



《物质结构与性质》

高考选考题解题分析

◇ 湖北 陈辉军

高考《选修3》模块往往突出考查下列考点:常见元素(1~36号)在周期表中的位置及电子排布式;了解杂化轨道理论及常见的杂化轨道类型,能推测常见的简单分子或离子的空间结构;元素电离能与电负性的含义;离子键、共价键与金属键的含义,并能解释不同晶体类型的结构与性质关系;氢键、晶格能的概念及其对晶体性质的影响;根据晶胞确定晶体的组成并进行相关的计算等。

复习备考时要突出这些高考热点问题与重点主干知识间的联系和整合,将相似考点放在一起分析,认真审题,找准关键词,掌握其通性、通法。要善于从解题中寻找规律,理清思路,做好反思与整理,总结化学思想和方法,针对不同考点,灵活运用不同的解题方法和技巧。

1 原子核外电子、价电子(外围电子)排布式或排布图

按构造原理,熟记1~36号元素及常见主族元素的核外电子排布、价层电子排布、(价)电子排布图。主族元素的价电子就是最外层电子,与次外层无关。Sc~Zn的价电子既包括最外层电子,还包括3d能层电子,通式为 $3d^{1-10}4s^{1-2}$ 。

例1 (2016年新课标卷I,有删减)基态Ge原子的核外电子排布式为[Ar]_____,有_____个未成对电子,Ge与C同族,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_____。

解析 基态Ge原子的核外电子排布式为[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$,有2个未成对电子,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很小或几乎不能重叠,难以形成 π 键。

例2 (2016年海南卷,有删减)基态氯原子的核外电子排布式为_____,其同周期元素中,第一电离能最大的是_____ (写元素符号)。氯元素的含氧酸中,酸性最强的是_____ (写化学式),该酸根离子的立体构型为_____。

解析 氯原子的基态电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^5$,在同周期的元素中,第一电离能最大的是Ar,氯元素的含氧酸中,酸性最强的是 $HClO_4$,酸根离子的 σ 键电子对为4,孤电子对为0,故其立体构型为正四面体。

变式 第二周期基态原子未成对电子数与Ni相同且电负性最小的元素是_____。

答案 碳或C。

2 与晶体组成相关的计算(如密度、核间距等)

熟悉典型晶胞的结构特征,打破晶体类型,熟练掌握其晶胞结构的相似性与差异,如NaCl、 CaF_2 、ZnS、CsCl、金刚石、单晶硅、二氧化硅晶体、干冰晶胞结构的相似性,并与金属晶体中原子的堆积模型相比较,熟记典型晶胞的结构。

例3 (2016年海南卷,有删减)M(Cu)与Y(Cl)形成的一种化合物的立方晶胞如图1。

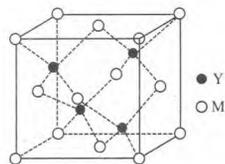


图1

(1) 该化合物的化学式为_____,已知晶胞参数 $a = 0.542 \text{ nm}$,此晶体的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。(写出计算式,不要求计算结果。阿伏加德罗常数为 N_A)

(2) 该化合物难溶于水但易溶于氨水,其原因是_____,此化合物的氨水溶液遇到空气则被氧化为深蓝色,深蓝色溶液中阳离子的化学式为_____。

解析 (1) 根据晶胞结构,每个晶胞含4个 Cu^+ ,4个 Cl^- ,所以化学式为 CuCl ,再根据密度公式,计算出其密度为 $\frac{4 \times 99.5}{N_A \times (0.542)^3 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 或 $\frac{4 \times M(\text{CuCl})}{N_A \times a^3 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(2) CuCl 易溶于氨水的原因是 Cu^+ 可与氨形成易溶于水的配位化合物(或配离子), Cu^+ 遇到空气易被氧化为 Cu^{2+} ,深蓝色溶液中配位阳离子的化学式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

例4 (2014年新课标卷I,有删减)Al单质为面心立方晶体,其晶胞参数 $a = 0.405 \text{ nm}$,晶胞中铝原子的配位数为_____,列式表示Al单质的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

解析 面心立方晶胞中铝原子的配位数为 $4 \times 3 = 12$,每个晶胞平均占有4个铝原子,每个铝原子质量为 $\frac{27}{N_A} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,晶胞边长为 0.405 nm ,故Al单

质的密度为 $\frac{4 \times 27}{(4.05 \times 10^{-7})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。



变式 已知 Ca、F 的相对原子质量分别为 40、19，若 CaF_2 晶体的密度为 $d \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，阿伏加德罗常数的数值为 N_A ，则 CaF_2 晶胞中 Ca^{2+} 与其距离最近的 F^- 的核间距离为 _____ cm (含 d 和 N_A 的表达式)。

答案 晶胞密度为 $d = \frac{4 \times 78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{a^3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \times N_A \text{ mol}^{-1}}$ ，晶胞棱边长 a 为 $\sqrt[3]{\frac{312}{dN_A}}$ ，再根据余弦定理，计算出距离最近的核间距为 $\sqrt{\frac{3}{4} \cdot \sqrt[3]{\frac{312}{dN_A}}}$ 。

3 等电子体、配位化合物及已知信息下有关物质结构的分析

等电子体是指具有相同原子总数和价电子总数的分子或离子，熟记一些常见的等电子体。书写等电子体的方法通常有同族元素互换法与价电子互换法。

认清配位化合物的结构与成键情况是了解配位化合物性质的关键，深刻理解分子晶体、离子晶体等晶体结构微粒间作用力的异同，寻找题给信息的关键点，通过合理的推理，灵活处理相关信息，准确规范地表达出来。

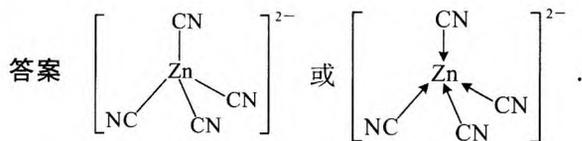
例 5 (2016 年江苏卷，有删减) 与 H_2O 分子互为等电子体的阴离子为 _____。

解析 与 H_2O 分子一样含有 3 个原子总数和 10 个价电子总数的阴离子为 NH_2^- 。

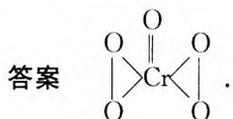
例 6 (2015 年福建卷，有删减) Ni 能与 CO 形成正四面体的配合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，1 mol 的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中含有 _____ mol σ 键。

解析 Ni 的价电子排布式为 $3d^8 4s^2$ ，每个 CO 配体提供 2 个电子，形成 4 个配位键，而 CO 分子中存在 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键，含 1 个 σ 键和 2 个 π 键，因此 1 mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中含有 8 mol σ 键。

变式 1 (2016 年江苏卷，有删减) $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 中 Zn^{2+} 与 CN^- 的 C 原子形成配位键，不考虑空间构型， $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的结构可用示意图表示为 _____。



变式 2 已知 CrO_5 中 Cr 为 +6 价，则 CrO_5 的结构式为 _____。



4 分子或离子的 VSEPR 模型、空间构型与中心原子的轨道杂化方式

价层电子对是指分子或离子的中心原子上的电子对，包括 σ 键电子对和中心原子上的孤电子对，根据价层电子对数确定分子或离子的 VSEPR 模型，略去 VSEPR 模型中心原子上的孤电子对，可得到其立体空间构型。杂化轨道的空间构型与 VSEPR 模型是一致的，中心原子的杂化轨道类型依据其杂化轨道数目为 2、3、4 时，其轨道杂化方式分别为 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化。

烷烃单键碳、烯烃双键碳、炔烃叁键碳、苯环碳、石墨碳分别采取 sp^3 、 sp^2 、 sp 、 sp^2 、 sp^2 杂化。

例 7 (2016 年新课标卷 I，有删减) Ge 单晶具有金刚石型结构，其中 Ge 原子的杂化方式为 _____，微粒之间存在的作用力是 _____，Zn、Ge、O 电负性由大到小的顺序是 _____。

解析 Ge 原子以共价键与 4 个相邻的 Ge 原子成正四面体结构，杂化轨道数为 4，采取的轨道杂化方式是 sp^3 ，Ge 原子以共价键形成空间网状结构，微粒间只有共价键，Zn、Ge、Se 同周期，O、Se 同主族，故 Zn、Ge、O 电负性由大到小的顺序是 O、Se、Ge、Zn。

例 8 (2016 年江苏卷，有删减) HOCH_2CN 分子中碳原子轨道的杂化类型是 _____。

解析 HOCH_2CN 分子中有 2 种 C 原子，其中一个 C 原子成 4 个单键，其杂化轨道数为 $4+0=4$ ，杂化类型是 sp^3 ，另一个 C 原子成碳碳单键和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 叁键，杂化轨道数为 $2+0=2$ ，杂化类型是 sp 。

变式 1 (2015 年新课标卷 I，有删减) CS_2 分子中，共价键的类型有 _____，C 原子的杂化轨道类型是 _____，写出 2 个与 CS_2 具有相同空间构型和键合形式的分子或离子 _____。

答案 σ 键和 π 键； sp ； CO_2 、 SCN (或 COS 等)。

变式 2 S 单质的常见形式为 S_8 ，其环状结构如图 2 所示，S 原子采用的轨道杂化方式是 _____。

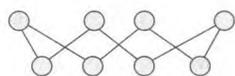


图 2

答案 sp^3 。

总之，高考《选修 3》模块的考题，突出的是上述重点主干知识的考查。解题时要找准考点，熟悉思路，努力提高解题的规范性和准确度。通过解题积累经验，查找规律，提升解题技巧。只有熟练掌握了这些热门考点的解题方法和技巧，找准得分点，解题才会得心应手，学习才会高效。

(作者单位：湖北武汉市第十四中学)