

全日制普通高级中学（必修加选修）

化学 第三册

教师教学用书

人民教育出版社化学室 编著

经全国中小学教材审定委员会
2002年审查通过

全日制普通高级中学教科书（必修加选修）

化学

第三册

人民教育出版社化学室 编著



人民教育出版社

全日制普通高级中学（必修加选修）

化学第三册

教师教学用书

人民教育出版社化学室 编著

人民教育出版社

全日制普通高级中学(必修加选修)

化学第三册

教师教学用书

人民教育出版社化学室 编著

*

人民教育出版社出版

(北京市海淀区中关村南大街17号院1号楼 邮编:100081)

网址:<http://www.pep.com.cn>

黑龙江省出版总社重印

黑龙江省新华书店发行

哈尔滨综艺彩印厂印装

*

开本:890毫米×1194毫米 1/16 印张:6.5 字数:170 000

2003年6月第1版 2006年7月黑龙江第4次印刷

印数:4140(2006秋)

ISBN 7-107-16662-X 定价:3.99元
G·9752(课)

如发现印、装质量问题,影响阅读,请与当地新华书店或印厂联系调换。

印厂地址:哈尔滨市道里区机场北路9.5公里 电话:88703015

说 明

本书是根据中华人民共和国教育部 2002 年颁布的《全日制普通高级中学化学教学大纲》和《全日制普通高级中学教科书（选修）化学》第三册的内容和要求，在《全日制普通高级中学（试验修订本·选修）化学第三册教师教学用书》的基础上修订而成的，供高中化学教师参考。全书按教科书的单元顺序编排，每单元包括各单元说明、各节内容说明、学生实验说明等几部分。

在各单元说明中，对各单元教材进行了分析，并提出了课时分配建议，意在使教师对该单元内容有较全面的了解。

各节内容说明包括教学目的要求、教材分析和教学建议、演示实验说明和建议、习题参考答案、资料、教案示例等。本节教材分析和教学建议对各节的特点、知识结构、教学重点、难点等作了较详细的分析，并对教学方法、教学过程设计、教学手段等提出了建议。演示实验说明和建议对一些演示实验的成败关键、注意事项等作了说明，并对某些实验提出改进意见或实验代用品建议。资料部分主要编入一些与本节教材有关的化学知识、疑难问题解答，以及联系实际、新科技信息、化学史等内容，帮助教师理解和掌握教材并在教学时参考。

学生实验说明安排在有关单元的后面，对每个学生实验都作了较详细的说明。

应该说明的是，本书的内容仅供教师备课时参考，授课时的教学方法由教师根据具体情况决定。

参加本书编写和修订工作的有（按编写顺序）王晶、冷燕平、胡美玲、李文鼎、何少华、陈晨、戴健等。胡美玲、王晶审读了全书。

本书责任绘图是李宏庆。

本书责任编辑是王晶。

希望广大教师和教学研究人员提出意见和建议，以便进一步修改。

人民教育出版社化学室

2003 年 4 月

目 录

第一单元 晶体的类型与性质	1
本单元说明.....	1
第一节 离子晶体、分子晶体和原子晶体.....	1
第二节 金属晶体.....	9
实验一 硫酸铜晶体里结晶水含量的测定	15
部分复习题参考答案	16
第二单元 胶体的性质及其应用	17
本单元说明	17
第一节 胶体	18
第二节 胶体的性质及其应用	22
第三单元 化学反应中的物质变化和能量变化	28
本单元说明	28
第一节 重要的氧化剂和还原剂	29
第二节 离子反应的本质	34
第三节 化学反应中的能量变化	38
第四节 燃烧热和中和热	42
实验二 中和热的测定	47
部分复习题参考答案	47
第四单元 电解原理及其应用	48
本单元说明	48
第一节 电解原理	49
第二节 氯碱工业	57
实验三 电解饱和食盐水	61
部分复习题参考答案	61
第五单元 硫酸工业	62
本单元说明	62
第一节 接触法制硫酸	62
第二节 关于硫酸工业综合经济效益的讨论	67
部分复习题参考答案	69
第六单元 化学实验方案的设计	70
本单元说明	70

第一节	制备实验方案的设计	71
实验四	硫酸亚铁的制备	74
第二节	性质实验方案的设计	75
实验五	红砖中氧化铁成分的检验	77
第三节	物质检验实验方案的设计	77
实验六	明矾的检验	82
实验七	几组未知物的检验	83
第四节	化学实验方案设计的基本要求	83
实验八	实验习题	91
	部分复习题参考答案	93
总复习题	参考答案	94

第一单元

晶体的类型与性质

本单元说明

一、教材分析

本单元内容是在原子结构和元素周期律以及化学键等知识的基础上介绍的，在编写时注意知识的衔接，充分利用学生已学过的知识来引入新知识。这部分内容理论性较强，比较抽象，教材除了选择学生易接受的知识和使用通俗的语言外，还选配了较多的插图，以帮助学生理解知识，并提高兴趣。为了培养学生的能力和训练学生科学的学习方法，教材通过讨论、思考等形式，启发学生思考。通过本单元的介绍，意在使学生对晶体的知识有所了解，对物质的一些性质有进一步认识。

本单元教学重点：四类晶体的概念；晶体类型与性质的关系。

本单元教学难点：晶体结构模型、氢键。

二、课时分配建议

第一节 离子晶体、分子晶体和原子晶体

3

第二节 金属晶体

1

实验一 硫酸铜晶体里结晶水含量的测定

1

本单元复习

1

第一节 离子晶体、分子晶体和原子晶体

一、教学目的要求

1. 使学生了解离子晶体、分子晶体和原子晶体的晶体结构模型及其性质的一般特点。
2. 使学生理解离子晶体、分子晶体和原子晶体的晶体类型与性质的关系。
3. 使学生了解分子间作用力对物质物理性质的影响。
4. 常识性介绍氢键及其对物质物理性质的影响。

二、教材分析和教学建议

在高一曾介绍了物质结构和元素周期律、离子键、共价键等知识，在此基础上，再介绍离子晶体、分子晶体和原子晶体，不但可使学生对有关知识有更全面的了解，也可使学生进一步深化对所学知识的认识。

关于离子晶体,教材以离子键的知识为基础,以学生比较熟悉的 NaCl 晶体为例子,介绍了离子晶体的结构模型,并对一些性质作了解释。教材还通过举例归纳一些离子晶体的溶解性,使教材与初中内容衔接,帮助学生复习初中学过的知识。关于离子晶体的化学式所表示的含义,学生可能不易理解,教材介绍时只是以 NaCl 和 CsCl 为例简单说明,对这部分内容只要求学生了解即可。

在介绍分子晶体前,教材先介绍了分子间作用力和氢键的知识,以此为基础,介绍了分子晶体的结构模型,以及分子间作用力大小对分子晶体熔、沸点的影响。教材指出构成分子晶体的粒子是分子,是为了使学生易于理解分子晶体的模型,因此不必在“分子内化学键”和“分子间作用力”的关系上作过多的解释。关于氢键,只是常识性介绍,目的是使学生对一些物质的熔沸点不符合递变规律的事实有大致认识。

关于原子晶体,教材从学生刚刚学过的分子晶体和元素周期律的知识入手,采用比较的方法,引出原子晶体。这样使学生对原子晶体的概念比较容易理解,也有利于复习旧知识。在介绍这部分内容时,教材采用了讨论的方法,以培养学生分析问题的能力。

教学建议如下:

1. 在介绍离子晶体之前,可以让学生复习高一学过的有关离子键的知识,再通过展示氯化钠等离子晶体的模型,来使学生了解离子晶体的概念。教学中介绍离子晶体中阴阳离子间的个数比,只是为了帮助学生了解离子晶体的结构,以及说明离子晶体的化学式不是分子式即可,不宜在此过于强化,只要求学生有初步认识即可。

2. 关于分子间作用力,可以复习高一学习的有关化学键的知识,即分子内相邻原子间的“相互作用”,过渡到分子间的“相互作用”,并结合一些物质的状态变化,引出分子间作用力的概念。进而再解释对物质熔、沸点的影响。对于熔、沸点与相对分子质量的一般关系即课本图 1-4,图 1-5 显示的关系,应说明是对于组成和结构相似的物质而言。

3. 氢键的知识在大纲中的要求只为“A”层次,教学中只需简单介绍它的形成及对某些物质熔、沸点的影响,可利用课本中的讨论题,使学生不但了解氢键的作用,还能认识到化学理论知识能用于解释实际问题。

4. 关于分子晶体,可通过展示二氧化碳分子的模型来引出概念,结合“分子间作用力弱”这一点,来分析分子晶体的熔、沸点低,硬度小的特点。可以让学生从构成晶体的粒子的角度比较与离子晶体和分子晶体,讨论分子晶体是否能导电。

5. 关于原子晶体,可先提出问题,即作为同一族元素的氧化物,CO₂ 和 SiO₂ 是否应具有相似的物理性质和结构。然后,利用课本的“讨论”,或让学生自己先回忆或查阅 CO₂ 和 SiO₂ 的一些物理性质,讨论分析 SiO₂ 是否与 CO₂ 一样都是分子晶体。进而由教师展示 SiO₂ 的结构模型,引出原子晶体的概念,解释其熔点高,硬度大。

6. 鼓励学生学完相关知识后在家中完成“家庭小实验”。如果课时允许,可以在课堂上让同学制作晶体模型,或课前制作好,在课上使用。

7. 在介绍完本节的知识后,可以结合单元小结的表格,让学生比较离子晶体、分子晶体和原子晶体。

本节教学重点:离子晶体、分子晶体和原子晶体的结构模型;晶体类型与性质的关系。

本节教学难点:离子晶体、分子晶体和原子晶体的结构模型;分子间作用力和氢键。

三、课堂讨论提示

从图 1-1 氧族元素氢化物的沸点变化规律来看,如果水分子间没有氢键,AB 的延长线与周期数 2 相交于 C 点,那么水的沸点将在 -80 °C 左右。

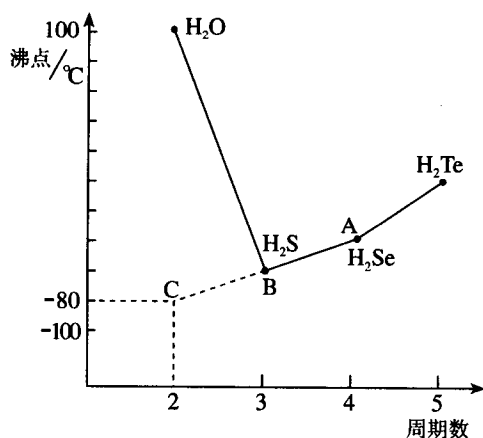


图 1-1 氧族元素氢化物的沸点

地球上生存着的各种动植物是依存于当地的自然环境和气候条件的，而水的变化能直接影响自然环境和气候。如果水的沸点降为 -80°C 左右，占据地球表面70%以上的浩瀚的海洋、川流不息的江河和湖泊及其他地表上的水，几乎全要变成水蒸气。就是终年冰雪覆盖的极地，也只有极少量液态的水存在（极地个别地方温度可能在 -70°C 以下）。于是地表会干涸龟裂，动植物要灭绝，地球将失去生机，成为不毛之地……

四、部分习题参考答案

习题一：

1. 分子，离子
2. 离子
3. 分子，原子
4. (1) C、Al、Si (2) 两 (3) 分子，原子

习题二：

1. B 2. C 3. D 4. B 5. B、C

五、资料

1. 离子晶体中离子的配位数

与中心离子(或原子)直接成键的离子(或原子)称为配位离子(或原子)。配位离子(或原子)的数目称为配位数，如在氯化钠晶体中，钠和氯的配位数都是6。离子晶体是通过离子键结合而成的，离子键的一个特点是没有方向性。离子是一个带电的质点(近似地认为是球体)，根据静电学理论，它在各个方向上的静电效应是等同的。离子键的另一个特点是没有饱和性。只要离子附近空间条件许可，每一个离子就有可能吸引尽量多的带相反电荷的离子。虽然离子键没有饱和性，但是离子的配位数并不是任意的。事实上，离子晶体中每种离子都有一定的配位数。

因为离子键没有方向性，所以离子的电荷不影响配位数。阴、阳离子的半径比值(r^{+}/r^{-})影响配位数的多少，半径比值越大，配位数就越大。

配位数	4	6	8
半径比	0.2~0.4	0.4~0.7	0.7~1.0
空间构型	ZnS	NaCl	CsCl

此外，化合物的组成比，也是影响配位数的一个重要因素。

2. 离子晶体的简单结构类型

组成比为 1:1 的离子晶体称为 AB 型离子晶体，它是离子晶体中最简单的一类。AB 型离子晶体最常见的基本结构有 NaCl 型、CsCl 型和 ZnS 型。

(1) NaCl 型

NaCl 型离子晶体中，每个离子被 6 个带相反电荷的离子包围，阴离子和阳离子的配位数都为 6。常见的 NaCl 型离子晶体有碱金属元素（铯除外）的卤化物、银的卤化物（碘化银除外）、碱土金属元素（铍除外）的氧化物、硫化物和硒化物的晶体等。

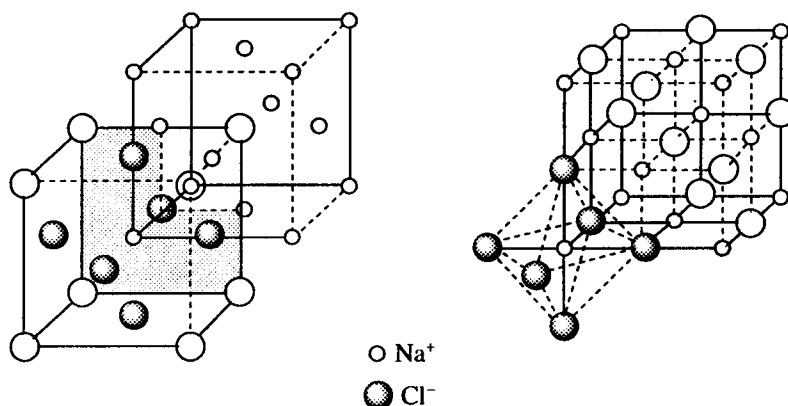


图 1-2 NaCl 型晶体结构

(2) CsCl 型

CsCl 型离子晶体中，每个离子被 8 个带相反电荷的离子包围，阴离子和阳离子的配位数都为 8。常见的 CsCl 型离子晶体有铯的卤化物（氟化物除外）、TlCl 的晶体等。

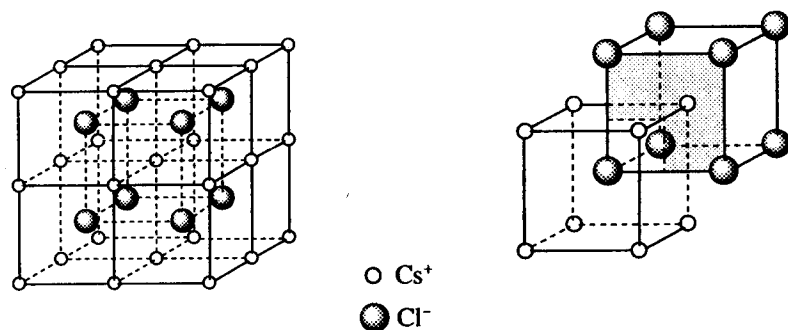


图 1-3 CsCl 型晶体结构

(3) ZnS 型

ZnS 型离子晶体中，阴离子和阳离子的排列类似 NaCl 型，但相互穿插的位置不同，使阴、阳离子的配位数不是 6，而是 4。常见的 ZnS 型离子晶体有硫化锌、碘化银、氧化铍的晶体等。

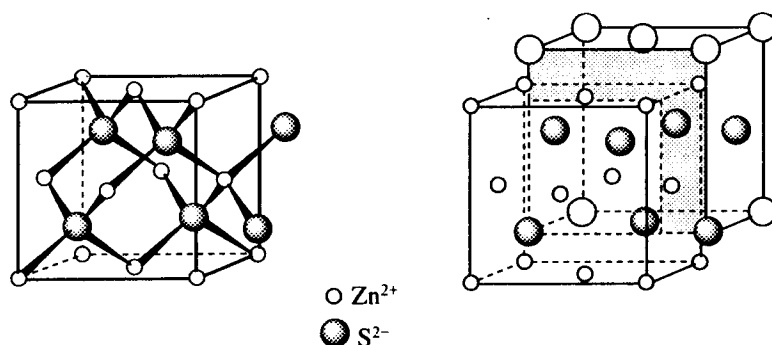


图 1-4 ZnS 型晶体结构

3. 分子间作用力的种类

分子间作用力按其实质来说是一种电性的吸引力，因此考察分子间作用力的起源就得研究物质分子的电性及分子结构。分子间作用力可以分为以下三种力。

(1) 取向力

取向力发生在极性分子与极性分子之间。由于极性分子的电性分布不均匀，一端带正电，一端带负电，形成偶极。因此，当两个极性分子相互接近时，由于它们偶极的同极相斥，异极相吸，两个分子必将发生相对转动。这种偶极子的互相转动，就使偶极子的相反的极相对，叫做“取向”。这时由于相反的极相距较近，同极相距较远，结果引力大于斥力，两个分子靠近，当接近到一定距离之后，斥力与引力达到相对平衡。这种由于极性分子的取向而产生的分子间的作用力，叫做取向力。

(2) 诱导力

在极性分子和非极性分子之间以及极性分子和极性分子之间都存在诱导力。

在极性分子和非极性分子之间，由于极性分子偶极所产生的电场对非极性分子发生影响，使非极性分子电子云变形（即电子云被吸向极性分子偶极的正电的一极），结果使非极性分子的电子云与原子核发生相对位移，本来非极性分子中的正、负电荷重心是重合的，相对位移后就不再重合，使非极性分子产生了偶极。这种电荷重心的相对位移叫做“变形”，因变形而产生的偶极，叫做诱导偶极，以区别于极性分子中原有的固有偶极。诱导偶极和固有偶极就相互吸引，这种由于诱导偶极而产生的作用力，叫做诱导力。

同样，在极性分子和极性分子之间，除了取向力外，由于极性分子的相互影响，每个分子也会发生变形，产生诱导偶极。其结果使分子的偶极矩增大，既具有取向力又具有诱导力。在阳离子和阴离子之间也会出现诱导力。

(3) 色散力

非极性分子之间也有相互作用。粗略来看，非极性分子不具有偶极，它们之间似乎不会产生引力，然而事实上却非如此。例如，某些由非极性分子组成的物质，如苯在室温下是液体，碘、萘是固体；又如在低温下， N_2 、 O_2 、 H_2 和稀有气体等都能凝结为液体甚至固体。这些都说明非极性分子之间也存在着分子间的引力。当非极性分子相互接近时，由于每个分子的电子不断运动和原子核的不断振动，经常发生电子云和原子核之间的瞬时相对位移，也即正、负电荷重心发生了瞬时的不重合，从而产生瞬时偶极。而这种瞬时偶极又会诱导邻近分子也产生和它相吸引的瞬时偶极。虽然，瞬时偶极存在时间极短，但上述情况在不断重复着，使得分子间始终存在着引力，这种力可从量子力学理论计算出来，而其计算公式与光色散公式相似，因此，把这种力叫做色散力。

总结以上所述，分子间作用力的来源是取向力、诱导力和色散力。一般说来，极性分子与极性分子之

间,取向力、诱导力、色散力都存在;极性分子与非极性分子之间,则存在诱导力和色散力;非极性分子与非极性分子之间,则只存在色散力。这三种类型的力的比例大小,决定于相互作用分子的极性和变形性。极性越大,取向力的作用越重要;变形性越大,色散力就越重要;诱导力则与这两种因素都有关。但对大多数分子来说,色散力是主要的。分子间作用力的大小可从作用能反映出来。表 1-1 列出了某些分子的三种分子间的作用能的大小。

4. 分子间作用力与物质的一些性质的关系

(1) 分子间作用力与物质的沸点和熔点

气体分子能够凝结为液体和固体,是分子间作用力作用的结果。分子间引力越大,则越不易气化,所以沸点越高,气化热越大。固体熔化为液体时也要部分地克服分子间引力,所以分子间引力较大者,熔点较高,熔化热较大。

表 1-1 一些分子的分子间作用能的分配

分子	$\frac{E_{\text{取向}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{诱导}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{色散}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{E_{\text{总}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.0029	0.0084	8.74	8.75
HI	0.025	0.1130	25.86	25.98
HBr	0.686	0.502	21.92	23.09
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
NH ₃	13.31	1.548	14.94	29.58
H ₂ O	36.38	1.929	8.996	47.28

①稀有气体和一些简单的对称分子的沸点和熔点随相对分子质量增大而升高。

在稀有气体的原子里,电子云和核之间经常产生瞬时的相对位移,因而产生瞬时偶极,这样便产生了原子间的引力。从 He 至 Rn 随着原子序数增加,原子核与最外层的电子联系相应减弱,相应的原子的极化率(在单位电场强度下,由分子极化而产生的诱导偶极矩,用 μ 表示)也增加,因而加强了色散力。这样一来,就增加了原子间的相互吸引力,所以相对原子质量越大,极化率越大,色散力也越大,反映在沸点上随相对原子质量增大而升高。

②同系物的沸点和熔点,随相对分子质量增大而升高,这是因为同系物的偶极矩大致相等,电离能也大致相等。所以分子间引力的大小主要决定于极化率 α 的大小。由于在同系物中相对分子质量越大的极化率也越大,因此沸点和熔点也就越高。

③同分异构体的极化率 α 相等,所以偶极矩越大的分子,分子间作用力越大,沸点越高。

表 1-2 同分异构体的偶极矩与沸点

结构 (I)	μ (D)	沸点/°C	结构 (II)	μ (D)	沸点/°C
C ₂ H ₅ NO ₂	3.19	113	C ₂ H ₅ ONO	2.20	17
C ₂ H ₅ CN	3.57	98	C ₂ H ₅ NC	3.47	28
顺-二氯乙烯	1.89	60.5	反-二氯乙烯	0	47.7

(2) 分子间作用力与物质的溶解度

液体的互溶以及固态、气态的非电解质在液体里的溶解度都与分子间力有密切的关系。例如,非极性

分子组成的气体像稀有气体、 H_2 、 O_2 、 N_2 和卤素等溶于非极性液体，主要是由于溶质分子与溶剂分子之间色散力的作用；至于溶解于极性溶剂里，虽然有诱导力等，但仍然是色散力起主要作用。因此，溶质或溶剂（指同系物）的极化率增大，溶解度增大，尤其当溶质和溶剂的极化率都增大时，这种效应更为明显。

极性溶剂的缔合作用主要是偶极间的相互作用，此种作用比溶质与溶剂分子间的诱导力大得多，所以非极性溶质在极性溶剂里的溶解度一般是很小的，这也就是平常所说的“相似相溶”的根据之一。

除上述一些性质外，分子间作用力还决定着物质的熵效应、气化热、粘度、表面张力、物理吸附作用，等等。

5. 氢键的本质

在有些化合物中氢原子似乎可以同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子（如 O、F、N 等）相结合，一般表示为 $X-H\cdots Y$ ，其中 $H\cdots Y$ 的结合力就是氢键。

关于氢键的本质，直到目前为止还没有圆满的解决。一般认为 $X-H\cdots Y$ 里， $X-H$ 键基本是共价键，而 $H\cdots Y$ 则是一种强有力的有方向性的范德华力。把氢键归入范德华力是因为它在本质上是带有部分负电荷的原子 Y 与极性很强的极性键 $X-H$ 之间的静电吸引作用。因为 $X-H$ 的极性很强，H 的半径很小，且又无内层电子，所以允许带有部分负电荷的 Y 原子无空间阻碍地来充分接近它，产生静电吸引作用而构成氢键。这种吸引作用的能量，一般在 41.84 kJ/mol 以下，比化学键的键能要小得多，但和范德华力的数量级相同，所以有人把氢键归入范德华力。

但是氢键有两个与一般的范德华力不同的特点，即它的饱和性和方向性。其饱和性表现在 $X-H$ 只能再和一个 Y 原子相结合，即一个氢原子不可能同时形成两个氢键。如果另有一个 Y 原子来接近它们，则将受 X 和 Y 的排斥力要比受到 H 的吸引力来得大，所以 $X-H$ 不能和两个 Y 原子相结合。

由于 $X-H$ 与 Y 的相互作用，只有当 $X-H\cdots Y$ 在同一直线上的时候最强烈，所以，在可能范围内要尽量使 $X-H\cdots Y$ 在同一直线上，这是氢键具有方向性的原因。另一方面 Y 一般含有孤对电子，在可能范围内，氢键的方向要和孤对电子的对称轴相一致。这样可使 Y 原子中负电荷分布得最多的部分最接近于 H 原子。

6. 氢键的键能和键长

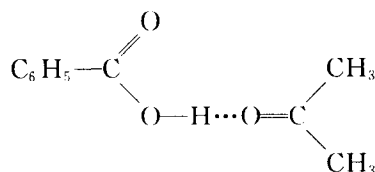
氢键形成时所放出的能量，称为氢键的键能。氢键键能的大小，与 X 和 Y 的电负性大小有关，电负性越大，则氢键越强，键能也越大；氢键键能也与 Y 原子的半径大小有关，半径越小，则越能接近 $X-H$ ，因此，氢键越强，键能越大。例如，F 的电负性最大而半径很小，所以， $F-H\cdots F$ 是最强的氢键， $O-H\cdots O$ 次之， $O-H\cdots N$ 又次之， $N-H\cdots N$ 更次之，而 $C-H$ 一般不能构成氢键。Cl 的电负性虽颇大，但因为它的原子半径也大，所以氢键 $O-H\cdots Cl$ 很弱，表 1-3 列出了一些常见氢键的键能。

表 1-3 一些常见氢键的键能

氢 键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	例 子
$F-H\cdots F$	28	$(HF)_n$
$O-H\cdots O$	19	冰、 H_2O_2
$O-H\cdots O$	26	CH_3OH 、 C_2H_5OH
$O-H\cdots O$	29	$(HCOOH)_2$
$O-H\cdots O$	34	$(CH_3COOH)_2$
$N-H\cdots F$	21	NH_4F
$N-H\cdots N$	5.4	NH_3

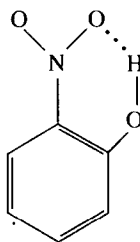
7. 分子间氢键与分子内氢键

氢键可分为分子间氢键与分子内氢键两大类。一个分子的 X—H 键与另一个分子的 Y 相结合而成的氢键，称为分子间氢键。例如，水、甲酸、乙酸等缔合体就是通过分子间氢键而形成的。除了这种同类分子间的氢键外，不同分子间也可形成氢键，例如：



根据红外光谱的研究结果，表明分子间氢键一般是成直线型（其理由见前面氢键的方向性的论述）。由于这样，水结成冰其晶体为四面体构型。即每一个水分子，位于四面体中心，在它周围有四个水分子，分别以氢键和它相连。

在某些分子里，如邻位硝基苯酚中的羟基 O—H 也可与硝基的氧原子生成氢键，即：



这种一个分子的 X—H 键与它内部的 Y 相结合而成的氢键称为分子内氢键。

红外吸收光谱表明，由于受环状结构中其他原子的键角限制，分子内氢键 X—H $\cdots$ Y 不能在同一直线上（一般键角约为 150° 左右）。分子内氢键的形成会使分子钳环化。

8. 氢键的形成对化合物性质的影响

分子缔合作用，是由于分子间氢键的形成，钳环化则是由于分子内氢键的形成。两者对于化合物的性质的影响是显著的，并且往往是相反的，现简述如下。

(1) 对沸点和熔点的影响

分子间氢键的形成使物质的沸点和熔点升高，因为要使液体气化，必须破坏大部分分子间的氢键，这需要较多的能量；要使晶体熔化，也要破坏一部分分子间的氢键。所以，形成分子间氢键的化合物的沸点和熔点都比没有氢键的同类化合物为高。

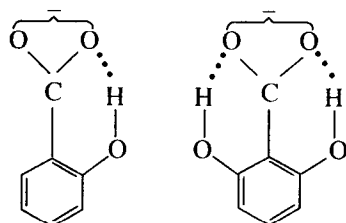
分子内氢键的生成使物质的沸点和熔点降低，如邻位硝基苯酚的熔点为 45°C ，而间位和对位硝基苯酚的熔点分别是 96°C 和 114°C 。这是由于间位和对位硝基苯酚中存在着分子间氢键，熔化时必须破坏其中的一部分氢键，所以它们熔点较高；但邻位硝基苯酚中已经构成内氢键，不能再构成分子间氢键了，所以熔点较低。

(2) 对溶解度的影响

在极性溶剂里，如果溶质分子与溶剂分子间可以生成氢键，则溶质的溶解度增大。如果溶质分子钳环化，则在极性溶剂里的溶解度减小。例如，对硝基苯酚中 O—H 基，能同水的氧原子缔合成氢键，促使它在水中溶解，因此溶解度大，在水蒸气里不挥发。但邻硝基苯酚的 O—H 基，通过氢原子能与其邻位上硝基的氧原子钳环化，即不能再同水的氢原子形成氢键，因此溶解度减小，而且易被水蒸气蒸馏出去。邻位与对位硝基苯酚在 20°C 的水里的溶解度之比为 0.39。钳环化的化合物在非极性溶剂里，其溶解度与上述情况相反。

(3) 对酸性的影响

如苯甲酸的电离常数为 K ，则在邻位、间位、对位上带有羟基时，电离常数依次为 $15.9 K$ 、 $1.26 K$ 和 $0.44 K$ 。如左右两边邻位上各取代一羟基，则电离常数为 $800 K$ 。这是由于邻位上的羟基与苯甲酸根生成带氢键的稳定的阴离子，从而增加了羧基中氢原子的电离度。



9. 液晶

液晶是介于固态和液态之间的流体。以前，人们认为物质有三种状态，即固态、液态和气态，由于液晶的发现，使人们对于物质的状态有了新的认识。目前已经发现有数千种有机化合物具有液晶态，其中多数为脂肪族、芳香族和甾族化合物。

表 1-4 液晶的三种类型

液晶类型	代 表 物
近晶相	油酸铵 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONH}_4$
向列相	对氧化偶氮苯甲醚 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
胆甾相	胆甾酶苯甲酸酯 $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

20 世纪 70 年代以来，液晶已广泛用于许多尖端新技术领域中，如显示、软件复制以及检测器、感受器等。并还广泛应用于分析化学、合成化学中。

第二节 金属晶体

一、教学目的要求

1. 使学生了解金属晶体的模型及性质的一般特点。
2. 使学生理解金属晶体的类型与性质的关系。

二、教材分析和教学建议

本节之前，已经介绍了离子晶体、分子晶体和原子晶体等知识，再介绍金属晶体的知识，可以使学生对晶体有比较全面的了解。

在大纲中，对于金属键的概念是不作要求的，所以教材在介绍金属晶体时没有使用金属键这一名词，而是从“金属离子与自由电子之间存在着较强的作用”引入。金属晶体的概念比较抽象，教材在处理时运用图示并联系学生已学过的有关金属的知识，帮助学生理解。在解释金属的性质时，让学生思考离子晶体导电与金属导电有什么不同，以加深学生对金属导电原因的认识，同时也复习离子晶体的有关知识。在本

节的最后,给出了一个讨论题,让学生自己比较学过的几种晶体的性质,既帮助学生复习知识,也训练学生比较、总结的方法,培养学生的能力。

教学建议如下:

1. 本节的教学可以从让学生回忆金属的一些物理性质出发,提出金属为什么会有一些共同的性质这一问题。并结合离子晶体、分子晶体和原子晶体的知识,将性质与结构联系起来认识金属的性质与结构的关系。

2. 通过金属晶体的结构示意图来解释金属离子与自由电子的相互作用,从而引出金属晶体的概念,进一步解释金属的一些性质。金属晶体的结构比较复杂,可以利用实物模型或多媒体手段,使其形象化。

3. 可以结合展示一些金属实物,及播放有关金属实际应用的录像,如金属导线、工具,及金属的加工过程等,对金属的一些共同性质进行解释。为了使学生更好地了解金属有一些共性的原因,还可以将一些微观的知识用多媒体动画来呈现,如金属晶体中自由电子在外加电场作用下形成电流,自由电子与金属离子在受热时相互碰撞传递能量等。

4. 利用课本中的“讨论”和单元小结给出的表格,结合上一节学习后学生的总结,由学生讨论,比较离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体的类型和性质。

本节教学重点:金属晶体的模型;晶体类型与性质的关系。

本节教学难点:金属晶体结构模型。

三、部分习题参考答案

习题一:

1. D 2. C 3. B

习题二:

2. (1) Ne (2) Cu (3) Si (4) KCl

四、资料

1. 金属键

(1) 改性共价键理论

在金属晶体中,自由电子作穿梭运动,它不专属于某个金属离子而为整个金属晶体所共有。这些自由电子与全部金属离子相互作用,从而形成某种结合,这种作用称为金属键。由于金属只有少数价电子能用于成键,金属在形成晶体时,倾向于构成极为紧密的结构,使每个原子都有尽可能多的相邻原子(金属晶体一般都具有高配位数和紧密堆积结构),这样,电子能级可以得到尽可能多的重叠,从而形成金属键。

上述假设模型叫做金属的自由电子模型,称为改性共价键理论。这一理论是1900年德鲁德(Drude)等人为解释金属的导电、导热性能所提出的一种假设。这种理论先后经过洛伦茨(Lorentz, 1904)和佐默费尔德(Sommerfeld, 1928)等人的改进和发展,对金属的许多重要性质都给予了一定的解释。但是,由于金属的自由电子模型过于简单化,不能解释金属晶体为什么有结合力,也不能解释金属晶体为什么有导体、绝缘体和半导体之分。随着科学和生产的发展,主要是量子理论的发展,建立了能带理论。

(2) 能带理论

金属键的能带理论是利用量子力学的观点来说明金属键的形成。因此,能带理论也称为金属键的量子力学模型,它有5个基本观点:

①为使金属原子的少数价电子(1、2或3)能够适应高配位数的需要,成键时价电子必须是“离域”

的(即不再从属于任何一个特定的原子),所有价电子应该属于整个金属晶格的原子共有。

②金属晶格中原子很密集,能组成许多分子轨道,而且相邻的分子轨道能量差很小,可以认为各能级间的能量变化基本上是连续的。

③分子轨道所形成的能带,也可以看成是紧密堆积的金属原子的电子能级发生的重叠,这种能带是属于整个金属晶体的。例如,金属锂中锂原子的 $1s$ 能级互相重叠形成了金属晶格中的 $1s$ 能带,等等。每个能带可以包括许多相近的能级,因而每个能带会包括相当大的能量范围,有时可以高达 418 kJ/mol 。

④按原子轨道能级的不同,金属晶体可以有不同的能带(如上述金属锂中的 $1s$ 能带和 $2s$ 能带),由已充满电子的原子轨道能级所形成的低能量能带,叫做“满带”;由未充满电子的原子轨道能级所形成的高能量能带,叫做“导带”。这两类能带之间的能量差很大,以致低能带中的电子向高能带跃迁几乎不可能,所以把这两类能级间的能量间隔叫做“禁带”。例如,金属锂(电子层结构为 $1s^2 2s^1$)的 $1s$ 轨道已充满电子, $2s$ 轨道未充满电子, $1s$ 能带是个满带, $2s$ 能带是个导带,二者之间的能量差比较悬殊,它们之间的间隔是个禁带,是电子不能逾越的(即电子不能从 $1s$ 能带跃迁到 $2s$ 能带)。但是 $2s$ 能带中的电子却可以在接受外来能量的情况下,在带内相邻能级中自由运动。

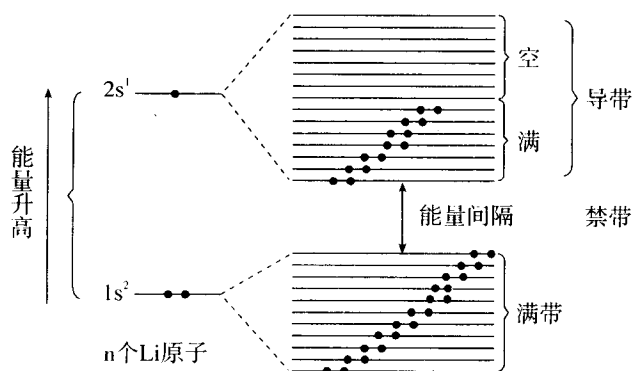


图 1-5 金属锂中的能带

⑤金属中相邻近的能带也可以互相重叠,如铍(电子层结构为 $1s^2 2s^2$)的 $2s$ 轨道已充满电子, $2s$ 能带应该是个满带,似乎铍应该是一个非导体。但由于铍的 $2s$ 能带和空的 $2p$ 能带能量很接近而可以重叠, $2s$ 能带中的电子可以升级进入 $2p$ 能带运动,于是铍依然是一种有良好导电性的金属,并且具有金属的通性。

根据能带理论的观点,金属能带之间的能量差和能带中电子充填的状况决定了物质是导体、非导体还是半导体(即金属、非金属或准金属)。如果物质的所有能带都全满(或最高能带全空),而且能带间的能量间隔很大,这个物质将是一个非导体;如果一种物质的能带是部分被电子充满,或者有空能带且能量间隔很小,能够和相邻(有电子的)能带发生重叠,它是一种导体。半导体的能带结构是满带被电子充满,导带是空的,而禁带的宽度很窄,在一般情况下,由于满带上的电子不能进入导带,因此晶体不导电(尤其在低温下)。由于禁带宽度很窄,在一定条件下,使满带上的电子很容易跃迁到导带上去,使原来空的导带也充填部分电子,同时在满带上也留下空位(通常称为空穴),因此使导带与原来的满带均未充满电子,所以能导电。

能带理论也能很好地说明金属的共同物理性质。向金属施以外加电场时,导带中的电子便会在能带内向较高能级跃迁,并沿着外加电场方向通过晶格产生运动,这就说明了金属的导电性。能带中的电子可以吸收光能,并且也能将吸收的能量又发射出来,这就说明了金属的光泽和金属是辐射能的优良反射体。电子也可以传输热能,表明金属有导热性。给金属晶体施加应力时,由于在金属中电子是离域(即不属于任何一个原子而属于金属整体)的,一个地方的金属键被破坏,在另一个地方又可以形成金属键,因此机械