

经全国中小学教材审定委员会
2004 年初审通过

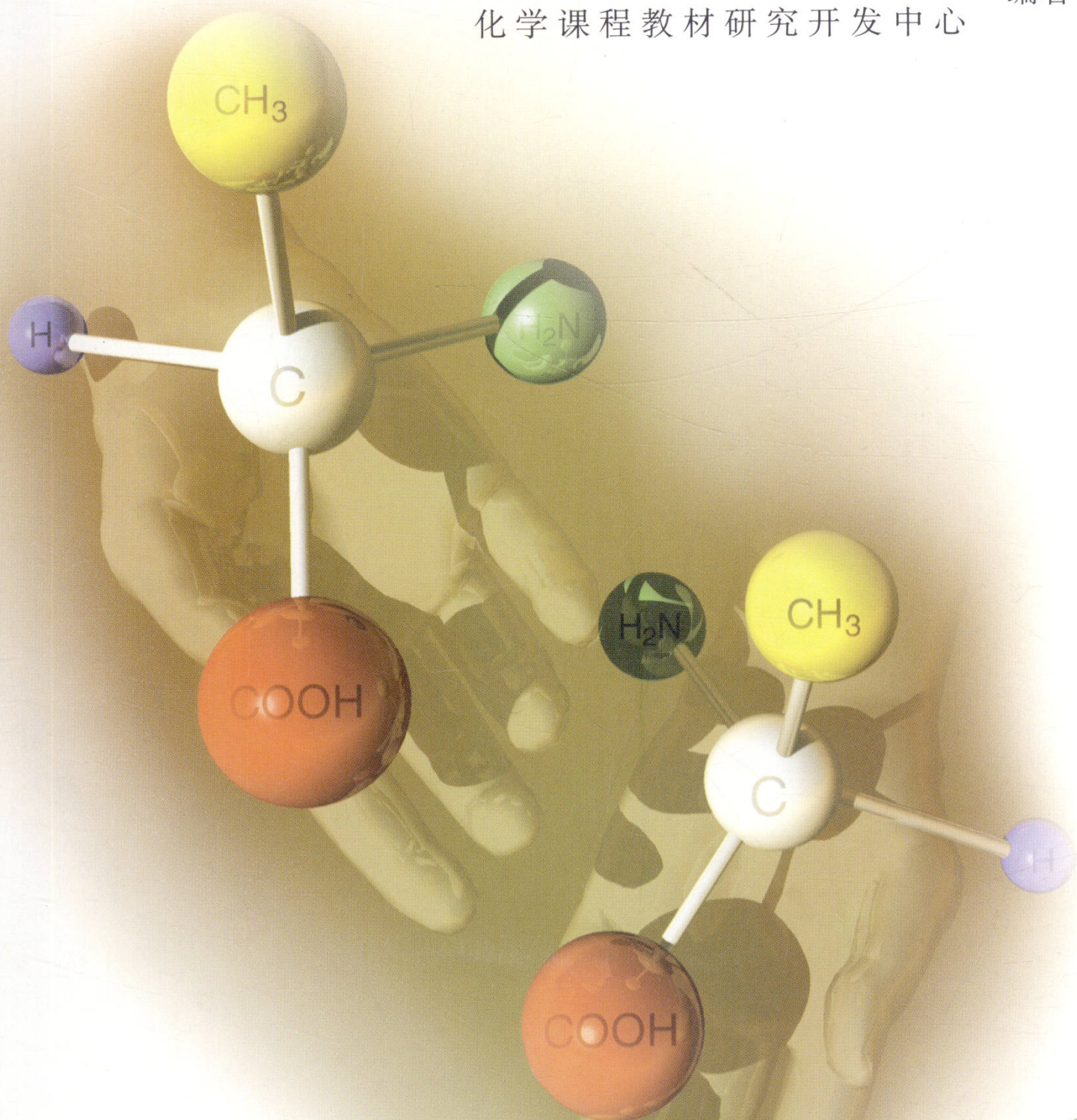
普通高中课程标准实验教科书

化学

选修 3

物质结构与性质

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心



人民教育出版社

主 编：宋心琦

副 主 编：王 晶 李文鼎

本册主编：吴国庆

编写人员：吴国庆 李 俊

责任编辑：李 俊 乔国才

美术编辑：李宏庆

绘 图：倪晓雁 李宏庆 张傲冰

普通高中课程标准实验教科书

化 学

选修 3

物质结构与性质

人民教育出版社 课程教材研究所

化学课程教材研究开发中心 编 著

*

人民教育出版社出版发行

网址：<http://www.pep.com.cn>

北京冶金大业印刷有限公司印装 全国新华书店经销

*

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

2004 年 12 月第 1 版 2006 年 7 月第 9 次印刷

ISBN 7-107-18450-4 定价：6.95 元

G · 11539(课)

著作权所有 · 请勿擅用本书制作各类出版物 · 违者必究

如发现印、装质量问题，影响阅读，请与出版科联系调换。

(联系地址：北京市海淀区中关村南大街 17 号院 1 号楼 邮编：100081)

引言

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

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

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

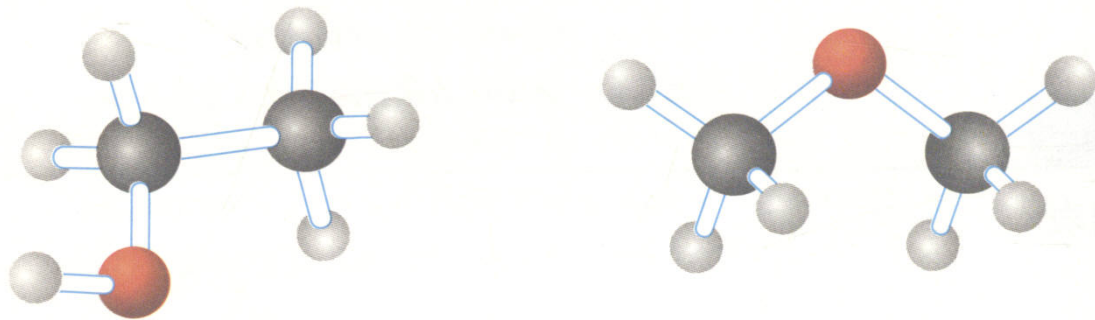
而今，人们已经搞清楚了，物质的组成与结构决定了物质的性质与变化；物质性质的改变是物质的组成与结构发生了变化的结果。

那么，物质的组成与结构如何决定性质呢？

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

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

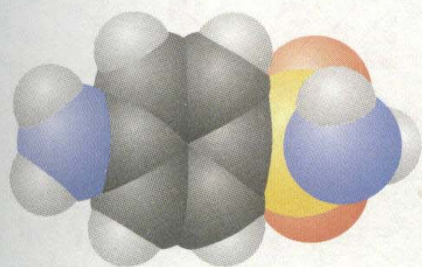
有的分子组成相同，却有不同性质。例如， C_2H_6O 有两种不同的结构——乙醇(CH_3CH_2OH)和二甲醚(H_3COCH_3)，前者与水互溶而后者不能。像乙醇和二甲醚这样的组成相同而结构不同的物质被称为同分异构体。同分异构体的存在说明，物质的结构也是决定物质性质的重要因素。



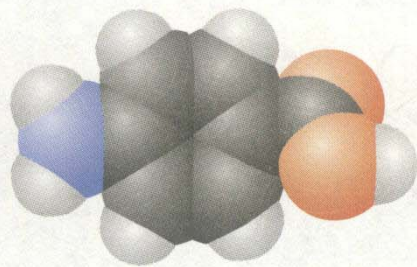
乙醇和二甲醚组成相同，结构不同（图中原子：黑 C；白 H；红 O）

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

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



对氨基苯磺酰胺



对氨基苯甲酸

(图中原子：黑 C；白 H；蓝 N；红 O；黄 S)

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

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

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

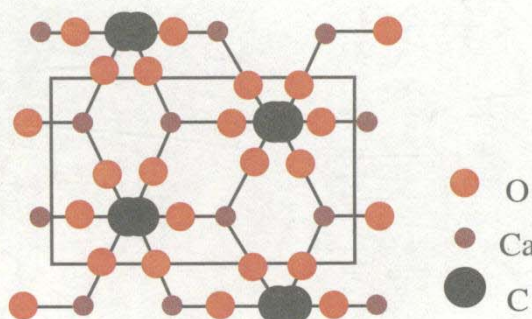
晶体结构是决定物质性质的又一个重要因素。最简单的例子莫过于金刚石与石墨。如果你不学化学，无论如何不会想到珍贵坚硬的金刚石和价廉柔软的石墨竟然都是碳的单质！它们的性质为什么不同？是由于金刚石和石墨的晶体结构不同。组成相同而晶体结构不同的物质比比皆是。另一个例子是：贝壳的无机成分主要是 CaCO_3 ，而贝壳有外层和内层之分，分别是两种晶体结构不同的碳酸钙，外壳叫方解石，内层叫霏石，各有各的功能——方解石因坚硬而起保护作用，霏石因光滑而使软体自由移动。下图是鲍鱼及其剖面图，图中标出了它的两层不同结构的壳。



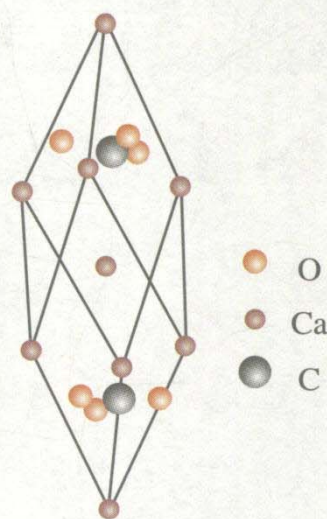
你或许可以粗浅地从右下面两张图中看出，霏石与方解石的晶体结构是不同的。

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

莎士比亚曾借哈姆雷特之口感叹道：There are more things in heaven and earth, Horatio, than are dreamt of in your philosophy^② (Hamlet: Act 1, Scene V, 《哈姆雷特》第一幕第五景)。世上万物，神奇莫测，常常超乎人们按“常理”的想像。学了本书，也许能使你想像的翅膀变得更有力吧。



霏石的晶体结构图



方解石的晶体结构图

^① “何其相似乃尔”——毛泽东语，因奇故引之。

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

目 录

引言

第一章 原子结构与性质

2

第一节 原子结构

4

第二节 原子结构与元素的性质

14

归纳与整理

25

复习题

26

第二章 分子结构与性质

28

第一节 共价键

30

第二节 分子的立体结构

37

第三节 分子的性质

47

归纳与整理

58

复习题

59

第三章 晶体结构与性质

60

第一节 晶体的常识

62

第二节 分子晶体与原子晶体

68

第三节 金属晶体

76

第四节 离子晶体

81

归纳与整理

86

复习题

87

开放性作业

89

元素周期表

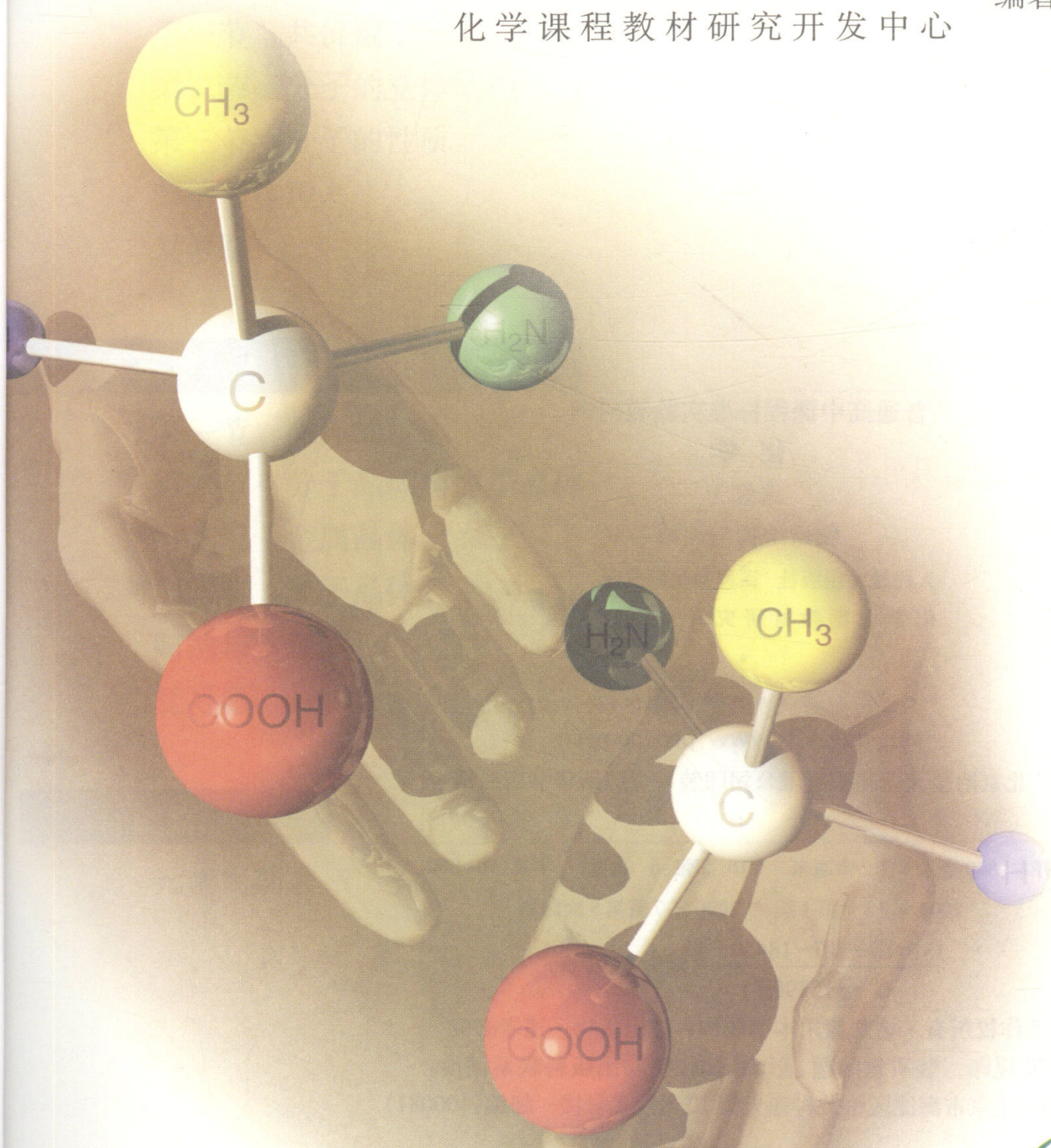
普通高中课程标准实验教科书

化学

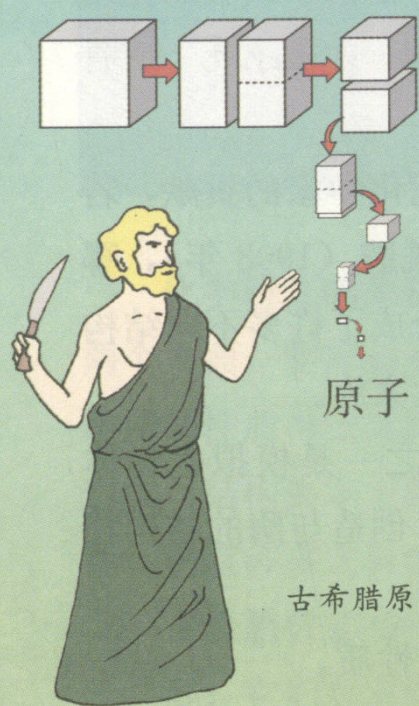
选修 3

物质结构与性质

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心

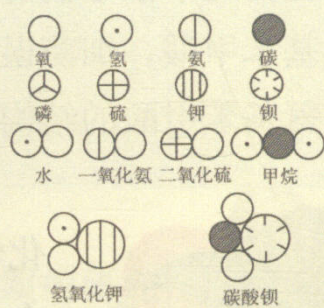


人民教育出版社

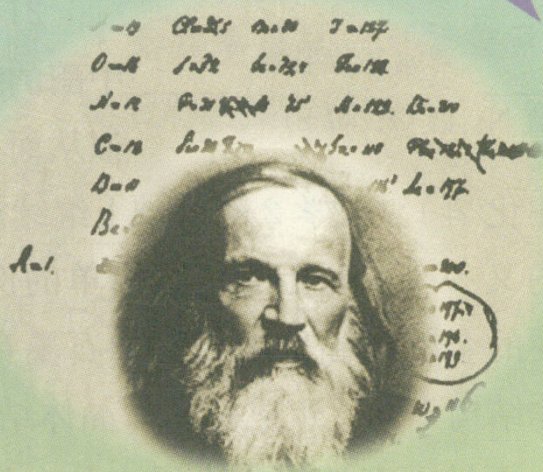


原子

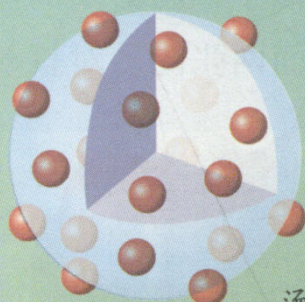
古希腊原子



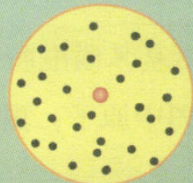
道尔顿原子模型 (1803 年)



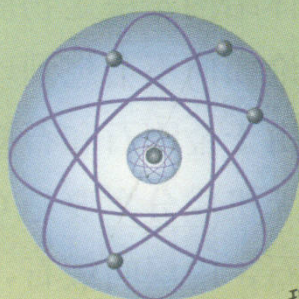
门捷列夫发表第一张元素周期表 (1869 年)



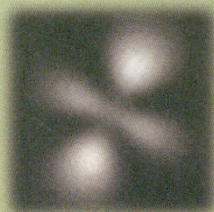
汤姆生原子模型 (1904 年)



卢瑟福原子模型 (1911 年)



玻尔原子模型 (1913 年)



电子云模型 (1926 年)

第一章

原子结构与性质

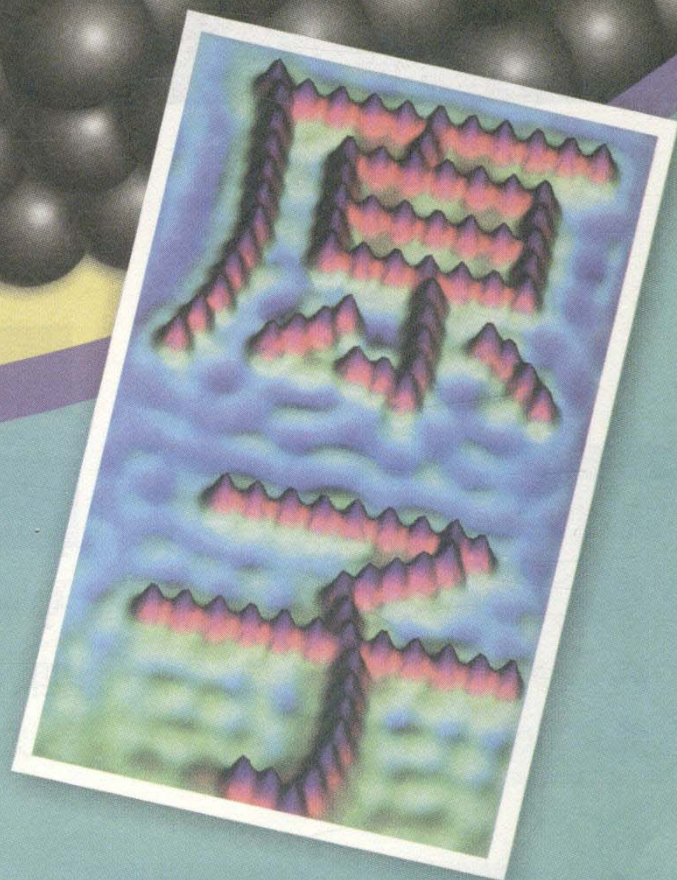
“原子”一词源自古希腊。希腊语中 ATOM 是不可再分的意思，古希腊哲学家认为原子是世间万物最小的粒子。19 世纪初，英国人道尔顿创立了化学原子论，认为原子是化学元素的最小粒子，每一种元素有一种原子。19 世纪末，门捷列夫系统地研究了元素的性质，发现了元素周期律。20 世纪初，人们终于认识到原子有复杂的结构。

对原子结构的认识是理解元素周期律和元素周期性的理论基础。原子的基本性质——原子半径、原子质量、核电荷数、核外电子排布、电离能和电负性等决定了物质的性质。

原子隧道扫描显微镜的探测器(碳纳米管)上的有机分子(吡啶)探针正在检出原子存储的信息。

在金刚石表面上排列氢原子(白)和氟原子(绿)，其存储的信息是市售 DVD 光盘信息量的 1000 万倍。

在固体表面操纵原子写出“原子”。



原子结构 atomic structure
大爆炸 big bang

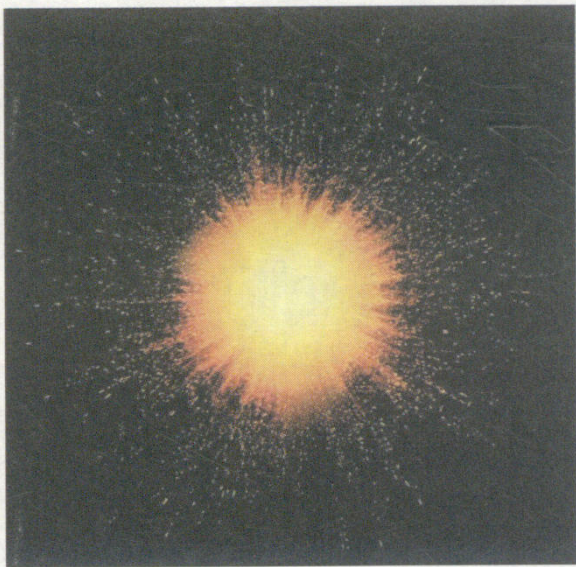


图 1-1 宇宙大爆炸模拟图

电子 electron
能量 energy
能层 shell
能级 level

一、开天辟地——原子的诞生

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

科学史话

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

二、能层与能级

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

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

理论研究已经证明，原子核外每一能层所能容纳的最多电子数如下：

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

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

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

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

学与问

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

三、构造原理

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

构造原理 aufbau principle
电子排布 electronic configuration

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

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

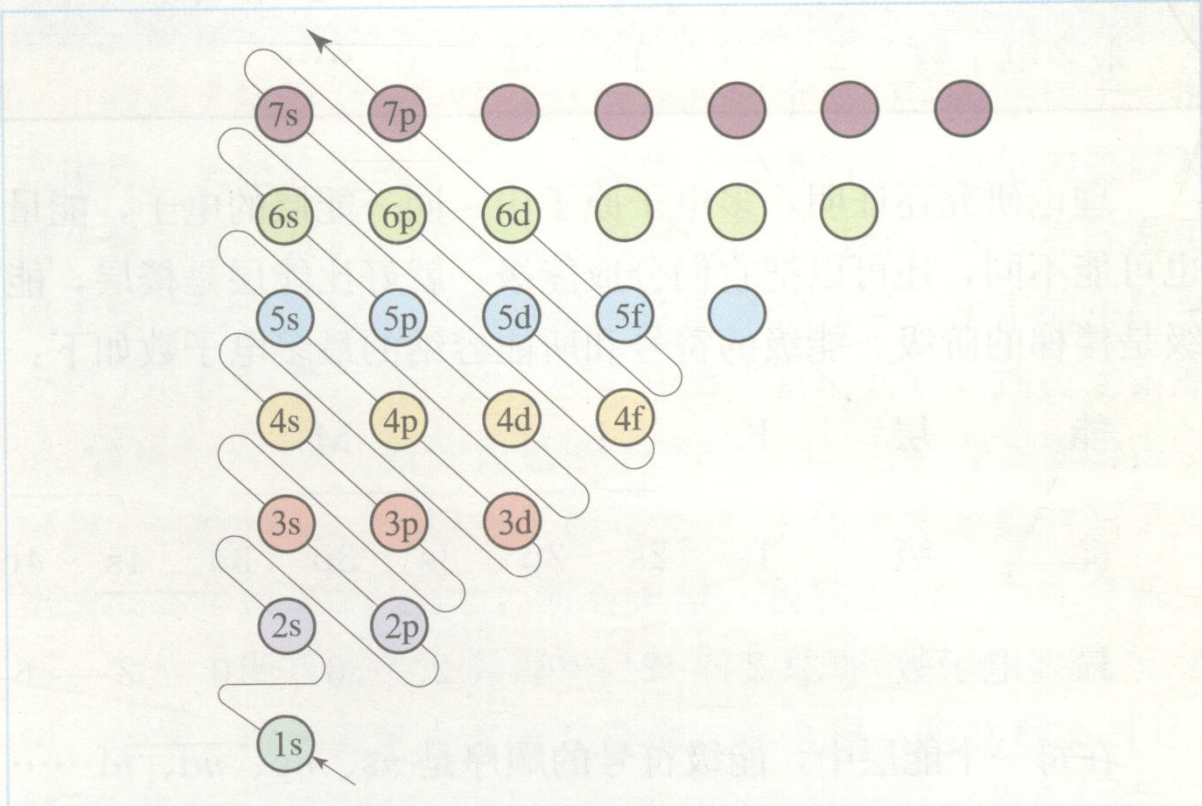


图 1-2 构造原理

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

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

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

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

思考与交流

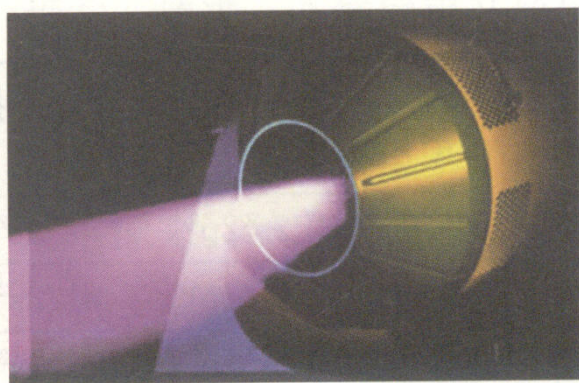
- 1. 从元素周期表中查出铜、银、金的外围电子层排布。它们是否符合构造原理？
- 2. 电子排布式可以简化，如可以把钠的电子排布式写成 $[\text{Ne}]3s^1$ 。试问：上式方括号里的符号的意义是什么？你能仿照钠原子的简化电子排布式写出第 8 号元素氧、第 14 号元素硅和第 26 号元素铁的简化电子排布式吗？

四、能量最低原理、基态与激发态、光谱

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



图 1-3 节日燃放的焰火与电子跃迁有关



激光源



夜空中的激光

图 1-4 激光的产生与电子跃迁有关

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

光谱 spectrum

光谱分析 spectrum
analysis

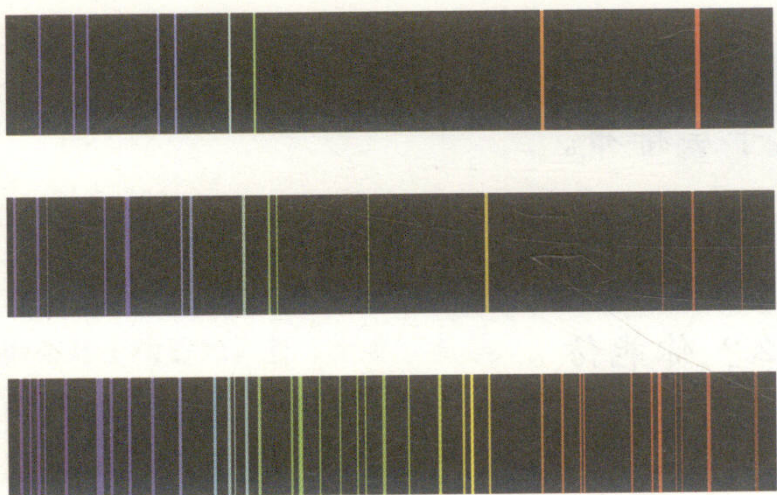


图 1-5 锂、氮、汞的发射光谱

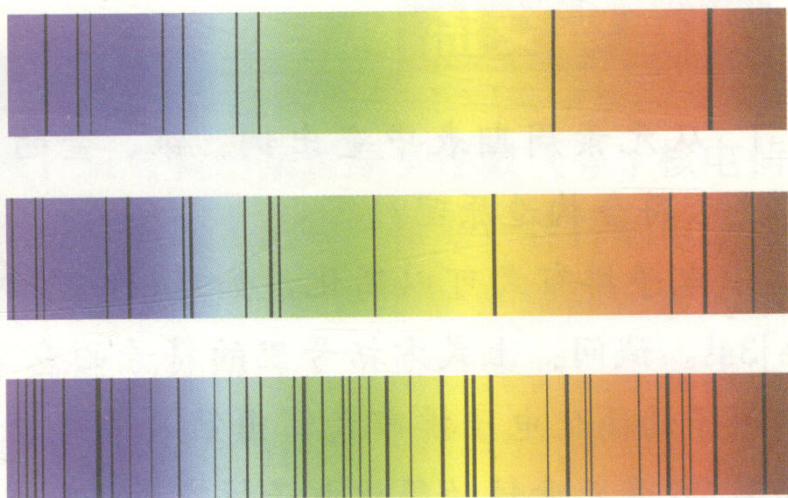
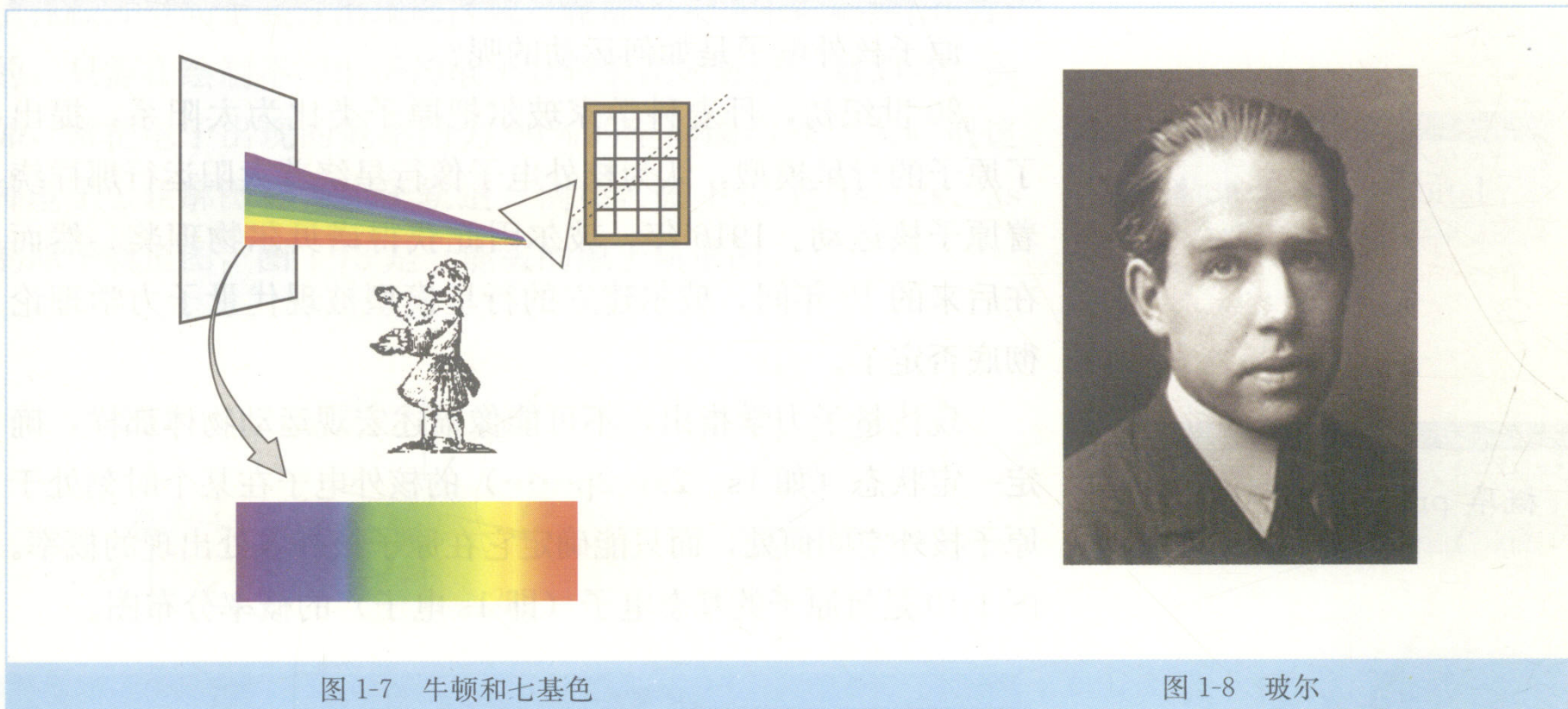


图 1-6 锂、氮、汞的吸收光谱

科学史话

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

并非绝对可靠，却一直沿用至今，说明“类比”不失为一种科学思维方法。



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

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

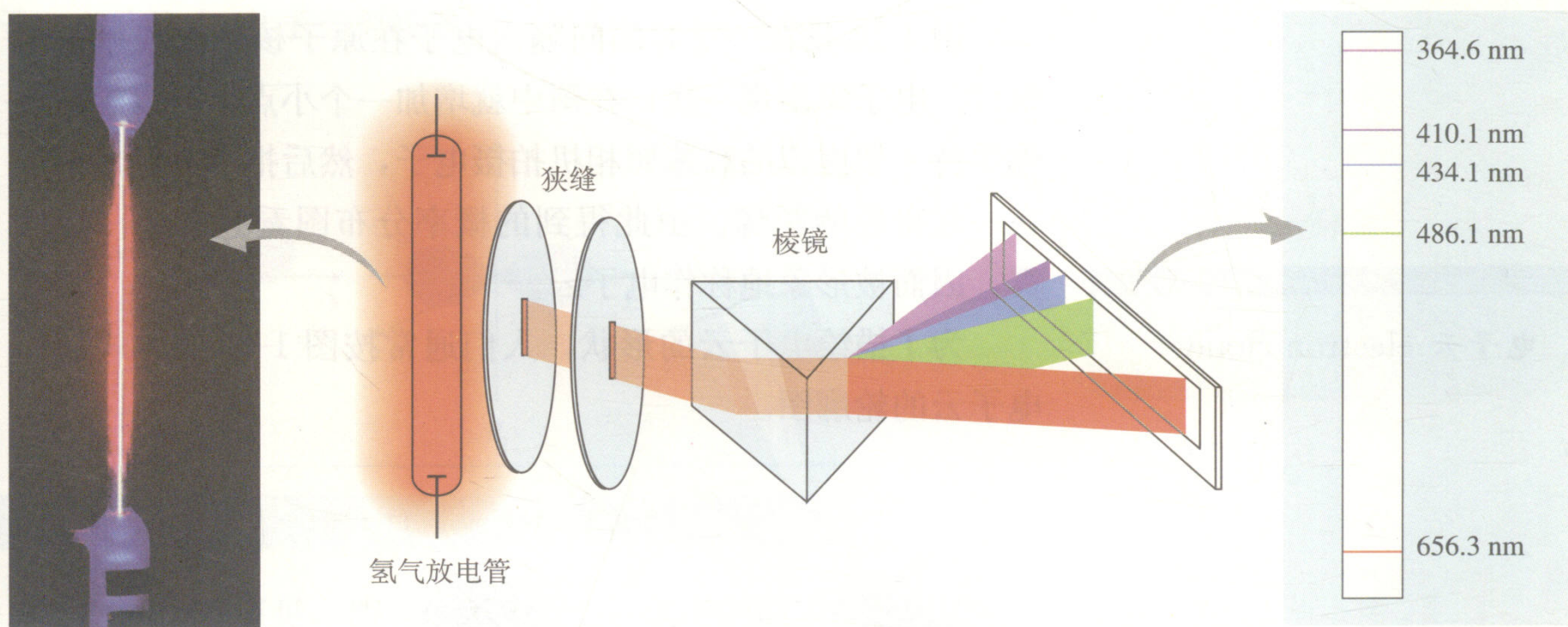


图 1-9 用光谱仪测定氢气放电管发射的氢的发射光谱

五、电子云与原子轨道

原子核外电子是如何运动的呢？

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

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

概率 probability



图 1-10 $1s$ 电子在原子核外出现的概率分布图

资料卡片

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

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

为了描绘电子云的形状，人们通常按图 1-11 的方式制作电子云的轮廓图。

电子云 electron cloud

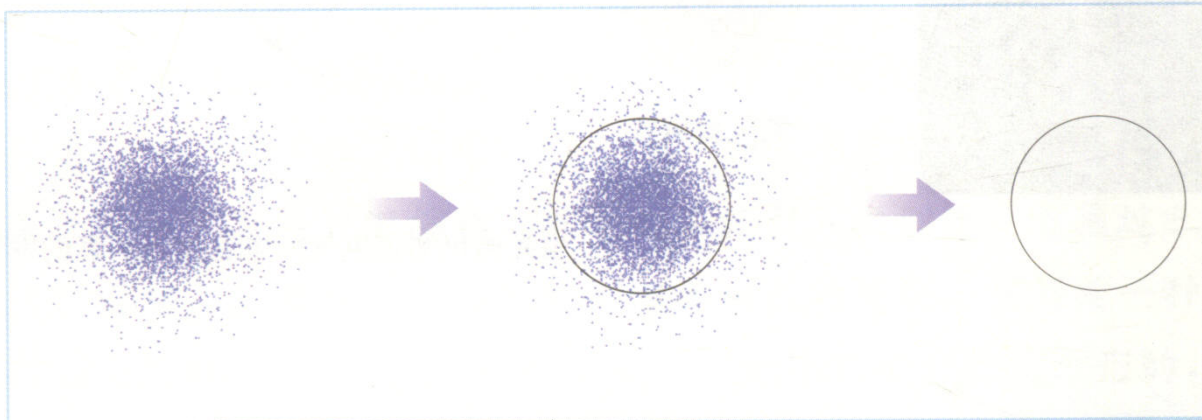


图 1-11 电子云轮廓图的制作过程

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

原子轨道 atomic orbital

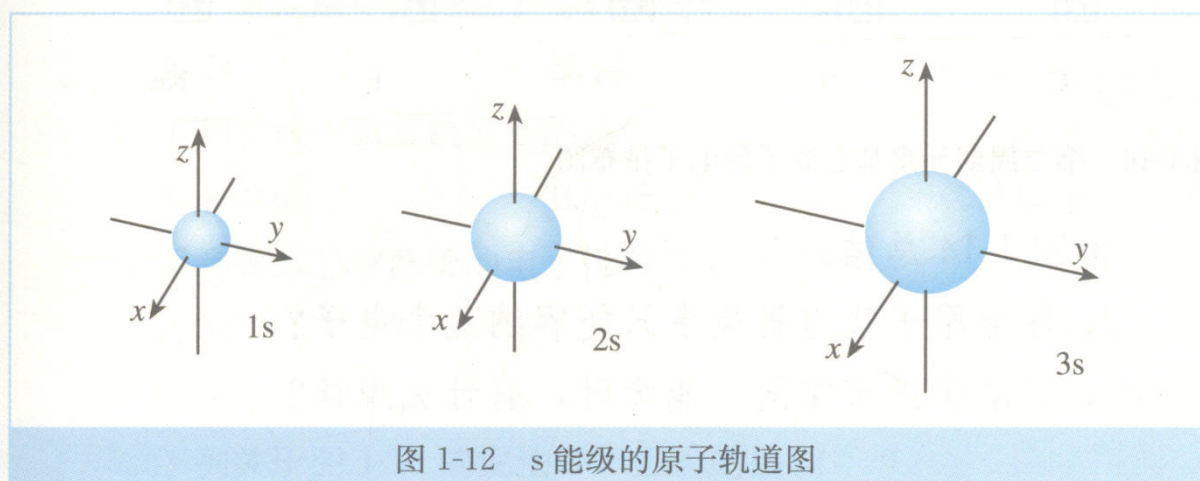


图 1-12 s 能级的原子轨道图

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

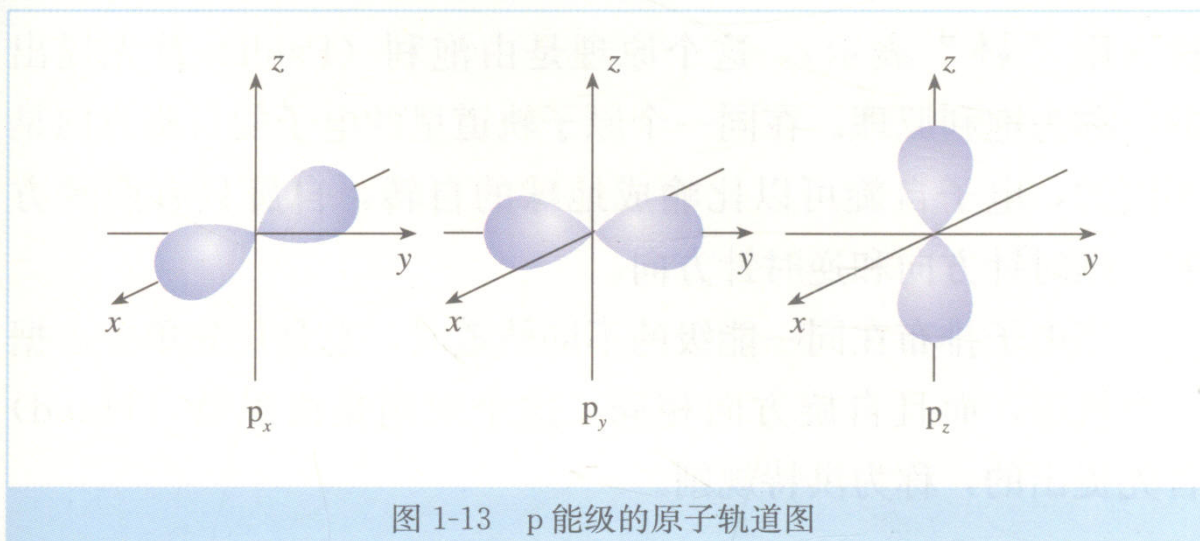


图 1-13 p 能级的原子轨道图

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

科学探究

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

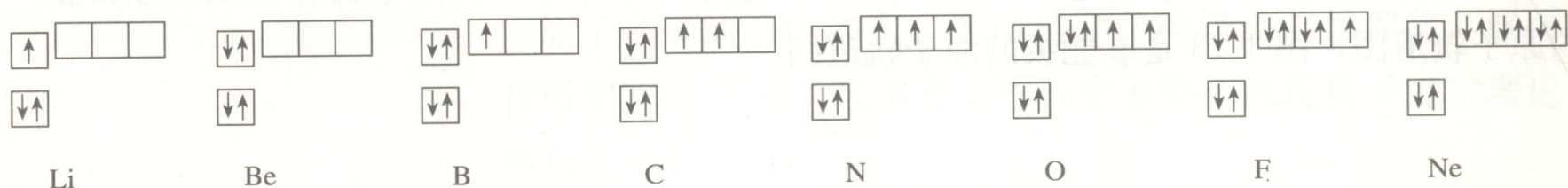


图 1-14 第二周期元素基态原子的电子排布图

由图 1-14 总结:

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

量子力学告诉我们: ns 能级各有 1 个轨道, np 能级各有 3 个轨道, nd 能级各有 5 个轨道, nf 能级各有 7 个轨道……

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

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

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

泡利原理

Pauli exclusion principle

洪特规则 Hund's rules