

目 录

CONTENTS

第1章 原子结构与元素性质	(1)
第1节 原子结构模型	(1)
第2节 原子结构与元素周期表	(9)
第3节 原子结构与元素性质	(20)
微项目 甲醛的危害与去除 ——利用电负性分析与预测物质性质	(31)
本章知识概括	(34)
本章自测	(37)
第2章 微粒间相互作用与物质性质	(41)
第1节 共价键模型	(41)
第2节 共价键与分子的空间构型	(50)
第3节 离子键、配位键与金属键	(60)
第4节 分子间作用	(68)
微项目 补铁剂中铁元素的检验 ——应用配合物进行物质检验	(76)
本章知识概括	(78)
本章自测	(82)
第3章 物质的聚集状态与物质性质	(86)
第1节 认识晶体	(86)
第2节 几种简单的晶体结构模型	(95)
第3节 液晶、纳米材料与超分子	(117)
微项目 菁蒿素分子的结构测定 ——晶体在分子结构测定中的应用	(123)
本章知识概括	(126)
本章自测	(129)
综合自测一	(134)
综合自测二	(138)
高考考点考题分析	(142)
答案与点拨	(151)

第1章

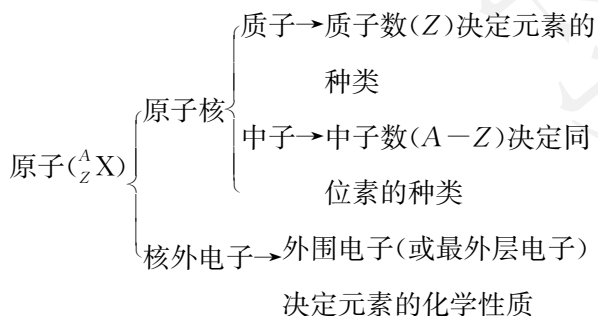
原子结构与元素性质

第1节 原子结构模型

● 知识点精讲 ●

知识点一 原子结构基础知识

1. 原子的组成



2. 构成原子的各粒子的性质及粒子之间的关系

粒子的种类	质子	中子	电子
电性	带正电	不带电	带负电
相对质量	1.007	1.008	1/1 836
数量关系	核电荷数=质子数=原子序数 质子数+中子数=质量数=原子的近似相对原子质量 元素的相对原子质量= $A \cdot a\% + B \cdot b\% + C \cdot c\% + \dots$ ($A、B、C$ 为同一元素各同位素的相对原子质量, $a\%、b\%、c\%$ 为各同位素在自然界中所占的百分含量,即丰度)		

3. 氢原子光谱

光谱是复色光经过色散系统(如棱镜、光栅)分光后,被色散开的单色光按波长(或频率)大小而依次排列的图案。氢原子的电子从一个电子层跃迁到另一个电子层时,吸收或释放一定的能量,就会吸收或释放一定波长的光,利用仪器将物质吸收的光或发射的光的波长和强度分布记录下来,得到的线状光谱称为氢原子光谱。

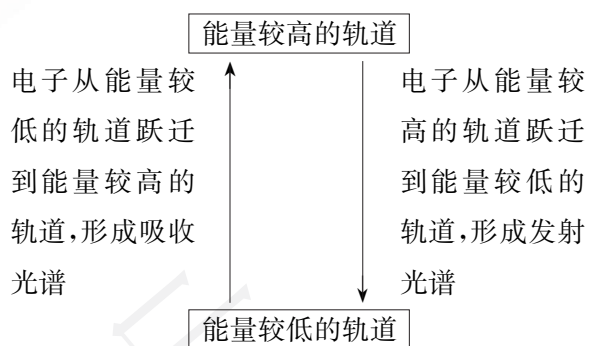
4. 玻尔的原子结构模型

(1) 电子在一定的轨道上运动,不辐射能量。

(2) 不同轨道上的电子具有不同的能量,而且能量是量子化的。

(3) 只有当电子发生跃迁时,才会辐射或吸收能量。

原子线状光谱的产生来源于原子核外的电子在不同能量的量子化轨道上的跃迁。因此,多电子原子的光谱由多条谱线组成。



原子吸收光谱和发射光谱的形成示意图

注意:

(1)近代化学发展里程:

17世纪,波义耳最早提出元素的科学定义;

19世纪初,道尔顿提出了原子学说;

1811年,阿伏加德罗提出分子说;

1860年,确立了原子分子论;

1869年,门捷列夫发现元素周期律;

对有机物认识的进展:有机物中碳原子成键的立体结构、有机物分子中键的饱和性等相继被发现,为有机立体化学奠定了基础。

19世纪末至20世纪初,物理学家发现了电子、氢原子光谱、元素的放射性,揭开了原子内部的奥秘,发现了微观粒子波粒二象性的普遍性。量子力学为化学提供了分析原子和分子结构的理论基础。

(2)现代化学实验新方法层出不穷,特别是光谱、衍射等新方法应用于研究原子、分子和晶体结构,有力地推动了化学科学的发展。现代常用于测定物质的组成和结构的仪器有红外光谱仪、电子显微镜、原子吸收光谱仪、X射线衍射仪等。

(3)无论是道尔顿提出的原子学说,还是

玻尔原子结构模型,对人类认识原子结构都起到了巨大的促进作用,但他们的观点都有一定的局限性。

知识点二 原子轨道

量子力学将原子中单个电子的空间运动状态称为原子轨道。每个原子轨道由电子层、能级、电子的运动空间形状和伸展方向共同描述。

1. 电子层(n):描述电子离核的远近, n 所表示的运动状态称为电子层(又称能层)。原子核外电子分别处于不同电子层。

n 决定原子的电子层数。

n	1	2	3	4	5	6	7
符号	K	L	M	N	O	P	Q
变化	电子离核越来越远,能量越来越高 —————→						

2. 能级:描述原子轨道的形状。处于同一电子层的电子,可以在不同的原子轨道上运动。原子轨道分别为 s 、 p 、 d 、 f 轨道。

在电子层 n 中,共有 n 个能级(亚层),如 K 层有 1 个 s 能级; L 层有 1 个 s 能级和 1 个 p 能级,共 2 个能级; M 层有 1 个 s 能级、1 个 p 能级、1 个 d 能级,共 3 个能级。

若电子的电子层、能级相同,则电子的能量相同。

3. 相同亚层中的原子轨道(电子运动空间的形状相同)有不同的空间伸展方向,决定该种原子轨道的个数: $s-1$, $p-3$; $d-5$; $f-7$ 。

4. 核外电子还做“自旋”运动,处于同一



轨道的电子“自旋”运动只分为顺时针和逆时针两种。用“ \uparrow ”和“ \downarrow ”来表示。“电子自旋”并非像地球绕轴自旋一样,它只是代表电子的两种不同状态。

注意:

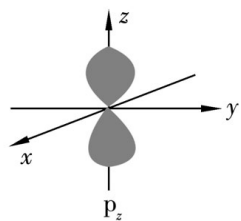
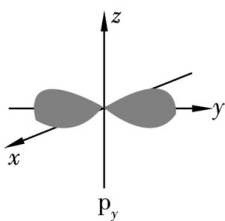
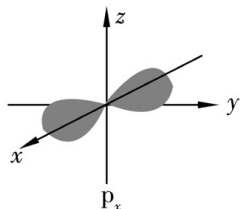
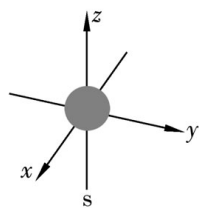
氢原子的核外电子处于 $n=1$ 的轨道时能量最低,称为基态;能量高于基态的状态,称为激发态。

知识点三 原子轨道的图形描述

1. 原子轨道的图形描述

s 轨道呈球形;

p 轨道有三个伸展方向,呈纺锤形(或哑铃形);



d 、 f 轨道较复杂。 d 轨道有 5 个伸展方向; f 轨道有 7 个伸展方向……

2. 电子云

电子云是用统计图示的方法来形象地描绘电子在原子核外空间某处单位体积内出现的概率大小所得到的图形。用小黑点代表电子在核外空间区域内出现的机会,小黑点的疏密与电子在该区域内出现的概率成正比。距离核近,电子出现的概率大;距离核远,电子出

现的概率小。

注意:

(1) 电子在原子核外的运动没有一定的运动轨迹,用电子云只能描绘电子在原子核外空间出现的概率大小。

(2) 原子核外电子的运动状态,由该电子所处的电子层、原子轨道的形状、原子轨道的伸展方向、电子自旋等四个方面决定。

(3) 物质结构通常是指原子结构、分子结构、晶体结构等。研究物质结构的意义:

① 结构 $\xrightleftharpoons[\text{体现}]{\text{决定}}$ 性质;

② 合成或从自然界中分离出更多的新物质;

③ 寻找性能优异的材料;

④ 从分子水平探索生命现象;

⑤ 研究物质结构,实现绿色合成,促进社会可持续发展。

知识点四 电子层 n 与能级、原子轨道的关系

电子层为 n 时,有 n 个能级, n^2 个原子轨道。

电子层	能级数	原子轨道数
$n=1$	1(1s)	1(1s)
$n=2$	2(2s、2p)	4(2s、2p _x 、2p _y 、2p _z)
$n=3$	3(3s、3p、3d)	9(3s、3p _x 、3p _y 、3p _z 、3d 的 5 个原子轨道)
$n=4$	4(4s、4p、4d、4f)	16(4s、4p _x 、4p _y 、4p _z 、4d 的 5 个原子轨道、4f 的 7 个原子轨道)
...

典例解悟

例 1 (知识点一) 医学界通过放射性 ^{14}C 标记 C_{60} ,发现一种 C_{60} 的羧酸衍生物能在特定条件下通过断裂DNA而杀死细胞,从而抑制艾滋病。下列有关 ^{14}C 的叙述正确的是()。

- A. 与 ^{12}C 的化学性质不相同
- B. 与 ^{12}C 的中子数相同
- C. 是 C_{60} 的同素异形体
- D. 与 ^{12}C 互为同位素

解析:同种元素的原子,化学性质相同,物理性质可能不同,A错误; ^{12}C 的中子数为6,而 ^{14}C 的中子数为8,B错误;同素异形体指单质,而 ^{14}C 表示C的一种核素,C错误;同位素是指质子数相同而中子数不同的原子,D正确。

答案:D

例 2 (知识点一) 原子的吸收光谱是线状的而不是连续的,主要原因是()。

- A. 原子中电子的能量高低
- B. 外界条件的影响
- C. 仪器设备的工作原理
- D. 原子轨道的能量是量子化的

解析:原子轨道的能量是量子化的,不是连续的,故原子的吸收光谱是线状的。

答案:D

例 3 (知识点二) 下列各电子层中不包含d亚层的是()。

- A. N电子层
- B. M电子层

- C. L电子层
- D. O电子层

解析:在一个多电子的原子中,若两个电子所占据原子轨道的电子层、能级均相同,就表明这两个电子具有相同的能量,我们就用电子亚层(或能级)来表达能级相同的电子运动状态。当 $n=1$ (K电子层)时,有s亚层;当 $n=2$ (L电子层)时,有s亚层和p亚层;当 $n=3$ (M电子层)时,有s亚层、p亚层和d亚层;当 $n=4$ (N电子层)时,有s亚层、p亚层、d亚层和f亚层。所以,K、L电子层中不包含d亚层。

答案:C

例 4 (知识点三) 下列有关电子云和原子轨道的说法正确的是()。

- A. 原子核外的电子像云雾一样笼罩在原子核周围,故称电子云
- B. s能级的原子轨道呈球形,处在该轨道上的电子只能在球壳内运动
- C. p能级的原子轨道呈纺锤形,随着能层的增加,p轨道也在增多
- D. 小黑点的疏密表示电子在核外空间单位体积内出现概率的大小

解析:电子云是对电子运动的形象化描述,它仅表示电子在某一区域内出现的概率,并非原子核真被电子云雾所包裹,故A错误,D正确。原子轨道是电子出现的概率约为90%的空间轮廓,它表明电子在这一区域内出现的概率大,在此区域外出现的概率小,故B错误。无论能层数 n 怎样变化,每个p能级都是3个原子轨道且相互垂直,故C错误。

答案:D



● 夯实双基 ●

(一) 原子结构模型和原子轨道

- 首次将量子化概念应用到原子结构,并解释了原子的稳定性的科学家是()。
 - 道尔顿
 - 卢瑟福
 - 玻尔
 - 汤姆逊
- 核磁共振(NMR)技术已广泛应用于复杂分子结构的测定和医学诊断等高科技领域。已知质子数或中子数为奇数的原子核才有NMR现象,而质子数和中子数均为偶数的原子不产生核磁共振。下列原子组一定能产生NMR现象的是()。
 - ^{18}O 、 ^{31}P 、 ^{119}Sn
 - ^{27}Al 、 ^{19}F 、 ^{12}C
 - ^6_6C 、 $^{16}_8\text{S}$ 、 ^9_9F
 - ^1_1H 、 $^{13}_6\text{C}$ 、 $^{35}_{17}\text{Cl}$
- 下列说法正确的是()。
 - 氢原子光谱是元素的所有光谱中最复杂的光谱之一
 - 量子化就是不连续的意思,微观粒子运动均有此特点
 - 玻尔理论不但成功地解释了氢原子光谱,而且还推广到其他原子光谱
 - 原子中电子在具有确定半径的圆周轨道上像卫星一样高速运转着
- 下列叙述正确的是()。
 - 同是s轨道,在不同的能层中,所能容纳的最多电子数不同
 - 氢原子中只有一个电子,故氢原子只有一个原子轨道
 - 各电子层含有的原子轨道数为 $n-1$
 - 1个原子轨道最多能容纳2个电子
- 第3电子层含有的轨道数为()。
 - 3
 - 5
 - 7
 - 9
- 各个电子层均包含的原子轨道类型是()。
 - s轨道
 - p轨道
 - d轨道
 - f轨道
- 充有氖气的霓虹灯管通电后,发出红色光。产生这一现象的主要原因是()。
 - 电子由激发态向基态跃迁时以光的形式释放能量
 - 电子由基态向激发态跃迁时吸收红光以外的光线
 - 氖原子获得电子后转变成发出红光的物质
 - 在电流作用下,氖原子与构成灯管的物质发生反应
- 波尔理论不能解释()。
 - 氢原子光谱为线状光谱
 - 在一给定的稳定轨道上运动的电子,不辐射能量
 - 氢原子的可见光谱线
 - 在有外加磁场时,氢原子光谱有多条谱线
- 能够确定核外电子空间运动状态的组合为()。
 - 电子层、原子轨道的形状
 - 电子层、原子轨道的形状、原子核外电子的自旋运动
 - 电子层、原子轨道的形状、原子轨道在

空间的伸展取向

D. 电子层、原子轨道的形状、原子轨道在空间的伸展取向、原子核外电子的自旋运动

10. 有下列粒子： O^{2-} 、 S^{2-} 、 Cl^{-} 、 Al^{3+} 、 F^{-} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 。其中：

(1) 与氦原子电子排布相同的粒子有 _____。

(2) 与氩原子电子排布相同的粒子有 _____。

11. 比较下列多电子原子的原子轨道的能量高低(填“<”“>”或“=”)。

(1) $2s$ _____ $3s$ (2) $2s$ _____ $3d$

(3) $3p$ _____ $3s$ (4) $4f$ _____ $5d$

(5) $4d$ _____ $4s$ (6) $3p_x$ _____ $3p_y$

(二)原子轨道的图形描述

1. 下列电子层中,原子轨道的数目为 4 的是()。

A. K 层 B. L 层 C. M 层 D. N 层

2. $3d$ 轨道中容纳的电子数最多为()。

A. 2 B. 10 C. 14 D. 18

3. $n=3$ 的能级层中电子的空间运动状态有()。

A. 4 种 B. 7 种 C. 8 种 D. 9 种

4. p 轨道电子云形状为()。

- A. 球形对称
B. 对顶双球
C. 极大值在 x 、 y 、 z 轴上的纺锤形
D. 互相垂直的梅花瓣形

5. 下列有关电子云及其示意图的说法正确的

是()。

- A. 电子云是笼罩在原子核外的云雾
B. 小黑点多的区域表示电子多
C. 小黑点疏的区域表示电子出现的概率小
D. 电子云是用高速照相机拍摄的照片

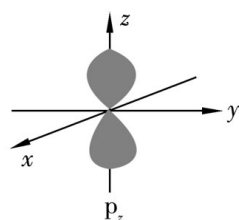
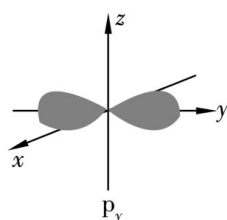
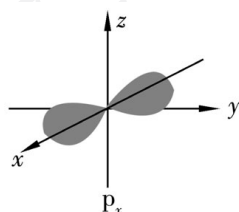
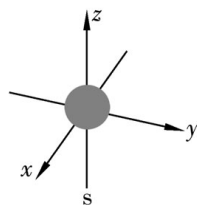
6. 下列说法正确的是()。

- A. 电子在 s 轨道上做绕核的圆周运动
B. 电子在 p 轨道上运动是电子绕核做 ∞ 形运动
C. 同一电子层中的不同 p 轨道其能量相同
D. 电子云图像中黑点的疏密是指电子数的多少

7. 下列说法正确的是()。

- A. $1s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 轨道都具有球对称性
B. 因为 p 轨道是“8”字形的,所以 p 电子也是“8”字形
C. 氢原子中只有一个电子,故氢原子只有一个轨道
D. 原子轨道与电子云都是用来形象描述电子运动状态的

8. 下面是 s 能级、 p 能级的原子轨道图。试回答问题:





(1) s 轨道呈_____形, 每个 s 能级有_____个原子轨道; p 轨道呈_____形, 每个 p 能级有_____个原子轨道。

(2) s 电子原子轨道、p 电子原子轨道的半径与什么因素有关? _____。是什么关系? _____。

9. 下列说法是否正确? 若不正确, 应如何改正?

(1) s 电子绕核旋转, 其轨道为一圆圈, 而 p 电子是走 ∞ 形。

(2) $n=1$ 时, 有自旋相反的两条轨道。

(3) $n=3$ 时, 有 3s、3p、3d、3f 四条轨道。

● 能力提高 ●

(选做题)

- 原子的吸收光谱是线状的而不是连续的, 主要原因是()。
 - 原子中电子的能量高低
 - 外界条件的影响
 - 仪器设备的工作原理
 - 原子轨道的能量是量子化的
- 下列关于电子云的叙述不正确的是()。
 - 电子云是用小黑点的疏密程度来表示电子在空间出现概率大小的图形
 - 电子云实际上是电子运动形成的类似云的图形
 - 电子云图说明离核越近, 电子出现概率越大; 越远, 电子出现概率越小
 - 轨道不同, 电子云的形状也不同
- (不定项) 下列说法正确的是()。
 - 氢原子光谱是元素的所有光谱中最复杂的光谱之一
 - 量子化就是不连续的意思, 微观粒子运动均有此特点
 - 玻尔理论仅成功地解释了氢原子光谱, 并未推广到其他原子光谱
 - 原子中电子在具有确定半径的圆周轨道上像卫星一样高速运转着
- 下列说法正确的是()。
 - 同一个电子层中 s 能级的能量总是大于 p 能级的能量

- B. 2s 原子轨道半径比 1s 原子轨道半径大,说明 2s 的电子云中的电子比 1s 的多
- C. 第 2 电子层上的电子,不论在哪一个原子轨道上,其能量都相等
- D. N 电子层的原子轨道类型数和原子轨道数分别为 4 和 16
5. 某元素原子核外有三个电子层,最外电子层上有 2 个 s 轨道上的电子和 2 个 p 轨道上的电子,该原子核内的质子数为()。
- A. 14 B. 15 C. 16 D. 17

探究空间

问题探究:原子核外是否真实存在电子云?

解析:原子核外不存在电子云,电子云是用统计图示的方法来形象地描绘电子在原子核外空间出现的概率的大小所得到的图形。用小黑点代表电子在核外空间区域内出现的概率,小黑点的疏密与电子在该区域内出现的概率成正比。距离核近,电子出现的概率大,距离核远,电子出现的概率小。

视野拓展

X 射线衍射仪

X 射线衍射仪是利用 X 射线衍射原理研究物质内部微观结构的一种大型分析仪器。它能精确测定物质的晶体结构,精确地进行物

相分析、定性分析、定量分析,广泛应用于冶金、石油、化工、科研、航空航天、教学、材料生产等领域。

X 射线是一种波长很短的电磁波,能穿透一定厚度的物质,并能使荧光物质发光、照相乳胶感光、气体电离。用高能电子束轰击金属“靶材”能产生 X 射线,它具有与靶中元素相对应的特定波长,称为特征(或标识)X 射线,如铜靶材对应的 X 射线的波长大约为 1.5406 \AA 。

X 射线衍射现象被发现后,很快被用于研究金属和合金的晶体结构,出现了许多具有重大意义的结果,如韦斯特格伦于 1922 年证明铁都是立方结构。目前 X 射线衍射(包括散射)已经成为研究晶体物质和某些非晶态物质微观结构的有效方法。

金属 X 射线分析由于设备和技术的普及,已逐步成为金属研究和材料测试的常规方法。20 世纪 50 年代初问世的计数器衍射仪法具有快速、强度测量准确,并可配备计算机控制等优点,已经得到广泛的应用。从 20 世纪 70 年代以来,随着高强度 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,不仅大大加快了分析速度,提高了精度,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。



第2节 原子结构与元素周期表

● 知识点精讲 ●

知识点一 基态原子的核外电子排布

1. 基态、激发态

原子的最低能量状态为原子的基态；原子的能量高于基态的状态称为激发态。

注意：原子的电子状态处于基态和激发态时能级不同，如氢原子处于基态时能级为 $1s$ ，处于激发态时能级为 $2s$ 或 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 等，显然电子处于基态时能量最低。

2. 基态原子的核外电子排布

(1)各原子轨道的能量高低：多电子原子中，电子填充原子轨道时，原子轨道能量的高低存在如下规律：

①相同电子层上原子轨道能量的高低： $ns < np < nd < nf$ 。

②形状相同的原子轨道能量的高低： $1s < 2s < 3s < 4s \dots$

③电子层和形状均相同的原子轨道的能量相等，如 $2p_x = 2p_y = 2p_z$ 。

(2)各电子层包含的原子轨道数目和可容纳的电子数：

电子层	原子轨道类型	原子轨道数目	可容纳的电子数
1	$1s$	1	2
2	$2s, 2p$	4	8

续表

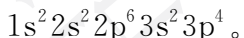
电子层	原子轨道类型	原子轨道数目	可容纳的电子数
3	$3s, 3p, 3d$	9	18
4	$4s, 4p, 4d, 4f$	16	32
n	—	n^2	$2n^2$

(3)原子核外电子排布的代表方法：

①电子排布式：

- 写出元素符号；
- 写出轨道符号；
- 电子个数写在轨道符号的右上角；
- 轨道顺序按电子层由里到外和 s 、 p 、 d 、 f 的顺序先后写出。

例如，硫原子的电子排布式为：

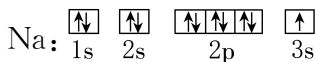


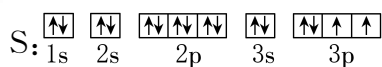
外围电子(价电子)排布式：由于一般化学反应只涉及外层原子轨道上的电子，人们仅写出原子的外围电子排布式。例如，钠原子的外围电子排布式为 $3s^1$ 。

②轨道表示式：

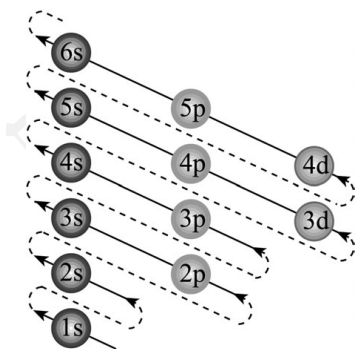
- 写出元素符号；
- 画出轨道框；
- 轨道符号写在轨道框下面；
- 在轨道框中标出电子的自旋状态(用“ \uparrow ”“ \downarrow ”表示)。

例如，钠和硫原子的轨道表示式分别为





3. 基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序



4. 基态原子的核外电子排布规则

(1) 能量最低原理: 原子核外电子尽先占有能量最低的轨道(即优先进入能量低的能级), 再依次进入能量较高的原子轨道。例如, 钾原子最外层的一个电子处于 4s 轨道而不是 3d 轨道, 钾原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。

注意:

能量最低原则的结果是使整个原子处于最低的能量状态, 形成稳定状态。

(2) 泡利不相容原理: 每个原子轨道上最多只能容纳 2 个自旋状态不同的电子。例如, 铝原子核外有 13 个电子, 依据泡利不相容原理, 其最外层的 3 个电子不能全部排在 3s 轨道上, 故其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 。

注意:

(1) 泡利不相容原理是正确书写核外电子排布式的依据之一。

(2) 由泡利不相容原理知, 各电子层中电子的最大容量是 $2n^2$ 个。

(3) 洪特规则: 对于基态原子, 在能量相同

的原子轨道上排布的电子, 将尽可能分占不同轨道且自旋状态相同。例如, 氮原子核外有 7 个电子, 依据洪特规则, 其电子排布式 $1s^2 2s^2 2p^3$ 中的 2p 轨道上的电子应分占 3 个轨道, 其轨道表示式为 $\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$ 。

当原子核外电子排布在能量相等的原子轨道形成全空(s^0, p^0, d^0)、半满(s^1, p^3, d^5)、全满(s^2, p^6, d^{10})时, 原子能量最低, 原子最稳定。洪特规则是能量最低原理的一个特例。

例如, 24 号元素铬原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 其外围电子排布是 $3d^5 4s^1$, 这样的排布, 3d、4s 轨道上的电子均为半充满状态, 整个体系的能量最低。29 号元素铜原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 其 3d 轨道上的电子为全充满状态, 4s 轨道上的电子为半充满状态。

注意:

(1) 也可以用原子实表示电子排布式:

① 原子实: 原子核外内层电子已达到稀有气体结构的部分。例如, 钠原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 其内层电子排布 $1s^2 2s^2 2p^6$ 与氖原子电子排布式相同, 该部分即为原子实。

② 以原子实表示电子排布式: 以稀有气体的元素符号外加方括号表示原子实。例如, 钠原子的电子排布式可以表示为 $[\text{Ne}]3s^1$, 钙原子的电子排布式可以表示为 $[\text{Ar}]4s^2$ 。

(2) 从能量角度看, 不同的电子层具有不同的能量, 因此电子层也称为能层。同一电子层中, 不同形状的轨道也具有不同的能量, 因



此一定电子层中具有特定形状的轨道也称为能级,但同一电子层中的不同伸展方向的能级具有相同的能量。

(3)原子核外电子排布原理是科学家经过研究发现的一些经验规律。但某些过渡元素的核外电子排布有一定的特殊性。

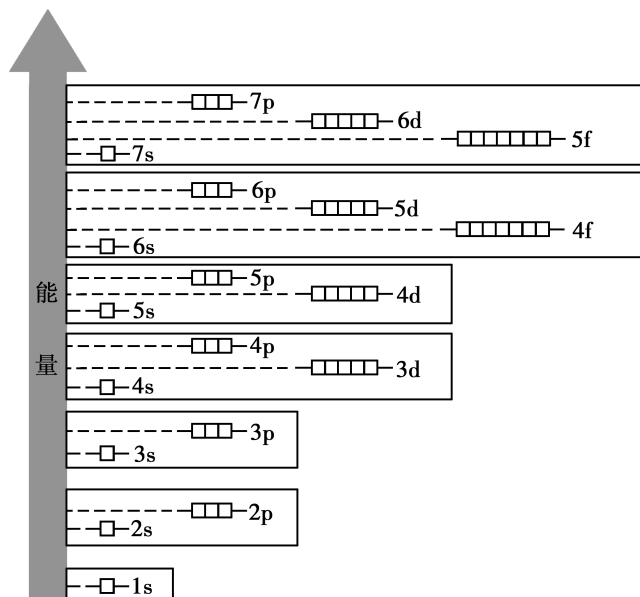
(4)熟练掌握1~36号元素的符号、名称、电子排布式及原子轨道表示式。要注意 $_{24}\text{Cr}$ 与 $_{29}\text{Cu}$ 的核外电子排布的特殊性。

(5)描述原子的核外电子排布式时,也可以省去“原子实”,仅写出原子的外围电子排布式,如元素周期表中各元素均只写出原子的外围电子排布式。

知识点二 核外电子排布与元素周期表

1. 核外电子排布与周期的划分

(1) 鲍林近似能级图



图中每一线框表示一个能级组,同一能级组内能级相差较小。

(2) 价电子

最外能级组中,有可能参加化学反应的

电子。

一般情况下,主族元素原子的价电子包括最外层电子,过渡元素原子的价电子除最外层电子外,还包括次外层的部分电子,甚至包括倒数第三层的电子。

(3)随核电荷数增大电子呈周期性分布,每个周期的电子由s→p逐个增加。每周期中元素的数目等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子的总数。新周期开始出现新电子层。

周期序数=原子的电子层数 n

最外层电子的电子层数为 n 时,该原子所属元素属于第 n 周期。

2. 核外电子排布与族的划分

族的划分与原子的价电子数密切相关,一般来说,同族元素的价电子数目相同。

主族元素的族序数=原子最外层电子数
副族元素的族序数=原子次外层d电子数与最外层s电子数之和(Ⅷ、ⅠB、ⅡB族除外)

包括元素	价电子排布	化学性质
ⅠA、ⅡA族	ns^1, ns^2	活泼金属 (除氢外)
ⅢA~ⅦA族	$ns^2 np^{1\sim6}$	大多为非金属
0族	$ns^2 np^6$	稀有气体元素
ⅢB~Ⅷ族	$(n-1)d^{1\sim9} ns^{1\sim2}$	过渡元素
ⅠB、ⅡB族	$(n-1)d^{10} ns^{1\sim2}$	过渡元素
镧系和锕系	$(n-2)f^{0\sim14}$ $(n-1)d^{0\sim2} ns^2$	过渡元素

3. 核外电子排布与元素周期表的分区

分区	元素位置	价电子排布式	元素种类及性质特点
s 区	I A 族、 II A 族	ns^{1-2}	原子的核外电子最后排布在 ns 能级上,属于活泼金属(除 H 外),为碱金属和碱土金属
p 区	III A~ VII A 族 及 0 族	ns^2np^{1-6}	原子的核外电子最后排布在 np 能级上,为非金属、少数金属及稀有气体元素
d 区	III B~ VII B 族 (除镧系、钪系元素外) 及 VIII 族	$(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ (钪除外)	原子的核外电子最后排布在 $(n-1)d$ 上,为过渡金属

4. 核外价电子排布与元素化合价

(1) 元素最高化合价 = 族序数 (VIII 族、I B 族的某些元素及 0 族元素除外)

(2) 非金属元素: 最高化合价 + 最低化合价的绝对值 = 8

(3) 稀有气体元素化合价 = 0

(4) 过渡金属元素因价电子较多且原子轨道的能量相差不大,具有多种价态。

注意:

(1) 熟练掌握 1~36 号元素原子的核外电

子排布,把握不同原子的结构特点。例如:

① 最外层电子数为 1 的有 H、Li、Na、K 以及 Cr、Cu。

② 最外层电子数为 2 的有 He、Be、Mg、Ca 以及 21~30 号过渡元素中除 24、29 号外的所有元素的原子。

③ 最外层电子数是次外层的 n 倍 ($n \leq 4$) 的一定是第 2 周期元素或第 3 周期元素的原子。当 $n=1$ 时,是 Be 或 Ar 原子;当 $n=2$ 时,是 C 原子;当 $n=3$ 时,是 O 原子;当 $n=4$ 时,是 Ne 原子。

④ 只有两种原子轨道,且在这两种原子轨道上的电子数相等的是 O 原子。

⑤ 未成对电子数最多的(或者说半充满原子轨道数最多的)是 Cr 原子。

⑥ 最外层有两个未成对电子的是具有 ns^2np^2 或 ns^2np^4 外围电子排布的原子,即 C、O、Si、S 原子。

⑦ 电子层数与最外层电子数相等的是 H、Be、Al、Ge 原子。

(2) 核外电子总数为 10 的粒子:

阳离子: Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 H_3O^+ 。

阴离子: N^{3-} 、 O^{2-} 、 F^- 、 OH^- 、 NH_2^- 。

分子: Ne、HF、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 。

(3) 核外电子总数为 18 的粒子:

阳离子: K^+ 、 Ca^{2+} 。

阴离子: P^{3-} 、 S^{2-} 、 HS^- 、 Cl^- 。

分子: Ar、HCl、 H_2S 、 PH_3 、 SiH_4 、 F_2 、 H_2O_2 、 C_2H_6 、 CH_3OH 、 N_2H_4 。



典例解悟

例1 (知识点一) 下列原子或离子的电子排布式错误的是()。

- A. K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 B. Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$
 C. F^- : $1s^2 2s^2 2p^5$
 D. Br: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

解析: 钾原子核外有 19 个电子, 其 K、L、M、N 层电子数分别是 2、8、8、1, 电子排布式正确。镁原子核外有 12 个电子, 失去 2 个电子后形成镁离子, 故电子排布式正确。氟原子核外有 9 个电子, F^- 核外有 10 个电子, 其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6$, C 错误。溴原子核外有 35 个电子, 电子排布式正确。

答案:C

例2 (知识点二) 第 4 周期元素原子中未成对电子数最多可达()。

- A. 4 个 B. 5 个
 C. 6 个 D. 7 个

解析: 第 4 周期元素原子的电子排布中, 只有 3d、4s、4p 等轨道上存在未成对电子, 3d 轨道上最多存在 5 个未成对电子, 4s 轨道上最多存在 1 个未成对电子, 4p 轨道上最多存在 3 个未成对电子。当元素的外围电子排布为 $3d^5 4s^1$ 时, 未成对电子数最多为 6 个, 该元素为铬(Cr), 其 3d、4s 轨道上的电子均为半满状态, 整个体系的能量最低。

答案:C

例3 (知识点二) 元素原子的核外电

子排布决定了元素在元素周期表中的位置。已知某元素原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, 则该元素所处的周期是()。

- A. 第 2 周期 B. 第 3 周期
 C. 第 4 周期 D. 第 6 周期

解析: 该元素原子有 4 个电子层容纳电子, 属于第 4 周期。

答案:C

例4 (知识点一、二) 人体血红蛋白中含有 Fe^{2+} , 如果误食亚硝酸盐, 会使人中毒, 因为亚硝酸盐会使 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 生成高铁血红蛋白而丧失与氧气的结合能力。分析铁原子的电子排布式, 说明铁元素的常见化合价有 +2 价和 +3 价, 且 +3 价铁稳定的原因。

解析: 铁原子的原子序数为 26, 按照核外电子的排布规律, 其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 外围电子构型为 $3d^6 4s^2$ 。

铁失去 4s 层上的两个电子形成 +2 价的离子, 此时 3d 轨道上有 6 个电子。而由洪特规则可知, 原子轨道全空、全满或半满时, 能量最低, 原子最稳定, 所以在反应中铁失去 3 个电子时, 将达到 3d 轨道半满和 4s 轨道全空状态, 所以铁元素为 +3 价较稳定。

答案: 铁原子的外围电子排布为 $3d^6 4s^2$, 它可以失去最外层上的 2 个电子形成 +2 价, 也可以再失去 3d 轨道上的 1 个电子形成 +3 价, 所以铁元素有 +2 价和 +3 价。由于 +3 价铁离子的外围电子排布是 $3d^5$, 达到半充满的稳定结构, 所以 +3 价铁较稳定。

● 夯实双基 ●

(一) 基态原子的核外电子排布规律

1. 下列各原子或离子的电子排布式错误的是()。

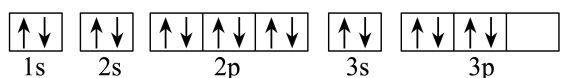
- A. Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
 B. O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$
 C. Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$
 D. Si: $1s^2 2s^2 2p^2$

2. 表示一个原子在第3电子层上有10个电子可以写成()。

- A. 3^{10} B. $3d^{10}$
 C. $3s^2 3p^6 3d^2$ D. $3s^2 3p^6 4s^2$

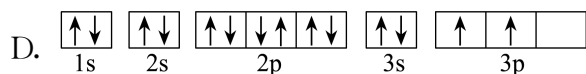
3. 下列关于价电子构型 $3s^2 3p^4$ 的描述正确的是()。

- A. 它的元素符号为 O
 B. 它的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 C. 可以与 H_2 化合生成液态化合物
 D. 其原子轨道式为



4. 下列轨道表示式能表示磷原子最低能量状态的是()。

- A. $\begin{array}{ccccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} \\ 1s & 2s & 2p & 3s & 3p \end{array}$
 B. $\begin{array}{ccccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow} \\ 1s & 2s & 2p & 3s & 3p \end{array}$
 C. $\begin{array}{ccccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \\ 1s & 2s & 2p & 3s & 3p \end{array}$



5. 下列有关化学用语正确的是()。

- A. Cl^- 的电子排布式: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 B. 乙醇的结构简式: C_2H_6O

C. 硫离子的结构示意图: $\begin{array}{c} \text{(+16)} \\ \text{2} \\ \text{8} \\ \text{6} \end{array}$

D. 四氯化碳的电子式: $\begin{array}{c} Cl \\ \vdots \\ Cl : \overset{\cdot\cdot}{C} : Cl \\ \vdots \\ Cl \end{array}$

6. 下列四种轨道中,能量最高的是()。

- A. 2s B. 2p C. 3p D. 4d

7. 下列说法正确的是()。

- A. 处于最低能量的原子叫做基态原子
 B. $3p^2$ 表示 3p 能级有两个轨道
 C. 同一原子中,1s、2s、3s 电子的能量逐渐减小
 D. 同一原子中,2p、3p、4p 能级的轨道数依次增多

8. (不定项)下列轨道表示式能表示基态氧原子电子排布的是()。

- A. $\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$
 B. $\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$
 C. $\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$
 D. $\begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \\ 1s & 2s & 2p \end{array}$

9. 若某基态原子的外围电子排布为 $4d^1 5s^2$, 则下列说法正确的是()。



- A. 该元素基态原子中共有 3 个电子
 B. 该元素原子核外有 5 个电子层
 C. 该元素原子最外层共有 3 个电子
 D. 该元素原子 M 能层共有 8 个电子

10. 写出下列原子的核外电子排布式:

(1) $_{17}\text{Cl}$ _____。

(2) $_{24}\text{Cr}$ _____。

(3) $_{34}\text{Se}$ _____。

(4) $_{29}\text{Cu}$ _____。

11. 比较下列多电子原子的原子轨道的能量高低。

(1) 1s、3d: _____。

(2) 3s、3p、3d: _____。

(3) 2p、3p、4p: _____。

12. 某原子的 M 层有 6 个电子, 则该原子 2p 轨道中有 _____ 个电子, 3p 轨道中有 _____ 个电子。

(二) 核外电子排布与元素周期表

1. 基态原子的 4s 轨道中只有 1 个电子的元素共有()。

- A. 1 种 B. 2 种 C. 3 种 D. 8 种

2. 价电子满足 4s 和 3d 为半充满的元素是()。

- A. Ca B. V C. Cr D. Cu

3. 某元素 +3 价离子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, 则该元素处在元素周期表中()。

- A. VB 族 B. IIIB 族
 C. VIII 族 D. VA 族

4. X、Y 两元素可形成 XY_3 型共价化合物, 则

X、Y 最外层的电子排布可能是()。

A. X: $3s^2 3p^1$ Y: $3s^2 3p^5$

B. X: $2s^2 2p^3$ Y: $2s^2 2p^4$

C. X: $3s^2 3p^1$ Y: $2s^2 2p^5$

D. X: $2s^2 2p^4$ Y: $1s^1$

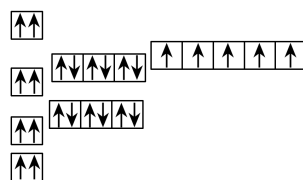
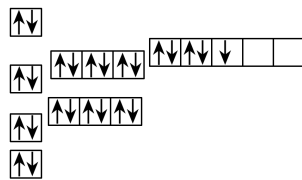
5. 下列各组原子, 彼此性质一定相似的是()。

- A. X 原子和 Y 原子最外层都只有一个电子
 B. M 层上有两个电子与 N 层上有两个电子的原子

C. 2p 上有一个未成对电子与 3p 上有一个未成对电子的原子

D. L 层上有一个空轨道和 M 层的 p 轨道上有一个空轨道的原子

6. 已知锰的核电荷数为 25, 以下是一些同学绘制的基态锰原子核外电子的轨道表示式(例如, A 中电子轨道自下而上依次为 $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d \rightarrow 4s$), 其中最准确表示基态锰原子核外电子运动状态的是()。





- A. L 位于元素周期表中第 5 周期 I A 族,属于 s 区元素
- B. O 位于元素周期表中第 7 周期 VIII 族,属于 d 区元素
- C. M 的价电子排布式为 $6s^1$,属于 ds 区元素
- D. F 所在族的价电子排布式为 ns^2np^2 ,属于 p 区元素
- (3) 某元素 +2 的价离子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^9$, 则该元素位于 _____ 族。
- (4) 根据鲍林能级图, I 元素原子核外电子最高能级组的电子占有 _____ 个轨道。
3. 有两种短周期元素 X 和 Y, 可组成化合物 XY_3 。当 Y 的原子序数为 m 时, X 的原子序数为 ① $m-4$, ② $m+4$, ③ $m+8$, ④ $m-2$, ⑤ $m+6$ 。其中正确的组合是()。
- A. ①②④ B. ①②③⑤
- C. ①②⑤ D. ①②③④⑤
4. 下列事实能作为“洪特规则”证据的是()。
- A. 元素氦(He)比元素氢(H)稳定
- B. ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ 容易失电子转变成 ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$, 表现出较强的还原性
- C. 铜(Cu)原子的电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ 而不是 $[\text{Ar}]3d^94s^2$
- D. 某种激发态碳(C)原子排布式为 $1s^22s^12p^3$ 而不是 $1s^22s^22p^2$
5. 两种元素原子的核外电子层数之比与最外层电子数之比相等, 则在核电荷数 1~10 的元素中满足上述关系的元素共有()。
- A. 1 对 B. 2 对
- C. 3 对 D. 4 对
6. X、Y、Z 分别代表 3 种不同的短周期元素, X 元素的原子最外层电子排布为 ns^1 ; Y 元素原子的 M 电子层中有 2 个未成对电子; Z 元素原子的 L 电子层的 p 轨道中有 4 个电子。由这 3 种元素组成的化合物的分子式可能是()。
- ① X_3YZ_4 ② X_4YZ_4 ③ XYZ_2 ④ X_2YZ_4
- A. 只有① B. 只有①
- C. ①和② D. ②和④
7. 按照下列元素原子的电子排布特征判断元素, 并回答问题:

能力提高

(选做题)

1. 下列表示处于激发态原子的是()。
- A. $1s^22s^22p^5$
- B. $1s^22s^12p^3$
- C. $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$
- D. $1s^22s^22p^63s^23p^64d^55s^1$
2. 下列叙述正确的是()。
- A. 两种微粒, 若核外电子排布完全相同, 则其化学性质一定相同
- B. 两原子, 如果核外电子排布相同, 则一定属于同一种元素
- C. 凡是由单原子形成的离子, 一定具有稀有气体元素原子的核外电子排布
- D. 一种阳离子和一种阴离子, 它们的质子数和电子数可能都是相同的
3. 按照下列元素原子的电子排布特征判断元素, 并回答问题:

A的原子中只有一个电子层且只含1个电子;B的原子3p轨道上得到1个电子后不能再容纳外来电子;C的原子2p轨道上有1个电子的自旋方向与其他电子的自旋方向相反;D的原子第3电子层上有8个电子,第4电子层上只有1个电子;E原子的外围电子排布为 $3s^23p^6$ 。

(1)写出由A、B、C、D中的三种元素组成的化合物的化学式(至少写出5个):_____。

(2)写出用上述元素组成的物质制得A的单质的化学方程式(至少写出2个):_____。

(3)检验某溶液中是否含有 D^+ 的离子,可通过_____反应来实现;检验某溶液中是否含有 B^- 的离子,通常所用的试剂是_____和_____。

(4)写出E的元素符号:_____。要证明太阳上是否含有E元素,可采用的方法是_____。

8. 元素X的原子最外层电子排布式为 ns^nnp^{n+1} ,原子中能量最高的是_____的电子,其电子云在空间有_____个相互垂直的伸展方向;元素X的名称是_____,其氢化物的化学式是_____。若元素X的原子最外层电子排布式为 $ns^{n-1}np^{n+1}$,那么X的元素符号应为_____。

B单质中燃烧发出苍白色火焰,C单质跟A、D形成的化合物的水溶液反应生成A单质,C原子与B原子的电子层数相同,且最外层电子数之差为奇数,D原子最外层电子数为K层电子数的3倍,其单质为淡黄色固体。

(1)4种元素符号为:A_____,B_____,C_____,D_____。

(2)离子的电子层结构相同的两种元素是_____,离子的结构示意图分别为_____、_____。

(3)4种元素中能形成AB型共价化合物的元素是_____;由它们的同位素原子形成的AB型分子共有_____种,其中质量数最小的一种分子可用同位素符号表示为_____。

(4)A、B、C、D原子形成的最高价氧化物的分子式分别为_____、_____、_____、_____。

解析:A单质在B单质中燃烧发出苍白色火焰,说明A为 H_2 ,B为 Cl_2 ,D原子最外层电子数为K层电子数的3倍为6,且其单质为淡黄色固体,说明D为S,S与H形成的化合物是 H_2S ;C能与氢硫酸反应生成 H_2 ,C为金属,它与Cl同周期,且与Cl的最外层电子数之差为奇数,故C为Mg。

视野拓展

元素周期律的发现

当科学家们只认识63种元素时,门捷列夫发现元素的性质随相对原子质量的递增呈

探究空间

问题探究:A、B、C、D 4种元素,A单质在



周期性变化,于是提出:可以用“原子量”(即相对原子质量)大小对元素进行分类排列,体现元素的周期律变化。这与某些事实存在着矛盾。例如,碲的相对原子质量比碘大($Te \approx 128, I \approx 127$),但根据它们的性质,却要将碲排在碘的前面;氫的相对原子质量比钾大($Ar \approx 40, K \approx 39$),但根据它们的性质,氫应该排在钾的前面。为什么会出现这种相对原子质量大的元素排在相对原子质量小的元素前面的“倒置”现象呢?门捷列夫怀疑是有关相对原子质量测定上有错误,后来虽然通过实验改正了几种元素的相对原子质量,但是上述矛盾并没有得到全部解决。门捷列夫去世后,1909年,英国物理学家莫斯莱通过实验发现了莫斯莱定律,即元素周期律的基础不是相对原子质量,而是原子序数——也就是原子的核电荷数(或者质子数)。

根据以上资料,思考以下问题:

(1)为什么莫斯莱说元素周期律的真正基础不是元素的相对原子质量,而是原子序数(原子的核电荷数或质子数)?

(2)根据1~18号元素的原子结构的某些共同点将元素按一定顺序排列起来,有如下4种排列方式,说出每种排列方式的理由。对比

4种排列方式,你认为哪种排列方式最合理?理由是什么?

A方式										B方式									
H	He																	H	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne			Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		

C方式										D方式									
	He								H	H									He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne			Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		

第3节 原子结构与元素性质

● 知识点精讲 ●

知识点一 原子半径及其变化规律

一般来说,同周期中,除稀有气体元素外,随着原子序数的增大,元素原子半径自左至右逐渐减小。同主族元素,随着原子序数的增大,元素原子半径自上而下逐渐增大。

当原子的最外层电子数相同时,电子层数越大,原子半径越大,失电子能力越强;当原子的电子层数相同时,最外层电子数越大,原子半径越小,得电子能力越大。原子失去电子形成阳离子时,半径变小;原子得到电子形成阴离子时,半径变大。

注意:

(1)同一周期的过渡元素,从左到右原子半径的减小幅度越来越小。因为增加的电子都分布在 $(n-1)d$ 轨道上,它对外层电子的排斥作用与核电荷数增加带来的对电子的有效吸引作用大致相当,使原子半径变化不大。

(2)微粒半径的比较方法:

①具有相同电子层数的原子,随原子序数的递增,原子半径逐渐减小。

②具有相同最外层电子数的原子,随原子序数的递增,原子半径逐渐增大。

③具有相同电子层排布的离子,核电荷数越小,离子半径越大。

④同种元素的各种微粒,核外电子数越多,半径越大。例如,微粒半径: $H^- > H > H^+$ 。

知识点二 电离能及其变化规律

1. 电离能

气态原子或气态离子中失去一个电子所需要的最小能量称为电离能。常用符号 I 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

第一电离能:处于基态的气态原子失去一个电子生成+1价气态阳离子所需要的最小能量,称为第一电离能,常用符号 I_1 表示。

第二电离能:由+1价气态阳离子再失去一个电子形成+2价气态阳离子所需要的最小能量,称为第二电离能,常用符号 I_2 表示。依次还有第三、第四电离能等。

注意:

(1)可用电离能来表示原子或离子失去电子的难易程度。电离能越小,该原子在气态时越容易失去电子;反之,电离能越大,该原子在气态时越难失去电子。

(2)通常情况下,原子的第二电离能高于第一电离能,第三电离能又高于第二电离能。即元素原子的电离能逐级增大,即 $I_1 < I_2 < I_3$ 。

2. 元素第一电离能的变化规律

(1)同周期元素中,从左向右,第一电离能 I_1 总体上呈现逐渐增大的趋势。同一周期,



第一电离能最小的是碱金属元素,最大的是稀有气体元素。

(2)同主族元素,自上而下,电子层数增加, I_1 逐渐减小。

(3)过渡元素的第一电离能的变化不太规则,从左向右,随着原子序数的增加, I_1 略有增加,原因是从左向右过渡元素的原子,增加的电子大部分排布在 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 轨道上,原子核对外层电子的有效吸引作用变化不是很大。

注意:

有些元素(如第2、3周期的Be、Mg、N、P等)的电离能比相邻元素的电离能高些,这主要是这些元素的最外层电子构型达到了全充满或半充满的稳定构型。

3. 元素电离能数据的应用

(1)判断元素金属性的强弱:一般来说,元素第一电离能的数值越小,表明在气态时该原子越容易失去电子,金属性越强;元素第一电离能的数值越大,表明在气态时该原子越难失去电子,元素非金属性越强。

(2)判断元素的化合价:根据元素第一、第二、第三、第四等电离能的数据差值,可以判断元素的化合价。

若 $I_2 \gg I_1$,表明在气态时该原子容易失去一个电子形成+1价阳离子,则该元素通常呈现+1价;

若 $I_3 \gg I_2$,表明在气态时该原子容易失去两个电子形成+2价阳离子,则该元素通常呈现+2价;

若 $I_4 \gg I_3$,表明在气态时该原子容易失

去三个电子形成+3价阳离子,则该元素通常呈现+3价。

例如,下表为钠和镁的第一、第二、第三电离能数值。

	$I_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_2/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_3/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Na	496	4 562	6 912
Mg	738	1 451	7 733

表中钠元素的第二电离能 I_2 远大于第一电离能 I_1 ,而第二、第三电离能的数据差值相对较小,故钠元素在化合物中表现+1价;镁元素的第一、第二电离能 I_1 、 I_2 的数据差值较小,而第三电离能 I_3 远大于第二电离能 I_2 ,故镁元素在化合物中通常表现+2价。

注意:

(1)元素性质周期性变化的本质原因是核外电子排布的周期性变化。

(2)影响第一电离能的因素主要有原子半径、核电荷数、核外电子排布(原子达到稳定结构的趋势)。

(3)用电离能判断元素的化合价时,应注意电离能数据差值的倍数,而不能只看数据差值。

(4)研究合成新的物质:例如,根据 $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+$ 的 $\Delta H(1\ 175.5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 与氙(Xe)的第一电离能($I_1=1\ 170\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)非常接近,英国化学家巴特列于1962年第一次合成了含稀有气体元素的化合物 XePtF_6 。这是化学发展史上的一次重大突破。

知识点三 元素的电负性及其变化规律

1. 电负性

元素的电负性表示元素的原子在化合物中吸引电子的能力。

元素的电负性越大,表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强,该元素的非金属性也就越强;电负性越小,该元素的金属性越强。

规定以氟原子的电负性 4.0 作为标度,其他原子与氟相比,得出相应的电负性数据。

2. 电负性的递变规律

(1)同一周期主族元素,从左到右,电负性逐渐增大,表明其吸引电子的能力逐渐增强,金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强。

(2)同一主族元素,从上到下,电负性呈现减小的趋势,表明其吸引电子的能力逐渐减弱,金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱。

(3)元素周期表中,右上角 F 的电负性最大,左下角 Cs 的电负性最小。

3. 电负性数据的应用

(1)判断元素的金属性和非金属性:一般以电负性值 2 为判断标准,大于 2 的元素大部分为非金属,电负性越大,非金属性越强;小于 2 的元素大部分为金属,电负性越小,金属性越强。

(2)预估化合物中化学键的类型:通常,若形成化合物的两种原子的电负性差值大于 1.7,为离子键;若两种原子的电负性差值小于 1.7,为共价键。

(3)判断化合物中元素化合价的正负:元素的电负性数值大,其原子吸引电子的能力强,在所形成的化合物中显负价;元素的电负性数值小,其原子吸引电子的能力弱,在所形

成的化合物中显正价。

注意:

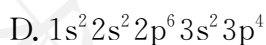
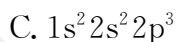
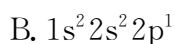
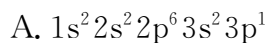
(1)电负性是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度,用来表示当两种不同原子在形成化学键时吸引电子的相对强弱。

(2)元素的电负性与原子核外电子排布有关。原子核外最外层电子数较多、原子半径较小的元素的电负性较大,反之,则电负性较小。

典例解悟

例 1 (知识点一)具有下列电子排布

式的原子中,半径最大的是()。



解析:解答这类问题应先推出具体元素,然后依据元素在元素周期表中的位置判断其性质。同周期主族元素从左到右半径依次减小,同主族元素从上到下半径依次增大。这四种元素分别是 Al、B、N、S,半径最大的是 Al 元素的原子。

答案:A

例 2 (知识点二)下列有关电离能的说法正确的是()。

A. 第一电离能是原子失去核外第一个电子需要的能量

B. 同周期元素原子的第一电离能从左到右一定增大

C. 可通过各级电离能的数值,判断元素



可能的化合价

D. 第一电离能越大的原子, 越容易得电子

解析: 第一电离能是气态原子失去核外第一个电子需要的最低能量, A 错误; 一般来说, 在同一周期中, 从左到右, 第一电离能总趋势是增大的, 但由于电子构型对电离能的影响, 有某些反常现象, 如 Mg 原子的第一电离能比 Al 的大, P 原子的第一电离能比 S 的大, B 错误; 电离能的一个重要应用就是判断元素的化合价, C 正确; 第一电离能越大的原子, 越难失去电子, D 错误。

答案: C

例 3 (知识点三) 下列有关电负性的说法正确的是()。

A. 主族元素的电负性越大, 元素原子的第一电离能一定越大

B. 同周期元素的电负性随着原子序数的增大而依次减小

C. 金属元素的电负性一定小于非金属元素的电负性

D. 在形成化合物时, 电负性越小的元素越容易显示正价

解析: 主族元素的电离能、电负性变化趋势基本相同, 但电离能的变化有特例, 如电负性 $O > N$, 但第一电离能 $N > O$, A 错误; 同周期元素的电负性从左到右越来越大, 所以 B 错误; 一些过渡元素的电负性大于非金属元素的电负性, 所以 C 错误; 根据电负性的定义, 它表示的是原子吸引电子的能力, 电负性越小, 表明原子吸引电子的能力越弱, 在化合物

中越容易形成正价, 所以 D 正确。

答案: D

夯实双基

(一) 原子半径及其变化规律

1. 下列微粒半径依次增大的是()。

A. 同一主族元素随着原子序数的递增

B. 同一周期的元素随着原子序数的递增

C. Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 F^-

D. P、S、 S^{2-} 、 Cl^-

2. 某元素原子 3d 轨道上有 5 个电子, 则该原子最外层电子的排布可能是()。

A. $4s^1$

B. $4s^2 4p^1$

C. $4s^2 4p^3$

D. $3s^2 3p^6 3d^5$

3. 下列原子的价电子排布正确的是()。

A. N $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \square

B. O $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \square

C. C $\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square

D. F $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow

4. 下列原子的外围电子排布式正确的是()。

A. Zn: $3d^{10} 4s^2$

B. Cr: $3d^4 4s^2$

C. Ga: $4s^2 4p^2$

D. S: $3s^1 3p^5$

5. 以下元素的原子半径递变规律正确的是()。

A. $Be < B < Na < Mg$

B. $B < Be < Mg < Na$

C. $Be < B < Mg < Na$

D. $B < Be < Na < Mg$

6. 下列微粒半径的比较中, 正确的是()。

A. $\text{Na}^+ > \text{Na}$ B. $\text{Cl}^- > \text{Cl}$

C. $\text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^-$ D. $\text{Mg} > \text{Na}$

7. 某元素原子的最外层电子排布式为 ns^2 , 该元素()。

- A. 一定是ⅡA族元素
B. 一定是金属元素
C. 不是ⅡA族元素就是副族元素
D. 可能是金属元素也可能是非金属元素

8. 已知4种短周期元素的离子 ${}_a\text{A}^{2+}$ 、 ${}_b\text{B}^+$ 、 ${}_c\text{C}^{2-}$ 、 ${}_d\text{D}^-$ 具有相同的电子层结构, 则下列叙述正确的是()。

- A. 原子半径: $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{C}$
B. 原子序数: $d < c < b < a$
C. 离子半径: $\text{C} > \text{D} > \text{B} > \text{A}$
D. 单质的还原性: $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{C}$

9. A、B、C、D、E 5种元素均为短周期元素, A与B可形成BA型化合物, 且A元素是非金属性最强的元素, 金属元素B的原子核内质子数比它前一周期的同主族元素原子的质子数多8个; C元素有三种同位素 C_1 、 C_2 、 C_3 , 自然界里含量最多的是 C_1 , C_3 原子的质量数是 C_1 的3倍, C_2 原子的质量数是 C_1 的2倍; D的气态氢化物的水溶液显碱性, 而其最高价氧化物的水化物为强酸; E元素原子的最外层电子数比次外层电子数多4个, E离子的核外电子数比质子数多2个。

(1) 5种元素原子的半径由大到小的顺序为: _____。

(2) 写出各原子的核外电子排布式:

A _____, B _____, C _____,

D _____, E _____。

(3) 写出 C_1 、 C_2 、 C_3 粒子的符号: _____、
_____、_____。

(4) 写出E原子的结构示意图: _____。
E的氢化物的化学式为_____。

(二) 元素的电离能及其变化规律

1. 下列说法正确的是()。

- A. 元素的第一电离能越大, 该元素原子越容易失去第一个电子
B. 同一周期, 随着原子序数的增加, 元素的第一电离能一定增大
C. 同一主族, 随着电子层数的增加, 元素的第一电离能增大
D. 元素的第一电离能一定小于该元素的第二电离能

2. Li、Be、B原子各失去一个电子, 所需要的能量相差并不是很大, 但最难失去第二个电子的原子估计是()。

- A. Li B. Be
C. B D. 无法判定

3. 下列叙述正确的是()。

- A. 通常情况下, 同周期元素的第一电离能, ⅦA族元素的最大
B. 同一主族中, 从上到下第一电离能逐渐减小
C. ⅠA、ⅡA族元素的原子, 其半径越大, 电离能也越大
D. 所有主族元素的原子形成单原子离子时, 最高价数都与它的族序数相等



4. 下列各组元素,按原子半径依次减小,元素第一电离能逐渐升高的顺序排列的是()。
- A. K、Na、Li B. Al、Mg、Na
C. N、O、C D. Cl、S、P
5. 根据下列原子的价电子排布判断,对应的第一电离能最大的元素是()。
- A. $3s^2 3p^1$ B. $3s^2 3p^2$
C. $3s^2 3p^3$ D. $3s^2 3p^4$
6. 判断下列各组元素哪个元素的第一电离能大,并说明原因。
(1)Al 和 Mg (2)Ca 和 K (3)Cu 和 Zn
8. (1)从原子结构解释,第2周期元素中的Be与B、N与O的第一电离能出现不符合规律的现象。

(2)仔细阅读下表所列数据:

	$I_1/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_2/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_3/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_4/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Na	496	4 562	6 912	9 540
Mg	738	1 451	7 733	10 540
Al	577	1 817	2 745	11 578

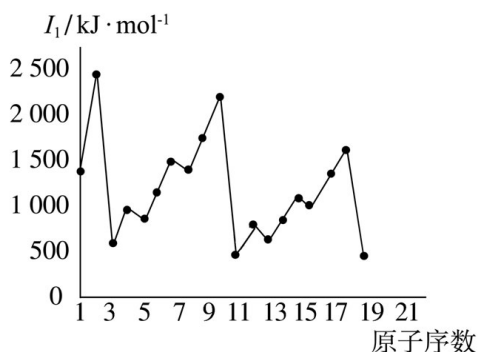
试回答:为什么钠元素显+1价,镁元素显+2价,铝元素显+3价?

7. 第3周期某元素的电离能数据($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)如下表所示:

I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
577	1 816	2 744	11 576	14 829	18 375

- (1)此元素为_____ (填元素符号)。
(2)写出其原子的核外电子排布式:_____。

9. 部分元素的气态原子的第一电离能如下图所示。试根据元素在周期表中的位置,分析图中曲线的变化特点,并回答下列问题:



- (1) 同主族内不同元素的 I_1 值变化特点是

_____。
各主族中 I_1 值的这种变化特点体现了元素性质的_____变化规律。

- (2) 同周期内,随原子序数增大, I_1 值增大。

但个别元素的 I_1 值出现反常现象,试预测下列关系式中正确的是_____ (填序号)。

① $I_1(\text{砷}) > I_1(\text{硒})$

② $I_1(\text{砷}) < I_1(\text{硒})$

③ $I_1(\text{溴}) > I_1(\text{硒})$

④ $I_1(\text{溴}) < I_1(\text{硒})$

- (3) 10号元素 I_1 值较大的原因是_____

_____。

(三) 元素的电负性及其变化规律

1. 下列各组元素按电负性大小排列正确的是()。

- A. $F > N > O$ B. $O > Cl > F$
C. $As > P > H$ D. $Cl > S > As$

2. 电负性的大小也可以作为判断金属性和非金属性强弱的尺度。下列关于电负性的变化规律正确的是()。

- A. 元素周期表从左到右元素的电负性逐渐变大
B. 元素周期表从上到下元素的电负性逐渐变大
C. 电负性越大,金属性越强
D. 电负性越小,非金属性越强

3. 元素的电负性不能判断()。

- A. 一种元素是金属元素还是非金属元素
B. 化合物中元素化合价的正负
C. 化学键的类型
D. 化合物的溶解度

4. 右下图是元素周期表中短周期的一部分,其中电负性最小的元素是()。

- A. W B. X
C. Y D. Z

W	X
Y	Z

5. 下列关于非金属元素 N、O、Cl、S、P 的叙述中,正确的是()。

- A. 电负性最小的是 O
B. 它们的单质均由双原子分子构成
C. 第一电离能最小的是 S
D. 每种元素都仅有一种氢化物

6. 按 Si、P、S、Cl 的顺序递增排列的是()。

- ① 气态氢化物的还原性 ② 最高化合价
③ 第一电离能 ④ 电负性
A. ①② B. ③④
C. ①③ D. ②④



7. 对 A、B 两种主族元素(除 I A 族)来说,下列叙述正确的是()。

- A. A 的电负性大于 B, 则 A 的第一电离能一定大于 B
- B. A 的电负性大于 B, 则 A 的失电子能力比 B 强
- C. A 的电负性大于 B, 则 A 的得电子能力比 B 强
- D. A 的电负性大于 B, 则 A 的原子半径一定比 B 小

8. 在下列空格中, 填上适当的元素符号。

(1) 在第 3 周期中, 第一电离能最小的元素是_____, 第一电离能最大的元素是_____; 电负性最小的元素是_____, 电负性最大的元素是_____。

(2) 在元素周期表中, 第一电离能最小的元素是_____, 第一电离能最大的元素是_____; 电负性最小的元素是_____, 电负性最大的元素是_____。(不考虑放射性元素)

9. A、B、C、D、E、F 6 种主族元素, 其电负性分别为 0.9、2.1、1.2、2.5、1.5、3.0。

(1) 其中属于金属元素的是_____, 属于非金属元素的是_____。

(2) 按得电子能力由强至弱排列的顺序是_____。

(3) 化合物 A_3F 、 EF_2 、 D_2F_2 中, 属于离子化合物的是_____, 属于共价化合物的是_____。

10. 1932 年美国化学家鲍林首先提出了电负性的概念。电负性(用 X 表示)是元素的

一种重要性质。下表给出的是原子序数小于 20 的 16 种元素的电负性数值:

元素	H	Li	Be	B	C	N	O	F
电负性	2.1	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K
电负性	0.9	1.2	1.5	1.7	2.1	2.3	3.0	0.8

请仔细分析, 回答下列有关问题:

(1) 估计钙元素的电负性的取值范围:

_____ < X < _____。

(2) 据表中的所给数据分析, 同主族内的不同元素 X 值的变化规律是_____。

(3) 某元素的电负性数值为 2, 请你预测其可能具有的性质是_____ (从金属性、非金属性方面考虑)。

(4) 据上表数据, 试推断 $AlBr_3$ 中形成的化学键的类型为_____, 其理由是_____。

(5) 在 SiC 中, C 显_____ (填“正”或“负”)价。

● 能力提高 ●

(选做题)

1. 下列所对应的原子中,第一电离能最小的可能是()。

- A. ns^2np^3 B. ns^2np^5
C. ns^2np^4 D. ns^2np^6

2. 某元素 X 的逐级电离能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)分别为 740、1 500、7 700、10 500、13 600、18 000、21 700,当它与氯气反应时,最可能生成的阳离子是()。

- A. X^+ B. X^{2+}
C. X^{3+} D. X^{4+}

3. X 与 Y 两元素的阳离子具有相同的电子层结构,X 元素的阳离子半径大于 Y 元素的阳离子半径;Y 与 Z 两元素原子核外电子层数相同,Z 元素的第一电离能大于 Y 元素的第一电离能。则 X、Y、Z 的原子序数()。

- A. $X > Y > Z$ B. $Y > X > Z$
C. $Z > X > Y$ D. $Z > Y > X$

4. 下列各组元素中,有一组元素原子的第一电离能分别为 $1\ 086\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $1\ 402\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1\ 313\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该组元素可能为()。

- A. C、N、O B. F、Ne、Na
C. Be、B、C D. S、Cl、Ar

5. 第 3 周期某主族元素的原子,在同周期中它的第一电离能仅大于 Na,下列关于此元素的叙述正确的是()。

- A. 该元素的单质能在 CO_2 中燃烧
B. 该元素的氢氧化物具有两性
C. 原子半径比钠的原子半径大

D. 1 mol 该元素的单质可与酸反应产生 1 mol H_2

6. 根据下列 5 种元素的电离能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)回答问题:

元素代号 \ 电离能	电离能			
	I_1	I_2	I_3	I_4
Q	2 080	4 000	6 100	9 400
R	500	4 600	6 900	9 500
S	740	1 500	7 700	10 500
T	580	1 800	2 700	11 600
V	420	3 100	4 400	5 900

(1)在元素周期表中,最可能处于同一族的是_____。

(2)若 R、S、T、V 均为金属元素,且 R、S、T 同周期,则这 4 种元素中最活泼的是_____。

(3)S 元素最可能是_____区的元素。

(4)由 T 形成的氯化物的化学式为_____。

(5)下列元素中,物理性质和化学性质最像 Q 元素的是_____ (填标号)。

- A. 氢 B. 氦
C. 碳 D. 铍



7. 已知元素 C、Ca、Cl、Cr、Cs 的第一电离能 ($I_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): 375.32, 589.52, 652.24, 1 086.42, 1 255.26; 原子半径 (r/pm): 77, 99, 197.3, 124.9, 265.4; 电负性 (X): 0.7, 1.0, 1.6, 2.5, 3.0。请按周期规律将 5 种元素的 I_1 、 r 、 X 与元素对应起来。

	C	Ca	Cl	Cr	Cs
$I_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$					
r/pm					
X					

8. 下表列出了前 20 号元素中的某些元素性质的有关数据:

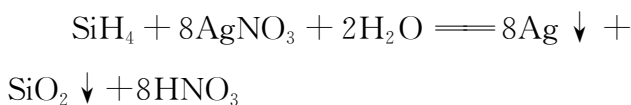
元素编号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
原子半径/ 10^{-10} m	1.52	2.27	0.74	1.43	0.77	1.10	0.99	1.86	0.75	0.71
最高价态	+1	+1	-	+3	+4	+5	+7	+1	+5	-
最低价态	-	-	-2	-	-4	-3	-1	-	-3	-1

试回答下列问题:

- (1) 以上 10 种元素的原子中, 失去核外第一个电子所需能量最少的是 _____ (填序号, 下同), 电负性最大的是 _____。
- (2) 上述⑤⑥⑦三种元素中的某两种元素形成的化合物中, 每个原子都满足最外层为 8 电子稳定结构的物质可能是 _____ (写分子式)。某元素 R 的原子半径为 $1.02 \times 10^{-10} \text{ m}$, 该元素在周期表中位于 _____。

探究空间

问题探究: 甲硅烷 (SiH_4) 能与硝酸银发生如下反应:



该反应中氢元素被氧化, 由此可判断电负性: Si _____ H (填“>”“<”或“=”);

解释: 依据电负性与化合价正负关系, 可比较某化合物中各元素电负性的大小。根据反应中氢元素被氧化的信息, 得出反应过程中氢元素化合价升高, 推断出甲硅烷分子中氢元素显负价, 硅元素显示正价。

视野拓展

红外光谱简介

红外光谱与分子的结构密切相关, 是研究分子结构的一种有效手段, 与其他方法相比较, 红外光谱由于对样品没有任何限制, 是一种公认的重要分析工具。在分子构型和构象研究、化学化工、物理、能源、材料、天文、气象、遥感、环境、地质、生物、医学、药物、农业、食品、法庭鉴定和工业过程控制等多方面的分析测定中都有十分广泛的应用。

红外光谱可以研究分子的结构和化学键, 如分子对称性的测定等, 利用红外光谱方法可测定分子的键长和键角, 并由此推测分子的立体构型, 推知化学键的强弱。

许多有机官能团如甲基、亚甲基、羰基、氟

基、羟基、氨基等,在红外光谱中都有特征吸收,通过红外光谱测定,人们就可以判定未知样品中存在哪些有机官能团,这为最终确定未知物的化学结构奠定了基础。

红外光谱具有像指纹一样高度的特征性,利用这一特点,人们采集了成千上万种已知化合物的红外光谱,并把它们存入计算机中,编成红外光谱标准谱图库。人们只需把测得的未知物的红外光谱与标准库中的光谱进行对比,就可以迅速判定未知化合物的成分。

当代红外光谱技术的发展已使红外光谱

的意义远远超越了对样品进行简单的常规测试并从而推断化合物的组成的阶段。红外光谱仪与其他多种测试手段联用衍生出许多新的分子光谱领域。例如,色谱技术与红外光谱仪联合为深化认识复杂的混合物体系中各种组分的化学结构创造了机会;把红外光谱仪与显微镜结合起来,形成红外成像技术,用于研究非均相体系的形态结构,由于红外光谱能利用其特征谱带有效地区分不同化合物,这使得该方法具有其他方法难以匹敌的化学反差。



微项目 甲醛的危害与去除

——利用电负性分析与预测物质性质

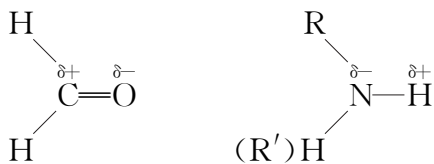
学习目标

1. 通过甲醛的危害与去除,认识如何借助电负性分析化学键中电荷的分布,体会借助电负性认识与预测有机物某些性质的思路与方法。
2. 了解甲醛的性质、对人类健康的危害以及去除方法。

知识点精讲

1. 甲醛中 C=O 键与蛋白质中 N—H 键的电荷分布

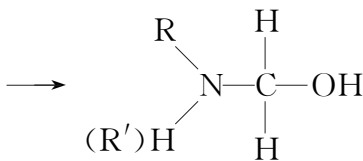
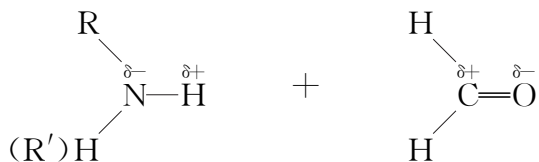
因为 O 原子的电负性大于 C 原子, N 原子的电负性大于 H 原子,所以 C=O 键和 N—H 键的电荷分布为:



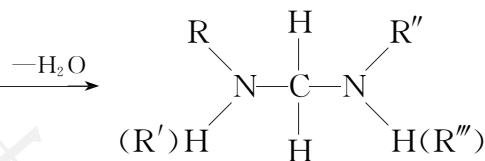
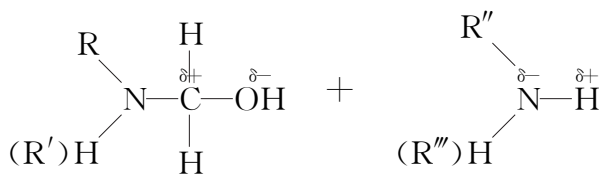
2. 甲醛危害的化学原理

甲醛进入人体后,分子中的 C=O 与蛋白质分子中的 N—H 发生加成反应,再发生脱水反应,使蛋白质失去活性。

加成反应:

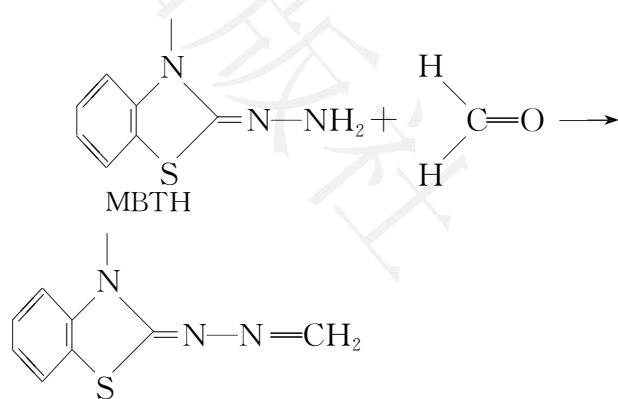


脱水反应:



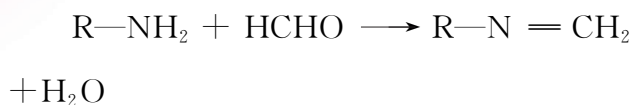
3. 室内空气中甲醛检测的化学原理

甲醛与 MBTH(常见检测试剂)反应生成物质 A,A 再发生一系列反应后最终生成蓝绿色化合物。反应后溶液的颜色越深,甲醛的深度越高。



4. 甲醛去除的化学原理

(1) 氨、胺类、酚类等物质能与甲醛发生加成反应,继而发生消去反应,生成水和一种稳定的有机化合物。例如:



(2)氧化剂与甲醛发生氧化还原反应。例如含二氧化氯的装修除味剂就是氧化还原类甲醛清除剂。

活动项目

1. 解释甲醛危害产生的原因

甲醛对人体健康的危害主要是甲醛和蛋白质发生反应,根据反应的示意图,利用电负性分析反应的过程。

2. 环境中甲醛的检测

由于环境中的甲醛浓度较低,因此在对环境中的甲醛进行检测的过程中可能会遇到反应时间过长,反应变色不明显等情况,本环节是利用较浓的甲醛溶液和甲醛快速检测试剂进行空气中甲醛浓度检测的模拟实验。

3. 环境中甲醛的去除

环境中甲醛的去除具有多种方法,联系生活经验和所学知识,发散思维思考问题,说说可以采取什么样的方法去除空气中的甲醛。在选择化学试剂时,既要利用本节课所强调的内容,分析得出可用胺类、氨、酚类物质对甲醛进行吸收,同时也要从其他角度,例如利用甲醛的还原性,选择常见的强氧化剂对其进行吸收。

4. 项目成果展示

结合所学内容,总结借助电负性认识与预测有机化合物性质的思路和方法。可以采取利用软件绘制思维导图或者利用相关工具绘

制海报的形式,分小组进行展示交流。

实践应用

- 组成甲醛的元素中,电负性最大的是_____ (填元素符合)。
- 甲醛与有机化合物中氨基的反应既是其致毒原理,也是其防腐原理。在反应过程中,不会生成下列化学键中的_____ (填标号)。

- A. 碳氮键 B. 氧氢键
C. 氮氧键 D. 碳氧键

该反应原理还可用于消除甲醛,如用甲醛与氨反应会生成 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (乌洛托品),反应的化学方程式为_____。

视野拓展

室内空气污染

室内空气污染物来源广泛、种类繁多,各种污染物对人体的危害程度不同,并且在现代的建筑设计中越来越考虑能源的有效利用,使室内与外界通风换气非常少,在这种情况下室内和室外就变成两个相对不同的环境。

室内环境是人们生活、工作的主要场所。人的一生中至少有一半的时间在室内度过,这样长时间暴露在有污染的室内空气环境中,污染物对人体的累积危害就更为严重。很多室内空气污染物在短期内就可对人体产生极大的危害,而有的则潜伏期很长。通常情况下都



在3—15年。而放射性污染,潜伏期达几十年之久。一个成年人每天呼吸大约2万多次,吸入空气达15~20立方米。因此,被污染了的空气对人体健康有直接的影响。中国城市居民占不到总人口的一半,但已有2.7亿以上居民呼吸的空气不达标。凡是居住在室内空气已被污染的人,他们的身体时刻都受着伤害。一般来说,慢性中毒很难被人们发现,更容易被人们所忽视,当危害、中毒症状转成病变时

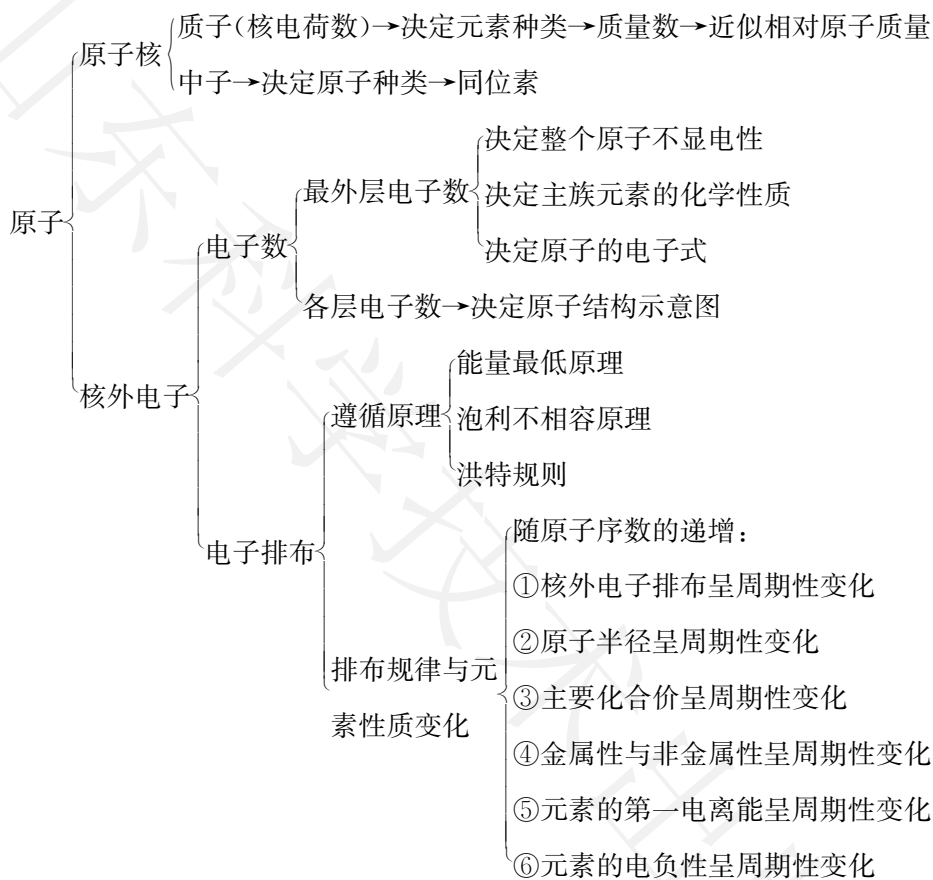
人体才有一定反应。

室内空气污染物种类繁多,有物理污染、化学污染、生物污染、放射性污染等,浓度有时又比较低,因此对人体健康的影响是长期和慢性出现的。早期可出现眼干、嗜睡、记忆力减退等;长期暴露可出现嗓子疼痛、急性或慢性咽炎等,长久暴露在被污染的环境中将导致肺部和多器官疾病的产生。

本章知识概括

知识网络

1. 原子结构



(1)原子核外电子运动:核外电子质量很小且运动速度极快,人们无法确定某一时刻电子的精确位置,常用统计的方法得出核外电子出现概率的大小。这种形象地描述电子在空间单位体积内出现概率大小的图形称为电子云图。

核外电子是分层排布的,每个能层又分为不同的能级。核外电子排布遵循构造原理、能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则及其特例。

原子核外电子排布可以用原子结构简图、电子排布式、轨道表示式来表示。

(2)原子轨道

①电子层 n :决定原子轨道能量的高低;取值为正整数 $1, 2, 3, 4, \dots$

②能级:决定原子轨道(电子云)的形状;在 n 电子层中有 n 个能级。

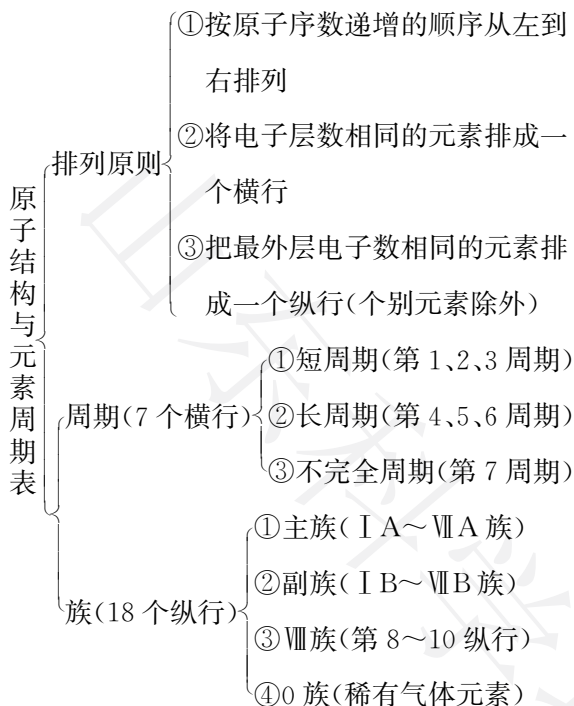
③电子运动轨道的伸展方向:决定该种原子轨道数目。

④电子运动的自旋方向,电子自旋只有顺



时针和逆时针两个方向。

2. 原子结构与元素周期表



(1)核外电子排布与周期的划分:

周期	起止元素	数目	外围电子排布	最多容纳的外围电子数
1	H→He	2	$1s^1 \rightarrow 1s^2$	2
2	Li→Ne	8	$2s^1 \rightarrow 2s^2 2p^6$	8
3	Na→Ar	8	$3s^1 \rightarrow 3s^2 3p^6$	8
4	K→Kr	18	$4s^1 \rightarrow 4s^2 4p^6$	18
n			$ns^1 \rightarrow ns^2 np^6$	

1~6周期所包含的元素种数依次为2、8、8、18、18、32,第7周期为不完全周期。

(2)核外电子排布与族的关系:

①族的划分与原子的价电子数目和价电子排布密切相关,同族元素的价电子数目相同。

②元素周期表中有18个纵行,除第8、9、10纵行外,其余每一个纵行为一个族,所以元素周期表中只有16个族。

(3)元素在元素周期表中的位置与原子结构的关系:

原子序数=原子核内质子数=原子核外电子数

周期序数=原子核外电子层数

主族族序数=原子最外层电子数=元素最高正化合价数(除F、O外)=价电子数

|主族元素最低负化合价|=8-主族序数

副族(III B~VII B族)族序数=外围电子数
以元素原子最后填入电子的轨道能级符号,将元素周期表分为s、d、ds、p和f五个区。

3. 原子结构与元素性质

随原子序数的递增,元素性质呈周期性变化:

①核外电子排布呈周期性变化

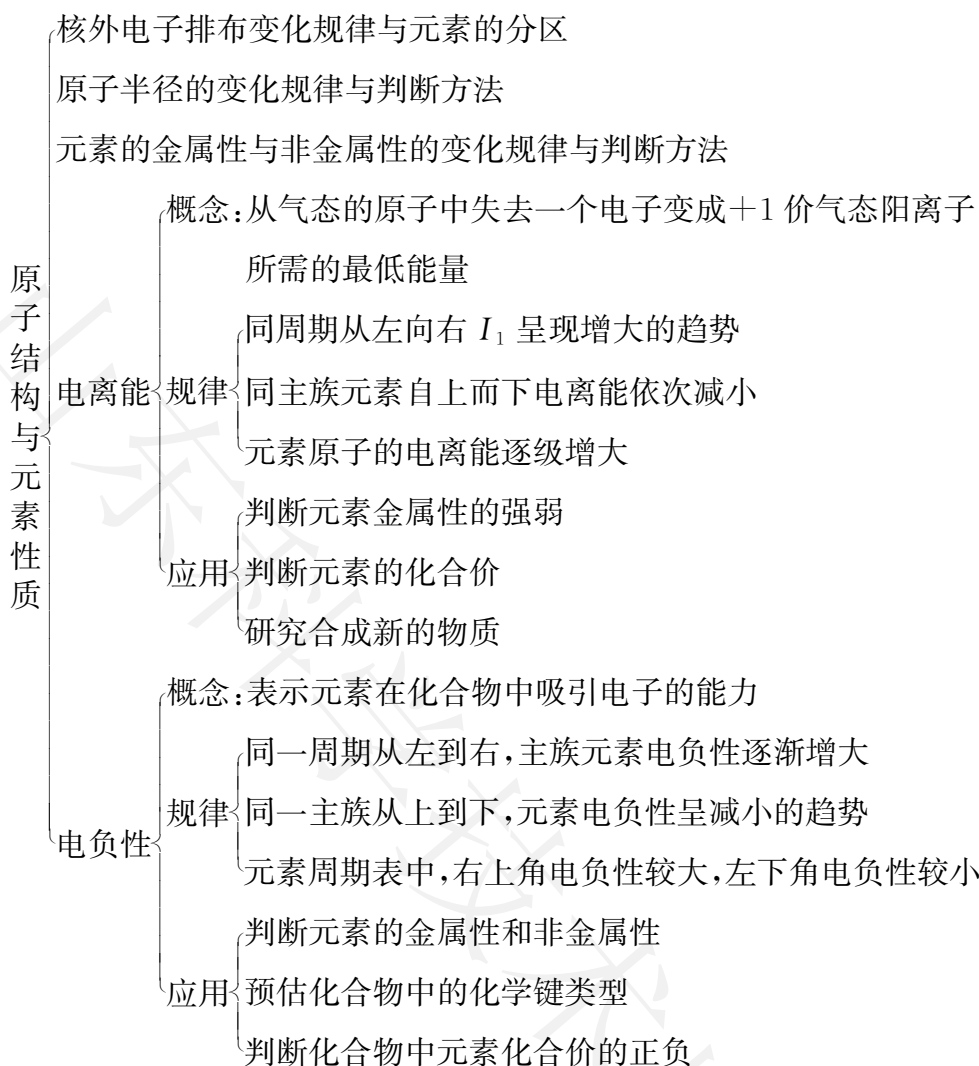
②原子半径呈周期性变化

③主要化合价呈周期性变化

④金属性与非金属性呈周期性变化

⑤元素的第一电离能呈周期性变化

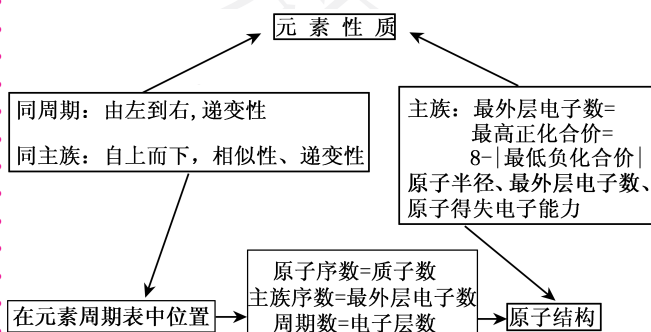
⑥元素的电负性呈周期性变化



元素在元素周期表中的位置与元素性质的递变规律:

性质	同周期 (从左到右)	同主族 (从上到下)
金属性	减小	增大
非金属性	增大	减小
元素的第一电离能	增大的趋势	减小的趋势
元素的电负性	增大	减小
原子半径	减小	增大
最高正化合价	增大	相同

4. 元素“位、构、性”之间的关系





本章自测

时间：90分钟 分值：100分

一、选择题(本题包括14小题,每小题3分,共42分)

1. 具有下列电子排布式的原子中,半径最大的是()。

- A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
 B. $1s^2 2s^2 2p^3$
 C. $1s^2 2s^2 2p^2$
 D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

2. 下列符号正确的是()。

- A. $2d^1$ B. $3f^7$
 C. $6s^3$ D. $7p^2$

3. 按能量由低到高的顺序排列,正确的一组是()。

- A. $1s, 2p, 3d, 4s$ B. $1s, 2s, 3s, 2p$
 C. $2s, 2p, 3s, 3p$ D. $4p, 3d, 4s, 3p$

4. 某主族元素的原子, M 层上有一个半充满的原子轨道, 这种原子的质子数()。

- A. 只能是 7 B. 只能是 15
 C. 是 11 或 15 D. 是 11 或 13

5. 下列轨道含有轨道数目为 3 的是()。

- A. $1s$ B. $2p$ C. $5f$ D. $4d$

6. 下列说法正确的是()。

- A. 随原子序数的递增, 第 3 周期元素的电负性逐渐减小
 B. 铝的第一电离能比镁的第一电离能大
 C. 在所有的元素中, 氟的电负性最大
 D. 在所有的元素中, 氟的第一电离能最大

7. 某原子核外共有 6 个电子, 分布在 K 与 L 电子层上, 在下列 L 层分布中正确的是()。

- A. $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$ B. $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$
 C. $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$ D. $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$

8. 原子序数小于 18 的元素 X, 其原子最外层中未成对电子数最多, 含这种元素的阴离子可能是()。

- A. XO_3^- B. XO_3^{2-}
 C. XO_4^{2-} D. XO^-

9. 下列各组元素性质递变情况错误的是()。

- A. Li、Be、B 原子最外层电子数依次增多
 B. P、S、Cl 元素最高正化合价依次升高
 C. N、O、F 原子半径依次增大
 D. Na、K、Rb 的金属性依次增强

10. x、y 为两种元素的原子, x 的阴离子与 y 的阳离子具有相同的电子层结构, 由此可知()。

- A. x 的原子半径大于 y 的原子半径
 B. x 的第一电离能小于 y 的第一电离能
 C. x 阴离子的半径小于 y 阳离子的半径
 D. x 的电负性大于 y 的电负性

11. 下列各项叙述中, 正确的是()。

- A. 电子层序数越大, s 原子轨道的形状相

- 同、半径越大
- B. 在同一电子层上运动的电子,其自旋方向肯定不同
- C. 镁原子由 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 到 $1s^2 2s^2 2p^6 3p^2$ 时,原子放出能量
- D. 原子最外层电子排布是 $5s^1$ 的元素,其氢氧化物不能使氢氧化铝溶解
12. 某元素的原子最外电子层排布是 $5s^2 5p^1$, 该元素或其化合物不可能具有的性质是()。
- A. 该元素单质是导体
- B. 该元素的最高化合价呈+5价
- C. 该元素的氧化物的水合物显碱性
- D. 该元素单质在一定条件下能与盐酸反应
13. A 元素的阳离子与 B 元素的阴离子具有相同的电子层结构,有关两元素的下列叙述:①原子半径 $A < B$;②离子半径 $A > B$;③原子序数 $A > B$;④原子最外层电子数 $A < B$;⑤A 的正价与 B 的负价绝对值一定相等;⑥A 的电负性小于 B 的电负性;⑦A 的第一电离能大于 B 的第一电离能。其中正确的组合是()。
- A. ①②⑦ B. ③④⑥
- C. ③⑤ D. ③④⑤⑥⑦
14. 已知 X、Y 元素同周期,且电负性 $X > Y$, 下列说法错误的是()。
- A. X 与 Y 形成化合物时,X 可以显负价, Y 显正价
- B. 第一电离能可能 Y 大于 X
- C. X 的最高价含氧酸的酸性弱于 Y 的最

高价含氧酸的酸性

D. 气态氢化物的稳定性: $H_m Y$ 小于 $H_n X$

二、非选择题(共 58 分)

15. (6 分)完成下列问题:

- (1)第一电离能:P _____ S(填“>”“<”或“=”,下同)。
- (2)酸性: H_3PO_4 _____ H_2SO_4 。
- (3)稳定性: H_2O _____ H_2S 。
- (4)微粒半径: S^{2-} _____ K^+ 。
- (5)碱性: KOH _____ $Al(OH)_3$ 。
- (6)元素的电负性:S _____ Cl。

16. (8 分)A、B、C、D、E 代表 5 种元素。请填空:

- (1)A 元素基态原子的最外层有 3 个未成对电子,次外层有 2 个电子,其元素符号为_____。
- (2)B 元素的-1 价离子和 C 元素的+1 价离子的电子层结构都与氩相同,B 的原子结构示意图为_____。
- (3)D 元素比 B 元素的原子序数大 7,则 D 元素的基态原子的价电子排布式为_____。
- (4)E 元素基态原子的 M 层全充满,N 层没有成对电子,只有一个未成对电子, E 基态原子的电子排布式为_____。

17. (12 分)A、B、C、D、E 5 种元素,它们的核电荷数依次增大,且都小于 20。其中 C、E 是金属元素;A 和 E 属同一族,它们原子的最外层电子排布为 ns^1 ;B 和 D 也属同



一族,它们原子最外层的 p 能级电子数是 s 能级电子数的两倍;C 原子最外层上电子数等于 D 原子最外层上电子数的一半。请回答下列问题:

- (1) A 是 _____, B 是 _____, E 是 _____。(填元素符号)
- (2) 写出 C 元素基态原子的电子排布式: _____。
- (3) 写出 B 元素原子的轨道表示式: _____。
- (4) 用轨道表示式表示 D 元素原子的价电子构型: _____。
- (5) 元素 B 的电负性 _____ (填“>”“<”或“=”,下同) D 的电负性, C 的第一电离能 _____ E 的第一电离能。
- (6) 写出 A 和 B 形成化合物的化学式: _____。
- (7) A、C、B、E 4 种元素的简单离子按半径由小到大的顺序为(用离子符号表示): _____。

18. (12 分) 部分短周期元素的性质或原子结构如下表:

元素编号	元素性质或原子结构
T	M 层上有 2 对成对电子
X	最外层电子数是次外层电子数的 2 倍
Y	常温下单质为双原子分子, 其氢化物的水溶液呈碱性
Z	元素最高正价是 +7 价

(1) 元素 T 的原子最外层共有 _____ 种不同运动状态的电子。元素 X 的一种同位素可测定文物年代, 这种同位素的符号是 _____。

(2) 元素 Y 与氢元素形成一种离子 YH_4^+ , 写出该微粒的电子式: _____ (用元素符号表示)。

(3) 元素 Z 与元素 T 相比, 非金属性较强的是 _____ (填元素符号)。下列表述中, 能证明这一事实的是 _____ (填标号)。

- a. 常温下 Z 的单质和 T 的单质状态不同
- b. Z 的氢化物比 T 的氢化物稳定
- c. 一定条件下 Z 和 T 的单质都能与氢氧化钠溶液反应

非金属性强弱的判断方法有很多种, 请写出另一种判断方法(用化学方程式表示): _____。

(4) 探寻物质的性质差异性学习的重要方法之一。T、X、Y、Z 4 种元素的最高价氧化物的水化物中化学性质明显不同于其他三种酸的是 _____, 理由是 _____。

_____。

19. (12分)下表列出了核电荷数为21~25的元素的最高正化合价,回答下列问题:

元素名称	钪	钛	钒	铬	锰
元素符号	Sc	Ti	V	Cr	Mn
核电荷数	21	22	23	24	25
最高正价	+3	+4	+5	+6	+7

(1)按要求完成填充:

①Sc的价电子排布为_____。

②Ti的价电子排布为_____。

③用“原子实”表示V的核外电子排布:_____。

④用轨道表示式表示Mn的核外特征电子排布:_____。

(2)已知基态铬原子的核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$,并不符合构造原理。人们常常会碰到客观事实与理论不相吻合的问题,当你遇到这样的问题时,你的态度是_____

_____。

(3)对比上述5种元素原子的核外电子排布与元素的最高正化合价,你发现的规律是_____

_____;
出现这一现象的原因是_____

_____。

20. (8分)X、Y、Z、L四种元素的原子序数依次增大。它们是组成蛋白质的基础元素。回答下列问题:

(1)L的元素符号为_____;Y在元素周期表中的位置为_____;四种元素的原子半径从大到小的顺序是_____ (用元素符号表示)。

(2)Z、X两元素按原子数目比1:3和2:4构成分子A和B,A的电子式为_____,B的结构式为_____。

(3)硒(Se)是人体必需的微量元素,与L同一主族,Se原子比L原子多两个电子层,则Se的原子序数为_____,其最高价氧化物对应的水化物的化学式为_____。该族2~5周期元素单质分别与 H_2 反应生成1 mol气态硒化氢反应热的是_____ (填标号)。

a. $+99.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b. $+29.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c. $-20.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

d. $-241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第2章

微粒间相互作用与物质性质

第1节 共价键模型

● 知识点精讲 ●

知识点一 共价键的形成与特征

1. 共价键的形成

(1) 共价键: 原子间通过共用电子形成的化学键。

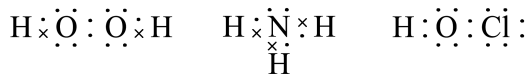
(2) 共价键形成的本质: 高概率地出现在两个原子核之间的电子与两个原子核之间的电性作用。

(3) 共价键形成的条件: 电负性相同或差值小的非金属元素原子相遇, 且原子的最外电子层有未成对电子。

(4) 共价键的表示方法:

① 用一条短线表示由一对共用电子对所形成的共价键, “—”表示原子间共用一对电子对, “=”表示原子间共用两对电子对, “≡”表示原子间共用三对电子对。

② 用电子式表示: 共价化合物分子是由原子通过共用电子对结合而成的, 书写电子式时, 应把共用电子对写在两成键原子之间, 并标上未成键电子。如 H_2O_2 、 NH_3 、 HClO 分子的电子式:



注意:

(1) 共价化合物中只存在共价键, 没有离子键, 但离子化合物中除了离子键外, 可能存在共价键。

(2) 用电子式表示化合物时, 一要搞清成键原子间形成的是离子键还是共价键; 二是不要混淆“用电子式表示物质”和“用电子式表示分子的形成过程”。前者只要求写化合物的电子式, 后者要表示出过程。

2. 共价键的特征

(1) 饱和性: 一个原子中的一个未成对电子与另一个原子中的一个未成对电子配对成键后, 就不能再与其他原子的未成对电子配对成键, 即每个原子所能形成共价键的总数或以单键连接的原子数目是一定的。共价键的饱和性决定了各种原子形成分子时相互结合的数量关系。

例如, 氯原子中只有一个未成对电子, 所以两个氯原子之间可以形成一个共价键, 结合成氯分子, 表示为 $\text{Cl}-\text{Cl}$; 氮原子中有三个未

成对单电子,两个氮原子之间能够以共价叁键结合成氮分子,表示为 $\text{N}\equiv\text{N}$,一个氮原子也可与三个氢原子以三个共价键结合成氨分子。

(2)方向性:共价键将尽可能沿着电子概率出现最大的方向形成,这就是共价键的方向性。除 s 轨道是球形对称外,其他原子轨道在空间都具有一定的分布特点,在形成共价键时,原子轨道重叠得越多,电子在核间出现的概率越大,所形成的共价键就越牢固。

例如,硫原子的价电子构型是 $3s^2 3p^4$,有两个未成对电子,如果它们分布在互相垂直的 $3p_x$ 和 $3p_y$ 轨道中,那么当硫原子与氢原子结合生成硫化氢分子时,一个氢原子的 1s 轨道上的电子能与硫原子的 $3p_x$ 轨道上的电子配对成键,另一个氢原子的 1s 轨道上的电子只能与硫原子的 $3p_y$ 轨道上的电子配对成键。共价键的方向决定了分子的立体构型。

知识点二 共价键的类型

1. σ 键与 π 键

σ 键:原子轨道以“头碰头”方式相互重叠导致电子在核间出现的概率增大而形成的共价键。

π 键:原子轨道以“肩并肩”方式相互重叠导致电子在核间出现的概率增大而形成的共价键。

在由两个原子形成的多个共价键中,只能有一个 σ 键,而 π 键可以是一个或多个。例如,氮分子的 $\text{N}\equiv\text{N}$ 中有一个 σ 键,两个 π 键。

原子轨道以“头碰头”方式比以“肩并肩”方式重叠的程度大,电子在核间出现的概率大,形成的 σ 键比 π 键强。

2. 极性键与非极性键

当成键原子所属元素的电负性相同,两个原子吸引电子的能力相同,共用的电子不偏向其中任何一个原子,电子在每个原子周围出现的概率相等,参与成键的原子都不显电性,叫非极性共价键,简称非极性键。

当成键原子所属元素的电负性不同,两个原子吸引电子的能力不同,共用的电子偏向吸引电子能力大的原子一方,电子在此原子周围出现的概率相对较大而使其带部分负电荷,元素电负性小的原子带部分正电荷,这种共价键叫极性共价键,简称极性键。

极性键分为强极性键和弱极性键,成键原子所属元素的电负性差值越小,形成的共价键极性越弱。

注意:

(1)同种非金属元素原子间形成非极性键,如 O_2 、 H_2 、 N_2 等。不同种非金属元素原子间形成极性键,如 HCl 、 CO_2 、 H_2SO_4 等。

(2)共价键存在于非金属单质、共价化合物中,也可存在于离子化合物中(如 NaOH 、 Na_2O_2 、 K_2SO_4 等)。

知识点三 键参数

1. 键长

两个成键原子的原子核间的距离叫做该化学键的键长。化学键的键长越短,化学键越强,键越牢固。键长是影响分子空间构型的因素之一。

2. 键角

在多原子分子中,两个化学键之间的夹角叫做键角。键角常用于描述多原子分子的空



间构型。

例如,二氧化碳分子中两个碳氧键(C—O)间的夹角为 180° ,所以 CO_2 分子呈直线形;水分子中两个氢氧键(H—O)间的夹角为 104.5° ,所以 H_2O 分子不呈直线形而是V形;氨分子中每两个氮氢键(N—H)间的夹角均为 107.3° ,所以 NH_3 分子呈三角锥形。

3. 键能

在101.3 kPa、298 K条件下,断开1 mol $\text{AB}(\text{g})$ 分子中的化学键,使其分别生成气态A原子和气态B原子所吸收的能量称为A—B键的键能($E_{\text{A-B}}$)。键能越大,断开时需要的能量越多,这个化学键就越牢固;反之,键能越小,断开时需要的能量就越少,这个化学键就越不牢固。

4. 利用键能计算化学反应中的 ΔH

(1)反应热为断开旧化学键(拆开反应物分子 \rightarrow 原子)所需要吸收的能量与形成新化学键(原子重新组合成生成物分子)所放出能量的差值。旧键断裂所吸收的总能量大于新键形成所放出的总能量,反应为吸热反应,反之为放热反应。

(2)由键能求反应热的公式为 $\Delta H = \text{反应物的键能总和} - \text{生成物的键能总和}$ 。

(3)放热反应的 ΔH 为“—”, $\Delta H < 0$;吸热反应的 ΔH 为“+”, $\Delta H > 0$ 。

(4)反应物和生成物的化学键的强弱决定着化学反应过程中的能量变化。

注意:反应热 $\Delta H = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的总能量}$

典例解悟

例1 (知识点一)下列有关共价键的叙述中,不正确的是()。

- A. 某原子跟其他原子形成共价键时,其共价键数一定等于该元素原子的价电子数
- B. 水分子内氧原子结合的电子数已经达到饱和,故不能再结合其他氢原子
- C. 非金属元素原子之间形成的化合物也可能是离子化合物
- D. 所有简单离子的核电荷数与其核外电子数一定不相等

解析:非金属元素的原子形成的共价键数目取决于该原子最外层的未成对电子数,一般最外层有几个未成对电子就能形成几个共价键,故A不正确。一个原子的未成对电子一旦与另一个自旋相反的未成对电子成键后,就不能再与第三个电子再配对成键,因此一个原子有几个未成对电子,就会与几个自旋相反的未成对电子成键,这就是共价键的饱和性,故一个氧原子只能与两个氢原子结合生成 H_2O ,B正确。非金属元素原子之间形成的化合物也可能是离子化合物,如 NH_4Cl 等铵盐。不管是阴离子还是阳离子,核内质子数与核外电子数必定存在差别,此差值就是离子所带的电荷数。

答案:A

例2 (知识点二)下列物质的分子中既有 σ 键又有 π 键的是()。

- ①HCl ② H_2O ③ N_2 ④ H_2O_2

⑤C₂H₄ ⑥C₂H₂

- A. ①②③ B. ③④⑤⑥
C. ①③⑥ D. ③⑤⑥

解析:σ键是原子轨道以“头碰头”方式成键,π键是原子轨道以“肩并肩”方式成键。当两个原子间能形成多个共用电子对时,先形成一个σ键,另外的原子轨道只能形成π键。N₂中有三个共价键:一个σ键,两个π键;C₂H₄中碳碳原子之间有两个共价键:一个σ键,一个π键;C₂H₂中碳碳原子之间有三个共价键:一个σ键,两个π键。

答案:D

例 3 (知识点一) 已知元素的电负性和原子半径、金属性、非金属性等一样,也是元素的一种基本性质。下面给出 14 种元素的电负性数值:

元素	Li	Be	B	C	N	O	F
电负性数值	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
电负性数值	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0

试结合元素周期律知识完成下列问题:

(1) 根据上表给出的数据,简述主族元素电负性的数值大小与元素的金属性或非金属性强弱之间的关系:_____。

(2) 当形成化学键的两原子相应元素的电负性差值大于 1.7 时,所形成的一般为离子键;当小于 1.7 时,一般为共价键。试推测 AlBr₃ 中化学键的类型是_____。

(3) 请你预测 Br 与 I 元素的电负性数值

的大小关系:_____。

(4) 某有机化合物分子中含有 S—N 键,你认为该共用电子对偏向_____原子(填元素符号)。

解析:(1) 比较同主族元素的电负性数值的大小,可知同主族中元素的电负性值越大,元素的非金属性越强;元素的电负性值越小,元素的金属性越强。比较第 2、3 周期元素的电负性值可知,从左到右电负性值逐渐增大。(2) 根据元素周期律,可知与 F、Cl 同主族的 Br 元素的电负性值应小于 3.0,而 Al 的电负性值为 1.5,故 Br 与 Al 的电负性值之差应小于 1.7,所以 AlBr₃ 中的化学键为共价键。(3) 根据(1)的推测可知,同主族从上到下元素的电负性逐渐减小,所以 Br 的电负性值大于 I。(4) 元素的电负性值越大,元素的非金属性越强,得电子能力越强,所以共用电子对偏向电负性值大的 N 原子。

答案:(1) 元素电负性的数值越大,非金属性越强(或元素电负性的数值越小,元素的金属性越强) (2) 共价键 (3) Br 大于 I (4) N

例 4 (知识点一、二、三) 对 X—O—H 型化合物而言,X 是除去 H、O 外的其他元素时,下列说法正确的是()。

- A. 当 X 是碱金属元素时,它一定是强碱
B. 当 X 是得电子能力很强的元素时,X—O—H 一定为酸
C. X—O—H 的水溶液不能导电
D. X—O—H 一定是直线形的

解析:当 X 为碱金属元素时,X—O 的键



极性很强, X—O—H 易从 X—O 键处断裂, 而呈强碱性; 当 X 为非金属性强的元素时, X 吸引 O 的能力增强, 共用电子对向 X 方向偏移, 增强了 O—H 键的极性, 易从 O—H 键处断裂, 而显酸性, 如 HClO。而 X 没有具体指明为何种元素时, 无法判断其溶液的导电性。又由于 O 的两个未成对电子在 p 轨道上, 当其形成共价键时, 键角不可能为 180° , 不可能是直线形的。

答案: AB

夯实双基

(一) 共价键的形成、特征与类型

1. 下列化合物中, 只有共价键的是()。

- A. NaCl B. NaOH
C. H_2SO_4 D. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

2. 下列各组物质中, 化学键的类型相同的是()。

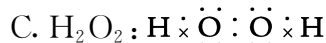
- A. CaO 和 MgCl_2
B. NH_4F 和 NaF
C. Na_2O_2 和 H_2O_2
D. H_2SO_4 和 Na_2SO_4

3. 下列物质中, 含有的共价键不体现方向性的是()。

- A. H_2 B. H_2O
C. Cl_2 D. NH_3

4. 下列物质的电子式书写正确的是()。

- A. $\text{Na}_2\text{O}:\text{Na}_2^+[\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}]^{2-}$
B. $\text{H}_2\text{O}:\text{H}^+[\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}]^{2-}\text{H}^+$



5. 下列分子中, 既含有 σ 键又含有 π 键的是()。

- A. CH_4 B. HCl
C. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ D. F_2

6. 在下列化学反应中, 所断裂的共价键中仅仅断裂 σ 键的是()。

- A. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{HCl}$
B. $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$
C. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3$
D. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{C}_2\text{H}_6$

7. 下列说法不正确的是()。

- A. σ 键比 π 键重叠程度大, 形成的共价键强
B. 两个原子间形成共价键时, 最多只有 1 个 σ 键
C. 气体单质中, 一定有 σ 键, 可能有 π 键
D. N_2 分子中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键

8. 下列分子含有的电子数目与 HF 相同, 且只有两个极性共价键的是()。

- A. CO_2 B. N_2O
C. H_2O D. CH_4

9. 下列各电子排布式所表示的各原子组中, 能以共价键相互结合成稳定化合物的是()。

- A. $1s^2 2s^2 2p^6$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
D. $1s^2 2s^2 2p^4$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

10. 在 CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF 分子中,共价键的极性由弱到强的顺序是()。
- A. CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF
 B. HF 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4
 C. H_2O 、 HF 、 CH_4 、 NH_3
 D. HF 、 H_2O 、 CH_4 、 NH_3
11. 共价键是有饱和性和方向性的,下列有关叙述不正确的是()。
- A. 共价键的饱和性是由成键原子的未成对电子数决定的
 B. 共价键的方向性是由成键原子的轨道的方向性决定的
 C. 共价键的饱和性决定了分子内部的原子的数量关系
 D. 共价键的饱和性与原子轨道的重叠程度有关
12. 乙烯分子中碳碳原子之间有 _____ 个 σ 键, _____ 个 π 键。乙烯易发生加成反应是因为分子中的一个 _____ 键易断裂。
- C. H_2O D. CH_4
3. 下列关于极性键的叙述不正确的是()。
- A. 由不同种元素原子形成的共价键
 B. 共价化合物中必定存在极性键
 C. 由同种元素的两个原子形成的共价键
 D. 共用电子对必然偏向电负性大的一方
4. σ 键可由两个原子的 s 轨道、一个原子的 s 轨道和另一个原子的 p 轨道或一个原子的 p 轨道和另一个原子的 p 轨道以“头碰头”方式重叠构建而成。下列分子中的 σ 键是由两个原子的 s 轨道以“头碰头”方式重叠构建而成的是()。
- A. H_2 B. HCl
 C. Cl_2 D. F_2
5. 下列分子中,所含极性键的键能最大的是()。
- A. HF B. HCl
 C. HBr D. HI
6. 下列说法正确的是()。
- A. 双原子分子中化学键键能越大,分子越牢固
 B. 双原子分子中化学键键长越长,分子越牢固
 C. 双原子分子中化学键键角越大,分子越牢固
 D. 同一分子中, σ 键和 π 键的分子轨道重叠程度一样多,只是重叠的方向不同
7. 已知键能: $\text{N}\equiv\text{N}$ 946 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{H}-\text{H}$ 436 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{H}-\text{N}$ 391 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从理论上计算反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 ΔH 为()。

(二)键参数

1. 下列关于 N_2 分子的说法正确的是()。
- A. 两个 N 原子之间的总键能是 $\text{N}-\text{N}$ 单键键能的三倍
 B. N_2 分子中有一个 σ 键和两个 π 键
 C. N_2 分子中有两个 σ 键和一个 π 键
 D. N_2 分子中存在一个 σ 键和一个 π 键
2. 下列分子中,含有非极性键的化合物是()。
- A. H_2O_2 B. CO_2



- A. $+1\ 800\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. $+92\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. $-92\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 D. $-46\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
8. 下列说法正确的是()。
- A. 分子中键能越高,键长越大,则分子越稳定
 B. 元素周期表中的ⅠA族(除H外)和ⅦA族元素的原子间不能形成共价键
 C. 水分子可表示为HO—H,分子中键角为 180°
 D. H—O键键能为 $463\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,即18 g H_2O 分解成 H_2 和 O_2 时,消耗能量为 $2 \times 463\ \text{kJ}$
9. 下列单质分子中,键长最长,键能最小的是()。
- A. H_2 B. Cl_2
 C. Br_2 D. I_2
10. 下列说法错误的是()。
- A. 键长越长,化学键越牢固
 B. 成键原子间原子轨道重叠越多,共价键越牢固
 C. 对双原子分子来讲,键能越大,含有该键的分子越稳定
 D. 原子间通过共用电子对所形成的化学键叫共价键
11. 水分子是 H_2O 而不是 H_3O ,是因为共价键具有_____性;水分子的键角接近 90° 是因为共价键具有_____性。
12. 下表中的数据是破坏1 mol物质中的化学键所消耗的能量:

物质	Cl_2	Br_2	I_2	HCl	HBr	HI	H_2
能量/kJ	243	193	151	432	366	298	436

- (1) 下列物质本身具有的能量最低的是()。
- A. H_2 B. Cl_2
 C. Br_2 D. I_2
- (2) 相同条件下, X_2 (X代表Cl、Br、I)分别与氢气反应,当消耗等物质的量的氢气时,放出的热量最多的是_____。
- (3) 若无上表的数据,你能正确回答出问题(2)吗?若能回答,你的判断依据是什么?

能力提高

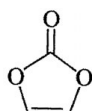
(选做题)

1. 下列事实中,能够证明HCl是共价化合物的是()。

- A. HCl 易溶于水
B. 液态的 HCl 不导电
C. HCl 不易分解
D. HCl 溶于水能电离,呈酸性
2. 下列分子中,键角最大的是()。

- A. CH₄ B. NH₃
C. H₂O D. CO₂

3. 碳酸亚乙烯酯是锂离子电池低温电解液的重要添加剂,其结构如右图所示。下列有关该物质的说法正确的是()。



- A. 分子式为 C₃H₂O₃
B. 分子中含 6 个 σ 键
C. 分子中只有极性键
D. 8.6 g 该物质完全燃烧得到 6.72 L CO₂
4. s 电子、p 电子形成的共价键种类有 _____ 等。

5. 位于第 3 周期的某元素原子基态时有 3 个未成对电子,它在充足的氧气中燃烧可得最高化合价氧化物;在不充足的氯气中燃烧生成低价氯化物,在过量的氯气中燃烧生成最高化合价氯化物。从上面事实推知:

- (1)该元素的元素符号是 _____。
- (2)该元素原子基态时,最外层电子排布式为 _____。
- (3)该元素所形成的简单氢化物的电子式是 _____。
- (4)该元素所形成的简单氢化物分子中,共价键是 _____ (填“σ”或“π”)键。

探究空间

问题探究:某些共价键的键能数据如下(单位:kJ·mol⁻¹)

共价键	H—H	Cl—Cl	Br—Br	H—Cl	H—I
键能	436	247	193	431	299
共价键	I—I	N≡N	H—O	H—N	
键能	151	946	463	391	

(1)把 1mol Cl₂ 分解为气态原子时,需要 _____ (填“吸收”或“放出”) _____ kJ 能量。

(2)由表中所列化学键所形成的分子中,最稳定的是 _____,最不稳定的是 _____。

(3)试通过键能数据估算反应 H₂(g) + Cl₂(g) = 2HCl(g) 的反应热。

解析:(1)分子分解为气态原子是吸热过程,1mol Cl₂ 分解为气态原子时吸收的能量就是键能;(2)在双原子分子中,化学键的键能越大,分子越稳定;(3)在反应 H₂(g) + Cl₂(g) = 2HCl(g) 中,有 1mol H—H 键和 1mol Cl—Cl 键断裂,形成 2mol H—Cl 键。

视野拓展

世界首张分子化学键图像

中国科学家在国际上首次直接“拍摄”了能够分辨 C₆₀ 化学键的单分子图像,这种单分子直接成像技术为解释分子内部结构提供了有效手段。这一成果,标志着我国在纳米结构表征领域的研究已经步入世界先进水平。



分子是由原子与原子通过化学键结合形成的,对化学键动“手术”就能定向选择化学反应,产生人们所需的新分子和新材料,而直接“看清”化学键,是进行分子“手术”的前提。中国科技大学的科学家们利用扫描隧道显微镜,将笼状结构的 C_{60} 分子组装在一单层分子膜的表面,在 -268°C 时冻结 C_{60} 分子的热振动,在国际上首次“拍摄”了能够清楚分辨碳原子间单键和双键的分子图像。

这种单分子直接成像技术,为纳米科学家直接观察分子内部结构提供了敏锐的“眼睛”,可以用来确定团簇单分子和其他有机分子的结构和特性,为设计和制备单分子级纳米器件提供前提性知识。利用这双“眼睛”,科学家们还首次发现了 C_{60} 分子在平面上排列成点阵时,呈现出一种新型的取向畴结构。这种新的分子取向畴界,与科学界已知的完全不同。目

前,在硅表面外延生长的一层不同材料的膜所构成的异质结,是计算机等信息技术中半导体集成电路的基本单元。异质结中的不同材料,形成两个材料范围,也就是所谓的“畴”,两“畴”相交处称为“畴界”;由于畴界两侧是不同材料,往往会在交界处产生缺陷,这种缺陷会影响器件的性能,并限制微电子器件尺寸的进一步减小。此次发现的 C_{60} 分子取向畴结构是由同种分子形成的,在畴界两侧分子的取向不同,在同一侧的分子取向相同。这种新的由分子取向不同形成的“同质结”,有可能比现有的“异质结”具有更卓越的性能,其突出优点是在畴界处完全没有缺陷,为设计和制备纳米器件提供了一种新的可能,并有可能成为未来研制具有更高集成度的计算机的重要器件的基础之一。

第2节 共价键与分子的空间结构

● 知识点精讲 ●

知识点一 杂化轨道理论

1. 杂化与杂化轨道

(1)原子轨道的杂化:原子内部能量相近的原子轨道重新组合的过程。

(2)杂化轨道:杂化形成的新的能量相同的一组轨道叫杂化原子轨道,简称杂化轨道。

杂化是指在形成分子时,由于原子的相互影响,若干不同类型能量相近的原子轨道混合起来,重新组成一组新的轨道。这种重新组合的过程叫杂化,所形成的新轨道称为杂化轨道。

2. sp 型杂化轨道的类型

(1)sp 杂化:sp 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道组合而成的。每个 sp 杂化轨道含 $\frac{1}{2}$ s 和 $\frac{1}{2}$ p 的成分,sp 杂化轨道间的夹角是 180° ,呈直线形(如 BeCl_2)。

(2)sp² 杂化:sp² 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合而成的。每个 sp² 杂化轨道含 $\frac{1}{3}$ s 和 $\frac{2}{3}$ p 的成分,sp² 杂化轨道间的夹角是 120° ,呈平面三角形(如 BF_3)。

(3)sp³ 杂化:sp³ 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道组合而成的。每个 sp³ 杂化轨道含 $\frac{1}{4}$ s 和 $\frac{3}{4}$ p 的成分,sp³ 杂化轨道的夹角

为 109.5° ,呈空间正四面体形(如 CH_4 、 CF_4 、 CCl_4 等)。

知识点二 价电子对互斥理论

1. 理论要点

分子中的价电子对(包括成键电子对和孤电子对),由于相互排斥作用,而尽可能趋向彼此远离以减小斥力,分子尽可能采取对称的空间构型。

价电子对(vp) = 成键电子对(bp) + 孤电子对(lp)

2. 推断分子或离子的空间构型的具体步骤

(1)确定中心原子的价电子对数:

以 AX_m 为例(A 为中心原子,X 为配位原子)

成键电子对(bp) = m

孤电子对(lp) = $\frac{1}{2}(a - xb)$

①a 表示中心原子的价电子数:

对主族元素原子:a = 最外层电子数

对阳离子:a = 中心原子价电子数 - 离子电荷数

对阴离子:a = 中心原子价电子数 + |离子电荷数|

②b 表示 X 提供的价电子数,氢为 1,其他原子为 8 - 价电子数。

例如:



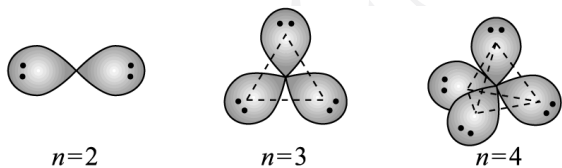
$$\text{SO}_2 \quad \text{bp}=2; \text{lp}=\frac{1}{2}(6-2\times 2)=1; \quad \text{vp}=3。$$

$$\text{SO}_3 \quad \text{bp}=3; \text{lp}=\frac{1}{2}(6-3\times 2)=0; \quad \text{vp}=3。$$

$$\text{SO}_3^{2-} \text{bp}=3; \text{lp}=\frac{1}{2}(6+2-3\times 2)=1; \text{vp}=4。$$

(2) 确定价电子对的空间构型:

价电子对数目分别为 2、3、4 时, 价电子对的几何分布分别呈直线形、平面三角形和正四面体形, 如下图所示。



(3) 确定分子的空间构型:

① $\text{lp}=0$: 分子的空间构型与价电子对的空间构型相同。

例如:

$$\text{BeCl}_2 \quad \text{vp}=\frac{1}{2}(2+2)=2 \quad \text{直线形}$$

$$\text{BF}_3 \quad \text{vp}=\frac{1}{2}(3+3)=3 \quad \text{平面三角形}$$

$$\text{CH}_4 \quad \text{vp}=\frac{1}{2}(4+4)=4 \quad \text{正四面体形}$$

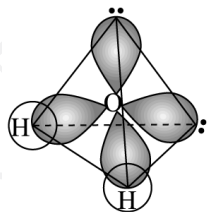
② $\text{lp} \neq 0$: 分子的空间构型与价电子对的空间构型不同。

第一, 略去孤电子对占有的空间剩下的便是分子的空间构型, 如 SO_2 价电子对构型为平面三角形, 分子为 V 形; SO_3^{2-} 价电子对构型为四面体形, 离子构型为三角锥形。

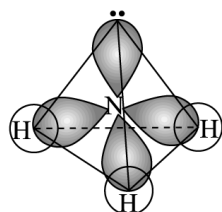
第二, 由于孤电子对对其邻旁的共用电子有排斥作用, 必然造成对键角的压缩, 孤电子对越多, 对键角的压缩现象越严重。

例如: 在 NH_3 分子中, 价电子对总数为

4, 其中成键电子对数为 3, 孤电子对数为 1, 价电子对的几何分布为四面体形, 但由于孤电子对比成键电子对更靠近原子核, 它对成键电子对的排斥作用较大, 因此使成键电子对之间的距离变小, 从而使相应的键角变小, 使 NH_3 的空间构型呈三角锥形, 键角为 107.3° 。在 H_2O 分子中, 价电子对总数也为 4, 其中成键电子对数为 2, 孤电子对数也为 2, 价电子对的几何分布为四面体形, 由于同样的作用使键角变小, H_2O 的空间构型呈 V 形, 键角为 104.5° 。氨分子和水分子的空间构型分别如下图所示。同理可知, H_2S 分子构型为 V 形, NF_3 、 PCl_3 分子构型为三角锥形。



水分子的空间构型



氨分子的空间构型

知识点三 典型分子的空间构型

1. 三原子分子的立体结构

呈直线形或 V 形。例如, CO_2 分子是直线形结构, 其键角为 180° ; H_2O 分子是 V 形立体结构, 其键角为 104.5° 。

2. 四原子分子的立体结构

呈平面三角形或三角锥形。例如, CH_2O 分子是平面三角形结构, 其键角为 120° ; NH_3 分子是三角锥形结构, 其键角为 107.3° 。

3. 五原子分子的立体结构

五原子分子的可能立体结构更多, 最常见的是正四面体形。例如, CH_4 分子是正四面

体形立体结构,其键角为 109.5° 。

知识点四 苯环的结构与大 π 键

苯分子中每个碳原子的价电子原子轨道发生 sp^2 杂化,形成的三个 sp^2 杂化轨道在同一平面内,每个碳原子的两个 sp^2 杂化轨道上的电子分别与邻近的两个碳原子的 sp^2 杂化轨道上的电子配对形成 σ 键,因此六个碳原子组成一个正六边形的碳环。每个碳原子的另一个 sp^2 杂化轨道上的电子分别与一个氢原子的 $1s$ 电子配对形成 σ 键。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,它们均含有一个未成对电子,这六个碳原子的 $2p$ 轨道相互平行,以“肩并肩”的方式相互重叠,形成含有六个电子、属于六个碳原子的 π 键。

因此,在苯分子中,六个碳原子和六个氢原子都在同一平面内,整个分子呈平面正六边形,六个碳碳键完全相同,键角皆为 120° 。苯分子中不存在碳碳双键,所以不易被酸性高锰酸钾溶液氧化或使溴的四氯化碳溶液褪色。

知识点五 分子的对称性

依据对称轴的旋转或借助对称面的反映能够复原的分子称为对称分子。对称分子所具有的这种性质称为对称性。

知识点六 分子的手性

1. 手性分子

两个分子的结构从平面上看相似,但在空间上会不完全相同,它们构成了实物与镜像的关系,所以叫手性分子。

2. 手性异构体

具有手性关系的分子互称为手性异构体,

又叫对映异构体或光学异构体。互为对映异构的两种手性分子具有相反的旋光性。

3. 手性碳原子

如果一个碳原子所连接的四个原子或原子团各不相同,则该碳原子称为手性碳原子(不对称碳原子),用 *C 表示。

4. 手性分子的用途

构成生命体的有机物绝大多数是手性分子。两个手性分子的性质不同,且手性有机物中必定含有手性碳原子。

手性分子可应用于生产手性药物、手性催化剂等方面。

知识点七 分子的极性

就分子中电性分布而言,可以设想,分子中全部正电荷集中于一点,是正电荷重心;全部负电荷集中于一点,是负电荷重心。显然,正负电荷重心所带电荷相同但电性相反。如果正电荷重心和负电荷重心不重合,分子内存在正、负两极,这样的分子就是极性分子。如果正电荷重心和负电荷重心重合,这样的分子就是非极性分子。

分子的极性是分子中化学键的极性的向量和。只含有非极性键的分子一定是非极性分子;而含有极性键的分子,如果分子结构是空间对称的,则键的极性相互抵消,各个键的极性的向量和为零,整个分子就是非极性分子,反之则是极性分子。其关系如下:



分子	共价键的极性	分子中正负电荷重心	结论	举例
同核双原子分子	非极性键	重合	非极性分子	H ₂ 、N ₂ 、O ₂
异核双原子分子	极性键	不重合	极性分子	CO、HF、HCl
异核多原子分子	分子中各键的向量和为零	重合	非极性分子	CO ₂ 、BF ₃ 、CH ₄
	分子中各键的向量和不为零	不重合	极性分子	H ₂ O、NH ₃ 、CH ₃ Cl

注意:

(1) 以极性键结合成的双原子分子是极性分子,如 HCl、HF、HBr。

(2) 以非极性键结合成的对称双原子分子或多原子分子是非极性分子,如 O₂、H₂、P₄、C₆₀。

(3) 以极性键结合的多原子分子,有的是极性分子,也有的是非极性分子。

(4) 在多原子分子中,中心原子上价电子都用于形成共价键,而周围的原子是相同的原子,一般是非极性分子。

典例解悟

例 1 (知识点一) 下列分子的中心原子形成 sp² 杂化轨道的是()。

- A. H₂O B. NH₃
C. C₂H₄ D. CH₄

解析: H₂O 中 O、NH₃ 中 N 和 CH₄ 中 C 均为 sp³ 杂化; C₂H₄ 中 C 为 sp² 杂化。

答案: C

例 2 (知识点二) 根据价电子对互斥理论和杂化轨道理论,填写下列内容:

分子或离子	价电子对数(vp)	孤电子对数(lp)	空间构型	杂化轨道类型
NF ₃				
BF ₃				
NO ₂ ⁺				

解析: 根据价电子对互斥理论判断出分子的空间构型,再根据构型判断对应杂化轨道的空间构型,如 NO₂⁺ 成键电子对数为 2,孤电子对数为 $\frac{1}{2}(5-1-2 \times 2)=0$,分子的空间构型为直线形,N 原子为 sp¹ 杂化。

答案:

分子或离子	价电子对数(vp)	孤电子对数(lp)	空间构型	杂化轨道类型
NF ₃	4	1	三角锥形	sp ³
BF ₃	3	0	平面三角形	sp ²
NO ₂ ⁺	2	0	直线形	sp ¹

例 3 (知识点三) 下列分子的立体结构中,属于直线形分子的是()。

- A. H₂O B. CO₂
C. C₂H₄ D. P₄

解析: H₂O 为 V 形分子; C₂H₄ 为平面形分子; P₄ 中 P 原子为 sp³ 杂化, P₄ 为三角锥形分子; CO₂ 为直线形分子。

答案: B

例 4 (知识点六) 下列叙述中,正确的

是()。

- A. 极性分子中不可能含有非极性键
- B. 离子化合物中不可能含有非极性键
- C. 非极性分子中不可能含有极性键
- D. 共价化合物中不可能含有离子键

解析: A项, H_2O_2 中含非极性键; B项, Na_2O_2 中含非极性键; C项, CCl_4 是极性键构成的非极性分子。

答案: D

● 夯实双基 ●

(一) 分子空间结构的理论分析

1. 下列分子的中心原子是 sp^2 杂化的是()。

- A. NH_3
- B. CH_4
- C. BF_3
- D. H_2O

2. 下列分子中, 不存在键角是 120° 的是()。

- A. C_2H_4
- B. C_6H_6
- C. BF_3
- D. NH_3

3. 苯分子不能使酸性高锰酸钾溶液褪色的原因是()。

- A. 分子中不存在 π 键
- B. 分子中存在 6 电子大 π 键, 结构稳定
- C. 分子是平面结构
- D. 分子中只存在 σ 键

4. 下列分子中, 各原子均处于同一平面上的是()。

- A. NH_3
- B. CCl_4
- C. C_2H_4
- D. CH_4

5. 下列说法正确的是()。

- A. 凡是中心原子采取 sp^3 杂化轨道成键的分子其几何构型都是正四面体
- B. CH_4 分子中的 sp^3 杂化轨道是由 4 个 H 原子的 1s 轨道和 1 个 C 原子的 2p 轨道混合起来而形成的
- C. sp^3 杂化轨道是由同一个原子中能量相近的 s 轨道和 p 轨道混合起来形成的一组能量相近的新轨道
- D. 凡 AB_3 型的共价化合物, 其中心原子 A 均采用 sp^3 杂化轨道成键

6. 用鲍林的杂化轨道理论解释甲烷分子的四面体结构, 下列说法不正确的是()。

- A. C 原子的四个杂化轨道的能量一样
- B. C 原子的 sp^3 杂化轨道之间夹角一样
- C. C 原子的 4 个价电子分别占据 4 个 sp^3 杂化轨道
- D. C 原子有 1 个 sp^3 杂化轨道由孤对电子占据

7. 下列对 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道的夹角的比较, 得出结论正确的是()。

- A. sp 杂化轨道的夹角最大
- B. sp^2 杂化轨道的夹角最大
- C. sp^3 杂化轨道的夹角最大
- D. sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道的夹角相等

8. 下列物质中, 分子的立体结构与水分子相似的是()。

- A. CO_2
- B. H_2S
- C. PCl_3
- D. SiCl_4

9. 下列分子的空间构型是正四面体形的是()。

- A. NH_3
- B. CO_2
- C. CH_4
- D. H_2O



10. 下列分子或离子中,含有孤对电子的是()。

- A. H_2O B. CH_4
C. SiH_4 D. NH_4^+

11. 下列分子的中心原子,带有一对孤对电子的是()。

- A. PCl_3 B. BeCl_2
C. CH_4 D. H_2S

12. 用价层电子对互斥模型预测下列分子或离子的立体结构,其中不正确的是()。

- A. NH_4^+ 为正四面体形
B. CS_2 为直线形
C. HCN 为折线形(V形)
D. PCl_3 为三角锥形

13. 下列分子的价层电子对互斥模型与分子的立体结构模型相同的是()。

- A. NH_3 B. CO_2
C. NCl_3 D. H_2S

14. 试用杂化轨道理论分析为什么 BF_3 的空间构型是平面三角形,而 NF_3 是三角锥形。

15. 在形成多原子分子的过程中,中心原子的若干能量相近的原子轨道重新组合,形成一组新的轨道,这个过程叫做原子轨道的杂化,产生的新的原子轨道叫杂化原子轨道。以 CH_4 为例,杂化轨道的要点是当碳原子与 4 个氢原子形成甲烷时,碳原子的 2s 轨道和 2p 轨道会发生重新组合,重新组合时保持_____不变,却得到_____个能量相同的轨道,夹角为_____,称为_____杂化轨道。

16. 分析、归纳、总结多原子分子立体结构的判断规律,完成下表。

化学式	中心原子孤对电子对数	杂化轨道数	杂化轨道类型	分子空间构型
CH_4				
C_2H_4				
BF_3				
CH_2O				
C_2H_2				

(二)分子的空间结构与分子性质

1. 用带静电的有机玻璃棒靠近下列液体的细流,细流发生偏转的是()。

- A. 苯 B. 二硫化碳
C. 溴水 D. 四氯化碳

2. 下列物质中,以极性键结合的非极性分子是()。

- A. H_2S B. CO_2 C. O_2 D. H_2O

3. 下列分子中,键的极性最强的是()。

- A. PH_3 B. H_2S C. HCl D. HI

4. 下列物质中,不含非极性共价键的是()。

①Na₂O₂ ②CCl₄ ③NH₄Cl

④H—O—O—H ⑤Ca(OH)₂

A. ①②③ B. ③④⑤

C. ②③⑤ D. ②③④

5. 下列含有极性键的非极性分子是()。

(1)CCl₄ (2)NH₃ (3)CH₄ (4)CO₂

(5)N₂ (6)H₂S (7)SO₂ (8)CS₂

(9)H₂O (10)HF

A. (2)(3)(4)(5)(8)

B. (1)(3)(4)(5)(8)

C. (1)(3)(4)(8)

D. 以上均不对

6. 碘单质在水溶液中的溶解度很小,但在CCl₄中的溶解度很大,这是因为()。

A. CCl₄与I₂相对分子质量相差较小,而H₂O与I₂相对分子质量相差较大

B. CCl₄与I₂都是直线形分子,而H₂O不是直线形分子

C. CCl₄和I₂都不含氢元素,而H₂O含有氢元素

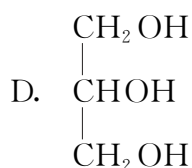
D. CCl₄和I₂都是非极性分子,而H₂O是极性分子

7. 下列化合物中,含有不对称碳原子(手性碳原子)的是()。

A. CCl₂F₂

B. $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$

C. CH₃CH₂OH



8. 实验测得BeCl₂为共价化合物,两个Be—Cl键间的夹角为180°,由此可判断BeCl₂属于()。

A. 由极性键形成的极性分子

B. 由极性键形成的非极性分子

C. 由非极性键形成的极性分子

D. 由非极性键形成的非极性分子

9. A、B、C均为短周期元素,可形成A₂C和BC₂两种化合物。A、B、C的原子序数依次递增,A原子的K层只有一个电子,B位于A的下一周期,它的最外层电子数比K层多2个,而C原子核外的最外层电子数比次外层电子数少2个。它们的元素符号分别为:A_____,B_____,C_____ ; BC₂是由_____键组成的_____ (填“极性”或“非极性”)分子。

● 能力提高 ●

(选做题)

1. 下列分子中的中心原子的杂化方式为sp杂化,分子的空间构型为直线形且分子中没有形成π键的是()。

A. C₂H₂ B. CO₂

C. BeCl₂ D. BF₃

2. 下列分子的结构中,原子的最外层电子不都满足8电子稳定结构的是()。

A. CO₂ B. PCl₃



C. CCl_4 D. NO_2

3. NH_3 、 H_2S 分子是极性分子, CO_2 、 BF_3 、 CCl_4 是极性键形成的非极性分子。根据上述事实可推出 AB_n 型分子是非极性分子的经验规律是()。

- A. 分子中不能含有 H 原子
 B. AB_n 分子中 A 原子的所有价电子都参与成键
 C. AB_n 分子中所有的共价键都相同
 D. AB_n 分子中 A 的相对原子质量应小于 B 的相对原子质量

4. 通常碘在水、酒精等溶剂中呈褐色, 而在苯、四氯化碳等溶剂中呈紫色, 试推测碘分别在二硫化碳和氯仿(CHCl_3)中的可能颜色。在 CS_2 中 _____, 在氯仿中 _____。

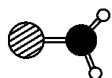
5. ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 中 Cl 都是以 sp^3 杂化轨道与 O 原子成键的, 试推测下列微粒的立体结构。

微粒	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
立体结构				

6. 如图所示是甲醛分子的模型。根据该图和所学化学键知识回答下列问题:



甲醛分子的比例模型



甲醛分子的球棍模型

(1) 甲醛分子中碳原子的杂化方式是 _____, 做出该判断的主要理由是 _____。

(2) 下列是对甲醛分子中碳氧键的判断, 其中正确的是 _____ (填序号)。

- ①单键 ②双键 ③ σ 键

④ π 键 ⑤ σ 键和 π 键

(3) 甲醛分子中 C—H 键与 C—H 键间的夹角 _____ (填“=”“>”或“<”) 120° , 出现该现象的主要原因是 _____。

7. 化合物 YX_2 、 ZX_2 中, X、Y、Z 的核电荷数均小于 18; X 原子最外能层的 p 能级中有一个轨道填充了 2 个电子, Y 原子的最外层中 p 能级的电子数等于前一能层的电子总数, 且 X 和 Y 具有相同的电子层数; Z 与 X 在周期表中位于同一主族。回答下列问题:

(1) X 的电子排布式为 _____, Y 的轨道表示式为 _____。

(2) ZX_2 的分子式是 _____, Z 的杂化方式为 _____。

(3) Y 与 Z 形成的化合物的分子式是 _____, 分子是 _____ (填“极性”或“非极性”) 分子。

8. W、X、Y、Z 四种短周期元素的原子序数依次增大。其中: X 原子的价电子排布为 $2s^2 2p^2$; Y 原子的 L 电子层中有三个未成对电子, 且无空轨道; W、Z 的原子序数相差 10, 且 Z 原子的第一电离能在同周期中最低。

回答下列问题:

(1) 写出 Y 元素基态原子的最外层电子轨道表示式: _____。

(2) WXY 分子中的三个原子除 W 原子外均为 8 电子构型, 写出该分子的结构式:

_____；根据电子云重叠方式的不同，分子里共价键的主要类型有_____。

(3) YW_3 分子是一种常见气体，分子中 Y 原子的杂化方式是_____；为_____性分子，空间构型为_____形。

(4) 液态的 YW_3 也是一种重要的溶剂，其性质与 H_2O 相似，Z 的单质与液态 YW_3 反应的化学方程式为_____。

9. 20 世纪 50 年代科学家提出价层电子对互斥模型(简称 VSEPR 模型)，用于预测简单分子立体结构。其要点可以概括为：

I. 用 AX_nE_m 表示只含一个中心原子的分子组成，A 为中心原子，X 为与中心原子相结合的原子，E 为中心原子最外层未参与成键的电子对(称为孤电子对)， $(n+m)$ 称为价层电子对数。分子中的价层电子对总是互相排斥，均匀地分布在中心原子周围的空间；

II. 分子的立体构型是指分子中的原子在空间的排布，不包括中心原子未成键的孤电子对；

III. 分子中价层电子对之间的斥力主要顺序为：i. 孤电子对之间的斥力 > 孤电子对与共用电子对之间的斥力 > 共用电子对之间的斥力；ii. 双键与双键之间的斥力 > 双键与单键之间的斥力 > 单键与单键之间的斥力；iii. X 原子得电子能力越弱，A—X 形成的共用电子对之间的斥力越强。

请仔细阅读上述材料，回答下列问题：

(1) 结合 AX_nE_m 的 VSEPR 理想模型，请填写下表：

$n+m$	2	
VSEPR 理想模型		正四面体
价层电子对之间的理想键角		109.5°

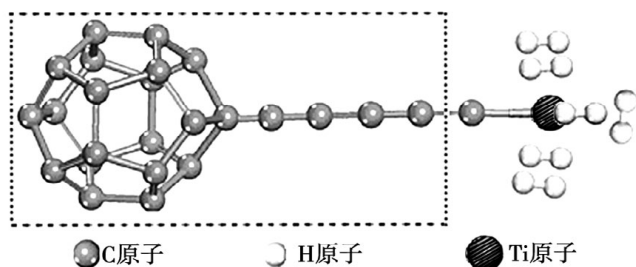
(2) 请用 VSEPR 模型解释 CO_2 为直线形分子的原因：_____。

(3) H_2O 分子的立体构型为_____，请你预测水分子中 $\angle H-O-H$ 的大小范围并解释原因：_____。

(4) SO_2Cl_2 和 SO_2F_2 都属于 AX_4E_0 型分子，S=O 之间以双键结合，S—Cl、S—F 之间以单键结合。请你预测 SO_2Cl_2 和 SO_2F_2 分子的立体构型：_____； SO_2Cl_2 分子中 $\angle Cl-S-Cl$ _____ (填“<”“>”或“=”) SO_2F_2 分子中 $\angle F-S-F$ 。

探究空间

问题探究 1: 某种新型储氢材料的理论结构模型如下图所示，图中虚线框内碳原子的杂化轨道类型有_____种。



解析:仔细观察上图,判断虚线框内每个碳原子分别与几个碳原子成键。

问题探究 2:PH₃ 是一种无色剧毒气体,其分子结构和 NH₃ 相似,但 P—H 键键能比 N—H 键键能低。下列判断错误的是()。

- A. PH₃ 分子呈三角锥形
- B. PH₃ 分子是极性分子
- C. PH₃ 沸点低于 NH₃ 沸点,因为 P—H 键键能低
- D. PH₃ 分子稳定性低于 NH₃ 分子,因为 N—H 键键能高

解析:PH₃ 分子结构和 NH₃ 相似,NH₃ 分子呈三角锥形,是极性分子;共价键键能越大,共价化合物越稳定;但共价化合物的熔、沸点等物理性质与共价键键能无关。

视野拓展

分子轨道理论

分子轨道理论是 20 世纪 30 年代由莫立根、洪特等提出的,认为原子轨道组成了分子轨道,分子中各电子都按分子轨道运动。

分子轨道对称守恒原理是 1965 年由伍德瓦德和霍夫曼提出的,认为化学反应是分子轨道重新组合的过程,其过程中分子轨道是对称守恒的。为解决复杂的化学反应理论问题,运用的都是简单的模型,尽量不依赖那些高深的数学运算。它们均以简单分子轨道理论为基础,力求提出新概念、新思想和新方法,使之能在更加广泛的范围中普遍适用。例如,“前线轨道”“等瓣类似”等概念的提出已经显示出重大的意义。多粒子体系问题的处理方法也在不断深入探索。其中密度泛函理论、多级微扰理论以及运用格林函数方法的传播子理论等则是当前精确求解多粒子体系薛定谔方程的几条值得重视的途径。

第3节 离子键、配位键与金属键

● 知识点精讲 ●

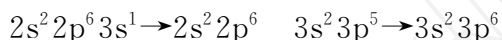
知识点一 离子键

1. 离子键的形成

第一步:电子转移形成离子,例如:



电子构型发生相应变化,形成具有稀有气体元素原子结构的稳定离子:



第二步:靠静电作用,形成化学键。

离子键的形成条件:元素的电负性差较大。

一般情况下:

$\Delta X > 1.7$, 发生电子转移,产生正、负离子,形成离子键;

$\Delta X < 1.7$, 不发生电子转移,形成共价键。

2. 离子键的实质

原子间发生电子的转移,形成正、负离子,并通过静电作用而形成化学键。静电作用既包含静电引力,也包含静电斥力。当引力与斥力达到平衡时,体系能量最低,形成稳定的离子化合物。

3. 离子键的特征

离子键没有饱和性,也没有方向性。

知识点二 配位键

1. 配位键

通常把一方是提供孤对电子的原子,另一方有能够接受孤对电子的空轨道的原子之间形成的“电子对给予—接受键”叫做配位键。如 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中,水分子中O原子提供孤对电子,与铜离子共用。

配位键常用符号 $\text{A}\rightarrow\text{B}$ 表示。

2. 配位化合物

通常把金属离子或原子(中心原子或中心离子)与某些分子或离子(称为配体)以配位键结合形成的化合物称为配位化合物,简称配合物,如六氨合钴离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、银氨离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 等。

3. 配位键与配位化合物的关系

(1)配位键强度有大小,因而有的配合物很稳定,有的很不稳定。

(2)过渡金属离子对多种配体具有很强的结合力,因而过渡金属配合物远比主族金属配合物多。

注意:

(1)在 NH_4^+ 中,四个氮氢键的性质完全相同。

(2)想一想配位键与共价键的相似与不同之处。

(3)有些配合物显现出特征颜色。例如, $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ 显血红色; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 显蓝色; $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 显黄绿色; $[\text{FeCl}_4]^-$ 显黄色。

知识点三 金属键



1. 金属键的本质

在固态金属内部,金属原子脱落下来的价电子形成遍布整块金属的“自由电子”,为所有原子共用,从而把所有原子维系在一起,这种作用称为金属键。金属键本质上是一种电性作用。

注意:金属键中的自由电子在整个三维空间内运动,属于整块金属。

2. 金属键的特征

金属键不具有方向性和饱和性。

3. 金属键与金属的性质

(1)金属光泽:可见光照射到金属表面时,“自由电子”能够吸收所有频率的光并很快放出,使得金属不透明并具有金属光泽。

(2)导电性:金属内部原子之间的“自由电子”的流动是无方向的,在外加电场的作用下,自由电子在电场中定向移动形成电流。

(3)导热性:当金属中有温度差时,自由电子在热的作用下与金属离子频繁碰撞,把能量从高温处传向低温处,使金属表现出导热性。金属的热导率随温度的升高而降低。

典例解悟

例 1 (知识点一)下列说法错误的是()。

- A. 由非金属元素组成的化合物不可能是离子化合物
- B. 金属原子和非金属原子间也可形成共价键
- C. 离子化合物中不可能含有共价键

D. 共价化合物中不可能含有离子键

解析: NH_4Cl 不含金属元素,但是离子化合物;金属原子和非金属原子可能形成共价键,如 AlCl_3 是共价化合物; NH_4Cl 中 N、H 之间是共价键;共价化合物中不可能含有离子键。

答案: AC

例 2 (知识点二)在短周期元素中,由 3 种元素组成的含有离子键、共价键、配位键,且阴、阳离子含有相同电子数的物质是 _____ (填化学式)。

解析: 中学常见的含有离子键、共价键、配位键的化合物一般为铵盐, NH_4^+ 含有 10 个电子,所以阴离子为含 10 个电子的 F^- ,该物质为 NH_4F 。

答案: NH_4F

例 3 (知识点三)金属键越强,其金属的硬度越大,熔、沸点越高。且一般来说,金属原子半径越小,价电子数越多,则金属键越强。下列说法错误的是()。

- A. 镁的硬度大于铝
- B. 镁的熔、沸点高于钙
- C. 镁的硬度大于钾
- D. 钙的熔、沸点高于钾

解析: 根据题给信息,镁和铝的电子层数相同,铝的价电子数大于镁,离子半径 $\text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$,铝的硬度大于镁;镁、钙的价电子数相同,但离子半径 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,金属键强弱为 $\text{Ca} < \text{Mg}$,故 B 正确;同理,可判断 C、D 也正确。

答案: A

● 夯实双基 ●

(一) 离子键

- 下列各组原子序数所表示的两种元素,能形成 AB_2 型离子化合物的是()。
 - 6 和 8
 - 11 和 13
 - 11 和 16
 - 12 和 17
- 下列表述正确的是()。
 - 离子化合物一定含共价键
 - 共价化合物可能含离子键
 - 离子化合物中只含离子键
 - 共价化合物中不含离子键
- 下列叙述不正确的是()。
 - 活泼金属与活泼非金属化合时,能形成离子键
 - 阴、阳离子通过静电引力所形成的化学键叫做离子键
 - 离子所带电荷的符号和数目与原子成键时得失电子有关
 - 阳离子半径比相应的原子半径小,而阴离子半径比相应的原子半径大
- 下列物质中,属于离子化合物的是()。
 - Na_2O
 - HNO_3
 - HCl
 - NH_3
- 下列化合物中,所有化学键都是共价键的是()。
 - NH_4Cl
 - $NaOH$
 - CS_2
 - $NaCl$
- 下列化合物中,阳离子与阴离子半径之比最大的是()。
 - $LiCl$
 - $NaBr$
 - KI
 - KF
- 下列物质中,含有非极性共价键的离子化合物是()。
 - Na_2O_2
 - $NaOH$
 - H_2O_2
 - $NH_3 \cdot H_2O$
- 下列各组物质中,化学键的类型(离子键、共价键)完全相同的是()。
 - CO 和 $MgCl_2$
 - NH_4F 和 NaF
 - Na_2O_2 和 H_2O_2
 - H_2O 和 SO_2
- 下列物质中,既有离子键又有共价键的是()。
 - H_2O
 - NH_4Cl
 - $MgCl_2$
 - HNO_3
- 下列物质中,离子键最弱的是()。
 - $NaCl$
 - KBr
 - KCl
 - MgO
- 氮化钠(Na_3N)是一种重要的化合物,它与水作用可产生 NH_3 。请回答下列问题:
 - Na_3N 是由_____键形成的化合物。
 - Na_3N 与盐酸反应生成_____种盐。
 - Na_3N 与水的反应属于_____ (填反应类型)。
- 在 H_2O 、 H_2O_2 、 $Ba(OH)_2$ 、 Na_2O_2 、 K_2O 等化合物中,由离子键和极性键构成的化合物是_____;由离子键和非极性键构成的化合物是_____;由极性键和非极性键构成的化合物是_____。



(二) 配位键

1. 下列不属于配位化合物的是()。

- A. 六氟合铝酸钠
B. 六氰合铁酸钾
C. 十二水硫酸铝钾
D. 硝酸二氨合银

2. 下列化合物中,不存在配位键的是()。

- A. NH_4Cl
B. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
C. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
D. H_2O

3. 下列微粒中,与 H_3O^+ 所含质子数、电子数均相同,且化学键类型也相同的是()。

- A. NH_3 B. NH_4^+
C. Na^+ D. Ne

4. 由配位键形成的离子 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中,Pt 的化合价()。

- A. 都是+8 B. 都是+6
C. 都是+4 D. 都是+2

5. 在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中,与 Co^{3+} 形成配位键的原子是()。

- A. N 原子 B. H 原子
C. Co 原子 D. N、H 两种原子

6. 能与人体血液中的血红蛋白以配位键结合的一种有毒气体是()。

- A. 氯气 B. 氮气
C. 一氧化碳 D. 甲烷

7. 在 NH_4^+ 离子中存在 4 个 N—H 共价键,下列说法正确的是()。

- A. 四个共价键的键长完全相同

B. 四个共价键的键长完全不同

C. 原来的三个 N—H 键的键长完全相同,但与由配位键形成的 N—H 键不同

D. 四个 N—H 键键长相同,但键能不同

8. 已知 NH_3 分子可与 Cu^{2+} 形成配位化合物离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,则除去硫酸铜溶液中少量硫酸可选用的试剂是()。

- A. NaOH B. NH_3
C. BaCl_2 D. $\text{Cu}(\text{OH})_2$

9. 下列现象的变化与配合物的形成无关的是()。

- A. 向 FeCl_3 溶液中滴加 KSCN ,出现红色
B. 向 Cu 与 Cl_2 反应的集气瓶中加入少量 H_2O ,呈绿色,再加水,呈蓝色
C. 向 FeCl_2 溶液中滴加氯水,溶液颜色变深
D. 向 AlCl_3 溶液中逐滴加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液至过量,出现白色沉淀

10. 在水溶液中, H_2O 能和 H^+ 结合生成 H_3O^+ ,请用电子式表示 H_2O 和 H^+ 结合生成 H_3O^+ 的过程: _____

_____ ;
 H_3O^+ 中存在的化学键类型有 _____。

11. 锌和铝都是活泼金属,它们的氢氧化物都既能溶于强酸又能溶于强碱,但氢氧化铝不溶于氨水,而氢氧化锌能溶于氨水,生成配合物离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。回答下列问题:

(1) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中,配体是_____。

(2) 单质铝溶于氢氧化钠溶液后,溶液中铝元素的存在形式为_____ (填化学式)。

(3)写出锌和氢氧化钠溶液反应的化学方程式:_____。

(4)下列各组中的两种溶液,用相互滴加的实验方法即可鉴别的是_____ (填序号)。

- ①硫酸铝和氢氧化钠
- ②硫酸铝和氨水
- ③硫酸锌和氢氧化钠
- ④硫酸锌和氨水

(5)写出可溶性铝盐与氨水反应的离子方程式:_____。

试解释在实验室不适宜用可溶性锌盐与氨水反应制备氢氧化锌的原因:_____

_____。

(三)金属键

1. 金属的下列性质与“自由电子”无关的是()。

- A. 良好的导电性
- B. 反应中易失去电子
- C. 良好的延展性
- D. 良好的导热性

2. 下列生活中的问题,不能用金属键理论知识解释的是()。

- A. 用铁制品做炊具
- B. 用金属铝制成导线
- C. 用铂金做首饰

D. 铁易生锈

3. 组成金属晶体的微粒是()。

- A. 金属原子
- B. 金属阳离子和电子
- C. 金属原子和电子
- D. 阳离子和阴离子

4. 下列关于金属键的叙述中,错误的是()。

- A. 金属键没有饱和性和方向性
- B. 金属键是金属阳离子与该金属阳离子脱落的价电子之间的强烈静电吸引作用
- C. 金属键中的“自由电子”属于整块金属
- D. 金属的性质和金属固体的形成都与金属键有关

5. 下列叙述错误的是()。

- A. 离子键没有饱和性和方向性,而共价键有饱和性和方向性
- B. 不同的非金属元素可以形成离子化合物
- C. 配位键的形成,是由成键双方各提供一个电子形成共用电子对
- D. 金属键的实质是金属中的“自由电子”与金属阳离子形成的一种强烈的相互作用

6. 金属能导电的原因是()。

- A. 金属晶体中金属阳离子与自由电子间的相互作用较弱
- B. 金属晶体中的自由电子在外加电场作用下可发生定向移动
- C. 金属晶体中的金属离子在外加电场作用下可发生定向移动
- D. 金属晶体在外加电场作用下可失去电子

7. 下列物质中含有金属键的是()。



- A. 金属钠 B. 氧化钠
C. 氢氧化钠 D. 氯化钠
8. 金属键的强弱与金属价电子数的多少有关, 价电子数越多金属键越强; 与金属阳离子的半径大小也有关, 金属阳离子的半径越大, 金属键越弱。据此判断, 下列金属熔点逐渐升高的是()。
- A. Li、Na、K B. Na、Mg、Al
C. Li、Be、Mg D. Li、Na、Mg
- 价键成分最少的是()。
- A. Li、F B. Na、F
C. Na、Cl D. Mg、O
4. 下列关于化学键的叙述正确的是()。
- A. 化学键既存在于相邻原子之间, 又存在于相邻分子之间
B. 两个原子之间的相互作用叫化学键
C. 化学键通常指的是相邻的两个或多个原子之间的强烈相互作用
D. 阴、阳离子之间有强烈的吸引作用而没有排斥作用, 所以粒子间的核间距很小
5. 下列过程与配合物的形成无关的是()。
- A. 除去铁粉中的 SiO_2 可用强碱溶液
B. 向一定量的 AgNO_3 溶液中加入氨水至沉淀消失
C. 向 FeCl_3 溶液中加入 KSCN 溶液
D. 向一定量的 CuSO_4 溶液中加入氨水至沉淀消失
6. 离子键的强弱主要取决于离子半径和离子电荷数。一般规律是离子半径越小, 离子电荷数越大, 离子键越强。以下 3 种物质的离子键由强到弱的顺序是()。
- ① K_2O ② CaO ③ MgO
- A. ①②③ B. ③①②
C. ②①③ D. ③②①
7. 下列叙述正确的是()。
- A. 阳离子一定是金属离子, 阴离子一定只含非金属元素
B. 某金属元素的阳离子和某非金属元素的阴离子组成的物质一定是纯净物
C. 阴、阳离子相互作用后不一定形成离子
- 能力提高**
- (选做题)
1. 氢化氨(NH_4H)与氯化铵结构相似, 氢化氨与水反应有氢气生成。下列叙述不正确的是()。
- A. 氢化氨中含有离子键、共价键、配位键
B. 氢化氨固体投入少量水中, 有两种气体产生
C. 氢化氨中 H^- 半径比 Li^+ 半径大
D. 氢化氨溶于水后, 形成的溶液显酸性
2. 下列说法正确的是()。
- A. 难失去电子的原子获得电子的能力一定强
B. 易得电子的原子所形成的简单阴离子的还原性一定强
C. 分子中键能越大, 键长越长, 分子越稳定
D. 电子层结构相同的不同离子中, 核电荷数越大, 离子半径越小
3. 以离子键为主的化学键中常含有共价键的成分。下列各对原子形成的化学键中, 共

化合物

D. 离子化合物一定都溶于水

8. 已知 NH_3 与 HCl 可以通过配位键形成 NH_4Cl 。

(1) 配位键形成的条件是什么?

(2) 在 NH_4Cl 中, 何种元素的原子提供孤对电子? 何种元素的原子接受孤对电子?

9. 已知 3 种元素 X、Y、Z, 它们与地壳中含量最多的元素处在同一周期。X 的最高正价与最低负价的绝对值相等; Y 是非金属元素, 它与 X 的单质化合时, 生成物的化学式为 XY_4 ; Z 与 Y 的单质能发生剧烈反应, 生成 ZY。

(1) X、Y、Z 各是什么元素? 写出它们的价电子排布式。

(2) 比较 X 与 Y、Y 与 Z 形成的化合物的键型及熔、沸点的高低。

探究空间

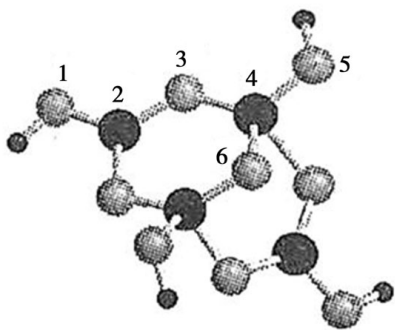
实验探究: 进行以下动手实验, 并填写实验报告。

实验操作	实验现象	结论、解释及化学方程式
1. 往一支大试管里加入 1/4 体积蒸馏水, 再滴入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 然后持续滴加浓氨水并不断轻轻摇动试管。		
2. 往一支大试管里加入 1/4 体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液, 然后持续滴加浓氨水。		

解析: 可通过形成配位化合物的方法溶解溶液中的沉淀。



问题探究:硼砂是含结晶水的四硼酸钠,其阴离子 X^{m-} (含 B、O、H 三种元素) 的球棍模型如下图所示。在 X^{m-} 中,硼原子轨道的杂化类型有 _____; 配位键存在于 _____ 原子之间(填原子的数字标号); $m =$ _____ (填数字)。



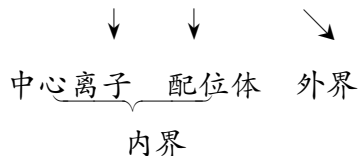
解析:由球棍模型可以看出,黑球为 B 原子,灰球为 O 原子,小黑球为 H 原子。2 号 B 原子形成 3 个键,采取 sp^2 杂化,4 号 B 原子形成 4 个键,采取 sp^3 杂化;4 号 B 原子三个 sp^3 杂化轨道与除 5 号外三个 O 原子形成 σ 键后还有一个空轨道,而 5 号 O 原子能提供孤电子对而形成配位键。由图示可以看出该结构可以表示为 $[B_4H_4O_9]^{m-}$, 其中 B 为 +3 价, O 为 -2 价, H 为 +1 价, 根据化合价可知 $m = 2$ 。

视野拓展

配合物的组成

配合物的组成可以划分为内界和外界两个部分,内界包括中心体(原子或离子),与配体组成,它们之间以配位键成键,外界是指与内界电荷平衡的相反离子。

例: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$



1. 中心离子(或中心原子)

又称“配合物形成体”。通常是金属离子和中性原子,也包括 H、B、Si、P、As。

2. 配位体

配位体是指在配离子中与中心体结合的部分(离子或分子)。

配位原子:具有孤对电子的非金属原子(N、O、S、C、 X^-),直接与中心离子(或原子)结合的原子。

配位体分类:

{ 单齿配位体
 多齿配位体——每一个配位体(分子或离子)中含有 2 个或更多配位原子

3. 配位数

配合物中,直接与同一中心离子(或原子)成键的配位原子的数目。

配合物	配位数
$[Ag(NH_3)_2]^+$	2
$[CuCl_3]^{2-}$	3
$[CuCl_4]^{2-}$	4
$[Fe(CN)_5]^{2-}$	5
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	6
$[Ln(H_2O)_8]^{3+}$	8

第4节 分子间作用力

● 知识点精讲 ●

知识点一 范德华力与物质性质

1. 分子间作用力

分子间存在着的多种作用统称为分子间作用力,其中最常见的是范德华力和氢键。分子间作用力是一类弱相互作用力,其实质是分子间的电性引力。

2. 范德华力

(1)范德华力是分子之间普遍存在的一种相互作用力,它使得许多物质能以一定的聚集态(固态或液态)存在。范德华力的作用能通常比化学键的键能小得多。

(2)范德华力不具有饱和性和方向性。

(3)影响分子间作用力的主要因素有分子的质量(相对分子质量)、分子的极性等。

①结构和组成相似的物质,相对分子质量越大,范德华力越强。

②分子的极性越强,范德华力越强。

注意:

(1)共价化合物和绝大多数非金属单质分子间存在范德华力。

(2)想一想:为什么通常状况下,NaCl呈固态,而HCl呈气态?

(4)范德华力对物质熔点、沸点、溶解度等的影响

①范德华力越强,物质的熔、沸点越高。

②溶质分子与溶剂分子间的范德华力越强,溶质分子的溶解度越大,如 O_2 在水中的溶解度比 N_2 在水中的溶解度大。

注意:范德华力主要影响物质的熔点、沸点、溶解度等物理性质,化学键主要影响物质的化学性质。

知识点二 氢键与物质性质

1. 氢键

(1)概念:氢原子与电负性较大的元素的原子之间的静电相互作用,某些氢化物分子间,存在的比分子间作用力稍强的作用力。

(2)氢键的本质:强极性键(X—H)上的H核,与电负性大、含孤对电子并带有部分负电荷的原子Y之间的静电引力。

(3)氢键的形成:当氢原子与电负性大的原子X以共价键相结合时,氢原子以其唯一的一个电子与X成键后,就变成无内层电子、半径极小的核(氢核),其正电场强度很大,当另一HX分子的X原子以其孤对电子向H靠近时,非但很少受到电子之间的排斥,反而互相吸引,抵达一定平衡距离即形成氢键。

以HF为例,在HF分子中,由于F原子吸引电子的能力很强,H—F键的极性很强,共用电子对强烈地偏向F原子,使H原子几乎成为“裸露”的质子。这个半径很小、带部分正电荷的H核,与另一个HF分子带部分负电荷的F原子相互吸引。这种静电吸引作用



就是氢键。

(4)氢键的表示方法: $X-H\cdots Y$ (X 、 Y 可以相同,也可以不同), X 、 H 、 Y 在同一直线上。氢键不是化学键,为了与化学键区别,通常用“ \cdots ”来表示氢键,而不用“ $-$ ”。

(5)氢键的形成条件:

①与电负性很大的 X 原子形成强极性键的氢原子。

②半径较小、电负性较大、含孤对电子并带有部分负电荷的 Y 原子(N 、 O 、 F)。

(6)氢键的存在:氢键既可以存在于分子之间(同种分子之间或不同种分子之间),也可以存在于分子内部的原子团之间。

(7)氢键的特征:氢键不同于范德华力,具有饱和性和方向性。

①饱和性:由于氢核特别小, X 、 Y 原子比较大,同时 Y 原子与另一个电负性较大的 Y' 原子之间存在相互排斥,所以 $X-H$ 中的氢原子只能与一个 Y 原子形成氢键。

②方向性:只有当 $X-H\cdots Y$ 在同一直线上时, $X-H$ 与 Y 原子的相互作用最强。

(8)氢键的键能:比范德华力强而比化学键弱。

2. 氢键对物质性质的影响:

①熔点、沸点:

a. 分子之间形成氢键,当物质熔化或气化时,除克服范德华力外,还需要提高温度破坏氢键,因此有氢键的氢化物比同系列其他氢化物的熔、沸点高。 NH_3 、 H_2O 、 HF 的沸点反常正是与其分子间形成的氢键有关。如 H_2O 的熔、沸点比 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 高。

b. 分子内形成氢键,通常熔、沸点降低。如有分子内氢键的邻硝基苯酚的熔点($45^\circ C$)比有分子间氢键的对硝基苯酚的熔点($114^\circ C$)低。

②溶解度:在极性溶剂中,如果溶质分子和溶剂分子间能形成氢键,就会促进分子间的结合,导致溶解度增大。例如,由于乙醇分子与水分子间能形成不同分子间的氢键,故乙醇与水能以任意比互溶;而乙醇的同分异构体二甲醚分子中不存在羟基,因而在二甲醚分子与水分子间不能形成氢键,二甲醚在水中很难溶解。

注意:生物体内的蛋白质和 DNA 分子内或分子间存在大量的氢键,它们是由羰基上的氧和氨基上的氢形成的,因此极大地增强了螺旋结构的稳定性。

$NaHCO_3$ 中 HCO_3^- 相互间以氢键方式缔合, Na^+ 的电场不足以破坏缔合形成的长链大阴离子,这降低了它的溶解度,因而 $NaHCO_3$ 的溶解度比 Na_2CO_3 的溶解度小。

典例解悟

例 1 (知识点一)下列过程中,化学键一定被破坏的是()。

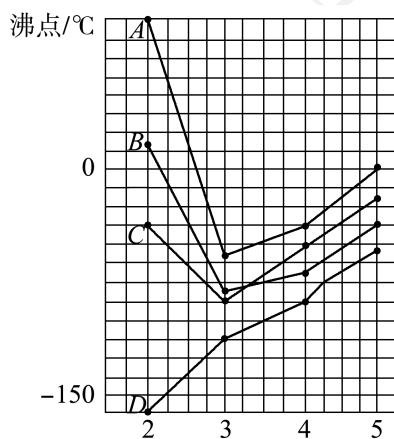
- A. 碘升华 B. 水晶被粉碎
C. 蔗糖溶于水 D. HCl 溶于水

解析:碘升华克服的是范德华力,水晶被粉碎破坏的是共价键,蔗糖溶于水克服的是范德华力, HCl 溶于水破坏的是共价键。

答案:BD

例 2 (知识点二) 下图中 A、B、C、D

四条曲线分别表示ⅣA、ⅤA、ⅥA、ⅦA族元素的气态氢化物的沸点,其中表示ⅥA族元素气态氢化物沸点的是曲线_____,表示ⅣA族元素气态氢化物沸点的是曲线_____ ;同一族中第3、4、5周期元素的气态氢化物沸点依次升高,其原因是_____。曲线中第2周期元素气态氢化物的沸点显著高于第3周期元素气态氢化物的沸点,其原因是_____。



解析: H_2O 与 H_2O 分子之间存在氢键,故沸点最高,A 为表示ⅥA族元素气态氢化物沸点的曲线。ⅣA族元素的氢化物都为非极性分子,沸点较低,氢化物中不存在氢键,故 D 为表示ⅣA族元素气态氢化物沸点的曲线。

答案: A D 相对分子质量依次增大,范德华力依次增大,故沸点依次升高 存在氢键

● 夯实双基 ●

(一) 范德华力与物质性质

- 下列物质中,微粒间只存在范德华力的是()。

A. Na B. NaCl C. NH_4Cl D. Ne
- 下列关于范德华力的叙述不正确的是()。

A. 是一种较弱的化学键
B. 范德华力较弱,破坏它所需能量较少
C. 范德华力对物质的熔、沸点有影响
D. 稀有气体原子之间存在范德华力
- 固体乙醇晶体中不存在的作用力是()。

A. 离子键 B. 范德华力
C. 极性键 D. σ 键
- 若范德华力的作用能为 $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,化学键的键能为 $b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 a 、 b 的大小关系是()。

A. $a > b$ B. $a < b$
C. $a = b$ D. 无法确定
- 在 CF_4 、 CCl_4 、 CBr_4 、 Cl_4 中,分子间作用力由大到小的顺序正确的是()。

A. CF_4 、 CCl_4 、 CBr_4 、 Cl_4
B. Cl_4 、 CBr_4 、 CCl_4 、 CF_4
C. Cl_4 、 CCl_4 、 CBr_4 、 CF_4
D. CF_4 、 CBr_4 、 CCl_4 、 Cl_4
- 二氧化碳由固体(干冰)变为气体时,发生变化的是()。

A. 相对分子质量 B. 极性键



- C. 分子间作用力 D. 离子键
7. 下列有关分子间作用力的说法中,正确的是()。
- A. 分子间作用力可以影响某些物质的熔、沸点
- B. 分子间作用力可以影响到由分子构成的物质的化学性质
- C. 分子间作用力与化学键的强弱差不多
- D. 电解水生成氢气与氧气,只克服了分子间作用力
8. 共价键、离子键和范德华力是构成物质时粒子间的不同作用力。下列物质中,只含有上述一种作用力的是()。
- A. 干冰 B. 氯化钠
- C. 氢氧化钠 D. 碘
9. 下列物质熔化或升华时,所克服的粒子间作用力属于同种类型的是()。
- ①氯化钠的熔化 ②铁的熔化
- ③干冰的升华 ④硫的熔化
- A. ①和② B. ②和③
- C. ③和④ D. ①和④
10. 下列关于范德华力影响物质性质的叙述中,正确的是()。
- A. 范德华力是决定由分子构成的物质熔、沸点高低的唯一因素
- B. 范德华力与物质的性质没有必然的联系
- C. 范德华力能够影响物质的化学性质和物理性质
- D. 范德华力仅是影响物质部分物理性质的一种因素
11. 下列物质的变化过程中,明显有共价键被破坏的是()。
- A. I_2 升华
- B. 直铜丝变成弯铜丝
- C. HCl 溶于水得盐酸
- D. 从 NH_4HCO_3 中闻到了刺激性气味
12. 下列物质的微粒中:
- A. 氨气 B. 氯化钡 C. 氯化铵 D. 干冰
- E. 苛性钠 F. 食盐 G. 冰 H. 氦气
- I. 过氧化钠 J. 双氧水 K. 氢气
- (1) 只有非极性键的是_____ (填序号,下同)。
- (2) 只有离子键的是_____。
- (3) 只有极性键的是_____,其中又是非极性分子的是_____。
- (4) 既有极性键又有非极性键的是_____。
- (5) 既有离子键又有非极性键的是_____。
- (6) 既有离子键又有极性键的是_____。
- (7) 无任何化学键的是_____。
- (8) 上述物质中存在范德华力的是_____。

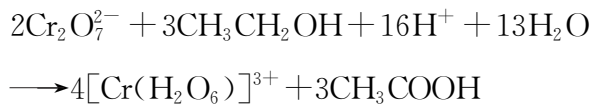
(二) 氢键与物质性质

1. 分子间能形成氢键的是()。
- A. N_2 B. HBr C. H_2S D. NH_3
2. 下列说法正确的是()。
- A. 氢键属于共价键
- B. 氢键只存在于分子之间
- C. 在物质内部一旦形成氢键,氢键就再也不会断裂、生成
- D. 氢键的形成使物质体系的能量降低

3. 只需克服范德华力就能气化的是()。
- A. 钾 B. 干冰
C. 液氨 D. NaCl
4. 下列关于氢键的说法中,正确的是()。
- A. 每个水分子内含有两个氢键
B. 在水蒸气、水和冰中都含有氢键
C. 分子间若能形成氢键,物质的熔点和沸点升高
D. HF 的稳定性很强,是因为其分子间能形成氢键
5. 下列事实与氢键有关的是()。
- A. 水加热到很高的温度都难以分解
B. 水结冰体积膨胀,密度减小
C. CH_4 、 SiH_4 、 GeH_4 、 SnH_4 的熔点随相对分子质量的增加而升高
D. HF、HCl、HBr、HI 的热稳定性依次减弱
6. 下列说法不正确的是()。
- A. 分子间作用力是分子间相互作用力的总称
B. 范德华力与氢键可同时存在于分子之间
C. 分子间氢键的形成除使物质的熔、沸点升高外,对物质的溶解度、硬度等也有影响
D. 氢键是一种特殊的化学键,它广泛地存在于自然界中
7. 就 CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、HF 而言,下列说法正确的是()。
- A. 它们各自的电子总数相等,中子总数也相等
B. 它们都是含有极性键的共价化合物
C. 在同温、同压下,等质量的四种气体,体
- 积也相同
D. CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、HF 分子间都有氢键的作用
8. 下列有关水的叙述中,不能用氢键的知识进行解释的是()。
- A. 水比硫化氢气体稳定
B. 水的熔、沸点比硫化氢的熔、沸点高
C. 氨气极易溶于水
D. 0°C 时,水的密度比冰大
9. 下列说法不正确的是()。
- A. 氢键存在于分子之间,不存在于分子之内
B. 对于组成和结构相似的分子,其范德华力随着相对分子质量的增大而增大
C. NH_3 极易溶于水而 CH_4 难溶于水的原因是, NH_3 是极性分子, CH_4 是非极性分子
D. 冰熔化时只破坏分子间作用力
10. 下列物质中,不存在氢键的是()。
- A. 冰醋酸中醋酸分子之间
B. 液态氟化氢中氟化氢分子之间
C. 一水合氨分子中的氨分子与水分子之间
D. 可燃冰($\text{CH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)中甲烷分子与水分子之间
11. 从形成氢键的角度分析,写出 H_3O^+ 、 H_5O_2^+ 、 H_7O_3^+ 、 H_9O_4^+ 的结构式。



12. 下列反应曾用于检测司机是否酒后驾驶:



(1) Cr^{3+} 基态核外电子排布式为_____

_____ ; 配合物

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中, 与 Cr^{3+} 形成配位键的原子是_____ (填元素符号)。

(2) CH_3COOH 中 C 原子轨道杂化类型为_____ ; 1 mol CH_3COOH 分子含有

σ 键的数目为_____。

(3) 与 H_2O 互为等电子体的一种阳离子为_____ (填化学式); H_2O 与

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 可以任意比例互溶, 除因为它们都是极性分子外, 还因为_____。

能力提高

(选做题)

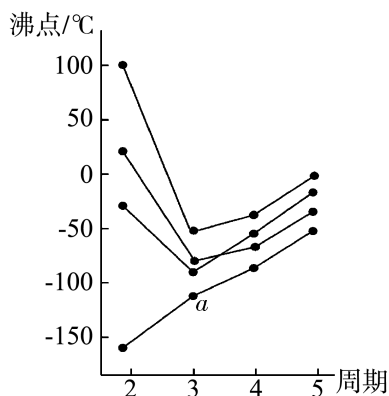
1. 下列化合物中, 含有氢键且氢键键能最大的是()。

- A. 甲醇 B. NH_3
C. 冰 D. HF

2. 沸腾时只需克服范德华力的液体物质是()。

- A. 水 B. 酒精
C. 液溴 D. 水银

3. 下图中每条折线表示周期表ⅣA~ⅦA中的某一族元素氢化物的沸点变化, 每个小黑点代表一种氢化物, 其中 a 点代表的是()。



A. H_2S

B. HCl

C. PH_3

D. SiH_4

4. 有五个系列同族元素的物质, 101.3 kPa 时测定它们的沸点($^{\circ}\text{C}$)如下表所示:

①	He	-268.8	(a)	-249.5	Ar	-185.8	Kr	151.7
②	F_2	-187.0	Cl_2	-33.6	(b)	58.7	I_2	184.0
③	(c)	19.4	HCl	-84.0	HBr	-67.0	HI	-35.3
④	H_2O	100.0	H_2S	-60.0	(d)	-42.0	H_2Te	-1.8
⑤	CH_4	-161.0	SiH_4	-112.0	GeH_4	-90.0	(e)	-52.0

对应表中内容, 下列叙述正确的()。

(1) a、b、c 的化学式分别为 Ne、 Br_2 、HF

(2) 系列②物质均有氧化性; 系列③物质对应的水溶液均是强酸

(3) 系列④中各化合物的稳定性顺序为 $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te}$

(4) 上表内物质 HF 和 H_2O , 由于氢键的影响, 其分子特别稳定

A. 仅有一句

B. 有两句

C. 有三句

D. 全部正确

5. 乙醇(C_2H_5OH)和二甲醚(CH_3OCH_3)的化学组成均为 C_2H_6O , 但乙醇的沸点为 $78.5^\circ C$, 而二甲醚的沸点为 $-23^\circ C$, 原因何在?

6. 解释下列现象:

- (1) 水结冰时, 体积骤然增大。
- (2) 含羟基($-OH$)、氨基($-NH_2$)等官能团的有机物易溶于水。
- (3) 氨易液化。

7. 自然界中往往存在许多有趣也十分有意义的现象, 下表列出了若干化合物的结构简式、化学式、相对分子质量和沸点。

结构简式	化学式	相对分子质量	沸点/ $^\circ C$
(1) $H-OH$	H_2O	18	100
(2) CH_3-OH	CH_4O	32	64
(3) CH_3CH_2OH	C_2H_6O	46	78
(4) CH_3COOH	$C_2H_4O_2$	60	118
(5) CH_3-O-CH_3	C_2H_6O	46	-24.9
(6) $CH_3CH_2CH_2OH$	C_3H_8O	60	97
(7) $CH_3CH_2OCH_3$	C_3H_8O	60	11

它们的沸点情况能说明什么问题?

探究空间

问题探究 1: H_2O 分子内的 $O-H$ 键、分子间的范德华力和氢键从强到弱依次为_____。

_____。 $HO-C_6H_4-CHO$ 的沸点比

$OH-C_6H_4-CHO$ 的高, 原因是_____。

解析: 对羟基苯甲醛可形成分子间氢键, 成氢键的 $O-H\cdots O$ 三原子共线, 邻羟基苯甲醛分子内形成氢键 $O-H\cdots O$ 三原子不共线。

问题探究 2: 图 1 表示某种含氮有机化合物的结构, 其分子内 4 个氮原子分别位于正四面体的 4 个顶点(见图 2), 分子内存在空腔, 能嵌入某离子或分子并形成 4 个氢键予以识别。下列分子或离子中, 能被该有机化合物识别的是_____ (填标号)。

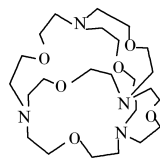


图 1

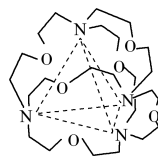


图 2

- A. CF_4 B. CH_4
C. NH_4^+ D. H_2O



解析:嵌入的离子或分子必须能与该含氮有机化合物中位于正四面体4个顶点的4个氮原子形成4个氢键。

视野拓展

化学键理论

化学键理论主要包括离子键、共价键和金属键理论。量子力学以后,出现了分子轨道理论、杂化轨道理论和分子轨道对称理论。

1852年,弗兰克兰提出化合力后被称为化合价或原子价。1856年,他又提出键的概念来表示原子的结合。

离子键理论:由柯塞尔于1916年提出“离子吸引”的概念。

共价键理论:由路易斯于1916年提出“共有电子对”的概念。

金属键理论:金属对外层电子的吸引力较弱,成键电子为全体金属离子共用。

量子化学:1927年海特勒和伦敦开创性地运用量子力学方法处理原子结构,解决了氢

分子结构问题,从而建立了量子化学。把价键理论用电子云解释,其特点是电子云是电子在原子内轨道运动的统计结果,电子云重叠越多,共价键越稳定。

杂化轨道理论:1931年由鲍林提出。根据波的叠加原理能很好地解释共价键的方向及分子的构型。

分子轨道理论:30年代由莫立根、洪特等提出,认为原子轨道组成了分子轨道,分子中各电子都按分子轨道运动。

分子轨道对称守恒原理:1965年伍德沃德和霍夫曼认为化学反应是分子轨道重新组合的过程,其过程中分子轨道是对称守恒的。

价层电子对互斥理论的提出,使人们可以根据分子式而推出分子的构型。价层电子对互斥理论可以说是杂化轨道理论的一种逆运算。根据势能曲线,排斥势能随着价电子对相互距离增大而单调减小,所以价电子对的远离是由其排斥力所决定的。电子对之间的排斥作用是由两种客观存在的力所决定:静电相互作用和泡利斥力(自旋相同的电子不相容)。

微项目 补铁剂中铁元素的检验

——应用配合物进行物质检验

学习目标

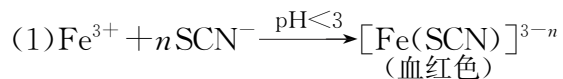
1. 知道利用形成的配合物的特征颜色,对金属离子进行定性检验。
2. 了解配合物具有一定的稳定性,配合物之间可以发生转化;知道根据配合物的稳定性及转化关系选择实验条件。

知识点精讲

1. 常见补铁药品中的有效成分

常见的有:硫酸亚铁、琥珀酸亚铁、富马酸亚铁、葡萄糖酸亚铁等,其中多种为亚铁离子的配合物。

2. Fe^{3+} 的检验



$$n = 1 \sim 6$$

当 $\text{pH} > 3$ 时, Fe^{3+} 更容易与 OH^{-} 结合,影响 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{3-n}$ 的形成。

(2) Fe^{3+} 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 结合,生成蓝色沉淀。

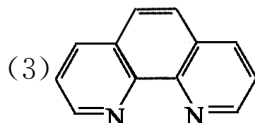
3. Fe^{2+} 的检验

(1) Fe^{2+} 使酸性高铁酸钾溶液褪色。

(2) 含 Fe^{2+} 溶液中先加入硫氰化钾溶液不显血红色,再通入 Cl_2 后溶液显血红色。

若溶液还可能含有其他还原剂时,上述两

种方法不宜使用



(3) (邻二氮菲)中 N 原子能与 Fe^{2+} 络合形成稳定的橙红色 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (邻二氮菲亚铁离子。适宜的 pH 范围为 2~9。)用此方法通过比色卡可定量检测 Fe^{2+} 的浓度。

(4) Fe^{2+} 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 结合,生成蓝色沉淀。

4. 配合物的稳定性

配体结合中心离子的能力越强,形成的配合物越稳定。通常,稳定性弱的配合物容易转化为稳定性强的配合物。

活动项目

1. 检验补铁药片中的三价铁

补铁药片中是否有被氧化得到的三价铁?以此为探究问题开展实验活动。从微观上来分析,酸性溶液中存在自由的 Fe^{3+} ,能够与 SCN^{-} 结合使溶液变红,而在中性条件下 OH^{-} 优先结合 Fe^{3+} ,与 SCN^{-} 存在竞争关系,配合物的反应中多种配体可能存在竞争,酸碱性会影响 OH^{-} 浓度从而影响反应的发生。

2. 检验补铁药片中存在二价铁

复习 Fe^{2+} 的检验方法并进行实验探究。已知的检验方法是基于 Fe^{2+} 还原性的,例如



可以使酸性高锰酸钾溶液褪色,或者先加硫氰化钾溶液再加氯水溶液变红或红色加深,但这些都是间接证据,在复杂体系中可能无法得出结论。

3. 筛选检验二价铁和三价铁的试剂

先介绍一些可以用来当做配体的试剂,从结构的角分析能否与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 配位,配位原于是哪个原子。分析过程可以对学过的原子结构和分子结构进行复习,对于复杂的有机配体,可以从成键角分析原子是否有孤对电子,是否可能形成配位键。分析后,猜想形成的配合物稳定性怎么样,并设计实验验证,设计实验时要注意控制变量。

4. 探索邻二氮菲检验 Fe^{2+} 的酸碱性条件

实验结束后要从微粒角分析结果产生的原因。颜色深浅和配合物浓度有关,需要深入思考酸碱性跟配合物浓度有什么关系。这一活动中可以介绍比色法测定离子含量,从定性到定量,了解配合物的应用。

5. 项目成果展示

可以采用思维导图的方式从借助配合物进行离子检验出发,总结配合物相关内容。总结可以是具体知识层面的也可以是应用方法的。形式上可以采用小组展示汇报的方式,多个小组展示各自的思维框架,展示时适当进行解读相互补充。

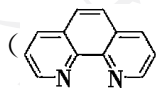
● 实践应用 ●

- Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可以形成多种配合物,在这些配合物中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 作_____ (填“中心体”或“配体”)。
- 利用 SCN^- 检验 Fe^{3+} 的适宜条件是 pH _____。
- 邻二氮菲与 Fe^{2+} 可通过配位键形成 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, 其中提供孤电子对的原子是_____, 配位数为_____。

● 视野拓展 ●

邻二氮菲

邻二氮菲即“1, 10-邻二氮杂菲”



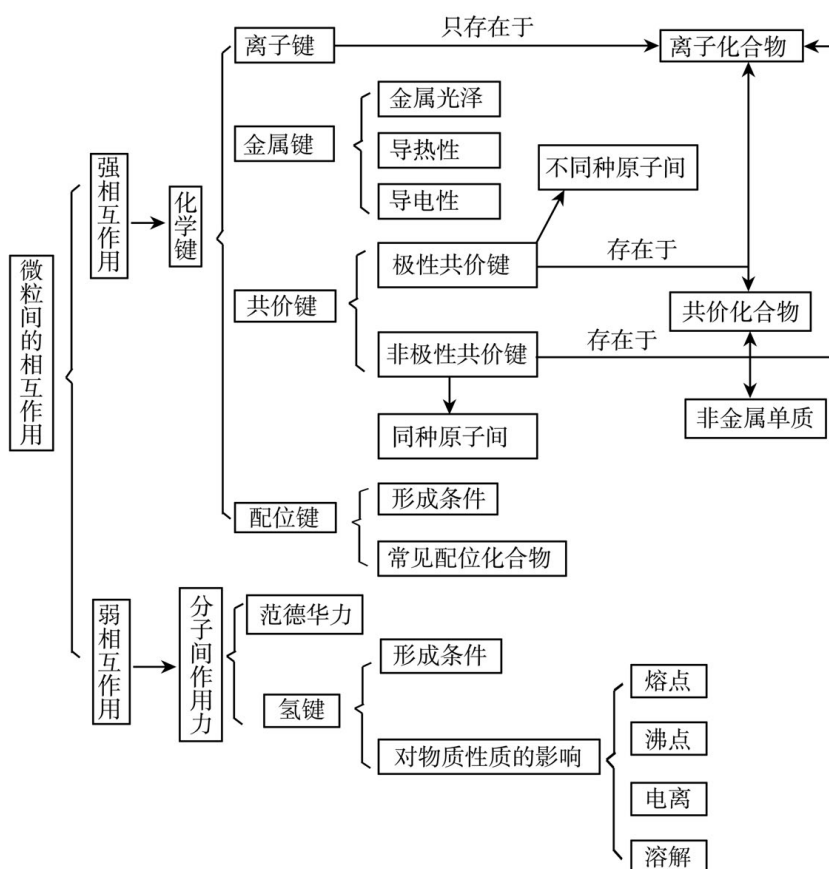
(C1=CC=C2C(=C1)N=CN=C2), 也称邻菲罗啉、邻菲罗啉、邻菲咯啉, 是一种常用的氧化还原指示剂。它是一个双齿杂环化合物配体, 具有很强的螯合作用, 会与大多数金属离子形成很稳定的配合物。

邻二氮菲最常用的应用是分光光度法测定铁。邻二氮菲在 pH 为 2~9 时, 会与亚铁离子 (Fe^{2+}) 形成稳定的橙红色邻二氮菲亚铁离子 ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$), 可通过分光光度法来分析。

本章知识概括

知识网络

1. 微粒间的相互作用



2. 离子键、共价键和金属键的比较

化学键类型	离子键	共价键	金属键
概念	阴、阳离子间通过静电作用所形成的化学键	原子间通过共用电子对所形成的化学键	金属阳离子与自由电子通过相互作用而形成的化学键
成键微粒	阴、阳离子	原子	金属阳离子和自由电子
成键性质	静电作用	共用电子对	电性作用
形成条件	活泼金属与活泼非金属元素	非金属与非金属元素	金属元素
实例	NaCl、MgO	HCl、H ₂ SO ₄	Fe、Mg



3. 极性键、非极性键及配位键

键型	特点	形成条件	实例
非极性键	共用电子对_____偏移的共价键	同种非金属元素的原子	H—H
极性键	共用电子对_____偏移的共价键	不同种非金属元素的原子	H—Cl
配位键	共用电子对由成键原子中的一个原子单方面提供	一个原子提供孤电子对,另外一个原子提供空轨道	NH ₄ ⁺

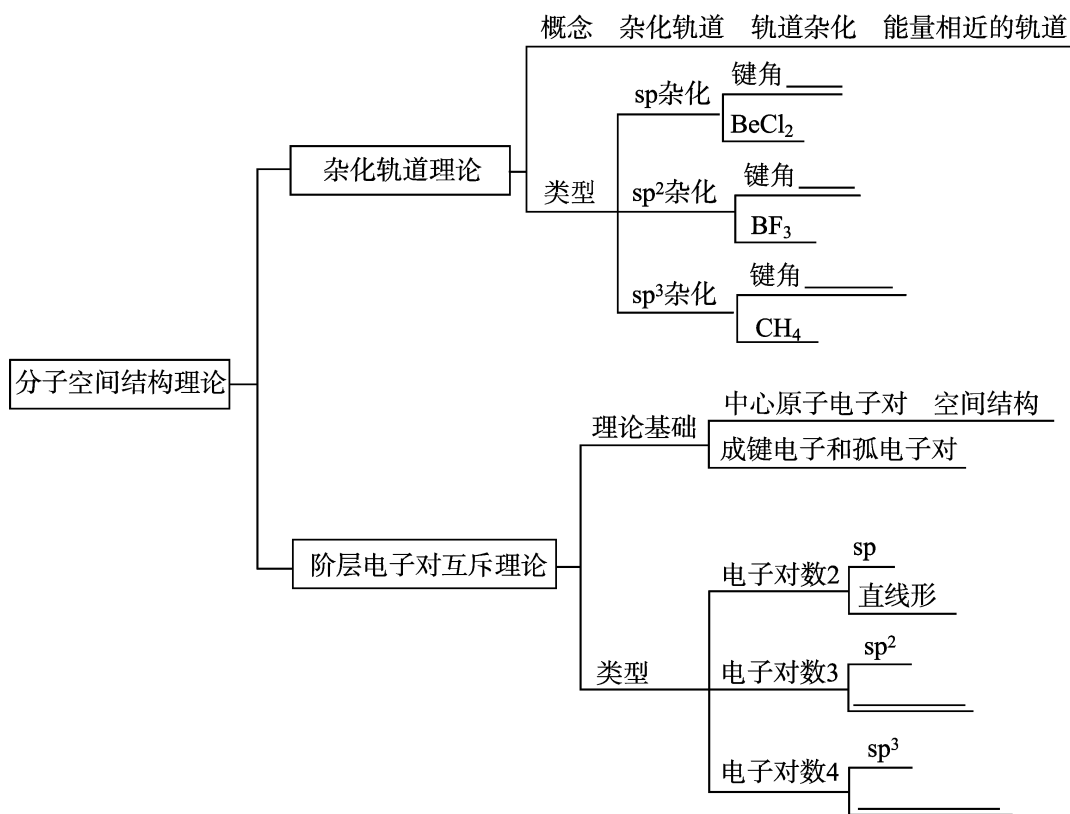
4. σ 键和 π 键的比较

键型	σ 键	π 键
成键方向	“头碰头”	“肩并肩”
电子云形状	轴对称	镜像对称
牢固程度	强度大,不易断裂	强度较小,易断裂
成键判断规律	共价单键是_____键;共价双键中一个是_____键,另一个是_____键;共价叁键中一个是_____键,另两个是_____键	

5. 键参数

项目	概念	对分子的影响
键能	断开 1 mol 化学键所吸收的能量	键能大,键牢固,分子稳定
键长	成键的两个原子的核间的平均距离	键长越小,键能越大,键越牢固,分子越稳定
键角	分子中相邻键之间的夹角	决定分子的空间构型和分子的极性

6. 分子空间结构理论



7. 分子的空间构型和极性

分子组成	空间构型		常见分子	键的极性	分子极性
双原子	直线形	A ₂ 型	N ₂ 、O ₂ 、Cl ₂	非极性	非极性
		AB 型	HCl、CO、NO	极性	极性
三原子	直线形	AB ₂ 型	CO ₂ 、CS ₂	极性	非极性
	V 形(折线形)	AB ₂ 型	H ₂ O、H ₂ S	极性	极性
	直线形	ABC 型	HCN	极性	极性
四原子	平面三角形	AB ₃ 型	BF ₃	极性	非极性
	三角锥形	AB ₃ 型	NH ₃ 、PCl ₃	极性	极性
		A ₂ B ₂ 型	H ₂ O ₂	极性和非极性	极性
	直线形	A ₂ B ₂ 型	C ₂ H ₂	极性和非极性	非极性
五原子	正四面体	AB ₄ 型	CH ₄ 、CCl ₄	极性	非极性
	四面体		CH ₃ Cl、CH ₂ Cl ₂	极性	极性



8. 化学键与分子间作用力的比较

	化学键	分子间作用力
定义	相邻的两个或多个原子(离子)之间强烈的相互作用	存在于分子间的一种较弱的相互作用力
存在	原子(离子)之间	分子之间
强弱	强烈, $120 \sim 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	微弱, $1 \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
对性质的影响	影响化学性质, 也影响物理性质	只影响物理性质

9. 范德华力和氢键的比较

	范德华力	氢键
概念	是分子之间普遍存在的一种相互作用, 它使得许多由分子构成的物质能以一定的聚集态存在	正电性较强的氢原子与电负性很大且半径小的原子间存在的一种静电相互作用
存在范围	分子间	某些含强极性键氢化物的分子间(HF、 H_2O 、 NH_3)或分子内
强度比较	比化学键弱得多	比化学键弱得多, 比范德华力强
影响因素	①随着分子极性和相对分子质量的增大而增大 ②组成和结构相似的物质, 相对分子质量越大, 范德华力越大	形成氢键的非金属原子吸引电子的能力越强, 半径越小, 则氢键越强
特征	无方向性和饱和性	有方向性和饱和性
对物质性质的影响	影响物质的物理性质, 如熔点、沸点等。组成和结构相似的物质, 相对分子质量越大, 熔、沸点越高(如熔、沸点: $\text{O}_2 > \text{N}_2$, $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$)	分子间氢键的存在, 使得物质的熔、沸点升高(如熔、沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$), 在水中的溶解度增大

本章自测

时间: 90 分钟 分值: 100 分

一、选择题(本题包括 15 小题,每小题 3 分,共 45 分)

- 氢键的作用能为 $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 范德华力的作用能为 $b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 化学键的键能为 $c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a 、 b 、 c 的大小关系为()。

A. $a > b > c$ B. $c > a > b$
C. $b > a > c$ D. 无法确定
- 下列有关乙炔分子中的化学键的描述不正确的是()。

A. 两个碳原子采用 sp 杂化方式
B. 两个碳原子采用 sp^2 杂化方式
C. 每个碳原子都有两个未杂化的 $2p$ 轨道形成 π 键
D. 两个碳原子形成两个 π 键
- 膦(PH_3)又称磷化氢,在常温下是一种无色有大蒜臭味的有毒气体,电石气的杂质中常含有磷化氢。它的分子构型是三角锥形。以下关于 PH_3 的叙述正确的是()。

A. PH_3 分子中有未成键的孤对电子
B. PH_3 是非极性分子
C. PH_3 分子间能形成氢键
D. PH_3 分子的 P—H 键是非极性键
- 下列分子或离子中,含有孤对电子的是()。

A. H_2O B. CH_4
C. SiH_4 D. NH_4^+
- 氨气分子空间构型是三角锥形,而甲烷是正四面体形,这是因为()。

A. 两种分子的中心原子杂化轨道类型不同, NH_3 为 sp^2 型杂化,而 CH_4 是 sp^3 型杂化
B. NH_3 分子中 N 原子形成三个杂化轨道, CH_4 分子中 C 原子形成 4 个杂化轨道
C. NH_3 分子中有一对未成键的孤对电子,它对成键电子的排斥作用较强
D. 氨气分子是极性分子而甲烷是非极性分子
- 下列物质性质变化规律正确的是()。

A. 金属 Na、Mg、Al 的硬度依次降低
B. HI、HBr、HCl、HF 的沸点依次降低
C. 干冰、钠、冰的熔点依次降低
D. O、F、H 的原子半径依次减小
- 最近,意大利科学家使用普通氧分子和带正电荷的氧离子合成出了由 4 个氧原子构成的氧分子,并用质谱仪探测到它存在的证据。若该氧分子具有空间对称结构,下列关于该氧分子的说法正确的是()。

A. 是一种新的氧化物
B. 不可能含有极性键
C. 是氧元素的一种同位素
D. 是臭氧的同分异构体
- 最近,中国科大的科学家们将 C_{60} 分子组装在一单层分子膜表面,在 -268°C 时冻结分子的热振荡,并利用扫描隧道显微镜首次



- “拍摄”到能清楚分辨碳原子间单、双键的分子图像。下列化合物分子中,一定既含单键又含双键的是()。
- A. CO_2 B. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
C. COCl_2 D. H_2O_2
9. 有关苯分子中的化学键,下列描述正确的是()。
- A. 每个碳原子的 sp^2 杂化轨道中,有一个形成大 π 键
B. 每个碳原子的未参加杂化的 $2p$ 轨道形成大 π 键
C. 碳原子的三个 sp^2 杂化轨道与其他碳原子形成三个 σ 键
D. 碳原子未参加杂化的 $2p$ 轨道与氢原子形成 σ 键
10. 下列各组分子中,都属于含极性键的非极性分子的是()。
- A. CO_2 、 H_2S B. C_2H_4 、 CH_4
C. C_{60} 、 C_2H_4 D. NH_3 、 HCl
11. 氯化硼的熔点为 -107°C ,沸点为 12.5°C ,在其分子中键与键之间的夹角为 120° ,它能水解。下列有关叙述正确的是()。
- A. 氯化硼液态时能导电而固态时不导电
B. 氯化硼中,硼原子采取 sp^3 杂化
C. 氯化硼分子呈正三角形,属极性分子
D. 氯化硼遇水蒸气会产生白雾
12. 三氯化磷分子的空间构型是三角锥形而不是平面正三角形。下列关于三氯化磷分子的叙述中,不正确的是()。
- A. PCl_3 分子中三个共价键的键长、键角都相等
- B. 分子中的 $\text{P}-\text{Cl}$ 键属于极性共价键
C. PCl_3 分子中三个共价键的键能、键角均相等
D. PCl_3 是非极性分子
13. 实验证明,离子所带的电荷数越多,阴、阳离子的间距越小,则离子键越强。已知几种离子化合物的有关数据如下表所示:
- | 物质 | NaCl | NaBr | NaI | MgO |
|------------------------|------|------|------|-----|
| 离子电荷数 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 离子间距
/ 10^{-10} m | 2.76 | 2.90 | 3.11 | 2.5 |
- 这4种化合物中,离子键的强弱比较正确的是()。
- A. $\text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI} > \text{MgO}$
B. $\text{MgO} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$
C. $\text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{MgO} > \text{NaI}$
D. $\text{MgO} > \text{NaI} > \text{NaCl} > \text{NaBr}$
14. 关于氢键,下列说法正确的是()。
- A. 每一个水分子内含有两个氢键
B. 冰、水和水蒸气中都一定存在氢键
C. DNA 中的碱基互补配对是通过氢键来实现的
D. 水是非常稳定的化合物,这是由于形成氢键所致
15. 下列分子或离子中,不能跟质子(H^+)结合的是()。
- A. NH_3 B. H_2O
C. OH^- D. NH_4^+

二、非选择题(共 55 分)

16. (10 分)分析下列化学式中画有横线的元素,选出符合要求的物质,填写空白。

A. NH₃ B. H₂O C. HCl D. CH₄

E. C₂H₄ F. N₂

(1)所有的价电子都参与形成共价键的是 _____ (填标号,下同)。

(2)只有一个价电子参与形成共价键的是 _____。

(3)最外层有未参与成键的电子对的是 _____。

(4)既有 σ 键又有 π 键的是 _____。

17. (5 分)一定条件下,由 N₂ 和 H₂ 合成 1 mol NH₃ 时可放出 46.2 kJ 的热量。已知 N≡N 键的键能是 948.9 kJ·mol⁻¹, H—H 键的键能是 436.0 kJ·mol⁻¹, N—H 键的键能是 _____; 氮气和氢气在该条件下合成氨的热化学方程式为 _____。

18. (15 分)A、B、C、D 均为短周期元素。A 元素的原子最外层电子排布为 ns^1 , B 元素的原子价电子排布为 ns^2np^2 , C 元素的最外层电子数是其电子层数的 3 倍, D 元素原子的 M 电子层的 p 亚层中有 3 个未成对电子。

(1)C 原子的电子排布式为 _____; 若 A 为非金属元素,则按原子轨道的重叠方式, A 与 C 形成的化合物中的共价键属于 _____ (填“ σ ”或“ π ”)键。

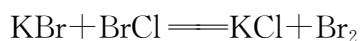
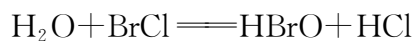
(2)当 $n=2$ 时, B 位于元素周期表的第 _____ 周期 _____ 族, BC₂ 属于

_____ (填“极性”或“非极性”)分子。

(3)若 A 元素的原子最外层电子排布为 $2s^1$, B 元素的原子价电子排布为 $3s^23p^2$, A、B、C、D 四种元素的第一电离能由大到小的顺序是 _____ (用元素符号表示)。

19. (10 分)卤素互化物是指不同卤素原子之间以共价键结合形成的化合物, XX' 型卤素互化物与卤素单质结构相似、性质相近。试回答下列问题:

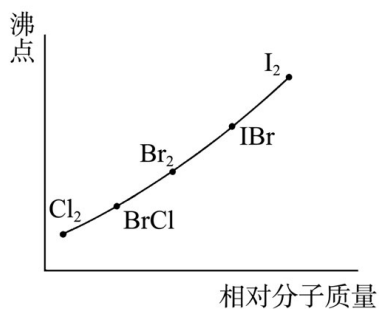
(1)卤素互化物 BrCl 能发生下列反应:



①写出 KI 与 IBr 反应的化学方程式: _____。

②写出苯(C₆H₆)与 ICl 发生取代反应生成一卤代物的化学方程式: _____。

(2)下图是部分卤素单质和 XX' 型卤素互化物的沸点与其相对分子质量的关系图。它们的沸点随着相对分子质量的增大而升高, 其原因是 _____。



(3)试推测 ICl 的沸点所处的范围: _____。



20. (15分) 氮可以形成多种离子, 如 N^{3-} 、 NH_2^- 、 N_3^- 、 NH_4^+ 、 N_2H_5^+ 、 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 等, 已知 N_2H_5^+ 与 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 是由中性分子结合质子形成的, 类似于 NH_4^+ , 因此有类似于 NH_4^+ 的性质。

(1) 写出 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 在碱性溶液中反应的离子方程式: _____。

(2) NH_2^- 的电子式为 _____。

(3) N_3^- 有 _____ 个电子。

(4) 写出两种由多个原子组成的含有与 N_3^- 电子数相同的物质的化学式: _____、_____。

(5) 等电子数的微粒往往具有相似的结构, 试预测 N_3^- 的构型: _____。

(6) 据报道, 美国科学家于 1998 年 11 月合成了一种名为“ N_5 ”的物质, 由于其具有极强的爆炸性, 又称为“盐粒炸弹”。迄今为止, 人们对它的结构尚不清楚, 只知道“ N_5 ”实际上是带正电荷的分子碎片, 其结构是对称的, 5 个 N 排成 V 形。如果 5 个 N 结合后都达到 8 电子结构, 且含有 2 个 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键, 则“ N_5 ”分子碎片所带电荷为 _____。

第3章

物质的聚集状态与物质性质

第1节 认识晶体

● 知识点精讲 ●

知识点一 晶体

1. 晶体和非晶体

构成物质的内部微粒(原子、分子或离子)在空间按一定规律做周期性重复排列构成的固体物质称为晶体,如 NaCl 晶体、 I_2 晶体等。

构成物质的内部微粒(原子、分子)的排列呈现杂乱无章的分布状态的固体物质称为非晶体,如玻璃、橡胶等。

2. 构成晶体的微粒及晶体类型

构成晶体的基本微粒有原子、分子、离子,根据晶体内部微粒的种类和微粒间相互作用的不同,可将晶体分为离子晶体、金属晶体、共价晶体和分子晶体。

3. 晶体的特点

(1)在适宜的条件下,晶体能自发地呈现封闭的、规则的多面体外形,即晶体的外形和内部质点排列高度有序。

(2)特定的对称性:晶体在生长过程中依据内部微粒的规则排列形成规则的多面体几何外形而具有特定的对称性,如 NaCl 晶体具有立方体外形,既有轴对称性,又有面对称性。

(3)各向异性:即晶体在不同的方向上表现出不同的物理性质,称为晶体的各向异性。非晶态物质的各种物理性质一般不随方向的变化而变化。

(4)由于晶体内部微粒的周期性重复排列,使得晶体在很多方面具有优越的性能。例如,某些晶体可以将机械能转变为电能并具有旋光性;某些晶体对热特别敏感。等等。晶体材料目前广泛应用于电子、激光、通信、能源和生物等高科技领域。晶体材料处于材料科学发展的前沿,对近代科学技术的发展起推动作用。

非晶体材料也因具有优异的物理、化学特性而得到迅速发展,成为一大类重要的新型固体材料。

注意:

(1)熔融态物质冷却凝固,有时得到晶体,但凝固速率过快,常常只得到看不到多面体外形的粉末或没有规则外形的块状物。例如,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。

(2)晶体中粒子在微观空间里呈现周期性的有序排列。非晶体粒子的排列则相对无序。



(3)当单一波长的 X 射线通过晶体时,不同的晶体会得到不同的 X 射线衍射图谱。

(4)晶体具有固定的熔、沸点。

知识点二 晶体结构的基本单元——

晶胞

1. 晶胞

晶体中能够反映晶体结构特征的基本重复单位。晶体的结构是晶胞在空间连续重复延伸而形成的。

2. 晶体和晶胞的关系

整块晶体可以看成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。

3. 晶胞的结构

一般来说,晶胞都是平行六面体,晶胞只是晶体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原子种类、个数及几何排列是完全相同的。常见的有六方晶胞、面心立方晶胞等。

4. 晶胞中原子个数的计算方法(均摊法或切割法)

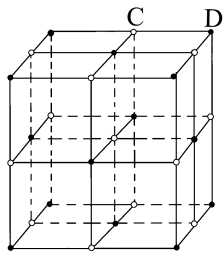
(1)处于顶点的微粒,同时为 8 个晶胞所共有,每个粒子有 $1/8$ 属于该晶胞。

(2)处于棱上的微粒,同时为 4 个晶胞所共有,每个粒子有 $1/4$ 属于该晶胞。

(3)处于面上的微粒,同时为 2 个晶胞所共有,每个粒子有 $1/2$ 属于该晶胞。

(4)处于晶胞内部的微粒,则完全属于该晶胞。

例如,下图所示晶体的一个晶胞中:



C 粒子个数: $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ (均在棱上)

D 粒子个数: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (8 个在

顶点、6 个在面上)

故 C 与 D 的个数比为 1 : 1,晶体的化学式为 CD。

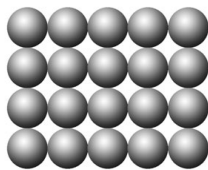
* 知识点三 晶体结构的堆积模型

1. 紧密堆积原理

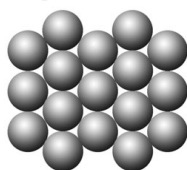
没有方向性的金属键、离子键和分子间相互作用形成的金属晶体、离子晶体和分子晶体的结构中,都趋向于使原子或分子吸引尽可能多的原子或分子分布于周围,并以密堆积的方式降低体系的能量,使晶体变得比较稳定。

2. 金属晶体堆积模型——等径圆球的密堆积

(1)非密置层和密置层:



一种常见的非密置层



密置层

①密置层:当每个等径圆球与周围其他六个等径圆球在一个平面上相接触时,能做到最紧密堆积的型式。

②密置双层:将 B 密置层放在 A 密置层

上面,两层平行错开、紧密接触,每一个球与另一层的三个球相接触,做到最紧密堆积型式。

③在密置双层上再堆积第三层时,有 A_1 型最密堆积和 A_3 型最密堆积。 A_1 型最密堆积微粒排列方式用“…ABCABC…”表示; A_3 型最密堆积微粒排列方式用“…ABAB…”表示。例如,金属铜的晶体就属于 A_1 型最密堆积;金属镁的晶体就属于 A_3 型最密堆积。

(2)配位数:一个原子或离子周围所邻接的原子或离子的数目。

3. 非等径圆球密堆积

(1)离子晶体堆积模型:因阴、阳离子半径不同,离子晶体可视为不等径圆球的密堆积,大球先按一定方式做等径圆球的密堆积,小球再填充在大球所形成的空隙中。

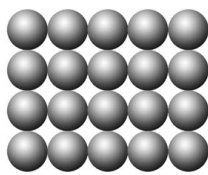
(2)分子晶体中,由于范德华力无方向性和饱和性,分子尽可能采取紧密排列方式,但分子的排列与分子的形状有关。例如,二氧化碳在空间中是以 A_1 型最密堆积方式形成晶体的。

(3)共价晶体中,微粒间以共价键结合进行密堆积时,由于共价键有方向性和饱和性,决定了一个原子周围的其他原子的数目是有限的,且堆积的方向也是一定的。

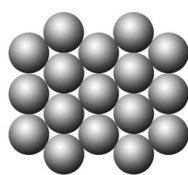
注意:

(1)由于金属键、离子键、分子间作用力没有方向性,金属晶体、离子晶体和分子晶体在空间排列服从紧密堆积原理。

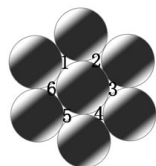
* (2)想一想:下列图形中,同一层内与一个原子紧密接触的原子数是多少?



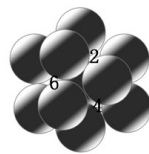
非密置层 配位数 _____ 密置层 配位数 _____



(3)密置层排列的金属原子常见的堆积方式:



第一层(A层)

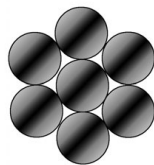


第二层(B层)

第二层对第一层来讲最紧密的堆积方式是将球对准 1、3、5 位(或对准 2、4、6 位)。

关键是第三层,对第一、二层来说,第三层可以有两种最紧密的堆积方式:

① A_3 型最密堆积:将第三层球对准第一层的球。



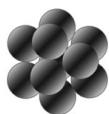
第三层(A)



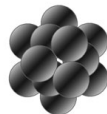
A_3 型最密堆积的前视图

想一想:每 _____ 层形成一个周期,即“…ABAB…”堆积方式,形成六方堆积。配位数为 _____,其中同层 _____,上下 _____。

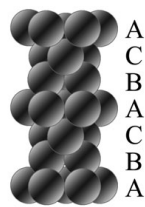
② A_1 型最密堆积:第三层是将球对准第一层的 2、4、6 位(第二层对准 1、3、5 位)或 1、3、5 位(第二层对准 2、4、6 位),不同于 AB 两层的位置,这是 C 层。



第二层



第三层(C)



A_1 型最密堆积的前视图



第四层再排A层,于是形成“…ABCABC…”三层一个周期,得到面心立方堆积。配位数为_____,其中同层_____,上下_____。

典例解悟

例1 (知识点一)自发的呈现封闭的、规则的多面体外形称为晶体的自范性。下列不属于晶体特性的是()。

- A. 自范性 B. 溶解性
C. 各向异性 D. 对称性

解析:内部微粒(原子、离子或分子)在空间按一定规律做周期性重复排列构成的固体物质称为晶体。它具有3个特征:能够自发地呈现封闭的、规则的多面体外形(自范性);在不同的方向上表现出不同的物理性质(各向异性);晶体具有对称性。

答案:B

例2 (知识点一)区分晶体和非晶体最可靠的科学方法是()。

- A. 测定熔沸点
B. 观察外形
C. 对固体进行X衍射实验
D. 比较硬度

解析:从外形和某些物理性质可以初步判断晶体或非晶体,但不一定可靠。最可靠的科学方法是对固体进行X衍射实验。

答案:C

例3 (知识点二)如图是钠晶体的晶胞结构,晶胞中的原子数是_____。

解析:立方体晶胞中原子数的计算方法:

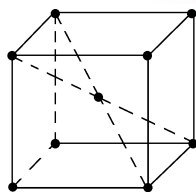
顶端原子只计算 $\frac{1}{8}$,棱边原

子只计算 $\frac{1}{4}$,面上原子只计

算 $\frac{1}{2}$,内部原子计算成1。钠晶体晶胞中的原

子数是 $1+8\times\frac{1}{8}=2$ 。

答案:2



夯实双基

(一)晶体特性

1. 下列固体没有固定熔、沸点的是()。

- A. 胆矾 B. 雪花
C. 碘 D. 橡胶

2. 下列不属于晶体特点的是()。

- A. 一定有固定的几何外形
B. 一定有各向异性
C. 一定有固定的熔点
D. 一定无色透明的固体

3. 下列过程得不到晶体的是()。

- A. 对NaCl饱和溶液降温,所得到的固体
B. 气态 H_2O 冷却为液态,然后再冷却成的固体
C. 熔融的 KNO_3 冷却后所得到的固体
D. 将液态的玻璃冷却后所得到的固体

4. 下列关于晶体的说法正确的是()。

- A. 在晶体中只要有阴离子就一定有阳离子
B. 在晶体中只要有阳离子就一定有阴离子
C. 共价晶体的熔点一定比金属晶体的高
D. 分子晶体的熔点一定比金属晶体的低

5. 下列说法正确的是()。
- A. 有规则外形的固体都是晶体
B. 雪花是离子晶体
C. 氯化钠是共价晶体
D. 铝是金属晶体
6. 在单质的晶体中一定不存在的微粒是()。
- A. 原子 B. 分子
C. 阴离子 D. 阳离子
7. 晶体具有各向异性,如蓝晶石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)在不同方向上的硬度不同,又如石墨在与层垂直方向上的导电率是与层平行方向上的导电率的 $1/10^4$ 。晶体的各向异性主要表现在()。
- ①硬度 ②导热性
③导电性 ④光学性质
- A. 只有①③ B. 只有②④
C. 只有①②③ D. ①②③④

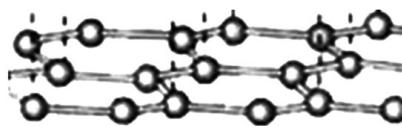
8. 晶体指_____

_____。

晶体的特点:

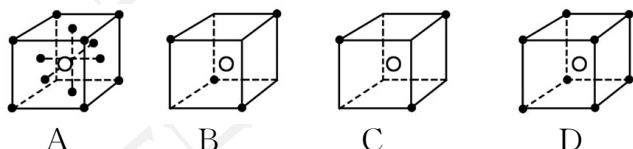
- (1) _____ ;
(2) _____ ;
(3) _____ ;
(4) _____ 。

9. 下图为石墨晶体的层面结构示意图,试分析图形推测层面上每个正六边形拥有的共价键数和碳原子数分别是_____。

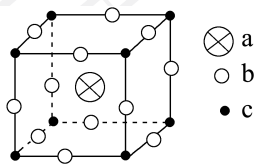


(二)晶胞

1. 下列关于晶胞的说法不正确的是()。
- A. 晶胞是晶体结构中具有代表性的最小重复单元
B. 相同晶体中的晶胞都是大小、形状完全相同的平行六面体
C. 通常采用“切割法”来计算晶胞中实际拥有的微粒数
D. 晶胞是晶体中最基本的实体
2. 有下列离子晶体空间结构示意图,其中·表示 M 离子,○表示 N 离子。则表示化学式为 MN_2 的晶体结构为()。



3. 某离子晶体的晶胞结构如下图所示:



该离子晶体的化学式为()。

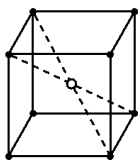
- A. abc B. abc_3 C. ab_2c_3 D. ab_3c

4. 钋(Po)晶胞的示意图为 ,则晶胞中含有钋原子个数为()。

- A. 8 B. 4 C. 2 D. 1

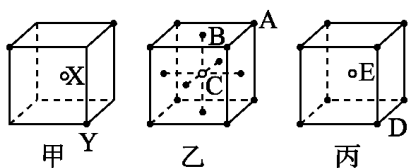


5. 某离子化合物的晶胞如右图所示。阳离子位于晶胞的中心, 阴离子位于晶胞的 8 个顶点上, 则该离子化合物中阴、阳离子的个数比为()。



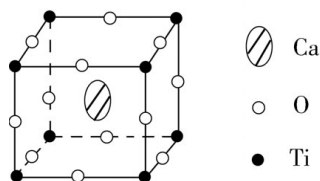
A. 1:8 B. 1:4 C. 1:2 D. 1:1

6. 下图所示的甲、乙、丙三种晶体:



试推断甲晶体的化学式(X 为阳离子)为 _____, 乙晶体中 A、B、C 三种微粒的个数比是 _____, 丙晶体中每个 D 周围结合 E 的个数是 _____ 个。

7. 下图是超导化合物——钙钛矿晶体中最小重复单元(晶胞)的结构示意图。请回答:



- (1) 该化合物中, Ca、Ti、O 的原子个数比为 _____。
- (2) 在该化合物晶体中, 与某个钛离子距离最近且相等的其他钛离子共有 _____ 个。

● 能力提高 ●

1. 关于金属晶体的六方最密堆积的结构型式的叙述正确的是()。
- A. 晶胞是六棱柱
B. 晶胞是六面体
C. 每个晶胞中含 4 个原子

- D. 每个晶胞中含 17 个原子

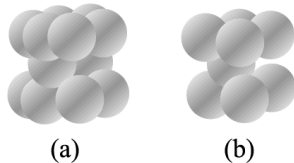
2. 关于如图说法不正确的是()。

- A. 此种最密堆积为面心立方最密堆积
B. 该种堆积方式称为 A_1 型的最密堆积



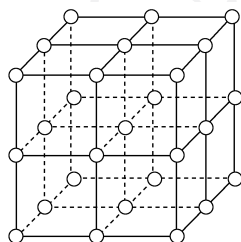
- C. 该种堆积方式可用符号“……ABCABC……”表示
D. 金属 Mg 就属于此种最密堆积方式

3. 根据下图回答:



- (1) (a) 所示的 A_3 型最密堆积实际由 _____ 个 (b) 晶胞组成。
(2) (b) 晶胞实际拥有微粒数为 _____。
(3) (b) 晶胞称为 _____ 晶胞。

4. 如图所示, 直线交点处的圆圈为 NaCl 晶体中 Na^+ 或 Cl^- 所处的位置。这两种离子在空间三个互相垂直的方向上都是等距离排列的。

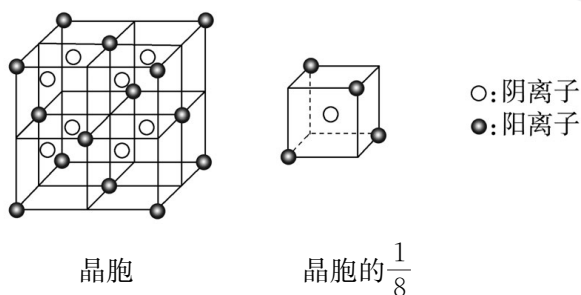


- (1) 请将其中代表 Na^+ 的圆圈涂黑(不必考虑体积大小), 以完成 NaCl 晶体的结构示意图。
(2) 晶体中, 在每个 Na^+ 周围与它最接近且距离相等的 Na^+ 共有 _____ 个。

(3)在 NaCl 晶胞中正六面体的顶点、面、棱上的 Na^+ 或 Cl^- 为该晶胞与其相邻的晶胞所共有。一个晶胞中, Cl^- 的个数等于_____, Na^+ 的个数等于_____。

(4)设 NaCl 的摩尔质量为 $M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 食盐晶体的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 阿伏加德罗常数为 N_A 。食盐晶体中两个距离最近的钠离子间的距离为_____ cm。

5. A、B、C、D、E 都是元素周期表中前 20 号元素, 其原子序数依次增大。B、C、D 同周期, A、D 同主族, E 和其他元素既不在同周期也不在同主族。B、C、D 的最高价氧化物的水化物均能互相发生反应生成盐和水。A 和 E 可形成离子化合物, 其晶胞结构如下图所示。



(1)D 元素原子的价电子排布式是_____。

(2)A、B、C、D 四种元素的原子半径由小到大的顺序为_____ (用元素符号表示)。

(3)A 和 E 的化合物晶体中, 每个阳离子周围与它最近且距离相等的阳离子共有_____ 个。

(4)已知 A 和 E 所形成化合物晶体的晶胞体积为 $1.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$, 则 A 和 E 组成的化合物晶体的密度为_____

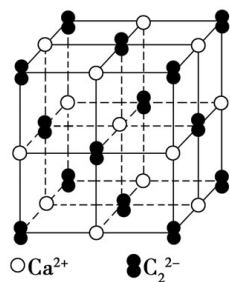
(结果保留一位小数)。

探究空间

问题探究 1: 铅、钡、氧形成的某化合物的晶胞结构是: Pb^{4+} 处于立方晶胞顶点, Ba^{2+} 处于晶胞中心, O^{2-} 处于晶胞棱边中心, 该化合物的化学式为_____, 每个 Ba^{2+} 与_____ 个 O^{2-} 配位。

解析: Pb^{4+} 处于立方晶胞顶点, 所以每个晶胞含有 Pb^{4+} : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个; Ba^{2+} 处于晶胞中心, 所以每个晶胞含有 Ba^{2+} : 1 个; O^{2-} 处于晶胞棱边中心, 所以每个晶胞含有 O^{2-} : $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个。

问题探究 2: CaC_2 晶体的晶胞结构与 NaCl 晶体的相似(如下图所示), 但 CaC_2 晶体中含有的哑铃形 C_2^{2-} 的存在, 使晶胞沿一个方向拉长。 CaC_2 晶体中 1 个 Ca^{2+} 周围距离最近的 C_2^{2-} 数目为_____。



解析: 从晶胞结构图中可以看出, 1 个 Ca^{2+} 周围距离最近的 C_2^{2-} 有 4 个, 而不是 6 个。



视野拓展

X 射线晶体结构分析

1915 年诺贝尔物理学奖授予英国伦敦大学的亨利·布拉格和他的儿子英国曼彻斯特维克托利亚大学的劳伦斯·布拉格,以表彰他们用 X 射线对晶体结构的分析所做出的贡献。1912 年,劳厄关于 X 射线衍射的论文发表之后不久,就引起了布拉格父子的关注。当时,亨利·布拉格正在利兹大学当物理学教授,劳伦斯·布拉格则刚从剑桥大学卡文迪什实验室毕业,留在该实验室工作,开始从事科学研究。

劳伦斯·布拉格对 X 射线衍射发生兴趣,起源于他父亲的启发。对于 X 射线的本性,亨利·布拉格十分关注,从 1907 年起就一直和巴克拉公开争论 X 射线的本性是粒子性还是波动性。亨利·布拉格主张粒子性,并坚持这一观点。可是劳厄所发现的 X 射线衍射现象却不可避免地会加重波动性的分量。对此,他感到疑惑。1912 年暑期,布拉格一家在约克郡的海滨度假时,父子俩便围绕着劳厄的论文讨论起来。由于亨利·布拉格是 X 射线的微粒论者,他试图用 X 射线的微粒理论来解释劳厄的照片,因而他的尝试未能取得成功。劳伦斯·布拉格并无成见,当他返回剑桥后反复研究,终于领悟到这是一种波的衍射效应。他还进一步注意到劳厄对闪锌矿晶体衍射照片所做的定量分析中存在的问题,即按照

劳厄确定的五种波长本来应该形成的某些衍射斑实际上并未在照片上出现。经过反复思考,他摆脱了劳厄的特定波长的假设,利用原子面反射的概念,立刻成功地解释了劳厄的实验事实。他以更为简洁的方式清楚地解释了 X 射线晶体衍射的形成,并且提出了著名的布拉格方程: $n\lambda = 2d \sin\theta$ 。其中 n 是一整数, λ 是 X 射线的波长, d 是原子面的间距, θ 是射线的掠射角。

这里遇到的困难是如何说明某些斑点的消失。劳伦斯·布拉格提出,衍射斑的强度同时与反射 X 射线的能量和反射面的有效原子密度这两个因素有关。因此,照片上衍射斑的强度就应该按照对应的反射 X 射线能量和反射面的有效原子密度的变化形成规则的变化序列;换句话说,衍射斑强度的变化标志着对应的反射线能量和反射面原子密度的变化。对于闪锌矿衍射的情况,他先假设是简单的立方晶体,计算下来发现结果不对,便改为面心立方晶体进行计算,所得结果正好说明了为什么劳厄照片中有些斑点消失了。这样一来,不仅证明了反射面的假设是正确的,而且由此证明了能够用 X 射线来获得晶体结构特性的信息。

劳伦斯·布拉格在首次见到劳厄的论文之后不到四个月,就在 1912 年 11 月 11 日以《晶体对短波长电磁波的衍射》为题向剑桥哲学学会报告了这一研究成果。在剑桥大学化学系珀普教授的指点下,劳伦斯·布拉格用结构较为简单的碱金属卤化物做进一步的研究。他拍摄到了这些碱金属卤化物的 X 射线衍射

照片,结果表明其衍射图确实比闪锌矿简单。劳伦斯·布拉格就在这一基础上成功地对碱金属卤化物进行了完整的晶体结构分析。

这时,亨利·布拉格也开始把注意力从研究 X 射线本性转移到 X 射线衍射对晶体结构分析的应用。他很奇怪小布拉格在论文中为什么使用的是“短波长电磁波”一词,而劳伦斯·布拉格则是因为还很难肯定衍射效应究竟是 X 射线造成的还是伴随 X 射线的某种波动造成的,所以有意避免使用“X 射线”一词。老布拉格认为,只要从实验中检查反射线是否还是 X 射线就可解决,于是就立即在自己的实验台上安置了电离室,看反射线是否和 X 射线一样具有电离作用。这一简便的检查方法,正是亨利·布拉格长期工作的手段。1913 年

1 月,亨利·布拉格用他的电离室得出了肯定的结果,并在这一实验的基础上,该年 3 月又进一步设计制成一台 X 射线分光计。他开始利用这台仪器,研究 X 射线的光谱分布,波长与普朗克常数、辐射体及吸收体原子量之间的关系,随即又对 X 射线衍射做了进一步研究,他用一波长已知的 X 射线求原子面的间距 d ,从而确定了晶体的结构。到 1913 年底,布拉格父子两人已把晶体结构分析问题总结成了标准的步骤。X 射线晶体结构分析形成了一门崭新的分析技术。这时离 X 射线衍射的发现还不到两年,小布拉格只有 23 岁。“利用 X 射线系统地探测晶体结构”这项成果受到了科技界极大的关注,在成果发表之后的第三年,布拉格父子即被授予了诺贝尔物理学奖。



第2节 几种简单的晶体结构模型

● 知识点精讲 ●

知识点一 金属晶体

1. 概念

金属原子通过金属键形成的晶体称为金属晶体,如 Fe、Cu、Au 等金属及合金。

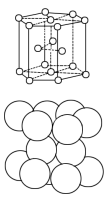
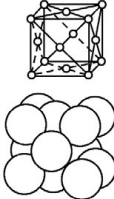
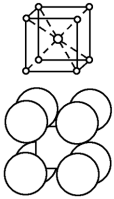
2. 构成微粒

金属阳离子和自由电子。金属原子的价电子较少(少于4个),价电子和原子核间的作用力较小,因此金属原子易失去电子形成阳离子,价电子成为“自由电子”,并且它并不专属于某个特定的金属离子,而是在整个晶体中自由运动。

3. 结构类型

金属晶体是由若干个能够反映晶体结构特征的单元——晶胞排列形成的。不同的金属,晶胞在其内部有不同的排列方式,一般可以分为三类。

常见金属晶体的三种结构型式

	六方最密堆积	面心立方最密堆积	体心立方密堆积
常见金属	Mg、Zn、Ti	Au、Ag、Cu、Al	Na、K、Fe、W
结构示意图			
晶胞中金属原子数	6	4	2

4. 性质

- (1)熔点、沸点较高(少部分较低)。
- (2)硬度较大(少部分较软)。
- (3)难溶(钠等与水反应)。
- (4)具有良好的延性、展性和可塑性。
- (5)具有良好的导热性、导电性。

知识点二 离子晶体

1. 概念

由阳离子和阴离子通过离子键结合,在空间呈现有规律的排列所形成的晶体。

2. 构成微粒

主要是阳离子、阴离子。

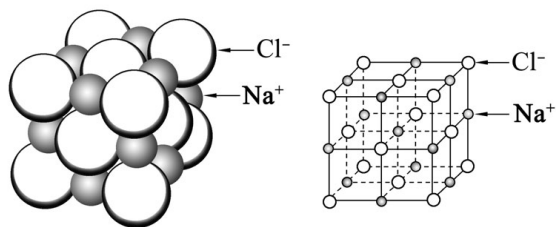
3. 构成离子晶体的微粒之间的作用力是离子键。

4. 结构

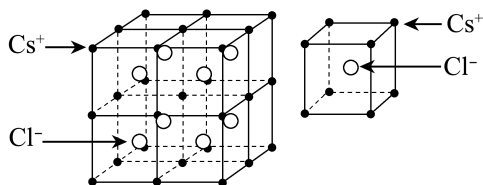
离子晶体中的阴、阳离子不是杂乱无章地堆积,而是按一定规律在空间排列。在每个阳离子周围排列一定数目的阴离子,在每一个阴离子周围排列一定数目的阳离子,阴、阳离子由静电引力作用相互结合。例如:

(1)NaCl 晶胞:在 NaCl 晶体中不存在单个的 NaCl 分子,每个 Na^+ 周围同时吸引着 6 个 Cl^- , 在每个 Cl^- 周围也同时吸引着 6 个 Na^+ 。在每个 Na^+ 周围最近且距离相等的 Na^+ 有 12 个, 在每个 Cl^- 周围最近且距离相等 Cl^- 也有 12 个。在 NaCl 晶胞中,含 $\text{Na}^+ : 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$; 含 $\text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。故

Na^+ 与 Cl^- 个数比为 $4:4=1:1$ 。所以,化学式 NaCl 是表示离子晶体中离子的个数比。



(2) CsCl 晶胞:组成和对称性均有代表性。 Cl^- 位于立方体的中心, Cs^+ 位于立方体的8个顶点,为简单立方晶胞。



5. 特性

(1)熔点、沸点较高,随着离子电荷数的增加,核间距离的缩短,晶格能增大,熔点升高。

(2)离子晶体硬度较高,密度较大,难压缩,一般易溶于水,而难溶于非极性溶剂。

(3)离子晶体在固态时不导电,熔融态或在水溶液中能导电,不存在单个分子。

6. 多原子离子构成的离子晶体,离子体积增大,阴、阳离子间的距离增大,离子间作用力减弱,熔点降低。许多离子晶体除存在离子键外,还存在氢键、范德华力等作用力,这些离子晶体的熔点较低,甚至常温下以液态形式存在。

注意:

(1)想一想:每个氯化钠晶胞中有_____个 Na^+ ,有_____个 Cl^- 。每个 Na^+ 同时吸引_____个 Cl^- ,每个 Cl^- 同时吸引_____个

Na^+ ,而 Na^+ 数目与 Cl^- 数目之比为_____,化学式为_____。在每个 Na^+ 周围与它最近的且距离相等的 Na^+ 有_____个。在每个 Na^+ 周围与它最近的且距离相等的 Cl^- 所围成的空间结构为_____体。

(2)想一想:每个氯化铯晶胞中有_____个 Cs^+ ,有_____个 Cl^- 。每_____个 Cs^+ 同时吸引_____个 Cl^- ,每个 Cl^- 同时吸引_____个 Cs^+ ,而 Cs^+ 数目与 Cl^- 数目之比为_____,化学式为_____。在每个 Cs^+ 周围与它最近的且距离相等的 Cs^+ 有_____个。

(3)氯化钠与氯化铯均为AB型离子晶体,但两者的阴、阳离子周围带相反电荷离子的数目却不同,你认为造成这一差异的可能原因是什么?

(4)离子晶体中并非只有离子键,有些原子团内可能含有极性共价键和非极性共价键。

知识点三 晶格能

1. 概念

1 mol 离子化合物中由相互远离的气态阴、阳离子结合成离子晶体时所释放出的能量或拆开 1 mol 离子晶体使之形成气态阴离子和阳离子所吸收的能量。单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

晶格能用来衡量离子键的强弱,晶格能越大,表示离子键越强,离子晶体越稳定。

2. 影响晶格能的因素

离子的电荷数和阴、阳离子的距离。

(1)离子电荷数越高,晶格能越大,离子晶体的熔、沸点越高,硬度越大。



	NaCl	MgO
晶格能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	786	3 791
熔点($^{\circ}\text{C}$)	801	2 852

(2)离子半径越大,离子间距越大,晶格能越小,离子晶体的熔、沸点越低,硬度越小。例如:

NaCl	NaI
Cl^{-} 半径小	I^{-} 半径大
熔点 801°C	熔点 660°C
晶格能 $786.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	晶格能 $686.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 晶格能与晶体的性质

晶格能的数据可以用来说明许多典型的离子晶体的物理、化学性质的变化规律。晶格能越大,表示离子键越强,晶体的熔、沸点越高,硬度越大,离子晶体越稳定。

注意:

(1)判断金属晶体和离子晶体

①根据组成晶体的晶格质点及质点间作用力判断:若晶格质点是金属阳离子和自由电子,质点间的作用力是金属键,则为金属晶体;若晶格质点是阴、阳离子,质点间的作用力是离子键,则为离子晶体。

②根据物质的分类判断:金属单质与合金是金属晶体;金属氧化物、强碱、大多数盐是离子晶体。

③根据熔点、沸点、导电性、硬度等判断:多数金属晶体的熔点、沸点高,硬度大,具有延展性,是电的良导体;离子晶体的熔、沸点较高,晶体硬而脆,溶于水及熔融状态时能导电。

(2)金属阳离子所带电荷数越高,离子半径越小,则金属键越强,金属晶体的熔、沸点越

高。例如, $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Na}$ 。

(3)离子所带电荷数越高,离子半径越小,则离子键越强,熔、沸点越高。例如, $\text{MgO} > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ 。

知识点四 共价晶体

1. 概念

相邻原子间以共价键结合而形成的空间网状结构的晶体叫做原子晶体。

2. 构成晶体的微粒——原子

(1)由相同原子构成的原子晶体有金刚石、晶体硅等;由不同原子构成的原子晶体有金刚砂、水晶等。

(2)晶体中不存在单个的分子,如 SiO_2 只表示晶体中硅原子和氧原子的个数比为 $1:2$ 。

3. 微粒间的相互作用

共价键是原子晶体微粒间的相互作用。

4. 晶体结构特点

(1)共价键有方向性和饱和性,原子晶体不遵循紧密堆积原则,为较松散排列的结构。

(2)共价键强弱用键能大小来衡量,共价键强弱影响晶体的性质。

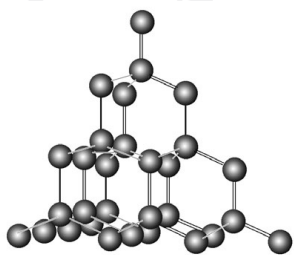
5. 晶体的物理性质

熔、沸点很高,硬度大,一般不导电,难溶于一般溶剂。

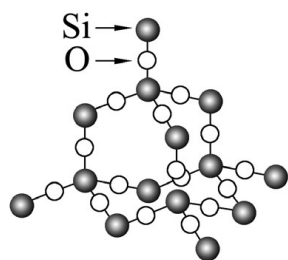
6. 典型的共价晶体——金刚石、二氧化硅

在金刚石晶体里,每个碳原子都被相邻的4个碳原子包围,以共价键跟4个碳原子结合,形成正四面体,被包围的碳原子处于正四面体的中心。这些正四面体结构向空间发展,形成一个坚实的、彼此联结的空间网状结构(如图所示)。金刚石晶体中所有C—C键键

长相等,键角相等(均为 109.5°);晶体中最小的碳环由 6 个 C 组成且 6 个 C 不在同一个平面内;晶体中每一个 C 参与了 4 条 C—C 键的形成,而在每一条键中的贡献只有一半,故金刚石晶体中 C 原子个数与 C—C 键数之比为 $1 : (4 \times \frac{1}{2}) = 1 : 2$ 。



金刚石晶体结构示意图



二氧化硅晶体结构示意图

晶体硅的结构与金刚石相同。

SiO_2 晶体可以看成是晶体硅中所有的 Si—Si 键之间插入一个氧原子所形成的(如图所示)。在 SiO_2 晶体中,每个硅原子周围以 4 个共价键结合 4 个氧原子,同时每个氧原子跟 2 个硅原子结合,硅、氧原子个数比为 1 : 2。在 SiO_2 晶体中最小环为 12 元环,是由 6 个氧原子和 6 个硅原子组成的,正四面体的 O—Si—O 键之间的夹角为 109.5° , Si—O—Si 键角为 104.5° 。

注意:

(1)常见的共价晶体:某些非金属单质,如晶体硼、晶体硅、晶体锗、金刚石等;某些非金属的化合物,如金刚砂(SiC)、二氧化硅、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、氮化硅(Si_3N_4)等。

(2)影响原子晶体熔、沸点及硬度的主要因素:结构相似的原子晶体,原子半径越小,键长越短,键能越大,晶体熔、沸点越高,硬度越大。

知识点五 分子晶体

1. 概念

分子间以分子间作用力(如范德华力、氢键)结合形成的晶体称为分子晶体。

常见的分子晶体:

- ①所有非金属氢化物,如 H_2O 、 H_2S 、 NH_3 、 CH_4 、 HX 等。
- ②部分非金属单质,如 X_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 S_8 、 P_4 、 C_{60} 等。
- ③部分非金属氧化物,如 CO_2 、 SO_2 、 N_2O_4 等。
- ④几乎所有的酸,如 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 等。
- ⑤大多数有机物,如乙醇、冰醋酸、蔗糖等。

2. 构成

构成分子晶体的微粒是分子。

3. 微粒间的相互作用

范德华力和氢键等分子间作用力。

4. 晶体结构特点及性质

(1)分子之间的相互作用不具有方向性,因此分子晶体在堆积排列时也会采取紧密堆

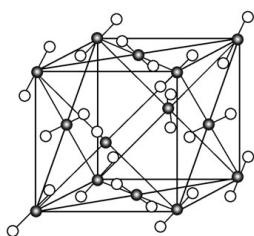


积方式,但分子的形状、分子的极性、氢键等影响分子的堆积方式和结构型式。

大多数分子晶体,如果分子间作用力只是范德华力,若以一个分子为中心,其周围通常可以有 12 个紧邻的分子。

(2) 固态 CO_2 晶体(即干冰)的空间结构

干冰晶体是一种立方面心结构——每 8 个 CO_2 分子构成立方体,且在六个面的中心又各占据 1 个 CO_2 分子。每个 CO_2 分子周围,离该分子最近且距离相等的 CO_2 分子有 12 个(同层 4 个,上层 4 个,下层 4 个)。维系晶体中 CO_2 分子有规律排列的作用力是分子间作用力。



干冰晶胞结构图

○●○ 代表一个二氧化碳分子,立方体的顶点和面心上各有一个二氧化碳分子

(3) 碘晶体的空间结构

碘晶体的晶胞是一个长方体,每个顶点有一个碘分子(共 8 个),每个面上有一个碘分子(共 6 个)。氯单质、溴单质的晶体结构与碘晶体非常类似。

(4) 冰晶体的空间结构

冰晶体由水分子靠氢键结合形成。每个水分子与四个水分子结合,四个水分子按此规律再与其他水分子结合形成空间结构。每个水分子中的氧原子周围都有四个氢原子,其中两个靠共价键、两个靠氢键结合。

(5) 苯甲酸晶体的空间结构

苯甲酸分子排列成层状结构,同一平面内分子之间通过氢键相互连接,片层之间的分子靠范德华力维系。

(6) 分子间作用力相对较弱,所以分子晶体具有较低的熔点和沸点,较小的硬度,一般都是绝缘体,熔融状态也不导电。

分子间作用力与分子晶体熔、沸点的关系:分子晶体熔化、气化时都要克服分子间的作用力。分子间作用力越大,物质熔化和气化需要的能量越多,物质的熔点和沸点就越高。比如,氧气的分子间作用力比氮气的分子间作用力大,氧气沸点(-183°C)比氮气沸点(-196°C)高。工业上制氧气就是先把空气液化,然后使液态空气蒸发,氮气首先从液态空气中蒸发出来,剩下的就主要是液态氧气。由于分子间作用力很弱,克服分子间作用力使物质熔化、气化所需要的能量较少,因此分子晶体具有较低的熔、沸点。例如,CO 晶体的熔点为 -199°C ,沸点为 -191.5°C 。分子晶体熔化时,一般只破坏分子间作用力,不破坏分子内的化学键。

知识点六 晶体结构的复杂性

1. 石墨晶体的空间结构

石墨的碳原子呈 sp^2 杂化形成平面六元并环结构,因此石墨晶体是层状结构,层间没有化学键相连,靠范德华力维系,层内碳原子的核间距离为 142 pm,层间距离为 335 pm。

石墨的二维结构内,每个碳原子有一个未杂化的 2p 电子,它的原子轨道垂直于碳原子平面。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

上运动。因此,石墨像金属一样有金属键的特性,有导电性,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跃迁到另一个平面,所以石墨的导电性只能沿着石墨平面的方向。

2. 石墨晶体中,既有共价键,又有范德华力,还有金属键的特性,不能简单地归属于任何一类晶体之中,是混合型晶体。

3. 晶体结构的复杂性

金属晶体、离子晶体、共价晶体、分子晶体等模型都是典型的晶体结构模型,大多数实际晶体结构要复杂得多。

(1) 物质组成的复杂性导致晶体中存在多种微粒以及不同的微粒间作用。例如, Na_2SiO_3 固体中不存在单个 SiO_3^{2-} , Si 通过共价键与 4 个 O 原子相连形成硅氧四面体,硅氧四面体通过共用顶角 O 原子连成链状硅酸盐 $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ 单元,该单元与金属离子以离子键相互作用。

(2) 金属键、离子键、共价键、配位键等都是典型的化学键,实际上原子之间形成的化学键通常介于典型共价键的过渡状态。因此大多晶体是处于金属晶体、离子晶体、共价晶体、分子晶体之间的过渡状态,形成过渡晶体。

注意:

(1) 晶体的类型判断

① 根据构成晶体的粒子和粒子间的作用力类别判断。

② 根据晶体的性质判断。

(2) 晶体的结构和性质比较

晶体类型		离子晶体	原子晶体	分子晶体	金属晶体
结构	组成微粒	阴、阳离子	原子	分子	金属阳离子、自由电子
	微粒间作用力	离子键	共价键	范德华力或氢键	金属键
性质	熔、沸点	较高	高	低	差异大
	硬度	大	很大	小	差异大
	延展性	脆	差	差	好
	导电性	熔融或溶于水导电	差	差	好
	溶解性	多数易溶于水	不溶	相似相溶	不溶
晶体熔、沸点比较(一般规律)		原子晶体 > 离子晶体 > 金属晶体 > 分子晶体			
实例	NaCl、CaO 等	金刚石、 SiO_2 、晶体硅等	冰、干冰等	钾、钠、铁、铜等	

典例解悟

例 1 (知识点一) 要使金属晶体熔化

必须破坏其中的金属键。金属晶体熔、沸点高低和硬度大小一般取决于金属键的强弱,而金属键的强弱与金属阳离子所带电荷数的多少及半径大小有关。由此判断下列说法正确的是()。

- A. 金属镁的硬度大于金属铝
B. 碱金属单质的熔、沸点从 Li 到 Cs 逐渐



增大

- C. 金属镁的熔点大于金属钠
- D. 金属镁的硬度小于金属钙

解析:镁离子比铝离子的半径大而所带的电荷数少,所以金属镁比金属铝的金属键弱,熔、沸点和硬度都小;从Li到Cs,离子的半径逐渐增大,所带电荷数相同,金属键逐渐减弱,熔、沸点和硬度都逐渐减小;因离子的半径小而所带电荷数多,使金属镁比金属钠的金属键强,所以金属镁比金属钠的熔、沸点和硬度都大;因离子的半径小而所带电荷数相同,金属镁比金属钙的金属键强,所以金属镁比金属钙的熔、沸点和硬度都大。

答案:C

例2 (知识点二)下列性质中,可以证明某化合物内一定存在离子键的是()。

- A. 可溶于水
- B. 具有较高的熔点
- C. 水溶液能导电
- D. 熔融状态能导电

解析:离子晶体一定存在离子键,而离子晶体区别其他晶体的突出特点是熔融状态下能导电,故D正确;共价化合物如HCl也可溶于水,A项错;原子晶体如SiO₂也具有较高熔点,B项错;水溶液能导电的也可以是共价化合物,C项错。

答案:D

例3 (知识点三)氧化钙在2 973 K时熔化,而氯化钠在1 074 K时熔化,两者的离子间距离和晶体结构类似,有关它们的熔点差别较大的原因叙述不正确的是()。

- A. 氧化钙晶体中阴、阳离子所带的电荷数多
- B. 氧化钙的晶格能比氯化钠的晶格能大
- C. 氧化钙晶体的结构类型与氯化钠晶体的结构类型不同
- D. 在氧化钙与氯化钠的离子间距离类似的情况下,晶格能主要由阴、阳离子所带电荷数的多少决定

解析:氧化钙与氯化钠都属于离子晶体,熔点的高低可根据晶格能的大小判断。晶格能的大小与离子所带电荷数多少、离子间距离、晶体结构类型等因素有关。氧化钙与氯化钠的离子间距离和晶体结构类似,晶格能主要由阴、阳离子所带电荷数的多少决定。

答案:C

例4 (知识点四)1999年美国《科学》杂志报道,科学家在40 GPa高压下,用激光器加热到1 800 K,成功地制得了共价晶体干冰。下列推断不正确的是()。

- A. 共价晶体干冰有很高的熔点、沸点,有很大的硬度
- B. 共价晶体干冰易气化,可做制冷材料
- C. 共价晶体干冰可用作耐磨材料
- D. 共价晶体干冰的熔点比原子晶体二氧化硅的高

解析:共价晶体硬度大,有很高的熔点、沸点,所以A、C正确;B项是分子晶体干冰的性质,不正确;由于C—O键的键长比Si—O键短,键能大,故共价晶体干冰的熔点更高,所以D正确。

答案:B

例 5 (知识点五) 参考下表中物质的熔点, 回答下列问题:

物质	NaF	NaCl	NaBr	NaI
熔点/°C	995	801	755	651
物质	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
熔点/°C	801	776	715	646
物质	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiI ₄
熔点/°C	-90.4	-70.2	5.2	120
物质	SiCl ₄	GeCl ₄	SbCl ₄	PbCl ₄
熔点/°C	-70.2	-49.5	-36.2	-15

(1) 钠的卤化物及碱金属的氯化物的熔点与卤离子及碱金属离子的_____有关, 随着_____增大, 熔点依次降低。

(2) 硅的卤化物及硅、锗、锡、铅的氯化物的熔点与_____有关, 随着_____增大, _____增强, 熔点依次升高。

(3) 钠的卤化物的熔点比相应的硅的氯化物的熔点高得多, 这与_____有关, 因为一般_____比_____熔点高。

解析: 本题主要考查物质熔、沸点的高低与晶体类型和晶体内部微粒之间作用力的关系以及分析数据进行推理的能力。

(1) 表中第一栏的熔点明显高于第二栏的熔点, 第一栏为 I A 族元素与 VII A 族元素组成的离子晶体, 第二栏则为分子晶体。

(2) 分析比较离子晶体熔点高低的影响因素: 物质熔化实质是减弱晶体内微粒间的作用力, 离子晶体的熔化实际上是减弱离子键, 故离子晶体的熔点与离子键的强弱有关。从钠的卤化物进行比较: 卤素离子半径是 $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$, 说明熔点随卤素阴离子半径的增大而减小。又从碱金属的氯化物进行比较: 碱金属阳离子半径是 $r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Rb}^+) < r(\text{Cs}^+)$, 说明熔点随碱金属阳离子半径的增大而减小。

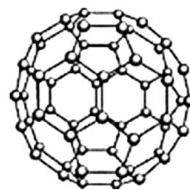
(3) 分析比较分子晶体熔点高低的影响因素: 分子晶体内的微粒是分子, 因此分子晶体的熔点与分子间的作用力有关。从硅的卤化物进行比较: 硅的卤化物分子具有相似的结构, 从 SiF₄ 到 SiI₄ 相对分子质量逐步增大, 说明熔点随相对分子质量的增加而增大。从硅、锗、锡、铅的氯化物进行比较: 这些氯化物具有相似的结构, 从 SiCl₄ 到 PbCl₄ 相对分子质量逐步增大, 说明熔点随相对分子质量的增加而增大。

答案: (1) 半径 半径

(2) 相对分子质量 相对分子质量 分子间作用力

(3) 晶体类型 离子晶体 分子晶体

例 6 (知识点五) 1996 年诺贝尔化学奖授予对发现 C₆₀ 有重大贡献的三位科学家。C₆₀ 分子是形如球状的多面体(如右图所示), 该结构的建立基于以下考虑:



① C₆₀ 分子中每个碳原子只跟相邻的 3



个碳原子形成化学键。

② C_{60} 分子只含有五边形和六边形。

③多面体的顶点数、面数和棱边数的关系,遵循欧拉定理:顶点数+面数-棱边数=2。

据上所述,可推知 C_{60} 分子有 12 个五边形和 20 个六边形, C_{60} 分子所含的双键数为 30。

请回答下列问题:

(1)固体 C_{60} 与金刚石相比较,熔点较高者应是_____ ,理由是_____ 。

(2)试估计 C_{60} 跟 F_2 在一定条件下能否发生反应生成 $C_{60}F_{60}$,_____ (填“可能”或“不可能”),并简述其理由:_____ 。

(3)通过计算,确定 C_{60} 分子所含单键数。 C_{60} 分子所含单键数为_____ 。

(4) C_{70} 分子也已制得,它的分子结构模型可以与 C_{60} 同样考虑而推知。通过计算确定 C_{70} 分子中五边形和六边形的数目。 C_{70} 分子中所含五边形数为_____ ,六边形数为_____ 。

解析:(3)依题意, C_{60} 分子形成的化学键数为 $\frac{1}{2}(3 \times 60) = 90$,也可由欧拉定理计算键数(即棱边数): $60 + (12 + 20) - 2 = 90$ 。 C_{60} 分子中单键为 $90 - 30 = 60$ 。(4)设 C_{70} 分子中五边形数为 x ,六边形数为 y 。依题意可得方程组:

$$\begin{cases} \frac{1}{2}(5x + 6y) = \frac{1}{2}(3 \times 70) & \text{(键数,即棱边数)} \\ 70 + (x + y) - \frac{1}{2}(3 \times 70) = 2 & \text{(欧拉定理)} \end{cases}$$

解得:五边形数 $x = 12$,六边形数 $y = 25$ 。

答案:(1)金刚石 金刚石属于共价晶体,而固体 C_{60} 不是,故金刚石熔点较高 (2)可能 因 C_{60} 分子含 30 个双键,与极活泼的 F_2 发生加成反应即可生成 $C_{60}F_{60}$ (3)60 (4)12 25

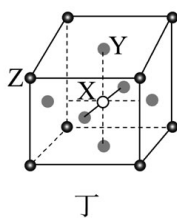
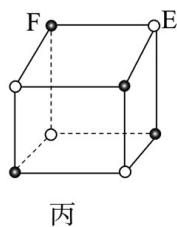
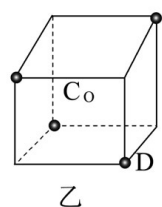
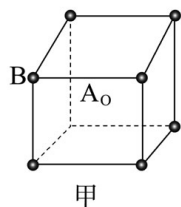
夯实双基

(一)金属晶体

- 金属的下列性质中,与金属的晶体结构无关的是()。
 - 易导电
 - 易导热
 - 有延展性
 - 易锈蚀
- 金属晶体的形成是因为晶体中存在()。
 - 金属离子间的相互作用
 - 金属原子间的相互作用
 - 金属离子与自由电子间的相互作用
 - 金属原子与自由电子间的相互作用
- 下列关于金属晶体的叙述正确的是()。
 - 常温下,金属单质都以金属晶体形式存在
 - 金属离子与自由电子之间的强烈作用,在一定外力作用下不因形变而消失
 - 钙的熔、沸点低于钾的熔、沸点
 - 温度越高,金属的导电性越好
- 下列性质中,能说明某晶体是金属晶体的是()。
 - 固体不导电,熔化后能导电
 - 不溶于水

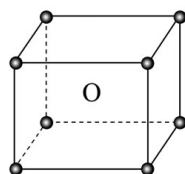
- C. 是电和热的良导体
D. 具有较高的熔点
5. 在金属晶体中,金属原子的价电子数越多,原子半径越小,金属键越强,金属的熔、沸点越高。下列各组金属溶、沸点高低顺序正确的是()。
- A. $Mg > Al > Ca$
B. $Al > Na > Li$
C. $Al > Mg > Ca$
D. $Mg > Ba > Al$
6. 金属晶体的构成微粒是_____ ,微粒间的相互作用称为_____ 。这种作用力越强,晶体的熔、沸点越_____ ,硬度越_____ 。
7. 试比较下列金属熔点的高低和硬度大小。
- (1) Na, Mg, Al _____。
(2) Li, Na, K, Rb, Cs _____。
(3) K, Ca _____。
8. 在核电荷数为 1~18 的元素中,其单质属于金属晶体的有_____ ,其中熔点最低、硬度最小的是_____ ,判断的依据是_____
9. 在金属晶体中最常见的三种堆积方式:
- (1) 体心_____堆积。
(2) _____立方堆积。
(3) 六方堆积。
10. 现有甲、乙、丙、丁四种晶胞(如下图所示),可推知:甲晶体中 A 与 B 的离子个数比为_____ ;乙晶体的化学式为_____ ;

丙晶体的化学式为_____ ;
丁晶体的化学式为_____ 。



(二)离子晶体

1. 能证明 $NaCl$ 为离子化合物的方法是()。
- A. $NaCl$ 溶液容易导电
B. 食盐水溶液呈中性
C. 熔融 $NaCl$ 可以导电
D. $NaCl$ 溶于水可以电离出 Na^+ 和 Cl^-
2. 氢化钠(NaH)是离子化合物,其中钠显+1价,氢化钠与水反应放出氢气。下列叙述正确的是()。
- A. 氢化钠的水溶液显酸性
B. 氢化钠中氢离子的电子层排布与氦原子相同
C. 氢化钠中氢离子半径比锂离子半径小
D. 氢化钠中氢离子可被还原成氢气
3. 某离子化合物的晶胞如右图所示,阳离子位于此晶胞的中心,阴离子位于8个顶点,该离子化合物中,阴、阳





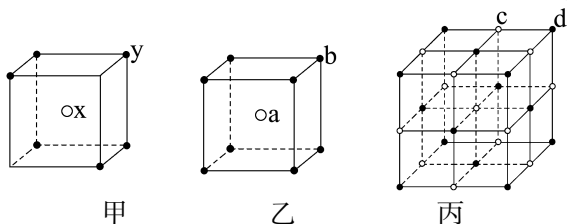
- 离子个数比是()。
- A. 1 : 8 B. 1 : 4
C. 1 : 2 D. 1 : 1
4. 下列说法正确的是()。
- ①在水中,氢、氧原子间均以化学键相结合
②金属和非金属化合时,一定形成离子键
③离子键是阴、阳离子的相互吸引
④根据电离方程式 $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, 可判断 HCl 分子中存在离子键
- A. 都正确 B. 都不正确
C. 只有④正确 D. 仅①不正确
5. 下列关于离子晶体的说法正确的是()。
- A. 离子晶体是指金属阳离子和酸根阴离子构成的晶体
B. 常温下固态离子晶体都不能导电
C. 所有盐形成的晶体一定是离子晶体
D. 离子晶体熔融后也不能导电
6. NaF、NaI、MgO 均为离子化合物,这三种化合物的熔点由高到低的顺序是()。
- ①NaF ②NaI ③MgO
- A. ①>②>③ B. ③>①>②
C. ③>②>① D. ②>①>③
7. 离子化合物 ① NaCl、② CaO、③ NaF、④ MgO 中,晶格能按从小到大顺序排列正确的是()。
- A. ①②③④ B. ①③②④
C. ③①④② D. ④②①③
8. 下列说法正确的是()。
- A. 离子键的强弱在一定程度上可用晶格能的大小来衡量
- B. 晶格能的大小完全决定离子键的强弱
C. 通常情况下,晶格能越大,离子键越弱
D. 晶格能的大小与离子键的强弱无关
9. 已知氮化钠(Na_3N)在熔化时能导电,与水作用时有 NH_3 产生。试回答下列问题:
- (1) Na_3N 中存在的离子为 _____, Na_3N 属于 _____ 化合物。
(2) 比较微粒的半径: Na^+ _____ N^{3-} (填“<”“>”或“=”)。
(3) Na_3N 与水作用时的化学反应方程式是 _____。
10. 1 mol 气态钠离子和 1 mol 气态氯离子结合生成 1 mol 氯化钠晶体释放出的热能为氯化钠晶体的晶格能。下列热化学方程式中,能直接表示出氯化钠晶体晶格能的是 _____ (填标号)。
- A. $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{s}) \quad \Delta H$
B. $\text{Na}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{s}) \quad \Delta H_1$
C. $\text{Na}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}(\text{g}) \quad \Delta H_2$
D. $\text{Na}(\text{g}) - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{g}) \quad \Delta H_3$
E. $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}(\text{g}) \quad \Delta H_4$
F. $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H_5$
11. 原子序数不大于 20 的 A、B、C、D 4 种元素,原子序数依次增大。A 元素原子核外有 2 个未成对电子,B 元素原子最外层电子数与次外层电子数之差等于 4,C 元素原子次外层电子数与最外层电子数之差等于 6,D 元素的正二价阳离子的电子数与 C 元素的阳离子的电子数之差等于 8。请回

答下列问题:

(1) C 单质能在 AB_2 中燃烧, 反应的化学方程式为_____。

(2) CB 的电子式为_____, CB 与 DB 相比, 熔点高的是_____, 理由是_____。

12. 甲、乙、丙 3 种晶体的晶胞如下图所示, 甲中 x 与乙中 a 均处于晶胞的中心。推断: 甲晶体中 x 与 y 的个数比是_____; 乙中 a 与 b 的个数比是_____; 丙晶胞中有_____个 c 离子, 有_____个 d 离子。



13. 晶态氯化钠是_____晶体, 晶体中每个钠离子周围有_____个氯离子, 每个氯离子周围有_____个钠离子, 钠离子半径比氯离子半径_____ (填“大”或“小”)。氯化钠的电子式是_____, 熔融后_____导电 (填“能”或“不能”)。每个 Na^+ (或 Cl^-) 周围与之距离最近且距离相等的 Na^+ (或 Cl^-) 有_____个。某氯化物 MCl , M 在元素周期表中位于第 6 周期, 是钠的同族元素, 该晶体中每个阳离子周围有_____个氯离子。钠的金属性比

M_____ (填“强”或“弱”)。

(三) 共价晶体

1. 属于共价晶体且由第 3 周期元素形成的单质是()。

- A. 单晶硅 B. 金刚石
C. 金刚砂 D. 干冰

2. 在金刚石的网状结构中, 含有共价键形成的碳原子环, 其中最小的环上碳原子数是()。

- A. 2 个 B. 3 个 C. 4 个 D. 6 个

3. 下列各组物质中, 按熔点由低到高的顺序排列正确的是()。

- A. O_2 、 I_2 、Hg
B. Na、K、Rb
C. CO_2 、KCl、 SiO_2
D. SiC、NaCl、 SO_2

4. 下列物质中, 硬度最大的是()。

- A. 玻璃 B. 岩石
C. 石墨 D. 金刚石

5. 固体熔化时, 必须破坏极性共价键的是()。

- A. 冰 B. 氯化钠
C. 晶体硅 D. 二氧化硅

6. 下列说法正确的是()。

- A. 元素的还原性强弱: $Na > K > Cl > I$
B. 键能的相对大小: $I-H > Cl-H > S-H > O-H$
C. 氢化物分子的极性: $HF > HCl > HBr > HI$
D. 晶体的熔点: $NaCl > CCl_4 > C > S$



7. 下列说法正确的是()。

- A. Si 晶体的熔点高于 SiO_2 晶体的熔点
- B. 1 mol Si 晶体中含 2 mol Si—Si 键
- C. Na_2O_2 晶体中阴离子与阳离子之比为 1:1
- D. 金刚石化学性质稳定,即使在高温下也不会和 O_2 反应

8. 碳化硅是一种晶体,具有类似金刚石的结构,其中碳原子和硅原子的位置是交替的。

下列 3 种晶体的熔点从高到低的顺序是()。

- ①金刚石 ②晶体硅 ③碳化硅
- A. ①③② B. ②③①
- C. ③①② D. ②①③

9. 下列各晶体中任意一个原子都被相邻的 4 个原子所包围;以共价键结合成正四面体结构,并向空间伸展成网状结构的是()。

- A. 甲烷 B. 石墨
- C. 晶体硅 D. 水晶

10. 氮化硅是一种高温陶瓷材料,它硬度大、熔点高、化学性质稳定。工业上曾普遍采用高纯硅与纯氮在 $1\ 300^\circ\text{C}$ 反应制得。

(1) 氮化硅晶体属于_____ (填晶体类型) 晶体。

(2) 已知,氮化硅晶体结构中原子间都以共价键相连,且 N 原子与 N 原子、Si 原子与 Si 原子不直接相连,同时每个原子都满足 8 电子结构,氮化硅的化学式为_____。

(3) 现用四氯化硅与氮气在氢气保护下,加强热发生反应,可得高纯度的氮化硅。请写出反应的化学方程式:_____。

(四) 分子晶体

1. 1985 年科学家发现了一种组成为 C_{60} 的物质,下列说法正确的是()。

- A. 它的 1 个分子中含有 60 个原子
- B. 它是一种新型化合物
- C. 它是一种共价化合物
- D. 它是 C 的一种同位素

2. 下列物质的固体中,不存在分子的是()。

- A. 二氧化硅 B. 二氧化硫
- C. 二氧化碳 D. 二硫化碳

根据下述信息完成 3、4 两题:

第 28 届国际地质大会提供的资料显示,海底有大量的天然气水合物,可满足人类 1 000 年的能源需要。天然气水合物是一种晶体,晶体中平均每 46 个水分子构建成 8 个笼,每个笼可容纳 1 个 CH_4 分子或 1 个游离 H_2O 分子。

3. 下列关于天然气水合物中 CH_4 、 H_2O 两种分子极性的描述正确的是()。

- A. 两种都是极性分子
- B. CH_4 是极性分子, H_2O 是非极性分子
- C. 两种都是非极性分子
- D. H_2O 是极性分子, CH_4 是非极性分子

4. 天然气水合物是一种晶体,晶体中平均每 46 个水分子构建成 8 个笼,每个笼内可容纳 1 个甲烷分子或 1 个游离的水分子。若晶体中每 8 个笼只有 6 个容纳了 CH_4 分子,另外 2 个笼被游离 H_2O 分子填充,则天然气水合物的平均组成可表示为()。

- A. $\text{CH}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ B. $\text{CH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 C. $3\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ D. $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5. 干冰气化时,发生变化的是()。
- A. 分子内共价键
 B. 分子间作用力
 C. 晶体类型
 D. 分子内的氢键
6. 下列物质呈固态时,一定属于分子晶体的是()。
- A. 非金属单质
 B. 非金属氧化物
 C. 含氧酸
 D. 金属氧化物
7. 四氯化硅的结构与四氯化碳类似,对其性质的推断正确的是()。
- ①四氯化硅晶体是分子晶体
 ②通常情况下为液态
 ③熔点高于四氯化碳
 ④属于正四面体分子构型
- A. 仅有① B. 仅有①④
 C. 仅有②③④ D. ①②③④
8. 氮化硼很难熔化,加热至 $3\ 000^\circ\text{C}$ 方可气化。下列对氮化硼的叙述,不正确的是()。
- A. 化学式为 BN
 B. 氮化硼是共价晶体
 C. 氮化硼是共价化合物
 D. 氮化硼是分子晶体
9. 下列各组晶体中,化学键种类相同,晶体类型也相同的是()。
- A. SO_2 与 SiO_2 B. CO_2 与 H_2O
 C. NaCl 与 HCl D. CCl_4 与 KCl

10. X 是核外电子数最少的元素,Y 是地壳中含量最丰富的元素,Z 在地壳中的含量仅次于 Y,W 可以形成自然界最硬的原子晶体。下列叙述错误的是()。
- A. WX_4 是沼气的主要成分
 B. 固态 X_2Y 是分子晶体
 C. ZW 是原子晶体
 D. ZY_2 的水溶液俗称“水玻璃”

(五)晶体的比较和复杂性

1. 已知 C_3N_4 晶体具有比金刚石还大的硬度,且构成该晶体的微粒间只以单键结合。下列关于 C_3N_4 晶体的说法错误的是()。
- A. 该晶体属于原子晶体,其化学键比金刚石中的碳碳键更牢固
 B. 该晶体中每个碳原子连接 4 个氮原子、每个氮原子连接 3 个碳原子
 C. 该晶体中碳原子和氮原子的最外层都满足 8 电子结构
 D. 该晶体与金刚石相似,都是原子间以非极性键形成空间网状结构
2. 下列说法错误的是()。
- A. 原子晶体中只存在非极性共价键
 B. 分子晶体的状态变化,只需克服分子间作用力
 C. 金属晶体通常具有导电性、导热性和良好的延展性
 D. 离子晶体在熔化状态下能导电
3. 下列化学式既能表示物质的组成,又能表示物质分子式的是()。
- A. NH_4NO_3 B. SiO_2



- C. C_6H_5OH D. Fe
4. 下列说法正确的是()。
- A. 离子化合物中可能含有共价键
B. 分子晶体中的分子内不含有共价键
C. 分子晶体中一定有非极性共价键
D. 分子晶体中分子一定紧密堆积
5. 当下列物质以晶体形式存在时,其所属晶体类型和所含化学键类型分别相同的是()。
- A. 氯化钠、氯化氢
B. 二氧化碳、二氧化硅
C. 四氯化碳、甲烷
D. 单质铁、单质碘
6. 下列各组物质中,熔点由高到低的是()。
- A. HI、HBr、HCl、HF
B. 石英、食盐、干冰、钠
C. Cl_4 、 CBr_4 、 CCl_4 、 CF_4
D. K、Na、Mg、Al
7. 石墨晶体具有一些独特的性质,质地较软,但熔点很高,还具有导电性,这主要是因为石墨具有一种独特的结构,石墨晶体是()。
- A. 原子晶体
B. 金属晶体
C. 分子晶体
D. 前三种晶体的混合型
8. 氮化硼是一种新合成的结构材料,它的一种晶体类型与金刚石相似,是一种超硬、耐磨、耐高温的物质。下列各组物质熔化时,所克服的微粒间作用力与氮化硼熔化所克服的

微粒间作用力都相同的是()。

- A. 硝酸钠和金刚石
B. 硅晶体和水晶
C. 冰和干冰
D. 苯和萘
9. 选择以下物质填写下列空白:
- A. 干冰 B. 硫酸铵 C. 烧碱
D. 固体碘 E. 二氧化硅
- (1) 晶体中存在分子的是_____ (填标号,下同)。
- (2) 晶体中既有离子键又有共价键的是_____。
- (3) 熔化时需要破坏共价键的是_____。
- (4) 通常情况下能升华的是_____。
10. 有 A、B、C 三种晶体,分别由 C、H、Na、Cl 四种元素中的一种或几种形成,对这三种晶体进行实验,结果如下表所示:

代号	熔点	溶解性	状态
A	高	溶	固体
B	很高	不溶	固体
C	低	溶	气体

(1) 晶体的化学式分别为

A _____。
B _____。
C _____。

(2) 晶体的类型分别为

A _____。
B _____。
C _____。

(3) 晶体中粒子间的作用分别为

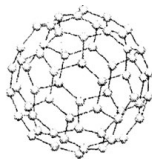
A _____。

B_____。

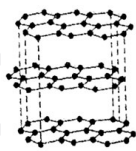
C_____。

11. 碳元素的单质有多种形式, 下图依次是

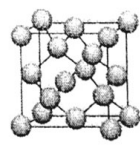
C_{60} 、石墨和金刚石的结构图:



C_{60}



石墨



金刚石晶胞

回答下列问题:

(1) 金刚石、石墨烯(指单层石墨)中碳原子的杂化方式分别为_____、_____。

(2) C_{60} 属于_____晶体, 石墨属于_____晶体。

(3) 在金刚石晶体中, 碳原子数与化学键数之比为_____; 在石墨晶体中, 平均每个最小的碳原子环所拥有的化学键数为_____, 该晶体中碳原子数与共价键数之比为_____。

(4) 石墨晶体中, 层内 C—C 键的键长为 142 pm, 而金刚石中 C—C 键的键长为 154 pm。推测金刚石的熔点_____ (填“>”“<”或“=”) 石墨的熔点。

12. 某硅酸盐研究所在硅酸盐材料和闪烁晶体等领域研究上取得了重大的成就。

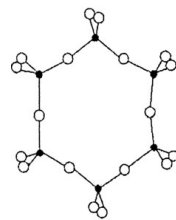
(1) $[SiO_4]^{4-}$ 是构成硅酸盐的基本结构单元, 通过共用氧相连可形成硅氧组群。

①基态硅原子价电子的轨道表示式是_____。

②与 $[SiO_4]^{4-}$ 互为等电子体的微粒符号是_____ (任写一种)。

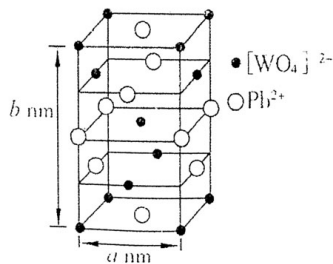
③下图为一种硅氧组群的结构示意图,

其离子符号为_____, 其中 Si 原子的杂化方式为_____。

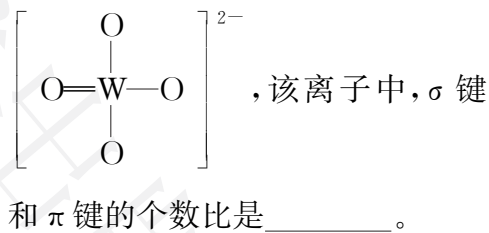


④电负性: Si _____ (填“>”“<”或“=”) O。

(2) 钨酸铅(PWO)是一种闪烁晶体, 晶胞结构如图所示。



① PWO 中钨酸根结构式为



②PWO 晶体中含有的微粒间作用力是_____ (填标号)。

- A. 范德华力 B. 离子键
C. 共价键 D. 金属键

● 能力提高 ●

(选做题)

1. 金属晶体堆积密度大, 原子配位数高, 能充分利用空间的原因是()。

- A. 金属原子的价电子数少



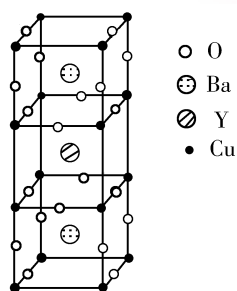
- B. 金属晶体中有自由电子
C. 金属原子的半径大
D. 金属键没有饱和性和方向性

2. 根据下表所给几种物质的熔、沸点数据,判断下列有关说法错误的是()。

物质	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	单质 B
熔点/°C	810	710	180	68	2 300
沸点/°C	1 465	1 418	160	57	2 500

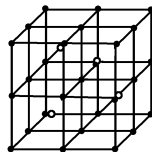
- A. SiCl₄ 是分子晶体
B. 单质 B 可能是原子晶体
C. AlCl₃ 加热能升华
D. NaCl 中键的强度比 MgCl₂ 小
3. 下列属于分子晶体性质的是()。
- A. 熔点为 1 070°C, 易溶于水, 水溶液能导电
B. 能溶于二硫化碳, 熔点为 112.8°C, 沸点为 444.6°C
C. 熔点为 1 400°C, 可做半导体材料, 难溶于水
D. 熔点为 97.81°C, 质软, 导电, 其密度为 0.97 g · cm⁻³
4. 下面关于 SiO₂ 晶体网状结构的叙述正确的是()。
- A. 存在四面体结构单元, O 处于中心, Si 处于 4 个顶角
B. 最小的环上, 有 3 个 Si 原子和 3 个 O 原子
C. 最小的环上, Si 和 O 原子数之比为 1 : 2
D. 最小的环上, 有 6 个 Si 原子和 6 个 O 原子

5. 1986 年, 在瑞士苏黎世工作的两位科学家发现了一种性能良好的金属氧化物超导体, 使超导研究工作取得了突破性



进展, 为此两位科学家也获得了 1987 年的诺贝尔物理学奖, 该化合物被称为苏黎世化合物。实验测定表明, 其晶胞结构如右图所示, 根据晶胞结构, 推算其晶体的化学式为_____。

6. 晶体是质点(分子、离子或原子)在空间有规则地排列, 具有整齐外形、以多面体出现的固体物质。在空间里无限地、周期性地重复成为晶体的具有代表性的最小单元, 称为晶胞。一种 Al—Fe 合金的立体晶胞如下图所示。



•Fe
○Al(四条体对角线的 1/4 处)

- (1) 确定该合金的化学式为_____。
- (2) 若晶胞的边长 = a nm, 计算此合金的密度为_____ g · cm⁻³。
- (3) 取一定质量的该合金粉末溶于足量的 NaOH 溶液中, 待反应完全停止后得到气体 6.72 L。过滤, 将残渣用蒸馏水洗净后, 取其质量的 1/10, 投入 100 mL 一定浓度的稀硝酸中, 恰好完全反应, 共收集到气体 0.672 L (气体体积均在标准状况下测定)。求:

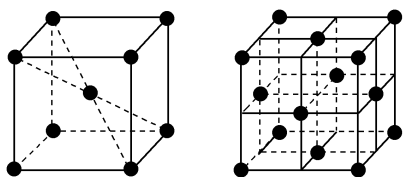
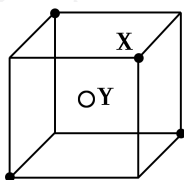


图 1

图 2

9. 某离子晶体晶胞结构如图所示, X 位于立方体的顶点, Y 位于立方体的中心, 试回答:



- (1) 晶体中每个 Y 同时吸引着 _____ 个 X, 每个 X 同时吸引着 _____ 个 Y, 该晶体的化学式为 _____。
- (2) 晶体中, 在每个 X 周围与它最接近且距离相等的 X 共有 _____ 个。
- (3) 晶体中距离最近的 2 个 X 与一个 Y 形成的夹角 ($\angle XYX$) 为 _____ (填角的度数)。
- (4) 设该晶体的摩尔质量为 $M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 阿伏加德罗常数为 N_A , 则晶体中两个距离最近的 X 中心间的距离为 _____ cm。

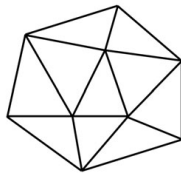
10. 单质硼有无定形和晶体两种形态, 参考下表数据, 回答下列问题:

物质	金刚石	晶体硅	晶体硼
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	$>3\ 823$	1 683	2 573
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	5 100	2 628	2 823
硬度	10	7.0	9.5

- (1) 晶体硼的晶体类型属于 _____ 晶体,

理由是 _____。

- (2) 已知晶体硼结构单元是由硼原子组成的正二十面体, 其中有 20 个等边三角形



的面和一定数目的顶点, 每个项点上各有 1 个 B 原子。通过观察图形及推算, 此晶体结构单元由 _____ 个硼原子构成。其中 B—B 键的键角为 _____。

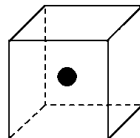
11. 键能的大小可以衡量化学键的强弱, 也可用于估算化学反应的反应热 (ΔH), 化学反应的 ΔH 等于反应中断裂旧化学键的键能之和与反应中形成新化学键的键能之和的差。

化学键	Si—O	Si—Cl	H—H
键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	460	360	436
化学键	H—Cl	Si—Si	Si—C
键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	431	176	347

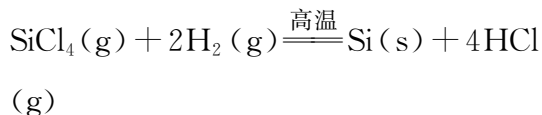
请回答下列问题:

- (1) 比较下列两组物质的熔点高低: (填“ $>$ ”或“ $<$ ”)
- SiC _____ Si
- SiCl₄ _____ SiO₂

- (2) 下图立方体中心的“●”表示硅晶体中的一个原子, 请在立方体的顶点用“●”表示出与之紧邻的硅原子。



(3)工业上高纯硅可通过下列反应制取:



该反应的反应热 $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

探究空间

问题探究 1:金属镍在电池、合金、催化剂等方面应用广泛。

(1)下列关于金属及金属键的说法正确的是 (填标号)。

- a. 金属键具有方向性与饱和性
- b. 金属键是金属阳离子与自由电子间的相互作用
- c. 金属导电是因为在外加电场作用下产生自由电子
- d. 金属具有光泽是因为金属阳离子吸收并放出可见光

(2)Ni 是元素周期表中第 28 号元素,第 2 周期基态原子未成对电子数与 Ni 相同且电负性最小的元素是 。CO 与 N_2 结构相似,CO 分子内 σ 键与 π 键个数之比为 。

(3)过渡金属配合物 $\text{Ni}(\text{CO})_n$ 的中心原子价电子数与配体提供电子总数之和为 18, 则 $n = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(4)甲醛($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$)在 Ni 催化作用下加氢可得甲醇(CH_3OH)。甲醇分子内 C 原子的杂化方式为 , 甲醇分子内的 O—C—H 键角 (填“大于”“等于”或“小于”)甲醛分子内的 O—C—H 键角。

解析:(1)金属键没有方向性和饱和性;金属键是金属阳离子和自由电子间的相互作用;金属导电是因为在外加电场作用下自由电子发生定向移动;金属具有光泽是因为自由电子能够吸收并放出可见光。

(2)Ni 的外围电子排布为 $3\text{d}^8 4\text{s}^2$, 3d 能级上有 2 个未成对电子。第 2 周期中未成对电子数为 2 的元素有 C、O, 其中 C 的电负性小。CO 中 C 和 O 为叁键。

(3)甲醇分子内 C 的成键电子对为 4, 无孤电子对;甲醛分子内 C 的杂化轨道类型为 sp^2 。

问题探究 2:下列有关元素锆及其化合物的叙述中正确的是()。

- A. 锆的第一电离能高于碳而电负性低于碳
- B. 四氯化锆与四氯化碳分子都是四面体构型
- C. 二氧化锆与二氧化碳都是非极性的气体化合物
- D. 锆和碳都存在具有原子晶体结构的单质

解析:碳和锆同主族,碳在第 2 周期,而锆在第 4 周期,锆是金属元素;四氯化锆和四氯化碳都是分子晶体且构型相同;金属的氧化物不是气体;锆和碳都易于形成四个键,能形成原子晶体结构的单质。

问题探究 3:有 X、Y、Z、W、M 五种短周期元素,其中 X、Y、Z、W 同周期,Z、M 同主族; X^+ 与 M^{2-} 具有相同的电子层结构;离子半径: $\text{Z}^{2-} > \text{W}^-$;Y 的单质晶体熔点高、硬度大,



是一种重要的半导体材料。下列说法中,正确的是()。

A. X、M 两种元素只能形成 X_2M 型化合物

B. 由于 W、Z、M 元素的氢化物的相对分子质量依次减小,所以其沸点依次降低

C. 元素 Y、Z、W 的单质晶体属于同种类型的晶体

D. 元素 W 和 M 的某些单质可作为水处理中的消毒剂

解析:首先,需运用周期表,结合周期规律,考虑位、构、性关系,推断 X、Y、Z、W、M 分别是什么元素。找到突破口:Y 单质晶体熔点高、硬度大,是半导体材料,则 Y 是 Si。根据 X、Y、Z、W 同周期,Z、M 同主族,M 的离子为 M^{2-} ,得知 M 是 O,Z 是 S。 X^+ 与 M^{2-} 具有相同的电子层结构,则 X 为 Na。离子半径: $Z^{2-} > W^-$,则 W 为 Cl。

A 项,Na、O 两种元素能形成 Na_2O 和 Na_2O_2 两种化合物。B 项,W、Z、M 元素的氢化物分别为 HCl、 H_2S 、 H_2O ,相对分子质量减小,但由于水中存在氢键,沸点最高。C 项 Y、Z、W 的单质分别为 Si、S、 O_2 ,分别属于原子晶体和分子晶体。D 项,W 和 M 的单质 Cl_2 、 O_3 均可作为水处理剂。

视野拓展

金属电子论

金属电子论是研究金属中电子运动状态

及与此有关的电、热输运过程的理论。金属具有良好的导电性和导热性,为解释这点,德鲁特于 1900 年提出一个简单模型:金属中的价电子是自由电子,它们与金属离子碰撞时可交换能量,并在一定温度下达到热平衡;电子以一定的平均速度运动,可用平均自由时间来描述碰撞的频繁程度。利用这个模型可很好解释欧姆定律、焦耳—楞次定律,以及反映导电性和导热性之间关系的维德曼—夫兰兹定律(一定温度下金属的热导率与电导率的比值为常数)。但在解释金属电导率与温度成反比的规律时遇到了困难。为改进德鲁特的模型,洛伦兹于 1904 年指出,金属中的自由电子以平均速度运动的模型过于简单,认为与气体分子运动一样,自由电子应遵循麦克斯韦—玻耳兹曼统计,并假定电子与金属离子的碰撞是弹性的。洛伦兹的模型也能解释维德曼—夫兰兹定律,但不能解释为什么自由电子对金属的比热容无贡献这一事实,德鲁特和洛伦兹的理论称为经典的自由电子理论,其局限性来源于电子运动其实并不遵循经典规律。在量子论建立后,索末菲于 1928 年用费米—狄拉克统计法代替洛伦兹所用的经典统计,解决了经典自由电子理论无法解决的问题。

金属中的自由电子并非真正自由,而是要受到金属离子的周期势场的作用,故上述自由电子理论不能解释金属的全部性质。由布洛赫和布里渊确立的单电子能带论解释了金属导电性与绝缘体和半导体的差别,并能定量计算金属的结合能,在考虑了金属离子的热运动的影响后,在描述金属的导电和导热等输运过

程方面均取得了很大成功。

金属中自由电子之间有很强的相互作用,在低温下考虑了电子通过晶格推动相互耦合就能很好地解释单电子理论无法解释的超导电性。近年来,研究合金中电子运动规律的合金电子理论也是金属电子论中的重要内容。

德国研制出比钻石更坚硬的物质

德国物理学家制造出了一种比钻石还要坚硬的物质。德国拜罗伊特大学的 Natalia Dubrovinskaia 和她的同事通过把 C_{60} 分子置于极强压力下得到了这种新物质。这种新的碳元素物质,或被称为“钻石整体纤管”,预期会有很广泛的工业用途。

物质的硬度是通过等温体积弹性模量来衡量的。“钻石整体纤管”的硬度系数为 491 GPa,而通常的钻石硬度系数为 442 GPa。Dubrovinskaia 和另两位助手已经申请了加工这种新物质工艺的专利权。

传统钻石架构是每个碳原子连接其他四

个碳原子,构成了一个强健稳固的共价键,这种特性决定了钻石硬度。但是这种新的物质构造上有别于传统钻石,它由极细小的连锁着的钻石纤棒组成。纤棒成晶体,直径有 $5 \times 10^{-9} \sim 20 \times 10^{-9}$ m,长度有 $1 \mu\text{m}$ 。

这个科研小组把 C_{60} 分子置于 20 GPa 压力下,并加热到 2 500 绝对温标(热力学温度的 SI 单位,等于水的三相点绝对温度的 $1/273.15$)得到这种新物质。20 GPa 相当于 200 倍大气压力。Dubrovinskaia 说:“合成这种物质之所以能够成功归功于拜罗伊特大学地质学院独特的 5 000 吨重的多重铁砧,它可以提供高达 25 GPa 的压力,还可同时加热到 2 700 绝对温标。”

拜罗伊特大学的这支科研组把样品拿到法国格勒诺布尔,那里有欧洲同步加速器辐射装置,可利用它的钻石钻头对样品进行检测。检测证明这种新物质的密度比钻石还高 0.3%。



第3节 液晶、纳米材料与超分子

● 知识点精讲 ●

知识点一 液晶

1. 概念

在一定温度范围内既具有液体的可流动性又具有晶体的各向异性的物质称为液晶体,简称液晶。

2. 结构特征

液晶在折射率、磁化率、电导率等宏观性质方面表现出类似晶体的各向异性,是因为其内部分子的排列沿分子长轴方向呈现出有序的排列。

3. 液晶的性质

液晶在折射率、磁化率、电导率等宏观性质方面表现出晶体的各向异性。

4. 用途

应用于显示、软件复制及检测器、感受器等,还应用于分析化学和合成化学中。液晶最重要的用途是制造液晶显示器。

液晶的显示功能与液晶材料内部分子的排列有关,施加电压时,液晶分子能够沿电场方向排列,移去电场后,液晶分子又恢复到原来状态。

注意:液晶是介于固态和液态之间的流体。

知识点二 纳米材料

1. 定义

是指三维空间尺度至少有一维处于纳米尺度(1~100 nm)的、具有特定功能的材料。

2. 结构特征

(1)纳米材料由直径为几个或几十个纳米的颗粒和颗粒间的界面两部分组成。

(2)纳米颗粒是由原子排列成的纳米量级的原子团,是长程有序的晶状结构,界面是既不长程有序,也不短程有序的无序结构。

(3)颗粒内部的有序原子和晶粒界面的无序原子各约占原子总数的50%。

3. 性质

有既不同于微观粒子又不同于宏观物体的独特性质。例如,纳米陶瓷有极高的硬度,在低温下显示出良好的延展性;金属导体在尺寸减小到几纳米时可成为绝缘体;2 nm尺寸金的熔点很低,只有327℃。

4. 用途举例

(1)医疗上的用途:制造原子大小的微型机器,用于消灭传染性微生物、逐个杀死癌细胞、清除血液中的血小板、修复受损细胞、吞噬有害物质等。

(2)日常生活中的用途:

①化妆品中加入纳米颗粒可具备防紫外线的功能。

②化纤布料中加入少量纳米颗粒可防静电。

知识点三 超分子

1. 概念

两个或多个分子相互“组合”,形成具有特定结构和功能的聚集体,能表现出不同于单个分子的性质,可以把这种聚集体看成分子层次之上的分子,称为超分子。

2. 结构特点

超分子内部分子之间通过非共价键相结合,包括氢键、静电作用、疏水作用以及一些分子与金属离子形成的弱配位键等。

3. 冠醚

冠醚能与阳离子(尤其是碱金属阳离子)作用,将阳离子以及对应的阴离子都带入有机溶剂,因而成为有机反应中很好的催化剂。冠醚与金属离子的聚集体可以看成是一类超分子。

4. 应用

模拟生物系统,在分子水平上进行分子设计,有序组装甚至复制出一些新型的分子材料。如,具有分子识别能力的高效专业的新型催化剂;新型药物;分子器件;生物传感器等。

典例解悟

例 1 (知识点一) 下列关于液晶的说法错误的是()。

- A. 液晶是液态晶体的简称
- B. 液晶内部分子在分子长轴方向上无序排列
- C. 液晶在一定温度范围内具有液体的可流动性

D. 液晶的宏观性质表现出各向异性

解析:液晶内部分子在分子长轴方向上有序排列,由此在分子长轴的平行方向和垂直方向表现出不同的性质。

答案:B

例 2 (知识点二) 利用特殊方法把固体物质加工到纳米级(1~100 nm, 1 nm = 10^{-9} m)的超细粉末粒子,然后制得纳米材料。下列分散系中的分散质的微粒直径和这种粒子具有相同数量级的是()。

- A. 溶液
- B. 悬浊液
- C. 胶体
- D. 乳浊液

解析:分散质微粒直径小于1 nm的分散系为溶液;分散质微粒直径大于100 nm的分散系为悬浊液、乳浊液;分散质微粒直径在1~100 nm的分散系为胶体。

答案:C

例 3 (知识点二) 纳米材料是当今材料科学研究的前沿,其研究成果广泛应用于催化及军事科学中。若将纳米材料分散到液体分散剂中,所得混合物可能具有的性质是()。

- A. 能全部透过半透膜
- B. 有丁达尔现象
- C. 所得液体不能透过滤纸
- D. 所得物质一定是溶液

解析:所得混合物为胶体,故能透过滤纸而不能透过半透膜,具有丁达尔现象。

答案:B



● 夯实双基 ●

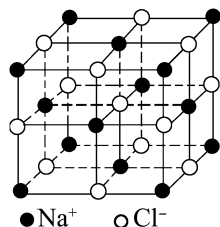
- 下列关于液晶的性质及应用正确的是()。
 - 液晶材料只有人工合成的,没有天然的
 - 液晶的显示功能与液晶内部分子的排列密切相关
 - 液晶最重要的用途是制造液晶显示器
 - 液晶在折射率、磁化率、电导率等方面表现出各向同性
- 水的状态除了气、液和固态外,还有玻璃态。它是由液态水急速冷却到 165 K 时形成的,玻璃态的水无固定形状,不存在晶体结构,且密度与普通液态水的密度相同。下列有关玻璃态水的叙述正确的是()。
 - 水由液态变为玻璃态,体积缩小
 - 水由液态变为玻璃态,体积膨胀
 - 玻璃态水中的氢键与冰中的不同
 - 玻璃态水是分子晶体
- 以下说法正确的是()。
 - 纳米材料是一种称为“纳米”的新物质制成的材料
 - 绿色食品是指不含任何化学物质的食品
 - 生物固氮是指植物通过叶面直接吸收空气中的氮气
 - 光导纤维是以二氧化硅为主要原料制成的
- 下列关于纳米粒子的叙述不正确的是()。
 - 因纳米粒子半径太小,故不能将其制成胶体
 - 一定条件下,纳米粒子可以催化水的分解
 - 一定条件下,纳米 TiO_2 陶瓷可发生任意弯曲
 - 纳米粒子半径小,表面活性高
- 关于液晶的叙述中,错误的是()。
 - 液晶是物质的一种聚集状态
 - 液晶具有流动性
 - 液晶和液态是物质的同一聚集状态
 - 液晶具有各向异性
- 下列关于纳米材料的叙述中,错误的是()。
 - 包括纳米颗粒和颗粒间界面两部分
 - 纳米材料属于晶体
 - 纳米材料属于非晶体
 - 同一金属元素构成的纳米材料与宏观金属晶体具有完全等同的性质
- 如将纳米材料分散到液体分散剂中,所得的混合物可能具有的性质是()。
 - 能全部透过半透膜
 - 无丁达尔现象
 - 所得液体能全部透过滤纸
 - 所得物质一定是溶液
- 前不久我国科学家成功合成了 3 nm 长的管状纳米管,长度居世界之首。这种碳纤维具有强度高、刚度(抵抗变性的能力)高,密度小(只有钢的 $1/4$)、熔点高、化学性质稳定性好的特点,因而被称为“超级纤维”。下列对碳纤维的说法不准确的是()。
 - 它是制造飞机的理想材料
 - 它的主要组成元素是碳

- C. 它的抗腐蚀能力强
D. 碳纤维复合材料不易导电
9. 下列关于超分子的说法不正确的是()。
- A. 超分子是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
B. 超分子都是无限伸展的
C. 冠醚是一种超分子,可以识别碱金属离子
D. 细胞和细胞器的双分子膜具有自组装性质
10. 液晶在折射率、磁化率、电导率等宏观性质表现出类似晶体的_____。

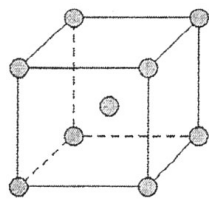
● 能力提高 ●

(选做题)

1. 下列关于纳米材料基本构成微粒的叙述中,错误的是()。
- A. 三维空间尺寸必须都处于纳米尺寸
B. 既不是微观粒子也不是宏观物质
C. 是原子排列成的纳米数量级原子团
D. 是长程有序的静态结构
2. 纳米材料的表面粒子占总粒子数比例极大,这是它有许多特殊性质的原因。假设某纳米材料的大小和形状以及粒子所处的位置恰好与氯化钠晶胞相同(如下图),则这种纳米材料的表面粒子数与总粒子数的比值为()。



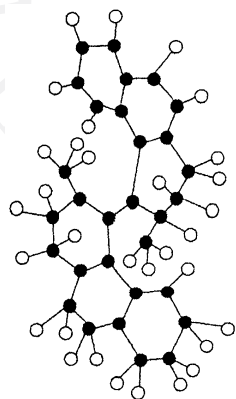
- A. 26 : 27 B. 25 : 26
C. 13 : 14 D. 7 : 8
3. 电子表、电子计算器、电脑显示器都运用了液晶材料显示图像和文字。有关其显示原理的叙述中,正确的是()。
- A. 施加电场时,液晶分子垂直于电场方向排列
B. 移去电场后,液晶分子恢复到原来状态
C. 施加电场时,液晶分子恢复到原来状态
D. 移去电场后,液晶分子沿电场方向排列
4. 纳米材料的表面粒子数占总粒子数的比例极大,这是它具有许多特殊性质的原因。假设某纳米颗粒的大小和形状恰好与某晶体晶胞的大小和形状(如图)相同,则这种纳米颗粒的表面粒子数占总粒子数的百分数为()。



- A. 87.5% B. 88.9%
C. 96.3% D. 100%
5. 21 世纪的新领域纳米技术正日益受到各国科学家的关注。

请回答下列问题:

- (1) 纳米是_____单位,1 纳米等于_____米。纳米科学与技术是研究结构尺寸在 1 至 100 纳米范围内材料的性质与应用。



它与_____分散系的粒子大小一样。

- (2) 世界上最小的马达,只有千万分之一个



蚊子那么大,如图,这种分子马达将来可用于消除体内垃圾。

①该图是马达分子的_____ (填“比例模型”或“球棍模型”)。

②该分子中含有的组成环的原子是_____元素的原子,分子中共有_____个该原子。

探究空间

问题探究:碳纳米管由单层或多层石墨层卷曲而成,其结构类似于石墨晶体,每个碳原子通过_____杂化与周围碳原子成键,多层碳纳米管的层与层之间靠_____结合在一起。

解析:石墨的每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与邻近的三个碳原子以共价键结合,形成无限的六边形平面网状结构,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,这些平面网状结构再以范德华力结合形成层状结构。碳纳米管结构与石墨类似。

视野拓展

漫话液晶

液晶(Liquid Crystal,简称 LC)是一种高分子材料,因为其特殊的物理、化学、光学特性,20世纪中叶开始被广泛应用在轻薄型的显示技术上。

液晶相要具有特殊形状分子组合才会产

生,它们可以流动,又拥有晶体的光学性质。液晶的定义,现在已放宽而囊括了在某一温度范围可以是液晶相,在较低温度为正常结晶之物质。而液晶的组成物质是一种有机化合物,也就是以碳为中心所构成的化合物。因而它的特殊光学性质,又对电磁场敏感,极有实用价值。

液晶的电光效应是指它的干涉、散射、衍射、旋光、吸收等受电场调制的光学现象。

液晶显示材料最常见的用途是电子表和计算器的显示板,为什么会显示数字呢?原来这种液态光电显示材料,利用液晶的电光效应把电信号转换成字符、图像等可见信号。正常情况下,液晶分子排列很有秩序,显得清澈透明,一旦加上直流电场后,分子的排列被打乱,一部分液晶变得不透明,颜色加深,因而能显示数字和图像。

根据液晶会变色的特点,人们还利用它来指示温度、报警毒气等。例如,液晶能随着温度的变化,使颜色从红变绿、蓝。这样可以指示出某个实验中的温度。液晶遇上氯化氢、氢氟酸之类的有毒气体,也会变色。在化工厂,人们把液晶片挂在墙上,一旦有微量毒气逸出,液晶就会变色,提醒人们尽快去检查、补漏。

液晶种类很多,通常按液晶分子的中心桥键和环的特征进行分类。目前已合成了 10 000 多种液晶材料,其中常用的液晶显示材料有上千种,主要有联苯液晶、苯基环己烷液晶及酯类液晶等。液晶显示材料具有明显的优点:驱动电压低、功耗微小、可靠性高、显示信

息量大、彩色显示、无闪烁、对人体无危害、生产过程自动化、成本低廉、可以制成各种规格和类型的液晶显示器、便于携带等。由于这些优点,用液晶材料制成的计算机终端和电视可以大幅度减小体积等。液晶显示技术对显示像产品结构产生了深刻影响,促进了微电子技术和光电信息技术的发展。

液晶显示器与传统 CRT(阴极射线管)显示器相比最大的优点还是在于耗电量和体积,对于传统 CRT 显示器来讲,其功耗几乎都在 80 W,而液晶显示器的功耗大多数都在 40 W 上下,这样算下来,液晶在节能方面可谓优势

明显。与传统 CRT 相比,液晶在环保方面也有出色表现,这是因为液晶显示器内部不存在像 CRT 那样的高压元器件,所以其不至于出现由于高压导致的 X 射线超标的情况,所以其辐射指标普遍比 CRT 要低一些。由于 CRT 显示器是靠偏转线圈产生的电磁场来控制电子束的,而由于电子束在屏幕上又不可能绝对定位,所以 CRT 显示器往往会存在不同程度的几何失真、线性失真情况。而液晶显示器由于其原理不同而不会出现任何的几何失真、线性失真,这也是一大优点。



微项目 青蒿素分子的结构测定

——晶体在分子结构测定中的应用

学习目标

1. 了解测定分子结构的一般思路,认识晶体对于分子结构测定的独特意义。

2. 知道利用晶体 X 射线衍射能够测定原子坐标进而确定分子的空间结构,是测定分子结构的重要手段。

3. 体会分子结构测定对于建立与优化物质结构理论模型,认识、解释和预测物质性质具有重要价值。

知识点精讲

1. 青蒿素分子结构测定过程

测定方法	测定结果
高分辨质谱仪	相对分子质量=282.33
元素分析	分子式为: $C_{15}H_{22}O_5$
一系列复杂的氧化还原反应实验	推测:具有含过氧基团的倍半萜内酯结构
红外光谱	确定:含酯基和过氧基团
核磁共振谱图	推定:分子中甲基、过氧基团、带有酯基的六元环等部分结构片段
晶体 X 射线衍射	确定分子结构

2. 借助晶体 X 射线衍射测定分子结构的

基本思路

确定晶胞参数→识别原子位置→建立原子坐标→确定分子骨架→获得完整结构

活动项目

1. 了解利用晶体测定分子结构的意义

简要介绍青蒿素的组成与结构测定的文献资料,为了解、讨论并梳理测定分子结构的常用方法提供学习资源。在梳理研究方法的过程中,能够逐步意识到核磁共振等常用的仪器方法对于复杂有机物分子结构的精确测定存在局限性。介绍比较知名、被广泛使用的晶体与生物大分子结构数据库,为后续的学习和研究提供资源。

2. 借助原子位置确定分子空间结构

根据实际知识储备介绍伦琴射线、光的衍射实验、晶体的结构特点等。借助弹簧衍射实验演示晶体 X 射线衍射测定蛋白质分子双螺旋结构的实验现象,简介对应的原理。逐步体会衍射图案与物质结构之间的对应关系。根据原子坐标信息利用泡沫模型将碳原子和氧原子的位置摆放并固定好。根据键长信息确定青蒿素分子中化学键的位置和种类,用竹签等工具将成键原子连接起来,获得青蒿素的分子骨架,再借助碳、氧原子的成键规律,将氢原子连接在所搭模型相应的原子上,获得青蒿素

分子的完整结构。

3. 项目成果展示

展示汇报所搭建的青蒿素分子结构模型,并分享体会与收获。可从晶体 X 射线衍射测定分子结构的角度,或者青蒿素分子结构确定后对其分子稳定性的解释、结构的改性、对全合成的指导意义等角度切入,展开时论。可以采用电脑软件绘制思维导图或者利用相关工具绘制海报的形式,进行小组交流和展示。在展示的过程中,进行自我评价、组内和组间互评、教师评价等多种形式相结合的评价方式。

● 实践应用 ●

1. 青蒿素结构式如图所示。

下列有关青蒿素的说法错误的是()。

A. 青蒿素的分子式

为 $C_{15}H_{22}O_5$

B. 青蒿素分子结构稳定,受热不易分解

C. 青蒿素可溶于 NaOH 溶液,可使酸性高锰酸钾溶液褪色

D. 青蒿素难溶于水,提取的方法是用有机溶剂萃取后蒸馏

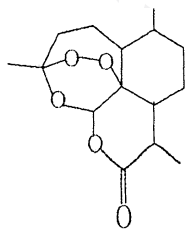
2. 某学生对青蒿素的性质进行探究,将青蒿素加入含有 NaOH、酚酞的水溶液中,青蒿素的溶解量较小,加热并搅拌,青蒿素的溶解量增大,且溶液红色变浅,与青蒿素化学性质相似的物质是()。

A. 乙醇

B. 乙酸

C. 乙酸乙酯

D. 葡萄糖



● 视野拓展 ●

青蒿素的发现历程

2015 年的诺贝尔生理学或医学奖的三位获奖者中,有一位中国科学家——屠呦呦。她因为发现抗疟疾药物青蒿素而获此殊荣。

青蒿素是熔点 $156-157^{\circ}\text{C}$ 的白色针晶,分子式为 $C_{15}H_{22}O_5$,相对分子量 282——这些是来自屠呦呦小组的测定结果,它是我国的科学家运用现代科学的研究方法,研制出了抗击疟疾的良药。发现青蒿素的历史,是我国医学进展中浓墨重彩的一笔。

1967 年,越南向中国求助,说反侵略战争中对付疟疾实在药物匮乏。于是在 5 月 23 日,中国政府启动了对抗疟疾的“523 项目”。

523 项目下达的时候,研究人员前前后后试了四万多种草药,直到有一天,屠呦呦的灵感被一本古书激发了出来。

屠呦呦毕业于北京大学医学部,一进项目组,就开始对现有的药物进行了归类研究。她从晋朝葛洪的《肘后备急方》中“青蒿一握,以水二升渍,绞取汁,尽服之”的记载中受到启发。古人为何将青蒿“绞取汁”,而不用传统的水煎熬煮之法?屠呦呦意识到,高温煎煮可能破坏了其中的活性成分。于是,她重新设计了实验方案,改用沸点较低的乙醚来提取青蒿素。

这个细节成了解决问题的关键。1971 年 10 月 4 日,在经历了近 200 次实验的失败后,



屠呦呦终于获得了对动物体内的疟原虫抑制率为100%的青蒿的近亲黄花蒿中性提取物。

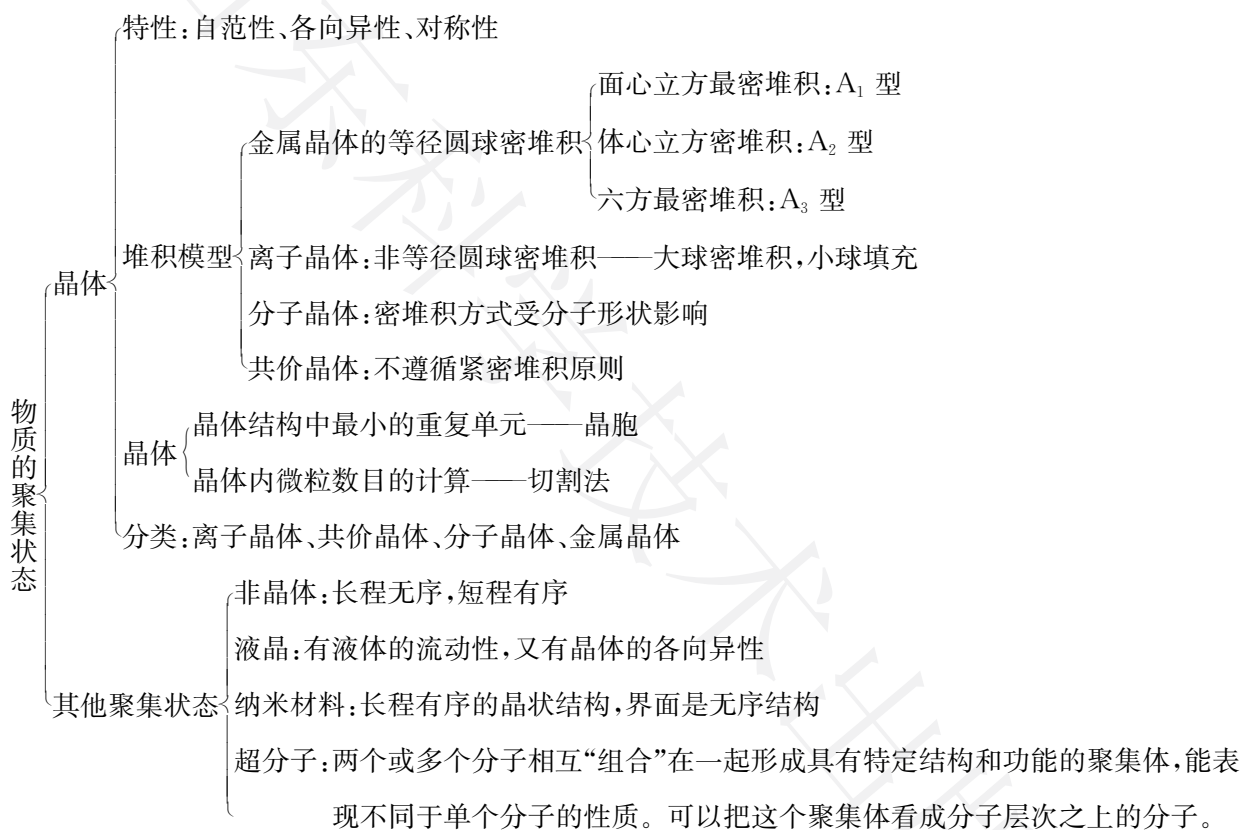
青蒿素到底是个什么东西？这个问题可是非常关键，这是传统医学和现代医学存在本质区别的地方。传统医学的体系并不关心这颗草里到底有什么成分，吃了管用就行。但是

现代科学体系下的药学研究，却需要深入到分子水平。屠呦呦选择走后一条路。屠呦呦在浩如烟海的典籍中苦苦寻觅、在前人著作里看见了一丝希望，并用现代医学的方式将其付诸实现，从而拯救无数人的生命。屠呦呦获得诺贝尔奖名至实归。

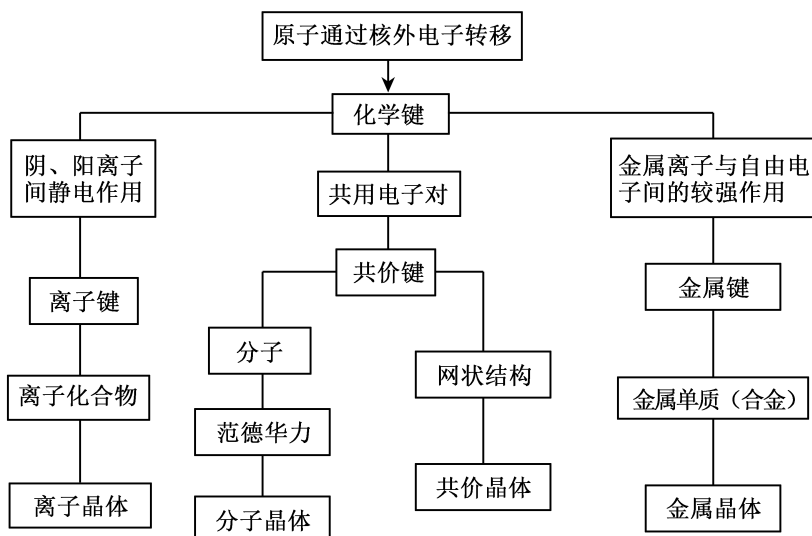
本章知识概括

知识网络

1. 物质的聚集状态



2. 化学键与晶体类型的关系





3. 四种晶体类型的比较

晶体种类		金属晶体	离子晶体	共价晶体	分子晶体	
结构	构成微粒	金属阳离子、自由电子	阴、阳离子	原子	分子	
	微粒间作用力	金属键	离子键	共价键	分子间作用力	
	是否有分子存在	无	无	无分子、是巨大网状结构	有分子	
性质	熔、沸点	有高有低	较高	很高	较低	
	熔化时键的变化	减弱	断键	断键	不断键	
	硬度	差距较大	较大	很大	较小	
	溶解性	难溶(Na等与水反应)	易溶于极性溶剂	难溶解	相似相溶	
	导电性	固态	导电	不导电	不导电	不导电
		熔融	导电	导电	不导电	不导电
		溶液	—	导电	—	可能导电
实例	金属 Na、Mg、Al 等	大多数盐、强碱、活泼金属氧化物,如 NaCl、CaCO ₃ 、NaOH 等	金刚石、水晶、碳化硅等	气体、多数非金属单质、酸、多数有机物,如干冰、冰、纯硫酸		

4. 物质熔、沸点高低的比较

基本原理:晶体内微粒间的作用力越大,物质的熔、沸点越高。

(1)不同种晶体的熔、沸点大小比较:共价晶体>离子晶体>分子晶体(有例外)。

(2)同种类型晶体的熔、沸点大小比较:

①离子晶体:阴、阳离子电荷数越大,半径越小,熔、沸点越高。

②分子晶体:结构相似的分子晶体相对分子质量越大,分子的极性越大,熔、沸点越高

(含氢键时反常)。

③共价晶体:原子半径越小,键长越短,键能越大,熔、沸点越高。

④金属晶体:金属阳离子电荷数越高,半径越小,熔、沸点越高。

(3)常温常压下不同状态物质的熔、沸点大小比较:

①熔点:固态物质>液态物质

②沸点:液态物质>气态物质



本章自测

时间：90分钟 分值：100分

一、选择题(本题包括15小题,每小题3分,共45分)

1. 下列化学式能真实表示物质分子组成的是()。

- A. NaOH B. SO₃
C. CsCl D. SiO₂

2. 下列晶体中不属于原子晶体的是()。

- A. 干冰 B. 金刚砂
C. 金刚石 D. 水晶

3. 支持固态氨是分子晶体的事实是()。

- A. 氮原子不能形成阳离子
B. 铵离子不能单独存在
C. 常温下,氨是气态物质
D. 氨极易溶于水

4. 分子晶体①HF、②HCl、③HBr、④HI熔、沸点由高到低的顺序是()。

- A. ①②③④ B. ④③②①
C. ①④③② D. ①④②③

5. 下列关于晶体的说法正确的是()。

- A. 只要含有阳离子的晶体就一定是离子晶体
B. 离子晶体中一定含阳离子
C. 在共价化合物分子中各原子都形成8电子结构
D. 分子晶体的熔点一定比金属晶体的熔点低

6. 1993年,科学家合成了世界上最大的碳氢分子,其一个分子由1 134个碳原子和1 146个氢原子构成,关于此物质的说法肯定错误的是()。

- A. 属于高分子烃类物质
B. 常温下呈固态
C. 具有类似金刚石的硬度
D. 易被氧化

7. 下列说法符合科学的是()。

- A. 我厂生产的食盐对人体有益,它是纳米材料,易吸收消化
B. 我厂生产的食盐,处于液晶状态,它是非纯净的非晶体
C. 金的熔点为1064℃,制成2 nm尺寸的金,熔点只有327℃,所以纳米金为分子晶体
D. 液晶是液体状态,是具有晶体性质的特殊物质,可用于制造显示器

8. 有下列两组命题:

I. H—I键键能大于H—Cl键键能	①HI比HCl稳定
II. H—I键键能小于H—Cl键键能	②HCl比HI稳定
III. HI分子间作用力大于HCl分子间作用力	③HI沸点比HCl低
IV. HI分子间作用力小于HCl分子间作用力	④HI沸点比HCl低

B组中命题正确,且能用A组命题加以正确解释的是()。

- A. I ① B. II ② C. III ③ D. IV ④

9. 下列各类物质中,固态时只能形成离子晶体的是()。

- A. 非金属氧化物 B. 非金属单质
C. 强酸 D. 强碱

10. 最近科学家成功地制成了一种新型的碳氧化合物,该化合物晶体中每个碳原子均以四个共价单键与氧原子结合为一种空间网状的无限伸展结构,下列对该晶体的叙述错误的是()。

- A. 该物质的化学式为 CO_4
B. 晶体的熔、沸点高、硬度大
C. 晶体中C原子数与C—O键的键数之比为1:4
D. 晶体的空间最小环共由12个原子所构成

11. 下表数据是对应物质的熔点,据此作出的判断错误的是()。

晶体	Na_2O	NaCl	AlF_3	AlCl_3
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	920	801	1291	190
晶体	Al_2O_3	CO_2	SiO_2	
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	2073	-57	1723	

- A. 铝的化合物的晶体可能不是离子晶体
B. 表中只有干冰是分子晶体
C. 同族元素的氧化物可形成不同类型的晶体
D. 固态 AlF_3 属于离子晶体

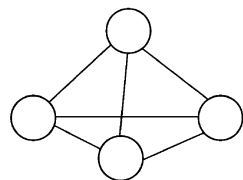
12. 下列对化学知识概括合理的是()。

- A. 共价晶体、离子晶体、金属晶体、分子晶体中都一定存在化学键
B. 同素异形体之间的转化都是物理变化
C. 共价晶体的熔点不一定比金属晶体的高,分子晶体的熔点不一定比金属晶体的低
D. 一种元素可能有多种氧化物,但同种化合价只对应一种氧化物

13. 下列晶体的熔、沸点高低顺序正确的是()。

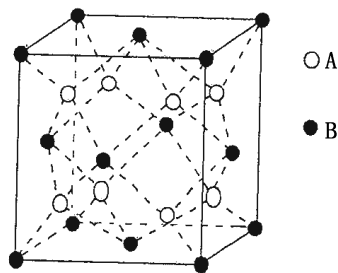
- A. 金刚石>晶体硅>二氧化硅>碳化硅
B. $\text{Cl}_4 > \text{CBr}_4 > \text{CCl}_4 > \text{CH}_4$
C. $\text{Na}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}$
D. $\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Fe}$

14. N_A 表示阿伏加德罗常数。白磷分子结构如图所示,则31g白磷分子中存在的共价键数目是()。



- A. $4N_A$ B. N_A
C. $1.5N_A$ D. $0.25N_A$

15. 某离子晶体的晶体结构中最小重复单元如图所示:A为阴离子,在正方体内,B为阳离子,分别在顶角和面心,则该晶体的化学式为()。



- A. B_2A B. BA_2 C. B_7A_4 D. B_4A_7



二、非选择题(共55分)

16. (5分)

(1)晶格能比较: MgO _____ NaCl (填“>”“=”或“<”,下同); 键能比较: HBr _____ HI 。

(2)已知氮化钠(Na_3N)在熔融时能导电,与水作用时产生 NH_3 。试回答下列问题:

①写出 Na_3N 的电子式: _____, 氮化钠属于 _____ 晶体。

②比较微粒的半径, Na^+ _____ N^{3-} (填“>”“=”或“<”)。

17. (6分)请完成下列各题:

(1)前四周期元素中,基态原子中未成对电子数与其所在周期数相同的元素有 _____ 种。

(2)ⅢA、ⅤA族元素组成的化合物 GaN 、 GaP 、 GaAs 等是人工合成的新型半导体材料,其晶体结构与单晶硅相似。 Ga 原子的电子排布式为 _____。在 GaN 晶体中,每个 Ga 原子与 _____ 个 N 原子相连,与同一个 Ga 原子相连的 N 原子构成的空间构型为 _____。在四大晶体类型中, GaN 属于 _____ 晶体。

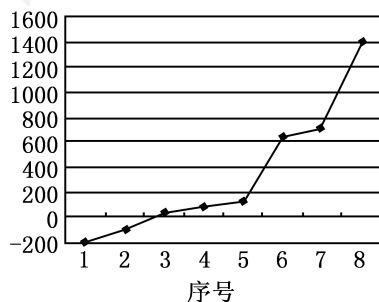
(3)在极性分子 NCl_3 中, N 原子的化合价为 -3 , Cl 原子的化合价为 $+1$, 请推测 NCl_3 水解的主要产物是 _____ (填化学式)。

18. (6分) A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F 、 G 、 H 、 I 是元素周期表前四周期的元素,它们在元素周期中的位置如下图所示:

A																			
E																			
J																			

(1) A ~ I 元素中第一电离能最大的是 _____ (填元素符号); CA_3 的晶体类型为 _____; G 和 H 形成的每个原子均达到 8 电子稳定结构的化合物的分子式是 _____。

(2)第 3 周期 E 、 F 、 G 、 H 、 I 等几种元素中,电负性最大的是 _____ (填元素符号,下同); 其单质熔点($^\circ\text{C}$)高低的顺序如图所示,已知序号“1”代表元素 I ,其中序号“8”代表 _____, 序号“2”代表 _____。



19. (10分)研究物质的微观结构,有助于人们理解物质变化的本质。回答下列问题:

(1) C 、 Si 、 N 元素的电负性由大到小的顺序是 _____。 C_{60} 和金刚石都是碳的同素异形体,金刚石的熔点高于 C_{60} 的熔点,原因是 _____。

(2) A、B 均为短周期金属元素。依据下表数据, 写出 A 原子的电子排布式: _____。

电离能 /kJ·mol ⁻¹	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄
A	932	1821	15390	21771
B	738	1451	7733	10540

(3) 过渡金属离子与水分子形成的配合物是否有颜色, 与 d 轨道电子排布有关。一般地, 轨道为 d⁰ 或 d¹⁰ 排布时, 无颜色; 轨道为 d¹~d⁹ 排布时, 有颜色, 如 [Co(H₂O)₆]²⁺ 显粉红色。据此判断, [Mn(H₂O)₆]²⁺ 的水溶液 _____ (填“无”或“有”) 颜色。

(4) 利用 CO 可以合成化工原料 COCl₂、配合物 Fe(CO)₅ 等。

① COCl₂ 分子的结构式为 $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$, COCl₂ 分子内含有 _____ (填标号)。

- A. 4 个 σ 键
- B. 2 个 σ 键、2 个 π 键
- C. 2 个 σ 键、1 个 π 键
- D. 3 个 σ 键、1 个 π 键

② Fe(CO)₅ 在一定条件下发生分解反应: Fe(CO)₅ = Fe(s) + 5CO, 反应过程中, 断裂的化学键只有配位键, 形成的化学键是 _____。

20. (13 分) Mn、Fe 均为第 4 周期过渡元素, 两元素的部分电离能数据列于下表:

元素		Mn	Fe
电离能 /kJ·mol ⁻¹	I ₁	717	759
	I ₂	1509	1561
	I ₃	3248	2957

回答下列问题:

(1) 锰元素基态原子的价电子排布式为 _____, 比较两元素的 I₂、I₃ 可知, 气态 Mn²⁺ 再失去一个电子比气态 Fe²⁺ 再失去一个电子难。对此, 你的解释是 _____。

(2) Fe 原子或离子外围有较多能量相近的空轨道而能与一些分子或离子形成配合物。

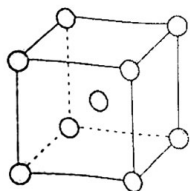
- ① 与 Fe 原子或离子形成配合物的分子或离子应具备的结构特征是 _____;
- ② 六氰合亚铁离子 [Fe(CN)₆]⁴⁻ 的配体 CN⁻ 中 C 原子的杂化轨道类型是 _____。

(3) 三氯化铁常温下为固体, 熔点 282 °C, 沸点 315 °C, 在 300 °C 以上易升华。据此判断三氯化铁晶体为 _____ 晶体。

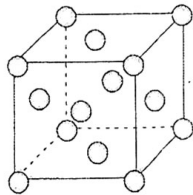
(4) 金属铁的晶体在不同温度下有两种堆积方式, 晶胞分别如下图所示。面心立方晶胞和体心立方晶胞中实际含有的



Fe 原子个数之比为_____。



体心立方



面心立方

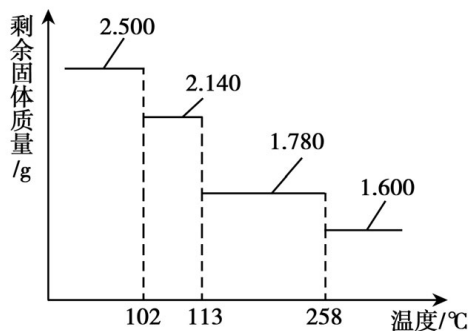
21. (15分) X元素在第3周期中电负性最大, Y、Z元素同主族且位置相邻, Y原子的最外层电子排布为 ns^nnp^{n+2} 。请填写下列空白:

(1) 第一电离能: Y _____ Z (填“>”“=”或“<”)。

(2) XY_2 是一种高效安全的消毒剂, 熔点为 -59.5°C , 沸点为 10°C , 构成该晶体的微粒之间的作用力是_____。

(3) ZX_2 常用于有机合成。已知极性分子 ZX_2 中 Z 原子采用 sp^3 杂化, 则该分子的空间构型是_____; 分子中 X、Z 原子之间形成_____ (填“ σ ”或“ π ”) 键。

(4) 胆矾晶体 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 中 4 个水分子与铜离子形成配位键, 另一个水分子只以氢键与相邻微粒结合。某兴趣小组称取 2.500 g 胆矾晶体, 逐渐升温使其失水, 并准确测定不同温度下剩余固体的质量, 得到如下图所示的实验结果示意图。以下说法正确的是_____ (填标号)。



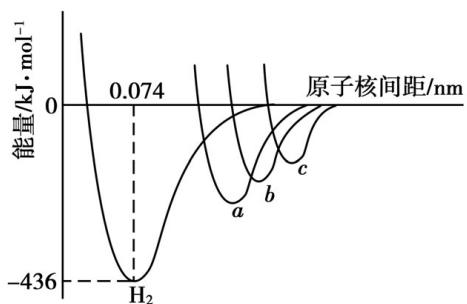
A. 晶体从常温升到 105°C 的过程中只有氢键断裂

B. 胆矾晶体中形成配位键的 4 个水分子同时失去

C. 120°C 时, 剩余固体的化学式是 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

D. 按胆矾晶体失水时所克服的作用力大小不同, 晶体中的水分子所处的化学环境有 3 种

(5) 下图中四条曲线分别表示 H_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 分子的形成过程中能量随原子核间距的变化关系, 其中表示 Cl_2 的是曲线_____ (填“a”“b”或“c”), 理由是_____。



综合自测一

时间：90分钟 分值：100分

一、选择题(每小题3分,共45分,每小题只有一个正确选项)

- 下列能层中,有f能级的是()。
A. K B. L C. M D. N
- 第4周期元素原子中未成对电子数最多可达()。
A. 4个 B. 5个
C. 6个 D. 7个
- 下列元素中,电负性最大的是()。
A. Na B. S
C. O D. C
- 下列物质在水中溶解度最大的是()。
A. CO₂ B. NH₃
C. SO₂ D. CH₄
- 下列物质中,沸点最高的是()。
A. H₂O B. H₂S
C. H₂Se D. HF
- 某主族元素的原子,M层上有一个半充满的亚层,这种原子的质子数()。
A. 只能是11 B. 只能是13
C. 是11或15 D. 是15或13
- 2003年,IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)推荐原子序数为110的元素的符号为Ds,以纪念该元素的发现地(Darmstadt,德国)。下列关于Ds的说法不正确的是()。
A. Ds原子在周期表中位于第7周期ⅧB族
B. Ds是过渡元素
C. Ds原子的核外电子数为110
D. Ds为金属元素
- 下列基态原子或离子的电子排布式错误的是()。
A. K: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹
B. F⁻: 1s²2s²2p⁶
C. Fe: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s³
D. Kr: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶
- 原子序数小于18的元素X,其原子最外层中未成对电子数最多,该元素的酸根离子可能是()。
A. XO₃⁻ B. XO₃²⁻
C. XO₄²⁻ D. XO₄⁻
- 下列式子中,能真实表示分子的组成的是()。
A. SiO₂ B. C C. NaOH D. P₄
- 下列能正确表示一些原子的2p能级或3d能级中电子排布情况的是()。
A.

↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
----	----	----	----

B.

↑↓	↑		
----	---	--	--

C.

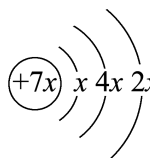
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
----	----	----	----	----	----	---

D.

↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---	---



12. a、b、c、d 是四种短周期元素。a、b、d 同周期，c、d 同主族。a 的原子结构示意图为



b 与 c 形成化合物的电子式为 $b^+ [: \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{c}} :]^{3-} b^+$ 。下列比较正确的是 ()。

- A. 原子半径: $a > c > d > b$
 B. 电负性: $a > b > d > c$
 C. 原子序数: $d > a > c > b$
 D. 最高价含氧酸的酸性: $c > d > a$
13. X、Y 两元素可形成 XY_3 型共价化合物，则 X、Y 最外层的电子排布可能是 ()。
- A. X: $3s^2 3p^1$ Y: $3s^2 3p^5$
 B. X: $2s^2 2p^3$ Y: $2s^2 2p^4$
 C. X: $3s^2 3p^1$ Y: $2s^2 2p^5$
 D. X: $2s^2 2p^2$ Y: $1s^1$
14. 下列关于主族元素的说法正确的是 ()。
- A. 主族元素的原子核外电子最后填入的能级是 s 能级
 B. 主族元素的原子核外电子最后填入的能级是 s 能级或 p 能级
 C. 同主族元素，自上而下第一电离能逐渐增大
 D. 主族元素的价电子数可能超过最外层电子数
15. 下列数据是对应物质的熔点，有关的判断错误的是 ()。

Na_2O	Na	AlF_3	$AlCl_3$
$920^\circ C$	$97.8^\circ C$	$1\ 291^\circ C$	$190^\circ C$
Al_2O_3	BCl_3	CO_2	SiO_2
$2\ 073^\circ C$	$-107^\circ C$	$-57^\circ C$	$1\ 723^\circ C$

- A. 含有金属阳离子的晶体，一定是离子晶体
 B. 分子晶体中，各原子不一定都具有最外层 $8e^-$ 结构
 C. 同族元素的氧化物，可能属于不同类型的晶体
 D. 金属晶体的熔点不一定比分子晶体的高

二、非选择题(共 55 分)

16. (4 分) 在元素周期表中，元素的金属性和非金属性及其强弱比较与周期数 (n) 和主族数 (A) 有如下经验公式: $K = A/n$ (K 为 A 与 n 的比值)。请选填标号回答下列问题:
- A. 金属 B. 非金属 C. 稀有气体
- (1) n 一定时, K 值越大, 则元素的 _____ 性越强。
 (2) A 一定时, K 值越小, 则元素的 _____ 性越强。
 (3) $K = 0$ 时, 则该元素是 _____ 元素;
 $K < 1$ 时, 则该元素是 _____ 元素。
17. (7 分) 完成下列问题:
- (1) 在配合物离子 $[Fe(SCN)]^{2+}$ 中, 提供空轨道接受孤对电子的微粒是 _____, 画出配合物离子 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中的配位键: _____。

(2) H_3O^+ 的空间构型为 _____ ,
 BCl_3 的空间构型为 _____ 。

(3) 按要求写出由第 2 周期元素为中心原子, 通过 sp^3 杂化形成中性分子的化学式: 正四面体分子 _____ , 三角锥形分子 _____ , V 形分子 _____ 。

(各写一种)

18. (12 分) A、B、C、D、E、F 为六种短周期元素, 它们核电荷数依次递增。已知: B 原子核外最外层电子数是次外层电子数的两倍, 电子总数是 E 原子电子总数的 $1/2$, F 是同周期主族元素中原子半径最小的元素, D^{2-} 与 E^{2+} 的电子层结构相同。B 与 D 可以形成三原子化合物甲。A 是非金属元素, 且 A、C、F 可形成离子化合物乙。请回答:

(1) C 单质的电子式为 _____ , F 元素原子的电子排布式为 _____ ,
 E 元素的原子结构示意图是 _____ 。

(2) 化合物乙中含有的化学键是 _____ 。

(3) 化合物甲为固体时属于 _____ 晶体, E 单质在一定条件下与甲反应的化学方程式为 _____ 。

19. (17 分) 2018 年 7 月 5 日《科学》杂志在线报道: 美国研究人员合成一种新的具有超高热导率半导体材料——砷化硼(BAs)。回答下列问题:

(1) 基态 As 原子价层电子的电子排布图

(轨道表达式) 为 _____ ,
 基态 B 原子核外电子占据最高能级的电子云轮廓图形状为 _____ 。

(2) 通过反应 $4\text{BI}_3(\text{g}) + \text{As}_4(\text{g}) \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 4\text{BAs}(\text{s}, \text{晶体}) + 6\text{I}_2(\text{g})$ 可制备 BAs 晶体, As_4 结构如图甲所示。

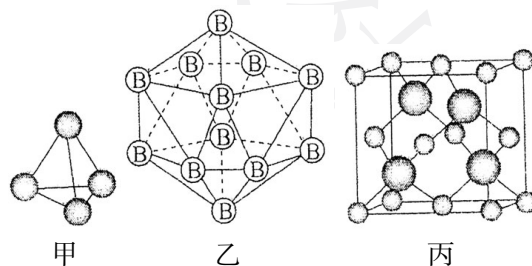
① BI_3 分子空间结构为 _____ ,
 其中 B 原子杂化方式是 _____ 。

② As_4 分子中键角为 _____ 。分子中成键电子对与孤电子对数目之比为 _____ 。

(3) 晶态单质硼有多种结构, 它们都以 B_{12} (结构如图乙所示) 为基本的结构单元。 B_{12} 结构单元为正 _____ 面体。单质硼的熔点为 2180°C , 它属于 _____ 晶体。

(4) BAs 晶胞结构如图丙所示。已知晶胞参数为 0.4777nm , 阿伏加德罗常数的值为 N_A 。As 原子的配位数为 _____ ;

BAs 晶体的密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式)。



20. (15 分) 碳及其化合物广泛存在于自然界中。回答下列问题:

(1) 处于一定空间运动状态的电子在原子核外出现的概率密度分布可用



_____形象化描述。在基态 ^{14}C 原子中,核外存在_____对自旋相反的电子。

(2)碳在形成化合物时,其键型以共价键为主,原因是_____

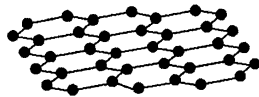
_____。

(3) CS_2 分子中,共价键的类型有_____,C原子的杂化轨道类型是_____,写出两个与 CS_2 具有相同空间构型和键合形式的分子或离子_____。

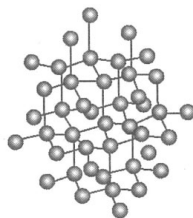
(4)CO能与金属Fe形成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$,该化合物的熔点为253K,沸点为376K,其

固体属于_____晶体。

(5)碳有多种同素异形体,其中石墨烯与金刚石的晶体结构如图所示:



石墨烯晶体



金刚石晶体

- ①在石墨烯晶体中,每个C原子连接_____个六元环,每个六元环占有_____个C原子。
- ②在金刚石晶体中,C原子所连接的最小环也为六元环,每个C原子连接_____个六元环,六元环中最多有_____个C原子在同一平面。

综合自测二

时间：90分钟 分值：100分

一、选择题(每小题3分,共45分,每小题只有一个正确选项)

- 离子晶体通常具有的性质是()。
 - 熔点、沸点都较高,难于挥发
 - 硬度很小,容易变形
 - 都能溶于有机溶剂,难溶于水
 - 密度很小
- 下列分子中,既含有 σ 键又含有 π 键的是()。
 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 - HCl
 - CH_4
 - F_2
- X和Y是原子序数大于4的短周期元素, X^{m+} 和 Y^{n-} 两种离子的核外电子排布相同,下列说法正确的是()。
 - X原子半径比Y原子半径小
 - X、Y的电荷数之差为 $(m-n)$
 - 电负性: $\text{X}>\text{Y}$
 - 第一电离能: $\text{X}<\text{Y}$
- 下列分子或离子中,能提供孤对电子与某些金属离子形成配位键的是()。
 - H_2O
 - NH_3
 - F^-
 - CN^-
 - CO
 - 只有①②
 - 只有①②③
 - 只有①②④
 - ①②③④⑤
- 下列叙述正确的是()。
 - 2s轨道可以和3p轨道形成 sp^2 杂化轨道
 - 炔烃中,碳碳叁键由一个 π 键和两个 σ 键组成
 - 由极性键组成的分子一定是极性分子
 - sp^3 杂化轨道的构型可能是四面体形
- ^{13}C -NMR(核磁共振)、 ^{15}N -NMR可用于测定蛋白质、核酸等生物大分子的空间结构,Kurt Wüthrich等人因此获得2002年诺贝尔化学奖。下面有关 ^{13}C 与 ^{15}N 的叙述正确的是()。
 - ^{13}C 与 ^{15}N 有相同的中子数
 - ^{13}C 的电子排布式为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^3$
 - ^{15}N 与 ^{14}N 互为同位素
 - ^{15}N 的电子排布式为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^4$
- 在以离子键为主的化学键中常含有共价键的成分。下列各对原子形成的化学键中共价键成分最少的是()。
 - Li和F
 - Na和F
 - Na和C
 - Mg和O
- 下列化合物中,含有手性碳原子的是()。
 - CCl_2F_2
 - $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



- D. $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$
9. 甲、乙两种元素原子的 L 层电子数都是其他层电子总数的 2 倍。下列推断正确的是()。
- A. 甲与乙处于同一周期
B. 甲与乙处于同一主族
C. 甲与乙的单质都是共价晶体
D. 甲与乙的原子序数之和为偶数
10. 下列物质性质的变化规律,与共价键的键能大小有关的是()。
- A. F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的熔点、沸点逐渐升高
B. HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 的热稳定性依次减弱
C. Au 、 Cu 、 Na 、 Hg 的熔点、沸点依次降低
D. NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 的熔点依次降低
11. 下列说法正确的是()。
- A. 铜的价电子排布式是 $3d^9 4s^2$
B. 最外层电子数为 2 的原子一定位于元素周期表的 II A 族
C. 2p 轨道有一个空轨道的原子和核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 的原子是同种元素的原子
D. 同主族元素的电负性随核电荷数递增而依次增大
12. 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值,下列说法正确的是()。
- A. 2.0 g H_2^{18}O 与 D_2O 的混合物中所含中子数为 N_A
B. 常温常压下,4.4 g 乙醛所含 σ 键数目为 $0.7 N_A$
C. 标准状况下,5.6 L CO_2 与足量 Na_2O_2 反应转移的电子数为 $0.5 N_A$
D. 50 mL $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸与足量的 MnO_2 共热,转移的电子数为 $0.3 N_A$
13. 下列选项正确的是()。
- A. 核外电子排布式为 $1s^2, 1s^2 2s^2$ 的原子,化学性质相似
B. Fe^{3+} 的最外层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^5$
C. 基态铜原子的轨道表示式为:

$$\begin{array}{c} 4s \qquad 3d \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \end{array}$$
- D. 基态碳原子的轨道表示式为:

$$\begin{array}{c} 2s \qquad 2p \\ \uparrow \quad \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$$
14. 火星探测器发回的信息表明,火星上存在针铁矿[化学式为 $\text{FeO}(\text{OH})$],从而证明火星上曾经存在水。针铁矿与黄钾铁矾[化学式为 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_n$]中铁的价态是相同的, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_n$ 中 n 为()。
- A. 4 B. 6 C. 5 D. 7
15. 下列叙述正确的是()。
- A. 同主族金属元素原子半径越大,熔点越高
B. 稀有气体原子序数越大,沸点越低
C. 分子间作用力越弱,分子晶体的熔点越低
D. 同周期元素的原子半径越小,越易失去电子
- 二、非选择题(共 55 分)
16. (9 分)钾元素的原子序数为 19,其电子排布式是_____ ,铜元素原子的质子数为 29,两者原子半径较大的是_____



分别为_____、_____。

(3)比较元素①②的下列性质:

原子半径:①_____②(填“>”“<”或“=”,下同);

电负性:①_____②;

金属性:①_____②。

(4)某短周期元素最高正价为+7价,其原

子结构示意图为_____。

(5)电负性最大的元素在元素周期表中的位置是_____。

(6)第4周期中,第一电离能最小的元素的符号是_____。

20. (10分)

I. 下列物质的结构或性质与氢键无关的是()。

- A. 乙醚的沸点
- B. 乙醇在水中的溶解度
- C. 氯化镁的晶格能
- D. DNA 的双螺旋结构

II. 钒($_{23}\text{V}$)是我国的丰产元素,广泛用于催化及钢铁工业。

回答下列问题:

(1)钒在元素周期表中的位置为_____,其价层电子排布式为_____。

(2)钒的某种氧化物的晶胞结构如图1所示。晶胞中实际拥有的阴、阳离

子个数分别为_____、_____。

(3) V_2O_5 常用作 SO_2 转化为 SO_3 的催化剂。 SO_2 分子中S原子价层电子对数是_____对,分子的立体构型为_____; SO_3 气态为单分子,该分子中S原子的杂化轨道类型为_____; SO_3 的三聚体环状结构如图2所示,该结构中S原子的杂化轨道类型为_____;该结构中S—O键长有两类,一类键长约140 pm,另一类键长约160 pm,较短的键为_____ (填图2中字母),该分子中含有_____个 σ 键。

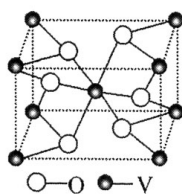


图1



图2

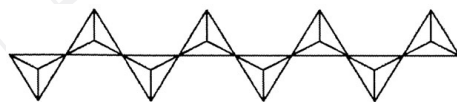


图3

(4) V_2O_5 溶解在 NaOH 溶液中,可得到钒酸钠(Na_3VO_4),该盐阴离子的立体构型为_____ ;也可以得到偏钒酸钠,其阴离子呈如图3所示的无限链状结构,则偏钒酸钠的化学式为_____。

高考考点考题分析

物质结构与性质题从 2021 年起在我省属于高考必考题型,在高考试卷中占 10 分,通常以综合题形式呈现,考查考生获取、处理信息以及综合应用相关知识解决问题的能力、试题中常见的考点有:

1. 原子结构与元素的性质。主要包括以下内容:

(1) 原子核外电子的运动状态、能级分布和排布原理。正确书写 1~36 号元素原子核外电子、价电子的电子排布式和轨道表达式。

(2) 电离能的含义,并用以说明元素的某些性质。

(3) 电子在原子轨道之间的跃迁及其简单应用。

(4) 电负性的概念,并用以说明元素的某些性质。

2. 化学键与分子结构。主要包括以下内容:

(1) 离子键的形成,根据离子化合物的结构特征解释其物理性质。

(2) 共价键的形成、极性、类型(σ 键和 π 键)。配位键的含义。

(3) 用键能、键长、键角等说明简单分子的某些性质。

(4) 杂化轨道理论及简单的杂化轨道类型(sp 、 sp^2 、 sp^3)。

(5) 用价层电子对互斥理论或者杂化轨道

理论推测简单分子或离子的空间结构。

3. 分子间作用力与物质的性质。主要包括以下内容:

(1) 范德华力的含义及对物质性质的影响。

(2) 氢键的含义,列举存在氢键的物质,解释氢键对物质性质的影响。

4. 晶体结构与性质。主要包括以下内容:

(1) 晶体的类型,不同类型晶体中结构微粒、微粒间作用力的区别。

(2) 晶格能的概念,晶格能对离子晶体性质的影响。

(3) 分子晶体结构与性质的关系。

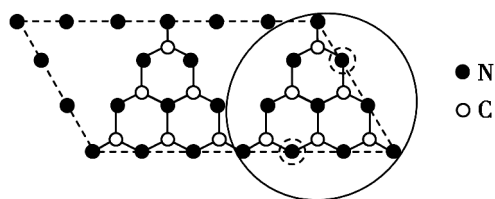
(4) 原子晶体的特征,描述金刚石、二氧化硅等原子晶体的结构与性质的关系。

(5) 金属键的含义,用金属键理论解释金属的一些物理性质。金属晶体常见的堆积方式。

(6) 晶胞的概念,根据晶胞确定晶体的组成并进行相关的计算。

考题 1 (2021 年·福建卷)(10 分)

类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)作为一种新型光催化材料,在光解水产氢等领域具有广阔的应用前景,研究表明,非金属掺杂(O、S等)能提高其光催化活性。 $g-C_3N_4$ 具有和石墨相似的层状结构,其中一种二维平面结构如下图所示。



回答下列问题:

(1)基态 C 原子的成对电子数与未成对电子数之比为_____。

(2)N、O、S 的第一电离能 (I_1) 大小为 $I_1(\text{N}) > I_1(\text{O}) > I_1(\text{S})$, 原因是_____。

(3) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体中存在的微粒间作用力有_____ (填标号)。

- a. 非极性键 b. 金属键
c. π 键 d. 范德华力

(4) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中, C 原子的杂化轨道类型为_____, N 原子的配位数为_____。

(5)每个基本结构单元(图中实线圈部分)中两个 N 原子(图中虚线圈所示)被 O 原子代替, 形成 O 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (OPCN)。OPCN 的化学式为_____。

解析: 本题以新型光催化材料类石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 的二维平面结构为情境, 考查原子核外电子排布, 元素第一电离能的变化及其原因分析、化学键及其类型等概念、原子杂化轨道形式、晶体结构及性质等核心知识, 同时考查获取信息、分析推理、语言表达等关键能力, 在此基础上, 检测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化学学科素养水平。

第(1)题 1 分, 属于中等难度题。主要错因: 电子排布规律、成对电子、未成对电子概念不清; 获取信息能力弱, 不少考生答出“成对电

子对数与未成对电子数之比”的结果(1 : 1)而失分。

第(2)题 2 分, 属于中等难度题。主要错因: 概念模糊不清; 缺乏“结构决定性质”的基本化学观念; 或者表达不完整、逻辑思路不清晰。典型错误有: N 原子为半充满结构(表述错误)、N 的键长比 S 短(分析角度错误)等。

第(3)题 2 分, 属于难题。主要错因: 获取信息(图示信息)能力弱, 对几种化学键含义、存在及判断方法没有掌握。典型错误: 多选 a、漏选 c。

第(4)题: 第一空 1 分, 属于中等难度题。主要错因: 部分同学对石墨晶体内碳原子成键方式不了解、不会利用价层电子对互斥理论判断原子轨道杂化方式。典型错误有: sp^3 、 sp^2 和 sp^3 。第二空 2 分, 属于中等偏难题。主要错因: 获取信息能力弱, 无法依据图示获得配位数; 配位数概念不清; 思维定势, 误认为一种原子只有一种配位数, 导致漏答。典型错误: 漏答 2、错答 6 或 8 等。

第(5)题 2 分, 属于难题, 主要错因: 对图示信息理解有误; 在二维结构中应用均摊法的思路错误。典型错误: $\text{C}_3\text{N}_4\text{O}$ 、 CNO_2 、 $\text{C}_9\text{N}_{10}\text{O}_2$ 等等。

学习建议: 从定性到定量、宏观到微观、文字到符号等多个维度, 深度学习《物质结构与性质》模块涉及的核心概念、基本原理等, 弄清相互逻辑关系, 形成正确的认知思路; 重点关注物质的微观结构与物质宏观性质之间的相互关系, 能从微观结构预测物质性质, 依据物质宏观性质能推测其微观结构, 牢固树立“结

构决定性质”的基本化学观念,并能在实际情境中迁移应用,这是学习该模块的基本要求,也是培养自身宏观辨识与微观探析核心素养的重要平台。

答案:(1)2:1

(2)N 原子 2p 轨道半充满,比相邻的 O 原子更稳定,更难失电子;O、S 同主族,S 原子半径大于 O 原子,更易失去电子

(3)cd

(4) sp^2 杂化 2,3

(5) C_3N_3O

考题 ② (2021 年·山东省卷)

非金属氟化物在生产、生活和科研中应用广泛。回答下列问题:

(1)基态 F 原子核外电子的运动状态有 _____ 种。

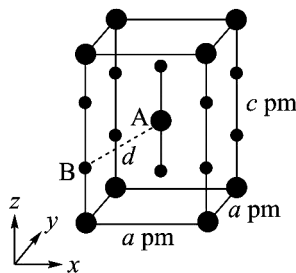
(2)O、F、Cl 电负性由大到小的顺序为 _____; OF_2 分子的空间构型为 _____; OF_2 的熔、沸点 _____ (填“高于”或“低于”) Cl_2O , 原因是 _____。

(3)Xe 是第五周期的稀有气体元素,与 F 形成的 XeF_2 室温下易升华。 XeF_2 中心原子的价层电子对数为 _____, 下列对 XeF_2 中心原子杂化方式推断合理的是 _____ (填标号)。

A. sp B. sp^2 C. sp^3 D. sp^3d

(4) XeF_2 晶体属四方晶系,晶胞参数如图所示,晶胞棱边夹角均为 90° ,该晶胞中有 _____ 个 XeF_2 分子。以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置,称为原子的分数坐标,如 A 点原子的分

数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。已知 $Xe-F$ 键长为 r pm, 则 B 点原子的分数坐标为 _____; 晶胞中 A、B 间距离 $d =$ _____ pm。



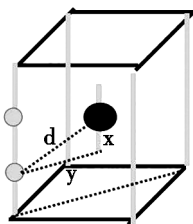
解析:

(1)基态 F 原子共有 9 个核外电子,则每个电子都有对应的轨道和自旋状态,所以核外电子的运动状态有 9 种。

(2)电负性一定程度上相当于得电子能力,半径越小,得电子能力越强,电负性越大,半径由小到大的顺序为 F、O、Cl,所以电负性大小顺序为 $F > O > Cl$; 根据 VSEPR 理论有 $2 + \frac{6-1 \times 2}{2} = 4$, 去掉 2 对孤对电子,知 OF_2 分子的空间构型是角形; OF_2 和 Cl_2O 都是分子晶体,结构相似, Cl_2O 的相对分子质量大, Cl_2O 的熔、沸点高。

(3) XeF_2 易升华,所以是分子晶体,其中中心原子的价层电子对数为 $2 + \frac{8-1 \times 2}{2} = 5$, 其中心原子的杂化方式应为 sp^3d 。

(4)图中大球的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 小球的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 根据 XeF_2 的原



子个数比知大球是 Xe 原子,小球是 F 原子,



该晶胞中有 2 个 XeF_2 分子;由 A 点坐标知该原子位于晶胞的中心,且每个坐标系的单位长度都记为 1, B 点在棱的 $\frac{r}{c}$ 处,其坐标为

$(0, 0, \frac{r}{c})$;图中 y 是底面对角线的一半, $y =$

$\frac{\sqrt{2}}{2}a$, $x = \frac{c}{2} - r$, 所以 $d = \sqrt{x^2 + y^2} =$

$\sqrt{\frac{1}{2}a^2 + (\frac{c}{2} - r)^2}$ pm。

答案:(1)9

(2) $\text{F} > \text{O} > \text{Cl}$ 角(V)形 低于 OF_2 和 Cl_2O 都是分子晶体,结构相似, Cl_2O 的相对分子质量大, Cl_2O 的熔、沸点高

(3)5 D

(4)2 $(0, 0, \frac{r}{c})$ $d = \sqrt{\frac{1}{2}a^2 + (\frac{c}{2} - r)^2}$

考题 3 (2021 年·全国乙卷)

过渡金属元素铬(Cr)是不锈钢的重要成分,在工农业生产和国防建设中有着广泛应用。回答下列问题:

(1)对于基态 Cr 原子,下列叙述正确的是 _____ (填标号)。

A. 轨道处于半充满时体系总能量低,核外电子排布应为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$

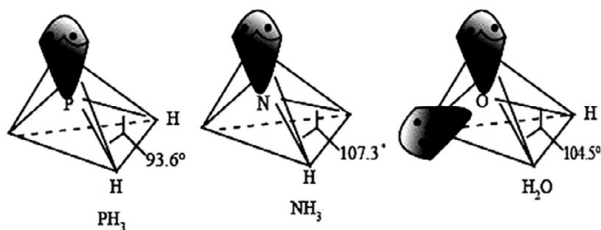
B. 4s 电子能量较高,总是在比 3d 电子离核更远的地方运动

C. 电负性比钾高,原子对键合电子的吸引力比钾大

(2)三价铬离子能形成多种配位化合物。 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中提供电子对形成配位键的原子是 _____,中心离子的配位数

为 _____。

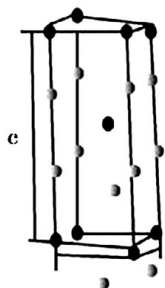
(3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中配体分子 NH_3 、 H_2O 以及分子 PH_3 的空间结构和相应的键角如图所示。



PH_3 中 P 的杂化类型是 _____。

NH_3 的沸点比 PH_3 的 _____,原因是 _____, H_2O 的键角小于 NH_3 的,分析原因 _____。

(4)在金属材料中添加 AlCr_2 颗粒,可以增强材料的耐腐蚀性、硬度和机械性能。 AlCr_2 具有体心四方结构,如图所示,处于顶角位置的是 _____ 原子。



设 Cr 和 Al 原子半径分别为 r_{Cr} 和 r_{Al} , 则金属原子空间占有率为 _____ % (列出计算表达式)。

解析:

(1)A 项,基态原子满足能量最低原理, Cr 有 24 个核外电子,轨道处于半充满时体系总能量低,核外电子排布应为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$; B 项, Cr 核外电子排布为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$, 由于能级交错, 3d 轨道能量高于 4s 轨道的能量, 即 3d 电子能量较高; C 项, 电负性为原子对键合电子的吸引力, 同周期除零族原子序数越大电负性越强, 钾与铬位于同周期, 铬原子序数大于钾, 故铬电负性比钾高, 原子对键合电子的吸

引力比钾大。

(2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中三价铬离子提供空轨道, N、O、Cl 提供孤对电子与三价铬离子形成配位键, 中心离子的配位数为 N、O、Cl 三种原子的个数和即 $3+2+1=6$ 。

(3) PH_3 的价层电子对为 $3+1=4$, 故 PH_3 中 P 的杂化类型是 sp^3 ; N 原子电负性较强, NH_3 分子之间存在分子间氢键, 因此 NH_3 的沸点比 PH_3 的高; H_2O 的键角小于 NH_3 的, 原因是: NH_3 含有一对孤对电子, 而 H_2O 含有两对孤对电子, H_2O 中的孤对电子对成键电子对的排斥作用较大。

(4) 已知 AlCr_2 具有体心四方结构, 如图所示, 黑球个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 白球个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 结合化学式 AlCr_2 可知, 白球为 Cr, 黑球为 Al, 即处于顶角位置的是 Al 原子。设 Cr 和 Al 原子半径分别为 r_{Cr} 和 r_{Al} , 则金属

原子的体积为 $\frac{4\pi r_{\text{Cr}}^3}{3} \times 4 + \frac{4\pi r_{\text{Al}}^3}{3} \times 2 = \frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3}$, 故金属原子空间占有率 = $\frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3} \times 100\% = \frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3a^2c} \times 100\%$ 。

答案:(1) AC

(2) N、O、Cl 6

(3) sp^3 高 NH_3 存在分子间氢键

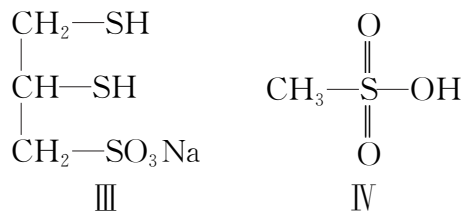
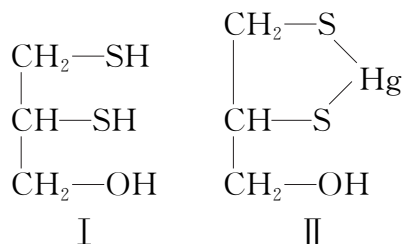
NH_3 含有一对孤对电子, 而 H_2O 含有两对孤对电子, H_2O 中的孤对电子对成键电子对的

排斥作用较大

$$(4) \text{Al} \frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3a^2c} \times 100$$

考题(4)(2021年·广东省卷)

很多含巯基($-\text{SH}$)的有机化合物是重金属元素汞的解毒剂。例如, 解毒剂化合物 I 可与氧化汞生成化合物 II。



(1) 基态硫原子价电子排布式为_____。

(2) H_2S 、 CH_4 、 H_2O 的沸点由高到低顺序为_____。

(3) 汞的原子序数为 80, 位于元素周期表第_____周期第 II B 族。

(4) 化合物 III 也是一种汞解毒剂。化合物 IV 是一种强酸。下列说法正确的有_____ (填标号)。

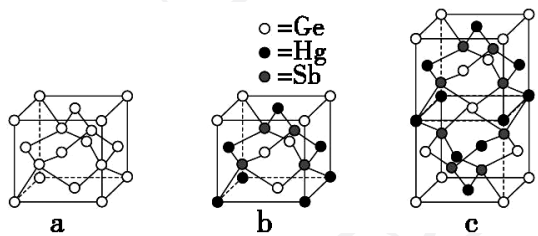
- A. 在 I 中 S 原子采取 sp^3 杂化
- B. 在 II 中 S 元素的电负性最大
- C. 在 III 中 C—C—C 键角是 180°
- D. 在 III 中存在离子键与共价键
- E. 在 IV 中硫氧键的键能均相等

(5) 汞解毒剂的水溶性好, 有利于体内重金属元素汞的解毒。化合物 I 与化合物 III 相



比,水溶性较好的是_____。

(6)理论计算预测,由汞(Hg)、锗(Ge)、锑(Sb)形成的一种新物质 X 为潜在的拓扑绝缘体材料。X 的晶体可视为 Ge 晶体(晶胞如图 a 所示)中部分 Ge 原子被 Hg 和 Sb 取代后形成。



①图 b 为 Ge 晶胞中部分 Ge 原子被 Hg 和 Sb 取代后形成的一种单元结构,它不是晶胞单元,理由是_____。

②图 c 为 X 的晶胞,X 的晶体中与 Hg 距离最近的 Sb 的数目为_____;该晶胞中粒子个数比 Hg:Ge:Sb=_____。

③设 X 的最简式的式量为 M_r ,则 X 晶体的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出算式)。

解析:

(1)基态硫原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$,因此基态硫原子价电子排布式为 $3s^2 3p^4$ 。

(2) H_2S 、 CH_4 、 H_2O 均为分子晶体, H_2O 分子间存在氢键,沸点较高, H_2S 、 CH_4 的分子间范德华力随相对分子质量增大而增加,因此沸点由高到低顺序为: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_4$ 。

(3)第六周期 0 族元素的原子序数为 86,因此第 80 号元素 Hg 位于第六周期第 II B 族。

(4) A 项, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ 中 S 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$,因此 S 原子采取

sp^3 杂化; B 项, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}-\text{S} \quad \text{Hg} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ 中含有的元素

为 H、C、O、S、Hg,同周期元素从左至右元素的电负性逐渐增大,同主族元素从上至下元素的电负性逐渐减小,因此 5 种元素中电负性最

大的为 O 元素; C 项, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ 中 C 原

子成键均为单键,因此 C 原子采取 sp^3 杂化,所以 C—C—C 键角接近 $109^\circ 28'$; D 项,

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ 中存在 C—H、C—C、C—S、S

=O、S—O、S—H 共价键和 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_3^- \end{array}$ 与

Na^+ 之间的离子键; E 项, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 中

硫氧键分为硫氧单键和硫氧双键,共价键种类不同,因此二者的键能不同。

(5) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ 中羟基能与水分子之间

形成分子间氢键， $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—SH} \\ | \\ \text{CH—SH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—SO}_3\text{Na} \end{array}$ 为易溶于水

的钠盐，溶于水后电离出的 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—SH} \\ | \\ \text{CH—SH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—SO}_3^- \end{array}$ 中 O

原子均能与水分子之间形成氢键，相同物质的

量两种物质溶于水后， $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—SH} \\ | \\ \text{CH—SH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—SO}_3^- \end{array}$ 形成的氢

键更多，因此化合物Ⅲ更易溶于水。

(6)①对比图 b 和图 c 可得 X 晶体的晶胞中上下两个单元内的原子位置不完全相同，不符合晶胞是晶体的最小重复单位要求。

②以晶胞上方立方体中右侧面心中 Hg 原子为例，同一晶胞中与 Hg 距离最近的 Sb 的数目为 2，右侧晶胞中有 2 个 Sb 原子与 Hg 原子距离最近，因此 X 的晶体中与 Hg 距离最近的 Sb 的数目为 4；该晶胞中 Sb 原子均位于晶胞内，1 个晶胞中含有 Sb 原子数为 8，Ge 原子位于晶胞顶点、面心、体心，1 个晶胞中含有 Ge 原子数为 $1+8\times\frac{1}{8}+4\times\frac{1}{2}=4$ ，Hg 原子位于棱边、面心，1 个晶胞中含有 Hg 原子数为 $6\times\frac{1}{2}+4\times\frac{1}{4}=4$ ，则该晶胞中粒子个数比 Hg : Ge : Sb = 4 : 4 : 8 = 1 : 1 : 2。

③1 个晶胞的质量 $m = \frac{4\times M_r}{6.02\times 10^{23}}\text{g}$ ，1 个晶胞的体积 $V = (x \times 10^{-7}\text{cm})^2 \times (y \times$

$10^{-7}\text{cm}) = x^2y \times 10^{-21}\text{cm}^3$ ，则 X 晶体的密度

$$\text{为 } \frac{m}{V} = \frac{\frac{4\times M_r}{6.02\times 10^{23}}\text{g}}{x^2y \times 10^{-21}\text{cm}^3} = \frac{2\times M_r}{301\times x^2y}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}.$$

答案：(1) $3s^23p^4$

(2) $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_4$

(3) 六 (4) AD

(5) 化合物Ⅲ

(6)由图 c 可知，图 b 中 Sb、Hg 原子取代位置除图 b 外还有其它形式 4 1 : 1 : 2

$$\frac{2\times M_r}{301\times x^2y}$$

考题 ⑤ (2021 年·河北省卷)

KH_2PO_4 晶体具有优异的非线性光学性能。我国科学工作者制备的超大 KH_2PO_4 晶体已应用于大功率固体激光器，填补了国家战略空白。回答下列问题：

(1)在 KH_2PO_4 的四种组成元素各自所能形成的简单离子中，核外电子排布相同的是 _____ (填离子符号)。

(2)原子中运动的电子有两种相反的自旋状态，若一种自旋状态用 $+\frac{1}{2}$ 表示，与之相反的用 $-\frac{1}{2}$ 表示，称为电子的自旋磁量子数。对于基态的磷原子，其价电子自旋磁量子数的代数和为 _____。

(3)已知有关氮、磷的单键和三键的键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 如表：

N—N	N≡N	P—P	P≡P
193	946	197	489

从能量角度看，氮以 N_2 、而白磷以 P_4 (结

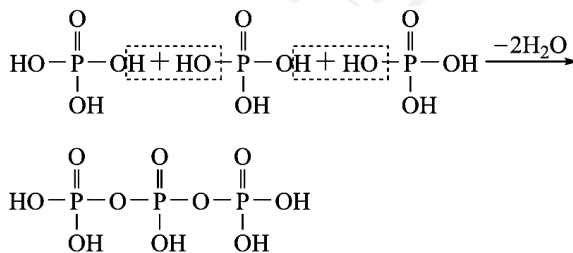


构式可表示为 $\begin{matrix} & \text{P} & \\ & / \backslash & \\ \text{P} & & \text{P} \\ & \backslash / & \\ & \text{P} & \end{matrix}$ 形式存在的原因是_____。

(4) 已知 KH_2PO_2 是次磷酸的正盐, H_3PO_2 的结构式为_____, 其中 P 采取_____杂化方式。

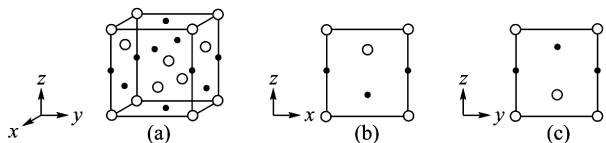
(5) 与 PO_4^{3-} 电子总数相同的等电子体的分子式为_____。

(6) 磷酸通过分子间脱水缩合形成多磷酸, 如:



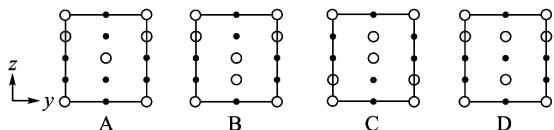
如果有 n 个磷酸分子间脱水形成环状的多磷酸, 则相应的酸根可写为_____。

(7) 分别用 \bigcirc 、 \bullet 表示 H_2PO_4^- 和 K^+ , KH_2PO_4 晶体的四方晶胞如图(a)所示, 图(b)、图(c)分别显示的是 H_2PO_4^- 、 K^+ 在晶胞 xz 面、 yz 面上的位置:



① 若晶胞底边的边长均为 $a\text{pm}$ 、高为 $c\text{pm}$, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 晶体的密度_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (写出表达式)。

② 晶胞在 x 轴方向的投影图为_____ (填标号)。



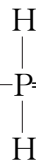
解析:

(1) 在 KH_2PO_4 的四种组成元素中, 各自所能形成的简单离子分别为 H^+ (或 H^-)、 O^{2-} 、 K^+ 和 P^{3-} , 其中核外电子排布相同的是 K^+ 和 P^{3-} 。

(2) 对于基态的磷原子, 其价电子排布式为 $3s^2 3p^3$, 其中, $3s$ 轨道的 2 个电子自旋状态相反, 自旋磁量子数的代数和为 0; 根据洪特规则可知, 其 $3p$ 轨道的 3 个电子的自旋状态相同, 因此, 基态磷原子的价电子的自旋磁量子数的代数和为 $+\frac{3}{2}$ 或 $-\frac{3}{2}$ 。

(3) 根据表中的相关共价键的键能可知, 若 6mol N 形成类似白磷分子结构的 N_4 分子, 可以释放出的能量为 $193\text{kJ} \times 6 = 1158\text{kJ}$; 若 6mol N 形成 N_2 分子, 则可释放的能量为 $946\text{kJ} \times 2 = 1892\text{kJ}$, 显然, 形成 N_2 分子放出的能量更多, 故在 N 原子数目相同的条件下, N_2 具有更低的能量, 能量越低越稳定。同理, 若 6mol P 形成 P_4 分子, 可以释放出的能量为 $197\text{kJ} \times 6 = 1182\text{kJ}$; 若 6mol P 形成 P_2 分子, 则可释放的能量为 $489\text{kJ} \times 2 = 978\text{kJ}$, 显然, 形成 P_4 分子放出的能量更多, 故在 P 原子数目相同的条件下, P_4 具有更低的能量, 能量越低越稳定。

(4) 含氧酸分子中只有羟基上的 H 可以电离; 由 KH_2PO_2 是次磷酸的正盐可知, H_3PO_2 为一元酸, 其分子中只有一个羟基, 另外 2 个 H 与 P 成键, 还有一个 O 与 P 形成双键, 故其结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{P}(\text{H})=\text{O}$, 其中 P 共



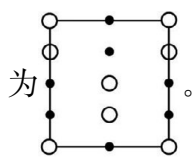
形成4个 σ 键、没有孤电子对,故其价层电子对数为4,其采取 sp^3 杂化。

(5)等电子体之间的原子总数和价电子总数都相同,根据前加后减、前减后加总数不变的原则,可以找到与 PO_4^{3-} 电子总数相同的等电子体分子为 SiF_4 、 SO_2F_2 等。

(6)由题中信息可知, n 个磷酸分子间脱去 $(n-1)$ 个水分子形成链状的多磷酸,因此,如果有 n 个磷酸分子间脱水形成环状的多磷酸,则可脱去 n 个水分子得到 $(HPO_3)_n$,其失去 H^+ 后得到相应的酸根,故该酸根可写为 $P_nO_{3n}^{n-}$ 。

(7)①由晶胞结构可知, $H_2PO_4^-$ 位于晶胞的顶点、面上和体心,顶点上有8个、面上有4个,体心有1个,故晶胞中 $H_2PO_4^-$ 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$; K^+ 位于面上和棱上,面上有6个,棱上4个,故晶胞中 K^+ 的数目为 $6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$ 。因此,平均每个晶胞中占有的 $H_2PO_4^-$ 和 K^+ 的数目均为4,若晶胞底边

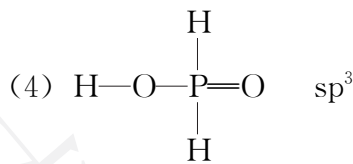
的边长均为 a pm、高为 c pm,则晶胞的体积为 $10^{-30} a^2 c \text{ cm}^3$,阿伏加德罗常数的值为 N_A ,晶体的密度为 $\frac{4 \times 136}{10^{-30} N_A a^2 c} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。②由图(a)、(b)、(c)可知,晶胞在 x 轴方向的投影图



答案:(1) K^+ 和 P^{3-}

(2) $+\frac{3}{2}$ 或 $-\frac{3}{2}$

(3)在原子数目相同的条件下, N_2 比 N_4 具有更低的能量,而 P_4 比 P_2 具有更低的能量,能量越低越稳定



(5) SiF_4 、 SO_2F_2 等 $P_nO_{3n}^{n-}$

$\frac{4 \times 136}{10^{-30} N_A a^2 c} \text{ B}$

答案与点拨

第1章 原子结构

第1节 原子结构模型

夯实双基

(一)

1. C 点拨:19世纪初,英国化学家道尔顿提出近代原子学说;1897年,英国科学家汤姆逊发现了电子,并于1903年提出“葡萄干布丁”的原子结构模型;1911年,英国物理学家卢瑟福提出了带核的原子结构模型;1913年,丹麦科学家玻尔引入量子论观点,提出电子在一定轨道上运动的原子结构模型。

2. D

3. B 点拨:氢原子光谱是元素的所有光谱中最简单的光谱;玻尔理论成功地解释了氢原子光谱,但对多电子原子的光谱却遇到了困难;原子没有确定的半径,原子半径是电子运动的区域。

4. D 点拨:A错,如M层有s、p、d轨道;B错,原子轨道数与核外电子数无关;C错,各电子层含有的原子轨道数为 n 。

5. D 6. A 7. A 8. D 9. D

10. (1) O^{2-} 、 Al^{3+} 、 F^{-} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+}

(2) S^{2-} 、 Cl^{-} 、 Ca^{2+} 、 K^{+}

11. (1) $<$ (2) $<$ (3) $>$ (4) $<$ (5) $>$

(6)=

(二)

1. B

2. B 点拨:d亚层有5个轨道,每个轨道最多可以容纳2个电子。

3. D 点拨:电子的空间运动状态数即原子轨道数。

4. C

5. C 点拨:电子云图是电子在空间单位体积内出现的概率大小的图形。

6. C 点拨:电子在核外运动没有固定轨迹,电子云图像中黑点的疏密是指电子在原子核外出现的概率大小。

7. D 点拨:s轨道是球形对称的;p轨道呈哑铃形, p_x 、 p_y 、 p_z 分别相对于 x 、 y 、 z 轴对称;氢原子中只有一个电子,填充在1s轨道上,但也存在其他空轨道,使电子跃迁,产生光谱。

8. (1)球 1 纺锤 3

(2)电子层数 电子层数越大,轨道半径越大

9. (1)不正确,因为电子运动并无固定轨道。应改为s电子在核外运动的电子云图或概率分布呈球形对称,其剖面图是个圆。而p电子在核外运动时电子云图或概率分布呈纺锤形,其剖面图是 ∞ 形。

(2)不正确,因为 $n=1$,只有一个1s原子轨道。应改为 $n=1$ 时,在1s原子轨道中有两个自旋相反的电子。(3)不正确,因为 $n=3$ 时,没有3f。另外3s、3p、3d的电子云形状不同,3p还有三种空间取向不同的运动状态,有3个原子轨道;3d有五种空间取向,有

5个原子轨道。因此,应改为主量子数为3时,有9个原子轨道。

能力提高

1. D

2. B 点拨:电子云图是用单位体积内小点的疏密程度来表示电子在原子核外某处单位体积内出现概率的大小,而非电子运动轨迹图形。

3. B、C

4. D 点拨:2s原子轨道半径比1s原子轨道半径大,说明2s原子轨道能量比1s原子轨道高,电子在2s原子轨道上运动的范围比在1s原子轨道上运动的范围大。

5. A 点拨:该原子第3电子层上的电子数为4,原子的质子数=核外电子数=2+8+4=14。

第2节 原子结构与元素周期表

夯实双基

(一)

1. D 点拨:Si原子的电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 。

2. C 点拨:在第3电子层上有10个电子的原子,其外围电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^2$ 。

3. B 点拨:价电子构型为 $3s^2 3p^4$ 的原子,核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$,是S元素;与 H_2 化合生成 H_2S ,常温下是气态化合物;其原子轨道式

为 $\begin{array}{cccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p & 3s & 3p & & \end{array}$ 。

4. C 点拨:在能量相同原子轨道上排布的电子,将尽可能分占不同轨道且自旋状态相同,这样整个原子的能量最低。磷原子核外有15个电子,依据洪特规则,其价电子排布式 $3s^2 3p^3$ 中的3p轨道上的

电子应分占3个轨道,其轨道表示式

为 $\begin{array}{cccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p & 3s & 3p & & \end{array}$ 。

5. A 6. D

7. A 点拨:处于最低能量的原子叫做基态原子; $3p^2$ 表示3p能级有两个电子;同一原子中,1s、2s、3s电子的能量逐渐增大;同一原子中,2p、3p、4p能级的轨道数相同。B、C、D选项的说法均不正确。

8. AB 点拨:2p的三个轨道是等价的,只是空间伸展方向不同,2p上的成对电子排在哪一个轨道都是正确的,而两个未成对电子自旋状态相同,箭头同时向上或同时向下都是正确的,故A、B正确。C中2p轨道的两个未成对电子自旋状态不同,不符合洪特规则,即原子不是最低能量状态,C错误。D中两个已成对的电子自旋状态相同,不符合泡利不相容原理,D错误。

9. B 点拨:根据核外电子排布规律,该元素基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ 。由此可见:该元素基态原子中共有39个电子,分5个电子层,其中M能层上有18个电子,最外层上有2个电子。

10. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

(3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

11. (1) $1s < 3d$ (2) $3s < 3p < 3d$ (3) $2p < 3p < 4p$

12. 6 4

(二)

1. C 点拨:分别为K、Cr、Cu。

2. C

3. C 点拨:由该离子的电子排布式可推出该原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 s^2$,价电子排



布式为 $3d^6s^2$, 因为共有 8 个价电子, 所以处在 VIII 族。

4. A **点拨:** A 项中, X 为 Al、Y 为 Cl, 形成 $AlCl_3$ 是共价化合物; B 项中, X 为 N、Y 为 O; C 项中, X 为 Al、Y 为 F, 形成 AlF_3 是离子化合物; D 项中, X 为 O、Y 为 H。

5. D **点拨:** A 项错, 如 H 与 Na 的性质不同; B 项错, M 层有 2 个电子的元素是 Mg, N 层有 2 个电子的元素有 Ca 和第 4 周期的过渡元素; C 项错, 2p 上有一个未成对电子的元素有 B 和 F, 3p 上有一个未成对电子的元素有 Al 和 Cl。D 项正确, 两种元素分别为 C 和 Si。

6. D **点拨:** 由构造原理可知 $E(4s) < E(3d)$, 而选项 A、B 中 $E(3d) < E(4s)$ 。洪特规则指出“电子排布在同一能级的不同轨道时优先单独占据一个轨道, 且自旋方向相同”, 而选项 A 中未单独占据一个轨道, 选项 C 中虽然单独占据一个轨道但自旋方向不相同。根据泡利原理“1 个原子轨道里最多可容纳 2 个自旋方向相反的电子”, 而选项 B 中的 s 轨道的自旋方向相同。

7. (1)p 区 第 3 周期 VIA 族

(2)p 区 第 5 周期 IVA 族

(3)d 区 第 4 周期 VB 族

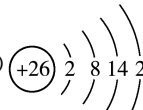
(4)ds 区 第 4 周期 IB 族

8. (1) $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ (2) $[Ar]3d^{10}4s^1$

(3) $[Ar]3d^54s^1$

9. K、Ca Cr、Mn Cu、Zn

10. 铁 4 VIII

11. (1)K Fe Ca Br (2) 

(3) $2K + 2H_2O \rightleftharpoons 2KOH + H_2 \uparrow$

$2Fe + 3Br_2 \rightleftharpoons 2FeBr_3$

12. (1) $3d^64s^2$ $6s^26p^5$ (2)C (3)IB (4)4

点拨: (1)J 位于 VIII 族, 价电子数为 8, 所以其价电子排布式为 $3d^64s^2$; N 位于第 6 周期 VIIA 族, 原子最外层有 7 个电子, 所以价电子排布式为 $6s^26p^5$ 。(2)M 位于第 6 周期 IB 族, 价电子排布式为 $5d^{10}6s^1$, 属 ds 区元素。(3)某元素 +2 价离子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^9$, 则其原子的价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, 根据次外层 3d 上有 10 个电子, 最外层有 1 个电子, 可知它位于第 4 周期 IB 族。(4)I 位于第 4 周期 VB 族, 价电子数为 5, 价电子排布式为 $3d^34s^2$, 最高能级组为 4s、3d、4p, 5 个电子共占 4 个轨道。

能力提高

1. B **点拨:** B 项中的原子处于基态时的电子排布式为: $1s^22s^22p^2$ 。

2. B **点拨:** 两种微粒如 Cl^- 和 Ca^{2+} , 其核外电子排布完全相同, 化学性质不相同; 核外电子排布相同的两原子, 一定属于同一种元素; 由单原子形成的离子, 不一定具有稀有气体元素原子的核外电子排布, 如 Fe^{2+} ; 一种阳离子和一种阴离子, 它们的质子数和电子数不可能都相同。

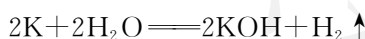
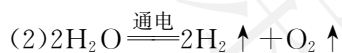
3. D **点拨:** X、Y 均为短周期元素, 根据 XY_3 , X 为 B 或 Al 或 P 时, Y 为 F 或 Cl; X 为 S 时, Y 为 O。

4. C **点拨:** 通常情况下, 原子核外 p 能级、d 能级等原子轨道上电子排布为“全空”“半满”“全满”的时候更加稳定, 称为洪特规则。铜(Cu)原子的电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^1$ 而不是 $[Ar]3d^94s^2$, 该事实能作为“洪特规则”的证据。

5. B **点拨:** 两种元素原子的核外电子层数之比与最外层电子数之比相等, 则在核电荷数 1~10 的元素中满足上述关系的元素共有 2 对, 即 H 和 Be、He 和 C, 其核外电子层数之比与最外层电子数之比均为 1:2。

6. D 点拨: X 元素的原子最外层电子排布为 ns^1 , 则该原子可能是钠或锂或氢; M 电子层中有 2 个未成对电子的原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, 则 Y 原子可能是硅或硫; Z 元素是氧。所以 3 种元素形成的化合物可以是 H_4SiO_4 , 也可以是 H_2SO_4 , 以及这两种酸的钠盐或锂盐。

7. (1) KOH、KClO、KClO₃、HClO、HClO₃ 等



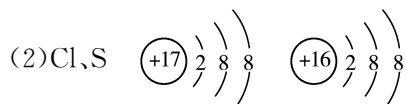
(3) 焰色 AgNO₃ 稀硝酸

(4) Ar 对太阳光进行光谱分析

8. 2p 轨道 3 氮 NH₃ S

探究空间

问题探究: (1) H Cl Mg S



(3) H、Cl 6 1_1H ${}^{35}_{17}Cl$

(4) H₂O Cl₂O₇ MgO SO₃

第 3 节 原子结构与元素性质

夯实双基

(一)

1. A 点拨: 同一主族, 随着原子序数的递增, 原子的电子层数依次增加, 原子半径依次增大, A 项正确; 同一周期随着原子序数的递增, 原子半径逐渐减小, B 项错误; C 项中各粒子的核外电子层结构相同, 核电荷数越大, 半径越小, 故半径 F^- 最大, Al^{3+} 最小, C 项错误; D 项中的微粒半径 $P > S, S^{2-} > Cl^-$, D

项错误。

2. A 点拨: B、C 均为主族元素, 按排布规律 3d 轨道有 10 个电子, D 若表示原子就应该标出 4s 电子。

3. D 点拨: A、B、C 价电子排布表示式均违背洪特规则, 不正确。

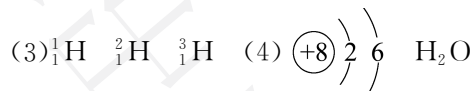
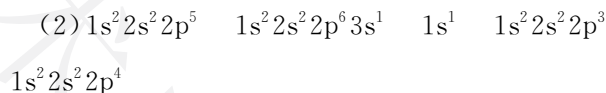
4. A 5. B

6. B 点拨: 原子失去电子形成阳离子时, 半径变小, $Na^+ < Na$; 原子得到电子形成阴离子时, 半径变大, B 正确; Ca^{2+} 和 Cl^- 具有相同的电子层结构, 因为 Ca^{2+} 的核电荷数大, 故半径 $Ca^{2+} < Cl^-$; 当原子的电子层数相同时, 最外层电子数越大, 核电荷数越大, 原子半径越小。

7. D 点拨: II A 族元素和 He 的最外层电子排布式均符合 ns^2 。

8. C 点拨: 例如: Ca^{2+} 、 K^+ 、 S^{2-} 、 Cl^- 。

9. (1) $B > D > E > A > C$



(二)

1. D 点拨: B 项中, 同一周期, 随原子序数的增加元素的电离能一般增大, 但有例外, 如 $Mg > Al, N > O$ 。

2. A 点拨: Li 失去 1 个电子后, 结构为 $1s^2$, 稳定。

3. B 点拨: 同周期, 0 族元素 I_1 最大; D 错, 例如 O^{2-} 、 F^- 等。

4. A 点拨: B 项, 原子半径: $Al < Mg < Na$, 第一电离能: $Al < Mg > Na$; C 项, 原子半径: $O < N < C$, 第一电离能: $N > O > C$; D 项, 原子半径: $Cl < S < P$, 第一电离能: $Cl > S > P$ 。



5. C **点拨:**4种元素为第3周期的Al、Si、P、S,它们的核电荷数依次增大,原子半径依次减小,第一电离能呈增大的趋势。由于P元素原子外围电子排布为 $3s^2 3p^3$,其中3p轨道呈半充满的稳定结构,而S元素原子外围电子排布为 $3s^2 3p^4$,失去一个电子成为 $3s^2 3p^3$ 的较稳定结构,故P元素原子的第一电离能最大。

6. (1) $Mg > Al$ 。Mg失去的是3s电子,而Al失去的是3p电子, $E_{3s} < E_{3p}$,3p电子能量高而更易失去。同时,Mg元素原子的电子构型为 $3s^2$,3s轨道全充满;Al元素原子的电子构型为 $3s^2 3p^1$,失去一个电子后变为 $3s^2 3p^0$ 的较稳定结构。

(2) $Ca > K$ 。Ca的核电荷数比K多,半径也比K小,其次Ca的 $4s^2$ 电子构型较稳定。

(3) $Zn > Cu$ 。Zn的核电荷数大于Cu,同时Zn的3d轨道全充满,4s轨道全充满,而Cu的4s轨道半充满,失去一个电子后成为 $3d^{10} 4s^0$ 的较稳定结构。

7. (1)Al (2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

8. (1)Be与B、N与O虽同样失去第一个电子,但该电子在原子中的环境不完全相同,Be($2s^2$)的s能级全充满是稳定状态,而B($2s^2 2p^1$)失去一个p电子成为全空较稳定状态,所以 $I_1(B) < I_1(Be)$;N的 $2p^3$ 能级具有半充满稳定状态,失去一个电子困难,而它后面的O($2p^4$)失掉一个p电子变成半满稳定结构,故 $I_1(O) < I_1(N)$,出现了不符合规律的现象。

(2)由表中数据可知,钠原子的第一电离能较低,而第二电离能跨越式变高,也就是说 $I_2 \gg I_1$,说明钠原子很容易失去一个电子成为+1价阳离子,形成稀有气体元素原子的稳定状态后,核对外层电子的有效吸引作用变得更强,因此钠元素的常见价态为+1价。一般情况下,钠原子不能生成+2价阳离子。类似,镁元素的 $I_3 \gg I_2$,铝元素的 $I_4 \gg I_3$,说明

镁元素形成+2价阳离子,铝元素形成+3价阳离子。

9. (1)随着核电荷数的增加, I_1 值逐渐减小 周期性

(2)①③

(3)10号元素为稀有气体元素,其原子核外电子排布在各轨道上形成全满结构,原子能量较低,比较稳定,所以失去一个电子的能力很弱,因此其 I_1 值较大

(三)

1. D **点拨:**A项: $F > O > N$;B项: $F > Cl > O$;C项: $P > As$ 。

2. A

3. D **点拨:**电负性是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度,一般不能用于判断物质的物理性质,如溶解度。

4. C **点拨:**在元素周期表中左下角的元素电负性最小。

5. C **点拨:**电负性最小的是P;S、P的单质有单原子或多原子分子构成,如S、 S_8 等;O就有 H_2O 、 H_2O_2 等氢化物。

6. D **点拨:**气态氢化物的还原性: $H_2S > HCl$, $I_1: P > S$ 。

7. C **点拨:**根据元素电负性的大小,可以判断元素的得电子能力。对A、B两种主族元素(除IA族)来说,A的电负性大于B,则A的得电子能力比B强。

8. (1)Na Ar Na Cl (2)Cs He Cs F

9. (1)A、C、E B、D、F (2) $F > D > B > E > C > A$

(3) A_3F EF_2 、 D_2F_2

10. (1)0.8 1.2

(2)同主族从上到下电负性数值逐渐变小

(3)既有金属性又有非金属性

(4)共价键 Br 元素的非金属性比 Cl 元素弱, Br 元素的电负性应当比 Cl 元素的小,即小于 3.0,因此 Al 元素与 Br 元素的电负性差值小于 1.5, Al 原子与 Br 原子形成共价键

(5)负

能力提高

1. C 点拨:比较四个选项, ns^2np^3 、 ns^2np^4 、 ns^2np^5 、 ns^2np^6 所对应的原子属于同一周期元素,原子半径依次递减,失电子能力依次递减,第一电离能依次增大; ns^2np^3 中对应的原子, p 轨道为半充满状态,不易失电子,因此 ns^2np^4 所对应的原子第一电离能最小。

2. B 点拨:比较元素 X 的逐级电离能数据,可以看出 $I_3(7\ 700) \gg I_2(1\ 500)$, 当它与氯单质反应时,最可能呈现 +2 价,生成的阳离子是 X^{2+} 。

3. D 点拨: X 与 Y 两元素的阳离子具有相同的电子层结构, X 元素的阳离子半径大于 Y 元素的阳离子半径,说明原子序数: $Y > X$; Y 与 Z 两元素的核外电子层数相同, Z 元素的第一电离能大于 Y 元素的第一电离能,说明原子序数: $Z > Y$ 。

4. A 点拨:比较四个选项中,同周期元素 C、N、O 的原子外围电子排布式分别为 $2s^22p^2$ 、 $2s^22p^3$ 、 $2s^22p^4$, 不难判断它们的第一电离能数值大小与题意相符。

5. B 点拨:由于该元素是位于第 3 周期的主族元素,在同周期中它的第一电离能仅大于 Na,则该元素为 Al,因为第一电离能 $Mg > Al$ 。

6. (1)R 和 V (2)V (3)s

(4) $TlCl_3$ (5)B

7.

	C	Ca	Cl	Cr	Cs
$I_1/kJ \cdot mol^{-1}$	1 086.42	589.52	1 255.26	652.24	375.32
r/pm	77	197.3	99	124.9	265.4
X	2.5	1.0	3.0	1.6	0.7

8. (1)② ⑩

(2) PCl_3 、 CCl_4 第 3 周期 VIA 族

探究空间

问题探究:<

微项目

1. O

2. C $4NH_3 + 6HCHO \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$

本章自测

1. A 点拨:A、D 有 3 个电子层,位于第 3 周期, D 在 A 右边。

2. D 点拨:A 项错, $n=2$ 时 d 轨道没有电子; B 项错, $n=3$ 时 f 轨道没有电子; C 项错, s 轨道不可能填充 3 个电子。

3. C

4. C 点拨:依题意,该元素原子的价电子排布式为 $3s^1$ 或 $3s^23p^3$, 是 Na 或 P。

5. B

6. C 点拨:随原子序数的递增,第 3 周期元素的电负性逐渐增大;铝的第一电离能比镁的第一电离能小;在所有的元素中,钫的第一电离能最大。

7. A 点拨: B 错, 2p 轨道中电子自旋方向不同; C 错, 不符合洪特规则; D 错, 不符合能量最低原理。

键又有共价键。

2. A 点拨: B项中, NH_4F 含有共价键和离子键, NaF 只含离子键; C项中, Na_2O_2 含有共价键和离子键, H_2O_2 只含共价键; D项中, Na_2SO_4 含有共价键和离子键, H_2SO_4 只含共价键。

3. A 点拨: H_2 中 $\text{H}-\text{H}$ 是 s 轨道与 s 轨道成 σ 键, 故无方向性; H_2O 中 $\text{O}-\text{H}$ 是 p 轨道与 s 轨道成 σ 键, Cl_2 中 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 是 p 轨道与 p 轨道成 σ 键, NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 是 p 轨道与 s 轨道成 σ 键, 因为 p 轨道有 3 个不同的空间伸展方向, 故均有方向性。

4. C 点拨: A 项应为 $\text{Na}^+ [\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}]^{2-} \text{Na}^+$; B 项应为 $\text{H} \times \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} \times \text{H}$; D 项应为 $:\text{N}::\text{H}:$ 。

5. C

6. A 点拨: B、C、D 三个反应中 C_2H_2 、 N_2 断裂 σ 键和 π 键, C_2H_4 断裂 π 键。

7. C 点拨: 惰性气体单质是单原子分子, 分子内不存在共价键。

8. C

9. D 点拨: A 中两元素分别是 Ne 和 K, 它们之间不能形成稳定化合物; B 中两元素分别是 Mg 和 S, MgS 中不含共价键; C 中两元素分别是 Na 和 Cl, NaCl 中不含共价键; D 中两元素分别是 O 和 Si, SiO_2 晶体中只含共价键。

10. A 点拨: C、N、O、F 同周期, 电负性递增, 与 H 形成的极性键极性逐渐增强。

11. D 点拨: 一般来说, 原子的未成对电子一旦配对成键, 就不再与其他原子的未成对电子配对成键了, 故原子的未成对电子数目决定了该原子形成的共价键具有的饱和性, 也就决定了该原子成键时最多连接的原子数, 故 A、C 正确; 形成共价键时, 为了达到原子轨道的最大重叠程度, 成键的方向与原子轨道的伸展方向就存在着必然的联系, 故 B 正确。

D 是错误的。

12. 1 1 π

(二)

1. B 点拨: N_2 分子中含有 1 个 σ 键, 2 个 π 键, σ 键和 π 键的键能不相等。

2. A 点拨: $-\text{O}-\text{O}-$ 是非极性键。

3. C 点拨: 不同种元素电负性不同, 形成的化合物中一定有极性键; 同种元素电负性相同, 由同种元素的 2 个原子形成的共价键不是极性键。

4. A 点拨: $\text{H}-\text{Cl}$ 是 H 的 s 轨道与 Cl 的 p 轨道形成的 σ 键, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 是 Cl 的 p 轨道与另一 Cl 的 p 轨道形成的 σ 键, $\text{F}-\text{F}$ 是 F 的 p 轨道与另一 F 的 p 轨道形成的 σ 键。

5. A 点拨: F 的电负性最大。

6. A

7. C 点拨: 根据 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 有 $6 \times (-391) - [-946 + 3 \times (-436)] = -92$ 。

8. B 点拨: B 中 I A 族(除 H 外)都是典型金属元素, VII A 族都是典型非金属元素; D 中 18 g H_2O 分解成 H_2 和 O_2 时, 除断裂 $\text{H}-\text{O}$ 键消耗能量外, 还有 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{O}$ 键成键时放出的能量。

9. D 点拨: H、Cl、Br、I 原子半径逐渐增大。

10. A

11. 饱和 方向

12. (1) A 点拨: 键能越大, 共价键越稳定, 含有该键的分子也越稳定, 越稳定的物质本身具有的能量越低, 据此可判断 H_2 的能量最低。

(2) 氯气 点拨: 依据反应热 $\Delta H = \text{反应物的键能总和} - \text{生成物的键能总和}$, 可计算得出相同条件下 Cl_2 与 H_2 反应时, 放出的热量最多。

(3) 依据 X_2 (X 代表 Cl、Br、I) 中, Cl 的非金属性最强, HCl 最稳定, 而生成物越稳定, 反应放出的热



量就越多,可判断相同条件下 Cl_2 与 H_2 反应时,放出的热量最多。

能力提高

1. B 点拨:融熔态共价化合物不导电。

2. CH_4 分子中的键角为 $109^\circ 28'$

3. A 点拨:根据该物质的结构知其分子式为 $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$, A 项正确;碳碳双键或碳氧双键均含 1 个 σ 键和 1 个 π 键,单键全部是 σ 键,该物质含 1 个 $\text{C}=\text{O}$ 键、1 个 $\text{C}=\text{C}$ 键、4 个 $\text{C}-\text{O}$ 键、2 个 $\text{C}-\text{H}$ 键、共 8 个 σ 键, B 项错误;同种原子形成的共价键是非极性键,即 $\text{C}=\text{C}$ 键是非极性键, C 项错误;由于没有给出气体所处的外界条件,不能求算 CO_2 的体积, D 项错误。

4. $s-s\sigma$ 键、 $s-p\sigma$ 键、 $p-p\sigma$ 键、 $p-p\pi$ 键

5. (1)P (2) $3s^2 3p^3$ (3) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{P}:\text{H} \\ \vdots \end{array}$ (4) σ

点拨:由题给条件“位于第 3 周期的某元素原子基态时有 3 个未成对电子”可知,该元素原子基态时最外层电子排布式为 $3s^2 3p^3$ ($3p$ 轨道上的 3 个电子各占据 1 个 $3p$ 轨道),为 P 元素。P 元素形成的简单氢化物为 PH_3 ,在 PH_3 分子中, P 原子与 3 个 H 原子形成 3 个 σ 键。

探究空间

问题探究:(1)吸收 247 (2) N_2 I_2

(3) $\Delta H = -79\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第 2 节 共价键与分子的空间结构

夯实双基

(一)

1. C

2. D 点拨: C_2H_4 、 C_6H_6 、 BF_3 的中心原子 C、B 均 sp^2 杂化, NH_3 中 N 为 sp^3 杂化。

3. B

4. C 点拨:中心原子采取 sp^2 杂化轨道成键的简单分子一般呈平面结构。

5. C 点拨:A 项错,中心原子采取 sp^3 杂化轨道成键,如成键的 4 个原子不是同一原子,其分子的几何构型是四面体,不是正四面体; B 项错,杂化轨道是某原子内原子轨道的重新组合; D 项错,不一定,如 NH_3 是, BF_3 不是。

6. D

7. A 点拨: sp 杂化轨道的夹角为 180° ; sp^2 杂化轨道的夹角为 120° ; sp^3 杂化轨道的夹角为 109.5° 。

8. B 点拨: H_2S 中 S 原子采取 sp^3 杂化轨道与 2 个 H 原子成 2 个 σ 键,另 2 个 sp^3 杂化轨道有孤对电子。

9. C 点拨: NH_3 为三角锥形; CO_2 为直线形; H_2O 为 V 形; CH_4 为正四面体形。

10. A

11. A 点拨: PCl_3 中 P 带有一对孤对电子; BeCl_2 、 CH_4 不带有孤对电子; H_2O 中 O 带有 2 对孤对电子。

12. C 点拨: NH_4^+ 、 CS_2 、 HCN 、 PCl_3 结构中价层电子对数分别为 4 对、2 对、2 对、4 对,价层电子对互斥模型分子为正四面体形、直线形、直线形、空间四面体形,其中前三者中心原子价电子均参与成键,立体结构就是价层电子对互斥模型, PCl_3 分子中有 1 对孤对电子,所以立体结构为三角锥形。

13. B 点拨:两种模型相同,说明中心原子均参与成键,无孤电子对存在。

14. BF_3 中 B 的价电子结构为 $2s^2 2p^1$,形成分子时,进行 sp^2 杂化,三个 sp^2 杂化轨道分别与三个 F

原子的 p 轨道成键,故 BF_3 分子为平面三角形; NF_3 中 N 的价电子结构为 $2s^2 2p^3$,形成分子时,进行 sp^3 不等性杂化,其中一个 sp^3 杂化轨道为孤对电子占有,另三个电子分别与 F 成键,故分子结构为三角锥形。

15. 轨道总数 4 109.5° sp^3

16.

化学式	中心原子孤对电子对数	杂化轨道数	杂化轨道类型	分子构型
CH_4	0	4	sp^3	正四面体
C_2H_4	0	6	sp^2	平面形
BF_3	0	3	sp^2	平面三角形
CH_2O	0	3	sp^2	平面三角形
C_2H_2	0	4	sp	直线形

点拨: CH_2O (甲醛)的结构式为 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 。

(二)

1. C 点拨:溴水中含有极性分子 HBr 和 H_2O ,二硫化碳分子的空间构型与二氧化碳相似。

2. B 点拨: H_2S 、 H_2O 中 S、O 原子采取 sp^3 杂化轨道成键,分子的正、负电荷重心不重合,是极性分子; O_2 中 $\text{O}=\text{O}$ 是非极性键。

3. C 点拨:Cl 的电负性最大。

4. C 5. C

6. D 点拨:相似相溶原理。

7. B 点拨:连有四个不同的原子或基团的碳原子叫不对称碳原子,A 选项中碳原子上连有两个氯原子和两个氟原子,B 选项中有一个碳原子连有氢原子、甲基、羟基、羧基四个不同的原子或基团,C、D 中的每个碳原子都连有两个或两个以上相同的原子或基团。

8. B 点拨:Be—Cl 键为极性键,键角是 180° 说

明分子是对称的,正电荷重心与负电荷重心重合,是非极性分子。

9. H C S 极性 非极性

能力提高

1. C 点拨: BF_3 中 B 为 sp^2 杂化, CO_2 、 C_2H_2 、 BeCl_2 中 C、Be 为 sp 杂化,但 CO_2 、 C_2H_2 中含 2 个 π 键。

2. D 点拨:A 中, CO_2 中 C 分别与 2 个 O 形成 2 对共用电子对,C、O 都满足 8 电子稳定结构;B 中, PCl_3 中 P 分别与 3 个 Cl 形成 1 对共用电子对,P、Cl 都满足 8 电子稳定结构;C 中, CCl_4 中 C 分别与 4 个 Cl 形成 1 对共用电子对,C、Cl 都满足 8 电子稳定结构;D 中, NO_2 中 N 分别与 2 个 O 形成 2 对共用电子对,N 不满足 8 电子稳定结构。

3. B 点拨: AB_n 型分子中的 A 原子若不是所有的价电子都参与成键,一般含有孤对电子,会压缩极性键间的夹角,使分子不对称。

4. 紫色 褐色 点拨:碘在水、酒精等极性溶剂中呈褐色,而在苯、四氯化碳等非极性溶剂中呈紫色。 CS_2 是非极性溶剂,氯仿(CHCl_3)是极性溶剂。

5.

微粒	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
立体结构	直线形	折线(V)形	三角锥形	正四面体

点拨: ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 分别为 2 原子、3 原子、4 原子、5 原子离子。 ClO_3^- 中含有一对孤对电子。

6. (1) sp^2 杂化 甲醛分子的立体结构为平面三角形

(2)②⑤

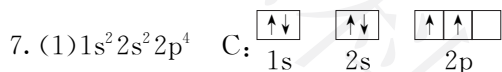
(3) $<$ 碳氧双键中存在 π 键,它对 C—H 键的排斥作用较强



点拨:(1)原子中的杂化轨道,类型不同,分子的空间构型也不同。由图可知,甲醛分子为平面三角形,所以甲醛分子中的碳原子采取 sp^2 杂化。

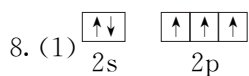
(2)甲醛分子中,碳原子最外层上有 4 个电子,其中的 2 个电子分别与 2 个氢原子形成共价键,另外 2 个电子与氧原子结合,所以甲醛分子中的碳氧键是双键。一般来说,双键是 σ 键和 π 键的组合。

(3)由于存在碳氧双键,它对 C—H 键的排斥作用较强,所以甲醛分子中 C—H 键与 C—H 键间的夹角小于 120° 。



(2) SO_2 sp^2 (3) CS_2 非极性

点拨:本题属于元素推断题, Y 原子的最外层中 p 能级的电子数等于前一能层电子总数,则 Y 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 即 Y 为碳元素; 又 X 和 Y 具有相同的电子层数, 则 X 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 即 X 为氧元素; Z 与 X 在周期表中位于同一主族, 则 Z 为硫元素。 YX_2 为 CO_2 , ZX_2 为 SO_2 , Y 与 Z 形成的化合物为 CS_2 。



(2) $H-C\equiv N$ σ 键、 π 键

(3) sp^3 极 三角锥

(4) $2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2 \uparrow$

点拨:(1)X 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 则 X 为碳元素。 Y 为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 则 Y 为氮元素。 W、Z 原子序数相差 10, 且 Z 原子的第一电离能在同周期中最低, 则在短周期中只能为第 3 周期, 则 W 为氢元素, Z 为钠元素。

(2)WXY 为 HCN, 结构式为 $H-C\equiv N$, 叁键中有一个 σ 键和两个 π 键。

(3) YW_3 为 NH_3 , N 的杂化方式为 sp^3 杂化, 空间构型为三角锥形。

(4)Na 与液态 NH_3 反应置换出其中的氢。

9. (1)

	4
直线形	
180°	

(2) CO_2 属 AX_2E_0 , $n+m=2$, 故为直线形

(3) V 形 按 VSEPR 预测, $\angle H-O-H$ 为 109.5° , 由于 O—H 键受到孤电子对的斥力, 使键角变小, 所以 $\angle H-O-H < 109.5^\circ$

(4) 变形的四面体结构 $>$

点拨:(1) $n+m=2$, 即价层电子对数为 2, VSEPR 理想模型为直线形, 键角为 180° , 而正四面体结构, 价层电子对数应为 4, 即 $n+m=4$ 。

(2) CO_2 为 AX_2E_0 , $n+m=2$, 按照(1), CO_2 应为直线形。

(3) H_2O 为 AX_2E_2 , $n+m=4$, 其 VSEPR 理想模型为正四面体, 键角为 109.5° , 但由于含有两对孤电子对, 由 III 知, 2 个 O—H 受到 2 个孤对电子的斥力, $\angle H-O-H < 109.5^\circ$, 为 V 形结构。

(4) SO_2Cl_2 和 SO_2F_2 为 AX_4E_0 型分子, $n+m=4$, 其 VSEPR 理想模型为正四面体, 因 S=O 键与 S—Cl 键或 S—F 键电子云分布不均匀, 故为变形四面体, 根据 III 知 2 个 S—F 键之间的斥力小于 2 个 S—Cl 键, 则 $\angle Cl-S-Cl > \angle F-S-F$ 。

探究空间

问题探究 1:3

问题探究 2:C

第 3 节 离子键、配位键与金属键

夯实双基

(一)

1. D 点拨:A项是C和O,B项是Na和Al,C项是Na和S,D项是Mg和Cl。

2. D 点拨:离子化合物可能含有共价键如NaOH,可能不含共价键如NaCl。

3. B 点拨:阴、阳离子通过静电作用所形成的化学键叫做离子键,静电作用包括吸引力和排斥力。

4. A

5. C 点拨: NH_4Cl 中 NH_4^+ 和 Cl^- 之间的作用是离子键。

6. D 点拨: LiCl 、 NaBr 、 KI 、 KF 中,阳离子半径最大的是 K^+ ,阴离子半径最小的是 F^- 。

7. A 点拨:过氧键($-\text{O}-\text{O}-$)是非极性键, H_2O_2 是共价化合物。

8. D

9. B 点拨: NH_4Cl 中 NH_4^+ 与 Cl^- 之间是离子键,N、H之间是共价键。

10. B 点拨: MgO 中 Mg^{2+} 和 O^{2-} 各带2个单位电荷,比 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 Br^- 带的电荷多,且 Mg^{2+} 的半径比 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 Br^- 的半径小,故 MgO 中的离子键最强; NaCl 、 KBr 、 KCl 中阴、阳离子各带1个单位电荷,而 KBr 的离子核间距最大,作用力最小,故离子键最弱。

11. (1)离子 (2)2 (3)复分解反应

点拨: $\text{Na}_3\text{N}+4\text{HCl}=\text{3NaCl}+\text{NH}_4\text{Cl}$;

$\text{Na}_3\text{N}+3\text{H}_2\text{O}=\text{3NaOH}+\text{NH}_3$ 。

12. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Na_2O_2 H_2O_2

(二)

1. C 点拨:配位化合物通常指由过渡金属的原子或离子与含孤对电子的分子或离子通过配位键构成的物质。

2. D

3. B 点拨:11个质子,10个电子,含共价键、配位键。

4. D

5. A 点拨:N提供孤对电子, Co 提供空轨道。

6. C 7. A

8. D 点拨: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

9. D

10. $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \vdots \end{array} \right]^+$ 极性键和

配位键

11. (1) NH_3

(2) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

(3) $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2 \uparrow$

(4)①③④

(5) $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$ 可溶性锌盐与氨水反应产生的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 可溶于过量氨水中,生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,氨水的用量不易控制

(三)

1. B 点拨:金属在反应中易失去电子是因为金属元素电离能较小。

2. D 3. B

4. B 点拨:金属键是金属阳离子与“自由电子”之间强烈的相互作用。

5. C 点拨:B项正确,例如 NH_4NO_3 是离子化合物。

6. B

7. A 点拨:金属键只存在于金属单质中。

8. B 点拨:金属键越强,熔点越高。

能力提高

1. D 点拨:氨化氮与水作用生成氨气、氢气,溶液显碱性。



2. D **点拨:** 难失去电子的原子获得电子的能力不一定强,如稀有气体元素;易得电子的原子所形成的简单阴离子的还原性一定弱;分子中键能越大,键长越短,分子越稳定。

3. B **点拨:** 金属性: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Li}$, 非金属性: $\text{F} > \text{O} > \text{Cl}$, 因此 NaF 中共价键成分最少。

4. C **点拨:** 离子键指的是阴、阳离子之间的强烈的相互作用,既有阴、阳离子之间的相互吸引,又有异性电荷之间的相互排斥。

5. A **点拨:** 除去铁粉中的 SiO_2 是利用 SiO_2 可与强碱溶液反应的化学性质,与配合物的形成无关; AgNO_3 与氨水反应生成 AgOH 沉淀,继续反应则可生成配合物离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, D 的原理与此类似。

6. D **点拨:** 离子半径越小,离子电荷数越大,离子键越强。

7. C **点拨:** 阳离子不一定是金属离子,如 NH_4^+ , A 错误; Na 与 O 可形成 Na_2O 和 Na_2O_2 , B 错误;离子化合物不一定都溶于水,如 AgCl 等, D 错误;阴、阳离子相互作用后也可形成共价化合物,如 H^+ 和 OH^- 反应生成水。

8. (1) 形成配位键的一方是能够提供孤对电子的原子,另一方是具有能够接受孤对电子的空轨道的原子

(2) N 原子提供孤对电子, H 原子接受孤对电子

点拨: NH_3 与 Cl 反应生成 NH_4Cl , 实质是 NH_3 与 H^+ 以配位键结合形成 NH_4^+ 。

9. (1) C、F、Li; $2s^2 2p^2$ 、 $2s^2 2p^5$ 、 $2s^1$ 。

(2) CF_4 中是极性共价键, LiF 中是离子键, LiF 的熔、沸点高于 CF_4

点拨: 地壳中含量最多的元素是 O, 位于第 2 周期, 由此可推出 X、Y、Z 分别为 C、F、Li。离子晶体的熔、沸点高于分子晶体的熔、沸点。

探究空间

实验探究:

实验现象	结论、解释及化学方程式
先生成沉淀, 继续滴加浓氨水, 沉淀完全溶解, 得到无色透明溶液	$\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AgOH} \downarrow$ 继续滴加浓氨水, 可生成配合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, 使得沉淀溶解, 得到无色透明溶液
先生成蓝色絮状沉淀, 继续滴加浓氨水, 沉淀逐渐溶解, 得到蓝色透明溶液	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ 继续滴加浓氨水, 可生成配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, 使得蓝色沉淀溶解, 得到蓝色透明溶液

问题探究: sp^2 、 sp^3 4、5 2

第 4 节 分子间作用力

夯实双基

(一)

1. D **点拨:** A 存在金属键, B 存在离子键, C 存在共价键。

2. A **点拨:** 范德华力不是一种化学键, 是分子间普遍存在的一种相互作用力。

3. A 4. B

5. B **点拨:** 一般来说, 结构和组成相似的物质, 相对分子质量越大, 范德华力越强。

6. C

7. A **点拨:** 分子间作用力一般不影响分子的化学性质, 其强度比化学键小得多。水电解发生了化学变化, 破坏了水分子中的共价键。

8. B **点拨:** 干冰存在共价键、范德华力; 氯化钠只存在离子键; 氢氧化钠存在离子键、共价键; 碘单质存在共价键、范德华力。

9. C 点拨:③和④均克服分子间作用力。

10. D 点拨:范德华力不能影响物质的化学性质,仅能影响由分子构成的物质的部分物理性质,如熔点、沸点以及溶解性等,并且不是唯一的影响因素。

11. C

12. (1)K (2)BF (3)ADG D (4)J (5)I
(6)CE (7)H (8)ADGHJK

(二)

1. D 点拨:氢键 $X-H \cdots Y$ 中 X、Y 一般是指 N、O、F。

2. D 点拨:A 项错,氢键属于分子间作用力;B 项错,还有分子内氢键;C 项错,氢键的作用能很小,易断裂易生成。

3. B 点拨:液氨汽化还需要克服氢键。

4. C 点拨:A 项错,水分子内不存在氢键;B 项错,水蒸气分子间距离较大,一般不存在氢键;稳定性属于化学性质,化学性质与化学键有关,与分子间作用力无关。

5. B 点拨:A 项错,水难分解是因为水分子中 O—H 键键能较大;C 项错, CH_4 、 SiH_4 、 GeH_4 、 SnH_4 熔点随相对分子质量增加而升高是因为范德华力逐渐增大;D 项错, HF、HCl、HBr、HI 的热稳定性依次减弱是因为 H—F、H—Cl、H—Br、H—I 键能依次减弱。

6. D 点拨:氢键不是化学键是分子间作用力。

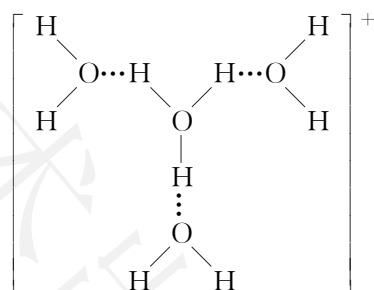
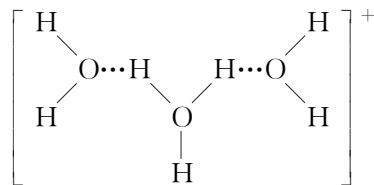
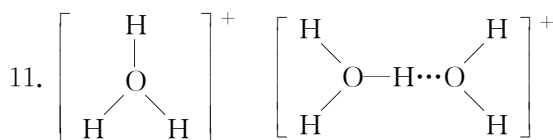
7. B 点拨:同温、同压下,等物质的量的气体,体积相同; CH_4 分子间没有氢键的作用。

8. A 点拨:稳定性属于化学性质,化学性质与化学键有关,与分子间作用力无关。

9. A 点拨:氢键能存在于分子之间,也能存在于分子之内,A 说法错误;组成和结构相似的分子,其范德华力随着相对分子质量的增大而增大,B 说法

正确; NH_3 是极性分子, CH_4 是非极性分子,故 NH_3 分子能与水分子形成氢键,而 CH_4 分子不能,因此 NH_3 极易溶于水而 CH_4 难溶于水,C 说法正确;范德华力、氢键都属于分子间作用力,D 说法正确。

10. D 点拨:只有强极性键(X—H)上的 H 核,与电负性大、含孤对电子并带有部分负电荷的 Y 原子之间能形成氢键,能形成氢键的原子主要有 N、O、F。



点拨: H^+ 与 H_2O 中的 O 通过配位键形成 H_3O^+ , H_3O^+ 再通过氢键与一个或多个 H_2O 结合成不同的离子。

12. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ 或 $[Ar]3d^3$ O

(2) sp^3 、 sp^2 7 mol 或 $7N_A$

(3) H_2F^+ H_2O 与 CH_3CH_2OH 之间可以形成氢键

点拨:(1)Cr 为 24 号元素,价电子为 $24-18=6$,d 轨道半满状态下较稳定,则 Cr 的核外电子排布为 $[Ar]3d^5 4s^1$, Cr^{3+} 的核外电子排布为 $[Ar]3d^3$ 。 H_2O 中的 O 含有孤电子对,所以 O 为配位原子。(2)甲基中碳为 sp^3 杂化,羧基中的碳为 sp^2 杂化。单键全部为 σ 键,双键中有 1 个 π 键和 1 个 σ 键,所



以 1 mol CH_3COOH 中含有 7 mol σ 键。(3) H_2O 中 O 的价电子数与 F^+ 相等, 所以 H_2O 和 H_2F^+ 互为等电子体。 H_2O 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 之间可以形成分子间氢键, 故两者可以任意比例互溶。

能力提高

1. D 点拨: F 是电负性最强的元素。

2. C 点拨: 水、酒精沸腾时需克服范德华力和氢键; 水银沸腾时需破坏金属键; 液溴沸腾时只需克服范德华力。

3. D 点拨: V A ~ VII A 族元素氢化物中, 由于 NH_3 、 H_2O 、 HF 分子间存在氢键, 沸点的变化规律出现反常现象, NH_3 、 H_2O 、 HF 的沸点分别大于同系列氢化物的沸点。IV A 族元素氢化物中无上述现象, 故 a 点代表 SiH_4 。

4. B 点拨: (2) 中系列③物质对应的水溶液不都是强酸, 如 HF 、 HI 的水溶液是弱酸; (4) 中 HF 和 H_2O , 是由于分子内共价键键能很大, 其分子特别稳定。

5. 因为乙醇分子之间有氢键的相互作用, 氢键的存在升高了乙醇的沸点, 而二甲醚分子之间不能形成氢键, 因而沸点较低。

6. (1) 水分子呈 V 形, 每个水分子能分别与两个水分子形成两个氢键, 且氢键具有方向性和饱和性, 因此当水结冰时, 水分子缔合并形成网状晶体, 分子间间隙增大, 体积增大。

(2) 因为羟基、氨基能与水形成氢键, 使含羟基或氨基的有机物在水中的溶解度增大。

(3) 氨分子间能形成氢键, 分子间的作用力增大, 沸点升高, 更接近 0°C , 故氨易液化。

7. (1) 组成和结构相似的分子化合物, 相对分子质量越高, 沸点越高。

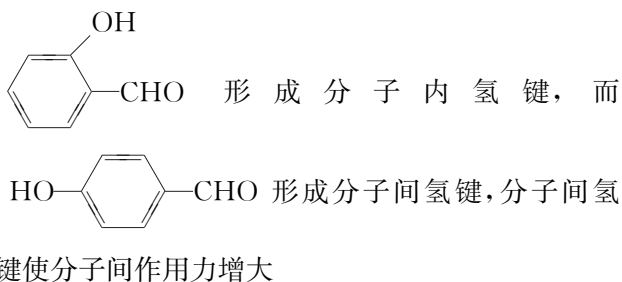
(2) 分子间存在氢键, 会使其沸点升高, 分子极

性越大, 氢键越强, 沸点越高。

点拨: 从分子间作用力及氢键理论加以分析: (2)(3)(6) 均为醇类, 相对分子质量越大, 分子间作用力越大, 沸点越高; (4)(6)(7) 相对分子质量均为 60, 沸点不同, 这是由于 (4)(6) 分子间存在氢键。

探究空间

问题探究 1: O—H 键 $>$ 氢键 $>$ 范德华力



问题探究 2: C

微项目

1. 中心体
2. < 3
3. 氮原子 6

本章自测

1. B 2. B

3. A 点拨: PH_3 分子的构型是三角锥形, 它是极性分子; P 与 H 间不能形成氢键。

4. A

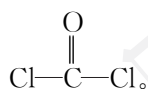
5. C 点拨: NH_3 中的 N、 CH_4 中的 C 均是 sp^3 杂化, 但 NH_3 分子中有一对未成键的孤对电子, 它对成键电子的排斥作用较强, 使得键角缩小, 呈三角锥形构型。

6. D 点拨: Na、Mg、Al 的硬度依次增强; HF 分子间存在氢键, 沸点比同系列氢化物高; 干冰熔化克服范德华力, 钠熔化破坏金属键, 冰熔化除克服范德

华力外,还需破坏氢键,故熔点:钠>冰>干冰。

7. B 点拨:该氧分子中成键粒子均为 O,不可能含有极性键。

8. C 点拨:CO₂ 中只含碳氧双键;乙醇(C₂H₆O)、H₂O₂ 中不含双键;COCl₂ 的结构式为



9. B

10. B 点拨:H₂S 呈 V 形,是极性分子。

11. D 点拨:氯化硼是共价化合物,液态、固态时均不导电;氯化硼中,硼原子采取 sp² 杂化;氯化硼分子呈正三角形,空间对称,属非极性分子;氯化硼遇水水解,生成的 HCl 气体遇水蒸气呈白雾状。

12. D 点拨:三氯化磷分子的空间构型是三角锥形,空间不对称,是极性分子。

13. B

14. C 点拨:水分子内不含氢键;水蒸气中一般不存在氢键;DNA 中的碱基(羟基和氨基)间形成氢键;水是非常稳定的化合物,是由于共价键所致。

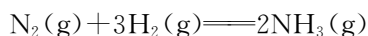
15. D 点拨:NH₄⁺ 中没有孤对电子,不能跟质子结合。

16. (1)DE (2)C (3)ABCF (4)F

点拨:NH₃ 中 N 原子与 3 个 H 原子形成 3 个 σ 键,还有一对未成键电子对;H₂O 中 O 原子与 2 个 H 原子形成 2 个 σ 键,还有两对未成键电子对;HCl 中 Cl 原子与 1 个 H 原子形成 1 个 σ 键,还有三对未成键电子对;CH₄ 中 C 原子与 4 个 H 原子形成 4 个 σ 键,所有价电子都参与成键;C₂H₄ 中 C 原子与 2 个 H 原子形成 2 个 σ 键,两个 C 原子之间形成 1 个 σ 键和 1 个 π 键,所有电子都参与成键;N₂ 中 N 原子与另 1 个 N 原子形成 1 个 σ 键、2 个 π 键,还有一对不成键电子对。

17. 391.55 kJ · mol⁻¹ 点拨:N—H 键的键能

$= (3\text{mol} \times \text{H—H 键的键能} + 1\text{mol} \times \text{N} \equiv \text{N 键的键能} + 46.2\text{kJ} \times 2) \div 6\text{mol} = (436.0 \times 3 + 948.9 \times 1 + 46.2 \times 2)\text{kJ} \div 6\text{mol} = 391.55\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

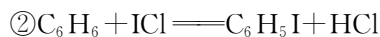


$$\Delta H = -92.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. (1)1s²2s²2p⁴ σ (2)2 IV A 非极性

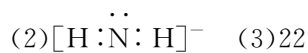
(3)O>P>Si>Li

点拨:A 为 I A 族元素,B 为 IV A 族元素,C 为 O 元素,D 为 P 元素。



(2)组成结构相似的分子,相对分子质量增大,范德华力增大,熔、沸点升高

(3)大于 Br₂ 而小于 IBr



(4)N₂O CO₂ (或 CNO⁻、BeF₂、CaH₂、C₃H₄ 等)

点拨:可将 N₃⁻ 中“N⁻”换为 O 得到 N₂O,还可进行类似变换得到其他等电子体。

(5)直线形 (6)一个单位正电荷

第 3 章 物质的聚集状态与物质性质

第 1 节 认识晶体

夯实双基

(一)

1. D 点拨:橡胶是非晶体。

2. D 点拨:有一些晶体不是无色透明的晶体,如金属晶体。



3. D **点拨:**玻璃是非晶体。

4. A **点拨:**金属晶体是由金属阳离子和自由电子构成的,不存在阴离子;金属钨的熔点高于原子晶体硅的熔点;分子晶体碘常温下为固态,而汞为液态。

5. D **点拨:**雪花的成分是水,分子化合物不可能形成离子晶体;氯化钠是离子化合物,是离子晶体。

6. C **点拨:**金属晶体含有阳离子。

7. D **点拨:**晶体的各向异性主要表现在硬度、导热性、导电性、光学性质等方面上。

8. 构成物质的微粒(原子、分子或离子)在空间按一定规律做周期性重复排列构成的固体物质 自发的呈现封密的、规则的多面体外形 对称性 表现出各向异性 具有固定的熔、沸点

9. 3 2

(二)

1. D **点拨:**由晶胞的定义可知 A 项正确;相同晶体中的晶胞都是大小和形状完全相同, B 项正确;利用“切割法”(也叫“均摊法”)可推算晶胞的组成, C 项正确;晶胞是晶体结构中具有代表性的最小重复单元,不是实体, D 项错误。

2. B **点拨:** B 晶胞中, N 离子 1 个, M 离子 $= 4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$ 个, N 离子 : M 离子 $= 2 : 1$, 符合题意。

3. D **点拨:**根据所给离子晶体的晶胞结构可以看出,位于晶胞的体心位置有一个 a 离子;晶胞的每条棱上都有一个 b 离子,因此一个晶胞中有 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个 b 离子;晶胞的每个顶点位置都有一个 c 离子,因此一个晶胞中有 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个 c 离子。因此,该离子晶体的化学式为 ab_3c 。

4. D **点拨:**晶胞顶点的原子为 8 个晶胞共用, 8

$\times \frac{1}{8} = 1$ 。

5. D **点拨:**阴离子位于晶胞的 8 个顶点,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,阳离子位于晶胞的中心,个数为 1。

6. X_2Y 1 : 3 : 1 8

点拨:甲中 X 位于立方体体心,有 1 个, Y 位于立方体的顶点,实际有 $\frac{1}{8} \times 4 = \frac{1}{2}$ 个, $N(X) : N(Y) = 1 : \frac{1}{2} = 2 : 1$,故甲的化学式为 X_2Y ;乙中 A 有 $\frac{1}{8}$

$\times 8 = 1$ 个, B 有 $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ 个, C 在体心,有 1 个,故 $N(A) : N(B) : N(C) = 1 : 3 : 1$;丙中 D 点被 8 个同样的晶胞共用,故结合 E 的个数是 8 个。

7. (1) 1 : 1 : 3 (2) 6

能力提高

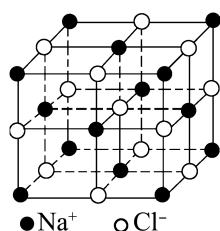
1. B **点拨:**金属晶体的六方最密堆积的结构型式的晶胞是六面体,每个晶胞中含 2 个原子。

2. D **点拨:**图示可看出,该堆积方式的第一层和第四层重合,所以这种堆积方式属于 A_1 型堆积,这种堆积方式可用符号“……ABCABC……”表示,属面心立方最密堆积,而 Mg 属于 A_3 型密堆积,所以选项 D 不正确。

3. (1) 3 (2) 2 (3) 六方

点拨:(2)(b)晶胞拥有的微粒数为: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

4. (1)假设立方体上表面中心处的小球代表 Na^+ ,根据题中所给的条件为 Na^+ 和 Cl^- “在空间三个互相垂直的方向上都是等距离排列的”可画出下图。



(2)12 **点拨:**立方体中心的是Cl⁻,它周围距离最近的Cl⁻分布在12条棱的中心,所以每个Cl⁻周围与它最接近且距离相等的Cl⁻共有12个,Na⁺也一样。

(3)4 4 **点拨:**应用均摊法计算。

(4) $\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{\frac{4M}{N_A\rho}}$ **点拨:**NaCl晶胞中有Cl⁻离子和

Na⁺离子各四个,所以NaCl晶胞的质量= $\frac{4\times M}{N_A}$,晶

胞的体积= $\frac{4\times M}{N_A\rho}=a^3$ (假设a为立方晶胞的边长),

$a=\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A\rho}}$,食盐中两个距离最近的钠离子中心间的

距离为 $\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2}=\frac{\sqrt{2}}{2}a=\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A\rho}}$ 。

5. (1)3s²3p⁵ (2)F<Cl<Al<Na

(3)12 (4)3.2 g·cm⁻³

点拨:在元素周期表前20号元素中,B、C、D同周期,B、C、D的最高价氧化物的水化物均能互相发生反应生成盐和水,则C是两性的Al,B是金属Na,D是S或Cl。A、D同主族,D是非金属,A的原子序数小,A也是非金属。A和E可形成离子化合物,则A形成阴离子,E形成阳离子,通过晶胞的结构可以推知组成为EA₂,故A为易呈-1价的F元素。E的原子序数最大,又在20号元素以内,且与其他元素不同周期不同主族,只能是Ca元素。

探究空间

问题探究 1:PbBaO₃ 12

问题探究 2:4

第2节 几种简单的晶体结构模型

夯实双基

(一)

1. D **点拨:**金属易锈蚀,是因为在反应中金属易失去最外层电子,具有较强还原性,这是由原子结构决定的,与金属的晶体结构无关。

2. C

3. B **点拨:**A项错,常温下,金属汞是液体;C项错,钙的熔、沸点高于钾;D项错,温度越高,金属的导电性不一定越好。

4. C **点拨:**A项错,金属晶体固体时也能导电;B项错,SiO₂不溶于水,但它不是金属晶体;D项错,离子晶体、原子晶体也都有较高熔点。

5. C **点拨:**电荷数:Al³⁺>Mg²⁺=Ca²⁺>Li⁺=Na⁺;而金属阳离子半径:r(Ba²⁺)>r(Ca²⁺)>r(Na⁺)>r(Mg²⁺)>r(Al³⁺)>r(Li⁺),则A和C中,C正确,B中Li>Na,D中Al>Mg>Ba,都不符合题意。

6. 金属阳离子与自由电子 金属键 高 大

7. (1)Na<Mg<Al (2)Li>Na>K>Rb>Cs

(3)K<Ca

8. Li、Be、Na、Mg、Al Na 金属阳离子的半径越大,金属键越弱;金属价电子数越少,金属键也越弱

9. 立方 面心

10. 1:1 C₂D EF XY₃Z

(二)

1. C **点拨:**有一些共价化合物在水中也能电离出阴、阳离子,水溶液能导电,如HCl等。

2. B **点拨:**氢化钠与水反应生成氢气和氢氧化钠,水溶液显碱性;氢化钠中氢离子为H⁻,电子层排



布与氮原子相同,半径比 Li^+ 半径大,可被氧化成氢气。

3. D **点拨:**阳离子处于晶胞中心,所以,每个晶胞含有阳离子:1个;阴离子处于立方晶胞顶点,所以,每个晶胞含有阴离子: $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个;阴、阳离子个数比为1:1。

4. B **点拨:**水中,氢、氧原子间除化学键还有氢键;金属和非金属化合时,不一定都形成离子键,如 AlCl_3 等;离子键是阴、阳离子的相互吸引和排斥作用的结果;HCl 分子中存在强极性键,在水中也能电离。

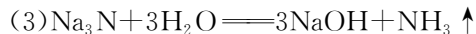
5. B **点拨:**离子晶体构成微粒的阳离子还可以是 NH_4^+ ;常温下,固态离子晶体中阴、阳离子按一定的规律排列,不能自由移动,因此不能导电;盐形成的晶体如 AlCl_3 不是离子晶体,而是分子晶体。

6. B **点拨:**离子化合物的熔点与离子键的强弱有关,离子所带电荷越多,离子半径越小,离子键越强,该离子化合物熔点越高。同一周期从左到右,同种类型离子的半径逐渐减小,同一主族,从上到下离子半径逐渐增大。故离子半径: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$, $\text{I}^- > \text{O}^{2-} > \text{F}^-$,可知 NaI 中离子键最弱,MgO 中的离子键最强。

7. B **点拨:**离子电荷越高,晶格能越大,CaO、MgO 的晶格能大于 NaCl、NaF;离子半径越大,导致离子间距越大,晶格能越小,晶格能 $\text{NaCl} < \text{NaF}$, $\text{CaO} < \text{MgO}$ 。因此,离子化合物 NaCl、CaO、NaF、MgO 中,晶格能从小到大顺序是 NaCl、NaF、CaO、MgO。

8. A **点拨:**离子键的强弱在一定程度上可用晶格能的大小来衡量,晶格能越大,离子键越强。晶格能的大小除了与离子键强弱有关外,还与晶体的结构型式有关。

9. (1) Na^+ 、 N^{3-} 离子 (2) $<$



点拨:(1)根据 Na_3N 在熔融时能够导电,可推导出 Na_3N 是离子化合物,阴、阳离子分别是 Na^+ 和 N^{3-} 。(2) Na^+ 和 N^{3-} 的核外电子排布相同,质子数大的半径小。(3) $\text{Na}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3 + ?$,根据元素守恒可推测未知物质是 NaOH。

10. A



离子的半径小,导致离子间距小,晶格能大,离子晶体的熔、沸点高

12. 4:3 1:1 4 4

点拨:处于晶胞中心的 x 或 a 为该晶胞单独占有,位于立方体顶点的微粒为 8 个立方体共有,位于立方体棱边的微粒为 4 个立方体共有,位于立方体面的微粒为 2 个立方体共有。所以 $x:y=1:(6 \times \frac{1}{8})=4:3$; $a:b=1:(8 \times \frac{1}{8})=1:1$;丙晶胞中 c 离子为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ (个),d 离子为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (个)。

13. 离子 6 6 小 $\text{Na}^+ \left[\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \right]^-$ 能 12

8 弱

(三)

1. A **点拨:**金刚砂又名碳化硅。

2. D

3. C **点拨:**A 项错,常温下, I_2 是固体, Hg 是液体;B 项错,碱金属晶体熔点由上而下逐渐降低;D 项错,熔点: $\text{SiC} > \text{NaCl}$ 。

3. D

5. D **点拨:**熔化时,冰破坏氢键,氯化钠破坏离

子键;晶体硅破坏非极性键。

6. C

7. B 点拨:1 mol Si 晶体中含 2 mol Si—Si 键;
Na₂O₂ 晶体中阴离子是 O₂²⁻。

8. A 点拨:由于原子半径为 C<Si,则键长为
C—C<C—Si<Si—Si,键能为 C—C>C—Si>Si—
Si,故晶体的熔点从高到低的顺序是金刚石>碳化硅
>晶体硅。

9. C

10. (1)共价 (2)Si₃N₄

(3)3SiCl₄+2N₂+6H₂ $\xrightarrow{\text{高温}}$ Si₃N₄+12HCl

(四)

1. A

2. A 点拨:A 是原子晶体,B、C、D 属于分子
晶体。

3. D

4. B 点拨:CH₄ 与 H₂O 的个数比为:6:(4+
2)=1:8。

5. B

6. C 点拨:非金属单质可能是原子晶体如金刚
石、单晶硅等,可能是分子晶体如氧气、氢气等非金
属单质气体;非金属氧化物可能是原子晶体如二氧化
硅等,可能是分子晶体如二氧化碳等;大多数金属
氧化物是离子晶体。

7. D 点拨:由于四氯化硅的结构与四氯化碳类
似,属于正四面体分子构型;结构相似则性质也相
似,所以四氯化硅晶体是分子晶体,通常情况下为液
态。分子晶体熔点高低决定于相对分子质量,故四
氯化硅晶体熔点高于四氯化碳。

8. D 点拨:氮化硼很难熔化,加热至 3 000℃方
可气化,属于原子晶体。

9. B

10. D 点拨:X 是 H,Y 是 O,Z 是 Si,W 是 C。

(五)

1. D 点拨:C—N 键是极性键。

2. A

3. C 点拨:化学式 NH₄NO₃、SiO₂、Fe 所表示
的物质分别是离子晶体、原子晶体和金属晶体,只有
C₆H₅OH 能表示物质的分子式。

4. A 点拨:A 项正确,离子化合物中可能含有
共价键,如 NaOH;B 项错,分子晶体中的分子内可
能含有共价键,如 CO₂,可能不含有共价键,如稀有
气体;C 项错,分子晶体中不一定有非极性共价键,如
CO₂;分子晶体中分子有氢键存在时不是紧密堆积。

5. C

6. C 点拨:A 项错,HF 存在氢键;B 项错,
NaCl(离子化合物)高于干冰(分子化合物);D 项错,
Na 高于 K。

7. D 点拨:石墨晶体具有独特的结构,它是原
子晶体、分子晶体、金属晶体的混合型晶体。因此石
墨性质独特,质地较软,熔点很高,还具有导电性。

8. B 点拨:氮化硼是原子晶体。

9. (1)AD (2)BC (3)E (4)A

10. (1)NaCl C HCl 或 Cl₂

(2)离子晶体 原子晶体 分子晶体

(3)离子键 共价键 分子间作用力

11. (1)sp³ sp² (2)分子 混合型

(3)1:2 3 2:3 (4)<

12. (1)① $\begin{array}{|c|} \hline 3s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{|c|c|} \hline 3p \\ \hline \uparrow\uparrow\ \square \\ \hline \end{array}$ ② PO₄³⁻、SO₄²⁻、
ClO₄⁻ CCl₄ 等任填 1 个 ③ [Si₆O₁₈]¹²⁻ sp³
④ <

(2)①2:1 ②BC

能力提高

1. D 点拨:这是因为借助没有方向性的金属键



形成的金属晶体的结构中,都趋向于使原子吸引尽可能多的原子分布于周围,并以密堆积的方式降低体系的能量,使晶体变得比较稳定。

2. D **点拨:**根据物质的熔、沸点数据, SiCl_4 、 AlCl_3 的熔、沸点均较低,可推测 SiCl_4 是分子晶体, AlCl_3 加热能升华; NaCl 的熔、沸点比 MgCl_2 高,说明 NaCl 中键的强度比 MgCl_2 大;单质 B 的熔、沸点高达 $2\ 300^\circ\text{C}$ 、 $2\ 500^\circ\text{C}$,单质 B 可能是原子晶体。

3. B **点拨:**分子晶体的主要性质为熔点、沸点低;硬度小;极性分子易溶于极性溶剂,非极性分子易溶于非极性溶剂;晶体不导电,熔化时也不导电。

4. D **点拨:** SiO_2 是共价晶体,结构为空间网状,存在硅氧四面体结构,硅处于中心,氧处于 4 个顶角,所以 A 项错误;在 SiO_2 晶体中,每 6 个 Si 和 6 个 O 形成 1 个 12 元环(最小环)。

5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ **点拨:**观察晶体结构示意图,1 个 Y 原子位于晶胞的中心,完全属于该晶胞;两个 Ba 原子同样也是全属于该晶胞;有 12 个 O 原子位于晶胞的棱上,为四个晶胞所共用,属于该晶胞的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,有 8 个 O 原子位于晶胞面上,为两个晶胞共用,属于该晶胞的个数为 $8 \times \frac{1}{2} = 4$,每个晶胞中的 O 原子个数为 7;有 8 个 Cu 原子位于晶胞顶点上,为 8 个晶胞所共用,属于该晶胞的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,有 8 个 Cu 原子位于晶胞棱上,属于该晶胞的个数为 $8 \times \frac{1}{4} = 2$,每个晶胞的 Cu 的个数为 3。不难得出晶体的化学式为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 。

6. (1) Fe_2Al (2) $\frac{8 \times 56 + 4 \times 27}{N_A \cdot (a \times 10^{-7})^3}$ 或 $\frac{556 \times 10^{21}}{N_A \cdot a^3}$

(3) ① 5.4 g ② $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7. (1) 共价 离子 (2) 4

点拨: K_3C_{60} 属于盐,必有离子键,其中的 C_{60} 是

球碳,故由共价键构成。

8. (1) C_6H_6 离子晶体 (2) 三角锥形



(4) 1 : 2

9. (1) 4 8 XY_2 或 Y_2X (2) 12

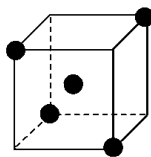
(3) 109.5° **点拨:**4 个 X 原子位于正四面体的四个顶点上, Y 原子位于该正四面体的中心。

(4) $\sqrt{2} \cdot \sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}}$ **点拨:**每个晶胞中含 $\frac{1}{2}$ 个 X 和 1 个 Y,则 1 mol XY_2 中含有 $2N_A$ 个晶胞,故每个晶胞的边长为 $\sqrt[3]{\frac{M}{2N_A\rho}}$ cm,距离最近的两个 X 位于面对角线上,据勾股定理可求出其距离。

10. (1) 共价 晶体硼的熔、沸点很高,硬度很大

(2) 12 60°

11. (1) $>$ $<$ (2)



(3) +236

探究空间

问题探究 1: (1) b (2) C 1 : 2 (3) 4 (4)

$\text{sp}^3 <$

问题探究 2: B、D

问题探究 3: D

第 3 节 液晶、纳米材料和超分子

夯实双基

1. C

2. C **点拨:**水变为玻璃态水体积不变,玻璃态水不是晶体。

3. D **点拨:**纳米材料是指三维空间尺寸至少

有一维处于纳米尺度的,具有特定功能的材料。

4. A

5. C **点拨:**液晶既具有流动性,也具有类似晶体的各向异性,是介于液体和晶体之间的一种特殊聚集状态。

6. D 7. C 8. D 9. B

10. 各向异性

能力提高

1. A **点拨:**纳米颗粒的三维空间尺寸只要有一维处于纳米尺寸即可。

2. A **点拨:**根据纳米材料的粒子所处的位置与氯化钠晶胞相同,表面粒子数为26,总粒子数为26+1。

3. B **点拨:**液晶的显示原理为:施加电场时,液晶分子沿电场方向排列;移去电场后,液晶分子恢复到原来状态。

4. B **点拨:**这种纳米颗粒的表面粒子数占总粒子数的百分数= $8/9 \times 100\% = 88.9\%$ 。

5. (1)长度 10^{-9} 胶体 (2)①球棍模型 ②碳 30

探究空间

问题探究: sp^2 范德华力

微项目

1. B **点拨:**由结构简式可知,分子中含5个环状结构,含—COOC—及1个过氧基团,结合酯的性质解答该题。由结构简式可知青蒿素的分子式为 $C_{15}H_{22}O_5$,故A正确;含有过氧键,不稳定,在温度过高时可分解而变质,故B错误;含有酯基,可在碱性条件下水解,含有过氧键,可被酸性高锰酸钾氧化,故C正确;没有羟基、羧基等亲水基,难溶于水,易溶

于有机溶剂,可萃取后蒸馏,故D正确。

2. C **点拨:**由于酯能溶于水,能在氢氧化钠溶液中水解并消耗氢氧化钠,结合题意可知,青蒿素中含有酯基。

本章自测

1. B **点拨:**A、C是离子晶体,D是原子晶体,B是分子晶体。

2. A

3. C **点拨:**分子晶体熔、沸点较低。

4. C **点拨:**HF有氢键。

5. B **点拨:**A项错,金属晶体也含有阳离子;C项错,例如水中H原子不是8电子结构;D项错,汞常温下是液体。

6. C **点拨:** $C_{1134}H_{1146}$ 分子由碳、氢元素组成,符合烃类物质的概念;大分子常温下一般呈固态,是分子晶体;从C、H比看肯定含有不饱和键,易被氧化。

7. D **点拨:**A、B是错误的,食盐易溶于水,溶解前处于什么状态与溶解、吸收无多大关系,只是溶解的快慢问题。通常使食盐处于晶体状态,不是处于液晶状态。纳米材料不同于一般的晶体、非晶体,所以C也是错误的。

8. B

9. D **点拨:**根据分类标准,纯净物可分为单质和化合物,单质又分为金属单质与非金属单质,化合物可以分为离子化合物和共价化合物,在这四类物质中,金属单质形成的晶体一定是金属晶体,离子化合物形成的晶体一定是离子晶体,非金属单质与共价化合物形成的晶体可能是分子晶体,也可能是共价晶体。非金属氧化物、强酸都属于共价化合物,强碱属于离子化合物。

6. C 点拨:主族元素的原子, M 层上有一个半充满的亚层有两种情况: $3s^1$ 、 $3s^2 3p^3$ 。

7. A 8. C

9. A 点拨:原子最外层中未成对电子数最多的、原子序数小于 18 的元素是 N 或 P。

10. D 点拨: P_4 是分子晶体。

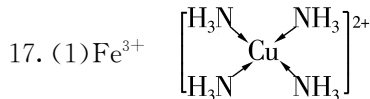
11. D

12. D 点拨: a 的原子结构示意图中, x 只能为 2, a 是 Si, 根据 b 与 c 形成化合物的电子式判断, b 与 c 形成的化合物是离子化合物, b 与 a 同周期, b 是 Na, c 是第 2 周期的 N, 因此 d 为 P。

13. A 14. B

15. A 点拨:根据 $AlCl_3$ 的熔点判断 $AlCl_3$ 不属于离子化合物。

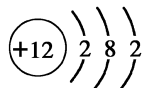
16. (1)B (2)A (3)C A



(2)三角锥形 平面三角形

(3) CH_4 (或 CF_4) NH_3 (或 NF_3) H_2O

18. (1) $:N::N:$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



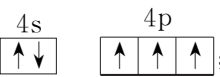
(2)离子键、共价键和配位键

(3)分子 $2Mg + CO_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2MgO + C$

19.  哑铃形 平面三角形

sp^2 60 $3:2$ 二十 共价 $4 \frac{4 \times (75+11)}{N_A(0.4777 \times 10^{-7})^3}$

点拨:(1)砷元素位于周期表第 4 周期 V A 族, 原子最外层电子排布式为 $4s^2 4p^3$, 则最外层电子排

布为 ; 基态硼原子的排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$, 核外电子占据能量最高的能级为 2p, 轮廓

图为哑铃形;

(2)① BI_3 分子中 B 原子的价层电子对数为 3, 孤电子对数为 0, 则 B 原子杂化方式是 sp^2 杂化, BI_3 分子空间结构为平面三角形;

②由图可知, As_4 分子为正四面体形, 分子中键角为 60° , 分子中有 6 个共价键, 即成键电子对有 6 个, 每个 As 原子有 1 对孤电子对, 则分子中成键电子对与孤电子对数目之比为 $6:4=3:2$;

(3)根据晶胞的结构图可知, 每个硼原子被 5 个正三角形共用, 每个正三角形上有三个硼原子, 是由 20 个正三角形构成的正二十面体; 单质硼的熔点为 $2180^\circ C$, 说明单质硼是熔、沸点高的共价晶体;

(4)由于 As 的原子半径大于 B, 所以黑球代表 As 原子, 由晶胞结构可知每个 As 原子周围有 4 个 B 原子, 4 个 As 原子位于晶胞体内, B 原子位于晶胞的顶点和面心上, 个数为 $(8 \times 1/8 + 6 \times 1/2)$, 则晶胞中有 4 个 BA_4 , 晶胞的质量为 $\frac{4(11+75)}{N_A} g$, 由晶胞参数为 0.4777 nm 可得, $(0.4777 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \rho = \frac{4(11+75)}{N_A}$, 则 $\rho = \frac{4(11+75)}{N_A(0.477 \times 10^{-7})^3} g \cdot cm^{-3}$

20. (1)电子云 2

(2)C 有 4 个价电子且半径较小, 难以通过得或失电子达到稳定结构

(3) σ 键和 π 键 sp CO_2 、 SCN^- (或 COS 等)

(4)分子

(5)①3 2 ②12 4

点拨:(1)电子云是处于一定空间运动状态的电子在原子核外出现的概率密度分布的形象化描述; 碳原子的核外有 6 个电子, 电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 其中 1s、2s 上 2 对电子的自旋方向相反, 而 2p 轨道的电子自旋方向相同。(2)碳原子的最外层是 4 个电子, 且碳原子的半径较小, 难以通过得或失电子达到稳定结构, 所以通过共用电子对的方式, 即形成共



价键来达到稳定结构。(3)CS₂分子中,C与S原子形成双键,每个双键都是含有1个σ键和1个π键,分子空间构型为直线形,则含有的共价键类型为σ键和π键;C原子的最外层形成2个σ键,无孤电子对,所以为sp杂化;O与S同主族,所以与CS₂具有相同空间构型和键合形式的分子为CO₂;与二氧化碳互为等电子体的离子有SCN⁻,所以SCN⁻的空间构型和键合方式与CS₂相同。(4)该化合物熔点为253 K,沸点为376 K,熔沸点较低,所以为分子晶体。(5)①石墨烯晶体中,每个碳原子被3个六元环共有,每个六元环占有的碳原子数是 $6 \times \frac{1}{3} = 2$;②每个碳原子形成4个共价键,每2个共价键即可形成1个六元环,则可形成6个六元环,每个共价键被2个六元环共用,所以一个碳原子可连接12个六元环;3个碳原子可形成一个平面,而每个碳原子都可构成1个正四面体,所以六元环中最多有4个碳原子共面。

综合自测二

1. A 2. A 3. D 4. D 5. D 6. C

7. B 点拨:比较两原子电负性的差,其中Na与F的电负性差最大。

8. D 点拨:手性碳原子连接四个不同取代基。

9. D 点拨:若L层为最外层,则L层有4个电子,为C元素;若L层不是最外层,则有 $2(x+2) = 8, x = 2$,为Mg元素。

10. B 点拨:A与分子间作用力有关;C与金属键有关;D与离子键有关。

11. C 点拨:能量相同的原子轨道,全充满、半充满或全空时,体系的能量低,原子稳定,所以铜的价电子排布式是 $3d^{10}4s^1$;根据洪特规则,电子在能量相同的原子轨道排布时,分占不同的轨道且自旋方

向相同,所以2p轨道有一个空轨道的原子和核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 的原子是同种元素的原子;B错误,如He及ⅡB族元素最外层电子数也为2;同主族元素的电负性随核电荷数递增而依次减小。

12. A 点拨:A项中,H₂¹⁸O与D₂O的相对分子质量均为20,中子数均为10,因此2.0 g该混合物中所含中子数为N_A;B项中,1个乙醛分子中存在的4个C—H键、1个C—C键是σ键,而C=O键中的1个键是σ键,另一个键是π键,所以4.4 g乙醛即0.1 mol的乙醛中应含有0.6 mol的σ键,即σ键个数为0.6N_A;C项中,CO₂与Na₂O₂发生如下反应: $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2 \uparrow$,标准状况下5.6 L即0.25 mol CO₂应转移0.25 mol电子,即转移电子数为0.25N_A;D项中,随着反应进行,盐酸的浓度下降,当达到一定的程度便不再反应,故转移的电子数无法达到0.3N_A。

13. B 点拨: $1s^2, 1s^2 2s^2$ 对应的元素分别为He、Be,化学性质不同;基态铜原子的轨道表示式为:

$[Ar] \begin{array}{c} 4s \\ \uparrow \end{array} \begin{array}{c} 3d \\ \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \end{array}$;基态碳原子的轨道表示式

为: $\begin{array}{c} 2s \\ \uparrow\downarrow \end{array} \begin{array}{c} 2p \\ \uparrow\uparrow\uparrow \end{array}$ 。

14. B

15. C 点拨:同主族金属元素原子半径越大,金属键越弱,熔点越低;稀有气体是分子晶体,原子序数越大,相对分子质量越大,范德华力越大,沸点越高;同周期元素的原子半径越小,越易得到电子。

16. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ K Cu 3d轨道 8

12 离子化合物 低

17. (1)①⑤⑥ (2)①⑤⑥⑧⑨ ②④⑦ ③

(3)②④⑦ ③ (4)⑤⑥

18. (1) $\left(\begin{array}{c} +8 \\ \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \end{array} \right) 2 8$ 三角锥形

(2)F c (3)Al 具有金属性

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ 氢键

19. (1)

(2) $3s^2$ $3s^2 3p^1$ (3) $>$ $<$ $>$

(4) $(+17) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 7 \end{array}$

(5) 第2周期ⅦA族

(6) K

20. I. A、C

II. (1) 第4周期ⅤB族 $3d^3 4s^2$

(2) 4 2

(3) 3 V形 sp^2 杂化 sp^3 杂化 a 12

(4) 正四面体形 NaVO_3

点拨: I. 乙醚分子间不存在氢键,乙醚的沸点与氢键无关,A符合题意;乙醇和水分子间能形成氢键,乙醇在水中的溶解度与氢键有关,B不符合题意;氯化镁为离子化合物,氯化镁的晶格能与氢键无关,C符合题意;DNA的双螺旋结构与氢键有关,D不符合题意。

II. (1) 钒在元素周期表中的位置为第4周期ⅤB族,其价层电子排布式为 $3d^3 4s^2$ 。(2) 分析钒的某种氧化物的晶胞结构,晶胞中实际拥有的阴离子

数目为 $4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$,阳离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

(3) SO_2 分子中硫原子价电子排布式为 $3s^2 3p^4$,价层电子对数是3对,分子的立体构型为V形; SO_3 气态为单分子,该分子中硫原子的杂化轨道类型为 sp^2 杂化; SO_3 的三聚体环状结构中硫原子形成4个键,该结构中硫原子的杂化轨道类型为 sp^3 杂化;该结构中S—O键长有两类,一类如图中a所示,含有双键的成分键能大,键长较短,另一类为配位键,为单键,键能较小;由题给结构分析该分子中含有12个 σ 键。

(4) 钒酸钠(Na_3VO_4)中阴离子的立体构型为正四面体形;由图3所示的无限链状结构知偏钒酸钠的化学式为 NaVO_3 。