A 教材回归 || 教材边角

——教材中易被忽视的知识点(选择性必修 2)

1.教材 P2

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;它们两两结合,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。

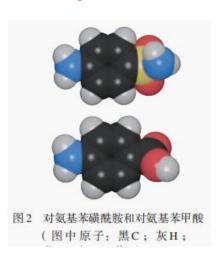
在通常条件下,除了稀有气体,所有其他元素的原子总是跟同种或异种原子结合而存在,于是有了分子。

2.教材 P3

空气中的 O₂ 是我们须臾不能离开的,而空气里的 O₃ 却不应多于 1.2mg/L, 否则有害。

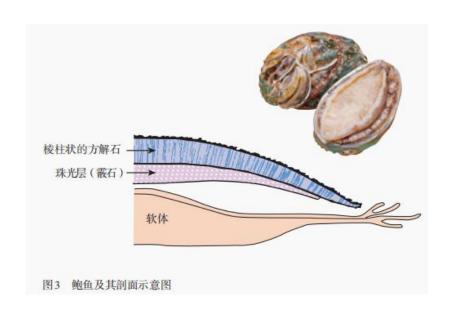
3.教材 P3

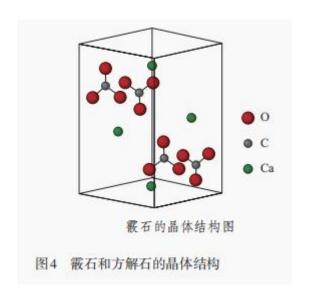
有时,分子组成完全不同,却由于有类似的结构而有某些相近的性质。1933年,杜玛克将第一种磺胺药——对氨基苯磺酰胺应用于医学,因此而荣获1939年诺贝尔生理学或医学奖。过了许多年,生物学家才搞清楚,磺胺药之所以能杀菌,是由于磺胺药在结构上类似于细菌必须的营养物——对氨基苯甲酸,细菌误将磺胺药当作对氨基苯甲酸,才被杀死。

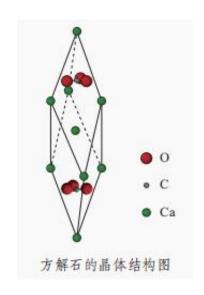


4.教材 P3-P4

贝壳的无机成分主要是CaCO₃,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,内层叫霰(xian,四声)石,各有各的功能——方解石因坚硬而起保护作用,霰石因光滑而使软体自由移动。

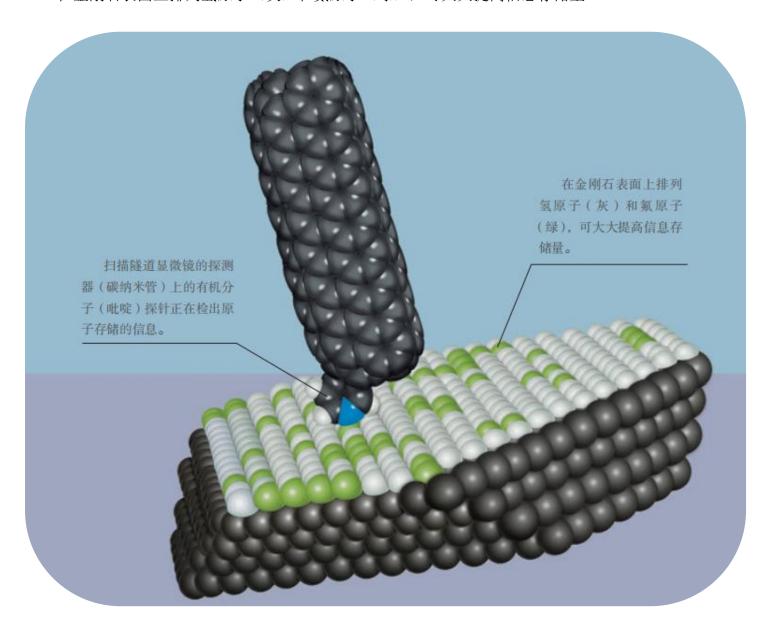






5.教材 P5

扫描隧道电子显微镜的探测器(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(灰)和氮原子(绿),可大大提高信息存储量。



6.教材 P6 原子结构的化学发展史

1920年,丹麦科学家玻尔在他提出的氢原子模型(1913年)基础上,提出构造原理,即从氢开始,随核电荷数递增,新增电子填入原子核外"壳层"的顺序,由此开启了用原子结构解释元素周期律的篇章。

5年后,玻尔的"壳层"落实为"能层"与"能级",厘清了核外电子的可能状态,复杂的原子光谱得以诠释。

1936年,德国科学家马德隆发表了以原子光谱事实为依据的完整的构造原理。

7.教材 **P7-8** 原子光谱

在日常生活中,我们看到的许多可见光,如焰火、霓虹灯光、激光、荧光、LED 灯光······都与原子核外电子跃迁释放能量有关。



激光笔



LED灯装饰的建筑夜景



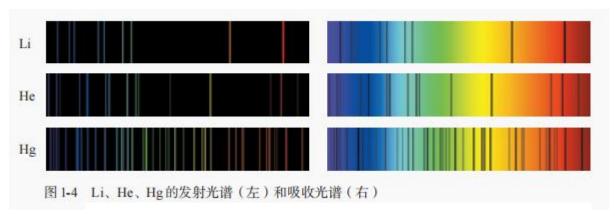


图1-2 节日燃放的焰火与电 子跃迁有关

铯和铷是通过原子光谱发现的, 其光谱图中有特殊的蓝光和红光。

稀有气体氦是分析太阳光谱发现的。

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。



发射光谱 → 暗底亮线; 吸收光谱 → 亮底暗线

8.教材 P11 离散的谱线

人科学史话

离散的谱线

1814年,德国物理学家夫琅禾费 (J. Fraunhofer, 1787—1826)发明了分光镜并 用来观察太阳光,发现在太阳光谱中有570多条 黑线(现知几千条),后人称之为夫琅禾费线。

1859年,德国科学家本生(R. W. Bunsen, 1811—1899)和基尔霍夫(G. R. Kirchhoff, 1824—1887)发明了光谱仪,证实了夫琅禾费线实质上是原子的吸收光谱,并一一找到对应的元素。例如,被夫琅禾费标记为D的双线源自钠(如图1-6),后人称为钠双线。然

而,原子光谱为什么是离散的谱线而不是连续 的呢? 丹麦科学家玻尔破解了这个百年之谜。

1913年,玻尔创造性地假设,被束缚在原子核外的电子的能量是量子化的,只能取一定数值,称为定态,而原子光谱的谱线是不同定态的电子发生跃迁产生的,因而是离散的而不是连续的谱线。1925年,德国科学家洪特解释了复杂光谱,得出了过渡元素(包括铬和铜等)的光谱学基态原子的电子排布,为构造原理的确立奠定了基础。

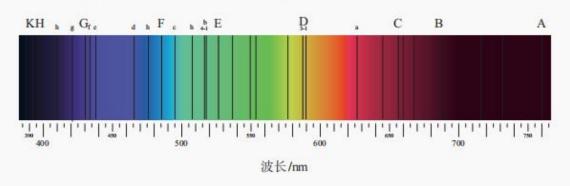


图 1-6 太阳光谱里的夫琅禾费线

9.教材 P15 电子自旋



资料卡片

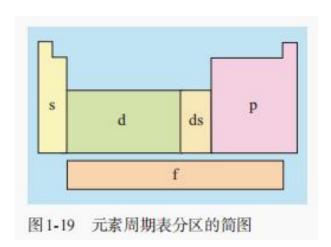
电子自旋

电子自旋概念的提出解决了原子结构 理论发展中的一系列困惑。例如,只有1个 最外层电子的碱金属原子光谱为什么会在光 谱里呈现双线?为什么只有1个最外层电子 的银原子在外加电场里加速飞行通过一个非 匀强磁场时会分成两束?归根结底,为什么 一个原子轨道里能容纳两个电子?没有泡利原理,复杂的原子光谱无法得到诠释,以光谱事实为基础的构造原理也无法建立。电子自旋可以帮助我们理解物质的磁性本质。电子自旋有许多重要应用,如电子自旋共振(ESR)技术能研究物质的诸多性质。

10.教材 **P18** 元素周期系

元素按其原子核电荷数递增排列的序列称为元素周期系。元素周期表是呈现元素周期系的表格。 **元素周期系只有一个,元素周期表多种多样**。

11. 教材 p21 元素的分区

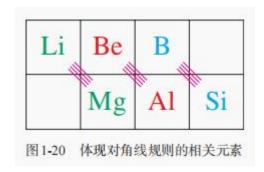


除 dso区外,各区的名称来自按构造原理最后填入电子的能级的符号。

① ds区只有两列,第11列铜、银、金和第12列锌、镉、汞,由于该区开始的第11列铜、银、金按构造原理进行电子排布时,电子排布式中最后两个能级的电子排布应为(n-1)d $^9ns^2$,而事实上却是(n-1)d $^{10}ns^1$,可理解为先填满了(n-1)d能级而后再填充ns能级,因而得名ds区。

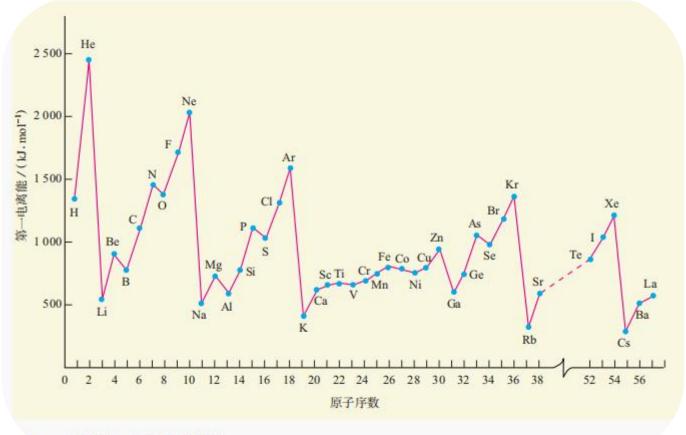
12.教材 **P22**

对角线规则:在元素周期表中,某些主族元素与右下方的主族元素的有些性质是相似的(如锂和镁在过量的氧气中燃烧均生成正常氧化物,而不是过氧化物),这种相似性被称为对角线规则。



13.教材 P23

第一电离能: C < H < O



22 元素的第一电离能的周期性

14.教材 P24 口诀: 2、3/5、6 换上下,原因解释

部分元素第一电离能大小变化原因解释

資料卡片

如图 1-22 所示,为什么B、AI、O、S等元素的电离能比它们左边元素的电离能低,而使Li—Ne 和 Na—Ar 的电离能曲线呈现锯齿状变化?对于B和AI这两个锯齿状变化,一般解释为:B和AI的第一电离能失去的电

子是mp能级的,该能级电子的能量比左边Be和 Mg失去的ns能级电子的高。对于O和S这两个锯齿状变化,一般解释为:N和P的电子排布是半充满的,比较稳定,电离能较高。

15. 教材 P26 稀有气体及其化合物的发现



稀有气体及其化合物的发现

内容概括:

[1894 年,瑞利和拉姆齐发现氩气,它性质不活泼,开启稀有气体研究。

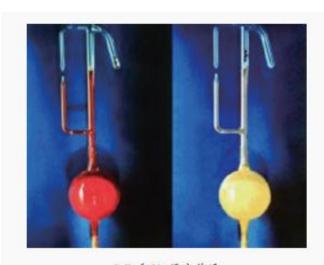
之后拉姆齐又陆续发现氦、氪、氖、氙。



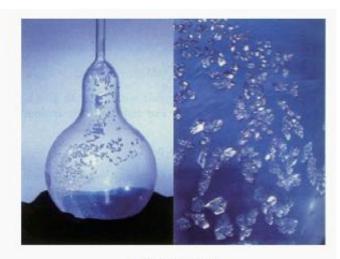
1900 年,门捷列夫将它们归为零族。长期以来,人们认为稀有气体化学性质稳定,不会形成化合物。

1962 年发生了重要转折,有一位名叫巴特利特(N. Bartlett)的青年化学家合成了氙的第一个化合物(如图 1-27 左),不久,在三个不同实验室里又分别合成了 XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 三种简单化合物。

人们终于发现,惰性气体不惰,遂改称稀有气体。**迄今为止,已经发现的稀有气体化合物已达上百种,所有稀有气体都能形成化合物;除跟氟外,跟氢、氧、氮、碳、氯、磷……都能形成化学键。**]



PtF₆和Xe 反应前后 图 1-27 稀有气体化合物



美丽的XeF2晶体

17. 教材 p28 练习与应用 T6 [逐级电离能突变 → 跨能层; 第一电离能[2、3/5、6 换上下]

6. 下表列出了某短周期元素 R 的各级电离能数据 (用 I,、I,……表示)。

元素	电离能/(kJ·mol ⁻¹)								
	I_1	I_2	I_3	I_4					
R	740	1 500	7 700	10 500					

关于元素R的下列推断中、错误的是()。

- A. R元素基态原子的电子排布式为1s²2s² B. R元素位于元素周期表中第ⅡA族
- C. R元素的最高正化合价为+2价
- D. R元素的第一电离能高于同周期相邻元素的

18. 教材 P29

- 8. 主族元素和副族元素的电子排布有什么不同的特征? 主族元素的价电子层和副族元素的价电子层有 何不同?
- 9. 下列各元素是主族元素还是副族元素? 位于周期表中的第几周期和哪个族? 属于哪个区?
 - $(1)1s^22s^22p^63s^23p^5$
- $(2)[Kr]4d^{10}5s^25p^2$ $(3)[Ar]3d^34s^2$

- (4)[Ar]3d¹⁰4s¹
- (5)[Ar]4s

19. 教材 p29

11. W、X、Y、Z、N是原子序数依次增大的5种短周期元素,其元素性质或原子结构如下:

元素	元素性质或原子结构								
W	电子只有一种自旋取向								
X	原子核外s能级上的电子总数与p能级上的电子总数相等。但第一电离能都低于同周期相邻元素								
Y	原子核外s能级上的电子总数与p能级上的电子总数相等,但第一电离能都高于 同周期相邻元素								
Z	其价电子中,在不同形状的原子轨道中运动的电子数相等								
N	只有一个未成对电子								

Andrew Street	470.00	The same of the		
请完	Fell	h 41	23	

- (1) 写出各元素的元素符号, W:____、X:____、Y:____、Z:____、N:____。
- (2) X、Y和Z三种元素的原子半径由大到小的顺序:____(请填元素符号)。
- (3) X、Z和N三种元素的电负性由大到小的顺序:____(请填元素符号)。
- (4)Y、Z和N三种元素的第一电离能由大到小的顺序:____(请填元素符号)。

- 9. 在第四周期中,未成对电子数最多的元素是_____(填元素符号)。
 (1)它位于_____族,属于____区。
 (2)它的核外电子排布式是_____,价层电子的轨道表示式为____。
 (3)它有______个能层,_____个能级。
 (4)价层电子排布式的特点是
- 14. 已知A、B、C、D、E、F是原子序数依次增大的前四周期元素。其中A是宇宙中含量最多的元素;B元素原子最高能级的不同轨道都有电子,并且自旋方向相同;C元素原子的价层电子排布是ms"mp²ⁿ;D元素原子中只有两种形状的电子云,最外层只有一种自旋方向的电子;E与D的最高能层数相同,但其最外层电子数等于其能层数。F元素原子的最外层只有一个电子,其次外层内的所有轨道的电子均成对。
 - (1) 请用元素符号完成下列空白:
 - ① 元素: A___、B___、C___、D___、E___、F___。
 - ② A、B、C三种元素的电负性: _____> _____。

 - (2)下表是A~F元素中某种元素的部分电离能,由此可判断该元素是____。

元素	电离能/(kJ·mol ⁻¹)							
	I_1	I ₂	I_3	I ₄	I ₅			
某种元素	578	1 817	2 745	11 575	14 830			

(3)F元素位于周期表的 区,此区元素的价电子层结构特点是

21. 教材 P37 键能、键长

键能可通过实验测定,更多的却是推算获得的。例如,断开 CH₄ 中的 4 个 C-H 所需能量并不相等,因此,CH₄ 中的 C-H 键能只是平均值。

键长是构成化学键(<mark>离子键、共价键、金属键</mark>)的两个原子的核间距。不过,分子中的原子始终 处于不断振动之中,键长只是振动着的原子处于平衡位置时的核间距。

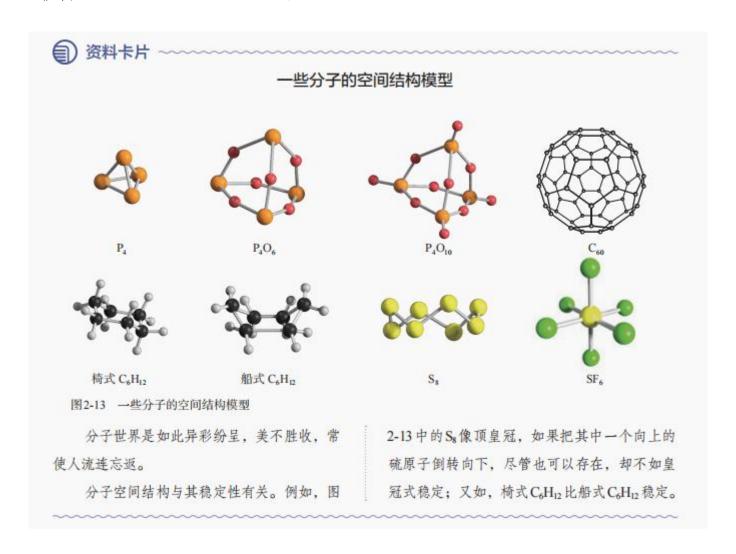
P39 练习与应用 T2 A 选项 说法上让学生产生了异议,该选项说法欠妥。

- 2. 人们常用HX表示卤化氢(X代表F、Cl、Br、I),下列说法中,正确的是()。
 - A. 形成共价键的两个原子之间的核间距叫做键长
 - B. H-F的键长是H-X中最长的
 - C. H-F是p-pσ键
 - D. H-F的键能是H-X中最小的

22.教材 P38

键长和键角的数值可以通过晶体的 X 射线衍射实验获得。

23. 教材 P44 一些分子的空间结构模型



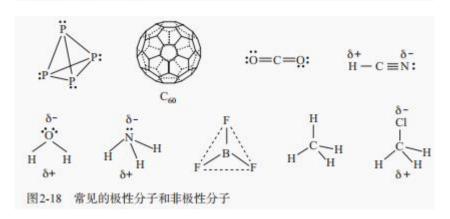
24.**教材 P47** VSEPR 是英文 Valence(价/化合价) Shell(层) Electron(电子) Pair(对) Repulsion(排斥)的字头缩写。

由于孤电子对有较大斥力,含孤电子对的分子的实测键角几乎都小于VSEPR模型的预测值。例如,H₂O的键角为105°,NH₃的键角为107°,NO₂的键角为115°。价层电子对互斥模型对分子空间结构的预测少有失误,但它不能用于预测以过渡金属为中心原子的分子。

价层电子对互斥模型对分子空间结构的预测少有失误,但它不能用于预测以过渡金属为中心原子的分子。

25. 教材 P52-53

分子有极性分子和非极性分子之分。在极性分子中, 正电中心和负电中心不重合,使分子的某一个部分呈正电性(δ+),另一部分呈负电性(δ-);非极性分子的正电中 心和负电中心重合。



判断分子的极性可依据分子中化学键的极性的向量和。 只含非极性键的分子一定是非极性分子;含极性键的分子 有没有极性,必须依据分子中极性键的极性的向量和是否 等于零而定。当分子中各个键的极性的向量和等于零时, 是非极性分子,否则是极性分子。或者,我们可根据分子 的正电中心和负电中心是否重合来判断它是否是极性分子。

26. 教材 P52-53

臭氧分子中的共价键是极性键,臭氧分子是极性分子。



资料卡片

臭氧是极性分子

臭氧是一种重要物质。大气高空的臭氧 层保护了地球生物的生存;空气质量预报中 臭氧含量是空气质量的重要指标;它还是有 机合成的氧化剂、替代氯气的净水剂……

臭氧分子的空间结构与水分子的相似,

其分子有极性,但很微弱,仅是水分子的极性的28%。臭氧分子中的共价键是极性键,其中心氧原子是呈正电性的,而端位的两个氧原子是呈负电性的。由于臭氧的极性微弱,它在四氯化碳中的溶解度高于在水中的溶解度。

表面活性剂和细胞膜 27.教材 **P53**

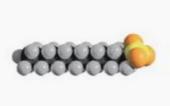


○ 科学・技术・社会

表面活性剂和细胞膜

有一大类称为表面活性剂的有机分子, 分子的一端有极性, 称为亲水基团, 分子的 另一端没有或者几乎没有极性, 称为疏水基 团。烷基磺酸根离子就是一种表面活性剂 (如图2-19左)。

表面活性剂在水中会形成亲水基团向 外、疏水基团向内的胶束(如图2-19中)。 由于油渍等污垢是疏水的,会被包裹在胶束 内腔, 这就是肥皂和洗涤剂的去污原理。





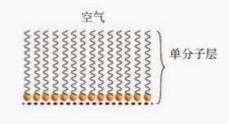


图 2-19 烷基磺酸根离子(左)、胶束(中)、表面活性剂在水的表面形成单分子层(右)

这些分子之所以称为表面活性剂,是由 于它们会分散在水的液体表面形成一层疏水

基团朝向空气的单分子层,又称单分子膜 (如图2-19右),从而大大降低水的表面张力。

人体细胞和细胞器的膜是双分子膜, 双 分子膜是由大量两性分子(一端有极性,另 一端无极性)组装而成的, 膜的简图如图 2-20 所示。

为什么双分子膜以头向外而尾向内的方 式排列? 这是由于细胞膜的两侧都是水溶 液, 水是极性分子, 而构成膜的两性分子的 头基是极性基团而尾基是非极性基团。

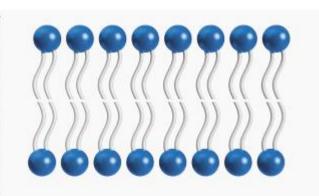


图 2-20 细胞和细胞器的双分子膜

28.教材 P54

键的极性对物质的化学性质有重要影响。例如,羧酸是一大类含羧基(一COOH)的有机酸,羧 基可电离出 H^+ 而呈酸性。羧酸的酸性可用 pK_a ①的大小来衡量, pK_a 越小,酸性越强。 ① $pK_a=-lgK_a$

【原因解释 1】烃基(符号 R-)是推电子基团,烃基越长推电子效应越大。使羧基中的羟基的极性越小,羧酸的酸性越弱。因此,甲酸的酸性大于乙酸的,乙酸的酸性大于丙酸的……随着烷基加长,酸性的差异越来越小。

【原因解释 2】三氟乙酸的酸性大于三氯乙酸的,这是由于氟的电负性大于氯的电负性,F—C 的极性大于 Cl—C 的极性,使 F₃C—的极性大于 Cl₃C—的极性,导致三氟乙酸的羧基中的羟基的极性更大,更易电离出氢离子。同理,三氯乙酸的酸性大于二氯乙酸的,二氯乙酸的酸性大于氯乙酸的。

表 2-6	不同	羧画	後的	pK_a
-------	----	----	----	--------

羧酸	pK _a		
丙酸 (C₂H₅COOH)	4.88		
乙酸 (CH ₃ COOH)	4.76		
甲酸 (HCOOH)	3.75		
無乙酸 (CH₂ClCOOH)	2.86		
二氯乙酸(CHCl ₂ COOH)	1.29		
三氯乙酸(CCl ₃ COOH)	0.65		
三氟乙酸(CF3COOH)	0.23		

29. **教材 P55** 分子结构修饰与分子的性质

分子结构修饰与分子的性质

分子结构修饰是指不改变分子的主体骨架,保持分子的基本结构不变,仅改变分子 结构中的某些基团而得到的新分子。分子结

图2-21 蔗糖和三氯蔗糖结构式

三氯蔗糖(如图2-22),又名蔗糖素, 其甜度是蔗糖的600倍,没有异味,具有热量值极低、安全性好等优点,可供糖尿病患



图2-22 三氯蔗糖

构被修饰后,分子的性质发生了改变。例如, 用三个氯原子取代蔗糖分子(如图2-21)中 的三个羟基,就得到三氯蔗糖(如图2-21)。

者食用,被认为是近乎完美的甜味剂。

分子结构修饰在药物设计与合成中有广 泛的应用。为提高药物的治疗效果,降低毒 副作用等,可将药物分子的结构进行修饰。 例如,布洛芬具有抗炎、镇痛、解热作用, 但口服该药对胃、肠道有刺激性,可以对该 分子进行如图2-23所示的成酯修饰。

图2-23 布洛芬的成酯修饰

壁虎与范德华力

壁虎为什么能在天花板上爬行自如?这曾是一个困扰科学家一百多年的谜。用电子显微镜可观察到,壁虎的四足覆盖着几十万条纤细的由角蛋白构成的纳米级尺寸的毛。壁虎的足有多大吸力?实验证明,如果在一个分币的面积上布满100万条壁虎足的细毛,可以吊起约20kg物体。近年来,有人用计算机模拟,证明壁虎的足与墙体之间的作用力在本质上是它的细毛与墙体之间的范德华力。百年之谜终于破解。这告诉我们,计算机模拟成为科学研究的新工具,是21世纪科学发展的新动向。后

来有人仿照壁虎的足的结构,制作了一种新型的黏着材料(如图2-24)。

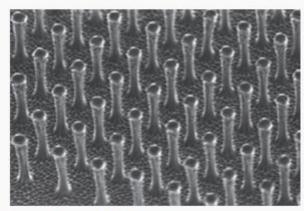
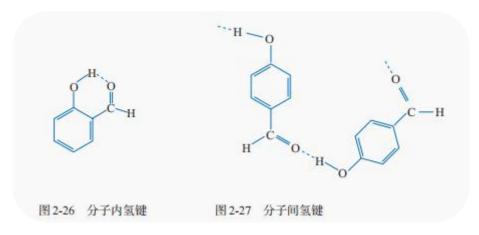


图 2-24 壁虎细毛结构的仿生胶带

31.教材 p57 分子内氢键和分子间氢键对沸点的影响

如图 2-26 所示的邻羟基苯甲醛在分子内形成了氢键,在分子之间不存在氢键。对羟基苯甲醛(如图 2-27)不可能形成分子内氢键,只能在分子间形成氢键。因而,前者的沸点低于后者的沸点。



教材 P63 练习与应用 T10

10. 下图是两种具有相同化学式的有机物——邻羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸的结构式。已知它们的沸点相差很大,你认为哪一种沸点较高?如何从氢键的角度来解释?

32.教材 P57

接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量测定值比按化学式H₂O 计算出来的相对分子质量大一些, 这是因为接近水的沸点的水蒸气中存在相当量的水分子因氢键而相互缔合,形成所谓的缔合分子。

33.教材 P57 氢键的表示方法

X—H…Y— (X、Y为N、O、F, "—"表示共价键, "…"表示形成的氢键) 图2-25 常见氢键的类型

34.教材 P58 生物大分子中的氢键

氢键是蛋白质具有生物活性的高级结构的重要原因,DNA 双螺旋的两个螺旋链也正是通过氢键相互结合的。

○ 科学・技术・社会 ~~

生物大分子中的氢键

生命体中许多大分子内也存在氢键(如图2-28),而且对生命物质的高级结构和生物活性具有重要的意义。例如,氢键是蛋白质具有生物活性的高级结构的重要原因,DNA 双螺旋的两个螺旋链也正是通过氢键相互结合的(如图2-29)。



图2-28 蛋白质分子中的氢键(虚线表示氢键)

图2-29 DNA双螺旋是通过氢键使它们的碱基(A和T、C和G)相互配对形成的(虚线表示氢键)

35.教材 P59

"相似相溶"规律: 非极性溶质一般能溶于非极性溶剂, 极性溶质一般能溶于极性溶剂。

"相似相溶"还适用于分子结构的相似性。例如,乙醇的化学式为 CH₃CH₂OH, 其中的-OH 与水分子的-OH 相近, 因而乙醇能与水互溶; 而丙醇 CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂OH中的烃基较大, 其中的-OH 跟水分子的-OH 的相似因素小得多了, 因而它在水中的溶解度明显减小。

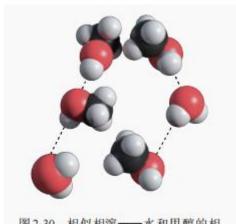


图 2-30 相似相溶——水和甲醇的相 互溶解(虚线表示氢键)

36.教材 P59 碘在水溶液里可发生如下反应: $I_2 + I^- \Rightarrow I_3^-$

37.教材 P61 巴斯德与手性



图2-32 互为镜像的两个分子



图2-33 左手和右手不能叠合



科学史话

巴斯德与手性

2003年夏,全球化学家投票评选了化学 史上十项最美的实验。1848年,法国科学 家巴斯德(L. Pasteur, 1822—1895)用手 工在光学显微镜下把左型酒石酸盐晶体和右 型酒石酸盐晶体分开的实验被选为十项之首。

巴斯德发现,实验室合成的酒石酸盐与 得自葡萄(发酵酿酒)的酒石酸盐不同,无 光学活性(不能使偏振光的偏振面旋转), 是因为合成的酒石酸盐有两种光学上不对称 的晶体。他细心地通过实验把这两种不对称 晶体成功分离,并证实它们都有光学活性。 于是,他假设,分子的不对称性是生命的机 理之一。换句话说,生物机体只能生产具有 特定取向的分子,而这样的分子总是有光学 活性的。为验证他的假设,巴斯德使合成酒 石酸盐的溶液沾染霉菌,结果发现溶液渐渐 提高光学活性,由此他得出结论:霉菌只利 用两种晶体之一。巴斯德的这个实验开启了 化学成为生命科学基础的大门,意义重大。

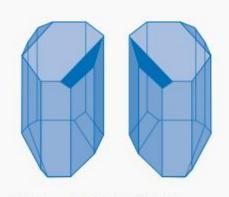


图2-36 一对手性酒石酸盐晶体

38. 教材 p66 T14

*¹⁰14. 试从分子的空间结构和原子的电负性、中心原子上的孤电子对等角度,解释为什么与水分子结构十分相似的OF,的极性很小。

39.教材 p68 物质三态间的相互转化



气态和液态物质也同样不一定都由分子构成。例如, 等离子体是由电子、阳离子和电中性粒子(分子或原子) 组成的整体上呈电中性的气态物质;又如,离子液体是熔 点不高的仅由离子组成的液体物质。此外,还有更多的物 质聚集状态,如晶态、非晶态,以及介乎晶态和非晶态之 间的塑晶态、液晶态等。这些事实表明,图 3-1 描述的物 质三态间的相互转化模型显然过于简单了。

40.教材 P68 液晶、等离子体

2. 液晶

1888年, 奥地利人莱尼采尔(F.Reinitzer) 发现, 苯甲酸胆甾酯加热达到熔点后, 先呈 浑浊态, 再加热达一定温度时, 浑浊态变透 明清亮态。1889年, 德国人莱曼(O.Lehmann) 将上述熔点至澄清点温度范围内的物质状态 命名为液晶(如图 3-2), 后称热致液晶。

相对于热致液晶,从溶液中获得的液晶 称为溶致液晶,即胶束等。

液晶是介于液态和晶态之间的物质状态, 既具有液体的流动性、黏度、形变性等,又具 有晶体的某些物理性质,如导热性、光学性质 等,表现出类似晶体的各向异性。



图 3-2 一定温度范围的液晶

实用液晶在常温下十分稳定。已经获得 实际应用的热致液晶均为刚性棒状强极性 (或易于极化的)分子,其分子有取向序,分 子的长轴取向一致,但无位置序,分子可滑 动(如图3-3)。此外,还有平板状、盘状、 叶状分子等液晶。

液晶已有广泛的应用。例如, 手机、电脑和电视的液晶显示器, 由于施加电场可使液晶的长轴取向发生不同程度的改变, 从而显示数字、文字或图像。再如, 合成高强度液晶纤维已广泛应用于飞机、火箭、坦克、舰船、防弹衣、防弹头盔等。

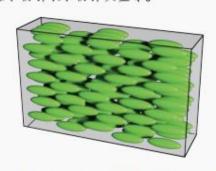


图 3-3 棒状分子液晶内部分子排列示意图

科学・技术・社会

1. 等离子体

气态物质在高温或者在外加电场激发下, 分子发生分解,产生电子和阳离子等。这种 由电子、阳离子和电中性粒子组成的整体上 呈电中性的物质聚集体称为等离子体。

等离子体是一种特殊的气体,存在于我 们周围。例如,在日光灯和霓虹灯的灯管里, 在蜡烛的火焰里,在极光和雷电里,都能找 到等离子体。

等离子体中含有带电粒子且能自由运动, 使等离子体具有良好的导电性和流动性,因 此等离子体用途十分广泛。例如,运用等离 子体显示技术可以制造等离子体显示器;利 用等离子体可以进行化学合成;核聚变也是 在等离子态下发生的;等等。

41.教材 P69 玻璃、炭黑属于非晶体(玻璃又称玻璃体、炭黑又称无定形体)。

42.教材 P70

玛瑙是熔融态 SiO₂ 快速冷却形成的,而水晶则是熔融态 SiO₂ 缓慢冷却形成的(形成玛瑙的熔融态 SiO₂ 由于含不同杂质而常有鲜艳的颜色,如红、橙、黄、绿、蓝,乃至黑色,当然,也有白色的。而水晶大多是无色透明的,含杂质时,才得到紫水晶或墨晶等)。

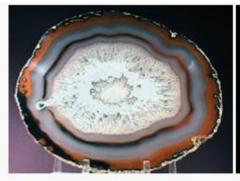
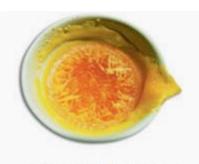






图 3-4 天然水晶球的玛瑙和水晶

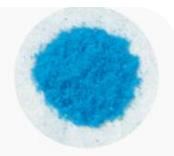
43. 教材 P70 得到晶体一般有三条途径: (1) 熔融态物质凝固; (2) 气态物质冷却不经液态直接凝固(凝华); (3) 溶质从溶液中析出。



从熔融态结晶出来的硫晶体

A STATE OF THE PARTY OF THE PAR

凝华得到的碘晶体



从饱和硫酸铜溶液中析出的 硫酸铜晶体

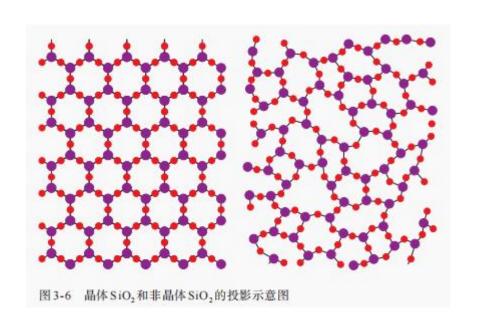
图 3-5 经不同途径得到的晶体

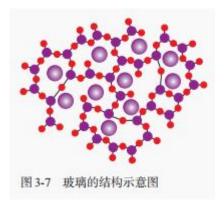
② 资料卡片

制备晶体的三种途径都可制得有重要价值的大晶体。例如,芯片的基质是单晶硅,它是由熔融态硅制备的,俗称"拉单晶"。用于制造激光器的KH₂PO₄大晶体是由水溶液结晶出来的。而可与天然钻石媲美的CVD宝石级钻石,则是由烷烃(如CH₄)在微波炉里以等离子体分解出的碳通过化学气相沉积(简称CVD)得到的。

44.教材 P72 水晶导热性的各向异性

在水晶柱面上滴一滴熔化的石蜡,用一根红热的铁针刺中凝固的石蜡,你会发现石蜡在不同方向熔化的快慢不同。这是由于水晶导热性的各向异性造成的。晶体的特点并不仅限于外形和内部质点排列的高度有序性,它们的许多物理性质,如强度、导热性、光学性质等,常常会表现出各向异性。



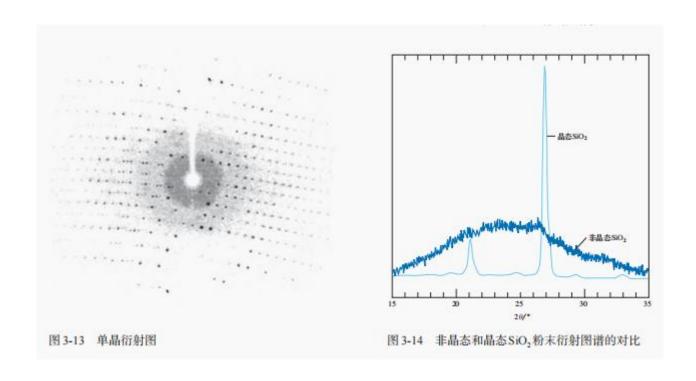


45.教材 P74

准晶,是一种介于晶体和非晶体之间的固体。

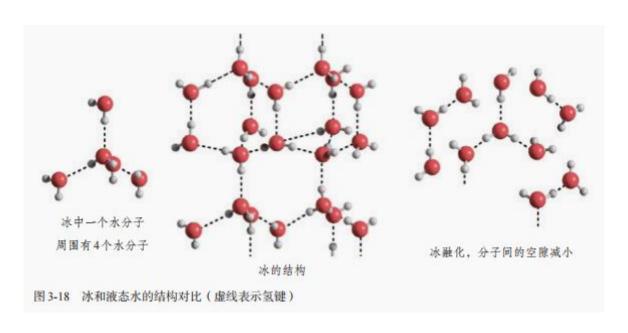
46.教材 P75

单晶衍射图、非晶态与晶态 SiO₂ 粉末衍射图谱



47.教材 P79

在冰的晶体中,每个水分子周围只有 4 个紧邻的水分子。尽管氢键比共价键弱得多,不属于化学键,却跟共价键一样具有方向性,即氢键的存在迫使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的 4 个相邻水分子相互吸引。这一排列使冰晶体中的水分子的空间利用率不高,留有相当大的空隙,其密度比液态水的小。当冰刚刚融化为液态水时,热运动使冰的结构部分解体,水分子间的空隙减小,密度反而增大,超过 4℃时,才由于热运动加剧。分子间距离加大,密度渐渐减小。



48.教材 P80 金属镁与二氧化碳的反应

)资料卡片

取两块大小相同的干冰, 在一块干冰中央挖 一个小穴, 撒入一些镁粉, 用红热的铁棒把镁点 燃,将另一块干冰盖上,你会看到镁粉在干冰内 继续燃烧,像冰灯中装进一个电灯泡一样,发出 耀眼的白光。(切勿用手接触干冰,以免冻伤!)

这个实验不但证明了金属镁可以跟二氧 化碳反应 (2Mg + CO, 点燃 2MgO + C), 而且 也说明了干冰易升华的特性。

49. 教材 **P80** 天然气水合物



科学・技术・社会

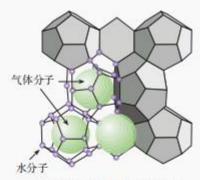
天然气水合物——一种潜在的能源

许多气体可以与水形成水合物晶体。最 早发现这类水合物晶体的是19世纪初的英 国化学家戴维,他发现氯可形成化学式为 Cl2·8H2O的水合物晶体。20世纪末,科学 家发现海底和大陆冰川或永久冻土底部存在 大量天然气水合物晶体。这种晶体的主要气 体成分是甲烷, 因而又称甲烷水合物。它的 外形像冰, 而且在常温常压下会迅速分解释 放出可燃的甲烷,因而又称"可燃冰"。

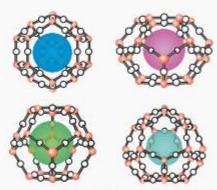
在天然气水合物晶体中, 有甲烷、乙烷、 氦气、氧气、二氧化碳、硫化氢、稀有气体 等,它们在水合物晶体里是装在以氢键相连 的几个水分子构成的笼内, 因而又称笼状化 合物(如图3-20上)。天然气水合物晶体中 的水分子笼是多种多样的(如图3-20下)。

假设天然气水合物的水笼穴里装的 都是甲烷, 甲烷水合物的化学式可表示为 8CH₄·46H₂O,相当于CH₄和H₂O的物质的量 烷气体。海底天然气水合物的密度与冰的十分 接近, 为0.92~0.93 g/cm3, 用这个数据进行理 论推算可知, 甲烷分子并没有完全占据可被 占据的笼穴,只占据了70%~90%的笼穴。

估计全球的海底和冰川底部藏在天然气 水合物中的天然气,总量超过煤、石油和天



天然气分子藏在水分子笼内



水分子笼是多种多样的

图 3-20 天然气水合物示意图

比为1:5.75。把甲烷水合物从海底提升到海 平面, 1 m3 固体可释放 164 m3(标准状况)甲 然气等化石燃料的总和的两倍, 是巨大的潜 在能源。

据报道,在2017年5月18日,我国南海 神狐海域天然气水合物试采实现连续超过7天 的稳定产气。

石英晶体中的硅氧四面体

 SiO_2 是另一种典型的共价晶体。它是自然界含量最高的固态二元氧化物,熔点 1713 °C,有多种结构,最常见的是低温石英(α - SiO_2)。遍布海滩河岸的黄沙、带状的石英矿脉、花岗石里的白色晶体以及透明的水晶都是低温石英。低温石英的结构中有顶角相连的硅氧四面体形成螺旋上升的长链(如图 3-22),而没有封闭的环状结构,这一结构决定了它具有手性(左、右型)(如图 3-23),被广泛用作压电材料,如制作石英手表。

SiO₂具有许多重要用途,是制造水泥、玻璃、人造红宝石、单晶硅、硅光电池、芯片和光导纤维的原料。

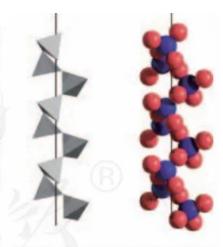


图 3-22 石英晶体中的硅氧四面体相连构成的螺旋链



单晶硅



单晶硅制的芯片



硅太阳能电池



二氧化硅光导纤维

图 3-24 以 SiO₂为原料制造的高科技产品

51.教材 P87

大量离子晶体的阴离子或阳离子不是单原子离子,有的还存在电中性分子(如 H_2O 、 NH_3 等)。例如, $CaCO_3$ 、 K_2SO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ 等,在这些离子晶体中还存在共价键、氢键等。

(注: 晶体中也存在范德华力,只是当能量份额很低时不提及。)然而,**贯穿整个晶体的主要作用力仍是阴、阳离子之间的作用力。**

52.教材 P88

离子液体

离子晶体的熔点,有的很高,如CaO 的熔点为2 613 ℃,有的较低,如NH4NO3、 Ca(H2PO4)2的熔点分别为170 ℃、109 ℃。早 在1914年就有人发现,引入有机基团可降低 离子化合物的熔点,如 C2H3NH3NO3 的熔点 只有12 ℃,比NH4NO3低了158 ℃!到20世 纪90年代,随着室温或稍高于室温时呈液态 的离子化合物的优异性质不断被开发利用, 人们才意识到它们的巨大价值,并将它们定 义为离子液体。

大多数离子液体含有体积很大的阴、阳 离子(如图3-31)。常见的阴离子如四氯铝 酸根(AICI₄)、六氟磷酸根(PF₆)、四氟硼 酸根(BF4)等,常见的阳离子如季铵离子 (R4N⁺,即NH4⁺的H被烃基R取代)、带烃基 侧链的咪唑、嘧啶等有环状含氮结构的有机 胺正离子等。

图 3-31 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

传统的有机溶剂大多易挥发,它们的蒸 气大多有毒,而离子液体却有难挥发的优 点,这是由于离子液体的粒子全都是带电荷 的离子。

离子液体可用作溶剂。例如,有一种叫 天丝的织物纤维,是将树木的纤维素分子溶 于一种离子液体,滤去不溶的木质素后,加 水析出纤维素分子组装成的再生植物纤维。 离子液体有良好的导电性,用作电化学研究 的电解质,并被开发为原电池的电解质。许 多离子液体被用作有机合成的溶剂和催化剂, 如合成药物。离子液体在生物化学等科研领 域也有广泛应用。

2014年,曾报道了两种蚂蚁打架,一种喷射碱性有机胺毒液,另一种喷射甲酸,两种物质相遇反应,得到含有机胺正离子和甲酸根负离子的黏稠液体,是首例发现于自然界的离子液体。

53. 教材 P89

离子键的百分数是依据电负性的差值计算出来的,差值越大,离子键的百分数越大。

表 3-4 几种氧化物的化学键中离子键成分的百分数

氧化物	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
离子键的 百分数/%	62	50	41	33

(i) 提示

离子键的百分数是依据电负性的差值计算出来 的,差值越大,离子键的 百分数越大。

54.教材 **P91** 硅酸盐



資料卡片

硅酸盐

硅酸盐是地壳岩石的主要成分。硅酸盐 的阴离子结构丰富多样, 既有有限数目的硅氧 四面体构建的简单阴离子,如SiO4、Si₂O5、 (SiO₃)₆¹²⁻(六元环)等,也有以硅氧四面体为

结构单元构成一维、二维、三维无限伸展的 共价键骨架。金属离子则以离子键与阴离子 或阴离子骨架结合。部分Si被AI取代则得到 铝硅酸盐。

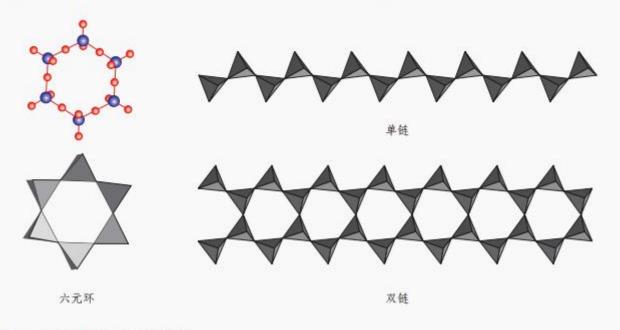


图 3-33 硅酸盐晶体中的阴离子举例

纳米晶体 55.教材 **P92**

[通常说纯物质有固定的熔点,但当纯物质晶体的颗粒小于200nm(或者250nm)时,其熔点会发生变化。]



科学・技术・社会 ∼

纳米晶体

纳米晶体是晶体颗粒尺寸在纳米 (10°m) 量级的晶体。纳米晶体相对于通常的晶体, 在声、光、电、磁、热等性能上常会呈现新 的特性,有广阔的应用前景。仅以熔点为例, 当晶体颗粒小至纳米量级,熔点会下降。 例如, 金属铅的晶粒大小与熔点的关系如 表 3-5 和图 3-34。

表 3-5 金属铅的晶粒大小与熔点

r/nm	5	10	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
T/K	34.7	144	294	420	473	502	520	533	542	549	554	559

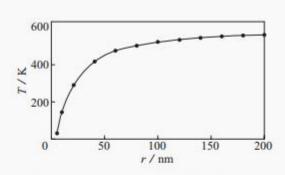


图 3-34 金属铅的晶粒大小与熔点的关系

由此可见,晶体颗粒小于200 nm时,晶 粒越小,金属铅的熔点越低。因此,我们通常 说纯物质有固定的熔点,但当纯物质晶体的颗 粒小于200 nm(或者250 nm)时,其熔点会发 生变化。

纳米晶体为什么会有不同于大块晶体的 特性呢?主要原因是晶体的表面积增大。

56.教材 p98 叶绿素的结构示意图

资料卡片

已知的配合物种类繁多,新的配合物由于纷繁复杂的有机 化合物配体而层出不穷,使得无机化合物的品种迅速增长。叶 绿素、血红素和维生素 B₁₂都是配合物,它们的配体大同小异, 是一种称为卟啉的大环有机化合物,而中心离子分别是镁离子、 亚铁离子和钴离子。图3-43是一种叶绿素的结构示意图(图中 R为长链有机基团)。

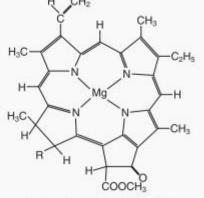


图3-43 卟啉配合物叶绿素的 结构示意图

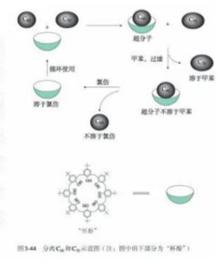
57.教材 P98

超分子是由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体。超分子定义中的分子是广义的,包括离子。

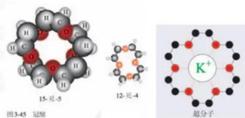
超分子的重要特征:分子识别、自组装。

超分子的实例:

第一个例子是分离 C_{60} 和 C_{70} (如图3-44)。我们已经知道 C_{60} ,应好理解 C_{70} 比 C_{60} 大点。将 C_{60} 和 C_{70} 的混合物加入一种空腔大小适配 C_{60} 的"杯酚"中,"杯酚"像个碗似的把 C_{60} 装起来而不能装下 C_{70} ;加入甲苯溶剂,甲苯将未装入碗里的 C_{70} 溶解了,过滤后分离 C_{70} ;再向不溶物中加入氯仿,氯仿溶解"杯酚"而将不溶解的 C_{60} 释放出来并沉淀。这是借助分子间力形成超分子的例子,这个例子反映出来的超分子的特性被称为"分子识别"。



第二个例子是冠醚识别碱金属离子。冠醚是皇冠状的分子(如图3-45),可有不同大小的空穴适配不同大小的碱金属离子,如表3-6所示的例子。1987年诺贝尔化学奖授予三位化学家,以表彰他们在超分子化学理论方面的开创性工作,超分子化学也因此风靡全球。



58.教材 P100【练习与应用】

T9.工业盐酸(俗称粗盐酸)呈亮黄色,已证明了这是配合物[FeCl₄]"的颜色。请用实验定性证明这种配合物只有在高浓度 Cl"的条件下才是稳定的。

参考答案【方法不止一种】:

将亮黄色的浓盐酸加水稀释,如果溶液的颜色褪色,说明溶液中[FeCl₄]⁻不存在,证明这种配合物只有在高浓度氯离子的溶液中才能存在。