

物质结构 元素周期律精品复习资料

从上两年考题看出，理科综合该知识点每年考两题，一题是原子结构元素周期律选择题（6分），选项的知识有时有一定的综合性；另一是物质结构与性质题（15分），知识点源于选修3课本，题型多样，有填空、简答、计算等。

复习时注意考点基础知识（考试说明）的逐点记忆、理解、落实，加强题型的训练和规范作答的训练，以提高得分。（怎么复习、训练和得分）

《物质结构与性质》高考考点说明（考什么）

（一）原子结构与元素的性质

1. 了解原子核外电子的能级分布，能用电子排布式表示常见元素（1—36号）原子核外电子的排布。了解原子核外电子的运动状态。

2. 了解元素电离能的含义，并能用以说明元素的某些性质。

3. 了解原子核外电子在一定条件下会发生跃迁，了解其简单应用。

4. 了解电负性的概念，知道元素的性质与电负性的关系。

（二）化学键与物质的性质

1. 理解离子键的形成，能根据离子化合物的结构特征解释其物理性质。

2. 了解共价键的主要类型 σ 键和 π 键，能用键能、键长、键角等说明简单分子的某些性质。

3. 了解简单配合物的成键情况。

4. 了解原子晶体的特征，能描述金刚石、二氧化硅等原子晶体的结构与性质的关系。

5. 理解金属键的含义，能用金属键理论解释金属的一些物理性质。

6. 了解杂化轨道理论及常见的杂化轨道类型（ sp 、 sp^2 、 sp^3 ），能用价层电子对互斥理论或者杂化轨道理论推测常见的简单分子或者离子的空间结构。

（三）分子间作用力与物质的性质

1. 了解化学键和分子间作用力的区别。

2. 了解氢键的存在对物质性质的影响，能列举含有氢键的物质。

3. 了解分子晶体与原子晶体、离子晶体、金属晶体的结构微粒、微粒间作用力的区别。

4. 能根据晶胞确定晶体的组成并进行相关的计算。

5. 了解晶格能的概念及其对离子晶体性质的影响。

物质结构与性质最近真题（怎么考）

35. （湖北高考化学 物质结构与性质 15分）硅是重要的半导体材料，构成了现代电子工业的基础。回答下列问题：

（1）基态Si原子中，电子占据的最高能层符号_____，该能层具有的原子轨道数为_____、电子数为_____。

（2）硅主要以硅酸盐、_____等化合物的形式存在于地壳中。

（3）单质硅存在与金刚石结构类似的晶体，其中原子与原子之间以_____相结合，其晶胞中共有8个原子，其中在面心位置贡献_____个原子。

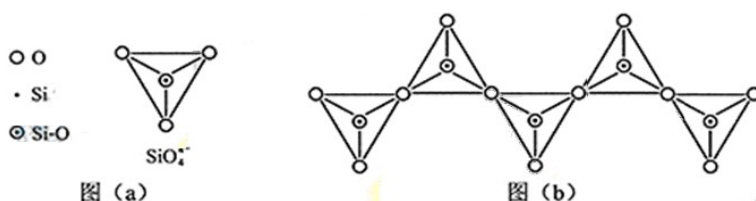
（4）单质硅可通过甲硅烷（ SiH_4 ）分解反应来制备。工业上采用 Mg_2Si 和 NH_4Cl 在液氨介质中反应制得 SiH_4 ，该反应的化学方程式为_____。

（5）碳和硅的有关化学键键能如下所示，简要分析和解释下列有关事实：

化学键	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键能/ (kJ·mol ⁻¹)	356	413	336	226	318	452

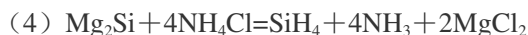
- ① 硅与碳同族，也有系列氢化物，但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多，原因是_____。
- ② SiH₄的稳定性小于CH₄，更易生成氧化物，原因是_____。

(6) 在硅酸盐中，SiO₄⁴⁻四面体(如下图 a)通过共用顶角氧离子可形成岛状、链状、层状、骨架网状四大类结构型式。图 b 为一种无限长单链结构的多硅酸根；其中 Si 原子的杂化形式为_____。Si 与 O 的原子数之比为_____化学式为_____。



【解析】本题以碳、硅元素为载体，考查它们的原子结构、化合物存在、结构、组成、制法反应、性质等。题中能层与能级易混淆，原子轨道数与能级数易混淆，该能层的最多电子数与硅的该能层电子数易混淆；硅晶胞(同金刚石)中的 8 个原子有来自体内的 4 个、均摊法计算得顶点的一个和面心的三个。化学反应的实质就是旧化学键的断裂和新键的形成，旧键易断裂，反应就易发生，新键键能大，产物能量低，反应放热多，产物稳定，反应可逆性小。本问从键能数据说明。硅氧四面体中有两个氧原子未参与共用，有两个氧原子参与共用(被两个硅氧四面体共用)，按均摊法实际一个硅拥有 3 个氧，故化学式为 SiO₃²⁻或 [SiO₃]_n²ⁿ⁻。

答案 (1) M; 9; 4 (2) 二氧化硅; (3) 共价键; 3



(5) ① 硅烷中的 Si—Si 键和 Si—H 键的键能小于烷烃分子中 C—C 键和 C—H 键的键能，稳定性差，易断裂，导致长链硅烷难以形成，所以硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多。

② 由于键能越大，物质越稳定，C—H 键的键能大于 C—O 键的键能，故 C—H 键比 C—O 键稳定；而 Si—H 键的键能却远小于 Si—O 键的键能，所以 Si—H 键不稳定，而倾向于形成稳定性更强的 Si—O 键，即更易生成氧化物。



9. 短周期元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，其简单离子都能破坏水的电离平衡的是

- () A. W²⁻、X⁺ B. X⁺、Y³⁺ C. Y³⁺、Z²⁻ D. X⁺、Z²⁻

【解析】选 C。三价阳离子短周期只有铝离子，比铝序数大的二价阴离子是硫离子，它们在水中都能水解。且 W 只能是氧元素，则 X、Y、Z 分别是钠、铝、硫。

此题结合水的电离与盐类的水解知识综合考查元素的原子结构与性质。

10. (2014 年湖北高考化学) X、Y、Z 均为短周期元素，X、Y 处于同一周期，X、Z 的最低价离子分别为 X²⁻和 Z⁻，Y⁺和 Z⁻具有相同的电子层结构。下列说法正确的是

- A. 原子最外层电子数: X>Y>Z B. 单质沸点: X>Y>Z
C. 离子半径: X²⁻>Y⁺>Z⁻ D. 原子序数: X>Y>Z

【解析】根据题意可以推知，X、Y、Z 分别为 S、Na、F；A、原子最外层电子数 Z>X>Y，错误；B、单质的沸点关系是: Y>X>Z，错误；C、Na⁺、F⁻是电子层结构相同的离子，离子的核电荷

数越大，离子的半径就越小，因此离子半径 $X^{2+} > Z^{-} > Y^{+}$ 。错误；D、根据上述叙述可知：原子序数 $X > Y > Z$ 。正确。

本题考查元素的推断，周期表中的变化规律，元素的位置、结构、性质的关系。

37. [化学-选修3:物质结构与性质]

早期发现的一种天然二十面体准晶颗粒由Al、Cu、Fe三种金属元素组成。回答下列问题：

(1) 准晶是一种无平移周期序，但有严格准周期位置序的独特晶体，可通过_____方法区分晶体、准晶体和非晶体

(2) 基态Fe原子有_____个未成对电子， Fe^{3+} 的电子排布式为_____。可用硫氰化钾检验 Fe^{3+} ，形成的配合物的颜色为_____

(3) 新制备的 $Cu(OH)_2$ 可将乙醛(CH_3CHO)氧化成乙酸，而自身还原成 Cu_2O 。乙醛中碳原子的杂化轨道类型为_____，1mol乙醛分子中含有的 σ 键数为_____。乙酸的沸点明显高于乙醛，其主要原因是_____。 Cu_2O 为半导体材料，其立方晶胞内部有4个氧原子，其余氧原子位于面心和顶点，则该晶胞中有_____个铜原子

(4) Al单质为面心立方晶体，其晶胞参数 $a = 0.405nm$ ，晶胞中铝原子的配位数为_____。列式表示Al单质的密度_____ g/cm^3 (不必计算结果)。

【解题指南】解答本题要注意以下3点：

(1)核外电子在排布时应遵循洪特规则特例；(2)分子间氢键能够使物质的沸点升高；(3)取1mol晶体计算出该晶体一个晶胞的质量，再计算出一个晶胞的体积，然后根据密度公式计算晶体的密度。

【解析】(1)区别晶体、准晶体与非晶体最可靠的方法是X-射线衍射。

(2)26号元素铁的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ，由此可知基态铁原子的3d轨道上有4个未成对电子，当铁原子失去4s轨道上的两个电子和3d轨道上的一个电子时形成三价铁离子，因此三价铁离子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ，三价铁离子遇硫氰酸根离子变成红色。

(3)乙醛中甲基上的碳为 sp^3 杂化，醛基上的碳原子为 sp^2 杂化；乙醛分子中有5个单键、一个双键，其中五个单键全是 σ 键，双键中一个是 σ 键，一个是 π 键；乙酸分子间存在分子间氢键，因此沸点较高；氧化亚铜晶胞中含有氧原子个数为 $4 + 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 8$ ，根据氧化亚铜的化学式可知，晶胞中铜原子和氧原子的个数之比为2:1，所以晶胞中铜原子个数为16个。

(4)在晶体中，与铝原子距离相等且最近的铝原子共有 $3 \times 4 = 12$ 个，所以在晶胞中铝原子的配位数为12，一个晶胞中含有铝原子的个数是 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ 。

密度计算：
$$\frac{4 \times 27}{6.02 \times 10^{23} \times (0.405 \times 10^{-7})^3}$$

答案:(1)X-射线衍射 (2)4; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$; 红色 (3) sp^3 、 sp^2 ; $6N_A$; CH_3COOH 存在分子间氢键; 16 (4)12, 有单位又不必计算结果的, 表达式中各量不带单位!

2016年也考了与金刚石结构一样的锗晶体、锗原子结构及其化合物的结构特点与性质，略新的知识点是晶体中晶格接点的三维坐标。

如何审题和答题（如何得分）

1. 注意看清电子排布的微粒和类型：常见的有“某原子的”、“某族元素的”“某价离子的”；是“价电子”、“M层电子”、“最外层电子”还是“外围电子”；是电子“排布式”、“排布图（轨道表示式）”还是简写形式；是原子、离子的结构简图还是电子式等。

2. 计算晶胞的体积或密度时, 注意是求写表达式还是计算的结果, 有没有单位, **带不带单位**, 单位如何换算等。如已知氟化钙晶体的密度为 ag/cm^3 , 则其一个晶胞的体积为_____ (只要求列出算式)。结果应表达为 $4 \times 78 \text{ g/mol}$ 与 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} a \text{ g/cm}^3$ 的比值 (各项带单位, 不要化简); 若是回答一个晶胞的体积为_____ cm^3 (只要求列出算式), 则应表达为 4×78 与 $6.02 \times 10^{23} a$ 的比值 (后面给了单位, 各项不带单位)。已知阿伏伽德罗常数为 N_A 时, 用 N_A/mol 表示。常见的换算单位是 $1pm=10^{-10} \text{ cm}$, $1nm=10^{-7} \text{ cm}$ 。晶胞参数为晶胞的边长。

第一章 原子结构与性质知识点归纳

一、原子结构

1. 一个电子的运动状态要从哪几个方面描述?

答: 应从这个电子所处的能层 (电子层) 是第几层, 是什么能级上的电子, 在这一能级什么伸展方向的电子云轨道里及在这个轨道上采取的自旋方向是怎样的。同一元素的原子, 每一个电子都有一种运动状态, 即一套描述这个电子运动状态的参数。

如 “ $2p_x^{10}$ ”

表示这个电子在第二能层的哑铃形电子云的能级, 该电子云伸展方向 (轨道) 为 x 轴方向, 该电子采取的是顺时针 (或逆时针) 自旋状态。

2. 电子运动的能层符号有哪些? 能级符号有哪些? 各能层有哪些能级? 各能级有多少轨道? 每个轨道最多能容纳多少个电子? 它们在这个轨道里是如何运动的?

答: 电子运动的能层符号有 K、L、M、N、O、P、Q 等, 分别对应一、二、三、四、五、六、七等能层; 能级符号有 s、p、d、f、g 等; 第一能层只有 1s 一个能级, 第二能层有 2s、2p 两个能级, 第三能层有 3s、3p、3d 三个能级, 第四能层有四个能级 4s、4p、4d、4f, 第五能层有五个能级 5s、5p、5d、5f、5g, 第六能层有六个能级等; s 能级只有一个电子云轨道, p 能级电子云有三种伸展方向, 即三个互相垂直的哑铃形轨道, d 能级有五个轨道, f 能级有七个轨道, g 能级有九个轨道; 每个电子云轨道最多只能容纳 2 个电子, 且它们自旋运动的方向相反。

3. 为什么各能层最多容纳的电子数为 $2n^2$ 个?

答: 因为每个轨道最多能填充 2 个电子, 而第 n 能层有 n^2 个轨道, 所以各能层最多容纳的电子数为 $2n^2$ 个。

4. 根据构造原理, 第八周期若完整, 共有多少种元素? 原子核外出现第一个 6f 电子的元素的原子序数是多少?

答: 第八周期若完整, 共有 50 种元素, 即 $8s^2 5g^{18} 6f^{14} 7d^{10} 8p^6$ 。构造原理遵循能量最低, 原子核外出现第一个 6f 电子的元素的原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 5g^{18} 6f^1$ 。其原子序数是 139。

5. 基态原子的电子排布遵循哪些规律和规则?

答：基态原子的电子排布遵循能量最低原理、泡利原理和洪特规则。其具体内容是：

①能量最低原理：基态原子的电子优先占据能量较低的原子轨道，使整个原子能量处于最低状态。

②泡利原理：每个轨道（如1s轨道,2p轨道中的 p_x 等）最多只能容纳2个自旋相反的电子。

③洪特规则：A. 当电子排布在同一能级的不同轨道时，基态原子中的电子总是优先以自旋相同的方式分别占据不同的轨道。这样排布整个原子能量最低。

B. 对于基态原子同一能级（电子亚层）中，当电子排布为全充满、半充满或全空时是比较稳定的。全满 $s^2 p^6 d^{10} f^4$ ，半满 $s^1 p^3 d^5 f^7$ 。如Cr、Cu的价电子排布分别为 $3d^5 4s^1$ 、 $3d^{10} 4s^1$ 。

6. 什么叫原子光谱？它在化学上有何应用？光辐射属于哪类光谱？

答：用光谱仪摄取的各元素的电子的吸收光谱或发射光谱统称原子光谱，在现代化学上，利用原子光谱上的特征谱线来鉴定元素。通过光谱还发现了一些新元素，如铯、铷、氩。光辐射时，电子释放能量，属于发射光谱。

7. 为什么在元素周期表中非金属元素主要集中在右上角三角区内？处于非金属三角区边缘的元素常被称为半金属或准金属。为什么？

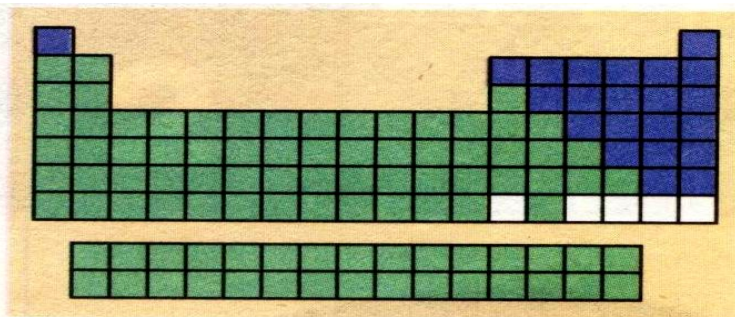


图 1-17 元素周期表中的非金属三角区

答：这是由元素的价电子结构和元素周期表中元素性质递变规律决定的，在元素周期表中同周期的元素从左到右非金属性渐强，同主族元素从上到下非金属性渐弱，结果使元素周期表右上角的元素主要呈现非金属性。处于非金属三角区边缘的元素既能表现出一定的非金属性，又能表现出一定的金属性，因此，这些元素常被称之为半金属或准金属。如硅、锗等。

8. 按电子排布式，可把元素周期表里的元素划分为哪几个区？这些区的元素的电子排布有何特点？各区包括哪些族的元素？

答：按电子排布式，可把元素周期表里的元素划分5个区，它们是s区、p区、d区、ds区、f区。s区元素最后1个电子填充在 ns 轨道上，价电子的构型是 ns^1 或 ns^2 ，位于周期表的左侧包括I A和II A族，它们都是活泼金属，容易失去电子形成+1或+2价离子。最后1个电子填充在 np 轨道上，价层电子构型是 $ns^2 np^{1-6}$ ，位于周期表右侧，包括III A~VII A族元素，大部分为非金属，0族稀有气体元素也属于p区。

s区和p区的共同特点是：最后1个电子都排布在最外层（氦除外），主族最外层电子的数等于该元素的族序数。s区和p区就是按族划分的。

d区它们的价层电子构型是 $(n-1)d^{1-9} ns^{1-2}$ ，最后1个电子基本都是填充在倒数第二层 $(n-1)d$ 轨道上的元素，位于长周期的中部。这些元素都是金属，常有可变化合价，易形成配合物，称为过渡元素或过渡金属。它包括III B~VIII族元素。ds区是I B、II B族元素。f区是最后1个电子一般填充在f轨道上，价电子构型一般是： $(n-2)f^{0-14} ns^2$ 或 $(n \pm 2)f^{0-14} (n-1)d^{0-2} ns^2$ ，它包括镧系和锕系元素（各有14种元素）。

9. 什么叫电负性？电负性大小与周期表有何关系？中学化学里电负性有何应用？

答：电负性是元素的原子在化合物中吸引键合电子的能力的标度。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。又称为相对电负性，简称电负性。

电负性可以通过多种实验的和理论的方法来建立标度。电负性可以理解为元素的非金属性，但二者不完全等价。电负性强调共用电子对偏移方向，而非金属性侧重于电子的得失。电负性大小与周期表的关系：

(1) 随着原子序数的递增，元素的电负性呈现周期性变化。

(2) 同一周期，从左到右元素电负性递增，同一主族，从上而下元素电负性递减。因此，电负性大的元素集中在元素周期表的右上角，电负性小的元素集中在左下角。

(3) 非金属元素的电负性越大，非金属越活泼；金属元素的电负性越小，金属越活泼。氟的电负性最大(4.0)，是最活泼的非金属；钫是电负性最小的元素(0.7)，是最活泼的金属。

(4) 过渡元素的电负性值无明显规律。

中学化学里电负性的应用

(1) 判断元素的金属性和非金属性。一般认为，电负性大于 1.8 的是非金属元素，小于 1.8 的是金属元素，在 1.8 左右的元素既有金属性又有非金属性。

(2) 判断化合物中元素化合价的正负。电负性数值小的元素在化合物中吸引电子的能力弱，元素的化合价为正值；电负性大的元素在化合物中吸引电子的能力强，元素的化合价为负值。

(3) 判断分子的极性和键型。电负性相同的同种非金属元素化合形成单质时，形成非极性共价键，其分子大都是非极性分子；电负性差值越大的两种元素的原子形成的化学键的极性越强，通常认为，电负性差值小于 1.7 的两种元素的原子之间形成极性共价键，相应的化合物是共价化合物，如氯化铝等；电负性差值大于 1.7 的两种元素化合时，形成离子键，相应的化合物为离子化合物，如氟化铝等。但不是绝对的，如电负性差值小于 1.7 的 NaH、Na₂S 等是离子化合物。

(4) 元素周期表中的“对角线规则”。元素周期表中某些主族元素与右下方的主族元素电负性相近，性质相似。如

① 锂和镁：a 在空气或氧气中燃烧只生成氧化物，无过氧化物；b 氢氧化物都是难溶于水的中强碱；c 氧化物都溶于水生成碱。

② 铍和铝：a 其氧化物和氢氧化物都是两性化合物，既能溶于强酸，又能溶于强碱；b 单质既能与强酸反应，又能与强碱反应，都产生氢气；c 其氧化物、氢氧化物都难溶于水。

③ 硼和硅：a 单质都能与强碱反应，产生氢气，表现一定金属性；b 含氧酸 H₃BO₃、H₂SiO₃ 都是弱酸；c 其含氧酸盐都能形成玻璃且互熔。

(5) 判断配位键的强度。Co²⁺在水溶液中以 [Co(H₂O)₄]²⁺ 存在。向含 Co²⁺ 的溶液中加入过量氨水可生成更稳定的 [Co(NH₃)₄]²⁺，其原因是二者中心离子都是 Co²⁺，分子结构相似，均为 4 配位配合物。电负性 N < O，N 吸引电子的能力比 O 要略小，因为给电子的能力是 N 大于 O，孤电子对更易给出配位一些，N 与 Co²⁺ 形成的配位键更强。故配合物的稳定性顺序为：[Co(H₂O)₄]²⁺ < [Co(NH₃)₄]²⁺。

10. 什么叫第一电离能？其大小变化有何规律？有何应用？

答：基态的气态原子失去一个电子形成气态一价正离子时所需能量称为元素的第一电离能 (I₁)。元素气态一价正离子失去一个电子形成气态二价正离子时所需能量称为元素的第二电离能 (I₂)。第三、四电离能依此类推，并且 I₁ < I₂ < I₃ ¼。由于原子失去电子必须消耗能量克服核对外层电子的引力，所以电离能总为正值，SI 单位为 J·mol⁻¹，常用 kJ·mol⁻¹。通常不特别说明，指的都是第一电离能。

第一电离能大小变化规律

(1) 同一周期主族元素从左到右作用到最外层电子上的有效核电荷逐渐增大，电离能呈增大趋势，表示元素的原子越来越难失去电子。由碱金属元素，其电离能最小，到稀有气体

(由于具有稳定的电子层结构)其电离能最大。故同周期元素从强金属性逐渐变到非金属性,直至强非金属性。短周期的这种递变更为明显,因为同周期元素电子层数相同,但随着核电荷数增大和原子半径的减小,核对外层电子的有效吸引作用依次增强。

(2) 同一周期副族元素从左至右,由于有效核电荷增加不多,原子半径减小缓慢,有电离能增加不如主族元素明显,只是随着原子序数的增加第一电离能从左至右略有增加。由于最外层只有两个电子,过渡元素均表现金属性。

(3) 同一周期内元素的第一电离能在总体增大的趋势中有些曲折。当外围电子在能量相等的轨道上形成全空(p^0, d^0, f^0)、半满(p^3, d^5, f^7)或全满(p^6, d^{10}, f^{14})结构时,原子的能量较低,元素的第一电离能较大。

(4) 同一主族元素从上到下第一电离能逐渐减小,表明自上而下原子越来越容易失去电子。这是因为同主族元素的价电子数相同,原子半径逐渐增大,原子核对核外电子的有效吸引作用逐渐减弱。

(5) 同一副族电离能变化不规则。

总之第一电离能的周期递变规律与原子半径和核外电子排布的周期性变化密切相关,应用原子的核外电子排布知识,我们可以对第一电离能的所有变化进行解释。

第一电离能的应用

电离能的大小可以用来衡量原子失去电子的难易,也可以用来判断原子失去电子的数目和形成的阳离子所带的电荷。如果 $I_2 \gg I_1$, 则原子易形成+1价阳离子而不易形成+2价阳离子; 如果 $I_3 \gg I_2 > I_1$, 即 I 在 I_2 和 I_3 之间突然增大, 则元素 R 可以形成 R^+ 或 R^{2+} 而难于形成 R^{3+} 。

可归纳为: 如果 $I_{(n+1)}/I_n \gg I_n/I_{(n-1)}$, 即电离能在 I_n 与 $I_{(n+1)}$ 之间发生突变, 则元素的原子易形成+ n 价离子而不易形成+ $(n+1)$ 价离子。多数非金属元素原子的 I_1 较大, 难于失去电子形成阳离子而易于得到电子形成阴离子或与其他原子形成共用电子对。

11. 填写下表(空格读者完成, 练习熟记第四周期元素的除电子式外的下列内容)

原子	原子结构简图	电子式	基态原子电子排布式(也称电子构型)及其简写式	最外层电子排布式	价电子排布式	电子排布图
氮			$1s^2 2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^3$	
铝			$1s^2 2s^2 2p^6$ 或 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^1$	
硫			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^4$	
溴			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4s^2 4p^5$	$4s^2 4p^5$	
铁		D D	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	$4s^2$	$3d^6 4s^2$	
钾			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$4s^1$	$4s^1$	
铬		D D	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$4s^1$	$3d^5 4s^1$	
铜		D D	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	$4s^1$	$3d^{10} 4s^1$	

二、元素周期表和规律

(一) 要点归纳

1. 随着原子序数的递增, 元素原子的最外层电子排布呈现1个到8个(除第一周期外)周期性变化; 元素的原子半径呈现由大到小周期性变化; 元素的主要化合价呈现正价从+1到+7, 负价从中部-4到-1周期性变化; 元素的金属性由强到弱周期性变化; 元素的非金属性由弱到强周期性变化。

2. 元素周期律: 元素的性质随原子序数的递增而呈周期性变化。其实质是核外电子排布的周期性变化。

3. 元素金属性、非金属性强弱的判断依据

(1) 判断元素金属性的强弱，可以从元素的最高价氧化物的水化物——氢氧化物的碱性强弱；单质与水或与酸反应置换出氢的难易程度以及金属间的置换关系。

金属性越强，则越易置换水或酸中的氢，反应越剧烈；最高价氧化物的水化物的碱性越强；单质的还原性越强，越容易把其它金属从它们的化合物中置换出来。

(2) 判断非金属性强弱可依据：○元素周期表：同周期元素愈右，同主族元素愈上，非金属性愈强。○非金属活动顺序表： $F > O > N > Cl > Br > I > S > C > H$ 。○最高价含氧酸的酸性愈强，非金属性愈强。○与氢化合的条件：愈易化合，非金属性愈强。○气态氢化物的稳定性：稳定性愈强，非金属性愈强。○单质间的置换反应：置换者的非金属性强于被置换者。○单质的氧化性：氧化性愈强，非金属性愈强。

非金属性越强，则越易与氢气化合，反应越剧烈，生成的氢化物越稳定；最高价氧化物的水化物的酸性越强；单质的氧化性越强，越容易把其它非金属从它们的化合物中置换出来。

4. 两性氧化物、两性氢氧化物：既能与酸反应生成盐和水，又能与碱反应生成盐和水的化合物。如 Al_2O_3 、 ZnO 、 BeO ， $Al(OH)_3$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Be(OH)_2$ 等，生成的盐如 $NaAlO_2$ {或 $Na[Al(OH)_4]$ }、 Na_2ZnO_2 {或 $Na_2[Zn(OH)_4]$ }、 Na_2BeO_2 。

5. 位、构、性关系的图解、表解与例析

(1) 元素在周期表中的位置、元素的性质、元素原子结构之间存在如下关系：

(二) 浅谈元素推断题的题型与解法

元素推断题集基本概念、基础理论及元素化合物知识于一身，具有综合性强、思维容量大的特点，是化学高考的重要题型之一。近年来，随着高考命题“稳中有变”及“知识与能力考查并重”改革的逐步深入，高考试题中元素推断题的灵活性和综合性也逐年增强。解答这些元素推断题，不仅要求学生掌握必要的知识，还要求学生具有相当的熟练程度；不仅要求学生有由此及彼的逻辑思维能力，还要求学生有亦此亦彼的辩证思维能力。因此应引起我们足够的重视。

元素推断题解题的依据是元素在周期表中的位置、元素的原子结构、元素及单质、化合物的性质与元素名称之间的关系。常见的题型有：

1、已知结构推元素

根据元素的原子或离子中核外电子排布情况，结合核外电子排布规律，推算出各电子层上的电子数，画出原子或离子结构示意图，从电子层数和最外层电子数推出元素在周期表中的位置，从而推导出元素。

[例 1] X、Y、Z、W 四种短周期元素，若 X 的阳离子与 Y 的阴离子具有相同的电子层结构，W 的阳离子氧化性强于等电荷的 X 阳离子的氧化性，Z 的阴离子半径大于等电荷的 Y 的阴离子半径，且 Z 离子所带电荷数的绝对值是 W 离子的两倍，W 离子与 Z 离子的电子层相差两

层。试推断这四种元素 X_____， Y_____， Z_____， W_____。

[解析]这类推断题，题中条件渗透，相互干扰，很难从抽象的描述中直接找到具体的元素，这时我们可以根据题意进行位置图示分析。首先，根据 X 与 Y 的关系确定 X 与 Y 在周期表中的相对位置，最后根据 W 与 Z 的电荷关系，确定 W 与 X 为 IA 族元素，Z 与 Y 为 VIA 族元素，且由于 Z 离子与 W 离子电子层相差两层，确定它们分别为第 3 周期和第 2 周期元素，则 X 为钠、Y 为氧、Z 为硫，W 为锂。

2、由化合价推断元素

这类题通常给定化合物组成，由化合物组成确定化合物中各元素的化合价，由化合价推断元素所在位置，从而推导出元素。

[例 2]短周期的 A、B 两种元素能形成 AB_2 型离子化合物，且 AB_2 中共有 30 个电子，推断 A、B 各为何种元素。

[解析]此题采取穷举验证的方法进行推断，逐步缩小包围圈，得出结果。因为 AB_2 为离子型化合物，所以 AB_2 中 A 元素的化合价必为 +2 价。若 A 元素的化合价为 +4 价， AB_2 必为共价化合物。 AB_2 中 A 元素为 +2 价，可推知 B 元素为 -1 价。-1 价的元素只能是氟和氯两种元素。若 B 为氯元素，根据 AB_2 中有 30 个电子，可推知 A 原子有 6 个电子，即 A 为碳元素，与 AB_2 为离子型化合物矛盾，所以 B 元素必为氟元素，进而推知 A 元素为镁元素。

[例 3]两种短周期元素 X、Y，可组成 XY_2 型化合物，当 Y 的原子序数为 m 时，X 的原子序数是① m② 1③ 2④ 3⑤ m+3⑥ m+8，其中正确的组合是（ ）

A. ①②③⑤⑥ B. ②③④⑤⑥ C. ①②④⑤⑥ D. ①②③④⑤

[解析]由化学式 XY_2 从正常的价态考虑：X 可能是呈最高价为 +2 价的 Be、Mg 或最高正价为 +4 价的 C、Si，而 Y 对应为 F、Cl，O、S。它们的原子序数的差符合②④⑤。再考虑到次高价和特殊化合价，N、S 有 +4 价，可形成 NO_2 、 SO_2 符合 XY_2 型组成的物质，其中 N、O 原子序数的差满足①⑥，故正确的答案为 C。

3、由位置推元素

根据元素的原子或离子结构中各粒子关系、元素在周期表中的位置关系、元素单质及其化合物的组成或性质关系、可先确定各元素在周期表中的位置或相对位置，再确定元素的名称或符号。

[例 4] X、Y、Z 是周期表中相邻的三种元素，其中 X、Y 同周期，Y、Z 同主族。此三种元素的原子最外层电子数之和为 17，质子数之和为 31，试推断 X、Y、Z 分别是什么元素？

[解析]本题若用常规解法需要对三种元素在周期表中的四种相对位置关系进行逐一分析，比较麻烦，但用平均值原理分析就简单多了：三种元素最外层电子数的平均值为 $17/3 \approx 5.7$ ，根据平均值原理知：必为族序数为 6 或 7 的元素与族序数小于或等于 5 的元素，结合最外层电子数之和 17 为奇数，由数学知识知：X、Y、Z 中至少有一种元素位于奇数族，又因为 X、Y 为同一周期且相邻，Y、Z 同主族，X 位于 V A 族，Y、Z 位于 VI A 族。质子数的平均值为 $31/3 \approx 10.3$ ，必有质子数 ≤ 10 的元素存在，结合 Y、Z 同主族且相邻，可推知三种元素为第二、第三两周期的元素，最后可推知三种元素分别为 N、O、S。

当已知几种元素的原子序数或最外层电子总数之和进行相应元素的推断时，借用平均值原理算出相应元素原子序数或族序数，可以快速地推断出元素。

4、由性质推元素

在根据元素性质推断元素时，切记不要忘了某些元素的特性。这些特性往往是推断题的题眼，是解决问题的关键。

[例 5] X、Y、Z 三种元素核电荷数之和为 26，X、Y 处于同一周期，Z 在 X、Y 的下一周期，红热的铜丝能在 Z 元素的单质里燃烧，生成棕色烟；Y 元素原子的最外层电子数比次外层电

子数少 1。则 X 为_____，Y 为_____，Z 为_____。

[解析] 根据红热的铜丝能在 Z 元素的单质里燃烧，生成棕色烟这一特性，可推出 Z 为 Cl，则易推出 X 为 C；由 Y 元素原子的最外层电子数比次外层电子数少 1 知 Y 为 Li。由化学性质或现象推断元素一般是中学课本上学过的知识。

5. 已知位置，推元素的结构和性质

[例 6] 某元素处于元素周期表的第三周期和第 V A 族，推断该元素的原子结构和主要性质。

[解析] 依据：电子层数=周期数

最外层电子数=主族序数

质子数=原子核外电子数=原子序数

所以该元素的原子核外有三个电子层，最外层有 5 个电子，原子序数和质子数为 15，是磷元素，是非金属元素。

电子排布式为： $1S^22S^22P^63S^23P^3$

原子结构简图为： $+15285$

磷元素的原子半径与相邻元素的原子半径比较：同周期 $r(\text{Si}) > r(\text{P}) > r(\text{S})$ ；同主族 $r(\text{As}) > r(\text{P}) > r(\text{N})$ ，磷原子对最外层电子的引力比硅、砷强，比氮、硫弱。因此，磷原子得电子能力比硅、砷强，比氮、硫弱，磷元素的非金属比硅、砷强，比氮、硫弱。

根据：主族序数=最高正价数

负化合价=主族序数-8

故磷元素的最高正化合价为+5 价，负化合价为-3 价。最高价氧化物的化学式为 P_2O_5 （分子式 P_4O_{10} ），它是酸性氧化物。最高价氧化物的水化物的分子式为 H_3PO_4 （或 HPO_3 ），中强酸。其酸性与相邻元素比较，比硝酸（ HNO_3 ）、硫酸（ H_2SO_4 ）弱，比硅酸（ H_4SiO_4 ）、砷酸（ H_3AsO_4 ）要强。

在一定条件下能与氢气化合，但比硅、砷易，比氮、硫难。气态氢化物的组成为 PH_3 ，其稳定性强弱为： $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$ ， $\text{H}_2\text{S} > \text{PH}_3 > \text{SiH}_4$ ；氢化物的还原性强弱为： $\text{NH}_3 < \text{PH}_3 < \text{AsH}_3$ ， $\text{H}_2\text{S} < \text{PH}_3 < \text{SiH}_4$ 。

6. 已知结构，推元素的位置和性质

[例 7] 某元素的原子结构示意图为 $+12282$ ，推测该元素在周期表中所处的位置和可能的性质。

[解] 依据：周期数=电子层数

族序数=最外层电子数

族序数=最高正价

原子序数=核电荷数=质子数=原子核外电子数

可知该元素处于第三周期第 II A 族，最外层电子较少，为金属，即 12 号元素镁。其金属性比铍、铝强，比钙、钠弱。主要性质有：

原子半径与周围的原子比： $r(\text{Na}) > r(\text{Mg}) > r(\text{Al})$ ， $r(\text{Be}) < r(\text{Mg}) < r(\text{Ca})$ 。

镁的最高正价为+2 价，最高价氧化物为 MgO ，为碱性氧化物。最高价氧化物的水化物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，为中强碱，与相邻的元素相比，其碱性强弱为： $\text{Be}(\text{OH})_2 < \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{NaOH}$ 。

镁能与酸反应，与酸反应时，比铍、铝更剧烈，不如钙、钠剧烈。镁能与水在一定条件下反应，与水反应比铍、铝易，比钙、钠难。

镁离子与相邻元素的阳离子比氧化性强弱为： $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Be}^{2+}$ ， $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 。

7. 已知位置，推元素的相似性和递变性

[例 8] 根据同族元素的相似性和差异性推测第 VII A 族的砹元素可能有的性质。

[解] 砹与 F、Cl、Br、I 同主族，故相似的地方有：位置上都是第 VII A 族，结构上最外层都有 7 个电子，原子半径都是同周期中最小的，原子核对最外层电子的引力都较强，都易得到一个电子，都有负一价，最高正价都是 +7 价（除氟），都是典型的非金属，其单质都有较强的氧化性。

砹的最高价氧化物为 At_2O_7 ，最高价氧化物的水化物可能为 HAtO_4 。砹单质与 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 一样，都是双原子分子（ At_2 ），都有颜色。单质都能与氢气化合，氢化物的组成为 HAt ，符合通式 HX 。氢化物的水溶液都呈酸性，有还原性。都能与碱、水等反应。都是非极性分子，易溶于有机溶剂而难溶于水。 AgAt 也可能不溶于水，有感光性。

砹处于第六周期，在 F、Cl、Br、I 之下，其差异性表现在：在同族中，电子层数最多，原子半径最大，原子核对最外层电子的引力最弱，得电子能力最弱，非金属性最弱。单质的氧化性最弱，阴离子的还原性较强（ $\text{At}^- > \text{I}^-$ ）。最高价氧化物的水化物的酸性最弱。与氢化合较碘难，氢化物水溶液酸性较强，还原性较强，气态氢化物的稳定性较弱。与水反应较碘更微弱。单质的颜色较深，可能为黑色。由于相对分子质量较大，分子间的作用力较大，熔沸点较高，硬度较大，密度较大。

[例 9] 下列关于硒元素的有关叙述错误的是

- A. 硒化氢比硫化氢稳定 B. 单质硒是一种半导体材料
C. 硫酸、硒酸的酸性依次减弱 D. 最高价氧化物的化学式为 SeO_3

[解析] 硒与硫同族，硒位于硫的下一周期，根据同一主族从上至下，气态氢化物的稳定性依次减弱，最高价氧化物的水化物的酸性依次减弱，所以硫化氢比硒化氢稳定，硫酸、硒酸的酸性依次减弱，同主族的最高正价相同，硒与硫的最高正价都是 +6，最高价氧化物的化学式为 SeO_3 。

[答案] A。

[例 10] 已知铍（Be）的原子序数为 4，下列对铍及化合物的叙述中，正确的是

- A. 铍的原子半径小于硼的原子半径 B. 氯化铍分子中铍原子的最外层电子数是 8
C. 氢氧化铍的碱性比氢氧化钙弱 D. 单质铍跟冷水反应产生氢气

[解析] 根据铍（Be）的原子序数为 4 可以知道铍位于第 2 周期、第 II A 族，铍与硼同周期，原子序数比硼小，根据同一周期从左到右原子半径依次减小，所以，铍的原子半径大于硼的原子半径；铍最外层只有 2 个电子，与其他元素形成共用电子对也只两对，分子中铍原子的最外层电子数不可能是 8；在第 II A 族中，铍的金属性最弱，氢氧化铍的碱性最弱，单质铍与水反应比镁难，不能跟冷水反应产生氢气。

[答案] C

[例 11] 1999 年春，俄罗斯化学家宣布成功获得 114 号元素的原子，现已发现 116 号元素 R，已知它是氧族元素，其原子核外比钋多一个电子层，则下列叙述错误的是

- A. 其钠盐的化学式是 Na_2R B. 116 号元素是金属元素
C. 其最高价氧化物的水化物是强酸 D. 116 号元素的最外层上有 6 个电子

[解析] 该元素是氧族元素，最外层上有 6 个电子；其原子核外比钋多一个电子层，金属性比钋强，是金属元素，不能与金属钠化合；最高价氧化物的水化物酸性较弱。

[答案] AC。

[例 12] 某主族金属元素 X 的离子 X^{2+} 有 6 个电子层，最外层上有 2 个电子。当把 XO_2 溶于浓盐酸时，有黄绿色气体产生。下列说法中正确的是

- A. X^{2+} 具有强还原性 B. 该元素的元素符号为 Pb
C. XO_2 具有强氧化性 D. 该元素为 II A 族元素

[解析]根据元素X的离子 X^{2+} 有6个电子层,最外层上有2个电子,则元素X的原子最外层有4个电子,是第ⅣA元素,元素符号为Pb;电子层较多的铅能失去两个电子,但很不易失去4个电子,所以,+4价铅的化合物(如 PbO_2 等)有强氧化性。

[答案] BC。

[例13]某主族金属元素的原子O层上只有1个电子,下列描述正确的是

- A.其单质常温下跟水反应不如钠剧烈 B.其原子半径比钠原子半径小
C.其碳酸盐易溶于水 D.其氢氧化物不能使氢氧化铝溶解

[解析]根据该元素的原子O层上只有1个电子,说明该元素有5个电子层,是第5周期第ⅠA族元素,金属性比钠还强,与水反应比钠剧烈,原子半径比钠原子半径大,碱金属的碳酸盐都易溶于水,其氢氧化物的碱性比NaOH强,能使氢氧化铝溶解。

[答案] C。

[例14]运用元素周期律的知识分析下面的推断,其中错误的是

- A.砹(At)是原子序数最大的卤族元素,它可能易溶于某些有机溶剂,砹化银不溶于水,砹单质是有色固体,HAAt不稳定
B.砷在通常状况下是固体,有多种化合价,氧化物对应的水化物的酸性比 H_3PO_4 弱
C.镭位于元素周期表的第七周期,ⅡA族,它的氢氧化物可能是具有两性的,其碳酸盐易溶于水,单质的氧化性比钙强
D.硫酸锶($SrSO_4$)是难溶于水和稀盐酸的白色固体

[解析]砹(At)是原子序数最大的卤族元素,卤族元素的单质易溶于某些有机溶剂,砹也是。从上到下,卤化银的溶解度逐渐减小,卤化氢的稳定性逐渐减弱,单质的熔点逐渐升高,颜色逐渐加深,所以,砹化银不溶于水,砹单质是有色固体,HAAt不稳定。磷和砷同族,砷的化合价与磷相同,都有一3、+3、+5。砷位于磷的下方,砷酸的酸性比磷酸弱;砷的熔点可能比磷高,也为固体。镭位于元素周期表的第七周期,ⅡA族,它的氢氧化物的碱性是同族最强的,氢氧化物不可能是具有两性的。由碳酸镁微溶、碳酸钙难溶,推其碳酸盐比碳酸钡更难溶于水,单质无氧化性,还原性比钙强。由硫酸镁能溶、硫酸钙微溶、硫酸钡难溶,可得出第ⅡA族从上到下硫酸盐的溶解度依次减小,则硫酸锶($SrSO_4$)是难溶于水和稀盐酸的白色固体。

[答案] C。

[例15]已知硼位于周期表的第二周期第ⅢA族,推测硼的最高价含氧酸的分子式不可能是

- A. H_2BO_4 B. H_3BO_3 C. HBO_2 D. $H_2B_4O_7$

[解析]根据最高正化合价等于主族序数,硼为+3价,上述化合物中只有A中硼不是+3价。

[答案] A。

[例16]居里夫人发现了放射性元素镭(Ra),因而获得诺贝尔化学奖。已知镭原子核内有88个质子,下列说法不正确的是

- A.镭单质常温能与水反应放出氢气 B.镭的硫酸盐易溶于水
C.镭的氢氧化物为强碱 D.在化合物中显+2价

[解析]由镭原子核内有88个质子,画其原子结构图可知,其最外层有2个电子,在第ⅡA族。在化合物中显+2价。金属性在同族中是最强的,所以,镭单质常温能与水反应放出氢气,镭的氢氧化物为强碱。由硫酸镁能溶、硫酸钙微溶、硫酸钡难溶,可得出第ⅡA族从上到下硫酸盐的溶解度依次减小,则镭的硫酸盐不易溶于水。

[答案] B。

[例17]在新研制的超导材料中,铊(Tl)是主要组成元素之一。已知铊为ⅢA族原子序数最大的金属元素,则下列关于铊元素性质的推测不正确的是

- A.是银白色较软的金属 B. $Tl(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 相似,也是两性氢氧化物

C.可以形成氧化物 Tl_2O_3 D.与酸反应比铝剧烈

[解析]铊为ⅢA族原子序数最大的金属元素,ⅢA族元素化合价有+3价,可以形成氧化物 Tl_2O_3 。同族中金属性最强,硬度最小,是银白色较软的金属,与酸反应比铝剧烈。 $Tl(OH)_3$ 的碱性比 $Al(OH)_3$ 强得多,不可能是两性氢氧化物。

[答案]B。

[例18]如果发现了原子序数为116的元素(X),对它的正确叙述是下列中的

①位于第七周期 ②是非金属元素 ③其氧化物有两种: XO_2 、 XO_3 ④没有放射性 ⑤属于氧族元素

A.①③⑤ B.①③ C.②④ D.②③⑤

[解析]原子序数为116的元素(X),通过画原子结构简图可知,其位于元素周期表的第7周期,第ⅥA族,是氧族元素,位于金属钷之下,也为金属元素,常见化合价有+4、+6,氧化物有两种: XO_2 、 XO_3 。

[答案]A。

[例19]若发现114号新元素X,它的最外层有4个电子,下列有关叙述正确的是()

A.有稳定的气态氢化物 XH_4 B.X的最高正价氧化物化学式为 XO_2
C.X为非金属元素 D.X的低价氧化物是酸性氧化物

[解析]由题意知该元素在七周期ⅣA族,由同主族元素性质递变规律,同主族元素的氢化物的稳定性依次减弱,金属性依次增强,它是金属。氧化物、氢氧化物的碱性依次增强,所以A、C、D错。由同主族元素性质相似性,它们的最高正价都是+4价,故选B。

[答案]B。

[例20]砷为第四周期ⅤA族元素,根据它在元素周期表中的位置推测砷不可能具有的性质是

A.砷在通常情况下是固体 B.可以有一3、+3、+5等多种化合价
C. As_2O_5 对应水化物的酸性比 H_3PO_4 弱 D.砷的还原性比磷弱

[解析]磷和砷同族,砷的化合价与磷相同。砷位于磷的下方,砷的非金属性比磷弱,所以,砷的氧化性比磷弱,还原性比磷强;砷酸的酸性比磷酸弱;砷的熔点可能比磷高,也为固体。

[答案]D。

8、计算推理型

根据元素的原子或离子结构中各粒子关系、元素在周期表中的位置关系、元素单质及其化合物的组成关系或反应的方程式,通过列方程的方法求得元素的质子数及相对原子质量从而推导出元素。

[例21]某元素R的最高价氧化物的分子式为 R_2O_5 ,其氢化物中R的质量分数为82.35%,该原子核内中子数为7,推断元素R的名称。

[解析]此类题常用计算法解。由最高价氧化物的分子式为 R_2O_5 知R的最高正价为+5价,则负价为-3价,其氢化物的化学式为 RH_3 ,设R的相对原子质量为x,则

$$x=14$$

R的质子数=14-7=7

该元素为氮元素。

说明:一般不考虑R的同位素,R的相对原子质量与质量数近似相等。

9、综合推理型

对于较为复杂的推断题,必须根据题中信息(结构、性质、位置、化合价特点等)进行综

合分析，有时可先粗略猜测，确定范围，然后逐步分析，筛选出正确结果。上面的例子也可见一斑。

[例 22] A、B、C、D 四种短周期元素，原子序数依次增大。A、D 同族，B、C 同周期。A、B 组成的化合物甲为气态，其中 A、B 的原子数之比为 4：1，由 A、C 组成的两种化合物乙、丙都是液态，乙中 A、C 原子数之比为 1：1，丙中 A、C 原子数之比为 2：1，由 D、C 组成的两种化合物丁和戊都是固体，丁中 D、C 原子数之比为 1：1，戊中 D、C 原子数之比为 2：1，写出下列分子式：甲_____，乙_____，丙_____，丁_____，戊_____。

[解析] 此题如应用推理分析来确定各种物质，需逐一排除淘汰各种可能，过程相当繁杂，但根据中学化学知识的积累，原子个数比为 4：1 的气态化合物很可能为甲烷。如凭此直觉推断甲为 CH_4 ，并以此假设进一步尝试分析，就会简便得多。若甲为 CH_4 ，则 A 为氢，B 为碳，根据 B、C 同周期，结合 A、C 形成化合物的特点可判断 C 为氧，则乙为 H_2O_2 ，丙为 H_2O 。根据 A、D 同主族，结合 D、C 形成的化合物特点，可以推断 D 为钠，丁为 Na_2O_2 ，戊为 Na_2O 。

[例 23] 现有 X、Y、Z、W 四种短周期元素，原子序数依次增大，其核电荷数总和为 38。Y 元素的原子最外层电子数占核外总电子数 $\frac{3}{4}$ ；W 元素原子最外层电子数比同周期 Z 元素的原子多 5 个电子；W 和 Y 不属于同一主族；Z 单质为片状能与沸水反应。试推断 X、Y、Z、W 是什么元素。

[解析] 由题意，Y 元素为 8 号元素氧。设 X、Z、W 元素的原子核电荷数分别为 a、b、c，则有：

$$a+8+b+c=38 \cdots \cdots \textcircled{1} \quad b+5=c \cdots \cdots \textcircled{2}$$

由①②得： $a+2c=35 \cdots \cdots \textcircled{3}$

因为 X、Y、Z、W 四种元素原子序数依次增大，所以 a 小于 8，由③式可看出 a 一定为奇数。

当 a=7，c=14，得 W 是硅，Z 是氟，与题意矛盾。

当 a=5，c=15，得 W 是磷，Z 是氦，不符合题意。

当 a=3，c=16，得 W 是硫，硫与氧属于同一主族，不符合题意。

当 a=1，c=17，得 W 是氯，Z 为镁，则 X 是氢，符合题意。

[例 24] 短周期主族元素 X、Y、Z、R 的原子序数依次增大，核电荷数之和为 36；X、Z 原子的最外层电子数之和等于 Y 原子的次外层电子数；R 原子的质子数是 Y 原子质子数的两倍。下列有关这四种元素的相关叙述正确的是（ ）

- A. R 的氢化物比 Y 的氢化物的沸点更高 B. X 与 Z 组成的化合物溶于水呈碱性
C. 只有 Y 元素存在同素异形体 D. X、Y、Z、R 形成简单离子的半径依次增大

【分析】短周期主族元素X、Y、Z、R的原子序数依次增大，核电荷数之和为36；X、Z原子的最外层电子数之和等于Y原子的次外层电子数；R原子的质子数是Y原子质子数的两倍，由原子序数关系可知X、Z原子的最外层电子数之和应为2，Y的次外层电子数为2，则X为H元素，Z为Na元素，Y为O元素，R为S元素，结合对应单质、化合物的性质以及元素周期率解答该题。

【解答】解：短周期主族元素X、Y、Z、R的原子序数依次增大，核电荷数之和为36；X、Z原子的最外层电子数之和等于Y原子的次外层电子数；R原子的质子数是Y原子质子数的两倍，由原子序数关系可知X、Z原子的最外层电子数之和应为2，Y的次外层电子数为2，则X为H元素，Z为Na元素，Y为O元素，R为S元素，

- A. Y为O元素，对应的氢化物含有氢键，沸点较高，故A错误；
 B. X与Z组成的化合物为NaH，与水反应生成氢氧化钠，溶液呈碱性，故B正确；
 C. S元素存在同素异形体，如单斜硫等，故C错误；
 D. O、Na对应的离子，核电荷数越大离子半径越小，故D错误。
 故选B。

【点评】本题考查了原子结构与元素周期律的关系，题目难度中等，推断元素为解答关键，注意熟练掌握原子结构与元素周期律、元素周期表的关系，A为易错点，注意氢键对熔沸点的影响，试题培养了学生的灵活应用能力。

综上所述，元素推断题的题型主要是根据元素的原子结构、性质、位置、化合价等特点进行推理，多为综合推理型。常用的推断方法有位置关系法、讨论验证法、穷举法、特性推理法、计算推理法等。

(三) 元素周期表中的规律表解

类别	性质	同一周期从左到右 (I A→VIIA族)	同一主族从上到下	实例
元素	核电荷数	逐渐增多	逐渐增多	$_{11}\text{Na}<_{12}\text{Mg}<_{13}\text{Al}<_{14}\text{Si}<_{15}\text{P}<_{16}\text{S}<_{17}\text{Cl}<_{18}\text{Ar}$; $_{8}\text{O}<_{16}\text{S}<_{34}\text{Se}<_{52}\text{Te}$
	电子层数	相同	逐渐增多	$\text{Na}<\text{K}<\text{Rb}<\text{Cs}$
	最外层电子数	逐渐增多	相同(等于族序数)	$\text{B}<\text{C}<\text{N}<\text{O}<\text{F}$
	最高正价(价电子数)	由+1价递增到+7价	相同(等于族序数)	I A+1. II A+2. IIIA+3. IVA+4. VA+5. VIA+6. VIIA+7.
	最低负化合价	由中部(IV A) -4价递变到-1价	相同(等于族序数-8)	IVA-4. VA-3. VIA-2. VIIA-1
	原子半径	逐渐减小	逐渐增大	$\text{Na}>\text{Mg}>\text{Al}>\text{Si}>\text{P}>\text{S}>\text{Cl}>\text{Ar}$; $\text{Na}>\text{K}<\text{Rb}<\text{Cs}$
	原子核对最外层电子的引力	逐渐增强	逐渐减弱	$\text{B}<\text{C}<\text{N}<\text{O}<\text{F}$; $\text{Be}>\text{Mg}>\text{Ca}>\text{Sr}>\text{Ba}$

	得电子能力（非金属）	逐渐增强	逐渐减弱	$B < C < N < O < F; F > Cl > Br > I$
	失电子能力	逐渐减弱	逐渐增强	$Na > Mg > Al; Be < Mg < Ca < Sr < Ba$
	金属性	逐渐减弱	逐渐增强	$Na > Mg > Al; Be < Mg < Ca < Sr < Ba < Ra$
	非金属性	逐渐增强	逐渐减弱	$B < C < N < O < F; F > Cl > Br > I > At$
	电负性	逐渐增大	逐渐减小	$B < C < N < O < F; F > Cl > Br > I > At$
	第一电离能	总趋势增大	逐渐减小	$B < C < O < N < F; F > Cl > Br > I > At$
单质	氧化性（非金属）	逐渐增强	逐渐减弱	$Cl_2 > S > P; F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2 > At_2$
	还原性	逐渐减弱	逐渐增强	$Na > Mg > Al; N_2 < P < As < Sb < Bi$
	金属与水或酸的反应	由易到难	由难到易	$Na > Mg > Al; Li < Na$
	非金属与氢气的反应	由难到易	由易到难	$Si < P < S < Cl; F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$
	金属的熔沸点	逐渐升高	逐渐降低	$Na < Mg < Al; Li > Na > K > Rb > Cs > Fr$
	金属键	逐渐增强	逐渐减弱	$Na < Mg < Al; Li > Na > K > Rb > Cs > Fr$
离子	简单阴离子的还原性	逐渐减弱	逐渐增强	$S^{2-} > Cl^-; F^- < Cl^- < Br^- < I^- < At^-$
	简单阳离子的氧化性	逐渐增强	逐渐减弱	$Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}; Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Fr^+$
	简单阴离子半径	逐渐减小	逐渐增大	$S^{2-} > Cl^-; S^{2-} > O^{2-}$
	简单阳离子半径	逐渐减小	逐渐增大	$Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}; Li^+ < Na^+ < K^+$
化合物	最高价氧化物的水化物的碱性	逐渐减弱	逐渐增强	$NaOH > Mg(OH)_2 > Al(OH)_3$; $B(OH)_3 < Al(OH)_3 < Ga(OH)_3 < In(OH)_3 < Tl(OH)_3$
	最高价氧化物的水化物的酸性	逐渐增强	逐渐减弱	$HNO_3 > H_2CO_3 > H_3BO_3$; $HNO_3 > H_3PO_4 > H_3AsO_4 > H_3SbO_4$
	气态氢化物的还原性	逐渐减弱	逐渐增强	$SiH_4 > PH_3 > H_2S > HCl$; $HF < HCl < HBr < HI$
	气态氢化物的稳定性	逐渐增强	逐渐减弱	$CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$; $HF > HCl > HBr > HI > HAt$
	气态氢化物分子的极性	逐渐增强	逐渐减弱 (除 IV A 外)	$NH_3 < H_2O < HF$ $HF > HCl > HBr > HI > HAt$
	气态氢化物的水溶液的酸性	逐渐增强	逐渐增强	$NH_3 < H_2O < HF$; $HF < HCl < HBr < HI$

(四) 核外电子的运动

1. 核外电子构造原理

(1) 核外电子是分能层排布的，每个能层又分为不同的能级。

(2) 核外电子排布遵循的三个原理：

能层 (n)	1	2	3	4	5
	K	L	M	N	O
各能层包含的能级	s	s、p	s、p、d	s、p、d、f	1/4
原子轨道数	1	4	9	(1+3+5+7=) 16	25
各能级上最多容纳电子数	2	2、6	2、6、10	2、6、10、14	1/4
最多容纳电子数 (2n ²)	2	8	18	32	50
离核远近	距离原子核由近及远				
能量	具有能量由低及高				
能量	$ns < (n-2)f < (n-1)d < np; 1s < 2s < 3s; 3d < 4d < 5d$				

泡利不相容原理：每个轨道最多只能容纳两个电子，且自旋相反配对。

b. 能量最低原理：电子尽可能占据能量最低的轨道。即遵循构造原理。（记住构造顺序！）

c. 洪特（Hund）规则：简并轨道（能级相同的轨道）只有被电子逐一自旋平行地占据后，才能容纳第二个电子；另外：等价轨道在全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的，亦即下列电子结构是比较稳定的：全充满 s^2 或 p^6 或 d^{10} 或 f^{14} ；半充满 p^3 或 d^5 或 f^7 ；全空 p^0 或 d^0 或 f^0 。

还有少数元素（如某些原子序数较大的过渡元素和镧系、锕系中的某些元素）的电子排布更为复杂，既不符合鲍林能级图的排布顺序，也不符合全充满、半充满及全空的规律。而这些元素的核外电子排布是由光谱实验结论得出的，我们应该尊重光谱实验事实。

在多电子原子中，每个电子的所处的能层、能级、轨道、自旋状态四个方面是各不相同的，即一个原子有多少个电子就有多少种运动状态的电子或一个电子就有一套运动参数。

(3)原子核外电子排布表示：a. 原子结构简图 b. 电子式 c. 电子排布式及简写式（或称电子构型）d. 电子排布图（或称轨道表示式）

2.元素的结构和性质的递变规律

3. 原子核外电子运动状态的描述：电子云

（五）粒子半径大小的比较规律

原子和简单离子半径大小的比较是高考的一个重要考点，掌握比较的方法和规律，才能正确判断粒子半径的大小。中学化学里常见粒子半径大小比较，规律如下：

1.同种元素粒子半径大小比较：

同种元素原子形成的粒子，核外电子数越多，粒子半径越大。阳离子半径小于相应原子

半径。如 $r(\text{Na}^+) < r(\text{Na})$ 等；阴离子半径大于相应原子半径。如 $r(\text{Cl}^-) > r(\text{Cl})$ 等；同种元素不同价态的离子，价态越高，离子半径越小。如 $r(\text{Fe}) > r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$ 、 $r(\text{H}^-) > r(\text{H}) > r(\text{H}^+)$ 等。

2. 不同元素粒子半径的比较：

① 同一周期元素，电子层数相同，原子序数越大，原子半径、最高价阳离子半径、最低价阴离子半径均逐渐减小（仅限主族元素）。如 $r(\text{Na}) > r(\text{Mg}) > r(\text{Al}) > r(\text{S}) > r(\text{Cl})$ 、 $r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Al}^{3+})$ 、 $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{F}^-)$ 等。同一周期各元素，简单阴离子半径一定大于简单阳离子半径。如 $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{Li}^+)$ 、 $r(\text{Cl}^-) > r(\text{Mg}^{2+})$ 等。

② 同主族元素，最外层电子数相同，电子层数越多，原子半径越大，同价态的离子半径大小也如此。如： $r(\text{F}) < r(\text{Cl}) < r(\text{Br}) < r(\text{I})$ ， $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$ ， $r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+)$ 等。

③ 电子层结构相同（核外电子排布相同）的不同粒子，核电荷数越大，半径越小。如： $r(\text{S}^{2-}) > r(\text{Cl}^-) > r(\text{Ar}) > r(\text{K}^+) > r(\text{Ca}^{2+})$ 、 $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{F}^-) > r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Al}^{3+})$ 等。

④ 稀有气体元素的原子半径比与它相邻的卤素原子的原子半径大，如 $r(\text{Ar}) > r(\text{Cl})$ 、 $r(\text{Ne}) > r(\text{F})$ 等。

⑤ 核电荷数、电子层数、电子数都不相同的粒子，一般可以通过一种参照粒子进行比较。

如铝原子和氧原子，可以通过硼原子转换， $r(\text{Al}) > r(\text{B}) > r(\text{O})$ ，也可以通过硫原子转换， $r(\text{Al}) > r(\text{S}) > r(\text{O})$ 。

影响粒子半径大小的因素有原子或简单阴、阳离子的核电荷数、电子层数、电子数等。核电荷数增大，原子核对核外电子的引力增强，使原子半径减小；电子层数及核外电子数增多，原子核对外层电子的引力减弱，使原子半径增大。这两个因素相互制约：当电子层数相同时，核电荷数增大使原子半径减小的影响大于核外电子数增多使原子半径增大的影响，核电荷数增大使原子半径减小占主导地位，所以同一周期，从左至右，原子半径依次减小；当最外层电子数相同时，电子层数的增多使原子半径增大的影响大于核电荷数增大使原子半径减小的影响，电子层数的增多使原子半径增大的影响占主导地位，所以同一主族从上至下，原子半径依次增大；当电子层数、核外电子数都相同时，只有核电荷数增大对原子半径的影响，所以，核电荷越大，原子半径越小；当核电荷数、电子层数都相同时，电子数增多，原子核对外层电子的引力减弱，使原子半径增大。

对不同周期的金属元素与非金属元素的原子半径，若金属元素的原子的电子层比非金属元素的原子多，则金属原子的原子半径一定大于非金属元素的原子的原子半径，若非金属元素的原子的电子层比金属元素原子的多，则金属原子的原子半径不一定大于非金属元素的原子的原子半径，要具体分析，高中一般不会出现此类考点。

解题时要注意根据元素的原子序数和微粒半径，正确判断出元素在周期表中的大致位置和相对位置，并能将离子结构数据正确地转换成原子的结构。

【例题 1】下列各元素中，原子半径依次增大的是()

- A. Na、Mg、Al B. N、O、F C. P、Si、Al D. C、Si、P

[答案]C.

[思路点拨]A 中三元素同周期，核电荷数增大，原子半径依次减小；B 与 A 相类似，半径依次减小；C 中三种元素同周期且核电荷数逐渐减小，原子半径依次增大，C 选项正确；D 中 Si 原子半径最大，故不符合题意。

【例题 2】已知 ${}_a\text{A}^{n+}$ 、 ${}_b\text{B}^{(n+1)+}$ 、 ${}_c\text{C}^{m-}$ 、 ${}_d\text{D}^{(n+1)-}$ 均具有相同的电子层结构，关于 A、B、C、D 四种元素的叙述正确的是()

- A. 原子半径 $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ B. 原子序数 $b > a > c > d$
C. 离子半径： $\text{D} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$ D. 金属性 $\text{B} > \text{A}$ ；非金属性 $\text{D} > \text{C}$

[答案] B.

[思路点拨]此题考查学生对原子序数、核电荷数、电荷数及周期表中元素的相对位置和粒子半径的递变规律的理解和掌握。由 ${}_aA^{n+}$ 、 ${}_bB^{(n+1)+}$ 、 ${}_cC^{n-}$ 、 ${}_dD^{(n+1)-}$ 均具有相同的电子层结构，可知A、B在同一周期，C、D在同一周期，且C、D在A、B的上一周期；由B的电荷比A高，知B在A的右边；由C的电荷比D高，知C在D的右边。其位置关系如下表所示。

		...	D	C...
...A	B	...		

对于A，原子半径应改为 $A > B > D > C$ ；对于B，原子序数 $b > a > c > d$ 正确；对于C，离子半径应改为 $D > C > A > B$ ；对于D，金属性应改为 $A > B$ ；非金属性 $D > C$ 正确。

[例题3] A、B、C、D、E是原子序数依次增大的五种短周期元素，其原子半径按DEBCA的顺序依次减小，且B和E同主族。下列推断不正确的是（ ）

- A. A、B、D一定在不同周期 B. A、D可能在同一主族
C. D、B、C原子的最外层电子数依次增多 D. C的最高价氧化物的水化物可能显碱性

[答案] D。

[思路点拨] 此题考查学生对周期表结构的认识和周期表中存在的半径变化规律知识的掌握情况。短周期只有前3周期，由A、B、C、D、E是原子序数依次增大及B和E同主族可确定BE的相对位置，若B在第2周期则E在第3周期；由原子半径按DEBCA的顺序依次减小知A与B在不同周期，则A只能在第一周期、第1主族，是氢；D的原子半径比E大，D与E同周期，且D在E的左边某一族内，可能与A同族；C的原子序数比B大，原子半径比B小，C与B同周期，C在B的右边某族，C一定在铍之后，不可能是金属，所以，C的最高价氧化物的水化物不可能显碱性。只有D选项是不正确的。相对位置如下：

A (氢)				
	(B)	B (C)	C	(C)
(D)	D (E)	E		

[例题4] 已知两元素A与B的原子序数分别为a、b，且原子半径 $B > A$ ，则a与b的相对大小关系是（ ）

- A. a一定大于b B. a一定小于b
C. 若元素A、B在同一周期，则a一定大于b
D. 若元素A、B不在同一周期，则a一定大于b

[答案] C。

[思路点拨] 考纲要求考生“掌握同一周期(同一主族)内元素性质(如：原子半径、化合价、单质及其化合物性质)的递变规律与原子结构的关系”。了解到原子序数与原子半径之间有一定的关系，因此原子半径在元素周期表中的规律性变化是解题的切入点。根据元素周期律可知，在同一周期，随原子序数递增，原子半径逐渐减小(0族元素不考虑)，若元素A、B同周期，而原子半径 $B > A$ ，所以原子序数 $a > b$ ，则选项C正确。若在同一主族，从上到下，原子半径逐渐增大，而原子序数也增大，即当原子半径 $B > A$ 时，原子序数 $b > a$ 。所以两种情况都有可能，A、B、D选项不正确。

强化训练

1.比较下列粒子的半径大小

- (1) Na^+ ___ Cl^{2-} (2) H^+ ___ H^{2+} (3) H^{2+} ___ Li^+ (4) Na^+ ___ Al^{3+}
 (5) O^{2-} ___ F^{2-} (6) K ___ Mg (7) C ___ F (8) Cl ___ Br
 (9) F^{2-} ___ Cl^{2-} (10) Mg^{2+} ___ Mg (11) Cl ___ Cl^{2-} (12) Fe^{3+} ___ Fe^{2+}
 (13) S^{2-} ___ Ca^{2+} (14) O^{2-} ___ Ne (15) Al ___ O (16) Al^{3+} ___ O^{2-}

2. X 和 Y 两种元素的阳离子具有相同的电子层结构, X 的阳离子半径大于 Y 的阳离子半径, Z 和 Y 两元素的原子核外电子层相同, Z 原子半径小于 Y 原子半径。则 X、Y、Z 三种元素的原子序数关系是

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

3. 元素 X 的阳离子和 Y 元素的阴离子具有与氩原子相同电子层结构。以下与此有关的叙述中正确的是 ()

A. X 的原子序数比 Y 的小 B. X 原子的最外层电子数比 Y 大
C. X 的原子半径比 Y 的大 D. X 元素的最高正价比 Y 的小

4. X、Y、Z 是三种主族元素, 若 X 的阳离子与 Y 的阴离子具有相同的电子层结构, Z 的阴离子半径大于等电荷数 Y 的阴离子半径, 则三种元素的原子序数大小顺序是 ()

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

粒子半径大小的比较规律参考答案

1. 答案: (1) $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ (2) $\text{H}^+ < \text{H}^-$ (3) $\text{H}^- > \text{Li}^+$ (4) $\text{Na}^+ > \text{Al}^{3+}$
(5) $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$ (6) $\text{K} > \text{Mg}$ (7) $\text{C} > \text{F}$ (8) $\text{Cl} < \text{Br}$
(9) $\text{F}^- < \text{Cl}^-$ (10) $\text{Mg}^{2+} < \text{Mg}$ (11) $\text{Cl} < \text{Cl}^-$ (12) $\text{Fe}^{3+} < \text{Fe}^{2+}$
(13) $\text{S}^{2-} > \text{Ca}^{2+}$ (14) $\text{O}^{2-} > \text{Ne}$ (14) $\text{Al} > \text{O}$ (15) $\text{Al}^{3+} < \text{O}^{2-}$

2. D. [解析] 由 X 和 Y 两阳离子具有相同的电子层结构及 X 元素阳离子半径大于 Y 元素的阳离子半径, 可知原子序数 $Y > X$ 。由 Z 和 Y 两元素原子核外电子层相同及 Z 的原子半径小于 Y 的原子半径, 可知原子序数 $Z > Y$ 。综合得: $Z > Y > X$ 。

3. C、D. 【解析】 根据周期表知识可知, 具有氩原子相同的电子层结构的阳离子在第四周期的 I A、II A, 阴离子在第三周期的 VI A、VII A, 故 X 的原子序数比 Y 的大 (周期数越大, 原子序数越大), X 原子的最外层电子数比 Y 少 (主族元素最外层电子数等于主族序数), X 的原子半径比 Y 的大 (电子层数越大, 原子半径越大), X 元素的最高正价比 Y 小 (主族元素的最高化合价等于主族序数)。

4. B. [解析] X 的阳离子与 Y 的阴离子具有相同的电子层结构, 可以判断它们在周期表中的大致位置关系。即 X、Y 在不同周期但相邻, Y 是上一周期的较活泼非金属元素, X 是下一周期的较活泼金属元素, 原子序数 $X > Y$; Z 的阴离子与 Y 的阴离子等电荷数, 说明它们是同一主族元素, Z 的半径大于 Y, 说明 Z 的电子层数大于 Y 的电子层数, 即 Z 至少与 X 同周期且在 X 的右侧。由此得出结论: 原子序数 $Z > X > Y$ 。

第二章 分子结构与性质复习

一、微粒间的相互作用

(2) 共价键的知识结构

二、分子构型与物质性质

三、配合物的结构和性质

四、分子立体构型的判断

1. 杂化轨道理论

①杂化轨道：在同一个原子中，能量相近的不同类型的几个原子轨道在成键时，可以互相叠加重组，成为相同数目、能量相等的新轨道，这种新轨道叫杂化轨道。

②杂化轨道在空间某个伸展方向上比杂化前更有利于原子轨道间最大程度地重叠，因而杂化轨道比原来轨道的成键能力强。

③杂化轨道之间力图在空间取最大夹角分布，使相互间的排斥能最小，形成的键稳定。不同类型的杂化轨道之间的夹角不同，成键后所形成的分子就具有不同的空间构型。

④sp型杂化：对于主族元素，由于ns、np能级相近，往往采用sp型杂化。

分类	参与杂化的轨道种类、数目。以碳为例说明	形成的杂化轨道数及其上面的未成对电子	杂化轨道的伸展方向	轨道间的夹角
sp ³	一个s轨道和3个p轨道杂化	4个杂化轨道，各轨道上有1个未成对电子	指向正四面体的4个顶点	109°28′
sp ²	一个s轨道和2个p轨道杂化	3个杂化轨道，各轨道上有1个未成对电子	指向平面正三角形的3个顶点	120°
sp	一个s轨道和1个p轨道杂化	2个杂化轨道，各轨道上有1个未成对电子	指向直线的两个方向	180°

注意：碳有4个价电子，杂化和没杂化的轨道上都是一个未成对电子。并不是所有的杂化轨道中都会有电子，可以是空轨道，也可以是一对电子。

⑤实例

化合物	形成杂化轨道的原子	杂化轨道的类型	杂化轨道的数目	分子中共价键类型及数目	键角	分子立体构型
BeCl ₂	Be	sp	2	2个σ键	180°	直线形
BF ₃	B	sp ²	3	3个σ键	120°	平面正三角形
CH ₄	C	sp ³	4	4个σ键	109°28′	正四面体
C ₂ H ₄	2个C	sp ²	3	每个碳3个σ键 1个π键	120°	平面形
C ₂ H ₂	2个C	sp	2	每个碳2个σ键 2个π键	180°	直线形

2.价层电子对互斥理论

价层电子对互斥理论可以用于推断分子或离子的空间构型。

①分子或离子的空间构型与中心原子周围的价层电子对数有关

②价层电子对趋向于尽可能彼此远离，使它们之间的斥力最小

③分子或离子尽可能采取对称结构的构型

④孤电子对间的排斥>孤电子对和成键电子对之间的排斥>成键电子对之间的排斥。因此，分子更倾向于最弱的成-成排斥。键角大小与此相关。

⑤中心原子价层电子对数=σ键电子对数+孤电子对数=(中心原子的价电子数+配位原子提供的电子数)/2

对非过渡系AB_m型共价分子来说，用配原子的种类来确定它向中心原子提供的价层电子数。它规定：

当H及卤原子作配原子时，每个配原子向中心原子提供1个价层电子；而当O、S原子

作配原子时，它们都并不向中心原子提供价层电子。如对 SO_2 分子。中心 S 原子有 6 个价电子，而作为配原子的 O 原子并不向中心原子提供电子，S 的价层电子数仍为 6，价层电子对数为 3。所以，S 原子的电子云呈三角形分布。S 原子位于三角形的中心附近，电子云分别指向三角形的三个顶点。考虑到 3 个电子云，只有 2 个与 O 原子结合，另 1 个被孤电子对占据，分子应该为角型。自由基的单电子相当于电子对，如甲基为三角锥形。

⑥ 价层电子对数与杂化类型、分子构型

价层电子对数	杂化类型	电子对的排列方式 (VSEPR 模型)	分子类型	孤电子对数	分子构型	实例
2	sp	直线形	AB_2	0	直线形	BeH_2 、 BeCl_2 、 CO_2
3	sp^2	平面正三角形	AB_3 、 AB_2	0、1	正三角形、角形 (V 形)	BF_3 、 SO_3 、 CO_3^{2-} 、 COCl_2 、 SnCl_2
4	sp^3	正四面体	AB_4 、 AB_3 、 AB_2	0、1、2	正四面体、三角锥形、角形 (V 形)	CH_4 、 SiF_4 、 PF_4^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NH_3 、 H_2S 、 AlH_4^-
5		三角双锥	AB_5 、 AB_4 、 AB_3 、 AB_2	0、1、2、3	三角双锥、变形四面体、T 形、直线形	PF_5 、 PCl_5 、 SF_4 、 CIF_3 、 XeF_2
6		正八面体	AB_6 、 AB_5 、 AB_4	0、1、2	正八面体、四方锥、平面正方形	SF_6 、 PCl_6^- 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 、 IF_5 、 XeF_4

3. 分子类型与空间构型、共价键类型的关系

分子组成类型	分子几何构型	键角	键的极性	分子极性	常见物质	
A				非极性分子	He、Ne、Ar	
A_2	直线 (对称) 形		非极性键	非极性分子	H_2 、 O_2 、 N_2	
AB	直线 (非对称) 形		极性键	极性分子	HX、CO、NO	
	AB_2	直线 (对称) 形	180°	极性键	非极性分子	CO_2 、 CS_2
	A_2B	角 (不对称) 形		极性键	极性分子	H_2O 、 H_2S
AB_3	平面正三角形	120°	极性键	非极性分子	BF_3 、 SO_3	
AB_3	三角锥 (不对称) 形		极性键	极性分子	NH_3 、 PCl_3	
A_4	正四面体	60°	非极性键	非极性分子	P_4	
AB_4	正四面体 (对称) 形	$109^\circ 28'$	极性键	非极性分子	CH_4 、 CCl_4	
AB_5	三角双锥		极性键	非极性分子	PCl_5	
AB_6	正八面体	90°	极性键	非极性分子	SF_6	

4. 粒子立体构型归类

分子或离子	σ 键电子对数	孤电子对数	价层电子对数	VSEPR 模型名称 (杂化轨道几何构型)	中心原子杂化类型	粒子立体构型
-------	----------------	-------	--------	-----------------------	----------	--------

CS ₂	2	0	2	直线形	sp	直线形
CO ₂	2	0	2	直线形	sp	直线形
COS	2	0	2	直线形	sp	直线形
C ₂ H ₂	2	0	2	直线形	sp	直线形
HCN	2	0	2	直线形	sp	直线形
BeCl ₂	2	0	2	直线形	sp	直线形
CH ₃ ⁺	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面三角形
石墨	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面形
BF ₃	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面正三角形
CH ₂ O	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面三角形
CO ₃ ²⁻	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面三角形
SO ₃	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面三角形
NO ₃ ⁻	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面正三角形
C ₂ H ₄	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面形
C ₆ H ₆	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面正六边形
N ₃ B ₃ H ₆	3	0	3	平面三角形	sp ²	平面正六边形
NSF	2	1	3	平面三角形	sp ²	V形
NO ₂ ⁻	2	1	3	平面三角形	sp ²	V形
SO ₂	2	1	3	平面三角形	sp ²	V形
PbCl ₂	2	1	3	平面三角形	sp ²	V形
OF ₂	2	2	4	四面体形	sp ³	V形
Cl ₂ O	2	2	4	四面体形	sp ³	V形
ClO ₂ ⁻	2	2	4	四面体形	sp ³	V形
H ₂ O	2	2	4	四面体形	sp ³	V形
H ₃ O ⁺	3	1	4	四面体形	sp ³	三角锥形
NH ₃	3	1	4	四面体形	sp ³	三角锥形
SO ₃ ²⁻	3	1	4	四面体形	sp ³	三角锥形
PCl ₃	3	1	4	四面体形	sp ³	三角锥形
H ₂ N-NH ₂	3	1	4	四面体形	sp ³	三角锥形(每个氮)
ClO ₃ ⁻	3	1	4	四面体形	sp ³	三角锥形
CH ₃ ⁻	3	1	4	四面体形	sp ³	三角锥形
SO ₄ ²⁻	4	0	4	四面体形	sp ³	正四面体形
PO ₄ ³⁻	4	0	4	四面体形	sp ³	正四面体形
C ₂ H ₆	4	0	4	四面体形	sp ³	四面体形(每个碳)
ClO ₄ ⁻	4	0	4	四面体形	sp ³	正四面体形
BF ₄ ⁻	4	0	4	四面体形	sp ³	正四面体形
金刚石	4	0	4	四面体形	sp ³	四面体形(每个碳)
NH ₄ ⁺	4	0	4	正四面体形	sp ³	正四面体形

注意：高考信息题里说某晶体与某晶体结构相似，即晶胞一样。中心原子的价层电子对数一样，杂化轨道类型一样。

立体构型	键角	常见微粒	价层电子对数、杂化类型
直线	180°	CO ₂ 、CS ₂ 、BeCl ₂ 、C ₂ H ₂ 、COS、CO ₂ 、HCN	2、sp
V形		PbCl ₂ 、NO ₂ ⁻ 、SO ₂	3、sp ²
平面三角形	接近120°	HCHO、C ₂ H ₄	
平面正三角形	120°	SO ₃ 、BF ₃ 、CO ₃ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、CH ₃ ⁺ 、C ₆ H ₆ 、石墨	
V形	小于120°	H ₂ O、H ₂ S、ClO ₂ ⁻ 、Cl ₂ O、OF ₂ 、NH ₂ ⁻ 、SCl ₂ 、S ₈	4、sp ³
三角锥形	小于109°28'	AsH ₃ 、PCl ₃ 、H ₃ O ⁺ 、SO ₃ ²⁻ 、ClO ₃ ⁻ 、CH ₃ ⁻ 、H ₂ N-NH ₂	
四面体		C ₂ H ₆ 、CHCl ₃	
正四面体	109°28'	CH ₄ 、BF ₄ ^D 、CF ₄ 、NH ₄ ⁺ 、SiF ₄ 、ClO ₄ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SiO ₄ ⁴⁻ 、SiO ₂ 、金刚石、晶体硅	

5.各族元素的杂化与价键模型的关系

IIA 杂化类型	中心原子结构模型	实例
sp	二单价铍、—BeD	BeCl ₂
sp ³	二单价和二配位键	Be(OH) ₄ ^{2D} 、叶绿素中的镁元素

IIIA 杂化类型	中心原子结构模型	实例
sp ²	三价、双键（一配位）加两个单键	AlCl ₃ 、BF ₃ 、B ₂ O ₃ 、N ₃ B ₃ H ₆
sp ³	三价和一配位键	Al ₂ Cl ₆ 、AlH ₄ ⁻ 、Al(OH) ₄ ^D 、BF ₄ ^D 、BH ₄ ^D 、AlN

VA 杂化类型	中心原子结构模型	实例
sp	≡N=	N ₂ O
sp ²	=ND、二根双键和一根单键、一双（有配位）二单	HONO、NO ₃ ^D 、N ₃ B ₃ H ₆ 、N ₂ F ₂
sp ³	三根单键、三单一配位、三单一双	NH ₃ 、AsH ₃ 、PCl ₃ 、P ₄ 、P ₄ O ₆ ；BN、砷化镓晶体；PO ₄ ^{3D} 、P ₄ O ₁₀ ；

VIA 杂化类型	中心原子结构模型	实例
sp ²	二根双键加孤电子对的硫、三根双键的硫、三键和单键加孤电子对	SO ₃ 、SO ₂ 、NSF
sp ³	D OD、—SD、二单一双、一根三键和三根单键的硫、二根双键和二根单键	S ₈ 、SCl ₂ 、OH ^D 、H ₂ S；SO ₃ ^{2D} 、NSF ₃ 、SO ₄ ^{2D}

VIIA 杂化类型	中心原子结构模型	实例
sp ³	+7、+5、+3、D 1	ClO ₄ ^D 、ClO ₃ ^D 、ClO ₂ ^D 、Al ₂ Cl ₆

五、共

价键的类型

1. σ 键的种类

σ 键的种类	实例	说明
s-s	H—H	
s-p	H—Cl	
p-p	Cl—Cl	
s- sp	H—C \equiv	H 与 C 之间的单键
s- sp ²	H ₂ C=、H—N=	H 与 C 之间的单键
s- sp ³	H ₃ C—、H—N<	
p- sp	Br—C \equiv	Br 与 C 之间的单键
p \pm sp ²	Cl ₂ C=	Cl 与 C 之间的单键
p- sp ³	Cl ₃ C—	Cl 与 C 之间的单键
sp- sp	C \equiv C	C 与 C 之间的一个键
sp- sp ²	\equiv C—CH=	C 与 C 之间的单键
sp- sp ³	\equiv C—CH ₃	C 与 C 之间的单键
sp ² - sp ²	H ₂ C=CH ₂	C 与 C 之间的一个键
sp ² - sp ³	=CH—CH ₃ 、=N—C—	氮或 C 与 C 之间的单键
sp ³ - sp ³	CH ₃ —CH ₃	C 与 C 之间的单键

2. 共价键的类型， σ 键与 π 键的区别

键型	σ 键	π 键
存在形式	可以单独存在	不能单独存在，与 σ 键共存。所以， π 键存在双键或三键中
键的强度	一般键能较大	键能较小
键的形成及特点	是由成键电子云沿对称轴重叠而成，重叠程度一般较大，不易断裂，能绕键轴自由旋转	是由 p 电子云从侧面重叠而成，重叠程度一般较小，较易断裂，不能绕键轴旋转
极化难易	不容易极化。	容易极化。
电子云分布	由于电子云是以键轴为对称轴呈圆柱状分布，电子云分布较集中	π 键的电子云分散在对称平面的上下两层，电子云较分散，有较大的流动性
类型	s-s、s-p、p-p、sp-sp、sp ² -sp ² 、sp ³ -sp ³ 、s-sp ³ 、s-sp ² 、p- sp 等	常见有 p-p，
联系	都存在共价键中。 注意 杂化轨道间只能形成 σ 键，不能形成 π 键	

六、等电子原理

等电子体是指原子数相同、**价电子总数**相同的分子具有相似的化学键特征，其物理性质和价键结构相似，几何构型、杂化类型相同，**电子式相同或相近**。如 CO 和 N₂，都为二原子十价电子分子，都含有三键结构，电子式相近，物理性质如熔点、沸点、水中溶解度等方面都非常接近，但化学性质差异较大，如 CO 有还原性和可燃性，而 N₂ 还原性很弱，且不具有可燃性。等电子原理不只局限于无机物，在有机物中也存在，如苯(C₆H₆)和硼氮苯(B₃N₃H₆)，二者都为十二原子三十价电子分子，其结构(分子立体构型、杂化类型)、物理性质相近。

等电子原理是该类考题的热点，因为其灵活性强。主要考查用等电子原理写电子式、结构式，判断几何构型、杂化类型及寻找等电子体，等电子体要根据周期律，在上下左右相邻的原子中寻找，如同族同价电子的**元素**可替换，同周期序数变化电子相应变化。

常见等电子体

价电子数	微粒原子数	实例	立体构型	杂化类型	电子式或结构式
8	二原子	HF、HI、OH ^D 、HS ^D 、NH ^{2D}		sp ³	
	三原子	H ₂ O、H ₂ S、NH ₂ ^D	V形	sp ³	
	四原子	H ₃ C ^D 、NH ₃ 、PH ₃ 、H ₃ O ⁺	三角锥形	sp ³	
	五原子	BH ₄ ^D 、CH ₄ 、SiH ₄ 、NH ₄ ⁺ 、AlH ₄ ^D	正四面体	sp ³	
8	多原子	SiC、BN(1:1)、GaAs	正四面体	sp ³	
10	二原子	N ₂ 、CO、CN ^D 、C ₂ ^{2D} 、NO ⁺ 、O ₂ ²⁺	直线形	sp	
16	三原子	CO ₂ 、CS ₂ 、N ₂ O、SCN ^D 、CNO ^D 、N ₃ ^D 、COS、NO ₂ ⁺ 、BeCl ₂	直线形	sp	
18	三原子	SeO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、PbCl ₂ 、NO ₂ ^D 等	V形	sp ²	
20	三原子	Cl ₂ O、SCl ₂ 、ClO ₂ ^D 、BrO ₂ ^D 、OF ₂ 、I ₃ ⁺ 等	V形	sp ³	
24	四原子	BF ₃ 、BBr ₃ 、CO ₃ ^{2D} 、NO ₃ ^D 、SO ₃ 、COCl ₂	平面三角形	sp ²	
32	五原子	PO ₄ ^{3D} 、AsO ₄ ^{3D} 、SO ₄ ^{2D} 、ClO ₄ ^D 、BrO ₄ ^D 、BF ₄ ^D 、CCl ₄ 、PCl ₄ ⁺	正四面体	sp ³	
34	六原子	B ₂ F ₄ 、C ₂ O ₄ ^{2D} 、N ₂ O ₄	平面三角形	sp ²	
48	七原子	SF ₆ 、PF ₆ ^D 、IF ₆ ⁺	正八面体	复杂	
14	八原子	C ₂ H ₆ 、CH ₃ NH ₃ ⁺ 、N ₂ H ₆ ²⁺ 、NH ₃ BH ₃	四面体	sp ³	
30	12	C ₆ H ₆ 、B ₃ N ₃ H ₆	平面六边形	sp ²	

七、相同电子数的微粒

- 2e^D微粒：He、H₂、H^D、Li⁺、Be²⁺
- 9电子微粒：-F、-OH、-NH₂、-CH₃
- 10电子微粒常见的有：BH₄^D、H₃C^D、CH₄、CH₅⁺；NH₄⁺、NH₃、NH₂^D、NH^{2D}、N^{3D}；H₃O⁺、H₂O、OH^D、O^{2D}；HF、F^D、Ne、Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺等。
- 14电子微粒常见的有：N₂、HC≡CH、[C≡C]^{2D}、[C≡CH]^D、CO、HCN、CN^D、NO⁺、O₂²⁺、Li₂O、MgH₂、Si等。
- 18电子微粒常见的有：SiH₄、PH₃、H₂S、HS^D、S^{2D}、Cl^D、HCl、Ar、K⁺、Ca²⁺；O₂^{2D}、HO₂^D、H₂O₂；F₂、H₂N^DNH₂、H₃C^DCH₃；HO^DF、H₂N^DF、H₃C^DF、HO^DNH₂、HO^DCH₃、H₃C^DNH₂等。
- 20电子微粒：Ca、SiC、AlN、MgO、NaF、KH、LiCl、BeS、BP、NaOH
- 22电子微粒：CO₂、N₂O、CaH₂、BeF₂、C₃H₄、CNO^D、N₃^D

八、电子式的书写专题讲练

电子式是中学化学的常用化学用语。电子式是在元素符号周围用小黑点(·)或小圆圈(○)等表示原子最外层电子的式子。因为主族元素的化学性质主要由元素原子的最外层电

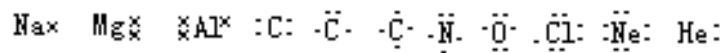
子数决定，电子式能反映原子间结合时电子共用和偏移关系，其书写又比原子结构示意图简单，表示的意义直观，还能反映原子间的实际连接顺序。搞好电子式的教学，有助于理解原子结构和物质结构知识，为结构式的学习打下基础。

电子式的书写应尊重客观事实。中学阶段常见简单粒子的电子式的书写，多数遵循使每个原子最外层达到8电子（或2电子）稳定结构的原则。少数不满足每个原子最外层达到8电子（或2电子）稳定结构，如 PCl_5 、 SO_3 及 BeCl_2 、 BF_3 等

用电子式可以表示原子、离子、分子、离子化合物、自由基等的结构，也可以用电子式表示分子、离子化合物的形成过程。如

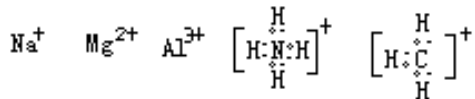
1. 表示原子的结构

书写原子的电子式时，一般一方写一个或两个电子。如



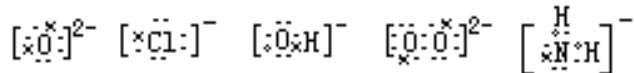
2. 表示离子的结构

A. 表示阳离子



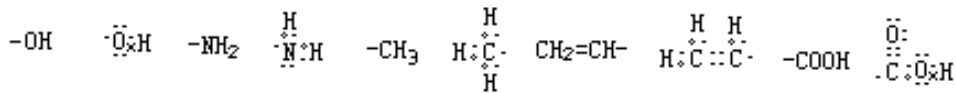
简单阳离子的电子式就是离子符号本身，复杂阳离子要用中括号，并在括号外标明离子的电荷。

B. 表示阴离子



阴离子要用中括号，并在括号外标明离子的电荷。

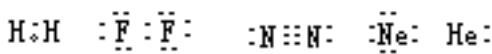
3. 表示自由基的结构



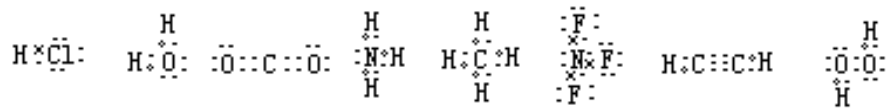
自由基的短线是中心原子的一个价电子。

4. 表示分子的结构

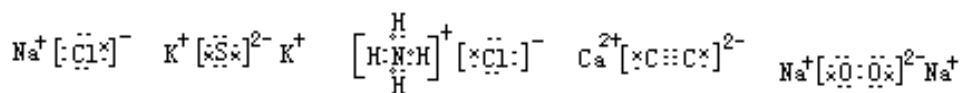
A. 表示单质



B. 表示共价化合物



C. 表示离子化合物

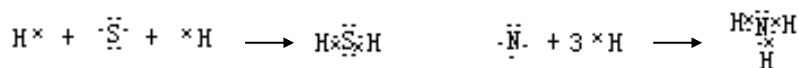


5. 表示物质的形成过程

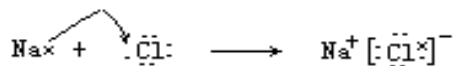
A. 表示单质的形成过程



B.表示共价化合物的形成过程



C.表示离子化合物的形成过程



D.表示配位键的形成过程



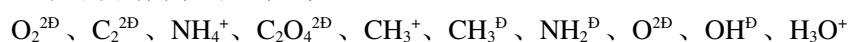
书写中应注意:

- 每个离子都要单独写，不能合并。
- 简单阳离子的电子式就是离子符号本身，阴离子、复杂阳离子必须加中括号并标明电荷。
- 不能将“ \rightarrow ”写成“ $=$ ”。
- 使用弧形箭头标明电子转移关系
- 共价化合物的形成过程中，不用弧形箭头，也不标中括号和离子的电荷。

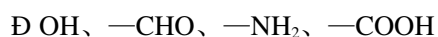
反馈练习 1

1.各主族元素的原子各举 2 例写电子式

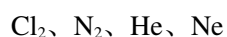
2.写出下列离子的电子式



3 写出下列自由基的电子式



4.写出下列单质的电子式



5.用电子式表示下列化合物的结构

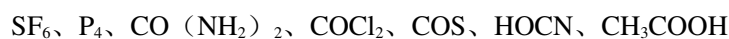


6.用电子式表示下列分子的形成过程



7.用电子式表示水与氢离子、氨与氢离子形成配位键的过程

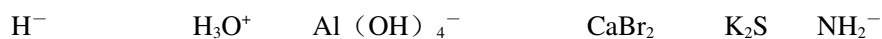
8.写出下列物质的结构式



反馈练习 2

一、用电子式表示下列微粒的结构





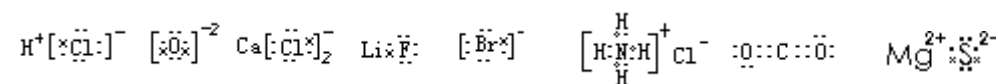
二、用电子式表示下列微粒的形成过程



三、将下列物质的结构式改写成电子式



四、判断下列电子式是否正确



五、写出下列等电子体的电子式

1. 8价电子三原子微粒： H_2O 、 H_2S 、 NH_2^{D}

2. 8价电子四原子微粒： $\text{H}_3\text{C}^{\text{D}}$ 、 NH_3 、 PH_3 、 H_3O^+

3. 8价电子五原子微粒： BH_4^{D} 、 CH_4 、 SiH_4 、 NH_4^+

4. 10价电子二原子微粒： N_2 、 CO 、 CN^{D} 、 $\text{C}_2^{2\text{D}}$ 、 NO^+ 、 O_2^{2+}

5. 16价电子三原子微粒： CO_2 、 CS_2 、 N_2O 、 SCN^{D} 、 CNO^{D} 、 N_3^{D}

6. 18价电子三原子微粒： SeO_2 、 SO_2 、 O_3 、 PbCl_2 、 NO_2^{D}

7. 24价电子四原子微粒： BF_3 、 BBr_3 、 COCl_2 、 $\text{CO}_3^{2\text{D}}$ 、 NO_3^{D}

六、写出下列等电子体的结构式

1. 32价电子五原子微粒： BF_4^{D} 、 SiCl_4 、 $\text{PO}_4^{3\text{D}}$ 、 $\text{SO}_4^{2\text{D}}$ 、 ClO_4^{D} 、 BrO_4^{D}

2. 30价电子12原子微粒： C_6H_6 、 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$

七、写出下列分子 C_2H_2 、 N_2F_2 、 H_2O_2 的结构式和电子式，指出其中心原子的杂化类型。

九、溶解性

物质的溶解性是物质本身固有的一种属性，是物质的一个重要物理性质。它表示一种物质溶解在另一种物质里的能力，这种能力既取决于溶质的本身性质，又取决于溶质和溶剂的关系。溶解性有两种表示方法，定性表示就是用易溶（10g以上）、可溶（1D D 10g）、微溶、难溶或不溶（0.01g以下）表示，定量表示法就是用溶解度表示。溶解度是衡量物质在某种溶剂里溶解性大小的尺度，是在一定的温度、压强下，在一定量的溶剂里制成饱和溶液时所溶解的溶质的量。

溶解性大小规律

- ①相似相溶规律（极性相似相溶）：非极性溶质一般易溶于非极性溶剂（多为有机溶剂），极性溶质一般易溶于极性溶剂（主要指水）。如氯化钠、HI、HCl 易溶于水，不溶于汽油等；溴、碘易溶于苯等有机溶剂而不易溶于水。离子化合物是极性最强的物质。
- ②溶质与溶剂间能形成氢键时更易溶解；如氨气、乙酸、甘油易溶于水。
- ③溶质与溶剂能发生化学反应而溶解；如 Cl₂、CO₂、SO₂、SO₃ 能溶解于水。
- ④溶质与溶剂的结构相似一般相溶。如短链的醇与水易溶，烃基过大的醇结构与水相似度降低溶解能力降低。
- ⑤温度和压强对物质的溶解度有影响。多数固体物质的溶解度随温度的升高而增大；气体的溶解度随温度的升高和压强的降低而减小。

IA 族金属碳酸的正盐溶解度大于酸式盐；II A 族金属碳酸的正盐溶解度小于酸式盐，硫酸盐、碳酸盐溶解度由上到下减小，氢氧化物溶解度逐渐增大；VII A 族银盐的溶解度从上到下逐渐减小，钙盐溶解度逐渐增大。

十、配位键学习指导

课本中关于配位键的描述不够系统，学习起来总感觉学不懂，学不透。本人觉得在不太超纲的前提下有必要给同学们对配位键一个较完整的认识，根据教学的积累，现归纳如下：

（一）配位键

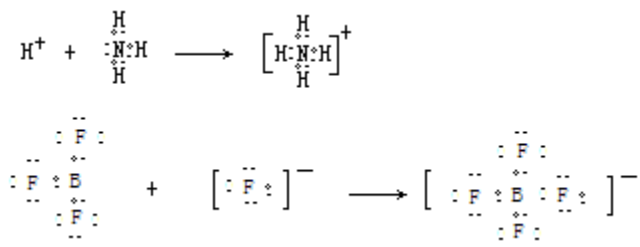
1.定义：成键的两个原子一方提供孤电子对，一方提供空轨道而形成的共价键。

形成条件：一方有孤电子对，一方有空轨道。

注意：①配位键是一种特殊的共价键；②配位键同样具有饱和性和方向性

2.配位键的表示方法：A(电子给予体)→B(电子接受体)

用电子式表示配位键的形成过程：如表示 NH₄⁺、BF₄⁻ 中配位键的形成过程



一般过渡金属元素的原子或离子、硼族元素的原子、氢离子有空轨道。

3.配合物的组成

- ①中心离子：一般是带正电荷的阳离子，主要是过渡金属的阳离子，但也有中性原子。如：

Ni(CO)₅、Fe(CO)₅中的Ni和Fe都是中性原子。

②配位原子和配位体：直接同中心离子配合的原子叫做配位原子，配位原子是必须含有孤电子对的原子，配位原子常是VA、VIA、VIIA主族元素的原子。配位体是含配位原子的阴离子或中性分子。

常见的配体有：H^p、X^p、OH^p、CN^p、SCN^p、S₂O₃^{2p}等；NH₃、CO、H₂O、NO等

常见的配位原子：H C N P As O S Se F Cl Br I

③配位数：与中心离子直接以共价键或配位键结合的配位原子个数。配位数多少的影响因素有

A. 离子的价态：常见的配位数与中心离子的电荷数有如下的关系：离子价态高，配位数多

中心离子的电荷	+1	+2	+3	+4
常见的配位数	2	4(或6)	6(或4)	6(或8)
实例	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ 、[HgI ₄] ^{2p} 、 [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	[AlF ₆] ^{3p} 、[AlCl ₄] ^p [Fe(CN) ₆] ^{3p} 、[BH ₄] ^p	[SiF ₆] ^{2p}

*螯合物或多齿配体的配位数以提供孤电子对的原子数计算。如[Ca(EDTA)]^{2p}、[Al(C₂O₄)₃]^{3p}、[CoCl₂(en)₂]Cl的配位数都是6。(en为乙二胺，配位原子为供孤电子对的氮)

B. 中心离子的半径，半径越大，配位数越多。如[AlF₆]^{3p}和[BF₄]^p

C. 配位体的体积越大，中心离子的配位数越小。如[AlF₆]^{3p}和[AlCl₄]^p

D. 外界条件等

4.配合物的命名

①俗名命名：K₄[Fe(CN)₆]称黄血盐、Fe(C₅H₅)₂称二茂铁、K₃[Fe(CN)₆]称赤血盐
Fe₄[Fe(CN)₆]₃称普鲁士蓝。

②系统命名

A命名配离子时，配位体的名称放在前，中心原子名称放在后。

B配位体和中心原子的名称之间用“合”字相连。外界为简单阴离子酸根时，则称“某化某”，外界为复杂阴离子酸根时，则称“某酸某”，外界为氢原子时，配阴离子后用酸字结尾，其盐类似。

C中心原子为离子者，在金属离子的名称之后附加带圆括号的罗马数字，以表示离子的价态D配位数用中文大写数字在配位体名称之前。

E如果配合物中有多种配位体，则它们的排列次序为：阴离子配位体在前，中性分子配位体在后；无机配位体在前，有机配位体在后。不同配位体的名称之间还要用中圆点分开。

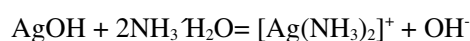
化学式	名称	化学式	名称
[Ag(NH ₃) ₂]OH	氢氧化二氨合银(I)	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄	硫酸四氨合铜(II)
K ₃ [Fe(CN) ₆]	六氰合铁(III)酸钾	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	二氯·二氨合铂(II)
[CoCl ₂ (NH ₃) ₄]Cl	一氯化二氯·四氨合钴(III)	H[Pt(NH ₃)Cl ₃]	三氯·一氨合铂(II)酸
K[Pt(NH ₃)Cl ₃]	三氯·一氨合铂(II)酸钾	K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]	三氯·(乙烯)合铂(II)酸钾

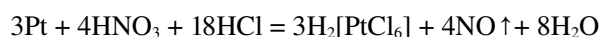
5.形成配合物时性质的改变

①颜色的改变



③溶解度的改变





③ 酸碱性的改变

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 的碱性大于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

电离方程式: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+ + 2\text{OH}^-$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ 难电离, 电离可逆, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ 比 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 更难电离, 更稳定。

④ 内外界性质不同

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (内界的稳定, 难反应)

二、典型例题

[例题 1] 下列各种说法中错误的是(D)

A、形成配位键的条件是一方有空轨道一方有孤电子对。

B、配位键是一种特殊的共价键。

C、配位化合物中的配体可以是分子也可以是阴离子。

D、共价键的形成条件是成键原子必须有未成对电子。

[分析] 共价键的形成条件是成键原子有未成对电子或孤电子对或空轨道, 配位键是一种特殊的共价键。

[例题 2] 把 CoCl_2 溶解于水后加氨水, 得到的产物中有一种配合物其组成可用 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 表示。把分离出的 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 溶于水后立即加硝酸银溶液, 则析出 AgCl 沉淀。经测定, 每 1mol $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 只生成 2mol AgCl 。通过计算, 确定此配合物的化学式。

[分析] 根据每 1mol $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 只生成 2mol AgCl , 知道 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 中的氯离子有二个在外界, 其组成为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。

[例题 3] 若将 NH_3 看成是一个整体, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的构型为直线型, 中心原子 Ag^+ 的杂化轨道类型是

A. sp B. sp^2 C. sp^3 D. dsp^3

[分析] 直线型结构是 sp 杂化。

[例题 4] 叶绿素的部分结构如图一, 标出其中的配位键。

[分析] 镁的化合价只有正二价, 氮有五个价电子, 氮化物一般是三价, 即形成三根价键后还有一对孤电子对形成配位键, 故图中应有两个配位键。如图二。

第三章 晶体结构与性质归纳

一、晶体的常识

1. 晶体与非晶体比较

类别	本质差别		性质差别		制法	鉴别方法
	自范性	微观结构	固定熔点	各向异性		
晶体	有	呈周期性有序排列	有	有	凝固、凝华 结晶	X 射线 衍射实

非晶体	无	无序排列	无	无，各向同性		验等
-----	---	------	---	--------	--	----

2.微粒间四种相互作用比较

粒子间作用	分子间作用力	氢键	离子键	共价键（配位键）
定义	把分子聚集在一起的作用力	分子间存在的一种比分子间作用稍强的静电吸引作用	阴、阳离子通过静电作用形成的化学键	原子间通过共用电子对（单方提供）形成的化学键
本质	静电作用	静电作用	静电作用	共用电子对
强度	弱	稍强	强烈	强烈
方向性、饱和性	无	有	无	有
存在	分子晶体；固态、液态	分子晶体；固态、液态	离子晶体；固、液、气态	固、液、气态
作用范围	相邻分子之间，无方向性	相邻分子之间，有方向性	相邻离子之间，无方向性	分子内相邻原子之间，有方向性
对性质的影响	物理性质	物理性质	物理性质、化学性质	化学性质
实例	Ne、NO、H ₂ 、C ₂ H ₅ OH、HI、	H ₂ O、C ₂ H ₅ OH、HF、NH ₃	NaCl、MgO、NaOH、NH ₄ NO ₃	N ₂ 、P ₄ 、HCl、H ₂ S O ₄ (NH ₄ ⁺)

3.五类晶体的比较

晶体	分子晶体	离子晶体	金属晶体	原子晶体	混合晶体	
构成粒子	分子	阴、阳离子	金属离子、自由电子	原子	原子	
粒子间作用	分子间作用力（少数有氢键）	离子键	金属离子与自由电子间的作用	共价键	共价键、分子间作用力	
性质	熔沸点	较低	较高	一般较高	很高	高
	硬度	小	略硬而脆	较大	很大	小
	溶解性	相似相溶	多数溶于水	不溶	不溶	不溶
	机械加工性能	不良	不良	良好	不良	不良
	导电性	固态、液态不导电，溶于水少部分导电	固态时不导电，熔化、能溶于水的导电	固态时导电，熔化导电	固态、熔化时不导电	石墨导电
作用大小规律	组成和结构相似的分子，相对分子质量大的，分子间作用力大	离子的电荷高、半径小，离子键强	金属原子的价电子多、半径小，金属离子与自由电子间的作用强	共价键短（电子云重叠多），原子半径小，键牢	共价键短（电子云重叠多），键牢	
实例	多数非金属单质（He、N ₂ 、C ₆₀ 、S）；共价化合物（CO、HCl、C ₂ H ₅ OH）等	强碱、多数盐、活泼金属氧化物	金属（钨、钠、汞）及合金	金刚石、石英、晶体硅、金刚石砂等	石墨	

4.判断晶体类型的依据

看本质。看构成晶体的粒子是原子、分子还是离子；看粒子间的相互作用是离子键、共价键、氢键、分子间作用力还是金属离子与自由电子间的作用。

看特性。主要看物理特性：如硬度高低、熔沸点高低、导电性、机械加工性能、溶解性等。

5.几类晶体或分子中，参与成键作用的电子的属性有何区别？

在离子晶体中，阴、阳离子以离子键结合，成键时，电子被阴离子独有；在分子晶体中，共价分子内相邻的原子间以共价键结合，成键时，电子对被成键的两个原子共有；金属晶体中，金属离子与自由电子作用，自由电子均匀分布在整个晶体中，被许多金属离子共有自由电子不专属某个或某几个特定的金属离子。

6.四类晶体的熔沸点高低一般是怎样的？

一般是：原子晶体>离子晶体~金属晶体>分子晶体。原子晶体较高，分子晶体较低。但要注意一些特例：如离子晶体中，氧化镁、氧化铝的熔点比有的原子晶体高；金属晶体中，钨的熔点比有的原子晶体高；金属晶体中，汞、铯等的熔点比很多分子晶体低等。原子晶体、离子晶体中，没有熔点特别低的，原子晶体的熔点一般在 1000℃ 以上，离子晶体熔点一般在 400℃ 以上。分子晶体的熔点没有特别高的，一般在 400℃ 以下。

对于离子晶体，离子的电荷越高，半径越小，离子键越牢，晶格能越大，离子晶体的熔、沸点越高。如 NaX 的熔、沸点高低是：NaF>NaCl>NaBr>NaI。对于原子晶体，原子的半径越小（或共价键越短），电子云重叠越多，共价键越牢，晶体的熔、沸点越高。如金刚石>碳化硅>晶体硅。对于金属晶体，原子的半径越小，价电子越多，金属键越牢，晶格能越大，晶体的熔、沸点越高。如 Li>Na>K>Rb>Cs，Na>Mg>Al。对于分子晶体，组成和结构相似的分子，相对分子质量越大，分子间作用力越大，晶体的熔、沸点越高，如 CF₄<CCl₄<CBr₄<CI₄；对于有氢键的分子，其晶体的熔、沸点反常高，如 H₂O>H₂Te、C₂H₅OH>CH₃OCH₃；对于同分异构体，分子极性强的分子的接触面大，分子间作用力大，沸点高，正戊烷>异戊烷>新戊烷等。相对分子质量相同的分子，分子极性强的分子间作用力大，熔沸点高，如 CO>N₂。

没有规律指导判断的可以用物质状态常识判断，如沸点是固体>液体>气体。

7.哪类晶体中存在单个分子？

只有分子晶体中存在单个分子，它们的化学式一般是分子式。但像 S、P、P₂O₅ 等不是分子式，是化学式。其他各类晶体中都没有单个分子存在，在固态时，它们只有化学式。

8.金属晶体的四种堆积模型比较

堆积模型	二维平面	典型代表	配位数	一个晶胞拥有的原子数	晶胞边（棱）长与球的半径的关系	空间利用率 $\frac{N(\text{球数})V(\text{球})}{V(\text{晶胞})} \times 100\%$	密度计算 $\rho(\text{g/cm}^3) = \frac{m}{V}$
------	------	------	-----	------------	-----------------	--	---

简单立方堆积	非密置层	Po (钋)	6	1	$a=2r$	$\frac{4}{3}\pi r^3$ $= \frac{4}{(2r)^3} \times 100\%$ $= \frac{\pi}{6} \times 100\%$ $= 52\%$	$\frac{M(\text{Po})}{(2r)^3 N_A}$
体心立方堆积	非密置层	钠、钾、铁	8	2	$a=4r\div\sqrt{3}$	$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100\%$ $= \frac{\sqrt{3}}{8} \pi \times 100\%$ $= 68\%$	$\frac{2M(\text{Na})}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 N_A}$
六方最密堆积 (AB AB 堆积)	密置层	镁、锌、钛	12	2	$a=2r$ $h=2 \times \sqrt{6} r$ $\div 3$	$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{2r \times \sqrt{3} r \times \frac{2\sqrt{6}}{3} \times 2r}$ $= \sqrt{2} \pi / 6$ $= 0.74$	$\frac{2M(\text{Mg})}{2r \times \sqrt{3} r \times \frac{2\sqrt{6}}{3} \times 2r \times N_A}$
面心立方最密堆积 (ABC)	密置层	铜、银、金	12	4	$a=4r\div\sqrt{2}$	$\frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} \times 100\%$ $= 74\%$	$\frac{4M(\text{Cu})}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 N_A}$

计算的难点是确定紧密接触的原子：简单立方体中上下左右各原子紧密接触；体心立方体中，体心的原子与周围 8 原子紧密接触，可以体对角线上原子紧密接触为辅助线；面心立方体中，面心的原子与周围 4 原子紧密接触，可以面对角线上原子紧密接触为辅助线；六方最密堆积中，同平面的一个原子与周围六个原子紧密接触，上下层间，一个原子与上下各三个原子紧密接触，六方最密堆积晶胞模型上下平面为平行四边形，其中的高为两个正四面体的高。计算时注意单位的换算，如 $1\text{pm}=10^{-10}\text{cm}$, $1\text{nm}=10^{-7}\text{cm}$

9. 典型晶体中存在的数量关系

在氯化铯晶体中，晶胞是一典型的体心立方，立方体体对角线上三离子紧密堆积，其长度是两种离子的直径和。每个晶胞拥有一个“ CsCl ” ($8 \times 1/8$ 和 1×1)。晶体中，每个铯离子周围的氯离子是 8 个，每个氯离子周围的铯离子也是 8 个，即配位数为 8，阴、阳离子数的最简比是 1:1，每个铯离子周围距离相等且最近的铯离子数为 6 个。

在氯化钠晶体中，晶胞是由 8 个小立方体构成的大立方体，每个晶胞拥有 4 个 NaCl 单元。晶体中，每个钠离子周围的氯离子是 6 个，这些 Cl 构成的几何图形是正八面体，每个氯离子周围的钠离子也是 6 个，即配位数都为 6，阴、阳离子数的最简比是 1:1，每个钠离子周围距离相等且最近的钠离子数为 12 个。晶胞的边长为两种离子的直径和。

氯化铯晶体和氯化钠晶体中离子的电荷相同，配位数不同，是由晶体中正负离子的半径比不同决定的，即几何因素决定的。

氟化钙晶胞中，钙离子位于立方体的 8 个顶点和 6 个面心（构成松散的面心立方），

氟离子位于晶胞的 $1/8$ 立方体的中心，氟离子与最近的四个钙离子（1 个顶角 3 个面心）构成正四面体。一个晶胞拥有四个钙离子和八个氟离子，相当与四个“ CaF_2° 单元。面心立方体对角线的长度为 4 倍的阴阳离子的距离【 $l=4(r_++r_F^-)=\sqrt{3}a$ 】。钙离子的配位数为 8，氟离子的配位数为 4，这是正负离子的电荷比决定的，即电荷因素决定的。

金刚石属于原子晶体，在金刚石晶体中，每个碳原子采取 sp^3 杂化，与四个碳原子以共价键结合（紧密接触），晶体中碳碳键的夹角为 $109^\circ28'$ ，这种晶体的特点是空间网状结构，无单个分子。最小的碳环上最多共面的碳数是 4 个，最小的碳环上有 6 个碳原子，碳原子数与碳碳键数之比为 1:2。若有 12 克（1mol 碳）金刚石，则含有的共价键（ $\text{C}\equiv\text{C}$ 键）数为 $2N_A$ 。每个碳被 12 个六元环共用，每个碳碳键被两个碳共用，被 6 个环共用。每个六元环占有 $1/2$ 个碳原子，即碳数与碳环数比为 0.5:1。每个金刚石晶胞含有 8 个（ $=8\times 1/8+6\times 1/2+4$ ）碳原子。金刚石晶胞是变形的面心立方，面对角线上的碳原子不是紧密堆积，松散面心立方体对角线的长度为 8 倍的碳原子半径或边长的 $\sqrt{3}$ 倍（ $l=8r=\sqrt{3}a$ ）。

晶体硅或锗结构同金刚石完全相似。由于硅原子半径大于碳原子半径，因此， $\text{Si}\equiv\text{Si}$ 键长大于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键长，所以，金刚石中，碳原子之间结合得更加牢固，金刚石比硅更加坚硬。

在二氧化硅晶体中，硅原子采取 sp^3 杂化，1 个硅原子和 4 个氧原子形成 4 个共价键，构成正四面体， $\text{O}\equiv\text{Si}\equiv\text{O}$ 键角为 $109^\circ28'$ ，每个氧原子和 2 个硅原子形成 2 个共价键， $\text{Si}\equiv\text{O}\equiv\text{Si}$ 键角为 104.5° 。二氧化硅晶体结构可以看出是金刚石结构变化而来的：在金刚石晶体结构中的碳原子间插入氧原子，再把碳原子换成硅原子。在晶体中，结构微粒是硅原子和氧原子，微粒间的作用力是共价键，熔化晶体要破坏 $\text{Si}\equiv\text{O}$ 共价键。最小的环上有 12 个原子，即 6 个硅原子和 6 个氧原子形成的 12 元环，每个硅原子为 12 个环所共有，每个 12 元环实际拥有 $1/2$ 个硅原子和一个氧原子。实际上，晶体是由硅原子和氧原子按 1:2 的比例所组成的立体网状的原子晶体，没有单个分子存在。每个硅原子拥有 4 个硅氧键，若有 60 克（相当于 1mol） SiO_2 ，则含有的硅氧键数为 $4N_A$ 。二氧化硅晶胞中，立方体的 8 个顶点各有一个硅原子，立方体的面心各有一个硅原子，还有 4 个硅原子均匀错开位于 $1/8$ 立方体的中心，与 16 个氧原子形成 4 个四面体，所以一个晶胞拥有 8 个硅原子和 16 个氧原子。由于在 SiO_2 晶体中，Si 原子为一个正四面体所有，1 个 O 原子为 2 个正四面体所共有，所以晶体中 Si 原子与 O 原子个数之比为 $1:4\times\frac{1}{2}=1:2$ 。在晶体中，硅原子数和硅氧键数之比为

1:4。

在石墨晶体中，每个碳原子采取 sp^2 杂化，与三个碳原子以共价键结合。每一层由无数个正六边形构成(平面六元并环结构)，晶体中碳碳键的夹角为 120° 。在同一层内，每个 C 原子被 3 个六边形共用，平均每个正六边形实际拥有的碳原子数为 2 个（ $6\times 1/3$ ）。石墨晶体中，每个六棱柱实际拥有的碳原子数也为 2 个（ $12\times 1/6$ ），因为六棱柱中的每个碳原子被六个六棱柱共有，一个六棱柱的体积为 $3\sqrt{3}a^2b/2$ （边长 a，棱高 b）。立体结构中，碳数与六棱柱数比为 2:1。石墨晶体中碳原子数、碳环数和碳碳单键数之比为 2:1:3。每个碳原子与三个碳原子以共价键结合，还有一个未杂化的 p 电子在整个碳原子平面运动，像金属一样有金属键，有导电性，层与层间以范德华力结合，故石墨是混合晶体。晶体中存在的作用力有：共价键、金属键和范德华力。

冰的晶体里，每个水分子周围有 4 个氢键，每个氢键被两个水分子共用，所以，每摩尔水拥有 2 摩尔氢键。冰升华时要克服范德华力和分子间氢键。氢键的存在使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的 4 个相邻水分子相互吸引。冰构成的晶胞与金刚石类似。

C_{60} 中双键数的计算： C_{60} 由 60 个碳原子构成的球形分子，一个碳原子有 4 个价电子，一个 C_{60} 中共有 240 个价电子。 C_{60} 为平面六元环和五元环，碳原子为 sp^2 杂化，每个碳原子与三个碳原子形成共价键，碳数与键数比为 $1:3 \times 1/2 = 2:3$ ，则 C_{60} 中有 90 根共价键。设单键数为 x ，双键数为 y ，单键用 2 个电子，双键共有 4 个电子，则有 $x+y=90$ ， $2x+4y=240$ ，解得： $x=60$ ， $y=30$ ，即双键数为 30 根。 C_{60} 可与 30 个氟气分子发生加成反应。 C_{60} 的晶体是面心立方最密堆积的分子晶体，配位数为 12。

$GaAs$ 等 III A 和 V A 元素形成的晶体中，配位数都是 4， $GaAs$ 中每 1 个 Ga 原子与 4 个 As 原子结合，Ga 最外层只有 3 个电子，所以每个 Ga 原子提供一个空轨道与 As 的孤电子对形成配位键，Ga 和 As 都采取 sp^3 杂化，它们的结构与金刚石、碳化硅类似。离 Ga（或 As）最近的 Ga（或 As）为 12。

比较如表

原子晶体	杂化类型	作用力类型	晶胞	一个晶胞含有微粒数	中心原子几何构型	键角	配位数	键长（由长到短）	键能、熔点、硬度
金刚石	sp^3	非极性共价键 σ 键	变形面心立方	8 个碳原子	正四面体	$109^\circ 28'$	4	短	金刚石 > 碳化硅 > 硅
碳化硅	sp^3	极性共价键， σ 键	变形面心立方		正四面体	$109^\circ 28'$	各 4	介于之间	
硅	sp^3	非极性共价键 σ 键	变形面心立方	8 个硅原子	正四面体	$109^\circ 28'$	4	长	
BN	sp^3	极性共价键、配位键、 σ 键	变形面心立方	B、N 各四个	正四面体	都是 $109^\circ 28'$ (下同)	各 4	短	BN > BP > GaAs
BP	sp^3	极性共价键、配位键（1 根）、 σ 键	变形面心立方	B、P 各四个	正四面体	$109^\circ 28'$	各 4	介于之间	
GaAs	sp^3	极性共价键、配位键、 σ 键	变形面心立方	Ga、As 各四个	正四面体	$109^\circ 28'$	各 4	长	

在金刚砂晶体中，每个碳或硅原子采取 sp^3 杂化，与四个碳原子或四个硅原子以共价键结合（紧密接触），晶体中碳硅键、硅碳键的夹角都为 $109^\circ 28'$ ，这种晶体的特点是空间网状结构，无单个分子。最小的环上最多共面的碳数是 3 个，最小的碳环上有 3 个碳原子和三个硅原子，碳原子数与碳硅键数之比为 1:4。若有 40 克（1mol 碳化硅）金刚砂，则含有的共价键（C—Si 键）数为 $4N_A$ 。每个碳被 12 个六元环共用，每个碳硅键被 6 个环共用。每个六元环占有 $1/4$ 个碳原子，即碳数或硅数与环数比为 0.5:2。每个金刚砂晶胞含有 8 个原子，即碳、硅各四个。（ $4=8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$ 、面心立方体内四个）。金刚砂晶胞是变形的面心立方，面对角线上的碳原子不是紧密堆积，松散面心立方，体对角线的长度为 4 倍的碳硅键长。体对角的原子紧密堆积，体对角线的长是边长的 $\sqrt{3}$ 倍。

在第五主族和第三主族元素形成的原子晶体晶体中，每个原子采取 sp^3 杂化，与四个原子以共价键结合（紧密接触），晶体中键的夹角都为 $109^\circ 28'$ ，这种晶体的特点是空间网状结构，无单个分子。最小的环上最多共面的同种数是 3 个，最小的环上各有 3 个原子，如 BN 中氮或 B 原子数与化学键键数之比为 1:4。若有 25 克（1mol 氮化硼）氮化硼，则含有的共价键（B—N 键）数为 $4N$ 。每个氮或硼被 12 个六元环共用，每个键被 6 个环共用。每个六元环占有 $1/4$ 个氮原子或 B 原子，即氮数或硼数与环数比为 0.5:2。每个晶胞含有 8 个原子，即氮、硼各四个。（ $4=8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$ 、面心立方体内四个）。晶胞是变形的面心立方，面对角线上的原子不是紧密堆积，松散面心立方体，体对角线的长度为 4 倍的氮硼键长。体对角的原子紧密堆积，体对角线的长是边长的 $\sqrt{3}$ 倍（也有信息题说面心立方是紧密堆积，这时才按其面心立方是紧密堆积计算）。由于氮族元素的原子有 5 个价电子，而硼族只有 3 个价电子，氮族元素的原子的一孤对电子与有空 P 轨道的硼族原子形成一根配位键，这样两原子都采取 sp^3 杂化，各形成四根 σ 键。

比较熔沸点或硬度时，要说明都是原子晶体，比原子半径大小、键长长短、键能大小，再作结论。

二、周期表中的规律与知识点系统归纳

1. 最高正化合价

IA															0		
H +1	IIA											III A	IV A	V A	VI A	VII A	He
Li +1	Be +2											B +3	C +4	N +5	O	F	Ne
Na +1	Mg +2	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IB	II B	Al +3	Si +4	P +5	S +6	Cl +7	Ar		
K +1	Ca +2	Sc +3	Ti +4	V +5	Cr +6	Mn +7	F e	Co +3	Ni +3	Cu +2	Zn +2	Ga +3	Ge +4	As +5	Se +6	Br +7	Kr
规律：I A、II A、III A 主族的金属没有可变化价（铊除外）																	

最高正价=族序数（例外的有VIII、I B、0族的元素和O、F元素）

2.最低化合价

IA							0
HD 1	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li	Be	B	C D 4	N D 3	O D 2	F D 1	Ne
			Si D 4	P D 3	S D 2	Cl D 1	Ar
				As D 3	Se D 2	Br D 1	Kr
规律：最低化合价=族序数-8；金属一般没有负化合价					Te D 2	I D 1	Xe
						At D 1	Rn

3.氢化物

IA							0
(H ₂)	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	CH ₄ 、烃	NH ₃ 、N ₂ H ₄	H ₂ O、H ₂ O	HF	
				4	2		
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	
KH	CaH ₂		GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	
			SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	
			PbH ₄	BiH ₃		HAt	
粗体的氢化物水溶液呈酸性，属于无氧酸，其酸性强弱不能用于判断非金属性强弱							

4.氢氧化物或含氧酸

IA							0
H 无	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃ 、羧酸	HNO ₃ 、HNO ₂	O 无	F 无	
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃ 、H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄ 、H ₃ PO ₃ 、HPO ₃	H ₂ SO ₄ 、H ₂ SO ₃ 、H ₂ S ₂ O ₃	HClO ₄ 、HClO ₃ 、HClO ₂ 、HClO	
KOH	Ca(OH) ₂	Ga(OH) ₃	H ₄ GeO ₄ 或、Ge(OH) ₄	H ₃ AsO ₄ 、H ₃ AsO ₃	H ₂ SeO ₄ 、H ₂ SeO ₃	HBrO ₄ 、HBrO ₃ 、HBrO ₂ 、HBrO	
RbOH	Sr(OH) ₂	In(OH) ₃	Sn(OH) ₄ 、Sn(OH) ₂	H ₃ SbO ₄ 、H ₃ SbO ₃	H ₂ TeO ₄ 、H ₂ TeO ₃	HIO ₄ 、HIO ₃ 、HIO ₂ 、HIO	
CsOH	Ba(OH) ₂	Tl(OH) ₃	Pb(OH) ₄ 、Pb(OH) ₂	HBiO ₃		HAtO ₄	
FrOH	Ra(OH) ₂	加粗为强碱或强酸					

规律：同周期从左到右，最高价氧化物的水化物酸性增强，碱性减弱；同主族从上到下，最高价氧化物的水化物酸性逐渐减弱，碱性逐渐增强。同一元素，有可变化合价时，不同价态氧化物的水化物中，低价的酸性弱而碱性强，高价相反。

5.非金属气态单质分布

IA							0
----	--	--	--	--	--	--	---

H ₂	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
				N ₂	O ₂ 、O ₃	F ₂	Ne
				(P ₄)	(S ₈)	Cl ₂	Ar
						(Br ₂)	Kr
除稀有气体外，只有六种气体单质						(I ₂)	Xe
括弧里为非气体，且只有非金属单质溴为液体						(At ₂)	Rn

6.与氧的化合物

IA							
H ₂ O、H ₂ O ₂	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂ 、CO	N ₂ O ₅ 、N ₂ O ₄ 、NO ₂ 、N ₂ O ₃ 、NO、N ₂ O		(OF ₂)	
Na ₂ O、Na ₂ O ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅ 、P ₂ O ₃ 或P ₄ O ₁₀ 、P ₄ O ₆	SO ₃ 、SO ₂	Cl ₂ O ₇ 、Cl ₂ O ₅ 、ClO ₂ 、Cl ₂ O ₃ 、Cl ₂ O	
K ₂ O、K ₂ O ₂ 、KO ₂	CaO、CaO ₂	Ge ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅ 、As ₂ O ₃	SeO ₃ 、SeO ₂	Br ₂ O ₇ 、Br ₂ O ₅ 、Br ₂ O ₃ 、Br ₂ O	
	BaO、BaO ₂	In ₂ O ₃	SnO ₂ 、SnO	Sb ₂ O ₅ 、Sb ₂ O ₃	TeO ₃ 、TeO ₂	I ₂ O ₇ ^{1/4}	
	RaO、RaO ₂	Tl ₂ O ₃ 、Tl ₂ O	PbO ₂ 、PbO	Bi ₂ O ₅ 、Bi ₂ O ₃	^{1/4}	At ₂ O ₇ ^{1/4}	

7.电负性

IA						
H2.1	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li1.0	Be1.5	B2.0	C2.5	N3.0	O3.5	F4.0
Na0.9	Mg1.2	Al1.5	Si1.8	P2.1	S2.5	Cl3.0
K0.8	Ca1.0	Ga1.6	Ge1.8	As2.0	Se2.4	Br2.8
Rb0.8	Sr1.0	In1.7	Sn1.8	Sb1.9	Te2.1	I 2.5
Cs0.7	Ba0.9	Tl1.8	Pb1.9	Bi1.9	--	At--

规律：金属性强，电负性小，非金属性强，电负性大；同周期从左到右，电负性增大，同主族从上到下，电负性逐渐减小。

8.价电子构型(排布式) (或外围电子排布式)

IA							0		
ns ¹	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	1 s ²	最外 4s ¹ 的只有 K、Cr、Cu	
ns ¹	ns ²	ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶		
IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII		IB	II B	
Sc 3d ¹ 4s ²	Ti 3d ² 4s ²	V 3d ³ 4s ²	Cr 3d ⁵ 4s ¹	Mn 3d ⁵ 4s ²	Fe 3d ⁶ 4s ²	Co 3d ⁷ 4s ²	Ni 3d ⁸ 4s ²	Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn 3d ¹⁰ 4s ²

9.常见原子晶体分布

IA							0
HD 1	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	

		B、BN	C(金刚石)	C ₃ N ₄			
		AlN	Si、SiO ₂ 、SiC、Si ₃ N ₄				
			Ge	GaAs			
其它非金属的单质、非金属化合物一般是分子晶体							

附本考点论文

金属键学习指导

一、金属键的涵义

1 定义：金属阳离子与自由电子之间的强烈的相互作用所形成的化学键叫金属键。

2 强度：金属键的强弱与原子半径、价电子数有关。金属原子半径越小，价电子越多，金属键就越强。

3 对性质的影响：金属键越强，金属晶体的熔、沸点就越高、硬度就越大。同一主族从上到下，价电子数相同，原子半径依次增大，金属键依次减弱；同一周期从左到右，价电子数依次增多，原子半径依次减小，金属键依次增强。

4 金属晶体：通过金属键所形成的晶体叫做金属晶体。

5 金属的原子结构特点

(1)自由电子或电子气：金属原子的价电子比较少，容易失去价电子变成金属阳离子，这些释放出的电子在整个晶体中可以自由地运动，这些价电子叫做自由电子或电子气。

(2)自由电子的特性：价电子不专属某个或某几个金属原子，为整个晶体所有。“自得其失，互得互失”。

(3)金属晶体的构成：金属阳离子、自由电子。正因为金属晶体中存在自由电子，所以表现出一些相似的物理性质。

二、对金属物理通性的解释

1、金属的物理通性：金属都具有一定的金属光泽、延展性、导电性、导热性

A、金属光泽：大多数金属呈现银白色，是因为自由电子能吸收所有频率的光又立即将它们反射出来。在粉末状时多显灰色或黑色，如Pt、Ag在粉末时呈黑色，是因为金属粉末表面凹凸不平，光线照射在上面经过多次反射和吸收后，几乎全部被吸收，所以呈黑色。

B、不透明：由于各种波长的光在金属表面都能被自由电子阻挡，所以除极薄的铂片外，金属都不透明。

C、导电性：电子气或自由电子在电场作用下作定向移动的结果。

D、导热性：自由电子通过碰撞，把能量从高温部分传到低温部分，从而使整个晶体达到同样的温度。

E、延展性：金属阳离子与自由电子之间的作用不是固定的，所以在外力作用下可以产生相对的滑动，滑动的结果，金属发生了形变，但各层之间的金属键的作用仍然存在，金属并没有断裂，所以大多数金属都有不同程度的延展性。(说明：如果外力的作用破坏了金属键的作用，金属还是会发生断裂的。)

F \longrightarrow \longrightarrow

如：白金丝拉到直径为 1/5000 mm 不断裂；金箔可压展到厚度为 1/10000 mm。

三、典型例题

[例 1] 下列说法正确的是

- A. 某物质中若有阳离子，必有阴离子；
 B. 某物质中若有阴离子，必有阳离子；
 C. 金属晶体是由金属阳离子和自由电子构成的，所以金属晶体有氧化性，不能与酸反应；
 D. Li、Na、K、Rb、Cs的熔、沸点依次升高。

[解析] 金属晶体中只有阳离子和自由电子，没有阴离子，A错。某物质中若有阴离子，必有阳离子这句话正确；金属晶体是由金属阳离子和自由电子构成的，但只是价电子与金属原子结合的不紧密，还是表现金属原子的性质。所以金属晶体没有氧化性，活泼的金属能与酸反应，C错；Li、Na、K、Rb、Cs属同一主族从上到下的元素，价电子数相同，原子半径依次增大，金属键依次减弱，熔、沸点依次降低，D错。答案为B。

[例2]填写金属元素之最

- A. 地壳中含量最多的金属元素：_____； B. 熔点最高的金属元素：_____；
 C. 硬度最大的金属元素：_____； D. 导电导热性最好的金属元素：_____；
 E. 熔点最低的金属元素：_____； F. 密度最小的金属元素：_____；
 G. 电子摩尔质量最小(或与足量的酸反应，要制得相同的H₂，所需质量最小的金属)的金属元素：_____；

[答案] A: Al; B: W; C: Cr; D: Ag; E: Hg; F: Li; G: Be。

[例3]金属导电、电解质溶液导电和熔融的KOH导电的原因有什么不同？

[答] 金属导电是因为任何一种金属内部都有能够自由移动的电子，我们称之为自由电子，在外加电场的作用下，自由电子发生定向移动，使金属导电。电解质溶液导电如NaCl溶液能导电是因为NaCl在水中发生电离，生成能够自由移动的钠离子和氯离子，钠离子和氯离子能够自由的移动，所以NaCl溶液能导电。熔融的KOH能导电是因为KOH原本和NaCl一样，都是离子化合物，是通过离子键形成的（KOH不完全是离子键，还有共价键），在平常状态下不能导电是因为钠离子和氢氧根离子被离子键牢牢的束缚着不能自由移动。当KOH溶解于水中的时候或被加热到熔融状态的时候，在水分子或高温提供能量的情况下KOH能打破自身的离子键而变成自由移动的钾离子和氢氧根离子，阴、阳离子在电场作用下定向移动，所以能够导电。总而言之，金属导电是靠自由电子，而电解质的水溶液和熔融的电解质导电都是由于解离成了能够自由移动的离子的缘故。只不过是它们解离的方法不一样罢了。金属导电是物理变化，电解质溶液导电发生了电解，是化学变化。

氢键及对物质性质的影响

一、氢键的定义

1、定义：原子半径较小，非金属性很强的X(N、O、F)原子与H原子形成强极性共价键，共用电子对强烈偏离H原子，使H原子成为几乎“裸露”的质子，此H原子会吸引另一个分子中的原子半径较小、非金属性很强的Y(N、O、F)原子。这种两个分子间的H原子和Y原子产生的静电吸引，叫做氢键。

2、本质：强极性键(X-H)上的氢核，与吸引电子能力很强的、含孤电子对并带有部分负电荷的原子Y之间的静电引力。

3、氢键形成的条件

- (1) 与吸引电子能力很强的原子A形成强极性键的氢原子。
 (2) 较小半径、吸引电子能力很强、含孤电子对、带有部分负电荷的原子Y(F、O、N)

4、表示氢键结合的通式

氢键结合的情况如果写成通式，可用X—H···Y表示。式中X和Y代表F、O、N等电负性大而原子半径较小的非金属原子。

X和Y可以是两种相同的元素，也可以是两种不同的元素。如 $F-H\cdots F$ 、 $O\text{D}H\cdots O$ 、 $N-H\cdots N$ 、 $N\cdots H-F$ 、 $N\cdots H-O$ 等。

5、氢键的键能

把单位物质的量的 $X-H\cdots Y-H$ 分解成为HX和HY所需的能量。氢键的牢固程度——键强度也可以用键能来表示。氢键是正负电荷间的吸引，没有形成共用电子对，所以，氢键不是共价键，比共价键弱得多，容易克服，故氢键仍属于分子间作用力的范畴。氢键的键能一般在 $42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下，比共价键的键能小得多，而与分子间力更为接近些，即介于化学键和分子间作用力之间，与原子半径大小有关。例如氢键的键能 $F-H\cdots F$ 为 $28.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $O\text{D}H\cdots O$ 为 $18.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $N-H\cdots N$ 为 $5.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。分子中共价键与氢键的键能是不同的。而且，氢键的形成和破坏所需的能量也小，加之其形成的空间条件较易出现，所以在物质不断运动情况下，氢键可以不断形成和断裂，而这些强极性键都很牢固，HF、 H_2O 、 NH_3 很稳定。

6、氢键的类型

(1)同种分子之间：如 $F-H\cdots F$ 、 $O\text{D}H\cdots O$ 、 $N-H\cdots N$ 、 $O\text{D}H\cdots N$ 等。

(2)不同种分子之间：如 NH_3 与 H_2O 、 H_2O 与含氧酸（如 HNO_3 ）、醇类（如 CH_3CH_2OH ）、羧酸类（如 CH_3COOH ）、氨基酸、糖类、蛋白质之间等。对-硝基苯酚分子可以形成分子间氢键。

(3)分子内氢键：某些分子内，例如 HNO_3 、邻-硝基苯酚分子可以形成分子内氢键。分子内氢键由于受环状结构（空间）的限制， $X-H\cdots Y$ 往往不能在同一直线上。

7、氢键的饱和性和方向性

氢键不同于范德华力，它具有饱和性和方向性。由于氢原子特别小而原子X和Y比较大，所以 $X\text{D}H$ 中的氢原子只能和一个Y原子结合形成氢键。同时由于负离子之间的相互排斥，另一个电负性大的原子B就难于再接近氢原子。这就是氢键的饱和性。

氢键具有方向性则是由于只有当 $X\text{D}H\cdots Y$ 在同一条直线上时作用最强，同时原子Y一般含有未共用电子对，在可能范围内氢键的方向和未共用电子对的对称轴一致，这样可使原子Y中负电荷分布最多的部分最接近氢原子，这样形成的氢键最稳定。

二、氢键对物质性质的影响

氢键通常是物质在液态时形成的，但形成后有时也能继续存在于某些晶态甚至气态物质之中。例如在气态、液态和固态的HF中都有氢键存在。能够形成氢键的物质是很多的，如水、水合物、氨合物、无机酸和某些有机化合物。氢键主要对物质的物理性质产生影响。如

1、熔点、沸点

分子间有氢键的物质熔化或气化时，除了要克服纯粹的分子间力外，还必须提高温度，额外地供应一份能量来破坏分子间的氢键，所以这些物质的熔点、沸点比同主族氢化物的熔点、沸点高，如HF、HCl、HBr、HI，沸点高低顺序为 $HF>HI>HBr>HCl$ ； CH_3CH_2-OH 存在分子间氢键，而分子量相同的 $H_3C-O-CH_3$ 无氢键，故前者的沸点高。分子内生成氢键，分子极性也降低，熔、沸点常降低。例如有分子内氢键的邻硝基苯酚熔点（ 45°C ）比有分子间氢键的间位熔点（ 96°C ）和对位熔点（ 114°C ）都低。

2、溶解度

在极性溶剂中，如果溶质分子与溶剂分子之间可以形成氢键，则溶质的溶解度增大HF和 NH_3 在水中的溶解度比较大，就是这个缘故。若分子内形成氢键，则溶解度降低，如钠、钾、铵的碳酸的酸式盐的溶解度小于正盐，就是碳酸氢根通过氢键缔合形成二聚体等，邻硝基苯酚的溶解度小于对硝基苯酚等。

3、粘度

分子间有氢键的液体，一般粘度较大，呈现油状。例如甘油、磷酸、浓硫酸等多羟基化

合物，由于分子间可形成众多的氢键，这些物质通常为粘稠状液体。

4、密度与缔合现象

液体分子间若形成氢键，有可能发生缔合现象。常温下液态水中除了简单 H_2O 分子外，还有 $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, \dots , $(\text{H}_2\text{O})_n$ 等缔合分子存在。降低温度，有利于水分子的缔合。温度降至 0°C 时，全部水分子结成巨大的缔合物——冰，冰为笼状结构，晶体中水分子的空间利用率不高，水结冰体积膨胀，使冰的密度小于 1g/mL 。 4°C 时， $(\text{H}_2\text{O})_2$ 比例最大，而 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 排列最紧密，故 4°C 时水的密度最大。如液态 HF ，在通常条件下，除了正常简单的 HF 分子外，还有通过氢键联系在一起的复杂分子 $(\text{HF})_n$ 。其中 n 可以是 2, 3, 4, 4。这种由若干个简单分子联成复杂分子而又不会改变原物质化学性质的现象，称为分子缔合。分子缔合的结果会影响液体的密度。

三、典型例题分析

[例 1] 关于氢键，下列说法正确的是

- A. 氢键比范德华力强，所以它属于化学键
- B. 每一个水分子内含有两个氢键
- C. 水是一种非常稳定的化合物，这是由于氢键所致
- D. 分子间形成氢键使物质的熔点和沸点升高。

[解析] 氢键比范德华力稍强是特殊的范德华力，但是它不属于化学键；水分子间能形成氢键，一个水分子最多可与周围的四个水分子形成氢键，水分子内不能形成氢键，水是一种非常稳定的化合物，这与水分子共价键强度有关，与氢键无关，氢键主要影响水的物理性质，不影响化学性质。

[答案] D。

[例 2] 下列有关物质的结构或性质的叙述错误的是

- A. 由极性键形成的分子不一定是极性分子
- B. H_2O 、 HF 、 NH_3 、 CH_4 的沸点依次降低
- C. 分子晶体中一定存在分子间作用力，可能有共价键
- D. 冰、水、水蒸气中都含有氢键

[解析] 由极性键形成的分子，如 C_2H_2 、 CO_2 、 CCl_4 等，由于结构对称，键的极性可以抵消，是非极性分子，由极性键形成的双原子分子一定是极性分子；水常温下为液态， HF 常温下为气态，水的沸点比 HF 高，氨分子间氢键较 HF 弱，易液化，氨的沸点比 CH_4 高，比 HF 低， CH_4 分子间无氢键，沸点最低；分子晶体中一定存在分子间作用力，单原子形成的分子晶体（如氦等）中无共价键；冰、水中含有氢键、水蒸气中一般没有氢键。

[答案] D。

[例 3] 下列有关晶体的说法，正确的是

- A. 晶体中分子间作用力越大，分子越稳定
- B. 原子晶体中共价键越强，熔点越高
- C. 冰融化时，分子内共价键发生断裂
- D. 氯化钠融化时，离子键未被破坏

[解析] 分子的稳定性只与分子内化学键的强度有关，与晶体中分子间作用力大小无关；原子晶体融化时，要破坏共价键，所以原子晶体中共价键越强，熔点越高；冰融化时，分子内共价键没有断裂，分子间氢键被部分破坏；氯化钠融化时，离子键被削弱或破坏。

[答案] B。

[例 4] 在冰晶体中，每个水分子与相邻的 4 个水分子形成氢键，已知冰的升华热是 51kJ/mol ，除氢键外，水分子间还存在范德华力 (11kJ/mol)，则冰晶体中氢键的“键能”是 $\underline{\hspace{2cm}}\text{kJ/mol}$ 。

[解析] 冰晶体中每个水分子与其他水分子形成 4 个氢键，但每个氢键需要 2 个水分子才能形成，因此平均每个水分子有 2 个氢键，即 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 形成的冰中占有 2mol 氢键。故氢键的键能为 $(51\text{kJ/mol} - 11\text{kJ/mol}) / 2 = 20\text{kJ/mol}$ 。

离子键教学实录

[教学方案]

[问题] 提出问题激发学生的求知欲

1. 元素周期表中仅一百多种元素，为什么能形成不计其数的化合物？它们究竟是怎样形成的？
2. 为什么钠和氯气的熔点都很低，它们结合成氯化钠后，熔点就很高了呢？
3. 为什么元素的原子结合时有一定的数目比？
4. 两个氢原子遇在一起就能形成双原子的氢分子，为什么两个氢原子不能结合？

带着问题阅读课文，并完成自学思考题（可讨论）

[引入] 为了搞清这些问题，今天，我们来学习化学键的一种类型——离子键。请大家自学本课文，并思考下列问题：

[板书] 第三节 化学键 离子键

[展示] 自学思考题（投影或小黑板）

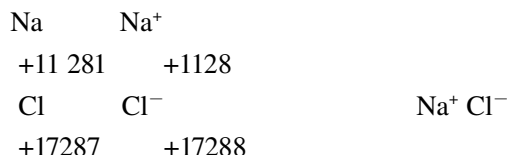
1. 钠原子和氯原子是如何形成NaCl分子的？
2. Na^+ 和 Cl^- 之间有哪些作用？
3. 形成离子键的微粒是什么？本质是什么？
4. 形成离子键的原因是什么？条件有哪些？
5. 金属与非金属化合时是否一定形成离子化合物？
6. 如何用电子式表示离子化合物 CaF_2 和 Na_2S 的形成过程？

提问并纠正——精讲并归纳

[讲解] 通过钠在氯气中燃烧，我们可以看到生成了白烟，白烟就是氯化钠，这说明钠与氯能化合，那么，钠原子与氯原子是如何结合成氯化钠分子的呢？

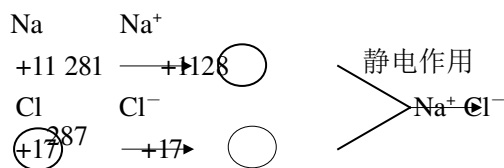
[板书] 一、离子化合物的形成过程

1. 用原子结构示意图表示



[讨论] Na^+ 与 Cl^- 之间存在什么作用？

答：静电作用。（添板书）



[结论] Na^+ 与 Cl^- 之间就是通过这种静电作用结合成稳定的离子化合物。象NaCl这样，使阴、阳离子结合成化合物的静电作用叫离子键。

[板书] 二、离子键

1. 定义 使阴、阳离子结合成化合物的静电作用叫离子键。

[追问] 静电作用包括哪些作用？

[讲解] 正负电荷间存在静电吸引，当静电引力使阴、阳离子接近到一定距离时，两离子的原子核与原子核、电子与电子之间又存在静电排斥，所以，静电作用包括静电引力和静电斥力。

[提问] 形成离子键的微粒是什么？

答：阴、阳离子。

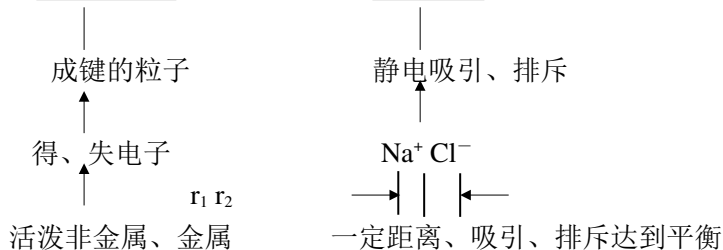
[提问] 离子键的本质是什么？

答：阴、阳离子间的静电作用。

[追问] 稳定的离子化合物、稳定的离子键怎样才能形成呢？

[分析]由离子键的定义逐词逐层探讨。

使阴、阳离子结合成化合物的静电作用。



[思考] 阴、阳离子从何产生—(活泼非金属、金属)。有了阴、阳离子是否就有了静电作用？(一定距离时才有) 有了静电作用是否就能形成离子键？(强烈的作用) 什么时候静电作用最强，形成稳定的离子键？(平衡距离—阴、阳离子半径之和)

[指出] “一定距离”指阴、阳离子的核间距，即阴、阳离子半径之和。“平衡”指静电引力和静电斥力相等，引力和斥力这对矛盾双方达到相对的暂时的统一。

[提问小结]

2. 形成离子键的原因：原子容易得失电子，达到稳定结构。

3. 形成离子键的条件：

- A. 活泼金属与活泼非金属作用。
- B. 阴、阳离子间的静电引力使之接近到一定距离。
- C. 静电引力和静电斥力作用达到平衡，体系能量降低。

[提问] 金属和非金属化合时是否一定形成离子键？金属和非金属化合的化合物是否一定是离子化合物？

答：不一定。不太活泼的金属和非金属不易得失电子，不易形成离子键，不是离子化合物。

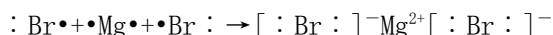
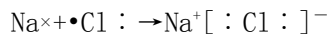
[讲解] 为了形象地表示离子化合物、离子键的形成，可用一种化学符号——电子式表示。

[看书] 什么叫电子式？为什么可以用它表示？(因为一般反应中都是原子的最外层电子发生变化，可以用电子式简便地表示离子化合物的形成过程)

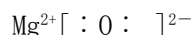
[讲解并板书]

2. 用电子式表示

(1) 离子化合物的形成过程：



(2) 离子化合物的结构



书写注意：(投影或小黑板)

- A. 每个离子都要单独写，不能合并。
- B. 要标明离子的电荷并注意与化合价相区别。
- C. 阴离子必须加中括号。
- D. 不能将“ \longrightarrow ”写成“ $=$ ”。

E. 要用弧形箭头标明电子转移关系。

[演排] 思考题 6

[强调] 离子键的定义；用电子式表示离子化合物的形成过程注意事项。

[作业布置]

板书设计

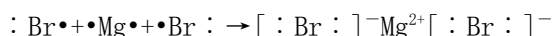
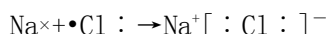
[板书] 第三节 化学键 离子键

1、 离子键的形成过程

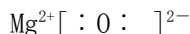
1. 用原子结构图表示。

2. 用电子式表示

(1) 离子化合物的形成过程：



(2) 离子化合物的结构



书写注意事项：（投影或小黑板）

A. 每个离子都要单独写，不能合并。

B. 要标明离子的电荷并注意与化合价相区别。

C. 阴离子必须加中括号。

D. 不能将“ \rightarrow ”写成“ $=$ ”。

E. 要用弧形箭头标明电子转移关系

2、 离子键 离子化合物

1. 定义：使阴、阳离子结合成化合物的静电作用叫离子键。

2. 成键微粒：阴、阳离子。

3. 成键性质：静电作用。

4. 形成离子键的原因：原子容易得失电子，达到稳定结构。

5. 形成离子键的条件：

A. 活泼金属与活泼非金属作用。

B. 阴、阳离子间的静电引力使之接近到一定距离。

C. 静电引力和静电斥力作用达到平衡，体系能量降低。

6. 离子化合物：含离子键的化合物。

共价键知识学习指导

共价键与离子键一样，是化学键的一种。该内容比较抽象，难以理解，是本章学习的难点之一。为了更好地学习这一知识，现将其重点内容作如下归纳和讲解：

1. 概念：原子之间通过共用电子对所形成的强烈的相互作用，叫做共价键。

例如，氯化氢分子的形成过程： $\text{H} \times + : \ddot{\text{Cl}} \cdot \rightarrow \text{H} : \ddot{\text{Cl}} : (\text{H}-\text{Cl})$

特点：共用电子对偏向吸引电子能力强的原子一边（氯原子），氯原子带部分负电荷（Cl⁻），氢原子带部分正电荷（H⁺），没有发生电子的得失。

又如，氢气分子的形成过程： $\text{H} \cdot + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H} (\text{H}-\text{H})$

特点：共用电子对不偏移，成键原子不显电性

对概念的理解：电子不是从一个原子转移到另一个原子而是在两个原子间共用，形成共用电子对（电子云的重叠）。共用电子对在两个原子核周围运动，使每个原子都达到稳定

结构。

2. 内涵

- ① 成键的微粒：原子；
- ② 成键的条件：非金属元素的原子间或非金属和不活泼金属元素的原子间；
- ③ 成键的原因：成键原子有未成对电子，倾向于达到稳定的电子层结构；
- ④ 成键的本质：共用电子对，共用电子对围绕双方原子核运动达到稳定结构；
- ⑤ 共价键的表示方法：电子式或结构式；
- ⑥ 成键规律：以共价键结合的两个原子间形成的共用电子对可以是一对，也可以超过一对，与最外层电子数有关，一般每个原子最外层电子达到 $2e^p$ 或 $8e^p$ 最稳定结构所需要的电子数就是它的成键数；
- ⑦ 成键的元素：一般非金属元素的原子之间可形成共价键。

3. 表示方法

① 电子式：成键的两个原子一般有未成对电子，通过形成共用电子对使双方原子最外层达到稳定结构。用电子式可以表示共价分子中原子的最外层电子共用情况。如：
 $H:H$ 、 $H \times \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{Cl}}:$ 。

与离子化合物电子式书写的区别：a.没有方括号；b.没有正负电荷的标注；c.表示形成过程时电子转移不用弧形箭头。

② 结构式：我们常用一根短线来表示一对共用电子，未共用的电子省略，这样得到的化学式叫结构式。将上述 HCl 、 N_2 、 H_2 分子改写成结构式： $N \equiv N$ 、 $H-Cl$ 、 $H-H$

4. 类型

- ① 极性共价键（极性键）：不同种元素的原子形成共价键，成键原子吸引电子能力不同，共用电子对发生偏移，这样形成的共价键为极性键。如 $H-Cl$ 、 $S-H$ 、 $O-H$ 、 $H-C \equiv N$ 等；
- ② 非极性共价键（非极性键）：同种元素的原子形成共价键，电子对不偏移，这样的共价键为非极性键。如 $Cl-Cl$ 、 $N \equiv N$ 、 $C-C$ 、 $H-H$ 等。

共价键除了极性键、非极性键外，还有单键、双键、三键， σ 键、 π 键及配位键等类别。

5. 键参数

① 键长：两成键原子核间的平均距离，叫键长。

键长与成键原子的原子半径有关，原子半径都小的键键长短。一般说来，键长越短，电子云重叠程度越大，键越牢固，分子越稳定。键长与分子的几何形状有一定的关系。

② 键角：分子中共价键与共价键的夹角叫键角。键角与分子的几何形状有密切的关系。

③ 键能：形成 1 摩共价键所释放的能量或拆开 1 摩共价键所吸收的能量。

键能与分子性质的关系：吸收或放出的能量越大，键越牢固，分子越稳定，化学性质也越稳定。

★6. 性质

① 方向性：要形成稳定的共价键，必须尽可能使电子云重叠程度大一些，我们知道，除了 s 电子云以外，其它电子云都是有空间取向的，在成键时，要尽可能沿着电子云密度最大的方向发生重叠。例如 H_2O 中，氢原子的 $1s$ 电子云沿着氧原子的 $2P_x$ 、 $2P_y$ 电子云的空间伸展方向的重叠，才能达到电子云重叠程度最大，形成稳定的共价键，因此共价键具有方向性。

② 饱和性：元素的原子形成共价键时，当一个原子的所有未成对电子和另一些原子中自旋方向相反的未成对电子配对成键后，就不再跟其它原子的未成对电子配对成键。例如 H_2O 分子中， O 原子有两个未成对电子，它只能跟两个 H 原子的未成对电子配对，因此，共价键具有饱和性。共价键具有饱和性决定了共价分子有固定组成。

7. 存在

- ① 非金属单质（多原子）内。如 N_2 、 H_2 、 I_2 、 P_4 等；
 ② 共价化合物中。如 CO_2 、 HCl 、 H_2O 、 H_2SO_4 等；
 ③ 离子化合物中的原子团里。如 $NaOH$ 中的 OH^- 内、 $NaHSO_4$ 中的 HSO_4^- 内， Na_2O_2 的 O_2^{2-} 内， NH_4Cl 的 NH_4^+ 内等。

8. 与离子键的比较

键型		概念	特点	形成条件	存在举例
离子键		阴阳离子间通过静电作用形成的化学键	阴阳离子间的相互作用	活泼金属与活泼非金属通过得失电子形成离子键	$NaCl$
共价键	非极性键	原子间通过共用电子对而形成的化学键	电子对不偏向任何一方	由同种元素的原子形成的共价键	Cl_2
	极性键		电子对偏向电负性大的原子	由不同种元素的原子形成的共价键	HCl

问题讨论

1. 不同元素的原子吸引电子的能力是否相同？当它们形成共价键时，共用电子对将发生怎样的改变？

答：不同元素的原子吸收电子的能力不同。当成键原子吸引电子能力不同时，共用电子对将要发生偏移，共用电子对偏向非金属性强的原子一方，偏离非金属性弱的原子一方。

2. 卤素的氢化物 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI ，其中谁最稳定？氧族元素中 H_2O 与 H_2S 谁稳定？

答：在卤素氢化物中 $H-F$ 键的键能最大，所以它最稳定。 $H-O$ 键的键能大于 $H-S$ 键的键能，所以 H_2O 比 H_2S 稳定。

3 判断 $H-Cl$ 、 $Cl-Cl$ 、 $N\equiv N$ 、 $C-C$ 、 $S-H$ 、 $F-H$ 键是极性键还是非极性键？你从中能得出什么规律吗？

答：极性键有： $H-Cl$ 、 $S-H$ 、 $F-H$ ；非极性键有： $Cl-Cl$ 、 $N\equiv N$ 、 $C-C$ 。规律是：在单质分子中，同种原子形成共价键，电子对不偏移，为非极性键。在化合物分子中，不同种原子形成共价键，电子对发生偏移，为极性键。

4. $NaCl$ 、 HCl 的形成过程有什么不同？

答： $NaCl$ 的形成过程是通过电子得失形成阴、阳离子； HCl 的形成是两原子间通过共用电子对。

典型例题

1. 关于共价键的说法正确的是：()

- A. 金属原子在化学反应中只能丢失电子，因而不能形成共价键
- B. 离子化合物中不可能含有共价键
- C. 共价键也存在电子得失；
- D. 由共价键形成的分子可以是单质分子，也可以是化合物分子

[分析] 金属的活动性不同，失去电子的能力不同，部分金属难失电子，它们与不太活泼的非金属元素的原子化合时，能形成共价键，如 $AlCl_3$ 、 $HgCl_2$ 等；在离子化合物中的原子团里含有共价键，如 KOH 中的 OH^- 内、 $NaHCO_3$ 中的 HCO_3^- 内等；从共价键的定义可知共价键不存在电子得失，只存在共用电子对偏移的程度差别；D 正确。

2. 下列说法正确的是：

- A. 离子化合物不存在共价键，共价化合物不存在离子键；
- B. 非金属原子也能形成离子化合物；
- C. 共价化合物发生化学反应或溶于水时，共价键有可能断裂；

D. 非金属单质中一定有共价键。

[分析] 离子化合物中可能存在共价键，共价化合物中一定不存在离子键；非金属原子也能形成离子化合物，如非金属元素 N、H、Cl 可以形成离子化合物 NH_4Cl ；因为化学反应的过程是旧化学键的断裂和新化学键的形成过程，共价化合物发生化学反应时，共价键有可能断裂，象共价化合物 HCl 、 CH_3COOH 等电解质溶于水时，在水分子的作用下，发生电离时，共价键发生断裂；稀有气体元素的原子形成的单质是单原子分子，没有共价键。正确的是 BC。

3. 下列化合物分子中只有共价键的是 ()

- A. BaCl_2 B. NaOH C. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ D. H_2SO_4

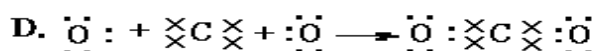
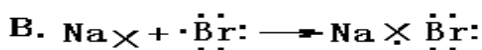
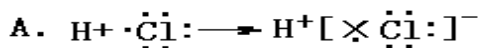
[分析] BaCl_2 中只有 Ba^{2+} 和 Cl^- 间的离子键； NaOH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中既有离子键又有共价键，其中， Na^+ 与 OH^- 间是离子键， OH^- 内是共价键， SO_4^{2-} 与两个 NH_4^+ 间是离子键， NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 内都是共价键； H_2SO_4 中只有共价键。答案为 D。

4. 下列物质中，属于共价键化合物的是 ()

- A. 氧化钙 B. 氮气 C. 硫化钠 D. 硫化氢

[分析] 氧化钙、硫化钠属离子键形成的离子化合物；氮气是共价键形成的单质；硫化氢属于共价键形成的共价化合物。答案为 D。

5. 下列用电子式表示分子的形成过程正确的是 ()



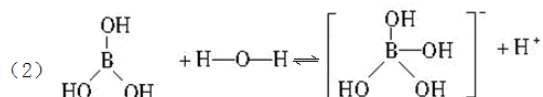
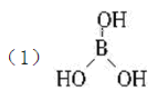
[分析] A 项中 HCl 为共价键形成的共价化合物，它的电子式不应该有方括号和正负电荷的标注；B 项中 NaBr 为离子键形成的离子化合物，它的电子式应该有方括号和正负电荷的标注；C 项 MgF_2 的电子式中两个氟原子应该位于镁原子的两侧，还应用弧线标明镁原子的电子转移给氟原子。BC 两项左边还要标明电子的转移。只有 D 正确。

6. 硼酸是硼的氢氧化物，已知其结构为平面三角形结构。◆

(1) 画出硼酸的结构图式。◆◆◆◆◆

(2) 硼酸为无色晶体，可溶于水，水溶液显弱酸性。已知硼酸本身不能电离出 H^+ ，它的电离必须有 H_2O 参加，电离后形成正四面体形的硼酸根离子，试写出硼酸电离的方程式（以结构式表示）。

[答案]



【点拨】因为 H_3BO_3 为弱酸，而本身不能电离出 H^+ ，由硼酸的结构式 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$ 可知 B 原子最外层未达 8 电子稳定结构，具有结合一对电子形成配位键的能力，而与 H_2O 电离出的 OH^- 结合形成配位键，从而破坏了水的电离平衡，使 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，因而溶液呈弱酸性。

元素第一电离能学习指导

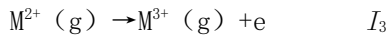
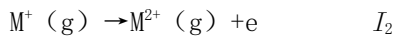
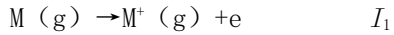
电离能是元素性质的一个重要参数。电离能的大小表示元素的原子失去电子的难易，说明元素通常呈现的化合价状态。学好元素电离能的有关知识，可以帮助我们更好地了解元素

的性质，理解元素原子核外电子的运动状态。为了帮助同学们更好地学习元素的第一电离能知识，特设计如下问答：

1. 什么叫电离能？同一元素的各级电离能大小关系是怎样的？为什么？

答：使基态的气态原子失去一个电子生成+1价气态阳离子所需的能量叫元素的第一电离能。常用 I_1 表示，单位为 kJ/mol。

从气态+1价离子再失去一个电子生成+2价气态阳离子所需的能量叫该元素的第二电离能，用 I_2 表示，余类推。



$$I_1 < I_2 < I_3 \dots$$

因为原子移去一个电子后成为带正电荷的阳离子，随着阳离子正电荷的增多，从带正电荷的离子中再去掉一个电子要克服更大的核引力，需要更多的能量，所以，各级电离能依次增大。

2. 影响电离能大小的因素有哪些？

答：电离能的大小主要取决于原子的有效核电荷、原子半径以及原子的电子构型。一般说来，有效核电荷越大，原子半径越小，电离能越大；电子构型越稳定，电离能越大。

3. 元素的第一电离能大小的变化规律有哪些？

答：同周期元素从左到右，元素的第一电离能总的趋势是逐渐增大的；同一主族自上而下元素的第一电离能依次减小。但在同一副族中，自上而下元素的第一电离能变化幅度不大，且不规则。

4. 元素的第一电离能大小与元素性质的关系

答：元素的第一电离能越大，元素的原子越难失去电子，元素的金属性越弱，元素的非金属性越强；元素的第一电离能越小，元素的原子越易失去电子，元素的金属性越强，元素的非金属性越弱。

5. 为什么第一电离能是 Be 比 B 大，Mg 比 Al 大，N 比 O 大？

答：Be 和 B 的电子排布式分别为 $1s^2 2s^2$ 、 $1s^2 2s^2 2p^1$ ，Be 的 2s 能级有 2 个电子，为全充满的稳定结构，失去其中一个电子需要较高的能量，而 B 的 2p 能级只有一个电子，结构不稳定，失去这个电子需要的能量较低，所以第一电离能是 Be 比 B 大。同理可以解释“Mg 比 Al 大”。N 和 O 的电子排布式分别为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 、 $1s^2 2s^2 2p^4$ ，N 的 2p 能级有 3 个电子，为半充满的较稳定结构，失去其中一个电子需要较高的能量，而 O 的 2p 能级有 4 个电子，结构不稳定，失去这个电子需要的能量较低，所以第一电离能是 N 比 O 大。

6. 稀有气体的第一电离能如下表所示：

元素	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
第一电离能 (kJ/mol)	2372	2038	1523	1351	1172	1038

试说明其变化的规律性，解释原因。

[解析] 稀有气体的第一电离能是随原子序数的增加而递减的。因为稀有元素的原子的电子构型相似，随着原子序数的增加，原子核的核电荷增加，内层电子的屏蔽作用也增大，削弱了原子核对外层电子的引力，同时原子半径的递增也使原子核对外层电子的引力减弱。所以稀有气体元素的第一电离能是随原子序数（或原子半径）的增加而减小。

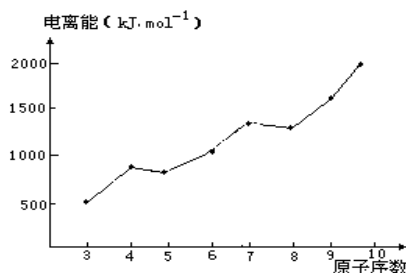
[点拨] 第一电离能的大小取决于原子核对外层电子的引力，引力小则电离能小。

7. 下表是第二周期元素的第一电离能数据：

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
第一电离能 (kJ/mol)	502.3	899.5	800.6	1086.4	1402.3	1314.0	1681.0	2038

- (1) 将上表数据，分别以原子序数和电离能为横、纵坐标画一草图。
 (2) 讨论 Li —— Ne 电离能变化的总趋势；
 (3) 试从电子构型解释该图中两处反常现象。

[解析](1) 从 Li 到 Ne 电离能变化的总趋势草图如下：

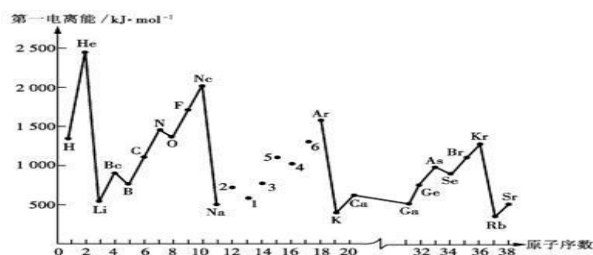


(2) 从电离能数据和图象都可以看出，Li —— Ne 电离能变化的总趋势为逐渐增大。因为同一周期从左到右 (Li —— F)，核电荷依次增大，原子半径逐渐减小，原子核对最外层电子的引力逐渐增大，失去电子的能力逐渐减弱，所以元素的第一电离能逐渐增大。Ne 的外层电子构型为全满的稳定结构，所以氖元素的第一电离能最大。

(3) 图中两处电离能大小反常的是 Be 和 B、N 和 O。Be 和 B 的电子排布式分别为 $1s^2 2s^2$ 、 $1s^2 2s^2 2p^1$ ，Be 和 B 的最外层电子构型分别为 $2s^2$ 、 $2s^2 2p^1$ ，Be 的 2s 能级有 2 个电子，为全充满的稳定结构，失去其中一个电子需要较高的能量，而 B 的 2p 能级只有一个电子，结构不稳定，失去这个电子需要的能量较低，所以第一电离能是 Be 比 B 大。N 和 O 的最外层电子构型分别为 $2s^2 2p^3$ 、 $2s^2 2p^4$ ，N 的 2p 能级有 3 个电子，为半充满的较稳定结构，失去其中一个电子需要较高的能量，而 O 的 2p 能级有 4 个电子，结构不稳定，失去这个电子后变成 $2p^3$ 的较稳定结构，失去这个电子需要的能量较低，所以第一电离能是 N 比 O 大。

[点拨] 电子构型中，全满 (ns^2, np^6, nd^{10})、全空 (ns^0, np^0, nd^0) 或半满 (ns^1, np^3, nd^5) 是较稳定的结构。

8. 不同元素的气态原子失去最外层一个电子所需的能量叫第一电离能 (设其为 E)，如下图所示。是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 E 值变化的特点是：_____。
 各主族中的 E 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，E 值增大。但个别元素的 E 值出现反常现象预测下列关系式中正确的是_____ (填写编号，多选倒扣)

- ① E (砷) > E (硒) ② E (砷) < E (硒)
 ③ E (溴) > E (硒) ④ E (溴) < E (硒)

(3) 估计 1mol 气态 Ca 原子失去最外层一个电子所需能量 E 值的范围：_____ < E < _____

(4) 10号元素E值较大的原因是_____

[解析]此题考查了元素第一电离能的变化规律和学生的归纳总结能力。

①从H、Li、Na、K等可以看出，同主族元素随元素原子序数的增大，E值变小；H到He、Li到Ne、Na到Ar呈现明显的周期性。

②从第二、三周期可以看出，第ⅢA、第ⅥA族元素比同周期相邻两种元素的E值都低。由此可以推测：E(砷) > E(硒)，E(溴) < E(硒)

③根据同主族、同周期元素的性质递变规律可知：同周期从左到右E依次增大，同主族自上而下E依次减小。则有：E(钾) < E(钙) < E(镁)

④10号元素是稀有气体元素氖，达到稳定结构。此时失去一个电子就需要很高的能量。

分子晶体 原子晶体 离子晶体学习指导

晶体是有规则几何外形的固体，但固体不一定是晶体，固体还有玻璃态和无定形晶体。在晶体里，构成晶体的粒子(如分子、原子、离子等)是有规则排列的。

一、分子晶体

1. 分子晶体

分子晶体是分子通过分子间作用力或氢键按一定的规律在空间排列而形成的。如干冰和冰等。由于分子间作用力和氢键的作用较弱，容易克服，因此，分子晶体具有较低的熔点和沸点，较小的硬度。由于分子不是带电的粒子，所以，分子晶体熔化成液体都不能导电。

破坏分子晶体容易，但使分子**破裂**相对较难。例如，在101kPa下，0°C时冰就熔化成水，100°C时水就汽化成为水蒸气，但要使水分解成为氢气和氧气则需要1000°C以上。这是因为冰熔化和水汽化都是破坏分子间作用力和氢键，而水分解则要破坏水分子内氢、氧原子之间的共价键。

2. 典型的分子晶体的结构 注意观察干冰、碘、冰、C₆₀、P₄等的结构特点。

干冰是典型的分子晶体，其晶胞(晶体中最小的重复单元)可切取为立方体，在立方体的每个顶角有一个CO₂分子，在立方体的每个面心有一个CO₂分子。每个晶胞分摊的CO₂分子数共为： $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

每个干冰的晶胞中有四种不同方向的二氧化碳分子，面心分子相互连线，构成正八面体，离每个CO₂分子最近且等距离的CO₂分子有12个。而碘晶胞中只有两种取向的分子(仔细观察书上的晶胞图)、碘晶胞为长方体。

二、原子晶体

1. 原子晶体

①原子晶体 原子晶体是原子通过共价键按一定的规律在空间排列而形成的。原子晶体中不存在分子。例如金刚石中只含有碳原子。

②典型的原子晶体的结构

金刚石、晶体硅、二氧化硅是典型的原子晶体，类似的还要晶体锗、碳化硅、氮化硼、砷化镓等。它们都具有与金刚石类似的空间网状结构。

2. 原子晶体的物理性质

原子晶体中，原子间用较强的共价键相结合，要使晶体熔化和气化就要克服共价键的作用，需要很多的能量。因此，原子晶体一般都具有很高的熔点和沸点，并且难溶于水。如金刚石的熔点高于3550°C，沸点为4827°C。

三、离子晶体

(一) 离子晶体

1. 定义：阳阴离子通过离子键结合形成的晶体。
2. 构成微粒：阳、阴离子
3. 微粒间的作用：离子键

说明①离子晶体 离子晶体是阴、阳离子通过离子键按一定的规律在空间排列而形成的。离子化合物在常温下一般以离子晶体形式存在，如 NaCl、CsCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等在常温下都是离子晶体。

②离子晶体中不存在分子 离子晶体是由离子构成的，故离子晶体中不存在分子，表示离子晶体的化学式也不是分子式。

③典型的离子晶体：记住氯化钠、氯化铯、氟化钙的晶胞结构特点，会推接点三维坐标。

4. 通性：

①离子晶体具有较高的熔点和沸点，难挥发 离子晶体中，由于离子键的作用属于强烈的作用，要破坏离子键，就需要较多的能量。而离子晶体熔化和气化时，都要破坏离子键，因此，离子晶体具有较高的熔点和沸点。例如，NaCl 和 CsCl 的熔点分别为 801°C 和 645°C ；沸点分别为 1413°C 和 1290°C 。

②离子晶体硬而脆，难压缩 离子晶体中，阴、阳离子紧密排列、堆积，使离子晶体难压缩；又由于离子键的强作用，使离子晶体的硬度较大。当离子晶体受到较大冲击力作用时，部分离子键断裂，导致晶体破碎，机械加工性能差。如石灰石(CaCO_3 的晶体)具有硬而脆的性质。

③离子晶体不导电，熔化或溶于水后能导电。离子晶体中，由于离子键及晶格能的作用，离子不能自由移动，即晶体中无自由移动的离子，因此，离子晶体不导电。当升高温度熔化时，阴、阳离子获得足够能量克服了离子间的相互作用(即离子键的作用)，形成自由移动的离子，在外界电场作用下，离子定向移动而导电。离子晶体溶于水时，也由于水分子的作用，使离子键断裂，离子晶体中的不能自由移动的离子成为溶液中的自由移动离子，故能导电。

④大多数离子晶体易溶于极性溶剂(如水)中，难溶于非极性溶剂(如汽油、煤油)中。当把离子晶体放在水中时，极性水分子对离子晶体中的离子产生吸引，使晶体中的离子克服离子间的作用而电离，变成溶液中的自由移动的离子。

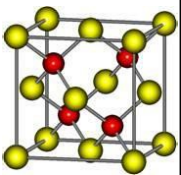
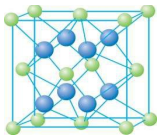
5. 常见的离子晶体的类型

强碱、部分金属氧化物、大部分盐类

6. 离子键没有方向性和饱和性

离子的电荷是球形对称的，只要空间允许，就尽可能多地吸引异号离子，所以离子键没有方向性；异号离子可沿任何方向靠近，在任何方位上吸引，故离子键没有饱和性。

7. 典型的离子晶体

典型的离子晶体	ZnS	NaCl	CsCl	CaF ₂
				
晶胞堆积模型	每种离子面心立方	八个立方体堆积	体心立方堆积	Ca ²⁺ 面心立方堆积
一个晶胞含有的粒子数	各4个	4个Na ⁺ 、4个Cl ⁻	各1个	4个“CaF ₂ °”
阴阳离子的个数比	1:1	1:1	1:1	2:1

阴阳离子的配位数	4	6	8	4、8
距离等且最近的异号离子	4	6	8	4、8
距离等且最近的相同离子	12	12	6	12、6
紧密堆积方式	四面体中心离子与顶角离子	棱上的离子	体心与立方体顶点的8个离子	一顶点、三面心离子与1/8立方体中心离子
棱长(a)与半径(r)的关系	$4(r_+ + r_-) = \sqrt{3}a$	$2(r_+ + r_-) = a$	$2(r_+ + r_-) = \sqrt{3}a$	$4(r_+ + r_-) = \sqrt{3}a$
空间利用率计算数据	一个晶胞里含四个阳离子、四个阴离子	一个晶胞里含四个阳离子、四个阴离子	一个晶胞里含1个阳离子、1个阴离子	一个晶胞里含4个阳离子、8个阴离子
密度计算数据(一摩尔晶胞的质量与体积的比)	一摩尔晶胞里含四摩尔阳离子、四摩尔阴离子	一摩尔晶胞里含四摩尔阳离子、四摩尔阴离子;	一摩尔晶胞里含1摩尔阳离子、1摩尔阴离子	一摩尔晶胞里含4摩尔阳离子、8摩尔阴离子
	一摩尔晶胞的体积是一个晶胞的体积与阿伏伽德罗常数的积			

8. 影响离子晶体配位数或晶胞结构的因素

① 几何因素: 晶体中正负离子的半径比

	氯化铯	氯化钠	硫化锌
正负离子半径比	0.7~1	0.4~0.7	0.2~0.4
配位数(C.N.)	8	6	4
堆积方式	互为立方体中心	互为八面体中心	互为四面体中心
晶胞类型	体心立方堆积	八个立方体堆积	面心立方(体内互不相邻1/8体心)

② 电荷因素: 晶体中正负离子的电荷比

正负离子的电荷比等于配位数的比和离子数目的反比。

如AB₂型离子晶体的氯化钙中, 钙的配位数是8, 则氯的配位数为4; 二氧化钛中, 氧的配位数为3, 则钛的配位数为6。AB型离子晶体正负离子的配位数相同。

③ 键性因素: 离子键的纯粹因素, 与金属、非金属活动性有关。

(二) 晶格能

1. 定义: 气态离子形成1摩离子晶体时释放的能量。如 $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) = \text{NaCl}(\text{s}) + E$

2. 大小规律

晶格能的大小与阴、阳离子所带电荷的乘积成正比, 与阴、阳离子间的距离成反比。离子键越强, 晶格能越大。

3. 对晶体性质的影响

晶格能越大，晶体的熔点越高，硬度越大。

4. 岩浆晶出顺序与晶格能的关系

离子晶体的晶格能越大，越易从熔融液里结晶析出。

石英析出慢与晶格能小、浓度小有关。

科学视野：碳酸盐的稳定性

① 同周期：从左到右，主族碳酸盐稳定性减弱

② 同主族：从上到下，碳酸盐稳定性减弱

碳酸盐正盐热分解生成的氧化物晶格能越大，盐越易分解。

③ 同元素：碳酸盐正盐>碳酸盐酸式盐>碳酸

典型例题剖析

【例题1】(1) 某M原子的外围电子排布式为 $3S^23P^5$ ，铜与M形成化合物的晶胞如图1所示（黑点代表铜原子，空心圆代表M原子）。

① 该晶体化学式为_____。

② 已知铜和M的电负性分别为1.9和3.0，则铜与M形成的化合物属于_____（填“离子”、“共价”）化合物。

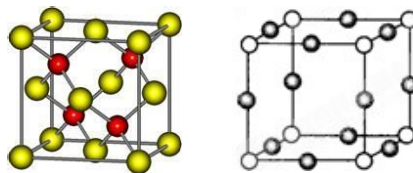


图1

图2

(2) Cu_3N 的晶胞结构如右上图2， N^{3-} 的配位数为_____。 Cu^+ 半径为 apm ， N^{3-} 半径为 bpm ， Cu_3N 的密度为_____ $g \cdot cm^{-3}$ 。（阿伏加德罗常数用 N_A 表示）

【分析】(1) 看图1，据均摊法则，晶胞含有的铜原子数为4个，含有的M原子数为4个。最简整数比为1:1，化学式为 $CuCl$ 。氯与铜的电负性差为1.1，小于1.7，为共价化合物。

(2) 由图2，根据均摊法则，晶胞含有的白球数为 $8 \times 1/8 = 1$ ，黑球数为 $12 \times 1/4 = 3$ ，白色球与黑色球个数比为1:3， Cu^+ 与 N^{3-} 形成的化合物化学式为 Cu_3N ，故白色球为 N^{3-} ，白球周围的黑球为6个，即配位数为6。据晶胞的结构可以看出， N^{3-} 周围有六个距离相等且最近的 Cu^+ ，将这六个 Cu^+ 连接起来，可以构成一个正八面体。

晶胞的边长为： $2(a+b) \times 10^{-10}cm$ ，一个晶胞含有一个 Cu_3N ， Cu_3N 的摩尔质量为

206, g/mol, 则密度为：
$$\rho = \frac{1.03 \times 10^{32}}{4N_A \times (a+b)^3} g \cdot cm^{-3}$$

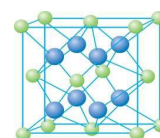
注意：这种填空形式后有单位，若是纯数应算出结果，有字母的也要算出简化规范的形式，另外单位注意一致。

【例题2】已知离子的半径分别为 r_+ 、 r_- ，晶胞的棱长为 a ，计算氟化钙晶胞中两个阴离子间的最小距离和两个阳离子间的最小距离。

【分析】选取一个面心立方的晶胞（图中连线只是方便观察离子位置，实际它们是紧密堆积的），这个晶胞含有4个钙离子和8个氟离子，据离子的半径分别为 r_+ 、 r_- ，晶胞的棱长为 a ，观察晶胞的体对角线，它的长为 $4(r_+ + r_-) = \sqrt{3}a$ ，两个阴离子的距离就是棱长的一半，

$$\text{即 } d(F-F) = a/2 = 2(r_+ + r_-) / \sqrt{3}$$

面心的钙离子与正方形顶角的钙离子最近，钙离子间的最短距离为面对角线长的一半，面



对角线的长为 $\sqrt{2} a$

钙离子间的最近距离 $d(\text{Ca}-\text{Ca}) = \sqrt{2} a/2 = 2\sqrt{2} (r_+ + r) / \sqrt{3}$

四、过渡型晶体

石墨晶体不是原子晶体，是兼有原子晶体(同一层上)和分子晶体(层与层之间)特征的一种过渡型晶体。

1. 石墨晶体的结构

石墨晶体是层状结构。在同一层内，碳原子排列成正六边形(碳原子位于正六边形的顶点上)，一个个正六边形排列成平面网状结构，每一个碳原子都跟其他3个碳原子以 sp^2 杂化轨道形成共价键，故在同一层内，相邻的碳原子以共价键相结合。但层与层之间以范德华力相结合。在石墨晶体中，每一层由无数个正六边形构成，晶体中碳碳键的夹角为 120° 。在同一层内，平均每个正六边形实际拥有的碳原子数为2个($6 \times 1/3$)，碳原子数与碳碳键数之比为2:3。石墨晶体中，每个六棱柱实际拥有的碳原子数也为2个($12 \times 1/6$)，因为六棱柱中的每个碳原子被六个六棱柱共有。平面结构中，碳数与六元环数比为2:1；立体结构中，碳数与六棱柱数比为2:1

2. 石墨的物理性质

由于晶体结构的特殊性，它的物理性质为：熔点很高(原子晶体的性质)；可做润滑剂(层与层之间滑动，分子晶体的特征)；具有良好的导电性(与金属晶体的自由电子类似)。

【典型例题分析】

[例1] 碳化硅(SiC)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，在下列三种晶体，它们的熔点由高到低的是()

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

[解析] 金刚石，晶体硅都是原子晶体，由题意可知碳化硅也是原子晶体。原子晶体熔、沸点高低由键能决定，键能大小与键长有关。键长越短，键能越大，熔点越高；而原子半径大小是决定键长的重要因素。根据碳和硅在周期表中的位置可知，原子半径大小是 $r_c < r_{si}$ ，从而推知键长 $C-C < C-Si < Si-Si$ ，即可得出结论，选项A是正确的。

[例2] 下列各组物质的晶体中，化学键类型相同、晶体类型也相同的是()

- A. SO_2 和 SiO_2 B. CO_2 和 H_2O
C. $NaCl$ 和 HCl D. CCl_4 和 KCl

[解析] 判断化学键类型是否相同，主要看成键的两原子是通过共价键结合的还是通过离子键结合的，主要分析成键两原子通过何种方式可以达到稳定结构；判断晶体类型是否相同，主要看构成晶体的“基本粒子”是分子、离子、还是原子，或者分析晶体中粒子间的作用力是范德华力，离子键还是共价键。由此可见，化学键类型和晶体类型既有联系，又有区别。如 SiO_2 和 SO_2 ，从成键原子的结合力看，都只能是共价键，化学键类型相同；但 SO_2 熔点低，硬度小等性质说明 SO_2 在晶体中只能以分子形式存在，所以是分子晶体。 SiO_2 的上述性质与 SO_2 相反，说明 SiO_2 在晶体中不是以分子的形式存在，基本粒子是原子，粒子间的作用力是共价键，所以为原子晶体。同理分析其他选项，不难得出本题答案为B。

[例3] 某文献中指出“氯化铝、氯化锡为共价化合物。”请你设计一个实验证实其结论的正确性。

[答案] 将它们加热熔化，试验其导电性，若不导电，说明它们为共价化合物。

[解析] 共价化合物与离子化合物显著差异在于晶体中是否有离子存在。在共价化合物中无离子存在，加热至熔化状况下无自由移动的离子存在，故不能导电；而离子化合物加热至熔化后产生自由移动的离子，故能导电。

[例4] 如图1-1表示一些晶体中的某些结构，它们分别是NaCl、CsCl、干冰、金刚石、石墨结构中的某一种的某一部分。

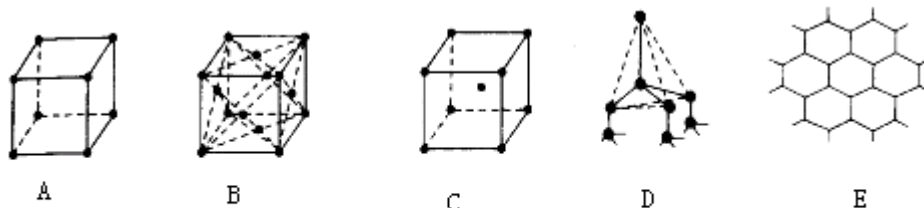


图1-1

- (1)代表金刚石的是(填编号字母，下同)_____，其中每个碳原子与_____个碳原子最接近且距离相等。金刚石属于_____晶体。
- (2)代表石墨的是_____，其中每个正六边形占有的碳原子数平均为_____个。
- (3)代表NaCl的是_____，每个 Na^+ 周围与它最接近且距离相等的 Na^+ 有_____个。
- (4)代表CsCl的是_____，它属于_____晶体，每个 Cs^+ 与_____个 Cl^- 紧邻。
- (5)代表干冰的是_____，它属于_____晶体，每个 CO_2 分子与_____个 CO_2 分子紧邻。
- (6)若说“离子晶体中只有离子键，分子晶体中没有化学键”是否正确？简答理由。
- (7)NaCl晶体、HCl晶体、干冰、金刚石熔点由高而低的顺序是_____；其中在熔融为液态时能导电的电解质是_____，液态不导电但为电解质的是_____，在水溶液中能导电的非电解质是_____。

[答案] (1)D；4；原子晶体。(2)E；2。(3)A；12。(4)C；离子晶体；8。(5)B；分子晶体；12。(6)不正确。原子团离子中有共价键；除稀有气体外，分子内均有共价键。(7) $C > \text{NaCl} > \text{CO}_2 > \text{HCl}$ ；NaCl；HCl；干冰。

[解析] 根据不同物质晶体的结构特点来辨别图形所代表的物质。NaCl晶体是简单立方单元，每个 Na^+ 与6个 Cl^- 紧邻，每个 Cl^- 又与6个 Na^+ 紧邻，但观察 Na^+ 与最近距离等距离的 Na^+ 数时要抛开 Cl^- ，从空间结构上看是12个 Na^+ 。即x轴面上、y轴面上、z轴面上各4个。CsCl晶体由 Cs^+ 、 Cl^- 分别构成立方结构，但 Cs^+ 组成立方的中心有1个 Cl^- ， Cl^- 组成的立方中心又镶入一个 Cs^+ 。可称为“体心立方”结构， Cl^- 紧邻8个 Cs^+ ， Cs^+ 紧邻8个 Cl^- 。干冰也是立方体结构，但在立方体每个正方形面的中央都有一个 CO_2 分子。称为“面心立方”。实际上各面中央的 CO_2 分子也组成立方结构，彼此相互套入面的中心。所以每个 CO_2 分子在三维空间里x、y、z三个面各紧邻4个 CO_2 分子，共12个 CO_2 分子。金刚石的基本单元是正四面体，每个碳原子紧邻4个其他碳原子。石墨的片层由正六边形结构组成，每个碳原子紧邻另外3个碳原子，即每个六边形占有1个碳原子的各1/3，所以大的结构中每个六边形占有的碳原子数是 $6/3=2$ （个）。

对于晶体中的化学键，要分清是指晶格质点之间还是晶格质点内部。常见的离子晶体其离子间形成的是离子键。离子内部若为简单离子，如 Na^+ 、 Cl^- ，就没有化学键，但酸根、氢氧根、铵根离子的内部有共价键，如果是过氧根离子还有非极性键，如 Na_2O_2 的 O_2^{2-} 内部情况。原子晶体则只有晶格质点即原子间的共价键。分子晶体在分子间只是弱作用力，即范德华力，而分子内部除单原子分子的惰性气体外都有牢固的共价键。

晶体熔点通常由晶格质点间作用力而定。原子晶体中原子间的共价键牢固，熔点达千至数千摄氏度。离子晶体中离子间的离子键相当强大，熔点在数百至上千摄氏度。分子晶

体中分子间作用力弱，熔点在数百摄氏度以下至很低的温度。如果形成分子晶体的分子组成和结构类似，则分子的摩尔质量越大，分子间作用力也越大，熔点也就越高。少数有氢键的分子晶体熔沸点反常。

题述的NaCl、HCl、CO₂、金刚石在熔融态时只有离子晶体熔化后能导电。在溶液中离子晶体和分子晶体中的电解质(如HCl)能导电。CO₂是非电解质，其水溶液能微弱导电，这是由于CO₂与水生成的H₂CO₃是弱电解质的缘故，所以CO₂不是电解质，H₂CO₃才是电解质。金刚石是原子晶体，所以不溶于一般无机或有机溶剂，它没有水溶液。

【例5】用(A)金刚石(B)MgF₂(C)NH₄Cl(D)NaNO₃(E)干冰(CO₂)(F)固体碘填下列空白

(1) 熔化时不需破坏化学键的是____，熔化时需要破坏共价键的是____，熔点最高的是____，熔点最低的是____

(2) 晶体中既存在离子键又存在共价键的是____只存在离子键的是____

(3) 由极性键构成的非极性分子是____

(4) 可能溶于CCl₄的有____

[解析] (1) 晶体熔化时需要克服晶体中微粒间的结合力，原子晶体要破坏共价键，离子晶体破坏离子键，金属晶体要破坏金属键，分子晶体只需破坏范德华力。金刚石为原子晶体，熔点最高，干冰是CO₂晶体为分子晶体，且CO₂常温为气体，所以CO₂熔点最低。

(3) 分子的极性与键的极性和分子的空间构型有关CO₂分子中，C与O间是极性键，分子为直线型，结构对称，为非极性分子。

(4) 根据“相似相溶原理”，CCl₄为非极性溶剂，易溶解非极性分子

【答案】 (1) E F; A; A; E (2) CD; B (3) E (4) EF

均摊法在晶体计算中的运用

晶体的计算首先要知道晶体的组成，而组成必须用均摊法计算，均摊计算的难点是空间模型的建立，不能孤立看一个单元。

三维立体网	顶点	棱上	面上	体内
立方体	1/8	1/4	1/2	1/1
六方最密	1/12 (120°角), 1/6 (60°角)	1/4	1/2	1/1
六棱柱	1/6	1/4 (柱底面), 1/3 (柱高)	1/2	1/1
三棱柱	1/12	1/6 (三角边棱), 1/4 (长棱)	1/2	1

二维平面网	结点	边上	面上
六边形	1/3	1/2	1/1
四边形	1/4	1/2	1/1
平行四边形	1/6 (120°角), 1/3 (60°角)	1/2	1/1
三角形	1/6	1/2	1/1

晶体学习中的“一定与不一定”

在学习物质结构的过程中，学生往往不能准确把握一些概念和规律，理解和认识上存在很多误区。下面对晶体知识学习中碰到的问题归纳如下：

1. 分子晶体不一定都存在共价键，如稀有气体形成的分子晶体；分子晶体中一定存在分子间作用力。

2. 离子晶体中不一定都含有金属阳离子，如 NH_4Cl 等铵盐。

3. 晶体中有阴离子时，一定有阳离子，如离子晶体；晶体中有阳离子时，不一定有阴离子，如金属晶体中只有金属阳离子和自由电子，没有阴离子。

4. 原子晶体的熔点、沸点不一定都比金属晶体、离子晶体高，如离子晶体中氧化镁的熔点、沸点比二氧化硅高，金属钨的熔点、沸点也比二氧化硅等高；原子晶体的熔点、沸点一定比分子晶体都高。

5. 分子晶体的熔点、沸点一定比原子晶体、离子晶体低；分子晶体的熔点、沸点不一定比金属晶体都低，如金属汞的熔点、沸点很低。

6. 原子晶体、分子晶体中一定不存在离子键或离子，离子晶体中一定含离子键，不一定含共价键，如 NaCl 中就只含离子键， NaOH 中就既含钠离子与氢氧根离子间的离子键，也含有氢氧根内的共价键。

7. 原子晶体、金属晶体中一定是一个原子占领一个晶格结点，离子晶体中不一定是一个原子占领一个晶格结点，而是一个离子（简单离子或复杂离子）占领一个晶格结点。

8. 金属晶体的硬度不一定都大，如碱金属的晶体较软；原子晶体的硬度一定都大。

9. 金属晶体一定导电，原子晶体、分子晶体、离子晶体一定不导电。

10. 离子晶体不一定都溶于水，如 BaSO_4 等不易溶；原子晶体一定不溶于水。

11. 由单质形成的晶体一定不是离子晶体，可能是分子晶体（如 N_2 、 He 、 P_4 ）、原子晶体（如 C 、 Si 等）、金属晶体（如 Na 、 Cu 等）。

12. 金属一定可以形成金属晶体，离子化合物一定可以形成离子晶体，共价化合物不一定都形成分子晶体，共价化合物一定不可能形成金属晶体和离子晶体。共价化合物可能形成少数原子晶体（如 SiO_2 、 BN 等）、多数为分子晶体（如 CO_2 、 SO_2 、 HBr 等）。

13. 原子晶体中不一定是非极性键，可能有极性键（如 SiO_2 、 BN 等）；离子晶体中可能含有非极性键（如 Na_2O_2 、 CaC_2 等）。

14. 原子晶体、离子晶体熔化时化学键一定被破坏，分子晶体熔化时化学键一定不被破坏。

15. 原子晶体、离子晶体、金属晶体的化学键越牢固，晶体的熔沸点越高；分子晶体内的化学键越牢固，晶体的熔沸点不一定高，如 N_2 分子内氮氮键键能很大，键牢固，但晶体氮熔化时只需破坏分子间作用力，不破坏化学键，它的熔沸点很低。

16. 极性分子不一定都不溶于非极性溶剂，如乙醇溶于汽油；极性分子不一定都溶于极性溶剂水，如 CO 、 NO 等不溶于水。

17. 由原子形成的晶体不一定是原子晶体，可能是分子晶体（如 Ne 、 Ar 等）、金属晶体。

18. 晶体中分子间作用力越大，分子不一定稳定。分子的稳定性与分子内的键能大小相关，与分子间作用力无关。如 N_2 分子很稳定，但其分子间作用力很小，稳定的原因是 N_2 分子内氮氮键键能很大，键牢固，分子不易破裂或分解。

晶体计算难题例析

【例1】食盐晶体是由钠离子和氯离子组成的，且均为等距离的交错排列。已知食盐的密度

是 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，阿伏加德罗常数为 $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。在食盐晶体中两个距离最近的钠离子中心间的距离最接近于（ ）。

A. $3.0 \times 10^{10} \text{cm}$ B. $3.5 \times 10^{10} \text{cm}$ C. $4.0 \times 10^{10} \text{cm}$ D. $5.0 \times 10^{10} \text{cm}$

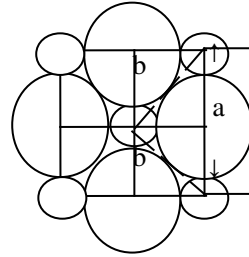
[解析] 根据均摊原则计算一个晶胞拥有的离子数

1. 立方体中处于顶点的粒子，同时为 8 个晶胞所共有，每个粒子有 $1/8$ 属于该晶胞；
2. 处于棱上的粒子，同时为 4 个晶胞所共有，每个粒子有 $1/4$ 属于该晶胞；
3. 处于表面上的粒子，同时为 2 个晶胞所共有，每个粒子有 $1/2$ 属于该晶胞；
4. 处于该晶胞内部的粒子，则完全属于该晶胞。

由此计算，在一个氯化钠晶胞中，拥有 4 个钠离子和 4 个氯离子。

如右图，设该晶胞的边长为 a ，两个距离最近的钠离子中心间的距离为 b ，则

$$b^2 + b^2 = a^2, \quad b = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$



方法一：依据 1mol 氯化钠固体的体积建立等量关系式。

1mol 氯化钠的质量为 58.5g ，由密度得体积为 $58.5\text{g}/2.2\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ， 1mol 氯化钠含有的晶胞数为 $N_A/4$ ，一个晶胞的体积是 a^3 ，故 1mol 氯化钠的体积是 $N_A \cdot a^3/4$ 。即：

$$58.5\text{g}/2.2\text{g} \cdot \text{cm}^3 = N_A \cdot a^3/4 \quad \text{得 } a = 5.6 \times 10^{-8} \text{cm} \quad \text{则 } b = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 4.0 \times 10^{-8} \text{cm}$$

方法二：依据 1 个氯化钠晶胞的质量建立等量关系式。

$$58.5\text{g} \times 4 / N_A = 2.2\text{g} \cdot \text{cm}^3 \cdot a^3 \quad \text{得 } a = 5.6 \times 10^{-8} \text{cm} \quad \text{则 } b = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 4.0 \times 10^{-8} \text{cm}$$

方法三：依据氯化钠固体的密度建立等量关系式。

$$2.2\text{g} \cdot \text{cm}^3 = 58.5\text{g} \times 4 / N_A a^3 \quad \text{得 } a = 5.6 \times 10^{-8} \text{cm} \quad \text{则 } b = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 4.0 \times 10^{-8} \text{cm}$$

此题关键是掌握体积、密度、质量与物质的量、微粒数之间的计算关系。从不同的角度认识同一问题，有利于深化理解，灵活运用。

[例 2] 最近发现一种钛原子和碳原子构成的气态团簇分子，如图所示，顶角和面心的原子是钛原子，棱的中心和体心的原子是碳原子，它的化学式为_____。

[解析] 由于钛原子和碳原子构成的是单个气态团簇分子，是分子晶体，边界原子不会分摊，都属该分子拥有，故它的化学式为 $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$ 。

很多同学不注意审题，以为与氯化钠离子晶体相似，结果计算出 Ti_4C_4 的错误结果。

[例 3] 石墨的结构如课本所示，已知石墨的密度 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ ，石墨晶体的层状结构中 C-C 键键长为 $1.43 \times 10^{-10} \text{m}$ ，试求石墨晶体中的层间距。（已知六棱柱体积公式为： $1/2 \times 6 \sin 60^\circ \times a^2 \times b$ ）

[解析] 从石墨晶体中选取一个六棱柱（如下图），六棱柱中每个碳原子被 6 个六棱柱共用，所以，一个六棱柱所拥有的碳原子数为 $12 \times 1/6 = 2$ 。

石墨中六棱柱的体积为

$$V = 1/2 \times 6 \sin 60^\circ \times (1.43 \times 10^{-10})^2 \times b$$

石墨中每个六棱柱所拥有的碳的质量为

$$2 \times 12 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

由石墨的密度可得：

$$\text{故 } b = 3.38 \times 10^{-8} \text{cm} = 3.38 \times 10^{-10} \text{m}.$$

即石墨晶体中的层间距为 $3.38 \times 10^{-10} \text{m}$

石墨是片层结构，通常的习题中是确定在同一层内，每个六边形所拥有的碳原子数，只考虑同一层时，每个六边形所拥有的碳原子数为 2（每个碳与另外三个碳相连，实际拥有 $1/3$ ， $6 \times 1/3 = 2$ ），往往容易认为一个六棱柱所拥有的碳原子数为 4，这样计算出错。

[例 4] 求证离子半径比 $(r_+/r_-) \geq 0.732$ 时，AB 型离子化合物的晶格才属 CsCl 型。

[解析] 首先建立数学模型，将 CsCl 晶体的阴、阳离子假定为刚性球，且彼此相切，离子间距离等于两离子半径之和，取一截面，如图所示。

设正方形的边长为 a ，阴阳离子间的距离为 d 。

$$d = r_+ + r_- ,$$

由图得：

$$b^2 = 2a^2$$

$$c^2 = b^2 + a^2 = 3a^2$$

$$c = \sqrt{3} a$$

$$\text{又 } c = 2d, a \geq 2r_-$$

$$2d \geq \sqrt{3} \times 2r_-$$

$$d = r_+ + r_- \geq \sqrt{3} r_-$$

$$r_+/r_- + 1 \geq \sqrt{3}$$

$$r_+/r_- \geq \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

即 $r_+/r_- \geq 0.732$ 时，AB 型离子化合物的晶格才属于 CsCl 型。

[例 5] 石墨能与熔融金属钾作用，形成石墨间隙化合物，K 原子填充在石墨各层碳原子中，比较常见的石墨间隙化合物是青铜色的化合物，其化学式可写作 C_xK ，其平面图形见右图，则 X 值为（ ）

A、8 B、12 C、24 D、60

其中：每个六边形的顶点代表碳原子；

代表 K 原子

[解析] 此题考查 **二维的平面均摊** 计算粒子数。取某一可重复的结构单元，如正三角形，一个正三角形有三个钾原子，每个钾原子被六个正三角形瓜分，实际拥有的钾原子数为： $3 \times 1/6 = 1/2$ ；一个正三角形内有 4 个碳原子，碳原子与其它正三角形内的碳原子没有共用关系，为正三角形独立拥有。钾原子数与碳原子数之比为： $1/2 : 4 = 1 : 8$ ，即 $x = 8$ 。（同样可选以四个钾原子构成的平行四边形，则钾原子数与碳原子数之比为： $4 \times 1/4 : 8 = 1 : 8$ 。）

【例 6】 计算金刚石晶胞的空间利用率

【分析】选取一个面心立方的晶胞，这个晶胞含有8个碳原子，设碳原子的半径为 r ，晶胞的棱长为 a ，观察晶胞的体对角线，它的长为 $8r$ ，又根据体对角线与棱长的关系，则有

$$8r = \sqrt{3}a, \text{ 即}$$

金刚石晶胞的空间利用率=

=

$$=34\%$$

晶体的计算的难点主要是晶体数学模型的构建和宏观体积、质量、密度与微观粒子的数目、占有的体积、质量等的关系及确定晶胞所拥有的原子数。只要掌握这些特点，思维的深刻性、敏捷性就会不断提高。

物质结构部分原因类简答题集锦

简答题具有设问巧妙、构思新颖等特点，是用简洁的文字、数据和化学用语来回答有关化学现象和问题的一种题型。它既能考查考生对“双基”的掌握程度，又能考核学生的思维能力和书面表达能力，是选择题所无法代替的功能。从近几年各地高考试题看，简答题看似容易却答不到点子上，得不到满分，这成为考生失分多的一大难题。因此，研究简答题的类型，掌握各类题目的答题步骤与格式，收集各类题目的解题规律与方法，对答好简答题有着重要帮助。

原因类简答题是高考化学的常考题型，这类题回答时，应注意逻辑顺序，抓住事物变化的本质特征。一般遵循的原则是逐级解释，即“就近不跳跃”。

如比较键角大小：本质是看成键原子所受到的排斥作用，先看杂化类型和互斥的价电子类型，不同的杂化类型有不同的键角，孤电子对的排斥作用强于成键电子对；若杂化类型相同，组成类型相同，则看原子半径大小，成键原子半径大，键长长，排斥作用小，键角小。又如比较两种物质的熔点或沸点高低，先看晶体类型，晶体类型不同的，指明晶体类型和作用力类型和大小。原子晶体、离子晶体的熔沸点普遍比分子晶体高。晶体类型相同时，都是原子晶体，比较键长和键能大小说明。都是离子晶体，用离子半径、电荷和晶格能高低大小说明。比较晶格能大小则比离子半径大小和电荷高低，比半径大小则比电子层结构和核电荷多少。

课本上习题里的简答题要熟记并理解，能触类旁通。课本是高考专家出题的依据。

1. 熔沸点或硬度：锰<铌，试从原子结构的角度解释。

【答】锰和铌是同副族，从锰到铌，原子序数增大，核对外层电子引力增大，电子层数增大，核对外层电子引力减小，但前者占主导，所以，铌中的金属键更强，熔沸点更高。

2. 晶格能：NaCl<MgO

【答】氧化镁晶体中阴阳离子的电荷绝对值大，且半径小，所以，NaCl的晶格能小于MgO。

3. 硬度：NaCl<MgO

【答】它们都是离子晶体，氧化镁晶体的晶格能比氯化钠晶体晶格能大。

4. 沸点高低：NH₃>AsH₃>PH₃

【答】NH₃、AsH₃、PH₃都是分子晶体。只有氨分子可形成分子间氢键，故其沸点反常高，高于AsH₃、PH₃。AsH₃和PH₃组成和结构相似，AsH₃的相对分子质量大于PH₃，分子间作用力也较大，因而，AsH₃的沸点比PH₃高。

5. 熔沸点: NaF 、 MgF_2 远高于 SiF_4

【答】因 NaF 、 MgF_2 的晶体为离子晶体, SiF_4 为分子晶体。

6. 熔沸点: $\text{CO} > \text{N}_2$

【答】 CO 、 N_2 都是分子晶体。 CO 与 N_2 相对分子质量相同, 但是 CO 极性分子, N_2 是非极性分子, 极性分子分子间作用力较大, 故熔沸点是 CO 比 N_2 高。

7. 晶格能: $\text{NaCl} > \text{NaBr}$

【答】溴化钠和氯化钠组成和离子电荷相同, 因为溴离子半径比氯离子大, 溴化钠阴阳离子核间距大, 所以溴化钠晶格能较氯化钠小。

8. 熔沸点: 金刚石 $>$ 金刚砂 $>$ 晶体硅

【答】因为他们都是原子晶体, 共价键越短, 键越牢, 键能越大, 熔沸点越高。而键长是 $\text{C-C} < \text{C-Si} < \text{Si-Si}$, 所以, 熔沸点高低是金刚石 $>$ 金刚砂 $>$ 晶体硅。

9. 熔沸点或硬度: 钠 $<$ 镁 $<$ 铝

【答】钠、镁、铝都是金属晶体, 它们的半径依钠镁铝次序减小, 价电子依钠镁铝次序增多。根据金属键理论, 金属的价电子越多, 半径越小, 金属键越强, 熔沸点越高, 硬度越大。所以, 熔沸点或硬度是钠 $<$ 镁 $<$ 铝。

10. 熔沸点: 邻-氨基苯甲酸 $<$ 对-氨基苯甲酸

【答】因邻-氨基苯甲酸存在分子内氢键, 对-氨基苯甲酸能形成分子间氢键, 分子内氢键的形成使得分子间作用减小, 而分子间氢键的形成使得分子间作用增强, 所以, 邻-氨基苯甲酸的熔沸点比对-氨基苯甲酸低。

11. 沸点: 邻-二甲苯 $>$ 对-二甲苯

【答】因为对-二甲苯分子对称性更高, 极性更小, 分子间作用力更小, 所以, 对-二甲苯的沸点比邻-二甲苯低。(熔点高低不是这个顺序!)

12. 若已知氮化铝与氮化硼晶体类型相同, 且氮化硼的熔点比氮化铝的高, 可能的原因是什么?

【答】氮化铝和氮化硼都是原子晶体, 且硼的原子半径小于铝的原子半径, B-N 键的键能大于 Al-N 键的键能。

13. H_2O_2 和 H_2S 的物理性质(熔沸点、溶解性)差异的主要原因是什么?

【答】 H_2O_2 和 H_2S 都是极性分子, 相对分子质量相同, 但 H_2O_2 分子间存在氢键; H_2O_2 与水分子间存在氢键, 而 H_2S 没有。所以 H_2O_2 熔沸点高于 H_2S , 在水中溶解度也大于 H_2S 。

14. 工业上制取镁用电解熔融氯化镁而不用氧化镁熔融电解。

【答】氧化镁和氯化镁都是离子晶体。但氧化镁晶格能比氯化镁大, 熔点高, 电解时消耗能量多, 对设备的要求也高。

15. C 、 Si 为同一主族的元素, CO_2 和 SiO_2 化学式相似, 但结构和性质有很大不同。它们沸点相差很大的原因是:

【答】 CO_2 是分子晶体, 熔化和气化时只破坏较弱的范德华力, 沸点低; SiO_2 是原子晶体, 熔化和气化时需破坏较强的共价键作用, 故熔沸点高。

16. 溶解性: 在水中的溶解度是溴乙烷小于乙醇

【答】因为乙醇与水分子间能形成氢键, 溴乙烷与水分子间不能形成氢键。

17. N 元素和 B 元素的氟化物化学式相似, 均为 AB_3 型, 但分子的空间结构有很大不同, 其原因是

【答】 N 原子和 B 原子采取的杂化方式不同。

18. 第一电离能: $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca}$

【答】 Be 、 Mg 、 Ca 属于同族元素, 它们的价电子排布相同, 半径大小为 $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Ca}$, 而半径越大, 失去一个电子越容易, 所以, 第一电离能大小是: $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca}$ 。

19. 第一电离能: $\text{Be} > \text{B}$, $\text{N} > \text{O}$

【答】铍和硼属于同一周期相邻元素，铍的最外层电子排布为 $2s^2$ ，根据洪特规则， $2s$ 为全充满稳定状态，不易失去一个电子，而硼的最外层电子排布为 $2s^2 2p^1$ ， $2p$ 能级不是稳定结构，容易失去一个电子，所以，硼的第一电离能比铍小； N 、 O 属于同一周期的相邻元素，氮的最外层电子排布为 $2s^2 2p^3$ ，根据洪特规则， $2p^3$ 为半充满稳定状态，不易失去一个电子，而氧的最外层电子排布为 $2s^2 2p^4$ ， $2p$ 能级不是稳定结构，容易失去一个电子，所以，氧的第一电离能比氮小。

20. 碳和硅的有关化学键键能如下所示，简要分析和解释下列有关事实

化学键	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	356	413	336	226	318	452

① 硅与碳同族，也有系列氢化物，但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多，原因是_____。

② SiH_4 的稳定性小于 CH_4 ，更易生成氧化物，原因是_____。

【分析】从化学反应的实质是旧化学键的断裂和新键的形成，旧键易断裂，反应易发生，新键键能大，反应放热多，产物稳定，反应可逆性小，本问从键能数据说明。

【答案】 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键较强，所形成的烷烃稳定。而硅烷中的 $\text{Si}-\text{Si}$ 键和 $\text{Si}-\text{H}$ 键的键能较小，易断裂，导致长链硅烷难以生成。

$\text{C}-\text{H}$ 键的键能大于 $\text{C}-\text{O}$ 键， $\text{C}-\text{H}$ 键比 $\text{C}-\text{O}$ 键稳定。而 $\text{Si}-\text{H}$ 键的键能却远小于 $\text{Si}-\text{O}$ 键，所以 $\text{Si}-\text{H}$ 键不稳定而倾向于形成稳定性更强的 $\text{Si}-\text{O}$ 键。

21. 比较电负性大小: $\text{N} > \text{Si}$

【分析】电负性是成键原子吸引键合电子的能力，同主族从上到下电负性逐渐减小，同周期从左到右逐渐增大，由 $\text{N} > \text{P} > \text{Si}$ 知， $\text{N} > \text{Si}$ 。电负性大小与非金属性强弱基本一致。

22. C 、 Si 为同一主族的元素， CO_2 和 SiO_2 化学式相似，但结构和性质有很大不同。 CO_2 中 C 与 O 原子间形成 σ 键和 π 键， SiO_2 中 Si 与 O 原子间不形成上述 π 键。从原子半径大小的角度分析，为何 C 、 O 原子间能形成，而 Si 、 O 原子间不能形成上述 π 键_____。

【答】 Si 的原子半径较大， Si 、 O 原子间距离较大， $p-p$ 轨道肩并肩重叠程度较小，不能形成上述稳定的 π 键。

23. 在测定氟化氢的相对分子质量时，实验测得的值一般高于理论值的主要原因是什么？

【答】氟化氢分子之间能形成氢键，使得氟化氢分子间发生缔合，形成“缔合分子”。

24. 稳定性: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$

【答】因为键长越短，键能越大，分子越稳定。而键长 $\text{N}-\text{H} < \text{P}-\text{H} < \text{As}-\text{H}$ ，所以，稳定性为 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$ 。

25. +3 价的铝常或多或少地置换硅酸盐中 +4 价的硅形成铝硅酸盐，从而大大增加硅酸盐品种多样性和结构的复杂性。+3 价的铝能置换 +4 价的硅的原因是

【答】铝与硅在元素周期表中位置相邻，原子半径接近，性质有相似处。

26. 酸性强弱: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3$

【答】 H_2SO_4 和 H_2SO_3 可表示为 $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ 和 $(\text{HO})_2\text{SO}$ ， $(\text{HO})_2\text{SO}$ 中的 S 为 +4 价，而 $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ 中 S 为 +6 价，中心原子正电性更高，导致 $\text{S}-\text{O}-\text{H}$ 中 O 的电子向 S 偏移，在水分子作用下就更容易电离出 H^+ ，酸性更强（类似的有 $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SeO}_3$ ）。

27. H_2SeO_4 和 H_2SeO_3 第一步电离程度大于第二步电离程度

【答】因为它们第一步电离生成的负离子较难再进一步电离出带正电荷的 H^+ ，再加上第一步电离出的 H^+ 对第二步电离平衡有抑制作用，所以， H_2SeO_4 和 H_2SeO_3 第一步电离程度大于第二步电离程度。

28. 氮化硼(BN)晶体有多种结构。六方相氮化硼是通常存在的稳定相，与石墨相似，具有层状结构，可作高温润滑剂。六方相氮化硼晶体层内一个硼原子与相邻氮原子构成的空间构型为_____，其结构与石墨相似却不导电，原因是_____。

【答】平面三角形。不导电是因为六方相氮化硼晶体中没有自由移动的电子。

说明：层状结构氮化硼(BN)晶体中，B、N 原子都是 sp^2 杂化，氮的孤电子对向硼配位形成有配位键。

29. H_3O^+ 中的键角比 H_2O 中键角大

【答】 H_2O 中 O 原子上有 2 对孤电子对，孤电子对对成键电子对的排斥作用大，而 H_3O^+ 中 O 原子上只有一对孤电子对，孤电子对对成键电子对的排斥作用小，所以 H_3O^+ 中键角比 H_2O 中键角大。

30. 键角： $NH_3 > NF_3$

【答】因为半径 $F > H$ ，成键电子对远离中心原子时，成键电子对间的排斥力较小，键角较小。

31. 比较键角大小，说明原因：四氮化三硅晶体中键角 N-Si-N _____ 键角 Si-N-Si

【答】四氮化三硅晶体中硅原子周围有四个氮原子，硅为 sp^3 杂化，键角 N-Si-N 为 $109^\circ 28'$ ，而氮原子周围连接三个硅原子，氮原子上有一对孤电子对，氮原子也是 sp^3 ，但由于孤电子对对成键电子对的排斥作用较大，使得键角 Si-N-Si 小于 $109^\circ 28'$ 。

32. CH_3CH_3 和 CH_3OH 相对分子质量相差不大，但 CH_3OH 可以与水互溶、 CH_3CH_3 不溶于水，其原因是：

【答】 H_2O 和 CH_3OH 都是极性分子，且 CH_3OH 可以和 H_2O 分子间形成氢键，因此，可以与水互溶； CH_3CH_3 是非极性分子，根据相似相容原理， CH_3CH_3 不溶于水。

33. 试从分子的立体构型和原子的电负性、中心原子上的孤电子对等角度解释为什么与水分子结构十分相似的 OF_2 分子的极性很小？

【答】 OF_2 与 H_2O 的立体构型相似，同为 V 形，但水分子的极性很强，而 OF_2 的极性却很小，这是因为：从电负性上看，氧与氢的电负性差大于氧与氟的电负性差； OF_2 中氧原子上有两对孤电子对，抵消了 F-O 中共用电子对偏向 F 而产生的极性。

34. 为什么四水合铜的稳定性比四氨合铜的弱？

【答】二者中心离子都是 Cu^{2+} ，分子结构相似，均为 4 配位配合物。电负性 $N < O$ ，N 吸引电子的能力比 O 要略小，因为给电子的能力是 N 大于 O，孤电子对更易给出配位一些，N 与 Cu^{2+} 形成的配位键更强。故配合物的稳定性顺序为： $[Cu(H_2O)_4]^{2+} < [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 。

35. Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、叁键，但 Ge 原子之间难以形成双键或叁键。从原子结构角度分析，原因是_____。

【答】Ge 原子半径大，原子间形成的 σ 单键较长，p-p 轨道肩并肩重叠程度小，难以形成稳定的 π 键。

36. 单质铝与氮气、氧气、氟气的化学性质明显不同

【答】因为铝是金属，而氮、氧、氟为非金属。

练习

1. 氧化镁的熔点比三氧化硫高的原因。

(氧化镁是离子晶体而三氧化硫是分子晶体)

2. 比较氧化镁和氧化钙的熔点高低，说明原因。

(氧化镁和氧化钙都是离子晶体。 Mg^{2+} 半径比 Ca^{2+} 小，MgO 的晶格能大，所以，氧化镁的

熔点比氧化钙的熔点高)

3. 比较硫化氢和硒化氢的沸点高低, 说明原因。

(硫化氢和硒化氢都是分子晶体。它们的组成和结构相同, 硒化氢的相对分子质量大于硫化氢, 分子间作用力大于硫化氢, 所以, 硫化氢的沸点比硒化氢的沸点高)

4. 比较氨和磷化氢的沸点高低, 说明原因。

(都是分子晶体。它们的组成和结构相同, 虽然磷化氢的相对分子质量大于氨, 但氨分子间还存在氢键, 氨分子间作用力大于磷化氢, 所以, 氨的沸点比磷化氢的沸点高)

5. 比较氯化铝和氯化镁的熔沸点高低, 说明原因。

(氯化铝是分子晶体, 氯化镁是离子晶体, 所以, 氯化铝的熔沸点低于氯化镁的熔沸点)

6. 比较碘和水的熔点高低, 说明依据。

(碘的熔点比水高, 依据常温下碘为固体而水为液体)

7. 比较氦和氖的沸点高低, 说明原因。

(氦和氖都是单原子分子, 氖的相对分子质量大于氦, 氖的分子间作用力大于氦, 所以, 氦比氖的沸点低)

8. 氧化钙的熔点比氯化钠高的原因(它们都是离子晶体, 正负电荷距离接近, 氧化钙中阴阳离子所带的电荷比氯化钠都高, 离子键强, 晶格能大, 故氧化钙的熔点较高)

9. 甲醇和甲醛的沸点哪个高? 其主要原因是_____;

(甲醇和甲醛都是分子晶体。甲醇分子之间形成了分子间氢键, 甲醛分子间只是分子间作用力, 而没有形成氢键, 故甲醇的沸点高。)

10. 比较氮和磷的气态氢化物键角大小, 说明原因。

($\text{NH}_3 > \text{PH}_3$; 原因是中心原子的电负性 $\text{N} > \text{P}$, NH_3 中成键电子对偏向中心原子, 成键电子对间的排斥力增大, 键角增大。)

11. 接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量测定值比化学式 H_2O 计算出来的相对分子质量大的原因。

(由于水分子间能形成氢键, 接近水的沸点的水蒸气存在相当量的水分子因氢键而相互“缔合”, 形成“缔合分子”—— $(\text{H}_2\text{O})_n$)

12. 气态 Mn^{2+} 离子再失去一个电子比气态 Fe^{2+} 再失去一个电子难, 其原因是

(气态 Mn^{2+} 转化为 Mn^{3+} 时, 3d 能级由较稳定的 $3d^5$ 半充满状态转变为不稳定的 $3d^4$ 状态, 较困难。而 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 时, 3d 能级由较不稳定的 $3d^6$ 状态转变为较稳定的 $3d^5$ 半充满状态, 较容易。)

13. (1) SO_2 与 CO_2 分子的立体结构分别是_____和_____, 相同条件下两者在水中的溶解度较大的是_____, 理由是_____;

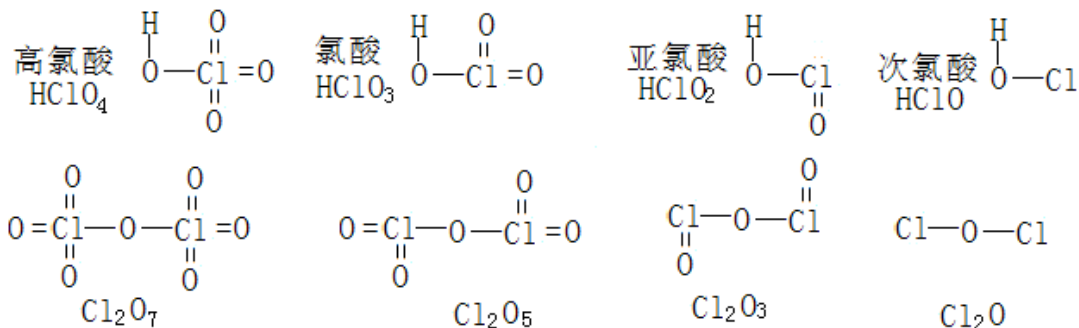
(SO_2 分子的立体结构是 V 型, CO_2 是直线形。因为 CO_2 是非极性分子, SO_2 和 H_2O 都是极性分子, 根据“相似相溶”原理, SO_2 在 H_2O 中的溶解度较大。)

14. 比较第一电离能大小: Be、B、Ne、O 的第一电离能大小顺序为: _____。

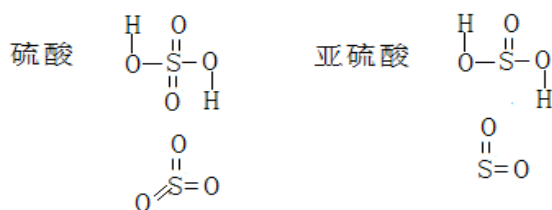
($\text{Ne} > \text{O} > \text{Be} > \text{B}$)

附 I 无机含氧酸及其酸酐的结构式

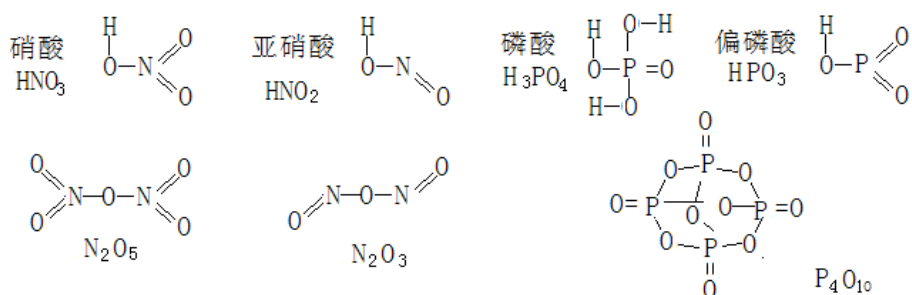
1. 卤族元素 (除氟外氯溴碘类似)



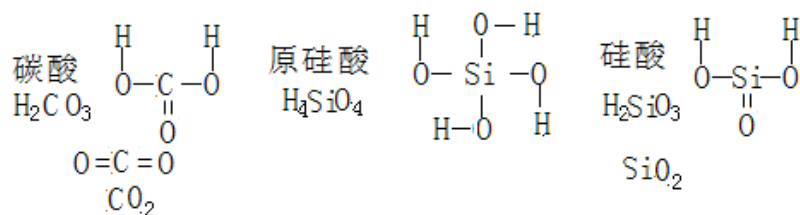
2. 氧族 (除氧外)



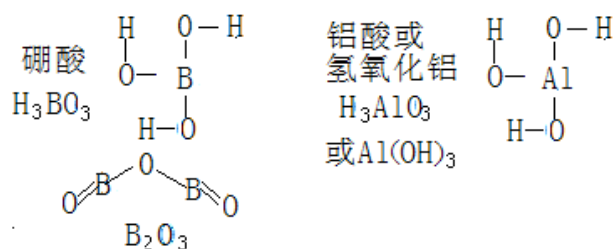
3. 氮族



4. 碳族



5. 硼族



附 II 高中化学常用计算公式

1. 物质的量的计算:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m} = \frac{pV}{RT} = cV \text{ (aq)} = \frac{\text{反应放出的热量}}{1\text{mol}B\text{完全反应时放出的热量}}$$

2. 质量分数、纯度、产率的计算:

$$\omega = \frac{\text{溶质质量}}{\text{溶液质量}} \times 100\% = \frac{S}{100 + S} \times 100\% = \frac{\text{纯物质质量}}{\text{样品质量}} \times 100\% = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{分子中该元素的原子个数} \times \text{该元素的相对原子质量}}{\text{相对分子质量或式量}} \times 100\%$$

3. 物质的量浓度的计算: $c_B = \frac{n_B}{V} = \rho\omega \frac{1000}{M} = \frac{\frac{V}{22.4}}{1000 + \frac{VM}{22.4}} \cdot 1000\rho$

4. 稀释规律: 稀释前后溶质的物质的量、质量不变: $c_{\text{浓}} V_{\text{浓}} = c_{\text{稀}} V_{\text{稀}}$, $\omega_{\text{浓}} m_{\text{浓}} = \omega_{\text{稀}} m_{\text{稀}}$

5. 理想气体状态方程: $PV = nRT = \frac{m}{M} RT$

6. 溶解度: 溶解度 (S) = $\frac{m(\text{溶质})}{m(\text{溶剂})} \times 100$

7. 原子的相对原子质量、元素的相对原子质量、质量数

$$\text{原子的相对原子质量 (Ar)} = \frac{\text{某个原子的绝对质量}}{\text{一个碳-12原子质量的十二分之一}}$$

$$\text{元素的相对原子质量} = Ar_1 \times n_1\% + Ar_2 \times n_2\% + \dots \approx A_1 \times n_1\% + A_2 \times n_2\% + \dots$$

$$\text{质量数 (A)} = Z + N$$

8. 摩尔质量

$$\text{摩尔质量 (M)} = \frac{RTm}{PV} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{N_A m}{N} = DM_{\text{已知}} = \frac{\rho_{\text{未知}}}{\rho_{\text{已知}}} \times M_{\text{已知}} = 22.4\rho \text{ (标准状况下气体)}$$

$$\bar{M} = M_1 \times n_1\% + M_2 \times n_2\% + \dots$$

9. 利用率或转化率 (α) = $\frac{\text{某物质的转化量}}{\text{某物质的起始量}} \times 100\% = \frac{\Delta n}{n_{\text{始}}} \times 100\% = \frac{\Delta c}{c_{\text{始}}} \times 100\%$

=1D 损失率

10. 反应速率、正反应速率、逆反应速率

$$\text{某物质的反应速率 } (v_B) = \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

对于反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + qD$

正反应速率 $(v_+) = k_+ c^a(A) c^b(B)$ ，逆反应速率 $(v_-) = k_- c^p(C) c^q(D)$

11. 电量：电量 $(Q) = It = n(e^-) q N_A$

12. 焓变、自由能变

焓变 $(\Delta H) = \text{生成物总焓} - \text{反应物总焓} = \text{正反应活化能} - \text{逆反应活化能}$

$= \text{生成物总能量} - \text{反应物总能量} = \text{反应物键能总和} - \text{生成物键能总和}$

$$= - \frac{cm\Delta t}{n(H_2O)}$$

自由能变 $(\Delta G) = \Delta H - T\Delta S$

13. 化学平衡常数：化学平衡常数 $(K) = \frac{\text{平衡时生成物浓度以分子数为幂的积}}{\text{反应物平衡浓度以分子数为幂的乘积}}$

$$= k_+ / k_- = \frac{c^p(C) c^q(D)}{c^a(A) c^b(B)}$$

14. 原子利用率

$$\text{原子利用率} = \frac{\text{目标产物的相对分子质量与化学计量数之积}}{\text{所有产物的相对分子质量与化学计量数的积的总和}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{目标产物的相对分子质量与化学计量数之积}}{\text{所有反应物的相对分子质量与化学计量数的积的总和}} \times 100\%$$

15. 水的离子积：水的离子积 $(K_w) = c(H^+) c(OH^-) = K_a K_b = K_b K_h = K_a K_b K_h$

16. 电离度：电离度 $= \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有电解质分子总数}} \times 100\%$

17. 电离常数：对于 $M_n A_m \rightleftharpoons nM^{m+} + m A^{n-}$

$$\text{电离常数 } (K) = \frac{c^n(M^{m+}) c^m(A^{n-})}{c(M_n A_m)}$$

弱酸的电离常数为 K_a ，弱碱的电离常数为 K_b ，水解常数为 K_h

18. 晶体密度

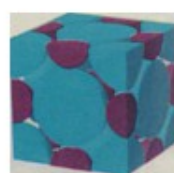
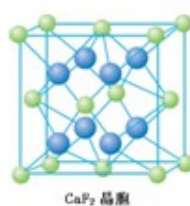
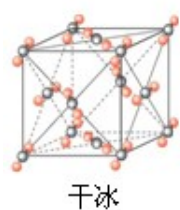
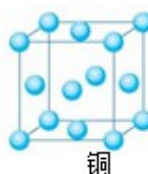
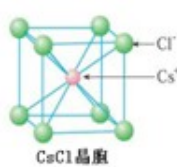
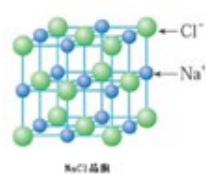
$$\text{晶体密度} = \frac{m}{V} = \frac{N(\text{一个晶胞拥有的粒子数})M(\text{粒子})}{N_A a^3} \quad (a, b, c \text{ 晶胞参数晶胞边长})$$

19. 晶体中粒子的空间利用率

$$\text{空间利用率} = \frac{N(\text{一个晶胞拥有的粒子数})V(\text{一个粒子体积})}{V(\text{一个晶胞的体积})} \times 100\%$$

最新校本教研成果

物质结构 元素周期律精品辅导资料



物质结构 元素周期律精品辅导资料

目录

物质结构与性质高考考点说明（考什么）	1
物质结构与性质最近真题（怎么考）	1
第一章 原子结构与性质知识点归纳	
一、原子结构	4
二、元素周期表和规律	
（一）要点归纳	7
（二）浅谈元素推断题的题型与解法	8
（三）元素周期表中的规律表解	14
（四）核外电子的运动	15
（五）粒子半径大小的比较规律	17
第二章 分子结构与性质复习	20
一、微粒间的相互作用	20
二、分子构型与物质性质	20
三、配合物的结构和性质	21
四、分子立体构型的判断	
1. 杂化轨道理论	22
2. 价层电子对互斥理论	22
3. 分子类型与空间构型、共价键类型的关系	23
4. 粒子立体构型归类	23
5. 各族元素的杂化与价键模型的关系	24
五、共价键的类型	
1. σ 键的种类	25
2. σ 键与 π 键的区别	26
六、等电子原理	26
七、相同电子数的微粒	
八、电子式的书写专题讲练	27
九、溶解性	30
十、配位键学习指导	30
第三章 晶体结构与性质归纳	
一、晶体的常识	33
1. 晶体与非晶体比较	33

2. 微粒间四种相互作用比较·····	34
3. 五类晶体的比较·····	34
4. 判断晶体类型的依据·····	35
5. 几类晶体或分子中, 参与成键作用的电子的属性有何区别? ·····	35
6. 四类晶体的熔沸点高低一般是怎样的? ·····	35
7. 哪类晶体中存在单个分子? ·····	35
8. 金属晶体的四种堆积模型比较·····	35
9. 典型晶体中存在的数量关系·····	36
二、周期表中的规律与知识点系统归纳	
1. 最高正化合价·····	37
2. 最低化合价 3. 氢化物 4. 氢氧化物或含氧酸·····	37
5. 非金属气态单质分布·····	38
6. 与氧的化合物	
7. 电负性 8. 价电子构型(排布式)(或外围电子排布式)	
9. 常见原子晶体分布·····	39
金属键学习指导	
一、金属键的涵义·····	39
二、对金属物理通性的解释·····	40
三、典型例题·····	40
氢键及对物质性质的影响	
一、氢键·····	41
二、氢键对物质性质的影响·····	42
三、典型例题分析·····	42
离子键教学实录·····	43
共价键知识学习指导·····	46
元素第一电离能学习指导·····	49
分子晶体 原子晶体 离子晶体学习指导·····	51
一、分子晶体二、原子晶体三、离子晶体(一)离子晶体·····	52
(二)晶格能·····	54
四、过渡型晶体·····	55
晶体学习中的“一定与不一定”·····	58
晶体计算难题例析·····	59
物质结构部分原因类简答题集锦·····	61
附 I 无机含氧酸及其酸酐的结构式·····	66
附 II 高中化学常用计算公式·····	67