



“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 σ 键和 π 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 σ 键,双键包括一个 σ 键和一个 π 键,三键包括一个 σ 键和两个 π 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、 σ 键和 π 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 ²		sp ³		
杂化轨道数	1+1=2	1+2=3		1+3=4		
σ 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 ₂ 、BeCl ₂	BF ₃ 、BCl ₃	SO ₂ 、PbCl ₂	CH ₄ 、NH ₄ ⁺	NH ₃ 、NF ₃	H ₂ O、H ₂ 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 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 C_{60} 、 O_2 、 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 NaCl 、 KCl 、 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, ρ 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 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 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) CaO 晶胞如图1所示, CaO 晶体中 Ca^{2+} 的配位数为___; 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___。

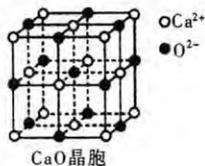


图1

(4)由叠氮化钾(KN_3)热分解可得纯 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. NaN_3 与 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(TiO_2)是常用的、具有较高催化活

性和稳定性的光催化剂。 O_2 在其催化作用下,可将 CN^- 氧化成 CNO^- 。 CN^- 的电子式为___, CNO^- 的中心原子的杂化方式为___。

(6)在 CrCl_3 溶液中,一定条件下存在组成为 $[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ (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: $[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n} + x\text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}_x[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}] + x\text{H}^+$ 。将含 0.0015 mol $[\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ 的溶液,与 $\text{R}-\text{H}$ 完全交换后,中和生成的 H^+ 需浓度为 $0.1200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 25.00 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 K 、 Cr 、 Cu 等3种。 Cu 的原子序数为29,它变为 Cu^+ 时要失去最外层上的1个电子,故 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 K 、 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, Cu 、 Zn 两种元素属于ds区。

(3)从图1中可以看出:与 Ca^{2+} 距离最近且相等的 O^{2-} 有6个,故 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) CN^- 中的 C 、 N 之间是以三键形式结合的,故其电子式为 $[\text{:C}::\text{N:}]^-$ 。 CNO^- 的中心原子为 N 原子,其 σ 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)