

点金训练

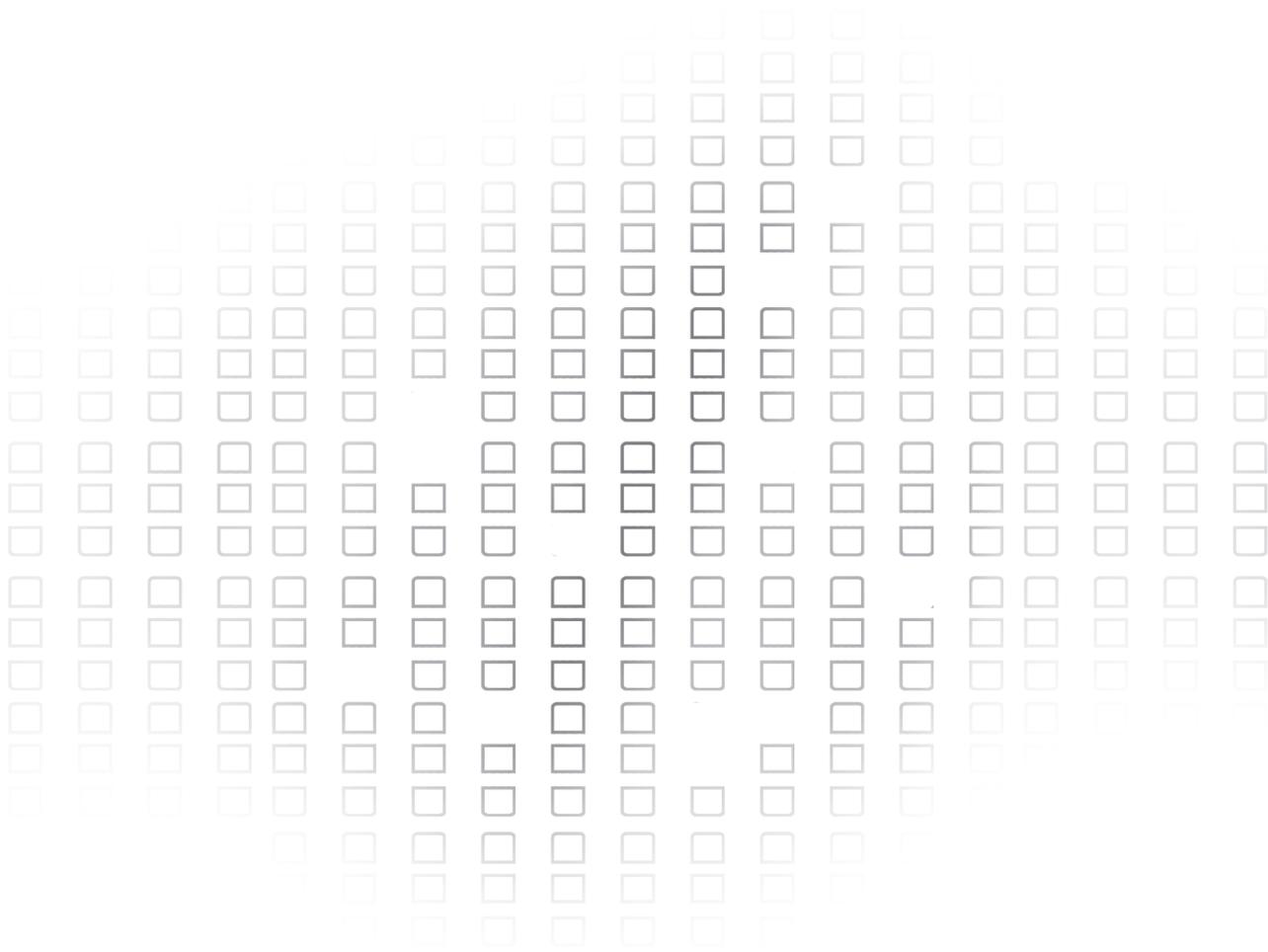
教师用书

《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
阶段能力拔高(一)	23
单元活动构建	29
第一章巩固提升(A)	30
第一章巩固提升(B)	37

第二章 分子结构与性质

第一节 共价键	43
第二节 分子的空间结构	49
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	49
第2课时 杂化轨道理论简介	55
阶段能力拔高(二)	61
第三节 分子结构与物质的性质	66
阶段能力拔高(三)	73
单元活动构建	78
第二章巩固提升(A)	80
第二章巩固提升(B)	87

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	93
第二节 分子晶体与共价晶体	102
阶段能力拔高(四)	110
第三节 金属晶体与离子晶体	115
第四节 配合物与超分子	123
阶段能力拔高(五)	129
单元活动构建	134
第三章巩固提升(A)	137
第三章巩固提升(B)	144
模块综合检测(一)	150
模块综合检测(二)	157
模块综合检测(三)	165

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) 能级的符号和所能容纳的最多电子数

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>	

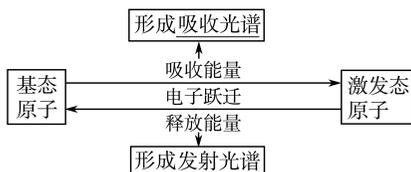
二、基态与激发态 原子光谱

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

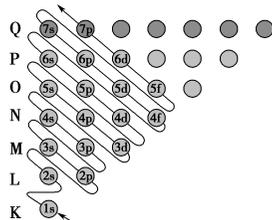


(2) 光谱分析:在现代化学中,常利用原子光谱上的特征谱线来鉴定元素,称为光谱分析。

三、构造原理与电子排布式

1. 构造原理

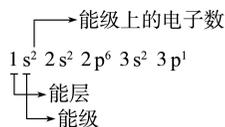
以光谱学事实为基础,从氢开始,随核电荷数递增,新增电子填入能级的顺序称为构造原理。下图为构造原理示意图。



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

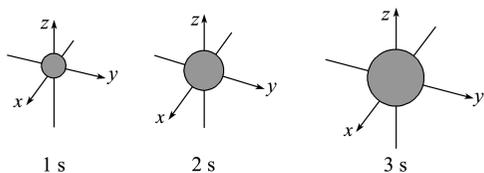
用小点来描述电子在原子核外出现的概率密度,由于其分布看起来像一片云雾,因而被形象地称为电子云。

2. 电子云轮廓图

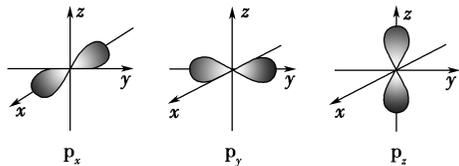
(1)为了表示电子云轮廓的形状,对核外电子的空间运动状态有一个形象化的简便描述,把电子在原子核外空间出现概率 $P=90\%$ 的空间圈出来,即为电子云轮廓图。

(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	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>7</u>

五、泡利原理、洪特规则、能量最低原理

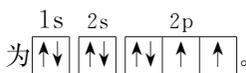
1. 电子自旋与泡利原理

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(↑和↓)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,“↑↓”称电子对,”↑”或“↓”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。

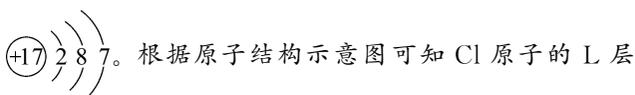
任务型课堂

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 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 2s & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \uparrow & \\ \hline \end{array}$ 、② $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 2s & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \uparrow & \\ \hline \end{array}$

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 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 2p & & \\ \hline \uparrow \uparrow & & \\ \hline \end{array}$ 、② $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 2p & & \\ \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$

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)。

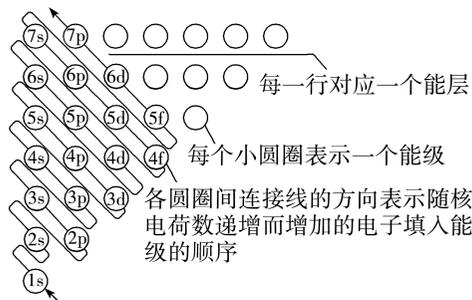
(2) s、p、d、f 能级中最多容纳的电子数分别为 2、6、10、14。

(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. X: $3s^23p^1$ Y: $3s^23p^5$
B. X: $2s^22p^3$ Y: $2s^22p^4$
C. X: $3s^23p^2$ Y: $3s^23p^4$
D. X: $3s^2$ 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.下列说法正确的是 ()

- A. 焰色试验是化学变化
B. 自然界中的所有原子都是基态
C. 在一定条件下,碳原子的电子排布式可能是 $1s^22s^12p^3$
D. 电子从基态跃迁到激发态放出能量,产生发射光谱

C 解析:焰色试验是物理变化,故 A 错误;自然界中的原子有基态,也有激发态,物质受热时原子可以由基态转化为激发态,故 B 错误;基态碳原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^2$,受热时可以转化为激发态,电子排布式可能是 $1s^22s^12p^3$,故 C 正确;电子从基态跃迁到激发态要吸收能量,形成吸收光谱,故 D 错误。

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_____。

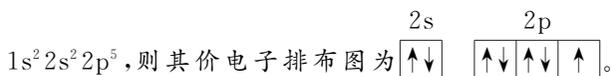
(2)(2022·山东卷)基态 Ni 原子的价电子排布式为_____,在元素周期表中的位置为_____。

(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)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

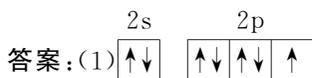


(2)Ni 是 28 号元素,基态 Ni 原子的价电子排布式为 $3d^84s^2$,在元素周期表中第四横行第 10 纵列,即位于第四周期第 VIII 族。

(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:

先按能级由低到高填充电子 $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

再将同一能层的能级按 s、p、d、f……顺序排列 $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

(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:

先按能量从低到高排列 $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

3d⁵ 为半充满状态,较稳定,因此,需将 4s 上的一个电子调整到 3d 能级上 $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

将同一能层的能级排在一起 $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

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 画出基态氮原子的轨道表示式。

提示: $\begin{array}{ccc} 1s & 2s & 2p \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$ 。

活动 2 为什么基态氮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,因此氮的电子排布式是 $1s^2$,而不是 $1s^1 2s^1$ 。

活动 3 指出下列轨道表示式或电子排布式分别违背了什么原则?

① $2p$ 轨道上有 3 个电子的原子: $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

② $2p$ 轨道上有 2 个电子的原子: $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$

③ 基态 P 原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3p^1$

④ $4s$ 轨道上有 2 个电子的原子: $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$

⑤ $3d$ 轨道上有 8 个电子的原子: $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$

⑥ 基态钙原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$

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。⑥ 违背了能量最低原理,基态钙原子的电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 。

[评价活动]

1. 下列描述原子结构的化学用语正确的是 ()

A. 基态碳原子结构示意图: $\begin{array}{c} \text{(+6)} \\ \text{24} \end{array}$

B. 基态铜原子(${}_{29}\text{Cu}$)的价层电子排布式: $3d^9 4s^2$

C. 基态氧原子核外能量最高的电子云的形状: 

D. 基态碳原子核外电子的轨道表示式:

$\begin{array}{ccc} 1s & 2s & 2p \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \end{array}$

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 $\begin{array}{c} \text{(+6)} \\ \text{24} \end{array}$, 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 $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$

$\begin{array}{cc} 2s & 2p \\ \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \end{array}$, D 不正确。

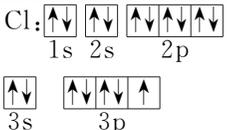
2. 磷、氮、铁、氧存在于人体细胞中,是人体不可缺少的元素,而成年人体内铁元素的含量为 3~5 g,其中 2/3 集中在血红蛋白内。下列说法不正确的是 ()

A. 基态磷原子的核外有 3 个未成对电子

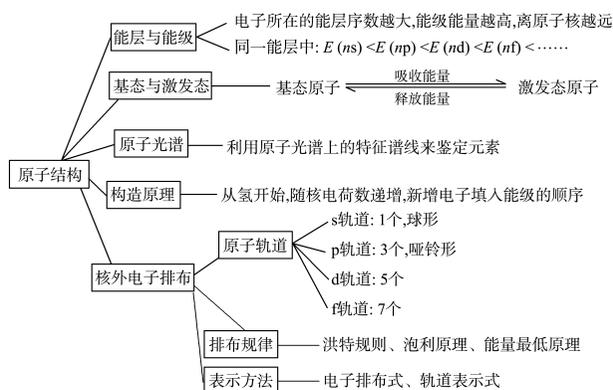
B. $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1$ 表示的是激发态氧原子的电子排布式

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

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。

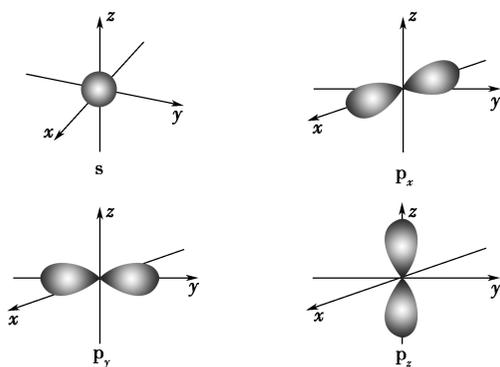
知识点 2 电子云与原子轨道

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

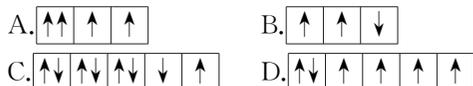
C. s 能级的原子轨道的半径与能层序数有关

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 核外电子排布的代表方法

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。

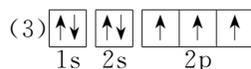
(2) 基态 ${}_{24}\text{Cr}$ 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 价层电子排布式为 $3d^5 4s^1$ 。

(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: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ 。

(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. 氦、氩激光主要用于医疗照射, 有消炎、镇痛和扩张血管的作用。在放电管中有氦气、氩气, 当处于激发态的氦原子碰撞氩原子时, 将能量传递给氩原

子, 使其向不同能级跃迁, 从而产生不同波长的激光。下列核外电子排布式表示激发态氩原子的是 ()

A. $1s^2 2s^2 2p^6$

B. $1s^2 2s^2 2p^5$

C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

D. $1s^2 2s^2 2p^5 3p^1$

解析: 基态氩原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6$, $1s^2 2s^2 2p^5 3p^1$ 表示电子从 2p 能级跃迁至 3p 能级, 表示激发态氩原子, D 符合题意。

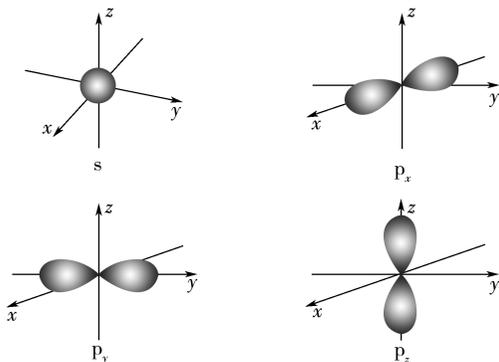
10. 下列各组原子 (1~36 号) 中, 彼此的化学性质一定相似的是 ()

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。

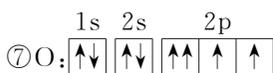
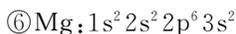
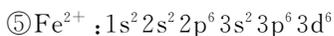
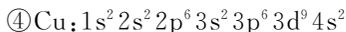
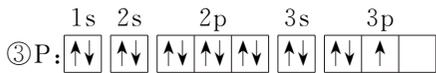
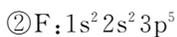
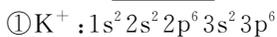
11. s 能级和 p 能级的电子云轮廓图如图所示,试回答下列问题:



(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:_____。

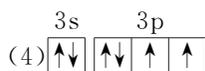
(4) 用轨道表示式表示基态 D 原子的最外层电子排布:_____。

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

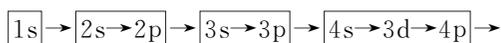
1.构造原理的应用

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。

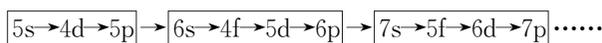
(1)解释元素周期系中每个周期的元素数

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

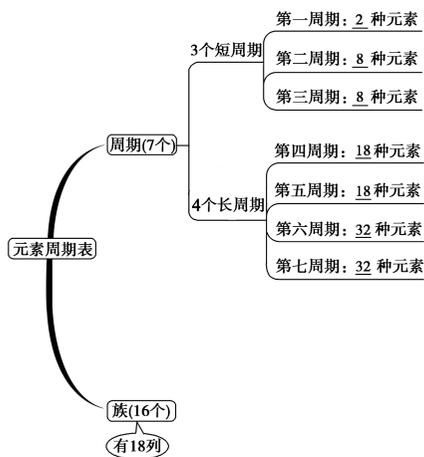
(2)同族元素原子的结构特点

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

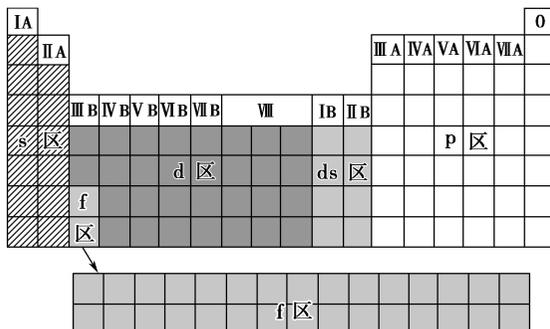
(1)元素周期表结构



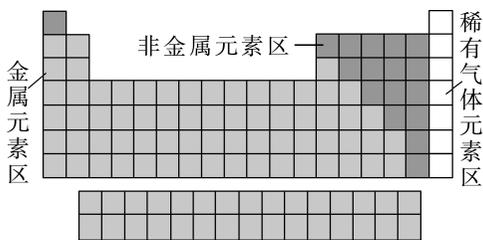
(2)元素周期表的分区

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:

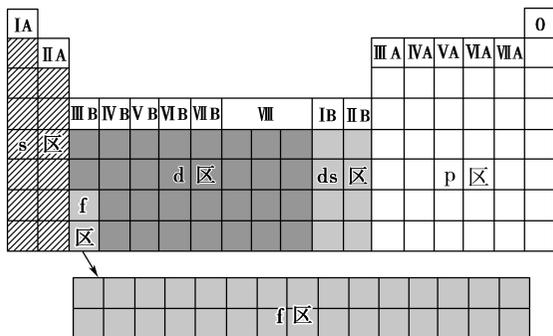
Li	Be	B	
	Mg	Al	Si

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 基态原子的价层电子排布为 $5s^25p^1$ 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 III A 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. 下列关于原子核外电子排布与元素在周期表中位置关系的说法正确的是 ()
- A. 基态原子的价层电子排布式为 ns^2np^{1-6} 的元素一定是主族元素
 - B. 基态原子的 p 能级上有 4 个电子的元素一定是第 VIA 族元素
 - C. 基态原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^{6-8}ns^2$ 的元素属于 ds 区元素
 - D. 基态原子的 N 能层上有两个电子的元素一定是主族元素

B 解析: 若基态原子的价层电子排布式为 ns^2np^6 , 则该元素为稀有气体元素, 不是主族元素, A 错误; 基态原子的 p 能级上有 4 个电子的元素, 其价层电子排布式为 ns^2np^4 , 一定是第 VIA 族元素, B 正确; 基态原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^{6-8}ns^2$ 的元素是第 VIII 族元素, 属于 d 区元素, C 错误; 基态原子的 N 能层上有两个电子的元素可能为 Sc、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn, 它们属于过渡元素, 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 ()

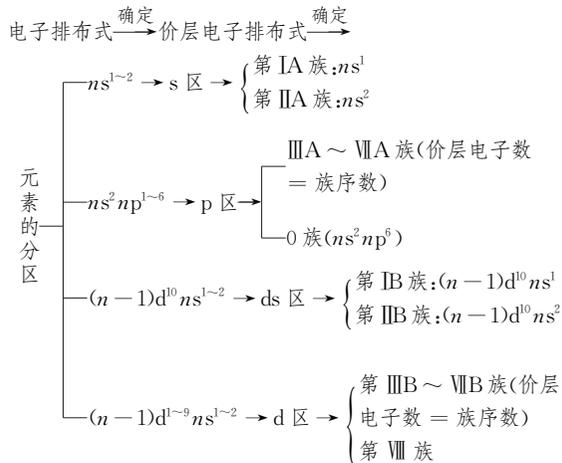
		X
	Y	
Z		

- 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 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$

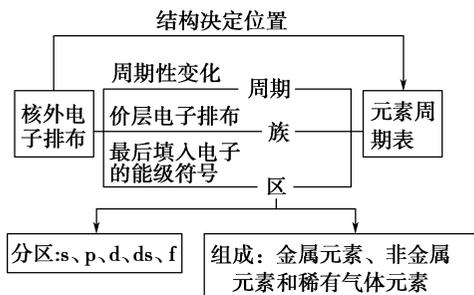
A 解析: Y 元素基态原子的价层电子排布式为 $ns^{(n-1)}np^{(n+1)}$, 由 $n-1=2$ 可得 $n=3$, Y 元素基态原子的价层电子排布式为 $3s^23p^4$, 则 Y 元素位于第三周期第 VIA 族, A 错误; B 正确; Z 位于第四周期第 VA 族, 价层电子排布式为 $4s^24p^3$, 原子核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$, D 正确; X、Y、Z 最外层电子均填充在 p 轨道上, 故 X、Y、Z 均位于 p 区, C 正确

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 $y(x=10, y=1 \text{ 或 } 2)$, 该元素还可能位于第 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 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$

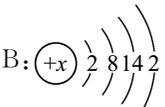
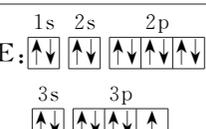
B. 该元素为 V

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

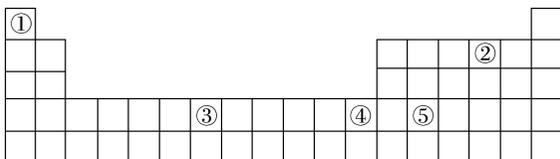
Cu 29 四 IB

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 _____。

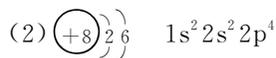
(3) Z 元素的单质既能与盐酸反应,又能与氢氧化钠溶液反应;若从 Z 元素在元素周期表中所处的位置看,它具有这种性质的原因是 _____。

其基态原子的价层电子排布式为 _____。

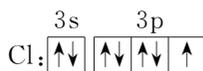
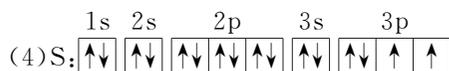
(4) 基态 W 原子的电子排布图为 _____,基态 Q 原子的价层电子排布图为 _____。

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”。

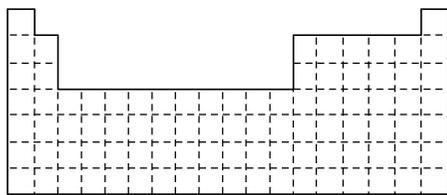
答案:(1) 第二周期第 VA 族 p



(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

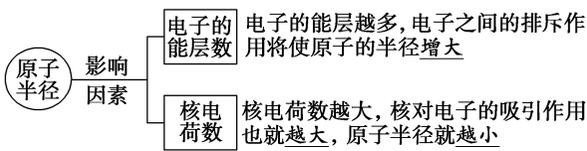
学习任务目标

- 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。

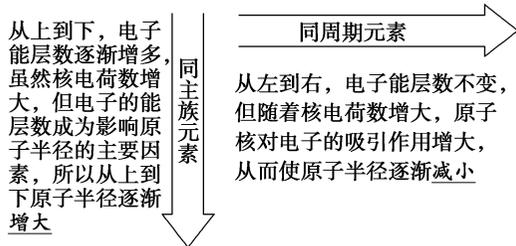
问题式预习

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。

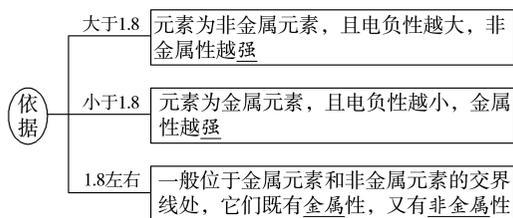
2.衡量标准:以氟的电负性为4.0和锂的电负性为1.0作为相对标准,得出各元素的电负性(稀有气体未计)。

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。

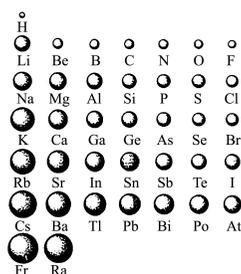
②若两个成键元素原子间的电负性差值小于1.7,它们之间通常形成共价键。

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 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square \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

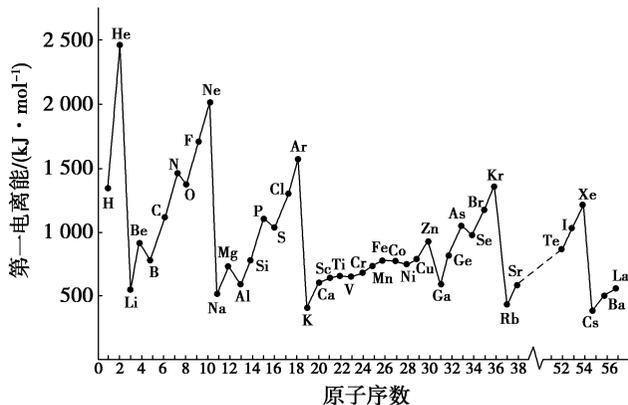
比较原子半径大小的思维流程



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ⅡA族元素的 I_1 大于第ⅢA族元素，第ⅤA族元素的 I_1 大于第ⅥA族元素？

提示：这与原子的外层电子结构有着密切联系。第ⅡA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ⅤA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
第一电离能	496	738	578
第二电离能	4 562	1 451	1 817
第三电离能	6 912	7 733	2 745
第四电离能	9 543	10 540	11 575
第五电离能	13 353	13 630	14 830
第六电离能	16 610	17 995	18 376
第七电离能	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。

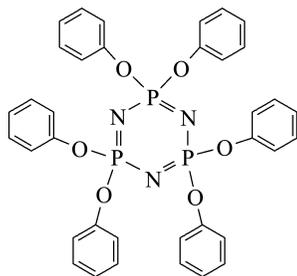
[评价活动]

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 $I_1(S) < I_1(P)$ ；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， $I_1(He) > I_1(Ne)$ 。

2. 阻燃剂 FR 的分子结构如图所示。下列说法错误的是



A. 分子中 P 的基态原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^3$

B. 第一电离能： $N > O > C$

C. 基态碳原子有 4 种空间运动状态的电子

D. 该化合物中所有元素都分布在 p 区

D 解析：P 的基态原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^3$ ，故 A 正确；同周期主族元素从左到右，第一电离能呈增大趋势，N 的 2p 轨道处于半充满状态，所以其第一电离能比同周期相邻的元素都大，故 B 正确；基态碳原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，因此有 4 种空间运动状态的电子，故 C 正确；H 位于 s 区，故 D 错误。

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

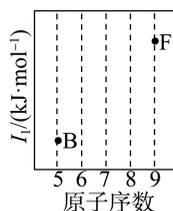
D. 某元素的第一电离能越小，表示在气态时该元素的原子越容易失去电子

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 种。

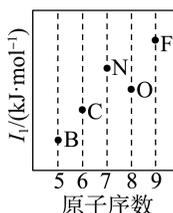
(2)依据第二周期元素第一电离能的变化规律,参照图中B、F元素的位置,用小黑点标出C、N、O三种元素的相对位置。



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. 下列说法正确的是 ()

- A. 电负性: $\chi(\text{P}) < \chi(\text{O})$
- B. 第一电离能: $I_1(\text{Mg}) < I_1(\text{Na})$
- C. 碱性: $\text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Mg}(\text{OH})_2$
- D. 半径: $r(\text{O}^{2-}) < r(\text{Mg}^{2+})$

A 解析: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,电负性: $\chi(\text{P}) < \chi(\text{S}) < \chi(\text{O})$,故 A 正确;同周期主族元素随着核电荷数的增大,第一电离能呈增大趋势,Mg 的 3s 轨道处于全充满状态,第一电离能大于同周期相邻元素,第一电离能: $I_1(\text{Mg}) > I_1(\text{Na})$,故 B 错误;同主族元素随着核电荷数的增大,金属性逐渐增强,最高价氧化物对应的水化物碱性逐渐增强,碱性: $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Mg}(\text{OH})_2$,故 C 错误; O^{2-} 和 Mg^{2+} 的核外电子排布相同, O^{2-} 的核电荷数小,半径更大,故 D 错误。

3. 依据元素周期律,下列判断不正确的是 ()

- A. 原子半径: $\text{Mg} < \text{Na} < \text{K}$
 B. 第一电离能: $\text{Li} < \text{Be} < \text{B}$
 C. 电负性: $\text{N} < \text{O} < \text{F}$
 D. 热稳定性: $\text{SiH}_4 < \text{PH}_3 < \text{HCl}$

B 解析:同主族元素从上到下原子半径逐渐增大,同周期主族元素从左到右原子半径逐渐减小,则原子半径: $\text{Mg} < \text{Na} < \text{K}$, A 正确;Be 的 2s 轨道处于全充满状态,第一电离能大于同周期相邻元素,第一电离能: $\text{Li} < \text{B} < \text{Be}$, B 错误;同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大,电负性: $\text{N} < \text{O} < \text{F}$, C 正确;同周期主族元素从左到右非金属性逐渐增强,简单气态氢化物的热稳定性逐渐增强,即热稳定性: $\text{SiH}_4 < \text{PH}_3 < \text{HCl}$, D 正确。

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 $\text{O} > \text{C} > \text{Si}$, 电负性越大, 非金属性越强, 则非金属性由强到弱的顺序为 $\text{O} > \text{C} > \text{Si}$ 。 (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 $\text{C} > \text{H} > \text{Si}$ 。 (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 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$; 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: $\text{Br} < \text{Cl}$, 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 $\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HBrO}$ 。

答案: (1) 碳(或 C)

(2) $\text{O} > \text{C} > \text{Si}$

(3) $\text{C} > \text{H} > \text{Si}$

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

(5) 共价 $\text{Br} \quad \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HBrO}$

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

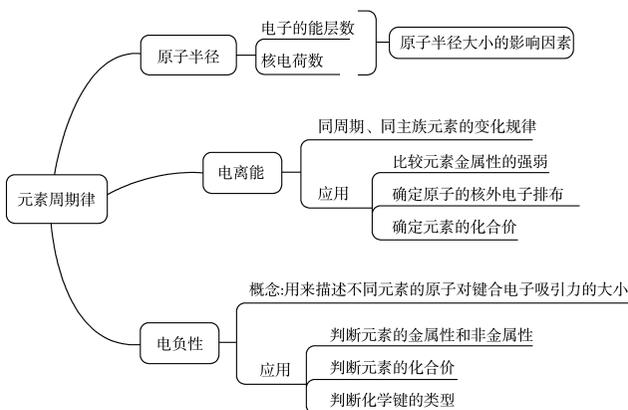
在元素周期表中, 某些主族元素与其右下方的主族元素的有些性质是相似的, 这种相似性被称为“对角线规则”。这可以由元素的电负性得到解释: Li、Mg 的电负性分别为 1.0、1.2; Be、Al 的电负性分别为 1.5、1.5; B、Si 的电负性分别为 2.0、1.8。它们的电负性接近, 说明它们对键合电子的吸引力相当, 它们表现出的性质相似, 如 Li、Mg 在空气中燃烧的产物分别为 Li_2O 和 MgO ; $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均属于难溶的两性氢氧化物。

(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。

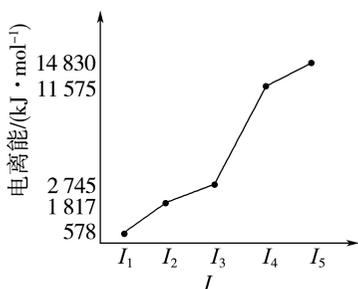
知识点 2 电离能的规律及其应用

2. 下列关于元素 F、S、O、N 的说法不正确的是 ()

- A. 第一电离能: $N > F > O > S$
 B. 中子数为 8 的基态氮原子表示为 ^{15}N
 C. 简单离子半径: $F^- < O^{2-} < N^{3-} < S^{2-}$
 D. 基态硫原子的核外电子排布式为 $[Ne]3s^2 3p^4$

A 解析: 同周期元素, 从左到右第一电离能呈增大趋势, 氮原子的 2p 轨道为稳定的半充满结构, 氮元素的第一电离能大于相邻元素, 同主族元素, 从上到下第一电离能逐渐减小, 则第一电离能: $F > N > O > S$, 故 A 错误; 中子数为 8 的基态氮原子的质量数为 15, 原子符号为 ^{15}N , 故 B 正确; 离子的电子层数越多, 离子半径越大, 电子层数相同的离子, 核电荷数越大, 离子半径越小, 则简单离子半径: $F^- < O^{2-} < N^{3-} < S^{2-}$, 故 C 正确; 硫元素的原子序数为 16, 基态硫原子的核外电子排布式为 $[Ne]3s^2 3p^4$, 故 D 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 元素在化合物中通常显 +4 价
 B. X 可能为过渡金属元素
 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

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收呈 _____ 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

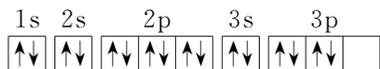
知识点 4 元素的“位—构—性”

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

$\begin{array}{ccc} 3p & & \\ \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$,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; S^{2-} 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VA族元素的第一电离能大于第VIA族元素的第一电离能,第IIA族元素的第一电离能大于第IIIA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.下列说法错误的是 ()

A.根据对角线规则,B和Si的性质具有相似性

B.电负性越大的原子,对键合电子的吸引力越大

C.同周期元素的第一电离能从左到右依次递增

D.金属的焰色试验的原理是电子跃迁释放能量

C 解析:对角线规则指的是在元素周期表中位于对角线的元素性质相似,因此B和Si的性质具有相似性,故A正确;电负性越大的原子对键合电子的吸引力越大,故B正确;同周期元素的第一电离能从左到右不是依次递增,故C错误;金属的焰色试验是灼烧金属使电子跃迁至激发态,返回基态释放能量时以特定颜色的光的形式散发出来,故D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($1s^1$)

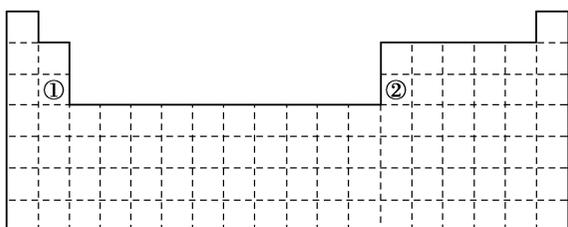
(5)每种元素都出现相邻两个电离能的数据相差较大的情况,元素 B 的第 2 次电离能飞跃数据将出现在失去第_____个电子时。

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 为稀有气体元素氩,性质最像氩元素的是氦。(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 VII A 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_____。

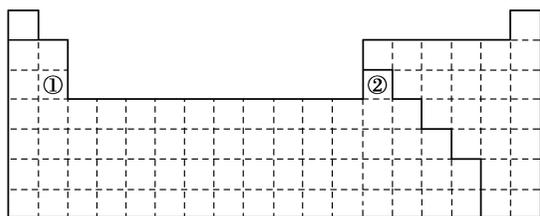
解析:(1)金属元素与非金属元素的分界线是非金属元素硼、硅、砷、碲、砹与金属元素铝、锗、铋、钋、铊之间的分界线,按电子排布把元素周期表划分为 5 个区,即 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区,其中 s 区中的氢以及 p 区的大部分元素不是金属元素。

(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 IV A 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 VII A 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 II A 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 VII A 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)IV A 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) $(+17) \left. \begin{array}{l}) \\) \\) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \\ 8 \\ 7 \end{array}$

阶段能力拔高(一)

原子结构与元素的性质

一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 下列说法正确的是 ()

- A. $2p, 3p, 4p$ 能级的轨道数依次增多
 B. 所有非金属元素都分布在 p 区
 C. 最外层电子数为 2 的元素都分布在 s 区
 D. 元素周期表中第 III B 族 ~ II B 族的 10 个纵列的元素都是金属元素

D 解析: 相同能级的原子轨道数目相同, A 错误; 除氢元素处于 s 区, 其他非金属元素都处于 p 区, B 错误; 最外层电子数为 2 的元素, 可能在 ds 区, 也可能在 p 区, 不一定在 s 区, C 错误; 元素周期表中第 III B 族 ~ II B 族 10 个纵行的元素, 称为过渡元素, 全部为金属元素, D 正确。

2. 若某原子的价层电子排布为 $4d^1 5s^2$, 则下列说法正确的是 ()

- A. 该元素位于元素周期表中第五周期第 III B 族
 B. 该元素原子的价层电子数为 2
 C. 该元素为非金属元素
 D. 该元素原子的 N 层共有 8 个电子

A 解析: 该原子的价层电子排布为 $4d^1 5s^2$, 该元素基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$, 该元素位于元素周期表第五周期第 III B 族, 故 A 正确; 该原子的价层电子排布为 $4d^1 5s^2$, 位于元素周期表第 III B 族, 所以该元素原子价层电子数为 3, 故 B 错误; 该元素是金属元素, 故 C 错误; N 层的电子排布式为 $4s^2 4p^6 4d^1$, 共有 9 个电子, 故 D 错误。

3. 闪烁着银白色光泽的金属钛($_{22}\text{Ti}$)因具有密度小、强度大、无磁性等优良的机械性能, 被广泛地应用于军事、医学等领域, 号称“崛起的第三金属”。已知钛有 ^{48}Ti 、 ^{49}Ti 、 ^{50}Ti 等同位素, 下列关于金属钛的叙述不正确的是 ()

- A. 题述钛原子中, 中子数不可能为 22
 B. 钛元素在元素周期表中处于第四周期
 C. 钛的不同核素在元素周期表中处于不同的位置
 D. 钛元素是 d 区的过渡元素

C 解析: 题给三种同位素中, 中子数最小为 26, 故

A 项正确; Ti 位于第四周期第 IV B 族, 属于 d 区元素, 故 B、D 项正确; 同种元素的不同核素在周期表中的位置相同, 故 C 项错误。

4. 已知 X、Y、Z 为短周期的三种元素, 它们的最高价氧化物对应水化物的酸性由强到弱的顺序是 $\text{HXO}_4 > \text{H}_2\text{YO}_4 > \text{H}_2\text{ZO}_3$ 。下列判断一定正确的是 ()

- A. 单质的氧化性: $\text{X} > \text{Y} > \text{Z}$
 B. 原子半径: $\text{Z} > \text{Y} > \text{X}$
 C. 第一电离能: $\text{X} > \text{Y} > \text{Z}$
 D. 电负性: $\text{Y} > \text{Z} > \text{X}$

A 解析: 由化学式 HXO_4 、 H_2YO_4 、 H_2ZO_3 判断出 X、Y、Z 元素的最高化合价分别为 +7、+6、+4 价, 从而推出 X、Y、Z 分别是 Cl、S、Si 或 C, 据此分析解答。单质的氧化性与元素非金属性有关, 无论 Z 为 Si 还是 C, 均满足单质的氧化性: $\text{Cl} > \text{S} > \text{Si}$ (或 C), A 符合题意; 比较原子半径时, 电子层数越大, 则原子半径越大, 当 Z 为 C 时, 题述半径大小顺序不合理, B 不符合题意; 同一周期元素的第一电离能呈现增大趋势, 但若 Z 为 C 时, 其第一电离能比 S 的大, C 不符合题意; 一般元素非金属性越强, 其电负性越强, 题述元素原子, Cl 的电负性最大, D 不符合题意。

5. 元素 X、Y、Z、W 在元素周期表中的相对位置如图所示, 已知 W 元素原子的价层电子排布为 $ns^2 np^{n+1}$, 且最外层为 M 层。下列说法错误的是 ()

		X
	Y	W
Z		

- A. W 元素原子的价层电子排布为 $3s^2 3p^4$
 B. Y 元素在元素周期表的第四周期第 V A 族
 C. X 元素基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$
 D. Z 元素基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

B 解析: W 元素原子的价层电子排布为 $ns^2 np^{n+1}$, 且最外层为 M 层, 可知 $n=3$ 时符合, 核

外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, W 为 S 元素; 由 X、Y、Z、W 在周期表中的相对位置可知, X 为 O 元素、Y 为 P 元素、Z 为 Ge 元素。S 元素价层电子排布为 $3s^2 3p^4$, A 正确; Y 为 P 元素, 在周期表的第三周期第 VA 族, B 错误; X 为 O 元素, 基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, C 正确; Z 为 Ge 元素, 原子序数为 32, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$, D 正确。

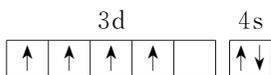
6. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一种重要的染料及合成农药中间体。下列说法错误的是 ()

- A. Cu 元素位于元素周期表 ds 区
- B. 基态 O 原子核外电子占据的最高能级的电子云轮廓图为哑铃形
- C. 第一电离能: $\text{N} > \text{O} > \text{S}$
- D. 基态 O 原子的核外电子有 8 种空间运动状态

D 解析: Cu 元素的原子序数为 29, 位于第四周期第 IB 族, 属于 ds 区元素, A 正确; 基态 O 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 最高能级的电子云轮廓图为哑铃形, B 正确; 同周期元素第一电离能从左到右呈增大的趋势(第 IIA 族和第 VA 族元素的第一电离能大于其同周期相邻元素), 同主族元素从上到下第一电离能逐渐变小, 故第一电离能: $\text{N} > \text{O} > \text{S}$, C 正确; 基态 O 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 所以基态 O 原子的核外电子有 5 种空间运动状态, D 错误。

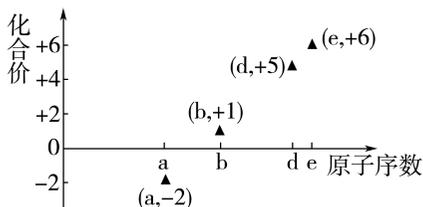
7. 下列有关叙述正确的是 ()

- A. 第一电离能: $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Na}$
- B. 无机含氧酸的酸性: $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$
- C. 电负性: $\text{F} > \text{N} > \text{O}$
- D. 基态 Cr 原子的价层电子的轨道表示式:



B 解析: 同周期元素从左到右, 元素的第一电离能呈增大趋势, 但是第 IIA、VA 族反常, 所以第一电离能: $\text{Mg} > \text{Al} > \text{Na}$, A 项错误; 元素的非金属性越强, 对应的最高价氧化物的水化物的酸性越强, 故酸性: $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{HClO}_4$, 亚硫酸的酸性比硫酸弱, 故无机含氧酸的酸性: $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$, B 项正确; 同周期元素, 从左到右, 元素的电负性逐渐变大, 所以电负性: $\text{F} > \text{O} > \text{N}$, C 项错误; 基态 Cr 原子的价层电子排布为 $3d^5 4s^1$, 3d 和 4s 轨道均处于半充满状态, D 项错误。

8. 部分短周期元素的原子序数与常见化合价的关系如图所示。若用原子序数代表所对应的元素, 则下列说法正确的是 ()



- A. ^{31}d 和 ^{33}d 属于同种核素
- B. 第一电离能: $\text{d} > \text{e}$, 电负性: $\text{d} < \text{e}$
- C. 简单气态氢化物的稳定性: $\text{a} > \text{d} > \text{e}$
- D. a 和 b 形成的化合物不可能含共价键

B 解析: 短周期元素中, a 为 -2 价, e 为 +6 价, 均处于第 VIA 族, 可推知 a 为 O, e 为 S, b 有 +1 价, 原子序数大于 O, 则 b 为 Na, 由原子序数可知 d 处于第三周期, 化合价为 +5 价, 则 d 为 P。 ^{31}P 和 ^{33}P 质子数相同, 中子数不同, 是不同的核素, 二者互为同位素, A 错误; 同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势, 但是 P 原子的 3p 轨道为半充满稳定状态, 第一电离能较大, 则第一电离能: $\text{P} > \text{S}$, 电负性: $\text{P} < \text{S}$, B 正确; 元素的非金属性越强, 其简单气态氢化物的稳定性越强, 则稳定性: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{PH}_3$, C 错误; O 和 Na 形成的化合物 Na_2O_2 中含有共价键, D 错误。

9. 下表所示为元素周期表的一部分, 其中 X、Y、Z、W 均为短周期元素, W 元素的核电荷数为 X 元素的 2 倍。下列说法不正确的是 ()

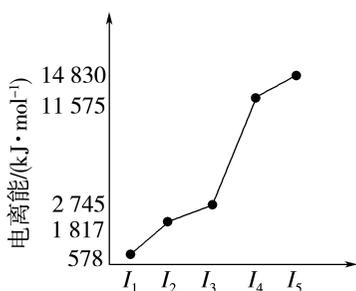
		X
Y	Z	W
	T	

- A. Y 的位置是第三周期第 IVA 族, 属于 p 区元素
- B. Z、W、X 的原子半径依次减小, 电负性依次减小
- C. W 的氢化物和 X 单质在一定条件下可发生置换反应
- D. 根据元素周期律, 可以推测 T 元素的单质具有半导体特性

B 解析: W 与 X 同族, 且 W 元素的核电荷数为 X 元素的 2 倍, 所以 X 是 O 元素, W 是 S 元素; 根据 X、Y、Z、W、T 在元素周期表中的相对位置可知, Y、Z、T 分别是 Si 元素、P 元素、As 元素。Si 的位置是

第三周期第ⅣA族,属于p区元素,A项正确;P、S、O的电负性依次增大,B项错误; H_2S 和 O_2 在一定条件下可发生置换反应生成水和硫,C项正确;As位于金属和非金属的分界线附近,As具有半导体特性,D项正确。

10. 某主族元素X的逐级电离能如图所示,下列说法正确的是 ()



- A. X元素的化合价可能为+4价
 B. X的最高价氢氧化物一定为强碱
 C. X为第五周期元素
 D. X与氯气反应生成的化合物为 XCl_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,所以该原子最外层有3个电子,属于第ⅢA族元素。X元素最外层有3个电子,可能为+3价,A错误;X元素最外层有3个电子,属于第ⅢA族元素,则X的最高价氢氧化物不一定是强碱,B错误;周期数=核外电子层数,图像中没有显示X原子有多少电子层,因此无法确定该元素位于第几周期,C错误;该主族元素最外层有3个电子,在反应中容易失去3个电子形成 X^{3+} ,所以X与氯气反应时可能生成 XCl_3 ,D正确。

11. A、B、C、D、E五种主族元素的相关信息如表所示:

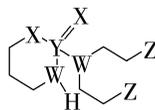
元素	信息
A	宇宙中最丰富的元素
B	基态原子的价层电子排布为 $ns^{n-1}np^{n+1}$
C	能层数与B相同,且电负性比B大
D	元素的主族序数比周期序数大1,且第一电离能比同周期相邻两种元素都大
E	前四周期中电负性最小的元素

- 下列说法正确的是 ()

- A. 最高价氧化物对应水化物的酸性: $D > B$
 B. E的单质可将Cu从 $CuSO_4$ 溶液中置换出来
 C. A的基态原子的电子云轮廓图有两种形状
 D. C的基态原子的核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

D 解析:A为宇宙中最丰富的元素,则推出A为H;B的基态原子的价层电子排布为 $ns^{n-1}np^{n+1}$,则 $n-1=2$,即 $n=3$,所以其价层电子排布为 $3s^2 3p^4$,推知B为S;C的能层数与B的相同,且电负性比B的大,则推知C为Cl;D的第一电离能比同周期相邻两种元素都大,则D位于第ⅡA族或第ⅤA族,又因为D元素的主族序数比周期序数大1,则D只能位于第四周期第ⅤA族,则D是As;E为前四周期中电负性最小的元素,则E为K元素。最高价氧化物对应水化物的酸性: $H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_3AsO_4$,A项错误;K的金属性很强,能与水剧烈反应,故K先和水反应生成KOH和 H_2 ,然后KOH和 $CuSO_4$ 反应,不能置换出Cu,B项错误;H原子核外只有1个电子,电子云轮廓图只有一种为球形,C项错误;基态Cl原子的核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,D项正确。

12. 某种由六种元素形成的抗癌药物的结构简式如图所示,其中W、X、Y、Z是原子序数依次增大的短周期主族元素,W、Y同主族,Y、Z的最外层电子数之和是X的最外层电子数的2倍。下列叙述错误的是 ()



- A. X、Y、Z三种元素中,电负性最大的元素为Y
 B. W、X、Y三种元素对应的最简单氢化物的热稳定性: $Y < W < X$
 C. W与Z的最简单氢化物混合后可产生白烟
 D. X的一种单质和化合物 ZX_2 均可用于自来水消毒

A 解析:W、X、Y、Z是原子序数依次增大的短周期主族元素,由化合物的结构简式可知W形成3个单键,X形成2个共价键,W、Y同主族,结合原子序数可知W为N,Y为P,X为O;Y、Z的最外层电子数之和是X的最外层电子数的2倍,Z的

最外层电子数为 7,且 Z 的原子序数最大,Z 为 Cl;由题述分析可知:W 为 N、X 为 O、Y 为 P、Z 为 Cl。同周期主族元素从左到右,金属性减弱,非金属性变强,元素的电负性变强;同主族元素由上而下,金属性增强,非金属性逐渐减弱,元素的电负性减弱;X、Y、Z 三种元素中,电负性最大的元素为 X,A 错误;元素的非金属性越强,其简单氢化物的稳定性就越强,元素的非金属性: $P < N < O$,即元素非金属性: $Y < W < X$,所以简单氢化物的热稳定性: $Y < W < X$,B 正确;W 为 N,其简单氢化物为 NH_3 ,Z 为 Cl,其简单氢化物为 HCl , HCl 与 NH_3 发生反应生成 NH_4Cl 白色固体,因此看到有白烟生成,C 正确;X 为 O,它的一种单质为 O_3 ,具有强氧化性,可用于自来水消毒; ZX_2 为 ClO_2 ,具有强氧化性,也可用于自来水消毒,D 正确。

二、非选择题

13.第四周期的元素形成的化合物在生产生活中有着重要的用途。

(1)镍铬钢抗腐蚀性能强,基态铬原子($_{24}Cr$)的核外电子排布式为_____ ,按照电子排布式,镍元素($_{28}Ni$)在周期表中位于_____ 区。

(2)硒($_{34}Se$)常用作光敏材料,基态硒原子的价层电子排布为_____ 。

(3)基态砷原子($_{33}As$)的电子占据最高能级的电子云轮廓图为_____ 形。基态镓原子($_{31}Ga$)的核外有_____ 个未成对电子。

解析:(1)基态铬原子($_{24}Cr$)的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$;按照电子排布式,镍元素($_{28}Ni$)在周期表中位于 d 区。

(2)基态硒原子为 34 号元素,位于元素周期表第四周期第 VI A 族,价层电子排布为 $4s^2 4p^4$ 。

(3)基态砷原子($_{33}As$)为 33 号元素,电子占据最高能级的电子云轮廓图为哑铃形。基态镓原子($_{31}Ga$)的价层电子排布为 $4s^2 4p^1$,核外有 1 个未成对电子。

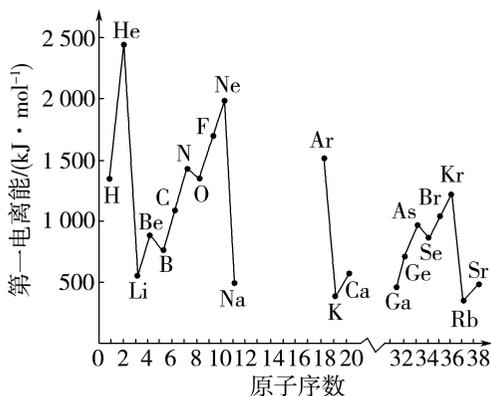
答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ d

(2) $4s^2 4p^4$ (3)哑铃 1

14.根据信息回答下列问题:

A.第一电离能(I_1)是指气态电中性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。如图是部分元素的第一电离能(I_1)随原子序数变化的图像(其中 12 号至 17 号元素的有关数据缺失)。



B.一般认为,如果两个成键原子间的电负性差值大于 1.7,原子之间通常形成离子键,如果两个成键原子间的电负性差值小于 1.7,通常形成共价键。某些元素的电负性如表所示。

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

(1)分析信息 A 图中同周期元素第一电离能的变化规律,推断第三周期 $Na \sim Ar$ 这几种元素中,Al 的第一电离能的大小范围为 _____ $< Al <$ _____ (填元素符号)。

(2)信息 A 图中第一电离能最小的元素在周期表中的位置是第 _____ 周期第 _____ 族。

(3)通过分析电负性的变化规律,确定 Mg 元素的电负性的最小范围是 _____ 。

(4)请归纳元素的电负性和金属性、非金属性的关系: _____ 。

(5)从电负性角度,判断 $AlCl_3$ 是离子化合物还是共价化合物,说出理由并写出判断的方法: _____ 。

解析:(1)由图可以看出,同周期第 I A 族元素的第一电离能最小,而第 III A 族元素的第一电离能小于第 II A 族元素的第一电离能,故第一电离能: $Na < Al < Mg$ 。(2)根据第一电离能的递变规律可以看出,图中所给元素中 Rb 的第一电离能最小,其在周期表中的位置为第五周期第 I A 族。(3)同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大,

序号)。

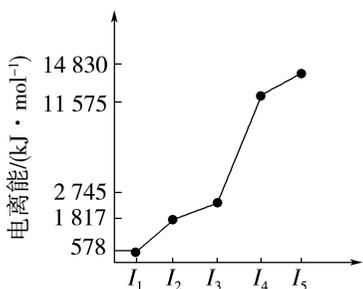
A. 燃放焰火

B. 棱镜分出的光

C. 霓虹灯射出五颜六色的光

(3) 元素的基态气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, c、d、e 三种元素中, 电子亲和能从大到小的顺序为_____ (填元素符号)。

(4) 表中所列的某主族元素的电离能情况如图所示, 写出该元素的最高价氧化物对应的水化物与 g 的最高价氧化物对应的水化物反应的离子方程式:

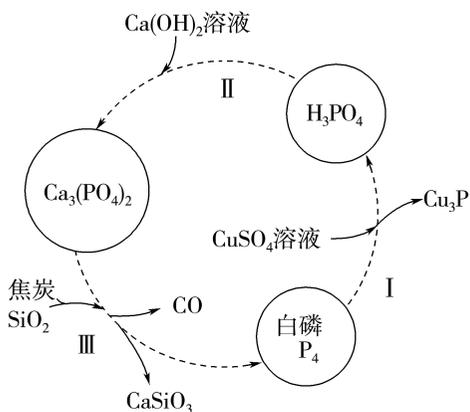


答案: (1) N 球形 (2) AC

(3) O > C > N

(4) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

17. 磷及其化合物在工业生产具有重要用途。如图所示为提纯白磷样品(含惰性杂质)的工艺流程。回答下列问题。



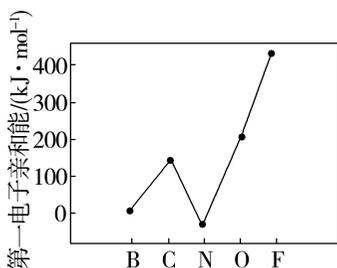
(1) 过程Ⅲ的化学方程式为_____

(2) 基态 Cu 原子的价层电子排布为_____, 在第四周期过渡金属中, 基态原子未成对电子数最多的元素是_____ (填元素符号)。非金属元

素 O、Si、P、S 的电负性由大到小的顺序为_____。

(3) 铜与镍的第二电离能分别为 $I_{\text{Cu}} = 1958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $I_{\text{Ni}} = 1753 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $I_{\text{Cu}} > I_{\text{Ni}}$ 的原因是_____。

(4) 元素的基态气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, 氮元素的 E_1 呈现异常的原因是_____。



解析: (1) 由流程可知, 过程Ⅲ为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 SiO_2 和 C 反应, 生成 CaSiO_3 、CO 和 P_4 , 化学方程式为 $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightleftharpoons 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} \uparrow + \text{P}_4$ 。

(2) Cu 的原子序数为 29, 基态 Cu 原子的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, 基态 Cr 原子的价层电子排布为 $3d^5 4s^1$, 在第四周期过渡金属元素中, Cr 是基态原子未成对电子数最多的元素。同周期电负性随着原子序数增大而呈递增的趋势, 同主族电负性随着原子序数增大而呈递减的趋势, 所以非金属元素 O、Si、P、S 的电负性由大到小的顺序为 $\text{O} > \text{S} > \text{P} > \text{Si}$ 。

(3) 铜失去的是全充满的 $3d^{10}$ 电子, 不容易失电子, 镍失去的是 $4s^1$ 电子, 较易失去, 所以第二电离能 $I_{\text{Cu}} > I_{\text{Ni}}$ 。

(4) N 的 2p 能级处于半充满状态, 具有较强的稳定性, 故不易结合一个电子, 所以氮元素的 E_1 低于相邻的元素。

答案: (1) $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightleftharpoons 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} \uparrow + \text{P}_4$ (2) $3d^{10} 4s^1$ Cr $\text{O} > \text{S} > \text{P} > \text{Si}$

(3) 铜失去的是全充满的 $3d^{10}$ 电子, 镍失去的是 $4s^1$ 电子 (4) N 的 2p 能级处于半充满状态, 具有较强的稳定性, 故不易结合一个电子



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 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 4s & & 4p & \\ \hline \end{array}$, 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

第一章巩固提升(A)

一、选择题

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: $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & 4s \\ \hline \end{array}$
- 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 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & 4s \\ \hline \end{array}$, 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 ()

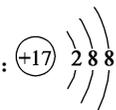
- A. 与电子的跃迁有关
- B. 该过程中吸收能量
- C. 焰色试验属于物理变化
- D. 该过程中金属原子可能由激发态转化为基态

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。

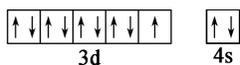
3.下列化学用语的表示正确的是 ()

A.原子核内有10个中子的氧原子: $^{16}_8\text{O}$

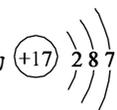
B.基态氯原子的结构示意图:

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

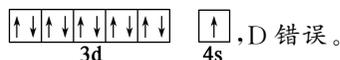
D.基态铜原子的价层电子轨道表示式:



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”

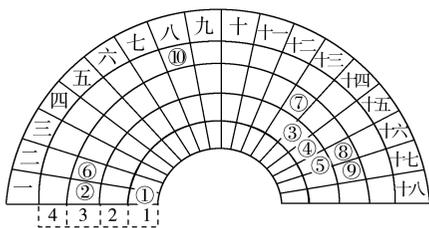
B.电子排布在同一轨道时,最多只能排 2 个,且自旋相反

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 HNO_3 与其氢化物 NH_3 可反应生成 NH_4NO_3 , 为离子化合物, 正确; D 项中 S 元素的氢化物 H_2S 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 $2s^2 2p^4$ 的元素
 D. 基态原子最外层电子排布为 $3s^2 3p^3$ 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 $2s^2 2p^4$ 的元素是氧, 基态原子最外层电子排布为 $3s^2 3p^3$ 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 $1s^2$ 的 X 原子与原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2$ 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 $1s^2$ 的基态原子是 He, 性质稳定, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2$ 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 $2s^2 2p^2$, 为 C 元素, 3p 轨道上只有一个空轨道, 则价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$, 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 O_2 中燃烧能生成 Li_2O

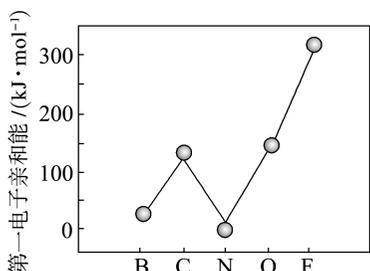
C 解析: 处于“对角线”位置的元素, 其电负性接近, 性质相似, 但原子半径差别较大, 核外电子排布截然不同, 故 C 项错误。

12. 已知反应 $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_3$ 。下列说法正确的是 ()
 A. 第一电离能大小: $I_1(\text{N}) < I_1(\text{O})$
 B. 电负性大小: $\chi(\text{O}) < \chi(\text{C})$
 C. 热稳定性: $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$
 D. 离子半径: $r(\text{Na}^+) > r(\text{O}^{2-})$

C 解析: 基态氮原子的价层电子排布式是 $2s^2 2p^3$, 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 $2s^2 2p^4$, 所以第一电离能: $I_1(\text{N}) > I_1(\text{O})$, 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: $\text{O} > \text{N}$, 所以热稳定性: $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$, 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 ($\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 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

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 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 。

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 $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ O Mn

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

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. 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 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline & & 3d & & & & & 4s \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 。(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

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

(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. 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											o	p		

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)。

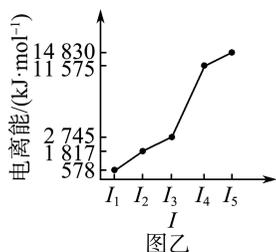
(3)h的单质在空气中燃烧发出耀眼的白光,请用原子结构的知识解释发光的原因:_____。

(4)o、p 两元素的部分电离能数据如表所示:

元素		o	p
电离能/(kJ·mol ⁻¹)	I_1	717	759
	I_2	1 509	1 561
	I_3	3 248	2 957

比较两元素的 I_2 、 I_3 可知,气态基态 o^{2+} 再失去一个电子比气态基态 p^{2+} 失去一个电子难。对此,你的解释是_____。

(5)图甲中的某主族元素的电离能如图乙所示,则该元素是_____ (填元素符号)。



图乙

解析:根据元素周期表知,a~p 元素分别是 H、Li、C、N、O、F、Na、Mg、Al、Si、S、Cl、Ar、K、Mn、Fe。

(1)p 为 Fe 元素,Fe 原子核外电子数为 26,根据能量最低原理可知,其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ 。(2)同周期元素从左到右元素的第一电离能呈增大趋势,但第 II A、第 V A 族元素第一电离能大于同周期相邻元素,故第一电离能由大到小的顺序为 $F > N > O > C$ 。(3)镁在空气中燃烧发出耀眼的白光,是因为在反应过程中电子从能量较高的轨道跃迁到能量较低的轨道时,以光(辐射)的形式释放能量。(4)基态 Mn^{2+} 的 3d 轨道为较稳定的半充满状态;而基态 Fe^{2+} 的 3d 能级再失去一个电子即为半充满状态,所以更易失电子达到稳定状态。(5)根据图乙中所列的电离能数据及变化规律可知,该元素原子最外层电子数为 3,所以该元素为 Al 元素。

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

(2) $F > N > O > C$

(3)电子从能量较高的轨道跃迁到能量较低的轨道时,以光(辐射)的形式释放能量

(4)基态 Mn^{2+} 的 3d 轨道为半充满状态,比较稳定

(5)Al

19.A、B、C、D、E 为元素周期表中前四周期的五种元素,其中 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 元素位于第二周期且基态原子中 p 能级与 s 能级电子总数相等; D 元素基态原子的 M 能层的 p 能级中有 3 个未成对电子; E 元素基态原子有 5 个未成对电子。

(1)写出元素名称: C _____、D _____、E _____。

(2)C 元素的基态原子的轨道表示式为 _____。

(3)当 $n=2$ 时, B 的最简单气态氢化物的电子式为 _____, BC_2 分子的结构式是 _____; 当 $n=3$ 时, B 与 C 形成的化合物与氢氧化钠溶液反应的离子方程式是 _____。

(4)若 A 元素的基态原子最外层电子排布式为 $2s^1$, B 元素的基态原子价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$, A、B、C、D 四种元素的第一电离能由大到小的顺序是 _____ (用元素符号表示)。

(5)E 元素基态原子的价层电子排布式是 _____, 在元素周期表中的位置是 _____, 其最高价氧化物的化学式是 _____。

解析:A 元素的原子最外层电子排布式为 ns^1 , 则 A 为第 I A 族元素、Cr 或 Cu; B 元素的基态原子价层电子排布式为 $ns^2 np^2$, 则 B 为第 IV A 族元素; C 元素位于第二周期且原子中 p 能级与 s 能级电子总数相等, 则 C 为氧元素; D 元素基态原子的 M 能层的 p 能级中有 3 个未成对电子, 则 D 为磷元素; E 元素基态原子有 5 个未成对电子, 则 E 为 25 号锰元素。(1)C、D、E 元素名称依次为氧、磷、锰。(2)氧原子的核电荷数为 8, 则根据构造原理、能量最低原理、洪特规则和泡利原理, 其轨道表示式为

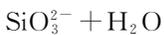
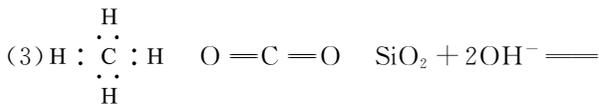
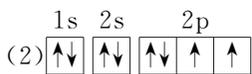
$1s \quad 2s \quad 2p$
 $\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$

(3)当 $n=2$ 时, B 为碳元素, 则 B 的最简单气态氢化物的电子式为 $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} : \text{H}$;

CO_2 分子的结构式是 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; 当 $n=3$ 时, 则 B 为硅元素, SiO_2 与氢氧化钠溶液反应的离子方程式是 $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。(4)若 A 元素的基态原子最外层电子排布式为 $2s^1$, 则 A 为 Li; B 元素的基态原子价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$, 则 B 为 Si; C 为 O, D 为 P; A、B、C、D 四种元素的第一电离能由大到小的顺序是 $\text{O} > \text{P} > \text{Si} > \text{Li}$ 。(5)E 元素是锰元素, 原子序数为 25, 位于元素周期表第四周期第 VII B 族, 所以价层电子排布式为 $3d^5 4s^2$, 最高正价为 +7 价, 其最高价氧化物的化

学式是 Mn_2O_7 。

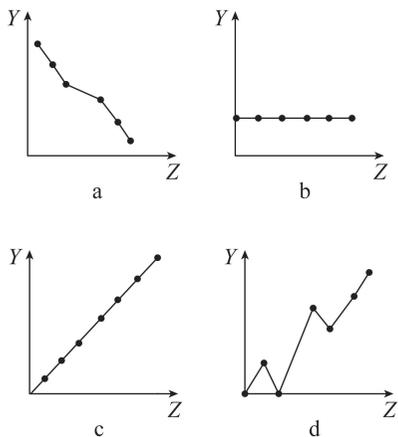
答案:(1)氧 磷 锰



(4) $O > P > Si > Li$

(5) $3d^5 4s^2$ 第四周期第ⅦB族 Mn_2O_7

20. (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_____。

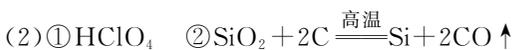
(2) 元素 X、Y、Z、M、N 均为短周期主族元素, 且原子序数依次增大, 已知 Y 元素原子最外层电子数与核外电子总数之比为 3 : 4, M 元素原子的最外层电子数与能层数之比为 4 : 3, N^- 、 Z^+ 、 X^+ 的离子半径逐渐减小; 化合物 XN 常温下为气体。据此回答:

①N 的最高价氧化物对应的水化物的化学式为_____。

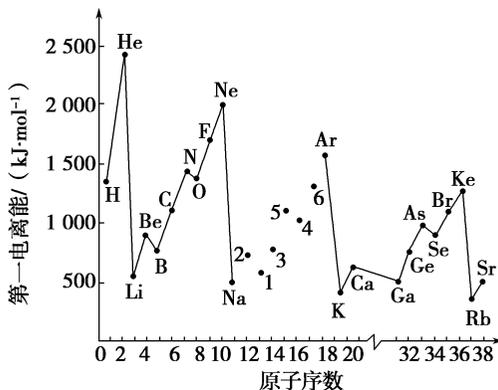
②工业上制取单质 M 的反应为_____。

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. 第一电离能 I_1 是指气态原子 $X(g)$ 处于基态时, 失去一个电子成为气态基态正离子 $X^+(g)$ 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。

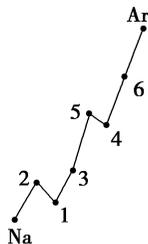
(2) 从上图分析可知, 同一主族元素原子的第一电离能 I_1 的变化规律是_____。

(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



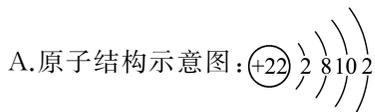
(2) 从上到下依次减小 (3) 第三周期第ⅤA族

(4) Cl

第一章巩固提升(B)

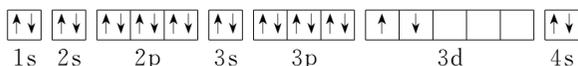
一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 钛(Ti)是一种机械强度大、容易加工的耐高温金属,常用于制造合金。下列有关 ${}_{22}\text{Ti}$ 的化学用语中,错误的是 ()



B. 简化电子排布式: $[\text{Ar}]3d^24s^2$

C. 轨道表示式:



D. 电子排布式: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$

C 解析: 根据洪特规则可知, 图示 3d 轨道电子排布错误。

2. 下列说法正确的是 ()

A. 基态原子的 2s 电子的能量较高, 其一定在比 1s 电子离核更远的区域运动

B. 已知某元素的 +3 价离子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$, 该元素位于周期表中的 d 区

C. 处于最低能量的原子叫作基态原子, $1s^22s^22p_x^1 \rightarrow 1s^22s^22p_y^1$ 过程中形成的是吸收光谱

D. 最外层电子排布为 ns^2 的元素都在元素周期表的第 2 列或第 12 列

B 解析: 能级和能层只是表示电子在该处出现的概率大小, 并不代表电子运动的位置, 故基态原子的 2s 电子的能量较高, 不一定在比 1s 电子离核更远的区域运动, A 错误; 某元素 +3 价离子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$, 离子的核外电子数是 23, 所以原子序数是 26, 该元素为铁元素, 位于 d 区, B 正确; $1s^22s^22p_x^1 \rightarrow 1s^22s^22p_y^1$, 2p 轨道上电子的能量一样, 两者之间没有能量变化, 也就没有形成光谱, C 错误; 最外层电子排布为 ns^2 的元素在元素周期表第 2 列或第 12 列, 还有第 18 列的 He, 还有一些过渡元素最外层电子排布也为 ns^2 , D 错误。

3. 下列叙述中, 正确的是 ()

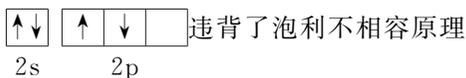
A. 霓虹灯通电灯管变红是氖原子中的电子从基态

跃迁到激发态时产生的光谱

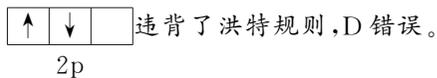
B. s 能级的原子轨道呈球形, 处在该轨道上的电子只能在球壳内运动

C. 最外层有 3 个未成对电子的原子一定属于 p 区元素

D. 基态 C 原子的价层电子的轨道表示式

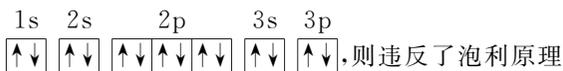


C 解析: 霓虹灯通电灯管变红是氖原子中的电子从能量较高的激发态跃迁到能量较低的激发态乃至基态时, 释放的能量以红光的形式表现出来, A 错误; s 能级的原子轨道呈球形, 该轨道上的电子大概率在球壳内运动, 小概率出现在球壳外, B 错误; 基态 C 原子的价层电子的轨道表示式 

 违背了洪特规则, D 错误。

4. 下列各项叙述错误的是 ()

A. 若基态硫原子的核外电子排布图为



B. 若 21 号 Sc 元素的基态原子电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^3$, 则违反了构造原理

C. 铍原子的核外电子排布图为 , 符合洪特规则和泡利原理

D. 原子的电子排布由 $1s^22s^22p^33s^1 \rightarrow 1s^22s^22p^4$, 能释放特定能量产生发射光谱

A 解析: 根据洪特规则, 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, 该排布图违反了洪特规则, A 错误; 根据构造原理, 最后两个能级的电子应先填入 4s 轨道再填入 3d 轨道, 该排布式违反了构造原理, B 正确; 铍元素原子序数为 4, 1s、2s 能级均只有一个原子轨道, 该排布图符合洪特规则与泡利原理, C 正确; 该变化表示电子从较高能量的激发态跃迁到基态, 释放出能量, 故会产生发射光谱, D 正确。

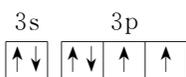
5. 氯元素可形成 NaClO 、 NaClO_2 、 NaClO_3 、 NaClO_4 等多种含氧酸盐。下列说法正确的是 ()

- A. 含氧酸盐的组成元素均位于元素周期表的 p 区
- B. 基态氯原子核外电子的空间运动状态有 17 种
- C. 含氧酸盐的组成元素中基态原子单电子数目最多的是 O
- D. 钠盐产生焰色的原因是电子由较低能量向较高能量的轨道跃迁时吸收除黄色光以外的光

C 解析: 题述含氧酸盐的组成元素为 Na、Cl、O、Cl 和 O 均位于元素周期表的 p 区, 而 Na 则位于 s 区, A 错误; 已知 Cl 是 17 号元素, 其基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 基态氯原子核外电子的空间运动状态有 $1+1+3+1+3=9$ 种, B 错误; 已知 O 原子核外单电子数为 2, 而 Na 和 Cl 的单电子数均为 1, 故基态原子的单电子数最多的为 O, C 正确; 焰色试验原理是激发态的电子从能量较高的轨道跃迁到能量较低的轨道时, 以一定波长 (可见光区域) 光的形式释放能量, D 错误。

6. 下列有关元素 F、S、O、N 的说法正确的是 ()

- A. 第一电离能: $F > O > N > S$
- B. S 原子的最高能级电子云轮廓图为球形
- C. 电负性: $F > N > O > S$
- D. 基态 S 原子的价层电子的轨道表示式:

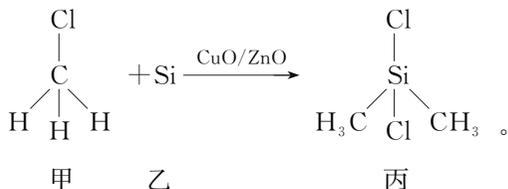


D 解析: 同一周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势, 但第 II A 族、第 V A 族元素原子核外电子处于全充满或半充满的稳定状态, 其第一电离能比同一周期相邻元素的大, 第一电离能大小顺序: $F > N > O > S$, A 错误; S 是 16 号元素, 故其价层电子排布为 $3s^2 3p^4$, S 原子最高能级电子为 3p 电子, 其电子云轮廓图应为哑铃形, B 错误; 同一周期主族元素从左往右电负性依次增大, 同一主族元素从上往下电负性依次减小, 故元素的电负性大小顺序为 $F > O > N > S$, C 错误; 基态 S 原子的价层电子排布

为 $3s^2 3p^4$, 其价层电子的轨道表示式为 $\begin{array}{c} 3s \\ \uparrow\downarrow \\ 3p \\ \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \end{array}$, D 正确。



7. 某课题组合成的 CuO/ZnO 纳米材料能提高有机硅单体合成反应的选择性和产率。化学反应为



下列有关叙述错误的是 ()

- A. 甲中氯、氢、碳的电负性依次减小
- B. 题述物质中有 4 种元素位于周期表 p 区
- C. 催化剂中 Cu、Zn 的第二电离能与第一电离能之差: $\text{Cu} > \text{Zn}$
- D. 基态 Cu 原子 M 层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$

A 解析: 非金属性: $\text{Cl} > \text{C} > \text{H}$, 则电负性: $\text{Cl} > \text{C} > \text{H}$, A 项错误; 氯、碳、硅、氧都位于 p 区, B 项正确; 铜、锌的基态原子价层电子排布分别为 $3d^{10} 4s^1$ 、 $3d^{10} 4s^2$, 全充满结构比半充满结构更稳定, 即锌的第一电离能大于铜, 锌的第二电离能小于铜, 故第二电离能与第一电离能之差较大的是铜, C 项正确; 基态铜原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, M 层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$, D 项正确。

8. A、B、C、D、E 五种元素在周期表中的相对位置如图所示。下列说法正确的是 ()

		A	B		
C		D	E		

- A. C 的简单离子是它所在周期中离子半径最小的
- B. D 和 E 两元素的氧化物对应水化物的酸性: $E > D$
- C. B 是元素周期表中电负性最强的元素
- D. 该五种元素中第一电离能由大到小进行的顺序为 $B > A > E > D > C$

A 解析: 由元素周期表结构可知 A 为 N, B 为 O, C 为 Al, D 为 P, E 为 S。同周期主族元素中非金属元素简单离子半径比金属元素简单离子半径大, 从左往右, 金属元素简单离子半径逐渐减小, C 为 Al, 是第三周期最右边的金属元素, 故 C 的简单离子是它所在周期中离子半径最小的, A 正确; D 为 P, E 为 S, D 和 E 两元素的最高价氧化物对应水化物的酸性: $E > D$, 但氧化物对应水化物的酸性无法比较,

如酸性: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3$, B 错误; B 为 O, F 是周期表中电负性最强的元素, C 错误; 同主族从上到下第一电离能减小, 同周期从左往右元素第一电离能呈增大趋势, 但第 II A 族、第 V A 族元素第一电离能大于同周期相邻元素, 故该五种元素中第一电离能由大到小的顺序为 $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{E} > \text{C}$, D 错误。

9. 下表列出了某短周期主族元素 R 的各级电离能(用 I_1, I_2, \dots 表示, 单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

I_1	I_2	I_3	I_4
740	1 500	7 700	10 500

下列关于 R 元素的判断正确的是 ()

- A. R 的最高正价为 +1 价
 B. R 元素位于元素周期表中第 III A 族
 C. R 元素的第一电离能大于同周期相邻元素
 D. R 元素的基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$

C 解析: R 最外层应有 2 个电子, 所以 R 的最高价为 +2 价, A 错误; 元素 R 第一、第二电离能相差不大, R 元素的第三电离能剧增说明 R 元素位于元素周期表中第 II A 族, B 错误; R 元素的第一电离能大于同周期相邻元素, C 正确; R 元素可能是 Be 或 Mg, 基态 Be 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2$; 基态 Mg 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, D 错误。

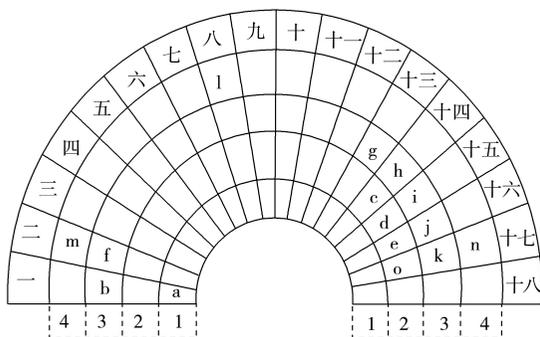
10. 短周期主族元素 X、Y、Z、W、M、N 的原子序数依次增大, X 核外电子只有 1 种运动状态, Y、W 的 2p 轨道均含有 2 个未成对电子, M 是与 X 不同主族的金属元素, N 的氢氧化物具有两性。下列说法正确的是 ()

- A. 电负性: $\text{Z} < \text{Y} < \text{W}$
 B. Y 的氢化物沸点不一定低于 W 的氢化物
 C. 第一电离能: $\text{M} < \text{N}$
 D. N 的单质可以在高温下还原 M 的氧化物

B 解析: 依题意, X 只有一个核外电子, 是氢元素; Y、W 的 2p 轨道均有 2 个未成对电子, 则 Y 的 2p 轨道只有 2 个电子, 是碳元素, W 的 2p 轨道有 4 个电子, 是氧元素; Z 位于 Y、W 中间, 是氮元素; N 的氢氧化物具有两性, 则 N 是铝元素; M 位于氧之后, 与 X 不同主族, 又在 N 之前, 则 M 是镁元素。同一周期元素从左到右电负性增大, 电负性

由小到大的顺序是 $\text{Y} < \text{Z} < \text{W}$, A 错误; Y 是碳, 其氢化物是烃, 种类繁多, 气态、液态、固态的都有, 所以 Y 的氢化物沸点不一定低于 W 的氢化物, B 正确; N 是铝元素, 失去的电子是 3p 能级的, M 是镁元素, 失去的电子是 3s 能级的, 3p 电子的能量比 3s 电子的高, 更易失去, 因此第一电离能大小顺序是 $\text{M} > \text{N}$, C 错误; 镁的金属性比铝的强, 因此 N 的单质(铝)不能还原 M 的氧化物(MgO), D 错误。

11. 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, 对比中学常见的元素周期表, 思考扇形元素周期表的填充规律。下列说法正确的是 ()



- A. 简单离子半径: $\text{j} > \text{k} > \text{o} > \text{b}$
 B. g 的单质能与 NaOH 溶液反应而 f 的单质不能, 则单质还原性: $\text{g} > \text{f}$
 C. g、h、i、j、k 元素的电负性及其对应基态原子的第一电离能均逐渐增大
 D. l 元素位于常见元素周期表的第四周期第 VIII 族, 位于常见元素周期表的 ds 区

A 解析: 由元素在周期表中的位置可知, a 为 H; b 为 Na; c 为 C; d 为 N; e 为 O; f 为 Mg; g 为 Al; h 为 Si; i 为 P; j 为 S; k 为 Cl; l 为 Fe; m 为 Ca; n 为 Br; o 为 F。电子层结构相同, 核电荷数越大离子半径越小, 故简单离子半径: $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{Na}^+$, A 正确; 铝单质能与 NaOH 溶液反应, Mg 不能与 NaOH 溶液反应; 还原性: 镁 > 铝, B 错误; 第一电离能: 磷 > 硫, C 错误; 铁元素位于常见元素周期表的第四周期第 VIII 族, 位于常见元素周期表的 d 区, D 错误。

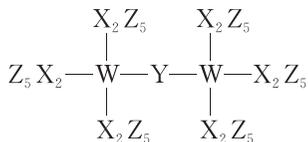
12. 短周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增

大, X与Y形成的某一化合物易生成二聚体, 且X、Y两基态原子的核外电子的空间运动状态相同, Z的基态原子的最高能级的电子数是Y的基态原子的最低能级电子数的一半, W的周期数与族序数相等。下列说法不正确的是 ()

- A. X、Y、Z、W四种元素中, Y的非金属性最强
- B. 简单离子的半径: $X > Y > Z > W$
- C. 电负性大小: $X > Y > W > Z$
- D. Y与Z可形成两种离子化合物, 且阴离子与阳离子的个数比均为1:2

C 解析: 由“X与Y形成的某一化合物易生成二聚体”知该化合物为 NO_2 , X为N元素, Y为O元素, “W的周期数与族序数相等”且W为短周期元素, 则W处于第三周期第ⅢA族, 是Al元素, 基态Y原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 最低能级电子数为2, 则Z的最高能级电子数为1, 且Z的原子序数比Y大, 所以Z为Na元素。N、O、Na、Al四种元素中, O元素非金属性最强, A项正确; 简单离子分别为 N^{3-} 、 O^{2-} 、 Na^+ 、 Al^{3+} , 四种离子的核外电子排布相同, 知四种离子的半径依次减小, B项正确; 电负性相当于得电子能力, O元素电负性最大, C项错误; O与Na可形成 Na_2O 、 Na_2O_2 两种离子化合物, 阴离子与阳离子的个数比均为1:2, D项正确。

13. 科学家合成了一种新的共价化合物(结构简式如图所示), X、Y、Z、W为原子序数依次增大的短周期元素, W的原子序数等于X与Y的原子序数之和。下列说法错误的是 ()



- A. 元素X、Y、Z的最高正价等于其原子的最外层电子数
- B. 电负性: $Z > Y > X$
- C. Z的单质与水能发生置换反应
- D. 原子序数为82的元素与W位于同一主族

A 解析: 根据化合物的结构简式可知, W为Si元素, Y为O元素, X为C元素, Z为F元素。F元素无正价, O元素无+6价, A错误; 根据元素周期

律, 同周期从左到右电负性依次增强, 电负性: $F > O > C$, B正确; F_2 可以与水发生置换反应生成氧气和氟化氢, C正确; 原子序数为82的元素为Pb, 最外层电子数为4, Si为第三周期第ⅣA族元素, 最外层电子数为4, 所以原子序数为82的元素与W位于同一主族, D正确。

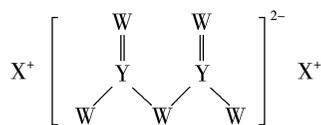
14. 某元素的电离能(单位: eV)如下表所示, 此元素位于元素周期表的族数是 ()

I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
14.5	29.6	47.4	77.5	97.9	551.9	666.8

- A. ⅢA
- B. ⅣA
- C. ⅥA
- D. ⅤA

D 解析: 根据该元素的逐级电离能, 可以看出从 I_6 开始突然增大, 说明该元素很难失去第6个电子, 故其最外层有5个电子, 位于第ⅤA族。

15. 短周期主族元素W、X、Y、Z的原子序数依次增大, X的原子半径是所有短周期主族元素中最大的, W原子的核外电子数与X、Z原子的最外层电子数之和相等, Y的原子序数是Z原子最外层电子数的2倍, 由W、X、Y三种元素形成的化合物M的结构如图所示。下列叙述正确的是 ()



- A. 第一电离能: $Y > Z > X$
- B. 单质Y的熔点高于单质X
- C. 简单氢化物的热稳定性: $Y > Z$
- D. Z的所有含氧酸均为强酸

B 解析: 短周期主族元素W、X、Y、Z的原子序数依次增大, X的原子半径是所有短周期主族元素中最大的, 则X为Na元素; 由M的结构可知: W可以与Y形成2个共价键, 说明W的最外层含有6个电子, 其原子序数小于Na, 则W为O元素; W的核外电子数与X、Z的最外层电子数之和相等, Z的最外层电子数为 $8 - 1 = 7$, Z的原子序数大于Na, 则Z为Cl元素; Y的原子序数是Z的最外层电子数的2倍, Y的原子序数为14, 故Y为Si元素。同一周期元素从左往右第一电离能呈增大趋势, 则元素的第一电离能大小关系为 $Z(\text{Cl}) > Y(\text{Si}) > X(\text{Na})$, A错误; 单质Na熔点较低, B正确;

符号,下同),电负性最大的是_____。

(3)表中元素处于d区的是_____ (填元素符号)。

(4)已知 M^{2+} 的3d轨道中有6个电子,试推出M元素位于周期表的位置:_____。

答案:(1)O $1s^2 2s^2 2p^4$ (2)K F (3)Ti、Cr

(4)第四周期第Ⅷ族

19.有a、b、c、d、e、f、g七种元素,原子序数依次增大,前5种为短周期主族元素,f、g为第四周期的元素。有关信息如表所示,请回答以下问题:

a	a能形成一种硬度最大的固体单质
c	c元素基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$
d	d元素基态原子的 $I_1=578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $I_2=1 817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $I_3=2 745 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $I_4=11 575 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
e	e元素基态原子核外3p轨道半充满
f	f在周期表中第11纵行
g	g元素基态原子最外层电子数为2

(1)a、f的元素符号为_____、_____,分别位于元素周期表的_____区和_____区。

(2)e的基态原子中能量最高的电子所占的轨道形状是_____,其电子云在空间有_____个伸展方向。

(3)d元素基态原子的价层电子的轨道表示式为_____,某元素在元素周期表中处于d元素的左上角对角线处,它们具有部分相似的性质,请写出该元素组成的单质与氢氧化钠溶液反应的化学方程式:_____。

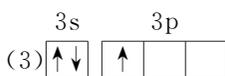
(4)b、c两种元素基态原子的第一电离能由大到小的顺序为_____ (用元素符号表示),主要原因是_____。

(5)g元素基态原子的简化电子排布式为_____。

(6)元素f基态原子的第二电离能_____ (填“>”“<”或“=”)元素g基态原子的第二电离能。

答案:(1)C Cu p ds

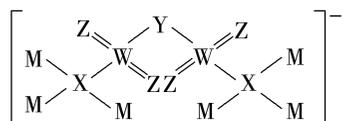
(2)哑铃形 3



(4) $\text{N} > \text{O}$ N原子的2p轨道达到半充满状态,比较稳定,第一电离能较高

(5) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ (6) $>$

20.X、Y、Z、M、W为原子序数依次增大的短周期非金属元素,可与金属R形成具有特殊性质的离子化合物。该盐的阴离子结构如图所示。其中基态X原子每个能级所含电子数相同,R的原子序数等于X、Y、W的原子序数之和。回答下列问题:



(1)基态X原子核外电子的运动状态有_____种,其最高能级的轨道形状为_____。

(2) $(\text{XY})_2$ 分子中所有原子最外层均为8电子稳定结构,该化合物的电子式为_____。

(3)第四周期元素中与基态R原子的单电子数目相同的元素有_____ (填元素符号)。

(4)R在周期表中的位置为_____,其基态原子价层电子的轨道表示式为_____。

(5)X与W的最高价含氧酸的酸性:_____ (填含氧酸的化学式,下同) $>$ _____。写出一个能证明该顺序的离子方程式:_____。

解析:基态X原子每个能级所含电子数相同,根据阴离子结构中X形成4个共价键,可知X为C,Z形成1个双键,则Z为O,原子序数依次增大,则Y为N,W形成6个共价键,则W为S,M形成1个共价键,原子序数小于W,则M为F,R的原子序数等于X、Y、W的原子序数之和,则R为Cu。

答案:(1)6 哑铃形

(2) $:\text{N}:::\text{C}:::\text{N}:$ (3)K、Sc、Ga、Br

(4)第四周期第ⅠB族 $\begin{array}{cc} 3d & 4s \\ \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow & \uparrow \end{array}$

(5) H_2SO_4 H_2CO_3



第一节 共价键

学习任务目标

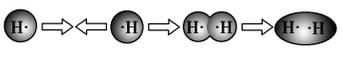
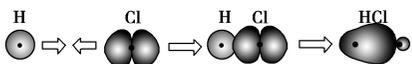
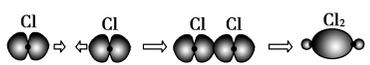
1. 理解共价键的概念与形成过程, 知道共价键的特征、分类, σ 键、 π 键的形成过程及特点。
2. 理解共价键的键参数, 并利用键参数推断某些简单分子的性质。

问题式预习

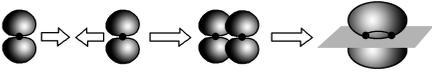
一、共价键

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

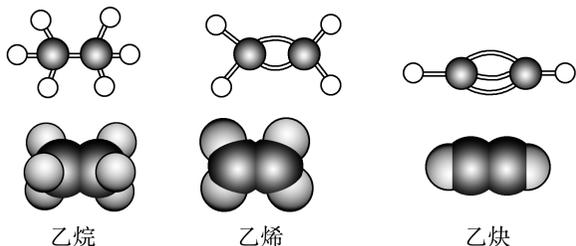
分子空间结构	键角	实例
正四面体形	$109^{\circ}28'$	CH_4 、 CCl_4
平面形	120°	苯、乙烯、 BF_3
三角锥形	107°	NH_3
V 形(或角形)	105°	H_2O
直线形	180°	CO_2 、 CS_2 、 $\text{CH}\equiv\text{CH}$

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. 下列说法正确的是 ()

- A. 共价键的成键原子只能是非金属原子
- B. 所有 σ 键都比 π 键强度大
- C. 所有分子中均存在共价键
- D. 氧原子有 2 个未成对电子, 因而能形成 2 个共价键

D 解析: 共价键的成键原子可以是金属原子, 如 $AlCl_3$ 中 Al 和 Cl 之间是共价键, A 错误; 在 N_2 中, σ 键的强度比 π 键的小, B 错误; 分子中不一定都存在共价键, 如稀有气体为单原子分子, 分子中不存在共价键, C 错误; 氧原子最外层有 6 个电子, 其中有 2 个未成对电子, 因而能形成 2 个共价键达到 8 电子稳定结构, 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。

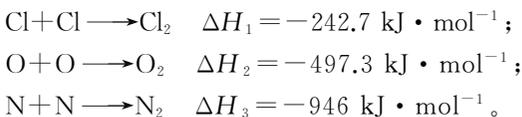
3. 几种共价键的键能如下表所示:

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)
ΔH=-431.8 kJ·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)
ΔH=-463.9 kJ·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 ΔH=-431.8 kJ·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) ΔH=6E(N—H)+3E(Cl—Cl)-E(N≡N)-6E(H—Cl)=6×390.8 kJ·mol⁻¹+3×242.7 kJ·mol⁻¹-946 kJ·mol⁻¹-6×431.8 kJ·mol⁻¹=-463.9 kJ·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

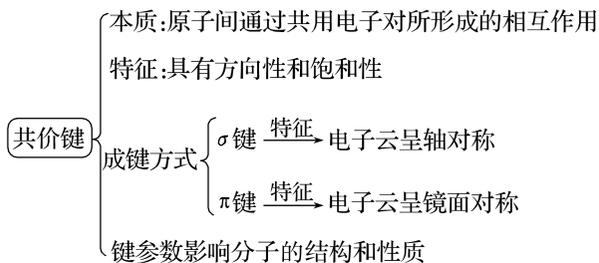
(1)一般键长越短,键能越大,共价键越稳定,分子越稳定。

(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

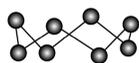
C 解析:氯原子的价电子排布为 $3s^2 3p^5$,故 Cl_2 中是两个氯原子的 p 轨道“头碰头”重叠形成 σ 键。

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 ()

 C_2H_2  S_8  SF_6

- 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. 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. P_4 与 NH_4^+ 中的键角
 D. H_2O_2 与 O_2 分子中氧氧键键能

B 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 项不符合题意; 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) $[H:\overset{\cdot\cdot}{N}:\overset{\cdot\cdot}{H}]^+ [:\overset{\cdot\cdot}{Cl}:\overset{\cdot\cdot}{}]^-$ (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 ($kJ \cdot mol^{-1}$) 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 $\begin{array}{cc} 4s & 4p \\ \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$ 。(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) $\begin{array}{cc} 4s & 4p \\ \uparrow\downarrow & \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$ (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

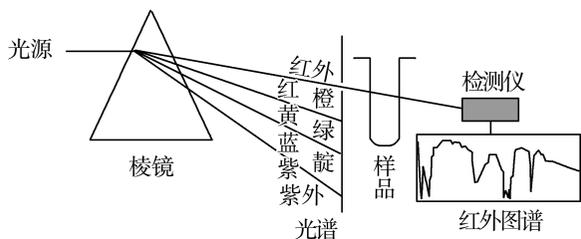
一、分子结构的测定

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

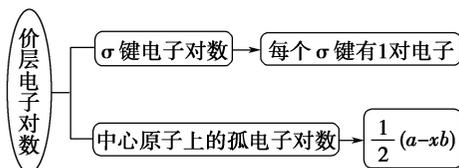
化学式	空间结构	结构式	键角	空间填充模型	球棍模型
CH ₄	正四面体形		109°28'		

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

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

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

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

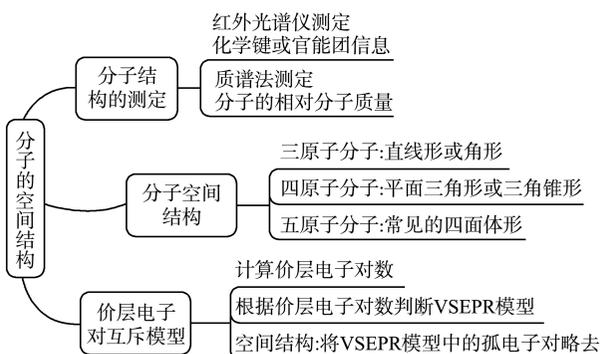
(1) 由于孤电子对比成键电子对更靠近中心原子的原子核, 因而价层电子对之间的斥力大小顺序: 孤电子对与孤电子对之间的斥力 > 孤电子对与成键电子对之间的斥力 > 成键电子对与成键电子对之间的斥力。

(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. 波谱分析是近代发展起来的可测定有机物结构的物理方法。下列说法错误的是 ()

- A. 质谱图中的最高峰对应的横坐标就是有机物分子的相对分子质量
 B. 由红外光谱可获得有机物分子中官能团的信息
 C. 通过核磁共振氢谱可区分 2-丁炔和 1,3-丁二烯
 D. 紫外和可见光谱(UV)也是常用的测定分子结构的方法

A 解析: 一般质谱图中最右边的分子离子峰的质荷比数值为该有机物的相对分子质量, 不能由质谱图中的最高峰对应的横坐标判断相对分子质量, 故 A 错误; 红外光谱图常用来测定有机物分子中含有的化学键或官能团, 故 B 正确; 2-丁炔、1,3-丁二烯中不同化学环境的氢原子种类分别为 1、2, 则核磁共振氢谱可区分两者, 故 C 正确; 紫外和可见光谱(UV)也是常用的测定分子结构的方法, 故 D 正确。

2. 下列粒子的空间结构为正四面体形的是 ()

- A. NH_3 B. PCl_3

- C. CH_3Cl D. SiCl_4

D 解析: A 项中 NH_3 的中心原子 N 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; 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。

① H_2S _____; ② PCl_5 _____;

③ BF_3 _____; ④ NH_3 _____。

(2) 计算下列分子中加“·”原子的价层电子对数。

① CCl_4 _____; ② BeCl_2 _____;

③ BCl_3 _____; ④ PCl_3 _____。

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;

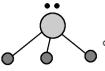
SO_4^{2-} 中, 中心原子 S 的价层电子对数 $= 4 + \frac{6 + 2 - 2 \times 4}{2} = 4$, 无孤电子对, 分子空间结构为正四面体形;

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;

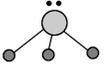
ClO_4^- 中, 中心原子 Cl 的价层电子对数 $= 4 + \frac{7 + 1 - 2 \times 4}{2} = 4$, 无孤电子对, 分子空间结构为正四面体形。

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. 用短线“—”表示共用电子对, 用“·”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 。下列说法错误的是 ()

- A. R 的空间结构为三角锥形
- B. R 可以是 BF_3
- C. R 的 VSEPR 模型为四面体形
- D. R 分子的键角小于 $109^\circ 28'$

B 解析: 在  中含有 3 个单键和 1 个孤电子对, 价层电子对数为 4, 则 R 的 VSEPR 模型为四面体形, 空间结构为三角锥形, 故 A、C 正确; 硼原子最外层含有 3 个电子, BF_3 中硼原子形成 3 个共价键, 硼原子没有孤电子对, 所以 R 不是 BF_3 , 故 B 错误; 三角锥形分子的键角小于 $109^\circ 28'$, 故 D 正确。

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. SO_2 、 CS_2 、 HI 都是直线形分子
- B. BF_3 的键角是 120° 、 SnBr_2 的键角大于 120°
- C. COCl_2 、 BF_3 、 SO_3 都是平面三角形分子
- D. PCl_3 、 NH_3 、 PCl_5 都是三角锥形分子

C 解析: SO_2 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; BF_3 键角为 120° , SnBr_2 键角略小于 120° , B 错误; COCl_2 、 BF_3 、 SO_3 都是平面三角形分子, C 正确; PCl_3 、 NH_3 是三角锥形分子, PCl_5 是三角双锥形分子, D 错误。

10. (1) 硫化氢(H_2S) 分子中, 两个 H—S 的夹角接近 90° , 说明 H_2S 分子的空间结构为 _____。

(2) 二氧化碳(CO_2) 分子中, 两个 C=O 的夹角是 180° , 说明 CO_2 分子的空间结构为 _____。

(3) 能说明 CH_4 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)。

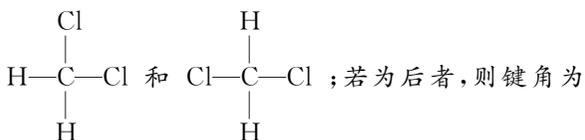
a. 两个键之间的夹角为 $109^\circ 28'$

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(CH_2Cl_2) 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 CH_4 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° , CH_2Cl_2 有两种:



$109^\circ 28'$, CH_2Cl_2 只有一种。

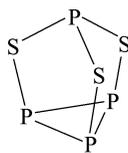
答案: (1) 角形 (2) 直线形 (3) ad

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: H_3PO_4 _____ (填“>”“<”或“=”) H_2SO_4 , 利用元素周期律解释原因: P 和 S 原子的能层数相同, _____。

(2) P_4S_3 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 P_4S_3 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“=”) $109^\circ 28'$ 。

(3) 在 BF_3 分子中, F—B—F 的键角是 _____, BF_3 和过量 NaF 作用可生成 NaBF_4 , BF_4^- 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: $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ 。(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 P_4S_3 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 P_4S_3 分子中孤电子对的数目为 $10N_A$; ③ 从 P_4S_3 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 $109^\circ 28'$ 。(3) 在 BF_3 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° ; BF_4^- 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

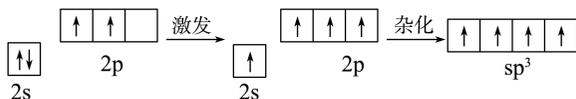
一、杂化轨道理论

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。

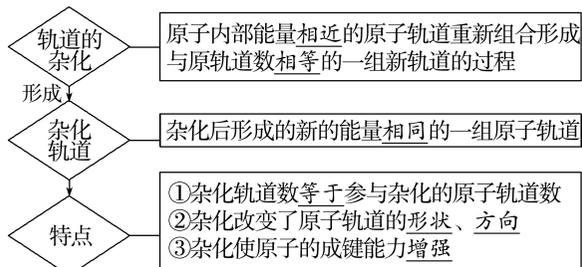
1. 用杂化轨道理论解释甲烷分子的形成

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:



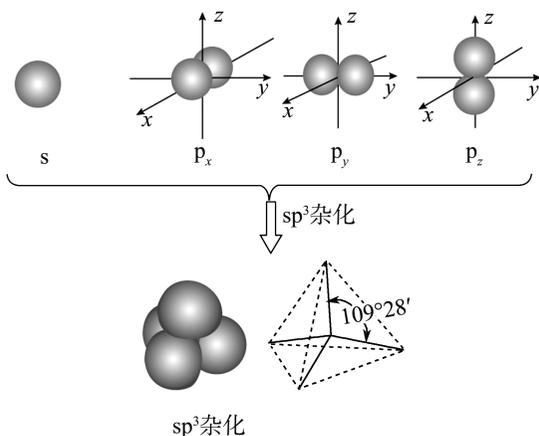
2. 轨道杂化与杂化轨道



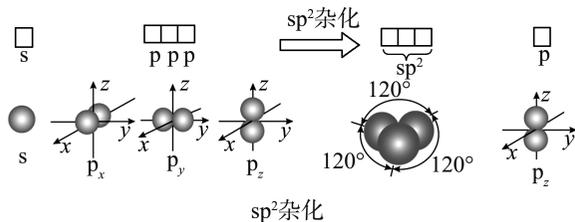
3. 杂化轨道类型及其空间结构

(1) sp^3 杂化轨道

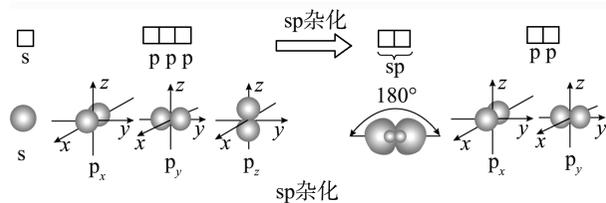
sp^3 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化形成的。 sp^3 杂化轨道间的夹角是 $109^\circ 28'$,空间结构为正四面体形(如下图所示)。

(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

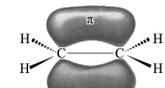
任务 杂化类型与分子空间结构

[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]

- 下列有关杂化轨道理论的说法正确的是 ()
 - NCl_3 分子呈三角锥形,这是氮原子采取 sp^2 杂化的结果
 - 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 ()

- $SOCl_2$
- BF_4^-
- CH_2Br_2
- $AlCl_3$

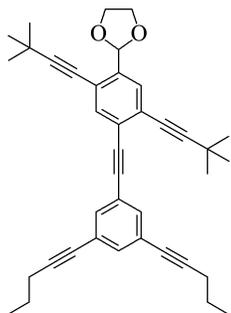
D 解析: $SOCl_2$ 、 BF_4^- 、 CH_2Br_2 中,中心原子的价层电子对数均为 4,均采取 sp^3 杂化,而 $AlCl_3$ 中的中心原子的价层电子对数为 3,属于 sp^2 杂化,选 D。

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 ()

- ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 中 Cl 原子的杂化方式相同
- 基态 Cl 原子核外电子的空间运动状态有 9 种
- 键角: $ClO_2^- > ClO_3^- > ClO_4^-$
- 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. 多位化学家用简单的偶联反应合成了如图所示的“纳米小人”分子。下列有关该分子结构的说法不正确的是 ()

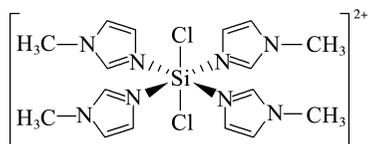


- A. 该分子中的碳原子采取的杂化方式有 sp 、 sp^2 、 sp^3
 B. 该分子中的氧原子采取 sp^3 杂化
 C. “纳米小人”头部的所有原子不能在同一平面内
 D. “纳米小人”手、脚部位的碳原子不杂化

解析: 该分子中碳碳三键上的碳原子采取 sp 杂化, 苯环上的碳原子采取 sp^2 杂化, 其他碳原子采取 sp^3 杂化, A 正确; 该分子中的氧原子有 2 个 σ 键电子对, 有 2 个孤电子对, 价层电子对数为 4, 故其采取 sp^3 杂化, B 正确; “纳米小人”头部的碳原子均为 sp^3 杂化, 碳原子与所连原子形成四面体, 不在同一平面上, C 正确; “纳米小人”手、脚部位的碳原子都属于饱和碳原子, 均采取 sp^3 杂化, D 错误。

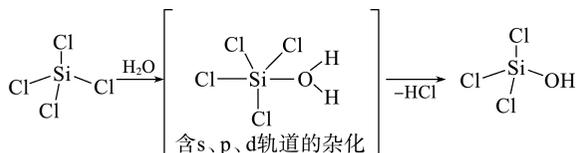
5. 回答下列问题:

(1) $SiCl_4$ 与 N-甲基咪唑 (H_3C-N 咪唑) 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 $\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -N=P- \\ | \\ R \end{array} \right]_n$, 则 P 的杂化方式为 _____。

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 (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

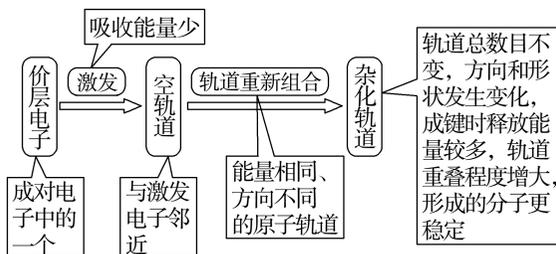
(1) 利用价层电子对互斥模型、杂化轨道理论判断分子的空间结构的思路: 价层电子对 $\xrightarrow{\text{判断}}$ VSEPR 模型 $\xrightarrow{\text{判断}}$ 杂化轨道类型。

(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

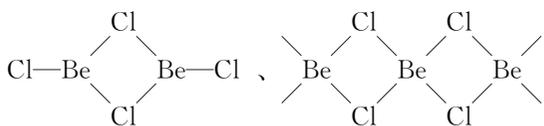
1. 下列关于杂化轨道的叙述正确的是 ()

- 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。

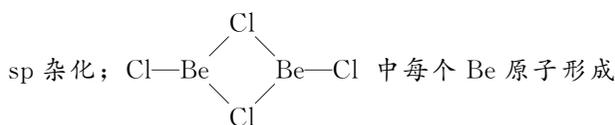
2. $BeCl_2$ 是共价分子, 可以以单体、二聚体和多聚体形式存在, 三者结构简式依次如图所示。其单体、二聚体和多聚体中 Be 的杂化轨道类型依次为 ()

Cl—Be—Cl、

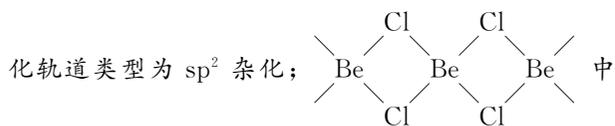


- A. sp^3 、 sp^2 、 sp
- B. sp^2 、 sp 、 sp^3
- C. sp^2 、 sp^3 、 sp
- D. sp 、 sp^2 、 sp^3

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

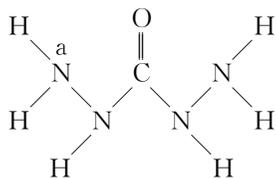
(3)4 sp^3 四面体形

(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

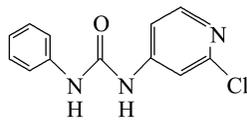
错误。

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离子键

B 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错误。

9.氯吡苯脲是一种常用的膨大剂,其结构简式为

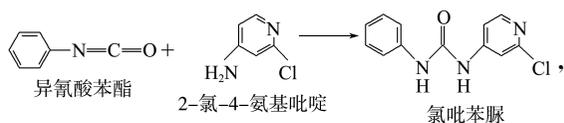


它是经国家批准使用的植物生长调节剂。

(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

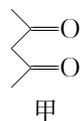
(4) ① $H-O$ 的键能大于 $H-N$ 的键能

② 角形、三角锥形、直线形 sp^3 、 sp^3 、 sp

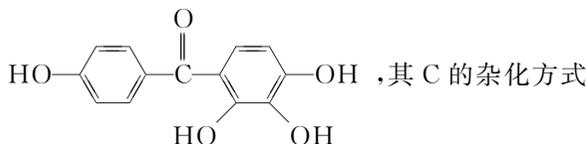
10. 回答下列问题:

(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_____。

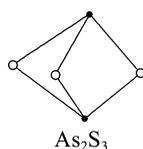


(3) 近年来光刻胶的发展趋势是应用含有多羟基的二苯甲酮类化合物, 如:



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

阶段能力拔高(二)

共价键与分子的空间结构

一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 下列关于化学键的说法不正确的是 ()

A. 乙烯中 $C=C$ 的键能小于乙烷中 $C-C$ 的键能的 2 倍

B. σ 键可以绕键轴旋转, π 键不能绕键轴旋转

C. 在气体单质中, 一定有 σ 键, 可能有 π 键

D. $s-p$ σ 键和 $p-p$ σ 键电子云图形都是轴对称

C 解析: 碳碳双键中一个是 π 键, 一个是 σ 键, 碳碳单键是 σ 键, π 键的键能一般小于 σ 键, 所以乙烯中 $C=C$ 的键能小于乙烷中 $C-C$ 的键能的 2 倍, A 正确; σ 键为轴对称, 可以绕键轴旋转, π 键呈镜面对称, 无法绕键轴旋转, B 正确; 气体单质中可能不存在化学键, 如稀有气体单质中, C 错误; $s-p$ σ 键和 $p-p$ σ 键电子云图形都是轴对称的, D 正确。

2. 下列与键参数有关的说法中, 错误的是 ()

A. 键角: $CO_2 > CH_4 > H_2O > NH_3$

B. 键长: $Si-H > P-H > S-H > Cl-H$

C. 键能: $E(H-F) > E(H-Cl) > E(H-Br) > E(H-I)$

D. 结构相似的分子, 共价键的键能越大, 分子通常越稳定

A 解析: CO_2 为直线形分子, 键角为 180° , CH_4 为正四面体形分子, 键角为 $109^\circ 28'$, H_2O 的中心原子形成 2 个 σ 键, O 原子上的孤电子对数 $= \frac{6-2 \times 1}{2} = 2$, VSEPR 模型为四面体形, NH_3 的中心原子形成 3 个 σ 键, N 原子上的孤电子对数 $= \frac{5-3 \times 1}{2} = 1$, VSEPR 模型为四面体形, 因排斥力: 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, 因此键角: $CO_2 > CH_4 > NH_3 > H_2O$ 。

3. $s-p$ σ 键与 $p-p$ σ 键的区别在于 ()

A. 前者是电子云的重叠, 后者没有电子云的重叠

B. 前者有 K 层电子云成键, 后者肯定无 K 层电子云成键

C. 前者是电子云“头碰头”重叠, 后者是电子云“肩并肩”重叠

D. 前者是电子云“肩并肩”重叠, 后者是电子云“头碰头”重叠

B 解析: 凡是 σ 键, 都是电子云“头碰头”的重叠。 $s-p$ σ 键是由 s 能级的电子云(球形)与 p 能级的电子云(哑铃形)“头碰头”重叠形成的。由于 K 层不存在 p 能级, 故 $p-p$ σ 键不可能有 K 层电子云成键。

4. 下列判断正确的是 ()

A. SO_2 、 CS_2 、 HI 都是直线形分子

B. BF_3 的键角为 120° , $SnBr_2$ 的键角大于 120°

C. CH_2O 、 BF_3 、 SO_3 都是平面三角形分子

D. PCl_3 、 NH_3 、 PCl_5 都是三角锥形分子

C 解析: SO_2 是 V 形分子, CS_2 、 HI 是直线形分子, A 错误; BF_3 的键角为 120° , 是平面三角形分子, 而 Sn 原子价电子数是 4, $SnBr_2$ 中 Sn 的两个价电子与 Br 形成共价键, 还有 1 个孤电子对, 孤电子对对成键电子对有排斥作用, 使键角小于 120° , B 错误; CH_2O 、 BF_3 、 SO_3 都是平面三角形分子, C 正确; PCl_3 、 NH_3 都是三角锥形分子, 而 PCl_5 是三角双锥形分子, D 错误。

5. 已知次氯酸分子的结构式为 $H-O-Cl$, 下列说法正确的是 ()

A. O 原子发生 sp 杂化

B. O 原子与 H、Cl 都形成 π 键

C. 该分子为 V 形分子

D. 该分子的电子式是 $H:O:Cl$

C 解析: $HClO$ 分子的结构式为 $H-O-Cl$, O 原子应为 sp^3 杂化, 形成 4 个杂化轨道, 有 2 个孤电子对, 有 2 个杂化轨道分别与 H 原子和 Cl 原子各形成 1 个 σ 键。

6. 下列说法正确的是 ()

A. P_4 和 CH_4 都是正四面体形分子, 且键角相等

B. 基态 O 原子核外有 8 种运动状态不同的电子

C. Fe 成为阳离子时首先失去 3d 轨道上的电子

D. PH_3 中孤电子对与成键电子对的排斥作用比成键电子对之间的排斥作用弱

B 解析: P_4 和 CH_4 都是正四面体形分子, 而 P_4 中 P 位于 4 个顶点, $P-P-P$ 之间的夹角为 60° , CH_4 中 C 原子位于中心, H 原子位于顶点, $H-C-H$ 之间的夹角为 $109^\circ 28'$, A 错误; 氧原子核外有 8 个电子, 8 个电子的运动状态都不相同, B 正确; Fe 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, Fe 在反应时首先失去 4s 轨道上 2 个电子, 再失去 3d 轨道上

的电子, C 错误; 孤电子对与成键电子对的排斥作用比成键电子对之间的排斥作用强, 即 PH_3 中的 1 个孤电子对与另外 3 个 σ 键电子对之间的排斥作用比 3 个 σ 键电子对相互之间的排斥作用要强, D 错误。

7. 防晒霜之所以能有效地减轻紫外线对人体的伤害, 是因为它所含的有效成分的分子中含有 π 键, 这些有效成分的分子中的 π 电子可在吸收紫外线后被激发, 从而阻挡部分紫外线对皮肤的伤害。下列物质中没有防晒效果的是 ()

- A. 氨基苯甲酸
B. 羟基丙酮
C. 肉桂酸 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$)
D. 酒精

D 解析: π 键只存在于不饱和键中, 选项 A、B、C 中均含有 $\text{C}=\text{O}$, 有 π 键, 而 D 项中无不饱和键, 不含有 π 键, 因而酒精没有防晒效果, 故选 D 项。

8. SO_4^{2-} 中存在一种特殊的 π 键, 它是由氧原子的 p 轨道(该 p 轨道上有孤电子对)与中心硫原子的空 3d 轨道发生肩并肩重叠而形成, 称为 d-p π 键。下列粒子可能含有 d-p π 键的是 ()

- A. CO_3^{2-} B. NCl_3
C. ClO_3^- D. PH_3

C 解析: PH_3 、 NCl_3 中只有单键, 即只含有 σ 键, 没有 π 键; ClO_3^- 中 Cl 原子的 3p 轨道含有电子, 3d 为空轨道, 所以氧原子 p 轨道与中心原子的 3d 空轨道发生“肩并肩”重叠而形成 d-p π 键, 而 CO_3^{2-} 中 C 原子的 3p 轨道为空轨道, 综上所述可知, 可能含有 d-p π 键的是 ClO_3^- 。

9. 下表关于各粒子的描述完全正确的一项是 ()

选项	A	B	C	D
分子或离子的化学式	H_2F^+	PCl_3	NO_2^-	BH_4^-
中心原子的杂化轨道类型	sp	sp^3	sp^2	sp^3
VSEPR 模型	直线形	四面体形	平面三角形	正四面体形
分子或离子的空间结构	直线形	正四面体形	V 形	三角锥形

C 解析: H_2F^+ 中 F 原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 2, 则离子的 VSEPR 模型为四面体形, 中心原子采用 sp^3 杂化, 离子的空间结构为 V 形, A 错误; PCl_3 中 P 原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 1, 则分子的 VSEPR 模型为四面体形, 磷原子采用 sp^3 杂化, 分子的空间结构为三角锥形, B 错误; NO_2^- 中 N 原子的价层电子对数为 3, 孤电子对数为 1, 离子的 VSEPR 模型为平面三角形, 中心原子采用 sp^2 杂化, 离子的空间结构为 V 形, C 正确; BH_4^- 中 B 原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 0, 离子的 VSEPR 模型为正四面体形, 中心原子采用 sp^3 杂化, 离子的空间结构为正四面体形, D 错误。

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

- A. ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 中 Cl 原子的杂化方式均为 sp^3 杂化
B. 基态 Cl 原子核外电子的空间运动状态有 9 种
C. 键角: $\text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$
D. Cl_2O 的空间结构为 V 形, 分子中的化学键的键长和键角可以通过 X 射线衍射实验获得

C 解析: ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 的 VSEPR 模型均为四面体形, 中心原子的价层电子对数均为 4, 因此 Cl 的杂化方式都是 sp^3 , A 正确; 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, 中心原子上孤电子对越多, 对成键电子对的排斥力越强, 键角越小, ClO_2^- 有 2 个孤电子对, 空间结构呈 V 形, 键角为 105° , ClO_3^- 有 1 个孤电子对, 空间结构呈三角锥形, 键角为 107° , ClO_4^- 没有孤电子对, 空间结构呈正四面体形, 键角为 $109^\circ 28'$, 键角大小关系为 $\text{ClO}_2^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^-$, C 错误; Cl_2O 中心原子为 O 原子, 杂化方式为 sp^3 , 有 2 个孤电子对, 因此空间结构为 V 形, 分子中的化学键的键长和键角可以通过 X 射线衍射实验获得, D 正确。

11. 三氟化氮(NF_3) 是常见的蚀刻剂, 用 F_2 制备 NF_3 的反应的化学方程式为 $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 \xrightarrow{\text{Cu}} \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$ 。下列说法错误的是 ()

A. NF_3 空间结构为三角锥形

B. Cu 是过渡元素, 位于元素周期表的 ds 区

C. NF_3 和 NH_4^+ 中氮原子的杂化轨道类型不相同

D. 若有 0.4 mol NH_3 参加反应, 转移电子的物质的量为 0.6 mol

C 解析: NF_3 中氮原子的价层电子对数 = $3 +$

$\frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$, 有 1 个孤电子对, 中心原子采

用 sp^3 杂化, 所以空间结构为三角锥形, A 正确;

Cu 是 29 号元素, 属于过渡元素, 位于元素周期表的 ds 区, B 正确; NH_4^+ 中氮原子的价层电子对数

= $4 + \frac{1}{2} \times (5 - 1 - 4 \times 1) = 4$, 由 A 项可知, 两者相

同, 杂化轨道类型相同, 都是 sp^3 杂化, C 错误; 由

题中的化学方程式可知, 每 4 mol NH_3 参加反应,

有 1 mol NH_3 被氧化, 转移 6 mol 电子, 所以

0.4 mol NH_3 参加反应的有 0.1 mol NH_3 被氧化,

转移电子的物质的量为 0.6 mol, D 正确。

12. PCl_3 是合成多种有机农药的原料, 下列判断错误的是 ()

A. PCl_3 中 P 原子为 sp^2 杂化, 分子呈三角锥形

B. P 的电负性小于 S, 而 P 的第一电离能大于 S 的第一电离能

C. PCl_3 的键角大于 PF_3 的键角

D. PCl_3 稳定性低于 PF_3 , 因为 P—F 键能大

C 解析: PCl_3 中 P 原子的价层电子对数为 4, 采

取 sp^3 杂化, 有 3 个 σ 键和 1 个孤电子对, 所以空间结构为三角锥形, A 正确; P 的电负性小于 S,

但是 P 原子的价层电子排布为 $3s^2 3p^3$, 3p 轨道有 3 个电子, 处于半充满稳定状态, 所以第一电离能

大于 S 的第一电离能, B 正确; 因为 F 原子半径较小, F 原子之间的距离较近, F 原子之间的排斥力

较大, 键角较大, C 错误; 因为 F 原子半径小, P—F 键长较短, 键能较大, 所以 PF_3 稳定性较强, D

正确。

13. 三甲基镓 $[(\text{CH}_3)_3\text{Ga}]$ 是应用最广泛的一种金属有机化合物, 可通过反应制备: $\text{GaCl}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{Al} \xrightarrow{\Delta} (\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AlCl}_3$ 。下列说法错误的是 ()

A. Al 原子的核外电子有 7 种空间运动状态

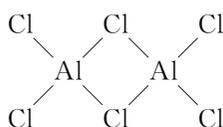
B. $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 中 Ga 原子的杂化方式为 sp^2

C. AlCl_3 常以二聚体 (Al_2Cl_6) 形式存在, 二聚体中各原子最外层均满足 8 电子结构

D. Al 的第一电离能比同周期相邻元素大

D 解析: Al 原子的核外电子有 13 个电子, 占据 7 个轨道, 有 7 种空间运动状态, A 正确; $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$

中 Ga 原子的价层电子对数是 3, 采取 sp^2 杂化, B 正确; AlCl_3 常以二聚体 (Al_2Cl_6) 形式存在:



, 二聚体中各原子最外层均满

足 8 电子结构, C 正确; Al 的第一电离能比 Mg

小, 因为 Mg 的 3s 能级处于全充满状态, 更稳定,

所以 Al 的第一电离能比同周期相邻的 Mg 元素小, D 错误。

14. 短周期元素 X、Y、Z 原子序数依次增大, X 元素基态原子有 2 个未成对电子, Y 元素基态原子的核外 p 电子数比 s 电子数少 1 个, Z 的一种“超原子” (Z_{13}^-) 具有 40 个价电子。下列说法错误的是 ()

A. X、Y、Z 的电负性和电离能大小顺序均为 $Y > X > Z$

B. XO_3^{2-} 的空间结构为平面三角形

C. YO_3^- 中心原子的杂化方式为 sp^2 杂化

D. 简单离子半径: $Y < Z$

D 解析: 短周期元素 X、Y、Z 原子序数依次增大, Z 的一种超原子 Z_{13}^- 具有 40 个价电子, 则 Z 原子的

价电子数为 $\frac{40-1}{13} = 3$, 则 Z 为铝元素; Y 元素基态

原子的核外 p 电子数比 s 电子数少 1 个, 则 Y 为氮元素; X 元素基态原子有 2 个未成对电子, 则 X 为碳元素。金属元素的电负性和电离能均小于非金属元素, 同周期主族元素, 从左到右第一电离能呈增大趋势、电负性依次增大, 所以碳、氮、铝三种元素的电负性和电离能的大小顺序均为 $Y > X > Z$, A 正确; 碳酸根离子中碳原子的价层电子对数为 3、孤电子对数为 0, 离子的空间结构为平面三角形, B 正确; 硝酸根离子中氮原子的价层电子对数为 3, 氮原子的杂化方式为 sp^2 杂化, C 正确; 电子层结构相同的离子, 核电荷数越大, 离子半径越小, 则氮离子的离子半径大于铝离子,

D 错误。

15. 已知有关氮、磷的单键和三键的键能数据如表所示:

化学键	N—N	N≡N	P—P	P≡P
键能/(kJ·mol ⁻¹)	193	946	197	489

下列说法不正确的是 ()

A. 1 mol P₄ 中含 P—P 的数目为 4N_A (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)

B. P₄ 中的 P 原子采取 sp³ 杂化

C. P 原子半径较大, 不易形成 π 键

D. N₂ 比 N₄ () 能量更低, 所以氮元素通常

以 N₂ 形式存在

A 解析: 由 P₄ 的结构简式可知, 1 个 P₄ 分子中含有 6 个 P—P, 故 1 mol P₄ 中含 P—P 的数目为 6N_A, A 错误; P₄ 中 P 原子的价层电子对数 = 3 + $\frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$, 故 P₄ 分子中 P 原子采取 sp³ 杂化, B 正确; π 键是轨道以“肩并肩”重叠形成的共价键, P 原子半径比 N 原子半径大, 在相互靠近时“肩并肩”形成 π 键的概率就小, 因此 P 原子之间不易形成 π 键, C 正确; N₂ 中有一个 N≡N, N₄ 中共有 6 个 N—N, 由表可知 N≡N 键能比 N—N 键能的 3 倍大, 则 N₂ 比 N₄ 能量更低, D 正确。

二、非选择题

16. 回答下列问题:

(1) 指出下列粒子的空间结构。

① OF₂: _____; ② BeF₂: _____;

③ PF₃: _____; ④ SO₃: _____。

(2) 在 BF₃ 分子中, F—B—F 的键角是 _____, 硼原子的杂化轨道类型为 _____, BF₃ 和过量 NaF 作用可生成 NaBF₄, BF₄⁻ 的空间结构为 _____。

(3) 胼(N₂H₄) 分子可视为 NH₃ 中的一个氢原子被—NH₂(氨基) 取代形成的另一种氮的氢化物。NH₃ 的空间结构是 _____; N₂H₄ 中氮原子的杂化轨道类型是 _____。

(4) H⁺ 可与 H₂O 形成 H₃O⁺, H₃O⁺ 中氧原子采用 _____ 杂化。H₃O⁺ 中 H—O—H 键角

比 H₂O 中 H—O—H 键角大, 原因为 _____。

(5) SO₄²⁻ 的空间结构是 _____, 其中硫原子的杂化轨道类型是 _____。

答案: (1) ① V 形 ② 直线形 ③ 三角锥形

④ 平面三角形 (2) 120° sp² 正四面体形

(3) 三角锥形 sp³ (4) sp³ H₂O 中 O 原子有 2 个孤电子对, H₃O⁺ 中 O 原子只有 1 个孤电子对, 排斥力较小 (5) 正四面体形 sp³

17. 含碳元素的物质是化学世界中最庞大的家族, 请填写下列空格。

(1) CH₄ 中的化学键从形成过程来看, 属于 _____ (填“σ”或“π”) 键, 从其极性来看属于 _____ 键。

(2) CO₂ 和 CH₃OH 中 C 原子的杂化方式分别为 _____ 和 _____。

(3) 利用 CO 可以合成化工原料 COCl₂, COCl₂ 的

结构式为  Cl—C—Cl, 每个 COCl₂ 分子内含有的 σ 键、π 键数目为 _____ (填字母序号)。

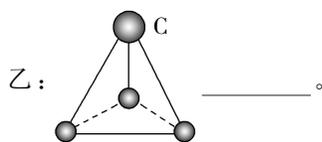
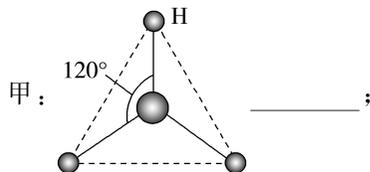
A. 4 个 σ 键

B. 2 个 σ 键、2 个 π 键

C. 2 个 σ 键、1 个 π 键

D. 3 个 σ 键、1 个 π 键

(4) 有两种活性反应中间体粒子, 它们的粒子中均含有 1 个 C 原子和 3 个 H 原子。请依据给出的这两种粒子的球棍模型, 写出相应的离子符号:



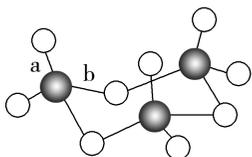
答案: (1) σ 极性(或极性共价)

(2) sp sp³ (3) D (4) CH₃⁺ CH₃⁻

18. (1) F₂ 通入稀 NaOH 溶液中可生成 OF₂, OF₂ 的空间结构为 _____, 其中氧原子的杂化方式为 _____。

(2) V₂O₅ 常用作 SO₂ 转化为 SO₃ 的催化剂。SO₂ 中 S 原子的价层电子对数是 _____, 分子的空

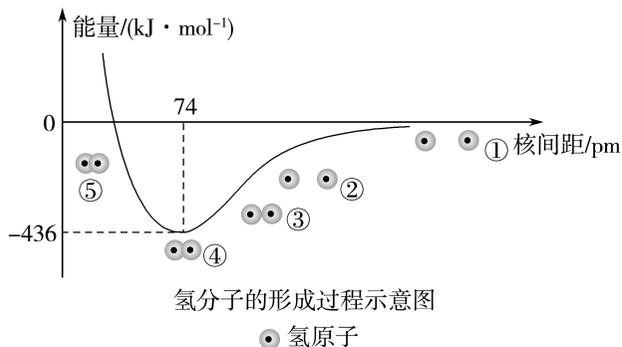
间结构为_____；气态 SO_3 为单分子，该分子中 S 原子的杂化轨道类型为_____； SO_3 的三聚体环状结构如图所示，该结构中 S 原子的杂化轨道类型为_____；该结构中 S—O 键长有两类，一类键长约 140 pm，另一类键长约 160 pm，较短的键为_____（填图中字母），该分子中含有_____个 σ 键。



答案：(1) V 形 sp^3 (2) 3 V 形 sp^2 sp^3 a

12

19. I. 已知氢分子的形成过程如图所示，请据图回答问题。



(1) H—H 的键长为_____，①~⑤中，体系能量由高到低的顺序是_____。

(2) 下列说法正确的是_____（填字母序号）。

- A. 氢分子中含有 1 个 π 键
 B. 由①到④，电子在核间出现的概率增大
 C. 由④到⑤，必须消耗外界的能量
 D. 氢分子中含有 1 个极性共价键

II. 几种常见化学键的键能如表所示。

化学键	Si—O	H—O	O=O	Si—Si	Si—C
键能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	452	462.8	497.3	226	X

请回答下列问题：

(1) 试比较 Si—Si 与 Si—C 的键能大小：X _____（填“>”“<”或“=”） $226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) H_2 被认为是 21 世纪人类最理想的燃料，而又有科学家提出硅是“21 世纪的能源”“未来的石油”等观点。试计算每千克 H_2 燃烧（生成水蒸气）放

出的热量约为_____；每摩尔硅完全燃烧放出的热量约为_____（已知 1 mol Si 中含有 2 mol Si—Si，1 mol SiO_2 中含有 4 mol Si—O）。

答案：I. (1) 74 pm ①⑤②③④ (2) BC

II. (1) > (2) 120 475 kJ 858.7 kJ

20. A、B、C、D 为原子序数依次增大的四种元素， A^{2-} 和 B^+ 具有相同的电子层结构，C、D 为同周期元素，C 元素的核外电子总数是最外层电子数的 3 倍；D 元素最外层有一个未成对电子。回答下列问题：

(1) 四种元素中电负性最大的是_____（填元素符号），其中 A 原子的电子排布式为_____。

(2) A 和 B 的氢化物所含的化学键类型分别为_____和_____。

(3) C 和 D 反应可生成组成比为 1:3 的化合物 E，E 的空间结构为_____，中心原子的杂化轨道类型为_____。

(4) 化合物 D_2A 的空间结构为_____，中心原子的价层电子对数为_____。

解析：C 核外电子总数是最外层电子数的 3 倍，则 C 为 Li 或 P，由于 A、B 均可形成阴、阳离子且原子序数小于 C，则 C 只能为 P，D 最外层有一个未成对电子，原子序数大于 P，则 D 为 Cl，则 A、B 分别为第二、三周期元素，故 A 为 O，B 为 Na。

(1) 四种元素分别为 O、Na、P、Cl，故电负性最大的是 O；A 为 O，氧原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 。

(2) A 和 B 的氢化物分别为 H_2O 、NaH， H_2O 只含共价键，NaH 只含离子键。

(3) C 和 D 反应可生成组成比为 1:3 的化合物 E，则 E 为 PCl_3 ，中心原子 P 的价层电子对数为 $3 + \frac{5-1 \times 3}{2} = 4$ ，含 1 个孤电子对，所以空间结构为三角锥形，中心原子的杂化方式为 sp^3 杂化。

(4) D_2A 为 Cl_2O ，中心原子 O 的价层电子对数为 $2 + \frac{6-1 \times 2}{2} = 4$ ，含 2 个孤电子对，空间结构为 V 形。

答案：(1) O $1s^2 2s^2 2p^4$

(2) 共价键 离子键 (3) 三角锥形 sp^3

(4) V 形 4

第三节 分子结构与物质的性质

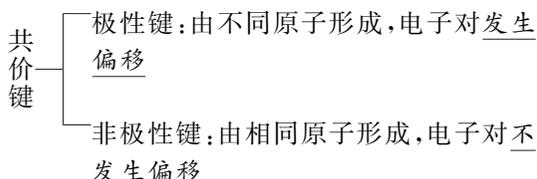
学习任务目标

- 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。

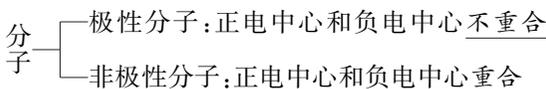
问题式预习

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

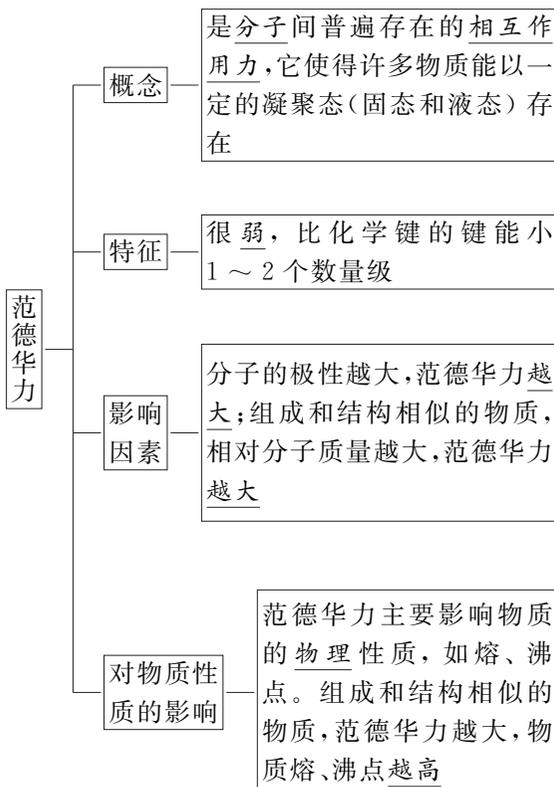
羧酸	pK _a
三氯乙酸(CCl ₃ COOH)	0.65
三氟乙酸(CF ₃ COOH)	0.23

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

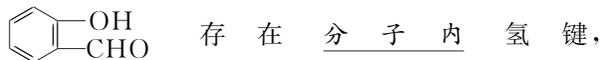
已经与电负性很大的原子(如 N、F、O)形成共价键的氢原子与另一个电负性很大的原子之间的作用力。

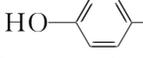
(2) 表示方法

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

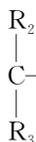
具有完全相同的组成和原子排列的一对分子,如同左手和右手一样互为镜像,却在三维空间里不能叠合,互称手性异构体。

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

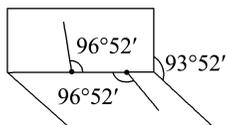
在有机合成的过程中使用手性催化剂可以只得到或者主要得到一种手性分子,这种独特的合成方法称为手性合成。

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。

[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。

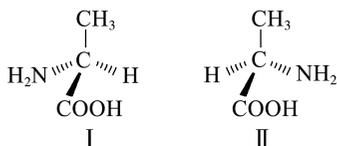
2. (2023·山东卷)下列分子属于极性分子的是 ()

- 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. 丙氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$)分子为手性分子, 它存在手性异构体, 如下图所示, 下列关于丙氨酸的两种手性异构体(I 和 II)的说法正确的是 ()



- A. I 和 II 分子中均存在 2 个手性碳原子
 B. I 和 II 呈镜面对称, 具有不同的分子极性
 C. I 和 II 分子都是极性分子, 只含有极性键, 不含非极性键
 D. I 和 II 的化学键相同, 但分子的性质不同

解析: 丙氨酸 $[\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}]$ 中有 1 个碳原子连接四个不同的原子或基团, 故该分子中含有 1 个手性碳原子, 故 A 错误; 手性异构又称镜面异构, 具有相同的分子极性, 都是极性分子, 故 B 错误; I 和 II 分子都是极性分子, 分子中含有极性键, 如 C—H, 也含非极性键, 如 C—C, 故 C 错误; I 和 II 互为对映异构体, 结构不同, 因此分子的性质不同, 故 D 正确。

4. 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)。

a. 该分子呈平面三角形

- b. 该分子中的化学键为极性键
 c. 该分子为极性分子
 d. 因 N—Cl 的键能大, 故 NCl_3 稳定

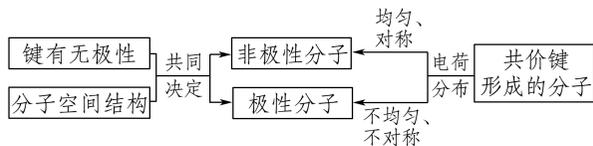
解析: (1) N_4 分子是正四面体结构, 是一种非极性分子。(2) NH_3 分子与 PH_3 分子结构相似, P—H 为不同元素原子之间形成的共价键, 为极性键, PH_3 分子空间结构为三角锥形, 正电中心和负电中心不重合, PH_3 为极性分子。(3) NCl_3 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5 - 3 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 1, 该分子为三角锥形, a 错误; N、Cl 之间形成的键应为极性键, b 正确; NCl_3 分子中正电中心和负电中心不重合, 该分子为极性分子, c 正确; 共价键的键能越大, 含有该键的物质越稳定, d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

① 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。

② 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。

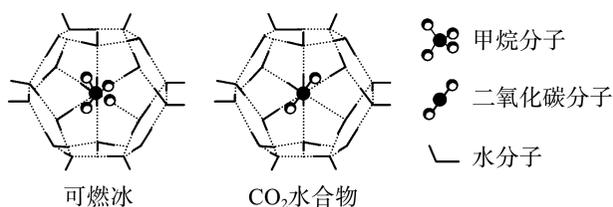
任务二 范德华力与氢键

[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 CO₂ 水合物中分子间存在哪两种作用力?

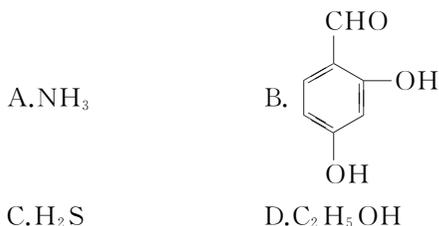
提示:范德华力和氢键。

活动 3 如何解释卤素单质从 F₂→I₂ 的熔点和沸点越来越高?

提示:从 F₂→I₂, 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 ()



B 解析:通常能形成氢键的分子中含有 N—H、H—O 或 H—F。NH₃、CH₃CH₂OH 有氢键但只存在于分子间。B 项有机物中的 O—H 与另一分子中—CHO 的 O 可在分子间形成氢键,同一分子的 O—H 与邻位—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 CH₃CH₂OH 的沸点高于 CH₃OCH₃
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

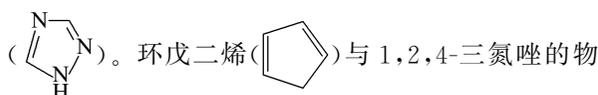
A 解析:① HF 能形成分子间氢键, HF 的熔、沸点比同族其他元素的氢化物高;② CH₃CH₂OH 能形成分子间氢键, CH₃OCH₃ 不能, CH₃CH₂OH 的沸点高于 CH₃OCH₃;③ 氧元素非金属性比硫元素强, O—H 键能大于 S—H 键能, 水分子比硫化氢分子稳定;④ 醇中羟基和羧酸中羧基能和溶剂水分子形成分子间氢键, 增大溶解度, 小分子的醇、羧酸可以和水以任意比互溶;⑤ 邻羟基苯甲酸可形成分子内氢键, 使物质的熔、沸点降低, 对羟基苯甲酸可形成分子间氢键, 使物质的熔、沸点升高, 故邻羟基苯甲酸的熔、沸点比对羟基苯甲酸的低;所以, 五项中与氢键无关的只有③。

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 CH₂=CH₂,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 CH₄,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 [Fe(Htrz)₃](ClO₄)₂, 其中 Htrz 为 1,2,4-三氮唑



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: $CF_4 < CCl_4 < CBr_4$ 。

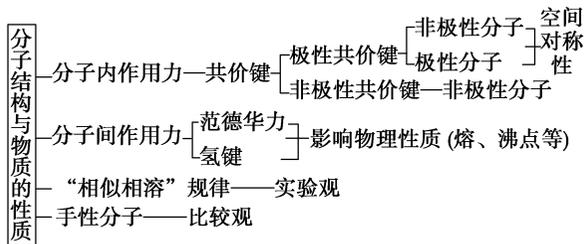
(3) 范德华力只影响物质的物理性质,而化学键主要影响物质的化学性质。

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. 下列各组物质中,都是由极性键构成的非极性分子的是 ()

- A. NH_3 和 CH_4 B. CO_2 和 CCl_4
C. CH_3Cl 和 BF_3 D. SO_3 和 PCl_3

B 解析: NH_3 为三角锥形分子,分子中正电中心和负电中心不重合,为由极性键构成的极性分子, CH_4 为正四面体形分子,分子中正电中心和负电中心重合,为由极性键构成的非极性分子, A 不符合题意; CO_2 为直线形分子,分子中正电中心和负电中心重合,为由极性键构成的非极性分子, CCl_4 为正四面体形分子,分子中正电中心和负电中心重合,为由极性键构成的非极性分子, B 符合题意; CH_3Cl 为四面体形分子,分子中正电中心和负电中心不重合,为由极性键构成的极性分子, BF_3 为平面正三角形分子,分子中正电中心和负电中心重合,为由极性键构成的非极性分子, C 不符合题意; SO_3 为平面三角形分子,分子中正电中心和负电中心重合,为由极性键构成的非极性分子, PCl_3 为三角锥形分子,分子中正电中心和负电中心不重合,为由极性键构成的极性分子, D 不符合题意。

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

B 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 $\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$, 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

投影式表示为 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 则另一对

对映异构体的简单投影式应为 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 和 _____。

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”。

答案: (1) 2 (2) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

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 $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 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

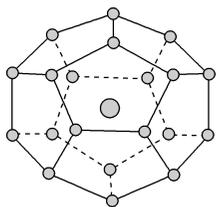
D 解析:SO₂ 和 O₂ 反应生成 SO₃,既有旧共价键的断裂,又有新共价键的生成,A 错误;SO₃ 中 S 的价层电子对数为 $3 + \frac{6-3 \times 2}{2} = 3 + 0 = 3$,不含孤电子对,SO₃ 的空间结构为平面三角形,B 错误;SO₄²⁻ 中 S 的价层电子对数为 $4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4 + 0 = 4$,不含孤电子对,SO₄²⁻ 的空间结构为正四面体,SO₃ 的空间结构为平面三角形,二者的键角不相等,C 错误;H₂SO₄ 分子中含有 O—H,则浓硫酸中 H₂SO₄ 分子间能形成氢键,D 正确。

9. (2022·山东卷节选)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

阶段能力拔高(三)

分子结构与物质的性质

一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 微波炉具有使物质均匀受热、表里一致、热效率高等优点,其工作原理是通电后微波炉内的微波场以几亿赫兹的高频改变电场的方向,水分子因而能迅速振动,产生热效应,这是因为 ()

A. 水分子具有极性共价键
B. 水分子中有共用电子对
C. 水由氢、氧两元素组成
D. 水分子是极性分子

D 解析: 只有极性分子才能在电场中定向移动,非极性分子几乎不发生定向移动。水分子是由极性键构成的极性分子。

2. 下列化学键中,键的极性最强的是 ()

A. H—F B. H—O C. H—N D. H—C

A 解析: 同周期主族元素随着核电荷数的增加,电负性逐渐增大,F、O、N、C 这四种元素中 C 的电负性最小,F 的电负性最大,所以 H—F 的极性最强。

3. 下列物质状态发生变化时,克服了范德华力的是 ()

A. 食盐熔化 B. HCl 溶于水
C. 碘升华 D. 氢氧化钠熔化

C 解析: 氯化钠、氢氧化钠均是离子化合物,熔化时离子键断裂,A、D 项错误;HCl 溶于水时克服的是共价键,B 项错误;碘升华时克服的是范德华力,C 项正确。

4. NH_3 、 H_2S 等是极性分子, CO_2 、 BF_3 、 CCl_4 等是极性键构成的非极性分子,根据上述实例可以推测出 AB_n 型分子为非极性分子的经验规律是 ()

A. 分子中必须含有 π 键
B. AB_n 型分子中 A 原子没有孤电子对
C. AB_n 型分子中不能形成分子间氢键
D. 分子中每个共价键的键长应相等

B 解析: BF_3 、 CCl_4 中的共价键均为 σ 键,没有 π 键,A 错误;在 AB_n 型分子中 A 原子的所有价电子都构成共价键,A 原子没有孤电子对,所以结构对称,正电中心和负电中心重合,为非极性分子,B 正确; H_2S 分子间不能形成氢键,但是 H_2S 属于极性分子,C 错误; H_2S 中两个 S—H 的键长都相等,但

H_2S 是极性分子,D 错误。

5. 下列现象不能用氢键解释的是 ()

A. 水分子高温下也很稳定
B. NH_3 容易液化
C. 甲醇分子极易溶于水
D. 液态氟化氢的化学式有时可以写成 $(\text{HF})_n$ 的形式

A 解析: 水分子的稳定性与氧元素的非金属性强弱有关,与氢键无关; NH_3 分子间能形成分子间氢键,分子间作用力大,所以 NH_3 容易液化;甲醇分子中含有的羟基能与水分子形成氢键,所以极易溶于水;氟化氢分子间能形成分子间氢键,分子间作用力大,所以液态氟化氢的化学式可以写成 $(\text{HF})_n$ 。

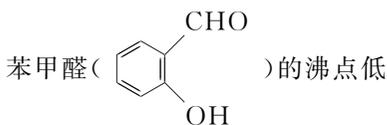
6. 下列有关漂白剂的说法正确的是 ()

A. SO_2 是含有极性键的非极性分子
B. O_3 是含有非极性键的非极性分子
C. H_2O_2 是含有极性键和非极性键的极性分子
D. NaClO 是只含离子键的离子化合物

C 解析: SO_2 中 S、O 原子之间只存在极性键, SO_2 中 S 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{6 - 2 \times 2}{2} = 3$ 且含有 1 个孤电子对,则 SO_2 为 V 形结构,正电中心和负电中心不重合,为极性分子,A 错误; O_3 中原子之间只存在非极性键, O_3 和 SO_2 互为等电子体,结构相似, SO_2 为极性分子,则 O_3 为极性分子,B 错误; H_2O_2 中存在 O—H 极性键、O—O 非极性键, H_2O_2 是二面角结构,正电中心和负电中心不重合,为极性分子,C 正确; ClO^- 中含有共价键,D 错误。

7. 下列说法正确的是 ()

A. 沸点大小: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$
B. HF 的稳定性很强,是因为分子间能形成氢键
C. 对羟基苯甲醛 ($\text{OHC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) 比邻羟基



- D. 构成单质分子的粒子之间不一定存在共价键

D 解析: HF、HCl、HBr、HI 的结构相似,相对分子

质量逐渐增大,范德华力逐渐增强,但是由于 HF 分子间可以形成氢键,故沸点: $\text{HF} > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$, A 错误; HF 的稳定性很强,是由于 F 原子的非金属性强, H—F 键能较大,与氢键无关, B 错误; 邻羟基苯甲醛存在分子内氢键(使其熔、沸点降低),对羟基苯甲醛只存在分子间氢键(使其熔、沸点升高),故对羟基苯甲醛的熔、沸点比邻羟基苯甲醛的高, C 错误;稀有气体不存在任何化学键,所以构成单质分子的粒子之间不一定存在共价键, D 正确。

8. 碘单质在水溶液中溶解度很小,但在 CCl_4 中溶解度很大,这是因为 ()

A. CCl_4 与 I_2 相对分子质量相差较小,而 H_2O 与 I_2 相对分子质量相差较大

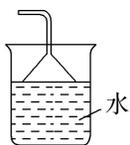
B. CCl_4 与 I_2 都是直线形分子,而 H_2O 不是直线形分子

C. CCl_4 和 I_2 都不含氢元素,而 H_2O 中含有氢元素

D. CCl_4 和 I_2 都是非极性分子,而 H_2O 是极性分子

D 解析: CCl_4 和 I_2 都是非极性分子,而 H_2O 是极性分子,根据“相似相溶”规律可知碘单质在水溶液中溶解度很小,但在 CCl_4 中溶解度很大,与相对分子质量、是否是直线形分子、是否含有氢元素等没有直接的关系,故选 D。

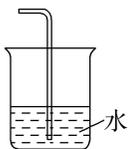
9. 物质在不同溶剂中的溶解性一般都遵循“相似相溶”规律。下列装置不宜用于吸收 HCl 尾气的是 ()



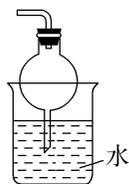
A



B



C

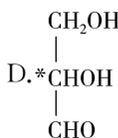
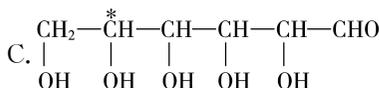
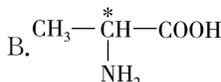
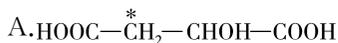


D

C 解析: HCl 是极性分子,易溶于水而不溶于 CCl_4 。C 项装置易发生倒吸,而 A、D 项装置分别使用了倒置漏斗和球形干燥管,能防止倒吸; B 项装置中 HCl 气体先通过 CCl_4 ,由于 HCl 不溶于 CCl_4 ,HCl 经过 CCl_4 后再被上层的水吸收,也可以

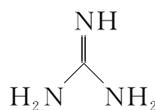
有效防止倒吸。

10. 手性分子是指在分子结构 $\begin{matrix} b \\ | \\ a-C-y \\ | \\ x \end{matrix}$ 中,当 a、b、x、y 为彼此互不相同的原子或原子团时,称此分子为手性分子,中心碳原子为手性碳原子。下列分子中指定的碳原子(用 * 标记)不属于手性碳原子的是 ()



A 解析: 手性碳原子指连有四个不同基团或原子的碳原子,手性碳原子一定是饱和碳原子;手性碳原子所连接的四个基团或原子互不相同。

11. 病毒核酸保存液中的胍盐(可由胍与盐酸反应制得,胍的结构式如图所示)能使蛋白质变性,胍盐在碱性溶液中水解,其产物中含有氨和尿素。下列说法不正确的是 ()



A. 蛋白质变性属于物理变化

B. 胍的水溶液呈碱性

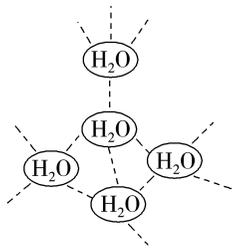
C. 胍中不存在非极性键

D. 胍易溶于水

A 解析: 蛋白质变性属于化学变化, A 错误; 胍含有碱性基团氨基,可以和盐酸反应生成胍盐,胍的水溶液呈碱性, B 正确; 胍中含有 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{H}$,均为极性键,没有非极性键, C 正确; 胍中含有氮原子,氮原子上连接氢原子,和水能形成氢键,所以胍易溶于水, D 正确。

12. 在水中,水分子可彼此通过氢键形成 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 的小集团。在一定温度下 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 的 $n=5$,每个水分子被 4 个水分子包围着形成四面体。设 N_A 为阿伏加德罗常数的值,则当 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 的 $n=5$ 时,下列

说法不正确的是 ()



- A. $(\text{H}_2\text{O})_n$ 是一种新的水分子
 B. $(\text{H}_2\text{O})_n$ 仍保留着水的化学性质
 C. 1 mol H_2O 中有 $2N_A$ 个氢键
 D. 1 mol $(\text{H}_2\text{O})_5$ 中有 10 mol 氢键

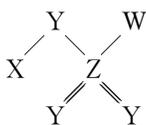
A 解析: $(\text{H}_2\text{O})_n$ 是水分子之间通过氢键结合而成的, 氢键不属于化学键, 因此 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 不是一种新的分子, $(\text{H}_2\text{O})_n$ 仍保留着水的化学性质。 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 中每个氢原子有一个氢键, 折合每摩尔 H_2O 有 $2N_A$ 个氢键, 当 $n=5$ 时, 1 mol $(\text{H}_2\text{O})_5$ 所含氢键的物质的量相当于 5 mol H_2O 含有的氢键的物质的量, 应为 10 mol。

13. 下列说法不正确的是 ()

- A. HClO 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 HClO_4 的酸性依次增强
 B. $\text{HOOC}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 含有 1 个手性碳原子
 C. HCl 、 NH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 均易溶于水的原因之一是与 H_2O 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; 同时与羧基和羟基相连的碳原子连接四个各不相同的基团或原子, 是手性碳原子, B 正确; HCl 不能与 H_2O 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。

14. 某物质 M 是制造染料的中间体, 由 X、Y、Z、W 四种短周期元素组成, 其结构如图所示。X 是周期表中原子半径最小的元素, 基态 W 原子的 3p 轨道有 5 个电子, Y、Z 同主族且能形成化合物 ZY_2 。下列说法正确的是 ()



- A. 电负性: $Y > Z > W$
 B. W 的氧化物对应水化物一定为强酸

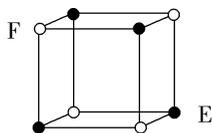
C. X_2Y_2 是极性分子

D. Z 的最高价氧化物的 VSEPR 模型为四面体形

C 解析: 由 M 的结构图可知, X、Y、Z、W 形成共价键的数目分别为 1、2、6、1, M 由 X、Y、Z、W 四种短周期元素组成, X 是原子半径最小的元素, 则 X 为 H 元素, W 的 3p 轨道有 5 个电子, 则 W 为 Cl 元素; Y、Z 同主族且能形成 ZY_2 的化合物, 则 Y 为 O 元素、Z 为 S 元素。元素的非金属性越强, 电负性越大, Cl 元素的非金属性强于 S 元素, 则 Cl 的电负性强于 S 元素, 即 $W > Z$, A 错误; Cl 的最高价氧化物对应的水化物才是强酸, 不是最高价不一定是强酸, B 错误; 过氧化氢的空间结构为不对称的二面角, 属于极性分子, C 正确; Z 的最高价氧化物是 SO_3 , SO_3 分子中 S 原子的价层电子对数为 3、孤电子对数 = $\frac{6-3 \times 2}{2} = 0$, 分子的空间结构为平面正三角形, D 错误。

15. 下列说法错误的是 ()

- A. 从 CH_4 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 为正四面体结构, 可推测 PH_4^+ 、 PO_4^{3-} 也为正四面体结构
 B. 不同非金属元素原子之间形成的化学键可能是极性键也可能是非极性键
 C. 水的沸点比硫化氢的高, 是因为水分子间存在氢键, 硫化氢分子间不能形成氢键
 D. 某气态团簇分子结构如图所示, 该气态团簇分子的分子式为 E_4F_4 或 F_4E_4



由 E 原子和 F 原子构成的气态团簇分子空间结构模型

B 解析: PH_4^+ 、 PO_4^{3-} 中都形成 4 个 σ 键, 且孤电子对数都为 0, 应为正四面体结构, A 项正确; 不同非金属元素原子之间形成的化学键都是极性共价键, 因为共用电子对会偏向吸引电子能力较强的原子, B 项错误; 水和硫化氢的组成和结构相似, 硫化氢的相对分子质量较大, 分子间作用力也较大, 一般来说, 沸点会较高; 但是水分子间存在氢键, 而硫化氢分子间不能形成氢键, 所以水的沸点比硫化氢的高, C 项正确; 由图可知, 团簇分子中含有 4 个 E 原子和 4 个 F 原子, 分子式应为 E_4F_4 或 F_4E_4 , D 项正确。

二、非选择题

16. 回答下列问题:

(1) NH_3 在水中的溶解度很大。下列因素与 NH_3 的溶解性没有关系的是_____ (填字母序号)。

- a. NH_3 和 H_2O 都是极性分子
- b. NH_3 在水中易形成氢键
- c. NH_3 溶于水建立了以下平衡: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- d. NH_3 是一种易液化的气体

(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) 金属镍粉在 CO 气流中轻微加热,生成无色挥发性液体 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分子呈正四面体形。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 易溶于下列物质中的_____ (填字母序号)。

- a. 水
- b. CCl_4
- c. C_6H_6 (苯)
- d. NiSO_4 溶液

(4) 甲醛、甲醇和甲酸等碳原子个数较少的醛、醇和羧酸均易溶于水,而甲烷、甲酸甲酯难溶于水,试解释其原因:_____

解析: (1) NH_3 极易溶于水主要是因为 NH_3 分子与 H_2O 分子间形成氢键,另外还有其它原因, NH_3 和 H_2O 都是极性分子, NH_3 和 H_2O 能够发生化学反应。 NH_3 易液化是因为 NH_3 之间易形成氢键,而不是 NH_3 与 H_2O 分子之间的作用。

(2) CCl_4 、 CS_2 是非极性溶剂,根据“相似相溶”规律, CrO_2Cl_2 是非极性分子。

(3) 由于 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为正四面体形分子,所以 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为非极性分子,根据“相似相溶”规律, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 易溶于 CCl_4 和 C_6H_6 (苯)。

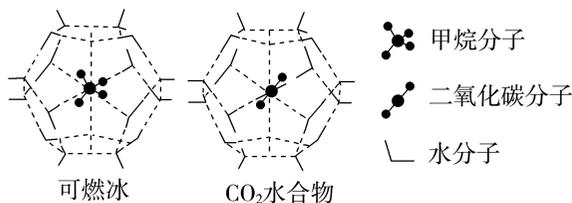
(4) 由有机物与水分子间能否形成氢键的角度思考其原因。

答案: (1) d (2) 非极性 (3) bc

(4) 甲醛、甲醇和甲酸等碳原子个数较少的醛、醇、羧酸都能与水分子间形成氢键,而甲烷、甲酸甲酯与水分子间难形成氢键

17. (1) 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,其相关参数如表

所示。 CH_4 与 H_2O 形成的水合物晶体俗称“可燃冰”。



分子参数	分子直径/nm	分子与 H_2O 的结合能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
CH_4	0.436	16.40
CO_2	0.512	29.91

①“可燃冰”中分子间存在的两种作用力是_____。

②为开采深海海底的“可燃冰”,有科学家提出用 CO_2 置换 CH_4 的设想。已知上图中笼状结构的空腔直径为0.586 nm,根据上述图表,从物质结构及性质的角度分析,该设想的依据是_____。

(2) 水与乙醇可以任意比例互溶,除因为它们都是极性分子外,还因为_____。

解析: (1) ①“可燃冰”中分子间存在的两种作用力是范德华力和氢键。 ②根据表格数据可知,笼状空腔的直径是0.586 nm,而 CO_2 分子的直径是0.512 nm,笼状空腔直径大于 CO_2 分子的直径,而且 CO_2 与水分子之间的结合能大于 CH_4 ,因此可以实现用 CO_2 置换 CH_4 的设想。(2) 水可以与乙醇互溶,是因为水与乙醇之间可以形成分子间氢键。

答案: (1) ①氢键、范德华力

② CO_2 的分子直径小于笼状空腔直径,且与 H_2O 的结合能大于 CH_4

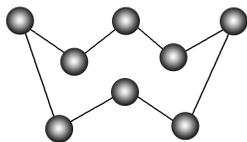
(2) H_2O 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 之间可以形成氢键

18. (1) As 与 N 同族。As 的氢化物分子的空间结构为_____,其沸点比 NH_3 的_____ (填“高”或“低”),其判断理由是_____。

(2) 硫及其化合物有许多用途,相关物质的物理性质如表所示:

物质	H_2S	S_8	FeS_2	SO_2	SO_3	H_2SO_4
熔点/ $^\circ\text{C}$	-85.5	115.2	>600(分解)	-75.5	16.8	10.3
沸点/ $^\circ\text{C}$	-60.3	444.6		-10.0	45.0	337.0

S_8 的结构如图所示,其熔点和沸点要比 SO_2 的熔点和沸点高很多,主要原因是_____。



(3)乙醇的沸点高于丙酮,原因是_____。

解析:(1) AsH_3 的中心原子 As 的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$,包括 3 个 σ 键电子对和 1 个孤电子对,故其空间结构为三角锥形; NH_3 易形成分子间氢键,从而使其沸点升高,故 AsH_3 的沸点比 NH_3 的低。

(2) S_8 和 SO_2 都是分子晶体,分子间和分子内无氢键,影响其熔点、沸点的主要因素是范德华力,而 S_8 的相对分子质量大,分子间范德华力强,故 S_8 的熔点、沸点较高。

(3)乙醇分子间存在氢键,而丙酮分子间无氢键,所以乙醇的沸点高于丙酮。

答案:(1)三角锥形 低 NH_3 分子间存在氢键

(2) S_8 相对分子质量大,分子间范德华力强

(3)乙醇分子间存在氢键

19. A、B、C、D、E 是短周期中的五种非金属主族元素,其中 A、B、C 的价层电子排布可表示为 A: as^a , B: $bs^b b p^b$, C: $cs^c c p^{2c}$ 。D 与 B 同主族, E 在 C 的下一周期,且 E 是同周期元素中电负性最大的元素。回答下列问题:

(1)由 A、B、C、E 中的任意两种元素可组成多种分子,下列分子属于极性分子的是_____ (填序号)。

① BC_2 ② BA_4 ③ A_2C_2 ④ BE_4

(2)C 的常见氢化物的沸点比下一周期同主族元素的氢化物高,其原因是_____。

(3)B、C 两元素都能和 A 元素组成两种常见的溶剂,其分子式分别为_____、_____。

DE_4 在前者中的溶解度_____ (填“大于”或“小于”)在后者中的溶解度。

(4) BA_4 、 BE_4 和 DE_4 的沸点从高到低的顺序为_____ (用化学式表示)。

_____ (用化学式表示)。

解析:A、B、C、D、E 是短周期的五种非金属主族元素,由 s 轨道最多可容纳 2 个电子可得 $a=1, b=c=2$,即 A 为 H 元素, B 为 C 元素, C 为 O 元素;由 D 与 B 同主族,得 D 为 Si 元素;由 E 在 C 的下一周期且 E 为同周期元素中电负性最大的元素可知 E 为 Cl 元素。

答案:(1)③ (2) H_2O 存在分子间氢键

(3) C_6H_6 H_2O 大于 (4) $SiCl_4 > CCl_4 > CH_4$

20. 元素周期表前四周期的元素 A、B、C、D、E 原子序数依次增大。A 的核外电子数与其周期数相同, B 的价电子中有 3 个未成对电子, C 的最外层电子数为其内层电子数的 3 倍, D 与 C 同族; E 的最外层只有 2 个电子,但次外层有 18 个电子。回答下列问题:

(1)常温下 $(BA_4)DC_4$ 溶液显_____性,用离子方程式解释原因:_____。

(2)B、C、D 中第一电离能最大的是_____ (填元素符号),基态 E 原子的电子占据最高能级的电子云轮廓图为_____。

(3)A 和其他四种元素形成的二元共价化合物中,有一种分子的空间结构呈三角锥形,该分子极易溶于水,却不溶于 CCl_4 ,请解释原因:_____。

_____ ; 分子中既含有极性共价键,又含有非极性共价键的化合物是_____ (填分子式,写一种)。

(4) A_2C 内的 C—A 键、 A_2C 分子间的范德华力和氢键,从强到弱依次是_____。 A_3C^+ 中 A—C—A 的键角比 A_2C 中的_____ (填“大”“小”或“相等”)。

(5)与 E 同周期的元素中,基态原子的 4s 轨道上只有 1 个电子的元素共有_____种。

答案:(1)酸 $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$

(2)N 球形

(3) NH_3 和 H_2O 都是极性分子, CCl_4 是非极性分子,根据“相似相溶”规律, NH_3 易溶于水,且 NH_3 和 H_2O 能形成分子间氢键 H_2O_2 (或 N_2H_4)

(4) $O-H > \text{氢键} > \text{范德华力}$ 大 (5)3



单元活动构建

单元活动 2 以碳、矾、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	含矾、铬等副族元素的粒子的结构与性质

「任务导引」

材料 1: 甲醇(CH₃OH)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(CH₃OH)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_____。甲醛中碳原子的杂化方式为_____。甲醇分子内的 O—C—H 键角_____ (填“大于”“等于”或“小于”)甲醛分子内的 O—C—H 键角;甲醛能与水形成氢键,其表示式为_____。

提示: 3 : 1; sp²; 小于; $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$ 。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 sp³, 分子空间结构为四面体形, 分子内 O—C—H 键角接近 109°28', 甲醛中碳原子杂化方式为 sp², 分子空间结构为平面三角形, 分子内 O—C—H 键角接近 120°, 甲醇分子内的 O—C—H 键角小于甲醛分子内的 O—C—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(CH₃COOCH₃, 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 [Zn(CN)₄]²⁻ 与甲醛在水溶液中发生反应可生成一种新物质 HOCH₂CN, HOCH₂CN 中碳原子的杂化方式是_____。

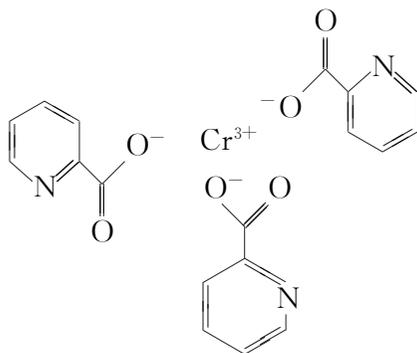
提示: (1) 一个乙酸甲酯分子中含有 10 个 σ 键、1 个 π 键, 则 σ 键和 π 键个数之比为 10 : 1。 (2) 乙酸甲酯不易与水形成氢键, 而甲醇易与水形成氢键使甲醇沸点升高, 使得乙酸甲酯容易从混合物中蒸出。 (3) HOCH₂CN 中与羟基(—OH)相连的碳原子为饱和碳原子, 价层电子对数是 4, 杂化轨道类型为 sp³; 另外一碳原子与氮原子形成碳氮三键, 三键含有 1 个 σ 键和 2 个 π 键, 价层电子对数 = 2 + 0 = 2, 所以碳原子杂化轨道类型为 sp。

任务二 含矾、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(H₂CrO₄), 结构和硫酸类似。其阴离子 CrO₄²⁻ 的空间结构为_____。

(2) 含铬的化合物吡啶甲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。

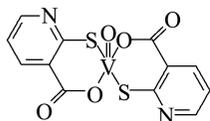


图1

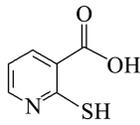
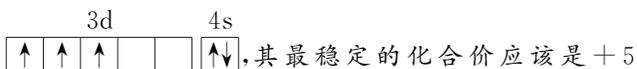


图2

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_____。

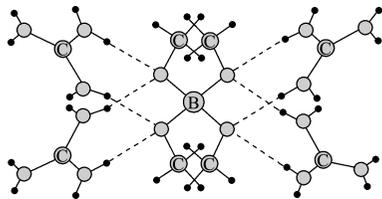
提示:(1)钒原子为23号元素,其电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^3 4\text{s}^2$,所以价层电子轨道表示式为



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: $\text{B} < \text{C} < \text{O} < \text{N}$

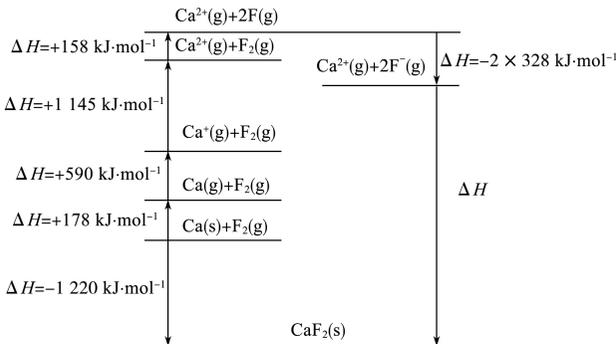
D.晶体中B、N和O原子轨道的杂化类型相同

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_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解析: (1) AsF_3 中 As 的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, IF_2^+ 中 I 的价层电子对数为 $2 + \frac{7-1-2 \times 1}{2} = 4$, OF_2 中 O 的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$, BeF_2 中 Be 的价层电子对数为 $2 + \frac{2-2 \times 1}{2} = 2$, 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 _____; 银元素位于 _____ 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 _____ (填字母序号)。

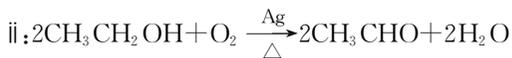
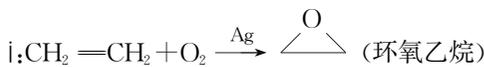
- A. 金属键 B. 离子键
C. 共价键 D. 氢键

② 常温常压下, H_2O 呈液态, H_2S 呈气态, 其原

因是 _____。

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 _____; 形成 AgNO_3 的三种元素第一电离能从大到小顺序为 _____。

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 _____。

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

第二章巩固提升(A)

一、选择题

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

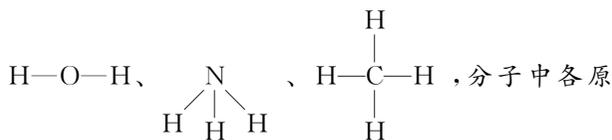
取代得到的, 碳原子连接 3 个氢原子和 1 个氧原子, 为四面体结构, 是由极性键组成的极性分子, A 正确; N_2H_4 中 N 原子的杂化方式为 sp^3 , 不是平面形, B 错误; N_2H_4 分子中连接 N 原子的 H 原子数多, 存在氢键的数目多, 而 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 只有一端可以形成氢键, 另一端的两个甲基基团比较大, 影响了分子的排列, 沸点比 N_2H_4 的低, C 正确; CH_3OH 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 分子中 C、O、N 的杂化方式均为 sp^3 , D 正确。

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 $\text{H}-\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 、



子之间均为单键,则都是 σ 键,没有 π 键。

3.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。

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 $[\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}:\text{H}]^+$,该离子呈平面

正方形

C. CH_4 分子中的 4 个 $\text{C}-\text{H}$ 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 $\text{C}-\text{H}$ 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 $\text{C}-\text{H}$ 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。

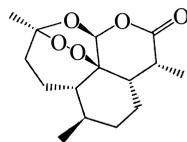
6.下列对分子性质的解释中,不正确的是 ()

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

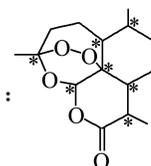
B.过氧化氢是含有极性键和非极性键的极性分子

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

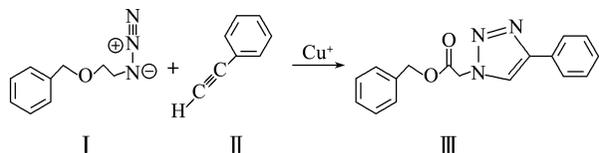


C 解析: I_2 是非极性分子,易溶于非极性溶剂四氯化碳,甲烷是非极性分子,难溶于极性溶剂水,所以都可用“相似相溶”规律解释,A 正确;过氧化氢中含有极性键 $\text{O}-\text{H}$ 和非极性键 $\text{O}-\text{O}$,其正电中心和负电中心不重合,属于极性分子,B 正确;水很稳定($1\ 000^\circ\text{C}$ 以上才会部分分解)是因为水中含有的 $\text{H}-\text{O}$ 非常稳定,与分子间氢键无关,C 错误;手性碳原子连接的 4 个原子或原子团互不相同,根据青蒿素的结构图,可知该分子中包含 7 个手性碳原子,如图所示:

 ,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。

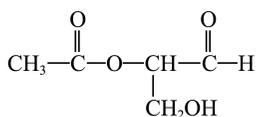
8. 下列说法正确的是 ()

- 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 均采取 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。

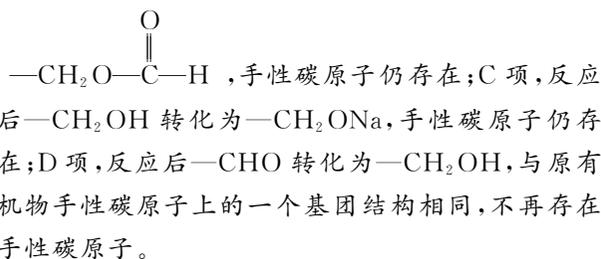
9. 在有机物分子中,连有 4 个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子。手性分子具有光学活性。结构简式如图所示的有机物分子中含有一个手性碳原子,该有机物具有光学活性。当该有机物发生下列化学变化时,生成的新有机物无光学活性的是

()



- 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

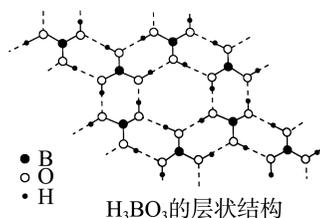


10. 下列关于含氯粒子的说法不正确的是 ()

- 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

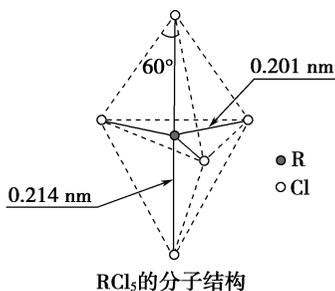
B. H_3BO_3 分子的稳定性与氢键有关

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 ()

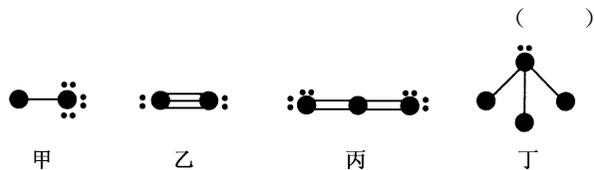


- A. 每个原子的最外层都达到 8 电子稳定结构
B. 键角(Cl—R—Cl)有 90° 、 120° 、 180° 三种
C. RCl_5 受热后会分解生成分子空间结构呈三角锥形的 RCl_3
D. 分子中 5 个 R—Cl 键能不完全相同

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

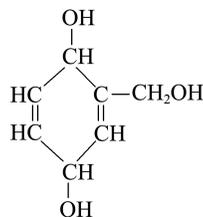
图表示的结构特点, 下列有关叙述正确的是 ()



- 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, $\text{HF} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{F}$, 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. 分子中采取 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 ()

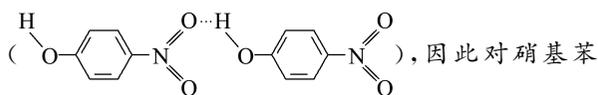


分子间氢键

- B. 氟代丙二酸 (HOOC—CF₂—COOH) 的酸性强于丙二酸 (HOOC—CH₂—COOH) 是因为—CF₂—的极性大于—CH₂—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 CH₄ 的熔、沸点高于 SiH₄

D. I₂ 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



酚的沸点高于邻硝基苯酚, A 错误; 因电负性: F > H, 因此 F—C 的极性大于 H—C 的极性, 使得—CF₂—的极性大于—CH₂—的极性, 导致氟代丙二酸的羧基中羟基的极性更大, 更易电离出氢离子, B 正确; 简单氯化物的熔、沸点由分子间作用力决定, 与元素的电负性无关, C 错误; I₂ 受热升华过程中只破坏分子间作用力, I₂ 分子内共价键不发生断裂, D 错误。

二、非选择题

16. A、B、C、D 四种短周期主族元素的原子序数依次增大。A 元素原子 2p 轨道上有 2 个未成对电子。B 元素原子的 p 轨道中有 3 个未成对电子, 其简单气态氢化物在水中的溶解度在同族元素所形成的氢化物中最大。C 的最高化合价和最低化合价的代数和为 4, 其最高价氧化物中含 C 的质量分数为 40%, 且其核内质子数等于中子数。D 元素原子得一个电子填入 3p 轨道后, 3p 轨道为全充满状态。请回答下列问题:

- (1) AC₂ 分子中含有 _____ 个 π 键, 属于 _____ (填“极性”或“非极性”) 分子。
- (2) B 的简单气态氢化物的空间结构为 _____, B 原子采用 _____ 杂化。
- (3) C 元素的电负性 _____ (填“>”“<”或“=”) D 元素的电负性, 用一个化学方程式表示: _____。

解析: 由题意可知, A 元素原子的核外电子排布式为 1s²2s²2p² 或 1s²2s²2p⁴, A 可能为碳元素或氧元素。B 元素原子的价层电子排布式为 ns²np³, 为第 V A 族元素, 由 B 的气态氯化物的溶解度可知 B 为氮元素, 则 A 为碳元素。C 的最高正价和最低负价的代数和为 4, 其为第 VI A 族元素, 为硫

元素。D 元素原子的价层电子排布式为 3s²3p⁵, D 为氯元素。(1) CS₂ 的结构式为 S=C=S, 含有 2 个 π 键, 为直线形结构, 属于非极性分子。(2) NH₃ 分子中 N 原子采用 sp³ 杂化, 其中一个杂化轨道被孤电子对占有, 空间结构为三角锥形。(3) 硫、氯同周期, 一般来说, 同周期元素的电负性随原子序数的递增而增大, 所以电负性: S < Cl。

答案: (1) 2 非极性

(2) 三角锥形 sp³

(3) < H₂S + Cl₂ = 2HCl + S ↓

17. (1) 元素周期表中基态 Ga 原子的最外层电子排布式为 _____。

(2) Fe 元素位于元素周期表的 _____ 区; 已知: 原子数目和价电子总数相同的粒子互为等电子体, 等电子体具有相似的结构特征。与 CO 分子互为等电子体的分子和离子分别为 _____ (填化学式, 下同) 和 _____。

(3) 在 CH₄、CO、CH₃OH 中, 碳原子采取 sp³ 杂化的分子有 _____。

(4) 根据 VSEPR 模型预测出 ED₄⁻ 的空间结构为 _____。B、C、D、E 中两种原子相互化合形成的分子中, 所有原子最外层都满足 8 电子稳定结构的是 _____ (写两种, 填化学式)。

解析: (2) 与 CO 互为等电子体的具有 10 个价电子的双原子分子是 N₂, 离子是 CN⁻。(3) 形成 4 个单键的 C 原子采取 sp³ 杂化。(4) 由 A、B、C、D、E 在元素周期表中的位置可知, 它们分别是 H、C、N、O、Cl。ClO₄⁻ 的价层电子对数是 4, 无孤电子对, 是正四面体结构。B、C、D、E 中两种原子相互化合形成的分子中, 所有原子最外层都满足 8 电子稳定结构的有 CO₂、NCl₃、CCl₄ 等。

答案: (1) 4s²4p¹ (2) d N₂ CN⁻

(3) CH₄、CH₃OH (4) 正四面体形 CO₂、NCl₃、CCl₄ (任写两种, 其他合理答案也可)

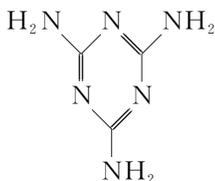
18. 氮元素是地球大气中含量最多的元素。

(1) 基态氮原子核外电子中成对电子数与未成对电子数之比为 _____。

(2) 氨分子中氮原子与氢原子之间的作用力是 _____, 而在氨水中, 分子间的作用力有 _____。

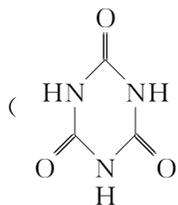
(3) 甘氨酸($\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)是最简单的一种氨基酸,其相对分子质量为 75,而戊烷相对分子质量为 72,与甘氨酸相差不大,但甘氨酸易溶于水,戊烷却难溶于水,出现这种差异的原因是_____。

(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. (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. 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. 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

第二章巩固提升(B)

一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 生活中的化学无处不在, 下列关于生活中的化学描述错误的是 ()

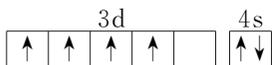
- A. 可以用光谱分析的方法来确定太阳的组成元素是否含氦
 B. 壁虎在天花板上爬行自如是因为壁虎的脚与墙体之间有范德华力
 C. 溴和碘单质易溶于四氯化碳, 难溶于水, 是因为溴、碘、四氯化碳都是非极性分子
 D. 水很稳定是因为水中含有大量的氢键

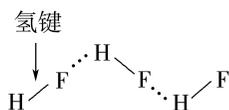
D 解析: 每种元素在原子光谱中都有自己的特征谱线, 用特征谱线可以确定元素组成, A 正确; 壁虎足上有许多细毛, 与墙壁之间存在范德华力, B 正确; 根据“相似相溶”规律, 非极性分子易溶于非极性溶剂、不易溶于极性溶剂, 则可知: 溴和碘易溶于四氯化碳是因为溴、碘、四氯化碳都是非极性分子, C 正确; 水很稳定是因为水分子中的 O—H 键能大, 不易断裂, 水分子间的大量氢键导致水的沸点高, D 错误。

2. 人们可以用图式表示物质的组成、结构。下列图式正确的是 ()

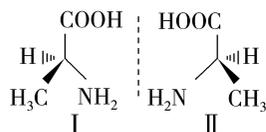
A. CO₂ 的球棍模型: 

B. 基态 Cr 原子的价层电子轨道表示式为

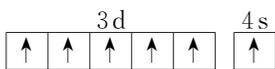


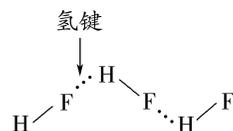
C. HF 分子间的氢键: 

D. 丙氨酸的手性异构体:



D 解析: CO₂ 是直线形分子, 分子中 C 原子和 O 原子之间以双键结合, 故其球棍模型为 , A 错误; 基态 Cr 原子的电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹, 3d 和 4s 能级上的电子排布为半充满状态, 所以基态 Cr 原子价层电子

轨道表示式为 , B 错误; HF 分子间的氢键属于分子间作用力, 氢键比化学键弱, 分子间的氢键用虚线表示, 则 HF 分子

间的氢键: , C 错误; 丙氨酸

CH₃—CH(NH₂)—COOH 中有一个碳原子连接一个氨基和一个羧基, 且连接—CH₃ 和氢原子, 则其为手性碳原子, 该分子为含有手性碳原子的分子, 存在手性异构体, D 正确。

3. 下列说法正确的是 ()

- A. 键的极性: N—H > O—H
 B. 沸点: CH₃COOH > CH₃CH₂CH₂OH
 C. 热稳定性: HI > HCl > HF
 D. 强度: 氢键 > 化学键 > 范德华力

B 解析: 同周期主族元素从左到右, 金属性减弱, 非金属性变强, 元素的电负性变强, 电负性氧大于氮, 则 O—H 的极性更大, A 错误; 由于羧基的极性大于羟基的极性, 导致 CH₃COOH 的分子间作用力更大, 沸点更高, B 正确; 元素的非金属性越强, 其简单氯化物的稳定性就越强, 元素的非金属性: I < Cl < F, 即热稳定性: HI < HCl < HF, C 错误; 化学键为强相互作用力, 强度最大; 氢键的强度介于化学键和范德华力之间, 故强度: 化学键 > 氢键 > 范德华力, D 错误。

4. 下列粒子的 VSEPR 模型为四面体形且其空间结构为 V 形的是 ()

- A. SO₂ B. SO₄²⁻
 C. H₃O⁺ D. OF₂

D 解析: SO₂ 中 S 原子价层电子对数为 3, 有 1 个孤电子对, VSEPR 模型为平面三角形, 其空间结构为 V 形; SO₄²⁻ 中 S 原子价层电子对数为 4, 无孤电子对, VSEPR 模型为四面体, 其空间结构为正四面体形; H₃O⁺ 中 O 原子价层电子对数为 4, 有 1 个孤电子对, VSEPR 模型为四面体形, 其空间结构为三角锥形; OF₂ 中 O 原子价层电子对数为 4, 有 2 个

孤电子对, VSEPR 模型为四面体形, 其空间结构为 V 形。

5. 下列关于杂化轨道的叙述中, 不正确的是 ()

A. 杂化轨道用于形成 σ 键或用于容纳未参与成键的孤电子对

B. SF_2 和 C_2H_6 中的中心原子都是通过 sp^3 杂化轨道成键

C. CH_4 中的 sp^3 杂化轨道是由 4 个 H 原子的 1s 轨道和 C 原子的 2p 轨道混杂形成的

D. 苯分子中所有碳原子均采用 sp^2 杂化, 苯环中存在 6 个碳原子共有的大 π 键

C 解析: 根据杂化轨道理论判断原子的杂化方式, 利用成键特点和孤电子对数判断杂化轨道数。根据杂化轨道理论判断, 杂化轨道用于形成 σ 键或容纳未参与成键的孤电子对, A 正确; SF_2 中 S 原子形成 2 个 σ 键电子对和 2 个孤电子对, 故采用 sp^3 杂化, C_2H_6 中, C 原子形成 4 个单键, 采用 sp^3 杂化, B 正确; CH_4 分子中的 sp^3 杂化轨道由 C 原子中的 2s 轨道和 2p 轨道杂化形成, C 不正确; 苯分子是平面结构, 每个 C 原子形成 3 个 σ 键, 采用 sp^2 杂化, D 正确。

6. 下列说法正确的是 ()

A. Li、B、H 元素的电负性由大到小的顺序为 $\text{B} > \text{H} > \text{Li}$

B. NH_4NO_3 中电负性最小的元素是 N

C. 基态 Ni^{3+} 的价层电子排布为 3d^7

D. BF_3 的键角为 120° , SnBr_2 的键角为 120°

C 解析: 同主族元素从上到下电负性逐渐减小, 同周期主族元素自左而右电负性增大, 结合 BH_3 中 H 为 -1 价, 故电负性: $\text{H} > \text{B} > \text{Li}$, A 错误; 同周期主族元素自左而右电负性增大, N、O 的电负性大于 H 的电负性, 故 NH_4NO_3 中电负性最小的元素是 H, B 错误; Ni 是 28 号元素, 其核外电子排布式为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^8 4\text{s}^2$, 价层电子排布为 $3\text{d}^8 4\text{s}^2$, 基态 Ni^{3+} 的价层电子排布为 3d^7 , C 正确; BF_3 中 B 原子价层电子对数 $= 3 + \frac{3-3 \times 1}{2} = 3$ 且不含孤电子对, 为平面三角形结构, 键角为 120° , SnBr_2 中 Sn 原子价层电子对数 $= 2 + \frac{4-2 \times 1}{2} = 3$ 且含有 1 个孤电子对, 为 V 形结构, 键角小于 120° , D 错误。

7. 下列叙述正确的是 ()

A. CS_2 是空间结构为 V 形的极性分子

B. PCl_3 、 CO_3^{2-} 和 SO_3^{2-} 的中心原子均为 sp^3 杂化

C. 在基态 ^{14}C 原子中, 核外存在 2 对自旋相反的电子, 其核外电子有 4 种运动状态

D. 双原子或多原子形成的气体单质中, 一定有 σ 键, 可能有 π 键

D 解析: CS_2 的结构式为 $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, 碳原子价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 2) = 2$, 采取 sp 杂化, 具有直线形结构, 结构对称, 正电中心和负电中心重合, 为非极性分子, A 错误。 PCl_3 中 P 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3) = 4$, 中心原子为 sp^3 杂化; CO_3^{2-} 中 C 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (4 - 3 \times 2 + 2) = 3$, 中心原子为 sp^2 杂化; SO_3^{2-} 中 S 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6 - 3 \times 2 + 2) = 4$, 中心原子为 sp^3 杂化, B 错误。在基态 ^{14}C 原子中, 核外共有 6 个电子, 电子排布式为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^2$, 根据泡利原理和洪特规则, 1s 和 2s 轨道上的两个电子自旋方向都相反, 2p 轨道上的两个电子自旋平行且分占两个轨道, 每个电子的运动状态都不相同, 所以其核外电子有 6 种运动状态, C 错误。单键一定是 σ 键, 双键、三键只有 1 个 σ 键, 其他为 π 键, 即双原子或多原子形成的气体单质中, 一定有 σ 键, 可能有 π 键, D 正确。

8. 下列有关氢键的说法中, 不正确的是 ()

A. 由于氢键的存在, 冰能浮在水面上

B. 由于氢键的存在, 乙醇比甲醚更易溶于水

C. 由于氢键的存在, 沸点: $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

D. 氢键的存在影响了蛋白质分子的独特结构

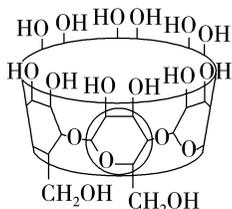
C 解析: 水分子间存在氢键, 使冰的密度比水小, A 项正确; 乙醇分子与水分子间能形成氢键, 甲醚分子与水分子间不能形成氢键, 所以乙醇比甲醚更易溶于水, B 项正确; HF 分子间存在氢键, HCl 分子间、HBr 分子间、HI 分子间皆不存在氢键, 相对分子质量越大, 分子间作用力越强, 沸点越高, 则沸点: $\text{HF} > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$, C 项错误; 蛋白质上的氨基和羧基之间能形成氢键, 从而影响了蛋白质分子独特的结构, D 项正确。

9. 下列实验事实和对实验事实的理论解释都正确的是 ()

选项	实验事实	理论解释
A	H ₂ S 的沸点比 H ₂ O 的高	H ₂ S 的范德华力大于 H ₂ O 的范德华力
B	白磷为正四面体分子	白磷分子的键角是 109°28'
C	1 体积水可以溶解 700 体积氨	氨是极性分子且有氢键的影响
D	键的极性: H—O > N—H	电负性差异越大, 键的极性越小

C 解析: 水分子间存在氢键, 故水的沸点高于硫化氢, A 错误; 白磷分子为正四面体结构, P—P—P 的键角为 60°, 而不是 109°28', B 错误; 氨和水中都存在氢键, 二者都是极性分子, 并且氨分子能和水分子形成分子间氢键, 则氨极易溶于水, C 正确; 电负性差异越大, 键的极性越大, 而不是越小, D 错误。

10. 环糊精在环保、农药、食品领域具有良好的发展前景。 α -环糊精的结构如图所示, 结构形似圆筒。下列说法错误的是 ()



- A. α -环糊精能溶于水, 且环糊精分子间可以形成氢键
 B. 圆筒空腔能容纳一定大小的油性分子
 C. α -环糊精中的 O 原子均为 sp^3 杂化
 D. 圈出的六元环为平面六边形结构

D 解析: α -环糊精中含有大量的羟基, 具有亲水性, 能溶于水, 且环糊精分子间可以形成氢键, A 正确; α -环糊精圆筒空腔内壁没有亲水基, 具有亲油性, 能容纳一定大小的油性分子, B 正确; α -环糊精中的 O 原子均形成 2 个共价单键, 有 2 个孤电子对, 其价层电子对数为 4, 采用 sp^3 杂化, C 正确; 图中圈出的六元环中的碳原子均采取 sp^3 杂化, 结构类似于环己烷, 所以该结构不可能为平面六边形结构, D 错误。

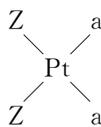
11. 下列说法不正确的是 ()

- A. 有机物 $CH_2=CH-CH_3$ 中 C 原子的杂化类型有 sp^3 和 sp^2 , 分子中含有 1 个 π 键和 8 个 σ 键
 B. CO 和 N₂ 的原子总数、价电子总数均相等, 故二者的性质完全相同
 C. COCl₂ 中所有原子的最外层均满足 8 电子稳定结构
 D. 已知 Zn²⁺ 的 4s 轨道和 4p 轨道可以形成 sp^3 杂化轨道, 则 $[ZnCl_4]^{2-}$ 的空间结构为正四面体形

B 解析: 双键两端的 C 原子均采取 sp^2 杂化, 甲基中的 C 原子采取 sp^3 杂化, 该有机物分子中含有 8 个 σ 键和 1 个 π 键, A 项正确; CO 和 N₂ 互为等电子体, 某些性质相似, B 项错误; COCl₂ 的结

构为 $\begin{array}{c} O \\ || \\ Cl-C-Cl \end{array}$, 由此可知, 分子中所有原子的最外层均满足 8 电子稳定结构, C 项正确; 由 CH₄ 的空间结构可判断 $[ZnCl_4]^{2-}$ 的空间结构为正四面体形, D 项正确。

12. 顺铂为一种配合物, 其结构如图所示, 其中心离子为 Pt²⁺。已知 X、Y、Z 是原子半径依次增大的不同短周期元素, X、Z 的原子核外都有一个未成对电子, Y 的第一电离能比同周期左右相邻元素的大, a 分子是由 X、Y 元素组成的四原子分子。下列有关叙述正确的是 ()



- A. 顺铂的空间结构中 Pt²⁺ 位于正四面体的中心
 B. a 分子的 VSEPR 模型是正四面体形, 其键角为 109°28'
 C. Y 的氧化物对应的水化物是强酸
 D. 由 X、Y、Z 三种元素组成的化合物中可能含有离子键, 也可能不含离子键

D 解析: 由题意知, 顺铂中 Z 显 -1 价, Z 可能为 F 或 Cl, Y 的第一电离能比同周期左右相邻元素的大, 且 Y 与 X 能形成四原子分子, Y 可能为 N 或 P, 则 X 为 H; 又因为 X、Y、Z 的原子半径依次增大, 可推知 X 为 H, Y 为 N, Z 为 Cl, a 为 NH₃。顺铂中 Pt²⁺ 与 2 个 Cl⁻、2 个 NH₃ 形成配位键, 其空间结构不是正四面体形, A 错误; NH₃ 中 N 原

子的价层电子对数 = $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, N 原子上有

1 个孤电子对, 所以 NH_3 的 VSEPR 模型是四面体形, 由于孤电子对与成键电子对之间斥力更大, 分子中键角小于 $109^\circ 28'$, B 错误; Y(N) 的氧化物对应的水化物可以是 HNO_3 (强酸) 或 HNO_2 (弱酸), C 错误; X、Y、Z 三种元素组成的化合物可以是 NH_4Cl (含离子键), 也可以是 NH_2Cl (不含离子键), D 正确。

13. 物质的组成与结构决定了物质的性质, 结构化学是化学研究的重要领域。下列说法不正确的是

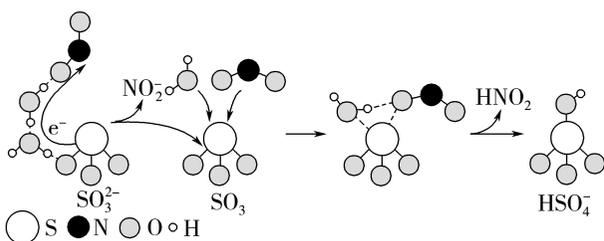
()

- A. 碘易溶于四氯化碳, 可以用“相似相溶”规律解释
- B. 凡是中心原子采取 sp^3 杂化的分子, 其空间结构都是四面体形, 键角为 $109^\circ 28'$
- C. 只含非极性键的分子, 不一定为非极性分子
- D. 共价键的极性: $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CH}_4$

B 解析: 碘是非极性分子, 易溶于非极性溶剂四氯化碳, 可用“相似相溶”规律解释, A 正确; 中心原子采取 sp^3 杂化的分子, VSEPR 模型是四面体形, 但其分子空间结构不一定是四面体形, B 不正确; 只含非极性键的分子, 不一定为非极性分子, 空间结构不对称则正电中心和负电中心不重合, 则是极性分子, 如 O_3 , C 正确; 元素的非金属性越强, 吸引电子的能力越强, 共价键的极性就越强, 非金属性: $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C}$, 故共价键的极性: $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CH}_4$, D 正确。

14. 冬季雾霾天气加重, 严重影响人们的生产生活。科研人员提出了雾霾微颗粒中硫酸盐生成的转化机理, 其主要过程示意图如图所示。下列说法正确的是

()



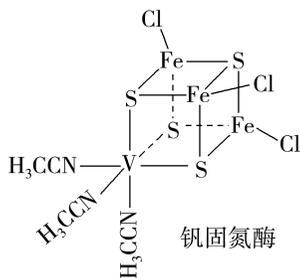
- A. NO_2^- 、 SO_3^{2-} 和 SO_3 的中心原子的杂化方式相同
- B. 第一电离能: $\text{N} > \text{O} > \text{S}$

C. SO_3^{2-} 、 SO_3 和 HNO_2 微粒中所有原子均共平面
D. 该过程没有硫氧键生成

B 解析: NO_2^- 的中心原子 N 原子为 sp^2 杂化, SO_3^{2-} 中 S 原子的杂化类型为 sp^3 杂化, SO_3 中心原子 S 原子为 sp^2 杂化, A 错误; 同主族从上往下第一电离能减小, 同周期主族元素从左往右第一电离能呈增大趋势, 第 II A 族、第 V A 族元素第一电离能高于同周期相邻元素, 所以 $\text{N} > \text{O} > \text{S}$, B 正确; SO_3^{2-} 的空间结构为三角锥形, SO_3 和 HNO_2 分子的空间结构均为平面三角形, C 错误; 过程最后有 $\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^-$, 涉及硫氧键的生成, D 错误。

15. 钒(V)固氮酶种类众多, 其中一种结构如图所示。下列说法错误的是

()



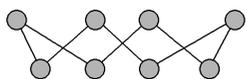
- A. CH_3CN 中所含 σ 键与 π 键数目之比为 5 : 1
- B. CH_3CN 中碳原子的杂化方式为 sp^3 和 sp
- C. 根据价层电子排布可推测 V 的化合价可能为 +5 价
- D. 可通过向硫化钠溶液中通入少量氯气来证明非金属性: $\text{Cl} > \text{S}$

A 解析: CH_3CN 中所含 σ 键 (3 个 C—H、1 个 C—C、1 个 C—N) 与 π 键 (碳氮三键中有 2 个 π 键) 的数目之比为 5 : 2, A 错误; CH_3CN 中 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 中碳原子的杂化方式为 sp^3 和 sp , B 正确; V 的价层电子排布为 $3\text{d}^3 4\text{s}^2$, 可推测 V 的化合价可能为 +5 价, C 正确; 向硫化钠溶液中通入少量氯气, 发生反应 $\text{Cl}_2 + \text{S}^{2-} = \text{S} \downarrow + 2\text{Cl}^-$, 氯气的氧化性强于硫, 可证明非金属性: $\text{Cl} > \text{S}$, D 正确。

二、非选择题

16. 第 VI A 族的氧、硫、硒 (Se)、碲 (Te) 等元素在化合物中常表现出多种氧化态, 含第 VI A 族元素的化合物在研究和生产中有许多重要用途。请回答下列问题:

(1) S 单质的常见形式是 S_8 , 其环状结构如图所示, S 原子采用的杂化方式是_____。



(2) Se 的核外电子排布式为_____。

(3) SeO_3 的空间结构为_____, SO_3^{2-} 的空间结构为_____。

(4) O 的非金属性比 S _____ (填“强”或“弱”), 举一个化学方程式说明:_____。

解析: (1) 每个 S 原子含有 2 个 σ 键电子对和 2 个孤电子对, 所以每个 S 原子的价层电子对数是 4, 则 S 原子为 sp^3 杂化。

(2) 硒为 34 号元素, 位于第四周期第 VI A 族, 基态硒原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ 。

(3) SeO_3 中 Se 原子价层电子对数是 3 且不含孤电子对, 所以其空间结构为平面正三角形; SO_3^{2-} 中 S 原子的价层电子对数 $= 3 + \frac{6+2-3 \times 2}{2} = 4$ 且含有 1 个孤电子对, 所以 SO_3^{2-} 的空间结构为三角锥形。

(4) 同一主族从上往下元素的非金属性依次减弱, 故 O 的非金属性比 S 强, 元素的非金属性和其单质的氧化性一般一致, 在同一个氧化还原反应中氧化剂的氧化性强于氧化产物的氧化性, 故可以通过化学反应: $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$ 来说明。

答案: (1) sp^3 杂化

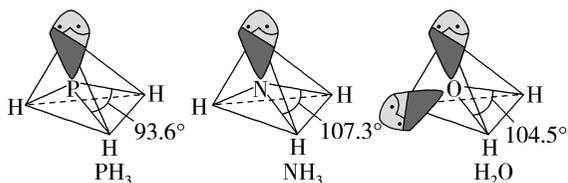
(2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

(3) 平面正三角形 三角锥形

(4) 强 $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$

17. 回答下列问题:

(1) $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]^{2+}$ 中配体分子 NH_3 、 H_2O 以及 PH_3 分子的空间结构和相应的键角如图所示。



PH_3 中 P 原子的杂化方式是_____。 NH_3 的沸点比 PH_3 的_____ (填“高”或“低”), 原因是_____。

H_2O 的键角小于 NH_3 的, 分析原因:

_____。

(2) 磷酸根离子的空间结构为_____, 其中 P 原子的价层电子对数为_____, 杂化轨道类型为_____。

(3) NH_3 分子中氮原子的杂化方式是_____;

C、N、O 元素的第一电离能由大到小的顺序为_____。

_____。

(4) 乙二胺 ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) 是一种有机化合物, 分子中氮原子、碳原子的杂化类型分别是_____、_____。

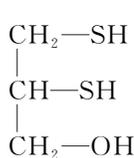
_____。

(5) $NH_4H_2PO_4$ 中, 电负性最大的元素是_____, 其中 P 原子的杂化方式为_____, P 与羟基 O 形成_____键。

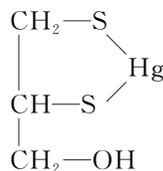
答案: (1) sp^3 高 NH_3 分子间存在氢键 NH_3 中 N 原子上有 1 个孤电子对, H_2O 中 O 原子上有 2 个孤电子对, 孤电子对与成键电子对间的排斥力比成键电子对间的排斥力大 (2) 正四面体形 4 sp^3 (3) sp^3 $N > O > C$ (4) sp^3 sp^3 (5) O sp^3 σ

18. 回答下列问题:

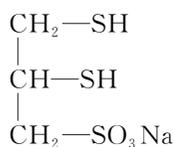
(1) 化合物 III 是一种汞解毒剂。化合物 IV 是一种强酸。下列说法正确的是_____ (填字母序号)。



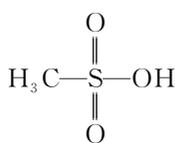
I



II



III



IV

A. 化合物 I 中 S 原子采取 sp^3 杂化

B. 化合物 II 中 S 元素的电负性最大

C. 化合物 III 中 C—C—C 键角是 180°

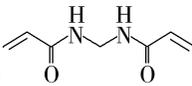
D. 化合物 III 中存在离子键与共价键

E. 化合物 IV 中硫氧键的键能均相等

(2) 汞解毒剂的水溶性好, 有利于体内重金属元素

汞的解毒。化合物 I 与化合物 III 相比,水溶性较好的是_____。

(3) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的键角分别为 107.3° 、 93.3° 、 91.8° ,其键角逐渐减小的原因是_____。

(4)  中含有的各元素的电负性由小到大的顺序为_____;该物质中, σ 键和 π 键数目之比为_____。

(5)在 CO 中每个原子的最外层均为 8 电子稳定结构,则 C 与 O 之间形成_____个 σ 键和_____个 π 键,在这些化学键中,O 原子共提供了_____个电子。

(6)乙腈(CH_3CN)分子中碳原子的杂化类型有_____,与 N 同周期的主族元素中,第一电离能大于 N 的有_____种,写出一种与 N_3^- 互为等电子体的分子的化学式:_____, NO_3^- 的空间结构是_____。

答案:(1)AD (2)化合物 III

(3)中心原子电负性越大,相应的键角就越大

(4) $\text{H} < \text{C} < \text{N} < \text{O}$ 5:1 (5)1 2 4

(6) sp^3 、 sp 1 N_2O 或 CO_2 平面三角形

19. A、B、C、D、E 为五种原子序数依次增大的元素(原子序数均小于 30)。A 的基态原子 2p 能级有 3 个单电子,C 的基态原子 2p 能级有 1 个单电子,E 原子最外层能级有 1 个单电子,其次外层有 3 个能级且均排满电子,D 与 E 同周期,D 的价电子数为 2。请填写:

(1)D 的元素符号为_____。A 的单质分子中 π 键的个数为_____。

(2)A、B、C 三种元素的第一电离能由大到小的顺序为_____ (用元素符号表示,下同),电负性从小到大的顺序为_____。

(3)写出基态 E 原子的价层电子排布式:_____。

(4)A 的最简单氯化物分子的空间结构为_____,其中 A 原子的杂化类型是_____。

解析:A、B、C、D、E 为五种原子序数依次增大的元素(原子序数均小于 30),A 的基态原子 2p 能级有 3 个单电子,价层电子排布为 $2s^2 2p^3$,A 为 N;C 的基态原子 2p 能级有 1 个单电子,价层电子排布为 $2s^2 2p^5$,C 为 F,则 B 为 O;E 原子最外层有 1 个单电子,其次外层有 3 个能级且均排满电子,价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$,E 为 Cu;D 与 E 同周期,D 的价

电子数为 2,原子序数比 E 小,D 为 Ca。

(1)由分析可知,D 为 Ca,A 为 N,氮气的结构式为 $\text{N}\equiv\text{N}$,有 2 个 π 键。

(2)A 为 N,B 为 O,C 为 F,同一周期主族元素从左向右第一电离能呈增大趋势,第 II A 族和第 V A 族元素最外层分别处于全充满和半充满状态,较稳定,第一电离能比同周期相邻元素大,因此三种元素的第一电离能由大到小的顺序为 $\text{F} > \text{N} > \text{O}$;同一周期主族元素从左向右电负性逐渐增大,因此三种元素的电负性从小到大的顺序为 $\text{N} < \text{O} < \text{F}$ 。

(3)E 为 Cu,其价层电子排布式为 $3d^{10} 4s^1$ 。

(4)A 为 N,其最简单氯化物为 NH_3 , NH_3 的中心原子 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$,采取 sp^3 杂化,有 1 个孤电子对,空间结构为三角锥形。

答案:(1)Ca 2 (2) $\text{F} > \text{N} > \text{O}$ $\text{N} < \text{O} < \text{F}$

(3) $3d^{10} 4s^1$ (4)三角锥形 sp^3

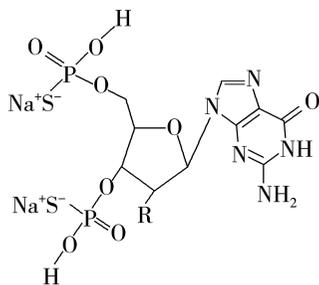
20. 氮、磷、砷是同主族元素,请回答下列问题。

(1)画出基态砷原子的价层电子轨道表示式:_____。

(2)① NH_3 、② PH_3 、③ AsH_3 三种分子的空间结构为_____,沸点由高到低的顺序为_____ (填序号,下同),稳定性由强到弱的顺序为_____。

(3) H_2O 和 NH_3 的中心原子的杂化类型是_____,二者相比,键角更大的分子是_____,相关原因是_____。

(4)一种有机物的结构如图所示。



注:R 为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

该有机物分子中含有_____个手性碳原子。

答案:(1)

↓↑	↑	↑	↑
4s	4p		

(2)三角锥形 ①>③>② ①>②>③

(3) sp^3 NH_3 NH_3 的中心原子 N 原子含有 1 个孤电子对,而 H_2O 的中心原子 O 原子含有 2 个孤电子对,孤电子对对成键电子对的排斥作用较大

(4)4

第一节 物质的聚集状态与晶体的常识

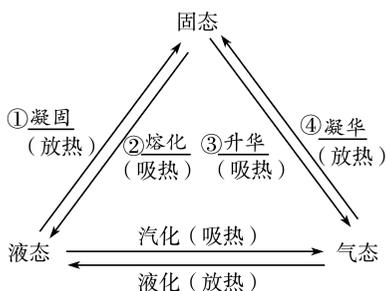
学习任务目标

- 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

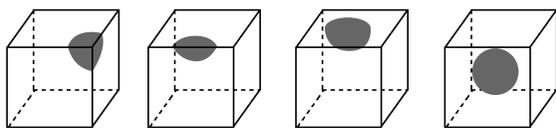
1.概念:晶胞是描述晶体结构的基本单元。

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。

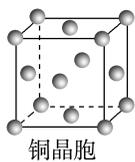
3.晶胞中粒子数目的计算

(1)平行六面体(立方体形)晶胞中粒子数目的计算。



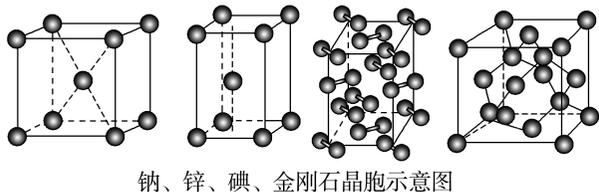
- ①晶胞的顶角原子是 $\frac{1}{8}$ 个晶胞共用;
- ②晶胞棱上的原子是 $\frac{1}{4}$ 个晶胞共用;
- ③晶胞面上的原子是 $\frac{1}{2}$ 个晶胞共用;
- ④晶胞体内的原子是 1 个晶胞所有。

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。



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形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

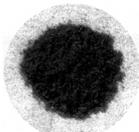


图3 从饱和硫酸铜溶液中析出的硫酸铜晶体

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。

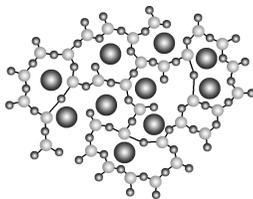
活动 2 分析自然界的物质状态, 可以发现描述的物质三态间的相互转化模型显然“过于简单”了, 物质除了固态、液态和气态之外, 还有哪些常见的聚集状态?

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. 物质的聚集状态与其性能之间关系密切。下列说法错误的是 ()

- A. 等离子体由电子、阳离子和电中性粒子组成, 具有良好的导电性和流动性
B. 大多数离子液体含有体积很大的分子, 呈液态, 难挥发
C. 液晶既具有液体的流动性, 又具有类似晶体的各向异性
D. 雪花的形状体现了晶体的自范性

B 解析: 等离子体是由电子、阳离子、电中性粒子组成的整体上呈电中性的气态物质, 具有良好的导

电性和流动性,A正确;离子液体是熔点不高的仅由离子组成的液体物质,大多数离子液体含有体积很大的阴、阳离子,呈液态,难挥发,而不是含有体积很大的分子,B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,又具有类似晶体的各向异性,C正确;雪花是水的结晶体,雪花的形成其实是冰晶生长的结果,而冰晶作为一种晶体,必然也拥有晶体的一些性质,如在生长过程中不受外界干扰情况下晶体拥有整齐规则的几何外形,即晶体的自范性,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

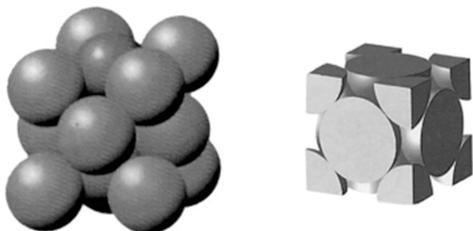
晶体与非晶体的比较

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

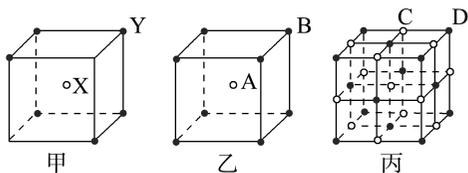
任务二 晶胞中粒子数目及晶体化学式的确定

[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 观察铜晶胞的切割示意图,分析说明晶胞中不同位置均摊的原子比例情况。

提示:晶胞的顶角原子是8个晶胞共用的;晶胞面上的原子是2个晶胞共用的。

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?

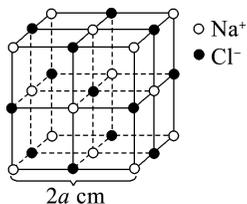
提示:甲晶体中,X处于体心,个数为1,Y处于顶角,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,所以 $N(X) : N(Y) = 1 : 1 = 4 : 4$ 。

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 根据丙晶体的结构,以C、D为基本粒子表示出丙的化学式。

提示:丙晶体中,C粒子个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,D粒子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 5$,丙的化学式为 CD_5 或 DC_5 。

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 g·cm⁻³,则怎样表示阿伏加德罗常数?(用含 a 、 d 的代数式表示)

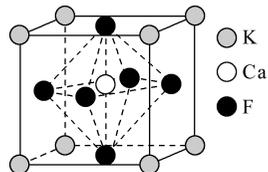


提示:一个NaCl晶胞中含 Na^+ : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

(个);含 Cl^- : $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ (个),一个NaCl晶胞的体积为 $V = 8a^3$ cm³,由 $N_A \cdot d$ g·cm⁻³· $V = 4 \times 58.5$ g·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.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 $KCaF_3$

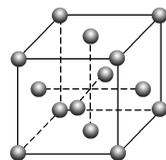
D. 若将 F^- 换为 Cl^- ,则晶胞棱长将改变

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: $F^- < Cl^-$,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

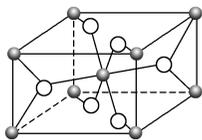
C.6

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

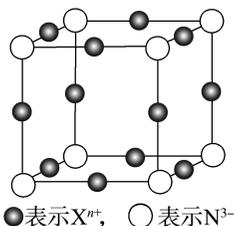
接相连的钛原子数目为 ()



- 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。

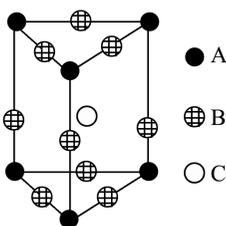
4. 元素 X 的某价态离子 X^{n+} 中所有电子正好充满 K、L、M 三个电子层, 它与 N^{3-} 形成晶体的晶胞结构如图所示。下列说法错误的是 ()



- 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 3 : 1
C. X^{n+} 中 $n = 1$
D. 晶体中每个 X^{n+} 周围有 2 个等距离且最近的 N^{3-}

A 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 正确; 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 正确。

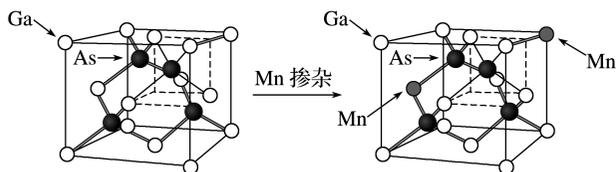
5. 某晶体的部分结构如图所示, 这种晶体中 A、B、C 三种粒子个数之比是 ()



- 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 $\frac{1}{2} : 2 : 1 = 1 : 4 : 2$ 。

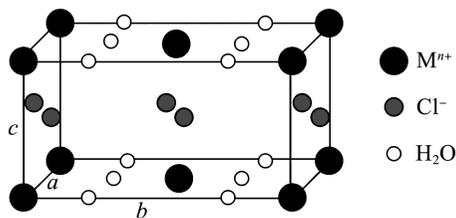
6. GaAs 是一种重要的半导体材料, 按图示掺杂锰后可得稀磁性半导体材料(晶体结构不变), 则该材料的晶体中 $n(\text{Ga}) : n(\text{Mn}) : n(\text{As}) =$ _____。



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

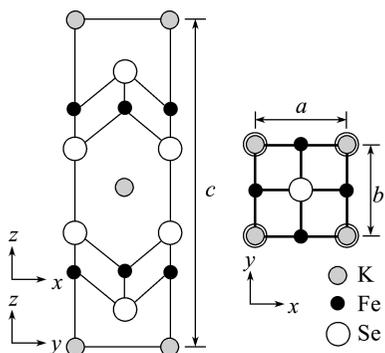
$$90^\circ, \text{ 则 该 晶 胞 的 密 度 } \rho = \frac{(M_r + 2 \times 35.5 + 2 \times 18) \times 2}{N_A (abc \times 10^{-30})} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$$

$$\frac{(M_r + 107) \times 2 \times 10^{30}}{N_A abc} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

答案: $\frac{(M_r + 107) \times 2 \times 10^{30}}{N_A abc}$

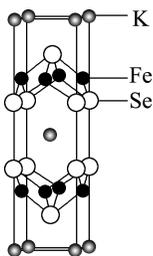
8. (2022 · 湖南卷节选) 铁和硒(Se)都是人体所必需的微量元素,且在医药、催化、材料等领域有广泛应用。

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)。

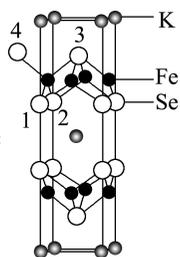
解析: (1) 根据晶胞投影图可知, K 位于顶角和体心, 共有 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个, Fe 位于侧面上, 共有 $4 \times 2 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, Se 位于棱上和体内, 共有 $8 \times \frac{1}{4} + 2 =$



4 个, 其晶胞结构为_____ , 最简化学式为

KFe_2Se_2 。(2) 选取左侧面上方的 Fe 为中心, 其配

位原子如图所示: _____ , 其配位数为 4。



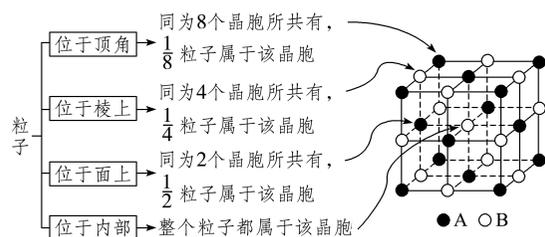
(3) 该晶胞中有 2 个 K、4 个 Fe、4 个 Se, 其密度 $\rho = \frac{2 \times 39 + 4 \times 56 + 4 \times 79}{N_A \times 0.4^2 \times 1.4 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

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:

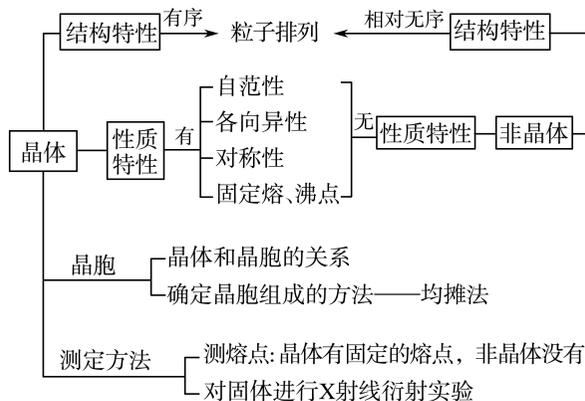


该立方晶胞中所含 A 粒子的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, B 粒子的数目为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 其化学式(按 A、B 顺序)为 AB。

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 ()

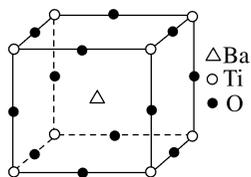
- A. 破损的晶体能够在固态时自动变成规则的多面体
B. 由玻璃制成规则的玻璃体,体现了晶体的自范性
C. 圆形容器中结出的冰是圆形的体现了晶体的自范性

D. 水晶球内层呈现晶体外形的水晶体现了晶体的自范性

D 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项中玻璃为非晶体;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

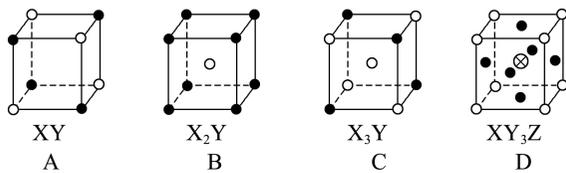
4. 如图所示的晶体结构是一种具有优良的压电、电光等性能的晶体材料的最小结构单元(晶胞)。晶体内部与每个“Ti”紧邻的氧原子数和这种晶体材料的化学式分别是(各离子所带电荷均已略去) ()



- A. $8; \text{BaTi}_8\text{O}_{12}$ B. $8; \text{BaTi}_4\text{O}_9$
C. $6; \text{BaTiO}_3$ D. $3; \text{BaTi}_2\text{O}_3$

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 BaTiO_3 ,晶体内部与“Ti”紧邻的氧原子在棱上,则晶体内部与每个“Ti”紧邻的氧原子数为 $\frac{3 \times 8}{4} = 6$ 个。

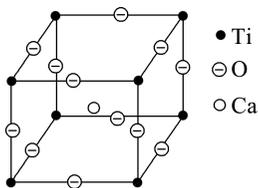
5. 下列各项是晶体结构中具有代表性的最小重复单元(晶胞)的排列方式,图中:○—X,●—Y,⊗—Z。其中对应的化学式不正确的是 ()



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 X_3Y ,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位于体心,数目为1,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 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 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{(a + b + 3c) \text{ g}}{N_A d^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} = \frac{a + b + 3c}{N_A d^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

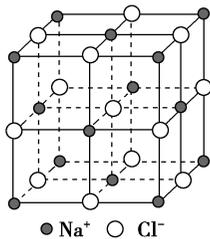
答案: (1) 6 8 6

(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

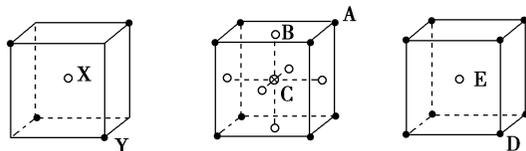
7. 纳米材料的表面粒子数占总粒子数的比例极大, 这是它有许多特殊性质的原因。假设某氯化钠纳米颗粒的大小和形状恰好与氯化钠晶胞的大小和形状相同(如图所示), 则这种纳米颗粒的表面粒子数与总粒子数之比为 ()



- A. 7 : 8 B. 13 : 14
C. 1 : 1 D. 26 : 27

D 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:



甲 乙 丙

(1) 试推断甲晶体的化学式(X 为阳离子): _____。

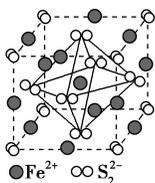
(2) 乙晶体中 A、B、C 三种粒子的个数比是 _____。

(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

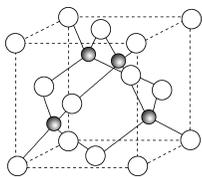
9. FeS_2 晶体的晶胞如图所示。晶胞棱长为 a nm, FeS_2 相对分子质量为 M , 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 其晶体密度的计算表达式为 _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 晶胞中 Fe^{2+} 位于 S_2^{2-} 所形成的正八面体的体心, 该正八面体的棱长为 _____ nm。



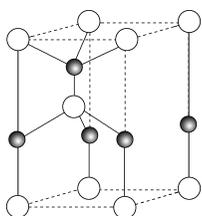
解析: 该晶胞中 Fe^{2+} 位于棱的中点和体心, 个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, S_2^{2-} 位于顶角和面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 故晶体密度为 $\frac{M}{N_A} \times 4 \text{ g} \div (a \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = \frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。根据晶胞结构, S_2^{2-} 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: $\frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21}$ $\frac{\sqrt{2}}{2} a$

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 _____。

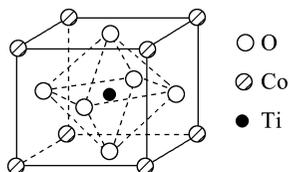


(2) 利用“卤化硼法”可合成含 B 和 N 两种元素的功能陶瓷, 下图为其晶胞结构示意图, 则每个晶胞中含有 B 原子的个数为 _____, 该功能陶瓷的化学式为 _____。

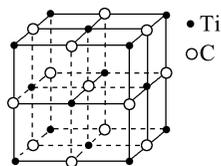


(3) 某晶体结构模型如图所示。该晶体的化学式是 _____, 在晶体中 1 个 Ti 原子、1 个 Co

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

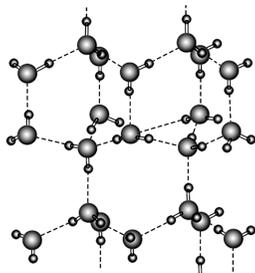
物质种类	实例
所有 <u>非金属氢化物</u>	H_2O 、 NH_3 、 CH_4 等
部分 <u>非金属单质</u>	卤素(X_2)、 O_2 、 N_2 、白磷(P_4)、硫(S_8)等
部分 <u>非金属氧化物</u>	CO_2 、 P_4O_{10} 、 SO_2 、 SO_3 等
<u>稀有气体</u>	He、Ne、Ar 等
几乎所有的 <u>酸</u>	HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_2SiO_3 等
绝大多数 <u>有机物</u>	苯、乙醇、乙酸、乙酸乙酯等

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

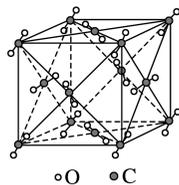


冰的结构模型

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。

②a.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

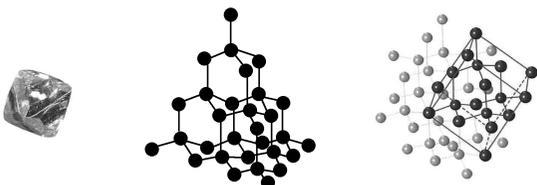
高硬度、高熔点是许多有共价键三维骨架结构的共价晶体的特性。

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



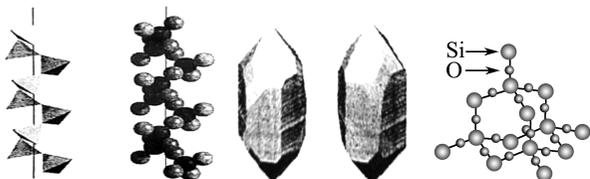
- ①碳原子采取 sp^3 杂化, C—C—C 夹角为 $109^\circ 28'$ 。
 ②每个碳原子与周围紧邻的 4 个碳原子以共价键结合成正四面体结构, 向空间伸展形成共价键三维骨架结构。
 ③最小碳环由 6 个碳原子组成, 且最小环上有 4 个碳原子在同一平面内; 每个碳原子被 12 个六元环共用。

(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

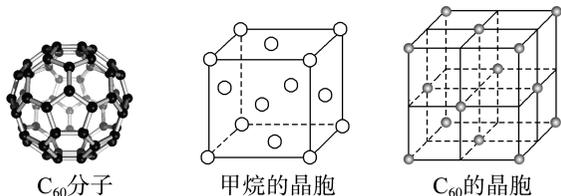
二氧化硅具有许多重要用途, 是制造水泥、玻璃、单晶硅、硅光电池、芯片和光导纤维的原料。

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

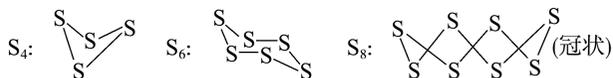
D 解析:分子间作用力的大小决定分子的物理性质,而分子的稳定性则取决于化学键的强弱,A、B 错误;冰融化时克服范德华力和氢键,水分子内的共价键没有断裂,C 错误;在冰的晶体结构中存在分子间氢键,使其熔点较高,D 正确。

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。

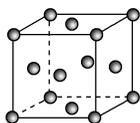
3.硫单质有多种组成形式,如图所示。下列有关说法不正确的是 ()



- 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

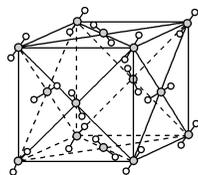
B 解析:甲烷晶体的构成粒子是甲烷分子,所以甲烷晶胞中的球表示甲烷分子,A 错误;晶体中 1 个 CH₄ 分子周围紧邻的 CH₄ 分子个数为 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$,B 正确;甲烷晶体为分子晶体,熔化时需要克服分子间作用力,C 错误;1 个 CH₄ 晶胞中 CH₄ 分子个数 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,D 错误。

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。

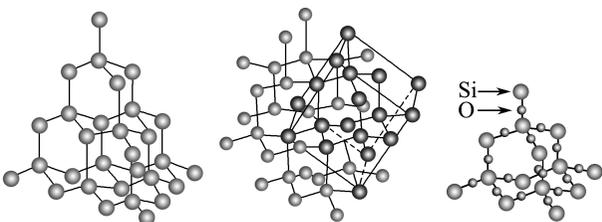
(3) 分子晶体的导电性

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。

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

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 $2N_{\text{A}}$ (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 $4N_{\text{A}}$ (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。

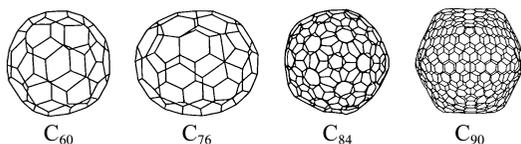
活动 4 结合金刚石和二氧化硅的结构和性质, 分析说明共价晶体的微观结构与分子晶体有哪些不同?

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。

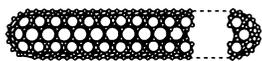
[评价活动]

1. 在 20 世纪 90 年代末, 科学家发现碳有新的单质形态 C_{60} 存在。后来人们又相继得到了 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{94} 等另外一些球碳分子。21 世纪初, 科学家又发现了管状碳分子和洋葱状碳分子, 大大丰富了碳单质的家族。下列有关碳单质的说法错误的是

()



(a) 球碳分子



(b)管状碳分子

- A. 金刚石的熔点肯定比 C_{60} 高
 B. 熔点: $C_{60} < C_{70} < C_{90}$
 C. 球碳分子、管状碳分子和洋葱状碳分子都不能与 O_2 发生反应
 D. 金刚石以非分子形式的粒子存在,属于共价晶体; C_{60} 、 C_{70} 、管状碳分子和洋葱状碳分子以分子形式的粒子存在,属于分子晶体;这些碳单质互为同素异形体

C 解析: 金刚石属于共价晶体, C_{60} 属于分子晶体, 因此金刚石的熔点肯定比 C_{60} 高, A 正确; 分子晶体的相对分子质量越大, 熔点越高, 因此熔点: $C_{60} < C_{70} < C_{90}$, B 正确; 球碳分子、管状碳分子和洋葱状碳分子都能在 O_2 中燃烧生成 CO_2 , C 错误; 金刚石属于共价晶体, C_{60} 、 C_{70} 、管状碳分子和洋葱状碳分子属于分子晶体, 这些碳单质互为同素异形体, 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

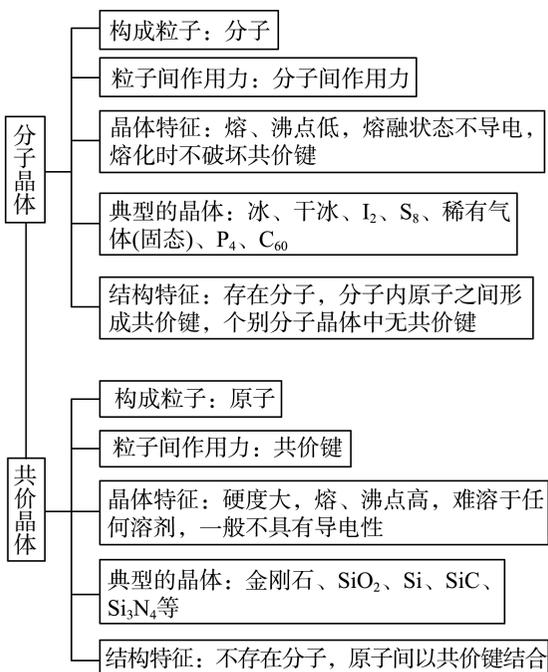
(1) 先判断晶体类型。主要依据构成晶体的粒子及粒子间的作用力。对于不同类型的晶体, 一般来说, 共价晶体的熔、沸点高于分子晶体, 共价晶体的硬度大于分子晶体。

(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

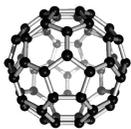
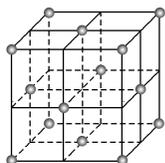


课后素养评价(九)

基础性·能力运用

知识点 1 分子晶体

1. C₆₀分子和 C₆₀晶胞结构如图所示。下列关于 C₆₀晶体的说法不正确的是 ()

C₆₀分子C₆₀的晶胞

- A. C₆₀晶体可能具有很高的熔、沸点
 B. C₆₀晶体可能易溶于四氯化碳中
 C. C₆₀晶体的一个晶胞中含有的碳原子数为 240
 D. C₆₀晶体中每个 C₆₀分子与 12 个 C₆₀分子紧邻

A 解析: 构成 C₆₀晶体的基本粒子是 C₆₀分子, 因此 C₆₀晶体是分子晶体, 不可能具有很高的熔、沸点, A 错误; 由于 C₆₀是非极性分子, 其可能易溶于四氯化碳中, B 正确; 每个 C₆₀的晶胞中含有的 C₆₀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 C₆₀分子为研究对象, 则共用这个顶角的面的面心的 C₆₀分子与其距离最近且相等, 有 $\frac{3}{2} \times 8 = 12$ 个, D 正确。

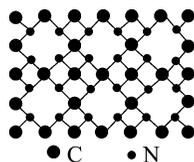
2. 下列属于分子晶体性质的是 ()

- A. 熔点 1 070 °C, 易溶于水, 水溶液能导电
 B. 能溶于 CS₂, 熔点 112.8 °C, 沸点 444.6 °C
 C. 熔点 1 400 °C, 可作半导体材料, 难溶于水
 D. 熔点 97.81 °C, 质软, 导电, 密度 0.97 g · 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 C₃N₄
 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

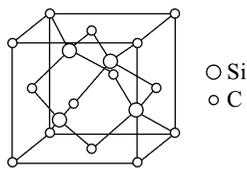
B. 晶体硼是共价晶体

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. 硅单质的熔点高于 2 700 °C

C. 距离硅原子最近且等距的硅原子数为 12

D. 若晶胞参数为 a pm, 则该晶体的密度为

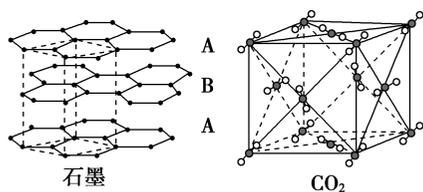
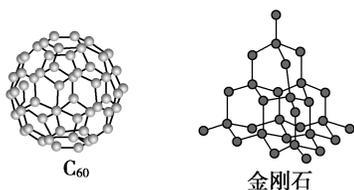
$$\frac{160}{6.02 \times 10^{-23} a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

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 错误; 距离硅原子最近且距离相等的硅原子数为 12, C 正确; 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

阶段能力拔高(四)

晶体、分子晶体与共价晶体

一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 电视机经历了从黑白到彩色,从手动到遥控,从平板电视机到液晶电视机的历程。下列关于液晶的叙述错误的是 ()

- A. 液晶是物质的一种聚集状态
B. 液晶具有流动性
C. 液晶和液态是物质的同一种聚集状态
D. 液晶具有各向异性

C 解析:液晶是介于液态和晶态之间的一种特殊的聚集状态,A正确,C错误;液晶既具有液体的流动性,又具有晶体的各向异性,B、D正确。

2. 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,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,但玻璃是非晶体,物理性质不具有各向异性的特点,D错误。

3. 晶体具有各向异性。如蓝晶石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)在不同方向上的硬度不同;又如石墨与层垂直的方向上的电导率是与层平行的方向上的电导率的 $\frac{1}{10^4}$ 。晶体的各向异性主要表现在 ()

- ①硬度 ②导热性 ③导电性 ④光学性质

- A. ①③ B. ②④
C. ①②③ D. ①②③④

D 解析:晶体的各向异性主要表现在物理性质方面。

4. 要得到较大颗粒的明矾晶体,在结晶时可采取的操作是 ()

- A. 配制比室温高 $10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的明矾饱和溶液,然后浸入悬挂的明矾小晶核,室温下静置
B. 在沸水中配制明矾饱和溶液,然后快速冷却结晶
C. 室温下,在明矾饱和溶液中投入明矾小晶核,静置

D. 快速蒸发明矾饱和溶液至大量晶体析出

A 解析:配制比室温高的明矾饱和溶液,当温度降低时,溶质的溶解度也降低,析出的明矾会附着在小晶核上,得到较大颗粒的明矾晶体;在沸水中配制明矾的饱和溶液,然后快速冷却结晶或快速蒸发明矾饱和溶液至大量晶体析出,得到的都是小颗粒明矾晶体;室温下,在明矾饱和溶液中投入明矾小晶核,静置,不会得到较大颗粒的明矾晶体。

5. 氮化硅(熔点 $1900 \text{ }^\circ\text{C}$)具有强度高、韧性好的特点,常用作 LED 的基质材料,通过 SiH_4 与 NH_3 发生反应 $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\quad} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ 制得。下列说法错误的是 ()

- A. 键角: $\text{SiH}_4 > \text{NH}_3$
B. SiH_4 的稳定性强于 NH_3 , 可证明非金属性: $\text{N} > \text{Si}$
C. Si_3N_4 属于共价晶体
D. SiH_4 为由极性键构成的非极性分子

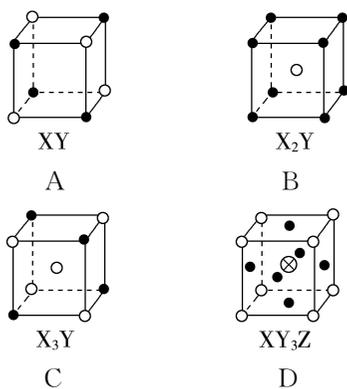
B 解析:孤电子对与成键电子对之间的斥力大于成键电子对与成键电子对之间的斥力,N 原子有孤电子对,所以键角: $\text{SiH}_4 > \text{NH}_3$, A 项正确; SiH_4 的稳定性弱于 NH_3 , 非金属性: $\text{N} > \text{Si}$, B 项错误; Si_3N_4 中 N 原子与 Si 原子之间通过共价键形成三维骨架结构,属于共价晶体,C 项正确; SiH_4 是正四面体结构,结构对称,正电中心和负电中心重合,为非极性分子, SiH_4 中的 Si—H 是极性共价键, D 项正确。

6. 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 Si 原子和 2 个 O 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 杂化与周围的 4 个碳原子形成正四面体结构,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 项正确;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,没有共价键,B 项错误; 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 项错误; 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 项错误。

7. 下列各项是晶体结构中具有代表性的最小重复单元的排列方式,图中: \circ —X, \bullet —Y, \otimes —Z。其中对应的化学式不可能正确的是 ()



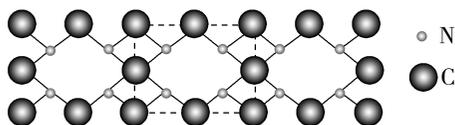
B 解析: A 项中 X、Y 的位置、数目完全等同, 化学式为 XY 或 YX, 正确; B 项中 X、Y 的个数比为 $1 : (8 \times \frac{1}{8}) = 1 : 1$, 化学式为 XY 或 YX, 错误; C 项中 X 的数目: $4 \times \frac{1}{8} + 1 = \frac{3}{2}$, Y 的数目: $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$, 化学式为 X_3Y 或 YX_3 , 正确; D 项中 X 的数目: $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Y 的数目: $6 \times \frac{1}{2} = 3$, Z 位于体心, 数目为 1, 化学式可能为 XY_3Z , 正确。

8. 磷化铝(AIP, 熔点: $2\ 000\ ^\circ\text{C}$) 通常作为一种广谱性熏蒸杀虫剂, 主要用于熏杀粮食中的害虫等。下列有关说法正确的是 ()

- A. AIP 属于分子晶体
B. 起熏杀作用的物质通常是 $\text{Al}(\text{OH})_3$
C. AIP 能水解或与稀硫酸作用, 且均产生一种无毒气体
D. 常用铝与红磷在一定条件下化合制备 AIP

D 解析: AIP 的熔点为 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$, 比较高, 属于共价晶体, A 项错误; AIP 可发生水解: $\text{AIP} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{PH}_3 \uparrow$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 没有氧化性, 不能熏杀害虫, PH_3 有剧毒, 可熏杀害虫, B 项错误; AIP 与稀硫酸发生反应: $2\text{AIP} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{PH}_3 \uparrow$, AIP 水解或与稀硫酸作用均可产生有毒气体 PH_3 , C 项错误; 红磷和铝粉反应可得到 AIP, 该反应为化合反应, D 项正确。

9. 我国科学家用激光将置于铁室中石墨靶上的碳原子炸松, 再用射频电火花喷射氮气, 获得超硬新材料 β -氮化碳薄膜, 结构如图所示。下列有关 β -氮化碳的说法错误的是 ()

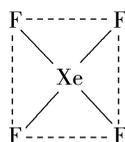


- A. 碳原子采取 sp^3 杂化、氮原子采取 sp^2 杂化
B. β -氮化碳属于共价晶体
C. β -氮化碳的化学式为 C_3N_4
D. β -氮化碳的硬度超过金刚石晶体

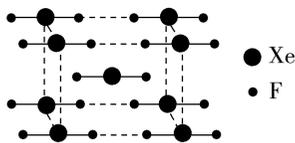
A 解析: 由 β -氮化碳的结构示意图可知, 晶体中形成 4 个共价键的饱和碳原子和形成 3 个共价键的

饱和氮原子都为 sp^3 杂化, A 错误; 由 β -氮化碳薄膜为超硬新材料可知, β -氮化碳属于硬度很高的共价晶体, B 正确; 虚线部分为晶体的最小结构单元, 位于正方形顶角和边上的碳原子个数为 $4 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} = 3$, 位于正方形内的氮原子个数为 4, 则 β -氮化碳的化学式为 C_3N_4 , C 正确; 氮原子的原子半径小于碳原子, 则碳氮键的键能大于碳碳键, 所以 β -氮化碳硬度超过金刚石晶体, D 正确。

10. 自从首次合成了第一种稀有气体元素的化合物 XePtF_6 以来, 人们又相继发现了 Xe 元素的一系列化合物, 如 XeF_2 、 XeF_4 等。图甲为 XeF_4 的结构示意图, 图乙为 XeF_2 晶体的晶胞结构图。下列有关说法错误的是 ()



甲

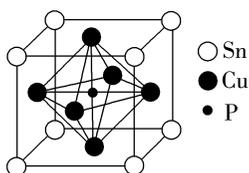


乙

- A. XeF_4 是由极性键构成的非极性分子
B. XeF_2 晶体属于分子晶体
C. 一个 XeF_2 晶胞中含有 4 个 XeF_2
D. XeF_2 晶体中距离最近的两个 XeF_2 之间的距离为 $\frac{\sqrt{3}a}{2}$ (a 为晶胞棱长)

C 解析: Xe 和 F 之间形成的是极性键, 根据 XeF_4 的结构示意图可知, 该分子为平面正方形结构, 正电中心和负电中心重合, 所以该分子是由极性键构成的非极性分子, A 项正确; XeF_2 晶体是由 XeF_2 分子通过范德华力构成的分子晶体, B 项正确; 根据 XeF_2 晶体的晶胞结构可知, 一个 XeF_2 晶胞中含有 XeF_2 分子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, C 项错误; 根据 XeF_2 晶体的晶胞结构可知, 立方体体心的 XeF_2 与每个顶角的 XeF_2 之间的距离相等且最近, 该距离为晶胞体对角线长的一半, 即 $\frac{\sqrt{3}a}{2}$, D 项正确。

11. 磷青铜合金广泛用于制造仪器仪表中的耐磨零件和抗磁元件等。其晶胞结构如图所示。已知晶胞参数为 $a\ \text{pm}$, 下列说法不正确的是 ()

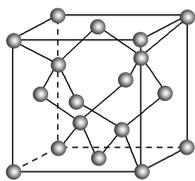


- A. 磷锡青铜的化学式为 Cu_3SnP
 B. 该晶胞中与 Cu 等距且最近的 Cu 有 4 个
 C. Cu、Sn、P 三种元素在元素周期表中分别处于 ds 区、p 区、p 区

D. Sn 和 P 原子间的最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ pm

B 解析: 根据晶胞的结构分析得到晶胞中原子个数分别为 P: 1 个, Sn: $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Cu: $6 \times \frac{1}{2} = 3$, 则磷锡青铜的化学式为 Cu_3SnP , A 正确; 以面心的 Cu 分析, 该晶胞中与 Cu 等距且最近的 Cu 有 8 个, B 错误; Cu、Sn、P 三种元素的价层电子排布分别为 $3d^{10}4s^1$ 、 $5s^25p^2$ 、 $3s^23p^3$, 则三种元素在元素周期表中分别处于 ds 区、p 区、p 区, C 正确; Sn 和 P 原子间的最短距离为体对角线的一半即 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ pm, D 正确。

12. 冰晶胞中水分子的空间排列方式与金刚石晶胞类似, 其晶胞结构如图所示。下列有关说法不正确的是 ()



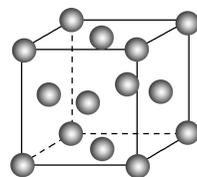
- A. 冰晶胞内水分子间主要以氢键结合
 B. 每个冰晶胞平均含有 8 个水分子
 C. 水分子间的氢键具有方向性和饱和性, 也是 σ 键的一种
 D. 已知冰中氢键的键能为 $18.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而常见的冰的熔化热为 $336 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 这说明冰变成水, 部分氢键被破坏 (假设熔化热全部用于破坏氢键)

C 解析: 冰晶胞内水分子间主要以氢键结合, A 项正确; 由冰晶胞的结构可知, 每个冰晶胞平均占有的分子个数为 $4 + \frac{1}{8} \times 8 + 6 \times \frac{1}{2} = 8$, B 项正确; 水分子间的氢键具有方向性和饱和性, 但氢键不属于化学键, C 项错误; 冰中氢键的键能为 $18.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1 mol 冰中含有 2 mol 氢键, 而常见的冰的熔化热为 $336 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为 $6.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明冰变为液态水时只破坏了一部分氢键, 液态水中仍存在氢键, D 项正确。

二、非选择题

13. 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、常压下它会分解成水和甲烷。请回答下列问题:

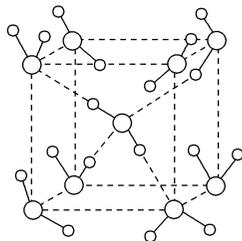
- (1) 甲烷晶体的晶胞结构如图所示, 下列说法正确的是 _____ (填字母序号)。



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 周围有 12 个紧邻的 CH_4
 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
 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。

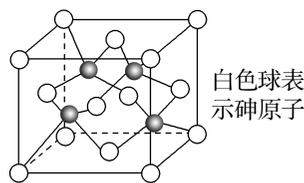


水分子的空间结构是 _____ 形, 在酸性溶液中, 水分子容易得到一个 H^+ , 形成水合氢离子 (H_3O^+), 应用价层电子对互斥模型推测 H_3O^+ 的空间结构为 _____。

- (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 _____。

答案: (1) BE (2) V 三角锥形 (3) $x > z > y$
 H_2O 分子间可以形成氢键, H_2Se 的相对分子质量大于 H_2S , 故沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$

14. 砷化镓为第二代半导体, 以其为材料制造的灯泡寿命长、耗能少。已知砷化镓的晶胞结构如图所示。请回答下列问题:



- (1) 下列说法不正确的是 _____ (填字母序号)。

- A. 砷化镓是分子晶体
 B. 电负性: $\text{As} > \text{Ga}$
 C. 第一电离能: $\text{As} > \text{Ga}$
 D. 砷化镓晶体中含有非极性键

(2) Ga 的核外电子排布式为 _____。

(3) 砷化镓可由 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 和 AsH_3 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应制得, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 中 Ga 原子的杂化方式为 _____, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 分子是 _____ (填“极

性”或“非极性”)分子。AsH₃ 分子的空间结构为 _____, N、P、As 处于同一主族, 其氢化物沸点由高到低的顺序是 _____ (用氢化物分子式表示)。

(4) 砷化镓晶胞中所包含的砷原子(白色球)个数为 _____, 与同一个镓原子相连的砷原子构成的空间结构为 _____。

答案: (1) AD

(2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ (或 $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$) (3) sp^2 非极性 三角锥形 $NH_3 > AsH_3 > PH_3$

(4) 4 正四面体形

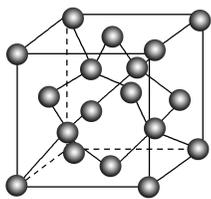
15. 氮化硅是一种高温陶瓷材料, 它的硬度大、熔点高、化学性质稳定, 工业上曾普遍采用高纯硅与纯氮气在 1 300 °C 时反应获得氮化硅。

(1) 氮化硅晶体属于 _____ 晶体。

(2) 已知氮化硅的晶体结构中, 原子间都以单键相连, 且氮原子和氮原子、硅原子与硅原子不直接相连, 同时每个原子最外层都满足 8 电子稳定结构, 请写出氮化硅的化学式: _____。

(3) 现用四氯化硅和氮气在氢气气氛保护下, 加强热发生反应, 可得到较高纯度的氮化硅。反应的化学方程式为 _____。

(4) 六方氮化硼在高温高压下, 可以转化为立方氮化硼, 立方氮化硼的晶胞结构与金刚石相似, 硬度与金刚石相当, 晶胞核长为 361.5 pm, 立方氮化硼晶胞中含有 _____ 个氮原子、_____ 个硼原子, 立方氮化硼的密度是 _____ $g \cdot cm^{-3}$ (只要求列算式, 不必计算出数值, 阿伏加德罗常数的值为 N_A)。



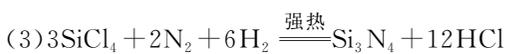
金刚石的晶胞

解析: (2) 氮化硅的晶体结构中, 原子间都以单键相连, 且氮原子和氮原子、硅原子和硅原子不直接相连, 同时每个原子最外层都满足 8 电子稳定结构, 因此氮化硅的化学式为 Si_3N_4 。(4) 立方氮化硼的结构与金刚石相似, 硬度与金刚石相当, 在金刚石的一个晶胞中含有碳原子的个数: $8 \times \frac{1}{8} + 6$

$\times \frac{1}{2} + 4 = 8$, 则在立方氮化硼晶胞中含有 4 个氮原子、4 个硼原子; 由于晶胞棱长为 361.5 pm, 所以立方氮化硼的密度是 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{25 \times 4}{(361.5 \times 10^{-10})^3 \times N_A} g \cdot cm^{-3}.$$

答案: (1) 共价 (2) Si_3N_4



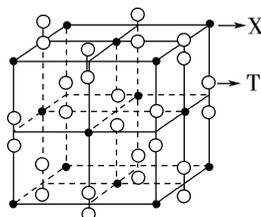
$$(4) 4 \times \frac{25 \times 4}{(361.5 \times 10^{-10})^3 \times N_A}$$

16. 有 E、Q、T、X、Z 五种前四周期元素, 原子序数 $E < Q < T < X < Z$ 。E、Q、T 三种元素的基态原子具有相同的能层和能级, 且 $I_1(E) < I_1(T) < I_1(Q)$, 其中基态 Q 原子的 2p 轨道处于半充满状态, 且 QT_2^+ 与 ET_2 互为等电子体。X 为周期表前四周期元素中电负性最小的元素, Z 的原子序数为 28。请回答下列问题(答题时如需表示具体元素, 请用相应的元素符号):

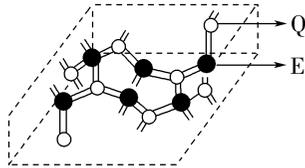
(1) 写出 QT_2^+ 的电子式: _____, 基态 Z 原子的核外电子排布式为 _____。

(2) Q 的简单氢化物极易溶于 T 的简单氢化物, 其主要原因有 _____ 等两种。

(3) 化合物甲由 T、X 两元素组成, 其晶胞如图所示, 则甲的化学式为 _____。



(4) 化合物乙的晶胞如图所示, 乙由 E、Q 两元素组成, 硬度超过金刚石。



① 乙的晶体类型为 _____, 其硬度超过金刚石的原因是 _____。

② 乙的晶体中 E、Q 两种元素原子的杂化方式均为 _____。

解析: 由题意知, E、Q、T、X、Z 五种元素分别为 C、N、O、K、Ni。(1) CO_2 、 NO_2^+ 为等电子体, 电子式

相似, 故 NO_2^+ 的电子式为 $[\ddot{O}::N::\ddot{O}]^+$,

基态 Ni 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ 。(2) Q 的简单氢化物 NH_3 极易溶于 T 的简单氢化物 H_2O , 其主要原因有这两种氢化物均为极性分子, 分子之间能形成氢键。(3) 由化合物甲的晶胞可知, 甲的化学式为 KO_2 。(4) ① 由化合物乙的晶胞可知, 乙的化学式为 C_3N_4 , 属于共价晶体, 其硬度超过金刚石的原因是 C—N 的键长小于 C—C, 键能大于 C—C。

② C_3N_4 晶体中 C、N 两种元素原子的杂化方式均为 sp^3 杂化。

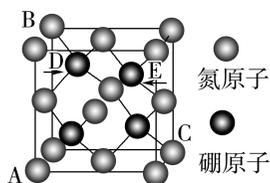
答案: (1) $[\ddot{O}::N::\ddot{O}]^+$
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

(2)这两种氢化物均为极性分子、相互之间能形成氢键

(3)KO₂

(4)①共价晶体 C—N 的键长小于 C—C, 键能大于 C—C ②sp³

17. I. 氮化硼晶体的结构与金刚石相似, 其晶胞如图所示。

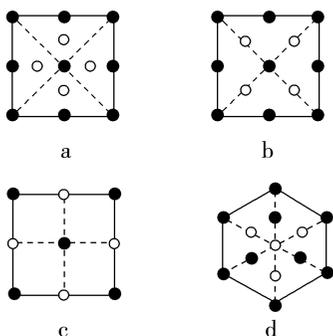


(1)一个晶胞中含有 _____ 个硼原子, _____ 个氮原子。

(2)已知氮化硼晶胞参数为 γ cm, 则在此晶胞中, 任意两个原子之间的最短距离是 _____ cm, D、E 原子之间的距离是 _____ cm。

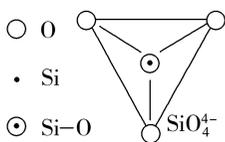
(3)以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置, 称作原子分数坐标。已知三个原子分数坐标: A 为 (0, 0, 0)、B 为 (0, 1, 1)、C 为 (1, 1, 0); 则 E 原子的分数坐标为 _____。

(4)氮化硼晶胞的俯视投影图是 _____ (填字母)。

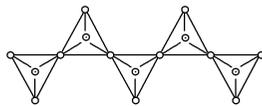


(5)设 N_A 为阿伏加德罗常数的值, 则氮化硼晶体的密度为 _____ g · cm⁻³ (用代数式表示)。

II. 在硅酸盐中, SiO₄⁴⁻ 四面体 (如图所示为俯视投影图) 通过共用顶角氧原子可形成链状、环状等多种结构形式。



(6)如图所示为一种无限长单链结构的多硅酸根, 其中 Si 与 O 的原子数之比为 _____, 化学式为 _____。



解析: (1) 硼原子位于晶胞内, 氮原子位于顶角和面心, 则在一个晶胞中, 含有 4 个硼原子, 氮原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (个)。

(2) 已知氮化硼晶胞参数为 γ cm, 则在此晶胞中, 任意两个原子之间的最短距离为晶胞体对角线的 $\frac{1}{4}$, 则是 $\frac{\sqrt{3}}{4}\gamma$ cm, D、E 原子即晶体中两个距离最近的硼原子, 二者之间的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}\gamma$ cm。

(3) 已知三个原子的分数坐标: A 为 (0, 0, 0)、B 为 (0, 1, 1)、C 为 (1, 1, 0); 则由 E 原子的位置知, E 原子的分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 。

(4) 由晶胞示意图知, 氮化硼晶胞的俯视投影图是 b。

(5) 1 个氮化硼晶胞内含有的氮原子和硼原子均为 4 个, 则晶胞的质量为 $\frac{4 \times 25}{N_A}$ g, 氮化硼晶胞参数为 γ cm, 则晶胞体积为 γ^3 cm³, 晶体的密度为 $\frac{4 \times 25}{N_A \cdot \gamma^3} \text{ g} = \frac{4 \times 25}{N_A \cdot \gamma^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(6) 观察图可知, 每个四面体通过两个氧原子与其他四面体连接形成链状结构, 所以每个四面体中的硅原子数是 1, 氧原子数是 $2 + 2 \times \frac{1}{2} = 3$, 即 Si 与 O 的原子数之比为 1 : 3; 化学式为 SiO₃²⁻ 或 [SiO₃]_n²ⁿ⁻。

答案: (1) 4 4 (2) $\frac{\sqrt{3}}{4}\gamma$ $\frac{\sqrt{2}}{2}\gamma$

(3) $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ (4) b

(5) $\frac{4 \times 25}{N_A \cdot \gamma^3}$ (6) 1 : 3 SiO₃²⁻ 或 [SiO₃]_n²ⁿ⁻

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

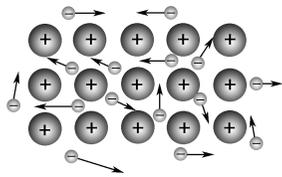
1.金属键

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

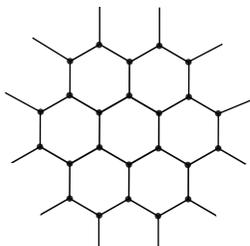
从上表可知,表中的4种氧化物晶体中的化学键既不是纯粹的离子键,也不是纯粹的共价键,所以这些晶体既不是纯粹的离子晶体也不是纯粹的共价晶体,只是离子晶体与共价晶体之间的过渡晶体。

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。

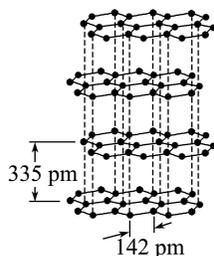
③ 四类晶体都有过渡型。

2. 混合型晶体

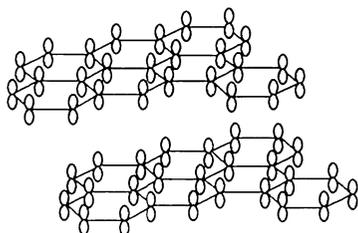
(1) 石墨晶体模型



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 sp² 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。

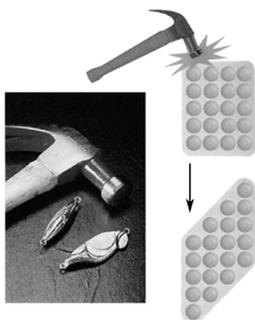
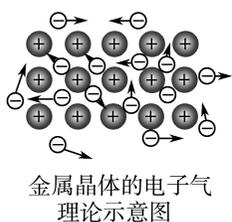
③ 石墨的二维结构内,每个碳原子的配位数为3,有一个未参与杂化的2p电子,它的原子轨道垂直于碳原子平面。

(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]

- 下列四种性质的叙述,可能属于金属晶体的是()
 - 由分子间作用力结合而成,熔点低
 - 固态时或熔融时易导电,熔点在1 000 ℃左右
 - 以共价键结合成三维骨架结构,熔点高
 - 固态时不导电,但溶于水或熔融时能导电

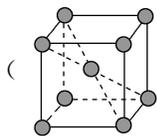
解析:由分子间作用力结合而成,熔点低,为分子晶体的特点,A错误;固态时或熔融时易导电,熔点在1 000 ℃左右,可能为金属晶体,B正确;以共价键结合成三维骨架结构,熔点高,是共价晶体的特点,C错误;固态时不导电,不符合金属晶体的特征,D错误。
- 要使金属晶体熔化必须破坏其中的金属键。金属晶体熔、沸点高低和硬度大小一般取决于金属键的强弱,而金属键的强弱与金属阳离子所带电荷数的多少及半径大小有关。由此判断下列说法正确的是()
 - 金属镁的硬度大于金属铝
 - 碱金属单质的熔、沸点从Li到Cs是逐渐增大的

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



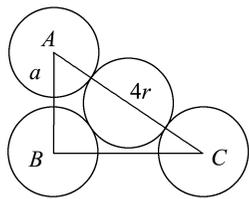
(),晶胞的棱长为 a 。假定金属钠原

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

$$AB^2 + BC^2 = AC^2 \text{ 得 } r = \frac{\sqrt{3}a}{4}.$$

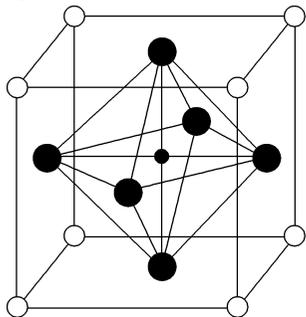


4. 下列各组金属熔点高低顺序正确的是 ()

- 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. 磷锡青铜合金广泛用于制造仪器仪表中的耐磨零件和抗磁元件等,其晶胞结构如图所示。已知晶胞边长为 a pm,下列说法不正确的是 ()



A.磷锡青铜的化学式为 Cu_3SnP

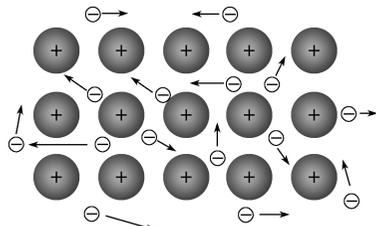
B. Cu 和 Cu 之间的最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ pm

C.该晶体中每个 Sn 周围与它等距离且最近的 P 有 8 个

D. Sn、P 在元素周期表中都位于 p 区,基态 P 原子有 5 种能量不同的电子

B 解析:1 个晶胞中 Cu 有 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, Sn 有 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个,在体心有 1 个 P,磷锡青铜的化学式为 Cu_3SnP ,A 正确;Cu 和 Cu 之间的最短距离为面对角线的一半,即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm,B 错误;Sn 在晶胞顶角,与其最近的 P 在晶胞体心,每个 Sn 由 8 个晶胞共用,该晶体中每个 Sn 周围与它等距离且最近的 P 有 8 个,C 正确;Sn 在元素周期表中的第 IV A 族、P 在元素周期表中的第 V A 族,都位于 p 区,基态 P 原子核外电子占据 1s、2s、2p、3s、3p 5 个能级,有 5 种能量不同的电子,D 正确。

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

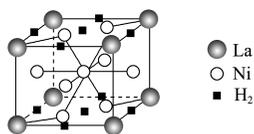
B.金属能导热是因为自由电子在热的作用下相互碰撞,从而发生热的传导

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

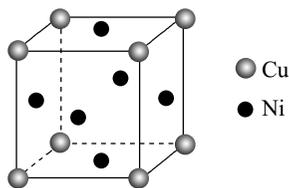
C 解析:金属能导电是因为金属中自由移动的电子在外加电场作用下定向移动,A 错误;金属能导热是因为自由电子和金属阳离子在热的作用下运动加快,相互碰撞频率增加,从而发生热的传导,B 错误;金属具有延展性是因为在外力的作用下,金属晶体的各层间会出现相对滑动,但不改变原有的排列方式,自由电子可以起到润滑的作用,使金属不会断裂,C 正确;合金与纯金属相比,由于增加了不同的金属或非金属,改变了金属原子有规则的层状排列,一般情况下,使层与层之间发生相对滑动变得困难,所以合金的延展性比纯金属差,硬度比纯金属大,D 错误。

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 铜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。

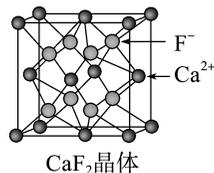
④ 金属晶体的熔点差别很大, 如汞常温下为液体, 熔点很低; 而铁常温下为固体, 熔点很高。

(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:



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

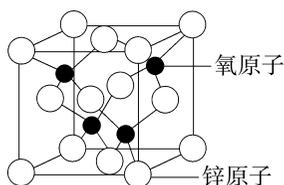
C. 氯化铯晶体中, 每个 Cs^+ 周围紧邻 8 个 Cl^-

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. 氧化锌常用作金属缓蚀剂, 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 ()



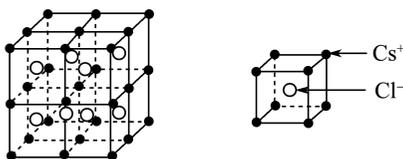
- A. 该晶体属于离子晶体
 B. O 原子与 O 原子之间的最短距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm
 C. Zn 原子周围等距且最近的 Zn 原子数为 6
 D. 该晶胞中含有 4 个 O 原子、4 个 Zn 原子

C 解析: 氧化锌晶体属于离子晶体, A 正确; O 原子与 O 原子之间的最短距离为面对角线的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, B 正确; 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 错误; 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。

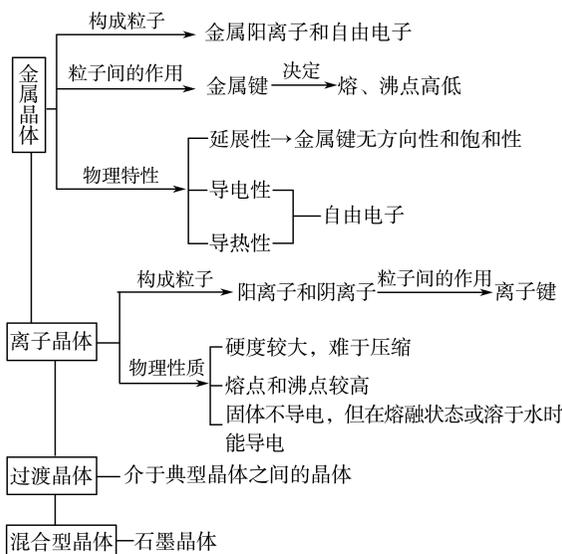
(2) 利用元素的性质和种类

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。

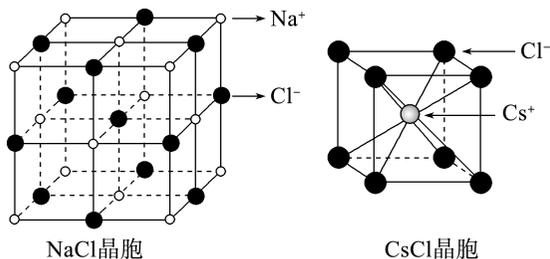
知识点 2 离子晶体

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. NaCl 广泛应用于食品、氯碱工业等领域, NaCl、CsCl 的晶胞如下图所示。下列说法错误的是 ()



- A. 若 NaCl 晶胞中 Na^+ 与最近 Cl^- 的核间距为 a cm, 则其晶体密度为 $\frac{234}{8a^3 N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (N_A 为阿伏加德罗常数的值)

- B. 熔点: $\text{NaCl} > \text{CsCl}$
 C. NaCl 和 CsCl 晶体中阳离子的配位数相同
 D. NaCl 和 CsCl 晶体均为离子晶体
- C 解析: 若 NaCl 晶胞中 Na^+ 与最近 Cl^- 的核间距为 a cm, 则晶胞参数为 $2a$ cm, 1 个晶胞中含有 Na^+ 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 含有 Cl^- 的数目为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 氯化钠的化学式为 NaCl, 则其晶体密度为

$$\frac{4 \times 58.5}{(2a)^3 \times N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{234}{8a^3 N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{A 正确};$$

Cs^+ 的半径大于 Na^+ 的半径, 离子键强度: $\text{NaCl} > \text{CsCl}$, 则熔点: $\text{NaCl} > \text{CsCl}$, B 正确; NaCl 晶体中阳离子的配位数为 6, CsCl 晶体中阳离子的配位数为 8, 二者配位数不同, C 错误; NaCl 和 CsCl 均为离子化合物, 则 NaCl 和 CsCl 晶体均为离子晶体, D 正确。

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

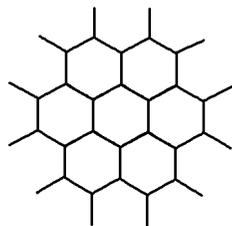
- A. MgO 中的离子键比 NaCl 中的离子键强
 B. SiCl_4 晶体是分子晶体

- 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

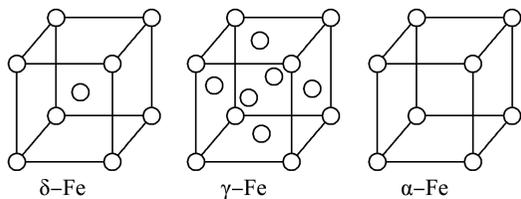
A 解析: Al_2O_3 和 SiO_2 都是偏向共价晶体的过渡晶体, 当作共价晶体来处理, A 错误; Na_2O 中离子键的百分数为 62%, 说明 Na_2O 不是纯粹的离子晶体, 是离子晶体与共价晶体之间的过渡晶体, B 正确; Na_2O 是偏向离子晶体的过渡晶体, 在许多性质上与纯粹的离子晶体接近, C 正确; 根据粒子间的作用力分析, 分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体都有过渡型, D 正确。

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 / °C	801	1 291	190(2.5 × 10 ⁵ Pa)	714	-56.5	1 723

- A. AlF₃ 晶体是离子晶体, AlCl₃ 晶体是分子晶体
 B. AlF₃ 晶体和 SiO₂ 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
- 解析:** AlF₃ 晶体的熔点较高, 属于离子晶体, AlCl₃ 晶体的熔点较低, 属于分子晶体, A 正确; AlF₃ 为离子晶体, SiO₂ 是共价晶体, B 错误; CO₂ 形成的晶体属于分子晶体, SiO₂ 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、MgCl₂ 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. δ-Fe 晶胞中含有 4 个铁原子, 与每个铁原子等距离且最近的铁原子有 8 个
 B. 晶体的空间利用率: δ-Fe > γ-Fe > α-Fe
 C. 在一定条件下, 由 γ-Fe 转化为 α-Fe 属于物理变化
 D. 铁原子的半径为 a cm, 则 α-Fe 晶胞的密度为 $\frac{7}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

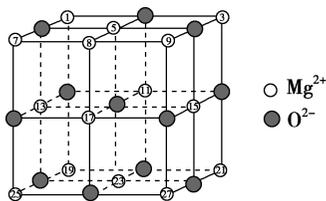
D 解析: δ-Fe 晶胞中含有铁原子个数为 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$, 依据图示可知体心处的铁原子到 8 个顶角处的铁原子的距离均相同且最小, 所以其配位数为 8, 则与每个铁原子等距离且最近的铁原子有 8 个, A 正确; γ-Fe 晶体属于最密堆积, 而 δ-Fe、α-Fe 中二维平面内 Fe 属于非密置层, 空间利用率比 γ-Fe 晶体低, 三种晶体结构中, 空间利用率最大的是 γ-Fe, B 错误; 同素异形体间的转化属于化学变化, 由 γ-Fe 转化为 α-Fe 属于化学变化, C 错误; 1 个 α-Fe 晶胞含铁原子个数为 $\frac{1}{8} \times 8 = 1$, 铁原子的半径为 a cm, 则

晶胞棱长为 2a cm, 晶胞密度为 $\frac{56}{8a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{7}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 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 MgCl₂ 为原料用熔融盐电解法制备镁时, 常加入 NaCl、KCl 或 CaCl₂ 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 Mg²⁺ 周围应该有 6 个最邻近的 O²⁻, 每个 O²⁻ 周围应该有 6 个最邻近的 Mg²⁺, 根据此规律可得 ⑧ 应该改为表示 O²⁻ 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 O²⁻ 的灰色球

(3) NaF 与 MgF₂ 均为离子晶体, SiF₄ 为分子晶体, 所以 NaF 与 MgF₂ 的熔点远比 SiF₄ 的高, 又因为 Mg²⁺ 的半径小于 Na⁺ 的半径, Mg²⁺ 所带电荷数多于 Na⁺ 所带电荷数, 所以 MgF₂ 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。
3. 了解超分子的结构特点与性质。

问题式预习

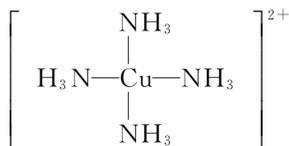
一、配合物

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。

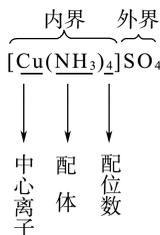
如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



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。

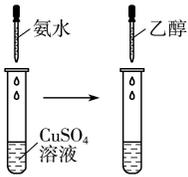
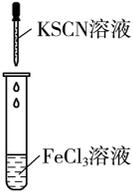
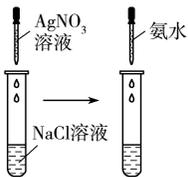
(2) 配合物的组成



(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	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

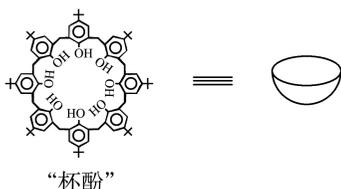
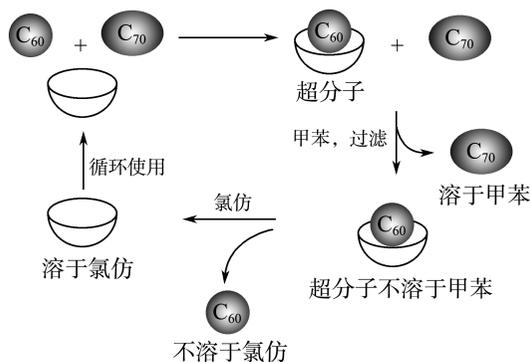
二、超分子

1. 概念:由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用

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。

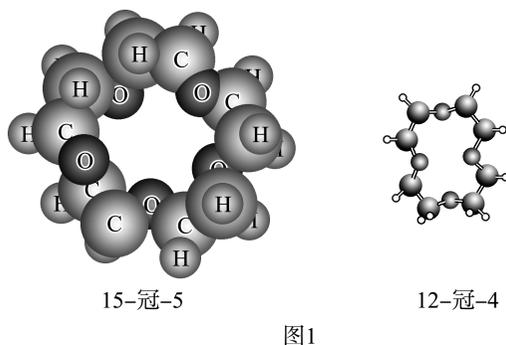


图1

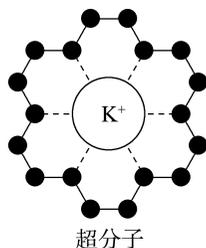


图2

(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。

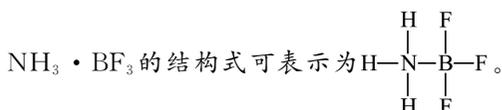
提示: 一氧化碳能导致人体因缺氧而中毒, 说明一氧化碳能通过配位键与血红蛋白中的 Fe^{2+} 结合, 并且结合能力比氧气与 Fe^{2+} 的结合能力强得多。

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 $2CoCl_2 + 2NH_4Cl + 8NH_3 + H_2O_2 = 2[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2H_2O$ 。下列说法正确的是 ()

A. 该配位化合物的配位数为 5

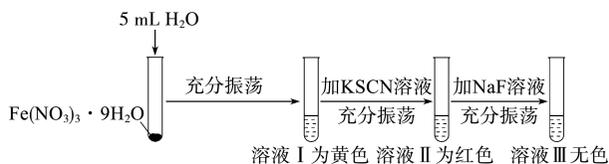
B. 提供孤电子对的成键原子是 N 和 Cl

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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 可知,外界为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, 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

D 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。

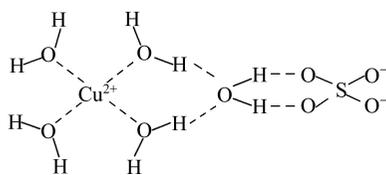
(1)往硫酸铜溶液中加入氨水,先形成蓝色沉淀,继

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_____。

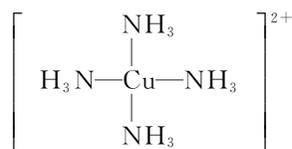
解析:(1) CuSO_4 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成蓝色沉淀,沉淀为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,继续加入氨水,得到深蓝色溶液,即 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,加入乙醇得到深蓝色晶体,该晶体为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。(2) Cu^{2+} 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 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (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。

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ _____,

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ _____,

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。(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) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (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 $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ 表示。经研究表明, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 是配合物, Fe^{3+} 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) Fe^{3+} 与 SCN^- 反应时, Fe^{3+} 提供 _____, SCN^- 提供 _____,二者通过配位键结合。

(2) Fe^{3+} 与 SCN^- 形成的配合物中, Fe^{3+} 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 Fe^{3+} 与 SCN^- 以个数比 1:5 配合,则 FeCl_3 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) Fe^{3+} 与 SCN^- 以个数比 1:1 配合所得离子为 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 。(3)如果 Fe^{3+} 与 SCN^- 以个数比 1:5 配合,所得离子为 $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$,故 FeCl_3 与 KSCN 在水溶液中反应生成 $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5]$ 与

KCl ,反应的化学方程式为 $\text{FeCl}_3 + 5\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5] + 3\text{KCl}$ 。

答案:(1)空轨道 孤电子对 (2) $[\text{Fe}(\text{SCN})]\text{Cl}_2$

(3) $\text{FeCl}_3 + 5\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5] + 3\text{KCl}$

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 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 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。

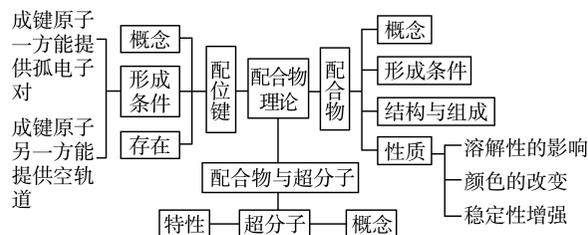
(2)配体:含有孤电子对的分子或离子,如 NH_3 、 CO 、 H_2O 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 CN^- 等。

(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 NH_3 中的 N 原子、 H_2O 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 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、四羰基合镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$;有的配合物有多种配体。如 $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ 。

► 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. NH_4NO_3 、 H_2SO_4 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; NH_4NO_3 中的 NH_4^+ 、 H_2SO_4 中的 SO_4^{2-} 均含有配位键,故 B 正确。

2.配合物 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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 N_2 、 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 $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2 \rightleftharpoons [Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]^{2+} + 2Cl^-$ 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: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$

B. 步骤②生成的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中含有离子键

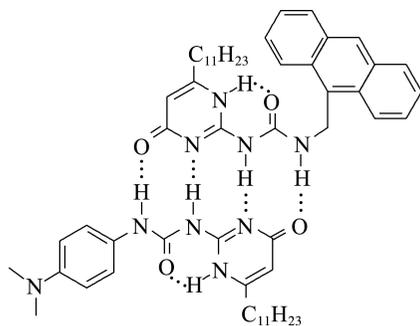
C. 溶液 Y 呈深蓝色是因为 $c(\text{Cu}^{2+})$ 增大

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: $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$, A 错误; 步骤②生成的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 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 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 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 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ 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 $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 、 $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 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 $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$, 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。 $Co(NH_3)_5BrSO_4$ 形成两种钴的配合物为 P: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ 、Q: $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ 。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: $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$, 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

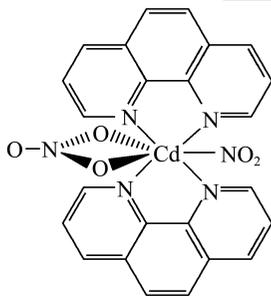
B 解析: 铜的化合物溶于水溶液呈蓝色是由于生成 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, 该现象与配位化合物有关, 故 A 不符合题意; 氯水中含有 H^+ 、 $HClO$, 故将氯水滴入石蕊溶液中, 石蕊溶液遇 H^+ 变红, 又被 $HClO$ 漂白而褪色, 此现象与配位化合物无关, 故 B 符合题意; $AgCl$ 在氨水中因转化为 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 而溶解, $[Ag(NH_3)_2]^+$ 是配离子, 与配位化合物有关, 故 C 不符合题意; 含 Fe^{3+} 的溶液遇 SCN^- 变红是因为生成了配合物 $Fe(SCN)_3$, 此现象与配位化合物有关, 故 D 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) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 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) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 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 $Na_2[Cu(OH)_4]$ 。

① 画出 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 中的配位键: _____

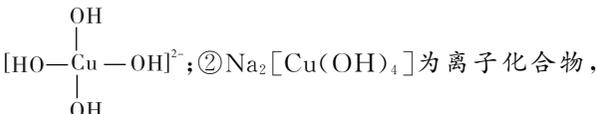
② $Na_2[Cu(OH)_4]$ 中除了配位键外, 还存在的化学键类型有 _____ (填字母序号)。

- 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: $Cu + H_2O_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$ 。

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, $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 中 1 个 Cu^{2+} 与 4 个 OH^- 形成配位键, 可表示为



② $Na_2[Cu(OH)_4]$ 为离子化合物, 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 $[HO-\overset{\overset{OH}{|}}{Cu}-OH]^{2-}$ 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

阶段能力拔高(五)

晶体、配合物与超分子

一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 具有下列性质的物质可能属于离子晶体的是 ()

- A. 熔点 $113\text{ }^{\circ}\text{C}$, 能溶于 CS_2
 B. 熔点 $44\text{ }^{\circ}\text{C}$, 液态不导电
 C. 熔点 $1\ 124\text{ }^{\circ}\text{C}$, 易溶于水
 D. 熔点 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 固态能导电

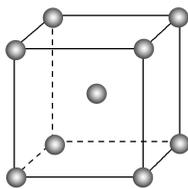
C 解析: 熔点 $113\text{ }^{\circ}\text{C}$, 能溶于 CS_2 , 这是分子晶体的性质, 故 A 错误; 熔点低, 液态不导电, 这是分子晶体的性质, 故 B 错误; 熔点较高, 多数离子晶体易溶于水, 此性质为离子晶体的性质, 故 C 正确; 离子晶体在固态时不导电, 故 D 错误。

2. 离子晶体熔点的高低取决于阴、阳离子间离子键的强弱, 据所学知识判断 KCl 、 NaCl 、 CaO 、 BaO 四种晶体熔点的高低顺序是 ()

- A. $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{BaO} > \text{CaO}$
 B. $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CaO} > \text{BaO}$
 C. $\text{CaO} > \text{BaO} > \text{KCl} > \text{NaCl}$
 D. $\text{CaO} > \text{BaO} > \text{NaCl} > \text{KCl}$

D 解析: 对于离子晶体来说, 离子所带电荷数越多, 阴、阳离子间的核间距越小, 离子键越强, 熔点越高。一般在阴、阳离子的核间距相当时首先看离子所带电荷数, CaO 、 BaO 所带电荷数都大于 KCl 、 NaCl , 所以 CaO 、 BaO 熔点大于 KCl 、 NaCl ; 其次在电荷数相当时, 看阴、阳离子的核间距, $r(\text{Ba}^{2+}) > r(\text{Ca}^{2+})$, 熔点: $\text{CaO} > \text{BaO}$, $r(\text{K}^+) > r(\text{Na}^+)$, 熔点: $\text{NaCl} > \text{KCl}$ 。

3. 金属晶体钠的晶胞如图所示。下列关于钠晶体的判断合理的是 ()



- A. 其熔点比金属铝的熔点高
 B. 一个钠的晶胞中, 平均含有 4 个钠原子
 C. 该晶体中的自由电子在外加电场作用下可发生定向移动
 D. 该晶体中的钠离子在外加电场的作用下可发生定向移动

C 解析: 金属的原子半径越小, 金属离子所带电荷数越多, 金属键越强, 金属熔化时破坏金属键, 所以铝的金属键比钠的金属键强, 所以钠的熔点比铝的

熔点低, 故 A 错误; 一个钠的晶胞中, 平均含有的钠原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 故 B 错误; 晶体中的钠离子不能自由移动, 故 D 错误。

4. 某同学取两块大小相同的干冰, 在一块干冰中央挖一个小穴, 撒入一些镁粉, 用红热的铁棒把镁点燃, 用另一块干冰盖上。该同学看到镁粉在干冰内继续燃烧, 发出耀眼的白光。下列说法正确的是 ()

- A. 干冰的熔点比冰高
 B. 镁属于共价晶体
 C. 铁的电导率随温度升高而升高
 D. 镁在干冰中燃烧反应的化学方程式是 $2\text{Mg} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{MgO} + \text{C}$

D 解析: 二氧化碳是非极性分子, 水为极性分子且分子间形成氢键, 干冰的熔点比冰低, A 错误; 镁属于金属晶体, B 错误; 铁属于金属晶体, 铁的电导率随温度升高而降低, 电阻随温度升高而增大, C 错误; 镁在干冰中燃烧生成氧化镁和碳, D 正确。

5. 氧化铝是一种高硬度的化合物, 熔点 $2\ 054\text{ }^{\circ}\text{C}$, 沸点 $2\ 980\text{ }^{\circ}\text{C}$, 常用于制造耐火材料。氧化铝中化学键的离子键百分数为 41% 。下列有关氧化铝的说法错误的是 ()

- A. 氧化铝是介于离子晶体与共价晶体间的过渡晶体
 B. 氧化铝在高温下可电解制取金属铝, 说明氧化铝具有离子晶体的性质
 C. 氧化铝中的化学键更偏向共价键, 氧化铝晶体可当作共价晶体处理
 D. 氧化铝也可作为分子晶体存在

D 解析: 氧化铝熔点高、硬度大, 没有小分子存在, 不能作为分子晶体处理。

6. 下列关于超分子和配合物的叙述不正确的是 ()

- A. 利用超分子的分子识别特征, 可以分离 C_{60} 和 C_{70}
 B. 配合物中只含配位键
 C. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 提供空轨道, H_2O 中的氧原子提供孤电子对, 从而形成配位键
 D. 配合物在医药科学、催化反应和材料化学等领域都有广泛应用

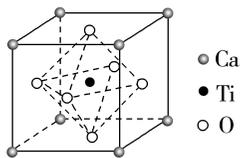
B 解析: 配合物中不一定只含配位键, 也可能含有其他化学键, B 项错误。

7. 下列说法错误的是 ()

- A. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中 Ag^+ 的 5s 空轨道和 5p 空轨道以 sp 杂化成键, 空间结构为直线形
 B. 配位数为 4 的配合物一定为正四面体结构, 配位数为 6 的配合物一定为正八面体结构
 C. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中所含的化学键有离子键、极性共价键和配位键
 D. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中, 其中心离子的化合价都是 +2 价

B 解析: Ag^+ 的价层电子排布为 $4d^{10}$, 4d 轨道全充满, 则 1 个 5s 轨道和 1 个 5p 轨道参与杂化形成两个杂化轨道, Ag^+ 的杂化轨道类型是 sp 杂化, 空间结构为直线形, A 正确; 配位数为 4 的配合物可以为四面体结构, 也可以为平面四边形结构, B 错误; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 属于离子化合物, 含有离子键, N—H 为极性共价键, Cu 与 N 形成配位键, C 正确; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中, NH_3 可以看作一个整体, 显 0 价, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中, Cl 显 -1 价, 故其中心离子的化合价都是 +2 价, D 正确。

8. 钛酸钙是典型的钙钛矿型化合物, 该类化合物具有特殊的理化性质, 比如吸光性、电催化性等, 其晶体结构如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. 钛酸钙的化学式为 CaTiO_3
 B. 钛与钙是同一周期元素
 C. 基态钛原子价层电子排布是 $3d^2 4s^2$
 D. 晶胞中与每个 Ca^{2+} 距离最近且相等的 O^{2-} 有 6 个

D 解析: 根据晶胞结构分析得到 Ca、Ti、O 的个数分别为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 、 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 则钛酸钙的化学式为 CaTiO_3 , A 正确; 钛为 22 号元素, 钛与钙都是第四周期元素, B 正确; 钛为 22 号元素, 基态钛原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, 价层电子排布式是 $3d^2 4s^2$, C 正确; Ca^{2+} 所在的横截面有 3 个, 每个横截面与 Ca^{2+} 距离最近且相等的 O^{2-} 有 4 个, 因此晶胞中与每个 Ca^{2+} 距离最近且相等的 O^{2-} 有 12 个, D 错误。

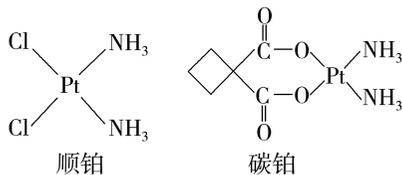
9. 配合物 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 可用于离子检验。下列说法不正确的是 ()

- A. 此配合物中存在离子键、配位键、极性键、非极性键

- B. 配离子为 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, 中心离子为 Fe^{3+} , 配位数为 6, 配位原子有 C 和 N
 C. 1 mol 该配合物中含 σ 键的数目为 $12N_A$ (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值, 下同)
 D. 该配合物为离子化合物, 易电离, 1 mol 该配合物电离共得到 $3N_A$ 个阴、阳离子

A 解析: 配合物中存在配位键, 内界和外界之间存在离子键, 内界 CN^- 、NO 中存在极性键, 但不存在非极性键, 故 A 错误; 配离子为 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, 中心离子为 Fe^{3+} , 配体为 CN^- 和 NO, 配位原子为 C 和 N, 配位数为 6, 故 B 正确; 配位键也属于 σ 键, 配体 CN^- 中含有 1 个 σ 键, NO 中含有 1 个 σ 键, 所以 1 mol 配合物中 σ 键的数目为 $(6+1 \times 5+1)N_A = 12N_A$, 故 C 正确; 配合物为离子化合物, 易电离, 完全电离成 Na^+ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, 1 mol 该配合物电离共得到 $3N_A$ 个阴、阳离子, 故 D 正确。

10. 顺铂, 又名顺-二氯二氨合铂, 是第一代铂类抗癌药物, 化学式为 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, 其同分异构体反铂则不具有抗癌作用。碳铂是 1,1-环丁二羧酸二氨合铂的简称, 为第二代铂类抗癌药。这两种药物的结构简式分别如图所示:

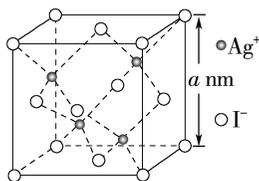


下列说法错误的是 ()

- A. 两种物质均为配合物, 且中心离子为 Pt^{2+} , 配位原子为 Cl 原子、N 原子和 O 原子, Pt^{2+} 的配位数均为 4
 B. 顺铂与 AgNO_3 溶液混合后不能产生白色沉淀
 C. 1 mol 碳铂中 σ 键数目为 $26N_A$ (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)
 D. 一个碳铂分子中含有一个手性碳原子

D 解析: 两种物质均为配合物, 顺铂: Pt^{2+} 提供空轨道, 是中心离子, N、Cl⁻ 提供孤电子对形成配位键, Pt^{2+} 的配位数为 4; 碳铂: Pt^{2+} 提供空轨道, 是中心离子, N、O 提供孤电子对形成配位键, Pt^{2+} 的配位数为 4, A 正确; 顺铂中的 Cl⁻ 为配体, 不能电离, 顺铂与 AgNO_3 溶液混合后不能产生白色沉淀 AgCl, B 正确; 单键全是 σ 键, 双键含 1 个 σ 键, 配位键也属于 σ 键, 故 1 mol 碳铂中 σ 键数目为 $26N_A$, C 正确; 碳铂分子中不存在连接 4 个不同的原子或原子团的碳原子, D 错误。

11. 氢卤酸和 AgNO_3 溶液反应可生成卤化银沉淀, 已知 AgCl 、 AgBr 、 AgI 的溶解度依次减小, AgI 的立方晶胞如图所示。下列说法错误的是 ()



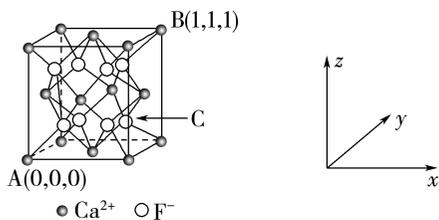
- A. AgF 的溶解度比 AgCl 的大
 B. 1 个 AgI 晶胞中平均含有 4 个 I^-
 C. 晶胞中 I^- 的配位数是 2
 D. 该晶体密度为 $\frac{235 \times 4}{(a \times 10^{-7})^3 N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (设 N_A

为阿伏加德罗常数的值)

C 解析: 氢卤酸和 AgNO_3 溶液反应可生成卤化银沉淀, 由 AgCl 、 AgBr 、 AgI 的溶解度依次减小可知, AgF 的溶解度比 AgCl 的大, A 正确; 由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶角和面心的 I^- 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, B 正确; 晶胞中与 Ag^+ 距离最近的 I^- 有 4 个, Ag^+ 的配位数为 4, 由化学式为 AgI 可知, 晶胞中 I^- 的配位数为 4, C 错误; 晶胞中位于顶角和面心的 I^- 的个数为 4, 位于体内的 Ag^+ 的个数为 4, 设晶体的密度为 $d \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由晶胞的质量公式可得: $\frac{4 \times 235}{N_A} = (a \times 10^{-7})^3 \cdot d$, 解得 $d =$

$$\frac{235 \times 4}{(a \times 10^{-7})^3 N_A}, \text{D 正确。}$$

12. CaF_2 的晶胞为立方晶胞, 结构如图所示:



“原子分数坐标”可以表示晶胞内部各原子的相对位置, 其中 A 原子分数坐标为 $(0, 0, 0)$, B 原子分数坐标为 $(1, 1, 1)$, 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列说法正确的是 ()

- A. CaF_2 晶胞中, Ca^{2+} 的配位数为 4
 B. C 原子的分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
 C. 若晶胞中两个最近的 F^- 之间距离为 273.1 pm,

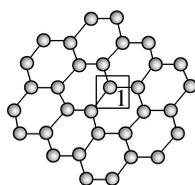
则晶胞密度可表示为 $\frac{4 \times 78}{N_A (386.2 \times 10^{-10})^3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

D. F^- 和 Ca^{2+} 之间的最短距离是晶胞体对角线的 $\frac{1}{3}$

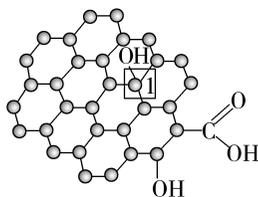
B 解析: 以面心 Ca^{2+} 为研究对象, 在一个晶胞中连接 4 个 F^- , 通过该 Ca^{2+} 可形成 2 个晶胞, 所以与该 Ca^{2+} 距离相等且最近的 F^- 共有 8 个, 因此 Ca^{2+} 的配位数是 8, A 错误; 观察 A、B、C 原子的相对位置可知, C 原子的分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, B 正确; 根据晶胞结构可知, 在一个晶胞中含有 Ca^{2+} 的个数: $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$, 含有 F^- 的个数: 8, 即一个晶胞中含有 4 个 CaF_2 , 根据 C 原子的分数坐标可知: 晶胞中两个最近的 F^- 之间的距离为晶胞棱长的一半, 所以晶胞参数 $L = 2 \times 273.1 \text{ pm} = 546.2 \text{ pm}$, 则该晶胞的密度为 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times 78}{N_A \times (546.2 \times 10^{-10})^3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C 错误; 根据 C 原子的分数坐标, 利用几何知识(相似三角形对应边成比例)可知 Ca^{2+} 和 F^- 之间的最短距离是晶胞体对角线的 $\frac{1}{4}$, D 错误。

二、非选择题

13. 石墨烯(图甲)是一种由单层碳原子构成的平面结构新型碳材料, 石墨烯中部分碳原子被氧化后, 其平面结构会发生改变, 转化为氧化石墨烯(图乙)。



图甲 石墨烯结构



图乙 氧化石墨烯结构

- (1) 图甲中, 1 号 C 与相邻 C 形成 σ 键的个数为 _____。
 (2) 图乙中, 1 号 C 的杂化方式是 _____, 该 C 与相邻 C 形成的键角 _____ (填“>”“<”或“=”) 图甲中 1 号 C 与相邻 C 形成的键角。
 (3) 若将图乙所示的氧化石墨烯分散在 H_2O 中,

则氧化石墨烯中可与 H_2O 形成氢键的原子有 _____ (填元素符号)。

解析:(1)图甲中1号C与相邻C形成3个C—C,形成 σ 键的个数为3。(2)图乙中,1号C形成3个C—C及1个C—O,则1号C的杂化方式为 sp^3 ,为四面体结构,而石墨烯中C原子的杂化方式均为 sp^2 ,为平面结构,键角为 120° ,则图乙中1号C与相邻C形成的键角小于图甲中1号C与相邻C形成的键角。(3) H_2O 中O的电负性较强,易与氧化石墨烯中的H形成氢键,氧化石墨烯中的O易与 H_2O 中的H形成氢键。

答案:(1)3 (2) $\text{sp}^3 <$ (3)O、H

14. 过渡元素的配合物在物质制备、尖端技术、医药科学、催化反应、材料化学等领域有着广泛的应用。

回答下列问题:

I. Cu^{2+} 能与 NH_3 、 H_2O 、 OH^- 、 Cl^- 等形成配位数为4的配合物。

(1) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ 中存在的化学键类型有 _____ (填字母)。

- A. 离子键 B. 金属键 C. 极性共价键
D. 非极性共价键 E. 配位键

(2) CuCl_2 溶液中存在平衡:

$\text{CuCl}_4^{2-}(\text{aq})$ (黄绿色) $+4\text{H}_2\text{O}(\text{l})\rightleftharpoons\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}(\text{aq})$ (蓝色) $+4\text{Cl}^-(\text{aq})$,设计简单实验证明溶液中存在上述平衡 _____。

II. 某同学设计实验探究 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 FeCl_3 溶液呈黄色的原因,查阅资料可知,在溶液中 Fe^{3+} 与 OH^- 、 H_2O 、 Cl^- 配位形成配离子: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-n}$ 、 $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 等,且形成配离子的反应均是可逆反应。

可供选择的试剂有: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, FeCl_3 溶液, $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸, $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液,蒸馏水。

实验1:取 $2\text{ mL Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,加入3滴试剂X,黄色的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液褪色;

实验2:取 2 mL FeCl_3 溶液,加入3滴试剂X,溶液仍然为黄色;

实验3:向实验1的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (无色)溶液中加入3滴 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液,溶液变为黄色。

(3)试剂X为 _____。

(4)根据实验1的现象可知, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液呈现黄色主要是 _____ (填配体的粒子符号)导

致的。

(5)由实验1和实验2的现象对比分析可知, FeCl_3 溶液显黄色主要是 _____ (填配体的粒子符号)导致的。

(6)请用平衡移动原理,结合化学用语,对实验3的现象进行解释: _____。

答案:(1)ACE

(2)取氯化铜晶体配成黄绿色溶液,加蒸馏水稀释后,溶液若呈蓝色,即可证明溶液中存在上述平衡

(3) $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸 (4) OH^- (5) Cl^-

(6)铁离子和水分子、氯离子均可以形成配离子,氯离子浓度增大,平衡 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (黄色) $+4\text{H}_2\text{O}$ 右移,溶液由无色变为黄色

15. 铜是过渡金属元素,可以形成多种化合物。

(1) CuCl 的盐酸溶液能够与CO发生反应: $\text{CuCl} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

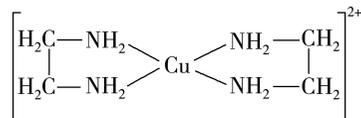
①电负性:C _____ (填“>”“=”或“<”)O。

②CO常温下为气体,固态时属于 _____ 晶体。

(2) Cu^+ 与 NH_3 形成的配合物可表示成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+$,该配合物中, Cu^+ 的4s轨道及4p轨道通过sp杂化形成杂化轨道,接受 NH_3 提供的孤电子对。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+$ 中 Cu^+ 与n个氮原子的空间结构呈 _____ 形, $n =$ _____。

(3) CuCl_2 溶液与乙二胺($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)可形成配离子 $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ (En是乙二胺的简写):



①配离子 $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ 的基态中心原子的L层电子排布式为 _____。

②乙二胺分子中氮原子的杂化轨道类型为 _____,乙二胺和三甲胺 $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ 均属于胺,但乙二胺比三甲胺的沸点高得多,原因是 _____。

③配合物 $[\text{Cu}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ 中不存在的作用力类型有 _____ (填字母序号)。

- A. 配位键 B. 极性键 C. 离子键
D. 非极性键 E. 氢键 F. 金属键

答案:(1)①< ②分子 (2)直线 2

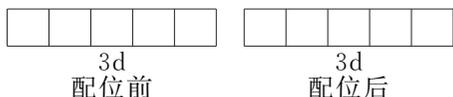
(3) ① $2s^2 2p^6$ ② sp^3 乙二胺分子间可以形成氢键,三甲胺分子间不能形成氢键 ③ EF

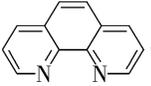
16. 铁在工业中有重要作用,也是人体必需的微量元素。

(1) Fe^{3+} 可以和 Cl^- 、 F^- 、 CN^- 、 SCN^- 等配体形成配合物。

① 写出基态 Fe^{3+} 的简化电子排布式: _____。

② 向含 Fe^{3+} 的溶液中加入 NaCN 将 Fe^{3+} 转化成配位数为 6 的稳定配离子,该配离子的化学式为 _____,配离子中 Fe^{3+} 为 $sp^3 d^2$ 杂化,写出配位前后 Fe^{3+} 的 3d 电子的轨道表示式。



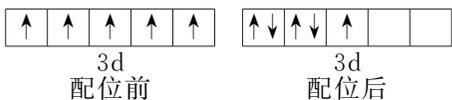
(2) 邻二氮菲的结构简式为 , N 原子与

Fe^{2+} 通过配位键能形成稳定的橙红色的邻二氮菲亚铁离子,这种离子可表示为 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ 。该配合物的特征颜色常用于 Fe^{2+} 检验和浓度的测定。

① 中心离子的配位数为 _____,配位原子的杂化方式为 _____。

② 实验表明,邻二氮菲检验 Fe^{2+} 的适宜 pH 范围是 2~9,分析 pH 太小或太大不适合用邻二氮菲检验 Fe^{2+} 的原因: _____

答案:(1) ① $[Ar]3d^5$ ② $[Fe(CN)_6]^{3-}$



(2) ① 6 sp^2 ② pH 太大, Fe^{2+} 可能会沉淀,干扰 Fe^{2+} 与邻二氮菲配位; pH 太小,邻二氮菲中 N 原子与 H^+ 结合,使邻二氮菲配位能力减弱

17. 已知:红磷在氯气中燃烧可以生成两种化合物: PCl_3 和 PCl_5 , PCl_5 中, P 原子的 1 个 3s 轨道、3 个 3p 轨道和 1 个 3d 轨道发生杂化形成 5 个 $sp^3 d$ 杂化轨道; PCl_5 呈三角双锥形,其结构如图 1 所示。

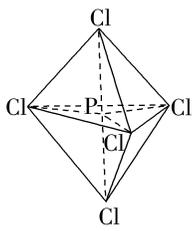


图1

(1) N、P 是同一族元素, P 能形成 PCl_3 、 PCl_5 两种氯化物,而 N 只能形成 NCl_3 一种氯化物,而不能形成 NCl_5 ,原因是 _____

(2) 下列关于 PCl_5 的说法正确的有 _____ (填字母序号)。

- A. PCl_5 中磷原子没有孤电子对
B. PCl_5 中没有形成 π 键
C. PCl_5 中所有的 Cl—P—Cl 键角都相等
D. SF_4 中 S 原子也采取 $sp^3 d$ 杂化

(3) PCl_5 是一种白色晶体,熔融时形成一种能导电的液体,测得其中含有一种正四面体形阳离子和一种正八面体形阴离子,该晶体的晶胞如图 2 所示,熔体中 P—Cl 的键长只有 198 nm 和 206 nm 两种,这两种离子的粒子符号为 _____。

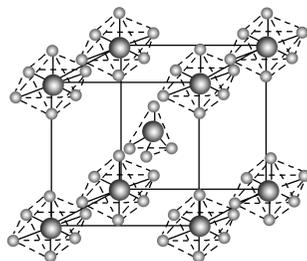


图2

(4) PBr_5 气态分子的结构与 PCl_5 相似,它的熔体也能导电,经测定知其中只存在一种 P—Br 键长,试用电离方程式解释 PBr_5 熔体能导电的原因: _____

解析:(1) 因为氮的最外层电子排布式为 $2s^2 2p^3$, 该层没有 d 轨道,磷的最外层电子排布式为 $3s^2 3p^3$, 该层外面还有 3d 空轨道可以参与成键,所以无 NCl_5 。

(2) PCl_5 中磷原子孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 - 5 \times 1) = 0$, 磷原子没有孤电子对, A 正确; PCl_5 是由 P—Cl 单键构成的,没有 π 键, B 正确; PCl_5 分子中上下两个顶角与中心 P 原子形成的键角为 180° , 中间为平面三角形,构成三角形的键角为 120° , 顶角与平面形成的键角为 90° , 所以键角 Cl—P—Cl 有 90° 、 120° 、 180° 3 种, 键角不相等, C 错误; SF_4 中 S 原子 σ 键电子对数为 4, 孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6 - 4 \times$

$1) = 1$, 两者总和为 5, 由题意知 S 采用 $sp^3 d$ 杂化, D 正确。(3) PCl_5 是一种白色晶体, 熔融时形成一种能导电的液体, 说明生成自由移动的阴、阳离子, 正四面体形阳离子是 PCl_4^+ , 正八面体形阴离子是 PCl_6^- 。(4) PBr_5 气态分子的结构与 PCl_5 相似, 说明 PBr_5 也能电离出能导电的阴、阳离子, 而 PBr_5 中只存在一种 P—Br 键长, 所以 PBr_5 的电离方程式为 $PBr_5 = PBr_4^+ + Br^-$ 。

答案:(1) N 原子最外层无 d 轨道, 不能发生 $sp^3 d$ 杂化, 故无 NCl_5 (2) ABD
(3) PCl_4^+ 、 PCl_6^- (4) $PBr_5 = PBr_4^+ + Br^-$



单元活动构建

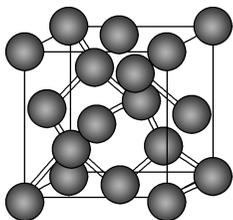
单元活动3 探究不同碳单质的晶体结构

「单元任务」

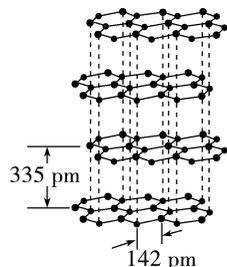
任务内容	
任务一	探究金刚石的结构
任务二	探究石墨的结构
任务三	探究 C ₆₀ 的结构

「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。

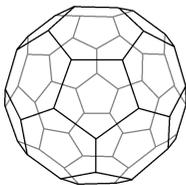


2. 石墨具有较高的熔、沸点，质软，可用作润滑剂。石墨是具有层状结构的晶体，其结构如图所示。



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 $\frac{4\sqrt{3}}{3}d$ pm。 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{8 \times 12}{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3}d\right)^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$$\frac{9\sqrt{3}}{2N_A d^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

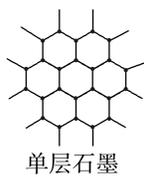
任务二 探究石墨的结构

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？

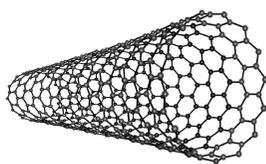
提示：共价键；范德华力；混合型晶体。

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？



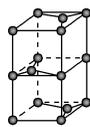
单层石墨



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。

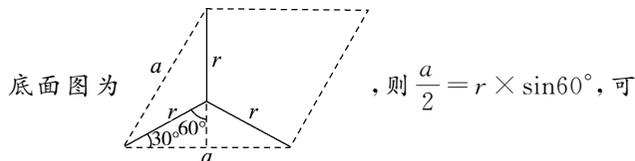
活动 3 石墨的晶体结构如下图所示，则石墨晶胞含几个碳原子？已知石墨的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，C—C 键长为 $r \text{ cm}$ ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则石墨晶体的层间距为多少？(用含 ρ 、 N_A 、 r 的式子表示)



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 cm, 晶胞的高为 h cm, 层间距为 d 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

$$\text{量为 } \frac{4 \times 12}{N_A} \text{ g, 则 } \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times \frac{12}{N_A} \text{ g}}{(\sqrt{3}r)^2 \times \sin 60^\circ \times 2d \text{ cm}^3}, \text{ 整理可得 } d =$$

$$\frac{16\sqrt{3}}{3\rho N_A r^2} \text{ cm}.$$

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

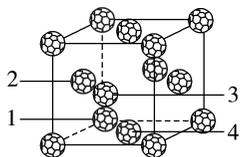
活动 1 C_{60} 中碳原子最可能的杂化方式是什么? 碳原子之间是哪种作用力?

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。

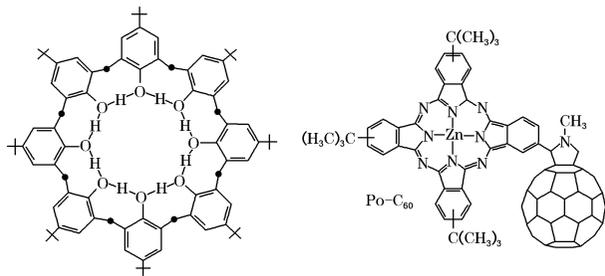
活动 3 C_{60} 晶体的晶胞如图所示, 以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置, 称作原子分数坐标, 如 1 的原子分数坐标为 $(0, 0, 0)$, 2 的原子分数坐标为 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 。每个 C_{60} 分子周围最近的 C_{60} 分子有多少个? 3 和 4 的原子分数坐标如何表示?



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

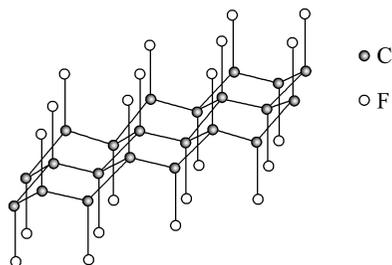
酚”中相邻酚羟基的 H 与 O 之间是什么作用力? 右图是 C_{60} 衍生物组装成的超分子, 该分子中 N 原子与 Zn 离子形成的是什么作用力?



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 $(CF)_x$, 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 ()



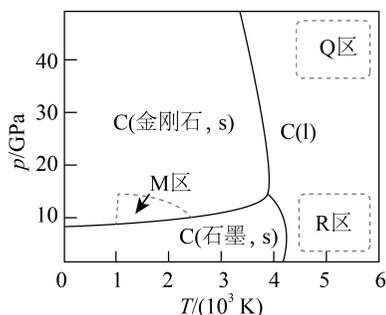
- A. 与石墨相比, $(CF)_x$ 导电性增强
- B. 与石墨相比, $(CF)_x$ 抗氧化性增强
- C. $(CF)_x$ 中 C—C 的键长比 C—F 短
- D. 1 mol $(CF)_x$ 中含有 $2x$ mol 共价单键

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 $(CF)_x$ 中没有未参与杂化的 $2p$ 轨道上的电子, 故与石墨相比, $(CF)_x$ 导电性减弱, A 错误; $(CF)_x$ 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, $(CF)_x$ 抗氧化性增强, B 正确; 碳的原子半径比氟原子的大, 故 $(CF)_x$ 中 C—C 的键长比 C—F 长, C 错误; 由题干结构示意图可知, 在 $(CF)_x$ 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 $(CF)_x$ 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

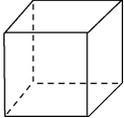
()



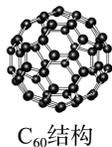
- A. 键长: 金刚石 < 石墨
- B. 密度: 金刚石 > 石墨
- C. 在 M 区实现金刚石的合成, 高温环境有利于提高石墨的平衡转化率
- D. 上图 Q 区与 R 区中, 表示气态碳单质 C(g) 存在的区域应出现在 Q 区

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_____。

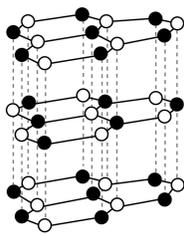


解析: 该复合型晶体晶胞中 C_{60} 数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times$

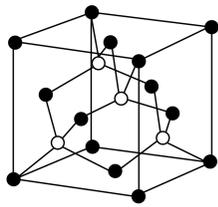
$\frac{1}{2} = 4$, 立方烷分子填充在原 C_{60} 晶体的分子间八面体空隙中, 晶胞中立方烷数目为 4, 则该复合型分子晶体的组成可表示为 $C_8H_8 \cdot C_{60}$ 。

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

○ N
● B

(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 $\frac{1}{2} \times 6$

$+ \frac{1}{8} \times 8 = 4$, 则 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{m}{V} = \frac{4 \times 25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{N_A \times a^3 \text{ cm}^3}$, 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

第三章巩固提升(A)

一、选择题

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

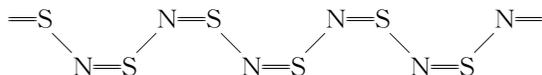
确; CO_2 是分子晶体,而 SiO_2 是共价晶体,C 正确;常温下为固体的硫黄形成分子晶体,而常温下为液体的 Hg 形成金属晶体,D 正确。

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

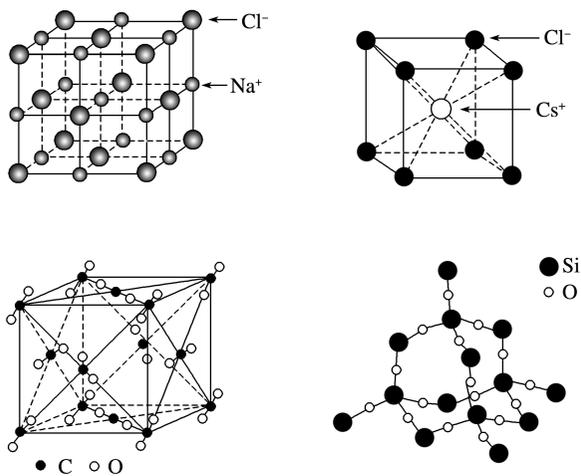
C 解析:①二氧化硅是含有共价键的共价晶体,三氧化硫是含有共价键的分子晶体,两者的晶体类型

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 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 ()

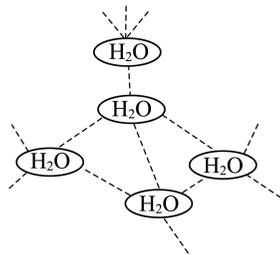


- A. 同一主族的元素与另一相同元素所形成的化学式相似的物质不一定具有相同的晶体结构
- B. 氯化钠、氯化铯和二氧化碳的晶体都有立方的晶胞结构,它们具有相似的物理性质
- C. 二氧化碳晶体是分子晶体,其中不仅存在分子间作用力,而且也存在共价键

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,由无限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

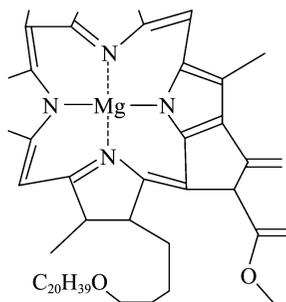
C 解析: 由图可知,每个水分子(处于四面体的中心)与 4 个水分子(处于四面体的四个顶角)形成 4 个氢键,因为每个氢键都是由 2 个水分子共同形成的,所以每个水分子形成的氢键数为 $4 \times \frac{1}{2} = 2$ 。

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 $\text{N} \equiv \text{N}$ 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。

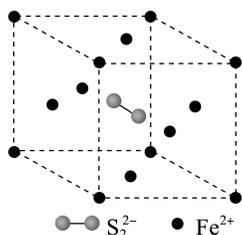
12. 卟啉配合物叶绿素的部分结构如图所示。下列有关叙述正确的是 ()



- 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

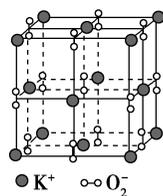
$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,则根据 FeS_2 化学式可知,一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目为 4,A 错误; FeS_2 晶体与 NaCl 晶体的结构相似,图中离体心 S_2^{2-} 最近的 Fe^{2+} 有 6 个,配位数为 6,则 Fe^{2+} 的配位数也为 6,B 正确; S_2^{2-} 中存在硫硫非极性键,C 正确; FeS_2 晶体与 NaCl 晶体的结构相似,晶胞中其他 S_2^{2-} 均位于棱心,D 正确。

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, NH_3 提供孤电子对, Cu^{2+} 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

B 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

16. 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。

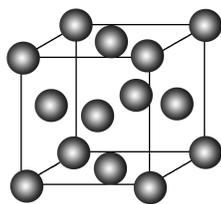
答案: (1) 共价键

(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. 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:

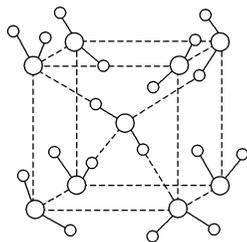
(1) 甲烷晶体的晶胞结构如图所示, 下列说法正确的是 _____ (填字母序号)。



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

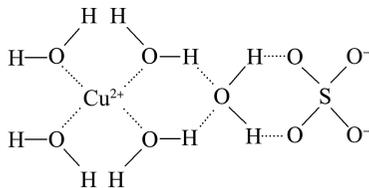
个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (个)。CH₄ 分子为正四面体结构, C 原子位于正四面体的中心, 结构对称, CH₄ 是非极性分子。(2)①水分子中 O 原子的价层电子对数 = $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 2, 所以水分子为角形, H₂O 分子能与 H⁺ 形成配位键, 其原因是 O 原子上有孤电子对, H⁺ 有空轨道。H₃O⁺ 价层电子对数为 $3 + \frac{6 - 1 - 3 \times 1}{2} = 4$, 含有 1 个孤电子对, 故 H₃O⁺ 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. 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

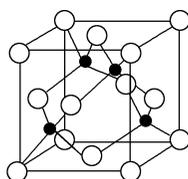
(2) 氢键、配位键 abd

(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. 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

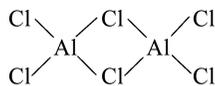
(4) $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{N_A \times \rho}} \times 10^{10}$

20. 聚合氯化铝是一种高效絮凝剂, 广泛用于城市给排水净化。工业上制备 AlCl_3 的一种方法: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 。

(1) 上述反应所涉及的第二周期元素中, 未成对电子数相等的元素有 _____。能说明 C、O 的非金属性强弱的事实是 _____。

(2) AlCl_3 分子的中心原子的杂化方式为 _____。常压、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, AlCl_3 升华形成的二聚体

(Al_2Cl_6) 的结构如图所示, 试用“ \rightarrow ”标出其中的配位键。



(3) 铝的某种超级原子 Al_{13} 具有 40 个价电子时处于相对稳定状态。请预测稳定的 Al_{13} 所带的电荷为 _____ (填字母序号, 下同)。

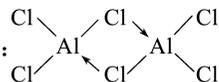
- A. 一个负电荷
- B. 两个正电荷
- C. 不带电荷
- D. 三个正电荷

(4) 铝的“超级原子”有 Al_{13} 、 Al_{14} 等。 Al_{14} 和 Al_{13} 类似, 最外层电子数为 40 时处于相对稳定状态, 下列说法正确的是 _____。

- A. Al_{14} 与盐酸反应的化学方程式可表示为 $\text{Al}_{14} + 2\text{HCl} = \text{Al}_{14}\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
- B. Al_{13} 和 Al_{14} 互为同位素
- C. Al_{13} 和 Al_{14} 都具有较强的还原性, 容易失去电子生成阳离子
- D. 超级原子 Al_{13} 中铝原子间通过离子键结合

解析: (1) 反应 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 涉及的元素有 Al、O、C、Cl, 其价层电子排布式分别为 $3s^2 3p^1$ 、 $2s^2 2p^4$ 、 $2s^2 2p^2$ 、 $3s^2 3p^5$, 未成对电子数相等的元素有 Al 与 Cl、O 与 C; CO_2 中共用电子对偏向 O, O 呈负价, C 呈正价。

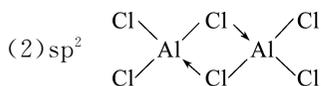
(2) AlCl_3 分子中心原子 Al 的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 3$, 没有孤电子对, 为 sp^2 杂化; Al_2Cl_6 中每个 Al 和 4 个 Cl 形成共价键, 其中有一个配位键, Cl 提供形成配位键的孤电子对, 如图所示:



(3) 每个 Al 最外层有 3 个电子, Al 最外层电子是其价电子, 所以每个 Al 的价电子数是 3, Al_{13} 中价电子数是 39, 铝的某种超级原子 Al_{13} 具有 40 个价电子时最稳定, 要使 Al_{13} 达到稳定结构必须得到一个电子, 所以稳定的 Al_{13} 所带的电荷为一个负电荷。

(4) Al_{14} 与盐酸反应生成盐和氢气, 化学方程式可表示为 $\text{Al}_{14} + 2\text{HCl} = \text{Al}_{14}\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$, 故 A 正确; 同位素的分析对象为质子数相同而中子数不同的原子, 故 B 错误; Al_{13} 的价电子数为 $3 \times 13 = 39$, 易得电子, 形成阴离子, 而 Al_{14} 的价电子数为 $3 \times 14 = 42$, 易失去电子, 形成阳离子, 故 C 错误; Al_{13} 超级原子中铝原子间通过共用电子对成键, 以共价键结合, 故 D 错误。

答案:(1) Al 与 Cl、O 与 C CO_2 中共用电子对偏向氧原子,O 呈负价,C 呈正价



(3) A

(4) A

21. 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 $\text{C}-\text{C} < \text{石墨中 C}-\text{C}$

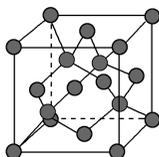
c. 晶体的熔点:金刚石 > 石墨

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 $\text{C}-\text{C}$ 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 4 (5) 12

$\sqrt[3]{\frac{M}{4\sqrt{2}\rho N_A}}$

第三章巩固提升(B)

一、选择题(每小题只有一个选项符合题目要求)

1. 已知的准晶体都是金属互化物。人们发现组成为铝—铜—铁—铬的准晶体具有低摩擦系数、高硬度、低表面能的特点,被开发为炒菜锅的镀层。下列说法正确的是 ()

- A. 已知的准晶体是离子化合物
 B. 已知的准晶体中含有非极性键
 C. 合金的硬度一般比各成分金属的硬度更低
 D. 准晶体可开发成为新型材料

D 解析: 已知的准晶体都是金属互化物,为金属晶体,不存在离子键,不是离子化合物,不存在非极性键,故 A、B 错误;由题给信息可知,该晶体为合金,具有较高的硬度,合金的硬度一般比各成分金属的硬度更高,故 C 错误;该准晶体具有低摩擦系数、高硬度、低表面能的特点,具有开发为新型材料的价值,故 D 正确。

2. 下表给出几种物质的熔点,对此有下列一些说法:
 ① CaCl_2 是离子晶体;② SiCl_4 是分子晶体;③ 一个 SiO_2 由 1 个 Si 原子和 2 个 O 原子构成;
 ④ MgCl_2 在熔融状态不能导电。上述说法正确的有 ()

物质	SiO_2	MgCl_2	CaCl_2	SiCl_4
熔点(°C)	1 723	712	782	-68

- A. ①② B. ①③ C. ②④ D. ①②③

A 解析: CaCl_2 熔点高,是离子晶体,①正确; SiCl_4 熔点很低,是分子晶体,②正确; SiO_2 不是分子,③错误; MgCl_2 是离子晶体,熔融时能导电,④错误。

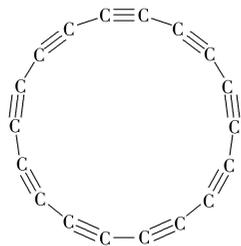
3. Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 都可以制耐火材料。下列有关说法错误的是 ()

- A. Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 都不溶于水
 B. Al_2O_3 是两性氧化物, MgO 是碱性氧化物, SiO_2 是酸性氧化物
 C. Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 都是离子晶体,具有很高的熔点
 D. 在 SiO_2 晶体中,并不存在单个分子

C 解析: 根据 Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 的物理性质和可以制耐火材料的用途可知, Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 都不溶于水,故 A 正确; SiO_2 和 NaOH 溶液反应生成盐和水,所以是酸性氧化物, MgO 只能与酸反应生成盐和水,是碱性氧化物, Al_2O_3 既可以与酸反

应,又可以与强碱反应,是两性氧化物,故 B 正确;耐火材料要有很高的熔点,但 Al_2O_3 、 SiO_2 是共价晶体,故 C 错误; SiO_2 晶体是共价晶体,由原子构成,所以并不存在单个分子,故 D 正确。

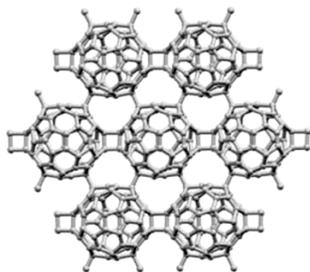
4. 科研人员制出了由 18 个碳原子构成的环碳分子(如图所示)。下列有关该物质的说法正确的是 ()



- A. 与 C_{60} 互为同素异形体
 B. 硬度大、熔点高
 C. 与乙炔互为同系物
 D. 是一种共价晶体

A 解析: 由结构式可知,环碳分子与 C_{60} 是由碳元素形成的不同种单质,互为同素异形体,A 正确;环碳分子是由分子构成的硬度小、熔点低的分子晶体,B、D 错误;环碳分子是单质,与乙炔结构不同,不可能互为同系物,C 错误。

5. 我国科学家以 C_{60} 为原料,制造出一种单层 C_{60} 聚合物单晶新材料(局部结构如图所示)。下列有关说法不正确的是 ()



- A. 单层 C_{60} 聚合物与金刚石互为同素异形体
 B. C_{60} 中 ^{12}C 的中子数为 6
 C. C_{60} 和石墨均为分子晶体
 D. 单层 C_{60} 聚合物中有非极性共价键

C 解析: 单层 C_{60} 聚合物与金刚石都是由碳元素组成的单质,两者互为同素异形体,A 正确; ^{12}C 原子的质量数为 12,则中子数为 $12 - 6 = 6$,B 正确; C_{60} 分子是由 60 个碳原子通过共价键结合形成的分子,其固体为分子晶体,而石墨晶体形成二维网状

结构,层内每个碳原子以共价键与周围的三个碳原子结合,层间为分子间作用力,石墨是一种混合型晶体,C错误;单层 C_{60} 聚合物由 C_{60} 在平面上通过碳碳键结合而成,碳碳键属于非极性共价键,D正确。

6.若X、Y两种粒子之间可形成配位键,则下列说法正确的是 ()

- A.X、Y只能是分子
B.X、Y只能是离子
C.若X提供空轨道,则Y至少要提供一个孤电子对
D.若X提供空轨道,则配位键表示为 $X \rightarrow Y$

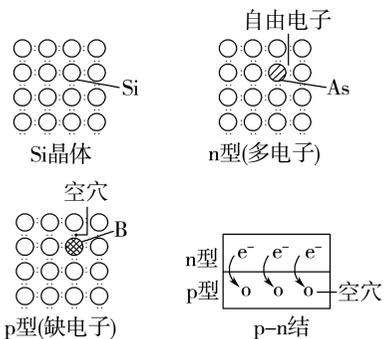
C 解析:形成配位键的两种粒子可以均是分子或者均是离子,还可以一种是分子、一种是离子,但必须是一种粒子提供空轨道、另一种粒子提供孤电子对,A、B项错误,C项正确;配位键中箭头应该指向提供空轨道的X,D项错误。

7.众多的配合物溶于水后易电离为配离子,但配离子难以进一步发生电离。 $+3$ 价的钴形成的配合物为 $CoCl_m \cdot nNH_3$,若中心原子配位数为6,1 mol该配合物与 $AgNO_3$ 溶液反应时最多可得到1 mol沉淀,则 m 、 n 的数值分别为 ()

- A.1、5 B.5、1 C.3、4 D.3、5

C 解析:由题目信息可知,Co显 $+3$ 价,配体 NH_3 显电中性,即配合物中含有3个 Cl^- ,1 mol该配合物生成1 mol $AgCl$ 沉淀,则1 mol该配合物中含1 mol外界离子 Cl^- ,即配离子中含有2个 Cl^- ,又因为 Co^{3+} 的配位数为6,则该配合物的化学式可写为 $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ 。

8.硅是制作光伏电池的关键材料。在Si晶体中掺杂不同种类的元素,可形成多电子的n型或缺电子的p型半导体。n型和p型半导体相互叠加形成p-n结,此时自由电子发生扩散运动,在界面处形成电场。下列说法正确的是 ()

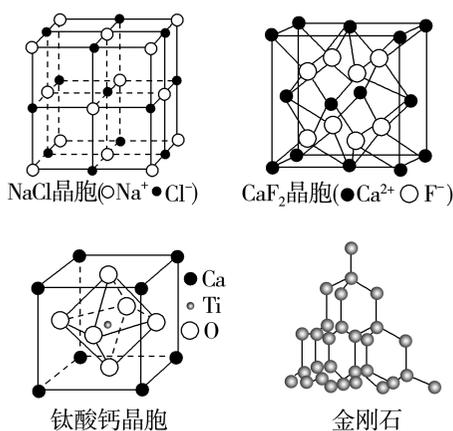


- A.1 mol Si晶体中含有的Si—Si数目为 $4N_A$ (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)
B.若在Si晶体中掺入P元素,可得n型半导体
C.p-n结中,n型一侧带负电,p型一侧带正电

D.光伏电池的能量转化形式:光能 \rightarrow 化学能 \rightarrow 电能

B 解析:Si晶体中,一个Si原子与4个Si原子形成4个Si—Si,一个Si—Si为2个Si原子共用,平均1 mol Si晶体中含有的Si—Si数目为 $2N_A$,故A错误;若在Si晶体中掺入P元素,P最外层有5个电子,可形成多电子的n型半导体,故B正确;由图可知,n型处电子向p型处移动,n型一侧失电子带正电,p型一侧得电子带负电,故C错误;光伏电池是一种利用太阳光直接发电的光电半导体薄片,能量转化形式为光能 \rightarrow 电能,故D错误。

9.部分晶体的结构如图所示。下列说法错误的是 ()

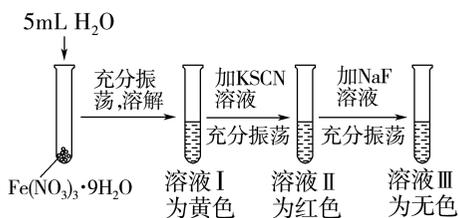


- A.在NaCl晶胞中,距 Na^+ 最近的 Cl^- 有6个
B.在 CaF_2 晶胞中,每个晶胞平均有4个 Ca^{2+}
C.钛酸钙的化学式为 $CaTiO_3$
D.在金刚石晶体中,碳原子与碳碳键的个数之比为1:4

D 解析:从NaCl晶胞图可以看出,在NaCl晶胞中,距离 Na^+ 最近的 Cl^- 有6个,A项正确;在 CaF_2 晶胞中, Ca^{2+} 位于晶胞的顶角和面心,每个晶胞平均有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 Ca^{2+} ,B项正确;钛酸钙晶胞中,Ca位于顶角,每个晶胞中有 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个

Ca,Ti位于体心,每个晶胞有 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个O,则钛酸钙的化学式为 $CaTiO_3$,C项正确;在金刚石晶体中,每个碳原子都和4个碳原子形成4个碳碳键,每个碳碳键被2个碳原子共用,所以每个碳原子平均连有2个碳碳键,则碳原子与碳碳键个数比为1:2,D项错误。

10. 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 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 晶体溶于水后再依次加入KSCN溶液和NaF溶液,出现下列变化:



已知:[Fe(H₂O)₆]³⁺为浅紫色,[Fe(SCN)₆]³⁻为红色,[FeF₆]³⁻为无色。下列说法错误的是

()

- A. 溶液 I 为黄色的原因是 Fe³⁺ 水解生成了 Fe(OH)₃
- B. SCN⁻ 与 Fe³⁺ 形成配位键时,S 原子提供孤电子对
- C. 溶液 III 为无色,说明 F⁻ 与 Fe³⁺ 形成的配位键强度更大
- D. 焰色试验中可用无锈铁丝的原因是铁灼烧时无焰色且不会产生发射光谱

D 解析: [Fe(H₂O)₆]³⁺ 为浅紫色,将 Fe(NO₃)₃·9H₂O 晶体溶于水后溶液不是浅紫色而是黄色,是由 Fe³⁺ 水解生成 Fe(OH)₃ 的红褐色与紫色共同作用所致, A 正确; S 的原子半径大于 N, SCN⁻ 中 S、N 都含有孤电子对, S 的原子半径大于 N, 所以 SCN⁻ 与 Fe³⁺ 形成配位键时, S 原子提供孤电子对, B 正确; 溶液 II 加 NaF 后溶液由红色变为无色, [Fe(SCN)₆]³⁻ 变为 [FeF₆]³⁻, SCN⁻ 与 Fe³⁺ 形成的配位键强度不及 F⁻ 与 Fe³⁺ 形成的配位键, 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。

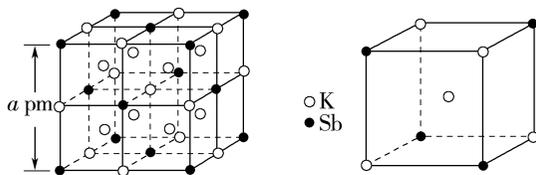
11. 二茂铁[(C₅H₅)₂Fe]是由一个二价铁离子和 2 个环戊二烯基负离子构成的。熔点 173 °C (在 100 °C 时开始升华), 不溶于水, 易溶于苯等非极性溶剂。下列说法不正确的是 ()

- A. 二茂铁晶体属于分子晶体
- B. C₅H₅⁻ 中一定含 π 键
- C. 已知环戊二烯的结构简式为 , 则其中仅有 1 个碳原子采取 sp³ 杂化
- D. 二茂铁中, C₅H₅⁻ 与 Fe²⁺ 之间形成的化学键是离子键

D 解析: 依据题意, 二茂铁熔点是 173 °C (在 100 °C 时开始升华), 不溶于水, 易溶于苯等非极性溶剂, 熔点较低的晶体一般为分子晶体, 所以可推断二茂铁晶体为分子晶体, A 项正确; 由环戊二烯的结构式  可推知环戊二烯基负离子中一定含

π 键, B 正确; 环戊二烯的结构式为 , 其中只有 1 个碳原子为 sp³ 杂化, C 正确; 二茂铁晶体是分子晶体, 没有离子键, D 项错误。

12. 某立方晶系的锑钾(Sb-K)合金可作为钾离子电池的电极材料, 图 a 为该合金的晶胞结构图, 图 b 表示晶胞的一部分。下列说法正确的是 ()



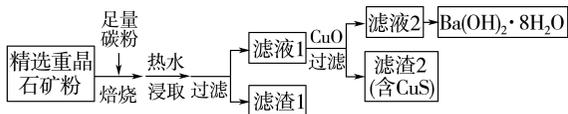
图a

图b

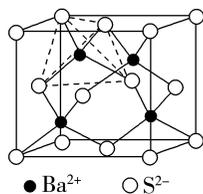
- A. 该晶胞的体积为 $a^3 \times 10^{-36} \text{ cm}^3$
- B. K 和 Sb 原子数之比为 3 : 1
- C. 与 Sb 最邻近的 K 原子数为 4
- D. K 和 Sb 之间的最短距离为 $\frac{1}{2}a \text{ pm}$

B 解析: 该晶胞的棱长为 $a \times 10^{-10} \text{ cm}$, 故晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, A 项错误; 该晶胞中 K 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 9 = 12$, Sb 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 故 K 和 Sb 原子个数之比为 3 : 1, B 项正确; 以面心处 Sb 为研究对象, 与 Sb 最邻近的 K 原子数为 8, C 项错误; K 和 Sb 的最短距离为晶胞体对角线长度的 $\frac{1}{4}$, 即 $\frac{\sqrt{3}}{4}a \text{ pm}$, D 项错误。

13. 高温焙烧碳粉与重晶石混合物, 发生的主反应为 $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{CO} \uparrow + \text{BaS}$ 。工业上以重晶石矿(含 Fe₂O₃、SiO₂ 杂质)为原料制取 Ba(OH)₂·8H₂O 的流程如图所示。下列说法错误的是 ()



- A. “焙烧”过程需要在隔绝空气条件下进行
- B. 如图所示的晶胞结构中, 与 S²⁻ 距离最近的 Ba²⁺ 数为 2



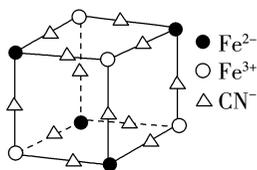
C. “滤液 1”加 CuO 发生的反应: $\text{BaS} + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + \text{Ba(OH)}_2$

D.“滤液 2”经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体

B 解析:重晶石矿(主要成分为 BaSO_4 , 杂质为 Fe_2O_3 、 SiO_2)与碳在焙烧的条件下得到 BaS 、 Fe 、 Si , 滤渣含有 Fe 和 Si 以及过量的 C , 滤液 1 含有 BaS , 加入 CuO , 发生反应: $\text{BaS} + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + \text{Ba}(\text{OH})_2$, 过滤, 滤液 2 含有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, “滤液 2”经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体。为防止产生的 BaS 被氧化, 故“焙烧”过程需要在隔绝空气条件下进行, A 正确; 由晶胞结构图可知, S^{2-} 位于晶胞的 8 个顶角和 6 个面心, Ba^{2+} 位于顶角和面心 S^{2-} 形成的 8 个正四面体的 4 个空隙中, 故与 S^{2-} 距离最近的 Ba^{2+} 数为 4, B 错误; 滤液 1 含有 BaS , 加入 CuO , 发生反应: $\text{BaS} + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + \text{Ba}(\text{OH})_2$, C 正确; “滤液 2”经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体, D 正确。

14. 实验室中可用 KSCN 或 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 来检验 Fe^{3+} 。下列说法正确的是 ()

- A. 铁元素位于周期表第四周期第 VIII 族, 属于 ds 区元素
 B. FeCl_3 与 KSCN 溶液混合得到的配合物 $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5]$ 中, 提供空轨道的是 Fe^{3+} , 配体是 SCN^- , 配位数是 5
 C. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中含有离子键、极性共价键和非极性共价键
 D. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与 Fe^{3+} 反应可得到一种蓝色沉淀, 该沉淀物质晶胞的 $\frac{1}{8}$ 结构如图所示 (K^+ 未画出), 则一个晶胞中的 K^+ 个数为 2

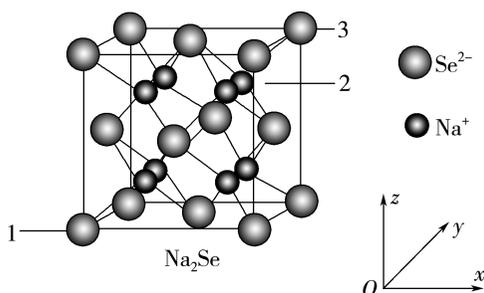


B 解析:Fe 是 26 号元素, 位于元素周期表第四周期第 VIII 族, 属于 d 区元素, A 错误。将 FeCl_3 与 KSCN 溶液混合, 得到配合物 $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5]$, 其中提供空轨道的是中心离子 Fe^{3+} , 配位体是 SCN^- , 配位数是 5, B 正确。 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是离子化合物, 阳离子是 K^+ , 阴离子是 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 阳离子与阴离子之间以离子键结合, 配位体 CN^- 中 C、N 原子之间以极性键结合, 配位体与中心离子 Fe^{3+} 之间以配位键结合, 配位键属于极性键, 故该物质中含有离子键、极性共价键, 不含非极性共价键, C 错误。在题给晶胞的 $\frac{1}{8}$ 结构中, 含有 Fe^{3+} 的

个数为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$; Fe^{2+} 的个数为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$; CN^- 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 根据电荷守恒: $N(\text{K}^+) + 2N(\text{Fe}^{2+}) + 3N(\text{Fe}^{3+}) = N(\text{CN}^-)$, 可得 $N(\text{K}^+) = \frac{1}{2}$, 故在一个晶胞中含有 K^+ 数目为 $8 \times \frac{1}{2} = 4$,

D 错误。

15. Cu_2-xSe 是一种钠离子电池正极材料, 放电过程会产生如图所示的 Na_2Se 立方晶胞, 晶胞参数为 $a \text{ nm}$, 设 1 号原子坐标参数为 $(0, 0, 0)$, 3 号原子坐标参数为 $(1, 1, 1)$ 。设 N_A 是阿伏加德罗常数的值, 下列说法错误的是 ()



- A. 位于面心的 Se^{2-} 所围成的空间结构为正八面体
 B. Na^+ 的配位数为 4
 C. 2 号原子坐标参数为 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
 D. 该晶胞的密度为 $\frac{5.0 \times 10^{21}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

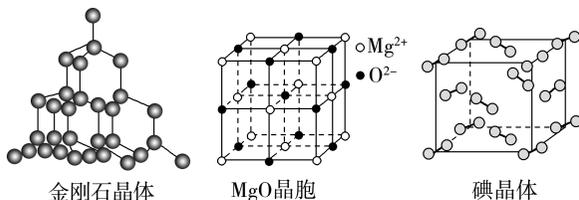
D 解析:由晶胞结构可知, 位于面心的 Se^{2-} 围成的空间结构为正八面体, A 正确; 由晶胞结构可知, 离 Na^+ 最近的相邻离子数为 4, 其配位数为 4, B 正确; 2 号原子的原子坐标参数为 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, C 正确; 根据均摊法, 每个晶胞中含 Se^{2-} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Na^+ 的个数为 8, 故该晶胞的密

度为 $\frac{4M_r}{V} = \frac{N_A}{a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{5.0 \times 10^{23}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

D 错误。

二、非选择题

16. 几种晶体或晶胞的结构示意图如图所示。



请回答下列问题:

(1) 金刚石属于 _____ 晶体, 其中每个碳原子与

- _____个碳原子距离最近且相等。
- (2) 碘晶体属于_____晶体, 每个碘晶胞中实际含有_____个碘分子。
- (3) 冰、金刚石、MgO、碘单质四种晶体的熔点由高到低的顺序为_____。
- (4) 假设碘晶胞中立方体的棱长为 a cm, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则碘晶体的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

解析: (1) 金刚石晶体中原子间以共价键结合形成三维骨架结构, 则金刚石晶体属于共价晶体, 其中每个碳原子与 4 个碳原子距离最近且相等。

(2) 碘晶体熔、沸点低, 属于分子晶体, 每个碘晶胞中实际含有的碘分子个数是 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

(3) 熔点高低的一般规律: 共价晶体 > 离子晶体 > 分子晶体, 冰和碘属于分子晶体, 熔点: 碘 > 冰, MgO 属于离子晶体, 金刚石属于共价晶体, 则冰、金刚石、MgO、碘单质四种晶体的熔点由高到低的顺序为金刚石 > MgO > 碘单质 > 冰。

(4) 碘晶胞中实际含有的碘分子个数是 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 碘晶胞中立方体的棱长为 a cm, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则碘晶体的密度为 $\frac{4 \times 254}{a^3 N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1016}{a^3 N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) 共价 4 (2) 分子 4 (3) 金刚石 > MgO > 碘单质 > 冰 (4) $\frac{1016}{a^3 N_A}$

17. 石墨晶体的结构如图 1 所示, 石墨的一个六方晶胞如图 2 所示。

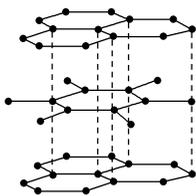


图1

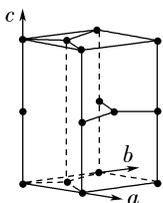
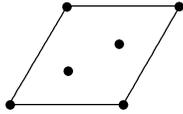


图2

请回答下列问题:

- (1) 每个晶胞中的碳原子个数为_____。
- (2) 画出晶胞沿 c 轴的投影_____。
- (3) 某石墨嵌入化合物中, 每个六元环都对应一个 Li^+ , 写出它的化学式:_____。
- (4) 若该晶胞底面边长为 m pm, 高为 n pm, 则石墨晶体中碳碳键的键长为_____ pm, 密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (设阿伏加德罗常数的值为 N_A)。

答案: (1) 4 (2)  (3) LiC_2

(4) $\frac{\sqrt{3}m}{3} \quad \frac{32\sqrt{3}}{m^2 n N_A} \times 10^{30}$

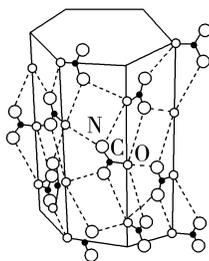
18. 氮化硼(BN)晶体是一种新型无机合成材料。用硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)和尿素反应可以得到氮化硼: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 4\text{BN} + \text{Na}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 。

根据要求回答下列问题:

(1) 组成反应物的所有元素中, 第一电离能最大的是_____ (填元素符号)。

(2) 尿素分子($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$)中 π 键与 σ 键数目之比为_____; 尿素分子中处于同一平面的原子最多有_____个。

(3) 尿素分子一定条件下形成六角形“超分子”(结构如图所示)。“超分子”中尿素分子间主要通过什么作用力结合? _____ (填 1 种)。



(4) 上图所示“超分子”的纵轴方向有一“通道”。直链烷烃分子刚好能进入通道, 并形成“超分子”的包合物; 支链烷烃因含有侧链, 空间体积较大而无法进入“通道”。利用这一性质可以实现直链烷烃和支链烷烃的分离。

- ① 直链烷烃分子进入通道时, 通过什么作用力与“超分子”结合, 从而形成“超分子”包合物? _____。
- ② 下列物质可以通过尿素“超分子”进行分离的是_____ (填字母序号)。

A. 乙烷和丁烷 B. 丁烷和异丁烷

C.异戊烷和新戊烷 D.氯化钠和氯化钾

(5)BN 晶体有 a-BN、b-BN 两种类型,且 a-BN 结构与石墨相似、b-BN 结构与金刚石相似。

①a-BN 晶体中 N 原子杂化方式是_____。

②b-BN 晶体中,每个硼原子形成_____个共价键。这些共价键中,有_____个为配位键。

答案:(1)N (2)1:7 6

(3)氢键(合理即可) (4)①范德华力 ②B

(5)① sp^2 ②4 1

19. Mg、Ni、Cu、Zn 等元素在生产、生活中有着广泛的应用,回答下列问题:

(1)Mg、Ni、Cu 等金属可能形成金属互化物。金属互化物的结构类型丰富多样,确定某种金属互化物是晶体还是非晶体可通过_____测定。

(2)根据 Cu、Zn 的原子结构比较第一电离能: I_1 (Cu)_____ (I_1 (Zn)),理由是_____。

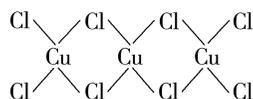
解析:(1)确定某种金属互化物是晶体还是非晶体可通过 X 射线衍射实验测定。

答案:(1)X 射线衍射实验 (2)小于 Zn 的原子轨道中电子处于全充满状态,较难失电子,而 Cu 失去一个电子后内层电子达到全充满稳定状态

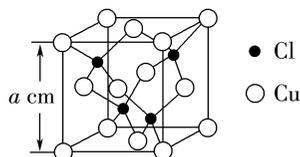
20. 铜元素是一种金属元素,也是人体所必需的一种微量元素。铜是人类最早发现和广泛使用的一种金属,属于重金属。

(1)简单金属离子在水溶液中的颜色大多与价层电子中含有的未成对电子数有关,如 Fe^{3+} 呈黄色, Fe^{2+} 呈绿色, Cu^{2+} 呈蓝色等。预测 Cu^+ 为_____色,解释原因:_____。

(2)X 射线衍射实验证明, $CuCl_2$ 的结构为链状,如图所示,它含有的化学键类型为_____,在它的水溶液中加入过量氨水,得到 $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ 溶液, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ 中 H—N—H 的键角_____ ($填“大于”“等于”或“小于”$) NH_3 中 H—N—H 的键角,原因是_____。



(3)某种铜的氯化物晶体结构如图所示。此晶体中铜原子的配位数是_____,若氯原子位于由铜原子形成的四面体的体心,且铜原子与铜原子、铜原子与氯原子都是采取最密堆积方式,则氯原子与铜原子半径之比为_____。



解析:(1)根据价层电子排布, Fe^{3+} 有 5 个未成对电子,呈黄色; Fe^{2+} 有 4 个未成对电子,呈绿色,可知 Cu^+ 无颜色,因为 Cu^+ 中无未成对电子。

(3)1 个晶胞中 Cl 原子数目为 4, Cu 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,二者数目之比为 1:1,故配位数也

相等, Cu 原子与周围 4 个 Cl 原子形成正四面体, Cu 的配位数为 4;若 Cl 原子位于 Cu 原子构成的四面体体心,则体对角线是铜原子和氯原子的半径之和的 4 倍, Cu 原子位于立方体的顶角和面心,为面心立方最密堆积,则面对角线是铜原子半径的 4 倍,晶胞的棱长为 a cm,面对角线长为

$\sqrt{2}a$ cm,则铜原子半径为 $\frac{\sqrt{2}a}{4}$ cm,体对角线长为

$\sqrt{3}a$ cm,则氯原子半径为 $\frac{\sqrt{3}a - \sqrt{2}a}{4}$ cm,氯原子

与铜原子半径之比为 $\frac{\sqrt{6}-2}{2}$ 。

答案:(1)无 Cu^+ 中没有未成对电子

(2)共价键、配位键 大于 $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ 中氮原子无孤电子对, NH_3 中氮原子有孤电子对,孤电子对对成键电子对排斥力大,使得 NH_3 中 H—N—H 的键角小

(3)4 $\frac{\sqrt{6}-2}{2}$

模块综合检测(一)

(时间:90分钟 分值:100分)

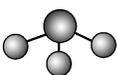
一、选择题(本题共15小题,每小题3分,共45分。
每小题只有一个选项符合题目要求)

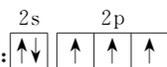
1.(2023·湖南卷)下列化学用语的表示错误的是

()

A. HClO的电子式: $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$

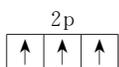
B. 中子数为10的氧原子: $^{18}_8\text{O}$

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. 铬是金属元素

B. 铝与氯气反应形成共价键

C. 自然界中不存在准晶体

D. 铜、铁都是过渡元素

C 解析: 铬是金属元素,A正确;铝和氯气反应生成的氯化铝为共价化合物,B正确;组成为铝-铜-铁的准晶体中,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

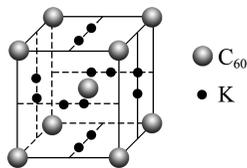
B. 熔融态 SiO_2 热液缓慢冷却

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

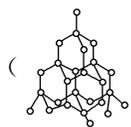
D. 4:1

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,



()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

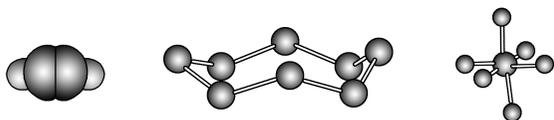
C 解析: 该化合物晶体中每个碳原子均以四个共价单键与氧原子结合成一种无限伸展的三维骨架结构,不存在分子,属于共价晶体,故 A 正确;晶体中每个碳原子均以 4 个共价单键与氧原子结合,每个氧原子和 2 个碳原子以共价单键相结合,所以碳、氧原子个数比为 1 : 2,故 B 正确;该晶体中,每个碳原子形成 4 个 C—O 共价键,所以碳原子与 C—O 键数目之比为 1 : 4,故 C 错误;该晶体中最小环由 6 个碳原子和 6 个氧原子构成,故 D 正确。

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、NH₄F、KH、CaH₂ 等, A 正确; NaOH、NH₄F 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 C₂H₂、S₈、SF₆ 的结构, 下列说法错误的是 ()



- A. 32 g S₈ 分子中含有 1 mol σ 键
 - B. SF₆ 是由极性键构成的非极性分子
 - C. 1 mol C₂H₂ 分子中有 3 mol σ 键和 2 mol π 键
 - D. SF₆ 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 S₈ 中含有 8 mol S—S, 故 32 g S₈ 分子中含有 1 mol σ 键, A 项正确; SF₆ 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; C₂H₂ 分子的结构式为 H—C≡C—H, 故 1 mol C₂H₂ 分子中有 3 mol σ 键和 2 mol π 键, C 项正确; SF₆ 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₁₅P 原子的电子排布式写成 1s²2s²2p⁶3s²3p_x²3p_y¹, 则违背了泡利原理
- B. 金刚石、SiC、NaF、NaCl、H₂O、H₂S 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(CH₄ · 8H₂O) 中甲烷分子与水分子间形成了氢键

B 解析: 若将基态₁₅P 原子的电子排布式写成 1s²2s²2p⁶3s²3p_x²3p_y¹, 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; H₂O 和 H₂S 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、H₂O、H₂S 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. (5 分) 砷(As)在地壳中含量不大，但砷的化合物却丰富多彩。

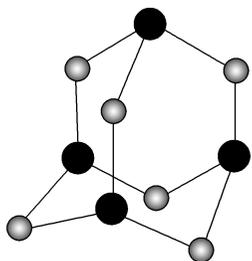
(1) 基态砷原子的电子排布式为_____；砷元素与溴元素相比，第一电离能较大的是_____。

(2) AsH_3 是无色稍有大蒜味的气体。 AsH_3 的沸点高于 PH_3 ，其主要原因是

_____。
 _____。

(3) Na_3AsO_4 可作杀虫剂。 AsO_4^{3-} 的空间结构为_____。

(4) 某种砷的氧化物俗称“砒霜”，其分子结构如图所示。该化合物的分子式为_____，砷原子采取_____杂化。



解析：(1) 砷为 33 号元素，基态砷原子的电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ ；砷元素与溴元素位于同一周期，同周期元素，从左向右，第一电离能呈增大趋势，所以第一电离能较大的是溴元素。

(2) AsH_3 的相对分子质量大于 PH_3 的相对分子质量，故 AsH_3 分子间作用力大于 PH_3 分子间作用力，所以 AsH_3 的沸点高于 PH_3 。

(3) AsO_4^{3-} 中 As 含有 4 个 σ 键电子对，孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 + 3 - 4 \times 2) = 0$ ，空间结构为正四面体形。(4) 根据分子结构图可知，该化合物的分子式为 As_2O_3 ，砷原子采取 sp^3 杂化。

答案：(1) $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ Br(或溴元素)

(2) AsH_3 的相对分子质量大于 PH_3 的相对分子质量，故 AsH_3 分子间作用力大于 PH_3 分子间作用力

(3) 正四面体形

(4) As_2O_3 sp^3

17. (7 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_____。

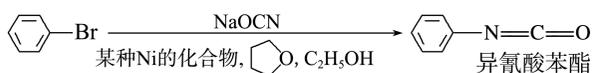
(3) X 与 Z 中电负性较大的是_____。Z 的某种含氧酸盐常用于实验室制取 X 的单质，此酸根离子的空间结构为_____，此离子中所含化学键的类型是_____， $X-Z-X$ 的键角_____ (填“>”“<”或“=”) $109^\circ 28'$ (已知：孤电子对之间的斥力 > 孤电子对与成键电子对之间的斥力 > 成键电子对之间的斥力)。

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

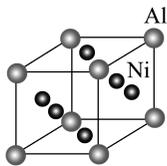
原子核外电子排布式为 $[Ar]3d^5 4s^1$ 。(2)结合题中信息可推知元素 X、Y、Z、W 分别为 O、Na、Cl、Mn;因 HF 分子间存在氢键,而 HCl 分子间不存在氢键,故沸点:HF>HCl。(3)O 与 Cl 中电负性较大的是 O;Cl 的含氧酸盐中用于实验室制取氧气的盐为 $KClO_3$, ClO_3^- 中 Cl 的价层电子对数为 4(3 个 σ 键电子对、1 个孤电子对),故 ClO_3^- 的空间结构为三角锥形; ClO_3^- 中 Cl、O 间为共价键,由于中心原子上存在 1 个孤电子对,孤电子对的排斥力大于成键电子对,故 O—Cl—O 的键角小于 $109^\circ 28'$ 。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (或 $[Ar]3d^5 4s^1$)
 (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.(9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) C_2H_5OH 的沸点高于 C_2H_6O ,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 $[Ar]3d^7$ 。(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 II A 族和第 V A 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 $N>O>C>Na$ 。(4) C_2H_5OH 分子间可形成氢键,而 C_2H_6O 不能形成分子间氢键,所以 C_2H_5OH 的沸点高于 C_2H_6O 。(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) $[Ar]3d^7$ (或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$)
 (2) sp 和 sp^2 $14N_A$
 (3) $N>O>C>Na$
 (4)乙醇分子间存在氢键
 (5) Ni_3Al

19.(8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 $K_3[Fe(CN)_6]$ 可用于检验 Fe^{2+} ,配体 CN^- 中碳原子杂化轨道类型为 _____。
 ② $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$ 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 V A 族,其基态原子的电子排布式为 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$ 。(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 $N>P>As$;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) $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$
 (2) $N>P>As$ NH_3 分子间能形成氢键
 (3)① sp ②6 bc

20. (11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)。

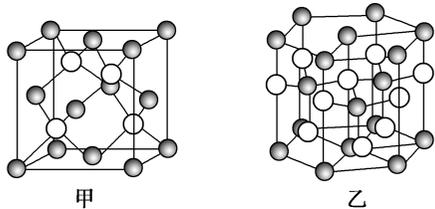
(2) B 的氯化物的熔点比 D 的氯化物的熔点高, 理由是 _____。

(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 _____。

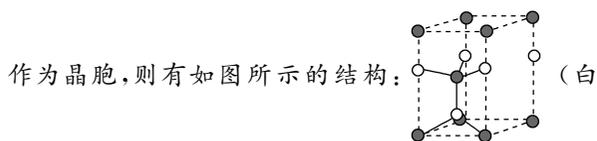
(5) E、F 形成的某种化合物有如图所示的两种晶体结构(白球表示 F 原子), 其化学式为 _____。

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: _____ (白球表示 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

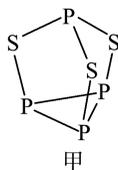
(4) $3d^{10} 4s^2$

(5) ZnS 4 2

21. (15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_____。

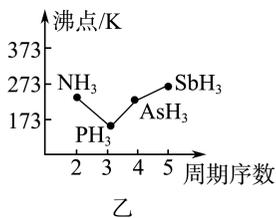
③每个 P_4S_3 分子中孤电子对的数目为_____。

(3)N、P、As、Sb 均是第 V A 族元素。

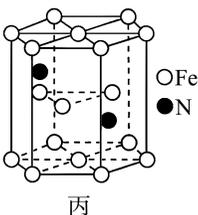
①上述元素的简单氢化物的沸点关系如图乙所示,沸点: $PH_3 < NH_3$, 原因是_____

_____;

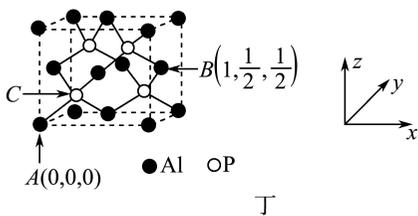
沸点: $PH_3 < AsH_3 < SbH_3$, 原因是_____



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: $PH_3 < AsH_3 < SbH_3$ 。②N 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 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^3 ③10

(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)

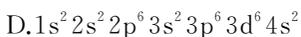
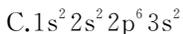
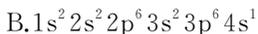
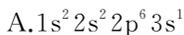
(时间:90分钟 分值:100分)

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

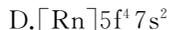
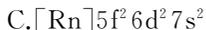
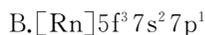
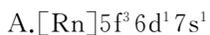
B.同主族金属的原子半径越大,熔点越高

C.同主族金属的原子半径越大,熔点越低

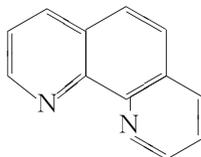
D.金属晶体熔点高低与原子半径无关

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

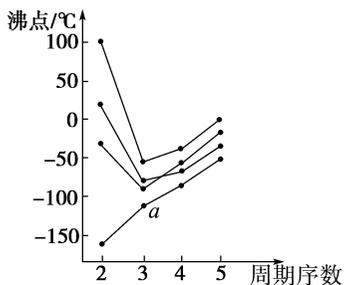
B. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 中 Fe^{2+} 的配位数为6

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,均采取 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,均采取 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。

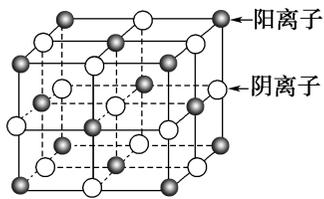
9. Fe 为过渡金属元素, 在工业生产具有重要的用途。已知 NO 能被 FeSO_4 溶液吸收生成配合物 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{SO}_4$, 该配合物的中心离子的最外层电子数与配体提供的电子总数之和为 26。下列有关说法正确的是 ()

- 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; 氢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

$$\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A \times d}} \text{ cm}$$

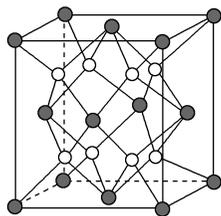
D 解析: 用均摊法分析, 晶体晶胞中阴、阳离子的个数都为 4, A 项正确; 阴、阳离子的配位数都是 6, B 项正确; 该晶胞符合 NaCl 晶胞的特征, C 项正确; 根据晶胞结构图进行计算: 设晶胞棱长为 a , 则两个距离最近的阳离子的核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$, $4 \times M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = N_A \text{ mol}^{-1} \times a^3 \times d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 可求出 a , 进而求得核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}} \text{ cm}$, 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

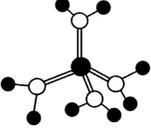
C 解析: C 项中 Na_2O_2 中阴离子 (O_2^{2-}) 与阳离子 (Na^+) 个数比为 1 : 2。

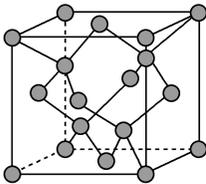
12. 铁镁合金是目前已发现的储氢密度较高的储氢材料, 其晶胞结构如图所示 (黑球代表 Fe, 白球代表 Mg)。下列说法不正确的是 ()



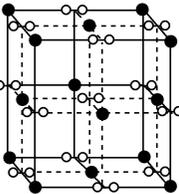
- A. 铁镁合金的化学式为 Mg_2Fe
 - B. 晶体中存在的化学键类型为金属键
 - C. 每个铁原子周围最近且距离相等的铁原子有 4 个
 - D. 该晶胞的质量是 $\frac{416}{N_A} \text{ g}$ (N_A 表示阿伏加德罗常数的值)
- C 解析: 依据均摊法计算, 晶胞中共有 4 个铁原子, 8 个镁原子, 故化学式为 Mg_2Fe , A、B 正确; 晶胞中, 每个铁原子周围最近且距离相等的铁原子有 12 个, C 错误; 一个晶胞中含有 4 个“ Mg_2Fe ”, 其质量为 $\frac{4 \times 104}{N_A} \text{ g} = \frac{416}{N_A} \text{ g}$, D 正确。

13. 下列有关说法正确的是 ()

- A.  为水合铜离子的球棍模型, 1 个水合铜离子有 2 个配位键

- B.  为冰晶胞示意图, 类似金刚石晶胞, 冰晶胞内水分子间以共价键结合

- C.  为 H 原子的电子云示意图, 则 H 原子核外靠近核运动的电子多

- D.  为 K 与 O 形成的某化合物的晶胞结构示意图, 其中黑球为 K^+ , 由图可知该晶体的化学式为 KO_2

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

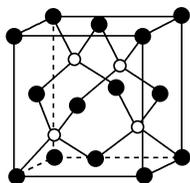
个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 两离子个数比为 1 : 1, 结合化合物呈电中性及晶胞结构示意图可知, 该晶体化学式为 KO_2 , D 正确。

14. 下列说法正确的是 ()

- A. $2p^3$ 表示 2p 能级有 2 个电子
- 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: $2p^3$ 表示 2p 能级有 3 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。

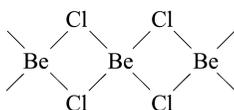
(1) 基态 Cr 原子价层电子的轨道表示式为 _____。

(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

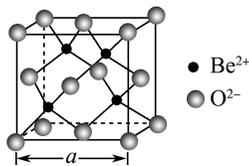
(3) 铍、铝晶体都是由金属原子密置层在三维空间堆积而成(最密堆积)。铍的熔点(1 551 K)比铝的熔点(930 K)高, 原因是 _____。

(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 $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ (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 BeCl_2 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, BeCl_2 是直线形, 属于非极性分子; ② 在二聚分子 $(\text{BeCl}_2)_2$ 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



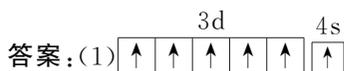
4, O^{2-} 数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 晶胞中含有 4 个

BeO , 晶胞的质量为 $\frac{4 \times 25}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$, 设晶胞的棱长为

$a \text{ nm}$, 则晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 晶胞的密度

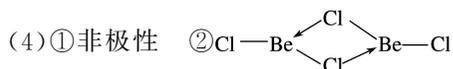
$d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 25}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \div (a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 则 a

$$= \sqrt[3]{\frac{1}{6.02d}} \text{ nm}.$$



(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:

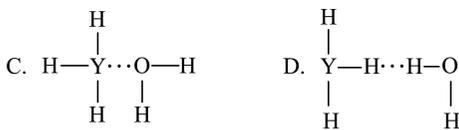
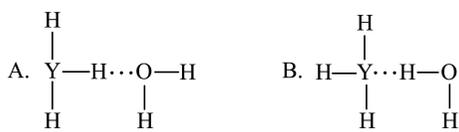
(1) 基态 R 原子核外价层电子排布式为_____。

(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 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ 。(3) NH_3 分子间有氢键, 故 NH_3 的沸点高于 CH_4 的沸点; NH_3 中 N 原子的价层电子对数是 4, N 原子的杂化轨道类型为 sp^3 , CH_4 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) $\text{N} > \text{O} > \text{C}$

(3) 高于 NH_3 分子间形成氢键 sp^3 正四面体形

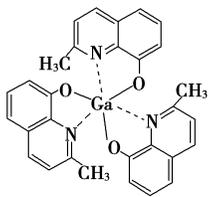
(4) B

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 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行,反应的化学方程式为_____。

② AsH_3 分子的空间结构为_____。

$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$,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 $\text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H} > \text{Ga}$;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 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 和 AsH_3 ,生成物为 GaAs ,根据质量守恒可知还应生成 CH_4 ,反应的化学方程式为 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3 \xrightarrow{700\text{ }^\circ\text{C}} \text{GaAs} + 3\text{CH}_4$ 。② AsH_3 中的中心原子 As 形成 3 个 σ 键并含有 1 个孤电子对, AsH_3 为三角锥形; $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 中的中心原子 Ga 形成 3 个 σ 键,没有孤电子对,为 sp^2 杂化。

答案:(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ (或 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$)
N

(2) $\text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H} > \text{Ga}$ N、O

(3)① $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3 \xrightarrow{700\text{ }^\circ\text{C}} \text{GaAs} + 3\text{CH}_4$

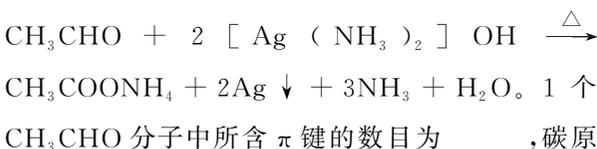
② 三角锥形 sp^2

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:



子的杂化轨道类型为_____ ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3CHO 的相对分子质量仅相差 2,但沸点相差很大(分别为 $78.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20.8\text{ }^\circ\text{C}$) ,其主要原因是_____

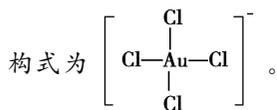
_____ ;

NH_3 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 $\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。金溶于王水的主要原因是形成了 $[\text{AuCl}_4]^-$,提高了金的活动性。在 $[\text{AuCl}_4]^-$ 中,金离子的配位数为_____ ,画出该配离子的结构式:_____。

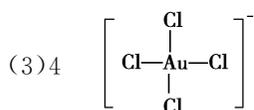
(4)金、银、铜都有良好的延展性,解释其原因:_____

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 $(n-1)d^{10} ns^1$;它们位于元素周期表的 ds 区。(2)1 个 CH_3CHO 分子中有一个碳氧双键,碳氧双键中有一个 π 键,所以 1 个 CH_3CHO 分子中 π 键的数目为 1。 CH_3CHO 的甲基中碳原子杂化方式为 sp^3 ,醛基中碳原子的杂化方式为 sp^2 。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子间存在氢键, CH_3CHO 分子间无氢键,故 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3CHO 的沸点相差很大。 NH_3 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 $[\text{AuCl}_4]^-$ 中,金离子的配位数为 4,该配离子的结



答案:(1) $(n-1)d^{10} ns^1$ ds

(2)1 sp^3 、 sp^2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子间存在氢键, CH_3CHO 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. (9 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。 AC_2 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, ECl_3 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 $H:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}:H$, 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 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$ 。(3)根据 N_2 的

结构,可得 CN^- 的电子式为 $[\text{C}::\text{N}]^-$, O_2^{2+} 的电子式为 $[\text{O}::\text{O}]^{2+}$,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 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$),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 $4Mg + 10HNO_3(\text{稀}) = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ 。

答案: (1) $C < N < O$

(2) $H:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}:H$ 配位 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$

(3) $[\text{C}::\text{N}]^- 2$

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (或 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$)

$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$

(5) $4Mg + 10HNO_3(\text{稀}) = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

21. (9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°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)。

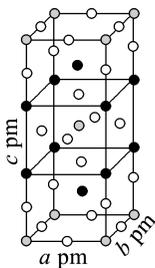
(2) ClO_2 的中心原子为 Cl, Cl_2O 的中心原子为 O,二者均为 V 形结构,但 ClO_2 中存在大 π 键 (Π_3^5)。 ClO_2 中 Cl 原子的杂化轨道类型为 _____; $O-Cl-O$ 键角 _____ (填“ $>$ ”“ $<$ ”或“ $=$ ”) $Cl-O-Cl$ 键角。比较 ClO_2 与 Cl_2O 中 $Cl-O$ 键

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 $\rho =$ _____
 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (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 $a^2 c \text{ pm}^3 = a^2 c \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,

化合物 X 的密度 $\rho = \frac{\frac{2 \times 218}{N_A} \text{ g}}{a^2 c \times 10^{-30} \text{ cm}^3} = \frac{436 \times 10^{30}}{a^2 c N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) 分子晶体 HF、 H_2O_2
 (2) $\text{sp}^2 >$ 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) $\text{CuCl}_2 + 4\text{K} + 2\text{F}_2 = \text{K}_2\text{CuF}_4 + 2\text{KCl}$
 $\frac{436 \times 10^{30}}{a^2 c N_A}$

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

- A.SO₂、CS₂、HCN分子的键角都是180°
 B.H₂O的键角为120°,CO₃²⁻的键角为180°
 C.PCl₃、NH₃、SO₄²⁻的空间结构都是三角锥形

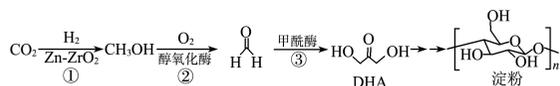
D.HCHO(甲醛)、BCl₃、SO₃的空间结构都是平面三角形

D 解析:SO₂是角形分子,键角不是180°,A错误;H₂O是角形分子,键角为105°,B错误;PCl₃和NH₃的中心原子均采取sp³杂化,均有一个孤电子对,空间结构为三角锥形,SO₄²⁻的中心原子也是采取sp³杂化,但无孤电子对,空间结构为正四面体形,C错误;HCHO、BCl₃、SO₃的中心原子均采取sp²杂化,无孤电子对,空间结构都是平面三角形,D正确。

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(焓变=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; CO_2 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 $3 + \frac{4-1 \times 2-2}{2} = 3$, 则 C 为 sp^2 杂化, CH_3OH 中碳原子形成 4 个 σ 键, 无孤电子对, C 为 sp^3 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 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$ 键角小于甲醛分子中 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$ 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°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: $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^-$
- 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 $\text{H}^- > \text{Li}^+ > \text{H}^+$; 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. $0.1 \text{ mol SF}_5-\text{CF}_3$ 分子中电子数为 8 mol

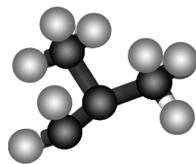
C 解析: A 项, 分子中都是 σ 键, 无 π 键; B 项, 碳原子与其相连的四个原子形成四面体结构, 不可能所有原子共平面; D 项, 一个分子中有 94 个电子。

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 $\text{C}-\text{Cl}$ 和 $\text{C}-\text{H}$, 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 ()

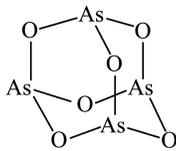


- A. 偏二甲肼的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$
- B. 偏二甲肼中的 C、N 原子杂化方式相同
- C. 每消耗偏二甲肼 6 g , 生成 4.48 L CO_2
- D. 偏二甲肼易溶于水的原因之一为偏二甲肼分子与水分子间形成氢键

C 解析: 由偏二甲肼的结构可知分子式为 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, 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

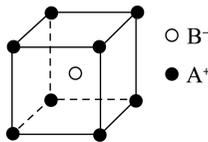
- A. 原子半径: $r(\text{Z}) > r(\text{Y}) > r(\text{X})$
 B. 若 X 的一种单质为共价晶体,则含 Y 元素的盐溶液一定呈碱性
 C. 若 Y 可作半导体材料,则 X、Z 的单质均为分子晶体
 D. 若 Y 与 Z 的核电荷数之和为 X 的 4 倍,则 X、Z 的氢化物的熔、沸点: $\text{X} < \text{Z}$

C 解析: 原子半径: $r(\text{Y}) > r(\text{Z}) > r(\text{X})$,A 错误; X 可能是 C,则 Y 是 Al,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 ()

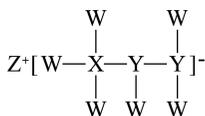
项目	晶体硼(晶体中含 12 个 B 原子)	SF_6	S_8	HCN
结构模型示意图				
备注	熔点 1 873 K	—	易溶于 CS_2	—

- 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 的空间结构为正八面体
 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 $N(\text{B}-\text{B}) = 3 \times 20 \times \frac{1}{2} = 30$;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 ,应是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.短周期主族元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大,它们可组成如图所示的化合物,其中,W 与 Z 同主族,X 的核外电子数与 Y 的最高能层上的电子数相同。下列说法错误的是 ()



- A.ZW 属于离子化合物
B.YH₃ 分子的键角大于 YF₃ 分子的键角
C.与 X 的化学性质最相似的邻族元素是 Si
D.XF₃ 和 YF₃ 中 X 与 Y 的杂化方式均为 sp² 杂化

D 解析:短周期主族元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大,Z 能形成 +1 价阳离子,Z 是 Na;W 与 Z 同主族,W 能形成 1 个共价键,W 是 H;Y 能形成 3 个共价键,Y 是 N;X 的核外电子数与 Y 的最高能层上的电子数相同,X 是 B。NaH 属于离子化合物,故 A 正确;NH₃ 分子中 σ 键电子对偏向 N,σ 键电子对之间的斥力大,键角大,NF₃ 分子中 σ 键电子对偏向 F,σ 键电子对之间的斥力小,键角小,故 B 正确;根据对角线原则,与 B 的化学性质最相似的邻族元素是 Si,故 C 正确;BF₃ 中 B 的杂化方式为 sp² 杂化,NF₃ 中 N 的杂化方式为 sp³ 杂化,故 D 错误。

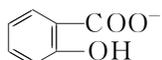
二、非选择题(本题共 6 小题,共 55 分)

- 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 Ni(CO)₄ 常温下为液态,易溶于 CCl₄、苯等有机溶剂。固态 Ni(CO)₄ 属于 _____ 晶体;Ni 原子和 C 原子之间存在 _____ 键。

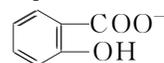
(2)很多不饱和有机物在 Ni 催化下可以与 H₂ 发生加成反应。如 ①CH₂=CH₂、②CH≡CH、③HCHO 等,这些分子中 C 原子为 sp² 杂化的有 _____ (填序号)。

(3)已知苯酚()具有弱酸性,其 K_a = 1.1 × 10⁻¹⁰;水杨酸发生第一级电离形成的离子



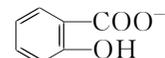
能形成分子内氢键。据此判断,相同温度下电离平衡常数 K_{a2}(水杨酸) _____ (填“>”或“<”)K_a(苯酚),其原因是 _____。

解析:(1)根据 Ni(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 sp³ 杂化,形成 3 个 σ 键时是 sp² 杂化。

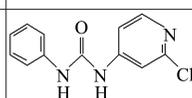
(3)当  形成分子内氢键后,酚羟基的电离能力降低,故水杨酸的第二级电离能力比

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.(11 分)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
C ₁₂ H ₁₀ ClN ₃ O		白色结晶粉末	170~172 °C	易溶于水

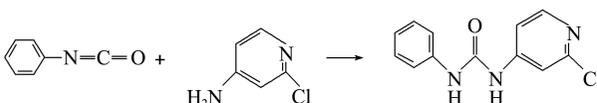
回答下列问题:

(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 N—C,另一种是 N=C,前者为 sp³ 杂化,后者为 sp² 杂化。(3)反应过程中,异氰酸苯酯断裂的是 N=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 Cu(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)sp²、sp³ (2)CDF (3)N_A N_A

(4)①1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹(或[Ar]3d¹⁰4s¹)

②Cu(OH)₂ + 4NH₃ · H₂O = [Cu(NH₃)₄]²⁺ + 2OH⁻ + 4H₂O

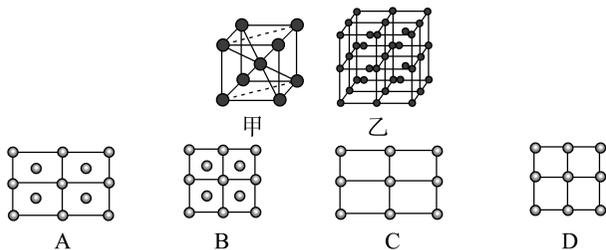
- 18.(9 分)不锈钢是由铁、铬、镍、碳及众多不同元素所组成的合金,铁是主要成分元素,铬是第一主要的合金元素。其中铬的含量不能低于 11%,不然就不能生成致密氧化膜 CrO₃ 以防止腐蚀。

(1)基态碳原子的轨道表示式为 _____。

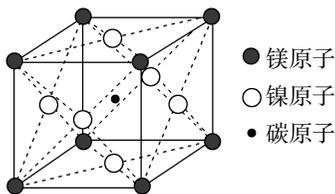
(2)[Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl · 2H₂O 中 Cr 的配位数为 _____。

(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。



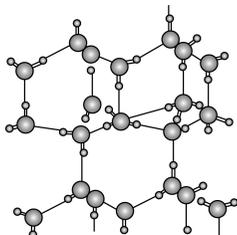
解析:(1) 基态碳(C)原子的轨道表示式为 $1s \uparrow\downarrow \quad 2s \uparrow\downarrow \quad 2p \uparrow \uparrow \square$ 。(2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Cr 的配位数为 6。(3) 与铜属于同一周期的元素中,当基态原子的 3d 轨道、4s 轨道均为半充满状态时未成对价电子数最多,故该元素原子的价电子排布式为 $3d^5 4s^1$ 。

答案:(1) $1s \uparrow\downarrow \quad 2s \uparrow\downarrow \quad 2p \uparrow \uparrow \square$ (2) 6 (3) $3d^5 4s^1$
(4) A (5) MgNi_3C 12

19. (7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°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: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, 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_____。

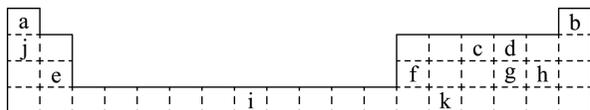
解析:要弄清化学键、范德华力和氢键的存在对物质性质的影响。理解中心原子杂化类型与空间结构的关系。在“热冰”和固态氨中,分子之间存在氢键和范德华力;根据配位键的形成条件知, H_3O^+ 中存在配位键。

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. (9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。

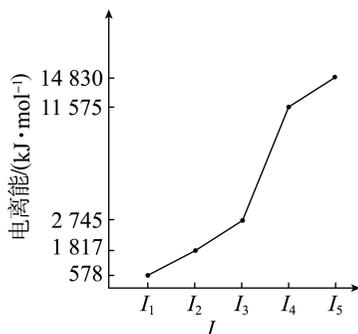


(1) 写出元素 k 基态原子的核外电子排布式:_____。

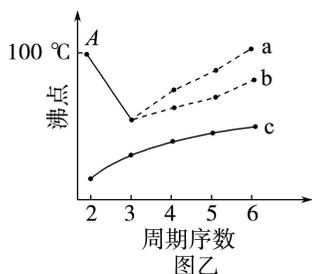
(2) e、f 单质及 e、f 形成的合金的硬度由大到小的顺序为_____ (用具体名称回答)。

(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。



图甲



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 $Al > Mg$,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 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 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ⅢA族。图乙中折线c表示的氢化物沸点无反常现象,故属于第ⅣA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)ⅢA ⅣA b

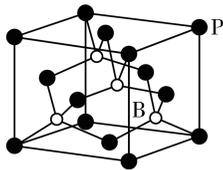
21.(12分)我国科学家研究的第五代甲醇生产技术被誉为“液态阳光”,该技术中水经过太阳能光解制得氢气,再利用二氧化碳催化加氢合成甲醇。回答下列问题:

(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 $O=C=O$,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)①1:1 12 ② $\frac{1.68 \times 10^{32}}{N_A \times a^3}$