

目 录

第一章第 1 节 原子结构.....	2
第一章第 2 节 原子结构与元素性质.....	3
第二章第 1 节 共价键.....	5
第二章第 2 节 分子的空间构型.....	6
第二章第 3 节 分子结构与物质性质.....	8
第三章第 1 节 物质的聚集状态与晶体的常识.....	11
第三章第 2 节 分子晶体与共价晶体.....	13
第三章第 3 节 金属晶体与离子晶体.....	14
第三章第 4 节 配合物与超分子.....	18

第一章第1节 原子结构

1. 【P6】1869年，**俄国**化学家门捷列夫发现了元素周期律。
2. 【P6】1920年，**丹麦**科学家玻尔在他提出的氢原子模型基础上，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。
3. 【P6】能层越高，电子能量越高。
4. 【P7】任一能层的能级总是从s能级开始，**能级数等于该能层序数**，即第一能层只有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。
5. 【P7】**能级**s、p、d、f.....**最多**可容纳的电子依次为1、3、5、7.....的2倍。
6. 【P7】**同一能层**的各能级能量顺序：s<p<d<f.....
7. 【P7】处于**最低能量**状态的原子叫做**基态**原子。
8. 【P7】**基态**原子**吸收**能量，它的电子会**跃迁**到较高能级，变为**激发态**原子。
9. 【P7】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。
10. 【P7】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。
11. 【P8】以光谱学事实为基础，从氢开始，随核电荷数递增，新增电子填入能级的顺序称为**构造原理**。
12. 【P8】**新增电子填充顺序**：1s→2s→2p→3s→3p→4s→3d→4p.....
13. 【P9】在书写电子排布式时，一般情况下，能层低的能级要写在左边，而不是按构造原理顺序写。例如，原子序数为21的钪(Sc)的电子排布式中最后两个能级应为3d¹4s²，不应写成4s²3d¹
14. 【P10】电子排布式可以简化，如钠的电子排布式可简化为[Ne]3s¹，其中[Ne]为上一周期稀有气体核外电子排布，称为“**原子实**”。
15. 【P13】s轨道电子云是**球形**的，p轨道电子云有3个电子云，为**哑铃状**，且**互相垂直**。
16. 【P14】**泡利原理**：在1个原子轨道里，最多容纳2个电子，且它们**自旋相反**。
17. 【P15】**洪特规则**：基态原子中，填入能量相同的原子轨道(简并轨道)的电子总是先单独分占各个轨道，且自旋平行。
18. 【P16】**能量最低原理**：在构建基态原子时，电子将尽可能地占据能量最低的原子轨道，使整个原子的能量最低。

第一章第2节 原子结构与元素性质

- 【P18】门捷列夫按**相对原子质量**从小到大的顺序将元素排列起来，并从最轻的元素氢开始进行编号，称为原子序数，这个序列中的元素性质随着原子序数递增发生周期性的重复，这一规律被门捷列夫称作元素周期律。
- 【P18】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。
- 【P18】1869年，门捷列夫制作了历史上第一张周期表，下图是该表的修订版，又称短式周期表。

周期	族								0					
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	H								He					
2	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne					
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd				
6	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe				
7	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt				
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn				
	Fr	Ra	Ac											
镧系	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
锕系	Tb	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm			

- 【P18】第八族称为过渡元素（第八族是铁、钴、镍等“三素组”）。至今，仍在使用主副族和第八族等名词，但有些概念是不同的，如过渡元素等。
- 【P19】1905年，配位化学鼻祖维尔纳制作了一张周期表，如下图所示。维尔纳周期表是维尔纳周期表前五个周期的元素种类被完全确定——2、8、8、18、18，但第六、第七周期因镧和锕系元素种类未知而未定、维尔纳周期表中Be、Mg的位置与现今周期表也不同；

...	...
H	...
Li	...
Na	...
K Ca	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr	Y Zr Nb Mo ... Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe
Cs Ba La Ce Nd Pr ... Sm Eu Gd Tb Ho Er Tm Yb ... Ta W ... Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi
... Ra La _α Th ... U ... Ac Pba Bia Tea

- 【P20】第一周期从1s¹开始，以1s²结束，只有两种元素。其余各周期总是从ns能级开始，以np结束，而从ns能级开始以np结束递增的**核电荷数**（或电子数）就等于每个周期里的元素数。
- 【P21】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)d⁹ns²，而事实上是(n-1)d¹⁰ns¹，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；
- 【P22】在元素周期表中，某些主族元素与右下方的主族元素（如下图）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**。对角线规则是从相关元素及其化合物的许多性质中总结出来的经验规则；

Li	Be	B	
Mg	Al	Si	

- 【P22】原子半径的大小取决于两个相反的因素：一个因素是**电子的能层数**，另一个因素是**核电荷数**。显然，电子的能层越多，电子之间的排斥作用将使原子的半径增大；而核电荷数越大，核对电子的吸引作用也就越大，将使原子的半径减小。这两个因素综合的结果使原子半径呈现周期性的递变；

10. 【P23】原气态基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量叫做**第一电离能**；同族元素从上到下第一电离能变小同周期则还需要比较是否处于半满、全满，或全空的稳定状态；
11. 【P24】美国化学家鲍林提出用电负性描述不同元素的**原子对键合电子吸引力**的大小，电负性越大的原子，对键合电子的吸引力越大；一般来说，同周期元素从左到右，元素的电负性逐渐变大；同族元素从上到下，元素的电负性逐渐变小；
12. 【P25】电负性的大小也可以作为判断金属性和非金属性强弱的依据。金属元素的电负性一般小于1.8，非金属元素的电负性一般大于1.8，而位于非金属三角区边界的“类金属（如锗、锑等）的电负性则在1.8左右，它们既有金属性，又有非金属性；
13. 【P29】巴特利特化学家合成了氙的第一个化合物，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；
14. 【P30】电子在核外空间作高速运动。**核外电子的空间运动状态简称原子轨道**。电子云是核外电子概率密度分布的形象化描述。人们用电子云轮廓图来表示原子轨道的形状和取向；相关定义补充；构造原理：从氢开始，随核电荷数增减。补充：稀有气体可以作霓虹灯的**原因源于其物理性质**，发生电子跃迁；对于稀有气体原子核外不同电子层上的电子有不同的能级结构，当电子在不同能级上跃迁时就会发光，而原子在特定的两个能级间的跃迁发出的光是同频率的因此会有相同的颜色，霓虹灯是借助电极发出的高速电子的轰击来达到这一目的

第二章第1节 共价键

1. 【P34】共价键是原子间通过**共用电子对**所形成的**相互作用**。共价键具有**饱和性**。
2. 【P34】 σ 键的特征是以形成化学键的两原子核的连线为轴，共价键的电子云图形呈**轴对称**
3. 【P35】s-s, s-p, p-p 轨道以**头碰头**的形式重叠能够形成 σ 键， π 键是由两个原子的 p 轨道**肩并肩**重叠形成，电子云图形互为镜像，呈**镜面对称**
4. 【P35】 π 键和 σ 键的强度不同，乙烯乙炔分子中的派键不如西格玛键牢固，比较容易断裂。
5. 【P35】原子轨道相互重叠形成的 σ 键和 π 键是共价键的两种基本类型
6. 【P36】一般规律是：**共价单键是 σ 键，而共价双键中有一个是 σ 键，另一个是 π 键，共价三键由一个 σ 键和两个 π 键构成**
7. 【P37】共价键的强弱可用**键能**来衡量。键能是指**气态分子中 1mol 化学键解离成气态原子所吸收的能量**，通常是 298.15K, 101KPa 条件下的标准值，**可通过实验测定**。
8. 【P37】断开 CH_4 中的 4 个 C-H 键所需的能量并不相等，分子中的键能一般是指**平均值**
9. 【P37】键能可用于**估算化学反应热效应**，某一化学反应是吸热反应还是放热反应，可以利用相关键能数据通过计算得知。
10. 【P37】**键长**是衡量共价键强弱的另一重要参数。键长是构成化学键的两原子的核间距，分子中的原子始终处于不断振动中，键长知识原子处于**平衡位置时的核间距**。
11. 【P38】化学键的键长和键能是相关的，一般来讲，**键长越长键能越大 (有特殊情况)**
12. 【P38】在多原子分子中，两个相等共价键之间的夹角称为键角。多原子分子的键角一定，表明共价键具有**方向性**，键角是描述分子空间结构的重要参数，分子许多性质都与键角有关。
13. 【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。

第二章第2节 分子的空间构型

- 【P41】红外光谱仪测定分子中的官能团和化学键。
- 【P42】质谱法测定分子的相对分子质量。
- 【P43】三原子分子的空间结构有直线形和V形(又称角形)两种。大多数四原子分子采取平面三角形和三角锥形两种空间结构。五原子分子的形状更多,最常见的是四面体形。
- 【P44】价层电子对互斥模型认为,分子空间结构是中心原子周围的“价层电子对”相互排斥的结果。VSEPR的“价层电子对”是指分子中的中心原子与结合原子间的σ键电子对和中心原子上的孤电子对,不计π键电子对。
- 【P45】中心原子上的孤电子对数=1/2(a-xb)(a:中心原子的价电子数(对于主族元素等于原子的最外层电子数);x:中心原子结合的原子数;b:与中心原子结合的原子结合的原子最多能接受的电子数);对于阳离子来说,a为中心原子的价电子数减去离子的电荷数,x和b的计算方法不变。对于阴离子来说,a为中心原子的价电子数加上离子的电荷数(绝对值)。
- 【P46】由于价层电子对的相互排斥,可得到含有孤电子对的分子的VSEPR模型,略去VSEPR模型中的中心原子上的孤电子对,便可得到分子的空间结构。

表2-4 根据价层电子对互斥模型对几种分子或离子的空间结构的推测

分子或离子	中心原子上的孤电子对数	中心原子上的价层电子对数	VSEPR模型	VSEPR模型名称	分子或离子的空间结构	分子或离子的空间结构名称
CO ₂	0	2		直线形		直线形
SO ₂	1	3		平面三角形		V形
CO ₃ ²⁻	0	3		平面三角形		平面三角形
CH ₄	0	4		正四面体形		正四面体形

- 【P47】由于孤电子对有较大斥力,含孤电子对的分子实测键角几乎都小于VSEPR模型预测值。
- 【P47】杂化轨道理论是一种价键理论,是鲍林为了解释分子的空间结构提出的。它的要点是:当碳原子与4个氢原子形成甲烷分子时,碳原子的2s轨道和3个2p轨道会发生混杂,混杂时保持轨道总数不变,却得到4个新的能量相同、方向不同的轨道,各指向正四面体的4个顶角,夹角109°28',称为sp³杂化轨道,表示这4个轨道是由1个s轨道和3个p轨道杂化形成的(如图2-15)。

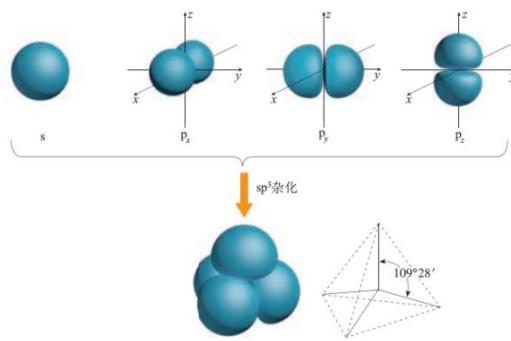
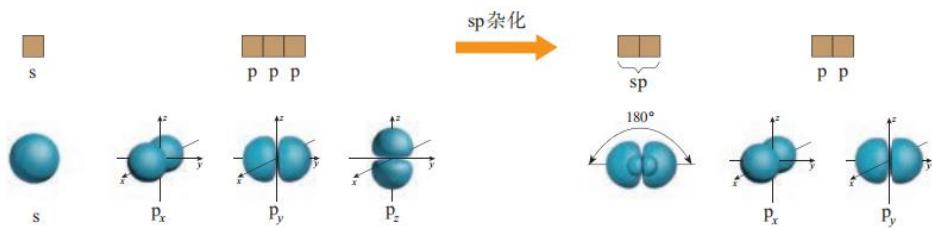
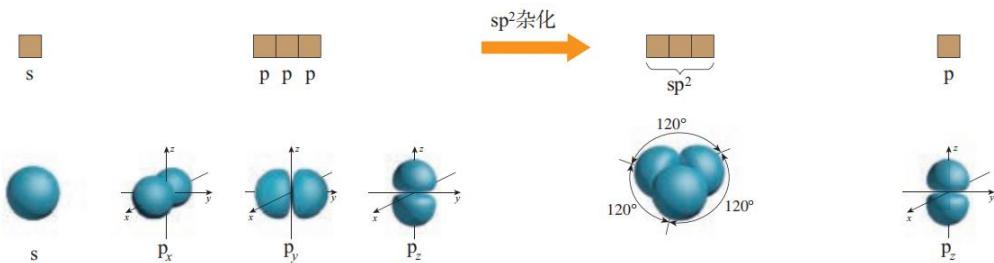


图2-15 sp³杂化轨道

- 【P48】除sp³杂化轨道外,还有sp杂化轨道和sp²杂化轨道。sp杂化轨道由1个s轨道和1个p轨道杂化而得,sp杂化得到两个夹角为180°的直线形杂化轨道。



10. 【P48】 sp^2 杂化轨道由1个s轨道和2个p轨道杂化而得, sp^2 杂化得到三个夹角为120°的平面三角形杂化轨道。应当注意的是, 这sp和 sp^2 杂化形式中还有未参与杂化的p轨道, 可用于形成 π 键, 而杂化轨道则用于形成 σ 键或用来容纳未参与成键的孤电子对。



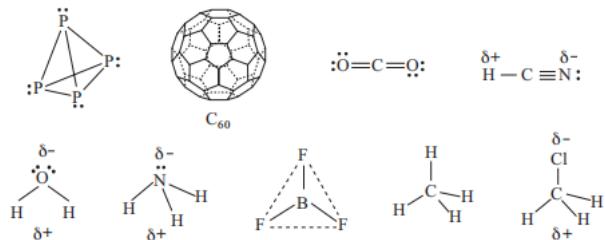
11. 【P49】价层电子对互斥模型和杂化轨道理论可以先确定分子或离子的VSEPR模型, 然后就可以地确定中心原子的杂化轨道类型。

表2-5 VSEPR模型与中心原子的杂化轨道类型

VSEPR模型						
VSEPR模型名称	直线形	平面三角形	平面三角形	四面体	四面体	正四面体
中心原子的杂化轨道类型	sp	sp^2	sp^2	sp^3	sp^3	sp^3
典型例子	CO_2	SO_2	SO_3	H_2O	NH_3	CH_4

第二章第3节 分子结构与物质性质

- 【P52】共价键有**极性**共价键和**非极性**共价键。
- 【P52】由不同原子形成的共价键，电子对会发生偏移，是极性键，极性键中的两个键合原子，一个呈正电性($\delta+$)，另一个呈负电性($\delta-$)。
- 【P52】电子对不发生偏移的共价键是非极性键。
- 【P52】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($\delta+$)，另一部分呈负电性($\delta-$)；非极性分子的正电中心和负电中心重合。



- 【P53】判断分子的极性可依据分子中**化学键的极性的向量和**。
- 【P53】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。
- 【P53】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。
- 【P53】**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……
- 【P53】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%。
【P53】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。
- 【P53】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**。
- 【P53】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。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。
- 【P54】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。

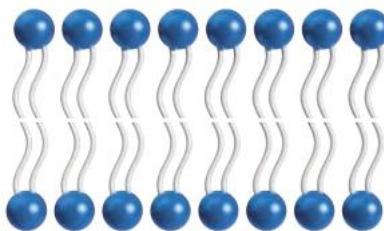


图2-20 细胞和细胞器的双分子膜

- 【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(—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。羧酸的酸性大小与其分子的组成和结构有关，如表2-6所示。

表 2-6 不同羧酸的 pK_a

羧酸	pK_a
丙酸 (C_2H_5COOH)	4.88
乙酸 (CH_3COOH)	4.76
甲酸 ($HCOOH$)	3.75
氯乙酸 ($CH_2ClCOOH$)	2.86
二氯乙酸 ($CHCl_2COOH$)	1.29
三氯乙酸 (CCl_3COOH)	0.65
三氟乙酸 (CF_3COOH)	0.23

14. 由表 2-6 可见, 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 F_3C- 的极性大于 Cl_3C- 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。
15. 【P54】烷基 (符号 $R-$) 是推电子基团, **烷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。
16. 【P55】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。
17. 【P55】**三氯蔗糖**, 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, 可供糖尿病患者食用, 被认为是近乎完美的甜味剂。
18. 【P55】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。
19. 【P56】范德华 (van der Waals) 是最早研究分子间普遍存在作用力的科学家, 因而把这类分子间作用力称为**范德华力**。**范德华力很弱**, 比化学键的键能小 1~2 个数量级。相对分子质量越大, 范德华力越大; 分子的极性越大, 范德华力也越大。
20. 【P56】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。
21. 【P57】**氢键是除范德华力之外的另一种分子间作用力**, 它是由已经与电负性很大的原子形成共价键的氢原子 (如水分子中的氢) 与另一个电负性很大的原子 (如水分子中的氧) 之间形成的作用力 (如图 2-25)。

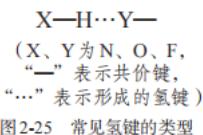


图 2-25 常见氢键的类型

22. 【P57】**氢键的存在, 大大加强了水分子之间的作用力**, 使水的熔、沸点较高。
23. 【P57】后来的研究证明, 氢键普遍存在于已经与 N, O, F 等电负性很大的原子形成共价键的氢原子与另外的 N, O, F 等电负性很大的原子之间。
24. 【P57】尽管人们把氢键也称作键, 但与化学键比较, 氢键属于一种较弱的作用力, 比化学键的键能小 1~2 个数量级, **不属于化学键**。
25. 【P58】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。

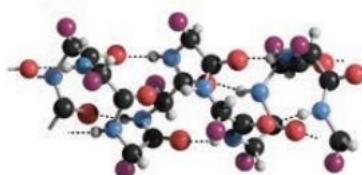


图 2-28 蛋白质分子中的氢键（虚线表示氢键）

26. 【P59】物质相互溶解的性质十分复杂，受许多因素影响，如温度、压强等。从分子结构的角度看，存在“相似相溶”的规律。
27. 【P59】通过对许多实验的观察和研究，人们得出了一个经验性的“相似相溶”的规律：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。
28. 【P59】水是极性溶剂，根据“相似相溶”，极性溶质比非极性溶质在水中的溶解度大。
29. 【P59】如果存在氢键，则溶剂和溶质之间的氢键作用力越大，溶解性越好。相反，无氢键相互作用的溶质在有氢键的水中的溶解度就比较小。
30. 【P59】此外，“相似相溶”还适用于分子结构的相似性。
31. 【P60】如图 2-32 所示，这样具有完全相同的组成和原子排列的一对分子，如同左手与右手一样互为镜像，却在三维空间里不能叠合，互称手性异构体（或对映异构体）。有手性异构体的分子叫做手性分子。

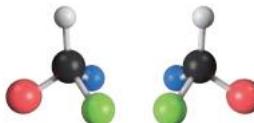


图 2-32 互为镜像的两个分子

32. 【P60】开发和服用有效的单一手性的药物不仅可以排除由于无效(或不良)手性异构体所引起的毒副作用，还能减少用药剂量和人体对无效手性异构体的代谢负担，提高药物的专一性，因而具有十分广阔的市场前景和巨大的经济价值。
33. 【P61】手性催化剂只催化或者主要催化一种手性分子的合成，可以比喻成握手——手性催化剂像迎宾的主人伸出右手，被催化合成的手性分子像客人，总是伸出右手去握手（如图 2-35）。

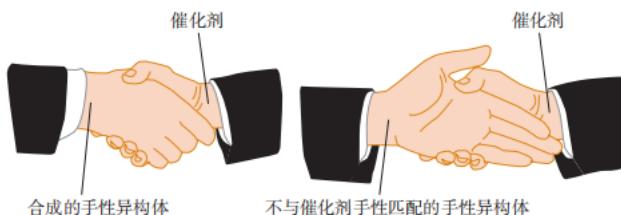


图 2-35 手性催化剂的手性传递

34. 【P61】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。

第三章第1节 物质的聚集状态与晶体的常识

- 【P68】20世纪初，通过X射线衍射等实验手段，发现许多常见的晶体中并无分子。例如，氯化钠、石墨、二氧化硅、金刚石以及各种金属等。
- 【P68】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。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。
- 【P68】离子液体是熔点不高的仅由离子组成的液体物质。
- 【P68】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。
- 【P69】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。
- 【P69】液晶已有广泛的应用。例如，手机、电脑和电视的液晶显示屏，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。
- 【P70】晶体的自范性即晶体能自发地呈现多面体外形的性质。所谓自发过程，即自动发生的过程。不过，自发过程的实现，仍需要一定的条件。
- 【P70】晶体呈现自范性的条件之一是晶体生长速率适当。熔融态物质冷却凝固，有时得到晶体，但凝固速率过快，常常只得到肉眼看不到多面体外形的粉末或没有规则外形的块状物，甚至形成的只是非晶态（玻璃态）。
- 【P70】剖开水晶球，它的外层是看不到晶体外形的玛瑙，内层才是呈现晶体外形的水晶。不同的是，玛瑙是熔融态 SiO_2 快速冷却形成的，而水晶则是熔融态 SiO_2 缓慢冷却形成的。

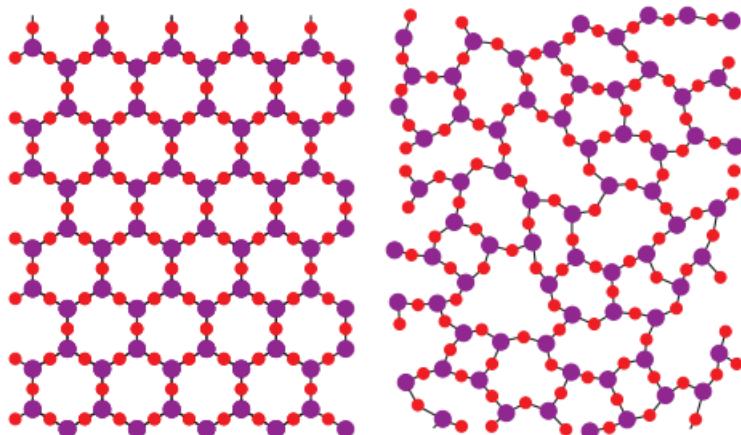
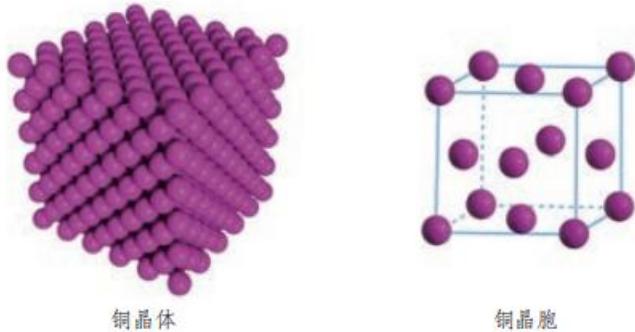


图 3-6 晶体 SiO_2 和非晶体 SiO_2 的投影示意图

- 【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
- 【P71】许多固体粉末用肉眼看不到晶体外形，但在光学显微镜或电子显微镜下可观察到规则的晶体外形。这充分证明固体粉末仍是晶体，只因晶粒太小，肉眼看不到而已。
- 【P72】晶体的自范性是晶体中粒子在微观空间呈现周期性的有序排列的宏观表象。相反，非晶体中粒子的排列则相对无序，因而无自范性。
- 【P72】晶体的特点并不仅限于外形和内部质点排列的高度有序，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。而非晶体则不具有物理性质各向性的特点。

14. 【P72】考察固体的某些性质，如熔点，可以间接地确定某一固体是否是晶体，因为晶体的熔点较固定，而非晶体则没有固定的熔点，熔化过程温度会发生变化。然而，区分晶体和非晶体最可靠的科学方法是对固体进行 X 射线衍射实验。
15. 【P73】为了描述晶体在微观空间里原子的空间排列，无需画出千千万万个原子，只需在晶体微观空间里取出一个基本单元即可。这种描述晶体结构的基本单元叫做晶胞。



16. 【P73】常规的晶胞都是平行六面体。整块晶体可以看作是数量巨大的晶胞“无隙并置”而成；所谓“无隙”，是指相邻晶胞之间没有任何间隙；所谓“并置”是指所有晶胞都是平行排列的，取向相同。
17. 【P73】晶胞只是晶体微观空间结构里的一个基本单元，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原子种类、个数及几何排列（包括取向）是完全相同的。因而，晶胞顶角原子是 8 个晶胞共用的，晶胞棱上的原子是 4 个晶胞共用的，晶胞面上的原子是两个晶胞共用的。)

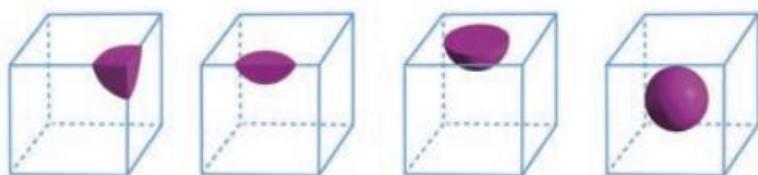


图 3-9 原子在晶胞的顶角、棱、面上以及晶胞内时，一个晶胞平均占有的原子

18.

19. 【P75】测定晶体结构最常用的仪器是 X 射线衍射仪。在晶体的 X 射线衍射实验中，当单一波长的 X 射线通过晶体时，X 射线和晶体中的电子会相互作用，会在记录仪上产生分立的斑点或者明锐的衍射峰。而在同一条件下摄取的非晶体图谱中却看不到分立的斑点或明锐的衍射峰。
20. 【P76】通过晶体的 X 射线衍射实验获得衍射图后，经过计算可以从衍射图形获得晶体结构的有关信息，包括晶胞形状和大小、分子或原子在微观空间有序排列呈现的对称类型、原子在晶胞里的数目和位置等，以及结合晶体化学组成的信息推出原子之间的相互关系。

第三章第2节 分子晶体与共价晶体

- 【P78】只含分子的晶体称为分子晶体。在分子晶体中，相邻分子靠分子间作用力相互吸引。分子晶体有低熔点、硬度小的特性
- 【P78】较典型的分子晶体有 (1) 所有非金属氢化物，如水，硫化氢，氨等；(2) 部分非金属单质，卤素(X₂)、O₂、N₂、白磷(P₄)、硫(S₈)等；(3) 部分非金属氧化物，如 CO₂、P₄O₁₀、SO₂、SO₃等；(4) 几乎所有的酸；(5) 绝大多数有机物
- 【P78】分子晶体若分子间作用力只是范德华力，则以 1 个分子为中心，其周围最多可以有 12 个紧邻分子，分子晶体这一特征称为分子密堆积，如 C₆₀ 晶体。
- 【P79】在冰的晶体中，每个水分子周围只有 4 个紧邻的水分子。氢键的存在迫使四面体中心的每个水分子只能与四面体方向的 4 个水分子相互吸引。所以，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°C 时，才由于热运动加聚，分子间距离加大，密度渐渐减小。
- 【P79】干冰的外观很像冰，硬度也和冰相似，而熔点却比冰低得多，在常压下极易升华。而且由于干冰中的二氧化碳分子间只存在范德华力，密度比冰高，工业上广泛用作制冷剂
- 【P80】镁可以在干冰内燃烧，发出耀眼白光，生成氧化镁和碳。
- 【P80】许多气体可以与水形成水合物晶体。可燃冰是天然气水合物晶体，主要气体成分是甲烷，称甲烷水合物，外形像冰，在常温常压下会迅速分解释放出可燃的甲烷，故称可燃冰。
- 【P80】在水合物晶体中，有甲烷、乙烷、氮气、氧气、二氧化碳、硫化氢、稀有气体等，他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。
- 【P81】共价晶体的微观空间内没有分子。
- 【P81】在金刚石晶体中每个碳原子与周围紧邻的 4 个碳原子以共价键结合，C—C—C 夹角为 109°28' 度，碳原子采取 sp³ 杂化形成共价键三维骨架结构。
- 【P81】金刚石里的 C—C 共价键的键长很短，键能很大，这一结构使得金刚石在已知晶体中硬度最大，而且熔点也很高。高硬度和高熔点时许多有共价键三维骨架结构的共价晶体的特性。
- 【P82】二氧化硅是自然界含量最高的固态二元氧化物，有多种结构，最常见的是低温石英(α -SiO₂)。
- 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，没有封闭的环状结构，这一结构决定了它具有手性，被广泛用作压电材料，如制作石英手表
- 【P82】二氧化硅具有许多重要用途，是制作水泥、玻璃、单晶硅、硅光电池、芯片和光导纤维的原料。
- 常见的共价晶体还有，(1) 某些单质，如硼 (B)、硅 (Si)、锗 (Ge) 和灰锡 (Sn) 等；(2) 某些非金属化合物，如碳化硅(SiC，俗称金刚砂)、氮化硅(Si₃N₄)、氮化硼(BN)等
- 【P82】某些共价晶体的熔点和硬度

共价晶体	金刚石	氮化硼	碳化硅	石英	硅	锗
熔点/°C	>3500	3000	2700	1710	1410	1211
硬度*	10	9.5	9.5	7	6.5	6.0

第三章第3节 金属晶体与离子晶体

1. 【P86】金属（除汞外）在常温下都是晶体，称其为**金属晶体**。它们的结构就好像很多硬球一层一层很紧密地堆积，每一个金属原子的周围有较多相同的原子围绕着。在金属晶体中，原子之间以**金属键**相互结合。
2. 【P86】描述金属键本质的最简单理论是“**电子气理论**”。该理论把金属键描述为金属原子脱落下来的价电子形成遍布整块晶体的“**电子气**”，被所有原子所共用，从而把所有的金属原子维系在一起。

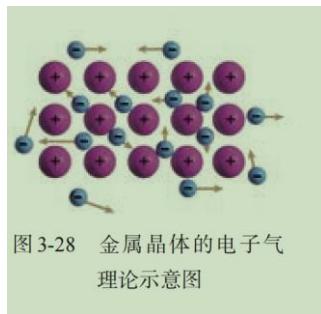


图 3-28 金属晶体的电子气理论示意图

3. 【P86】**金属晶体跟共价晶体一样，是一种“巨分子”**。金属键的强度差别很大。例如，金属钠的熔点较低、硬度较小，而钨是熔点最高的金属，铬是硬度最大的金属，这是由于形成的金属键强弱不同。电子气理论还可以用来解释金属材料良好的延展性。
4. 【P86】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**不会改变原来的排列方式**（如图 3-29），而且弥漫在金属原子间的电子气可以起到类似轴承中滚珠之间润滑剂的作用，所以金属有良好的延展性。当向金属晶体中掺入不同的金属或非金属原子时，就像在滚珠之间掺入了细小而坚硬的砂土或碎石一样，会使这种金属的延展性甚至硬度发生改变，这也是对金属材料形成合金以后性能发生改变的一种比较粗浅的解释

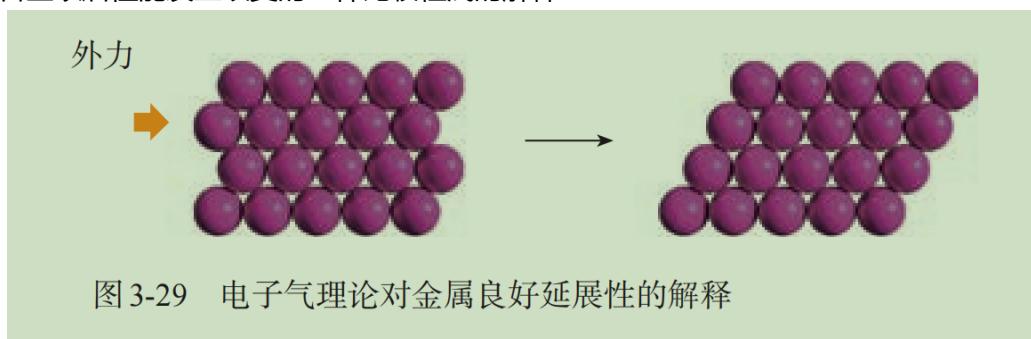
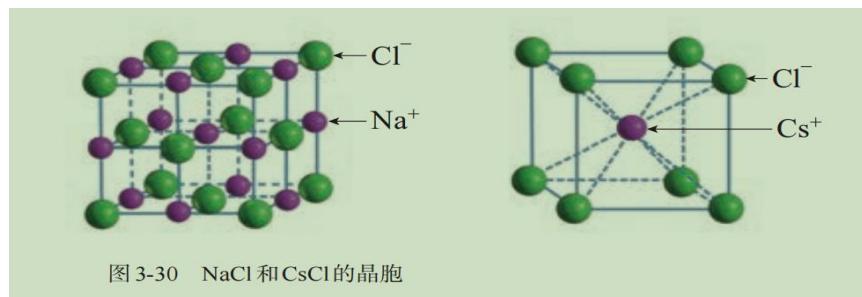


图 3-29 电子气理论对金属良好延展性的解释

5. 【P87】**电子气理论**还十分形象地用电子气在电场中定向移动解释金属良好的导电性，还可用电子气中的自由电子在热的作用下与金属原子频繁碰撞解释金属的电导率随温度升高而降低的现象。另一种描述金属键的理论是**能带理论**，在此不作介绍。
6. 【P87】金属晶体中，除了纯金属，还有大量的合金。合金的组成和结构非常复杂多样。大多数合金以一种金属为主要组成，如以铁为主要成分的碳钢、锰钢、不锈钢等，以铜为主要成分的黄铜、青铜、白铜等。
7. 【P87】金属晶体有导电性，但能导电的物质不一定是金属。例如，**石墨有导电性却属于非金属**。还有一大类能导电的有机高分子化合物，也不属于金属
8. 【P87】离子晶体是由阳离子和阴离子相互作用而形成的晶体。离子晶体种类繁多，结构多样，图 3-30 给出了 NaCl 和 CsCl 两种离子晶体的晶胞。

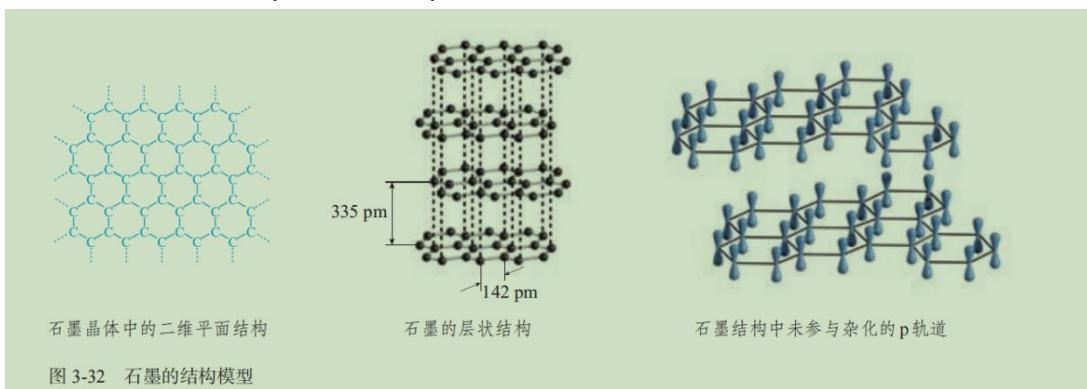


9. 【P87】在 NaCl 和 CsCl 晶体中, 离子间存在着较强的离子键, 使离子晶体的硬度较大, 难于压缩; 而且, 要使它们由固态变成液态或气态, 需要较多的能量破坏这些较强的离子键。
10. 【P87】NaCl 和 CsCl 具有较高的熔点和沸点, 如 NaCl 的熔点为 801 °C, 沸点为 1 413 °C; CsCl 的熔点为 645 °C, 沸点为 1 290 °C。
11. 【P87】大量离子晶体的阴离子或阳离子不是单原子离子, 有的还存在**电中性分子** (如 H₂O、NH₃ 等)。例如, CaCO₃、K₂SO₄、(NH₄)₂SO₄、CuSO₄ · 5H₂O、Cu(NH₃)₄SO₄ · H₂O 等,
12. 【P87】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。
13. 【P88】离子液体: 离子晶体的熔点, 有的很高, 如 CaO 的熔点为 2 613 °C, 有的较低, 如 NH₄NO₃、Ca(H₂PO₄)₂ 的熔点分别为 170 °C、109 °C。
14. 【P88】引入有机基团可降低离子化合物的熔点, 如 C₂H₅NH₃NO₃ 的熔点 只有 12 °C, 比 NH₄NO₃ 低了 158 °C!
15. 【P88】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**。
16. 【P88】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 (AlCl₄⁻)、六氟磷酸根 (PF₆⁻)、四氟硼酸根 (BF₄⁻) 等, 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。

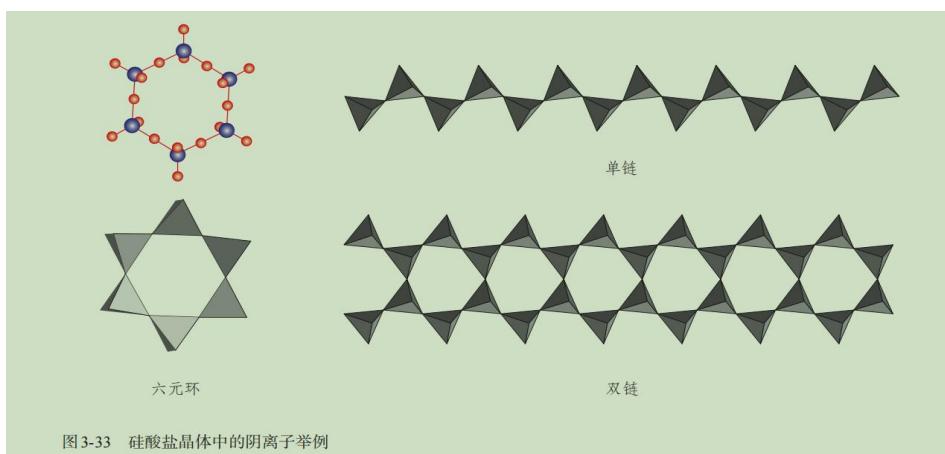


17. 【P88】传统的有机溶剂大多易挥发, 它们的蒸气大多有毒, 而**离子液体却有难挥发的优点, 这是由于离子液体的粒子全都是带电荷的离子**。
18. 【P88】**离子液体可用作溶剂**。例如, 有一种叫天丝的织物纤维, 是将树木的纤维素分子溶于一种离子液体, 滤去不溶的木质素后, 加水析出纤维素分子组装成的再生植物纤维。
19. 【P89】**离子液体有良好的导电性**, 用作电化学研究的电解质, 并被开发为原电池的电解质。许多离子液体被用作有机合成的溶剂和催化剂,
20. 【P89】2014 年, 曾报道了两种蚂蚁打架, 一种喷射碱性有机胺毒液, 另一种喷射甲酸, 两种物质相遇反应, 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。
21. 【P89】纯粹的典型晶体是不多的, **大多数晶体是它们之间的过渡晶体**偏向离子晶体的过渡晶体在许多性质上与纯粹的离子晶体接近, 因而通常当作**离子晶体**来处理, 如 Na₂O 等。同样, **偏向共价晶体的过渡晶体则当作共价晶体来处理, 如 Al₂O₃、SiO₂ 等。四类晶体都有过渡型**
22. 【P90】石墨不同于金刚石, 它的碳原子不像金刚石的碳原子那样呈 sp³ 杂化, 而是呈 sp² 杂化,

形成平面六元并环结构 (如图 3-32 左)。



23. 【P90】因此, 石墨晶体是层状结构的, 层内的碳原子的核间距为 142 pm, 层间距离为 335 pm, 说明层间没有化学键相连, 是靠范德华力维系的 (如图 3-32 中)。石墨的二维结构内, 每个碳原子的配位数为 3, 有一个未参与杂化的 2p 电子, 它的原子轨道垂直于碳原子平面 (如图 3-32 右)。
24. 【P90】由于所有的 p 轨道相互平行而且相互重叠, 使 p 轨道中的电子可在整个碳原子平面中运动。因此, 石墨有类似金属晶体的导电性, 而且, 由于相邻碳原子平面之间相隔较远, 电子不能从一个平面跳跃到另一个平面, 所以石墨的导电性只能沿石墨平面的方向。
25. 【P90】**石墨这样的晶体, 是一种混合型晶体。**
26. 【P90】许多晶体不能被归为分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体四类晶体的某一类。但是, 四类晶体仍然是考察晶体化学结构的基础。
27. 【P92】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, 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。



28. 【P92】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 Al 取代则得到纳米晶体是晶体颗粒尺寸在纳米 (10^{-9} m) 量级的晶体。
29. 【P92】以熔点为例, 当晶体颗粒小至纳米量级, 熔点会下降。
30. 【P93】**制备明矾晶体的实验步骤**

在玻璃杯中放入比室温高 10~20 °C 的水, 并加入明矾晶体 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, 用筷子搅拌, 直到有少量晶体不能再溶解。待溶液自然冷却到比室温略高 3~5 °C 时, 把溶液倒入洁净的碗中, 用硬纸片盖好, 静置一夜。从碗中选取 2~3 粒形状完整的小晶体作为晶核。将所选的晶核用细线轻轻系好。把明矾溶液倒入玻璃杯中, 向溶液中补充适量明矾, 使其成为比室温高 10~15 °C 的饱和溶液。待其自然冷却到比室温略高 3~5 °C 时, 把小晶体悬挂在玻璃杯中央 (如图 3-35 左), 注意不要使晶核接

触杯壁。用硬纸片盖好玻璃杯，静置过夜。

每天把已形成的小晶体轻轻取出，重复第（4）项操作，直到晶体长到一定大小。

将所得明矾晶体放进铬钾矾的饱和溶液中，使铬钾矾晶体 $[KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 在明矾晶体表面上生长，长到一定厚度后，再将所得晶体放到明矾饱和溶液中去，使铬钾矾晶体表面再覆盖一层明矾晶体。

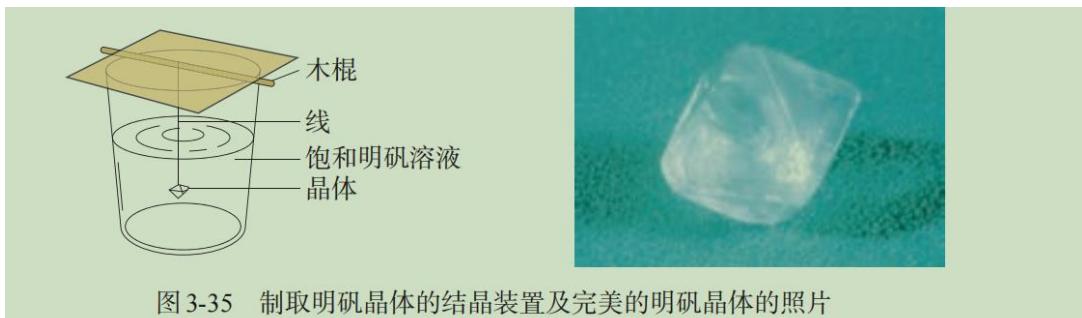


图 3-35 制取明矾晶体的结晶装置及完美的明矾晶体的照片

第三章第4节 配合物与超分子

1. 【p96】通常把金属离子或原子（称为中心离子或原子）与某些分子或离子（称为配体或配位体）以配位键结合的化合物称为配位化合物，简称配合物
2. 【p97】利用硫氰化铁配离子的颜色，可鉴定溶液中存在 Fe^{3+} ，又由于该离子的颜色极似血液，常用于电影特技和魔术表演
3. 【p98】在人和动物体内起输送氧气作用的血红素，是 Fe^{2+} 的配合物
4. 【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
5. 【p98】超分子定义中的分子是广义的，包括离子
6. 【p98】分子以非共价键或分子间作用力形成超分子
7. 【p98】超分子这种分子聚集体，有的是有限的，有的是无限伸展的
8. 【p98】分离 C_{60} 和 C_{70} 借助分子间力形成超分子，反应出来的超分子特性被称为分子识别
9. 【p99】冠醚识别碱金属离子可有不同大小的空穴适配不同大小的碱金属离子
10. 【p100】细胞和细胞器的双分子膜反应出来超分子的自组装特性
11. 【p100】工业盐酸（俗称粗盐酸）呈亮黄色，已证明了这是配合物 $[\text{FeCl}_4]$ 的颜色
12. 【p104】中心离子形成配合物后性质不同于原来的金属离子，具有新的化学特性