

# 第一单元 晶体的类型和性质

## 教 学 目 标

### 1. 大纲要求

| 知识点                             | 大纲层次要求 |
|---------------------------------|--------|
| 离子晶体(以 NaCl 为例)                 | B      |
| 原子晶体(以金刚石和 SiO <sub>2</sub> 为例) | B      |
| 分子晶体(以干冰为例)                     | B      |
| 金属晶体                            | B      |
| 晶体的类型与物质熔点、硬度、导电性等的关系           | B      |

### 2. 考纲说明

- (1)了解几种晶体类型(离子晶体、分子晶体、原子晶体、金属晶体)及其性质。
- (2)了解晶体的类型与物质熔、沸点的关系。

### 3. 高考命题探究

- (1)离子晶体、原子晶体、分子晶体三种晶体类型的特点。
- (2)不同晶体类型在熔点、沸点、导电性方面的差异。
- (3)运用分子间作用力的概念及理论解释一些物质的物理性质。
- (4)综合物理和数学知识,考查晶体结构的空间构型。

## 第一节 离子晶体、分子晶体和原子晶体

### ◆ 教材相关知识准备

#### 1. 离子键和共价键的概念及关系

表 1 - 1 离子键和共价键的比较

| 键型<br>项目 | 离 子 键                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 共 价 键                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 概 念      | 使阴、阳离子结合成化合物的静电作用,叫做 <b>离子键</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 原子之间通过共用电子对所形成的相互作用,叫做 <b>共价键</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 成键元素     | 活泼金属元素和活泼非金属元素                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 非金属元素                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 成键微粒     | 阴、阳离子                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 原子                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 成键性质     | <b>阴、阳离子间的静电作用</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>共用电子对对两原子的电性作用</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 成键条件     | 活泼金属与活泼非金属化合时易发生电子得失而形成离子键                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 非金属元素间原子最外层电子未达到饱和状态,相互间通过共用电子对结合而形成共价键                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 影响因素     | 离子半径、离子电荷                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 原子半径和共用电子对数                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 表示方法     | 化学式                  电子式<br>$\text{NaCl}$ $\text{Na}^+ \left[ \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{Cl}}} : \right]^-$                                                                                                                                                                                                                                      | 分子式      电子式      结构式<br>$\text{H}_2$ $\text{H} \times \text{H}$ $\text{H}-\text{H}$<br>$\text{HCl}$ $\text{H} \times \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{Cl}}}$ $\text{H}-\text{Cl}$                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 形成过程     | $\text{NaCl} \quad \text{Na} \times \underset{+}{\text{Cl}} : \rightarrow \text{Na}^+ \left[ \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{Cl}}} : \right]^-$<br>$\text{K}_2\text{S} : \text{K} \times \underset{+}{\text{S}} : \times \text{K} \rightarrow \text{K}^+ \left[ \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{S}}} : \right]^{2-} \text{K}^+$ | $\text{HCl} \quad \text{H} \times + : \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{Cl}}} : \rightarrow \text{H} \times \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{Cl}}}$<br>$\text{CO}_2 : \times \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{C}}} \times + 2 : \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{O}}} : \rightarrow \text{O} : \times \underset{\cdot \times}{\underset{\cdot \times}{\text{C}}} \times \text{O}$ |
| 存在范围     | <b>强碱、大多数的盐</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>非金属多原子单质、化合物、多原子离子化合物</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 实例       | $\text{NaCl}$ 、 $\text{K}_2\text{S}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 等                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 等                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

**注意** 离子化合物中不一定含金属元素,如  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}$  等;共价化合物中可能含金属元素,如  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BeCl}_2$  等。离子化合物中可能含共价键,如  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;共价化合物中一定不含离子键。

## 2. 晶体

(1)晶体的概念:具有规则的几何外形的固体,叫做晶体。如  $\text{NaCl}$  是无色立方晶体,它的外表是由 6 个正方形构成的。

不具有规则的几何外形的固体,叫非晶体。如沥青、玻璃、松香等没有规则的外形,是非晶体。

**说明** 晶体是物质存在的一种状态,是结构粒子(分子、原子或离子)在空间自然有规则地排列而形成的,这种自然的有规律的排列,是通过结晶过程而形成的,不是通过机械加工而人工形成的。

### (2)晶体有规则外形的原因

在晶体里构成晶体的微粒(如分子、原子、离子)是有规则地排列的,晶体有规则的几何外形是构成晶体的微粒有规则排列的外部反映。构成固体的微粒若是无规则地堆积,它的外形也就无规则,该固体为非晶体。

### (3)固体的物质又分为晶体和无定形体

晶体和无定形体的主要区别是:晶体是指有规则几何多面体形状的固体。晶体有以下特征:①有整齐、规则的几何外形。例如,食盐晶体具有立方体外形,明矾是八面体外形。②有固定的熔点。加热晶体,达到熔点时,即开始熔化。在没有全部熔化前,继续加热,温度不再升高。这时所供给的热量都是用来使晶体熔化,晶体完全熔化后,温度才开始上升。

## ◆ 教材新知识点讲解

### 一、离子晶体

#### 1. 概念

离子间通过离子键结合而成的晶体叫做离子晶体。离子化合物在通常情况下都以晶体的形式存在,所以离子化合物在通常情况下都是离子晶体。如  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等离子化合物在常温下都是离子晶体。

#### 2. 结构特点

(1)构成离子晶体的粒子:阴、阳离子。在离子晶体中,阴、阳离子是按一定的规律在空间排列的。如  $\text{NaCl}$  晶体中,每个  $\text{Na}^+$  同时吸引着 6 个  $\text{Cl}^-$ ,每个  $\text{Cl}^-$  也同时吸引着 6 个  $\text{Na}^+$ ;在  $\text{CsCl}$  晶体中,每个  $\text{Cs}^+$  同时吸引着 8 个  $\text{Cl}^-$ ,每个  $\text{Cl}^-$  也同时吸引着 8 个  $\text{Cs}^+$ 。

此为试读,需要完整PDF请访问: [www.ertongbook.com](http://www.ertongbook.com)



(2)粒子间的作用:离子键。离子键是阴、阳离子结合成化合物的静电作用。(如图1-1)

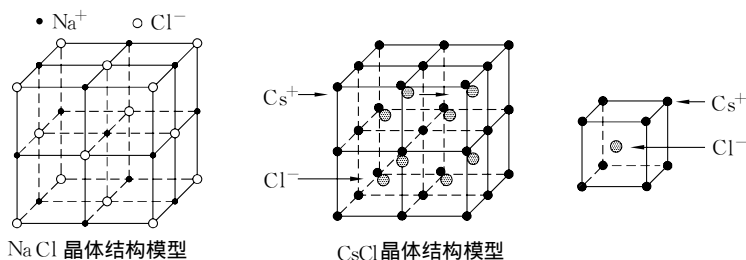


图 1-1

注意 在 NaCl 和 CsCl 晶体中,都不存在单个的 NaCl 分子或单个的 CsCl 分子,在这种晶体里,阴、阳离子的个数比都是 1:1,NaCl 和 CsCl 只是表示离子晶体中离子个数比的化学式,而不是表示分子组成的分子式。

### 3. 性质

(1)硬度较大、熔、沸点较高。在离子晶体中,离子间存在着较强的离子键,使离子晶体的硬度较大,难于压缩;而且要使离子晶体由固态变成液态或气态,需要较多的能量破坏这些较强的离子键,因此,一般来说,离子晶体具有较高的熔、沸点。

(2)晶体本身不导电,其水溶液和熔融状态能导电。离子晶体中虽然有阴、阳离子,但这些离子是不能自由移动的,所以离子晶体本身在固态时是不能导电的。当离子晶体受热熔化时,由于温度的升高,离子的运动加快,克服了阴、阳离子间的引力,产生了自由移动的离子,所以熔融的离子晶体可导电。当一些离子晶体溶于水后,由于水分子的作用,使阴、阳离子之间的作用力减弱,离子晶体就电离成自由移动的水合离子,所以这些离子晶体的水溶液也能导电。

(3)离子晶体有的能溶于水,如钾盐、钠盐、铵盐、硝酸盐等,有的难溶于水,如碳酸钙、硫酸钡等。

(4)大多数离子晶体易溶于极性溶剂(如水)中,难溶于非极性溶剂(如苯、 $\text{CCl}_4$ )中。当把离子晶体放在水中时,极性水分子对离子晶体中的离子产生吸引,使晶体中的离子克服离子间的作用而离开晶体,变成在水中自由移动的离子。

注意 化学变化过程一定发生旧化学键的断裂和新化学键的形成的过程,但破坏化学键或形成化学键的过程却不一定发生化学变化。如食盐熔化会破坏离子键,食盐结晶过程会形成离子键,但没有发生化学变化。

例1 下列物质中,不是离子晶体的是 ( )

- A.  $\text{CaCl}_2$       B.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$       C.  $\text{Na}_2\text{O}_2$       D.  $\text{Cl}_2$

解析 A选项含有离子键,要注意2个 $\text{Cl}^-$ 之间没有共价键;B选项中 $\text{Ba}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$ 之间为离子键, $\text{OH}^-$ 中O与H之间以极性共价键结合;C选项中 $\text{Na}^+$ 与 $\text{O}_2^{2-}$ 之间为离子键, $\text{O}_2^{2-}$ 中的2个O原子之间以非极性共价键结合;D选项只含有非极性共价键。

答案 D

特别提示 离子晶体中必含有离子键,但也可含有极性键和非极性键。

例2 在离子晶体中,不存在的相互作用是 ( )

- A. 离子键      B. 极性键      C. 非极性键      D. 范德瓦耳斯力

解析 在离子晶体中一定存在离子键,在有的离子晶体如 $\text{NaOH}$ 中还含有极性键, $\text{Na}_2\text{O}_2$ 中还含有非极性键。范德瓦耳斯力只有分子晶体中才含有。

答案 D

例3 下列粒子的个数比肯定不是1:1的是 ( )

- A.  $\text{NaHCO}_3$ 晶体中的阴离子和阳离子  
B.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 固体中的阴离子和阳离子  
C. 氧原子中的质子和中子  
D.  $\text{NH}_3$ 分子中的质子和电子

解析  $\text{NaHCO}_3$ 晶体中的阴离子为 $\text{HCO}_3^-$ ,阳离子为 $\text{Na}^+$ ,阴离子和阳离子的个数比为1:1; $\text{Na}_2\text{O}_2$ 固体中的阴离子为过氧根离子 $\text{O}_2^{2-}$ ,阳离子为 $\text{Na}^+$ ,阴离子和阳离子的个数比为1:2;氧原子若为 $^{16}_8\text{O}$ ,则其中的质子数为8,中子数也为8,氧原子中的质子和中子数之比有可能为1:1; $\text{NH}_3$ 分子中的质子数为10,电子数也为10, $\text{NH}_3$ 分子中的质子和电子个数比为1:1。

特别提示 类似 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 的物质还有 $\text{FeS}_2$ (阳离子为 $\text{Fe}^{2+}$ ,阴离子为 $\text{S}_2^{2-}$ ,二者个数比为1:1), $\text{CaC}_2$ (阳离子为 $\text{Ca}^{2+}$ ,阴离子为 $\text{C}_2^{2-}$ ,二者个数比为1:1)等。

答案 B

例4 非整比化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 具有 $\text{NaCl}$ 型晶体结构,由于 $n(\text{Fe}):n(\text{O})<1$ ,所以晶体存在缺陷, $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 可以表示为 ( )

- A.  $\text{Fe}_{0.45}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{O}$       B.  $\text{Fe}_{0.85}^{2+}\text{Fe}_{0.10}^{3+}\text{O}$   
C.  $\text{Fe}_{0.15}^{2+}\text{Fe}_{0.80}^{3+}\text{O}$       D.  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$

解析 用正负化合价的代数和为0的原则对照和审视各选项,只有B选项



符合。

答案 B

## 二、分子晶体

### 1. 分子间作用力和氢键

#### (1) 分子间作用力

① 概念 把分子聚集在一起的作用力叫做**分子间作用力**,又称**范德华力**,其实是**分子间的电性引力**。

② 证明 从气体在降低温度、增大压强时能够凝结成液态或固态(在这个过程中,气体分子间的距离不断缩小,并由不规则运动的混乱状态转变成为有规则排列)的事实可以证明分子间存在着相互作用。

③ 大小判断 分子间作用力比化学键弱得多,一般来说,对于组成和结构相似的物质,**相对分子质量越大,分子间作用力越大**。

例如  $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$ ,  $CF_4 < CCl_4 < CBr_4 < Cl_4$ 。

#### ④ 分子间作用力对物质的熔沸点、溶解度的影响:

规律 a. **范德华力越大,物质的熔沸点越高**。如卤素单质,随着相对分子质量的增大,分子间作用力越大,它们的熔沸点也相应升高,  $CCl_4$  也有类似的情形。

b. **溶质分子与溶剂分子间的范德华力越大,则溶质分子的溶解度越大**。如  $CH_4$  和 HCl 在水中的溶解情况,由于  $CH_4$  与  $H_2O$  分子间的作用力很小,故  $CH_4$  几乎不溶于水,而 HCl 与  $H_2O$  分子间的作用力较大,故 HCl 极易溶于水;同理,  $Br_2$ 、 $I_2$  与苯分子间的作用力较大,故  $Br_2$ 、 $I_2$  易溶于苯中,而  $H_2O$  与苯分子间的作用力很小,故  $H_2O$  很难溶于苯中。

特别提示 ①分子间作用力的能量远小于化学键,分子间作用力一般只有每摩尔几千焦至几十千焦,比化学键能小 1~2 个数量级,分子间作用力主要影响属于分子晶体类型物质的物理性质,而化学键主要影响物质的化学性质;②分子间作用力存在于分子之间,且分子间充分接近时才有相互间的作用力,如固体和液体物质中;③分子间作用力实质是电性引力。

### 6. 氢键

#### (1) 概念

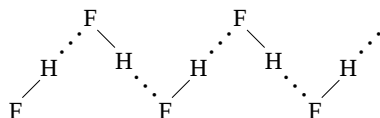
某些氢化物分子间存在的比分子间作用力稍强的作用力,叫做氢键。

#### (2) 氢键的本质

静电吸引作用。

#### (3) 表示方法

氢键不是化学键,为了与化学键区别,下图中用“...”表示氢键,三个原子要在同一条直线上。如 HF 分子间的氢键:



#### (4)对物质性质的影响

氢键的存在使物质的熔点和沸点相对较高。

表 1 - 2 化学键、分子间作用力和氢键的比较

|        | 化学键                 | 分子间作用力          | 氢 键                      |
|--------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| 概 念    | 相邻的两个或多个原子间的强烈的相互作用 | 物质的分子间存在的微弱的作用力 | 某些氢化物分子间存在的比分子间作用力稍强的作用力 |
| 范 围    | 分子内或某些晶体内           | 分子间             | 分子间                      |
| 能 量    | 大                   | 小               | 比分子间作用力稍强,比化学键要弱得多       |
| 对性质的影响 | 物质的化学性质、物理性质        | 物质的物理性质         | 物质的物理性质                  |

### 3. 分子晶体

#### (1)分子晶体

分子间以分子间作用力相结合的晶体叫做分子晶体。如  $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  等在固态时都是分子晶体,因此大多数的共价化合物和大多数的非金属单质可形成分子晶体。

#### (2)分子晶体的结构模型

不同的分子晶体其空间构型不同,中学化学只求  $\text{CO}_2$  晶体(即干冰)的空间构型。从结构模型我们可以看出:干冰晶体是一种立方面心结构—每个立方面心结构中平均有  $\text{CO}_2$  分子个数为  $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$  个。每个  $\text{CO}_2$  分子周围,离该分子最近且距离相等的  $\text{CO}_2$  分子有 12 个(同层 4 个、上层 4 个、下层 4 个)。

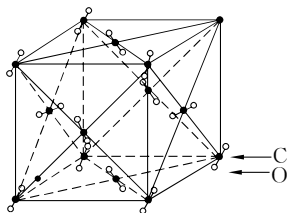


图 1 - 2

**注意** 固态白磷也属分子晶体。白磷  $P_4$  分子的结构是一个正四面体,其中每个 P 原子均以三个共价键与另外三个 P 原子相结合, P—P 键之间的夹角为  $60^\circ$ 。白磷缓慢氧化或在不完全的空气中燃烧时, P—P 键断开而嵌入一个氧原子,就生成了分子式为  $P_4O_6$  的磷的低价氧化物。在这种氧化物分子中,每个 P 原子还有一对孤对电子,可以在继续氧化中结合 4 个氧原子而生成分子式为  $P_4O_{10}$  的磷的高价氧化物。

### (3) 分子晶体的结构特点

① 构成微粒:分子。气态氢化物、酸、稀有气体、卤素以及  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、CO 和绝大多数有机物等在固态时均为分子晶体。

② 粒子间的作用:分子间作用力或氢键。

③ 存在单个分子,有分子式,是所有类型晶体中唯一具有分子式的。

### (4) 分子晶体的性质

① **硬度小、熔、沸点低。**由于分子间作用力很弱,要破坏它使晶体熔化或者汽化就比较容易。所以分子晶体的熔、沸点较低,硬度也较小。

② **晶体本身不导电,熔融状态也不能导电,其水溶液有的能导电,有的不能导电。**分子晶体是由分子构成的,所以固态和熔融时均不导电。有的分子晶体为电解质(或为非电解质,但能与水反应生成电解质),它的水溶液能够导电。有的分子晶体为非电解质(也不与水反应),它的水溶液则不导电。

### (5) 相似相溶规律

**非极性溶质一般能溶于非极性溶剂,极性溶质一般能溶于极性溶剂。**

表 1-3 几种分子晶体在水和四氯化碳中的溶解情况

|      | 蔗 糖 | 磷 酸 | 碘   | 萘   |
|------|-----|-----|-----|-----|
| 水    | 易 溶 | 易 溶 | 难 溶 | 难 溶 |
| 四氯化碳 | 难 溶 | 难 溶 | 易 溶 | 易 溶 |

可以看出,蔗糖、磷酸为极性分子,易溶于极性分子组成的溶剂——水,碘、萘为非极性分子,易溶于非极性分子组成的溶剂——四氯化碳。

## ➡ 问题解答

**问题 1** 为什么  $NH_3$ 、 $H_2O$  和 HF 的沸点出现“反常”,即它们的沸点较相邻的相对分子质量大的氢化物要高?

$NH_3$ 、 $H_2O$  和 HF 的沸点出现反常,即它们的沸点较相邻的相对分子质量大的氢化物要高,说明了这些物质的分子间存在着一种较分子间作用力要稍强的相互作用,这种相互作用叫做氢键。氢键是如何形成的呢?以 HF 为例,在 HF 分子中,由于 F 原子吸引电子的能力很强, H—F 键的极性很强,共用电子对强烈的偏向 F 原

子 H 原子的电子云被 F 原子吸引,使 H 原子几乎成为“裸露”的质子。这个半径很小的带部分正电荷的 H 核,与另一个 HF 分子的带部分负电荷的 F 原子相互吸引,这种静电作用就是氢键。氢键是一种比较强的分子间作用力。 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和 HF 一样,分子间均能形成氢键,所以固体在熔化或汽化时必须克服分子间的氢键,从而要消耗较多的能量,导致这些物质的沸点较高,出现了“反常”。

问题 2 水在结冰时体积为什么会膨胀,导致冰的密度小于液态水?

在水蒸气中,水以单个分子形式存在;在液态水中,经常是几个水分子通过氢键结合起来,形成 $(\text{H}_2\text{O})_n$ (缔合分子);在固态水中,水分子大范围的以氢键互相结合,形成相当疏松的晶体,从而在结构中有许多空隙,造成体积膨胀,密度减小。

例 5 已知氯化铝易溶于苯和乙醚,其熔点为  $190^\circ\text{C}$ ,则下列结论不正确的是

( )

- A. 氯化铝是电解质                      B. 固体氯化铝是分子晶体  
C. 固体氯化铝是离子晶体              D. 氯化铝为极性分子

解析 本题要求根据晶体的性质特点,判断晶体的类别和分子的性质。因为氯化铝易溶于非极性溶剂苯和极性较弱的溶剂乙醚,根据相似相溶可知,氯化铝应是非极性分子,固体氯化铝是分子晶体,其熔点也证明了这一点。氯化铝是不是电解质,可由氯化铝溶于水能电离产生氯离子和铝离子得知,它是电解质。

答案 C、D

警示误区 千万不能根据氯化铝是活泼金属和活泼非金属形成的思维定式错误地判断其为离子晶体。

例 6 由下列各组的三种元素构成的化合物中,既有离子晶体又有分子晶体的是

( )

- A. H、O、C                      B. Na、S、O                      C. H、N、O                      D. H、S、O

解析 A 选项和 D 选项中的三种元素只能形成共价分子(分子晶体);B 选项中含有活泼金属元素 Na,只能形成离子晶体;C 选项中  $\text{HNO}_3$  为分子晶体, $\text{NH}_4\text{NO}_3$  为离子晶体。

答案 C

点评 铵盐虽然是全部由非金属元素构成,但属于离子化合物,其晶体为离子晶体。

例 7 关于氢键,下列说法正确的是

( )

- A. 每一个水分子内含有两个氢键  
B. 冰、水和水蒸气中都存在氢键  
C. DNA 中的碱基互补配对是通过氢键来实现的  
D.  $\text{H}_2\text{O}$  是一种非常稳定的化合物,这是由于氢键所致

解析 水分子内含有 2 个共价键,冰、水分子间均存在氢键,但水蒸气中水以单



个  $\text{H}_2\text{O}$  分子的形式存在,不存在氢键。水是一种稳定的化合物,是因为水分子中的共价键比较牢固。

答案 C

**警示误区** 氢键是分子之间的一种比范德瓦耳斯力稍强的作用力。化学键存在于分子内部。

**例 8** 右图是元素周期表的一部分。X、Y、Z、W 均为短周期元素,若 W 原子最外电子层电子数是其内层电子数的  $\frac{7}{10}$ ,则下列说法中不正确的是 ( )

|   |   |   |
|---|---|---|
| X | Y |   |
|   | Z | W |

- A. X 元素的氢化物分子间可以形成氢键
- B. Y 元素的两种同素异形体常温下都是气体
- C. 最高氧化物对应水化物的酸性:  $W > Z$
- D. 阴离子半径从大到小排列的顺序:  $X > Y > Z > W$

**解析** W 原子最外电子层电子数只能是 7,其内层电子数为 10, W 为 Cl,则 X、Y、Z 分别为 N、O、S。X 元素的氢化物为  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  分子间可以形成氢键,其沸点高于  $\text{PH}_3$ , A 选项正确; O 元素的两种同素异形体  $\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  在常温下都是气体, B 选项正确;  $\text{HClO}_4$  的酸性强于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , C 选项正确; 同主族的离子半径从上到下依次增大,即  $\text{S}^{2-} > \text{O}^{2-}$ , D 排序错误。

答案 D

**点评** 能形成氢键的还有 HF 分子之间,  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  分子之间,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  分子与  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间等。

### 三、原子晶体

#### 1. 概念

相邻原子间以共价键相结合而形成空间网状结构的晶体,叫做**原子晶体**。

#### 2. 结构特点

(1) 构成粒子: 原子。

(2) 粒子间的作用: 共价键。共价键是原子之间通过共用电子对所形成的相互作用。

(3) **原子晶体中原子的空间排列有一定的规律**。如  $\text{SiO}_2$  晶体中, 1 个 Si 原子和 4 个 O 原子形成 4 个共价键, 每个 Si 原子周围结合 4 个 O 原子, 同时每个 O 原子跟 2 个 Si 原子相结合。金刚石是天然存在的最硬的物质, 金刚石的晶体结构与  $\text{SiO}_2$  相似, 在金刚石晶体中, 每个 C 原子都被相邻的 4 个 C 原子包围, 处于 4 个 C 原子的中心, 以共价键与这 4 个 C 原子结合, 成为**正四面体结构**, 这些**正四面体向空间发展, 构成彼此联结的立体网状晶体**。

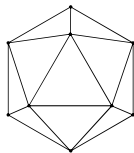




(2) 1 mol  $\text{SiO}_2$  晶体中含 Si—O 键 \_\_\_\_\_ mol。

(3) 含 1 mol C 原子的金刚石晶体含 C—C 键 \_\_\_\_\_ mol。

(4) 晶体硼(原子晶体)的基本结构单元如图 1-3 所示 :



它是

图 1-3

由硼原子组成的正二十面体,其中含有 20 个等边三角形和一定数目的顶角,每个顶角上各有 1 个原子。这个基本结构单元含有 \_\_\_\_\_ 个 B—B 键。

解析 (1) 62 g  $\text{P}_4$  的物质的量为 0.5 mol, 1 mol  $\text{P}_4$  有 6 mol P—P 键,所以 62 g 白磷有 3 mol P—P 共价键。

(2) 在  $\text{SiO}_2$  晶体中,每个 Si 原子以共价键与 4 个 O 原子结合,每个 O 原子以共价键与 2 个 Si 结合。也就是一个 Si 原子,形成 4 个 Si—O 键,1 mol  $\text{SiO}_2$  晶体含 1 mol Si 原子,所以 1 mol  $\text{SiO}_2$  晶体中含 Si—O 键 4 mol。

(3) 在金刚石晶体结构中,每个 C 原子以 4 个共价键与周围 4 个 C 原子结合,1 个 C—C 键为 2 个 C 原子所有,因此每个 C 原子拥有  $4 \times \frac{1}{2} = 2$  个共价键。含 1 mol C 原子的金刚石晶体含 C—C 键 2 mol。

(4) 审视等边三角形中 B—B 键数,每个 B—B 键为两个三角形拥有,则每个等边三角形中 B—B 键数为  $\frac{3}{2}$  个,该基本结构单元含有 B—B 键数为  $\frac{3}{2} \times 20 = 30$  个。

答案 (1)3 (2)4 (3)2 (4)30

## ◆ 知识归纳总结

### 1. 离子晶体、原子晶体、分子晶体

晶体是经过结晶过程而形成的具有规则的几何外形的固体,这是由于构成晶体的微粒有规则排列的结果。根据组成晶体的微粒的种类及微粒之间的作用力不同可分为离子晶体、分子晶体、原子晶体。

表 1-4

几种晶体的比较

| 晶体类型 | 离子晶体            | 原子晶体                     | 分子晶体             |
|------|-----------------|--------------------------|------------------|
| 概 念  | 离子间通过离子键结合而成的晶体 | 相邻原子间以共价键相结合而形成空间网状结构的晶体 | 分子间以分子间作用力相结合的晶体 |

| 组成微粒      | 阴、阳离子                                | 原子         | 分子                                               |
|-----------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------------------|
| 微粒间作用力    | 离子键                                  | 共价键        | 分子间作用力                                           |
| 熔、沸点      | 较高                                   | 很高         | 较低                                               |
| 硬 度       | 较大                                   | 很大         | 较小                                               |
| 导电性       | 熔融或水溶液导电                             | 不导电,个别为半导体 | 不导电,部分溶于水导电                                      |
| 熔化时破坏的作用力 | 一定破坏离子键,可能破坏共价键(如 $\text{NaHCO}_3$ ) | 破坏共价键      | 一定破坏分子间作用力(有时还破坏氢键,如冰熔化; $\text{S}_8$ 熔化时还破坏共价键) |

续 表

| 实 例  | $\text{NaCl}$ 、 $\text{CsCl}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 金刚石                                                                                                        | 干冰                                   |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 结构特点 | 所有离子晶体中不存在分子, $\text{NaCl}$ 晶体中,每个 $\text{Na}^+$ 同时吸引6个 $\text{Cl}^-$ ,每个 $\text{Cl}^-$ 同时吸引6个 $\text{Na}^+$ , $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 个数比为1:1,化学式为 $\text{NaCl}$ 。 $\text{CsCl}$ 晶体中,每个 $\text{Cs}^+$ 同时吸引8个 $\text{Cl}^-$ ,每个 $\text{Cl}^-$ 同时吸引8个 $\text{Cs}^+$ , $\text{Cs}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 个数比为1:1,化学式为 $\text{CsCl}$ | 所有原子晶体中不存在分子,金刚石晶体中,每个C原子都被相邻的4个C原子包围,处于4个C原子中心,以共价键结合形成正四面体结构向空间发展,其最小的C原子环中有6个C原子,C—C键夹角为 $109^\circ28'$ | $\text{CO}_2$ 晶体中存在 $\text{CO}_2$ 分子 |

## 2. 利用均推法确定晶体化学式

均推是指每个图形平均拥有的粒子数目。求晶体中粒子个数比的基本依据是:(例如立方体结构)

(1)处于顶点的粒子,同时为8个晶胞所共有,每个粒子有 $\frac{1}{8}$ 属于该晶胞;

(2)处于棱上的粒子,同时为4个晶胞所共有,每个粒子有 $\frac{1}{4}$ 属于该晶胞;

(3)处于面上的粒子,同时为2个晶胞所共有,每个粒子有 $\frac{1}{2}$ 属于该晶胞;

(4)处于晶胞内部的粒子,则完全属于该晶胞。

### 3. 物质熔沸点高低的判断方法

(1)不同类型晶体熔沸点高低的一般规律为:原子晶体 > 离子晶体 > 金属晶体 > 分子晶体。

(2)同种晶体类型的物质:晶体内微粒间的作用力越大,熔沸点越高。

① 原子晶体:比较共价键的强弱,一般地说,原子半径越小,键长越短,键能越大,共价键越牢固,物质的熔沸点越高。

如:熔点:金刚石(C) > 金刚砂(SiC) > 晶体硅(Si)

② 离子晶体:比较离子键的强弱,一般地说,阴阳离子电荷数越多,离子半径越小,则离子间的作用力越大,离子键越强,熔沸点越高。

如:熔点:  $\text{MgO} > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{CsCl}$

③ 分子晶体:

a. 组成和结构相似的分子晶体,相对分子质量越大,分子间作用力越大,熔沸点越高(具有氢键的分子晶体,熔沸点反常地高)。

如:熔沸点:  $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$

b. 在高级脂肪酸油脂中,不饱和程度越大,熔沸点越低。

c. 烃、卤代烃、醇、醛、羧酸等有机物一般随着分子中碳原子数增多,熔沸点升高。

d. 在有机同分异构体中,随着支链的增多,熔沸点降低。

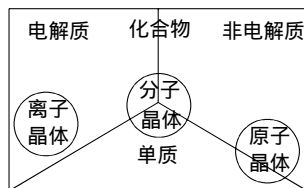
如:正戊烷 > 异戊烷 > 新戊烷

e. 相同碳原子数的有机物,分子中官能团不同,一般随着相对分子质量增大,熔沸点升高,官能团相同时,官能团数越多,熔沸点越高。

## ◆ 能力应用提高

### 一、晶体类型与电解质以及导电性的关系

#### 1. 与电解质的关系图



#### 2. 晶体类型与导电性

(1)离子晶体一般不导电,当其熔融或溶于水时能电离产生自由移动的离子,由于阴、阳离子能在电场中作定向移动而具有良好的导电性。

(2)分子晶体及其熔融物一般不导电,部分具有强极性键的化合物溶于水时能电离产生自由移动的离子,使其水溶液具有导电性,这部分化合物属于电解质。

(3)原子晶体及其熔融物一般不导电,某些原子晶体如晶体硅可做半导体材料。

例 12 下列性质中,可以较充分说明某晶体是离子晶体的是 ( )

- A. 具有较高的熔点  
B. 固态不导电,水溶液能导电  
C. 可溶于水  
D. 固态不导电,熔融状态能导电

解析 A 选项 原子晶体熔点也较高;B 选项,有些分子晶体如 HCl 的水溶液也能导电;C 选项,有些分子晶体也溶于水,分子晶体在液态时不导电,离子晶体在熔融时可导电。

答案 D

例 13 请设计一个实验,判别  $\text{AlCl}_3$  是共价化合物还是离子化合物。

解析 共价化合物与离子化合物在很多方面都有差别,但根本性的区别是,加热熔化时,离子化合物电离出自由移动的离子,而共价化合物在固态、液态或气态时,它们都是由分子构成的,不能导电。所以,可在熔融状态时进行导电性实验来区别一种化合物是离子化合物或是共价化合物。

答案 在  $\text{AlCl}_3$  熔融状态时进行导电性实验,如果导电,则为离子化合物;如果不导电,则为共价化合物。

点评 本题实质是考查共价化合物、离子化合物性质的差别。这类习题在高考中经常出现并有比重增大、难度增加的趋势。这类习题经常是考查常见单质、化合物的晶体类型,判断晶体中基本粒子间的相互作用并进而对其性质(如熔点、沸点、溶解性等)进行推测、解释等。在解答过程中,首先要判断晶体类型,其次根据四类晶体各自物理性质的主要影响因素进行分析比较。

## 二、对晶体结构的全方位观察和多视点深化

化学“考试说明”中对观察能力作了如下界定:能够通过对实验现象、实物、模型、图形、图表,以及自然界、生产、生活中的化学现象的观察,获取有关的感性知识和印象,并对这些感性知识进行初步加工和记忆。把“对原子、分子、化学键等微观结构有一定的三维的想象能力”作为思维能力的重要层次之一。以晶体结构知识,特别是以晶体结构示意图和模型等为载体来考查学生敏锐细致的观察能力和三维的想象能力是高考的重要手段之一。

如何对晶体结构与模型进行多角度审视和挖掘,最终学会观察和想象呢?结合课本中 NaCl 的晶体结构,将运作过程展示如下:

基本视点

每个  $\text{Na}^+$  同时吸引着 6 个  $\text{Cl}^-$ , 每个  $\text{Cl}^-$  同时吸引着 6 个  $\text{Na}^+$ 。

深化视点

在  $\text{NaCl}$  晶体中, 每个  $\text{Na}^+$  周围与它等距离且最近的  $\text{Na}^+$  有多少个? 每个  $\text{Cl}^-$  周围与它等距离且最近的  $\text{Cl}^-$  有多少个?

要解决以上问题, 必须充分发挥空间想象能力, 通过思维操作将纸平面的图形立体化为三维结构。图中立方体中心有 1 个  $\text{Na}^+$ , 有三个互相垂直的平面即  $x$ 、 $y$ 、 $z$  平面通过这个  $\text{Na}^+$ 。观察时易漏掉  $y$  平面或  $z$  平面。这三个平面为(如图 1-5):

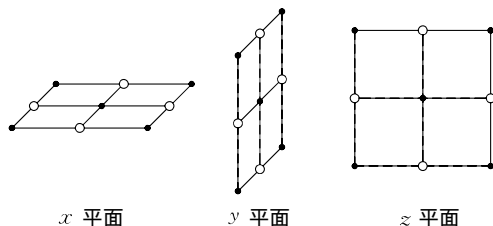


图 1-5

从下图中可看出, 在通过  $\text{Na}^+$  的互相垂直的 3 个平面正方形内, 每个平面正方形的 4 个顶点上共有 4 个  $\text{Na}^+$ , 这 4 个  $\text{Na}^+$  与中心的距离最近且等距离。因此, 在氯化钠晶体中, 每个  $\text{Na}^+$  周围与它等距离且最近的  $\text{Na}^+$  有 12 个。

通过观察上图, 要得出每个  $\text{Cl}^-$  周围与它等距离且最近的  $\text{Cl}^-$  有多少个, 在选定一个  $\text{Cl}^-$  作为中心后, 还必须通过空间想象把图中有限的晶体结构向外作延伸和发展, 再通过与上述确定相似的思维操作, 同样可得出每个  $\text{Cl}^-$  周围与它等距离且最近的  $\text{Cl}^-$  有 12 个。

深化视点

一个  $\text{NaCl}$  晶胞(即晶体结构中包含等同内容的基本单位)由几个  $\text{Na}^+$  和几个  $\text{Cl}^-$  组成?

晶体结构中的离子并不一定为该晶胞所有, 有的为几个晶胞所共用。必须利用想象, 在上述晶胞的基础上, 向各个方向补充若干个晶胞, 才能发现处于不同位置的所共用的晶胞数。

立方体顶点: 为 8 个晶胞所共用; 立方体的面心: 为 2 个晶胞所共用; 立方体的棱: 为 4 个晶胞所共用; 体心: 完全为该晶胞所有。

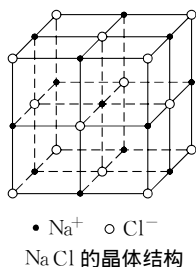


图 1-4

$$\text{Na}^+ \text{ 数为 } 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ 个}$$

$$\text{Cl}^- \text{ 数为 } 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

深化视点

在 NaCl 晶体中,  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  的个数比是多少?

在求出一个晶胞中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的数目均为 4 个后, 较易得出个数比为 1: 1。

运用上述思维方式, 我们还可以对下列类型的晶体结构进行审视和观察:

### 1. 干冰型

以晶型小立方体一个顶点为中心, 相邻的三棱两两为边作截面(三个) 根据晶体是由多个晶胞累积扩展的原则, 可想象出来表示在晶胞图上与一个  $\text{CO}_2$  分子相邻且等距离的  $\text{CO}_2$  分子共有 12 个(如图 1-6)。

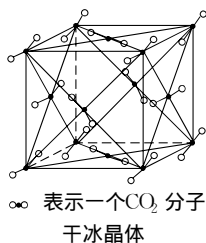


图 1-6

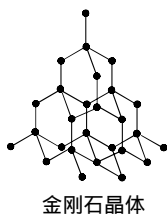


图 1-7

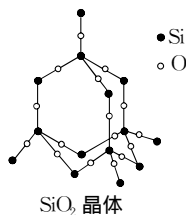


图 1-8

### 2. 正四面体型

(1) 金刚石晶体中, 每个碳原子与 4 个相邻的碳原子形成 4 个 C—C 键。

(2) 在金刚石晶体中, 由于一个碳原子所形成的 4 个键共有  $C_4^2 = 6$  种两两相邻的组合, 每个键可形成两个近似垂直的六元环, 故每个碳原子最多可形成  $6 \times 2 = 12$  个六元环, 一个六元环实际拥有  $6 \times \frac{1}{12} = \frac{1}{2}$  个碳原子, 如图 1-7。

(3) 在金刚石晶体中, 固定一个 C—C 键, 其余三键与该键有  $C_3^1 = 3$  种两两相邻的组合, 故一个 C—C 最多可形成  $3 \times 2 = 6$  个六元环, 每个六元环拥有  $6 \times \frac{1}{6} = 1$  个 C—C 键。

(4) 硅晶体结构与金刚石晶体结构相同。

(5) 由上述推导过程可知: 在二氧化硅晶体中, 最小环为 12 元环(6 个硅原子和 6 个氧原子), 每个 12 元环实际拥有  $6 \times \frac{1}{12} = \frac{1}{2}$  个硅原子, 拥有  $\frac{1}{6} \times 6 = 1$  个氧原子, 故硅、氧原子个数比为 1: 2。