

点金训练

教师用书

《点金训练》编写组 编

► 化学

选择性必修2
物质结构与性质

配人教版



四川教育出版社

CONTENTS

目录

第一章 原子结构与性质

第一节 原子结构	1
第二节 原子结构与元素的性质	10
第 1 课时 原子结构与元素周期表	10
第 2 课时 元素周期律	15
单元活动构建	23
第一章质量评估	24

第二章 分子结构与性质

第一节 共价键	31
第二节 分子的空间结构	37
第 1 课时 分子结构的测定、多样的分子空间结构和价层电子对互斥模型	37
第 2 课时 杂化轨道理论简介	43
第三节 分子结构与物质的性质	49
单元活动构建	56
第二章质量评估	58

第三章 晶体结构与性质

第一节 物质的聚集状态与晶体的常识	65
第二节 分子晶体与共价晶体	74
第三节 金属晶体与离子晶体	82
第四节 配合物与超分子	90
单元活动构建	96
第三章质量评估	99
模块综合检测(一)	106
模块综合检测(二)	113
模块综合检测(三)	121

第一节 原子结构

学习任务目标

- 1.理解能层与能级、构造原理与电子排布式。
- 2.归纳 1~36 号元素的基态原子的电子排布式,理解构造原理的应用。
- 3.理解原子的核外电子排布规律及表示方法,注意各种方法之间的联系。

问题式预习

一、能层与能级

1.能层

(1)核外电子按能量不同分成能层(电子层)。电子的能层由内向外排序,能层越高,电子的能量越高,能量的高低顺序为 $E(K) < E(L) < E(M) < E(N) < E(O) < E(P) < E(Q)$ 。

(2)能层序号、符号及所能容纳的最多电子数

能层	一	二	三	四	五	六	七
符号	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>O</u>	<u>N</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>
最多电子数	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>18</u>	<u>32</u>	<u>50</u>	<u>72</u>	<u>98</u>

2.能级

(1)同一能层的电子,能量也可能不同,将它们分为不同能级。同一能层各能级的能量顺序如下: $E(ns) < E(np) < E(nd) < E(nf) \dots$

(2)能级的符号和所容纳的最多电子数

能层	K		L			M			N				O	
能级	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
最多电子数	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>10</u>	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>10</u>	<u>14</u>	<u>12</u>

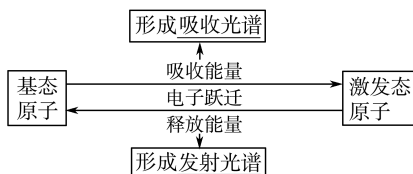
二、基态与激发态 原子光谱

1.基态原子与激发态原子

- (1)基态原子:处于最低能量状态的原子。
- (2)激发态原子:基态原子吸收能量,它的电子会跃迁到较高能级,变为激发态原子。

2.原子光谱

(1)原子光谱的成因及分类

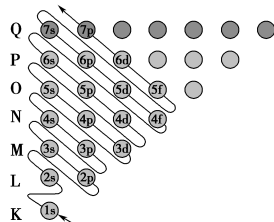


(2)光谱分析:在现代化学中,常利用原子光谱上的特征谱线来鉴定元素,称为光谱分析。

三、构造原理与电子排布式

1.构造原理

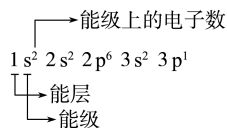
以光谱学事实为基础,从氢开始,随核电荷数递增,新增电子填入能级的顺序称为构造原理。下图为构造原理示意图。



即电子所排的能级顺序为 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s \dots$

2.电子排布式

(1)电子排布式是用数字在能级符号右上角标明该能级上排布的电子数的式子。如:基态 Al 原子电子排布式中各符号、数字的意义为



写出下列基态原子的电子排布式:

- ①₈O: $1s^2 2s^2 2p^4$;
- ②₁₇Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 。

(2)为突出化合价与电子排布的关系,将在化学反应中可能发生电子变动的能级称为价电子层(简称价层)。例如,Fe 的简化电子排布式为 $[Ar]3d^6 4s^2$, 价层电子排布为 $3s^1$ 。

写出下列基态原子的价层电子排布:

- ①Na: $3s^2 3p^5$; ②Cl: $3s^2 3p^5$ 。

3. 能级交错

根据构造原理,随核电荷数递增,电子并不总是填满一个能层后再开始填入下一能层的。电子是按照 $3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$ 的顺序而不是按 $3p \rightarrow 3d \rightarrow 4s$ 的顺序填充的,这种现象被称为能级交错。

四、电子云与原子轨道

1. 电子云

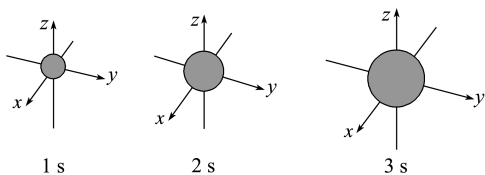
用小点来描述电子在原子核外出现的概率密度,由于其分布看起来像一片云雾,因而被形象地称为电子云。

2. 电子云轮廓图

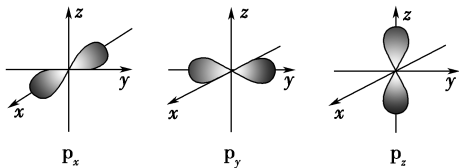
(1)为了表示电子云轮廓的形状,对核外电子的空间运动状态有一个形象化的简便描述,把电子在原子核外空间出现概率 $P=90\%$ 的空间圈出来,即为电子云轮廓图。

(2)形状

①s 电子云轮廓图呈球形,同一原子的能层越高,s 电子云的半径越大。



②p 电子云轮廓图呈哑铃形。



3. 原子轨道

(1)定义:量子力学把电子在原子核外的一个空间运动状态称为一个原子轨道。

(2)常用电子云轮廓图的形状和取向来表示原子轨道的形状和取向。

(3)各能级所含原子轨道数目

能级符号	ns	np	nd	nf
原子轨道数目	1	3	5	7

五、泡利原理、洪特规则、能量最低原理

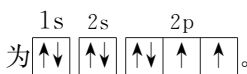
1. 电子自旋与泡利原理

电子自旋:电子自旋在空间有顺时针和逆时针两种取向,简称自旋相反,常用上下箭头(\uparrow 和 \downarrow)表示自旋相反的电子。

泡利原理:在一个原子轨道里,最多只能容纳2个电子,它们的自旋相反。

2. 电子排布的轨道表示式

轨道表示式(又称电子排布图)是表述电子排布的一种图式,如氧的基态原子的轨道表示式



在轨道表示式中,用方框(也可用圆圈)表示原子轨道,能量相同的原子轨道(简并轨道)的方框相连,箭头表示一种自旋状态的电子,“ $\uparrow\downarrow$ ”称电子对,” \uparrow ”或“ \downarrow ”称单电子(或称未成对电子)。箭头同向的单电子称自旋平行。

3. 洪特规则

(1)内容:基态原子中,填入简并轨道的电子总是先单独分占,且自旋平行。

(2)适用范围:①洪特规则不仅适用于基态原子,也适用于基态离子。

②洪特规则是针对电子填入简并轨道而言的,并不适用于电子填入能量不同的轨道。

4. 能量最低原理

在构建基态原子时,电子将尽可能地占据能量最低的原子轨道,使整个原子的能量最低。

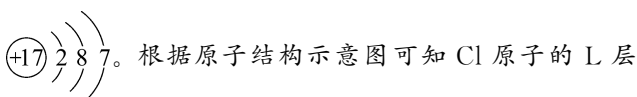
任务型课堂

任务一 能层与能级的组成及能量关系

[探究活动]

活动 1 根据初中所学知识,画出 Cl 元素的原子结构示意图。基态 Cl 原子的 L 层填有的电子数有几个?基态 Cl 原子的 M 层最多能容纳的电子数有几个?

提示:Cl 元素的原子序数为 17,原子结构示意图为



填有的电子数有 8 个,任何一个原子的 M 层最多能容纳的电子数均为 18 个。

活动 2 “N 能层有 4s、4p、4d、4f 四个能级”,那么基态 Cl 原子的 N 能层没有电子,还存在 4s、4p、4d、4f 四个能级吗?

提示:原子的每个能层的能级数以及所能容纳的电子数目与该能层是否有电子没有关系。

[评价活动]

1. 下列关于能层与能级的说法不正确的是 ()

- A. 原子核外电子的每一个能层最多可容纳的电子数为 $2n^2$ (n 为能层序数)
- B. 能层的能级总是从 s 能级开始,而且能级数等于该能层序数

C. 同是 s 能级, 在不同的能层中所能容纳的最多电子数是相同的

D. 同一能层中的不同能级的能量相同

D 解析: 各能层最多容纳电子数为 $2n^2$ (n 为能层序数), A 正确; 能层的能级总是从 s 能级开始, 而且能级数等于该能层序数, B 正确; 同是 s 能级, 在不同的能层中所能容纳的最多电子数是相同的, C 正确; 同一能层中的不同能级能量不同, 且按 s、p、d……顺序依次增大, D 错误。

2. 下列关于能层和能级的说法正确的是 ()

A. 任何能层都有 s、p 能级, 但不一定有 d 能级

B. 能层序数较大的能级, 能量不一定较高

C. 同一原子中, 1s、2s、3s 电子的能量逐渐减小

D. 同一原子中, 2p、3p、4p 能容纳的电子数逐渐增多

B 解析: K 能层只有 s 能级, 不含 p 能级, A 错误; 能层序数越大的能级能量不一定越高, 如 4s 的能量低于 3d, B 正确; 不同能层的 s 轨道, 能层序数越大的其能量越高, 即 $1s < 2s < 3s$, C 错误; p 能级上有 3 个原子轨道, 轨道数相同, 能容纳的电子数也相同, D 错误。

3. 下列原子的价层电子排布式 (或价层电子排布图) 中, ①②两种状态的能量符合 $E(①) > E(②)$ 的是 ()

A. 氮原子: ① $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & 2p & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \uparrow \\ \hline \end{array}$ 、② $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & 2p & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \uparrow \\ \hline \end{array}$

B. 钠原子: ① $3s^1$ 、② $3p^1$

C. 铬原子: ① $3d^5 4s^1$ 、② $3d^4 4s^2$

D. 碳原子: ① $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2p & 2p & 2p & 2p \\ \hline \uparrow \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 、② $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2p & 2p & 2p & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

A 解析: A 项中, ② 状态 2p 能级处于半充满状态, 能量低。

任务总结 ■■■■■

1. 能层、能级再认识

(1) 能层: 按照电子能量的差异, 将核外电子分成不同的能层 (即电子层)。

能层	一	二	三	四	五	六	七
符号	K	L	M	N	O	P	Q
电子离核远近	近 → 远						
电子能量高低	低 → 高						

(2) 能级: 同一能层中能量不同的电子, 分成不同的能级。

能层	K	L	M			N				……	
能级	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	……

2. 能层与能级中的数量关系

(1) 第一至第七能层的符号分别为 K、L、M、N、O、P、Q, 各能层容纳的最多电子数为 $2n^2$ (n 为能层序数)。

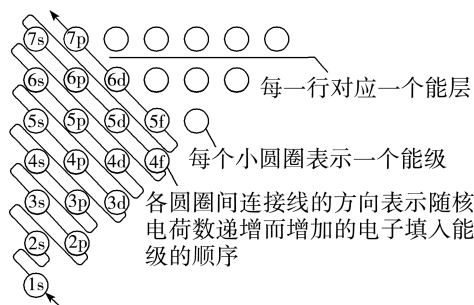
(2) s、p、d、f 能级中最多容纳的电子数分别为 2、6、10、14。

(3) 能级数等于能层序数。

任务二 构造原理与电子排布式

[探究活动]

随着原子的核电荷数的递增, 原子核每增加一个质子, 原子核外便增加一个电子, 这个电子大多是按如图所示的能级顺序填充的, 填满一个能级再填下一个能级, 新增电子填入能级的顺序称为构造原理。



活动 1 依据构造原理, 写出基态钾、钙原子的电子排布式, 为什么没有电子排在 3d 能级?

提示: 钾: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 或 $[\text{Ar}]4s^1$;

钙: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]4s^2$ 。

依据构造原理可知, 随着核电荷数的递增, 电子是按 $3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p$ 的顺序而不是按 $3p \rightarrow 3d \rightarrow 4s \rightarrow 4p$ 的顺序填充的, 即出现了能级交错现象。

活动 2 将基态钠原子的电子排布式写成 $[\text{Ne}]3s^1$, 请模仿写出 8 号、14 号、26 号元素简化的电子排布式。

提示: O: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$; Si: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$; Fe: $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ 。

活动 3 基态钠原子和氯原子的电子排布式分别为 $[\text{Ne}]3s^1$ 和 $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$, 请找出与它们的化合价相关的电子排布, 写出 21 号元素钪基态原子的价层电子排布。主族元素的价电子层有什么特征?

提示: 在钠和氯的基态原子的简化电子排布式中, $3s^1$ 和 $3s^2 3p^5$ 电子与化合价有关。基态钪原子的电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$, 故 $3d^1 4s^2$ 是钪的价层电子排布。主族元素的价层电子排布就是其最外层电子排布。

活动 4 从元素周期表给出的信息可知,基态 Cr 和 Cu 原子的电子排布式分别为 $[\text{Ar}]3d^54s^1$ 和 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$,这样的电子排布符合构造原理吗?是根据什么确定其电子排布的?

提示:不符合构造原理。这样的电子排布是根据原子光谱事实确定的,即 Cr 的 3d 能级处于半充满稳定状态,Cu 的 3d 能级处于全充满稳定状态。

[评价活动]

1.基态 ${}_{23}\text{V}$ 原子的价层电子排布式是 ()

- A. $3s^13p^1$ B. $3d^34s^2$
C. $3d^64s^1$ D. $4s^1$

B 解析:基态 ${}_{23}\text{V}$ 原子核外有 23 个电子,核外电子排布式是 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$,其价层电子排布式是 $3d^34s^2$ 。

2.X、Y 两种元素可形成 X_2Y_3 型化合物,则基态 X 和 Y 原子最外层的电子排布可能是 ()

- A. $\text{X}:3s^23p^1$ $\text{Y}:3s^23p^5$
B. $\text{X}:2s^22p^3$ $\text{Y}:2s^22p^4$
C. $\text{X}:3s^23p^2$ $\text{Y}:3s^23p^4$
D. $\text{X}:3s^2$ $\text{Y}:2s^22p^3$

B 解析:A 项,X 为 Al,Y 为 Cl,形成 AlCl_3 ;B 项,X 为 N,Y 为 O,可以形成 N_2O_3 ;C 项,X 为 Si,Y 为 S,二者不易形成化合物;D 项,X 为 Mg,Y 为 N,二者形成 Mg_3N_2 。

3.下列能级按能量由低到高的顺序排列正确的是 ()

- A. $3s < 3p < 3d < 4s$
B. $4s < 4p < 3d < 4d$
C. $4s < 3d < 4p < 5s$
D. $1s < 2s < 3s < 2p$

C 解析:A 项, $3d > 4s$; B 项, $4p > 3d$; D 项, $3s > 2p$ 。

4.写出下列各基态粒子的多种排布式。

粒子	电子排布式	简化电子排布式	价层电子排布式
C	_____	_____	_____
Ga	_____	_____	_____
Zn^{2+}	_____	_____	_____
Br^-	_____	_____	_____

答案:

粒子	电子排布式	简化电子排布式	价层电子排布式
C	$1s^22s^22p^2$	$[\text{He}]2s^22p^2$	$2s^22p^2$
Ga	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^1$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	$4s^24p^1$
Zn^{2+}	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$	$[\text{Ar}]3d^{10}$	$3d^{10}$
Br^-	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$	$4s^24p^6$

5.按要求回答下列问题:

(1)(2022·全国甲卷)基态 F 原子的价电子排布图(轨道表示式)为_____。

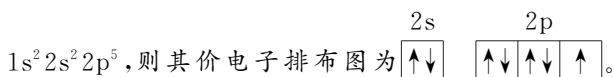
(2)(2022·山东卷)基态 Ni 原子的价电子排布式为_____,在元素周期表中的位置为_____。

(3)(2022·广东卷)Se 与 S 同族,基态硒原子的价电子排布式为_____。

(4)(2022·河北卷)基态 S 原子的价电子中,两种自旋状态的电子数之比为_____。

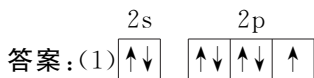
(5)(2021·全国甲卷)Si 的价电子排布式为_____。

解析:(1)F 为第 9 号元素,其电子排布式为



(2)Ni 是 28 号元素,基态 Ni 原子的价电子排布式为 $3d^84s^2$,在元素周期表中第四横行第 10 纵列,即位于第四周期第 VIII 族。(3)基态硫原子的价电子排布式为 $3s^23p^4$,Se 与 S 同族,Se 为第四周期元素,因此基态硒原子的价电子排布式为 $4s^24p^4$ 。(4)基态 S 的价电子排布是 $3s^23p^4$,根据基态原子电子排布规则,两种自旋状态的电子数之比为 1:2 或 2:1。

(5)硅是 14 号元素,价电子排布式为 $3s^23p^2$ 。



(2) $3d^84s^2$ 第四周期第 VIII 族

(3) $4s^24p^4$

(4) 1:2 或 2:1

(5) $3s^23p^2$

任务总结

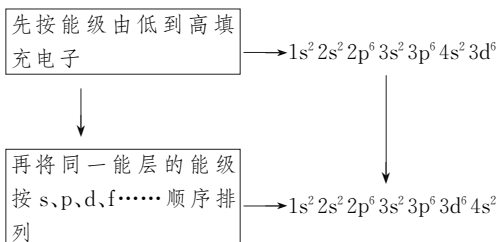
1. 电子排布式的书写

(1) 简单原子的电子排布式

按照构造原理将电子依次填充到能量逐渐升高的能级中,如基态 ${}_{6}\text{C}$ 原子的电子排布式: $1s^2 2s^2 2p^2$ 。

(2) 复杂原子的核外电子排布式

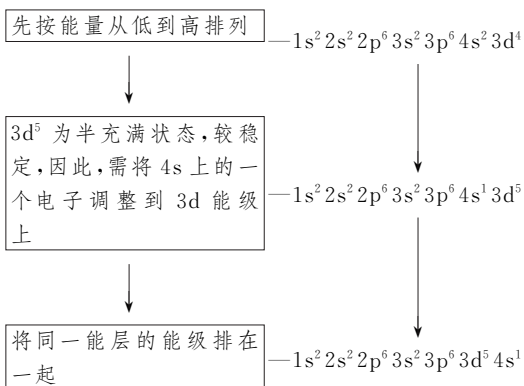
如基态 ${}_{26}\text{Fe}$ 原子的电子排布式:



(3) 特殊原子

当 p、d、f 能级处于全空、全充满或半充满状态时,能量相对较低,原子结构较稳定。

如基态 ${}_{24}\text{Cr}$ 原子的电子排布式:



2. 简化电子排布式

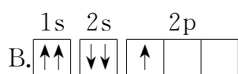
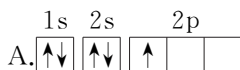
将电子排布式的内层电子排布用相应的稀有气体元素符号加方括号来表示而得到的式子称为简化电子排布式。如基态氮、钠、钙原子的简化电子排布式分别为 $[\text{He}]2s^2 2p^3$ 、 $[\text{Ne}]3s^1$ 、 $[\text{Ar}]4s^2$ 。

任务三 核外电子排布表示方法

[探究活动]

科学家洪特(F.Hund)根据大量光谱实验数据总结出一个规律,即电子分布到能量相同的原子轨道时,优先以自旋平行的方式分别占据不同的轨道,因为这种排布方式使原子的总能量最低。所以在能量相等的轨道上,电子尽可能自旋平行地多占不同的轨道。

活动 1 下列轨道表示式中,哪个是硼的基态原子?为什么?

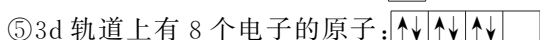
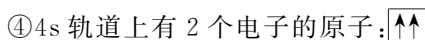
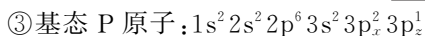
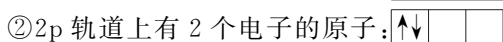
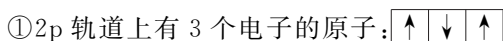


提示:A表示的是硼的基态原子;B中s轨道中的两个电子的自旋平行,违背了泡利原理。

活动 2 为什么基态氢原子的电子排布式是 $1s^2$ 而不是 $1s^1 2s^1$?

提示:2s能级的能量高于1s能级,电子应首先占据能量最低的原子轨道,从而使整个基态原子的能量最低,因此氢的电子排布式是 $1s^2$,而不是 $1s^1 2s^1$ 。

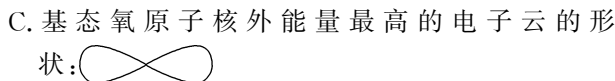
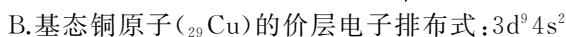
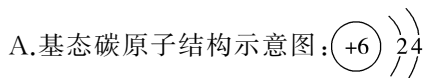
活动 3 指出下列轨道表示式的书写分别违背了什么原则?



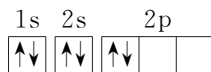
提示:①②③⑤违背了洪特规则,当电子排布在同一能级的不同轨道时,原子中的电子总是优先单独占据一个轨道,且自旋平行。④违背了泡利原理,一个原子轨道最多只容纳 2 个电子,而且这 2 个电子自旋相反。

[评价活动]

1. 下列描述原子结构的化学用语正确的是 ()

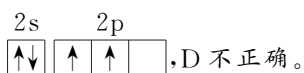


D. 基态碳原子核外电子的轨道表示式:

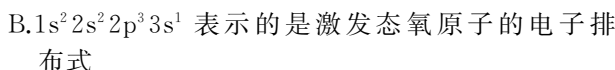
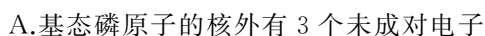


C 解析:在原子结构示意图中,圆圈内的质子数应带“+”,则基态碳原子结构示意图为 $\begin{array}{c} \text{(+6)} \\ \text{2} \\ \text{4} \end{array}$,A 不正确;基态铜原子(${}_{29}\text{Cu}$)的价层电子排布式不是 $3d^9 4s^2$,而是 $3d^{10} 4s^1$,B 不正确;基态氧原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$,则核外能量最高的电子云为 p 电子云,形状为 ∞ ,C 正确;基态碳原子的

核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$,轨道表示式为 $\begin{array}{c} 1s \\ \uparrow\downarrow \end{array}$

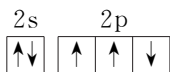


2. 磷、氮、铁、氧存在于人体细胞中,是人体不可缺少的元素,而成年人体内铁元素的含量为 3~5 g,其中 2/3 集中在血红蛋白内。下列说法不正确的是 ()



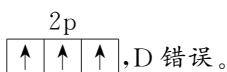
C. 基态 Fe^{3+} 的最外层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^5$

D. 基态氮原子的最外层电子轨道表示式为



D 解析: 基态磷原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, p 轨道上有三个自旋平行的未成对电子, A 正确; 基态氧原子最外层电子吸收能量发生跃迁, 转化为激发态氧原子, 电子排布式由 $1s^2 2s^2 2p^4$ 变为 $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1$, B 正确; Fe 失去电子形成 Fe^{3+} 时, 最外层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^5$, C 正确; 根据洪特规则可知, 2p 轨道的电子自旋平行, 基

态氮原子最外层电子的轨道表示式为



3. 请根据下列要求填空:

(1) A 元素基态原子的最外层有 3 个未成对电子, 次外层有 2 个电子, 其元素符号为 ; 其价层电子轨道表示式为 。

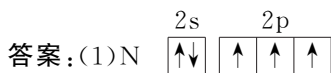
(2) D 元素基态的正三价离子的 3d 能级为半充满, D 的元素符号为 , 其基态原子的电子排布式为 。

(3) Cu_2O 广泛应用于太阳能电池领域。以 CuSO_4 、 NaOH 和抗坏血酸为原料, 可制备 Cu_2O 。其中基态 Cu^{2+} 的核外电子排布式为 。

(4) E 元素的基态原子最外层电子排布式为 $ns^n np^{n+2}$, 则 $n =$; 原子中能量最高的是 电子, 核外电子轨道表示式为 。

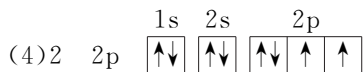
(5) 基态 Sm 原子的价层电子排布式为 $4f^6 6s^2$, 则基态 Sm^{3+} 的价层电子排布式为 。

解析: (1) A 元素基态原子的最外层有 3 个未成对电子, 次外层有 2 个电子, 是 N 元素。(2) D 元素是铁。(3) 基态 Cu 原子的价层电子排布式为 $3d^{10} 4s^1$, 因此基态 Cu^{2+} 的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^9$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ 。(4) E 元素是氧。(5) 基态 Sm 原子的价层电子排布式为 $4f^6 6s^2$, 先失去 6s 上的 2 个电子, 再失去 4f 上的 1 个电子形成 Sm^{3+} , 所以基态 Sm^{3+} 的价层电子排布式为 $4f^5$ 。



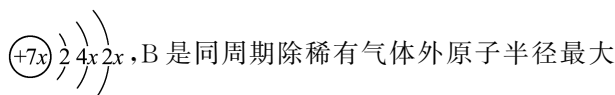
(2) Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ (或 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$)

(3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ (或 $[\text{Ar}] 3d^9$)



(5) $4f^5$

4. A、B、C、D 是四种短周期元素, E 是过渡元素。A、B、C 同周期, C、D 同主族, A 的原子结构示意图为



(1) A 为 (填元素符号, 下同), 电子排布式是 。

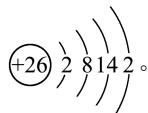
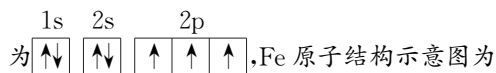
(2) B 为 , 电子排布式是 。

(3) C 为 , 电子排布式是 。

(4) D 为 , 轨道表示式是 。

(5) E 为 , 原子结构示意图是 。

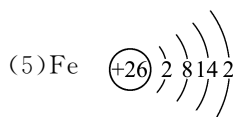
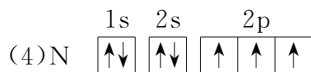
解析: 由题意可知, A 为 Si, B 为 Na, C 为 P, 则 D 为 N, E 为 Fe。这 5 种元素的电子排布式分别为 A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, D: $1s^2 2s^2 2p^3$, E: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 。N 的轨道表示式



答案: (1) Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

(2) Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

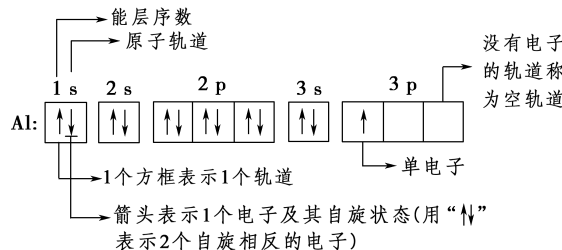
(3) P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$



任务总结

1. 电子排布的轨道表示式的表示方法

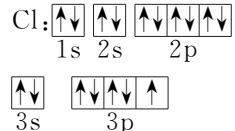
以基态铝原子为例, 轨道表示式中各符号、数字的意义为



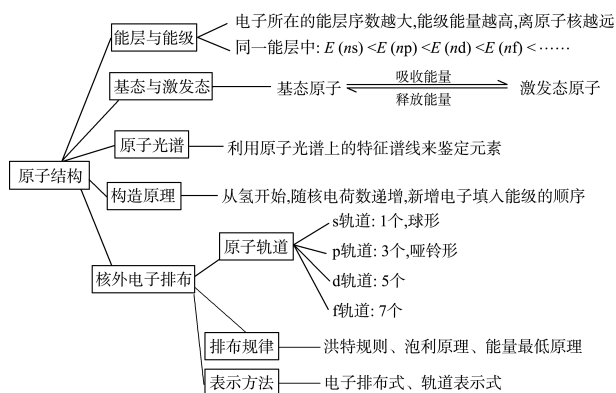
2. 原子核外电子排布的表示方法

原子结构示意图	含义	将每个能层上的电子总数表示在原子核外的图示
	示例	Na: $\textcircled{+11} \begin{array}{c}) \\ 2 \\) \\ 8 \\ 1 \end{array}$ O^{2-} : $\textcircled{+8} \begin{array}{c}) \\ 2 \\) \\ 8 \end{array}$
电子排布式	含义	用数字在能级符号右上角标明该能级上排布的电子数
	示例	O: $1s^2 2s^2 2p^4$ Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

续表

简化电子排布式	含义	把内层电子排布达到稀有气体元素原子结构的部分用稀有气体的元素符号外加方括号表示
	示例	O: [He]2s ² 2p ⁴ Al: [Ne]3s ² 3p ¹
轨道表示式(或电子排布图)	含义	每个方框表示一个原子轨道,每个箭头代表一个电子
	示例	Cl: 

► 提质归纳



课后素养评价(一)

基础性·能力运用

知识点 1 能层、能级、构造原理

1. 下列能级符号表示错误的是 ()

- A. 2p B. 3f
C. 4s D. 5d

B 解析:第二能层含有 2 个能级,分别是 2s、2p 能级,A 正确;第三能层含有 3 个能级,分别是 3s、3p、3d 能级,不存在 3f 能级,B 错误;第四能层含有 4 个能级,分别是 4s、4p、4d、4f 能级,C 正确;第五能层含有 5 个能级,D 正确。

2. 下列叙述中,正确的是 ()

- A. 同一原子中,1s、2s、3s 电子的能量逐渐增大
B. 各能层的能级都是从 s 能级开始到 f 能级结束
C. 同是 s 能级,在不同的能层中所含原子轨道数是不相同的
D. 各能层含有的原子轨道数为 $2n^2$ (n 为能层序数)

A 解析:同一原子中电子的能层序数越大,能量越高,A 正确;各能层的能级都是从 s 能级开始,但是不一定到 f 能级结束,如第一能层只有 s 能级,无 f 能级,第二能层只有 s、p 能级,无 f 能级,B 错误;s 能级的原子轨道数为 1,不同的能层所含的 s 能级的原子轨道数是相同的,C 错误;各能层含有的原子轨道数为 n^2 (n 为能层序数),D 错误。

3. 下列说法正确的是 ()

- A. 所有的电子在同一区域里运动
B. 能量高的电子在离核近的区域运动,能量低的电子在离核远的区域运动
C. 根据构造原理,核外电子优先排布在能量较低的能级上
D. 同一原子中,1s、2s、3s 能级所能容纳的电子数不同

C 解析:原子核外有多个电子时,电子的能量不尽相同,电子不可能都在同一区域里运动,而是分层排布的,A 错误;能量低的电子在离原子核近的区域里运动即在低能层运动,而能量高的电子在离核远的区域(即高能层)运动,能量相近的电子在同一能层运动,B 错误;原子的能量越低越稳定,根据构造原理可知,核外电子优先排布在能量较低的能级上,C 正确;s 能级最多容纳 2 个电子,与其所在能层高低无关,D 错误。

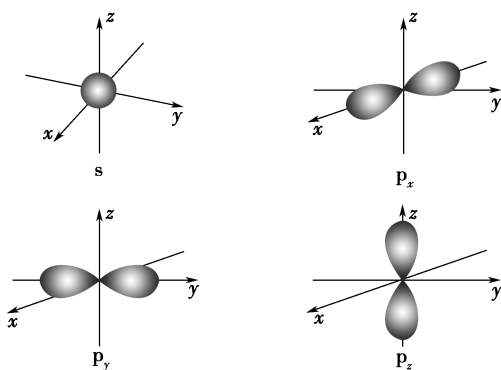
知识点 2 电子云与原子轨道

4. 下列有关电子云和原子轨道的说法正确的是 ()

- A. s、p、d 能级所含原子轨道数分别为 1,3,5
B. s 能级的电子云轮廓图呈球形,处在该能级轨道上的电子只能在球壳内运动
C. p 能级的电子云轮廓图呈哑铃形,随着能层的增加,p 能级原子轨道数增多
D. 原子核外的电子像云雾一样笼罩在原子核周围,故称电子云

A 解析:s、p、d 能级所含原子轨道数分别为 1,3,5,A 正确;s 能级的电子云轮廓图呈球形,处在该能级轨道上的电子不只在球壳内运动,还在球壳外运动,只是在球壳外运动概率较小,B 错误;p 能级的电子云轮廓图呈哑铃形,p 能级原子轨道数为 3,与能层高低无关,C 错误;电子云表示电子出现的概率密度,即表示电子在核外单位体积的空间出现的机会多少,D 错误。

5. 下图是 s 能级和 p 能级的电子云轮廓图,下列说法正确的是 ()



A. s 能级和 p 能级的电子云轮廓图形状相同

B. 每个 p 能级都有 2 个原子轨道

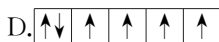
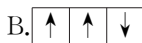
C. s 能级的原子轨道的半径与能层序数有关

D. Na 原子的电子在 11 个原子轨道上高速运动

解析: s 电子云轮廓图为球形, p 电子云轮廓图为哑铃形, A 项错误; 每个 p 能级都有 3 个原子轨道, B 项错误; 能层序数越小, s 能级的原子轨道的半径越小, C 项正确; Na 原子的电子在 6 个原子轨道上高速运动, D 项错误。

知识点 3 核外电子排布的表示方法

6. 下列是一些原子的 2p 能级和 3d 能级中电子排布的情况, 其中正确的是 ()



解析: A 项, 同一轨道中电子自旋平行, 违反泡利不相容原理, 错误; B 项, 2p 能级有 3 个电子, 应分占 3 个轨道, 且自旋平行, 不符合洪特规则, 错误;

C 项, 同一能级不同轨道的单电子自旋相反, 违反了洪特规则, 错误; D 项, 符合洪特规则、泡利不相容原理, 正确。

7. 根据原子核外电子排布规则, 回答下列问题:

(1) 基态 N 原子中, 核外电子占据的最高能层的符号是 _____, 占据该能层电子的电子云轮廓图形状为 _____。

(2) 写出基态 ${}_{24}\text{Cr}$ 原子的价层电子排布式: _____。

(3) 写出基态 N 原子的核外电子排布图: _____。

(4) 若将基态 ${}_{14}\text{Si}$ 原子的核外电子排布式写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^1$, 则它违背了 _____。

解析: (1) 基态 N 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 电子占据最高能级的符号是 2p, 占据该能层电子的电子云轮廓图形状为哑铃形。

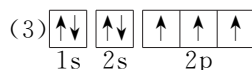
(2) 基态 ${}_{24}\text{Cr}$ 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 价层电子排布式为 $3d^5 4s^1$ 。

(3) 基态 N 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 原子核外电子排布图: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ 。

(4) 同一个原子轨道中最多含有 2 个自旋相反的电子, 若将基态 ${}_{14}\text{Si}$ 原子的电子排布式写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^1$, 则它违背了泡利不相容原理。

答案: (1) 2p 哑铃形

(2) $3d^5 4s^1$



(4) 泡利不相容原理

综合性·创新提升

8. Ti_{62}A 是一种由 Ti、Al、Sn 和 Si 等组成的合金, 其中 Si 和 Sn 两种元素在元素周期表中位于同一纵列, 下列有关说法错误的是 ()

A. 基态 Sn 原子的价层电子排布式为 $5s^2 5p^2$

B. 基态 Si 原子和基态 Ti 原子的价层电子数不相等

C. 基态 Ti 原子核外有 7 种能量不同的电子

D. 基态 Al 原子核外有 13 种运动状态不同的电子

解析: Sn 处于第五周期第 IV A 族, 基态 Sn 原子的价层电子排布式为 $5s^2 5p^2$, A 正确; 基态 Si 原子价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$, 价层电子数为 4, 基态 Ti 原子价层电子排布式为 $3d^2 4s^2$, 价层电子数为 4, B 错误; 基态 Ti 原子的核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, 其中能量不同的电子, 1s、2s、3s、4s 各有 1 种, 2p、3p 各有 1 种, 3d 有 1 种, 共 7 种, C 正确; 基态 Al 原子核外有 13 个电子, 则其有 13 种运动状态不同的电子, D 正确。

9. 某基态原子的 M 层有 4 个 p 电子, 下列叙述错误的是 ()

A. 该原子的 N 层不含有电子

B. 该原子 L 层一定有 8 个电子

C. 该原子的最外层电子数是 4

D. 该原子有两个未成对电子

解析: 根据该基态原子的 M 层 p 能级上有 4 个电子可知, 该原子价层电子排布式是 $3s^2 3p^4$, 是 S 元素。价层电子排布式是 $3s^2 3p^4$, 则 N 层不含有电子, A 项正确; S 原子 L 层含有 8 个电子, B 项正确; S 原子最外层电子数是 6, C 项错误; 基态 S 原子的电子排布式是 $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$, 所以该原子 3p 能级有两个未成对电子, D 项正确。

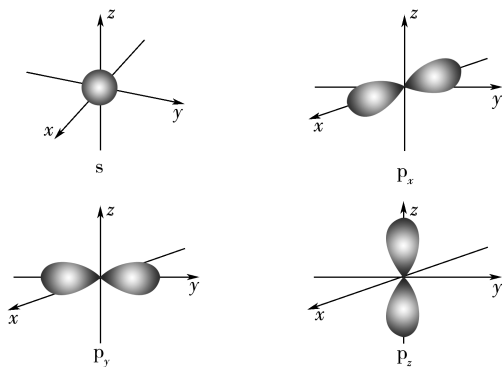
10. 下列各组原子 (1~36 号) 中, 彼此的化学性质一定相似的是 ()

选项	基态 a 原子	基态 b 原子
A	最外电子层上有 2 个电子	最外电子层上有 2 个电子
B	2p 能级上有 2 个未成对电子	3p 能级上有 2 个未成对电子
C	电子排布式为 $1s^2$	电子排布式为 $[\text{Ar}]4s^2$
D	最外电子层 (L 层) 上只有 1 个空轨道	最外电子层 (M 层) 也只有 1 个空轨道

解析: 若 a 为 Be, 则为金属元素, b 为 He, 为稀有气体元素, 二者化学性质不相似, 故 A 错误; 基

态 a 原子 2p 能级上有 2 个未成对电子,可能为 C 或者 O,基态 b 原子 3p 能级上有 2 个未成对电子,可能为 Si 或 S,二者化学性质不一定相似,故 B 错误;基态 a 原子电子排布式为 $1s^2$,为 He,为稀有气体元素,基态 b 原子电子排布式为 $[\text{Ar}]4s^2$,则为 Ca,二者化学性质不相似,故 C 错误;基态 a 原子最外电子层(L 层)上只有 1 个空轨道,为 C,基态 b 原子最外电子层(M 层)也只有 1 个空轨道,为 Si,两者为同主族元素,化学性质相似,故 D 正确。

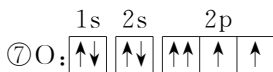
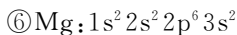
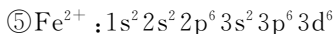
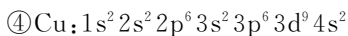
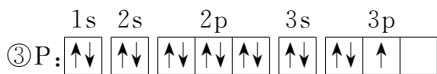
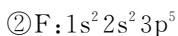
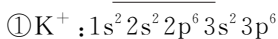
11. s 能级和 p 能级的电子云轮廓图如图所示,试回答下列问题:



(1) s 能级的电子云轮廓图呈 _____ 形,每个 s 能级有 _____ 个原子轨道;p 能级的电子云轮廓图呈 _____ 形,每个 p 能级有 _____ 个原子轨道。

(2) 元素 X 的基态原子最外层电子排布式为 $ns^n np^{n+1}$,原子中能量最高的是 _____ 能级电子,其电子云在空间有 _____ 个互相垂直的伸展方向。

(3) 下列基态原子或离子的电子排布式或轨道表示式正确的是 _____ (填序号)。



解析:(1) s 能级的电子云轮廓图为球形;每个 s 能级有 1 个原子轨道;p 能级的电子云轮廓图呈哑铃形,每个 p 能级有 3 个原子轨道。(2) np 轨道已填充电子,说明 ns 轨道已经排满电子,故 $n=2$,元素 X 的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,原子中能量最高的是 2p 能级电子,其电子云在空间有 3 个相互垂直的伸展方向。(3) ① K^+ 核外有 18 个

电子,核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$,故 ① 正确;② 3p 能级能量比 2p 能级高,应是 2p 能级填充 5 个电子,故 ② 错误;③ 3p 能级应是 3 个电子优先单独占据 1 个轨道,且自旋平行,故 ③ 错误;④ 应满足洪特规则特例,核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,故 ④ 错误;⑤ 原子形成阳离子先失去高能层中能级的电子, Fe^{2+} 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$,故 ⑤ 正确;⑥ 符合能量最低原理,故 ⑥ 正确;⑦ 同一轨道中 2 个电子自旋相反,故 ⑦ 错误。

答案:(1) 球 1 哑铃 3

(2) 2p 3

(3) ①⑤⑥

12. 有 A、B、C、D、E 5 种元素,它们原子的核电荷数依次增大,且都小于 20。A 为非金属元素,A 和 E 属于同一族,它们基态原子的最外层电子排布式为 ns^1 。B 和 D 也属于同一族,它们基态原子最外层的 p 能级电子数是 s 能级电子数的两倍,C 基态原子最外层电子数等于 D 基态原子最外层电子数的一半。

(1) A 是 _____, B 是 _____, C 是 _____, D 是 _____, E 是 _____。

(2) 由这 5 种元素组成的一种化合物是 _____ (填化学式)。写出该物质的一种主要用途: _____。

(3) 写出 C 基态原子的电子排布式: _____。

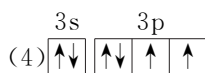
(4) 用轨道表示式表示基态 D 原子的最外层电子排布: _____。

解析:A、B、C、D、E 元素的原子的核电荷数依次增大且都小于 20;B 和 D 属于同一族,它们基态原子最外层的 p 能级电子数是 s 能级电子数的两倍,可得基态 B、D 原子的最外层电子排布式为 $ns^2 np^4$,所以 B 为氧元素、D 为硫元素;A 和 E 属于同一族,A 为非金属元素,它们基态原子的最外层电子排布式为 ns^1 ,所以 A 为氢元素,E 为钾元素;基态 C 原子最外层电子数等于基态 D 原子最外层电子数的一半,所以基态 C 原子的最外层电子排布式为 $ns^2 np^1$,C 为铝元素。

答案:(1) H O Al S K(写元素名称也可)

(2) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为净水剂

(3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$



第二节 原子结构与元素的性质

第1课时 原子结构与元素周期表

学习任务目标

- 1.理解核外电子排布与元素周期表的关系。
- 2.能根据元素的性质和核外电子排布理解元素周期表的分区。

问题式预习

一、元素周期律、元素周期系和元素周期表

名称	内涵
元素周期律	元素的性质随元素原子的核电荷数递增发生 <u>周期性的递变</u>
元素周期系	元素按其 <u>原子核电荷数</u> 递增排列的序列
元素周期表	呈现元素周期系的表格。元素周期系只有一个,元素周期表多种多样

二、构造原理与元素周期表

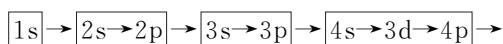
1.构造原理的应用

根据构造原理得出的核外电子排布,可以解释元素周期系的基本结构。

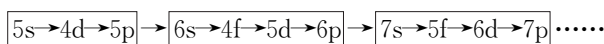
(1)解释元素周期系中每个周期的元素数

第一周期:从 $1s^1$ 开始,以 $1s^2$ 结束,只有两种元素。
 其余周期:从 ns 能级开始,以 np 结束。从 ns 能级开始以 np 结束递增的核电荷数(或电子数)就等于每个周期的元素数。

具体数据:



周期	一	二	三	四
元素数	2	8	8	18



周期	五	六	七
元素数	18	32	32

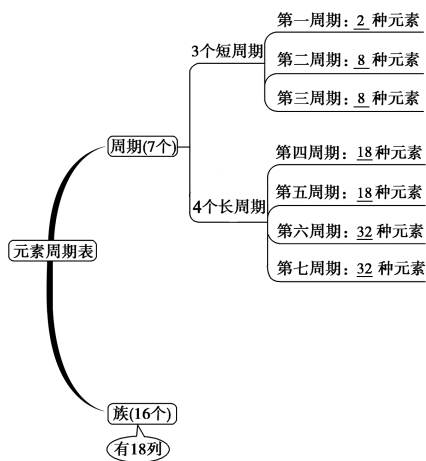
(2)同族元素原子的结构特点

①在元素周期表中,同族元素原子的价层电子数相同,这是同族元素性质相似的结构基础。例如,元素周期表最左侧第 I A 族元素的基态原子价层电子排布为 ns^1 ,最右侧稀有气体元素的基态原子价层电子排布,除氦为 $1s^2$ 外,其余均为 $ns^2 np^6$ 。

②从第四周期开始的长周期,比短周期多出的元素全部是金属元素,最外层电子排布为 $ns^{1\sim 2}$ (Pd 除外)。

2.元素周期表

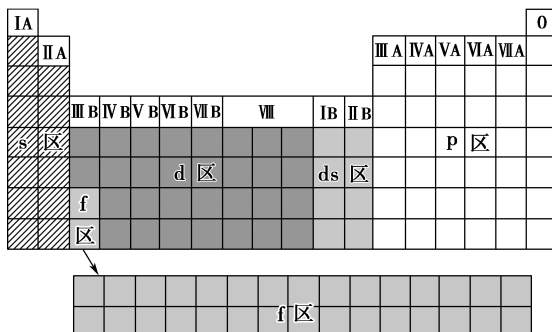
(1)元素周期表结构



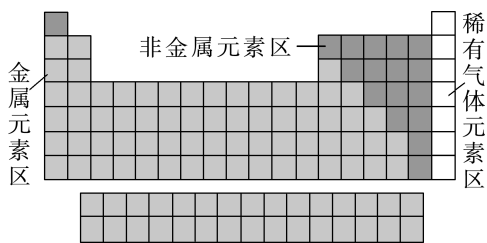
(2)元素周期表的分区

①根据核外电子排布

根据核外电子排布,可把元素周期表里的元素划分成 5 个区:s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区。除 ds 区外,各区的名称来自按构造原理最后填入电子的能级的符号。



②根据元素金属性与非金属性



a. 金属元素和非金属元素的分界线为沿 B、Si、As、Te、At、Ts 与 Al、Ge、Sb、Po、Lv 之间所画的一条连线, 非金属性较强的元素处于元素周期表的 右上角

位置, 金属性较强的元素处于元素周期表的 左下角 位置。

b. 处于 d 区、ds 区和 f 区的元素全部是 金属元素。s 区的元素除氢元素外, 也全部是金属元素。

(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相似, 被称为“对角线规则”。例如:

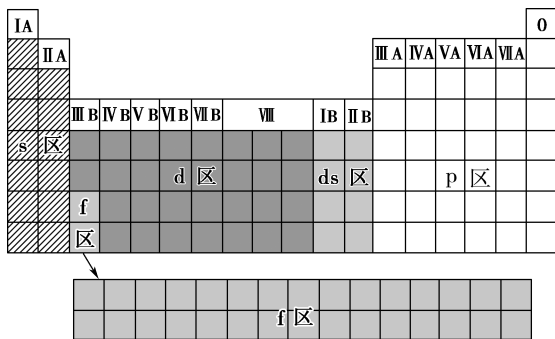
Li	Be	B	
	Mg	Al	Si

任务型课堂

任务 元素周期表的再认识

[探究活动]

下图是元素周期表的分区:



活动 1 各区的名称与电子的能级符号之间有什么关系?

提示: 各区的名称来自按构造原理最终填入电子的能级的符号(除 ds 区外), ds 区可理解为先填满了 $(n-1)d$ 能级后再填充 ns 能级, 因而得名 ds 区。

活动 2 写出元素周期表中 s 区、p 区、d 区、ds 区价层电子排布式的通式。

提示: s 区: ns^{1-2} ; p 区: ns^2np^{1-6} (He 除外); d 区: $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ (Pd 除外); ds 区: $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ 。

活动 3 价层电子排布为 $5s^25p^1$ 的元素, 在元素周期表中处于什么位置? 据此分析主族元素的价层电子排布与处于元素周期表中的位置有何关系?

提示: 该元素位于第五周期第 IIIA 族, 最高能层序数 = 周期序数, 主族元素原子的最外层电子数 = 该元素在周期表中的主族序数。

活动 4 为什么 s 区(氢除外)、d 区和 ds 区的元素都是金属元素?

提示: s 区(氢除外)、d 区和 ds 区的元素原子最外层电子数为 1~2 个(Pd 除外), 在反应中易失去电子, 故都是金属元素。

[评价活动]

1. 原子序数小于 36 的某基态原子最外层电子排布式为 ns^1 , 则该原子在元素周期表中不可能位于

()

- A. 第 I A 族
B. 第 VI B 族
C. 第 VIII 族
D. 第 I B 族

C 解析: 第 I A 族元素基态原子的最外层电子排布式为 ns^1 , A 错误; 第 VI B 族的 Cr 元素基态原子的最外层电子排布式为 $4s^1$, B 错误; 原子序数小于 36 的第 VIII 族的元素有 Fe、Co、Ni, 它们基态原子的最外层电子排布式都为 $4s^2$, C 正确; 第 I B 族的 Cu 元素基态原子的最外层电子排布式为 $4s^1$, D 错误。

2. 如图所示是元素周期表的一部分(表中数字和 X 代表原子序数), 其中原子序数为 X 的基态原子的电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$ 的是

()

16		26	28
	X		X
52			

A

B

			17
	X		X
74		76	

C

D

A 解析: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$ 代表 35 号元素。A 项中 X 上方的原子序数为 17, 与 X 相差 18, X 为 35; B 项中 X 上方的原子序数为 27, 处在第四周期, 与 X 相差 18, X 应为 45; C 项中 X 下方的原子序数为

75, X 应为 43; D 项中 X 下方的原子序数为 52, X 应为 34。

3. 下列说法正确的是 ()

- A. 所有金属元素都分布在 d 区和 ds 区
- B. 最外层电子数为 2 的元素都分布在 s 区
- C. 元素周期表中第 III B 族到第 II B 族 10 个纵列的元素都是金属元素
- D. 所有的非金属元素都分布在 p 区

C 解析: s 区除 H 外均为金属元素, A 错误; He、Zn 等虽最外层电子数为 2 却不分布在 s 区, B 错误; 元素周期表中第 III B 族到第 II B 族为过渡元素, 全部为金属元素, C 正确; s 区存在非金属元素 H, 大部分非金属元素存在于 p 区, D 错误。

4. 元素 X、Y、Z 在元素周期表中的相对位置如图所示。已知 Y 元素基态原子的价层电子排布式为 $ns^{(n-1)}np^{(n+1)}$, 则下列说法不正确的是 ()

		X
	Y	
Z		

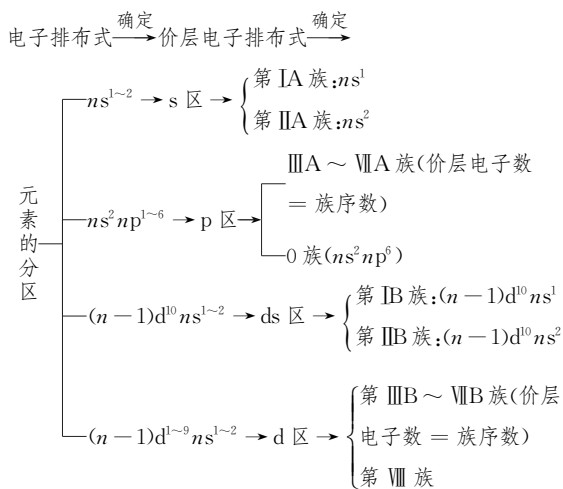
- A. Y 元素原子的价层电子排布式为 $4s^24p^4$
- B. Y 元素在元素周期表的第三周期第 VIA 族
- C. X、Y、Z 三种元素位于元素周期表的 p 区
- D. Z 元素原子的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$

A 解析: Y 元素基态原子的价层电子排布式为 $ns^{(n-1)}np^{(n+1)}$, 由 $n-1=2$ 可得 $n=3$, Y 元素基态原子的价层电子排布式为 $3s^23p^4$, 则 Y 元素位于第三

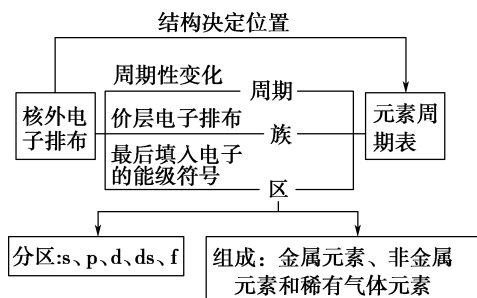
周期第 VIA 族, A 错误、B 正确; Z 位于第四周期第 VA 族, 价层电子排布式为 $4s^24p^3$, 原子核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$, D 正确; X、Y、Z 最外层电子均填充在 p 轨道上, 故 X、Y、Z 均位于 p 区, C 正确。

任务总结

根据原子结构特征判断元素在元素周期表中的位置



► 提质归纳



课后素养评价(二)

基础性·能力运用

知识点 1 原子结构与元素周期表的关系

1. 下列说法正确的是 ()

- A. 最外层电子排布式为 ns^2 的基态原子所对应元素一定位于第 II A 族
- B. 最外层电子排布式为 ns^1 的基态原子所对应元素一定是金属元素
- C. d 区元素的原子一定都有 d 电子
- D. 基态原子价层电子排布式为 $ns^n np^n$ 的元素一定是金属元素

C 解析: 最外层电子排布式为 ns^2 的基态原子所对应元素不一定位于第 II A 族, 可能是副族或 0 族

元素, 如副族的 Zn 或 0 族的 He, A 错误; 最外层电子排布式为 ns^1 的基态原子所对应元素不一定是金属元素, 如 H, B 错误; d 区元素的基态原子都含有 d 电子, C 正确; 基态原子价层电子排布式为 $ns^n np^n$ 的元素, s 能级上最多排列 2 个电子, 则 $n=2$, 所以该基态原子价层电子排布式为 $2s^22p^2$, 该元素为 6 号 C 元素, C 属于非金属元素, D 错误。

2. 下列关于原子核外电子排布与元素在元素周期表中位置关系的表述中, 正确的是 ()

- A. 基态原子的 N 层上只有一个电子的元素, 一定是 s 区元素

B. 基态原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^{6\sim 8}ns^2$ 的元素一定是 ds 区元素

C. 最外层有三个未成对电子的元素一定属于主族元素

D. 基态原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^xns^y$ 的元素的族序数一定为 $x+y$

C 解析: 基态原子的 N 层上只有一个电子的元素, 其基态原子电子排布式可能为 $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$ 、 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$ 或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$, 即该元素可能在第 I A 族、第 VI B 族或第 I B 族, 不一定位于 s 区, A 错误; 基态原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^{6\sim 8}ns^2$ 的元素是第 VIII 族元素, 位于 d 区, B 错误; 原子核外最外层有三个未成对电子的元素, 其 p 能级有 3 个电子, 一定属于主族元素, C 正确; 基态原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^xns^y$ 的元素, 其族序数可能为 $x+y(x+y \leq 7)$ 、也可能为 $y(x=10, y=1 \text{ 或 } 2)$, 该元素还可能在第 VIII 族 ($10 \geq x+y > 7$), D 错误。

3. 某元素的最外层电子数为 2, 价层电子数为 5, 并且是同族中原子序数最小的元素。下列关于该元素的判断错误的是 ()

A. 电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$

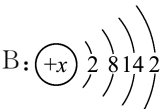
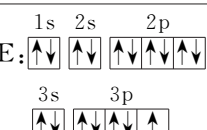
B. 该元素为 V

C. 该元素为第 III B 族元素

D. 该元素属于过渡元素

C 解析: 某元素的最外层电子数为 2, 价层电子数为 5, 最外层电子数和价层电子数不相等, 应存在 d 能级电子, 并且该元素是同族中原子序数最小的元素, 则其价层电子排布式为 $3d^34s^2$, 电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$, 为第四周期第 V B 族元素, 为 V 元素, 属于过渡元素, 故 A、B、D 正确, C 错误。

4. 已知几种元素基态原子的核外电子的表示形式, 分别判断其元素符号、原子序数并指出其在元素周期表中的位置。

元素	元素符号	原子序数	周期	族
A: $1s^22s^22p^63s^1$				
B: 				
C: $3d^{10}4s^1$				
D: $[\text{Ne}]3s^23p^4$				
E: 				

解析: 由电子排布式判断 A 为 11 号元素 Na; 由原子结构示意图可知 $x=26$, B 为 26 号元素 Fe; 由价层电子排布式判断 C 为 29 号元素 Cu; 由电子排布式判断 D 为 16 号元素 S; 由基态原子的轨道表示式判断 E 为 17 号元素 Cl。再根据最大能层序数等于周期序数确定元素所处的周期; 元素 A、D、E 为主族元素, 主族元素的价层电子总数等于主族序数; C 元素的价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, s 能级电子数为 1, 应为第 I B 族元素。

答案: Na 11 三 I A

Fe 26 四 VIII

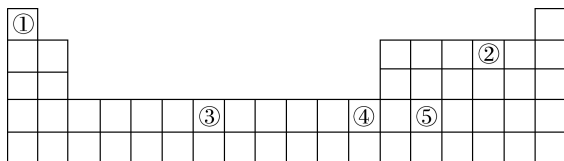
Cu 29 四 IB

S 16 三 VIA

Cl 17 三 VII A

知识点 2 元素周期表的分区

5. 已知某些元素在元素周期表中的位置如图所示, 下列说法错误的是 ()



A. 元素②和⑤位于同一区

B. 元素③的基态原子中, 未成对电子数为 5

C. 与元素④具有相同最外层电子数的元素只可能处于 ds 区

D. s 区(除元素①外)、d 区和 ds 区的元素都是金属元素

C 解析: 根据元素在元素周期表中的位置, 5 种元素分别为 H、O、Mn、Zn、Ge; 基态 O 原子的价层电子排布式为 $2s^22p^4$, 基态 Ge 原子的价层电子排布式为 $4s^24p^2$, 最后一个电子均填充到 p 能级, 两种元素均位于 p 区, A 正确; Mn 元素基态原子的价层电子排布式为 $3d^54s^2$, d 能级有 5 个原子轨道, 根据洪特规则, d 能级上的 5 个电子分别填充到 5 个原子轨道, 因此 Mn 元素基态原子中未成对电子数为 5, B 正确; 元素④基态原子的价层电子排布式为 $3d^{10}4s^2$, 最外层有 2 个电子, 最外层有 2 个电子的元素有第 II A 族元素、He, 还有部分 ds 区的元素, 第 II A 族元素位于 s 区, He 位于 p 区, C 错误; s 区(除 H 外)、d 区和 ds 区的元素均为金属元素, D 正确。

6. 已知基态 M^{2+} 的 3d 轨道中有 6 个电子。试推断:

(1) 基态 M 原子的电子排布式为_____。

(2) 基态 M 原子的最外层电子数为_____。

(3) M 在元素周期表中的位置为_____。

(4) 基态 M^{3+} 的简化电子排布式为_____, M 在元素周期表中位于_____区。

解析:基态 M^{2+} 的 3d 轨道有 6 个电子,则基态 M 原子 4s 轨道上有 2 个电子,即基态 M 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$;核外有 4 个能层,应位于第四周期,价层电子数为 8,位于第 VIII 族。 M^{3+} 应是由 M 失去 2 个 4s 电子和 1 个 3d 电子形成的,故基态

M^{2+} 的简化电子排布式是 $[Ar]3d^6$,M 的最后一个电子填充在 d 轨道,且 3d 电子数小于 10,位于 d 区。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ (或 $[Ar]3d^6 4s^2$)

(2) 2 (3) 第四周期第 VIII 族 (4) $[Ar]3d^5$ d

综合性·创新提升

7. 已知元素原子的下列结构或性质,能确定其在元素周期表中位置的是 ()

A. 某元素原子的第二能层电子排布的轨道表示式为



B. 某元素在某种化合物中的化合价为 +4

C. 某元素的原子最外层上电子数为 6

D. 某元素的价层电子排布式为 $5s^2 5p^1$

D 解析:A 只能说明该元素的 L 层有 8 个电子,不能确定其在元素周期表中的位置;一些非金属元素有多种化合价,+4 价不一定是其最高化合价,不能确定其在元素周期表中的位置;C 根据最外层电子数只能确定族序数,不能确定周期序数;D 可确定该元素在第五周期第 IIIA 族。

8. 下列关于第四周期元素的说法错误的是 ()

A. 基态原子中未成对电子数最多的是 Cr

B. 含 10 种 d 区金属元素

C. 所含价层电子数最多的主族元素为 Br

D. 4s 轨道均含 1 个或 2 个电子

B 解析:根据第四周期元素的价层电子排布式,可知基态原子中未成对电子数最多的是 Cr,一共有 6 个未成对电子,A 正确;d 区元素是指元素周期表中第 IIIB~VII B (不包括镧系和锕系) 和第 VIII 族中的元素,所以第四周期含有 8 种 d 区金属元素,B 错误;根据元素周期表,主族元素的价层电子即最外层电子,所以第四周期中所含价层电子数最多的主族元素为 Br,C 正确;根据第四周期元素的价层电子排布式,可知 4s 轨道均含 1 个或 2 个电子,D 正确。

9. 短周期元素 X、Y、Z、W、Q 在元素周期表中的相对位置如图所示。

		X	Y	
Z			W	Q

(1) X 元素在元素周期表中的位置是 _____,属于 _____ 区元素。

(2) Y 元素的基态原子结构示意图为 _____,电子排布式为 _____。

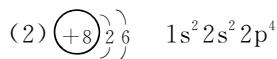
(3) Z 元素的单质既能与盐酸反应,又能与氢氧化钠溶液反应;若从 Z 元素在元素周期表中所处的位置看,它具有这种性质的原因是 _____。

其基态原子的价层电子排布式为 _____。

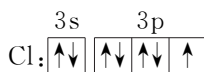
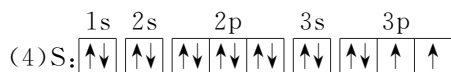
(4) 基态 W 原子的电子排布图为 _____,基态 Q 原子的价层电子排布图为 _____。

解析:由图可知各元素分别为 X: N, Y: O, Z: Al, W: S, Q: Cl。由于 Al 元素位于元素周期表中金属元素与非金属元素的分界线附近,所以 Al 既能与 NaOH 溶液反应,又能与盐酸反应,表现“两性”。

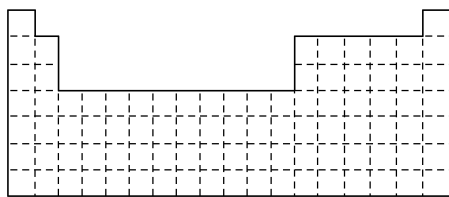
答案:(1) 第二周期第 VA 族 p



(3) Al 位于元素周期表中金属元素与非金属元素分界线附近 $3s^2 3p^1$



10. 已知元素周期表共有 18 个纵列,如图所示,实线表示元素周期表的边界。按价层电子排布,可将周期表中的元素划分为 s 区、p 区、d 区、ds 区等。除 ds 区外,其他区的名称来自按构造原理最后填入的电子能级符号。



(1) 请在图中用实线画出 s 区、p 区、d 区、ds 区的边界线,并分别用阴影 和 表示 s 区和 ds 区。

(2) 有的同学受这种划分的启发,认为周期表内第 6、7 纵列的部分元素可以排在另一分区,你认为应排在 _____ 区。

(3) 请在元素周期表中用元素符号标出 4s 轨道半充满的元素。

(4) 请利用电子排布知识分析 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 稳定的原因: _____。

(5)随着科学技术的发展,不断有新的元素被发现。第七周期已排满,则元素周期表一共可以排布_____种元素。

解析:(1)正确理解题意,明确按构造原理分区的含义即可,注意把握关键信息“……最后填入的电子能级符号”。(2)ds区元素的价层电子排布为 $(n-1)d^{10}ns^1$ 或 $(n-1)d^{10}ns^2$,而元素周期表内第6纵列元素的价层电子排布为 $(n-1)d^5ns^1$,第7纵列元素的价层电子排布为 $(n-1)d^5ns^2$,因此类比可以放入ds区。(3)4s轨道半充满,即 $4s^1$,根据构造原理、洪特规则可知,该元素基态原子的电子排布可能为 $[\text{Ar}]4s^1(\text{K})$ 、 $[\text{Ar}]3d^54s^1(\text{Cr})$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1(\text{Cu})$,分别标在元素周期表中的相应位置即可。(4)基态Fe原子价层电子排布式为 $3d^64s^2$,基态 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的价层电子排布式分别为 $3d^6$ 、 $3d^5$,其中 Fe^{3+} 中3d轨道处于半充满状态,较稳定。(5)根据0族元素原子序数可知,第七周期排满,其中0族元素的原子序数为 $2+8+8+18+18+32+32$

=118。

答案:(1)见下图

(2)ds

(3)见上图

(4)基态Fe原子的价层电子排布式为 $3d^64s^2$,基态 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的价层电子排布式分别为 $3d^6$ 、 $3d^5$,根据“能量相同的轨道处于半充满、全充满和全空状态时能量最低”的原则, $3d^5$ 处于半充满状态,结构更稳定,故 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 稳定

(5)118

第2课时 元素周期律

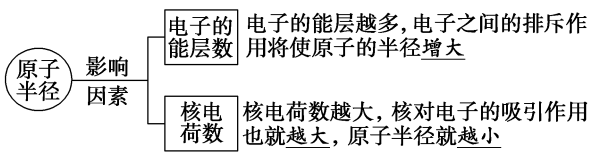
学习任务目标

- 1.理解原子半径、第一电离能、电负性的周期性变化规律。
- 2.能应用元素的电离能、电负性解释元素的某些性质。
- 3.理解元素的“位置、结构、性质”三者之间的关系。

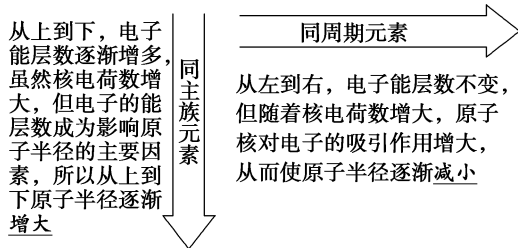
问题式预习

一、原子半径

1.影响原子半径大小的因素



2.原子半径呈周期性变化的具体表现



二、电离能

1.概念

气态基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量叫第一电离能。

2.元素第一电离能的变化规律

- (1)同周期元素随着原子序数的递增,元素的第一电离能呈现递增的趋势。
- (2)同族元素从上到下第一电离能变小。

三、电负性

1.键合电子和电负性的含义

- (1)键合电子:元素相互化合时,原子中用于形成化学键的电子。
- (2)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。电负性越大的原子,对键合电子的吸引力越大。

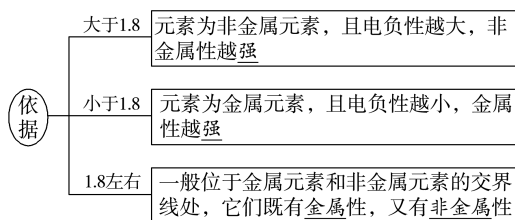
2.衡量标准:以氟的电负性为4.0和锂的电负性为1.0作为相对标准,得出各元素的电负性(稀有气体未计)。

3.递变规律(一般情况)

- (1)同周期元素自左到右,元素的电负性逐渐变大。
- (2)同主族元素自上到下,元素的电负性逐渐变小。

4.应用

- (1)判断金属性、非金属性强弱



(2)判断化学键类型

①若两个成键元素原子间的电负性差值大于1.7,它们之间通常形成离子键。

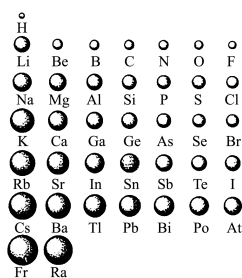
②若两个成键元素原子间的电负性差值小于1.7,它们之间通常形成共价键。

任务型课堂

任务一 粒子半径大小的比较

[探究活动]

阅读教材上原子半径的内容,结合主族元素原子半径的周期性变化图示,交流讨论。



活动1 元素周期表中的同周期主族元素从左到右,原子半径的变化趋势如何?怎样解释这种趋势?

提示:同周期主族元素从左到右,原子半径逐渐减小,其主要原因是同周期主族元素电子的能层数相同,核电荷数越大,原子核对核外电子的吸引作用也就越大,从而使原子半径减小。

活动2 元素周期表中的同主族元素从上到下,原子半径的变化趋势如何?怎样解释这种趋势?

提示:同主族元素从上到下,原子半径逐渐增大,其原因是电子能层增加,电子之间的排斥作用使原子半径增大。

活动3 将下列粒子按半径由大到小的顺序排列。

(1) S^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 。

(2) Br^- 、 Br 、 Cl 。

(3) Na^+ 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 F^- 。

提示:(1) S^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 的核外电子排布相同,核电荷数越小,离子半径越大,又因 K^+ 比 Na^+ 多1个能层,故有 $r(S^{2-}) > r(Cl^-) > r(K^+) > r(Na^+)$ 。(2) Br^- 比 Br 多1个电子,半径大, Br 比 Cl 多1个能层,故 $r(Br^-) > r(Br) > r(Cl)$ 。(3) Na^+ 、 Al^{3+} 、 F^- 核外电子排布相同,核电荷数越小,离子半径越大, Cl^- 比 F^- 多1个能层,故有 $r(Cl^-) > r(F^-) > r(Na^+) > r(Al^{3+})$ 。

[评价活动]

1.下列有关粒子半径的大小比较错误的是 ()

A. $K > Na > Li$

B. $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$

C. $Mg^{2+} > Na^+ > F^-$

D. $Cl^- > F^- > F$

C 解析:同一主族元素的原子,从上到下原子半径逐渐增大,A正确;核外电子排布相同的离子,核电荷数越大,半径越小,B正确;半径大小应为 $Mg^{2+} < Na^+ < F^-$,C错误; Cl^- 比 F^- 多一个电子层,故半径: $Cl^- > F^-$, F^- 比 F 多一个电子,故半径: $F^- > F$,D正确。

2.X和Y两元素的阳离子具有相同的能层结构,X元素的阳离子半径大于Y元素的阳离子半径;Z和Y两元素的原子核外能层数相同,Z元素的原子半径小于Y元素的原子半径。X、Y、Z三种元素的原子序数的关系是 ()

A. $X > Y > Z$

B. $Y > Z > X$

C. $Z > X > Y$

D. $Z > Y > X$

D 解析:X和Y两元素的阳离子具有相同的能层结构,且X元素的阳离子半径大于Y元素的阳离子半径,所以X元素的原子序数小于Y元素的原子序数,即 $Y > X$;而Z和Y两元素的原子核外能层数相同,Z元素的原子半径小于Y元素的原子半径,所以Z元素的原子序数大于Y元素的原子序数。

3.下列化合物中阳离子半径与阴离子半径比值最小的是 ()

A. NaF

B. MgI_2

C. BaI_2

D. KBr

B 解析:四个选项中所涉及的阳离子中,半径最小的是 Mg^{2+} ,所涉及的阴离子中,半径最大的是 I^- ,故阳离子和阴离子半径之比最小的是 MgI_2 。

4.复方氢氧化铝片的主要成分是氢氧化铝,同时含有三硅酸镁($Mg_2Si_3O_8 \cdot H_2O$)等化合物。下列叙述错误的是 ()

A.五种元素的原子半径大小为 $r(Mg) > r(Al) > r(Si) > r(O) > r(H)$

B.铝元素原子核外共有5种不同运动状态的电子

C.钠离子半径比铝离子半径大

D.镁元素基态原子的核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

B 解析: B 项, 铝元素基态原子的核外电子轨道表示

式为 $1s \uparrow\downarrow \quad 2s \uparrow\downarrow \quad 2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \quad 3s \uparrow\downarrow \quad 3p \uparrow \quad \square \quad \square$, 观察可知: 原子中共有 5 种不同能级(分别为 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$), 13 种不同运动状态的电子。

任务总结

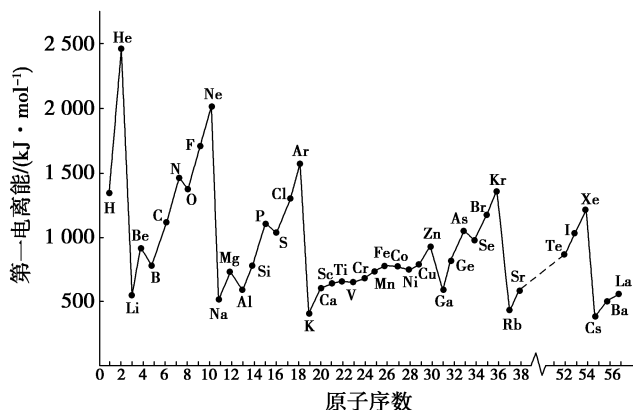
比较原子半径大小的思维流程



任务二 电离能及其应用

[探究活动]

结合图示, 分析以下问题:



活动 1 碱金属元素的第一电离能随核电荷数递增有什么规律? 碱金属元素的电离能与碱金属的活动性存在什么联系?

提示: 碱金属元素从上到下第一电离能逐渐减小; 碱金属元素的第一电离能越小, 金属的活动性越强。

活动 2 为什么在同一周期中, 从左向右随着原子序数的增大, 元素第一电离能的变化有些曲折, 如第 II A 族元素的 I_1 大于第 III A 族元素, 第 V A 族元素的 I_1 大于第 VI A 族元素?

提示: 这与原子的外层电子结构有着密切联系。第 II A 族的元素原子的最外层是比较稳定的 ns^2np^0 (s 能级全充满, p 能级全空) 结构, 第 V A 族的元素原子的最外层是比较稳定的 ns^2np^3 (s 能级全充满, p 能级半充满) 结构, 因而其原子稳定, 第一电离能较高。

活动 3 下表是钠、镁、铝原子逐级失去电子的电离能:

元素	Na	Mg	Al
电离能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	496	738	578
	4 562	1 451	1 817
	6 912	7 733	2 745
	9 543	10 540	11 575
	13 353	13 630	14 830
	16 610	17 995	18 376
	20 114	21 703	23 293

(1) 为什么同一元素的电离能逐级增大?

(2) 为什么钠、镁、铝的化合价分别为 +1、+2、+3?

提示: (1) 同一元素的逐级电离能是逐渐增大的, 即 $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ 这是由于原子失去一个电子形成 +1 价阳离子后, 半径变小, 核电荷数未变而电子数目变少, 原子核对电子的吸引作用增强, 因而第二个电子比第一个电子更难失去, 故 $I_2 > I_1$, 同理 $I_3 > I_2$ 。

(2) 钠的 I_1 比 I_2 小很多, 电离能差值很大, 说明失去第一个电子比失去第二个电子容易得多, 所以 Na 容易失去一个电子形成 +1 价离子; Mg 的 I_1 和 I_2 相差不多, 而 I_3 比 I_2 大很多, 说明 Mg 容易失去 2 个电子形成 +2 价离子; Al 的 I_1 、 I_2 、 I_3 相差不多, 而 I_4 比 I_3 大很多, 所以 Al 容易失去 3 个电子形成 +3 价离子。

[评价活动]

1. 下列各组原子中, 第一电离能前者大于后者的是

- ()
- A. S 和 P B. Mg 和 Al
C. Na 和 Mg D. Ne 和 He

B 解析: 基态 S 和 P 原子的价层电子排布式分别为 $3s^2 3p^4$ 和 $3s^2 3p^3$, 由于 P 原子的 $3p$ 能级处于半充满状态, 较稳定, 所以 $I_1(\text{S}) < I_1(\text{P})$; 基态 Na、Mg、Al 原子的价层电子排布式分别为 $3s^1$ 、 $3s^2$ 、 $3s^2 3p^1$, 由于 Mg 原子的 $3s$ 能级处于全充满状态, 故其第一电离能最大; He 与 Ne 同族, $I_1(\text{He}) > I_1(\text{Ne})$ 。

2. 下列电子结构中, 第一电离能最小的原子可能是

- ()
- A. $ns^2 np^3$ B. $ns^2 np^5$
C. $ns^2 np^4$ D. $ns^2 np^6$

C 解析: $ns^2 np^3$ 表示的元素属于第 V A 族元素、 $ns^2 np^5$ 表示的元素属于第 VII A 族元素、 $ns^2 np^4$ 表示的元素属于第 VI A 族元素、 $ns^2 np^6$ 表示的元素属于 0 族元素, 如果这几种元素都是第二周期元素, 其第一电离能大小顺序是 $\text{Ne} > \text{F} > \text{N} > \text{O}$, 所以第一电离能最小的原子可能是第 VI A 族元素原子。

3. 下列说法中, 错误的是

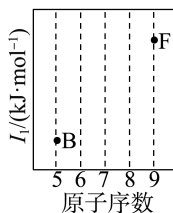
- ()
- A. 第二电离能是气态基态 +1 价正离子失去一个电子所需要的最低能量
B. 硫的第一电离能比磷的第一电离能小
C. 在所有元素中, 氟的第一电离能最大
D. 某元素的第一电离能越小, 表示在气态时该元素的原子越容易失去电子

C 解析: 第二电离能是由 +1 价气态正离子再失去一个电子形成 +2 价气态正离子时所需的最低能量, A 正确; 第三周期中基态 P 原子的价层电子排

布为 $3s^2 3p^3$, $3p$ 能级处于半充满状态, 较稳定, 所以 P 元素的第一电离能比 S 元素的第一电离能大, B 正确; 同一周期元素的第一电离能随着原子序数的增大而呈增大趋势, 同一族中元素的第一电离能随着原子序数的增大而减小, 所以所有元素中, 第一电离能最大的元素是 He 元素, C 错误; 电离能可以表示气态原子失去电子的难易程度, 电离能越小, 表示越容易失去电子, D 正确。

4. (1) 第一电离能介于 B、N 之间的第二周期元素有 3 种。

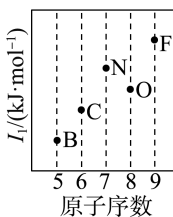
(2) 依据第二周期元素第一电离能的变化规律, 参照图中 B、F 元素的位置, 用小黑点标出 C、N、O 三种元素的相对位置。



解析: (1) 氮原子的 $2p$ 能级处于半充满状态, 较稳定, 其第一电离能比氧的大, 铍原子的 $2s$ 能级处于全充满状态, 其第一电离能比硼的大, 所以第一电离能介于硼和氮之间的第二周期元素有铍、碳、氧 3 种。(2) 第二周期元素的第一电离能从左到右呈增大趋势, 但由于 N 的 $2p$ 能级处于半充满状态, 较稳定, 所以 N 元素的第一电离能大于 O 的, 据此可标出 C、N、O 三种元素的相对位置。

答案: (1) 3

(2) 如图所示



任务总结

1. 第一电离能的变化规律

(1) 同一族: 同一族元素能层数不同, 最外层电子数相同, 半径越大, 核对电子的吸引力越小, 越易失去电子, 第一电离能也就越小。

(2) 同一周期: 一般来说, 同一周期的元素具有相同的能层数, 从左到右核电荷数增大, 原子半径减小, 核对外层电子的引力增大。因此, 越靠右的元素, 越不易失去电子, 第一电离能也就越大, 稀有气体元素的第一电离能是同周期元素中最大的。

(3) 部分第一电离能反常现象的解释:

① $\text{Be}(2s^2) \rightarrow \text{B}(2s^2 2p^1)$ 和 $\text{Mg}(3s^2) \rightarrow \text{Al}(3s^2 3p^1)$ 的反常, 是因 Be、Mg 原子的 s 轨道处于全充满状态, 能量较低, 难以失去电子。

② $\text{N}(2p^3) \rightarrow \text{O}(2p^4)$ 和 $\text{P}(3p^3) \rightarrow \text{S}(3p^4)$ 的反常, 原因是 N、P 原子的 p 轨道处于半充满状态, 能量较低, 电子难以失去。

2. 电离能的应用

(1) 确定元素的化合价。如 K 元素 $I_1 \ll I_2 < I_3$, 表明 K 原子容易失去一个电子形成 +1 价阳离子。

(2) 判断元素的金属性、非金属性强弱。 I_1 越大, 元素的非金属性就越强; I_1 越小, 元素的金属性就越强。

任务三 电负性的应用

[探究活动]

电负性是用来描述原子吸引键合电子的能力大小

活动 1 怎样理解电负性可以度量金属性与非金属性的强弱?

提示: 金属元素的原子越容易失去电子, 对键合电子的吸引力越小, 电负性越小, 则金属元素的金属性越强; 非金属元素的原子越容易得到电子, 对键合电子的吸引力越大, 电负性越大, 则非金属元素的非金属性越强, 所以可以用电负性来度量元素的金属性与非金属性的强弱。

活动 2 根据电负性的变化规律, 分析预测元素周期表中电负性最大的元素是哪种元素? 电负性最小的元素是哪种元素(放射性元素除外)?

提示: 电负性最大的元素为 F 元素, 电负性最小的元素为 Cs 元素。

[评价活动]

1. 下列对电负性的理解不正确的是 ()

- A. 电负性是人为规定的一个相对数值, 不是绝对标准
- B. 元素电负性的大小反映了元素原子对键合电子吸引力的大小
- C. 根据电负性的大小, 可判断化合物 XY 中两元素化合价的正负
- D. 元素的电负性是元素固有的性质, 与原子结构无关

D 解析: 电负性是人为规定的一个相对数值, 不是绝对标准, A 正确; 元素电负性的大小反映了元素原子对键合电子吸引力的大小, B 正确; 元素的电负性越大, 则元素的非金属性越强, 反之则元素的金属性越强, 故在化合物 XY 中电负性大的元素显负价, 电负性小的元素显正价, C 正确; 一般来说, 同周期元素从左到右, 元素的电负性逐渐增大, 同族元素从上到下, 元素的电负性逐渐减小, 因此电负性与原子结构有关, D 错误。

2. 具有下列选项中电负性的两种元素的原子, 最容易形成离子键的是 ()

- A. 4.0 和 1.0
- B. 3.5 和 1.0
- C. 1.8 和 2.5
- D. 4.0 和 0.8

D 解析:两种元素的电负性相差越大,越容易形成离子键,D项中两者的电负性相差最大,最容易形成离子键。

3.下列各组元素按电负性大小排列正确的是 ()

- A. $F > N > O$ B. $O > Cl > F$
C. $As > P > N$ D. $Cl > S > As$

D 解析:A项,电负性: $O > N$;B项,氟元素电负性最大;C项,电负性: $As < P < N$ 。

4.碳、氧、硅、锗、氟、氯、溴、镍元素在化学中占有极其重要的地位。

(1)第二周期元素中基态原子未成对电子数与Ni相同且电负性较小的元素是_____。

(2)从电负性角度分析,碳、氧和硅元素的非金属性由强到弱的顺序为_____。

(3) CH_4 中共用电子对偏向C, SiH_4 中共用电子对偏向H,则C、Si、H的电负性由大到小的顺序为_____。

(4)基态锗(Ge)原子的核外电子排布式是_____,Ge的最高价氯化物的分子式是_____。该元素可能的性质或应用是_____(填字母序号)。

- A.是一种活泼的金属元素
B.其单质可用作半导体材料

C.锗的第一电离能大于碳而电负性小于碳

(5)已知:Br的电负性为2.8,Cl的电负性为3.0。Br与Cl以_____ (填“离子”或“共价”)键结合成BrCl,BrCl分子中,_____显正电性。BrCl与水发生反应的化学方程式为_____。

解析:(1)基态Ni原子的价层电子排布式为 $3d^8 4s^2$,原子中含有2个未成对电子,第二周期元素基态原子中含有2个未成对电子的元素有C和O,而O的电负性大于C。(2)电负性由大到小的顺序为 $O > C > Si$,电负性越大,非金属性越强,则非金属性由强到弱的顺序为 $O > C > Si$ 。(3)元素电负性越大,吸引键合电子能力越强,键合电子偏向于该元素原子,根据题给分子中共用电子对偏向情况可推知电负性由大到小的顺序为 $C > H > Si$ 。

(4)锗是32号元素,其基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 或 $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$;Ge的价层电子数为4,则最高价为+4价,其最高价氯化物分子式是 $GeCl_4$ 。Ge是一种金属元素,但最外层电子数为4,金属性不强,A错误;锗单质是一种半导体材料,B正确;锗的电负性和第一电离能均小于碳,C错误。(5)电负性: $Br < Cl$,但差别不大,所以BrCl分子中的化学键是共价键,且Br显正电性;BrCl与水反应的化学方程式为 $BrCl + H_2O \rightleftharpoons HCl + HBrO$ 。

答案:(1)碳(或C)

(2) $O > C > Si$

(3) $C > H > Si$

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ (或 $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$)
 $GeCl_4$ B

(5)共价 Br $BrCl + H_2O \rightleftharpoons HCl + HBrO$

任务总结

电负性的应用

(1)判断元素的金属性和非金属性

金属元素的电负性一般小于1.8,非金属元素的电负性一般大于1.8;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。

(2)判断元素的化合价

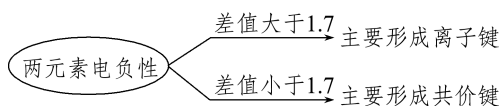
电负性小的元素在化合物中吸引电子的能力弱,元素的化合价为正值;电负性大的元素在化合物中吸引电子的能力强,元素的化合价为负值。

(3)解释对角线规则

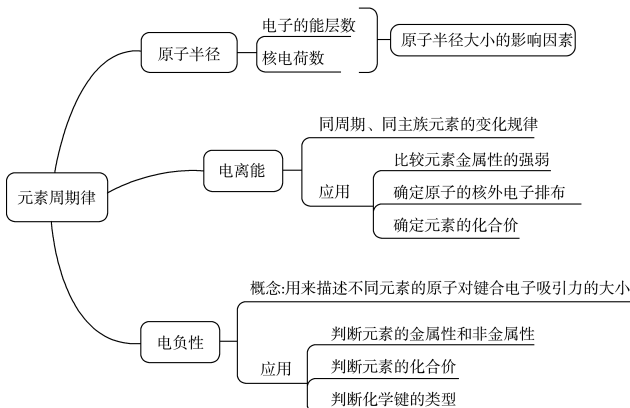
在元素周期表中,某些主族元素与其右下方的主族元素的有些性质是相似的,这种相似性被称为“对角线规则”。这可以由元素的电负性得到解释:Li、Mg的电负性分别为1.0、1.2;Be、Al的电负性分别为1.5、1.5;B、Si的电负性分别为2.0、1.8。它们的电负性接近,说明它们对键合电子的吸引力相当,它们表现出的性质相似,如Li、Mg在空气中燃烧的产物分别为 Li_2O 和 MgO ;Be(OH)₂、Al(OH)₃均属于难溶的两性氢氧化物。

(4)判断化学键的类型

元素的电负性大小与化合物类型的关系如下:



► 提质归纳



课后素养评价(三)

基础性·能力运用

知识点1 元素周期律与原子半径

1. 在具有下列电子排布式的原子中, 原子半径最大的是 ()

- A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ B. $1s^2 2s^2 2p^1$
 C. $1s^2 2s^2 2p^3$ D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

A 解析: 根据原子核外电子排布式知, A 和 D 电子层数都是 3, B 和 C 电子层数都是 2, 所以 A 和 D 的原子半径大于 B 和 C, A 的原子序数小于 D, 同一周期元素(稀有气体元素除外), 原子半径随着原子序数的增大而减小, 所以 A 的原子半径大于 D, 则原子半径最大的是 A。

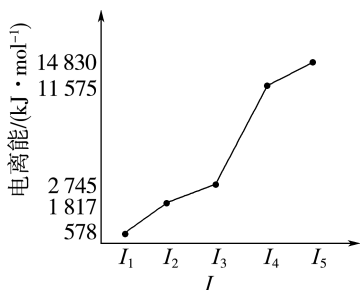
知识点2 电离能的规律及其应用

2. 下列关于第一电离能的大小比较正确的是 ()

- A. $P > S > Si > Al$ B. $S > P > Si > Al$
 C. $S > Si > P > Al$ D. $S > Al > Si > P$

A 解析: 一般来说, 同一周期元素随原子序数增大, 第一电离能呈增大趋势, 第 II A 与第 V A 族元素的第一电离能大于相邻元素, 故磷元素的第一电离能大于硫元素的第一电离能, A 项正确。

3. 某元素 X 的逐级电离能如图所示, 下列说法正确的是 ()



- A. X 元素可能为 +4 价
 B. X 可能为过渡金属
 C. X 为第五周期元素
 D. X 最可能生成的阳离子为 X^{3+}

D 解析: 根据电离能图知, 第三电离能和第四电离能之间的差距最大, 所以该元素原子最外层有 3 个电子, 属于第 III A 族元素。X 元素原子最外层有 3 个电子, 所以在化合物中通常显 +3 价, A 错误; X 为第 III A 族元素, 不是过渡金属, B 错误; 该原子最外层有 3 个电子, 属于第 III A 族元素, 不能确定周期序数, C 错误; 该主族元素的原子最外层有 3 个电子, 在反应中容易失去电子, 所以反应时最可能生成的阳离子为 X^{3+} , D 正确。

知识点3 电负性的规律及其应用

4. 下表给出了 14 种元素的电负性:

元素	电负性	元素	电负性	元素	电负性
Al	1.5	B	2.0	Be	1.5
C	2.5	Cl	3.0	F	4.0
Li	1.0	Mg	1.2	N	3.0
Na	0.9	O	3.5	P	2.1
S	2.5	Si	1.8		

(1) 同一周期元素中, 从左到右, 主族元素的电负性 _____; 同一主族元素中, 从上到下, 元素的电负性 _____, 所以主族元素的电负性随原子序数递增呈 _____ 变化。

(2) 短周期元素中, 电负性最大的元素与电负性最小的元素形成的化合物属于 _____ 化合物。

(3) 已知: 两成键元素间的电负性差值大于 1.7 时, 通常形成离子键, 两成键元素间的电负性差值小于 1.7 时, 通常形成共价键。 Mg_3N_2 、 $BeCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 SiC 中为离子化合物的是 _____, 为共价化合物的是 _____。

解析: (1) 分析可知, 题中所给元素位于元素周期表的第二、三周期, 分别属于 7 个主族:

第二周期元素	Li	Be	B	C	N	O	F
电负性	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
第三周期元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
电负性	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0

可以看出: 随着核电荷数的递增, 元素的电负性呈现周期性变化; 同周期元素从左向右, 主族元素的电负性逐渐增大; 同主族元素从上到下, 元素的电负性逐渐减小。(3) Mg_3N_2 中 Mg、N 两成键元素间的电负性差值为 1.8, 大于 1.7, 形成离子键, 故 Mg_3N_2 为离子化合物; $BeCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 SiC 中成键元素的电负性差值分别为 1.5、1.5、0.7, 均小于 1.7, 形成共价键, 故三种物质均为共价化合物。

答案: (1) 逐渐增大 逐渐减小 周期性
 (2) 离子

(3) Mg_3N_2 $BeCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 SiC

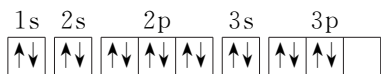
知识点4 元素的“位—构—性”

5. 下表是元素周期表前五周期的一部分, X、Y、Z、R、W、J 是 6 种元素的代号, 其中 J 为 0 族元素。

X	Y	Z	
	R		
		W	
			J

下列说法正确的是 ()

A. 基态 R 原子的轨道表示式为



B. Y^{2-} 与 Na^+ 的半径大小关系为 $Y^{2-} > Na^+$

C. Y 的第一电离能大于 X 的第一电离能

D. 除 J 外电负性最大的元素为 W

B 解析: 由 J 为 0 族元素及元素在元素周期表的位置可知, X、Y、Z 位于第二周期, R 位于第三周期, W 位于第四周期, J 为第五周期的 Xe, 则 X 为 N, Y 为 O, Z 为 F, R 为 S, W 为 Br。基态 R 原子 3p 轨道上的电子轨道表示式应为

$\begin{array}{c} 3p \\ \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \end{array}$, A 错误; O^{2-} 与 Na^+ 具有相同的电子层结构, 原子序数越小离子半径越大, 故 O^{2-} 的半径大于 Na^+ 的半径, B 正确; N 原子的 2p 能级处于半充满状态, N 的第一电离能大于 O 的第一电离能, C 错误; 除 J 外电负性最大的元素为 F, D 错误。

6. 下图所示是元素周期表前四周期的一部分, 下列有关 R、W、X、Y、Z 五种元素的叙述中, 正确的是 ()

X			
W	Y		R
		Z	

A. 通常情况下五种元素的单质中, Z 单质的沸点最高

B. Y、Z 的阴离子电子层结构都与 R 原子的相同

C. W 的电负性比 X 的电负性大

D. 第一电离能: $R > W > Y$

D 解析: 根据元素在元素周期表中的位置可判断出: R 为 Ar, Z 为 Br, Y 为 S, W 为 P, X 为 N。Br₂ 在常温下为液体, 而 S 和 P 在常温下为固体, 所以五种元素的单质中, 不是 Br₂ 的沸点最高, A 错误; S²⁻ 的电子层结构与 Ar 相同, 而 Br⁻ 的电子层结构与 Ar 不相同, B 错误; N 的电负性大于 P 的电负性, C 错误; 同周期元素从左到右, 元素的第一电离能呈增大趋势, 但第 V A 族元素的第一电离能大于第 VI A 族元素的第一电离能, 第 II A 族元素的第一电离能大于第 III A 族元素的第一电离能, 故第一电离能大小关系为 $Ar > P > S$, D 正确。

综合性·创新提升

7. 我国“祝融号”火星车成功着陆火星, 其矿脉中含有原子序数依次增大的短周期主族元素 W、X、Y、Z。已知 W、Z 同主族, 且 Z 的原子序数是 W 的 2 倍, X 的氢化物可用于蚀刻玻璃, Y 与 Z 最外层电子数之和等于 8。下列说法正确的是 ()

A. 原子半径: $Z > Y > W > X$

B. 简单氢化物的稳定性: $X > W > Z$

C. X 与 Z 可形成离子化合物 ZW₂。

D. 同周期第一电离能小于 Z 的元素有 5 种

B 解析: W、Z 同主族, 且 Z 的原子序数是 W 的 2 倍, 推断 W 为氧、Z 为硫, X 的氢化物可用于蚀刻玻璃, Y 与 Z 最外层电子数之和等于 8, 推断 X 为氟、Y 为镁。原子半径: $Mg > S > O > F$, A 错误; 简单氢化物的稳定性: $HF > H_2O > H_2S$, B 正确; X 与 Z 可形成共价化合物, C 错误; 同周期第一电离能小于 Z 的元素有钠、镁、铝、硅共 4 种, D 错误。

8. 下列说法正确的是 ()

A. 电离能大的元素, 不易失电子, 易得到电子, 表现非金属性

B. 电离能大的元素其电负性必然也大

C. 电负性最大的非金属元素形成的含氧酸的酸性最强

D. 电离能最小的元素形成的氧化物对应的水化物的碱性最强

D 解析: 电离能可以衡量原子失去电子的难易, 电负性是衡量不同元素原子对键合电子吸引力的大小, 电离能大的元素, 其电负性不一定大, A、B 不正确; F 电负性最大, 但通常不能形成含氧酸, C 不正确。

9. 已知 A、B、C、D 为第三周期元素, 其原子的第一至第四电离能如表格所示(单位: $kJ \cdot mol^{-1}$)。

元素代号	I_1	I_2	I_3	I_4
A	2 080	4 000	6 100	9 400
B	500	4 600	6 900	9 500
C	740	1 500	7 700	10 500
D	580	1 800	2 700	11 600

(1) A 是 _____, B 是 _____, C 是 _____, D 是 _____ (填元素符号)。

(2) B 通常显 _____ 价, B 的电负性 _____ (填

“>”“<”或“=”)C 的电负性。

(3)元素 C 的第一电离能比 D 高的原因是_____

(4)下列元素中,性质最像 A 元素的是_____ (填字母序号)。

A.氦($1s^2$) B.铍($1s^2 2s^2$)

C.锂($1s^2 2s^1$) D.氢($1s^1$)

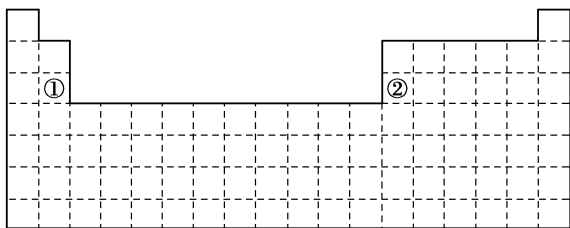
(5)每种元素都出现相邻两个电离能的数据相差较大的情况,元素 B 的第 2 次电离能飞跃数据将出现在失去第_____个电子时。

解析:(1)A、B、C、D 为第三周期元素,根据其原子的第一至第四电离能数据推断 A 是 Ar 元素,B 是 Na 元素,C 是 Mg 元素,D 是 Al 元素。(2)B 为钠元素,通常显+1 价;同周期元素由左向右元素的电负性逐渐增大,故钠的电负性< 镁的电负性。(3)镁的第一电离能比铝高的原因是基态镁原子的价层电子排布式为 $3s^2$,3s 轨道处于全满状态,3p 轨道处于全空状态,能量较低,较稳定,所以第一电离能较大。(4)A 为稀有气体元素氦,性质最像氦元素的是氦。(5)钠原子有 3 个能层,每层的电子数分别为 2、8、1,钠的第 2 次电离能飞跃数据将出现在失去第 10 个电子时。

答案:(1)Ar Na Mg Al (2)+1 <

(3)镁的价层电子排布式为 $3s^2$,3s 轨道处于全满状态,3p 轨道处于全空状态,能量较低,较稳定,所以第一电离能较大 (4)A (5)10

10.下图是元素周期表的简略框架图。



(1)请在上图所示的元素周期表中画出金属元素与非金属元素的分界线。按电子排布,可把元素划分成 5 个区,不全是金属元素的区为_____。

(2)根据氢元素最高正化合价与最低负化合价的绝对值相等,你认为还可把氢元素放在元素周期表中的第_____族;有人建议将氢元素排在元素周期表的第ⅦA 族,请你写出支持这一观点的一个化学事实:_____。

(3)上图中元素①②基态原子的价层电子排布式分别为_____、_____。

比较元素①与元素②的下列性质(填“>”或“<”)。

原子半径:①_____②;

电负性:①_____②;

金属性:①_____②;

第一电离能:①_____②。

(4)某短周期元素最高正化合价为+7 价,其原子结构示意图为_____。

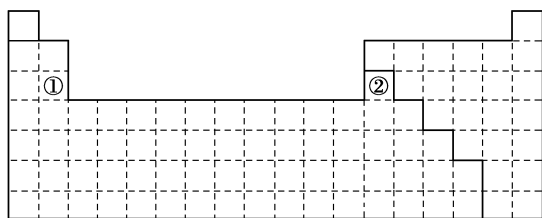
解析:(1)金属元素与非金属元素的分界线是非金属元素硼、硅、砷、碲、砹与金属元素铝、锗、铋、钋、钷之间的分界线,按电子排布把元素周期表划分为 5 个区,即 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区,其中 s 区中的氢以及 p 区的大部分元素不是金属元素。

(2)最高正化合价与最低负化合价绝对值相等的元素还有第ⅣA 族元素;氢原子得到 1 个电子,最外层达到稳定结构,这一特点同第ⅦA 族元素相同。

(3)由①和②在元素周期表中的位置可以确定①和②分别为 Mg 和 Al,价层电子排布式分别为 $3s^2$ 和 $3s^2 3p^1$ 。利用同周期元素性质的递变规律可知,原子半径:Mg>Al,金属性:Mg>Al,电负性:Al>Mg;第ⅡA 族元素的第一电离能比同周期相邻元素的第一电离能大,所以第一电离能:Mg>Al。

(4)短周期元素最高正化合价为+7 的元素应为第ⅦA 族元素,氟元素无正价,所以该元素为氯元素。

答案:(1)



s 区和 p 区

(2)ⅣA 氢原子得到 1 个电子,最外层达到 2 电子的稳定结构(其他合理答案如与碱金属元素可形成离子化合物 $M^+ [:H]^-$ 或 MH 等均可)

(3) $3s^2$ $3s^2 3p^1$ > < > >

(4) $(+17) \begin{matrix} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \end{matrix}$

单元活动构建

单元活动 1 通过“超导材料”复习“原子结构与性质”

「单元任务」

任务内容	
任务一	了解形成“超导材料”的元素(或原子)的位置
任务二	了解形成“超导材料”的元素的性质

「任务导引」

化学材料不断改变人类的生产生活方式,新材料的研究发现与应用,是科技发展与社会进步的重要基石。化学材料种类繁多,其中近年来超导材料的研究与应用是全球重要的研究热点。

任务一 了解形成“超导材料”的元素(或原子)的位置

活动 1 下图是形成超导材料的元素在周期表中的分布。

上述元素的短周期元素中原子半径最大的是哪种元素?其原子最外层有几种运动状态不同的电子?

提示:同周期元素自左向右原子半径减小,一般电子层越多原子半径越大,图中的短周期元素中 Al 的原子半径最大,最外层没有运动状态相同的电子,且有 3 个电子,故最外层有 3 种运动状态不同的电子。

活动 2 超导材料有铜氧超导体(如 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 等)、 C_{60} 为基本材料的超导体等。基态 Hg 原子的价层电子排布为 $5d^{10}6s^2$,请写出 Hg 在元素周期表中的位置。

提示:第六周期第 II B 族。基态 Hg 原子的价层电子排布式为 $5d^{10}6s^2$,位于元素周期表的 ds 区,则 Hg 为第六周期第 II B 族元素。

任务二 了解形成“超导材料”的元素的性质

活动 1 近年来我国科学家发现了一系列意义重大的铁系超导材料,其中一类为 Fe-Sm-As-F-O 组成的化合物。

(1)比较 F^- 和 O^{2-} 的半径。

(2)在元素周期表中,与 Li 的化学性质最相似的邻族元素是_____,该元素基态原子核外 M 层电子的自旋_____(填“平行”或“相反”)。

提示:(1) F^- 和 O^{2-} 的核外电子排布相同,核电荷数越大,半径越小,故半径: $\text{F}^- < \text{O}^{2-}$ 。

(2)在元素周期表中存在“对角线”关系的元素化学性质相似,如 Li 和 Mg、Be 和 Al、B 和 Si 等,所以与 Li 的化学性质最相似的邻族元素是 Mg,Mg 元素基态原子核外 M 层上只有 3s 轨道上 2 个自旋相反的电子。

活动 2 构成 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 超导材料的 O 与 N、P 均为第二周期元素,其部分电离能(I)数据如下所示:

元素		N	O	F
电离能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	I_1	1 402.23	1 313.9	1 681.0
	I_2	2 856.0	a	b

(1)由表格中数据可知 $I_1(\text{N}) > I_1(\text{O})$,请解释原因。

(2)判断 a 和 b 的大小关系。

提示:(1)N 元素的基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,O 元素的基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$,由表格中数据可知 $I_1(\text{N}) > I_1(\text{O})$;原因是 O 的 2p 轨道上有 4 个电子,易失去 1 个电子使 2p 处于半充满的稳定状态。

(2)基态 O 原子失去一个电子后的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,基态 F 原子失去一个电子后的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, $2p^3$ 处于半充满状态, $2p^4$ 处于不稳定状态,所以第二电离能 $I_2(\text{O}) > I_2(\text{F})$,即 $a > b$ 。

「活动达标」

1.我国科学家发现了一类由 Fe-Se-As-F-O 组成的磁性超导材料。下列说法正确的是 ()

- A. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 时失去 3d 和 4s 电子
- B. 基态 Se 原子核外有 3 个未成对电子
- C. 电负性: $\text{O} > \text{As}$
- D. 基态 F 原子的核外电子有 7 种运动状态

C 解析:基态 Fe 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 时只失去 4s 轨道上

的 2 个电子, A 错误; 基态 Se 原子的价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline 4s & & 4p & & \\ \hline \end{array}$, 原子核外有 2 个未成对电子, B 错误; 基态 F 原子核外每个电子的运动状态都不同, 所以有 9 种运动状态, D 错误。

2. 我国科学家发现了一系列铁系超导材料, 其中一类为 Fe-Nd-B-N 组成的化合物。下列说法正确的是 ()

- A. 硼元素的电负性大于氮元素的电负性
- B. 基态 Fe 原子核外电子占据的轨道总数为 13
- C. 基态 Nd 原子的价层电子排布式为 $4f^4 6s^2$, 则基态 Nd^{2+} 的价层电子排布式为 $4f^2 6s^2$
- D. 第二周期元素的基态原子中与硼的未成对电子数相等的元素(除硼之外)有 2 种

D 解析: 同一周期主族元素, 原子序数越大, 元素的电负性就越大, 则硼元素电负性小于氮元素电负性, A 错误; 基态铁原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 占据的轨道数为 $1+1+3+1+3+5+1=15$, B 错误; 基态 Nd 原子的价层电子排布式为 $4f^4 6s^2$, Nd 失去最外层 6s 轨道的 2 个电子形成 Nd^{2+} , 则基态 Nd^{2+} 价层电子排布式为 $4f^4$, C 错误; B 是 5 号元素, 基态 B 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$, 未成对电子数为 1, 则在第二周期元素的基态原子中, 未成对电子数为 1 的还有核外电子排布是 $1s^2 2s^1$ 的 Li 元素、 $1s^2 2s^2 2p^5$ 的 F 元素, 因此共有 2 种元素, D 正确。

3. 稀土有“工业维生素”的美称, 如今已成为极其重要的战略资源。回答下列问题:

- (1) 基态钪(Sc)原子的 M 能层中能量不同的电子有 _____ 种。
- (2) 高温超导材料钇钡铜氧化物中含有 Cu^{3+} 。基态 Cu^{3+} 的核外电子排布式为 _____。化合物中, 稀土元素最常见的化合价是 +3, 但也有少数的稀土元素可以显 +4 价。四种稀土元素的电离能(单位: $kJ \cdot mol^{-1}$) 数据如下表所示, 判断最有可能显 +4 价的稀土元素是 _____ (填元素符号)。

元素	I_1	I_2	I_3	I_4
Sc(钪)	633	1 235	2 389	7 019
Y(钇)	616	1 181	1 980	5 963
La(镧)	538	1 067	1 850	4 819
Ce(铈)	527	1 047	1 949	3 547

解析: (1) 基态钪(Sc)原子的核外电子排布式为 $[Ar]3d^1 4s^2$, M 层有 s、p、d 三种不同能量的电子。(2) Cu 为 29 号元素, 核外有 29 个电子, Cu^{3+} 由基态 Cu 原子失去 3 个电子形成, 故 Cu^{3+} 核外有 26 个电子, 根据构造原理知, 基态 Cu^{3+} 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$ 或 $[Ar]3d^8$; 原子的电离能越小越容易失电子形成阳离子, 由表中数据知, Ce(铈)的 I_4 与 I_3 相差较小, 且四种元素中 Ce(铈)的 I_4 最小, 故最有可能显 +4 价的稀土元素为 Ce(铈)。

答案: (1) 3 (2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$ (或 $[Ar]3d^8$)
Ce

第一章质量评估


(时间: 90 分钟 分值: 100 分)

一、选择题(本题共 15 小题, 每小题 3 分, 共 45 分。每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 下列化学用语的表示不正确的是 ()


- A. 氯化钙的电子式: $[:\ddot{Cl}:]^- Ca^{2+} [: \ddot{Cl}:]^-$
- B. 基态 Cr 原子的价层电子轨道表示式:



- C. 3p 电子的电子云轮廓图: 
- D. 原子核内中子数为 20 的氯原子: ${}_{17}^{37}Cl$

C 解析: 氯化钙电子式为 $[:\ddot{Cl}:]^- Ca^{2+} [: \ddot{Cl}:]^-$,

A 正确; Cr 元素原子序数是 24, 价层电子排布为 $3d^5 4s^1$, 其轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & & 4s \\ \hline \end{array}$, B 正

确;  为 s 电子云轮廓图, 3p 电子的电子云轮廓图呈哑铃形, C 不正确; 原子核内中子数为 20 的氯原子质量数为 $17+20=37$, 可表示为 ${}_{17}^{37}Cl$, D 正确。

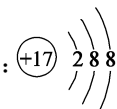
2. 下列对形成烟花的过程叙述错误的是 ()

- A. 与电子的跃迁有关
- B. 该过程中吸收能量
- C. 焰色试验属于物理变化
- D. 该过程中金属原子可能由激发态转化为基态

B 解析:金属原子的核外电子先吸收能量,由基态转化为激发态,再将电子由激发态跃迁到基态,将能量以光的形式释放,从而形成烟花,A 正确;电子由激发态跃迁到基态,能量以光的形式释放,该过程中放出能量,B 错误;焰色试验没有发生化学反应,只是电子发生基态与激发态的转换,属于物理变化,C 正确;在释放能量的过程中,金属原子由激发态转化为基态,D 正确。

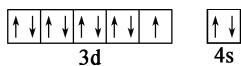
3.下列化学用语的表示正确的是 ()

A.原子核内有 10 个中子的氧原子: $^{16}_8\text{O}$

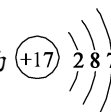
B.基态氯原子的结构示意图:

C.基态 Fe^{3+} 的最外层电子排布式: $3s^2 3p^6 3d^5$

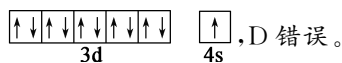
D.基态铜原子的价层电子轨道表示式:



C 解析:原子核内有 10 个中子的氧原子为 $^{18}_8\text{O}$,A

错误;基态氯原子的结构示意图为,B 错

误;基态 Fe^{3+} 的最外层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^5$,C 正确;基态铜原子的价层电子轨道表示式为



4.下列各元素,最易形成离子化合物的是 ()

- ①第三周期第一电离能最小的元素
- ②基态原子的价层电子排布为 $2s^2 2p^6$ 的原子
- ③ $2p$ 能级为半充满的元素
- ④电负性最大的元素

A.①② B.③④ C.②③ D.①④

D 解析:金属性强的元素与非金属性强的元素易形成离子化合物。第三周期第一电离能最小的元素是钠,易失去电子;基态原子的价层电子排布为 $2s^2 2p^6$ 的原子是氖,化学性质不活泼; $2p$ 能级为半充满的元素是氮,非金属元素电负性最大的元素是氟,非金属性最强;故最易形成离子化合物的是钠和氟。

5.某化学学习小组在学习元素周期律和周期的划分时提出了以下观点:

- ①元素周期律的形成是由原子的结构决定的
- ②元素周期表中第 I A 族元素统称为碱金属元素
- ③每一周期的元素基态原子的价层电子排布均是从 ns^1 开始至 $ns^2 np^6$ 结束
- ④元素周期表的每一周期元素种类均相同
- ⑤基态原子核外电子排布分别为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 的两种元素位于同一周期

⑥周期序数越大,该周期所含金属元素一般越多你认为正确的是 ()

- A.①⑥ B.①②③⑤⑥
C.①④⑥ D.②③⑤

A 解析:①元素周期律的形成原因是原子核外电子排布呈周期性变化,而核外电子排布是由原子的结构决定的,正确;②第 I A 族元素除氢元素之外称为碱金属元素,错误;③第一周期的元素基态原子的价层电子排布从 $1s^1$ 开始到 $1s^2$ 结束,错误;④随着周期数的增多,元素种类有增多的趋势,错误;⑤核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 的元素位于第二周期,而核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 的元素位于第三周期,错误;⑥从元素周期表上不难看出,随着周期数的增多,该周期所含金属元素的种类一般越多,正确。

6.在通常条件下,下列各组物质相关性质的排列正确的是 ()

- A.Na、Mg、Al 的第一电离能逐渐增大
B.热稳定性: $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$
C. S^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 的半径逐渐增大
D.O、Cl、F 的电负性逐渐增大

B 解析:Mg 的 $3s$ 能级为全充满的稳定结构,第一电离能大于 Al,故 A 错误;元素非金属性越强,其简单气态氢化物越稳定,故热稳定性: $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$,B 正确; S^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 的核外电子排布相同,核电荷数越大,原子核对电子的吸引力越大,离子半径越小,C 错误;电负性越大的原子对键合电子的吸引力越大,O 和 Cl 形成的化合物中 O 显负价,对键合电子的吸引力大,O 的电负性大于 Cl,D 错误。

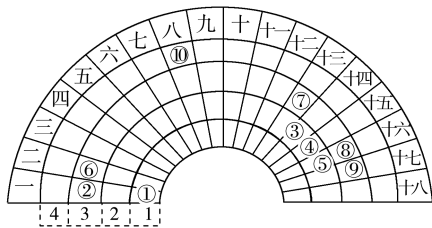
7.下列说法错误的是 ()

- A.电子的排布总是遵循“能量最低原理”“泡利原理”和“洪特规则”
B.电子排布在同一轨道时,最多只能排 2 个,且自旋相反
C.原子核外 L 层仅有 2 个电子的基态 X 原子与原子核外 M 层仅有 2 个电子的基态 Y 原子的化学性质一定相似
D.原子发射光谱和吸收光谱的发现,是原子核外电子分层排布的有力证据

A 解析:原子核外电子排布遵循“使整个原子处于能量最低状态”的总原则,不一定总是满足“洪特规则”,A 错误;同一轨道上最多容纳 2 个电子,且自旋相反,B 正确;由题设可知基态 X、Y 的原子核外电子排布分别为 $1s^2 2s^2$ 、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$,分别为铍元素和镁元素,它们处于同主族,性质相似,C 正确;

不同能级上的电子跃迁产生不同的谱线,因此光谱能证明原子核外电子是分层排布的,D正确。

- 8.元素周期表的形式多种多样,扇形元素周期表的一部分(1~36号元素)如图所示,对比中学常见元素周期表思考扇形元素周期表的填充规律,下列说法正确的是 ()



- A.⑥、⑧、⑨对应单核离子的半径依次增大
 B.⑤的三种核素的化学性质不相同
 C.④的最高价氧化物对应的水化物能与其氢化物反应,生成离子化合物
 D.⑧、⑨两种元素的气态氢化物及其最高价氧化物对应的水化物均为强酸

C 解析:从扇形元素周期表的排列方式看,分别对应了传统元素周期表的前四周期和18列,根据各元素的位置,可确定元素为①H、②Na、③C、④N、⑤O、⑥Mg、⑦Al、⑧S、⑨Cl、⑩Fe。A项中⑥、⑧、⑨对应单核离子的半径应按⑥、⑨、⑧顺序增大,错误;B项中⑤的三种核素指的是氧的三种同位素,由于它们的核外电子排布相同,其化学性质是相同的,错误;C项中N元素的最高价氧化物的水化物HNO₃与其氢化物NH₃可反应生成NH₄NO₃,为离子化合物,正确;D项中S元素的氢化物H₂S是弱酸,错误。

- 9.下列四种元素中,其单质氧化性最强的是 ()
 A.基态原子含有未成对电子数最多的第二周期元素
 B.位于元素周期表中第三周期第ⅢA族的元素
 C.基态原子最外层电子排布为2s²2p⁴的元素
 D.基态原子最外层电子排布为3s²3p³的元素

C 解析:基态原子含有未成对电子最多的第二周期元素是氮,位于元素周期表中第三周期第ⅢA族的元素是铝,基态原子最外层电子排布为2s²2p⁴的元素是氧,基态原子最外层电子排布为3s²3p³的元素是磷。这四种元素的常见单质中,氧元素形成的常见单质氧化性最强。

- 10.下列各组基态原子中,化学性质一定相似的是 ()
 A.原子核外电子排布式为1s²的X原子与原子核外电子排布式为1s²2s²的Y原子
 B.原子核外M层上仅有两个电子的X原子与原

子核外N层上仅有两个电子的Y原子
 C.2p轨道上只有一个空轨道的X原子与3p轨道上只有一个空轨道的Y原子

D.最外层都只有一个电子的X、Y原子
C 解析:核外电子排布式为1s²的基态原子是He,性质稳定,核外电子排布式为1s²2s²的基态原子是Be,性质较活泼,二者化学性质不相似,故A错误;M层上仅有两个电子的基态原子是Mg,N层上仅有两个电子的元素为Ca或其他第四周期过渡金属元素的原子,如Fe等,二者化学性质不一定相似,故B错误;2p轨道上只有一个空轨道,则价层电子排布式为2s²2p²,为C元素,3p轨道上只有一个空轨道,则价层电子排布式为3s²3p²,为Si元素,二者同主族,化学性质相似,故C正确;最外层只有一个电子的基态原子有H、Li、Na、Cu等,化学性质不一定相似,故D错误。

- 11.元素周期表中的某些元素之间存在着特殊的“对角线”关系,如Li与Mg、Be与Al、B与Si性质相似。下列说法不正确的是 ()
 A.氢氧化铍是两性氢氧化物
 B.B、Si的电负性数值相近
 C.Li、Mg的原子半径相近,且核外电子排布相近
 D.Li在O₂中燃烧能生成Li₂O

C 解析:处于“对角线”位置的元素,其电负性接近,性质相似,但原子半径差别较大,核外电子排布截然不同,故C项错误。

- 12.已知反应NaCN+H₂O₂+H₂O=NaHCO₃+NH₃。下列说法正确的是 ()
 A.第一电离能大小:I₁(N)<I₁(O)
 B.电负性大小:χ(O)<χ(C)
 C.热稳定性:NH₃<H₂O
 D.离子半径:r(Na⁺)>r(O²⁻)

C 解析:基态氮原子的价层电子排布式是2s²2p³,2p轨道处于半充满状态,较稳定,基态氧原子的价层电子排布式是2s²2p⁴,所以第一电离能:I₁(N)>I₁(O),A错误;同一周期元素,从左到右,元素电负性逐渐增大,所以碳元素的电负性小于氧元素,B错误;非金属性越强,其元素形成的简单氢化物越稳定,非金属性:O>N,所以热稳定性:NH₃<H₂O,C正确;电子层越多,半径越大,电子层数相同,核电荷数越大,半径越小,钠离子和氧离子的电子层数相同,钠离子的核电荷数大,半径小,D错误。

- 13.复方氢氧化铝片的主要成分是氢氧化铝,同时含有三硅酸镁(Mg₂Si₃O₈·nH₂O)等化合物。下列叙述错误的是 ()

- A. 基态镁原子的核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
 B. 铝原子核外共有 5 种不同运动状态的电子
 C. 钠离子半径比铝离子半径大
 D. 铝的最高价氧化物对应水化物与钠的最高价氧化物对应水化物的溶液发生反应的离子方程式为 $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$

B 解析: 基态 Al 原子核外电子排布图为 $\begin{array}{|c|c|} \hline 1s & 2s \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$

$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 2p & 3s & 3p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$, 观察可知, 原子中共有 5 种不同能级(分别为 1s、2s、2p、3s、3p)、13 种不同运动状态(指能层、能级、轨道方向和自旋状态各不相同)的电子, B 错误。

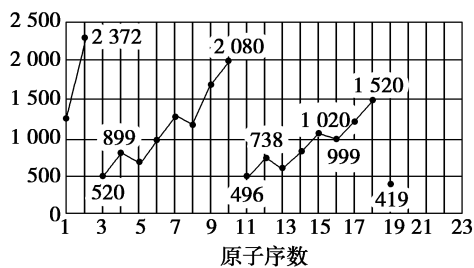
14. 下图为元素周期表的一部分, A、B、C、D、E 的位置关系如图所示。其中 B 元素最高正化合价是最低负化合价绝对值的 3 倍, 它的最高价氧化物中含氧 60%。下列说法正确的是 ()

	A	
D	B	E
	C	

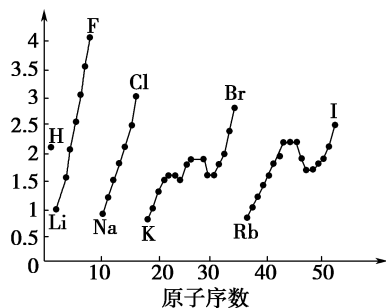
- A. D、B、E 三种元素的第一电离能逐渐减小
 B. 电负性: $C > E$
 C. D、B、E 三种元素形成的简单离子的半径逐渐增大
 D. 气态氢化物的稳定性: $D < B < E$

D 解析: B 元素的最高正化合价是最低负化合价绝对值的 3 倍, 则最高正化合价为 +6 价, 它的最高价氧化物为 BO_3 , 其中含氧 60%, 设 B 的相对原子质量为 M , 则有 $\frac{M}{M+48} \times 100\% = 40\%$, 解得 $M=32$, 则 B 为 S 元素, 可推知 A 为 O 元素, D 为 P 元素, E 为 Cl 元素, C 为 Se 元素。同一周期元素从左到右, 元素的第一电离能呈增大趋势, 但 D 为 P 元素, P 元素的 3p 轨道为半充满状态, 较稳定, 其第一电离能大于 S 元素, 故 A 错误; 同主族元素电负性随原子序数的增大而减小, 则电负性: $B > C$, 而同周期元素自左向右, 电负性逐渐增大, 则电负性: $E > B$, 故电负性: $E > C$, 故 B 错误; P、S、Cl 三种元素形成的简单离子, 能层结构相同, 原子序数越大, 离子半径越小, 故 C 错误; 元素的非金属性越强, 对应的氢化物越稳定, 则气态氢化物的稳定性: $D < B < E$, 故 D 正确。

15. 图甲和图乙表示的是元素的某种性质随原子序数的变化。下列说法正确的是 ()



甲



乙

- A. 图甲可能表示的是元素原子的第一电离能随原子序数的变化关系
 B. 图甲可能表示的是元素单质的熔点随原子序数的变化关系
 C. 图乙可能表示的是元素原子的半径随原子序数的变化关系
 D. 图乙不可能表示元素的电负性随原子序数的变化关系

A 解析: 气态基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量叫做第一电离能。同周期元素随着核电荷数的递增, 原子半径减小, 失去电子能力降低, 第一电离能增大, 但由于原子轨道的全充满、全空和半充满结构能量比较低, 导致第二周期中 Be 和 N 元素、第三周期中 Mg 和 P 元素第一电离能偏大, 故 A 正确; 同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大, 同主族元素从上到下电负性逐渐减小, 图乙符合此变化关系, 故 D 错误。

二、非选择题(本题共 6 小题, 共 55 分)

16. (8 分) 按要求完成下列问题:

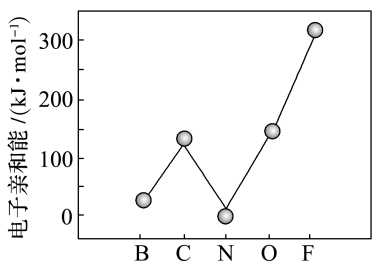
(1) 研究发现, 在 CO_2 低压合成甲醇反应 ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow{\text{一定条件}} CH_3OH + H_2O$) 中, 钴氧化物负载的锰氧化物纳米粒子催化剂具有高活性, 显示出良好的应用前景。

基态 Co 原子核外电子排布式为 _____。
 _____。元素 Mn 与 O 中, 第一电离能较大的是 _____, 基态原子核外未成对电子数较多的是 _____。

(2) 我国科学家成功合成了世界上首个五氮阴离子盐 ($N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ (用 R 表示)。

① 基态氮原子的价层电子轨道表示式为 _____。

②气态基态原子得到一个电子形成气态负一价离子时所放出的能量称作第一电子亲和能(E_1)。第二周期部分元素的 E_1 变化趋势如图所示,其中除氮元素外,其他元素的 E_1 自左而右依次增大的原因是_____ ;氮元素的 E_1 呈现异常的原因是_____。



解析:(1)Co 是 27 号元素,位于元素周期表中第四周期第Ⅷ族,其基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ 。同周期元素从左到右,元素的第一电离能呈增大趋势,故 Mn 的第一电离能小于 Se,同主族元素从上到下,元素的第一电离能逐渐减小,故 Se 的第一电离能小于 O,则第一电离能: $\text{Mn} < \text{O}$ 。基态 O 原子的价层电子排布式为 $2s^2 2p^4$,所以其核外未成对电子数是 2,而基态 Mn 原子的价层电子排布式为 $3d^5 4s^2$,所以其核外未成对电子数是 5,故核外未成对电子数较多的是 Mn。(2)①N 为 7 号元素,基态 N 原子的价层电子排布式为 $2s^2 2p^3$,故基态

氮原子的价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{c} 2s \quad 2p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$ 。

②由题意可知,气态基态原子越容易得到一个电子,所放出的能量越大,即第一电子亲和能(E_1)越大,同周期元素随核电荷数的增大,原子的电负性增大,得电子的能力增强,故结合一个电子释放的能量逐渐增大;基态 N 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,则 N 原子的 2p 轨道为半充满状态,相对稳定,不易得电子。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ Mn

(2)① $\begin{array}{c} 2s \quad 2p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$

②同周期元素随核电荷数依次增大,原子半径逐渐变小,故结合一个电子释放出的能量依次增大 N 原子的 2p 轨道为半充满状态,相对稳定,故不易得电子

17.(10分)光伏材料是指能将太阳能直接转换成电能的材料,又称太阳能电池材料,只有半导体材料具有这种功能。可作太阳能电池材料的有单晶硅、多晶硅、非晶硅、GaAs、CaAlAs、InP、CdS、CdTe、CuInSe 等。

(1)Se 在元素周期表中的位置为_____ ,基态硅原子的电子排布式为_____ ,基态 Ga 原子核外电子占据的最高能级为_____ ,基态铜原子的价层电子排布图为_____。

(2)P、S、Ga 电负性从大到小的顺序为_____。

(3)As 元素的第一电离能_____ (填“大于”“小于”或“等于”)Se 元素的第一电离能,原因是_____。

解析:(1)Se 是 34 号元素,原子核外有 4 个电子层,最外层有 6 个电子,在元素周期表中的位置为第四周期第ⅥA族;硅原子核外有 14 个电子,根据能量最低原理,基态硅原子核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 或 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$;Ga 是 31 号元素,原子核外有 31 个电子,基态 Ga 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$,最高能级为 4p;铜为 29 号元素,根据能量最低原理,基态铜原子的价

层电子排布图是 $\begin{array}{c} 3d \quad 4s \\ \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \quad \uparrow \end{array}$ 。(2)同周期

主族元素从左到右电负性逐渐增大,同主族元素从上到下电负性逐渐减小,所以电负性: $\text{S} > \text{P} > \text{Ga}$ 。(3)砷、硒都是第四周期主族元素,同周期元素自左而右第一电离能呈增大趋势,但基态砷原子的 4p 轨道是半充满稳定状态,能量较低,第一电离能高于同周期相邻元素,所以 As 元素的第一电离能大于 Se 元素的第一电离能。

答案:(1)第四周期第ⅥA族 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ (或

$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$) $\begin{array}{c} 3d \quad 4s \\ \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \quad \uparrow \end{array}$

(2) $\text{S} > \text{P} > \text{Ga}$

(3)大于 基态砷原子的 4p 轨道是半充满稳定状态,能量较低,第一电离能高于同周期相邻元素

18.(10分)元素周期表的一部分如图甲所示,其中所列的字母分别代表一种化学元素。

a														
b							c	d	e	f				
g	h						i	j		k	l	m		
n														

甲

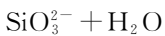
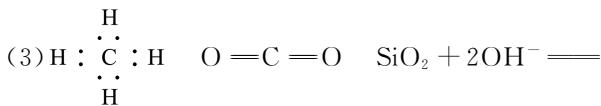
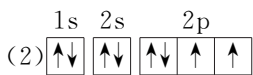
试回答下列问题。

(1)元素 p 为 26 号元素,请写出其基态原子的电子排布式:_____。

(2)c、d、e、f 四种元素的第一电离能由大到小的顺序为_____ (填元素符号)。

学式是 Mn_2O_7 。

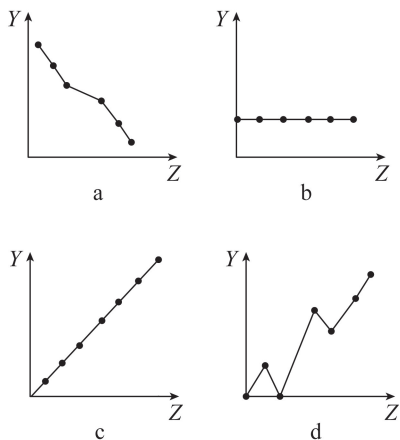
答案:(1)氧 磷 锰



(4) $\text{O} > \text{P} > \text{Si} > \text{Li}$

(5) $3d^5 4s^2$ 第四周期第ⅦB族 Mn_2O_7

20.(8分)(1)下列图像分别表示元素的某种性质与核电荷数的关系(Z为核电荷数,Y为元素的有关性质)。将与下列元素有关的性质相符的图像标号填入相应的空格中。



①第ⅡA族元素的价层电子数_____。

②第三周期元素的最高化合价_____。

③ F^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的离子半径_____。

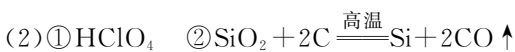
(2)元素X、Y、Z、M、N均为短周期主族元素,且原子序数依次增大,已知Y元素原子最外层电子数与核外电子总数之比为3:4,M元素原子的最外层电子数与能层数之比为4:3, N^- 、 Z^+ 、 X^+ 的离子半径逐渐减小;化合物XN常温下为气体。据此回答:

①N的最高价氧化物对应的水化物的化学式为_____。

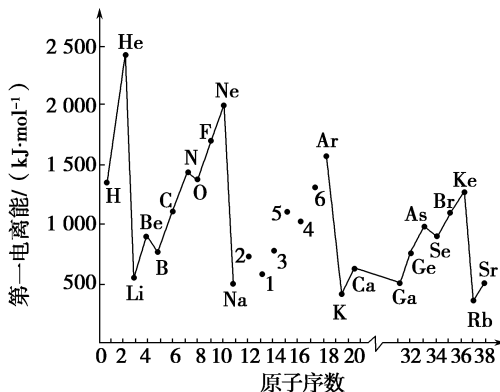
②工业上制取单质M的反应为_____。

解析:(1)①第ⅡA族元素的最外层电子数相等,图像b符合;②第三周期元素的最高化合价随核电荷数的增加依次升高,图像c符合;③四种离子的半径依次减小,图像a符合。(2)由题意可知,Y为O,M为Si,由离子所带电荷可知,X为H,Z为Na,N为Cl。

答案:(1)①b ②c ③a



21.(8分)第一电离能 I_1 是指气态原子 $\text{X}(\text{g})$ 处于基态时,失去一个电子成为气态基态正离子 $\text{X}^+(\text{g})$ 所需的最低能量。下图是部分元素原子的第一电离能 I_1 随原子序数变化的图像。



(1)认真分析图中同周期元素第一电离能的变化规律,将Na到Ar之间的元素用短线连接起来,构成完整的图像。

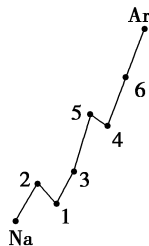
(2)从上图分析可知,同一主族元素原子的第一电离能 I_1 的变化规律是_____。

(3)图中5号元素在元素周期表中的位置是_____。

(4)图中4、5、6三种元素中电负性最大的是_____ (填元素符号)。

解析:从图中可以看出同一主族元素原子的第一电离能 I_1 随原子序数的增加而减小,对于同一周期主族元素,元素原子的第一电离能 I_1 总体趋势是随原子序数的增大而增大,但第ⅡA族元素原子满足全充满结构、第ⅤA族元素原子满足半充满结构,故原子的第一电离能 I_1 又反常地增大。图中5号元素是P,在元素周期表中位于第三周期第ⅤA族,4、5、6三种元素分别为S、P、Cl,电负性最大的元素是Cl。

答案:(1)见下图



(2)从上到下依次减小 (3)第三周期第ⅤA族

(4)Cl

第一节 共价键

学习任务目标

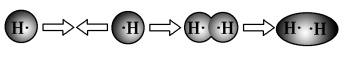
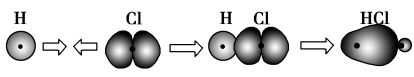
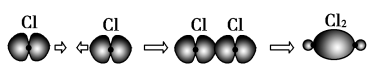
1. 理解共价键的概念与形成过程, 知道共价键的特征、分类, σ 键、 π 键的形成过程及特点。
2. 理解共价键的键参数, 并利用键参数推断某些简单分子的性质。

问题式预习

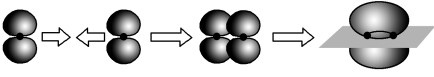
一、共价键

1. 概念: 原子间通过共用电子对所形成的相互作用。
2. 类型(按成键原子的原子轨道的重叠方式分类)

(1) σ 键

形成	由两个原子的 s 轨道或 p 轨道“头碰头”重叠形成
类型	 <p>H—H 的 s-s σ 键的形成</p>
	 <p>H—Cl 的 s-p σ 键的形成</p>
	 <p>Cl—Cl 的 p-p σ 键的形成</p>
特征	以形成化学键的两原子核的连线为轴做旋转操作, 共价键的电子云的图形不变, 这种特征称为轴对称, σ 键的强度较大

(2) π 键

形成	由两个原子的 p 轨道“肩并肩”重叠形成
类型	 <p>p-p π 键的形成</p>
特征	π 键的电子云具有镜面对称性, 即每个 π 键的电子云由两块组成, 如果以它们之间包含原子核的平面为镜面, 它们互为镜像; π 键不能旋转; 不如 σ 键牢固, 较易断裂

(3) 判断 σ 键、 π 键的一般规律

共价单键为 σ 键; 共价双键中有 1 个 σ 键、1 个 π 键; 共价三键中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键。

3. 特征

饱和性 \rightarrow 决定分子的组成
方向性 \rightarrow 决定分子的空间结构

二、键参数

1. 键能

- (1) 概念: 气态分子中 1 mol 化学键解离成气态原子所吸收的能量。
- (2) 与共价键的稳定性之间的关系: 共价键的键能越大, 共价键越稳定, 越不容易(填“容易”或“不容易”)被打开。

2. 键长

- (1) 概念: 构成化学键的两个原子的核间距。
- (2) 与共价键的稳定性之间的关系: 共价键的键长越短, 往往键能越大, 表明共价键越稳定, 反之亦然。

3. 键角

(1) 键角是指 在多原子分子中, 两个相邻共价键之间的夹角。多原子分子中的键角是一定的, 这表明共价键具有方向性。键角是描述分子空间结构的重要参数, 分子的许多性质都与键角有关。

(2) 常见分子的键角

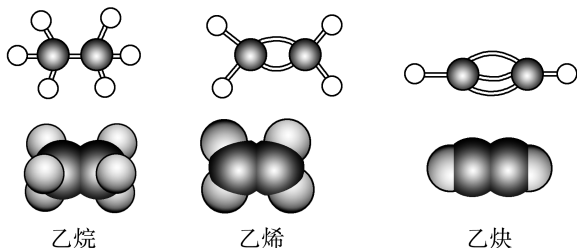
分子空间结构	键角	实例
正四面体形	$109^{\circ}28'$	CH_4 、 CCl_4
平面形	120°	苯、乙烯、 BF_3
三角锥形	107°	NH_3
V 形(或角形)	105°	H_2O
直线形	180°	CO_2 、 CS_2 、 $\text{CH}\equiv\text{CH}$

任务型课堂

任务一 σ 键和 π 键的比较

[探究活动]

观察乙烷、乙烯和乙炔的分子结构回答有关问题。



活动 1 乙烷、乙烯和乙炔分子中的共价键分别由几个 σ 键和几个 π 键组成?

提示: 乙烷中有 7 个 σ 键, 0 个 π 键; 乙烯中有 5 个 σ 键, 1 个 π 键; 乙炔中有 3 个 σ 键, 2 个 π 键。

活动 2 乙烯和乙炔的化学性质为什么比乙烷活泼呢?

提示: 乙烷中只有 σ 键, 而乙烯和乙炔中有 σ 键和 π 键, 乙烯和乙炔中的 π 键键能小于乙烷中的 σ 键, 更容易断裂发生化学反应。

活动 3 H 原子和 H 原子、H 原子和 Cl 原子、Cl 原子和 Cl 原子分别均以 σ 键结合成 H_2 、HCl 和 Cl_2 分子, 形成共价键的原子轨道完全相同吗?

提示: 不相同。H 原子的未成对电子位于 1s 轨道, Cl 原子的未成对电子位于 3p 轨道, 即 H 原子和 H 原子成键以 1s 和 1s 轨道“头碰头”重叠, H 原子和 Cl 原子成键以 1s 和 3p 轨道“头碰头”重叠, Cl 原子和 Cl 原子成键以 3p 和 3p 轨道“头碰头”重叠。

[评价活动]

1. 在 N_2F_2 分子中, 所有原子最外层均达到 8 电子稳定结构, 则该分子中两个氮原子之间的键型构成是

- ()
- A. 仅有一个 σ 键
 B. 仅有一个 π 键
 C. 一个 σ 键, 一个 π 键
 D. 一个 σ 键, 两个 π 键

C 解析: 由题给条件所有原子最外层均达到 8 电子稳定结构可知, 其结构式应为 $F-N=N-F$, 则两个氮原子之间为氮氮双键, 即一个 σ 键, 一个 π 键。

2. 下列说法中, 错误的是 ()

- A. 氧原子有两个未成对电子, 因而能形成 2 个共价键
 B. 氧原子可以形成 H_2O 、 H_2O_2 , 也可能形成 H_3O
 C. 已知 H_2O_2 的分子结构是 $H-O-O-H$, 在 H_2O_2 中只有 σ 键没有 π 键

D. 已知 N_2 的分子结构是 $N\equiv N$, 在 N_2 中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键

B 解析: 氧原子最外层有两个未成对电子, 其余 4 个电子形成 2 个孤电子对, 还需要两个电子才能达到 8 电子稳定结构, 因而能形成 2 个共价键, A 正确; 根据共价键的饱和性可知, 氧原子最多形成 2 个共价键, 所以不存在 H_3O 分子, B 错误; 根据 H_2O_2 的分子结构可知, 其分子中均为单键, 没有双键或三键, 即在 H_2O_2 中只有 σ 键没有 π 键, C 正确; N_2 的分子结构是 $N\equiv N$, 形成氮氮三键, 三键中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键, D 正确。

3. 氰气的化学式为 $(CN)_2$, 结构式为 $N\equiv C-C\equiv N$, 其性质与卤素气体单质相似, 氰气可用于有机合成, 制作农药, 也用作消毒、杀虫的熏蒸剂等。下列叙述正确的是 ()

- A. 在气体单质中, 一定有 σ 键, 可能有 π 键
 B. 氰气分子中 $N\equiv C$ 的键长大于 $C-C$ 的键长
 C. 氰气分子中含有 3 个 σ 键和 4 个 π 键
 D. $(CN)_2$ 不能与氢氧化钠溶液发生反应

C 解析: 稀有气体为单原子分子, 不存在化学键, A 错误; 成键原子半径越小, 键长越短, 氮原子半径小于碳原子半径, 故 $N\equiv C$ 比 $C-C$ 的键长短, B 错误; $(CN)_2$ 分子中含有 3 个 σ 键和 4 个 π 键, C 正确; 由于 $(CN)_2$ 与卤素单质性质相似, 故可以和氢氧化钠溶液反应, D 错误。

4. 具有下列电子排布式的原子中, 不能形成 π 键的是 ()

- A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ B. $1s^2 2s^2 2p^3$
 C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ D. $1s^2 2s^2 2p^2$

C 解析: 四种原子分别是 S、N、Na、C, 其中 Na 是活泼金属, 在化学反应中易失去一个电子, 形成的是离子键, 而 π 键是共价键中的一种。

任务总结 ■■■■

(1) s 轨道与 s 轨道形成 σ 键时, 电子并不是只在两核间运动, 只是电子在两核间出现的概率大。

(2) 因 s 轨道是球形的, 故 s 轨道与 s 轨道形成 σ 键时, 无方向性。两个 s 轨道只能形成 σ 键, 不能形成 π 键。

(3) 两个原子间可以只形成 σ 键, 但不能只形成 π 键, 必须是在形成 σ 键的基础上形成 π 键。

(4) 分子中 σ 键与 π 键的判断方法

① 根据成键原子的价电子数来判断能形成几个共用电子对。

② 若只有一个共用电子对, 则该共价键一定是 σ 键; 如果形成多个共用电子对时, 则先形成 1 个 σ 键, 其他原子轨道形成 π 键。

任务二 键参数的应用

[探究活动]

下表中是 H—X 的键能数据:

共价键	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
键能/ (kJ·mol ⁻¹)	568	431.8	366	298.7

活动 1 表中共价键最难断裂的是哪种? 最易断裂的是哪种?

提示: H—F; H—I。

活动 2 由表中键能数据大小说明键能与分子稳定性的关系: HF、HCl、HBr、HI 的键能依次减小(填“减小”或“增大”),说明四种分子的稳定性依次减弱(填“减弱”或“增强”),即 HF 分子最稳定,最难分解,HI 分子最不稳定,最易(填“难”或“易”)分解。

活动 3 如果不提供化学键的键能,你能比较 HF、HCl、HBr、HI 的稳定性大小吗? 你认为键能、键长对分子的化学性质有什么影响?

提示: 能,因为原子半径: I>Br>Cl>F,故键长: HI>HBr>HCl>HF,一般键长越短,键能越大,共价键越牢固,故稳定性: HF>HCl>HBr>HI。分子中共价键的键能越大,键长越短,共价键越牢固,含有该键的分子越稳定,化学性质越不活泼。

活动 4 根据键角可以确定分子的空间结构。已知甲烷分子中键角是 109°28',CO₂ 分子中键角为 180°,BF₃ 分子中键角是 120°。它们的分子分别采取什么样的空间结构?

提示: 正四面体;直线形;平面三角形。

[评价活动]

1. 下列事实不能用键能的大小来解释的是 ()

- A. 氮元素的电负性较大,但 N₂ 的化学性质很稳定
 B. 稀有气体一般难发生反应
 C. HF、HCl、HBr、HI 的稳定性逐渐减弱
 D. HF 比 H₂O 稳定

B 解析: 由于 N₂ 分子中存在三键,键能很大,破坏共价键需要很大的能量,所以 N₂ 的化学性质很稳定;稀有气体都为单原子分子,没有化学键;卤族元素从 F 到 I,原子半径逐渐增大,其氢化物中化学键的键长逐渐变长,键能逐渐变小,稳定性: HF>HCl>HBr>HI;由于 H—F 的键能大于 H—O,稳定性: HF>H₂O。

2. 能说明 BF₃ 分子中的 4 个原子在同一平面的理由是 ()

- A. B—F 之间夹角为 120°
 B. B—F 为 σ 键
 C. 3 个 B—F 的键能相同
 D. 3 个 B—F 的键长相等

A 解析: BF₃ 分子中的键角为 120°时,BF₃ 分子中的 4 个原子共面且构成平面三角形。

3. 几种共价键的键能如下表所示:

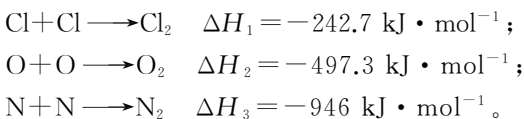
化学键	H—N	N≡N	Cl—Cl	H—Cl
键能/ (kJ·mol ⁻¹)	390.8	946	242.7	431.8

下列说法错误的是 ()

- A. 键能: N≡N>N=N>N—N
 B. H(g)+Cl(g)====HCl(g)
 $\Delta H = -431.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. H—N 键能小于 H—Cl 键能,所以 NH₃ 比 HCl 稳定
 D. 2NH₃(g)+3Cl₂(g)====N₂(g)+6HCl(g)
 $\Delta H = -463.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C 解析: 键长: 单键>双键>三键,键长越短,键能越大,所以键能: N≡N>N=N>N—N, A 正确; H(g)+Cl(g)====HCl(g) 的焓变为 H—Cl 键能的相反数,则 $\Delta H = -431.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确;键能越大,分子越稳定,因此 HCl 比 NH₃ 稳定, C 错误; 2NH₃(g)+3Cl₂(g)====N₂(g)+6HCl(g) $\Delta H = 6E(\text{N—H}) + 3E(\text{Cl—Cl}) - E(\text{N} \equiv \text{N}) - 6E(\text{H—Cl}) = 6 \times 390.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \times 242.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 6 \times 431.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -463.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 正确。

4. 能量越低越稳定,是自然界的普适原理,当多个原子通过化学键结合时,要放出能量,所以总的能量降低,即形成的分子的能量要比组成它的原子的能量之和低。对比以下几个反应式:



可以得出的结论是 ()

- A. 在常温下氮气比氧气和氯气稳定
 B. 氮、氧和氯的单质常温下为气体
 C. 氮、氧和氯都是双原子分子
 D. 氮气、氧气和氯气的密度不同

A 解析: 原子结合成分子时释放的能量越多,形成的共价键越牢固,含有该键的分子越稳定,分子的稳定性与物质的物理性质无关, A 正确。

5. 碳和硅的有关化学键键能如下表所示,简要分析和解释下列有关事实:

化学键	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键能/ (kJ·mol ⁻¹)	347.7	413.4	351	226	318	452

回答下列问题:

(1)通常条件下,比较 CH_4 和 SiH_4 的稳定性强弱:

_____。

(2)硅与碳同族,也有一系列氢化物,但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多,原因是_____

_____。

(3) SiH_4 的稳定性弱于 CH_4 ,更易生成氧化物,原因是_____

_____。

解析:(1)因为 C—H 的键能大于 Si—H 的键能,所以 CH_4 比 SiH_4 稳定。(2)C—C 和 C—H 的键能比 Si—H 和 Si—Si 的键能都大,因此烷烃比较稳定,而硅烷中 Si—Si 和 Si—H 的键能较小,易断裂,导致长链硅烷难以形成。(3)C—H 的键能大于 C—O 的,C—H 比 C—O 稳定,而 Si—H 的键能却小于 Si—O 的,所以 Si—H 不稳定而倾向于形成稳定性更强的 Si—O。

答案:(1) CH_4 比 SiH_4 稳定

(2)C—C 和 C—H 的键能较大,不易断裂,所以形成的烷烃比较稳定,而硅烷中 Si—Si 和 Si—H 的键能较小,易断裂,导致长链硅烷难以形成

(3)C—H 的键能大于 C—O,C—H 比 C—O 稳定,而 Si—H 的键能却小于 Si—O,所以 Si—H 不稳定而倾向于形成稳定性更强的 Si—O

任务总结

1. 键能的应用

(1)表示共价键的强弱:键能越大,化学键越稳定。

(2)判断分子的稳定性:结构相似的分子中,共价键的键能越大,分子越稳定。

(3)判断化学反应的能量变化。

2. 键长的应用

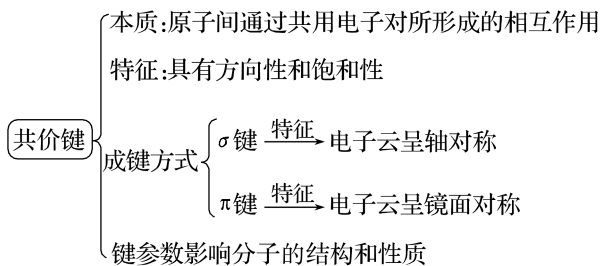
(1)一般键长越短,键能越大,共价键越稳定,分子越稳定。

(2)键长的比较方法

①根据原子半径比较,同类型的共价键,成键原子的原子半径越小,键长越短。

②根据共用电子对数比较,相同的两个原子间形成共价键时,单键键长 > 双键键长 > 三键键长。

► 提质归纳



课后素养评价(四)

基础性·能力运用

知识点 1 共价键的类型和特征

1.下列对分子中 σ 键重叠方式的分析不正确的是

()

选项	分子	σ 键重叠方式
A	H_2	两个氢原子的 s 轨道重叠
B	HCl	氢原子的 s 轨道和氯原子的 p 轨道重叠
C	Cl_2	一个氯原子的 s 轨道和另一个氯原子的 p 轨道重叠
D	ClF	氯原子的 p 轨道和氟原子的 p 轨道重叠

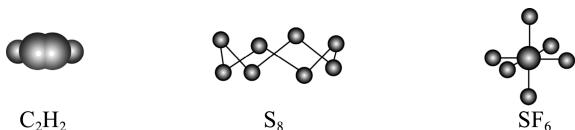
C 解析:氯原子的价电子排布为 $3s^2 3p^5$,故 Cl_2 中是两个氯原子的 p 轨道“头碰头”重叠形成 σ 键。

2.下列有关 σ 键和 π 键的说法错误的是 ()

- A.在某些分子中,化学键可能只有 π 键而没有 σ 键
 B.当原子形成分子时,首先形成 σ 键,可能形成 π 键
 C. σ 键的特征是轴对称, π 键的特征是镜面对称
 D.含有 π 键的分子在反应时, π 键是化学反应的积极参与者

A 解析:共价键中一定含 σ 键,则在分子中,化学键可能只有 σ 键,而没有 π 键,A 错误;原子形成分子,原子轨道优先“头碰头”重叠,则先形成 σ 键,可能形成 π 键,B 正确; σ 键是原子轨道“头碰头”重叠形成的,可沿键轴自由旋转,为轴对称,而 π 键由两个 p 轨道“肩并肩”重叠形成,重叠程度小,为镜面对称,C 正确; π 键不稳定,易断裂,则含有 π 键的分子在反应时, π 键是化学反应的积极参与者,D 正确。

3. 下列模型分别表示 C_2H_2 、 S_8 、 SF_6 的结构, 其中说法正确的是 ()



- A. 32 g S_8 分子中含有 0.125 mol σ 键
 B. SF_6 是由非极性键构成的分子
 C. 1 mol C_2H_4 分子中有 5 mol σ 键和 1 mol π 键
 D. C_2H_2 分子中不含非极性键
- C 解析:** 1 mol S_8 中含有 8 mol σ 键, 因此 32 g S_8 分子中所含 σ 键的物质的量为 $\frac{32 \text{ g}}{8 \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8 = 1 \text{ mol}$, A 错误; 根据 SF_6 的结构可知, SF_6 是由 S—F 极性键构成的, B 错误; 两成键原子之间最多形成 1 个 σ 键, 双键中有 1 个 σ 键、1 个 π 键, 因此 1 mol 乙烯分子中含有 5 mol σ 键和 1 mol π 键, C 正确; C_2H_2 分子中所含的碳碳三键是非极性键, D 错误。

知识点 2 键参数及其应用

4. 下列卤化氢分子中键长最短的是 ()

- A. HF B. HCl
 C. HBr D. HI

A 解析: 键长是形成共价键的两个原子之间的核间距, 故键长大小受成键原子半径大小影响, 因为卤素原子半径: $F < Cl < Br < I$, 故卤化氢分子键长由小到大的顺序为 $H-F < H-Cl < H-Br < H-I$, 故选 A。

5. 下列关于键长、键能和键角的说法不正确的是 ()

- A. 键角是确定多原子分子的空间结构的重要参数之一
 B. 通过反应物和生成物分子中的键能可以粗略预测反应热的大小
 C. 键长越长, 键能越小, 共价化合物越稳定
 D. 同种原子间形成的共价键键长长短一般遵循: 三键 $<$ 双键 $<$ 单键

C 解析: 键长和键角是描述分子空间结构的重要

参数, 故 A 正确; 反应热 = 反应物的总键能 - 生成物的总键能, 则通过反应物和生成物分子中键能可以粗略预测反应热的大小, 故 B 正确; 键长越短, 键能越大, 共价化合物越稳定, 故 C 错误; 键能越大, 键长越短, 同种原子间形成的共价键键能大小的一般关系为三键 $>$ 双键 $>$ 单键, 则键长: 三键 $<$ 双键 $<$ 单键, 故 D 正确。

6. (双选) 下列各组比较项目包含的关系中, 前者比后者大的是 ()

- A. HCl 与 HF 的稳定性
 B. C_2H_6 与 C_6H_6 分子中碳碳键键长
 C. NH_4^+ 与 P_4 中的键角
 D. H_2O_2 与 O_2 分子中氧氧键键能

BC 解析: H—F 键能大, 键长短, 因此 HF 的稳定性强, A 项不符合题意; C_2H_6 中含有碳碳单键, C_6H_6 分子中的碳碳键是介于碳碳单键和碳碳双键之间的特殊键, 碳碳单键、碳碳双键、碳碳三键中, 碳碳单键最长, 碳碳三键最短, B 项符合题意; NH_4^+ 、 P_4 都是正四面体结构, 但 P_4 的键角是 60° , NH_4^+ 的键角是 $109^\circ 28'$, C 项符合题意; H_2O_2 中氧氧键是单键, O_2 分子中氧氧键是双键, 由相同的原子形成的双键键能高于单键键能, D 项不符合题意。

7. 下列有关共价键和键参数的说法不正确的是 ()

- A. 反-2-丁烯(C_4H_8)分子中含有 8 个极性键
 B. 碳碳双键比碳碳单键键能更大, 故碳碳双键更稳定
 C. C—H 比 Si—H 键长更短, 故 CH_4 比 SiH_4 更稳定
 D. H_2O 分子中的 H—O—H 键角为 105° , 表明共价键具有方向性

B 解析: 反-2-丁烯(C_4H_8)分子中含有 8 个极性键(C—H), A 正确; 碳碳双键中有一个 σ 键和一个 π 键, π 键不稳定, 容易断裂, B 错误; C 的原子半径小于 Si, 因此 C—H 的键长比 Si—H 短, 因此 CH_4 比 SiH_4 稳定, C 正确; H_2O 分子中 H—O—H 键角为 105° , 说明共价键具有方向性, D 正确。

综合性·创新提升

8. 下列关于共价键的描述不正确的是 ()

- A. p-p σ 键与 p-p π 键的对称性不同
 B. HCl 分子中的共价键是 s-p σ 键
 C. CN^- 与 N_2 结构相似, $CH_2=CHCN$ 分子中 σ 键与 π 键数目之比为 2 : 1

D. 气体单质中一定存在 σ 键, 可能存在 π 键

D 解析: σ 键为轴对称, π 键为镜面对称, 则对称性不同, 故 A 正确; HCl 分子中的共价键是 H 原子的 1s 轨道与 Cl 原子的 3p 轨道形成的 s-p σ 键, 故 B 正确; $CH_2=CHCN$ 分子中含有 6 个 σ 键和 3 个 π

键,其数目之比为 2:1,故 C 正确;稀有气体是单原子分子,分子中不存在共价键,所以稀有气体中没有 σ 键,故 D 错误。

9. 下列说法正确的是 ()

A. 若把 H_2S 分子写成 H_3S 分子,违背了共价键的方向性

B. s 轨道和 p 轨道重叠可以形成 π 键

C. 共价键都具有方向性

D. C_2H_4 与 Cl_2 的加成反应中, C_2H_4 只断裂 π 键

解析: 硫原子最外层只有两个未成对电子,根据共价键的饱和性,其氢化物只能是 H_2S ,写成 H_3S 违背了共价键的饱和性,A 错误;s 轨道和 p 轨道只能“头碰头”重叠,只能形成 σ 键,B 错误;s 轨道和 s 轨道形成的 σ 键没有方向性,因为 s 电子云为球形,如 H_2 分子中的 H—H 无方向性,C 错误; C_2H_4 与 Cl_2 的加成反应中, C_2H_4 中只有 π 键断裂,其他 σ 键不断裂,D 正确。

10. M、N、X、Y 四种短周期主族元素在元素周期表中的相对位置如下表所示,已知它们的原子序数总和为 46。

M	N		
		X	Y

(1) M 与 Y 形成的化合物中一定含 _____ (填“极性”或“非极性”)共价键。

(2) N 元素形成的单质分子中共价键的类型及数目是 _____。

在化学反应中 _____ (填“ σ 键”或“ π 键”)易断裂。

(3) 由 N、Y 的简单氢化物相互作用所生成的物质的电子式为 _____。

(4) M 的简单氢化物与 N 的简单氢化物稳定性: _____ > _____ (填化学式)。

解析: 根据 M、N、X、Y 四种元素的位置关系,设 M 的质子数为 x ,则 N 的质子数为 $(x+1)$,X 的质子数为 $(x+10)$,Y 的质子数为 $(x+11)$ 。由题意可得 $x+(x+1)+(x+10)+(x+11)=4x+22=46$, $x=6$,故四种元素分别是 C、N、S、Cl。元素的非金属性越强,形成的简单气态氢化物越稳定。

答案: (1) 极性

(2) 1 个 σ 键、2 个 π 键 π 键

(3) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \vdots \\ \text{Cl} \\ \vdots \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \vdots \\ \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \vdots \\ \text{Cl} \\ \vdots \end{array}$ (4) NH_3 CH_4

11. 氮、磷、砷是同主族元素,均广泛存在于农药、化肥等化工产品中,请回答下列问题。

(1) 画出基态砷原子价层电子的轨道表示式: _____。

(2) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的稳定性由强到弱的顺序为 _____ (填化学式)。

(3) H_2O 中 H—O 的键长小于 NH_3 中 N—H 的,其原因为 _____。

(4) 原子中运动的电子有两种相反的自旋状态,若一种自旋状态用 $+\frac{1}{2}$ 表示,与之相反的用 $-\frac{1}{2}$ 表示,称为电子的自旋磁量子数。对于基态的磷原子,其价层电子自旋磁量子数的代数和为 _____。

(5) 已知有关氮、磷的单键和三键的键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 如表:

N—N	$N \equiv N$	P—P	$P \equiv P$
193	946	197	489

请你预测键长: N—N _____ (填“>”或“<”) $N \equiv N$,从 N_2 、 N_4 、 P_2 、 P_4 的能量角度看,氮气以 N_2 而白磷以 P_4 形式存在的原因是 _____。

解析: (1) As 原子的价层电子排布为 $4s^2 4p^3$,轨道

表示式为 $\begin{array}{c} 4s \quad 4p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$ 。(2) 非金属性: $N > P > As$,所以简单氢化物的稳定性由强到弱的顺序为 $NH_3 > PH_3 > AsH_3$ 。(3) 氧原子半径小于氮原子,故 H—O 键长小于 N—H。(4) 基态磷原子的价层电子排布为 $3s^2 3p^3$,p 能级三个轨道中存在 3 个自旋方向相同的单电子,所以自旋磁量子数的代数和为 $+\frac{3}{2}$ 或 $-\frac{3}{2}$ 。(5) $N \equiv N$ 的键能远大于 N—N 的三倍,而键长越短键能越大,所以说明键长: $N—N > N \equiv N$; 1 mol $N \equiv N$ 键能大于 3 mol N—N 键能之和,而 1 mol $P \equiv P$ 键能小于 3 mol P—P 键能之和,键能越大,物质越稳定。

答案: (1) $\begin{array}{c} 4s \quad 4p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$ (2) $NH_3 > PH_3 > AsH_3$ (3) 氧原子半径小于氮原子,故 H—O 键长小于 N—H (4) $+\frac{3}{2}$ 或 $-\frac{3}{2}$ (5) $>$ 1 mol $N \equiv N$ 键能大于 3 mol N—N 键能之和,而 1 mol $P \equiv P$ 键能小于 3 mol P—P 键能之和,键能越大,物质越稳定(合理即可)

第二节 分子的空间结构

第1课时 分子结构的测定、多样的分子空间结构和价层电子对互斥模型

学习任务目标

1. 知道分子结构的多样性和复杂性。
2. 能运用价层电子对互斥模型判断分子的空间结构。

问题式预习

一、分子结构的测定

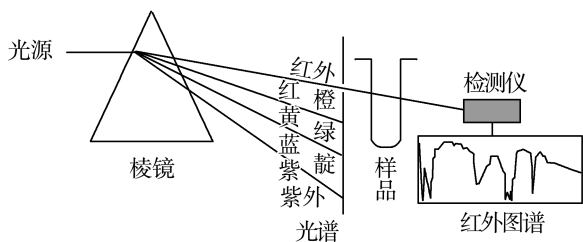
1. 早年的科学家主要靠对物质的化学性质进行系统总结得出规律后推测分子结构。

2. 如今,科学家应用现代仪器和方法测定分子结构,如红外光谱、晶体 X 射线衍射等。

3. 红外光谱工作原理

(1) 原理:当一束红外线透过分子时,分子会吸收跟它的某些化学键的振动频率相同的红外线,再记录到图谱上呈现吸收峰,通过和已有谱图库对比,或通过量子化学计算,分析出分子中含有何种化学键或官能团的信息。

(2) 红外光谱仪原理示意图



二、多样的分子空间结构

1. 三原子分子

化学式	空间结构	结构式	键角	空间填充模型	球棍模型
CO ₂	直线形	O=C=O	180°		
H ₂ O	V(或角)形		105°		

2. 四原子分子

化学式	空间结构	结构式	键角	空间填充模型	球棍模型
CH ₂ O	平面三角形		约 120°		
NH ₃	三角锥形		107°		

3. 五原子分子

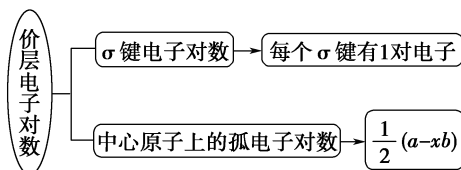
化学式	空间结构	结构式	键角	空间填充模型	球棍模型
CH ₄	正四面体形		109°28'		

三、价层电子对互斥模型(VSEPR 模型)

1. 价层电子对互斥模型

分子的空间结构是中心原子周围的“价层电子对”相互排斥的结果。

2. 价层电子对数的确定方法



A 解析:四氯化碳中心原子价层电子对数为4,中心原子上无孤电子对,空间结构为正四面体,A正确;1,2-二氯乙烯中6个原子在同一平面上,空间结构不是正四面体,B错误;二氯甲烷的空间结构是四面体结构,C—H和C—Cl的键长不同,二氯甲烷的空间结构不是正四面体,C错误;氨分子中心原子价层电子对数为4,中心原子上孤电子对数为1,空间结构是三角锥形,不是正四面体,D错误。

3.下列有关分子空间结构的说法正确的是 ()

A.HClO、BF₃、NCl₃分子中所有原子的最外层都满足8电子稳定结构

B.P₄和CCl₄都是正四面体形分子且键角都为109°28′

C.分子中键角的大小:BeCl₂>SO₃>NH₃>CCl₄

D.BeF₂分子中,中心原子Be的价层电子对数为2,其空间结构为直线形,成键电子对数为2,没有孤电子对

D 解析:NCl₃分子中所有原子的最外层都满足了8电子稳定结构,但HClO、BF₃分子中的H原子、B原子最外层电子数分别为2、6,最外层不满足8电子稳定结构,A不正确;P₄和CCl₄都是正四面体形分子,但P₄分子中键角为60°,B不正确;BeCl₂呈直线形结构,SO₃呈平面正三角形,CCl₄呈正四面体形,NH₃为三角锥形,则分子中键角的大小:BeCl₂>SO₃>CCl₄>NH₃,C不正确;BeF₂分子的结构式为F—Be—F,中心原子Be的价层电子对数为 $\frac{1}{2} \times (2 - 2 \times 1) + 2 = 2$,由于中心原子Be的最外层的2个电子全部参与成键,没有孤电子对,所以BeF₂的空间结构为直线形,D正确。

4.下列粒子的价层电子对数正确的是(点“·”的原子为中心原子) ()

A. $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_4$ 4

B. $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}_2$ 1

C. $\overset{\cdot}{\text{B}}\text{F}_3$ 2

D. $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_3$ 2

A 解析:CH₄中,C的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$,A正确;CO₂中,C的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 2) = 2$,B错误;BF₃中,B的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 3$,C错误;SO₃中,S的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6 - 3 \times 2) = 3$,D错误。

5.用价层电子对互斥模型可以判断许多分子或离子的空间结构,有时也能用来推测键角大小。下列判断正确的是 ()

A.SO₃²⁻的中心原子的价层电子对数为3,是三角锥形结构

B.SnBr₂的键角大于120°

C.CH₂O是平面三角形的分子

D.PCl₃、PCl₅都是三角锥形的分子

C 解析:SO₃²⁻的中心原子S的价层电子对数为4,孤电子对数是1,空间结构为三角锥形,A错误;SnBr₂是角形结构,键角小于120°,B错误;CH₂O是平面三角形的分子,C正确;PCl₃是三角锥形的分子,PCl₅分子中心原子P的价层电子对数为 $5 + \frac{1}{2} \times (5 - 5 \times 1) = 5$,孤电子对数是0,PCl₅是三角双锥结构,D错误。

6.用价层电子对互斥模型(VSEPR)可以预测许多分子或离子的空间结构,有时也能用来推测键角大小。下列判断错误的是 ()

A.SO₂、HI都是直线形的分子

B.NO₃⁻为平面三角形分子

C.BF₃、SO₃都是平面三角形的分子

D.NCl₃是三角锥形的分子

A 解析:SO₂中S原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 2) = 3$,且含有1个孤电子对,所以SO₂为角形结构,HI为直线形结构,A错误;NO₃⁻中N原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 + 1 - 3 \times 2) = 3$,没有孤电子对,空间结构为平面三角形,B正确;BF₃、SO₃中的中心原子价层电子对数都是3且不含孤电子对,所以这两种分子都是平面三角形结构,C正确;NCl₃中N原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$,且含有1个孤电子对,所以NCl₃为三角锥形结构,D正确。

7.下列各组分子中,所有原子都可能处于同一平面的是 ()

A.CH₄、CS₂、BF₃

B.CO₂、H₂O、NH₃

C.C₂H₄、C₂H₂、CS₂

D.CCl₄、BeCl₂、PH₃

C 解析:CH₄和CCl₄为正四面体形分子,NH₃和PH₃为三角锥形分子,这几种分子中所有原子不可能都在同一平面上。CS₂、CO₂、C₂H₂和BeCl₂为直线形分子,C₂H₄为平面形分子,H₂O为角形分子,这些分子中所有原子都处于同一平面。

8.(2023·湖北卷)价层电子对互斥模型可以预测某些微粒的空间结构。下列说法正确的是 ()

- A. CH_4 和 H_2O 的 VSEPR 模型均为四面体
 B. SO_3^{2-} 和 CO_3^{2-} 的空间构型均为平面三角形
 C. CF_4 和 SF_4 均为非极性分子
 D. XeO_2 与 XeF_2 的键角相等

A 解析: CH_4 的中心原子上的价层电子对数为 4, H_2O 的中心原子上的价层电子对数也为 4, 所以它们的 VSEPR 模型都是四面体, A 正确; SO_3^{2-} 的中心原子上的孤电子对数为 1, CO_3^{2-} 的中心原子上的孤电子对数为 0, 所以 SO_3^{2-} 的空间结构为三角锥形, CO_3^{2-} 的空间结构为平面三角形, B 错误; CF_4 为正四面体结构, 为非极性分子, SF_4 的中心原子上有孤电子对, 为极性分子, C 错误; XeF_2 和 XeO_2 分子中, 中心原子上的孤电子对数不相等, 孤电子对越多, 排斥力越大, 所以键角不相等, D 错误。

任务总结

价层电子对之间的斥力大小

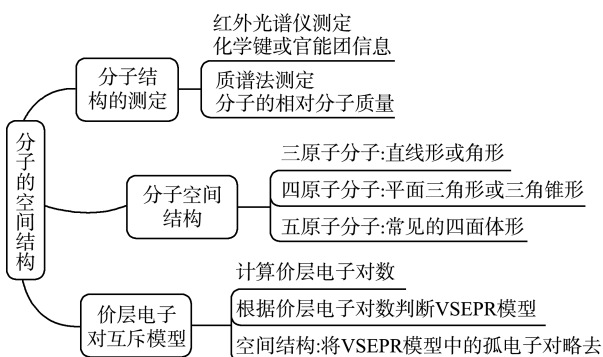
(1) 由于孤电子对比成键电子对更靠近中心原子的原子核, 因而价层电子对之间的斥力大小顺序: 孤电子对与孤电子对之间的斥力 > 孤电子对与成键电子对之间的斥力 > 成键电子对与成键电子对之间的斥力。

(2) 孤电子对数越多, 与成键电子对之间的斥力越大, 成键原子所形成的键角越小。例如

H_3O^+ 和 H_2O 键角大小, H_3O^+ 中 O 只有一个孤电子对, 而 H_2O 中 O 有两个孤电子对, 所以 H_3O^+ 的键角大于 H_2O 分子的键角。

(3) 结构相同的物质, 元素的电负性越大, 吸引电子的能力越强, 成键电子对距离中心原子较近, 成键电子对之间的斥力越大, 键角越大。例如 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 中, 都有一个孤电子对, NH_3 分子的中心原子 N 的电负性大, 成键电子对距离中心原子较近, 键角较大, 所以这三种分子的键角由大到小的顺序为 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$ 。

提质归纳







课后素养评价(五)

基础性·能力运用

知识点 1 形形色色的分子

1. 下列分子的空间结构模型正确的是 ()

- A. CO_2 的空间结构模型为 
 B. H_2O 的空间结构模型为 
 C. NH_3 的空间结构模型为 
 D. CH_4 的空间结构模型为 

D 解析: CO_2 的空间结构是直线形, A 错误; H_2O 的空间结构是角形, B 错误; NH_3 的空间结构是三角锥形, C 错误; CH_4 的空间结构是正四面体形, D 正确。

2. 下列粒子的空间结构为正四面体形的是 ()

- A. CO_3^{2-} B. PCl_3
 C. CH_3Cl D. SiCl_4

D 解析: A 项中 CO_3^{2-} 中心原子上的价层电子对数为 3, 孤电子对数为 0, 故其空间结构为平面三角形; B 项中 PCl_3 中心原子上的价层电子对数为 4,

孤电子对数为 1, 故其空间结构为三角锥形; C 项中 CH_3Cl 中心原子上的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 0, 故其空间结构为四面体形, 但不是正四面体形; D 项中 SiCl_4 中心原子上的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 0, 故其空间结构为正四面体形。

知识点 2 中心原子上的价层电子对数的确定方法

3. 下列分子中心原子的价层电子对数是 3 的是 ()

- A. H_2O B. BF_3
 C. CH_4 D. NH_3

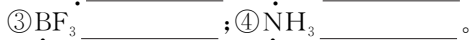
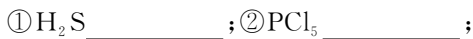
B 解析: H_2O 中 O 的价层电子对数 = $2 + \frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 1) = 4$ 。

BF_3 中 B 的价层电子对数 = $3 + \frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 3$ 。

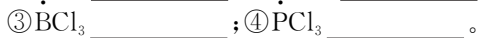
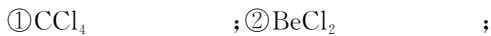
CH_4 中 C 的价层电子对数 = $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$ 。

NH_3 中 N 的价层电子对数 = $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$ 。

4. (1) 计算下列粒子中加“·”原子的孤电子对数。



(2) 计算下列分子中加“·”原子的价层电子对数。



解析: (1) 根据中心原子的孤电子对数 $= \frac{1}{2} \times (a - xb)$ 可推出:

① H_2S 中的 S 原子的孤电子对数: $\frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 1) = 2$;

② PCl_5 中的 P 原子的孤电子对数: $\frac{1}{2} \times (5 - 5 \times 1) = 0$;

③ BF_3 中的 B 原子的孤电子对数: $\frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 0$;

④ NH_3 中的 N 原子的孤电子对数: $\frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 1$ 。

(2) 根据价层电子对数 = 中心原子的 σ 键电子对数 + 中心原子的孤电子对数, 可推出:

① CCl_4 中 C 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$;

② BeCl_2 中 Be 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (2 - 2 \times 1) = 2$;

③ BCl_3 中 B 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 3$;

④ PCl_3 中 P 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$ 。

答案: (1) ① 2 ② 0 ③ 0 ④ 1

(2) ① 4 ② 2 ③ 3 ④ 4

知识点 3 价层电子对互斥模型

5. 下列关于价层电子对互斥模型(VSEPR 模型)的叙述不正确的是 ()

A. VSEPR 模型可用来预测分子的空间结构

B. VSEPR 模型不能用于预测以过渡金属为中心原子的分子

C. 中心原子上的孤电子对也要占据中心原子周围的空间并参与互相排斥

D. 分子中键角越大, 价层电子对相互排斥力越大, 分子越稳定

D 解析: VSEPR 模型可用来预测分子的空间结构, 注意实际空间结构要去掉孤电子对, A 正确; VSEPR 模型可用于预测简单分子的空间结构, 不能用于预测以过渡金属为中心原子的分子, B 正确; 中心原子上的孤电子对也要占据中心原子周围的空间并参与互相排斥, 且孤电子对间排斥力 > 孤电子对和成键电子对间的排斥力, C 正确; 分子的稳定性与键角没有关系, 与化学键强弱有关, D 错误。

6. 下列粒子的 VSEPR 模型为四面体且其空间结构为角形的是 ()

A. SO_2

B. SO_4^{2-}

C. H_3O^+

D. OF_2

D 解析: SO_2 中 S 原子价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 2}{2} = 3$, 有 1 个孤电子对, VSEPR 模型为平面三角形, 其空间结构为角形, 不选 A; SO_4^{2-} 中 S 原子价层电子对数为 $4 + \frac{6 + 2 - 4 \times 2}{2} = 4$, 无孤电子对, VSEPR 模型为四面体, 其空间结构为正四面体, 不选 B; H_3O^+ 中 O 原子价层电子对数为 $3 + \frac{6 - 1 - 3 \times 1}{2} = 4$, 有 1 个孤电子对, VSEPR 模型为四面体, 其空间结构为三角锥形, 不选 C; OF_2 中 O 原子价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$, 有 2 个孤电子对, VSEPR 模型为四面体, 其空间结构为角形, 选 D。

7. 用价层电子对互斥模型(VSEPR)判断下列分子或离子的空间结构。

分子或离子	BeCl_2	XeF_4	SO_4^{2-}
空间结构	_____	_____	_____
分子或离子	CH_2Cl_2	NH_4^+	ClO_4^-
空间结构	_____	_____	_____

解析: BeCl_2 中, 中心原子 Be 的价层电子对数 $= 2 + \frac{2 - 2 \times 1}{2} = 2$, 无孤电子对, 分子空间结构为直线形;

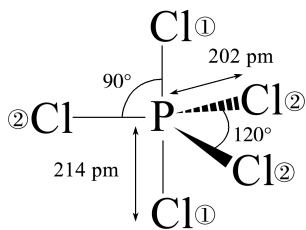
XeF_4 中, 中心原子 Xe 的价层电子对数 $= 4 + \frac{8 - 4 \times 1}{2}$

$= 6$, 成键电子对数 $= 4$, 孤电子对数 $= 2$, VSEPR 模型为八面体, 其中处于对位两个顶点被孤电子对占据, 实际分子空间结构为正方形; SO_4^{2-} 中, 中心原子 S 的价层电子对数 $= 4 + \frac{6 + 2 - 2 \times 4}{2} = 4$, 无孤电子对, 分子空间结构为正四面体形; CH_2Cl_2 可以看作甲烷分子中的两个氢原子被氯原子取代后的产物, 甲烷为正四面体结构, 则 CH_2Cl_2 为四面体结构; NH_4^+ 中, 中心原子 N 的价层电子对数 $= 4 + \frac{5 - 1 - 1 \times 4}{2} = 4$, 无孤电子对, 分子空间结构为正四面体形; ClO_4^- 中, 中心原子 Cl 的价层电子对数 $= 4 + \frac{7 + 1 - 2 \times 4}{2} = 4$, 无孤电子对, 分子空间结构为正四面体形。

答案: 直线形 正方形 正四面体形 四面体形 正四面体形 正四面体形

综合性·创新提升

8. VSEPR 模型中, 电子对之间的斥力大小顺序可认为是: 孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-成键电子对 > 成键电子对-成键电子对, 当电子对之间的夹角大于 90° 时, 斥力可忽略。PCl₅ 是典型的三角双锥分子, 两个编号为①的 Cl 原子和 P 在同一条直线上, 三个编号为②的 Cl 原子构成平面正三角形, 如图所示。SF₄ 和 BrF₃ 的中心原子上的价层电子对数也都是 5, 但它们分别有 1 个和 2 个孤电子对, 则它们的孤对电子分别占据什么位置时(以下图参照), 价层电子对间斥力最小 ()



选项	A	B	C	D
SF ₄	①	①	②	②
BrF ₃	①	②②	①	②②

D 解析: 若 SF₄ 中 S 上的孤电子对在 ① 位置, 孤电子对与成键电子对之间的夹角为 90° 的有 3 组, BrF₃ 中 Br 上有 2 个孤电子对, 若均在 ① 上, 则孤电子对与成键电子对夹角为 90° 的有 6 组; 若 SF₄ 中 S 上的孤电子对在 ② 上, 则孤电子对与成键电子对之间的夹角为 90° 的有两组, BrF₃ 中 Br 上的 2 个孤电子对均在 ② 上, 则孤电子对与成键电子对之间的夹角为 90° 的有 4 组, 此时价层电子对之间斥力最小; D 项符合题意。

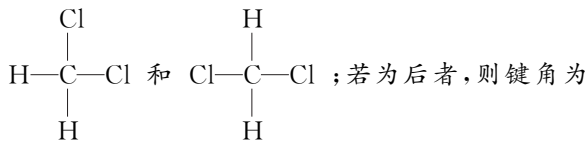
9. 用价层电子对互斥模型(VSEPR)可以预测许多分子或离子的空间结构, 有时也能用来推测键角大小。下列判断正确的是 ()

- A. SO₂、CS₂、HI 都是直线形分子
 B. BF₃、SnBr₂ 键角都是 120°
 C. COCl₂、BF₃、SO₃ 都是平面三角形分子
 D. PCl₃、NH₃、PCl₅ 都是三角锥形分子

C 解析: SO₂ 分子中的 S 含有孤电子对, 不是直线形分子, 是角形分子, A 错误; BF₃ 键角为 120° , SnBr₂ 键角略小于 120° , B 错误; COCl₂、BF₃、SO₃ 都是平面三角形分子, C 正确; PCl₃、NH₃ 是三角锥形分子, PCl₅ 是三角双锥形分子, D 错误。

10. (1) 硫化氢(H₂S)分子中, 两个 H—S 的夹角接近 90° , 说明 H₂S 分子的空间结构为 _____。
 (2) 二氧化碳(CO₂)分子中, 两个 C=O 的夹角是 180° , 说明 CO₂ 分子的空间结构为 _____。
 (3) 能说明 CH₄ 分子不是平面四边形, 而是正四面体形结构的是 _____ (填字母序号)。
 a. 两个键之间的夹角为 $109^\circ28'$
 b. C—H 为极性共价键
 c. 4 个 C—H 的键能、键长都相等

- d. 二氯甲烷(CH₂Cl₂)只有一种(不存在同分异构体)
 解析: (1)、(2)中可由键角直接判断分子的空间结构。(3)五原子分子 CH₄ 可能有平面四边形和正四面体形两种空间结构, 不管为哪种, b、c 两项都成立; 若为前者, 则键角为 90° , CH₂Cl₂ 有两种:



$109^\circ28'$, CH₂Cl₂ 只有一种。

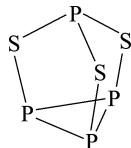
答案: (1)角形 (2)直线形 (3)ad

11. 磷是人体含量较多的元素之一, 磷的化合物在药物生产和农药制造等方面用途非常广泛。

回答下列问题:

- (1) 酸性: H₃PO₄ _____ (填“>”“<”或“=”) H₂SO₄, 利用元素周期律解释原因: P 和 S 原子的能层数相同, _____。

- (2) P₄S₃ 可用于制造火柴, 其分子结构如图所示。



- ① 电负性: 磷 _____ (填“>”“<”或“=”) 硫。
 ② 1 mol P₄S₃ 分子中孤电子对的数目为 _____。(N_A 表示阿伏加德罗常数的值)
 ③ S—P—S 的键角 _____ (填“>”“<”或“=”) $109^\circ28'$ 。
 (3) 在 BF₃ 分子中, F—B—F 的键角是 _____, BF₃ 和过量 NaF 作用可生成 NaBF₄, BF₄⁻ 的空间结构为 _____。

解析: (1) 硫原子的核电荷数比磷原子多, 原子半径更小, 更容易获得电子, 非金属性比磷强, 最高价氧化物对应的水化物酸性更强, 故酸性: H₃PO₄ < H₂SO₄。(2) ① 同周期元素的电负性从左往右逐渐增强, 故电负性: 磷 < 硫; ② 从 P₄S₃ 分子结构图中得知, 每个 S 原子有 2 个孤电子对, 每个 P 原子有 1 个孤电子对, 则 1 mol P₄S₃ 分子中孤电子对的数目为 10N_A; ③ 从 P₄S₃ 分子结构图中得知, P 原子有 1 个孤电子对, 孤电子对与成键电子对之间的排斥力大于成键电子对与成键电子对之间的排斥力, 故 S—P—S 的键角小于 $109^\circ28'$ 。(3) 在 BF₃ 分子中, 中心原子 B 原子价层电子对数为 3, 无孤电子对, 分子呈平面三角形, F—B—F 的键角是 120° ; BF₄⁻ 中心原子 B 原子价层电子对数为 4, 无孤电子对, 其空间结构为正四面体。

- 答案: (1) < 硫原子的核电荷数比磷原子多, 原子半径更小, 更容易获得电子, 非金属性比磷强, 最高价氧化物对应的水化物酸性更强
 (2) ① < ② 10N_A ③ <
 (3) 120° 正四面体

第2课时 杂化轨道理论简介

学习任务目标

1. 知道杂化轨道理论的内容。
2. 能利用杂化轨道理论判断简单分子或离子的空间结构。

问题式预习

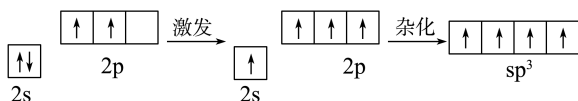
一、杂化轨道理论

杂化轨道理论是一种价键理论,是化学家鲍林为了解释分子的空间结构提出的。

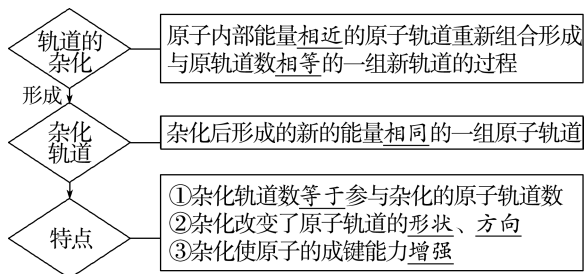
1. 用杂化轨道理论解释甲烷分子的形成

在形成 CH_4 分子时,碳原子的 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道发生混杂,形成 4 个能量相同、方向不同的 sp^3 杂化轨道。4 个杂化轨道分别与 4 个 H 原子的 $1s$ 轨道重叠成键形成 CH_4 分子,所以 4 个 C—H 是等同的。

碳原子的 sp^3 杂化可表示如下:



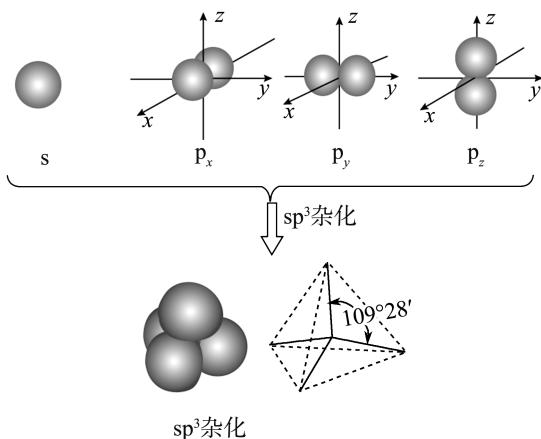
2. 轨道杂化与杂化轨道



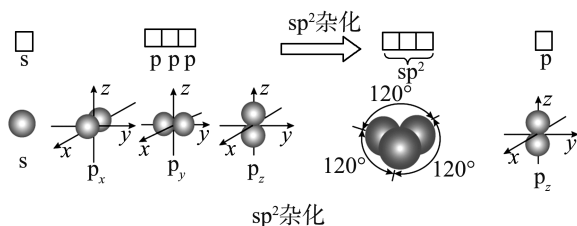
3. 杂化轨道类型及其空间结构

(1) sp^3 杂化轨道

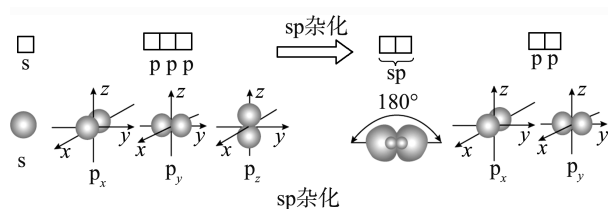
sp^3 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化形成的。 sp^3 杂化轨道间的夹角是 $109^\circ 28'$,空间结构为正四面体形(如下图所示)。

(2) sp^2 杂化轨道

sp^2 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道杂化而成的。 sp^2 杂化轨道间的夹角是 120° ,空间结构呈平面三角形(如下图所示)。

(3) sp 杂化轨道

sp 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道杂化而成的。 sp 杂化轨道间的夹角是 180° ,空间结构呈直线形(如下图所示)。



二、VSEPR 模型与中心原子的杂化轨道类型

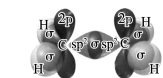
VSEPR 模型						
VSEPR 模型名称	直线形	平面三角形	正四面体形	平面三角形	正四面体形	正四面体形
中心原子的杂化轨道类型	sp	sp^2	sp^3	sp^2	sp^3	sp^3
典型例子	CO_2	SO_2	H_2O	SO_3	NH_3	CH_4

任务型课堂

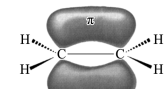
任务 杂化类型与分子空间结构

[探究活动]

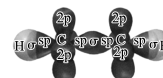
下图描述了乙烯分子和乙炔分子中化学键的情况。



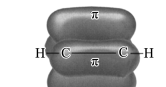
乙烯分子中的 σ 键



乙烯分子中的 π 键



乙炔分子中的 σ 键



乙炔分子中的 π 键

活动 1 分析乙烯中 C 的杂化方式,总结原子轨道杂化后,数量和能量有什么变化?

提示: 乙烯中 C 的杂化方式为 sp^2 杂化,杂化轨道与参与杂化的原子轨道数目相同,但能量不同。s 轨道与 p 轨道的能量不同,杂化后,形成的一组杂化轨道能量相同。

活动 2 分析乙炔中 C 的杂化方式,根据乙烯、乙炔分析杂化类型与分子空间结构有什么关系?

提示: 乙炔中 C 的杂化方式为 sp 杂化。若分子的空间结构为平面三角形,则分子的中心原子采取 sp^2 杂化;若分子的空间结构为直线形,则分子的中心原子采取 sp 杂化。

活动 3 $2s$ 轨道与 $3p$ 轨道能否形成 sp^2 杂化轨道?

提示: 不能。只有能量相近的原子轨道才能形成杂化轨道。 $2s$ 与 $3p$ 不在同一能层,能量相差较大。

活动 4 NH_3 、 CH_4 两分子中,N、C 原子都采用 sp^3 杂化,为什么 NH_3 分子的空间结构是三角锥形,而 CH_4 分子空间的结构是正四面体形?

提示: 形成的 4 个 sp^3 杂化轨道中, NH_3 分子中只有 3 个轨道与 H 原子的 $1s$ 轨道成键;另 1 个轨道中有一个未成键的孤电子对,孤电子对对成键电子对有较强的排斥作用,使 3 个 N—H 键角变小,成为三角锥形。 CH_4 分子中 4 个杂化轨道都分别与 H 原子形成共价键,轨道夹角=共价键键角= $109^\circ 28'$,为正四面体形。

[评价活动]

1. 下列有关杂化轨道理论的说法正确的是 ()

- A. NCl_3 分子呈三角锥形,这是氮原子采取 sp^2 杂化的结果
- B. sp^3 杂化轨道是由任意的 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道混合形成的 4 个 sp^3 杂化轨道

C. 中心原子采取 sp^3 杂化的分子,其空间结构可能是四面体形、三角锥形或角形

D. AB_3 型分子的空间结构必为平面三角形

C 解析: NCl_3 分子中氮原子上的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$,因此 NCl_3 分子中氮原子采取 sp^3 杂化,A 错误; sp^3 杂化轨道是原子最外电子层上的 s 轨道和 3 个 p 轨道“混杂”起来,形成能量相等、方向不同的 4 个轨道,B 错误;一般中心原子采取 sp^3 杂化的分子所得到的 VSEPR 模型为四面体形,如甲烷分子,若中心原子上有孤电子对,则空间结构发生变化,如 NH_3 、 PCl_3 分子呈三角锥形, H_2O 分子呈角形,C 正确,D 错误。

2. 下列四种分子中,中心原子的杂化方式与其他三种不同的是 ()

- A. $SOCl_2$ B. BF_4^-
C. CH_2Br_2 D. $AlCl_3$

D 解析: $SOCl_2$ 、 BF_4^- 、 CH_2Br_2 中,中心原子的价层电子对数均为 4,均采取 sp^3 杂化,而 $AlCl_3$ 中的中心原子的价层电子对数为 3,属于 sp^2 杂化,选 D。

3. 氯元素有多种化合价,可形成 Cl_2O 、 Cl^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 等粒子。下列说法错误的是 ()

- A. ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 中 Cl 原子的杂化方式相同
- B. 基态 Cl 原子核外电子的空间运动状态有 9 种
- C. 键角: $ClO_2^- > ClO_3^- > ClO_4^-$
- D. Cl_2O 的空间结构为角形

C 解析: ClO_2^- 的结构式为 $\left[\begin{array}{c} \cdot\ddot{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \\ \diagup \\ \cdot\ddot{O} \end{array} \right]^-$, ClO_3^- 的结构式为 $\left[\begin{array}{c} \cdot\ddot{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \\ \diagup \\ \cdot\ddot{O} \\ \diagdown \\ \cdot\ddot{O} \end{array} \right]^-$, ClO_4^- 的结构式为 $\left[\begin{array}{c} \cdot\ddot{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \\ \diagup \\ \cdot\ddot{O} \\ \diagdown \\ \cdot\ddot{O} \\ \diagup \\ \cdot\ddot{O} \end{array} \right]^-$,

VSEPR 模型均为四面体,因此 Cl 的杂化方式都是 sp^3 ,A 正确;量子力学把电子在原子核外的一个空间运动状态称为一个原子轨道,基态 Cl 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,s 能级各有一个轨道,p 能级各有 3 个轨道,共 9 个轨道,因此基态 Cl 原子的核外电子的空间运动状态有 9 种,B 正确;三种离子的 Cl 原子均为 sp^3 杂化, ClO_2^- 空间结构呈角形,键角为 105° , ClO_3^- 空间结构呈三角锥形,键角为 107° , ClO_4^- 空间结构呈四面体形,键角为 $109^\circ 28'$,键角关系为 $ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$,C 错误,D 正确。

4. 下列分子中,中心原子的杂化方式和分子的空间结构均正确的是 ()

- A. C_2H_2 : sp^2 、四面体形
 B. $HClO$: sp 、直线形
 C. H_3O^+ : sp^3 、角形
 D. BF_3 : sp^2 、平面三角形


D 解析: 乙炔的结构式为 $H-C\equiv C-H$, C 原子采用 sp 杂化,为直线形结构, A 错误; $HClO$ 分子的结构式为 $H-O-Cl$, 氧原子应为 sp^3 杂化, 分子结构为角形, B 错误; H_3O^+ 中氧原子的价层电子对数是 4, 中心原子采用 sp^3 杂化, 空间结构为三角锥形, C 错误; BF_3 分子中硼原子价层电子对数是 3, 杂化轨道数为 3, 孤电子对数为 0, 所以其空间结构为平面三角形, D 正确。

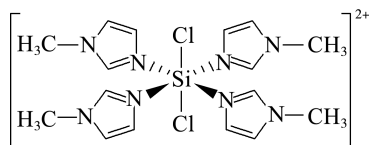
5. 短周期主族元素 A、B 可形成 AB_3 分子。下列有关叙述正确的是 ()

- A. 若 A、B 为同一周期元素, 则 AB_3 分子一定为平面正三角形
 B. 若 AB_3 分子中的价电子数为 24, 则 AB_3 分子可能为平面正三角形
 C. 若 A、B 为同一主族元素, 则 AB_3 分子一定为三角锥形
 D. 若 AB_3 分子为三角锥形, 则 AB_3 分子一定为 NH_3

B 解析: 若为 PCl_3 , 其中心原子 P 与 Cl 形成 3 个 σ 键, 还剩余一个孤电子对, P 采取 sp^3 杂化, 则分子为三角锥形, 故 A 错误; BCl_3 满足要求, 根据价层电子对互斥模型可知, BCl_3 的中心原子 B 的价层电子对数为 3, 无孤电子对, B 采取 sp^2 杂化, 其分子为平面三角形, 故 B 正确; 若分子为 SO_3 , 根据价层电子对互斥模型可知, SO_3 的中心原子 S 的价层电子对数为 3, 无孤电子对, S 采取 sp^2 杂化, 则为平面三角形, 故 C 错误; 分子不一定为 NH_3 , 也可能为 NF_3 等, 故 D 错误。

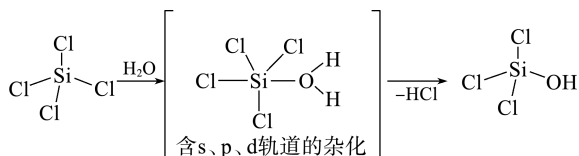
6. 回答下列问题:

(1) $SiCl_4$ 与 N-甲基咪唑 (H_3C-N ) 反应可以得到 M^{2+} , 其结构如图所示:



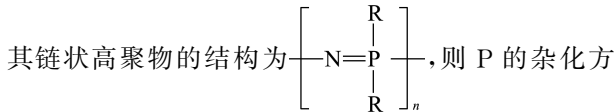
N-甲基咪唑分子中碳原子的杂化轨道类型为 _____。

(2) $SiCl_4$ 是生产高纯硅的前驱体, 其中 Si 采取的杂化类型为 _____。 $SiCl_4$ 可发生水解反应, 机理如下:



含 s、p、d 轨道的杂化类型有: ① dsp^2 、② sp^3d 、③ sp^3d^2 , 中间体 $SiCl_4(H_2O)$ 中 Si 采取的杂化类型为 _____ (填序号)。

(3) 氮和磷相结合能形成一类偶磷氮烯的化合物,



其链状高聚物的结构为 _____。

解析: (1) N-甲基咪唑分子中甲基碳原子为饱和碳原子, 是 sp^3 杂化, 咪唑环上碳碳双键、碳氮双键中的碳原子为 sp^2 杂化。(2) $SiCl_4$ 的中心原子 Si 的价层电子对数为 $4 + \frac{4-4 \times 1}{2} = 4$, 为 sp^3 杂化; 中间体 $SiCl_4(H_2O)$ 中 Si 与 Cl、O 形成 5 个共价键, 为 sp^3d 杂化。(3) 由图示结构可知, 中心原子 P 原子形成 4 个 σ 键, 没有孤电子对, 杂化轨道数目为 4, 故 P 原子采用的杂化方式为 sp^3 。

答案: (1) sp^2 、 sp^3 (2) sp^3 ② (3) sp^3

任务总结

1. 杂化轨道类型与分子空间结构的关系

(1) 当杂化轨道全部用于形成 σ 键时

杂化类型	sp	sp^2	sp^3
轨道夹角	180°	120°	$109^\circ 28'$
杂化轨道示意图			
实例	$BeCl_2$	BF_3	CH_4
分子结构示意图			
分子空间结构	直线形	平面三角形	正四面体形

(2) 当杂化轨道中有未参与成键的孤电子对时, 在杂化轨道的基础上, 略去孤电子对, 即为分子的空间结构。

杂化类型	sp^3		sp^2
中心原子所在族	V A 族	VI A 族	VI A 族
中心原子上的孤电子对数	1	2	1
分子空间结构	三角锥形	角形	角形
实例	NH_3 、 PH_3 、 PCl_3 、 NF_3	H_2O 、 H_2S	SO_2

2. 中心原子轨道杂化类型的判断

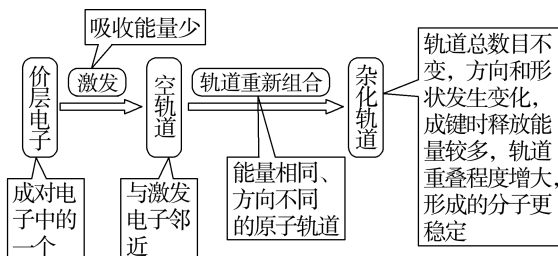
(1) 利用价层电子对互斥模型、杂化轨道理论判断分子的空间结构的思路: 价层电子对 $\xrightarrow{\text{判断}}$ VSEPR 模型 $\xrightarrow{\text{判断}}$ 杂化轨道类型。

(2) 根据 VSEPR 模型判断:

VSEPR 模型	四面体形	平面三角形	直线形
杂化类型	sp^3	sp^2	sp

(3) 有机物中碳原子杂化类型的判断: 饱和碳原子采取 sp^3 杂化, 连接双键的碳原子采取 sp^2 杂化, 连接三键的碳原子采取 sp 杂化。

► 提质归纳



课后素养评价(六)

基础性·能力运用

知识点 1 杂化轨道理论

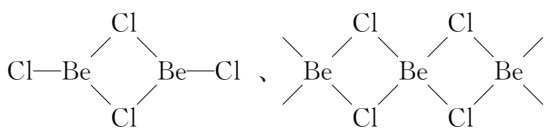
1. 下列关于杂化轨道的叙述正确的是 ()

- A. 杂化轨道可用于形成 σ 键, 也可用于形成 π 键
- B. 杂化轨道可用来容纳未参与成键的孤电子对
- C. NH_3 中 N 原子的 sp^3 杂化轨道是由 N 原子的 3 个 p 轨道与 H 原子的 s 轨道杂化而成的
- D. 在乙烯分子中 1 个碳原子的 3 个 sp^2 杂化轨道与 3 个氢原子的 s 轨道重叠形成 3 个 C—H σ 键

B 解析: 杂化轨道可用于形成 σ 键, 或用来容纳未参与成键的孤电子对, 不能用来形成 π 键, A 错误, B 正确; NH_3 中 N 原子的 sp^3 杂化轨道是由 N 原子的 1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道杂化而成的, C 错误; 在乙烯分子中, 1 个碳原子的 3 个 sp^2 杂化轨道中的 2 个 sp^2 杂化轨道与 2 个氢原子的 s 轨道重叠形成 2 个 C—H σ 键, 剩下的 1 个 sp^2 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^2 杂化轨道重叠形成 1 个 C—C σ 键, D 错误。

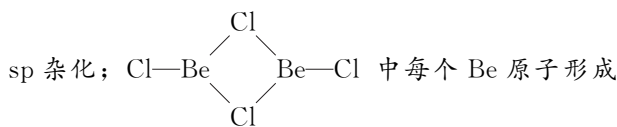
2. $BeCl_2$ 是共价分子, 可以以单体、二聚体和多聚体形式存在, 三者结构简式依次如图所示。其单体、二聚体和多聚体中 Be 的杂化轨道类型依次为 ()

Cl—Be—Cl、

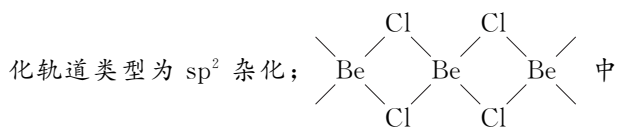


- A. sp^3 、 sp^2 、 sp
- B. sp^2 、 sp 、 sp^3
- C. sp^2 、 sp^3 、 sp
- D. sp 、 sp^2 、 sp^3

D 解析: Cl—Be—Cl 中 Be 原子形成 2 个 Be—Cl, 没有孤电子对, 杂化轨道数目为 2, 杂化轨道类型为



3 个 Be—Cl, 没有孤电子对, 杂化轨道数目为 3, 杂



每个 Be 原子形成 4 个 Be—Cl, 没有孤电子对, 杂化轨道数目为 4, 杂化轨道类型为 sp^3 杂化。

知识点 2 利用杂化轨道理论判断分子的空间结构

3. X 射线衍射测定发现, I_3AsF_6 中存在 I_3^+ 。该 I_3^+ 的空间结构为 ()

- A. 直线形
- B. 角形
- C. 四面体形
- D. 三角锥形

B 解析: I_3^+ 中以 1 个 I 为中心原子, 则中心原子价层电子对数为 $2 + \frac{7-1-1 \times 2}{2} = 4$, 中心原子采用 sp^3 杂化, 且含有 2 个孤电子对, 所以 I_3^+ 是角形结构。

4. N_2O_5 为无色晶体, 它由两种离子构成, 已知其阴离子的空间结构为平面三角形, 则其阳离子的空间结构和阳离子中氮原子的杂化方式分别为 ()

- A. 直线形 sp 杂化
- B. 角形 sp^2 杂化
- C. 三角锥形 sp^3 杂化
- D. 正四面体形 sp^2 杂化

A 解析: 氮的最高价氧化物为 N_2O_5 , N 元素的化合价为 +5, 阴离子空间结构为平面三角形, 则 N 原

子连接3个O原子形成阴离子,且N原子无孤电子对,故阴离子为 NO_3^- 、阳离子为 NO_2^+ , NO_2^+ 中N原子形成了2个 σ 键,孤电子对数为0,所以杂化类型为 sp 杂化,阳离子的空间结构为直线形,故A项正确。

知识点3 杂化轨道理论与VSEPR模型

5.氨分子呈三角锥形,而甲烷是正四面体形,这是因为 ()

- A.两种分子的中心原子杂化轨道类型不同, NH_3 为 sp^2 杂化,而 CH_4 是 sp^3 杂化
 B. NH_3 分子中N原子形成3个杂化轨道, CH_4 分子中C原子形成4个杂化轨道
 C. NH_3 分子中有一个未成键的孤电子对,它对成键电子对的排斥作用较强
 D.氮原子的电负性大于碳原子的电负性

C 解析: NH_3 和 CH_4 的中心原子均采取 sp^3 杂化,N原子的3个 sp^3 杂化轨道与H原子的1s轨道重

叠形成 σ 键,还有1个杂化轨道被孤电子对占据,所以 NH_3 为三角锥形;C原子的4个 sp^3 杂化轨道均与H原子的1s轨道重叠形成 σ 键,无孤电子对,所以 CH_4 是正四面体形。

6.计算下列各粒子中心原子的杂化轨道数,判断中心原子的杂化轨道类型,写出VSEPR模型名称。

- (1) CS_2 _____、_____、_____。
 (2) NH_4^+ _____、_____、_____。
 (3) H_2O _____、_____、_____。
 (4) PCl_3 _____、_____、_____。
 (5) BCl_3 _____、_____、_____。

答案:(1)2 sp 直线形

(2)4 sp^3 四面体形

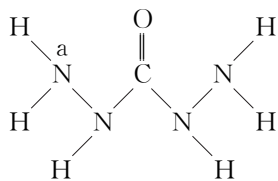
(3)4 sp^3 四面体形

(4)4 sp^3 四面体形

(5)3 sp^2 平面三角形

综合性·创新提升

7.下列说法正确的是 ()



- A.某化合物M的结构式如图所示,则碳、氮原子的杂化方式相同
 B.上述化合物M中,编号为a的氮原子和与其成键的另外三个原子在同一平面内
 C. SOCl_2 分子中,S原子是中心原子,为 sp^3 杂化
 D. S_8 分子中S原子采取的杂化方式为 sp

C 解析:化合物M中碳、氮原子各形成了3个 σ 键,氮原子有一个孤电子对而碳原子没有,故氮原子是 sp^3 杂化,而碳原子是 sp^2 杂化,A错误;由于氮原子为 sp^3 杂化,故该氮原子和与其成键的另外3个原子形成的是三角锥结构,不能共平面,B错

误; SOCl_2 的结构式为 $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{Cl}$,中心原子形成3个 σ 键,还有1个孤电子对,故是 sp^3 杂化,C正确; S_8 中每个S原子与2个S原子相连,S原子有2个孤电子对,2个 σ 键,所以S原子是 sp^3 杂化,D

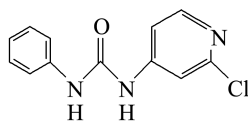
错误。

8. CH_3^+ 、 $-\text{CH}_3$ 、 CH_3^- 都是重要的有机反应中间体,下列有关它们的说法正确的是 ()

- A.碳原子均采取 sp^2 杂化
 B. CH_3^- 与 NH_3 、 H_3O^+ 的空间结构均为三角锥形
 C. CH_3^+ 中碳原子采取 sp^2 杂化,所有原子不会同时共面
 D. CH_3^+ 与 OH^- 形成的化合物中含有共价键

BD 解析: CH_3^+ 、 $-\text{CH}_3$ 、 CH_3^- 中碳原子和氢原子均以单键形式成键, CH_3^+ 中碳原子采取 sp^2 杂化, $-\text{CH}_3$ 、 CH_3^- 中碳原子均采取 sp^3 杂化,A错误; CH_3^- 、 NH_3 、 H_3O^+ 的空间结构均为三角锥形,B正确; CH_3^+ 中C的价层电子对数是3,碳原子为 sp^2 杂化,无孤电子对,其空间结构是平面三角形,所有原子共面,C错误; CH_3^+ 与 OH^- 形成的化合物中只有共价键,D正确。

9.氯吡苯脲是一种常用的膨大剂,其结构简式为

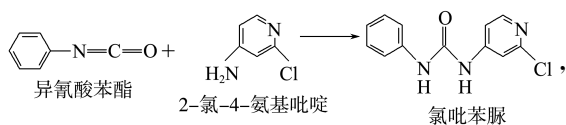


它是经国家批准使用的植物生长调节剂。

(1) 氯元素基态原子核外未成对电子数为_____。

(2) 氯吡苯脲晶体中, 氮原子的杂化轨道类型为_____, 羰基碳原子的杂化轨道类型为_____。

(3) 查文献可知, 可用 2-氯-4-氨基吡啶与异氰酸苯酯反应, 生成氯吡苯脲



反应过程中, 每生成 1 mol 氯吡苯脲, 断裂_____个 σ 键, 断裂_____个 π 键。(N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

(4) 膨大剂能在动物体内代谢, 其产物较为复杂, 其中有 H_2O 、 NH_3 、 CO_2 等。

① 请用共价键知识解释 H_2O 分子比 NH_3 分子稳定的原因: _____。

② H_2O 、 NH_3 、 CO_2 分子的空间结构分别是_____, H_2O 、 NH_3 、 CO_2 中心原子的杂化类型分别是_____。

解析: (1) 根据构造原理可知, 氯元素基态原子核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 所以未成对电子数为 1。(2) 根据氯吡苯脲的结构简式可知, 有 2 个氮原子均形成 3 个单键, 孤电子对数为 1, 属于 sp^3 杂化; 剩余 1 个氮原子形成 1 个双键和 1 个单键, 孤电子对数为 1, 是 sp^2 杂化; 羰基碳原子形成 2 个单键和 1 个双键, 为 sp^2 杂化。(3) 由于 σ 键比 π 键更稳定, 根据化学方程式可以看出, 断裂的化学键为异氰酸苯酯分子中的 $N=C$ 中的 π 键和 2-氯-4-氨基吡啶分子中的 $N-H$ σ 键。(4) ① O、N 属于同周期元素, O 的原子半径小于 N, $H-O$ 的键能大于 $H-N$ 的键能, 所以 H_2O 分子比 NH_3 分子稳定。

② H_2O 分子中 O 的价层电子对数 $= 2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 2, 所以为角形结构, O 原子采用 sp^3 杂化; NH_3 分子中 N 的价层电子对数 $= 3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 1, 所以为三角锥形结

构, N 原子采用 sp^3 杂化; CO_2 分子中 C 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2$, 不含孤电子对, 所以是直线形结构, C 原子采用 sp 杂化。

答案: (1) 1

(2) sp^2 、 sp^3 sp^2

(3) N_A N_A

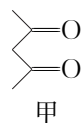
(4) ① $H-O$ 的键能大于 $H-N$ 的键能

② 角形、三角锥形、直线形 sp^3 、 sp^3 、 sp

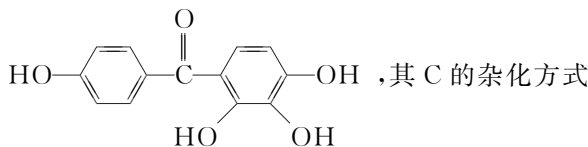
10. 回答下列问题:

(1) 苯胺() 和 $NH_4H_2PO_4$ 中的 N 原子杂化方式分别为_____。

(2) 物质甲中碳原子的杂化方式为_____。

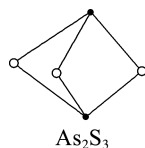


(3) 近年来光刻胶的发展趋势是应用含有多羟基的二苯甲酮类化合物, 如:



为_____。

(4) 成语“信口雌黄”中雌黄的分子式为 As_2S_3 , 分子结构如图所示, As 原子的杂化方式为_____。



解析: (1) 苯胺和磷酸二氢铵中氮原子的价层电子对数都为 4, 孤电子对数都为 0, 氮原子的杂化方式都为 sp^3 杂化。(2) 物质甲中甲基上的 C 原子形成 4 个 σ 键, 为 sp^3 杂化, $C=O$ 键中 C 原子形成双键, 为 sp^2 杂化。(3) 苯环碳原子、羰基碳原子均含 3 个 σ 键电子对, 不含孤电子对, 故其价层电子对数为 3, 对应杂化方式为 sp^2 。(4) 由结构图可知, 黑色球为 As、白色球为 S, 分子中 As 原子形成 3 个 σ 键, 还含有 1 个孤电子对, 杂化轨道数目为 $3+1=4$, As 杂化方式为 sp^3 杂化。

答案: (1) sp^3 、 sp^3 (2) sp^2 、 sp^3 (3) sp^2 (4) sp^3

第三节 分子结构与物质的性质

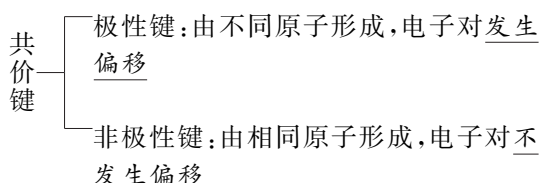
学习任务目标

- 1.理解共价键的极性和分子的极性及其产生极性的原因。
- 2.理解范德华力、氢键的实质及其对物质性质的影响。
- 3.认识影响物质溶解性的因素及“相似相溶”规律。
- 4.理解手性分子及其应用。

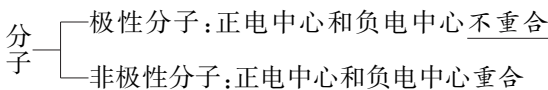
问题式预习

一、共价键的极性

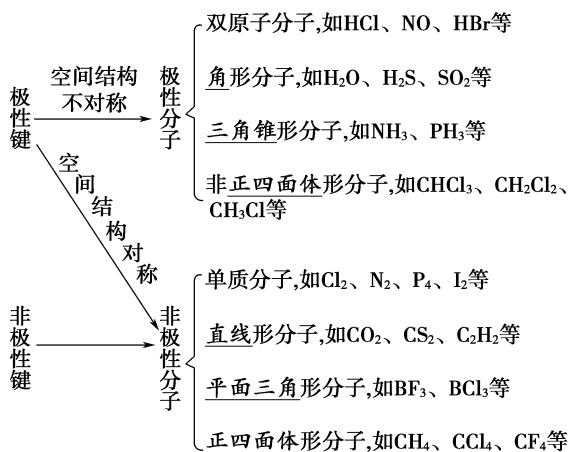
1.键的极性



2.分子的极性



3.键的极性和分子极性的关系



4.键的极性对化学性质的影响

(1)键的极性对物质的化学性质有重要的影响。例如,羧酸羧基中的羟基极性越大,酸性越强;极性越小,酸性越弱。

(2)羧酸的酸性与其分子组成的关系

羧酸	pK _a
丙酸(C ₂ H ₅ COOH)	4.88
乙酸(CH ₃ COOH)	4.76
甲酸(HCOOH)	3.75
氯乙酸(CH ₂ ClCOOH)	2.86
二氯乙酸(CHCl ₂ COOH)	1.29

续表

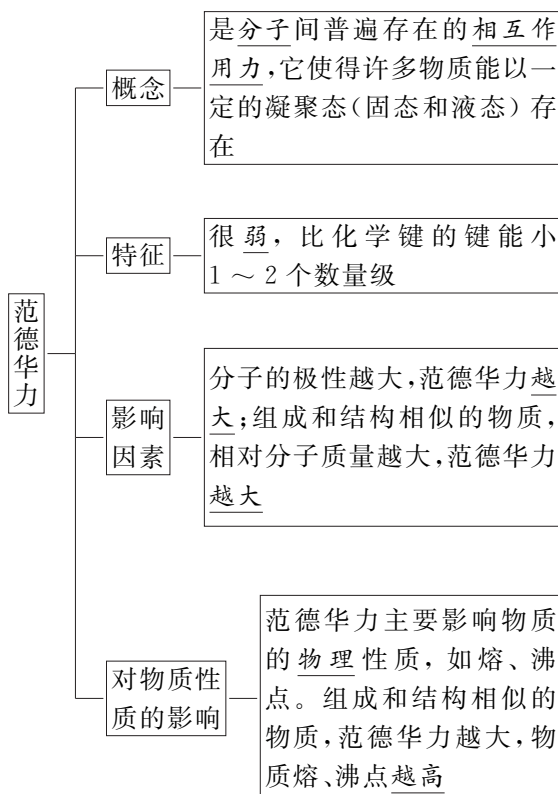
羧酸	pK _a
三氯乙酸(CCl ₃ COOH)	0.65
三氟乙酸(CF ₃ COOH)	0.23

①三氟乙酸的酸性大于三氯乙酸,这是由于氟的电负性大于氯的电负性,F—C的极性大于Cl—C的极性,使F₃C—的极性大于Cl₃C—的极性,导致三氟乙酸的羧基中的羟基极性更大,更易电离出氢离子。

②烷基是推电子基团,烷基越长推电子效应越大,使羧基中的羟基极性越小,羧酸的酸性越弱,所以甲酸、乙酸、丙酸随着烷基加长,酸性逐渐减弱。

二、分子间的作用力

1.范德华力及其对物质性质的影响



2. 氢键及其对物质性质的影响

(1) 概念

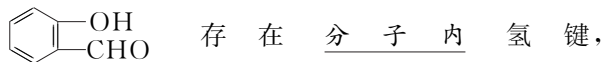
已经与电负性很大的原子(如 N、F、O)形成共价键的氢原子与另一个电负性很大的原子之间的作用力。

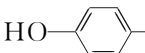
(2) 表示方法

氢键通常用 $X-H \cdots Y$ 表示,其中 X、Y 为 N、O、F，“—”表示共价键，“ \cdots ”表示形成的氢键。

(3) 分类

氢键可分为分子间氢键和分子内氢键两类。



 存在 分子间 氢键。前者的沸点低于后者。

(4) 特征

氢键不属于化学键,属于一种较弱的作用力,比化学键的键能小 1~2 个数量级。

(5) 氢键对物质性质的影响

氢键主要影响物质的熔、沸点,分子间氢键使物质熔、沸点升高。

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。如蔗糖和氨易溶于水,难溶于四氯化碳。萘和碘易溶于四氯化碳,难溶于水。

(2) 影响物质相互溶解的性质的因素

①外界因素:主要有温度、压强等。

②氢键:溶剂和溶质之间的氢键作用力越大,溶解性越好(填“好”或“差”)。

③分子结构的相似性:若溶质和溶剂的分子结构相似程度越大,其溶解性越好。如乙醇与水互溶,而戊醇在水中的溶解度明显减小。

三、分子的手性

1. 手性异构体

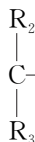
具有完全相同的组成和原子排列的一对分子,如同左手和右手一样互为镜像,却在三维空间里不能叠合,互称手性异构体。

2. 手性分子

有手性异构体的分子。

3. 手性碳原子

连接四个互不相同的原子或基团的碳原子称为手性碳原子。用 *C 来标记。含有手性的有机物,是



因为其含有手性碳原子。如 $R_1 - ^*C - R_4$, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 是互不相同的原子或基团。判断一种有机物是否具有手性碳原子,就看其含有的碳原子是否连有四个互不相同的原子或基团。

4. 手性合成

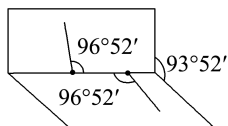
在有机合成的过程中使用手性催化剂可以只得到或者主要得到一种手性分子,这种独特的合成方法称为手性合成。

任务型课堂

任务一 键的极性和分子的极性

[探究活动]

双氧水是一种医用消毒杀菌剂。已知 H_2O_2 分子的结构如图所示, H_2O_2 分子不是直线形的,两个 H 原子犹如在半展开的书的两面纸上,书面夹角为 $93^\circ 52'$,而两个 O—H 与 O—O 的夹角均为 $96^\circ 52'$ 。



活动 1 写出 H_2O_2 的电子式,分析 H_2O_2 分子中共价键的种类有哪些?

提示: H_2O_2 的电子式为 $H:\ddot{O}:\ddot{O}:H$,分子中 H—O 为极性共价键,O—O 为非极性共价键。

活动 2 H_2O_2 分子中正电中心和负电中心是否重合? H_2O_2 属于极性分子还是非极性分子?

提示: 不重合。 H_2O_2 属于极性分子。

活动 3 极性分子和非极性分子有何区别?

提示: 看分子的空间结构是否对称,若对称则为非极性分子,反之则为极性分子。

[评价活动]

1. 下列化合物中,化学键的类型和分子的极性(极性或非极性)皆相同的是 ()

- A. CO_2 和 SO_2 B. CH_4 和 PCl_3
C. BF_3 和 NH_3 D. HCl 和 HI

D 解析: 题目所给各分子中均为极性键。 CO_2 、 CH_4 、 BF_3 为非极性分子, SO_2 、 PCl_3 、 NH_3 、 HCl 、 HI 为极性分子。


2. (2023·山东卷)下列分子属于极性分子的是 ()

- A. CS_2 B. NF_3
C. SO_3 D. SiF_4

B 解析: CS_2 中的中心原子 C 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 2) = 0$, σ 键电子对数为 2,价层电子对

数为 2, CS_2 的空间结构为直线形, 分子中正电中心和负电中心重合, CS_2 属于非极性分子, A 项不符合题意; NF_3 中的中心原子 N 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 1$, σ 键电子对数为 3, 价层电子对数为 4, NF_3 的空间结构为三角锥形, 分子中正电中心和负电中心不重合, NF_3 属于极性分子, B 项符合题意; SO_3 中的中心原子 S 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6 - 3 \times 2) = 0$, σ 键电子对数为 3, 价层电子对数为 3, SO_3 的空间结构为平面正三角形, 分子中正电中心和负电中心重合, SO_3 属于非极性分子, C 项不符合题意; SiF_4 中的中心原子 Si 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 4, 价层电子对数为 4, SiF_4 的空间结构为正四面体形, 分子中正电中心和负电中心重合, SiF_4 属于非极性分子, D 项不符合题意。

3. 已知 N、P 同属于元素周期表中的第 V A 族元素, N 在第二周期, P 在第三周期。 NH_3 分子呈三角锥形, N 原子位于锥顶, 3 个 H 原子位于锥底, N—H 间的夹角是 107° 。

(1) N_4 分子的空间结构为 , 它是一种 _____ (填“极性”或“非极性”) 分子。

(2) PH_3 分子与 NH_3 分子的空间结构 _____ (填“相似”或“不相似”), P—H _____ (填“有”或“无”) 极性, PH_3 分子 _____ (填“有”或“无”) 极性。

(3) NCl_3 是一种淡黄色油状液体。下列对 NCl_3 的有关描述不正确的是 _____ (填字母序号)。

- 该分子呈平面三角形
- 该分子中的化学键为极性键
- 该分子为极性分子
- 因 N—Cl 的键能大, 故 NCl_3 稳定

解析: (1) N_4 分子是正四面体结构, 是一种非极性分子。(2) NH_3 分子与 PH_3 分子结构相似, P—H 为不同元素原子之间形成的共价键, 为极性键, PH_3 分子空间结构为三角锥形, 正电中心和负电中心不重合, PH_3 为极性分子。(3) NCl_3 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5 - 3 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 1, 该分子为三角锥形, a 错误; N、Cl 之间形成的键应为极性键, b 正确; NCl_3 分子中正电中心和负电中心不重合, 该分子为极性分子, c 正确; 共价键的键

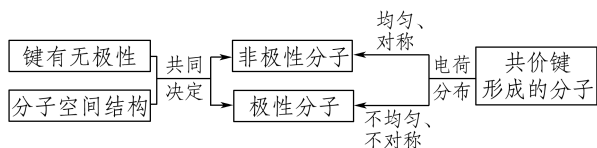
能越大, 含有该键的物质越稳定, d 正确。

答案: (1) 非极性 (2) 相似 有 有 (3) a

任务总结 ■■■■

(1) 极性分子中一定有极性键, 非极性分子中不一定含有非极性键。例如 CH_4 是非极性分子, 只含有极性键。含有非极性键的分子不一定为非极性分子, 如 H_2O_2 是含有非极性键的极性分子。

(2) 分子极性的判断方法



(3) 判断 AB_n 型分子极性的经验规律

AB_n 型分子中, 若中心原子 A 的化合价的绝对值等于该元素所在的主族序数, 则为非极性分子, 否则为极性分子。

(4) 键的极性对化学性质的影响

- 共价键的极性越强, 键的活泼性也越强, 容易发生断裂, 易发生相关的化学反应。
- 成键元素的原子吸引电子能力越强, 电负性越大, 共价键的极性就越强, 在化学反应中该分子的反应活性越强, 在化学反应中该共价键越容易断裂。

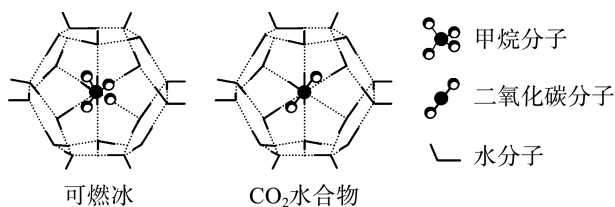
任务二 范德华力与氢键

[探究活动]

水是生命之源。水可以形成多种物质。

材料 1: 水分子间通过一种叫“氢键”的相互作用力(介于范德华力与化学键之间)彼此结合而形成 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 。在冰中每个水分子与 4 个水分子形成氢键, 水分子通过“氢键”相互连接成庞大的分子。

材料 2: 一定条件下, CH_4 、 CO_2 都能与 H_2O 形成笼状结构(如图所示)的水合物晶体。 CH_4 和 H_2O 形成的水合物晶体俗称“可燃冰”。



活动 1 氢键的键能远大于范德华力, 氢键属于化学键吗? 1 mol 冰中有多少摩尔“氢键”? 冰的密度小于水的原因是什么?

提示: 氢键不属于化学键, 属于分子间作用力; 每个水

分子与相邻的4个水分子形成氢键,故每个水分子形成的氢键数为 $4 \times \frac{1}{2} = 2$, 1 mol 冰中有 2 mol 氢键。

固态水(冰)中水分子间以氢键结合成排列规则的晶体,由于冰的结构中有空隙,造成体积膨胀,密度减小,故冰的密度比水的小。

活动2 结合材料2分析,“可燃冰”和 CO_2 水合物中分子间存在哪两种作用力?

提示:范德华力和氢键。

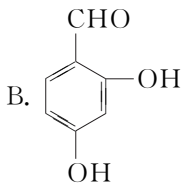
活动3 如何解释卤素单质从 $\text{F}_2 \rightarrow \text{I}_2$ 的熔点和沸点越来越高?

提示:从 $\text{F}_2 \rightarrow \text{I}_2$, 分子的组成和结构相似,相对分子质量越来越大,范德华力越来越大,所以熔、沸点越来越高。

[评价活动]

1. 下列物质分子内和分子间均可形成氢键的是 ()

A. NH_3



C. H_2S

D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

B 解析: 通常能形成氢键的分子中含有 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{H}-\text{O}$ 或 $\text{H}-\text{F}$ 。 NH_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 有氢键但只存在于分子间。B项有机物中的 $\text{O}-\text{H}$ 与另一分子中 $-\text{CHO}$ 的 O 可在分子间形成氢键,同一分子的 $\text{O}-\text{H}$ 与邻位 $-\text{CHO}$ 中的 O 可在分子内形成氢键。

2. 下列叙述与范德华力无关的是 ()

- A. 气体物质加压或降温时能凝结或凝固
- B. 通常状况下氯化氢为气体
- C. 氟、氯、溴、碘单质的熔、沸点依次升高
- D. 氯化钠的熔点较高

D 解析: 气体物质加压时,范德华力增大,降温时,气体分子的平均动能减小,分子靠自身的动能不足以克服范德华力,从而聚集在一起形成液体或固体,A不符合题意;氯化氢分子之间的作用力是很弱的范德华力,因此通常状况下氯化氢为气体,B不符合题意;组成和结构相似的物质,随着相对分子质量的增加,范德华力逐渐增大,物质的熔、沸点逐渐升高,C不符合题意; NaCl 中存在的作用力是很强的离子键,所以 NaCl 的熔点较高,与范德华力无关,D项符合题意。

3. 下列现象与氢键无关的有 ()

- ① HF 的熔、沸点比同族其他元素的氢化物高

② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的沸点高于 CH_3OCH_3

③ 水分子比硫化氢分子稳定

④ 小分子醇、羧酸可以和水以任意比互溶

⑤ 邻羟基苯甲酸的熔、沸点比对羟基苯甲酸的低

- A. 1项
- B. 2项
- C. 3项
- D. 4项

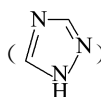
A 解析: ① HF 能形成分子间氢键, HF 的熔、沸点比同族其他元素的氢化物高;② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 能形成分子间氢键, CH_3OCH_3 不能, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的沸点高于 CH_3OCH_3 ;③ 氧元素非金属性比硫元素强, $\text{O}-\text{H}$ 键能大于 $\text{S}-\text{H}$ 键能,水分子比硫化氢分子稳定;④ 醇中羟基和羧酸中羧基能和溶剂水分子形成分子间氢键,增大溶解度,小分子的醇、羧酸可以和水以任意比互溶;⑤ 邻羟基苯甲酸可形成分子内氢键,使物质的熔、沸点降低,对羟基苯甲酸可形成分子间氢键,使物质的熔、沸点升高,故邻羟基苯甲酸的熔、沸点比对羟基苯甲酸的低;所以,五项中与氢键无关的只有③。

4. 我国传统文化包含丰富的化学知识。苏轼的《格物粗谈》中记载:“红柿摘下未熟,每篮用木瓜两三枚放入,得气即发,并无涩味”。《易经》中记载:“泽中有火”“上火下泽”。“泽”指湖泊池沼。下列关于材料中“气”和“火”的说法正确的是 ()

- A. “气”“火”在水中都能形成分子间氢键
- B. “气”的沸点低于“火”
- C. “气”“火”分子的空间结构都是正四面体形
- D. “气”“火”分子中 σ 键数目之比为 5 : 4

D 解析: 乙烯具有催熟作用,“气”是指乙烯,湖泊池沼中腐烂的植物发酵会产生甲烷,甲烷能燃烧,所以“火”是指甲烷气体。H和N、O、F原子可形成氢键,则乙烯和甲烷不能形成分子间氢键,故A错误;乙烯的相对分子质量大于甲烷,范德华力大,所以熔、沸点高,则乙烯的沸点高于甲烷,故B错误;乙烯中含碳碳双键,分子的空间结构为平面结构,故C错误;乙烯的结构简式为 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$,单键都是 σ 键,双键中1个是 σ 键,1个是 π 键,每个乙烯分子中含 σ 键数目为5,甲烷的结构简式为 CH_4 ,每个甲烷分子中含 σ 键数目为4,则“气”和“火”分子中 σ 键数目之比为 5 : 4,故D正确。

5. (1) 铁的一种化合物的化学式为 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$,其中 Htrz 为 1,2,4-三氮唑



环戊二烯与 1,2,4-三氮唑的物

理性质如下:

物质	环戊二烯	1,2,4-三氮唑
相对分子质量	66	69
物理性质	无色液体,不溶于水,沸点为 42.5 °C	无色晶体,溶于水,沸点为 260 °C

它们的水溶性和沸点差异很大的主要原因是_____。

(2) 甲醇、乙醇、丙醇等饱和一元醇水溶性较好,随着饱和一元醇 $C_nH_{2n+1}OH$ 中 n 值增大,在水中的溶解性_____ (填“增强”或“减弱”),原因为_____。

解析: (1) 两者结构相似,相对分子质量非常接近,但 Htrz 分子中有 N—H, N 原子半径小,电负性大,分子间可以形成氢键,也可以与水分子间形成氢键。(2) 饱和一元醇由于含有—OH, 所以与水结构相似,但是随着碳原子数目增多,结构上与水的相似程度就减小,所以水溶性减弱。

答案: (1) 1,2,4-三氮唑分子间、与水分子间都可以形成氢键

(2) 减弱 随着 n 值增大,醇与水的结构相似程度减小,所以溶解性减弱

任务总结 ■■■■

1. 范德华力

(1) 影响物质的熔点、沸点、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、沸点升高。如熔、沸点: $CF_4 < CCl_4 < CBr_4$ 。

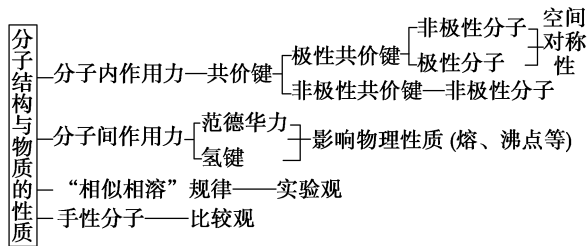
(3) 范德华力只影响物质的物理性质,而化学键主要影响物质的化学性质。

2. 氢键

(1) 分子间氢键的存在,使物质的熔、沸点升高,在水中的溶解度增大。如熔、沸点: $H_2O > H_2S$ 。

(2) 分子内存在氢键时,物质的熔、沸点降低。

► 提质归纳



课后素养评价(七)

基础性·能力运用

知识点 1 键的极性和分子的极性

1. 下列说法正确的是 ()

- A. 非极性分子中的原子一定不含孤电子对
- B. 平面三角形分子一定是非极性分子
- C. AB_n 型分子的中心原子最外层满足 8 电子结构, 则 AB_n 分子不一定是非极性分子
- D. 二氯甲烷分子的中心原子采取 sp^3 杂化, 键角均为 $109^\circ 28'$

C 解析: 非极性分子中的原子可能含有孤电子对, 如 CCl_4 是非极性分子, 氯原子上有孤电子对, A 错误; 对称的平面三角形分子是非极性分子, 如 BF_3 , 不对称的平面三角形分子(如 $HCHO$) 是极性分子, B 错误; CH_4 的中心原子 C 最外层满足 8 电子结构, CH_4 是非极性分子, NH_3 中心原子 N 最外层满足 8 电子结构, 但 NH_3 是极性分子, C 正确; 二氯甲烷分子的中心原子采取 sp^3 杂化, 因为 C—H 和 C—Cl 的键长不一样, 键角发生改变, 键角不是 $109^\circ 28'$, D 错误。

知识点 2 范德华力与氢键

2. 有下列两组命题, 其中乙组命题正确且能用甲组命题正确解释的是 ()

甲组	乙组
I. H—I 的键能大于 H—Cl 的键能	a. HI 比 HCl 稳定
II. H—I 的键能小于 H—Cl 的键能	b. HCl 比 HI 稳定
III. HI 分子间的范德华力大于 HCl 分子间的范德华力	c. HI 的沸点比 HCl 的高
IV. HI 分子间的范德华力小于 HCl 分子间的范德华力	d. HI 的沸点比 HCl 的低

① I a ② II b ③ III c ④ IV d

A. ①③ B. ②③ C. ①④ D. ②④

BC 解析: 键能的大小影响物质的热稳定性, 键能越大, 物质越稳定。H—Cl 的键能大于 H—I

的键能,所以 HCl 比 HI 稳定。范德华力影响物质的熔、沸点的高低,范德华力越大,熔、沸点越高。由于 HI 分子间的范德华力大于 HCl 分子间的范德华力,所以 HI 的沸点比 HCl 的高。

3. 氢键可以影响物质的性质。下列实验事实与氢键无关的是 ()

- A. 水和甲醇相互溶解
 B. 邻羟基苯甲醛的沸点低于对羟基苯甲醛
 C. 羊毛织品水洗后会变形
 D. HF(g) 分解时吸收的热量比 HCl(g) 分解时吸收的热量多

D 解析: 甲醇分子中含有电负性大、原子半径小的氧原子,溶于水时与水中的氢原子形成氢键,增强分子之间的吸引作用,导致物质相互溶解,这与氢键的形成有关,A 不符合题意;邻羟基苯甲醛会形成分子内氢键,而对羟基苯甲醛形成的是分子间氢键,增强了分子之间的作用力,导致邻羟基苯甲醛的沸点低于对羟基苯甲醛,这与氢键的形成有关,B 不符合题意;羊毛织品的主要成分是蛋白质,其中含有电负性较大的氮原子,水洗时与水分子的氢原子之间形成氢键,导致水洗后会缩小变形,这与氢键的形成有关,C 不符合题意;氟化氢分解时吸收的热量比氯化氢分解时吸收的热量多,是因为氢氟键强于氢氯键,断裂共价键消耗的能量多,与氢键无关,故 D 符合题意。

知识点 3 溶解性

4. 下列分子中,均属于易溶于水的物质的一组是 ()

- A. CH₄、CCl₄、CO₂ B. NH₃、HCl、HBr
 C. Cl₂、H₂、N₂ D. H₂S、NO、SO₂

B 解析: 水是极性溶剂,根据“相似相溶”规律,极性分子一般易溶于水。A 项中三种分子空间结构分别为正四面体形、正四面体形、直线形,三种分子都属于非极性分子,三种物质均不属于易溶于水的

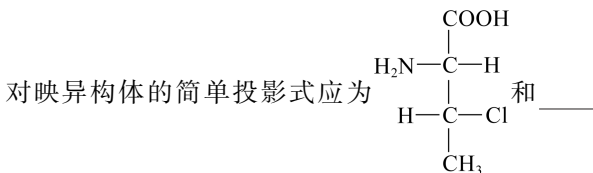
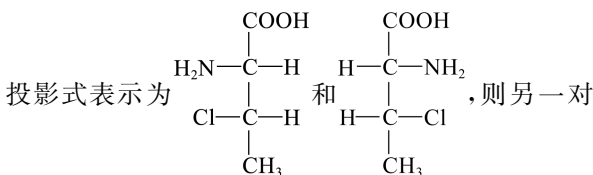
物质,不符合题意;B 项,NH₃ 分子空间结构为三角锥形,属于极性分子,HCl 和 HBr 均为由极性键形成的极性分子,三种物质都易溶于水,符合题意;C 项,三种分子都属于由非极性键形成的非极性分子,三种物质不属于易溶于水的物质,不符合题意;D 项中 NO 不溶于水,不符合题意。

知识点 4 手性

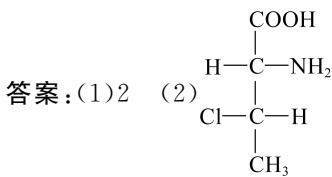
5. 已知 3-氯-2-丁氨酸的结构简式为 $\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}_3$, 请回答下列问题:

(1) 3-氯-2-丁氨酸分子中含有 _____ 个手性碳原子。

(2) 3-氯-2-丁氨酸的一对对映异构体可用简单的



解析: (1) 根据手性碳原子周围连接四个不同的基团或原子这一规律可以判断出该分子的中间两个碳原子为手性碳原子。(2) 参照例子可知,对映异构体关系就像照镜子一样,某物质的对映异构体就是该物质在镜子中的“形象”。



综合性·创新提升

6. 下列对一些实验事实的解释正确的是 ()

选项	实验事实	解释
A	水加热到较高温度都难以分解	水分子间存在氢键
B	白磷为正四面体分子	白磷分子中 P—P 间的键角是 109°28'
C	用苯萃取碘水中的 I ₂	苯和 I ₂ 均为非极性分子且苯与水不互溶
D	H ₂ O 的沸点高于 H ₂ S	H—O 的键长比 H—S 的键长短

C 解析: 水分子的稳定性与化学键有关,与氢键无关,水加热到较高温度都难以分解,说明水中存在的化学键较强,故 A 错误;白磷是正四面体结构,四个顶角上分别有一个 P 原子,键角为 60°,故 B 错误;H₂O 的沸点高于 H₂S,是因为水分子间含有氢键,故 D 错误。

7. 下列说法不正确的是 ()

A. HClO、H₂CO₃、HNO₃、HClO₄ 的酸性依次增强

B. 一个 $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 分子含有 1 个手性碳原子

C. HCl、NH₃、C₂H₅OH 均易溶于水的原因之一是与 H₂O 均能形成氢键

D. 以极性键结合的分子不一定是极性分子

C 解析:非羟基氧原子数依次增多,酸性依次增强,A 正确;分子中与羧基和羟基相连的碳原子连接四个各不相同的基团,是手性碳原子,B 正确;HCl 不能与 H₂O 形成氢键,C 错误;以极性键结合的分子不一定是极性分子,如甲烷是非极性分子,D 正确。

8. 下列有关 SO₂、SO₃、SO₄²⁻、H₂SO₄ 的说法正确的是 ()


A. SO₂ 转化为 SO₃ 时没有破坏共价键

B. SO₃ 的空间结构为三角锥形

C. SO₄²⁻ 与 SO₃ 中的键角相等

D. 浓硫酸中 H₂SO₄ 分子间能形成氢键

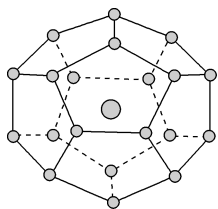
D 解析:SO₂ 和 O₂ 反应生成 SO₃,既有旧共价键的断裂,又有新共价键的生成,A 错误;SO₃ 中 S 的价层电子对数为 $3 + \frac{6-3 \times 2}{2} = 3 + 0 = 3$,不含孤电子对,SO₃ 的空间结构为平面三角形,B 错误;SO₄²⁻ 中 S 的价层电子对数为 $4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4 + 0 = 4$,不含孤电子对,SO₄²⁻ 的空间结构为正四面体,SO₃ 的空间结构为平面三角形,二者的键角不相等,C 错误;H₂SO₄ 分子中含有 O—H,则浓硫酸中 H₂SO₄ 分子间能形成氢键,D 正确。

9. (2022·山东卷)吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的大 π 键。在水中的溶解度,吡啶远大于苯,主要原因是 ① _____, ② _____。

答案:① 吡啶能与 H₂O 分子形成分子间氢键

② 吡啶和 H₂O 均为极性分子,相似相溶,而苯为非极性分子

10. 一定条件下,CH₄ 和 CO₂ 都能与 H₂O 形成如图所示的笼状结构(表面的小球是水分子,内部的大球是 CH₄ 分子或 CO₂ 分子;“可燃冰”是 CH₄ 与 H₂O 形成的水合物),其相关参数见表。



分子	参数	
	分子直径/ nm	分子与 H ₂ O 的结合能 E/(kJ·mol ⁻¹)
CH ₄	0.436	16.40
CO ₂	0.512	29.91

(1) CO₂ 分子中碳原子的杂化轨道类型为 _____, 相同条件下 CO₂ 与 SO₂ 在水中的溶解度较大的是 SO₂,理由是 _____

(2) 为开采海底的“可燃冰”,有科学家提出用 CO₂ 置换 CH₄ 的设想。已知图中笼状结构的空腔直径为 0.586 nm,根据图表,从物质结构及性质的角度分析,该设想的依据是 _____

(3) “可燃冰”中分子间存在的作用力是氢键和 _____,图中最小的环中连接的原子总数是 _____。

解析:(1)CO₂ 分子中中心原子成键电子对数为 2,孤电子对数为 0,空间结构为直线形,为 sp 杂化;二氧化碳为非极性分子,二氧化硫和水均为极性分子,根据“相似相溶”规律,极性分子易溶于极性溶剂中。(2)由表中数据可知二氧化碳的分子直径小于笼状结构的空腔直径,且二氧化碳与水的结合能高于甲烷。(3)“可燃冰”分子为共价化合物,存在共价键,其中 H 与 O 相连,分子之间易形成氢键,除此之外还存在范德华力;根据题图结构,最小的环为五元环,一个小球代表一个水分子,每个水分子之间形成氢键,相当于每个球含两个原子,则原子总数为 2×5=10。

答案:(1)sp 杂化 二氧化碳为非极性分子,二氧化硫和水均为极性分子,根据“相似相溶”规律,极性分子易溶于极性溶剂中 (2)二氧化碳的分子直径小于笼状结构的空腔直径,且二氧化碳与水的结合能高于甲烷

(3)范德华力 10



单元活动构建

单元活动2 以碳、砷、铬、铜等元素在化学领域的应用

为例复习分子结构及性质

「单元任务」

任务内容	
任务一	含碳物质如甲醇等典型物质的结构与性质
任务二	含砷、铬等副族元素的粒子的结构与性质

「任务导引」

材料1: 甲醇(CH_3OH)是一种用途广泛的基础有机原料和优质燃料,是用来制造农药、医药、塑料、合成纤维及有机化工产品如甲醛、甲胺、氯甲烷、硫酸二甲酯等的原料。甲醇中掺入汽油可作为替代燃料使用。

材料2: 纵观化学发展史可知,青铜与铁是青铜时代和铁器时代人类创造的新材料,酿酒和发酵工艺是原始的食品化学工艺,药物的发现和提纯是早期药物化学研究的主要内容。近现代以来,合成化学在无机、有机、催化、高分子和超分子等领域得到了蓬勃发展,其产物广泛应用在纳米材料、医药、航空、航天及军事等领域。

任务一 含碳物质如甲醇等典型物质的结构与性质

活动1 甲醇(CH_3OH)在 Cu 催化作用下被氧化成甲醛(HCHO)。甲醛分子内 σ 键与 π 键个数之比为_____。甲醇分子内的 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 键角_____ (填“大于”“等于”或“小于”)甲醛分子内的 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 键角;甲醛能与水形成氢键,其表示式为_____。

提示: $3:1$; sp^2 ; 小于; $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ \cdots $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 。甲醛的结构式为

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, 甲醛中 σ 键与 π 键个数之比为 $3:1$; 甲醇中碳原子的杂化方式为 sp^3 , 分子空间结构为四面体形, 分子内 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 键角接近 $109^\circ 28'$, 甲醛中碳原子杂化方式为 sp^2 , 分子空间结构为平面三角形, 分子内 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 键角接近 120° , 甲醇分子内的 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 键角小于甲醛分子内的 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 键角。

活动2 在一定条件下, 甲醇(沸点 64.7°C) 可转化为乙酸甲酯($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, 沸点 57.1°C)。

(1) 一个乙酸甲酯分子中 σ 键和 π 键个数之比为_____。

(2) 甲醇与乙酸甲酯因沸点接近而不易分离, 工业上用蒸馏的方法分离二者时常先加适量水, 理由为_____。

(3) 已知 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 与甲醛在水溶液中发生反应可生成一种新物质 HOCH_2CN , HOCH_2CN 中碳原子的杂化方式是_____。

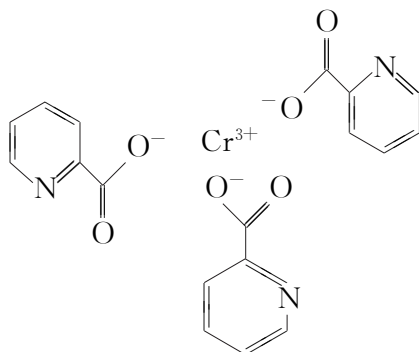
提示: (1) 一个乙酸甲酯分子中含有 10 个 σ 键、1 个 π 键, 则 σ 键和 π 键个数之比为 $10:1$ 。(2) 乙酸甲酯不易与水形成氢键, 而甲醇易与水形成氢键使甲醇沸点升高, 使得乙酸甲酯容易从混合物中蒸出。(3) HOCH_2CN 中与羟基($-\text{OH}$)相连的碳原子为饱和碳原子, 价层电子对数是 4, 杂化轨道类型为 sp^3 ; 另外一碳原子与氮原子形成碳氮三键, 三键含有 1 个 σ 键和 2 个 π 键, 价层电子对数 $= 2 + 0 = 2$, 所以碳原子杂化轨道类型为 sp 。

任务二 含砷、铬等副族元素的粒子的结构与性质

活动1 碳、氮和铬的相关化合物在药物化学及催化化学等领域应用广泛。

(1) 铬的一种含氧酸——铬酸(H_2CrO_4), 结构和硫酸类似。其阴离子 CrO_4^{2-} 的空间结构为_____。

(2) 含铬的化合物吡啶甲酸铬是一种用于二型糖尿病的保健药, 其结构如图所示。



① 该化合物中 H 、 C 、 N 、 O 的电负性由大到小的顺序为_____, N 原子的杂化轨道类型为_____。

② 该化合物中含有的化学键类型有_____ (填字母序号)。

- a. 离子键 b. 极性键

c.非极性键 d.氢键

提示:(1) CrO_4^{2-} 中Cr的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (6$

$+2 - 2 \times 4) = 4$,故 CrO_4^{2-} 的空间结构为正四面体。

(2)①同周期从左到右,元素的电负性逐渐增大,同主族元素从上到下,元素的电负性逐渐减小,因此H、C、N、O的电负性由大到小的顺序为 $\text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$ 。

由图可知,N原子的杂化轨道类型为 sp^2 ;②结合图和名称(吡啶甲酸铈),可知其结构中含有离子键、极性键和非极性键,选abc。

活动2 硫和钒的相关化合物,在药物化学及催化化学等领域应用广泛。回答下列问题:

(1)基态钒原子的价层电子轨道表示式为_____,钒有+2、+3、+4、+5等多种化合价,其中最稳定的化合价是_____, VO_4^{3-} 的空间结构为_____。

(2)2-巯基烟酸氧钒配合物(如图1所示)是副作用小的有效调节血糖的新型药物。

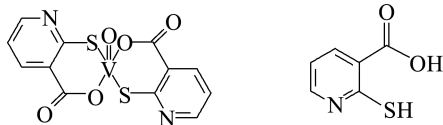


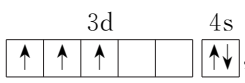
图1

图2

①基态S原子中原子核外未成对电子数为_____,该药物中S原子的杂化方式是_____,所含第二周期元素第一电离能按由大到小顺序排列是_____。

②2-巯基烟酸(如图2所示)水溶性优于2-巯基烟酸氧钒配合物的原因是_____。

提示:(1)钒原子为23号元素,其电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^3 4\text{s}^2$,所以价层电子轨道表示式为



其最稳定的化合价应该是+5价,即失去所有的价电子,形成最外层为8电子的稳定结构。根据价层电子对互斥模型, VO_4^{3-} 中的中心

原子V的价层电子对数为 $4 + \frac{5+3-4 \times 2}{2} = 4$,无孤

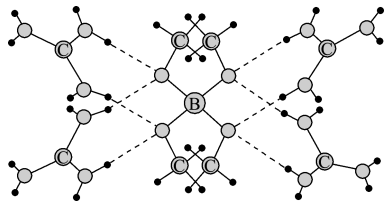
电子对,空间结构为正四面体形。(2)①S原子的电子排布式为 $[\text{Ne}]3\text{s}^2 3\text{p}^4$,所以S原子的3p能级上有4个电子,分配在三个轨道中,有2个单电子。S有2个 σ 键电子对,2个孤电子对,价层电子对数为4,所以S的杂化方式是 sp^3 杂化。该配合物含有的第二

周期元素是C、N、O。同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势,因为N的2p能级上有3个电子,达到半充满稳定状态,所以N的第一电离能比同周期相邻元素大,第一电离能由大到小的顺序为 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ 。②2-巯基烟酸有羧基,可以与水分子形成氢键,所

以其水溶性会更好。

「活动达标」

1.(2023·新课标卷)一种可吸附甲醇的材料,其化学式为 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4 [\text{B}(\text{OCH}_3)_4]_3 \text{Cl}$,部分晶体结构如下图所示,其中 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 为平面结构。下列说法正确的是 ()



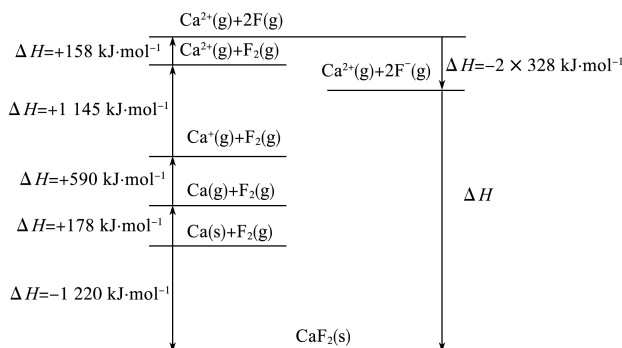
- A.该晶体中存在 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键
B.基态原子的第一电离能: $\text{C} < \text{N} < \text{O}$
C.基态原子未成对电子数: $\text{B} < \text{C} < \text{O} < \text{N}$
D.晶体中B、N和O原子轨道的杂化类型相同

A 解析:由晶体结构图可知, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 中的H与 $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$ 中的O形成氢键,因此,该晶体中存在 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键,A项说法正确。同一周期元素原子的第一电离能呈递增趋势,但是第IIA、VA族元素的原子结构比较稳定,其第一电离能高于同周期相邻元素的原子,因此,基态原子的第一电离能从小到大的顺序为 $\text{C} < \text{O} < \text{N}$,B项说法错误。B、C、O、N的未成对电子数分别为1、2、2、3,因此,基态原子未成对电子数由少到多的顺序为 $\text{B} < \text{C} = \text{O} < \text{N}$,C项说法错误。 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 为平面结构,则其中C和N的原子杂化轨道类型均为 sp^2 ; $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$ 中B与4个O形成了4个 σ 键,B没有孤电子对,则B的原子轨道杂化类型为 sp^3 ; $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$ 中O分别与B和C形成了2个 σ 键,O原子还有2个孤电子对,则O的原子轨道的杂化类型为 sp^3 ;综上所述,晶体中B、O和N原子轨道的杂化类型不相同,D项说法错误。

2.氟及其化合物的用途非常广泛。

(1) AsF_3 、 IF_2^+ 、 OF_2 、 BeF_2 中价层电子对数不同于其他三种的粒子的空间结构为_____。

(2)基于 CaF_2 设计的Born-Haber循环如图所示。



钙的第一电离能为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,F—F的键能

为 $\underline{\hspace{2cm}}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解析: (1) AsF_3 中 As 的价层电子对数为 $3 +$

$$\frac{5-3 \times 1}{2} = 4, \text{IF}_2^+ \text{ 中 I 的价层电子对数为 } 2 +$$

$$\frac{7-1-2 \times 1}{2} = 4, \text{OF}_2 \text{ 中 O 的价层电子对数为 } 2 +$$

$$\frac{6-2 \times 1}{2} = 4, \text{BeF}_2 \text{ 中 Be 的价层电子对数为 } 2 +$$

$$\frac{2-2 \times 1}{2} = 2, \text{价层电子对数不同于其他粒子的是}$$

BeF_2 , 其空间结构为直线形。(2) 第一电离能为气态基态原子失去第一个电子转化为气态基态正离子所需最低能量, 从图中分析可知, 钙的第一电离能为 $590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{F}-\text{F}$ 的键能为 $158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答案: (1) 直线形 (2) 590 158

3. 银消毒商业用途越来越广, 如银纳米牙膏等。如果过量摄取会导致中毒。铜、银、金位于同一族, 它们是生活中常见金属。

(1) 在元素周期表中, 银的周期序数比铜多 1, 基态银原子的价层电子排布式为 $\underline{\hspace{2cm}}$; 银元素位于 $\underline{\hspace{2cm}}$ 区。

(2) 银器长时间与空气接触会变黑。银器变黑的原理: $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

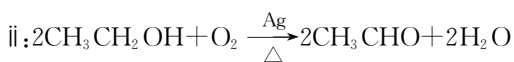
① 在该反应中, 断裂的化学键有 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填字母序号)。

- A. 金属键 B. 离子键
C. 共价键 D. 氢键

② 常温常压下, H_2O 呈液态, H_2S 呈气态, 其原因是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

③ 实验室广泛使用 AgNO_3 试剂, AgNO_3 晶体中阴离子空间结构是 $\underline{\hspace{2cm}}$; 形成 AgNO_3 的三种元素第一电离能从大到小顺序为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

④ 银是常用的催化剂。例如,



上述反应中, 碳原子采用 sp^2 杂化的物质名称为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析: (1) 铜为 29 号元素, 基态铜原子的价层电子排布式为 $3\text{d}^{10}4\text{s}^1$; 银的周期序数比铜多 1, 也位于第 I B 族, 则银元素位于 ds 区, 价层电子排布式为 $4\text{d}^{10}5\text{s}^1$ 。(2) ① 银中存在金属键, H_2S 中存在极性键, O_2 中存在非极性键, 极性键和非极性键属于共价键, 则在该反应中共价键和金属键会断裂, 故答案为 AC; ② 物质状态由熔、沸点决定, 由于 H_2O 分子间存在氢键, 使得 H_2O 的熔、沸点比 H_2S 的高, 则常温常压下, H_2O 呈液态, H_2S 呈气态; ③ NO_3^- 中 N 有 3 个 σ 键电子对, 孤电子对数为 0, 所以它呈平面三角形; 涉及三种元素为 Ag、N、O, N 的 2p 能级半充满更稳定, 第一电离能大于 O, 故第一电离能从大到小的顺序为 N、O、Ag; ④ 形成一个双键的碳原子为 sp^2 杂化, 上述反应中, 碳原子采用 sp^2 杂化的物质名称为乙烯、乙醛。

答案: (1) $4\text{d}^{10}5\text{s}^1$ ds

(2) ① AC ② H_2O 分子间存在氢键 ③ 平面三角形 N、O、Ag ④ 乙烯、乙醛

第二章质量评估

(时间: 90 分钟 分值: 100 分)

一、选择题 (本题共 15 小题, 每小题 3 分, 共 45 分。每小题只有一个选项符合题目要求)

1. (2021 · 山东卷) 关于 CH_3OH 、 N_2H_4 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 的结构与性质, 下列说法错误的是 ()

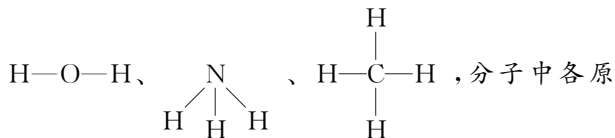
- A. CH_3OH 为极性分子
B. N_2H_4 分子的空间结构为平面形
C. N_2H_4 的沸点高于 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$
D. CH_3OH 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 中 C、O、N 原子的杂化方式均相同

B 解析: 甲醇可看成甲烷中的一个氢原子被羟基取代得到的, 碳原子连接 3 个氢原子和 1 个氧原子, 为四面体结构, 是由极性键组成的极性分子, A 正确; N_2H_4 中 N 原子的杂化方式为 sp^3 , 不是平面形, B 错误; N_2H_4 分子中连接 N 原子的 H 原子数多, 存在氢键的数目多, 而 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 只有一端可以形成氢键, 另一端的两个甲基基团比较大, 影响了分子的排列, 沸点比 N_2H_4 的低, C 正确; CH_3OH 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 分子中 C、O、N 的杂化方式均为 sp^3 , D 正确。

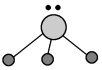
2. 下列对 HCl 、 Cl_2 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 五种分子中共价键形成方式的分析正确的是 ()

- A. 都是 σ 键, 没有 π 键 B. 都是 π 键, 没有 σ 键
C. 既有 π 键, 又有 σ 键 D. 除 CH_4 外, 都是 σ 键

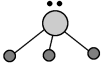
A 解析: 题中各分子的结构式分别为 $\text{H}-\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 、



分子中各原子之间均为单键, 则都是 σ 键, 没有 π 键。

3. 用短线“—”表示共用电子对, 用“ $\cdot\cdot$ ”表示未成键孤电子对的式子叫路易斯结构式。R 分子的路易斯结构式可以表示为 , 则以下叙述错误的是 ()

- A. R 为三角锥形 B. R 可以是 BF_3
C. R 是极性分子 D. R 的键角小于 $109^\circ 28'$

B 解析:  中含有 3 个单键和 1 个孤电子对, 价层电子对数为 4, 空间结构为三角锥形, 故 A 正确; B 原子最外层含有 3 个电子, BF_3 中 B 原子形成 3 个共价键, B 原子没有孤电子对, 所以 R 不是 BF_3 , 故 B 错误; 由极性键构成的分子, 若结构对称, 正电中心和负电中心重合, 则为非极性分子, R 分子的结构不对称, R 是极性分子, 故 C 正确; 三角锥形分子键角小于 $109^\circ 28'$, 故 D 正确。

4. 下列说法正确的是 ()

A. H_2SO_4 分子中三种原子均以杂化轨道成键

B. NH_4^+ 的电子式为 $[\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{H}]^+$, 该离子呈正方形

C. CH_4 分子中的 4 个 C—H 都是由氢原子的 1s 轨道与碳原子的 2p 轨道重叠形成的

D. CH_4 分子中碳原子的 sp^3 杂化轨道分别与 4 个氢原子的 1s 轨道重叠, 形成 4 个 C—H σ 键

D 解析: H_2SO_4 分子中 H、O 原子没有发生轨道杂化, A 项错误; NH_4^+ 呈正四面体形, B 项错误; CH_4 分子中碳原子的 2s 轨道与 2p 轨道进行杂化形成 4 个 sp^3 杂化轨道, 然后碳原子的 sp^3 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道重叠形成 C—H σ 键, C 项错误, D 项正确。

5. 通常把原子总数和价电子总数相同的分子或离子称为等电子体。人们发现等电子体的空间结构相同。下列有关说法正确的是 ()

A. CH_4 和 NH_4^+ 是等电子体, 键角均为 60°

B. NO_3^- 和 CO_3^{2-} 是等电子体, 均为平面正三角形结构

C. H_3O^+ 和 PCl_3 是等电子体, 均为三角锥形结构

D. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 和苯是等电子体, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 分子中不存在“肩并肩”式重叠的轨道

B 解析: CH_4 和 NH_4^+ 都是正四面体结构, 键角均为 $109^\circ 28'$, A 项错误; NO_3^- 和 CO_3^{2-} 是等电子体, 均为平面正三角形结构, B 项正确; H_3O^+ 和 PCl_3 价电子总数不相等, 不是等电子体, C 项错误; $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 结构与苯相似, 也存在“肩并肩”式重叠的轨道, D 项错误。

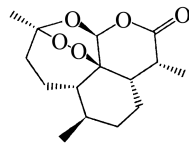
6. 下列对分子性质的解释中, 不正确的是 ()

A. 碘单质易溶于四氯化碳, 甲烷难溶于水都可用“相似相溶”规律解释

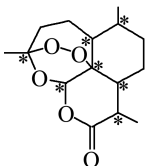
B. 过氧化氢是含有极性键和非极性键的极性分子

C. 水很稳定 ($1\ 000^\circ\text{C}$ 以上才会部分分解) 是因为水中含有大量的氢键

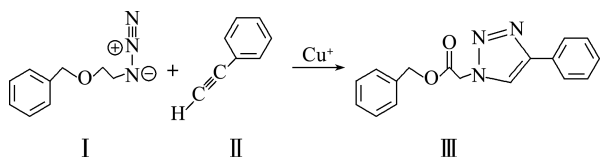
D. 青蒿素的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$, 其结构如图所示, 该分子中包含 7 个手性碳原子



C 解析: I_2 是非极性分子, 易溶于非极性溶剂四氯化碳, 甲烷是非极性分子, 难溶于极性溶剂水, 所以都可用“相似相溶”规律解释, A 正确; 过氧化氢中含有极性键 O—H 和非极性键 O—O, 其正电中心和负电中心不重合, 属于极性分子, B 正确; 水很稳定 ($1\ 000^\circ\text{C}$ 以上才会部分分解) 是因为水中含有的 H—O 非常稳定, 与分子间氢键无关, C 错误; 手性碳原子连接的 4 个原子或原子团互不相同, 根据青蒿素的结构图, 可知该分子中包含 7 个手性碳原子, 如图所示:

, D 正确。

7. 2022 年诺贝尔化学奖授予在“点击化学和生物正交化学”领域做出贡献的三位科学家。点击化学经典反应之一如图所示。下列有关 I ~ III 三种物质的说法正确的是 ()



A. I 中 O 元素的第一电离能最大

B. 1 个 II 分子中含有 9 个 σ 键

C. III 中碳氧键的键能均相等

D. 基态的该反应催化剂的价层电子排布为 $3d^{10}$

D 解析: I 中含有 C、H、N 和 O 四种元素,同周期元素的第一电离能总体上随原子序数增大而增大,但是 N 原子的 2p 轨道处于半充满状态,比较稳定,所以 N 元素的第一电离能大于 O 元素,即 N 元素的第一电离能最大,A 项错误;1 个苯分子中含有 6 个碳碳 σ 键和 6 个碳氢 σ 键,1 个碳碳三键中含有 1 个碳碳 σ 键和 2 个 π 键,1 个碳氢键中含有 1 个 σ 键,所以 II 分子中含有 14 个 σ 键,B 项错误;III 中碳氧键包括碳氧单键和碳氧双键,键能不相等,C 项错误;该反应的催化剂是 Cu^+ ,基态 Cu^+ 的价层电子排布为 $3d^{10}$,D 项正确。

8. 下列说法正确的是 ()

A. AB_n 型分子中,若中心原子没有孤电子对,则

AB_n 为空间对称结构,属于非极性分子

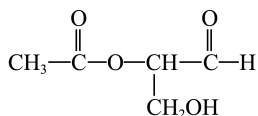
B. 水的沸点高是因为 H—O 键能大

C. H_2O 、 NH_3 、 CH_4 分子中的 O、N、C 原子分别形成 2 个、3 个、4 个键,故 O、N、C 原子分别采取 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化

D. CCl_4 分子是含有极性键的极性分子

A 解析: H_2O 的沸点高是因为水中含有大量的氢键,B 项错误;在 NH_3 、 H_2O 、 CH_4 中 N、O、C 均采用 sp^3 杂化,只不过 NH_3 、 H_2O 分子中孤电子对占据着杂化轨道,C 项错误; CCl_4 是含有极性键的非极性分子,D 项错误。

9. 在有机物分子中,连有 4 个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子。手性分子具有光学活性。结构简式如图所示的有机物分子中含有一个手性碳原子,该有机物具有光学活性。当该有机物发生下列化学变化时,生成的新有机物无光学活性的是 ()



A. 与新制银氨溶液共热

B. 与甲酸发生酯化反应

C. 与金属钠发生置换反应

D. 与 H_2 发生加成反应

D 解析: 若生成的新有机物为无光学活性的物质,

则原有机物中的手性碳原子上至少有一个原子或基团发生转化使两个原子或基团具有相同的结构。A 项,反应后 $-CHO$ 转化为 $-COONH_4$,手性碳原子仍存在;B 项,反应后 $-CH_2OH$ 转化为 $-CH_2O-\overset{O}{\parallel}{C}-H$,手性碳原子仍存在;C 项,反应后 $-CH_2OH$ 转化为 $-CH_2ONa$,手性碳原子仍存在;D 项,反应后 $-CHO$ 转化为 $-CH_2OH$,与原有机物手性碳原子上的一个基团结构相同,不再存在手性碳原子。

10. 下列关于含氯粒子的说法不正确的是 ()

A. ClO_2^- 的空间结构为角形

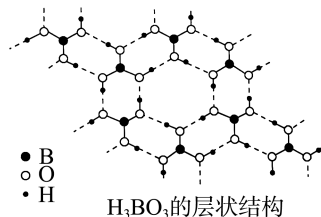
B. ClO_2 属于共价化合物

C. ClO_3^- 的键角为 120°

D. ClO_4^- 的中心原子的杂化轨道类型为 sp^3

C 解析: ClO_2^- 的中心原子价层电子对数为 $2 + \frac{7+1-2 \times 2}{2} = 4$,含两个孤电子对,空间结构为角形,A 正确; ClO_2 只含共价键,为共价化合物,B 正确; ClO_3^- 的中心原子价层电子对数为 $3 + \frac{7+1-3 \times 2}{2} = 4$,含 1 个孤电子对,空间结构为三角锥形,键角不是 120° ,C 错误; ClO_4^- 的中心原子价层电子对数为 $4 + \frac{7+1-4 \times 2}{2} = 4$,杂化轨道类型为 sp^3 ,D 正确。

11. 正硼酸(H_3BO_3)是一种片层状结构的白色晶体,层内的 H_3BO_3 分子通过氢键相连(如图所示)。下列有关说法正确的是 ()



A. H_3BO_3 分子中各原子最外层均满足 8 电子稳定结构

B. H_3BO_3 分子的稳定性与氢键有关

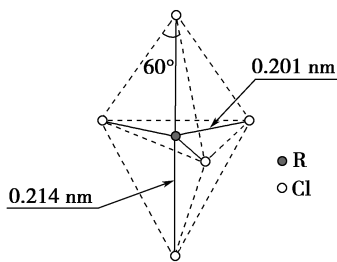
C. 1 mol H_3BO_3 的晶体中有 3 mol 极性共价键

D. 1 mol H_3BO_3 的晶体中有 3 mol 氢键

D 解析: 硼原子最外层只有 3 个电子,与氧原子形成 3 个共用电子对,氢原子最外层只有 1 个电子,与氧原子形成 1 个共用电子对,因此 B 原子和 H 原子最外层都不满足 8 电子稳定结构,故 A 错误;分子的稳定性与分子内的 B—O、H—O 共价键有关,与氢键无关,故 B 错误;1 mol H_3BO_3 的

晶体中有 3 mol B—O 和 3 mol O—H, 则 1 mol H_3BO_3 的晶体中有 6 mol 极性共价键, 故 C 错误; 1 个 H_3BO_3 分子对应 6 个氢键, 1 个氢键为 2 个 H_3BO_3 分子共用, 因此含有 1 mol H_3BO_3 分子的晶体中有 3 mol 氢键, 故 D 正确。

12. 第 V A 族元素的原子 R 与 A 原子结合形成 RA_3 气态分子, 其空间结构呈三角锥形。 RCl_5 在气态和液态时, 分子结构如图所示。下列关于 RCl_5 分子的说法不正确的是 ()

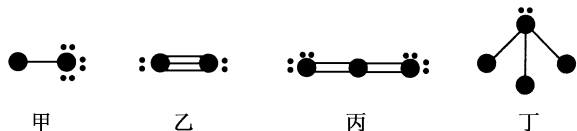


RCl_5 的分子结构

- A. 每个原子的最外层都达到 8 电子稳定结构
B. 键角(Cl—R—Cl)有 90° 、 120° 、 180° 三种
C. RCl_5 受热后会分解生成分子空间结构呈三角锥形的 RCl_3
D. 分子中 5 个 R—Cl 键能不完全相同

A 解析: R 原子最外层有 5 个电子, 形成 5 个共用电子对, 所以 RCl_5 中 R 的最外层电子数为 10, R 的最外层不满足 8 电子稳定结构, A 错误; 上下两个顶点处的氯原子与中心原子 R 形成的键角为 180° , 中间三个氯原子构成平面三角形, 键角为 120° , 顶点处的氯原子与平面形成的键角为 90° , B 正确; RCl_5 受热后会分解生成 RCl_3 和 Cl_2 : $\text{RCl}_5 \xrightarrow{\Delta} \text{RCl}_3 (\text{三角锥形}) + \text{Cl}_2 \uparrow$, C 正确; 由 R—Cl 有两类键长可知, 键能不完全相同, D 正确。

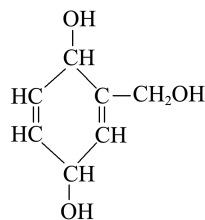
13. 下列结构图中, ●代表前两个周期元素的原子实(原子实是原子除去最外层电子后剩余的部分), 小黑点代表未用于形成共价键的最外层电子, 短线代表共价键。如 F_2 可表示为 $\bullet\text{---}\bullet$ 。根据各图表示的结构特点, 下列有关叙述正确的是 ()



- A. 上述结构图中共出现 6 种元素
B. 甲、乙、丙为非极性分子, 丁为极性分子
C. 甲与丁可以发生化合反应生成离子化合物
D. 向 CaCl_2 溶液中加入(或通入)丙有白色沉淀产生

C 解析: 由示例和题给信息可确定: 甲为 HF, 乙为 N_2 , 丙为 CO_2 , 丁为 NH_3 。A 中, 结构图中共有 H、F、N、C、O 5 种元素, 错误; B 中, 乙、丙为非极性分子, 甲、丁为极性分子, 错误; C 中, $\text{HF} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{F}$, NH_4F 属于离子化合物, 正确; D 中, CO_2 通入 CaCl_2 溶液中不能生成 CaCO_3 沉淀, 错误。

14. 某种有机物的结构如图所示, 下列关于该有机物的叙述中, 正确的是 ()



- A. 1 mol 此有机物与足量 Na 发生反应, 有 3 mol H_2 生成
B. 分子中有 3 个手性碳原子
C. 分子中 sp^2 、 sp^3 杂化的碳原子个数比为 3 : 4
D. 1 mol 此有机物与足量 H_2 发生加成反应, 有 2 mol π 键断裂

D 解析: 该有机物分子中含有 3 个羟基, 因此 1 mol 该有机物与 Na 反应, 可生成 1.5 mol H_2 , A 错误; 在图中, 六元环中上面和下面 2 个连接—OH 的碳原子为手性碳原子, B 错误; 分子中连接—OH 的 3 个碳原子为 sp^3 杂化, 4 个双键碳原子为 sp^2 杂化, 因此分子中 sp^2 、 sp^3 杂化的碳原子个数比为 4 : 3, C 错误; 1 mol 该有机物含有 2 mol 碳碳双键, 与 H_2 加成时, 有 2 mol π 键断裂, D 正确。

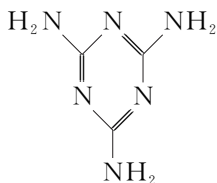
15. 下列与分子性质有关的说法正确的是 ()

- A. 邻硝基苯酚() 的沸点高于对硝基苯酚() 是因为后者形成了分子间氢键
B. 氟代丙二酸($\text{HOOC}-\text{CF}_2-\text{COOH}$)的酸性强于丙二酸($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)是因为— CF_2 —的极性大于— CH_2 —的极性, 导致氟代丙二酸羧基中—OH 的极性更大更易电离出 H^+
C. C 的电负性强于 Si, 所以 CH_4 的熔、沸点高于 SiH_4
D. I_2 受热易升华, 是因为分子内共价键键能较小

B 解析: 邻硝基苯酚的分子内形成了氢键

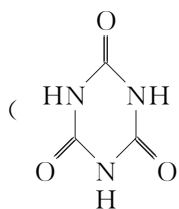
(3) 甘氨酸($\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)是最简单的一种氨基酸,其相对分子质量为 75,而戊烷相对分子质量为 72,与甘氨酸相差不大,但甘氨酸易溶于水,戊烷却难溶于水,出现这种差异的原因是_____。

(4) 氮的氢化物除氨气外,还有联氨,其结构简式为 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 。在联氨分子中,N 原子采取_____杂化,联氨中的六个原子_____ (填“在”或“不在”)同一个平面上。



(5) 三聚氰胺()俗称“蛋白

精”。动物摄入三聚氰胺和三聚氰酸



互之间通过_____结合,在肾脏内易形成结石。

解析: (1) 基态氮原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 故有 4 个成对电子, 3 个未成对电子。(2) 氨水中, 氨分子与水分子, 氨分子与氨分子, 水分子与水分子之间都存在氢键和范德华力(分子间作用力)。(3) 甘氨酸分子中存在羧基和氨基, 羧基中的羟基氧原子与水分子中的氢原子、羟基氢原子与水分子中的氧原子、氨基中的氮原子与水分子中的氢原子、氨基中的氢原子与水分子中的氧原子都能形成氢键。(4) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 分子中, 每个 N 原子的 3 个未成对电子与 2 个 H 原子和另外一个 N 原子形成单键, 氮原子最外层还有 1 个孤电子对, 故每个氮原子周围是 4 对电子(3 个 σ 键电子对和 1 个孤电子对), 故 N 原子采取 sp^3 杂化; 由此可推知, 一个氮原子和与其相连的两个氢原子及另外一个氮原子形成的空间结构类似于氨的三角锥形结构, 故 6 个原子不可能共面。

答案: (1) 4 : 3 (2) 共价键 氢键、范德华力(或分子间作用力) (3) 甘氨酸分子与水分子之间存在氢键, 而戊烷与水分子不能形成氢键

(4) sp^3 不在 (5) 氢键

19. (10 分) (1) CH_3^+ 、 $-\text{CH}_3$ (甲基)、 CH_3^- 都是重要的有机反应中间体。

① 下列有关它们的说法正确的是_____ (填字母序号)。

A. 它们均由甲烷去掉一个氢原子所得

B. 它们的碳原子均采取 sp^2 杂化

C. CH_3^- 与 NH_3 、 H_3O^+ 的空间结构均为三角锥形

D. CH_3^+ 中的碳原子采取 sp^2 杂化, 所有原子均共面

E. 两个 $-\text{CH}_3$ (甲基) 或一个 CH_3^+ 和一个 CH_3^- 结合均可得到 CH_3CH_3

② $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 也是一种重要的有机反应中间体, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 去掉 H^+ 后将生成电中性的有机分子, 其结构简式为_____, 1 mol 该分子中含有 σ 键的数目为_____ (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)。

(2) 锌是一种重要的金属, 锌及其化合物有着广泛的应用。

① 锌在元素周期表中的位置: 第_____周期第_____族, 属于_____区。

② 葡萄糖酸锌 $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COO}]_2\text{Zn}$ 是目前市场上流行的补锌剂。写出基态 Zn^{2+} 电子排布式:

_____ ; 葡萄糖分子

$[\text{CH}_2\text{OHCHOH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}]$ 中碳原子的杂化方式是_____。

解析: (1) ① CH_3^+ 、 $-\text{CH}_3$ 、 CH_3^- 中只有 $-\text{CH}_3$ 可看作 CH_4 去掉一个氢原子得到的; CH_3^+ 中心原子采取 sp^2 杂化, 所有原子共平面, $-\text{CH}_3$ 、 CH_3^- 中心原子均采取 sp^3 杂化, 为三角锥形结构; CH_3^- 、 NH_3 、 H_3O^+ 中心原子均采取 sp^3 杂化, 但形成 3 个共价键, 所以空间结构均为三角锥形, C、D 正确; E 也正确。② $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 去掉 H^+ 后生成 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 1 分子 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 中含有 8 个碳氢 σ 键, 3 个碳碳 σ 键, 即 1 分子 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 中含有 11 个 σ 键, 因此 1 mol 该分子中含有 σ 键的数目为 $11N_A$ 。(2) Zn 为 30 号元素, 位于第四周期第 II B 族, 属于 ds 区, 基态 Zn^{2+} 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10}$, 在 $\text{CH}_2\text{OHCHOH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$ 中与 $-\text{OH}$ 相连的碳原子采取 sp^3 杂化, 而 $-\text{CHO}$ 上的碳原子采取 sp^2 杂化。

答案:(1)①CDE ② $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $11N_A$

(2)①四 II B ds

② $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10} \text{ sp}^2, \text{ sp}^3$

20. (11分) W、M、X、Y、Z 是元素周期表前 36 号元素中的四种常见元素,其原子序数依次增大。W 的一种核素在考古时常用来鉴定一些文物的年代; M 的氧化物是导致酸雨的主要物质之一; X 的某一种单质在高空大气层中保护人类免遭太阳光中紫外线的伤害; Y 的基态原子核外有 6 个原子轨道处于半充满状态; Z 能形成红色的 Z_2O 和黑色的 ZO 两种氧化物。

(1)基态 Y^{3+} 的电子排布式可表示为 _____。

(2) MX_3^- 的空间结构是 _____。

(3)M 可形成多种氢化物,其中 MH_3 的碱性强于 M_2H_4 的原因是 _____。

_____ ,
 M_2H_4 为二元弱碱,在水中的电离方程式与 MH_3 相似, M_2H_4 与硫酸形成的酸式盐的化学式为 _____。

(4)X 的同周期元素中,第一电离能大于 X 的有 _____ 种。

(5)1 mol WX_2 中含有的 σ 键数目为 _____ (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)。

(6) H_2X 分子中 X 原子的杂化轨道类型为 _____。

解析: W 的一种核素在考古时常用来鉴定一些文物的年代,故 W 为 C 元素; M 的氧化物是导致酸雨的主要物质之一,则 M 为 N 元素或 S 元素; X 的某一种单质在高空大气层中保护人类免遭太阳光中紫外线的伤害,则 X 是 O 元素,故 M 为 N 元素; Y 的基态原子核外有 6 个原子轨道处于半充满状态,则 Y 的价电子排布为 $3d^5 4s^1$,故 Y 为 Cr 元素; Z 能形成红色的 Z_2O 和黑色的 ZO 两种氧化物,故 Z 为 Cu 元素。(1)由上述推断可知, Y^{3+} 为 Cr^{3+} ,基态电子排布式可表示为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ 或 $[\text{Ar}]3d^3$ 。(2) NO_3^- 中,N 的 σ 键电子对数为 3,孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5+1-3 \times 2) = 0$,所以其空间结构为平面三角形。(3)从化合价角度分析: N_2H_4 分子中 N 为 -2 价,而 NH_3 分子中 N 为 -3 价,后者电负性更大,导致 N 原子的孤电子对更易提供出来与 H^+ 结合,故碱性更强。 N_2H_4 分子为二元弱碱,与过量硫酸形成的阳离子为 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$,因此 N_2H_4 与硫酸形成的酸式盐为 $\text{N}_2\text{H}_6(\text{HSO}_4)_2$ 。

(4)第二周期元素中第一电离能比 O 大的有 N、F、Ne,共 3 种。(5)1 个 CO_2 分子中存在 2 个碳氧双键,每个双键都有 1 个 σ 键,故 1 mol CO_2 分子中存在 $2N_A$ 个 σ 键。(6) H_2O 分子中 O 为 sp^3 杂化。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ 或 $[\text{Ar}]3d^3$

(2)平面三角形

(3) N_2H_4 分子中 N 为 -2 价,而 NH_3 分子中 N 为 -3 价,后者电负性更大,导致 N 原子的孤电子对更易提供出来与 H^+ 结合 $\text{N}_2\text{H}_6(\text{HSO}_4)_2$

(4)3

(5) $2N_A$

(6) sp^3

21. (8分)氯化铬酰(CrO_2Cl_2)在有机合成中可作氧化剂或氯化剂,能与许多有机物反应。请回答下列问题:

(1)写出基态铬原子的电子排布式: _____,与铬同周期的所有元素的基态原子中最外层电子数与铬原子相同的元素有 _____ (填元素符号)。

(2) CrO_2Cl_2 常温下为深红色液体,能与 CCl_4 、 CS_2 等互溶,据此可判断 CrO_2Cl_2 是 _____ (填“极性”或“非极性”)分子。

(3)在①苯、② CH_3OH 、③ HCHO 、④ CS_2 、⑤ CCl_4 五种有机物中,碳原子采取 sp^2 杂化的分子有 _____ (填序号), CS_2 分子的空间结构是 _____,易溶于水的有 _____ (填序号),理由是 _____。

解析: (1)铬为 24 号元素,位于元素周期表中第四周期第 VI B 族,其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 或 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ 。第四周期元素中最外层为 1 个电子的元素还有 K: $[\text{Ar}] 4s^1$ 和 Cu: $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ 。(2) CCl_4 、 CS_2 为非极性溶剂,根据“相似相溶”规律可推测出 CrO_2Cl_2 应是非极性分子。(3)在所给五种物质中碳原子的杂化方式分别为 sp^2 、 sp^3 、 sp^2 、 sp 、 sp^3 ,因此采取 sp^2 杂化的有苯和甲醛两种物质。因 CS_2 中碳原子采取 sp 杂化,因此其分子空间结构为直线形。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ K、Cu

(2)非极性 (3)①③ 直线形 ②③ CH_3OH 、 HCHO 均为极性分子,而溶剂水也为极性分子,根据“相似相溶”规律可知 CH_3OH 、 HCHO 易溶于水

第一节 物质的聚集状态与晶体的常识

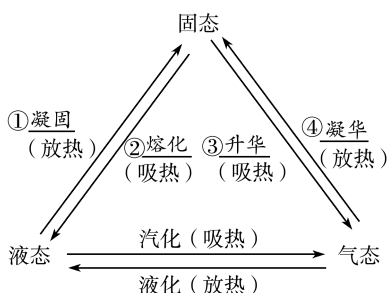
学习任务目标

- 1.理解晶体与非晶体的本质差异并掌握晶体的基本性质。
- 2.理解晶体与晶胞的关系,并用均摊法计算晶胞中的原子个数。

问题式预习

一、物质的聚集状态

1.物质三态间的相互转化



2.物质的状态与组成

(1)许多常见晶体中并无分子,如氯化钠、石墨、二氧化硅、金刚石以及各种金属等。

(2)气态和液态物质也同样不一定都由分子构成。等离子体是由电子、阳离子和电中性粒子(分子或原子)组成的整体上呈电中性的气态物质。等离子体是一种特殊的气体,含有带电粒子且能自由运动,使等离子体具有良好的导电性和流动性。

离子液体是熔点不高的仅由离子组成的液体物质。

(3)还有更多的物质聚集状态,如晶态、非晶态,以及介乎晶态和非晶态之间的塑晶态、液晶态等。

液晶是介于液态和晶态之间的物质状态,既具有液体的流动性、黏度、形变性等,又具有晶体的某些物理性质,如导热性、光学性质等,表现出类似晶体的各向异性。

二、晶体与非晶体

1.晶体与非晶体的本质差异

固体	自范性	微观结构
晶体	有	原子在三维空间里呈周期性有序排列
非晶体	没有	原子排列相对无序

2.获得晶体的途径

- (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.晶体的特点

- (1)自范性:晶体能自发地呈现多面体外形的性质。
- (2)各向异性:晶体在不同方向上表现出不同的物理性质。
- (3)固定的熔点。

4.晶体与非晶体的测定方法

测熔点	晶体有固定的熔点,非晶体没有固定的熔点
可靠方法	对固体进行X射线衍射实验

三、晶胞

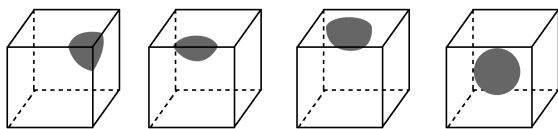
1.概念:晶胞是描述晶体结构的基本单元。

2.结构:常规的晶胞都是平行六面体,整块晶体是由数量巨大的晶胞“无隙并置”而成。

- (1)“无隙”:相邻晶胞之间没有任何间隙。
- (2)“并置”:所有晶胞都是平行排列的,取向相同。
- (3)所有晶胞的形状及其内部的原子种类、个数及几何排列(包括取向)是完全相同的。

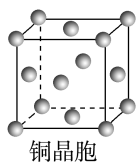
3.晶胞中粒子数目的计算

(1)平行六面体(立方体形)晶胞中粒子数目的计算。



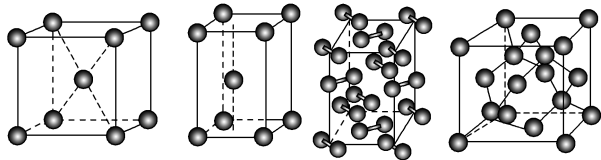
- ①晶胞的顶角原子是 $\frac{1}{8}$ 个晶胞共用;
- ②晶胞棱上的原子是 $\frac{1}{4}$ 个晶胞共用;
- ③晶胞面上的原子是 $\frac{1}{2}$ 个晶胞共用;
- ④晶胞体内的原子是1个晶胞所有。

如金属铜的一个晶胞(如图所示)均摊到的原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (写出计算式)。



(2) 几种晶胞中原子数目的确定。

如图所示依次是钠(Na)、锌(Zn)、碘(I₂)、金刚石(C)晶胞的示意图,则钠、锌、碘、金刚石晶胞中含有原子的数目分别为 2、2、8、8。



钠、锌、碘、金刚石晶胞示意图

四、晶体结构的测定

1. 仪器: 测定晶体结构最常用的仪器是 X 射线衍射仪。
2. 原理: 当单一波长的 X 射线通过晶体时, X 射线和晶体中的电子相互作用, 会在记录仪上产生分立的 斑点 或者明锐的 衍射峰。
3. 应用: 通过晶体的 X 射线衍射实验获得衍射图后, 经过计算可以从衍射图获得晶体结构的有关信息, 包括晶胞 形状 和 大小、分子或原子在微观空间有序排列呈现的 对称类型、原子在晶胞里的 数目 和 位置 等, 以及结合晶体化学组成的信息推出原子之间的相互关系。

任务型课堂

任务一 晶体与非晶体的区别与判断方法

[探究活动]

通过下列三个实验都可以得到晶体。

实验 I 用研钵把硫黄粉末研细, 放入蒸发皿中, 放在三脚架的铁圈上, 用酒精灯加热至熔融态, 自然冷却结晶后, 观察实验现象, 如图 1 所示。

实验 II 在一个小烧杯里加入少量碘, 用一个表面皿盖在小烧杯上, 并在表面皿上加少量冷水。把小烧杯放在陶土网上小火加热, 观察实验现象, 如图 2 所示。

实验 III 在一个小烧杯中配制热的饱和 CuSO₄ 溶液, 然后放入冰箱中使其冷却, 取出后, 观察实验现象。如图 3 所示。

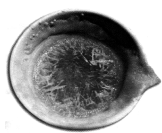


图1 从熔融态结晶出来的硫晶体



图2 凝华得到的碘晶体

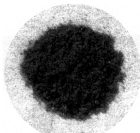


图3 从饱和硫酸铜溶液中析出的硫酸铜晶体

活动 1 判断上述固体物质是晶体还是非晶体的方法有哪些?

提示: 方法一: 测固体的熔点, 有固定熔点的是晶体, 没有固定熔点的是非晶体。方法二: 对固体进行 X 射线衍射实验。

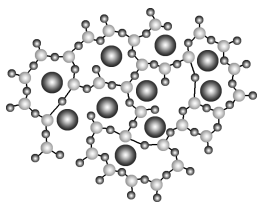
活动 2 分析自然界的物质状态, 可以发现描述的物质三态间的相互转化模型显然“过于简单”了, 物质除了固态、液态和气态之外, 还有哪些常见的聚集状态?

提示: 晶态、非晶态、塑晶态及液晶态等。

活动 3 分析物质的性质, 首先要了解物质的组成。自然界的物质通常由哪些粒子组成?

提示: 固态、液态和气态物质不一定都由分子构成, 也可能由原子或离子等粒子构成。

活动 4 某同学找到的一张玻璃结构的示意图如图所示, 根据这张图判断玻璃是不是晶体, 并说明原因。



提示: 不是晶体; 晶体与非晶体的根本区别在于构成固体的粒子在微观空间里是否呈现周期性的有序排列。观察玻璃的结构示意图可知, 构成玻璃的粒子的排列是无序的, 所以玻璃是非晶体。

[评价活动]

1. 下列物质具有自范性、各向异性的是 ()

- A. 钢化玻璃 B. 塑料
C. 水晶 D. 陶瓷

C 解析: 晶体具有自范性和各向异性, 钢化玻璃、塑料、陶瓷均不属于晶体。

2. 下列关于晶体与非晶体的说法正确的是 ()

- A. 晶体的熔点一定比非晶体的熔点高
B. 晶体有自范性但晶体中粒子的排列无序
C. 固体 SiO₂ 一定是晶体
D. 非晶体无自范性而且非晶体中粒子的排列相对无序

D 解析: 晶体有固定的熔点, 非晶体没有固定的熔点, 晶体的熔点不一定比非晶体的熔点高, A 错误; 晶体有自范性, 且晶体中粒子的排列有序, B 错误; SiO₂ 的存在形态有结晶形和无定形两大类, 即固体 SiO₂ 不一定是晶体, C 错误; 非晶体无自范性, 而且

非晶体中粒子的排列相对无序,D正确。

3. 下列说法正确的是 ()

- A. 粉末状的固体肯定不是晶体
 B. 在非晶体的 X 射线衍射图谱上可能有分立的斑点
 C. 缺角的氯化钠晶体在饱和的 NaCl 溶液中慢慢变为完美的立方体块
 D. 用红热的铁针刺中玻璃上凝固的石蜡, 石蜡在不同方向上熔化的快慢不同

C 解析: 晶体可以通过外部条件变成粉末状固体, 如通过研磨, 熔融态时迅速冷却等方法都可以得到看不出几何外形的粉末, A 错误; 在非晶体的 X 射线衍射图谱上看不到分立的斑点或明锐的衍射峰, B 错误; 晶体的自范性是指在适宜条件下, 晶体能够自发地呈现封闭的规则的多面体外形的性质, 这一适宜条件一般指的是自动结晶析出的条件, 缺角的氯化钠晶体在饱和的 NaCl 溶液中慢慢变为完美的立方体块, C 正确; 晶体的许多物理性质表现出各向异性, 但石蜡和玻璃是非晶体, 其物理性质不具有各向异性, 所以用红热的铁针刺中玻璃上凝固的石蜡, 石蜡在不同方向上熔化的快慢相同, D 错误。

4. 目前最热门的机器人材料液晶弹性体是一种最具代表性的智能材料, 在外界刺激下, 其相态或分子结构会产生变化, 进而改变液晶基元的排列顺序, 从而导致材料本身发生宏观形变, 当撤去外界刺激后, 液晶弹性体可以恢复到原来的形状。下列说法错误的是 ()

- A. 该液晶同时具有各向异性和弹性
 B. 这种液晶弹性体机器人可以采用热、光、电、磁等进行驱动
 C. 该液晶弹性体具有形状记忆功能
 D. 液晶是介于液态和固态之间的物质状态

D 解析: 在外界刺激下, 其相态或分子结构会产生变化, 进而改变液晶基元的排列顺序, 从而导致材料本身发生宏观形变, 当撤去外界刺激后, 液晶弹性体可以恢复到原来的形状, 说明该液晶同时具有各向异性和弹性, A 正确; 在外界刺激下, 其相态或分子结构会产生变化, 则这种液晶弹性体机器人可以采用热、光、电、磁等进行驱动, B 正确; 撤去外界刺激后, 液晶弹性体可以恢复到原来的形状, 则该液晶弹性体具有形状记忆功能, C 正确; 液晶是介于液态和晶态之间的物质状态, 不是介于液态和固态之间的状态, D 错误。

5. 在一个小烧杯里加入少量碘, 用一个表面皿盖在小烧杯上, 并在表面皿上加少量冷水。把小烧杯放在

陶土网上加热, 观察实验现象。

- (1) 在表面皿上加少量冷水的作用是_____。
 (2) 观察到的实验现象是_____。
 (3) 在表面皿上碘是_____ (填“晶体”或“非晶体”)。
 (4) 这种制取晶体的方法是_____, 制取晶体的方法还有_____。

解析: 获得晶体有 3 个途径: 熔融态物质凝固; 气态物质冷却不经液态直接凝固 (物理上称为凝华); 溶质从溶液中析出。(1) 在表面皿上加少量冷水的作用是冷却碘蒸气。(2) 观察到的实验现象是烧杯中充满紫色的蒸气, 在表面皿上有紫黑色的晶体。(3) 在表面皿上碘是晶体。(4) 这种方法是凝华, 制取晶体的方法还有熔融态物质凝固、溶质从溶液中析出。

答案: (1) 冷却碘蒸气

(2) 烧杯中充满紫色的蒸气, 在表面皿上有紫黑色的晶体

(3) 晶体

(4) 凝华 熔融态物质凝固 溶质从溶液中析出

任务总结 ■■■■

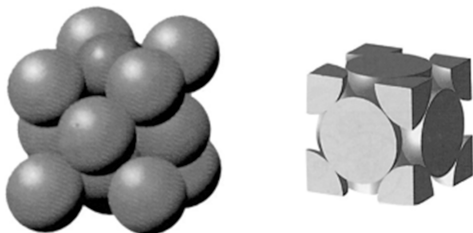
晶体与非晶体的比较

比较项目		晶体	非晶体
微观结构特征		粒子在三维空间里呈周期性有序排列	粒子排列相对无序
性质特征	自范性	有	无
	熔点	固定	不固定
	各向异性	有	无
鉴别方法	间接方法	看是否具有固定的熔点或根据某些物理性质的各向异性判断	
	科学方法	对固体进行 X 射线衍射实验	
举例		NaCl、I ₂ 、SiO ₂ 、Na 晶体等	玻璃、橡胶等

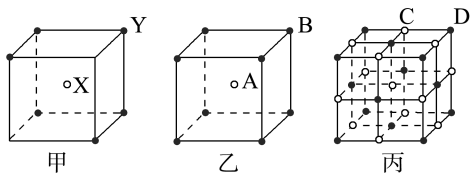
任务二 晶胞中粒子数目及晶体化学式的确定

[探究活动]

下图是铜晶胞中所填入的原子及其切割示意图。



现有甲、乙、丙(如图所示)三种晶体的晶胞(甲中X处于晶胞的中心,乙中A处于晶胞的中心)。



活动1 分析铜晶胞的切割示意图,你能获取哪些有关晶胞原子组成的信息?

提示:晶胞的顶角原子是8个晶胞共用;晶胞面上的原子是2个晶胞共用。

活动2 甲晶体中X与Y的个数比是多少?乙晶体中A与B的个数比是多少?

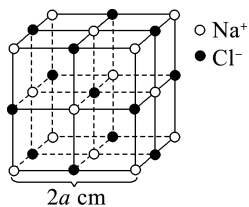
提示:甲晶体中,X处于体心,个数为1,Y处于顶角,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,所以 $N(X) : N(Y) = 1 : 1 = 4 : 4$ 。

乙晶体中,A处于体心,个数为1,B处于顶角,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,所以 $N(A) : N(B) = 1 : 1$ 。

活动3 丙晶体中每个晶胞含有C离子、D离子的数目各为多少?

提示:丙晶体中,C离子个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,D离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

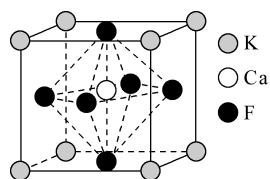
活动4 已知钠和氯的相对原子质量分别为23和35.5。NaCl晶体的一个晶胞如图所示,测知氯化钠晶体中相邻的 Na^+ 与 Cl^- 的距离为 a cm,该晶体密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,则怎样表示阿伏加德罗常数?(用含 a 、 d 的代数式表示)



提示:一个NaCl晶胞中含 Na^+ : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (个);含 Cl^- : $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ (个),一个NaCl晶胞的体积为 $V = 8a^3 \text{ cm}^3$,由 $N_A \cdot d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot V = 4 \times 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 得 $N_A = \frac{4 \times 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 8a^3 \text{ cm}^3} = \frac{58.5}{2a^3 d} \text{ mol}^{-1}$ 。

[评价活动]

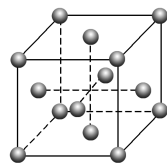
1.(2022·湖北卷)某立方卤化物可用于制作光电材料,其晶胞结构如图所示。下列说法错误的是



- A. Ca^{2+} 的配位数为6
- B. 与 F^- 的距离最近的是 K^+
- C. 该物质的化学式为 KCaF_3
- D. 若将 F^- 换为 Cl^- ,则晶胞棱长将改变

B 解析:与 Ca^{2+} 距离最近的6个 F^- 位于面心,即 Ca^{2+} 的配位数是6,A正确; F^- 与 Ca^{2+} 最短距离为晶胞棱长的一半, F^- 与 K^+ 的最短距离为面对角线长的一半,所以与 F^- 距离最近的是 Ca^{2+} ,B错误; K^+ 位于晶胞的顶角(8个),所以晶胞中含有的 K^+ 数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Ca^{2+} 位于晶胞的体心(1个),所以晶胞中含有 Ca^{2+} 数为1, F^- 位于晶胞的面心(6个),所以晶胞中含有的 F^- 数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,所以该物质的化学式为 KCaF_3 ,C正确;由于离子半径: $\text{F}^- < \text{Cl}^-$,所以若将 F^- 换成 Cl^- ,晶胞棱长将变长,D正确。

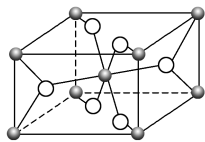
2.金的晶胞结构如下图所示,晶体中每个Au原子周围紧邻且等距离的Au原子数目为 ()



- A.4
- B.12
- C.6
- D.8

B 解析:由晶胞结构可知,每个顶角的Au原子与面心上的Au原子距离最近,三个面共用一个顶角,同时有八个晶胞共用一个顶角,两个晶胞共用一个面,则晶体中每个Au原子周围紧邻且等距离的Au原子数目为 $3 \times 8 \div 2 = 12$ 个。

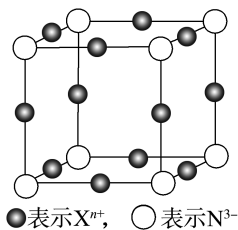
3. TiO_2 可用于油漆、油墨、塑料、橡胶、造纸、化纤等行业,也可用于制作电焊条、提炼钛和制造钛白粉。钛白粉(纳米级)是广泛应用于功能陶瓷、催化剂、化妆品和光敏材料等领域的白色无机颜料。一种 TiO_2 的晶胞结构如图所示,其中与每个氧原子直接相连的钛原子数目为 ()



- A.4
- B.12
- C.3
- D.6

C 解析: TiO_2 的晶胞结构中灰球的个数是 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$, 白球的个数为 $4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$, 而化学式为 TiO_2 , 所以白球是氧原子, 与每个氧原子直接相连的钛原子数目为 3 个。

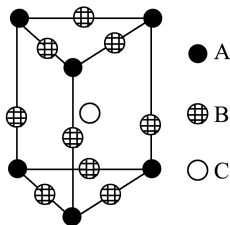
4. 元素 X 的某价态离子 X^{n+} 中所有电子正好充满 K、L、M 三个电子层, 它与 N^{3-} 形成晶体的晶胞结构如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. X 元素的原子序数是 19
 B. 该晶体中阳离子与阴离子个数比为 1 : 3
 C. X^{n+} 中 $n=1$
 D. 晶体中每个 X^{n+} 周围有 4 个等距离且最近的 N^{3-}

C 解析: 从“元素 X 的某价态离子 X^{n+} 中所有电子正好充满 K、L、M 三个电子层”可以看出, X^{n+} 共有 28 个电子, A 错误; 一个晶胞含有 X^{n+} 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, N^{3-} 位于顶角, 一个晶胞含有 N^{3-} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 所以该晶体中阳离子与阴离子的个数比为 3 : 1, 化学式为 X_3N , B 错误; 由于该物质的化学式为 X_3N , 则 X 显 +1 价, C 正确; 以一个棱上的 X^{n+} 为中心, 该离子被 4 个晶胞共用, 晶体中每个 X^{n+} 周围等距离且最近的 N^{3-} 只有其相邻顶角上的离子, 有 2 个, D 错误。

5. 某晶体的部分结构如图所示, 这种晶体中 A、B、C 三种粒子个数之比是 ()

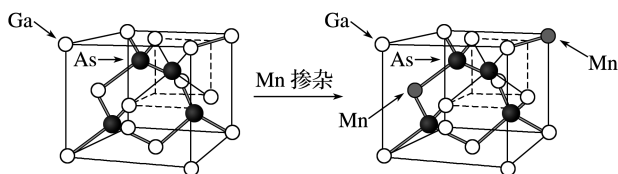


- A. 3 : 9 : 4
 B. 1 : 4 : 2
 C. 2 : 9 : 4
 D. 3 : 8 : 4

B 解析: 由图可知, 此晶体结构中含 A 粒子个数为 $6 \times \frac{1}{12} = \frac{1}{2}$, 含 B 粒子个数为 $6 \times \frac{1}{4} + 3 \times \frac{1}{6} = 2$,

含 C 粒子个数为 1, 则该晶体中 A、B、C 三种粒子个数之比为 $\frac{1}{2} : 2 : 1 = 1 : 4 : 2$ 。

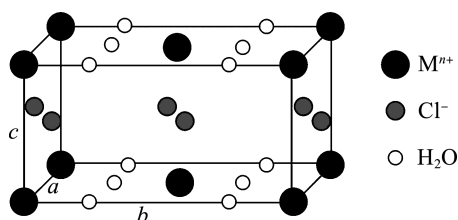
6. GaAs 是一种重要的半导体材料, 按图示掺杂锰后可得稀磁性半导体材料(晶体结构不变), 则该材料的晶体中 $n(\text{Ga}) : n(\text{Mn}) : n(\text{As}) =$ _____。



解析: 根据均摊法由图可知, 该材料晶体中含 $(7 \times \frac{1}{8} + 5 \times \frac{1}{2}) = \frac{27}{8}$ 个 Ga, $(1 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{2}) = \frac{5}{8}$ 个 Mn, 4 个 As, 故 $n(\text{Ga}) : n(\text{Mn}) : n(\text{As}) = \frac{27}{8} : \frac{5}{8} : 4 = 27 : 5 : 32$ 。

答案: 27 : 5 : 32

7. $\text{MCl}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞结构如下图所示, 晶胞的棱长分别为 a pm、 b pm、 c pm, 夹角均为 90° 。(1 pm = 1.0×10^{-10} cm)



若金属 M 的相对原子质量为 M_r , 用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值, 则该晶体的密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

解析: 在该晶胞中金属 M^{n+} 数目是 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$;

Cl^- 数目是 $4 \times \frac{1}{2} + 1 \times 2 = 4$; H_2O 分子数目是 $8 \times$

$\frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} = 4$, 若金属 M 的相对原子质量为 M_r ,

晶胞的棱长分别为 a pm、 b pm、 c pm, 夹角均为 90° , 则该晶胞的密度 $\rho =$

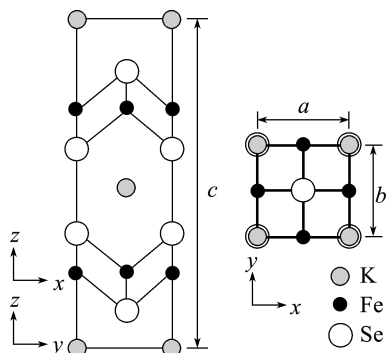
$$\frac{(M_r + 2 \times 35.5 + 2 \times 18) \times 2}{N_A (abc \times 10^{-30})} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} =$$

$$\frac{(M_r + 107) \times 2 \times 10^{30}}{N_A abc} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

答案: $\frac{(M_r + 107) \times 2 \times 10^{30}}{N_A abc}$

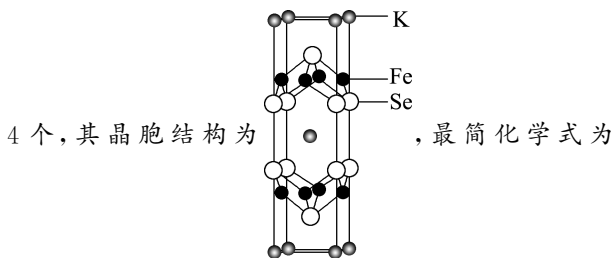
8. (2022·湖南卷节选) 铁和硒(Se)都是人体所必需的微量元素,且在医药、催化、材料等领域有广泛应用。

钾、铁、硒可以形成一种超导材料,其晶胞在 xz 、 yz 和 xy 平面投影分别如图所示:

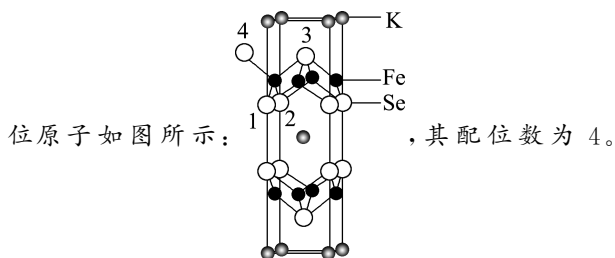


- (1) 该超导材料的最简化学式为 _____。
- (2) Fe 原子的配位数为 _____。
- (3) 晶胞参数 $a=b=0.4 \text{ nm}$ 、 $c=1.4 \text{ nm}$ 。阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则该晶体的密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式)。

解析: (1) 根据晶胞投影图可知, K 位于顶角和体心, 共有 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个, Fe 位于侧面上, 共有 $4 \times 2 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, Se 位于棱上和体内, 共有 $8 \times \frac{1}{4} + 2 =$



KFe_2Se_2 。(2) 选取左侧面上方的 Fe 为中心, 其配



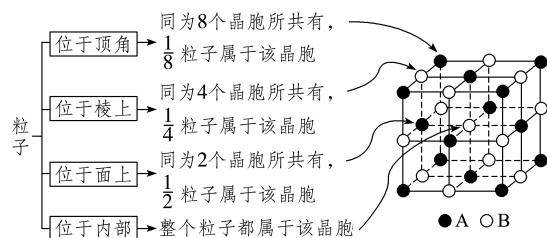
(3) 该晶胞中有 2 个 K、4 个 Fe、4 个 Se, 其密度 $\rho = \frac{2 \times 39 + 4 \times 56 + 4 \times 79}{N_A \times 0.4^2 \times 1.4 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) KFe_2Se_2 (2) 4 (3) $\frac{2 \times 39 + 4 \times 56 + 4 \times 79}{N_A \times 0.4^2 \times 1.4 \times 10^{-21}}$

任务总结 ■■■■

1. 晶胞中粒子的计算方法——均摊法

均摊是指每个晶胞中平均拥有的粒子数目。若每个粒子为 n 个晶胞所共有, 则该粒子就有 $\frac{1}{n}$ 个粒子属于该晶胞。立方晶胞中粒子数的计算方法如下:

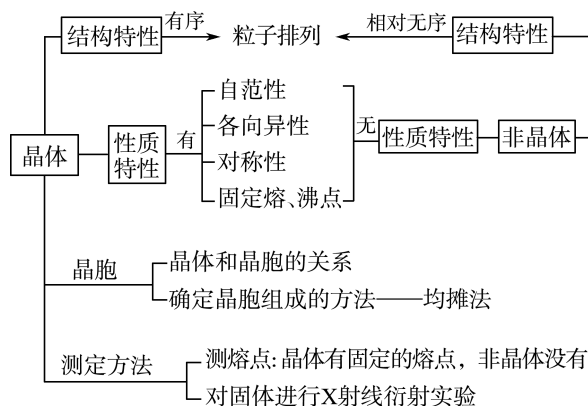


该立方晶胞中所含 A 粒子的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, B 粒子的数目为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 其化学式(按 A、B 顺序)为 AB。

2. 晶体密度的计算

以一个晶胞为研究对象, 根据晶胞质量 $m = \rho \times V$, 由公式 $\frac{M}{N_A} \times N = \rho \times a^3$ 进行计算, 其中 M 为晶体的摩尔质量, N 为晶胞所占有的粒子数, N_A 为阿伏加德罗常数, ρ 为晶体密度, a 为晶胞棱长。注意晶胞计算中单位的换算: $1 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ cm}$, $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ 。

► 提质归纳



课后素养评价(八)

基础性·能力运用

知识点 1 晶体与非晶体

1. 下列物质中,属于晶体的是 ()

- A. 玻璃 B. 石蜡和沥青
C. 塑料 D. 干冰

D 解析:干冰属于分子晶体,玻璃、石蜡、沥青、塑料均属于非晶体,D项正确。

2. 下列叙述正确的是 ()

- A. 物质只有气、液、固三种聚集状态
B. 液体与晶体的混合物叫液晶
C. 最大维度处于纳米尺寸的材料叫纳米材料
D. 等离子体的外观为气态

D 解析:物质的状态除了气、液、固三态外,还有晶态、非晶态、塑晶态、液晶态等,故 A 错误;液晶是介于液态和晶态之间的物质状态,既具有液体的流动性、黏度、形变性等,又具有晶体的某些物理性质,如导热性等,B 错误;纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸或由它们作为基本单元构成的材料,C 错误;等离子体是指由电子、阳离子和电中性粒子组成的整体上呈电中性的物质聚集体,是一种特殊的气体,D 正确。

知识点 2 晶体的特征

3. 关于晶体的自范性,下列叙述正确的是 ()

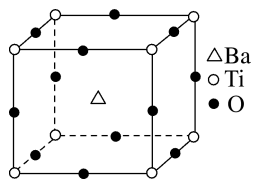
- A. 破损的晶体能够在固态时自动变成规则的多面体
B. 缺角的氯化钠晶体在饱和 NaCl 溶液中慢慢变为完美的立方体块
C. 圆形容器的冰是圆形的体现了晶体的自范性
D. 水晶球内层呈现晶体外形的水晶体现了晶体的自范性

BD 解析:晶体的自范性指的是在适宜条件下,晶体能够自发地呈现多面体外形的性质,这一适宜条件一般指的是自动结晶析出的条件,A 项所述过程不可能实现;B 项中溶质从溶液中析出形成新的晶体,在此过程中晶体自发形成了规则的多面体外

形,是晶体自范性的体现;C 选项中的圆形并不是冰晶体本身自发形成的,而是受容器的限制形成的。

知识点 3 晶胞的特点及晶胞中粒子个数的计算

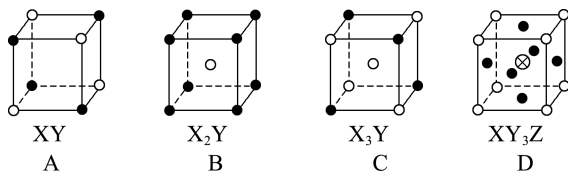
4. 如图所示的晶体结构是一种具有优良的压电、电光等性能的晶体材料的最小结构单元(晶胞)。晶体与每个“Ti”紧邻的氧原子数和这种晶体材料的化学式分别是(各离子所带电荷均已略去) ()



- A. 8; BaTi₈O₁₂ B. 8; BaTi₄O₉
C. 6; BaTiO₃ D. 3; BaTi₂O₃

C 解析:由晶体结构可知,Ba 位于体心,为 1 个,Ti 位于顶角,为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个,O 位于棱心,为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个,其化学式为 BaTiO₃,晶体与每个“Ti”紧邻的氧原子在棱上,则晶体与每个“Ti”紧邻的氧原子数为 $\frac{3 \times 8}{4} = 6$ 个。

5. 下列各项是晶体结构中具有代表性的最小重复单元(晶胞)的排列方式,图中:○—X,●—Y,⊗—Z。其中对应的化学式不正确的是 ()

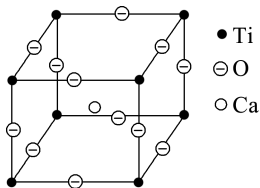


B 解析:A 项中 X、Y 的位置、数目完全等同,化学式为 XY,正确;B 项中 X、Y 的个数比为 $1 : (8 \times \frac{1}{8}) = 1 : 1$,化学式为 XY,错误;C 项中 X 的数目: $4 \times \frac{1}{8} + 1 = \frac{3}{2}$,Y 的数目: $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$,化学式为 X₃Y,正确;D 项中 X 的数目: $8 \times \frac{1}{8} = 1$,Y 的数目:

$$6 \times \frac{1}{2} = 3, Z \text{ 位于体心, 数目为 } 1, \text{ 化学式为 } XY_3Z,$$

正确。

6. 如图所示为高温超导领域里的一种化合物——钙钛矿的晶体结构, 该结构是钙钛矿晶体结构中具有代表性的最小重复单位。



(1) 在该物质的晶体结构中, 每个钛离子周围与它最近且距离相等的氧离子、钙离子、钛离子各有 _____ 个、_____ 个、_____ 个。

(2) 该晶体结构中, 氧离子、钛离子、钙离子的个数比是 _____, 该物质的化学式可表示为 _____。

(3) 若钙、钛、氧三种元素的相对原子质量分别为 a 、 b 、 c , 晶体结构图中正方体棱长(钛原子之间的距离)为

$d \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), 则该晶体的密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。 (N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

解析: (1) 以钛离子为顶角, 应有 8 个立方晶胞紧靠在一起, 这样钛离子成为空间直角坐标系的中心离子, 它的三维方向上前后左右上下最近且相邻的氧离子(或钛离子)各有 1 个, 共 6 个, 它周围的 8 个立方晶胞内各含 1 个钙离子。(2) 该晶胞中含氧离子个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 钛离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 钙离子个数为 1, 故其个数比为 3 : 1 : 1, 则它的化学式可表示为 CaTiO_3 。(3) 1 mol 晶体的质量为 $(a + b + 3c) \text{ g}$, 1 mol 晶体的体积为 $d^3 \times 10^{-21} \times N_A \text{ cm}^3$, 则其密度为 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{(a + b + 3c) \text{ g}}{N_A d^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} = \frac{a + b + 3c}{N_A d^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

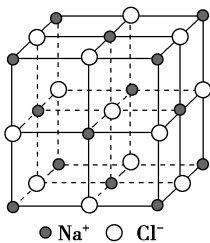
答案: (1) 6 8 6

(2) 3 : 1 : 1 CaTiO_3

(3) $\frac{a + b + 3c}{N_A d^3} \times 10^{21}$

综合性·创新提升

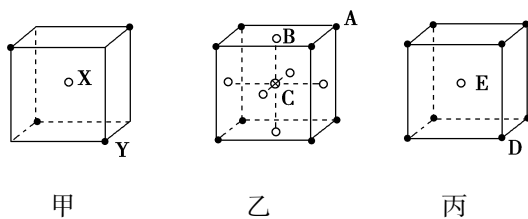
7. 纳米材料的表面粒子数占总粒子数的比例极大, 这是它有许多特殊性质的原因。假设某氯化钠纳米颗粒的大小和形状恰好与氯化钠晶胞的大小和形状相同(如图所示), 则这种纳米颗粒的表面粒子数与总粒子数之比为 ()



- A. 7 : 8 B. 13 : 14
C. 1 : 1 D. 26 : 27

解析: 由题意知一个氯化钠晶胞即为一个氯化钠纳米颗粒, 则其表面粒子数为 $8 + 6 + 12 = 26$, 总粒子数 = 表面粒子数 + 中心粒子数 = $26 + 1 = 27$ 。

8. 甲、乙、丙三种晶体如图所示:



(1) 试推断甲晶体的化学式(X 为阳离子): _____。

(2) 乙晶体中 A、B、C 三种粒子的个数比是 _____。

(3) 丙晶体中每个 D 周围结合 E 的个数是 _____。

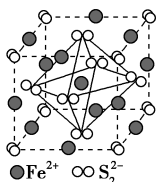
解析: X 位于立方体体心, 该晶胞中含有 1 个 X, Y 位于顶角, 该晶胞中 Y 的个数为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$, 则该晶胞

中 X、Y 的个数比是 2 : 1, 又因为 X 为阳离子, 所以甲晶体的化学式为 X_2Y ; 乙晶胞中 A 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, B 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, C 的个数为 1, 所以乙

晶体中 A、B、C 三种粒子的个数比为 1 : 3 : 1; 丙晶体中每个 D 周围结合 E 的个数是 8。

答案: (1) X_2Y (2) 1 : 3 : 1 (3) 8

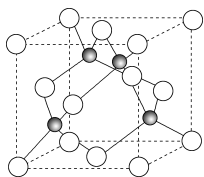
9. FeS_2 晶体的晶胞如图所示。晶胞棱长为 a nm, FeS_2 相对分子质量为 M , 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 其晶体密度的计算表达式为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 晶胞中 Fe^{2+} 位于 S_2^{2-} 所形成的正八面体的体心, 该正八面体的棱长为 _____ nm。



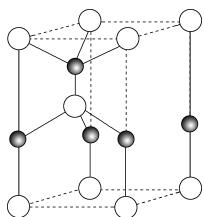
解析: 该晶胞中 Fe^{2+} 位于棱的中点和体心, 个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, S_2^{2-} 位于顶角和面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 故晶体密度为 $\frac{M}{N_A} \times 4 \text{ g} \div (a \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = \frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。根据晶胞结构, S_2^{2-} 所形成的正八面体的棱长为该晶胞中相邻面的面心之间的连线之长, 即为晶胞棱长的 $\frac{\sqrt{2}}{2}$ 倍, 故该正八面体的棱长为 $\frac{\sqrt{2}}{2} a$ nm。

答案: $\frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \quad \frac{\sqrt{2}}{2} a$

10. (1) 铜元素的一种氯化物晶体的晶胞结构如图所示, 该氯化物的化学式是 _____。

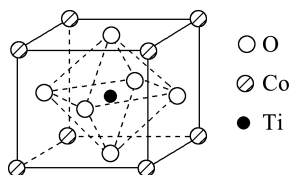


(2) 利用“卤化硼法”可合成含 B 和 N 两种元素的功能陶瓷, 下图为其晶胞结构示意图, 则每个晶胞中含有 B 原子的个数为 _____, 该功能陶瓷的化学式为 _____。

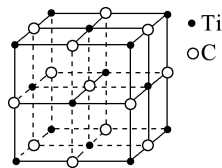


(3) 某晶体结构模型如图所示。该晶体的化学式是 _____, 在晶体中 1 个 Ti 原子、1 个 Co

原子周围距离最近的 O 原子数目分别为 _____ 个、_____ 个。



(4) 有一种由钛原子和碳原子构成的气态团簇分子, 如图所示, 顶角和面心的原子是钛原子, 棱的中心和体心的原子是碳原子, 该分子的化学式为 _____ (填字母序号)。



- A. $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$ B. TiC
C. Ti_{14}C_4 D. Ti_4C_3

解析: (1) 晶胞中灰球代表的粒子数为 4 个, 白球代表的粒子数为 $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$ 个, 所以化学式为 CuCl 。(2) 每个氮化硼晶胞中含有白球表示的原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 灰球表示的原子个数为 $1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$, 所以每个晶胞中含有 N 原子和 B 原子各 2 个; N 的电负性大于 B, 所以该陶瓷的化学式为 BN 。(3) 晶胞中含有 O: $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, 含 Co: $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个, 含 Ti: 1 个, 故化学式为 CoTiO_3 。Ti 原子位于晶胞的中心, 其周围距离最近的 O 原子位于 6 个面的中心, 所以周围距离最近的 O 原子数目为 6 个; Co 原子位于晶胞的顶角, O 原子位于晶胞的面心, 所以 Co 原子周围距离最近的 O 原子数目为 12 个。(4) 由题意知该物质是气态团簇分子, 故题目中图示应是该物质的一个完整的分子, 由 14 个 Ti 原子和 13 个 C 原子构成, 选项 A 正确。

答案: (1) CuCl (2) 2 BN

(3) CoTiO_3 6 12 (4) A

第二节 分子晶体与共价晶体

学习任务目标

1. 了解分子晶体、共价晶体的概念及结构特点。
2. 了解典型分子晶体冰和干冰晶胞的结构特点。
3. 认识金刚石晶体的结构模型,了解共价晶体和分子晶体的区分方法。

问题式预习

一、分子晶体

1. 概念

只含分子的晶体称为分子晶体。

2. 粒子间的作用力

在分子晶体中,相邻分子靠分子间作用力相互吸引。

3. 物理性质

(1) 分子晶体的熔、沸点较低,硬度较小。

(2) 分子晶体不导电。

(3) 分子晶体的溶解性一般符合“相似相溶”规律。

4. 常见的分子晶体

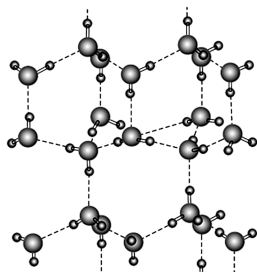
物质种类	实例
所有 <u>非金属氢化物</u>	H_2O 、 NH_3 、 CH_4 等
部分 <u>非金属单质</u>	卤素(X_2)、 O_2 、 N_2 、白磷(P_4)、硫(S_8)等
部分 <u>非金属氧化物</u>	CO_2 、 P_4O_{10} 、 SO_2 、 SO_3 等
<u>稀有气体</u>	He、Ne、Ar 等
几乎所有的 <u>酸</u>	HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_2SiO_3 等
绝大多数 <u>有机物</u>	苯、乙醇、乙酸、乙酸乙酯等

5. 分子晶体的结构及两种典型的分子晶体

(1) 分子晶体的常见堆积方式

分子间作用力	堆积方式	实例
范德华力	分子采用 <u>密堆积</u> ,每个分子周围有 <u>12</u> 个紧邻的分子	如 C_{60} 、干冰、 I_2 、 O_2
范德华力、 <u>氢键</u>	分子不采用密堆积,每个分子周围紧邻的分子少于12个	如 HF、 NH_3 、冰

(2) 冰

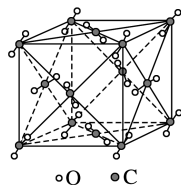


冰的结构模型

① 水分子之间的主要作用力是氢键,也存在范德华力。

② 氢键具有方向性,它的存在迫使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的4个相邻水分子互相吸引。

(3) 干冰



干冰的结构模型(晶胞)

① 干冰中的 CO_2 分子间只存在范德华力,不存在氢键。

② a. 每个晶胞中有4个 CO_2 分子,12个原子。

b. 每个 CO_2 分子周围等距离且紧邻的 CO_2 分子数为12个。

二、共价晶体

1. 概念

相邻原子间以共价键相互结合,形成的具有共价键三维骨架结构的晶体。

2. 特性

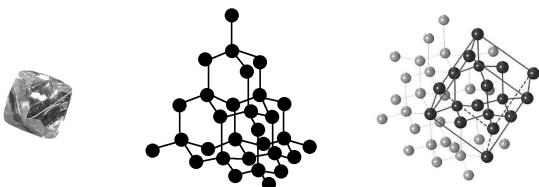
高硬度、高熔点是许多有共价键三维骨架结构的共价晶体的特性。

3. 常见的共价晶体

物质种类	实例
某些单质	晶体硼、晶体硅、晶体锗、金刚石等
某些非金属化合物	碳化硅(SiC)、氮化硅(Si ₃ N ₄)、氮化硼(BN)等

4. 典型共价晶体的结构

(1) 金刚石



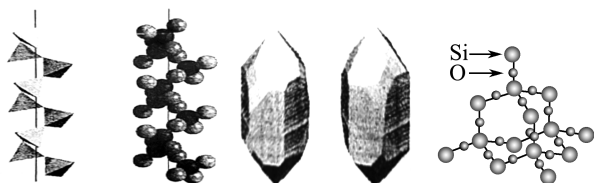
- ①碳原子采取 sp^3 杂化, C—C—C 夹角为 $109^\circ 28'$ 。
 ②每个碳原子与周围紧邻的 4 个碳原子以共价键结合成正四面体结构, 向空间伸展形成共价键三维骨架结构。
 ③最小碳环由 6 个碳原子组成, 且最小环上有 4 个碳原子在同一平面内; 每个碳原子被 12 个六元环共用。

(2) 二氧化硅晶体

①二氧化硅的结构

二氧化硅是自然界含量最高的固态二元氧化物, 熔点 $1\,713\text{ }^\circ\text{C}$, 有多种结构, 最常见的是低温石英。低

温石英的结构中, 顶角相连的硅氧四面体形成螺旋上升的长链, 这一结构决定了它具有手性(左、右型)。



石英晶体中的硅氧四面体相连构成的螺旋链

石英的左、右型晶体

二氧化硅晶体结构模型

- a. Si 原子采取 sp^3 杂化, 正四面体内 O—Si—O 键角为 $109^\circ 28'$ 。
 b. 每个 Si 原子与 4 个 O 原子形成 4 个共价键, Si 原子位于正四面体的中心, O 原子位于正四面体的顶角, 同时每个 O 原子被 2 个硅氧正四面体共用; 每个 O 原子和 2 个 Si 原子形成 2 个共价键, 晶体中 Si 原子与 O 原子个数比为 $1:2$ 。
 c. 最小环上有 12 个原子, 包括 6 个 O 原子和 6 个 Si 原子。

②二氧化硅的用途

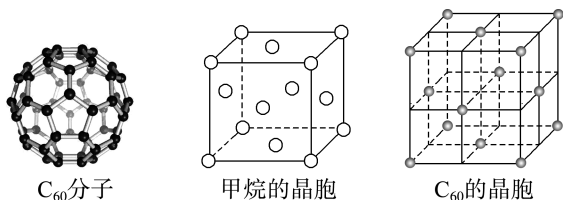
二氧化硅具有许多重要用途, 是制造水泥、玻璃、单晶硅、硅光电池、芯片和光导纤维的原料。

任务型课堂

任务一 探究分子晶体结构与物理性质的关系

[探究活动]

碳单质及含碳化合物是一个庞大的家族。C₆₀ 分子及甲烷、C₆₀ 晶胞示意图如下所示:

活动 1 甲烷、C₆₀ 的晶体类型相同吗?

提示: 相同, 都是分子晶体。

活动 2 下列有关甲烷、C₆₀ 晶体的说法中, 正确的有哪些?

- ①两晶体熔化时只需要破坏共价键
 ②SiH₄ 分子的稳定性强于甲烷
 ③C₆₀ 晶体可能具有很高的熔、沸点
 ④C₆₀ 晶体可能易溶于四氯化碳中
 ⑤C₆₀ 晶体的一个晶胞中含有的碳原子数为 240

提示: ④⑤正确; ①破坏的是范德华力; ②甲烷更稳定, 因为甲烷中的共价键的键能更大; ③C₆₀ 是分子晶体, 不可能具有很高的熔、沸点。

活动 3 影响分子晶体的熔、沸点的因素有哪些? 分子晶体溶于水时, 化学键如何变化?

提示: 影响分子晶体的熔、沸点的因素有氢键、范德华力、分子的极性。分子晶体溶于水时, 有的破坏化学键, 例如 HCl; 有的不破坏化学键, 例如蔗糖、乙醇。

活动 4 查阅文献了解氯化铝的性质: 化学式为 AlCl₃, 熔点 $306\text{ }^\circ\text{C}$ 、沸点 $315\text{ }^\circ\text{C}$, 且会升华, 为共价化合物; 熔化的氯化铝不导电。根据这些性质, 判断氯化铝的晶体类型。

提示: 分子晶体。

[评价活动]

1. 下列有关分子晶体的说法中, 正确的是 ()
- A. 分子晶体中分子间作用力越大, 分子越稳定
 B. 分子晶体中, 共价键越强, 键能越大, 熔点越高
 C. 冰融化时水分子间的共价键发生断裂
 D. 在冰的晶体结构中由于氢键的存在, 其熔点较高

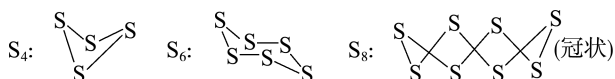
D 解析:分子间作用力的大小决定分子的物理性质,而分子的稳定性则取决于化学键的强弱,A、B 错误;冰融化时克服范德华力和氢键,水分子内的共价键没有断裂,C 错误;在冰的晶体结构中存在分子间氢键,使其熔点较高,D 正确。

2.干冰和冰是两种常见的分子晶体,下列关于两种晶体的比较正确的是 ()

- A.晶体的熔点:干冰>冰
- B.晶体中的空间利用率:干冰>冰
- C.晶体中分子间相互作用力相同
- D.晶体中键的极性和分子的极性相同

B 解析:在 0 °C 时冰开始由固体变为液体,而干冰则为气体,A 错误;冰的结构中,由于 H₂O 分子间存在氢键及氢键具有方向性,故晶胞中存在空隙,空间利用率降低,B 正确;冰中的分子间既有氢键又有范德华力,而干冰中的分子间只有范德华力,C 错误;CO₂ 和 H₂O 中均存在极性键,但分子空间结构不同,CO₂ 是非极性分子,H₂O 是极性分子,D 错误。

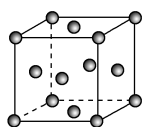
3.硫单质有多种组成形式,如图所示。下列有关说法不正确的是 ()



- A.上述硫单质形成的晶体,其熔点一般较低
- B.O—H 的键能大于 S—H 的键能,所以沸点:H₂O > H₂S
- C.S₄、S₆、S₈ 形成的晶体均为分子晶体
- D.SO₂、H₂S 与 H₂O 分子的空间结构均为 V 形

B 解析:S₄、S₆、S₈ 形成的晶体均为由分子形成的分子晶体,熔点一般比较低,A 和 C 均正确;水分子的沸点高于硫化氢是因为水分子间能形成氢键,硫化氢分子间不能形成氢键,水的分子间作用力强于硫化氢,与键能的大小无关,故 B 错误;SO₂ 分子中硫原子的价层电子对数为 3,孤电子对数为 1,分子的空间结构为 V 形,H₂S 与 H₂O 分子中的中心原子的价层电子对数都为 4,孤电子对数为 2,分子的空间结构均为 V 形,故 D 正确。

4.甲烷晶体的晶胞结构如图所示,下列说法正确的是 ()



- A.甲烷晶胞中的球只代表 1 个 C 原子
- B.晶体中 1 个 CH₄ 分子周围有 12 个紧邻的 CH₄ 分子
- C.甲烷晶体熔化时需克服共价键
- D.1 个 CH₄ 晶胞中含有 8 个 CH₄ 分子

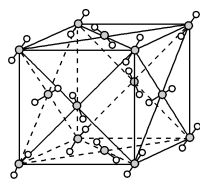
B 解析:甲烷晶体的构成粒子是甲烷分子,所以甲烷晶胞中的球表示甲烷分子,A 错误;晶体中 1 个 CH₄ 分子周围紧邻的 CH₄ 分子个数为 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$,B 正确;甲烷晶体为分子晶体,熔化时需要克服分子间作用力,C 错误;1 个 CH₄ 晶胞中 CH₄ 分子个数 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,D 错误。

5.回答下列问题:

(1)CO 能与金属 Fe 形成 Fe(CO)₅,该化合物的熔点为 253 K,沸点为 376 K,其固体属于 _____ 晶体。

(2)F₂ 与其他卤素单质反应可以形成卤素互化物,如 ClF₃、BrF₃,常温下它们都是易挥发的液体。ClF₃ 的熔、沸点比 BrF₃ 的 _____ (填“高”或“低”)。

(3)CO₂ 分子晶体的一部分结构如图所示,观察图形,试说明每个 CO₂ 分子周围有 _____ 个与之紧邻的 CO₂ 分子;该结构单元平均占有 _____ 个 CO₂ 分子。



○—○ 代表 1 个 CO₂ 分子

(4)CO₂ 属于 _____ (填“极性”或“非极性”)分子,空间结构是 _____ 形,CO₂ 中碳原子的杂化类型是 _____。

解析:(1)由熔、沸点可知,五羰基合铁为熔、沸点低的分子晶体。(2)三氟化氯和三氟化溴是结构相似的分子晶体,三氟化溴的相对分子质量大于三氟化氯,分子间作用力大于三氟化氯,所以沸点高于三氟化氯。(3)由晶胞结构可知,晶胞中位于顶角的二氧化碳与位于面心的二氧化碳的距离最近,所以每个二氧化碳周围有 12 个二氧化碳紧邻,晶胞中位于顶角和面心的二氧化碳个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times$

$\frac{1}{2} = 4$ 。(4)二氧化碳分子中碳原子的价层电子对数为 2,孤电子对数为 0,碳原子的杂化方式为 sp 杂化,分子的空间结构为直线形,分子中正电中心和负电中心重合,属于非极性分子。

答案:(1)分子 (2)低 (3)12 4 (4)非极性 直线 sp

任务总结 ■■■■

1. 分子晶体的判断方法

(1) 依据物质的类别判断,稀有气体、部分非金属单质、所有非金属氢化物、部分非金属氧化物、几乎所有的酸、绝大多数有机物的晶体都是分子晶体。

(2) 依据组成晶体的粒子及粒子间的相互作用判断,组成分子晶体的粒子是分子,粒子间的相互作用是分子间作用力。

(3) 依据物质的性质判断,分子晶体的硬度小,熔、沸点低,在熔融状态或固态时均不导电。

2. 分子晶体的物理性质

(1) 分子晶体熔、沸点低的原因

分子晶体中粒子间是以范德华力或范德华力和氢键结合,因此,分子晶体的熔、沸点较低,密度较小,硬度较小,较易熔化和挥发。

(2) 分子晶体的熔、沸点比较

① 分子晶体熔化或汽化都是克服分子间作用力。分子间作用力越大,物质熔化或汽化时需要的能量就越多,物质的熔、沸点就越高。

② 比较分子晶体的熔、沸点高低,实际上就是比较分子间作用力(包括范德华力和氢键)的大小。

(3) 分子晶体的导电性

分子晶体在固态和熔融状态下均不存在自由移动的离子,因而不能导电,易溶于水的电解质在水中全部或部分电离形成自由移动的离子,从而能够导电,不溶于水的物质或易溶于水的非电解质自身不能导电。

活动 1 金刚石晶体中碳原子数和碳碳共价键数之比是多少? 12 g 金刚石中 C—C 共价键数是多少? 为什么金刚石的熔点高、硬度大?

提示: 金刚石晶体中碳原子数和碳碳共价键数之比是 1:2; 12 g 金刚石晶体中含有 $2N_A$ (N_A 表示阿伏加德罗常数的值) 个 C—C 共价键; 金刚石晶体中 C—C 共价键的键能很大, 很难破坏 C—C 共价键, 因此金刚石的熔点高、硬度大。

活动 2 分析二氧化硅晶体的结构模型, 判断晶体中最小的环上有多少个原子? 晶体中硅原子和与硅原子直接相连的氧原子构成什么样的空间结构? 60 g SiO_2 晶体中 Si—O 的数目是多少?

提示: SiO_2 晶体中最小环上有 12 个原子, 其中有 6 个 Si 原子和 6 个 O 原子; 晶体中 Si 原子和其周围相连的 4 个氧原子形成正四面体结构; 60 g SiO_2 晶体中 Si—O 的数目是 $4N_A$ (N_A 表示阿伏加德罗常数的值)。

活动 3 分析材料 2 中的数据, 思考下列哪些是影响共价晶体的熔点和硬度的因素及其如何影响共价晶体的熔点和硬度?

- ① 构成共价晶体的原子种类数目;
- ② 构成共价晶体的原子间的共价键键能;
- ③ 构成共价晶体的原子半径;
- ④ 构成共价晶体的原子的相对原子质量。

提示: ②③ 是影响共价晶体的熔点和硬度的因素, 构成共价晶体的原子间的共价键键能越大、原子半径越小, 晶体的熔点越高、硬度越大。

活动 4 结合金刚石和二氧化硅的结构和性质, 分析说明共价晶体的微观结构与分子晶体有哪些不同?

提示: ① 构成粒子不同, 共价晶体中只存在原子, 没有分子; 分子晶体中存在分子。② 粒子间作用力不同, 共价晶体中原子间以共价键结合; 分子晶体中分子间以分子间作用力结合。

[评价活动]

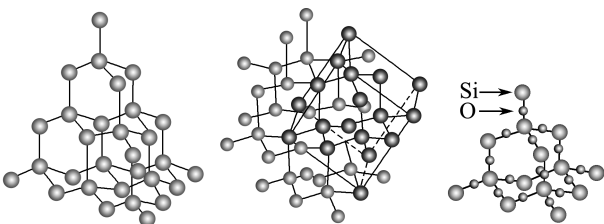
1. 科学家成功研制出了一种新型的碳氧化合物, 该化合物晶体与 SiO_2 晶体的结构相似, 晶体中每个碳原子均以 4 个共价单键与氧原子结合, 形成一种无限伸展的共价键三维骨架结构。下列对该晶体的叙述错误的是 ()

- A. 该晶体是共价晶体
- B. 该晶体中碳、氧原子的个数比为 2:1
- C. 该晶体中碳原子数与 C—O 数目之比为 1:4
- D. 该晶体中最小的环由 12 个原子构成

任务二 共价晶体和分子晶体的比较和判断

[探究活动]

材料 1: 金刚石和 SiO_2 都是典型的共价晶体, 结构如下图所示。



金刚石的晶体结构和晶胞示意图 二氧化硅晶体结构模型

材料 2: 下表是某些共价晶体的熔点和硬度。

共价晶体	金刚石	氮化硼	碳化硅	石英	硅
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	$>3\ 500$	3 000	2 700	1 710	1 410
硬度	10	9.5	9.5	7	6.5

B 解析:该化合物晶体中每个碳原子均以 4 个共价单键与氧原子结合,形成一种无限伸展的共价键三维骨架结构,则该化合物晶体中不存在分子,属于共价晶体,A 正确;晶体中每个碳原子均以 4 个共价单键与氧原子结合,每个氧原子和 2 个碳原子以共价单键相结合,所以碳、氧原子个数比为 1:2,B 错误;该晶体中每个碳原子形成 4 个 C—O 共价键,所以碳原子与 C—O 数目之比为 1:4,C 正确;该晶体中最小的环由 6 个碳原子和 6 个氧原子构成,D 正确。

2.干冰本是分子晶体,但在 40 GPa 的高压下,用激光器加热到 1 800 K 时,人们成功制得了共价晶体干冰,下列推断错误的是 ()

- A.共价晶体干冰有很高的熔、沸点
- B.共价晶体干冰易升华,可用作制冷剂
- C.共价晶体干冰硬度大,可用于耐磨材料
- D.每摩尔共价晶体干冰中含 4 mol C—O

B 解析:共价晶体具有很高的熔、沸点,故共价晶体干冰有很高的熔、沸点,A 正确;共价晶体干冰有很高的沸点,不易升华,不可用作制冷剂,B 错误;共价晶体硬度大,所以共价晶体干冰的硬度大,可用于耐磨材料,C 正确;共价晶体干冰中,1 个碳原子形成 4 个 C—O,故 1 mol 共价晶体干冰中含 4 mol C—O,D 正确。

3.已知 C_3N_4 晶体具有比金刚石还大的硬度,且构成该晶体的粒子间只以单键结合。下列关于 C_3N_4 晶体的说法错误的是 ()

- A.该晶体属于共价晶体,其化学键比金刚石中的 C—C 更牢固
- B.该晶体中碳原子和氮原子的最外层都满足 8 电子结构
- C.该晶体中每个碳原子连接 4 个氮原子,每个氮原子连接 3 个碳原子
- D.该晶体与金刚石结构相似,都是原子间以非极性共价键形成三维骨架结构

D 解析: C_3N_4 晶体的硬度比金刚石还大,且构成该晶体的粒子间只以单键结合,说明该晶体属于共价晶体。由于碳原子半径大于氮原子半径,则 C—N 共价键键长小于 C—C 共价键键长,则该晶体中 C—N 比金刚石中的 C—C 更牢固,A 正确;碳原子最外层有 4 个电子,氮原子最外层有 5 个电子,构成该晶体的粒子间只以单键结合,故每个碳原子连

接 4 个氮原子,每个氮原子连接 3 个碳原子,晶体中碳原子和氮原子的最外层都满足 8 电子结构,B、C 正确;金刚石中只存在 C—C 共价键,属于非极性共价键, C_3N_4 晶体中 C、N 原子间以极性共价键结合形成三维骨架结构,D 错误。

4.碳元素和硅元素在化学中占有极其重要的地位。

(1)SiC 的晶体结构与晶体硅的相似,其中 C 原子的杂化方式为 _____,粒子间存在的作用力是 _____,SiC 和晶体 Si 的熔点高低顺序是 _____。

(2)C、Si 为同一主族的元素, CO_2 和 SiO_2 的化学式相似,但结构和性质有很大的不同。 CO_2 中 C 与 O 原子间形成 σ 键和 π 键, SiO_2 中 Si 与 O 原子间不能形成 π 键。从原子半径大小的角度分析,为何 C、O 原子间能形成 π 键,而 Si、O 原子间不能形成 π 键: _____

_____。
 SiO_2 属于 _____ 晶体, CO_2 属于 _____ 晶体,所以熔点: CO_2 _____ (填“<”“=”或“>”) SiO_2 。

(3)金刚石、晶体硅、二氧化硅、 CO_2 四种晶体的构成粒子分别是 _____ (填“原子”或“分子”),熔化时克服的粒子间的作用力分别是 _____。

解析:(1)SiC 与晶体硅结构相似,晶体硅中一个硅原子与周围 4 个硅原子相连形成正四面体结构,所以硅原子的杂化方式是 sp^3 ,则 SiC 晶体中 C 原子的杂化方式是 sp^3 ;因为 Si—C 的键长小于 Si—Si 的键长,所以熔点:SiC 晶体 > 晶体 Si。(2) SiO_2 为共价晶体, CO_2 为分子晶体,所以熔点: SiO_2 > CO_2 。(3)金刚石、晶体硅、二氧化硅均为共价晶体,构成粒子为原子,熔化时破坏共价键; CO_2 为分子晶体,由分子构成, CO_2 分子间以分子间作用力结合。

答案:(1) sp^3 共价键 SiC > Si

(2)Si 的原子半径较大, Si、O 原子间距离较大, p 轨道“肩并肩”重叠程度较小,故不能形成稳定的 π 键
 共价 分子 <

(3)原子、原子、原子、分子 共价键、共价键、共价键、分子间作用力

任务总结 ■■■■

1. 共价晶体熔、沸点的比较

原子半径越小 → 键长越短 → 键能越大
→ 熔、沸点越高

2. 晶体熔、沸点和硬度的比较方法

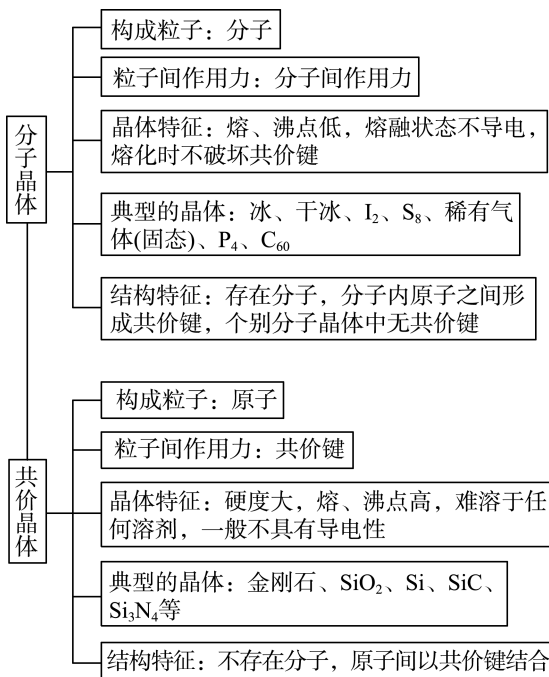
(1) 先判断晶体类型。主要依据构成晶体的粒子及粒子间的作用力。对于不同类型的晶体, 一般来说, 共价晶体的熔、沸点高于分子晶体, 共价晶体的硬度大于分子晶体。

(2) 对于同一类型的晶体

① 共价晶体的熔点高低、硬度大小取决于共价键的强弱, 原子半径越小, 键长越短, 键能越大, 共价键越强, 熔、沸点越高。

② 分子晶体的熔、沸点高低取决于分子间作用力, 分子间作用力与相对分子质量有关, 同时还要考虑分子极性及是否存在氢键。

► 提质归纳

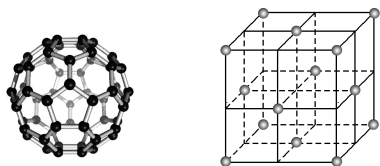


课后素养评价(九)

基础性·能力运用

知识点 1 分子晶体

1. C_{60} 分子和 C_{60} 晶胞结构如图所示。下列关于 C_{60} 晶体的说法不正确的是 ()

 C_{60} 分子 C_{60} 的晶胞

- A. C_{60} 晶体可能具有很高的熔、沸点
B. C_{60} 晶体可能易溶于四氯化碳中
C. C_{60} 晶体的一个晶胞中含有的碳原子数为 240
D. C_{60} 晶体中每个 C_{60} 分子与 12 个 C_{60} 分子紧邻

A 解析: 构成 C_{60} 晶体的基本粒子是 C_{60} 分子, 因此 C_{60} 晶体是分子晶体, 不可能具有很高的熔、沸点, A 错误; 由于 C_{60} 是非极性分子, 其可能易溶于四氯化碳中, B 正确; 每个 C_{60} 的晶胞中含有的 C_{60} 分子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 因此含有的碳原子数为 $4 \times 60 = 240$, C 正确; 如果以晶胞中一个顶角的 C_{60} 分子为研究对象, 则共用这个顶角的面心的 C_{60} 分子与其距离最近且相等, 有 $\frac{3}{2} \times 8 = 12$ 个, D 正确。

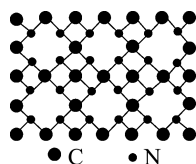
2. 下列属于分子晶体性质的是 ()

- A. 熔点 $1\ 070\ ^\circ\text{C}$, 易溶于水, 水溶液能导电
B. 能溶于 CS_2 , 熔点 $112.8\ ^\circ\text{C}$, 沸点 $444.6\ ^\circ\text{C}$
C. 熔点 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$, 可作半导体材料, 难溶于水
D. 熔点 $97.81\ ^\circ\text{C}$, 质软, 导电, 密度 $0.97\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

B 解析: 分子晶体的主要性质有熔、沸点低, 硬度小; 极性分子易溶于极性溶剂, 非极性分子易溶于非极性溶剂; 晶体不导电, 熔化时也不导电。

知识点 2 共价晶体

3. 根据量子力学计算, 氮化碳结构有五种, 其中一种氮化碳硬度超过金刚石晶体, 成为首屈一指的超硬新材料, 已知该氮化碳晶体的二维结构如图所示, 下列有关氮化碳的说法不正确的是 ()



- A. 氮化碳属于共价晶体
B. 氮化碳的化学式为 C_3N_4
C. 该晶体的熔点比金刚石的熔点低
D. 每个碳原子与四个氮原子相连, 每个氮原子与三个碳原子相连

C 解析:氮化碳晶体硬度超过金刚石,同时根据结构特点确定该物质为共价晶体,A正确;氮化碳晶体中每个C与4个N相连而一个N被3个碳原子共用,则每个碳原子均摊的氮原子个数为 $\frac{1}{3} \times 4 = \frac{4}{3}$,则化学式为 C_3N_4 ,B、D正确;氮化碳和金刚石晶体均为共价晶体, $r_N < r_C$,C—N键长短,C—N键能大于C—C,该晶体的熔、沸点高于金刚石,C错误。

4. 下列关于 SiO_2 晶体结构的叙述正确的是 ()

- A. 最小的环上,有3个硅原子和3个氧原子
- B. 最小的环上,硅原子数和氧原子数之比为1:2
- C. 最小的环上,有6个硅原子和6个氧原子
- D. 存在四面体结构单元,O处于中心,Si处于4个顶角

C 解析: SiO_2 晶体中,每个Si原子与4个O原子成键、每个O原子与2个Si原子成键,晶体中的硅氧四面体中Si处于中心、O处于4个顶角。最小的环是十二元环,环上有6个Si、6个O,Si、O原子数之比是1:1。

5. 下列关于共价晶体、分子晶体的叙述中,正确的是 ()

- A. 金刚石为共价键三维骨架结构,晶体中的最小环上有6个碳原子
- B. 分子晶体中一定存在共价键
- C. HI的相对分子质量大于HF,所以HI的沸点高于HF
- D. 在 SiO_2 晶体中,1个硅原子和2个氧原子形成2个共价键

A 解析:金刚石属于共价晶体,其中的碳原子采取 sp^3 杂化,以共价键形成三维骨架结构,晶体中最小环上有6个碳原子,A正确;分子晶体中不一定存在共价键,如稀有气体形成的晶体为分子晶体,稀有气体是单原子分子,原子间没有共价键,B错误;HF分子间存在氢键,HI分子间不存在氢键,故HI的沸点低于HF,C错误; SiO_2 属于共价晶体,在 SiO_2 晶体中1个Si原子和4个O原子形成4个共价键,D错误。

6. 金刚砂(SiC)和金刚石具有相似的晶体结构,在金刚砂的共价键三维骨架结构中,碳原子、硅原子交替以单键相结合。试回答下列问题:

- (1) 金刚砂属于_____晶体。金刚砂的熔点比金刚石的熔点_____ (填“高”或“低”)。
- (2) 在金刚砂的结构中,一个硅原子周围结合_____个碳原子,键角是_____。
- (3) 金刚砂的结构中含有由共价键形成的原子环,其中最小的环上有_____个硅原子。

解析:(1)根据题意可知金刚砂属于共价晶体,由于Si—C的键长大于C—C的键长,Si—C的键能小于C—C的键能,故金刚砂的熔点比金刚石的熔点低。

(2)硅原子与碳原子交替以共价单键相结合,且Si、C都形成4个单键,故1个碳原子周围结合4个硅原子,同时1个硅原子周围结合4个碳原子。由于硅原子周围的4个碳原子在空间呈正四面体形排列,故键角为 $109^\circ 28'$ 。(3)金刚石结构中最小的环上有6个碳原子,则在金刚砂中最小的环上应有3个硅原子和3个碳原子。

答案:(1)共价 低 (2)4 $109^\circ 28'$ (3)3

综合性·创新提升

7. 某实验室成功地在高压下将 CO_2 转化为具有类似 SiO_2 结构的共价晶体,下列关于 CO_2 的共价晶体的说法正确的是 ()

- A. CO_2 的共价晶体和分子晶体互为同素异形体
- B. 在一定条件下, CO_2 的共价晶体转化为 CO_2 的分子晶体是物理变化
- C. CO_2 的共价晶体和 CO_2 的分子晶体具有相同的物理性质和化学性质
- D. 在 CO_2 的共价晶体中,每个C原子结合4个O原子,每个O原子跟2个C原子相结合

D 解析:同素异形体是由同种元素形成的不同种单质的互称,二氧化碳是共价化合物,所以二氧化

碳的共价晶体和分子晶体不可能互为同素异形体,A错误;二氧化碳的共价晶体的结构和分子晶体的结构不同,所以在一定条件下,二氧化碳的共价晶体转化为二氧化碳的分子晶体时,有共价键的断裂和形成,属于化学变化,B错误;二氧化碳的分子晶体和共价晶体的构成粒子相同,但空间结构不同,所以物理性质不同,C错误;由二氧化碳的共价晶体的结构类似二氧化硅可知,共价晶体中,每个碳原子结合4个氧原子,每个氧原子跟2个碳原子相结合,D正确。

8. 根据下表中给出的有关数据,判断下列说法错误的是 ()

物质	AlCl ₃	SiCl ₄	晶体硼	金刚石	晶体硅
熔点/°C	190	-68	2 300	>3 550	1 410
沸点/°C	178	57	2 550	4 827	2 355

A. SiCl₄ 是分子晶体

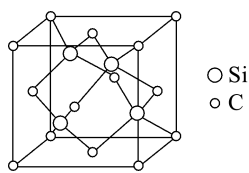
B. 晶体硼是共价晶体

C. AlCl₃ 是分子晶体, 加热能升华

D. 金刚石中的 C—C 比晶体硅中的 Si—Si 弱

解析: SiCl₄、AlCl₃ 的熔、沸点低, 都属于分子晶体, AlCl₃ 的沸点低于其熔点, 即在未熔化的温度下它就能汽化, 故 AlCl₃ 加热能升华, A、C 正确; 晶体硼的熔、沸点高, 所以晶体硼是共价晶体, B 正确; C 原子的半径比 Si 原子的半径小, 金刚石中的 C—C 键长比晶体硅中的 Si—Si 的键长短, 故金刚石中的 C—C 比晶体硅中的 Si—Si 强, D 错误。

9. 已知 SiC 的熔点为 2 700 °C, 其晶胞结构如图所示。下列说法错误的是 ()



A. SiC 晶体中碳原子和硅原子均采用 sp³ 杂化

B. 硅单质的熔点低于 2 700 °C

C. 距离硅原子最近且等距的硅原子数为 4

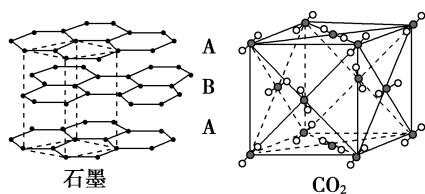
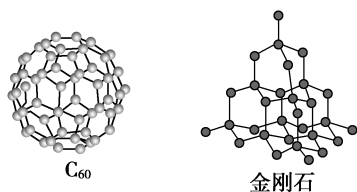
D. 若晶胞参数为 a pm, 则该晶体的密度为

$$\frac{160}{6.02 \times 10^{-23} a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

解析: SiC 晶体中碳原子周围有 4 个硅原子, 而硅原子周围有 4 个碳原子, 均采用 sp³ 杂化, A 正确; 共价键的键长越短, 键能越大, 则熔、沸点越高, C—Si 键长比 Si—Si 键长短, 硅单质的熔点低于 2 700 °C, B 正确; 距离硅原子最近且距离相等的硅原子数为 12, C 错误; 若晶胞参数为 a pm, 则该晶体的密度为

$$\frac{160 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23} \times a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3} = \frac{160}{6.02 \times 10^{-7} a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{D 正确。}$$

10. C₆₀、金刚石、石墨、二氧化碳晶体的结构模型如图所示:



(1) C₆₀、金刚石和石墨三者的关系是互为 _____ (填字母序号)。

A. 同分异构体

B. 同素异形体

C. 同系物

D. 同位素

(2) 固态时, C₆₀ 属于 _____ (填“共价”或“分子”) 晶体, C₆₀ 分子中含有双键的数目是 _____。

(3) 晶体硅的结构跟金刚石相似, 1 mol 晶体硅中含有 Si—Si 的数目约是 _____ N_A。(N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

(4) 石墨层状结构中, 平均每个正六边形占有的碳原子数是 _____。

(5) 观察 CO₂ 分子晶体结构的一部分, 每个 CO₂ 周围有 _____ 个与之紧邻且等距离的 CO₂; 该结构单元平均占有 _____ 个 CO₂。

解析: (1) C₆₀、金刚石和石墨是碳元素的不同单质, 所以三者互为同素异形体。(2) 固态时, C₆₀ 属于分子晶体, C₆₀ 是由 60 个碳原子构成的分子。C₆₀ 分子具有足球烯的基本结构, 有 60 个顶角(碳原子), 每条棱上有 2 个碳原子, 每个碳原子延伸出 3 条棱, 所以碳原子和棱的数目之比为 2 : 3, 所以有 90 条棱。每个碳原子实际应该形成 4 个共价键, 每个共价键被 2 个碳原子所共有, 所以理论上共价键数是碳原子数的 2 倍, 即应形成 120 个共价键。但是实际只有 90 条棱, 说明有 120 - 90 = 30 个碳碳双键。(3) 每个硅原子形成 4 个 Si—Si, 每个 Si—Si 被 2 个硅原子所共有, 所以 Si—Si 的数目是硅原子数的 2 倍, 则 1 mol 硅晶体中含有 Si—Si 的数目是 2N_A。(4) 石墨层状结构中, 每个碳原子被三个正六边形共用, 所以平均每个正六边形占有的碳原子数为 $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 。(5) CO₂ 是分子晶体, CO₂ 分子位于立方体的顶角和面心上, 以顶角上的 CO₂ 分子为例, 与它距离最近且等距的 CO₂ 分子分布在与该顶角相连的 12 个面的面心上, 所以每个 CO₂ 分子周围有 12 个与之紧邻且等距离的 CO₂ 分子。该晶胞为典型的面心立方晶胞, 其中 CO₂ 分子有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个。

答案: (1) B (2) 分子 30 (3) 2 (4) 2 (5) 12 4

第三节 金属晶体与离子晶体

学习任务目标

- 1.了解金属键和金属晶体的概念及特点,学会运用“电子气理论”解释金属的物理性质。
- 2.理解离子晶体的结构特点及物理性质。
- 3.知道离子晶体的晶胞结构。

问题式预习

一、金属键与金属晶体

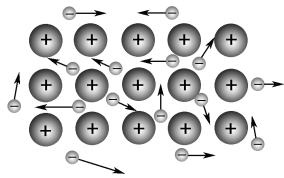
1.金属键

概念	金属阳离子和自由电子之间存在的较强的相互作用
本质	金属原子脱落下来的价电子形成遍布整块晶体的“电子气”,被所有原子所共用,从而把所有的金属原子维系在一起

2.金属晶体

(1)概念:金属原子通过金属键形成的晶体。

(2)特点:①构成金属晶体的粒子是金属阳离子和自由电子;②在金属晶体中,不存在单个分子;③金属晶体中金属阳离子被自由电子所包围,如图所示。



(3)性质:优良的延展性、导电性、导热性。

3.“电子气理论”对金属性质的解释

延展性	当金属受到外力作用时,晶体中的各原子层就会发生相对滑动,但原来的排列方式不变,弥漫在金属原子间的电子气可以起到类似轴承中滚珠之间润滑剂的作用,所以金属有良好的延展性
导电性	在外加电场的作用下,金属晶体中的自由电子定向移动而形成电流,呈现良好的导电性
导热性	电子气中的自由电子在热的作用下与金属原子频繁碰撞,从而引起能量的传递

二、离子晶体

1.结构特点

- (1)构成粒子:阳离子和阴离子。
- (2)主要作用力:离子键。
- (3)配位数:一个离子周围最邻近的异电性离子的数目。

2.性质

- (1)硬度较大,难于压缩。
- (2)熔、沸点较高。

3.常见离子晶体的空间结构

离子晶体	NaCl	CsCl
阴离子的配位数	6	8
阳离子的配位数	6	8
阴、阳离子配位数图示		
晶胞		

4.离子晶体中的作用力

大量离子晶体的阴离子或阳离子不是单原子离子,有的还存在电中性分子(如 H_2O 、 NH_3 等)。例如, CaCO_3 、 K_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等,在这些离子晶体中还存在

共价键、氢键等。然而,贯穿整个晶体的主要作用力仍是阴、阳离子之间的作用力。

三、过渡晶体与混合型晶体

1. 过渡晶体

(1) 四类典型晶体是指分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体。

(2) 过渡晶体:介于典型晶体之间的晶体。

① 几种氧化物的化学键中离子键成分的百分数

氧化物	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
离子键的百分数/%	62	50	41	33

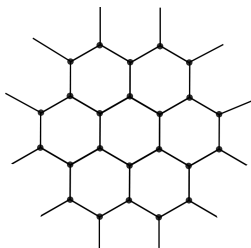
从上表可知,表中的4种氧化物晶体中的化学键既不是纯粹的离子键,也不是纯粹的共价键,所以这些晶体既不是纯粹的离子晶体也不是纯粹的共价晶体,只是离子晶体与共价晶体之间的过渡晶体。

② 偏向离子晶体的过渡晶体在许多性质上与纯粹的离子晶体接近,因而通常当作离子晶体来处理,如Na₂O等。同样,偏向共价晶体的过渡晶体当作共价晶体来处理,如Al₂O₃、SiO₂等。

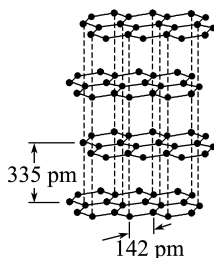
③ 四类晶体都有过渡型。

2. 混合型晶体

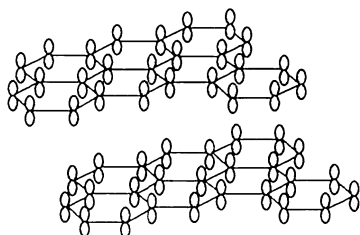
(1) 石墨晶体模型



石墨的晶体结构俯视图



石墨的层状结构



石墨结构中未参与杂化的p轨道

(2) 石墨晶体的结构特点——层状结构

① 同层内碳原子采取 sp^2 杂化,以共价键(σ 键)结合,形成平面六元并环结构。

② 层与层之间靠范德华力维系。

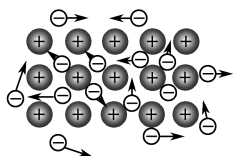
③ 石墨的二维结构内,每个碳原子的配位数为3,有一个未参与杂化的2p电子,它的原子轨道垂直于碳原子平面。

(3) 导电性:石墨有类似金属晶体的导电性,且它的导电性只能沿石墨平面的方向。

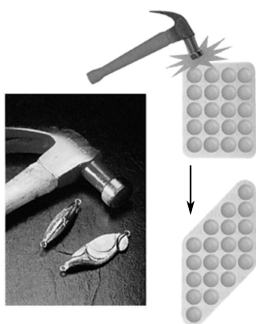
任务型课堂

任务一 金属晶体的结构和性质

[探究活动]



金属晶体的电子气理论示意图



金属的延展性

活动1 含有阳离子的晶体中一定含有阴离子吗?

提示:不一定。如金属晶体中只有阳离子和自由电子,没有阴离子,但有阴离子时,一定有阳离子。

活动2 纯铝硬度不大,形成硬铝合金后,硬度很大,金属形成合金后为什么有些物理性质会发生很大变化?

提示:金属晶体中掺入不同的金属或非金属原子时,影响了金属的延展性和硬度。

活动3 影响金属键强弱的因素有哪些?

提示:由于金属键是产生在自由电子(带负电)和金属阳离子(带正电)之间的电性作用,所以金属阳离子所带电荷数越多,半径越小,则金属键越强。由于堆积方式影响空间利用率,所以它也是影响金属键强弱的因素之一。

[评价活动]

1. 下列四种性质的叙述,可能属于金属晶体的是

()

- A. 由分子间作用力结合而成,熔点低
- B. 固态时或熔融时易导电,熔点在1 000 ℃左右
- C. 以共价键结合成三维骨架结构,熔点高
- D. 固态时不导电,但溶于水或熔融时能导电

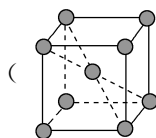
B 解析:由分子间作用力结合而成,熔点低,为分子晶体的特点,A错误;固态或熔融时易导电,熔点在1 000 ℃左右,可能为金属晶体,B正确;以共价键结合成三维骨架结构,熔点高,是共价晶体的特点,C错误;固态时不导电,不符合金属晶体的特征,D错误。

2. 要使金属晶体熔化必须破坏其中的金属键。金属晶体熔、沸点高低和硬度大小一般取决于金属键的强弱,而金属键的强弱与金属阳离子所带电荷数的多少及半径大小有关。由此判断下列说法正确的是 ()

- A. 金属镁的硬度大于金属铝
- B. 碱金属单质的熔、沸点从 Li 到 Cs 是逐渐增大的
- C. 金属镁的熔点高于金属钠
- D. 金属镁的硬度小于金属钙

C 解析: 镁离子比铝离子的半径大且所带的电荷少,所以金属镁比金属铝的金属键弱,熔、沸点和硬度都小,A 错误;从 Li 到 Cs,离子的半径是逐渐增大的,所带电荷数相同,金属键逐渐减弱,熔、沸点和硬度都逐渐减小,B 错误;因镁离子的半径比钠离子的小且所带电荷多,所以金属镁比金属钠的金属键强,熔、沸点和硬度都大,C 正确;因镁离子的半径比钙离子的小而所带电荷数相同,所以金属镁比金属钙的金属键强,熔、沸点和硬度都大,D 错误。

3. 金属钠晶体的晶胞为体心立方晶胞



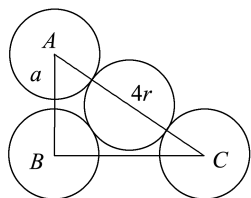
(),晶胞的棱长为 a 。假定金属钠原子

为等径的刚性球,且晶胞中处于体对角线上的三个球相切。钠原子的半径 r 为 ()

- A. $\frac{a}{2}$
- B. $\frac{\sqrt{3}a}{4}$
- C. $\frac{\sqrt{3}a}{2}$
- D. $2a$

B 解析: 如果沿着某一面的对角线对晶胞作横切面,可得如图所示的结构,其中 AB 为晶胞的棱长, BC 为晶胞的面对角线, AC 为晶胞的体对角线。根据立方体的特点可知: $BC = \sqrt{2}a$,结合

$$AB^2 + BC^2 = AC^2 \text{ 得 } r = \frac{\sqrt{3}a}{4}.$$

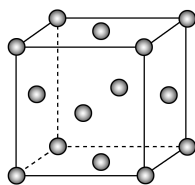


4. 下列各组金属熔点高低顺序正确的是 ()

- A. $Mg > Al > Ca$
- B. $Al > Na > Li$
- C. $Al > Mg > Ca$
- D. $Mg > Ba > Al$

C 解析: 离子所带电荷数: $Al^{3+} > Mg^{2+} = Ca^{2+} = Ba^{2+} > Li^+ = Na^+$,金属阳离子半径: $r(Ba^{2+}) > r(Ca^{2+}) > r(Na^+) > r(Mg^{2+}) > r(Al^{3+}) > r(Li^+)$,A 错误,C 正确,B 中 $Li > Na$,D 中 $Al > Mg > Ba$ 。

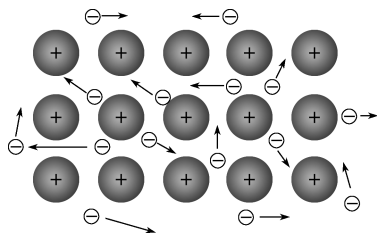
5. 已知某金属晶体的晶胞结构如图所示,则在该晶胞中所含金属原子的配位数为 ()



- A. 6
- B. 4
- C. 8
- D. 12

D 解析: 在该晶胞中,与每个顶角的原子距离相等且最近的原子共有 12 个,因此其配位数为 12。

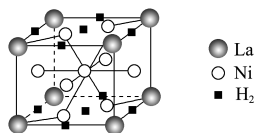
6. 金属晶体的电子气理论图如图所示。电子气理论可以用来解释金属的某些性质。下列说法正确的是 ()



- A. 金属能导电是因为金属阳离子在外加电场作用下定向移动
- B. 金属能导热是因为自由电子在热的作用下相互碰撞,从而发生热的传导
- C. 金属具有良好的延展性是因为在外力的作用下,金属晶体中各原子层会发生相对滑动,但不会改变原来的排列方式,而且自由电子可以起到类似轴承中滚珠之间润滑剂的作用
- D. 合金与纯金属相比,由于增加了不同的金属或非金属,使电子数目增多,所以合金的延展性比纯金属强、硬度比纯金属小

C 解析: 金属能导电是因为金属中自由移动的电子在外加电场作用下定向移动,A 错误;金属能导热是因为自由电子和金属阳离子在热的作用下运动加快,相互碰撞频率增加,从而发生热的传导,B 错误;金属具有延展性是因为在外力的作用下,金属晶体的各层间会出现相对滑动,但不改变原有的排列方式,自由电子可以起到润滑的作用,使金属不会断裂,C 正确;合金与纯金属相比,由于增加了不同的金属或非金属,改变了金属原子有规则的层状排列,一般情况下,使层与层之间发生相对滑动变得困难,所以合金的延展性比纯金属差,硬度比纯金属大,D 错误。

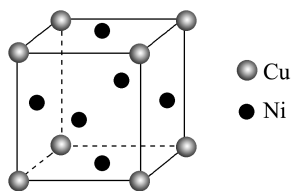
7. (1) 镧系合金是稀土系储氢合金的典型代表,该合金储氢后的晶胞结构如图所示:



1 mol 镧原子形成的该合金能储存 _____ mol 氢气。

(2) 镍铜合金具有优良的性能,其晶胞结构如图所示。

若晶胞的棱长为 a cm, N_A 为阿伏加德罗常数的值, 则该合金的密度为 _____。



解析: (1) 由晶胞结构知, 1 个晶胞中含有 La 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 含有 Ni 的个数为 $8 \times \frac{1}{2} + 1 = 5$, 因此该合金的化学式为 LaNi_5 , 1 个晶胞中含有 H_2 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$, 因此 1 mol La 形成的该合金能储存 3 mol H_2 。(2) 1 个晶胞中含有铜原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 镍原子个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, 故该合金的化学式为 CuNi_3 , 该晶胞的体积为 $a^3 \text{ cm}^3$, 则合金的密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{64 + 59 \times 3}{N_A \times a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{241}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) 3 (2) $\frac{241}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

任务总结

1. 金属键的理解

(1) 金属键无方向性和饱和性: 晶体中的电子不专属于某一个或几个特定的金属阳离子, 而几乎是均匀地分布在整块晶体中, 因此晶体中存在所有金属阳离子与所有自由电子之间“弥漫”的电性作用, 这就是金属键, 因此金属键没有方向性和饱和性。

(2) 金属键的强弱比较: 一般来说, 金属键的强弱主要取决于金属元素原子的半径和价电子数。原子半径越大, 价电子数越少, 金属键越弱; 原子半径越小, 价电子数越多, 金属键越强。

2. 金属晶体的典型性质

(1) 金属晶体具有良好的导电性、导热性和延展性。

(2) 金属晶体的熔、沸点: 金属键越强, 熔、沸点越高。具体规律如下:

① 同周期金属单质, 从左到右 (如 Na, Mg, Al) 熔、沸点升高。

② 同主族金属单质, 从上到下 (如碱金属) 熔、沸点降低。

③ 合金的熔、沸点一般比其各成分金属的熔、沸点低。

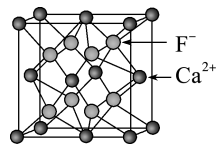
④ 金属晶体的熔点差别很大, 如汞常温下为液体, 熔点很低; 而铁常温下为固体, 熔点很高。

(3) 硬度: 金属键越强, 晶体的硬度越大。

任务二 离子晶体的结构与性质

[探究活动]

CaF_2 离子晶体的晶胞结构如图所示:



CaF_2 晶体

活动 1 CaF_2 晶体中 Ca^{2+} 的配位数是多少? F^- 的配位数是多少? 已知晶体中晶胞的棱长是 b pm, 则晶体的密度是多少? (N_A 为阿伏加德罗常数的值)

提示: Ca^{2+} 的配位数是 8, F^- 的配位数是 4; 每个 CaF_2 晶胞中含 4 个 CaF_2 , 则 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{4 \times 78}{(b \times 10^{-10})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{312}{b^3 N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

活动 2 以下是八种物质的熔点:

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
物质	NaF	NaCl	NaBr	NaI	MgO	CaO	SrO	BaO
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	993	801	747	661	2 852	2 614	2 430	1 918

(1) ①~④、⑤~⑧中物质的熔点为什么会逐渐降低?

(2) ⑤~⑧中物质的熔点远高于①~④中物质的熔点的原因是什么?

(3) 通过上述分析, 你能得出影响离子晶体熔点高低的因素有哪些? 其影响规律是什么?

提示: (1) ①~④均为离子晶体且离子所带电荷数相同, 从 $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$ 随着离子半径的增大, 离子键减弱, 熔点逐渐降低。⑤~⑧均为离子晶体且离子所带电荷数相同, 从 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 随着离子半径的增大, 离子键减弱, 熔点逐渐降低。

(2) ⑤~⑧中的物质均为离子晶体, 并且⑤~⑧中物质的离子所带电荷数多于①~④中的物质的离子所带的电荷, 离子所带电荷数越多, 离子键越强, 熔点越高。

(3) 影响离子晶体熔点高低的因素主要有离子所带电荷数及离子半径的大小。其规律是离子所带电荷数越多, 离子半径越小, 离子晶体的熔点越高。

[评价活动]

1. 下列有关离子晶体的叙述不正确的是 ()

A. 1 mol 氯化钠中有 6.02×10^{23} 个 NaCl 分子

B. 氯化钠晶体中, 每个 Na^+ 周围距离最近且相等的 Cl^- 共有 6 个

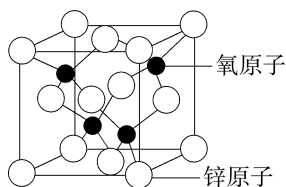
C. 氯化铯晶体中, 每个 Cs^+ 周围紧邻 8 个 Cl^-

D. 平均每个 NaCl 晶胞中有 4 个 Na^+ 、4 个 Cl^-

解析: 氯化钠属于离子晶体, 不存在 NaCl 分子, A 错误; 由 NaCl 晶胞结构知 B、D 正确; 由 CsCl

晶胞结构知 C 正确。

2. 氧化锌常作为金属缓蚀剂, 其结构有很多种, 其中一种立方晶胞结构如图, 晶胞棱长为 a pm。下列说法错误的是 ()



- A. 该晶体属于离子晶体
 B. O 原子与 O 原子的最短距离为 a pm
 C. Zn 原子周围等距且最近的 Zn 原子数为 12
 D. 该晶胞中含有 4 个 O 原子、4 个 Zn 原子

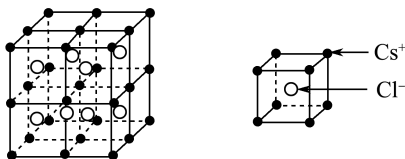
B 解析: 氧化锌晶体属于离子晶体, A 正确; O 原子与 O 原子的最短距离为面对角线的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, B 错误; 由晶胞示意图, 取顶角 Zn 原子来看, 其周围等距且最近的 Zn 原子为面心上的 Zn 原子, 顶角 Zn 原子属于 12 个面, 故 Zn 原子周围等距且最近的 Zn 原子数为 12, C 正确; 由图可知, 该晶胞含 4 个 O 原子 (晶胞内), Zn 原子位于晶胞的顶角和面心上, 故 Zn 原子的数量为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, D 正确。

3. 下列关于离子晶体的描述不正确的是 ()

- A. 离子晶体是阳离子和阴离子通过静电吸引力结合而成的晶体
 B. 稳定性: $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$
 C. 硬度: $\text{CaO} > \text{BaO}$
 D. 在氯化钠晶体中, Na^+ 和 Cl^- 的配位数均为 6

A 解析: 离子晶体是阳离子和阴离子通过静电作用结合而成, 静电作用包括静电斥力和静电吸引力。

4. CsCl 晶体结构如图所示, 若 CsCl 晶体中两个距离最近的 Cs^+ 间距离为 a , 则每个 Cs^+ 周围与其距离为 a 的 Cs^+ 数目为 _____, 每个 Cs^+ 周围距离相等且次近的 Cs^+ 数目为 _____, 距离为 _____; 每个 Cs^+ 周围距离相等且第三近的 Cs^+ 数目为 _____, 距离为 _____; 每个 Cs^+ 周围紧邻且等距的 Cl^- 数目为 _____。



解析: 根据左图的晶体结构分析, 以体心的 Cs^+ 为研究对象, 每个 Cs^+ 周围距离为 a 的 Cs^+ 分别位于其上、下、前、后、左、右的六个方位, 即 6 个; 与 Cs^+ 次近 (距离为 $\sqrt{2}a$) 的 Cs^+ 分别位于通过体心 Cs^+ 的 3 个切面的大正方形的顶角, 个数为 $4 \times 3 = 12$; 与 Cs^+ 第三近 (距离为 $\sqrt{3}a$) 的 Cs^+ 分别位于大立方体的 8 个顶角上; 每个 Cs^+ 周围紧邻且等距的 Cl^- 数目为 8。

答案: 6 12 $\sqrt{2}a$ 8 $\sqrt{3}a$ 8

5. 科学家通过 X 射线证明, MgO 、 CaO 、 NiO 、 FeO 的晶体结构与 NaCl 的晶体结构相似。

- (1) MgO 是优良的耐高温材料, MgO 的熔点比 CaO 的高, 其原因是 _____。
 (2) Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 的离子半径分别为 69 pm 和 78 pm, 则熔点 NiO _____ (填“<”或“>”) FeO , NiO 晶胞中 Ni^{2+} 周围最近的 O^{2-} 有 _____ 个。
 (3) 已知 CaO 晶体密度为 $a \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, N_A 表示阿伏加德罗常数的值, 则 CaO 晶胞体积为 _____ cm^3 。

解析: (1) MgO 与 CaO 的离子所带电荷数相同, Mg^{2+} 半径比 Ca^{2+} 小, MgO 离子键键能大, 熔点高。
 (2) NiO 晶胞与 NaCl 晶胞结构相同, 所以 Ni^{2+} 周围最近的 O^{2-} 有 6 个, 离子半径: $\text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$, 离子键键能: $\text{NiO} > \text{FeO}$, 所以熔点: $\text{NiO} > \text{FeO}$ 。
 (3) 由于 CaO 与 NaCl 的晶体结构相似, 故 CaO 晶胞中含 4 个 Ca^{2+} 和 4 个 O^{2-} , 因此 CaO 晶胞体积为

$$\frac{4 \times 56}{N_A \times a} \text{ cm}^3 = \frac{224}{aN_A} \text{ cm}^3。$$

答案: (1) Mg^{2+} 半径比 Ca^{2+} 小, MgO 的离子键更强
 (2) > 6 (3) $\frac{224}{aN_A}$

任务总结 ■■■■

1. 离子晶体的结构特点

- (1) 离子晶体是由阳离子和阴离子通过离子键结合而成的晶体。离子晶体的化学式只表示晶体中阴、阳离子的个数比, 而不是表示其组成。
 (2) 离子晶体中粒子之间的作用力是离子键。离子键没有方向性。只要条件允许, 阳离子周围可以尽可能多地吸引阴离子, 同样, 阴离子周围可以尽可能多地吸引阳离子, 故离子键也没有饱和性。根据静电作用大小的影响因素可知, 在离子晶体中阴、阳离子半径越小, 所带电荷数越多, 离子键越强。

2. 离子晶体的判断

(1) 利用物质的分类

金属离子和酸根离子、 OH^- 形成的大多数盐、强碱, 活泼金属的氧化物和过氧化物(如 Na_2O 和 Na_2O_2), 活泼金属的氢化物(如 NaH), 活泼金属的硫化物等都是离子晶体。

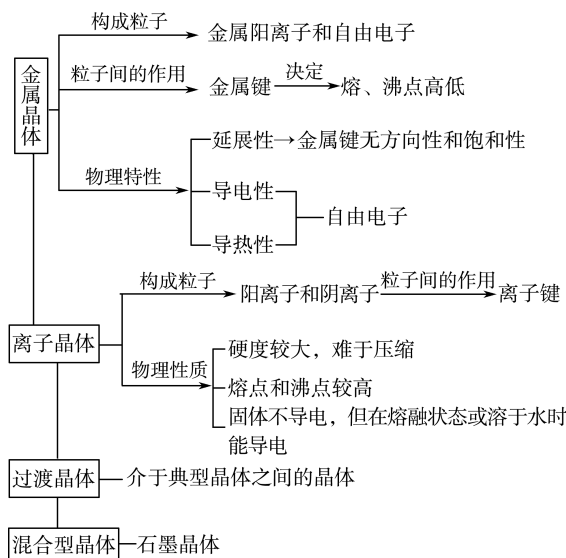
(2) 利用元素的性质和种类

成键元素的电负性差值大于 1.7 的物质, 金属元素(特别是活泼的金属元素, 第 I A、II A 族元素)与非金属元素(特别是活泼的非金属元素, 第 VI A、VII A 族元素)组成的化合物一般是离子晶体。

(3) 利用物质的性质

离子晶体一般具有较高的熔、沸点, 难挥发, 硬而脆; 固体不导电, 但熔融状态或溶于水时能导电, 大多数离子晶体易溶于极性溶剂而难溶于非极性溶剂。

► 提质归纳



课后素养评价(十)

基础性·能力运用

知识点 1 金属键与金属晶体

1. 金属键的强弱与金属原子价层电子数的多少有关, 价层电子数越多金属键越强; 金属键的强弱与金属阳离子的半径大小也有关, 金属阳离子的半径越大, 金属键越弱。据此判断下列选项中金属的熔点逐渐升高的是 ()

- A. Li Na K B. Na Mg Al
C. Li Be Mg D. Li Na Mg

B 解析: Li、Na、K 原子的价层电子数相同, 金属原子的半径逐渐增大, 金属键逐渐减弱, 熔点逐渐降低, A 项错误; Na、Mg、Al 原子的价层电子数逐渐增多, 金属原子的半径逐渐减小, 金属键逐渐增强, 熔点逐渐升高, B 项正确; Be、Mg 原子的价层电子数相同, 金属原子的半径逐渐增大, 金属键逐渐减弱, 熔点逐渐降低, C 项错误; Li、Na 原子的价层电子数相同, 金属原子的半径逐渐增大, 金属键逐渐减弱, 熔点逐渐降低, D 项错误。

2. 下列物质与所对应的晶体类型不正确的是 ()

- A. AlCl_3 : 分子晶体
B. C_{60} : 共价晶体

C. CsCl : 离子晶体

D. 不锈钢: 金属晶体

B 解析: AlCl_3 属于分子晶体, A 正确; C_{60} 是分子晶体, 其一个分子由 60 个碳原子构成, B 错误; CsCl 由 Cs^+ 和 Cl^- 构成, 属于离子晶体, C 正确; 不锈钢主要由 Fe 组成, 属于金属晶体, D 正确。

知识点 2 离子晶体

3. 下列说法不正确的是 ()

- A. 离子键没有方向性和饱和性
B. 并不是只有活泼的金属元素和非金属元素化合物才形成离子键
C. 离子键的实质是静电作用
D. 静电作用只有引力

D 解析: 离子键是阴、阳离子之间的静电作用, 离子键没有方向性和饱和性, 故 A、C 项说法正确; 并不是只有活泼的金属元素和非金属元素化合物才能形成离子键, 例如非金属元素组成的铵盐中也存在离子键, 故 B 项说法正确; 静电作用包括静电吸引作用和静电排斥作用, 故 D 项说法错误。

4. 下列物质中属于含有非极性键的离子晶体的是 ()

- ①氢氧化钾 ②过氧化钠 ③金刚石 ④乙醇
⑤碳化钙

- A. ①②③⑤ B. ②⑤
C. ①③④⑤ D. ①②⑤

B 解析: ①中含有氧氢极性键, ②中含有氧氧非极性键, ③属于共价晶体, ④属于分子晶体, ⑤中含有碳碳非极性键。

5. 根据表中给出物质的熔点数据(AlCl_3 沸点为 260°C), 判断下列说法错误的是 ()

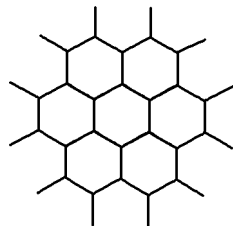
晶体	NaCl	MgO	SiCl_4	AlCl_3	晶体硼
熔点/ $^\circ\text{C}$	801	2 852	-70	180	2 500

- A. MgO 中的离子键比 NaCl 中的离子键强
B. SiCl_4 晶体是分子晶体
C. AlCl_3 晶体是离子晶体
D. 晶体硼是共价晶体

C 解析: NaCl 和 MgO 是离子化合物, 形成离子晶体, 熔、沸点越高, 说明离子键越强, A 项正确; SiCl_4 是共价化合物, 熔、沸点较低, 为分子晶体, 硼为非金属单质, 其晶体熔、沸点很高, 是共价晶体, B、D 项正确; AlCl_3 虽是由活泼金属元素和活泼非金属元素形成的化合物, 但其晶体熔、沸点较低, 应属于分子晶体, C 错误。

知识点 3 过渡晶体和混合型晶体

6. 石墨晶体是层状结构(如图所示)。以下有关石墨晶体的说法正确的一组是 ()



- ①石墨中存在一种作用力
②石墨是混合型晶体
③石墨中的 C 为 sp^2 杂化
④石墨熔、沸点都比金刚石低
⑤石墨中碳原子数和 C—C 数量之比为 1 : 2
⑥石墨和金刚石的硬度相同
⑦石墨层内导电性和层间导电性不同
⑧每个六元环完全占有的碳原子数是 2

- A. 全对 B. 除⑤外
C. ②③⑦⑧ D. ①②③④⑤

C 解析: ①不正确, 石墨中不仅有范德华力, 还存在共价键; ②正确; ③正确, 石墨中的 C 为 sp^2 杂化; ④不正确, 石墨熔点比金刚石高; ⑤不正确, 石墨中碳原子数和 C—C 数量之比为 2 : 3; ⑥不正确, 石墨质软, 金刚石的硬度大; ⑦正确; ⑧正确, 每个六元环完全占有的碳原子数是 $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 。

综合性·创新提升

7. 下列说法不正确的是 ()

- A. Al_2O_3 是偏向离子晶体的过渡晶体, 当作离子晶体来处理; SiO_2 是偏向共价晶体的过渡晶体, 当作共价晶体来处理
B. Na_2O 中离子键的百分数为 62%, 则 Na_2O 不是纯粹的离子晶体, 是离子晶体与共价晶体之间的过渡晶体
C. Na_2O 通常当作离子晶体来处理, 因为 Na_2O 是偏向离子晶体的过渡晶体, 在许多性质上与纯粹的离子晶体接近
D. 分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体都有过渡型

A 解析: Al_2O_3 和 SiO_2 都是偏向共价晶体的过渡晶体, 当作共价晶体来处理, A 错误; Na_2O 中离子键的百分数为 62%, 说明 Na_2O 不是纯粹的离子晶

体, 是离子晶体与共价晶体之间的过渡晶体, B 正确; Na_2O 是偏向离子晶体的过渡晶体, 在许多性质上与纯粹的离子晶体接近, C 正确; 根据粒子间的作用力分析, 分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体都有过渡型, D 正确。

8. 下表提供了有关物质的熔点, 根据表中的数据, 下列判断错误的是 ()

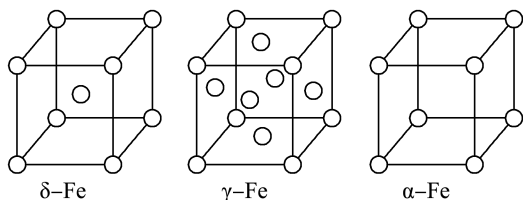
物质	NaCl	AlF_3	AlCl_3	MgCl_2	CO_2	SiO_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	801	1 291	$190(2.5 \times 10^5 \text{ Pa})$	714	-56.5	1 723

- A. AlF_3 晶体是离子晶体, AlCl_3 晶体是分子晶体
B. AlF_3 晶体和 SiO_2 晶体类型相同
C. 同族元素的氧化物可以形成不同类型的晶体
D. 不同族元素的氯化物可以形成相同类型的晶体

B 解析: AlF_3 晶体的熔点较高, 属于离子晶体,

AlCl_3 晶体的熔点较低,属于分子晶体,A 正确; AlF_3 为离子晶体, SiO_2 是共价晶体,B 错误; CO_2 形成的晶体属于分子晶体, SiO_2 晶体属于共价晶体,所以同族元素的氧化物可以形成不同类型的晶体,C 正确; NaCl 、 MgCl_2 的熔点都较高,均属于离子晶体,所以不同族元素的氯化物可以形成相同类型的晶体,D 正确。

9. 铁有 δ 、 γ 、 α 三种同素异形体,其晶胞结构如图所示,设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。



下列说法正确的是 ()

- A. $\delta\text{-Fe}$ 晶胞中含有 2 个铁原子,与每个铁原子等距离且最近的铁原子有 4 个
 B. 晶体的空间利用率: $\delta\text{-Fe} > \gamma\text{-Fe} > \alpha\text{-Fe}$
 C. 在一定条件下,由 $\gamma\text{-Fe}$ 转化为 $\alpha\text{-Fe}$ 属于物理变化
 D. 铁原子的半径为 a cm,则 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞的密度为

$$\frac{7}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

D 解析: $\delta\text{-Fe}$ 晶胞中含有铁原子个数为 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$,依据图示可知体心处的铁原子到 8 个顶角处的铁原子的距离均相同且最小,所以其配位数为 8,则与每个铁原子等距离且最近的铁原子有 8 个,A 错误; $\gamma\text{-Fe}$ 晶体属于最密堆积,而 $\delta\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 中二维平面内 Fe 属于非密置层,空间利用率比 $\gamma\text{-Fe}$ 晶体低,三种晶体结构中,空间利用率最大的是 $\gamma\text{-Fe}$,B 错误;同素异形体间的转化属于化学变化,由 $\gamma\text{-Fe}$ 转化为 $\alpha\text{-Fe}$ 属于化学变化,C 错误;1 个 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞含铁原子个数为 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$,铁原子的半径为 a cm,则

晶胞棱长为 $2a$ cm,晶胞密度为 $\frac{56}{8a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

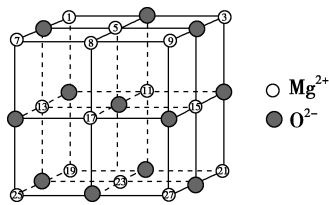
$$\frac{7}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{D 正确。}$$

10. 工业上从海水中提取镁时,先制备无水氯化镁,然后将其熔融电解,得到金属镁。

(1) 以 MgCl_2 为原料用熔融盐电解法制备镁时,常加入 NaCl 、 KCl 或 CaCl_2 等金属氯化物,其主要作

用除降低熔点之外还有 _____。

(2) 已知 MgO 的晶体结构属于 NaCl 型。某同学画出的 MgO 晶胞结构示意图如图所示,请改正图中的错误: _____。



(3) Mg 是第三周期元素,该周期部分元素氟化物的熔点如下表所示:

氟化物	NaF	MgF_2	SiF_4
熔点/K	1 266	1 534	183

解释表中氟化物熔点差异的原因: _____。

解析:(2) 因为氧化镁与氯化钠的晶胞结构相似,所以在晶体中每个 Mg^{2+} 周围应该有 6 个最邻近的 O^{2-} ,每个 O^{2-} 周围应该有 6 个最邻近的 Mg^{2+} ,根据此规律可得⑧应该改为表示 O^{2-} 的灰色球。(3) 物质的熔点与其晶体类型有关,如果形成的是分子晶体,则其熔点较低;如果形成的是离子晶体,则其熔点较高。在离子晶体中,离子半径越小,所带电荷数越多,则离子晶体的熔、沸点越高。

答案:(1) 增大熔融盐中的离子浓度,从而增强熔融盐的导电能力

(2) ⑧应改为表示 O^{2-} 的灰色球

(3) NaF 与 MgF_2 均为离子晶体, SiF_4 为分子晶体,所以 NaF 与 MgF_2 的熔点远比 SiF_4 的高,又因为 Mg^{2+} 的半径小于 Na^+ 的半径, Mg^{2+} 所带电荷数多于 Na^+ 所带电荷数,所以 MgF_2 的熔点高于 NaF 的

第四节 配合物与超分子

学习任务目标

- 1.理解配位键的特点和配位键的形成过程。
- 2.掌握常见的配合物,了解配合物的组成特点。

问题式预习

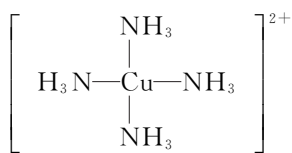
一、配合物

1.配位键

(1)概念:在四水合铜离子中,铜离子与水分子之间的化学键是由水分子提供孤电子对给予铜离子,铜离子接受水分子的孤电子对形成的,这类“电子对给予—接受”键被称为配位键。配位键是一类特殊的共价键。

(2)表示方法:与共价键相同。

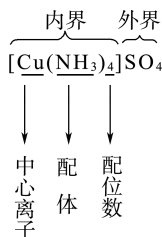
如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



2.配位化合物

(1)概念:通常把金属离子或原子(称为中心离子或原子)与某些分子或离子(称为配体或配位体)以配位键结合形成的化合物称为配位化合物,简称配合物。

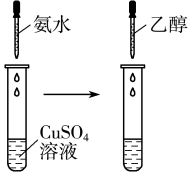
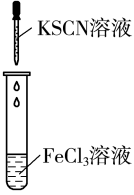
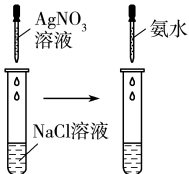
(2)配合物的组成



(3)配合物的形成

教材【实验 3-2】把① CuSO_4 (白色)、② $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (绿色)、③ CuBr_2 (深褐色)、④ NaCl (白色)、⑤ K_2SO_4 (白色)、⑥ KBr (白色)分别溶于水,溶液呈蓝色的是①②③,实验证明呈蓝色的离子为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$,没有颜色的离子为 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 Na^+ 、 K^+ 。

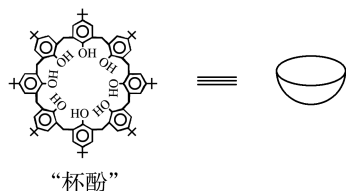
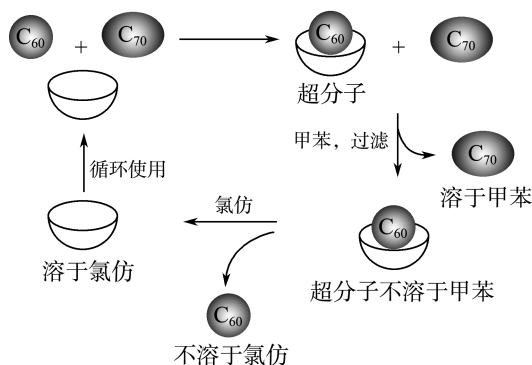
教材【实验 3-3】~【实验 3-5】

实验操作	实验现象	有关反应
	滴加氨水后,试管中首先出现蓝色沉淀,氨水过量,沉淀溶解,得到深蓝色透明溶液;加入乙醇后,析出深蓝色晶体	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$
	溶液颜色变为红色	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$
	滴加 AgNO_3 溶液,产生白色沉淀;再滴加氨水,沉淀溶解得到澄清的无色溶液	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

二、超分子

1.概念:由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体。

2. 超分子的实例

(1) 分离 C_{60} 和 C_{70} , 如图所示。

(2) 冠醚识别碱金属离子

冠醚是皇冠状的分子(如图 1 所示), 可有不同大小

的空穴适配不同大小的碱金属离子, 如图 2 所示的例子。

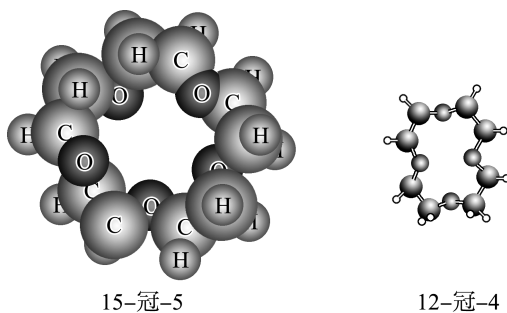


图1

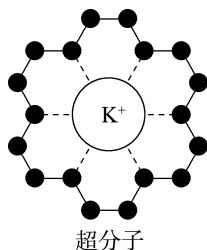


图2

(3) 超分子的两个重要特征: 分子识别、自组装。

任务型课堂

任务 配位键、配合物的应用

[探究活动]

活动 1 根据生活常识分析 CO 和氧气与 Fe^{2+} 结合形成配位键能力的强弱。

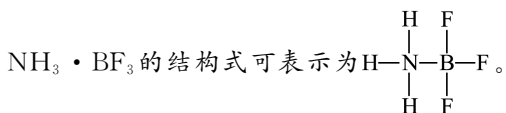
提示: 一氧化碳能导致人体因缺氧而中毒, 说明一氧化碳能通过配位键与血红蛋白中的 Fe^{2+} 结合, 并且结合能力比氧气与 Fe^{2+} 的结合能力强得多。

活动 2 配合物 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 中含有的化学键类型有哪些?

提示: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 中含有的化学键有离子键、共价键和配位键。

活动 3 NH_3 和 BF_3 可以通过配位键形成 $NH_3 \cdot BF_3$, 试分析提供孤电子对、空轨道的分别是哪种原子? 你能写出 $NH_3 \cdot BF_3$ 的结构式吗?

提示: N 原子提供孤电子对, B 原子提供空轨道,



[评价活动]

1. 下列关于 $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ 的说法正确的是 ()

- A. 中心离子的化合价为 +2 价
B. 配位数是 6

C. 配体为水分子, 外界为 Cl^-

D. 在其水溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液, 不产生白色沉淀

B 解析: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ 中阴离子是氯离子, 氯离子中 Cl 的化合价是 -1 价, 所以铬离子中 Cr 的化合价是 +3 价, A 错误; 中心离子 Cr^{3+} 与 4 个 H_2O 和 2 个 Cl^- 结合形成配离子, 故 Cr^{3+} 的配位数为 6, B 正确; $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ 中配体为 H_2O 和 Cl^- , 外界为 Cl^- , C 错误; $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ 的外界为 Cl^- , 在其水溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液, 会产生 $AgCl$ 白色沉淀, D 错误。

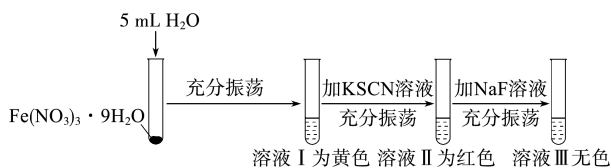
2. 配位化合物广泛应用于物质分离、定量测定、医药、催化等方面。利用氧化法可制备某些配位化合物, 如 $2CoCl_2 + 2NH_4Cl + 8NH_3 + H_2O_2 \rightleftharpoons 2[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2H_2O$ 。下列说法正确的是 ()

- A. 该配位化合物的配位数为 5
B. 提供孤电子对的成键原子是 N 和 Cl
C. $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 中存在配位键、共价键和离子键
D. 氧化剂 H_2O_2 是非极性分子

B 解析: 由配位化合物 $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 可知, 内界为 $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, Co^{3+} 为中心离子, 5 个 NH_3

和 1 个 Cl^- 是配体, 该配位化合物的配位数为 $5 + 1 = 6$, A 错误; 在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 配合物离子中, 中心离子 Co^{3+} 提供空轨道, 配体 NH_3 中 N 原子和配体 Cl^- 中 Cl 原子提供孤电子对, B 正确; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 中 NH_3 分子内存在 N—H 共价键, Co^{3+} 与 NH_3 之间形成配位键, Co^{3+} 与 Cl^- 之间也形成配位键, 则 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 中有配位键、共价键, C 错误; H_2O_2 分子结构不对称, 正电中心和负电中心不重合, 为极性分子, D 错误。

3. Fe^{3+} 由于核外有空的 d 轨道, 可与一些配体形成配位数为 6 的配离子。某同学将淡紫色的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于水后再依次加入 KSCN 和 NaF, 发现溶液出现下列变化:



已知: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为浅紫色, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 为红色, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 无色。

下列说法错误的是 ()

- A. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于水后溶液不是浅紫色而是黄色, 是因为 Fe^{3+} 水解生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- B. SCN^- 中 N 元素的电负性比 S 元素的大
- C. 溶液 II 加 NaF 后溶液由红色变为无色, 说明 SCN^- 与 Fe^{3+} 之间的配位键强度不及 F^- 与 Fe^{3+} 之间的配位键强度
- D. 焰色试验中可用无锈铁丝替代铂丝, 说明铁灼烧时无特殊焰色且不会产生发射光谱

解析: 根据 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为浅紫色, 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于水后溶液不是浅紫色而是黄色, 是由 Fe^{3+} 水解生成的红褐色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与紫色共同作用所致, A 正确; SCN^- 中 N 元素的电负性比 S 元素的大, B 正确; 溶液 II 加 NaF 后溶液由红色变为无色, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 变为 $[\text{FeF}_6]^{3-}$, 说明 SCN^- 与 Fe^{3+} 形成的配位键的强度不及 F^- 与 Fe^{3+} 形成的配位键的强度, C 正确; 铁灼烧时产生发射光谱, 但无特殊焰色, 所以焰色试验中可用无锈铁丝替代铂丝, D 错误。

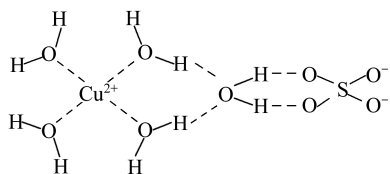
4. 铜单质及其化合物在很多领域有重要的用途, 如金属铜用来制造电线电缆, 五水硫酸铜可用作杀菌剂。

(1) 往硫酸铜溶液中加入氨水, 先形成蓝色沉淀, 继续加氨水, 得到深蓝色透明溶液, 再加入乙醇, 得到的深蓝色晶体为 _____。

(2) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中存在的化学键类型有 _____。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 具有对称的空间结构, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中的两个 NH_3 被两个 Cl^- 取代, 能得到两种不同结构的产物, 则 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的空间结构为 _____。其结构可用示意图表示为 _____。

(3) 科学家通过 X 射线衍射实验测得胆矾结构, 其示意图可简单表示如下:



图中虚线表示的作用力为 _____。

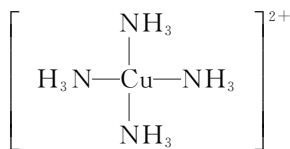
解析: (1) CuSO_4 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成蓝色沉淀, 沉淀为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 继续加入氨水, 得到深蓝色溶液, 即 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 加入乙醇得到深蓝色晶体, 该晶体为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。(2) Cu^{2+} 和 H_2O 之间存在配位键, H_2O 中存在极性共价键; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 具有对称的空间结构, 可能为正四面体, 也可能为平面正方形, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中的两个 NH_3 被两个 Cl^- 取代, 能得到两种不同结构的产物, 如果是正四面体, 则两个 Cl^- 取代 NH_3 , 所得产物只有一种结构, 则 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的空间结构

为平面正方形; 其结构为 $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{N}-\text{Cu}-\text{NH}_3 \\ | \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$ 。

(3) O 和 Cu^{2+} 之间形成配位键, H 和 O 之间形成氢键。

答案: (1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(2) 共价键(或极性键)、配位键 平面正方形



(3) 配位键、氢键

5. 取 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (黄色)、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (紫红色)、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (绿色) 和 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (紫色) 四种化合物各 1 mol, 分别溶于水, 加入足量硝酸银溶液, 立即产生氯化银, 沉淀的物质的量分别为 3 mol、2 mol、1 mol 和 1 mol。

(1) 请根据实验事实用配合物的形式写出它们的化学式。

CoCl₃ · 6NH₃ _____ ,
 CoCl₃ · 5NH₃ _____ ,
 CoCl₃ · 4NH₃ (绿色和紫色) _____ .

(2)上述配合物中,中心离子的配位数都是_____。

解析:(1)由题意知,1 mol 四种配合物中的自由 Cl⁻ 的物质的量分别为 3 mol、2 mol、1 mol、1 mol,则它们的化学式分别为 [Co(NH₃)₆]Cl₃、[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂、[Co(NH₃)₄Cl₂]Cl。(2)由这几种配合物的化学式可知,中心离子的配位数都是 6。

答案:(1)[Co(NH₃)₆]Cl₃ [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂
 [Co(NH₃)₄Cl₂]Cl (2)6

6.向黄色的氯化铁溶液中加入无色的 KSCN 溶液,溶液变成红色,该反应在有的教材中用化学方程式 FeCl₃ + 3KSCN = Fe(SCN)₃ + 3KCl 表示。经研究表明,Fe(SCN)₃ 是配合物,Fe³⁺ 与 SCN⁻ 不仅能以 1 : 3 的个数比配合,还可以其他个数比配合。

(1)Fe³⁺ 与 SCN⁻ 反应时,Fe³⁺ 提供_____,SCN⁻ 提供_____ ,二者通过配位键结合。

(2)Fe³⁺ 与 SCN⁻ 形成的配合物中,Fe³⁺ 与 SCN⁻ 以个数比 1 : 1 配合所得的离子显红色,含该离子的配合物的化学式是_____。

(3)若 Fe³⁺ 与 SCN⁻ 以个数比 1 : 5 配合,则 FeCl₃ 与 KSCN 在水溶液中发生反应的化学方程式可以表示为_____。

解析:(2)Fe³⁺ 与 SCN⁻ 以个数比 1 : 1 配合所得离子为 [Fe(SCN)]²⁺。(3)如果 Fe³⁺ 与 SCN⁻ 以个数比 1 : 5 配合,所得离子为 [Fe(SCN)₅]²⁻,故 FeCl₃ 与 KSCN 在水溶液中反应生成 K₂[Fe(SCN)₅] 与 KCl,反应的化学方程式为 FeCl₃ + 5KSCN =

K₂[Fe(SCN)₅] + 3KCl。

答案:(1)空轨道 孤电子对 (2)[Fe(SCN)]Cl₂
 (3)FeCl₃ + 5KSCN = K₂[Fe(SCN)₅] + 3KCl

任务总结 ■■■■

配合物的组成

(1)中心原子或离子:一般是金属离子,常见的有 Fe²⁺、Fe³⁺、Ag⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 等,特别是过渡金属离子很容易形成配合物,这是因为多数过渡金属的离子含有空轨道。

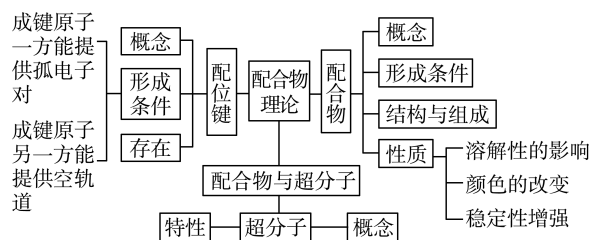
(2)配体:含有孤电子对的分子或离子,如 NH₃、CO、H₂O、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻、CN⁻ 等。

(3)配位原子:是指配体中直接同中心离子或原子配合的原子,如 NH₃ 中的 N 原子、H₂O 分子中的 O 原子。

(4)配位数:直接同中心离子(或原子)配位的配体的数目为该中心离子(或原子)的配位数,如 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 的配位数为 4。

(5)配合物的组成中有的配合物没有外界。如五羰基合铁 Fe(CO)₅、四羰基合镍 Ni(CO)₄;有的配合物有多种配体。如 [Co(SO₄)(NH₃)₅]Br、[Co(NH₃)₅Br]SO₄、[Cu(NH₃)₂(H₂O)₂]SO₄。

► 提质归纳



课后素养评价(十一)

基础性·能力运用

知识点 1 配位键和配合物

1.下列说法错误的是 ()

- A.配位键是一种特殊的共价键
 B.NH₄NO₃、H₂SO₄ 都含有配位键
 C.共价键的形成条件是成键原子必须有未成对电子
 D.形成配位键的条件是一方有空轨道,另一方有孤电子对

解析:配位键是由成键的两个原子一方提供孤电子对,另一方提供空轨道而形成的共价键,故 A、

D 正确,C 错误;NH₄NO₃ 中的 NH₄⁺、H₂SO₄ 中的 SO₄²⁻ 均含有配位键,故 B 正确。

2.配合物 Na₃[Fe(CN)₆] 可用于离子检验,用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值,则下列说法不正确的是 ()

- A.此配合物中存在离子键、配位键、极性键、非极性键
 B.配体为 CN⁻,与 N₂、CO 互为等电子体
 C.1 mol 该配合物中 σ 键数目为 12N_A
 D.该配合物为离子化合物,易电离,1 mol 该配合物

电离得到阴、阳离子的数目共 $4N_A$

A 解析:此配合物中存在离子键、配位键、极性键,没有非极性键,A 错误;原子个数相等且价电子数也相等的分子或离子互为等电子体, CN^- 、 N_2 、 CO 都含有两个原子,且价电子数都是 10 个,互为等电子体,故 B 正确;每个 CN^- 中有一个 σ 键,配位键也属于 σ 键,则 1 mol 该配合物中 σ 键数为 $12N_A$,C 正确;1 mol 该配合物电离得到 3 mol Na^+ 和 1 mol $[Fe(CN)_6]^-$,阴、阳离子的数目共 $4N_A$,D 正确。

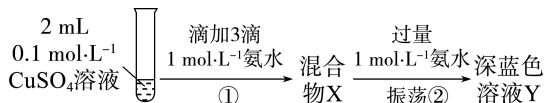
3. 三价铬离子能形成多种配位化合物, $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$ 是其中的一种。下列说法不正确的是 ()

- A. 该配合物中的中心离子配位数为 6
- B. 对该配合物进行加热时,配体 H_2O 比 NH_3 更容易失去
- C. 提供孤电子对形成配位键的原子在基态时核外电子具有相同数目的空间运动状态
- D. 常温下,向含 1 mol 该配合物的溶液中滴加 $AgNO_3$ 溶液,滴定结束后生成 2 mol $AgCl$ 沉淀

C 解析:该配合物中的中心离子 Cr^{3+} 的配位数为 $3+2+1=6$,A 正确;配位原子电负性越大,吸引电子的能力越强,则给出孤电子对和中心离子或原子配位的能力就越弱,形成的配位键越弱,加热时越易失去,电负性: $O>N$,该配合物加热时,首先失去的配体是 H_2O ,B 正确;该配离子中提供孤电子对形成配位键的原子有 N、O 和 Cl,这三种原子在基态时核外电子的空间运动状态的数目分别为 5、5、9,即提供电子对形成配位键的原子在基态时核外电子具有不同数目的空间运动状态,C 错误;根据电离方程式 $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2 = [Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]^{2+} + 2Cl^-$ 可知,常温下,向含 1 mol 该配合物的溶液中滴加 $AgNO_3$ 溶液,滴定结束后生成 2 mol $AgCl$ 沉淀,D 正确。

知识点 2 配合物的实验

4. 对下列实验的相关叙述正确的是 ()

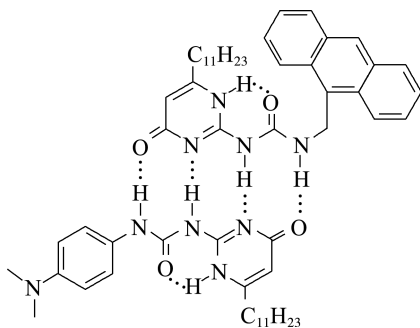


- A. 步骤①发生反应: $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2 \downarrow$
- B. 步骤②生成的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中含有离子键
- C. 溶液 Y 呈深蓝色是因为 $c(Cu^{2+})$ 增大
- D. 在 X 中滴加 Na_2S 溶液会生成 CuS 黑色沉淀

D 解析:一水合氨为弱碱,步骤①发生反应: $2NH_3 \cdot H_2O + Cu^{2+} = Cu(OH)_2 \downarrow + 2NH_4^+$,A 错误;步骤②生成的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中不含有离子键,含 N—H 极性共价键、铜离子和 N 原子之间的配位键,B 错误;溶液 Y 呈深蓝色是因为形成了 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,C 错误;在 X 中含有过量的硫酸铜,滴加 Na_2S 溶液,硫离子和铜离子反应会生成 CuS 黑色沉淀,D 正确。

知识点 3 超分子

5. 某超分子的结构如图所示,下列有关超分子的描述不正确的是 ()



- A. 图示中的超分子是两个不同的分子通过氢键形成的分子聚集体
- B. 超分子的特征是分子识别和自组装
- C. 超分子就是高分子
- D. 图示中的超分子中的 N 原子采取 sp^2 、 sp^3 杂化

C 解析:超分子通常是指由两种或两种以上分子依靠分子间相互作用形成的分子聚集体,图示中的超分子是两个不同的分子通过氢键形成的分子聚集体,A 正确;超分子的特征是分子识别和自组装,B 正确;超分子不同于高分子,C 错误;图示中的超分子中的 N 原子参与形成双键和单键,则采取 sp^2 、 sp^3 杂化,D 正确。

综合性·创新提升

6. 下列关于超分子和配合物的叙述不正确的是 ()

- A. 细胞和细胞器的双分子膜具有自组装性质
- B. 利用超分子的分子识别特征,可以分离 C_{60} 和 C_{70}
- C. 配位化合物中配位键强度都很大,因而配合物都很稳定
- D. 配离子 $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ 的中心离子为 Fe^{3+} ,

配位数为 6,配位原子为 C 和 N

C 解析:细胞和细胞器的双分子膜具有自组装性质,A 正确; C_{60} 和 C_{70} 的分子直径不同,利用超分子的分子识别特性可以将 C_{60} 和 C_{70} 分离开来,B 正确;含有孤电子对和含有空轨道的原子之间形成配位键,配位键属于共价键,有的配合物很稳定,有的很不稳定,C 错误;配离子 $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ 的中

心离子为 Fe^{3+} , 提供空轨道, NO 和 CN^- 与 Fe^{3+} 形成配位键, 配位数为 6, C 和 N 有孤电子对, 作为配位原子, D 正确。

7. 向含等物质的量的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的溶液中分别加入过量的 AgNO_3 溶液, 生成 AgCl 沉淀的质量比是 ()

A. 1 : 2 : 3 B. 2 : 1 : 3
C. 1 : 3 : 2 D. 3 : 2 : 1

C 解析: 在该配合物外界中的 Cl^- 易发生电离, 电离后与 AgNO_3 发生反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$, 而内界中配离子难以电离, 不与 AgNO_3 反应。

8. 钴的金属配合物在电子元器件、超分子配合物等方面具有应用价值。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$ 形成两种钴的配合物为 P: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ 、Q: $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ 。向 P、Q 的溶液中分别加入 BaCl_2 溶液后, 下列有关说法错误的是 ()

A. Q 溶液中会产生白色沉淀
B. P 溶液中会产生白色沉淀
C. Q 中 SO_4^{2-} 是配体
D. P、Q 的配位数均是 6

A 解析: 由 P、Q 的化学式知 P 的外界是 SO_4^{2-} , Q 的外界是 Br^- , 在溶液中前者能电离出 SO_4^{2-} 而后者不能, 故加入 BaCl_2 溶液后 Q 溶液中不能产生白色沉淀, A 错误; P 能电离出 SO_4^{2-} , 故加入 BaCl_2 溶液会产生白色沉淀, B 正确; Q: $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$, 外界是 Br^- , SO_4^{2-} 是配体, C 正确; 根据 P、Q 结构分析, 前者配位数是 $5+1=6$, 后者配位数是 $1+5=6$, D 正确。

9. 下列各现象与配位化合物无关的是 ()

A. 铜的化合物在固态时颜色各异, 而溶于水(可溶)后溶液都呈蓝色
B. 在石蕊溶液中逐滴加入氯水, 溶液先变红, 后褪色
C. 氯化银难溶于水, 但易溶于氨水
D. 在 FeCl_3 溶液中滴加 NH_4SCN 溶液, 溶液显红色

B 解析: 铜的化合物溶于水溶液呈蓝色是由于生成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, 该现象与配位化合物有关, 故 A 不符合题意; 氯水中含有 H^+ 、 HClO , 故将氯水滴入石蕊溶液中, 石蕊溶液遇 H^+ 变红, 又被 HClO 漂白而褪色, 此现象与配位化合物无关, 故 B 符合题意; AgCl 在氨水中因转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 而溶解, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 是配离子, 与配位化合物有关, 故 C 不符合题意; 含 Fe^{3+} 的溶液遇 SCN^- 变红是因为生成了配合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, 此现象与配位化合物有关, 故 D 不符合题意。

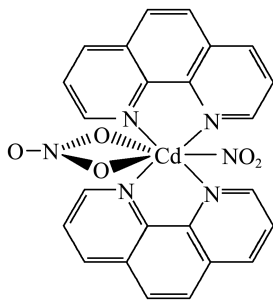
10. 请回答下列问题:

(1) NH_3BH_3 分子中, N—B 化学键称为 _____ 键, 孤电子对由 _____ 提供。

(2) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中与 Fe^{2+} 配位的原子是 _____ (填元素符号)。

(3) 含有多个配位原子的配体与同一中心离子(或原子)通过螯合配位成环而形成的配合物为螯合物。

一种 Cd^{2+} 配合物的结构如图所示, 1 mol 该配合物中通过螯合作用形成的配位键有 _____ mol。



解析: (1) NH_3BH_3 分子中, N 原子提供孤电子对, B 原子提供空轨道, 形成配位键 (N—B)。(2) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中, H_2O 是配体, O 原子提供孤电子对与 Fe^{2+} 配位。(3) 根据题目信息, 结合题图中的结构可知, 含多个配位原子的配体与 Cd^{2+} 通过螯合作用配位成环, 其形成的配位键均是通过螯合作用形成的配位键, 故 1 mol 该配合物形成的配位键有 6 mol。

答案: (1) 配位 N(或氮) (2) O (3) 6

11. Cu^{2+} 能与 NH_3 、 H_2O 、 OH^- 、 Cl^- 等形成配位数为 4 的配合物。

(1) 向 CuSO_4 溶液中加入过量 NaOH 溶液可生成 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ 。

① 画出 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 中的配位键: _____。

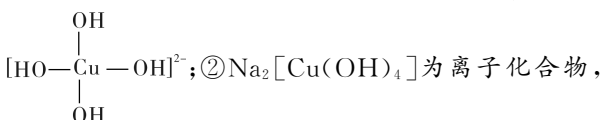
② $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ 中除了配位键外, 还存在的化学键类型有 _____ (填字母序号)。

A. 离子键
B. 金属键
C. 极性共价键
D. 非极性共价键

(2) 金属铜单独与氨水或过氧化氢都不能反应, 但可与氨水和过氧化氢的混合溶液发生反应: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ 。

其原因是 _____。

解析: (1) ① Cu^{2+} 含有空轨道, OH^- 含有孤电子对, 两者可形成配位键, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 中 1 个 Cu^{2+} 与 4 个 OH^- 形成配位键, 可表示为



含有离子键, 并且 O—H 为极性共价键。(2) 过氧化氢可氧化 Cu 生成 Cu^{2+} , Cu^{2+} 与氨分子能形成配位键。

答案: (1) ① $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{Cu}-\text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \text{;} \quad \text{② AC}$

(2) 过氧化氢可氧化 Cu 生成 Cu^{2+} , 氨分子与 Cu^{2+} 形成配位键



单元活动构建

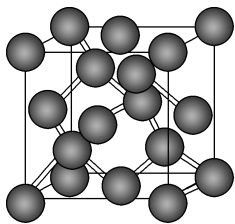
单元活动3 探究不同碳单质的晶体结构

「单元任务」

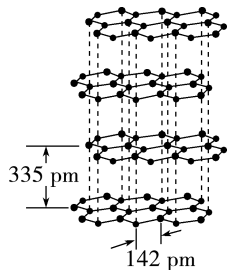
任务内容	
任务一	探究金刚石的结构
任务二	探究石墨的结构
任务三	探究 C ₆₀ 的结构

「任务导引」

1. 金刚石俗称“金刚钻”，是一种由碳元素组成的矿物，金刚石的硬度为 10、熔点为 3 823 K，其晶胞如图所示。

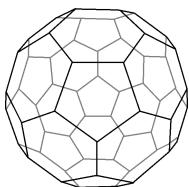


2. 石墨具有较高的熔、沸点，质软，可用作润滑剂。石墨是具有层状结构的晶体，其结构如图所示。



石墨的层状结构

3. C₆₀ 有 12 个正五边形、20 个正六边形，每个五边形均与每个六边形共边，而每个六边形则邻接着 3 个五边形和 3 个六边形，将 12 个五边形彼此隔开，如图所示。



任务一 探究金刚石的结构

活动 1 金刚石中，碳原子的杂化方式是什么？一个晶胞中含有几个碳原子？金刚石属于哪种类型的晶体？

提示： sp^3 杂化； $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ ；共价晶体。

活动 2 若金刚石中 C—C 键长为 d pm，用 N_A 表示

阿伏加德罗常数的值，求出金刚石的密度 ρ 。

提示：金刚石中 C—C 键长为 d pm，则棱长为

$$\frac{4\sqrt{3}}{3}d \text{ pm}。 \rho = \frac{m}{V} = \frac{8 \times 12}{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3}d\right)^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$$

$$\frac{9\sqrt{3}}{2N_A d^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

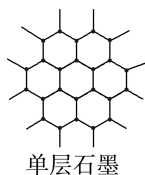
任务二 探究石墨的结构

活动 1 石墨晶体中，同层的碳原子之间是什么作用力？层间的碳原子之间是什么作用力？石墨属于哪种类型的晶体？

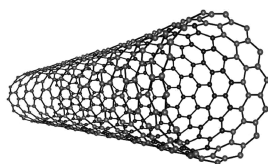
提示：共价键；范德华力；混合型晶体。

活动 2 碳纳米管(如图所示)即管状的纳米级石墨晶体，是由单层或多层石墨片围绕中心轴，按一定的螺旋角卷曲形成的无缝纳米级管。由于碳纳米管的纳米结构以及原子间键合强度，这些圆柱形碳分子具有极好的机械刚度和拉伸强度。

根据石墨的单层结构，解释石墨能够导电的原因。碳纳米管的特殊强度归因于轨道杂化效应，碳纳米管中碳原子的杂化方式是什么？



单层石墨



碳纳米管

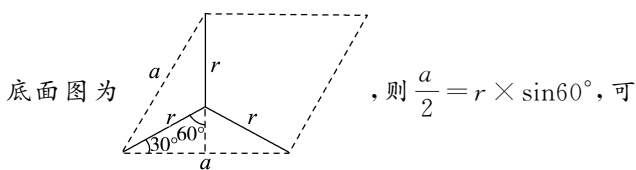
提示：单层石墨中碳原子为 sp^2 杂化，未参与杂化的碳原子的 p 轨道相互平行且相互重叠，使 p 轨道中的电子可在整个碳原子平面中运动，因此石墨可以导电；碳纳米管中碳原子的杂化方式是 sp^2 杂化。

活动 3 石墨的晶体结构如下图所示，则石墨晶胞含几个碳原子？已知石墨的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，C—C 键长为 $r \text{ cm}$ ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则石墨晶体的层间距为多少？(用含 ρ 、 N_A 、 r 的式子表示)



石墨的晶胞

提示：根据石墨的晶胞结构，设晶胞的底面边长为 $a \text{ cm}$ ，晶胞的高为 $h \text{ cm}$ ，层间距为 $d \text{ cm}$ ，则 $h = 2d$ ，



得 $a = \sqrt{3}r$, 则底面面积为 $(\sqrt{3}r)^2 \times \sin 60^\circ \text{ cm}^2$, 晶胞中 C 原子数目为 $1 + 2 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$, 晶胞质量

量为 $\frac{4 \times 12}{N_A} \text{ g}$, 则 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$\frac{4 \times \frac{12}{N_A} \text{ g}}{(\sqrt{3}r)^2 \times \sin 60^\circ \times 2d \text{ cm}^3}$, 整理可得 $d =$

$\frac{16\sqrt{3}}{3\rho N_A r^2} \text{ cm}$ 。

活动 4 金刚石和石墨的物理性质差异很大, 其中熔点较高的是哪种物质? 硬度较大的是哪种物质?

提示: 石墨为混合型晶体, 金刚石为共价晶体, 二者熔点高低均取决于碳碳共价键的键能大小, 石墨中 C—C 键的键能大, 则熔点高; 石墨硬度取决于分子间作用力, 而金刚石硬度取决于碳碳共价键, 所以硬度较大的是金刚石。

任务三 探究 C_{60} 的结构

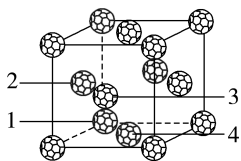
活动 1 C_{60} 中碳原子最可能的杂化方式是什么? 碳原子之间是哪种作用力?

提示: sp^2 ; 共价键。

活动 2 C_{60} 在室温下为紫红色固体, 溶于二硫化碳, 硬度较小, 则 C_{60} 属于哪种类型的晶体?

提示: 分子晶体。

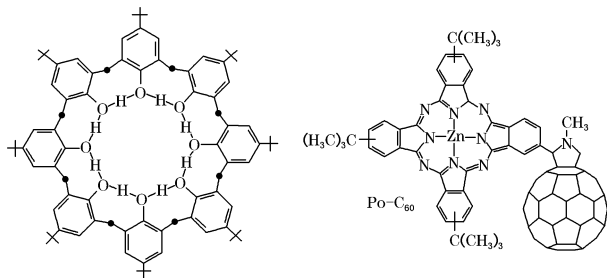
活动 3 C_{60} 晶体的晶胞如图所示, 以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置, 称作原子分数坐标, 如 1 的原子分数坐标为 $(0, 0, 0)$, 2 的原子分数坐标为 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 。每个 C_{60} 分子周围最近的 C_{60} 分子有多少个? 3 和 4 的原子分数坐标如何表示?



提示: 12; $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 。

活动 4 C_{60} 衍生物的超分子自组装的研究一直是个热点。下面左图是与 C_{60} 组成超分子的“杯酚”, “杯酚”中相邻酚羟基的 H 与 O 之间是什么作用力? 右

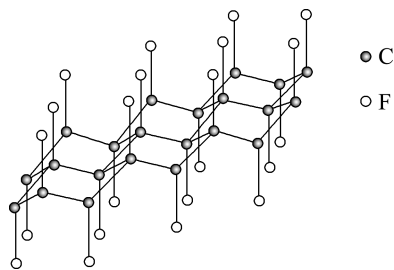
图是 C_{60} 衍生物组装成的超分子, 该分子中 N 原子与 Zn 离子形成的是什么作用力?



提示: 氢键; 配位键。

「活动达标」

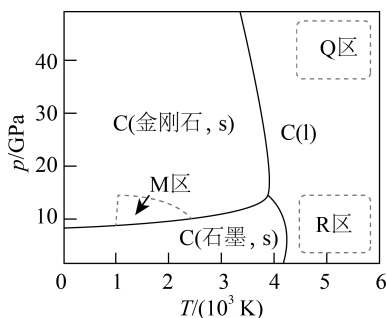
1. (2023 · 山东卷) 石墨与 F_2 在 450°C 反应, 石墨层间插入 F 得到层状结构化合物 $(\text{CF})_x$, 该物质仍具润滑性, 其单层局部结构如图所示。下列关于该化合物的说法正确的是 ()



- A. 与石墨相比, $(\text{CF})_x$ 导电性增强
- B. 与石墨相比, $(\text{CF})_x$ 抗氧化性增强
- C. $(\text{CF})_x$ 中 C—C 的键长比 C—F 短
- D. 1 mol $(\text{CF})_x$ 中含有 $2x$ mol 共价单键

B 解析: 石墨晶体中每个碳原子上未参与杂化的 1 个 2p 轨道上的电子在层内离域运动, 故石墨晶体能导电, 而 $(\text{CF})_x$ 中没有未参与杂化的 2p 轨道上的电子, 故与石墨相比, $(\text{CF})_x$ 导电性减弱, A 错误; $(\text{CF})_x$ 中碳原子的所有价键均参与成键, 没有未参与成键的孤电子或者不饱和键, 故与石墨相比, $(\text{CF})_x$ 抗氧化性增强, B 正确; 碳的原子半径比氟原子的大, 故 $(\text{CF})_x$ 中 C—C 的键长比 C—F 长, C 错误; 由题干结构示意图可知, 在 $(\text{CF})_x$ 中 1 个碳原子与周围的 3 个碳原子形成共价单键, 每个 C—C 被 2 个碳原子共用, 1 个碳原子和 1 个氟原子形成共价单键, 即 1 mol $(\text{CF})_x$ 中含有 $2.5x$ mol 共价单键, D 错误。

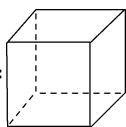
2. 天然金刚石存在稀少, 如何以石墨为原料制备人造金刚石成为当前研究热点。下图是碳单质在不同温度、压强下存在形式的平衡图像, 其中 M 区为金刚石的工业催化合成区。下列有关说法正确的是 ()



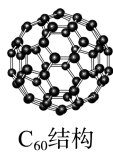
- A. 键长: 金刚石 < 石墨
- B. 密度: 金刚石 > 石墨
- C. 在 M 区实现金刚石的合成, 高温环境有利于提高石墨的平衡转化率
- D. 上图 Q 区与 R 区中, 表示气态碳单质 C(g) 存在的区域应出现在 Q 区

B 解析: sp^2 杂化轨道中, s 轨道的成分比 sp^3 杂化轨道中更多, 而且石墨的碳原子还有大 π 键, 所以形成的共价键更短, 更牢固, 即石墨的层内共价键键长比金刚石的共价键键长短, 键长: 金刚石 > 石墨, A 错误; 由图可知, 在等温条件下, 石墨变成金刚石需加压, 石墨层与层之间距离较大, 密度: 金刚石 > 石墨, 故 B 正确; 在 M 区实现金刚石的合成, 在同压下, 高温环境有利于金刚石转化为石墨, 石墨的平衡转化率降低, C 错误; Q 区与 R 区中, 相同温度下, 压强越小, 越利于气态碳单质存在, 表示气态碳单质 C(g) 存在的区域应出现在 R 区, D 错误。

3. 碳的一种同素异形体—— C_{60} , 又名足球烯, 是一种高度对称的球碳分子。立方烷(分子式为 C_8H_8 , 结构是立方体:



) 是比 C_{60} 约早 20 年合成出的一种对称型烃类分子, 而现如今已合成出立方烷与 C_{60} 的一种复合型分子晶体, 该晶体的晶胞结构如图所示, 立方烷分子填充在原 C_{60} 晶体的分子间八面体空隙中。该复合型分子晶体的组成用二者的分子式可表示为_____。

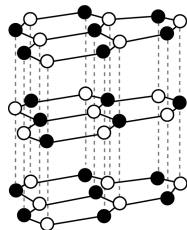


解析: 该复合型晶体晶胞中 C_{60} 数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 立方烷分子填充在原 C_{60} 晶体的分子间八面

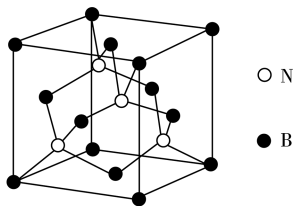
体空隙中, 晶胞中立方烷数目为 4, 则该复合型分子晶体的组成可表示为 $C_8H_8 \cdot C_{60}$ 。

答案: $C_8H_8 \cdot C_{60}$

4. 氮化硼(BN)晶体存在如图所示的两种结构, 六方氮化硼的结构与石墨类似, 立方氮化硼的结构与金刚石类似, 可作研磨剂。



六方氮化硼



立方氮化硼晶胞

(1) 立方氮化硼的熔点和硬度均高于 SiC 的原因是_____ , 已知该晶胞的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 晶胞的棱长为 $a \text{ cm}$, 则阿伏加德罗常数的表达式为_____ mol^{-1} 。

(2) 六方氮化硼可用作润滑剂, 不导电。六方氮化硼的晶体类型是_____ , 其中含有的粒子间作用力为_____。

解析: (1) 立方氮化硼的熔点和硬度均高于 SiC 的原因是二者均属于共价晶体, 结构相似, 其中 N 原子半径小于 C, B 原子半径小于 Si, B—N 共价键的键长小于 Si—C 键长, B—N 共价键的键能大于 Si—C 键能, 故立方氮化硼的熔点和硬度均高于 SiC; 该晶胞中, N 原子个数为 4, B 原子个数为 $\frac{1}{2} \times 6$

$$+ \frac{1}{8} \times 8 = 4, \text{ 则 } \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{m}{V} = \frac{4 \times 25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{N_A \times a^3 \text{ cm}^3}, \text{ 即}$$

$$N_A = \frac{4 \times 25}{a^3 \rho} \text{ mol}^{-1}.$$

(2) B 和 N 都是非金属元素, 每层中 B 和 N 以共价键结合, 具有共价晶体的特征, 层和层之间存在分子间作用力, 又具有分子晶体的特征, 因而六方氮化硼的晶体属于混合型晶体; 其中含有的粒子间作用力为共价键、配位键和分子间作用力。

答案: (1) 两者均属于共价晶体, 结构相似, B—N 键长比 Si—C 短, 键能更大 $\frac{4 \times 25}{a^3 \rho}$ (2) 混合型晶体

共价键、配位键、分子间作用力

第三章质量评估

(时间:90分钟 分值:100分)

一、选择题(本题共15小题,每小题3分,共45分。每小题只有一个选项符合题目要求)

1.埋于海底地层深处的大量有机质在缺氧环境中被厌氧性细菌分解,最后形成石油和天然气(石油气),其中许多天然气被包进水分子中,在海底的低温与高压下形成了类似冰的透明晶体,这就是“可燃冰”。“可燃冰”是一种新能源,其主要成分是甲烷与水分子的结晶水合物($\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。这种“可燃冰”的晶体类型是 ()

- A.离子晶体 B.分子晶体
C.共价晶体 D.金属晶体

B 解析:“可燃冰”实际上是冰晶体的空腔内容纳甲烷分子,故该晶体为分子晶体。

2.下列说法正确的是 ()

- A.共价晶体中只存在非极性共价键
B.因为HCl的相对分子质量大于HF,所以HCl的沸点高于HF
C.干冰升华时,分子内共价键不会发生断裂
D.金属元素和非金属元素形成的化合物一定是离子化合物

C 解析:A项, SiO_2 中存在极性共价键;B项,HF分子间存在氢键,故HF的沸点比HCl的高;D项, AlCl_3 为共价化合物。

3.下列化学式既能表示物质的组成,又能表示物质的分子式的是 ()

- A. NH_4NO_3 B. SiO_2
C. CCl_4 D.Cu

C 解析:在四种类型的晶体中,只有分子晶体中含有单独存在的分子,其化学式既能表示物质的组成,又能表示物质的分子式。

4.下列说法错误的是 ()

- A.含有金属阳离子的晶体一定是离子晶体
B.在共价化合物分子中各原子最外层不一定都达到8电子结构
C.同族元素的氧化物可形成不同类型的晶体
D.金属晶体的熔点不一定比分子晶体的高

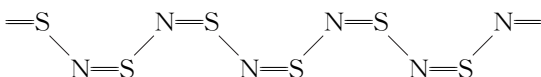
A 解析:在金属晶体中就含有金属阳离子,A错误;在HCl中H原子的最外层是2电子结构,B正确; CO_2 是分子晶体,而 SiO_2 是共价晶体,C正确;常温下为固体的硫黄形成分子晶体,而常温下为液体的Hg形成金属晶体,D正确。

5.下列晶体分类正确的是 ()

选项	离子晶体	共价晶体	分子晶体	金属晶体
A	NH_4Cl	Ar	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	生铁
B	H_2SO_4	Si	S	Hg
C	CH_3COONa	SiO_2	I_2	Fe
D	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	石墨	普通玻璃	Cu

C 解析:A项中,Ar是分子晶体而不是共价晶体,生铁是铁碳合金,不是金属晶体;B项中, H_2SO_4 属于分子晶体而不是离子晶体;D项中,石墨属于混合型晶体而不是共价晶体,普通玻璃不是晶体。

6. $(\text{SN})_x$ 的结构片段如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. $(\text{SN})_x$ 是共价化合物
B. $(\text{SN})_x$ 是共价晶体
C. $(\text{SN})_x$ 是分子晶体
D. $(\text{SN})_x$ 中原子的最外层不都是8电子结构

B 解析: $(\text{SN})_x$ 由S、N两种元素组成,是共价化合物,故A正确; $(\text{SN})_x$ 由分子构成,属于分子晶体,B错误,C正确; $(\text{SN})_x$ 中N原子形成3个共价键,最外层是8电子结构,S原子形成3个共价键,最外层不是8电子结构,D正确。

7.下列各组晶体物质中,化学键类型相同,晶体类型也相同的是 ()

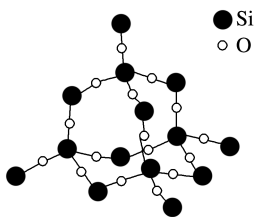
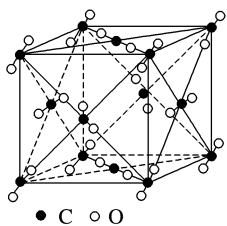
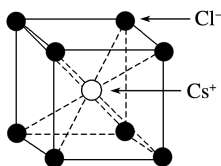
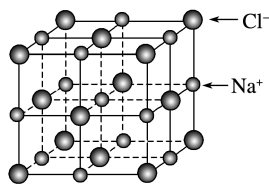
- ① SiO_2 和 SO_3 ②晶体硼和HCl ③ CO_2 和 SO_2
④晶体硅和金刚石 ⑤晶体氖和晶体氮 ⑥硫黄和碘
- A.①②③ B.④⑤⑥
C.③④⑥ D.①③⑤

C 解析:①二氧化硅是含有共价键的共价晶体,三氧化硫是含有共价键的分子晶体,两者的晶体类型不同,故不符合题意;②晶体硼是含有共价键的共价晶体,氯化氢是含有共价键的分子晶体,两者的晶体类型不同,故不符合题意;③二氧化碳是含有共价键的分子晶体,二氧化硫是含有共价键的分子晶体,两者的化学键类型相同,晶体类型也相同,故符合题意;④晶体硅是含有共价键的共价晶体,金刚石是含有共价键的共价晶体,两者的化学键类型相同,晶体类型也相同,故符合题意;⑤晶体氮是不含共价键的分子晶体,晶体氮是含有共价键的分子晶体,两者的化学键类型不同,故不符合题意;⑥硫黄是含有共价键的分子晶体,碘是含有共价键的分子晶体,两者的化学键类型相同,晶体类型也相同,故符合题意;③④⑥符合题意,故选 C。

- 8.某固体仅由一种元素组成,其密度为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,用 X 射线衍射实验研究该固体的结构时得知:在棱长为 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}$ 的正方体中含有 20 个原子,则此元素的相对原子质量最接近下列数据中的 ()
- A.32 B.120 C.150 D.180

C 解析: $M = \frac{m}{n} = \frac{\rho V}{\frac{N}{N_A}} = \frac{\rho V N_A}{N} = \frac{(1 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3 \times 5.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{20} \approx 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,故 M_r 接近 150。

- 9.通常情况下,氯化钠、氯化铯、二氧化碳和二氧化硅的晶体结构分别如图所示,下列关于这些晶体结构和性质的叙述不正确的是 ()



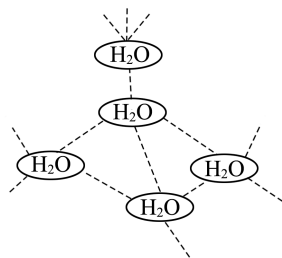
- A.同一主族的元素与另一相同元素所形成的化学式相似的物质不一定具有相同的晶体结构
- B.氯化钠、氯化铯和二氧化碳的晶体都有立方的晶胞结构,它们具有相似的物理性质

C.二氧化碳晶体是分子晶体,其中不仅存在分子间作用力,而且也存在共价键

D.在二氧化硅晶体中,平均每个 Si 原子形成 4 个 Si—O 共价单键

B 解析: SiO_2 和 CO_2 的化学式相似,但其晶体结构不同,A 正确; CO_2 为分子晶体,因此分子间存在分子间作用力,而分子内部碳原子和氧原子间形成共价键, NaCl 和 CsCl 为离子晶体,故物理性质不同,B 错误,C 正确;根据二氧化硅的结构可判断 D 正确。

- 10.水分子间可通过氢键(作用力介于化学键与范德华力之间)彼此结合而形成 $(\text{H}_2\text{O})_n$,在冰中 n 为 5。即每个水分子被其他 4 个水分子包围形成变形四面体, $(\text{H}_2\text{O})_5$ 单元如图所示,由无数个这样的四面体通过氢键构成一个庞大的分子晶体,即冰。下列有关叙述正确的是 ()



- A.1 mol 冰中含有 4 mol 氢键
- B.1 mol 冰中含有 $4 \times 5 \text{ mol}$ 氢键
- C.平均每个水分子只含有 2 个氢键
- D.平均每个水分子只含有 $\frac{5}{4}$ 个氢键

C 解析:由图可知,每个水分子(处于四面体的中心)与 4 个水分子(处于四面体的四个顶角)形成 4 个氢键,因为每个氢键都是由 2 个水分子共同形成的,所以每个水分子形成的氢键数为 $4 \times \frac{1}{2} = 2$ 。

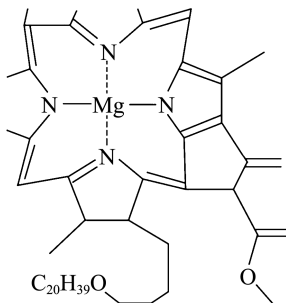
- 11.在高压下氮气会发生聚合得到一种低熔点物质——高聚氮,这种高聚氮的氮氮键比 N_2 分子中的氮氮三键要弱得多。下列有关高聚氮的说法不正确的是 ()

- A.高聚氮晶体属于分子晶体
- B.高聚氮是一种单质
- C.高聚氮的沸点高于氮气

D.高聚氮转变成氮气的反应是氧化还原反应

D 解析:由题中信息,N—N 要比 $N\equiv N$ 弱得多,且高聚氮的熔点较低,说明高聚氮是分子晶体,A 正确;高聚氮只含氮元素,属于单质,转变为 N_2 的过程中化合价不变,故不属于氧化还原反应,B 正确、D 错误;高聚氮是氮气发生聚合得到的,相对分子质量高于氮气,因而沸点高于氮气,C 正确。

12.卟啉配合物叶绿素的部分结构如图所示。下列有关叙述正确的是 ()



A.示意图中的两个氧原子的杂化轨道类型不同

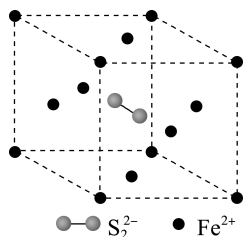
B.该叶绿素是配合物,中心离子是镁离子

C.该叶绿素是配合物,其配体是 N 原子

D.该叶绿素的结构示意图中碳原子均为 sp^3 杂化

B 解析:由示意图知,两个氧原子均形成了两个 σ 键,故均为 sp^3 杂化,A 错误;Mg 的最高化合价为 +2 价,而化合物中 Mg 与 4 个氮原子形成化学键,由此可以判断该化合物中 Mg 与 N 原子间存在配位键,该物质为配合物,中心离子是镁离子,B 正确;因氮原子还与碳原子成键,因此只能说氮原子是配位原子而不能说是配体,C 错误;在示意图中,存在饱和碳原子,为 sp^3 杂化,还存在碳碳双键、碳氮双键,其中碳原子均为 sp^2 杂化,D 错误。

13. FeS_2 具有良好的半导体性能。 FeS_2 晶体与 NaCl 晶体的结构相似,下图给出了 FeS_2 晶胞中的 Fe^{2+} 和位于晶胞体心的 S_2^{2-} (S_2^{2-} 中的 S—S 位于晶胞体对角线上,晶胞中的其他 S_2^{2-} 已省略)。下列有关该 FeS_2 晶体的说法错误的是 ()



A.一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目为 2

B. Fe^{2+} 的配位数为 6

C.该晶体中存在非极性键

D.晶胞中其他 S_2^{2-} 均位于棱心

A 解析:根据均摊法,一个晶胞中 Fe^{2+} 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,则根据 FeS_2 化学式可知,一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目为 4,A 错误; FeS_2 晶体与 NaCl 晶体的结构相似,图中离体心 S_2^{2-} 最近的 Fe^{2+} 有 6 个,配位数为 6,则 Fe^{2+} 的配位数也为 6,B 正确; S_2^{2-} 中存在硫硫非极性键,C 正确; FeS_2 晶体与 NaCl 晶体的结构相似,晶胞中其他 S_2^{2-} 均位于棱心,D 正确。

14.配合物在许多方面有着广泛的应用。下列叙述不正确的是 ()

A. $CuSO_4$ 溶液呈蓝色是因为含有 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

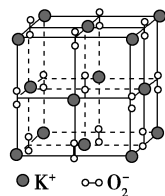
B.除去硝酸银溶液中的 Cu^{2+} ,可向其中逐滴加入氨水

C.在 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中, Cu^{2+} 提供孤电子对, NH_3 提供空轨道

D.魔术表演中常用一种含硫氰化铁的溶液来代替血液

BC 解析:白色的无水硫酸铜溶于水时形成蓝色溶液,这是因为生成了铜的水合离子,A 说法正确;氨水和 Cu^{2+} 反应生成 $Cu(OH)_2$ 蓝色沉淀,当氨水过量时,氨水和氢氧化铜反应生成可溶性的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,往 $AgNO_3$ 溶液中逐滴加入氨水,先产生 $AgOH$ 沉淀,后沉淀不断溶解得到 $[Ag(NH_3)_2]^+$,因此无法除杂,B 说法错误;在 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中, Cu^{2+} 提供空轨道, NH_3 提供孤电子对,C 说法不正确;硫氰化铁溶液呈红色,所以魔术表演中常用含硫氰化铁的溶液来代替血液,D 说法正确。

15.如图所示,在较高温度时,钾、氧两种元素形成的一种晶体结构与 NaCl 晶体结构相似,则该化合物的化学式为 ()



A. K_2O B. K_2O_2 C. K_2O_3 D. KO_2

D 解析:根据图知,黑色小球是钾离子,白色小球是过氧根离子,该晶胞中钾离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,过氧根离子个数为 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$,所以

钾离子和过氧根离子个数之比 = 4 : 4 = 1 : 1, 其化学式为 KO_2 。

二、非选择题 (本题共 6 小题, 共 55 分)

16. (7 分) Al 和 Si 的单质和化合物在建筑业、电子工业和石油化工等方面应用广泛。请回答下列问题:

(1) AlCl_3 是化工生产中的常用催化剂, 熔点为 $192.6\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融状态以二聚体 Al_2Cl_6 形式存在, 其中铝原子与氯原子形成的化学键的类型是 _____。

(2) 超高导热绝缘耐高温纳米氮化铝 (AlN) 在绝缘材料中的应用广泛, AlN 晶体与金刚石类似, 每个 Al 原子与 _____ 个 N 原子相连, 与同一个 Al 原子相连的 N 原子构成的空间结构为 _____。在四大晶体类型中, AlN 属于 _____ 晶体。

(3) Si 和 C 同主族, Si、C 和 O 成键情况如下:

键	C—O	C=O	Si—O	Si=O
键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	360	803	464	640

在 C 和 O 之间可以形成双键, 构成 CO_2 分子, 而 Si 不能像碳原子那样与 O 形成稳定分子的原因是 _____。

解析: (1) AlCl_3 是化工生产中常用的催化剂, 熔点为 $192.6\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融状态以二聚体 Al_2Cl_6 形式存在, 可以推出其分子为共价化合物, 因此原子间形成的化学键为共价键。(2) 由 AlN 晶体与金刚石类似, 可知 AlN 为共价晶体, 因此每个 Al 原子周围有 4 个 N 原子, 且与同 1 个 Al 原子相连的 4 个 N 原子构成正四面体结构。(3) 根据数据可以判断化学键的强弱。

答案: (1) 共价键

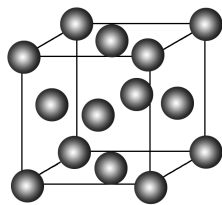
(2) 4 正四面体 共价

(3) C=O 的键能大于 2 倍的 C—O 的键能, Si=O 的键能小于 2 倍的 Si—O 的键能, 所以 Si 和 O 成单键, 而 C 和 O 以双键形成稳定分子

17. (8 分) 在我国南海海底深处沉积物中存在着大量的“可燃冰”, 其主要成分为甲烷水合物。在常温、常压下可燃冰会分解成水和甲烷。请回答下列问题:

(1) 甲烷晶体的晶胞结构如图所示, 下列说法正确

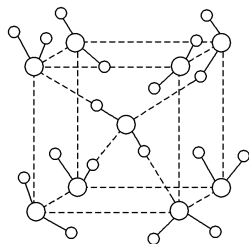
的是 _____ (填字母序号)。



甲烷晶胞

- A. 甲烷晶胞中的球只代表一个 C 原子
- B. 晶体中 1 个 CH_4 分子周围有 12 个紧邻的 CH_4 分子
- C. CH_4 熔化时需克服共价键
- D. 1 个 CH_4 晶胞中含有 8 个 CH_4 分子
- E. CH_4 是非极性分子

(2) 水在不同的温度和压强条件下可以形成多种不同结构的晶体, 冰晶体结构有多种。其中冰-Ⅶ的晶体结构如图所示。



① 水分子的空间结构是 _____ 形, 在酸性溶液中, 水分子容易得到一个 H^+ , 形成水合氢离子 (H_3O^+), 水分子能与 H^+ 形成配位键, 其原因是氧原子上有 _____, 应用价层电子对互斥模型推测 H_3O^+ 的形状为 _____。

② 实验测得冰中氢键的键能为 $18.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而冰的熔化热为 $5.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这说明 _____。

(3) 用 x 、 y 、 z 分别表示 H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 的沸点 ($^\circ\text{C}$), 则 x 、 y 、 z 的大小关系是 _____, 其判断依据是 _____。

解析: (1) CH_4 是分子晶体, 熔化时克服范德华力。晶胞中的球体代表的是一个甲烷分子, 并不是一个 C 原子。分析该甲烷晶胞, 与位于顶角的某一个甲烷分子的距离最近的甲烷分子有 3 个, 而这 3 个甲烷分子在面上, 因此每个都被共用 2 次, 故与 1 个甲烷分子紧邻的甲烷分子有 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$ (个)。由晶胞结构可知甲烷晶胞中甲烷分子的

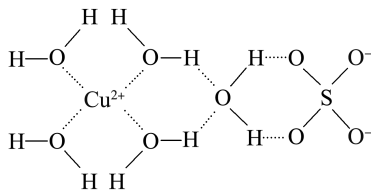
个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (个)。CH₄ 分子为正四面体结构, C 原子位于正四面体的中心, 结构对称, CH₄ 是非极性分子。(2)①水分子中 O 原子的价层电子对数 = $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 2, 所以水分子为角形, H₂O 分子能与 H⁺ 形成配位键, 其原因是 O 原子上有孤电子对, H⁺ 有空轨道。H₃O⁺ 价层电子对数为 $3 + \frac{6 - 1 - 3 \times 1}{2} = 4$, 含有 1 个孤电子对, 故 H₃O⁺ 为三角锥形。②冰中氢键的键能为 18.5 kJ · mol⁻¹, 而冰的熔化热为 5.0 kJ · mol⁻¹, 说明冰融化为液态水时只是破坏了一部分氢键, 并且液态水中仍存在氢键。(3)水分子间存在氢键, H₂Se 与 H₂S 分子间不存在氢键, 但 H₂Se 的相对分子质量大于 H₂S 的相对分子质量, H₂Se 分子间范德华力大于 H₂S 分子间范德华力。

答案: (1) BE
(2) ①角 孤电子对 三角锥形
②冰融化为液态水时只破坏了一部分氢键, 液态水中仍存在氢键
(3) $x > z > y$ 水分子间可以形成氢键, H₂Se 的相对分子质量大于 H₂S, 故沸点: H₂O > H₂Se > H₂S

18. (10 分) 第四周期的 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等许多金属能形成配合物。

(1) 基态 Cr 原子的核外电子排布式为 _____。

(2) 科学家通过 X 射线衍射实验测得胆矾的结构, 其示意图可简单表示如下:



图中虚线表示的作用力为 _____, 胆矾晶体中除前面虚线表示的作用力外还含有 _____ (填字母序号)。

a. 离子键 b. 共价键 c. 范德华力 d. σ 键

(3) 胆矾溶液与氨水在一定条件下可以生成 Cu(NH₃)₄SO₄ · H₂O 晶体。在该晶体中, [Cu(NH₃)₄]²⁺ 为平面正方形结构, 则呈正四面体

结构的原子团是 _____, 其中心原子的杂化类型是 _____。

(4) 在一定条件下, Cu⁺ 比 Cu²⁺ 稳定, 请解释其原因: _____。

(5) 金属镍粉在 CO 气流中加热, 生成无色挥发性液体 Ni(CO)₄。已知 Ni(CO)₄ 呈正四面体形。试推测 Ni(CO)₄ 的晶体类型是 _____, Ni(CO)₄ 易溶于下列物质中的 _____ (填字母序号)。

A. 水 B. 四氯化碳
C. 苯 D. 硫酸镍溶液

解析: (1) Cr 的原子序数为 24, 基态 Cr 原子的电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹。(2) Cu²⁺ 与 O 之间为配位键, H...O 为氢键。胆矾晶体中除氢键、配位键外, 硫氧键、氢氧键为共价键, 含有 σ 键, 水合铜离子和 SO₄²⁻ 之间以离子键结合; 该晶体中不含范德华力。(3) S 与 4 个 O 形成共价键, 则含有 4 个 σ 键, 孤电子对数为 $\frac{6 + 2 - 4 \times 2}{2} = 0$, S

为 sp³ 杂化, SO₄²⁻ 为正四面体形结构。(4) 基态 Cu⁺ 的价层电子排布式为 3d¹⁰, 基态 Cu²⁺ 的价层电子排布式为 3d⁹, Cu⁺ 的 3d 轨道为全充满, 为较稳定状态。(5) 由“挥发性液体”可知 Ni(CO)₄ 为分子晶体, 由 Ni(CO)₄ 分子呈正四面体形可知 Ni(CO)₄ 为非极性分子, 则易溶于非极性溶剂。

答案: (1) 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹

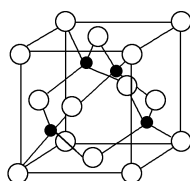
(2) 氢键、配位键 abd

(3) SO₄²⁻ sp³

(4) 基态 Cu⁺ 的价层电子排布式为 3d¹⁰, 基态 Cu²⁺ 的价层电子排布式为 3d⁹, Cu⁺ 的 3d 轨道为全充满, 所以 Cu⁺ 比 Cu²⁺ 稳定

(5) 分子晶体 BC

19. (8 分) 由铜原子与氯原子形成的一种化合物的晶胞结构如图所示(黑球代表铜原子)。



(1) 该晶体的化学式为 _____。

(2) 将晶胞内的 4 个黑球相互连接起来所形成的空间结构是 _____。

(3) 晶体中与一个氯原子距离最近的氯原子有 _____ 个。

(4) 已知该晶体的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则该晶体中铜原子和氯原子之间的最短距离为 _____ pm (列出计算式即可)。

解析: (1) 立方晶胞中, 顶角粒子占 $\frac{1}{8}$, 面心粒子占 $\frac{1}{2}$, 内部粒子为整个晶胞所有, 因此一个晶胞中,

Cu 的数目为 4, Cl 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则

该晶体的化学式为 CuCl。 (2) 由题给晶胞示意图可以看出, 4 个 Cu^+ 相互连接组成一个正四面体。

(3) 晶胞不应作为孤立体系而存在, 无数晶胞“无隙并置”而成为晶体, 从下底面中心的 Cl 看出, 周围等距离且最近的原子有 8 个, 下面一个晶胞有 4 个, 因此在它周围等距离且最近的 Cl 有 12 个。

(4) 设晶胞棱长为 $a \text{ cm}$, 则一个晶胞的体积 $V_0 = a^3 \text{ cm}^3$, 一个晶胞中含有 4 个 Cu 和 4 个 Cl, 则 1 mol 晶胞的质量 $m = 4 \times 99.5 \text{ g}$, 则晶胞的密度 $\rho = \frac{N \cdot M}{N_A V_0} = \frac{4 \times 99.5}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 所以晶胞的棱长 $a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{\rho \times N_A}}$, 铜原子与氯原子之间的最短距离为晶胞体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 设 Cu^+ 与 Cl^- 的最短距离为 $x \text{ cm}$, 则 $x = \frac{\sqrt{3}}{4} a$, 由于 $a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{\rho \times N_A}}$, 所以 $x = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{\rho \times N_A}}$, 即 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{\rho \times N_A}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{N_A \times \rho}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

答案: (1) CuCl (2) 正四面体形 (3) 12 (4) $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{N_A \times \rho}} \times 10^{10}$

20. (11分) A、B、C、D 分别代表四种不同的短周期元素。A 元素的基态原子最外层电子排布式为 ns^1 , B 元素的基态原子价层电子排布式为 $ns^2 np^2$, C 元素的基态原子最外层电子数是其能层数的 3 倍, D 元素基态原子的 M 层的 p 轨道中只有 1 个电子。请回答下列问题:

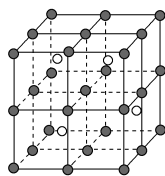
(1) C 元素基态原子的电子排布式为 _____, 若 A 元素的基态原子最外层电子排布式为 $1s^1$, 则按原子轨道的重叠方式, A 与 C 形

成的化合物中的共价键为 _____ 键。

(2) C、D 两种元素形成的晶体有 α -型和 γ -型两种变体, α -型熔点高, 硬度大, 不溶于水, 耐酸碱腐蚀, 且绝缘性好; γ -型不溶于水, 但易溶于强酸和强碱, 工业上通常电解熔融态该物质以制备 D 的单质。试判断 α -型属于 _____ 晶体, γ -型属于 _____ 晶体。

(3) 当 $n=2$ 时, B 与 C 形成的晶体属于 _____ 晶体; 当 $n=3$ 时, B 与 C 形成的晶体中粒子间的作用力是 _____。

(4) 若 D 元素与 Fe 形成某种晶体, 该晶体的晶胞如图所示, 该晶体的化学式是 _____, 属于 _____ 晶



体; 若其晶胞的棱长为 $a \text{ nm}$, 则该晶体的密度为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。 (N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

解析: C 元素基态原子的最外层电子数是其能层数的 3 倍, 则 C 元素的核外电子总数为 8, 为氧元素; D 元素基态原子 M 层的 p 轨道中只有 1 个电子, 则 D 元素为 Al。 (1) 基态 O 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$; 若 A 元素的基态原子最外层电子排布式为 $1s^1$, 则 A 为 H, H、O 两种元素形成的化合物 H_2O 或 H_2O_2 中的共价键均为 σ 键。 (2) α -型熔点高、硬度大, 不溶于水, 耐酸碱腐蚀, 符合共价晶体的特征; 而 γ -型在熔融状态时能导电, 所以是离子晶体。 (3) 当 $n=2$ 时, B 元素的核外电子总数为 6, 为碳元素, C 与 O 形成的晶体属于分子晶体。当 $n=3$ 时, B 元素为 Si, SiO_2 晶体中粒子间的作用力是共价键。 (4) 由晶胞结构可知, 1 个该晶胞中有 4 个 Al 原子, 8 个 Fe 原子, 则晶体的化学式是 Fe_2Al 。该晶体属于金属晶体。若晶胞的

棱长为 $a \text{ nm}$, 则该晶体的密度为 $\frac{\frac{556}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = \frac{5.56 \times 10^{23}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) $1s^2 2s^2 2p^4$ σ (2) 共价 离子 (3) 分子 共价键 (或极性共价键) (4) Fe_2Al (或 AlFe_2) 金属 $\frac{5.56 \times 10^{23}}{a^3 N_A}$

21. (11分) 碳及其化合物的用途广泛, 碳元素不仅能

形成丰富多彩的有机化合物,而且还能形成多种无机化合物,同时自身可以形成多种单质。

(1) C_{60} 分子形成的晶体中,在晶胞的顶角和面心均有一个 C_{60} 分子,则一个 C_{60} 晶胞的质量为 _____。

(2) 干冰和冰是两种常见的分子晶体,下列关于两种晶体的比较中,正确的是 _____ (填字母序号,下同)。

a. 晶体的密度:干冰 > 冰

b. 晶体的熔点:干冰 > 冰

c. 干冰晶胞中含有 CO_2 分子数为 4

d. 晶体中分子间相互作用力类型相同

(3) 金刚石和石墨是碳元素形成的两种常见单质,下列关于这两种单质的叙述中,正确的有 _____。

a. 金刚石中碳原子的杂化类型为 sp^3 杂化,石墨中碳原子的杂化类型为 sp^2 杂化

b. 晶体中共价键的键长:金刚石中 $C-C <$ 石墨中 $C-C$

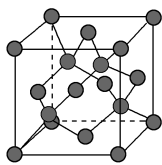
c. 晶体的熔点:金刚石 > 石墨

d. 晶体中共价键的键角:金刚石 > 石墨

e. 金刚石晶体中只存在共价键,石墨晶体中则存在共价键和范德华力

f. 金刚石和石墨的熔点都很高,所以金刚石和石墨都是共价晶体

(4) 金刚石晶胞结构如图所示,立方 BN 结构与金刚石相似,在 BN 晶体中,B 原子周围最近的 N 原子所构成的空间结构为 _____,一个晶胞中 N 原子数目为 _____。



(5) 碳单质与孔雀石共热可以得到金属铜,金属铜

采用面心立方最密堆积,即在晶胞的顶角和面心均有一个 Cu 原子,则 Cu 晶体中 Cu 原子的配位数为 _____。已知 Cu 晶体的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Cu 的相对原子质量为 M ,阿伏加德罗常数的值为 N_A ,则 Cu 的原子半径为 _____。

解析:(1) C_{60} 形成的分子晶体中 1 个晶胞含有的 C_{60} 分子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,故一个 C_{60} 晶胞的

质量为 240 个碳原子的质量之和,即 $\frac{2\ 880}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$ 。

(2) 干冰晶体中 CO_2 分子间只存在范德华力,其结构是分子密堆积;而冰晶体中存在氢键,由于氢键具有方向性,冰中水分子不是密堆积,故密度:干冰 > 冰,熔点:冰 > 干冰,干冰晶胞中含 4 个 CO_2 分子。(3) 晶体中 $C-C$ 的键长:金刚石 > 石墨,b 错;熔点:金刚石 < 石墨,c 错;金刚石中键角为 $109^\circ 28'$,而石墨中键角为 120° ,d 错;石墨是混

合型晶体,f 错。(4) 在 BN 晶体中 B 原子与 N 原子交替出现,故每个 B 原子周围有 4 个 N 原子,每个 N 原子周围也有 4 个 B 原子,形成正四面体结

构;在金刚石晶胞中碳原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$,故 BN 晶胞中 B 原子和 N 原子各有 4

个。(5) 由于铜采用面心立方最密堆积,铜原子配位数为 12;每个晶胞中含有 4 个铜原子,且面对角线上的 3 个铜原子相切,设铜原子半径为 r ,则有

$(2\sqrt{2}r)^3 \times \rho = \frac{4M}{N_A}$,故 $r = \sqrt[3]{\frac{M}{4\sqrt{2}\rho N_A}}$ 。

答案:(1) $\frac{2\ 880}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$ (2) ac (3) ae (4) 正四面体形 (5) 12

$\sqrt[3]{\frac{M}{4\sqrt{2}\rho N_A}}$

面体形 4 (5) 12 $\sqrt[3]{\frac{M}{4\sqrt{2}\rho N_A}}$

模块综合检测(一)

(时间:90分钟 分值:100分)

一、选择题(本题共15小题,每小题3分,共45分。)

每小题只有一个选项符合题目要求)

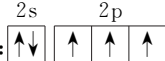
1.(2023·湖南卷)下列化学用语的表示错误的是

()

A. HClO的电子式: $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$


B. 中子数为10的氧原子: $^{18}_8\text{O}$

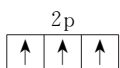
C. NH_3 分子的VSEPR模型:

D. 基态N原子的价层电子排布图:

C 解析: HClO中O的最外层有6个电子,可形成2个共用电子对,Cl的最外层有7个电子,只能形成1个共用电子对,因此HClO的电子式为

$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$,A正确;中子数为10,质子数为8的O原子其质量数为 $10+8=18$,其原子表示为 $^{18}_8\text{O}$,B正确; NH_3 分子中的中心原子上有1个孤电子对,N原子还与3个H原子形成3个 σ 键,因此 NH_3 的VSEPR模型为四面体形,C错误;基态N原子的价

层电子排布为 $2s^2 2p^3$,其电子排布图为

,D正确。

2.下列说法不正确的是 ()

A. 铝是主族元素

B. 铁与氯气反应形成离子键

C. 自然界中不存在准晶体

D. 铜、铁都是过渡元素

C 解析: 铝在第三周期第ⅢA族,是主族元素,A正确;铁和氯气反应生成的氯化铁为离子化合物,B正确;有特殊性能的材料可作新型材料,准晶体具有特殊性能,所以能开发成为新型材料,组成为铝-铜-铁-铬的准晶体中,铜、铝、铬金属元素在自然界中存在,所以准晶体在自然界中可能存在,C错误;铜在第四周期第ⅡB族,铁在第四周期第Ⅷ族,都属于过渡元素,D正确。

3.下列说法不正确的是 ()

A. 在 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ 分子中含6个 σ 键,3个 π 键

B. 2个原子形成的多重共价键中,只能有一个 σ 键,而 π 键可以有一个或多个

C. s轨道与s轨道间形成的键一定是 σ 键,p轨道与p轨道间形成的键一定是 π 键

D. 共价键一定有原子轨道的重叠

C 解析: p轨道与p轨道间形成的单键是 σ 键。

4.下列途径不能得到晶体的是 ()

A. 熔融态 SiO_2 快速冷却

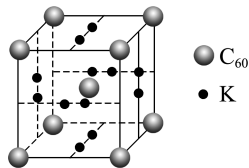
B. 熔融态 SiO_2 热液缓慢冷却

C. FeCl_3 蒸气冷凝

D. CuSO_4 饱和溶液蒸发浓缩后冷却

A 解析: 晶体呈现自范性是需要一定条件的,即晶体生长的速率要适当。熔融态物质快速冷却时不能得到晶体,熔融态 SiO_2 快速冷却得到无规则晶体外形的玛瑙,热液缓慢冷却则形成水晶。 FeCl_3 易升华,其蒸气凝华则得到晶体。 CuSO_4 饱和溶液蒸发浓缩冷却后析出胆矾晶体($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

5.科学家把 C_{60} 和K掺杂在一起制造出的物质具有超导性能,其晶胞结构如图所示。该物质中K和 C_{60} 的个数之比为 ()



A. 1:1

B. 2:1

C. 3:1

D. 4:1

C 解析: 根据均摊法可知,该晶胞中K的个数为 $2 \times 6 \times \frac{1}{2} = 6$, C_{60} 的个数为 $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$,所以该物质中K和 C_{60} 的个数之比为 $6:2=3:1$ 。

6.下列有关化合物结构与性质的论述错误的是 ()

A. N的电负性比C大,则配合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中配位原子是碳原子

B. BCl_3 中的 B 和 SO_3 中的 S 杂化轨道类型相同,二者均为平面三角形结构

C. 键能: $\text{B}-\text{Cl} > \text{Al}-\text{Cl}$, 所以 BCl_3 的沸点高于 AlCl_3

D. B_4C_3 与金刚石的成键方式、结构均相似,因此具有很高的硬度

C 解析: 配合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中配体是 CN^- , 由于电负性: $\text{N} > \text{C}$, 所以碳原子提供孤电子对与中心原子 Fe 形成配位键, 即配位原子是碳原子, A 正确。

BCl_3 中 B 原子价层电子对数是 $3 + \frac{3-3 \times 1}{2} = 3$, 无孤电子对, B 原子采用 sp^2 杂化, 故 BCl_3 分子是平面三角形结构; SO_3 分子中 S 原子价层电子对

数是 $3 + \frac{6-3 \times 2}{2} = 3$, 无孤电子对, S 原子也采用 sp^2 杂化, 故 SO_3 分子是平面三角形结构, B 正确。

BCl_3 和 AlCl_3 都是由分子构成的共价化合物, 分子的相对分子质量越大, 分子间作用力越大, 物质的沸点就越高。由于相对分子质量: $\text{BCl}_3 < \text{AlCl}_3$, 分子之间作用力: $\text{BCl}_3 < \text{AlCl}_3$, 所以 BCl_3 的沸点低于 AlCl_3 , 与分子内的化学键键能大小无关, C 错误。

B_4C_3 与金刚石的成键方式、结构均相似, 都是共价晶体, 共价键键能大, 断裂共价键需消耗的能量多, 因此该物质具有很高的硬度和很高的熔、沸点, D 正确。

7. X、Y、Z、W 是短周期元素, X 元素基态原子的最外层未达到 8 电子稳定结构, 工业上通过分离液态空气获得其单质; Y 元素基态原子的最外电子层上 s、p 电子数相等; Z 元素 +2 价阳离子的核外电子排布与氖原子相同; W 元素基态原子的 M 层有 1 个未成对的 p 电子。下列有关这些元素性质的说法正确的是 ()

A. X 元素的氢化物的水溶液显碱性

B. Z 元素的离子半径大于 W 元素的离子半径

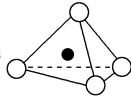
C. Z 元素的单质在一定条件下能与 X 元素的单质反应

D. Y 元素最高价氧化物的晶体具有很高的熔点和沸点

C 解析: 根据题意, Z 为 Mg 元素, Y 原子的最外层电子排布式为 ns^2np^2 , 则 Y 是 C 或 Si 元素, X 为 N 或 O 元素, W 为 Al 或 Cl 元素。N 的氢化物的水溶

液显碱性, 但 O 的氢化物的水溶液显中性, A 项错误; Al^{3+} 的半径比 Mg^{2+} 小, Cl^- 半径比 Mg^{2+} 大, B 项错误; 氮气、氧气均能与镁反应, C 项正确; CO_2 形成的晶体熔、沸点低, D 项错误。

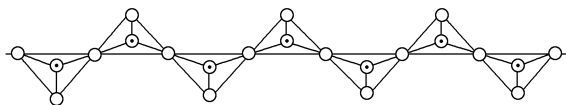
8. 硅酸盐与二氧化硅一样, 都以硅氧四面体作为基本

结构单元。硅氧四面体可以表示成 , 其中

○表示氧原子, ●表示硅原子。硅氧四面体通过不同连接方式可以组成不同的多聚硅酸根离子。

如图所示为某无限长单链的多聚硅酸根离子的结构, 则该阴离子中硅原子与氧原子的个数之比为

()



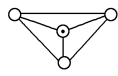
A. 1 : 2

B. 1 : 3

C. 1 : 4

D. 2 : 5

B 解析: 由无限长单链的多聚硅酸根离子的结构

图可知, 重复结构单元为 , ○表示氧原子,

中心黑点表示硅原子, 则结构单元中硅原子个数为

1, 氧原子个数为 $2 + 2 \times \frac{1}{2} = 3$, 所以该阴离子中硅

原子与氧原子的个数之比为 1 : 3。

9. 下列说法正确的是 ()

①晶体中分子间作用力越大, 分子越稳定

②共价晶体中共价键越强, 熔点越高

③干冰是 CO_2 分子通过氢键和范德华力结合成的分子晶体

④正四面体结构的分子, 键角都是 $109^\circ 28'$, 其晶体类型可能是共价晶体或分子晶体

⑤分子晶体中都含有化学键

⑥含 4.8 g 碳元素的金刚石晶体中共价键的物质的量为 0.8 mol

A. ①②③

B. ②⑥

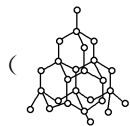
C. ④⑤⑥

D. ①②⑥

B 解析: ①分子间作用力不属于化学键, 只影响晶体的物理性质, 与分子的稳定性无关; ②共价晶体熔化过程中克服的是原子间的共价键, 故共价晶体中共价键越强, 熔点越高; ③干冰是 CO_2 分子通过范德华力结合成的分子晶体, 没有氢键; ④白磷

(P_4)为正四面体结构的分子晶体,但键角是 60° ;

⑤稀有气体中不含化学键;⑥根据金刚石的结构



()可知,在金刚石晶体中每个碳原子以 4

个共价键与其他 4 个碳原子形成三维骨架结构,根据“均摊法”可知每个碳原子分得的共价键数目为 2,含 4.8 g (0.4 mol) 碳元素的金刚石晶体中共价键的物质的量为 0.8 mol,故②⑥正确。

10. 科学家成功制成了一种新型的碳氧化合物,该化合物晶体中每个碳原子均以四个共价单键与氧原子结合成一种无限伸展的三维骨架结构。下列对该晶体的叙述错误的是 ()

A. 该晶体是共价晶体

B. 该晶体中碳原子和氧原子的个数比为 1 : 2

C. 该晶体中碳原子数与 C—O 键的数目之比为 1 : 2

D. 该晶体中最小的环由 12 个原子构成

C 解析: 该化合物晶体中每个碳原子均以四个共价单键与氧原子结合成一种无限伸展的三维骨架结构,不存在分子,属于共价晶体,故 A 正确;晶体中每个碳原子均以 4 个共价单键与氧原子结合,每个氧原子和 2 个碳原子以共价单键相结合,所以碳、氧原子个数比为 1 : 2,故 B 正确;该晶体中,每个碳原子形成 4 个 C—O 共价键,所以碳原子与 C—O 键数目之比为 1 : 4,故 C 错误;该晶体中最小环由 6 个碳原子和 6 个氧原子构成,故 D 正确。

11. 由前 20 号元素构成的某离子化合物中,一个阳离子和一个阴离子核外电子数之和为 20。下列说法正确的是 ()

A. 该化合物中阳离子和阴离子的个数不一定相等

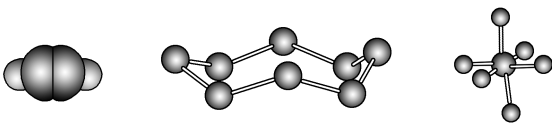
B. 该化合物中一定只有离子键没有共价键

C. 该化合物所含元素不可能在同一主族

D. 该化合物中阳离子半径一定大于阴离子半径

A 解析: 符合题设条件的物质有: NaF、MgO、NaOH、 NH_4F 、KH、 CaH_2 等, A 正确; NaOH、 NH_4F 中含共价键, B 错误; 该化合物所含元素可能在同一主族, 如 KH, C 错误; NaF、MgO 中阳离子半径都比阴离子半径小, D 错误。

12. 下图中模型分别表示 C_2H_2 、 S_8 、 SF_6 的结构, 下列说法错误的是 ()



A. 32 g S_8 分子中含有 1 mol σ 键

B. SF_6 是由极性键构成的非极性分子

C. 1 mol C_2H_2 分子中有 3 mol σ 键和 2 mol π 键

D. SF_6 分子模型中, 竖直方向的 S—F 与水平方向 S—F 键长不同

D 解析: 由模型图可知 1 mol S_8 中含有 8 mol S—S, 故 32 g S_8 分子中含有 1 mol σ 键, A 项正确; SF_6 分子的结构对称, 是由 S—F 极性键构成的非极性分子, B 项正确; C_2H_2 分子的结构式为 $H-C\equiv C-H$, 故 1 mol C_2H_2 分子中有 3 mol σ 键和 2 mol π 键, C 项正确; SF_6 分子为正八面体结构, 分子中的 S—F 键长均相等, D 项错误。

13. 下列说法中, 正确的是 ()

A. 若将基态 $_{15}P$ 原子的电子排布式写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^1$, 则违背了泡利原理

B. 金刚石、SiC、NaF、NaCl、 H_2O 、 H_2S 晶体的熔点依次降低

C. 石墨、新型高分子导电材料、聚乙烯、金属晶体中均含有金属键

D. 可燃冰 ($CH_4 \cdot 8H_2O$) 中甲烷分子与水分子间形成了氢键

B 解析: 若将基态 $_{15}P$ 原子的电子排布式写成 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^1$, 违背了洪特规则, 故 A 错误。金刚石和 SiC 都是共价晶体, 且碳碳键的键能大于碳硅键的键能, 熔点: 金刚石 > SiC; NaF 和 NaCl 是离子晶体, 前者熔点高; H_2O 和 H_2S 都是分子晶体, 前者可以形成氢键后者不能, 前者熔点高; 一般情况下, 熔点: 共价晶体 > 离子晶体 > 分子晶体, 所以金刚石、SiC、NaF、NaCl、 H_2O 、 H_2S 晶体的熔点依次降低, 故 B 正确。石墨、新型高分子导电材料、聚乙烯中不含有金属键, 故 C 错误。碳的电负性较小, 甲烷分子与水分子间不能形成氢键, 只存在分子间作用力, 故 D 错误。

14. 下列关于晶体的说法不正确的是 ()

A. 所有的晶胞都是平行六面体

B.晶胞是晶体结构的基本单元

C.区分晶体和非晶体最可靠的科学方法是对固体进行 X 射线衍射实验

D.晶胞的密度与晶体密度相同

A 解析:常规晶胞都是平行六面体,但并非所有的晶胞都是平行六面体,A 项错误;由晶胞的概念和晶体的特征可知 B、C 项正确;整块晶体由数量巨大的晶胞“无隙并置”而成,所以晶胞与晶体的密度是相同的,D 项正确。

15.下列关于金属晶体的叙述正确的是 ()

A.用铂金制作首饰不能用电子气理论解释

B.固态或熔融状态易导电、熔点在 1 000 °C 左右的晶体可能是金属晶体

C.Li、Na、Mg 的熔点逐渐升高

D.温度越高,金属的导电性越好

B 解析:用铂金制作首饰是利用了金属晶体具有延展性,能用电子气理论解释,故 A 错误;金属晶体在固态或熔融态下都能导电,大多数金属晶体在常温下为固体,熔点较高,故题设条件下的晶体可能是金属晶体,故 B 正确;一般情况下,金属键的强弱与金属原子价层电子数的多少、金属原子的半径大小有关,价层电子数越多,金属原子的半径越小,金属键越强,金属键强弱为 $Mg > Li > Na$,其熔点也为 $Mg > Li > Na$,故 C 错误;金属的导电性随温度升高而降低,温度越高,其导电性越差,故 D 错误。

二、非选择题(本题共 6 小题,共 55 分)

16.(6 分)下表是元素周期表中的一部分。

周期	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
一	A							
二				E	F		H	J
三	B	C	D			G	I	

根据 A~J 在元素周期表中的位置,用元素符号或化学式回答下列问题:

(1)电负性最大的元素是 _____,第一电离能最小的单质是 _____。

(2)最高价氧化物对应的水化物中,酸性最强的是

_____ ,呈两性的是 _____。

(3)A 分别与 E、F、G、H、I 形成的化合物中,沸点最高的是 _____。

(4)在 B、C、D、G、I 中,形成的简单离子半径最大的元素是 _____。

解析:由元素在元素周期表中的位置可知,A 为 H,B 为 Na,C 为 Mg,D 为 Al,E 为 C,F 为 N,G 为 S,H 为 F,I 为 Cl,J 为 Ne。

答案:(1)F Na (2) $HClO_4$ $Al(OH)_3$

(3)HF (4)S

17.(8 分)X、Y、Z、R、W 均为元素周期表中前四周期的元素,其原子序数依次增大; X^{2-} 和 Y^+ 有相同的核外电子排布;Z 的气态氢化物的沸点比其上一周期同族元素气态氢化物的沸点低;R 的基态原子在前四周期元素的基态原子中单电子数最多;W 为金属元素,X 与 W 形成的某种化合物与 Z 的氢化物的浓溶液加热时反应可用于实验室制取 Z 的气体单质。回答下列问题(相关回答均用元素符号表示):

(1)R 的基态原子的核外电子排布式是 _____。

(2)Z 的氢化物的沸点比其上一周期同族元素氢化物的沸点低的原因是 _____。

(3)X 与 Z 中电负性较大的是 _____。Z 的某种含氧酸盐常用于实验室制取 X 的单质,此酸根离子的空间结构为 _____,此离子中所含化学键的类型是 _____, $X-Z-X$ 的键角 _____ (填“>”“<”或“=”) $109^{\circ}28'$ (已知:孤电子对之间的斥力 > 孤电子对与成键电子对之间的斥力 > 成键电子对之间的斥力)。

解析:(1)依据洪特规则可推知前四周期元素中基态原子中单电子数最多的元素的价层电子排布式为 $3d^5 4s^1$ (单电子数为 6),则 R 为铬元素,其基态原子核外电子排布式为 $[Ar]3d^5 4s^1$ 。(2)结合题干信息可推知元素 X、Y、Z、W 分别为 O、Na、Cl、Mn;因 HF 分子间存在氢键,而 HCl 分子间不存在氢键,故沸点: $HF > HCl$ 。(3)O 与 Cl 中电负性较大的是 O;Cl 的含氧酸盐中用于实验室制取氧气的盐为 $KClO_3$, ClO_3^- 中 Cl 的价层电子对数为

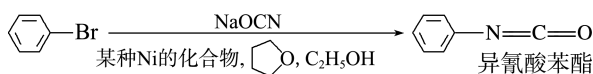
4(3个 σ 键电子对、1个孤电子对),故 ClO_3^- 的空间结构为三角锥形; ClO_3^- 中Cl、O间为共价键,由于中心原子上存在1个孤电子对,孤电子对的排斥力大于成键电子对,故O—Cl—O的键角小于 $109^\circ 28'$ 。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (或 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$)

(2)HF分子间存在氢键,而HCl分子间不存在氢键

(3)O 三角锥形 共价键(或极性键) <

18.(10分)通过下列反应可制备有机中间体异氰酸苯酯。



(1)基态 Ni^{3+} 核外电子排布式为_____。

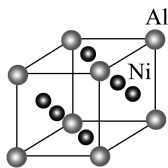
(2)异氰酸苯酯分子中碳原子杂化轨道类型是_____,
1 mol 异氰酸苯酯分子中含有 σ 键数目为_____。

(N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

(3)Na、O、C、N四种元素的第一电离能从大到小的顺序为_____。

(4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点高于乙醚,这是因为_____。

(5)Ni与Al形成的一种合金可用于铸造飞机发动机叶片,其晶胞结构如图所示,该合金的化学式为_____。



解析:(1)基态 Ni^{3+} 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ 或 $[\text{Ar}]3d^7$ 。(2)异氰酸苯酯分子中,苯环上的碳原子采取 sp^2 杂化, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 中的碳原子采取 sp 杂化;由异氰酸苯酯的结构简式可知,1 mol 异氰酸苯酯分子中 σ 键的数目为 $14N_A$ 。(3)在元素周期表中,同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势,第IIA族和第VA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素,同主族元素从上到下第一电离能逐渐减小,所以Na、O、C、N四种元素的第一电离能从大到小的顺序为 $\text{N} > \text{O} > \text{C} > \text{Na}$ 。(4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子间可形成氢

键,而乙醚不能形成分子间氢键,所以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点高于乙醚。(5)根据均摊法,该晶胞中Al原子数为 $\frac{1}{8} \times 8 = 1$,Ni原子数为 $\frac{1}{2} \times 6 = 3$,所以该合金的化学式为 Ni_3Al 。

答案:(1) $[\text{Ar}]3d^7$ (或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$)

(2) sp 和 sp^2 $14N_A$

(3) $\text{N} > \text{O} > \text{C} > \text{Na}$

(4)乙醇分子间存在氢键

(5) Ni_3Al

19.(7分)钛、铁、镓、砷的单质及化合物在生产、生活中有重要的应用,回答下列问题。

(1)写出基态As原子的电子排布式:_____。

(2)N、P、As为同一主族元素,其电负性由大到小的顺序为_____,它们的简单氢化物沸点最高的是_____,原因是_____。

(3) Fe^{3+} 、 Co^{3+} 与 N_3^- 、 CN^- 等可形成配离子。

① $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可用于检验 Fe^{2+} ,配体 CN^- 中碳原子杂化轨道类型为_____。

② $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 中Co的配位数为_____,其配离子中含有的化学键类型为_____ (填字母序号)。

a.离子键 b.共价键 c.配位键

解析:(1)As位于第四周期第VA族,其基态原子的电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$ 。(2)同主族元素从上到下,元素的电负性逐渐减小,即电负性由大到小的顺序是 $\text{N} > \text{P} > \text{As}$;氨分子间存在氢键,因此 NH_3 的沸点最高。(3)① CN^- 中C和N之间形成三键,C原子形成1个 σ 键,有1个孤电子对,因此杂化轨道类型为 sp ;② N_3^- 和 NH_3 都是配体,因此Co的配位数为 $1+5=6$,配离子含有的化学键类型是共价键和配位键。

答案:(1) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$

(2) $\text{N} > \text{P} > \text{As}$ NH_3 分子间能形成氢键

(3)① sp ②6 bc

20.(10分)已知:元素周期表中前四周期的六种元素A、B、C、D、E、F的核电荷数依次增大,其中基态A原子核外有三个未成对电子;化合物 B_2E 的晶体为离子晶体,基态E原子核外的M层中有两对成

对电子；C元素是地壳中含量最高的金属元素；D单质的熔点在同周期元素形成的单质中是最高的；基态 F^{2+} 核外各层均充满电子。请根据以上信息，回答下列问题：

(1) A、B、C、D 的第一电离能由小到大的顺序为 _____ (用元素符号表示)。

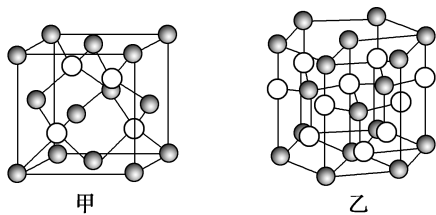
(2) B 的氯化物的熔点比 D 的氯化物的熔点高，理由是 _____。

(3) E 的最高价氧化物分子的空间结构是 _____，其是 _____ (填“极性”或“非极性”) 分子。

(4) F 的基态原子的价层电子排布式是 _____。

(5) E、F 形成的某种化合物有如图所示的两种晶体结构(白球表示 F 原子)，其化学式为 _____。

图甲中 E 原子的配位数为 _____，若在图乙的结构中取出一个平行六面体作为晶胞，则一个晶胞中平均含有 _____ 个 F 原子。



解析：A、B、C、D、E、F 的核电荷数依次增大，其中 C 元素是地壳中含量最高的金属元素，则 C 为 Al 元素；基态 A 原子核外有三个未成对电子，则 A 为 N 元素；D 单质的熔点在同周期元素形成的单质中是最高的，则 D 为 Si 元素；基态 E 原子核外的 M 层中有两对成对电子，M 层电子排布式为 $3s^2 3p^4$ ，则为 S 元素；化合物 B_2E 的晶体为离子晶体，结合原子序数关系可知 B 为 Na 元素；基态 F^{2+} 核外各层均充满电子，F 应为第四周期元素，则 F 为 Zn 元素。(1) A、B、C、D 分别是 N、Na、Al、Si，同一周期元素中，元素的第一电离能随着原子序数的增大而呈增大趋势(第 II A 和第 V A 族元素除外)，同一主族中，元素的第一电离能随着原子序数的增大而减小，所以第一电离能： $Na < Al < Si < P, P < N$ ，所以第一电离能大小顺序为 $Na < Al < Si < N$ 。(2) B 的氯化物是 NaCl，D 的氯化物是 $SiCl_4$ ，NaCl 是离子晶体， $SiCl_4$ 是分子晶

体，离子晶体的熔点高于分子晶体。(3) E 是 S 元素，S 的最高价氧化物为 SO_3 ， SO_3 中中心原子 S 形成 3 个 σ 键且不含孤电子对，所以为平面三角形结构， SO_3 分子中正电中心和负电中心重合，故为非极性分子。(4) F 为 Zn 元素，Zn 为 30 号元素，基态 Zn 原子核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10} 4s^2$ ，价层电子排布式为 $3d^{10} 4s^2$ 。(5) E 是 S 元素，F 是 Zn 元素，晶胞中 S 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$ 为 4，Zn 原子个数为 4，S、Zn 原子个数之比为 $4 : 4 = 1 : 1$ ，所以其化学式为 ZnS。在图甲中，以顶角 S 原子为例，与 S 距离最近的 Zn 原子有 4 个，分布在 S 原子周围不相邻的立方体内，故 S 原子的配位数为 4。在图乙的结构中取出一个平行六面体

作为晶胞，则有如图所示的结构：

球表示 Zn 原子)，其中含有 Zn 原子数为 $4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$ 。

答案：(1) $Na < Al < Si < N$

(2) NaCl 为离子晶体而 $SiCl_4$ 为分子晶体

(3) 平面三角形 非极性

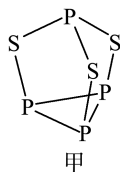
(4) $3d^{10} 4s^2$

(5) ZnS 4 2

21. (14 分) 磷是人体含量较多的元素之一，磷的化合物在药物生产和农药制造等方面用途非常广泛。回答下列问题：

(1) 基态磷原子的核外电子排布式为 _____。

(2) P_4S_3 可用于制造火柴，其分子结构如图甲所示。



① 第一电离能：磷 _____ (填“>”或“<”，下同) 硫；电负性：磷 _____ 硫。

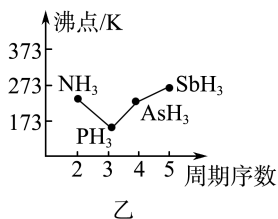
② 每个 P_4S_3 分子中硫原子的杂化轨道类型为 _____。

③每个 P_4S_3 分子中孤电子对的数目为_____。

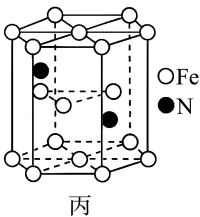
(3)N、P、As、Sb 均是第 V A 族元素。

①上述元素的简单氢化物的沸点关系如图乙所示,沸点: $PH_3 < NH_3$, 原因是_____;

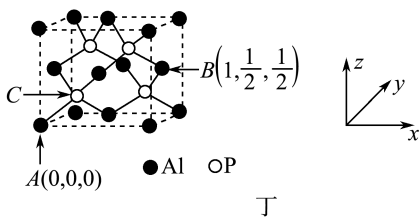
沸点: $PH_3 < AsH_3 < SbH_3$, 原因是_____。



②某种磁性氮化铁的晶胞结构如图丙所示,该化合物的化学式为_____。



(4)磷化铝的熔点为 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$,它与晶体硅的结构类似,磷化铝的晶胞结构如图丁所示。



①磷化铝晶体中磷原子与铝原子间的作用力为_____。

②图中 A 点和 B 点的原子坐标参数如图丁所示,则 C 点的原子坐标参数为_____。

③磷化铝晶体的密度为 $\rho\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值,则该晶胞中距离最近的两个铝原子之间的距离为_____cm。

解析:(1)磷是 15 号元素,基态磷原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 或 $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ 。(2)①基态磷原子的 3p 轨道为半充满状态,较稳定,第一电离能:磷 $>$ 硫;硫元素的非金属性比磷元素强,电负性:磷 $<$ 硫。② P_4S_3 分子中每个硫原子与 2 个 P 原子相连,并含有 2 个孤电子对,采取 sp^3

杂化。③每个 P 原子有 1 个孤电子对,每个 S 原子有 2 个孤电子对,故每个 P_4S_3 分子中孤电子对的数目为 $1 \times 4 + 2 \times 3 = 10$ 。(3)①氨分子间存在氢键,因此沸点: $PH_3 < NH_3$; PH_3 、 AsH_3 、 SbH_3 为分子晶体,结构相似,随着相对分子质量逐渐增大,分子间作用力逐渐增强,因此沸点: $PH_3 < AsH_3 < SbH_3$ 。② N 原子位于晶胞内部,数目为 2; Fe 原子位于晶胞顶角、面心和体内,数目为

$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$,故该化合物的化学式为 Fe_3N 。(4)①磷化铝的熔点为 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$,熔点较高,属于共价晶体,磷化铝晶体中磷原子与铝原子间的作用力为极性共价键。②根据 A 点的原子坐标参数 $(0, 0, 0)$ 和 B 点的原子坐标参数 $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,可知 C 点 x 轴坐标为 $\frac{1}{4}$,y 轴坐标为 $\frac{1}{4}$,z 轴坐标为 $\frac{1}{4}$,故 C 点的原子坐标参数为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 。③磷原子处于晶胞内部,晶胞中含有 4 个 P 原子,铝原子处于顶角和面心,晶胞中含有

Al 原子的数目为 $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$,故磷化铝的化学式为 AlP ,晶胞质量为 $4 \times \frac{27+31}{N_A}\ \text{g}$,假设该晶胞的棱长为 $a\ \text{cm}$,则 $(a\ \text{cm})^3 \times \rho\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 4 \times \frac{27+31}{N_A}\ \text{g}$,则 $a = \sqrt[3]{\frac{232}{\rho N_A}}$,距离最近的铝原子之间的

距离为面对角线长的 $\frac{1}{2}$,故该晶胞中距离最近

的两个铝原子之间的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{232}{\rho N_A}}\ \text{cm}$ 。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (或 $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$)
 (2)① $>$ $<$ ② sp^3 ③ 10
 (3)① NH_3 分子间存在氢键 三者都是分子晶体,分子结构相似,随着相对分子质量逐渐增大,分子间作用力逐渐增强 ② Fe_3N

(4)①(极性)共价键 ② $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

③ $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{232}{\rho N_A}}$

模块综合检测(二)

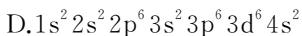
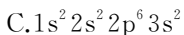
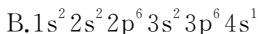
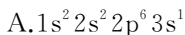
(时间:90分钟 分值:100分)

一、选择题(本题共15小题,每小题3分,共45分。)

每小題只有一个选项符合题目要求)

1.具有下列电子排布式的基态原子中,半径最大的是

()



B 解析:由基态原子的电子排布式可以确定A是钠元素、B是钾元素、C是镁元素、D是铁元素,其中钾元素位于第四周期第ⅠA族,原子半径最大。

2.下列物质发生变化时,克服的粒子间的相互作用力属于同种类型的是 ()

A.液溴和苯分别受热变为气体

B.干冰和氯化铵分别受热变为气体

C.二氧化硅和铁分别受热熔化

D.食盐和葡萄糖分别溶解在水中

A 解析:A项中液溴和苯受热变为气体,克服的均是分子间作用力;B项中干冰受热变为气体克服的是分子间作用力, NH_4Cl 受热变为气体克服的是离子键;C项中二氧化硅受热熔化克服共价键,铁熔化克服金属键;D项中食盐溶于水克服离子键,葡萄糖溶于水克服分子间作用力。

3.下列叙述正确的是 ()

A.同周期金属的原子半径越大,熔点越高

B.同主族金属的原子半径越大,熔点越高

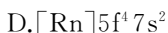
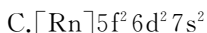
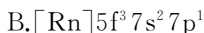
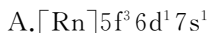
C.同主族金属的原子半径越大,熔点越低

D.金属晶体熔点高低与原子半径无关

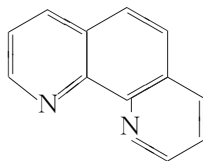
C 解析:金属阳离子半径越小、价电子数越多,金属晶体的熔点越高,同周期金属,从左到右金属原子半径减小,价电子数增多,熔点升高;同主族金属原子半径越大,熔点越低。

4.铀是核燃料循环系统中的重要材料,基态U原子的电子排布式为 $[\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^2$,则下列状态的铀失去

一个电子所需能量最高的是 ()



A 解析: $[\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^1$ 是基态U原子失去1个电子后的状态,为 U^+ ,第二电离能明显高于第一电离能,A符合题意; $[\text{Rn}]5f^3 7s^2 7p^1$ 是基态U原子的6d轨道上的一个电子跃迁到7p轨道上,为激发态,B不符合题意; $[\text{Rn}]5f^2 6d^2 7s^2$ 是基态U原子的5f轨道上的一个电子跃迁到6d轨道上,为激发态,C不符合题意; $[\text{Rn}]5f^4 7s^2$ 是基态U原子的6d轨道上的一个电子跃迁到5f轨道上,为激发态,D不符合题意。

5.邻二氮菲(phen)与 Fe^{2+} 生成稳定的橙红色离子 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$,可用于 Fe^{2+} 浓度的测定,邻二氮菲的结构简式如图所示。下列说法错误的是 ()

A.邻二氮菲分子中碳原子和氮原子杂化方式相同

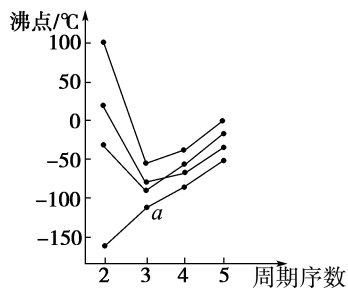
B. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 中 Fe^{2+} 的配位数为6

C.邻二氮菲中所有原子共平面

D.用邻二氮菲测定 Fe^{2+} 的浓度时,为防止 OH^- 与 Fe^{2+} 反应,酸性越强越准确

D 解析:邻二氮菲分子中碳原子和氮原子均为双键两侧的原子,均采用 sp^2 杂化,A正确;邻二氮菲分子中的N原子可以与金属离子形成配位键,一个邻二氮菲(phen)分子中含有两个N原子,所以一个 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 中含有的配位键数为6,配位数为6,B正确;邻二氮菲分子中碳原子和氮原子均为双键两侧的原子,均采用 sp^2 杂化,所以所有原子共平面,C正确;酸性增强, H^+ 浓度越大,则 H^+ 与N原子会形成配位键,导致 Fe^{2+} 的配位能力减弱,准确性降低,D错误。

6. 图中每条折线表示元素周期表第ⅣA族~ⅦA族中的某一族元素氢化物的沸点变化,每个小黑点代表一种氢化物,其中a点代表的是 ()



- A. H_2S B. HCl C. PH_3 D. SiH_4

D 解析: 因为第二周期的非金属元素的氢化物中, NH_3 、 H_2O 、 HF 分子之间可以形成氢键, 它们的沸点高于同族其他元素氢化物的沸点, A、B、C 不符合题意, 而 CH_4 分子间不能形成氢键, 所以 a 点代表的是 SiH_4 。

7. (2023·湖南卷) 日光灯中用到的某种荧光粉的主要成分为 $3\text{W}_3(\text{ZX}_4)_2 \cdot \text{WY}_2$ 。已知: X、Y、Z 和 W 为原子序数依次增大的前 20 号元素, W 为金属元素。基态 X 原子 s 轨道上的电子数和 p 轨道上的电子数相等, 基态 X、Y、Z 原子的未成对电子数之比为 2:1:3。下列说法正确的是 ()

- A. 电负性: $\text{X} > \text{Y} > \text{Z} > \text{W}$
 B. 原子半径: $\text{X} < \text{Y} < \text{Z} < \text{W}$
 C. Y 和 W 的单质都能与水反应生成气体
 D. Z 元素最高价氧化物对应的水化物具有强氧化性

C 解析: 由题意分析可知, X 为 O 元素, Y 为 F 元素, Z 为 P 元素, W 为 Ca 元素。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, 同一周期元素的电负性从左到右依次增大, 同一主族元素的电负性从上到下依次减小, 故四种原子的电负性大小为 $\text{Y} > \text{X} > \text{Z} > \text{W}$, A 错误; 同一周期元素原子半径从左到右依次减小, 同一主族元素原子半径从上到下依次增大, 故四种原子的原子半径大小为 $\text{Y} < \text{X} < \text{Z} < \text{W}$, B 错误; F_2 与水反应生成 HF 气体和 O_2 , Ca 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_2 , 二者均可以生成气体, C 正确; Z 元素的最高价氧化物对应的水化物为 H_3PO_4 , 几乎没有氧化性, D 错误。

8. 下列对一些实验事实的理论解释正确的是 ()

选项	实验事实	理论解释
A	磷原子的第一电离能大于硫原子	磷原子的 3p 轨道达到半充满状态
B	CO_2 为直线形分子	CO_2 分子中两个 $\text{C}=\text{O}$ 之间的夹角为 180°
C	金刚石的熔点低于石墨	金刚石是分子晶体, 石墨是共价晶体
D	HF 的沸点高于 HCl	HF 的相对分子质量小于 HCl

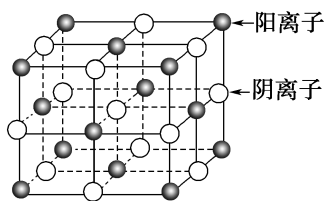
A 解析: 选项 B 事实与解释无因果关系; 选项 C 的理论解释错误, 原因是石墨中碳碳键的键能大于金刚石中碳碳键的键能; 选项 D 的理论解释错误, 原因是 HF 分子间存在氢键。

9. Fe 为过渡金属元素, 在工业生产具有重要的用途。已知 NO 能被 FeSO_4 溶液吸收生成配合物 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{SO}_4$, 该配合物的中心离子的最外层电子数与配体提供的电子总数之和为 26。下列有关说法正确的是 ()

- A. 该配合物的化学式为 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$
 B. 该配合物中所含非金属元素均位于元素周期表 p 区
 C. 1 mol 该配合物与足量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液反应可生成 1 mol 沉淀
 D. 该配合物中阳离子呈正八面体结构, 阴离子呈正四面体结构

C 解析: 该配合物中 Fe 显 +2 价, Fe^{2+} 最外层电子排布为 $3s^2 3p^6 3d^6$, 即最外层电子数为 14, 则配体提供的电子总数为 12, 每个 NO 和 H_2O 均可提供 2 个电子, 故 $n = 5$, 该配合物的化学式为 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$, A 项错误; 氮元素位于元素周期表 s 区, B 项错误; 该配合物中只有 SO_4^{2-} 能与 Ba^{2+} 反应生成沉淀, C 项正确; 该配合物阳离子为 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 由其配体组成可知, 其不可能是正八面体结构, D 项错误。

10. 已知某离子晶体晶胞结构如图所示, 其摩尔质量为 $M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 晶体的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。下列说法错误的是 ()



- A. 该晶胞中阴、阳离子的个数都为 4
 B. 其中阴、阳离子的配位数都是 6
 C. 该晶胞可能是 NaCl 的晶胞
 D. 该晶胞中两个距离最近的阳离子的核间距为

$$\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A \times d}} \text{ cm}$$

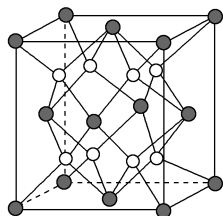
D 解析: 用均摊法分析, 晶体晶胞中阴、阳离子的个数都为 4, A 项正确; 阴、阳离子的配位数都是 6, B 项正确; 该晶胞符合 NaCl 晶胞的特征, C 项正确; 根据晶胞结构图进行计算: 设晶胞棱长为 a , 则两个距离最近的阳离子的核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$, $4 \times M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = N_A \text{ mol}^{-1} \times a^3 \times d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 可求出 a , 进而求得核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}} \text{ cm}$, D 项错误。

11. 下列叙述不正确的是 ()

- A. 有机酸的酸性: $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$
 B. 卤族元素 (F、Cl、Br、I) 的氢化物中, HCl 的沸点最低
 C. CaH_2 、 Na_2O_2 晶体中阴、阳离子个数比分别为 2:1、1:1
 D. 晶体熔点: 金刚石 > 食盐 > 冰 > 干冰

C 解析: C 项中 Na_2O_2 中阴离子 (O_2^{2-}) 与阳离子 (Na^+) 个数比为 1:2。

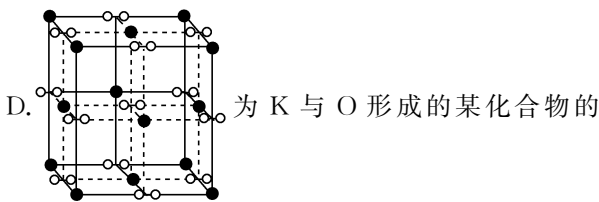
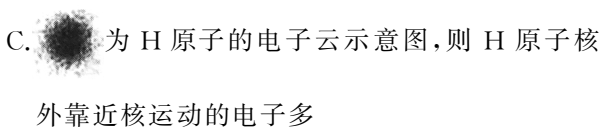
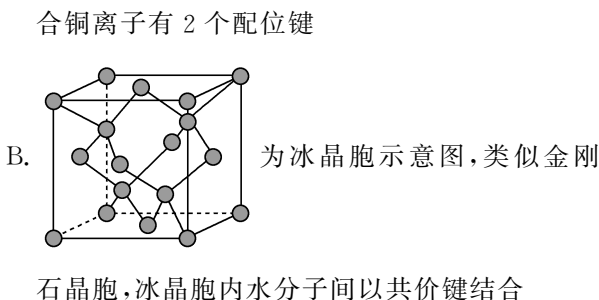
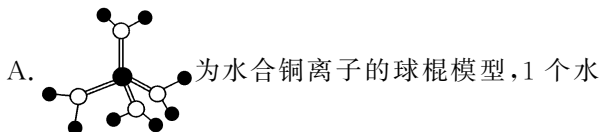
12. 铁镁合金是目前已发现的储氢密度较高的储氢材料, 其晶胞结构如图所示 (黑球代表 Fe, 白球代表 Mg)。下列说法不正确的是 ()



- A. 铁镁合金的化学式为 Mg_2Fe
 B. 晶体中存在的化学键类型为金属键
 C. 每个铁原子周围最近且距离相等的铁原子数有 4 个
 D. 该晶胞的质量是 $\frac{416}{N_A} \text{ g}$ (N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

C 解析: 依据均摊法计算, 晶胞中共有 4 个铁原子, 8 个镁原子, 故化学式为 Mg_2Fe , A、B 正确; 晶胞中, 每个铁原子周围最近且距离相等的铁原子数有 12 个, C 错误; 一个晶胞中含有 4 个 “ Mg_2Fe ”, 其质量为 $\frac{4 \times 104}{N_A} \text{ g} = \frac{416}{N_A} \text{ g}$, D 正确。

13. 下列有关说法正确的是 ()



D 解析: 由图可知, 1 个水合铜离子有 4 个配位键, A 错误; 冰晶胞内水分子间主要以氢键结合, 分子间没有形成共价键, B 错误; 小点越密集, 电子出现概率越大, 由图可知, H 原子核外靠近核运动的电子出现的概率大, C 错误; 图中黑球为 K^+ , K^+ 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 白球代表的离子

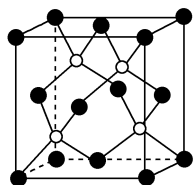
个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 两离子个数比为 1 : 1, 结合化合物呈电中性及晶胞结构示意图可知, 该晶体化学式为 KO_2 , D 正确。

14. 下列说法正确的是 ()

- A. $2p_x^2$ 表示 $2p_x$ 能级有两个轨道
 B. CS_2 分子中 σ 键与 π 键的数目之比是 2 : 1
 C. 电子仅在激发态跃迁到基态时才会产生原子光谱
 D. 表示某原子在第三能层上有 10 个电子可以写成 $3s^2 3p^6 3d^2$

D 解析: $2p_x^2$ 表示 $2p_x$ 能级有 2 个电子, A 错误; CS_2 分子结构式为 $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, 分子中 σ 键与 π 键的数目之比是 1 : 1, B 错误; 电子从较低能态跃迁到较高能态, 或由较高能态跃迁到较低能态都会产生原子光谱, C 错误; 表示某原子在第三能层上有 10 个电子, 则有 2 个电子在 d 能级, 因此可以写成 $3s^2 3p^6 3d^2$, 故 D 正确。

15. 磷化硼是一种超硬耐磨涂层材料, 其晶胞结构如图所示, 其中的每个原子均满足 8 电子稳定结构。下列有关说法正确的是 ()



- A. 磷化硼晶体的熔点很低
 B. 磷化硼晶体的化学式为 BP , 属于离子晶体
 C. 磷化硼晶体中每个原子均形成 4 个共价键
 D. 磷化硼晶体结构中粒子的空间堆积方式与氯化钠相同

C 解析: 由磷化硼是一种超硬耐磨涂层材料, 说明磷化硼属于共价晶体, 熔点较高, 故 A 错误; 在磷化硼晶胞中, 白球位于体内, 共有 4 个, 黑球位于顶角和面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 化学式为 BP , 磷化硼属于共价晶体, 故 B 错误; 该晶胞配位数为 4, 即每个原子均形成 4 个共价键, 故 C 正确; 该晶胞中原子的配位数为 4, 而 NaCl 晶胞结构中阴、阳离子的配位数均为 6, 所以磷化硼晶体结构中粒子的空间堆积方式与氯化钠不相同, 故 D 错误。

二、非选择题 (本题共 6 小题, 共 55 分)

16. (8 分) 铍及其化合物的应用日益被重视。

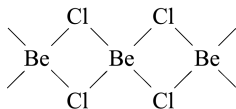
(1) 基态 Cr 原子价层电子的轨道表示式为 _____。

(2) 铍与相邻主族的铝元素性质相似。下列有关铍和铝的叙述正确的是 _____ (填字母序号)。

- A. 都属于 p 区主族元素
 B. 电负性都比镁大
 C. 第一电离能都比镁大
 D. 常温下, 氯化物的水溶液 pH 均小于 7

(3) 铍、铝晶体都是由金属原子密置层在三维空间堆积而成(最密堆积)。铍的熔点 (1 551 K) 比铝的熔点 (930 K) 高, 原因是 _____。

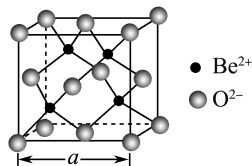
(4) 氯化铍在气态时存在 BeCl_2 分子(a)和二聚分子 $(\text{BeCl}_2)_2$ (b), 固态时则具有如下图所示的链状结构(c)。



① a 属于 _____ (填“极性”或“非极性”) 分子。

② 二聚分子 $(\text{BeCl}_2)_2$ 中 Be 原子的杂化方式相同, 且所有原子都在同一平面上。b 的结构式为 _____ (用“ \rightarrow ”标出配位键, 由配体指向中心原子)。

(5) BeO 立方晶胞如下图所示。



若 BeO 晶体的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则晶胞参数 $a =$ _____ nm。

解析: (1) Cr 原子为 24 号元素, 基态原子价层电子排布式为 $3d^5 4s^1$, 则基态 Cr 原子价层电子的轨道

表示式为 $\begin{array}{c} 3d \qquad 4s \\ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \quad \uparrow \end{array}$ 。(2) 铍属于 s 区元素, 而铝属于 p 区主族元素, 故 A 错误; 金属越活泼, 电负性越小, Mg 比 Be、Al 活泼, 两金属电负性都比镁大, 故 B 正确; Be 的第一电离能比镁大, 而 Mg 因 s 轨道全充满, 第一电离能比 Al 大, 故 C 错误; Be^{2+} 和 Al^{3+} 在溶液中均水解, 则氯化物的水溶

液 pH 均小于 7, 故 D 正确。(3) Be 晶体中的金属键更强, 故铍的熔点比铝的熔点高。(4) ① BeCl₂ 中 Be 原子形成 2 个 Be—Cl, Be 原子的杂化轨道数为 2, 故 Be 原子采取 sp 杂化, BeCl₂ 是直线形, 属于非极性分子; ② 在二聚分子 (BeCl₂)₂ 中 Be 原子有空轨道, Cl 原子有孤电子对, 则配位键中孤电子对由氯原子提供, b 的结构式为



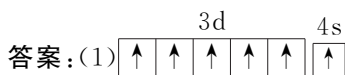
(5) BeO 晶胞中 Be²⁺ 数目为 4, O²⁻ 数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 晶胞中含有 4 个

BeO, 晶胞的质量为 $\frac{4 \times 25}{6.02 \times 10^{23}}$ g, 设晶胞的棱长为

a nm, 则晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7})^3$ cm³, 晶胞的密度

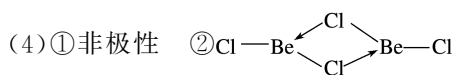
$d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 25}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \div (a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 则 a

$$= \sqrt[3]{\frac{1}{6.02d}} \text{ nm}。$$



(2) BD

(3) Be 晶体中的金属键更强



(5) $\sqrt[3]{\frac{1}{6.02d}}$

17. (8 分) X、Y、Z、W 为原子序数递增的短周期主族元素, R 为过渡元素。Y 元素的最高价氧化物对应的水化物是强酸, Z 元素的基态原子中有 2 个未成对电子, 基态 W 原子的价层电子排布为 $ns^{n-1}np^{n-1}$, X 与 W 为同主族元素。基态 R 原子的 M 能层全充满, 核外有且仅有 1 个未成对电子。请回答下列问题:

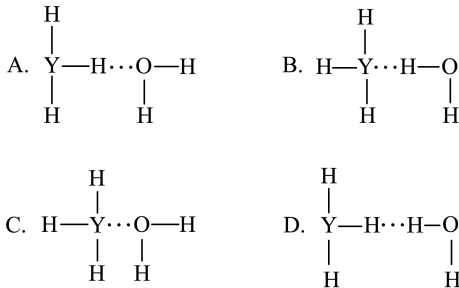
(1) 基态 R 原子核外价层电子排布式为_____。

(2) X、Y、Z 三种元素的第一电离能由大到小的顺序为_____ (填元素符号)。

(3) Y 元素的简单气态氢化物的沸点_____ (填“高于”或“低于”) X 元素的简单气态氢化物的沸点, 其主要原因是_____; Y 元素的简单气态氢化物中 Y 原子的杂化轨道类型为_____, X 元素的简单气态氢化物分子的空间结构为_____。

(4) Y 的气态氢化物在水中可形成氢键, 其氢键最

可能的形式为_____ (填字母序号)。



解析: 根据题意可知, X、Y、Z、W、R 分别为碳元素、氮元素、氧元素、硅元素和铜元素。(1) 基态 Cu 原子的核外有 29 个电子, 价层电子排布为 $3d^{10}4s^1$ 。(2) 同周期元素的第一电离能从左到右呈增大趋势, 但 N 原子 2p 轨道为半充满状态, 其第一电离能大于 O, 所以 C、N、O 三种元素的第一电离能由大到小的顺序为 $N > O > C$ 。(3) NH₃ 分子间有氢键, 故 NH₃ 的沸点高于 CH₄ 的沸点; NH₃ 中 N 原子的价层电子对数是 4, N 原子的杂化轨道类型为 sp³, CH₄ 分子的空间结构为正四面体形。(4) O 的电负性大于 N, 故 H—O 中键合电子偏向于氧原子, 使得水分子中的 H 原子更易与 N 原子形成氢键, 故 B 正确。

答案: (1) $3d^{10}4s^1$

(2) $N > O > C$

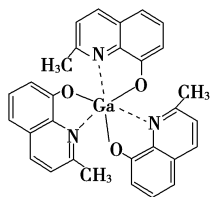
(3) 高于 NH₃ 分子间形成氢键 sp³ 正四面体形

(4) B

18. (10 分) 氮化镓(GaN)、砷化镓(GaAs)可作半导体材料。请回答下列问题:

(1) 镓为元素周期表中第 31 号元素, 基态镓原子的电子排布式为_____, 核外电子占据最高能层符号为_____。

(2) 2-甲基-8-羟基喹啉镓(如图所示)应用于分子印迹技术, 2-甲基-8-羟基喹啉镓中五种元素电负性由大到小的顺序是_____ (用元素符号表示), 提供孤电子对的成键原子是_____ (填元素符号)。



(3) ① 砷化镓可由 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 和 AsH_3 反应制得,

该反应在 700 °C 进行,反应的化学方程式为_____。

② AsH₃ 分子的空间结构为_____。

(CH₃)₃Ga 中镓原子的杂化轨道类型为_____。

解析:(1)镓为元素周期表第 31 号元素,基态镓原子的电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p¹,核外电子占据最高能层符号为 N。(2)2-甲基-8-羟基喹啉镓含有的元素为 C、N、O、H、Ga,元素非金属性越强,电负性越大,所以电负性由大到小的顺序是 O>N>C>H>Ga;氧原子、氮原子含有孤电子对,镓分别与氧、氮成键时,提供孤电子对的成键原子是 O、N。(3)①反应物为 (CH₃)₃Ga 和 AsH₃,生成物为 GaAs,根据质量守恒可知还应生成 CH₄,反应的化学方程式为 (CH₃)₃Ga + AsH₃ $\xrightarrow{700\text{ }^{\circ}\text{C}}$ GaAs + 3CH₄。② AsH₃ 中的中心原子 As 形成 3 个 σ 键并含有 1 个孤电子对,AsH₃ 为三角锥形;(CH₃)₃Ga 中的中心原子 Ga 形成 3 个 σ 键,没有孤电子对,为 sp² 杂化。

答案:(1)1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p¹(或[Ar]3d¹⁰4s²4p¹)

N

(2)O>N>C>H>Ga N、O

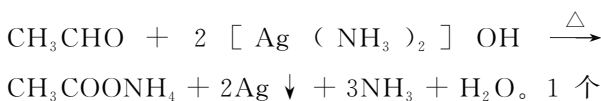
(3)①(CH₃)₃Ga + AsH₃ $\xrightarrow{700\text{ }^{\circ}\text{C}}$ GaAs + 3CH₄

②三角锥形 sp²

19.(11分)铜、银、金与社会生活联系密切。

(1)在元素周期表中,铜、银、金位于同一族,它们基态原子的价层电子排布式的通式为_____ (用 n 表示电子层数),它们位于元素周期表的_____区。

(2)银氨溶液可以检验醛基的存在,例如:



1 个 CH₃CHO 分子中所含 π 键的数目为_____,碳原子的杂化轨道类型为_____;CH₃CH₂OH、CH₃CHO 的相对分子质量仅相差 2,但沸点相差很大(分别为 78.5 °C、20.8 °C),其主要原因是_____;

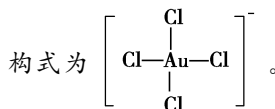
NH₃ 的 VSEPR 模型为_____。

(3)金不溶于硝酸,但溶于“王水”,金溶于“王水”发生的反应为 Au + 4HCl + HNO₃ = H[AuCl₄]

+ NO↑ + 2H₂O。金溶于王水的主要原因是形成了 [AuCl₄]⁻,提高了金的活性。在 [AuCl₄]⁻ 中,金离子的配位数为_____,画出该配离子的结构式:_____。

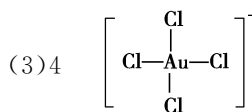
(4)金、银、铜都有良好的延展性,解释其原因:_____。

解析:(1)在元素周期表中,Cu、Ag、Au 位于第 I B 族,价层电子排布式的通式为 (n-1)d¹⁰ns¹;它们位于元素周期表的 ds 区。(2)1 个 CH₃CHO 分子中有一个碳氧双键,碳氧双键中有一个 π 键,所以 1 个 CH₃CHO 分子中 π 键的数目为 1。CH₃CHO 的甲基中碳原子杂化方式为 sp³,醛基中碳原子的杂化方式为 sp²。CH₃CH₂OH 分子间存在氢键,CH₃CHO 分子间无氢键,故 CH₃CH₂OH、CH₃CHO 的沸点相差很大。NH₃ 分子中氮原子价层电子对数 = σ 键数 + 孤电子对数 = 3 + $\frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$,VSEPR 模型为四面体形。(3)在 [AuCl₄]⁻ 中,金离子的配位数为 4,该配离子的结



答案:(1)(n-1)d¹⁰ns¹ ds

(2)1 sp³、sp² CH₃CH₂OH 分子间存在氢键,CH₃CHO 分子间无氢键 四面体形



(4)金、银、铜受到外力作用时,晶体中的各原子层就会发生相对滑动,但不会改变原来的排列方式,金属键仍然存在

20.(8分)已知 A、B、C、D、E 都是元素周期表中前四周期的元素,它们的核电荷数:A<B<C<D<E。其中 A、B、C 是同一周期的非金属元素。化合物 DC 为离子化合物,D 的二价阳离子与 C 的阴离子具有相同的电子层结构。AC₂ 为非极性分子。B、C 的氢化物的沸点比它们同族相邻周期元素氢化物的沸点高。E 的原子序数为 24,ECl₃ 能与 B、C 的氢化物形成六配位的配合物,且两种配体的物质的量之比为 2:1,三个氯离子位于外界。请根

据以上情况,回答下列问题:(答题时,A、B、C、D、E用所对应的元素符号表示)

(1)A、B、C的电负性由小到大的顺序为_____。

(2)元素B的氢化物的电子式为_____,该氢化物可以与 H^+ 以_____键相结合,产物的结构式为_____。

(3) AB^- 和 O_2^{2+} 的结构与 N_2 相似,写出 AB^- 的电子式:_____,1 mol O_2^{2+} 中含有的 π 键为_____ mol。

(4)E的基态原子核外电子排布式是_____, ECl_3 形成的配合物的化学式为_____。

(5)B的最高价氧化物对应的水化物的稀溶液与D的单质反应时,B被还原到最低价,该反应的化学方程式是_____。

解析:A、B、C、D、E都是元素周期表中前四周期的元素,它们的核电荷数: $A < B < C < D < E$ 。化合物DC的晶体为离子晶体,D的二价阳离子与C的阴离子具有相同的电子层结构,则D位于C的下一周期,B、C的氢化物的沸点比它们同族相邻周期元素氢化物的沸点高,分子中应存在氢键。核电荷数: $B < C$,则B为氮元素,C为氧元素,D为镁元素。其中A、B、C是同一周期的非金属元素, AC_2 为非极性分子,则A为碳元素。E的原子序数为24,则E为Cr元素; $CrCl_3$ 能与 NH_3 、 H_2O 形成六配位的配合物,且两种配体的物质的量之比为2:1,则配体中有4个 NH_3 、2个 H_2O ,三个氯离子位于外界,该配合物为 $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ 。

(1)A为碳元素、B为氮元素、C为氧元素,同周期元素自左而右电负性逐渐增大,所以电负性由小到大的顺序为 $C < N < O$ 。(2)B为N元素,对应

的氢化物为氨,故其电子式为 $H:\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{N}}:H$, NH_4^+ 结构中氮原子和氢原子间的配位键是氮原子提供孤电子

对,其结构式为 $[H-\overset{H}{\underset{H}{|N}}-H]^+$ 。(3)根据 N_2 的

结构,可得 CN^- 的电子式为 $[:C::N:]^-$, O_2^{2+} 的电子式

为 $[:O::O]^{2+}$,一个 O_2^{2+} 中含有两个 π 键,所以1 mol O_2^{2+} 中含有2 mol的 π 键。(4)E为Cr元素,基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (或 $[Ar] 3d^5 4s^1$),该配合物为 $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ 。(5)B的最高价氧化物对应的水化物的稀溶液是稀硝酸,稀硝酸和镁反应时氮元素被还原到最低价,则生成物是硝酸铵和硝酸镁,化学方程式为 $4Mg + 10HNO_3(稀) = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ 。

答案:(1) $C < N < O$



(3) $[:C::N:]^-$ 2

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (或 $[Ar] 3d^5 4s^1$)

$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$

(5) $4Mg + 10HNO_3(稀) = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

21.(10分)(2023·山东卷)卤素可形成许多结构和性质特殊的化合物。回答下列问题:

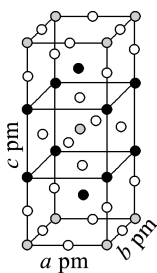
(1) $-40^\circ C$ 时, F_2 与冰反应生成HOF和HF。常温常压下,HOF为无色气体,固态HOF的晶体类型为_____,HOF发生水解反应的产物为_____(填化学式)。

(2) ClO_2 的中心原子为Cl, Cl_2O 的中心原子为O,二者均为V形结构,但 ClO_2 中存在大 π 键(Π_3^2)。 ClO_2 中Cl原子的杂化轨道类型为_____; $O-Cl-O$ 键角_____(填“ $>$ ”“ $<$ ”或“ $=$ ”) $Cl-O-Cl$ 键角。比较 ClO_2 与 Cl_2O 中 $Cl-O$ 键的键长并说明原因_____。

(3)一定条件下, $CuCl_2$ 、K和 F_2 反应生成KCl和化合物X。已知X属于四方晶系,晶胞结构如图所示(晶胞参数 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$),其中Cu化合价为+2。上述反应的化学方程式为_____。

若阿伏加德罗常数的值为 N_A ,

化合物X的密度 $\rho =$ _____ $g \cdot cm^{-3}$ (用含 N_A 的代数式表示)。



解析: (1) 常温常压下, HOF 为无色气体, 则 HOF 的沸点较低, 因此固态 HOF 的晶体类型为分子晶体。HOF 分子中 F 显 -1 价, 其水解时结合 H_2O 电离的 H^+ 生成 HF, 则 OH^- 结合 H_2O 电离的 OH^- , 两者反应生成 H_2O_2 , 因此 HOF 发生水解反应的产物为 HF 和 H_2O_2 。(2) ClO_2 中心原子为 Cl, Cl_2O 中心原子为 O, 二者均为 V 形结构, 但 ClO_2 中存在大 π 键 (Π_3^5)。由 ClO_2 中存在 Π_3^5 可以推断, 其中 Cl 原子只能提供 1 对电子, 有一个 O 原子提供 1 个电子, 另一个 O 原子提供 1 对电子, 这 5 个电子处于互相平行的 p 轨道中形成大 π 键, Cl 原子提供孤电子对与其中一个 O 原子形成配位键, 与另一个 O 原子形成的是普通的共价键 (σ 键, 该 O 原子只提供一个电子参与形成大 π 键), Cl 原子的价层电子对数为 3, 则 Cl 原子的杂化方式为 sp^2 ; Cl_2O 中心原子为 O, 价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$, 因此, O 原子的杂化方式为 sp^3 ; 根据价层电子对互斥模型可知, 中心原子的价层电子对数为 4 时, 价层电子对互斥模型为正四面体形, 中心原子的价层电子对数为 3 时, 价层电子对互斥模型为平面正三角形, sp^2 杂化轨道形成的共价键的键角一定大于 sp^3 的, 因此, 虽然 ClO_2 和 Cl_2O 均为 V 形结构, 但 O—Cl—O 键角大于 Cl—O—Cl 键角。 ClO_2 分子中 Cl—O 键的键长小于 Cl_2O 中 Cl—O 键的键长, 其原因是 ClO_2 分子中既存在 σ 键, 又存在大 π 键, 原子轨

道重叠的程度较大, 因此其中 Cl—O 键的键长较小, 而 Cl_2O 只存在普通的 σ 键。(3) 一定条件下, CuCl_2 、K 和 F_2 反应生成 KCl 和化合物 X。已知 X 属于四方晶系, 其中 Cu 化合价为 +2 价。由晶胞结构图可知, 该晶胞中含有黑球的个数为 $8 \times \frac{1}{4}$

$+ 2 = 4$ 、白球的个数为 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$ 、灰

球的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 则化合物 X 中含有 3 种

元素, 其原子个数比为 1 : 2 : 4, 由于化合物 X 中 Cu 的化合价为 +2 价、F 的化合价为 -1 价、K 的化合价为 +1 价, 根据化合价代数和为 0, 可以推断化学物 X 的化学式为 K_2CuF_4 , 上述反应的化学

方程式为 $\text{CuCl}_2 + 4\text{K} + 2\text{F}_2 = \text{K}_2\text{CuF}_4 + 2\text{KCl}$ 。

若阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则晶胞的质量为 $\frac{2 \times 218}{N_A}$ g, 晶胞的体积为 $a^2c \text{ pm}^3 = a^2c \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,

化合物 X 的密度 $\rho = \frac{\frac{2 \times 218}{N_A} \text{ g}}{a^2c \times 10^{-30} \text{ cm}^3} = \frac{436 \times 10^{30}}{a^2c N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) 分子晶体 HF、 H_2O_2

(2) $\text{sp}^2 > \text{ClO}_2$ 分子中 Cl—O 键的键长小于 Cl_2O 中 Cl—O 键的键长, 其原因是 ClO_2 分子中既存在 σ 键, 又存在大 π 键, 原子轨道重叠的程度较大, 因此其中 Cl—O 键的键长较小, 而 Cl_2O 只存在普通的 σ 键

(3) $\text{CuCl}_2 + 4\text{K} + 2\text{F}_2 = \text{K}_2\text{CuF}_4 + 2\text{KCl}$

$$\frac{436 \times 10^{30}}{a^2c N_A}$$

模块综合检测(三)

(时间:90分钟 分值:100分)

一、选择题(本题共15小题,每小题3分,共45分)

每小题只有一个选项符合题目要求)

1.在基态多电子原子中,关于核外电子能量的叙述错误的是 ()

- A.最易失去的电子能量最高
B.L层电子比K层电子能量高
C.p能级电子能量一定高于s能级电子能量
D.在离核最近区域内运动的电子能量最低

C 解析:核外电子分层排布,电子总是尽可能排在能量最低的电子层里,离原子核越近,能量越低,离原子核越远能量越高,越容易失去。因此A、B、D三项都正确;p能级电子能量不一定高于s能级电子,例如3s能级电子的能量高于2p能级电子,故C项不正确。

2.离子键、共价键、金属键、范德华力是粒子之间的不同作用力,下列物质中含有上述任意两种作用力的是 ()

- ①Na₂O₂ ②SiO₂ ③氨气 ④金刚石
⑤NH₄Cl ⑥白磷

- A.①②④ B.①③⑥
C.①⑤⑥ D.③④⑤

C 解析:①Na₂O₂中钠离子和过氧根离子之间存在离子键、O原子和O原子之间存在共价键,所以过氧化钠中存在两种作用力,故正确;②SiO₂中Si原子和O原子之间存在共价键,所以只存在一种作用力,故错误;③氨气中只存在范德华力,故错误;④金刚石中C原子之间只存在共价键,所以只存在一种作用力,故错误;⑤NH₄Cl中铵根离子和氯离子之间存在离子键、N原子和H原子之间存在共价键,所以氯化铵中存在两种作用力,故正确;⑥白磷分子中磷原子之间存在共价键、白磷分子之间存在范德华力,所以白磷中存在两种作用力,故正确。

3.人们通常将在同一原子轨道上运动、自旋相反的2个电子,称为“电子对”,将在某一原子轨道上运动的单个电子,称为“未成对电子”。下列基态原子的电子排布式中,未成对电子数最多的是 ()

- A.1s²2s²2p⁶3s²3p⁶
B.1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s²
C.1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹

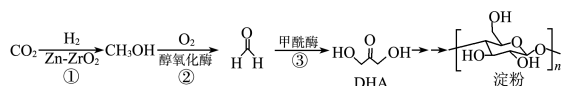
D.1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹

C 解析:根据各基态原子的电子排布式可知,A项中未成对电子数为0;B项中未成对电子数为5;C项中未成对电子数为6;D项中未成对电子数为1。

4.关于粒子间的相互作用及物质性质,下列说法正确的是 ()

- A.只有过渡金属离子才能形成配合物
B.NaCl与CsCl晶胞结构相同,均属于离子晶体
C.氯化氢与酒精分别溶于水破坏的作用力相同
D.利用键能,可以估算化学反应的能量变化

D 解析:过渡金属离子易形成配合物,但并非只有过渡金属离子才能形成配合物,A错误;NaCl与CsCl均属于离子晶体,二者的晶胞结构不同,NaCl晶胞中阴阳离子配位数是6,CsCl晶胞中阴阳离子配位数是8,B错误;氯化氢溶于水破坏的是共价键,酒精溶于水破坏的是分子间作用力,C错误;利用键能,可以估算化学反应的能量变化(焐变=反应物的总键能-生成物的总键能),D正确。

5.我国科学家首次在实验室实现从CO₂到淀粉的全合成。其合成路线如下所示:

下列说法错误的是 ()

- A.电负性:O>C>H>Zn
B.CO₂、HCHO、CH₃OH分子中碳原子杂化方式分别是sp、sp²、sp³
C.DHA分子间存在氢键
D.甲醇分子中H—C—O键角大于甲醛分子中H—C—O键角

D 解析:C、O的氢化物中H显正价,同周期元素自左至右,电负性逐渐增大,所以电负性:O>C>H,Zn为金属元素,电负性最小,故A正确;CO₂为直线形,碳氧双键中有1个σ键和1个π键,因此C原子采取sp杂化,HCHO中C与周围2个H和1个O至少连有1个σ键,价层电子对数为 $\frac{4-1 \times 2-2}{2}=3$,则C为sp²杂化,CH₃OH中碳原子形成4个σ键,无孤电子对,C为sp³杂化,故B

正确;DHA分子中含有2个羟基,可以形成分子间氢键,故C正确;甲醇分子中C原子为 sp^3 杂化,甲醛分子中C原子为 sp^2 杂化,所以甲醇分子中 $H-C-O$ 键角小于甲醛分子中 $H-C-O$ 键角,故D错误。

6. (2022·全国甲卷)Q、X、Y、Z是原子序数依次增大的短周期主族元素,其最外层电子数之和为19。Q与X、Y、Z位于不同周期,X、Y相邻,Y原子最外层电子数是Q原子内层电子数的2倍。下列说法正确的是 ()

- A. 非金属性: $X > Q$
 B. 单质的熔点: $X > Y$
 C. 简单氢化物的沸点: $Z > Q$
 D. 最高价含氧酸的酸性: $Z > Y$

D 解析:Q、X、Y、Z是原子序数依次增大的短周期主族元素,Y原子最外层电子数是Q原子内层电子数的2倍,且Q与X、Y、Z位于不同周期,则Q是第二周期元素,X、Y、Z是第三周期元素,则Y原子最外层有4个电子,Y为Si;X、Y相邻,Y的原子序数大于X,则X为Al;四种元素原子最外层电子数之和为19,所以Q和Z的最外层电子数之和为 $19 - 3 - 4 = 12$,两种原子的最外层电子数最多为7,则Z可为Cl、S、P,对应的Q为N、O、F。Al是金属元素,N、O、F均为非金属元素,所以非金属性: $X < Q$,A错误;Al在酒精灯上燃烧时金属熔化而不滴下(氧化膜包裹住熔化的铝),由此可以判断Al的熔点较低,而Si的熔点为 $1410\text{ }^\circ\text{C}$,熔点相对较高,B错误; NH_3 、 H_2O 、HF都能形成分子间氢键,具有较高的沸点,即简单氢化物的沸点: $Z < Q$,C错误;Z可以为Cl、S、P,则非金属性: $Z > Y$,所以最高价含氧酸的酸性: $Z > Y$,D正确。

7. 下列有关说法正确的是 ()

- A. 物质熔、沸点的高低顺序:晶体硅 $>$ 氯化钠 $>$ 冰 $>$ 氖气
 B. 粒子半径由大到小的顺序: $H^+ > Li^+ > H^-$
 C. 金刚石的硬度、熔点、沸点都低于晶体硅
 D. CO_2 、 HCl 、 CF_4 、 PCl_3 四种分子中的所有原子最外层都满足8电子的稳定结构

A 解析:B选项中粒子半径由大到小的顺序应是 $H^- > Li^+ > H^+$;C选项中由于金刚石的键长小于晶体硅,所以硬度较大,熔点、沸点较高;D选项中HCl中H的最外层不满足8电子稳定结构。

8. 据报道,大气中存在一种潜在的温室气体 SF_5-CF_3 ,虽然其数量有限,但它是已知气体中吸热最高的气

体。下列关于 SF_5-CF_3 的说法正确的是 ()

- A. 分子中有 σ 键也有 π 键
 B. 所有原子在同一平面内
 C. CF_4 与 CH_4 都是正四面体结构
 D. $0.1\text{ mol } SF_5-CF_3$ 分子中电子数为 8 mol

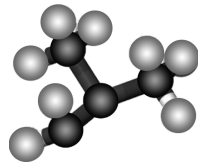
C 解析:A项,分子中都是 σ 键,无 π 键;B项,碳原子与其相连的四个原子形成四面体结构,不可能所有原子共平面;D项,一个分子中有94个电子。

9. 涂改液,又称“改正液”“修正液”,是一种白色不透明颜料,涂在纸上可以遮盖错字。涂改液中含有多种有害的挥发性物质,二氯甲烷就是其中一种。下列有关二氯甲烷分子的描述正确的是 ()

- A. 二氯甲烷分子中四个 σ 键键长均相等
 B. 二氯甲烷分子中的中心原子碳原子采取 sp^3 杂化
 C. 二氯甲烷由碳原子、氯原子、氢原子构成,属于共价晶体
 D. 二氯甲烷分子是一种含有极性键的非极性分子

B 解析:二氯甲烷分子中含有 $C-Cl$ 和 $C-H$,键长不相等,是一种含有极性键的极性分子,属于分子晶体,中心原子碳原子采取 sp^3 杂化。

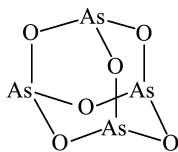
10. 偏二甲肼是导弹、卫星、飞船等发射试验和运载火箭的主要燃料,与四氧化二氮一起常被用作火箭助推剂,其反应产物为 N_2 、 CO_2 和 H_2O 。如图为偏二甲肼的结构模型。下列说法错误的是 ()



- A. 偏二甲肼的分子式为 $C_2H_8N_2$
 B. 偏二甲肼中的C、N原子杂化方式相同
 C. 每消耗偏二甲肼6 g,生成 $4.48\text{ L } CO_2$
 D. 偏二甲肼易溶于水的原因之一为偏二甲肼分子与水分子间形成氢键

C 解析:由偏二甲肼的结构可知分子式为 $C_2H_8N_2$,A正确;偏二甲肼中的C原子为饱和碳原子,有4个 σ 键,属于 sp^3 杂化,N原子均含有3个 σ 键,另有1个孤电子对,也是 sp^3 杂化,B正确;未指明气体状态,不能计算 CO_2 的体积,C错误;氢键的存在能提高分子晶体的水溶性,偏二甲肼分子与水分子间可以形成氢键是偏二甲肼易溶于水的原因之一,D正确。

11. As_2O_3 是两性氧化物(分子结构如图所示),溶于盐酸生成 $AsCl_3$ 。 $AsCl_3$ 用 $LiAlH_4$ 还原生成 AsH_3 。下列说法正确的是 ()



- A. As_2O_3 分子中 As 原子的杂化方式为 sp^2 杂化
- B. LiAlH_4 为共价化合物
- C. AsCl_3 的空间结构为平面正三角形
- D. AsH_3 分子的键角小于 $109^\circ 28'$

D 解析: As_2O_3 分子中每个 As 原子形成 3 个 As—O 共价键, As 原子上还有 1 个孤电子对, As 原子的杂化轨道数目为 4, 所以 As 原子的杂化方式为 sp^3 杂化, A 错误; LiAlH_4 为离子化合物, 阳离子是 Li^+ , 阴离子为 AlH_4^- , B 错误; AsCl_3 中 As 原子有 3 个 σ 键, 孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 1$, As 原子采取 sp^3 杂化, 含有 1 个孤电子对, 所以空间结构为三角锥形, C 错误; AsH_3 分子中 As 原子价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$, 且含有 1 个孤电子对, 所以该分子的空间结构为三角锥形, 孤电子对与成键电子对之间的排斥力大于成键电子对之间的排斥力, 所以键角小于 $109^\circ 28'$, D 正确。

12. 短周期元素 X、Y、Z 在元素周期表中的相对位置如图所示。下列说法正确的是 ()

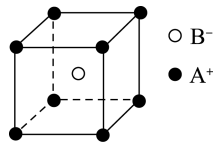
	X	
Y		Z

- A. 原子半径: $r(\text{Z}) > r(\text{Y}) > r(\text{X})$
- B. 若 X 的一种单质为共价晶体, 则含 Y 元素的盐溶液一定呈酸性
- C. 若 Y 可作半导体材料, 则 X、Z 的单质均为分子晶体
- D. 若 Y 与 Z 的核电荷数之和为 X 的 4 倍, 则 X、Z 的氢化物的熔、沸点: $\text{X} < \text{Z}$

C 解析: 原子半径大小: $r(\text{Y}) > r(\text{Z}) > r(\text{X})$, A 错误; X 可能是 C, 则 Y 是 Al, 四羟基合铝酸钠溶液呈碱性, B 错误; Y 是 Si, X、Z 分别是 N 和 S, N 和 S 的单质都是分子晶体, C 正确; X 为 O, Y 为 P, Z 为 Cl, 由于 H_2O 分子间存在氢键, 故 H_2O 的熔、沸点高于 HCl 的, D 错误。

13. 下列说法正确的是 ()

- A. 熔点: 锂 < 钠 < 钾 < 铷 < 铯
- B. 由于 HCl 的分子间作用力大于 HI, 故 HCl 比 HI 稳定
- C. 等质量的金刚石和石墨晶体所含碳碳键的数目相等
- D. 已知 AB 的离子晶体结构如图所示, 则每个 A^+ 周围距离最近且等距的 B^- 有 8 个



D 解析: A 项熔点应逐渐降低; B 项 HCl 比 HI 稳定是因为 H—Cl 比 H—I 牢固; C 项 12 g 金刚石中含 2 mol C—C, 12 g 石墨中含有 1.5 mol C—C; D 项中每个 A^+ 被 8 个 B^- 所形成的立方体包围, B^- 亦被 8 个 A^+ 所形成的立方体包围。

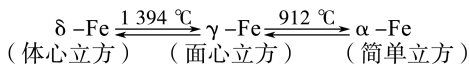
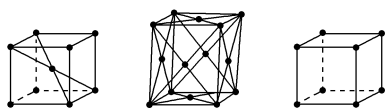
14. 观察下列结构模型示意图并结合有关信息, 判断下列说法不正确的是 ()

项目	晶体硼(晶体中含 12 个 B 原子)	SF_6	S_8	HCN
结构模型示意图				
备注	熔点 1 873 K	—	易溶于 CS_2	—

- A. 晶体硼属于共价晶体, 结构单元中含有 30 个 B—B 键, 含有 20 个正三角形
- B. SF_6 的结构为正八面体
- C. S_8 属于共价晶体
- D. HCN 的结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

C 解析: A 项, 晶体硼为共价键三维骨架结构, 且熔点高, 应为共价晶体, 设晶体硼的结构单元中有 x 个正三角形, 则所含 B 原子数 $N(\text{B}) = 3x \times \frac{1}{5} = 12$, 解得 $x = 20$, 故 B—B 的个数为 $N(\text{B}-\text{B}) = 3 \times 20 \times \frac{1}{2} = 30$; B 项, SF_6 为空间对称结构, 是正八面体; C 项, S_8 为小分子物质, 且易溶于 CS_2 , 应为非极性分子构成的分子晶体; D 项, 根据价键理论可知, C、N 之间应形成三键。

15. 铁有 δ 、 γ 、 α 三种晶体结构, 以下依次是 δ 、 γ 、 α 三种晶体不同温度下转化的图示, 下列有关说法不正确的是 ()



- A. $\delta\text{-Fe}$ 晶体中与相邻铁原子距离相等且最近的铁原子有 8 个
- B. $\gamma\text{-Fe}$ 晶体中与相邻铁原子距离相等且最近的铁原子有 12 个
- C. 若 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞棱长为 a cm, $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞棱长为 b cm, 则 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 两种晶体的密度比为 $b^3 : 4a^3$
- D. 将铁加热到 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 后分别急速冷却和缓慢冷却, 得到的晶体类型相同

D 解析: $\delta\text{-Fe}$ 晶体晶胞类型为体心立方晶胞, 以位于体心的 Fe 原子为例, 与其距离相等且最近的 Fe 原子位于顶角, 共有 8 个, 故 A 正确; $\gamma\text{-Fe}$ 晶体晶胞类型为面心立方晶胞, 以位于顶角的 Fe 原子为例, 其被晶胞的三个平面穿过, 每个平面与其距离相等且最近的 Fe 原子数目为 4, 则共有 $3 \times 4 = 12$ 个, 故 B 正确; 若 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞的棱长为 a cm, $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞的棱长为 b cm, 则两种晶胞中铁原子个数之比 = $(8 \times \frac{1}{8}) : (8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}) = 1 : 4$, 密度比 = $\frac{56}{a^3} : \frac{56 \times 4}{b^3} = b^3 : 4a^3$, 故 C 正确; 将铁加热到 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 后分别急速冷却和缓慢冷却, 冷却速度不同, 得到的晶体类型不相同, 故 D 错误。

二、非选择题 (本题共 6 小题, 共 55 分)

16. (7 分) 物质的结构与性质之间有密切的关系。请回答下列问题:

- (1) 配合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 常温下为液态, 易溶于 CCl_4 、苯等有机溶剂。固态 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 属于 _____ 晶体; Ni 原子和 C 原子之间存在 _____ 键。
- (2) 很多不饱和有机物在 Ni 催化下可以与 H_2 发生加成反应。如 ① $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、② $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 、③ HCHO 等, 这些分子中 C 原子为 sp^2 杂化的有 _____ (填序号)。
- (3) 已知苯酚 () 具有弱酸性, 其 $K_a = 1.1 \times 10^{-10}$; 水杨酸发生第一级电离形成的离子 能形成分子内氢键。据此判断, 相同温度下电离平衡常数 K_{a2} (水杨酸) _____ (填“>”或“<”) K_a (苯酚), 其原因是 _____。

解析: (1) 根据 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的物理性质, 可判断其固态时是分子晶体。Ni 原子提供空轨道, 碳原子提供孤电子对, 形成配位键。(2) 碳原子形成 4 个 σ 键时是 sp^3 杂化, 形成 3 个 σ 键时是 sp^2 杂化。

(3) 当 形成分子内氢键后, 酚羟基的电离能力降低, 故水杨酸的第二级电离能力比苯酚小。

答案: (1) 分子 配位 (2) ①③

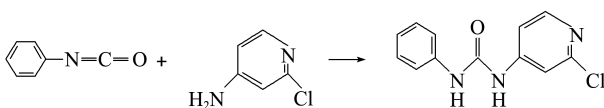
(3) < 能形成分子内氢键, 使其更难电离出 H^+

17. (10 分) 波尔多液是果农常用的一种杀菌剂。氯吡苯脲是一种西瓜膨大剂 (植物生长调节剂), 其组成结构和物理性质见下表。

分子式	结构简式	外观	熔点	溶解性
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}$		白色结晶粉末	170~172 $^\circ\text{C}$	易溶于水

回答下列问题:

- (1) 氯吡苯脲晶体中, 氮原子的杂化轨道类型为 _____。
- (2) 氯吡苯脲晶体中, 粒子间的作用力有 _____ (填字母序号)。
 A. 离子键 B. 金属键 C. 极性键 D. 非极性键
 E. 配位键 F. 氢键
- (3) 查文献可知, 可用 2-氯-4-氨吡啶与异氰酸苯酯反应, 生成氯吡苯脲, 反应的化学方程式为:



反应过程中, 每生成 1 mol 氯吡苯脲, 断裂 _____ (设 N_A 表示阿伏加德罗常数的值, 用 N_A 表示, 下同) 个 σ 键、_____ 个 π 键。

(4) 波尔多液是果农常用的一种杀菌剂, 是由硫酸铜和生石灰制得。若在波尔多液的蓝色沉淀上, 再喷射氨水, 会看到沉淀溶解变成蓝色透明溶液, 得到配位数为 4 的配合物。

- ① 基态铜原子的电子排布式为 _____。
- ② 上述沉淀溶解过程的离子方程式为 _____。

解析: (1) 氮原子在氯吡苯脲中以两种形式出现, 一种是 $\text{N}-\text{C}$, 另一种是 $\text{N}=\text{C}$, 前者为 sp^3 杂化, 后者为 sp^2 杂化。(3) 反应过程中, 异氰酸苯酯断裂的是 $\text{N}=\text{C}$ 中的 1 个 π 键, 2-氯-4-氨吡啶断裂的是 1 个 σ 键。(4) 溶解过程是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 蓝色沉淀溶解在氨水中生成四氨合铜离子, 形成蓝色透明

溶液。

答案:(1) sp^2 、 sp^3 (2)CDF (3) N_A N_A
 (4)① $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (或 $[Ar]3d^{10} 4s^1$)
 ② $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$

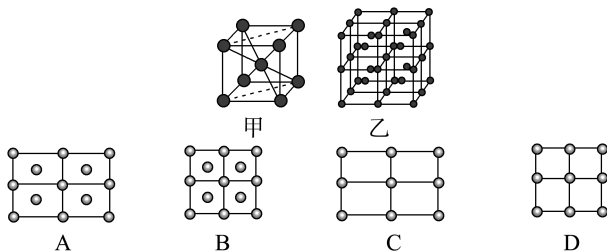
18.(9分)不锈钢是由铁、铬、镍、碳及众多不同元素所组成的合金,铁是主要成分元素,铬是第一主要的合金元素。其中铬的含量不能低于11%,不然就不能生成致密氧化膜 CrO_3 以防止腐蚀。

(1)基态碳原子的轨道表示式为_____。

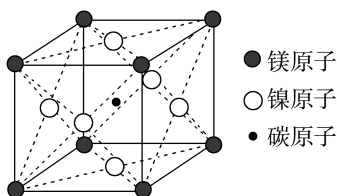
(2) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ 中Cr的配位数为_____。

(3)与铜属于同一周期,且未成对价电子数最多的元素基态原子价电子排布式为_____。

(4)Fe的一种晶胞结构如图甲、乙所示,若按甲中虚线方向截乙,得到的截面图中正确的是_____(填字母序号)。



(5)据报道,只含镁、镍和碳三种元素的晶体具有超导性。某种晶体的晶胞结构如图所示,试写出该晶体的化学式:_____。晶体中每个镁原子周围距离最近的镍原子有_____个。



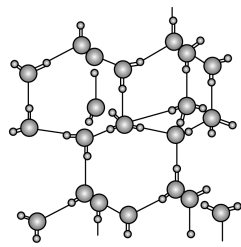
解析:(1)基态碳(C)原子的轨道表示式为
 $1s \quad 2s \quad 2p$
 $\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \uparrow \square$ 。(2) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ 中Cr的配位数为6。(3)与铜属于同一周期的元素中,当基态原子的3d轨道、4s轨道均为半充满状态时未成对价电子数最多,故该元素原子的价电子排布式为 $3d^5 4s^1$ 。

答案:(1) $\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \uparrow \square$ (2)6 (3) $3d^5 4s^1$
 (4)A (5) $MgNi_3C$ 12

19.(8分)水是自然界中普遍存在的一种物质,也是维持生命活动所必需的一种物质。

信息一:水的性质存在许多反常现象,如固态密度小于液态密度使冰浮在水面上,沸点相对较高使水在常温常压下呈液态等。

信息二:在 $20^\circ C$ 、1个大气压下,水可以结成冰,称为“热冰”(如图所示)。



试根据以上信息回答下列问题:

(1)s轨道与s轨道重叠形成的共价键可用符号表示为 σ_{s-s} ,p轨道以“头碰头”方式重叠形成的共价键可用符号表示为 σ_{p-p} ,则 H_2O 分子中含有的共价键用符号表示为_____。

(2)下列物质熔化时,所克服的粒子间的作用力与“热冰”熔化时所克服的作用力类型完全相同的是_____(填字母序号)。

- A.金刚石 B.干冰
 C.食盐 D.固态氨

(3)已知: $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, H_3O^+ 的空间结构是_____, H_3O^+ 中含有一种特殊的共价键是_____。

(4)水的分解温度远高于其沸点的原因是_____。

(5)从结构的角分析固态水(冰)的密度小于液态水的密度的原因是_____。

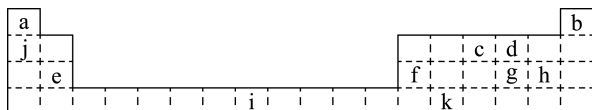
解析:要弄清化学键、范德华力和氢键的存在对物质性质的影响。理解中心原子杂化类型与空间结构的关系。在“热冰”和固态氨中,分子之间存在氢键和范德华力;根据配位键的形成条件知, H_3O^+ 中存在配位键。

答案:(1) σ_{s-sp^3} (2)D (3)三角锥形 配位键

(4)水分解需要破坏分子内部的极性键,水的汽化只需破坏分子间的范德华力与氢键即可,而极性键远比分子间的范德华力与氢键强得多

(5)水分子之间除了范德华力外还存在较强的氢键,氢键具有方向性和饱和性,水由液态变为固态时,氢键的方向性和饱和性表现得更为突出,每个水分子都处于与直接相邻的4个水分子构成的四面体中心,分子之间的空隙较大,密度较小

20.(10分)下图是元素周期表的一部分,其中所列字母分别代表某一元素。



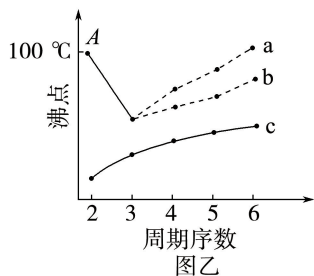
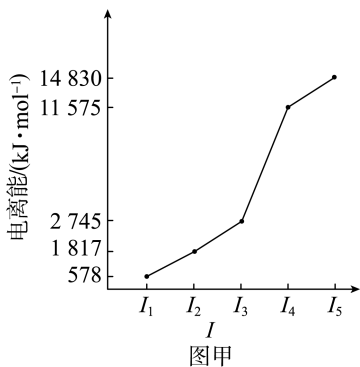
(1)写出元素k基态原子的核外电子排布式:_____。

(2)e、f单质及e、f形成的合金的硬度由大到小的顺序为_____ (用具体名称回答)。

(3)用来组成酸、碱、盐三类物质至少需要的元素有_____ (用表中列出元素的符号)

填写)。

(4)短周期某主族元素 M 的电离能情况如图甲所示,则 M 元素位于元素周期表的第_____族。



图乙是研究部分元素的氢化物的沸点变化规律的图像,折线 c 可以表示第_____族元素氢化物的沸点的变化规律。两位同学对某主族元素氢化物的沸点的变化趋势画出了 a、b 两条折线,你认为正确的是折线_____ (填“a”或“b”)。

解析: (2)金属键的强度为 $\text{Al} > \text{Mg}$, 因此铝的硬度高于镁, 根据合金硬度大、熔点低的特性可得三种物质硬度由大到小的顺序为镁铝合金 $>$ 铝 $>$ 镁。(3)酸中必含有氢元素, 碱中必含氢元素和氧元素, 考虑到题中强调“至少需要的元素”, 故另一元素应是氮元素, 三种元素可形成常见的 HNO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4NO_3 三种物质。(4)由题图甲中 I_4 突然变大可知, 主族元素 M 最外层有 3 个电子, 即位于第 III A 族。图乙中折线 c 表示的氢化物沸点无反常现象, 故属于第 IV A 族元素的氢化物(无氢键存在)。A 点对应沸点是 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 应是水, 由于水分子间存在氢键, 则水的沸点高于同主族其他元素形成的氢化物, 故折线 b 正确。

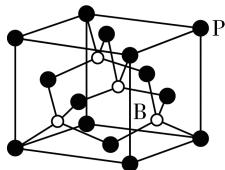
答案: (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
 (2) 镁铝合金 $>$ 铝 $>$ 镁
 (3) N、O、H (4) III A IV A b

21. (11 分) 我国科学家研究的第五代甲醇生产技术被誉为“液态阳光”, 该技术中水经过太阳能光解制得氢气, 再利用二氧化碳催化加氢合成甲醇。回答下列问题:

(1) 硫化氢分子和水分子结构相似, 但冰中水分子周围紧邻的分子数(4 个)远小于硫化氢的(12 个), 原因是_____。

(2) 二氧化碳是重要的碳源, 1 mol CO_2 分子中存在_____个 π 键, 碳原子在成键时, 能将一个 $2s$ 电子激发进入 $2p$ 能级而参与成键, 写出该激发态原子的核外电子排布式:_____。基态氧原子有_____种不同形状的电子云。

(3) 磷化硼纳米颗粒可以作为 CO_2 合成甲醇时的非金属电催化剂, 磷化硼硬度极大, 在数千摄氏度高温时也较稳定, 其立方晶胞结构如图所示。



① 晶胞中含有的 P 原子与 B 原子的个数比为_____, 晶体中与 P 原子距离最近且相等的 P 原子数为_____。

② 已知阿伏加德罗常数的值为 N_A , 磷化硼的晶胞参数为 $a\text{ pm}$, 磷化硼晶体的密度 $\rho =$ _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

解析: (1) 水分子间存在氢键, 氢键具有方向性与饱和性, 使得冰中水分子周围的紧邻分子数少, 所以冰中水分子周围紧邻的分子数(4 个)远小于硫化氢的(12 个)。(2) CO_2 的结构式是 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键, 1 mol CO_2 分子中存在 1.204×10^{24} 个 π 键, 碳在成键时, 能将一个 $2s$ 电子激发进入 $2p$ 能级而参与成键, 该激发态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^1 2p^3$ 。基态氧原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, s 电子云为球形、 p 电子云为哑铃形, 有 2 种不同形状的电子云。(3) ① 根据均摊原则, 晶胞中含有的 P 原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, B 原子数为 4, 个数比为 1 : 1, 晶体中与 P 原子距离最近且相等的 P 原子数为 12。② 根据均摊法分析可知, 磷化硼的化学式为 BP, 已知阿伏加德罗常数的值为 N_A , 磷化硼的晶胞参数为 $a\text{ pm}$, 磷化硼晶体的密度 $\rho = \frac{4 \times (31 + 11)\text{ g}}{a^3 \times 10^{-30}\text{ cm}^3 \times N_A}$

$= \frac{1.68 \times 10^{32}}{N_A \times a^3}\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) 水分子间存在氢键, 氢键具有方向性与饱和性, 使得冰中水分子周围紧邻的分子数少

(2) 1.204×10^{24} $1s^2 2s^1 2p^3$ 2

(3) ① 1 : 1 12 ② $\frac{1.68 \times 10^{32}}{N_A \times a^3}$