

高中化学选修3 知识点

第一章 原子结构与性质

一.原子结构

1.能级与能层

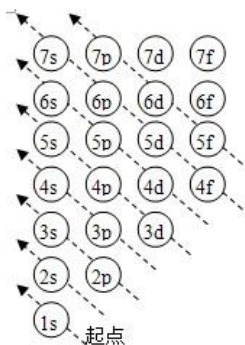
能 层(n)	一	二	三	四	五	六	七
符 号	K	L		N	O	P	Q
能 级(l)	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s	
最 多	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2	
电 子 数	2	8	18	32	2n ²	

2.原子轨道

轨道形状	$\left\{ \begin{array}{l} s \text{ 电子的原子轨道呈球形对称} \\ p \text{ 电子的原子轨道呈哑铃形} \end{array} \right.$
各能级上的原子轨道数目	$\left\{ \begin{array}{l} ns \text{ 能级上 } 1 \text{ 个} \\ np \text{ 能级上 } 3 \text{ 个} \\ nd \text{ 能级上 } 5 \text{ 个} \\ nf \text{ 能级上 } 7 \text{ 个} \\ \dots\dots \end{array} \right.$
能量关系	$\left\{ \begin{array}{l} \text{①相同能层上原子轨道能量的高低:} \\ \quad ns < np < nd < nf \\ \text{②形状相同的原子轨道能量的高低:} \\ \quad 1s < 2s < 3s < 4s \dots\dots \\ \text{③同一能层内形状相同而伸展方向} \\ \quad \text{不同的原子轨道的能量相等, 如} \\ \quad 2p_x, 2p_y, 2p_z \text{ 轨道的能量相等} \end{array} \right.$

3.原子核外电子排布规律

(1)构造原理：随着核电荷数递增，大多数元素的电中性基态原子的电子按右图顺序填入核外电子运动轨道（能级），叫做构造原理。



能级交错：由构造原理可知，电子先进入 4s 轨道，后进入 3d 轨道，这种现象叫能级交错。

说明：构造原理并不是说 4s 能级比 3d 能级能量低（实际上 4s 能级比 3d 能级能量高），而是指这样顺序填充电子可以使整个原子的能量最低。也就是说，整个原子的能量不能机械地看做是各电子所处轨道的能量之和。

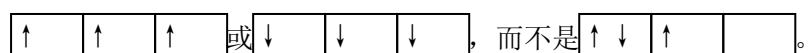
(2) 能量最低原理

现代物质结构理论证实,原子的电子排布遵循构造原理能使整个原子的能量处于最低状态,简称能量最低原理。

构造原理和能量最低原理是从整体角度考虑原子的能量高低,而不局限于某个能级。

(3) 泡利(不相容)原理:基态多电子原子中,不可能同时存在 4 个量子数完全相同的电子。换言之,一个轨道里最多只能容纳两个电子,且电旋方向相反(用“ $\uparrow\downarrow$ ”表示),这个原理称为泡利(Pauli)原理。

(4) 洪特规则:当电子排布在同一能级的不同轨道(能量相同)时,总是优先单独占据一个轨道,而且自旋方向相同,这个规则叫洪特(Hund)规则。比如, p_3 的轨道式为



洪特规则特例:当 p 、 d 、 f 轨道填充的电子数为全空、半充满或全充满时,原子处于较稳定的状态。即 p_0 、 d_0 、 f_0 、 p_3 、 d_5 、 f_7 、 p_6 、 d_{10} 、 f_{14} 时,是较稳定状态。

前 36 号元素中,全空状态的有 $4\text{Be } 2s^2 2p^0$ 、 $12\text{Mg } 3s^2 3p^0$ 、 $20\text{Ca } 4s^2 3d^0$;半充满状态的有: $7\text{N } 2s^2 2p^3$ 、 $15\text{P } 3s^2 3p^3$ 、 $24\text{Cr } 3d^5 4s^1$ 、 $25\text{Mn } 3d^5 4s^2$ 、 $33\text{As } 4s^2 4p^3$;全充满状态的有 $10\text{Ne } 2s^2 2p^6$ 、 $18\text{Ar } 3s^2 3p^6$ 、 $29\text{Cu } 3d^{10} 4s^1$ 、 $30\text{Zn } 3d^{10} 4s^2$ 、 $36\text{Kr } 4s^2 4p^6$ 。

4. 基态原子核外电子排布表示方法

(1) 电子排布式

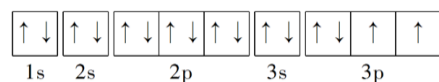
①用数字在能级符号的右上角表明该能级上排布的电子数,这就是电子排布式,例如 K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ 。

②为了避免电子排布式书写过于繁琐,把内层电子达到稀有气体元素原子结构的部分以相应稀有气体的元素符号外加方括号表示,例如 K: $[\text{Ar}]4s^1$ 。

(2) 电子排布图(轨道表示式)

每个方框或圆圈代表一个原子轨道,每个箭头代表一个电子。

如基态硫原子的轨道表示式为



二. 原子结构与元素周期表

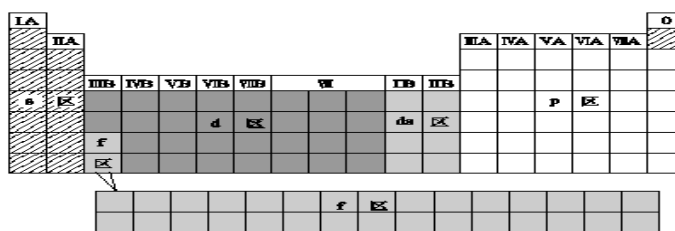
1. 原子的电子构型与周期的关系

(1) 每周期第一种元素的最外层电子的排布式为 ns^1 。每周期结尾元素的最外层电子排布式除 He 为 $1s^2$ 外,其余为 $ns^2 np^6$ 。He 核外只有 2 个电子,只有 1 个 s 轨道,还未出现 p 轨道,所以第一周期结尾元素的电子排布跟其他周期不同。

(2) 一个能级组最多所容纳的电子数等于一个周期所包含的元素种类。但一个能级组不一定全部是能量相同的能级,而是能量相近的能级。

2. 元素周期表的分区

(1) 根据核外电子排布



①分区

②各区元素化学性质及原子最外层电子排布特点

分区	元素分布	外围电子排布	元素性质特点
s 区	I A、II A 族及 He 元素	$ns^{1\sim 2}$	除氢、氦外都是活泼金属元素；通常是最外层电子参与反应
p 区	III A 族～VII A 族、0 族(除氦外)	$ns^2 np^{1\sim 6}$	通常是最外层电子参与反应

d 区	III B 族～VII B 族、VIII 族(除镧系、锕系外)	$(n-1)d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$	d 轨道可以不同程度地参与化学键的形成
ds 区	I B 族、II B 族	$(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$	金属元素
f 区	镧系、锕系	$(n-2)f^{0\sim 14} (n-1)d^{0\sim 2} ns^2$	镧系元素化学性质相近, 锕系元素化学性质相近

③若已知元素的外围电子排布, 可直接判断该元素在周期表中的位置。如: 某元素的外围电子排布为 $4s^2 4p^4$, 由此可知, 该元素位于 p 区, 为第四周期 VIA 族元素。即最大能层为其周期数, 最外层电子数为其族序数, 但应注意过渡元素(副族与第 VIII 族)的最大能层为其周期数, 外围电子数应为其纵列数而不是其族序数(镧系、锕系除外)。

三.元素周期律

1.电离能、电负性

(1) 电离能是指气态原子或离子失去 1 个电子时所需要的最低能量, 第一电离能是指电中性基态原子失去 1 个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量。第一电离能数值越小, 原子越容易失去 1 个电子。在同一周期的元素中, 碱金属(或第 I A 族)第一电离能最小, 稀有气体(或 0 族)第一电离能最大, 从左到右总体呈现增大趋势。同主族元素, 从上到下, 第一电离能逐渐减小。同一原子的第二电离能比第一电离能要大

(2) 元素的电负性用来描述不同元素的原子对键合电子吸引力的大小。以氟的电负性为 4.0, 锂的电负性为 1.0 作为相对标准, 得出了各元素的电负性。电负性的大小也可以作为判断金属性和非金属性强弱的尺度, 金属的电负性一般小于 1.8, 非金属的电负性一般大于 1.8, 而位于非金属三角区边界的“类金属”的电负性在 1.8 左右。它们既有金属性, 又有非金属性。

(3) 电负性的应用

①判断元素的金属性和非金属性及其强弱

②金属的电负性一般小于 1.8, 非金属的电负性一般大于 1.8, 而位于非金属三角区边界

的“类金属”(如锗、锑等)的电负性则在 1.8 左右, 它们既有金属性, 又有非金属性。

③金属元素的电负性越小, 金属元素越活泼; 非金属元素的电负性越大, 非金属元素越活泼。

④同周期自左到右, 电负性逐渐增大, 同主族自上而下, 电负性逐渐减小。

2.原子结构与元素性质的递变规律

性质	同周期(从左往右)	同主族(自上而下)
(1) 能层数	相同	从 1 递增到 6 (或 7)
(2) 最外层电子数	从 1 递增到 8 (第一周期例外)	相同
(3) 原子半径	减小(稀有气体除外) 增强	增大 减弱
(4) 金属性(原子失电子能力)	减弱	增强
(5) 非金属性(原子得电子能力)	增强	减弱
(6) 电负性	增强	减弱
(7) 第一电离能	增大的趋势	减小
(8) 单质还原性	减弱	增强
(9) 单质氧化性	增强	减弱
(10) 最高价氧化物对应水化物的酸碱性	碱性减弱, 酸性增强	碱性增强, 酸性减弱
(11) 非金属形成气态氢化物的难易程度	由难到易	由易到难
(12) 气态氢化物的稳定性	增强	减弱
(13) 主要化合价	最高正价从+1 递增到+7 (O、F 例外), 最低负价从第ⅣA 族-4 递增到-1	相同
(14) 离子半径	$r(\text{阴离子})$ 减小, $r(\text{阳离子})$ 减小, $r(\text{阴离子}) > r(\text{阳离子})$	增大

3.对角线规则

在元素周期表中, 某些主族元素与右下方的主族元素的有些性质是相似的, 如

Li	Be	B	
	Mg	Al	Si

第二章 分子结构与性质

课标要求

- 1.了解共价键的主要类型 σ 键和 π 键, 能用键长、键能和键角等说明简单分子的某些性质
- 2.了解杂化轨道理论及常见的杂化轨道类型 (sp 、 sp^2 、 sp^3), 能用价层电子对互斥理论或者杂化轨道理论推测常见的简单分子或离子的空间结构。
- 3.了解简单配合物的成键情况。
- 4.了解化学键合分子间作用力的区别。
- 5.了解氢键的存在对物质性质的影响, 能列举含氢键的物质。

要点精讲

一.共价键

1.共价键的本质及特征

共价键的本质是在原子之间形成共用电子对, 其特征是具有饱和性和方向性。

2.共价键的类型

①按成键原子间共用电子对的数目分为单键、双键、三键。

②按共用电子对是否偏移分为极性键、非极性键。

③按原子轨道的重叠方式分为 σ 键和 π 键，前者的电子云具有轴对称性，后者的电子云具有镜像对称性。

3.键参数

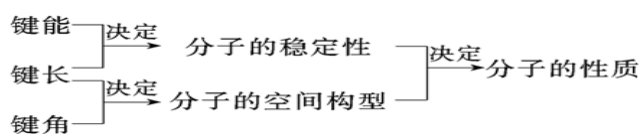
①键能：气态基态原子形成 1 mol 化学键释放的最低能量，键能越大，化学键越稳定。

②键长：形成共价键的两个原子之间的核间距，键长越短，共价键越稳定。

③键角：在原子数超过 2 的分子中，两个共价键之间的夹角。

④键参数对分子性质的影响

键长越短，键能越大，分子越稳定。



4.等电子原理[来源:学科网]

原子总数相同、价电子总数相同的分子具有相似的化学键特征，它们的许多性质相近。

二.分子的立体构型

1. 分子构型与杂化轨道理论

杂化轨道的要点

当原子成键时，原子的价电子轨道相互混杂，形成与原轨道数相等且能量相同的杂化轨道。

杂化轨道数不同，轨道间的夹角不同，形成分子的空间形状不同。

分子构型	杂化轨道理论	杂化类型	杂化轨道数目	杂化轨道间夹角	空间构型	实例
		sp	2	180°	直线形	BeCl ₂
		sp ²	3	120°	平面三角形	BF ₃
		sp ³	4	109° 28'	正四面体形	CH ₄

2 分子构型与价层电子对互斥模型

价层电子对互斥模型说明的是价层电子对的空间构型，而分子的空间构型指的是成键电子对空间构型，不包括孤对电子。

(1)当中心原子无孤对电子时，两者的构型一致；

(2)当中心原子有孤对电子时，两者的构型不一致。

分子构型	价层电子对互斥模型	电子对数	成键对数	孤对电子数	电子对空间构型	分子空间构型	实例
		2	2	0	直线形	直线形	BeCl ₂
		3	3	0	三角形	三角形	BF ₃
			2	1		V形	SnBr ₂
		4	4	0	四面体	四面体形	CH ₄
			3	1		三角锥形	NH ₃
			2	2		V形	H ₂ O

3.配位化合物

(1) 配位键与极性键、非极性键的比较

	共价键			特征	有方向性和饱和性		
	非极性键	极性键	配位键				
本质	相邻原子间通过共用电子对(电子云的重叠)所形成的相互作用			表示方法	H—H	H—Cl	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \downarrow \\ \text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Cu} \leftarrow \text{NH}_3 \\ \uparrow \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$
成键条件(元素种类)	成键原子得、失电子能力相同(同种非金属)	成键原子得、失电子能力差别较小(一般指不同种非金属)	成键原子一方有孤电子对(配位体), 另一方有空轨道(中心离子)	存在	单质 H_2 , 共价化合物 H_2O_2 , 离子化合物 Na_2O_2 等	共价化合物 HCl , 离子化合物 NaOH 等	离子化合物 NH_4Cl 等

(2) 配位化合物

①定义: 金属离子(或原子)与某些分子或离子(称为配体)以配位键结合形成的化合物。

②组成: 如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, 中心离子为 Ag^+ , 配体为 NH_3 , 配位数为 2。

三.分子的性质

1.分子间作用力的比较

2. 分子的极性

(1)极性分子: 正电中心和负电中心不重合的分子。

(2)非极性分子: 正电中心和负电中心重合的分子。

3. 溶解性

(1)“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. 若存在氢键, 则溶剂和溶质之间的氢键作用力越大, 溶解性越好。

(2)“相似相溶”还适用于分子结构的相似性, 如乙醇和水互溶, 而戊醇在水中的溶解度明显减小。

4. 手性

具有完全相同的组成和原子排列的一对分子, 如左手和右手一样互为镜像, 在三维空间里不能重叠的现象。

5. 无机含氧酸分子的酸性

无机含氧酸可写成 $(\text{HO})_m\text{RO}_n$, 如果成酸元素 R 相同, 则 n 值越大, R 的正电性越高, 使 $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ 中 O 的电子向 R 偏移, 在水分子的作用下越易电离出 H^+ , 酸性越强, 如 $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$

	范德华力	氢键	共价键
概念	物质分子之间普遍存在的一种相互作用力，又称分子间作用力	由已经与电负性很强的原子形成共价键的氢原子与另一个分子中电负性很强的原子之间的作用力	原子间通过共用电子对所形成的相互作用
作用粒子	分子或原子(稀有气体)	氢原子，氟、氮、氧原子(分子内、分子间)	原子
特征	无方向性、无饱和性	有方向性、有饱和性	有方向性、有饱和性
强度比较	共价键>氢键>范德华力		
影响强度的因素	①随着分子极性和相对分子质量的增大而增大 ②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	对于 A—H·····B—，A、B 的电负性越大，B 原子的半径越小，氢键键能越大	成键原子半径越小，键长越短，键能越大，共价键越稳定
对物质性质的影响	①影响物质的熔点、溶解度等物理性质 ②组成和结构相似的物质，随相对分子质量的增大，物质的熔点升高，如 F ₂ <Cl ₂ <Br ₂ <I ₂ ，CF ₄ <CCl ₄ <CBr ₄	分子间氢键的存在，使物质的熔点升高，在水中的溶解度增大，如熔点：H ₂ O>H ₂ S，HF>HCl，NH ₃ >PH ₃	①影响分子的稳定性 ②共价键键能越大，分子稳定性越强

第三章 晶体结构与性质

一.晶体常识

1.晶体与非晶体比较

	晶体	非晶体
结构特性	结构微粒周期性有序排列	结构微粒无序排列
性质特性	有自范性、固定熔点、对称性、各向异性	没有自范性、固定熔点、对称性、各向异性

2.获得晶体的三条途径

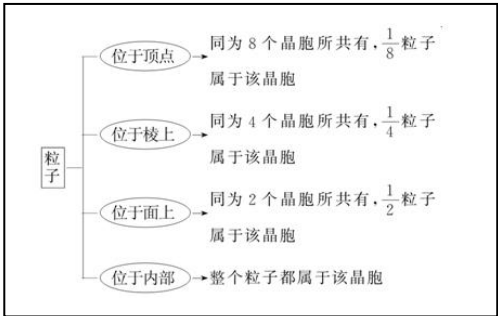
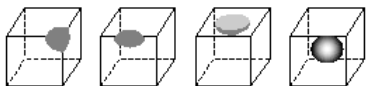
①熔融态物质凝固。 ②气态物质冷却不经液态直接凝固（凝华）。③溶质从溶液中析出。

3.晶胞

晶胞是描述晶体结构的基本单元。晶胞在晶体中的排列呈“无隙并置”。

4.晶胞中微粒数的计算方法——均摊法

如某个粒子为 n 个晶胞所共有，则该粒子有 $\frac{1}{n}$ 属于这个晶胞。中学中常见的晶胞为立方晶胞



立方晶胞中微粒数的计算方法如下：

注意：在使用“均摊法”计算晶胞中粒子个数时要注意晶胞的形状

类型比较		分子晶体	原子晶体	金属晶体	离子晶体
概念		分子间靠分子间作用力结合而形成的晶体	原子之间以共价键结合而形成的具有空间网状结构的晶体	金属阳离子和自由电子以金属键结合而形成的晶体	阳离子和阴离子通过离子键结合而形成的晶体
结构	构成粒子	分子	原子	金属阳离子、自由电子	阴、阳离子
	粒子间的相互作用力	分子间的作用力	共价键	金属键	离子键
性质	密度	较小	较大	有的很大，有的很小	较大
	硬度	较小	很大	有的很大，有的很小	较大
	熔、沸点	较低	很高	有的很高，有的很低	较高
	溶解性	相似相溶	难溶于任何溶剂	难溶于常见溶剂	大多易溶于水等极性溶剂
	导电、传热性	一般不导电，溶于水后有的导电	一般不具有导电性	电和热的良导体	晶体不导电，水溶液或熔融态导电
	延展性	无	无	良好	无
物质类别及举例		大多数非金属单质(如 P_4 、 Cl_2)、气态氢化物、酸(如 HCl 、 H_2SO_4)、非金属氧化物(如 SO_2 、 CO_2 、 SiO_2 除外)、绝大多数有机物(如 CH_4 ，有机盐除外)	一部分非金属单质(如金刚石、硅、晶体硼)，一部分非金属化合物(如 SiC 、 SiO_2)	金属单质与合金(如 Na 、 Al 、 Fe 、青铜)	金属氧化物(如 K_2O 、 Na_2O)、强碱(如 KOH 、 $NaOH$)、绝大部分盐(如 $NaCl$)

二.四种晶体的比较

2. 晶体熔、沸点高低的比较方法

(1) 不同类型晶体的熔、沸点高低一般规律：原子晶体>离子晶体>分子晶体。

金属晶体的熔、沸点差别很大，如钨、铂等熔、沸点很高，汞、铯等熔、沸点很低。

(2) 原子晶体

由共价键形成的原子晶体中，原子半径小的键长短，键能大，晶体的熔、沸点高。如熔点：金刚石>碳化硅>硅

(3) 离子晶体

一般地说， \cdot 阴阳离子的电荷数越多，离子半径越小，则离子间的作用力就越强，相应的晶格能大，其晶体的熔、沸点就越高。

(4) 分子晶体


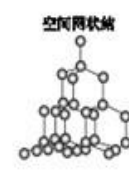
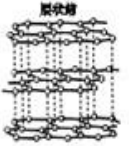

①分子间作用力越大，物质的熔、沸点越高；具有氢键的分子晶体熔、沸点反常的高。

- ②组成和结构相似的分子晶体，相对分子质量越大，熔、沸点越高。
- ③组成和结构不相似的物质（相对分子质量接近），分子的极性越大，其熔、沸点越高。
- ④同分异构体，支链越多，熔、沸点越低。

(5) 金属晶体

金属离子半径越小，离子电荷数越多，其金属键越强，金属熔、沸点就越高。

三.几种典型的晶体模型

晶体	晶体结构示意图	晶体中粒子分布详解
氯化铯晶体		每 8 个 Cs^+ 、8 个 Cl^- 各自构成立方体，在每个立方体的中心有一个异种离子(Cs^+ 或 Cl^-)。在每个 Cs^+ 周围最近的等距离(设为 $a/2$)的 Cl^- 有 8 个，在每个 Cs^+ 周围最近的等距离(必为 a)的 Cs^+ 有 6 个(上、下、左、右、前、后)，在每个 Cl^- 周围最近的等距离的 Cl^- 也有 6 个
二氧化碳晶体		每 8 个 CO_2 构成立方体且再在 6 个面的中心又各占据 1 个 CO_2 。在每个 CO_2 周围等距离(a ， a 为立方体棱长)最近的 CO_2 有 12 个(同层 4 个、上层 4 个、下层 4 个)
金刚石晶体		每个 C 与另 4 个 C 以共价键结合，采取 sp^3 杂化，前者位于正四面体中心，后者位于正四面体顶点。晶体中均为 C—C，键长相等、键角相等($109^\circ 28'$)；晶体中最小碳环由 6 个 C 组成且六者不在同一平面内；晶体中每个 C 参与了 4 条 C—C 键的形成，而在每条键中心的贡献只有一半，故 C 原子数与 C—C 键数之比为 1:2
石墨晶体		层内存在共价键、金属键，层间以范德华力结合，兼具有原子晶体、金属晶体、分子晶体的特征。在层内，每个 C 与 3 个 C 形成 C—C 键，采取 sp^2 杂化构成正六边形，键长相等，键角相等(均为 120°)；在晶体中，每个 C 参与了 3 条 C—C 键的形成，而在每条键中的贡献只有一半，每个正六边形平均只占 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个 C，C 原子个数与 C—C 键数之比为 2:3
SiO_2 晶体		每个 Si 与 4 个 O 结合，前者在正四面体的中心，后四者在正四面体的顶点；同时每个 O 被两个正四面体所共用。正四面体键角为 $109^\circ 28'$ ，每个正四面体占有一个完整的 Si，四个“半 O 原子”，故晶体中 Si 原子与 O 原子个数比为 $1:(4 \times \frac{1}{2}) = 1:2$