

中学教材·创新讲解

高三化学

目

录

mm lu

第一单元	晶体的类型与性质	1
第一节	离子晶体、分子晶体和原子晶体	1
第二节	金属晶体	15
实验一	硫酸铜晶体里结晶水含量的测定	23
单元综合测试		26
第二单元	胶体的性质及其应用	29
第一节	胶体	29
第二节	胶体的性质及其应用	35
单元综合测试		42
第三单元	化学反应中的物质变化和能量变化	45
第一节	重要的氧化剂和还原剂	45
第二节	离子反应的本质	56
第三节	化学反应中的能量变化	67
第四节	燃烧热和中和热	75
实验二	中和热的测定	82
单元综合测试		85
第四单元	电解原理及其应用	89
第一节	电解原理	89
第二节	氯碱工业	101
实验三	电解饱和食盐水	111
单元综合测试		113
第五单元	硫酸工业	117
第一节	接触法制硫酸	117
第二节	关于硫酸工业综合经济效益的讨论	128
单元综合测试		138
第六单元	化学实验方案的设计	141
第一节	制备实验方案的设计	142

实验四	硫酸亚铁的制备	151
第二节	性质实验方案的设计	152
实验五	红砖中氧化铁成分的检验	160
第三节	物质检验实验方案的设计	161
实验六	明矾的检验	173
实验七	几组未知物的检验	173
第四节	化学实验方案设计的基本要求	174
实验八	实验习题	183
	单元综合测试	186

第一单元 晶体的类型与性质

名师告诉你

本单元是在高一学过的物质结构和元素周期律、离子键、共价键、分子间作用力等知识的基础上,进一步学习离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体,在学习过程中要注意新、旧知识的联系和相关学科知识的渗透。

晶体的类型、构成晶体的微粒、微粒间的相互作用及晶体的特征性质这四者关系是密不可分的。晶体的类型直接决定着晶体的物理性质,如熔点、沸点、硬度、导电性、延展性、水溶性等。而晶体的类型本质上又是由构成晶体的微粒及微粒间作用力决定,通常可以由晶体的特征性质来判定晶体所属类型。

这部分内容理论性较强,比较抽象,在学习过程中,根据知识的特点和学习的需要多进行知识的类比,如结构、概念、理论、性质等多个方面,在形式上可采用列表比较的方式。

第一节 离子晶体、分子晶体和原子晶体

教材全解

知识点 1 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。

提醒 1. 构成离子晶体的微粒是阴、阳离子。常见的阳离子有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等金属离子和 NH_4^+ , 常见的阴离子有 Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等酸根离子。

2. 由金属元素和非金属元素形成的化合物不一定是离子晶体,如 AlCl_3 是分子晶体;由非金属元素形成的化合物可能是离子晶体,如 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 等铵盐。

3. 离子晶体中一定存在离子键,除离子键外还可能还有其他形式的化学键。如 NaOH 晶体中除了钠离子与氢氧根离子间所形成的离子键外,还有氢氧根内氢原子和氧原子形成的极性共价键。 Na_2O_2 中两个氧原子间形成非极性共价键。

4. 有离子键的晶体一定是离子晶体. 只要有离子键, 则晶体中一定有阴、阳离子, 符合离子晶体的定义, 该晶体一定是离子晶体.

2. 离子晶体的空间构型

在离子晶体中, 阴、阳离子是按一定规律在空间排列的.

在 NaCl 晶体中, 每个 Na^+ 同时吸引着 6 个 Cl^- , 每个 Cl^- 也同时吸引着 6 个 Na^+ , Na^+ 和 Cl^- 以离子键相结合.

提醒 1. NaCl 与 CsCl 晶体结构的区别: 在 NaCl 晶体中, 离子的配位数(即 1 个 Na^+ 周围 Cl^- 的数目或 1 个 Cl^- 周围 Na^+ 的数目)为 6, 晶胞中含阴、阳离子数分别为 4 个; CsCl 晶体中, 离子的配位数为 8, 一个晶胞中含阴、阳离子数分别为 1 个. NaCl 和 CsCl 相同点: 晶胞构型都是立方体型, 在空间无限重复.

2. 重点掌握 NaCl 的晶体结构. ① Na^+ 和 Cl^- 是相间着沿立方体进行排列的. ② 一个 Na^+ 周围等距且最近的 Cl^- 有 6 个, 此 6 个 Cl^- 连线形成的空间几何体为正八面体, Na^+ 位于其中心位置. ③ 一个 Na^+ 周围等距且最近的 Na^+ 有 12 个.

3. 化学式与分子式

在 NaCl 晶体或 CsCl 晶体中, 都不存在单个的 NaCl 分子或单个的 CsCl 分子, 但是, 在这两种晶体里阴、阳离子的个数比都是 1:1, 所以, NaCl 和 CsCl 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.

提醒 1. 构成离子晶体的微粒是阴、阳离子, 在 NaCl 晶体中只有 Na^+ 和 Cl^- , 而不存在 NaCl 分子; 同样, 在 CsCl 晶体中只有 Cs^+ 和 Cl^- , 而不存在 CsCl 分子.

2. 阴、阳离子的个数比 1:1 是如何得到的? 首先要搞清楚在晶胞中不同部位的离子对晶胞的贡献, 也就是晶胞完全占有的离子数.

	体心(内)	面心	棱上	角顶
系统数	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$

以 NaCl 为例, Na^+ : 体心(1 个), 棱($12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个), 共 $1 + 3 = 4$

Cl^- : 面心($6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个), 角顶($8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个), 共 $3 + 1 = 4$

因此, NaCl 晶体中 Na^+ 和 Cl^- 的个数比为 $4:4 = 1:1$, NaCl 的化学式为 NaCl.

4. 离子晶体的物理性质

(1) 一般地说, 离子晶体具有较高的熔点和沸点.

(2) 熔融状态或溶于水能导电.

(3) 溶解性存在差别, 有些离子晶体易溶于水, 而有些却很难溶于水.

提醒 1. 离子晶体的物理性质是由构成晶体的微粒以及微粒间的相互作用力——离子键所决定的, 分析其可能具有的物理性质时, 应综合上述两点进行讨论.

2. 离子晶体一些特殊的物理性质可用于确定晶体构型, 如在熔融状况下能导电

的晶体一定是离子晶体。

3. 对于离子晶体的熔、沸点,要注意“一般地说”和“较高”等字词。“一般地说”说明离子晶体的熔、沸点还有些特例;“较高”是与其他晶型比较的结果。

4. 离子晶体不导电,只有加热熔融或溶于水后,破坏了离子键,产生了自由移动的阴离子和阳离子才能导电。

5. 离子晶体的溶解性与晶体中离子键的强度有关,一般地说,离子半径越小,离子电荷数越多,越不易溶于水。如 KOH 易溶于水,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不易溶于水。

知识点 2 分子晶体

1. 分子间作用力和氢键

(1) 一般来说,对于组成和结构相似的物质,相对分子质量越大,分子间的作用力越大,物质的熔点、沸点也越高。

提醒 1. 分子间作用力又叫范德华力,是分子与分子之间微弱的相互作用,它不属于化学键范畴。分子间作用力广泛存在于分子与分子之间,由于相互作用很弱,因此只有分子与分子充分接近时,分子间才有作用力。

2. 组成和结构相似指的是构成该物质的微粒都是分子,且分子的空间结构相似。如 Cl_2 和 Br_2 的构成微粒都是分子,且结构也是相似的——都是通过一个共价键形成的双原子分子。

3. 某物质的相对分子质量越大 $\Rightarrow$ 分子间作用力越大 $\Rightarrow$ 物质的熔点、沸点也越高。反之亦然。

4. 这个结论不是普遍性结论,要注意“一般来说”,一些特殊情况指的是将要学习的含有氢键的物质。

(2) 氢键的形成

氢键是怎样形成的呢?现在以 HF 为例来说明。

提醒 1. 氢键是在分子间形成的,该分子中必须含有 H 原子,且另一种原子吸引电子的能力很强,只有这样才能形成氢键。可见氢键是一种静电吸引作用。常见的能形成氢键的分子主要有 HF 、 H_2O 、 NH_3 等。

2. 氢键可用 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 表示,其中 X 、 Y 代表非金属性强而原子半径较小的非金属元素原子,如 F 、 O 、 N 等。

3. 氢键的强度比分子间作用力稍强,但比化学键弱得多,它仍不属于化学键范畴。

(3) 氢键对物质熔点、沸点的影响

分子间形成的氢键会使物质的熔点和沸点升高,这是因为固体熔化或液体汽化时必须破坏分子间的氢键,从而需要消耗较多能量的缘故。

提醒 1. 由于氢键是在分子间形成的,因此讨论氢键对熔点、沸点的影响仅限于由分子构成的物质。

2. 氢键对物质熔点、沸点的影响结果是使物质的熔点和沸点均升高. 如 H_2O 和 H_2S 的组成与结构相似, 相对分子质量 $\text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$, 若仅以分子间作用力论, H_2S 的熔、沸点应大于 H_2O , 可实际上 H_2O 在通常状况下是液态, 而 H_2S 在通常状况下是气态, 说明 H_2O 的熔、沸点比 H_2S 高, 原因就是 H_2O 分子中存在氢键.

3. 解释一些由分子构成的物质熔点和沸点反常时, 往往可以从氢键角度考虑.

【知识拓展】热胀冷缩是一种物理现象, 但水结冰时体积膨胀, 即 $\rho_{\text{冰}} < \rho_{\text{水}}$, 这也与分子间形成的氢键有关.

在液态水中, 经常是几个水分子通过氢键结合起来; 在固态水(冰)中, 水分子大范围地以氢键互相联结, 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.

如果水分子间没有氢键存在, 地球上将会是什么面貌? 水分子间没有氢键, 则在通常状况水将以气态形式存在, 地球上将没有生命.

2. 概念

分子间以分子间作用力相结合的晶体叫做分子晶体.

提醒 1. 构成分子晶体的微粒是分子, 常见的由分子构成的物质大多为非金属单质和共价化合物, 如 H_2 、 Cl_2 、 O_2 、 CO_2 、 HCl 、 H_2O 、 NH_3 等. 当这些物质是固态时形成的晶体即为分子晶体.

2. 粒子间的作用力是分子间作用力, 它不属于化学键, 粒子内部存在着共价键. 如干冰(固态 CO_2), CO_2 分子与分子间以分子间作用力相结合, CO_2 分子中 C 原子和 O 原子却以共价键相结合.

3. 像干冰一样, 其他分子晶体的构成粒子也是分子, 所以分子晶体的化学式几乎都是分子式.

3. 分子晶体的物理性质

由于分子间作用力很弱, 要破坏它使晶体变成液体或气体就比较容易, 所以, 分子晶体具有较低的熔点和沸点.

由于分子晶体是由分子构成的, 所以, 它们在固态和熔融状态时都不导电.

组成分子晶体的分子不同, 分子晶体的性质也不同, 如在溶解性上, 不同的分子晶体存在着较大差异.

提醒 1. 分子晶体变成液体或气体时, 破坏的是分子间作用力, 构成分子的原子间化学键没有发生变化. 如冰变为液态水时, H_2O 分子间的作用力被破坏了, 但 H_2O 分子内 H 原子和 O 原子所形成的化学键却没有破坏.

2. 分子间作用力随相对分子质量增大而增大, 所以, 组成和结构相似的分子晶体熔、沸点随相对分子质量增大而增大. 如 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的熔、沸点依次升高.

3. 分子晶体在固态和熔融状态下不导电, 但部分分子晶体溶于水后可以导电. 如 HCl 溶于水后电离出 H^+ 和 Cl^- , 因此可以导电.

4. 关于分子晶体的溶解性, 有一个经验性的“相似相溶”结论: 非极性的溶质一般

能溶于非极性溶剂,极性溶质一般溶于极性溶剂.如氯化氢、氨气极易溶于水,溴、碘极易溶于苯、四氯化碳.

【关键提示】分子晶体与电解质的关系

(1) 分子晶体可能是强电解质.如 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等溶于水后能全部电离成离子,溶液能导电.

(2) 分子晶体可能是弱电解质.如 H_2CO_3 、 CH_3COOH 等,它们溶于水后能部分电离成离子,溶液能导电.

(3) 分子晶体可能是非电解质.如 CO_2 、 NH_3 等,它们在水溶液中不能电离.

(4) 分子晶体可能既不是电解质,又不是非电解质.如稀有气体、 H_2 、 O_2 、 Cl_2 等单质.

(5) 电解质除了可能是分子晶体外,还可能是离子晶体.

知识点 3 原子晶体

1. SiO_2 晶体与 CO_2 晶体的比较

CO_2 固体是分子晶体,故其熔、沸点都很低,而 Si 与 C 同属第 IV A 族,那么 SiO_2 晶体与 CO_2 晶体是否具有相似的结构和性质?

提醒 通过比较可以知道, SiO_2 与 CO_2 在熔点等物理性质上存在很大差异,可以推断 SiO_2 不属于分子晶体.

分析其结构可看出 SiO_2 和 CO_2 在结构上存在很大差异,这些差异导致 SiO_2 与 CO_2 在物理性质上有着较大不同.

【关键提示】二氧化硅和二氧化碳晶体

	二氧化硅	二氧化碳
晶体构型	正四面体	立方体
构成微粒	Si 、 O 原子	CO_2 分子
结构特征	1 个 Si 原子与 4 个 O 原子成键 1 个 O 原子与 2 个 Si 原子成键	与 1 个 CO_2 最近且距离相等的有 12 个 CO_2 分子
晶体类型	原子晶体	分子晶体
熔点	高	低,易升华
溶解性	难溶于一般溶剂	能溶于水

2. 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.

提醒 1. 构成原子晶体的微粒是原子.

2. 原子晶体的空间构型为空间网状结构.在 SiO_2 的空间构型中, Si 原子构成正四面体结构, O 原子位于 $\text{Si}-\text{Si}$ 键中间.

3. 原子晶体的化学式不能表示分子式.如 SiO_2 晶体中不存在 SiO_2 分子,只是由于

硅原子和氧原子的原子个数比为 1:2 ,才得出二氧化硅的化学式为 SiO_2 .

【方法点拨】判断晶体类型的方法之一

(1) 离子晶体 :大多为金属(或 NH_4^+)和非金属(或酸根离子)形成的化合物 ,如 NaCl 、 NH_4NO_3 等 .

(2) 分子晶体 :大多为一些共价化合物 ,如 H_2O 、 CO_2 等 .

(3) 原子晶体 :中学化学中常见的原子晶体主要有金刚石、晶体硅、二氧化硅、碳化硅等物质 .

3. 原子晶体的物理性质

在原子晶体中 ,构成晶体的粒子是原子 ,原子间以较强的共价键相结合 ,而且形成空间网状结构 ,要破坏它就需要很大的能量 ,所以 ,原子晶体的熔点和沸点高 ,而且 ,原子晶体的硬度大 ,不导电 ,难溶于一些常见的溶剂 .

提醒 1. 原子晶体的熔、沸点与原子间形成的共价键强度有关 .一般来说 ,原子的半径越小 ,形成的共价键强度越大 ,相应的原子晶体的熔、沸点就越高 ,如金刚石的熔、沸点高于晶体硅 .

2. 由于原子间共价键强度较大 ,构成原子晶体的微粒是原子 ,就决定了原子晶体其他的物理性质 .

【关键提示】1) 离子晶体、分子晶体、原子晶体的比较

		离子晶体	分子晶体	原子晶体
结构特点	组成晶体微粒	阴、阳离子	分子	原子
	微粒间作用力	离子键	范德华力或氢键	共价键
	晶体中是否有小分子	无小分子	存在单个小分子	无小分子
性质特征	熔、沸点	高	低	很高
	硬度	硬而脆	硬度小	硬度很大
	导电性	固体不导电 ,熔融或溶于水能导电	不导电	不导电
实例		NaCl 、 CsCl 、 NaOH 、 Na_2O	H_2 、 CO_2 、 I_2 、 P_4 、 He	金刚石、晶体硅、 SiO_2 、 SiC

(2) 比较物质熔、沸点高低

① 由晶体结构来确定

首先分析物质所属的晶体类型 ,其次抓住决定同一类晶体熔、沸点高低的主要因素 .

a. 一般规律 :原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体 .

如 $\text{SiO}_2 > \text{NaCl} > \text{CO}_2$,但也有特殊 ,如熔点 $\text{MgO} > \text{SiO}_2$.

b. 同类型的离子晶体 ,离子电荷数越大 ,阴、阳离子半径越小 ,晶体的熔、沸点一

般越高.如: $\text{MgO} > \text{NaCl}$.

c. 组成和结构相似的分子晶体中 相对分子质量越大 ,分子间作用力越大 ,熔、沸点越高(氢键反常).组成和结构不相似的物质分子极性越大 ,熔、沸点越高 ,如: $\text{CO} > \text{N}_2$.在同分异构体中支链越多 ,沸点越低 ,芳香烃及其衍生物中其熔、沸点是邻位 $>$ 间位 $>$ 对位.

d. 构成原子晶体的原子半径越小 ,共价键的强度越大 ,晶体的熔、沸点就越高.如: 金刚石 $>$ 金刚砂(SiC) $>$ 晶体硅.

②根据物质在同条件下的状态不同

一般来说 ,固态物质的熔、沸点大于液态物质 ,液态物质大于气态物质.如: $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$.

【方法点拨】判断晶体类型的方法之二

根据物质的物理性质判断晶体的类型.

(1)在常温下呈气态或液态的物质 ,其晶体应属分子晶体(Hg 除外),如 H_2O 、 H_2 等.对于稀有气体 ,虽然构成物质的微粒为原子 ,但应看作单原子分子 ,因为微粒间的相互作用力是范德华力 ,而非共价键.

(2)在熔融状态下能导电的晶体是离子晶体.如: NaCl 熔融后电离出 Na^+ 和 Cl^- ,能自由移动 ,所以能导电.

(3)有较高的熔、沸点、硬度大、难溶于水的物质大多为原子晶体 ,如 Si 、 SiO_2 、金刚石等.

(4)易升华的物质大多为分子晶体.

2. 金刚石和石墨的比较

	金刚石	石墨
晶体结构	正四面体、空间网状晶体	平面层状正六边形结构 层间以范德华力结合
晶体类型	原子晶体	层内——原子晶体 层间——分子晶体 } 混合型晶体
晶体外形	正八面体	鳞片状
碳碳键长	<	
熔点	>	
沸点	=	
硬度	很高	质软 ,有滑腻感
导电性	无	良
主要用途	钻具、装饰品	润滑剂、电极、耐火材料等
相互关系	同素异形体	

提醒 ①石墨有导电性 ,是因为层内有自由电子.②碳还有多种同素异形体 ,

如足球烯 C_{60} 等.

解题能力培养

基础篇

1. 由物理性质推断晶体的类型

例 1 已知 BBr_3 的熔点是 $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$, KBr 的熔点是 $734\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试估计它们各属于哪一类晶体.

[解析] BBr_3 是由非金属元素组成的, 属于共价化合物, 由于 BBr_3 的熔点为 $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔点很低, 故 BBr_3 在固态时是以分子间作用力而形成的晶体. KBr 是由活泼金属和活泼非金属元素组成的化合物, 熔点相对较高, 故 KBr 属于离子晶体.

[答案] BBr_3 是分子晶体, KBr 是离子晶体.

2. 晶体内的各种作用力

例 2 下列叙述正确的是 ()

- A. 原子晶体中只含有共价键
- B. 离子晶体中只含有离子键, 不含有共价键
- C. 分子晶体中只存在分子间作用力, 不含有其他化学键
- D. 分子晶体中, 分子间作用力越大, 该分子晶体越稳定

[解析] 在原子晶体中只存在原子与原子间的共价键; 离子晶体中除了含有离子键外还可能含有共价键, 如 $NaOH$ 晶体中除 Na^+ 与 OH^- 间的离子键外还含有 $O-H$ 共价键; 分子晶体中除含有分子间作用力外, 多数还含有化学键, 如 CO_2 (干冰), 含有 $C-O$ 共价键, 而分子晶体的稳定性恰与共价键有关, 因为分子间作用力的破坏只是个物理变化过程.

[答案] A

例 3 下列说法中正确的是 ()

- A. 分子晶体熔化时共价键断裂
- B. 离子晶体中只含有离子键
- C. 石墨转化成金刚石, 需要破坏化学键
- D. 分子晶体中分子间作用力越大, 则该物质越稳定

[解析] 解题的关键是要理解各类晶体的概念, 掌握各类晶体的结构特征和性质特征.

A、D 两选项都涉及分子晶体, 在分子晶体中组成微粒是分子, 分子间通过范德华力或氢键形成分子晶体. 熔化分子晶体只需克服分子间作用力, 而分子本身没有变化, 分子内化学键也不会破坏. 分子间作用力的大小只影响该分子晶体熔、沸点等物理性质, 分子的化学性质应由该分子内的化学键来决定, 因此 A、D 均不正确.

凡含有离子键的化合物称为离子化合物, 离子化合物形成的晶体就是离子晶体, 而离子化合物中也可以含有共价键, 如 $NaOH$ 、 Na_2SO_4 等, 因此 B 选项错误.

金刚石是原子晶体,石墨为过渡型晶体或混合型晶体.在金刚石晶体中每个碳原子与周围4个碳原子分别以共价单键相结合,形成正四面体结构,而石墨晶体中每个碳原子只与周围三个碳原子分别以共价单键相结合形成平面正六边形结构,而层与层之间以范德华力相结合.因此当石墨转变为金刚石时,必然有共价键被破坏,故C选项正确.

[答案] C

3. 物质熔、沸点高低比较

例4 有物质:①碳化硅 ②NaF ③HCl ④晶体硅 ⑤KF ⑥金刚石 ⑦KCl, ⑧HBr ⑨HI ⑩MgO.其熔、沸点由高到低的顺序是_____.

[解析] 物质熔、沸点高低比较规律为:

(1)通常情况下,原子晶体>离子晶体>分子晶体.

(2)原子晶体中,原子间共价键键长越短,键能越大,其熔、沸点越高.

(3)离子晶体中,阴、阳离子所带电荷越多,离子半径越小,离子键就越强,熔、沸点就越高.

(4)分子晶体中,组成和结构相似的分子,其相对分子质量越大,范德华力越大,熔、沸点越高.

比较上述10种物质的熔、沸点的高低,首先要将10种物质按晶体类型分类.根据上述比较规律,先比较同种晶体类型的物质的熔、沸点.①④⑥都是具有正四面体网状结构的原子晶体,而原子半径 $r_C < r_{Si}$,因此键长是 $C-C < C-Si < Si-Si$,键能是 $C-C > C-Si > Si-Si$,所以熔、沸点是⑥>①>④.②⑤⑦⑩都是离子晶体,通常情况下熔、沸点低于原子晶体,但高于分子晶体.在这四种离子晶体中,由于半径 $r_{Mg^{2+}} < r_{Na^+} < r_{K^+}$, $r_{F^-} < r_{O^{2-}} < r_{Cl^-}$,MgO晶体中阴、阳离子所带电荷数最多,阴阳离子的核间距最小,离子键强度最大,因此MgO熔、沸点最高.另3种离子晶体熔、沸点为②>⑤>⑦.分子晶体熔、沸点最低.③⑧⑨是组成、结构相似的分子晶体,其分子量随③⑧⑨依次增大,其熔、沸点也逐渐升高,故⑨>⑧>③,所以10种物质熔、沸点由高到低的顺序为⑥①④⑩②⑤⑦⑨⑧③.

[答案] ⑥①④⑩②⑤⑦⑨⑧③

综合创新与应用

提高篇

[综合思维培养]

联系所学的物质结构和元素周期律、离子键、共价键、分子间作用力等知识,在此基础上,认识和掌握离子晶体、分子晶体和原子晶体的有关知识.

例5 有关物质的熔、沸点数据如下表:

	MgO	Al ₂ O ₃	MgCl ₂	AlCl ₃
熔点/℃	2 852	2 072	741	190(2.5 × 10 ⁵ Pa)
沸点/℃	3 600	2 980	1 412	182.7

请参考上述数据填空和回答问题.

(1) 工业上常用电解熔融的 MgCl₂ 方法生产金属镁, 电解 Al₂O₃ 和冰晶石的熔融混合物的方法生产铝. 为什么不用电解 MgO 的方法生产镁; 也不用电解 AlCl₃ 的方法生产铝?

(2) 设计可靠的实验证明 MgCl₂、AlCl₃ 所属的晶体类型, 其实验方法是_____.

[解析] 从表中数据分析: MgO、Al₂O₃、MgCl₂ 熔、沸点较高, 应属于离子晶体; AlCl₃ 熔点、沸点低, 说明 AlCl₃ 晶体属分子晶体.

(1) 因为 MgO 的熔点远高于 MgCl₂, 故电解熔融 MgO 将需要更高的温度, 不利于工业生产; AlCl₃ 易升华, 熔、沸点低, 属分子晶体, 不存在离子, 熔融时不能导电, 不能电解.

(2) 将两种晶体加热到熔融状态, MgCl₂ 能导电, AlCl₃ 不能导电, 故可证明 MgCl₂ 是离子晶体, AlCl₃ 是分子晶体.

[答案] (1) MgO 的熔点高于 MgCl₂; AlCl₃ 是分子晶体, 不能电解

(2) 见分析(2)

【方法点拨】根据表格所列熔沸点的高低推断出四种物质的晶体类型, 然后去解答

[创新与应用思维培养]

观察能力是以思维能力为依托的, 对于给定的晶体结构, 需要通过思维运作做空间想像, 将之立体化为三维结构, 从而进行剖析.

例 6 如图 1-1-1 所示的甲、乙、丙三种晶体:

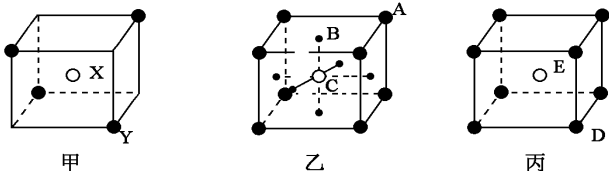


图 1-1-1

试推断甲晶体化学式(X 为阳离子)为_____, 乙晶体中 A、B、C 三种微粒的个数比是_____, 丙晶体中每个 D 周围结合 E 的个数是_____个.

[解析] 只要掌握晶体立方体中微粒实际占有“份额”规律: 顶点微粒在立方体

中实占 $\frac{1}{8}$, 立方体面上微粒实占 $\frac{1}{2}$, 立方体棱边上微粒实占 $\frac{1}{4}$, 立方体内部微粒按有 1 算 1 统计.

甲中 X 位于立方体体心, 算做 1, Y 位于立方体顶点, 实际占有 $:\frac{1}{8} \times 4 = \frac{1}{2}$ 个,
 $X:Y = 1:\frac{1}{2} = 2:1$, 所以甲的化学式为 X_2Y .

乙中 A 占有 $\frac{1}{8} \times 8 = 1$, B 占有 $\frac{1}{2} \times 6 = 3$, C 占有 1 个, 由此推出 $A:B:C = 1:3:1$.

丙中 D 周围的 E 的个数与 E 周围 D 的个数相同, E 周围有 8 个 D, 所以 D 周围有 8 个 E.

[答案] X_2Y , 1:3:1, 8

【方法点拨】认清微粒在几何体中所占据的位置

考点链接 // 高考篇

本节知识在高考中考查较多, 主要涉及的知识点是物质所归属的晶体类型判断及有关物理性质比较, 然而在计算方面, 难度还是较大的.

1. 化学键类型和晶体类型、构成晶体的微粒、晶体的物理性质

例 7 (1999·全国) 关于晶体的下列说法正确的是()

- A. 在晶体中只要有阴离子就一定有阳离子
- B. 在晶体中只要有阳离子就一定有阴离子
- C. 原子晶体的熔点一定比金属晶体的高
- D. 分子晶体的熔点一定比金属晶体的低

[解析] 在各类晶体中, 存在阴离子的晶体, 只有离子晶体, 离子晶体中存在的微粒是阴、阳离子, 故 A 选项正确; 存在阳离子的晶体, 有两类, 即离子晶体和金属晶体, 离子晶体中必然存在阴、阳离子, 但金属晶体中只有金属阳离子和自由电子, 无阴离子, 故 B 选项错误; 晶体的熔点高低的一般规律是: 原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体, 而金属晶体的熔点相差较大, 有的金属晶体如金属钨的熔点很高, 达 3410°C , 比晶体硅(原子晶体)熔点 1410°C 要高, 而有的金属晶体熔点较低, 如汞, 它在常温下是液体, 它比某些分子晶体如碘、白磷、硫、蔗糖等的熔点还要低, 故 C、D 选项不正确.

[答案] A

2. 晶体的空间结构及信息迁移式试题

例 8 (1999·全国Ⅰ) 中学教材中图示了 NaCl 晶体, 它向三维空间延伸得到完美晶体. NiO (氧化镍) 晶体的结构与 NaCl 相同, Ni^{2+} 与最邻近的 O^{2-} 核间距离为 $a \times 10^{-8} \text{ cm}$, 计算 NiO 晶体的密度. (已知 NiO 的摩尔质量为 $74.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(2) 天然和绝大部分人工制备的晶体都存在各种缺陷, 例如在某种 NiO 晶体中就存在如图 1-1-2 所示的缺陷: 一个 Ni^{2+} 空缺, 另两个 Ni^{2+} 被两个 Ni^{3+} 所取代. 其结

果晶体仍呈电中性,但化合物 Ni 和 O 的比值却发生了变化.某氧化镍样品组成为 $\text{Ni}_{0.97}\text{O}$,试计算该晶体中 Ni^{3+} 与 Ni^{2+} 的离子数之比.

[解析] 对于问题(1),若从晶体中最小重复单元出发,画出 NiO 的一个晶胞,分析 1 个晶胞中含 Ni^{2+} : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,含 O^{2-} : $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,即根据各微粒在晶胞中位置计算出每个 NiO 晶胞中含 4 个 NiO ,设取 1 mol NiO 质量 74.7 g.

1 个晶胞的体积为 $(2a \times 10^{-8} \text{ cm})^3$.

1 mol NiO 体积为 $\frac{(2a \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23}}{4} = 1.201 a^3 \text{ cm}^3$

$$\rho(\text{NiO}) = \frac{m}{V} = \frac{74.7 \text{ g}}{1.201 a^3 \text{ cm}^3} = \frac{62.05}{a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

对于问题(2),可根据题意——晶体呈电中性,结合电荷守恒清楚分析:完美 NiO 晶体中 Ni^{2+} 与 O^{2-} 个数比为 1:1,由电荷守恒可知晶体中每减少 1 个 Ni^{2+} ,必然有 2 个 Ni^{2+} 被 2 个 Ni^{3+} 代替.1 mol 有缺陷晶体 $\text{Ni}_{0.97}\text{O}$ 中减少 0.03 mol Ni^{2+} ,则 1 mol $\text{Ni}_{0.97}\text{O}$ 中含 Ni^{3+} 为 0.06 mol,含 Ni^{2+} 为 $0.97 \text{ mol} - 0.06 \text{ mol} = 0.91 \text{ mol}$,所以 $\text{Ni}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 6:91$.

[答案] (1) $\frac{62.05}{a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

(2) 6:91

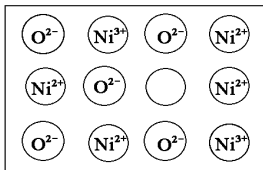


图 1-1-2



实 力 检 测

一、选择题

1. 能充分说明某晶体属于离子晶体的是 ()

- A. 一定溶于水
- B. 固态不导电,水溶液能导电
- C. 有较高的熔点
- D. 固态不导电,熔融时能导电

[同类提高] 下列物质中,属于离子晶体并含有非极性共价键的是 ()

- A. CaCl_2
- B. Na_2O_2
- C. N_2
- D. NH_4Cl

2. 下列物质的晶体中,不存在分子的是 ()

- A. 二氧化硫
- B. 二硫化碳
- C. 二氧化硅
- D. 三氧化硫

[同类提高] 下列各组物质各自形成的晶体,均属于分子晶体的一组化合物是

- A. NH_3 、 HD 、 C_{10}H_8
- B. PCl_3 、 CO_2 、 H_2SO_4
- C. SO_2 、 SiO_2 、 P_2O_5
- D. CCl_4 、 Na_2S 、 H_2O_2

3. 实现下列变化时,需克服相同类型作用力的是 ()
- 冰和苯的熔化
 - 食盐和冰醋酸的熔化
 - 干冰和二氧化硅的熔化
 - 金刚石和氯化钾的熔化
- [同类提高] 实现下列变化时,需克服相同类型作用力的是 ()
- 水晶和干冰的熔化
 - 食盐和冰醋酸熔化
 - 液溴和液汞的气化
 - 纯碱和烧碱的熔化
4. 某共价化合物中含有 C、H、N 三种元素,原子内有 4 个 N 原子,且 4 个 N 原子排列成内空的正四面体,每 2 个原子间都有 1 个 C 原子,又知分子内无 C—C 和 C=C 键,则该化合物的化学式为 ()
- $C_4H_8N_4$
 - $C_6H_{12}N_4$
 - $C_4H_{10}N_4$
 - $C_4H_{12}N_4$
5. 中学化学教材上介绍的干冰晶体是一种立方面心的结构,即每 8 个 CO_2 构成立方体,且在 6 个面的中心又占据 CO_2 分子各 1 个. 在每个 CO_2 周围距离 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ (其中 a 为立方体棱长) 的 CO_2 有 ()
- 4 个
 - 8 个
 - 12 个
 - 6 个

二、填空题

6. 根据下列 10 种物质的化学式与序号 填空.

① O_2 ② H_2 ③ NH_4NO_3 ④ K_2O_2 ⑤ $Ba(OH)_2$ ⑥ CH_4 ⑦ CO_2 ⑧ NaF ⑨ NH_3 ⑩ I_2

- (1) 由非极性键形成的非极性分子是_____.
- (2) 由极性键形成的非极性分子是_____.
- (3) 由极性键形成的极性分子是_____.
- (4) 只由离子键形成的离子晶体是_____.
- (5) 既有离子键又有非极性键的是_____.
- (6) 既有离子键又有极性键的是_____.
- (7) 由离子键、共价键和配位键结合的是_____.
- (8) 以分子间作用力相互结合而成的晶体是_____.
- (9) 以离子键结合而成的离子晶体有_____.

7. 目前人类已合成了一种硬度比金刚石还大的晶体——氮化碳,已知氮在化合物中显 -3 价,推断:

- (1) 其分子式可能是_____.
- (2) 其晶体类型是_____.
- (3) 你认为其硬度比金刚石大的主要原因是_____.

8. 参考下表各物质的熔点, 回答有关问题:

物质	NaF	NaCl	NaBr	NaI	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
熔点(℃)	995	801	755	651	801	776	715	646
物质	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiI ₄	SiCl ₄	GeCl ₄	SnCl ₄	PbCl ₄
熔点(℃)	-90.2	-70.4	5.2	120.5	-70.4	-49.5	-36.2	-15.0

(1) 钠的卤化物及碱金属的氯化物的熔点与卤离子及碱金属离子的_____有关, 随着_____的增大, 熔点依次降低.

(2) 硅的卤化物及硅、锗、锡、铅的氯化物熔点与_____有关, 随着_____增大, _____增大, 故熔点依次升高.

(3) 金属的卤化物的熔点比相应的硅的卤化物的熔点高得多, 这是与_____有关, 因为一般_____比_____的熔点高.

9. IBr 是一种卤素互化物, 具有很高的化学活性, 有许多性质与卤素单质很相似, 它在常温下是深红色液体, 熔点为 41℃, 沸点为 116℃, 固体溴化碘是_____晶体, 含有_____键, IBr 与水反应生成一种无氧酸和一种含氧酸, 反应方程式为_____.

三、计算题

10. 如图 1-1-3 所示为高温超导体领域里的一种化合物——钙钛矿晶体结构, 该结构是具有代表性的最小重复单元.

求 (1) 在该物质的晶体中, 一个钛原子周围与它最接近、且距离相等的钛原子共有几个?

(2) 该晶体结构中, 元素氧、钛、钙的个数比是多少?

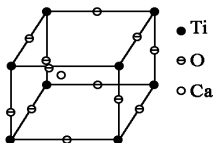


图 1-1-3



实力检测参考答案

一、选择题

1. D

[同类提高] B

点拨: 书写出物质的电子式, 便可得出答案

2. C

[同类提高] B

点拨: 注意 H 和 D 同属于氢元素, 故 HD 是单质

3. A

[同类提高] D

点拨: 分清答案中所涉及的八种物质所归属的晶体类型