


经全国中小学教材审定委员会2004年初审通过
普通高中课程标准实验教科书·化学

物质结构与性质

主编 王祖浩



 江苏凤凰教育出版社

选修

主 编 王祖浩
副 主 编 吴 星 刘宝剑 王云生

本册主编 王祖浩
副 主 编 吴 星 陈才铤
编 者 本书编写组

写给同学们的话

亲爱的同学们，欢迎你们学习高中化学选修课程《物质结构与性质》。回顾初中的化学学习经历，我们有过曲折，但更多的是快乐。虽然只是化学的启蒙，但我们已经初步了解了化学发展的历程，领略了化学科学的魅力，体验了科学探究的乐趣。通过高中必修课程《化学1》、《化学2》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。

化学是什么？著名科学家 R. 布里斯罗在就任美国化学会会长期间撰写了一部经典的著作，名为《化学的今天和明天》。在该书的副标题中，化学被神圣地定义为“一门中心的、实用的、创造性的科学”。

与人类已知的几百万种生物相比，已知的化合物已达数千万种，近来每年化学家创造的新化合物就达 100 万种以上。

物质的结构决定物质的性质，物质的性质关系到物质的用途。时至今日，化学家们积累起来的知识和技术虽能使人们根据需要来设计材料的结构，但难以全部如愿。

化学与制药、石油、橡胶、造纸、建材、钢铁、食品、纺织、皮革等与国民经济息息相关的产业衰荣与共。据统计，大约有50%的工业化学家活跃在这些行业中。

为了保卫地球、珍惜环境，化学家们开创了绿色时代。“绿色化学”正在努力并且已经能够做到：使天空更清洁，使化工厂排放的水与取用时一样干净。

.....

千姿百态的物质世界与高度发达的科学技术将一个飞速膨胀的知识系统呈现在我们眼前；而千变万化的自然现象诱发出无数充满好奇的中学生的思维火花。在这“多样”与“变化”的背后，同学们或许已隐隐发现，万物都有其变化的规律，这种规律就是通常所说的学问。高中化学课程将以一种新的方式来展现这些学问。

如果说在初中阶段，我们只是泛舟荡漾在化学的河川之上，为沿途的旖旎风景所倾倒，那么一旦进入高中，我们会发现眼前的河面越发开阔，景色更加优美。扬起风帆，我们将遨游于神奇的化学海洋之中。

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，不能不从内心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。有了如此乐观的基础，在高中化学必修和选修课程的学习过程中，同学们能体验到实验探究的乐趣，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。总之，在学习化学基础知识、基本技能的同时，我们应从简单入手，逐步学会解决复杂的问题，学会用化学的眼光和思维去审视我们赖以生

存的世界，为日后参与社会决策打下一定基础，从而获益终身。

《物质结构与性质》作为继高一年级必修课程《化学1》、《化学2》之后的选修课程，她将从原子、分子水平上帮助学生认识物质构成的规律；以微粒之间不同的作用力为线索，侧重研究不同类型物质的有关性质，使学生初步认识物质的结构与性质之间的关系，能从物质结构决定性质的视角去解释一些简单的化学现象，预测物质的有关性质；帮助学生形成有关物质构成的科学观念，学习科学思维和科学研究的方法，提高学生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。

不同功能的教材栏目体现了作者的编写理念，有助于同学们学习方式的多样化。

【你知道吗】引导同学们回顾已有知识，在新旧知识之间架起“桥梁”，联系自己原有的经验，激发探究的欲望。

【活动与探究】引领同学们积极投身实践活动，在“做中学”的自主探究中享受发现的快乐。

【交流与讨论】设置了一系列的问题情境，引导同学们展开讨论，为充分表现大家的聪明才智和丰富的想象力提供机会。

【观察与思考】展示的实验、模型、图表中蕴涵深刻的化学道理，帮助同学们开启化学思维。

【问题解决】在教材阐述的化学原理、规律之后插入相关的问题，考查同学们知识迁移和解决问题的能力。

【信息提示】以简洁的语言介绍化学的核心概念、基本原理、物质性质和技能方法等。

【化学史话】通过展现化学家探索物质变化的历史，阐述化学科学研究的思想方法，揭示物质结构的奥秘，了解化学理论形成、发展的过程。

【拓展视野】提供更多、更生动的素材，使我们在完成必要的学习任务之余开拓视野，进一步领略化学的奇妙和魅力。

【整理与归纳】对有关的化学现象和知识进行系统的整理，用表格、图示等方法归纳总结出一般的结论。

【回顾与总结】提示同学们参照所给的问题或线索整理知识，以问题的形式联系本专题重点的知识、技能和方法，增加自我反思和评价的力度。

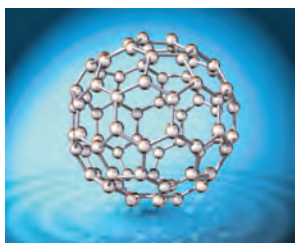
【练习与实践】帮助同学们巩固知识，应用知识解决某些实际问题。

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来学习化学、理解化学时，你眼中的物质世界将会变得更加美好！让我们充满信心，用智慧和勤奋去完成高中阶段化学选修课程的学习任务，登上更高的台阶。

王祖浩

2014年春

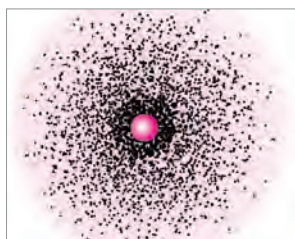
目 录



专题 1

揭示物质结构的奥秘

1



专题 2

原子结构与元素的性质

7

第一单元 原子核外电子的运动····· 8

第二单元 元素性质的递变规律·····18



专题 3

微粒间作用力与物质性质 31

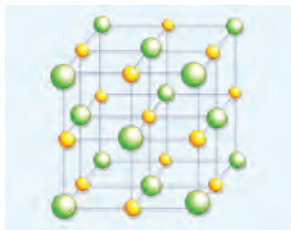
第一单元	金属键	金属晶体	32
第二单元	离子键	离子晶体	38
第三单元	共价键	原子晶体	43
第四单元	分子间作用力	分子晶体	53



专题 4

分子空间结构与物质性质 65

第一单元	分子构型与物质的性质	66
第二单元	配合物的形成和应用	76



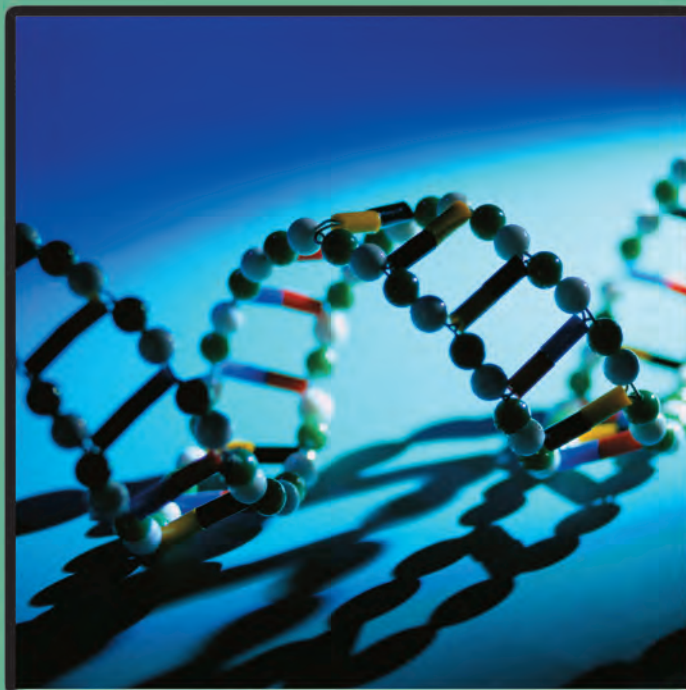
专题 5

物质结构的探索无止境 87

附录	中英文名词对照表	92
	元素周期表	

1
专题

揭示物质结构的奥秘



在我们生活的世界中物质丰富多彩:有的是大自然赐予我们的,有的是人类通过自身的努力不断创造产生的。这些物质与人类的文明密切地联系在一起。

物质的组成、结构决定着物质的性质与变化,改变物质的组成与结构可以改变物质的性质与变化。要合理地利用自然赐予我们的物质,创造性能更优异的物质,必须在原子、分子层次上深入地研究物质的结构,比较全面地认识物质结构对于物质性质与变化的影响,掌握研究物质微观结构的基本方法和手段。

探索物质的微观结构



你知道吗

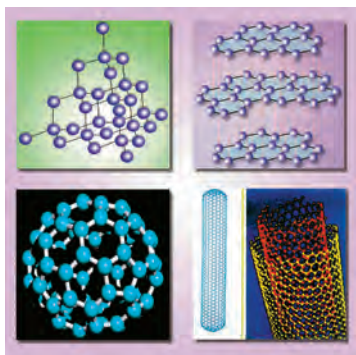


图 1-1 碳的几种同素异形体和碳纳米管的结构模型

通过无机化合物、简单有机化合物知识的学习,我们已经知道物质的性质、变化与其结构之间存在着某种关系。下面列举的一些问题,不知你是否想到过?你是怎样理解这些问题的?

1. 为什么已经发现的构成物质的元素仅有 100 余种,而已经发现和人工合成的物质却有几千万种之多?
2. 金刚石、石墨、 C_{60} 、碳纳米管等物质都是由碳元素组成的,为什么它们的性质差异很大?
3. 为什么氮元素的非金属性比磷元素强,而氮气却不如白磷活泼?
4. 为什么碳、氮、氧、氟与氢形成的最简单的氢化物(CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF)中氢原子的数目不相等?它们的空间构型为什么有很大差异?为什么水分子间可以形成氢键?
5. 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。
6. 为什么氨水和硝酸银溶液作用生成的氢氧化银沉淀可溶于过量的氨水中?

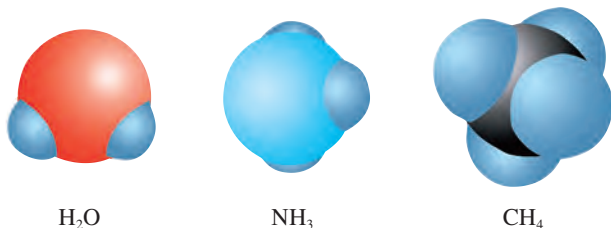


图 1-2 几种氢化物的分子结构模型

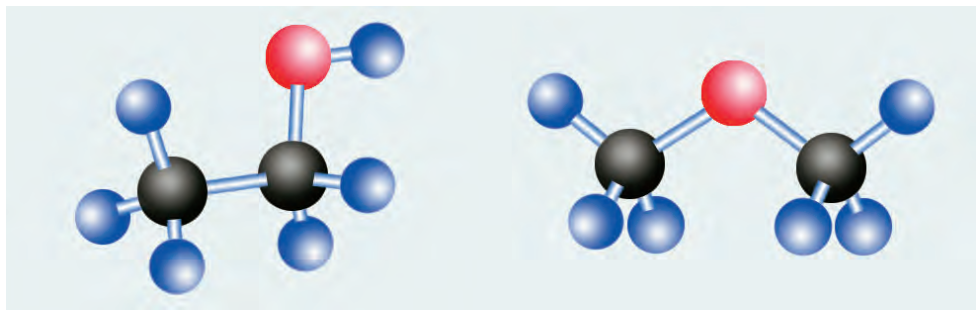


图 1-3 乙醇与二甲醚分子的结构模型

要认识和回答上述问题,需要更深入地学习有关物质结构的知识。具体而言,学习有关物质结构的知识,可以帮助我们更好地解释和预测物质的性质与变化。

我们已经知道,元素原子结构的周期性变化是元素性质周期性变化产生的原因。那么,元素的原子结构是如何决定元素性质的呢?元素的原子结构和元素的金属性(或非金属性)的强弱、元素的主要化合价之间有什么关系?要说明这些问题,必须研究原子结构与元素性质的关系。

同一种元素或不同种元素的原子为什么能彼此结合?为什么元素原子之间所形成的化学键类型不同?为什么不同晶体中的微粒可以是原子、分子或离子?在这些晶体中,微粒和微粒间作用力的类型是怎样影响它们的性质的?为什么金属晶体表现出导电性、延展性?为什么某些原子或离子可以和另一些分子、离子结合成像 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 这样的比较复杂的离子?学习化学键理论,可以帮助我们说明上述问题。

为什么有些元素能形成几种同素异形体?为什么有机化合物有同分异构现象?为什么分子具有一定的空间构型?分子中各原子的连接顺序、连接方式以及原子在分子中的空间相对位置是怎样确定的?分子的空间结构对物质的性质有什么影响?这些都是研究分子空间结构时所重点探讨的问题。

交流与讨论



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,运用实验方法、模型化方法,通过分析、归纳、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的贡献。请你从这些事例和科学家的研究中说明实验方法、模型化方法、科学假设和论证方法对探索物质结构的重要性。

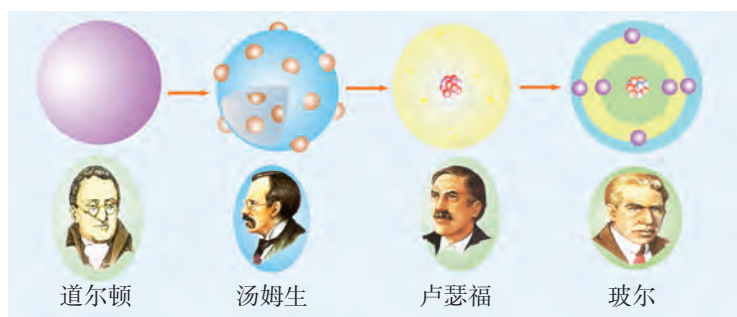


图 1-4 原子结构模型的演变

20 世纪初, 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。

现在, 研究物质结构的实验方法和实验技术已经有了很大的进步。光谱和衍射实验方法早已应用于研究原子、分子和晶体结构。新的实验方法与技术的应用, 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。



图 1-5 几种测定物质组成和结构的仪器

研究物质结构的意义



图 1-6 俄国化学家门捷列夫 (Д. И. Менделеев, 1834 ~ 1907)

化学科学的发展离不开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的体积变化的基础上, 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又把似乎互不相干的化学元素, 依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

纳入到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，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”，而用不着单凭经验摸索了。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。

研究物质结构，能够为设计与合成新物质提供理论基础。揭示物质的结构与性能的关系，也可以帮助我们预测物质的性能。

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，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，可以更好地满足人类的需要。

材料是人类社会进步和发展程度的重要标志之一。研究物质结构，能帮助我们了解材料的结构与性能之间的关系。信息材料、纳米材料、超导材料、可降解高分子材料等新型材料的开发、研制和应用，都要依赖于物质结构的研究。

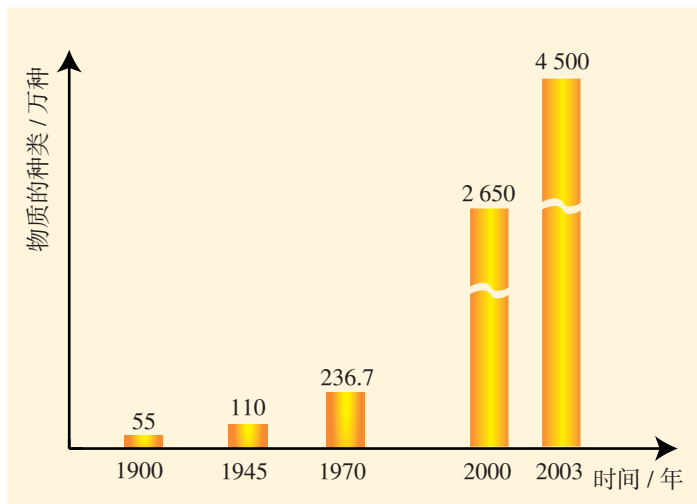


图 1-7 化学合成和分离得到的新物质种类

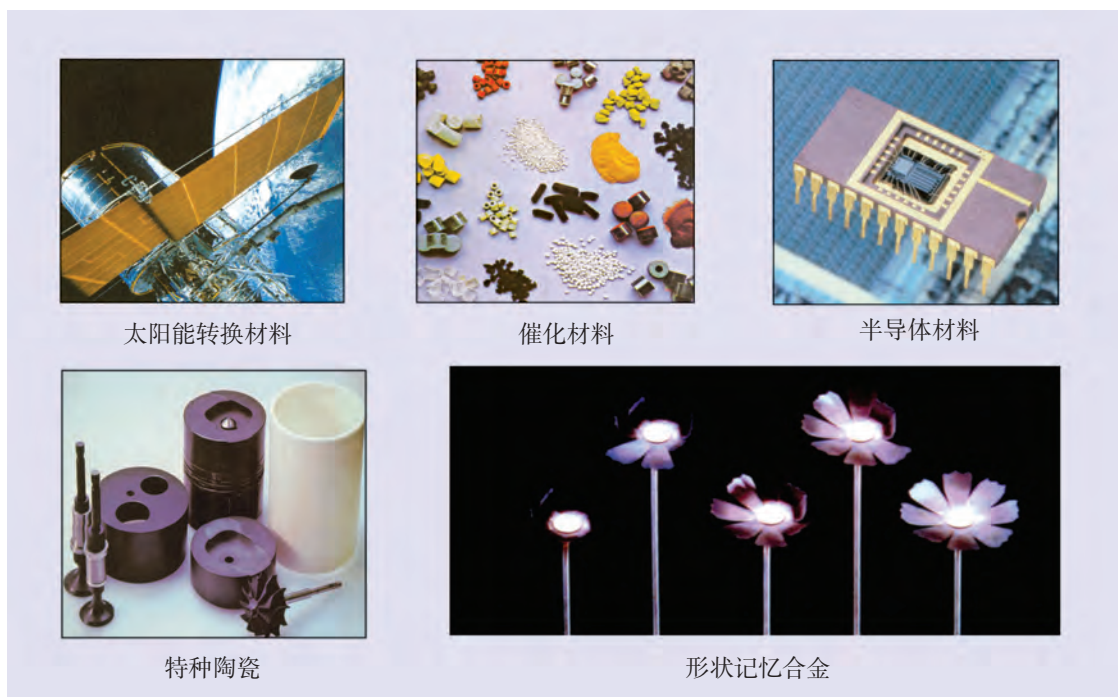


图 1-8 部分新型材料

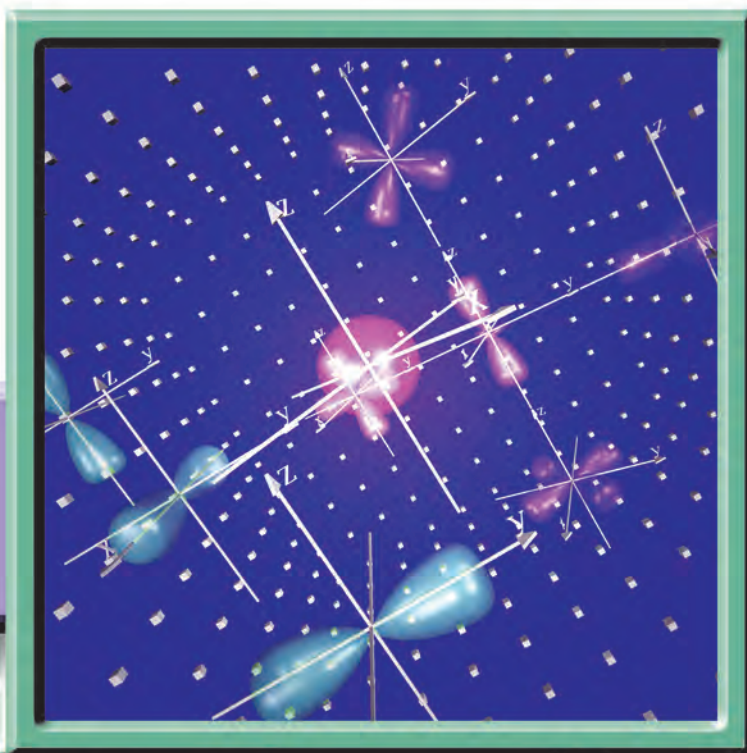
20 世纪, 经典生物学的最大突破是在分子水平上探索生命现象的本质, 这一过程也离不开对物质结构的研究。从 1980 年到 1997 年间, 与生命科学有关的研究成果被授予诺贝尔化学奖的就有七八项之多。生命科学中许多重大问题的解决, 如生物分子的结构与其相应功能的关系、若干重要生物分子的反应机理、酶催化机理、手性生物分子和手性药物的作用机理、抗癌药物的设计和筛选等, 都需要物质结构理论与分析测试技术的支持。

物质结构研究对于保护生态环境、实现社会的可持续发展具有重大意义。为了满足人类生活和生产的需要, 人类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、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、实施, 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。

展望未来, 我们坚信, 化学科学在创造新物质方面将会有更辉煌的成就。例如, 在充分了解光合作用、固氮作用机理和催化理论的基础上, 有可能开发出有效利用太阳能的技术, 以更大幅度地提高作物的产量, 缓解人类所面临的粮食危机。新型信息材料、低毒副作用的药物、高效催化剂的研究与开发, 将进一步提高人类的生活质量, 促进社会的可持续发展。



图 1-9 DNA 结构示意图



- **第一单元**
原子核外电子的运动
- **第二单元**
元素性质的递变规律

第一单元 原子核外电子的运动

随着人类对物质结构与性能关系认识的不断深入,科学家发现物质的性质与它们的结构存在着密切的关系。物质的组成不同,其中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能的关系,科学家锲而不舍地探究着原子的结构和原子核外电子的运动规律。

人类对原子结构的认识



你知道吗

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变化规律? 这些微粒的体积和质量有什么特点?

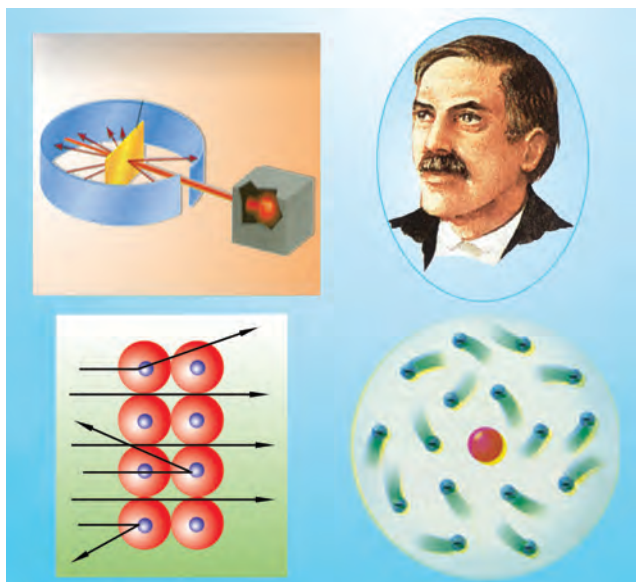


图 2-1 卢瑟福 (E. Rutherford, 1871 ~ 1937) 根据 α 粒子散射实验提出原子结构有核模型

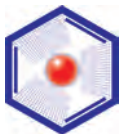
原子的内部世界充满着无穷的奥秘。在 20 世纪初,科学家通常是这样来认识原子结构的:根据实验事实,经过分析推理提出原子结构模型;再根据新的实验事实对提出的原子结构模型进行修正,进而提出新的原子结构模型。

1911 年,英国物理学家卢瑟福根据 α 粒子的散射实验,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”。

1913 年,丹麦物理学家玻尔研究了氢原子光谱后,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:(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。

拓展视野



氢原子光谱与玻尔的原子结构模型

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的规律,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。

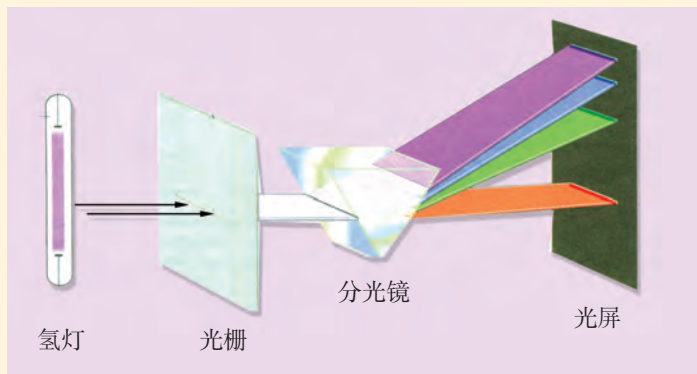


图 2-2 氢原子光谱的形成

汤姆生和卢瑟福的学生——丹麦物理学家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结构有核模型的合理成分,于1913年提出了新的原子结构假说。

玻尔指出,原子核外电子在具有确定能量的轨道上运动,当原子不受外界影响时,电子既不吸收能量也不放出能量。不同的原子轨道具有不同的能量,轨道能量的变化是不连续的,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。



图 2-3 物理学家玻尔
(N. Bohr,
1885 ~ 1962)

玻尔结合普朗克的相关理论和卢瑟福的原子结构模型，较好地解释了氢原子线状光谱，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。

科学研究发现，原子核外电子的运动不遵循宏观物体所具有的运动规律。那么如何阐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。

科学家经过近一个世纪的研究，已经基本揭开原子结构的面纱。

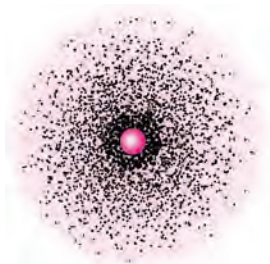


图 2-4 处于能量最低状态的氢原子的电子云示意图

资料卡

电子云

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的机会的大小。用小点代表电子在核外空间区域内出现的机会，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的大小所得到的图形叫做电子云（electron cloud）图。

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，钠原子核外有11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？

交流与讨论



请在表 2-1 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。将所得的结果与同学交流。

表 2-1 几种原子的原子序数、元素符号和原子结构示意图

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。人们根据电子的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，也可以在不同类型的原子轨道^①（atomic orbital）上运动。轨道的类型不同，轨道的形状也不同。人们用小写的英文字母 s、p、d、f 分别表示不同形状的轨道。s 轨道呈球形，p 轨道呈纺锤形，d 轨道和 f 轨道较复杂。

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 和 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。

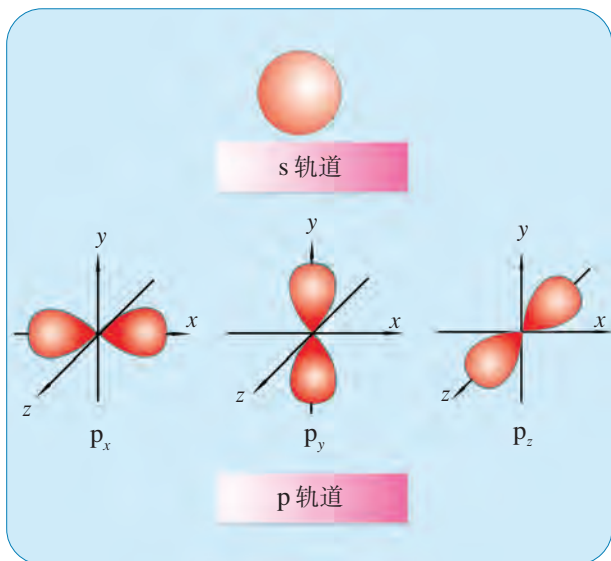


图 2-5 s 轨道和 p 轨道的示意图

^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。

信息提示



原子轨道与电子填充顺序

描述多电子原子核外电子的运动状态,需要知道不同电子层上原子轨道的数目和电子在原子轨道上填充的顺序。

表 2-2 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	$2n^2$

在多电子原子中,电子填充原子轨道时,原子轨道能量的高低存在如下规律:

- 处于相同电子层的原子轨道能量的高低: $ns < np < nd < nf$ 。
- 形状相同的原子轨道能量的高低: $1s < 2s < 3s < 4s \cdots$
- 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。



问题解决

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，通常人们用向上箭头“↑”和向下箭头“↓”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旋一样，它只是代表电子的两种不同状态。

交流与讨论



1. 原子核外电子运动有什么特征？
2. 人们是如何描述原子核外电子运动状态的？
3. 如何理解原子核外电子在一定的原子轨道上运动？

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，原子核外电子的运动（也称原子核外电子的排布）遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。

信息提示

原子核外电子排布所遵循的原理

1. 能量最低原理。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(如图2-6)，这样使整个原子处于最低的能量状态。

2. 泡利不相容原理。每个原子轨道上最多只能容纳两个自旋状态不同的电子。

3. 洪特规则。原子核外电子在能量相同的各个轨道上排布时，电子尽可能分占不同的原子轨道，且自旋状态相同，这样整个原子的能量最低。

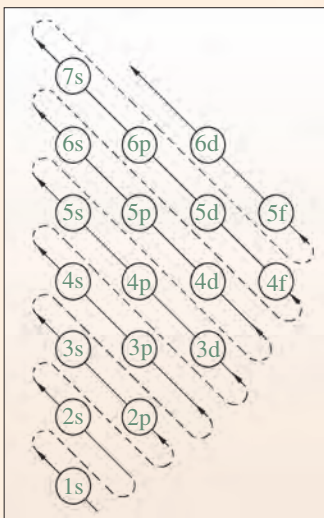


图 2-6 原子核外电子排布的轨道能量顺序



交流与讨论

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?

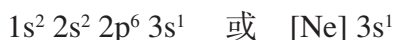
2. 表2-3中给出了基态^①碳原子、钠原子的电子排布式和轨道表示式,试分析碳原子和钠原子的核外电子排布所遵循的原则。

表2-3 几种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 ^②														
碳(C)	$1s^2 2s^2 2p^2$	<table style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">□</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1s</td> <td style="text-align: center;">2s</td> <td colspan="3" style="text-align: center;">2p</td> </tr> </table>	↑↓	↑↓	↑	↑	□	1s	2s	2p						
↑↓	↑↓	↑	↑	□												
1s	2s	2p														
钠(Na)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	<table style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1s</td> <td style="text-align: center;">2s</td> <td colspan="3" style="text-align: center;">2p</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">3s</td> </tr> </table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s	2s	2p			3s	
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑										
1s	2s	2p			3s											
氮(N)																
镁(Mg)																

3. 请在表2-3中填写氮原子、镁原子的电子排布式和轨道表示式。

根据原子核外电子排布的原则,我们可以写出原子的电子排布式和轨道表示式。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,钠原子的电子排布式可表示为



在化学反应中,一般是原子的外围电子发生变化。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(对于主族元素的原子而言,外围电子就是最外层电子)。1~36号元素的原子外围电子排布式如图2-7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2-7 1~36号元素的原子外围电子排布

① 基态是指能量最低的状态,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。

交流与讨论



1. 请写出下列基态原子的原子结构示意图和电子排布式:

(1) $_{15}\text{P}$ _____

(2) $_{19}\text{K}$ _____

(3) $_{20}\text{Ca}$ _____

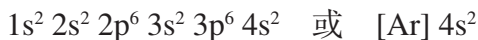
(4) $_{35}\text{Br}$ _____

2. 与同学讨论第 4 周期元素铬(原子序数为 24)原子的电子排布式, 将你所写的电子排布式与图 2-7 中给出的原子外围电子排布式进行比较。

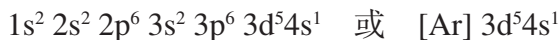
第 4 周期的 19 号元素钾的原子核外共有 19 个电子。根据光谱实验的结果, 钾原子的最外层一个电子处于 4s 轨道而不是 3d 轨道, 钾原子的电子排布式为



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



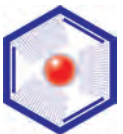
根据实验测定, 24 号元素铬原子的电子排布式为



对于铬原子的核外电子排布是 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ 而不是 $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$, 我们可以这样理解: 根据洪特规则, 对铬原子而言, 外围电子呈 $3d^5 4s^1$ 排布时, 3d、4s 轨道上的电子均为半满状态, 整个体系的能量最低。对于铜元素来说, 当铜原子的外围电子呈 $3d^{10} 4s^1$ 时, 3d 轨道上的电子处于全充满状态, 整个体系的能量最低。因此, 铜原子的核外电子排布是 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, 而不是 $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ 。

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 2-6 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。

拓展视野



每当夜幕降临, 我们都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?

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



图 2-8 绚丽壮观的焰火



图 2-9 原子发射光谱仪

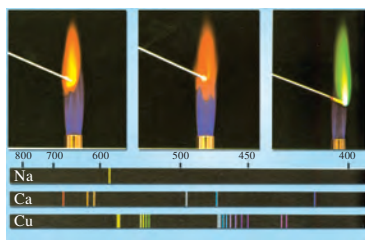


图 2-10 几种金属元素的焰色与发射光谱

量较低的轨道时,将释放出能量。光是电子释放能量的重要形式之一。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。

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蒸气,原子中电子吸收光子,从能量较低的轨道跃迁到能量较高的轨道上,然后将透过的光通过棱镜,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。历史上许多元素就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。

练习与实践

- 下列各组多电子原子的原子轨道能量高低比较中,错误的是()
 - $2s < 2p$
 - $3p_x < 3p_y$
 - $3s < 3d$
 - $4s > 3p$
- 第4周期元素的原子中,未成对电子数最多可达()
 - 4个
 - 5个
 - 6个
 - 7个
- 下列轨道表示式能表示基态氮原子的核外电子排布的是()
 - $$\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$$
 - $$\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$$
 - $$\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$$
 - $$\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$$
- 下列各原子或离子的电子排布式错误的是()
 - $K^+ \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 - $F \quad 1s^2 2s^2 2p^5$
 - $S^{2-} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 - $Ar \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

第二单元 元素性质的递变规律

科学实验的研究结果证明,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。



你知道吗

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,尝试着进行归纳吗?请填写表 2-4。

表 2-4 主族元素原子核外电子排布和元素性质的周期性变化

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	ns^1						
最高正化合价	+1						
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							

原子核外电子排布的周期性



交流与讨论

查阅附录中的元素周期表,完成表 2-5,与同学交流讨论下列问题。

(1) 每一周期元素原子的外围电子排布呈现什么样的变化规律?

(2) 稀有气体元素、主族元素以及过渡金属元素(副族和 VIII 族元素)原子的外围电子排布各有什么特点?

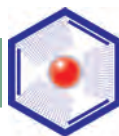
表 2-5 1~6 周期元素的外围电子排布

周期	元素数目	外围电子排布		最多可容纳的外围电子数
		IA 族	0 族	
1	2	$1s^1$	$1s^2$	2
2				
3				
4				
5				
6				

我们已经知道,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逐渐递增到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 $3d^1 \sim 10 4s^{1-2}$ 逐渐过渡到 $4s^2 4p^6$;第5、6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。

拓展视野



元素周期表中区的划分

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)。

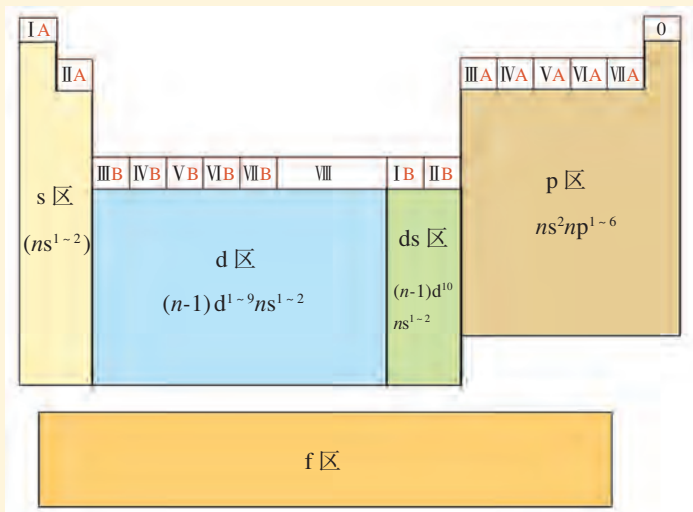
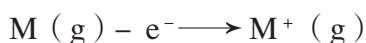


图 2-11 元素周期表中区的划分

从图2-11中可以看出，s区包含ⅠA、ⅡA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ⅢA~ⅦA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ⅢB~ⅦB、Ⅷ族，ds区包含ⅠB和ⅡB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。



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。



交流与讨论

1. 图2-12表示了1~36号元素的第一电离能。

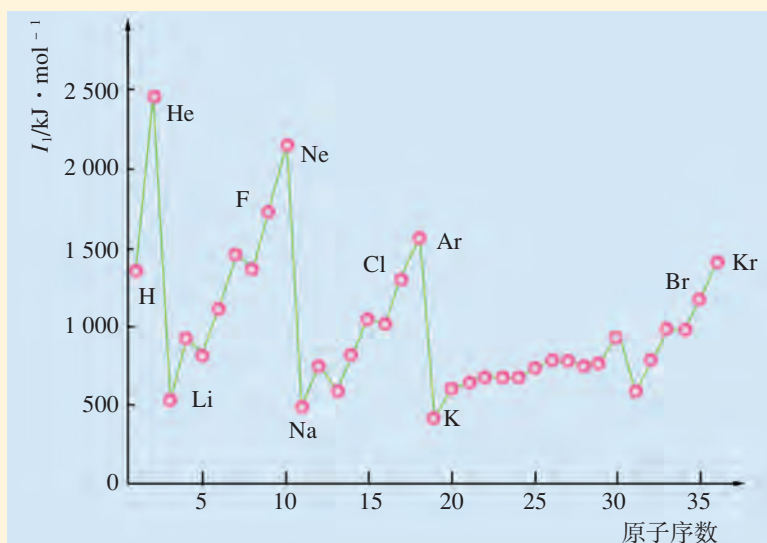


图2-12 1~36号元素的第一电离能

(1) 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) 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. 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?

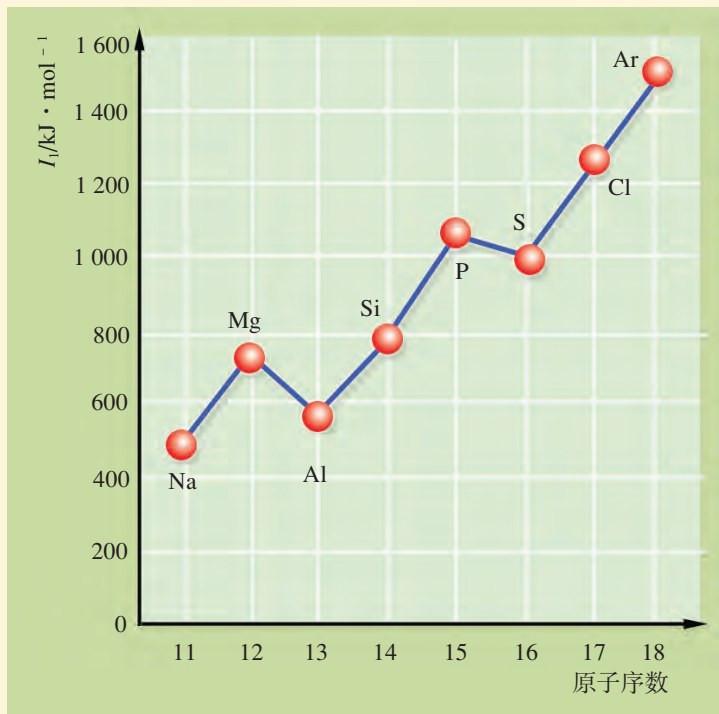


图2-13 第3周期元素第一电离能与原子序数的关系

3. +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2-6所示, 分析表中数据, 请试着解释: 为什么钠易形成 Na^+ , 而不易形成 Na^{2+} , 镁易形成 Mg^{2+} , 而不易形成 Mg^{3+} ?

表2-6 钠和镁的第一、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

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趋势。因而,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)、半满(p^3 、 d^5 、 f^7)和全满(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,因而Mg、P的第一电离能相对较高。



化学史话

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 $1170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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,是化学发展史上的一次重大突破,巴特列为开拓稀有气体化学作出了历史性的贡献。

元素电负性的周期性变化



你知道吗

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.Pauling) 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。

1 H 2.1																	2 He		
3 Li 1.0	4 Be 1.5													5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne
11 Na 0.9	12 Mg 1.2													13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar
19 K 0.8	20 Ca 1.0													31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0													49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9													81 Tl 1.8	82 Pb 1.9	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn

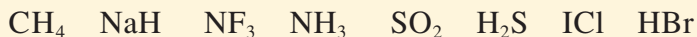
图 2-14 主族元素的电负性

问题解决

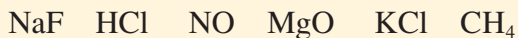


1. 元素电负性数值的大小可用于衡量元素的金属性、非金属性的强弱。一般认为，电负性大于 1.8 的元素为非金属元素，电负性小于 1.8 的元素是金属元素。在图 2-14 中找出电负性最大和电负性最小的元素，并总结元素电负性的周期性变化规律。

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. 一般认为：如果两个成键元素间的电负性差值大于 1.7，它们之间通常形成离子键；如果两个成键元素间的电负性差值小于 1.7，它们之间通常形成共价键。请查阅下列化合物中元素的电负性数值，判断哪些是离子化合物，哪些是共价化合物。



共价化合物：_____

离子化合物：_____

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逐渐增大，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。

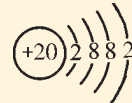
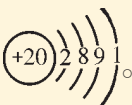


交流与讨论

1. 试根据“物质结构决定物质性质”的观点，解释下列实验事实。

- (1) 元素的金属性： $K > Na > Li$ 。
- (2) 元素的非金属性： $Si < P < S < Cl$ 。
- (3) 单质的氧化性： $F_2 > Cl_2 > Br_2$ 。

2. 根据核外电子排布的原则，解释下列问题。

(1) 钙原子的原子结构示意图是 ，而不是 .

(2) 氢原子与氮原子可形成氨分子 (NH_3)。

(3) K 易形成 K^+ ，Cl 易形成 Cl^- 。

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。



化学史话

元素周期表与超导材料

1953 年，美国晶体学家玛蒂亚斯 (B.T. Matthias) 在寻找超导材料时，物理学家费米让他“看看周期表”，“那里有那么多的元素，组合起来，你将有无限大的可能性发现你所需要的东西”。玛蒂亚斯便潜心研究，经过 17 年的漫长探索，终于得到了转变温度（电阻突然消失时的温度）为 20.8 K 的新超导材料。1986 年，瑞士科学家穆勒 (Muller) 和德国科学家柏诺茨 (Bednorz) 发现 La-Ba-Cu-O 的复合氧化物具有高温超导特性，全世界掀起了“超导热”。化学家顺着元素周

期律对ⅡA族(如Ca、Sr)、ⅢB族(如Sc)、ⅠB族(如Ag、Au)和ⅡB族(如Zn、Cd)中的各种元素的复合氧化物体系进行了“全面搜索”,找到了一系列的高温超导材料。

我国科学家自1986年以来,在高温超导研究领域处于国际前列。我国是最早发现液氮温区超导体的国家之一,并首先成功研制出三相交流高温超导电缆系统。

练习与实践

- 下列有关微粒性质的排列顺序中,错误的是()
 - 原子半径: $\text{Na} > \text{S} > \text{O}$
 - 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: $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$
- 下列各组元素,按照原子半径依次减小、第一电离能依次增大的顺序排列的是()
 - Ca、Mg、Be
 - Na、Mg、Al
 - C、N、O
 - P、S、F
- 具有下列电子构型的元素中,第一电离能最小的是()
 - ns^2np^3
 - ns^2np^4
 - ns^2np^5
 - ns^2np^6
- 下列各组主族元素原子中,彼此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_____。

7. 试应用原子结构的知识解释下列实验事实。

- (1) 在第2周期元素中，氮的第一电离能最大。
- (2) 磷的第一电离能比硫的第一电离能大。
- (3) 在化学反应中，镁原子通常失去两个电子，形成镁离子 (Mg^{2+})。
- (4) KF 是离子化合物， HF 是共价化合物。

8. 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 $2s^2 2p^2$ ，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。

- (1) A、B、C、D 四种元素分别是_____。
- (2) A 的最高价氧化物的电子式是_____。
- (3) A、B、C、D 四种元素电负性由大到小的顺序是_____。
- (4) B、C 两种元素气态氢化物的稳定性大小的顺序是_____。

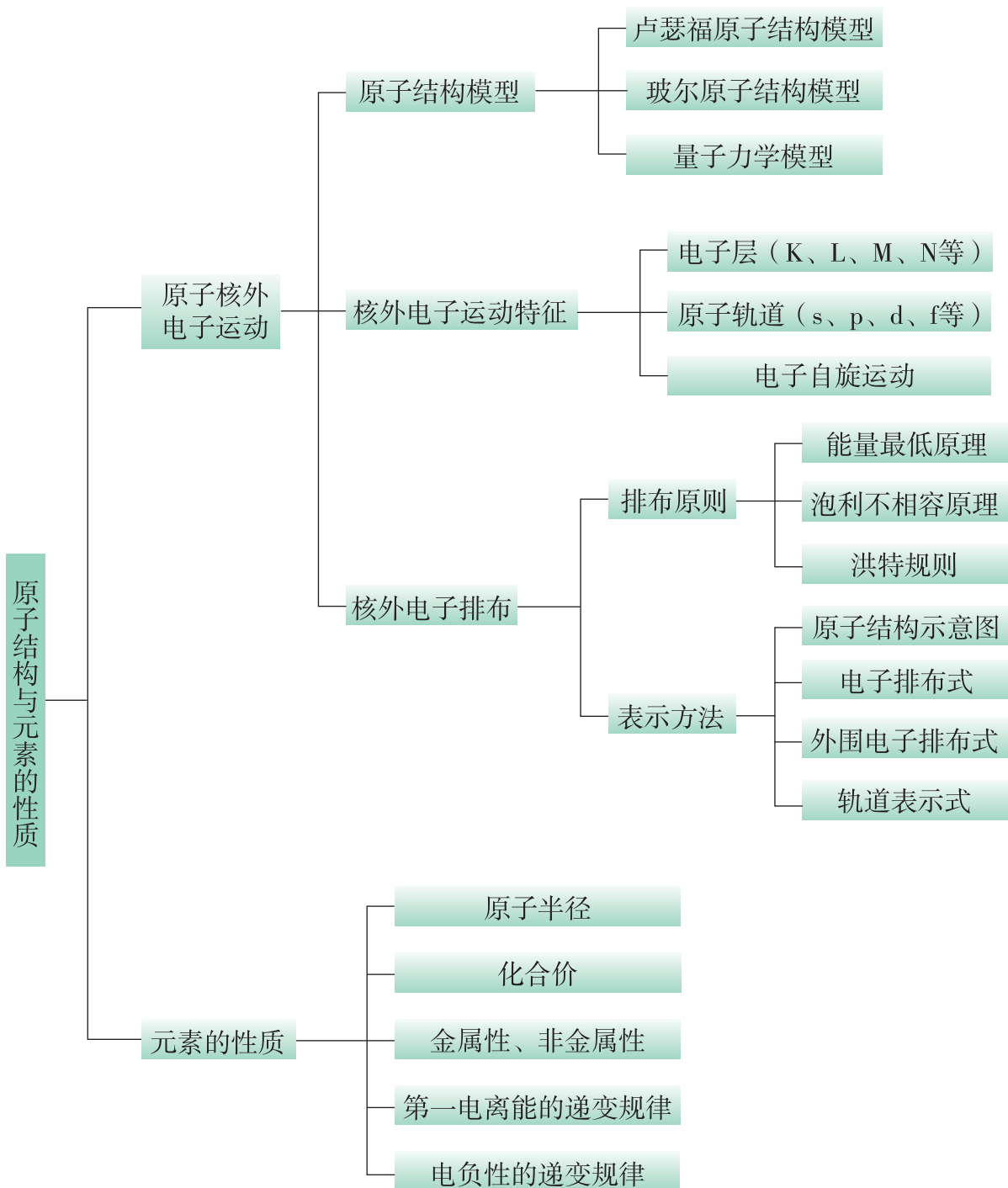
9. 今有 A、B、C 三种元素，已知 A 元素是地壳中含量最多的元素；B 元素为金属元素，它的原子核外 K、L 层上电子数之和等于 M、N 层电子数之和；C 元素是第3周期第一电离能最小的元素。

- (1) 试推断 A、B、C 三种元素的名称和符号。
- (2) 写出上述元素两两化合生成的化合物的化学式。

10. 按所示格式填写下表。

原子序数	电子排布式	外围电子排布式	周期	族
35				
	$1s^2 2s^2 2p^6$			
		$3d^5 4s^1$		ⅥB
30				ⅡB

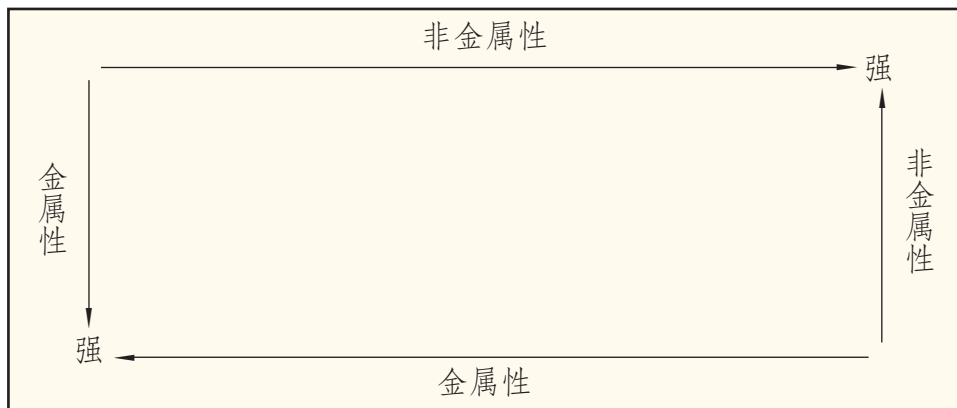
整理与归纳



回顾与总结

学完本专题的内容，你可以参考以下问题或线索，进行知识整理和总结。

- 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 1~18 号元素原子的轨道表示式和 1~36 号元素原子的电子排布式吗？
- 你能够根据原子核外电子排布的周期性变化来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，元素的第一电离能是如何变化的？
- 元素的电负性可以解释元素的什么性质？同一周期、同一主族元素的电负性是如何变化的？
- 你能在下图中表示出元素第一电离能、电负性、原子半径等在元素周期表中的变化规律吗？



- 你了解元素周期律对研究物质结构与元素性质的关系的意义吗？

8. 31号元素镓(Ga)是半导体材料之一。

(1) 写出镓原子的电子排布式, 指出镓元素在元素周期表中的位置。

(2) 写出镓元素的最高价氧化物、氯化物的化学式。

9. 指出下列原子中的未成对电子数。

(1) 氮_____

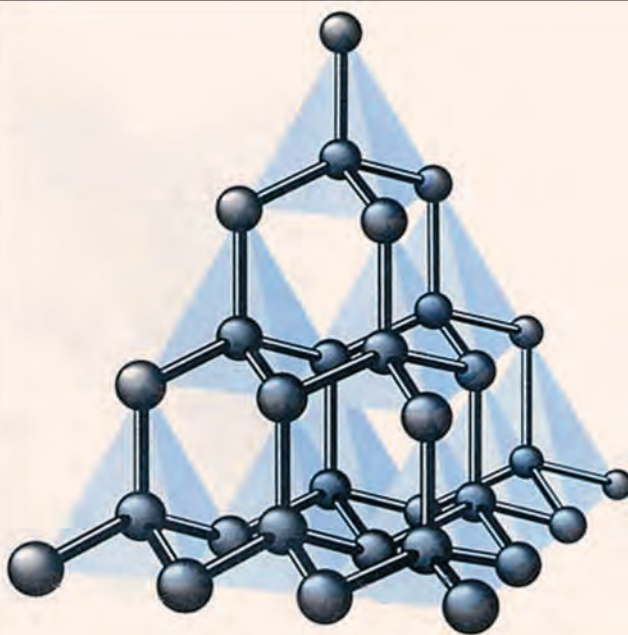
(2) 镁_____

(3) 硅_____

(4) 铬_____

10. 已知氯元素的电负性为 3.0, 完成下表, 分析原子结构与元素性质之间的关系。

元素	Na	Mg	Si	P
价电子排布式	$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$
电负性	0.9	1.2	1.8	2.1
最高正化合价				
氯化物类型 (离子化合物/ 共价化合物)				



● **第一单元**

金属键 金属晶体

● **第二单元**

离子键 离子晶体

● **第三单元**

共价键 原子晶体

● **第四单元**

分子间作用力 分子晶体

第一单元 金属键 金属晶体

在人们已知的100多种元素中，金属元素约占80%。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砌方式所导致的。

金属键与金属特性



你知道吗

1. 非金属原子之间通过共价键结合成单质或化合物，活泼金属与活泼非金属通过离子键结合形成化合物。那么，金属单质中金属原子之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

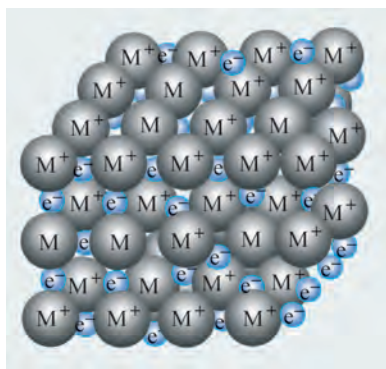


图3-2 金属晶体中的金属键示意图

除汞等少数金属外，大多数金属单质都有较高的熔点，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流动的电子。

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，形成自由流动的电子。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。

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。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（如图 3-3），所以金属具有导电性（electrical conductivity）。

当金属某一部分受热时，该区域里自由电子的能量增加，运动速率加快，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。

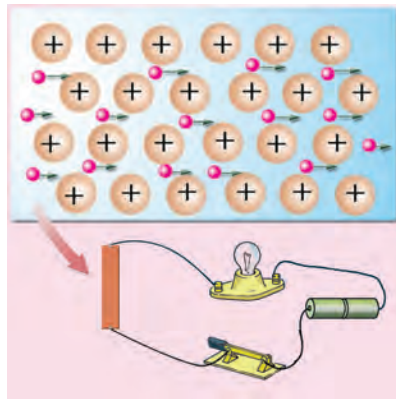


图 3-3 金属导电性示意图

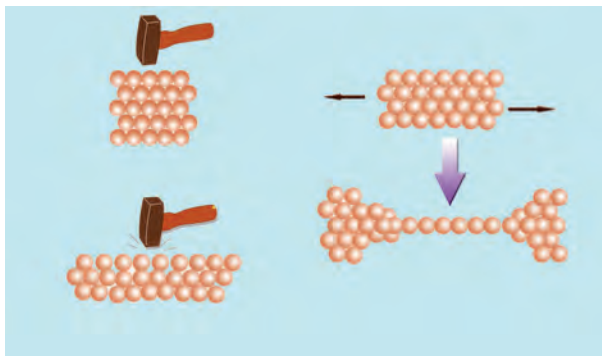


图 3-4 金属延展性示意图

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（如图 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）。

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

交流与讨论



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，它们具有规则的几何外形，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，大多数金属单质及其合金也是晶体。



化学史话

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。我国宋代程大昌所著《演繁露》一书中曾写道：“盐成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱。”“方印”显然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，经过长期思索，提出晶体的规则几何外形起因于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（Laue）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。

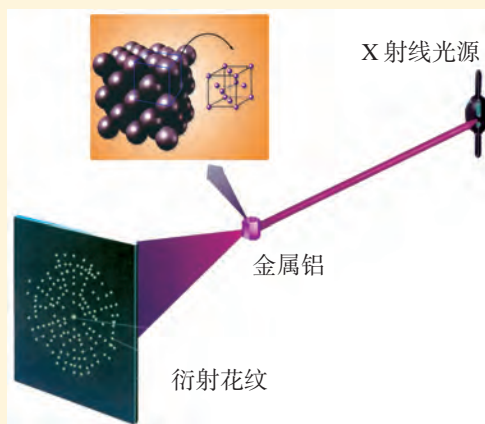


图 3-5 金属晶体的 X 射线衍射原理图

在金属晶体中，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。

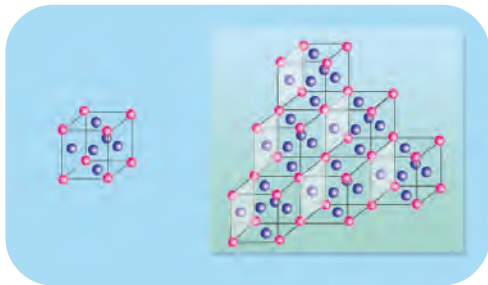


图 3-6 晶胞堆积成晶体



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。

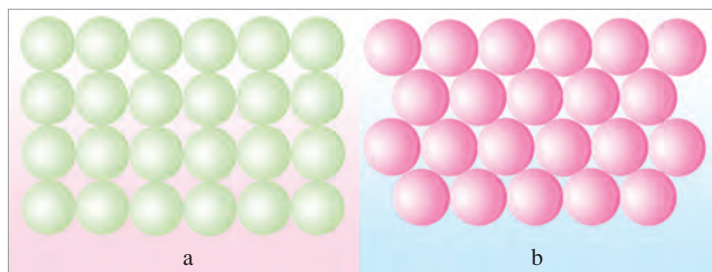
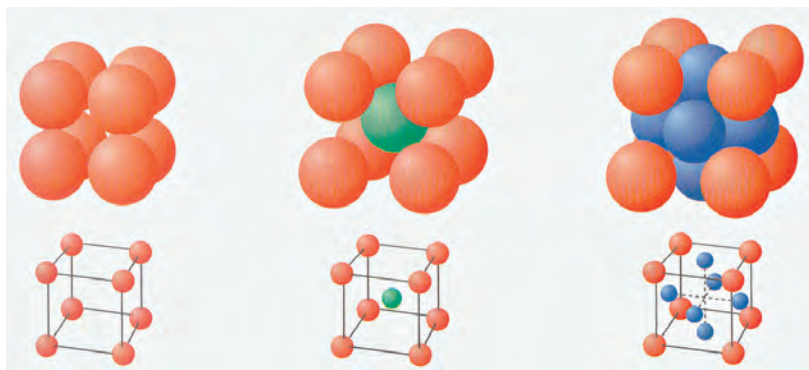


图 3-8 金属原子在平面内的两种排列方式

从图 3-8 中可以看出，方式 b 的排列比方式 a 紧密，方式 b 称为密置层，方式 a 称为非密置层。

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、钛等属于六方堆积。



a. 简单立方堆积

b. 体心立方堆积

c. 面心立方堆积

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。

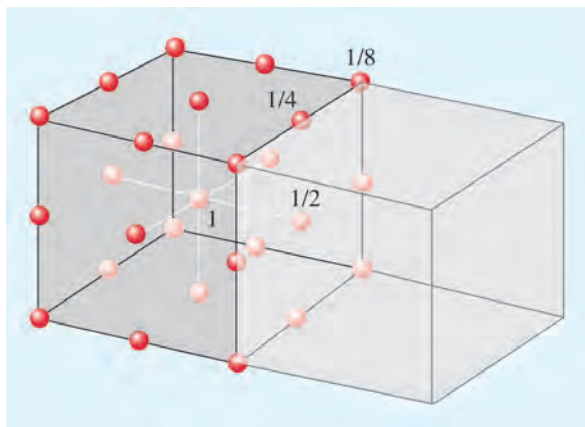


图 3-10 晶胞所含有的原子数目



问题解决

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 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

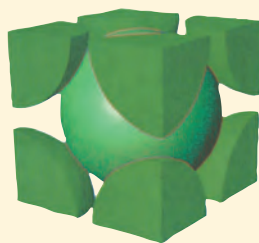


图 3-11 体心立方晶胞切面示意图

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。

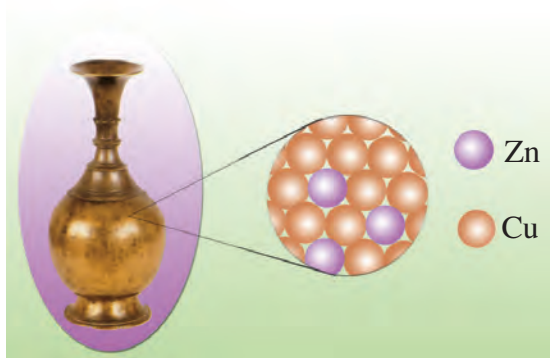
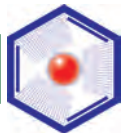


图 3-12 黄铜合金制品

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。

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 LaNi₅ 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



合金的性质与结构

通常,合金的某些性质比纯金属更优越。例如铁暴露在空气中容易锈蚀,而普通钢中加入约 15% 的铬和约 0.5% 的镍形成的不锈钢,能够耐酸、碱的腐蚀;金属铝很软,而一定比例的铝、铜、镁熔合而成的硬铝,具有较大的硬度。

当原子半径较小的氢、硼、碳、氮等非金属元素与金属元素形成合金时,非金属元素的原子渗入金属晶体的空隙中。由于这些非金属元素的原子与金属原子之间存在着作用力,因此,这类合金一般具有较高的熔点和较大的硬度。

当电负性和原子半径相差不大的两种金属元素形成合金时,一种金属原子将占据另一种金属原子的晶体结构中的位置,所形成的合金的强度和硬度比组成它的金属的强度和硬度都要大。

练习与实践

1. 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?
2. 试解释碱金属单质 K、Na、Li 熔点逐渐升高的原因。
3. 查阅相关资料,了解合金在日常生活、工业生产、科技和军事等方面的应用。
4. 金属钾、铜的部分结构和性质的数据如下表所示,请比较钾、铜金属键的强弱。

金属钾、铜的结构和性质参数

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 /kJ · mol ⁻¹	90.0	339.3
熔点 /℃	63.4	1 083

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、阳离子以离子键(ionic bond)结合形成离子化合物。

离子键的形成



你知道吗

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. 根据元素的金属性和非金属性差异,你知道哪些原子之间能形成离子键?

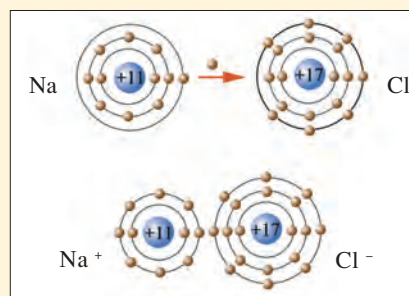


图 3-13 氯化钠中离子键的形成示意图

在离子化合物中,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,整个体系达到能量最低状态。

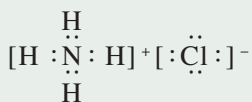
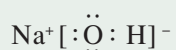
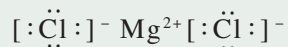


图 3-14 几种离子化合物的电子式

信息提示

离子化合物中的化学键

含有离子键的化合物都是离子化合物。有的离子化合物中只含有离子键,如 MgO 、 NaF 、 NaCl 等;有的离子化合物中既含有离子键又含有共价键,如 NaOH 、 NH_4Cl 等。

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

在常温常压下，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？

你知道吗



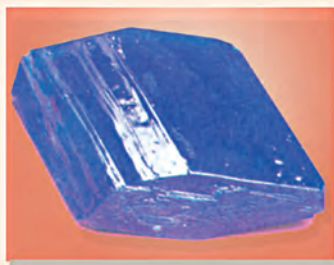
BaSO₄



KAl(SO₄)₂ · 12H₂O



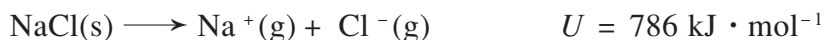
CaF₂



CuSO₄ · 5H₂O

图 3-15 一些离子晶体

在离子晶体中，由于阴、阳离子间通过离子键相结合，因此离子晶体一般都具有一定的硬度和较高的熔点。离子晶体中阴、阳离子间静电作用的大小可用晶格能（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 MgO 的晶格能为 $3\,791 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熔点高达 $2\,852 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，是一种优良的耐高温材料。



交流与讨论

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	3 791
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	747	801	2 852
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最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^- 。

属于氯化钠型离子晶体的还有 KCl、NaBr、LiF、CaO、MgO、NiO、CaS 等。

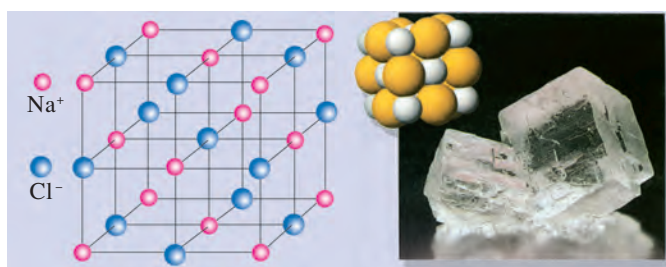


图 3-16 氯化钠晶体的结构示意图



问题解决

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^- ?

^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。

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,两者的配位数(即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?

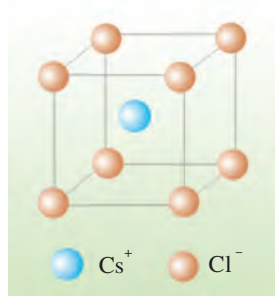
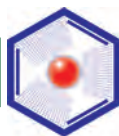


图 3-17 CsCl 晶胞结构示意图

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^- 。两者的配位数之所以不同,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,离子晶体中离子配位数的多少主要取决于阴、阳离子的相对大小。

拓展视野



离子晶体中离子的配位数

离子晶体中离子的电荷分布是球形对称的。阴、阳离子之间的作用力的强弱取决于它们所带电荷的数目以及它们之间的距离。

在离子晶体中,阴、阳离子总是尽可能紧密地排列,带相反电荷的离子尽可能相互接触,带相同电荷的离子尽可能不接触,且一种离子周围紧邻的带相反电荷的离子越多,体系能量越低,所形成的离子晶体越稳定。

离子晶体中一种离子周围所环绕的带相反电荷离子数目的(离子的配位数)多少与阴、阳离子半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 有关。

表 3-3 阴、阳离子半径比与配位数的关系

$\frac{r_+}{r_-}$	配位数	实例
0.225 ~ 0.414	4	ZnS
0.414 ~ 0.732	6	NaCl
0.732 ~ 1.0	8	CsCl
>1.0	12	CsF

练习与实践

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. 离子化合物中只含有离子键 D. 共价化合物中不含离子键

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. $2s^22p^2$ 与 $2s^22p^4$ B. $3s^23p^4$ 与 $2s^22p^4$
C. $3s^2$ 与 $2s^22p^5$ D. $3s^2$ 与 $3s^23p^1$

4. 用电子式表示下列离子化合物。

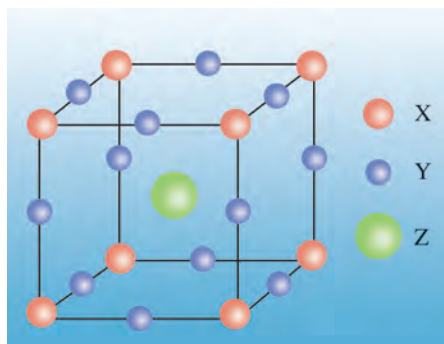
(1) NaOH _____

(2) $CaCl_2$ _____

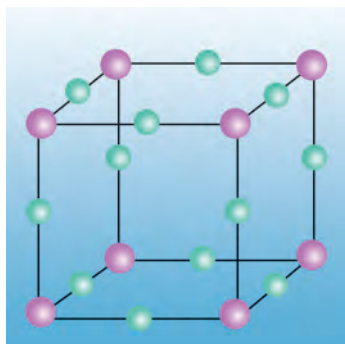
(3) Na_2O _____

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

6. 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 6 题图



第 7 题图

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

8. 试比较下列各组离子化合物晶格能的大小。

- (1) Na_2O 、 K_2O
(2) KCl、MgO
(3) NaF、CsBr

第三单元 共价键 原子晶体

在人类所接触的物质中,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。

共价键的形成

通过学习有关化学键的知识,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?

你知道吗



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3-18中曲线a所示。

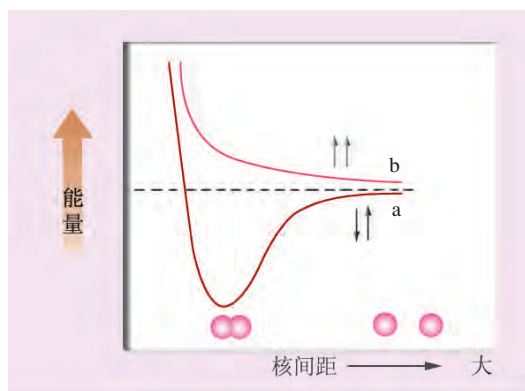


图 3-18 氢分子的能量与核间距的关系

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3-18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,两原子核间的电子密度增加,体系的能量降低。



交流与讨论

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3-4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 3-4 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)	$1s^2 2s^2 2p^3$	<table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">\uparrow</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">\uparrow</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">\uparrow</td> </tr> <tr> <td>1s</td> <td>2s</td> <td colspan="3">2p</td> </tr> </table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	1s	2s	2p		
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow								
1s	2s	2p										
氧(O)	$1s^2 2s^2 2p^4$	<table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">\uparrow</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">\uparrow</td> </tr> <tr> <td>1s</td> <td>2s</td> <td colspan="3">2p</td> </tr> </table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	1s	2s	2p		
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow								
1s	2s	2p										
氟(F)	$1s^2 2s^2 2p^5$	<table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">$\uparrow\downarrow$</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">\uparrow</td> </tr> <tr> <td>1s</td> <td>2s</td> <td colspan="3">2p</td> </tr> </table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	1s	2s	2p		
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow								
1s	2s	2p										

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。

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3-19所示。

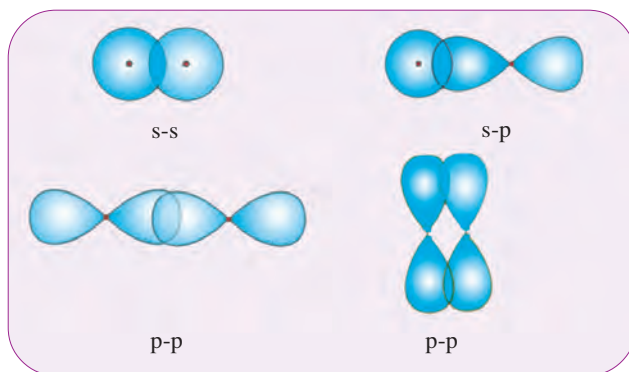
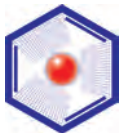


图 3-19 s 轨道和 p 轨道形成稳定共价键的几种重叠方式

拓展视野



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而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

交流与讨论



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。请你写出氮分子的电子式和结构式,分析氮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。

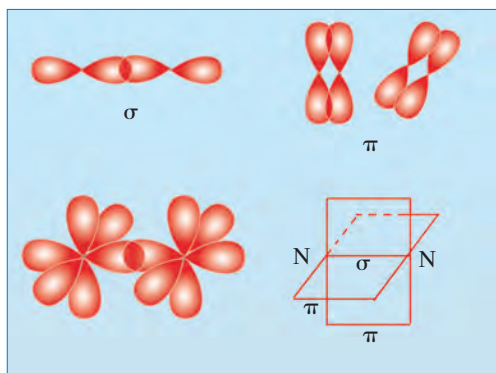


图 3-20 氮分子中原子轨道的重叠方式

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（如图 3-20）。

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。氮分子中含有一个 σ 键和两个 π 键，氮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。在有机化合物中，碳原子与碳原子之间形成 π 键的重叠程度要比 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 键易发生断裂。



问题解决

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，乙炔分子叁键中的两个键断裂，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？

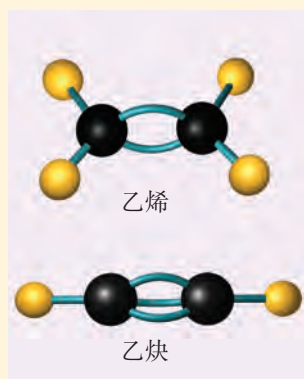
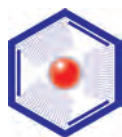


图 3-21 乙烯、乙炔分子的球棍模型



拓展视野

苯分子中的共价键

苯分子中的 6 个碳原子都以 σ 键与氢原子结合，每个碳原子以两个 σ 键与其他碳原子形成环状结构，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（如图 3-22）。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。

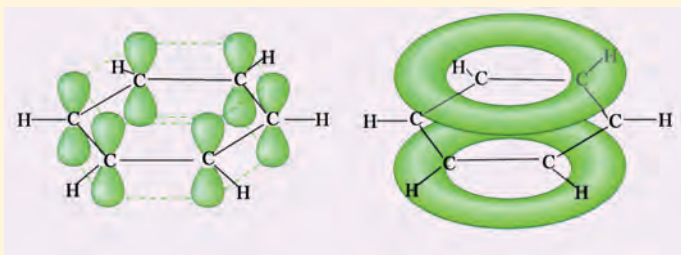


图 3-22 苯分子中的 π 键示意图

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?

你知道吗



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)。氢分子中氢原子与氢原子之间的共价键是非极性键, 氯分子中氯原子与氯原子之间的共价键也是非极性键, 氯化氢分子中的氢原子与氯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。

1. 请指出下列分子中存在的共价键中, 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: _____

2. 一般情况下, 两个成键原子间的电负性差值越大, 两个成键原子间形成的共价键的极性越强。请查阅有关元素的电负性数值, 将 $C-H$ 、 $N-H$ 、 $O-H$ 和 $F-H$ 键按键的极性由强到弱的顺序排列。

交流与讨论



3. 在水溶液中, NH_3 能与 H^+ 结合生成 NH_4^+ , 请用电子式表示 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。

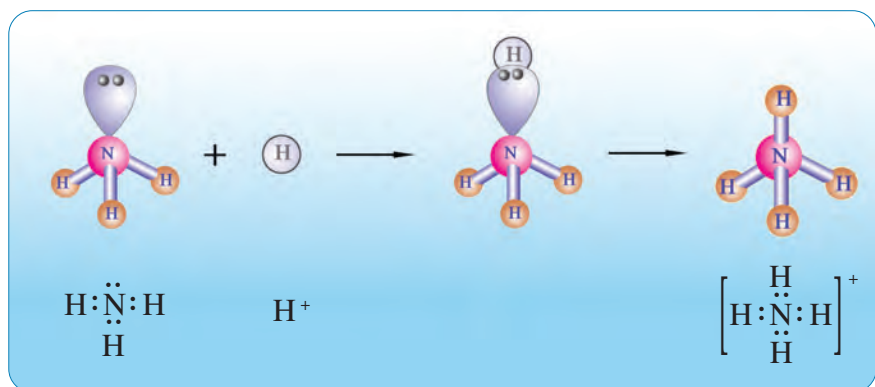


图 3-23 铵根离子形成过程示意图

由一个原子提供一对电子与另一个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“ \longrightarrow ”表示配位键, 其箭头指向接受孤电子对的原子, 如 NH_4^+ 的结构式可表示为 $[\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\longrightarrow\text{H}]^+$ 。其实, 在 NH_4^+ 中, 4 个 N—H 键是完全相同的。

共价键的键能与化学反应的反应热



你知道吗

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 3-5。

表 3-5 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	C≡C	120	812
Cl—Cl	198	243	O=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
N=N	124	418	H—I	162	298
N≡N	110	946	H—O	96	463
C—C	154	348	H—N	101	393
C=C	133	615	H—C	109	413

问题解决



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 的热量，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 的热量，你知道这是为什么吗？

请你利用表 3-5 中的数据，结合对图 3-24 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。

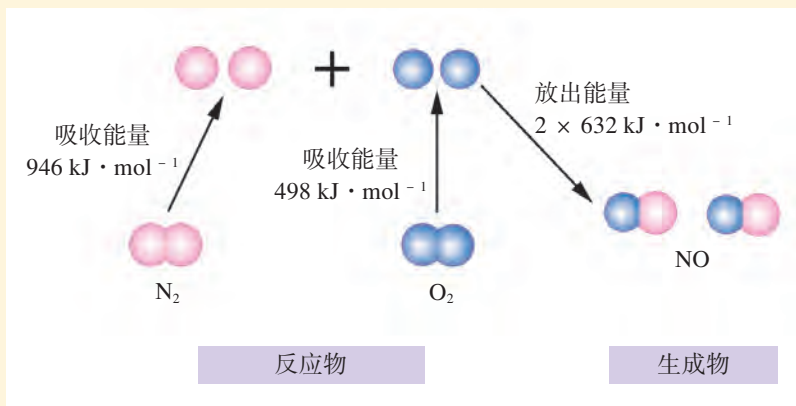


图 3-24 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 $\text{NO}(\text{g})$ 过程中的能量变化

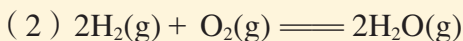
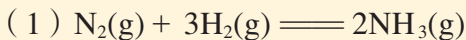
^① 文献中给出的键长和键能通常都是平均值。

化学反应中发生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，该化学反应通常为吸热反应；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。



问题解决

1. 根据表3-5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3-25所示，请根据Cl—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 $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。）

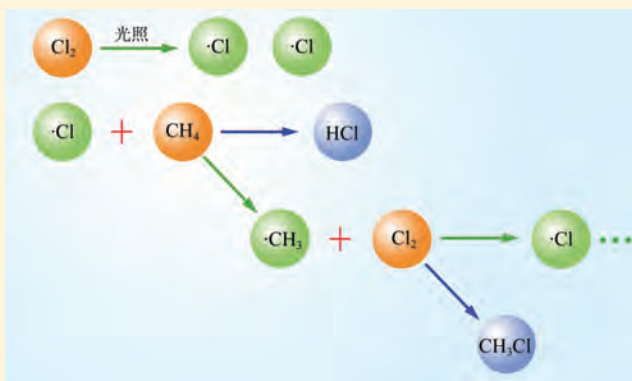


图 3-25 氯气与甲烷的反应机理

原子晶体



你知道吗

金刚石具有很高的熔、沸点和很大的硬度。你能结合金刚石晶体的结构示意图（如图3-26）解释其中的原因吗？

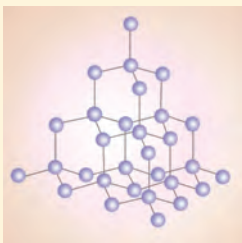


图 3-26 金刚石晶体的结构示意图

自然界中有一类晶体像金刚石一样，晶体中所有原子都是通过共价键结合的，像这样的晶体叫做原子晶体(atomic crystal)。晶体硅(Si)、金刚砂(SiC)、二氧化硅(SiO₂)和氮化硼(BN)等都属于原子晶体。由于共价键的键能大，所以原子晶体一般具有很高的熔、沸点和很大的硬度。



图 3-27 金刚石、用金刚石制成的钻头和金刚石晶胞

问题解决



1. 晶体硅(Si)和金刚砂(SiC)都是与金刚石相似的原子晶体，请根据表 3-6 中的数据，分析其熔点、硬度的大小与其结构之间的关系。

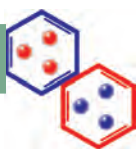
表 3-6 部分原子晶体的键能、键长、熔点和硬度

原子晶体	键能 /kJ · mol ⁻¹	键长 /pm	熔点 /°C	摩氏硬度
金刚石	(C—C) 348	154	3 550	10
碳化硅	(C—Si) 301	184	2 600	9
晶体硅	(Si—Si) 226	234	1 415	7

2. 查阅有关资料，了解原子晶体在工农业生产和科学研究中的重要应用。

对于结构相似的原子晶体而言，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。

整理与归纳



总结归纳本单元所学知识，完成表 3-7。

表 3-7 几种类型的化学键的比较

化学键	成键本质	键的方向性和饱和性	影响键强弱的因素
金属键			
离子键			
共价键			

练习与实践

- 下列分子中，含有 σ 键而不含有 π 键的是()
 - CH_3CH_3
 - N_2
 - C_2H_2
 - Cl_2
- 已知 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的键能是 $945\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{H}-\text{H}$ 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()
 - $208\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $-208\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $-93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 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
- 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 YX_2 的形成过程。
- 已知常压下， NH_3 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时约有9.7%分解， H_2O 在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 时约有4%分解， HF 在 $3000\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍不分解。那么， NH_3 、 H_2O 、 HF 的稳定性顺序是什么？请利用键能解释 NH_3 、 H_2O 、 HF 的稳定性。
- 在 F_2 、 H_2 、 NH_3 、 NH_4^+ 、 H_2O 、 H_3O^+ 、 HBr 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_____。
- 干冰是二氧化碳的分子晶体，但是已经有科学家在实验室将干冰制成了原子晶体。那么，同是原子晶体的 CO_2 和 SiO_2 ，哪一个硬度大？试说明理由。
- 氮化硅是一种高温陶瓷材料，它硬度大，熔点高，化学性质稳定。工业上曾普遍采用高纯硅与纯氮在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 反应制得。
 - 氮化硅晶体属于_____（填晶体类型）。
 - 已知氮化硅晶体结构中，原子间都以共价键相连，且 N 原子与 N 原子， Si 原子与 Si 原子不直接相连，同时每个原子都满足8电子结构，请写出氮化硅的化学式：_____。
 - 现用四氯化硅与氮气在氢气保护下，加强热发生反应，可得到高纯度的氮化硅。请写出反应的化学方程式：_____。

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。分子间作用力实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。

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 3-8 卤化氢分子的范德华力和化学键的比较

分子	范德华力 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
HCl	21.14	432
HBr	23.11	366
HI	26.00	298

交流与讨论



卤素单质的相对分子质量和熔、沸点的数据见表 3-9。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？

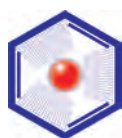
表 3-9 卤素单质的相对分子质量和熔、沸点

化学式	相对分子质量	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	沸点 / $^{\circ}\text{C}$
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)，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分子间范德华力而闻名于世。

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。

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($49 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$)比氮气在水中的溶解量($24 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$)大,就是因为 O_2 与水分子之间的作用力比 N_2 与水分子之间的作用力大所导致的;烷烃($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)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 、 H_2O 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3-28a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 O_2 、 N_2 、 CO_2 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3-28b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3-28c所示)。

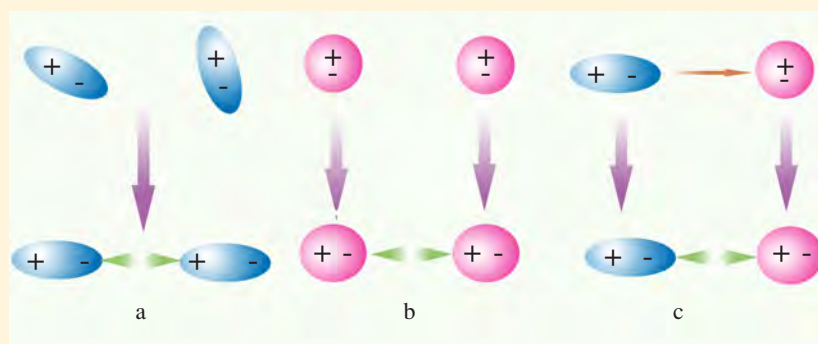


图 3-28 三种不同的范德华力

氢键的形成

你知道吗



氧和硫同为 VI A 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?

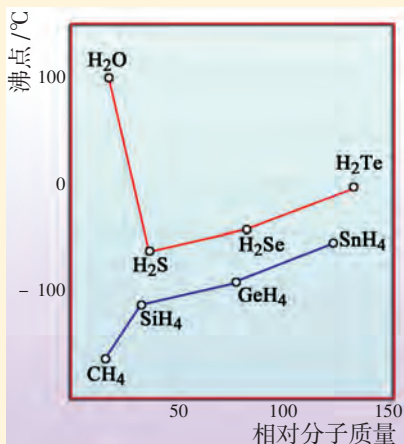


图 3-29 一些氢化物的沸点

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。因此, 氢键通常用 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 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。

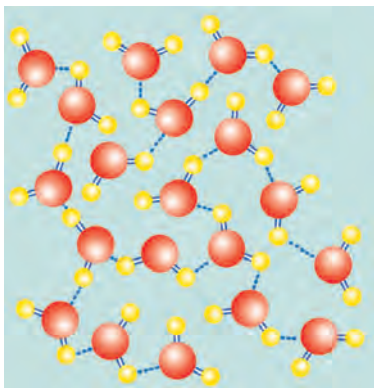


图 3-30 水分子之间形成氢键的示意图

当分子间存在氢键时, 若要使相应的物质熔化或汽化, 由于破坏分子间的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。此外, 氢键还会影响物质的溶解性等性质, 如乙醇和水能以任意比例互溶。



交流与讨论

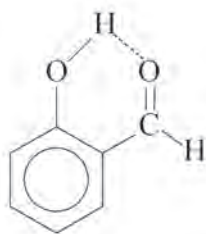


图 3-31 邻羟基苯甲醛分子内的氢键

1. 请解释物质的下列性质。

- (1) 氨 (NH_3) 极易溶解于水。
- (2) 氟化氢的熔点比氯化氢高。

2. 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、沸点比对羟基苯甲醛的熔、沸点低。请从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点差异的原因(图3-31是邻羟基苯甲醛可能形成的一种分子内氢键)。

邻羟基苯甲醛能形成分子内氢键,而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。



交流与讨论

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,并与同学交流讨论。

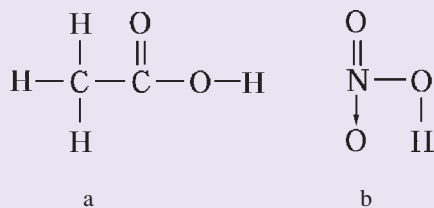
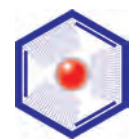


图 3-32 醋酸(a)、硝酸(b)的结构式



拓展视野

水的特殊物理性质与氢键

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

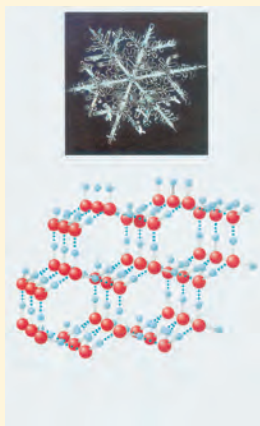


图 3-33 雪花中水分子间的氢键

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 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ，冰中所有水分子以氢键互相联结成晶体。氢键的形成使水分子之间的间隙增大，从而导致冰的密度比水的密度小。

生命分子中的氢键

生命体内许多大分子中存在氢键。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（脱氧核糖核酸）分子中的碱基顺序，而 DNA 的双螺旋结构是由两条 DNA 大分子的碱基通过氢键形成配对的。DNA 分子中的氢键在遗传信息的编码和复制等遗传机制中也扮演着相当重要的角色。

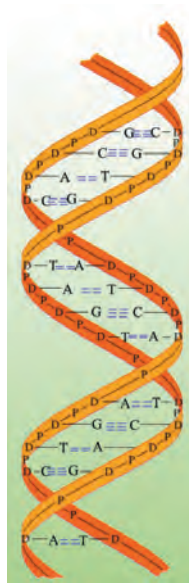


图 3-34 DNA 的双螺旋结构示意图

分子晶体

图 3-35 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？

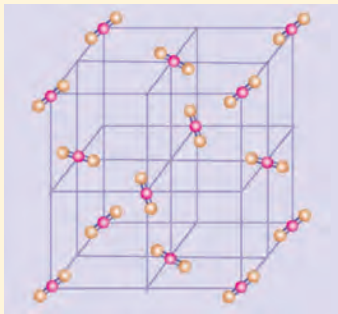


图 3-35 干冰分子晶体的结构模型

你知道吗



分子晶体 (molecular crystal) 是分子通过分子间作用力构成的固态物质。由于分子间作用力较弱，分子晶体一般硬度较小、熔点较低。



问题 解决

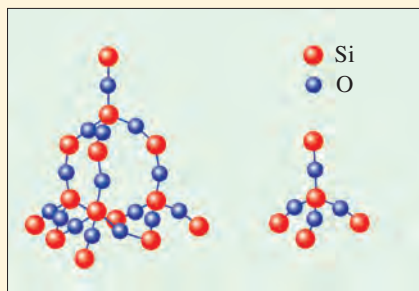
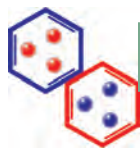


图 3-36 二氧化硅晶体的结构模型

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 3-35 和图 3-36，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。

以共价键结合的物质，除金刚石、晶体硅、二氧化硅等属于原子晶体外，其他多数非金属单质、非金属元素组成的无机化合物以及绝大多数有机化合物形成的晶体都属于分子晶体。



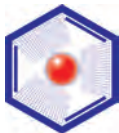
整理与归纳

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。晶体之间这些性质差异的根本原因是什么？请整理归纳几种类型的晶体结构和性质，完成表 3-10。

表 3-10 几种类型的晶体结构和性质

晶体类型		金属晶体	离子晶体	原子晶体	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					

拓展视野



混合晶体

石墨和金刚石是碳的两种同素异形体。金刚石属于原子晶体,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,因而石墨晶体是一种混合晶体。

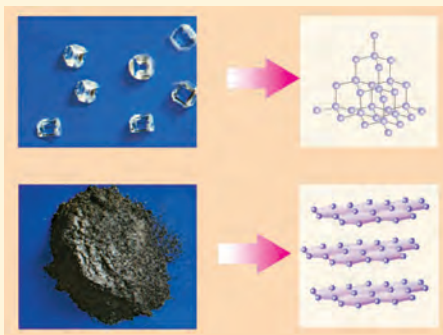


图 3-37 金刚石和石墨的结构模型

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3-38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。

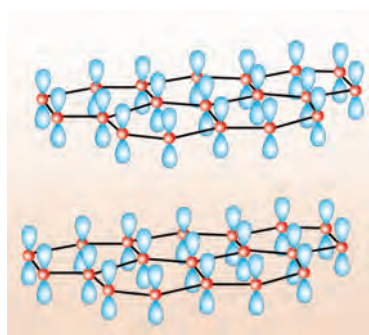


图 3-38 石墨晶体中层内的 π 键

练习与实践

- 下列有关晶体的叙述中,错误的是()
 - 在 SiO_2 晶体中,每个Si原子与4个O原子形成共价键
 - 在NaCl晶体中,与每个 Na^+ 或 Cl^- 周围紧邻的有6个 Cl^- 或 Na^+
 - 在CsCl晶体中,与每个 Cs^+ 周围紧邻的有8个 Cl^- ,而与每个 Cs^+ 等距离紧邻的也有8个 Cs^+
 - 在面心立方密堆积的金属晶体中,每个金属原子周围紧邻的有4个金属原子

2. 下表列出了有关晶体的知识, 其中错误的是 ()

	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
晶体微粒间存在的作用力	离子键	共价键	共价键	范德华力

3. 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

4. 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. SiCl₄、SiF₄、SiH₄
- C. H₂Se、H₂S、H₂O
- D. 晶体硅、碳化硅、金刚石

5. 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、沸点比 KCl 晶体高。
- (2) HF、HCl、HBr、HI 的热稳定性依次减弱。
- (3) 钠、镁、铝的熔点和沸点逐渐升高。
- (4) F₂、Cl₂、Br₂、I₂ 的熔点和沸点逐渐升高。

6. 稀有气体的熔、沸点和在水中的溶解度数据如下表。

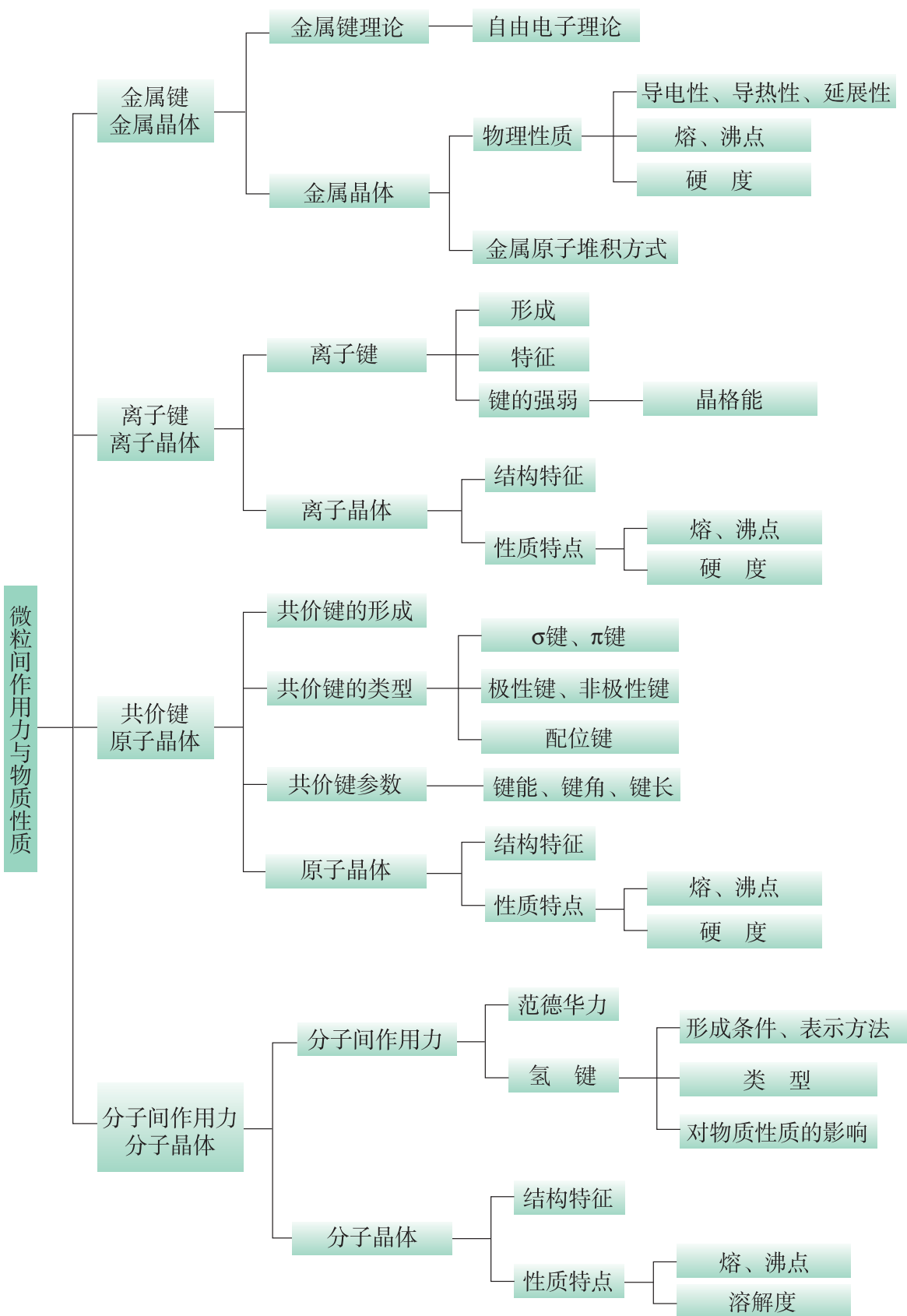
	氦 (He)	氖 (Ne)	氩 (Ar)	氪 (Kr)	氙 (Xe)
熔点 /K	0.95	24.48	83.95	116.55	161.15
沸点 /K	4.25	27.25	87.45	120.25	166.05
溶解度 /mL · L ⁻¹ (H ₂ O, 20 °C)	13.8	14.7	37.9	73	110.9

请解释其性质变化的规律。

7. 试解释下列物质的性质。

- (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。

整理与归纳



回顾与总结

学完本专题的内容，你可以参考以下问题或线索，进行回顾与总结。

- 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？
- 离子键是怎样形成的？影响离子键强弱的因素有哪些？
- 何为晶格能？晶格能与离子晶体中离子键的强弱、离子晶体的熔点和沸点的高低有何关系？
- 共价键是怎样形成的？共价键有哪些类型？
- 何为极性键和非极性键，试结合实例加以说明。
- 何为配位键？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。
- 举例说明原子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分子间作用力？氢键的本质是什么？氢键对物质的哪些物理性质有影响？
- 影响分子间作用力大小的因素有哪些？分子间作用力的大小影响物质的哪些物理性质？
- 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？

本专题作业

- 下列化学键中，键的极性最强的是 ()
 - C—F
 - C—O
 - C—N
 - C—C
- 下列有关物质熔点的比较中，不正确的是 ()
 - NaCl > NaBr
 - Na > K
 - CO₂ > SiO₂
 - 金刚石 > 晶体硅
- 下列有关物质性质的比较中，正确的是 ()
 - 酸性：H₂SO₄ > H₃PO₄
 - 沸点：HCl > HF
 - 稳定性：H₂S > H₂O
 - 熔点：MgO < NaF
- 下列晶体熔化时，晶体中的化学键未被破坏的是 ()
 - 金属镁
 - 氯化钠晶体
 - 晶体硅
 - 冰
- 下列有关化学键与晶体的说法中，不正确的是 ()
 - 离子晶体的晶格能越大，离子晶体的熔点越高
 - 共用电子对不发生偏移的化学键是非极性共价键
 - 成键原子的原子轨道重叠越多，共价键越牢固
 - 共价键的键能越大，分子晶体的熔、沸点越高
- 下列物质的性质中，与氢键无关的是 ()
 - 甲醇极易溶于水
 - 乙酸的熔点比乙酸乙酯高
 - 氨气易液化
 - 碘易溶于四氯化碳
- 下列各组物质中，化学键类型与晶体类型均相同的是 ()
 - NH₄Cl NaCl
 - SiO₂ SO₂
 - Na₂CO₃ KClO₃
 - H₂O₂ Na₂O₂
- 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：
 - 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？
 - X 元素与氢元素形成的氢化物分子中含有几个氢原子？
 - 要确定 X 是什么元素，还需要哪些条件？
- 现有下列几种常见物质：① N₂、② NaCl、③ Ca(OH)₂、④ Na₂CO₃、⑤ CO₂、⑥ NH₃、⑦ NH₄Cl。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_____。

10. 完成下表。

物质	晶体类型	微粒间作用力	熔点 / °C
KI			880
Cr			1 907
BN			3 300
BBr_3			- 46

11. 用“>”、“<”或“=”填写空格，并给出简要的说明。

- (1) 在水中的溶解性： NH_3 _____ CH_4 。
- (2) 碳碳键的键长： C_2H_4 _____ C_2H_2 。
- (3) 晶体熔点的高低： SiO_2 _____ 干冰。
- (4) 晶格能的大小： NaF _____ MgO 。
- (5) 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 。A 与 B 形成的离子化合物加水溶解后可使酚酞溶液变红，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 。