



# “物质结构与性质”选做题的

## 解题策略探讨

■江西

罗良高

“物质结构与性质”选考题是大多数考生要面对的问题,如何使之成为高考的增分点,则是值得探讨的话题。下面谈谈其常考点及解答策略,供参考。

主要非金属元素的电负性大小顺序是  $F > O > N > Cl > S$ 。

### 一、了解常考内容,过好知识关

“物质结构与性质”选考题一般是以元素推断形式切入的,多数涉及4~6种主族元素和一种过渡元素,主要考查以下一些知识点:

书写物质的电子式时,要把握几条原则:氢原子周围只能有2个电子,其他非金属元素周围一般为8个电子;离子化合物的电子式中的阴离子和复杂阳离子必须有[ ]和电荷符号,而共价化合物的电子式中则没有[ ]和电荷符号,共用三对电子时,应纵向书写电子对,如氮气的电子式应写为:  $N : : N :$ 。

1. 原子(或离子)的电子排布(简)式、价电子排布式、电子排布图。

3. 认识  $\sigma$  键和  $\pi$  键的不同,如构成方式不同,每两个原子之间可形成且只能形成一个  $\sigma$  键,双键包括一个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键,三键包括一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键。

2. 元素周期表和元素周期律,如周期表结构、元素在周期表中的位置推断、原子(或离子)半径、电负性、第一电离能等,主要是大小比较,并涉及一些特例。

3. 共价键,包括共价键的分类、 $\sigma$  键和  $\pi$  键数目判断、键参数应用、键的极性与分子的极性区别。

4. 寻找等电子体的基本思路是:以中心原子的原子序数为依据,以元素周期表为线索,在其前后寻找其他元素来替代中心原子,相差的电子数目用得失电子数补上。如  $N_2$  可拆为两个 N 原子,周期表中 C 位于 N 之前,比 N 差一个电子;O 位于 N 之后,比 N 多一个电子,则 C、O 结合为 CO,刚好与  $N_2$  形成等电子体。其他的如  $NO^+$ 、 $C_2^{2-}$ 、 $CN^-$  也可类推。

4. 等电子原理。

5. 中心原子的杂化方式、分子的立体构型。

6. 配合物理论,如配离子空间构型、配合物组成推断、配体数目判断、配位键分析等。

7. 分子的性质,如范德华力或氢键对物质性质的影响、熔沸点、溶解性、手性、无机含氧酸的酸性。

5. 杂化方式与立体构型分析是紧密相关的。判断中心原子的杂化方式和分子的空间构型的方法有多种,对于  $AB_n$  型分子一般可用下表中的知识来解答。

8. 四种晶体类型知识,如典型晶胞分析、性质比较及依据分析,金属晶体的四种堆积模型,决定离子晶体结构的三个因素,晶胞有关计算,等等。

此外,还有核外电子排布三原理,不同运动状态(或能量)的电子数目分析,电子式书写,对角线规则,晶格能概念(如大小比较、岩浆晶出规则)等,也偶尔会出现在试题中,不可忽略。

### 二、熟知解题策略,抓稳得分点

1. 首先要根据题给信息或周期表残表等正确推断元素,这是前提。解题过程中要注意审题,如试题是要求书写价电子排布式还是电子排布图,晶胞计算中所给微粒半径的单位是 cm 还是 pm 等。看清楚题目条件和要求后,再逐一分析作答。

杂化类型	sp	sp <sup>2</sup>		sp <sup>3</sup>		
杂化轨道数	1+1=2	1+2=3		1+3=4		
$\sigma$ 键电子对数	2	3	2	4	3	2
孤电子对数	0	0	1	0	1	2
价层电子对数	2	3		4		
VSEPR 模型						
VSEPR 模型名称	直线形	平面三角形		四面体形		
分子或离子的立体构型						
分子或离子的立体构型名称	直线形	平面三角形	V 形	正四面体形	三角锥形	V 形
键角	180°	120°	小于 120°	109° 28'	小于 109° 28'	
实例	CO <sub>2</sub> 、BeCl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> 、BCl <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> 、PbCl <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub> 、NF <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O、H <sub>2</sub> S

2. 熟记周期表前 36 号元素的原子序数、元素符号、名称及对应位置;掌握各元素原子的电子排布式,书写 21 号元素以后各元素的电子排布式时,若用简写形式,则不要漏写  $3d^{1-10}$  这一亚层的排布;记住元素周期律有关知识及特例,如第 II A 族和第 V A 族元素的第一电离能分别比后一族元素的大;几种

对于其他组成的分子,如  $S_8$ 、 $N_2F_2$  等,则可根据电子式、中心原子最外层电子在结构式中的分布情况或中心原子的成键方式(是双键、三键还是全部为单键)等进行判断。

6. 分析配离子组成时,要把握以下几点:一是  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  均为平面结构;二是配体数一般为中心离子价态的 2 倍;三是配合物外界中的离子可电离出来,内界中的离子难于电离。

在西太平洋关岛附近,有一座不断喷发岩浆和有毒气体的海底活火山,这座独特的活火山名叫“NW 罗塔-1”,科研人员称这里是研究海底火山活动的“天然实验室”。



因此,条件不同时,涉及的化学反应有差异,消耗反应物的物质的量也不同。如 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 溶液与 $\text{AgNO}_3$ 溶液反应,不加热时按1:1反应,加热时按1:3反应。

7. 对氢键的形成条件、表示方法、常见实例、类型要熟悉,答题时,一要全面准确,如氨水中所有的氢键类型有四种;二要知道分子间氢键主要影响物质的物理性质,而分子内氢键则基本不影响物质性质。

8. 对于简答题,要注意回答的逻辑性,基本程序为:依据(如概念、信息、结构、组成等)→如何影响(依据规律判断,运用比较法等阐述)→得出结论。

9. 分子晶体晶胞中的配位数一般为12,如 $\text{C}_{60}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{I}_2$ 晶体;对原子晶体主要掌握金刚石的结构模型,这是近几年高考一直考查的热点;对金属晶体则要熟悉六方最密堆积和面心立方最密堆积两种方式;对离子晶体要熟悉 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaF}_2$ 的晶胞模型。

10. 晶胞计算常用公式为 $\frac{n \cdot M}{N_A} = \rho \cdot V$ ,其中, $n$ 为一个晶胞中微粒的数目, $M$ 为微粒的摩尔质量, $\rho$ 为微粒组成物质的密度, $V$ 为一个晶胞的体积。计算时要注意两点:一是晶胞边长的求算(主要是几何知识的运用);二是长度单位要转化为 $\text{cm}$ ,记住 $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ 。

### 三、剖析经典试题, 体验成功感

**例題** 根据元素周期表中第四周期元素的相关知识,回答下列问题:

(1) 第四周期元素的基态原子的电子排布中4s轨道上只有1个电子的元素有\_\_\_种;写出 $\text{Cu}^+$ 的核外电子排布式:\_\_\_。

(2) 按电子排布,可将周期表里的元素划分成五个区域,第四周期元素中属于s区的元素有\_\_\_种,属于d区的元素有\_\_\_种。

(3)  $\text{CaO}$ 晶胞如图1所示, $\text{CaO}$ 晶体中 $\text{Ca}^{2+}$ 的配位数为\_\_\_; $\text{CaO}$ 的焰色反应为砖红色,许多金属或它们的化合物都可以发生焰色反应,其原因是\_\_\_。

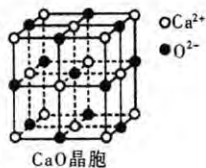


图1

(4) 由叠氮化钾( $\text{KN}_3$ )热分解可得纯 $\text{N}_2$ : $2\text{KN}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{K}(\text{l}) + 3\text{N}_2(\text{g})$ 。下列有关说法正确的是\_\_\_(填选项字母)。

A.  $\text{NaN}_3$ 与 $\text{KN}_3$ 结构类似,前者晶格能较小  
B. 晶体钾的晶胞结构如图2所示,每个晶胞中分摊2个钾原子



图2

C. 氮的第一电离能大于氧  
D. 氮气常温下很稳定,是因为氮的电负性小  
(5) 二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是常用的、具有较高催化活

性和稳定性的光催化剂。 $\text{O}_2$ 在其催化作用下,可将 $\text{CN}^-$ 氧化成 $\text{CNO}^-$ 。 $\text{CN}^-$ 的电子式为\_\_\_, $\text{CNO}^-$ 的中心原子的杂化方式为\_\_\_。

(6) 在 $\text{CrCl}_3$ 溶液中,一定条件下存在组成为 $[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{x+}$ ( $n$ 和 $x$ 均为正整数)的配离子,将其通过氢离子交换树脂( $\text{R}-\text{H}$ ),可发生离子交换反应: $[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{x+} + x\text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}_x[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}] + x\text{H}^+$ 。将含 $0.0015 \text{ mol}$   $[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{x+}$ 的溶液,与 $\text{R}-\text{H}$ 完全交换后,中和生成的 $\text{H}^+$ 需浓度为 $0.1200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$ 溶液 $25.00 \text{ mL}$ ,则该配离子的化学式为\_\_\_。

**分析:**(1) 第四周期元素的基态原子的电子排布中4s轨道上只有1个电子的元素有 $\text{K}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 等3种。 $\text{Cu}$ 的原子序数为29,它变为 $\text{Cu}^+$ 时要失去最外层上的1个电子,故 $\text{Cu}^+$ 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 。

(2) 第四周期元素中属于s区的元素有 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 等2种;第四周期的过渡元素共有10种,其中属于d区的元素有8种, $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 两种元素属于ds区。

(3) 从图1中可以看出:与 $\text{Ca}^{2+}$ 距离最近且相等的 $\text{O}^{2-}$ 有6个,故 $\text{Ca}^{2+}$ 的配位数为6。焰色反应发生的原因是:激发态的电子从能量高的轨道跃迁到能量较低的轨道时,以一定波长光的形式释放能量。

(4) 根据“离子半径越小,所带电荷越高,晶格能越大”可知A项错误;晶体钾的晶胞为体心立方堆积,每个晶胞中分摊的钾原子 $= 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$ 个,B项正确;氮的2p轨道为半充满状态,故其第一电离能大于氧,C项正确;氮气常温下很稳定,是因为氮原子间是以三键形式结合的,键能大。

(5)  $\text{CN}^-$ 中的 $\text{C}$ 、 $\text{N}$ 之间是以三键形式结合的,故其电子式为 $[\text{:C:}::\text{N:}]^-$ 。 $\text{CNO}^-$ 的中心原子为 $\text{N}$ 原子,其 $\sigma$ 键电子对数为2,孤电子对数 $= \frac{5+1-4-2}{2} = 0$ ,则价层电子对数 $= 2+0=2$ ,故中心原子的杂化方式为 $sp$ 杂化。

(6) 根据题给数据及反应方程式可列式: $\frac{1}{0.0015} = \frac{x}{0.1200 \times 25 \times 10^{-3}}$ ,解得: $x=2$ 。又因为配离子中的铬元素为+3价,故 $n=1$ ,则该配离子的化学式为 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 。

从上述分析中可知,本题涉及的考点都是“物质结构与性质”中的重要内容,因此,复习中夯实基础知识,答题时按解题基本策略操作,就能得到理想的结果。  
(责任编辑 谢启刚)