

“物质结构与性质”知识归纳

江苏省溧水高级中学 211200 葛红艳

一、“原子结构与性质”知识

1. 各能层的能级数

任一能层的能级总是从 s 能级开始,而且能级数等于该能层序数。第一能层只有 1 个能级(1s),第二能层有 2 个能级(2s 和 2p),第三能层有 3 个能级(3s、3p 和 3d),依次类推。

2. 对电子云概念的理解

(1) 用小黑点的疏密程度来表示电子在原子核外出现概率的大小;核外电子的概率密度分布看起来像一片云雾,因而被形象地称作电子云。

(2) 在电子云图中,小黑点越密,表明电子在原子核外出现的概率越大,但并不表示核外电子越多。

(3) 不同能层的同种能级的电子的电子云轮廓图形状相似,只是大小不同。如所有原子的任一能层的 s 电子的电子云轮廓图都是一个球形,只是球的半径大小不同。同一原子的能层越高, s 电子云半径越大。

3. 电子排布式的书写

(1) 简化电子排布式的写法:在书写原子核外电子排布式时,把内层电子已达到稀有气体元素原子结构的以稀有气体的元素符号外加方括号表示,而方括号外只写价电子排布式,即用“[稀有气体元素符号]+价电子排布式”的形式表示。如基态₁₁Na 原子的核外电子排布式可简写为 [Ne]3s¹。

(2) 要遵循书写顺序:在书写电子排布式时,能层低的能级要写在前边,不能按填充顺序写。如基态钭(₂₁Se)原子的核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹4s²。

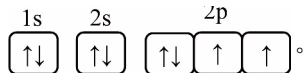
(3) 要遵循洪特规则的特例:根据洪特规则的特例(在同一能级上的电子排布为全充满、半充满时原子更稳定)可知,基态₂₄Cr 原子和₂₉Cu 原子的核外电子排布式分别为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹和 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹。

(4) 要注意金属原子失电子的顺序:在书写

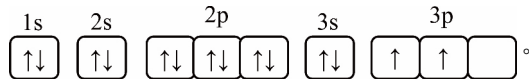
金属离子的核外电子排布式时,要注意金属原子形成金属离子时先失去最外层的电子,而不是先失去最后填充的电子。如基态₂₆Fe²⁺和基态₂₆Fe³⁺的核外电子排布式分别为 [Ar]3d⁶和 [Ar]3d⁵,若分别写为 [Ar]3d⁴4s²和 [Ar]3d³4s²则是错误的。

4. 电子排布图的画法

(1) 要遵循泡利原理:根据泡利原理可知,在一个原子轨道里的 2 个电子自旋方向必须相反,如基态₈O 原子的电子排布图为



(2) 要遵循洪特规则:根据洪特规则可知,对于基态原子,电子在能量相同的轨道上排布时将尽可能分占不同的轨道且自旋方向相同,如基态₁₄Si 原子的电子排布图为



(3) 在画电子排布图时,同一能级的空轨道应当保留,而不能省略。如基态₁₃Al 原子的电子排布图为



5. 同周期元素第一电离能变化规律的特殊性

同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势,但第ⅡA 族和第ⅤA 族元素反常,这是因为其 p 能级上填充的电子数为全空或半充满,原子处于较稳定的状态,再失去一个电子需要的能量较大,使其第一电离能比相邻的后一种元素要大。

二、“分子结构与性质”知识

1. 共价键不一定都有方向性:一般来说,共价键具有方向性,但 s-s σ 键没有方向性。

2. p 轨道的成键情况:由于 p_x、p_y、p_z 轨道在三维空间互为 90° 夹角,则一个 p 轨道形成 σ 键后,另外两个 p 轨道只能形成 π 键,而不可能再形成 σ 键。

3. VSEPR 模型与分子(或离子)的立体构型的区别: VSEPR 模型是指价层电子对的立体构型,包括孤电子对;而分子(或离子)的立体构型是指成键电子对的立体构型,不包括孤电子对。若中心原子的孤电子对数为 0,则分子(或离子)的立体构型和 VSEPR 模型相同;若中心原子的孤电子对数不为 0,则分子(或离子)的立体构型和 VSEPR 模型不相同。

4. 对杂化轨道的认识: (1) 原子轨道进行杂化,只有在形成分子的过程中才会发生,而孤立的原子是不可能发生杂化的。(2) 在原子形成分子时,只有原子内部能量相近的原子轨道(如 $2s$ 与 $2p$ 轨道)才能形成杂化轨道。(3) 原子轨道杂化时保持轨道总数不变。(4) sp 杂化和 sp^2 杂化形式中还有未参加杂化的 p 轨道,可用于形成 π 键,而杂化轨道只用于形成 σ 键或用来容纳未参与成键的孤电子对。

5. 由极性键形成的分子不一定是极性分子: 以极性键结合的双原子分子一定是极性分子;以极性键结合的多原子分子,可能是极性分子,也可能是非极性分子(以极性键结合的结构对称的多原子分子是非极性分子,以极性键结合的结构不对称的多原子分子是极性分子)。

6. 对氢键的认识: (1) 氢键是除范德华力之外的又一种分子间作用力,比化学键的键能小 $1 \sim 2$ 个数量级,不属于化学键。(2) 氢键通常用“ $A-H \cdots B$ ”表示。其中 A 和 B 代表 N 、 O 、 F 等电负性很强而原子半径很小的非金属原子,“-”表示共价键,“ $\cdots$ ”表示形成的氢键, A 和 B 两个核间的距离($A-H \cdots B$ 的长度)为氢键的键长。(3) 形成氢键的三个原子既可以在同一直线上,也可以不在同一直线上,如邻羟基苯甲醛中的氢键就不在同一直线上,而是形成氢键的螯合环。(4) 第 $VA \sim VIIA$ 族元素的氢化物中, NH_3 、 H_2O 和 HF 的熔点和沸点反常的高,是因为它们各自的分子间形成了氢键。

三、“晶体结构与性质”知识

1. 对晶体自范性的理解: (1) 晶体的自范性是晶体中粒子在微观空间里呈现周期性的有序排列的宏观表现。(2) 晶体的自范性需要一定的条件,其中的条件之一是晶体的生长速率适当。熔

融态物质冷却凝固,有时得到晶体,但凝固速率过快,常常只得到看不到多面体外形的粉末或没有规则外形的块状物。如熔融态的二氧化硅,快速冷却得到看不到晶体外形的玛瑙,而缓慢冷却得到呈现晶体外形的水晶。

2. 分子晶体中每个水分子周围紧邻的分子数: 若分子间作用力只是范德华力,则分子晶体具有分子密堆积特征,即每个分子周围有 12 个紧邻的分子。若分子间还有其他作用力(如氢键),每个分子周围紧邻的分子数少于 12 个。如冰中每个水分子周围只有 4 个紧邻的水分子。

3. 在分子晶体中不一定含有化学键: 在大多数分子晶体中含有化学键,如在 O_2 晶体中氧分子内含有 $O=O$ 键,在干冰(CO_2 晶体)中 CO_2 分子内含有 $C=O$ 键;但在少数分子晶体中无化学键,如在稀有气体的晶体中无化学键(因稀有气体分子为单原子分子,其分子内部不存在化学键)。

4. 金刚石和二氧化硅晶体的结构特点:

(1) 在金刚石晶体中,每个碳原子以四个共价单键对称地与相邻的 4 个碳原子结合, $C-C$ 夹角为 $109^\circ 28'$,即金刚石中的碳原子以 sp^3 杂化轨道形成共价键;其中,最小的环上有 6 个原子, C 原子数与 $C-C$ 键数之比为 $1:4 \times 1/2 = 1:2$ 。

(2) 在二氧化硅晶体中,每个硅原子以四个共价键与 4 个氧原子结合,每个氧原子以两个共价键与 2 个硅原子结合,硅、氧原子的个数比为 $1:2$,所以二氧化硅晶体的化学式为 SiO_2 ,其中,最小的环上有 12 个原子(6 个硅原子和 6 个氧原子)。

5. 氯化钠晶体和氯化铯晶体的结构特点:

(1) 在氯化钠晶体中,每个 Na^+ (或 Cl^-) 周围最近且等距离的 Cl^- (或 Na^+) 有 6 个(异性离子),每个 Na^+ (或 Cl^-) 周围等距离且最近的 Na^+ (或 Cl^-) 有 12 个(同性离子);每个晶胞中有 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^- 。

(2) 在氯化铯晶体中,每个 Cs^+ (或 Cl^-) 周围最近且等距离的 Cl^- (或 Cs^+) 有 8 个(异性离子),每个 Cs^+ (或 Cl^-) 周围等距离且最近的 Cs^+ (或 Cl^-) 有 6 个(同性离子);每个晶胞中有 1 个 Cs^+ 和 1 个 Cl^- 。

(收稿日期:2017-06-25)