

化学

# “物质结构与性质”核心考点的辨析与应用

北京钱学森中学教师 郭春红

“物质结构与性质”模块是高三化学重点考查内容。纵观全市各区期末考试相关命题点,都是以新功能、新结构材料做为情境素材,考查核外电子排布规律、元素周期表位构性应用、杂化轨道类型和分子空间构型、电离能、电负性、晶体结构与性质、晶胞密度计算等内容。鉴于此,本文系统整理了“物质结构与性质”模块常考易错点及典型例题分析,以供大家备考时借鉴。

## 一、核心考点总结

### (一) 准确辨识描述核外电子运动状态的概念

1. 能层:即电子层(n),核外电子按能量不同分成电子层。
2. 能级:同一电子层电子的能量也可能不同,将其分成不同的能级,通常用s、p、d、f表示。能级数决定了核外电子能量有几种。
3. 电子空间运动状态:量子力学把原子核外单个电子的空间运动状态称为原子轨道。核外电子的空间运动状态就看有多少轨道数。
4. 电子自旋运动状态:有多少个电子就有多少种电子自旋运动状态。

(二) 能结合能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则书写1-36号元素基态原子或者离子的核外电子排布式和轨道表示式

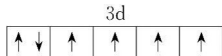
以 ${}_{26}\text{Fe}$ 为例:

${}_{26}\text{Fe}$  电子排布式:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^6 4s^2$

${}_{26}\text{Fe}$  简化表示式:  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

$\text{Fe}^{3+}$  价电子排布式:  $3d^5$

$\text{Fe}^{2+}$  价电子排布图(或轨道表示式):



### (三) 杂化类型和分子空间结构的判断

1. 根据VSEPR模型、中心原子价电子对数判断。例如:价电子对数4,杂化轨道类型 $sp^3$ ;价电子对数3,杂化轨道类型 $sp^2$ ;价电子对数2,杂化轨道类型为 $sp$ 。
2. 根据等电子原理判断:化学通式相同且价电子总数相等的分子或离子互为等电子体。如 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{N}_3^-$ 与 $\text{CO}_2$ 是等电子体,分子的空间结构均为直线形,采用 $sp$ 杂化。
3. 有无 $\pi$ 键及 $\pi$ 键数目判断:没有 $\pi$ 键为 $sp^3$ 杂化,1个 $\pi$ 键 $sp^2$ 杂化,2个 $\pi$ 键 $sp$ 杂化。

### (四) 电离能的应用

1. 判断金属性:电离能越小,金属越容易失电子,金属性越强;反之金属性越弱。
2. 判断化合价:如果某元素的 $I_{n+1} \gg I_n$ ,则该元素的常见化合价为 $+n$ 。
3. 判断核外电子的分层排布:当电离能突变时,电子层数就可能发生变化。
4. 第IIA族、第VA族元素因能级轨道处于全充满或者半充满状态,能量更低更稳定,第一电离能比相邻的主族元素要高。

### (五) 电负性的应用:

1. 判断金属性与非金属性强弱:金属元素电负性一般小于1.8,电负性越小,金属性越强;非金属元素电负性一般大于1.8,电负性越大,非金属性越强。
2. 判断化合价:电负性大的元素易显负价,电负性小的元素易显正价。
3. 判断化学键类型:电负性差值大为离子键,差值小为共价键。

### (六) 键角大小比较

1. 不同杂化类型的键角: $sp > sp^2 > sp^3$ ,例如: $\text{CO}_2 > \text{BF}_3 > \text{CH}_4$ 。
2. 杂化类型相同,中心原子孤电子对数越多,键角

越小,例如, $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{O}$ 。

3. 杂化类型和孤电子对数均相同,中心原子的电负性越大,键角越大,例如, $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$ 。

4. 杂化类型和孤电子对数相同,配位原子电负性越大,键角越小,例如, $\text{NH}_3 > \text{NF}_3$ 。

### (七) 配合物

1. 形成条件:中心原子或离子提供空轨道;配位体中的配位原子提供孤电子对,形成配位键。
2. 常见配离子及颜色:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (蓝色)、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (深蓝色)、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  (黄绿色)、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (无色)、 $[\text{FeCl}_4]^-$  (黄色)、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (无色)

### (八) 晶体熔、沸点比较

不同类型晶体:一般为原子晶体  $>$  离子晶体  $>$  分子晶体

相同类型晶体:

1. 分子晶体:①具有分子间氢键,熔、沸点反常的高。②组成和结构相似,相对分子质量越大,分子间作用力越大,熔、沸点越高。③组成和结构不相似(相对分子质量接近),分子的极性越大,熔、沸点越高。
- ④在同分异构体中,一般支链越多,熔、沸点越低,如正戊烷 $>$ 异戊烷。

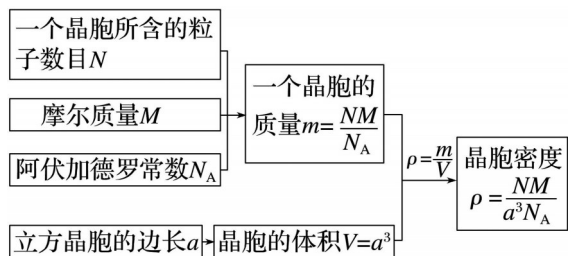
原子晶体:原子半径越小,键长越短,键能越大,熔、沸点越高。

离子晶体:电荷数越多,离子半径越小,熔、沸点越高。

金属晶体:金属阳离子半径越小,电荷数越多,熔、沸点越高。

### (九) 晶胞计算

1. 微粒数计算:切割法、均摊法。
2. 配位数:原子晶体和分子晶体的配位数是指最接近且等距离的原子(或分子)的数目;离子晶体的配位数是指一个离子最邻近的异电性离子数目。
3. 宏观晶体密度与微观晶胞参数的关系式及计算。



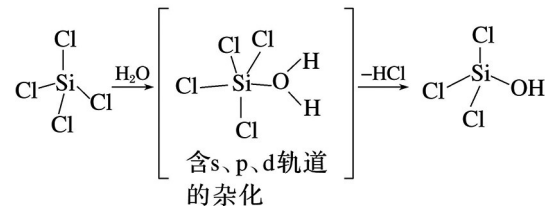
### (十) 研究物质结构的方法

1. 光谱分析是利用原子光谱上的特征谱线来鉴定元素。
2. 质谱分析是利用质荷比测定分子相对分子质量。
3. 红外光谱分析可用于研究分子的结构和化学键。
4. X射线衍射法是利用X射线透过物质时记录的分立斑点或谱线来测定晶体结构。

### 二、真题链接

【例】(2021·全国甲卷)我国科学家研发的全球首套千吨级太阳能燃料合成项目被形象地称为“液态阳光”计划。该项目通过太阳能发电电解水制氢,再采用高选择性催化剂将二氧化碳加氢合成甲醇。回答下列问题:

(1) 太阳能电池板主要材料为单晶硅或多晶硅。 $\text{Si}$ 的价电子层的电子排布式为\_\_\_\_\_;单晶硅的晶体类型为\_\_\_\_\_。 $\text{SiCl}_4$ 是生产高纯硅的前驱体,其中 $\text{Si}$ 采取的杂化类型为\_\_\_\_\_。 $\text{SiCl}_4$ 可发生水解反应,机理如下:

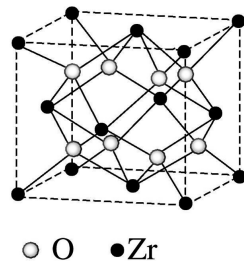


含s、p、d轨道的杂化类型有:① $dsp^2$  ② $sp^3d$  ③ $sp^3d^2$ , 中间体 $\text{SiCl}_4(\text{H}_2\text{O})$ 中 $\text{Si}$ 采取的杂化类型为\_\_\_\_\_ (填标号)。

(2)  $\text{CO}_2$ 分子中存在\_\_\_\_\_个 $\sigma$ 键和\_\_\_\_\_个 $\pi$ 键。

(3) 甲醇的沸点( $64.7^\circ\text{C}$ )介于水( $100^\circ\text{C}$ )和甲硫醇( $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $7.6^\circ\text{C}$ )之间,其原因是\_\_\_\_\_。

(4) 我国科学家发明了高选择性的二氧化碳加氢合成甲醇的催化剂,其组成为 $\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ 固溶体。四方 $\text{ZrO}_2$ 晶胞如图所示。 $\text{Zr}^{4+}$ 离子在晶胞中的配位数是\_\_\_\_\_,晶胞参数为 $a$  pm、 $a$  pm、 $c$  pm,该晶体密度为\_\_\_\_\_  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (写出表达式)。在 $\text{ZrO}_2$ 中掺杂少量 $\text{ZnO}$ 后形成的催化剂,化学式可表示为 $\text{Zn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$ ,则 $y =$ \_\_\_\_\_ (用 $x$ 表达)。



【答案】(1)  $3s^2 3p^2$  共价晶体  $sp^3$  ②

(2) 2 2

(3) 甲硫醇不能形成分子间氢键,而水和甲醇均能形成氢键,且水比甲醇的氢键多

(4)  $8 \frac{4 \times 19 + 8 \times 16}{a^2 c \times N_A \times 10^{-30}} 2 - x$

【解析】(1)  $\text{Si}$ 价电子层的电子排布式为 $3s^2 3p^2$ ;晶体硅中 $\text{Si}$ 原子与 $\text{Si}$ 原子之间通过共价键相互结合,构成共价键网状结构,因此单晶硅为共价晶体; $\text{SiCl}_4$ 中 $\text{Si}$ 原子价电子对数为 $4 + \frac{4-4 \times 1}{2} = 4$ ,因此 $\text{Si}$ 原子采取 $sp^3$ 杂化;由图可知, $\text{SiCl}_4(\text{H}_2\text{O})$ 中 $\text{Si}$ 原子的 $\sigma$ 键数为5,说明 $\text{Si}$ 原子的杂化轨道数为5,所以 $\text{Si}$ 原子的杂化类型为 $sp^3d$ 。

(2)  $\text{CO}_2$ 的结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,1个双键中含有1个 $\sigma$ 键和1个 $\pi$ 键,1个 $\text{CO}_2$ 分子中含有2个 $\sigma$ 键和2个 $\pi$ 键。

(3) 甲醇分子之间和水分子之间都存在氢键,因此沸点高于不含分子间氢键的甲硫醇,甲醇分子间氢键的总强度低于水分子间氢键的总强度,因此甲醇的沸点介于水和甲硫醇之间。

(4) 以晶胞中右侧面心的 $\text{Zr}^{4+}$ 为例,同一晶胞中与 $\text{Zr}^{4+}$ 连接最近且等距的 $\text{O}^{2-}$ 数为4,同理可知右侧晶胞中有4个 $\text{O}^{2-}$ 与 $\text{Zr}^{4+}$ 相连,因此 $\text{Zr}^{4+}$ 的配位数是 $4 + 4 = 8$ ;1个晶胞中含有4个 $\text{ZrO}_2$ 微粒,1个晶胞的质量为 $m = \frac{4 \times 91 + 8 \times 16}{N_A} \text{g}$ ,1个晶胞的体积为 $a^2 c \times 10^{-30} \text{cm}^3$ ,因此

$$\text{该晶体密度为 } \frac{m}{V} = \frac{4 \times 91 + 8 \times 16}{a^2 c \times 10^{-30} \text{cm}^3} \text{g} = \frac{4 \times 19 + 8 \times 16}{a^2 c \times N_A \times 10^{-30}} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

在 $\text{ZrO}_2$ 中掺杂少量 $\text{ZnO}$ 后形成的催化剂,化学式可表示为 $\text{Zn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$ ,其中 $\text{Zn}$ 元素为 $+2$ 价, $\text{Zr}$ 为 $+4$ 价, $\text{O}$ 元素为 $-2$ 价,根据化合物化合价为0,则 $2x + 4 \times (1-x) = 2y$ ,解得 $y = 2 - x$ 。