

CHEMISTRY

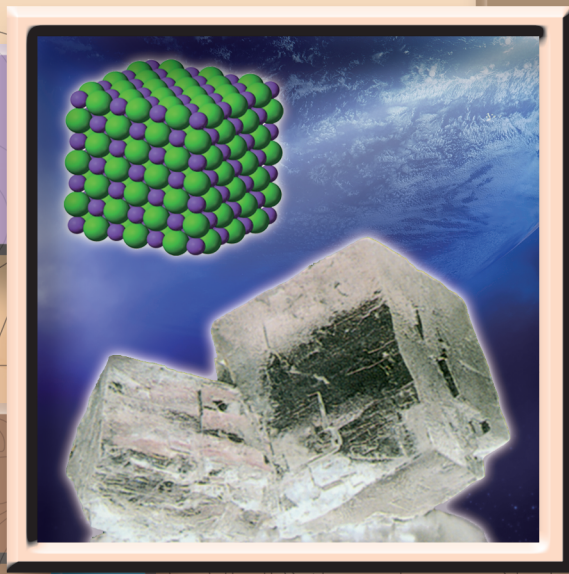


普通高中教科书

化学

选择性必修2

物质结构与性质



11 Na
钠
22.99

17 Cl
氯
35.45

Chemistry

Chemistry

Chemistry



江苏凤凰教育出版社
Phoenix Education Publishing, Ltd

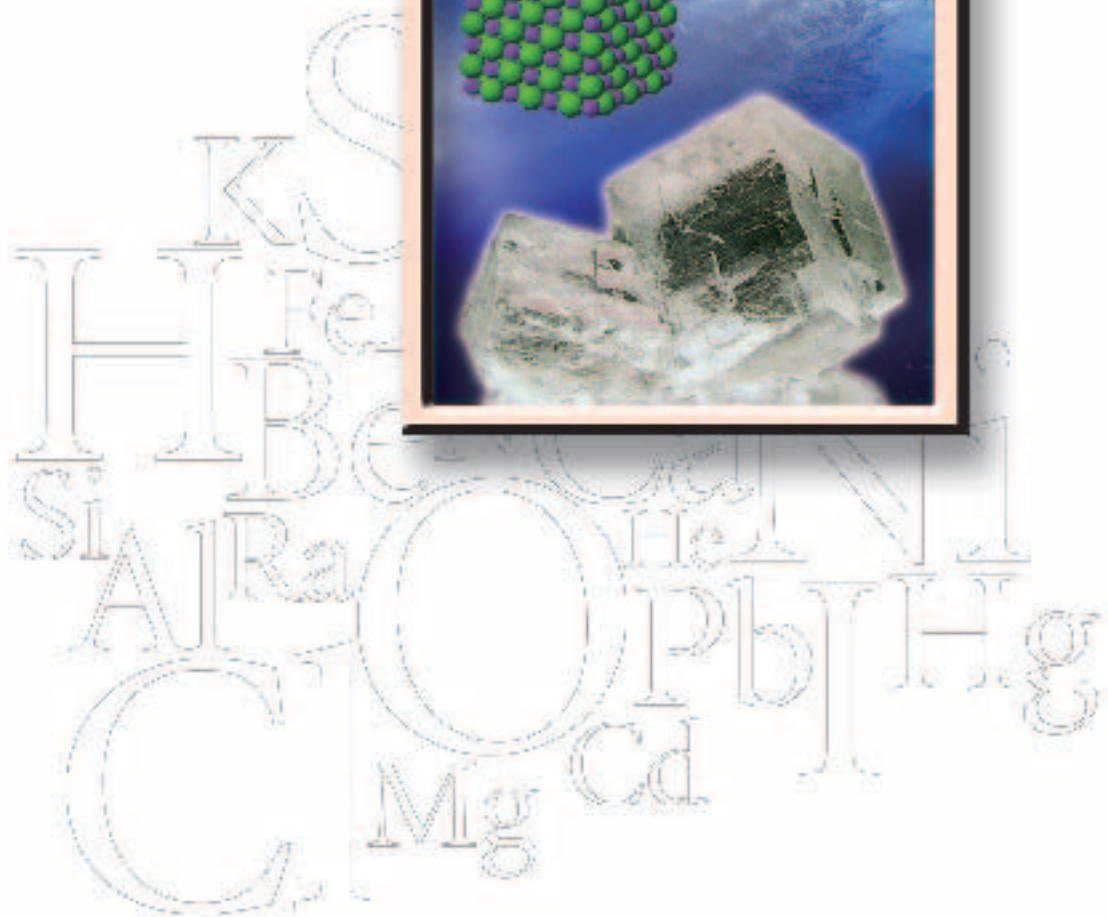
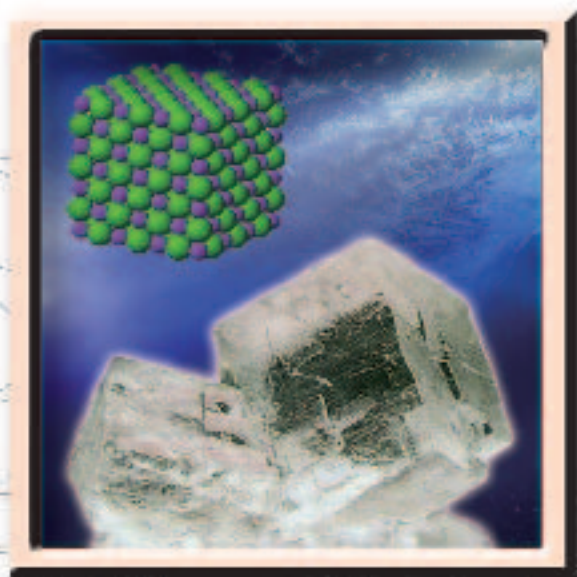
普通高中教科书

化学

选择性必修2

物质结构与性质

主编 王祖浩



主 编 王祖浩

副 主 编 吴 星 刘宝剑 王云生

本 册 主 编 王祖浩

本册副主编 吴 星 陈才铤



写给同学们的话



亲爱的同学们，欢迎学习高中化学选择性必修课程《物质结构与性质》。初中的化学学习经历，虽然只是化学的启蒙，但大家已经初步了解了化学发展的历程，领略了化学科学的魅力，体验了探究的乐趣。通过高中化学必修课程的学习，我们进一步领悟了化学博大精深的科学思想，理解了化学与人类文明的密切关系，学到了更多有趣、有用的化学知识。

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质、转化及其应用的一门基础学科。物质结构决定物质性质，而物质性质直接关系到物质的用途。时至今日，化学家们积累起来的知识虽不能解决与社会发展有关的全部问题，但也结出了丰硕的果实。与人类已知的几百万种生物相比，已知的化合物达上亿种，近年来每年创造的新物质就达数百万种。化学不仅与制药、石油、橡胶、造纸、建材、钢铁、食品、纺织、皮革、化肥等传统行业荣衰与共，还带动了信息、能源、航天、生命等高科技产业的发展。据统计，活跃在全球与化学相关领域中的科学家、工程技术人员，是一支最为庞大的研究队伍。

为了保卫地球，化学家们开创了绿色化学时代。“绿色发展”已经成为我国可持续发展的基本国策。我们正在努力并且已经能够做到：使天空更清洁，从源头防治水污染，修复污染的土地，建构清洁低碳、安全高效的能源体系，实现绿色低碳的生活方式……

我细心观察过今天的高中学生，欣喜地发现，随着时代的进步，同学们的视野更为开阔，思维愈发活跃。教师们常常在为高中生各种新奇的创意与问题惊讶甚至烦恼的同时，不能不叹服他们对化学内涵的深刻理解，以及表现出来的巨大思维潜力。有了如此乐观的学习基础，在高中化学选择性必修课程的学习中，同学们能更多地体验实验探究的乐趣，掌握科学研究的方法，感受化学在解决人类面临的重大挑战时所作出的贡献。

依据《普通高中化学课程标准》（2017年版2020年修订），我们积极探索化学学习对促进学生核心素养发展的重要影响，从内容、思路和活动等多个方面对化学教材进行了修订，力求体现教材的全面育人功能。《物质结构与性质》作为继化学必修课程之后的选择性必修课程，将从原子、分子水平上帮助学生认识物质构成的规律；以原子结构、微粒之间的作用力和分子结构为线索，研究不同类型物质的有关性质，帮助同学们从物质结构决定性质的视角去解释一些简单的化学现象，形成有关物质构成的科学观念，学会科学思维的方法，提高分析问题和解决问题的能力。教材设置了丰富多彩的学生活动和大量生动的学习素材，循序渐进，引导同学们学好物质结构理论。

教材的主要栏目设置了丰富多彩的学习活动,帮助同学们在阅读过程中更好地理解化学。

【温故知新】在新旧知识之间架起桥梁,引导同学们回顾已有知识和思维经验,寻找与新知识之间的密切联系,激发探究新知识的欲望。

【交流讨论】结合学习目标设置了一系列与内容有关的问题情境,引导同学们展开讨论,为理解知识和深化思维提供基础。

【基础实验】要求同学们在学习中同步完成的必做实验,不仅要了解这些实验的基本原理,还要学会动手操作,切实提高自己观察、记录和分析实验现象的能力。

【实验探究】引领同学们积极投身更多的实验活动,熟悉实验流程,设计探究方案,独立或合作完成实验操作,记录实验现象,基于实验证据进行推理。

【观察思考】教师展示实验现象、模型、图表等,提出相关问题激发同学们思考,尝试解析其中蕴涵的化学原理,帮助同学们开启化学思维。

【学以致用】在教材阐述新知识之后插入典型问题,启迪同学们运用所学知识去解决实际问题,提高知识的迁移能力。

【方法导引】结合学习内容,介绍解决相关问题的一般方法和特殊方法,认识科学方法对化学研究和学习的重要性,帮助同学们形成思考和解决化学问题的正确思路。

【调查研究】通过查阅资料、考察或访谈,收集生活和生产实际中的化学问题,运用已学知识和方法揭示化学现象的本质,体验化学知识应用的价值。

【拓展视野】提供与学习内容相关的更多生动的素材,帮助同学们在完成学习任务之余,进一步开拓视野,领略化学的奇妙和魅力。

【科学史话】选取相关的、意义重大的化学史实,生动地还原其发展过程,帮助同学们从科学家的角度去思考问题,感受中外科学家的创新精神。

【学科提炼】以简洁的语言介绍与化学核心知识相关的基本原理、思想方法等,尝试探索化学科学的本质特点,揭示化学知识的教育功能。

【批判性思维】通过对教材知识涉及的学科问题、科学实验、社会性议题的分析,提升同学们质疑批判和开放性思维的品质。

【跨学科链接】运用化学知识解释生物、物理、能源和医学等相关领域的问题,从多角度展现化学科学的价值,提高同学们分析和解决复杂问题的能力。

化学,伴随我们一生的科学。在过去的岁月中,我们渴望了解化学,为此我们有过喜悦,也有过失望,但探索的步伐一直没有停歇。今天,当我们以一种新的姿态学习高中化学,你眼中的物质世界将会变得更加绚丽多彩!让我们充满信心,用智慧和勤奋去迎接新的学习任务,探索更多的科学奥秘,攀登更高的科学台阶,创造更加美好的明天!

王祖浩

2021年3月

目录

CHEMISTRY

专题1

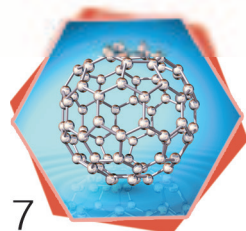
揭示物质结构的奥秘

1

第一单元 物质结构研究的内容 / 2

第二单元 物质结构研究的范式与方法 / 7

第三单元 物质结构研究的意义 / 14



专题2

原子结构与元素性质

23

第一单元 原子核外电子的运动 / 24

第二单元 元素性质的递变规律 / 36

专题3

微粒间作用力与物质性质

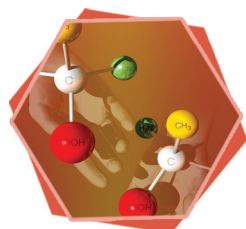
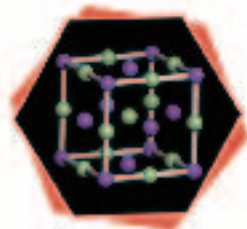
49

第一单元 金属键 金属晶体 / 50

第二单元 离子键 离子晶体 / 58

第三单元 共价键 共价晶体 / 64

第四单元 分子间作用力 分子晶体 / 77



专题4

分子空间结构与物质性质

93

第一单元 分子的空间结构 / 94

第二单元 配合物的形成和应用 / 107

附录 中英文名词对照表 / 120

元素周期表

专题

1

揭示物质结构的奥秘

物质结构研究的内容

物质结构研究的范式与方法

物质结构研究的意义

18—19世纪西方的工业革命极大地推动了科学技术的发展，也带动了实验技术的不断革新，在物理学领域取得了前所未有的重大突破。X射线、电子、天然放射现象的先后发现，促使人们对经典物理学进行深刻反思，提出了革命性的见解，形成了新的理论体系。19世纪20年代，量子力学的建立，有力地推动了化学物质结构理论及其实验技术的发展，为从微观层面研究物质及其反应的本质提供了理论和方法。本专题让我们循着科学家探索的足迹，去揭示物质结构蕴藏的奥秘。



第一单元 物质结构研究的内容

在我们生活的世界中，物质资源丰富多样：有大自然赐予我们的，有人类通过自身的不断努力创造产生的。新物质的发现与人类的文明密切地联系在一起。要合理利用自然赐予我们的物质，创造性能更优异的物质，必须深入研究物质的组成以及物质结构与其性质之间的相互关系。物质的性质和变化都与其组成和结构有关。例如，石墨和金刚石的组成一样，在纯氧中燃烧的产物也都是 CO_2 ，但为什么石墨质软、易传热、能导电，而金刚石却不导电、硬度最大？这就需要我们揭示物质构成的奥秘以及物质结构与性质的关系，从中获得答案。



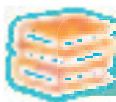
目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能结合已有知识描述常见物质的微观结构，分析物质结构与其性质之间的关系；能从物质的微观结构出发解释或预测物质的宏观性质；认识物质结构研究对化学科学发展的重要意义。



认识物质的特征结构



温故知新

我们已经知道，元素原子最外层电子排布的周期性是元素性质周期性变化的主要原因。元素的原子结构是如何决定元素性质的呢？元素的原子结构与元素的金属性和非金属性的强弱之间有什么关系？

要回答上述问题，必须深入研究原子的结构，特别是最外电子层上发生的变化，以此判断元素的性质。例如，钠原子、氯原子核外电子的结构如图1-1所示。钠原子在化学反应中容易失去最外电子层上的1个电子，形成带1个单位正电荷的阳离子（ Na^+ ），钠元素表现出强的金属性；氯原子最外层上有7个电子，不容易失去电子，在化学反应中倾向于获

得1个电子，形成带1个单位负电荷的阴离子（ Cl^- ），氯元素表现出强的非金属性。因此，在钠与氯气的反应中，钠原子和氯原子通过电子的转移，分别形成稳定结构的钠离子和氯离子，再通过静电作用力形成氯化钠晶体。

研究物质之间的化学反应，其本质就是研究从一种结构（反应物）如何转变为另一种新的结构（生成物），这就需要对反应物、生成物的特征结构进行针对性的研究，考察反应物中什么原子或原子团上的化学键容易发生断裂，继而在什么位置上生成新的化学键。

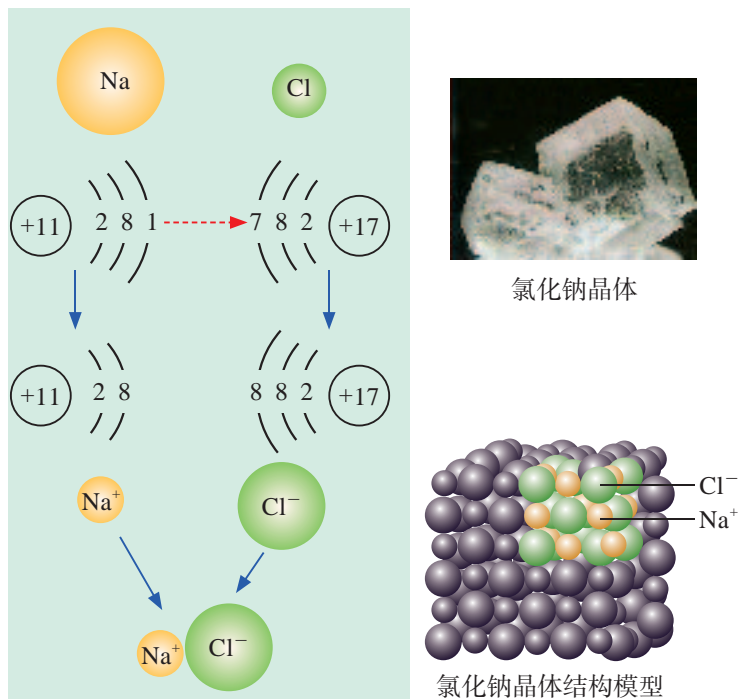
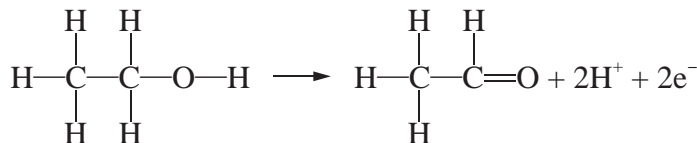


图 1-1 氯化钠形成示意图



上述反应发生在乙醇分子的羟基官能团上，即 $-\text{OH}$ 失去1个 H ，与 $-\text{OH}$ 相连的 C 上也失去1个 H ，形成新的 $\text{C}=\text{O}$ 双键，乙醇转化成乙醛分子（乙醛中含有醛基官能团），这个过程也被称为氧化（去氢）反应。

氮分子含有氮氮三键，在通常条件下很稳定，难以参加化学反应，因此，在固氮研究中，需要通过改变反应条件，如升温、加压、使用催化剂等，氮分子才能转化为氮的化合物。因此，研究物质的特征结构，可以帮助我们获得很多有用的信息，设计反应的条件，解释反应生成的产物等。

研究物质的特征结构，必须思考相关的一系列问题：同一元素或不同种元素的原子之间为什么能彼此结合？为什么物质中直接相邻原子之间的化学键类型不同？为什么原子、分子或离子可以构成不同的晶体？晶体中的微粒间是通过怎样的相互作用结合的？为什么分子具有一定的空间构型？为什么有机化合物有同分异构体现象？为什么有些元素能形成几种同素异形体？等等。

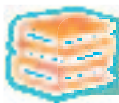


学以致用

请从物质的结构入手分析下列问题：

1. 从分子组成上看，乙醇比乙烷多了1个氧原子，但性质差异很大。试依据两种物质的分子结构作分析。
2. 过氧化氢具有强氧化性，其水溶液是医疗上常用的一种消毒液，生活中常用的漂白剂。过氧化氢中的氢原子和氧原子是怎样结合在一起的？

揭示物质结构与性质的关系



温故知新

白磷在潮湿的空气中发生缓慢的氧化反应，在40℃左右即可发生自燃；而红磷在300℃左右才能与氧气反应。两者组成的元素相同，为什么表现出的性质有如此明显的差异？

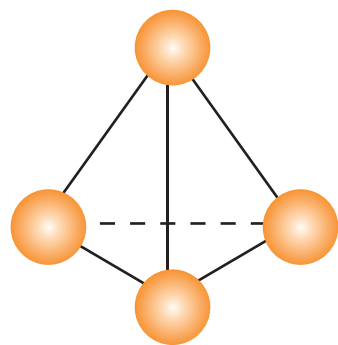


图 1-2 白磷分子的正四面体结构

物质的结构在很大程度上决定了该物质的某些性质。例如，白磷晶体是由白磷分子（ P_4 ）组成的分子晶体，分子呈正四面体结构，分子中P—P键键长是221 pm，键角 $\angle PPP$ 是 60° 。因其中的P—P键弯曲而具有较大的张力，其键能较小，易断裂，所以白磷在常温、常压下就有很高的反应活性。而红磷的链状结构比较稳定，室温下不与氧气反应。

为揭示物质结构与物质性质之间的关系，必须研究有关的问题。例如，在晶体中，微粒和微粒间作用力的类型是怎样影响它们性质的？为什么金属晶体表现出导电性、延展性？分子的空间结构对物质性质有什么影响？为什么某些原子或离子可以和另一些原子、离子结合成像 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 这样比较复杂的离子？因此，科学家从结构入手预测物质可能的性质，再通过反复实验，以阐明物质结构与性质的关系。

由相同的碳元素可以组成不同的单质，为什么金刚石、石墨、富勒烯（ C_{60} ）和碳纳米管等物质，它们的性质差异很大？图1-3从结构上分析了各类物质的性质和用途。

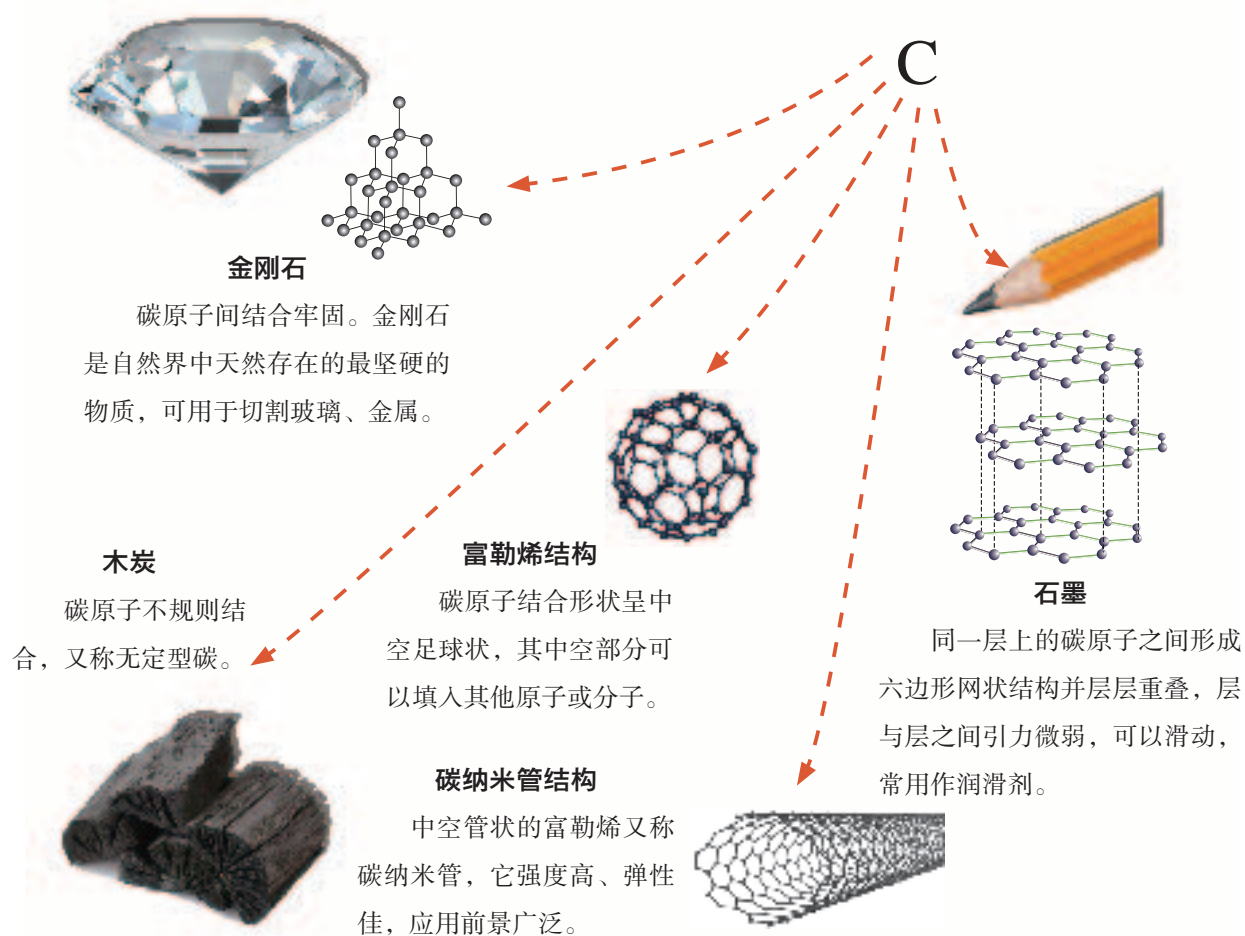
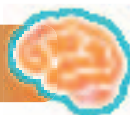


图 1-3 不同碳单质的结构与用途

批判性思维



1. 为什么分子组成都是 C_2H_6O 的乙醇和二甲醚在性质上差异很大？例如，乙醇能与金属钠反应放出氢气而二甲醚却不能，乙醇易溶于水而二甲醚却不溶于水。

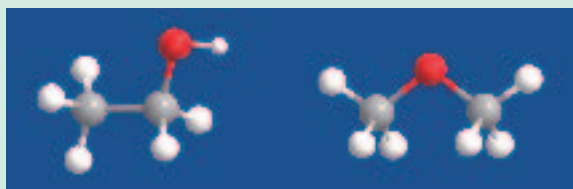


图 1-4 乙醇和二甲醚的分子结构模型

2. 许多磷的化合物的结构与 P_4 的正四面体有关，如白磷在空气中燃烧，生成的产物之一是 P_4O_6 。试从结构上对该反应进行解释。



理解应用

- 下列有关物质结构的认识中，正确的是（ ）
 - 物质的结构决定物质的性质，物质的性质反映物质的结构
 - 物质的结构仅包括构成物质的微粒间的相互作用和分子的结构
 - 物质的结构随着人们的认识或研究的发展经常发生变化
 - 物质的结构有宏观和微观两个方面的认识，从宏观上说物质是由元素组成的，从微观上说物质是由分子构成的
- 下列有关物质结构与性质的说法中，不正确的是（ ）
 - N_2 通常条件下很稳定的原因是氮分子中氮氮三键的键能大
 - 根据石墨易传热、能导电的性质，可以推测出石墨晶体中有自由移动的电子
 - 熔融的氯化钠能导电是因为其中有自由移动的电子
 - 研究材料结构与性质的关系，有助于新材料的研发
- 最近医学界通过用放射性 ^{14}C 来标记 C_{60} ，发现 C_{60} 的一种羧酸衍生物在特定条件下可通过断裂DNA来杀死细胞，从而抑制艾滋病（AIDS）。下列有关 ^{14}C 的叙述中，正确的是（ ）
 - 与 ^{12}C 原子的化学性质不同
 - 与 ^{14}N 含有的中子数相同
 - 是 C_{60} 的同素异形体
 - 与 ^{12}C 互为同位素
- C_{60} 与金刚石互为同素异形体，两者的物理性质差异较大。下列关于 C_{60} 的说法中，正确的是（ ）
 - 易溶于水
 - 易溶于氯化钠溶液
 - 易溶于氨水
 - 可溶于苯等有机溶剂
- 根据你学过的知识，说说物质结构的研究对发现新物质和预测新物质性质的作用和意义。
- 试结合实例，谈谈你对物质结构与性质关系的认识。

第二单元 物质结构研究的范式与方法

确定研究对象后，需要运用一定的范式与方法开展研究。根据分类依据的不同，物质结构研究的范式与方法各异。从研究范式上看，可分为归纳法和演绎法两种。从研究方法上看，可分为实验方法、模型方法和假说方法等。认识和掌握这些研究范式和方法，对我们研究物质结构具有极为重要的指导意义。

目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

认识物质结构研究的两种范式及其相互关系；能举例说明科学假说和论证、实验方法、模型方法等在物质结构研究中所起的重要作用；能描述现代仪器和手段为测定物质结构、建立相关理论作出的重要贡献；初步学会从宏观辨识与微观探析、证据推理与模型认知等角度解决化学问题。

物质结构研究的范式

物质结构研究有两种常见的范式：一是归纳范式，二是演绎范式。

归纳范式

归纳范式，其过程为“从个别到一般”。具体而言，根据事实进行概括归纳，抽象出共同点，上升为本质规律。例如，我们在学习有机化学知识时，就是利用归纳的方法，从甲烷（ CH_4 ）、乙烷（ C_2H_6 ）、丙烷（ C_3H_8 ）、丁烷（ C_4H_{10} ）等的分子式中归纳出了饱和烷烃的碳链结构，写出其通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

我们在学习元素周期律时，通过比较1~20号元素的原子核外电子排布来认识前20号元素对应原子结构的不同，从中归纳出元素核外电子排布的规律，并从结构上解释了同族元素性质相似的原因。

又如，研究含有双键和三键的不饱和烃时，大量的实验发现这类物质容易发生加成反应和氧化反应，结构特征分析也发现不饱和键具有不稳定的性质，最后根据结构与性质的关系归纳得出这类有机物的通性。

演绎范式

演绎范式，其过程通常为“从一般到个别”。具体而言，它是从某个一般结论出发，向从属于这一结论的多个要素进行推理的过程。例如，门捷列夫建立了元素周期表，为人们提供了元素间联系的一般理论。在元素理论的指导下，人们于1875年发现了“类铝”（镓），1879年发现了“类硼”（铊），1886年发现了“类硅”（锗）。这些都证明了运用演绎范式获得成功。

在物质结构研究中，难以对所有可能的结论一一加以实验论证。有时人们根据元素周期律和微粒间作用力的特征等，预测物质可能具有的某些性质，采用的往往就是演绎法。例如，根据钠原子最外电子层上1个电子极易失去表现出强还原性的特点，可以推出同族半径更大的钾、铷、铯元素具有更强的还原性的结论。

又如，水是极性较强的分子，水分子之间存在较强的氢键，水分子既可为生成氢键提供H，又有孤电子对接受H。因此，从分子的结构可以推知，凡能为生成氢键提供和接受H的溶质分子，极性与水相似，如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3COOH 等，均可通过氢键和水结合，在水中溶解度较大；碳氢化合物极性较小，也难以和水形成氢键，在水中溶解度很小。这就是著名的“相似相溶规则”。

归纳范式和演绎范式作为一对普遍适用的逻辑方法，在化学研究中得到了广泛应用。两者不是孤立使用的，在实际研究中常常融合在一起。



学科提炼

归纳与演绎的关系

从科学研究的途径来看归纳和演绎的使用，一般为先归纳、后演绎。人们往往根据自己的研究目标，依据一定的理论基础，设计并进行实验；再从实验数据或现象中得出假说；通过实验或理论证明假说正确与否，使之上升为新的理论；最后运用新理论指导实验，获得新的结论。“实验—假说—理论—新实验”的过程，本质上就是从个别到一般，再到个别的过程。

演绎是从一般到个别，从理论推出新的事实。然而，演绎需要依赖于前提，而归纳恰好具备这种功能。尽管归纳的结果并不一定普遍准确，但它恰恰提供某种前提，这就为从归纳过渡到演绎准备了必要条件，这正是归纳和演绎往往综合使用的原因。归纳需要演绎作指导，以解决归纳研究的目的性、方向性和结果的正确性问题；而演绎需要归纳提供前提。在演绎的指导下归纳，在归纳的基础上演绎，两者互相联系、互为前提。

在实际的化学研究中，研究的具体对象千差万别，使得归纳和演绎的关系也更为复杂，往往需要归纳和演绎的串联、交叉运用，有时还需要与其他逻辑方法并用或交替使用。

物质结构研究的方法

在物质结构的研究中，除借助科学仪器等物质手段，还需要借助化学研究的方法。常用的化学研究方法有科学假设和论证、实验、模型建构等。

交流讨论

构成物质的微粒和物质的微观结构难以直接观测。但是，人们在长期的探索过程中，运用实验、模型等方法，通过分析、观察、推理，借助科学假说和论证，在揭示物质微观结构奥秘的探索中取得了巨大成就。

阴极射线的发现、 α 粒子散射实验、氢原子光谱的发现和 研究，对揭示原子内部结构的奥秘具有极为重要的作用。道尔顿、汤姆生、卢瑟福、玻尔等人提出的原子结构模型对人类探索物质结构作出了巨大贡献。

请你根据这些事例和科学家的研究说明科学假说和论证、实验方法、模型方法对探索物质的微观结构的重要性。

科学假设和论证

科学家研究问题的第一步是观察，运用感官或借助仪器观察物质的宏观表现。在观察的基础上，科学家提出假设（hypothesis），即根据已有知识，对所研究的事物或现象作出初步的解释。它是人们关于某一事物或现象的一种理性推测。例如，1825年，英国科学家法拉第（M. Faraday, 1791—1867）首先发现了苯，但如何确定其结构成为化学家的难题。德国化学家凯库勒（F. A. Kekulé, 1829—1896）经过大量猜想假设，于1865年提出了苯的六元环结构，再经过后人的验证，确认了苯具有六边形结构。这是化学史中提出假说、推断和得出推论的典型实例。

为了证明假设是否正确，必须通过不断的重复实验进行论证。凯库勒苯环假说的提出，虽具有非逻辑的直觉成分，但它也有一定的实验根据。若实验证明假设是正确的，科学家就接受这个假设；如果实验不支持假设，则必须对假设进行修改，并设计新的实验进行反复验证。



图 1-5 凯库勒与苯的六元环结构

经实验证明正确的假设还需通过建立理论来将这些知识组织起来，使之成为知识体系。理论（theory）是建立在大量的观察基础之上并为实验所证实的解释。例如道尔顿的原子理论，就是建立在很多化学家一次又一次观察和实验的基础之上的。当反常现象大量出现，而原有理论又不能很好地作出解释时，就需对原有理论加以修改，甚至需要提出新的理论（图1-6）。

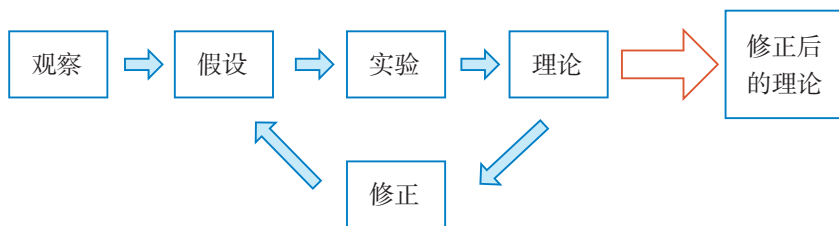


图 1-6 研究过程流程图

实验方法

化学是一门以实验为基础的学科，人们往往需要借助实验观测的事实对假设的正确与否进行检验。为了进一步了解原子的内部结构，往往需要依赖新的实验方法。卢瑟福的 α 粒子散射实验，启迪人们开始用轰击和对撞的实验来研究物质的内部结构，为我们提供了一种研究物质微观结构的思想方法。

20世纪20年代，量子力学为化学研究提供了分析原子和分子结构的理论基础，极大地推进了物质结构的研究，包括物质结构研究的实验方法和实验技术，均取得很大的进步。

17世纪发明的光学显微镜，虽然不能观察分子层次的物质结构，但为研究物质结构提供了非常重要的思想方法。到20世纪中后期，扫描隧道显微镜、原子力显微镜等一系列研究分子结构的仪器问世，各种光谱和晶体X射线衍射实验方法应用于研究原子、分子和晶体结构，使得原子和分子的微观世界不断被揭示。通过这些仪器与手段所获得的信息，为建立物质结构模型和相关理论提供了坚实的支撑。

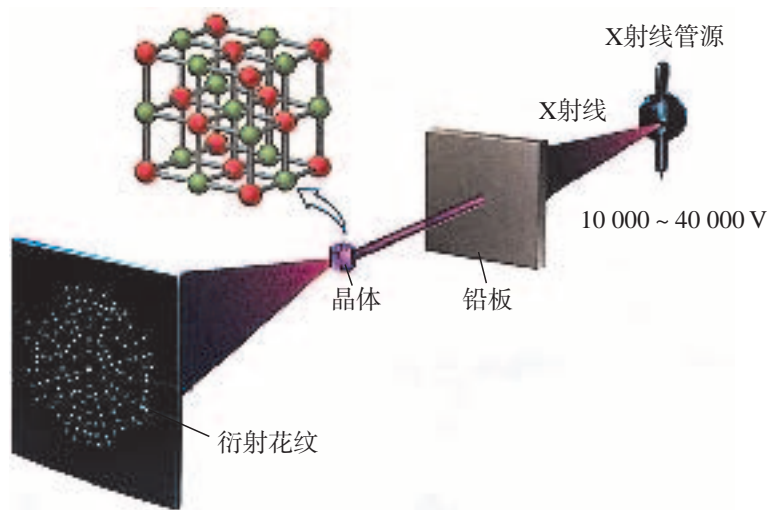


图 1-7 晶体的X射线衍射



图 1-8 测定物质组成和结构的仪器

现在，研究物质结构的实验方法和技术已经有了很大的进步，为化学家认识原子、分子的结构和性质积累了大量的实验资料，有力地推动了化学科学的进一步发展。

模型方法

科学家需要运用一定的逻辑推理与模型思维对实验结果进行处理。模型既可以是对原型的简化和纯化、抽象和近似，也可以是结合某种理论形态下建立的思维模型。常见的实物模型，有利于人们对事物作出整体认识，如汽车模型、飞机模型和建筑模型等，都是可观察到的物体的宏观模型；物质的微观层次结构，难以直接观察到，需要通过思维加工使抽象的微观世界以可视化的形式展现出来，也称微观结构模型（图1-9）。模型研究对科学家探索物质的微观结构具有非常重要的意义。



图 1-9 宏观模型和微观结构模型

在必修课程的学习中，我们接触到了很多物质结构的模型，最熟悉的的就是各种原子结构模型，表示微粒间作用力的离子键模型、共价键模型和氢键模型，有机化合物的分子结构模型等。

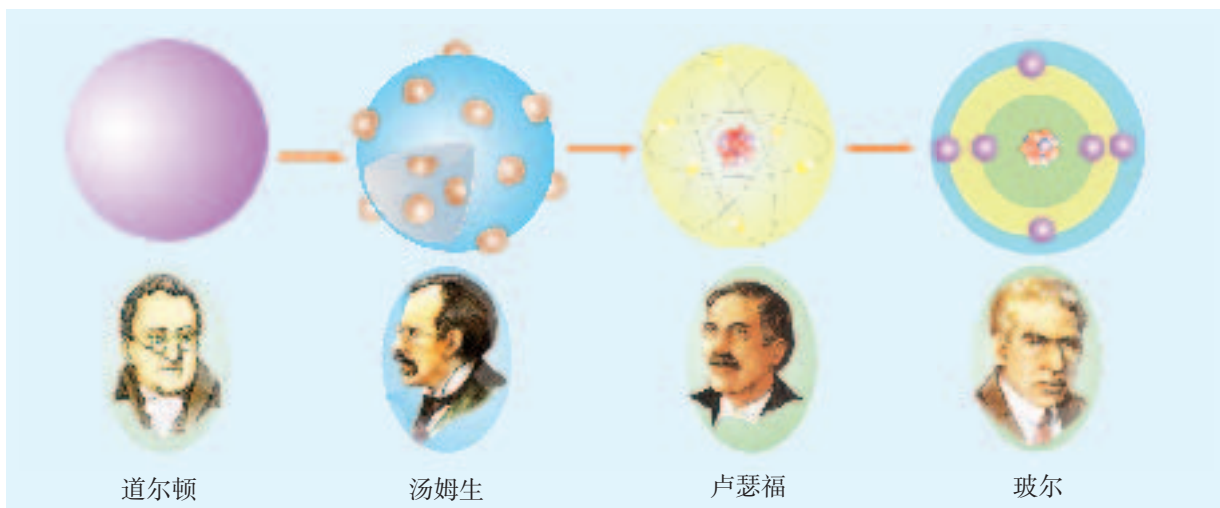


图 1-10 原子结构模型的演变

模型抽取了物质原型的关键要素，是对原型的简化。科学家从实验中获得的大量原始数据出发，抽象出一定的模型，然后选择合理的方法进行计算，最后得出科学的规律。因此，模型对沟通科学现象与其本质的认识过程，起到了重要的桥梁作用。同时，它给人以简单、清晰的物理图像和直观明确的物理含义，因此被广泛采用。

利用模型深刻地认识物质的微观结构特点，揭示结构与性质的关系，是模型研究的重要功能。在化学学习中常用球棍模型来帮助我们观察和思考。例如，我们仅知道乙烯是平面结构，乙炔是直线结构，有时很难想象这些分子的空间形态，以及化学反应过程中化学键断裂的情况，有了球棍模型的配合，就一目了然了（图1-11）。



图 1-11 乙烯、乙炔的球棍模型

理解应用

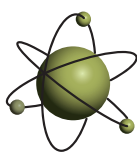
1. 在探索微观世界的过程中，科学家们常通过提出假说来把握物质的结构及特点，不断拓展认识的新领域。关于假说，下列表述中正确的是（ ）

- A. 假说是对现实中已知事物或现象的一种简化处理
- B. 假说是根据已知的科学事实和原理对未知领域的事物或现象的本质提出的一种推测
- C. 假说是对一个问题的所有幻想和假定
- D. 假说最终都可以变成科学理论

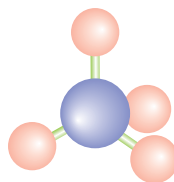
2. 原子结构模型经历了五个主要阶段：1803年实心球模型→1904年“葡萄干面包”模型→1911年原子核式结构模型→1913年轨道模型→20世纪初量子力学的原子结构模型。对轨道模型贡献最大的科学家是（ ）

- A. 玻尔
- B. 汤姆生
- C. 卢瑟福
- D. 道尔顿

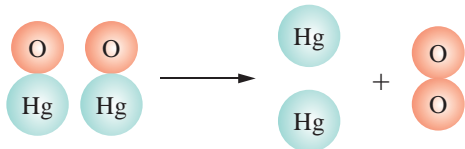
3. 化学中的模型有助于我们形成化学学科的思想和方法，其中，实物模型是依靠物质的基本形态所做的模仿。下列属于实物模型的是（ ）



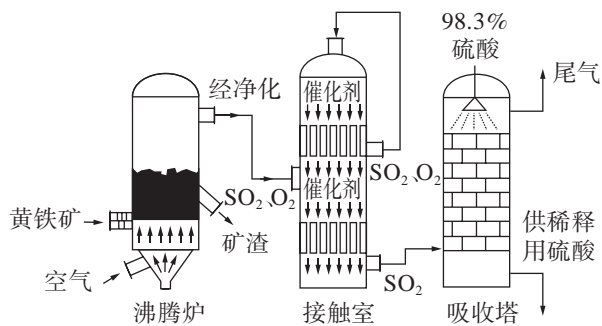
A. 卢瑟福原子结构模型



B. CH₄分子的结构模型



C. 氧化汞受热分解示意图



D. 接触法制硫酸示意图

4. 结合已有知识和实例，分别阐述归纳法和演绎法在化学学习中的作用。

5. 请从物质结构研究的历史中选取一个主题，仔细查阅资料，整理出参与研究的科学家所作的贡献，阐述研究的方法，体会科学家坚持不懈、敢于批判的精神。

第三单元 物质结构研究的意义

科学家运用化学研究的不同范式和方法，借助现代仪器与手段对物质结构进行不断地探索，揭示了物质结构的内在特征，设计并合成了大量的新物质，极大地提高了人类社会生产与生活的水平。科学家对于物质结构的探索步伐永不会停歇。

目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

认识物质结构研究对各种性能的新物质发现、设计与合成的重要意义；感受物质结构的研究对推动人类文明作出的巨大贡献；建立“物质结构的探索无止境”的观念，形成探索未知、崇尚真理的意识。

促进了化学科学的发展



图 1-12 俄国化学家门捷列夫

化学科学的发展离不开对物质结构的探索和研究。1811年，意大利科学家阿伏加德罗（J. Avogadro，1776—1856）在总结气体参加化学反应时体积变化的基础上，提出了分子的概念，认为气体分子可以由几个原子组成。1860年，国际化学界接受了50年前阿伏加德罗提出的分子假说，确立了“原子—分子论”，即不同元素代表不同原子，原子按一定方式结合成分子，分子组成物质，分子的结构直接决定分子的性质。

到1869年，已有63种元素为科学家们所认识，测定相对原子质量的工作也取得了很大进展，对各种元素的物理及化学性质的研究成果也越来越丰富。在此基础上，俄国化学家门捷列夫（Д. И. Менделеев，1834—1907）又把似乎互不相干的化学元素，按照相对原子质量的变化联系起来，发现了自然界的重要规律——元素周期律，从而把化学元素及其相关知识纳入一个自然序列变化的规律之中，有助于从理论上指导化学元素的发现和应用。到20世纪40年代，人们已经发现了自然界中存在的92种化学元素。与此同时，人们又开始用粒子高能加速器来人工制造化学元素。

19世纪中叶，化学家对有机化合物的认识也取得了重大进展。碳原子的四价、有机物中碳原子成键的立体结构、有机化合物分子中价键的饱和性等相继被发现，有机合成在一定程度上已可以做到“按图索骥”，而用不着仅凭经验摸索了。这些进展为有机立体化学的发展奠定了基础，对有机化学的进一步发展意义重大。

从1900年至今，通过化学合成和分离手段得到的新物质的数量急剧增加，2003年达到4 500万种，2015年突破1亿，到2018年高达1.4亿种（图1-13）。这一事实充分说明化学合成技术的巨大成就。合成或从自然界分离出更多的新物质，能更好地满足人类的生活和社会可持续发展的需要。

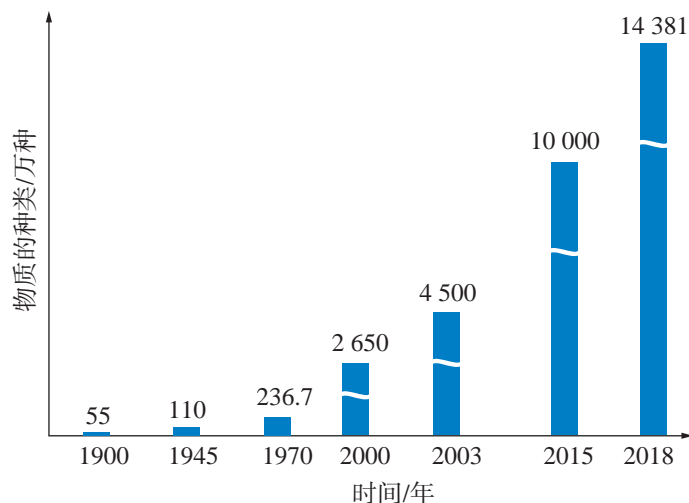
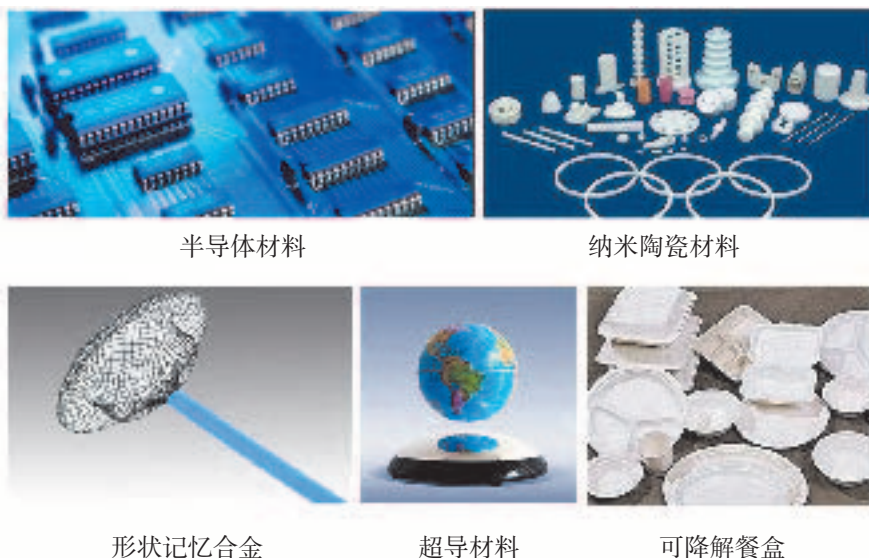


图 1-13 化学合成和分离得到的新物质种类

研究物质结构，既能够为设计与合成新物质提供理论基础，也可以帮助我们预测物质的性能。例如，物质结构理论和方法是研究材料结构与性能关系的重要工具，有助于信息材料、纳米材料、新型合金、超导材料、可降解高分子材料等诸多新型材料的研制和应用（图1-14）。



半导体材料

纳米陶瓷材料

形状记忆合金

超导材料

可降解餐盒

图 1-14 部分新型材料

物质结构的探索无止境



交流讨论

进入21世纪以来，对手性药物的研究已成为全世界医药工业中最引人注目的领域之一；合成具有生物活性的分子是生命科学的研究前沿。你了解这些方面的信息吗？请查阅有关资料并与同学交流。

探寻人类和其他生物生命运动的化学机理，无疑是21世纪化学科学亟待解决的重大课题之一。20世纪经典生物学的最大突破是在分子水平上探索生命现象的本质，这一过程也离不开对物质结构的研究。到2017年，在已颁发的106次诺贝尔化学奖中，获奖最多的属于生物化学领域，高达50次。这些工作绝大多数与物质结构鉴定有关。

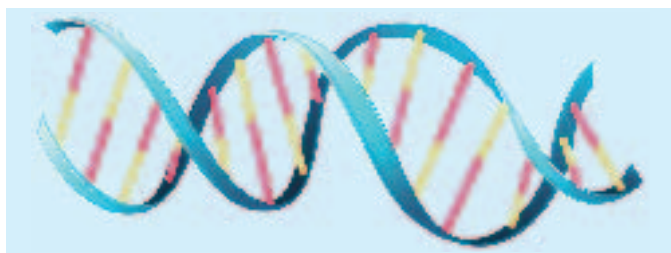


图 1-15 DNA双螺旋结构示意图

研究配体小分子和受体生物大分子相互作用的机理，有助于进行手性生物分子和手性药物的开发，特别是人类亟待解决的抗癌药物的设计、制备和筛选，以及合成一大批高效、无毒副作用的药物；搞清楚食草动物胃内的酶是如何把植物纤维分解为小分子的，为充分利用自然界丰富的植物纤维资源打下基础；合成具有生物活性的分子，可帮助人类揭示生命的奥秘；了解生物体内信息分子的运动规律和生理调控的化学机理，创造“新陈代谢”的目标就能得以实现……而这些研究都需要物质结构理论与分析测试技术的支持。



雅克·迪波什



约阿基姆·弗兰克



理查德·亨德森

图 1-16 瑞士科学家雅克·迪波什（Jacques Dubochet）、美国科学家约阿基姆·弗兰克（Joachim Frank）和英国科学家理查德·亨德森（Richard Henderson）因“发展了冷冻电子显微镜技术确定溶液中生物分子的高分辨率结构”荣获2017年诺贝尔化学奖

温故知新



化学反应的实质是旧化学键断裂与新化学键形成的过程。那么，人们如何从物质的结构入手有效地调控化学反应呢？能否建立新的理论来指导化学反应的设计？能否找到在温和条件下即可反应、对环境友好的一系列催化剂？

量子化学是结构化学最重要的理论基础，结构化学是量子化学最直接的实验基础和推动力量。化学家利用化学反应实现物质转化，制备人类生活和生产所需要的物质，需要回答一系列与化学键相关的问题：两个或多个分子之间能否发生化学反应？能否生成预期的分子？需要什么催化剂才能在温和条件下进行反应？如何在理论指导下控制化学反应？如何预测化学反应的速率？如何探索化学反应的途径？等等。这需要化学家建立精确有效而又普遍适用的化学反应的量子力学理论。随着化学反应的量子力学理论的进一步发展和技术的改善，人类将进入一个崭新的世界：合成氨不再需要高温、高压，光合作用不再是植物的“专利”，化工生产不再生成无实际用途的副产物，没有能源危机，也没有环境污染……



图 1-17 我国著名量子化学家唐敖庆 (1915—2008)

物质结构研究对于保护生态环境、实现社会的可持续发展亦具有重大意义。为了满足生活和生产的需要，人们每年都从实验室或工厂制造出成千上万种化学物质。新物质的制造，在提高人们生活质量的同时，也可能带来环境污染，人们迫切希望找到新物质的绿色合成方法，期望可以用简单、安全、对环境友好的操作，快速、定量地把价廉、易得的起始原料转化为人类所需求的物质。绿色合成方法的设计和实现，合成具有高活性和选择性的催化剂，都依赖于对物质转化规律、催化剂结构和催化机理的研究。环境的改善，将进一步提高人类的生活质量，促进社会的可持续发展。

物质结构研究对于保护生态环境、实现社会的可持续发展亦具有重大意义。为了满足生活和生产的需要，人们每年都从实验室或工厂制造出成千上万种化学物质。新物质的制造，在提高人们生活质量的同时，也可能带来环境污染，人们迫切希望找到新物质的绿色合成方法，期望可以用简单、安全、对环境友好的操作，快速、定量地把价廉、易得的起始原料转化为人类所需求的物质。绿色合成方法的设计和实现，合成具有高活性和选择性的催化剂，都依赖于对物质转化规律、催化剂结构和催化机理的研究。环境的改善，将进一步提高人类的生活质量，促进社会的可持续发展。



图 1-18 各种功能的催化材料



学科提炼

物质结构探索的三重意义

人们对物质结构永无止境的探索，有三重意义。

一是哲学上的意义，证明世界的物质性和人类认识自然世界的永无止境。世界是由物质构成的，物质是由不同层次的微粒构成的复杂系统。物质运动是永恒的，小到诸如电子这样的微粒也在不停地运动，其运动规律符合微观世界的特征。在认识自然的过程中，人们找到了描述丰富多彩、变化万千的物质世界的最重要的概念——元素，从而使物质世界变得简单、有序。

二是科学理论和方法上的意义，丰富了人们关于物质世界的基本认识。科学家通过一系列实验，提出了原子结构模型、化学键模型、分子间作用力模型、分子结构模型等，可以用来解释和预测物质所表现的宏观性质，如物质的熔点、沸点、硬度、溶解性的大小，化学反应中具有特殊结构的反应物表现的活性，生命体的某些特征现象等，逐渐形成了从微观分析到揭示宏观现象的思维范式，也就是常说的“结构决定性质”。

三是实践上的意义，物质结构研究获得的知识和方法可以指导人们解决很多实践中的问题。在搞清楚新物质结构特征的基础上，才能有目的地进行合成。如制备高效手性催化剂，必须运用立体选择性反应的方法获得手性分子的单一异构体，才能实现化学反应“环境友好”的需要；探明了特定物质的空间结构、手性、溶解性、基团的位置等具体信息，才能合成具有特效的药物。

因此，探索物质结构，不仅能丰富化学学科的知识和方法，而且能揭示纷繁复杂的物质变化现象背后的本质，从中也能帮助人们形成认识物质世界的方法论。

在过去的100多年里，化学作为一门中心的、实用的、创造性的科学，已经为人类认识物质世界和人类文明的进步作出巨大贡献。用化学方法合成的数以千万计的物质，为阐明生命的起源、制备生物活性物质、合成新药物以及开发新材料奠定了理论和实验基础。化学创立了物质结构的理论、研究方法和实验手段，初步揭示了物质的结构和性质之间的关系和规律，为设计具有各种特殊功能的新物质提供了有效的方法和手段。对物质结构的进一步研究，将会使明天的世界变得更加绚丽多彩。

理解应用

1. 由下列事实得出的结论中，不正确的是（ ）
 - A. 维勒利用无机物合成了尿素，突破了无机物与有机物的界限
 - B. 门捷列夫在前人工作的基础上发现了元素周期律，表明科学研究既要继承又要创新
 - C. C_{60} 是英国和美国化学家共同发现的，体现了国际科技合作的重要性
 - D. 1998年，科恩和波普尔因理论化学方面的贡献获诺贝尔化学奖，意味着化学已成为以理论研究为主的学科

2. 查阅相关资料，了解人类探索物质结构的价值，说出你对“物质结构的探索是无止境的”这一观点的认识，并阐述在原子、分子层次上研究物质的意义。

3. 阅读下面一段文字，并查阅相关资料，回答问题。

2001年10月10日，瑞典皇家科学院宣布将本年度诺贝尔化学奖奖金的一半授予美国科学家诺尔斯（W. S. Knowles）和日本科学家野依良治（Ryoji Noyori），以表彰他们在“手性催化氢化反应”领域所作出的贡献；奖金另一半授予美国科学家夏普莱斯（K. B. Sharpless），以表彰他在“手性催化氧化反应”领域所取得的成就。

过去想要合成手性化合物的某一个异构体是非常困难的。正是由于诺尔斯、野依良治和夏普莱斯三位有机化学家开创了不对称催化合成，我们现在能够很方便地合成许多手性化合物的单个异构体。

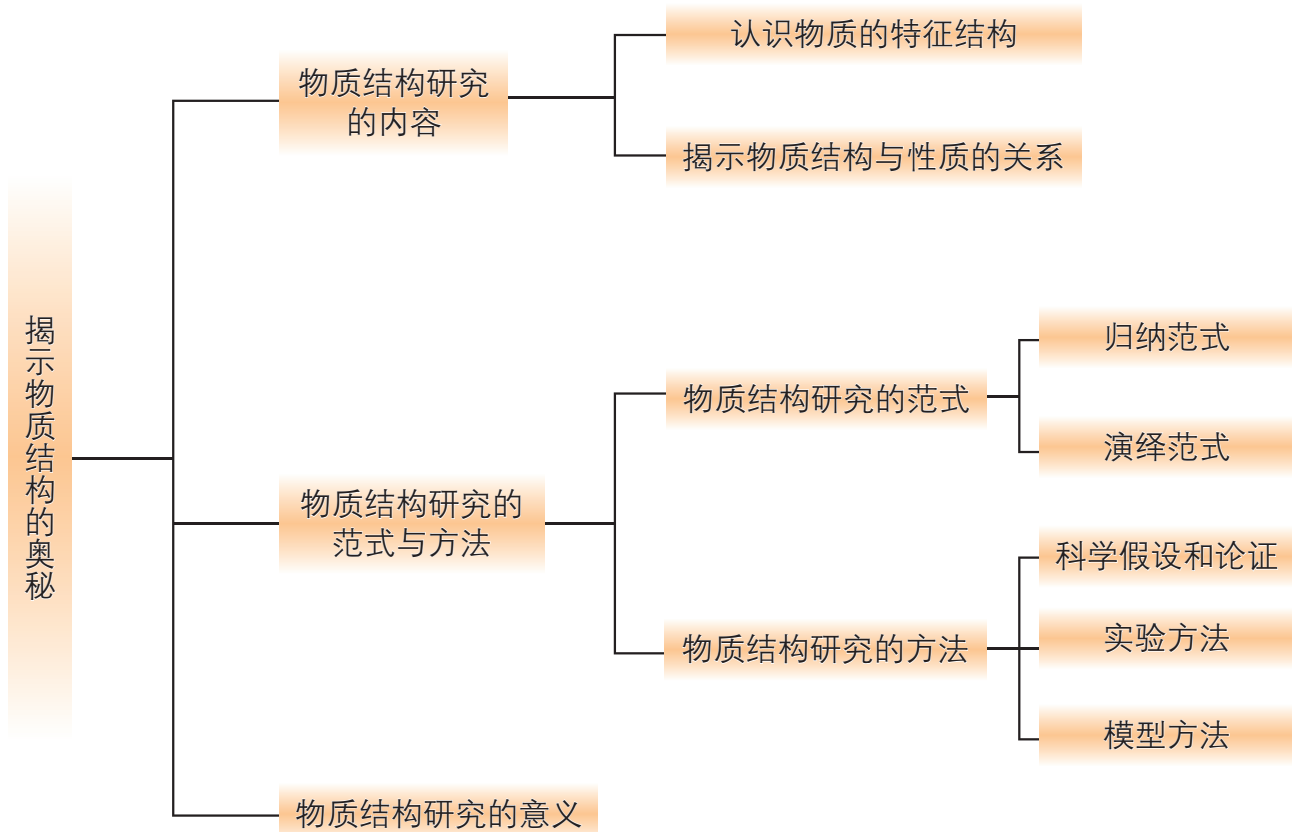
1968年，诺尔斯应用手性催化剂催化烯烃的氢化反应，第一次实现了用少量手性催化剂控制氢化反应的对映异构体的选择性。经过不断改进，很快他就将这一反应的选择性提高，该反应从1974年起被用于生产治疗帕金森氏症的药物——左旋多巴。1980年，野依良治等发现了一类能够适用于各种双键化合物氢化的有效手性催化剂，现在这类手性催化剂已经被广泛地应用于手性药物及其中间体的合成。同年，夏普莱斯发现用钛和酒石酸二乙酯形成的手性催化剂可以有效地催化烯丙醇化合物的环氧化反应，选择性非常高。后来，他又发现了催化不对称烯烃双羟基化的反应。

（1）为什么手性催化合成又称不对称催化合成？

（2）不对称催化合成有何重要意义？

4. 20世纪80年代以来，我国科学家在物质结构研究方面取得了令人瞩目的成就。请分小组查阅并收集资料，出一期墙报。

建构整合



回顾与总结

 请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

- ✓ 举例说明物质结构研究的对象。
- ✓ 钠原子、氯原子的核外电子层结构有什么特征？核外电子层结构与元素的性质有何关系？试从微观角度解释：钠原子和氯原子是如何形成氯化钠的？
- ✓ 认识物质的特征结构时，可供思考的问题有哪些？
- ✓ 比较白磷、红磷的结构差异，说明其性质的异同。
- ✓ 你能指出金刚石、石墨、富勒烯、碳纳米管和木炭的结构和性质的异同点吗？
- ✓ 研究物质结构的常用范式和方法是什么？请举例说明。
- ✓ 测定物质结构的常用仪器有哪些？列举一种并说明其功能。
- ✓ 试举例说明模型方法在物质结构研究中所起的重要作用。
- ✓ 查阅原子结构模型的演变过程的相关资料，从中你能得到什么启发？
- ✓ 列举实例说明物质结构的研究对化学科学发展的重大贡献。
- ✓ 100年来，用化学合成和分离手段得到的新物质的数量急剧增加，这说明了什么？
- ✓ 选择诺贝尔化学奖中与生物大分子结构研究有关的一项工作，阐述其研究价值。
- ✓ 为什么说新物质的绿色合成与物质结构研究关系密切？
- ✓ 你认为物质结构的研究在方法论上有哪些重大的意义？

综合评价

1. 自1803年道尔顿提出原子假说以来，人类对原子结构的研究不断深入，通过实验事实不断完善原子结构理论。下列关于原子结构的说法中，正确的是（ ）

- A. 所有原子都含有质子、中子和电子三种基本构成微粒
- B. 所有原子中的质子、中子和电子三种基本构成微粒的个数都是相等的
- C. 原子核对电子的吸引作用的实质是原子核中的质子对核外电子的吸引
- D. 原子中的质子、中子和电子三种基本构成微粒不可能再进一步分成更小的微粒

2. 我国科学家成功合成的3 mm长的管状定向碳纳米管，长度居世界之首。这种碳纤维具有强度高、刚度（抵抗变形的能力）大、密度小（只有钢的四分之一）、熔点高、化学稳定性好的特点，因而被称为“超级纤维”。下列关于这种碳纤维的说法中，不正确的是（ ）

- A. 组成元素是碳
- B. 结构与石墨不同
- C. 是制造飞机的理想材料
- D. 是一种高分子化合物

3. “飞秒（ 10^{-15} s）化学”使运用激光光谱技术观测化学反应时分子中原子的运动成为可能，你认为利用该技术不能观察到的是（ ）

- A. 原子中原子核的内部结构
- B. 化学反应中原子的运动
- C. 化学反应中生成物分子的形成
- D. 化学反应中反应物分子的分解

4. 用原子结构示意图表示原子，其依据是（ ）

- A. 道尔顿原子模型
- B. 汤姆生原子模型
- C. 卢瑟福原子模型
- D. 玻尔原子模型

5. 目前，人们能够合成自然界中不存在的物质，人们能不能制造出自然界中不存在的元素？请查阅资料说明。

6. “大爆炸”理论指出：200亿年以前，宇宙中所有物质都包含在一个密度无限大、温度无限高的原始核中。由于某种原因它发生爆炸，首先产生了中子、质子和电子，随后就产生了元素。据此推测，在元素周期表中最先产生的元素是哪一种？并说明理由。

7. “物质结构大师”鲍林出于对化学研究的热爱和对化学的执着追求，成功地创立了现代化学结构理论。请查阅这方面的资料，写一篇读后感。

原子结构与 元素性质

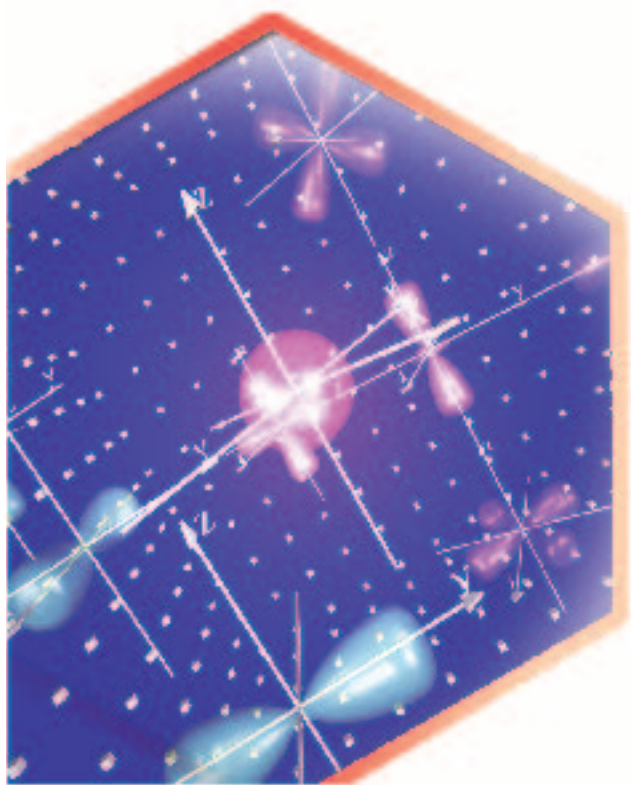
专题

2

原子核外电子的运动

元素性质的递变规律

随着人类对物质结构与性质关系认识的不断深入，科学家发现物质的性质与其结构之间存在着密切的关系。物质的元素组成相同，微粒的结合方式不同，物质的性质往往也不同。为了认识物质的结构与性质的关系，化学家从构成物质的基本微粒“原子”入手，采用多种方法揭示了原子结构的特征和原子核外电子的运动规律，分析了元素性质的递变规律，开启了对物质微观结构与性质关系的研究之门。



第一单元 原子核外电子的运动

化学反应的能量一般不足以引起原子核的变化，因此化学家对原子结构的研究主要集中在原子核外电子的行为上，即原子核外电子的运动状态与变化规律。与日常接触的事物大不一样，电子很小、运动速度很快，我们不能利用研究宏观物体运动的方法对其进行研究。那么科学家又是如何认识和研究核外电子的呢？



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能举例说明原子结构模型发展演变的历程，基于实验证据建构和优化模型；能用轨道和能级概念描述核外电子的运动状态；能举例说明原子核外电子排布的构造原理，能用电子排布式、轨道表示式表征1~36号元素基态原子的核外电子排布。



人类对原子结构的认识



温故知新

1. 原子是由哪些微粒构成的？
2. 构成原子的各种微粒是否带有电荷？为什么原子呈电中性？
3. 构成原子的各种微粒在数量上有什么规律？这些微粒的体积和质量有什么特点？

原子的内部世界充满着无穷的奥秘，吸引了无数的科学家去探索。19世纪，英国科学家道尔顿（J. Dalton，1766—1844）提出了近代原子论，认为原子有质量，不可分割，但该理论无法解释很多事实。19世纪末，英国物理学家汤姆生（J. J. Thomson，1856—1940）发现了电子，提出电子普遍存在于原子中。自20世纪初以来，科学家在实验基础上，提出了多种原子结构模型，并不断加以优化。

1911年，英国物理学家卢瑟福（E. Rutherford, 1871—1937）根据 α 粒子散射实验，修正了汤姆生的“葡萄干面包式”原子结构模型，提出了原子结构的有核模型。卢瑟福认为原子的质量主要集中于原子核上，电子在原子核外空间做高速运动。由于卢瑟福对原子结构研究的杰出贡献，人们称他为“原子之父”。

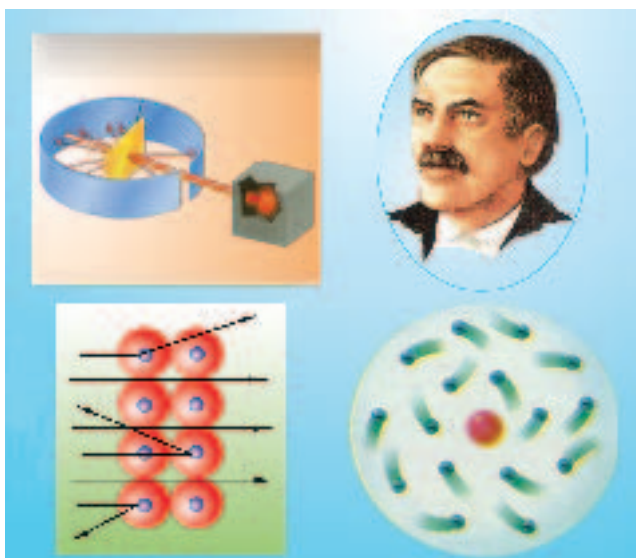


图 2-1 卢瑟福的 α 粒子散射实验

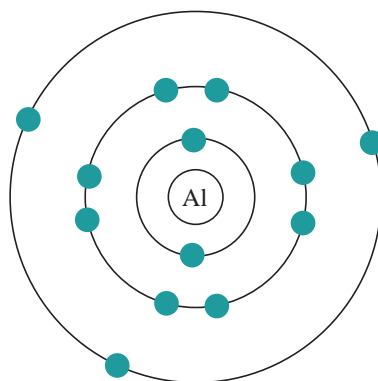


图 2-2 玻尔的原子结构模型

1913年，丹麦物理学家玻尔（N. Bohr, 1885—1962）研究了氢原子的光谱后，根据量子力学的观点，大胆突破传统思想的束缚，提出了新的原子结构模型（图2-2）：（1）原子核外电子在一系列稳定的轨道上运动，这些轨道称为原子轨道。核外电子在原子轨道上运动时，既不放出能量，也不吸收能量。（2）不同的原子轨道具有不同的能量，原子轨道的能量变化是不连续的。（3）原子核外电子可以在能量不同的轨道上发生跃迁。玻尔的这一原子结构模型在当时引起了科学界的高度重视。

玻尔认为，原子轨道的能量变化是不连续的，即量子化的。当电子吸收了能量（如光能、热能等）后，就会从能量较低的轨道跃迁到能量较高的轨道上。处于能量较高轨道的电子不稳定，会回到能量较低的轨道上，当电子从能量较高的轨道回到能量较低的轨道时，就会发射出光子，发出光的波长取决于两个轨道的能量之差。

拓展视野

氢原子光谱与原子结构模型

氢原子是最简单的原子。若在真空放电管中充入少量氢气，通过高压放电，能发出不同波长的光，利用三棱镜可观察到不连续的线状光谱。

1885年，瑞士的一位中学教师巴尔末（J. J. Balmer）在研究氢原子的可见光谱谱线时发现，氢原子的可见光谱谱线的波长符合一定规律，他将其归纳为一个数学公式。然而，当时谁也无法解释氢原子光谱谱线的特征。

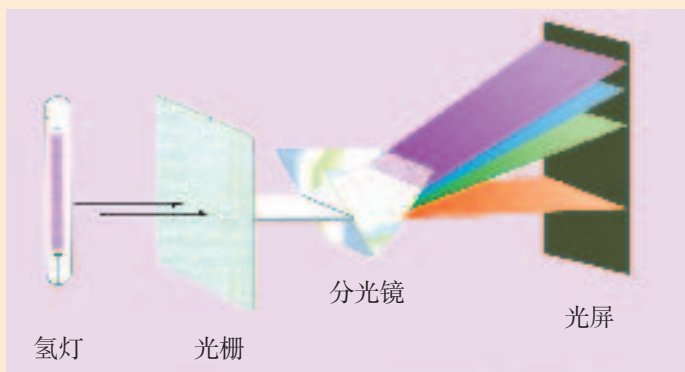


图 2-3 氢原子光谱的形成



图 2-4 玻尔

汤姆生和卢瑟福的学生——玻尔分析了巴尔末的研究。他认为，巴尔末能用数学公式表示出氢原子光谱谱线波长的规律，说明氢原子光谱的产生必有它的结构原因。受普朗克量子论和爱因斯坦的光子学说的启发，玻尔吸收了卢瑟福的原子有核模型的合理成分，于1913年提出了新的原子结构假说，较好地解释了氢原子线状光谱的特征，因此获得了1922年的诺贝尔物理学奖。

然而，玻尔原子结构模型也存在着很大的局限性，如该模型无法解释氢原子线状光谱的精细结构，更无法解释多电子原子的光谱。玻尔原子结构假说很快就被后来建立的量子力学有关理论所取代。



交流讨论

电子的体积和质量非常小，运动速度却快得惊人，并且不停地运动着。由于电子具有这样的特性，其运动不遵循宏观物体所具有的运动规律，因此不能用处理宏观物体的办法来描述电子的运动。那么，应该如何描述原子核外电子的运动状态呢？

科学家采用统计方法来描述电子在原子核外某一区域出现的机会。电子在原子核外空间出现的机会是有规律的。如氢原子的核外电子，当处于能量最低状态时（简称基态），电子主要在原子核周围的球形区域内运动。运动区域距离核近，电子出现的机会大；运动区域距离核远，电子出现的机会小（图2-5）。

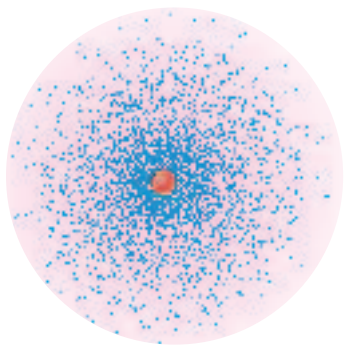


图 2-5 处于能量最低状态的氢原子的电子云示意图

人们用统计图示的方法来形象地描绘电子在原子核外空间出现机会的大小。用小点代表电子在核外空间区域出现的机会，小点的疏密与电子在该区域内出现的机会大小成正比。用小点的疏密来描述电子在原子核外空间出现的机会大小所得到的图形叫做电子云（electron cloud）。

基于实验证据建构和优化模型

学科提炼



科学家根据实验事实，经过分析和推理，提出原子结构模型；再根据新的实验事实对提出的原子结构模型进行修正，进而提出新的原子结构模型。依据一系列的实验事实，科学家对模型不断进行优化，直至形成更符合原型特点的模型。

经过近一个世纪的探索，科学家已经揭开了原子结构的面纱，但尚未完全阐明核外电子运动的能量和化学反应的关系，现有的理论还需要不断修正和完善。

原子核外电子的运动特征

我们已经知道，不同元素的原子所含有的电子数是不同的。例如，碳原子核外有6个电子。那么在含有多个电子的原子中，这些电子在原子核外的运动状态是否相同呢？各个电子具有的能量是否一样呢？



温故知新

请回忆原子序数与原子结构的关系，并在下表中填入与原子序数对应的原子的元素符号、原子结构示意图。

原子序数	元素符号	原子结构示意图
8		
11		
13		
18		

在含有多个核外电子的原子中，电子的能量往往是不同的。人们根据电子能量差异和主要运动区域的不同，认为原子核外电子处于不同的电子层（electron shell）上。习惯上人们用英文字母 n 表示电子层。原子中由内向外的电子层数 n 可依次取1、2、3、4、5等正整数，对应的电子层符号分别为K、L、M、N、O等。

实验和量子力学研究表明，处于同一电子层的原子核外电子，可以在不同类型的原子轨道^①（atomic orbital）上运动，其能量也不相同，故可将同一电子层进一步划分为不同的能级。轨道的类型不同，能量不同，形状也不同。人们常用小写的英文字母s、p、d、f分别表示不同形状的轨道。

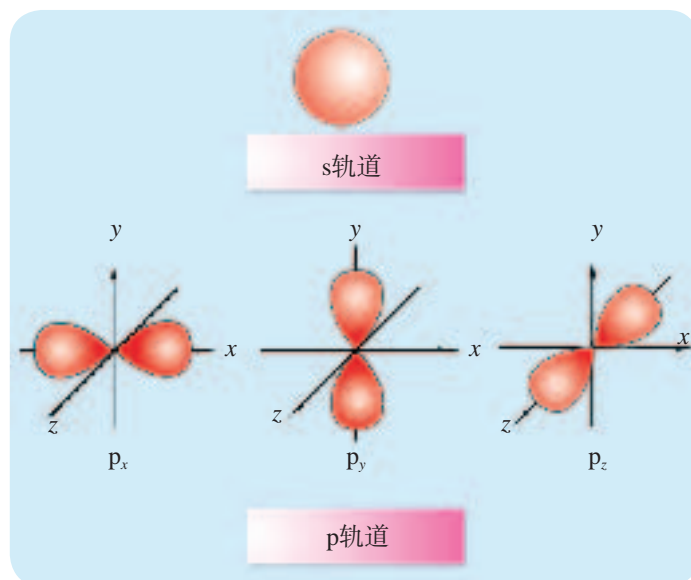


图 2-6 s轨道和p轨道的示意图

^① 这里所说的原子轨道与宏观物体的运动轨迹不同，也不同于玻尔提出的原子轨道，它是指量子力学描述电子在原子核外空间运动的主要区域。

 方法导引

原子轨道的形状和空间伸展方向

s轨道呈球形，p轨道呈纺锤形，d轨道和f轨道的形状更为复杂。原子轨道的形状是将这个能级上的电子在核外出现概率 $P=90\%$ 的空间圈出来所得的电子云轮廓图。

形状相同的原子轨道在原子核外空间还有不同的伸展方向。s轨道是球形对称的，所以s轨道只有1个轨道；p轨道在空间有x、y、z 3个伸展方向，所以p轨道包括 p_x 、 p_y 、 p_z 3个轨道。d轨道有5个伸展方向（5个轨道），f轨道有7个伸展方向（7个轨道）。

为了表明原子核外电子所处的轨道，人们将表示电子层的 n 和表示原子轨道形状的s、p、d、f结合起来表示原子轨道，如1s、2s、2p（ $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ）、3d等。各电子层包含的原子轨道数目和可容纳的电子数如表2-1所示。

表 2-1 各电子层包含的原子轨道数目和可容纳的电子数

电子层	原子轨道类型	原子轨道数目	可容纳的电子数
1	1s	1	2
2	2s、2p	4	8
3	3s、3p、3d	9	18
4	4s、4p、4d、4f	16	32
n	—	n^2	$2n^2$

经过科学家的深入研究，发现原子轨道能量的高低存在如下规律：

- (1) 处于相同电子层的原子轨道能量的高低： $ns < np < nd < nf$ 。
- (2) 形状相同的原子轨道能量的高低： $1s < 2s < 3s < 4s \cdots$
- (3) 电子层和形状均相同的原子轨道的能量相等，如 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 轨道的能量相等。



学以致用

1. 比较下列多电子原子的原子轨道的能量高低。

(1) 1s、3d _____

(2) 3s、3p、3d _____

(3) 2p、3p、4p _____

2. 将下列多电子原子的原子轨道按轨道能量由高到低的顺序排列。

1s、4p、2s、3s、5f、4s。

原子核外电子还存在一种称为“自旋”的运动。原子核外电子的自旋可以有两种不同的状态，通常人们用向上的箭头“↑”和向下的箭头“↓”来表示这两种不同的自旋状态。当然，“电子自旋”并非真像地球绕轴自转一样，它只是代表电子的两种不同状态。

原子核外电子的排布

原子核外电子运动状态的描述涉及电子层、原子轨道和电子自旋。为了确定原子核外电子所处的原子轨道，人们需要讨论原子核外电子排布。科学家经过研究发现，电子是按一定顺序填充的，填满一个能级之后再填下一个能级，这种规律称为**构造原理**。原子核外电子的运动（也称原子核外电子的排布）遵循构造原理的三大内容：能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。

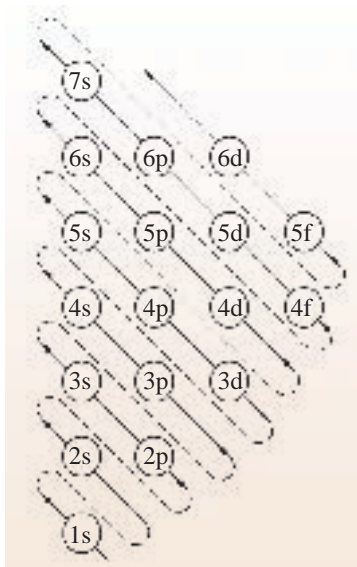


图 2-7 原子核外电子排布的轨道能量顺序

学科提炼



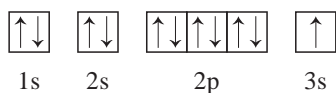
原子核外电子排布的构造原理

1. 原子核外电子先占据能量低的轨道，然后依次进入能量较高的轨道（图2-7），这样使整个原子处于能量最低的状态，从而满足能量最低原理。
2. 每个原子轨道最多容纳两个自旋状态不同的电子，称为泡利不相容原理。
3. 原子核外电子在能量相同的各个轨道上排布时，电子尽可能分占在不同的原子轨道上，且自旋状态相同，这样整个原子的能量最低，这个规则称为洪特规则。

根据原子核外电子排布的原则，我们可以用电子排布式和轨道表示式表示原子的核外电子排布。为了避免电子排布式书写过繁，可以把内层电子已达到稀有气体结构的部分写成“原子实”，以稀有气体的元素符号外加方括号表示。例如，基态钠原子的电子排布式^①可以表示为



钠原子的轨道表示式^②可以表示为



在化学反应中，一般是原子的外围电子（对于主族元素的原子而言，外围电子就是最外层电子）发生变化。所以，描述原子核外电子排布时，也可以仅写出原子的外围电子排布式。1~36号元素的原子外围电子排布式如图2-8所示。

H 1s ¹																	He 1s ²
Li 2s ¹	Be 2s ²											B 2s ² 2p ¹	C 2s ² 2p ²	N 2s ² 2p ³	O 2s ² 2p ⁴	F 2s ² 2p ⁵	Ne 2s ² 2p ⁶
Na 3s ¹	Mg 3s ²											Al 3s ² 3p ¹	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3s ² 3p ⁶
K 4s ¹	Ca 4s ²	Sc 3d ¹ 4s ²	Ti 3d ² 4s ²	V 3d ³ 4s ²	Cr 3d ⁵ 4s ¹	Mn 3d ⁵ 4s ²	Fe 3d ⁶ 4s ²	Co 3d ⁷ 4s ²	Ni 3d ⁸ 4s ²	Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn 3d ¹⁰ 4s ²	Ga 4s ² 4p ¹	Ge 4s ² 4p ²	As 4s ² 4p ³	Se 4s ² 4p ⁴	Br 4s ² 4p ⁵	Kr 4s ² 4p ⁶

图 2-8 1~36号元素的原子外围电子排布

① 如不特别说明，原子的电子排布式和轨道表示式都是表示基态原子的电子排布。

② 原子轨道表示式中“□”表示一个原子轨道。



学以致用

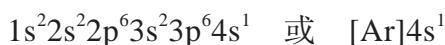
1. 根据原子核外电子的排布原则，你认为氟原子核外的9个电子应该排布在哪些轨道上？

2. 试根据原子核外电子排布所遵循的规律分析下列各元素原子的核外电子排布情况，按照原子结构示意图、电子排布式和轨道表示式的书写规则，将下列表格填写完整。

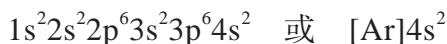
原子	原子结构示意图	电子排布式	轨道表示式
氮(N)			
镁(Mg)			
溴(Br)			

3. 与同学讨论第4周期元素铬(原子序数为24)原子和铁(原子序数为26)原子的电子排布式，将你写的电子排布式与图2-8中给出的原子外围电子排布式进行比较。

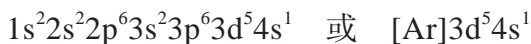
第4周期的19号元素钾的原子核外共有19个电子。根据光谱实验的结果，钾原子的最外层电子处于4s轨道而不是3d轨道，钾原子的电子排布式为



同样，20号元素钙原子的最外层两个电子也处于4s轨道，钙原子的电子排布式为



根据实验测定，24号元素铬原子的电子排布式为



批判性思维

请回答下列问题，并予以合理解释。

(1) 为什么铬原子的核外电子排布式是 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ ，而不是 $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ ？

(2) 铜原子的核外电子排布有两种可能： $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ 和 $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$ 。哪一种合理的？

多电子原子的原子轨道的能量高低顺序，是概括了大量实验事实后总结出的一般规律，适用于绝大多数原子的核外电子排布。然而，第5、6、7周期的某些元素的原子核外电子排布的实验测定结果，并不符合图2-7所示的原子核外电子排布的轨道能量顺序。因此，原子的核外电子排布，要以实验测定的结果为准。

交流讨论



夜幕降临，我们会看到五光十色的霓虹灯将城市的夜景装扮得分外美丽；盛大节日时，我们常能观赏到五彩斑斓的焰火将都市的夜空点缀得绚丽夺目。此时你是否想过，这番美景是如何产生的？为什么会产生各种颜色的光？



图 2-9 原子发射光谱仪

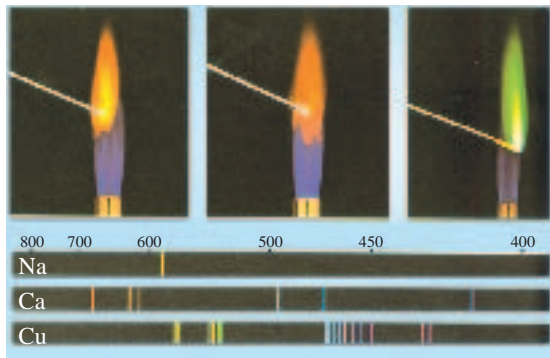


图 2-10 几种金属元素的焰色与发射光谱

在通常情况下，原子核外电子的排布总是使整个原子处于能量最低的状态。当处于能量最低状态的原子吸收能量后，电子从能量较低的轨道跃迁到能量较高的轨道上，如从 $1s$ 跃迁到 $2s$ 、 $3p$ ……相反，电子从能量较高的轨道跃迁到能量较低的轨道时，将释放出能量。我们在日常生活中看到的霓虹灯光、激光、焰火等，都与原子核外电子跃迁释放能量有关。



拓展视野

原子光谱分析原理

当原子中的电子从能量较高的轨道跃迁到能量较低的轨道时，放出光子，将发出的光通过棱镜就得到原子发射光谱。将特定波长范围的光通过某种物质的蒸气，原子中的电子吸收光子，从能量较低的轨道跃迁到能量较高的轨道上，然后将透过光通过棱镜，就得到原子吸收光谱。不同元素的原子中电子发生跃迁时吸收或放出的光是不同的，可以用光谱仪摄取各种元素的原子的发射光谱或吸收光谱。

在现代化学中，人们可通过原子发射光谱或吸收光谱来检测元素，称为光谱分析。历史上许多元素是通过原子光谱分析发现的，如稀有气体氦（其拉丁文的原意是“太阳元素”）就是1868年分析太阳光谱时发现的。

理解应用

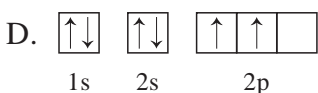
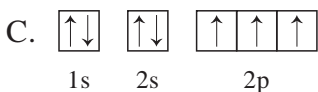
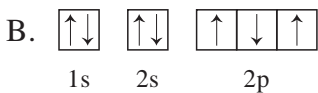
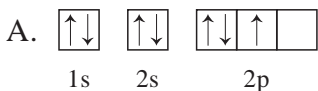
1. 下列各组多电子原子的原子轨道能量高低比较中, 不正确的是 ()

- A. $2s < 2p$ B. $3p_x < 3p_y$ C. $3s < 3d$ D. $4s > 3p$

2. 第4周期元素的原子中, 未成对电子数最多可达 ()

- A. 4个 B. 5个 C. 6个 D. 7个

3. 下列轨道表示式能表示基态氮原子的核外电子排布的是 ()



4. 下列各原子或离子的电子排布式, 不正确的是 ()

- A. $K^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ B. $F : 1s^2 2s^2 2p^5$
 C. $S^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ D. $Ar : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

5. 下列粒子中, 电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 的是 ()

- A. Na^+ B. Mg^{2+} C. Cl^- D. Br^-

6. 某基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, 下列说法中不正确的是 ()

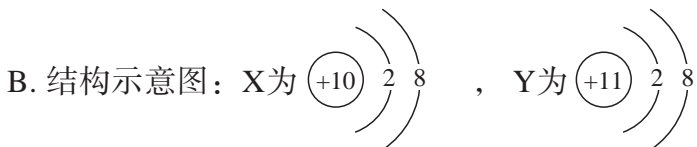
- A. 该元素基态原子中共有25个电子
 B. 该元素原子核外有4个电子层
 C. 该元素原子最外层共有2个电子
 D. 该元素原子M电子层共有8个电子

7. 某基态原子的第4电子层有3个电子, 则第3电子层的电子数有 ()

- A. 2个 B. 8个 C. 10个 D. 18个

8. 下列选项中, X、Y肯定属于同族元素且性质相似的是 ()

A. 原子核外电子排布式: X为 $1s^2 2s^2$, Y为 $1s^2$



- C. X原子基态时2p轨道上有1个未成对电子, Y原子基态时3p轨道上也有1个未成对电子
 D. X原子基态时2p轨道上有一对成对电子, Y原子基态时3p轨道上也有一对成对电子

9. 写出下列原子的轨道表示式。

(1) O _____

(2) Al _____

(3) P _____

(4) C _____

10. 按示例填写下表。

微粒符号	原子序数	电子排布式	外围电子排布式
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^2$
Ca^{2+}			—
S^{2-}			—
Zn			
Fe^{2+}			

11. 若某元素原子核外有4个电子层，最外层有1个电子。请写出满足上述条件的该元素的元素符号。

第二单元 元素性质的递变规律

元素的主要化学性质由原子核外电子排布及价电子数目决定，因此原子核外电子排布的周期性变化导致元素的金属性和非金属性、元素的主要化合价、原子半径以及元素的第一电离能、电负性等呈现周期性变化。

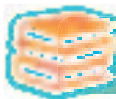


目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能从电子排布的角度解释元素周期表的分区、周期和族的划分，解释主族元素第一电离能、电负性变化的一般规律；能利用电负性判断周期表中元素性质递变规律，推断化学键的类型；初步形成不同事物之间存在内在联系的观点。

原子核外电子排布的周期性



温故知新

原子核外电子排布的周期性变化导致元素性质的周期性变化。你能根据原子核外电子排布的周期性变化规律，尝试对第3周期的元素进行归纳吗？请填写下表。

主族	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
原子核外价电子排布							
最高正化合价							
最低负化合价							
化合价的变化规律							
金属性和非金属性的变化规律							
原子半径的变化规律							

除第1周期外，每隔一定数目的元素，元素原子的最外层电子数重复出现从1逐渐增加到8的周期性变化。分析元素周期表中元素原子的外围电子排布，可以发现：第2、3周期从左到右，元素原子的外围电子排布呈现从 ns^1 到 ns^2np^6 的变化；第4周期从左到右，元素原子的外围电子排布从 $4s^1$ 经过 $3d^{1-10}4s^{1-2}$ 逐渐过渡到 $4s^24p^6$ ；第5周期元素原子的外围电子排布也有与第4周期元素相似的变化规律。

因此，核外电子排布的周期性变化规律也可以表示为：每隔一定数目的元素，元素原子的外围电子排布重复出现从 ns^1 到 ns^2np^6 的周期性变化。

根据元素原子的外围电子排布的特征，可将元素周期表分成五个区域：s区、p区、d区、ds区和f区，如图2-11所示。

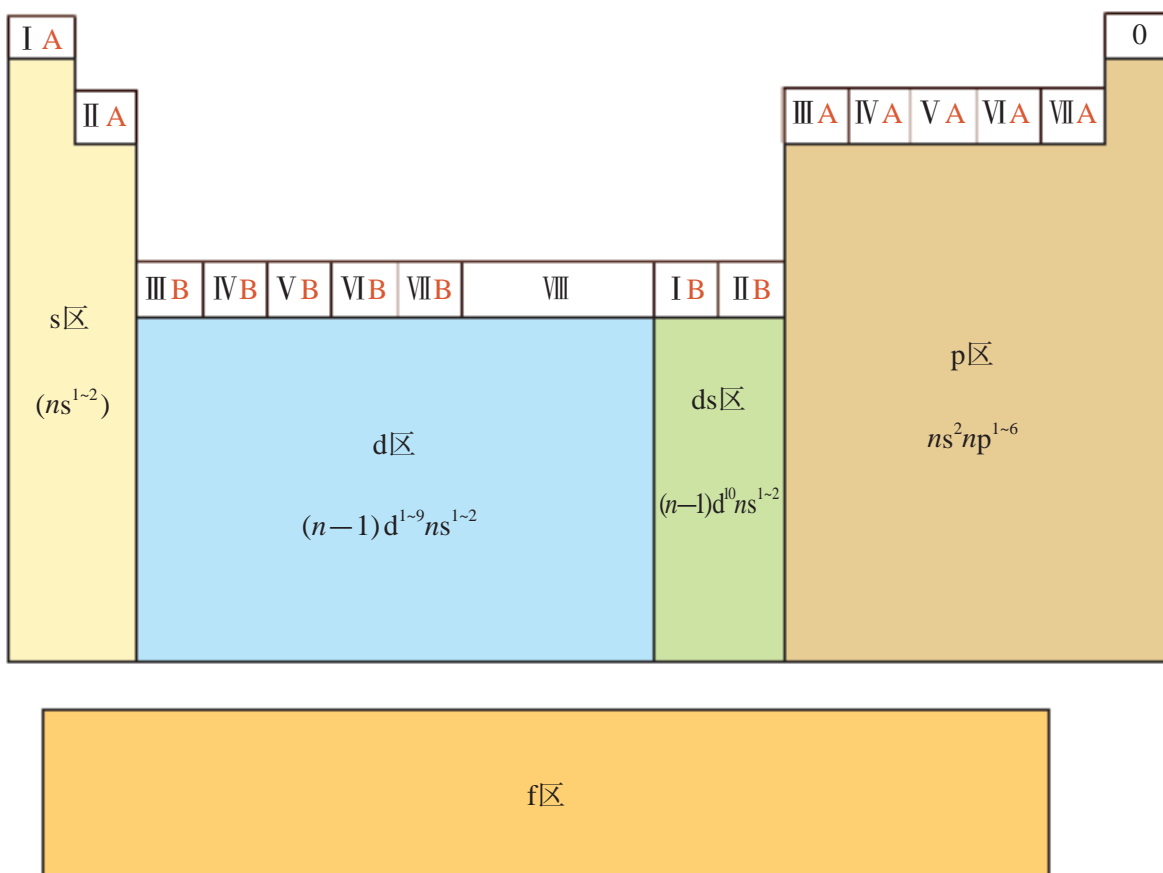
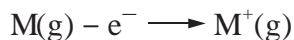


图 2-11 元素周期表中区的划分

从图2-11中可以看出，s区包含 I A、II A 两族元素，除氢元素外，其余都是较活泼的金属元素。p区包含 III A~VII A 族以及 0 族元素，除氢元素外，所有的非金属元素都在 p 区。d 区包含 III B~VII B 族、VIII 族，ds 区包含 I B 和 II B 族，d 区、ds 区全是金属元素。镧系和锕系元素属于 f 区。

元素第一电离能的周期性变化

某元素的气态原子失去一个电子形成+1价气态阳离子所需要的最低能量，叫做该元素的第一电离能（first ionization energy），用符号 I_1 表示。



用第一电离能可以衡量元素的气态原子失去一个电子的难易程度。第一电离能数值越小，原子越容易失去一个电子；第一电离能数值越大，原子越难失去一个电子。图2-12是1~36号元素的第一电离能数值的变化曲线。

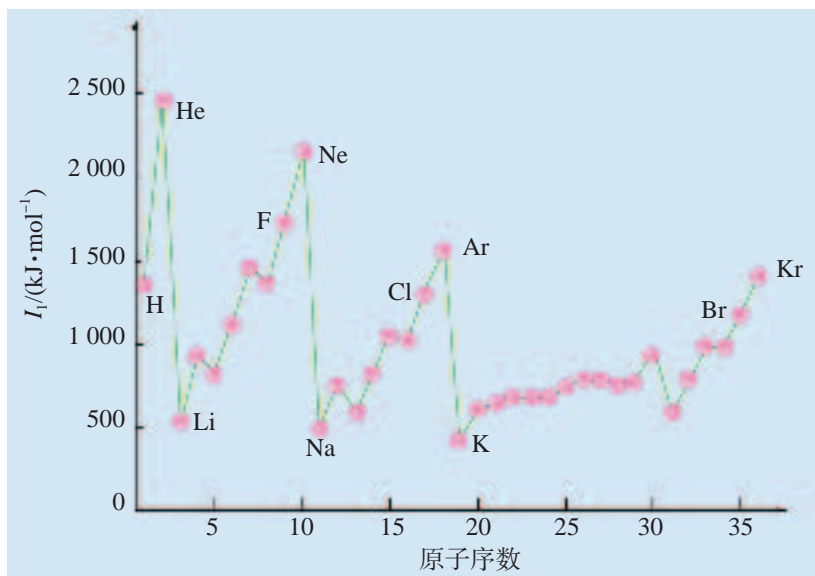


图 2-12 1~36号元素的第一电离能



学以致用

1. 根据1~36号元素第一电离能的相对大小，总结元素的第一电离能的变化规律。

(1) 请以第2、3周期元素为例，总结同周期元素第一电离能的变化规律。

(2) 请以碱金属元素、卤族元素为例，总结同主族元素第一电离能的变化规律。

2. 观察图2-13中第3周期各元素第一电离能的大小，可以发现镁的第一电离能比铝大，磷的第一电离能比硫大。从核外电子排布的规律来看，可能是什么原因？

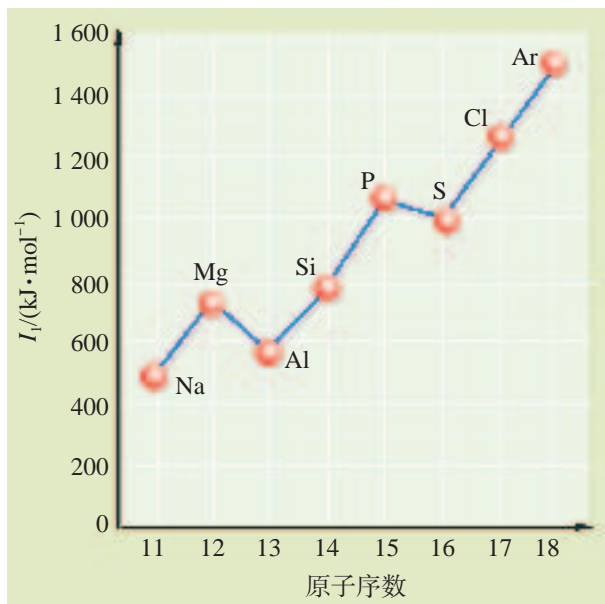


图 2-13 第3周期元素的第一电离能与原子序数的关系

一般来说，同主族元素的原子最外层电子数相同，随着核电荷数的增大，电子层数逐渐增多，原子半径逐渐增大，失电子能力逐渐增强，第一电离能逐渐减小。同一周期的主族元素具有相同的电子层数，随着核电荷数的递增，最外层电子数增加，原子半径逐渐减小，失电子能力逐渐减弱，第一电离能呈现增大的趋势。因此，对于同周期元素来说，碱金属的第一电离能最小，而稀有气体的第一电离能最大。

元素的第一电离能大小还与其原子的核外电子排布（特别是外围电子排布）有关。通常情况下，当原子核外电子排布在能量相等的轨道上形成全空（ p^0 、 d^0 、 f^0 ）、半充满（ p^3 、 d^5 、 f^7 ）和全充满（ p^6 、 d^{10} 、 f^{14} ）结构时，原子的能量较低，该元素具有较大的第一电离能。例如，Mg的外围电子排布为 $3s^2$ ，s轨道处于全充满状态，P的外围电子排布为 $3s^23p^3$ ，p轨道处于半充满状态，因此Mg、P的第一电离能相对较高。

科学史话

第一个稀有气体化合物的发现

1962年，英国化学家巴特列（N. Bartlett）在研究铂和氟的反应时，发现生成了一种深红色固体。经X射线分析和其他实验证明，此化合物由阳离子 O_2^+ 和阴离子 PtF_6^- 结合而成，化学式为 O_2PtF_6 。由此，巴特列联想到氧分子的第一电离能（ $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$ ）为 $1175.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与氙（Xe）的第一电

离能 $1\ 170\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 非常接近，这表明氙也可能被 PtF_6 氧化发生类似的化学反应。于是他仿照合成 O_2PtF_6 的方法，使氙和六氟化铂蒸气在室温下直接反应，立即生成了橙黄色固体，实验分析其化学式为 XePtF_6 。这就是人工合成的第一个稀有气体化合物，是化学史上一次重大突破，巴特列为开拓稀有气体化学作出了历史性的贡献。

+1价气态离子失去1个电子，形成+2价气态离子所需要的最低能量称为该元素的第二电离能，用 I_2 表示。+2价气态离子再失去1个电子，形成+3价气态离子所需要的最低能量称为该元素的第三电离能，用 I_3 表示。钠和镁的第一、二、三电离能如表2-2所示。

表 2-2 钠、镁元素的第一、二、三电离能

元素	$I_1/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$I_2/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$I_3/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Na	496	4 562	6 912
Mg	738	1 451	7 733



批判性思维

分析表2-2中的数据，请试着解释：为什么钠元素的原子容易形成 Na^+ ，而不易形成 Na^{2+} ，镁元素的原子易形成 Mg^{2+} ，而不易形成 Mg^{3+} ？

元素电负性的周期性变化



温故知新

钠原子与氯原子结合生成的氯化钠是离子化合物，而氢原子与氯原子结合生成的氯化氢是共价化合物，这是为什么？

我们知道，化合物中相邻原子都是通过化学键结合在一起的。一般情况下，活泼非金属元素与活泼金属元素以离子键结合形成离子化合物，非金属元素之间以共价键结合形成共价化合物。成键原子之间是形成离子键还是形成共价键，主要取决于成键原子吸引电子能力的差异。

为了比较元素的原子在化合物中吸引电子能力的大小，美国化学家鲍林（L. C. Pauling，1901—1994）于1932年首先提出了用**电负性**（electronegativity）来衡量元素在化合物中吸引电子的能力。他指定氟的电负性为4.0，并以此为标准确定其他元素的电负性（如图2-14）。

I A							III A	IV A	V A	VI A	VII A
H 1.1 2.1						B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Li 1.0	Be 1.5					Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
Na 0.9	Mg 1.2					Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
K 0.8	Ca 1.0					In 1.7	Sa 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	
Rb 0.8	Sr 1.0					Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Cs 0.7	Ba 0.9										

图 2-14 主族元素的电负性

学以致用

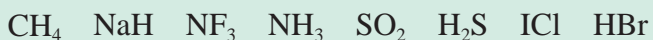


1. 元素电负性数值的大小可用于衡量元素的金属性、非金属性的强弱。一般认为，电负性大于1.8的元素为非金属元素，电负性小于1.8的元素为金属元素。

请在图2-14中找出电负性最大和电负性最小的元素，并总结元素电负性的周期性变化规律。

2. 电负性数值的大小能够衡量元素在化合物中吸引电子能力的大小。电负性数值小的元素在化合物中吸引电子的能力弱，元素的化合价为正值；电负性数值大的元素在化合物中吸引电子的能力强，元素的化合价为负值。

请指出下列化合物中化合价为正值的元素。



3. 两种成键元素的电负性差值，可用于判断两种元素的原子间形成化学键的类型。

请查阅有关元素的电负性数值，计算下列两种成键元素间电负性的差值：Na—F、C—H、N—H。

一般认为两种成键元素的电负性差值大于1.7，它们之间通常形成离子键；如果两种成键元素的电负性差值小于1.7，它们之间通常形成共价键。例如，Na元素和F元素的电负性差值是3.1，它们之间通过离子键形成NaF；而C元素和H元素的电负性差值是0.4，它们之间通过共价键形成CH₄。



批判性思维

电负性与原子所处的具体的化学环境紧密相关。有机化合物CH₃I和CF₃I发生水解时的主要反应分别是： $\text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HI}$ 和 $\text{CF}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{HIO}$ 。从电负性的角度分析，为什么CF₃I水解的产物不是HI？请与同学交流你的想法。

电负性是判断元素金属性和非金属性强弱的重要参数之一。分析主族元素的电负性变化规律可以发现：同一周期，主族元素的电负性从左到右依次增大，表明其吸引电子的能力逐渐增强，金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强；同一主族，元素的电负性从上到下呈现减小的趋势，表明其吸引电子的能力逐渐减弱，金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱。



学以致用

1. 比较下列大小或强弱，并从原子结构角度解释。

(1) 原子半径：Mg_____Al，O_____S。

(2) 第一电离能：Mg_____Al，O_____S。

(3) 电负性：Mg_____Al，O_____S。

(4) 金属性：Mg_____Al。非金属性：O_____S。

2. 元素原子核外电子排布的周期性变化决定了元素性质的

周期性变化，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，请你查阅第3周期及ⅠA族和ⅦA族元素的原子半径、第一电离能、电负性数据，分析这些数据之间的关系，并与同学分享你的体会。

元素周期律是人们对原子结构和元素性质的长期研究中总结出来的科学规律，它对人们认识原子结构与元素性质的关系具有指导意义，也为人们寻找新材料提供了科学的途径。例如，在ⅠA族可以找到制造光电材料的元素，在ⅢA、ⅣA、ⅤA族可以找到制造优良的半导体材料的元素。



拓展视野

“对角线”规则

“对角线”规则又称斜线关系，指元素周期表中某一元素及其化合物的性质与它左上方或右下方的另一元素及其化合物的性质相类似，这种现象称为“对角线”规则。在第2、3周期中，具有典型“对角线”规则的元素有三对：锂与镁，铍与铝，硼与硅。有人从元素的电负性值相近解释“对角线”规则：锂1.0、镁1.2；铍1.5、铝1.5；硼2.0、硅1.8。

“对角线”规则的表现，举例如下：

锂和镁的相似性：① 在氧气中燃烧生成氧化物，而其他碱金属则易生成过氧化物、超氧化物；② 能直接与氮作用，生成氮化物 Li_3N 、 Mg_3N_2 ，而其他碱金属不与氮直接反应；③ 氟化物、碳酸盐、磷酸盐都难溶于水，而其他碱金属的相应盐易溶于水等。

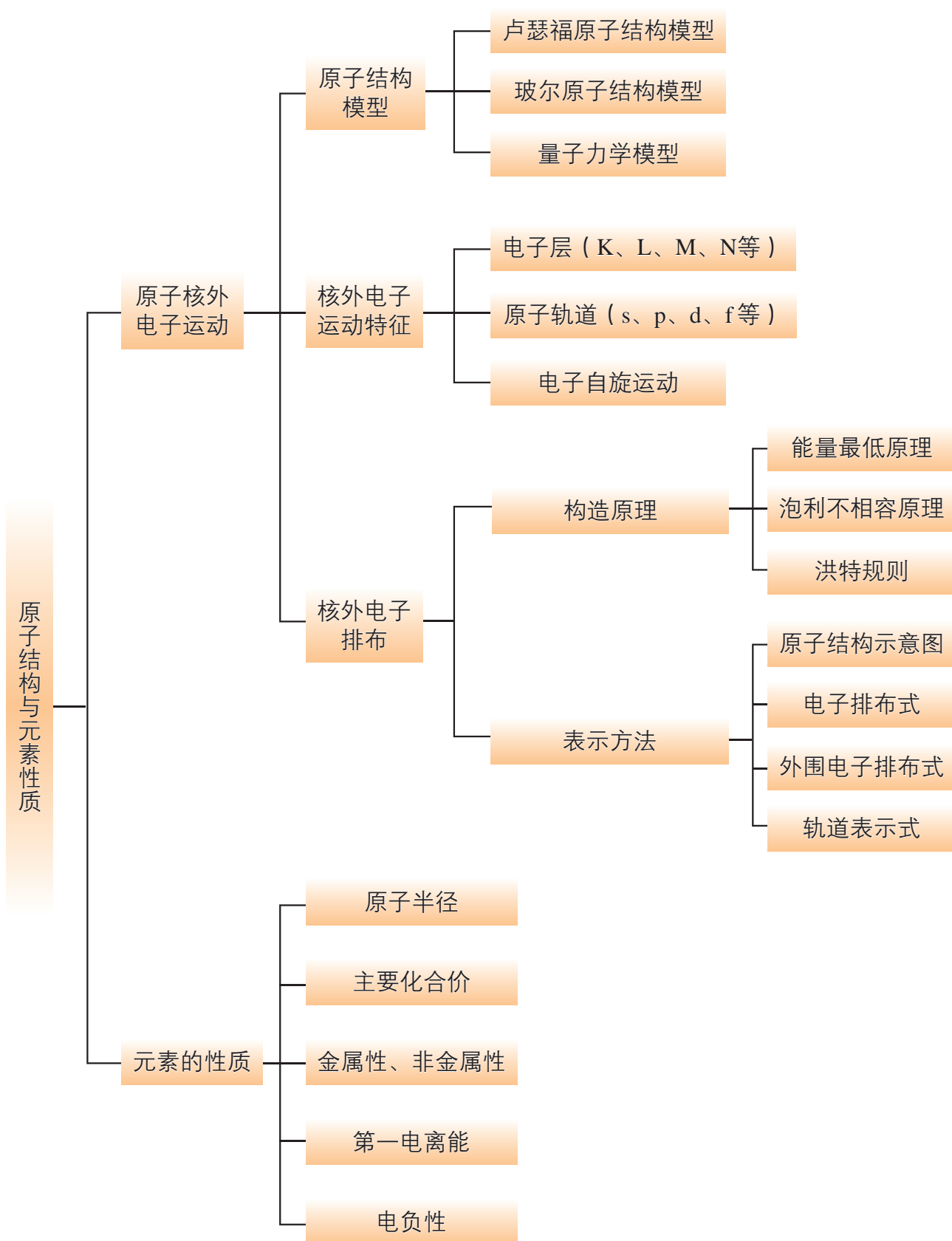
铍和铝的相似性：① 单质在冷的浓硝酸中钝化；② 氧化物、氢氧化物都有两性；③ 氯化物都是共价化合物，易汽化，能升华，能溶于有机溶剂等。

硼和硅的相似性：① 硼和硅的密度分别为 $2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $2.336 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，两者相近；② 硼和硅的简单气态氢化物都能直接被氧气氧化。③ 最高价氧化物的水化物都是弱酸等。

理解应用

- 下列有关微粒性质的排列顺序中，不正确的是()
 - 原子半径： $\text{Na} > \text{S} > \text{O}$
 - 热稳定性： $\text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{O}$
 - 离子半径： $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$
 - 第一电离能： $\text{O} < \text{F} < \text{Ne}$
- 已知短周期元素的离子 ${}_a\text{A}^{2+}$ 、 ${}_b\text{B}^+$ 、 ${}_c\text{C}^{3-}$ 、 ${}_d\text{D}^-$ 都具有相同的电子层结构，则下列叙述中正确的是()
 - 原子半径： $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$
 - 原子序数： $d > c > b > a$
 - 离子半径： $\text{C}^{3-} > \text{D}^- > \text{B}^+ > \text{A}^{2+}$
 - 元素的电负性： $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$
- 具有下列电子构型的元素中，第一电离能最小的是()
 - $2s^22p^3$
 - $2s^22p^4$
 - $2s^22p^5$
 - $2s^22p^6$
- 从下列描述中，可推断出主族元素X、Y的化学性质一定相似的是()
 - 原子核外电子排布式为 $1s^2$ 的X原子与原子核外电子排布式为 $1s^22s^2$ 的Y原子
 - 原子核外M层上有5个电子的X原子与原子核外N层上有5个电子的Y原子
 - 2p轨道上有一个未成对电子的X原子与3p轨道上只有一个未成对电子的Y原子
 - 最外层都只有一个电子的X、Y原子
- 在下列空格中，填上适当的元素符号。
 - 在第3周期中，第一电离能最小的元素是_____，第一电离能最大的元素是_____。
 - 在元素周期表中，电负性最大的元素是_____，电负性最小的元素是_____。
 - 在第4周期元素中，原子的4p轨道半充满的是_____，3d轨道半充满的是_____，4s轨道半充满的是_____，外围电子中s电子数与d电子数相同的是_____。
- 试用原子结构的知识解释下列实验事实。
 - 在第2周期元素中，氮的第一电离能最大。
 - 磷的第一电离能比硫的第一电离能大。
 - 在化学反应中，镁原子通常失去两个电子，形成镁离子(Mg^{2+})。
 - KF是离子化合物，HF是共价化合物。
- A、B、C、D四种短周期元素，A元素原子的外围电子排布式为 $2s^22p^2$ ；B元素与A元素位于同一周期，其原子的原子核外有三个未成对电子；C元素位于第2周期，电负性仅次于氟；D元素在短周期元素中第一电离能最小。
 - A、B、C、D四种元素分别是_____。
 - B的单质的电子式是_____。
 - A、B、C、D四种元素电负性由大到小的顺序是_____。
 - B、C两种元素简单气态氢化物的热稳定性大小的顺序是_____。

建构整合





回顾与总结

 请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

- ✓ 从科学研究方法视角考虑，原子结构模型的演变说明了什么？
- ✓ 如何描述原子核外电子的运动状态？s轨道和p轨道是什么形状的？
- ✓ 原子核外电子的排布遵循哪些规律？
- ✓ 你能写出1~36号元素原子的电子排布式吗？
- ✓ 你能写出1~18号元素原子的轨道表示式吗？
- ✓ 你能根据原子核外电子排布的周期性变化，解释元素的主要化合价、原子半径和金属性的递变规律吗？
- ✓ 什么叫元素的第一电离能？随着原子序数的增加，元素的第一电离能有哪些变化规律？
- ✓ 何为电负性？同一周期、同一主族元素的电负性是如何变化的？
- ✓ 元素的电负性可以解释哪些现象？

专题

3

微粒间作用力 与物质性质

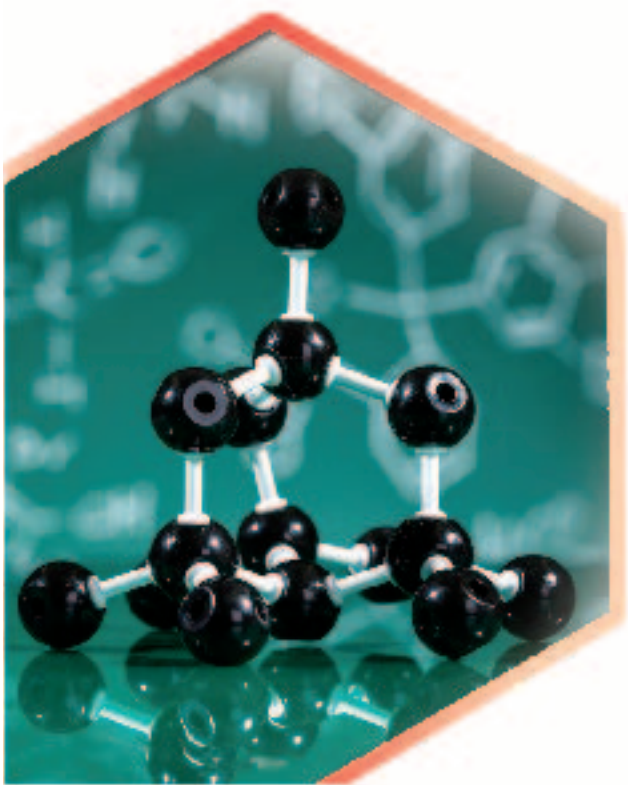
金属键 金属晶体

离子键 离子晶体

共价键 共价晶体

分子间作用力 分子晶体

自然界中天然存在和人工合成的物质有上亿种，而这些物质的组成元素仅有110多种，究竟是什么原因使得物质千变万化，性质不尽相同呢？我们已经知道，构成单质或化合物的原子与原子之间或离子与离子之间存在着强烈的相互作用力——化学键，这些微粒又是如何构成晶体的呢？这些作用力又是如何影响物质性质的呢？让我们一起探索微粒间作用力与物质性质之间的奥秘。



第一单元 金属键 金属晶体

在人们已知的110多种元素中，金属元素约占80%。金属是人类文明进程中作用最大、使用时间最长的物质。在常温下，金属单质有许多共同的物理性质，如具有金属光泽，能导电、传热，具有一定的延展性等，金属的这些共性都是由金属晶体中的化学键和金属原子的堆积方式所决定的。

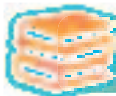


目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能描述金属晶体中金属键的成键特征，能用金属键理论解释金属的典型性质；能借助模型说明常见金属晶体中晶胞的构成；能举例说明合金的优越性能。

金属键与金属特性



温故知新

1. 非金属原子之间可通过共价键结合形成单质或共价化合物，活泼金属与活泼非金属原子之间可通过离子键结合形成离子化合物。那么金属单质中金属原子间是采取怎样的方式结合的呢？
2. 你能根据图3-1中金属的用途和日常生活经验归纳出金属的物理性质吗？你知道由金属原子堆积而成的金属为什么具有这些物理性质吗？



图 3-1 金属的应用

除汞等少数金属外，大多数金属单质具有较高的熔点，说明金属晶体中存在着强烈的相互作用。金属具有导电性，是因为金属晶体中存在着能够自由移动的电子。

通常情况下，金属原子的部分或全部外围电子受原子核的束缚比较弱。在金属晶体内部，它们可以从原子上“脱落”下来，形成自由移动的电子。金属原子失去部分或全部外围电子形成的金属离子与自由电子之间存在着强烈的相互作用，化学上把这种金属离子与自由电子之间强烈的相互作用称为**金属键**（metallic bond）。

运用金属键理论能够较好地解释金属的一些物理性质。

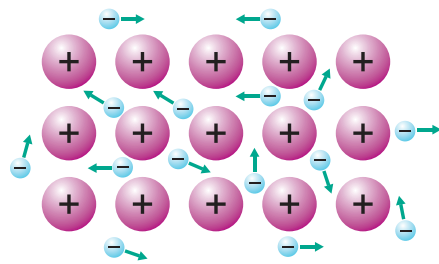


图 3-2 金属晶体中的金属键示意图

通常情况下，金属内部自由电子的运动不具有固定的方向性（图3-2）。但在外电场作用下，自由电子在金属内部会发生定向运动，从而形成电流（图3-3），所以金属具有导电性（electrical conductivity）。

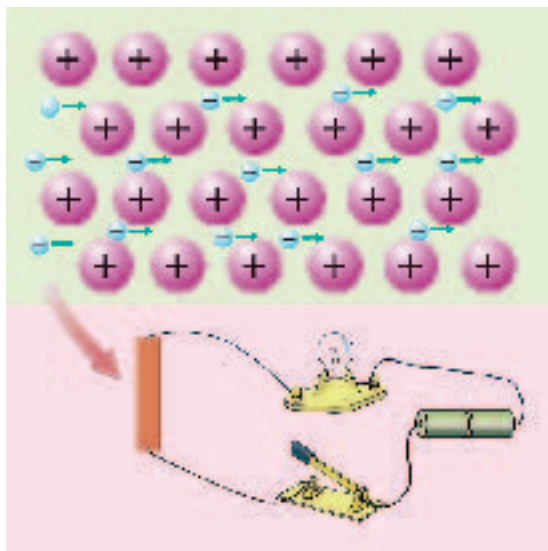


图 3-3 金属导电性示意图

当金属某一部分受热时，该区域里自由电子的能量增加，运动速率增大，自由电子与金属离子（或金属原子）的碰撞频率增加，自由电子把能量传给金属离子（或金属原子）。金属的导热性（thermal conductivity）就是通过自由电子的运动把能量从温度高的区域传到温度低的区域，从而使整块金属达到同样的温度。

金属键没有方向性，当金属受到外力作用时，金属原子之间发生相对滑动（图3-4），各层金属原子之间仍然保持金属键的作用。因此，在一定强度的外力作用下，金属可以发生形变，表现出良好的延展性（ductility）。

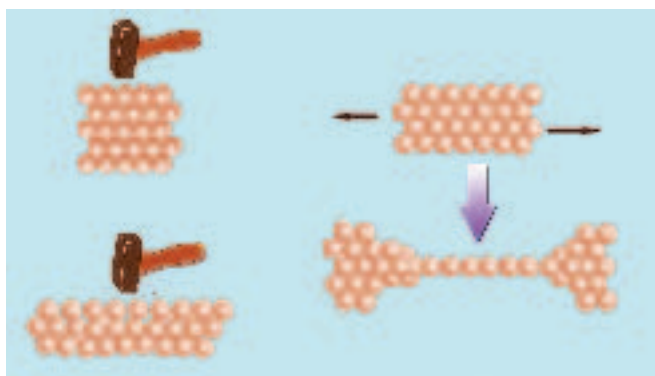


图 3-4 金属延展性示意图



交流讨论

我们知道，有的金属软如蜡，有的金属硬如钢；有的金属熔点低（如汞的熔点为 $-38.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、铯的熔点为 $28.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），有的金属熔点高（如钨的熔点达 $3\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上）。金属的这些性质与金属键的强弱密切相关。金属键的强弱可以用金属的原子化热来衡量。金属的原子化热是指 1 mol 金属固体完全气化成相互远离的气态原子时吸收的能量。

根据表3-1的数据，请总结影响金属键的因素。

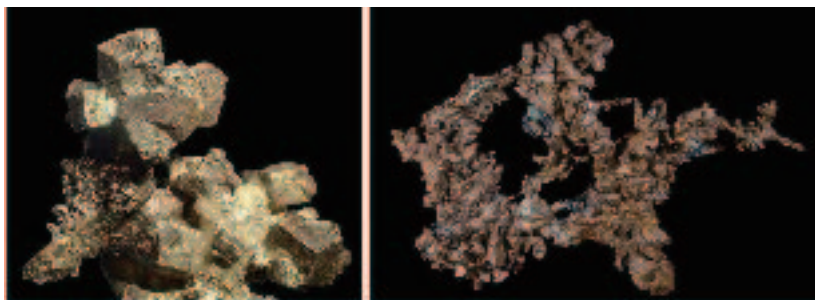
表 3-1 部分金属的原子半径、原子化热和熔点

金属	Na	Mg	Al	Cr
原子外围电子排布	$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3d^54s^1$
原子半径/pm	186	160	143.1	124.9
原子化热/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	108.4	146.4	326.4	397.5
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	97.5	650	660	1 900

金属的硬度和熔、沸点等物理性质与金属键的强弱有关。影响金属键强弱的主要因素有金属元素的原子半径、单位体积内自由电子的数目等。一般而言，金属元素的原子半径越小、单位体积内自由电子的数目越多，金属键越强，金属晶体的硬度越大，熔、沸点越高。如金属锂中的金属键比金属钠中的金属键强，与金属钠相比，金属锂的熔点较高，硬度较大。

金属晶体

自然界中许多固态物质都是晶体，它们有规则的几何外形，如晶莹的雪花、玲珑剔透的石英、棱角分明的食盐固体和许多矿石。通常条件下，大多数金属单质也是晶体。



金属银晶体

金属铜晶体

图 3-5 自然界中的银晶体、铜晶体

科学史话

人类对晶体结构的认识

古人很早就注意到一些物质具有规则的几何外形，我国古代《演繁录》一书中曾写道：“盐成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱。”“方印”是指食盐的几何外形。古希腊人认为透明的石英是由过冷的冰形成的，因而称之为“crystalos”，其原意是“洁净的冰”，英文crystal（晶体）即源于此。

17世纪，物理学家惠更斯（C. Huygens, 1629—1695）收藏了大量的矿石，他惊叹于矿石规则的几何外形，提出其成因是构成晶体的微粒有序排列的猜想。

X射线发现后，人类对晶体内部结构的认识才获得了重大突破。起初，科学家试图用人工狭缝做X射线的光栅，让其产生衍射，结果失败了。劳厄（M. Laue, 1879—1960）分析并总结了失败的原因，独辟蹊径，认为利用晶体作为立体光栅可以获得衍射图。1912年，清晰的X射线衍射图被拍摄到。根据衍射图显示的信息，科学家便能推知晶体内部的微观结构。

在金属晶体（metallic crystal）中，金属原子如同半径相等的小球一样，彼此相切、紧密堆积成晶体。金属晶体中金属原子的紧密堆积是有一定规律的。和其他类型的晶体一样，金属晶体也是由能够反映晶体结构特征的基本重复单位——**晶胞**（unit cell）在空间连续重复延伸而形成的。因此，研究晶体的结构只需重点研究其晶胞的结构。

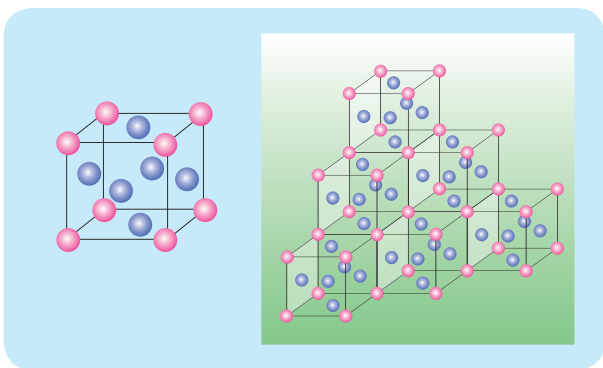


图 3-6 晶胞堆积成晶体



图 3-7 砖堆砌成墙

如果金属原子在平面上（二维空间）紧密放置，可有两种排列方式，如图3-8所示。

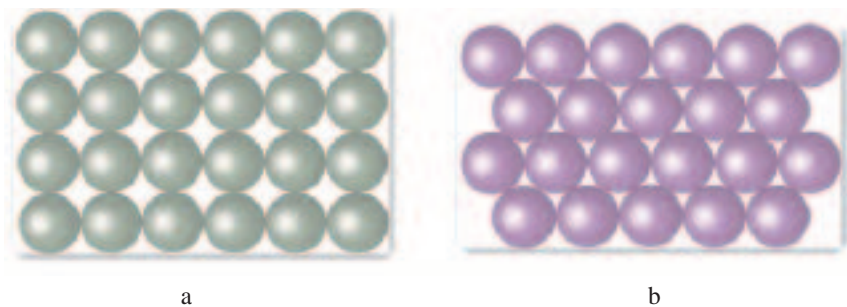


图 3-8 金属原子在平面内的两种排列方式

从图3-8中可以看出，b的排列比a紧密，b称为密置层，a称为非密置层。a、b是金属晶体中金属原子常见的两种排列方式。

拓展视野

金属晶体的堆积方式

金属晶体是金属原子在三维空间按一定的规律堆积而成的。将图3-8中的密置层和非密置层按一定的方式在三维空间中堆积，就得到了金属晶体的4种基本堆积方式：简单立方、体心立方、面心立方和六方。

金属钋（Po）属于简单立方堆积；钠、钾、铬、钼、钨等属于体心立方堆积；金、银、铜、铅等属于面心立方堆积；镁、锌、钛属于六方堆积。其中，三种金属晶体的晶胞如图3-9所示。

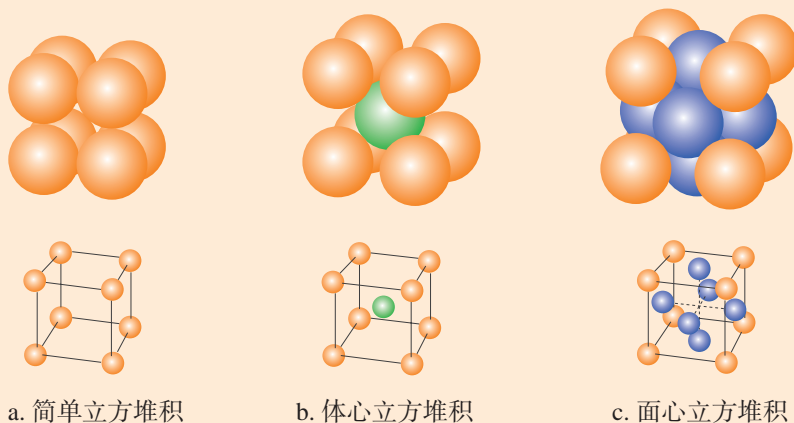


图 3-9 三种金属晶体的晶胞
(图中不同颜色的小球都代表同一种金属原子)

在晶胞中，处在立方体顶点的金属原子为8个晶胞共享，处于立方体棱上的金属原子为4个晶胞共享，处于立方体面上的金属原子为2个晶胞共享，处于立方体体心的金属原子完全属于该晶胞。

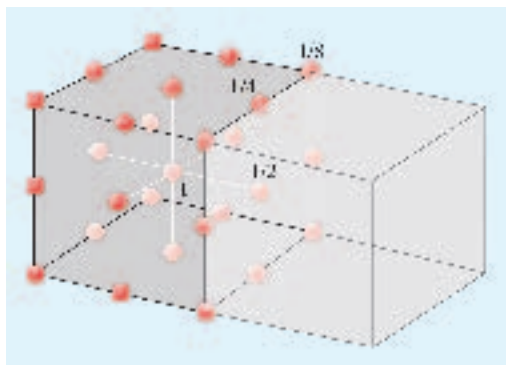


图 3-10 晶胞所含有的原子数目

学以致用



图3-11是金属晶体的体心立方晶胞切面示意图。分析可知，该晶胞中含有8个位于顶点的金属原子及1个位于体心的金属原子，晶胞中的金属原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

请参考上述分析方法，结合图3-9分析金属晶体中属于1个面心立方晶胞的金属原子的数目。



图 3-11 体心立方晶胞切面示意图

金属材料在人类的生产、生活中有着重要的应用。但人们使用更多的是一种金属与另一种或几种金属（或非金属）的融合体——合金（alloy），而不是纯金属。与单组分金属相比，合金的某些性能更优越。

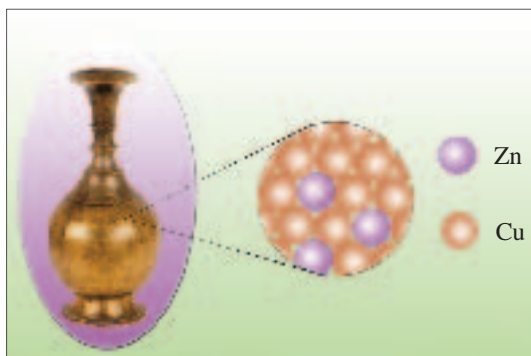


图 3-12 黄铜合金制品

我们的祖先很早就掌握了合金的制造和加工技术。在科学技术日新月异的今天，各种功能合金更是层出不穷，如防腐性能优异的不锈钢、储氢材料 LaNi_5 合金、形状记忆合金、高强度的锰钢、高磁性的硅钢、航空材料钛合金等。

 拓展视野

金属的光泽

铁块、镁条、铜片具有我们常说的金属光泽，但铁粉、镁粉、铜粉分别为黑色、灰白色和红色粉末，没有金属光泽。这是为什么呢？

金属中的自由电子容易吸收可见光的能量跃迁到较高能级，在返回原能级时以光的形式放出能量。铁、镁能吸收各种波长的可见光，吸收后又把它们几乎全部反射出去，所以呈钢灰色或银白色光泽。金属对某种波长的光吸收程度较大，该金属就呈现与其对应的某种颜色。如金属铜容易吸收绿色光，即呈现出对应的紫红色。

金属粉末往往没有金属光泽，这是因为在粉末状时，金属的晶面分布在各个方向，非常杂乱，晶格排列也不规则，吸收可见光后辐射不出去，所以失去光泽。

 理解应用

1. 下列叙述中正确的是（ ）
 - A. 金属键有饱和性和方向性
 - B. 金属键强度大，所以金属的熔点都很高
 - C. 金属内部的自由电子为许多金属原子所“共有”
 - D. 金属中的金属离子相互碰撞能传递能量，因此金属具有导热性
2. 金属键的实质是（ ）
 - A. 自由电子与金属阳离子之间强烈的相互作用
 - B. 金属原子与金属原子之间强烈的相互作用
 - C. 金属阳离子与阴离子的吸引力
 - D. 自由电子与金属原子之间强烈的相互作用
3. 请用金属键理论解释：为什么金属具有导电性、导热性和延展性？
4. 试解释碱金属单质K、Na、Li熔点不同的原因。

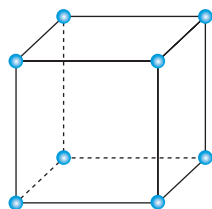
5. 金属钾、铜的部分结构和性质的数据如下表所示。

金属	K	Cu
原子外围电子排布	$4s^1$	$3d^{10}4s^1$
原子半径/pm	255	128
原子化热/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	90.0	339.3
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	63.4	1 083

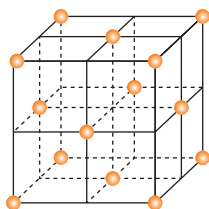
(1) 请比较钾、铜金属键的强弱。

(2) 影响金属晶体熔点的主要因素是_____。

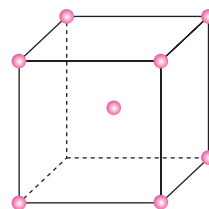
6. 图a、b、c分别代表金属晶体中金属原子的简单立方堆积、面心立方堆积和体心立方堆积这三种晶胞的结构。



图a



图b

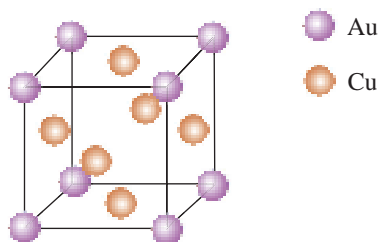


图c

(1) a、b、c三种晶胞内金属原子数目之比为_____。

(2) 三种堆积方式的实质是金属阳离子的堆积方式，那么自由电子有无确切的堆积方式？_____（填“有”或“无”）。

(3) 一种铜、金合金晶体具有立方最密堆积的结构（见下图），在晶胞中Cu原子处于面心，Au原子处于顶点位置，则该合金中Cu原子与Au原子的数量之比为_____。



7. 查阅相关资料，了解合金在日常生活、工业生产、科技和军事方面的应用。

第二单元 离子键 离子晶体

大多数活泼金属的氯化物和一些盐类在熔融状态下能够导电，说明这些化合物中存在着带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子，这些阴、阳离子结合形成离子化合物。



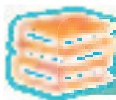
目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能结合实例描述离子键的成键特征及其本质，能解释和预测同类型离子化合物的某些性质；能描述常见类型的离子化合物的晶体结构；能运用模型和有关理论解释不同类型离子化合物的晶胞构成。



离子键的形成



温故知新

1. 钠原子与氯原子是如何结合形成氯化钠的？你能用电子式表示氯化钠的形成过程吗？
2. 根据元素金属性和非金属性的差异，你知道哪些原子之间能形成离子键吗？

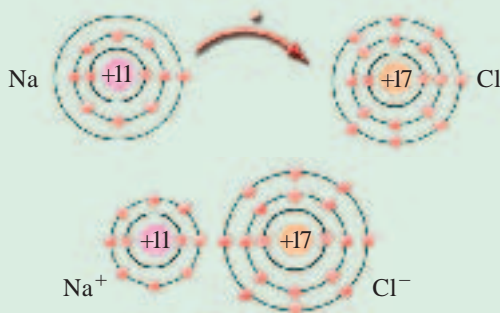


图 3-13 氯化钠中离子键的形成示意图

在氯化钠中，阴、阳离子之间的静电引力使阴、阳离子相互吸引，阴离子的核外电子与阳离子的核外电子之间、阴离子的原子核与阳离子的原子核之间的静电斥力使阴、阳离子相互排斥。当阴、阳离子之间的静电引力和静电斥力达到平衡时，阴、阳离子保持一定的平衡核间距，形成稳定的离子键（ionic bond），整个体系达到能量最低状态。

方法导引

离子化合物中的化学键

有的离子化合物中只含有离子键，如MgO、NaF、MgCl₂等；有的离子化合物中既含有离子键又含有共价键，如NaOH等。它们可以通过如右的电子式来表示其中的化学键。

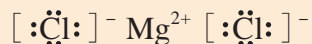


图 3-14 几种离子化合物的电子式

通常情况下，阴、阳离子可以看成是球形对称的。阴、阳离子的电荷分布也是球形对称的，它们在空间各个方向上的静电作用相同，所以在各个方向上都可以与带相反电荷的离子发生静电作用，且在静电作用能达到的范围内，只要空间条件允许，一个离子可以同时吸引多个带相反电荷的离子。因此，离子键没有方向性和饱和性。

离子晶体

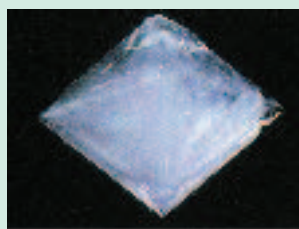
由阴、阳离子按一定方式有规则地排列形成的晶体称为**离子晶体**（ionic crystal）。如NaCl、MgO等都属于离子晶体。

在常温、常压下，简单的阴、阳离子形成的离子化合物大多数以晶体的形式存在。通过学习有关离子键和离子晶体的知识，你知道构成离子晶体的微粒是什么吗？离子晶体中微粒间的作用是什么？

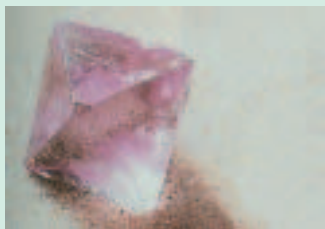
交流讨论



BaSO₄



KAl(SO₄)₂·12H₂O



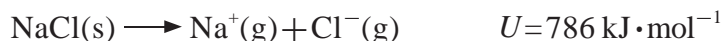
CaF₂



CuSO₄·5H₂O

图 3-15 一些离子晶体

由简单的阴、阳离子通过离子键相结合形成的离子晶体，一般具有一定的硬度和较高的熔点（表3-2）。离子晶体中阴、阳离子间相互作用力的大小可用晶格能（lattice energy）来衡量。晶格能（符号为 U ）是指拆开1 mol离子晶体使之形成气态阴离子和气态阳离子时所吸收的能量。例如



晶格能越大，表明离子晶体中的离子键越牢固。一般而言，晶格能越大，离子晶体的熔点越高、硬度越大。如在表3-2的三种AB型离子化合物中，MgO的晶格能为 $3791 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熔点高达 $2852 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，是一种优良的耐高温材料。



交流讨论

根据晶格能的大小可以解释和预测离子化合物的某些物理性质。请根据表3-2中的有关信息，分析影响晶格能的因素，并讨论离子晶体的晶格能与其熔点等物理性质的关系。

表 3-2 晶格能与离子化合物的物理性质

离子化合物	NaBr	NaCl	MgO
离子电荷数	1	1	2
核间距/pm	298	282	210
晶格能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	747	786	3791
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	747	801	2852
摩氏硬度 ^①	<2.5	2.5	6.5

离子晶体有多种晶体结构类型，其中氯化钠型和氯化铯型是两种常见的离子晶体结构类型。

在氯化钠晶体中， Na^+ 或 Cl^- 周围各排列着6个带有相反电荷的离子，即每个 Na^+ 周围有6个 Cl^- ，每个 Cl^- 周围有6个 Na^+ ；每个NaCl晶胞中含有4个 Na^+ 和4个 Cl^- 。

常见的氯化钠型离子晶体还有KCl、NaBr、CaO、MgO等。

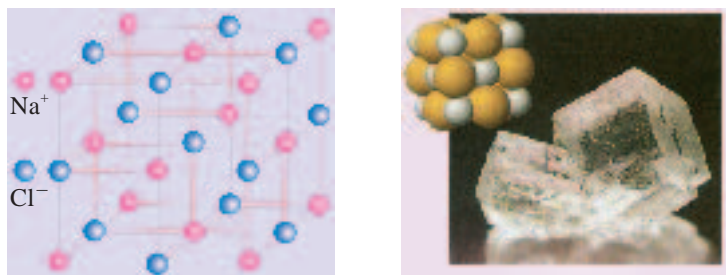


图 3-16 氯化钠晶体的结构示意图

① 摩氏硬度：1822年奥地利矿物学家F. Mohs建立的固体硬度的标度。分为10级，金刚石的摩氏硬度为10，硬度最大。

学以致用



CsCl、CsBr、CsI、 NH_4Cl 等晶体都属于氯化铯型离子晶体。氯化铯晶胞的结构如图3-17所示。

1. 每个CsCl晶胞中含有几个 Cs^+ 和几个 Cl^- ?
2. CsCl晶胞中，每个离子周围带相反电荷离子的数目各是多少?
3. NaCl、CsCl都是AB型离子化合物，其中一种离子周围紧邻的带相反电荷的离子数目却不同。你认为造成这一差异的可能原因是什么?

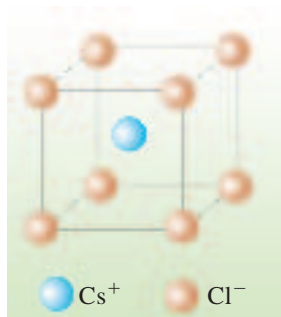


图 3-17 CsCl晶胞结构示意图

在NaCl晶体中，每个 Na^+ 的周围有6个 Cl^- ，而在CsCl晶体中，每个 Cs^+ 的周围有8个 Cl^- 。两者的数目之所以不同，主要在于离子半径的差异。 Cs^+ 的半径要大于 Na^+ ，因而可以吸引更多的 Cl^- 。可见，离子晶体中不同离子周围异性离子数目的多少主要取决于阴、阳离子的相对大小。

拓展视野

硫酸铵晶体的结构

一直以来，人们认为铵盐晶体中铵根离子和酸根离子间是通过离子键结合的。但科学家通过X射线衍射实验发现，1个 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶胞中含有4个 SO_4^{2-} 和8个 NH_4^+ ，如图3-18所示。实验测得，图中“ $\text{H}\cdots\text{O}$ ”原子间的距离为199 pm，小于H与O的范德华半径之和272 pm，大于H—O共价键的键长96 pm，说明二者之间的作用力大小在范德华力和共价键之间，且N—H与 $\text{H}\cdots\text{O}$ 之间的角度为 156° ，也符合形成氢键的条件。由此，可以判断 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 之间形成的是氢键（ $\text{N—H}\cdots\text{O}$ ）。

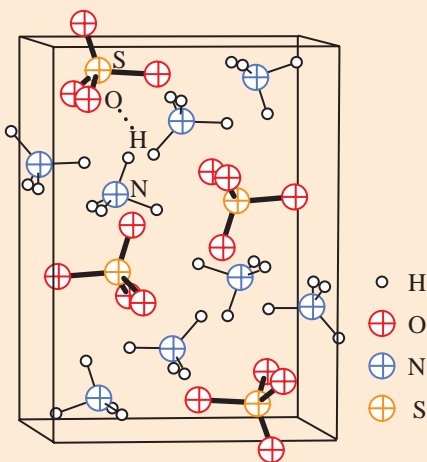


图 3-18 硫酸铵晶体的结构

理解应用

1. 下列各组数值是相应元素的原子序数，其中所表示的原子间能以离子键结合成稳定化合物的是 ()

- A. 1与6 B. 2与8 C. 9与11 D. 8与14

2. 下列关于化学键的叙述中，正确的是 ()

- A. 离子化合物中可能含共价键
B. 共价化合物中可能含离子键
C. 离子化合物中只含离子键
D. 离子化合物中一定含金属阳离子

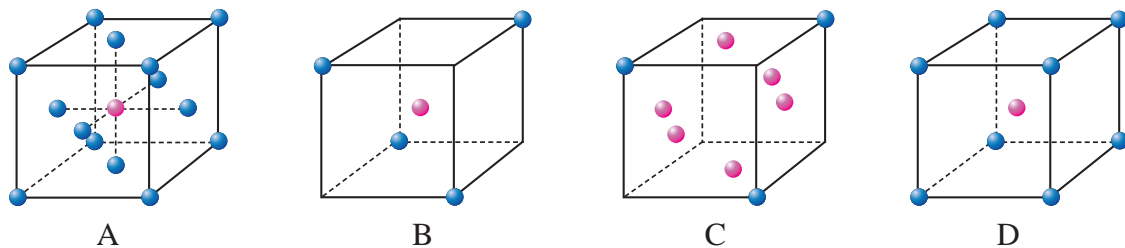
3. 具有下列外围电子排布式的基态原子中，能形成 AB_2 型离子化合物的是 ()

- A. $2s^2 2p^2$ 与 $2s^2 2p^4$
B. $3s^2 3p^4$ 与 $2s^2 2p^4$
C. $3s^2$ 与 $2s^2 2p^5$
D. $3s^2$ 与 $3s^2 3p^1$

4. 萤石 (CaF_2) 晶体中每个 Ca^{2+} 被8个 F^- 所包围，则每个 F^- 周围最近距离的 Ca^{2+} 数目为 ()

- A. 2 B. 4 C. 6 D. 8

5. 下列为离子晶体空间结构示意图，图中●为阳离子，●为阴离子。以M代表阳离子，N代表阴离子，化学式为 MN_2 的晶体结构为 ()



6. 用电子式表示下列离子化合物。

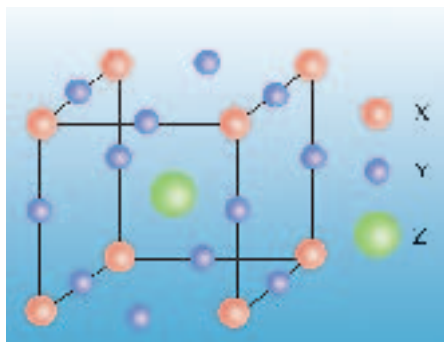
(1) $NaOH$ _____

(2) $CaCl_2$ _____

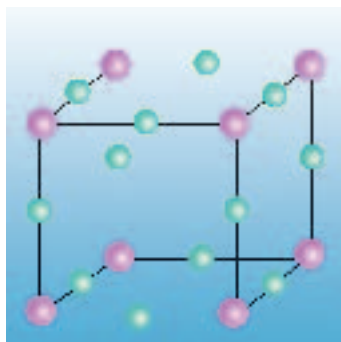
(3) Na_2O _____

7. 离子化合物 $NaCl$ 、 KCl 和 $RbCl$ 的熔点由高到低的顺序是_____。

8. 下图所示为某离子化合物的晶胞结构示意图，X、Y、Z表示该晶胞中三种不同的微粒，该化合物的化学式可表示为_____。



第8题图



第9题图

9. 某离子化合物 A_3B 的晶胞结构示意图如上图所示。晶胞中与一个B相紧邻的A有_____个，与一个A相紧邻的B有_____个。

10. (1) CaC_2 晶体的晶胞结构与NaCl晶体的相似(如图1所示)，但 CaC_2 晶体中哑铃形 C_2^{2-} 的存在，使晶胞沿一个方向拉长。 CaC_2 晶体中1个 Ca^{2+} 周围距离最近的 C_2^{2-} 数目为_____。

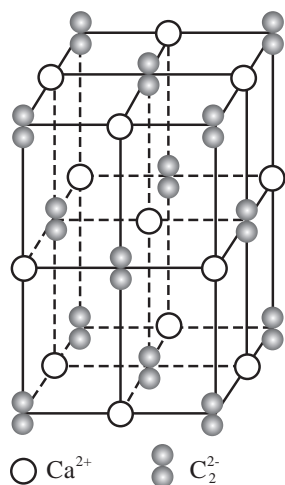
CaC₂晶体

图1

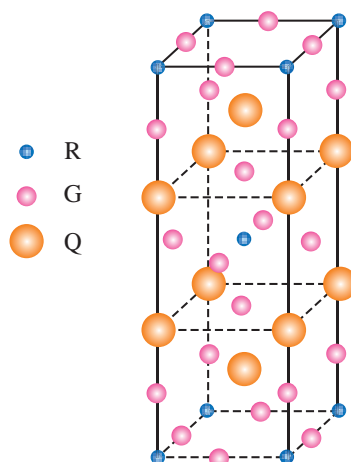


图2

(2) 如图2是由Q、R、G三种元素组成的一种高温超导体的晶胞结构，其中R为+2价，G为-2价，则Q的化合价为_____。

第三单元 共价键 共价晶体

在人类所利用的物质中，无论是自然界存在的，还是化学家合成的，大多数是含有共价键（covalent bond）的物质。生命活动不可缺少的物质（如氧气、水、糖类、蛋白质、维生素等），各种性能优异的有机高分子材料以及治疗疾病的药物中，一般都含有共价键。共价键是一种重要的化学键，对研究物质的性质及其反应意义重大。



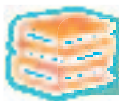
目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能结合实例描述共价键的成键特征及其本质，能分析不同类型的共价键对物质化学性质的影响；能举例说明共价键的极性及其应用，能分析共价键的键能与化学反应中能量变化的关系；能根据共价晶体的微观结构预测其性质。



共价键的形成



温故知新

你知道下列问题的答案吗？

1. 通常哪些元素的原子之间能形成共价键？
2. 如何用电子式表示共价分子的形成过程？
3. 含有共价键的物质是否一定是共价分子？

通常情况下，吸引电子能力相近的原子之间通过共用电子对形成共价键。那么，两个成键原子为什么能通过共用电子对结合在一起呢？下面我们以氢分子的形成为例来说明共价键是如何形成的。

当两个氢原子相互接近时，若两个氢原子核外电子的自旋方向相反，它们接近到一定距离时，两个1s轨道发生重叠，电子在两原子核间出现的机会较大。随着核间距的减小，核间电子出现的机会增大，体系的能量逐渐下降，达到能量最低状态。核间距进一步减小

时，两原子间的斥力使体系的能量迅速上升，这种排斥作用又将氢原子推回到平衡位置。氢分子的形成过程中能量（主要指势能）随核间距的变化如图3-19中曲线a所示。

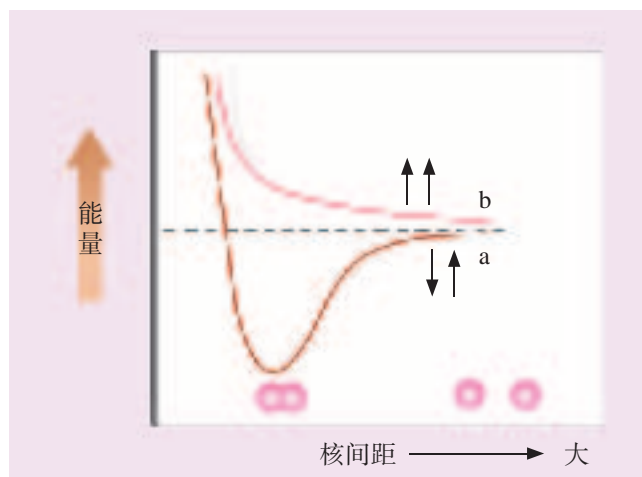


图 3-19 氢分子的能量与核间距的关系

若两个氢原子核外电子的自旋方向相同，当它们相互接近时，原子间总是排斥作用占主导地位（如图3-19中曲线b所示）。所以两个带有自旋方向相同的电子的氢原子不可能形成氢分子。

因此，共价键形成的本质是：当成键原子相互接近时，原子轨道发生重叠，自旋方向相反的未成对电子形成共用电子对，两原子核间的电子云密度增加，体系的能量降低。

交流讨论



1. 根据 H_2 分子的形成过程，与同学讨论 F_2 和 HF 分子是怎样形成的。

2. 离子键不具有饱和性和方向性，共价键是否也没有饱和性和方向性？根据表3-3所示N、O、F原子的轨道表示式，结合你对共价键的理解，说明为什么它们与氢原子形成的简单化合物分别为 NH_3 、 H_2O 和 HF 。

表 3-3 N、O、F原子的电子排布式和轨道表示式

原子	电子排布式	轨道表示式
氮 (N)	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$
氧 (O)	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$
氟 (F)	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$

与离子键不同，共价键具有饱和性。这是因为形成共价键时，只有成键原子中自旋方向相反的未成对电子才能形成共用电子对。成键过程中，每种元素的原子有几个未成对电子，通常就只能和几个自旋方向相反的电子形成共价键。所以在共价分子中，每个原子形成共价键的数目是一定的，这就是共价键的饱和性。

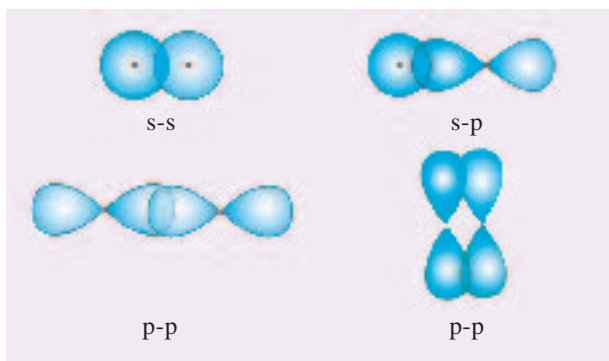


图3-20 s轨道和p轨道形成稳定共价键的几种重叠方式

共价键具有方向性。这是因为形成共价键时，两个参与成键的原子轨道总是尽可能沿着电子出现机会最大的方向重叠成键，而且原子轨道重叠越多，电子在两核间出现的机会越多，体系的能量下降也就越多，形成的共价键越牢固。因此，一个原子与周围原子形成的共价键就表现出方向性（s轨道与s轨道重叠形成的共价键无方向性）。s轨道和p轨道形成稳定共价键的几种重叠方式如图3-20所示。



科学史话

共价键理论的发展

为了解释共价分子的结构，美国化学家路易斯（G. N. Lewis）于1916年提出了共价键的概念。他认为分子中原子间通过共用电子对使每个原子都达到稀有气体的稳定结构。

路易斯的共价键概念初步解释了一些原子形成简单共价分子的过程及共价键与离子键的区别。但路易斯的共价键概念有其局限性，它存在下列几个方面的不足：

（1）路易斯的共价键概念未能阐明共价键的本质和特性。例如，它不能说明为什么共用电子对能使两个原子牢固地结合在一起。

（2）路易斯的共价键概念不能解释许多化合物的中心原子的外围电子数超过8个仍然很稳定的事实。如 PCl_5 分子中磷原子的外围电子数是10个而不是8个。

为了解决这些矛盾，德国化学家海特勒（W. Heitler）和伦敦（F. London）等人于1927年首先把量子力学理论应用到分子结构中，后来鲍林（L. C. Pauling）等人又加以发展，建立了现代价键理论（valence bond theory），简称VB法（又叫电子配对理论）。1932年，美国化学家慕利肯（R. S. Mulliken）

和德国化学家洪特 (F. Hund) 从不同于价键理论的角度, 提出分子轨道理论 (molecular orbital theory), 简称MO法。这样, 20世纪30年代以后, 就形成了两种现代共价键理论——现代价键理论和分子轨道理论。

共价键的类型

交流讨论

氮气的化学性质很不活泼, 通常难以与其他物质发生化学反应。请你写出氮气分子的电子式和结构式, 分析氮气分子中氮原子的原子轨道是如何重叠形成共价键的, 并与同学交流讨论。

在学习必修课程时, 我们已经知道氮气分子是两个氮原子通过共用三对电子结合而成的, 氮气分子中存在氮氮三键。

方法导引

σ 键和 π 键的成键方式

氮原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 有三个未成对电子, 当两个氮原子结合成氮气分子时, 两个氮原子的 p_x 轨道沿 x 轴方向以“头碰头”的方式发生重叠, 而 p_y-p_y 和 p_z-p_z 轨道只能相互平行以“肩并肩”的方式发生重叠 (图3-21)。

原子轨道沿核间连线方向以“头碰头”的方式重叠形成的共价键叫做 σ 键; 原子轨道在核间连线两侧以“肩并肩”的方式重叠形成的共价键叫做 π 键。

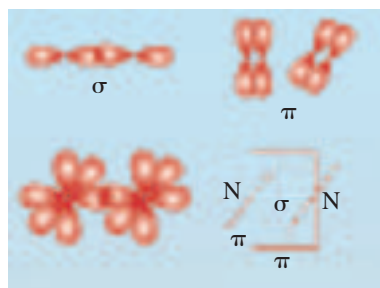


图 3-21 氮气分子中原子轨道的重叠方式

氮气分子中含有一个 σ 键和两个 π 键, 氮气分子的结构可用结构式 $N \equiv N$ 表示。

乙烷分子中碳原子与碳原子之间形成一个 σ 键, 乙烯分子中碳原子与碳原子之间形成一个 σ 键和一个 π 键, 乙炔分子中碳原子与碳原子之间形成一个 σ 键和两个 π 键。



学以致用

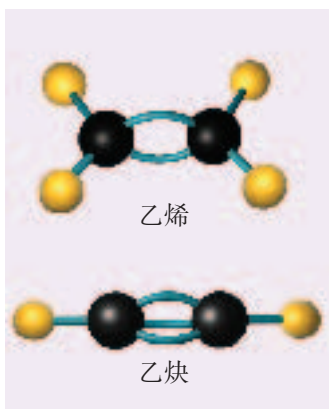


图 3-22 乙烯、乙炔分子的球棍模型

乙烯和溴发生加成反应时，乙烯分子双键中的一个键断裂，两个碳原子各与一个溴原子结合；乙炔和足量溴发生加成反应时，乙炔分子三键中的两个键断裂，两个碳原子各与两个溴原子结合。请回答下列问题：

(1) 乙烯和乙炔与溴加成的产物是什么？请写出反应的化学方程式。

(2) 在乙烯和乙炔分子与溴发生的加成反应中，乙烯、乙炔分子断裂什么类型的共价键？

在有机化合物中，碳原子与碳原子之间形成 π 键的重叠程度比 σ 键的重叠程度小得多。所以，碳原子与碳原子之间形成的 σ 键比 π 键牢固，在化学反应中， π 键往往容易断裂。



拓展视野

苯分子中的共价键

苯分子中，每个碳原子都分别与1个氢原子、2个碳原子形成 σ 键，同时，每个碳原子各有一个垂直于分子平面的p轨道，形成了一个以6个碳原子为中心的 π 键（图3-23）。苯的这种结构，使任意两个相邻碳原子间形成的共价键的键能和核间距离完全相同。

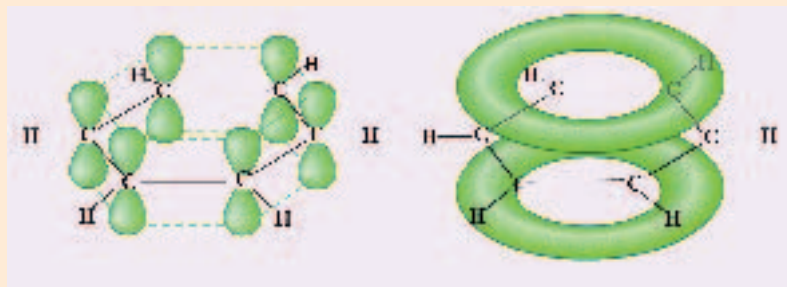


图 3-23 苯分子中的 π 键示意图

温故知新



1. 根据氢原子和氟原子的核外电子排布，你知道 F_2 和HF分子中形成的共价键有什么不同吗？
2. 根据元素电负性的强弱，你能判断 F_2 和HF分子中的共用电子对是否发生偏移吗？

当原子间形成共价键时，若两个成键原子吸引电子的能力相同，共用电子对不发生偏移，这样的共价键叫做非极性共价键，简称**非极性键**（non-polar bond）；若两个成键原子吸引电子的能力不同，共用电子对发生偏移，这样的共价键叫做极性共价键，简称**极性键**（polar bond）。

例如，氢气分子中氢原子与氢原子之间的共价键是非极性键，氟气分子中氟原子与氟原子之间的共价键也是非极性键，氟化氢分子中氢原子与氟原子之间的共价键是极性键。在极性共价键中，成键原子吸引电子能力的差别越大，共用电子对的偏移程度越大，共价键的极性越强。

学以致用



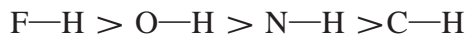
请指出下列分子存在的共价键中，哪些是极性键，哪些是非极性键。

Cl_2 HCl CO N_2 H_2O H_2

极性键：_____

非极性键：_____

通常可以根据元素的电负性差值来判断键的极性强弱。一般情况下，两种成键元素间的电负性差值越大，它们形成的共价键的极性就越强。根据元素电负性差值大小，下列键的极性由强到弱的顺序排列为：



交流讨论

在水溶液中， NH_3 能与 H^+ 结合生成 NH_4^+ ，请用电式表示N和H形成 NH_3 的过程，讨论 NH_3 与 H^+ 是如何形成 NH_4^+ 的。

氮原子和氢原子形成氨分子时，氮原子提供3个未成对电子与3个氢原子形成3对共用电子对，还有1对电子未与其他原子共用，这对电子称为孤电子对。当氨分子遇到氢离子时，氨分子中的氮原子提供孤电子对与氢离子形成共价键，即氨分子中氮原子上的孤电子对所占据的轨道与氢离子的1s空轨道发生重叠形成共价键，从而形成铵根离子。

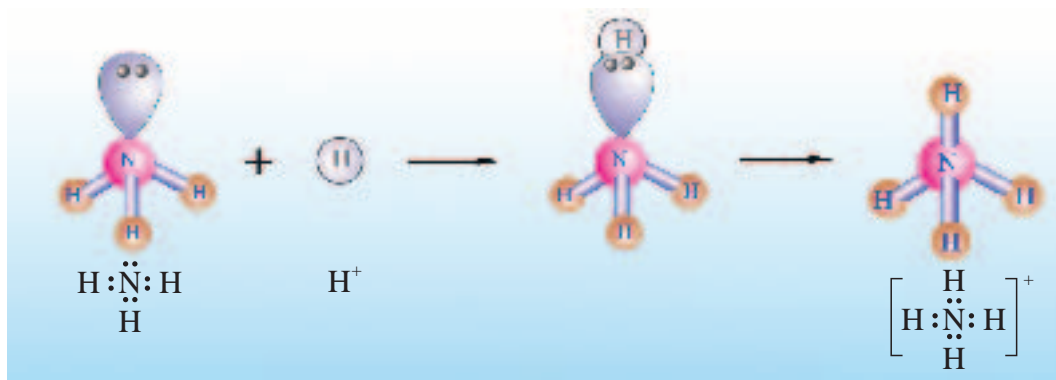


图 3-24 铵根离子形成过程示意图

由一个原子提供孤电子对与另一个有空轨道可接受电子的原子形成共价键，这类共价键称为**配位键**（coordination bond）。

在表示分子或离子的结构式时，常用“ \rightarrow ”表示配位键，其箭头指向接受孤电子对的原子，如 NH_4^+ 的结构式可用图3-25表示。在 NH_4^+ 中，4个N—H键是完全相同的。

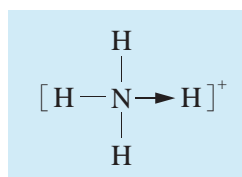


图 3-25 NH_4^+ 的结构式

共价键键能与化学反应的反应热

温故知新



实验表明，气态氢原子形成1 mol H_2 要释放出436 kJ的能量。如果要使1 mol H_2 分解为2 mol H原子，你认为是吸收能量还是放出能量？

原子之间形成的共价键的强度可以用键能来描述。人们把在101 kPa、298 K条件下，1 mol气态AB分子生成气态A原子和B原子的过程中所吸收的能量，称为AB间共价键的键能。例如，在101 kPa、298 K条件下，使1 mol H_2 离解成2 mol气态氢原子时需要吸收436 kJ的能量，我们说H—H键的键能为 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

当两个原子形成共价键时，原子轨道发生重叠。原子轨道重叠的程度越大，共价键的键能越大，两原子核间的平均间距——键长（bond length）越短。

部分共价键的键长和键能见表3-4。

表 3-4 部分共价键的键长和键能^①

键	键长/pm	键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	键	键长/pm	键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H—H	60	436	$\text{C} \equiv \text{C}$	120	812
Cl—Cl	198	243	$\text{O} = \text{O}$	121	498
Br—Br	228	193	H—F	92	567
I—I	266	151	H—Cl	128	431
N—N	141	159	H—Br	142	366
$\text{N} = \text{N}$	124	418	H—I	162	298
$\text{N} \equiv \text{N}$	110	946	H—O	96	463
C—C	154	348	H—N	101	391
$\text{C} = \text{C}$	133	615	H—C	109	413

交流讨论



1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和1 mol $\text{Cl}_2(\text{g})$ 反应生成2 mol $\text{HCl}(\text{g})$ 放出183 kJ的热，而1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成2 mol $\text{NO}(\text{g})$ 却需吸收180 kJ的热，你知道这是为什么吗？

^① 文献中给出的键长和键能通常都是平均值。

请你利用表3-4中的数据，结合对图3-26的分析，与同学讨论 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{HCl}(\text{g})$ 过程中的能量变化，并总结化学键的键能与化学反应过程中能量变化的关系。

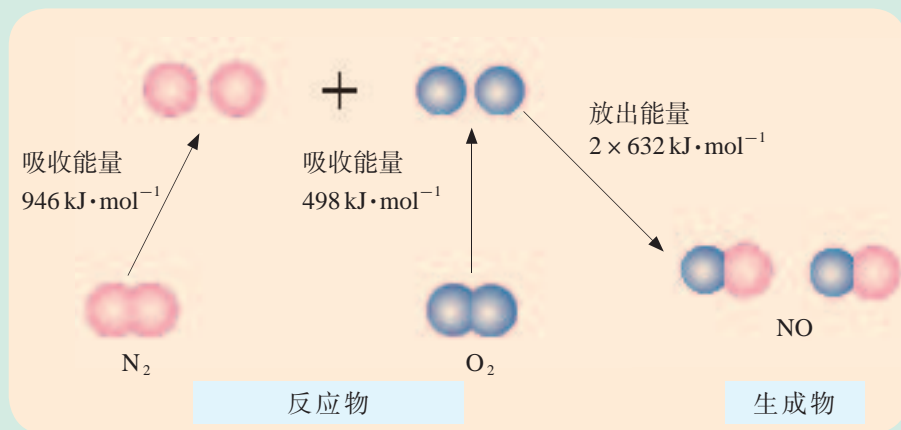


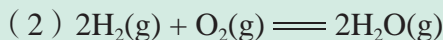
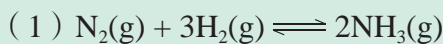
图 3-26 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 $\text{NO}(\text{g})$ 过程中的能量变化

化学反应的实质是旧化学键的断裂和新化学键的形成。如果化学反应中旧化学键断裂所吸收的总能量大于新化学键形成所放出的总能量，该化学反应为吸热反应；反之，该化学反应为放热反应。所以，反应物和生成物中化学键的强弱直接决定着化学反应过程中的能量变化。



学以致用

1. 根据表3-4中的数据，计算下列化学反应中的能量变化 ΔH 。



2. 根据卤化氢键能的数据比较卤化氢分子的热稳定性。

3. 在光照的条件下，烷烃能与氯气发生取代反应。反应的本质是在光照下，氯分子离解成氯原子，氯原子与烷烃进一步发生反应。氯气跟甲烷的反应机理如图3-27所示，请根据 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键的键能，计算烷烃与氯气发生取代反应所需光的波长。(光子的能量与光的频率的关系为 $E = h\nu$ ，式中， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。光的波长 λ 与光的频率 ν 的关系为 $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ，其中，光速 $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。)

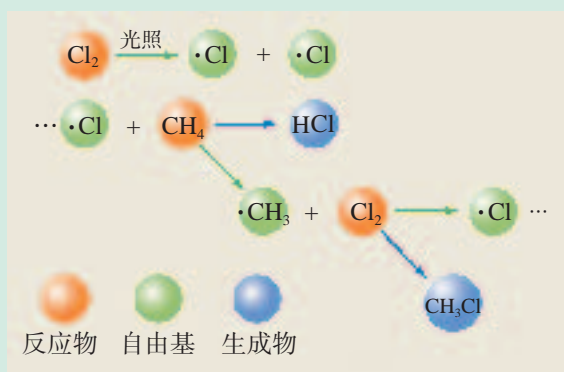


图 3-27 氯气与甲烷的反应机理

共价晶体

金刚石具有很高的熔点和很大的硬度。你能结合金刚石晶体的结构示意图（图3-28），解释其中的原因吗？

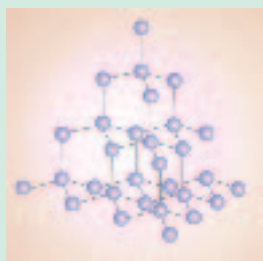
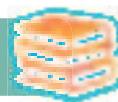


图 3-28 金刚石晶体的结构示意图

温故知新



自然界中有一类晶体像金刚石一样，晶体中所有原子通过共价键结合，形成空间网状结构，像这样的晶体叫做**共价晶体**（covalent crystal）。晶体硅（Si）、金刚砂（SiC）、二氧化硅（SiO₂）等都属于共价晶体。由于共价键的键能大，所以共价晶体一般具有很高的熔、沸点和很大的硬度。

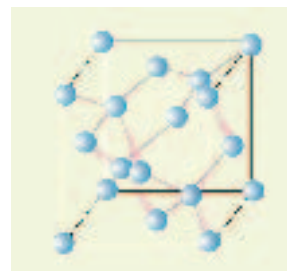
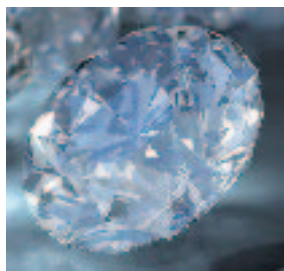


图 3-29 金刚石、用金刚石制成的钻头和金刚石晶胞



学以致用

晶体硅 (Si) 和金刚砂 (SiC) 都是与金刚石相似的共价晶体, 请根据表3-5中的数据, 分析其熔点、硬度的大小与其结构之间的关系。

表 3-5 部分共价晶体的键能、键长、熔点和硬度

共价晶体	键能/(kJ·mol ⁻¹)	键长/pm	熔点/°C	摩氏硬度
金刚石	(C—C) 348	154	3 500°C以上	10
碳化硅	(C—Si) 301	184	2 600	9
晶体硅	(Si—Si) 226	234	1 415	7

对于结构相似的共价晶体而言, 共价键的键长越长, 键能就越小, 晶体的熔、沸点越低, 硬度越小。



批判性思维

氮化硼 (BN) 是一种新型无机非金属材料, 主要有两种不同的结构。其中一种称为“立方相氮化硼” (结构见图 3-30)。请推测, 这种氮化硼属于何种晶体类型? 并预测, “立方相氮化硼” 具有哪些性能? 你的依据是什么? 课后请查阅相关资料, 进一步收集证据证实或修改你的预测, 并尝试解释其原因。

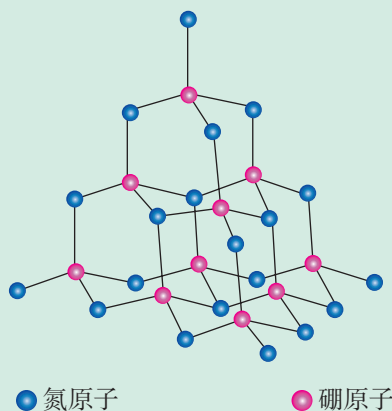


图 3-30 “立方相氮化硼” 的结构示意图



理解应用

- 下列分子中，只含有 σ 键而不含有 π 键的是()
 - CH_3CH_3
 - N_2
 - C_2H_2
 - CO_2
- 已知 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的键能是 $946\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{H}-\text{H}$ 键的键能是 $436\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{N}-\text{H}$ 键的键能是 $391\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 ΔH 为()
 - $209\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $-209\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $92\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $-92\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 氮化硼是一种超硬、耐磨、耐高温的新型材料。下列各组物质中，晶体类型都与氮化硼相同的是()
 - 金刚石和 C_{60}
 - 碳化硅和水晶
 - 水银和铝
 - 硝酸钠和晶体硅
- 下列说法中不正确的是()
 - 双键、三键都含有 π 键
 - 成键原子间原子轨道重叠得越多，共价键越牢固
 - 因每个原子未成对电子数是一定的，故与之成键的原子个数也一定
 - 所有原子轨道在空间都有自己的方向性
- CO 与 N_2 分子中电子总数相等，结构与物理性质相似。
 - CO 分子中包含_____个 σ 键，_____个 π 键。
 - 结合事实判断 CO 和 N_2 中化学性质更活泼的是_____，试用下表中的键能数据解释其相对更活泼的原因：_____。

CO	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}\equiv\text{O}$
键能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	351	745	1 072
N_2	$\text{N}-\text{N}$	$\text{N}=\text{N}$	$\text{N}\equiv\text{N}$
键能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	159	418	946

- 请回答下列问题。
 - 为什么两个 H 原子能结合成 H_2 ，而两个 He 原子不能结合成 He_2 ?
 - H_2 和 Cl_2 化合时，为什么只能生成 HCl ，而不能生成 H_2Cl 或 HCl_2 ?
- 写出下列分子电子式。
 - Br_2
 - PCl_3
 - H_2O
 - N_2
 - CH_4

8. 在化合物 YX_2 、 ZX_2 中，X、Y、Z都是短周期元素，X与Y在同一周期，Z与X在同一主族，Z元素的原子核内有16个质子，Y元素原子最外层电子数是K层所能容纳的电子数的2倍。试写出 YX_2 和 ZX_2 的化学式，并用电子式表示Y、Z的简单气态氢化物的形成过程。

9. 已知常压下， NH_3 在300℃时约有9.7%分解， H_2O 在2000℃时约有4%分解，HF在3000℃时仍不分解。那么， NH_3 、 H_2O 、HF的热稳定性顺序是什么？请利用键能解释 NH_3 、 H_2O 、HF的热稳定性。

10. 在 F_2 、 H_2 、 NH_3 、 NH_4^+ 、 H_2O 、 H_3O^+ 中，含有配位键的微粒有_____；含有非极性键的微粒有_____；含有极性键的微粒有_____；极性键由强到弱的顺序为_____。

11. 干冰是二氧化碳的分子晶体，但已经有科学家在实验室将干冰制成了共价晶体。那么同是共价晶体的 CO_2 和 SiO_2 ，哪一个硬度大？试说明理由。

12. 在离子化合物中，阴、阳离子的电子云在对方离子的作用下都会发生变形，原子轨道间产生重叠。离子的电子云变化较大，会使离子键逐渐向共价键过渡，使形成的化合物在水中的溶解度减小。

(1) 阴离子半径越大，越容易变形。判断四种卤化银（ AgF 、 AgCl 、 AgBr 和 AgI ）在水中的溶解度由大到小的顺序：_____。

(2) KCl 与 CuCl 的溶解度差异也可用类似的规律解释。已知： $r(\text{K}^+) > r(\text{Cu}^+)$ ， KCl 在水中的溶解度大于 CuCl 。试判断： K^+ 与 Cu^+ 哪个受 Cl^- 影响后电子云变化更大？

第四单元 分子间作用力 分子晶体

在日常生活中，我们经常见到许多由分子聚集成物质，它们常以液态或固态的形式存在，如汽油、水、冰、干冰等。气体分子能够凝聚成相应的固体或液体，表明分子之间存在着分子间作用力（intermolecular force），大量的分子可通过分子间作用力结合形成分子晶体。

共价分子之间都存在着分子间作用力。分子间作用力本质上是一种静电作用，它比化学键弱得多。范德华^①力和氢键是两种最常见的分子间作用力。

目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能举例说明不同类型分子间作用力的特征和实质，能运用范德华力和氢键解释、预测物质的物理性质；能描述典型分子晶体的结构特点，区分共价晶体和分子晶体；能列举生活中常见物质中存在的氢键，认识氢键在生命活动中扮演的重要角色。

范德华力

交流讨论

卤素单质的相对分子质量和熔、沸点的数据见表3-6。请你根据表中的数据与同学交流讨论以下问题：

- (1) 卤素单质的熔、沸点有怎样的变化规律？
- (2) 导致卤素单质熔、沸点规律变化的原因是什么？它与卤素单质相对分子质量的变化规律有怎样的关系？

表 3-6 卤素单质的相对分子质量和熔、沸点

化学式	相对分子质量	熔点/℃	沸点/℃
F ₂	38	-219.6	-188.1
Cl ₂	71	-101	-34.6
Br ₂	160	-7.2	58.8
I ₂	254	113.5	184.4

^① 范德华（J. D. van der Waals, 1837—1923），荷兰物理学家，1910年获诺贝尔物理学奖，因确立真实气体状态方程和发现分子间范德华力而闻名于世。

卤素单质的熔、沸点数据变化表明，卤素单质分子之间存在着某种相互作用力，决定了单质的某些物理性质。这种作用力就是范德华力。

范德华力是一种普遍存在于固体、液体和气体中分子之间的作用力。与共价键不同，范德华力比较小，且一般没有饱和性和方向性，只要分子周围空间允许，当气体分子凝聚时，它总是尽可能多地吸引其他分子。

表 3-7 卤化氢分子的范德华力和化学键的比较

分子	范德华力/(kJ·mol ⁻¹)	键能/(kJ·mol ⁻¹)
HCl	21.14	432
HBr	23.11	366
HI	26.00	298

影响范德华力的因素很多，如分子的大小、分子的空间构型以及分子中电荷分布是否均匀等。对于组成和结构相似的分子（如卤素单质），其范德华力一般随着相对分子质量的增大而增大（表3-7）。

范德华力的大小，对由分子构成的物质的性质，如熔点、沸点、溶解度等都有影响。例如，273 K、101 kPa时，氧气在水中的溶解量（49 mL·L⁻¹）比氮气在水中的溶解量（24 mL·L⁻¹）大，就是O₂与水分子之间的作用力比N₂与水分子之间的作用力大所导致的；烷烃（C_nH_{2n+2}）的熔、沸点随着其相对分子质量的增加而增加，也是由于烷烃分子之间的范德华力增加所造成的。



拓展视野

几种类型的范德华力

范德华力包含三种不同的作用力。

1. 电荷分布不均匀的分子（如HCl、H₂O等）之间以其带异号电荷的一端互相吸引，产生的静电作用使分子按一定的取向排列（如图3-31a所示），从而使体系处于比较稳定的状态。

2. 电荷分布均匀的分子（如O₂、N₂、CO₂等），由于核外电子的不断运动，分子中电子产生的负电荷重心与原子核产生的正电荷重心瞬时不重合，使分子的电荷分布不均匀，其带异号电荷的一端也互相吸引，这样分子间也会产生静电作用力（如图3-31b所示）。

3. 电荷分布均匀的分子在电荷分布不均匀的分子的作用下，导致电荷分布均匀的分子的负电荷重心和正电荷重心不重合，其带异号电荷的一端也互相吸引，产生静电作用力（如图 3-31c 所示）。

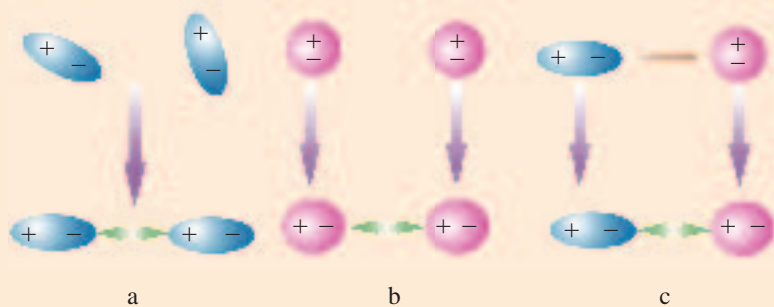


图 3-31 三种不同的范德华力

氢键

氧和硫同为 VIA 族元素， H_2O 和 H_2S 的结构也很相似。从相对分子质量对分子间作用力和物质性质影响的角度分析，应该是 H_2S 的沸点高于 H_2O ，但通常情况下， H_2O 是液体（沸点为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ）， H_2S 是气体（沸点为 $-61\text{ }^\circ\text{C}$ ）。你知道导致 H_2O 沸点“反常”的原因吗？

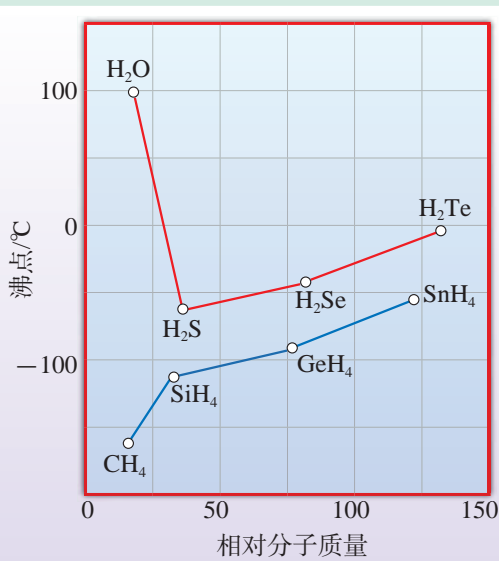
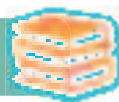
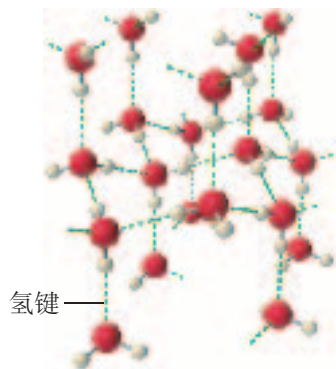


图 3-32 一些氢化物的沸点

温故知新



水分子中的 O—H 键是极性共价键，氧原子与氢原子共用的电子对强烈地偏向氧原子，使 H 原子几乎成了“裸露”的质子。这样，一个水分子中相对显正电性的氢原子，就能与另一个水分子中相对显负电性的氧原子的孤电子对接近并产生相互作用，这种相互作用叫做**氢键**（hydrogen bond）。



氢键——

图 3-33 水分子之间形成氢键的示意图



方法导引

氢键形成的表示

氢键是一种既可以存在于分子之间又可以存在于分子内部的作用力。它比化学键弱，比范德华力强。当H原子与电负性大、半径较小的原子X以共价键结合时，H原子能够跟另一个电负性大、半径较小的原子Y之间形成氢键。

氢键通常用 $X-H\cdots Y$ 表示，其中X和Y代表电负性大而原子半径较小的非金属原子，如氟、氧、氮等。

氢键通常是物质在液态时形成的，但有时也存在于某些晶体或气态物质中，如氟化氢在三种状态下均存在氢键。分子间氢键的形成，对物质的聚集状态会产生影响，使其物理性质发生明显的变化。



批判性思维

虽然HF分子间氢键比 H_2O 分子间氢键更强，但液体氟化氢的蒸发热却比水的蒸发热低，试解释其原因。

当分子间存在氢键时，若要使相应的物质熔化或汽化，由于破坏分子间氢键需要消耗较多的能量，所以这些物质有较高的熔点和沸点，如氟化氢的熔、沸点比氯化氢高。含有分子间氢键的液体一般黏度较大，如甘油、浓硫酸等。分子间氢键的存在使溶质在水中的溶解度也比较大，如氨(NH_3)极易溶解于水，乙醇和水能以任意比例互溶等。



交流讨论

邻羟基苯甲醛和对羟基苯甲醛是同分异构体，但邻羟基苯甲醛的熔、沸点对羟基苯甲醛的熔、沸点低。请根据邻羟基苯甲醛和对羟基苯甲醛的结构特点，分析它们所形成的氢键的不同以及导致两者熔、沸点差异的原因（图3-34是邻羟基苯甲醛可能形成的一种分子内氢键）。

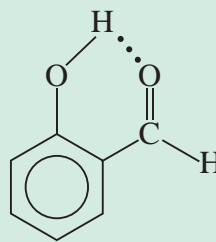


图 3-34 邻羟基苯甲醛分子内的氢键

分子与分子之间可以形成氢键，分子内也可以形成氢键。例如，邻羟基苯甲醛能形成分子内氢键，对羟基苯甲醛能形成分子间氢键。当对羟基苯甲醛熔融时，需要消耗较多的能量克服分子间氢键，所以对羟基苯甲醛的熔点高于邻羟基苯甲醛。

批判性思维



醋酸、硝酸是相对分子质量相近的两种分子，但这两种物质的熔点和沸点相差较大。醋酸的熔点为 $16.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在温度低于 $16.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时即凝结成冰块状的固体；常温下硝酸是一种具有挥发性的液体。试根据上述两种物质熔、沸点差异较大的事实，分析它们可能含有的氢键，并查阅文献加以证实。

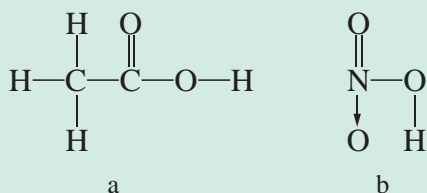


图 3-35 醋酸(a)、硝酸(b)的结构式

水的沸点较高，水结冰时体积膨胀、密度减小。水的这些特殊物理性质与水分子之间形成的氢键有关。水蒸气中水分子主要以单个分子的形式存在，液态水中多个水分子通过氢键结合在一起，形成 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 。冰中所有水分子中的氢原子都参与形成氢键，使水分子之间的间隙增大，由此形成一个有很多“孔洞”的结构，使冰的密度小于水，所以冰浮于水上（图3-36）。

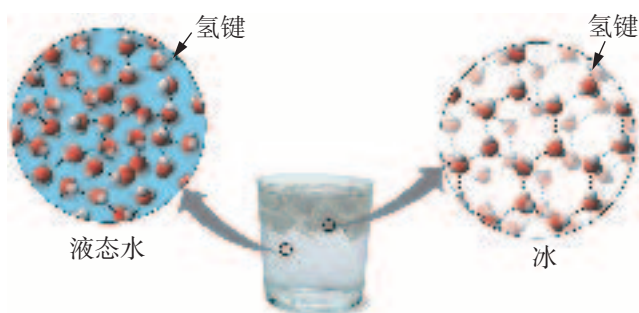


图 3-36 水分子间的氢键

大多数物质在固态时的密度要比液态时大，而水是一个例外。正是由于氢键的存在，冬季江河、湖泊中鱼类等生物才免遭冻死的灾难，人们也可以在冰上开展冰球、滑冰等运动项目。



图 3-37 冰上运动项目

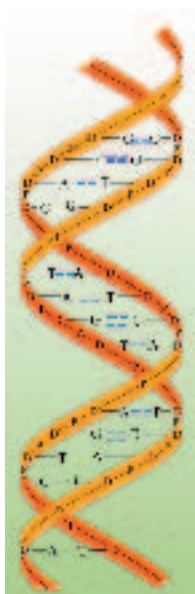


图 3-38 DNA 的双螺旋结构示意图

跨学科链接

生命分子中的氢键

氢键对于生命非常重要，生物体内的蛋白质和DNA(脱氧核糖核酸)的分子内或分子间都存在着大量的氢键。氢键对维持生物大分子的空间构型和生理活性具有重要意义。例如，生物的遗传基因本质上就是DNA分子中的碱基顺序，而DNA的双螺旋结构，像双股电线一样缠绕在一起，它是由两条DNA大分子的碱基通过氢键配对形成的。此外，更复杂的DNA双螺旋结构也是靠大量氢键相连而稳定存在于生命体中的。氢键在DNA分子中扮演着相当重要的角色。没有氢键的存在，也就没有这些特殊而又稳定的大分子结构。正是这些大分子支撑了生物机体，担负着营养贮存、遗传信息的编码和复制等一切生物功能。

自氢键被发现以来，化学家们就从未间断对它的研究。氢键广泛存在于许多化合物和溶液中，对物质性质的影响很大，如熔、沸点，在不同溶剂中的溶解性能等。生活中常见的纸张、衣物、皮革、煤炭、润滑油脂以及棉花等纤维素类材料中，人体中与生命息息相关的蛋白质和核酸中都有氢键存在，肌肉的运动也与氢键的形成与断裂有关。在化学工业中有关氢键应用的例子就更多了，色谱技术、极谱分析法以及吸附等方法都与氢键有关。煤中的氢键对煤的性质、结构及转化等都有重要的影响，通过煤中氢键的调控可以实现煤的优化和高效转化。



学科提炼

弱作用力的“强作用”

微粒间的作用力类型不同，大小也有强弱之分。化学键（离子键、共价键、金属键）是发生在相邻原子或离子之间的作用力，属于较强的作用力。分子与分子之间存在的相互作用力（范德华力、氢键等），比化学键要弱得多。过去，人们更多关注于化学键的研究，现在越来越多的事实证明弱作用力也能表现出“强作用”。

分子间作用力虽然比化学键弱得多，但与物质的性质（尤其是熔点、沸点、溶解性、黏度等）密切相关。蛋白质和酶等大分子的生物功能与它们的构象密切相关，而这些令人叹为观止的、高度有序的三维结构几乎完全是依靠范德华力及氢键建

立起来的。此外，分子间作用力在分子组装、分子器件等领域也有着特殊的意义。

“超分子”被称为共价键分子化学的一次升华，超分子化学被称为“超越分子概念的化学”。在形成超分子的各种分子间相互作用中，氢键尤为特殊，被称为“超分子化学中的万能相互作用”。氢键的强度在化学键和范德华力之间，具有方向性和饱和性，使得它在超分子自组装过程中起着关键的作用。利用分子间氢键键合，可以按照所希望的方式将一定的结构单元或功能单元组装成具有储存信息、转移信息和催化功能的超分子结构，使现代化学在生命科学、材料和信息技术等方面发挥更大的作用。而用传统的有机合成方法，是很难制备上述材料的。

可见，分子间作用力虽然微弱，但对物质的性质和制备有着不可替代的重要功能，它在材料科学、信息科学、生命科学等诸多领域均具有重要的理论意义和广阔的应用前景。曾被忽略的弱分子间作用力所具有的巨大潜力不断被揭示。

分子晶体

温故知新

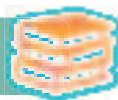


图3-39是干冰(CO_2)分子晶体的结构模型。通过学习有关分子间作用力的知识，你知道下列问题的答案吗？

1. 构成分子晶体的微粒是什么？分子晶体中微粒间的作用力是什么？
2. 分子晶体有哪些共同的物理性质？为什么它们具有这些共同的物理性质？

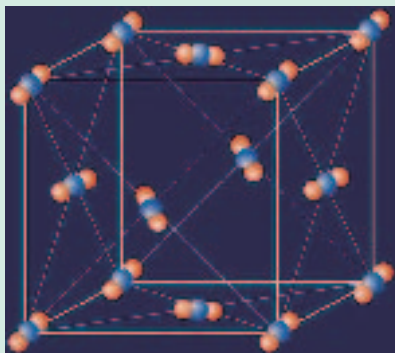


图 3-39 干冰分子晶体的结构模型

分子晶体 (molecular crystal) 是分子通过分子间作用力构成的固态物质。固态干冰是典型的分子晶体，独立存在的 CO_2 分子占据着立方体的8个顶角和6个面的中心位置。由于分子间作用力较弱，分子晶体一般硬度较小、熔点较低。



学以致用

二氧化碳和二氧化硅是两种组成相似的共价化合物，但干冰在 $-78.5\text{ }^\circ\text{C}$ 时即可升华，而二氧化硅晶体的熔点却高达 $1610\text{ }^\circ\text{C}$ 。请你观察图3-39和图3-40，从两种晶体的构成微粒及微粒间作用力的角度，分析导致干冰和二氧化硅晶体性质差异的原因。

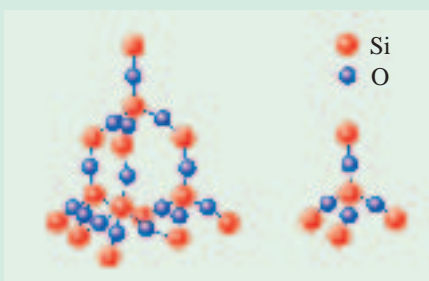


图 3-40 二氧化硅晶体的结构模型

以共价键结合的物质，除金刚石、晶体硅、二氧化硅等空间网状结构的物质属于共价晶体外，其他多数非金属单质（如 H_2 、 Cl_2 、 N_2 等）、非金属元素组成的无机化合物（如 H_2O 、 HCl 、 CO_2 等）以及大多数有机化合物在低温下形成的晶体都属于分子晶体。



拓展视野

石墨晶体

石墨和金刚石是碳的两种同素异形体。金刚石属于共价晶体，金刚石中每个碳原子以共价键与紧邻的四个碳原子形成三维网状结构；石墨晶体形成二维网状结构，层内每个碳原子以共价键与周围的三个碳原子结合，层间为分子间作用力，因此石墨晶体是一种混合型晶体。

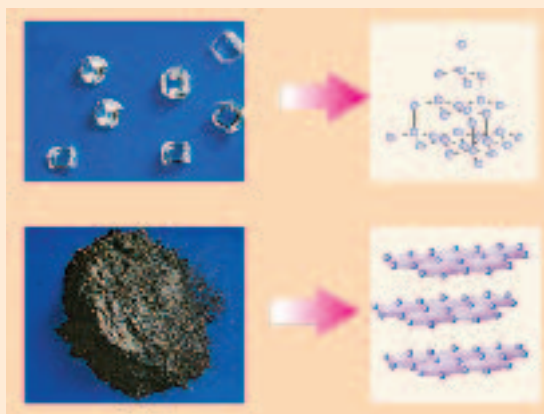


图 3-41 金刚石和石墨的结构模型

在石墨的二维结构平面内，每个碳原子以C—C键与3个碳原子结合，形成六元环层。碳原子有4个价电子，而每个碳原子仅用了3个价电子形成共价键，还有1个电子处于碳原子的2p轨道上。层内碳原子的这些p轨道相互平行，相邻碳原子的p轨道相互重叠，形成大 π 键，如图3-42所示。而这些p轨道中的电子可在整个层内运动，当施加电场时，可以沿电场方向运动，因而石墨具有导电性。但由于相邻碳原子层之间相隔较远，电子不能从一层跳跃到另一层，因此石墨的导电性具有一定的方向性。由于石墨晶体层间是以分子间作用力相结合的，在外力的作用下，石墨晶体中层与层之间发生相对滑动而具有良好的润滑性。

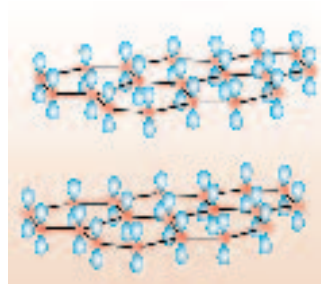


图 3-42 石墨晶体中层内的 π 键

除石墨外，还有一些晶体，如 CaI_2 、 CdI_2 、 MgI_2 等晶体，也同时存在着若干种不同的作用力和键型，都属于混合型晶体。

晶体的共性与个性

金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体是最常见的晶体类型。但不论上述晶体颗粒的大小如何，晶体内部结构均是由原子、离子或分子按周期性规律重复排列组成的。因此，在研究这些晶体类型时，我们均可通过研究能够反映晶体结构特征的基本重复单位——晶胞来进行。

晶体具有周期性结构的这一特征，使得不同的晶体具有以下共性：（1）晶体物质各个部分的宏观性质总是相同的，例如具有相同的密度、相同的化学组成等；（2）晶体总能自发地形成多面体外形；（3）晶体都具有确定的熔点。

除具有以上共性外，不同类型的晶体因构成微粒及其相互作用力的不同，常常表现出各自的特性。例如，绝大多数金属晶体是电和热的良导体，延展性好；食盐为离子晶体，质脆，熔融状态下能导电；金刚石为共价晶体，无色透明、坚硬、质脆，常温下不导电；干冰属于分子晶体，只能在低温下存在。

关注共性与个性的结合，是研究各类晶体重要的思想方法。

学科提炼



理解应用

1. 下列选项中，所列出的物质性质差异与范德华力大小无关的是 ()

- A. 沸点高低： $\text{CH}_4 < \text{CH}_3\text{CH}_3$
- B. 压缩空气时，氧气较氮气先液化
- C. 氧化镁的熔点高于氯化钠
- D. 常温下溴单质为液体，碘单质为固体

2. 下表列出了有关晶体的认识，其中不正确的是 ()

	A	B	C	D
晶体	硫化钾	干冰	金刚石	碘
构成晶体的微粒	阴、阳离子	分子	原子	分子
晶体中微粒间存在的作用力	离子键	共价键	共价键	范德华力

3. 水的状态除了气、液和固态外还有玻璃态。玻璃态水是由液态水急速冷却到160 K时形成的粥状透明液体，它无固定形状，不存在晶体结构且密度与普通液态水的密度相同。下列有关玻璃态水的叙述中，正确的是 ()

- A. 玻璃态水中也存在范德华力与氢键
 - B. 玻璃态水的熔点是 $0\text{ }^\circ\text{C}$
 - C. 玻璃态水中不存在氢键
 - D. 玻璃态水是分子晶体，晶胞与冰相似
4. 下列关于氢键的说法中，正确的是 ()
- A. 氢键比分子间作用力强，所以它属于化学键
 - B. 分子内形成的氢键使物质的熔点和沸点升高
 - C. 氨溶于水后氨分子与水分子之间形成了氢键
 - D. 邻羟基苯甲醛的熔点比对羟基苯甲醛的熔点高

5. 下列化合物，按其晶体的熔点由高到低排列正确的是 ()

- A. CsCl 、 KCl 、 NaCl
- B. SiCl_4 、 SiF_4 、 SiH_4
- C. H_2Se 、 H_2S 、 H_2O
- D. 晶体硅、碳化硅、金刚石

6. 试用物质结构的知识解释下列物质性质的变化规律。

- (1) MgO 晶体的熔点和沸点比 KCl 晶体高。
- (2) HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 的热稳定性依次减弱。
- (3) Na 、 Mg 、 Al 三种金属的熔点和沸点逐渐升高。
- (4) F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 四种单质的熔点和沸点逐渐升高。

7. 稀有气体的熔、沸点和在水中的溶解度数据如下表。

	氦 (He)	氖 (Ne)	氩 (Ar)	氙 (Kr)	氙 (Xe)
熔点/K	0.95	24.48	83.95	116.55	161.15
沸点/K	4.25	27.25	87.45	120.25	166.05
溶解度/(mL·L ⁻¹) (H ₂ O, 20℃)	13.8	14.7	37.9	73	110.9

请解释其性质变化的规律。

8. 试解释下列事实。

- (1) 常温、常压下，水的沸点比硫化氢的沸点高。
- (2) 常温、常压下，氯单质为气态，溴单质为液态。
- (3) 酒精能与水以任意比例互溶，而四氯化碳不溶于水。
- (4) 相同条件下，冰的密度比水的密度小。

(5) 低级醇的熔点和沸点比碳原子数相同的碳氢化合物的熔点和沸点高得多。如甲醇的沸点比甲烷高229℃，乙醇的沸点比乙烷高167℃。

9. 二氧化硅晶体的熔点高、硬度大；干冰只能在低温下存在；金刚石无色透明、坚硬、质脆，常温下不导电；石墨为黑色有润滑性的固体，能导电；食盐晶体质脆，易溶于水，固态不导电，熔融状态下能导电；绝大多数金属是电和热的良导体，延展性好，易抽成金属丝，碾成金属箔。

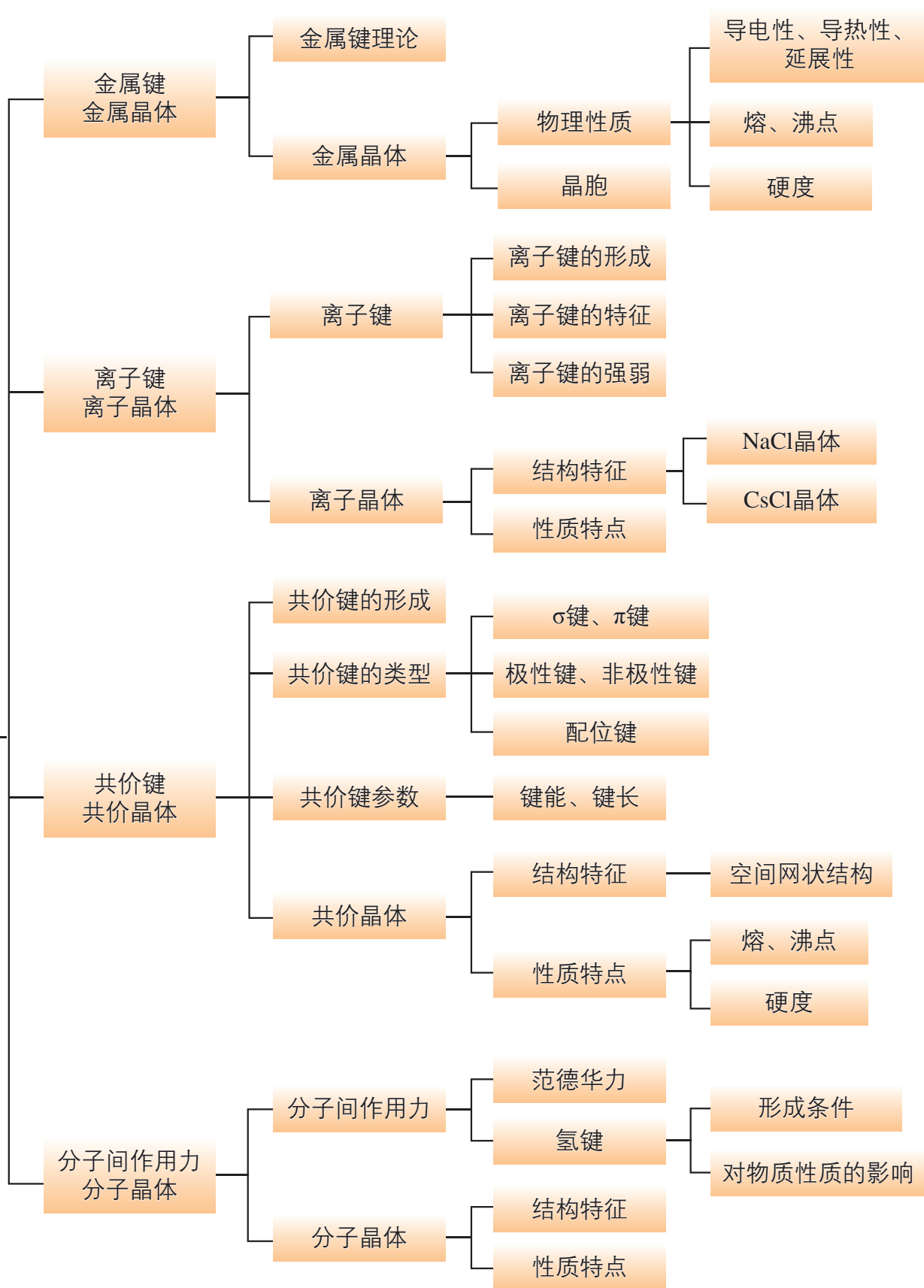
(1) 晶体之间这些性质差异的根本原因是什么？

(2) 请归纳几种类型的晶体结构和性质，完成下表。

	晶体类型	金属晶体	离子晶体	共价晶体	分子晶体
结构	构成微粒				
	微粒间作用力				
性质	熔、沸点				
	硬度				
	导电性				
举例					

建构整合

微粒间作用力与物质性质





回顾与总结



请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

- ✓ 金属键是怎样形成的？应用金属键理论可以解释金属的哪些物理性质？
- ✓ 什么是金属晶体的晶胞？
- ✓ 离子键是怎样形成的？影响离子键强弱的因素有哪些？
- ✓ 共价键形成的本质是什么？共价键表现出什么特性？举例说明共价键的类型。
- ✓ 什么是极性键和非极性键？如何判断共价键的极性？
- ✓ 什么是配位键？试举例说明配位键的形成过程。
- ✓ 共价键键能与化学反应热有何关系？试举例说明。
- ✓ 举例说明共价晶体的结构特点和性质的关系。
- ✓ 哪些事实可以证明分子间存在范德华力？影响范德华力大小的因素有哪些？范德华力大小如何影响物质的物理性质？
- ✓ 氢键的本质是什么？氢键对物质的哪些物理性质有影响？
- ✓ 晶体可分成哪些类型？不同类型晶体的结构和性质有哪些差异？
- ✓ 何为分子晶体？试举例说明。

综合评价

1. 下列化学键中，键的极性最强的是（ ）
 - A. C—F
 - B. C—O
 - C. C—N
 - D. C—C
2. 下列有关物质熔点的比较中，不正确的是（ ）
 - A. $\text{NaCl} > \text{NaBr}$
 - B. $\text{Na} > \text{K}$
 - C. $\text{CO}_2 > \text{SiO}_2$
 - D. 金刚石 $>$ 晶体硅
3. 下列有关物质性质的比较中，正确的是（ ）
 - A. 酸性： $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$
 - B. 沸点： $\text{HCl} > \text{HF}$
 - C. 热稳定性： $\text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$
 - D. 熔点： $\text{MgO} < \text{NaF}$
4. 下列晶体熔化时，晶体中的化学键未被破坏的是（ ）
 - A. 金属镁
 - B. 氯化钠晶体
 - C. 晶体硅
 - D. 冰
5. 下列有关化学键与晶体的说法中，不正确的是（ ）
 - A. 金刚石的熔点高于晶体硅，因为C—C键的键能大于Si—Si键
 - B. 共用电子对不发生偏移的化学键是非极性共价键
 - C. 成键原子的原子轨道重叠越多，共价键越牢固
 - D. 共价键的键能越大，分子晶体的熔、沸点越高
6. 下列物质的性质中，与氢键无关的是（ ）
 - A. 甲醇极易溶于水
 - B. 乙酸的熔点比乙酸乙酯高
 - C. 氨气易液化
 - D. 碘易溶于四氯化碳

7. 下列各组物质中，化学键类型与晶体类型均相同的是（ ）

- A. NaCl、NaOH
 B. SiO₂、SO₂
 C. Na₂CO₃、KClO₃
 D. H₂O₂、Na₂O₂

8. 下列说法中正确的是（ ）

- A. 金属晶体由金属阳离子和自由电子构成，它们都位于晶胞的一定位置上
 B. 范德华力实质上是一种静电作用，所以范德华力是一种特殊的化学键
 C. 配位键属于共价键，氢键不属于化学键
 D. 共价晶体中只存在非极性共价键

9. 常温下，主族元素X可形成双原子分子X₂，X元素与钠元素形成的化合物的化学式为Na₂X。请回答下列问题：

(1) X元素的原子有几个外围电子？它位于元素周期表中的哪一主族？

(2) X元素与氢元素形成的化合物H₂X₂中的共价键类型是（ ）

- A. 只有极性共价键
 B. 只有非极性共价键
 C. 既有极性共价键又有非极性共价键

(3) 干冰和自然界中的水晶都是短周期ⅣA族元素与X形成的化合物，它们属于哪类晶体？

10. 现有下列几种常见物质：① N₂、② NaCl、③ Ca(OH)₂、④ Na₂CO₃、⑤ CO₂、⑥ NH₃。其中，由非极性键形成的分子是_____，由极性键形成的分子是_____，只含离子键的化合物是_____，既含离子键又含共价键的化合物是_____。

11. 用“>”“<”或“=”填写空格，并给出简要的说明。

(1) 在水中的溶解性：NH₃_____CH₄。

(2) 碳碳键的键长：C₂H₄_____C₂H₂。

(3) 晶体熔点的高低：SiO₂_____干冰。

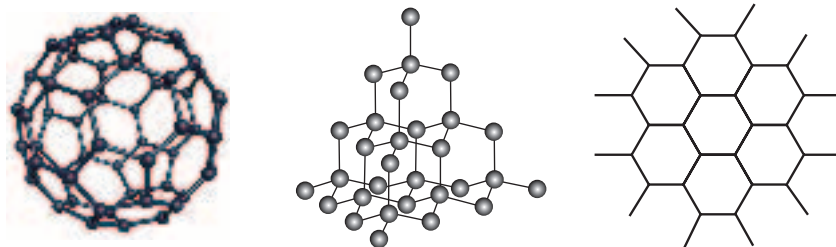
(4) 金属键的强弱：Li_____K。

12. A、B是短周期元素，原子最外层电子排布式分别为 ms^2 、 ns^2np^3 ($m \neq n$)。A与B形成的离子化合物加水后，滴加酚酞溶液，变红，同时有气体C逸出，该气体可使湿润的红色石蕊试纸变蓝。则该离子化合物的化学式为_____，气体C的电子式为_____。

13. 按沸点由低到高的顺序排列下列各组物质，并说明理由。

- (1) Cl_4 、 CCl_4 、 CBr_4 、 CF_4 。
- (2) 干冰、溴化钠、氧化镁。
- (3) H_2O 、 H_2S 。
- (4) NaCl 、 KCl 、 KBr 、 MgO 。

14. C_{60} 、金刚石和石墨的结构模型如下图所示（石墨仅表示出其中的一层结构）：



(1) C_{60} 、金刚石和石墨三者的关系是互为_____。

- | | |
|----------|----------|
| A. 同分异构体 | B. 同素异形体 |
| C. 同系物 | D. 同位素 |

(2) 固态时， C_{60} 属于_____（填“离子”“共价”或“分子”）晶体。

(3) 试根据金刚石和 C_{60} 的结构特点判断两者熔点的高低，并说明理由。

(4) 硅晶体的结构跟金刚石相似，1 mol硅晶体中含有Si—Si键的数目是_____。

(5) 石墨层状结构中，平均每个正六边形占有的碳原子数是_____。

分子空间结构 与物质性质

专题

4

分子的空间结构

配合物的形成和应用

除原子结构和微粒间作用力外，物质的分子结构也是决定物质性质的重要因素，它对物质的极性、溶解性和旋光性等有很大的影响。运用物质结构的相关理论和模型，可以解释和预测共价分子的空间结构，解释共价分子的某些性质，并从分子空间结构角度进一步阐释“结构决定性质”的思想。结合简单配位化合物的形成和应用，探讨其成键特征以及在多领域中发挥的重要作用，帮助我们进一步领悟物质的微观结构与其性质、应用的关系。



第一单元 分子的空间结构

由分子构成的物质，其性质主要由分子的组成和结构决定。分子的结构可以通过X射线衍射、波谱等实验手段进行测定，也可以根据相关的理论进行解释或预测。分子结构对物质的极性、磁性、旋光性、溶解性、化学反应活泼性等都有很大的影响。



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能运用相关的理论来解释或预测简单分子的空间结构；能依据分子的空间结构和键的极性判断分子的极性，能根据分子的极性预测其溶解性；能描述手性分子的结构特征和性质特点，认识手性分子在药物研究中的重要作用。

分子的空间结构模型



温故知新

你思考过这些问题吗？（1）C原子与H原子结合形成的分子为什么是 CH_4 而不是 CH_2 ？（2） CH_4 分子为什么具有正四面体的空间结构？

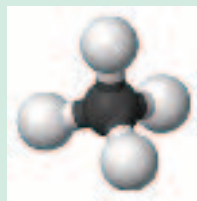
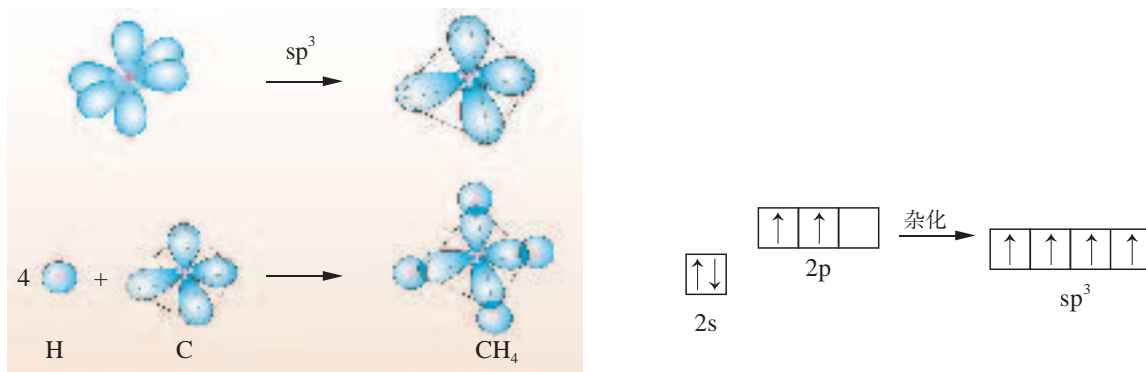


图 4-1 CH_4 分子的结构模型

为了解释 CH_4 等分子的空间结构，美国化学家鲍林于1931年提出了杂化轨道理论。运用该理论，可以较好地解释 CH_4 分子的空间结构。

在形成 CH_4 分子的过程中，碳原子2s轨道上的1个电子进入2p空轨道。这样，1个2s轨道和3个2p轨道“混杂”，形成能量相等、成分相同的4个 sp^3 杂化轨道。

图 4-2 C原子的 sp^3 杂化轨道和 CH_4 的形成

碳原子的4个 sp^3 杂化轨道指向正四面体的4个顶点，每个轨道上都有一个未成对电子。这样，碳原子的4个 sp^3 杂化轨道分别与H原子的1s轨道重叠，形成4个相同的 σ 键，从而形成 CH_4 分子。 CH_4 分子中C—H键之间的夹角——**键角**（bond angle）都是 $109^\circ 28'$ 。

正四面体结构的分子或离子的中心原子，一般采用 sp^3 杂化轨道形成共价键，如 CCl_4 、 NH_4^+ 等。金刚石中的碳原子、晶体硅和石英（ SiO_2 ）晶体中的硅原子也是采用 sp^3 杂化轨道形成共价键的。

科学史话

化学家鲍林

鲍林是一位著名的化学家。他在多个领域都作出了重大贡献，曾两次荣获诺贝尔奖（1954年化学奖，1962年和平奖）。

鲍林系统地研究了化学物质的组成、结构、性质三者的关系，于1931年提出了杂化轨道理论。他在化学研究中创造性地提出了许多新的概念。例如，原子的共价半径、金属半径、离子半径、元素电负性标度等，这些概念的应用，对现代化学、凝聚态物理的发展都有重要的意义。鲍林还是分子生物学的奠基人之一。他花了很多时间研究生物大分子，特别是蛋白质的分子结构。

1955年，鲍林和世界著名科学家爱因斯坦、罗素、约里奥·居里、玻恩等，签署了“呼吁科学家共同反对发展毁灭性武器，反对战争，保卫和平”的宣言。由于鲍林对和平事业的贡献，他于1962年荣获了诺贝尔和平奖。鲍林在以“科学与和平”为题发表的诺贝尔和平奖领奖演说中说道：“在我们这个世界历史的新时代，世界问题不能用战争和暴力来解决，而是要按对所有人都公平、对一切国家都平等的方式，根据世界法律来解决。”



图 4-3 美国化学家鲍林

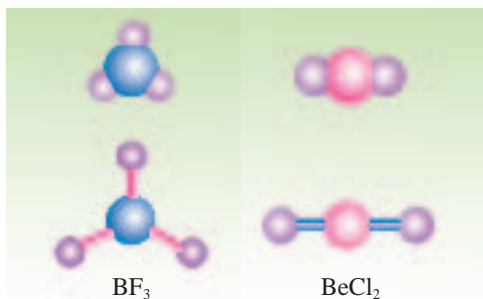


图 4-4 BF_3 和 BeCl_2 分子的结构示意图

BF_3 和气态 BeCl_2 的分子结构如图4-4所示。 BF_3 是平面正三角形分子，F原子位于正三角形的三个顶点，B原子位于分子中心，分子中键角均为 120° ；气态 BeCl_2 是直线形分子，Cl原子位于Be原子的两侧， BeCl_2 分子中键角为 180° 。

BF_3 、 BeCl_2 分子的空间结构不同，是由于B原子和Be原子在形成 BF_3 和 BeCl_2 分子时，采取了不同类型的杂化所导致的。



交流讨论

s轨道和p轨道参加的杂化，其杂化类型除了 sp^3 杂化外，还有 sp^2 杂化、 sp 杂化等，杂化轨道的空间分布如图4-5所示。

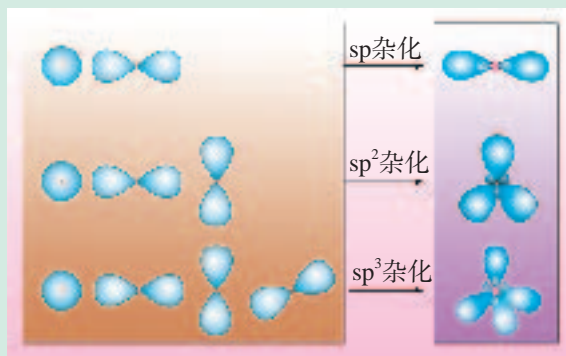
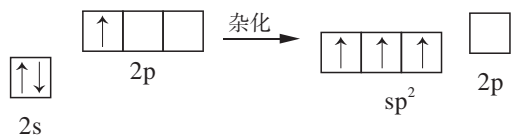


图 4-5 s轨道和p轨道形成的杂化轨道

请与同学讨论下列问题：

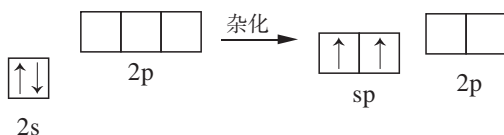
1. 为了满足生成 BF_3 和 BeCl_2 的结构要求，在形成 BF_3 和 BeCl_2 分子时，B、Be原子的外围电子排布应如何改变？用轨道表示式表示B、Be原子的外围电子结构的改变。
2. B、Be原子各用哪几个原子轨道参与杂化？形成什么类型的杂化轨道？

在形成 BF_3 分子的过程中，B原子2s轨道上的1个电子进入2p轨道。这样，1个2s轨道和2个2p轨道发生杂化，形成能量相等、成分相同的3个 sp^2 杂化轨道。



B原子中的3个 sp^2 杂化轨道间的夹角为 120° ，这3个 sp^2 杂化轨道分别与F原子的2p轨道形成 σ 键，因此 BF_3 分子具有平面三角形结构。

在形成气态 BeCl_2 分子的过程中，Be原子的1个2s轨道和1个2p轨道发生杂化，形成能量相等、成分相同的2个sp杂化轨道。



Be原子中的2个sp杂化轨道间的夹角为 180° ，这2个sp杂化轨道分别与Cl原子的3p轨道形成 σ 键，因此 BeCl_2 为直线形分子。

学以致用



请用杂化轨道理论分析乙烷、乙烯和乙炔分子的成键情况。

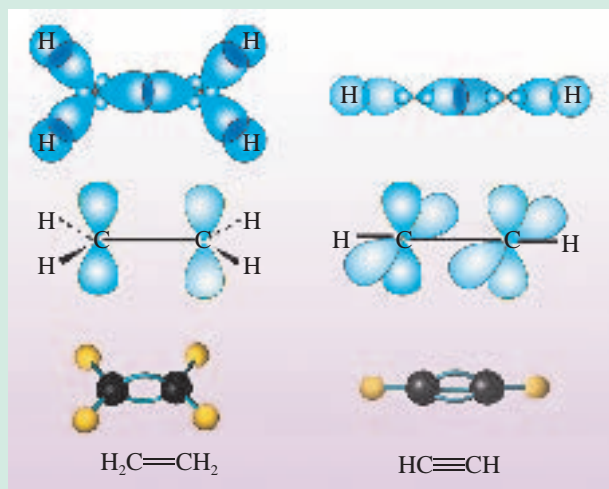


图 4-6 乙烯和乙炔的结构示意图

在 C_2H_6 分子中，C原子均采用 sp^3 杂化，每个C原子的3个 sp^3 轨道与3个H原子的1s轨道重叠形成3个C—H σ 键；2个C原子各以1个 sp^3 轨道发生重叠形成1个C—C σ 键。

在 C_2H_4 分子中，C原子均采用 sp^2 杂化，每个C原子的2个 sp^2 轨道与2个H原子的1s轨道重叠形成2个C—H σ 键；2个C原子各以1个 sp^2 轨道发生重叠形成1个C—C σ 键，各以1个未杂化的2p轨道发生重叠，形成1个 π 键。在与溴发生加成反应时， π 键发生断裂。

在 C_2H_2 分子中，C原子均采用sp杂化，每个C原子的1个sp轨道与1个H原子的1s轨道重叠形成1个C—H σ 键；2个C原子各以1个sp轨道发生重叠形成1个C—C σ 键，各以2个未杂化的2p轨道发生重叠，形成2个 π 键。在与足量溴发生加成反应时，2个 π 键发生断裂。



实验探究

1. 请利用计算机软件模拟或用实物（橡皮泥和竹签等）来搭建表4-1中分子的立体模型。

表 4-1 几种分子的键长和键角

分子	键长/pm	键角
CO ₂	116	180°
H ₂ O	96	104°30'
NH ₃	101	107°18'
CH ₄	109	109°28'

2. 请与同学交流讨论下列问题：

(1) CH₄、NH₃、H₂O分子中，中心原子形成什么类型的杂化轨道？

(2) NH₃分子中H—N—H的键角为107°18'，H₂O分子中H—O—H的键角为104°30'，CH₄分子中H—C—H的键角为109°28'。导致这3种分子键角差异的原因是什么？

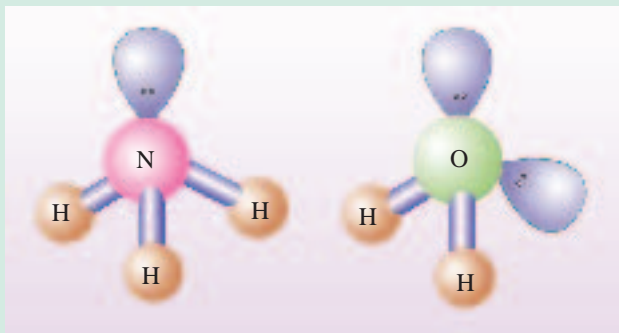


图 4-7 NH₃分子和H₂O分子的结构示意图

(3) 分子的价电子数目与其空间结构有何关系？

用实验的方法可以测定分子的空间结构，如红外光谱、晶体的X射线衍射、核磁共振等。我们也可以用有关的化学理论推测分子的空间结构。

为了解释和预测分子的空间结构，科学家在归纳了许多已知的分子空间结构的基础上，提出了一种简单的理论模型（价层电子对互斥模型），用以预测简单分子或离子的空间结构。

分子中的价电子对（包括成键电子对和孤电子对）由于相互排斥作用，而趋向于尽可能彼此远离以减小斥力，分子尽可能采取对称的空间结构。例如，价电子对数目分别为2、3、4时，价电子对的几何分布分别呈直线形、平面三角形、正四面体结构，简称价电子对分布的几何构型（图4-8）。

对第1、2、3周期非金属元素的原子为中心的简单分子或离子而言，上述模型推测的立体结构与事实比较吻合。尤其是该模型简单、方便，无需定量计算，被广泛应用于研究和教学中。但是，该模型的提出主要考虑价电子对之间的斥力，而分子结构的影响因素往往比较复杂。因此应用该模型预测的结果与实验测定有偏差，也不能说明各分子结构中化学键形成的原因和相对稳定性。所以，分子结构的确定最终必须以实验测定为依据。

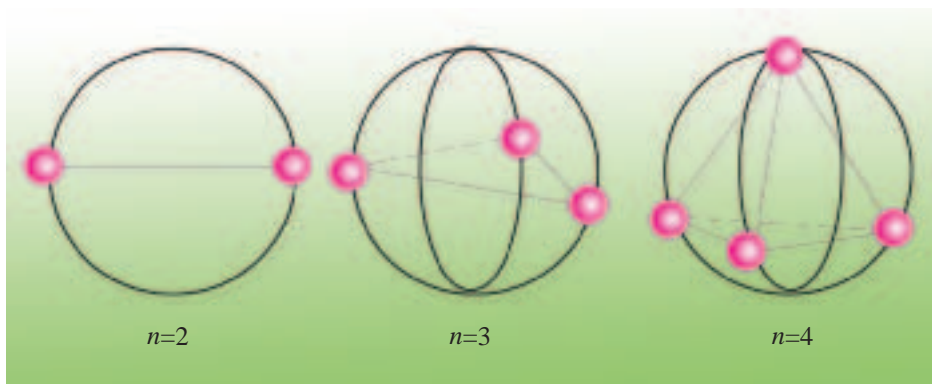


图 4-8 价电子对 (n) 分布的几何构型



方法导引

AB_m 型分子的价电子对计算方法

对于 AB_m 型分子（A是中心原子，B是配位原子），分子的价电子对数可以通过下式确定：

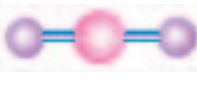

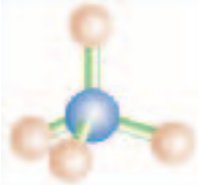
$$n = \frac{\text{中心原子的价电子数} + \text{每个配位原子提供的价电子数} \times m}{2}$$

其中，中心原子的价电子数等于中心原子的最外层电子数，配位原子中卤素原子、氢原子提供1个价电子，氧原子和硫原子按不提供价电子计算。

根据分子的价电子对数，可以很方便地确定价电子对数与配位原子数目相等的 AB_m 型分子的几何构型。

对于价电子对全是成键电子对的分子，价电子对的几何构型与分子的空间结构是一致的（表4-2）。

表 4-2 几种分子的几何构型

分子	BeCl ₂	BF ₃	CH ₄
价电子对数	2	3	4
几何构型	直线形	平面三角形	正四面体
球棍模型			

理论研究与实验测定表明：

(1) 具有相同价电子对数的分子，中心原子的杂化轨道类型相同，价电子对分布的几何构型也相同。例如，CH₄、NH₃和H₂O分子的价电子对数都是4，中心原子均采取sp³杂化，价电子对分布的几何构型均为正四面体。

(2) 如果分子中中心原子的杂化轨道上存在孤电子对，由于孤电子对比成键电子对更靠近中心原子的原子核，因而价电子对之间的斥力大小顺序为：孤电子对与孤电子对之间的斥力>孤电子对与成键电子对之间的斥力>成键电子对与成键电子对之间的斥力。随着孤电子对数目的增多，孤电子对对成键电子对的排斥作用增强，使得成键电子对与成键电子对之间的键角也被“压缩”而减小。如CH₄分子中C原子的杂化轨道上没有孤电子对，NH₃分子中N原子的杂化轨道上有1对孤电子对，H₂O分子中O原子的杂化轨道上有2对孤电子对，因此CH₄、NH₃和H₂O分子中键角依次减小。



拓展视野

等电子原理

人们在研究分子结构时发现，CO分子与N₂分子结构非常相似，它们的分子中价电子总数都是10，都形成1个σ键和2个π键，键能都较大。它们的某些物理性质也很相似，如熔点和沸点相近、都难溶于水等。根据许多类似的实验事实，人们总结出—条经验规律：具有相同价电子数和相同原子数的分子或离子具有相同的结构特征。这一原理称为“等电子原理”。

利用等电子原理可以判断一些简单分子或离子的立体结构。例如，SiCl₄、SiO₄⁴⁻、SO₄²⁻的原子数目和价电子总数都相

等，它们互为等电子体，中心原子都是 sp^3 杂化，都形成正四面体立体结构。

等电子原理在制造新材料等方面也有重要的应用。如晶体硅、锗是良好的半导体材料，它们的等电子体磷化铝（AlP）、砷化镓（GaAs）也都是良好的半导体材料。

分子的极性

实验探究

【实验1】在培养皿中加入少量四氯化碳，用滴管滴一滴水（也可滴一滴加过红墨水的水）于培养皿中，将摩擦带电的玻璃棒或塑料棒接近水滴，观察水滴的运动。

【实验2】在盛有一小粒固体碘的试管中加2 mL水，振荡，观察其溶解情况。再向上述试管中加入1 mL四氯化碳，振荡。比较碘在水中和在四氯化碳中的溶解情况。

从上述实验中，你能得到哪些信息？你能试着解释产生不同实验现象的原因吗？

我们知道，分子是电中性的，但任何分子都有一个正电荷重心和一个负电荷重心。正电荷重心和负电荷重心不相重合的分子是**极性分子**（polar molecule），正电荷重心和负电荷重心相重合的是**非极性分子**（non-polar molecule）。

交流讨论

请指出表4-3中分子的空间结构，判断其中哪些属于极性分子，哪些属于非极性分子，并与同学交流讨论你的判断方法。

表 4-3 分子的空间结构与分子的极性

分子	空间结构	分子有无极性	分子	空间结构	分子有无极性
O ₂			HF		
CO ₂			H ₂ O		
BF ₃			NH ₃		
CCl ₄					

双原子分子的极性取决于成键原子之间的共价键是否有极性，以极性键结合的双原子分子是极性分子，如HCl、CO、NO等；以非极性键结合的双原子分子是非极性分子，如H₂、O₂、N₂等。同种原子形成的双原子分子都是非极性分子。

以极性键结合的多原子分子（AB_m，A为中心原子，B为配位原子），分子是否有极性取决于分子的空间结构。如CO₂、BF₃、CH₄等分子，虽然分子中的共价键都是极性键，但由于配位原子对称地分布在中心原子周围，整个分子的正、负电荷重心相重合，所以这些分子都是非极性分子。

跨学科链接

从物理学视角判断共价键和分子极性

分子的极性是由分子中正、负电荷的重心是否重合决定的，从整个分子来看，电荷的分布是否均匀、对称，是判断分子极性的的重要依据。

当两个不同的非金属原子A、B之间形成共价键时，两个原子对共用电子对的吸引能力必然不同，假设A原子对共用电子对的作用力为 F_1 ，B原子对共用电子对的作用力为 F_2 ，由于二者并不相等，则合力会指向吸引电子能力强的原子一方，则该化学键为极性键。当两个完全相同的非金属原子A、A之间形成共价键时，它们对共用电子对的吸引能力完全相同，则共用电子对所受的合力为零，共用电子对不偏向任何一方，则该化学键为非极性键。

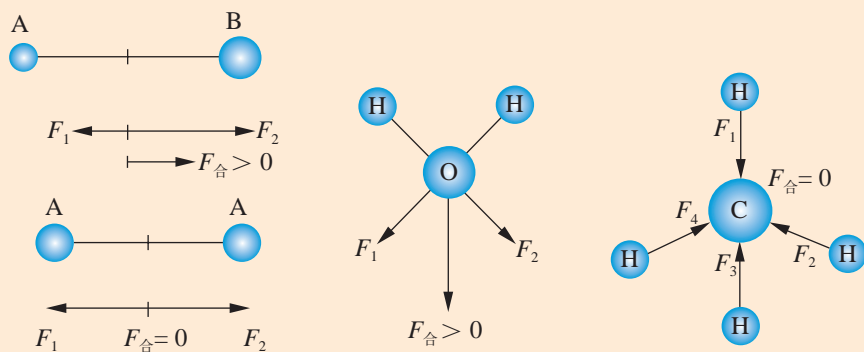


图 4-9 共价键和简单分子极性的力学分析示意图

双原子分子中只有一个化学键且该化学键在受力分析中只有一个合力，所以该化学键的受力就是分子的受力情况，键的极性就是分子的极性。而多原子分子中含有多个化学键，最终分子的极性是由多个化学键的矢量和决定的。

分子的极性对物质的熔点、沸点、溶解性等物理性质有显著的影响。一般情况下，由极性分子构成的物质易溶于极性溶剂。水是一种常用的极性溶剂，因此， NH_3 和 HF 等由极性分子构成的物质都易溶于水。由非极性分子构成的物质易溶于非极性溶剂。例如， CCl_4 和苯等有机溶剂是非极性溶剂， I_2 、 Br_2 和 CH_4 等由非极性分子构成的物质都易溶于 CCl_4 和苯等非极性溶剂中。这在化学上称为“相似相溶规则”。

批判性思维



碘单质 (I_2) 难溶于水，可以将 I_2 溶于 KI 溶液， I_2 分子和 I^- 结合形成 I_3^- ，以增大其在水中的溶解程度。研究表明， I_3^- 是非极性的。请根据价层电子对互斥理论，分析 I_3^- 的空间结构。

科学家和技术人员将分子极性的差异广泛运用于药物提取、石油炼制、污染物检测等多个领域，给人类生活带来了一系列便利。

跨学科链接

微波炉的工作原理

你使用过微波炉吗？你是否注意到用微波炉加热之后，食物要比盛放食物的容器热得多。这是为什么呢？

微波炉对食物进行加热时，其中的磁控管以 2 450 MHz 的频率发射出微波，对食物中的极性分子产生作用。在高达 10^{10} 数量级的微波频段下，振荡的电磁场会与极性分子中带正、负电的两极发生作用，造成这些分子发生振动。常见的食物中含有大量极性很强的水分子，食物吸收微波后，水分子以每秒 24.5 亿千次的变化频率进行振动。分子运动的加快意味着分子动能的增加，而动能又与温度直接相关。这样，水的温度便迅速升高，热量从水分子转移到食物的其他部分。而盛放食物的容器往往不含极性分子，且传热性差，因此温度往往较低。



图 4-10 微波炉

手性分子

观察思考



如果你细心观察，就会发现自然界存在许多神奇的现象。如海滩上的贝壳，其螺纹绝大多数都从顶端起始，以顺时针方

向分布，而逆时针分布花纹的贝壳十分罕见；藤本植物茎蔓的螺旋也都具有一定的方向性。

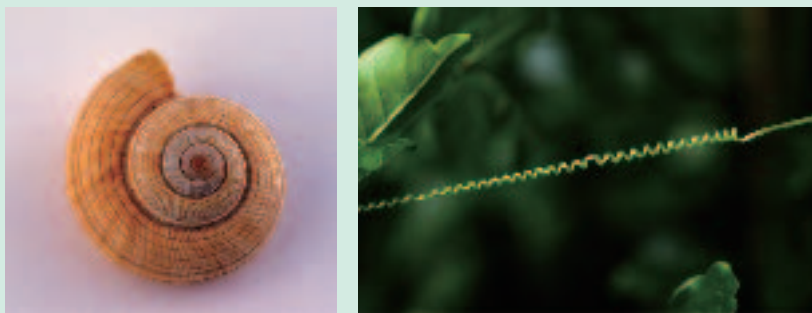


图 4-11 自然界的手性现象

观察图4-12，图中两只相对的手能否重叠？图中的两个乳酸分子能否重叠？

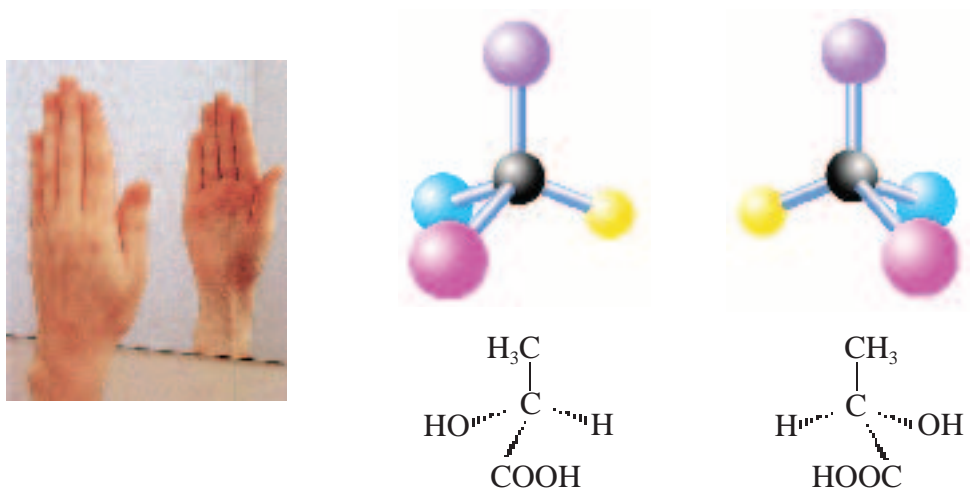


图 4-12 手与其镜像及乳酸分子的对映异构

如果一对分子，它们的组成和原子的排列方式完全相同，但如同左手和右手一样互为镜像（对映异构），在三维空间里不能重叠，这对分子互称**手性异构体**。含有手性异构体的分子称为**手性分子**（chiral molecule）。

当四个不同的原子或基团连接在碳原子上时，形成的化合物存在手性异构体。其中，连接四个不同的原子或基团的碳原子称为**手性碳原子**。每个手性碳原子所连接的原子或基团在空间的排布就像左右手关系（或实物与其镜像关系）那样，相似但不能重叠。

一对手性异构体的物理性质（如熔点、沸点、密度等）基本相同，但它们的旋光性和生理作用往往不同。例如，萜烯的一对手性异构体的气味就完全不同，其中一种异构体存在于云杉的球果中，具有松节油的气味；而另一种存在于橙子中，具有橙子的气味。

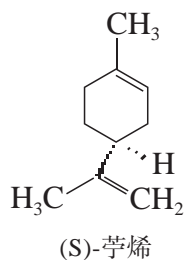
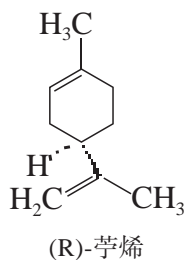


图 4-13 萜烯分子手性异构体的结构与存在

拓展视野

手性药物的研究

20世纪60年代，欧洲发生的“反应停”药物事件引起了科学家的高度重视，这也引发了手性药物研究和开发的课题。

人们把含有手性分子的药物称为手性药物。一种药物分子必须包含适宜的官能团，这些官能团还必须以具有生物活性的构型排列。在药物的合成过程中，“左”旋和“右”旋的手性异构体药物往往会被同时制造出来。

目前所用的很多药物都具有手性，它们主要通过和体内的酶、核苷酸等大分子作用，抑制（或激发）该大分子的生理活性，达到治疗疾病的目的。常用的手性药物有维生素E制剂、止痛药布洛芬等。药品布洛芬是D-异构体和L-异构体的外消旋混合物。L-布洛芬是止痛药，而D-布洛芬不是。但在人体内D-布洛芬可被转化为L-布洛芬。因此，人们直接服用外消旋混合物即可达到同样的治疗效果，而不需要服用更昂贵的L-布洛芬。

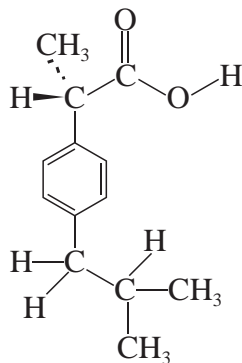


图 4-14 D-布洛芬

调查研究

查阅相关资料，了解手性分子的合成方法及其在药物合成方面的重要应用，并将结果与同学交流讨论。

理解应用

1. 下列关于原子杂化类型的说法中，正确的是（ ）
 - A. 晶体硅和石英（ SiO_2 ）晶体中的硅原子均采用 sp^3 杂化
 - B. CH_3-CH_3 中的两个碳原子与 BF_3 中的硼原子均采用 sp^2 杂化

- C. BeCl_2 中的铍原子与 H_2O 中的氧原子均采用 sp 杂化
 D. CO_2 中的碳原子与 C_2H_4 中的两个碳原子均采用 sp 杂化

2. 下列有关杂化轨道的说法中, 不正确的是 ()

- A. 杂化前后的轨道数不变, 但轨道的形状发生了改变
 B. sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道间的夹角分别为 $109^\circ 28'$ 、 120° 、 180°
 C. 中心原子采用 sp^3 杂化的, 其分子构型可能是四面体形、三角锥形、V形
 D. 杂化轨道全部参与形成化学键

3. 用价层电子对互斥理论判断 SiCl_4 分子的几何构型为 ()

- A. 正四面体形 B. V形 C. 三角锥形 D. 平面三角形

4. 下列各组分子或离子的空间结构不相似的是 ()

- A. SO_2 和 O_3 B. NH_4^+ 和 CH_4 C. H_3O^+ 和 NH_3 D. CO_2 和 H_2O

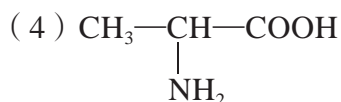
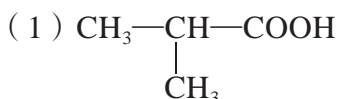
5. 有如下几种含氮微粒, 它们分别是表中各含碳微粒的等电子体, 请将序号填入相应的空格内。

- A. N_2H_4 B. $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ C. NH_4^+ D. NO_3^- E. NO_2^+

含碳微粒	CH_4	C_2H_6	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$	CO_2
含氮微粒					

6. CO_2 (直线形分子)、 BF_3 (平面三角形分子)、 CCl_4 (正四面体形分子) 都是非极性分子, NH_3 (三角锥形分子)、 H_2O (V形分子)、 H_2S (V形分子) 都是极性分子。请分析什么样的 AB_n 型分子为非极性分子。

7. 指出下列分子中哪些分子含有手性碳原子, 并用*号标出手性碳原子。



8. 成键原子中的孤电子对对键能有影响, 第2周期元素A与氢形成的化合物中A—A键的键能 (单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 如下:



试分析上述化合物中A—A键的键能依次下降的原因。

第二单元 配合物的形成和应用

配位化合物在生产、生活和科技等方面都具有十分重要的应用。植物光合作用所需要的叶绿素是一种镁的配合物，动物细胞中载氧的血红素是一种铁的配合物，化工生产、污水处理、汽车尾气的净化、模拟生物固氮等领域都需要一些特殊性能的配合物作催化剂。因此，认识配合物的结构和性能有着重要的意义。

目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

认识简单配位化合物的成键特征；能正确运用化学符号描述配合物的组成；学会简单配合物的实验制备；能联系配合物的组成和结构解释相关的实验现象；认识生命体中配位化合物的功能，列举配合物在药物开发和催化剂研制等领域的重要应用。

配合物的形成

简单配合物的制备

【实验1】向试管中加入2 mL 5%的硫酸铜溶液，再逐滴加入浓氨水，边滴边振荡，观察并记录实验现象。

实验现象：_____

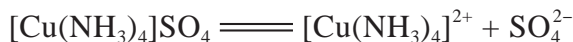
【实验2】取5%的氯化铜溶液、5%的硝酸铜溶液各2 mL，分别逐滴加入浓氨水，观察并记录实验现象。

实验现象：_____

基础实验



将过量的氨水加到硫酸铜溶液中，观察到先生成蓝色沉淀，后沉淀溶解变成深蓝色溶液。研究表明，该反应最终生成了一种组成较为复杂的物质，其化学式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。将 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶于水，会发生下列电离：



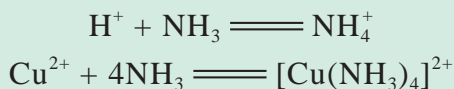
说明 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 和 NH_3 分子之间存在较为强烈的相互作用。



交流讨论

在水溶液中， Cu^{2+} 与 NH_3 分子是如何结合成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的呢？

我们知道， NH_3 能与 H^+ 反应生成铵根离子（ NH_4^+ ）。比较下列反应：



请你提出 Cu^{2+} 和 NH_3 分子结合生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的设想，并将你的想法与同学交流讨论。

在水溶液中， Cu^{2+} 与 NH_3 是这样结合的： NH_3 分子中N原子的孤电子对进入 Cu^{2+} 的空轨道， Cu^{2+} 与 NH_3 分子中的N原子通过共用N原子提供的孤电子对形成配位键。由提供孤电子对的分子或离子（称为配位体）与接受孤电子对的原子或离子（称为中心原子）以配位键结合形成的化合物称为**配位化合物**（coordination compound），简称配合物。

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中， Zn^{2+} 与 NH_3 分子以配位键结合，形成配合物的内界 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， SO_4^{2-} 为配合物的外界。 Zn^{2+} 提供空轨道接受孤电子对，是中心原子； NH_3 分子中N原子提供孤电子对，是配位原子， NH_3 分子是配位体； $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中， Zn^{2+} 的配位数为4。

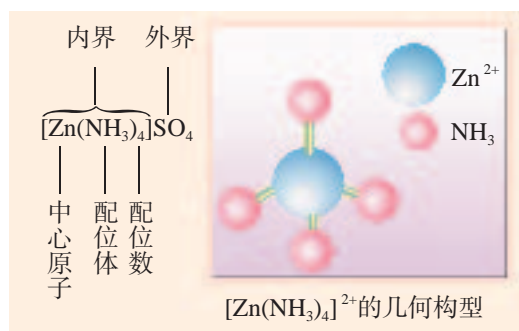


图 4-15 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成



学以致用

1. 请根据 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中配位键的形成，总结配位键形成的条件。

2. 在 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 H_2O 、 NH_3 、 F^- 、 CN^- 、 CO 中，哪些可以作为中心原子？哪些可以作为配位体？

中心原子：_____

配位体：_____

3. 由内界和外界构成的配合物在水中是完全电离的, 如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 。现有两种配合物晶体, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 一种为橙黄色, 另一种为紫红色。请设计实验方案将这两种配合物区别开来。

实验方案: _____

Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 等具有空轨道的过渡金属离子(或原子)常作为配位化合物的中心原子, H_2O 、 NH_3 和 CO 等含有孤电子对的中性分子及 F^- 、 Cl^- 、 CN^- 等含有孤电子对的离子常作为配位体。

批判性思维



含有两种或两种以上配位体的配合物, 若配位体在空间的排列方式不同, 就能形成不同几何构型的配合物。如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 就有顺式和反式两种异构体(图4-16)。

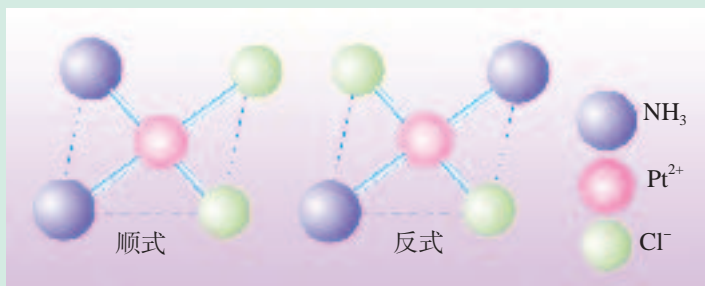


图 4-16 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的顺式和反式异构体

顺式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和反式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的颜色、在水中的溶解性等性质有一定的差异。

在合成 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 时, 得到两种配合物A和B, 它们分别是 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的顺、反异构体, 其性质如表4-4所示。

表 4-4 顺式、反式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的性质差异

配合物	颜色	极性	在水中的溶解性 (100 g水中)	抗癌活性
A	棕黄色	极性	0.257 7 g	有活性
B	淡黄色	非极性	0.036 6 g	无活性

配合物A和配合物B中, 哪一种为顺式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 哪一种为反式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$?

拓展视野

配合物离子的空间结构

过渡金属元素（特别是过渡金属元素的离子）一般都能形成配合物。因为过渡金属原子或离子都有接受电子对的空轨道，它们都能与可提供孤电子对的分子或离子以配位键结合形成配合物。

配合物的中心原子、配位体的种类和数目不同，可以形成不同空间结构的配合物。例如， $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 的空间结构都不一样（图4-17）。

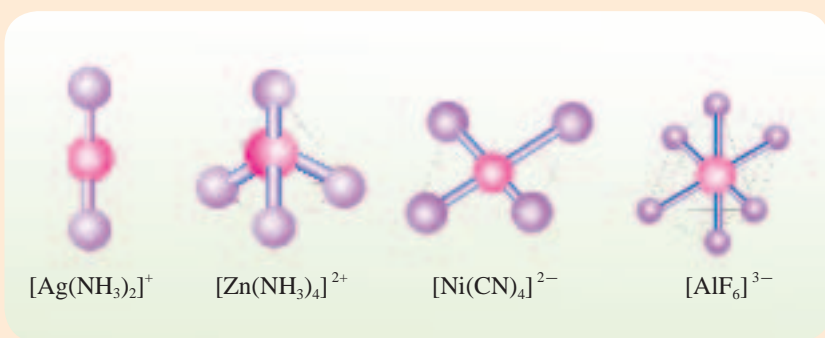


图 4-17 几种配合物离子的空间结构

配合物的应用



实验探究

完成下列实验，分析实验现象，总结归纳配合物的应用。

【实验1】在5%的硝酸银溶液中逐滴加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水，直至生成的沉淀恰好全部溶解为止，制得银氨溶液。取银氨溶液5 mL于试管A中，加入2~3 mL 10%的葡萄糖溶液，将试管放在盛水的烧杯中缓慢加热，静置片刻。

实验现象：_____

【实验2】^①向一支试管中加入3 mL 2%的氯化铁溶液，再滴入2~3滴2%的硫氰化钾（KSCN）溶液，观察实验现象。

实验现象：_____

^① Fe^{3+} 与 SCN^- 生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$ ($n \leq 6$)配合物，该配合物在水溶液中显血红色。

【实验3】在两支试管中分别加入2 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铁的混合溶液，向一支试管中滴加10%的氢氧化钠溶液，向另一支试管中滴加浓氨水，观察实验现象。

实验现象：_____

配合物在许多方面有着广泛的应用。在化学分析中，人们常用形成配合物的方法来检验金属离子、分离物质、定量测定物质的组成。在生产中，配合物被广泛应用于染色、电镀、硬水软化、金属冶炼领域。例如，夹心配位化合物二茂铁具有高度的热稳定性，常被用作燃料的催化剂和抗爆剂，它的节能消烟效果也非常好。

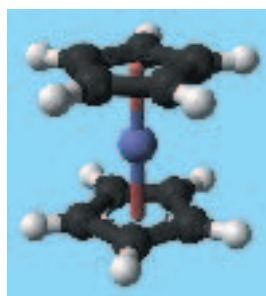


图 4-18 二茂铁



生活向导

配位化合物在羊毛染色过程中的作用

为了使羊毛呈现不同的色彩，同时在洗涤和光照的条件下不易褪色，我们可以在染色过程中使用金属盐（如铬、铝、铁、铜盐等）对其进行处理。因羊毛和染料中都含有可与金属离子配位的基团（ $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ ），染色时，金属离子和染料及羊毛之间发生反应，生成体积较大、溶解度小的配合物，使染料坚固地附着在纤维上，从而改变羊毛的颜色。

在生命科学、抗癌药物、催化剂研制、激光材料、超导材料等许多尖端研究领域，配合物发挥的作用也越来越大。

配合物在生命体中有着非常重要的作用。许多酶的作用与其结构中含有形成配位键的金属离子有关。生物体中能量的转换、传递或电荷转移，化学键的形成或断裂以及伴随这些过程出现的能量变化和分配等，常与金属离子和有机体生成的复杂配合物所起的作用有关。例如，以 Mg^{2+} 为中心的大环配合物叶绿素（下页图4-19）能催化光合作用，将太阳能转换成化学能。

能输送 O_2 的血红素（图4-20）是 Fe^{2+} 的卟啉配合物，铁在血红蛋白、肌红蛋白和细胞色素分子中都以 Fe^{2+} 与原卟啉环形成配合物的形式存在。生物体内的许多酶都包含锌的配合物，已报道的含锌酶有80多种，如羧肽酶A和碳酸酶等。当人体缺锌时，许多酶的活性降低，引起相关代谢紊乱，可使人体发育和生长受阻。

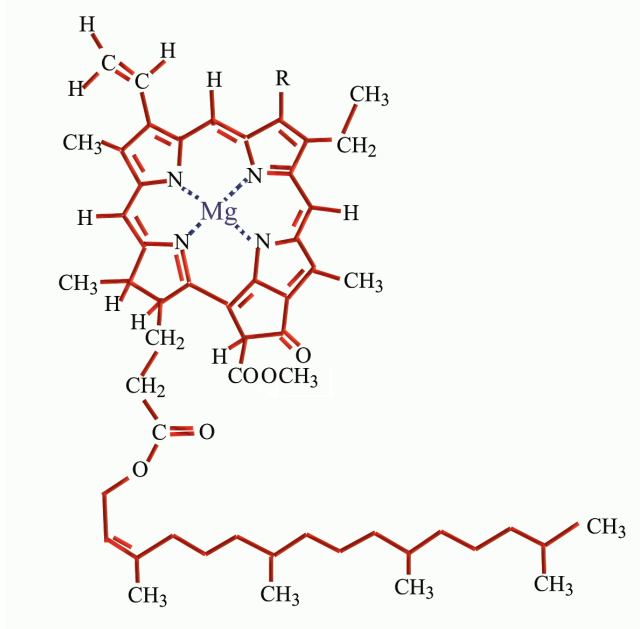


图 4-19 叶绿素的结构示意图

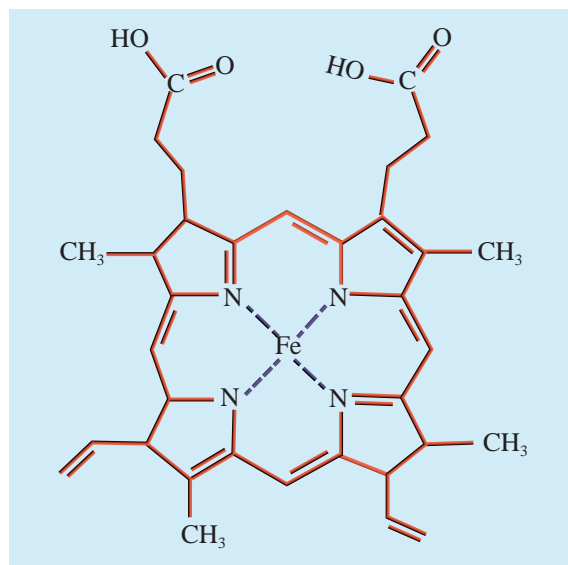


图 4-20 血红素的结构示意图



批判性思维

配位化合物在生命体中扮演着十分重要的角色，而金属中毒的一个重要原因就是高浓度的外来金属离子取代了生物分子中的已有金属元素，生成了较为稳定的配位化合物，如 Be^{2+} 取代激活酶中的 Mg^{2+} 使激活酶失去活性，从而使人中毒。如果选用合适的物质（如柠檬酸钠等）提供配位体，可以减轻金属中毒对人体造成的伤害。你认为，在选择合适的解毒剂时，需要重点考虑哪些因素？

配位化合物为现代药物的研制开辟了新的思路，为人类的健康作出了重要的贡献。



拓展视野

药物中的配合物

有些具有治疗作用的金属离子因其毒性大、刺激性强、难吸收等缺点而不能直接应用于临床实践，但若把它们变成配

合物就能降低毒性和刺激性，利于吸收。例如，顺铂（顺式二氯二氨合铂）是美国化学家罗森伯格（B. Rosenberg）等人于1969年发现的第一种具有抗癌活性的金属配合物。临床研究表明，它是一种有效的广谱抗癌药物，对人体的泌尿系统、生殖系统的恶性肿瘤以及甲状腺癌、食道癌、喉癌、头颈部癌等均有显著的治疗效果，但它对肾脏产生的明显伤害以及动物实验表明的致畸作用使它难以推广。20世纪80年代出现毒副作用小的第二代铂类抗癌药物，如碳铂（图4-21）等已用于临床。

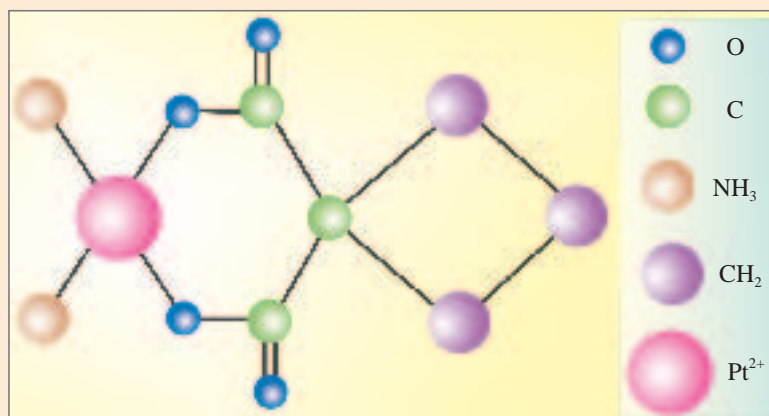


图 4-21 碳铂的结构模型

将大气中游离态氮转化为化合态氮的过程叫氮的固定。常温、常压下的固氮问题是对人类智慧的一次挑战。早在1888年，科学家就发现豆科植物的根瘤菌能将大气中游离的 N_2 转化为 NH_3 ，这一直吸引着世界范围内一大批杰出科学家的高度关注。

模拟生物固氮首先要了解固氮酶的组成。化学家实现常温常压固氮的努力沿两条不同的途径进行。一条途径是设法通过模型化合物的研究，合成生物固氮酶。1992年，金（J. Kim）和里斯（D. C. Rees）成功地分离出固氮酶并给出X射线分析的结构。另一条途径是通过过渡金属的 N_2 分子配合物活化 $N\equiv N$ 键。我们相信，通过科学家坚持不懈的努力，人工常温常压固氮一定能实现。

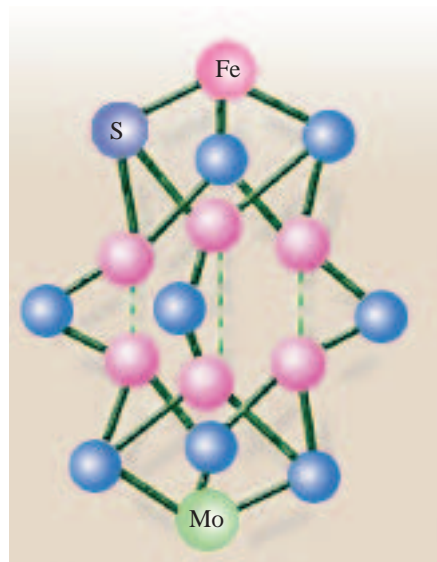


图 4-22 固氮酶中Fe-Mo中心结构示意图



学科提炼

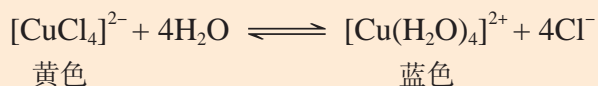
配合物的结构及应用

当具有空轨道的过渡金属原子或离子遇到可提供孤电子对的分子或离子时，它们之间就会以配位键结合形成配位化合物。配合物的中心原子、配位体的种类和数目不同，导致其结构和性质表现出多样性和复杂性。

通过研究配位化合物的结构和组成特征，人们可以发现和制备出更多具有特殊功能的配合物，以满足生产、生活的多样化需求。基于微观结构探讨物质的性质和用途，这是化学学习和研究过程中重要的科学思想。

理解应用

- 下列关于配位化合物的叙述中，不正确的是（ ）
 - 配位化合物中一定存在配位键
 - 配位化合物中只有配位键
 - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中的 Cu^{2+} 提供空轨道， H_2O 中的O原子提供孤电子对形成配位键
 - 配位化合物在医学科学、催化反应和材料化学等领域都有广泛的应用
- 下列物质中，不属于配合物的是（ ）
 - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
- 在 CuCl_2 溶液中存在如下平衡：



- 下列说法中不正确的是（ ）
- 将 CuCl_2 固体溶于少量水中得到绿色溶液
 - 将 CuCl_2 固体溶于大量水中得到蓝色溶液
 - 向 CuCl_2 溶液中加入少量 AgNO_3 固体，平衡向逆反应方向移动
 - 向 CuCl_2 溶液中加入 NaCl 固体，平衡向逆反应方向移动
- 向下列配合物的水溶液中加入 AgNO_3 溶液，不能生成 AgCl 沉淀的是（ ）
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

5. 下列过程与配合物无关的是 ()

- A. 向 FeCl_3 溶液中滴加 KSCN 溶液出现血红色
- B. 向 CuSO_4 溶液中滴加氨水至过量, 生成深蓝色溶液
- C. 向 FeCl_2 溶液中滴加氯水, 溶液颜色加深
- D. 向 AgNO_3 溶液中逐滴加入氨水, 先出现沉淀, 继而沉淀消失

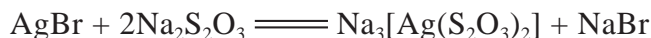
6. 金属原子与 CO 形成的配合物称为金属羰基配合物, 如羰基铁 [化学式为 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 黄色油状液体, 熔点为 $-21\text{ }^\circ\text{C}$ 、沸点为 $102.8\text{ }^\circ\text{C}$]。金属羰基配合物中每个 CO 提供一对电子与金属原子形成配位键, 且金属原子的价电子和 CO 提供的电子总和等于18。下列说法中不正确的是 ()

- A. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中铁的配位数为5
- B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 属于离子晶体
- C. 羰基镍的化学式为 $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- D. 羰基镍分子中含有配位键

7. 指出下列配合物的配位数和配位原子。

- (1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- (2) $[\text{AlF}_6]^{3-}$
- (3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- (4) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

8. 在照相底片的定影过程中, 未曝光的溴化银 (AgBr) 常用硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶解, 反应的化学方程式为



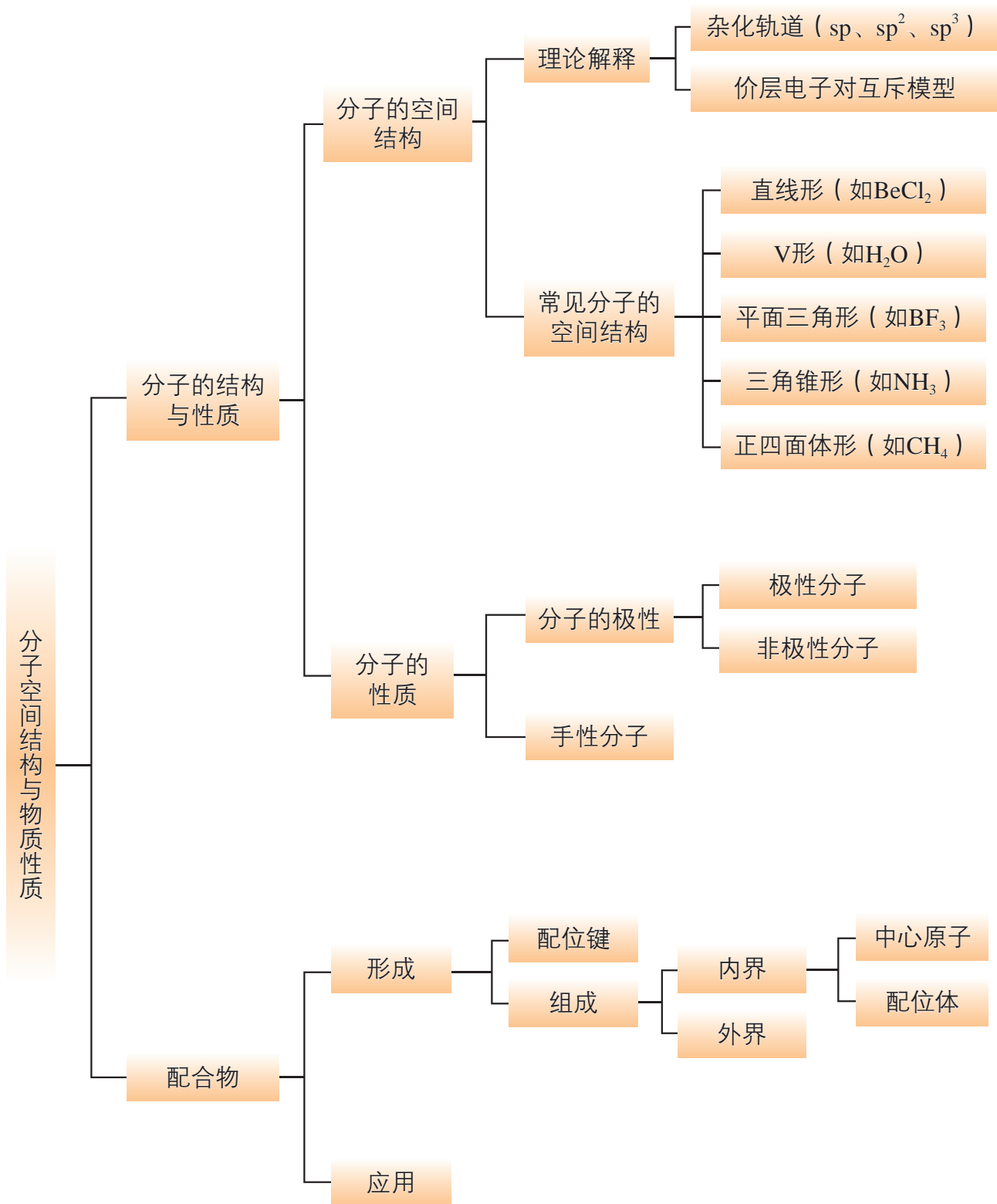
在废定影液中加入 Na_2S 使 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 中的 Ag^+ 转化为 Ag_2S , 并使定影液再生。将 Ag_2S 在高温下转化为 Ag , 就达到了回收银的目的。

(1) 写出 Na_2S 与 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 反应的化学方程式。

(2) 若废定影液中含银量为 $5.68\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 试计算1 L溶液中至少需要加入 Na_2S 的物质的量。

9. 配合物在生产、生活中有着广泛的应用。如 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 可作电解氧化铝制铝的助熔剂, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 是化学镀银的有效成分等。请再举出一些配合物在生产、生活中的应用实例。

建构整合



回顾与总结

 请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

- ✓ 什么叫杂化？说明甲烷、乙烯、乙炔中的碳原子成键时分别采取的杂化轨道类型。
- ✓ 你能说出 CO_2 、 BCl_3 、 CH_4 、 H_2O 、 NH_3 分子的空间结构吗？指出气态 BeCl_2 、 BCl_3 、 CH_4 分子中共价键的键角。
- ✓ 举例说明共价键的极性与分子极性之间的关系。
- ✓ 极性分子和非极性分子的结构与性质有何差异？
- ✓ 如何确定一些简单的分子是否具有极性？
- ✓ 举例说明“相似相溶规则”的具体应用。
- ✓ 何为手性分子？手性分子具有什么特征？
- ✓ 举例说明手性异构体性质之间的异同。
- ✓ 什么叫配合物？举例说明配合物的组成，以及中心原子和配位体是如何结合的。
- ✓ 列出常见的可以作为配合物中心原子和配位体的微粒。
- ✓ 举例说明生产、生活中常见的配合物。
- ✓ 配合物在生命活动、药物开发、催化剂制备等领域中有何应用？

综合评价

- 下列气体中，能与血红蛋白中的 Fe^{2+} 以配位键结合而引起中毒的是（ ）
 A. O_2 B. CO C. Cl_2 D. N_2
- 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ 中，中心离子的化合价是（ ）
 A. +1 B. +2 C. +3 D. 无法确定
- 已知银氨溶液中存在如下平衡： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ 。向银氨溶液中加入或通入少量下列物质时，能使上述平衡向逆反应方向移动的是（ ）
 A. KI B. HNO_3 C. NH_3 D. H_2O
- 下列有关说法中不正确的是（ ）

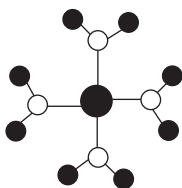


图1

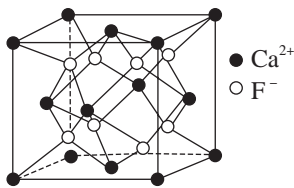


图2



图3

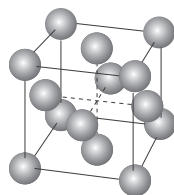


图4

- 水合铜离子的模型如图1所示，1个水合铜离子中有4个配位键
 - CaF_2 晶体的晶胞如图2所示，每个 CaF_2 晶胞平均占有4个 Ca^{2+}
 - H原子的电子云图如图3所示，H原子核外电子在原子核附近做圆周运动
 - 金属Cu中Cu原子堆积模型如图4所示，该晶胞中Cu原子数目为4
- 写出甲烷、乙烯、乙炔的结构式，并说明甲烷、乙烯、乙炔分子中碳原子采用什么杂化轨道与氢原子成键。
 - 指出下列分子中哪些是极性分子，哪些是非极性分子。
 N_2 HF H_2O CO_2 CCl_4 NH_3
 - 用“<”或“>”完成下列填充。
 (1) 键的极性： $\text{H}-\text{F}$ _____ $\text{H}-\text{O}$ 。
 (2) 键角： BF_3 _____ CH_4 。
 - 写出下列反应的化学方程式。
 (1) 氯化银溶解于氨水。
 (2) 在硫酸铜溶液中加入过量的氨水。
 (3) 在氯化铁溶液中加入硫氰化钾溶液。

9. 钯能形成化合物 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，请你设计实验方案确定 Cl^- 与 Pd^{2+} 是以配位键结合还是以离子键结合的。

10. 试指出下列分子的空间结构。

(1) BCl_3 _____ (2) PCl_3 _____

(3) N_2O _____ (4) H_2O _____

(5) SiH_4 _____ (6) C_2H_2 _____

11. 试解释下列事实。

(1) 碘单质在 CCl_4 中的溶解度比在水中的溶解度大。

(2) 在 FeCl_3 和 ZnCl_2 的混合溶液中加入过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，能生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，而不能生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

(3) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ 存在两种对映异构体，而 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 不存在对映异构体。

12. 铁及铁的化合物在生产、生活中有广泛应用。请回答下列问题：

(1) 基态 Fe^{2+} 的最外层电子排布式为_____。

(2) 工业上常利用 Fe^{2+} 与 CN^- 形成稳定 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ （六氰合亚铁离子）的特性来处理含 CN^- 的工业废水。在 CN^- 中C原子的杂化方式为_____，写出 CN^- 的电子式：_____。

(3) 三氯化铁易溶于水，也易溶于乙醚等有机溶剂。它在 300°C 以上易升华，在 400°C 时其蒸气中有以配位键结合的双聚分子存在，其结构如图1所示。请判断三氯化铁的晶体类型为_____。

(4) 应用于合成氨反应的催化剂（铁）的表面上存在氮原子，如图2为氮原子在铁的晶面上的单层附着局部示意图（图中黑色小球代表氮原子，灰色球代表铁原子）。则图示铁颗粒表面上氮原子与铁原子的个数比为_____。

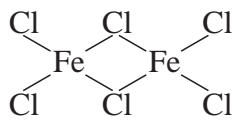


图1

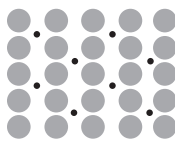


图2

附录 中英文名词对照表

假设	hypothesis	9
理论	theory	10
电子云	electron cloud	27
电子层	electron shell	28
原子轨道	atomic orbital	28
第一电离能	first ionization energy	38
电负性	electronegativity	41
金属键	metallic bond	51
导电性	electrical conductivity	51
导热性	thermal conductivity	51
延展性	ductility	51
金属晶体	metallic crystal	53
晶胞	unit cell	53
合金	alloy	55
离子键	ionic bond	58
离子晶体	ionic crystal	59
晶格能	lattice energy	60
共价键	covalent bond	64
价键理论	valence bond theory	66
分子轨道理论	molecular orbital theory	67
非极性键	non-polar bond	69
极性键	polar bond	69
配位键	coordination bond	70
键长	bond length	71
共价晶体	covalent crystal	73
分子间作用力	intermolecular force	77
氢键	hydrogen bond	79
分子晶体	molecular crystal	84
键角	bond angle	95
极性分子	polar molecule	101
非极性分子	non-polar molecule	101
手性分子	chiral molecule	104
配位化合物	coordination compound	108

后记



2003年,教育部颁布了《普通高中化学课程标准(实验)》,确定了高中化学课程由必修、选修两大部分组成。其中,必修教材2册(化学1、化学2),选修教材6册(化学与生活、化学与技术、物质结构与性质、化学反应原理、有机化学基础、实验化学)。“苏教版”教材由高中化学课程标准研制组组长、华东师范大学博士生导师王祖浩教授任主编,以高中化学课程标准研制组多位核心成员为主体进行了设计和编写。教材在15年左右的使用、修改基础上不断完善,形成了自己的特色。

2017年教育部完成了对普通高中课程标准的修订,颁布《普通高中化学课程标准》(2017年版)。该标准弘扬立德树人,坚持继承发展,提出了化学学科核心素养,并将其贯通于高中化学课程之中。本套教材修订坚持思想性、时代性、科学性、实践性和继承性等原则,着力体现化学学科独特的育人价值。本编写组在依据课程标准修订教材的过程中,重点关注化学学科核心素养在教材中的具体落实,重建化学教材的内容结构,力求反映化学课程学习对学生未来发展的重要价值。本套修订教材于2019年经国家教材委员会审查通过。

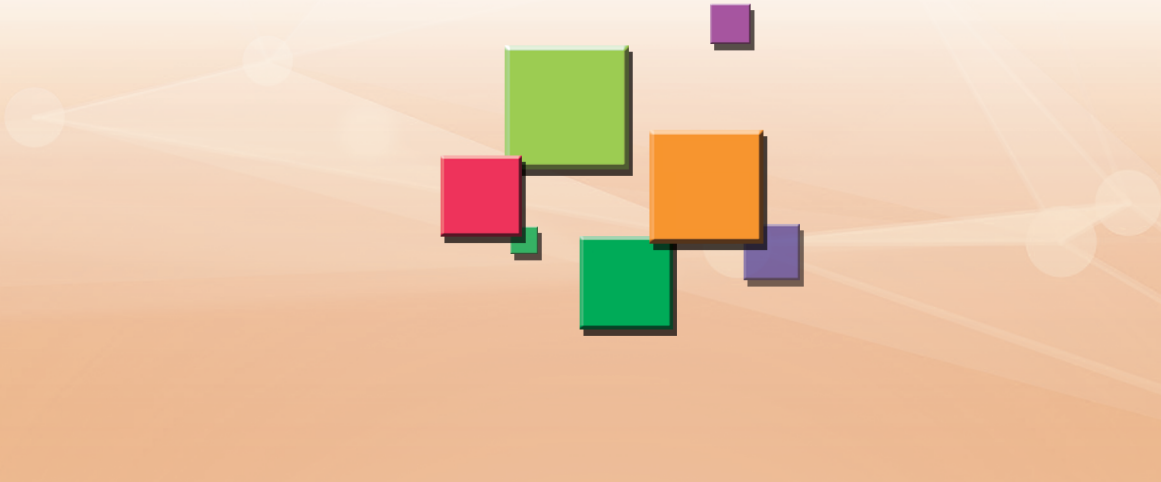
《物质结构与性质》的编写着眼于进一步发展学生的化学学科核心素养,从学生未来发展的需要出发建构化学核心概念和基本原理,帮助学生更深刻地认识物质结构理论在化学学科发展和创造新物质方面所发挥的重要作用,揭示物质结构与性质之间的相互关系。作者在教材中创设了一系列有助于学生学习方式转变的教学情境,为学生更多地体验科学探究过程,形成科学态度和价值观提供了新的平台。

本册教材由王祖浩教授任主编,吴星教授,陈才錡特级教师、正高级教师任副主编。参与编写、修改的有王祖浩、吴星、陈才錡、王云生、张天若、曹坤、曾新庭、陈熙、竺丽英等老师。全书由王祖浩教授和吴星教授、陈才錡特级教师定稿。

本教材编写和修订一直得到教育部教材局、基础教育课程教材发展中心的关心和支持,得到国内化学界和化学教育界刘知新教授、严宣申教授等著名老一辈专家的指导。原版作者早年付出了辛勤劳动,长期使用本教材的中学化学教师、教研员提出了不少建设性的意见,教材试教和协助拍摄单位给予了大力支持,华东师范大学为教材编写和修订提供了良好的条件,江苏凤凰教育出版社责任编辑李婷婷、丁金芳和美术编辑张金凤、王怡等同志为教材的高质量出版付出了辛劳,邓善银、王程杰、李胜荣、程永东、刘文兵、张瑞雪等老师在本教材编写、修订过程中给予了具体的帮助,我们在此一并表示由衷的感谢。

苏教版高中化学教材编写组

2021年3月



绿色印刷产品

ISBN 978-7-5499-9277-5



9 787549 992775 >