二电离能高于第一电离能，第三电离能又高于第二电离能。

$M(g) = M^+(g) + e^-$　　I_1（第一电离能）

$M^+(g) = M^{2+}(g) + e^-$　　I_2（第二电离能）

$M^{2+}(g) = M^{3+}(g) + e^-$　　I_3（第三电离能）

根据电离能的定义可知，电离能越小，表示在气态时该元素的原子（或离子）越容易失去电子；反之，电离能越大，表示在气态时该元素的原子（或离子）越难失去电子。通常运用电离能数值来判断金属元素的原子在气态时失去电子的难易程度。



图1-3-3　铍原子的三级电离能比较示意图

观察 · 思考

观察图 1-3-4，请你说明元素的第一电离能随着元素原子序数的递增呈现怎样的变化规律，并从原子结构的角度加以解释。

微信公众号：电子课本大全

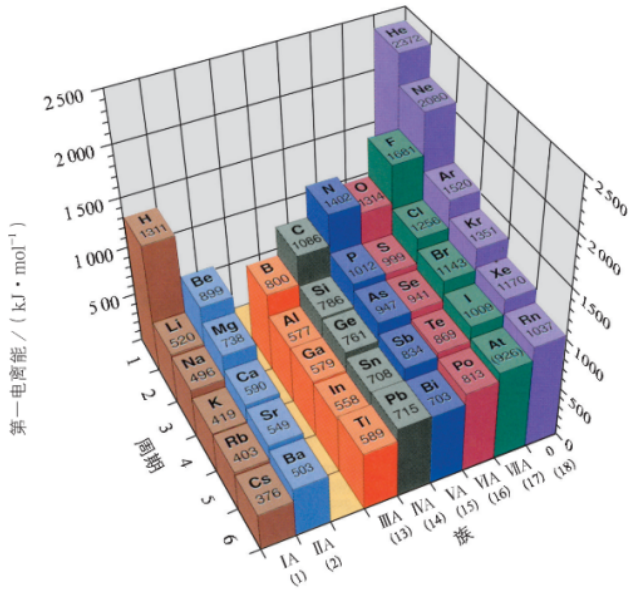


图1-3-4　部分主族元素的第一电离能示意图

通过观察可以发现，对同一周期的元素而言，碱金属元素的第一电离能最小，稀有气体元素的第一电离能最大；从左到右，元素的第一电离能在总体上呈现从小到大的变化趋势，表示元素原子越来越难失去电子。短周期元素的这种递变规律更为明显，其原因在于同周期元素原子电子层数相同，但随着核电荷数增大，原子核对外层电子的有效吸引作用增强。同主族元素，自上而下第一电离能逐渐减小，表明自上而下原子越来越容易失去电子。这是因为同主族元素原子的价电子数相同，原子半径逐渐增大，原子核对外层电子的有效吸引作用逐渐减弱。

追根寻源

金属的活动性顺序与金属元素电离能的大小顺序为什么不一致

金属活动性顺序为 K、Ca、Na、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Pb、（H）、Cu、Hg、Ag、Pt、Au。该顺序表示从 K 到 Au，在水溶液中金属单质中的原子失去电子越来越困难。金属元素的电离能是指金属元素原子（或离子）在气态时失去电子成为气态阳离子的能力，它是金属元素原子（或离子）在气态时活泼性的量度。

因为金属活动性顺序与电离能所对应的条件不同，所以二者不可能完全一致。例如，钠元素的第一电离能为 496 kJ · mol^{-1}，钙元素的第一电离能和第二电离能分别为 590 kJ · mol^{-1}、1 145 kJ · mol^{-1}，表明气态钠原子比气态钙原子更容易失去电子，更加活泼。但是，因为 Ca^{2+} 形成水合离子时放出的能量（1 653 kJ · mol^{-1}）远比 Na^{+} 形成水合离子时放出的能量（405 kJ · mol^{-1}）多，所以在水溶液里钙原子比钠原子更容易失去电子，即在金属活动性顺序中钙排在钠的前面。由此可以看出，我们用某种规律分析问题时一定要注意具体条件。

微信公众号：电子课本大全

过渡元素的第一电离能的变化不太规则，对同一周期的元素而言，总体上随元素原子序数的增加第一电离能从左到右略有增加。这是因为对这些元素的原子来说，增加的电子大部分排布在 $(n-1)$d 或 $(n-2)$f 轨道上，原子核对外层电子的有效吸引作用变化不是太大。

总之，元素第一电离能的周期性递变规律与原子半径和核外电子排布的周期性变化密切相关。

拓展视野

电子亲和能

电子亲和能反映的是气态原子结合电子的难易程度。元素的气态原子（或离子）获得一个电子所放出的能量称为**电子亲和能**（electron affinity），单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$。习惯上规定，体系放出能量时电子亲和能为正，体系吸收能量时电子亲和能为负。电子亲和能的大小反映了气态原子获得电子成为气态阴离子的难易程度。

无论在同一周期中还是在同一族中，电子亲和能没有表现出简单的变化规律。此外，电子亲和能的数据不易测定，准确性较差，来自不同文献的数据往往不同，因此电子亲和能的应用远不如电离能广泛。

表 1-3-1　部分元素的第一电子亲和能（$kJ \cdot mol^{-1}$）

H 72.8						
Li 59.6	Be (−48.6)	B 26.7	C 122	N −71	O 141	F 328
Na 52.9	Mg (−38.6)	Al 42.5	Si 134	P 72.0	S 200	Cl 349
K 48.4	Ca (−28.9)	Ga 28.9	Ge 119	As 78.2	Se 195	Br 325
Rb 46.9	Sr (−28.9)	In 28.9	Sn 107	Sb 103	Te 190	I 295
Cs 45.5	Ba (−28.9)	Tl 19.3	Pb 35.1	Bi 91.3	Po 183	At 270

三、元素的电负性及其变化规律

尽管电离能（或电子亲和能）为理解元素性质及其周期性变化提供了工具，但因为其反映的是气态原子得失电子的难易程度，当用于描述物质中不同原子吸引电子的能力、物质中原子的电荷分布等情况时会有较大偏差。因此，化学家尝试对已经测得的物理量进行组合和数学处理，以获得能更好反映变化规律的参数。

1932 年鲍林（L.Pauling）引入电负性概念，用来描述两个不同原子在形成化学键时吸引电子能力的相对强弱。鲍林给元素的电负性下的定义是“**电负性**（electronegativity）是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度”。元素的电负性越大，表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强；反之，电负性越小，相应原子在化合物中吸引电子的能力越弱。

微信公众号：电子课本大全

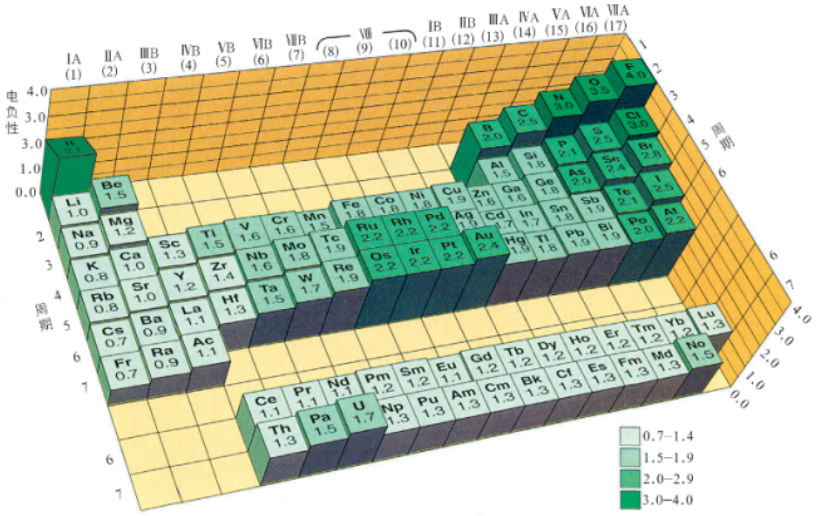


图1–3–5　元素的电负性（鲍林标度）

分析元素电负性数值可以看出，金属元素的电负性较小，非金属元素的电负性较大。对主族元素而言，同一周期从左到右，元素的电负性递增；同一主族自上而下，元素的电负性递减。因此，电负性大的元素集中在元素周期表的右上角，电负性小的元素集中在元素周期表的左下角。

资料在线

电负性标度的建立

电负性标度的建立是为了量度原子对成键电子吸引能力的相对大小。基于建立模型的不同思路和方法，可以有不同的电负性标度。

鉴于电子亲和能数据的缺乏，鲍林建议用两种元素的原子形成化合物时的生成热的数值来计算电负性，并选定氟的电负性为 4.0，进而计算出其他元素的电负性数值。电负性是相对值，所以没有单位。1934 年，马利肯布（R.Mulliken）则建议用第一电离能和第一电子亲和能之和来衡量原子的电负性。1957 年，阿莱（A.Allred）和罗周（E.Rochow）根据原子核对价层电子的引力来计算拟合电负性。

其中，鲍林标度由于提出最早、数据易得、使用方便，是应用最广泛的标度方式。元素电负性因有不同的标度而有不同的数据，在讨论问题时要注意使用同一标度下的数据。

元素的电负性可用于初步判断一种元素是金属元素还是非金属元素，以及元素的活泼性如何。通常，电负性小于 2 的元素大部分是金属元素，电负性大于 2 的元素大部分是非金属元素。非金属元素的电负性越大，非金属元素越活泼；金属元素的电负性越小，金属元素越活泼。例如，氟的电负性为 4.0，是最活泼的非金属元素；钫的电负性为 0.7，是最活泼的金属元素。利用电负性可以判断化合物中元素化合价的正负，电负性大的元素易

微信公众号：电子课本大全

呈现负价，电负性小的元素易呈现正价。利用元素的电负性可以判断化学键的性质，电负性差值大的元素原子之间形成的化学键主要是离子键。电负性相同或差值小的非金属元素原子之间形成的化学键主要是共价键。

交流·研讨

元素的原子半径、第一电离能、电负性等从不同角度对元素性质进行了描述，请你利用教材中所给出的短周期元素的原子半径、第一电离能及电负性数据，通过作图寻找它们之间的关系和规律，以及它们与金属活动性顺序之间的关系。基于图象对这些关系和规律进行描述和讨论，并分享由此得到的体会。

方法导引

如何寻找数据之间的关系

寻找数据之间的关系时，可以借鉴数学中研究函数的思路，首先确定自变量，再选取因变量，并运用函数图象的形式表示出自变量与因变量之间的关系。例如，在本活动中可以选取原子序数作为自变量，将原子半径、第一电离能等数据分别作为因变量，也可以选取原子半径、第一电离能和电负性中的任意两者互为自变量和因变量，作图观察、分析这些数据之间的关系。如图1-3-6给出原子半径对电负性作图的示例。

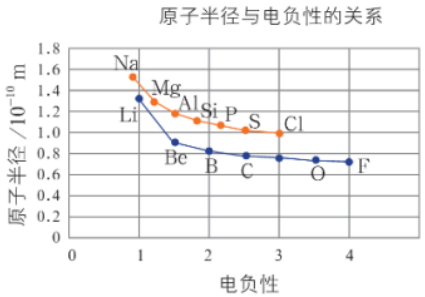


图1-3-6 因变量对自变量作图示例

通过作图、分析，可以发现原子半径、第一电离能和电负性都随着原子序数的递增表现出周期性的变化；同时，它们的变化趋势表现出一定程度的相关性（同向或者反向）。随着原子序数的递增，第一电离能呈现出起伏变化，而电负性的规律性则更强。

通过上面的学习，你对元素周期律有了更深刻的理解：①同族元素在性质上的相似性取决于原子的价电子排布的相似性，而同族元素在性质上的递变性取决于其原子的核外电子层数的增加；②主族元素是金属元素还是非金属元素取决于其原子中价电子的多少，通常，原子核外价电子少的元素为金属元素、价电子多的元素为非金属元素、处于二者之间的元素兼有金属元素和非金属元素的性质。总之，元素性质变化的周期性取决于元素原子核外电子排布的周期性，这就是元素周期律的实质。

除了元素的性质呈现周期性变化以外，物质的许多性质也呈现周期性变化。例如，单质的熔点、沸点、熔化热、汽化热，氢化物的生成热、熔点和沸点等都呈现规律性的变化趋势。对此，在今后的学习中你将逐渐有所体会。

微信公众号：电子课本大全

练习与活动

学习·理解

1. 下列元素中，电负性最大的是（　　）。

A. O　　B. B　　C. N　　D. C

2. 下列说法中，错误的是（　　）。

A. 第二电离能是气态基态 + 1 价阳离子失去一个电子所需要的最小能量

B. 硫的第一电离能比磷的第一电离能小

C. 在所有元素中，氟的第一电离能最大

D. 某元素的第一电离能越小，表示在气态时该元素的原子越容易失去电子

应用·实践

3. 下列选项中，所叙述的粒子按半径由大到小排列时，顺序正确的是（　　）。

①基态 X 的原子结构示意图为

②基态 Y 原子的价电子排布式为 $3s^23p^5$

③基态 Z^{2-} 的轨道表示式为

④基态 T 原子有 2 个电子层，电子式为$\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{T}}\cdot$

A. ①＞②＞③＞④　　B. ③＞④＞①＞②

C. ③＞①＞②＞④　　D. ①＞②＞④＞③

4. 下列各选项中，按元素的电负性由大到小排列，顺序正确的是（　　）。

A. K>Na>Li　　B. F>O>S

C. As>P>N　　D. Mg>Al>B

5. 下表为 Na、Mg、Al 的部分电离能（$kJ\cdot mol^{-1}$）数值。

电离能	元素		
	Na	Mg	Al
I_1	496	738	577
I_2	4 562	1 451	1 817
I_3	6 912	7 733	2 745
I_4	9 543	10 540	11 575

微信公众号：电子课本大全

分析上表中各元素电离能的变化，回答下列问题：

（1）Na、Mg、Al 元素的第一电离能从大到小的顺序是什么？

（2）为什么同一元素的各级电离能逐级增大？

（3）上表中所呈现的电离能变化规律与三种元素的原子结构有什么关联？

6. 利用电负性的相关知识，回答下列问题。

（1）CH_4 和 CO_2 所含的三种元素电负性从大到小的顺序为 _____。

（2）CH_4 中共用电子对偏向 C，SiH_4 中共用电子对偏向 H，则 C、Si、H 的电负性由大到小的顺序为 _____。

（3）溴与氯能以 _____ 键结合形成 BrCl。BrCl 分子中，Br 化合价为 _____。写出 BrCl 与水发生反应的化学方程式：_____。

7. 下表是某些短周期元素的电负性数值（鲍林标度）。

元素符号	Li	Be	N	O	F	Na	Mg	Al	P	S	Cl
电负性数值	1.0	1.5	3.0	3.5	4.0	0.9	1.2	1.5	2.1	2.5	3.0

（1）根据表中数据归纳元素的电负性的变化规律。

（2）试推测，前四周期元素中电负性最小的元素与电负性最大的元素分别是哪种元素，写出这两种元素形成的化合物的电子式。

（3）预测 Si 元素电负性的范围。

（4）一般认为，如果两种成键元素之间的电负性差值大于 1.7，它们的原子之间通常形成离子键，电负性差值小于 1.7 通常形成共价键。请据此预测 LiCl 属于离子化合物还是共价化合物。

微信公众号：电子课本大全

微项目

甲醛的危害与去除

——利用电负性分析与预测物质性质

项目学习目标

- 认识借助电负性可以分析化学键中电荷的分布。
- 体会借助电负性认识与预测有机化合物物质性质的思路与方法。
- 了解甲醛的性质、对人体健康的危害以及去除的方法。

当室内空气中甲醛含量超过 0.1 $mg \cdot m^{-3}$ 时，会引起人的不适感，甚至导致免疫功能异常；食用含有甲醛的食品也会损害人体健康。那么，甲醛为何会危害人体健康，家居内的甲醛如果超标又该如何去除呢？

借助电负性，人们可以简便而有效地预测化学键的性质，进而预测物质的性质及其在化学反应中的变化。在本项目中，你将使用电负性这一工具，分析和解决与甲醛危害健康有关的问题。

项目活动 1　解释甲醛危害的原因

甲醛之所以有毒，是因为甲醛进入人体后，分子中的羰基与蛋白质分子中的氨基发生反应，使蛋白质失去原有的活性。甲醛能够防腐也是基于这个原因。

甲醛与蛋白质分子可能发生反应的部位较多，下图标示了两处甲醛参与的反应，请你对比反应前后官能团的变化，分析哪些键断裂、哪些键生成，以及相应的原子、基团如何重组。在此基础上，你能借助电负性判断化学键中电荷的分布，从而发现这些反应有什么规律吗？

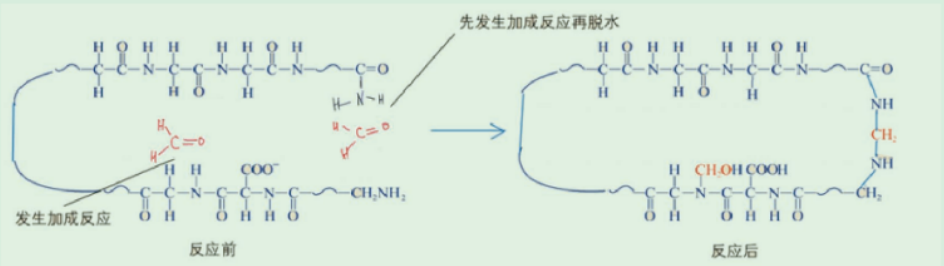


图1-4-1　甲醛与蛋白质反应示意图

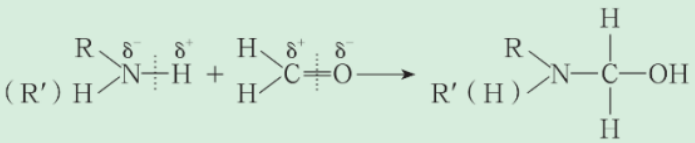
请你标出断键处两个原子所带有的部分电荷，然后观察思考原子在重新连接时，新成键的原子所带电荷之间有什么关系。

微信公众号：电子课本大全

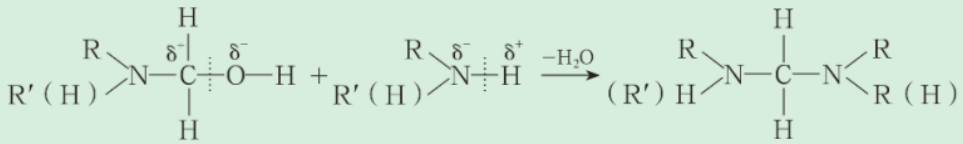
方法导引

当A和B两个原子以共价键结合时，如果它们的电负性不同，电负性大的原子带有较多的负电荷（用 δ^- 表示），电负性小的原子带有较多的正电荷（用 δ^+ 表示），如 $\overset{\delta^+}{H}—\overset{\delta^-}{Cl}$。两个原子的电负性相差越大，电荷的偏移就越明显。

甲醛碳氧双键中电荷分布不均衡，双键上的不饱和碳原子带部分正电荷，氧原子带部分负电荷；蛋白质中N—H键中电荷分布也不均衡，氮原子带有部分负电荷，氢原子带有部分正电荷。发生加成反应时，碳原子与带部分负电荷的氮结合，氧原子与带有部分正电荷的氢结合。



类似的，在甲醛发生加成反应后，生成的—CH_2OH与N—H可以继续发生取代反应，脱去水，同样遵循“正找负”“负找正”的规律。



因此，可以用元素的电负性来判断要断裂的共价键中电荷的分布，进而预测在生成反应产物时原子可能会如何重组。

项目活动2 利用电负性预测反应活性部位

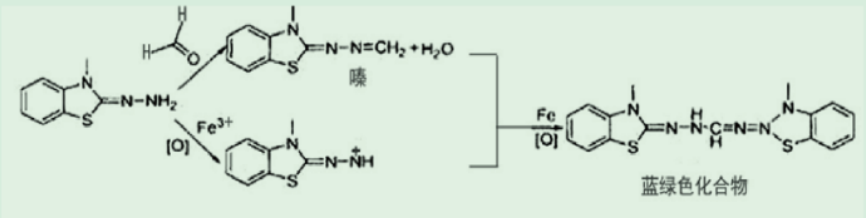
在装修后，检验室内空气中甲醛的含量越来越引起公众的重视；若出现含量超标的情况，还要想办法去除。请结合在活动1中所得到结论及分析问题的思路，探讨检测与去除甲醛的方案。

1. 室内空气环境内甲醛含量检测的方法有许多种，一种常见的检测试剂为3–甲基–2–苯并噻唑啉酮腙盐酸盐水合物(MBTH)，因其具有灵敏度高，准确等特点，常被制作成甲醛检测试剂盒（图1–4–2）。该法原理是甲醛与MBTH反应生成嗪，嗪在酸性溶液中被铁离子氧化形成蓝绿色化合物。



图1–4–2 甲醛检测试剂盒

微信公众号：电子课本大全



在检测试剂吸收空气中的甲醛后，如果溶液的颜色越深，说明空气中的甲醛浓度越高；将溶液与标准比色卡进行比较，便可以知道空气中的甲醛浓度。请借助电负性分析该检测方法的工作原理，并推测哪些物质的存在会对测定结果产生干扰。

2. 如果室内空气中的甲醛含量超标，就需要采取一定的方法去除甲醛，以减少其对人体健康的危害。请分析甲醛的性质，讨论可以采用什么方法去除甲醛。如果用化学试剂与甲醛发生反应除去甲醛的方法，请猜测这类化学试剂应具有怎样的结构特点。

3. 除了用化学试剂除去甲醛的方法，还能想到哪些其他的方法？

氨类、胺类衍生物、酚类物质等由于可以与甲醛发生加成反应，继而发生消去反应，生成水和一种稳定的有机化合物，从而达到去除甲醛的目的。例如一类甲醛清除剂是氨基化合物，与甲醛发生的反应如下：

$$R—NH_2 + HCHO \longrightarrow R—N=CH_2 + H_2O$$

利用氧化剂的氧化能力也可以与甲醛发生氧化还原反应，例如二氧化氯的装修除味剂就属于氧化还原类甲醛清除剂。

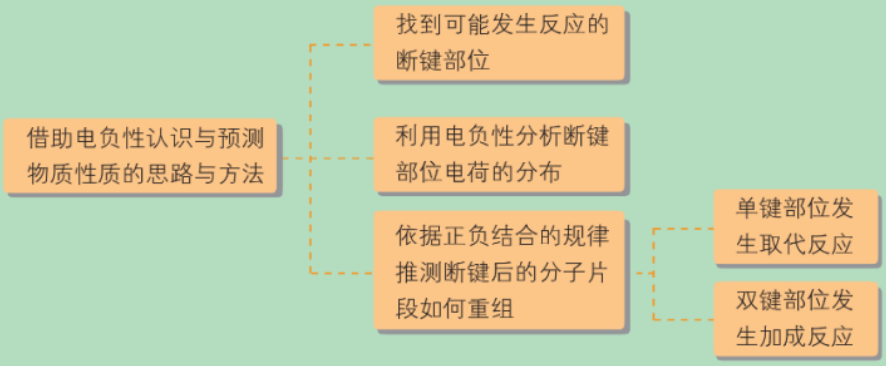
通过室内空气的流通，可以降低室内空气中有害物质的含量，从而减少此类物质对人体的危害。使用多孔材料通过物理吸附的方法也可以去除甲醛，例如活性炭价格便宜，吸附力强，是理想的吸附材料。但是需要注意的是，吸附具有饱和度，一定时间后要定期更换活性炭。

在本微项目中，我们使用了电负性判断化学键中电荷的分布以及预测反应产物。需要说明的是，电负性是一个粗略的标度，在不同的物质中原子并不具有“绝对不变”的吸引电子的能力。在大多数分子中，电荷的分布可能是多种原子协同作用的结果，并与原子、分子所处的化学环境密切相关，因此出现了气相、溶液或晶体中原子的电负性标度，以及离子电负性、基团电负性等概念。这些概念的提出拓展了电负性概念，帮助人们更加方便地研究复杂体系的组成、结构和性质之间的关系。

微信公众号：电子课本大全

项目成果展示 ▸▸

请在微项目探究的基础上结合本章所学的内容，梳理、总结电负性在认识和预测物质性质中可以有哪些应用，可参考的角度如下：



微信公众号：电子课本大全

本章自我评价

本章学习主要促进“宏观辨识与微观探析”和“证据推理与模型认知”化学学科核心素养的发展。请通过下表检查本章的学习情况。

核心素养发展重点		学业要求
宏观辨识与微观探析	能从原子结构视角说明元素的性质递变规律；能根据物质的微观结构说明或预测物质的性质，评估所做说明或预测的合理性。	1. 能说明微观粒子的运动状态与宏观物体运动特点的差异。 2. 能结合能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则书写1~36号元素基态原子的核外电子排布式和轨道表示式，并说明含义。 3. 能说出元素电离能、电负性的含义，能描述主族元素第一电离能、电负性变化的一般规律，能从电子排布的角度对这一规律进行解释。能说明电负性大小与原子在化合物中吸引电子能力的关系，能利用电负性判断元素的金属性与非金属性的强弱，推测化学键的极性。 4. 能从原子的价电子数目和价电子排布的角度说明元素周期表的分区、周期和族的划分。能列举元素周期律（表）的应用。 5. 能说明构建思维模型在人类认识原子结构过程中的重要作用，能论证证据与模型建立及其发展之间的关系。能简要说明核外电子运动规律的理论探究对研究元素性质及其变化规律的意义。 6. 能举例说明人类对物质结构的认识会不断发展，并简单说明带来这些发展的原因。 7. 能说明原子光谱在物质结构研究中的作用。 8. 能认识到化学已经发展成为实验和理论并重的学科，能欣赏物质结构的研究及其理论发展对化学学科发展的贡献。
证据推理与模型认知	能说明原子结构等模型建立的重要证据及推理过程；能说出与元素性质有关的主要参数的含义与适用范围；能采用模型、符号等多种方式对物质的结构进行综合表征。	

学习·理解

1. 下列元素中，基态原子的价电子排布式不正确的是（　　）。

A. As　$4s^24p^3$　　B. Cr　$3d^44s^2$　　C. Ga　$4s^24p^1$　　D. Ni　$3d^84s^2$

2. 下列基态原子中，未成对电子最多的是（　　）。

A. C　　B. O　　C. N　　D. F

微信公众号：电子课本大全

3. 下列元素中，电负性最大的是（　　）。

A. Na　　B. O　　C. S　　D. Si

4. 已知下列元素基态原子的最外层电子排布式，其中不一定能表示该元素为主族元素的是（　　）。

A. $3s^23p^1$　　B. $4s^2$　　C. $2s^2$　　D. $4s^24p^5$

5. 下列说法中，正确的是（　　）。

A. 处于最低能量状态的原子叫作基态原子

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

6. 下列叙述中，正确的是（　　）。

A. 在一个基态多电子原子中，可以有两个运动状态完全相同的电子

B. 在一个基态多电子原子中，不可能有两个能量完全相同的电子

C. 在一个基态多电子原子中，L 层上的电子能量肯定比 K 层上的电子能量高

D. 如果某一基态原子 3p 能级上仅有 2 个电子，它们的自旋状态必然不同

7. 通过本章的学习，你对电子在原子核外的运动状态、原子结构和元素周期律的关系有了进一步的认识。请根据所学内容，从下列题目中选择一个或自拟题目，查阅有关资料，写一篇小论文。

（1）对原子结构的认识历程

（2）对原子结构的新认识

（3）原子结构和元素周期律

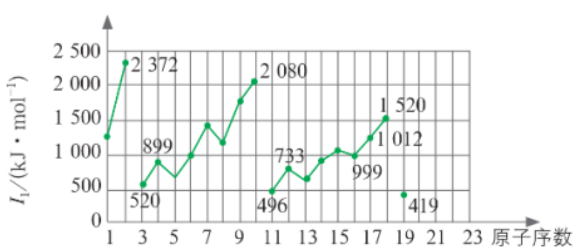
应用·实践

8. 下列各组元素，按原子半径依次减小、元素第一电离能逐渐升高的顺序排列的是（　　）。

A. K、Na、Li　　B. Al、Mg、Na

C. N、O、C　　D. Cl、S、P

9. 不同元素的第一电离能 I_1 如下图所示。试根据元素在元素周期表中的位置，分析图中曲线的变化特点，并回答下列问题。



第9题图

微信公众号：电子课本大全

（1）总结同主族内不同元素的 I_1 变化的特点。

（2）同周期内，随原子序数增大，I_1 增大。但个别元素的 I_1 出现反常，试预测下列关系中正确的是_____（填序号）。

①I_1（砷）>I_1（硒）　②I_1（砷）<I_1（硒）　③I_1（溴）>I_1（硒）　④I_1（溴）<I_1（硒）

（3）解释 10 号元素 I_1 较大的原因。

（4）请估计 1 mol 气态基态 Ca 原子失去最外层一个电子所需能量 E 的范围。

10．X、Y、Z、R、Q 是元素周期表中前四周期的元素，它们的原子序数依次增大且分别位于前四周期的各个周期中。对它们的性质及结构的描述如下：X 原子的基态只有一种形状的电子云，并容易形成共价键；Y 的基态原子有 3 个不同的能级，各能级中电子数相等；Z 与 Y 同周期，其第一电离能高于同周期与之相邻的元素；R 元素的电负性在同周期元素中最大；Q 元素的基态原子在前四周期中未成对电子数最多。

据此，请回答下列问题。

（1）写出 X 的元素符号和基态 Q 原子的电子排布式。

（2）R 元素的基态原子核外电子共占据多少个原子轨道？

（3）与 Q 同周期的元素的基态原子中最外层电子数与 Q 原子相同的元素有哪些？

（4）将 X、Y、Z 三种元素按电负性由大到小的顺序排列（用元素符号表示）。

（5）已知 X、Y、Z 组成的一种物质的结构式为 X—Y≡Z，尝试推断该物质中 Y 元素的化合价。

微信公众号：电子课本大全

第2章

化学键与分子间作用力

尽管形形色色的物质在外形或功能上可能迥然不同，却都是由 110 多种元素组成的。通过化学必修课程的学习，你已经了解到原子之间能够通过强烈的相互作用——化学键结合在一起。那么，原子之间为什么能够以不同类型的化学键互相结合？原子形成的分子为什么会有不同的空间结构？分子之间是否也存在着相互作用？要解决这些问题，就要学习化学键与分子间作用力的知识。

关于化学键和分子间作用力的理论是关于物质结构的基本理论。基于这些理论，人们便能深入地探讨物质的微观结构与宏观性质之间的关系，从而进一步认识并制备出具有特定化学组成和结构的物质。

第 1 节　共价键模型

第 2 节　共价键与分子的空间结构

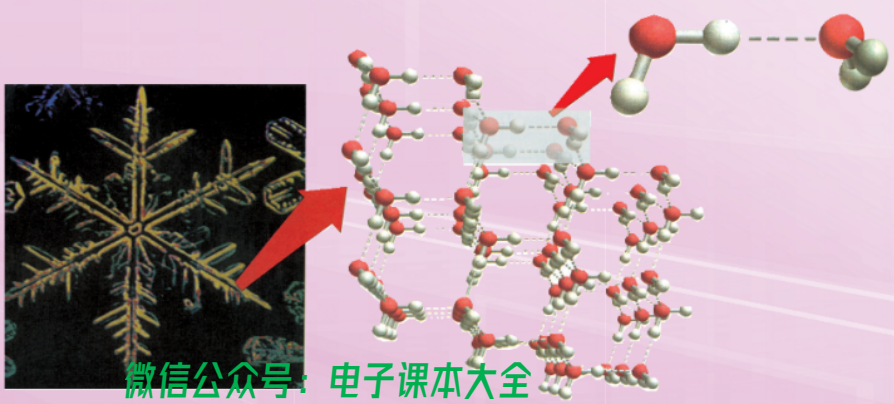
第 3 节　离子键、配位键与金属键

第 4 节　分子间作用力与物质性质

微项目　补铁药片中铁元素的检测

——体会配合物的使用价值

本章自我评价



微信公众号：电子课本大全

第 1 节　共价键模型

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习你已经知道，氢气在氧气和氯气中燃烧分别生成水（H_2O）和氯化氢（HCl），而且在这两种化合物的分子内部，原子之间通过共用电子形成了共价键。你是否产生过这样的疑问：氢原子为什么会与氧原子或氯原子结合形成稳定的分子？氢原子与氯原子结合成氯化氢分子时原子个数比为 1∶1，而氢原子与氧原子结合成水分子时原子个数比却为 2∶1，这又是为什么？为什么原子之间可以通过共用电子形成稳定的分子？共价键究竟是怎样形成的，其特征又是怎样的呢？

一、共价键

1. 共价键的形成

下面以氢分子的形成为例研究共价键的形成。根据原子结构的量子力学理论，氢原子核外的一个电子处于 1s 轨道上。当两个氢原子相距很远时，它们之间的相互作用可以忽略不计，体系的能量等于两个氢原子的能量之和；随着两个氢原子逐渐接近，每个氢原子的原子核都会同时对自身和对方的 1s 轨道上的电子产生吸引作用，使体系的能量缓慢下降；当两个氢原子继续靠近时，它们的原子轨道会相互重叠，导致两个氢原子的电子更多地处于两个原子核之间，即电子在核间区域出现的概率增加。实验和理论计算均表明，当两个氢原子的核间距为 0.074 nm 时，它们各提供一个电子以自旋方向相反的方式相互配对，形成氢分子。如果两个氢原子进一步接近，两个带正电荷的原子核之间的排斥作用又将导致体系的能量上升。这就是说，当改变构成氢分子的两个氢原子的原子核间距时，必须消耗外界的能量。若以 1 mol 计，形成氢分子后，整个体系的能量相对于孤立氢原子的能量下降了 436 kJ，体系处于稳定状态。氢分子形成过程中的能量变化可用图 2–1–1 表示。

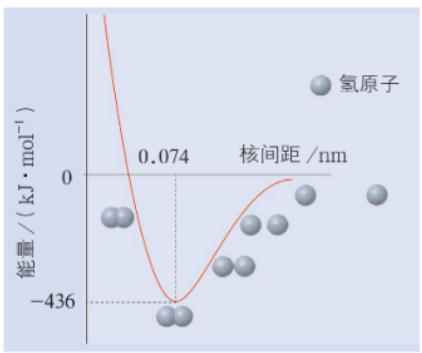


图2–1–1　氢分子形成过程中的能量变化

微信公众号：电子课本大全

根据对氢分子形成过程的分析可以得知，正是由于电子在两个原子核之间出现的概率增加，使它们同时受到两个原子核的吸引（图 2-1-2），从而导致体系能量降低，形成共价键。我们将原子间通过共用电子形成的化学键称为**共价键**（covalent bond）。



图2-1-2　氢分子的电子云图

通常，电负性相同或差值小的非金属元素原子之间形成的化学键为共价键。例如，氢原子与氢原子、卤素原子、氧原子、氮原子之间，氧原子与碳原子、硫原子之间，都能形成共价键。

为简便，人们常常用一条短线表示由一对共用电子所形成的共价键。例如，氢分子和氯化氢分子可分别表示为 H—H 和 H—Cl，而水分子可表示为 H—O—H；依次类推，“═”表示原子间共用两对电子所形成的共价键（共价双键），“≡”表示原子间共用三对电子所形成的共价键（共价三键）。

2. σ 键与 π 键

交流 · 研讨

你已经了解到，水分子的化学式之所以用 H_2O 表示，是因为氧原子有两个未成对电子，它们分别与氢原子的一个未成对电子配对成键，形成水分子。那么，由氮原子构成的氮分子的结构又是怎样的呢？为什么氮气非常稳定，不易发生化学反应呢？

氮原子的价电子排布是 $2s^22p^3$。根据洪特规则，氮原子中处于 2p 轨道的三个电子实际上分别占据 $2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 三个原子轨道，是三个未成对电子。

当形成氮分子的两个氮原子相互接近时，若一个氮原子 $2p_z$ 轨道上的一个电子与另一个氮原子 $2p_z$ 轨道上的一个电子配对形成一个共价键，同时它们的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道上的电子也会分别两两配对形成两个共价键，这样便形成氮氮三键。因此，氮分子中的氮原子间以共价三键相结合。

仔细分析氮分子中的三个共价键，可以发现它们并不是完全等同的。当两个氮原子的 $2p_z$ 轨道以“头碰头”的方式相互重叠时，$2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道只能分别采取相互平行的“肩并肩”的方式重叠。

人们将原子轨道以“头碰头”方式相互重叠导致电子在核间出现的概率增大而形成的共价键称为 σ 键

方法导引

要回答“交流 · 研讨”中的问题，首先，要了解氮分子是由几个氮原子构成的；其次，要知道氮分子中究竟存在几个共价键；再次，如果说氮分子中存在三个共价键，则要了解这三个共价键是否完全等同。只有确定了氮分子的结构，才能分析氮气化学性质非常稳定的原因。

微信公众号：电子课本大全

（sigma bond）。除了氮分子中存在 σ 键外，HCl、Cl_2、H_2 中的共价键也都是 σ 键。人们将原子轨道以“肩并肩”方式相互重叠导致电子在核间出现的概率增大而形成的共价键称为 **π 键**（pi bond），如上述分析中 $2p_x$、$2p_y$ 轨道分别重叠所形成的共价键都是 π 键。这样，氮分子的 N≡N 中有一个 σ 键、两个 π 键，如图 2-1-3 所示。

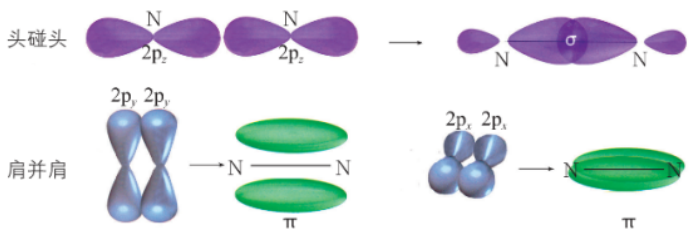


图2-1-3 氮分子中σ键和π键形成示意图

学海无涯

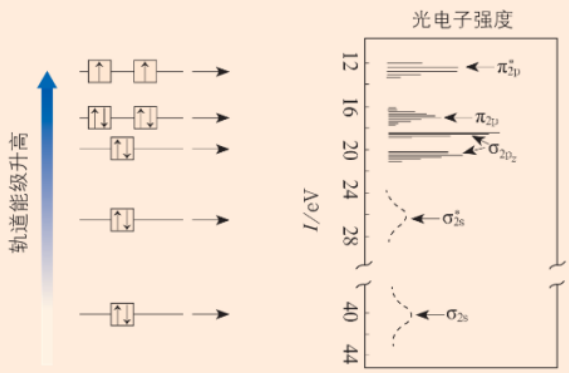
氧分子中的共价键与分子轨道

根据价键理论，氧分子的结构是 O═O，这样的氧分子中的电子已经完全配对，氧分子应当是逆磁性分子。但事实上，将液态氧倒入配有磁铁的仪器中时，氧分子被磁场吸引而悬浮在磁场中（图 2-1-4）。这说明氧分子是顺磁性分子，即分子中存在着未成对电子。

利用分子轨道理论能够很好地解释氧分子是顺磁性分子这一事实。分子轨道理论认为，分子中的每个电子都是在整个分子中运动的，分子中的单电子运动状态可以用分子轨道来描述。分子轨道可以用能级相近的原子轨道线性组合来表示。图 2-1-5（a）给出了氧分子的分子轨道能级和电子排布示意图（仅画出 12 个外层电子的占据轨道），按照核外电子排布的三个原则，最高能量的两个电子根据洪特规则以自旋方向相同的方式分占 π^*_{2p} 的两个分子轨道，这样氧分子存在未成对电子，所以具有顺磁性。光电子能谱为分子轨道理论提供了实验基础，若入射光的能量超过一定值，就能够将电子击出，由此产生的电子称为光电子。通过光电子能谱可以了解分子轨道能级的信息。图 2-1-5（b）给出了氧分子的光电子能谱图，由此可知二者有非常好的对应。



图2-1-4 氧分子的顺磁性实验



（a）分子轨道能级和电子排布示意图　（b）光电子能谱图

图2-1-5 氧分子的分子轨道和光电子能谱图

微信公众号：电子课本大全

氮分子中的三个共价键使构成氮分子中的氮原子紧紧地结合在一起，因而氮气的化学性质异常稳定。除了少数植物（如豆科类）具有将空气中的氮气转化为含氮化合物的本领外，大部分植物不能直接吸收利用空气中的氮气。因此，设法将空气中的氮气转化为植物可吸收的含氮化合物成为备受关注的课题，而解决这个课题的关键就在于削弱氮分子中的化学键。例如，在合成氨工业中，需高温（500 ℃左右）、高压（15 MPa）并用铁的化合物作为催化剂，才能将氢气和氮气化合成氨。

3. 共价键的特征

按照价键理论，未成对的电子通过相互配对形成共价键，因为每个原子最外层轨道的数目是一定的，所以每个原子所能形成共价键的总数或以单键连接的原子数目是一定的，这称为共价键的饱和性。显然，共价键的饱和性决定了各种原子形成分子时相互结合的数量关系。例如，氯原子中只有一个未占满轨道、一个未成对电子，所以两个氯原子之间可以形成一个共价键结合成氯分子，表示为 Cl—Cl。又如，氮原子中有三个未占满轨道、三个未成对电子，两个氮原子之间能够以共价三键结合成氮分子，表示为 N≡N；一个氮原子也可与三个氢原子以三个共价键结合成氨分子，表示为 $\mathrm{H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{N}}-H}$。

另一方面，除 s 轨道是球形对称外，其他原子轨道都具有一定的空间取向。在形成共价键时，原子轨道重叠得多，电子在核间出现的概率大，所形成的共价键就牢固。因此，共价键将尽可能沿着电子出现概率最大的方向形成，这就是共价键的方向性。共价键的方向性决定着分子的空间结构，如水分子呈角形、氨分子呈三角锥形。

4. 极性键和非极性键

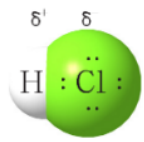
在氢气、氯气等双原子分子中，由于构成分子的是同种元素的两个原子，它们吸引电子的能力相同，所以共用的电子不偏向其中任何一个原子，电子在每个原子周围出现的概率都是相等的，参与成键的原子都不显电性，这种共价键叫作非极性共价键，简称**非极性键**（non-polar bond）。



Cl—Cl

图2-1-6　氯分子中的非极性键

当构成分子的两个原子是不同元素的原子时，由于两个原子吸引电子的能力不同，共用的电子必然偏向吸引电子能力大的原子一方，这个原子因附近电子出现的概率较大而带部分负电荷，而另一原子则带部分正电荷，这种共价键叫作极性共价键，简称**极性键**（polar bond）。例如，在形成氯化氢分子时，氯原子吸引电子的能力比氢原子强，使氯原子带部分负电荷（δ^-）、氢原子带部分正电荷（δ^+），所形成的共价键是极性键。形成共价键时，由于电子云偏移程度不同，极性键又有强极性键（如 H—F 中的极性键）和弱极性键（如 H—I 中的极性键）之分。



H—Cl

图2-1-7　氯化氢分子中的极性键

微信公众号：电子课本大全

一般而言，在双原子分子中，可用成键原子所属元素电负性的差值大小判断形成的共价键的极性强弱。当电负性差值为零时，通常形成非极性共价键；差值不为零时，形成极性共价键，而且差值越小，形成的共价键的极性就越弱。

二、键参数

1. 键长

两个成键原子的原子核间的距离叫作该化学键的**键长**（bond length）。在氯分子中，两个氯原子的原子核间的距离（简称核间距）就是 Cl—Cl 键的键长（图 2-1-8）。同样，在氯化氢分子中，氢原子与氯原子的核间距就是 H—Cl 键的键长。一般而言，化学键的键长愈短，化学键就愈强，键就愈牢固。键长是影响分子空间构型的因素之一。键长的数值可以通过晶体 X 射线衍射的实验进行测定，也可以通过理论计算求得。常见共价键的键长如表 2-1-1 所示。

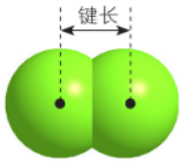


图2-1-8 氯分子中Cl—Cl键的键长

表 2-1-1 常见共价键的键长

共价键	键长 /nm	共价键	键长 /nm
C—C	0.154	F—F	0.143
C=C	0.134	Cl—Cl	0.199
C≡C	0.121	Br—Br	0.228
N≡N	0.110	I—I	0.266
H—H	0.074	H—F	0.092
H—Cl	0.127	H—Br	0.141

2. 键角

在多原子分子中，两个化学键的夹角叫作**键角**（bond angle）。键角也是通过 X 射线衍射实验测定的，也常用于描述多原子分子的空间结构。例如，二氧化碳分子中两个碳氧键（C=O）的夹角为 180°，所以 CO_2 分子呈直线形；水分子中两个氢氧键（H—O）的夹角为 104.5°，所以 H_2O 分子不呈直线形而呈角形；氨分子中每两个氮氢键（N—H）的夹角均为 107.3°，所以 NH_3 分子呈三角锥形。

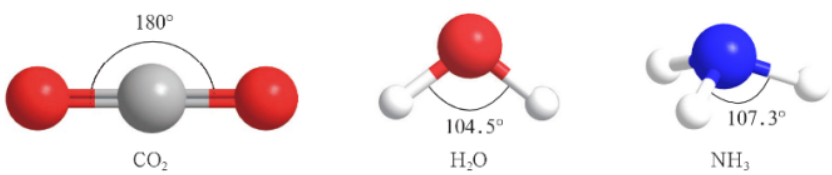


图2-1-9 二氧化碳、水、氨分子中的键角与分子的空间结构

微信公众号：电子课本大全

3. 键能

通过化学必修课程的学习你已知道，化学反应中的能量变化与旧化学键的断裂和新化学键的形成密切相关。例如，在 101.3 kPa、298 K 条件下，当氢原子形成稳定的 1 mol H_2 时释放 436 kJ 的能量，这意味着将 1 mol H_2 分解为氢原子需要吸收 436 kJ 的能量。同样，在该条件下将 1 mol HCl 和 1 mol HI 分解成原子所需的能量分别为 431 kJ 和 297 kJ。这一事实说明，共价键的强度是不一样的。人们常用“键能”来表示化学键的强弱程度。

在 101.3 kPa、298 K 条件下，断开 1 mol AB(g) 分子中的化学键，使其分别生成气态 A 原子和气态 B 原子所吸收的能量称为 A—B 键的**键能**（bond energy），常用 E_{A-B} 表示。常见共价键的键能如表 2–1–2 所示，表中的键能数据是对大量分子进行统计得到的平均值。

表 2–1–2　常见共价键的键能

共价键	键能 /（kJ · mol^{-1}）	共价键	键能 /（kJ · mol^{-1}）
C—H	413	H—F	565
C—C	347	H—Cl	431
Cl—Cl	243	H—Br	363
Br—Br	193	H—I	297
I—I	151	C═C	614
N—H	391	C≡C	839
O—H	467	N≡N	945

显然，键能的大小可以定量地表示化学键的强弱。键能愈大，断开时需要的能量就愈多，这个化学键就愈牢固；反之，键能愈小，断开时需要的能量就愈少，这个化学键就愈不牢固。由表 2–1–2 中数据可知，E_{H-I}=297 kJ · mol^{-1}，而 E_{H-Cl}=431 kJ · mol^{-1}，所以碘化氢分子较不稳定易分解，而氯化氢分子则较稳定难以分解。

身边的化学

紫外光为什么会对人体有害

波长为 300 nm 的紫外光的光子所具有的能量约为 399 kJ · mol^{-1}，这一能量比蛋白质分子中重要的化学键 C—C、C—N 和 C—S 的键能都大。因此，紫外光的能量足以使这些化学键断裂，从而破坏蛋白质分子。

防晒霜之所以能有效地减轻紫外光对人体的伤害，其原因之一是它的有效成分的分子中有 π 键。这些分子中的 π 电子在吸收紫外光后被激发，从而能阻挡部分紫外光。

上述键长、键角和键能等表明化学键性质的物理量，通常称为“键参数”。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

分子光谱

分子和原子一样，也有它的特征分子能级，分子从一种能态改变到另一种能态时吸收或发射的光谱称为分子光谱。分子光谱和分子内部的运动密切相关，涉及的分子运动方式主要为：①分子的转动，吸收或发射的光处在远红外区或微波区，称为远红外光谱或微波谱；②分子中原子间的振动，通常振动光谱在近红外和中红外区，一般称为红外光谱；③分子中电子在不同能级的分子轨道间跃迁，得到紫外－可见光谱。分子中的键长、键角、电荷分布等结构特征以及分子轨道的能级高低会影响分子光谱的位置和强度。例如，C—C、C═C、C≡C 的键长依次缩短、键能依次加强，化学键的伸缩振动频率升高，在红外光谱中对应吸收峰值的频率依次增加。正是由于分子光谱能够提供分子结构的相关信息，成为测定和鉴别分子结构的重要实验手段，是分子轨道理论发展的实验基础。

练习与活动

学习·理解

1. 下列关于 σ 键和 π 键的说法中，不正确的是（　　）。
   A. σ 键和 π 键不能同时存在于同一个分子中
   B. σ 键是原子轨道“头碰头”重叠而成，π 键是原子轨道“肩并肩”重叠而成
   C. 乙烯分子中含有 5 个 σ 键和 1 个 π 键
   D. H_2 分子中存在 σ 键，N_2 分子中存在 π 键
2. 下列物质的分子中，既含有极性键又含有非极性键的是（　　）。
   A. CO_2　　B. H_2O　　C. H_2O_2　　D. H_2
3. 下列关于键长、键角和键能的说法中，不正确的是（　　）。
   A. 键角是描述分子立体结构的重要参数
   B. 键长的大小与成键原子的半径和成键数目有关
   C. 键能越大，键长越长，共价化合物越稳定
   D. 键角的大小与键长、键能的大小无关
4. 氢气和氯气化合时，为什么只能生成 HCl 而不能生成 H_2Cl？

应用·实践

5. Cl_2、HCl 分子中的共价键是 σ 键还是 π 键？请说明分析依据。

6. C、Si 为同一主族的元素，CO_2 和 SiO_2 化学式相似，但结构和性质有很大不同。CO_2 中 C 与 O 原子间形成 σ 键和 π 键，SiO_2 中 Si 与 O 原子间不形成 π 键。请从两种物质的结构和共价键类型角度，分析二者性质差别较大的原因。

微信公众号：电子课本大全

7. 碳和硅的有关化学键键能如下表所示。

化学键	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键能 /（$kJ \cdot mol^{-1}$）	347	413	358	226	318	452

简要分析和解释下列有关事实。

（1）硅与碳同族，也有一系列氢化物，但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多。

（2）SiH_4 的稳定性小于 CH_4，更易生成氧化物。

8. 查阅教材附录中键长和键能的数据，将 H_2O、PH_3、HF、NH_3 四种气态氢化物按稳定性由强到弱排序并说明原因。

微信公众号：电子课本大全

第 2 节　共价键与分子的空间结构

联想 · 质疑

共价键的特征决定着共价分子具有一定的空间结构，而键长和键角是影响分子结构的重要因素。分子的空间结构不仅反映着物质结构的特点，也决定着物质的有关性质。

通常，不同的分子具有不同的空间结构。例如，甲烷分子呈正四面体形，氨分子呈三角锥形，苯分子呈平面正六边形。那么，这些分子为什么具有不同的空间结构呢？

一、分子空间结构的理论分析

我们知道，共价键具有方向性，所以原子间以共价键形成的分子具有一定的空间结构。

1. 杂化轨道理论

交流 · 研讨

研究证实，甲烷（CH_4）分子中的四个 C—H 键的键角均为 109.5°，从而形成非常规则的正四面体结构。原子之间若要形成共价键，它们的价电子中应当有未成对的电子。碳原子的价电子排布为 $2s^22p^2$，也就是说，它只有两个未成对的 2p 电子，若碳原子与氢原子结合，则应形成 CH_2；即使碳原子的一个 2s 电子受外界条件影响跃迁到 2p 空轨道，使碳原子具有四个未成对电子，它与四个氢原子形成的分子也不应当具有规则的正四面体结构。

讨论：甲烷分子的正四面体结构是怎样形成的呢？

美国化学家鲍林提出的杂化轨道理论很好地解释了甲烷分子的空间结构问题。他认为，在甲烷分子的形成过程中，碳原子中原来能量相近的 2s 轨道与三个 2p 轨道将重新组合形成新的、能量相同的原子轨道。这种在外界条件影响下，原子内部能量相近的原子轨道重新组合形成新的原子轨道的过程叫作原子轨道的杂化，组合后形成的一组新的原子轨道叫作杂化原子轨道，简称**杂化轨道**（hybrid orbitals）。杂化轨道在角度分布上比单纯的 s 或 p 轨道在某一方向上更集中（图 2–2–1），从而使它在与其他原子的原子轨道成键时重

微信公众号：电子课本大全

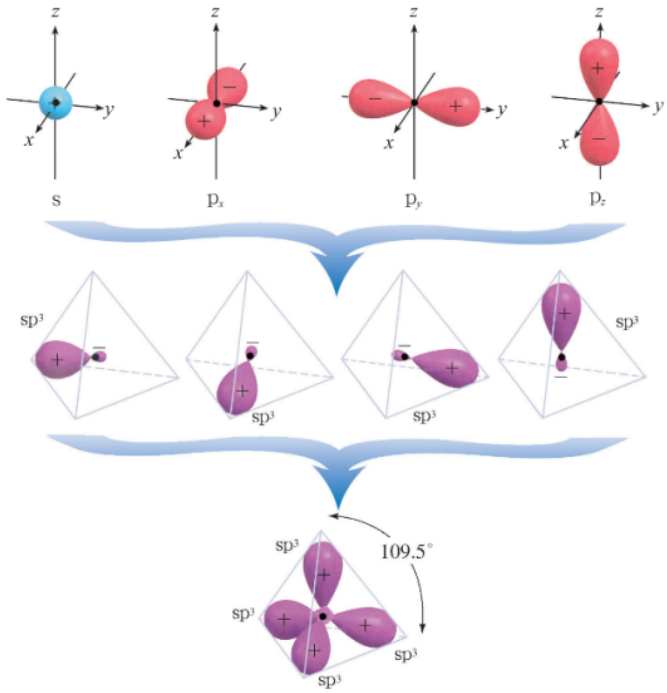


图2-2-1　sp^3杂化轨道形成示意图

叠的程度更大，形成的共价键更牢固。由于甲烷分子中碳原子的杂化轨道是由一个 2s 轨道和三个 2p 轨道重新组合而成的，故称这种杂化为 sp^3 杂化，形成的四个杂化轨道则称为 sp^3 杂化轨道。鲍林还根据精确计算得知每两个 sp^3 杂化轨道的夹角为 109.5° 。由于这四个杂化轨道的能量相同，根据洪特规则，碳原子的价电子以自旋方向相同的方式分占各个轨道。因此，当碳原子与氢原子成键时，碳原子中每个杂化轨道的一个未成对电子与一个氢原子的 1s 电子配对形成一个共价键，这样所形成的四个共价键是等同的，从而使甲烷分子具有正四面体结构，如图 2-2-2 所示。

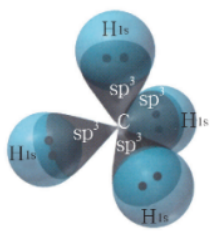


图2-2-2　甲烷分子中的共价键

s 轨道与 p 轨道的杂化有多种情况。例如，一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化可形成两个 sp 杂化轨道。有几个原子轨道参加杂化，杂化后就生成几个杂化轨道。sp、sp^2、sp^3 杂化轨道所形成分子的空间结构如图 2-2-3 所示。

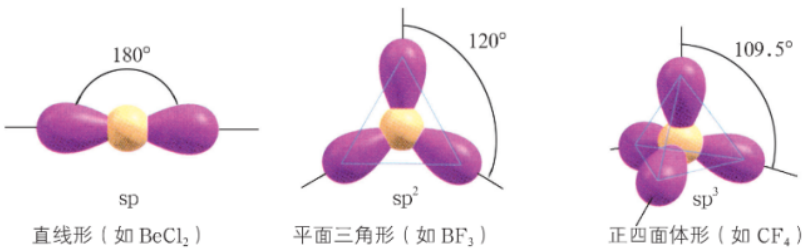
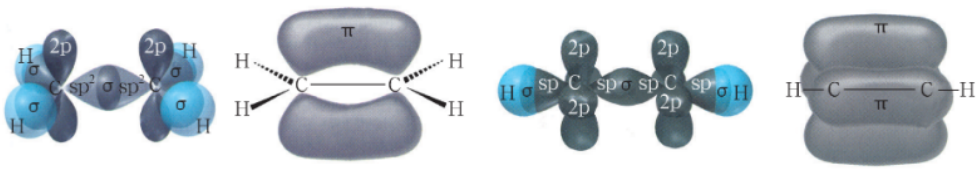


图2-2-3　sp、sp^2、sp^3杂化轨道形成的分子空间结构

微信公众号：电子课本大全

形成乙烯分子时碳原子采用 sp^2 杂化。两个碳原子各用一个 sp^2 杂化轨道上的电子相互配对，形成一个 σ 键；每个碳原子的另外两个 sp^2 杂化轨道上的电子分别与两个氢原子的1s轨道上的电子配对各形成一个 σ 键；每个碳原子剩下的一个未参与杂化的2p轨道(均含有一个未成对电子)以“肩并肩”的方式重叠，该轨道上的电子配对形成一个 π 键。这样，在乙烯分子中的碳原子之间，存在着一个 σ 键和一个 π 键。类似地，乙炔分子中的碳原子采用 sp 杂化，两个碳原子之间存在着一个 σ 键和两个 π 键（图 2-2-4）。



乙烯分子中的 σ 键　乙烯分子中的 π 键　乙炔分子中的 σ 键　乙炔分子中的 π 键

图2-2-4　乙烯和乙炔分子中的化学键

交流 · 研讨

氮原子的价电子排布为 $2s^22p^3$，三个 2p 轨道中各有一个未成对电子，可分别与一个氢原子的 1s 电子形成一个 σ 键。如果真是如此，那么三个 2p 轨道相互垂直，所形成的氨分子中 N—H 键间的键角应约为 90° 。但是，实验测得氨分子中 N—H 键间的键角为 107.3° 。试解释其中的原因，并与同学们交流讨论。

在形成氨分子时，氮原子的2s和2p原子轨道也发生了 sp^3 杂化，生成四个 sp^3 杂化轨道。在这四个 sp^3 杂化轨道中，有三个轨道各含有一个未成对电子，可分别与一个氢原子的 1s 电子形成一个 σ 键，另一个 sp^3 杂化轨道中已有两个电子（孤对电子），不能再与氢原子形成 σ 键了。所以，一个氮原子只能与三个氢原子结合，形成氨分子。

因为氮原子的 2s 和 2p 原子轨道发生的是 sp^3 杂化，所以四个 sp^3 杂化轨道在空间的分布呈正四面体形。又因四个 sp^3 杂化轨道中的一个轨道已有一对电子，只有另外三个轨道中的未成对电子可以与氢原子的 1s 电子配对成键，所以形成的氨分子的空间结构与甲烷分子的空间结构不同，呈三角锥形（图 2-2-5）。氨分子中存在着未成键的孤对电子，它对成键电子对的排斥作用较强，所以使三个 N—H 键的空间分布发生变化，它们之间的键角为 107.3° 。

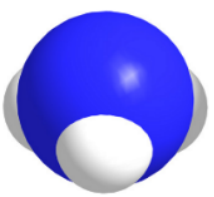


图2-2-5　氨分子填充模型

微信公众号：电子课本大全

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习，你已知道苯分子（C_6H_6）的结构简式为。从结构简式来看，苯分子好像具有双键，苯应当具有类似乙烯的化学性质，能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色或使溴的四氯化碳溶液褪色，但实验事实并非如此。那么，苯为什么不能使酸性 $KMnO_4$ 溶液或溴的四氯化碳溶液褪色呢？苯分子中究竟存在着怎样的化学键呢？

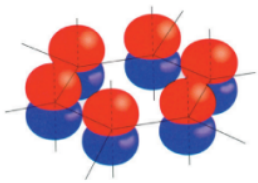


图2-2-6　苯分子的填充模型

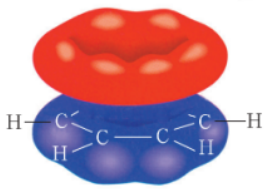
根据杂化轨道理论，形成苯分子时每个碳原子的价电子原子轨道都发生了 sp^2 杂化（如 s、p_x、p_y 杂化），由此形成的三个 sp^2 杂化轨道在同一平面内。这样，每个碳原子的两个 sp^2 杂化轨道上的电子分别与邻近的两个碳原子的 sp^2 杂化轨道上的电子配对形成 σ 键，于是六个碳原子组成一个正六边形的碳环，每个碳原子的另一个 sp^2 杂化轨道上的电子分别与一个氢原子的 1s 电子配对形成 σ 键。与此同时，每个碳原子的一个与碳环平面垂直的未参与杂化的 2p 轨道（如 $2p_z$）均含有一个未成对电子，这六个轨道相互平行，以“肩并肩”的方式相互重叠，从而形成含有六个电子、属于六个碳原子的 π 键。人们把这种在多原子间形成的多电子的 π 键称为大 π 键。所以，在苯分子中，六个碳原子和六个氢原子都在同一平面内，整个分子呈平面正六边形，六个碳碳键完全相同，键角皆为 120° 。正是由于苯分子所具有的这种结构特征，使它表现出特殊的稳定性，而不像乙烯那样容易使酸性 $KMnO_4$ 溶液或溴的四氯化碳溶液褪色。



苯分子中的 σ 键



苯分子中碳原子的 2p 轨道



苯分子中的大 π 键

图2-2-7　苯分子中的化学键

资料在线

鲍林对物质结构研究的贡献

美国化学家鲍林一生获得过两次诺贝尔奖。他在关于化学键本质的研究及其在物质结构中的应用方面做出过重大贡献。鲍林把量子力学应用于分子结构的研究，把价键理论扩展到金属和金属间化合物，并发展了原子核结构和核裂变过程实质的理论；同时，他在生物化学研究如蛋白质结构研究方面也卓有建树。鲍林在研究量子化学和其他化学理论时，创造性地提出许多新概念，如共价半径、金属半径、电负性标度、轨道杂化、共振等，这些概念的应用对现代化学、凝聚态物理的发展都具有重大意义。

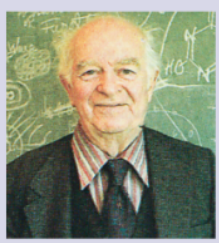


图2-2-8　美国化学家鲍林（L.Pauling，1901—1994）

微信公众号：电子课本大全

2. 价电子对互斥理论

杂化轨道理论可以解释分子的空间结构，但对未知分子空间结构的预测性不强。价电子对互斥理论（Valence Shell Electron Pair Repulsion，简称 VSEPR）能较好地解决这一问题，其基本观点是：分子中的中心原子的价电子对——成键电子对（bp）和孤电子对（lp）由于相互排斥作用，尽可能趋向于彼此远离；成键电子对数可由分子式确定，等于与中心原子成键的原子数；当中心原子所成键为多重键时，由于每个多重键仅有一个空间指向，故每个多重键的成键电子对数也仅计为 1。

活动 · 探究

请用价电子对互斥理论预测甲烷、乙醇、乙烯和乙酸的空间结构，并用棍棒、球等搭建它们的分子模型，或利用计算机软件绘制分子的模型。

方法导引

中心原子上的孤电子对数，可以通过写出该分子或离子的电子式来确定，也可以利用如下公式来计算：

$$\text{孤电子对数} = \frac{\text{中心原子的价电子数} - \text{其他原子的未成对电子数之和}}{2}$$

例如，H_2O 中的中心原子为氧原子，其价电子数为 6，氢原子的未成对电子数为 1，可知：

$$\text{氧原子上的孤电子对数} = \frac{6-1\times 2}{2} = 2$$

价电子对互斥理论能较便捷地预测分子的空间结构。若 n 个价电子对全部是成单键的电子对且没有孤电子对，为使价电子对之间的斥力最小，就要求尽可能采取对称的结构。因此，当 n=2、3、4、5、6 时，分子的空间结构分别为直线形、三角形、四面体、三角双锥和八面体。图 2-2-9 表示的分别是二氯化汞、三氟化硼、四氯化碳、五氯化磷和六氟化硫的分子空间结构。

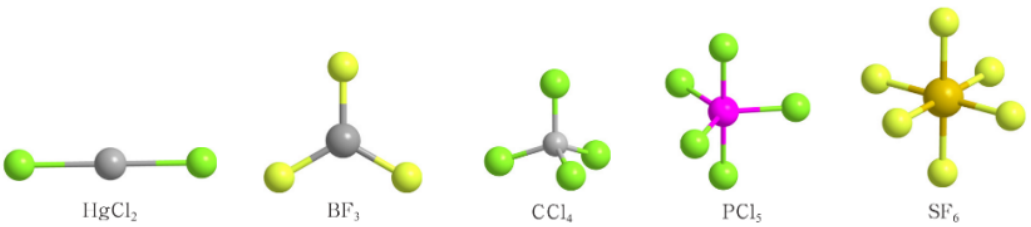


图2-2-9 五种分子的空间结构

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

电子对之间的排斥与分子空间构型

当价电子对包含孤电子对，而且成键电子对中也有多重键时，由于它们之间的斥力不同，会对分子的空间构型产生影响。通常，多重键、成键电子对与孤电子对的斥力大小顺序可定性地表示为：

三键—三键 > 三键—双键 > 双键—双键 > 双键—单键 > 单键—单键

lp–lp >> lp–bp > bp–bp

例如，CH_4、NH_3、H_2O 这三种分子的价电子对数为 4，因此应该按四面体方向排布价电子对，但由于孤电子对排斥力大，使得氨分子中的键角为 107.3° ，水分子中的键角为 104.5° 。俗称光气的二氯甲醛分子（$COCl_2$）的价电子对数为 3，分子为平面三角形，但由于存在碳氧双键，使得单键—双键的键角为 124.3° 、单键—单键的键角为 111.4° 。值得注意的是，价电子对互斥理论一般不适用于推测过渡金属化合物分子的空间结构。

等电子原理

化学通式相同且价电子总数相等的分子或离子具有相同的空间结构和化学键类型等结构特征，这是等电子原理的基本观点。利用该原理可以判断一些简单分子或原子团的空间结构。例如，SO_4^{2-}、PO_4^{3-} 等离子具有 AX_4 通式，价电子总数为 32，中心原子（S 和 P）采取 sp^3 杂化，呈四面体空间结构；类似地，SO_3^{2-}、PO_3^{3-} 等离子具有 AX_3 通式，价电子总数为 26，中心原子（S 和 P）采取 sp^3 杂化，由于存在一对孤对电子，分子均呈三角锥空间结构。

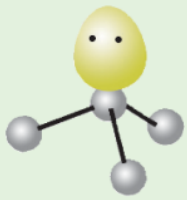


图2–2–10　SO_3^{2-}等AX_3型离子的空间结构

二、分子的空间结构与分子性质

1. 分子中的原子排布与对称性

联想 · 质疑

在日常生活中，你肯定会注意到身边的许多物体如建筑物、汽车、动物、植物甚至某些自然景观等，都显示出一定的对称性，并常常用“美”来描述它们。实际上，我们所感受的这种对称性体现了分界线或中央平面两侧物体各部分在大小、形状或相对位置方面的对应性。

宏观物体具有对称性，那么，构成它们的微观粒子如分子也具有对称性吗？请你以水、二氧化碳、氨、甲烷等分子为例，分析它们具有怎样的对称性。



图2–2–11　具有对称性的蝴蝶和花朵

微信公众号：电子课本大全

研究表明，许多分子具有对称性。例如，对于甲烷分子而言，以通过碳原子和氢原子的连线为轴旋转120° 或240° 时，分子完全恢复原状，我们称这条连线为对称轴；通过碳原子和其中两个氢原子所构成的平面，分子被分割成相同的两部分，我们称这个平面为对称面。类似地，我们也可以找出水、二氧化碳、氨分子中的对称轴和对称面。像这种依据对称轴的旋转或借助对称面的反映能够复原的分子称为对称分子，分子所具有的这种性质称为对称性。

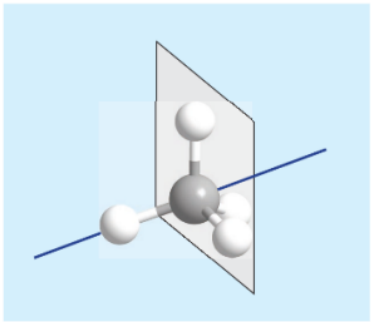


图2-2-12 甲烷分子的对称轴和对称面

分子的许多性质如极性、旋光性等都与分子的对称性有关。在光透过某些化合物时，光波振动的方向会旋转一定的角度，这种性质称为旋光性。化学家非常好奇具有旋光性的分子会有怎样的空间结构特点。经过大量的研究发现，这些分子本身和它们在镜中的像，就如同人的左手和右手，相似但不能重叠，因而称这类分子表现出**手性**（chirality），如图2-2-13所示。具有手性的分子叫作手性分子。从对称性的角度看，手性分子是一类对称性比较低的分子，如它们不具有对称面。

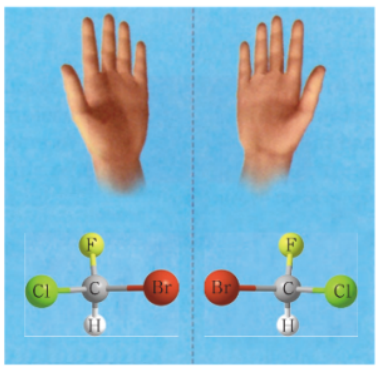


图2-2-13 手性与手性分子

对于仅通过单键连接其他原子的碳原子，当其所连接的四个原子或基团均不相同时（如CHBrClF），这个碳原子称为不对称碳原子。由于大多数的手性分子都含有不对称碳原子，因此有机化学中常用有无不对称碳原子推测分子是否为手性分子，即分子有无旋光性，这是一个简单实用但并不全面的判断标准。

一个手性分子和它的镜像分子构成一对对映异构体。在生命的产生和演变过程中，自然界往往对一种手性分子有所“偏爱”，如自然界存在的糖大多为右旋体、氨基酸大多为左旋体。因为构成生命的重要物质如蛋白质和核酸等多是由手性分子缩合而成的，因此生物体内进行的化学反应也往往选择性地“接纳”某种类型的手性分子。例如，手性药物的两个对映异构体表现出来的生物活性往往是不同的，甚至是截然相反的。例如，由于左旋糖较难被人体吸收，因此摄入后不会被代谢产生能量，对那些希望摄入低能量甜味剂的人群（例如肥胖、糖尿病人等）来说，是一种理想的甜味剂。右丙氧芬和左丙氧芬是一对对映异构体，右丙氧芬具有镇痛作用，其对映体左丙氧芬无镇痛作用但却是有效镇咳药。再如，早期用于减轻妇女妊娠反应的药物酞胺哌啶酮，因未能将其中左旋异构体分离出去而导致许多胎儿畸形。因此，药物的不对称合成已成为人们极为关注的研究领域。21世纪的第一个诺贝尔化学奖授予诺尔斯（W.S.Knowles）、野依良治（R.Noyori）和夏普莱斯（K.B.Sharpless），就是为表彰他们在手性催化反应研究方面所做出的杰出贡献。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

生命化学反应如何识别特定分子

生命体内发生的化学反应纷繁复杂，在这个过程中，生命体是如何识别和选择特定的分子，从而生成预期的产物呢？原来是酶发挥着关键作用。酶是由活细胞产生的具有催化活性和高度选择性的特殊有机化合物，其中绝大部分酶是蛋白质。酶对于反应底物（反应物）具有强烈的选择性，底物分子像钥匙一样，可专一地插入酶活性中心，形成酶－底物复合物以发生催化反应。有些酶可作用于一类化合物或一种化学键；有些酶只作用于特定结构的底物（反应物），生成某种特定结构的产物；还有的酶则仅作用于立体异构体中的一种。

以生命体内蛋白质的合成为例，其中一个重要的环节——tRNA（转运 RNA）与氨基酸的相互结合在氨基酰 tRNA 合成酶（以下简称酶）的催化下进行，如图 2–2–14 所示：①1 个自由的氨基酸分子与 1 个 ATP（腺苷三磷酸）分子结合在酶上特定的活性位置；②在酶的催化下氨基酸与 ATP 反应生成氨基酰 –AMP，放出游离的焦磷酸，即氨基酸 +ATP →氨基酰 –AMP+ 焦磷酸；③ tRNA 结合到酶的活性位置上发生作用，将氨基酰 –AMP 分子中的氨基酰部分转移给 tRNA，生成氨基酰 –tRNA，即氨基酰 –AMP+tRNA →氨基酰 –tRNA+AMP；④氨基酰 –tRNA 从酶上释放下来。然后，氨基酰 –tRNA 进入核糖体，将氨基酸转到肽链上，tRNA 又从核糖体另外的位置排出。从而，tRNA 源源不断地“搬运”氨基酸，使其在核糖体“工厂”中被“组装”成肽链。

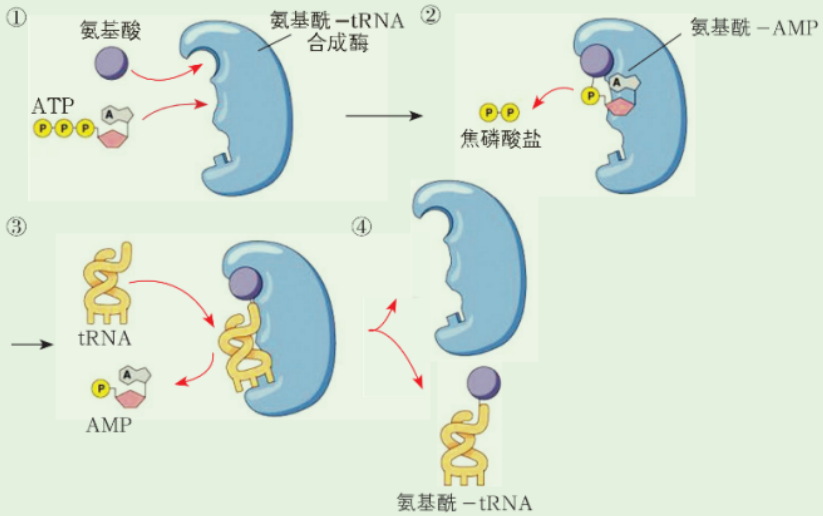


图2–2–14　tRNA与氨基酸结合过程示意图

在上述过程中，每种氨基酸都靠其特有的合成酶催化，使之和相对应的 tRNA 结合。图 2–2–15 进一步放大展示了酶、tRNA 和氨基酸是如何结合的，正是由于不同氨基酸特定的空间结构与酶上特定的活性部位相匹配，才实现了这种特殊的选择性。

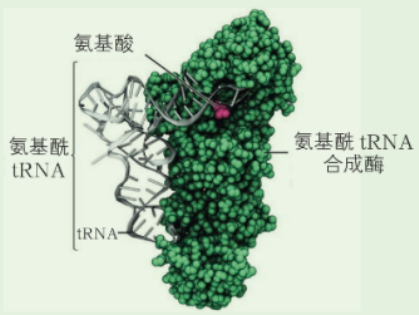


图2–2–15　tRNA、氨基酸在氨基酰tRNA合成酶上结合示意图

微信公众号：电子课本大全

2. 分子中的电荷分布与极性

我们知道，原子在分子中的空间排布会影响分子的性质。类似地，分子中的电荷分布也会对分子性质产生显著的影响。在上一节的学习中，你已经了解了电子在成键原子之间的分布方式——形成极性键或非极性键。分子中各个化学键极性的不同会影响化学反应中分子的断键部位以及反应产物。本节将再从整个分子的视角探讨电荷的分布对分子性质的影响。

观察·思考

分子的极性

在酸式滴定管中加入四氯化碳，打开活塞让四氯化碳缓缓流下，可看到四氯化碳呈直线状垂直流入烧杯中。将用毛皮摩擦过的橡胶棒靠近四氯化碳液流，观察四氯化碳的流动方向是否发生变化。再向另一酸式滴定管中加入蒸馏水，进行同样的实验，观察实验现象。

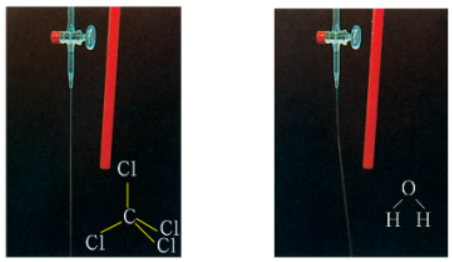


图2-2-16 分子极性实验

讨论：

（1）使用四氯化碳、水做实验时，观察到的现象是否相同？

（2）请画图分析四氯化碳和水中的化学键是极性键还是非极性键、电荷在化学键乃至整个分子中如何分布，这对你解释实验现象有什么启示？

用毛皮摩擦过的橡胶棒带负电，它能使水流的方向发生改变，说明水流与橡胶棒间有电性作用，由此可推知水分子中存在着带正电荷的正极和带负电荷的负极。橡胶棒不能使四氯化碳液流的方向改变，说明四氯化碳液流不受橡胶棒所带负电的影响，由此可推知四氯化碳分子中无正极和负极之分。像水分子这样分子内存在正、负两极的分子，通常称为**极性分子**（polar molecule），而像四氯化碳分子这样分子内没有正、负两极的分子，通常称为**非极性分子**（non-polar molecule）。例如，氯化氢分子是一种极性分子，而氯分子则是一种非极性分子。

微信公众号：电子课本大全

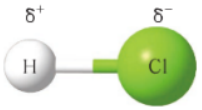


图2-2-17　氯化氢分子——极性分子



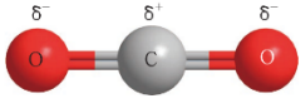
图2-2-18　氯分子——非极性分子

对于一个分子来说，可以设想它的全部正电荷集中于一点，这一点叫作正电荷重心；同样，它的全部负电荷集中于一点，这一点叫作负电荷重心。正、负电荷重心所带电荷相同但电性相反。在极性分子中，正、负电荷重心不重合，因此分子内存在正、负两极；在非极性分子中，正、负电荷重心重合，因此分子内不存在正、负两极。

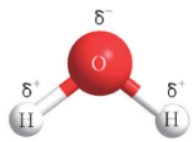
交流 · 研讨

分析二氧化碳、水、氨和甲烷等分子中各原子的带电情况，指出其中的极性分子和非极性分子，并说明理由。

对双原子分子来说，键的极性与分子的极性是一致的：化学键有极性，分子就有极性；反之，化学键无极性，分子也无极性。多原子分子的极性除了与键的极性有关外，还与分子的空间结构有关：如果形成分子的所有化学键均为非极性键，分子的正、负电荷重心重合，则分子通常为非极性分子，如白磷分子（P_4）；当形成分子的化学键为极性键时，则分子可能是极性分子如水分子、氨分子等，也可能是非极性分子如二氧化碳分子、甲烷分子等。



二氧化碳分子——非极性分子



水分子——极性分子

图2-2-19　二氧化碳分子和水分子中的正、负电荷分布

分子的极性会影响分子的性质。在相对分子质量相同的情况下，极性分子比非极性分子有更高的沸点。极性分子易溶于极性溶剂，如氨、乙醇等极性分子易溶于水；非极性分子易溶于非极性溶剂，如油脂、石油的成分多不溶于水，而溶于非极性或极性较小的有机溶剂。这就是我们常说的“相似相溶”原理。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

分子的亲水性与疏水性

分子中极性较大的基团具有亲水性，极性较小的基团具有亲脂性或称为疏水性。有些分子中既含有亲水性的基团，又含有疏水性的基团，如肥皂的主要成分硬脂酸钠，由这类分子构成的物质称为表面活性剂。表面活性剂分子溶于水时，在水的表面，分子的“头”也就是亲水端会插入水里，而“尾”也就是疏水端会立于水面，形成一层膜；而在水中，会形成头朝外、尾朝内的球状结构，从而可以把油性的分子拉到结构内部，这就是肥皂等洗涤剂去污的原理。

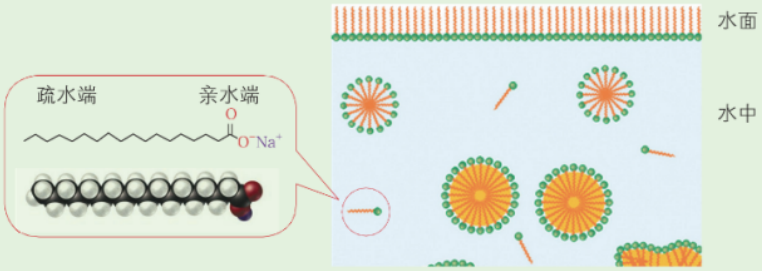


图2-2-20 硬脂酸钠的结构及其去油污原理示意图

有趣的是，细胞膜的主要成分之一的磷脂就是一种天然的表面活性剂。以甘油磷脂这类重要的磷脂为例，在其分子的主链中，是甘油的一个羟基被磷酸酯化，另外两个羟基被高级脂肪酸酯化，磷酸基团又与各种结构不同的小分子化合物相连接。两个长碳氢链是疏水端；甘油分子的羟基与磷酸相结合的一端有极性，是亲水端。在细胞膜中，这些分子排列成双层膜的结构，亲水端朝向细胞外液或胞质，疏水端则彼此相对，形成膜内部的疏水区。由于体内电解质溶液的溶质基本上都是亲水性的，因此不能透过细胞膜，只有通过细胞膜上“装载”的蛋白质“通道”才允许溶质被选择性地“运输”出入细胞。虽然油脂（植物油、动物油）同样是甘油与高级脂肪酸形成的酯，但由于甘油的三个羟基都被酯化，没有亲水基团，因此不溶于水，表现出完全不同的性质，主要起贮存能量等作用。

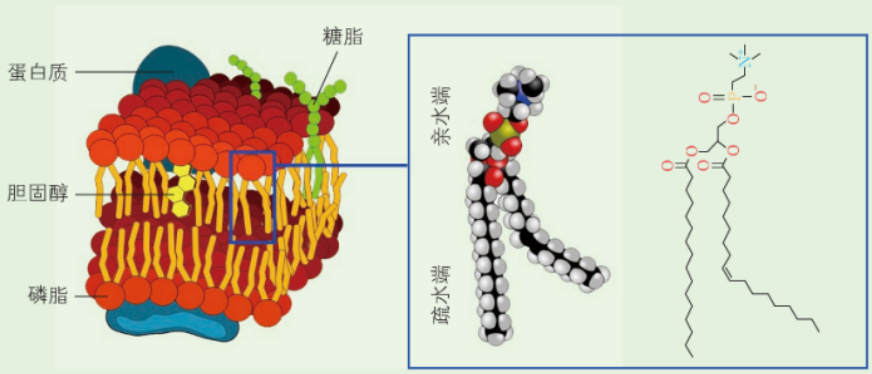


图2-2-21 细胞膜及一种磷脂的结构示意图

亲水性和疏水性在材料领域也有广泛的应用。荷叶等植物叶片可以不沾水，是由于荷叶表面有一层疏水性的生物蜡，同时表面有规则排列的纳米突起使其表面稳定吸附了一层空气膜，从而使其具有超疏水性。这一结构特征为化学家合成具有“自清洁”功能的涂层材料提供了重要启发。

微信公众号：电子课本大全

随着近海石油的开采以及工业含油污水的增加，油水分离成为一个广受关注的全球性难题。我国化学家在这一领域已经取得了重要的突破，他们合成了具有超亲水性并在水中具有超疏油性的膜材料，当油水混合物［图 2-2-22（a）］穿过膜材料时，水可以很好地浸润并自由流动通过，而油则被阻隔富集［图 2-2-22（b）］，从而达到分离的目的。图 2-2-22（c）示意了这种材料的工作原理，该图的背景借鉴太极的图样，寓意这种材料是具有两种功能（超亲水性和超疏油性）的复合体。

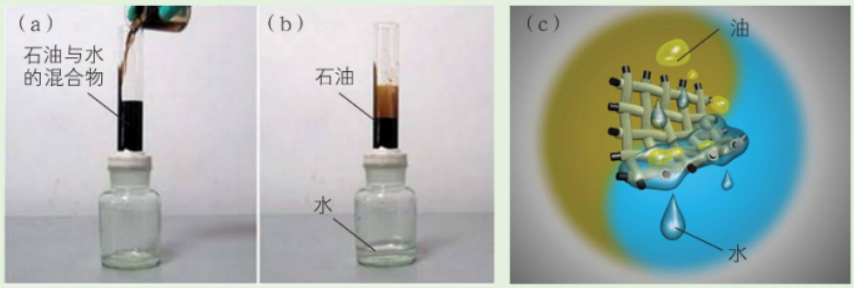


图2-2-22　一种油水分离材料及其作用原理示意图

练习与活动

学习·理解

1. 下列分子的中心原子形成 sp^2 杂化轨道的是（　　）。

A. H_2O　　B. C_2H_4　　C. C_2H_2　　D. CH_4

2. 以下有关苯分子中所含化学键的描述中，不正确的是（　　）。

A. 每个碳原子的 sp^2 杂化轨道中的一个参与形成大 π 键

B. 苯分子中 6 个碳原子各提供 1 个电子，共同形成大 π 键

C. 碳原子的三个 sp^2 杂化轨道与其他原子形成三个 σ 键

D. 苯分子呈平面正六边形，六个碳碳键完全相同，键角均为 120°

3. 下列叙述中，正确的是（　　）。

A. NH_3 是极性分子，分子中 N 原子处在 3 个 H 原子所组成的三角形的中心

B. CCl_4 是非极性分子，分子中 C 原子处在 4 个 Cl 原子所组成的正方形的中心

C. H_2O 是极性分子，分子中 O 原子不处在 2 个 H 原子所连成的直线的中央

D. CO_2 是非极性分子，分子中 C 原子不处在 2 个 O 原子所连成的直线的中央

4. 下列说法中，正确的是（　　）。

A. 由极性键构成的分子都是极性分子

B. 含非极性键的分子一定是非极性分子

C. 非极性分子一定含有非极性键

D. 以极性键结合的双原子分子一定是极性分子

微信公众号：电子课本大全

应用·实践

5. 请利用杂化轨道理论的相关知识解释 BF_3 的空间结构是平面三角形，而 NF_3 是三角锥形。

6. 请利用杂化轨道理论的相关知识，解释乙烯、乙炔（C_2H_2，结构式为 H—C≡C—H）和苯分子的空间结构。

7. 分析 HF、H_2O、NH_3、CS_2、CH_4、N_2 分子的成键（极性键与非极性键）情况，判断其为极性分子还是非极性分子。

8. 运用价电子对互斥理论，回答下列问题。

（1）预测下列分子或离子的空间结构。

CO_2、SO_2、CO_3^{2-}、NH_4^+

（2）请比较 CO_3^{2-} 和 SO_3^{2-} 中 O—C—O 键角和 O—S—O 键角的大小，并说明理由。

9. 在计算机上使用相关化学软件画出 CH_4、C_2H_4、C_2H_2、BF_3、HCl、CO_2、NH_3 等分子的空间结构，并回答下列问题。

（1）上述分子中的化学键，哪些是极性键？哪些是非极性键？

（2）上述分子中，哪些是极性分子？哪些是非极性分子？

微信公众号：电子课本大全

第 3 节　离子键、配位键与金属键

联想 · 质疑

通过化学必修课程和上一节的学习，你对化学键尤其是共价键有了一定的了解，对离子键也有了初步的认识。那么，离子键有哪些特征？除了共价键和离子键，原子之间还有其他的结合方式吗？

一、离子键

1. 离子键的形成

交流 · 研讨

离子键是一类重要的化学键。请尝试判断下列哪些原子之间可以形成离子键，并说明你的判断依据。

Cs　Mg　K　H　F　Cl　S　O

一般而言，电负性较大的非金属元素的原子容易获得电子形成阴离子，电负性较小的金属元素的原子容易失去价电子形成阳离子。当这两种原子相互接近到一定程度时，容易发生电子得、失而形成阴、阳离子，阴、阳离子通过静电作用——**离子键**（ionic bond）可形成稳定的化合物。例如，在用于照相的镁闪光灯里，镁与氧气在通电情况下生成氧化镁，同时发出强光。在这一反应过程中，镁原子失去两个电子成为

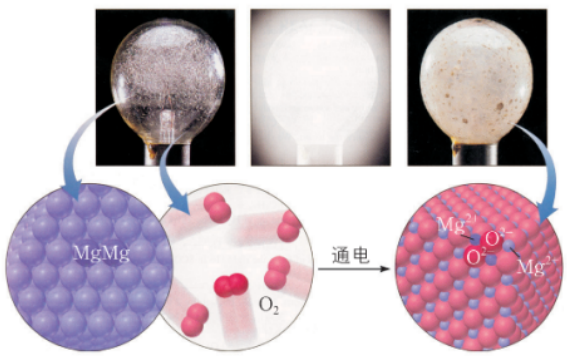


图2-3-1　镁闪光灯的工作原理示意图

微信公众号：电子课本大全

Mg^{2+}，氧分子中的每个氧原子获得两个电子成为 O^{2-}，带正电的 Mg^{2+} 和带负电的 O^{2-} 通过静电作用形成稳定的离子化合物——氧化镁。

由于在阴、阳离子中都有带负电荷的电子和带正电荷的原子核，所以在阴、阳离子之间除了异性电荷间的吸引力外，还存在电子与电子、原子核与原子核之间同性电荷所产生的排斥力。因此，在形成离子键时，阴、阳离子依靠异性电荷间的静电引力相互接近到一定程度时，电子与电子之间、原子核与原子核之间产生的斥力将阻碍阴、阳离子进一步靠近；当静电作用中同时存在的引力和斥力达到平衡时，体系的能量最低，形成稳定的离子化合物。

成键原子所属元素的电负性差值越大，原子之间越容易发生电子得失，形成离子键。一般认为，当成键原子所属元素的电负性差值大于 1.7 时，原子之间才有可能形成离子键。

2. 离子键的特征

由于离子键的实质是静电作用，若把离子的电荷分布看成是球形对称的，则一种离子可以对不同方向的带异性电荷离子产生吸引作用。例如，在氯化钠晶体中，Na^+ 可以吸引不同方向的 6 个 Cl^-；同样，Cl^- 也可以吸引不同方向的 6 个 Na^+（图 2-3-2）。因此，相对于共价键而言，离子键没有方向性。

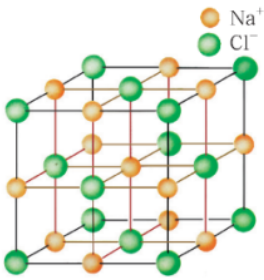


图2-3-2 氯化钠的晶体结构模型

在离子化合物中，每个离子周围最邻近的带异性电荷的离子数目的多少，取决于阴、阳离子的相对大小。只要空间条件允许，阳离子将吸引尽可能多的阴离子排列在其周围，阴离子也将吸引尽可能多的阳离子排列在其周围。在这个意义上，离子键是没有饱和性的。这里所指的空间条件，主要是指阳离子与阴离子的半径比。离子半径比值的不同，使得离子周围所能容纳的带异性电荷离子的数目不同。例如，在氯化钠晶体中，每个离子周围可吸引 6 个带异性电荷的离子，而在氯化铯晶体中，每个离子周围可吸引 8 个带异性电荷的离子，其原因在于 Na^+ 与 Cl^- 的半径比要比 Cs^+ 与 Cl^- 的半径比小。因此，离子键不具有饱和性只是相对的。

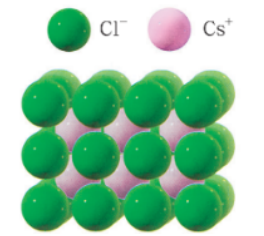


图2-3-3 氯化铯的晶体结构模型

由于离子键没有方向性和饱和性，因此以离子键相结合的化合物倾向于形成晶体，使每个离子周围排列尽可能多的带异性电荷的离子，达到降低体系能量的目的。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

离子极化

观察卤化银 AgX（X=F、Cl、Br、I）的部分结构参数和性质（表 2–3–1），你是否会产生疑问：为什么从 AgCl 到 AgI，实测键长与离子半径之和的差距在逐渐增大，难溶性随之增加？这些变化的本质原因是什么？

表 2–3–1　卤化银 AgX（X=F、Cl、Br、I）的部分结构参数和性质

晶　体	离子半径之和 /nm	AgX 键长 /nm	溶解度 /（mol · L^{-1}）
AgF	0.246	0.246	14.2
AgCl	0.294	0.277	1.33×10^{-5}
AgBr	0.309	0.288	7.31×10^{-7}
AgI	0.333	0.299	9.22×10^{-9}

从表面上看，卤化银是由带正电荷的 Ag^+ 和带负电荷的 X^- 通过离子键结合在一起的，它们都应当是离子化合物，但实际上并非如此。这是因为，基本上呈球对称的离子本身所带有的电荷会形成一个电场，阴、阳离子在相互的电场作用下，会使离子内的电子分布发生相对偏移。这种在电场的作用下产生的离子中的电子分布发生偏移的现象称为离子极化。离子极化可能导致阴、阳离子的外层轨道发生重叠，从而使得许多离子键不同程度地带有一些共价性，继而导致键长缩短、键能增加，甚至出现结构变异。对卤化银系列化合物而言，由于从 F^- 到 I^- 半径增大，在具有较强极化能力的 Ag^+ 的极化下，促使 AgX 的键型由离子键（Ag^+F^-）向共价键过渡，AgI 已成为以共价键为主的结构，因而从 AgF 到 AgI 性质要发生了一定的变化。

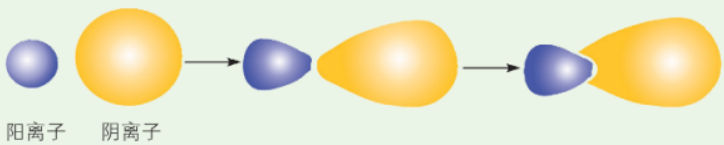


图2–3–4　离子极化示意图

微信公众号：电子课本大全

二、配位键

1. 配位键的形成

联想 · 质疑

实验证明，氨分子能与 H^+ 反应生成铵离子（NH_4^+），其反应可用下式表示：

$$NH_3 + H^+ \xlongequal{} NH_4^+$$

那么，氨分子是怎样与 H^+ 结合的呢？

显然，在这个反应中氨分子与 H^+ 之间形成了一种新的化学键。这种新的化学键与离子键、共价键有何异同？它常存在于哪些物质中？

氨分子中，氮原子的三个未成对电子分别与一个氢原子的电子配对形成一个共价键。但是，氮原子上还有一对没有与其他原子共用的电子——孤对电子，而 H^+ 是氢原子失去一个电子形成的，它的 1s 轨道是空的。当氨分子与 H^+ 相互接近到一定程度时，氨分子中的孤对电子所在的轨道将与 H^+ 的 1s 空轨道重叠，使得孤对电子主要在重叠区域中运动，即这一对电子为氮原子、氢原子所共用，从而形成一种新的化学键（图 2-3-6），这种化学键叫作**配位键**（coordination bond）。氨分子与 H^+ 之间以配位键结合为铵离子（NH_4^+），形成 NH_4^+ 后，四个氮氢键的性质变得完全相同了。

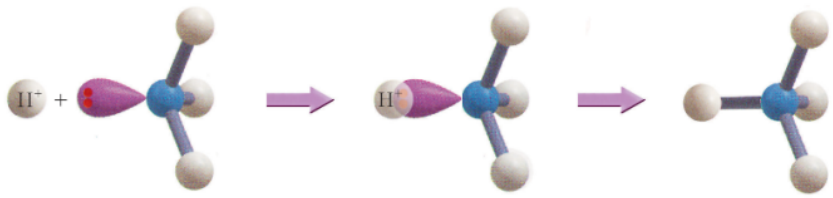
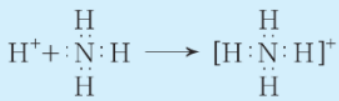


图2-3-5 铵离子形成示意图

NH_4^+ 的形成可用下式表示：



通过上述分析得知，形成配位键的一方（如 A）是能够提供孤对电子的原子，另一方（如 B）是具有能够接受孤对电子的空轨道的原子。配位键常用符号 A → B 表示。如果仅从共用电子的角度考虑，配位键与前面提到的共价键有类似之处，但形成配位键的

微信公众号：电子课本大全

共用电子是由一方提供而不是由双方共同提供的。

在物质世界中，有一大类物质是由过渡金属的原子或离子（价电子层的部分 d 轨道和 s、p 轨道是空轨道）与含有孤对电子的分子（如 NH_3、H_2O）或离子（如 Cl^-、CN^-、NO_2^-）通过配位键构成的。组成中含有配位键的物质称为**配合物**（coordination compound），以配位化合物为主要研究对象的化学研究领域称为配位化学。

配合物在生命体中大量存在，在半导体等尖端技术、医药科学、催化反应和材料化学等领域都有着广泛的应用。在科学研究和生产实践中，经常利用金属离子和与之配位的物质的性质不同，进行溶解、沉淀或萃取操作来达到分离提纯、分析检测等目的。

拓展视野

血红蛋白中的配位键

在血液中，氧气的输送是由血红蛋白来完成的。那么，氧气和血红蛋白是怎样结合的呢？载氧前，血红蛋白中 Fe^{2+} 与卟啉环中的四个氮原子和蛋白质链上咪唑环的氮原子均通过配位键相连。此时，Fe^{2+} 没有嵌入卟啉环平面，而是位于其上方约 0.08 nm 处［图 2–3–7（a）］。载氧后，氧分子通过配位键与 Fe^{2+} 连接，使 Fe^{2+} 滑入卟啉环中［图 2–3–7（b）］。

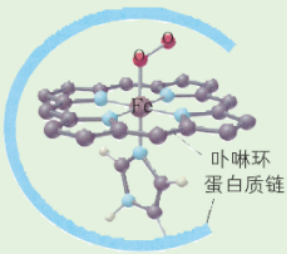
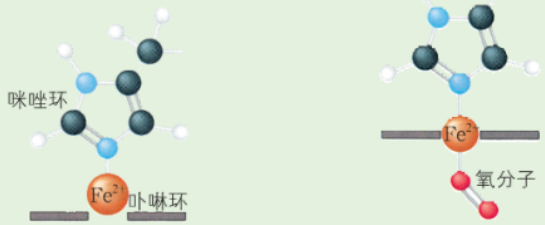


图2–3–6　血红蛋白中的配位键



（a）载氧前　　（b）载氧后

图2–3–7　载氧前与载氧后血红蛋白中Fe^{2+}的配位情况

由于一氧化碳分子也能通过配位键与血红蛋白中的 Fe^{2+} 结合，并且结合能力比氧气分子与 Fe^{2+} 的结合能力强得多，从而导致血红蛋白失去载氧能力。当一氧化碳的浓度超过一定量时，会导致人体因缺氧而中毒。

黏结界面的配位键

胶黏剂与被黏物在黏结界面一般是通过配位键黏结在一起的，由胶黏剂提供电子对，被黏物提供接受电子对的空轨道。

近几年来，我国不少研究者对配位键机理进行了研究。有人认为，黏结界面的配位键是黏附力最重要的来源。例如，科研人员借助现代实验仪器和方法对环氧胶黏剂与钢黏接界面各元素的化学状态进行了观察与分析，初步证实胶黏剂分子中具有孤电子对的氧原子和氮原子与带有空轨道的铁原子间形成配位键。这种化学键一旦形成，界面之间的黏结强度将显著提高。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

在配位化学及其应用领域做出重要贡献的我国著名化学家

唐敖庆教授是我国现代理论化学的开拓者和奠基人。在配位化学领域，他从 20 世纪 60 年代起系统地开展配位场理论的研究；70 年代，他进行了配合化学模拟生物固氮作用的研究，开展了分子氮络合作用的化学键理论研究，其“配位场理论方法”获 1982 年国家自然科学奖一等奖。

徐光宪教授长期从事物理化学和无机化学的教学及研究，涉及量子化学、化学键理论、配位化学、萃取化学、核燃料化学和稀土科学等领域。基于对稀土化学键、配位化学和物质结构等基本规律的深刻认识，他发现了稀土溶剂萃取体系具有“恒定混合萃取比”基本规律。20 世纪 70 年代，他建立了具有普适性的串级萃取理论，极大提升了利用配合物萃取分离稀土元素的效率，为我国稀土工业的发展做出了突出贡献，获得 2008 年度“国家最高科学技术奖”。



图2-3-8　中国化学家　唐敖庆（1915—2008）



图2-3-9　中国化学家　徐光宪（1920—2015）

三、金属键

联想 · 质疑

通过实验测知，将 1 mol Cu、1 mol Fe、1 mol W 转变成气态原子，需吸收的能量分别为 306.7 kJ、340.2 kJ 和 824.0 kJ，因此金属铜、金属铁、金属钨的熔点分别高达 1 083 ℃、1 538 ℃和 3 422 ℃。这说明由金属元素的原子构成的金属单质内存在一种强烈的相互作用。那么，为什么金属元素的原子之间会产生如此强的相互作用？这种相互作用的实质又是什么？



图2-3-10　金属钨熔点高，常用于制造灯泡的灯丝

相对其他种类的物质而言，金属通常有金属光泽、不透明，并且有良好的导电性、导热性、延性和展性等。金属的这些性质与金属内部微粒间的相互作用有关。研究表明，金属内部存在着一种称为金属键的相互作用。

微信公众号：电子课本大全

1. 金属键及其实质

在固态金属中，由于金属元素的电负性和电离能较小，金属原子的价电子容易脱离原子核的束缚在所形成的金属阳离子之间“自由”运动，即成为“自由电子”。正是由于在整块固态金属中不停运动的“自由电子”与金属阳离子之间的相互作用，使得体系的能量大大降低。这种“自由电子”和金属阳离子之间存在的强的相互作用，叫作**金属键**（metallic bond）。金属键本质上也是一种电性作用。

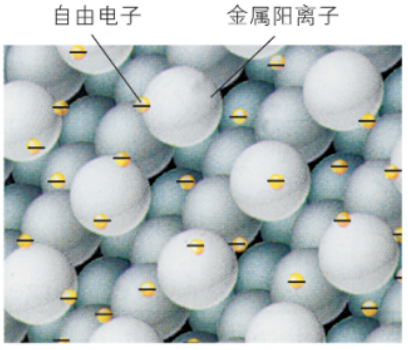


图2-3-11 金属键模型

金属键可以看成是由许多个原子共用许多个电子形成的，所以有人将金属键视为一种特殊形式的共价键。但是，金属键与共价键有着明显的不同。首先，金属键没有共价键所具有的方向性和饱和性；其次，金属键中的电子在整个三维空间里运动，属于整块固态金属。

2. 金属键与金属性质

金属不透明，但具有金属光泽及良好的导电性和导热性，这些性质都与金属键密切相关。

因为固态金属中有“自由电子”，所以当可见光照射到金属表面上时，“自由电子”能够吸收所有频率的光并很快放出，使得金属不透明并具有金属光泽。当把金属导线分别接到电源的正、负极时，有了电势差，“自由电子”就能沿着导线由负极向正极流动而形成电流，使金属表现出导电性。同样，当金属中存在温度差时，不停运动着的“自由电子”通过自身与金属阳离子之间的碰撞，将能量由高温处传向低温处，使金属表现出导热性。


图2-3-12 银制器皿的金属光泽

拓展视野

物质导电的理论解释

在金属中，金属原子或离子在空间是按照一定的规律周期性重复排列的。金属中的电子与金属离子的相互作用是与金属原子的排列密切相关的，而且电子之间也存在着相互作用。因此，金属中的“自由电子”会受到各种束缚，实际上不可能在金属中“完全自由”运动。

微信公众号：电子课本大全

近代建立的分子轨道理论认为，金属中的 N 个原子的每一种能量相同的原子轨道通过组合形成 N 个属于整个金属的分子轨道。由于 N 值很大，这 N 个分子轨道形成一个能带。如图 2–3–13 所示，金属钠的 1s、2s、2p、3s 轨道各自形成一个能带，每个能带中所填充的电子在整个金属中运动；各个能带按能量高低顺序排列起来构成能带结构。这样，充满电子的能带称为满带，部分填充电子的能带称为导带，没有填充电子的能带称为空带，各能带之间的间隔不能填充电子而称为禁带。这就是金属能带理论的核心。

能带理论能很好地解释金属的性能，成为研究金属结构的主要工具。例如，导体的特征是具有导带；绝缘体的特征是只有满带和空带，而且禁带很宽；半导体也只有满带和空带，但禁带窄，当受到光或热的激发时，满带中的部分电子可以跃迁到空带中从而导电。另一方面，半导体掺杂后，由于外层能带结构的变化而成为导体。例如，纯硅晶体通常不导电，但是掺杂后可以分别成为 n 型半导体和 p 型半导体（图 2–3–14）。

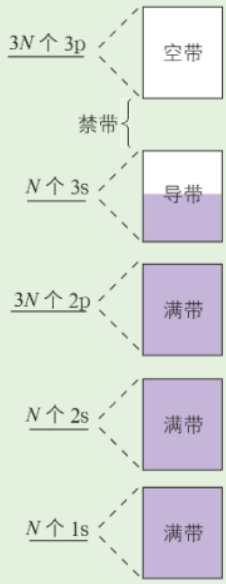


图2–3–13　钠原子的能带结构示意图

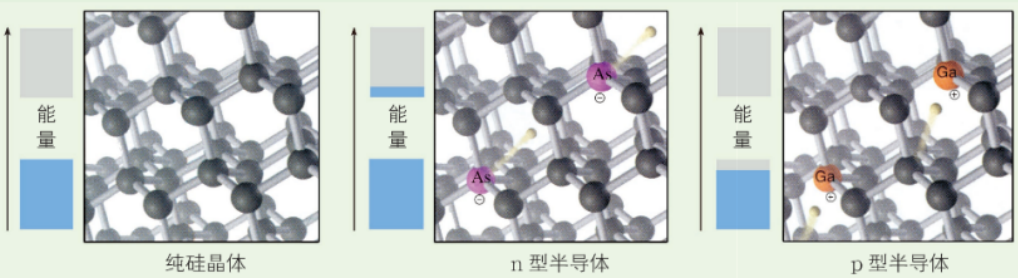


图2–3–14　半导体掺杂后能带结构变化示意图

练习与活动

学习·理解

1. 判断下列说法是否正确。

（1）离子键是阴、阳离子间的静电引力。（　　）

（2）含离子键的化合物一定是离子化合物。（　　）

（3）离子键与共价键都有方向性和饱和性。（　　）

微信公众号：电子课本大全

2. 具有下列选项中电负性数值的两种元素的原子，最容易形成离子键的是（　　）。

A. 4.0和1.0　　B. 3.5和1.0　　C. 1.8和2.5　　D. 4.0和0.8

3. 下列有关金属键和金属性质的叙述中，错误的是（　　）。

A. 金属键没有饱和性和方向性

B. 金属键是金属阳离子和自由电子之间存在的强烈的相互作用

C. 自由电子吸收可见光后又迅速释放，使金属具有不透明性和金属光泽

D. 金属的导热性和导电性都是通过自由电子的定向运动实现的

4. 在 Fe^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ag^{+}、H_2O、NH_3、F^-、CN^- 中，哪些可以提供孤对电子，哪些可以接受孤对电子？

5. 请列表举例说明离子键与共价键的异同。

6. 金属导电与电解质溶液导电有什么区别？

应用·实践

7. 请用配位键理论解释下列事实。

（1）NH_3 和 BF_3 可以反应生成 $NH_3 \cdot BF_3$。

（2）H_3BO_3 是一元酸，和强碱反应的离子方程式为 $H_3BO_3+OH^- \!=\!=\!= [B(OH)_4]^-$。

8. 具有下列电子排布的原子中，最难形成离子键的是（　　）。

A. $1s^22s^22p^2$　　B. $1s^22s^22p^5$　　C. $1s^22s^22p^63s^2$　　D. $1s^22s^22p^63s^1$

9. 下列物质中，既含有离子键又含有非极性共价键的是（　　）。

A. Na_2O_2　　B. NaOH　　C. Na_2O　　D. $MgCl_2$

10. 现有下列八种物质：① O_2，② CO_2，③ NH_3，④ Na_2O，⑤ Na_2O_2，⑥ NaOH，⑦ CH_3CH_2Br，⑧ C_2H_2。请回答下列问题。

（1）只含有极性键的极性分子是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（2）只含有非极性键的非极性分子是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（3）含有极性键和非极性键的极性分子是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（4）含有极性键和非极性键的非极性分子是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（5）只含有离子键的离子化合物是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（6）含有非极性键的离子化合物是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（7）含有极性键的离子化合物是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（8）含有配位键的化合物是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

微信公众号：电子课本大全

第 4 节　分子间作用力与物质性质

联想 · 质疑

你曾观察过电解水的实验，对水的三态变化也很熟悉。通过对这两种变化过程及条件的比较，你对水中微粒间的相互作用有什么新的思考？

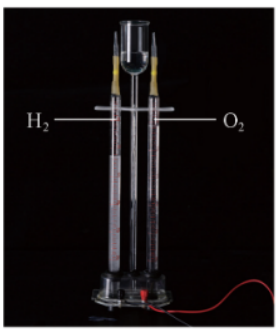


图2-4-1　水在通电条件下分解

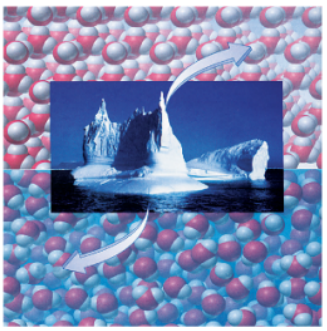


图2-4-2　液态水和固态水

一、 范德华力与物质性质

水分解时分子内的化学键须发生改变，而水的三态转化改变的只是分子间的相互作用。事实表明，分子之间存在着多种相互作用，人们将这些作用统称为分子间作用力。分子间作用力是一类弱相互作用力，其中最常见的一种是范德华力。

范德华力（van der Waals force）是分子之间普遍存在的一种相互作用力，它使许多物质能以一定的凝聚态（固态和液态）存在。例如，降低气体的温度时，气体分子的平均动能逐渐减小。随着温度降低，当分子靠自身的动能不足以克服范德华力时，分子就会聚集在一起形成液体，甚至固体。

范德华力的作用能通常比化学键的键能小得多，范德华力的作用能一般只有 2～20 kJ · mol^{-1}，而化学键的键能一般为 100～600 kJ · mol^{-1}。食盐中，将 Na^+ 和 Cl^- 维系在固体中的作用是很强的离子键，氯化钠约在 801℃时才能熔融，而氯化氢分子之间的作用力是很弱的范德华力，相应地，氯化氢的熔点低至 −112℃，沸点也只有 −85℃，因

微信公众号：电子课本大全

此通常状况下氯化氢为气体。范德华力的实质也是电性作用，它没有饱和性和方向性。只要空间条件允许，当分子凝聚时，每个分子总是在它周围尽可能多地吸引其他分子。范德华力的作用范围通常为0.3~0.5 nm。

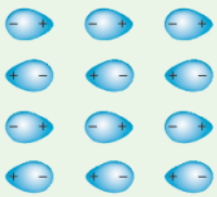
拓展视野

范德华力概念的提出

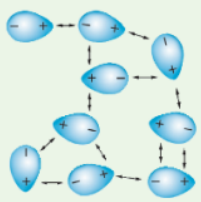
为了研究气体分子的运动规律，科学家提出了一种理想气体模型，假设气体分子不具有体积，并且气体分子之间不存在相互作用。根据这种模型提出的理想气体方程对气体分子运动规律的描述与实验事实出现了偏差。荷兰物理学家范德华（J.van der Waals）修正了关于气体分子运动的以上假设，指出气体分子本身具有体积，并且分子间存在引力。由此，范德华提出了描述实际气体行为的范德华气态方程，根据这个方程计算的结果与实验事实十分吻合。由于是范德华首次将分子间作用力的概念引入气态方程，人们将这种分子间相互作用力称为范德华力。

范德华力的成因

极性分子相互靠近时，一个分子的正电荷端与另一个分子的负电荷端相互吸引，这种静电吸引力称为取向力。分子极性越强，取向力就越大。



固体中，极性分子按偶极矩的方向规则地排列，以实现最大程度的相互吸引，使体系能量最低。



液体中，由于分子的运动范围较大，极性分子之间存在着一定程度的取向作用。图中的箭头代表吸引作用。

图2-4-3 极性分子间的取向力

一个分子受到极性分子的诱导作用，导致正电荷重心与负电荷重心不重合或距离加大，进而使两种分子之间产生吸引力或吸引力增强，这种吸引力称为诱导力。

由于原子核和电子总是在不停地运动，因此即使对非极性分子来说，其正电荷重心与负电荷重心也会发生瞬间不重合。当分子相互靠近时，分子之间会产生静电吸引力，这种静电吸引力叫作色散力。分子越大，分子内的电子越多，分子越容易变形，色散力就越大。除了极性特别强的极性分子间的范德华力以取向力为主以外，其他分子间的范德华力往往以色散力为主。

范德华力主要影响物质的熔点、沸点等物理性质。范德华力越强，物质的熔点、沸点越高。一般来说，分子结构和组成相似的物质，随着相对分子质量的增加，范德华力逐渐增强。卤素单质F_2、Cl_2、Br_2、I_2的熔点分别为−219.6℃、−101.5℃、−7.25℃、113.6℃，沸点分别为−188.1℃、−34.04℃、58.8℃、185.2℃。可以看出，它们的熔点和沸点依次升高，是因为它们的范德华力逐渐增强。在常温、常压下，氟单质和氯单质为气体，溴单质为液体，碘单质为固体。

微信公众号：电子课本大全

二、氢键与物质性质

联想 · 质疑

你注意到我们每天都离不开的水有什么反常之处吗？物质由液态变为固态时，通常是体积变小，但水结冰后体积却变大，如果是在密闭容器里的水结成冰，甚至可能将容器撑破。

另外，在氧族元素的氢化物中，常温、常压下硫化氢（H_2S）、硒化氢（H_2Se）、碲化氢（H_2Te）都是气体，只有水以液态存在。按照一般规律，水的沸点应该低于硫化氢的沸点，但事实却相反（图 2–4–4）。这是为什么？

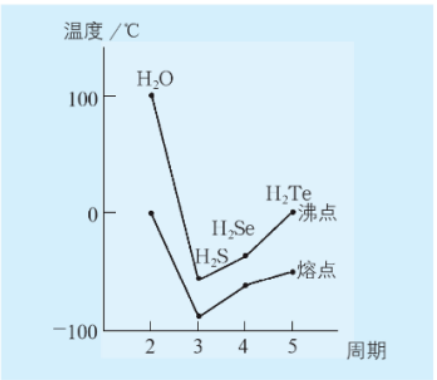
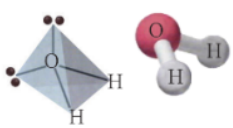


图2–4–4　氧族元素的氢化物的熔点和沸点

水的熔点和沸点的反常现象以及水分子和冰晶体的性质使人们推想，水分子之间除了范德华力以外还存在其他作用力，正是这种作用力，使水分子之间的相互吸引作用变得更强，造成水的熔点和沸点反常升高。人们计算出水分子之间的范德华力，发现它大约只占冰中水分子间作用力测定值的 1/6。为了解释这些事实，人们提出了氢键的概念。

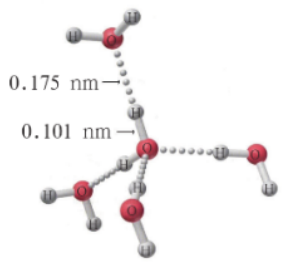
1. 什么是氢键

在水分子中，氢原子以共价键与氧原子结合。氧元素的电负性很强，氧原子强烈吸引共用电子，使之偏向自己，从而使自身带有部分负电荷，同时使氢原子带有部分正电荷，就好像使氢原子核“裸露”出来一样。当一个水分子中的这种氢原子和另一个水分子中的氧原子接近时，原子核“裸露”的氢原子允许带有部分负电荷的氧原子充分接近它，并产生静电相互作用形成**氢键**（hydrogen bond）。氢键也是一种常见的分子间作用力。



水分子中的两个 O–H 键及氧的两对孤对电子分别指向四面体的四个顶角

图2–4–5　水分子结构模型



一个水分子的 O–H 键与另一个水分子中氧原子相互作用形成 O—H···O 氢键

图2–4–6　水分子间的氢键示意图

微信公众号：电子课本大全

氢键通常用 X—H···Y 表示，其中 X—H 表示氢原子和 X 原子以共价键相结合。H 和 Y 原子核间的距离比范德华半径之和要小，但比共价键键长（共价半径之和）要大得多。氢键的作用能是指 X—H···Y 分解为 X—H 和 Y 所需要的能量。氢键具有方向性和饱和性。

2. 氢键形成的条件

在 X—H···Y 中，氢原子两边的 X 原子和 Y 原子所属元素通常具有较强的电负性和较小的原子半径，或者说，氢原子位于 X 原子和 Y 原子之间且 X 原子和 Y 原子具有强烈吸引电子的作用，氢键才能形成。当 X 原子和 Y 原子是位于元素周期表的右上角元素的原子时更容易形成氢键，例如，氮原子、氧原子和氟原子等。

元素	电负性	原子半径 /pm
H	2.1	37
N	3.0	75
O	3.5	73
F	4.0	71

拓展视野

DNA双螺旋结构中的氢键

DNA 分子有两条链，链内原子之间以很强的共价键结合，链之间则是两条链上的碱基以氢键配对（图 2-4-8），许许多多的氢键将两条链连成独特的双螺旋结构，这是遗传基因复制机理的化学基础。

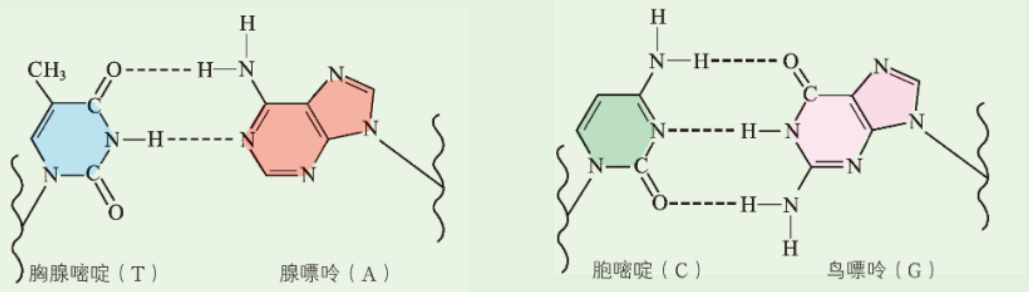


图2-4-7 DNA双螺旋结构中的氢键

3. 氢键对物质性质的影响

氢键的作用能一般不超过 40 kJ·mol^{-1}，比范德华力的作用能大一些，但比化学键的键能小得多。O—H 键的平均键能为 467 kJ·mol^{-1}，而冰中 O—H···O 氢键的作用能只有 18.8 kJ·mol^{-1}。氢键的形成赋予物质一些特殊的性质，主要表现为物质的熔点和沸点升高。另外，氢键对物质的电离、溶解等过程也能产生影响。

尽管人们将氢键归结为一种分子间作用力，但是氢键既可以存在于分子之间，也可以存在于分子内部的原子团之间，如邻羟基苯甲醛分子内的羟基与醛基之间就存在氢键。不

微信公众号：电子课本大全

难理解，当氢键存在于分子内时，它对物质性质的影响与分子间氢键对物质性质的影响是不同的。邻羟基苯甲醛存在分子内氢键，对羟基苯甲醛存在分子间氢键，因此对羟基苯甲醛的熔点、沸点分别比邻羟基苯甲醛的熔点、沸点高。

只要具备形成氢键的条件，物质将倾向于尽可能多地形成氢键，以最大限度地降低体系的能量。氢键的形成和破坏所对应的能量变化比较小；氢键的形成不像共价键的形成对方向的要求那么高，在物质内部分子不断运动变化的情况下氢键仍能不断地断裂和形成。因此，氢键广泛存在于自然界中。

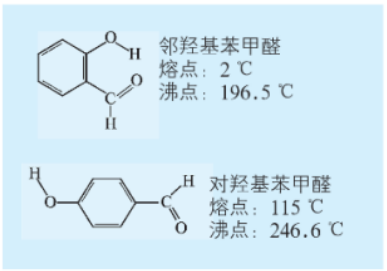


图2-4-8　两种羟基苯甲醛的结构及其熔点、沸点

追根寻源

为什么水呈现出独特的物理性质

水分子之间存在着氢键，使水的沸点比硫化氢的沸点高出 139 ℃，导致在通常状况下水为液态，地球上因此有了生命。冰中的水分子之间最大程度地形成氢键。由于氢键有方向性，每个水分子的两对孤对电子和两个氢原子只能沿着四个 sp^3 杂化轨道的方向分别与相邻水分子形成氢键，因此每个水分子只能与周围四个水分子接触。水分子之间形成的孔穴造成冰晶体的微观空间存在空隙，反映在宏观性质上就是冰的密度比水的密度小。正是由于冰的这一独特结构，使冰可以浮在水面上，从而使水中生物在寒冷的冬季得以在冰层下的水中存活。

冰中每个氢原子分享到一个氢键，折合每摩尔冰有 $2N_A$ 个氢键（N_A 为阿伏加德罗常数）。冰中氢键的作用能为 18.8 kJ·mol^{-1}，而冰的熔化热只有 5.0 kJ·mol^{-1}。当在 0 ℃冰融化成水时，即使熔化热全部用于破坏氢键，也只能使大约 13% 的氢键遭到破坏，水中仍存在着许多由氢键作用而形成的小集团 $(H_2O)_n$。温度升高使冰融化为水的过程，实际上包括两种过程：水分子间的氢键减少，使水的密度变大，水分子的热运动即热膨胀作用使水的密度减小。随着温度升高，前一过程的作用由强变弱，后一过程的作用由弱变强，在 4 ℃时两种作用达到平衡。所以，当温度升高时，由 0 ℃到 4 ℃时水的密度逐渐增大，4 ℃时水的密度达到最大，4 ℃后水的密度变小。

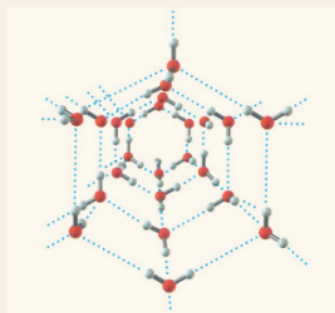


图2-4-9　冰晶体中的孔穴示意图

羊毛织品水洗后为什么会变形

大家知道，羊毛织品水洗后会变形，这是什么原因呢？羊毛纤维是蛋白质构成的，蛋白质上的氨基和羧基可能会形成氢键。羊毛在浸水和干燥的过程中，会在这些氢键处纳入水和去除水，而且其变化往往是不可逆的，从而改变了原先蛋白质的构造，即原先的氢键部位可能发生移动，由此引起羊毛织品变形。

微信公众号：电子课本大全

练习与活动

学习·理解

1. 判断下列说法是否正确。

（1）分子间作用力就是范德华力。（　　）

（2）范德华力比化学键弱得多。（　　）

（3）HF、HCl、HBr、HI的稳定性依次减弱，是因为分子间作用力依次减弱。（　　）

（4）氢键只存在于分子之间。（　　）

2. 下列物质的变化，破坏的主要是范德华力的是（　　）。

A. 碘单质的升华

B. NaCl溶于水

C. 将水加热变为气态

D. NH_4Cl受热分解

3. 下列实验事实中，与氢键有关的是（　　）。

A. 水结冰体积变大

B. H_2O的热稳定性比H_2S强

C. HF能与SiO_2反应生成SiF_4，故氢氟酸不能盛放在玻璃瓶中

D. NH_3能与HCl反应

4. 请解释Cl_2、Br_2、I_2的熔点依次增大的原因。

应用·实践

5. 碘化氢的分子间能不能形成氢键？甲烷的分子间呢？为什么？

6. 请运用氢键的有关知识，解释下列事实。

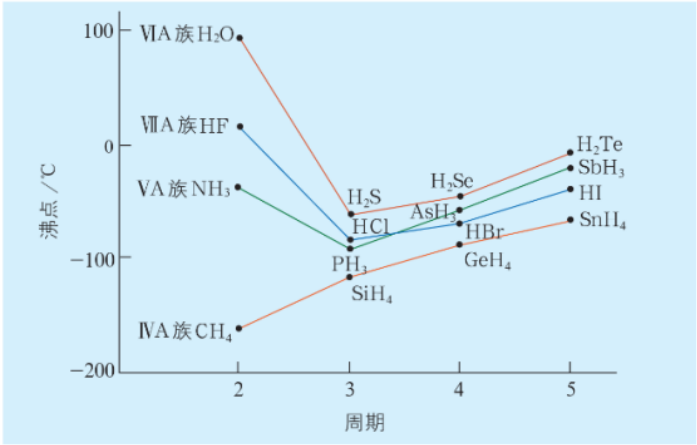
（1）水和乙醇可以以任意比例互溶；

（2）氨容易液化；

（3）液态氟化氢的化学式有时写成$(HF)_n$的形式。

7. 请观察图象并解释：为什么ⅤA族、ⅥA族、ⅦA族元素气态氢化物的沸点变化趋势与ⅣA族元素气态氢化物的沸点变化趋势不同？

微信公众号：电子课本大全



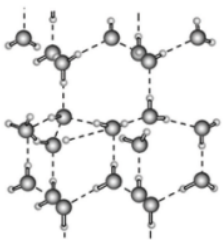
第7题图

8. 假如水分子间没有氢键，那么你估计水的熔点、沸点以及液态水和固态水的相对密度会是怎样的？

9. 水分子间存在氢键，彼此结合形成 $(H_2O)_n$。在冰中，每个水分子被四个水分子包围形成变形的正四面体，继而通过氢键相互连接成固态冰。其结构示意图如图所示，请回答下列问题。

（1）假设冰是所有水分子都被包围在四面体中的理想结构，请分析 1 mol 冰中有多少氢键。

（2）在冰晶体中除氢键外，还存在范德华力（11 kJ·mol^{-1}）。已知冰的升华热是 51 kJ·mol^{-1}，请估算冰中氢键的作用能为多少。



第9题图

微信公众号：电子课本大全

微项目

补铁剂中铁元素的检验
——体会配合物的使用价值

项目学习目标

- 了解金属离子可以形成丰富多彩的配合物，许多配合物都具有颜色，知道可以利用配合物的颜色进行定性检验。
- 了解配合物的稳定性各不相同，配合物之间可以发生转化。知道在实验过程中根据配合物的稳定性及转化关系选择实验条件。

配位化学的发展推动了化学各分支学科的发展。例如，在分析化学中，配合物的形成（或配位反应）通常用于鉴定、分离某些离子，或对溶液进行比色分析以测定有关离子的浓度。

在本项目中，你将利用配合物的特征颜色来检验补铁药片中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}，并测定 Fe^{2+} 的含量，体会配合物的使用价值。

项目活动 1　补铁药片中铁元素价态的检验

补铁药物种类繁多，常见的有效成分有硫酸亚铁、琥珀酸亚铁、富马酸亚铁、葡萄糖酸亚铁等，其中多种为亚铁离子的配合物。在补铁药物中也有铁离子的配合物，如蛋白琥珀酸铁等。

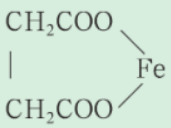


图2-5-1　琥珀酸亚铁

由于 Fe^{2+} 具有较强的还原性，药品在保存过程中还可能会生成 Fe^{3+}。Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 在水溶液中均有颜色，但是在浓度较低时肉眼几乎观察不到，但当它们形成配合物后，往往会显示出特殊的颜色，且颜色较深。例如，向几乎无色的 0.001 $mol \cdot L^{-1}$ $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中滴加 KSCN 溶液后，溶液立即变红。像 $Fe(SCN)_3$ 这种具有特殊颜色的配合物可以用于离子检验。

实验方案设计与实施

请设计实验方案，检验补铁药片（例如琥珀酸亚铁）中铁元素的存在价态是否为二价，并检验该药片是否存在一定的变质。

微信公众号：电子课本大全

实验任务	实验方案	实验现象	实验结论
1. 溶解固体样品			
2. 检验 Fe^{2+}			
3. 检验 Fe^{3+}			

讨论

（1）对于同一批药片，用 KSCN 溶液检验 Fe^{3+}，有小组观察到溶液变红，说明药片部分变质；但也有小组没有观察到该现象。对比实验过程发现：用酸溶解药片配制成悬浊液的小组，用 KSCN 溶液检验 Fe^{3+} 溶液观察到溶液变红，而用蒸馏水溶解的小组没有观察到变红。请讨论导致这种差异的原因，以及对于实验条件的选取有哪些启示。

（2）有小组利用能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色的方法检验 Fe^{2+}，但是受到了一些同学的质疑。你认为质疑这一检验方法的原因是什么？如何在真实、复杂的体系中便捷地检验 Fe^{2+} 呢？

方法导引

在遇到未知现象希望寻找现象的原因时，可以列出体系中存在的微粒→逐一判断每一种微粒是否有可能是影响因素→筛选出潜在的影响因素→作出解释、提出猜想→可进一步设计控制变量的实验检验猜想的合理性，确认影响因素。

Fe^{3+} 的水合离子 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 呈淡紫色（稀溶液时为无色），但是由于 Fe^{3+} 极易水解，未充分酸化的水溶液中会由于存在 $[Fe(OH)]^{2+}$ 而显黄色。随着 pH 升高，水解程度增大，可生成 $Fe(OH)_3$ 胶体或沉淀。用 KSCN 溶液检验 Fe^{3+} 时，SCN^- 与 OH^- 竞争结合 Fe^{3+}，由于 OH^- 更易与 Fe^{3+} 形成配合物，在 pH 较大（pH>3）时，SCN^- 无法“抢”到 Fe^{3+}；在 pH<3 时，OH^- 浓度很小，这时 SCN^- 可以“抢”到 Fe^{3+}，故而能观察到红色的 $Fe(SCN)_3$。由此得出，用 SCN^- 检验 Fe^{3+} 需在酸性条件下进行。

实验中部分小组在检验 Fe^{2+} 时遇到了困难，酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色只能说明溶液中存在具有还原性的物质，考虑到补铁药片中可能含有其他还原剂，因此无法说明溶液中含有 Fe^{2+}。前面我们了解到很多配合物具有特殊的颜色，可以在离子检验中发挥作用，能否利用配合物直接检验 Fe^{2+} 呢？

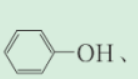
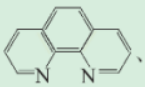
微信公众号：电子课本大全

项目活动2 用目视比色法测量补铁药片中Fe^{2+}的含量

由于许多金属配合物都有鲜艳的颜色，所以常常作为检验金属离子的试剂。配合物的颜色越深，对金属离子越灵敏；稳定性越强，受环境干扰越小；这是人们筛选检验试剂的思路。

实验方案设计与实施

1. 请你猜想以下物质是否有可能与Fe^{2+}、Fe^{3+}配位？如果配位会是哪个原子发生配位？稳定性会怎样？请设计实验验证你的猜想。

供选用的试剂：苯酚、KSCN、邻二氮菲、乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA−2Na）。

实验任务	实验方案	实验现象	实验结论
（1）检验配体是否与Fe^{2+}配位			
（2）检验配体是否与Fe^{3+}配位			

讨论

基于上述实验，什么试剂适合用作检验Fe^{2+}、Fe^{3+}？

2. 在活动1中，我们发现SCN^-与Fe^{3+}的显色受酸碱性的影响，对于你新选出的检验试剂，酸碱性是否会影响配位和显色呢？请你根据Fe^{2+}、Fe^{3+}的性质以及配体的结构特点作出预测，并设计实验探索该配体作为检验试剂时的适用范围。

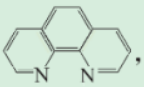
实验方案	实验现象	实验结论

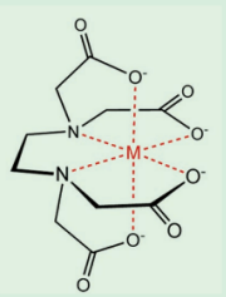
讨论

（1）请将你作出的预测、实验方案的设计、实验现象提供的证据等结合起来，分析总结所能得出的结论。

（2）说明邻二氮菲与Fe^{2+}显色的酸碱性条件，并借助相关知识进行解释。

微信公众号：电子课本大全

邻二氮菲（phen）的结构简式为 ，N 原子与亚铁离子（Fe^{2+}）配位能形成稳定的橙红色邻二氮菲亚铁离子，可以表示为 $[Fe(phen)_3]^{2+}$，该配合物的这一特征颜色常用于 Fe^{2+} 浓度的定量测定。通过实验可知，邻二氮菲（phen）与亚铁离子（Fe^{2+}）的配位反应同样受到溶液 pH 的影响。当 H^+ 浓度较高时，邻二氮菲中的 N 会优先与 H^+ 配位（与 NH_4^+ 类似），导致与金属离子的配位能力减弱。若 OH^- 浓度高，OH^- 又会与 Fe^{2+} 作用，同邻二氮菲形成竞争。进一步的实验表明，邻二氮菲检验 Fe^{2+} 的适宜 pH 范围是 2~9。除 KSCN 和邻二氮菲常用作 Fe^{3+}、Fe^{2+} 的检验外，亚铁氰化钾 $K_4[Fe(CN)_6]$、铁氰化钾 $K_3[Fe(CN)_6]$ 可以分别与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的生成蓝色沉淀，也是两种离子检验的常用试剂。



EDTA−2Na 溶液中，$EDTA^{2-}$ 可以离解出 2 个 H^+，然后与金属离子配位。分子中的 2 个 N、4 个 O 都可以与金属离子结合，这类配体称为多齿配体，形成的配合物称为螯合物。螯合物比它与单齿配体生成的类似配合物有更高的稳定性。这是由于要同时断开螯合剂配位于金属上的两个或多个键是困难的。由螯合作用得到的某些金属螯合剂用途很广，例如，EDTA 为六齿螯合剂，可用于水软化、食物保存等方面；环状配体冠醚类对碱金属和碱土金属的分离和分析特别适用。

对于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 相应配合物的探讨，表明配体结合中心离子的能力是有强弱之分的，结合能力越强，越容易形成配合物，或者说配合物越稳定。通常，稳定性差的配合物容易转化为稳定性好的配合物。正是由于配合物稳定性有强弱之分，在具体实验过程中要有针对性地选择实验条件。此外，中心离子和配体的浓度也会影响配合物的转化。

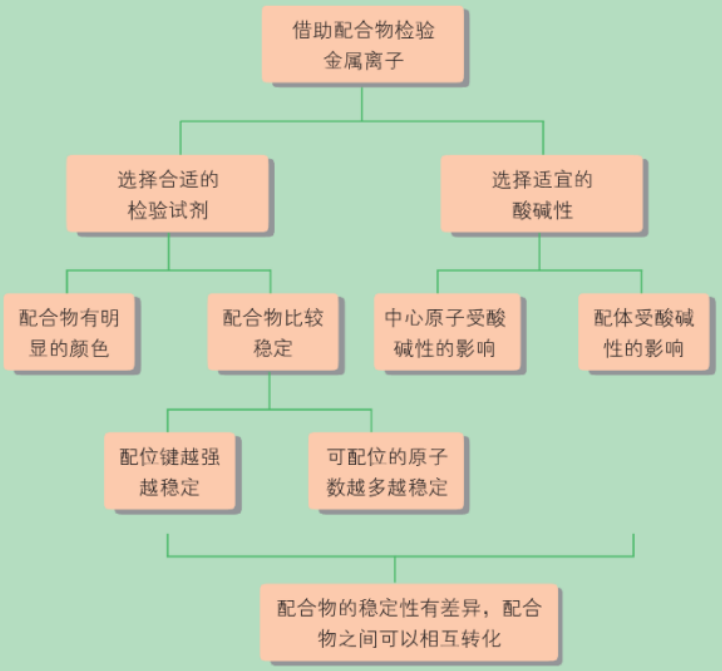
拓展视野

由于溶液颜色的深浅与有色物质的浓度有关，可以通过颜色深浅确定有色物质的浓度，这种方法称为比色法，其中最简单的是目视比色法。目视比色法的基本思路为：用该物质的已知浓度且浓度较大的溶液通过稀释配制一系列浓度呈等差分布的溶液，在一定条件下显色后作为标准色阶；然后将待测溶液在相同条件下显色，并与标准色阶进行比较，从而确定待测物质的浓度。比色法虽然精度不高，但灵敏度高、受杂质影响较小且简便迅速，因此非常适合混合体系中微量组分的测定。目视比色法在环境监测、疾病控制以及食品或药品的质量控制等领域得到广泛应用。

微信公众号：电子课本大全

项目成果展示 ▸▸

请结合本微项目的学习，归纳、提炼配合物在物质检验中具有怎样的应用，这些应用与它们的性质有什么关联，可参考的角度如下：



微信公众号：电子课本大全

本章自我评价

本章学习主要促进“宏观辨识与微观探析”和“证据推理与模型认知”化学学科核心素养的发展。请通过下表检查本章的学习情况。

核心素养发展重点		学业要求
宏观辨识与微观探析	能从微粒间相互作用角度来阐释物质的主要性质；能说明微粒间相互作用的差异对物质性质的影响；能根据微粒间相互作用、分子空间结构等说明或预测物质的性质，评估所做说明或预测的合理性。	1. 能说出不同形式的微粒间作用（离子键、共价键、配位键和分子间作用力等）的主要类型、特征和实质；能比较不同类型的微粒间作用的联系与区别；能说明典型物质的成键类型。 2. 能利用电负性判断共价键的极性；能根据共价分子的结构特点说明简单分子的某些性质；能运用离子键、配位键、金属键等模型，解释离子化合物、配合物、金属等物质的某些特征性质；能说明分子间作用力（含氢键）对物质熔点、沸点等性质的影响，能列举含有氢键的物质及其性质特点。 3. 能根据给定的信息分析常见简单分子的空间结构；能利用相关理论解释简单的共价分子的空间结构；能判断有机化合物分子是否具有手性；能根据分子的结构特点和键的极性判断分子的极性，并据此对分子的一些典型性质和应用作出解释。 4. 能从微粒的空间排布及其相互作用的角度对生产、生活、科学研究中的简单案例进行分析，并举例说明物质结构研究的应用价值，如配合物在生物、化学等领域的广泛应用，氢键对于生命的重大意义。 5. 能认识到化学已经发展成为实验和理论并重的学科；能欣赏物质结构的研究及其理论发展对化学学科发展的贡献。
证据推理与模型认知	能将化学事实和微粒间相互作用相关理论模型进行关联和合理匹配，并能选取适当的证据从不同视角分析问题，推出合理的结论；能描述和表示与微粒间相互作用有关的理论模型，指出模型表示的具体含义，并运用理论模型解释或推测物质的组成、结构及变化。	

学习·理解

1. 下列分子中存在 π 键的是（　　）。

A. H_2　　B. NH_3　　C. N_2　　D. HCl

微信公众号：电子课本大全

2. 能说明 BF_3 分子中的四个原子在同一平面的是（　　）。

A. B—F 键间键角为 120°　　B. B—F 键是非极性键

C. 三个 B—F 键的键能相同　　D. 三个 B—F 键的键长相等

3. 下列说法中，错误的是（　　）。

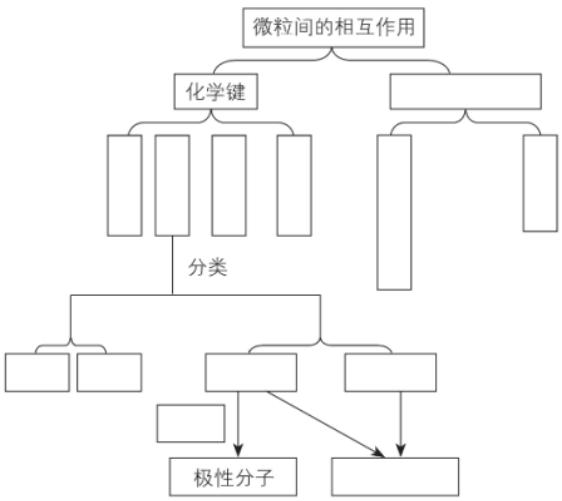
A. 形成配位键的金属离子通常是过渡金属离子

B. 非金属元素不可能形成离子化合物

C. 含有非极性键的物质不一定是共价化合物

D. 离子化合物一定不含有共价键

4. 微粒间的相互作用包括多种类型，微粒通过这些作用可以形成具有不同空间结构的分子或物质。本章学习了微粒间的相互作用及与其相关的许多知识，如共价键、σ 键、π 键、极性键、非极性键、离子键、配位键、金属键、范德华力、氢键、分子空间结构、极性分子、非极性分子等，请通过图示的方式表示它们之间的相互关系，以加深对所学内容的理解。



第4题图

5. 请说明下列分子或离子中，哪些能提供孤对电子与某些金属离子形成配位键。

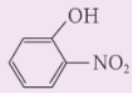
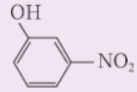
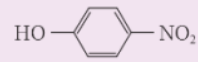
① H_2O　② NH_3　③ F^-　④ CN^-　⑤ CH_4

应用·实践

6. 在 C_2H_6 分子中，碳原子与碳原子间的化学键键长是 0.154 nm，键能是 347 kJ·mol^{-1}。但是，在 C_2H_4 和 C_2H_2 分子中，碳原子与碳原子间的化学键键长分别是 0.134 nm 和 0.121 nm，键能分别是 614 kJ·mol^{-1} 和 839 kJ·mol^{-1}。根据这些事实，分析 C_2H_4 和 C_2H_2 中的碳原子的杂化轨道形式及分子的空间结构。

7. 为什么邻硝基苯酚比间硝基苯酚和对硝基苯酚的熔点低（如表所示）？在你所知道的化合物中，还有哪些化合物可能出现这种现象？

微信公众号：电子课本大全

化合物	邻硝基苯酚	间硝基苯酚	对硝基苯酚
结构简式			
熔点/℃	45	96	114

8. 下列分子中，所有原子都满足最外层 8 电子稳定结构的是（　　）。

A. 光气（$COCl_2$）　　B. 六氟化硫（SF_6）

C. 三氟化硼（BF_3）　　D. 五氯化磷（PCl_5）

9. 下列各组物质的分子都是由极性键构成的极性分子的是（　　）。

A. CH_4 和 Br_2　　B. NH_3 和 H_2O　　C. H_2S 和 CCl_4　　D. CO_2 和 HCl

10. 下列各组原子序数所表示的两种元素，能形成 AB_2 型离子化合物的是（　　）。

A. 6 和 8　　B. 11 和 13

C. 11 和 16　　D. 12 和 17

11. 下列过程中，共价键被破坏的是（　　）。

A. 碘升华　　B. 溴蒸气被木炭吸附

C. 酒精溶于水　　D. 氯化氢气体溶于水

12. 根据元素的电负性数据，判断下列物质中的化学键分别属于哪种类型。

（1）NaBr　（2）CCl_4　（3）N_2　（4）Na_2O

13. 哪些物质的分子呈以下形状？写出其化学式，并标出分子中各化学键的键角。

（1）直线形　（2）平面三角形　（3）三角锥形　（4）正四面体形

迁移·创新

14. X、Y、Z、T 四种元素中，X 原子核外的 M 层中只有两对成对电子，Y 原子核外的 L 层电子数是 K 层的两倍，Z 是地壳内含量（质量分数）最高的元素，T 在元素周期表的各元素中电负性最大。请回答下列问题。

（1）X 元素符号为 _____，Y 属于 _____ 区元素，Z 元素基态原子的电子排布式为 _____。

（2）XZ_2 与 YZ_2 分子的立体结构分别是 _____ 和 _____，相同条件下两者在水中的溶解度较大的是 _____（写分子式），理由是 _____ _____。

（3）XZ_3 中 X 原子采取的杂化方式是 _____，XZ_3 分子的空间结构是 _____。

（4）X、Y、Z 的最简单气态氢化物的沸点由高到低的排列顺序是 _____，原因是 _____。

（5）T 的氢化物溶液中存在的氢键类型有 _____ 种。

15. 元素周期表前四周期的元素 A、B、C、D、E，原子序数依次增大。A 的核外电子总数与其电子层数相同；B 的价电子层中有 3 个未成对电子；C 的最外层电子数为其内

微信公众号：电子课本大全

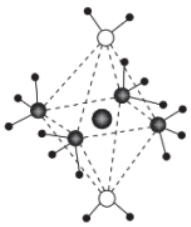
层电子数的3倍；D与C同主族；E的最外层只有1个电子，但次外层有18个电子。回答下列问题。

（1）B、C、D中第一电离能最大的是_____（填元素符号），E的价层电子排布式为_____。

（2）A和其他元素形成的二元共价化合物中，分子呈三角锥结构的化合物，其中心原子的杂化方式为_____；分子中既含有极性共价键，又含有非极性共价键的化合物是_____（填化学式，写两种）。

（3）这些元素形成的含氧酸中，酸根离子呈三角锥结构的酸是_____（填化学式）。

（4）这五种元素形成的一种1∶1型离子化合物中，阴离子呈四面体结构，阳离子呈狭长的八面体结构（如图所示）。该化合物中阴离子为_____，阳离子中存在的化学键类型有_____；该化合物加热时首先失去的组分是_____，判断理由是_____。



第15题图

（5）BA_3极易溶于水的原因与氢键有关，BA_3的一水合物的合理结构式为_____，理由是_____。

16. 地球上的生命体中的物质多以碳原子作为分子的“骨架”。那么，为什么在地球自然环境条件下，生命会选择碳呢？请阅读下述资料，尝试从化学的角度对该问题作出解释。

资料1：在现今发现的所有化合物中，碳的化合物占到了总数的95%左右。举一个简单的例子：含10个碳原子的烷烃有75个构造异构体，含15个碳原子的烷烃有4 347个构造异构体；当碳原子数增加到20时，构造异构体数目竟高达366 319个。

资料2：对于构成生命的重要物质蛋白质，其分子中碳原子数远大于20，并且还连有$-NH_2$、$-OH$、$-COOH$、$-S-S-$等不同的基团；碳原子的杂化方式也不像烷烃只有sp^3，还多了sp与sp^2，另外有些分子还有对映异构体。

资料3：C—C键的键能是347 kJ·mol^{-1}，C═C键的键能是614 kJ·mol^{-1}，C≡C键的键能是839 kJ·mol^{-1}；相对于其他诸多单键的键能，C—C键的键能是比较大的。

资料4：C—N键的键能是305 kJ·mol^{-1}，C—P、C—S键的键能在260 kJ·mol^{-1}左右，它们很容易通过反应转变为新的化合物。

资料5：硅与碳同族相邻，其性质有很多相似点，但是也有较大的差异。硅及其化合物多以固态存在，Si—Si键的键能为226 kJ·mol^{-1}。

注：构造异构体是指由于原子连接顺序不同而形成的异构体。

微信公众号：电子课本大全

第3章

物质的聚集状态与物质性质

物质通常有三种聚集状态：气态、液态和固态，固态物质通常又分为晶体和非晶体两大类。那么，晶体和非晶体的主要区别是什么？晶体有哪些基本特征？晶体的这些特征又有哪些重要应用？物质是否还存在其他聚集状态？物质的聚集状态对物质的性质会产生什么样的影响？

丰富多彩的物质是由大量微观粒子聚集而成的。物质的性质、变化和用途与物质的聚集状态密切相关。因此，在研究物质的结构时，不仅要研究微观粒子的内部结构以及微粒之间的相互作用，还要研究物质的聚集状态。

第1节　认识晶体

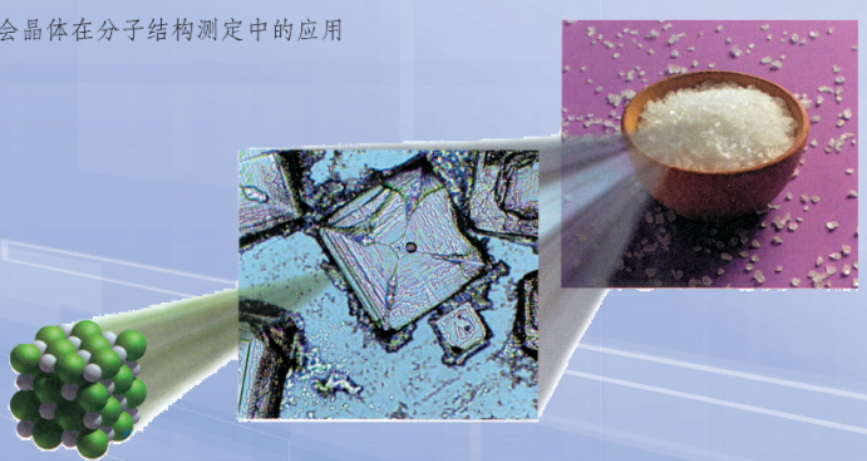
第2节　典型晶体的结构

第3节　几类其他聚集状态的物质

微项目　青蒿素分子的结构测定

——体会晶体在分子结构测定中的应用

本章自我评价



微信公众号：电子课本大全

第 1 节　认识晶体

联想 · 质疑

对于晶体，你一点也不陌生，食盐、冰、金属、宝石、水晶、大部分矿石等都是晶体。那么，究竟什么样的物质才能称为晶体？晶体与玻璃、橡胶等非晶体有什么不同？晶体为什么具有明显不同于非晶体的特性？


钻石


雪花晶体


祖母绿


重晶石

图3-1-1　各种各样的晶体

一、晶体的特性

人们很早就注意到自然界里的许多物质具有规则的几何外形，并将具有多面体外形的固体称为晶体。例如，在我国汉代，人们就曾用“雪花六出”来描绘雪花晶体。实际上，具有自发形成的、规则的几何外形是晶体最重要的特征之一。在适宜的条件下，晶体能够自发地呈现封闭的、规则的多面体外形，晶体的外形往往还表现出一定的对称性。例如，规则的食盐晶体具有立方体外形，它既有对称轴也有对称面。

晶体的另一个重要特征是在不同的方向上表现出不同的物理性质，这称为晶体的各向异性。例如，石墨在与层平行的方向上的电导率数值约为在与层垂直的方向上的电导率数值的 1 万倍。

依据晶体的上述特征，人们推测晶体内部的微粒在空间按照一定规律做周期性重复排列，只有这样才能使晶体在生长过程中依据内部微粒的规则排列，形成规则的多面体几何外形；同时，人们还猜想内部微粒在不同方向上排列的规律不同，从而使晶体具有各向异性。

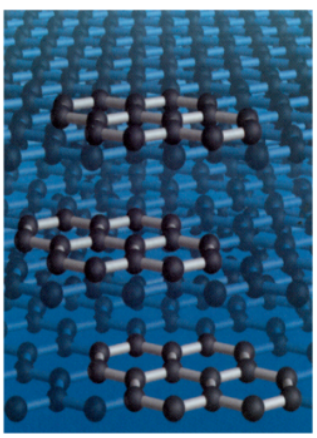


图3-1-2　石墨的层状结构模型

微信公众号：电子课本大全

X 射线衍射实验证明了上述推测。人们把内部微粒（原子、离子或分子）在空间按一定规律做周期性重复排列构成的固体物质称为**晶体**（crystal）。与此相对，把内部微粒无周期性重复排列的固体物质称为**非晶体**（non-crystal）。晶体作为物质的一种非常奇妙的、排列有序的聚集状态，表现出与非晶体不同的性质。也正是由于这种重复性和有序性，使得人们只要认识了晶体中一个重复单元的空间结构，便可以推知整个晶体的结构特点，从而打开了人们认识物质结构的大门。

化学与技术

X射线衍射与晶体结构

1895 年，德国物理学家伦琴（W.K.Rontgen）在研究气体放电时发现了一种新的射线，由于对其本质不明确而称其为 X 射线。1912 年，德国科学家劳厄根据光线通过直径与波长相当的空隙会发生衍射现象这一实验事实，联想到如果 X 射线的波长相当于晶体中原子之间的距离，那么它通过晶体时也应该发生衍射现象。为了检验自己的想法，他和助手弗里德里希（W.Friedrich）、克尼平（P.Knipping）用 X 射线照射硫酸铜晶体（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）。结果正如劳厄所料，X 射线透过晶体时发生了衍射现象。这一发现不仅说明了 X 射线是一种波长仅为可见光波长 1/1 000 的电磁波，使人们对 X 射线的认识迈出了关键的一步，而且还第一次对晶体的空间结构猜想做出了实验验证，使晶体物理学发生了质的飞跃。

英国曼彻斯特维克托利亚大学的劳伦斯·布拉格（W.L.Bragg）于 1913 年首次用 X 射线衍射法测定了氯化钠的晶体结构，开创了利用 X 射线衍射测定晶体结构的先河。1914 年，英国伦敦大学的亨利·布拉格（W.H.Bragg）提出了衍射强度的定义和测量方法，使得人们能够测定晶体中原子的坐标。

借助 X 射线进行物质结构分析的方法得以确立，成为测定物质中原子空间排布的重要途径，而越来越多的物质微观结构的测定也促进了化学键理论的发展。

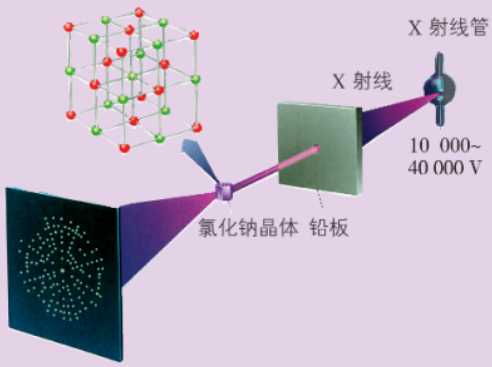


图3-1-3　X射线衍射测定晶体结构的实验原理示意图

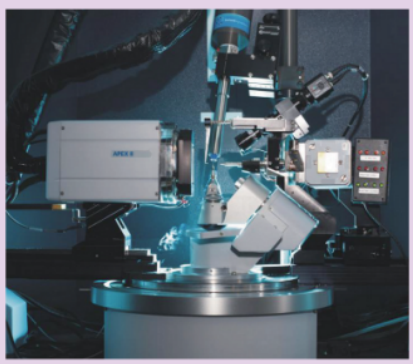


图3-1-4　一种现代实验室使用的X射线衍射仪

对于复杂的晶体世界，人们常常从结构简单的晶体入手来认识。如图 3-1-5 所示，氯化钠、铜、金刚石、冰中存在离子、原子和分子等微粒的周期性排列，根据晶体内部微粒的种类和微粒间相互作用的不同，它们分别属于离子晶体、金属晶体、共价晶体和分子晶体。

微信公众号：电子课本大全

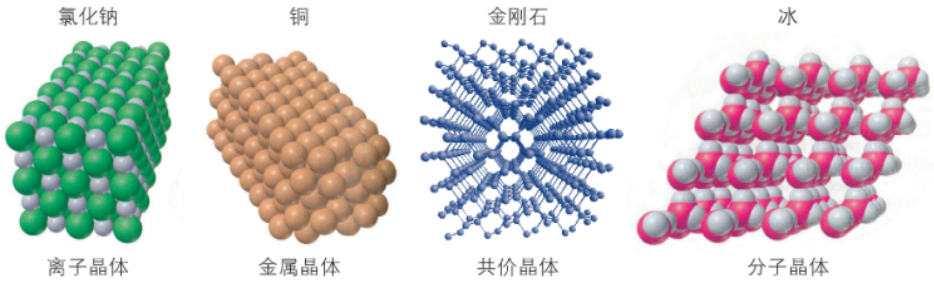


图3-1-5 晶体中的微粒呈周期性排列

人们常常利用晶体的性能制造各种材料，这些晶体材料有着十分广泛的用途。例如，某些晶体可以把机械能转变成电能，遥控器、石英表等都是利用晶体的这些性质来实现能量转换的；有些晶体对热特别敏感，用它们制作的红外夜视仪可以在伸手不见五指的黑夜观察到人、动物以及汽车、坦克等具有热辐射性能的物体，还可以辅助确定人体内病变的部位和形状。最神奇的还要数半导体晶体，现在已经能够在一块硅片上集成上亿个晶体管等电子元件了，从而推动了计算机技术的迅速发展。



图3-1-6 石英手表靠石英晶体的振动控制时间

非晶体和晶体的最大区别在于物质内部的微粒能否有序排列。橡胶、玻璃、石蜡、沥青等固体，其内部原子、离子或分子呈无序排列，都属于非晶体。非晶体没有规则的外形，缺少晶体所具有的对称性和各向异性。



图3-1-7 生活中的玻璃用品

非晶体材料也常常表现出一些优异的性能。例如，某些非晶态合金的强度和硬度比相应晶态合金的强度和硬度高 5~10 倍；某些非晶态合金在中性盐溶液或酸性溶液中的耐腐蚀性比不锈钢好得多；非晶态硅对阳光的吸收系数要比单晶硅大得多，单晶硅要 0.2 mm 厚才能有效地吸收阳光，而非晶态硅只需要 0.001 mm 就足够了。

资料在线

准晶体

1982 年，以色列科学家谢赫特曼（D.Shechtman）用电子显微镜测定了他自己合成的一块铝锰合金，基于所得到的电子衍射图像推测这种合金中具有正十边形的对称结构——对寻常晶体来说这是一个不可能的对称性，因为事实上不可能用正十边形（或者简化到正五边形）去周期性地完全铺满整个平面。所以他认为这是一种介于晶体和非晶体之间的固体，它具有与晶体相似的

微信公众号：电子课本大全

原子排列的有序性，但是不具备晶体中原子的周期性重复，因而称为“准晶体”。准晶体的发现颠覆了人们对晶体的已有认识，谢赫特曼也因此获得 2011 年诺贝尔化学奖。

自准晶体被发现以来，科学家发现或创造了各个类型的数百种准晶体，并于 2009 年首次发现了纯天然准晶体。准晶体正在被开发为有用的材料。例如，组成为铝－铜－铁－铬的准晶体，具有低摩擦系数、高硬度、低传热性等优点，常被用作某些器件的镀层。我国的准晶体研究居于世界前列。

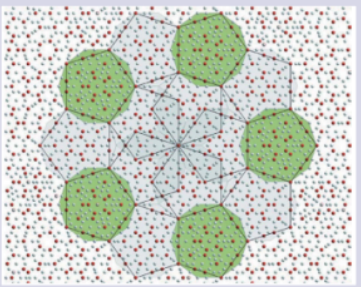


图3–1–8　一种铝–钴–镍准晶中的原子排布示意图

二、晶体结构的最小重复单元——晶胞

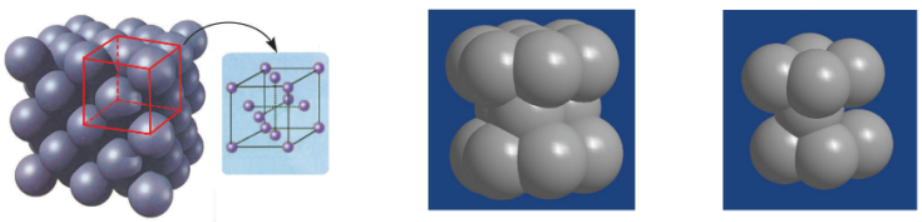
联想 · 质疑

通过前面的学习你已经知道，晶体可以看成是微粒按照一定规律无限堆积而得到的，整个晶体里排列着无数个微粒。那么，如何研究晶体内部微粒的排列规律呢？

由于晶体中的微粒呈现可重复的周期性排列，因此，研究晶体结构时只需要找出其中最小的重复单元加以分析就能知道整个晶体的结构了。这个晶体结构中最小的重复单元称为**晶胞**（crystal cell），晶胞的形状为平行六面体，其中填入的原子为周期性排列的一个周期。

图 3–1–9（a）为金属铜晶体结构以及其中的一个晶胞，图 3–1–9（b）为金属镁的晶体结构以及其中的一个晶胞。从晶体中截取晶胞的方式有很多种，科学家通常会在保证对称性的前提下，依据晶胞尽量简洁（如体积尽量小、优选棱的夹角为直角）的原则，在晶体中选取晶胞。

将一个个晶胞上、下、前、后、左、右并置起来，就构成了整个晶体结构。因此，知道了晶胞的大小和形状以及晶胞中所填入微粒的种类、数目和微粒所处的空间位置，就可以了解整个晶体的结构了。



（a）铜的晶胞及所填入铜原子的位置　　（b）镁的晶胞及所填入镁原子的位置

图3–1–9　铜和镁的晶胞

微信公众号：电子课本大全

交流 · 研讨

既然晶体是由无数个晶胞堆积形成的，了解了晶胞内微粒的组成也就了解了整个晶体的组成。那么，应该如何分析一个晶胞中的微粒数呢？

以铜的晶胞为例，表面上看似乎可以填入 14 个微粒，但考虑到此晶胞的上、下、前、后、左、右还并置着其他晶胞，所以处于顶点和面心上的微粒并不为一个晶胞所独占。通常可以用“切割法”（图 3-1-10）来计算一个晶胞中实际填入的微粒数：在铜的晶胞中，每个顶点上的微粒应为 8 个晶胞共有，每个面心上的微粒应为 2 个晶胞共有，这样算来，实际在此晶胞中可填入的微粒数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$。

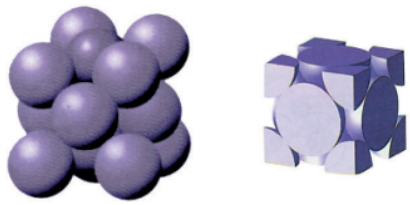


图3-1-10 铜的晶胞中所填入的原子及其切割示意图

苯晶体通常可以呈现两种不同的晶体结构，图 3-2-11 呈现的是其中一种。一个晶胞中可填入两个苯分子（标记为 B_1 和 B_2），这两个分子在三维空间周期重复排列，形成整个晶体。为清楚起见，图中只画了沿纸面方向的苯分子周期排列的情况，未画垂直于纸面方向的苯分子的周期排列。

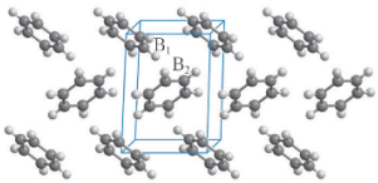


图3-2-11 苯的晶体结构

拓展视野

晶体缺陷及其应用

在实际晶体中，或多或少总会存在空位、错位、含杂质原子等缺陷，这些因素促使实际晶体偏离理想的周期性重复排列，人们将其称为晶体缺陷（图 3-2-12）。例如，半导体材料单晶硅和单晶锗中就存在晶体缺陷。

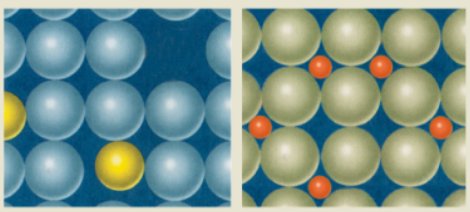


图3-2-12 晶体缺陷示意图

晶体缺陷会影响晶体的性质。有的晶体材料需要人们克服晶体缺陷，更多的晶体材料则需要人们有计划、有目的地利用或制造晶体缺陷，从而得到性能优异的晶体材料来满足人类的需要。例如，如果向白色硫化锌晶体中掺入大约 0.000 1% 的氯化银（AgCl），Ag^+ 和 Cl^- 将分别占据硫化锌晶体中部分 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的位置，造成晶体缺陷。由于缺陷周围的电子能级与正常位置原子周围的电子能级不同，这种晶体在阴极射线激发下会放出波长为 450 nm 的蓝色荧光，是一种蓝色荧光粉。

微信公众号：电子课本大全

练习与活动

学习·理解

1. 下列物质中，属于晶体的是（　　）。

A. 玻璃　　B. 水晶　　C. 冰　　D. 橡胶

2. 下列各项中，不属于晶体的特点的是（　　）。

A. 具有规则的几何外形　　B. 某些物理性质具有各向异性

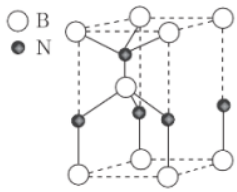
C. 具有固定的熔点　　D. 一定是无色透明的固体

3. 列表比较晶体和非晶体的区别。

聚集状态	微观特征	宏观性质	举例和用途
晶体			
非晶体			

应用·实践

4. 某种含 B 和 N 两种元素的功能陶瓷，其晶胞结构示意图如图所示。请计算每个晶胞中含有 B 原子的个数，并确定该功能陶瓷的化学式。

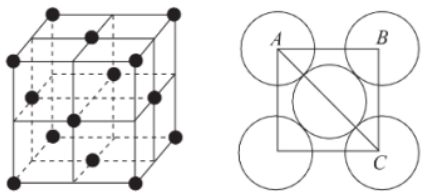


第4题图

5. 已知铜的晶胞结构如图 (a) 所示。若铜原子的半径为 1.29×10^{-10} m，试求：

（1）每个晶胞中含有铜原子的个数为多少？

（2）铜晶体中晶胞的边长［即图 (b) 中 AB 的长度］为多少？



第5题图

微信公众号：电子课本大全

第 2 节　典型晶体的结构

联想 · 质疑

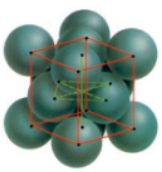
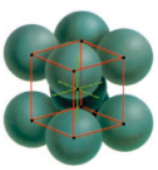
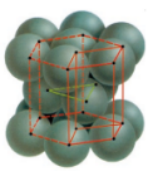
根据构成晶体的微粒种类及微粒间的相互作用，晶体一般可分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体等。各类晶体具有不同的结构特点，决定着它们具有不同的性质和用途。那么，针对不同类型的晶体，微粒在空间如何排列？它们的排列受哪些因素影响？各类晶体的晶胞又有什么特点呢？

一、金属晶体

金属原子通过金属键形成的晶体称为**金属晶体**（metallic crystal）。金属键可看作金属阳离子和“自由电子”之间的强的相互作用，而且“自由电子”为整个金属所共有，导致金属键没有饱和性和方向性，因此金属晶体可以看作等径圆球的堆积。X 射线衍射实验充分验证了这些事实。

Ca、Al、Cu、Ag、Au 等金属晶体的晶胞具有相似性，都为立方体；除其顶点各处有一个微粒外，在立方体的每个面的中心还各有一个微粒。Li、Na、K、Ba、W 等金属晶体的晶胞也是立方体，但这种晶胞除了其顶点处各有一个微粒外，在晶胞中心还有一个微粒。Mg、Zn 等金属晶体则不同，其晶胞并非立方体或者长方体，底面中棱的夹角不是直角。表 3–2–1 给出的是常见金属晶体的结构。

表 3–2–1　常见金属晶体的结构

常见金属	Ca、Al、Cu、Ag、Au、Pd、Pt	Li、Na、K、Ba、W、Fe	Mg、Zn、Ti
结构示意图			

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

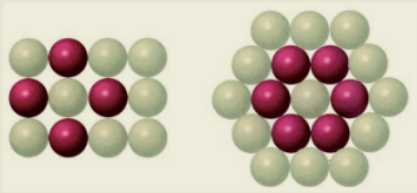
金属晶体的堆积模型

在日常生活中，我们常常能发现密堆积的例子，图 3–2–1 就是一些近似圆球的水果的密堆积。把这种宏观的现象迁移到对微观物质结构的认识中，把金属晶体看成由其构成微粒堆积而成的，是一种有效的思维模型。



图3–2–1　水果的密堆积

由于金属键没有方向性，所以金属晶体可以看成由直径相等的圆球在三维空间堆积而成。等径圆球在平面上的堆积方式很多。图 3–2–2 给出了球堆积层的两种模式，其中最紧密堆积排列只有一种，称为密置层；层与层之间再相互叠放在一起，便形成了晶体的堆积模型，图 3–2–3 给出了两种通过密置层叠放而得到的堆积方式。



一种常见的非密置层　　密置层

图3–2–2　两种球堆积层

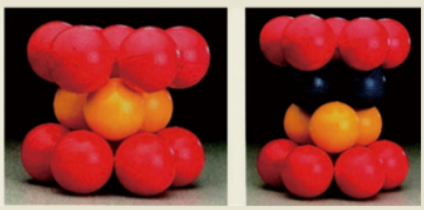


图3–2–3　密置层堆积的两种不同方式

交流 · 研讨

1. 请结合表 3–2–1 中辅助线的提示，描述其晶胞的结构特点，并计算晶胞中含有的原子数。

2. 结合金属键的特点和金属晶体中原子的堆积方式讨论金属为何具有延展性。

金属键是在整个晶体的范围内起作用的。在锻压或锤打时，密堆积层的金属原子之间比较容易产生滑动，这种滑动不会破坏密堆积的排列方式，而且在滑动过程中“自由电子”能够维系整个金属键的存在，即各层之间始终保持着金属键的作用，因此金属晶体虽然发生了形变但不致断裂。这就是金属通常具有良好的延性、展性和可塑性的原因。此外，金属晶体中原子的堆积方式也会影响金属的性质，如具有最密堆积结构的金属的延展性往往比具有其他结构的金属的延展性好。

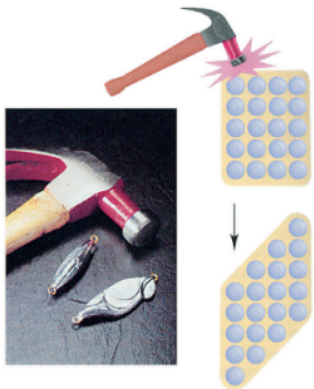


图3–2–4　金属的延展性

微信公众号：电子课本大全

离子晶体（ionic crystal）是阴、阳离子在空间呈现周期性重复排列所形成的晶体。例如，氯化钠、氯化铯、氧化镁等晶体都属于离子晶体。以氯化钠晶体（如图 3–2–7 所示）为例，由于 Na^+ 和 Cl^- 之间的静电作用没有方向性，阴、阳离子交错排列；在带负电荷的 Cl^- 周围吸引着一定数量的带正电荷的 Na^+，同样，在带正电荷的 Na^+ 周围吸引着一定数量的带负电荷的 Cl^-；通过这种方式无限延伸，形成晶体。

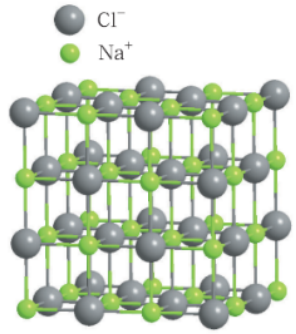


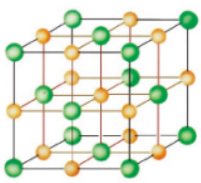
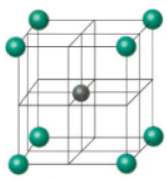
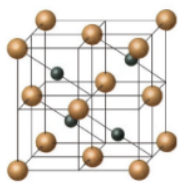
图3–2–7　氯化钠晶体的微观结构

观察 · 思考

观察氯化钠晶体的微观结构示意图，你将如何截取氯化钠晶体的晶胞？在你截取的晶胞中，实际填入的 Na^+ 与 Cl^- 各是多少个？

在氯化钠晶体中，其实并不存在单独的“NaCl”分子，通过一个晶胞中实际填入的 Cl^- 与 Na^+ 的个数，可以推算在整个晶体中 Cl^- 与 Na^+ 的个数比为 1∶1。因此，可以用“NaCl”这一化学式表示氯化钠的组成。表 3–2–2 给出了常见的 AB 型离子晶体的结构。

表 3–2–2　常见的 AB 型离子晶体

晶胞			
	Cl^- Na^+	Cl^- Cs^+	S^{2-} Zn^{2+}
符合类型	Li、Na、K 和 Rb 的卤化物，AgF，MgO 等	CsBr、CsI、NH_4Cl 等	BeO、BeS 等

离子晶体中阴、阳离子间作用力的强弱在一定程度上可以用离子晶体的晶格能来衡量。**晶格能**（lattice energy）是指将 1 mol 离子晶体完全气化为气态阴、阳离子所吸收的能量；吸收的能量越多，晶格能越大，表示离子间作用力越强，离子晶体越稳定。

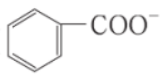
交流 · 研讨

依据表 3–2–3 中的数据分析晶格能的大小与离子晶体的熔点的关系，并与同学们交流研讨结构相似的离子晶体其晶格能的大小与哪些因素有关。

微信公众号：电子课本大全

表 3–2–3 几种离子晶体的晶格能和熔点

晶体	离子间距 /pm	晶格能 /（kJ · mol^{-1}）	熔点 /℃
NaCl	276	787	801
NaBr	290	736	750
NaI	311	686	662
MgO	205	3 890	2 800

表 3–2–3 列出的四种离子晶体，它们的阴、阳离子仅由一个原子构成，因此可以简化地看作带有电荷的球体。NaCl、NaBr、NaI 随着离子间距的增大，晶格能减小，说明离子键的作用力减弱，晶体的熔点也随之降低。另外，MgO 晶体的晶格能比 NaCl 晶体的晶格能大得多，原因不仅在于 Mg^{2+} 和 O^{2-} 之间的距离较小，还在于 Mg^{2+} 和 O^{2-} 都是 2 价离子，而 Na^+ 和 Cl^- 都是 1 价离子，这说明晶格能的大小与阴、阳离子所带的电荷数有关。除此之外，晶格能的大小还与离子晶体的结构类型有关。事实上，离子晶体远比我们想象得要复杂，构成晶体的离子未必都是单原子离子，像 NH_4^+、吡啶阳离子（）、SO_4^{2-}、CH_3COO^-、苯甲酸根离子（）等数量众多的阴离子结构更为复杂。在由这些离子构成的离子晶体中，随着离子的体积增大，阴、阳离子间的距离增大，离子间的作用力减弱，晶体的熔点也随之降低。在许多晶体中，离子间不再以离子键相互作用，而是以氢键、范德华力相互作用，这些晶体的熔点远比 NaCl 等以离子键相互作用的离子晶体低得多；有些在常温下甚至以液态形式存在，称为离子液体。

拓展视野

离子液体

离子液体是在室温和室温附近温度下呈液体状态的盐类物质，一般由有机阳离子和无机阴离子组成，常见的阳离子有季铵盐离子、咪唑盐离子和吡咯盐离子等，阴离子有卤素离子、四氟硼酸根离子和六氟磷酸根离子等。1914 年，第一个离子液体由 Walden 通过浓硝酸和乙胺反应得到，但当时没有引起人们足够的兴趣。直到 1992 年，Wilkes 合成了稳定性强、抗水解、低熔点的 1– 乙基 –3– 甲基咪唑四氟硼酸盐（图 3–2–8）离子液体后，离子液体的研究才真正广泛开展起来。

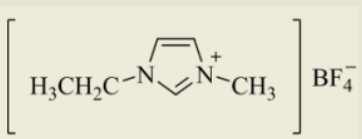


图3–2–8 1–乙基–3–甲基咪唑四氟硼酸盐的结构

由于离子液体具有较好的化学稳定性、较低的熔点和对无机物、有机化合物和聚合物等不同物质的良好溶解性，它被广泛应用于有机合成和聚合反应、分离提纯以及电化学研究中。例如，离子液体中的阴离子能与纤维素中的羟基形成氢键，因此离子液体对于纤维素具有优良的溶解能力。由于水与离子液体形成氢键的能力更强，当向溶解有纤维素的离子液体中加水时，可以降低纤维素在离子液体中的溶解度，从而使纤维素从离子液体中析出而再生。以离子液体替代传统有机溶剂的纺丝技术有望带来巨大的经济和社会效应。

微信公众号：电子课本大全

三、共价晶体

联想 · 质疑

科学研究表明，30 亿年前，在地壳下 200 km 左右的地幔中，处在高温、高压岩浆中的碳元素逐渐形成了具有正四面体结构的金刚石。火山爆发时，金刚石夹在岩浆中上升到接近地表时冷却，形成含有少量金刚石的原生矿床。金刚石具有诸多不同凡响的优良性质：熔点高（3 350℃），不导电，硬度极高。这些性质显然是由金刚石的结构决定的。那么，金刚石具有怎样的结构呢？



图3-2-9　用金刚石雕琢而成的钻石

在金刚石晶体中，碳原子可以看作以 sp^3 杂化轨道和与它紧邻的四个碳原子以共价键结合在一起形成空间网状结构。C—C 键键长为 0.154 nm，键角为 109.5°，键能为 347 kJ · mol^{-1}。正是这种特殊的排列方式造就了金刚石晶体的独特性质。要想破坏或熔化金刚石，必须破坏其中的共价键，这需要非常大的能量，因此金刚石是一种熔点很高、硬度很大、性质十分稳定的物质。

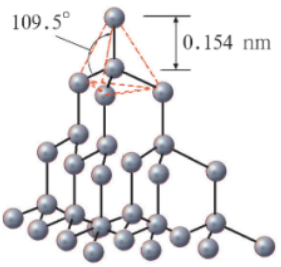


图3-2-10　金刚石晶体结构

由金刚石的晶体结构可以看出，在每个碳原子周围排列的碳原子只能有四个，这是由共价键的饱和性与方向性决定的。正是因为在中心原子周围排列的原子的数目是有限的，所以这种比较松散的排列与金属晶体和离子晶体中紧密堆积的排列有很大的不同。像这样，相邻原子间以共价键结合而形成的具有空间立体网状结构的晶体称为**共价晶体**（covalent crystal）。

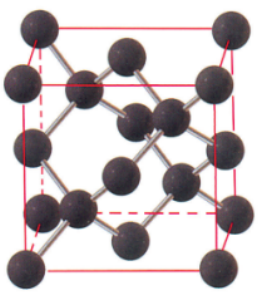
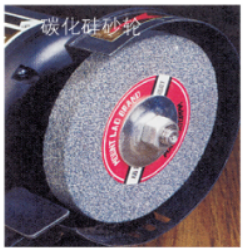


图3-2-11　金刚石晶胞

除了金刚石外，通常情况下，碳化硅（SiC）、晶体硅（Si）、水晶（SiO_2）等都属于共价晶体。

碳化硅（SiC）也叫作金刚砂，是人工合成的无机非金属材料。对这种材料的晶体结构的测定表明，碳化硅晶体的结构类似于金刚石晶体的结构，其中碳原子和硅原子的位置是交替的，所以在整个晶体中硅与碳的原子个数比为 1∶1（图 3-2-12）。碳化硅硬度大，具有耐热性、耐氧化性和耐腐蚀性，可用作磨料、耐火材料、电热元件等，还可用来制造机械工程中的结构件和化学工程中的密封件等。

微信公众号：电子课本大全



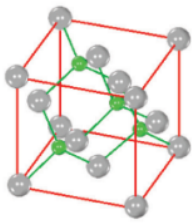


图3-2-12 碳化硅砂轮及碳化硅晶胞示意图

若以硅原子代替金刚石晶体结构中的碳原子，便可得到晶体硅的结构；若再向晶体硅结构中的每个 Si—Si 键中“插入”一个氧原子，便可得到以硅氧四面体为骨架的二氧化硅晶体的结构。在二氧化硅晶体里，硅原子和氧原子交替排列，不会出现 Si—Si 键和 O—O 键，而只有 Si—O 键，即一个硅原子与四个氧原子形成四个共价键，每个氧原子与两个硅原子形成两个共价键，因此，二氧化硅晶体中硅原子和氧原子的个数比为 1∶2。由此可见，即使在含有多种元素原子的共价晶体里也不存在单个的分子。

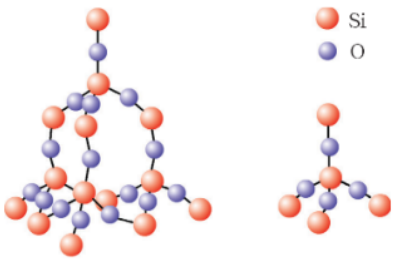


图3-2-13 二氧化硅晶体结构

交流·研讨

从表 3-2-4 中的数据可以看出，尽管金刚石、碳化硅和晶体硅都是共价晶体且它们的结构相似，但是它们的熔点和硬度有较大差异，请讨论产生这种差异的原因。

表 3-2-4 部分共价晶体的键能、熔点和硬度

晶体	键能 /（kJ·mol^{-1}）	熔点 /℃	硬度*
金刚石	（C—C）347	3 350	10
碳化硅	（C—Si）301	2 600	9
晶体硅	（Si—Si）226	1 415	7

* 以金刚石的硬度为 10，石墨的硬度为 1，划分 10 个等级。

在共价晶体中，各原子均以共价键相结合，只要共价键不被破坏，原子就不能自由移动。由于共价晶体熔化或被粉碎时必须破坏其中的共价键，而共价键的键能越高、原子间的作用力越强，从而影响晶体的熔点和硬度。

共价晶体熔点的高低与其内部结构密切相关：对结构相似的共价晶体来说，原子半径越小，键长越短，键能越大，晶体的熔点就越高。

微信公众号：电子课本大全

四、分子晶体

联想 · 质疑

在金属晶体、离子晶体和共价晶体中，原子或离子之间都是通过化学键相互作用的，相应化学键的特点对晶体中微粒的空间排布方式会产生影响。那么，像干冰、碘、苯等以分子为构成微粒的物质，分子在晶体中会如何排列呢？

研究发现，构成干冰、碘和苯晶体的基本微粒都是分子。分子之间通过分子间作用力结合形成的晶体称为**分子晶体**（molecular crystal）。非金属单质、非金属的氧化物和氢化物等无机物以及多数有机化合物形成的晶体，大都属于分子晶体。

图 3-2-14 表示的是碘晶体及其晶胞。由图可见，碘晶体的晶胞是一个长方体，除了长方体的每个顶点处有一个碘分子外，每个面上还有一个碘分子。氯单质、溴单质的晶体结构与碘晶体的结构非常类似，只是晶胞的大小不同而已。

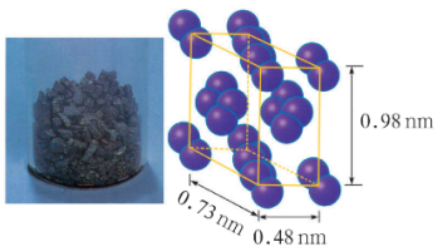


图3-2-14　碘晶体及其晶胞

常温下二氧化碳是气态的。将二氧化碳气体加压到约 6.06×10^6 Pa 时，就会凝结成雪花状的固态二氧化碳。固态二氧化碳升华变为气体时要吸收大量的热，在常压下升华变为气体时可使周围温度降到 −78 ℃ 且不会产生液体，所以固态二氧化碳被称为“干冰”。常见的干冰呈块状或丸状。在低温实验、人工降雨等场合，常用干冰做制冷剂。图 3-2-15 表示的是干冰及其晶胞，二氧化碳分子因分子之间的相互作用，在晶胞中呈现有规律的排列。与碘晶胞的结构对比，会发现干冰的晶胞为立方体。

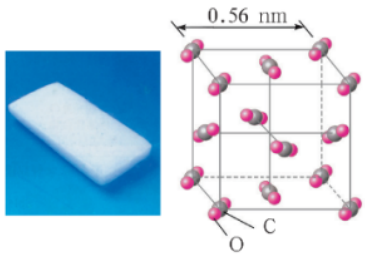


图3-2-15　干冰及其晶胞

微信公众号：电子课本大全

交流 · 研讨

表 3–2–5 列出了一些分子晶体的熔点和沸点。请根据表中所列数据猜想：影响不同分子晶体熔点、沸点的原因可能有哪些？

表 3–2–5 一些分子晶体的熔点和沸点

分子晶体	熔点 / ℃	沸点 / ℃
CF_4	−183.6	−128
CCl_4	−22.9	76.7
CBr_4	90	190.5

分子晶体在熔化时，破坏的只是分子间作用力，这是影响熔点的主要原因。对组成和结构相似晶体中又不含氢键的分子晶体来说，随着相对分子质量的增大，分子间作用力增强，熔点、沸点升高。符合此规律的物质有卤素单质、四卤化碳、稀有气体等。

观察 · 思考

常温下，液态水中水分子在不停地做无规则的运动。0 ℃以下，水凝结为冰，其中的水分子排列由杂乱无序变得十分有序（图 3–2–16）。

观察图 3–2–16，思考：冰晶体中存在着哪几种微粒间的相互作用？这对冰晶体的结构与性质产生了怎样的影响？

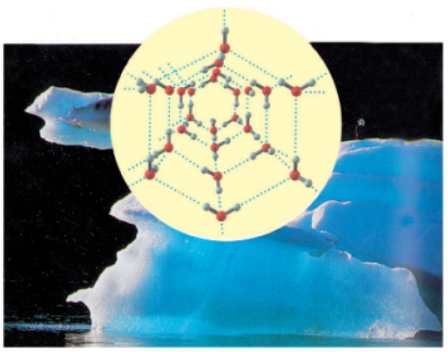


图3–2–16 冰及其微观结构

水分子之间存在氢键，冰晶体主要是水分子依靠氢键而形成的。由于氢键具有一定的方向性，中央的水分子与周围四个水分子结合，边缘的四个水分子也按照同样的规律再与其他水分子结合。这样，每个水分子中的每个氧原子周围都有四个氢原子，氧原子与其中的两个氢原子通过共价键结合，而与属于其他水分子的另外两个氢原子靠氢键结合在一起。可以看出，在这种排列中，分子的间距比较大，有很多空隙，类似于蜂巢结构。因此，液态水变成固态水，即水凝固成冰、雪、霜时，密度变小。

通过上面的讨论可知，典型的分子晶体是指有限数目的原子以共价键结合为分子后，这些分子再通过分子间作用力结合形成晶体。一般来说，分子间作用力的无方向性也使得分子在堆积时会尽可能利用空间并采取紧密堆积的方式，这一点与金属晶体和离子晶体相

微信公众号：电子课本大全

似。但是，分子的形状、分子的极性以及分子之间是否存在具有方向性的氢键等都会影响分子的堆积方式。图 3–2–17 是苯甲酸晶体及其晶体模型。苯甲酸分子排列形成层状结构，同一平面内分子之间通过氢键相互作用，平面间分子之间通过范德华力相互作用。

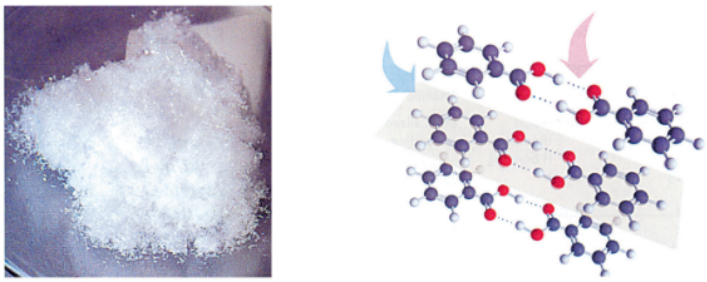


图3–2–17　苯甲酸晶体及其晶体模型

五、晶体结构的复杂性

联想 · 质疑

实验测定，石墨的熔点高达 3 850 ℃，高于金刚石的熔点，这说明石墨晶体具有共价晶体的特点。但是，石墨很软并且能导电，是非常好的润滑剂，这说明它又不同于共价晶体。那么，石墨究竟属于哪种类型的晶体呢？

晶体 X 射线衍射实验测定发现，石墨的晶体具有层状结构。每个碳原子用 sp^2 杂化轨道与邻近的三个碳原子以共价键相结合，形成无限的六边形平面网状结构，共价键的键长为 0.142 nm，键角为 120°；每个碳原子还有一个与碳环平面垂直的未参与杂化的 2p 轨道，并含有一个未成对电子，因此能够形成遍及整个平面的大 π 键。正是由于电子可以在整个六边形网状平面上运动，因此石墨的大 π 键具有金属键的性质，这就是石墨沿层的平行方向导电性强的原因。这些网络状的平面结构以范德华力结合形成层状结构，层与层之间的距离为 0.335 nm。这样，石墨晶体中既有共价键，又有范德华力，同时石墨晶体还具有金属键的特性。这种特殊的结构决定了石墨具有某些独特的性质，可用于制造电极、润滑剂、铅笔芯、原子反应堆中的中子减速剂等。

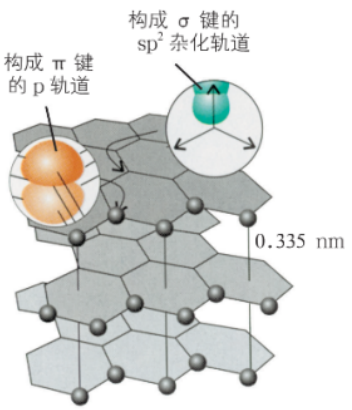


图3–2–18　石墨的结构

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

黑 磷

1914年，Bridgman在200℃和1.2 GPa（1 GPa约为1万大气压）下用白磷首次合成得到黑磷。1946年，Bridgman因在高压物理领域中的贡献而获得诺贝尔物理奖。一百年后，黑磷再次受到极大关注。2014年，中国科学技术大学陈仙辉与复旦大学张远波合作利用黑磷实现了高速场效应晶体管的应用尝试，为研究黑磷的广泛应用拉开了序幕。

黑磷有正交、简单立方和菱方等三种晶型。其中，正交晶型的黑磷具有半导体性质，可用作电学和光学材料。在晶体中，与石墨相似，黑磷具有层状结构，层间依靠范德华力结合在一起。而在层内，每个磷原子与其他三个磷原子相连，形成二维皱褶蜂巢型结构。二维的单层黑磷又称磷烯，它具有比石墨烯更大的带隙（0.3~2 eV）。

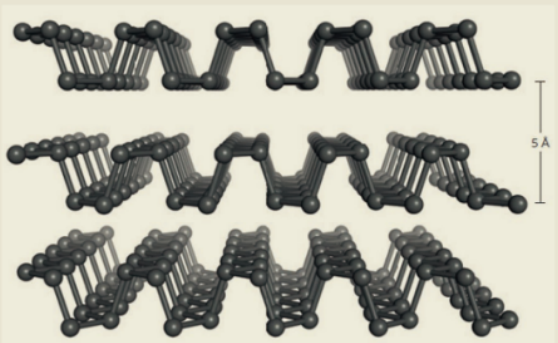


图3-2-19 黑磷的微观结构

一方面，物质组成的复杂性导致晶体中存在多种不同微粒以及不同的微粒间作用。例如，$BaTiO_3$含有一种阴离子和多种阳离子，它是一种重要的压电材料。近年来，一类与$BaTiO_3$结构类似的有机/无机杂化材料在光电材料领域获得突破。该类材料由$CH_3NH_3^+$离子和Pb^{2+}、Sn^{2+}等金属阳离子，以及Cl^-、Br^-、I^-等卤素阴离子组成，由于其无机组分和有机组分特性的优异组合，可作为薄膜太阳能电池材料。$Ca_5(PO_4)_3OH$是人体和动物骨骼的主要无机成分，含有一种阳离子和多种阴离子。

又如，Na_2SiO_3与Na_2CO_3组成看似相似，但结构显著不同。在Na_2SiO_3固体中并不存在单个的简单SiO_3^{2-}离子，Si通过共价键与4个O原子相连，形成硅氧四面体，硅氧四面体通过共用顶角O原子而连成较大的链状硅酸盐$\{SiO_3^{2-}\}_\infty$单元（图3-2-20），带负电的链状硅酸盐$\{SiO_3^{2-}\}_\infty$单元与金属阳离子以离子键相互作用。硅氧四面体作为基本结构单元，非常普遍地存在于自然界的矿物，如翡翠石[$NaAlSi_2O_6$]和透辉石[$CaMgSi_2O_6$]中。在原硅酸盐，如Na_4SiO_4和K_4SiO_4中，存在着独立的硅氧四面体单元。

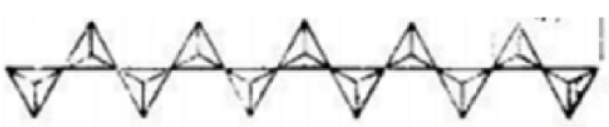


图3-2-20 Na_2SiO_3中$\{SiO_3^{2-}\}_\infty$单元微观结构示意图

微信公众号：电子课本大全

另一方面，在化学键的学习中，我们已经体会到金属键、离子键、共价键、配位键等都是化学键的典型模型，但是，原子之间形成的化学键往往是介于典型模型之间的过渡状态。可以想象，众多晶体中微粒间的作用由于存在键型过渡，即使是对于组成简单的晶体，也可能是居于金属晶体、离子晶体、共价晶体、分子晶体之间的过渡状态。

金属晶体、离子晶体、共价晶体、分子晶体等模型都是典型的晶体结构模型，大多数实际晶体结构要复杂得多。人们认识事物的过程总是从简单到复杂。通过四种简单晶体结构的讨论，可以帮助我们认识晶体结构周期性的特点，也为认识复杂的晶体世界奠定基础。

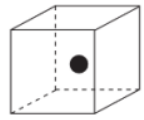
练习与活动

学习·理解

1. 下列说法中，不正确的是（　　）。
   A. 金属在常温下都是固体
   B. 晶体中有阳离子，不一定有阴离子
   C. 镁晶体中 1 个 Mg^{2+} 只与 2 个价电子存在强烈的相互作用
   D. 金属晶体发生形变时，其内部金属离子与“自由电子”之间的相互作用仍然存在
2. 金刚石是典型的共价晶体。下列关于金刚石的说法中，错误的是（　　）。
   A. 晶体中不存在独立的“分子”
   B. 碳原子之间以共价键相结合
   C. 金刚石是硬度最大的物质之一
   D. 化学性质稳定，即使在高温下也不会与氧气发生反应
3. 在二氧化硅晶体中原子未排列成紧密堆积结构，其原因是（　　）。
   A. 共价键具有饱和性
   B. 共价键具有方向性
   C. 二氧化硅是化合物
   D. 二氧化硅是由非金属元素原子构成的
4. 碱金属和卤素形成的化合物通常具有的性质是（　　）。
   ①能溶于水　　②水溶液能导电　　③熔融状态不导电
   A. ①②　　B. ②③　　C. ①③　　D. ①②③
5. 下列物质熔化时，不破坏化学键的是（　　）。
   A. 氯化钠　　B. 十七烷　　C. 金刚石　　D. 水晶
6. 试从结构的角度分析下列问题的主要原因。
   （1）金属晶体受到外力作用时易发生形变，而离子晶体容易破裂。
   （2）离子晶体中不存在单个的分子。

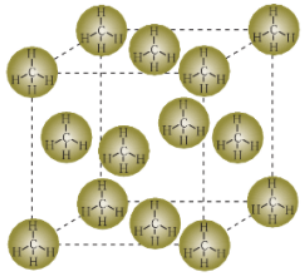
微信公众号：电子课本大全

7. 右图立方体中心的“●”表示硅晶体中的一个原子，请在立方体的顶点用“●”表示出与之紧邻的硅原子，并说明分析思路。



第7题图

8. 下图为甲烷晶体的晶胞，每个晶胞中含有几个甲烷分子？此晶体在常温、常压下不能存在的原因是什么？



第8题图

应用·实践

9. 氧化钙在2 700 ℃时熔化，而氯化钠在801 ℃时熔化，二者的离子间距和晶体结构类似，试解释它们的熔点为何会有如此大的差别。

10. 下表是某些共价晶体的熔点和硬度。

共价晶体	金刚石	氮化硼	碳化硅	石英	硅	锗
熔点/℃	3 350	3 000	2 600	1 710	1 415	1 211
硬度	10	9.5	9.5	7	6.5	6

分析表中的数据判断，下列叙述中，正确的是（　　）。

①构成共价晶体的原子种类越多，晶体的熔点越高

②构成共价晶体的原子间的共价键键能越大，晶体的熔点越高

③构成共价晶体的原子的半径越大，晶体的硬度越大

④构成共价晶体的原子的半径越小，晶体的硬度越大

A. ①②　　B. ③④　　C. ①③　　D. ②④

11. 根据下列性质判断，属于共价晶体的物质是（　　）。

A. 熔点为2 700 ℃，导电性好，延展性强

B. 无色晶体，熔点为3 550 ℃，不导电，质硬，难溶于水和有机溶剂

C. 无色晶体，能溶于水，质硬而脆，熔点为800 ℃，熔化时能导电

D. 熔点为−56.6 ℃，微溶于水，硬度小，固态或液态时不导电

12. 下列性质中，符合分子晶体的是（　　）。

A. 熔点为1 070 ℃，易溶于水，水溶液能导电

B. 熔点为10.31 ℃，液态不导电，水溶液能导电

C. 易溶于CS_2，熔点为112.8 ℃，沸点为444.6 ℃

D. 熔点为97.81 ℃，质软，导电，密度为0.97 g·cm^{-3}

微信公众号：电子课本大全

13. 足球烯（footballene，C_{60}）分子形成的晶体是人们发现的又一种碳的单质形态，其晶体结构如图所示。C_{60} 与金刚石、石墨等都是碳的 _____。C_{60} 晶体与金刚石相比，_____ 的熔点较高，理由是 _____。



第16题图

微信公众号：电子课本大全

资料在线

液晶的发现

液晶的发现最早可追溯到奥地利植物学家莱尼茨尔（F.Reinitzer）在 1888 年的工作。他在研究胆甾醇苯甲酸酯的性质时观察到一个奇妙的现象：该物质在 145.5 ℃时呈现不透明的浑浊状态，继续加热到 178.5℃时才变成透明清亮的液体；将这种液体慢慢冷却，先出现蓝紫色，不久这种蓝紫色便自行消失，再呈现浑浊状，又出现蓝紫色，最后固化为白色晶体。1889 年，德国物理学家莱曼（O.Lehmann）使用他自己设计的偏光显微镜对胆甾醇的酯类化合物进行了研究，发现这类浑浊状态的物质外观上虽然呈液态，但在不同方向上对光的折射率不同，即显示出各向异性晶体所特有的双折射性。于是，莱曼将其命名为“液态晶体”，这就是“液晶”名称的由来。

液晶的宏观性质像晶体一样表现出各向异性，据此可以猜想到在微观结构层面，液晶分子的空间排列会表现出一定的规律性。研究发现，液晶内部分子的排列沿分子长轴方向呈现出有序的排列，由此在分子长轴的平行方向和垂直方向表现出不同的性质。图 3–3–3 给出了液晶内部分子三种代表性的排列方式。其中，近晶型液晶中分子排列与晶体相似，都比较整齐。分子排列成相互平行的层，由于层内分子间有较大的约束力，这种液晶对电磁场等外界干扰不太敏感。向列型液晶中分子排布没有近晶型整齐，运动也更为灵活，受磁场、电场、表面力、机械力作用的影响更为明显。例如，在两块玻璃片之间涂上一薄层向列型液晶，液晶分子会倾向于与玻璃片平行排列。胆甾型液晶可以看作一种扭曲了的向列型液晶中，在层内分子平行排列，逐层扭转呈现螺旋形结构，这类液晶具有极强的旋光性等光学性质。

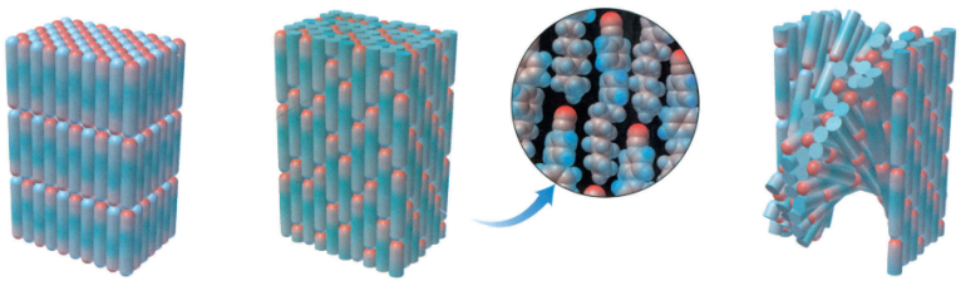


图3–3–3　三种常见液晶内部分子的排列状况示意图

联想 · 质疑

电子计算器、笔记本电脑是人们工作和生活中常用的物品，你知道它们显示屏上的图像是用什么方法显示出来的吗？如果请你选择某类液晶来制作液晶显示屏，你会选择哪种类型？充分发挥你的想象力，猜想显示屏的结构和工作原理会是怎样的？

微信公众号：电子课本大全

液晶问世后很长一段时间里，对它的研究主要限于实验室，以满足研究者的好奇心。直到20世纪60年代，人们了解到将液晶分子聚集在一起时，其分子间相互作用很容易受温度、压力和电场影响，此后液晶的应用才变得日益广泛。现在，天然的或人工合成的液晶材料已经有几千种。液晶最重要的用途是制造液晶显示器，这种显示器在电子手表、计算器、数字仪表、计算机显示器、电视显示屏等器材中得到广泛应用。液晶显示的驱动电压低、功率小。液晶显示器与大规模集成电路、微型电池和其他微型电子元件相匹配，有力地促进了信息技术的发展。

液晶的显示功能与液晶材料内部分子的排列密切相关。通常选用一类称为扭曲向列型的液晶材料，这类液晶是在向列型液晶中加入一定比例的胆甾型液晶而获得的。在没有外加电场时，液晶分子呈逐层扭转的螺旋形排列；在施加电压时，分子变得沿电场方向排列；而在移去电场之后，又恢复到原来的状态。由此，在存在或撤去电场的两种不同条件下，材料的旋光性能发生变化，从而达到控制显示的目的。

拓展视野

液晶的显示原理

黑白液晶显示屏的结构相对简单，它像一个三明治，包含几个非常薄的层（图3–3–4），其中两片偏光片的偏光方向相互垂直。两层导电玻璃中装有经过特殊处理的扭曲向列型液晶材料，从紧贴导电玻璃A的液晶分子开始（分子方向平行于偏光片A的偏光方向），不同层的液晶分子逐渐扭曲，直到与导电玻璃B接触时分子共旋转了90°（平行于偏光片B的偏光方向）。在没有电场时，环境的光通过偏光片A变成偏振光，沿扭曲的液晶分子层传递时，光波的振动方向也发生扭曲，恰好可以穿过偏光片B到达反光镜；反光镜将光沿同样的路径反射并折回到观察者，在液晶屏幕上为亮区，即非数字显示区。在电场存在的情况下，液晶分子沿着电场方向有序排列，此时光波在通过液晶层时振动方向未发生改变，因此不能穿过偏光片B到达反光镜，所以观察者不能看见光，液晶屏幕为暗区，即数字显示区。

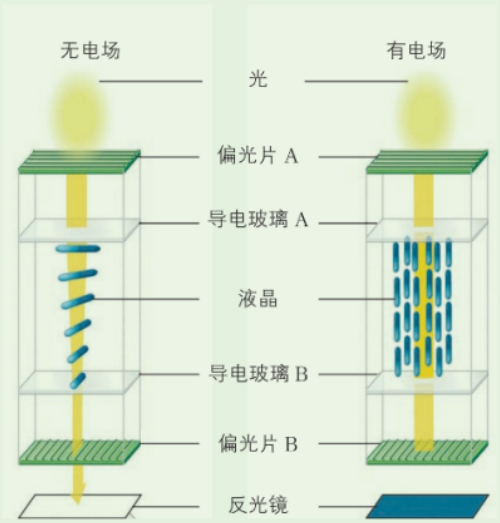


图3–3–4 液晶显示原理示意图

微信公众号：电子课本大全

彩色液晶显示屏的工作原理相似，不同之处在于显示屏上的每个像素都由三组“三明治”复合而成，且在每个单元的偏光片 A 的上面都增加了一层滤光片［图 3–3–5（a）］。显示屏的底部为白色光源，通过调节每个单元是否加载或者加载不同强度的电场以使光在三个单元中选择性透过［图 3–3–5（b）］，三个滤光片出现不同亮与暗的组合，从而显示出不同的颜色。

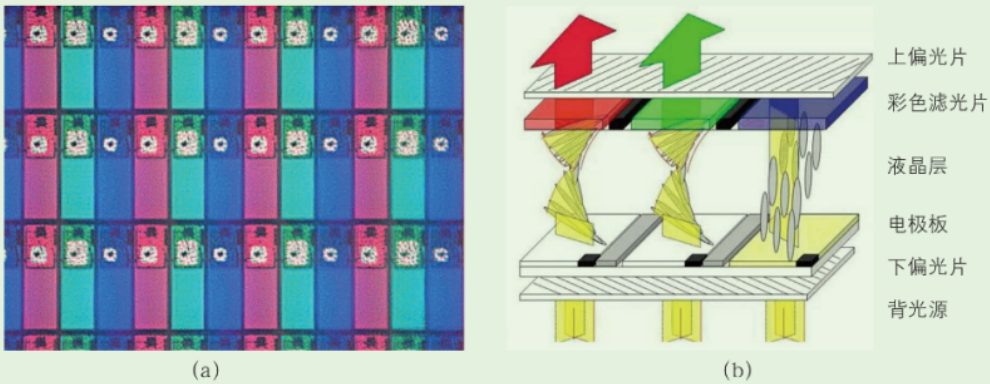


图3–3–5　显微镜下的彩色液晶屏及其显示原理示意图

二、纳米材料

联想 · 质疑

纳米材料具有某些与传统材料明显不同的特征。例如，纳米铁材料的断裂应力约为一般铁材料的断裂应力的十几倍；气体通过纳米材料的扩散速度是通过一般材料的扩散速度的几千倍；纳米级的铜比普通的铜坚韧得多，而且硬度随颗粒尺寸的减小而增大。

作为纳米材料的物质是新的物质吗？为什么它具有如此神奇的功能？

纳米材料由直径为几个或几十个纳米的颗粒和颗粒间的界面两部分组成。通常，纳米颗粒内部具有晶状结构，原子排列有序；而界面则为无序结构。因此，纳米材料具有既不同于微观粒子又不同于宏观物体的独特性质。正是由于纳米材料的颗粒很小和处于界面的原子所占比例较高，使得纳米材料在光学、声学、电学、磁学、热学、力学、化学反应等方面完全不同于由微米量级或毫米量级的结构颗粒构成的材料。例如，由纳米粒子构成的纳米陶瓷不仅保留了陶瓷高硬度、高强度的特点，其韧性和可加工性显著增强，甚至能具有金属一样的柔韧性。

富勒烯（C_{60} 等球碳）、石墨烯（单层石墨片）和碳纳米管是纳米材料中的“明星”，因其独特性能而具有广阔的应用前景，而且它们的发现与制备过程也妙趣横生。例如，碳纳米管是一种管状结构［图 3–3–6（a）］，它是由石墨片围绕中心轴按照一定的螺旋角卷

微信公众号：电子课本大全

绕而成的无缝、中空“微管”，根据条件的不同可以形成单壁碳纳米管或者多壁碳纳米管。碳纳米管不仅纤维长，而且具有高强度、高韧性，其强度比同体积钢的强度高100倍，质量却只有钢的1/6到1/7，因而被称为“超级纤维”；此外，它还具有特殊的电学、热学、光学、储氢等性能。

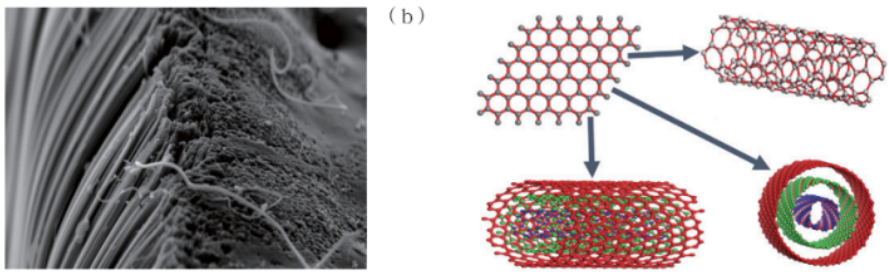


图3-3-6 一种碳纳米管的微观形貌及由石墨烯卷出碳纳米管示意图

优良的金属导体在尺寸减小到几纳米时就成了绝缘体，多数金属纳米颗粒在特定尺寸时会呈现为黑色，因此纳米金属材料可用于制作隐形飞机上的雷达吸收材料。金是一种具有悠久历史而又不断焕发青春的金属，金的常规熔点为1 064℃，但2 nm尺寸金的熔点仅为327℃左右。纳米金分散在水或其他溶剂中可以得到胶体金，为了防止纳米颗粒聚集，通常会添加某些黏附在纳米颗粒表面的稳定剂。早在1857年，英国科学家法拉第(M.Faraday)就曾将胶状的金分散在液相中，得到了红宝石色的纳米金[图3-3-7(a)]。而不同颗粒大小的纳米金在溶液中会呈现出不同的颜色[图3-3-7(b)]。纳米金颗粒由于可以与硫化氢在弱碱性环境中结合而呈现稳定的红色，故可用于现场检测空气中是否存在硫化氢；纳米金还可以与蛋白质结合，作为快速的免疫检测方法；此外，纳米金在肿瘤检测、靶向药物输送、基因治疗等方面也都具有重要应用价值。磁流体又称磁性液体，是磁性纳米粒子(如Fe_3O_4、Fe_2O_3等)的超稳定悬浮液，它可以像液体一样流动，在外加磁场作用时又会表现出磁性(图3-3-8)。磁流体可用于磁性流体密封、声光仪器设备、磁性靶向药物等领域。

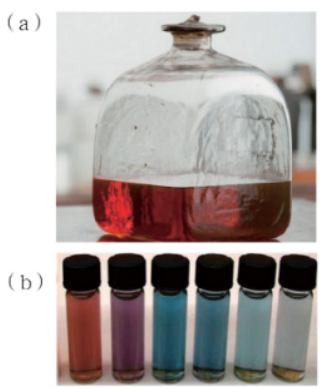


图3-3-7 纳米金呈现丰富的颜色

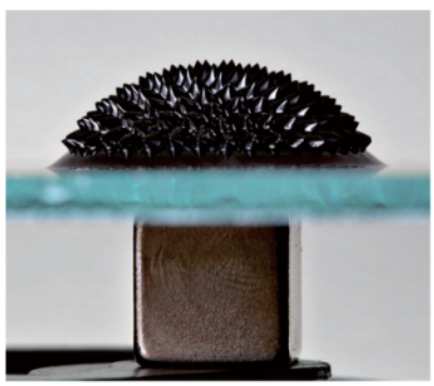


图3-3-8 在磁场作用下的磁流体

微信公众号：电子课本大全

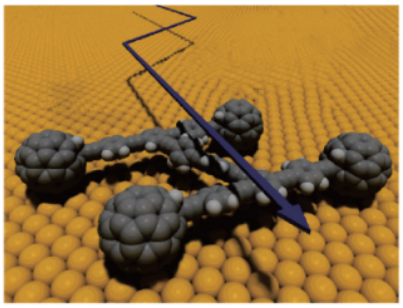


图3-3-9　超原子

纳米材料的广泛应用促进了纳米技术的发展，而纳米技术的发展将会开创一个崭新的时代。例如，化学家已经合成出丰富多样的纳米机器，如图 3-3-9 为一辆纳米车。纳米车虽小，也拥有“底盘”“车轴”等基本部件，四个“轮子”为 C_{60}。连接每个轮子的轴都能独立转动，使得这种车能够在凹凸不平的原子表面行进。化学家有望制造出各种各样纳米尺度的微型机器，可用于消灭传染性微生物、逐个杀死癌细胞、清除血液中的血小板、修复受损细胞、吞噬有害物质、制造原子大小的超级计算机等。再如，化妆品中加入纳米颗粒可使化妆品具备防紫外线功能，在化纤布料中加少量纳米颗粒可使化纤布料防静电，等等。纳米技术于细微处显神奇，已经悄然渗透到人们的衣、食、住、行等领域。

化学与技术

超原子

1989 年，A．Welford Castleman 小组发现某些特定大小的 Al 金属簇具有特殊的稳定性。随后，他们发现这些金属簇具有与某些原子相似的性质。例如，Al_{13} 簇具有与氯原子相似的电负性，Al_{13} 簇在氧气氛围中呈现类似于稀有气体的化学惰性，Al_{14} 簇具有与碱土金属相似的性质。这种金属原子簇与原子性质间的对映关系，也被称为第三维周期律。

具有与某种原子相似性质的金属簇，被称为该原子的超原子，如 Al_{13} 被称作卤素超原子或超卤素，K_3O 被称为碱金属超原子或超碱金属。一些超原子，如 WC、ZrO，分别具有与贵金属原子 Pt、Pd 相近的性质，可作为重要化工生产催化剂的潜在廉价替代品。超原子概念已经开始用于指导新材料的设计，如 $(Al_{13}K_3O)_6$，由 Al_{13} 和 K_3O 形成的一个超原子分子。

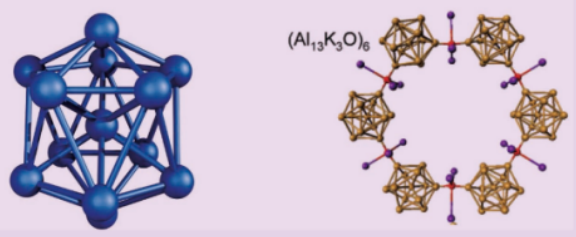


图3-3-10　Al_{13}和（$Al_{13}K_3O_6$）的微观结构

三、超分子

联想 · 质疑

微粒间相互作用都包括哪些类型？它们之间有什么相似和不同之处？这些不同的作用力对物质的性质又有怎样的影响？你能想象出分子间通过非共价键作用聚集在一起而表现出特殊的性质吗？

微信公众号：电子课本大全

若两个或多个分子相互“组合”在一起形成具有特定结构和功能的聚集体，表现出既不同于单个分子又不同于大块物体的性质，可以把它看成是分子层次之上的分子，称为“超分子”（supramolecule）。超分子内部分子之间通过非共价键相结合，包括氢键、π－π堆积作用、静电作用、疏水作用以及一些分子与金属离子形成的弱配位键等。例如，DNA中两条分子链之间通过氢键的作用而组合在一起，细胞膜中的磷脂分子通过疏水端相互作用形成双层膜结构。20世纪80年代，化学家发现有一类称为冠醚的物质（图3–3–11）。由于它们能与阳离子（尤其是碱金属阳离子）作用，并且随环的大小不同而与不同的金属离子作用，从而将阳离子以及对应的阴离子都带入有机溶剂中，成为有机反应中很好的催化剂。例如，$KMnO_4$水溶液对烯烃的氧化效果较差，在烯烃中溶入冠醚时，冠醚通过与K^+离子结合而把MnO_4^-携带进入烯烃；冠醚不与MnO_4^-结合，使游离或裸露的MnO_4^-反应活性很高，使氧化反应能够迅速发生。这里，冠醚与金属离子的聚集体可以看成是一类超分子。自此，引发化学家进一步关注分子之间通过空间结构和作用力的协同所产生的某种选择性，从而实现分子识别、分子组装，激发了化学家进行超分子化学研究的广泛兴趣。



图3–3–11 不同大小的冠醚可以“夹带”不同的金属离子

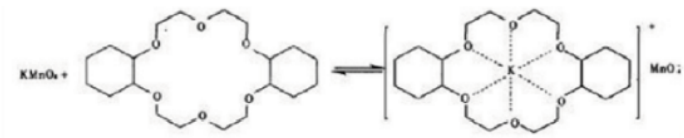


图3–3–12 冠醚催化高锰酸钾氧化反应原理示意图

通过对超分子化学的研究，人们可以模拟生物系统，在分子水平上进行分子设计，有序组装甚至复制出一些新型的分子材料，如具有分子识别能力的高效专业的新型催化剂，有效的新型药物，集成度高、体积小、功能强的分子器件（分子导线、分子开关、分子信息存储元件等），生物传感器以及很多具有光、电、磁、声、热等特性的功能材料等。图3–3–13（a）是科学家合成出来的一种“分子钳”（分子1），它可以与其他分子形成超分子，从而实现分子识别和操作。这种分子钳的“钳头”部分由锌卟啉配合物组成；作为“轴”的是二茂铁，两个环戊二烯与中心铁原子通过配位键结合，因而可以绕着铁原子自由旋转；“手柄”通过偶氮苯连接在一起，偶氮苯在紫外光的照射下呈现顺式结构，而在可见光的照射下则呈现反式结构，因此借助光可以调控偶氮苯结构的变化带动“手柄”运动，进而通过“轴”的联动控制“钳头”的开合。“钳头”上的金属锌可以与其他分子（如分子2）形成配位等作用，从而使这种剪钳不仅可以像钳子一样牢牢抓住分子，而且可以操纵分子，使被夹持的分子发生扭曲。图3–3–13（b）示意了通过“钳头”之间的夹角和距离变化，

微信公众号：电子课本大全

带动分子 2 的两个部分沿单键发生旋转的过程。因此，这种“分子钳”可用于调控基因、蛋白质和人体内的其他分子，也很有可能成为未来分子机器人的工作臂。

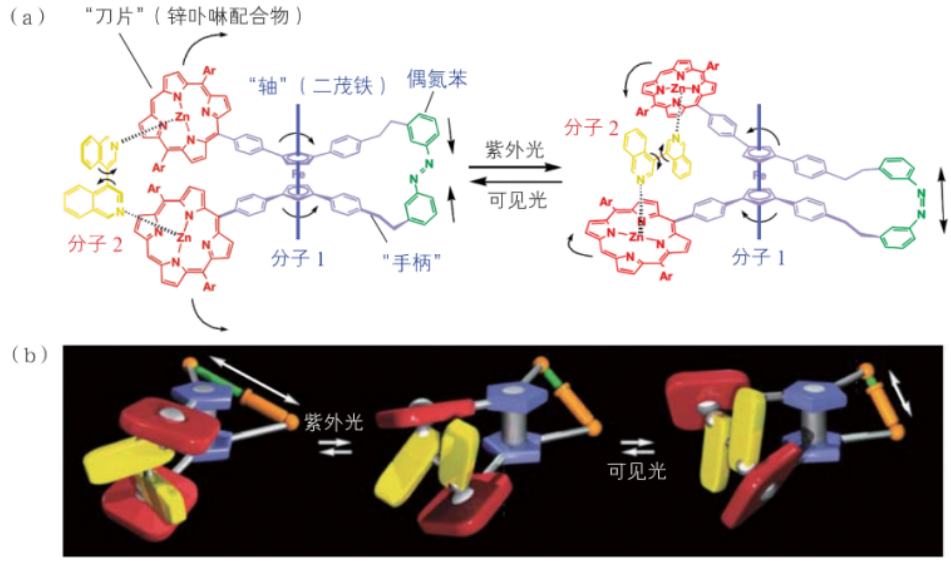


图3-3-13　一种分子钳的结构及其作用原理示意图

拓展视野

生命体中的超分子体系

尽管超分子不是生命组织，但它在纯粹化学和生命秩序之间形成了过渡，架起认识生命现象、进行超分子仿生、合成超分子药物的桥梁。超分子化学在生命科学领域有着广泛的应用，超分子体系在生命体中扮演着举足轻重的角色。

以植物的光合作用为例，这是人们千百年来持续探寻的谜题，相关的研究表明其作用机理与复杂的超分子体系密切相关。目前科学家已从叶绿体中分离出两个光系统——光系统 I 和光系统 II，光合作用的光化学反应就在这两个光系统中进行。图 3-3-14 呈现了光系统 I 的结构，它是镶嵌在细胞膜上的蛋白质，蛋白质结构内部包裹了若干叶绿素分子。处在上部的四个叶绿素分子可以收集、捕获光子，称为天线叶绿素。在天线叶绿素的下方，有“手掌”相对的两个叶绿素分子，它们是光化学反应的活性中心。这两个叶绿素分子中吡咯环的部分相互重叠。吡咯环是具有芳香性的五元环，两者之间的距离很近，从而可以形成 π－π 分子间作用（芳环堆积）。这种作用能量比较高，非常不稳定，天线叶绿素将吸收的光子传递到活性部位，激发出一个大 π 电子，导致辅酶得到电子发生还原反应，引发光合作用。由此可见，单一的叶绿素不能发生光合作用，发生光合作用要经历一场“团队的战斗”。在这场“战斗”中，正是分子之间的相互作用才使得分子的性质得到充分表达。

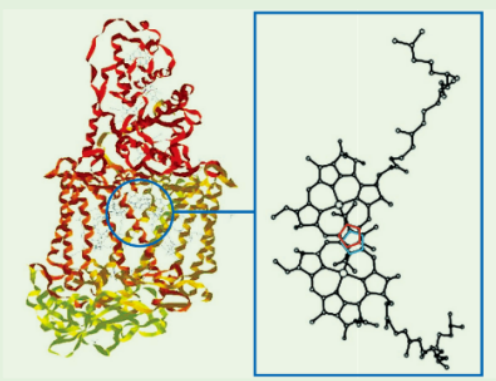


图3-3-14　光系统I蛋白及其中作为活性中心的叶绿素

微信公众号：电子课本大全

四、等离子体

联想·质疑

在一标准大气压下，冰升温至0 ℃时会变成水，继续升温至100 ℃时水就会沸腾变成水蒸气，这是人们非常熟悉的现象。但是，如果将温度升高至几千摄氏度时，水蒸气又会发生什么变化呢？

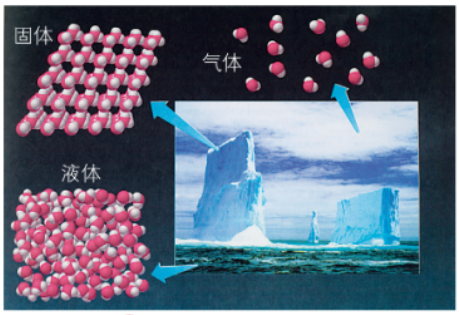


图3-3-15 水的三态

随着温度的升高，构成物质的分子或原子的热运动加剧。分子或原子之间的相互碰撞不仅可能使分子分解为原子或原子团，甚至会把它们中的电子撞击出来。这样，物质就含有大量的带电微粒。像这样，由大量带电微粒（离子、电子）和中性微粒（原子或分子）所组成的物质聚集体称为**等离子体**（plasma）。因为等离子体中正、负电荷数大致相等，总体来看等离子体呈准电中性。在茫茫无际的宇宙空间里，等离子体是普遍存在的。宇宙中大部分发光星球的内部温度和压强都很高，这些星球内部的物质几乎都以等离子体的形态存在。只有在那些行星和分散的星际物质里才能找到固态、液态和气态的物质。

除了高温以外，用紫外线、X射线和γ射线来照射气体，都可以使气体转变成等离子体。在我们周围，等离子体也常常存在。在日光灯和霓虹灯的灯管里，在炫目的白炽电弧甚至蜡烛的火焰里，都能找到等离子体的踪迹。另外，在地球大气的电离层里，在流星的尾部，在美丽的极光发生和雷电天气闪电时，也能找到奇妙的等离子体。

等离子体中的微粒带有电荷且能自由运动，使等离子体具有很好的导电性，加之具有很高的温度和流动性，使得等离子体用途十分广泛。例如，人们可以用等离子束来切割金属或代替手术刀进行外科手术。作为一门蓬勃发展的新兴科学，等离子体物理学在受控热核聚变、空间科学、环境科学、微电子与信息产业、材料合成与处理、国防与高新技术等诸多领域都有极好的应用前景。


图3-3-16 流星的尾部存在着等离子体

微信公众号：电子课本大全

化学与技术

等离子体的应用

等离子体化学反应过程主要有以下特点：产生的温度至少比燃烧所产生的温度高 5 倍以上（高于 2 800 ℃），高温和高活性气氛可使化学反应进行得非常迅速，导致一些难以合成的化合物（如氮化物、碳化物和硼化物等）快速生成。

等离子体特种垃圾焚烧炉采用等离子体技术通过对空气进行电离，在 10^{-3} s 内即可达到 3 000 ~ 10 000℃的高温，使有毒物质快速裂解。当垃圾投入到等离子体特种垃圾焚烧炉中后，有机垃圾在等离子体中迅速脱水、热解、裂解，产生以氢气、一氧化碳和部分有机化合物为主要成分的可燃性混合气体，再经过二次燃烧进行无害化处理。



图3-3-17　等离子体特种垃圾焚烧炉

练习与活动

学习·理解

1. 下列关于液晶的说法中，正确的是（　　）。

A. 液晶是液体和晶体的混合物

B. 液晶是一种晶体

C. 液晶分子在特定方向排列比较整齐，但不稳定

D. 所有物质在一定条件下都能成为液晶

2. 电子表、电子计算器、电脑显示器都运用了液晶材料显示图像和文字。下列有关其显示原理的叙述中，正确的是（　　）。

A. 施加电场时，液晶分子垂直于电场方向排列

B. 施加电场时，液晶分子平行于电场方向排列

C. 移去电场后，液晶分子排列成扭曲的螺旋状

D. 移去电场后，液晶分子相互平行排列

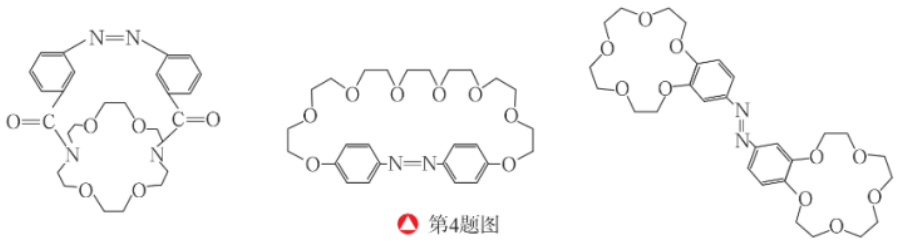
微信公众号：电子课本大全

3. 列表总结液晶、纳米材料、超分子和等离子体的相关内容。

聚集状态	宏观或微观特征及性质	举例和用途
液晶		
纳米材料		
超分子		
等离子体		

应用·实践

4. 不同尺寸的冠醚可以装载不同大小的金属离子，偶氮苯在紫外光与可见光的作用下会发生顺式与反式结构的转变。如下分子的结构中都包含冠醚和偶氮苯片段，请你想象这些分子具有怎样的性质特点、可能会有怎样的应用。



第4题图

5. 纳米技术是20世纪80年代末90年代初逐步发展起来的高新技术。由于它具有创造新生产工艺和新产品的巨大潜能，因而有可能掀起一场新的产业革命。请查阅资料，了解纳米技术的发展状况，以“纳米技术与未来生活”为题写一篇小论文。

微信公众号：电子课本大全

微项目

青蒿素分子的结构测定

——体会晶体在分子结构测定中的应用

项目学习目标

- 了解测定分子结构的一般思路与方法，认识晶体对于分子结构测定的独特意义。
- 知道利用晶体 X 射线衍射能够测定原子坐标进而确定分子空间结构，是测定分子结构的重要手段。
- 体会分子结构测定对于建立与优化物质结构理论模型，认识、解释和预测物质性质具有重要价值。

我国科学家屠呦呦因成功提取青蒿素而获得 2015 年诺贝尔生理学或医学奖。你知道青蒿素的组成与结构是如何测定的吗？

在本项目中，你将了解青蒿素分子结构测定的历史，体会研究人员测定分子结构的一般思路，以及了解如何利用晶体 X 射线衍射确定分子的结构。

项目活动 1　了解利用晶体测定分子结构的意义

分子具有一定的空间结构，分子的结构可以通过一定的实验方法来测定。测定分子结构的物理、化学方法有很多。在测定青蒿素分子结构的过程中，都是用了哪些方法呢？

我国研究人员从 1973 年初开始测定青蒿素的组成与结构，研究工作于 1976 年基本结束。研究人员利用高分辨质谱仪测定出青蒿素的相对分子质量为 282.33。结合元素分析，确定其分子式为 $C_{15}H_{22}O_5$。进一步的研究发现，青蒿素的质谱数据中有一个峰值与另一种抗疟药鹰爪素相同，而鹰爪素的该质谱峰对应过氧基团，于是推测青蒿素中也含有过氧基团。研究人员经过一系列复杂的氧化和还原反应实验，推测青蒿素具有含过氧基团的倍半萜内酯结构。红外光谱实验结果表明，青蒿素分子中确实含有酯基和过氧基团。结合核磁共振谱图提供的关于碳、氢原子的种类和数量的信息，推定了青蒿素中甲基、过氧团、带有酯基的六元环等部分结构片段。然而单纯依靠这些研究方法还不能精确判断青蒿素分子中所有碳原子和氧原子以何种方式连接形成骨架，最终研究人员采用晶体 X 射线衍射的方法，确定了青蒿素的分子结构。

微信公众号：电子课本大全

请结合上述信息尝试思考、回答下列问题：

1. 在探究青蒿素分子组成和结构的过程中用到了哪些测定方法？通过这些测定方法分别可以得到哪些关于分子组成和结构的信息？

测定方法	获得的分子组成和结构信息

2. 测定青蒿素分子中各原子的空间排列方式时遇到了什么困难？为什么用一般的测定方法无法精确测定青蒿素的分子结构？

3. 假设一个实验样品尺寸的数量级为 10^{-4} m，原子直径的数量级为 10^{-10} m，请估算这个实验样品中的原子数是多少。结合晶体的结构特征说明借助晶体测定分子结构的独特意义。

通过上述讨论可以体会到，不论是化学实验的方法，还是质谱、红外等仪器测定的手段，都只能帮助我们认识分子的官能团等结构特点，借此推测分子的结构，对于所含原子数较多的分子来说难以对其空间结构进行精准判断。

因此，测定分子空间结构最有效的途径是以该物质的晶体作为载体，从不同角度拍摄晶体的X射线衍射的图像，通过对衍射图案和衍射强度进行复杂的数学处理，可以确定晶体内原子的位置，找出晶体中存在的重复性单元——晶胞，以及算出晶胞内各原子的原子坐标。这样，就能够描绘原子的空间关系，计算原子间的距离，判断原子间是否成键以及化学键的类型，从而打开精准认识分子结构的大门。

拓展视野

晶体与生物大分子结构数据库

1913年，英国科学家劳伦斯·布拉格首次利用X射线衍射法测定出氯化钠的晶体结构。此后，各类有代表性的无机物、有机化合物的晶体结构纷纷被测出，科学家积累了大量的结构数据。随着计算机功能不断强大，不仅采集衍射数据的过程可以自动完成，解析晶体结构过程中的各种复杂计算也可以自动完成。现在，多功能的晶体结构数据库逐步建立起来，为科学研究和各方面的应用提供了系统的结构信息。

现在比较知名、被广泛使用的晶体与生物大分子结构数据库有剑桥结构数据库（Cambridge Structure Database，简称CSD）、无机化合物晶体结构数据库（Inorganic Crystal Structure Database，简称ICSD）、生物大分子数据库（Protein Data Bank，简称PDB）等。

微信公众号：电子课本大全

项目活动 2　借助原子位置确定分子空间结构

通过 X 射线衍射可以确定每个原子的位置，但究竟是哪些原子通过化学键连接在一起？它们又以什么类型的化学键连接？如何勾勒出一个完整的分子结构呢？

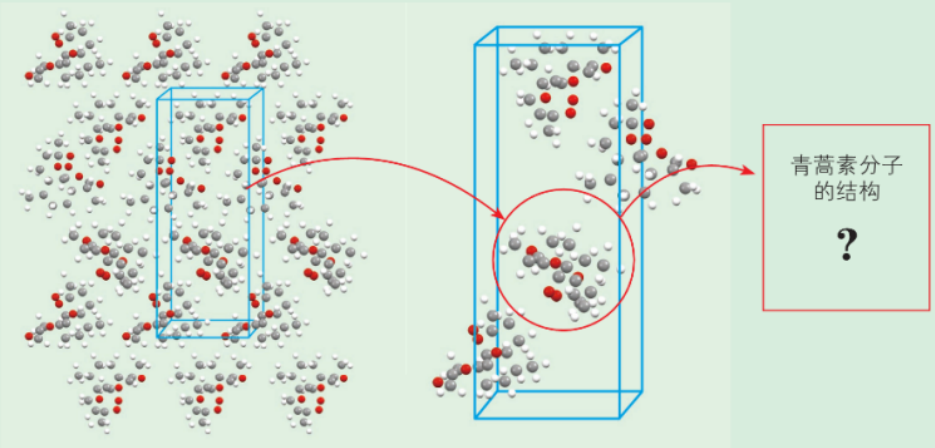


图3-4-1　青蒿素的晶体结构及其中的一个晶胞

以下描述了科学家测定青蒿素分子结构所进行的主要工作，请分析如下材料，对其中的某些环节展开探究，模拟并体验科学家所做的工作，反思借助晶体 X 射线衍射测定分子结构的基本思路。

测定电子密度

在晶体 X 射线衍射实验的基础上，我国科学家通过计算机处理得到了青蒿素分子在空间各点的电子密度，区分出不同的原子（主要是电子较多的原子，如碳原子和氧原子等；氢原子由于电子较少，在当时的 X 射线衍射技术条件下还不易识别）。

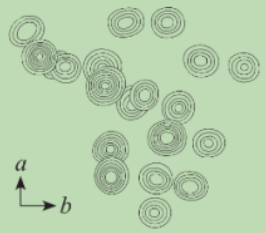


图3-4-2　青蒿素电子密度图

计算原子坐标

将电子密度最大的中心位置标记为相应的原子，便可以得到空间中原子的位置；依据原子在空间排列的周期性特征，可以划出晶体的晶胞。青蒿素晶体的晶胞是长方体，长方体的长（a）、宽（b）、高（c）分别是 a=2.4077 nm，b=0.9443 nm，c=0.6356 nm，每两个棱边的夹角都是 90°（称为晶胞参数）。以晶胞的 3 个边 a，b，c 为坐标轴的单位，以晶胞的一个顶点为原点建立坐标系，用坐标（x，y，z）表达原子在晶胞中的分布，称为原子坐标。

动手实践：

请依据青蒿素晶体中碳、氧原子坐标（由教师提供），将其等比例放大到宏观大小的尺度，利用泡沫板、竹签和泡沫球（或其他的替代材料），搭建出青蒿素分子中碳、氧原子在三维空间中的位置。

微信公众号：电子课本大全

确定分子骨架

前人在大量实验测定的基础上总结出常见化学键的键长（参见附录 1），计算出原子间的距离并与这些键长数据进行比较，可以推断哪些原子间可以连接成化学键，以及形成什么类型的共价键（单键、双键、三键）。

动手实践：
请确定青蒿素分子中碳、氧原子的连接关系，以及成键类型；并用竹签将成键原子连接，获得青蒿素分子骨架的轮廓。

提示：
可以把用到键长数据按照比例换算成所搭建的宏观模型的尺度，裁剪相应长度的竹签，用于丈量泡沫球之间是否达到成键距离；也可以用 excel 等软件计算出原子之间的距离，继而判断是否成键。

获得完整结构

在确定了碳、氧原子的连接关系和成键类型后，借助碳原子和氧原子的成键规律以找出碳、氧原子连接氢原子的数目。进而借助碳、氧原子的空间结构特点、碳氢键长等结构化学的知识，找到氢原子的位置。随着实验手段的发展，目前借助精密的 X 射线衍射技术已经可以直接识别出氢原子的位置了。

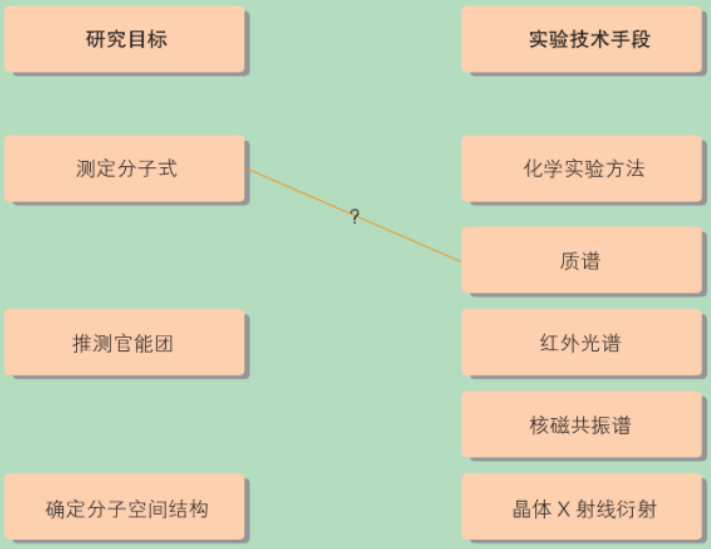
动手实践：
请确定碳、氧原子连接氢原子的数目，并将相应数量的氢原子连接在相应原子上。

借助晶体 X 射线衍射测定原子坐标，我们可以勾勒出分子的结构，获得键长、键角等反映结构特点的重要数据。单键、双键、三键等价键模型的完善，杂化轨道、分子轨道等理论模型的建立，都离不开这些结构参数所提供的支持。物质的宏观性质、微观结构以及关于结构的理论模型三者有效互动，共同推动了人们对物质结构及其变化的认识不断走向深入。如今，现代化学已经发展成为实验与理论并重的自然科学。一方面，实验手段不断升级优化，出现了各种分析和测试物质组成与结构的实验技术，推动了化学的发展；另一方面，基于计算机支持的理论化学与计算化学的发展，推动人们对物质结构的研究进入一个新的时代。

微信公众号：电子课本大全

项目成果展示 ▸▸

请在微项目探究的基础上梳理、总结认识物质结构的基本角度和基本思路，将希望达成的研究目标与相应的实验技术手段建立关联，并对这些关联做出说明解释，总结用晶体 X 射线衍射技术测定物质结构的基本思路。



微信公众号：电子课本大全

本章自我评价

本章学习主要促进“宏观辨识与微观探析”和“证据推理与模型认知”化学学科核心素养的发展。请通过下表检查本章的学习情况。

核心素养	核心素养发展重点	学业要求
宏观辨识与微观探析	能从原子、分子、超分子、聚集状态等不同尺度认识物质结构特点及其与物质性质之间的关系；能从构成微粒、微粒间相互作用、微粒的空间排布规律等角度分析不同类型晶体结构的特点、相似性与差异性。	1. 能说出晶体与非晶体的区别；能结合实例描述晶体中微粒排列的周期性规律；能借助分子晶体、共价晶体、离子晶体、金属晶体等模型说明晶体中的微粒及其微粒间的相互作用。 2. 能举例说明人类对物质结构的认识在不断发展，并简单说明带来这些发展的原因。 3. 能说明分子光谱、X 射线衍射等实验手段在物质结构研究中的作用。 4. 能举例说明物质在原子、分子、超分子、聚集态等不同尺度上的结构特点对物质性质的影响，能举例说明结构研究对于发现、制备新物质的作用。 5. 能认识到化学已经发展成为实验和理论并重的学科，能欣赏物质结构的研究及其理论发展对化学学科发展的贡献。
证据推理与模型认知	能说出科学家认识物质微观结构的基本思路和主要实验手段，及不同实验手段为建立模型所提供的证据；能描述晶体结构的典型模型，说明模型表示的具体含义，并能认识到模型的典型性与真实物质结构的复杂性。	

学习·理解

1. 以下晶体中，通过极性共价键形成共价晶体的是（　　）。

A. 金刚石晶体　　B. 氯化钠晶体

C. 二氧化硅晶体　　D. 干冰晶体

2. 下列关于晶体与化学键关系的说法中，正确的是（　　）。

A. 离子晶体中一定存在共价键

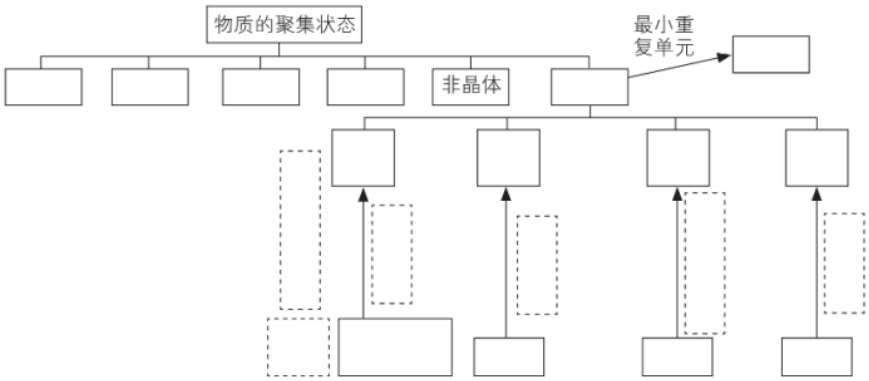
B. 共价晶体中可能存在离子键

C. 金属晶体中含有离子，但不存在离子键

D. 分子晶体中一定存在共价键

微信公众号：电子课本大全

3. 物质有多种聚集状态，不同的聚集状态由于构成微粒和微粒间的相互作用不同，具有不同的性质。本章我们学习了许多的相关知识，如晶体、非晶体、液晶、晶胞、金属晶体、离子晶体、原子晶体、分子晶体等，请通过图示的方式表示它们之间的相互关系，以加深对所学内容的理解。



4. 下列说法中，正确的是（　　）。

A. 冰融化时，分子中氢氧键发生断裂

B. 共价晶体中共价键越强，晶体的熔点和沸点越高

C. 分子晶体中共价键键能越大，该分子晶体的熔点和沸点一定也越高

D. 分子晶体中分子间作用力越大，该物质越稳定

应用·实践

5. 参考表中物质的熔点，回答有关问题。

物质	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl	RbCl	CsCl
熔点/℃	995	801	755	651	776	715	646
物质	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$PbCl_4$
熔点/℃	−90.2	−70.4	5.2	120.0	−49.5	−36.2	−15.0

（1）钠的卤化物及碱金属的氯化物的熔点与哪些因素有关？规律是什么？

（2）硅的卤化物及硅、锗、锡、铅的氯化物的熔点与哪些因素有关？规律是什么？

（3）钠的卤化物的熔点比相应的硅的卤化物的熔点高得多，原因是什么？

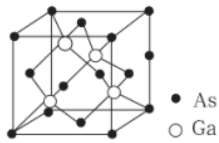
6. 金属和非金属分界线附近的元素（如 Ga、Ge、As），可用于制造半导体材料，是科学研究的热点。试回答下列问题：

（1）锗（Ge）是一种重要的半导体材料，写出基态 Ge 原子的价层电子排布式，说明价电子在其最高能级上的分布遵循的原则。

（2）As_2Se_3 是一种非晶态半导体，也称玻璃半导体。区分晶体与非晶体的最可靠的科学方法是什么？

微信公众号：电子课本大全

（3）GaAs 等是人工合成的新型半导体材料，其晶体结构与金刚石相似，如图所示。每个 As 原子周围有几个距离最近的 Ga 原子？每个晶胞中有几个 Ga 原子？



第6题图

7. 当下列物质以晶体形式存在时，其所属晶体类型和所含化学键类型分别相同的是（　　）。

A. 氯化钠和氯化氢　　B. 二氧化碳和二氧化硅

C. 四氯化碳和四氯化硅　　D. 单质铁和单质碘

8. 已知 C_3N_4 晶体很可能具有比金刚石更大的硬度，且原子间均以单键结合。下列关于 C_3N_4 晶体的说法中，正确的是（　　）。

A. C_3N_4 晶体是分子晶体

B. C_3N_4 晶体中，C—N 键的键长比金刚石中的 C—C 键的键长要长

C. C_3N_4 晶体中，C—N 键的键长比金刚石中的 C—C 键的键长要短

D. C_3N_4 晶体中微粒间通过离子键结合

创新·迁移

9. 金刚砂（SiC）是重要的工业制品，可由二氧化硅与碳的反应制得：$3C+SiO_2 \overset{高温}{=\!=\!=} SiC+2X$。

SiC 的晶体结构与金刚石的相似，如本章第 2 节图 3–2–8 所示，其中 C 原子和 Si 原子的位置是交替的。

（1）X 是什么物质？

（2）写出基态 Si 原子的电子排布式；SiC 中 Si 的化合价是多少？

（3）X 可与氧气反应生成 Y，判断 Y 分子的中心原子杂化轨道类型和键角。

（4）SiC 晶体与晶体硅相比，熔点较高的是哪种晶体？请分析原因。

（5）在 SiC 中最小的环上有多少原子，已知 Si—C 键的键能为 a kJ·mol^{-1}，理论上分解 1 mol SiC 形成气态原子所需要的能量是多少。

10. 下列物质的晶体，按其熔点由高到低的顺序排列正确的是（　　）。

A. NaCl，SiO_2，CO_2　　B. NaCl，CO_2，SiO_2

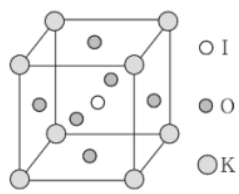
C. CO_2，NaCl，SiO_2　　D. SiO_2，NaCl，CO_2

11. 现在人们已经有多种方法来测定阿伏加德罗常数，X 射线衍射法就是其中的一种。通过对金晶体的 X 射线衍射图像的分析，可以得出金晶体的晶胞如本章第二节表 3–2–1。若金原子的半径为 1.44×10^{-10} m，金的密度为 19.32 g·cm^{-3}，金的摩尔质量为 197 g·mol^{-1}，试通过这些数据计算阿伏加德罗常数的数值。

12. 钾和碘的相关化合物在化工、医药、材料等领域有着广泛的应用。回答下列问题：

（1）K 和 Cr 属于同一周期，且核外最外层电子构型相同，但金属 K 的熔点、沸点等都比金属 Cr 低，试解释原因。

（2）KIO_3 晶体是一种性能良好的光学材料，其晶胞为立方体，棱长为 a=0.446 nm，晶胞中 K、I、O 分别处于顶点、体心、面心位置，



第12题图

微信公众号：电子课本大全

如图所示。与 K 紧邻的 O 有几个？试说明分析思路。

（3）计算 K 与 O 间的最短距离。

微信公众号：电子课本大全

如图所示。与 K 紧邻的 O 有几个？试说明分析思路。

（3）计算 K 与 O 间的最短距离。

微信公众号：电子课本大全

2．某些共价键的键能

化学键	键能 /kJ · mol^{-1}	化学键	键能 /kJ · mol^{-1}	化学键	键能 /kJ · mol^{-1}	化学键	键能 /kJ · mol^{-1}
H—H	436	H—F	565	H—Cl	431	H—Br	363
H—I	297	C—H	413	C—C	347	C—Si	301
C—N	305	C—O	358	C—P	264	C—S	259
C—F	453	C—Cl	339	C—Br	276	C—I	216
N—H	391	N—N	160	N—P	209	N—O	201
N—F	272	N—Cl	200	N—Br	243	N—I	159
O—H	467	O—P	351	O—S	265	O—F	190
O—Cl	203	Si—H	323	Si—Si	226	Si—O	368
Si—S	226	Si—F	565	Si—Cl	381	Si—Br	213
P—H	320	P—Si	310	P—P	200	P—F	490
P—Cl	331	P—Br	272	P—I	184	S—H	347
S—S	266	S—F	327	S—Cl	271	S—Br	218
S—I	170	F—F	159	Cl—Cl	243	Br—Br	193
I—I	151	C═C	614	C═N	615	C═O	745
N═N	418	N═O	607	O═O	498	(CO_2 中的C═O为799)	
C≡C	839	C≡N	891	N≡N	945		

微信公众号：电子课本大全

3. 各章节中的主要术语与物质名称

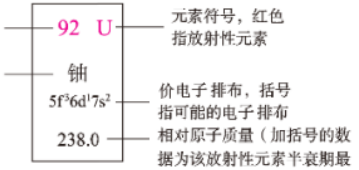
术语或物质名称	英文	章	节	页
原子轨道	atomic orbital	1	1	5
能量最低原理	The lowest energy principle	1	2	10
泡利不相容原理	Pauli exclusion principle	1	2	11
洪特规则	Hund's rule	1	2	12
价电子	valence electron	1	2	13
电离能	ionization energy	1	3	22
电负性	electronegativity	1	3	24
共价键	covalent bond	2	1	37
σ 键	sigma bond	2	1	37
π 键	pi bond	2	1	38
非极性键	non-polar bond	2	1	39
极性键	polar bond	2	1	39
键长	bond length	2	1	40
键角	bond angle	2	1	40
键能	bond energy	2	1	41
杂化轨道	hybrid orbitals	2	2	44
价电子对互斥理论	Valence Shell Electron Pair Repulsion	2	2	48
手性	chirality	2	2	50
极性分子	polar molecule	2	2	52
非极性分子	non-polar molecule	2	2	52
离子键	ionic bond	2	3	57
晶体	crystal	3	1	85
非晶体	non-crystal	3	1	85
晶胞	crystal cell	3	1	87
金属晶体	metallic crystal	3	2	90
离子晶体	ionic crystal	3	2	92

微信公众号：电子课本大全

术语或物质名称	英文	章	节	页
晶格能	lattice energy	3	2	93
共价晶体	covalent crystal	3	2	94
分子晶体	molecular crystal	3	2	96
液晶	liquid crystal	3	3	103
纳米材料	nanomaterial	3	3	106
超分子	supramolecule	3	3	109
等离子体	plasma	3	3	110

微信公众号：电子课本大全

元 素 周 期 表



过渡元素

周期＼族	I A 1	II A 2	III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	I B 11	II B 12	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	0 18	电子层	0族电子数
1	1 H 氢 1s¹ 1.008																	2 He 氦 1s² 4.003	K	2
2	3 Li 锂 2s¹ 6.938	4 Be 铍 2s² 9.012											5 B 硼 2s²2p¹ 10.81	6 C 碳 2s²2p² 12.01	7 N 氮 2s²2p³ 14.01	8 O 氧 2s²2p⁴ 16.00	9 F 氟 2s²2p⁵ 19.00	10 Ne 氖 2s²2p⁶ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 3s¹ 22.99	12 Mg 镁 3s² 24.30											13 Al 铝 3s²3p¹ 26.98	14 Si 硅 3s²3p² 28.08	15 P 磷 3s²3p³ 30.97	16 S 硫 3s²3p⁴ 32.06	17 Cl 氯 3s²3p⁵ 35.45	18 Ar 氩 3s²3p⁶ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 4s¹ 39.10	20 Ca 钙 4s² 40.08	21 Sc 钪 3d¹4s² 44.96	22 Ti 钛 3d²4s² 47.87	23 V 钒 3d³4s² 50.94	24 Cr 铬 3d⁵4s¹ 52.00	25 Mn 锰 3d⁵4s² 54.94	26 Fe 铁 3d⁶4s² 55.85	27 Co 钴 3d⁷4s² 58.93	28 Ni 镍 3d⁸4s² 58.69	29 Cu 铜 3d¹⁰4s¹ 63.55	30 Zn 锌 3d¹⁰4s² 65.38	31 Ga 镓 4s²4p¹ 69.72	32 Ge 锗 4s²4p² 72.63	33 As 砷 4s²4p³ 74.92	34 Se 硒 4s²4p⁴ 78.97	35 Br 溴 4s²4p⁵ 79.90	36 Kr 氪 4s²4p⁶ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 5s¹ 85.47	38 Sr 锶 5s² 87.62	39 Y 钇 4d¹5s² 88.91	40 Zr 锆 4d²5s² 91.22	41 Nb 铌 4d⁴5s¹ 92.91	42 Mo 钼 4d⁵5s¹ 95.95	43 Tc 锝 4d⁵5s² 〔98〕	44 Ru 钌 4d⁷5s¹ 101.1	45 Rh 铑 4d⁸5s¹ 102.9	46 Pd 钯 4d¹⁰ 106.4	47 Ag 银 4d¹⁰5s¹ 107.9	48 Cd 镉 4d¹⁰5s² 112.4	49 In 铟 5s²5p¹ 114.8	50 Sn 锡 5s²5p² 118.7	51 Sb 锑 5s²5p³ 121.8	52 Te 碲 5s²5p⁴ 127.6	53 I 碘 5s²5p⁵ 126.9	54 Xe 氙 5s²5p⁶ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 6s¹ 132.9	56 Ba 钡 6s² 137.3	57~71 La~Lu 镧系	72 Hf 铪 5d²6s² 178.5	73 Ta 钽 5d³6s² 180.9	74 W 钨 5d⁴6s² 183.8	75 Re 铼 5d⁵6s² 186.2	76 Os 锇 5d⁶6s² 190.2	77 Ir 铱 5d⁷6s² 192.2	78 Pt 铂 5d⁹6s¹ 195.1	79 Au 金 5d¹⁰6s¹ 197.0	80 Hg 汞 5d¹⁰6s² 200.6	81 Tl 铊 6s²6p¹ 204.4	82 Pb 铅 6s²6p² 207.2	83 Bi 铋 6s²6p³ 209.0	84 Po 钋 6s²6p⁴ 〔209〕	85 At 砹 6s²6p⁵ 〔210〕	86 Rn 氡 6s²6p⁶ 〔222〕	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 7s¹ 〔223〕	88 Ra 镭 7s² 〔226〕	89~103 Ac~Lr 锕系	104 Rf 𬬭* (6d²7s²) 〔267〕	105 Db 𨧀* (6d³7s²) 〔270〕	106 Sg 𨭆* 〔269〕	107 Bh 𨨏* 〔270〕	108 Hs 𨭉* 〔270〕	109 Mt 鿏* 〔278〕	110 Ds 𫟼* 〔281〕	111 Rg 𬬭* 〔281〕	112 Cn 鿔* 〔285〕	113 Nh 鉨* 〔286〕	114 Fl 𫓧* 〔289〕	115 Mc 镆* 〔290〕	116 Lv 𫟷* 〔293〕	117 Ts 𫓬* 〔293〕	118 Og 𫟪* 〔294〕	Q P O N M L K	8 18 32 32 18 8 2

镧系	57 La 镧 5d¹6s² 138.9	58 Ce 铈 4f¹5d¹6s² 140.1	59 Pr 镨 4f³6s² 140.9	60 Nd 钕 4f⁴6s² 144.2	61 Pm 钷 4f⁵6s² 〔145〕	62 Sm 钐 4f⁶6s² 150.4	63 Eu 铕 4f⁷6s² 152.0	64 Gd 钆 4f⁷5d¹6s² 157.3	65 Tb 铽 4f⁹6s² 158.9	66 Dy 镝 4f¹⁰6s² 162.5	67 Ho 钬 4f¹¹6s² 164.9	68 Er 铒 4f¹²6s² 167.3	69 Tm 铥 4f¹³6s² 168.9	70 Yb 镱 4f¹⁴6s² 173.0	71 Lu 镥 4f¹⁴5d¹6s² 175.0
锕系	89 Ac 锕 6d¹7s² 〔227〕	90 Th 钍 6d²7s² 232.0	91 Pa 镤 5f²6d¹7s² 231.0	92 U 铀 5f³6d¹7s² 238.0	93 Np 镎 5f⁴6d¹7s² 〔237〕	94 Pu 钚 5f⁶7s² 〔244〕	95 Am 镅* 5f⁷7s² 〔243〕	96 Cm 锔* 5f⁷6d¹7s² 〔247〕	97 Bk 锫* 5f⁹7s² 〔247〕	98 Cf 锎* 5f¹⁰7s² 〔251〕	99 Es 锿* 5f¹¹7s² 〔252〕	100 Fm 镄* 5f¹²7s² 〔257〕	101 Md 钔* (5f¹³7s²) 〔258〕	102 No 锘* (5f¹⁴7s²) 〔259〕	103 Lr 铹* (5f¹⁴6d¹7s²) 〔262〕

微信公众号：电子课本大全