

普通高中

化学

HUA XUE

教学参考资料

选择性
必修2

物质结构与性质

上海科学技术出版社

普通高中

化 学
教学参考资料

选择性必修 2 物质结构与性质

上海科学技术出版社

主 编：麻生明 陈 寅

副 主 编：王韻华 李锋云

编写人员：（以姓氏笔画为序）

朱万森 朱泓琨 刘瑞婷 陆晨刚

图书在版编目（C I P）数据

普通高中化学教学参考资料·选择性必修2 物质结构与性质 / 上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会组织编写；麻生明，陈寅主编。-- 上海：上海科学技术出版社，2023.1(2025.7重印)

ISBN 978-7-5478-6074-8

I. ①普… II. ①上… ②麻… ③陈… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G634.83

中国国家版本馆CIP数据核字(2023)第004537号

责任编辑：胡恺岩

封面设计：诸梦婷

普通高中 化学教学参考资料 选择性必修 2 物质结构与性质

上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会组织编写

出 版 上海世纪出版(集团)有限公司 上海科学技术出版社

(上海市闵行区号景路 159 弄 A 座 9F~10F 邮政编码 201101)

发 行 上海新华书店

印 刷 上海中华印刷有限公司

版 次 2023 年 1 月第 1 版

印 次 2025 年 7 月第 6 次

开 本 890 毫米×1240 毫米 1/16

印 张 12.25

字 数 313 千字

书 号 ISBN 978-7-5478-6074-8/G · 1152

定 价 37.00 元

● 目录 ●

第1章 原子结构与性质 1

本章概述	1
1.1 氢原子结构模型	5
1.2 多电子原子核外电子的排布	16
1.3 元素周期律	23
本章教学案例	33
本章教学问题讨论与教学资源链接	42
本章习题分析与答案	54

第2章 分子结构与性质 56

本章概述	56
2.1 共价分子的空间结构	61
2.2 分子结构与物质的性质	76
2.3 配位化合物和超分子	88
本章教学案例	99
本章教学问题讨论与教学资源链接	107
本章习题分析与答案	124

第3章 晶体结构与性质 127

本章概述	127
3.1 金属晶体	131
3.2 离子晶体	140

3.3 共价晶体和分子晶体	145
本章教学案例	155
本章教学问题讨论与教学资源链接	163
本章习题分析与答案	178

《化学练习部分》参考答案 181

第1章 原子结构与性质

本章概述

本章地位和内容结构

一、本章地位

原子核外电子的运动状态、核外电子排布规律及元素周期表和元素周期律是高中化学重要的基础理论知识。必修第一册第4章已经初步介绍了原子结构和核外电子排布的知识,对元素周期表和元素周期律也有一定说明。这些都为学生在本章中继续深入学习原子结构和核外电子排布规律,深入探索元素周期表的结构和元素性质的周期性变化规律奠定了基础。

通过本章内容的学习,学生能基于已有的知识和经验,进一步了解原子结构模型和核外电子的运动状态;从能量角度来理解核外电子的排布规律;从核外电子填充能级顺序的角度进一步认识元素周期表的结构,如元素周期表的分区、周期和族的划分等;了解描述元素性质的一些参数,如原子半径、第一电离能和电负性等,并从这些参数的角度进一步认识元素周期律。通过本章的学习,学生更深入地认识原子结构、元素周期表和元素周期律。本章内容为后续章节中分子结构和晶体结构等知识的学习奠定了重要的理论基础。

二、《课程标准》要求

本章内容与《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》(以下简称《课程标准》)“课程内容”中“选择性必修课程”的“模块2 物质结构与性质”的“主题1: 原子结构与元素的性质”“主题3: 研究物质结构的方法与价值”直接对应,具体对应主题1的“原子核外电子的运动状态”“核外电子排布规律”“核外电子排布与元素周期律(表)”,以及主题3的“物质结构的探索是无止境的”“研究物质结构的方法”“研究物质结构的价值”六个部分的内容。本章的具体内容要求和学业要求见表1-1。

表1-1 第1章内容要求和学业要求

内容要求	学业要求
原子核外电子的运动状态 了解有关核外电子运动模型的历史发展过程,认识核外电子的运动特点。知道电子运动的能量状态具有量子化的特征(能量不连续),电子可以处于不同的能级,在一定条件下会发生激发与跃迁。知道电子的运动状态(空间分布及能量)可通过原子轨道和电子云模型来描述	1. 能说明微观粒子的运动状态与宏观物体运动特点的差异。 2. 能说明建构思维模型在人类认识原子结构过程中的重要作用,能论证证据与模型建立及其发展之间的关系

(续表)

内容要求		学业要求
核外电子排布规律	知道原子核外电子的能级高低顺序,了解原子核外电子排布的构造原理,认识基态原子中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等。知道1~36号元素基态原子核外电子的排布	能结合能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则书写1~36号元素基态原子的核外电子排布式和轨道表示式,并说明含义
核外电子排布与元素周期律(表)	认识元素的原子半径、第一电离能、电负性等元素性质的周期性变化,知道原子核外电子排布呈现周期性变化是导致元素性质周期性变化的原因。知道元素周期表中分区、周期和族的元素原子核外电子排布特征,了解元素周期律(表)的应用价值	1. 能说出元素电离能、电负性的含义,能描述主族元素第一电离能、电负性变化的一般规律,能从电子排布的角度对这一规律进行解释。能说明电负性大小与原子在化合物中吸引电子能力的关系,能利用电负性判断元素的金属性与非金属性的强弱,推测化学键的极性。 2. 能从原子价电子数目和价电子排布的角度解释元素周期表的分区、周期和族的划分。能列举元素周期律(表)的应用。 3. 能简要说明原子核外电子运动规律的理论探究对研究元素性质及其变化规律的意义
物质结构的探索是无止境的	了解人类探索物质结构的过程,认同“物质结构的探索是无止境”的观点,了解从原子尺度认识物质结构的意义	能举例说明人类对物质结构的认识是不断发展的,并简单说明促进这些发展的原因
研究物质结构的方法	认识物质的空间结构可以借助某些实验手段来测定,通过这些手段所获得的信息为建立物质结构模型或相关理论解释提供支撑。知道原子光谱是测定物质结构的基本方法和实验手段	能说明原子光谱在物质结构研究中的作用
研究物质结构的价值	初步认识物质的结构与性质之间的关系,知道物质结构的研究有助于发现具有预期性质的新物质,以及为设计与合成这些新物质提供理论基础。认识研究物质结构有助于了解材料的结构与性能的关系,对优化物质结构、改善材料性能具有重要意义。了解生命科学中许多重大问题的解决均需要物质结构理论与分析测试技术的支持	1. 能举例说明物质在原子尺度上的结构特点对物质性质的影响,能举例说明结构研究对于发现、制备新物质的作用。 2. 能认识到化学已经发展成为实验和理论并重的学科,能欣赏物质结构的研究及其理论发展对化学学科发展的贡献

本章学习主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”和“科学态度与社会责任”等方面化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下:

- 能通过科学家对原子结构探索的历史事实,体会科学探究的一般方法,感受求真务实的科学态度。
- 能从原子结构模型来认识原子的内部结构,并解释一些实验事实;能通过原子轨道和电子云模型来认识核外电子的运动状态,体会模型认知的科学方法。
- 能认识到基态原子核外电子排布规则是由实验数据构建的,以及原子核外电子排布遵循一定的规律。
- 能通过原子轨道能级高低顺序的规律,掌握构建元素周期表及其分区的模型方法。
- 能深入分析原子核外电子排布与元素性质的周期性变化间的关系,形成“结构决定性质,性质反映结构”的观念,构建起宏观和微观的桥梁。
- 能认识到原子光谱分析的重要作用,树立通过研究物质结构来促进科技发展的社会责任意识。

三、教材内容结构

本章内容包括氢原子结构模型、多电子原子核外电子的排布、元素周期律等内容。教材编写的内容结构如图 1-1 所示。

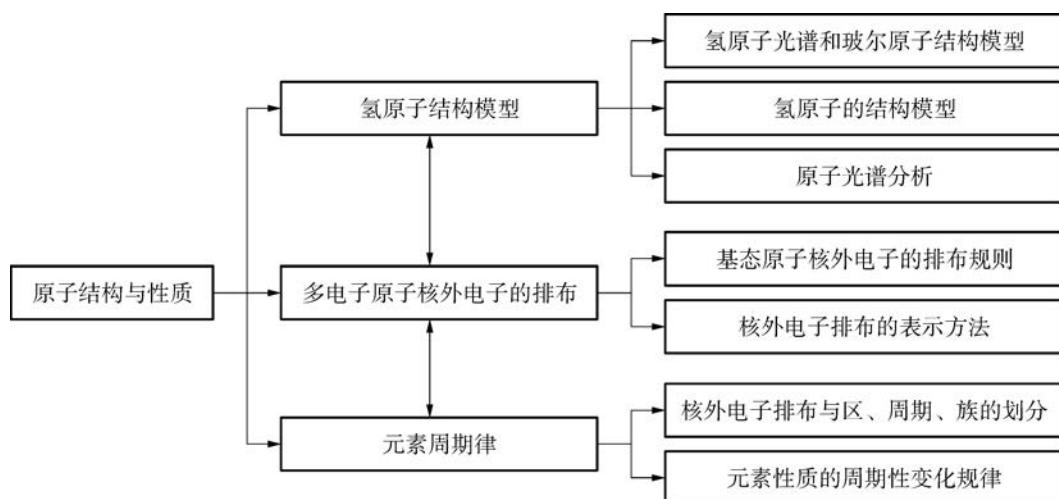


图 1-1 第 1 章内容结构

本章从氢原子光谱的实验事实出发,引出玻尔原子结构模型的主要观点,着重介绍了原子轨道和电子云的概念,简单介绍了原子光谱分析方法及其作用;然后,给出科学家根据实验数据总结出的元素基态原子核外电子的排布规则,介绍了电子排布式和轨道表示式这两种核外电子排布的表示方法,揭示了核外电子排布规律;最后,从鲍林近似能级图引出能级组与元素周期表的关系,介绍了区、周期和族的划分,并通过核外电子排布规律探究了原子半径、第一电离能和电负性的变化规律,深化了“位—构—性”之间的关系,体现了“结构决定性质”的观念。

本章在内容编排上,由微观的原子结构到宏观的元素性质,逐步深入,层层递进,加强了宏观和微观的联系;在呈现形式上,充分利用了实验数据和科学模型,采用多样化图表形式帮助学生建立对原子微观结构的认识,加深对抽象事物的具象认识;在学习活动设计上,充分利用了化学用语书写表达和图像分析来引导学生学习、巩固原子结构和元素性质的周期性变化规律。

本章教学与课时建议

一、教学建议

本章的教学有两块核心内容,一是原子结构与核外电子排布,二是元素周期表结构与元素周期律。这些知识内容抽象、理论性强,教学过程中要基于学生已有认知水平,通过具体直观的实例和模型,引导学生理解抽象的概念。例如,从氢原子光谱出发引导学生认识玻尔原子结构模型。教学过程中要注意引入物质微观结构探索过程的化学史,让学生认识科学探究的过程和方法,对概念的理解不再孤立。教学方式要多种多样,能够基于教材中的内容引导学生认识原子结构、核外电子排布、元素周期律,实现模型

和概念的建构。例如,在“电负性的递变规律”的教学中,可以让学生自己用教材中的数据作图并适当地选择角度进行分析等。注意引入新颖、与生活结合紧密的情境素材,激发学生的学习兴趣,减少由内容抽象导致的学习障碍。例如,通过陆家嘴多彩的LED灯的发光原理来讲解原子光谱的应用。

在“氢原子结构模型”的教学中,可以从必修课程中的原子结构的化学史引入,用原子结构的探索历程来激发学生的学习兴趣,帮助学生理解原子结构理论发展的来龙去脉。在玻尔原子结构模型的讲解中,让学生体会模型构建的方法,了解科学家对原子结构模型的建构通过了哪些实验证据、经过了哪些推理过程,也要让学生明白当已有模型表现出局限性后要依据新的证据构建新的模型。然后,从玻尔原子结构模型的局限性出发,通过原子轨道和电子云模型来描述原子核外电子的运动状态,引导学生体会模型认知的意义。同时,也要让学生知道原子光谱在生产、生活中有许多应用,如原子光谱分析法是一种重要的科学手段,从中体会化学在社会发展中的重要作用,有将化学成果应用于生产、生活的意识,培养社会责任感。

在“多电子原子核外电子的排布”的教学中,要在学生通过必修课程学习已形成原子核外电子分层分布的认识的基础上,进一步强化从能量角度理解核外电子排布的意识。然后,直接给出科学家们根据光谱学和磁学得到的基态原子核外电子的排布规则,引导学生依次分析部分元素基态原子的核外电子排布,从而深入理解能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则等。在电子排布式和轨道表示式的讲解中,注意引导学生区分与之前学习过的其他核外电子表示方法的不同,通过书写、分析1~36号元素基态原子核外电子的电子排布式和轨道表示式,加深对于核外电子排布规律的理解,体会化学符号表征的意义和价值。

在“元素周期律”的教学中,要重新构建学生在必修课程中形成的对元素周期表的认识,引导学生从能级和能量角度再认识元素周期表,通过鲍林近似能级图总结元素周期表中周期划分的意义,进而通过价电子排布式引导学生理解元素周期表中族划分和分区的意义。基于学生在必修课程中学习过的元素周期律内容,引导学生通过分析原子核外电子排布和实验数据,深入探究原子半径、第一电离能和电负性等元素性质的周期性变化规律,认识元素周期律在解释化学现象中的重要作用,进一步完善元素的“位”“构”“性”三维认知模型。

二、课时建议

1.1 氢原子结构模型	3 课时
1.2 多电子原子核外电子的排布	2 课时
1.3 元素周期律	3 课时

1.1 氢原子结构模型

教学目标

- 通过对原子光谱实验事实的分析,了解有关原子结构模型的历史发展过程,体会人类对微观结构的认识是不断深化的,体会构建模型是人类认识原子结构的重要手段,发展“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。
- 理解玻尔原子结构模型的主要观点,知道电子运动的能量状态具有量子化的特征,能从电子跃迁角度解释原子光谱的形成,知道描述宏观物体运动的经典力学不适用于描述微观粒子的运动,进一步强化“结构决定性质”的学科观念。
- 知道电子的运动状态可以通过原子轨道和电子云模型来描述,了解原子轨道和电子云的意义,深化对原子结构模型的认识。
- 知道原子光谱分析法在现代科学研究中的应用,感悟化学对于人类社会发展的贡献及科学家的创新思维和探求真理的科学精神。

教材解析

一、教材设计思路

在化学必修课程中,学生已经初步学习过原子结构的内容,对原子结构模型已经有了从道尔顿原子论到原子结构的葡萄干面包模型,再到原子结构的有核模型的基本认识,这为继续学习玻尔原子结构模型奠定了基础。玻尔原子结构模型理论既是对之前原子结构相关知识的进一步补充,也为后续学习基态原子核外电子的排布规则打下基础,并进一步完善学生的微粒观。

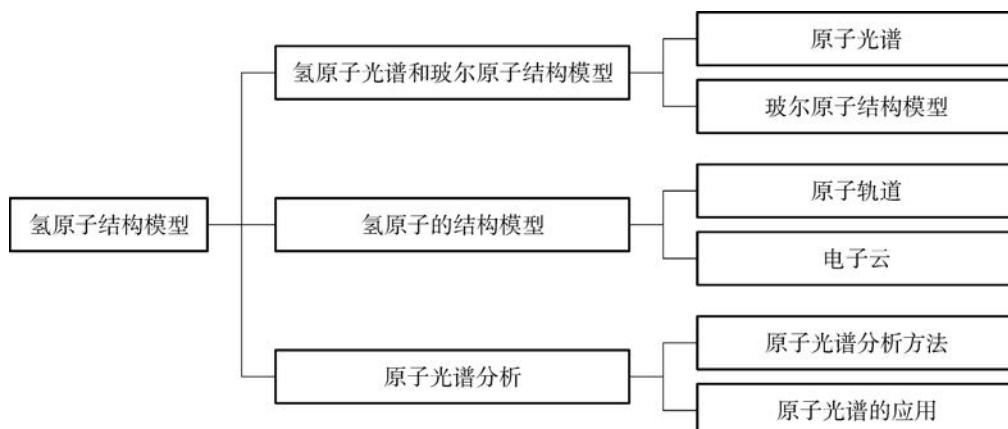
本节内容从“科学家们对物质结构的认识是循序渐进”的角度出发,通过氢原子光谱的实验事实,引出了对原子结构的探究,在氢原子光谱的基础上提出了玻尔原子结构模型,进而延伸出了量子力学理论中的氢原子结构模型,其中介绍了原子轨道和电子云的概念和意义,并简单介绍了原子光谱分析方法和应用。

第一部分内容从必修课程中学习过的原子结构模型出发,通过引出原子光谱,尤其是氢原子光谱的实验事实,让学生意识到之前学习过的原子结构理论具有一定的局限性,进而讲解玻尔原子结构模型的主要观点。之后通过“想一想”让学生计算光辐射波长和电子跃迁时吸收或释放的能量,以及通过“化学史话”介绍氢原子光谱和里德伯公式,有助于学生深入理解氢原子光谱,让学生对于原子结构理论的认识从定性走向了定量。然后通过“想一想”联系氢原子光谱的成因说明LED灯的发光原理,让学生结合生活实际,明白原子光谱的应用对于改变生活的意义。最后简单介绍了微观粒子运动和宏观物体运动不同,既有波动性又有粒子性,不能用经典力学来描述,而要用量子力学来描述。

第二部分内容给出原子轨道和电子云的定义及其在描述原子核外电子空间运动状态的意义。其中原子轨道直接给出了能层和能级的概念,以及符号表示和空间伸展方向,然后简介了电子自旋的概念,避免了引入过多量子力学的内容(如四个量子数),使知识的学习变得复杂。“化学史话”简介了电子自旋,与下一节轨道表示式中的电子书写有两种状态相对应。然后电子云的教学重点在于对其意义的理解,由于不能同时准确测量电子运动的速度和位置,所以通过统计学中概率密度的方法表示核外电子运动状态。最后“链接学科”介绍了量子化学学科的发展,让学生认识到化学已经发展为一门理论与实验并重的学科。

第三部分内容在本节之前学习的原子光谱和玻尔原子结构模型的基础上,介绍了原子光谱分析方法中的原子发射光谱分析法和原子吸收光谱分析法的原理,以及它们在科学的研究和生产、生活中的重要作用,让学生了解现代科学前沿,体会化学在科学中的作用。

二、本节内容结构



三、教材分析

1.1

氢原子结构模型

原子是肉眼和一般仪器都看不到的微粒，科学家们是根据可观察、可测量的宏观实验事实，经过分析和推理，建立原子结构的模型。如果出现新的实验事实无法得到解释，那么原来提出的原子结构模型就会被修正，甚至被推翻。从道尔顿原子论到原子结构的葡萄干面包模型，再进一步发展为原子结构的有核模型，科学家们对原子结构模型的探索，经历了一个不断深化和逐渐完善的过程。那么，原子中的电子在核外又是如何运动的呢？科学家从最简单的、只有一个电子的氢原子着手，来研究原子核外电子的运动规律。

氢原子光谱和玻尔原子结构模型

科学家是通过研究原子光谱来了解原子核外电子运动状态的。

光谱就是通过棱镜或光栅的分光作用，将一束复色光分解成各种波长的单色光，按照波长或频率大小顺序排列起来形成的图案。得到的图案如果是一条连续的亮带，就是连续光谱〔图1.1(a)〕；得到的图案如果是不连续的亮线，就是线光谱。各元素原子的线光谱就叫做原子光谱〔图1.1(b)(c)〕。

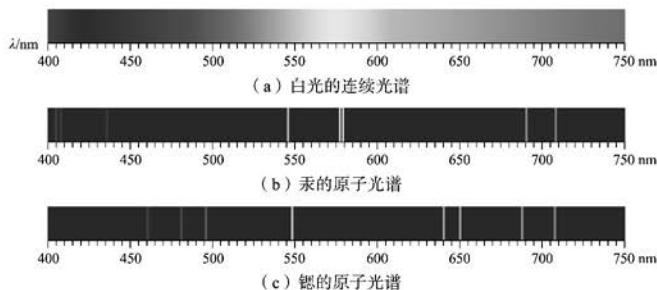


图1.1 可见光区内白光的连续光谱和汞、钡的原子光谱

原子光谱是由原子中电子运动状态发生变化时释放或吸收的能量形成的，与原子中电子的能量状态有最直接的关系。例如，氢原子光谱在可见光区有4条明亮的谱线，它们的波长分别为：410.1 nm、434.1 nm、486.1 nm、656.3 nm

学习聚焦

- ✓ 了解有关原子核外电子运动模型的历史发展过程
- ✓ 知道电子运动的能量状态具有量子化的特征
- ✓ 知道电子的运动状态可通过原子轨道和电子云模型来描述
- ✓ 知道原子光谱分析

知识回放

- 卢瑟福的 α 粒子散射实验
- 原子结构有核模型
- 原子核外电子排布

引言通过简单回顾必修课程中原子结构模型的发展历程，提出原有模型没有深入描述核外电子运动的问题，从而引出本节内容。

图1.1展示了连续光谱和线光谱，为后续讲解玻尔原子结构模型提供了实验事实。



1. 通过组织学生对必修课程中原子结构理论的复习，重温道尔顿原子论、葡萄干面包模型和有核模型，结合原子结构发展的历史，让学生掌握归纳总结的学习方法，体会人类对于原子结构的认识是一个逐步深入的过程。
2. 从原子结构有核模型在解释原子光谱中的局限性出发，提出需要新的原子结构理论来解释原子核外电子运动的必要性，让学生意识到科学理论是不断发展和完善的。

图 1.2 展示了氢原子在可见光区的线光谱，可以适当补充有核模型在此预测四条谱线的局限性，为讲解玻尔原子结构模型做铺垫。

对于玻尔原子结构模型的主要观点，要注意其中的能量量子化是根据一些实验事实提出的理论假设，并不是通过理论推导出来的。

(图 1.2)。氢原子光谱为什么是线光谱？氢原子在可见光区的这些谱线，与氢原子核外电子运动的能量变化之间有什么关系？

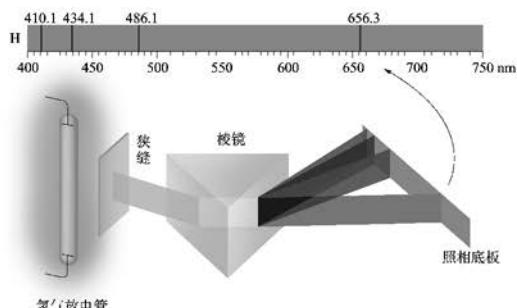


图 1.2 氢原子在可见光区的线光谱

1913 年，丹麦物理学家玻尔 (N. Bohr, 1885—1962) 在普朗克量子论、爱因斯坦光子学说和卢瑟福原子结构有核模型的基础上，对核外电子的运动做了重要假设，建立了玻尔原子结构模型，并解释了氢原子光谱。玻尔原子结构模型的主要观点如下：

(1) 原子中的电子只能在某些确定半径的圆周轨道上绕原子核运动。电子在这些轨道上绕核运动时既不吸收能量也不辐射能量，这些轨道称为定态轨道。

(2) 在不同定态轨道上运动的电子具有不同的能量 (E)，而且能量是量子化的，即轨道能量是“一份一份”地增加或减少的。轨道能量与 n 值有关。 n 的取值为正整数 1、2、3、……、 ∞ ， n 值越小，电子离核越近，能量就越低；反之能量就越高。一般把原子能量最低的电子状态称为基态。对氢原子而言，当核外的一个电子处于 $n=1$ 的轨道时能量最低，这个状态称为氢原子的基态；当这个电子跃迁至 $n>1$ 的轨道上运动时，这些状态称为氢原子的激发态。

(3) 电子在不同能量的两个轨道之间发生跃迁时，才会辐射或吸收能量。如果电子从高能量的轨道跃迁回到低能量轨道，就会以光的形式释放出这些能量，光辐射的波长 (λ) 与两个轨道的能量差 (ΔE) 有关。



1. 在“玻尔原子结构模型”的教学中，要注意区分定态轨道、基态、激发态、跃迁等概念，强化概念的理解和辨析。可以通过设置一系列问题让学生深入理解这些概念，也可以借助圆周运动模型来帮助学生直观地理解玻尔原子结构模型。
2. 在介绍玻尔原子结构模型后，可以引导学生尝试用该模型的主要观点来解释氢原子光谱，体会玻尔原子结构模型对于实验事实的解释作用。
3. 在教学过程中，可以适当补充玻尔原子结构模型的局限性，为后续讲解量子力学中的原子轨道、电子云和电子自旋等概念做铺垫。

由于轨道的能量是不连续的，因此不同轨道之间的能量差是不连续的，导致光辐射的波长也是不连续的。氢原子光谱在可见光区中的4条谱线，就是电子分别从n=3、4、5、6的轨道跃迁回到n=2的轨道时释放的能量所形成的。



光辐射的波长和电子跃迁时吸收或释放的能量 ΔE 有关， $\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 为普朗克常数； $c = 2.997\ 924\ 58 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 为真空中光速)。请指出氢原子中电子分别从n=5和n=2的轨道跃迁到基态时，哪种光辐射的波长更长。

“想一想”：给出了光辐射的波长和电子跃迁时吸收或释放的能量差公式，让学生通过计算体会不同谱线具有差异性的原因。

化学史话



氢原子光谱和里德伯公式

1885年，在玻尔原子结构模型提出之前，瑞士科学家巴尔末（J. J. Balmer, 1825—1898）基于数据而非理论，发现了氢原子在可见光区4条谱线的波长可以用一个简单的公式来归纳：

$$\lambda = B \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right)$$

上式叫做巴尔末公式，是一个经验公式，式中的n=3, 4, 5, 6, B=364.56 nm。

1890年，瑞典科学家里德伯（J. R. Rydberg, 1854—1919）发现了描述碱金属和氢原子光谱的通用公式，把描述氢原子光谱的巴尔末公式改写为：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

式中 $\tilde{\nu}$ 为波数，是 λ 的倒数；n是大于2的正整数； R_H 为里德伯常数，等于 $1.096\ 776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。

随着玻尔原子结构模型的建立，光谱学家推导出了描述氢原子光谱的通用公式：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中的 n_1 和 n_2 分别表示核外电子发生跃迁的两个轨道的量子数，其中 $n_1 < n_2$ 。

“化学史话”：提供了科学家们对光谱实验数据预测的发展过程，让学生感受氢原子光谱公式是逐步完善起来的。



贴士

- 通过“想一想”中的计算，帮助学生理解电子在不同轨道之间跃迁发出光的频率不同的本质，体会玻尔原子结构模型的应用。
- 通过“化学史话”引导学生学习，让学生了解历史上科学们在解释原子结构和原子光谱中做出的贡献，认识到科学发展是不断深入的，促进学生进一步理解玻尔原子结构模型对原子光谱的解释意义，发展“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。

图 1.3 列出了氢原子核外电子在不同轨道之间跃迁所产生的部分光谱系列。

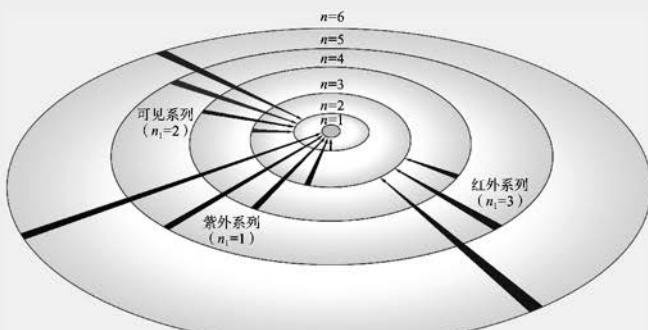


图 1.3 轨道跃迁与氢原子光谱系列的关系

想一想



每当夜幕降临，华灯初上，五颜六色的灯光就把城市装扮得五彩缤纷。请联系氢原子光谱的成因，说明这些美丽的光是怎样产生的。

“想一想”：让学生感受玻尔原子结构模型在实际生活中的应用，提升学生学习化学知识的兴趣。



图 1.4 华灯初上的上海陆家嘴夜景



1. 可以通过组织学生讨论“想一想”中 LED 灯的发光原理和原子光谱的关系，让学生体会化学知识与社会生活是紧密联系的，化学发展对社会发展具有促进作用。
2. 可以通过组织学生课后探究烟花中的焰色试验与原子光谱之间的关系，让学生进一步体会原子光谱的实际应用，促进学生认识科学研究的一般方法。

玻尔原子结构模型不仅成功解释了氢原子光谱，也能够对核外只有一个电子的离子（如 He^+ 、 Li^{2+} 等）光谱做出很好的解释，但不能解释多电子原子的光谱。科学家研究发现，微观粒子既有波动性又有粒子性，它的运动速度和空间位置无法同时准确测量，描述宏观物体运动的经典力学方法不适用于描述微观粒子的运动。

氢原子的结构模型

自 20 世纪 20 年代起，科学家用原子轨道和电子云模型来描述电子在原子核外空间运动的状态。下面我们来介绍氢原子结构模型中的几个重要概念。

1. 原子轨道

当电子处于不同的运动状态时具有的能量是不同的。通过有关的理论计算，可以得到氢原子核外电子运动的各种状态和相对应的能量。人们沿用了玻尔原子结构模型中“轨道”的概念，把氢原子中电子的一个空间运动状态称为一个原子轨道。需要注意的是，此处轨道的含义与玻尔原子结构模型中轨道的含义完全不同，它既不是圆周轨道，也不是其他经典意义上的固定轨迹。由于描述电子运动状态用的都是一些复杂的函数，所以常用图像的方式在三维空间坐标系中表示出来。

电子运动的空间离核的远近是不同的。人们用 n 表示电子层数， n 相同的原子轨道称为一个电子层， n 的取值为正整数 1、2、3、4、5、6、7……。一个电子层也叫做一个能层，和 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ 的电子层相对应的能层符号分别用 K、L、M、N、O、P、Q……表示。 $n=1$ 时，K 层的电子离核最近，电子运动状态的能量最低； n 越大，表示电子离核越远，电子运动状态的能量越高。

n 相同的原子轨道，轨道的图像形状可以不同，人们分别用 s、p、d、f……表示不同形状的原子轨道。例如，s 轨道是呈球形的，p 轨道是呈哑铃形的。不同形状的原子轨道可能有不同的能量，因此同一能层中的原子轨道，还可以分成不同的能级，如 ns 、 np 、 nd 、 nf 等能级。第一能层只有 1s 一个能级，第二能层有 2s、2p 两个能级，第三能层有 3s、3p、3d 三个能级。

注意原子轨道不是真正的“轨道”，而是用于描述电子运动状态的函数。

对必修课程中“核外电子分层排布”的复习，重温已有的核外电子排布知识。

7



- 通过让学生了解玻尔原子结构模型的局限性，引导学生体会科学发展的过程是螺旋上升的。在解释微观粒子运动状态过程中不宜引入过多量子力学的内容，以免增加教学难度和学生的理解障碍。
- 在“能级”的教学中，要充分利用学生对于原子结构已有的知识，在复习能层和核外电子分层排布的基础上引入能级的教学，可以通过楼层和楼梯的对应关系，帮助学生理解能层和能级的关系。
- 原子轨道的概念和意义是本节内容的重难点，要注意强调此处轨道并非电子运动的真实轨迹。关于波函数的部分可以适当补充，但补充不宜过深。

同一能级的原子轨道在三维空间坐标系中还可以有不同的伸展方向。s 轨道只有一种空间取向，所以 ns 只有一个原子轨道 [图 1.5 (a)]。p 轨道分别沿着 x 轴、 y 轴、 z 轴有三个不同的伸展方向，所以 np 有 p_x 、 p_y 、 p_z 三个原子轨道 [图 1.5 (b)]。d 轨道有五个伸展方向，则 nd 有五个原子轨道。f 轨道有七个伸展方向，则 nf 有七个原子轨道。

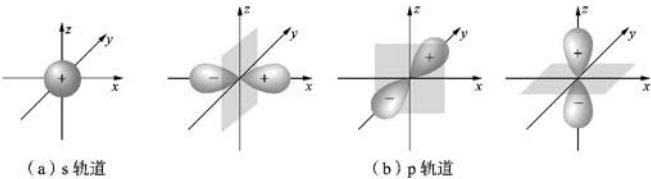


图 1.5 原子轨道的空间伸展方向

图 1.5 让学生对于原子轨道的形状及其伸展方向有相对直观的认识，为后续化学键的学习做铺垫。

直接给出电子自旋的表示方法，降低了教学难度。

“化学史话”：提供电子自旋的实验事实，让学生意识到电子自旋状态是科学家们对于电子运动状态的一种描述，并不是凭空臆想出来的。

人们将表示电子层的 n 值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 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ ($2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$) 等。

此外，原子核外电子还存在一种被称为“自旋”的运动状态。处于同一原子轨道的电子有两种不同的自旋状态，通常用向上箭头 “↑” 和向下箭头 “↓” 表示。当然，电子“自旋”并非真像地球绕轴自转一样，它只是表示电子两种不同的自旋状态。

化学史话

电子自旋的提出

1921 年，德国物理学家施特恩 (O. Stern, 1888—1969) 和格拉赫 (W. Gerlach, 1889—1979) 发现一束气态银原子束通过狭缝，再通过抽成真空的不均匀磁场后会发生分裂，一半原子向上偏转，一半原子向下偏转。这个结果说明原子在磁场中不能任意取向，首次证实了原子在磁场中取向量子化的事实。1925 年，荷兰物理学家乌伦贝克 (G. Uhlenbeck, 1900—1988) 和古德斯密特 (S. A. Goudsmit, 1902—1978) 提出电子自旋的假设，从而解释了施特恩—格拉赫实验的结果。



1. 原子轨道对于学生而言较为抽象，应该基于学生已有的认知水平，提供一定的辅助和铺垫，可利用多样化的实物或虚拟教具帮助学生形成正确认识。例如，可以借助实物模型如气球来帮助学生想象原子轨道的形状，也可以用“函数与函数图像”之间的关系来类比“原子轨道和原子轨道图像”之间的关系。
2. 对于电子自旋不需要做过多的理论解释，以免引起学生的困惑，可以通过“化学史话”让学生意识到电子自旋是客观存在的。

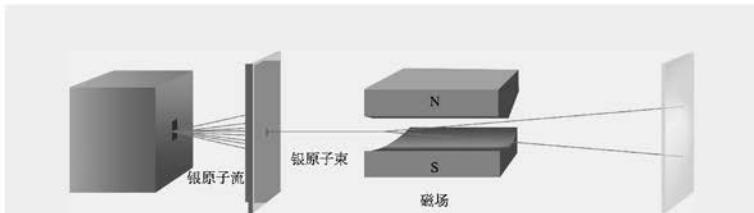


图 1.6 银原子束在不均匀磁场中的分裂

原子中的能级按能量由低到高、由下往上排列的示意图叫做原子的能级图，图 1.7 是氢原子的能级图。在只有一个电子的氢原子中，原子轨道的能量仅与 n 值有关，因此 n 相同的原子轨道处于同一个能级。

2. 电子云

由于微观粒子的运动特性，人们不能同时准确测量电子运动的速度和位置，于是用统计的方法来了解电子在原子核外空间某处出现的概率大小。为了便于理解，人们常用小黑点的疏密程度来表示电子在原子核外单位体积内出现的概率大小。点密集的地方，表示电子在单位体积内出现的概率大；点稀疏的地方，表示电子在单位体积内出现的概率小。这种对电子在原子核外空间单位体积内出现概率大小的形象化描述称为电子云。

1s、2p 轨道的电子云，如图 1.8 所示。处于 1s 轨道上的电子（也称 1s 电子）在空间出现的概率分布呈球形对称，并且电子在原子核附近单位体积内出现的概率大，离核越远，单位体积内电子出现的概率越小。处于 2p 轨道上的电子在空间单位体积内出现的概率是沿着一个坐标轴（ x 轴、 y 轴或 z 轴）对称分布的。 $2p_x$ 最大的电子云

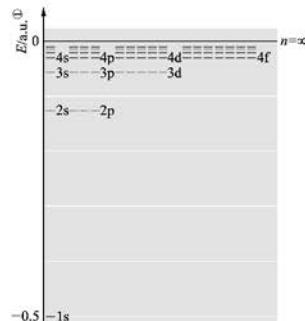


图 1.7 氢原子的能级图

通过人们不能同时准确测量电子运动的速度和位置的事实，引出电子云的定义，让学生了解统计方法在化学中的应用。

① a.u. 是能量的原子单位的缩写，1 a.u. = 27.211 396 eV。



在“电子云概念和意义”的教学中，可以通过设问“电子云中每个小黑点都代表一个电子吗？”引入，类比其他现象帮助学生认识到电子云表示电子在单位体积内出现的概率意义，如可以通过借助延时照相的概念和模型，或者运用计算机制作电子云图像的动态生成过程，帮助学生认识电子云，加深学生对相关知识的理解。

因为原子核外电子的概率分布图像看起来像一团朦胧的云雾,所以被形象地称为电子云。

密度沿着x轴分布, $2p_y$ 最大的电子云密度沿着y轴分布, $2p_z$ 最大的电子云密度沿着z轴分布。

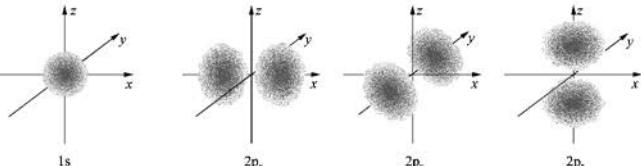


图 1.8 1s 和 2p 轨道电子云空间分布图

“链接学科”：介绍量子化学学科的内容和意义，拓展学生对于化学学科的认识，让学生知道量子化学的发展对于化学发展的意义，认识到化学已经发展成为实验和理论并重的学科。

链接学科

量子化学

量子化学是应用量子力学的基本原理和方法研究化学问题的一门基础学科。量子化学研究范围包括：稳定和不稳定分子的结构、性能以及它们的结构与性能之间的关系；分子与分子之间的相互作用；分子与分子之间的碰撞和相互反应等问题。量子化学基础研究主要是，寻求量子化学中的自身规律，建立量子化学的计算方法等。量子化学应用研究主要是，用量子化学方法处理化学问题，用量子化学的结果解释化学现象。

量子化学在催化与表面化学、原子簇化学、分子动态学、生物与药物大分子等其他化学分支学科的研究方面将发挥更大的作用。量子化学的研究结果在其他化学分支学科的直接应用，建立了一些交叉学科，如量子有机化学、量子无机化学、量子生物化学和量子药物化学等。

原子光谱分析

原子光谱分析法主要包括原子发射光谱分析法和原子吸收光谱分析法。

原子在高温的作用下发射出各种波长的光，复合光经分光后得到的由一系列不连续亮线组成的光谱，就是该种元素的原子发射光谱。每一种元素的原子发射光谱都有其各自确定的特征谱线，这些谱线给出了原子核外电子在不同能级的分布、能级之间跃迁的概率等丰富信息。科学家根据原子发射光谱所提供的大量的、最直接的实验数据，在研究、分析和阐明原子



1. 可以组织学生对于原子轨道和电子云的概念与意义进行对比，深化对于原子轨道和电子云的理解。
2. 可以引导学生结合前面学习过的玻尔原子结构理论，解释原子吸收光谱和原子发射光谱产生的原因，有利于学生深入理解原子光谱分析法的意义。

光谱的过程中建立和发展了原子结构理论。原子发射光谱分析法也是元素定性、定量分析和发现新元素的重要方法。

如果将一束白光通过受电或热的作用而产生的某种元素的气态原子，由于气态原子吸收了白光中某些波长的单色光，因此通过气态原子后的白光经分光后就会出现一系列不连续的暗线，得到的光谱就是该种元素的原子吸收光谱。科学家在对太阳光谱的研究中，就是根据原子吸收光的现象，分析并发现了太阳中的化学元素。在此基础上发展起来的原子吸收光谱分析法也被广泛应用于元素的定量分析中。

原子光谱分析法有原子发射光谱和原子吸收光谱两种，可以结合具体实例来说明原子光谱分析法在科学研究中有重要作用。



学习指南

例题导引

- 问题：● ● 请问 n 等于 3 的能层中有几个原子轨道？
分析：● ● n 等于 3 时，含有 3s、3p 和 3d 能级，3s 能级有 1 个原子轨道，3p 能级有 3 个原子轨道，3d 能级有 5 个原子轨道。因此， n 等于 3 的能层中一共含有 9 个原子轨道。

练习巩固

1. 下列叙述中，不符合玻尔原子结构模型观点的是（ ）。
(A) 原子核外电子做圆周运动的轨道分布是不连续的
(B) 电子从一个轨道跃迁至另一个轨道时，将吸收或辐射能量
(C) 电子在定态轨道上绕核运动时，不向外辐射能量
(D) 在不同轨道上运动的电子所具有的能量是连续分布的
2. 下列能级中，有 3 个原子轨道的是（ ）。
(A) 1s (B) 2p (C) 3d (D) 4f
3. 下列关于电子云或原子轨道的叙述中，正确的是（ ）。
(A) 电子云图中的小黑点越密，表示原子核外单位体积内的电子越多
(B) 原子轨道是电子运动的轨迹
(C) 原子轨道表示电子在空间各处出现的概率
(D) 电子云是用小黑点的疏密程度来表示电子在原子核外单位体积内出现概率的大小
4. 简要说明不同的原子结构模型中轨道的含义有什么不同。

11



通过简单介绍原子光谱分析法的分类和作用，让学生知道原子光谱在科学研究与生产、生活中的重要作用，感悟化学学科的发展对于社会发展的促进作用。

1.2 多电子原子核外电子的排布

教学目标

- 认识基态原子中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，了解原子核外电子排布的构造原理，知道原子核外电子在能级上的排布顺序，感悟化学学科知识的内在逻辑。
- 通过运用电子排布式和轨道表示式描述原子核外电子排布，进一步完善核外电子排布的表示方法，会书写1~36号元素基态原子的核外电子排布式和轨道表示式，并能说明其含义，体会化学符号的工具性和应用价值。
- 知道洪特规则的应用，并能解释一些特殊情况，体会普遍性与特殊性的哲学思想。
- 通过分析基态原子核外电子排布，认识核外电子的运动规律，体会建构模型在描述核外电子排布中的重要作用，学会运用比较和归纳等方法来加工信息。

教材解析

一、教材设计思路

在必修课程中，学生已经知道核外电子分层排布的一般规律，在前一节的内容中，学生知道了玻尔原子结构模型理论的主要观点，并学会运用原子轨道或电子云表示核外电子运动状态，这些都为本节深入学习基态原子核外电子的排布规则奠定了基础。

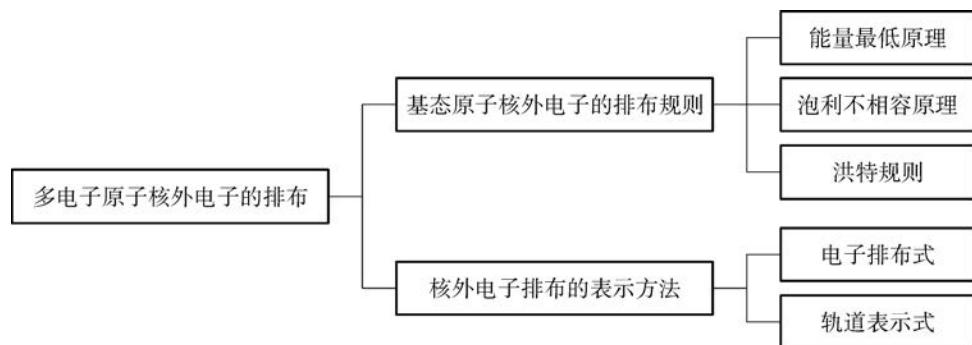
本节内容从了解多电子原子核外电子排布的重要性出发，直接给出科学家通过分析光谱学和磁学数据得出的基态原子核外电子的排布规则，让学生已有的“原子核外电子分层排布”的认识进一步深入到能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则等。同时，在学生已有的结构示意图、电子式等表示核外电子排布的模型基础上，进一步介绍电子排布式和轨道表示式两种表示核外电子排布的模型，让学生对原子核外电子排布的认识进一步加深，完善对于原子核外电子排布描述方法的模型。

第一部分内容直接给出科学家通过光谱学和磁学数据提出的基态原子核外电子的排布规则，让学生在现有认识基础上避开四个量子数的复杂概念，直接学习能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则，降低了学习难度。其中，在能量最低原理中展示了构造原理示意图，让学生的认识从“基态原子核外电子分层排布”变为“基态原子核外电子排布是按照能级顺序的”。通过“书写表达”，让学生体会到核外电子逐个排布在原子轨道上的过程，加深对于核外电子排布的认识。

第二部分内容从学生之前学习过的结构示意图和电子式表示核外电子排布的局限性出发，通过氮原子讲解了电子排布式的书写方法，引出了价电子的概念，为后续元素周期表的学习奠定了基础。然后，通过电子排布式的局限性分析，讲解能表示更多电子运动状态信息的轨道表示式的书写方法，并且通过“书写表达”让学生写出11~18号元素的电子排布式和轨道表示式，分析总结19~36号元素的电子排布规

律,让学生认识到核外电子排布规则在1~36号元素原子核外电子排布中的应用,进一步深化学生对核外电子排布的认识。通过分析“书写表达”中铬元素核外电子排布的特殊情况,引导学生体会洪特规则的应用。

二、本节内容结构



三、教材分析

1.2

多电子原子核外电子的排布

引言从探究多电子原子核外电子排布的重要性出发,引出本节基态原子核外电子的排布规则。

构造原理是按照原子序数递增的顺序,通过光谱学和磁学数据,依次分析元素基态原子核外电子排布状态得出的经验性结论,表达出了电子填入能级的顺序。

图 1.9 给出了构造原理示意图,帮助学生直观地认识基态原子核外电子排布的能级顺序。

“不相容”不仅指的是同一个轨道最多排布两个电子,并且这两个电子自旋状态要不同,也可以表示为同一个原子中没有两个运动状态完全相同的电子。

学习聚焦

- ✓ 认识原子核外电子排布规则
- ✓ 会书写 1~36 号元素基态原子的核外电子排布式和轨道表示式
- ✓ 知道洪特规则的应用

知识回放

- 原子轨道和电子云
- 各能级的原子轨道数
- 氢原子的能级图
- 结构示意图和电子式



图 1.9 构造原理示意图

除了氢原子外,其他的原子都是多电子原子。多电子原子的电子运动状态也是用原子轨道来描述的,但是原子轨道的能量除了与 n 值有关,还与其他因素有关。通过原子光谱和有关理论计算,人们能够推测基态原子中的电子都分布在哪些原子轨道上。物质的化学性质与原子的电子结构密切相关。了解多电子原子核外电子的排布,是学习物质化学性质及其变化规律的重要基础。

基态原子核外电子的排布规则

科学研究表明,原子中的电子是按一定的规律排布在各原子轨道上的,那么电子排布时又遵循了哪些规律呢?科学家们根据光谱学和磁学研究提供的信息,总结出了基态原子核外电子排布遵循的三条经验规则。

1. 能量最低原理

能量最低原理是指,原子核外电子在各原子轨道上的排布方式应使整个原子的能量处于最低的状态。

确定原子核外电子填入原子轨道顺序的一个经验方法是构造原理:从氢原子开始,按照原子核内增加一个质子,核外增加一个电子的方式逐个构建原子,那么随着原子序数的增加,每个新增加的核外电子将按照图 1.9 中箭头所指的先后顺序填入各组原子轨道中。

根据构造原理,基态原子核外电子排布的能级顺序依次为:1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d、4p、5s、4d、5p、6s……

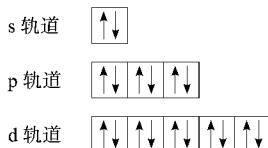
2. 泡利不相容原理

1925 年,奥地利物理学家泡利(W. Pauli, 1900—1958)通过总结大量原子光谱实验事实后指出,每个原子轨道中最多只能容纳 2 个自旋状态不同的电子,这条规则称为泡利不相容原理。泡利不相容原理规定了每个能级可能容纳的最大电子数。例如,ns 能级只有 1 个原子轨道,最多能容纳 2 个电子;np 能级有 3 个原子轨道,最多能容纳 6 个电子;nd 能级有 5 个原子轨道,最多能容纳 10 个电子;nf 能级有 7 个原子轨道,最多能容纳 14 个电子等。每个原子轨道中的 2 个电子自旋状态是不同的,例如:

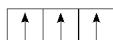
12



1. 本节开篇直接给出基于光谱实验数据提出的原子核外电子的排布规则,避免出现量子力学中四个量子数的抽象概念。教学之前应该先帮助学生回顾之前学习过的能层、能级、原子轨道和电子自旋等基本概念。
2. 教学过程中要注意电子在原子轨道中的填充顺序不完全是原子轨道能级高低的顺序,引导学生发现构造原理中能级交错的现象,尤其是基态原子核外电子排布顺序是先 4s 后 3d,进一步深入理解核外电子排布规律。
3. 在讲解泡利不相容原理时,可以通过能层最多容纳的电子个数和能层中原子轨道数目的关系来推导,对每个原子轨道中的两个电子自旋状态不同则可以直接说明。

**3. 洪特规则**

当电子在能量相同的原子轨道上排布时，电子总是优先按自旋状态相同的方式单独地占据各个原子轨道，然后再配对，这样体系能量最低，这就是洪特规则。例如，氮原子2p能级上有3个电子，它们以自旋状态相同的方式排布如下：



此外，洪特规则还指出，当np、nd、nf能级上电子处于半满(p^3 、 d^5 、 f^7)或全满(p^6 、 d^{10} 、 f^{14})状态时，体系能量最低。

原子中的电子按照这三条规则在各原子轨道上排布时，原子能量处于最低状态，这种状态是原子的基态，其他状态则是原子的激发态。

注意电子在原子轨道中排布的表示方法。

可以先给出其他非基态的电子排布情况，再从实验事实和能量最低的角度来进行解释。

书写表达

根据泡利不相容原理完成下表。

n 值	1	2	3	4
能级	1s				
能级最多容纳电子数	2				
能层	K			
能层最多容纳电子数	2				

“书写表达”：诊断学生对于泡利不相容原理的掌握情况。

13



1. 让学生画出氮原子2p轨道上的电子排布情况，总结学生不同的答案，并从体系能量最低的角度讲解洪特规则。还可以设置一系列练习帮助学生理解洪特规则，如让学生书写碳原子和氧原子的电子排布情况，在应用模型过程中加深学生对洪特规则的认识。
2. 教学中注意充分利用“书写表达”，如让学生自主填写表格，巩固基态原子核外电子的排布规则，从而进一步加深学生对核外电子排布的认识。

核外电子排布的表示方法

原子核外电子的排布该怎样来表示？我们以氮原子为例。

氮原子的原子序数为7，按照电子排布遵循的三条规则，电子在各原子轨道上的排布为：

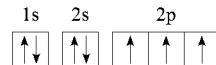
$$1s^2 2s^2 2p^3$$

上式中，写在原子轨道符号右上角的是各能级中的电子数。这样的表示方法称为电子排布式。

由于在内层原子轨道上的电子能量较低，在外层原子轨道上的电子能量较高，元素的化学性质主要取决于外层原子轨道上的电子，这些电子被称为价电子。为方便起见，通常我们只需要表示出原子价电子的排布，内层电子的排布可用相应的稀有气体元素符号加方括号来表示。例如，基态氮原子的电子排布式可以表示为：

$$[\text{He}]2s^2 2p^3$$

根据洪特规则，氮原子2p能级上的3个电子应以自旋状态相同的方式排布，但电子排布式无法体现。为了明确表示电子排布在同一能级各原子轨道时的方式，我们可以用轨道表示式来表示。例如，基态氮原子的轨道表示式为：



根据前面讨论的原子核外电子排布遵循的三条规则，就能写出各元素基态原子的电子排布式和轨道表示式。例如，第2周期元素基态原子的电子排布式和轨道表示式如表1.1所示。

表1.1 第2周期元素基态原子的电子排布式和轨道表示式

原子序数	元素符号	电子排布式	轨道表示式
3	Li	$1s^2 2s^1$ 或 $[\text{He}]2s^1$	 
4	Be	$1s^2 2s^2$ 或 $[\text{He}]2s^2$	 

14

表1.1通过比较3~10号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式，让学生加深对这两种表示核外电子排布方式的认识。

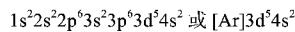


- 通过设问的方式，引导学生发现电子排布式可以反映出核外电子所占据的能层和能级的信息，并通过具体的练习帮助学生掌握电子排布式的书写。
- 通过电子排布式表示核外电子排布的局限性，引出轨道表示式的表示方法。通过设问的方式，引导学生发现轨道表示式除了可以反映出核外电子所占据的能层和能级的信息，还能反映出电子排布的原子轨道和自旋信息，让学生意识到轨道表示式能更加全面地描述核外电子运动状态，并通过具体的练习帮助学生掌握轨道表示式的书写。

(续表)

原子序数	元素符号	电子排布式	轨道表示式									
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$ 或 $[He]2s^2 2p^1$	<table border="1"><tr><td>1s</td><td>2s</td><td>2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr><tr><td></td><td></td><td>□ □</td></tr></table>	1s	2s	2p	↑↓	↑↓	↑			□ □
1s	2s	2p										
↑↓	↑↓	↑										
		□ □										
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$ 或 $[He]2s^2 2p^2$	<table border="1"><tr><td>1s</td><td>2s</td><td>2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↑</td></tr><tr><td></td><td></td><td>□ □</td></tr></table>	1s	2s	2p	↑↓	↑↓	↑↑			□ □
1s	2s	2p										
↑↓	↑↓	↑↑										
		□ □										
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$ 或 $[He]2s^2 2p^3$	<table border="1"><tr><td>1s</td><td>2s</td><td>2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↑↑</td></tr><tr><td></td><td></td><td>□ □</td></tr></table>	1s	2s	2p	↑↓	↑↓	↑↑↑			□ □
1s	2s	2p										
↑↓	↑↓	↑↑↑										
		□ □										
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $[He]2s^2 2p^4$	<table border="1"><tr><td>1s</td><td>2s</td><td>2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↑↑↑</td></tr><tr><td></td><td></td><td>□ □</td></tr></table>	1s	2s	2p	↑↓	↑↓	↑↑↑↑			□ □
1s	2s	2p										
↑↓	↑↓	↑↑↑↑										
		□ □										
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$ 或 $[He]2s^2 2p^5$	<table border="1"><tr><td>1s</td><td>2s</td><td>2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↑↑↑↑</td></tr><tr><td></td><td></td><td>□ □</td></tr></table>	1s	2s	2p	↑↓	↑↓	↑↑↑↑↑			□ □
1s	2s	2p										
↑↓	↑↓	↑↑↑↑↑										
		□ □										
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$ 或 $[He]2s^2 2p^6$	<table border="1"><tr><td>1s</td><td>2s</td><td>2p</td></tr><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↑↑↑↑↑</td></tr><tr><td></td><td></td><td>□ □</td></tr></table>	1s	2s	2p	↑↓	↑↓	↑↑↑↑↑↑			□ □
1s	2s	2p										
↑↓	↑↓	↑↑↑↑↑↑										
		□ □										

按照原子核外电子排布的能级顺序, $2p$ 轨道排满以后, 电子将依次排入 $3s$ 、 $3p$ 等轨道, 依此类推, 便可以给出其余多电子原子的核外电子排布。例如, 锰元素的原子序数是 25, 原子核外有 25 个电子, 其基态原子的电子排布式为:



需要注意的是, 对 24 号元素铬而言, 根据洪特规则, d 轨道上电子排布呈半满状态时能量最低, 因此其基态原子的电子排布式为:



书写表达

根据上述铬元素的例子, 你能否找出元素周期表中还有哪些元素有类似的情况? 试写出其中某种元素基态原子的电子排布式。

大多数元素基态原子核外电子的排布遵循前述三条规则。但是, 第 5、6、7 周期有部分元素基态原子核外电子的

通过铬元素原子的电子排布式, 让学生明白构造原理具有一定的局限性。注意向学生指出当构造原理与客观事实出现矛盾时, 应该以客观事实为准。

“书写表达”: 要给学生提供一些具有提示作用的脚手架, 帮助学生进一步感悟核外电子排布规律的普遍性与特殊性。



1. 让学生通过比较 3~10 号元素的电子排布式和轨道表示式, 体会基态原子核外电子排布规则的应用, 加深对于核外电子排布过程的理解, 为下面书写 11~18 号元素的电子排布式和轨道表示式做铺垫。
2. 通过铬原子核外电子排布情况讲解洪特规则的特例, 引导学生完成“书写表达”中其他类似元素的寻找。教师还可以设置更多的相关问题, 如“碳原子价电子排布式为什么不是 $2s^1 2p^3$ 的半充满结构?”“钨原子价电子排布式为什么不是 $5d^5 6s^1$ ”等, 让学生明白随着原子序数增大, 基态原子核外电子排布变得复杂, 具体排布情况要以实验测定结果为准。

排布并不完全符合这些规则。因此，原子核外电子的排布要以实验测定结果为准。

“书写表达”：通过书写11~18号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式，分析总结19~36号元素基态原子的电子排布规律，诊断学生对于本节内容的学习情况。

书写表达

根据基态原子核外电子排布的三条规则，写出11~18号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式。通过书写练习，你能否总结出19~36号元素的电子排布有怎样的规律？



学习指南

例题导引

问题：• 根据多电子原子核外电子排布的规则，写出基态F的电子排布式。

分析：• F原子得到一个电子形成F⁻，F原子核外有9个电子，因此F核

外有10个电子。根据核外电子排布的三条规则，基态F的电子排布式为： $1s^22s^22p^6$ 。

练习巩固

1. 原子中n=2的能层最多能容纳的电子数是（ ）。

(A) 2个 (B) 8个 (C) 18个 (D) 32个

2. 基态Mg²⁺的电子排布式正确的是（ ）。

(A) $1s^22s^22p^63s^1$ (B) $1s^22s^22p^63s^2$ (C) $1s^22s^22p^5$ (D) $1s^22s^22p^6$

3. 某元素基态原子的电子排布式为[Ne]3s²3p³。下列关于它的描述中，正确的是（ ）。

(A) 3p能级上的3个电子能量相等，自旋状态相同

(B) 该原子的核外电子数为5

(C) 3p能级上的3个电子能量相等，但自旋状态不同

(D) 该元素的原子的价电子数为3

4. 某元素基态原子的电子排布式为[Ar]3d⁷4s²，该元素的原子序数是多少？



- 能够正确书写出1~36号元素基态原子的核外电子排布式和轨道表示式是本节的重点。在学生书写练习过程中可以提示19~36号元素基态原子的核外电子填充在原子轨道时，先填充4s轨道，再填充3d轨道，需要注意的是书写电子排布式时3d应该写在4s之前。
- 可以通过轨道表示式表示铁原子逐步失去电子的过程，向学生说明电子填充轨道的顺序和失去电子的顺序不一定相同。

1.3 元素周期律

教学目标

1. 通过鲍林近似能级图,了解原子结构理论和原子核外电子排布规则的建立使元素周期表具有理论依据,认识元素周期表中区、周期和族的划分与原子核外电子排布的关系,促进对“位”“构”二维认知模型的理解。
2. 认识元素的原子半径、第一电离能和电负性的周期性变化规律,能从电子排布的角度对元素性质的周期性变化规律进行解释,进一步完善“位”“构”“性”三维认知模型。
3. 通过观察元素第一电离能、电负性的变化趋势图,知道元素第一电离能和电负性的一般变化规律;能说明电负性大小与原子在化合物中吸引电子能力的关系,能利用电负性判断元素的金属性与非金属性强弱,判断化学键的类型,形成分析、处理相关问题的一般思路。
4. 能举例说明元素周期律(表)的应用,了解元素周期律(表)的应用价值,通过运用元素周期律解释和预测物质的性质,感悟“结构决定性质,性质决定用途”的化学学科观念,体会化学理论的发展对于科学技术发展所做的贡献。

教材解析

一、教材设计思路

通过学习上一节内容,学生已经知道了基态原子核外电子的排布规则,并且能从能量角度理解核外电子排布,这为本节探究核外电子排布与区、周期、族的划分奠定了基础。同时,在必修课程中已经学习过的元素周期律的基础上,进一步扩充元素周期律的内容,以完善学生“位”“构”“性”三维认知模型。通过让学生从微观角度分析元素周期表和元素周期律,帮助学生形成“结构决定性质”的化学学科观念。

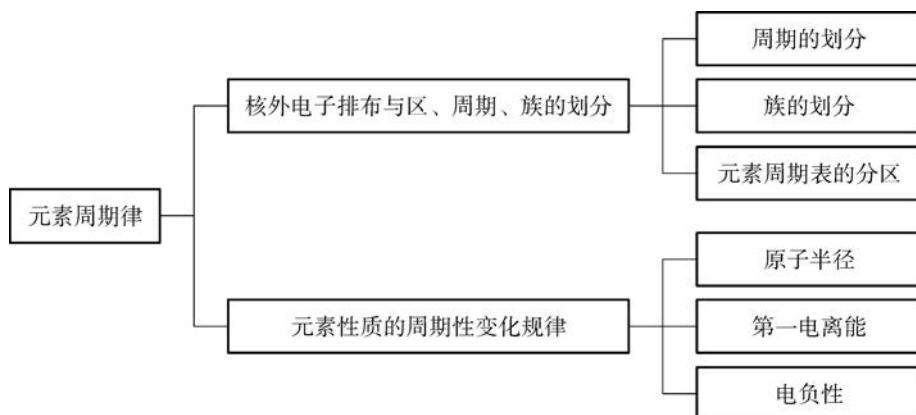
本节内容从鲍林近似能级图出发,基于核外电子排布的角度对元素周期表中区、周期和族的划分进行探索和解释,重新构建了元素周期表的意义。在必修课程中关于“金属性和非金属性等元素性质随着原子序数递增呈现出周期性变化规律”的知识基础上,进一步扩充了原子半径、第一电离能和电负性的周期性变化规律,完善了元素周期律的内容。

第一部分内容在引入鲍林近似能级图的基础上,通过“书写表达”让学生总结元素周期表中每个周期的特点,提供了元素周期表中周期划分的理论依据;再通过将周期的划分与核外电子排布相联系,让周期的意义更加明确。然后,通过“想一想”让学生根据1~36号元素原子的价电子排布情况探究元素周期表中族的划分,让学生体会元素周期表中族的意义。最后,从价电子的排布角度出发,给出元素周期表的分区,让学生进一步体会元素周期表的科学性,感悟“结构决定性质,性质决定用途”的化学学科观念。

第二部分内容在必修课程中已经学过元素周期律的基础上,首先分析了影响原子半径大小的因素,

再通过主族元素的原子半径示意图给出原子半径周期性变化规律,让学生对原子半径的变化规律形成理性认识;通过“拓展视野”介绍三种原子半径,让学生知道如何定义原子半径,并提示学生在比较原子半径时不考虑稀有气体元素的原因是因为衡量标准不同。然后,给出了第一电离能的概念,并且在“想一想”中提供部分元素第一电离能的变化趋势图像,引导学生总结其中的规律,让学生对第一电离能的变化规律和特殊情况的认识更加直观;通过“化学史话”介绍第一种稀有气体化合物的发现,打破了学生的思维定势,并体现出第一电离能在指导科学研究中的重要作用。最后,介绍了电负性的概念、变化规律、与金属性和非金属性的关系,判断化学键类型的方法,设置“书写表达”,通过使用作图的方法,让学生自主参与探究电负性的变化规律,引导学生更深层次地体验科学探究过程,培养学生的数据分析能力和创新意识。

二、本节内容结构



三、教材分析

1.3 元素周期律

从1~36号元素基态原子核外电子的排布中可以看到，随着原子序数的增加，核外电子排布发生了周期性的变化。考察元素周期表可以发现，区、周期、族的划分与原子核外电子排布的周期性变化有内在联系。物质结构决定物质的性质，原子核外电子排布的周期性变化也决定了元素性质随着原子序数的递增呈现周期性递变规律。

核外电子排布与区、周期、族的划分

1939年美国化学家鲍林(L. Pauling, 1901—1994)根据大量光谱实验结果和理论计算，总结出多电子原子外层原子轨道能级高低顺序的一般规律，根据这一规律画出的原子轨道能级图，称为鲍林近似能级图(图1.10)。图中的每个小圆圈代表一个原子轨道，能量相同的原子轨道并列为一个能级，能量相近的能级都纳入一个方框内，同一方框内的能级称为一个能级组，共划分出7个能级组。除第一能级组只有1个1s能级，其余能级组均由2个及以上能级组成，且以 $n s$ 开始，以 $n p$ 结束。能级组间能量差较大，而能级组内各能级间能量差较小。多电子原子核外电子排布的构造原理图就是以鲍林近似能级图为基础绘制的。

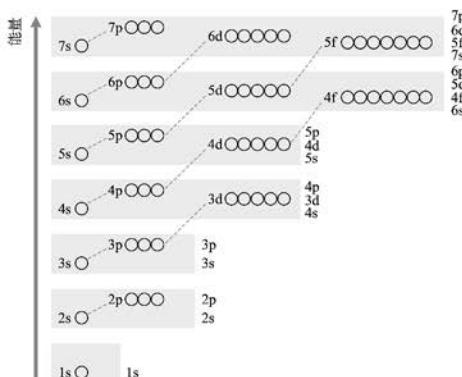


图1.10 鲍林近似能级图

学习聚焦

- 认识元素周期表中区、周期和族的划分与原子核外电子排布的关系
- 认识元素的原子半径、第一电离能、电负性等性质的周期性变化规律

- 能利用电负性判断元素的金属性与非金属性的强弱，判断化学键的类型

- 能举例说明元素周期律(表)的应用，了解元素周期律(表)的应用价值

知识回放

- 基态原子核外电子的排布规则
- 电子排布式和轨道表示式
- 元素周期表的结构

引言部分从前一节的基态原子核外电子排布信息出发，来探寻元素周期表的意义。

鲍林近似能级图为元素周期表的排列提供了理论基础，将周期划分与核外电子排布联系起来。



- 在讲解鲍林近似能级图之前，可以通过一系列问题组织学生复习必修课程中学习过的元素周期表的内容。
- 以鲍林近似能级图为基础，从能量角度引导学生思考元素周期表中的周期划分的理论意义，这一部分内容既是在上一节内容的自然延伸，也是必修课程中元素周期表概念的进一步深化。

鲍林近似能级图中的7个能级组分别对应了元素周期表中的7个周期，每个周期所包含的元素种类数等于所对应的能级组中所有原子轨道最多能容纳的电子数。

“书写表达”：通过填写表格，让学生运用鲍林近似能级图解释周期划分的意义。

书写表达

根据鲍林近似能级图完成下表。

周期	能级组	能级组包含的原子轨道	能级组最多容纳的电子数	周期包含的元素种类数	价电子排布的递变规律
1					
2					
3					

第4周期对应第4能级组(4s、3d、4p)，最多能容纳18个电子，因此第4周期共包含18种元素，其中第3~12族元素(也称过渡元素)的原子新增的电子排布在3d轨道上。第4周期元素价电子排布呈现从 $4s^1$ 经过 $4s^{1-2}3d^{1-10}$ 过渡到 $4s^24p^6$ 的变化。以此类推，第5周期也可以容纳18种元素，而第6、7周期分别可以容纳32种元素。

“想一想”：探究价电子排布与族划分的关系，理解元素周期表中族的理论意义。

根据1~36号元素在元素周期表中的位置，联系每一族元素原子的价电子排布，尝试从中找出原子核外电子排布与族划分之间的内在关系。

强调价电子在元素周期表构建中的意义，为后续化学键的学习提供了理论基础。

族的划分与元素原子价电子排布密切相关。一般来说，同族元素的价电子数相同，对主族元素而言，其价电子数与主族序数相同。主族元素原子的价电子全部排布在最外层的ns或nsnp轨道上。对于主族元素原子而言，价电子就是最外层电子。例如，碱金属元素原子的价电子排布为 ns^1 ，只有1个价电子，为IA族。再如，卤族元素原子的价电子排布为 ns^2np^5 ，有7个价电子，为VIIA族。稀有气体元素原子的最外层电子排布都是 ns^2np^6 (He是 $1s^2$)。对于过渡元素原子，价电子不仅仅是最外层电子，还包括次



元素周期表中族的划分可以从元素原子的价电子排布出发，通过“想一想”中的问题，让学生自主选择元素周期表中的部分元素并书写价电子排布式，自主探究总结出结论。也可以由教师直接给出元素周期表中部分元素原子的电子排布式，让学生自主或者小组讨论总结出结论。

外层电子，甚至倒数第三层电子，同一族内，价电子排布基本相同。

根据元素原子的价电子排布特征，还可以将元素周期表分为 s 区、p 区、d 区和 f 区，如图 1.11 所示，区的名称一般来自最后填入电子的能级的符号（除 He 以外）。

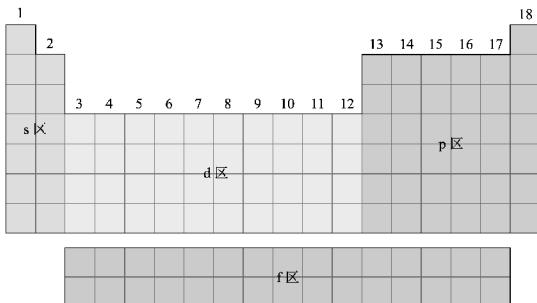


图 1.11 元素周期表分区的简图

s 区包含氢元素、第 1 族的碱金属元素和第 2 族的碱土金属元素，共两个纵列，除氢元素以外，其余都是较活泼的金属元素。s 区元素原子的最后一个电子填充在 s 轨道上，价电子排布为 $ns^{1 \sim 2}$ 。

p 区包含第 13 ~ 18 族元素，共 6 个纵列，除氢元素外，所有非金属元素（包括稀有气体元素）都在 p 区。p 区元素原子的价电子排布为 $ns^2 np^{1 \sim 6}$ （He 是 $1s^2$ ）。

d 区包含除镧系和锕系元素以外的第 3 ~ 12 族元素，共 10 个纵列。一般来说，d 区元素原子的价电子排布为 $(n-1)d^{1 \sim 10} ns^{1 \sim 2}$ 。d 区元素原子核外电子排布的差别主要在 $(n-1)d$ 轨道上。

图 1.11 给出了元素分区的直观图像，有助于学生了解元素周期表与核外电子排布的关系。

元素周期表的分区也表示了元素周期表与元素性质间的关系。

元素性质的周期性变化规律

科学研究表明，随着原子序数的递增，原子核外电子排布呈周期性变化，使元素的原子半径、第一电离能以及电负性等性质也呈现周期性变化。它们都有哪些变化规律？与核外的电子排布又有什么关系？

19



- 元素周期表分区的教学中，可以通过设置问题链，引导学生通过书写元素周期表中各组元素的价电子排布式、观察价电子排布式的特征、总结各区元素价电子排布特点以及与性质的关系，让学生意识到元素周期表分区的实质和周期的划分、族的划分都是以原子核外电子排布为依据，使学生对于元素周期表的认识更加丰富立体。
- 可以组织学生复习必修课程中的元素周期律，对学生设问：“元素哪些性质随着原子序数的递增呈现周期性变化？周期性变化规律特点是什么？与哪些因素有关？”，进而为后面讲解原子半径、第一电离能和电负性的周期性变化规律做铺垫。

在对原子半径变化规律的解释中,培养学生在分析问题中抓住主要矛盾的思维方法,渗透对立统一的哲学观念。

图 1.12 给出了主族元素的原子半径示意图,给学生分析总结原子半径的变化规律提供了信息。

1. 原子半径

元素的原子半径是一个重要的参数,对元素及其化合物的性质有较大影响。由于核外电子在原子核附近到离核很远的地方都有可能出现,所以原子并没有明确的边界,原子半径是根据一定规则,结合实验测定得到的。原子半径的大小取决于两个因素:一个是电子层数,另一个是核电荷数。显然,电子层数越多,电子之间的排斥作用将使原子的半径增大;核电荷数越大,核对电子的吸引力也越大,将使原子半径缩小。这两个因素的共同作用,使得原子半径发生周期性变化。主族元素的原子半径如图 1.12 所示:同一周期中,从左至右,元素的原子半径逐渐减小;同一主族中,从上至下,元素的原子半径逐渐增大。

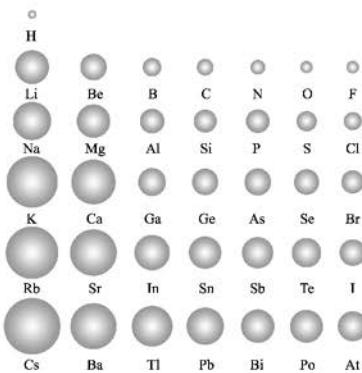


图 1.12 主族元素的原子半径示意图

拓展视野

三种原子半径

同一种元素原子依据不同规则得到的原子半径差别可能很大,所以比较不同原子的相对大小时,取用的数据来源必须一致。常见的原子半径有金属半径、共价半径和范德华半径等。

金属半径:金属晶体中,相邻两原子核间距的一半称为金属半径。例如,钠原子的金属半径为 186 pm [图 1.13 (a)]。



1. 在已有的原子半径知识的基础上,注意引导学生从原子结构角度来解释原子半径变化规律,通过电子层数和核电荷数两个因素分析和解释原子半径变化规律的本质。教学过程中可以先让学生讨论分析不同情况下哪个影响因素占主导地位,再给出相关讲解,让学生认识到原子半径的周期性变化规律的本质是核外电子排布的周期性变化。
2. 可以通过图 1.12 主族元素的原子半径示意图,采用组织学生小组讨论的形式,分析同周期元素原子半径变化规律和同主族元素原子半径变化规律,以加深学生对于原子半径的全面认识。

共价半径：通常将同种元素原子形成共价单键时两原子核间距的一半称为共价半径。例如，把氢分子中两个氢原子核间距的一半（37 pm）定为氢原子的共价半径 [图 1.13 (b)]。

范德华半径：在分子晶体中，相邻分子之间的两原子核间距的一半称为范德华半径 [图 1.13 (c)]。

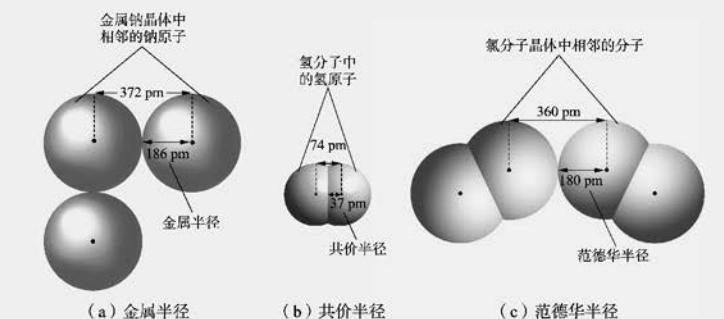
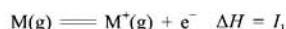


图 1.13 三种原子半径的示意图

“拓展视野”：介绍了金属半径、共价半径和范德华半径，让学生直观地理解不同的测量原子半径的方式。

2. 第一电离能

元素的气态基态原子失去一个电子形成 +1 价的气态正离子所需要的最低能量叫做该元素的第一电离能，用 I_1 表示。



一般来说，同周期主族元素，从左至右，随着原子序数的递增，第一电离能增大。同一周期中，碱金属元素的第一电离能最小，稀有气体元素的第一电离能最大。同主族元素，从上至下，随着原子序数的增加，第一电离能依次减小。例如，第 1 族碱金属元素从 Li 到 Cs，第 18 族稀有气体元素从 He 到 Xe，第一电离能都依次减小。第一电离能数值越小，原子越容易失去一个电子；第一电离能越大，原子越难失去一个电子。第一电离能的周期性变化规律与核外电子排布的周期性变化密切相关。

在对第一电离能的定义讲解中一定要注意强调其意义，并且注意其与金属性的关系。



- 通过“拓展视野”介绍三种原子半径，让学生明白原子半径是可以定量衡量的，可以在此引导学生思考“稀有气体元素原子不参与原子半径的比较的原因”。
- 可以从金属性变化规律难以解释 Li 和 Mg 的金属性强弱出发，引入电离能的讲解，引导学生思考如何构建定量标准衡量金属原子失电子能力的强弱。
- 第一电离能对于学生而言是比较陌生的概念，也是本节内容的重难点，在教学过程中应当先详细讲解第一电离能的概念和意义，然后通过分析碱金属元素第一电离能的变化规律，让学生认识到第一电离能的周期性变化规律的本质是核外电子排布的周期性变化。

“想一想”：给出部分元素第一电离能的变化趋势，为学生分析变化规律和其中的异常值提供了数据基础。

想一想

1. 已知 Na 的第一电离能为 $496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Mg 的第一电离能为 $738 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。请你根据这些数据，解释 Na 和 Mg 的金属性差异。

2. 仔细观察图 1.14 可以看到：第 2 周期中，Be 的第一电离能大于 B, N 的第一电离能大于 O；第 3 周期中，Mg 的第一电离能大于 Al, P 的第一电离能大于 S。你能否解释可能是什么原因引起了上述结果吗？

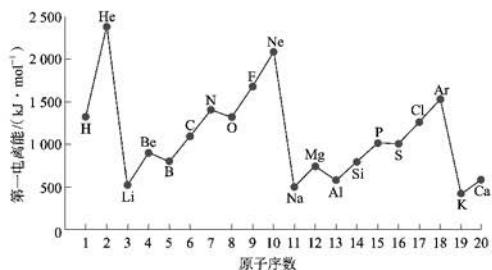
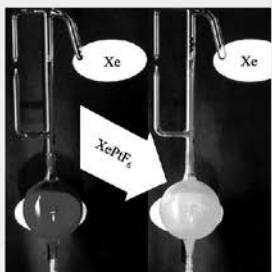


图 1.14 部分元素第一电离能的变化趋势

“化学史话”：教师也可以适当补充一些其他稀有气体化合物的例子，尤其是最后才被合成出来氦的化合物。

化学史话

第一种稀有气体化合物 (XePtF_6) 的发现图 1.15 Xe 与 PtF_6 反应生成 XePtF_6

稀有气体元素，包括 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 等元素。所有的稀有气体元素最外层 s 和 p 轨道都填满了电子，He 的最外层电子数为 2，而其他元素都为 8。它们的第一电离能很高，生成化合物的倾向很小。因此，化学家一度都认为稀有气体化合物不存在，并将这些元素的单质称为“惰性气体”。

1962 年，英国化学家巴特利特 (N. Bartlett, 1932—2008) 在研究无机氟化物时，发现强氧化性的 PtF_6 (六氟化铂) 可将 O_2 氧化为 O_2^+ 。由于 O_2 到 O_2^+ 的电离能 ($1165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 与 Xe 到 Xe^+ 的电离能 ($1170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相差不大，因此

贴士

- 通过图 1.14 中的数据，让学生分析第一电离能变化规律，然后从核外电子排布的角度尝试解释这些规律，引导学生利用洪特规则来分析为什么 Be、N 等元素看起来有一些“反常”。还可以通过设问让学生预测还可能存在哪些异常值，并给出相应的解释。
- 通过“化学史话”简单介绍第一种稀有气体化合物的发现，让学生认识到第一电离能在化学研究中的作用，了解稀有气体元素也可以形成化合物。

巴特利特尝试用 PtF_6 氧化 Xe 。巴特利特将 PtF_6 和 Xe 适量混合后，反应得到了橙黄色的固体，他认为该固体是 XePtF_6 （六氟合铂酸氙）。 XePtF_6 是第一种制得的稀有气体化合物，这在化学界引起了很大震动。后期的实验证明该化合物的化学式并非如此简单，而是包括 $\text{XeF}^+\text{PtF}_6^-$ 和 $\text{XeF}^+\text{Pt}_2\text{F}_{10}^-$ 。 XePtF_6 的成功合成不仅意味着稀有气体元素有可能形成化合物，而且极大地推动了对稀有气体化合物的系统研究。众多稀有气体化合物也是在此不久之后被发现，“惰性气体”也因此更名为“稀有气体”。

3. 电负性

电负性概念是由美国化学家鲍林在 1932 年提出的，用来表示元素的原子在化合物中吸引电子能力的相对大小。元素的电负性越大，表示原子在化合物中吸引电子的能力越强。鲍林根据实验数据进行了理论计算，以氟的电负性 4.0 作为相对标准，在此基础上得出了其他元素的电负性。

图 1.16 列出了部分主族元素电负性的周期性变化。

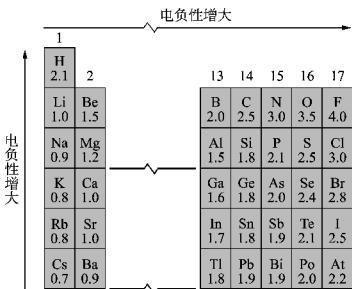


图 1.16 部分主族元素电负性的周期性变化

从图 1.16 可以看到，金属元素的电负性较小，非金属元素的电负性相对较大。一般来说，同周期主族元素，从左至右，电负性逐渐变大（稀有气体元素除外）；同主族元素，从上至下，电负性逐渐变小。

电负性的大小也可用于判断元素的金属性和非金属性的强弱。一般来说，金属元素的电负性小于 1.8，数值越小，金属性越强；非金属元素的电负性大于 1.8，数值越大，非金属性越强。位于金属元素和非金属元素交界处的元素

图 1.16 给出了部分主族元素电负性的周期性变化，为图 1.17 提供了数据基础。

电负性和金属性、非金属性是不同的概念，注意区分它们的差异。

23



1. 电负性的讲解可以通过引导学生思考“氯化氢分子中共用电子对为什么偏向于氯原子？”或者“为什么氯化钠是离子化合物，氯化氢是共价化合物？”，进而引入电负性概念建立的必要性。需要注意的是教材中采用的是鲍林电负性，但是电负性标度不是唯一的。
2. 电负性的概念与意义对于学生而言是比较陌生的，在教学中要强调电负性是元素的原子在化合物中吸引电子能力的相对大小，注意与非金属性概念的区别比较。在总结电负性的递变规律时，可以让学生自主探究或者小组合作讨论，先研究同一周期元素电负性变化规律，再研究同一主族元素电负性变化规律，最后总结出电负性的周期性变化规律。
3. 在比较电负性和金属性、非金属性区别的教学中，可以引导学生从原子结构角度进行分析讨论三者之间的区别和联系，深入辨析三个概念的区别。

(如锗元素、锑元素等)电负性则在1.8左右,这些元素既具有金属性,又有非金属性。通常,还可以利用两种元素电负性的差值判断化学键的类型。当成键的两个原子相应的元素电负性差值大于1.7时,所形成的一般为离子键;当差值小于1.7时,一般为共价键。

书写表达

“书写表达”:让学生通过数据作图并分析电负性的变化趋势等,培养学生的自主探究能力。

根据前面学习的同周期和同主族元素电负性的变化趋势,分别完成11~17号元素、碱金属元素和卤族元素的电负性变化折线图,并解释碱金属元素的金属性和卤族元素的非金属性的递变规律。

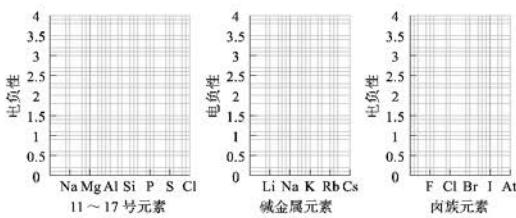


图 1.17 电负性变化折线图



例题导引

问题: ● A元素原子的负一价离子与基态氯原子核外电子的排布相同。请写出A元素基态原子的电子排布式,指出该元素位于元素周期表的第几周期、第几族,写出元素符号和最高价氧化物对应水化物的化学式。

分析: ● 氯原子的原子序数是18,A元素原子的负一价离子与基态氯原子核外电子的排布相同,所以A元素的原子序数是17,基态原子的电子排布式为:[Ne]3s²3p⁵,位于元素周期表的第3周期、第17族。元素符号为Cl,最高价氧化物对应水化物的化学式为HClO₄。

24

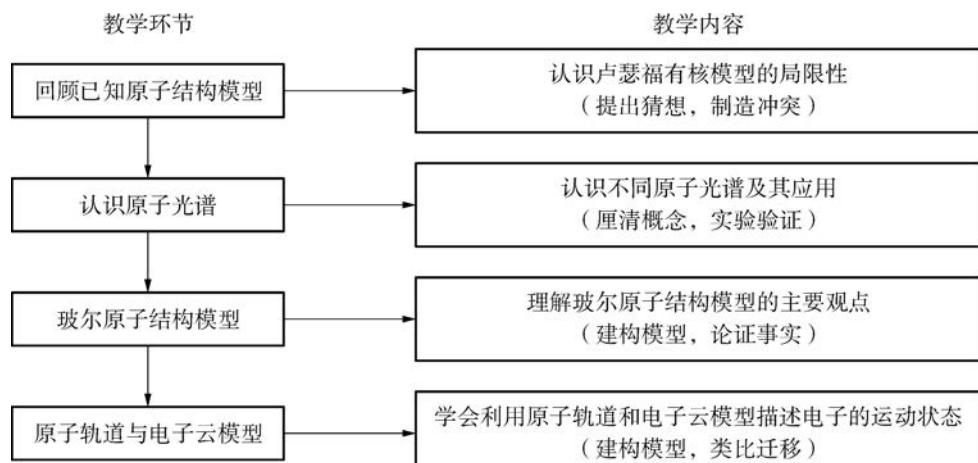


1. 引导学生使用图1.16中的相关数据完成图1.17的绘制,总结电负性的周期性变化规律,提升学生的数据分析和证据推理能力,让学生认识到电负性的周期性变化规律的本质是核外电子排布的周期性变化。
2. 通过电负性在判断元素的金属性和非金属性强弱,以及判断化学键类型中的作用,采用具体实例的方法,让学理解电负性在化学理论中被提出的必要性和重要意义,并且注意这部分内容和选择性必修3中内容的衔接。

本章教学案例

氢原子结构模型

教学流程



教学过程

片段 1：原子光谱及原子光谱分析

教师活动	学生活动	设计意图
【回顾】卢瑟福的原子结构有核模型。	绘制有核模型, 对电子核外运动方式提出猜想。	引导学生根据已有知识, 提出合理假设。
【阅读】提供经典电磁理论相关材料。	体会卢瑟福有核模型与经典电磁理论之间的矛盾, 讨论卢瑟福有核模型无法解决的问题。	制造学生认知冲突, 自然生疑, 引入新课。
【实验】通过三棱镜分光实验展示彩色光带。 【提问】是否所有物体发出的光谱都是连续光谱? 【实验】演示钠的焰色试验以及不同蒸气的放电现象(光谱管组)。 【展示】通过课件展示太阳光谱以及氢、钠的发射与吸收光谱。	【思考】预设学生可根据实验现象, 总结出原子与特征光谱一一对应的关系; 预设学生可得出相同原子发射光谱中的亮线与吸收光谱中的暗线之间存在一一对应关系的结论。 【分析】预设学生可分析出实验证明电子既没有向外辐射连续的电磁波(不是连续的发射光谱), 也没有湮没在原子核中(依旧稳定存在), 说明卢瑟福有核模型有一定的局限性。	通过实验事实, 建立原子光谱的认知模型。

片段 2：玻尔原子结构模型

教师活动	学生活动	设计意图
【资料】玻尔原子结构研究资料(重点列出普朗克量子论以及爱因斯坦光子学说提出时间)。 【提问】尝试在卢瑟福有核模型基础上, 画出玻尔原子结构模型。	【体会】科学探索发现的过程中, 相关理论的不断完善过程。 【理解】以氢原子光谱为例, 体会玻尔原子结构模型的主要观点; 绘制玻尔定态轨道结构模型。	鼓励学生大胆猜想, 体验科学家探索发现的艰辛, 激发学生探索科学规律的热情。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【实验】利用分光计观察氢原子光谱。</p> <p>【资料】给出可见光区氢原子发射光谱波长数据以及巴尔末公式。</p> <p>【提问】通过上述资料,尝试用玻尔理论解释可见光区氢原子的发射光谱,并思考:光谱为什么是不连续的?</p>	<p>【分析】预设学生可通过计算发现,可见光区的线状光谱分别是电子处于 $n=3,4,5,6$ 等激发态时跃迁至 $n=2$ 的定态轨道所释放的能量。</p> <p>【类比】预设学生可类比电子跃迁的过程好比“爬楼梯”,所处的位置是不连续的。</p>	提高学生归纳总结实验事实的学习能力;让学生体会科学的研究中,用实验事实解释模型假说的过程,坚持实事求是的科学态度。
【实验】进行单线态氧实验。	【知识迁移】尝试用玻尔电子跃迁与能量的关系解释观察到的实验现象。	提高学生迁移应用知识的能力。

片段 3: 电子云与原子轨道

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【资料】宏观:某同学某天的跑步记录;微观:电子的质量很小,核外电子的运动范围很小,电子的运动速度很大。</p> <p>【提问】描述资料中该同学的运动状态;讨论电子运动状态是否可用类似的描述方式进行描述。</p> <p>【讨论】宏观物体与微观粒子的运动特点,引入海森堡原理,讨论玻尔原子轨道模型的局限性。</p>	【对比】预设学生可通过宏观物体与微观粒子之间的差别,得出玻尔原子结构模型的局限性。	设计学生活动,由生活常见情境引入电子运动状态的描述方式,激发学生学习动机,易于学生理解。
<p>【提问】如何描述电子的运动状态?</p> <p>【活动】展示课前作业:图片记录一周内自己的活动轨迹,并总结自己的学习生活习惯。</p> <p>【总结】可以用统计的方法讨论电子在核外空间某处单位体积内出现的概率大小——电子云。</p>	【展示交流】预设学生可通过交流展示发现,用点代替行动轨迹表示自己常出现的地点可以清晰地表达日常学习生活习惯。	联系实际生活,培养学生类比迁移的能力。
<p>【资料】氢原子某原子轨道的电子云图。</p> <p>【提问】结合氢原子核外电子数,尝试表达图中小黑点表示的含义及规律。电子云是如何表示电子在某处单位体积内出现的概率大小的?</p>	【讨论】预设学生可通过讨论得出:图中小黑点代表电子在该处空间单位体积内出现的概率,且离核越近的位置,出现的概率大,电子云中小黑点越密集,表示电子在该区域单位体积内出现的概率越大。	培养学生的观察和概括能力;提高学生迁移应用知识的能力。
<p>【资料 1】给出钠原子光谱的相关数据,引导学生描述核外电子运动的不同状态。</p> <p>【资料 2】给出不同电子云的模拟图。</p> <p>【资料 3】引出原子轨道后,进一步针对钠原子核外电子在外磁场存在以及无外磁场存在条件下,利用高分辨光谱仪观测得到的光谱性质,继续研究电子运动状态描述的其他方面。</p>	<p>【讨论推断】预设学生可从钠原子光谱看出,电子离核的距离不同,能量不同;离核距离近似相同时,亦有能量不同的位置。</p> <p>【讨论推断】电子离核距离不同,能量不同;离核距离近似相同时,_____不同,能量也不同。</p> <p>【讨论推断】预设学生可推断出,除离核距离、电子云形状之外,原子轨道的空间伸展方向及电子自旋状态也不相同,以上四点为描述电子运动状态的四个方面。</p>	培养学生证据推理与总结能力。

(续表)

教师活动			学生活动		设计意图	
能层	能级	原子轨道数	原子轨道符号	电子云形状	最多可容纳电子数	
K						
L						
M						
		—				
【课后活动】尝试制作或绘制电子云模型。						将抽象问题可视化，加深学生对电子云概念的理解。

教学设计说明

本节课内容延续了必修课程中人类认识原子结构模型的历史发展过程,借助史实和相关实验证据展示人类进一步对原子微观结构的认识过程,引导学生反思不同阶段,不同理论模型的局限性,进一步探究原子内部的真实结构;引入原子轨道、电子运动状态等抽象微观概念,让学生更加接近真实的科学事实,同时介绍原子光谱分析等研究方法,促进学生对于科学本质的理解,培养学生宏微结合的科学性思维,掌握科学探究的一般思路和方法,激发学生的科学探究的热情。

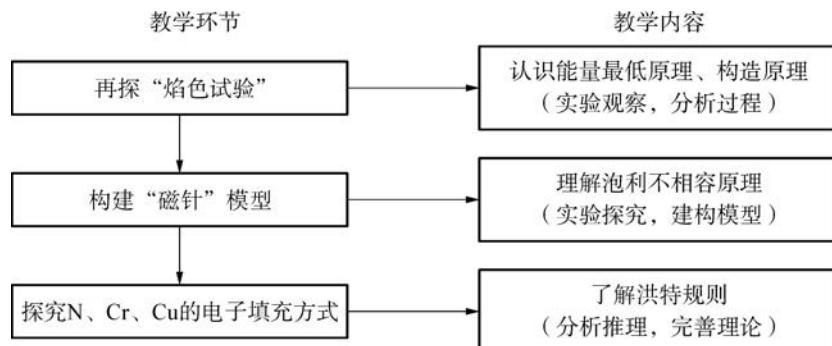
本节课重点是了解核外电子运动模型的发展过程,其模型演变过程很好地践行了证据推理与模型认知在科学发现过程中的推进作用。通常来看,一个理论的形成,都会经历“现象→建立模型,形成假说→解释现象,证据支持→修正或否定旧理论,形成新理论→充实、完善新理论”的过程。本节课难点在于原子结构本身就是抽象的、不可见的,而引入量子化的原子结构模型,更加与学生经典力学的理论基础形成巨大的认知冲突,在教学过程中,需找准切入点,提出问题,引导学生一步步建立原子微观结构模型,进一步培养学生的“证据推理与模型认知”化学学科核心素养。

在教学过程中,可以请学生将原子结构模型的演变过程采用不同的形式进行展示。如可以借助部分史实,分组开展相应的实验探究活动,设计“情境—问题—探究”的学习模式,体会理论从提出到实验证实或证伪的过程。又如在教授原子轨道、电子云等抽象知识点时,可在教学过程中借用猜想假设、类比举例、宏观证据推理等手段帮助学生理解微观与宏观世界的差异,帮助学生正确理解科学模型的内涵,建立科学的微观世界认知观念。

案例提供者:复旦大学附属中学 韩佳睿

基态原子的核外电子排布规则

教学流程



教学过程

片段 1：能量最低原理

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】实验：用火焰灼烧含 Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Cu 的化合物，观察不同金属元素的焰色。</p> <p>【问题】通过上述实验，联系氢原子光谱的形成原因，思考金属元素的焰色是如何产生的？</p>	<p>【观察、感悟】</p> <p>【分析】电子在不同能量的两个轨道之间发生跃迁时的能量变换形式。</p>	从宏观实验现象出发，结合微观理论依据，分析金属焰色试验产生的原因，体会原子处于基态时能量更低，体系更稳定。
<p>【过渡】“能量最低原理”具体实例：①水总是自发地从高处往低处流；②高能量的热力学系统总是趋向于向外辐射热量；③处于激发态的原子总是趋向于释放能量后回到基态。</p> <p>【讲述】能量最低原理的含义。</p>	<p>【感悟、体会】</p>	从生活中的实例出发，贴近生活，易于理解，体会自然界的基本规律之一——能量最低原理的含义。
<p>【任务】</p> <p>①思考基态原子核外电子如何排布才能尽可能使整个原子的能量最低。</p> <p>②结合钾、钙原子的结构示意图，分析钾、钙原子核外电子排布的能级顺序。</p> <p>【展示】构造原理示意图。</p> <p>【讲述】构造原理的含义。</p>	<p>【回顾、猜想】回顾不同能层及同一能层不同能级的能量高低顺序，猜想基态原子核外电子排布可能的能级顺序。</p> <p>【认识、归纳】了解能级交错现象的产生，并根据构造原理，归纳基态原子核外电子排布的能级顺序。</p>	通过猜想、完善、归纳基态原子核外电子排布的能级顺序，理解构造原理的含义，进一步落实对“能量最低原理”的理解。
<p>【拓展】中国科学院院士、物理化学家徐光宪的 $n + 0.7l$ 规则。</p>	<p>【倾听、感悟】</p>	通过引入中国科学家的贡献，培养学生的科学探究精神，提升文化自信，落实学科德育。

片段 2：泡利不相容原理

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】实验：用小磁针模拟高速自旋的电子，将两个小磁针同向或反向平行靠近（即相当于两个自旋相同或不同的电子靠近），观察实验现象。</p> <p>【问题】根据实验现象，结合能量最低原理，分析电子填入同一轨道时的自旋状态如何？每个轨道最多容纳的电子数为几个？</p>	<p>【观察】观察并记录实验现象。</p> <p>【分析、猜想】</p>	通过构建“磁针”模型，将微观难理解的电子自旋简单化、可视化，通过分析、推理、归纳的方法得出泡利不相容原理。

教师活动	学生活动	设计意图
【讲述】化学史：1925年，物理学家泡利通过总结大量原子光谱实验事实，提出泡利不相容原理。	【倾听、体会】	通过化学史，落实“科学态度与社会责任”的化学学科核心素养。
【任务】 ①根据泡利不相容原理完成教材第13页“书写表达”。 ②利用构造原理和泡利不相容原理解释原子核外最外层电子数不超过8个、次外层不超过18个、倒数第三层不超过32个的原因。	【书写表达】 【归纳】每个能层最多容纳的电子数与n之间的关系。 【分析、交流、讨论】	联系已学的必修课程内容，更本质理解核外电子排布规则。

片段3：洪特规则

教师活动	学生活动	设计意图
【任务】画出氮原子2p轨道的电子排布的可能情况，猜想哪一种符合能量最低原理： 等 【讲述】结合第2周期元素原子核外电子填充情况，讲述洪特规则的含义。	【分析、猜想】学生可能的猜想：①电子填入同一轨道时需克服排斥作用，使体系能量升高；②电子填入能量相同的轨道时，先成单地分占能量相同的轨道，有利于体系的能量降低。 【倾听、理解、体会】	通过任务设计，启发学生思考，结合能量最低原理，分析、猜想氮原子2p轨道可能的填充方式，得出洪特规则的含义。
【任务】根据能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则，尝试描述 ₂₄ Cr、 ₂₉ Cu的核外电子排布情况。 【展示】根据实验测得 ₂₄ Cr、 ₂₉ Cu的核外电子排布情况。 【讲述】洪特规则补充规则。	【分析、讨论】 【猜想】基于 ₂₄ Cr、 ₂₉ Cu的3d能级电子填充情况，猜想3d能级电子填充一半或全部填满能使整个原子能量最低。 【倾听、体会】	通过 ₂₄ Cr、 ₂₉ Cu的核外电子排布引发认知冲突，引出洪特规则补充规则，培养严谨求实、崇尚真理的科学态度。

教学设计说明

本节课主要学习元素基态原子核外电子排布所遵循的三大规则——能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。通过再探“焰色试验”、构建“磁针”模型、设计任务活动、渗透化学史料等，在必修课程知识的基础上，引导学生进一步认识和理解元素基态原子的核外电子排布规则，发展“证据推理和模型认知”“科学态度与社会责任”等方面的化学学科核心素养。

本节课的重点是认识元素基态原子的核外电子排布规则；难点是基于实验事实和证据，运用预测、分析、比较、演绎、归纳等方法探究元素基态原子的核外电子排布规律，了解能级交错现象和构造原理，理解元素基态原子中核外电子排布遵循的能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则，并能应用于分析原子核外电子排布情况的具体情境中。建议教学中做到三大规则的层层递进和有机融合。

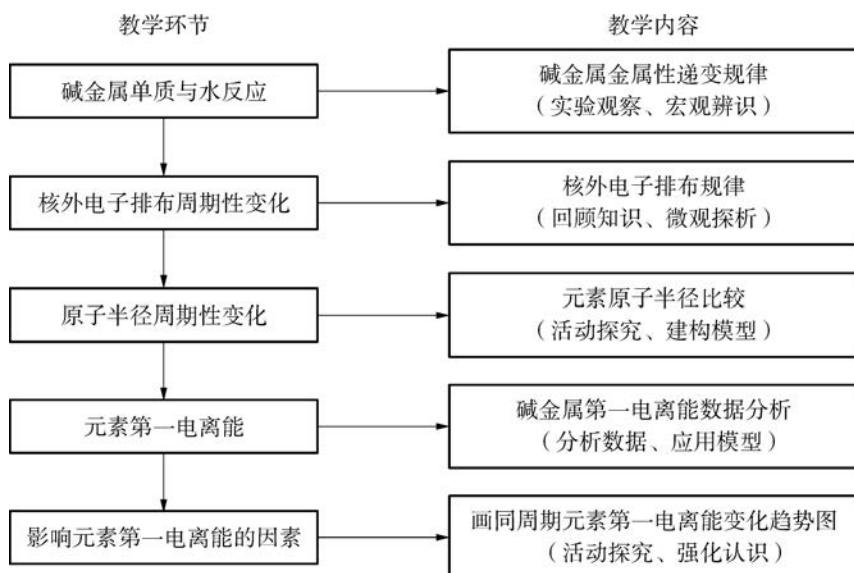
本节课的特点是微观、抽象、理论性强，因此在教学中建议积极发挥学生的主观能动性，注重知识的理解而不是记忆，注重知识的自主获得而不是被动接受，可以充分利用实验事实、数据、化学史等证据素材，设计多样化的学习任务或活动，将抽象的问题具体化、形象化，引导学生自主探究核外电子排布可能的规律，并不断完善理论，同时关注学生经过必修课程学习已形成的对原子核外电子排布的认识，引导学

生从更本质的角度认识核外电子排布规律并发掘其应用价值。

案例提供者：复旦大学附属中学 周雯

元素性质的周期性变化

教学流程



教学过程

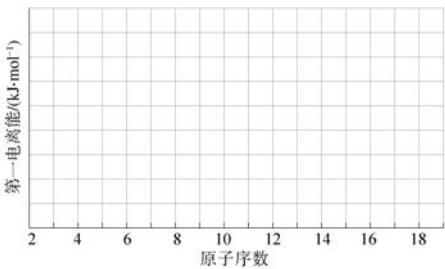
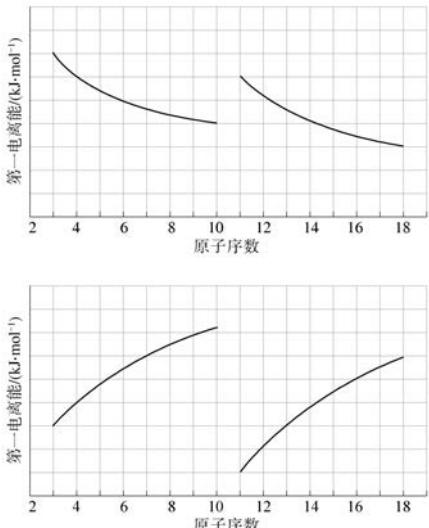
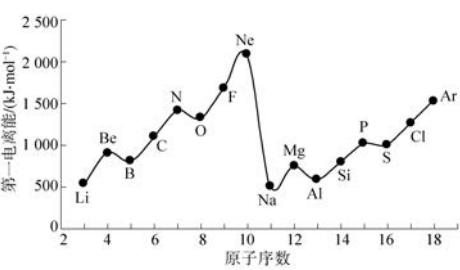
片段 1：原子半径

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】播放碱金属单质(Li、Na、K、Rb、Cs)与水反应的实验视频。</p> <p>【提问】</p> <p>①为什么从Li到Cs，碱金属单质与水反应越来越剧烈？</p> <p>②元素性质呈现周期性变化的根本原因是什么？</p>	<p>【观察】观察、记录实验现象。</p> <p>【分析】回顾必修课程知识，描述碱金属元素从上到下金属性递变规律。从原子核外电子排布解释元素性质的周期性变化。</p>	以碱金属单质与水的反应，创设真实情境，通过实验现象的明显对比激发学生学习兴趣。以情境入手，让学生回忆必修课程元素周期律内容。
<p>【回顾】核外电子排布如何呈现周期性变化？</p> <p>【引导】核外电子排布周期性变化，使原子半径也呈现周期性变化。同周期、同主族元素原子半径如何变化？</p>	<p>【回答】回顾必修课程知识，描述同周期、同主族原子核外电子排布规律。</p> <p>【分析】回顾必修课程知识，描述同周期、同主族原子半径变化规律。</p>	旧知是新知的依托，在必修课程知识的基础上，自然引入影响原子半径的两个因素，建立新旧知识的联系。
<p>【任务】请你通过小组合作，将12个不同大小的圆根据原子半径相对大小放到H、Li、Be、B、C、N、O、F、Na、Mg、S、Cl的位置上。</p>	<p>【小组合作】将12个不同大小的圆放置到元素周期表对应的元素位置上。</p>	利用小组活动，引导学生运用知识解决问题，强化对原子半径变化规律的理解；同时通过实物模拟，让学生真实感受原子半径的相对大小，有利于学生自主建构知识框架。

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【展示】学生放置不同圆后的原子半径表格。</p> <p>【引导】Li是第2周期原子半径最大的主族元素、Cl是第3周期原子半径最小的主族元素，这两个原子的半径要如何比较？</p> <p>【信息】展示主族元素原子半径示意图。</p> <p>【引导】已知原子半径大小受到电子层数和核电荷数共同影响。电子层数越多，电子之间排斥力使原子半径增大；核电荷数越大，核对电子吸引力越大，使原子半径缩小。从两个因素解释为什么同周期、同主族元素原子半径会有这样的变化规律？</p> <p>【总结】核外电子排布的周期性变化使得原子半径呈现周期性变化，进而使原子对最外层电子吸引力呈现周期性变化，也就能解释元素的金属性、非金属性呈现周期性变化。</p>	<p>【观察思考】对比两个原子的核外电子排布。</p> <p>【讨论】从电子层数、核电荷数解释同周期从左到右、同主族从上到下，元素原子半径变化规律。</p>	

片段2：元素第一电离能

教师活动	学生活动	设计意图												
<p>【问题】通过比较元素金属性可以比较原子失电子能力，你能否比较Li、Mg失电子的能力？</p> <p>【引导】金属性只能定性描述原子失电子能力，能否定量描述原子失电子能力？</p> <p>【介绍】讲解元素第一电离能概念。</p>	<p>【思考讨论】根据Li、Mg在元素周期表中的位置分析，得出结论。</p> <p>【倾听思考】</p>	<p>通过问题考查学生对已有知识的掌握程度和应用能力，尝试解决问题时发现新问题，引发矛盾冲突，定性角度无法解决现有问题，自然引出定量角度。</p>												
<p>【展示】IA族碱金属元素第一电离能数据：</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>元素</th> <th>Li</th> <th>Na</th> <th>K</th> <th>Rb</th> <th>Cs</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>第一电离能 (kJ·mol⁻¹)</td> <td>520</td> <td>496</td> <td>419</td> <td>403</td> <td>376</td> </tr> </tbody> </table> <p>【提问】根据数据，思考什么因素影响元素第一电离能大小？</p> <p>【展示】IA族碱金属元素原子半径、第一电离能图像：</p>	元素	Li	Na	K	Rb	Cs	第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)	520	496	419	403	376	<p>【观察分析】</p> <p>【思考】从碱金属递变规律进行分析。</p> <p>【观察】</p>	<p>通过定义了解第一电离能概念，初步建立第一电离能与元素金属性之间的联系。通过真实数据，引导学生进行知识迁移，自主发现影响第一电离能的因素：原子半径。通过表格数据、图像分析，强化学生数据处理能力，找到数据背后的所蕴含的本质规律，激发学生对科学数据探究的兴趣，增强科学探究多样性的直观感受，完善对科学探究方法的认识。</p>
元素	Li	Na	K	Rb	Cs									
第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)	520	496	419	403	376									

教师活动	学生活动	设计意图																								
<p>【提问】原子半径变化如何影响元素第一电离能？</p> <p>【展示】VIIA、0族元素原子第一电离能数据：</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>元素</th><th>第一电离能 (kJ·mol⁻¹)</th><th>元素</th><th>第一电离能 (kJ·mol⁻¹)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>F</td><td>1 681</td><td>He</td><td>2 372</td></tr> <tr> <td>Cl</td><td>1 256</td><td>Ne</td><td>2 080</td></tr> <tr> <td>Br</td><td>1 143</td><td>Ar</td><td>1 520</td></tr> <tr> <td>I</td><td>1 009</td><td>Kr</td><td>1 351</td></tr> <tr> <td>At</td><td>926</td><td>Xe</td><td>1 170</td></tr> </tbody> </table>	元素	第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)	元素	第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)	F	1 681	He	2 372	Cl	1 256	Ne	2 080	Br	1 143	Ar	1 520	I	1 009	Kr	1 351	At	926	Xe	1 170	<p>【讨论】结合原子半径变化规律，解释同一主族，从上到下，元素第一电离能逐渐下降的原因。</p>	
元素	第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)	元素	第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)																							
F	1 681	He	2 372																							
Cl	1 256	Ne	2 080																							
Br	1 143	Ar	1 520																							
I	1 009	Kr	1 351																							
At	926	Xe	1 170																							
<p>【引导】原子半径大小影响元素第一电离能，根据第2、3周期元素原子半径变化规律，预测第2、3周期元素第一电离能变化趋势。</p> 	<p>【作图】预测画出图像如下所示：</p> 	<p>通过绘图，加深学生对原子半径影响第一电离能的认识，学会用化学规律解决问题，同时强化学生的绘图能力。</p> <p>通过对比实际数据引发认知冲突，通过证伪的方法，认识到原子半径不是影响第一电离能的唯一因素，发展学生的质疑批判的科学精神。</p>																								
<p>【展示】第2、3周期元素第一电离能变化图：</p> 	<p>【观察分析】</p>	<p>【回答】观察图像，描述同一周期从左到右元素第一电离能整体变化趋势。</p> <p>从原子半径变化规律解释同一周期从左到右元素第一电离能整体变化趋势。</p> <p>根据第2、3周期元素第一电离能变化趋势，找出元素第一电离能特殊的主族。</p>																								

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【提问】同一周期第一电离能最大的是什么元素？</p> <p>【提问】为什么同一周期0族元素第一电离能最大？</p> <p>【任务】分别画出第2周期ⅡA、VA、0族元素Be、N、Ne的最外层电子轨道表示式。</p> <p>【引导】对比三种元素的核外电子排布，你能发现什么规律？</p> <p>【归纳】影响元素第一电离能的因素除了原子半径，还有核外电子排布的稳定性。</p>	<p>【观察讨论】比较第2、3周期元素第一电离能，得出结论。</p> <p>【思考分析】从稀有气体元素原子核外电子排布角度分析。</p> <p>【画表示式】学生可能画出的表示式如下图所示：</p> <p>【观察分析】从轨道全充满、半充满角度解释原子结构的稳定性、能量高低，得出失电子难易程度，进而得出元素第一电离能大小。</p>	<p>通过对稀有气体元素原子结构的分析讨论，引导学生初步形成核外电子排布的稳定性也会影响第一电离能。</p> <p>通过类比分析，帮助学生自主总结归纳出原子半径和核外电子排布的稳定性共同影响了元素第一电离能。</p>

教学设计说明

元素周期律作为桥梁将微观结构与宏观性质建立起联系，帮助学生从微观角度认识宏观现象，充分体现了化学学科从微观层次认识物质的特征，突出了“结构决定性质”的本质规律。同时本节课内容在必修课程中元素金属性、非金属性定性比较基础上，引入第一电离能定量概念，体现化学学科定性与定量结合研究问题的思维方式。

本节课内容理论概念较多，教学重难点集中在概念建立与辨析和规律归纳理解上。本节课以元素性质递变规律为实验情境引入，通过核外电子排布规律延伸出元素原子半径、第一电离能递变规律，是发展培养学生“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养的重要章节。同时本节课通过“位—构—性”关系的建立讨论，通过模型建构、模型推广和应用，可以发展学生的“证据推理与模型认知”化学学科核心素养。

本节课内容重点是概念的建构与辨析，可以利用知识类比迁移方法，以“位置—结构—性质”为大背景，以必修课程知识为基础，通过新旧知识对比，帮助学生自主建构概念。本节课难点是通过原子半径周期性变化规律探究，建立探究模型，类比迁移到元素第一电离能周期性变化规律探究。此外，可以深入挖掘与内容相关的丰富数据和图表，强化学生数据处理能力，同时可以让学生预测数据、图表变化趋势，形成通过数据处理得到规律，建立探究模型，再利用模型解决实际问题的科学方法。

案例提供者：上海市上海中学 张琼由

本章教学问题讨论与教学资源链接

▶ 教学问题讨论

1. 原子轨道和电子云

对于微观粒子运动状态的描述,经典力学运动规律不再适用。

1926年,奥地利物理学家薛定谔(E. Schrödinger)提出了描述微观粒子运动的基本波动方程——薛定谔方程,建立了波动力学这门新兴的物理学,对近代量子力学的发展起到了重要作用。后人把波动力学和矩阵力学统称为量子力学。

薛定谔方程是一个复杂的二阶偏微分方程,由方程可以求解出一系列的波函数 $\psi(x, y, z)$,每一个波函数代表了电子在原子核外空间中的一种运动状态。波函数 $\psi(x, y, z)$ 本身也是一个复杂的数学函数,在求解的过程中,为了数学处理的方便,将原来用直角坐标(x, y, z)为变量的薛定谔方程转换为以球极坐标(r, θ, φ)为变量,它的每一个解 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 与一组量子数 n, l, m 相关。 n 称为主量子数,决定电子能量的高低和电子离核的远近; l 称为角量子数,规定了电子在空间的角度分布,描述了原子轨道的不同形状,在多电子原子中也影响电子的能量; m 是磁量子数,描述原子轨道在空间的伸展方向。

当三个量子数(n, l, m)取一组合理的特定数值时,可对应解出一个波函数 $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$,它代表了电子在核外空间中的一种特定的运动状态。一般把与角量子数 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 对应的波函数称为s, p, d, f, ……轨道。量子力学沿用了玻尔理论中“轨道”的概念,把电子的每一种运动状态(即一个波函数)称为一个“原子轨道”,用主量子数 n 和角量子数 l 组合起来表示,如1s轨道、2s轨道、2p轨道,相应的波函数分别为 $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p}$ 。原子轨道在空间的伸展方向不同,还可以把原子轨道进一步表示为 $2p_x, 2p_y, 2p_z, 3d_{z^2}$ 轨道等。因此,原子轨道代表了电子的绕核运动状态,并不是指电子绕确定轨道运动,与人们传统观念中的轨道概念不同。

薛定谔方程是量子力学的基本方程,由此建立起了近代量子力学理论,但波函数的物理意义却是不明确的。1926年,德国物理学家玻恩(M. Born)提出波函数的统计诠释,用波函数的平方 ψ^2 表示电子在核外空间某处出现的概率密度(单位体积出现的概率),使得波函数引申出了具体的物理意义。人们把电子的概率密度的图形形象地称为电子云,电子在核外空间各点 ψ^2 的大小反映了电子在此处概率密度的大小。

2. 氢原子/类氢离子的原子轨道的各类图像及物理意义

在讨论原子轨道图像和电子云空间图之前,首先要明确:波函数 ψ 又称原子轨道,是薛定谔波动方程的数学解,代表了电子在原子核外空间的一种运动状态,但波函数本身没有物理意义;波函数的平方 ψ^2 是一个和概率有关的量,基于 ψ^2 的概率密度分布是三维的,我们所指的各类轨道图像就是在原子核外三维区域的分布图像。

当三个量子数(n, l, m)取一组合理的特定数值时,以(r, θ, φ)为变量的球极坐标系中的薛定谔方程可对应解出一个波函数 $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$ 。波函数 $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$ 是径向函数 $R_{n, l}(r)$ 和角向函数 $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$ 的乘积。

$$\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r) \cdot Y_{l, m}(\theta, \varphi)$$

其中,径向函数 $R_{n, l}(r)$ 只和半径 r 有关,简称为径函数;角向函数 $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$ 只和角度 θ, φ 有关,简称为角函数。要完整了解一个波函数的特征,有必要先分别了解径向部分图像和角度部分图像,再将两者综合。

(1) 径向部分图像

径函数 $R(r)$ 由 n 和 l 两个量子数决定,当 n, l 取一组确定值时, $R_{n, l}(r)$ 就是以半径 r 为变量的函数,分别以 $R(r)$ 、 $R^2(r)$ 、 $r^2 R^2(r)$ 对 r 作图,表示了不同 r 时,某轨道(1s、2s、2p……)电子运动状态径向部分的分布情况。

① 径向概率密度分布图

以 $R^2(r)$ 对 r 作图表示了不同 r 时波函数平方(概率密度)径向分布的情况,称为径向概率密度图。 $R^2(r)$ 值表示了半径为 r 处单位体积内电子出现概率的大小。以1s轨道为例[图1-2(a)上],在原子核附近电子出现的概率密度最大,随着 r 增大,概率密度逐渐减小。

② 电子云密度图

如果以点的疏密程度来表示 $R^2(r)$ 的大小,得到的图像叫电子云密度图,它是概率密度随半径变化的一种形象表示。以2s轨道为例[图1-2(b)中], $R^2(r)$ 在 $r=0$ 处密度最大,因此核中心点最密,颜色最深,随着 r 的增大概率密度减小,点也越来越稀,直到 $R^2(r)$ 几乎为0(白色区域)。接着,随着 r 的增大, $R^2(r)$ 继续增大,点愈加密集,到达一定 r 值后点的密集程度再次随半径增大而减弱。

③ 电子的径向分布图

以 $r^2 R^2(r)$ 对 r 作图,表示在半径 r 与 $r + dr$ 之间的球面薄壳层内电子出现的概率与半径 r 之间的关系,称为电子的径向分布图。以1s轨道为例[图1-2(a)下], $r^2 R^2(r)$ 在原子核附近的值几乎为零,然后随着 r 的增加而增加,达到峰值后又逐渐减小。很显然, $r^2 R^2(r) - r$ 和 $R^2(r) - r$ 图像有着很大的差别,对1s电子来说,靠近原子核时,虽然 $R^2(r)$ 值最大,但原子核处单位厚度壳层的体积($4\pi r^2 dr$)很小,导致 $r^2 R^2(r)$ 趋于0,电子出现概率最大的球壳并不在原子的核心区域;当 r 增大时, $4\pi r^2 dr$ 增大,但由于 $R^2(r)$ 逐渐减小,导致 $r^2 R^2(r)$ 达到一个峰值后减小。从电子的径向分布图的主峰位置可以判断电子出现概率最大处离核的远近,在多电子原子中,角量子数 l 对原子轨道能量的影响就起源于电子的径向分布。

(2) 角度部分图像

由于角函数取决于量子数 l 和 m ,与量子数 n 无关,因此,只要原子序数 z (氢原子或类氢离子)相同, l 相同的原子轨道,角度部分的分布图像都是一样的。把一组确定的 l 和 m 代入角函数 $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$,就可以得到s轨道、p轨道等轨道的角函数的特定解 $Y(\theta, \varphi)$ 。

① 角函数分布图

把确定的量子数(l, m)代入角函数,得到角函数的特定解 $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$ 。以 $Y(\theta, \varphi)$ 对角度 θ, φ 作图时,借助球极坐标,以原子核为原点,在 θ, φ 角度的方向上引出直线,使其长度等于这个角度上 Y 的绝对值的大小。所有这些直线的端点在空间就构成了一个立体曲面,它就是角函数分布图。

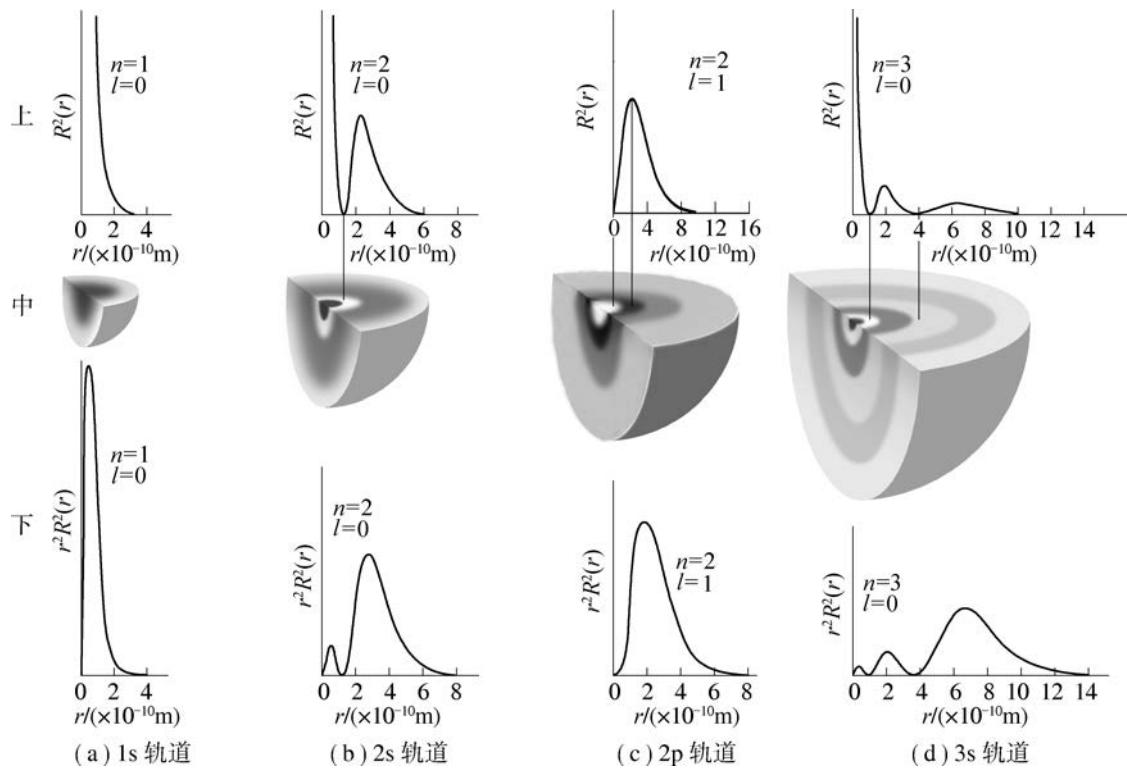


图 1-2 1s、2s、2p、3s 轨道的径向概率密度分布图(上)、电子云密度图(中)和电子的径向分布图(下)

ns 轨道的角函数 $Y = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ 是一个常数, 它的值与量子数 n 无关, 也与 θ 、 φ 无关, 不同角度上都有相同的函数值, 是一个对称的球面。

再如, np_z 轨道的 $Y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$, 它的值只与 θ 有关, 与 φ 无关, 因此可以得到不同角度 θ 时 Y 的相等大小(表 1-2)。

表 1-2 $Y_{1,0}(\theta, \varphi)$ 和 $Y_{1,0}^2(\theta, \varphi)$ 的函数值

θ	0°	30°	45°	60°	90°	120°	135°	150°	180°
$\cos \theta$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	-1
Y	0.489	0.423	0.346	0.244	0	-0.244	-0.346	-0.423	-0.489
Y^2	0.239	0.179	0.119	0.060	0	0.060	0.119	0.179	0.239

由表 1-2 中数据可以画出 Y_{np_z} 在 xz 平面上的“8”字形曲线, 该曲线是 Y_{np_z} 在 xz 平面上的剖面图[图 1-3(a)], 将该曲线绕 z 轴旋转一周, 得到的“8”字形双球面就是 p 轨道的角函数分布图。图中标出的“+”“-”, 代表角函数 $Y(\theta, \varphi)$ 在不同区域内数值的正号或是负号。角函数表示了原子轨道的极大值方向以及原子轨道的正负号, 它们在化学键成键方向和能否成键方面有重要作用。

② 角度概率密度分布图

以 $Y^2(\theta, \varphi)$ 对角度 θ, φ 作图时, 从坐标原点引出方向为 θ, φ 的直线, 使其长度等于这个角度上

$Y^2(\theta, \varphi)$ 的绝对值的大小, 将所有这些直线的端点连接起来在空间就构成了一个立体曲面, 得到角度概率密度分布图。角度概率密度分布图描述了电子概率密度分布与角度方向的关系, 曲面上各点 $Y^2(\theta, \varphi)$ 的大小表示了该方向上单位立体角内电子出现概率密度的大小。角度概率密度分布图[图 1-3(b)]与角函数分布图类似, 但没有正、负号, 并且更“厚”一些(可对比表 1 中 Y^2 和 Y 的大小)。

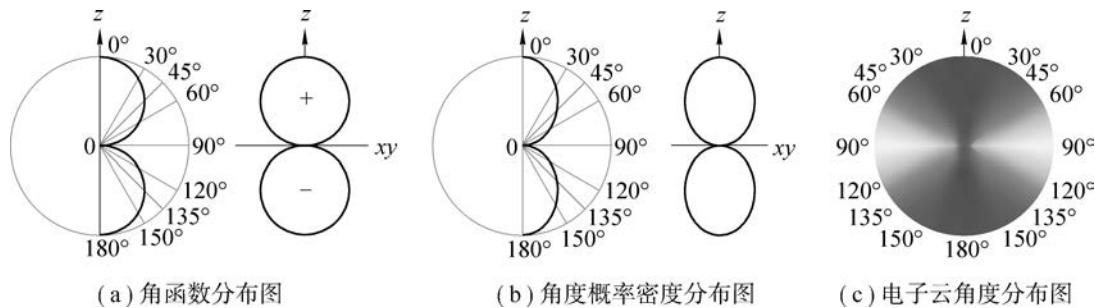


图 1-3 p_z 轨道角函数分布图、角度概率密度分布图、电子云角度分布图

③ 电子云角度分布图

由于角度的等分性, 角度概率密度函数反映了电子云角度分布[图 1-3(c)], p_z 轨道在 z 轴的正反(即 0° 和 180°)两个方向上的电子云密度最大。各轨道电子云角度分布的特征决定了在原子间形成的共价键的性质。

(3) 电子云空间分布图

由 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 可知:

$$\psi_{n,l,m}^2(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}^2(r) \cdot Y_{l,m}^2(\theta, \varphi)$$

波函数平方 ψ^2 是径向部分 R^2 和角度部分 Y^2 的乘积, 完整的电子云 ψ^2 空间分布图像可由电子云径向密度 R^2 分布图和角度概率密度 Y^2 分布图综合得到, 通过它能全面地了解电子在原子轨道上的空间分布特征。

例如, s 轨道波函数 ψ_{ns} 中的角度部分 $Y_{ns}(\theta, \varphi)$ 等于常数, 综合 $R^2(r)$ 和 $Y^2(\theta, \varphi)$, $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ …… ns 电子云空间分布是球形对称的(图 1-4), 核外空间半径相同的各个方向上概率密度相同。

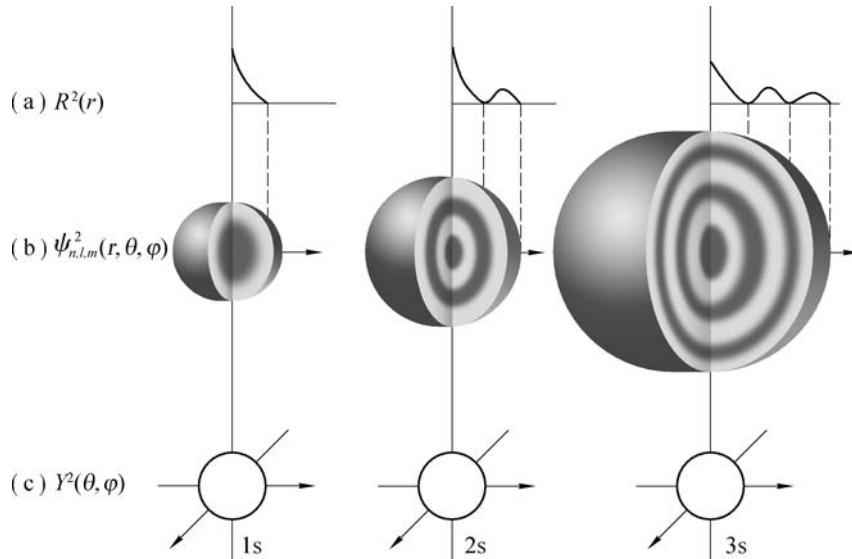


图 1-4 ns 轨道径向概率密度分布图(a)、电子云空间分布图(b)、角度概率密度分布图(c)

p 轨道、d 轨道等波函数的电子云空间分布图是综合相应的 $R^2(r)$ 和 $Y^2(\theta, \varphi)$ 得到的, 不仅与 r 有关, 而且与空间角度 θ 、 φ 有关。如图 1-5(b) 所示, $2p_z$ 轨道在 z 轴的正反方向有最大的电子云密度, 电子云在 xy 面两侧对称地分布。 np_x 和 np_y 轨道的电子云空间分布特征和 np_z 轨道相似(图 1-6)。

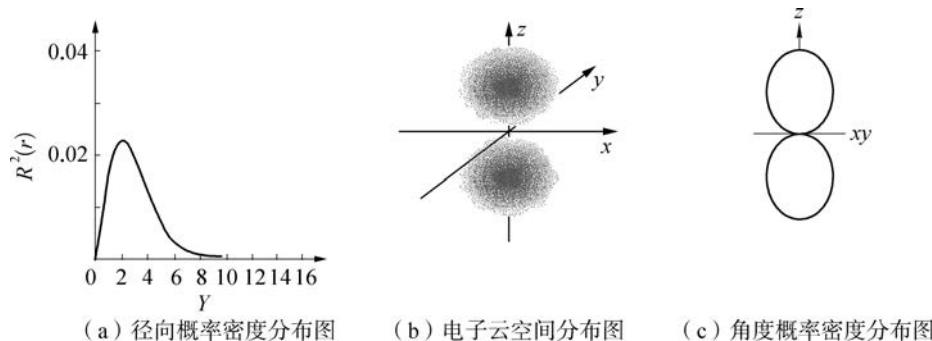


图 1-5 p_z 轨道径向概率密度分布图、电子云空间分布图、角度概率密度分布图

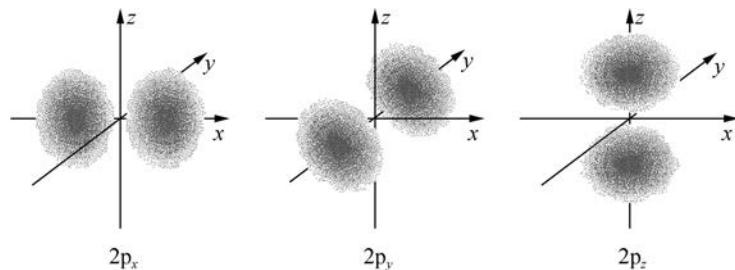


图 1-6 $2p$ 轨道电子云空间分布图

3. 基态铁原子的电子填充顺序和电离顺序的差异

根据光谱学提供的信息和量子力学理论, 人们总结出三条确定基态原子的电子构型的经验规则, 即能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。

不同原子中原子轨道的能量递变顺序并不相同, 很难给出一个原子轨道能量递变顺序的普遍规律。美国化学家鲍林(L. C. Pauling)根据大量光谱实验数据并结合理论计算结果推导出了原子轨道近似能级图(图 1-7), 该图反映了多电子原子中各轨道能量的近似高低顺序, 其中的能级分裂和能级交错现象可

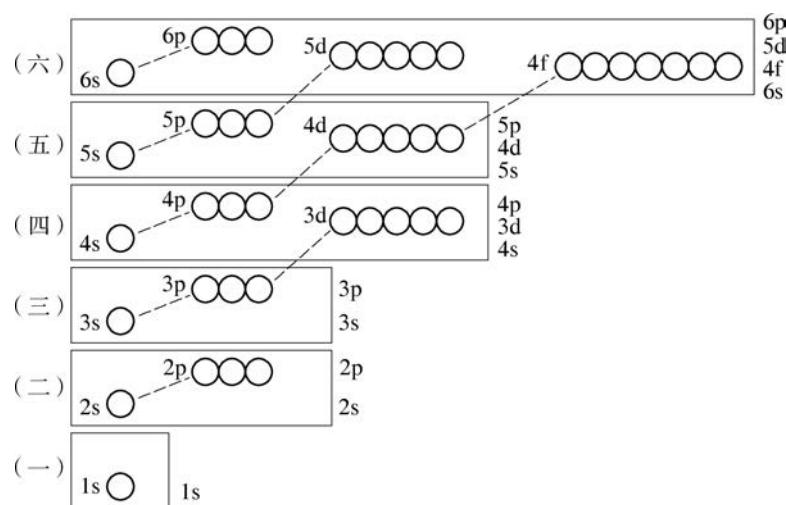


图 1-7 鲍林原子轨道近似能级图

用屏蔽效应和钻穿效应加以解释。需要注意的是,各元素原子的原子轨道能量高低是非常复杂的,并非都完全符合图中的一般规律。人们可依据构造原理这个经验规则,将原子中的电子按构造原理图中箭头所指的顺序先后填满各组轨道。根据基态原子核外电子排布的规则,电子先填入4s轨道,后填入3d轨道,铁原子的基态电子构型是[Ar]3d⁶4s²。

1962年,美国化学家科顿(F. A. Cotton)根据光谱实验结果和量子力学原理总结得到了各元素原子的原子轨道能量高低随原子序数增加的变化规律(图1-8)。从图中可以看到,21号元素Sc之后的元素原子中4s能级高于3d,即铁原子的E_{4s}>E_{3d},但铁原子的基态电子构型不是[Ar]3d⁸4s⁰,而是[Ar]3d⁶4s²。这是因为多电子原子中的电子相互作用构成一个整体,影响原子能量的因素是多方面的。如果2个电子处在4s轨道上,4s电子对其他电子的排斥能相比于3d电子更低,加上4s钻穿效应比3d的强,电子的径向分布图中有小峰钻到靠核很近的地方(图1-9),降低了4s电子的平均能量。如果8个电子都排在3d轨道上,3d电子的相互排斥能加大,3d电子能量升高,原子将处于不稳定状态,因此铁原子采取[Ar]3d⁶4s²的电子构型对降低整个原子的能量更为有利。

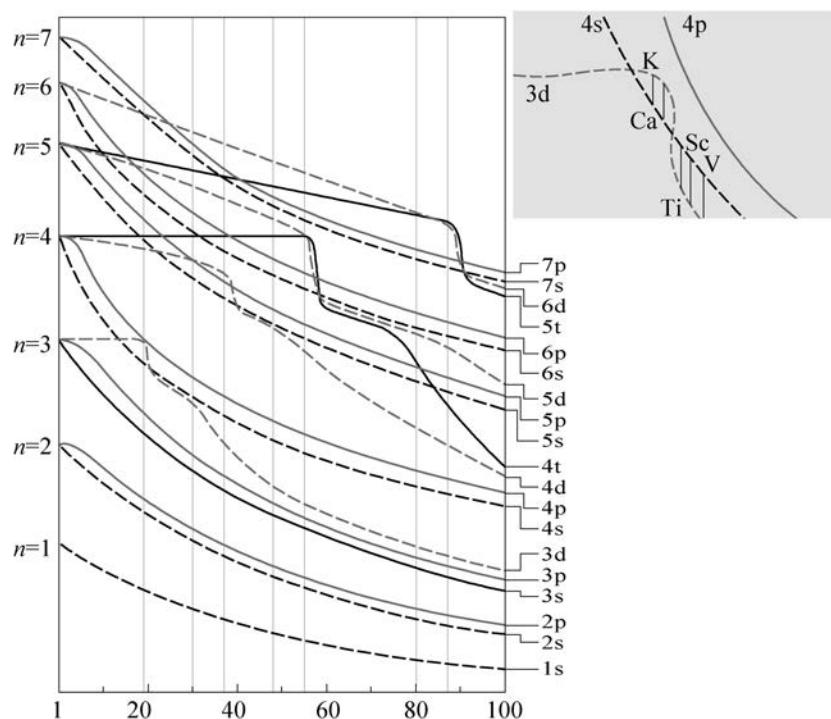


图1-8 原子轨道能量和原子序数关系图

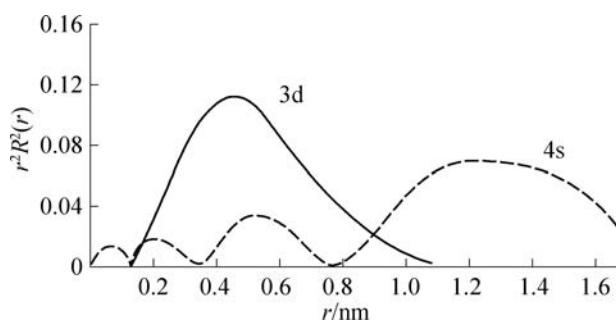


图1-9 4s 和 3d 电子的径向分布图

铁原子电离形成离子后, Fe^{2+} 的基态电子构型是 $[\text{Ar}]3\text{d}^6$, 即失去的是 2 个 4s 电子。这是因为 Fe^{2+} 和铁原子的核外电子数目不同, 两者的有效核电荷数也不相同, 因而轨道能量也不同。 Fe^{2+} 中电子数目比铁原子减少 2 个, 有效核电荷比铁原子大, 钻穿效应的影响相对减弱, 于是主量子数 n 对能量的影响变为了主要因素, 因此 Fe^{2+} 中的 3d 轨道能量显著低于 4s 。第一过渡系元素原子形成离子时, 一般都是先失 ns 电子, 后失 $(n-1)\text{d}$ 电子。

这个问题也可以用我国著名物理化学家徐光宪先生总结的 $n+0.7l$ 和 $n+0.4l$ 经验规则做解释。徐光宪先生根据大量光谱实验数据对基态多电子原子、离子轨道的能级高低, 提出一种定量的近似规则: 对于中性基态多电子原子, 轨道的 $n+0.7l$ 值越大, 轨道能级越高; 对于多电子基态离子, 轨道的 $n+0.4l$ 值越大, 轨道能级越高。对基态铁原子, 3d 轨道的 $n+0.7l=4.4$, 4s 轨道的 $n+0.7l=4.0$, $E_{3\text{d}} > E_{4\text{s}}$, 电子填充时, 首先填入能量较低的 4s 轨道, 再填入能量较高的 3d 轨道, 电子构型为 $[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$ 。对于基态 Fe^{2+} , 3d 轨道的 $n+0.4l=3.8$, 4s 轨道的 $n+0.4l=4.0$, $E_{4\text{s}} > E_{3\text{d}}$, 所以电离时首先是失去能量较高的 4s 轨道的 2 个电子, 形成 $[\text{Ar}]3\text{d}^6$ 的稳定电子构型。

总之, 基态原子或离子的核外电子排布, 最根本的依据是整个原子或离子在哪一种状态下能量最低, 不要误认为所有元素原子或离子的能级高低都是一成不变的。

教学资源链接

1. 玻尔理论建立的历史背景及影响

氢原子光谱的实验工作开启了近代原子结构理论的研究序幕。人们发现, 不同于可见光的连续光谱, 氢原子光谱是一系列按波长次序排列的一条条不连续的线状光谱。19世纪时, 人们已经了解到元素有自己的特征谱线, 开始了谱线波长规律性的研究。1885 年, 瑞士科学家巴尔末 (J. J. Balmer) 建立了氢原子光谱可见光区波长的经验公式:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

$$n = 3, 4, 5, 6$$

$$B = 364.6 \text{ nm}$$

后来, 科学家分别在紫外区、红外区找到了对应的氢原子光谱谱线。除了氢原子, 碱金属也有对应的谱线。

1890 年, 瑞典科学家里德伯 (J. R. Rydberg) 把上述若干光谱归纳成一个统一的公式:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中 $\bar{\nu}$ 为波数, 即波长 (λ) 的倒数; n 是正整数且 $n_2 > n_1$; R_{H} 为里德伯常数, 等于 $1.096\,776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。将 $n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5, 6$ 代入此公式, 即可得到氢原子光谱可见光区中 4 条谱线的波长。

1911 年, 英国物理学家卢瑟福 (E. Rutherford) 根据 α 粒子散射实验的结果提出原子结构有核模型, 但该模型却与经典物理学相悖。按经典物理学理论, 电子绕核做圆周运动, 原子不断发射连续的电磁波, 原子光谱应是连续的; 电子因辐射电磁波不断失去能量, 能量逐渐降低, 离原子核越来越近, 最后坠入原

子核,使原子不复存在。实际上原子既没有湮灭,其谱线也不是连续的而是线状的。

在学术发生尖锐矛盾的时刻,1913年,丹麦物理学家玻尔(N. Bohr)在原子结构有核模型的基础上,根据当时刚刚萌芽的普朗克旧量子理论和爱因斯坦光子理论,从原子稳定性和光谱学公式这两个实验事实出发,创造性地提出了玻尔原子结构理论。

玻尔理论的主要观点是:原子中的电子只能在定态轨道上绕原子核运动,电子在这些轨道上绕核运动时既不吸收能量也不辐射能量;在不同定态轨道上运动的电子具有不同的能量(E),而且能量是量子化的,电子离核越近,能量就越低,反之能量就越高;当电子在不同能量的两个轨道之间发生跃迁时,才会辐射或吸收能量,波长由两个定态轨道的能量差 ΔE 决定: $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$ 。

应用玻尔原子结构模型,可以定量解释氢原子光谱的不连续性。氢原子如从外界获得能量,电子将由基态跃迁到激发态。因原子中两个能级间的能量差是一定的,当不稳定的激发态的电子自发地回到较低能级时,就以光能形式释放出有确定频率的光,如氢原子光谱可见光区的谱线,就是电子从 $n=3, 4, 5, 6$ 轨道跃迁至 $n=2$ 轨道时所放出的辐射。正是这种能级的不连续性,使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线。

玻尔理论圆满地解释了氢原子及类氢离子如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 、 B^{4+} 光谱频率的规律性,也能说明原子的稳定性,初步揭示了原子中电子结构的量子化特征,提出了主量子数 n 的概念。如果说原子能量量子化概念可以从普朗克-爱因斯坦的光量子论中找到启示,量子跃迁概念和频率条件则是玻尔了不起的创见。但玻尔理论也存在一定的局限性,例如,它不能解释氢原子光谱的精细结构和多电子原子的光谱,也没有给出量子化的根源。这是因为,从宏观到微观,物质的运动规律发生了深刻变化,原来适用于宏观物体的运动规律,在处理微观粒子的时候已经失效,人们开始认识到,从普朗克发展到玻尔的这种旧量子论,都是在经典物理的基础上,加进了一些与经典物理不相容的量子化的条件,它本身就存在着不能自圆其说的内在矛盾。要解决这一矛盾,必须跳出经典理论的体系,建立新的理论,不久之后发展起来的量子力学在揭示微观粒子运动规律时,就比经典力学更为深刻,更有普遍意义,用量子力学来处理微观粒子的运动,才得到了符合实验事实的结果。

玻尔理论虽然已被量子力学所代替,但是玻尔提出的一些最基本的概念,如原子定态能量的量子化、量子跃迁概念、频率条件等,至今仍然是正确的,并在量子力学中被保留了下来。玻尔深刻的思想对量子力学的建立和对近代物理的发展都有重要的影响,玻尔理论作为经典力学和量子力学的桥梁,在量子力学建立的过程中起过极其重要的作用。

2. 微观粒子波动思想的产生

在认识微观粒子的本质之前,首先来了解人们对光的认识过程。从 17 世纪末开始,光的本质就是物理学界长期争论的问题,分为微粒学说和波动学说两大派。前者主张光是粒子流,光的能量集中在光子上,光的强度 $I = \rho h\nu$ (ρ 代表光子密度, ν 表示频率);后者认为光是一种波动,后来光被实验证明是一种可由波动方程来描绘的电磁波,若以 φ 来代表电磁波的振幅,则光的强度 $I = \frac{\varphi^2}{4\pi}$ 。20 世纪初,美籍德裔物理学家爱因斯坦(A. Einstein)提出的光子学说解释了光电效应之后,物理学家通过大量实验证实了光具有波粒二象性。

综合上述两种学说,光的强度(I)既与光子密度又与光波振幅的平方成正比,故在一定频率(ν)下,

光子密度 (ρ) 与光波振幅的平方 (φ^2) 成正比;按照爱因斯坦相对论的质能联系定律,光的动量 (P) 与光波波长成反比,即:

$$I = \rho h\nu = \frac{\varphi^2}{4\pi}, \rho \propto |\varphi|^2 \quad (\nu \text{一定})$$

$$E = mc^2 = h\nu, p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

光的波动性和粒子性通过 $E = h\nu, p = \frac{h}{\lambda}$ 这两个公式联系在一起。

法国物理学家德布罗意 (L. de Broglie) 仔细分析了光的微粒说和波动说的发展历史,并注意到了 19 世纪爱尔兰数学家、物理学家哈密顿 (W. R. Hamilton) 曾经阐述过的几何光学与经典粒子力学的相似性。1924 年,德布罗意在普朗克-爱因斯坦光量子论、玻尔原子量子论和光的波-粒二象性的启发下,大胆提出电子等实物微粒也具有波粒二象性。他认为: 正像波能伴随光子一样,波也能以某种方式伴随具有一定能量和一定动量的电子等微观粒子,提出了著名的德布罗意关系式,物质波的频率和波长分别为:

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

式中, E 是粒子能量, p 是粒子动量, h 是普朗克常数, h 将微粒的粒子性和波动性定量地联系起来。这个式子虽然在形式上与描述光的粒子性和波动性的关系式相似,但它包含着一个全新的观念。德布罗意认为,物质粒子的波动性与光有相似之处,但由于普朗克常数是一个很小的量,实物粒子的波长实际上是很短的,在一般宏观条件下波动性不会表现出来,粒子性是主要表现,所以用经典力学来处理是恰当的。但是到了原子世界中,物质粒子的波动性便会明显表现出来,此时,经典力学就无能为力了,正如几何光学不能用来处理光的干涉与衍射一样。

在德布罗意假设提出 3 年之后,电子衍射实验证实了电子具有波动性。1927 年,美国物理学家戴维逊 (C. J. Davisson) 和革末 (L. Germer) 用具有一定能量的电子垂直地射向金属镍单晶的磨光薄片(金属晶体中质点按一定方式排列,晶面相当于许多线性光栅的集合),观测不同角度上的反射波强度。他们观测到了与 X 光相似的衍射现象,根据电子衍射图计算得到的电子射线的波长与德布罗意关系式预期的波长完全一致。用 α 粒子、中子、原子或分子等粒子流做类似实验,都同样可以观察到衍射实验,证实了实物微粒具有波动性的结论。1999 年,德国化学家阿恩特 (M. Arndt) 研究团队观测到 C_{60} 分子束的衍射现象,这是当时通过实验观测到其波动性质量最重、结构最复杂的粒子。时隔 20 年,2019 年阿恩特团队在生物大分子的量子叠加特性研究方面再次取得突破,证实了分子质量大于 25 000 原子质量单位的大分子的物质波干涉。

3. 量子力学的建立

19 世纪末,牛顿力学、热力学、统计物理学、麦克斯威方程组和波动光学使得人们对复杂纷纭的物理现象(机械运动、热运动、电磁现象、光学现象)的本质有了深入的认识。然而,随着自然科学的不断发展,一些敏锐的物理学家已经逐渐认识到经典物理学中潜伏着的危机。1901 年,英国物理学家汤姆孙 (W. Thomson) 就指出,经典物理学的上空悬浮着两团乌云。彼时,经典物理学主要遇到了以下几个困难:

(1) 黑体辐射问题

德国物理学家维恩(W. Wien)1896年从热力学普遍原理以及分析实验数据得到的黑体辐射半经验公式,在长波波段明显偏离实验结果。英国物理学家瑞利(J. W. Rayleigh)于1900年和金斯(J. H. Jeans)于1905年从经典电动力学与统计物理学原理出发推导出的瑞利-金斯定律,在低频部分与实验数据比较吻合,但在辐射频率趋向无穷大时,辐射能量密度也会变得无穷大,与实验明显不符,历史上称为“紫外灾难”,经典物理在紫外区崩溃了。

(2) 光电效应

光电效应有几个特征:有一个确定的临界频率,当照射光频率小于临界频率时,无论光的强度多大,都不会观测到光电子从电极上逸出;每个光电子的能量只与照射光的频率有关,而与光强度无关;当入射光频率大于临界频率时,不管光强度多微弱,只要光一照上,几乎立刻(约为 10^{-9} s)观测到光电子。这些无法用经典物理学来诠释。

(3) 原子的线状光谱及其规律

根据卢瑟福的有核模型,原子轨道的连续性决定了辐射光频率的连续性,即可推断出元素气体发出的谱线是连续的。但是,原子光谱是一条条分散的线状光谱,并具备一定的规律。

(4) 原子的稳定性

电子围绕原子核旋转的运动是加速运动,按照经典电动力学,电子将不断辐射能量而减速,轨道半径随之不断缩小,最后将掉到原子核上去,原子随之崩塌,但事实上原子能够稳定的存在。

(5) 固体与分子的比热问题

杜隆-珀蒂定律表明,固体的定容比热为 $24.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$,但实验发现,在极低温下,固体比热都趋于零。

量子理论就是在解决这些生产实践和科学实验同经典物理学的矛盾中逐步建立起来的,它首先在黑体辐射问题上有了突破。由于维恩黑体辐射公式在低频部分明显偏离实验结果,为解决此问题,德国物理学家普朗克(M. Planck)经过探索,改进了维恩公式,于1900年提出了普朗克公式。与同期的几个公式相比,该公式与实验符合得最好。普朗克发现只要做如下假设:①吸收或发射电磁波辐射只能以“量子”的方式进行;②每个“量子”的能量为 $E=h\nu$,就可以从理论上推出普朗克黑体辐射公式。普朗克关于黑体辐射的研究第一次摆脱了经典物理的束缚。

爱因斯坦首先注意到量子假设有可能解决经典物理学所碰到的其他困难。1905年,爱因斯坦用普朗克的量子假设成功解释了光电效应,随后提出了光量子的概念。1907年,爱因斯坦进一步把能量不连续的概念用到固体中原子的振动上去,成功地解释了低温下固体比热趋于0的问题。这时,普朗克的光的能量不连续性概念才引起人们的注意。

1911年,卢瑟福提出原子结构有核模型,但该模型与经典物理学背道而驰,无法解释原子的稳定性以及线状光谱的实验事实。1913年,玻尔吸收了刚刚萌芽的普朗克-爱因斯坦的光量子概念,创造性地建立了玻尔理论。把原子辐射的频率与原子的两个定态的能量差联系起来是玻尔最伟大的贡献。玻尔理论成功地解释了氢原子的线光谱,但无法解释复杂原子光谱,因为玻尔理论没有完全摆脱经典力学的束缚。

德布罗意在普朗克-爱因斯坦光量子论及玻尔原子量子论的启发下,依据光的波粒二象性,提出实物微观粒子也具有波粒二象性。德布罗意认为,原子世界中,物质粒子明显表现出波动性,此时,经典力学就无能为力了,需要波动力学来解决。

量子力学理论体系是在 1923 年至 1927 年这段时间建立起来的。1927 年,德国物理学家海森堡(W. K. Heisenberg)提出不确定性原理,他继承了早期量子论中合理的内核,摒弃了一些没有实验根据的概念(如电子轨道的概念),经玻恩和法国数学家约当(C. Jordan)发展,创立了系统的矩阵力学理论。由此,人们认识到了原子微观结构的自然规律。薛定谔根据波粒二象性的物理量之间的联系,提出了描述微观粒子运动的波动方程——薛定谔方程,创立了波动力学,成功地解决了氢原子光谱等一系列重大问题。薛定谔证明了矩阵力学和波动力学是等价的,是同一种力学规律的两种不同形式的表述。后来,人们把矩阵力学和波动力学统称为量子力学。

玻恩于 1926 年提出对波函数的统计诠释后,量子理论的物理含义及内部的自治性得以解决。英国物理学家狄拉克(P. A. M. Dirac)的相对论波动方程(狄拉克方程)和电磁场的量子理论对量子力学作了进一步补充,由此,涉及非相对论性的实物粒子与电磁场作用的问题,都从原则上得到了解决。奥地利物理学家泡利(W. Pauli)提出泡利不相容原理,并据此原理阐明了元素周期律等重要问题。

量子力学是经过许多物理学家的共同努力而创立的,在这个征途中闪烁着许多光辉的名字。量子力学对现代物理学和人类物质文明产生了深远的影响,它涉及物质运动形式和规律的根本变革,揭示了微观物质世界的基本规律,物质结构只有在量子力学的基础上才能从原则上得以解决。

4. 原子发射光谱的产生及原子发射光谱分析法的建立和应用

原子核外电子在不同能量轨道运动时处于不同的能级,其能量的变化呈量子化。原子的核外电子一般处在基态运动,当获取足够的能量后,就会从基态跃迁到激发态,激发态不稳定(寿命小于 10^{-8} s),当电子由高能级向低能级跃迁时,以光辐射的形式释放多余的能量,得到发射光谱。所发射的谱线对该原子是特征的,其波长公式为:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

原子光谱中电子的跃迁能量变化 ΔE 一般为 1~20 eV,波长范围在 100~1 000 nm。一般基态原子蒸气的激发才能形成对分析有用的原子发射光谱。如果基态原子电离并被激发、形成具有足够强度的离子光谱,也可以用于定性和定量分析。光谱谱线的数目、波长、轮廓、宽度、强度以及谱线的精细结构是原子光谱的基本特性。

原子发射光谱法是利用物质在热激发或电激发下,每种元素的原子或离子发射特征谱线所提供的信息(波长、谱线强度等)来判断物质的组成,进而进行元素定性与定量分析,具有快速、多元素同时测定的优点,是最为常用的元素分析技术。

1666 年,英国物理学家、数学家、天文学家牛顿(I. Newton)让太阳光通过窗板上的小孔,经玻璃棱镜折射、展开为各种颜色的光谱,初步揭示了原子光谱的本质。1859 年,德国科学家基尔霍夫(G. R. Kirchhoff)和本生(R. W. Bunsen)研究碱金属和碱土金属后得出结论:处于不同化合物中的同一种元素,即使所使用火焰类型和火焰温度不同,或在火焰中发生了化学变化,都不影响元素特征谱线的位置。由此,指出了通过光谱分析发现新元素的可能性。他们研制了第一台用于光谱分析的分光镜,实现了原子发射光谱的初步应用。1860 年和 1861 年,他们在研究火焰光谱时,发现了新元素 Cs 和 Ru,这是历史上用原子光谱进行定性分析的开端。接着,其他学者相继发现了 Tl、In、Ga、He 等新元素。光谱定量分析在 19 世纪有了初步的基础,到 20 世纪 30 年代逐渐完善,建立了光谱定量分析方法。1890 年,英国科学家胡

特(F. Huter)和德利菲尔德(V. C. Drifield)发现照相底片的黑度与产生该影像所对应的曝光量的对数在一定范围内呈直线关系。1930年,德国科学家罗马金(B. A. Lomakin)和赛伯(G. Scheibe)分别提出了光谱定量分析的经验公式: $\lg I = b \lg c + \lg A$,赛伯-罗马金公式是光谱定量分析的基本关系式,他们的工作奠定了原子发射光谱定量分析的理论基础。

20世纪40年代,发射光谱分析技术开始应用光电化和自动化的现代技术手段。随着技术的进步,原子光谱分析经由看谱镜、摄谱仪、光电光谱仪,到各种类型的直读光谱仪、等离子体光谱仪和激光光谱仪,开发了多种实用而有效的分析仪器;波长应用范围拓展到远紫外区和近红外区(130~1 000 nm),可直接测定碳、硫、氩、氟、氯、溴等卤族元素以及各种金属元素,以及快速测定金属材料中的氮、氢、氧等气体成分;仪器的分辨率不断得到提高(实际分辨率可达到0.005 nm),可用于复杂样品的直接测定。根据激发光源的不同,形成了多种类型的原子发射光谱分析技术,如火花/电弧发射光谱法、等离子体发射光谱法、辉光放电光谱法以及激光光谱法等不同特点的分析方法和仪器,使原子发射光谱分析的应用从常量元素测定扩展到高含量元素分析、痕量元素分析;从宏观成分分析扩展到微观成分分析、夹杂物相分析、表面分析、逐层分析、化学成分分布分析及元素状态分析。

在应用领域方面,从传统的材料分析扩展到监控水质、土壤、空气污染状况的环境分析,以及海洋、太空探测中的遥感分析等方面。如今,原子发射光谱分析技术在采矿、冶金、石油、燃料化学、机械制造、农业、食品工业、生物医学、生命科学、核能以及环保等领域发挥着重要的作用。

参考文献

- [1] 华彤文,王颖霞,卞江,陈景祖.普通化学原理:第4版[M].北京:北京大学出版社,2013.
- [2] 曾谨言.量子力学:卷I [M].北京:科学出版社,2013.
- [3] Y. Y. Fein, P. Geyer, P. Zwick, F. Kiałka, S. Pedalino, M. Mayor, S. Gerlich, M. Arndt. Quantum superposition of molecules beyond 25 kDa[J]. Nature Physics, 2019, 15: 1242.
- [4] 邓勃,何洪巨,尹洧.实用原子光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2021.

本章习题分析与答案

1. 1 氢原子结构模型

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	玻尔原子结构模型	D
2	能级和原子轨道	B
3	原子轨道和电子云的意义	D
4	不同原子结构模型的比较	玻尔原子结构模型和量子力学中都定义了“轨道”的概念,用于描述电子的运动,但其中关于轨道的含义是不同的。根据玻尔原子结构模型的观点,电子只能在某些确定半径的圆周轨道上绕原子核运动。而量子力学中的轨道是一种描述电子运动状态的复杂函数,并不是指电子运动的真实轨迹

1. 2 多电子原子核外电子的排布

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	核外电子的排布规则	B
2	电子排布式的书写	D
3	电子排布式与核外电子的排布规则	A
4	电子排布式的意义	27

1. 3 元素周期律

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	原子半径大小的比较	C
2	第一电离能大小的比较	A
3	电负性的递变规律	第3周期中电负性最大的元素名称为氯,符号为Cl;电负性最小的元素名称为钠,符号为Na

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
4	元素第一电离能、电负性的内涵	<p>元素的第一电离能是指元素的气态基态原子失去一个电子形成+1价的气态正离子所需要的最低能量,表示了元素失去最外层第一个电子的难易程度。而原子失去电子能力越强金属性越强,反之非金属性越强。所以同一主族的元素,第一电离能越小,金属性越强;第一电离能越大,非金属性越强。一般来说,同一周期的元素随着原子序数递增,第一电离能越大,金属性越弱,非金属性越强,但是有一些反例(如Be、N、Mg等)。</p> <p>电负性是指原子在化合物中吸引电子能力的相对大小。所以一般来说,电负性越大,元素非金属性越强;电负性越小,元素金属性越强</p>

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	原子轨道	C
2	原子轨道、电子排布式、核外电子的排布规则	(1) × (2) × (3) × (4) × (5) ×
3	电子排布式的书写、元素位置及主要化合价的推断	(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 或 $[Ar] 3d^2 4s^2$ (2) 22 第4周期 第4族或IVB族 +4价
4	电子排布式、元素周期律	S 酸性: $H_2SO_4 > H_2CO_3$
5	元素在元素周期表中位置与元素性质的推测	有第4周期 18种 (解题思路提示: 24号元素为Cr, 电子排布式为 $[Ar] 3d^5 4s^1$, 根据核外电子的排布规则, 铬原子核外有6个未成对的单电子, 所以具有顺磁性)
6	第一电离能的比较	B
7	元素周期表的分区	s区、p区、d区、f区 s区: 第1~2族 p区: 第13~18族 d区: 除镧系和锕系外的第3~12族 f区: 镧系和锕系 s区: ns^{1-2} p区: $ns^2 np^{1-6}$ d区: $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$ (Pd是 $4d^{10}$) f区: $(n-2)f^{0-14} (n-1)d^{0-2} ns^2$
8	元素周期表的结构与应用	A: B B: C C: Si

第2章 分子结构与性质

本 章 概 述

► 本章地位和内容结构

一、本章地位

本章是学生系统学习分子的结构和性质、初步认识配合物与超分子、简单了解测定分子结构基本方法的重要章节。必修课程教材已经初步介绍了共价键,以及如何用电子式和结构式表示共价分子,也对分子存在一定的空间结构做了简单介绍;本册教材第1章比较系统地介绍了基于量子力学理论建立的原子结构知识。这些都为学生在本章学习中深入理解共价键的本质和特征、分子的空间结构和分子结构对物质性质的影响,以及认识配合物与超分子的形成奠定了基础。

通过本章的学习,学生不仅能基于共价键的性质认识到分子存在空间结构,而且能运用相关理论进行解释和预测,还能基于分子结构的视角认识物质的性质;学生能从微粒间存在某些特定的相互作用的视角,认识配合物、超分子以及它们的结构、性质特点,这些都能促进学生进一步形成“结构决定性质”的观念,发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等方面的化学学科核心素养。本章内容也为第3章深入研究共价晶体、分子晶体、混合型晶体等的结构特点和性质奠定重要的理论基础。

二、《课程标准》要求

本章内容与《课程标准》“课程内容”中“选择性必修课程”的“模块2 物质结构与性质”的“主题2:微粒间的相互作用与物质的性质”和“主题3:研究物质结构的方法与价值”的部分主题内容直接对应,具体对应主题2的“微粒间的相互作用”“共价键的本质和特征”“分子的空间结构”“学生必做实验”,以及主题3的“物质结构的探索是无止境的”“研究物质结构的方法”“研究物质结构的价值”七个部分的内容。本章的具体内容要求和学业要求见表2-1。

表2-1 第2章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
微粒间的相互作用	1. 认识共价键的本质。结合常见共价分子的实例,认识物质的构成微粒、微粒间相互作用与物质性质的关系。	1. 能说出配位键和分子间作用力等的主要类型、特征和实质。

内容要求		学业要求
微粒间的相互作用	2. 知道配位键的特点,认识简单的配位化合物的成键特征,了解配位化合物的存在与应用。 3. 认识分子间存在相互作用,知道范德华力和氢键是两种常见的分子间作用力,了解分子内氢键和分子间氢键在自然界中的广泛存在及重要作用	2. 能根据共价分子的结构特点说明简单分子的某些性质;能运用配位键模型,解释配合物的某些典型性质;能说明分子间作用力(含氢键)对物质熔、沸点等性质的影响,能列举含有氢键的物质及其性质特点。 3. 举例说明物质结构研究的应用价值,如配合物在生物、化学等领域的广泛应用,氢键对于生命的重大意义
共价键的本质和特征	认识原子间通过原子轨道重叠形成共价键,了解共价键具有饱和性和方向性。知道根据原子轨道的重叠方式,共价键可分为 σ 键和 π 键等类型;知道共价键可分为极性和非极性共价键。共价键的键能、键长和键角可以用来描述键的强弱和分子的空间结构	1. 能说出共价键的主要类型、特征和实质。 2. 能利用电负性判断共价键的极性
分子的空间结构	1. 结合实例了解共价分子具有特定的空间结构,并可运用相关理论和模型进行解释和预测。知道分子的结构可以通过波谱技术进行测定。 2. 知道分子可以分为极性分子和非极性分子,知道分子极性与分子中键的极性、分子的空间结构密切相关。结合实例初步认识分子的手性对其性质的影响	1. 能根据给定的信息分析常见简单分子的空间结构,能利用相关理论解释简单的共价分子的空间结构。 2. 能根据分子结构特点和键的极性来判断分子的极性,并据此对分子的一些典型性质及其应用作出解释
学生必做实验	简单配合物的制备	1. 能说出配位键的特征和实质。 2. 能运用配位键模型,解释配合物的某些典型性质。 3. 举例说明物质结构研究的应用价值,如配合物在生物、化学等领域的广泛应用
物质结构的探索是无止境的	了解人类探索物质结构的过程,认同“物质结构的探索是无止境的”观点,了解从分子、超分子等不同尺度认识物质结构的意义	能举例说明人类对物质结构的认识是不断发展的,并简单说明促进这些发展的原因
研究物质结构的方法	认识物质的空间结构可以借助某些实验手段来测定,通过这些手段所获得的信息为建立物质结构模型或相关理论解释提供支撑。知道分子光谱是测定物质结构的基本方法和实验手段	能说明分子光谱在物质结构研究中的作用
研究物质结构的价值	初步认识物质的结构与性质之间的关系,知道物质结构的研究有助于发现具有预期性质的新物质,以及为设计与合成这些新物质提供理论基础。认识研究物质结构有助于了解材料的结构与性能的关系,对优化物质结构、改善材料性能具有重要意义。了解生命科学中许多重大问题的解决均需要物质结构理论与分析测试技术的支持	1. 能举例说明物质在分子、超分子等不同尺度上的结构特点对物质性质的影响,能举例说明结构研究对于发现、制备新物质的作用。 2. 能认识到化学已经发展成为实验和理论并重的学科,能欣赏物质结构的研究及其理论发展对化学学科发展的贡献

本章学习主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”和“科学探究与创新意识”等方面化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下:

- 能从原子轨道相互重叠的视角,认识共价键的本质、特征和类型。
- 能基于证据分析常见简单分子的空间结构,并运用相关理论解释和预测简单分子的空间结构。
- 能通过科学家建立和完善共价键理论的历史事实,了解科学原理发展的一般过程,感受科学家创

新求实的精神。

- 能根据共价键的极性和分子的空间结构来判断分子的极性,并据此对物质的一些物理性质及其应用进行解释。
- 能根据分子的结构特点,分析、比较物质的某些化学性质。
- 能从分子间相互作用存在强弱的视角,认识范德华力和氢键,能说明分子间作用力对物质熔、沸点等物理性质的影响,能列举含有氢键的物质及其性质特点,并说明氢键对于生命的重大意义。
- 能结合宏观现象,从微粒间相互作用的视角,认识配合物的组成和结构,能列举配合物在生物、化学等领域的广泛应用。
- 能从分子间相互作用、具备特定功能等视角,认识超分子,能举例说明物质在分子、超分子等不同尺度上的结构特点对物质性质的影响。

三、教材内容结构

本章内容包括共价分子的空间结构、分子结构与物质的性质、配合物和超分子等内容。教材编写的内容结构如图 2-1 所示。

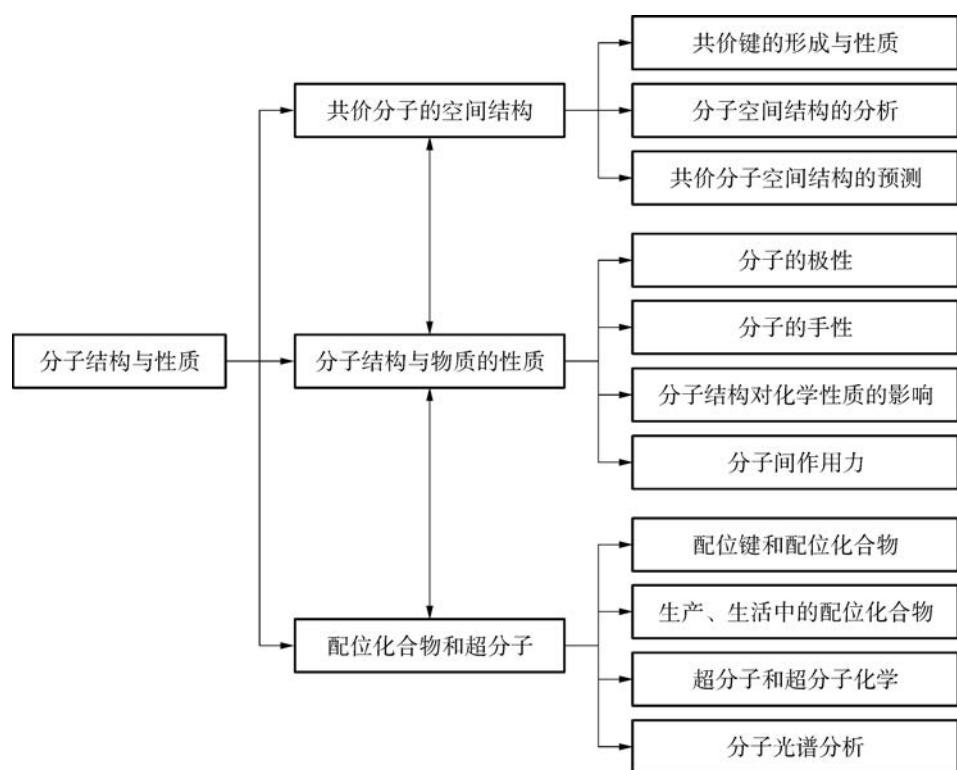


图 2-1 第 2 章内容结构

学生在必修课程的学习中已初步认识共价键的形成,知道分子存在一定的空间结构,在此基础上,本章将进一步介绍共价键和分子空间结构的相关知识,引导学生分析分子结构对物质性质的影响,认识配合物和超分子及其结构特点。

在共价分子的空间结构部分,教材系统介绍了共价键的本质、特征、类型和性质,进而描述简单分子

的空间结构,引导学生运用相关理论解释和预测简单共价分子的空间结构。在分子结构与物质的性质部分,教材通过实验探究引出分子的极性,探讨判断分子极性的方法,引导学生运用分子结构知识分析物质的性质,基于分子间存在相互作用认识范德华力和氢键的特点及其对物质性质的影响。在配合物和超分子部分,教材以实验探究引出问题,通过对实验现象的解释阐述配位键和配合物等内容,结合典型例子引导学生认识超分子的重要特征、体会分子光谱在物质结构研究中的重要作用。

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

本章的教学有三条主线,一是共价键和分子的空间结构,二是分子结构与物质的性质,三是配合物和超分子。本章内容理论性强且较抽象,教学中要基于学生已有的知识储备如共价键、原子轨道等,充分利用图片、动画、模型等可视化工具,以问题为导向,引导学生进行实践活动和理论分析,发展归纳与演绎、推理与建模的能力。

在“共价键”的教学中,可以氢分子的形成为例,复习必修课程中已学的共价键知识,设置问题引导学生从原子轨道重叠的视角认识共价键的本质,帮助学生建构共价键模型。基于共价键模型,以常见分子的形成为例,指导学生分别从未成对电子数、原子轨道伸展方向等不同角度认识共价键的特征。设计实践任务,指导学生利用原子轨道模型探究有效重叠的方式,认识共价键的类型;创设情境,引导学生从电负性角度分析共价键的极性,发展和完善共价键模型。键长和键能的教学,可从宏观反应事实出发,引导学生从微观视角认识反应热的本质,进而建构键能的概念;展示分子模型,引入键长的概念,并进一步分析键能、键长对共价键稳定性的影响。杂化轨道理论的教学,可设置驱动问题,引发学生思考,依据学生的认知规律,从分析简单个例出发,逐步引导学生自主分析其他案例,归纳总结,进而建构杂化轨道理论模型。价层电子对互斥理论的教学,可借助实物模型、动画模拟等教学手段将抽象问题具体化,帮助学生获得实际体验,引导学生分析价层电子对数与空间结构的内在关联,建构价层电子对互斥模型,并应用该模型预测简单分子的空间结构,促进学生认知的深化。

在“分子极性”的教学中,可通过实验探究,使学生感悟到分子中存在正、负电荷重心,进而建构分子极性的概念;然后进行分类举例分析,引导学生归纳总结并建立判断分子极性的认知模型。分子手性的教学,可先通过图片或模型展示、动画模拟等方式,使学生建立感性认识,再设计实践任务,通过实际体验促进学生更好地理解相关概念。分子间作用力的教学,可从生活实例出发,通过问题导引和素材分析,引导学生认识范德华力、分析相对分子质量变化和范德华力变化的关系、理解范德华力对物质性质的影响;指导学生基于已学的知识,预测同主族元素气态氢化物的沸点变化,示出“反常”案例,引发学生思考,从而认识到分子间作用力存在其他形式,引出氢键的概念,再引导学生深入分析“反例”,进而认识氢键的形成条件,建构氢键的认知模型。

在“配合物”的教学中,应充分发挥实验的功能,引导学生去分析宏观现象背后蕴藏的微粒间的相互作用,认识配位键、配合物,归纳配位键的形成条件;分析探究实验中的反应产物,认识配合物的组成、结构和典型性质;通过介绍有代表性的重要配合物,促使学生进一步感受配合物的存在,了解配合物在化学、生物等领域的广泛应用。超分子的教学,重点在于引导学生从分子间相互作用、具备特定功能等角度

理解超分子的概念,基于典型事例说明超分子的结构特点对物质性质的影响。分子光谱分析的教学,主要让学生认识到分子结构是可以测定的,并能举例说明分子光谱在物质结构研究中的作用。

二、课时建议

2.1 共价分子的空间结构	4 课时
2.2 分子结构与物质的性质	3 课时
2.3 配位化合物和超分子	2 课时
学生必做实验 简单配合物的制备	1 课时

2.1 共价分子的空间结构

教学目标

- 能从原子轨道重叠的视角认识共价键的形成、本质、特征和类型，学会基于模型、图像等方式表征简单共价分子中原子轨道的重叠方式，建构共价键模型。
- 能利用电负性判断共价键的极性，学会从定量角度研究共价键，认识键长、键能等键参数，形成利用键参数解释简单分子某些性质的一般思路。
- 能基于键角认识常见分子的空间结构，初步体会分子结构的多样性和复杂性，能运用杂化轨道理论解释典型共价分子的空间结构，能借助价层电子对互斥模型预测简单分子的空间结构，发展“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。
- 通过共价键理论模型的发展历程，体会不同理论模型的价值和局限，感受科学家创新求实的精神。

教材解析

一、教材设计思路

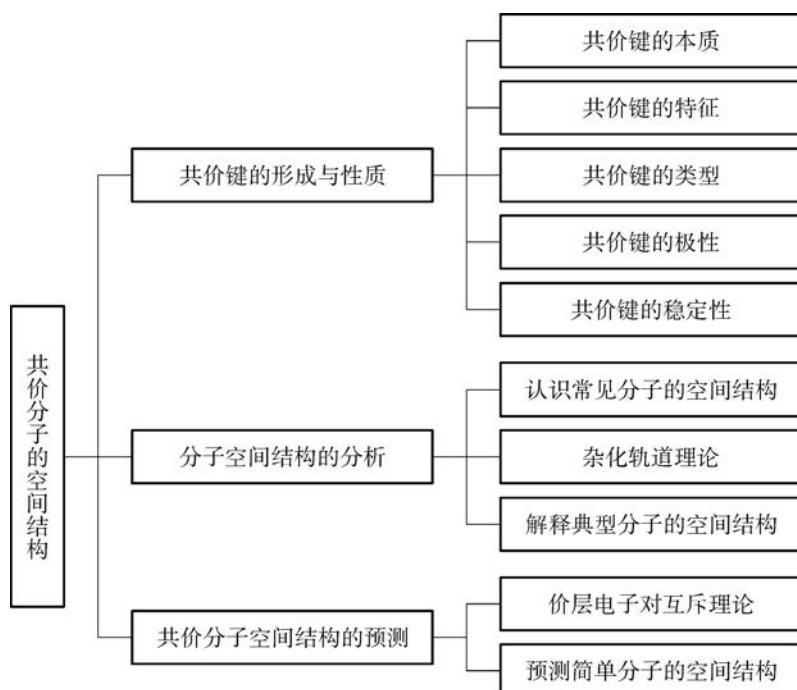
在第1章的学习中，学生建立了从原子轨道和电子云模型描述核外电子运动状态的新视角。本节内容以必修课程学过的常见共价分子为例，引导学生基于原子轨道认识共价键的本质、特征和类型。从事实证据出发，引导学生进一步认识分子是有空间结构的，学会运用杂化轨道理论解释这些简单分子的空间结构，并借助价层电子对互斥理论模型预测共价分子的空间结构。

第一部分，在必修课程知识的基础上，教材以氢分子为例，介绍其形成过程中体系能量的变化，引导学生从原子轨道重叠的视角来深入认识共价键的本质和特征。再以氮分子的形成为例，从原子轨道重叠方式的不同引出共价键的主要类型—— σ 键和 π 键，引导学生认识分子形成时原子之间的成键方式。教材从不同元素原子吸引电子能力不同的视角引出共价键的极性，进而通过分析成键原子电负性的差值来判断共价键极性的强弱。教材从共价键的视角分析化学反应的能量变化，引出描述共价键强弱的参数——键能和键长，进而探究键能、键长与共价键强度的关系。总体而言，教材通过设置合适的切入点，分步有序地阐明了共价键的形成、特征、类型和性质，有助于学生逐步建构共价键模型。

第二部分，教材通过键角引出常见分子的空间结构，然后通过“想一想”设置驱动问题，引入杂化轨道理论并介绍其基本要点。教材运用杂化轨道理论解释典型分子的空间结构时，按照由简单到复杂的顺序选取代表分子，从对甲烷分子空间结构的分析入手，再依次分析乙烯、乙炔和苯分子的空间结构。这种“单中心杂化→双中心杂化→多中心杂化”的分析思路，能更好地将教材逻辑转化为教学逻辑，促进学生认知的进阶式发展。教材在分析乙烯和苯分子空间结构时，基于成键类型解释了它们的某些性质，有助于学生形成“结构决定性质”的学科观念。

第三部分,教材直接指明“杂化轨道理论无法预测分子的空间结构”这一事实,引出价层电子对互斥理论,并介绍该理论的基本要点以及如何运用该理论预测 AB_n 分子的空间结构。教材按照孤电子对“从无到有”的顺序,分别选取甲烷和氨分子作为代表分子,详细介绍确定它们空间结构的过程,这种由简单到复杂的编写顺序符合学生认知的发展规律。从氨分子中价层电子对的空间结构到氨分子中键角变化的分析,有助于学生深化对价层电子对互斥理论的认识。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.1

共价分子的空间结构

在学习化学的过程中，我们先后认识了很多共价分子，即原子之间通过共价键而形成的分子，如 H_2 、 N_2 、 Cl_2 、 H_2O 、 NH_3 等。同种原子或电负性相近的原子之间通过共用一对或几对电子形成共价键。那么，为什么原子之间通过共用电子对就能形成稳定的分子？共价键的本质究竟是什么？共价键的哪些性质决定了分子的构成与空间结构？

共价键的形成与性质

1. 共价键的本质

让我们以氢分子的形成过程为例，来认识共价键的本质。理论计算表明，若两个氢原子 $1s$ 轨道上的单电子呈不同的自旋状态，当两个氢原子从无限远处逐渐相互接近时，它们的 $1s$ 轨道会发生重叠，其结果是使这对电子在两个原子核之间出现的概率增大，两个原子核与电子对之间的吸引也逐渐增大，从而使体系能量逐渐降低。能量随核间距的变化如图 2.1 所示。当两个氢原子的核间距为 74 pm 时，体系能量降到最低；若两个氢原子进一步接近，由于两个原子核之间的排斥作用逐渐增强，体系能量又开始上升。这就表明两个氢原子的核间距为 74 pm 时体系处于最稳定状态，形成了氢分子。我们把原子之间通过共用一对自旋状态不同的电子所形成的化学键称为共价键，而共价键的本质就是两个原子核与共用电子对的电性相互作用。

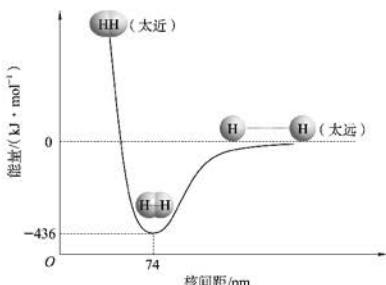


图 2.1 氢分子形成过程中体系能量变化

学习聚焦

- ✓ 认识共价键的形成和本质
- ✓ 知道共价键的类型和性质

- ✓ 了解共价分子具有一定空间结构

运用相关理论和模型

解释和预测分子的空间结构

知识回放

- 元素的电负性
- 共价键
- 原子轨道
- 多电子原子核外电子的排布

引导学生回顾必修课程学过的共价键知识，设置驱动性问题，指向本节核心内容。

以氢分子的形成过程为例，引导学生从原子轨道重叠的视角认识共价键的本质，这并非对“共用电子对”认识的简单否定，而是认识的发展和深化。

图 2.1 所示的氢分子形成过程中体系能量最低点对应的能量值和核间距值分别具有一定的物理意义，也为后续共价键的键能和键长的教学做好铺垫。



1. 在“引言”的教学中，应充分发挥驱动性问题的功能，不仅可用于激发学生的学习动机，还可作为本节核心教学内容展开的基本线索。
2. 在“共价键的形成与本质”的教学中，可以以氢分子的形成为例，先要求学生运用必修课程中已学的共价键知识说明其形成过程，然后引导学生从电子运动状态的角度思考形成过程中的状态变化、能量变化等问题，从而深入理解共价键的本质。这种分层推进的教学方式，有助于突破这个教学难点。
3. 在“氢分子形成过程”的教学中，可通过图像形式呈现含有自旋状态相同的电子的两个氢原子，相互接近过程中体系能量的变化情况，再通过对比分析，促使学生从电子运动状态的视角理解共价键的形成条件。

必修课程中已经初步认识了共价键具有空间指向,这里从原子轨道重叠的视角说明共价键方向性的形成原因,帮助学生实现认识的进阶。

图 2.2 形象地表明了形成 σ 键和 π 键时,原子轨道不同的重叠方式,有助于学生进一步理解“有效重叠”的内涵,进而认识不同类型的共价键。

2. 共价键的饱和性与方向性

每个原子能提供的未成对电子数是一定的,在形成共价键时,通常该原子的若干个未成对电子分别与其他原子相同数目的单电子,以自旋状态不同的方式配对成键,即每个原子可以形成共价键的数目是一定的,因此共价键具有饱和性。例如,氯原子的价层中只有一个未成对电子,只能形成一个共价键,如氯化氢分子中的 H—Cl 键、氯分子中的 Cl—Cl 键。氮原子有三个未成对电子,能形成三个共价键,如氨分子中的三个 N—H 键、氮分子中的 N=N 键等。第 2 周期元素的原子最多形成四个共价键就是共价键具有饱和性的典型例证。

共价键是否稳定,与原子轨道的重叠程度有关。只有当它们沿着原子轨道电子云密度最大的方向才能达到最大程度的有效重叠,形成稳定的共价键。原子中的 s 轨道呈球形对称分布,两个 s 轨道上的电子相互成键时轨道可沿任意方向发生最大程度的有效重叠,而 p、d、f 等轨道均有一定的空间伸展方向,这些轨道上的电子相互成键或与 s 轨道上的电子成键时,必须沿着合适的方向以达到最大程度的有效重叠,才可形成稳定的共价键,所以共价键具有方向性。

3. 共价键的类型

我们知道氮气的化学性质很不活泼,通常条件下不易发生化学反应,这与氮分子中两个氮原子的原子轨道重叠形成的共价键有关。氮原子的价电子排布式为 $2s^22p^3$ 。根据洪特规则可知,2p 轨道上的三个电子分别排布在 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道上,所以氮原子有三个未成对电子。若两个氮原子沿 x 轴相互接近时,它们各自的 p_x 轨道沿 x 轴方向以“头碰头”的方式相互重叠,那么两个氮原子的 p_y 和 p_z 轨道只能分别在垂直于 x 轴方向上以相互平行的“肩并肩”方式发生重叠(图 2.2)。



图 2.2 氮分子中原子轨道的重叠方式

原子轨道沿键轴(成键原子核间连线)方向以“头碰头”方式重叠而形成的共价键称为 σ 键。原子轨道沿键轴两侧以



1. 在“共价键饱和性”的教学中,可从未成对电子配对成键、价层原子轨道数目等不同视角,结合实例,引导学生理解归纳,得出“共价键具有饱和性”的结论。
2. 与共价键方向性、共价键类型有关的“原子轨道重叠”的教学,需要学生具备一定的空间想象力,可借助实物模型、动画模拟等手段将抽象的内容具体化、形象化,促使学生更好地体会原子轨道发生的有效重叠,从而建构微观模型。

“肩并肩”的方式重叠而形成的共价键称为 π 键。一般而言，对于确定的两个原子，成键时优先形成 σ 键。这是因为形成 π 键时原子轨道的重叠程度较小，不如形成 σ 键稳定。氮分子中含有一个 σ 键和两个 π 键（图2.3），这三个共价键使得两个氮原子结合紧密，因此氮气的化学性质很稳定。

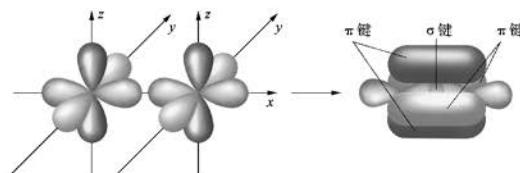


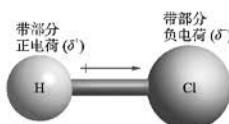
图2.3 氮分子中的共价键

书写表达

你能说出过氧根离子(O_2^{2-})中有哪些共价键吗？请参照图2.3用示意图描述过氧根离子中的共价键。

4. 共价键的极性

在氢分子、氯分子等双原子分子中，由于两个原子吸引电子的能力相同，共用电子对不偏向其中任何一个原子，这样的共价键叫做非极性共价键，简称非极性键。不同元素的原子以共价键相结合时，由于两个原子吸引电子的能力不同，共用电子对偏向吸引电子能力强的原子一方，这样的共价键叫做极性共价键，简称极性键，如H—Cl键、H—O键等。一般而言，我们可用成键原子的电负性差值粗略地判断键的极性强弱，成键原子的电负性差值越大，共价键的极性越强。键的极性是一向量，其方向由正电荷指向负电荷，常以符号“—”表示，如图2.4所示。

图2.4 氯化氢分子中的极性
共价键（键的极性方向以箭头指向表示）

化学史话

价键理论的发展

为解释共价分子的结构，美国科学家路易斯（G. N. Lewis, 1875—1946）于1916年提出了共价键理论。他认为分子中的原子之间可以通过共用电子对形成稳定的稀有气体元素原子的电子结构，即八隅体规则。他把原子之间通过共用电子对形成的化学键称为共价键。



- 关于“ σ 键和 π 键的强度”，教材中描述为“一般而言， π 键不如 σ 键稳定”，这是为了帮助学生理解“确定的两个原子形成共价单键时，一般为 σ 键”。需要指出的是，不能据此认为氮分子中 π 键的强度不如 σ 键的强度。
- 在“共价键极性”的教学中，可先复习必修课程中已学的共价键知识，让学生书写 H_2 、 HCl 的电子式，然后引导学生从共用电子对是否偏移的角度形成极性键和非极性键的概念，再从引起共用电子对发生偏移的原因（即电负性）的角度认识共价键极性的实质。

图2.3形象地展示两个氮原子沿x轴相互接近时，不同原子轨道分别以不同方式发生有效重叠形成一个 σ 键和两个 π 键的过程，有助于学生更好地认识氮分子中的共价键。

引导学生从电负性角度判断键的极性及极性强弱，进而从本质上认识极性形成的原因。

图2.4用符号简明地表示了键的极性方向，也为后续判断分子的极性做好铺垫。

“化学史话”：简述了共价键理论的发展历程，引导学生认识到解决问题是科学理论不断发展完善内驱力。

此处的键能实际是键的离解能，对于双原子分子而言，离解能就是键能；而对于由两种元素组成的多原子分子（如 NH_3 ）而言，可取键离解能的平均值作为键能。

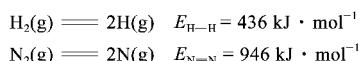
表 2.1 所示的键能数据是对大量分子进行统计得到的平均值。

路易斯的经典共价键理论初步解释了同种元素的原子或电负性相近的元素原子如何形成稳定分子，并说明了共价键与离子键的区别。但是，该经典共价键理论有其局限性：其一是它未能阐明共价键的本质和特性；其二是它不能解释很多化合物的中心原子的外围电子数超过 8 个却仍然稳定的事，如 PCl_5 、 SF_6 分子的中心原子外围电子数分别是 10 个、12 个。

为解决这些问题，德国科学家海特勒（W. H. Heitler，1904—1981）和伦敦（F. W. London，1900—1954）于 1927 年首次将量子力学理论应用到化学键与分子结构中，后经鲍林等人发展，建立了现代价键理论，简称为 VB 法。1932 年，美国科学家马利肯（R. S. Mulliken，1896—1986）和德国科学家洪特（F. Hund，1896—1997）提出了分子轨道理论，成功地解释了分子的磁性等问题。

5. 共价键的稳定性

我们知道化学反应中的能量变化与化学键的断裂和生成密切相关。相同条件下，不同化学反应的反应热不同，说明不同化学键的强度不同。人们常用键能来定量描述共价键的强度，把在 100 kPa、298.15 K 条件下，1 mol 气态 AB 分子分解成气态 A 原子和气态 B 原子所需要的能量称为 A—B 键的键能，用 $E_{\text{A}-\text{B}}$ 来表示。



一般而言，键能越大，断键时所需要的能量越大，键越牢固，由该键构成的分子越稳定。因为 $\text{N}=\text{N}$ 键的键能大于 $\text{H}-\text{H}$ 键的键能，所以氮气比氢气稳定，不易发生化学反应。部分共价键的键能如表 2.1 所示。

表 2.1 部分共价键的键能

共价键	键能 / (kJ · mol ⁻¹)	共价键	键能 / (kJ · mol ⁻¹)
H—H	436	H—Br	366
F—F	157	H—I	298
Cl—Cl	243	H—O	467
Br—Br	193	H—N	391
O=O	498	H—C	413



- 关于“化学史话”的内容，教师可简要介绍，不需要将其作为知识点详细讲解，可引导学生课后进行相关内容的拓展阅读，感悟科学家的创新思维和探求真理的科学精神。
- 键能的概念比较抽象，在教学中可从宏观反应事实出发，引导学生从微观视角进行分析，如“为什么 H_2 和 Cl_2 反应是放热的”“紫外光为什么会对人体造成伤害”等，让学生感受到共价键是有强度的，从而建构键能的概念。

(续表)

共价键	键能 / (kJ · mol⁻¹)	共价键	键能 / (kJ · mol⁻¹)
N≡N	946	C—C	347
H—F	568	C=C	615
H—Cl	431	C≡C	839



根据表 2.1 所列的键能数据, 试从键能的角度解释为什么 N₂、O₂、F₂ 分别与 H₂ 反应的能力是依次增强的。

共价键的稳定性还能用键长来描述。键长是指两个成键原子的核间距。例如, 氢分子中, 两个氢原子的核间距就是 H—H 键的键长, 如图 2.5 所示。一般而言, 键长越短, 键越强, 共价键越稳定。键长可以通过实验测量或理论计算得到, 是描述分子空间结构的参数之一。部分共价键的键长如表 2.2 所示。

表 2.2 部分共价键的键长

共价键	键长 / pm	共价键	键长 / pm
H—H	74	H—Br	142
Cl—Cl	198	H—I	162
Br—Br	228	H—N	101
O=O	121	H—C	109
N≡N	110	C—C	154
H—F	92	C=C	133
H—Cl	128	C≡C	120



图 2.1 中, 横坐标是两个氢原子的核间距, 纵坐标是两个氢原子体系的能量。你能否说明核间距为 74 pm 的两个氢原子与无限远的两个氢原子之间的能量之差是多少? 其物理意义是什么?

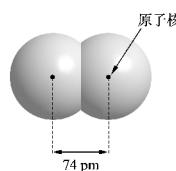


图 2.5 氢分子中 H—H 键的键长

“想一想”: 在认识了共价键的键能后, 引导学生从键能的角度解释已知的宏观反应事实, 进而实现认识的深化。

键长可以通过晶体 X 射线衍射或分子光谱等实验方法测定, 也可以通过量子力学的近似方法计算得到。

“想一想”: 引导学生从本质上认识图 2.1 所示的氢分子形成时的能量差值和核间距值所代表的物理意义。



- 在“键长”的教学中, 可先通过展示分子模型直接引入键长的概念, 进而阐明其物理意义, 然后引导学生从原子半径的视角认识键长的变化规律。
- 教学中要充分利用表 2.1 和表 2.2 提供的数据信息, 设置学习活动, 如“比较卤化氢分子中氢卤键的键能和键长的变化”“比较碳碳单键、碳碳双键和碳碳三键的键能和键长的变化”等, 引导学生探究键能与键长的变化规律和内在关系, 并与宏观反应事实相联系, 发展学生“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养。

分子空间结构的分析

自然界中形形色色的多原子分子都具有一定的空间结构,这是因为多原子分子中原子间所形成的共价键有一定空间指向。我们把多原子分子中两个共价键之间的夹角称为键角。键角是描述分子空间结构的重要参数。如图 2.6 所示:二氧化碳分子中两个 C=O 键的夹角为 180° ,说明它是一个直线形分子;水分子中两个 H—O 键的夹角为 104.5° ,说明它是一个角形(V 形)分子;氨分子中任意两个 N—H 键的夹角均为 $107^\circ18'$,说明它是一个三角锥形分子;甲烷分子中任意两个 C—H 键的夹角均为 $109^\circ28'$,说明它是一个正四面体形分子。

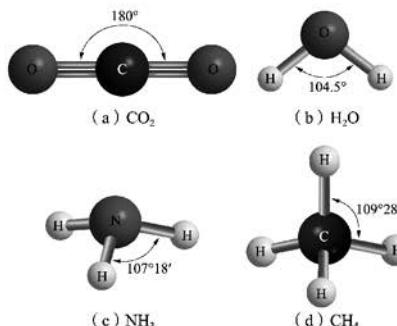


图 2.6 二氧化碳、水、氨、甲烷分子中的键角与分子的空间结构

键角是共价键具有一定空间指向的必然结果,它和键长是确定分子空间结构的重要参数,其数值可通过晶体 X 射线衍射实验测定。

“想一想”:从学生熟悉的碳原子的未成对电子数出发,对甲烷分子的形成和空间结构提出疑问,通过设置驱动性问题,引发学生思考,从而引出杂化轨道理论。

36



碳原子的价电子排布式为 $2s^22p^2$,根据洪特规则可知价层中只有 2 个未成对电子,但为什么碳原子能与 4 个氢原子形成甲烷分子?又为什么甲烷分子具有正四面体形的空间结构?

1931 年,美国化学家鲍林在价键理论的基础上提出了杂化轨道理论,较好地解释了甲烷等分子的空间结构。

我们先来了解一下杂化轨道理论的基本要点。



1. 在“键角”的教学中,可通过教材插图、实物模型、动画模拟等手段增强学生对键角的直观感受,进而从键角的视角认识不同分子的空间结构。此处,不要求对具体角度做出解释。
2. 在“想一想”的教学中,可先介绍已知事实引起学生认知冲突,然后设置驱动性问题,组织小组讨论,促进认识深化,最后结合史实引出杂化轨道理论。

杂化轨道理论指出，原子形成分子时，中心原子中类型不同、能量相近的几个原子轨道（如 ns 和 np 轨道）可以进行组合，重新形成数目相同、能量相等或相近的新原子轨道。原子轨道进行组合时，轨道中原来已经成对的电子可以被激发到空轨道上成为单电子。这个重新组合的过程叫做原子轨道的杂化，组合以后形成的新原子轨道称为杂化轨道。杂化轨道的能量和空间伸展方向都发生了变化，使相应的电子云分布更集中，成键时轨道的重叠程度更大，所以成键能力更强。例如，一个 ns 轨道和一个 np 轨道进行杂化，杂化前后轨道空间分布方向和分布情况的变化如图2.7所示。

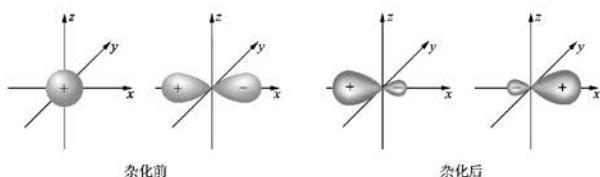


图 2.7 杂化前后轨道空间分布方向和分布情况

基于共价键的形成介绍杂化轨道理论，是对价键理论的发展和完善。杂化轨道理论能够比较合理地解释一些简单共价分子的空间结构。

化学史话

鲍林

美国化学家鲍林一生曾两次获得诺贝尔奖，分别是因在化学键方面的工作获1954年化学奖和因推动禁止核试验获1962年和平奖。

鲍林对化学最大的贡献是关于化学键本质的研究及其在物质结构方面的应用。他把量子力学应用于分子结构，把价键理论扩展到金属和金属间化合物，并发展了原子核结构和核裂变过程本质的理论。他的研究领域还涉及生物化学和医学，如研究了蛋白质的结构、麻醉作用的分子基础等。

鲍林在研究量子化学和其他化学理论时，创造性地提出了许多新的概念，如共价半径、金属半径、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大意义。



图 2.8 鲍林

“化学史话”：简要介绍了鲍林对物质结构研究领域做出的重要贡献，引导学生学会欣赏化学家对化学学科发展的巨大推动作用，激发并培养学生崇尚科学、追求创新的精神。



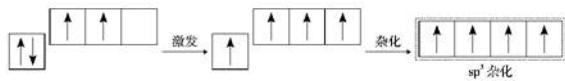
杂化轨道理论比较抽象，教学中应充分利用学生已有的原子结构、共价键等知识基础，提供相关素材，设置问题链，如“什么样的原子轨道会发生杂化”“原子轨道杂化后在数目、能量、空间伸展方向等方面是否发生变化”“原子轨道杂化的结果是什么”等，组织学生讨论，依据学生的认知规律，引导学生建构杂化轨道理论模型。

示范了如何运用杂化轨道理论解释甲烷分子的形成以及它的正四面体结构,回应了教材第36页“想一想”中的设问。

为方便观察轨道之间的空间关系,图2.9及本节后续示意轨道相互作用的插图均仅示意轨道的空间取向。

我们可以运用杂化轨道理论来解释甲烷分子的正四面体结构。

在形成甲烷分子的过程中,碳原子2s轨道上的一个电子受激发进入2p空轨道上,然后能量相近的一个2s轨道和三个2p轨道进行杂化,形成了四个能量相等的新轨道,称为sp³杂化轨道。



四个sp³杂化轨道在空间的伸展方向正好指向正四面体的四个顶点。四个sp³杂化轨道上各占有一个未成对电子,它们分别与四个氢原子的1s轨道发生“头碰头”的重叠,形成四个完全相同的σ键,如图2.9所示。四个C—H键相互间的夹角均为109°28' [见图2.6(d)],所以甲烷分子为正四面体形。

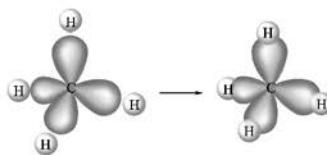


图2.9 甲烷分子的成键情况

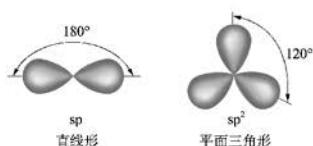
书写表达

已知三氯甲烷分子(CHCl₃)呈四面体形,参考甲烷分子的成键情况示意图,画出该分子的成键情况示意图。

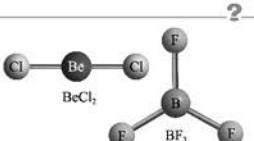
ns轨道与np轨道的杂化有多种情况。它们除了能形成sp³杂化轨道外,还可以是一个ns轨道和一个np轨道进行杂化,形成两个sp杂化轨道;又或者是一个ns轨道和两个np轨道进行杂化,形成三个sp²杂化轨道。与sp³杂化轨道不同的是,sp杂化轨道、sp²杂化轨道的空间分布分别呈直线形和平面三角形,如图2.10所示。



在“运用杂化轨道理论解释甲烷分子空间结构”的教学中,需要关注以下几个要点:①1个2s电子激发进入2p空轨道需要吸收能量,但在激发态时可形成更多的共价键,由此而放出的能量比激发时所需的能量多,因而使体系更趋于稳定;②激发态的3个2p轨道相互垂直,若直接成键,相应形成的共价键也应是相互垂直的,这与实验测定结果不符,因此科学家认为激发态的轨道需要杂化;③虽然“4个sp³杂化轨道相互间夹角均为109°28'”是理论计算所得,但教学时可以引导学生从电子云相互排斥从而彼此远离的角度去理解。

图 2.10 sp 、 sp^2 杂化轨道的空间分布示意图

气态 $BeCl_2$ 和 BF_3 的空间结构如图 2.11 所示。气态 $BeCl_2$ 呈直线形，Cl 位于 Be 的两侧，分子中键角为 180° ； BF_3 呈平面三角形，F 位于正三角形的三个顶点，B 位于分子中心，分子中键角均为 120° 。你能用杂化轨道理论解释这两个分子的空间结构吗？

图 2.11 气态 $BeCl_2$ 、 BF_3 的结构示意图

在学生初步理解 sp^3 杂化要点的基础上,引导学生结合图示理解 sp 杂化和 sp^2 杂化,进而运用该理论尝试解决“想一想”提出的问题。

我们知道 np 能级有三个原子轨道,若中心原子进行 sp 杂化或 sp^2 杂化,则还有未参与杂化的 p 轨道,这些 p 轨道可用于形成 π 键。

例如,在乙烯分子中,两个碳原子均采取 sp^2 杂化。如图 2.12 所示:每个碳原子各用一个 sp^2 杂化轨道重叠形成 C—C σ 键;每个碳原子的另两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成 C—H σ 键;每个碳原子余下的一个未参与杂化的垂直于键轴方向的 $2p$ 轨道,只能发生“肩并肩”重叠形成一个 π 键。由于 π 键不如 σ 键稳定,因此乙烯分子中 π 键容易断裂发生加成反应。

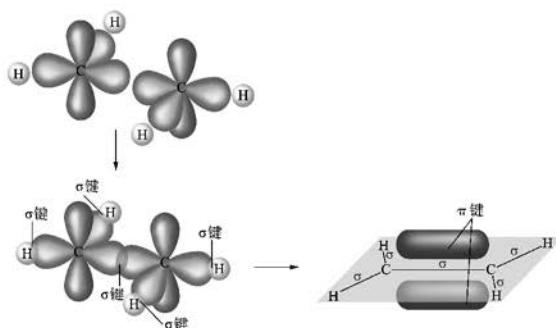


图 2.12 乙烯分子中的共价键

深入分析乙烯分子中碳碳双键的形成和特点,进而理解其性质表现,这也与必修教材“常见的有机化合物”章节、选择性必修教材《有机化学基础》中的相关内容密切联系。



1. 在“想一想”的教学中,可引导学生在认识 sp 型杂化的基础上,建立杂化轨道类型与分子空间结构的对应关系,然后根据提供的结构信息确定中心原子的杂化轨道类型,再参考甲烷的例子,结合图示解释气态 $BeCl_2$ 和 BF_3 的空间结构。
2. 从 BF_3 分子到乙烯分子,虽然中心原子的杂化轨道类型不变,但应注意到已从单中心杂化转变为双中心杂化,促使学生在符合认知规律的基础上实现认识的深化。

从甲烷分子的单中心杂化，到乙烯和乙炔分子的双中心杂化，再到苯分子的多中心杂化，这样的编排顺序符合学生认知的思维逻辑。

从乙烯、乙炔和苯分子空间结构的分析中，可以认识到杂化轨道只能用于形成 σ 键（或用于容纳孤电子对），而 π 键的形成则需要未杂化的原子轨道。

同理可知，乙炔分子中的两个碳原子均采取 sp 杂化。两个碳原子的 sp 杂化轨道相互重叠，形成一个 C—C σ 键，未参与杂化的四个 p 轨道分别在垂直于键轴的方向上形成两个 π 键，如图 2.13 所示。

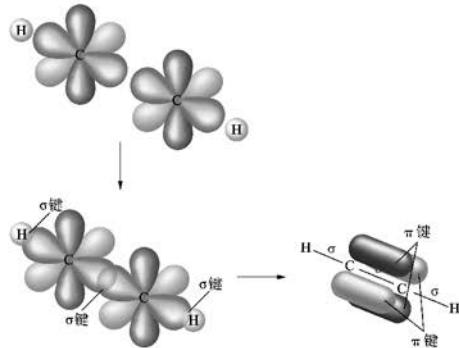


图 2.13 乙炔分子中的共价键

杂化轨道理论也很好地解释了苯分子的结构。

根据杂化轨道理论，苯分子中的六个碳原子均采取 sp^2 杂化（如 s 、 p_x 、 p_y 杂化），形成的三个 sp^2 杂化轨道在同一平面内（如 xy 平面）。每个碳原子的三个 sp^2 杂化轨道分别与相邻的两个碳原子的 sp^2 杂化轨道、一个氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成 σ 键，六个碳原子围成一个正六边形的碳环，而且碳、氢原子均处于同一平面内（如 xy 平面），如图 2.14（a）所示。与此同时，每个碳原子均有一个未参与杂化的 $2p$ 轨道（如 $2p_z$ ）垂直于碳环平面（如 xy 平面），如图 2.14（b）所示。这六个轨道相互平行，重叠形成六个碳原子参与、含有六个电子的 π 键，如图 2.14（c）所示。我们通常把这个多个原子参与形成的 π 键称为离域 π 键，又称为大 π 键。所以，苯分子呈平面正六边形结构，六个碳碳键的键长相同，键角均为 120° 。正是由于具有这种结构特征，苯分子表现出特殊的稳定性，难以像乙烯那样，与溴发生加成反应或被高锰酸钾的酸性溶液氧化。



- 对于乙炔分子空间结构的分析，由于是建立在已了解乙烯分子成键情况的基础上，因而可以先给出有关乙炔分子空间结构的信息，然后引导学生自主分析乙炔分子的成键情况，发展运用认知模型分析分子结构的能力。
- 在“运用杂化轨道理论解释苯分子空间结构”的教学中，可基于学生在必修课程中对苯的已有认识，引导学生从苯分子的空间结构出发推测其成键情况，进而实现对苯分子中离域 π 键的初步认识，再引导学生对苯和乙烯进行结构、性质等方面的比较，从而深化对离域 π 键的认识。

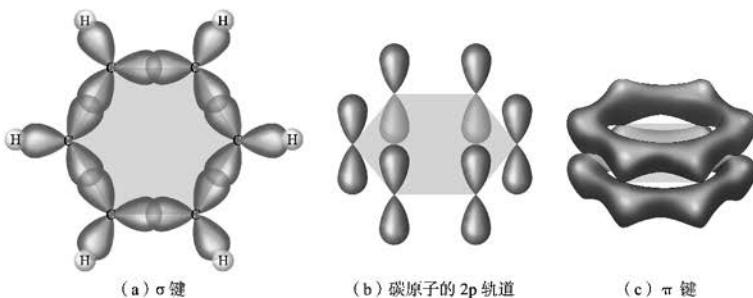


图 2.14 苯分子中的共价键

共价分子空间结构的预测

杂化轨道理论虽然能解释很多已知分子的空间结构，但是无法预测分子的空间结构。那么如何来预测分子的空间结构呢？我们可以借助价层电子对互斥理论来进行判断。

1940年，英国化学家西奇威克（N. V. Sidgwick, 1873—1952）和鲍威尔（H. M. Powell, 1906—1991）在总结大量已知分子结构的基础上，提出价层电子对互斥理论，简称VSEPR理论。该理论的基本观点是：分子的中心原子价层中的电子对（包括成键电子对^①和孤电子对），由于相互间排斥作用，而趋向于尽可能彼此远离，分子以此形成稳定的空间结构。

由于价层电子对之间要尽可能彼此远离，当价层电子对数分别为 2、3、4 时，价层电子对分别排列成直线形、平面三角形和正四面体形，如图 2.15 所示。

那么中心原子的价层电子对数如何来计算呢？我们以 AB_n 型分子（其中 A 为中央原子）为例来讨论。该分子中 A 的价层电子对数可通过下式确定：

$$AB_n \text{ 中 A 的价层电子对数} = n + \frac{\text{A 的价电子数} - n \text{ 个 B 的单电子总数}}{2}$$

↑ ↑

成键电子对数 (σ 键电子对数) 孤电子对数

① 分子中共价键的空间指向是由 σ 键决定的，因此此处成键电子对仅指 σ 键电子对。

价层电子对互斥理论主要适用于预测主族元素形成的简单共价分子的空间结构，不能判断过渡金属元素化合物的空间结构。

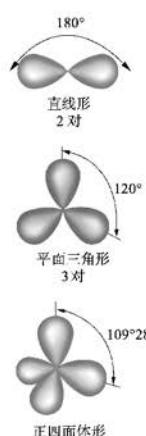


图 2.15 不同数目价层电子对的空间结构

π 键是在 σ 键的基础上形成的, π 键的形成不会显著改变共价分子的空间结构, 但会对键角、键长等产生影响, 因而价层电子对互斥理论中的成键电子对仅指 σ 键电子对。



1. 在“价层电子对互斥理论”的教学中,可借助“经摩擦后带电的气球相互排斥的实验现象”帮助学生充分认识“价层电子对相互排斥、尽量远离”的基本原则,建立价层电子对数与其空间结构的对应关系,从而建构价层电子对互斥模型。
2. 进行“如何计算 AB_n 型分子中 A 的价层电子对数”的教学时,可先引导学生理清如下要点: ① 由于中心原子 A 与每个 B 原子间有且仅有 1 个 σ 键,因而成键电子对数(σ 键电子对数)等于 B 原子个数(n); ② 孤电子对数应等于 A 原子的价电子数减去 A 原子用于成键的电子数(包括形成 σ 键和 π 键)后所得数值的一半,由于 A 原子提供电子是与各个 B 原子的单电子配对成键,因而 A 原子用于成键的电子数等于 n 个 B 原子的单电子总数。然后,可按照由简单到复杂的顺序进行举例,指导学生学会价层电子对数的计算。

从不含孤电子对的甲烷分子,到有孤电子对的氨分子,示范了如何运用价层电子对互斥理论预测简单共价分子的空间结构,这样的编排顺序符合学生认知发展规律。

介绍不同类型的价层电子对间排斥作用的差异,并说明有孤电子对时分子内键角的变化,从而深化对价层电子对互斥模型的认识。

根据中心原子的价层电子对数,可以很方便地确定价层电子对的空间结构,进而确定 AB_n 的空间结构。

若 AB_n 的中心原子的价层电子对全部是成键电子对,那么,分子的空间结构与价层电子对的空间结构一致。

以 CH_4 为例,其中心原子是 C,价层中有 4 个电子,而每个 H 各提供 1 个成键电子,则:

$$\text{CH}_4 \text{ 中 C 的价层电子对数} = 4 + \frac{4-4 \times 1}{2} = 4$$

4 对价层电子对的空间结构是正四面体形,由于它们都是成键电子对,所以 CH_4 的空间结构是正四面体形。

若 AB_n 的中心原子的价层电子对中有孤电子对,那么,分子的空间结构与价层电子对的空间结构不一致。

以 NH_3 为例,其中心原子是 N,价层有 5 个电子,而每个 H 各提供 1 个成键电子,则:

$$\text{NH}_3 \text{ 中 N 的价层电子对数} = 3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$$

4 对价层电子对的空间结构是四面体形,但其中有 1 对孤电子对,由于分子形状只与 1 个 N 和 3 个 H 有关,因此 NH_3 呈三角锥形。

由于孤电子对相比成键电子对更靠近中心原子的原子核,故价层电子对之间的排斥作用强弱顺序为:孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-成键电子对 > 成键电子对-成键电子对。 NH_3 中有 1 对孤电子对,它对成键电子对的排斥作用更大一些,所以 NH_3 中 N-H 键之间的键角只有 $107^\circ 18'$,如图 2.16 所示。

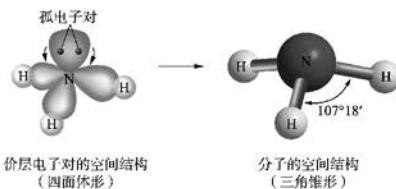


图 2.16 NH_3 中价层电子对的空间结构和分子的空间结构



在“预测氨分子空间结构”的教学中,可先通过公式计算出价层电子对数,并通过多媒体动画展示价层电子对的空间结构,然后将 4 对价层电子对分别替换为 3 个氢原子和 1 对孤电子对,再略去孤电子对,可得氨分子的空间结构,这样可以帮助学生直观、感性地认识从价层电子对空间结构到分子空间结构的变化,进而学会预测含孤电子对的共价分子空间结构。

书写表达

请你根据 VSEPR 理论, 画出 H₂O 的空间结构示意图, 比较 CH₄、NH₃ 和 H₂O 键角的大小并说明原因。

拓展视野

等电子体原理

1919年, 美国化学家朗缪尔(I. Langmuir, 1881—1957)提出等电子体原理, 该原理认为化学通式相同(如 AX_n)且价电子总数相等的分子或离子具有相同的结构特征, 这里的“结构特征”主要指化学键类型和空间结构。

利用等电子体原理可以判断一些简单分子或离子的空间结构。例如, CCl₄、SO₄²⁻、PO₄³⁻等具有 AX₄ 通式, 价电子总数都为 32, 它们互为等电子体, 中心原子均采取 sp³ 杂化, 都呈正四面体形。

等电子体原理在帮助人们寻找特殊用途的新材料方面, 起到了推动作用。

“拓展视野”: 介绍了等电子体原理及其应用, 拓展了价层电子对互斥理论的应用范围, 进而突显价层电子对互斥理论的实用价值。



学习指南

例题导引

- 问题: ● 请用所学的知识预测 SO₂ 的空间结构。
分析: ● 我们可以根据价层电子对互斥理论进行预测。中心原子 S 的价层中有 6 个电子。O 的最外层电子数为 6, 根据洪特规则, O 的单电子数为 2。SO₂ 的中心原子 S 的价层电子对数列式计算如下:
● 中心原子 S 的价层电子对数 = $2 + \frac{6-2\times2}{2} = 3$
● 所以, 中心原子 S 的价层电子对数为 3, 其中有 1 对孤电子对。
● 故 SO₂ 中价层电子对的空间结构为平面三角形, 但分子形状只与 1 个 S 和 2 个 O 有关, 因此 SO₂ 为角形分子。

43



- “书写表达”的教学, 是在“认识孤电子对对氨分子的空间结构以及键角的影响”的基础上进行的, 可按照已建立的认知模型进一步分析有多对孤电子对时, 分子空间结构以及键角的变化, 进而深化对价层电子对互斥模型的认识。
- 以气态 BeCl₂、BF₃、CH₄、NH₃、H₂O 等常见共价分子为例, 引导学生总结归纳 AB_n 型分子的价层电子对空间结构与其中心原子杂化轨道类型的关系, 促使学生更全面地认识与分子空间结构有关的理论模型。

2.2 分子结构与物质的性质

教学目标

1. 认识极性分子和非极性分子,能根据分子的空间结构和键的极性判断分子的极性,并据此对物质的一些典型性质及其应用做出解释。
2. 初步认识分子的手性,结合实例感悟手性分子在生命科学、药物不对称合成等领域的重大意义。
3. 能基于分子结构的特点对物质的某些化学性质做出解释,形成“结构决定性质”的学科观念。
4. 认识分子间存在相互作用,进而从作用强度的视角认识范德华力和氢键,能说明范德华力和氢键对物质性质如熔、沸点等的影响,基于实例感受氢键对于生命的重大意义。

教材解析

一、教材设计思路

在前一节的学习中,学生建构了共价键模型,运用了相关理论解释和预测简单共价分子的空间结构。本节内容主要围绕两条线索展开,其一是引导学生基于共价键和分子的空间结构认识分子的极性、手性等,进而对物质的某些性质做出解释;其二是引导学生认识分子之间存在相互作用以及作用的类型,进而说明它们对物质的某些物理性质的影响。

第一部分,教材通过实验探究引出分子的极性问题,结合具体实例介绍了极性分子和非极性分子。分类探究影响分子极性的因素,引导学生认识到双原子分子的极性与成键原子间键的极性一致,而多原子分子的极性则不仅与键的极性有关,还与分子的空间结构密切相关。结合实例,示范了如何去判断分子的极性,这有助于学生形成确定分子极性的认知模型。以溶解性为例,介绍了分子的极性对物质某些物理性质的影响,这有助于学生形成“结构决定性质”的学科观念。

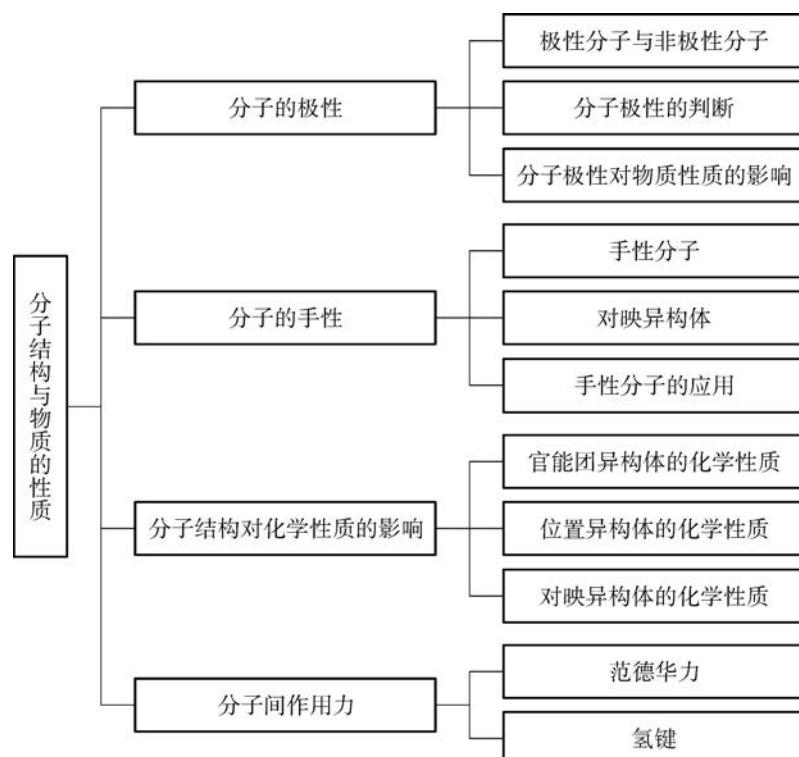
第二部分,教材基于分子空间结构的对称性引出分子的手性,结合图示简要介绍了手性分子、对映异构体和不对称碳原子等概念。结合实例介绍了手性分子在生命科学和生产手性药物方面的广泛应用,这符合《课程标准》中“结合实例初步认识分子的手性对其性质的影响”的相关要求。

第三部分,教材选择从组成相同而空间结构不同的分子的视角,探究分子结构对物质化学性质的影响。结合实例,分类比较了官能团异构体、位置异构体和对映异构体的化学性质的差异,引导学生认识到分子结构不仅会影响物质的物理性质,也会对物质的化学性质产生影响,从而深化对“结构决定性质”学科观念的认识。

第四部分,教材从生活实际出发,引导学生认识到分子之间存在相互作用,进而认识分子间作用力的本质、强度和类型。结合生活实例,介绍范德华力的特征,以及它对物质熔、沸点的影响,然后引导学生分析表2.4给出的“卤素单质的熔、沸点”信息,总结归纳影响范德华力大小的因素,进而形成“基于范德华

力比较物质熔、沸点”的认知模型。教材以水的沸点“异常”为例,引导学生认识到分子之间还有其他形式的作用力,并介绍了氢键的形成条件,以及氢键对熔、沸点等物理性质的影响,从而解释了水的沸点“异常”的现象。从“邻羟基苯甲醛的熔、沸点比对羟基苯甲醛的低”的事实,引出氢键不仅可以存在于分子之间,还可以存在于分子内部,这不仅丰富了学生对于氢键的认识,也进一步强化了学生对于“分子间氢键使物质熔、沸点升高”的认识。这些内容,都促使学生对于微粒之间的相互作用有了更为全面的了解。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.2 分子结构与物质的性质

直接阐明本节内容主要围绕两个方面展开,其一是基于共价键和分子的空间结构认识分子的极性、手性和化学性质;其二是认识分子之间存在相互作用,以及它们对物质某些物理性质的影响。

“实验探究”:直观呈现液流方向是否变化,进而引出对分子中正、负电荷重心是否重合的思考,为“分子极性”概念的引入做好铺垫。

通常,分子都具有一定的空间结构,这是由构成分子的共价键性质所决定。分子的空间结构又决定了分子的极性、对称性等很多性质,而且也会影响物质的化学性质。物质中存在着分子之间的相互作用,它们的性质、强弱与物质的各种物理性质密切相关。

分子的极性

实验探究



分子的极性



- 取一支50 mL滴定管,向管中注入20 mL蒸馏水,用滴定管夹固定。滴定管下方放置一小烧杯,如图2.17所示。打开滴定管活塞,让水流成细线状慢慢流下,将经毛皮摩擦过的橡胶棒靠近水流并缓缓向外移动。观察水流方向的变化。



图2.17 分子极性实验装置

- 用正己烷(或环己烷)替换蒸馏水后进行相同的操作,观察液体流动方向。

编号	现象记录	实验结论
1		
2		

我们知道,分子是电中性的,但分子都有一个正电荷重心和一个负电荷重心。如果分子的正、负电荷重心重合,分子内就不显正、负极,这种分子称为非极性分子;如果分子

学习聚焦

知道极性分子和非极性分子

理解分子的极性与分子中键的极性、分子的空间结构的关系

学会判断简单共价分子的极性,了解分子的极性对物质物理性质的影响

了解分子结构对物质化学性质的影响

知道范德华力和氢键

理解范德华力对物质熔、沸点的影响

了解分子间氢键和分子内氢键,理解它们对物质熔、沸点的影响

知识回放

- 极性键与非极性键
- 价层电子对互斥理论的基本要点
- 元素的电负性
- 共价键的键长
- 羧酸的酸性
- 分子的同分异构现象



在“分子极性”的教学中,可先从“实验探究”引入,然后引导学生以实验现象为切入口,从微观视角分析内在原因,再类比共价键的极性这一已有知识,认识到分子中的正、负电荷重心存在是否重合的问题,进而建构极性分子和非极性分子的概念。

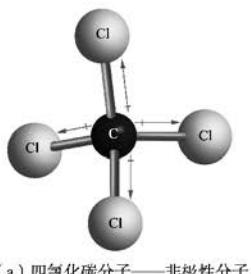
的正、负电荷重心不重合，分子内就存在正、负极，这种分子称为极性分子。通过实验，我们已经看到，用毛皮摩擦过的橡胶棒靠近水流时，它能使水流流动的方向发生偏转。又因为毛皮摩擦过的橡胶棒带负电，这就说明它和水流之间存在电性相互作用。由此可知，水分子内存在正、负极，是极性分子；正己烷分子内没有正、负极，是非极性分子。

双原子分子的极性与成键原子间的共价键极性是一致的。以极性键结合的异核双原子分子是极性分子，如氯化氢分子、一氧化碳分子、一氧化氮分子等。以非极性键结合的同核双原子分子是非极性分子，如氯分子、氮分子、氢分子等。

多原子分子的极性不仅与共价键的极性有关，还与分子的空间结构有关。如果形成分子的共价键都是非极性键，那么分子的正、负电荷重心是重合的，所以该分子是非极性分子。如果形成分子的共价键是极性键，那么分子是否有极性还与分子的空间结构有关。共价键的极性是有方向的，如果分子中所有共价键的极性能相互抵消，从而使分子的正、负电荷重心重合，那么该分子是非极性分子。例如，二氧化碳分子呈直线形，两个 C=O 键的极性正好相互抵消，所以它是非极性分子。如果分子中所有共价键的极性不能相互抵消，分子就会出现正、负极，那么该分子是极性分子。例如，水分子呈角形，两个 H—O 键的极性不能相互抵消，所以它是极性分子。

通常，分子的极性是通过分子中各共价键极性的向量和是否为零来判断的。

例如，通过分子空间结构的预测得知：四氯化碳分子呈正四面体形，四个 C—Cl 键的极性的向量和为零[图 2.18 (a)]，所以四氯化碳分子是非极性分子；氨分子呈三角锥形，三个 N—H 键的极性的向量和显然不为零[图 2.18 (b)]，所以氨分子是极性分子。



(a) 四氯化碳分子——非极性分子



(b) 氨分子——极性分子

图 2.18 四氯化碳分子和氨分子极性的判断

从双原子分子到多原子分子，按照由简单到复杂的顺序选择代表物探究分子的极性，符合学生认知发展规律。

严格来说，氨分子中极性的向量和还应包括孤电子对的极性的向量，孤电子对的极性的向量方向是中心原子指向孤电子对。一般而言，各键的极性的向量和很难恰好与孤电子对的极性的向量相互抵消，因此这里简化为仅通过各键的极性的向量和是否为零来进行判断。



2

根据相关理论判断 CS₂、H₂S、NF₃、SiF₄等分子的空间结构，并指出哪些是极性分子，哪些是非极性分子。

**贴士**

- 对于双原子分子的极性的判断，可引导学生从概念入手，讨论分析 H₂、Cl₂、HCl 等分子的极性，初步学会如何判断分子的正、负电荷重心是否重合，进而总结出双原子分子的极性与键的极性的关系。
- 对于多原子分子的极性的判断，可先通过对已知空间结构分子的分类举例分析，引导学生认识到多原子分子的极性与共价键的极性、分子的空间结构均有关系，并初步形成判断分子中正、负电荷重心是否重合的方法，然后对未知结构的分子按照由简单到复杂的顺序进行举例，运用价层电子对互斥理论预测分子的空间结构，再类比物理学中的“力的矢量合成”，结合图示分析，判断分子中各键的极性的向量和是否为零，进而建立判断分子是否有极性的认知模型。

认识分子的极性对物质性质的影响,介绍“相似相溶”经验规则,建立溶质、溶剂分子的极性与溶解性的联系,发展“结构决定性质”的观念。

图 2.19 中的左图表示两个实际存在的手性分子,两者互为对映体的关系;右图表示另一个实际存在的手性分子和它的镜像。

有机分子的手性,除了由不对称碳原子引起外,还可能是像不对称的丙二烯型分子那样因不具有对称中心和对称面而引起的。而某些有机分子虽含有不对称碳原子,但分子是没有手性的。

分子的极性对物质的熔、沸点和溶解性等物理性质有显著的影响。一般而言,由极性分子构成的物质易溶于极性溶剂中,由非极性分子构成的物质易溶于非极性溶剂中,这就是“相似相溶”经验规则。例如,氯化氢、氨等极性物质极易溶于极性溶剂水,而碘、溴等非极性物质易溶于非极性溶剂四氯化碳。

分子的手性

日常生活中我们经常会遇见物体具有一定的对称性,在分子微观结构的学习中我们观察到许多分子的空间结构也有一定的对称性。分子的对称性不仅会影响分子的极性,还会影响分子的化学性质。

分子的手性与其对称性密切相关。如图 2.19 所示的两个分子如同人的左、右手一样互为实物与镜像关系,彼此不能重合。人们将一种物质不能与其镜像重合的特征称为手性。具有手性的分子称为手性分子。这种互为实物与镜像,又不能重合的分子互称为对映异构体,简称对映体。

资料库

分子的极性与偶极矩

分子极性的强弱,可用偶极矩来量度。偶极矩(μ)是电荷量(Q)与正、负电荷重心间的距离(r)的乘积,单位为库·米($C \cdot m$)。由于偶极矩数值通常较小,所以更常用的单位是德拜(D), $1D = 3.336 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。偶极矩是一个向量,习惯上规定偶极矩的方向是由正电荷重心指向负电荷重心。



图 2.19 互为对映异构体的分子

当四个不同的原子或基团连接在碳原子上时,该碳原子称为不对称碳原子。对于大多数有机分子而言,分子的手性主要是由分子中的不对称碳原子引起的。

手性分子在生命科学和生产手性药物方面有广泛的应用。在 20 世纪 60 年代,镇静药沙利度胺(又名“反应停”)是以一对对映体的混合物来缓解妊娠反应的药物。后来发现,在欧洲服用过此药的孕妇中有不少产下畸形儿,成为震惊国际医药界的悲惨事件。随后的研究表明,沙利度胺的一对对映体中只有一个具有缓解妊娠反应的作用,而另一个则有强致畸作用。人们从该事件中吸取了教训,不仅研究出了用于分离对映体的多种方法,而且开始关注药物的不对称合成。

47



- 在“分子的极性”的教学中,可联系已学物质的溶解性,或创设真实情境,如衣服上的油渍难以用水直接去除,引导学生从微观结构视角认识物质的宏观性质,进而发展“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养。
- 在“分子的手性”的教学中,可先结合具体实例通过模型展示、动画模拟等方式,引导学生从三维空间的视角理解实物与镜像的关系,建立有关手性和手性分子的感性认识,然后设置实践任务,指导学生通过模型的搭建和分析实现相关认识的深化。
- 对于手性分子的应用,教学中除利用教材提供的沙利度胺的素材外,还可以通过查询相关资料列举更多的实例,让学生充分感受手性分子在生命科学、药物化学等领域的广泛应用和研究价值。

分子结构对化学性质的影响

分子的空间结构会对物质的化学性质产生重要影响。

组成相同、空间结构不同的分子，常常表现出不同的化学性质。例如，乙醇（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ）和二甲醚（ CH_3OCH_3 ）的分子式都为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，互为同分异构体。乙醇分子中含有羟基（—OH），能与活泼金属和羧酸等发生反应，但二甲醚不具有这些化学性质。2-氯丁酸（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$ ）和3-氯丁酸（ $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$ ）也互为同分异构体，它们在水溶液中都可以电离产生氢离子而显酸性，但前者的酸性强于后者。这是因为氯原子吸引电子的能力较强，会影响羧基中O—H键的极性，而且氯原子离羧基越近，这种影响越大，从而导致2-氯丁酸羧基中的O—H键更容易断裂。在一定条件下，有些互为对映体的手性分子也会有明显不同的化学性质。例如，某种手性分子具有很强的杀菌作用，而它的对映体却完全没有这种效果。通常，人们会利用互为对映体的手性分子在特定条件下的化学性质差异，将两者进行分离。

结合实例，分别探讨了官能团异构体、位置异构体和对映异构体等不同类型互为同分异构体的分子化学性质的差异，引导学生认识分子结构对物质化学性质的重要影响。

资料库

表2.3 两种羧酸的电离平衡常数（25℃）

羧酸	电离平衡常数
2-氯丁酸	1.38×10^{-3}
3-氯丁酸	8.91×10^{-5}

分子间作用力

在日常生活中，许多气体分子在降温、加压时会凝聚成相应的液体或固体，这表明分子之间存在着相互作用力，人们将这种作用力称为分子间作用力。分子间作用力本质上是一种静电相互作用，但强度比化学键弱得多，是一种较弱的相互作用。范德华力和氢键是两种最常见的分子间作用力。

1. 范德华力

范德华力普遍存在于固体、液体和气体分子之间，由于相互作用的成因不同，范德华力包括多种类型的相互作用力。范德华力本质上也是电性相互作用，没有饱和性和方向性，但这种作用力随分子间距离增加而快速减弱，只有在分子相当接近时才起作用。范德华力很弱，通常比化学键的键能小1~2个数量级，因此克服分子间范德华力所需的能量要比断裂分子内化学键所需的能量少很多。例如，干冰吸收能量升华时，仅仅是 CO_2 间的范德华力改变了，其分子内的 C=O 键没有变化，所以需要的能量较少。

创设真实情境，引导学生分析外界条件在气体状态变化中的作用，进而感悟分子间作用力的存在。



- 在分析氯原子所处位置不同对氯丁酸酸性的影响时，可从“其他卤素原子替换氯原子”“改变氯原子个数”等角度做合理的延伸，从而深化对“取代原子的吸电子效应影响羧酸酸性”的认识。
- 在“范德华力”的教学中，可以以极性分子为例，引导学生通过分析不同分子间正、负电荷端的相互作用，认识到范德华力是一种存在于分子之间的电性相互作用，进而认识其特征。再以干冰升华为二氧化碳气体为例，通过分析宏观状态变化时伴随的微观结构变化，认识到范德华力的作用强度比化学键的键能弱得多，从而深化对范德华力的认识。

拓展视野

三种不同类型的范德华力

范德华力本质上是电性相互作用，但由于形成的偶极不同，所以范德华力包括取向力、诱导力和色散力等三种类型。

1. 取向力

极性分子的正、负电荷重心不重合，始终存在着一个正极和一个负极，这种固有的偶极称为永久偶极。当两个极性分子靠近时，同极相斥，异极相吸，产生相对转动，极性分子按一定方向排列，这种极性分子间由于永久偶极的作用而产生的力称为取向力，如图 2.20 所示。取向力只存在于极性分子之间。

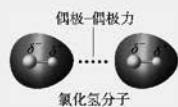


图 2.20 取向力

2. 诱导力

当极性分子接近非极性分子时，极性分子的偶极电场使非极性分子发生极化，从而产生正、负电荷重心不重合，这种由于外电场作用而产生的偶极叫做诱导偶极。分子间由于诱导偶极的作用而产生的力称为诱导力，如图 2.21 所示。诱导力存在于极性分子与极性分子、极性分子与非极性分子之间。

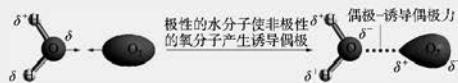


图 2.21 诱导力

3. 色散力

由于每个分子中电子的不断运动和原子核的不断振动，某一瞬间正、负电荷重心不重合而产生的偶极称为瞬时偶极。分子间由于瞬时偶极的作用而产生的力称为色散力，如图 2.22 所示。色散力不仅存在于非极性分子之间，也存在于极性分子之间、极性分子与非极性分子之间。

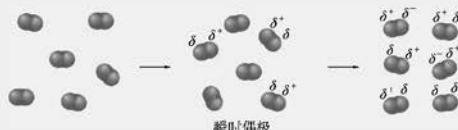


图 2.22 色散力

实验表明，在绝大多数分子之间存在的范德华力都是以色散力为主的。只有极少数极性特别强的共价分子间才可能以取向力为主。例如， H_2O 、 NH_3 等少数分子间的取向力超过色散力，其他像 HCl 、 HBr 、 CO 等分子间的作用力都是以色散力为主。



在“拓展视野”的教学中，可设置若干问题，如“取向力是如何形成的”“诱导力存在于哪种类型的分子之间”“大多数分子之间存在的范德华力以哪种类型为主”等，以问题为导向，组织学生阅读该内容，引导学生初步认识范德华力的成因、类型等。

范德华力的大小主要影响物质的熔、沸点等物理性质。范德华力越强，物质的熔、沸点越高。表2.4列出了卤素单质的熔、沸点数据，你能总结出它们熔、沸点的变化有什么规律吗？又如何解释这一规律呢？

表2.4 卤素单质的熔、沸点

卤素单质	熔点/℃	沸点/℃
F ₂	-219.6	-188.1
Cl ₂	-101.5	-34.0
Br ₂	-7.2	58.8
I ₂	113.6	185.2

影响范德华力强弱的因素很多。由表2.4可看出，对于组成和结构相似的物质，随着相对分子质量的增大，范德华力逐渐增强，它们的熔、沸点依次升高。

拓展视野

范德华力和壁虎的脚

壁虎能在光滑的墙壁上行走自如，还能倒挂在天花板上爬行，你对此感到惊讶吗？答案就在于范德华力。壁虎的脚底部长着数百万根极细的刚毛，而每根刚毛末端又有很多根更细的分支。这种精细结构使得刚毛与物体表面分子间的距离非常近，从而产生范德华力。壁虎的每根刚毛和墙壁表面之间的范德华力之和足够强大，能够支撑最高约120 kg的重量。

科学家从壁虎身上得到启发，发明了可重复使用胶带。

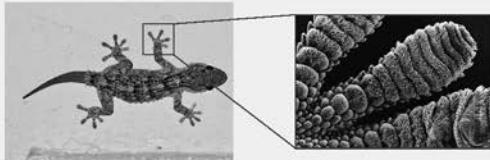


图2.23 壁虎脚上数百万根极细的刚毛

引导学生根据表2.4提供的信息，总结卤素单质熔、沸点的递变规律，进而运用范德华力进行解释，体会其应用价值。

“拓展视野”：通过实例引导学生体会范德华力在生活中的广泛应用，感悟科学家善于发现、勇于创新的科学精神。



在“范德华力对物质性质的影响”的教学中，可先引导学生根据教材表2.4提供的数据总结卤素单质熔、沸点的变化规律，再组织学生以小组合作学习的形式，并结合教材第49页“拓展视野”的知识，探寻影响范德华力大小的因素，归纳得出相对分子质量与范德华力的关系，进而深刻理解范德华力对物质熔、沸点的影响。

2. 氢键



从学生熟悉的“水结成冰体积变大”“水的沸点异常高”等生活实例出发，设置驱动性问题，为氢键概念的引出做好铺垫，引导学生认识建立概念模型的一般思路。

联系学生已有的电负性、原子半径等知识，介绍氢键的形成条件、本质以及它对物质性质的影响，回答了“想一想”的部分设问。

通常，物质从液态变为固态时，体积是变小的，但水结成冰后体积却变大，这是为什么呢？

H_2O 、 H_2S 同属于氧族元素的氢化物，从相对分子质量对范德华力和物质熔、沸点的影响的角度分析，应该是 H_2O 的沸点低于 H_2S 。然而，事实却相反， H_2O 的沸点高于 H_2S ，常温、常压下， H_2O 是液体， H_2S 却是气体，这又是为什么呢？

这些问题的存在促使人们思考，除了范德华力外，水分子之间是否还存在其他作用力，从而使水分子之间的相互作用变得更强。研究证实，水分子之间确实存在其他作用力，该作用力就是氢键。

氢原子在与电负性很强、半径很小的X原子形成共价键时，由于X原子对电子有强烈的吸引作用，因此氢原子核部分“裸露”在分子表面。这些裸露在分子表面的正电荷就会去吸引另一个分子中电负性很强的Y原子，并产生静电作用，这种相互作用就称为氢键，通常用 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 表示。其中X、Y原子一般为电负性很强而原子半径较小的非金属元素原子，如N、O、F等，X和Y可以是同种原子也可以是不同种原子，如图2.24所示。氢键的键长一般是指从X原子到Y原子间的距离。氢键的存在，增强了水分子之间的作用力，使水的熔、沸点较高。

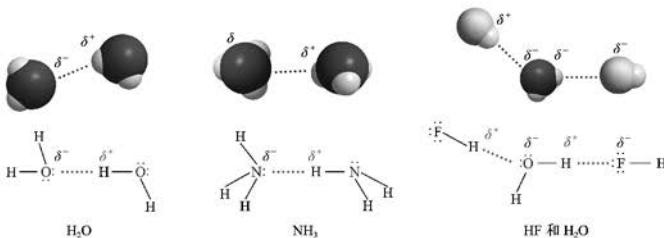


图2.24 分子之间形成的氢键示例



1. 在“想一想”的教学中，可先提出问题，引导学生基于范德华力模型判断氧族元素气态氢化物的沸点的变化规律，然后给出氧族元素气态氢化物的沸点数据，形成认知冲突，激发学生的求知欲，进而引导学生思考“反常”现象的可能原因。
2. 在引入氢键后，可以以水分子间氢键的形成为例，引导学生思考讨论“什么类型的原子之间能够形成氢键”，进而从元素的电负性和原子半径的视角来认识氢键的形成条件及本质。

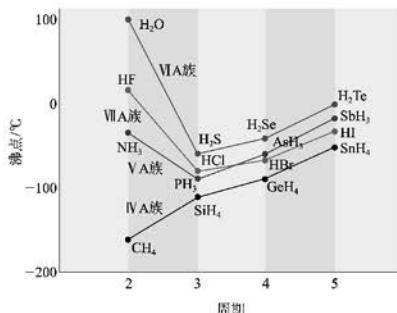


图 2.25 IV A 至 VII A 族部分元素气态氢化物的沸点

氢键是一种比范德华力更强的分子间作用力，但远比化学键弱。当分子间存在氢键时，物质的熔、沸点升高。图 2.25 列出了 IV A 至 VII A 族，即第 14 至 17 族部分元素气态氢化物的沸点。从图中可以看到，氨、水和氟化氢分别是同族气态氢化物中沸点较高的物质。另外，氢键还会影响物质的溶解性等性质，如乙醇、乙酸和水能以任意比例互溶。

图 2.25 所列的 IV A 族部分元素气态氢化物的沸点变化，表明甲烷分子间不存在氢键，进而强化学生对氢键形成条件的认识。该图还表明 NH_3 的沸点低于 SbH_3 的沸点，这与教材中“沸点较高”的表述相匹配。

想一想

甲醚 (CH_3OCH_3) 和乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 互为同分异构体，试比较两者沸点的高低，并说明理由。

拓展视野

水的表面张力与氢键

在水面下，每个水分子在各个方向上都被相邻的分子所吸引。然而，表面上的每一个水分子都只受到表面及以下各个方向上相邻分子的吸引，如图 2.26 所示。该作用的净效应是将分子从表面拉入水中。这种倾向导致水面被拉紧，像一张弹性薄膜。这种由分子间作用力产生的液体性质称为表面张力。

由具有较强分子间作用力的分子构成的液体具有很大的表面张力。水分子之间有广泛的氢键，因此水具有很大的表面张力。这也解释了许多日常现象，如图 2.27 所示，回形针可以浮在水面上，叶子上的水珠呈现椭圆或近似球体，水虫可以在水面滑行。



图 2.26 作用于水表面分子的吸引力会导致表面张力

“拓展视野”：水的高表面张力可用来解释日常生活中很多与水有关的现象，而水分子之间的氢键是导致水具有高表面张力的直接原因。这样的编排方式紧密联系生活实际，有助于提高学生的学习兴趣。



1. 在分析氢键作用的强度时，可提供有关氢键、范德华力和化学键等的强度数据，引导学生通过比较，认识到：氢键强于范德华力，但弱于化学键，是一种特殊的分子间作用力。
2. 在“氢键对物质性质的影响”的教学中，除了探讨熔、沸点和溶解性外，还可以介绍氢键对水的表面张力的影响，以及对黏度的影响如甘油、硫酸等多羟基化合物通常为黏稠状液体，从而让学生体会到氢键对物质性质的影响是多方面的。



图 2.27 与水的表面张力相关的日常现象

通过介绍让学生具体了解分子间氢键和分子内氢键的存在以及它们对物质熔、沸点的影响。

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低，这是为什么呢？

实验证实，氢键不仅存在于分子之间，也可以存在于分子内。邻羟基苯甲醛分子的羟基与醛基之间存在分子内氢键（图 2.28），而对羟基苯甲醛存在分子间氢键，增强了分子间的相互作用，所以，对羟基苯甲醛的熔、沸点分别高于邻羟基苯甲醛的熔、沸点。

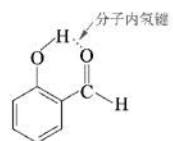


图 2.28 邻羟基苯甲醛分子内的氢键

“想一想”：列举对硝基苯酚和邻硝基苯酚的熔、沸点和在水中的溶解度数据，引导学生通过对相关数据的分析判断何种物质形成了分子内氢键，进而实现认识的深化。



氢键会对物质的物理性质产生显著影响。表 2.5 列出了两种物质的部分物理性质。请根据表中数据，试判断哪一种物质能形成分子内氢键。

表 2.5 对硝基苯酚、邻硝基苯酚部分物理性质

物质	结构简式	溶解度(25℃)/[g·(100 g H ₂ O) ⁻¹]	熔点/℃	沸点/℃
对硝基苯酚		1.7	114	279
邻硝基苯酚		0.2	45	214

53



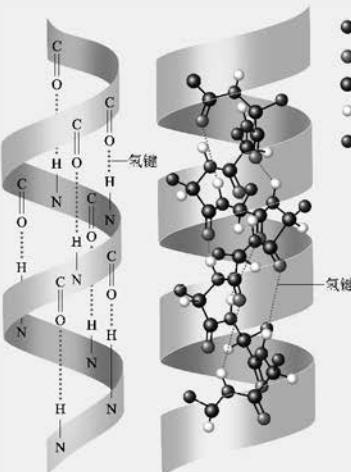
在“分子间氢键和分子内氢键”的教学中，可以先给出邻羟基苯甲醛和对羟基苯甲醛的熔、沸点数据，然后提出问题，引导学生探究两者熔、沸点差异的原因，再画出氢键的示意图，促使学生认识到分子间氢键和分子内氢键的存在，进而认识到邻羟基苯甲醛由于形成分子内氢键而导致分子间氢键减少，因而熔、沸点相对较低。

拓展视野

生物大分子中的氢键

生命体中许多大分子内也存在氢键。氢键对维持生物大分子的空间结构和生理活性具有重要意义。例如，蛋白质的 α -螺旋是因分子内氢键而形成的，如图2.29所示。

DNA分子有两条长链，链内原子间以共价键结合，其双螺旋结构则是由两条长链上的碱基通过氢键配对形成，这构成了遗传机制的化学基础。DNA双螺旋结构的发现，开启了分子生物学时代，使遗传学研究深入到了分子层次，生命的奥秘在分子层次得到了清晰的阐明。

图2.29 蛋白质 α -螺旋中的分子内氢键

“拓展视野”：介绍了蛋白质 α -螺旋、DNA双螺旋等结构中的氢键，将氢键与生命科学知识紧密相连，充分体现了氢键的广泛存在和对生命的重大意义。

学习指南

例题导引

- 问题：
- Ge（锗）是典型的半导体元素，在电子、材料等领域应用广泛。
 - 回答下列有关锗卤化物的问题。
 - （1）判断 GeCl_4 的空间结构和分子的极性。
 - （2）比较下列锗卤化物的熔、沸点，分析其变化规律及原因。

物质	GeCl_4	GeBr_4	GeI_4
熔点 /℃	-49.5	26	146
沸点 /℃	83.1	186	约 400



在“拓展视野”的教学中，可设置若干问题，如“哪些生物大分子中存在氢键”“找出蛋白质 α -螺旋中不同原子形成的不同氢键”等，以问题为导向，组织学生阅读该内容，引导学生深化对氢键的认识，感受氢键与生命物质的关系。

2.3 配位化合物和超分子

教学目标

1. 能基于实例,知道配位键的特点,认识简单配合物的成键特征、组成和结构,能列举配合物在工业生产、生命科学、药物科学等领域的广泛应用。
2. 认识超分子,能举例说明物质在超分子尺度上的结构特点对物质性质的影响,感悟超分子化学在材料科学、生命科学等领域发挥的重要作用。
3. 知道分子光谱是测定分子结构的基本方法,能说明分子光谱在物质结构研究中的应用。

教材解析

一、教材设计思路

在第1节的学习中,学生建立了共价键模型,而在第2节的学习中,学生又认识了分子间存在的相互作用及其类型,这些都为本节核心内容的展开奠定了理论基础。本节沿着“微粒间可通过进一步相互作用形成更为复杂的分子间化合物”这一线索,主要介绍了配合物、超分子等内容,《课程标准》对该部分内容的要求不高。

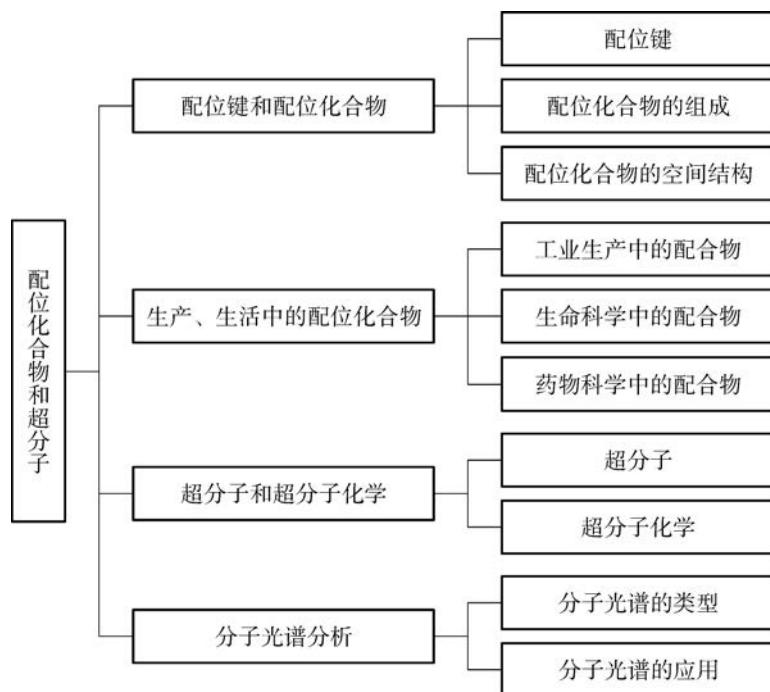
第一部分,教材通过分析 NH_4^+ 的形成,引导学生认识配位键及其实质,这也为后续认识配合物奠定基础。设置实验探究任务,以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 等为例,介绍了配合物的概念、成键特征和组成,引导学生认识简单的配合物。结合实例,介绍配合物内界的空间结构,以及由于配体空间排布形式不同而引起的异构现象,这些在本质上与其所含的配位键密切相关。

第二部分,教材结合实例,列举了配合物在工业生产、生命科学和药物科学等领域的广泛应用,引导学生认识配合物在生产、生活和科研等领域发挥的重要作用。

第三部分,教材从分子间非共价键相互作用、具有特定功能这两个角度引导学生认识超分子,通过介绍超分子化学的研究内容和成果应用,客观呈现了这一化学分支学科的学科价值和发展前景。“拓展视野”结合实例,介绍了超分子化学的两大研究热点:分子识别和分子自组装,引导学生认识超分子的结构特点对物质性质的影响。

第四部分,教材简要阐述了分子光谱的原理,结合实例介绍了紫外-可见吸收光谱和红外吸收光谱这两种分子光谱的方法特征,并说明了它们各自适合的应用场景,这有助于学生认识分子光谱在物质结构研究中的重要应用价值。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.3

配位化合物和超分子

学习聚焦

- ✓ 知道配位键及其特点
 - ✓ 认识简单配位化合物的组成
 - ✓ 知道简单配位化合物的空间结构
 - ✓ 了解配位化合物的应用
 - ✓ 了解超分子化学的特点
 - ✓ 知道分子光谱分析
- 知识回放
- 共价键的形成和本质
 - 分子的空间结构
 - 预测分子的空间结构的方法
 - 杂化轨道理论
 - 分子间作用力

常见的 NH_3 、 H_2O 、 HCl 、 NaCl 、 AgCl 等都是由共价键或离子键结合而成的化合物。这些简单化合物之间还可以通过进一步的相互作用，形成更为复杂的分子间化合物，如配位化合物和超分子等。这些复杂的分子间化合物在生物科技、纳米技术等前沿科学领域有举足轻重的作用。

配位键和配位化合物

我们知道 NH_3 与 HCl 反应可以得到白色的 NH_4Cl 。 NH_4Cl 溶解在水中电离成 NH_4^+ 和 Cl^- ，其中 NH_4^+ 是由 NH_3 与 H^+ 反应得到的： $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ 。那么，它们之间的化学键是怎么形成的？又有什么特点？

NH_3 的中心原子是 N，它与三个 H 形成共价单键后，价层中还留有一对孤电子对。H 失去电子成 H^- 后，1s 轨道是空的。 NH_3 与 H^+ 形成 NH_4^+ 时， NH_3 给出了 N 上的孤电子对， H^+ 的空轨道接受了这对电子，于是两个原子共用一对电子形成了共价键，以这种方式形成的共价键称为配位键。

实验探究



简单配位化合物的生成



1. 取 2 支试管，分别加入 1 mL 0.1 mol · L⁻¹ CuSO_4 溶液，然后向溶液中滴加 2 mL 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液，生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。向一支试管中再滴加 2 mL 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液，观察试管内沉淀是否发生变化。向另一支试管中滴加 2 mL 6 mol · L⁻¹ 氨水，观察试管内沉淀是否发生变化。记录实验现象。
2. 取 1 支试管，加入 1 mL 0.1 mol · L⁻¹ AgNO_3 溶液，然后向溶液中滴加 1 mL 0.1 mol · L⁻¹ NaCl 溶液，生成白色的 AgCl 沉淀。再向试管中滴加 2 mL 6 mol · L⁻¹ 氨水，观察试管内沉淀是否发生变化。记录实验现象。

实验过程	现象记录	现象分析
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀中滴加过量 NaOH 稀溶液		
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀中滴加氨水		
AgCl 沉淀中滴加氨水		

56



1. 在“配位键”的教学中，可先回顾“ NH_3 可与 H^+ 反应生成 NH_4^+ ”的事实，要求学生根据已学知识书写 NH_3 的电子式并分析其成键特点、空间结构等，然后设置驱动问题如：“氨分子中氮原子的单电子均已分别和氢原子的单电子配对成键，为什么还能与 H^+ 结合生成 NH_4^+ ”，组织学生充分讨论，再引出配位键的概念，进而引导学生归纳配位键的形成条件。
2. 在“实验探究”的教学中，可安排学生分组完成不同的实验内容，实验过程中要提醒学生注意试剂的用量、记录好实验现象，然后引导学生讨论分析实验现象，从而引出配合物，同时让学生认识简单配合物的制备方法。

从实验中可以看到,向Cu(OH)₂沉淀中加入过量的NaOH稀溶液,沉淀无明显变化。但是,Cu(OH)₂沉淀却可以被过量的氨水溶解,得到澄清的深蓝色溶液。这是因为Cu²⁺与氨水发生了化学反应,生成了一种深蓝色的离子。该离子称为四氨合铜(Ⅱ)离子,其化学式是[Cu(NH₃)₄]²⁺。这个反应可以用离子方程式来表示:



[Cu(NH₃)₄]²⁺和SO₄²⁻再以离子键结合生成[Cu(NH₃)₄]SO₄。

实验中还可以看到,向AgCl沉淀中加入过量的氨水,可以使沉淀溶解,得到无色的溶液。这是因为Ag⁺和氨水之间发生了化学反应,生成了一种无色的离子。该离子称为二氨合银(I)离子,其化学式是[Ag(NH₃)₂]⁺。这个反应可以用离子方程式来表示:



[Ag(NH₃)₂]⁺和Cl⁻再以离子键结合生成[Ag(NH₃)₂]Cl。

这类化合物很多,它们是由金属离子或金属原子(主要是过渡金属元素)和一些小分子或离子通过配位键结合而形成的,称为配位化合物,简称配合物。配合物中的配位键通常是由金属离子或原子提供空轨道[价层中的(n-1)d、ns或np轨道,也有可能是nd轨道]、小分子或离子(如H₂O、NH₃、Cl⁻、F⁻等)提供孤电子对而形成的。例如,[Cu(NH₃)₄]²⁺中,四个NH₃中的N各提供一对孤电子对给Cu²⁺,Cu²⁺的空轨道接受了NH₃提供的四对电子对,从而形成四个配位键。如图2.30所示,在[Cu(NH₃)₄]SO₄中,SO₄²⁻称为配合物的外界,Cu²⁺与NH₃以配位键结合而成的[Cu(NH₃)₄]²⁺称为配合物的内界,其中的Cu²⁺称为中心离子,NH₃称为配位体,简称配体。

目前已知的配合物超过百万种,是一个庞大的化合物家族。大多数过渡金属元素的离子对多种配体都具有很强的结合力,常作为中心离子,因而过渡金属配合物比主族金属配合物多得多。H₂O、NH₃、CO、F⁻、Cl⁻、CN⁻、SCN⁻等含有孤电子对的分子或离子常作为配体。配位键的强度有强有弱,因而有的配合物很稳定,有的则很不稳定。

配合物的中心离子或原子、配体种类和数目不同,配

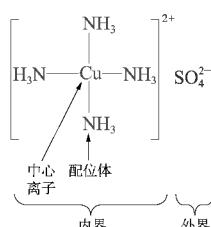


图2.30 [Cu(NH₃)₄]SO₄配合物的组成示意图

以[Cu(NH₃)₄]SO₄为例,结合图示,介绍配合物的组成,其中配合物的内界也常称为配离子,而直接与中心离子(或原子)结合的原子个数称为配位数,需要注意的是配位数不一定等于配位体数。

介绍哪些微粒常分别作为配合物的中心离子和配体,并分别指明它们的结构特点,让学生在深化对配合物组成的认识的同时,也能感受配合物的广泛存在。



1. 在“配合物的概念”的教学中,可根据实验现象,引导学生先从分析Cu²⁺(或Ag⁺)的核外电子排布情况和氨水的成分入手,然后与NH₄⁺中配位键的形成进行对比,再由H⁺过渡到其他能提供空轨道的离子,进而建构配合物的概念。需要注意的是,含有配位键的化合物不一定是配合物。
2. 在“配合物性质”的教学中,可组织学生进行“将氯化铜浓溶液稀释,观察溶液颜色变化”“向硫酸铁溶液中滴加KSCN溶液,观察溶液颜色变化”等实验活动,促使学生初步感知同一种中心离子可与不同配体形成不同的配合物,不同配合物的稳定性各不相同,进而引导学生认识到可以利用配合物稳定性的差异,通过改变外界条件从而实现不同配合物之间的相互转化。

结合图示,介绍典型配合物的空间结构以及配合物的异构现象,这也为教材第59页介绍抗癌药物——顺铂做好铺垫。

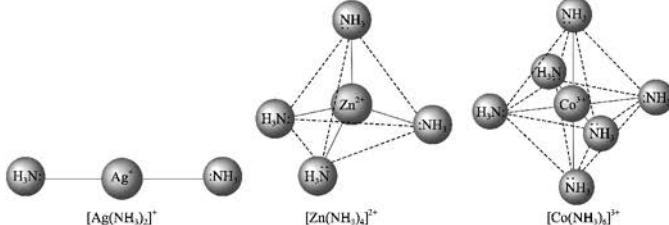
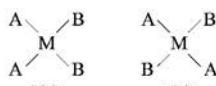


图 2.31 几种配离子的空间结构

图 2.32 MA_2B_2 的顺反异构体

含有两种或两种以上配体的配合物,若配体在空间的排列方式不同,还能形成不同的几何结构的配合物。例如,平面四边形的 MA_2B_2 配合物(M 表示中心离子或原子, A 和 B 表示不同的配体)就有图 2.32 所示的两种异构体,两个相同配体在同侧的为顺式异构体,两个相同配体在异侧的为反式异构体。



如果 MA_2B_2 型的配合物是四面体形的,那么该配合物有顺反异构体吗?

生产、生活中的配位化合物

配合物在生产、生活中有非常广泛的应用。在工业生产和许多尖端研究领域,如高新材料、抗癌药物、催化剂研制等,配合物都发挥着越来越重要的作用。

1. 工业生产中的配合物

工业生产中人们常用形成配合物的方法来检验、分离金属离子等。例如,从金矿石提炼黄金可以采用氰化法提取,该方法利用 CN^- 与 Au^+ 生成稳定的配离子—— $[Au(CN)_2]^-$,使得不活泼的金属 Au 从金矿石进入溶液中而与其他杂质进行分离,然后再用金属 Zn 把溶液中的 $[Au(CN)_2]^-$ 置换成金属 Au 。

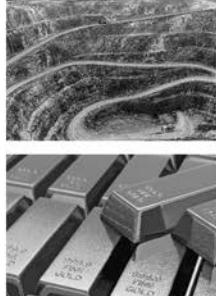


图 2.33 从金矿石提炼黄金



- 教材介绍典型配合物的空间结构,是让学生认识到不同的配合物具有不同的空间结构,从而深化对配合物的认识,不要求学生判断具体配合物的空间结构。
- 介绍工业生产中的配合物时,可创设工业生产情境,结合工业生产流程,引导学生认识配合物在工业生产中所起的重要作用,但不要求学生学会书写相关过程的化学方程式。

人们也常利用很多金属羰基配合物的热分解来提纯金属，如蒙德法提纯金属 Ni。该方法利用金属 Ni 能与 CO 在相对温和的条件下（50~60℃）快速地形成易挥发的 $[Ni(CO)_4]$ （四羰基合镍）液体，与其他不能形成相应羰基化合物的杂质元素进行分离。生成的 $[Ni(CO)_4]$ 不稳定，在 220~250℃ 下又会迅速分解成金属 Ni 和 CO，从而得到高纯度的金属 Ni。

2. 生命科学中的配合物

生命体中有很多具有重要生物功能的分子都是金属配合物。例如，动物血红蛋白的血红素是一种铁的配合物，植物光合作用所需要的叶绿素是一种镁的配合物，维生素 B₁₂ 是一种钴的配合物。血红蛋白的输氧过程、叶绿素等的生物学功能都离不开配合物的反应机理。

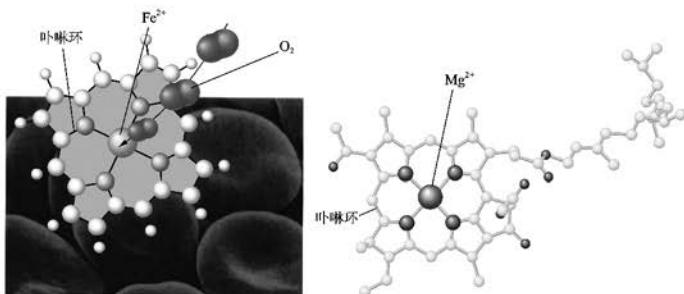


图 2.34 血红素、叶绿素的结构

环境污染、过量服用含金属元素的药物，或误食重金属盐等，都可能导致人体金属中毒。这是因为进入体内的金属元素作为中心离子（或原子）、蛋白质作为配体，两者之间形成了配合物，使得蛋白质丧失正常的生物学功能，人体机能发生异常。医学上常选用一些配位能力更强的化合物作为药物，进入体内与这些金属元素结合生成更稳定、水溶性大的配合物，从而将金属元素排出体外，达到解毒的目的。

3. 药物科学中的配合物

1969 年，美国化学家罗森伯格（B. Rosenberg, 1926—2009）等人发现了第一种具有抗癌活性的金属配合物——顺铂，即顺式的 $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ，如图 2.35 所示。顺铂是一种有效的广谱抗癌药物，可以抑制癌细胞的 DNA 复制过程，对

资料库

血红蛋白的输氧功能

血液中 O_2 的输送是由血红蛋白（Hb）来完成的。人体呼吸时，肺部的 O_2 通过配位键与血红蛋白中血红素上的 Fe^{2+} 结合，生成氧合血红蛋白（ HbO_2 ）。血液中的氧合血红蛋白把 O_2 输送到人体的各个部位，以维持正常的生理功能。

基于配合物知识从原理上介绍学生熟识的血红蛋白输氧过程，既开阔学生视野，又体现了配合物在生命科学领域的广泛应用。

客观介绍了顺铂这种广谱抗癌药物的治疗效果和毒副作用，引导学生辩证而全面地认识具有抗癌活性的配合物，感悟科学探究的重要意义。



在“配合物应用”的教学中，可设置若干问题，如“血红蛋白为何能输送氧气”“ $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 的哪种异构体具有抗癌活性”等，以问题为导向，组织学生阅读该内容，引导学生认识配合物在生命科学、药物科学等领域的广泛应用。

从微粒间相互作用的类型和功能特性两个视角对超分子进行定义。

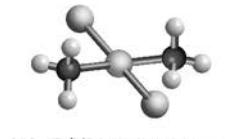


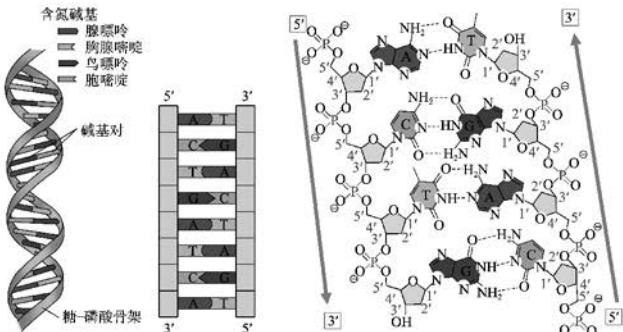
图 2.35 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的顺反异构体

人体的泌尿系统、生殖系统的恶性肿瘤和甲状腺癌、食道癌等均有一定的治疗效果，但它对肾脏产生的明显伤害和动物实验表明的毒副作用使它难以推广。迄今为止，各国科学家已合成并检验了数千种与铂相关的金属配合物，从中筛选并研制出了对肾功能伤害较小的新型抗癌铂配合物，已用于临床。

超分子和超分子化学

由两种或两种以上的化学物质，通过分子间非共价键相互作用所形成的复杂有序且具有特定功能的分子集合体系，称为超分子。超分子具有明确的微观结构和宏观特性，其框架结构可通过光谱和晶体 X 射线衍射等方法进行分析测定。

范德华力、疏水作用、氢键等非共价键的弱相互作用是构筑超分子体系的基本作用力。超分子是以分子间的相互作用力作为工具，把具有特定结构和功能的分子或建筑模块按照一定的方式组装成新的化合物。这些新的化合物能表现出单个分子所不具备的特有性质。生物体中执行生物功能的就是无数个这样的超分子体系。例如，生物体中 DNA 的双螺旋结构是在氢键作用的基础上组装而成的超分子体系（图 2.36）。虽然分子间非共价键的弱相互作用力普遍存在于普通的分子之间，但因这种作用力较小，而且相互作用时无选择性，所以分子间简单的结合通常不会产生特殊的功能。



在“超分子的概念”的教学中，可通过具体案例结合图示，引导学生认识非共价键相互作用的具体类型和体系具备的功能特性，关键是与不具有特定功能的普通分子集合体系进行区别；而对于分子集合体系的认识，可将“由分子到超分子和分子间相互作用的关系”与“由原子到分子和共价键的关系”进行类比，从而促进学生的理解。

我们所熟知的化学主要是以原子间形成的化学键为基础,以分子为研究对象。超分子化学则是分子以上层次的化学,是以多种分子间弱相互作用为基础,研究超分子-分子组装体的化学分支学科。目前,超分子化学的研究主要包括分子识别、分子自组装、超分子催化和超分子器件等。其中,分子识别是超分子化学研究中的核心课题之一。分子识别,就是一个分子选择性结合另一个分子并产生某种功能的过程,是组装高级结构必要的途径。图2.37展示了如何从分子层次发展到超分子层次。

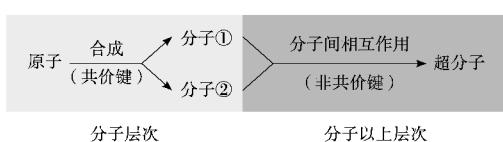


图2.37 从分子层次到超分子层次

超分子化学的研究成果已经在药物化学、光化学、电化学传感器、有机半导体、导体和超导体、催化及模拟酶等研究中得到应用。具有特定结构和功能的超分子体系的发现,为21世纪化学、材料科学和生命科学的发展开拓了一条崭新的研究道路和发展方向。目前,超分子化学的理论和方法正发挥着越来越重要的作用。

介绍超分子化学的研究对象、研究领域和成果应用,引导学生学会欣赏超分子化学在生产、生活和科研等领域发挥的重要作用。

拓展视野

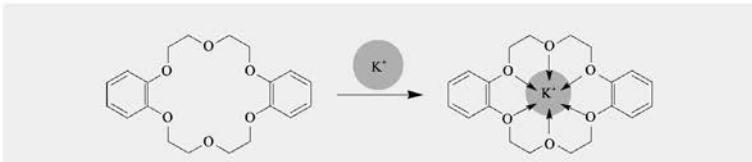
超分子化学

目前,超分子化学的研究热点有两大类:①环状配体组成的主客体体系;
②用超分子化合物组装分子机器。

冠醚、穴醚、环糊精等大环化合物具有穴状结构和特殊的配位能力,能与金属离子或中性分子形成超分子,在物质的提纯分离、功能材料的研制及超分子催化方面表现出广阔的应用前景。例如,二苯并18-冠-6,由于其空腔大小与K⁺直径(266 pm)相匹配,可以识别K⁺,如图2.38所示。



教学中,可提供叶绿素体系、蛋白质折叠、碱基对结构等素材,组织学生阅读,既能让学生对超分子建立起感性认识,又能拓宽学生视野。

图 2.38 二苯并 18-冠-6 及与 K^+ 的识别

结合具体案例，介绍了超分子化学目前的两大研究热点：分子识别和分子自组装，开拓学生视野。

利用超分子化学，人们研发了比人类头发丝直径还要小 1 000 倍的“分子机器”。分子机器是一类通过外部刺激，如光照、化学能、电能等，将能量转化为可控运动的分子器件。生物体中正是因为存在许多独特的分子机器，才使得如细胞分裂、肌肉收缩等多种生理过程成为可能。从化学的角度设计合成分子机器一直是化学家追求的目标之一。目前，人们已经能够制备诸如索烃、轮烷等机械互锁结构。图 2.39 (a) 为法国科学家索维奇 (J.-P. Sauvage, 1944—) 合成的第一个索烃的示意图。图 2.39 (b) 为美国科学家斯托达特 (Sir J. F. Stoddart, 1942—) 制备的第一个分子级的短程穿梭装置轮烷的示意图。通过加热，轮烷中的环状分子可以在链状分子两端的化学位点之间来回移动。荷兰科学家费林加 (B. L. Feringa, 1951—) 在机械互锁结构的基础上，建造了第一个具有特定功能的分子机器。2016 年，诺贝尔化学奖授予了索维奇、斯托达特和费林加三位科学家，以表彰他们设计并建造了最小的机器——分子机器。

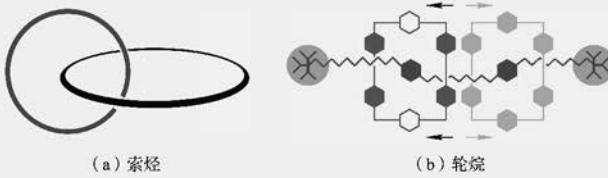


图 2.39 索烃和轮烷

分子光谱分析

构成物质的微粒都是在不停地运动着的，除了原子的电子运动之外，还存在分子的转动和分子内原子的振动。当分子在受到光能激发时，可以选择性地吸收相应波长的光而形成分子光谱。分子光谱的谱线一般与原子光谱不同，



“拓展视野”介绍的两个案例——冠醚识别碱金属离子、分子机器，分别是 1987 年和 2016 年诺贝尔化学奖表彰的研究成果。教学中，可以结合相关科学家的科研经历，简要介绍这两个有关超分子的经典案例，引导学生认识超分子的结构特点对物质性质的影响。

呈现的是连续的带光谱，波长的分布范围很广，可出现在可见和紫外区、红外区。紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱和核磁共振波谱等都属于分子光谱。

如果分子选择性吸收某些波长的紫外光和可见光而引起分子内电子能级的跃迁，得到的光谱就称为紫外-可见吸收光谱，如图 2.40 所示。

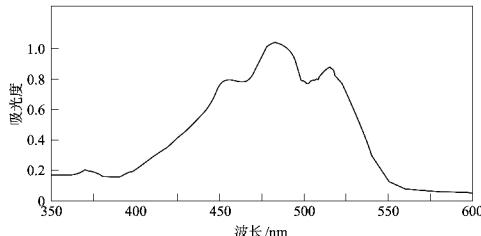


图 2.40 番茄红素的紫外-可见吸收光谱

如果分子选择性吸收某些波长的红外光而引起分子的振动能级和转动能级的跃迁，得到的光谱就称为红外吸收光谱，如图 2.41 所示。

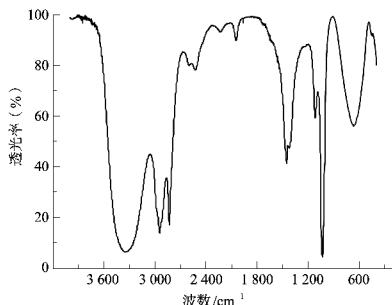


图 2.41 甲醇的红外吸收光谱

由于分子中 σ 键的稳定性大于 π 键，所以 σ 键电子跃迁需要吸收的能量比 π 键电子跃迁需要吸收的能量更高。因此，根据紫外-可见吸收光谱，我们就可以判定分子中不同类型的电子跃迁，并进行某些含 π 键的有机物或有

结合光谱图，简要介绍紫外-可见吸收光谱和红外吸收光谱这两种分子光谱的方法特征。



这部分内容的教学，要根据《课程标准》严格把握好广度和深度。教学中，主要让学生知道分子的结构是可以测定的，分子光谱是测定物质结构的基本方法和实验手段，进而认识到通过分子光谱获得的信息可以为建立物质结构模型或相关理论解释提供支撑。

结合原理，分别简要说明紫外-可见吸收光谱和红外吸收光谱在物质结构测定中的应用。

色配合物的定性分析和定量分析。

根据红外吸收光谱，我们可以通过红外特征吸收确定分子内化学键的键长和键的强度等信息，从而推测分子的结构。我们还可以依据各种化学键的特征吸收峰判断分子中可能存在的基团，以鉴别不同类型的有机物。

学习指南

例题导引

- 问题：** • 一种配合物由 Pt、NH₃、Cl 组成，实验显示 Pt、NH₃、Cl 的物质的量之比为 1 : 2 : 4。该配合物的水溶液不导电，加入 AgNO₃ 溶液不产生沉淀，加入强碱处理不释放 NH₃。根据上述实验结果，确定该配合物的化学式、中心离子和配体。
- 分析：** • 该配合物水溶液不导电，说明其不是离子化合物。加入 AgNO₃ 溶液不产生沉淀，加入强碱不释放 NH₃，说明 Cl⁻ 和 NH₃ 均与 Pt⁴⁺ 之间生成了配位键。所以，该化合物的化学式为 [PtCl₄(NH₃)₂]，中心离子是 Pt⁴⁺，配体是 Cl⁻ 和 NH₃。

练习巩固

- 下列物质中，不属于配合物的是（ ）。

(A) [Cu(NH₃)₄]SO₄ (B) [PtCl₂(NH₃)₂]
 (C) Na₃[FeF₆] (D) NH₄Cl
- 下列各组微粒中，都能作为简单配合物中心离子的是（ ）。

(A) Fe³⁺、Ag⁺ (B) Al³⁺、Na⁺
 (C) Zn²⁺、Li⁺ (D) Cu²⁺、F⁻
- 下列各组微粒中，都不能作为配体的是（ ）。

(A) H₂O、CO (B) NH₃、F⁻
 (C) SCN⁻、CN⁻ (D) Ag⁺、NH₄⁺
- 下列作用力中，不属于构筑超分子体系的基本作用力的是（ ）。

(A) 氢键 (B) 范德华力
 (C) 共价键 (D) 疏水作用
- 指出下列配离子的中心离子和配体。
 ① [Au(CN)₂]⁻ ② [AlF₆]³⁻ ③ [Ag(NH₃)₂]⁺

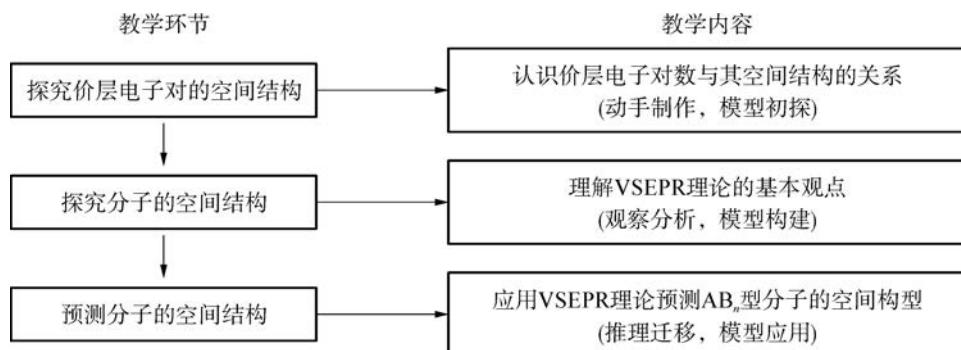


教学中，可以通过举例分析某未知物的分子光谱图，引导学生体会分子光谱分析方法的功能和作用。但应控制教学的深度，不要求学生学会根据分子光谱图分析推断物质的结构。

本章教学案例

共价分子空间结构的预测

教学流程



教学过程

片段1：学习活动——探究价层电子对的空间结构

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲授】AB_n型分子中心原子的价层电子对会发生彼此排斥。</p> <p>【问题】价层电子对数分别为4、3、2时会呈现怎样的空间结构呢？</p>	<p>分子的中心原子价层中的电子对由于相互间排斥作用</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>彼此尽可能趋向远离</p> <p style="text-align: center;">形成稳定结构</p> <p>【思考】理解由于电子对带相同电荷，彼此存在排斥作用。</p> <p>【分析】从“排斥”和“远离”思考价层电子对的空间结构。</p>	提供必要的理论指导，认识价层电子对相互排斥的基本观点，引出探究问题。
<p>【任务】探究价层电子对空间结构。</p> <p>①设计——价层电子对数分别为4、3、2时电子对的空间结构。</p> <p>②制作——价层电子对空间结构模型。</p> <p>用黏土球表示中心原子，用小木条表示中心原子价层电子对。</p> <p>③估测——用量角器估测模型中价层电子对之间的夹角。</p> <p>【评价】从“排斥作用”与“尽可能远离”的角度评价学生的作品。</p> <p></p> <p>四对</p> <p>两对</p> <p>三对</p> <p>【小结】价层电子对的空间结构。</p>	<p>【制作】利用常见材料进行模型制作。</p> <p></p> <p>【思考】反思自己作品的不足，进一步理解VSEPR理论核心。</p> <p>【观察记录】</p>	通过动手搭建模型，体验价层电子对的“排斥作用”与“尽可能远离”，让抽象的知识更加生动，促进学生认识价层电子对数与分子空间结构的关系。

片段 2：学习活动——探究分子的空间结构

教师活动	学生活动	设计意图																													
<p>【讲授】价层电子对的不同类型及相互排斥作用的强弱。</p> <p>分子中共价键的空间指向是由σ键决定的，此处的成键电子对(bp)仅指σ键电子对 分子的中心原子价层中的电子对(包括成键电子对和孤电子对)未形成共价键的电子对 由于相互间排斥作用 彼此尽可能趋向远离 价层电子对静电排斥作用强弱顺序： ①孤电子对—孤电子对 ②孤电子对—成键电子对 ③成键电子对—成键电子对 形成稳定结构</p> <p>【问题】价层电子对类型的不同会对分子的空间结构产生怎样的影响呢？</p>	<p>【思考】了解价层电子对包括了成键电子对和孤电子对，不同价层电子对之间的排斥作用并不相同。</p>	<p>提供必要的理论指导，认识价层电子对的类型及相互间排斥作用的强弱，引出探究问题。</p>																													
<p>【任务 1】运用 VSEPR 理论，探究分子的空间结构。</p> <p>①写出 CH_4、NH_3、H_2O、CO_2 的电子式。 ②分析中心原子的价层电子对数，判断价层电子对空间结构。</p> <p>【问题】CH_4、NH_3、H_2O 的价层电子对数都是 4，但成键电子对数和孤电子对数各不相同，这会对它们的分子结构产生怎样的影响？</p>	<p>【思考、填写】学生可能的分析：</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>分子</th> <th>CH_4</th> <th>NH_3</th> <th>H_2O</th> <th>CO_2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>电子式</td> <td>$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$</td> <td>$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$</td> <td>$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$</td> <td>$\begin{array}{c} \text{:O:C:O:} \\ \\ \text{:O:} \end{array}$</td> </tr> <tr> <td>价层电子对数</td> <td>bp 4</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>lp</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Σ</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>价层电子对空间结构</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	分子	CH_4	NH_3	H_2O	CO_2	电子式	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:C:O:} \\ \\ \text{:O:} \end{array}$	价层电子对数	bp 4	3	2	2	lp	0	1	2	0	Σ	4	4	4	2	价层电子对空间结构				<p>任务 1 选择了学生已经学习过的 4 个分子，通过书写它们的电子式，认识价层电子对中的成键电子对与孤电子对。由如何分析 3 个价层电子对数为 4 的分子的空间结构为问题引出第二部分活动。</p>
分子	CH_4	NH_3	H_2O	CO_2																											
电子式	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:C:O:} \\ \\ \text{:O:} \end{array}$																											
价层电子对数	bp 4	3	2	2																											
lp	0	1	2	0																											
Σ	4	4	4	2																											
价层电子对空间结构																															
<p>【任务 2】运用 VSEPR 理论，探究分子的空间结构。</p> <p>①用竹签、泡沫球和彩条绳分别表示 σ 键、原子和孤电子对，制作 CH_4、NH_3、H_2O、CO_2 的空间结构模型。</p> <p>②说出价层电子对空间结构与分子空间结构的联系。</p> <p>【评价】描述各个分子的形状。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>CH_4</th> <th>NH_3</th> <th>H_2O</th> <th>CO_2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>正四面体</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>【问题】按分子中的键角由大到小排序。</p> <p>【讲授】采用微观动画模拟的方式形象说明孤电子对对分子空间结构的影响。</p> <p>【问题】如何预测 SO_2 和 SO_3 分子的空间结构？</p>		CH_4	NH_3	H_2O	CO_2	正四面体					<p>【制作】利用常见材料进行模型制作。</p> <p>【思考】观察自制模型，认识分子形状与价层电子对的联系。</p> <p>【思考】依照不同电子对相互间排斥作用的强弱，分析成键电子对夹角大小。</p> <p>【观察】</p>	<p>通过分子模型搭建，建构由价层电子对间的排斥作用分析分子空间结构的方法，理解 VSEPR 理论。</p>																			
	CH_4	NH_3	H_2O	CO_2																											
正四面体																															

教师活动	学生活动						设计意图																		
<p>【任务3】预测 SO_2、SO_3分子的空间结构。</p> <p>【讲授】AB_n型分子中心原子价层电子对数的分析式：</p> $\text{AB}_n \text{ 中 A 的价层电子对数} = n + \frac{\text{A 的价电子数} - n \text{ 个 B 的单电子总数}}{2}$ <p style="text-align: center;">↑ ↑</p> <p>成键电子对数 (σ键电子对数) 孤电子对数</p> <p>【归纳】价层电子对空间结构与分子空间结构的关系。</p>	<p>【思考、分析】根据公式推算 SO_2、SO_3中心原子价层电子对情况,预测分子的空间结构。</p> <p>学生可能的思考:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>分子</th> <th>σ键电子对数</th> <th>孤电子对数</th> <th>价层电子对数</th> <th>价层电子对空间结构</th> <th>分子的空间结构</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SO_2</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>平面三角形</td> <td>角形</td> </tr> <tr> <td>SO_3</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>平面三角形</td> <td>平面三角形</td> </tr> </tbody> </table> <p>【思考】理解 AB_n型共价分子空间结构的预测方法。</p>							分子	σ键电子对数	孤电子对数	价层电子对数	价层电子对空间结构	分子的空间结构	SO_2	2	1	3	平面三角形	角形	SO_3	3	0	3	平面三角形	平面三角形
分子	σ键电子对数	孤电子对数	价层电子对数	价层电子对空间结构	分子的空间结构																				
SO_2	2	1	3	平面三角形	角形																				
SO_3	3	0	3	平面三角形	平面三角形																				

教学设计说明

价层电子互斥理论是一种预测 AB_n 型共价分子或离子空间结构的简单模型,表述了成键电子对、孤电子对与分子空间结构的关系,提出于20世纪中期开启了分子结构研究的新纪元。与通过实验手段如仪器分析测定分子或离子结构不同的是,VSEPR理论作为一个理论模型,对简单分子或离子的结构预测具有较高的准确性,当然该理论也具有一定局限性,但在化学学习和研究中仍然具有很高的应用价值。

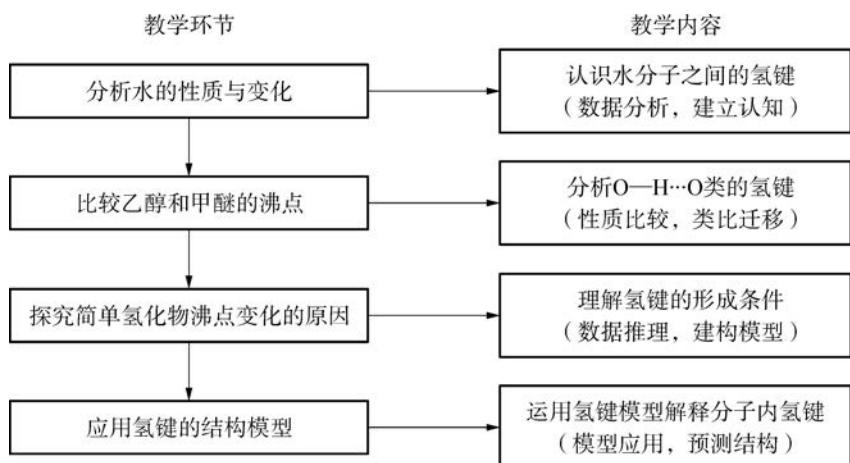
本节课内容位于第二章第一节。在必修课程中,学生已经学习了原子间通过一定的连接方式构成具有不同空间结构的分子。在本章前面的学习中,学生已从共价键的本质深入认识了分子具有一定空间结构的原因,并利用杂化轨道理论解释部分共价分子的空间结构。在此基础上,本节课围绕“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养的发展,设置了数个进阶式的学习任务活动,灵活采用相关模型进行表征,认识共价分子结构的多样性与复杂性,通过对证据的归纳推理,逐步建构价层电子对互斥理论模型,为后续分子极性等物质性质的学习奠定理论基础,进一步渗透“结构决定性质”这一重要化学观念。

本节课的难点表现在物质结构的学习理论性较强,因此在授课时要设法采用多种方法降低教学内容的抽象性。例如可以设计具象化的呈现方式,采用实物模型、动画模拟、模型制作等多种手段,促进学生对VSEPR理论的理解和认识。教学过程应符合学生的认知规律,本节课设置了三个学习任务,从利用模型认识价层电子对的相互排斥到理解不同价层电子对之间相互排斥作用的强弱并用模型进行演绎,最后通过对中心原子价层电子对数的计算完成分子空间结构的预测,归纳VSEPR理论。由易到难的学习任务进阶式开展,在确保科学性的前提下,增强了学习过程的趣味性和体验性。

案例提供者:上海市风华中学 余瑾

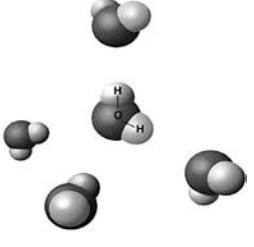
氢键及其对物质性质的影响

教学流程



教学过程

片段 1：初识水分子之间的氢键

教师活动	学生活动	设计意图						
<p>【引入】北京冬奥会令人振奋，场馆的冰面广受运动员称赞，多项比赛记录被打破。冰的微观结构如何？冰中存在哪些相互作用呢？</p> <p>【情境】取一小块冰放入盛有水的烧杯中。</p> <p>【问题】为什么冰会浮在水面上？为什么冰的密度比水小呢？</p> <p>【展示】冰的结构模型。</p> <p>【归纳】水分子之间的氢键表示方法；氢键的键长一般指的是形成氢键的两个氧原子之间的距离。</p> <p>【问题】冰中每个水分子能与邻近 4 个水分子形成氢键，在图中表示。</p> 	<p>【倾听】冬奥会与冰的介绍。</p> <p>【观察】冰的结构模型中分子间的连接方式和空间位置等。</p> <p>【思考】水分子之间氢键的表示。</p>	从生活情境引入，调动学生学习的热情。 通过冰的实物模型和相关数据进行分析推理，初步认识氢键。						
<p>【问题】根据下列数据可得出什么结论？</p> <table border="1"><thead><tr><th>相互作用类型</th><th>水分子间 O—H…O</th><th>水分子内 O—H</th></tr></thead><tbody><tr><td>相互作用的强度 (kJ · mol⁻¹)</td><td>18.8</td><td>458.8</td></tr></tbody></table>	相互作用类型	水分子间 O—H…O	水分子内 O—H	相互作用的强度 (kJ · mol ⁻¹)	18.8	458.8	<p>【思考】氢键和共价键的区别。</p>	利用数据之间的比较，认识氢键的特点及其形成原因。
相互作用类型	水分子间 O—H…O	水分子内 O—H						
相互作用的强度 (kJ · mol ⁻¹)	18.8	458.8						
<p>【任务】分析水在下列变化过程中分别破坏的作用力。</p> <p>冰 → 水 → 水蒸气 → 氢气和氧气</p> <p>【问题】从电负性角度分析，为什么水分子之间能形成氢键？</p> <p>【情境】已知甲醚(CH₃OCH₃)和乙醇(C₂H₅OH)互为同分异构体，前者的沸点为-29.5 ℃，后者的沸点为 78.3 ℃。</p> <p>【讨论】解释乙醇沸点高于甲醚的原因。</p>	<p>【讨论】</p>	类比水分子间的氢键，深化对氢键的理解。						

片段 2：认识分子之间的氢键

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】给出碳族、氮族、氧族、卤族元素形成的简单氢化物的沸点变化曲线。</p> <p>【问题链】①与氧族元素进行对比分析,还有哪些分子之间能形成氢键?②结合水分子之间的氢键,如何表示这些分子间的氢键?③为什么以上分子之间能形成氢键,而甲烷分子不行?④分子之间形成氢键的条件有哪些?⑤如何解释氨气极易溶于水,而甲烷难溶于水? 【归纳】结合氨分子的结构,分析氨分子之间的氢键;结合氟化氢分子的结构,分析氟化氢分子之间的氢键;分子之间形成氢键的两个条件:第一,分子中必须有一个与电负性很大的X原子(如N、O、F)与氢原子形成共价键;第二,另一分子中电负性很强的Y原子(如N、O、F)再与上述氢原子之间产生静电作用。</p>	<p>【分析】氨与氯化氢沸点反常的原因。</p> <p>【讨论】根据问题进行思考交流。 【记录】根据氢键的形成条件,归纳常见的氢键类型。</p>	<p>通过曲线图进行推理,分析形成氢键的条件,建立典型氢键的X—H…Y结构模型,并能预测相关物质的结构和性质。</p>

片段 3：认识分子内的氢键

教师活动	学生活动	设计意图						
<p>【情境】除了分子之间能形成氢键外,分子内也可以形成氢键;邻羟基苯甲醛和对羟基苯甲醛互为同分异构体,两种物质的结构、熔点和沸点如下,解释两者熔点、沸点差异较大的原因。</p> <table border="1"> <tr> <td>邻羟基苯甲醛</td> <td>对羟基苯甲醛</td> </tr> <tr> <td>熔点: 2 ℃</td> <td>熔点: 115 ℃</td> </tr> <tr> <td>沸点: 196.5 ℃</td> <td>沸点: 250 ℃</td> </tr> </table> <p>【问题】根据邻硝基苯酚和对硝基苯酚的结构简式,比较两者的熔点、沸点和水溶性大小,并解释原因。</p>	邻羟基苯甲醛	对羟基苯甲醛	熔点: 2 ℃	熔点: 115 ℃	沸点: 196.5 ℃	沸点: 250 ℃	<p>【讨论】</p> <p>【思考】根据问题进行思考。</p>	<p>以物质的结构和性质为依据,结合上述氢键的形成条件和结构模型,进一步认识分子内氢键。</p>
邻羟基苯甲醛	对羟基苯甲醛							
熔点: 2 ℃	熔点: 115 ℃							
沸点: 196.5 ℃	沸点: 250 ℃							

教学设计说明

氢键作为一种分子间作用力,其存在相当普遍。如水、氟化氢、氨、含氧酸等无机物,还有醇、氨基酸、羧酸等有机物,都可以形成分子之间或分子内氢键。氢键不仅会影响熔点、沸点、密度等性质,也会影响

物质的空间结构,如蛋白质的空间结构以及DNA碱基互补配对等都与氢键密切相关。认识氢键及其对物质性质的影响,有助于形成“结构决定性质”的学科观念。

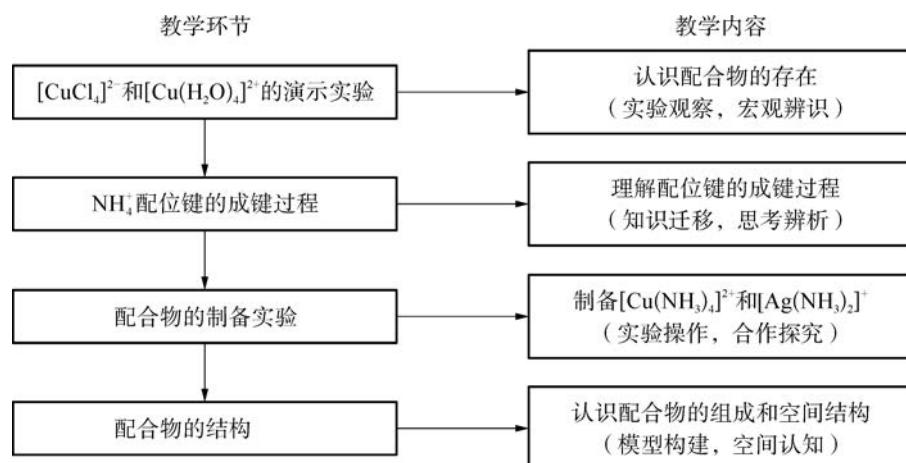
氢键的形成以及氢键对物质性质的影响是本课时的重难点内容。水的相关性质是学习和认识氢键的重要物质载体,是进行概念理解的关键模型。通过认识水的物理性质与水分子间氢键的联系,发展“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养。根据同主族简单氢化物的沸点变化曲线,分析氢键的形成过程与条件,归纳出氢键的结构模型。通过实物模型和数据图表等,认识氢键对物质性质的影响,发展“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。

本节课主要以数据图表为载体,通过数据之间的比较,借助物质性质的“反常”,鼓励学生大胆猜想,通过问题驱动思考,认识氢键的形成过程及其对物质性质的影响。运用电负性和分子空间构型等已有知识,从微观角度深入探究,理解氢键的形成过程和形成条件,建立氢键的结构模型。最后通过氢键的结构模型,解释或预测物质的性质,以及进一步认识分子内氢键。

案例提供者:上海市七宝中学 周国亮

配位键和配位化合物(第1课时)

教学流程



教学过程

片段1: 认识配合物

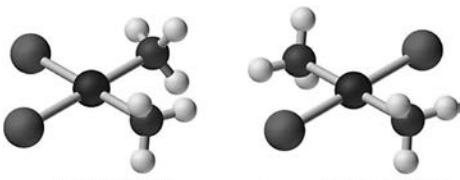
教师活动	学生活动	设计意图
<p>【演示实验1】取0.5 g CuSO₄ · 5H₂O固体溶于2 mL蒸馏水。</p> <p>【提问1】观察CuSO₄溶液的颜色,并分析溶液颜色产生的原因。</p> <p>【提问2】预测CuCl₂溶液的颜色。</p> <p>【演示实验2】取0.5 g CuCl₂ · 2H₂O固体溶于2 mL蒸馏水,观察溶液颜色,再分多次加水稀释CuCl₂溶液,每次2 mL,观察溶液稀释过程中的颜色变化。</p>	<p>【观察思考】学生可通过比较CuSO₄溶液与CuCl₂溶液的微观构成,对CuCl₂溶液的颜色进行预测。</p> <p>【观察描述】观察、描述实验现象并进行初步分析。</p>	通过对演示实验的观察与分析,引导学生基于现象证据对探究问题提出假设,再以新的实验证据加以证实或证伪,建立观点、结论和证据之间的逻辑关系,培养学生证据推理的化学学科核心素养。

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【启发】CuCl_2作为强电解质,溶于水之后完全电离成 Cu^{2+} 和 Cl^-,而 CuCl_2 浓溶液呈现绿色,CuCl_2 稀溶液呈现蓝色。为什么 CuCl_2 溶液浓度不同颜色有所不同呢?下面我们一起来探究这背后的原因。</p> <p>【讲述】以 NH_3 与 H^+ 形成 NH_4^+ 为例,分析配位键的成键过程。</p> <p>【分析】用 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的颜色解释不同浓度 CuCl_2 溶液颜色存在差异的原因。</p>	<p>【思考】学生可回顾离子键与共价键的形成过程,构建配位键的认知模型。</p>	<p>培养学生在观察与记录实验现象时尊重事实、充分讨论、对实验中的“异常”现象进行反思的探究精神。以学生对 CuCl_2 溶液颜色的认知冲突引出配位键的定义。</p>
<p>【任务】制备简单的配合物。</p>	<p>【实验探究】参照教材“实验探究”所示过程完成探究实验,记录实验现象并进行讨论分析。</p>	<p>“简单配合物的制备”是《课程标准》中的学生必做实验。学生在实验探究过程中能够更直观地观察实验现象,掌握基本实验操作技能,形成良好的实验操作习惯和严谨求实的科学态度。</p>

片段 2: 探究配合物的结构

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲述】分析 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成示意图。</p> <p>【提问】$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 中的“外界”“内界”“中心离子”和“配体”分别是什么?</p>	<p>【讨论分析】对 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成示意图进行小组讨论,归纳总结配合物中的“外界”“内界”“中心离子”和“配体”这几个组成部分的特征,并尝试用于分析 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 等其他配合物的组成。</p>	<p>培养学生对常见配合物及其形成过程进行分析描述和符号表征的能力。</p>
<p>【任务】观察教材所示的几种配离子的空间结构,类比所学共价分子的空间结构,认识配合物具备一定的空间结构。</p>	<p>【思考分析】配合物具有不同的空间结构。基于对几种常见共价分子空间结构的认识,结合图示,比较认识 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的直线形结构、$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的正四面体结构和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的正八面体形结构等常见配离子的空间结构。</p>	<p>通过观察结构图示对配合物的结构进行空间认知与模型建构。</p>
<p>【应用】</p> <p>铂类抗癌药物是一类细胞周期非特异性药物。科学研究发现,Pt^{2+} 可与 Cl^- 和 NH_3 两种配体形成配合物 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$,其因两种配体在空间的排列方式不同而形成了两种异构体,分别被称作“顺铂”和“反铂”(如图所示),顺铂在进入肿瘤细胞后可与 DNA 形成 $\text{Pt}-\text{DNA}$ 加合物,从而介导肿瘤细胞坏死或凋亡,进而产生抗癌效果,“反铂”则不具备抗癌活性。</p>	<p>【迁移运用】学生可尝试将所学常见配合物的空间结构类比迁移于描述“顺铂”“反铂”等其他配合物的空间结构和配体排列方式。类比“CH_2Cl_2 因为四面体结构而无同分异构体”的讨论,迁移运用于分析配合物的空间结构。</p>	<p>以“资料卡片”的形式提供情境背景和信息,培养学生分析陌生、复杂信息要素及将基于所学化学原理和物质结构模型类比迁移至解决配合物空间结构和性质等复杂化学问题的能力。</p>

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
 <p> $cis\text{-}[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 顺铂 </p> <p> $trans\text{-}[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 反铂 </p> <p>【提问】结合信息进行思考并解释：</p> <p>①“顺铂”和“反铂”两种异构体中，同种配体处于相邻位置的是哪种，处于对角线位置的是哪种？</p> <p>②$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$是平面结构，如果它是四面体结构，还会有顺反异构体吗？</p>		

教学设计说明

本节课以配位键的特点及简单的配位化合物的成键特征为教学重点，通过 CuSO_4 溶液及不同浓度 CuCl_2 溶液颜色的对比实验，引发学生的认知冲突，引导学生对实验现象进行分析，促使其反思原有共价键模型的局限性，深化对原子间成键模型的认识，发展学生的“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。

配合物在生产、生活和生命活动中起着重要的作用，因其与众不同的价键形式和空间结构，在化学理论发展及与其他学科的相互渗透中成为众多学科的交叉点。无意中获得的配合物普鲁士蓝开启了人们探索配合物的大门，而配合物的研究对分析化学、生物医药、材料化学等研究领域的理论和应用有着重要的贡献和意义。

本节课利用“外界”“内界”“中心离子”和“配体”等概念对配合物的组成进行解构，并引导学生将其应用于分析、解释或推测配合物的组成与性质，发展学生的“宏观辨识与微观探析”化学学科核心素养。针对运用配位键模型解释配合物的某些典型性质的教学难点，基于学生认知过程的梯度化进行引导与铺垫，将学生的学习过程建立在已有物质结构知识和实验现象观察的基础上。鉴于配合物在学生之前所学的无机元素化合物性质、化工生产、有机物的转化和化学反应原理探究中均已涉及，充分挖掘配合物研究的史实、配合物制备和变化的实验等情境素材，以激发学生的探究兴趣，树立科学探究精神与社会责任意识。

案例提供者：上海市上海中学 胡乐萌

本章教学问题讨论与教学资源链接

▶ 教学问题讨论

1. 价层电子对互斥理论(VSEPR 理论)运用的局限性

用价层电子对互斥理论(VSEPR 理论)解释和预测化合物的空间结构具有简单明了、直观性强、方便等特点,因此其得到了很广泛的运用。但作为一种定性理论,该理论的运用具有一定的缺陷和局限性。最主要的缺陷是不能说明键的形成原理,不能定量地处理多原子小分子的键长和键角等结构参数。在预测分子的空间结构时也有如下一些局限性:①对于含有 d 电子的中心原子(如果不是以 d^0 、 d^5 和 d^{10} 组态的过渡元素为中心原子的化合物),一般不能用该理论来判断分子的空间结构,原因是价层电子中没有孤对电子以及 d 电子与配体的相互作用。②如果中心原子的体积较大,如 CaF_2 、 SrF_2 、 BaCl_2 、 BaI_2 等原子半径较大的碱土金属原子的卤化物,分子的空间结构并不是 VSEPR 理论所预测的直线形分子,而是角形分子,原因是成键电子对与成键电子对(bp-bp)之间的排斥力较小,从而对键角产生较大的影响。③有些 AX_2E_2 型分子的结构与预测的结果不一致,如 Li_2O 的中间构型是直线形而不是弯曲的,可以认为如果是弯曲形的,则锂原子之间将产生强烈的排斥作用。④还有一些 AX_6E_1 型分子,如 TeCl_6^{2-} 、 TeBr_6^{2-} 、 BiCl_6^{2-} 、 BiBr_6^{2-} 、 BiI_6^{2-} 等,是正八面体结构,其中的孤电子对并不影响其结构,有种解释是因配体排列拥挤而没有给孤电子对留下空间,还有一种解释是惰性电子对效应。

2. 关于氢键的定义

目前大多数教科书中对于氢键的定义基本都相同的,即氢键是分子间作用力的一种,是两个偶极子之间的三中心四电子静电作用,其本质是电性的。2011 年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)由印度科学家阿汝南(E. Arunan)领导的一个小组推荐了氢键的新定义,即氢键是分子间作用力的一种,是一种永久偶极之间的作用力,发生在已经以其价键与其他原子结合的氢原子与另一个原子之间($\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$),通常发生氢键作用的氢原子两边的原子都是电负性较强的原子。这个新定义对促进新型氢键的发展至关重要,也示意人们对氢键的认识要突破狭义的定义。近年来,随着实验条件和理论水平的不断进步,人们对氢键的认识和理解也在不断地深入。例如,人们对氢键的认识已经突破了 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 中的 X 和 Y 都是电负性较高、半径较小的原子(如 F、O、N 等)的认识。有研究者发现,C 在某些特殊的化学环境中也能参与形成氢键,如 HCN 的三聚体和氢键结构,甚至氯仿中的 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}$ 也可以生成微弱氢键; $\text{OH}_2\cdots\text{PH}_2^-$ 、 $\text{OH}_2\cdots\text{SH}^-$ 、 $\text{OH}_2\cdots\text{Cl}^-$ 等中存在弯曲型的弱氢键;基团 C—H 也能够作为质子供体形成氢键;固态蛋白质和一些小分子中没有观测到的 $\text{X}-\text{H}\cdots\pi$ 相互作用也被很多理论所证明; $\text{X}-\text{H}\cdots\pi$ 的概念还扩展到了 C—H $\cdots\pi$ 相互作用,特别是当 C—H 基团有极性(如在芳环上)或附属于一个带正电荷的基团时,C—H $\cdots\pi$ 相互作用明显加强。随着研究的深入,人们还开始关注其他弱氢键类型如 O—H $\cdots\pi$ 、N—H $\cdots\pi$ 、O—H $\cdots\text{M}$ 、N—H $\cdots\text{M}$ 、C—H $\cdots\text{M}$ (M 为金属原子)的分析、合成和表征。

氢键大致有如图 2-2 所示类型。

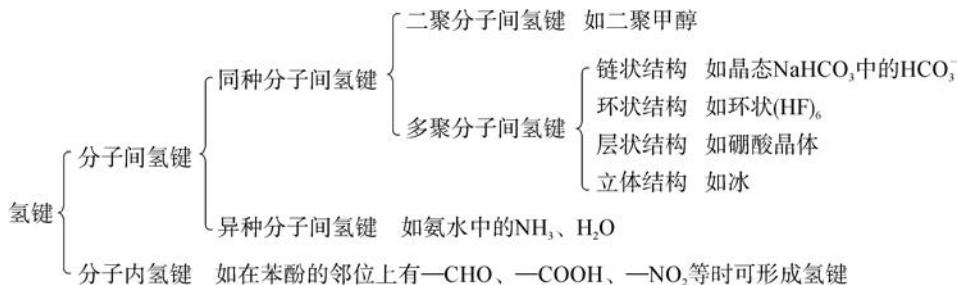


图 2-2 氢键类型

3. 氢键的主要应用

氢键作为一种原子间特殊的相互作用,在超分子化学、分子识别、晶体工程、材料化学和催化等现代化学中发挥着越来越重要的作用。人们可以通过充分运用氢键给体和氢键受体的相互作用,设计和组装各种类型的氢键分子及其阵列,进行识别、催化、信息储存、复制与表达,制备出性能优异的功能材料。氢键的主要应用有:

(1) 利用氢键调控物质的性能

- ① 对熔、沸点的影响。例如,当分子间存在氢键时,分子间的结合力增大,熔、沸点升高。
- ② 对黏度的影响。例如,甘油、磷酸和浓硫酸等多羟基化合物,分子间可以形成众多的氢键,因此,通常为黏稠状液体。
- ③ 对酸性的影响。分子内形成氢键,常使物质的酸性增强;而分子间形成氢键,则使物质的酸性减弱。
- ④ 对溶解度的影响。极性溶剂中,溶质和溶剂分子间形成氢键,则溶质的溶解度增大;如溶质分子内形成氢键,则在极性溶剂中的溶解度减小,在非极性溶剂中的溶解度增大。
- ⑤ 对反应性的影响。例如,在羟基苯甲醛的三个异构体中,邻羟基苯甲醛与氨的衍生物(羟胺和肼)反应的速率显著大于间羟基苯甲醛和对羟基苯甲醛,原因是邻羟基苯甲醛分子中的—CHO 和—OH 之间形成氢键,降低了羰基碳原子的电子云密度,从而增加了亲核反应的活性。
- ⑥ 对偶极矩和介电常数的影响。分子间存在氢键结合的液体,如 H_2O 、 HCN 、 HSO_3F 等,其偶极矩和介电常数都较大。
- ⑦ 氢键可稳定体系结构。氢键的形成降低了相应基团的热振动,对包括配合物、生物大分子的稳定化能量高达 $135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可有效改善物质的性质。

(2) 氢键在生物化学中的重要应用

生命体系是一个水溶液体系,几乎所有的生化反应都是在水中进行,而这些反应一般涉及与水分子的氢键。例如,生化反应中的酶反应、生物大分子之间的相互作用等过程都涉及氢键。生命遗传物质 DNA 通过氢键形成双螺旋结构,碱基之间分别通过两个和三个氢键互补配对形成 DNA 双螺旋的基础,可以说没有氢键就没有 DNA 双链,也就没有高等生物。生物体系中蛋白质的结构和功能都与氢键密切相关。蛋白质的二级、三级及四级结构也与氢键有关。此外,蛋白质要行使其生理功能,也离不开氢键。因此,没有氢键,作为生命最重要表征的蛋白质就无法行使功能,也就不存在多姿多彩的生物。其他生物大分子的生理结构也都有氢键参与其中。

(3) 通过氢键进行超分子自组装

氢键因足够牢固且具有方向性、可预见性和可再现性,已成为超分子化学领域特别重要的一种非共

价键作用,被描述为“超分子化学中的万能作用”。通过氢键自组装制备超分子聚合物已经成为超分子化学的一个热门研究领域。这源于人们已基本研究清楚了基于氢键的超分子组装体系的缔合方式及其稳定性影响因素,为设计结构稳定、可自由调控的超分子自组装体系提供了理论基础。

(4) 氢键在功能材料中的应用

氢键在超分子晶体工程中的晶体合成策略中至关重要,它能把金属的配位立体几何结构、离子电荷、价、自旋态等典型特点与有机分子特征官能团结合,从而使无机金属的电、磁、结构性质在有机分子中体现,以获取新型光、电、磁、导体、超导体或非线性光学材料。具有多维、多核结构的超分子、超离子化合物的设计与合成,处于超分子化学、生物学、材料科学和分子电学的交汇点,是新型功能材料诞生的宝库。

(5) 氢键供体催化剂的合成和应用

在有机催化中,借助催化剂与底物结构中的羰基、亚胺和硝基等官能团间的氢键相互作用,可有效活化亲电试剂。鉴于反应条件温和、产率高、对映和非对映选择性好,基于氢键作用的不对称催化在不对称催化反应中的应用研究引起了国内外化学家广泛的兴趣,并取得了很好的结果。氢键有机催化剂能在不对称催化反应中应用,是因为在氢键供体催化剂参与的对映选择性亲核反应中,催化剂分子可以通过两组质子与电中性的亲电底物直接作用,X 取底物中的离去阴离子形成离子对中间体,或结合其他布朗斯脱酸产生共催化作用等方式促进反应进行。该类催化剂中质子的布朗斯脱酸性越强,所产生的非共价相互作用越大,反应使用的范围也越大。

4. 如何用休克尔分子轨道法处理共轭分子体系

共轭分子是一类重要的分子,大量存在于有机化合物中,无机化合物中也有不少共轭分子。共轭分子有平面或部分平面的构型并以分子中有离域的大 π 键为特征。这种共轭 π 键区别于一般的 σ 键和 π 键,它使相邻的单键和双键的键长、键级都被平均化了,从而产生特有的化学性质。休克尔分子轨道法的近似处理方法,使得分子轨道法对共轭分子体系的处理更为简单和直观。该方法虽然粗略,但在定性和半定量解释共轭分子结构、性质以及预测同系物的性质方面取得了很大成功。按休克尔方法,分子中原子的 s 轨道和部分 p 轨道可以形成定域的 σ 键,而另一些 p 轨道则能形成离域的 π 分子轨道,形成 π 分子轨道的必要条件是,彼此成键的各个原子要具有处在同一对称平面上的 p 轨道。下面我们举例说明,用休克尔分子轨道法近似处理具有直线和平面结构的无机分子和离子以及有机链状分子和平面分子的成键和结构。

(1) 直线形三原子分子或离子

假定直线形分子或离子的键轴为 x 轴,3 个原子以 s 轨道和 p_x 轨道杂化产生的 sp 杂化轨道形成由定域 σ 键和孤电子对所构成的分子的 σ 键部分,同时又以 3 个原子的 p_y 和 p_z 轨道线性组合,形成了包括 2 个 π 成键轨道、2 个 π 非键轨道和 2 个 π 反键轨道构成的分子的 π 键部分(图 2-3)。

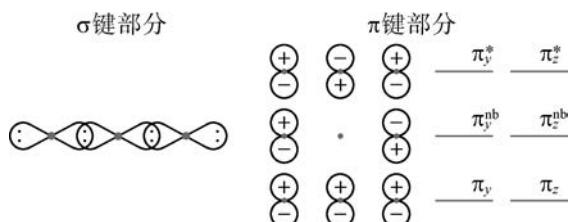


图 2-3 直线形三原子分子或离子成键情况示意图

例如,直线形的二氧化碳分子共有 16 个价电子,用 4 个电子形成 2 个 σ 键,再用 4 个电子形成 2 个孤电子对填在 2 个末端氧原子的 sp 杂化轨道上,构成分子的 σ 键部分。其余 8 个电子用于分子的 π 键部分,它们将按照自旋反平行的方式依次占有能量相等的 π_y 、 π_z 成键轨道和能量相等的 π_y^{nb} 、 π_z^{nb} 非键轨道。 π_y 和 π_y^{nb} 轨道上的 4 个电子构成一个 3 原子 4 电子的 Π_3^4 键, π_z 和 π_z^{nb} 轨道上的 4 个电子构成另一个 3 原

子 4 电子的 Π_3^4 键。二氧化碳分子的总键级为 4, 与用分子轨道方法处理的结果完全一致。价层电子总数都为 16 的 N_2O 、 ONC^- 、 N_3^- 、 OCS^- 、 CS_2 、 SCN^- 等直线形分子和离子, 都具有与二氧化碳分子类似的电子结构和成键特征。

(2) 角形(V形)三原子分子或离子

在一个具有角形(V形)结构的三原子分子或离子中, 3 个原子都以 sp^2 杂化轨道构成 σ 键部分, 同时 3 个原子在同一个对称平面上的 3 个 p 轨道线性组合形成 1 个 π 成键、1 个 π^{nb} 非键和 1 个 π^* 反键轨道, 构成了分子的 π 键部分(图 2-4)。

例如, 价层电子总数为 18 的角形二氧化硫分子, 用 4 个电子形成 2 个 σ 键, 用 10 个电子形成 5 对孤对电子, 填在 5 个未非成键的 sp^2 杂化轨道上, 构成了分子的 σ 键部分; 剩下的 4 个电子按自旋反平行的方式填在 π 键部分的一个 π 成键轨道和一个 π^{nb} 非键轨道上, 形成一个 3 原子 4 电子的 Π_3^4 键。二氧化硫分子 σ 键的键级为 2, π 键的键级为 1, 整个分子的键级为 3, 每个 S—O 键的键级为 1.5。由于 π 电子的离域性, 二氧化硫分子中的 2 个 S—O 键是完全等同的。价层电子总数为 18 的氧分子和 NO_2^- 的空间结构、电子构型和成键特性都与二氧化硫分子相同。

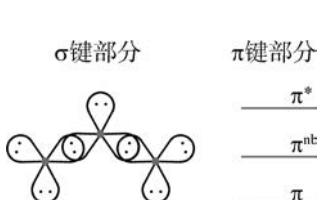


图 2-4 角形(V形)三原子分子或离子成键情况示意图

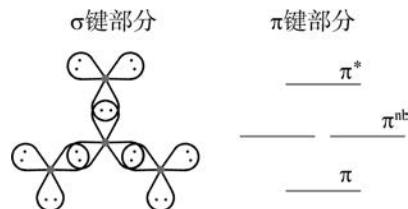


图 2-5 平面三角形四原子分子成键情况示意图

(3) 平面三角形四原子分子

在一个中心原子周围对称地排列着 3 个配位原子的平面三角形分子中, 每个原予以 sp^2 杂化轨道构成分子的 σ 键部分, 同时 4 个原予的在同一个对称平面上的 4 个 p 轨道线性组合形成 1 个 π 成键轨道、2 个简并的 π^{nb} 非键轨道和 1 个 π^* 反键轨道, 构成了分子的 π 键部分(图 2-5)。

例如, 平面三角形的三氧化硫分子, 共有 24 个价层电子, 用 6 个电子形成 3 个 σ 键, 用 12 个电子形成 6 对孤电子对填在 6 个非成键的 sp^2 杂化轨道上, 构成分子的 σ 键部分; 剩下的 6 个电子按自旋反平行的方式依次填在 π 键部分的 1 个 π 成键轨道和 2 个 π^{nb} 非键轨道上, 形成一个 4 原子 6 电子的 Π_4^6 键。三氧化硫分子 σ 键的键级为 3, π 键的键级为 1, 整个分子的键级为 4, 每个 S—O 键的键级为 1.33。由于 π 电子的离域性, 三氧化硫分子中的 3 个 S—O 键也是完全等同的。有 24 个价层电子的 BF_3 、 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 等的空间结构、电子结构和成键特征都与三氧化硫分子相同。

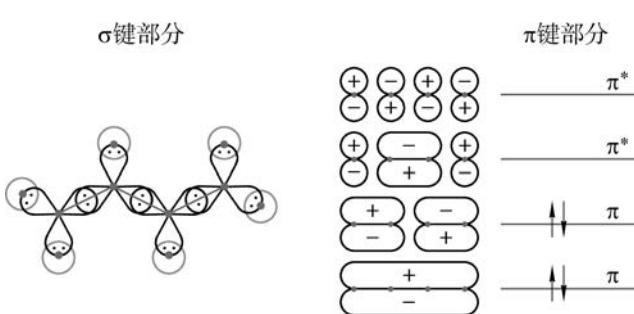


图 2-6 具有链状结构的丁二烯分子成键情况示意图

(4) 具有链状结构的丁二烯分子

由 4 个碳原予构成的丁二烯分子中, 每个碳原予都以 sp^2 杂化轨道与相邻的碳原予或 H 原子形成 3 个 σ 键, 每个碳原予留下的 1 个 p 轨道具有共同的对称平面, 4 个碳原予的 4 个 p 轨道线性组合形成 4 个能量间隔相等的 2 个 π 成键轨道和 2 个 π^* 反键轨道(图 2-6)。

丁二烯分子的 22 个价电子中有 18 个电子用于形成 3 个 C—C σ 键和 6 个 C—H σ 键, 剩下 4 个电子以自旋反平行的方式依次填入 2 个能量不等的 π 成键轨道, 形成一个键级为 2 的 Π_4^4 键。由于能量较高的那个 π 成键轨道上, 中间 2 个碳原子之间有一个电子云密度为 0 的节面, 所以总的结果是分子中间的 2 个碳原子间的电子云密度不如末端两对碳原子之间的电子云密度大, 所以丁二烯分子中间那个碳碳键的键长比 C—C 单键短, 两端碳碳键的键长比 C=C 双键长, 这一判断与实验事实一致。

(5) 具有平面环状结构的苯分子

苯分子也是由定域 σ 键和离域 π 键两部分构成。由于 2 个末端原子的连接, 平面环状分子 π 键部分的形成方式和链状分子有所不同。苯分子中的 6 个碳原子都以 sp^2 杂化轨道与相邻的碳原子或氢原子形成 12 个 σ 键, 构成分子的 σ 键部分。每个碳原子上留下的 p 轨道具有共同的对称平面, 6 个碳原子的 6 个垂直于分子平面的 p 轨道线性组合形成 6 个 π 分子轨道, 1 个能量最低的无节面的 π 成键轨道、1 个能量最高的节面数最多的 π^* 反键, 在这 2 个轨道之间, 随着节面数的增加和能量升高, 每个能量状态各有节面数相等的一对 π 分子轨道, 构成分子的 π 键部分(图 2-7)。

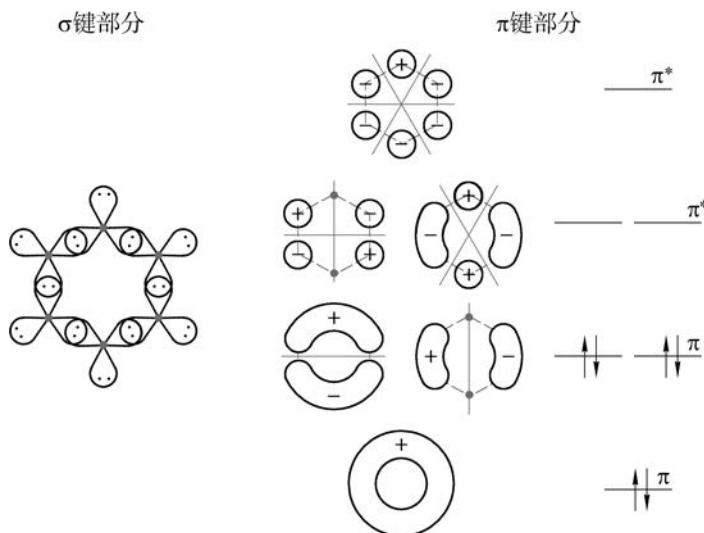


图 2-7 具有平面环状结构的苯分子成键情况示意图

苯分子中的 30 个价层电子, 24 个用于形成 6 个 C—C σ 键和 6 个 C—H σ 键, 其余的 6 个电子填入由垂直于分子平面的 6 个 p 轨道线性组合产生的 3 个 π 成键轨道而形成一个离域的 Π_6^6 键。由于 3 对电子在 6 个碳原子所构成的平面上均匀地对称分布, 很好地解释了苯分子的 6 个 C—C 键等长的事实。

教学资源链接

1. 分子轨道理论发展过程简介

分子轨道理论也称分子轨道方法, 是一种用量子力学描述多原子分子中电子构型和分子结构的理论方法, 1932 年由美国科学家马利肯(R. S. Mulliken)及德国科学家洪特(F. Hund)共同提出。它的要点是: 把组成分子的所有原子作为一个整体来考虑, 认为分子中电子围绕整个分子在多核体系内运动, 而不是定域化的。描述分子中单个电子运动状态的波函数(ψ)称为分子轨道; 分子轨道由对称性匹配、能量相近的原子轨道构成, 原子轨道在组成分子轨道时轨道数目不变, 但能量发生变化。分子轨道能量低于原子轨道时可以

成键,称为成键轨道;高于或等于原子轨道能量时均不利于成键,称为反键或非键轨道;分子中的电子在一定的分子轨道上运动,其分布也遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。经过众多科学家的不断发展完善并借助计算机技术和性能的快速发展,分子轨道理论成为被广泛采用的研究多原子分子电子结构和化学键的主流理论方法之一。“因其应用分子轨道理论对化学键和分子电子结构的基础性研究”,马利肯被授予1966年诺贝尔化学奖。

(1) 分子轨道理论诞生的背景

1913年玻尔提出了具有划时代意义的原子结构量子理论,1926年薛定谔提出了描述量子体系的薛定谔方程,实现了量子力学由旧量子论到新量子论的变革。在20世纪20年代,一些物理的实验方法,如X射线衍射、光谱等在化学结构研究中也取得很大进展。1927年,德国科学家海特勒(W. H. Heitler)和伦敦(F. W. London)用薛定谔方程研究氢分子(H_2),计算得到的氢分子的平均核间距和结合能数值与实验值符合得很好,取得了量子化学的第一批成果,标志着价键理论的开始。之后,美国化学家鲍林和斯莱特(J. C. Slater)发展和推广了海特勒和伦敦处理氢分子的方法,使之适用于多原子、多电子的分子,价键理论达到成熟。特别是鲍林还提出了杂化轨道理论,可以解释分子的几何构型。价键理论的特点在于电子的定域化,认为单键由一对自旋方向相反的电子组成,双键由两对定域的电子组成,它们主要在两个核之间运动。

价键理论可以解释路易斯结构式、原子轨道和分子的几何构型之间的部分关系,但也有其局限性。比如,它不涉及分子的激发态,因此无法解释物质的颜色,无法解释氧分子为什么是顺磁性的,无法解释 He_2^+ 的存在等。在这样的背景下,分子轨道理论诞生了。

(2) 分子轨道理论的形成

分子轨道理论主要起源于洪特和马利肯对双原子分子光谱的研究。在最初的时候,分子轨道理论被称为洪特-马利肯理论。虽然文献中都把分子轨道理论归结为洪特和马利肯两人合作的结晶,但是他们并非传统意义上的合作,更多是互相激励,有时是思想的互相补充,洪特和马利肯关于分子轨道理论的重要文章和著作都是单独完成的。分子光谱通常是带状谱,比线状的原子光谱要复杂很多,主要源于分子中包含不止一个原子,分子光谱中还包含了原子间的振动和围绕原子核间轴的转动信息,振动和转动都会产生角动量。洪特是一名理论光谱专家,1925年洪特从原子复杂光谱实验中总结出一条电子在能量相同的原子轨道(即简并轨道)上排布的规律,即最多轨道规则也叫洪特规则。洪特希望将在原子光谱中应用成功的矢量耦合方法,即罗素-桑德斯耦合矢量模型扩展应用于双原子分子和分子离子光谱的研究,用类似于玻尔的原子结构构造方法给分子中的每个电子分配一个明确且唯一的量子标记。在1926年至1928年间发表的关于分子光谱解释的文章中,洪特提出不用求解薛定谔方程的情况下,利用分离原子和联合原子两种极限情况下的内插法,用已知原子的电子态构筑同核双原子分子的电子态,即原子电子态和同核双原子分子电子态之间的对应关系图。洪特对应关系图的核心思想是,分离原子和联合原子的能量状态是相关联的,也就是说原子间距离在从无限远的分离原子状态到距离为零的联合原子状态变化过程中,原子态是一一对应的,没有原子态是丢失的。洪特还提出了用希腊字母 Σ 、 Π 、 Δ 等来标记分子轨道,这类似于原子轨道的s、p、d、f标记。

马利肯也对光谱很感兴趣,1923年至1925年,他在哈佛大学杰弗逊物理实验室做博士后期间学习了分子光谱的理论和技术,在研究同位素效应对双原子分子紫外和可见带状光谱的影响中,他就考虑到了电子进入分子轨道的能量状态和顺序。比如CN和BO中K层外都有9个电子,其中8个电子形成一个闭层,类似于钠原子的8电子构型,钠原子的第9个电子是松散结合的,像个价电子,受激发时就会产生我

们看到的光谱。同样的道理,氮分子和一氧化碳分子的电子结构与镁原子的类似,而一氧化氮分子的电子结构与铝原子的类似。1926年后,马利肯继续进行分子电子结构和带状光谱之间关系的研究。从洪特对角动量量子数的概念及原子电子态与分子电子态之间的对应关系图,马利肯看到了用递进原则构建分子态的可能性,关键是要给分子中每个电子确定量子数。同一时期,美国物理学家维格纳(E. Wigner)和韦特默(E. E. Witmer)提出用群论方法由两个原子的给定类型电子态推导双原子分子的电子态的规则。双原子分子的分子轨道第一次明确出现是在1928年洪特和马利肯各自的文章中。马利肯吸收了洪特的联合原子与分离原子的概念及原子—分子能级对应图方法,所不同的是选择分子中电子的量子数符号时,将联合原子的原子核数由洪特理论中的1改为2(也就是电子是围绕两个核运动的)。同时,马利肯还引入了分子轨道中电子键合力的概念来表示价态。1929年兰纳—琼斯进一步发展了马利肯的想法,提出在双分子内部原子能级与分子能级之间有很明显的差别,处于原子状态(内核)K层的电子被限定在原子核的周围,处于分子状态的电子在两个原子核之间通过离域化起着键合作用,他还引入了系统使用原子轨道线性组合计算同核双原子分子轨道能级的方法,给出了分子精确的电子结构的一个近似,并绘出了 Li_2 和 F_2 分子轨道能量与核间距的关系曲线。随后,加拿大物理学家赫茨伯格(G. Herzberg)提出,可以根据马利肯的键合能力作为标准,将分子中的电子划分为成键电子和松动电子两类,并由此定义键数(化合价)为成键电子数和松动电子数差值的一半,对于同核和异核双原子分子都可适用。马利肯欣然接受赫茨伯格的定义,并将松动电子重新命名为反键电子。到1932年,洪特和马利肯达成共识,在研究双原子分子的电子结构中,分子轨道理论要优于价键理论,他们统一了描述分子轨道中电子量子数的符号,马利肯还首次提出用轨道这一名词作为单电子轨道波函数的简称。马利肯发表了经修改和完善的原子轨道和分子轨道对应关系图——分子中电子轨道结合图,揭示了若干双原子分子的分子轨道能级与组成分子的原子轨道能级与核间距的关系以及电子进入不同能级分子轨道的大致次序,还强调了原子轨道线性组合分子轨道时以最大重叠原则作为分子轨道键合力的一个标准,并且用分子轨道激发理论解释了电子光谱。到了1933年,分子轨道理论已经被广泛地接受,并且被认为是一个有效而且有用的理论。

(3) 分子轨道理论的发展

① 半经验的休克尔分子轨道理论(HMO)

洪特和马利肯分子轨道理论形成于双原子分子的研究,那么对于多原子分子特别是有共轭结构的多原子分子中,原子轨道如何组合成分子轨道?1931年至1933年,德国物理学家休克尔(E. Huckel)提出了一整套处理共轭大 π 键体系的近似方法,称为休克尔分子轨道法(HMO)。这个理论基本思想是,把电子间的双粒子相互作用近似地用单电子的平均位场代替,从而导出分子体系的单电子运动方程。对于有机共轭分子可进一步简化,将 σ 和 π 分开处理,即把 σ 键和内层电子看成刚性的分子实、分子骨架, π 电子不论处于什么状态,分子的骨架都不改变,从而把问题简化为只考虑 π 电子在分子骨架的势场中的运动,也就是将原子轨道线性组合变分法应用于共轭体系得久期方程组,进而得到久期行列式。休克尔分子轨道理论可以很好地解释环状共轭分子的稳定性,预言共轭分子的化学反应活性,是分子轨道理论的重大进展。

20世纪40年代,马利肯和他的同事使用电子通用计算机运用休克尔的方法对 π 电子超共轭效应、对轨道重叠积分等进行了计算,有些结果由于当时正值第二次世界大战的原因没有发表。

② 前线轨道理论及分子轨道对称守恒原理

前线轨道理论是日本化学家福井谦一(K. Fukui)在1952年提出的。该理论认为,分子的性质,特别是分子与其他分子的相互作用,主要是由前线轨道(最高占据分子轨道HOMO和最低空分子轨道

LUMO) 所决定的。HOMO 决定分子的给电子能力, 而 LUMO 决定分子的得电子能力。只计算 HOMO 上的电荷密度分布, 即可预言分子的反应活性。

美国化学家伍德沃德(R. B. Woodward)首先通过实验总结了电环化、环加成、 σ 迁移、嵌入等周环协同反应的规律性, 这些反应的共同特点是在加热和光照的作用下得到不同的立体异构物。美国化学家霍夫曼(R. Hoffmann)从理论上对上述规律性进行分析。1965 年德沃德和霍夫曼共同提出了分子轨道对称守恒原理。该原理可以用量子化学的能级相关理论和前线轨道理论加以阐明。分子轨道对称守恒, 简言之就是化学反应只能按照保持分子轨道对称的方向进行, 否则就不能进行。在协同反应中, 分子总是以外层轨道的某些对称性不变的方式发生化学反应。它对解释和预测一系列化学反应进行的难易程度, 以及了解产物的立体构型具有指导作用, 使化学键理论进入研究化学反应的新阶段。福井谦一和霍夫曼因提出前线轨道对称守恒原理分享了 1981 年的诺贝尔化学奖。伍德沃德因其在合成复杂有机分子方面的贡献曾获得过 1965 年的诺贝尔化学奖, 于 1979 年去世, 而诺贝尔奖又不授给已去世的科学家, 学术界认为, 如果伍德沃德还健在的话, 他必是 1981 年诺贝尔化学奖获奖人之一。

③ 哈特里-福克-罗特汉方程

分子轨道理论的一个根本问题是求解久期方程, 得到分子轨道的能级。为了求解久期方程, 必须将久期行列式展开, 得到本征多项式。休克尔分子轨道理论只能对化学问题进行定性的讨论, 而要进行严格的定量计算, 就需要哈特里-福克-罗特汉方程。它是以三位在分子轨道法发展过程中做出卓越贡献的科学家的姓氏命名的方程。为了解决多电子体系薛定谔方程近似求解的问题, 英国物理学家哈特里(D. R. Hartree) 1928 年提出了哈特里假设, 将每个电子看作是在其他所有电子构成的平均势场中运动的粒子, 并且首先提出了迭代法的思路, 即把所有其他电子对某电子的作用用一个平均场来代替, 从而解出平均场作用下电子的能量和波函数, 再将求得的较精确的能量和波函数代入平均场表达式, 又得到新的平均场, 如此周而复始可以最终求得自洽的单粒子能量和波函数, 这就是哈特里方程。哈特里方程未考虑由于电子自旋而需要遵守的泡利不相容原理。1930 年, 哈特里的学生福克(B. A. Fock)和斯莱特分别提出了考虑泡利原理的自洽场迭代方程和单行列式型多电子体系波函数, 称为哈特里-福克方程。它将单电子波函数取为自旋轨函数(即电子的空间函数与自旋函数的乘积)。泡利不相容原理要求, 体系的总电子波函数要满足反对称化要求, 即对于体系的任何两个粒子的坐标的交换都使总电子波函数改变正负号, 而斯莱特行列式波函数正是满足反对称化要求的波函数。将哈特里-福克方程用于计算多原子分子时, 会遇到计算上的困难。1950 年, 美国化学家罗特汉(C. C. J. Roothaan)提出将分子轨道用原子轨道的线性组合来近似展开(LCAO-MO), 而得到了闭壳层结构的罗特汉方程, 称为哈特里-福克-罗特汉(HFR)方程。据马利肯在诺奖颁奖演说中介绍, 芝加哥大学的第一个哈特里-福克-罗特汉方程完成的计算结果是美国物理学家谢尔(C. W. Scherr)为了完成博士学位 1955 年发表的论文中对基态氮气分子的全电子计算结果, 该结果是谢尔在两名助手协助下, 摆了两年手摇计算机才完成的。之后, 伴随着计算机技术的迅猛发展, 哈特里-福克-罗特汉方程与量子化学一道获得长足发展, 在该方程的基础上, 人们发展出了高级量子化学计算方法, 使得计算精度进一步提高。

(4) 中国学者对分子轨道理论的贡献

20 世纪 70 年代初, 分子轨道图形理论作为理论化学的一个新的重要分支, 已引起国际学术界的广泛注意。中国量子化学的奠基人唐敖庆和他的弟子江元生 1975 年就着手此领域的系统研究。他们提出和发展了一系列新的数学技巧和模型方法, 他们主要的贡献是提出了三条定理(本征多项式的计算、分子轨

道系数计算和对称性约化),使这一量子化学形式体系,不论就计算结果还是对有关实验现象的解释,均可表达为分子图形的推理形式,概括性高,含义直观,简便易行,深化了对化学拓扑规律的认识;提出了图的收缩和扩张概念,建立起一种新的化学图论方法;采用“矩”方法分析分子片断的作用,推导出链状分子能量的片断加和公式,应用于共轭分子芳香性的分类讨论中,简便直观,可以看出各种片断的作用,国际文献称其为 J T H (江、唐、霍夫曼)方案。

2. 晶体场理论的应用

晶体场理论是 1929 年由美国物理学家贝特 (H. A. Bethe) 提出,到 1953 年因成功解释了 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的光谱特性和过渡金属配合物的其他性质后,才收到了化学界的普遍重视。晶体场理论的要点是:①配合物中化学键的本质是静电相互作用。配合物中心金属离子处在配体所形成的静电场中,两者之间完全靠静电作用结合,类似于正负离子之间的作用,即中心正离子与配体之间的化学键是离子键,彼此间不存在电子轨道的重叠,亦即没有共价键的形成。②晶体场理论中把配体作为点电荷来处理。配合物中心的过渡金属离子本来简并的 5 个 d 轨道,在受到周围非球形对称的配位负电场作用时,不仅使 d 轨道电子的能量普遍升高,而且不同 d 轨道电子因受到的影响不同,从而发生了 d 轨道能级的分裂,如图 2-8 所示。八面体配合物中,中心金属离子原来能量相等的 5 个 d 轨道分裂为两组,其中能量较高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 为一组,称为 e_g 轨道;能量较低的 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{xy} 为另一组,称为 t_{2g} 轨道。两组轨道的能级差称为分裂能,用 Δ_o 表示。正四面体配合物中,d 轨道的分裂与八面体配合物的情况不同, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 一组的能量较低,而 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{xy} 一组的能量较高,分裂能用 Δ_t 表示。d 电子的重新分布使配合物趋于稳定。③空间结构不同的配合物,d 轨道的分裂情况和分裂能的大小都不同。例如,八面体配合物的 d 轨

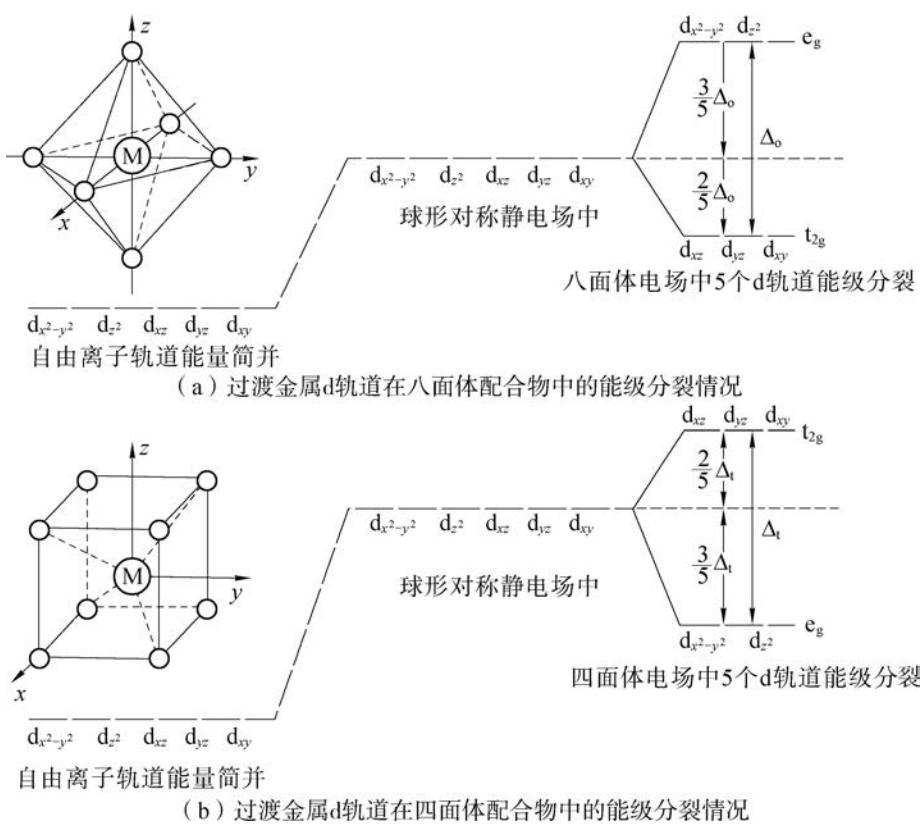


图 2-8 过渡金属 d 轨道在八面体和四面体配合物中的能级分裂情况

道能级分裂的情况与正四面体配合物的不同,分裂能的大小也不相同。④ 不同过渡金属配合物分裂能大小,主要与中心离子(或原子)的种类、价态、在元素周期表中的位置等有关,还与配位体的电荷或偶极有关。

1935年,美国物理学家、数学家范弗莱克(J. H. Van Vleck)在晶体场理论的基础上吸收了分子轨道理论的观点,发展了配位场理论。配位场理论认为,配体不是无结构的点电荷,而是具有一定电荷分布和结构的原子(或分子);成键作用既包含静电作用,也包含共价作用,且考虑中心过渡金属原子与配体原子之间的轨道重叠对于配合物能级的影响,但基本上依然采用晶体场理论的计算方式,配位场理论也被称为改进的晶体场理论。

应用晶体场理论能较好解释过渡金属配合物的颜色、磁性、结构畸变等问题。

(1) 配合物的颜色

物质呈色的主要原因是由于白光(波长380~780 nm的连续光谱)作用到物质上时,物质对白光选择性吸收后,它就会呈现出与吸收光互补的可见光部分的颜色。表2-2中列出了物质吸收的光与呈现的颜色。

表2-2 物质吸收的光与呈现的颜色

$\lambda_{\text{吸收}}/\text{nm}$	被吸收光的颜色	$\lambda_{\text{呈现}}/\text{nm}$	物质呈现的颜色
400	紫 色	560	黄绿色
450	蓝 色	600	橙 色
490	蓝绿色	620	红 色
570	黄绿色	410	紫 色
580	黄 色	430	蓝紫色
600	橙 色	450	蓝 色
650	红 色	520	绿 色

过渡金属配合物d轨道的分裂能 Δ ,正好落在可见光能量区域。当中心离子(原子)d轨道有未充满电子的配合物,在日光的照射下,处于能量较低d轨道上的电子可以吸收一定波长的可见光,跃迁到能量较高的d轨道上,被称为d-d跃迁。同时,有些配体中的电子也可吸收一定波长的可见光转移到中心离子(或原子)上($L \rightarrow M$);或者有些中心离子(或原子)的电子吸收一定波长的可见光转移到配体的空轨道上($M \rightarrow L$),被称为电荷迁移跃迁。由于d-d跃迁和电荷迁移跃迁吸收了部分可见光,因而使配合物呈现颜色,配合物在可见光区的最大吸收峰(λ_{max})的位置,基本上决定了它的颜色。对于多电子体系,可能有数个吸收峰都落在可见光区域内,则配合物的颜色就是这些吸收峰混合光带的互补色。不同的配合物由于晶体场的强度不同,晶体场分裂能 Δ (或者电荷迁移态能量)不同,会产生不同能量的吸收光谱,因而不同配合物会呈现红、绿、蓝等不同颜色。同时,电子跃迁受到宇称选择定则和自旋选择定则的影响。由于不同的配合物的空间结构不同,不同能级之间的d-d跃迁受限程度不同,即不同配合物的电子跃迁机理不同,有的是电偶极跃迁,有的是磁偶极跃迁,在可见光区电子跃迁的概率不同,因而不同配合物的颜色深浅不一。配合物所涉的跃迁概率越大,该配合物的颜色就越深。

简言之,配合物呈现什么颜色一般决定于配合物电子基态与激发态之间的跃迁能,而颜色的深浅,则取决于能级间跃迁的概率。d-d跃迁强度与配合物的不对称程度和金属与配体的性质都有关系,因而不

同配合物会呈现不同色调、不同深浅的丰富颜色。

(2) 配合物的磁性

物质的顺磁性来自与电子自旋相联系的磁矩。电子有两个自旋状态,如果配合物分子或离子中两个自旋状态的电子数不相等,则该物质在外磁场中就呈现顺磁性。这是因为在每一个轨道上不能存在两个自旋状态相同的电子,各个轨道上成对电子自旋产生的磁矩是相互抵消的,只有存在未成对电子的配合物才具有永久磁矩,在外磁场中表现为顺磁性。过渡金属配合物的磁性取决于中心离子(或原子)d轨道上的未成对电子数,如果配合物中未成对电子数为零,则该配合物为逆磁性,如果配合物中存在未成对电子,则为顺磁性。

过渡金属配合物中心离子(或原子)电子排布遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。配合物的磁性与其d电子数和配合物的空间构型有关。对八面体配合物来说, d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^8 、 d^9 、 d^{10} 电子构型的金属离子,无论配体场是弱场还是强场,金属离子d轨道上电子排布只有1种形式,没有高自旋和低自旋的区别;但是对于 d^4 ~ d^7 构型的金属离子来说,到底是低自旋还是高自旋,则取决于晶体场分裂能 Δ_o 及电子成对能P的相对大小。电子成对能P是指,当某个轨道中已经有一个电子时,若第二个电子继续进入与其配对,需克服第一个电子排斥作用所需的能量。当配体形成的晶体场为弱场时, $P > \Delta_o$,根据能量最低原理,则电子优先占据能量较高的自旋平行d轨道,形成高自旋配合物(磁矩较大),反之,当配体形成的晶体场为强场时, $P < \Delta_o$,则形成低自旋配合物(磁矩较小)。例如, $[FeF_6]^{3-}$ 和 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 都是六配位的八面体配合物,中心离子 Fe^{3+} 具有 d^5 电子构型。但是两个配合物中的配体不同,因此中心离子d轨道的分裂能不同, F^- 是弱场配体,分裂能较小, CN^- 是强场配体,分裂能较大。由于 $[FeF_6]^{3-}$ 的分裂能($\Delta_o = 13\ 700\ cm^{-1}$)小于电子成对能($P = 30\ 000\ cm^{-1}$),因此,该化合物成高自旋配合物,具有顺磁性。而 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的分裂能($\Delta_o = 34\ 250\ cm^{-1}$)大于电子成对能P,该化合物成低自旋配合物。

在四面体场中,由于其分裂能 Δ_t 只有八面体场分裂能 Δ_o 的 $\frac{4}{9}$,一般情况下都是 $P > \Delta_t$,因而,四面体构型的配合物都是高自旋的。

(3) 配合物构型畸变

实验发现某些六配位化合物的稳定构型并非正八面体,而是有形变,有的拉长了,有的压缩了,这就是构型畸变。1937年,英国科学家姜(H. A. Jahn)和美国物理学家泰勒(E. Teller)提出,当体系的轨道能级出现简并态时,配合物会发生结构畸变降低对称性,使一个轨道能级降低,以消除简并态,这就是解释配合物畸变的姜-泰勒效应。例如,具有 d^9 电子构型的 Cu^{2+} 按理可以出现两个简并态,即: $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2$ (d_{z^2})¹ 和 $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$ 。若采用第一种排布方式,因 d_{z^2} 轨道上缺一个电子,使z轴方向电子云密度小于xy平面上的电子云密度,于是中心原子对z轴方向配体的排斥力小于对xy平面上的配体的排斥力。在结构上,z轴方向的两个键缩短,而xy平面上的四个键伸长,成为压缩的八面体。此时,配体更接近 d_{z^2} 轨道,从而使 d_{z^2} 能级上升, $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级反而下降,消除了简并。相反,对于第二种电子排布方式,由于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道缺一个电子,减小了中心原子对xy平面上的配体的排斥力,从而使xy平面上的四个键缩短,z轴方向上的两个键伸长,成为拉长的八面体构型。实验发现绝大部分化合物都是拉长的构型,即电子排布为 $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$ 。例如, CuF_2 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 和 $Cu(NH_3)^{2+}_6$ 等晶体中,只有 K_2CuF_4 晶体中Cu—F是两个短键,四个长键。由上可见,无论采用哪一种构型畸变,都会使能级发生分裂,消除简并,电子在消除简并后的轨道上重新排布。由于电子总是优先占据能量较低的轨道,所以畸变能降低体系能量从而使配合物更稳定。

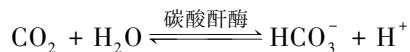
除了 d^9 组态外, 其他具有不对称电子云分布的组态都可能产生正八面体构型畸变。其中由于高能级轨道 (e_g) 出现简并态引起变形较大, 称为大畸变; 由于低能级轨道 (t_{2g}) 出现简并态引起变形较小, 称为小畸变。同理正四面体配合物也会受姜-泰勒效应影响而发生构型畸变。

3. 促进生物体内二氧化碳迅速溶解的碳酸酐酶

生物体的生命活动都需要消耗能量, 对于人体来说, 这些能量是来自人体饮食所吸收的营养物质——糖类、脂类和蛋白质等有机物的氧化分解。这些有机物的氧化分解是在细胞内进行的, 生成的是二氧化碳、水或其他产物, 并且释放出能量。氧化分解所产生的二氧化碳, 主要通过扩散进入到细胞周围毛细血管的血液中, 并与水结合成碳酸。形成的碳酸又解离成氢离子和碳酸氢根离子, 其中碳酸氢根离子, 通过血液循环, 到达肺泡周围的毛细血管, 再重新结合氢离子生成碳酸, 最终分解为二氧化碳和水, 二氧化碳进入肺泡后, 经呼吸将其排出体外。

人体必须通过不断地呼吸将二氧化碳排出体外, 因为二氧化碳进入血液后生成的碳酸, 会解离成氢离子和碳酸氢根离子, 若不及时排出, 当氢离子浓度增高时, 即会引起人体酸中毒。同时, 要能及时从人体内排出二氧化碳, 还需要由细胞氧化分解所产生的二氧化碳, 能迅速进入血液并溶解生成碳酸, 但在没有催化剂催化的情况下, 二氧化碳水合这一可逆反应是非常缓慢的(一级反应速率常数仅为 $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), 如果反应靠自发完成, 不仅速度过于缓慢, 而且无法被机体调控, 也就不能适应人体在不同条件下(如进食、运动、所处环境变化等)的需求。

人类细胞中的所有生物反应都依赖于酶的作用, 它们作为催化剂促使生物反应在几毫秒内发生。人体红细胞内含有的碳酸酐酶, 能有效催化 CO_2 的可逆水合反应:



碳酸酐酶(简称 CA)是一种含锌金属酶, 在生理 pH 值条件下可以使上述反应加快大约 10^7 倍, 是已知转换数最高的酶之一, 每秒至少催化 1.4×10^6 个二氧化碳分子。人体组织中的二氧化碳进入血液, 然后绝大部分经扩散进入红细胞, 因红细胞内含有丰富的碳酸酐酶, 故二氧化碳与水迅速结合生成碳酸, 碳酸再解离为氢离子和碳酸氢根离子, 运输到肺泡后再结合成碳酸并解离放出二氧化碳排出体外, 于是完美地保证了人体能快速排出体内的二氧化碳。碳酸酐酶在 pH 为 4~9、且温度低于 65°C 的条件下, 可以保持较高的活性和稳定性。真核生物体中碳酸酐酶几乎是无所不在的, 在生物体内主要起二氧化碳浓缩、光合作用、离子交换、呼吸作用以及调节体液 pH 等作用外, 还在胃中对盐酸的分泌起作用。在人类和动物的血液中, 碳酸酐酶是红细胞中含量与功能重要性仅次于血红蛋白的最主要蛋白质组分, 也是目前为止反应速率最快的几种酶之一。

碳酸酐酶由一条卷曲的单一肽链组成, 每个分子含一个 Zn(Ⅱ) 离子, 包含约 260 个氨基酸残基, 其中脯氨酸含量最高, 分子量约为 30 000。人的碳酸酐酶呈椭球形, 二级结构中主要为 β 折叠片, 但也有部分的 α 螺旋。分子中部有一个袋形空腔, 深约 1.5 nm、腔口宽约 20 nm, Zn(Ⅱ) 离子就结合在这个空腔底部。在碳酸酐酶的活性中心, Zn(Ⅱ) 离子与三个组氨酸残基的咪唑氮原子及一个水分子或氢氧根离子配位, 形成一个畸变的四面体结构(图 2-9)。

在配位原子附近的一个苏氨酸和一个谷氨酸组成的一个氢键网络, 稳定 His₃Zn—OH 畸变四面体结构; 由两个缬氨酸、色氨酸和亮氨酸构成一个疏水口袋, 其功能被认为是将二氧化碳固定在该疏水空腔内, 使 His₃Zn—OH 对二氧化碳直接进行亲核进攻(图 2-10)。

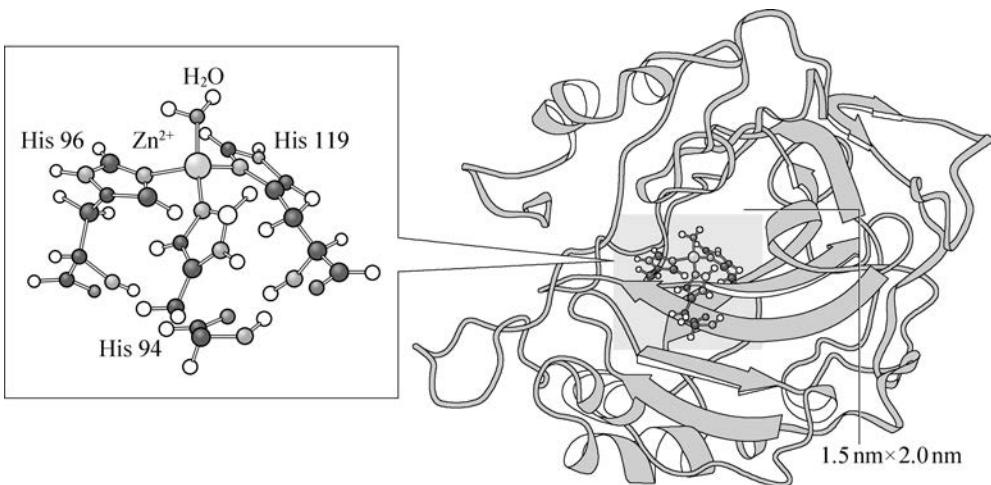


图 2-9 碳酸酐酶三级结构示意图

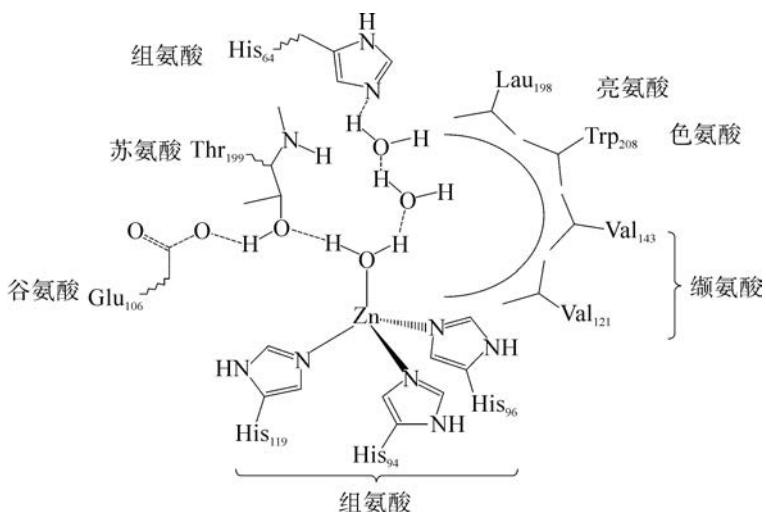


图 2-10 能固定二氧化碳的疏水空腔示意图

碳酸酐酶的超高催化效率与其锌离子密切相关。位于碳酸酐酶活性中心底部的锌离子与水分子结合后,使水分子解离出氢离子的 pK 由 15.7 降低到 7,所以才能够在中性 pH 条件下迅速解离产生氢氧根离子,去亲核攻击二氧化碳,生成碳酸氢根(图 2-11)。

碳酸酐酶是科学家发现的第一个锌酶,也是最重要的锌酶。现已报道有 80 多种锌酶,居各类金属的首位,广泛分布于人体内多种组织器官中,肾小管上皮细胞、胃黏膜、胰腺、红细胞、中枢神经细胞和睫状体上皮细胞等组织中。哺乳动物中,碳酸酐酶至少有 14 种同工酶,在几乎所有的组织均可检测到,其结构、动力学性质、对抑制剂的敏感性、组织内的分布及亚细胞的定位均有不同,参与机体气体运输、酸碱调节和组织的分泌等方面功能,在维持内环境的稳定方面发挥重要作用。碳酸酐酶是红细胞中最主要的蛋白质成分之一,它还与青光眼、骨质疏松症、癌

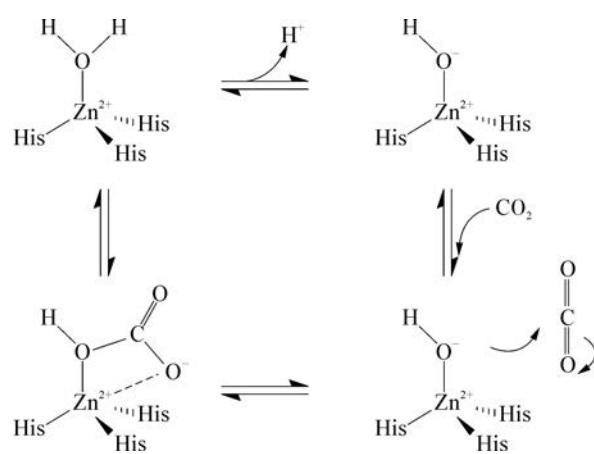


图 2-11 碳酸酐酶催化吸收二氧化碳反应机理示意图

症等多种生理或病理过程密切相关，并可用作疾病标志物。

4. 分子光谱分析法及其应用

当电磁辐射与物质分子作用时，物质内部会发生量子化的能级之间的跃迁，分子如选择性吸收某些波长的紫外光和可见光，而引起电子能级的跃迁便可得到物质的紫外—可见吸收光谱，又称电子光谱。分子如选择性吸收某些波长的红外线，而引起分子中振动能级和转动能级的跃迁，便可得到物质的红外吸收光谱，又称分子振动光谱或振—转光谱。此外，还有分子受电磁辐射作用后而产生的荧光发射所得到的荧光光谱以及分子因与光辐射作用所产生的拉曼散射而得到的拉曼光谱。对于分子与电磁辐射相互作用而产生的发射、吸收或散射进行测量，而得到的波长与强度的光谱图，并据此进行分析的方法就称为分子光谱分析法，它们包括有紫外—可见光谱分析法(UV—Vis)、红外光谱分析法(IR)、分子荧光光谱法(FS)和拉曼光谱法。

(1) 紫外—可见吸收光谱分析法

紫外—可见光谱分析法是根据被测物质分子对紫外—可见波段范围(100~800 nm)光的吸收或反射性质

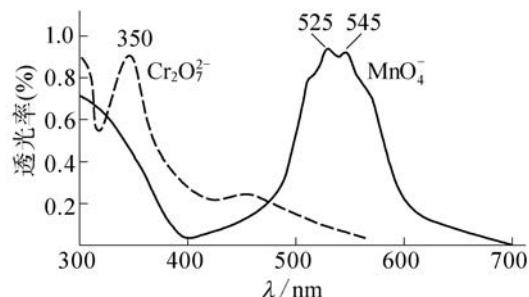


图 2-12 高锰酸根和重铬酸根的紫外—可见吸收光谱

来进行定量和定性分析的一种方法。其中，100~200 nm 为远紫外光谱区，也称为真空紫外区。200~400 nm 为紫外光谱区。400~800 nm 为可见光谱区。由于电子能级比振动能级和转动能级要大 1~2 个数量级，在发生电子能级跃迁时，是同时伴有振—转能级的跃迁的，因此它们的线状光谱叠加在一起便形成了连续光谱，所以分子光谱与原子光谱的线状光谱不同，它呈现的是带状光谱。若将被吸收后所透过的光的百分率 T (透光率) 对入射光的波长 λ (nm) 作图，就得到了吸光物质的分子光谱，如图 2-12 所示。

从有机化合物的化学键性质来看，与紫外—可见吸收光谱有关的电子主要有三种，即形成单键的 σ 电子、形成双键的 π 电子以及未参与成键的 n 电子(孤电子对也称 n 电子)。根据分子轨道理论，分子中这三种电子的能级高低次序是 $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ 。 σ 和 π 表示成键分子轨道， n 表示非键分子轨道， π^* 和 σ^* 表示反键分子轨道。当受到外来辐射的激发时，处在较低能级的电子就跃迁到较高的能级，由于不同分子轨道之间的能量差不同，要实现各种不同跃迁所需要吸收外来辐射的能量也不相同。对于有机化合物分析来说，最有用的吸收光谱是由 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的，实现这两类跃迁所需要吸收的能量相对较小，其吸收峰波长一般都处于大于 200 nm 的近紫外光区，对 $n-\pi^*$ 跃迁甚至还可能在可见光区。因此，紫外光谱适用于分析分子中具有不饱和结构的有机化合物。由于分子中 σ 键的稳定性大于 π 键，所以 σ 键电子跃迁需要吸收的能量要比 π 键电子跃迁需要吸收的能量更高，因此，根据紫外—可见光谱我们就可以判定分子中不同类型的电子跃迁，并用来进行某些含 π 键的有机化合物或有色配合物的定性分析和定量分析。

紫外可见吸收光谱应用十分广泛，因其使用方便、样品用量少、准确程度高，既可做单组分分析又可做多组分分析，因此多用于定量分析，此外还可利用吸收峰的特性进行定性分析和简单的结构分析，对于常量、微量、多组分都可测定，在化工制药、食品、环境监测等诸多领域都是必不可少的测试手段之一。

(2) 红外吸收光谱分析法

红外光谱可根据波长的不同分为近红外区($0.75\sim2.5\mu\text{m}$)、中红外区($2.5\sim25\mu\text{m}$)和远红外区($25\sim300\mu\text{m}$)三个区域。一般说来,近红外光谱主要是 CH 、 OH 、 NH 在中红外光谱区的基频吸收的倍频、合频和差频吸收带叠加而成的;中红外光谱属于分子的基频振动光谱区,它所反映的是分子中原子间的伸缩和变形振动运动(又称变角振动或弯曲振动)。远红外光谱区所涉及的能量变化较小,它属于分子的转动光谱和某些基团的振动光谱。由于绝大多数有机物和无机物的基频吸收带都出现在中红外区,因此中红外区是研究和应用最多的区域,积累的资料也最多,仪器技术最为成熟。通常所说的红外光谱(IR)是指中红外光谱,在红外光谱区实际所测得的谱图应是分子的振动与转动运动的加合表现。

若将被吸收后所透过的光的百分率 T (透光率)对入射光的波长 $\lambda(\text{nm})$ 作图,就得到了吸光物质的红外光谱图。根据对红外光谱图的分析,我们可以确定分子的转动惯量、分子的键长和键强度等许多性质,从而可以推测分子的结构。还可以依据各种化学键的伸缩振动和弯曲振动(又称变形振动)的频率,来判定分子中各种官能团的存在,因此可用于鉴别不同类型的有机化合物。在红外谱图上,有机化合物分子各种官能团是有着不同的分布区域的,并有着特征吸收峰,如图2-13所示。

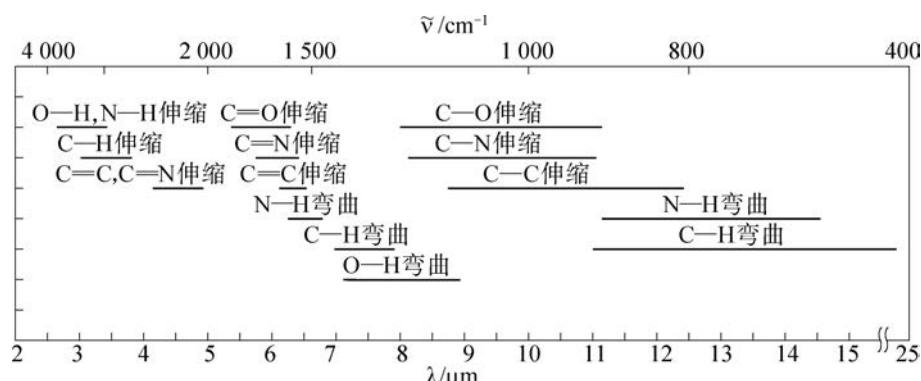


图2-13 分子的常见基团与化学键的红外吸收特征频率分布范围示意图

例如,从图2-14中可以看到,乙苯的特征吸收峰就位于: $3088\sim3031\text{cm}^{-1}$ 附近($=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动)、 2867cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ 伸缩振动)、 1600cm^{-1} 和 1495cm^{-1} (苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动)和 1372cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ 弯曲振动)。特别要指出的是红外光谱的指纹区($1300\sim400\text{cm}^{-1}$)中的吸收峰特征性强,犹如人的指纹,能反映分子结构的细微变化。例如,我们可以根据指纹区中的特征吸收来区分有机化合物的同分异构体和区分顺反异构体等。

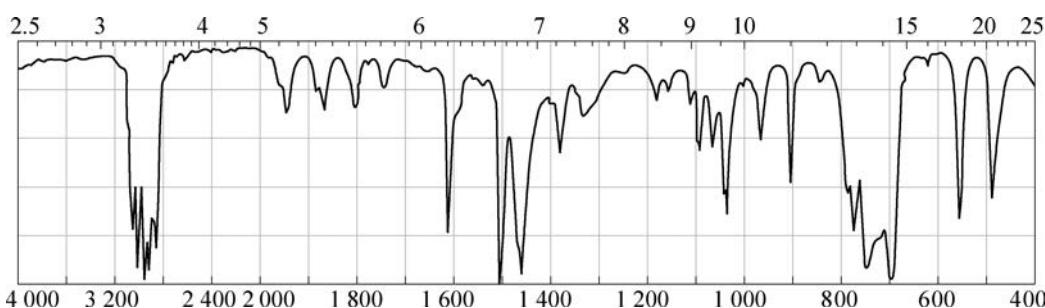


图2-14 乙苯的红外吸收光谱图

根据红外光谱,我们可以依据振动频率来判定各种官能团的存在,因此可鉴别不同的有机化合物。由于每一种分子中各个原子之间的振动形式十分复杂,即使是简单的化合物,其红外光谱也是复杂而有其特征的,因此,可以通过分析化合物的红外光谱获得许多反映分子结构的信息,用于化合物分子结构的测定、未知物鉴定以及混合物成分分析。此外,应用红外光谱还可测定分子的键长和键角键强度以及分子离解能等许多性质,从而推断分子的立体构型,判断化学键的强弱等。由于中红外光谱仪成熟,测试简单,而且已积累了该区大量的谱图数据资料,因此,红外光谱的应用极为广泛,它已成为现代结构化学和分析化学最常用和不可缺少的工具。红外光谱在高聚物的构型、构象、力学性质的研究以及物理、天文、气象、遥感、生物、医学等领域也有广泛的应用。

(3) 分子荧光光谱分析法

分子荧光光谱属于分子发射光谱。一些具有共轭双键的特定结构的物质被紫外光照射后,分子中低能级电子受到某种外界能量激发,可跃迁至高能级,当这些处于不稳定状态的受激电子落入较低能级时,就会以辐射的形式,向外传播能量。荧光光谱就是这些物质的分子在吸收光能后所发射出的光谱,波长是落在紫外、可见区内,可根据其光谱的特征及强度对物质进行定性和定量分析,这种分析方法就是分子荧光光谱分析法。

大多数分子含有偶数电子,在基态时,这些电子成对地存在于各个原子或分子轨道中,成对自旋,方向相反,电子净自旋等于零,即 $S=0$,其多重性是“ $M=2S+1=1$ (M 为磁量子数)”,称“单线态”。当基态分子的一个成对电子吸收光辐射后,被激发跃迁到能量较高的轨道上,通常它的自旋方向不改变,即 $S=0$,则激发态仍是单线态,即“单线(重)激发态”;如果电子在跃迁过程中,还伴随着自旋方向的改变,这时便具有两个自旋不配对的电子,电子净自旋不等于零,而 $S=1$,其多重性就是“ $M=2S+1=3$ ”,即分子在磁场中受到影响而产生能级分裂,这种受激态称为“三线(重)激发态”。三线态要比单线态的能量稍低。由于处于激发态的分子不稳定,在较短的时间内可通过不同途径(辐射或非辐射跃迁)释放多余的能量回到基态,即从最低单线激发态回到单线基态(产生荧光辐射或非辐射跃迁),从最低三线激发态回到单线基态(产生磷光辐射或非辐射跃迁),这些去激发的过程就称为“去活化过程”,其中的辐射去活化途径即为荧光(或磷光)发射。

只有那些具有 $p-p$ 共轭双键的分子才能发射较强的荧光, p 电子共轭程度越大,荧光强度就越大。大多数含芳香环、杂环的化合物都是荧光物质,都能发出荧光。

荧光光谱能提供荧光物质分子中不同电子结构的信息,而且分子荧光分析法的灵敏度比分子吸收光谱分析法的灵敏度要高,因此荧光分析有着十分重要的应用。例如,在生物领域,主要用于临床测定生物样品中某些成分的含量,如脱氧核糖和脱氧核糖核酸的含量测定、DNA、抗体、抗原等各方面的研究。在食品领域,主要用于食品中矿物质及金属元素、氨基酸、维生素、菌类污染、添加剂、防腐剂、食品包装有害物质、农药残留等的分析检测。在药物分析中,可以利用荧光分析进行药物的有效成分鉴定、药物代谢动力学研究、临床药理药效分析等。在环境分析中,主要是对水体、矿石和土壤进行检测等。

(4) 拉曼散射光谱分析法

拉曼光谱是一种散射光谱。拉曼光谱分析法是基于光辐射与物质发生作用时所产生的拉曼散射效应,即运用所产生的与入射光频率不同的散射光谱来进行分析,以得到分子振动、转动方面的信息并应用于分子结构研究的一种分析方法。

当用一束单色光照射气体、液体或透明试样时,大部分的光会发生透射和反射,而其中会有一小部分

光则按不同的角度散射开来,产生散射光谱。在散射光谱中,除与入射光的频率相同的谱线特别强(称为瑞利散射)之外,在这谱线的两侧还有较弱的若干条谱线,被称为拉曼效应。这些与入射光频率发生位移的谱线就称为拉曼谱线。

由于拉曼谱线的数目,位移的大小,谱线的长度直接与试样分子振动或转动能级有关,拉曼散射光谱反映的是分子键振动的基频信息,因此,与红外吸收光谱类似,对拉曼光谱的研究,也可以得到有关分子振动或转动的信息。目前,拉曼光谱分析已被广泛应用于材料、化工、高分子、生物、环保、地质等领域。

随着当今新材料、新型光学器件、大数据、云计算等科技的迅速崛起,分子光谱这一传统分析技术面貌已变得焕然一新。对生物医学、环保、能源研究、深空探测、智能制造、精准医疗等前沿科学等都有显著的影响,近红外光谱分析、高分辨光谱,多维超快光谱以及显微成像光谱,特别是纳米级红外光谱则是一个里程碑式的技术突破。

参考文献

- [1] 唐敖庆,杨忠志.分子轨道理论[J].物理,1986,15(1): 240 - 247.
- [2] J. N. Murrell. The Origins and Later Developments of Molecular Orbital Theory [J]. International Journal of Quantum Chemistry , 2012, 112(17) : 2875 - 2879.
- [3] W. Kutzelnigg. Friedrich Hund and Chemistry[J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35(6) : 573 - 586.
- [4] 唐敖庆,江元生.分子轨道图形理论方法及应用[J].物理,1989,18(8): 475 - 476.
- [5] 邓景发,范康年.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1999.
- [6] L. G. 韦德 JR.有机化学[M].万有志等译.北京:化学工业出版社,2006.
- [7] 李淑妮,杨奇,魏灵灵.化学键与分子结构[M].北京:科学出版社,2021.
- [8] 金若水,王韻华,芮承国.现代化学原理[M].北京:高等教育出版社,2003.
- [9] 华彤文,王颖霞,卞江,陈景祖.普通化学原理:第4版[M].北京:北京大学出版社,2013.
- [10] 李春秀,姜笑辰,邱勇隽,许建如.碳酸酐酶在生理功能、多样性及其 CO₂ 捕集中的应用[J].生物加工过程,2013,11(1): 94 - 103.
- [11] 彭春霞,高艳明.碳酸酐酶生理功能的研究进展[J].北京大学学报(医学版),2007,39(2): 210 - 212.
- [12] 吴性良,朱万森,马林.分析化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004.

本章习题分析与答案

2. 1 共价分子的空间结构

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	共价键的形成、本质与性质	C
2	共价键的类型	D
3	共价键的形成以及饱和性	由于 F 的价层中有 7 个电子,其中有 1 个是未成对电子,需要通过形成一个共价键从而达成 8 电子稳定结构,所以两个 F 可以结合成 F_2 。而 Ne 价层已达 8 电子稳定结构,无未成对电子,因此不会形成 Ne_2
4	分子的空间结构的预测与价层电子对互斥理论	PCl_3 的分子空间结构为三角锥形,中心磷原子的杂化方式为 sp^3 杂化 (解题思路提示: P 价层有 5 个电子,Cl 原子未成对电子数为 1,中心原子 P 的价层电子对数 = $3 + \frac{5-3}{2} = 4$,所以中心原子 P 的价层电子对数为 4,磷原子杂化类型为 sp^3 ,其中有 1 对孤电子对。故 PCl_3 中价层电子对的空间结构为四面体,但分子的空间结构为三角锥形)

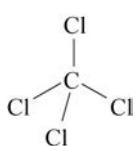
2. 2 分子结构与物质的性质

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	极性分子与非极性分子;辨析分子的极性与键的极性	D
2	分子的极性与键的极性以及分子的空间结构的关系	B
3	氢键的本质与形成条件	D
4	判断分子的空间结构与极性	$BeCl_2$: 直线形;非极性分子 Cl_2O : V 形(角形);极性分子 SO_3 : 平面三角形;非极性分子 PH_3 : 三角锥形,极性分子 (解题思路提示:根据价层电子对互斥理论预测分子的空间结构;再根据共价键的极性以及空间结构的对称性确定分子有无极性)

2.3 配位化合物和超分子

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	配合物的组成与概念	D
2	形成配位键的条件	A
3	配体的特点	D
4	超分子体系的构成	C
5	配合物的组成	(1) 中心离子: Au^+ ; 配体: CN^- (2) 中心离子: Al^{3+} ; 配体: F^- (3) 中心离子: Ag^+ ; 配体: NH_3

本章练习巩固

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	共价键的形成、极性与分子的极性	B
2	分子间作用力与物理性质的关系	D
3	键长的比较	C
4	微粒间相互作用变化的辨析	C
5	共价键的特点	D
6	配位键的形成	B
7	认识不对称碳原子	C
8	价层电子对互斥理论与分子空间结构的预测	<p>NCl_3: 成键电子对数目为 3; 孤电子对数目为 1; 分子空间结构是三角锥形</p>  <p>CCl_4: 成键电子对数目为 4; 孤电子对数目为 0; 分子空间结构是正四面体形</p> 

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
9	配合物的形成和组成	(1) 形成了配位键。氮原子提供了孤电子对 (2) Ni^{2+} : 称作中心离子; NH_3 : 称作配体; SO_4^{2-} : 称作外界
10	氢键的形成以及对物质性质的影响	苯甲酸分子间形成氢键, 导致会混有二聚体存在, 二聚体相对分子质量为 244。因此, 实测相对分子质量会在 122~244 之间(三氯甲烷在这里作为溶剂, 苯甲酸溶解于其中)
11	分子空间结构的预测、氢键对物质性质的影响	AsH_3 的空间结构为三角锥形, 因为 As 和 N 价电子数都为 5, 结构类似 NH_3 。 AsH_3 沸点比 NH_3 低, 理由是: NH_3 分子之间除了范德华力外, 还有氢键, 而 AsH_3 分子之间只有范德华力, 氢键强于范德华力

第3章 晶体结构与性质

本章概述

本章地位和内容结构

一、本章地位

在前两章的学习中,学生已经认识了原子结构与元素性质、分子结构与分子性质。作为最后一章,本章比较全面地介绍了晶体结构及其性质,与教材的前两章共同构成了以“原子结构→分子结构→晶体结构”为主线的“物质结构与性质”模块的基本内容,充分体现了物质结构及其性质的层次性,为学生认识物质结构建立了一个有序、完整、科学的认知过程。

通过本章的学习,学生能基于实验探究的结果,理解构成晶体的微粒在微观中的有序排列决定了晶体的宏观特性;能通过模型构建、证据推理等方法解释构成晶体的微粒间作用对宏观物质典型性质的影响,建立“结构决定性质”的观念。同时,通过准晶体、液晶、离子液体、过渡型晶体、晶体X射线衍射法等内容的介绍,使学生能够比较全面地认识物质的结构及结构对物质性质的影响,使学生在高中阶段具有比较丰富而全面的物质结构知识。

二、《课程标准》要求

本章内容与《课程标准》“课程内容”中“选择性必修课程”的“模块2 物质结构与性质”的“主题2:微粒间的相互作用与物质的性质”和“主题3:研究物质结构的方法与价值”的部分主题内容直接对应,具体对应主题2的“微粒间的相互作用”“晶体和聚集状态”,以及主题3的“物质结构的探索是无止境的”“研究物质结构的方法”“研究物质结构的价值”五个部分的内容。本章的具体内容要求和学业要求见表3-1。

表3-1 第3章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
微粒间的相互作用	<ol style="list-style-type: none">认识物质是由原子、离子、分子等微粒构成的,微粒之间存在不同类型的相互作用。根据微粒的种类及微粒之间的相互作用,认识物质的性质与微观结构的关系。结合常见的离子化合物和共价分子的实例,认识物质的构成微粒、微粒间相互作用与物质性质的关系。知道金属键的特点与金属某些性质的关系。认识分子间存在相互作用,知道范德华力和氢键是两种常见的分子间作用力	<ol style="list-style-type: none">能说出微粒间作用(离子键、共价键和分子间作用力等)的主要类型、特征和实质。能比较不同类型的微粒间作用的联系与区别;能说明典型物质的成键类型。能运用离子键、金属键等模型,解释离子化合物、金属等物质的某些典型性质。能说明分子间作用力(含氢键)对物质熔、沸点等性质的影响

(续表)

内容要求		学业要求
晶体和聚集状态	1. 了解晶体中微粒的空间排布存在周期性,认识简单的晶胞。 2. 借助分子晶体、共价晶体、离子晶体、金属晶体等模型认识晶体的结构特点。 3. 知道介于典型晶体之间的过渡晶体及混合型晶体是普遍存在的	1. 能说出晶体与非晶体的区别;能结合实例描述晶体中微粒排列的周期性规律。 2. 能借助分子晶体、共价晶体、离子晶体、金属晶体等模型说明晶体中的微粒及其微粒间的相互作用
物质结构的探索是无止境的	了解人类探索物质结构的过程,认同“物质结构的探索是无止境的”观点	能举例说明人类对物质结构的认识是不断发展的,并简单说明促进这些发展的原因
研究物质结构的方法	1. 认识物质的空间结构可以借助某些实验手段来测定,通过这些手段所获得的信息为建立物质结构模型或相关理论解释提供支撑。 2. 知道晶体X射线衍射等是测定物质结构的基本方法和实验手段	能说明X射线衍射等实验手段在物质结构研究中的作用
研究物质结构的价值	认识研究物质结构有助于了解材料的结构与性能的关系,对优化物质结构、改善材料性能具有重要意义	1. 能举例说明结构研究对于发现、制备新物质的作用。 2. 能认识到化学已经发展成为实验和理论并重的学科,能欣赏物质结构的研究及其理论发展对化学学科发展的贡献

本章学习主要促进“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学态度与社会责任”等方面化学学科核心素养的发展。本章的具体素养要求如下：

- 能结合实验现象说出晶体与非晶体的区别。通过宏观现象分析微观粒子的组成和排列方式,培养学生“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养。
- 能利用晶胞模型描述晶体结构中微粒排列的周期性规律。
- 能从晶体的微观结构说明同类晶体的共性和不同类晶体性质差异的原因。
- 能联系物质的组成和结构解释各类晶体结构中微粒间作用(金属键、离子键、共价键和分子间作用力等)的特征和实质。
- 能运用各类晶体模型预测晶体的物理性质,形成“结构决定性质”的观念,提升学生的“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。
- 能举例说明人类对晶体结构的认识是不断发展的,并简单说明促进这些发展的原因,感受科学家创新求实的精神和严谨的科学态度。
- 知道晶体X射线衍射分析在测定物质结构和分子空间结构中的作用,感受物质结构与性质的研究对推动化学学科和人类社会发展的贡献。

三、教材内容结构

本章内容包括金属晶体、离子晶体、共价晶体与分子晶体等内容。教材编写的内容结构如图3-1所示。

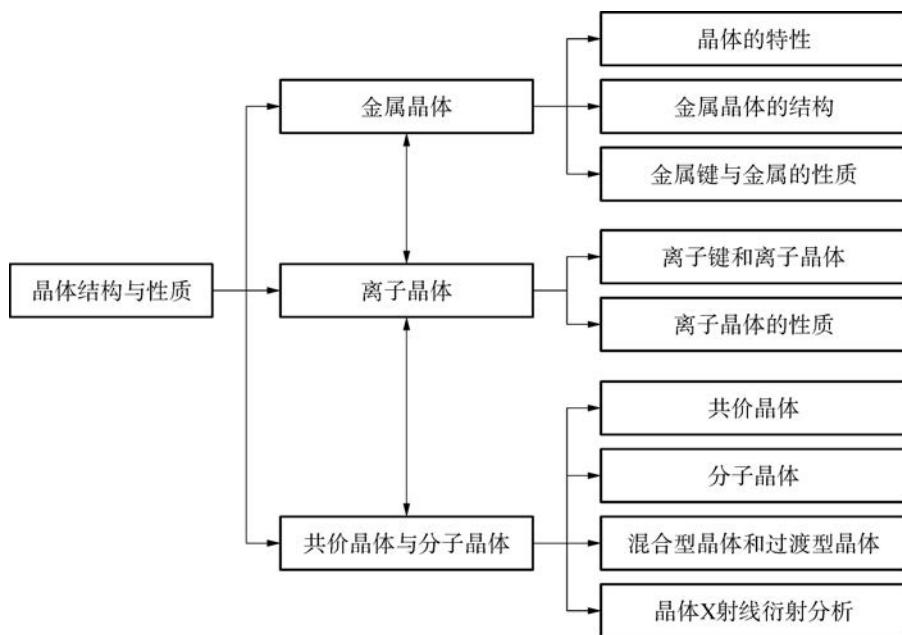


图 3-1 第 3 章内容结构

本章教材遵循从宏观辨识到微观探析的认识线索,在已有必修课程关于离子键、共价键、分子间作用力概念的基础上,完善微粒间相互作用的知识体系,引领学生了解典型的金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体的宏观特性,认识常见晶体结构的模型,探究构成晶体微粒及其相互作用的不同,帮助学生形成物质的微观结构影响宏观性质的观念。

另外,本章增加了一些学科发展新成就的内容,如:准晶体、纳米晶体、液晶、离子液体、过渡型晶体、晶体 X 射线衍射分析法等内容。学生通过这些内容的学习和了解,构建系统、完整的物质结构观。

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

按照本章的编写思路,本章的内容可以分为三部分:一是对晶体与非晶体以及晶胞结构的认识,二是各类常见晶体的晶胞结构及其性质,三是与晶体结构有关的一些学科发展新成就的内容。这三个部分可以根据不同的教学目标采取不同的教学过程与方法展开。

首先,在“对晶体与非晶体以及晶胞结构的认识”的教学中,可以从学生的生活认知出发,引导学生辨识晶体与非晶体宏观性质的差异,进而探析微观粒子的排列方式的不同。同时,重视构建模型过程,以金属及其晶胞为例介绍晶胞与晶体的关系,通过晶胞中微粒个数的计算说明晶体的结构特点。因此,实现从生活认知到学科素养的转化,由浅入深地让学生逐步体会物质的宏观性质、微观结构与结构理论模型三者之间的关系。

其次,在“各类常见晶体的晶胞结构及其性质”的教学中,从第一部分教学中已经建立的金属金的晶胞及其他金属晶体的晶胞模型出发,运用直观图像、实物模型、计算机 3d 软件模拟或动画视频等方式,通过复制平移、替换微粒等操作,引导学生构建出常见的离子晶体、共价晶体和分子晶体模型的晶胞;通过

实验事实和数据对比,引发学生的认知冲突和深入思考,促使学生意识到构成不同类型晶体的微粒之间存在的不同的相互作用对晶体宏观性质的影响,深化对晶体结构模型的认知,充分发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等方面的化学学科核心素养。

最后,根据《课程标准》,本章在各节中都穿插了一些新增的内容,如准晶体、纳米晶体、离子液体、过渡型晶体、晶体X射线衍射分析等。在这些与晶体结构有关的学科发展新成就内容的教学中,可以鼓励学生开展多种形式的学习活动,如文献调研、汇报交流、分组讨论、参观现代实验室等方式,激发学生的学习兴趣,同时使学生对事物有一个辩证、客观的认识,增强学生的科学探究精神和社会责任感。

二、课时建议

3.1 金属晶体	3 课时
3.2 离子晶体	2 课时
3.3 共价晶体和分子晶体	3 课时

3.1 金属晶体

教学目标

- 能从宏观性质和微观结构阐述晶体与非晶体的区别。利用实验现象和事实证据解释晶体中微粒的空间排布存在周期性。
- 通过模型的搭建、观察和分析,掌握晶胞中微粒个数的计算方法,了解金属晶体常见的结构模型。
- 能借助金属晶体模型说明形成金属键的微粒之间的相互作用,能从金属键的视角来解释金属晶体的通性。
- 通过对晶体结构的认识过程,感受科学家严谨求实的科学态度和崇尚真理的科研精神。

教材解析

一、教材设计思路

本节教材内容主要分为三个部分。首先,对晶体与非晶体这两类固体在宏观性质与微观结构上的差异进行说明和分析。接着,以金属晶体为例介绍了研究晶体的最基本结构:晶胞的概念及晶胞中微粒个数计算。最后,介绍了金属键的本质,并从微观的金属键角度对宏观的金属通性进行解释。

第一部分首先展现晶体规则几何外形的宏观特征,通过插图引发学生对本章学习的兴趣,进而从微观结构中微粒排列的有序性对晶体这一宏观特性进行解释,有助于学生加深“结构决定性质”的观念。接着,通过文字介绍,使学生进一步认识到微观粒子不同的排列方式还导致晶体和非晶体在其他宏观性质上的差异,如导电性、导热性、硬度和解理性等,并通过晶体和非晶体导热性对比的“实验探究”证实了由于微观结构中微粒排列方式导致了晶体各向异性和非晶体的各向同性。

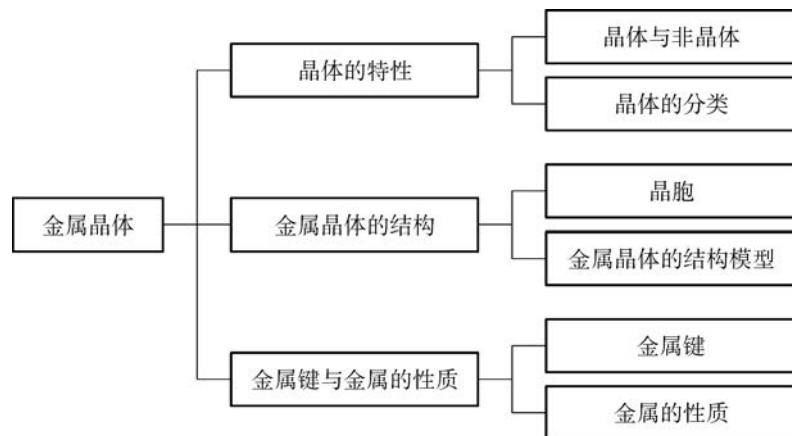
第二部分中以金属晶体的结构作为例子引出本章的核心概念——晶胞,着重指出了晶胞的特点以及晶胞对于晶体结构认识的重要性,并通过金属金的晶胞介绍了晶胞中微粒个数计算的方法及常见金属晶体的结构模型,同时也为之后几节内容中其他晶体结构及其性质的探究做好了研究方法上的准备。

第三部分中金属键的介绍,结合了第一章中原子结构的相关知识,有助于学生从微观视角去理解金属键的实质,即“金属晶体中金属正离子与自由电子之间的强烈相互作用”。金属键是继必修内容中已经学过的离子键、共价键之后进行的补充,使学生对化学键的概念有更完整的了解。在从金属键的视角对金属的通性进行解释时,教材还是结合第一章原子结构中电子能级跃迁的相关知识解释了金属具有光泽的原因,首尾呼应的编写方式有助于知识体系的螺旋式上升。利用“想一想”使学生能运用金属键的实质和特点去解释金属的其他通性,从宏观与微观相结合的视角出发,强化“结构决定性质”的化学观念。

值得指出的是,本节中的三个部分均设有“拓展视野”,分别介绍了“准晶体”“合金”和“金属纳米晶

体”的内容,有助于学生感受到化学理论的不断发展和完善,以及各类化学材料在社会生产和科学研究中的重要贡献。

二、本节内容结构



三、教材分析

3.1

金属晶体

构成物质的分子、原子和离子等微粒可以通过各种相互作用凝聚成固体，地球上就有许多物质是固体。固体种类繁多，性质也千变万化，有些固体在电学、磁学或光学等某一方面具有特殊的性质。固体通常有晶体和非晶体之分。自然界常见的固体物质中，如食盐、冰、水晶、金属和许多矿石等，都是晶体，而玻璃、玛瑙、橡胶之类的物质则属于非晶体。那么，晶体有哪些明显不同于非晶体的特性呢？

晶体的特性

许多天然矿石，如绿柱石、重晶石、水晶等，不仅有绚丽的色彩，还有光滑平整的表面和规则的几何外形。人类很早就开始利用晶体，并关注到晶体的几何外形特征。在我国周口店的中国猿人遗址中就有用水晶等晶体制造而成的工具；在西汉时期，《韩诗外传》中有对雪花六角形的描述“凡草木花多五出，雪花独六出”的记载。

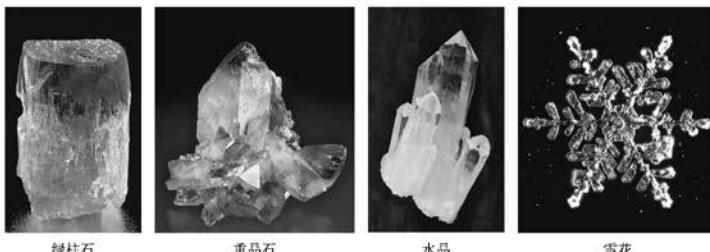


图 3.1 自然界中各种各样的晶体

晶体最基本特性是它们内部结构的有序性以及外形的对称性。在适宜的条件下，晶体能够自发地呈现封闭的、规则的几何多面体外形，这称为晶体的自范性。本质上，晶体的自范性是晶体中原子、分子和离子等微粒在三维空间里呈现周期性有序排列的宏观表现。相反，非晶体中微粒的排列则相对无序，因而无自范性。例如，自然界中存在的各种石

学习聚焦

- ✓ 知道晶体与非晶体的区别
- ✓ 知道晶体中微粒的空间排布存在周期性
- ✓ 知道金属键与金属性质的关系
- ✓ 知道金属晶体的结构

知识回放

- 共价键
- 物质的聚集状态

通过自然界中常见的固体物质，引出晶体和非晶体的概念，并通过提问，引出晶体和非晶体的性质差异。

利用文献记录和图片展示等方式，使学生感受到晶体规则几何外形的对称美，激发学生学习晶体的兴趣。同时，顺势引出晶体的自范性和内部结构微粒排列的有序性，使晶体的宏观表现与微观结构紧密联系，加深学生对于“结构决定性质”的理解。



1. 对于各类固体几何外形的展示，还可以利用现有的自然界实物（如玛瑙、水晶等）或实验室中制备出的晶体（如胆矾晶体、食盐晶体等），使学生对晶体的规则几何外形有更直观的感受。
2. 教师可以通过探究玻璃、玛瑙和水晶这三种固体的形成条件，使学生认识到晶体的形成及其自范性的表现是有一定条件要求的。

使学生知道由于构成晶体的微粒及微粒间相互作用的不同，有四种常见的晶体类型，为整章的展开做好铺垫。

利用图片展示晶体和非晶体在微观结构中微粒排列的不同，使学生更好地理解晶体内部结构的有序性对宏观几何外形的影响，进一步通过固体内部微粒的不同排列方式解释晶体的各向异性和非晶体的各向同性，使学生对“结构决定性质”这一观念有更深刻的理解。

英晶体（晶体 SiO_2 ），它们几乎都具有对称的六角形棱柱状的外形，而玻璃、玛瑙（非晶体 SiO_2 ）等就没有天然的、有规则的外形，如图 3.2 所示。根据晶体内部微粒的种类（原子、离子或分子）和微粒间的相互作用不同，可以将晶体分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体等。

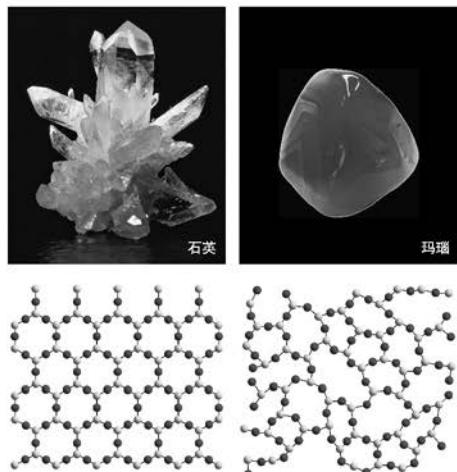


图 3.2 石英（晶体 SiO_2 ）和玛瑙（非晶体 SiO_2 ）及其微粒排列投影图

晶体内部微粒的排列呈现周期性，而不同方向上的微粒排列情况是不同的。因此，在晶体中，不同的方向上具有不同的物理性质，如导电性、导热性、硬度、解理性^①等，这称为晶体的各向异性。例如，石墨晶体的导电性表现出各向异性，在与层平行的方向上的电导率数值约为与在层垂直的方向上的电导率数值的 1 万倍。又如，云母晶体各个方向解理性不同，若沿两层平面的平行方向施加外力就容易剥离，若沿着垂直于平面的方向剥离就困难得多。非晶体在各个方向上的物理性质都一致，显各向同性。例如，玻璃的折光率、热膨胀系数等，一般不随测定的方向而改变。

^① 解理性是晶体在外力作用下沿特定的方向裂开成较光滑断面的性质。



- 对于晶体各向异性的教学，除教材给出的例子外，还可以做其他补充如：① 石墨纤维的线性热膨胀系数表现为平行于层面方向的热膨胀系数远小于垂直于层面方向；② 压电陶瓷（改性 PbTiO_3 ）的压电性和弹性在不同方向表现出明显的差异性；③ 蓝晶石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 在不同方向上的硬度差异。
- 可以根据学生的情况补充晶体和非晶体的另一个区别：晶体具有固定的熔点，而非晶体没有固定的熔点。

实验探究**晶体的各向异性**

取一张云母薄片，用酒精棉擦拭后晾干，在其表面均匀地涂上一薄层石蜡，然后放置在铁圈上。将一铂尖固定在电烙铁的发热头上，电烙铁用铁夹固定，调节高度，使铂尖刚好与云母薄片接触，如图 3.3 所示。接通电源，观察云母薄片上石蜡熔化后扩张的形状。再取一玻璃薄片进行相同的实验，观察玻璃薄片上石蜡熔化后扩张的形状。



图 3.3 晶体的各向异性实验装置图

实验物质	现象记录	实验结论
云母薄片		
玻璃薄片		

拓展视野**准晶体**

中国、以色列、美国和法国等国家的学者于 1984 年前后几乎同时在急冷的合金中发现了一种新的固体，即准晶体。我们已经知道，物质的构成由其微粒排列特点而定，构成物质的微粒呈周期性排列的固体物质叫做晶体，呈无序排列的叫做非晶体。准晶体则介于两者之间，其结构是长程有序，但又不具有晶体结构内部微粒排列的周期性，如图 3.4 所示。准晶体的发现，是 20 世纪 80 年代晶体学研究中的一次突破。

准晶体被发现的几十年来，科学家们在实验室中发现或创造了各个类型的数百种准晶体。直到 2009 年，科学家们才在俄罗斯采集的矿物样本中首次发现了天然形成的准晶体，从而为准晶体学说提供了有力的矿物学支撑。

随着研究的不断深入，准晶体越来越多地应用于日常生活和工业生产中。例如，作为热和电的不良导体，准晶体可用于制作温差电材料，能把热能转化为电能；因为具有表面不粘、高硬度、耐磨损等特性，准晶体可用于制作煎锅表面的涂层。

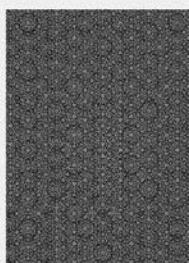


图 3.4 Al-Mn 准晶体的微观结构

“实验探究”：通过云母薄片和玻璃薄片导热性的探究实验，验证晶体的各向异性和非晶体的各向同性。

“拓展视野”：通过准晶体发现过程及发展历程的介绍，使学生感受到科学的发展不是一蹴而就的，而是在前人的基础上不断地总结、创新和突破。同时，使学生感受到化学学科的不断发展对人类社会做出的巨大贡献。

**贴士**

1. 云母薄片和玻璃薄片导热性的探究实验，可以与云母、玻璃的微观结构图片共同展示。学生结合展示的图片，根据已有的对晶体和非晶体内部结构排列特点的知识，对实验现象做出解释，加深学生对于晶体宏观的某些特性与微观粒子有序排列之间的联系。
2. 可建议学生通过文献查阅、资料检索、交流汇报等方式，对准晶体的整个发现过程、发展历程及其应用做更全面的了解，培养科学探索精神和社会责任感。

从晶体外形的宏观对称性到微观结构微粒的有序排列解释，再到晶体结构的基本重复单元——晶胞的概念，使学生对晶体结构的理解逐渐深入，构建通过晶胞结构了解晶体的认知模型。

对晶胞的基本形状和堆积特点进行介绍。在充分理解“无隙并置”这一概念后，利用金属金晶胞的示意图和切割示意图学会计算晶胞中微粒个数的方法。

金属晶体的结构

晶体外形的对称性，是晶体内部结构微粒有序排列的反映。从内部结构看，晶体中的微粒呈现可重复的周期性排列，因此，研究晶体结构时只需要找出其中的基本重复单元加以分析，就能了解整个晶体的结构。晶体结构中基本的重复单元称为晶胞。如图 3.5 所示的就是在由无数金原子构成的金属晶体中找到的一个基本重复单元。



图 3.5 金属金的晶体结构和晶胞

晶胞一般都是平行六面体。晶体可以看作由数量巨大的晶胞在三维空间无隙并置而成。因此，知道了晶胞的大小和形状以及晶胞中微粒的种类、数目和微粒所处的空间位置，就可以了解整个晶体的空间结构。

以金属金的一个晶胞为例（图 3.6）。表面上看，在 8 个顶角有 8 个原子，6 个面上有 6 个原子，一共有 14 个原子。但是，在这个晶胞的上、下、前、后、左、右还重复地排列着其他晶胞，所以处于顶角和面心的金原子并不为一个晶胞所独有。其中，处于晶胞顶角的金原子被 8 个晶胞所共有，每一个晶胞占有 $\frac{1}{8}$ 个金原子。处于晶胞面心的金原子被 2 个晶胞所共有，每一个晶胞占有 $\frac{1}{2}$ 个金原子。因此，实际在这个金的晶胞中的金原子数为 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 。

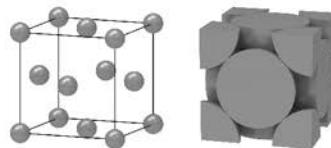


图 3.6 金属金的晶胞及其切割示意图



1. 可充分利用多媒体软件、3d 绘制软件等工具制作动画或视频，帮助学生认识晶体中结构微粒在空间排列的周期性和重复性规律，并能找出基本的重复单元，建立晶胞与“无隙并置”的概念。
2. 晶胞中所包含微粒个数的分析是本部分的教学重点。教师可按照如下教学顺序帮助学生理解不同位置的结构微粒对于晶胞微粒个数的贡献：①指出结构微粒在晶胞中的位置；②结合晶胞是无隙并置排列这一规律，讨论不同位置的结构微粒对晶胞所含微粒的实际贡献；③利用切割示意图，计算晶胞中所含结构微粒的个数。

金属晶体中的原子可看成直径相等的刚性球体，它们在三维空间按照一定的方式进行排列、堆积，形成金属晶体。金属原子排列和堆积方式不同，可以形成不同结构的金属晶体。表3.1列出了三种金属晶体的结构模型。

了解金属晶体的结构，不仅有助于我们理解金属的密度等一些物理性质，还能帮助我们研究金属晶体的化学性质。例如，许多过渡金属都是工业上重要的催化剂，它们的催化作用与金属原子核外电子排布有关，同时，不同的金属晶体结构也会影响它们在某些反应中的催化活性。

表3.1 三种金属晶体的结构模型

金属晶体的结构模型	典型金属
	$\alpha\text{-Po}$
	K
	Au

将金属原子看成等径圆球，研究微粒的空间排列方式，得到不同堆积方式的金属晶体的结构模型。

通过举例说明，使学生意识到金属晶体中金属原子不同的堆积方式会影响金属晶体的物理和化学性质。

拓展视野

合金

金属材料在人类的生产、生活中有重要的应用。由于具有独特结构，合金的某些性能比单组分金属更优越。例如，铁暴露在空气中容易锈蚀，而加入约15%的铬和约0.5%的镍形成的哈氏合金，能够耐酸、碱的腐蚀。又如金属铝很软，而一定比例的铝、铜、镁、硅等熔合而成的硬铝，具有较大的强度和硬度。

我们的祖先很早就掌握了合金的制造和加工技术。例如，青铜（铜锡合金）工艺在距今3000多年前的商朝就已经非常发达。1965年在湖北省荆州市发掘出的春秋晚期（公元前6世纪左右）的越王勾践剑制作工艺精湛，出土后仍然锋利无比。经过检测，发现该剑是以铜、锡为主要成分，并含有少量铝、铁、镍、硫的铜锡合金。

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。



图3.7 我国古代的青铜器和越王勾践剑

“拓展视野”：关于合金结构、组成及特性的介绍，使学生知道我国对于合金材料利用的悠久历史，了解合金材料广泛的应用领域，深刻认识化学对创造更多物质财富、满足人民日益增长的美好生活的重大贡献。



1. 金属晶体结构模型的教学可以根据学生情况，采取灵活多样的教学方法，如① 实物模型、图片、视频展示，② 计算机3d软件模拟，③ 学生自主利用木棍、橡皮泥、泡沫球等简易材料自行搭建等，从而降低所学内容的抽象性，促进学生对金属晶体结构的理解和认识。
2. 可让学生查阅合金的相关资料，撰写课题报告进行分组交流汇报，进一步开拓学生的视野，使学生认识到晶体结构知识在实际生产和生活中的应用，感受化学对人类社会发展的重要性。

基于原子结构的知识,阐述了金属键的形成和本质。补充了必修课程中已经学过的除离子键、共价键之外的第三种化学键类型,构成常见化学键的完整体系。

运用金属键理论解释了金属的通性,如金属光泽、延展性以及金属键强弱对金属熔点和硬度的影响。

“想一想”:要求学生学会用金属键理论解释金属其他的通性,如导电性和导热性,进一步深化“结构决定性质”的观念。

资料库

莫氏硬度

硬度是指物质抵抗某些外部机械作用,特别是刻划作用的能力。德国矿物学家莫斯(F. Mohs, 1773—1839)于1822年首先提出莫氏硬度。莫氏硬度表示物质的相对硬度,是衡量硬度的一种标准。

金属键与金属的性质

在金属晶体中,由于金属元素的电离能较小,金属原子的原子核对其价电子的吸引力较弱,价电子容易脱离原子核的束缚成为自由电子。这些自由电子不再属于某一金属原子,可以在整个金属晶体中自由移动。金属正离子可看作是“浸泡”在自由电子的“海洋”中。因此,金属晶体的基本结构微粒是金属正离子和自由电子。金属晶体中金属正离子与自由电子之间的强烈相互作用,称为金属键。金属键本质上也是一种静电作用,没有方向性和饱和性。

由于金属晶体的结构特点,所以金属有一些特殊的物理性质,例如,金属不透明,但具有金属光泽及良好的延展性、导电性和导热性等。因为金属晶体中有自由电子,所以当可见光照射到金属晶体表面时,晶体中的自由电子可以吸收光能而呈现能量较高的状态。但是,这种状态不稳定,电子跃迁回到低能量状态时,会将吸收的各种波长的光辐射出来,使得金属不透明并具有金属光泽。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3.8),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。需要指出的是,不同的金属晶体中金属键的强弱差异非常显著,因此金属的熔点、硬度相差很大。例如,Hg的熔点是-39℃,而W的熔点是3 410℃;Na的莫氏硬度为0.4,而Cr的莫氏硬度为9。

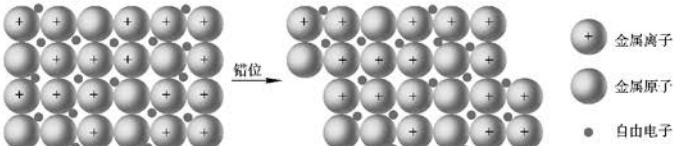


图3.8 金属延展性示意图



请用金属键理论解释为什么金属具有良好的导电性和导热性。

贴士

1. 可充分利用动画、视频等多媒体手段,引导学生从金属原子结构的特点及元素电离能等角度更直观地认识金属键的本质。
2. 在“金属键与金属性质”的教学中,可充分利用动画、视频等资源,帮助学生更好地理解自由电子在其中起到的作用,从而加深对金属键本质的理解。

拓展视野

金属纳米晶体

我们已经知道,当宏观物质处于气、液、固态时,微粒之间的运动方式、内部结构特点和相互作用不同,使得处于不同聚集状态的物质表现出不同的性质。当物质处于其他一些聚集状态时,如等离子体、液晶、准晶体等,也表现出了各自的特殊性质,甚至聚集态物质的颗粒大小、形状或形态等也会影响物质的性质。

金属纳米晶体指的是具有晶体结构的金属纳米颗粒。纳米是一个长度单位,1 nm 为 1 m 的十亿分之一,100 nm 约为一根头发丝直径的一千分之一。当金属晶体的粒径减小到纳米级别(通常为 1~100 nm)时,这些尺寸很小的金属晶体就会表现出与一般金属晶体不同的物理和化学性质。

金属纳米晶体有一个与尺寸相关的有趣特性。我们常见的金属金晶体是“金色”的,但是实验表明,如果金纳米晶体的尺寸减小至几十到几个纳米时,不同尺寸的金纳米晶体形成的胶体可以呈现出不同的颜色。此外,不同形状的金纳米晶体,如球形和棒状金纳米晶体形成的胶体颜色也各不相同。



图 3.9 金纳米晶体形成的不同颜色胶体

近年来,金属纳米晶体已经受到基础研究和工业应用的广泛关注。诸如四面体、立方体、八面体等形状的贵金属纳米晶体,已经能够通过简便的方法制备得到,它们在催化、光学、电子学、生物医学等领域都有着重要的应用。

“拓展视野”: 关于纳米晶体的介绍,使学生认识到物质不同的聚集状态、颗粒大小会导致物质呈现不同的性质,并对纳米晶体在一些特殊领域中的重要作用有所了解。



可让学生查阅纳米晶体的相关资料,撰写课题报告进行分组交流汇报,进一步了解纳米晶体的制备方法、分类依据和应用领域。

3.2 离子晶体

教学目标

- 结合离子键的形成过程理解离子键的特点。借助晶胞模型认识典型离子晶体(如NaCl、CsCl等)的结构特点,理解离子晶体的化学式仅表示正、负离子最简个数比。
- 能运用离子键中微粒间的相互作用,解释典型离子晶体(如NaCl、MgO等)的某些典型性质。
- 通过举例说明某些离子晶体的结构微粒之间还存在着除离子键以外的微粒间相互作用,因此离子晶体的熔点差异较大。

教材解析

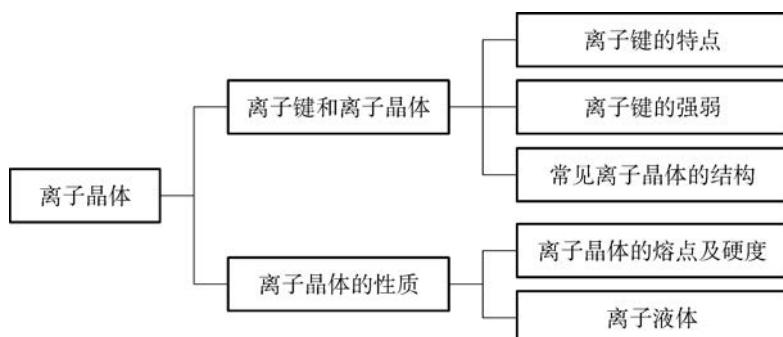
一、教材设计思路

本节内容分为两部分,先是介绍了离子键的本质和特点,以及常见离子晶体的微观结构,接着从离子键的本质出发解释了一些离子晶体的性质。

第一部分,在必修课程已有离子键概念的基础上,以NaCl晶体为例,进一步利用静电作用解释离子键的本质、既没有方向性也没有饱和性的特点。利用“想一想”等栏目使学生通过数据的比较分析、归纳总结得出影响离子晶体熔点和硬度的主要因素有“离子半径”和“离子所带电荷数”。通过构建NaCl和CsCl这两种典型的离子晶体的晶胞模型,以及分别计算这两个晶胞中的微粒个数,结合“想一想”引发学生的思考,使学生能理解并解释离子晶体化学式的概念,发展“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。

第二部分,根据第一部分对于离子键本质、影响离子晶体熔点和硬度的因素、离子晶体结构模型的学习,指出离子晶体微观结构中微粒种类及微粒间相互作用的多样性,以及这些微观层面上的差异对离子晶体宏观上的物理性质造成的影响,通过举例拓展学生对于离子化合物性质的认识,发展“科学探究与创新意识”的化学学科核心素养。通过“拓展视野”“链接学科”等栏目使学生感受到化学学科对满足人们日益增长的美好生活需要所起到的重要作用。

二、本节内容结构



三、教材分析

3.2

离子晶体

学习聚焦

- ✓ 认识典型离子晶体的结构特点
- ✓ 能运用离子键解释离子晶体的某些典型性质

知识回放

- 晶胞中结构微粒个数的计算
- 金属晶体的结构

离子键和离子晶体

我们周围广泛存在着离子化合物。通常情况下，如NaCl、MgO、CsCl等一些常见的离子化合物都是以晶体形态存在的。在这些离子化合物形成的晶体中，正、负离子的排列具有怎样的规律？离子晶体中的微粒之间存在哪些相互作用？这些离子晶体又有哪些性质呢？

在离子化合物中，由正、负离子之间通过静电相互作用所形成的化学键叫做离子键。由于离子键的本质是静电作用，所以离子键的特点是既没有方向性也没有饱和性。例如，我们把NaCl晶体中的正、负离子看成是均匀带电的小球，这些小球在空间各个方向上吸引带相反电荷离子的能力是相同的，所以形成的离子键没有一定的方向。正、负离子周围接触的带相反电荷的离子数，主要取决于正、负离子的相对大小，与它们所带的电荷数无关，只要空间条件允许，一个离子将尽可能多地吸引带相反电荷的离子排列在其周围，所以离子键没有饱和性。

分析表3.2中所列物质的一些物理性质及其递变规律，讨论结构相似的离子晶体中离子键的强弱可能与哪些因素有关。

表3.2 几种离子晶体的一些物理性质

离子晶体	核间距 /pm	熔点 /℃	莫氏硬度
NaCl	276	801	2.5
NaBr	290	750	<2.5
NaI	311	662	<2.5
MgO	205	2 852	6.5

在必修课程中离子键概念的基础上，进一步通过正、负离子在空间中的静电相互作用，解释离子键既没有方向性，也没有饱和性的特点。

“想一想”：引导学生通过分析表格内的数据，总结归纳简单离子晶体的一些物理性质递变规律与正、负离子核间距离以及正、负离子所带电荷数的关系。

80



1. 必修课程中学生已经对离子键的概念有所了解，教学时应更多地关注在离子晶体微观结构中正、负离子的有序排列，使学生认识到离子键既没有方向性，也没有饱和性的特点。同时也为后面常见离子晶体结构的介绍做好铺垫。
2. “想一想”的教学，可以请学生分工合作，寻找可能对离子晶体熔点、莫氏硬度造成影响的因素，并相互交流汇报，最后总结归纳出相关结论。需要指出的是，与共价键存在键能数据不同，离子键没有键能数据。

总结影响离子键强弱的因素，根据微观结构中正、负离子间相互作用的强弱解释简单离子晶体宏观性质如熔点、莫氏硬度的差异，建立宏观性质和微观结构之间的联系。

通过具体的 NaCl、CsCl 晶体的微观结构模型，明确 NaCl、CsCl 晶体结构的特点，使学生体会到离子晶体中正、负离子的有序排布规律。

通过计算 NaCl、CsCl 晶胞中正、负离子个数，一方面进一步熟悉晶胞中微粒个数的计算方法，另一方面为下文理解离子晶体的化学式做铺垫。

离子半径和离子所带的电荷会影响离子键的强弱。一般来说，离子半径越小，离子所带的电荷数越大，离子键就越强。例如，随着卤素离子半径的增大，从 NaCl 到 NaI，晶体的熔点降低、莫氏硬度减小。与 NaCl 晶体相比，MgO 晶体的熔点高得多，莫氏硬度也大得多，原因不仅在于 Mg^{2+} 和 O^{2-} 的半径都较小，更主要的是 Mg^{2+} 和 O^{2-} 均为二价离子，而 Na^+ 和 Cl^- 均为一价离子。

离子晶体的基本结构微粒是正、负离子，这些正、负离子以各种方式在空间呈现一定的、有规则的排列。我们以 NaCl 和 CsCl 晶体为例，来了解离子晶体的结构特点。如图 3.11 所示为 NaCl 晶体的晶胞，其中， Na^+ 填充在由 6 个 Cl^- 构成的八面体空隙中，每个 Na^+ 与 6 个 Cl^- 相接触，每个 Cl^- 与 6 个 Na^+ 相接触。由于 Na^+ 和 Cl^- 的静电作用，NaCl 晶体中的 Na^+ 和 Cl^- 尽可能地紧密接触，并通过这种方式无限延伸，形成 NaCl 晶体。

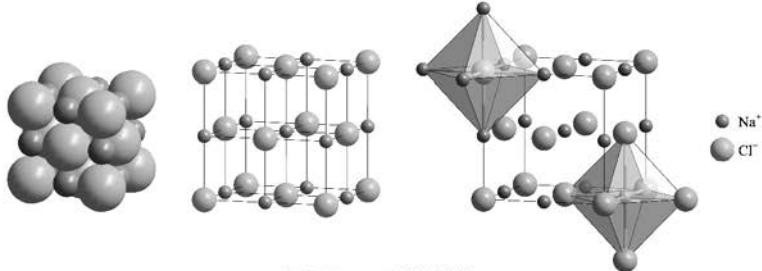


图 3.11 NaCl 晶体的晶胞

在 NaCl 晶体的晶胞中，12 个 Na^+ 处于棱心（每个 Na^+ 被 4 个晶胞所共有），1 个 Na^+ 处于体心，晶胞中含有的 Na^+ 个数为： $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ；8 个 Cl^- 处于顶角和 6 个 Cl^- 处于面心，晶胞中含有的 Cl^- 个数为： $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。因此，晶胞中的 Na^+ 和 Cl^- 个数均为 4 个，两者的比值为 1 : 1。

如图 3.12 所示为 CsCl 晶体的晶胞。该晶胞中的 Cs^+ 填充在由 8 个 Cl^- 构成的立方体空隙中，每个 Cs^+ 与 8 个 Cl^- 相接触，同时每个 Cl^- 与邻近的 8 个 Cs^+ 相接触，并通过这种方式无限延伸，形成 CsCl 晶体。

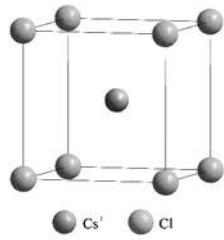


图 3.12 CsCl 晶体的晶胞



1. 离子晶体熔点高低本质上是由晶格能决定的，但晶格能不在《课程标准》要求内。因此，“想一想”的教学，只需要引导学生通过分析讨论、归纳总结得出离子键强弱的影响因素，并能定性的比较一些简单的、结构形式相同的离子晶体熔点的高低。
2. NaCl 晶胞的分析可以从以下角度引导学生进行研究：① Na^+ 与 Cl^- 的空间位置关系；② 正、负离子的配位数；③ 利用“切割法”计算晶胞中 Na^+ 与 Cl^- 的数目。CsCl 晶胞的探究可以请学生在学习 NaCl 晶胞的基础上自行完成。



2

CsCl晶体的晶胞中 Cs^+ 和 Cl^- 的数目分别是多少？怎样理解氯化钠和氯化铯的化学式？

从 NaCl 、 CsCl 晶体的晶胞可以发现，这些由正、负离子通过离子键交替排列而成的晶体物质，无法从中划分出一个个独立的 NaCl 或 CsCl 分子，因此，“ NaCl ”“ CsCl ”等只是表示离子晶体中正、负离子最简个数比的化学式，而不是分子式。

离子晶体的性质

我们熟悉的 NaCl 、 CsCl 、 MgO 等离子晶体，是由正、负离子通过离子键结合而形成的。由于晶体中正、负离子间排列紧密，静电作用较强，因此这些晶体的熔点都比较高，硬度也比较大。可以看出，上述列举的这类离子晶体中的正、负离子都是单原子离子，而实际上大量离子晶体中的正、负离子是多原子离子，如 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ （乙基铵根离子，为一种有机离子）等，有些晶体中还存在着中性的小分子。

随着科学的研究技术的发展，近几十年来，科学家对离子晶体的结构和性质有了更深入的了解。通过晶体结构的测定可以发现，有些离子晶体中还存在氢键、范德华力或配位键等相互作用。因为构成晶体的微粒之间的相互作用不同，所以离子晶体的物理性质差异较大。例如，某些铵盐晶体的熔点并不是很高，如醋酸铵晶体的熔点仅为 112°C 。某些由有机正离子或负离子构成的离子化合物在室温或临近室温的条件下表现为液态，因此又被称为“离子液体”，如由 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ 和 NO_3^- 构成的硝酸乙基铵 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)\text{NO}_3]$ 的熔点只有 12°C 。

“想一想”：利用前文 NaCl 、 CsCl 晶胞中正、负离子个数的计算结果，结合“想一想”使学生理解离子晶体化学式的真正含义是表示离子晶体中正、负离子的最简个数比。

指出离子晶体微观结构中微粒种类及微粒间相互作用的多样性，以及这些微观层面上的差异对离子晶体宏观上的一些物理性质造成的影响，拓展学生对于离子化合物性质的认识，并加深“结构决定性质”的观念。



1. 引导学生通过离子晶体晶胞中微粒个数的计算得出离子晶体的化学式，依据晶胞模型明确离子晶体中并不存在单独的分子，充分理解分子式和离子晶体化学式的区别。
2. 可以通过图片、视频等方式（如硫酸铜晶体的结构图），使学生知道还有很多离子晶体的结构微粒之间还存在着其他微粒间相互作用，从而导致离子晶体在熔点、硬度等方面有明显的差别，培养学生“科学探究与创新意识”的化学学科核心素养，树立严谨求实的科学态度。

“拓展视野”：介绍了离子液体的形成原因及其在各个领域中的应用，使学生感受到技术革新对工业发展和社会进步产生的巨大经济效益和社会效益。

拓展视野

离子液体

离子液体是指全部由离子构成、在室温或近于室温下呈现液态的物质，也被称为室温离子液体、室温熔融盐、有机离子液体等。科学家对离子液体的结构进行了一系列的研究后指出，由于离子液体一般由离子半径较大的正离子（或负离子）构成，其结构不对称，较难在空间紧密堆积，正、负离子之间的静电作用较小，因此其熔点很低。

离子液体具有独特的物理和化学性质，如导电率高，几乎不挥发、不可燃、热稳定性好，并对有机物和无机物均有良好的溶解性能，可使反应在均相条件下进行，并显示出反应速率快、转化率高、选择性高、催化体系可重复使用等优点。因具有良好的化学稳定性，离子液体不仅可以作为溶剂，还可以被循环利用，可避免引起传统有机溶剂所造成的环境污染和设备腐蚀等问题。离子液体还可以作为催化剂，可改变反应机理，提高反应的转化率和选择性。

近年来，离子液体作为反应介质、催化剂或促进剂在有机合成、电化学、催化和萃取分离中，特别是在表面催化、燃料电池中的电解质和导电复合材料方面都得到了广泛的应用。

链接学科

结晶学

结晶学，又称晶体学，是研究晶体的生成、外部形态、内部化学结构及物理性质的一门科学。在早期，结晶学的主要研究对象是自然界中的矿物晶体，而结晶学也在对矿物晶体的研究中得到了发展。19世纪，随着科学家在物质微观尺度上认识的加深，结晶学研究范围逐步扩大到矿物以外的各种晶体，并以研究晶体在原子尺度下的微观结构作为其重要学科领域，已成为研究蛋白质和核酸（如DNA、RNA）构象的主要方法。如今，研究人员已建立起了蛋白质数据库，还利用蛋白质结构分析软件，实现了数据的可视化。

结晶学研究还涉及结晶动力学、结晶技术（材料的结晶行为）以及结晶设备等。结晶学已有很多分支，如表面晶体学、晶体工程、蛋白晶体学等。结晶学已成为地质科学家、生命科学家、材料科学家经常使用的主要研究工具。

83



可以就离子液体的发展历史、结构与分类、功能与应用等方面进行简单介绍，使学生认识到研究物质结构对优化物质结构、改善材料性质具有重要意义。

3.3 共价晶体和分子晶体

▶ 教学目标

1. 能借助常见共价晶体模型认识共价晶体的结构特点,说明共价晶体中微粒间的相互作用及其对共价晶体性质的影响。
2. 能借助常见分子晶体模型认识分子晶体的结构特点,说明分子晶体中分子间作用力对分子晶体性质的影响。
3. 能举例说明介于典型晶体之间的混合型晶体和过渡型晶体是普遍存在的,树立严谨求实的科学态度。知道晶体X射线衍射分析是测定晶体结构的常用方法。

▶ 教材解析

一、教材设计思路

本节内容共有四部分,分别介绍了常见共价晶体、分子晶体的结构及其性质,另外补充了混合型晶体和过渡型晶体的概念,并在最后介绍了研究晶体结构的常用方法——X射线衍射分析法。

第一部分介绍了常见共价晶体及其性质。首先通过教材插图引入生活中熟悉的金刚石的晶体结构及其晶胞,并通过“替换”“插入”其他原子的方法,使学生认识其他一些常见共价晶体的晶胞结构,如晶体硅、二氧化硅和碳化硅等。其次,通过“想一想”等栏目,使学生通过证据推理和事实依据归纳总结共价键键能的强弱如何对共价晶体的性质产生影响。

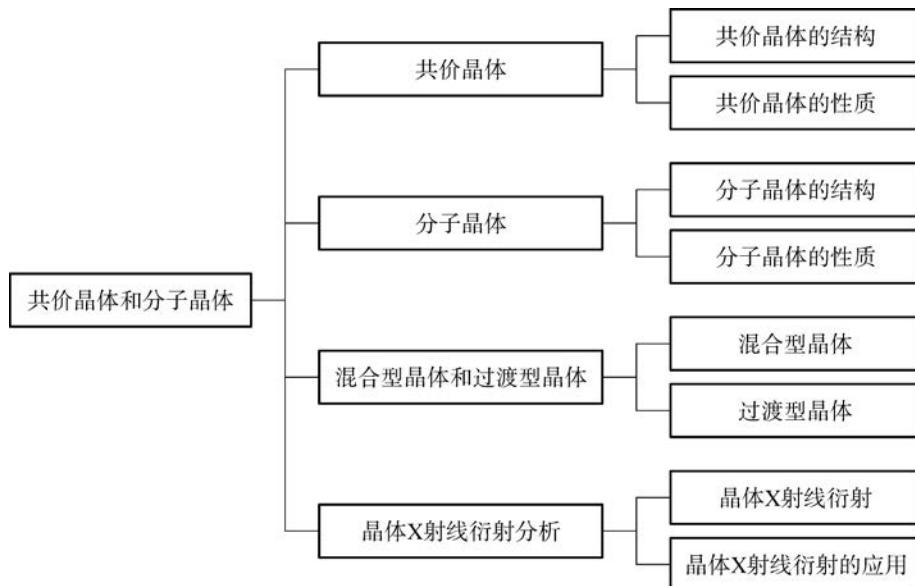
第二部分介绍了常见分子晶体及其性质。与第一部分类似的,本部分内容的开展依然选用了学生熟悉的二氧化碳晶体为出发点,通过利用教材插图和文字叙述使学生从共价晶体和分子晶体的宏观性质出发,思考晶体的微观结构及其结构微粒之间的相互作用的特点;结合“想一想”等栏目引导学生认识到构成共价晶体和分子晶体的微粒间不同的相互作用对这两类晶体宏观性质的影响。另外,通过教材插图展示冰晶体的微观结构,使学生理解水分子之间存在的氢键相互作用与范德华力相互作用的差异,从而对冰的密度、熔点等宏观物理性质造成的影响。通过“拓展视野”“链接职业”等栏目使学生感受到化学满足人们日益增长的美好生活需求所做的重大贡献。

第三部分以生活中熟悉的石墨作为“想一想”的素材,通过引导学生将已经学过的四种常见晶体类型的性质与石墨的各种性质作对比,引出介于四种常见晶体类型之间的混合型晶体和过渡型晶体,进一步丰富了学生晶体结构的知识,有助于学生构建物质结构与性质的完整体系。

第四部分作为本章的结尾,介绍了晶体X射线衍射分析法。该分析法是继第1章原子光谱分析法、第2章分子光谱分析法之后,在最后一章中介绍的晶体结构分析的常用方法,使学生在充分了解不同物质结构与性质的基础上,进一步完善不同物质微观结构的测定方法,使学生深刻地认识到实验技术的发

展对于理论研究和学科发展的重要意义。

二、本节内容结构



三、教材分析

3.3

共价晶体和分子晶体

自然界中有许多天然矿石都是晶体。例如，金刚石是被人们称为宝石的天然晶体，它不仅有璀璨的光泽和光滑平整的多面体几何外形，还具有诸多优良性质，如熔点很高、不导电、莫氏硬度极高。这些性质显然是由金刚石的晶体结构决定的。那么，在金刚石晶体中，碳原子又是怎样排列的呢？

共价晶体

共价晶体是相邻原子之间通过共价键而形成的三维空间网状结构的晶体，共价晶体的基本结构微粒是原子。由于共价键有方向性，晶体中原子的空间排列主要取决于共价键的空间指向，所以共价晶体中没有球密堆积的特征。金刚石晶体就是一种常见的共价晶体。

在金刚石晶体中，每个碳原子都采用 sp^3 杂化，与紧邻的四个碳原子以共价键结合，无数碳原子以这种方式相互连接形成三维空间网状结构（图3.13）。每个C—C键的键长为154 pm，键能为 $347\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，相邻两个C—C键之间的键角为 $109^\circ28'$ 。正是这种特殊的排列方式，造就了金刚石晶体的独特性质。要想破坏或熔化金刚石，必须破坏其中的共价键，这需要非常大的能量，因此金刚石是一种熔点很高、硬度很大、性质稳定的物质。

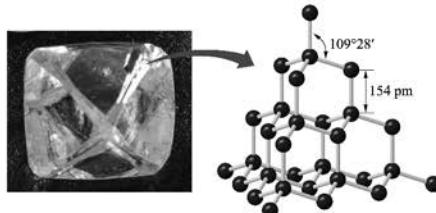


图3.13 金刚石晶体及其晶体结构

在金刚石的晶胞（图3.14）中，由于共价键的饱和性和方向性，每个碳原子都只与周围的四个呈正四面体排列的碳原子形成碳碳单键。由此可见，金刚石中碳原子的排列方式

学习聚焦

认识常见共价晶体、分子晶体的结构特点及其性质

知道混合型晶体和过渡型晶体

知道晶体X射线衍射分析

知识回放

• 共价键

• 范德华力与氢键

知识回放

- 共价键
- 范德华力与氢键

通过介绍金刚石的优良性质，引发学生对于探究金刚石晶体微观结构的兴趣。

通过金刚石晶体结构模型及金刚石晶胞的展示，使学生直观地了解金刚石中碳原子的成键情况，并能够从晶胞角度深入认识金刚石的晶体结构，分析金刚石晶胞中的微粒个数，从而为后续其他共价晶体晶胞及其性质的学习和探究做好充分铺垫。

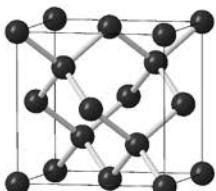


图3.14 金刚石的晶胞

85



1. 在“金刚石晶体结构”的教学中，要从之前已学过的碳原子的结构特点出发，根据图片或多媒体所展示的金刚石晶体结构，引导学生通过观察，得出其中的碳原子采取 sp^3 杂化轨道形成共价键，从而形成三维空间网状的晶体结构。
2. 可以利用金刚石的实物结构模型或多媒体课件、动画，以及晶胞中微粒个数计算的过程，使学生认识金刚石的晶体结构特点和金刚石的晶胞模型，并与已学过的常见金属晶体、离子晶体的晶胞作对比，使学生认识到不同微粒以及它们通过不同的相互作用构成不同类型的晶体。

利用学生已经熟悉的金刚石晶胞作“替换”“插入”其他原子的操作,得到其他常见共价晶体的晶胞结构,进而通过分析这些共价晶体晶胞中的微粒个数,认识到共价晶体中不存在单个小分子,其化学式仅表示晶体中原子个数的最简整数比。

通过介绍常见共价晶体在不同领域中的用途,使学生感受到化学对于人类社会发展的重大贡献。

与金属晶体和离子晶体中紧密堆积的排列方式有明显的不同。

除了金刚石外,常见的共价晶体还有纯净的晶体硅(Si)、水晶(SiO_2)和金刚砂(SiC)等。它们被广泛应用于光学研究、地质勘探、石油钻井等。

如果将金刚石晶体结构中的碳原子替换为硅原子,可得到晶体硅的结构。若再向晶体硅结构中的每个 Si—Si 键中“插入”一个氧原子,如图 3.15 所示,硅原子和氧原子以共价键结合,每一个硅原子周围有四个氧原子排列成以硅原子为中心的硅氧四面体,再由许多个这样的硅氧四面体通过氧原子互相连接,从而形成二氧化硅的晶体结构。在二氧化硅晶体中,每一个硅原子与周围四个氧原子形成共价键,每一个氧原子与周围两个硅原子形成共价键,因此,在二氧化硅晶体中硅原子和氧原子的个数比为 1:2。由此可见,由原子通过共价键形成的共价晶体中也不存在单个分子,因此也有人认为,可以把整个共价晶体看成是由“无限”数目的原子构成的一个“巨型分子”。

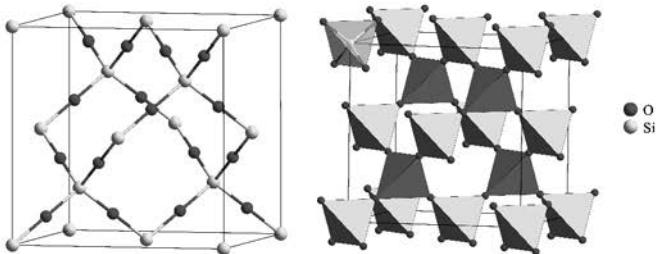


图 3.15 二氧化硅(方石英)的晶体结构



图 3.16 碳化硅的晶胞

碳化硅(SiC)是 1891 年人工合成的无机非金属材料。它的晶体结构可以看作是金刚石晶胞内部的四个碳原子替换成硅原子,从而形成 C—Si 交替排列的空间骨架。由图 3.16 中的碳化硅晶胞可以看出,晶胞中各有四个碳原子和四个硅原子,因此在整个碳化硅晶体中碳原子和硅原子的个数比为 1:1。

碳化硅晶体硬度大、耐磨性好、耐高温,可用于制作耐磨的高级工程陶瓷,还可用于制造火箭喷管、燃气轮机叶片等。此外,碳化硅还广泛应用于半导体、光伏发电、航空航天等领域。



- 常见共价晶体晶胞的教学,可以充分利用教材插图、多媒体视频或动画,引导学生比较金刚石、晶体硅、二氧化硅和碳化硅的晶胞结构上的相似点和不同点,由浅入深、由易到难地从晶胞角度认识这些共价晶体的微观结构。
- 可以利用各类新闻、杂志、科学期刊的报道,介绍各种共价晶体在不同领域中的重要作用,激发学生的学习兴趣、增强他们的好奇心和求知欲,培养创新意识和社会责任。



从表 3.3 中的数据可以看出, 共价晶体大多具有较高的熔点和硬度, 这是为什么? 讨论表中所给出的结构相似的共价晶体的熔点差别较大的可能原因。

表 3.3 部分共价晶体的键长、键能、熔点和莫氏硬度

共价晶体	键长 /pm	键能 / (kJ · mol ⁻¹)	熔点 /℃	莫氏硬度
金刚石	154 (C—C)	347 (C—C)	>3 500	10
碳化硅	184 (C—Si)	301 (C—Si)	2 830	9
晶体硅	234 (Si—Si)	226 (Si—Si)	1 412	7

共价晶体熔点的高低与其内部结构密切相关。在共价晶体中, 所有原子均以共价键相结合, 只要共价键不被破坏, 原子就不能自由移动。对结构相似的共价晶体来说, 原子半径越小, 键长越短, 键能越大, 晶体的熔点就越高, 硬度也越大。应当指出, 硬度大的物质不一定经得起锤击, 例如, 金刚石是硬度最大的物质, 却很容易在锤击时破碎。这是因为共价晶体中的共价键具有方向性, 当受到大的外力作用时会发生原子错位而断裂。

拓展视野

金刚石人工合成的探索

金刚石因具有极高的反射率, 所以很有观赏性, 大颗粒的金刚石(钻石)可用于珠宝的制作。除此之外, 由于金刚石是硬度最大的物质, 因此可以用于精密螺纹的细加工、制作超精密仪器, 如精密光学仪器的反射镜等。

早在 18 世纪中期, 人们通过对金刚石的燃烧产物进行化学分析, 发现金刚石和石墨一样, 几乎全部由碳元素组成。但是, 什么原因导致了两者的性质存在如此巨大的差异呢? 随着结构化学的发展, 人们开始了解金刚石的晶体结构。

现在对天然金刚石的形成过程的普遍认识是, 天然金刚石是在地下深处的高温、高压条件下形成的。知道了天然金刚石的形成条件, 于是人们开始研究金刚石的人工合成, 比较常见的方法有高温高压法、化学气相沉积法等。目前, 工业用途的金刚石薄膜大部分是人工合成的产物, 人工合成的金刚石作为工程材料广泛应用在工业生产中。

“想一想”: 一方面通过熔点和莫氏硬度的数据, 使学生直观地了解共价晶体熔点高、硬度大的特性, 另一方面也引导学生从微观结构视角认识不同共价晶体熔点高低、硬度大小差异的原因, 加深理解“结构决定性质”的观念。

“拓展视野”: 介绍了金刚石的特性、用途和人工合成的探索过程, 激发了学生的学习兴趣, 不仅为后续混合型晶体的介绍埋下伏笔, 还使学生感受到化学对创造更多物质财富和精神财富、满足人民日益增长的美好生活需要的重要作用。



- 在“想一想”的教学中, 建议先引导学生观察三种晶体的熔点和硬度的相关数据, 得出共价晶体一般熔点都很高, 硬度都很大的结论; 再引导学生分析三种晶体熔点的高低、硬度的大小与键能、键长的关系, 得出结构相似的共价晶体, 共价键的键能越大, 晶体的熔点越高、硬度越大的结论。
- 在“拓展视野”的教学中, 可引导学生通过文献查阅、资料检索等方式, 了解金刚石的重要用途和人工合成探索的历史发展过程, 使学生感受科学家勇于探索、执着追求的精神, 提升科学探究能力, 培养创新意识, 增强社会责任感。

以干冰的某些物理性质和晶胞为例,使学生了解分子晶体的物理性质、结构微粒及微粒间的相互作用与其他类型晶体的差异。

“想一想”:利用熔点数据,进一步引发学生对于分子晶体与其他晶体在熔点上显著差别的思考,并通过微粒间的相互作用的强弱归纳总结得出影响分子晶体熔点高低的因素,提升学生的证据意识和模型认知能力。

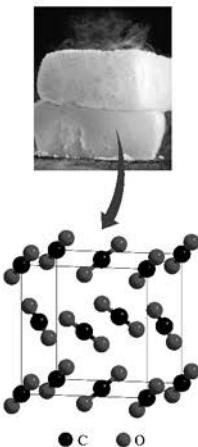


图 3.17 干冰及其晶胞

分子晶体

在我们的日常生活中,存在许多由分子聚集而成的物质,如冰、干冰、酒精等。气体分子可以通过分子间作用力结合形成晶体。那么,你知道这些晶体的结构是怎样的吗?它们又具有哪些特殊的性质呢?

我们把分子之间以分子间作用力结合而成的晶体称为分子晶体。分子晶体的基本结构微粒是分子(或稀有气体元素原子)。多数由非金属单质、非金属的氢化物、稀有气体等形成的晶体,属于分子晶体。

二氧化碳在常温下是气态,若将二氧化碳气体加压到约 $6.06 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时,就会凝结成固态二氧化碳。固态二氧化碳易升华,转变为气态时会吸收大量的热,可使周围温度降低到 -78°C 左右且不产生液体,所以固态二氧化碳又被称为“干冰”,常用于人工降雨、低温实验等。图 3.17 为干冰及其晶胞。干冰是一种典型的分子晶体,其基本结构微粒是二氧化碳分子,相邻的二氧化碳分子之间依靠范德华力相互结合。



表 3.4 列出了一些分子晶体的熔点。请根据表中所列数据讨论:一般情况下,分子晶体的熔点为什么比典型的离子晶体和共价晶体的熔点低?

表 3.4 一些分子晶体的熔点

分子晶体	熔点 / °C
CF_4	-183.6
CCl_4	-22.9
CBr_4	90

由于分子晶体是通过分子间作用力构成的,分子晶体在熔化时,破坏的只是分子间作用力,只需要外界提供较少的能量,因此分子晶体的熔点通常较低,硬度也较小,有较强的挥发性。

通常,组成和结构相似的分子晶体,随着相对分子质量的增大,范德华力增强,熔点升高。



1. 在“分子晶体结构与性质”的教学中,可以让学生以干冰为例,通过图片、视频观察分子在晶体中如何排列,引导学生分析干冰是如何构成的,思考干冰与其他晶体性质有很大差异的可能原因,为下文“想一想”的教学做好铺垫。
2. 在“想一想”的教学中,教师可以引导学生围绕表格所给数据展开研讨,通过类比、观察,找出组成、结构相似的分子晶体熔点高低与其相对分子质量大小的关系。

然而,还有一些是依靠分子间的氢键形成的分子晶体,如冰。水分子在形成固体时,分子之间除了范德华力相互作用外,还有氢键相互作用。由于氢键具有一定的方向性,中间的水分子与周围位于正四面体顶角的四个水分子结合,这四个顶角的水分子也按照相同的规律再与周围其他的水分子结合。这样,每个水分子中的氧原子周围都有四个氢原子,氧原子与其中的两个氢原子通过共价键结合,而与另外两个水分子的氢原子以氢键结合在一起(图3.18)。在冰晶体中,水分子之间的距离较大,不如液态水中分子排列得紧密。因此当水结成冰时,体积变大,密度减小。

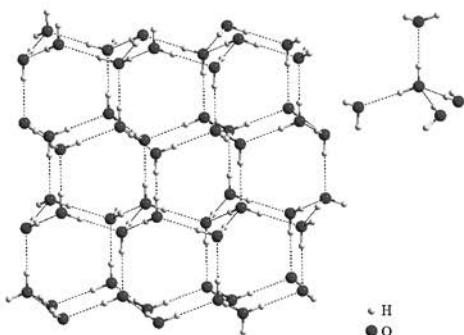


图3.18 冰的结构

同时,因为氢键的作用力比范德华力要大,破坏分子间的氢键需要消耗较多的能量,所以存在分子间氢键的分子晶体则具有更高的熔点。

拓展视野

液晶

1888年,奥地利植物学家莱尼茨尔(F. Reinitzer, 1857—1927)在研究苯甲酸胆固醇时发现,该化合物在145.5℃以下时呈固态,在145.5~178.5℃时呈浑浊黏稠状态,在178.5℃以上时是透明的液体。科学家研究发现,在这个浑浊黏稠状态时,苯甲酸胆固醇既具有液体的流动性和连续性,又具有固态晶体的某些光学特性,于是人们把这种特殊的状态称为液晶态(简称液晶)。

以冰为例,利用图片展示使学生直观地感受到冰晶体中存在的氢键,并且由于氢键具有方向性,使冰中水分子的排列变得有序整齐,但同时由于这样的排列较为松散,造成冰的体积膨胀,因此冰的密度小于水。

通过氢键与范德华力作用力强弱的比较,解释了存在分子间氢键的分子晶体一般具有更高熔点的原因。



1. 在“冰晶体结构”的教学中,可以请学生提前查阅相关资料,围绕水和冰在性质上的差异,思考冰晶体中存在哪些微粒间的相互作用及其对冰晶体的结构与性质会产生何种影响,运用学过的知识进行解释,再与实际研究成果对比,给予评价和修正。
2. 在“氢键”的教学中,可以通过实验数据的展示,使学生直观地感受到氢键的作用力要比范德华力大,但又比化学键的作用力要小得多。另外,需要向学生明确,氢键的本质仍然是一种特殊的分子间作用力,不要被其名称中含有的“键”字迷惑而误以为氢键属于化学键。

“拓展视野”：介绍了液晶材料的发现过程、特性及其应用，并利用图片展示了液晶内部分子特殊的排列方式，并以此引出液晶的应用讨论，对学生进行化学史教育，激发学生的学习兴趣。

液晶分子之间的排列具有方向性，但不整齐，它既不像晶体那样有固定的形状和排列整齐，也不像液体时那样杂乱无序、可以流动而没有固定的形状，而是介于固体和液体之间的一种过渡态，如图 3.19 所示。

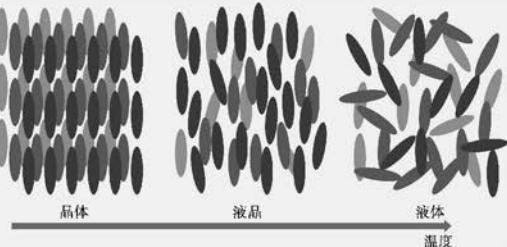


图 3.19 液晶材料固体受热形成液晶态及液态的分子排列示意图

从成分和出现液晶的物理条件来看，液晶可以分为热致液晶和溶致液晶两大类。热致液晶是指由于温度改变出现的液晶。溶致液晶是指由于有机物溶液浓度发生变化而出现的液晶，溶致液晶广泛存在于自然界、生物体中，与生命息息相关。

20世纪60年代后，人们对液晶材料的应用研究逐步发展起来。例如，用热致液晶材料制作的显示屏具有功耗低、可靠性高、便于携带等优点。因此，热致液晶材料被广泛应用于计算机显示屏、电子表、手机等各类电子产品的生产。在化学化工领域，溶致液晶材料可用于纳米材料和多相催化剂的制备等。在医学领域，溶致液晶材料可作为靶向药物的囊壁材料等。随着液晶材料的不断发展，更多功能的液晶材料将在不同领域推动人类社会的发展，使我们的生活变得更加美好。

“想一想”：以石墨作为具体实例，通过石墨性质与之前已经学过的不同类型晶体性质进行比较，引发学生对石墨晶体结构及其性质的探究兴趣。

混合型晶体和过渡型晶体



经实验测得，石墨的熔点非常高；石墨的层状结构中，层与层之间容易在外力作用下发生相对滑动；另外，石墨的导电能力比一般非金属单质强一百倍，导热性能在常温下甚至超过钢铁、铝等金属材料。根据以上事实依据类比已经学过的晶体类型，想一想石墨的这些性质分别和哪些晶体类似。推测石墨晶体中可能存在哪些微粒间的作用力。



1. 可充分运用多媒体手段介绍液晶的结构特点、工作原理和应用领域，帮助学生体会化学对创造美好生活的重要价值。
2. 可充分运用图片展示、数据呈现等方式，请学生自主地对石墨各种性质与之前已经学过的各种类型的晶体性质进行比较，从而认识到混合型晶体的存在。

某些晶体的内部同时存在多种不同的微粒间作用力，所以会具有不同晶体类型的特性，这类晶体称为混合型晶体。石墨晶体就是一种典型的混合型晶体。石墨晶体具有层状结构，层与层之间存在范德华力相互作用，所以石墨质地很软，各层之间容易受力而发生滑动断裂成鳞状薄片。层内碳原子通过 sp^2 杂化轨道以共价键形成平面六边形结构，每个碳原子还有一个与碳环平面垂直的未参与杂化的 2p 轨道，并含有一个未成对电子，能够形成遍及整个平面的离域 π 键。这些离域 π 键中的电子可以在层内自由运动，在外加电场的作用下定向运动形成电流，这就是石墨沿层平面方向导电能力强的原因。因为这些独特的性质，石墨晶体可以用作惰性电极或电刷、机械工业中的润滑剂、铸造工艺中的高温冶金材料等。

在学习过程中，我们把晶体分成了金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体等类型，但往往有些晶体结构微粒之间的相互作用和性质，是介于不同种类的晶型之间，有很多实际晶体属于这种过渡型晶体。例如，像 $TiCl_4$ 这类高价态的金属氯化物往往倾向于形成以共价键为主的过渡型晶体，其熔点仅为 $-25^\circ C$ ，与分子晶体性质类似；像 TiO_2 这类高价态的金属氧化物也倾向于形成以共价键为主的过渡型晶体，但其性质偏向于共价晶体，熔点可以高达 $1830^\circ C$ 。

链接职业

宝玉石鉴定

宝玉石鉴定需要描述宝玉石的重量、颜色和透明度等物理特征，划分宝玉石的等级，更重要的是通过荧光光谱、红外光谱等化学分析手段确定宝玉石的元素组成、结构特征，鉴别宝玉石的种属、真伪。涉及的专业课程有：结晶矿物学、晶体光学、宝石学概论、宝石鉴定仪器等。宝玉石鉴定师是指经过国家特殊专业的培训并取得相应职业资格，能出具鉴定证书的高层次专业人才。

91

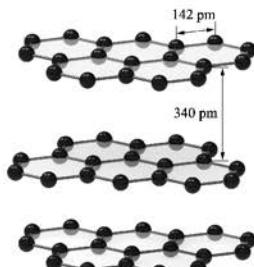


图 3.20 石墨的晶体结构

结合图片分析了石墨的微观结构及对性质的影响，既是对前面学过的石墨中碳原子成键方式的知识回顾，更是对已学过的晶体结构模型的深入应用。

结合具体实例，使学生认识到混合型晶体和过渡型晶体存在的普遍性以及这些晶体在结构和性质上的特点，体会晶体结构的复杂性。

“链接职业”：宝玉石的鉴定是根据宝玉石的内部结构和外部状态对宝玉石原石进行分类。因此，宝玉石鉴定师必须深谙如晶体基本特征、对称性、晶体生长、晶体定向等各类结晶学的相关知识。



1. 可以通过视频资料等方式，介绍有关石墨性质的实际应用，激发学生研究的兴趣，促使学生主动运用所学知识对石墨的结构与性质进行说明和解释，了解复杂晶体结构的存在和特点。
2. 建议可在本节最后，组织学生对各种类型晶体的微粒、微粒间相互作用以及相应性质列表进行对比，整合所学知识，构建晶体结构完整的认知模型并将其用于解决实际问题。通过归纳总结，进一步丰富学生物质结构的知识，提升他们对物质结构与性质间关系的认识，以及分析问题和解决问题的能力，充分提升学生“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。

晶体X射线衍射分析



X射线衍射仪



单晶衍射图

图 3.21 X射线衍射仪和单晶衍射图

晶体X射线衍射分析，就是利用X射线在晶体中的衍射效应进行结构分析的技术，是测定晶体结构和分子空间结构的重要手段。每种晶体都具有特定的晶体结构，因此在一定波长的X射线照射下，每种晶体物质都会显示出特有的衍射图像。

根据晶体衍射线的方向，可以确定晶胞的大小和形状；根据衍射线的强度，可以确定晶胞中原子的种类及其在晶胞中的位置排列，从而知道分子的空间结构。应用晶体X射线衍射技术测定得到的纯物质晶体结构的信息中，包括分子中化学键的键长、键角和分子在晶胞中的实际排列状况等，所以晶体X射线衍射分析是测定分子空间结构的重要方法和途径。实际上，许多化学小分子的空间结构是通过晶体结构测定得到的，图3.22就是122 K时用X射线衍射分析测得的甲醇晶体结构图。

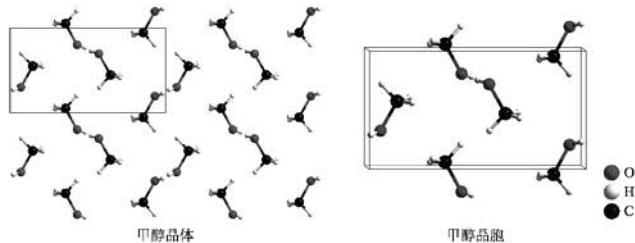


图 3.22 甲醇晶体和甲醇晶胞

X射线衍射分析，具有不损伤样品、测量精度高、信息量大等优点，使其在冶金化工、生命科学、材料科学等领域得到极其广泛的应用。特别是在生命科学的研究中，晶体X射线衍射分析已发展成为测定蛋白质等生物大分子结构的重要方法。

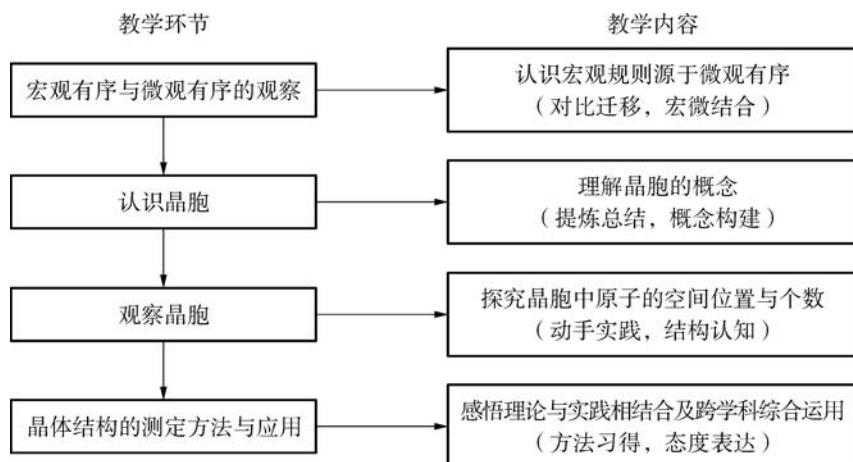


- 可让学生查阅资料了解晶体X射线衍射在晶体结构研究中的作用，认识到利用晶体X射线衍射进行物质结构分析是测定物质中微粒空间排布的重要途径，越来越多的物质微观结构的测定也促进了包括化学在内的很多学科的发展，从而感受科学技术对于理论研究的重要意义。
- 可通过查阅文献、专家讲座、多媒体资料等多种途径开展教学，选取与现实生活和科学前沿密切相关的案例，使学生认识研究物质结构的价值，开阔学生的视野，激发学生探索物质结构奥秘的热情。
- 本目内容不宜过多拓展，学生仅需知道晶体X射线衍射是测定晶体结构的基本方法和实验手段即可。

本章教学案例

认识晶胞

教学流程

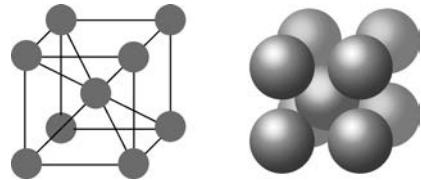


教学过程

片段 1：晶胞的概念

教师活动	学生活动	设计意图
【情境引入】展示国庆阅兵方阵的视频或图片资料。		通过设置真实情境，引导学生发现宏观与微观规则有序之间的关系。
【任务】探究晶体宏观性质背后的微观原因。 ① 回顾：晶体具有规则几何外形和各向异性。 ② 思考：晶体是由一个个微粒组合而成，如果这些微粒的排列是杂乱无章的，那晶体在宏观上会有规则的几何外形和各向异性吗？	【回顾交流】举例并展开讨论。 【讨论总结】交流讨论宏观规则与微观有序之间的关系。	由宏观辨识自然过渡到微观探析，引导学生通过类比迁移认识到晶体的宏观性质背后是由其微观结构所决定的。
【任务】观察分析晶体结构局部的微观排列与其基本重复单元示意图。 【讲述】将晶体中的基本重复单元称作晶胞。	【讨论总结】小组交流讨论晶体结构中基本重复单元在三维空间上无隙并置排列的方式和规律。	通过对图示或模型的观察与分析习得概念，在讨论交流中加深认识。

片段 2：晶胞的结构

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境引入】展示比利时布鲁塞尔的原子塔图片。9个球组成了$\alpha - \text{Fe}$的晶胞结构。</p> 		<p>通过动手搭建晶胞模型的学生活动,发挥学生在探究不同晶体类型过程中的主动性,将微观抽象的晶胞结构通过模型直观地呈现在学生面前,有利于学生认识原子间的堆积方式和几何空间位置。</p>
<p>【活动】将图示结构用“球”与“棍”进行模型复刻。</p> <p>【任务】展示体心立方晶胞结构模型,与自己搭建的“原子塔”模型比对,分析两种晶胞结构模型的异同,认识晶胞结构中“体心”和“顶点”的位置。</p> 	<p>【模型搭建】①根据原子塔的图片,用晶胞结构模型球(或实心泡沫球与牙签)复刻“原子塔”九个球的连接方式和空间位置。 ②用晶胞结构模型球(或实心泡沫球与牙签)搭建$\alpha - \text{Fe}$的晶胞堆积结构模型。 ③用晶胞结构模型球(或实心泡沫球与牙签)搭建“简单立方”和“面心立方”两种晶胞的结构模型,观察分析三种晶体结构的异同。</p>	
<p>【活动】根据教材图示的“简单立方”和“面心立方”两种晶胞结构,通过搭建模型认识晶胞结构中“面心”的位置。</p>		
<p>【活动】认识晶胞结构中处于“顶点”“面心”和“体心”的原子的实际占比,推算不同晶胞中原子的实际个数。</p>	<p>【模型认知】通过观察、拆解、拼合晶胞切面模型结构(可利用3D打印技术制作教具)等活动,认识不同位置球体在立方体中的实际占比。</p>	<p>通过3D打印技术制作教具,既可以将原本只能靠图片观察或空间想象获得的晶体结构具象化,又可以让学生认识到3D打印等新技术为科学探究和日常学习、生活提供的便利。</p>
<p>【化学史话】</p> <p>对于晶体结构的研究经过了从宏观观察到推理假说再到微观验证的发展阶段。</p> <p>宏观观察阶段:从17世纪开始,矿物学家们在观测各种矿物晶体时积累了大量天然矿物和人工晶体的精确观测数据。</p> <p>推理假说阶段:19世纪末,几何晶体学理论日趋完善,从数学模型的角度对晶体微观对称性进行推理和假说。</p> <p>微观验证阶段:20世纪初,X射线晶体衍射技术从微观层面对晶体结构进行解析。</p> <p>多维应用阶段:现今,X射线晶体结构分析法不仅用于化学物质的结构研究,还在分析蛋白质、核酸等生物分子结构,解析生命结构和奥秘中正发挥着越来越重要的作用。</p>	<p>【分组讨论,分享感悟】学生可能从以下角度进行讨论:</p> <p>角度一:晶体结构的研究是科学家对自然世界进行科学探究过程的一个缩影,所有自然科学理论的建立都要经历从宏观观察到规律总结,从推理假说再到实验验证的过程,我们要了解科学探究的方法,建立科学探究的观念。</p> <p>角度二:对晶体结构研究的每一步突破与应用都得益于化学、地质学、数学、物理学和生命科学等跨学科知识的综合运用。</p>	<p>借助科学史素材多角度展示人类对晶体结构的认识过程,促进学生对科学本质的理解;引导学生在更宽广的学科背景下认识物质及其变化的规律,帮助学生拓宽视野,开阔思路,综合运用化学和其他学科的知识分析解决有关问题,发展学生的科学素养。</p>

教学设计说明

本节课以认识晶体中微粒排列的周期性规律为教学重点,围绕晶胞概念,从对宏观的、具体的晶体实物或图片的观察着手,逐步引导学生思考、探究晶体规则几何外形和各向异性等性质背后的微观原因。

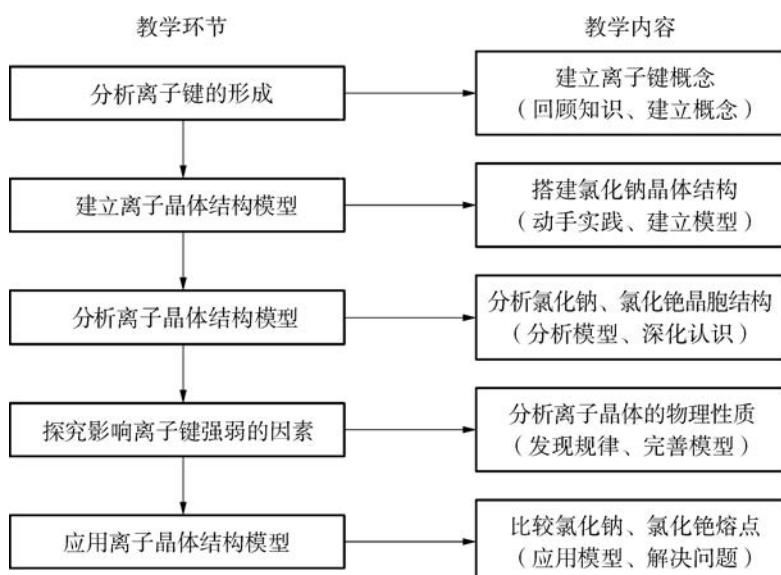
晶体离学生的生活非常近,如冰、食盐等,有丰富的宏观素材供其观察分析晶体的外观与性质,辨析晶体与非晶体,因此对于晶体的“宏观辨识”相对容易。但对晶体中微粒排列的周期性规律的“微观探析”则要求学生有较强的抽象思维能力和逻辑演绎能力,对其空间想象能力和立体几何分析能力要求也较高,如何将微观抽象的结构具体化、可视化,是学生从宏观辨识顺利过渡到微观辨析的难点与关键。在教学中可充分利用晶体结构模型、3D 晶体结构模拟软件、晶体结构模拟动画等教学资源或工具帮助学生观察、理解晶胞的结构和空间排布的周期性,同时可设计类似本案例中的模型搭建、3D 打印建模等生动有趣的学生动手活动,发挥其在探究不同晶体类型过程中的主动性,发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等方面的化学学科核心素养。

晶体能实现电、磁、光、声和力等的交互作用和转换,是近代科学技术发展、国民经济和社会发展中不可缺少的重要材料。同时,对晶体结构的解析技术的发展不仅为诸多物质结构的确定提供了依据,还在分析蛋白质、核酸等生物分子的结构,解析生命结构和奥秘中发挥着越来越重要的作用。对晶体结构的研究经历了多个阶段的发展,是科学家对自然世界进行科学探究过程的一个缩影,在教学中可借助科学史素材从多角度“重演”人类对晶体结构的认识过程,帮助学生形成勇于思考、严谨求实的科学态度。

案例提供者: 上海市上海中学 胡乐萌

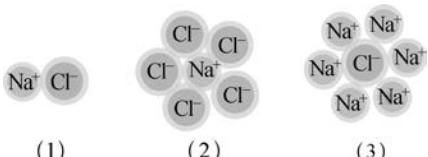
离 子 晶 体

教学流程



教学过程

片段 1：离子键的形成及特点

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】展示硫酸铜玫瑰花：</p>  <p>【提问】构成硫酸铜晶体的结构微粒是什么？ 【提问】正、负离子之间有什么相互作用？ 【归纳】由正、负离子通过离子键结合形成的晶体称为离子晶体。</p>	<p>【观察】分组传看。</p> <p>【回答】 【回答】</p>	<p>通过漂亮的晶体实物创设情境，激发学生学习兴趣与学习热情。</p> <p>通过回顾离子键和离子化合物的相关概念引出新知识，有助于帮助学生迅速进入离子晶体的学习。</p>
<p>【提问】离子键是如何形成的？生活中常见的含有离子键的物质有什么？ 【任务】给学生提供若干不同颜色的大泡沫球、小泡沫球及牙签，让学生尝试搭建氯化钠的结构。</p> <p>【展示】展示学生搭建的氯化钠结构。可能结构如下：</p>  <p>①一个 Na^+ 结合一个 Cl^-。 ②一个 Na^+ 结合多个 Cl^-。 ③一个 Cl^- 结合多个 Na^+。 【引导】哪个结构是合理的氯化钠的结构？ 【归纳】离子键的本质是静电作用，离子键没有方向性，也没有饱和性。只要空间允许，一个正离子尽可能多地从多个方向吸引负离子。</p>	<p>【回答】回顾必修课程知识点，描述离子键形成过程。列举常见的含有离子键的物质。 【小组合作】搭建出不同的氯化钠结构。 【观察】 【思考讨论】</p>	<p>通过模型搭建，体会离子键的特点，同时将微观结构宏观化，隐性思维显性化，帮助学生理解离子晶体结构模型。</p>

片段 2：离子晶体结构

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【展示】科学家通过 X 射线衍射实验，获得氯化钠晶体单元结构。展示氯化钠晶胞图片和泡沫球搭建的实物。</p> <p>【提问】</p> <p>(1) 离一个 Na^+ 最近的 Cl^- 有几个？ 离一个 Cl^- 最近的 Na^+ 有几个？</p> <p>(2) Na^+、Cl^- 在晶胞中的位置？</p> <p>(3) 晶胞中含有的 Na^+、Cl^- 数目？</p>	<p>【观察】氯化钠晶胞图。 【回答】分析晶胞结构，得出结论。</p>	<p>通过科学技术证实晶体结构，从微粒大小、位置、数目深入认识离子晶体结构，建立完整的离子晶体微观结构模型。</p>

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【展示】展示氯化铯的晶体结构。</p> <p>【提问】你能切割出氯化铯晶体的晶胞吗？</p> <p>【展示】展示氯化铯的晶胞。</p> <p>【提问】</p> <ol style="list-style-type: none"> ① 离一个 Cs^+最近的 Cl^-有几个？ 离一个 Cl^-最近的 Cs^+有几个？ ② Cs^+、Cl^-在晶胞中的位置？ ③ 晶胞中含有的 Cs^+、Cl^-数目？ 	<p>【观察讨论】</p> <p>【思考】</p> <p>【分析】分析晶胞结构,得出结论。</p>	通过对氯化铯晶体结构分析讨论,强化学生对于离子晶体结构的认识和理解。
<p>【引导】观察两个晶体的晶胞,能否划分出一个个独立的 NaCl 或 CsCl 分子？</p> <p>【提问】两个晶胞中含有的正、负离子数目比例有什么特点？</p> <p>【归纳】NaCl、CsCl 表示的是离子晶体中正、负离子最简个数比的化学式,不是分子式。</p>	<p>【回答】</p> <p>【回答】</p>	引导学生从微观结构认识物质组成,自主归纳出离子晶体中无分子,化学式表示的是离子最简整数比。

片段3：离子键强弱比较

教师活动	学生活动	设计意图																				
<p>【任务】展示氯化钠晶体。</p> <p>【提问】氯化钠晶体硬度如何？</p> <p>生活中炒菜会加食盐,在爆炒的高温下,食盐都没有熔化,说明其熔点怎么样？</p> <p>【提问】为什么氯化钠熔点、硬度都较高呢？</p>	<p>【活动】揉捏氯化钠晶体。</p> <p>【回答】根据实验结果作出判断。</p> <p>【分析】分析氯化钠中微粒间相互作用。</p>	通过接触晶体,真实感受晶体的硬度,初步体会离子晶体具有较高的硬度和熔点。																				
<p>【引导】如何比较离子键的强弱？</p> <p>【展示】几种离子晶体的物理性质表格。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>离子晶体</th> <th>核间距/pm</th> <th>熔点/℃</th> <th>莫氏硬度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NaCl</td> <td>276</td> <td>801</td> <td>2.5</td> </tr> <tr> <td>NaBr</td> <td>290</td> <td>750</td> <td><2.5</td> </tr> <tr> <td>NaI</td> <td>311</td> <td>662</td> <td><2.5</td> </tr> <tr> <td>MgO</td> <td>205</td> <td>2 852</td> <td>6.5</td> </tr> </tbody> </table> <p>【提问】从 NaCl、NaBr、NaI 熔点递变,可以得到什么结论？</p> <p>【提问】影响核间距的因素是什么？</p> <p>【提问】NaCl 和 MgO 核间距相差不大,为什么熔点差异较大？</p> <p>【归纳】除了离子半径,离子所带的电荷也会影响离子键强弱。离子半径越小,离子所带的电荷数越多,离子键越强。</p>	离子晶体	核间距/pm	熔点/℃	莫氏硬度	NaCl	276	801	2.5	NaBr	290	750	<2.5	NaI	311	662	<2.5	MgO	205	2 852	6.5	<p>【观察表格】</p>	感受数据信息所蕴含的本质规律,激发学生对科学数据探究的兴趣,增强科学探究多样性的直观感受,完善对科学探究方法的认识。
离子晶体	核间距/pm	熔点/℃	莫氏硬度																			
NaCl	276	801	2.5																			
NaBr	290	750	<2.5																			
NaI	311	662	<2.5																			
MgO	205	2 852	6.5																			
<p>【引导】观察表格,对比 NaCl 和 MgO,离子键越强的离子晶体其熔点、硬度有什么特点？</p> <p>【归纳】一般来说,离子键越强,形成的离子晶体熔点越高,硬度越大。</p>	<p>【分析交流】分析表格数据,得出结论。</p> <p>【回答】回顾离子键的形成,得出结论。</p> <p>【分析交流】从结构微粒——正、负离子的区别进行分析。</p> <p>【观察分析】观察表格,得出结论。</p>	通过对比分析归纳,发展学生证据推理能力,建构认知模型。																				

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
【提问】结合本节课所学习的知识,比较 NaCl、CsCl 的熔点。	【思考】利用离子键强弱规律比较离子晶体熔点。	从结构出发再次比较离子晶体熔点,强化学生对离子键强弱比较和离子晶体结构的理解。

教学设计说明

物质结构是研究物质性质的基础,也是化学学科核心素养“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”培育时的重要依托。本节内容从离子键角度认识离子晶体结构的形成,建构离子晶体模型,通过离子键强弱解释或预测晶体的性质,有助于培养学生微粒观、变化观,强化“结构决定性质”的化学学科重要观念。

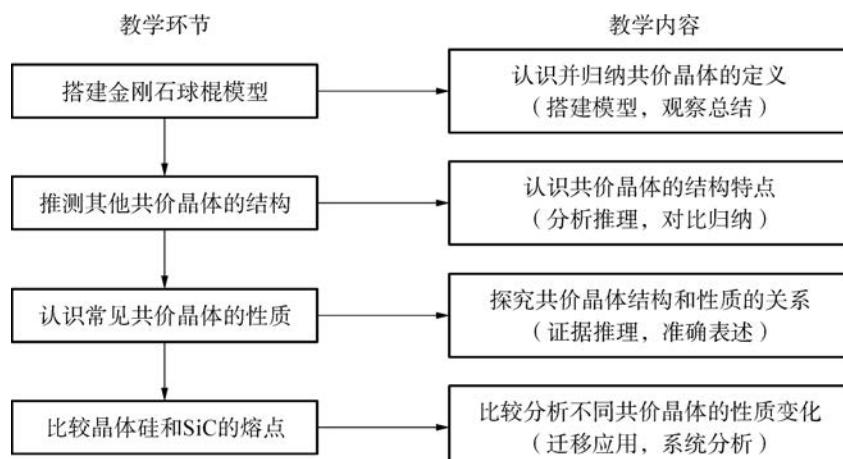
本节课重点是引导学生从微观层面认识离子晶体的宏观性质,学会从微粒间相互作用解释晶体性质,发展“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养。本节课难点是通过离子晶体结构模型构建和离子键强弱比较,帮助学生形成基于证据推理的探究方式,强化模型构建,学会运用模型解决实际问题,培养“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。

本节课教学以“结构微粒—微粒间相互作用—晶体模型—微粒间相互作用强弱比较—晶体性质”为主线,帮助学生形成研究典型晶体的思路。教学时以离子键和晶胞知识为基础,通过模型搭建,建构离子晶体认知模型。通过深入挖掘分析实验数据,总结归纳离子键强弱比较规律,完善离子晶体模型,再利用该模型解决离子晶体性质问题,有助于学生形成“模型构建—模型应用”的探究方法,该探究方法后续可以迁移到其他类型晶体的学习。

案例提供者: 上海市上海中学 张琼由

共价晶体和分子晶体(第1课时)

教学流程



教学过程

片段 1：共价晶体结构

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【引入】观看视频：中国在人造金刚石产业上的进展和地位，人造金刚石是由石墨在高温高压下产生的。并提出问题：金刚石和石墨互为同素异形体，导致两者性质差异的原因是什么呢？</p> <p>【活动】请学生将提供的短棍将黑色的碳原子连在一起，并在搭建过程中观察碳原子的杂化方式及碳键的键角。</p> <p>【问题】这是金刚石的结构模型，能否描述碳原子是如何构成金刚石的？</p>	<p>【观看视频】了解人造金刚石制作工艺的进展并思考金刚石和石墨性质差异的原因。</p> <p>【搭建模型】观察碳原子的杂化方式，碳碳键的键角等。</p> <p>【描述】碳原子构成金刚石的方式。</p>	通过视频引入，使学生了解人造金刚石的工艺的前沿进展，并激发学生探究金刚石和石墨结构的兴趣，随后由学生搭建金刚石的结构模型，使得学生能够直观地感受金刚石的构成及结构。
<p>【任务】共价晶体的定义。</p> <p>【问题】我们已经学习了金属晶体和离子晶体，从结构上分析，金刚石是否属于这两种晶体类型呢？</p> <p>【问题】金刚石是一种不同于离子晶体和金属晶体的结构，叫做共价晶体，能否给共价晶体下个定义呢？</p>	<p>【交流讨论】金刚石的结构与金属晶体和离子晶体结构的不同点。预计学生会从构成微粒、微粒间相互作用、微粒的堆积方式等角度进行回答。</p> <p>【归纳】共价晶体的定义。</p>	通过观察、对比、归纳的方法初步获得概念，在获得概念的同时，重点把握共价晶体和金属晶体、离子晶体的异同。
<p>【任务】共价晶体的结构。</p> <p>依据金刚石的结构模型，尝试搭建晶体硅、二氧化硅、碳化硅的结构模型。</p> <p>【问题】SiO_2是分子式吗？其中的 2 代表什么物理意义呢？</p>	<p>【搭建模型】以金刚石的结构模型为基础，利用共价键的方向性和饱和性搭建其他常见共价晶体的结构模型。</p> <p>【思考】共价晶体的化学式是否是分子式，以及化学式中的数字代表的意义。</p>	通过搭建模型及已有共价键的知识相结合，进一步认识其他共价晶体的结构，并通过化学式所代表的意义，进一步明确共价晶体是由原子直接构成的。

片段 2：共价晶体的性质

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【展示】金刚石、晶体硅、二氧化硅等常见共价晶体的熔点、硬度及导电性（参照教材第 87 页“想一想”表格中的数据）。</p> <p>【问题】从结构角度分析，共价晶体为何具有熔点高、硬度大的特性。</p> <p>【展示】常见共价晶体在生活生产中的用途，如金刚石用作饰品、石油钻头、玻璃刀的刀头等，硅用作航天器材料，碳化硅用作火箭喷管、燃气轮机叶片等。分析哪些用途利用了共价晶体熔点高、硬度大的特性？</p>	<p>【分析数据】预计学生归纳出共价晶体具有熔点高、硬度大的特性。</p> <p>【证据推理】共价晶体是由共价键构成的，熔化需要破坏共价键，所需能量高。</p> <p>【思考】共价晶体熔点高、硬度大的特性在生活中的用途。</p>	通过分析归纳常见共价晶体的特性，并引导学生从共价晶体的结构特点分析原因，同时进一步思考其特性与在生活中的用途，充分感悟“结构决定性质、性质决定用途”的观念。
<p>【任务】不同共价晶体间物理性质差异的原因。</p> <p>【问题】虽然共价晶体均具有熔点高硬度大的特性，但是不同共价晶体间熔点是否有差异，这是为什么呢？参照教材第 87 页“想一想”表格中的数据回答。</p> <p>【问题】（隐去教材第 87 页“想一想”表格中的有关碳化硅的数据）请学生推测碳化硅的熔点与金刚石、晶体硅熔点的高低关系，并准确描述原因。</p>	<p>【分析数据】不同共价晶体的熔点数据。</p> <p>【思考推理】预计学生推理得到：共价键的键长、键能的不同使不同共价晶体熔点有较大的差异。</p> <p>【思考】应用共价键的理论判断共价晶体的熔点，并解释原因，建立共价晶体理论模型。</p>	通过不同共价晶体间熔点差异，进一步落实共价晶体的结构和性质之间的联系，同时通过迁移应用比较共价晶体的熔点，发展“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养。

教学设计说明

本节课主要学习共价晶体的结构和性质。通过比较金刚石结构模型与已学过的金属晶体、离子晶体结构上的异同,从构成微粒、微粒间相互作用、微粒的堆积方式等方面认识共价晶体的结构特点。通过从结构角度分析共价晶体间物理性质的共性及差异的原因,充分感悟“结构决定性质”的学科观念,并初步掌握学习晶体的一般方法,为后续学习共价晶体与分子晶体的异同进行铺垫。

本节课的重点是认识共价晶体的结构特点,通过引导学生亲手搭建金刚石的结构模型,让学生真实地感受到微观粒子是如何构建宏观物质的,引导学生从微观层面正确地理解共价晶体的宏观性质,发展学生的“宏观辨识与微观探析”化学学科核心素养。本节课的难点是分析共价晶体结构和性质之间的关系,通过分析不同共价晶体间物理性质的共性及差异,培养学生搜集证据的能力,帮助学生基于证据进行分析推理,发展学生的“证据推理与模型认知”化学学科核心素养。

共价晶体的微观结构看不见、摸不着,因此在教学上采用“模型法”,让学生自主搭建金刚石的结构模型,使学生可直接感受共价晶体的微观结构。同时引导学生与所学的金属晶体和离子晶体的结构进行比较,进一步在比较中归纳共价晶体的结构特点并自主生成共价晶体的定义。在“共价晶体的结构和性质的关系”的教学中,引导学生自主分析常见共价晶体的熔点和硬度数据,总结共价晶体在物理性质上的共性和差异,再引导学生从结构角度分析造成共性和差异的可能原因。

案例提供者:复旦大学附属中学 李贝贝

本章教学问题讨论与教学资源链接

▶ 教学问题讨论

1. 点阵、晶格和晶胞

晶体外形结构的对称性是晶体内部结构单元(原子、分子、原子团或离子)在空间有规则的周期性排列的反映。晶体内部结构的特点是具有周期性的点阵结构。我们可以把晶体中每一个几何环境完全相同的结构单元抽象为一个点,称为阵点(又称格点),相邻2个阵点之间的距离称为点阵的周期。如果我们把无数个两点之间距离均为 a_0 的点排列成一行,形成了周期为 a_0 的直线点阵(图3-2)。

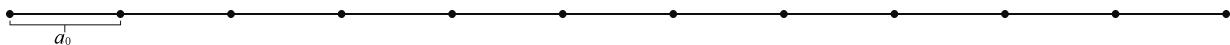


图3-2 直线点阵示意图

把无数个周期为 a_0 直线点阵等距离地排列在一个平面上,相邻两个一维点阵上靠得最近的2个阵点间的距离为 b_0 ,通过这2个阵点作一条无限延长的直线,这条延长线上每间隔距离 b_0 就能遇到其他一维点阵上的阵点。这无数个一维点阵的全部阵点就形成了以 a_0 、 b_0 为周期的平面点阵(图3-3)。

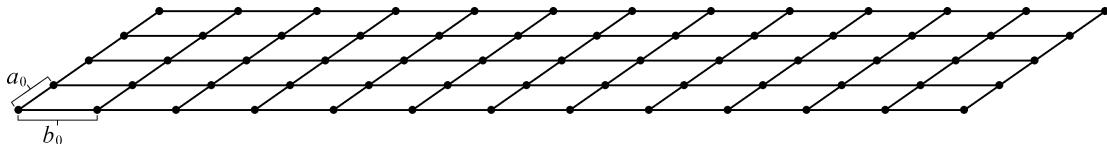


图3-3 平面点阵示意图

再把无数个以 a_0 、 b_0 为周期的平面点阵在空间等距离地平行排列,相邻两个点阵平面上的阵点也能以 c_0 为周期无限重复。这些点阵平面的全部阵点就形成了以 a_0 、 b_0 和 c_0 为周期的三维空间点阵(图3-4)。

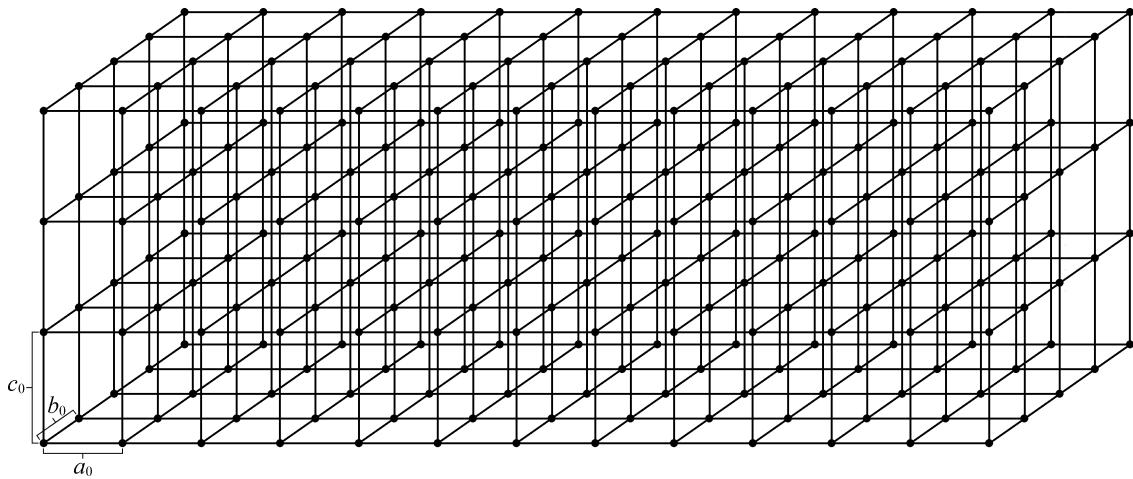


图3-4 三维空间点阵示意图

晶体都具有这种以 a_0 、 b_0 和 c_0 为周期的空间点阵结构。如果我们在晶体的空间点阵中切割出一个边长为 a_0 、 b_0 和 c_0 的平行六面体小格子,而把整个点阵看成是由无数个这样的小格子在三维空间周期性排列而构成的,这种小格子就称为晶格,如图 3-5 所示。晶格是一种几何概念,是从晶体结构中抽象出的简化的数学描述。

由于晶体的外形是其内部结构的反映,晶格的 3 条边 a_0 、 b_0 和 c_0 的方向总是与晶轴 a 、 b 和 c 的方向一致; a_0 、 b_0 和 c_0 的长度也是 3 根晶轴的单位长度。晶体按照晶轴长度 a 、 b 、 c 以及它们的夹角 α 、 β 、 γ 的大小不同,可分为 7 个晶系,晶格也按 a_0 、 b_0 和 c_0 的长度和它们的夹角 α 、 β 、 γ 的大小,分为立方、四方、正交、菱形、六方、单斜和三斜七大类,不过属于同一个晶系的晶体,它们的晶格不一定相同。例如,同属于立方晶系的晶格,就有简单立方、体心立方和面心立方三种晶格(图 3-6),因为晶格顶角的格点计作 $\frac{1}{8}$;处于面心的格点计作 $\frac{1}{2}$;处于体心的格点计作 1,所以这三种晶格分别包含了 1 个、2 个和 4 个格点。

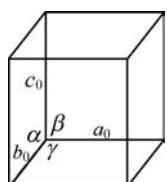


图 3-5 晶格

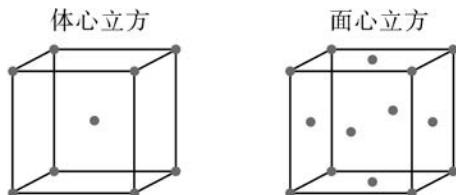
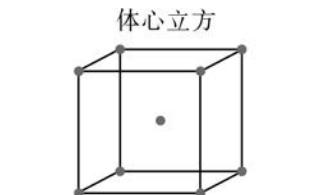
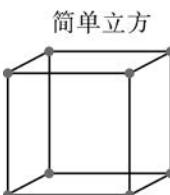
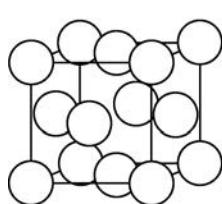
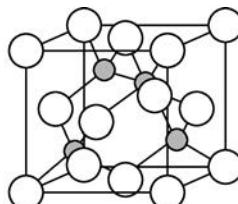


图 3-6 立方晶系的三种晶格

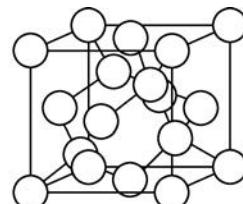
晶体中与晶格相对应的实际结构单元称为晶胞。晶胞的 3 条棱边 a_0 、 b_0 和 c_0 的长度以及它们之间的夹角 α 、 β 、 γ 的大小都与晶格相等,这六个参数决定了晶胞的形状和大小,被称为晶胞参数。与晶格不同的是,一个晶胞必须包含晶格内的全部原子。例如,一个氯化钠晶体,如果把氯原子抽象成格点,可以取到一个立方面心晶格,含有 4 个格点。晶胞中原子数的计算方法与晶格中格点的计算方法相同,所以与晶格对应的晶胞则包含了 4 个氯原子和 4 个钠原子。图 3-7 列出的金属铜、立方-硫化锌和金刚石的晶胞,它们都具有面心立方晶格,但晶胞各不相同,晶胞中原子的位置不同,所含原子数也不相同。



(a) 金属铜



(b) 立方-硫化锌



(c) 金刚石

图 3-7 金属铜、立方-硫化锌和金刚石的晶胞

2. 金属晶体中原子的堆积方式与晶体的结构

金属键没有方向性和饱和性,因此金属晶体的结构力求金属原子的密堆积。金属原子的空间堆积方式不同,产生不同的晶体结构,最紧密的堆积往往是最稳定的结构。为了便于分析和描述金属晶体的结构,我们把金属原子看成直径相等的圆球,通过搭建等径圆球堆积模型,建立一个较为清晰的金属晶体结构的几何图像。

我们把直径相等的圆球放在一个平面上排列时,通常会有两种不同的排列方式,如图 3-8 所示。左边的排列方式中,每个圆球可接触到周围距离最近的圆球有 4 个,圆球之间的空隙较大,这种排列方式称为非密置层。右边的排列方式中,每个圆球可接触到周围距离最近的圆球有 6 个,圆球之间的空隙较小,这种排列方式称为密置层。如果将这些层在三维空间以一定方式堆积起来,则可以形成不同的三维空间结构。

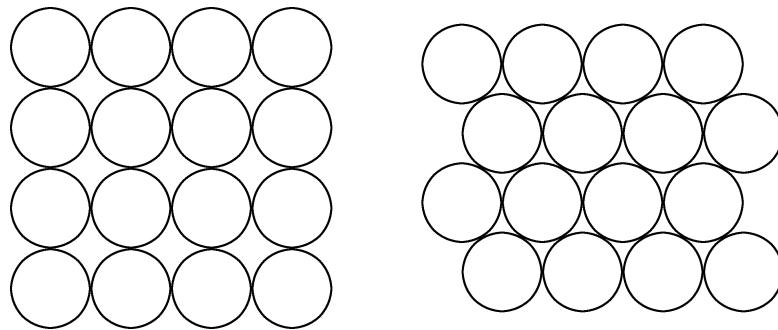
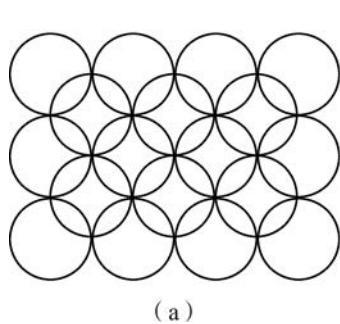
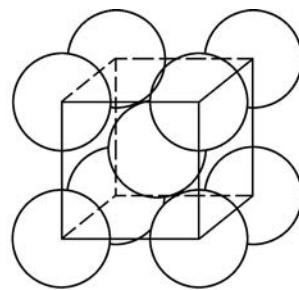


图 3-8 平面排列方式示意图

先看非密置层之间的堆积。如果将每层圆球之间以球心对球心的方式垂直地相互堆积在一起,得到的是简单立方堆积,这种堆积的空间利用率为 52%。在金属晶体中,简单立方堆积是极少见的。如果将每层中圆球的距离适当拉开些,然后将第二层的球心对准第一层的空隙[图 3-9(a)],再将第三层的球心对准第一层的球心,以这种方式垂直地堆积起来,得到的是体心立方堆积[图 3-9(b)],这种堆积方式的空间利用率为 68%。碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs 和一些过渡金属 V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe 等常采取体心立方堆积。



(a)



(b)

图 3-9 体心立方堆积

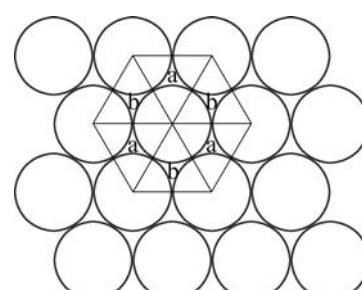


图 3-10 密置层中的两种三角形空隙

再来看密置层之间的堆积。密置层中每个圆球周围都紧密地排列着 6 个相邻的圆球,在 7 个圆球之间有 6 个三角形空隙,其中 3 个 a 种空隙的三角形顶点是向上的、3 个 b 种空隙的三角形顶点是向下的,如图 3-10 所示。

密置层在三维空间中的堆积方式也有两种。一种方法是将第二层密置层的球心对准第一层密置层中的 a 种空隙,第三层密置层的球心再对准第一层密置层的球心,第四层再对准第二层密置层的球心,即按照 ABABAB……的方式不断重复堆积,如图 3-11(a)所示,这种堆积称为六方密堆积。六方密堆积取出的一个六方晶胞如图 3-11(b)所示。

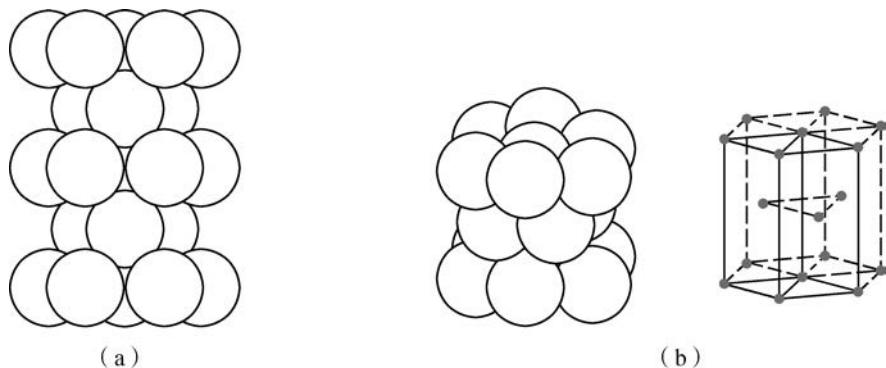


图 3-11 六方密堆积

另一种方法中,第二层密置层的堆积与六方密堆积方式相同,而第三层密置层的球心是对准第一层密置层形成的 b 种空隙,第四层密置层的球心再对准第一层的球心,即按照 ABCABCABC……的方式不断重复堆积,如图 3-12(a)所示,这种堆积称为立方密堆积。立方密堆积取出的一个面心立方晶胞,如图 3-12(b)所示,与该晶胞的体对角线相垂直的层就是 ABCA 密置层。

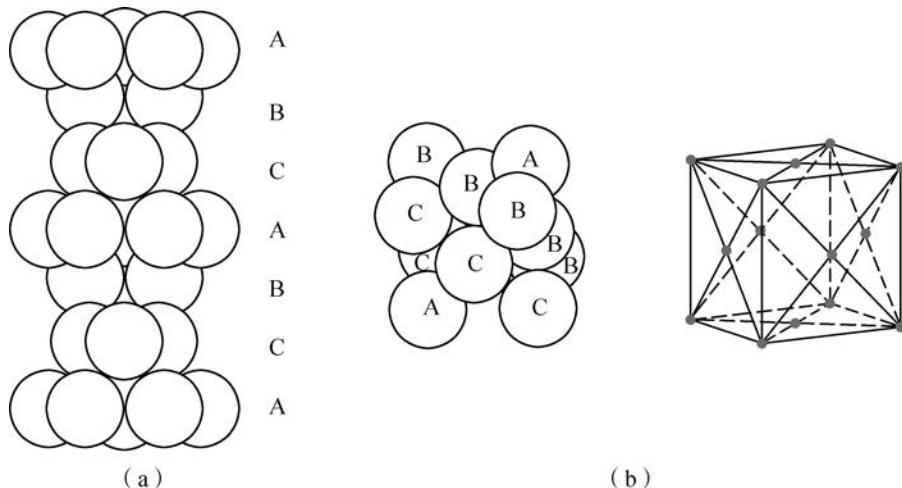


图 3-12 立方密堆积

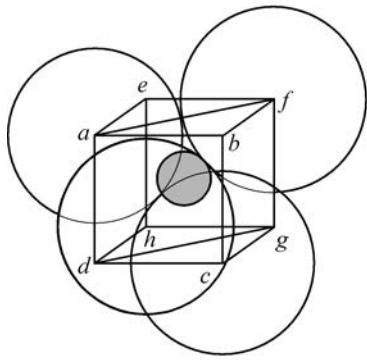
六方密堆积和立方密堆积都是配位数为 12 的最紧密堆积,空间利用率都是 74%。X 射线结构分析表明,室温下稳定结构中半数以上的金属都采取这样的最紧密堆积。例如,Ca、Sr、Pt、Pd、Cu、Ag 等金属采用立方密堆积;Be、Mg、Sc、Ti、Zn、Cd 等金属采用六方密堆积。

3. MX 型离子晶体的晶型与正、负离子半径比的关系

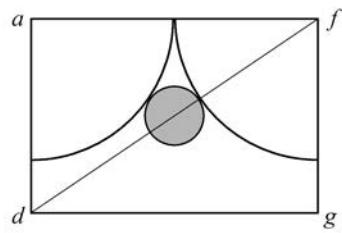
离子键没有方向性和饱和性,一个离子可以从各个方向吸引带异性电荷的离子。至于在离子晶体中一个离子周围究竟可以排列多少个带异性电荷的离子,则取决于正、负离子的相对大小,即正、负离子的半径比。

离子晶体中,一个正离子周围至少能排列 4 个负离子,当 4 个负离子紧密堆积在正离子周围时,负离子则排列成一个四面体的形状,正离子嵌在 4 个负离子形成的空隙中并与负离子相接触,所以正离子的配位数为 4(图 3-13)。图中的计算表明,当正、负离子相互接触、负离子之间也相互接触时,正、负离子的半径比为 0.225。

几何结构



正、负离子半径比



$$af = \sqrt{2}l = 2r_-, \quad df = \sqrt{3}l = 2(r_+ + r_-)$$

$$r_+ + r_- = \sqrt{3/2}r_- = 1.225r_-,$$

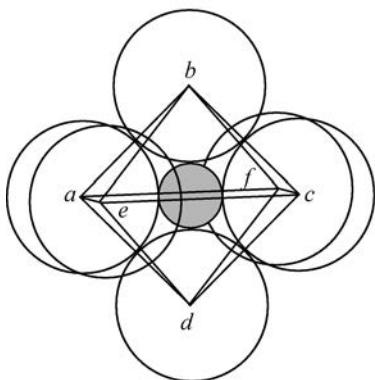
$$r_+ = (1.225 - 1)r_- = 0.225r_-$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0.225$$

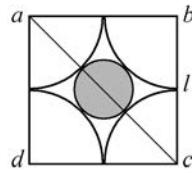
图 3-13 4 配位正离子的几何环境和正、负离子半径比

随着正离子半径逐渐增大到它的周围可以接触 6 个负离子时, 负离子则排列成一个正八面体的形状, 正离子就嵌在 6 个负离子形成的八面体空隙中, 正离子的配位数为 6(图 3-14)。图中的计算表明, 当正、负离子相互接触、负离子之间也相互接触时, 正、负离子的半径比为 0.414。

几何结构



正、负离子半径比



$$l = 2r_-, \quad ac = \sqrt{2}l = 2(r_+ + r_-)$$

$$\sqrt{2}r_- = 1.414r_- = r_+ + r_-,$$

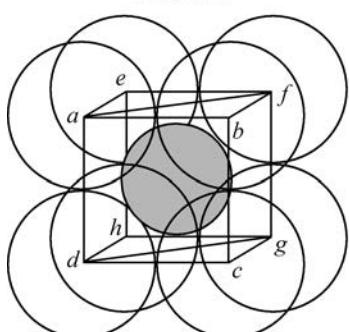
$$r_+ = (1.414 - 1)r_- = 0.414r_-$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0.414$$

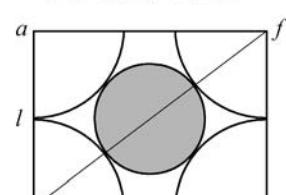
图 3-14 6 配位正离子的几何环境和正、负离子半径比

当正离子半径再增大到它的周围可以接触 8 个负离子时, 负离子排列成一个立方体的形状, 正离子嵌在 8 个负离子形成的立方体空隙中, 正离子的配位数为 8(图 3-15)。图中计算表明, 当正、负离子相互接触、负离子之间也相互接触时, 正、负离子的半径比为 0.732。

几何结构



正、负离子半径比



$$af = l = 2r_-, \quad df = \sqrt{3}l = 2(r_+ + r_-)$$

$$\sqrt{3}r_- = 1.732r_- = r_+ + r_-,$$

$$r_+ = (1.732 - 1)r_- = 0.732r_-$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0.732$$

图 3-15 8 配位正离子的几何环境和正、负离子半径比

离子晶体中随着正、负离子的半径比逐渐增大，半径比超出 0.225 时，4 个负离子不再保持紧密接触状态，但正离子还可以稳定地保持 4 配位的状态，直到正、负离子半径比大到 0.414 附近。所以，离子晶体中正离子的配位数有一个大致的正、负离子半径比范围（表 3-2）。

表 3-2 离子晶体中正离子的配位数与正、负离子半径比范围

正离子的配位数	正、负离子半径比范围	正离子的配位数	正、负离子半径比范围
3	小于 0.225	6	0.414~0.732
4	0.225~0.414	8	0.732~1

由于负离子的体积一般都比正离子大得多，而且负离子之间的排斥力相对较弱，它们可以相距较近甚至可以彼此接触，所以我们一般是从负离子的堆积形式出发来描述离子晶体的结构。例如，当离子晶体的正、负离子半径比使正离子的配位数为 4 和 6 时，离子晶体通常由负离子形成立方密堆积结构，紧密堆积的负离子之间可形成两类几何形状不同的空隙，一类是处在 4 个紧密接触的负离子之间的四面体空隙，另一类是处在 6 个紧密接触的负离子之间的八面体空隙，正离子就嵌在负离子形成的四面体或八面体空隙中。例如，正、负离子半径比 r_+/r_- 为 0.225~0.414 的立方-ZnS 型晶体，负离子的立方密堆积结构具有面心立方晶格，在每一个晶胞中有两类几何环境不同的四面体空隙各 4 个，金属离子就嵌在其中 4 个几何环境相同的四面体空隙中。再如正、负离子半径比 r_+/r_- 为 0.414~0.732 的 NaCl 型晶体，也具有面心立方晶格，在每一个晶胞中有 4 个几何环境完全相同的八面体空隙，正好被 4 个正离子占满。

以上讨论的都是理想情况，由于晶体中离子的极化作用，实际晶体的晶型常常会偏离上述的讨论结果。

教学资源链接

1. 离子的极化对晶体结构的影响

带电荷的离子相当于是一个电场，它会对周围其他离子产生诱导极化，使该离子最外层电子的电子云发生变形，这一现象就称为离子的极化。同时，离子自身也受其他离子电场的作用而被极化，引起最外层电子的电子云变形。总之，一种离子既可使其他离子发生极化又可被其他离子极化，其结果都是使电子云变形，使正、负离子之间产生了额外的相互作用。

通常正离子半径较小，易对相邻的负离子发生诱导作用使之极化；负离子半径较大，易被诱导，变形性较大。因此在考虑离子间的相互作用时，一般主要考虑正离子的极化作用和负离子的变形性。

（1）离子的极化能力和变形性

离子的极化能力表示离子对周围离子的电子云所施加的电场强度，其强弱主要取决于离子的半径、电荷和电子构型等。离子的半径越小、正电荷数越高，极化能力越强。例如， Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 的离子半径依次减小，极化作用依次增大； Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的正电荷依次增加，极化能力也依次增强。正离子外层具有 8 个电子时（如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等）极化能力最小，外层具有 9~17 个电子的不饱和电子层时（如 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等）具有较强的极化能力，外层具有 18、 $18+2$ 或 2 个电子时（如 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Li^+ 、 Be^{2+} 等）具有最强的极化能力。正离子的极化能力比负离子强得多，例如； Na^+ 、 Mg^{2+} 的极化能力大大强于 Cl^- 和 S^{2-} 。

离子的变形性表示离子在外电场作用下电子云变形的能力，其大小主要取决于离子的核电荷对外层

电子吸引的紧密程度以及外层电子的数目。离子半径越大、负离子价数越高，离子的变形性越大。例如， F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的离子半径依次增大，变形性依次增大； O^{2-} 的变形性大于 F^- ， S^{2-} 的变形性大于 Cl^- 等。正离子的价数越低，变形性越大，例如， Na^+ 的变形性大于 Mg^{2+} 。负离子的变形性比正离子大得多，例如， Cl^- 、 S^{2-} 的变形性比 Na^+ 、 Mg^{2+} 大得多。

由于正、负离子的极化是相互的，当负离子被极化后，一定程度上也增强了负离子对正离子的极化，最终使正、负离子都发生了显著的极化现象。例如，最外层含有dⁿ电子的过渡金属离子（如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等）具有很强的极化能力和变形性，这是因为dⁿ电子的屏蔽作用较小，使作用于周围负离子的有效核电荷增加，因而这种离子的极化能力增加；又因为有dⁿ电子最外层电子数目较多，离子的变形性也增大了。当 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等正离子和负离子作用时，两种因素起作用并相互加强，所以产生了非常强烈的极化作用。

（2）离子极化对晶体结构的影响

当离子极化程度逐渐增强时，离子间的核间距逐渐缩短，离子键也逐渐向共价键过渡，在强烈极化的情况下，离子键实际上已基本转化为共价键了，如图3-16所示。

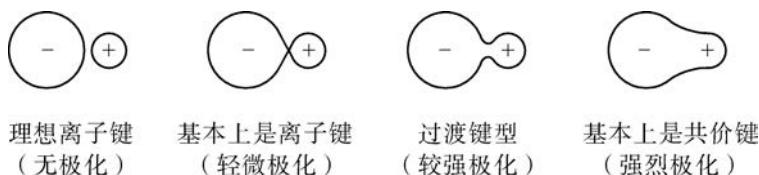


图3-16 离子极化示意图

离子的极化作用不仅使晶体的类型发生变化，也影响了晶体的熔点和溶解度等性质。我们以第3周期元素氧化物晶体为例来进行讨论（表3-3）。

表3-3 第3周期元素氧化物键型和晶型的变化情况

氧化物	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
熔点/℃	920	2 802	2 027	1 700	24	16.9	-91.5
化学键型	离子键	离子键	离子键	共价键	共价键	共价键	共价键
晶型	离子晶体	离子晶体	离子晶体	共价晶体	分子晶体	分子晶体	分子晶体

从表中列出的晶体熔点、键型及晶型变化情况可以看到， Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等第3周期元素氧化物，随着第3周期元素原子的正价数增高，离子极化能力作用依次增加，到了 SiO_2 时已经从离子键过渡到共价键、形成了共价晶体； P_2O_5 、 SO_3 、 Cl_2O_7 等则已属于有限小分子、靠分子间作用力形成了分子晶体。表中所列的熔点数据也足以说明这些变化。

前面我们讨论了用离子化合物的离子半径比(r_+/r_-)来确定晶体的晶型，但实际上还要考虑离子极化对离子晶体晶型的影响，较强的离子极化作用能使晶体结构从高配位数过渡到低配位数。表3-4中列出了卤化银和卤化亚铜的离子半径比(r_+/r_-)和实际晶体的晶型。

离子的极化使离子键逐步向共价键过渡，其结果必然导致化合物在水中的溶解降低。例如银的卤化物中，由于 F^- 的半径很小，不易发生变形，所以 AgF 是离子化合物，可溶于水。而对于 AgCl 、 AgBr 、 AgI 而言，随着负离子的半径依次增大，变形性依次增加，共价键成分依次增加，它们在水中的溶解度也依次减小。

表 3-4 卤化银、卤化亚铜的离子半径比(r_+/r_-)和实际晶型

化合物	AgF	AgCl	AgBr	AgI	CuF	CuCl	CuBr
r_+/r_-	0.85	0.63	0.57	0.51	0.72	0.53	0.49
晶型	NaCl型	NaCl型	NaCl型	ZnS型	ZnS型	ZnS型	ZnS型
配位数	6:6	6:6	6:6	4:4	4:4	4:4	4:4

此外,离子极化还可以解释无机化合物的稳定性、酸碱性、水解能力、颜色等其他性质。

2. 实际固体

(1) 晶体的缺陷

我们在教材中讨论的晶体都是结构绝对有序的理想晶体,其中的原子、离子或分子等结构微粒都是完全有规律地排列的。由于微观粒子的热运动,无论是自然界存在的或是人工合成的晶体中,各种结构微粒不可能在整体上排列得那么整齐,因此实际晶体并非如此完美无缺,总是存在着这样那样的结构缺陷。各种少量缺陷的存在,对晶体的光、电、磁和力学等性质却有着很大的影响。

根据晶体缺陷的几何特征,可将其分为面缺陷、线缺陷和点缺陷三大类。

有些晶体在外观上是完整的一块,但实际上它们是无数微小晶粒的混乱堆砌,每一颗微晶内部,原子的排列是有序的。然而,由于晶面的取向不同,在两颗微晶的接界面上就存在着原子混乱排列的过渡区域,导致晶体缺陷,这种缺陷称为面缺陷。处在面缺陷上的原子不稳定,容易起化学反应。例如,当金属铜遇到酸或其他氧化性物质时,总是先在面缺陷区域被腐蚀,我们可以在显微镜下观察到经过腐蚀的金属铜的不平整表面。

在外力作用下,晶体的各平面层之间容易发生相对位移。有些晶体中,原子在总体上的排列是有序的,但是在晶体形成过程中或形成后受到外力的作用,在局部区域会出现因晶面滑移而导致的整排原子空间位置没有对齐而产生的缺陷,这类缺陷称为线缺陷也称位错,按位错线的走向不同分为刃性位错[图3-17(a)]和螺旋位错[图3-17(b)]。刃性位错的特点是位错线与晶面滑移的方向垂直;而螺旋位错的特点是位错线与晶面滑移的方向平行。位错的存在,会影响固体的相变以及塑性形变、强度等力学性质。

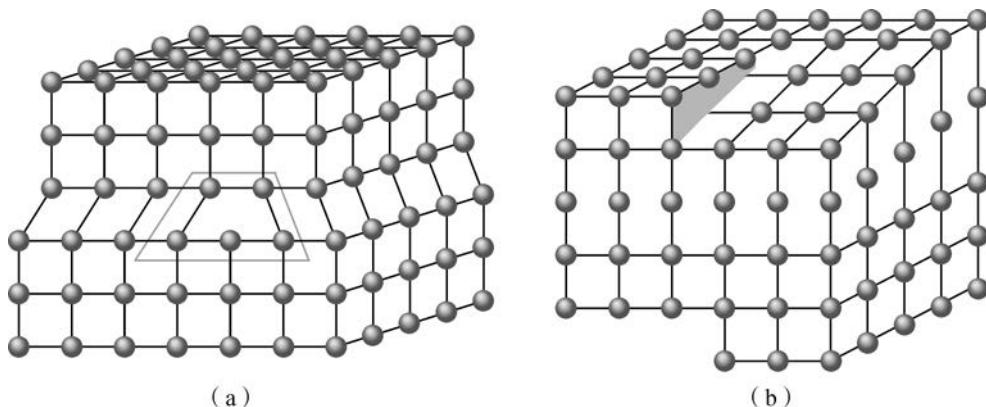


图 3-17 位错

当晶格中的原子短缺或过多或被杂质原子取代时,也会导致晶体缺陷,这类晶体缺陷被称为点缺陷。只有一种原子构成的简单晶体的点缺陷大致有图 3-18(a) 所示的空位、自填隙、取代杂质和填隙杂质等四种类型。离子晶体的点缺陷除了因正离子或负离子单方面空缺或填隙而形成非正比化合物外,还有图 3-18(b) 显示的正、负离子成对短缺的肖特基缺陷、正离子离开晶格位置嵌进了晶格位置间空隙的弗伦克尔空隙以及负离子空缺而被电子代替的色心等。

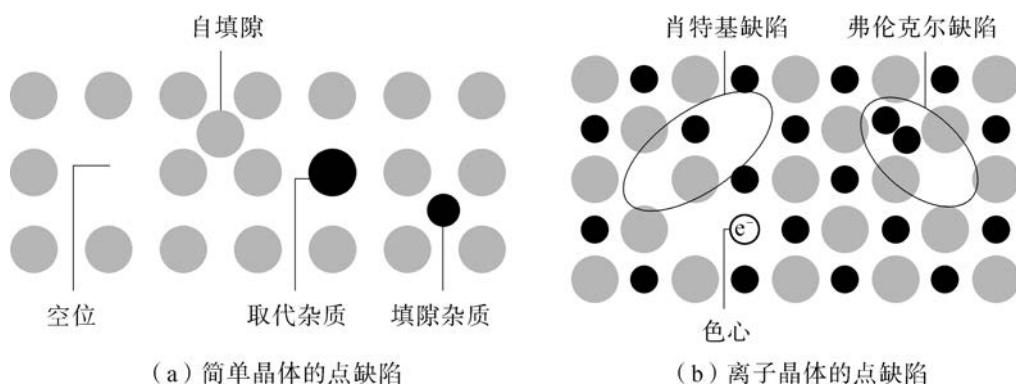


图 3-18 晶体的点缺陷

点缺陷的存在会对晶体的力学性质、电学性质、光学性质和催化活性等产生极大的影响。例如,在紫外线或 X 光的照射下,氯化钠晶体中的氯离子可能失去一个电子变成氯原子,这种不带电的氯原子和钠离子之间不再有强烈的吸引,就会扩散到晶体表面逸出晶体,结果就形成了失去少量氯离子的非整比氯化钠晶体。留在晶体内的电子就替代氯原子而使整个晶体呈电中性,这些电子可以比较自由地在晶体内部运动,当电子占有被钠离子包围的负离子空位时,就形成了晶体的色心而使晶体呈现颜色。少了 10^{-4} 个氯离子的非整数比氯化钠晶体常呈现特殊的黄色。

(2) 无序的化学计量固体

在这类固体中,构成固体的各种原子基本上保持简单的整数比。然而由于原子的热振动、分子或多原子离子的转动,或几种能量差不多的结构方式在晶体生长过程中排列失误等多方面原因,破坏了原子在排列时的周期性重复而形成无序结构。

最简单的情况是分子在晶体中的空间取向无序所导致的无序结构。例如,一氧化碳固体。尽管一氧化碳是一种异核双原子分子,但分子中两个原子的体积相差不大,分子的极性又小,因此在形成固体的过程中,分子可能采取不同的空间取向,有些分子按 CO 的顺序取向(碳原子在氧原子前面),有些分子按 OC 的顺序取向(氧原子在碳原子前面),结果晶体中一氧化碳分子中心可能排列得很有规则,但是由于分子空间取向的无序而破坏了结构的周期性,形成了无序的结构。

具有密堆积结构的金属或者具有层状结构的单质和化合物的固体,当各层原子之间堆积有失误时,也会形成无序结构。例如,金属晶体常具有立方和六方两种密堆积结构,由于这两种堆积方式在能量上的差别不大,因此在晶体形成过程中、或因温度改变晶体由一种堆积向另一种堆积方式转变的过程中,由于各层之间的位置错误,有可能形成既非立方又非六方密堆积的无序结构。例如,金属钴在 500℃以上具有立方密堆积结构,但是在晶体冷却时就会形成带有部分六方密堆积的无序结构。有层状结构的石墨晶体和碘化铬晶体,实际中也会出现层与层之间混乱堆积的无序结构。

有些复杂的金属卤化物,由于不同的金属离子在确定的位置上按不同方式统计分布,也可能导致整

体结构的无序。例如,具有类似于萤石结构的 KLaF_4 ,由一个 K^+ 和一个 La^{3+} 分别代替了萤石结构中的2个 Ca^{2+} 。在这种情况下,统计分布在 F^- 的立方体中心的 K^+ 和 La^{3+} 可能形成多种等价位置的组合而破坏了整体结构的有序性。至于像 Ag_2HgI_4 那样的晶体,可以看成是在 I^- 形成的立方密堆积结构的四面体空隙中分布着一些 Ag^+ 和 Hg^{2+} ,由于四面体空隙比金属离子多,在一定温度下,可能因为两种金属离子在四面体空隙中完全混乱的分布而破坏了整体结构的有序性。

原子、分子和离子在固体中的上述无序性,必然会使固体的物理性质发生这样或那样的变异。

(3) 玻璃和玻璃态固体

玻璃是一种相当古老的无机固体材料,按外观,玻璃和晶体没什么两样,然而玻璃的许多性质却和晶体大不一样。晶体都有确定的熔点,其他物理性质也在熔点温度时发生突变。但玻璃在加热时先变软,要经过一个温度范围很大的软化区域后最终变为液体,所以玻璃没有熔点。玻璃的比热容、膨胀系数、介电常数、折光率以及导电率的温度系数等其他物理性质,也在这个软化区域内缓慢地、连续地变化着。玻璃与晶体性质上的差异,反映了它们内部结构的不同,即晶体的结构是有序的,而玻璃的结构则像液体一样是完全无序的。 X 射线结构分析表明,玻璃是一种非周期性的结构网络。玻璃是硅酸盐,它的结构单元和石英晶体一样,是由1个硅原子和4个氧原子构成的硅氧四面体。在石英晶体中,每个硅氧四面体通过4个顶点和相邻的4个硅氧四面体共用氧原子形成了有规则的三维共价网络,其结构是完全有序的。图3-19是玻璃结构示意图,从图(a)显示的小范围看,玻璃中每个硅氧四面体的4个 $\text{Si}-\text{O}$ 键也有确定的键长和键角,但硅氧四面体的4个氧原子没有完全和相邻的类同结构单元共用;有些氧原子在相邻的2个硅氧四面体之间架起了有确定角度的氧桥;而另一些氧原子并没有和相邻的结构单元发生桥连。因此从图(b)的大范围看,玻璃中各硅氧四面体连成的是整体上无规则的结构网络,这种短程有序而长程无序的结构是典型的液体结构。正因为玻璃的结构缺乏长程有序性,使得它的许多性质完全不同于晶体,晶体的光学和热学性质都呈各向异性,而玻璃则没有这种特征。

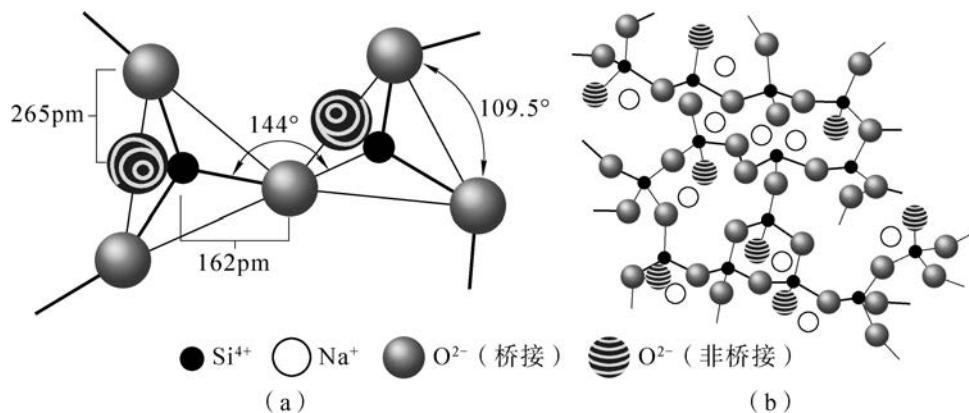


图 3-19 玻璃的结构

随着温度降低,应该说液体中的原子、分子和离子等都具有进行有规则排列的倾向,但这些结构粒子要整齐地排列起来需要一定的时间。如果液体在冷却过程中,还没有等结构粒子排列整齐就被冻了起来,那么,这种还没有结晶而被强行冻结起来的固体,内部还保持着液体的结构,所以人们常把这种在低温下具有高温液体结构的固体称为过冷液体,玻璃结构在热力学上是不稳定的。例如市场上出售的一种钢化玻璃是把加热到接近软化点的玻璃急速冷却而成,这种玻璃有一定的机械强度,不易破碎;但是一旦

在某一点有损伤,整块玻璃就会顷刻之间粉碎成无数细小的颗粒,这就是玻璃结构缺乏热力学稳定性的证据。

具有玻璃态结构的固体不仅限于玻璃,原则上讲,任何高温液体在快速冷却时都有可能形成玻璃态结构。但在实际上,就许多离子化合物、小分子单质和共价化合物而言,玻璃态是一种十分罕见的物理状态,因为这些物质的结构粒子小,运动灵活,到了凝固点很容易排列成整齐而形成晶体。但对于那些体积大且形状不规则的结构粒子,要排列成有序结构会受到各种阻碍,因此就容易形成玻璃态结构的固体。像 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 BeF_2 等化合物和硼酸盐、磷酸盐等盐类都能形成玻璃态固体,这是因为存在于这些物质的固体中的不是它们的化学式所描述的小分子或离子,而是有一些小的结构单元连在一起的链状结构网络。许多相对分子质量很高的有机聚合物也能形成玻璃态固体,其中有机玻璃就是典型的例子,聚苯乙烯和天然橡胶也会在低温下发生玻璃态的转变而呈现玻璃态固体的特征。

3. 晶体 X 射线衍射分析简介

1895 年,德国物理学家伦琴(W. K. Röntgen)在做阴极射线实验时,发现了一种看不见的射线,并命名为 X 射线,1901 年获得了第一个诺贝尔物理学奖。X 射线是一种波长极短、能量很大的电磁波,其波长比可见光的波长更短,约在 $0.01\sim100\text{ nm}$ 之间。1912 年,德国物理学家劳厄(M. L. Laue)等发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,并用实验证实了 X 射线是一种电磁波。劳厄注意到,利用光辐射作为探针来研究物质的微观结构时,用来“观察”物质微粒的光辐射的波长应该与微粒的大小相“匹配”。由于 X 射线波长和晶体中原子(离子、分子)的间距具有相同数量级,如果晶体中原子(离子、分子)的排列确实是有规则的,那么,将 X 射线作为对晶体的入射辐射时,它就应该像光栅一样产生光干涉。劳厄由此提出一个重要的科学预见,晶体可以作为 X 射线的空间衍射光栅,用 X 射线照射晶体时就应能观察到衍射的发生,这个衍射的图案便可用来确定晶体的结构。随后,劳厄等人用 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 晶体作光栅得到了该晶体的 X 射线衍射图,证实了这一预见。同年,英国物理学家布拉格父子(W. H. Bragg 和 V. L. Bragg)又把劳厄的衍射理论简化为反射原理,推导出了著名的布拉格方程: $2dsin\theta = n\lambda$, 式中的 λ 是 X 射线的波长, θ 是衍射角, d 是晶面的面间隔, n 是正整数。

如图 3-20 所示,一束平行的单色 X 射线照射到晶体的两个相互平行的晶面上时,会同时在两个晶面上被反射。若光波 1 和 2 以与晶面成 θ 角的方向入射到两个晶面的 A、B 点,并在这两点上反射,它们的反射线和两个晶面间的夹角也是 θ 。由图可见,通过在两个间隔距离为 d 的晶面上反射,两个光波的波程就有了差异。如果通过 A 点向波 1 的入射线和反射线作垂线,可以看出波 1 和波 2 的波程差应该为 $\Delta_l = CB + BD$ 。由于 $CB = BD$, 所以 $\Delta_l = 2CB$; 又由于 $\angle DAB = \theta$, 当面间距 $AB = d$ 时, $CB = AB\sin\theta = d\sin\theta$, 所以波 1 和波 2 的光程差为: $\Delta_l = 2d\sin\theta$ 。根据光的波动性,当两个光波的波程差为波长 λ 的整数倍时,两个波会相互加强而在光屏上呈现明亮的衍射条纹。通过实验测定各条衍射线和晶面之间的角度 θ ,便能按 Bragg 方程计算各晶面的面间距 d ,进而求得结晶内原子或离子的规则排列状态。所以,满足 Bragg 方程是 X 射线在晶面上形成衍射条纹的条件,成了确定晶体结构的重要依据,为晶体 X 射线衍射法奠定了物理基础。科学家们随后用 X 射线衍射法测定了 $NaCl$ 、 KCl 等化合物的晶体,使人们从本质上真正认识了晶体微观结构重复有序的这一特征。例如,在测定氯化钠晶体时,当入射的 X 射线在遇到氯离子和钠离子相互交替所构成的某一晶面时,即会被反射,同时反射还会发生在其他的晶面上。如果从不同晶面反射的光波完全同步(即波峰对波峰、波谷对波谷),即为“干涉相长”,在该反射方向上就

能检测到亮度倍增的光。反之,如果不同晶面反射的光波完全抵消(也即波峰对波谷、波谷对波峰),即“干涉相消”,从而就会检测不到任何反射光。这就是说,衍射波叠加的结果使射线的强度在某些方向上加强,在其他方向上减弱,并在接收的照相底片上能得到与氯化钠晶体结构相对应的特有衍射花纹,这个衍射图便可用来确定氯化钠晶体的结构。

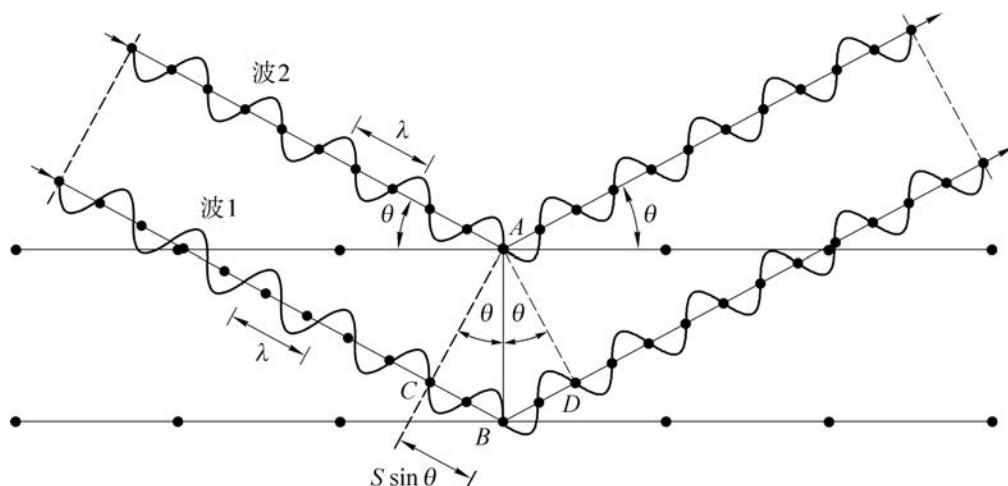


图 3-20 X 射线衍射图

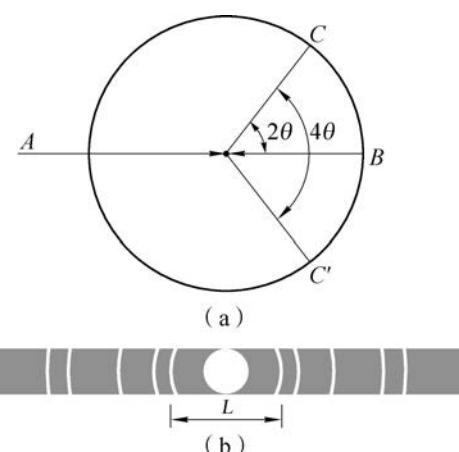


图 3-21 X 射线粉末衍射装置示意图

粉末衍射法也是一种测定晶胞参数的常用方法。由 X 衍射粉末衍射装置示意图(图 3-21)可见,粉末样品放在装置的中央,围绕着样品的是一圈以样品为圆心、半径为 R 的感光胶片,因为在粉末样品中有大量微小的晶体,各种晶面簇在不同的空间方位混乱地分布着。当一束已知波长的单色 X 射线从 A 点通过窗口入射到样品时,部分射线通过样品直接照到窗口对方的 B 点:部分射线就在方位不同的晶面簇上反射,满足 Bragg 方程的反射线就在感光片上形成明亮的衍射条纹。由于微晶极多,按不同方向分布的同一种晶面所形成的衍射条纹常常是一些以 B 点位中心的同心圆,反映在图 3-21(b)所示的感光胶片上的,就是在入射点两侧的对称地成对出现的弧线。

当入射线和晶面间的夹角 θ 满足衍射条件时,入射线和衍射线间的夹角为 2θ ,两条对称的衍射线之间的夹角为 4θ 。由于事先知道了从样品到感光胶片的距离 R ,只要量一下感光胶片上两条对称弧线

之间的距离 L ,便可以用 $\frac{2\pi R}{L} = \frac{360}{4\theta}$, $\theta = \frac{45L}{\pi R}$ 来计算该衍射条纹的衍射角 θ 。

如今 X 射线衍射法已经成为研究原子、分子和晶体结构的重要手段之一。应用 X 射线衍射仪可以测定一个纯物质的晶体结构,包括分子的准确三维空间(键长、键角、构型、构象等)及分子在晶格中的实际排列状况(即晶胞参数的测定)。已知入射 X 射线的波长 λ ,并通过测量得到衍射角,晶面间距等参数,再与已知的标准表对照,即可确定试样晶体的物质结构。通常 X 射线衍射仪是通过专用分析软件的计算机系统来处理晶体衍射图谱数据的,因此,测定和分析都可以实现自动化和智能化。

X 射线衍射分析法的特点在于可以获得元素存在的化合物状态、原子间相互结合的方式,从而可进

行价态分析,可用于对环境固体污染物的物相鉴定,如大气颗粒物中的风沙和土壤成分、工业排放的金属及其化合物(粉尘)、汽车排气中卤化铅的组成、水体沉积物或悬浮物中金属存在的状态等等。X射线衍射方法具有不损伤样品、无污染、快捷、测量精度高、能得到有关晶体完整性的大量信息等优点。

X射线衍射分析广泛应用于材料科学、物理学、化学化工、生物学、冶金地质、建材陶瓷和高分子材料等领域。X射线衍射分析法作为材料结构和成分分析的一种现代科学方法,使得其在冶金、石油、岩石矿物、生命科学研究、航空航天、材料生产等领域都得到了极其广泛的应用。从20世纪70年代以来,随着高强度X射线源(包括超高强度的旋转阳极X射线发生器、电子同步加速辐射、高压脉冲X射线源)和高灵敏度探测器的出现以及电子计算机分析的应用,使金属X射线学获得新的推动力。这些新技术的结合,不仅大大加快分析速度,提高精度,而且可以进行瞬时的动态观察以及对更为微弱或精细效应的研究。特别是在生命科学的研究上,近年来生物大分子X射线晶体学的研究进展快速,已发展成为测定蛋白质晶体结构的极其重要方法。

4. 上海光源简介

光谱学的研究史告诉我们,人类要探索物质的微观结构,只能借助于“光”。光的波长(能量)决定了它与物质相互作用的类型,如紫外光可以使物质分子外层的价电子发生跃迁,因此可用来“看”出价电子运动的类型,如红外光可以与分子中化学键的振动、转动发生作用,因此可以“看”清分子中化学键的振动和转动。科学家如要“看”到病毒、蛋白质分子甚至金属原子等微观物体,就必须选用与这些微观物体大小相近或更短波长的光束,来照射微观物体,利用光束在物质中的衍射、折射、散射等能够检测到的特性,或者利用光束与物体相互作用产生的光激发、光吸收、荧光、光电子发射等特性,来探究人类未知的微观世界。

(1) 同步辐射光源

20世纪60年代末出现的同步辐射光源,被科学家誉为“神奇的光”,它在基础科学的研究和高技术产业开发应用研究中有着极其广泛的用途,尤其重要的是它能够“神奇地看清”构成世界的物质微粒的内部结构。

光产生的机理有两种:一是原子内电子状态从高到低的跃迁产生的光辐射;二是带电粒子,特别是电子运动速度发生变化时伴随产生的光辐射。同步辐射光源则完全是第二种。同步辐射是由真空中以接近光速运动的电子束在运动方向改变时,沿切线方向放出的光,其本质与我们日常接触的可见光和X射线一样,都是连续谱的电磁辐射。由于这种辐射是1947年在同步加速器上被发现的,因而被命名为同步辐射。后来又称为同步辐射光,并称产生和利用同步辐射光的科学装置为同步辐射光源。在1967年以后,人们逐渐认识到同步辐射光源的巨大的应用潜力和有着常规光源不可比拟的优良性能。这些优良性能包括:

波长范围宽:具有从远红外、可见光、紫外直到X射线范围内的连续光谱,并且能根据使用者的需要获得特定波长的光。

高亮度和高强度:有很高的辐射功率和功率密度,第三代同步辐射光源的X射线亮度是X光机的上千亿倍。

高准直和高纯净:发射集中在以电子运动方向为中心的一个很窄的圆锥内,张角非常小,几乎是平行光束,堪与激光媲美。由于是在超高真空中产生的,不存在任何由杂质带来的污染,是非常纯净的光。

高偏振：从偏转磁铁引出的同步辐射光在电子轨道平面上是完全的线偏振光,此外,可以从特殊设计的插入件得到任意偏振状态的光。

窄脉冲：同步辐射光是脉冲光,有优良的脉冲时间结构,其宽度在 $10^{-11}\sim 10^{-8}$ s之间可调,脉冲之间的间隔为几十纳秒至微秒量级,这种特性对“变化过程”的研究非常有用,如化学反应过程、生命过程、材料结构变化过程和环境污染微观过程等。

对光子通量、角分布和能谱等均可精确计算,因此它可以作为辐射计量——特别是真空紫外到X射线波段计量的标准光源。

(2) 第三代同步辐射——“上海光源”

从20世纪70年代开始,发达国家逐步开展了同步辐射的应用研究,其卓越的性能为人们开展科学的研究和应用研究带来了广阔的前景。从20世纪70年代起,全球建成和在建的同步辐射光源装置已有60余座。在我国,第一代同步辐射光源是“北京光源”,第二代光源是合肥国家同步辐射实验室,第三代光源就是“上海光源”。在国际上已经建成的20台第三代同步辐射光源中,“上海光源”的能量居世界第四,仅次于日本、美国、欧洲的有关设施。它还将与我国台湾地区以及日本、韩国、印度的第三代同步辐射光源一起,形成堪与美欧媲美的亚洲光源群。

“上海同步辐射光源”是在2004年12月25日破土开工,由中国科学院与上海市人民政府共同向国家申请建造,由中国科学院上海应用物理研究所承建,总投资约12亿元,是我国迄今最大的大科学装置。与第二代合肥光源相比,第三代“上海光源”其电子束发射度约4纳米弧度,两者相差近40倍,其得到的光亮度相差约1600倍(约三个量级)。“上海光源”拥有的高强度、高亮度、高稳定性等特性,可用以从事生命科学、材料科学、环境科学、物理学、化学、医学、药学等多学科的前沿基础研究,以及微电子、石油、医疗诊断等高技术的开发应用的实验研究。并且在电子工业、医药工业、石油工业、化学工业、生物工程和微细加工工业等方面具有重要而广泛的应用。

(3) 世界一流的大科学装置

“上海光源”发出的超强的X光将对微观世界的认知带来崭新的精细“影像”,在我国科学家的努力下,上海同步辐射装置已成为我国创立国家知识创新体系的必不可少的国家级大科学装置,也是我国自主建造的世界一流的大科学装置。

利用上海同步辐射装置的高亮度、短波长的同步辐射光在空间分辨上的优势,将可以进行许多前沿学科的探索。生物学家依托同步辐射光,能获得生物大分子的三维结构,进而研究其结构与功能之间的关系;而通过对病毒外壳蛋白、癌症基因及其表达物等病原三维结构的详细了解,有望设计出能与该病原特异结合的药物小分子,以阻断病原对细胞的感染,或抑制其致病的功能,这就是基于分子结构的药物设计新概念。材料科学家利用同步辐射光,可以清楚地揭示出材料中原子的精确构造和有价值的电磁结构参数等信息,它们既是理解材料性能的“钥匙”,也是设计新颖材料的原理来源。

① 利用上海同步辐射装置的高亮度、窄脉冲的同步辐射光在时间分辨上的优势,将可以实现在分子水平上直接观察生命现象和物质运动过程。上海同步辐射装置为这一类动态过程的研究开启了大门,科学家预计在不远的将来,人们将有可能像看电影那样直接观察生物大分子之间相互作用的精细过程,生命科学的研究将进入一个完全崭新的天地。对于材料科学来说,上海同步辐射装置将可以使我国材料科学家获得发生在原子水平的材料形成过程的动态图像,这些过程包括生长机制、相变过程、固态作用、裂缝扩散、高分子聚合物硬变、交界面过程和其他与时间相关的过程,它们均是发明优异新材料不可或缺的

“信息”。而对于作为同步辐射光源的基本用户的化学科学来说,上海同步辐射装置将是我国化学科学跻身世界前列的必不可少的现代工具,将使我国化学科学家可以直接观测小至 $1 \mu\text{m}^3$ 的化学样品在化学反应期间原子的重新排列和位置,跟踪发生在快于 10^{-9} 秒(十亿分之一秒)的化学过程。

② 利用上海同步辐射装置的高亮度、能量可选的同步辐射光,将大大提高对生命体内结构与形态的观察精度。通过同步辐射 X 光显微成像和断层扫描成像技术能够直接获取活细胞结构图像。基于上海同步辐射装置强度高、能量可选的 X 射线,发展起来的“双色减影心血管造影”新技术,可以为心血管病的早期诊断提供安全、快速、高清晰的诊断方法。最近,利用第三代同步辐射 X 光源射线横向相干性好的特性,发展了 X 射线相位反衬成像技术,能够清晰地拍摄出吸收反衬很弱的软组织如血管、神经等的照片,有望发展出不需要造影剂的“心血管造影术”。

③ 利用上海同步辐射装置在空间分辨、时间分辨上的优势,将大大促进和加快我国的蛋白质结构基因组学研究。测定蛋白质分子三维结构的最有效的手段是 X 射线蛋白质晶体衍射。由于蛋白质晶体体积小(约几十微米),且分子数目少,因此要求所用的 X 射线光具有高亮度,这正是上海同步辐射的优势。另外,同步光源还具有短脉冲(小于 100 ps)时间结构,为实时观测生物分子结构动态变化过程提供了可能性,将把生命科学研究带入一个全新的时代。对于红外光谱技术采用同步辐射光源后,红外辐射的亮度在宽广的红外区比普通的黑体热辐射光源要亮 1 000 倍。据报道,复旦大学陈新课题组对单根丝纤维进行了红外显微谱学研究,结合了同步辐射红外光谱技术和同步辐射 X 射线衍射技术,对内部丝蛋白的二级结构进行了定量分析,得到了微观结构与纤维宏观力学性能的关系。

上海光源自 2009 年开放运行以来,发展势头良好,国家级科技创新平台日益完善。10 多年来,主要技术指标处于同类运行装置的国际先进水平,实现了高效稳定运行,服务于来自全国各地的高校、研究机构、医院和企业等各学科领域的用户,可便捷、及时地利用上海光源开展高水平研究工作,显著地增强了科研竞争能力,极大地支持了我国生命科学、材料科学等学科的发展,支撑我国科学家取得了一大批高水平研究成果。

▶ 参考资料

- [1] 金若水,王韻华,芮承国.现代化学原理:下册[M].北京:高等教育出版社,2003.
- [2] 华彤文,王颖霞,卞江,陈景祖.普通化学原理:第 4 版[M].北京:北京大学出版社,2013.
- [3] 傅献彩.大学化学:下册[M].北京:高等教育出版社,1999.
- [4] 邓景发,范康年.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1999.
- [5] 吴性良,朱万森,马林.分析化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [6] W. Xu, Y. Liu, A. Marcelli, et al. The complexity of thermoelectric materials: why we need powerful and brilliant synchrotron radiation sources? [J]. Materials Today Physics, 2018, 6: 68–82.
- [7] 李宜展,樊潇潇.同步辐射光源的科技发展及科学影响研究[J].世界科技研究与发展,2019, 41(1): 16–31.

本章习题分析与答案

3. 1 金属晶体

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	晶体与非晶体的区别	C
2	晶体的特性	C
3	金属键的实质与金属的通性	D
4	金属晶体的原子堆积模型	铁原子位于晶胞的顶点和体心，因此晶胞中包含2个铁原子。铜原子位于晶胞的顶点和面心，因此晶胞中包含4个铜原子

3. 2 离子晶体

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	形成离子键的常见元素	C
2	金属键与离子键的区别、离子晶体的性质	A
3	离子晶体中结构微粒之间的相互作用类型	离子键的结构微粒之间除了存在离子键，还可能存在氢键、范德华力、配位键等相互作用。例如，醋酸铵晶体中存在氢键相互作用，某些由有机正离子或负离子构成的离子化合物的正、负离子之间存在范德华力等相互作用
4	离子键的强弱对离子晶体熔点的影响	一般来说，离子半径越小，离子所带电荷数越大，离子键就越强。离子键的强弱可以影响离子晶体的熔点，一般离子键越强，晶体熔点越高。氧化钙和氯化钠晶体中正、负离子核间距相近，但由于 Ca^{2+} 带2个单位正电荷，而 Na^+ 只带1个单位正电荷，所以氧化钙晶体中的离子键更强，因此熔点更高

3. 3 共价晶体和分子晶体

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	金刚石的结构和性质	A
2	共价晶体和分子晶体的结构特点	B

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)					
3	分子晶体的结构与性质	HX 形成的均为分子晶体,它们熔化的时候仅破坏分子间作用力。HX 的组成和结构相似,随着相对分子质量的增加,HF、HCl、HBr 分子间的范德华力增大。但是在 HF 晶体中存在氢键作用力,其强度比范德华力大,当 HF 晶体熔化时需要破坏分子间氢键,因此熔点比 HCl 更高					
4	共价晶体的结构与性质	C 和 Si 是同主族的元素,因此二氧化碳共价晶体和二氧化硅共价晶体具有相似的结构,分别由 C—O 和 Si—O 形成,熔化需要破坏共价键。碳原子的半径比硅原子的半径小,C—O 键长比 Si—O 短,键能更大,因此二氧化碳共价晶体熔点更高					
5	晶体的结构特征与性质	晶体类型	金属晶体	离子晶体	共价晶体	分子晶体	
		结构	基本结构 微粒	金属正离 子、自由电 子	正、负离 子	分子或稀有 气 体元 素 原 子	
		性质	微粒间相 互作用	金属键	离子键	分子间作 用力	
		熔、沸点	范围较大, 低的如 Hg, 熔点 -39°C; 高的如 W, 熔点 3410°C	需破 坏离 子 键, 一 般 而 言, 熔、 沸 点 较 高	需破 坏共 价 键, 熔、 沸 点 很 高	仅需破 坏较 弱的分 子间 作用 力, 熔、 沸 点 低	
		硬度	范围较大, 小的如 Na, 大的如 Cr	较硬	硬	硬度较小	
		实例	铜	NaCl	金刚石	冰	

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	晶体的特性	C
2	晶体类型的判断	B
3	化学键、晶体类型的判断	B
4	晶体的结构特征与性质	D
5	常见离子晶体的晶胞	B
6	分子晶体和共价晶体的结 构特征与性质	B

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
7	离子晶体的晶胞结构	B
8	金属键与金属性质的关系	B
9	化学键与晶体的结构	D
10	晶体的结构特征与性质	A

《化学练习部分》参考答案

第1章 原子结构与性质

1.1 氢原子结构模型

氢原子光谱和玻尔原子结构模型

1. 连续 线 核外电子运动状态
2. B 3. C
4. 要点：根据玻尔原子结构模型，氢原子中的电子可以在核外的定态轨道上运动。当电子在不同能量的两个轨道之间发生跃迁时会吸收或辐射能量。轨道的能量是不连续的，因此不同轨道之间的能量差是不连续的，导致光辐射的波长也是不连续的，所以形成的氢原子光谱是线光谱。

氢原子的结构模型

1. 电子层(或能层) 能级 原子轨道的空间伸展方向 电子的自旋状态
2. C 3. B 4. A 5. C

原子光谱分析

1. 发射 吸收
2. C
3. 要点：原子核外电子在两个轨道之间发生跃迁时，如果是从高能量的轨道跃迁回低能量的轨道，能量会以特定波长的光释放出来，表现为一系列不连续的亮线，即为原子发射光谱。因为不同元素的原子轨道之间能量差不同，所以释放出光的波长不同，形成了各不相同的特征谱线。



实践与制作

要点：

- (1) 资料收集：能够准确地查找到 s、p_x、p_y 和 p_z 的原子轨道图，也可以通过观看展现原子轨道不同角度的动画来获得更全面立体的信息。
- (2) 材料选择：能够选择合适的材料，如选择短木棍作为支撑材料，橡皮泥、面团等柔性材料作为轨道，注意采用这类材料需要准确地捏出轨道的立体结构；也可以使用圆形气球作为 s 轨道，两个梨形气球通过双面胶将尖端黏在一起作为 p 轨道；或采用其他合适的材料和方式。其中需要注意 p_x、p_y 和 p_z 的空间伸展方向分别是坐标系中 x 轴、y 轴和 z 轴，注意保持它们的伸展方向相互垂直。
- (3) 立体结构观察：通过各个方位观察四种原子轨道，建立 s 轨道和 p 轨道的立体直观认识。



生活与社会

要点：(1) 具备搜索、收集、阅读、分析和总结文献及资料的能力，能够合理地选择相关的材料；

(2) 具有一定的文字表达能力,表达科学规范,逻辑清晰,能够规范地引用他人的成果;(3) 分析角度可以多元化,如分析烟花中金属化合物焰色反应的微观原理和原子发射光谱的关系,烟花技术的发现发展历程,总结现有烟花中呈现不同颜色的光所对应的物质,燃放烟花对环境的污染,等等;(4) 在此过程中感受化学对社会与生活具有正向的促进作用,提升社会责任感。

1.2 多电子原子核外电子的排布

基态原子核外电子的排布规则

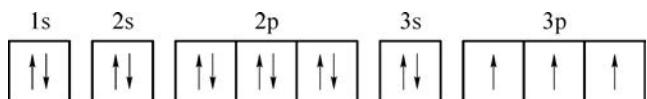
1. 整个原子的能量处于最低的状态 2 不同(或相反) 相同 半满(p^3 、 d^5 、 f^7) 全满(p^6 、 d^{10} 、 f^{14})
基态 激发态

2. C 3. C 4. A

5. 4 C 或 O Na、Al、Cl、Sc

核外电子排布的表示方法

1. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (或 $[Ne] 3s^2 3p^3$)



2 能量和自旋状态

2. D 3. D

4. (1) 2 2p (2) Cl 钙 (3) (4) Cu $3d^{10} 4s^1$

5. Fe

Fe^{2+}

Fe^{3+}

当铁原子失去 2 个电子形成亚铁离子时,价电子排布式为 $3d^6$;当铁原子失去 3 个电子形成铁离子时,价电子排布式为 $3d^5$ 。可以看出铁离子 $3d$ 能级上的电子处于半满状态时,电子结构会更加稳定,所以亚铁离子容易被氧化为铁离子

证据与推理

(1) ①④⑤ (2) ② (3) ③ (4) ⑥

课题与研究

要点:

(1) 经验规律: ① 当 n 相同时,电子填入能级的顺序依次为: ns 、 np 、 nd 、 nf ; ② 当轨道形状相同时, n

越大,电子填入能级的顺序越靠后;③当n与轨道形状均不同时,电子填入能级的顺序依次为:(n-3)f、(n-2)d、(n-1)p、ns。(或其他合理答案)

(2) 定量规律: $x=0.7$ (或其他合理答案)。在此过程中可以通过观察、数据拟合等方法获得结论,能合理使用一些数学工具,感受科学的魅力,提升科学的能力。

1.3 元素周期律

核外电子排布与区、周期、族的划分

1. (1) 能级组 7个周期 (2) 氢元素、第1族的碱金属元素和第2族的碱土金属元素(或第1~2族元素) $ns^{1\sim 2}$ 第13~18族元素 $ns^2np^{1\sim 6}$ (He是 $1s^2$) 除镧系和锕系元素以外的第3~12族元素

2. C 3. D

4. 要点:氢原子核外电子排布式为 $1s^1$,可以失去一个电子变为 H^+ ,排在第1族。氢原子还可得到一个电子变为 H^- ,形成全满的结构,这个特点与第17族的卤族元素比较相似。此外氢元素原子和卤族元素原子可通过共价单键构成双原子分子,所以氢元素还可以排列在第17族。(或其他合理答案)

元素性质的周期性变化规律

1. (1) 减小 增大 (2) 增大 减小 (3) 较小(或小于1.8) 较大(或大于1.8) 增大 减小
2. A 3. B 4. C

5. 要点:(1) Al的电负性为1.5,O的电负性为3.5,Cl的电负性为3.0。Al和Cl的电负性差值为1.5,两者之间的化学键属于共价键。Al和O的电负性差值为2.0,两者之间的化学键属于离子键 (2) 控制温度和压强得到的熔融态的 $AlCl_3$ 以分子形式存在,没有可以自由移动的带电微粒所以不导电,因此不能通过电解 $AlCl_3$ 来制取金属铝 (3) 像 $AlCl_3$ 这种由金属元素原子和非金属元素原子之间以共价键形式存在的物质还有 $BeCl_2$ (元素电负性差值小于1.7即可)。



证据与推理

(1) 横行 (2) 预测此处应有一个原子量为70的元素 (3) 怀疑Te的原子量是否正确(或同一列原子量依次增大,按此规律,Te的原子量应该在122和127之间) (4) 随着原子序数的递增,原子核外电子排布呈现周期性变化



生活与社会

要点:(1) 1868年,英国天文学家洛克耶和法国天文学家杨森在太阳光谱中发现了一种新元素,将其命名为氦,后来英国化学家拉姆齐在研究钇铀矿时发现了一种气体,通过研究这种气体光谱证实了氦在地球上的存在。

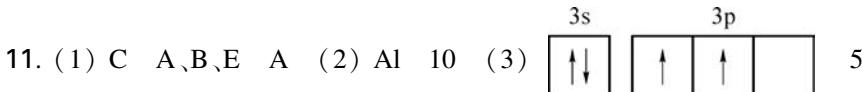
- (2) 1892年,英国物理学家瑞利和英国化学家拉姆齐合作发现了空气中存在的氩。
(3) 1898年,英国化学家拉姆齐与其他科学家合作发现了液态空气中的氖、氪和氙。
(4) 1923年,放射性镭元素衰变释放的气体被定名为氡。
(5) 2006年,第七种稀有气体元素D被人工合成出来。

本 章 测 试

一、选择题

1. C 2. C 3. A 4. D 5. A 6. D 7. B 8. D 9. C 10. B

二、综合题



12. (1) Na Mg (2) 第5周期IA族 (3) 因为稀有气体元素原子最外层电子已经达到了稳定结构,很难失去一个电子,如果要失去一个电子需要很大能量

13. (1) p (2) $5s^25p^4$ (3) Mn^{2+} 的3d轨道电子排布为半满状态,已经比较稳定;而 Fe^{2+} 的3d轨道失去一个电子后,排布为半满状态才比较稳定

14. (1) Na B H Cl (2) 符合“对角线规则”的元素电负性数值相近,吸引电子能力相近
(3) 0.9 1.5 2.5 3.5 (4) 共价键 离子键 共价键

第2章 分子结构与性质

2.1 共价分子的空间结构

共价键的形成与性质

1. (1) 3 3 共价 (2) p_z “头碰头” σ p_x p_y “肩并肩” π 键能
2. A 3. A 4. B

5. (1) C—H键,C—O键,O—H键 (2) 否 (3) 碳原子和氧原子

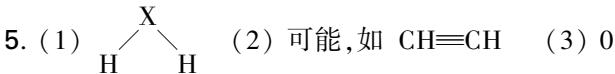
分子空间结构的分析

1. (1) 2s 2p 能量 1 1 sp sp (2) 直线形 σ 2个2p 碳碳 σ 键 π
2. B 3. B 4. D

5. (1) sp 杂化 (2) sp 杂化。不完全一样,其中两个 sp^3 杂化轨道各有一对电子,而其余两个 sp^3 杂化轨道各有一个电子

共价分子空间结构的预测

1. 6 1 4 四面体形 2 角形(或V形)
2. B 3. D 4. C



6. 要点: AB_3 分子的中心原子A的成键电子对数(σ 键电子对数)为3,中心原子A的孤电子对数则取决于A的价电子参与成键的情况。以 BF_3 为例,中心原子B的3个价电子已全部参与成键,故中心原子B没有孤电子对,因此 BF_3 的空间结构为平面三角形;再以 NH_3 为例,中心原子N的3个价电子参与成键,故中心原子N有1对孤电子对,因此 NH_3 的空间结构为三角锥形。由此可见,分子的空间结构与分子中原子数之间不存在一一对应的关系。



证据与推理

1. (1) 平面三角形 BF_3 (2) 三角锥形 sp^3
2. (1) 吸收 243 kJ (2) N_2 Br_2 (3) 碳碳键的键长越短, 键能越大



生活与社会

要点: (1) 由于氮气和氧气沸点不同, 可通过液化空气的方法分离得到氮气(或其他合理答案)。(2) 1个 σ 键和2个 π 键。由于氮氮三键的键能很大, 难以破坏, 所以氮气的化学性质很稳定。(3) 3对成键电子对和2对孤电子对。(4) 液态氮的温度很低, 可以迅速冷冻物品; 氮气的化学性质非常稳定, 不易与物品发生反应。



实践与制作

要点: (1) 能运用合理的材料, 分别制作不同的轨道。能初步学会计算机软件(如 ChemOffice)的基本操作。(2) 搭建(或制作)的模型应正确, 包括轨道的形状、空间分布情况以及重叠方式等。(3) 具备收集、阅读和分析文献或资料的能力, 并据此判断所制作模型的正确性。

2.2 分子结构与物质的性质

分子的极性

1. 4 正四面体 正四面体 极性 极性 零 非极性
2. A 3. D 4. C

5. 氯仿分子的空间结构与四氯化碳分子类似, 说明氯仿分子呈四面体形, 可表示如下图(左)。而碳元素的电负性大于氢元素, 小于氯元素。C—H键极性的向量方向与三个C—Cl键极性的向量和方向一致, 如下图(右)

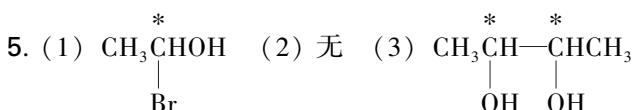


则氯仿分子中四个键极性的向量和显然不为零, 故氯仿分子是极性分子

6. 直线形三原子分子可能AB₂型分子(如CO₂), 也可能是ABC型分子(如HCN)。若为AB₂型分子, 两个A—B键之间的夹角为180°, 它们极性的向量和为零, 该分子是非极性分子。若为ABC型分子(假定中心原子是B原子), 虽然A—B键和B—C键之间的夹角为180°, 但两者的极性不能抵消, 故该分子是极性分子

分子的手性、分子结构对化学性质的影响

1. 实物与镜像 重合 对映异构体 镜像 手性 手性 手性分子
2. C 3. B 4. B



6. ①、②、③、④。卤素原子吸引电子能力比较强,羧基中 O—H 键容易断裂,从而导致酸性增强,所以④的酸性最弱。Br、Cl、F 原子的吸引电子能力逐渐增强,会导致相应取代乙酸羧基中 O—H 键越容易断裂,因而酸性逐渐增强,即酸性由弱到强的顺序为: ③、②、①

分子间作用力

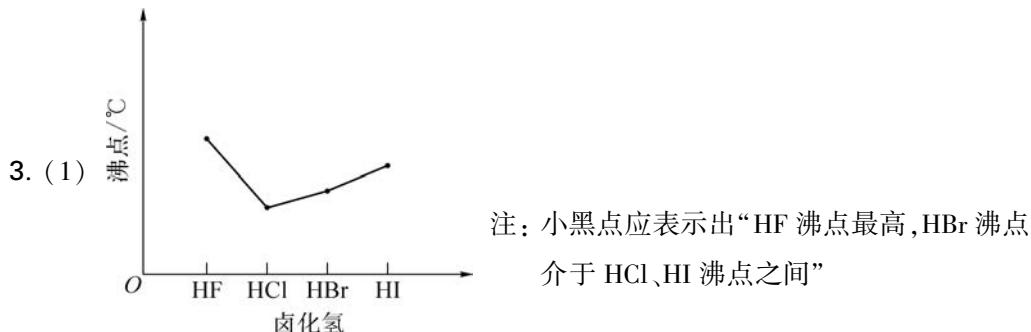
1. 分子间作用力 静电(或电性) 减弱 相对分子质量 增强 更强 电负性 原子半径 N、O、F
2. D 3. C 4. D
5. ①②④ ③



证据与推理

1. (1) A: H, B: C, D: O, E: Cl (2) H_2O_2 (3) 水分子间形成氢键 (4) CCl_4 沸点高。两者组成和结构相似,随着相对分子质量的增大,范德华力逐渐增强,故沸点由高到低的顺序为 CCl_4 、 CH_4

2. (1) A 和 B 的沸点接近。因为 A(或 B) 分子之间除了有范德华力外,还有氢键作用,而 C 分子之间只有范德华力 (2) C 的沸点低。因为 C 分子之间只有范德华力作用,而且范德华力比氢键作用弱



(2) 卤化氢分子组成和结构相似,随着相对分子质量的增大,范德华力增大,因而沸点依次升高。但 HF 分子间还存在氢键,氢键比范德华力更强,所以 HF 沸点更高



生活与社会

1. (1) 共价化合物。氨分子中的 3 个 N—H 键全部是共价键 (2) $\begin{array}{c} \text{H} & \text{N} & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{H} & \end{array}$ 。氨分子有极性,这

是因为氨分子是一个三角锥形分子,3 个 N—H 键的极性的向量和不为零 (3) 氨分子之间存在范德华力和氢键 (4) 产生的氨气有毒,应避免过量吸入(或其他合理答案)

2. (1) 碘原子之间有共价键,碘分子之间有范德华力 (2) 碘是非极性分子,水的极性比乙醇的强,根据“相似相溶”经验规则,碘单质更容易溶解在极性较小的乙醇中



实践与制作

要点:选用铁架台、滴定管(配滴定管夹)、烧杯和毛皮摩擦过的橡胶棒(或玻璃棒)等器材。取一支滴定管,向管中注入一定量的未知液体,用滴定管夹固定在铁架台上,滴定管下方放置一烧杯。打开滴定管活塞,让液体流成细线状慢慢流下,将经毛皮摩擦过的橡胶棒靠近液流并缓缓向外移动。观察液流方向的变化。若液流偏转,则未知液体为乙酸乙酯;若液流不偏转,则未知液体为己烷。

2.3 配位化合物和超分子

配位键和配位化合物

1. (1) 配位键 (2) 金属离子或原子 小分子或离子 配位 外界 内界 中心离子 配位体
配位原子

2. D 3. B 4. A 5. B

6.

配合物	中心原子(或离子)	配体	配位原子	配位数
[Ag(NH ₃) ₂]Cl	Ag ⁺	NH ₃	N	2
[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Pt ²⁺	Cl ⁻ 、NH ₃	Cl、N	4

生产、生活中的配位化合物

1. A 2. D
3. (1) 空轨道 孤电子对 (2) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{\text{2+}}$ (3) $\text{Fe}^{\text{3+}} + 5\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{\text{2-}}$
4. (1) 配位键 氮原子 (2) 中心离子 2个 2个

超分子和超分子化学、分子光谱分析

1. 非共价键 分子集合体系 分子识别 分子自组装
 2. 转动 振动 吸收 紫外-可见吸收光谱 红外吸收光谱
 3. B 4. D 5. D



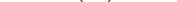
证据与推理

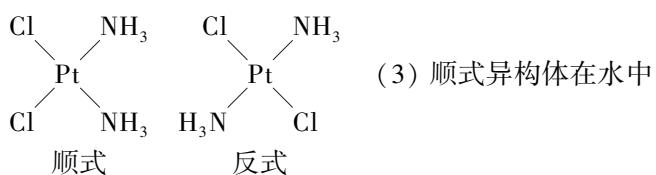
由题目信息可知,该配合物中 Co 的化合价为 +3 价,而 NH_3 为电中性分子,故 m 值为 3。再由 1 mol 配合物与足量 AgNO_3 溶液反应生成 1 mol AgCl 可知,1 mol 配合物电离出 1 mol Cl^- ,即 1 个 Cl^- 在外界,其余 2 个 Cl^- 在配离子中。配离子为八面体结构,说明配体数量是 6 个,除了 2 个 Cl^- 外,还应有 4 个 NH_3 。所以该配合物的化学式为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$,配体是 Cl^- 和 NH_3 。



生活与社会

- (1) 平面四边形。若为四面体，则 $[P\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 只有一种结构；若为平面四边形，则根据相同配体

在同侧或异侧，相应地存在顺、反两种异构体。（2）（3）顺式异构体在水中



溶解度相对更大一些。顺式异构体是有极性的，反式异构体没有极性，而水是极性溶剂。根据“相似相溶”经验规则，可知顺式异构体在水中溶解度相对更大一些。



实践与制作

要点：(1) 取少量工业盐酸，适当稀释，则黄色消失，说明配离子 $[FeCl_4]^-$ 不稳定，已离解为 Fe^{3+} 和

Cl^- ; (2) 再加入 KSCN 溶液, 有血红色溶液生成, 说明有自由的 Fe^{3+} 存在; (3) 取未稀释的工业盐酸加入 KSCN 溶液却无现象, 证明无自由的 Fe^{3+} 存在, 这时的 Fe(III) 是以 $[\text{FeCl}_4]^-$ 形式存在。



课题与研究

要点: (1) 具备收集、阅读和分析不同文献与资料的能力; (2) 具有一定的文字梳理水平, 能将配合物在不同领域的重要应用表述清楚, 条理清晰; (3) 能够使用表格、图形、时间轴等方法来呈现配合物在各领域的热点应用和研究进展; (4) 能规范注明引用资料的出处; (5) 小组成员参与度均衡、分工明确, 小组合作的有效性高。

本 章 测 试

一、选择题

1. C 2. A 3. B 4. D 5. B 6. D 7. A 8. B 9. B 10. C 11. D 12. B 13. A 14. B
15. C

二、综合题

16. (1) ③ (2) ① (3) ⑥⑧ (4) ⑤ (5) ⑧ (6) ③④ (7) ④ (8) ⑦

17.

分子	中心原子价层电子对的数目	中心原子价层电子对的空间结构	分子的空间结构	中心原子的杂化轨道类型
SiCl_4	4	正四面体形	正四面体形	sp^3
NCl_3	4	四面体形	三角锥形	sp^3
SO_3	3	平面三角形	平面三角形	sp^2
H_2S	4	四面体形	角形(或 V 形)	sp^3
CS_2	2	直线形	直线形	sp

18. (1) O—H 键、氢键、范德华力 (2) H—O—O—H 极性 非极性 极性 因为 H_2O_2 为极性分子, CCl_4 为非极性分子, 根据“相似相溶”经验规则, 可知 H_2O_2 难溶于 CCl_4

19. (1) $\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (2) 配位键 氮原子 (3) 氨的沸点高。氨分子之间除了范德华力外, 还有氢键, 而磷化氢分子之间只有范德华力, 氢键强于范德华力, 所以氨的沸点高

第 3 章 晶体结构与性质

3.1 金 属 晶 体

晶体的特性

1. D 2. B 3. C

4. 金属晶体 离子晶体 共价晶体 分子晶体

5. 要点：从玻璃的结构示意图来看，玻璃中微粒质点排列无序，没有晶体的自范性，所以玻璃不是晶体。

金属晶体的结构

1. A 2. B

3. 1个 2个 2个 4个

4. 要点：晶胞是描述晶体结构的基本单元。一般来说，晶胞都是平行六面体，晶胞只是晶体微观空间里的一个基本单元，在它的上下、左右、前后，无隙并置地排列着无数晶胞，而且所有晶胞的形状及其内部的微粒种类、个数及几何排列是完全相同的。

金属键与金属的性质

1. B 2. A

3. (1) 金属 (2) 8 12

4. 要点：在金属晶体中，充满着带负电荷的自由电子，这些自由电子的运动是没有一定方向的，但在外加电场的条件下，这些自由电子就会发生定向移动，因而形成电流，所以金属具有导电性。



实践与制作

要点：(1) 能运用合适的材料，分别制作金属晶体不同的结构模型；(2) 搭建(或制作)的模型应正确，包括球与球之间的距离以及空间分布情况等；(3) 具备收集、阅读和分析文献或资料的能力，能根据文献资料搭建第四种金属晶体的结构模型，并据此判断所制作模型的正确性。



生活与社会

(1) 金属晶体 金属正离子和自由电子 (2) 金属键 (3) 4个 (4) 延展性。当金属受到外力作用时，晶体中的各原子层就会发生相对滑动，但金属正离子与自由电子之间的金属键并没有被破坏，因而在一定强度的外力作用下，表现为形状发生变化，呈现出良好的延展性



课题与研究

要点：(1) 具备收集、阅读和分析不同文献与资料的能力；(2) 能规范注明引用资料的出处；(3) 能与其他同学进行合理的分工与合作，具有团队合作意识；(4) 组内相互交流汇报时思路清晰，逻辑通顺，表达流畅。

3.2 离子晶体

离子键和离子晶体

1. D 2. B 3. C

4. (1) Na^+ Cl^- (2) 4 4 (3) 12

5. 不是。如 NaCl 、 CsCl 晶体都是由正、负离子构成，晶体中都不存在单个的氯化钠分子和氯化铯分子。在这些晶体中，正、负离子的个数比都是 1 : 1， NaCl 和 CsCl 只是表示离子晶体中正、负离子最简个数比的化学式，而不是表示分子组成的分子式

离子晶体的性质

1. D 2. B 3. C 4. B

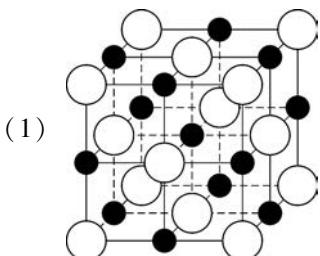


证据与推理

同主族元素形成的简单离子,从上往下,随着电子层数的增加,离子半径增大,所以核间距也逐渐增大。一般来说,在离子所带电荷数相同的情况下,形成离子键时,离子核间距越小,离子键就越强,表现为熔点越高,莫氏硬度越大



生活与社会



(1)

(2) 离子键 (3) 固态氯化钠不能导电,因为在氯化钠晶体中的正、负

离子不能自由移动 (4) 因为在氯化钠熔化时,需要较多的能量克服较强的离子键



实践与制作

要点:(1)能运用合理的材料,分别制作不同的离子晶体结构;(2)能借助计算机软件(如Vesta、Diamond等),利用晶体学信息文件(cif文件)展示常见离子晶体的晶胞模型;(3)模型应正确,包括正、负离子的排列方式,空间分布情况等;(4)具备收集、阅读和分析文献或资料的能力,并据此判断所制作模型的正确性。

离子晶体的构成特点:离子晶体中的基本结构微粒是正、负离子。这些正、负离子以各种方式在空间呈现一定的、有规则的排列,并且尽可能地紧密接触,并通过这种方式无限延伸,最终形成离子晶体。

3.3 共价晶体和分子晶体

共价晶体

1. 共价 三维空间网状 小 短 大
2. D 3. B
4. (1) 共价 (2) 4 109°28' (3) 3

分子晶体

1. B 2. C 3. D

4. 不对。如HCl、H₂O、CO₂等分子中都有共价键,而它们都是分子晶体;如金刚石、晶体硅、SiC、SiO₂中都有共价键,而它们都是共价晶体;只有相邻原子间以共价键相结合形成三维空间网状结构的晶体才是共价晶体

混合型晶体和过渡型晶体、晶体X射线衍射分析

1. A 2. C 3. D 4. B 5. C



证据与推理

- (1) CH_4 和 SiH_4 分子组成和结构相似, 相对分子质量大者, 分子间作用力更大, 沸点也更高 NH_3 分子间还存在氢键 (2) 氮原子半径比磷原子小, N—H 键的键长比 P—H 键短, 因此 N—H 键的键能大于 P—H 键 (3) HF

本 章 测 试

一、选择题

1. C 2. D 3. B 4. D 5. C 6. B 7. A 8. B 9. B

二、综合题

10. (1) B、C、F E (2) A、D (3) B、C、F A、D (4) A、F 水晶是共价晶体, 干冰是分子晶体, 共价晶体熔化时要破坏共价键, 而分子晶体熔化时只需克服分子间作用力, 分子间作用力比共价键弱得多

11. (1) 离子键 共价键 范德华力(或分子间作用力) (2) 共价 ①、③、② (3) CO_2 、 H_2 、HF
 HF $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ SiC $\text{SiC}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HF, CO_2 , H_2

12. (1) 共价 共价键 (2) ①②③④ (3) HF 分子间能形成氢键, 破坏氢键时需要消耗的能量比范德华力更多 (4) ②④ (5) D 组晶体都为离子晶体, $r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Rb}^+) < r(\text{Cs}^+)$, 一般情况下, 在离子所带电荷数相同的情况下, 形成离子键时, 离子核间距越小, 离子键越强, 熔点就越高

13. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ (或 $[\text{Ar}] 3d^9$) (2) 4 (3) 高 氧化亚铜与硫化亚铜相比, 正离子相同、负离子所带电荷数也相同, 但 O^{2-} 的半径比 S^{2-} 的小, 所以氧化亚铜的离子键更强, 熔点更高

14. (1) 金刚石晶体 (2) 金刚石、 MgO 、冰、干冰 (3) 低于 MgO 晶体中离子所带的电荷数大于 NaCl 晶体中离子所带的电荷数, 且 $r(\text{Mg}^{2+}) < r(\text{Na}^+)$, $r(\text{O}^{2-}) < r(\text{Cl}^-)$, 所以 MgO 比 NaCl 的离子键强, 熔点高 (4) 4 8

15.

晶体类型	金属晶体	离子晶体	共价晶体	分子晶体
代表物	铜、铁、金等	NaCl 、 CsCl 等	金刚石、单晶硅等	干冰、碘、晶体氩等
构成晶体的微粒	金属正离子、自由电子	正、负离子	原子	分子或稀有气体原子
微粒间的相互作用	金属键	离子键	共价键	分子间作用力
导热性	良好	不良	不良	不良
导电性	良好	固体不导电; 水溶液或熔融状态可导电	不良	不良
决定熔点高低的主要因素	金属键强弱	离子键强弱	共价键强弱	分子间作用力强弱

说 明

本书根据教育部颁布的《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》和高中化学教科书编写,经上海市中小学教材审查委员会审查准予使用。

编写过程中,上海市中小学(幼儿园)课程改革委员会专家工作委员会、上海市教育委员会教学研究室、上海市课程方案教育教学研究基地、上海市心理教育教学研究基地、上海市基础教育教材建设研究基地、上海市化学教育教学研究基地(上海高校“立德树人”人文社会科学重点研究基地)及基地所在单位复旦大学给予了大力支持。在此表示感谢!

欢迎广大师生来电来函指出书中的差错和不足,提出宝贵意见。出版社电话:021-64848025。

声明 按照《中华人民共和国著作权法》第二十五条有关规定,我们已尽量寻找著作权人支付报酬。著作权人如有关于支付报酬事宜可及时与出版社联系。

经上海市中小学教材审查委员会审查
准予使用 准用号 II-GJ-2023003



绿色印刷产品

ISBN 978-7-5478-6074-8

A standard EAN-13 barcode representing the ISBN 9787547860748.

9 787547 860748 >

定价：37.00元