点金训练

教师用书

化学

《点金训练》编写组　编

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

○单元概览 …… 1

○探究构建　第一节　原子结构 …… 3

第1课时　能层与能级　基态与激发态　原子光谱 …… 3

第2课时　构造原理与电子排布式　电子云与原子轨道 …… 7

第3课时　泡利原理、洪特规则、能量最低原理 …… 13

第二节　原子结构与元素的性质 …… 19

第1课时　原子结构与元素周期表 …… 19

第2课时　元素周期律 …… 26

培优突破1　元素“位”“构”“性”综合推断题的解题方法 …… 37

○迁移应用 …… 41

○重构拓展 …… 44

单元测试卷(一) …… 45

第二章　分子结构与性质

○单元概览 …… 52

○探究构建　第一节　共价键 …… 54

第1课时　共价键 …… 54

第2课时　键参数——键能、键长与键角 …… 60

第二节　分子的空间结构 …… 66

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 …… 66

第2课时　杂化轨道理论简介 …… 75

培优突破2　分子或离子的空间结构及等电子体原理 …… 85

第三节　分子结构与物质的性质 …… 87

第1课时　共价键的极性 …… 87

第2课时　分子间的作用力　分子的手性 …… 94

○迁移应用 …… 101

○重构拓展 …… 106

单元测试卷(二) …… 107

期中测试卷 …… 114

第三章　晶体结构与性质

○单元概览…… 121

○探究构建　第一节　物质的聚集状态与晶体的常识…… 123

第二节　分子晶体与共价晶体…… 131

第 1 课时　分子晶体…… 131

第 2 课时　共价晶体…… 136

第三节　金属晶体与离子晶体…… 142

第 1 课时　金属晶体　离子晶体…… 142

第 2 课时　过渡晶体与混合型晶体、晶体类型的比较 …… 149

培优突破 3　晶胞的相关计算 …… 157

第四节　配合物与超分子…… 161

○迁移应用…… 167

○重构拓展…… 171

单元测试卷(三)…… 172

期末测试卷(一)…… 178

期末测试卷(二)…… 185

期末测试卷(三)…… 192

第一章 原子结构与性质

单元概览

学习导航

物质世界丰富多彩，微观世界同样精彩纷呈。掌握原子结构有助于更好地理解物质的微观世界，而把握微观世界中原子核及核外电子的运动状态和规律，可以揭示物质的性质，从而预测并解释各种化学反应现象。对原子结构的研究主要包括原子的结构、性质以及它们之间的相互作用，涉及原子模型、电子层结构、光谱学和量子力学等，这些知识是现代科技进步的关键，为更复杂的科学研究提供了理论基础，学习原子结构对于理解物质性质、推动科技进步具有重要意义。

在本章的学习中，我们将会获得以下知识及能力：

1.知道构造原理和原子轨道是进一步认识原子核外电子排布规律的理论基础，建立三维空间模型是研究微观粒子的必备能力，原子核外电子排布规律进一步揭示了物质的性质。

2.通过元素周期表的发展历程，了解人类对元素周期律的认识过程，能进一步明确元素的原子结构与元素周期表、元素性质的关系。

本章我们将从“微观探析”“证据推理”“模型认知”“科学探究”“变化观念”等视角，探究原子结构与元素周期表、元素周期律的关系，形成“结构决定性质，性质反映结构”的思维观念，同时认识到化学科学的发展并不是一蹴而就的，而是需要科学家不断精钻细研，才能让人类对物质世界的认识不断向更深邃的层面延伸。

学习目标

1.能根据构造原理、能量最低原理、泡利原理和洪特规则准确书写 1～36 号元素基态原子的核外电子排布式和轨道表示式。

2.可通过原子轨道和电子云轮廓图来描述电子的运动状态，能说明微观粒子的运动和宏观物体运动的差异。

3.知道元素周期表的基本结构，能从原子的价电子数目和价层电子排布的角度解释元素周期表的分区、周期和族的划分，加深对“位置”与“结构”关系的理解。

4.准确掌握元素的原子半径、第一电离能、电负性等元素性质的周期性变化规律，能从电子排布的角度对元素性质的周期性变化进行解释，加深对“结构”与“性质”关系的理解。

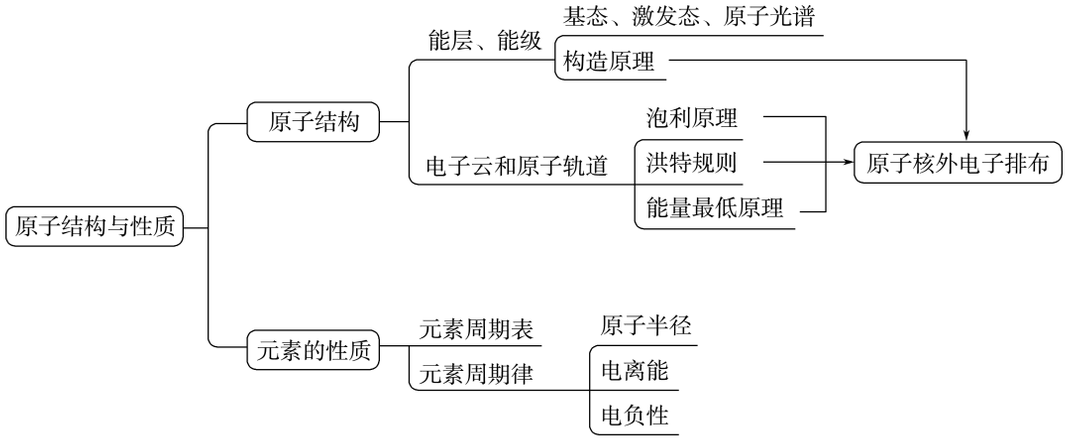
核心概念

在理解原子结构的基础上，进一步认识元素周期表的结构及元素周期律。

学法指导

1.要充分利用必修阶段所学化学知识。前面所学的原子的构成、原子结构示意图、核外电子排布规律、原子半径、化合价、元素的金属性和非金属性的周期性变化规律、元素的“位”“构”“性”关系等知识都是学习原子结构的重要理论基础，所以学习本章时，要对必修阶段的有关化学知识进行复习和整理。

2.要学习将化学知识结构化的方法。将化学知识结构化，既可以锻炼思维能力，又有助于应用结构化的化学知识解决问题。要学会用思维导图构建知识体系，通过思维导图，将知识联系起来，形成体系。如“原子结构与性质”可建构以下思维导图：



3.运用模型和实物展示来形象地学习化学知识。如通过楼梯模型理解能层和能级，“能层如楼层，能级如阶梯”；建构元素周期律(表)模型，能列举元素周期律(表)的应用，进一步建立基于“位置”“结构”“性质”关系的思维框架。

4.要注重实验及探究活动。如利用自制分光镜或者光谱仪查看不同元素的原子光谱；利用计算机作图，描述原子序数与原子半径、元素的第一电离能、元素的电负性等数据的关系，认识原子结构与元素性质的关系；根据原子结构和元素性质的变化规律自主设计、绘制元素周期表。

单元任务

硒元素是人体内的一种微量元素，能调节免疫细胞的活性，从而提高机体对疾病的抵抗能力。硒还是重要的抗氧化剂，能延缓机体衰老，对维持人体健康具有重要作用。硒含量高的食物有鱼、虾等水产品，其次是动物的心、肝、肾等脏器，蔬菜如荠菜、芦笋、豌豆、大白菜、南瓜、洋葱、番茄等也含一定量的硒。需要注意的是，硒的摄入量应当适中，过量摄入可能导致硒中毒。因此，在考虑补硒时，最好咨询专业医生或营养师，以确保安全有效地补充硒元素。

请思考以下问题并与同学交流讨论。

1.如何书写基态硒原子的电子排布式、简化电子排布式、价层电子轨道表示式？

2.硒元素在元素周期表中位于什么位置？哪个区？同主族中还有哪些元素？该族元素有哪些性质？

★★★

探·究·构·建

第一节　原子结构

第1课时　能层与能级　基态与激发态　原子光谱

学习任务目标

1.通过认识原子结构与核外电子排布理解能层与能级的关系。
2.通过核外电子能量不同分析、理解基态与激发态的含义与关系，能辨识光谱与电子跃迁之间的关系。

○ 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	K	L	M	O	N	P	Q
最多电子数	2	8	18	32	50	72	98

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：$E(ns)\leq E(np)\leq E(nd)\leq E(nf)\cdots\cdots$

(2)能级的符号和所容纳的最多电子数

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

◇想一想

能级符号2d正确吗？说明理由。

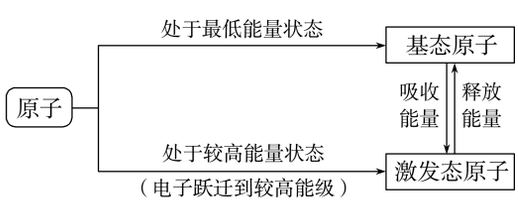
提示：不正确。因为第二能层只含有两个能级：2s和2p。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

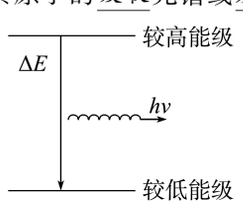
(1)能层就是电子层，包含不同的能级。　(√)
(2)M层有3f能级。　(×)
(3)各能层含有的能级数为$n-1$。　(×)
(4)各能层含有的电子数为$2n^2$。　(×)
(5)同一原子中，1s、2s、3s电子的能量逐渐减小。　(×)

二、基态原子与激发态原子

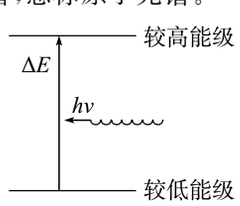


三、原子光谱

1.原子光谱的含义：不同元素原子的电子发生跃迁时会吸收或释放不同的光，可以用光谱仪摄取各种元素原子的吸收光谱或发射光谱，总称原子光谱。



发射光谱形成示意图



吸收光谱形成示意图

2.原子光谱的特征：发射光谱为亮线、暗背景；吸收光谱为暗线、亮背景。

3.原子光谱的应用

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。

(1)发现新元素:许多元素是通过原子光谱发现的,如铯(1860年)和铷(1861年),其光谱图中有特征的蓝光和红光。又如1868年科学家们通过分析太阳光谱发现了稀有气体氦。

(2)检验元素:焰色试验中产生的焰色是电子跃迁的结果,焰色的产生与消失是物理变化,该过程中可能伴随化学变化。

(3)生产生活中,焰火、霓虹灯光、激光等都与原子核外电子跃迁释放能量有关。

◇想一想

电子跃迁是如何完成的?电子跃迁是物理变化还是化学变化?金属元素的焰色试验利用的是原子吸收光谱还是发射光谱?

提示:电子跃迁是通过吸收能量或者释放能量来完成的;电子的跃迁是物理变化。一般在能量相近的能级间发生电子跃迁,如从2p能级跃迁到3s能级。光(辐射)是电子跃迁释放能量的重要形式,焰色试验利用的是原子的发射光谱。

◇练一练

判断正误(正确的打"√",错误的打"×")。

(1)光(辐射)是电子跃迁释放能量的重要形式之一。(√)

(2)霓虹灯光、激光、荧光都与原子核外电子跃迁吸收能量有关。(×)

(3)产生激光的前提是原子要处于激发态。(√)

(4)电子跃迁时只吸收能量。(×)

(5)基态原子变为激发态原子会吸收能量,得到吸收光谱。(√)

(6)利用光谱仪只能测得原子的发射光谱。(×)

○ 任务型课堂 ○

任务一 理解能层与能级的关系

评价活动

1. N能层所含能级数、最多可容纳的电子数分别为 ( )

A.4、32　B.4、24　C.5、32　D.3、18

A　**解析**:N能层为第四能层,而每一能层所包含的能级数等于该能层的序数,故第四能层包含s、p、d、f四个能级,每一能层最多可容纳的电子数为$2n^2$,故第四能层最多可容纳的电子数为$2\times4^2=32$。

2. 下列表述错误的是 ( )

A.能量:1s<2s<3s<4s

B.M能层存在3个能级

C.p能级的能量不一定比s能级的能量高

D.4s电子能量较高,总是在比3s电子离核更远的地方运动

D　**解析**:不同能层的相同能级的能量随能层序数增大而越来越高,则能量:1s<2s<3s<4s,A正确;M能层存在3个能级,分别为3s、3p、3d,B正确;p能级的能量不一定比s能级的能量高,比如3p能级能量小于4s能级能量,C正确;4s电子能量较高,但不一定总是在比3s电子离核更远的地方运动,D错误。

3. 下列说法正确的是 ( )

A.第三能层只有s、p两个能级

B.在基态多电子原子中,p电子能量一定高于s电子能量

C.第三能层最多容纳8个电子

D.无论哪一能层的s能级最多容纳的电子数均为2

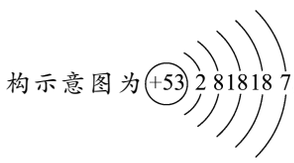
D　**解析**:第三能层有s、p、d三个能级,A错误;同一能层中的p电子的能量一定比s电子能量高,但能层较高的s电子能量则比能层低的p电子能量高,B错误;每个能层最多可容纳的电子数是$2n^2$,第三能层最多容纳18个电子,C错误;s能级最多容纳的电子数为2,D正确。

4. 碘是人体中的重要元素,人体缺碘易患甲状腺肿大,请回答下列问题:

(1)碘在元素周期表中的位置是_____。

(2)碘原子有_____个能层,分别为_____(用相应的符号表示)。

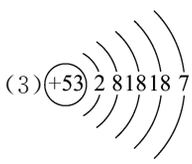
(3)碘原子的结构示意图为_____,最外电子层有_____个电子,这些电子容纳在_____个能级中,各个能级所容纳的电子数分别为_____。

解析:(3)根据核外电子排布规律可知碘原子的结构示意图为,最外层有7个电子,这些

电子容纳在2个能级中，分别是5s、5p。

答案：(1)第五周期第ⅦA族

(2)5　K、L、M、N、O

(3)　7　2　2、5

【任务总结】

(1)能层、能级中的数量

①任一能层，能级数＝能层序数，且总是从s能级开始。

②以s、p、d、f……排序的各能级最多容纳的电子数依次为1、3、5、7……的2倍。

③每个能层最多可容纳的电子数是能层序数的平方的2倍，即$2n^2$。

④能级符号相同的不同能级中所容纳的最多电子数相同。

(2)不同能层中各能级之间能量大小关系

①不同能层中同一能级，能层序数越大能量越高。例如，1s＜2s＜3s……，2p＜3p＜4p……。

②同一能层中，各能级之间的能量大小关系是s＜p＜d＜f……例如，第四能层中4s＜4p＜4d＜4f。

课后素养评价（一）　能层与能级　基态与激发态　原子光谱

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列能级符号不正确的是　(　　)

A.1s　　B.2p

C.2d　　D.3p

C　**解析**：s能级在每一层上都有，p能级在第二及以上能层，d能级在第三及以上能层，所以不会出现2d能级，故C错误。

2.原子中的某一能层，最多能容纳的电子数目大于32，该能层可能会是　(　　)

A.L能层　　B.M能层

C.N能层　　D.P能层

D　**解析**：每一能层最多能容纳的电子数目为$2n^2$，所以最多能容纳的电子数目大于32的能层，至少是第五能层。

3.以下能级符号表示正确的是　(　　)

①5s　②1d　③2f　④1p　⑤2d　⑥3f

⑦4f　⑧5d　⑨3p　⑩6s

A.③⑤⑦⑧⑨⑩

B.①⑦⑧⑨⑩

C.①③⑤⑦⑨

D.②④⑥⑧⑩

B　**解析**：每一个能层都有s能级，从第二能层开始出现p能级，从第三能层开始出现d能级，从第四能层开始出现f能级，B项正确。

4.下列现象中与电子跃迁无关的是　(　　)

A.节日燃放的焰火

B.舞台LED灯光

C.广州塔的霓虹灯光

D.水中倒影

D　**解析**：电子从较高能量的激发态跃迁到较低能量的激发态或基态，释放能量，光是能量释放的重要形式之一，节日燃放的焰火、舞台LED灯光、城市的霓虹灯光是原子的发射光，与原子核外电子跃迁有关，水中倒影则是光线反射的结果，与电子跃迁无关。

5.下列原子属于激发态原子的是　(　　)

A.$1s^22s^22p^3$　　B.$1s^22s^22p^4$

C.$1s^22s^22p^33s^2$　　D.$[Ar]3d^64s^2$

C　**解析**：$1s^22s^22p^3$符合能量最低原理，属于基态原子，A不符合题意；$1s^22s^22p^4$符合能量最低原理，属于基态原子，B不符合题意；$1s^22s^22p^33s^2$属于激发态原子，C符合题意；$[Ar]3d^64s^2$符合能量最低原理，属于基态原子，D不符合题意。

6.下列关于能层与能级的说法中，正确的是　(　　)

A.同一原子中，符号相同的能级上电子能量一定相同

B.多电子原子中，每个能层上电子的能量一定不同

C.同是s能级，在不同的能层中所能容纳的最多电子数是不相同的

D.任一能层的能级总是从s能级开始，而且能级数一定等于该能层序数

D　**解析**：同一原子中，符号相同的能级，其上电子能量不一定相同，如同一原子中2s电子的能量高于1s电子能量，故A错误；多电子原子中，同一能级上电子的能量相同，故B错误；同是s能级，在不

同的能层中所能容纳的最多电子数都是2，故C错误；能层含有的能级数等于能层序数，且每一能层总是从s能级开始，故D正确。

7. 浏阳花炮是湖南省浏阳市特产，其制作技艺被列入首批国家级非物质文化遗产名录。下列关于烟花的说法正确的是（　　）

A.烟花的色彩是原子吸收光能产生的

B.烟花的绿色是铜原子核外电子从基态跃迁到激发态所致

C.可以加入某些金属化合物使烟花绽放特定的颜色

D.烟花呈现出各种颜色是化学变化

C　**解析**：烟花的色彩是激发态原子释放光能产生的，A错误；烟花的绿色是铜原子核外电子从激发态跃迁到基态所致，B错误；不同金属焰色不同，可以加入某些金属化合物使烟花绽放特定的颜色，C正确；焰色试验是物理变化，D错误。

拓展提高

8. 下列各项叙述正确的是（　　）

A.3d、4d、5d能级最多容纳的电子数依次增多

B.钠的焰色呈黄色，是电子由激发态跃迁至基态时吸收能量产生的

C.4s电子能量较高，总是在比3s电子离核更远的地方运动

D.s电子能量可能高于p电子能量

D　**解析**：3d、4d、5d能级最多容纳的电子数都是10个，A错误；钠的焰色呈黄色，电子由激发态跃迁至基态时释放能量，能量以光的形式呈现，不是吸收能量，B错误；4s电子能量比3s电子高，在离核更远的地方出现的概率大，但并不是总在比3s电子离核更远的地方运动，C错误；s电子能量可能高于p电子能量，如3s电子的能量就比2p电子的能量高，D正确。

9. 在日常生活中，我们看到的许多可见光，如焰火、霓虹灯光、激光、荧光、LED灯光……都与原子核外电子跃迁释放能量有关。已知钾元素的焰色为紫色（透过蓝色钴玻璃观察），回答下列问题：

(1)画出钾的原子结构示意图：_____。

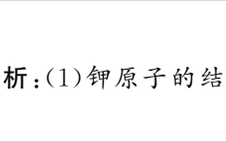
(2)钾的最外层有1个电子，若该电子分别位于①4s，②4p，③4d三种能级，则钾原子的能量最低的情况是_____（填序号），若将钾原子从①转化为②，则会_____（填“吸收”或“释放”）能量，若将钾原子从③转化为①，则会产生_____（填“吸收”或“发射”）光谱。

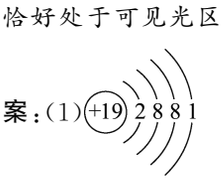
(3)解释钾元素焰色呈紫色的原因：_____

_____

_____

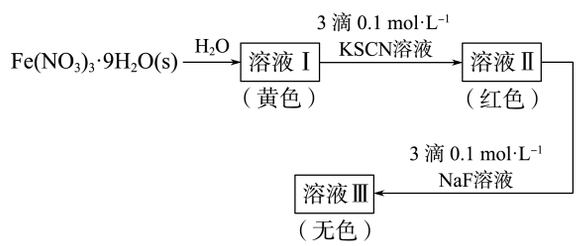
_____。

解析：(1)钾原子的结构示意图为。(2)由于能量：4s＜4p＜4d，则钾原子的能量最低的情况是①；因为能量：①＜②，所以若将钾原子从①转化为②，则会吸收能量；因为能量：③＞①，所以将钾原子从③转化为①，则会产生发射光谱。(3)钾原子中的电子吸收能量后跃迁到能量较高的能级，且处在能量较高的能级上的电子会很快地以光的形式释放能量而跃迁回能量较低的能级上，该光的波长恰好处于可见光区域中的紫色波段。

答案：(1)　(2)①　吸收　发射

(3)钾原子中的电子吸收能量后跃迁到能量较高的能级，且处在能量较高的能级上的电子会很快地以光的形式释放能量而跃迁回能量较低的能级上，该光的波长恰好处于可见光区域中的紫色波段

10. Fe^{3+}的配合物呈现不同的颜色。如$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$为浅紫色，$[Fe(SCN)_6]^{3-}$为红色，$[FeF_6]^{3-}$为无色。某同学为探究Fe^{3+}的配合物的性质进行了如下实验。下列有关说法正确的是（　　）



A.Fe^{2+}的价层电子轨道处于半充满状态，较稳定

B.SCN^-中存在π键，和Fe^{3+}配位的是碳原子

C.与Fe^{3+}形成的配位键的稳定性：H_2O＞SCN^-＞F^-

D.向溶液Ⅰ中加入适量硝酸有利于观察到$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$的浅紫色

创新应用

11.下表给出了五种元素的相关信息，其中 X、Y、Z、W 为短周期元素。

元素	相关信息
X	在常温、常压下，其单质是气体，随着人类对环境保护的认识和要求的提高，它将成为备受青睐的清洁燃料
Y	工业上通过分离液态空气获得它的一种单质，含它的另一种单质的浓度相对较高的平流层是保护地球地表环境的重要屏障
Z	它是植物生长所需的三种主要元素之一，能形成多种氧化物，其中一种是早期医疗中使用的麻醉剂
W	室温下其单质为粉末状固体，加热易熔化。该单质在氧气中燃烧，发出明亮的蓝紫色火焰
M	它是人体不可缺少的微量元素，含该元素的合金也是工业生产中不可缺少的金属材料，常用于建造桥梁、楼房等

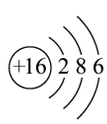
根据上述信息填空：

(1)Y 元素的原子含有_____个能层，其中第二能层中的能级分别是_____；画出 W 的原子结构示意图：_____。

(2)Z 与 X 形成的某种化合物能和 Z 与 Y 形成的一种无色化合物(这两种化合物分子中 Z 元素原子与另一元素原子的个数比均为 1∶2)一起用作火箭推进剂，写出二者发生反应生成无毒物质的化学方程式：_____。

(3)某矿藏主要含 W、M 两种元素组成的化合物，它是我国生产某强酸的主要原料。写出生产该强酸过程中第一阶段主要反应的化学方程式：_____。

解析：(1)氢气是一种清洁燃料，所以 X 为氢元素；臭氧对紫外线有吸收作用，其浓度相对较高的平流层是保护地球地表环境的重要屏障，所以 Y 为氧元素，其原子含有 K 层与 L 层两个能层，L 层为第二能层，有两个能级，分别是 2s 和 2p；氮、磷、钾是植物生长所需的三种主要元素，N_2O 俗称“笑气”，是早期医疗中使用的麻醉剂，所以 Z 为氮元素；单质硫在氧气中燃烧发出明亮的蓝紫色火焰，所以 W 为硫元素；钢铁常用于建造桥梁、楼房等，铁也是人体不可缺少的微量元素，所以 M 为铁元素。(2)氮和氢形成的原子个数比为 1∶2 的化合物为 N_2H_4，氮和氧形成的原子个数比为 1∶2 的化合物有 NO_2 和 N_2O_4，其中常温下 N_2O_4 是无色气体，NO_2 是红棕色气体，N_2H_4 和 N_2O_4 反应生成无毒的 N_2 和 H_2O。(3)我国主要以黄铁矿(主要成分是 FeS_2)为原料制备硫酸，该过程第一阶段是燃烧黄铁矿制备 SO_2。

答案：(1)2　2s 和 2p　

(2)$2N_2H_4+N_2O_4\xlongequal{\text{点燃}}3N_2\uparrow+4H_2O$

(3)$4FeS_2+11O_2\xlongequal{\text{高温}}2Fe_2O_3+8SO_2$

第 2 课时　构造原理与电子排布式　电子云与原子轨道

学习任务目标

1.结合构造原理形成书写核外电子排布式的思维模型，并根据思维模型熟练书写 1～36 号元素的电子排布式。

2.通过对原子轨道和电子云的学习，全面了解核外电子运动状态的描述方法。

问题式预习

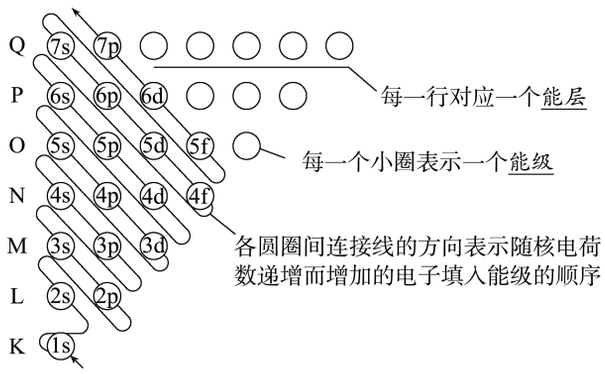
一、构造原理与电子排布式

1.构造原理

(1)内容：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。

(2)构造原理示意图：图中用小圆圈表示一个能级，

每一行对应一个能层，箭头引导的曲线显示递增电子填入能级的顺序。



(3)能级交错：构造原理告诉我们，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个能层的。这种现象被称为能级交错。

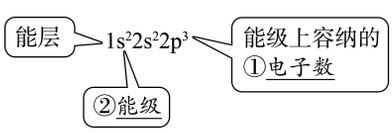
特别提醒 电子填充的常见规律：

1s→2s→2p→3s→3p→4s→3d→4p→5s→4d→5p→6s……

2.电子排布式

(1)电子排布式：将能级上所容纳的电子数标在该能级符号右上角，并按照能层从左到右的顺序排列的式子。

如氮原子的电子排布式为



(2)简化电子排布式

电子排布式可以简化，如 Na 的电子排布式可简化为[Ne]3s¹，其中[Ne]表示 Na 的内层电子排布与稀有气体元素 Ne 的核外电子排布相同。

(3)价层电子排布式

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)。如 Ni 的简化电子排布式为[Ar]3d⁸4s²，价层电子排布式为 3d⁸4s²。

◇练一练

根据构造原理，写出下列基态原子的核外电子排布式和简化电子排布式。

(1)₁₄Si：_____。

(2)₁₉K：_____。

(3)₂₆Fe：_____。

提示：(1)1s²2s²2p⁶3s²3p²、[Ne]3s²3p²

(2)1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹、[Ar]4s¹

(3)1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁶4s²、[Ar]3d⁶4s²

二、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空间出现的概率密度分布，被形象地称作电子云。

2.电子云轮廓图

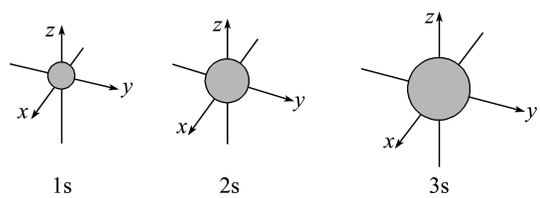
为了表示电子云轮廓的形状，对核外电子的空间运动状态有一个形象化的简便描述，把电子在原子核外空间出现概率 $P=90\%$ 的空间圈出来，即为电子云轮廓图。

3.原子轨道

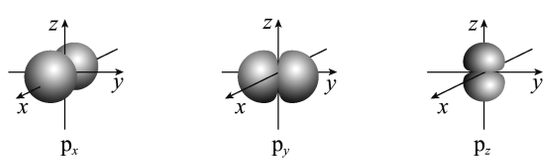
(1)定义：量子力学把电子在原子核外的一个空间运动状态称为一个原子轨道。

(2)原子轨道的形状

①s 电子的原子轨道呈球形，能层序数越大，原子轨道的半径越大。



②p 电子的原子轨道呈哑铃形，能层序数越大，原子轨道的半径越大。



(3)各能级所含有原子轨道数目

能级符号	ns	np	nd	nf
轨道数目	1	3	5	7

◇想一想

不同能层中的 s 轨道和 p 轨道电子云轮廓图分别相同吗？能量分别相同吗？

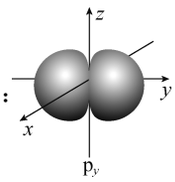
提示：电子云轮廓图相同(s 轨道均为球形，p 轨道均为哑铃形)；能量不同(能层序数越大，能量越高)。

◇练一练

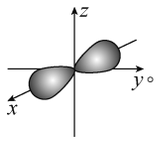
判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)电子云图中的小黑点表示绕核做高速圆周运动的电子。 (×)

(2)基态镁原子能量最高的电子云轮廓图为球形。 (√)

(3)$2p_y$ 电子云轮廓图：

。（ √ ）

(4)基态铍原子最外层电子的电子云轮廓图：

。（ × ）

○ 任务型课堂 ○

任务1 会书写核外电子排布式

评价活动

1.下列有关构造原理的说法错误的是（　　）

A.原子核外电子填充 3p、3d、4s 能级的顺序为 3p→4s→3d

B.某基态原子部分核外电子的排布式为 $3d^64s^2$

C.所有基态原子的核外电子排布都遵循构造原理

D.构造原理中的电子填入能级顺序，实质是各能级能量由低到高的顺序

C　**解析**：根据构造原理可判断原子核外电子填充 3p、3d、4s 能级的顺序为 3p→4s→3d，A 正确；根据构造原理，某基态原子部分核外电子的排布式可以为 $3d^64s^2$，B 正确；绝大多数基态原子的核外电子排布都遵循构造原理，但也有少数例外，如 Cu，C 错误；构造原理中电子填入能级的顺序即各能级能量由低到高的顺序，D 正确。

2.下列基态原子或离子的电子排布式错误的是（　　）

A.F　$1s^22s^22p^5$

B.Cl^-　$1s^22s^22p^63s^23p^5$

C.K　$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$

D.Mg^{2+}　$1s^22s^22p^6$

B　**解析**：基态 F 核外有 9 个电子，电子排布式为 $1s^22s^22p^5$，A 正确；基态 Cl^- 核外有 18 个电子，电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^6$，B 错误；基态 K 核外有 19 个电子，电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$，C 正确；基态 Mg^{2+} 核外有 10 个电子，电子排布式为 $1s^22s^22p^6$，D 正确。

3.下列原子的电子跃迁时能释放光形成发射光谱的是（　　）

A.$1s^22s^22p^63s^2\rightarrow1s^22s^22p^63p^2$

B.$1s^22s^22p^33s^1\rightarrow1s^22s^22p^4$

C.$1s^22s^2\rightarrow1s^22s^12p^1$

D.$1s^22s^2\rightarrow1s^22s^13s^1$

B　**解析**：$1s^22s^22p^63s^2\rightarrow1s^22s^22p^63p^2$，电子吸收能量由 3s 能级跃迁到 3p 能级，形成吸收光谱，A 错误；$1s^22s^22p^33s^1\rightarrow1s^22s^22p^4$，电子由激发态→基态，释放光，形成发射光谱，B 正确；$1s^22s^2\rightarrow1s^22s^12p^1$，电子吸收能量由 2s 能级跃迁到 2p 能级，形成吸收光谱，C 错误；$1s^22s^2\rightarrow1s^22s^13s^1$，电子吸收能量由 2s 能级跃迁到 3s 能级，形成吸收光谱，D 错误。

4.按要求填空：

(1)B 原子的电子排布式为_____。

(2)N 原子的价层电子排布式为_____。

(3)Se 原子序数为_____，其核外 M 层电子的排布式为_____。

(4)Li_3N 晶体中氮以 N^{3-} 的形式存在，N^{3-} 的电子排布式为_____。

(5)写出镓(Ga)原子的简化电子排布式：_____。

答案：(1)$1s^22s^22p^1$(或$[He]2s^22p^1$)　(2)$2s^22p^3$　(3)34　$3s^23p^63d^{10}$　(4)$1s^22s^22p^6$　(5)$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$

【任务总结】

“三步法”书写电子排布式

第一步	按照构造原理写出电子填入能级的顺序	1s→2s→2p→3s→3p→4s→3d……
第二步	分析基态原子的核外电子数，根据各能级能容纳的电子数填充电子	如基态Zn的核外电子数为30，电子填充顺序为$1s^2\rightarrow2s^2\rightarrow2p^6\rightarrow3s^2\rightarrow3p^6\rightarrow4s^2\rightarrow3d^{10}$
第三步	若有空能级，去掉空能级，并按能层顺序书写，能层低的能级写在左边，而不是按构造原理顺序书写	Zn的电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$，不能写成$ls^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}$

任务2 理解电子云、原子轨道

评价活动

1.下列有关电子云和原子轨道的说法正确的是（　　）

A.原子核外的电子像一片云雾一样笼罩在原子核周围，故称电子云

B.s轨道呈球形，处在该轨道上的电子只能在球壳内运动

C.p轨道呈哑铃形，在空间有两个伸展方向

D.与s原子轨道相同，p轨道的平均半径随能层序数的增大而增大

D　**解析**：电子云是原子核外电子的概率密度分布的形象化描述，故A错误；s轨道呈球形，处在s轨道上的电子在球壳内出现的概率较大，但并非只能在球壳内运动，球壳外也有出现的可能（概率较小），故B错误；p轨道呈哑铃形，在空间有三个伸展方向（分别沿x、y、z轴方向），并非两个，故C错误；能层越高，电子的能量越高，离原子核的平均距离越远，因此s轨道和p轨道的平均半径均随能层序数的增大而增大，故D正确。

2.下列说法不正确的是（　　）

A.从空间角度看，2s轨道比1s轨道大，其空间包含了1s轨道

B.原子核外电子排布，先排满K层再排L层，先排满M层再排N层

C.2p、3p、4p的轨道形状均为哑铃形

D.能层含有的原子轨道数为n^2（n为能层序数）

B　**解析**：s轨道的空间形状为球形，2s轨道的半径大于1s轨道，从空间上看，2s轨道包含了1s轨道，A正确；M能层中3d能级的能量高于N能层中4s能级的能量，填充完N层的4s能级后才能填充M层的3d能级，B错误；2p、3p、4p轨道都属于p轨道，形状均为哑铃形，C正确；各能层最多含有的电子数为$2n^2$，每个原子轨道最多含有2个电子，所以各能层含有的原子轨道数为n^2，D正确。

3.下列说法正确的是（　　）

A.s电子云在空间各个方向上伸展程度相同且形状对称

B.p电子云的形状是对顶双球

C.L能层有d轨道

D.2d能级包含5个原子轨道，最多容纳10个电子

A　**解析**：s电子云是球形对称的，因此s电子云在空间各个方向上伸展程度相同且形状对称，A正确；p电子云是哑铃形，B错误；L能层只有2s、2p两个能级，无d轨道，C错误；从第三能层开始出现d能级，则没有2d能级，D错误。

4.(1)基态硫原子的原子核外有_____种空间运动状态的电子，其能量最高的电子的电子云轮廓图为_____形。

(2)基态铝原子核外共有_____种不同能级的电子，有_____种不同运动状态的电子。

解析：(1)基态硫原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^4$，s轨道上有1种空间运动状态的电子，p轨道上有3种空间运动状态不同的电子，共有1+1+3+1+3=9种；其能量最高的电子占据3p轨道，其电子云轮廓图为哑铃形。(2)铝原子的核电荷数为13，基态铝原子核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^1$，有1s、2s、2p、3s、3p共5种不同能级的电子，原子核外共有13个电子，有13种不同运动状态的电子。

答案：(1)9　哑铃　(2)5　13

【任务总结】

(1)有关电子云的理解

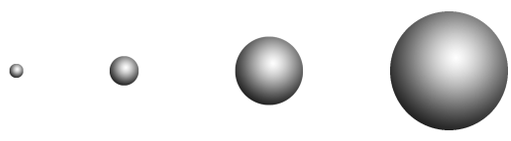
①电子云表示电子在原子核外空间概率密度的分布。电子云图中小点密度越大，表示电子出现的概率密度越大。

②电子云图中的小点并不代表电子，小点的数目也不代表电子真实出现的次数。

③电子云图很难绘制，使用不方便，故常使用电子云轮廓图。

(2)原子轨道与能层序数的关系

①不同能层的同种能级的原子轨道形状相同，只是半径不同。能层序数n越大，原子轨道的半径越大。如：



同一原子的s电子的电子云轮廓图

②s能级只有1个原子轨道。p能级有3个原子轨道，它们互相垂直，分别用p_x、p_y、p_z表示。在同一能层中p_x、p_y、p_z的能量相同。

③原子轨道数与能层序数(n)的关系：原子轨道数目$=n^2$。

(3)电子的运动状态种数=电子数目；空间运动状态种数=电子占据原子轨道数目；能量不同的电子数=电子占据能级数目。

课后素养评价（二）

构造原理与电子排布式 电子云与原子轨道

建议用时：30分钟

基础巩固

1.按照构造原理，下列电子填入能级的顺序正确的是（　　）

A.1s、2p、3d、4s

B.1s、2s、3s、2p

C.2s、2p、3s、3p

D.4p、3d、4s、3p

C　**解析**：由构造原理可知，A项中电子填入能级的正确顺序应为1s、2p、4s、3d；B项中电子填入能级的正确顺序应为1s、2s、2p、3s；D项中电子填入能级的正确顺序应为3p、4s、3d、4p。

2.按照量子力学对原子核外电子运动状态的描述，下列说法不正确的是（　　）

A.核外电子运动不存在固定的轨道

B.能级的能量：1s＜2s＜3s＜4s

C.电子云图中小点越密表示该核外空间的电子越多

D.序数为n的能层具有的原子轨道数为n^2

C　**解析**：核外电子只是在某个区域出现的概率大些，不是围绕原子核在固定的轨道上运动，A正确；同一原子中，形状相同的原子轨道能层越低，能量越低，所以能级的能量：1s＜2s＜3s＜4s，B正确；小点密表示电子出现的概率密度大，不表示在该核外空间的电子多，C错误；序数为n的能层具有的原子轨道数为n^2，D正确。

3.已知基态Na原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^1$，通常可把内层已达稀有气体元素原子的电子层结构的部分写成“原子实”，如Na的核外电子排布式可写成$[Ne]3s^1$。用“原子实”表示的30号元素锌的基态原子核外电子排布式正确的是（　　）

A.$[Ne]3d^{10}4s^2$

B.$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$

C.$[Ar]3d^84s^24p^2$

D.$[Ar]3d^{10}4s^2$

D　**解析**：根据构造原理可知，基态锌原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$，除$3d^{10}4s^2$外，锌原子内层电子的排布与稀有气体原子Ar的电子排布相同，因此锌元素的基态原子核外电子排布式可写为$[Ar]3d^{10}4s^2$。

4.下列基态原子或离子的核外电子排布式，正确的是（　　）

A.$_{16}S^{2-}$：$1s^22s^22p^63s^23p^4$

B.$_{21}Sc$：$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^1$

C.$_{18}Ar$：$1s^22s^22p^63s^23p^6$

D.$_9F$：$2s^22p^5$

C　**解析**：S^{2-}的原子核外共有18个电子，基态S^{2-}核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^6$，选项A是基态S的核外电子排布式，故A错误；书写电子排布式时，能层低的能级要写在左边，能层高的能级要写在右边，因此基态$_{21}Sc$的核外电子排布式应为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$，故B错误；D是基态F的最外层电子（价层电子）的排布式，不符合题意。

5.图1和图2分别是1s电子的概率密度分布图和原子轨道图。下列有关说法正确的是（　C　）

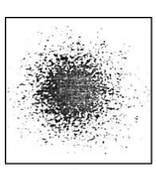


图1

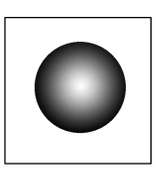


图2

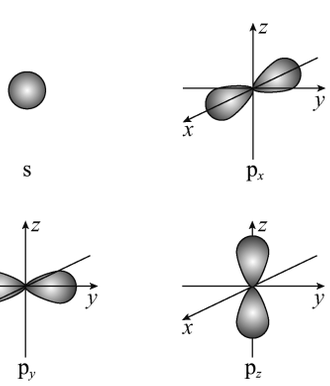
A.图1中的每个小点表示1个电子

B.图2表示1s电子只能在球体内出现

C.图2表明1s轨道呈球形，有无数条对称轴

D.图1中的小点表示电子在核外所处的位置

6.如图所示是s能级和p能级的原子轨道图，下列说法正确的是（　　）



A.s能级和p能级的原子轨道形状相同

B.每个p能级都有6个原子轨道

C.s能级的原子轨道半径与能层序数有关

D.钠原子的电子在11个原子轨道上高速运动

C　**解析**：s轨道为球形，p轨道为哑铃形，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能级的原子轨道半径越小，C项正确；钠原子的电子在6个原子轨道上高速运动，D项错误。

拓展提高

7.下列有关说法正确的是　　(　　)

A.每个能层s能级的原子轨道的形状相同，能层序数越大，轨道半径越大，电子能量越高

B.原子核外电子云是核外电子运动后留下的痕迹

C.教材中说“核外电子的概率密度分布看起来像一片云雾，因而被形象地称作电子云”，这说明原子核外电子云是实际存在的

D.每个能层都有p能级，每个p能级都有3个原子轨道

A　**解析**：电子云表示的是电子在核外某处出现的概率，不是电子运动后留下的痕迹，B错误；电子云是电子在核外运动的概率密度分布的形象化描述，实际不存在，C错误；第一能层没有p能级，D错误。

8.某基态原子的最外层电子排布为$3s^23p^2$，下列关于其核外电子的说法错误的是　　(　　)

A.其原子轨道有4种不同的伸展方向

B.有5种不同能量的电子

C.有5种不同的空间运动状态

D.有14种不同运动状态的电子

C　**解析**：某基态原子的最外层电子排布为$3s^23p^2$，则该元素是14号元素Si。Si有s、p两种轨道，s轨道是球形对称的，p轨道有三个不同的伸展方向，因此Si原子轨道有4种不同的伸展方向，A正确；基态Si的核外电子排布为$1s^22s^22p^63s^23p^2$，处于同一能级上的电子的能量相同，基态Si上有5种不同的能级，有5种不同能量的电子，B正确；基态Si的核外电子排布为$1s^22s^22p^63s^23p^2$，原子核外有8种不同的原子轨道，有8种空间运动状态，C错误；Si是14号元素，原子核外有14个电子，由于在同一个原子中，不存在运动状态完全相同的电子，因此基态Si有14种不同运动状态的电子，D正确。

9.完成下列各题。

(1)基态Zn的核外电子排布式为_____。

(2)基态Fe成为阳离子时首先失去____轨道上的电子，基态Fe^{2+}核外电子排布式为_____。

(3)基态Sm的价层电子排布式为$4f^66s^2$，基态Sm^{3+}的价层电子排布式为_____。

(4)基态Ge的核外电子排布式为[Ar]_____。

(5)基态Se的核外电子排布式为_____。

解析：(1)Zn为30号元素，原子核外有30个电子，基态Zn的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$或$[Ar]3d^{10}4s^2$。(2)Fe为26号元素，基态Fe的核外电子排布式为$[Ar]3d^64s^2$，成为阳离子时首先失去最外层电子，即4s轨道的电子；基态Fe^{2+}的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$或$[Ar]3d^6$。(3)基态Sm的价层电子排布式为$4f^66s^2$，失去6s轨道上两个电子以及4f轨道上1个电子后形成Sm^{3+}，所以基态Sm^{3+}的价层电子排布式为$4f^5$。(4)Ge为32号元素，核外有32个电子，基态Ge的电子排布式为$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$。(5)Se为34号元素，核外有34个电子，基态Se的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$或$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$。

答案：(1)$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$(或$[Ar]3d^{10}4s^2$)

(2)4s　$1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$(或$[Ar]3d^6$)

(3)$4f^5$

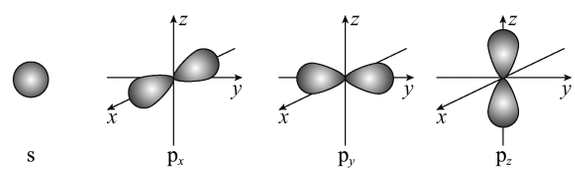
(4)$3d^{10}4s^24p^2$

(5)$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$(或$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$)

创新应用

10.请回答下列问题：

(1)下面是s能级与p能级的原子轨道图：



s电子的原子轨道呈____形，每个s能级有____个原子轨道；p电子的原子轨道呈____形，每个p能级有____个原子轨道。

(2)写出下列元素基态原子的电子排布式。

①Co：_____；

②Cu：_____。

(3)基态R原子的3p能级上只有一个电子，则R原子是_____；Y原子的核电荷数为33，其基态原子的简化电子排布式是_____，价层电子排布式是_____。

解析：(1)s 电子的原子轨道呈球形，每个 s 能级有 1 个原子轨道；p 电子的原子轨道呈哑铃形，每个 p 能级有3 个原子轨道。(2)①Co 的原子序数是 27，其基态原子核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$ 或[Ar]$3d^74s^2$；②Cu 的原子序数是 29，其基态原子核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$ 或[Ar]$3d^{10}4s^1$。(3)基态 R 原子的 3p 能级上只有一个电子，则价层电子排布式为 $3s^23p^1$，则 R 为 Al；Y 原子的核电荷数为 33，则 Y 是 As，依据构造原理，此元素基态原子的简化电子排布式是[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$，其 4s、4p 电子为其价层电子，其价层电子排布式为 $4s^24p^3$。

答案：(1)球　1　哑铃　3

(2)①$1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$(或[Ar]$3d^74s^2$)

②$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$(或[Ar]$3d^{10}4s^1$)

(3)Al　[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$　$4s^24p^3$

第 3 课时　泡利原理、洪特规则、能量最低原理

学习任务目标

1.能从原子微观层面理解原子的组成、结构等；能根据核外电子的排布规律表示不同原子的核外电子排布。

2.能根据核外电子的表示方法，推导出对应的原子或离子。

○ 问题式预习 ○

一、基态原子的核外电子排布规律

1.电子自旋与泡利原理

(1)电子自旋：自旋是电子的内在属性，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。

(2)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，这个原理称为泡利原理。

2.洪特规则

(1)内容：基态原子中，填入简并轨道(能量相同的原子轨道)的电子总是先单独分占，且自旋平行，称为洪特规则。

(2)特例：有少数元素基态原子的电子排布对于构造原理有 1 个电子的偏差，因为能量相同的原子轨道在全充满(如 p^6 和 d^{10})、半充满(如 p^3 和 d^5)和全空(如 p^0 和 d^0)状态时，体系的能量较低，原子较稳定。

3.能量最低原理

(1)内容：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。

(2)影响原子能量的因素：整个原子的能量由核电荷数、电子数和电子状态三个因素共同决定。

二、电子排布的轨道表示式(电子排布图)

1.几个相关概念

(1)电子对：同一原子轨道中，自旋相反的一对电子，用“↑↓”表示。

(2)单电子：一个原子轨道中若只有一个电子，则该电子称为单电子，用“↑”或“↓”表示，又称未成对电子。

(3)自旋平行：箭头同向的单电子称为自旋平行。

(4)运动状态：原子中一个电子有一种运动状态，有几个电子，就有几种运动状态。

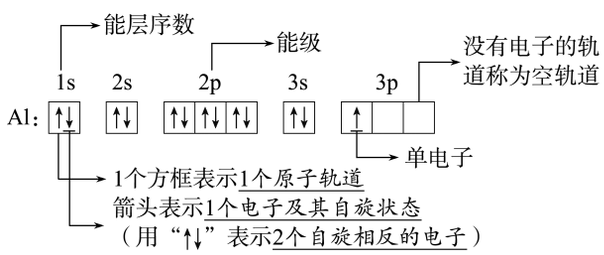
2.轨道表示式的书写

(1)轨道表示式中一个方框(或圆圈)表示一个原子轨道。不同能级中的“□”要相互分开，同一能级中的“□”要相互连接。

(2)一个箭头表示一个电子，“↑↓”表示电子对，“↑”或“↓”表示单电子。

(3)当“□”中有 2 个电子时，它们的自旋必须相反。

3.表示方法：以铝原子为例，轨道表示式中各符号、数字的意义如下。



○ 任务型课堂 ○

任务1 认识基态原子的核外电子排布规律

探究活动

基态原子核外电子排布应遵循泡利原理、洪特规则、能量最低原理，阅读教材内容，思考并回答下列问题。

活动1 下列轨道表示式中哪个是基态硼原子的？为什么？

A. 1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ □ □　　B. 1s ↑↑ 2s ↓↓ 2p ↑ □ □

提示：A。根据泡利原理，在一个原子轨道里的两个电子应自旋相反。

活动2 氦存在 $1s^12s^1$ 的状态吗？为什么？

提示：氦处于激发态时可能会存在 $1s^12s^1$ 的状态。

活动3 为什么基态 K 和 Ca 的价层电子是 $4s^1$ 和 $4s^2$，而不是 $3d^1$ 和 $3d^2$？

提示：3d 轨道的能量比 4s 轨道的高，如果按照 $3d^1$ 和 $3d^2$ 排布，违背了能量最低原理。

活动4 下列轨道表示式的书写分别违背了什么原则？

①2p 轨道上有 3 个电子的原子：↑ ↓ ↑

②2p 轨道上有 2 个电子的原子：↑↓ □ □

③基态 P：$1s^22s^22p^63s^23p_x^23p_z^1$

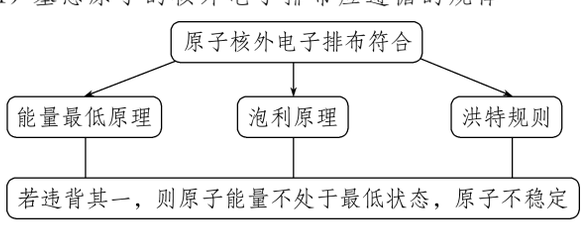
④4s 轨道上有 2 个电子的原子：↑↑

⑤3d 轨道上有 8 个电子的原子：↑↓ ↑↓ ↑↓ □

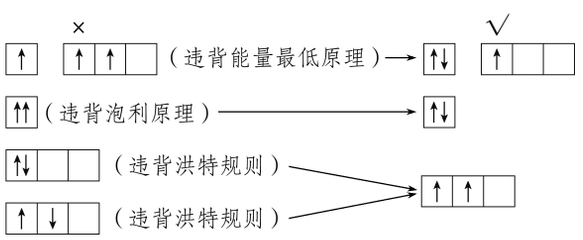
提示：①②③⑤违背了洪特规则，当电子排布在同一能级的不同轨道时，原子中的电子总是优先单独占据一个轨道，且自旋平行。④违背了泡利原理，一个原子轨道最多容纳 2 个电子，而且这 2 个电子的自旋相反。

【任务总结】

(1) 基态原子的核外电子排布应遵循的规律



(2) 书写轨道表示式时，常出现的错误及正确书写方法



评价活动

1. 下列电子排布不符合泡利原理的是 （　　）

A. 2p 能级：↑ ↑ ↑

B. 3d 能级：↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑

C. 2p 能级：↑↑ ↑ ↑

D. 3d 能级：↑ ↑ ↑ ↑ ↑

C　**解析**：2p 能级的 3 个轨道中各填充 1 个自旋平行的电子，符合洪特规则，未违反泡利原理，A 不符合题意；3d 能级的一个轨道中填充 2 个自旋相反的电子，其余 4 个轨道各填充 1 个自旋平行的电子，符合泡利原理与洪特规则，B 不符合题意；2p 能级的第一个轨道中填充 2 个自旋平行的电子，违反泡利原理，C 符合题意；3d 能级的 5 个轨道中各填充 1 个自旋平行的电子，符合洪特规则，未违反泡利原理，D 不符合题意。

2. 基态碳原子的最外能层的各能级中，电子排布的方式正确的是 （　　）

A. 2s ↑ 2p ↑↓ ↑ □　　B. 2s ↑↓ 2p ↑↓ □ □

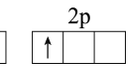
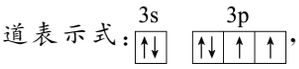
C. 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ □　　D. 2s ↑ 2p ↑ ↑ ↑

C　**解析**：2p 能级有 2 个电子，在 2 个不同的轨道中，符合洪特规则，故 C 正确。

3. 下列对电子排布式或轨道表示式的书写评价错误的是 （　　）

选项	电子排布式或轨道表示式	评价
A	基态 $_6C$ 的核外电子排布式：$1s^22s^22p_x^2$	错误，违反了洪特规则
B	基态 B 的轨道表示式：1s ↑↑ 2s ↓↓ 2p ↑ □ □	错误，违反了泡利原理
C	基态 S 的价层电子轨道表示式：3s ↑↓ 3p ↑↓ ↑ ↑	正确
D	基态 Ti 的核外电子排布式：$1s^22s^22p^63s^23p^63d^4$	正确

D　**解析**：p 能级有 3 个轨道，2p 能级有 2 个电子，电子应先单独分占 2 个轨道，且自旋平行，$2p_x$ 填充 2 个电子，违反了洪特规则，A 正确；根据泡利原理，每个轨道最多容纳两个电子，且自旋相反，正确

的为，B 正确；根据泡利原理，每个轨道最多容纳两个电子，且自旋相反，基态 S 的价层电子轨道表示式：，C 正确；根据能量最低原理可知，基态 Ti 的电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$，D 错误。

4. 回答下列问题：

(1)(2025·重庆卷)Al 元素基态原子的电子排布式为_____。

(2)(2025·湖北卷)基态氟离子的电子排布式为_____。

(3)(2025·安徽卷)基态铬原子的价层电子排布式为_____。

(4)(2025·云南卷)基态 Cu 原子的价层电子排布式为_____。

(5)(2025·广东卷)基态 Ti 原子的价层电子排布式为_____。

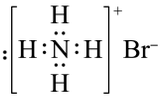
答案：(1)$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$　(2)$1s^2 2s^2 2p^6$　(3)$3d^5 4s^1$　(4)$3d^{10} 4s^1$　(5)$3d^2 4s^2$

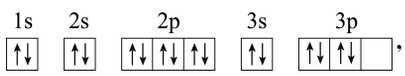
任务 2　掌握核外电子的表示方法

评价活动

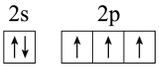
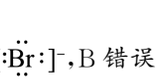
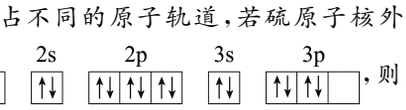
1. 下列说法正确的是（　　）

A. 基态氧原子核外电子的空间运动状态有 8 种

B. NH_4Br 的电子式：

C. 若硫原子核外电子排布图为，则违反了泡利原理

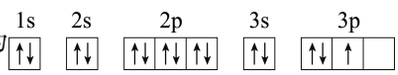
D. 原子的电子排布由 $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$ 能释放能量产生发射光谱

D　**解析**：基态氧原子核外有 8 个电子，核外电子排布图为，因此电子的空间运动状态有 5 种，A 错误；NH_4Br 为离子化合物，其电子式可表示为，B 错误；3p 轨道的电子应该尽可能分占不同的原子轨道，若硫原子核外电子排布图为，则违反了洪特规则，不是违反了泡利原理，C 错误；3s 能级的能量大于 2p 能级的能量，原子的电子排布由 $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$，能量由高到低，所以能释放能量产生发射光谱，D 正确。

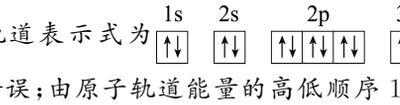
2. 下列对原子结构的描述正确的是（　　）

A. 基态 Cu 原子的价层电子排布式为 $3d^9 4s^2$

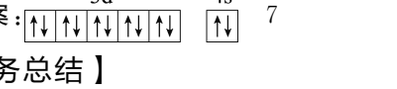
B. 基态 Fe 原子的电子共有 15 种不同空间运动状态

C. 基态 P 原子的轨道表示式为

D. 4f、4s、3d 轨道的能量：$E(4f) > E(4s) > E(3d)$

B　**解析**：Cu 是 29 号元素，核外有 29 个电子，Cu 的基态原子的价层电子排布式为 $3d^{10} 4s^1$，A 错误；Fe 的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$，1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d 这 7 个能级的 15 个轨道有电子，即 Fe 的基态原子核外电子共有 15 种不同空间运动状态，B 正确；P 的基态原子的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$，基态原子的轨道表示式为，C 错误；由原子轨道能量的高低顺序 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f\cdots$ 可知，4f、4s、3d 原子轨道的能量关系为 $E(4f) > E(3d) > E(4s)$，D 错误。

3.《中华本草》等中医典籍中，记载了炉甘石($ZnCO_3$)，可用于治疗皮肤炎症或表面创伤。基态锌原子的价层电子轨道表示式为_____，核外共有_____种能量不同的电子。

解析：基态锌原子的核外电子数为 30，价层电子轨道表示式为。相同能级的简并轨道能量相同，锌原子有 1s、2s、2p、3s、3p、3d、4s 七种不同的能级，故核外共有 7 种能量不同的电子。

答案：　7

【任务总结】

1～36 号元素原子核外电子排布的特殊性

最外层只有一个未成对电子的元素	①第ⅠA族(ns^1)：H、Li、Na、K； ②第ⅢA族(ns^2np^1)：B、Al、Ga； ③第ⅦA族(ns^2np^5)：F、Cl、Br； ④特殊的元素 Cr($3d^5 4s^1$)和 Cu($3d^{10} 4s^1$)
最外层有 2 个未成对电子的元素	①第ⅣA族(ns^2np^2)：C、Si、Ge； ②第ⅥA族(ns^2np^4)：O、S、Se
最外层有 3 个未成对电子的元素	第ⅤA族(ns^2np^3)：N、P、As
3d 能级半充满的元素	Cr：$3d^5 4s^1$、Mn：$3d^5 4s^2$

课后素养评价（三） 泡利原理、洪特规则、能量最低原理

建议用时：30分钟

基础巩固

1. 下列轨道表示式能表示基态硫原子最外层结构的是（　　）

A. 3s ↑　3p ↑↓ ↑↓ ↑　　B. 3s ↑↓　3p ↑↓ ↑ ↓

C. 3s ↑↓　3p ↑↓ ↑↓ □　　D. 3s ↑↓　3p ↑↓ ↑ ↑

D　**解析**：原子核外电子优先占据能量最低的轨道，然后依次进入能量高的轨道，这样使整个原子处于能量最低的状态，A中3s轨道没有排满就排3p轨道，违背了能量最低原理；B、C违背了洪特规则。

2. 2025年3月19日，新型水系钠离子电池组在安徽淮南并网试运行，将在变电站内交流供电系统异常时，为保护装置提供不间断后备电源供应。下列关于钠元素的几种表达式错误的是（　　）

选项	粒子种类	表示方法的名称	表示方法
A	基态 Na^+	轨道表示式	1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑↓ ↑↓ ↑↓
B	基态 Na^+	结构示意图	+11 2 8
C	基态 Na	电子排布式	$1s^22s^22p^63s^1$
D	基态 Na	简化电子排布式	$[Na]3s^1$

D　**解析**：基态Na的简化电子排布式为$[Ne]3s^1$，D错误。

3. 下列说法不正确的是（　　）

A. 电子在$3p_x$与$3p_z$轨道上的运动状态不相同

B. $1s^22s^12p_x^02p_y^12p_z^1$违背了洪特规则，是激发态原子的电子排布式

C. 原子结构示意图为+8 2 6的原子，核外电子云有两种不同形状

D. 基态Ni的价层电子排布图为 3d ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑　4s ↑↓

B　**解析**：$3p_x$与$3p_z$轨道上的电子运动状态不相同，A正确；$1s^22s^12p_x^02p_y^12p_z^1$违背了能量最低原理，B错误；原子结构示意图为+8 2 6的原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^4$，只有s、p两种能级，故只有两种不同形状的电子云，C正确；3d ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑　4s ↑↓符合基态Ni的价电子排布，D正确。

4. 下列说法或有关化学用语的表达错误的是（　　）

A. s轨道的电子云轮廓图呈球形，p轨道的电子云轮廓图呈哑铃形

B. 基态$_{24}Cr$的价层电子排布：$3d^54s^1$

C. 电子排布式($_{23}V$)：$1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$违反了洪特规则

D. 1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑ □ □违反了泡利原理

C　**解析**：基态Cr的价层电子排布：$3d^54s^1$，故B正确；电子排布式($_{23}V$)：$1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$，违反了构造原理，故C错误；1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑ □ □中1s轨道和2s轨道中容纳自旋相同的电子，违反了泡利原理，故D正确。

5. 制作紫砂壶所用的紫砂泥主要含有O、Si、Al和Fe等元素，还含有少量的Mg、Ca、Mn和P等元素。下列说法正确的是（　　）

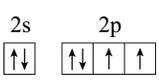
A. 若将基态铁原子的核外电子排布式写为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^8$，则未违背能量最低原理

B. 若将基态硅原子的核外电子排布图写为 1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑↓ ↑↓ ↑↓　3s ↑↓　3p ↑↓ □ □，则违反了泡利原理

C. 若将基态锰原子的核外电子排布式写为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^7$，则违反了构造原理

D. 若将基态氧原子的价层电子的轨道表示式写为 2s ↓↓　2p ↑↑ ↑ ↑，则违背了洪特规则

C　**解析**：Fe的原子序数为26，依据基态原子核外电子排布规律和能量最低原理，基态铁原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$，若写为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^8$则违背了能量最低原理，A错误；泡利原理是指一个原子轨道最多填入2个电子，且自旋相反，故若将基态硅原子核外电子排布图写为1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑↓ ↑↓ ↑↓　3s ↑↓　3p ↑↓ □ □，违背了洪特规则，B错误；若将基态锰原子的核外电子排布

式写为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^7$，则违背了构造原理，应先排 4s 轨道，再排 3d 轨道，C 正确；D 中同一轨道上的两个电子自旋方向平行，违反泡利原理，基态氧原子的价层电子的轨道表示式为 

，D 错误。

6. Ⅰ.已知某基态原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$。

(1)该元素的原子序数是_____。

(2)该元素位于第____周期第____族。

(3)该元素基态原子的价层电子排布式是_____。

Ⅱ.回答下列问题。

(4)写出基态 Cr 的核外电子排布式：_____。

(5)基态 Fe^{2+} 与基态 Fe^{3+} 未成对电子数之比为_____。

解析：(1)原子序数＝质子数＝原子核外电子数，根据电子排布式可知，该元素原子核外电子数为 33，则该元素的原子序数是 33。(2)由电子排布式可知，该元素位于第四周期第ⅤA 族。(3)该元素基态原子的价层电子排布式是 $4s^24p^3$。(4)Cr 原子序数是 24，基态 Cr 核外电子排布式为 $[Ar]3d^54s^1$ 或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$。(5)基态 Fe^{2+} 与基态 Fe^{3+} 的价层电子排布式依次是 $3d^6$、$3d^5$，基态 Fe^{2+} 与基态 Fe^{3+} 未成对电子数依次为 4、5，则未成对电子数之比为 4∶5。

答案：(1)33

(2)四　ⅤA

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

(4)$[Ar]3d^54s^1$(或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$)

(5)4∶5

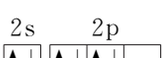
拓展提高

7. 我国大力发展新能源汽车，其中电池的正极材料钴酸锂($LiCoO_2$)主要以锂辉石(主要成分为 $LiAlSi_2O_6$)和 Co_2O_3 为原料反应制得。下列叙述正确的是　(　)

A.基态锂原子的简化电子排布式为 $[Li]2s^1$

B.铝原子结构示意图为 

C.基态钴原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$

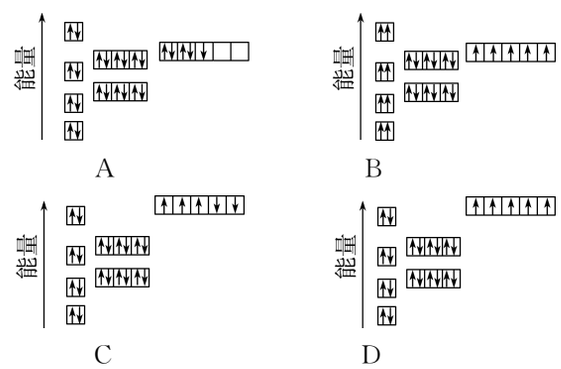
D.基态氧原子的轨道表示式为 

C　**解析**：基态锂原子的简化电子排布式为 $[He]2s^1$，A 错误；铝原子结构示意图为

，B 错误；钴的原子序数为 27，基态钴原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$，C 正确；基态氧原子的轨道表示式为

，D 错误。

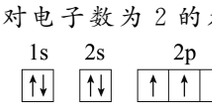
8. 已知锰的核电荷数为 25，以下是一些同学绘制的基态锰原子核外电子的轨道表示式，其中最能准确表示基态锰原子核外电子运动状态的是　(　)

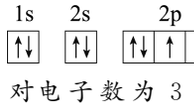


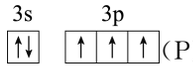
D　**解析**：A 项，根据构造原理可知，$E_{3d}>E_{4s}$，且图中 3d 能级电子排布不符合洪特规则，错误；B 项，根据构造原理知，$E_{3d}>E_{4s}$，且图中 1s、2s、3s、4s 能级的电子排布不符合泡利原理，错误；C 项，$3d^5$ 电子排布不符合洪特规则，错误。

9. 在短周期元素中，元素的基态原子核外未成对电子数等于电子层数的元素有 a 种，元素的基态原子最外层电子数是未成对电子数的 2 倍的元素有 b 种，则 $\frac{a}{b}$ 的值为　(　)

A.1　　B.2　　C.3　　D.4

B　**解析**：在短周期元素中，基态原子核外未成对电子数等于电子层数的元素有第一周期的 H；在第二周期，原子核外未成对电子数为 2 的元素，其核外轨道表示式为 

(C)或 

(O)；在第三周期，原子核外未成对电子数为 3 的元素，其最外层轨道表示式是 

(P)；符合条件的元素共 4 种，即 $a=4$。符合基态原子最外层电子数是未成对电子数 2 倍的元素，其基态原子的最外层电子数是 2、4 或 6，若最外层电子数为 2，则是氦或者第ⅡA 族元素，这些元素原子的最外层电子排布式为 ns^2，无未成对电子，不符合题意；若最外层电子数为 4，则是第ⅣA 族元素，这些元素原子的最外层电子排布式为 ns^2np^2，其 p 能级上的 2 个电子为未成对电子，符合题意，因题目要求是短周期元素，故有 2 种；若最

外层电子数为6，则是第ⅥA族元素，这些元素原子的最外层电子排布式为ns^2np^4，其p能级上有2个未成对电子，最外层电子数是未成对电子数的3倍，不符合题意；总之，符合条件的元素共2种，即$b=2$。综上可知$\frac{a}{b}$的值为2。

10.(1)处于一定空间运动状态的电子在原子核外出现的概率密度分布可用_____形象化描述。在基态^{14}C原子中，核外存在_____对自旋相反的电子。

(2)N的基态原子核外电子排布式为_____；Cu的基态原子最外层有_____个电子。

(3)钒($_{23}V$)是我国的丰产元素，广泛用于催化及钢铁工业。钒在元素周期表中的位置为_____，其基态原子价层电子的轨道表示式为_____。

解析：(1)电子在原子核外出现的概率密度分布通常用电子云来形象化描述。$^{14}_{3}C$的轨道表示式为1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ □，所以其基态原子中核外存在2对自旋相反的电子。(2)N的原子序数为7，基态原子的核外电子排布为$1s^22s^22p^3$；Cu位于第四周期第ⅠB族，基态原子核外电子排布为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$，最外层有1个电子。(3)钒在元素周期表中的位置为第四周期第ⅤB族，其基态原子价层电子排布式为$3d^34s^2$，根据洪特规则和泡利原理，价层电子的轨道表示式为3d ↑ ↑ ↑ □ □ 4s ↑↓。

答案：(1)电子云　2　(2)$1s^22s^22p^3$　1

(3)第四周期第ⅤB族　3d ↑ ↑ ↑ □ □　4s ↑↓

创新应用

11.下列各组表述中，两个粒子一定不属于同种元素原子的是　(　)

A.3p能级有一个空轨道的基态原子和核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^2$的原子

B.M层全充满而N层为$4s^2$的原子和核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$的原子

C.最外层电子数是核外电子总数的$\frac{1}{5}$的原子和价层电子排布式为$4s^24p^5$的原子

D.2p能级有一个未成对电子的基态原子和价层电子排布式为$2s^22p^5$的原子

B　**解析**：A项，3p能级有一个空轨道，说明3p能级有2个电子，3s能级肯定已填满，价层电子排布式为$3s^23p^2$，因此A中两粒子相同，不符合题意。B项，M层全充满而N层为$4s^2$的原子为Zn，核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$的原子是Fe，符合题意。C项，价层电子排布式为$4s^24p^5$，则3d能级已排满10个电子，核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$，最外层电子数是核外电子总数的$\frac{1}{5}$的原子，可按下述方法讨论：若最外层电子数为1，核外电子总数为5，不可能；最外层电子数为2，核外电子总数为10，不可能；同理，只有最外层电子数为7，核外电子总数为35时合理，其电子排布式也是$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$，二者是同种元素的原子，不符合题意。D项，2p能级有一个未成对电子，可以是$2p^1$，也可以是$2p^5$，因此二者不一定属于同种元素的原子，不符合题意。

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.知道元素周期表中不同分区、不同周期和不同族的元素原子核外电子排布特征。
2.能从原子价层电子数目和价层电子排布的角度解释元素周期表的分区、周期和族的划分。
3.能列举元素周期表的应用。

○ 问题式预习 ○

一、元素周期律、元素周期系和元素周期表

1.元素周期律：元素的性质随元素原子的原子序数(或核电荷数)递增而呈周期性的变化。

2.元素周期系：元素按其原子序数(即原子核电荷数)递增排列的序列。

3.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、构造原理和元素周期表

1.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。例如：第一周期从 $1s^1$ 开始，以 $1s^2$ 结束；其余各周期总是从 ns 能级开始，以 np 能级结束，其间递增的核电荷数(或电子数)就等于每个周期里的元素数。

周期	元素数	电子排布顺序
一	2	1s
二	8	2s→2p
三	8	3s→3p
四	18	4s→3d→4p
五	18	5s→4d→5p
六	32	6s→4f→5d→6p
七	32	7s→5f→6d→7p

2.元素周期表中，同族元素价层电子数相同(镧系、锕系、稀有气体元素除外)，这是同族元素性质相似的结构基础。

3.族序数和价层电子数的关系

主族元素：价层电子数＝最外层电子数；副族(过渡元素)的价层电子还包括部分内层电子。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)元素周期律是揭示元素性质随核电荷数递增而呈现周期性变化的规律。　(　√　)

(2)元素周期表是元素周期律的具体表现形式。　(　√　)

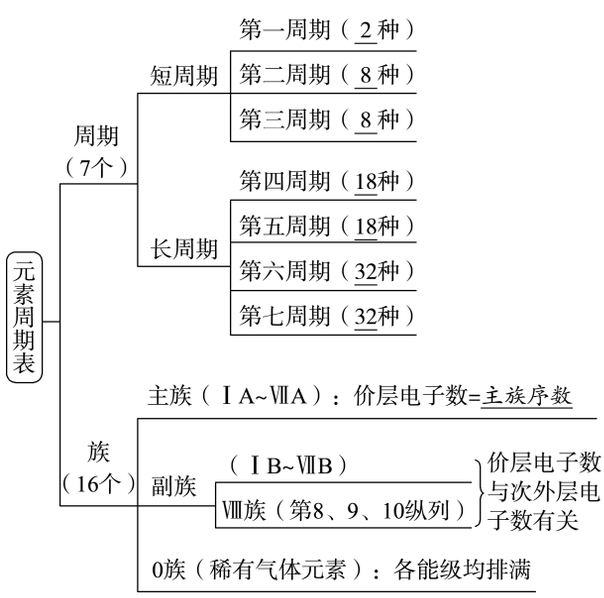
(3)原子的价层电子数一定等于其所在族的族序数。　(　×　)

(4)第 10 列元素都是金属元素。　(　√　)

(5)原子价层电子排布式为 $3d^24s^2$ 的元素位于元素周期表中第四周期第ⅣB族。　(　√　)

三、元素周期表的结构与分区

1.元素周期表的结构



◇想一想

请预测 119 号元素基态原子最外层电子排布；请预测第八周期有多少种元素。

提示：119 号元素基态原子最外层电子排布为 $8s^1$；第八周期应有 50 种元素。

2.元素周期表的分区

(1)按照核外电子排布分区

①分区依据：按构造原理最后填入电子的能级符号不同，共分 5 个区。

②各区名称：第ⅠB、ⅡB族这 2 个纵行的元素的核外电子因先填满了 $(n-1)d$ 能级而后再填充 ns 能级而得名 ds 区元素，此外还有 s、p、d、f 4 个区。

◇想一想

为什么副族元素又称为过渡元素？写出它们的价层电子排布通式。

提示：由于副族元素是从典型的金属元素(s区元素)过渡到非金属元素(p区元素)的中间元素，因而又被称为过渡元素。d区元素的价层电子排布通式为$(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$(Pd除外)，ds区元素的价层电子排布通式为$(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$。

(2)根据元素的金属性和非金属性分区

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。

○ 任务型课堂 ○

任务1 探究原子结构与元素周期表的关系

探究活动

元素周期表是化学知识的“地图”和“字典”，提供了元素信息的结构化组织，揭示了元素性质随原子序数变化的根本规律，也建立了微观原子结构和宏观化学性质之间的联系。

活动1 元素周期表共有几个周期？写出每个周期的第一种元素和结尾元素的最外层电子的排布通式。思考为什么第一周期结尾元素的电子排布跟其他周期不同。

提示：现行元素周期表包含118种元素，共有7个周期。每个周期的第一种元素最外层电子的排布通式为ns^1，结尾元素的最外层电子的排布通式为ns^2np^6(第一周期为$1s^2$)。因为第一周期元素原子只有1s一个能级，最多可容纳2个电子，而其他周期元素原子的最外层有ns、np两个能级，最多可排8个电子，所以第一周期结尾元素的电子排布跟其他周期不同。

活动2 元素周期表共有多少个纵列？同一纵列元素的价层电子数是否相等？

提示：元素周期表共有18个纵列；0族元素中He的价层电子数与其他稀有气体元素的不同，其他纵列元素的价层电子数是相等的(镧系、锕系元素除外)。

活动3 价层电子排布为$5s^25p^1$的元素，在元素周期表中处于什么位置？元素的价层电子排布与元素在周期表中的位置有何关系？

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

活动4 某元素位于周期表中第四周期第ⅤA族，你能否据此书写出该元素基态原子的价层电子排布式、电子排布式？

提示：该元素基态原子的价层电子排布式为$4s^24p^3$，电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$。

【任务总结】

价层电子排布与族的关系

(1)主族元素的价层电子排布：

主族序数	ⅠA	ⅡA	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
价层电子排布	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5

①主族元素的族序数＝价层电子数＝最高正价(O、F除外)。

②同主族元素原子的价层电子排布相同，价层电子全部排布在ns或nsnp轨道上。

(2)稀有气体的价层电子排布为$1s^2$或ns^2np^6。

(3)过渡元素(副族)的价层电子排布：

族序数	价层电子排布
ⅢB	$(n-1)d^1ns^2$
ⅣB	$(n-1)d^2ns^2$
ⅤB	$(n-1)d^3ns^2$(铌除外)
ⅥB	$(n-1)d^5ns^1$(钨除外)
ⅦB	$(n-1)d^5ns^2$
Ⅷ	$(n-1)d^{6\sim9}ns^{1\sim2}$(Pd除外)
ⅠB	$(n-1)d^{10}ns^1$
ⅡB	$(n-1)d^{10}ns^2$

①ⅢB族→ⅦB族：族序数＝价层电子数＝原子最外层ns电子数＋次外层$(n-1)$d电子数＝最高正价。

②Ⅷ族：第8、9、10列元素原子最外层ns电子数与次外层$(n-1)$d电子数之和分别为8、9、10。

③第ⅠB族和第ⅡB族元素的族序数＝原子的最外层电子数。

评价活动

1. 价层电子排布为 $3d^{10}4s^1$ 的元素在周期表中应位于（　　）

A.第五周期第ⅠB族

B.第五周期第ⅡB族

C.第四周期第ⅧB族

D.第四周期第ⅠB族

D　**解析**：该元素的基态原子核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$，根据电子排布式知，该原子含有 4 个能层，所以该元素位于第四周期，其价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$，该元素属于第ⅠB族元素，所以该元素位于第四周期第ⅠB族。

2. 具有下列电子层结构的原子和离子，其对应的元素一定属于同一周期的是（　　）

A.两原子的核外全部都是 s 电子

B.最外层电子排布为 $2s^22p^5$ 的原子和最外层电子排布为 $2s^22p^6$ 的离子

C.两原子的 N 层上都有 1 个 s 电子，一个原子有 d 电子，另一个原子无 d 电子

D.原子核外 M 层上的 s、p 能级都充满电子，而 d 能级上没有电子的两种原子

C　**解析**：原子核外全部都是 s 电子的元素有 H、He、Li、Be，H 与 He 处于同周期，但 Li、Be 与 H、He 处于不同周期，A 错误；最外层电子排布为 $2s^22p^5$ 的原子为 F，最外层电子排布为 $2s^22p^6$ 的离子若为阳离子，则与 F 不在同一周期，若为阴离子，则与 F 在同一周期，B 错误；两原子 N 层上都有 1 个 s 电子，原子有 d 电子的属于过渡元素，而原子无 d 电子为 K 元素，二者都处于第四周期，C 正确；原子核外 M 层上的 s、p 能级都充满电子，而 d 能级上没有电子，可能是 Ar、K、Ca，而 Ar 处于第三周期，K、Ca 处于第四周期，两种元素不一定处于同一周期，D 错误。

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表述正确的是（　　）

A.原子的价层电子排布式为 $ns^2np^{1\sim6}$ 的元素一定是主族元素

B.基态原子的 p 能级上有 5 个电子的元素一定是第ⅦA族元素

C.原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^{6\sim8}ns^2$ 的元素一定位于第ⅢB族～第ⅧB族

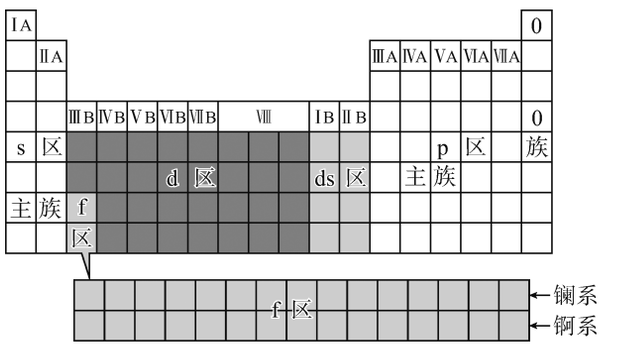
D.基态原子的 N 层上只有 1 个电子的元素一定是主族元素

B　**解析**：0 族元素原子的价层电子排布式为 $1s^2$（氦）或 ns^2np^6，故 A 项错误；原子的价层电子排布式为 $(n-1)d^{6\sim8}ns^2$ 的元素位于第Ⅷ族，故 C 项错误；基态原子的 N 层上只有 1 个电子的元素除了主族元素外，还有部分副族元素，如 Cu、Cr，故 D 项错误。

任务 2 认识原子结构与元素周期表的分区

探究活动

元素周期表共有 16 个族，其中 s 区包括ⅠA族、ⅡA族，p 区包括ⅢA～ⅦA族、0 族，d 区包括ⅢB～ⅦB族及Ⅷ族（镧系、锕系除外），ds 区包括ⅠB族、ⅡB族，f 区包括镧系元素和锕系元素。如图所示：



活动 1　某元素的原子序数为 35，它的价层电子是怎样排布的？指出它在元素周期表中的位置，它位于哪个区？

提示：35 号元素的价层电子排布为 $4s^24p^5$，位于元素周期表中第四周期第ⅦA族，它位于 p 区。

活动 2　某元素的价层电子排布是 $3d^{10}4s^1$，该元素位于周期表中的哪个区？为什么 s 区（H 除外）、d 区和 ds 区的元素都是金属元素？

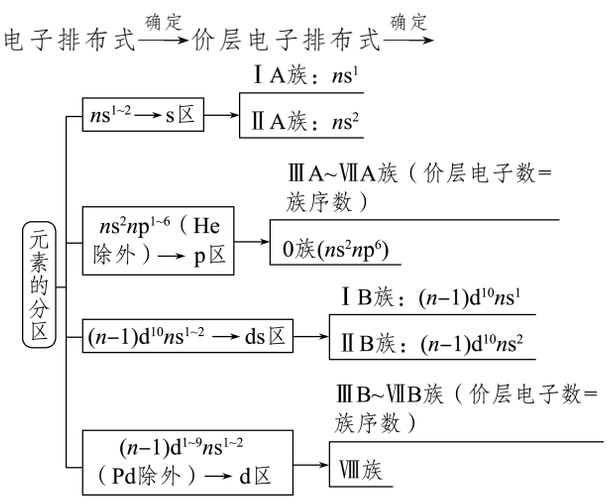
提示：该元素是 Cu，位于 ds 区；s 区（H 除外）、d 区和 ds 区的元素原子的最外层电子数为 1～2（Pd 除外），在反应中易失去电子，故都是金属元素。

活动 3　处于非金属三角区边缘的元素常被称为半金属或类金属，为什么？

提示：处于非金属三角区边缘的元素既能表现出一定的非金属性，又能表现出一定的金属性，因此，这些元素常被称为半金属或类金属。

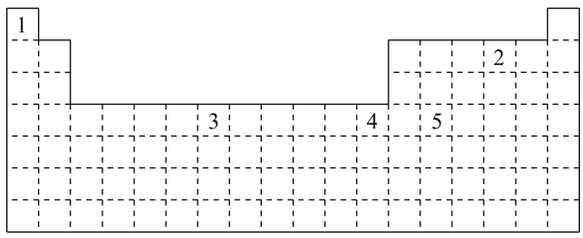
【任务总结】

根据原子结构特征判断元素在元素周期表中的位置的思维流程



评价活动

1.已知某些元素在周期表中的位置如图所示：

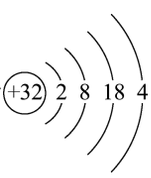


下列说法正确的是（　　）

A.表中5种元素位于5个不同的区

B.元素4的基态原子的价层电子排布式为$3d^{10}4s^2$，与它具有相同最外层电子数的元素只可能处于ds区

C.元素1、2、3的基态原子中，未成对电子数之比为1∶3∶5

D.元素5的原子结构示意图为

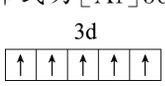
D　**解析**：元素2和元素5均位于p区，A项错误；元素4为锌，其基态原子的价层电子排布式为$3d^{10}4s^2$，最外层电子数为2的元素还包括s区的Be、Mg等，d区的Ti、Mn、Fe等，p区的He等，B项错误；元素1、2、3分别是H、O、Mn，它们的基态原子的价层电子排布式分别为$1s^1$、$2s^22p^4$、$3d^54s^2$，故其未成对电子数之比为1∶2∶5，C项错误；元素5位于周期表中第四周期第ⅤA族，原子结构示意图正确，D项正确。

2.(1)铁及其化合物在生产、生活中应用非常广泛。根据价层电子排布规律，铁元素位于元素周期表的_____区。

(2)铁触媒是普遍使用的以铁为主体的多成分催化剂，通常还含有Al_2O_3、K_2O、CaO、MgO、Cr_2O_3等氧化物中的几种。

①基态Cr的价层电子排布图为_____。

②上述氧化物所涉及的元素中，处于元素周期表中p区的元素有_____(填元素符号)。

解析：(1)Fe为第四周期第Ⅷ族元素，位于元素周期表中的d区。(2)①Cr为24号元素，基态Cr的核外电子排布式为$[Ar]3d^54s^1$，基态Cr的价层电子排布图为

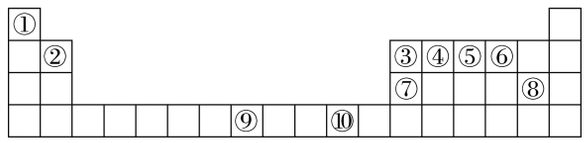
。②氧化物所涉及的元素有Al、K、Ca、Mg、Cr、O，处于元素周期表中p区的元素是Al、O。

答案：(1)d

(2)①

　②Al、O

3.元素周期表的一部分如图所示，其中的编号代表对应的不同元素。



回答下列问题：

(1)表中属于ds区的元素是_____(填元素符号)。

(2)某元素的价层电子排布式为ns^np^{n+1}，该元素为_____(填元素符号)，该元素与元素①形成的最简单化合物的电子式为_____。

(3)元素周期表中处于对角线位置的元素具有相似性质。写出②的氧化物与NaOH溶液反应的离子方程式：_____

_____。

(4)基态③原子中电子占据最高能级的符号是_____，其原子核外存在_____对自旋相反的电子，共有_____种不同运动状态的电子。

解析：根据元素周期表的结构，可以判断出①是H，②是Be，③是B，④是C，⑤是N，⑥是O，⑦是Al，⑧是Cl，⑨是Fe，⑩是Cu。(1)由元素周期表结构可知，表中属于ds区的元素是Cu。(2)某元素的价层电子排布式为ns^np^{n+1}，则$n=2$，该元素为N，该元素与元素①形成的最简单化合物是氨气，电子式为H∶$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{H}{N}}}$∶H。(3)元素周期表中处于对角线位置的元素具有相似性质。Be的氧化物与NaOH溶液反应的离子方程式与氧化铝和氢氧化钠溶液反应的离子方程式相似，所以离子方程式为$BeO+2OH^-+H_2O=\!=\!=[Be(OH)_4]^{2-}$。(4)基态B的核外电子排布式为$1s^22s^22p^1$，电子占据最高能级的符号是2p，其原子核外存在2对自旋相反的电子，共有5种不同运动状态的电子。

答案：(1)Cu

(2)N　H∶$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{H}{N}}}$∶H

(3)$BeO+2OH^-+H_2O=\!=\!=[Be(OH)_4]^{2-}$

(4)2p　2　5

课后素养评价（四）　原子结构与元素周期表

建议用时：30分钟

基础巩固

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ⅡA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^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ⅡA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^np^n 的元素，s能级上最多排布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.下列关于原子结构及元素周期表的说法正确的是　　(　　)

A.基态原子最外层电子排布为 ns^2 的元素一定位于第ⅡA族

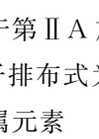
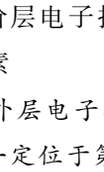
B.第三、四周期同主族元素的原子序数均相差8

C.第四周期基态原子中未成对电子数为1的元素有5种

D.元素种类最多的族为第Ⅷ族

C　**解析**：基态原子最外层电子排布为 ns^2 的元素不一定位于第ⅡA族，如He位于0族、Fe位于第Ⅷ族、Zn位于第ⅡB族等，A项错误；第三、四周期第ⅠA、ⅡA族元素中同主族元素的原子序数均相差8，而第ⅢA～ⅦA族元素中同主族元素的原子序数均相差18，B项错误；第四周期基态原子中未成对电子数为1的元素有K、Sc、Cu、Ga、Br，共5种，C项正确；元素种类最多的族为第ⅢB族，D项错误。

3.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：$[Ne]3s^23p^4$				
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ⅠB族元素。

答案：Na　11　三　ⅠA

Fe　26　四　Ⅷ

Cu　29　四　ⅠB

S　16　三　ⅥA

Cl　17　三　ⅦA

4.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 $(n-1)d^{6\sim8}ns^2$ 的元素一定是ds区元素

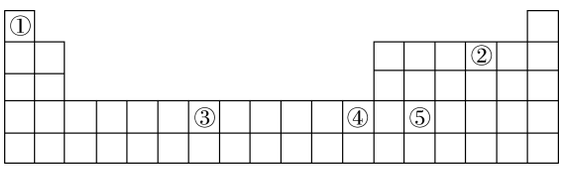
C.最外层有三个未成对电子的元素一定属于主族元素

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ⅠA族、第ⅦB族或第ⅠB族，不一定位于s区，A错误；基态原子的价层电子排布式为$(n-1)d^{6\sim8}ns^2$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$x+y(x+y\leqslant7)$、也可能为$y(x=10,y=1$或$2)$，该元素还可能在第Ⅷ族$(10\geqslant x+y>7)$，D错误。

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ⅡA族元素、He，还有部分ds区的元素，第ⅡA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_____。

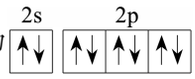
(4)基态M^{3+}的简化电子排布式为_____，M在元素周期表中位于_____区。

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$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$；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^{3+}的简化电子排布式是$[Ar]3d^5$，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)$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$(或$[Ar]3d^64s^2$)　(2)2　(3)第四周期第Ⅷ族　(4)$[Ar]3d^5$　d

拓展提高

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$5s^25p^1$

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～ⅦB族(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。

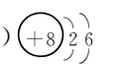
(2)Y 元素的基态原子结构示意图为_____，电子排布式为_____。

(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_____。

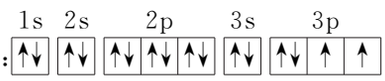
(4)基态 W 原子的电子排布图为_____，基态 Q 原子的价层电子排布图为_____。

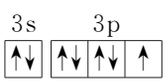
解析：由图可知各元素分别为 X：N，Y：O，Z：Al，W：S，Q：Cl。由于 Al 元素位于元素周期表中金属元素与非金属元素的分界线附近，所以 Al 既能与 NaOH 溶液反应，又能与盐酸反应，表现“两性”。

答案：(1)第二周期第ⅤA族　p

(2)　$1s^22s^22p^4$

(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　$3s^23p^1$

(4)S：

Cl：

创新应用

10. 原子结构与元素周期表存在内在联系，按要求回答下列问题：

(1)根据元素在周期表中的位置，写出基态原子的价层电子排布式。

①第四周期第ⅥB族_____；

②第五周期第ⅠB族_____；

③第五周期第ⅣA族_____；

④第六周期第ⅡA族_____。

(2)根据元素的电子排布可以确定元素在周期表中的位置。

①价层电子排布式为$(n-1)d^{10}ns^2$的元素位于周期表中的第_____族。

②基态金原子的价层电子排布式为$5d^{10}6s^1$，金元素在元素周期表中位于第_____周期第_____族。

③已知某元素＋2 价离子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^3$。该元素位于元素周期表中的_____(填字母序号)。

A.第二周期第ⅡB族

B.第四周期第ⅡA族

C.第四周期第ⅤB族

D.第五周期第ⅡB族

④某元素的核电荷数为 33，则其原子的价层电子排布式为_____，其位于元素周期表中的_____，属于_____区元素。

(3)根据元素原子的核外电子排布可以推知元素的性质。

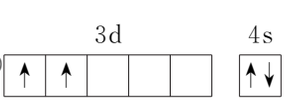
①基态 Ti 原子的价层电子轨道表示式为_____，Ti 形成的化合物中，Ti 呈现的最高价态为_____价。

②日常生活中广泛应用的不锈钢，其生产过程中添加了某种元素，该元素基态原子的价层电子排布式为$3d^54s^1$，该元素的名称是_____。

解析：(1)第四周期第ⅢB～ⅦB族元素的价层电子排布式分别为$3d^x4s^2$($x=1\sim5$)，且价层电子数等于族序数，故①为$3d^44s^2$，但根据洪特规则应为$3d^54s^1$。第ⅠB族元素的价层电子排布式为$(n-1)d^{10}ns^1$，故②为$4d^{10}5s^1$。主族元素的价层电子全都排布在最外层的ns或np轨道上，且价层电子数等于族序数，故③为$5s^25p^2$，④为$6s^2$。(2)①价层电子排布式为$(n-1)d^{10}ns^2$的元素位于周期表第ⅡB族。②基态金原子价层电子排布式为$5d^{10}6s^1$，位于第六周期第ⅠB族。③该元素基态原子的价层电子排布式为$3d^34s^2$，该元素为 d 区副族元素(价层电子排在 d 轨道和 s 轨道上)，根据周期数＝能层数，族序数＝价层电子数，可知该元素位于第四周期第ⅤB族。④根据构造原理可知该元素基态原子核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$，该元素原子的价层电子排布在$ns$和$np$轨道，故为主族元素，价层电子数为 5，故该元素在周期表中位于第四周期第ⅤA族，属于 p 区元素。(3)①钛位于第四周期第ⅣB族，价层电子排布式为$3d^24s^2$。Ti 的最高化合价为＋4 价。②基态原子的价层电子排布式为$3d^54s^1$，则该元素为铬元素。

答案：(1)①$3d^54s^1$　②$4d^{10}5s^1$　③$5s^25p^2$　④$6s^2$

(2)①ⅡB　②六　ⅠB　③C　④$4s^24p^3$　第四周期第ⅤA族　p

(3)①　＋4　②铬

第2课时　元素周期律

学习任务目标

1.能说出元素原子半径、电离能、电负性的含义，能描述主族元素原子半径、第一电离能、电负性变化的一般规律，能从电子排布的角度对这些规律进行解释。

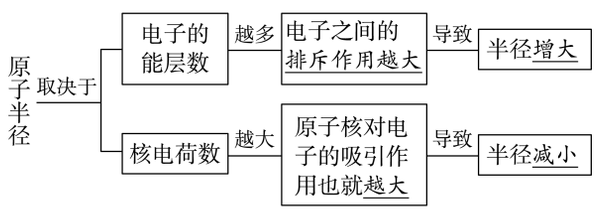
2.能说明电负性大小与原子在化合物中吸引电子能力的关系，能利用电负性判断元素的金属性与非金属性的强弱。

3.能列举元素周期律的应用。

○ 问题式预习 ○

一、原子半径

1.影响因素



2.递变规律

(1)同周期主族元素从左到右，核电荷数越大，原子半径越小(稀有气体元素除外)。

(2)同主族元素从上到下，能层越多，原子半径越大。

◇练一练

比较下列粒子半径大小，用“>”或“<”填空。

(1)Na＞Mg＞Cl

(2)Li＜Na＜K

(3)Na^+＞Mg^{2+}＞Al^{3+}

(4)F^-＜Cl^-＜Br^-

(5)Cl^-＞O^{2-}＞Na^+＞Mg^{2+}

二、第一电离能

1.第一电离能的概念

气态基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需的最低能量叫第一电离能。

2.元素的第一电离能变化规律

(1)对同一周期的元素而言，第一种元素(氢和碱金属)的第一电离能最小，最后一种元素(稀有气体元素)的第一电离能最大；从左到右，元素的第一电离能在总体上呈现从小到大的变化趋势，表示元素原子越来越难失去电子。

(2)同主族元素，自上而下第一电离能逐渐减小，表明自上而下原子越来越易失去电子。

3.第一电离能的应用

第一电离能可以衡量元素的原子失去一个电子的难易程度。第一电离能数值越小，原子越容易失去一个电子，元素的金属性越强。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)第一电离能越大的原子失电子的能力越强。(　×　)

(2)第一电离能是元素的原子失去核外第一个电子需要的能量。(　×　)

(3)在所有元素中，氟元素的第一电离能最大。(　×　)

(4)同一周期典型金属元素的第一电离能总是小于典型非金属元素的第一电离能。(　√　)

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)。

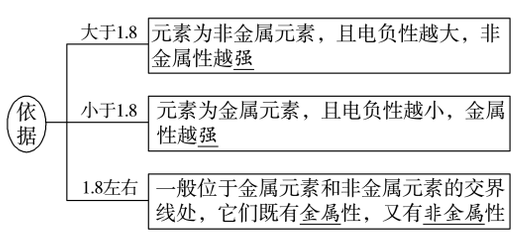
3.递变规律(一般情况)

(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若两成键元素间的电负性差值大于1.7,它们之间通常形成离子键。

②若两成键元素间的电负性差值小于1.7,它们之间通常形成共价键。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

(1)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。　(√)

(2)元素的电负性越大,则元素的非金属性越强。　(√)

(3)同一周期电负性最大的元素为稀有气体元素。　(×)

○ 任务型课堂 ○

任务1 比较粒子半径大小

评价活动

1.下列原子或离子半径按由大到小的顺序排列的是(　　)

A.O、Cl、S、P

B.K^+、Al^{3+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}

C.Li、Na、K、Rb

D.K^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、H^+

D　**解析**:能层数越多,粒子半径越大,若能层数一样,则核电荷数越大,半径越小。原子半径:P>S>Cl>O,A项不符合题意;离子半径:$Ba^{2+}>K^+>Ca^{2+}>Al^{3+}$,B项不符合题意;原子半径:Rb>K>Na>Li,C项不符合题意;离子半径:$K^+>Mg^{2+}>Al^{3+}>H^+$,D项符合题意。

2.下列有关粒子半径大小比较正确的是(　　)

A.粒子X^+与Y^-的核外电子排布相同,则离子半径:$X^+>Y^-$

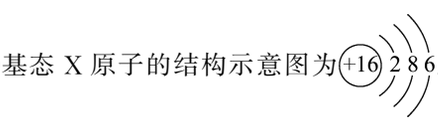
B.X与Y元素的原子序数:X>Y,则原子半径一定是X<Y

C.$r(Cu)>r(Cu^+)>r(Cu^{2+})$

D.同一主族非金属原子半径:X>Y,则非金属性:X>Y

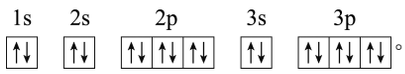
C　**解析**:粒子X^+与Y^-的核外电子排布相同,则核电荷数:$X^+>Y^-$,核电荷数越大,离子半径越小,故离子半径:$X^+<Y^-$,A错误;原子序数:X>Y,则X、Y可能同主族,而同主族元素自上而下原子半径增大,则原子半径:X>Y,B错误;同一元素原子半径大于阳离子半径,阳离子所带电荷数越大,离子半径越小,故半径:$r(Cu)>r(Cu^+)>r(Cu^{2+})$,C正确;同一主族非金属原子半径:X>Y,同主族元素自上而下原子半径增大,则能层数:X>Y,同主族元素自上而下元素非金属性减弱,则非金属性:X<Y,D错误。

3.下列粒子按半径由大到小的顺序排列正确的是(　　)

①基态X原子的结构示意图为。

②基态Y原子的价层电子排布式为$3s^23p^5$。

③基态Z^{2-}的轨道表示式为



④基态T原子核外有2个电子层,电子式为$\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{T}}\cdot$。

A.①>②>③>④

B.③>④>①>②

C.③>①>②>④

D.①>②>④>③

C　**解析**:X为S,Y为Cl,Z^{2-}为S^{2-},T为O。同周期主族元素从左到右,原子半径逐渐减小,则半径:S>Cl,同种元素阴离子的半径大于原子半径,则半径:$S^{2-}>S$,所以半径:$S^{2-}>S>Cl$,可知C项符合题意。

【任务总结】

(1)粒子半径的大小比较

①对同一种元素来说,原子半径>阳离子的半径,如$r(Na)>r(Na^+)$;原子半径<阴离子的半径,如$r(Cl)<r(Cl^-)$。

②对于同种元素的各种粒子,核外电子数越多,半径越大;核外电子数越少,半径越小。如$r(Fe)>r(Fe^{2+})>r(Fe^{3+})$,$r(H^-)>r(H)>r(H^+)$。

③对于能层结构相同的离子,核电荷数多的半径小,核电荷数少的半径大。如$r(S^{2-})>r(Cl^-)>r(K^+)>r(Ca^{2+})$、$r(O^{2-})>r(F^-)>r(Na^+)>r(Mg^{2+})>r(Al^{3+})$。但须注意,稀有气体元素的原子半径的测量标准和其他原子半径的测量标准不同,不能比较。

(2)比较粒子半径的一般思路

①“一看层”:先看能层数,能层数越多,一般粒子半径越大。

②“二看核”:若能层数相同,则看核电荷数,核电荷数越大,粒子半径越小。

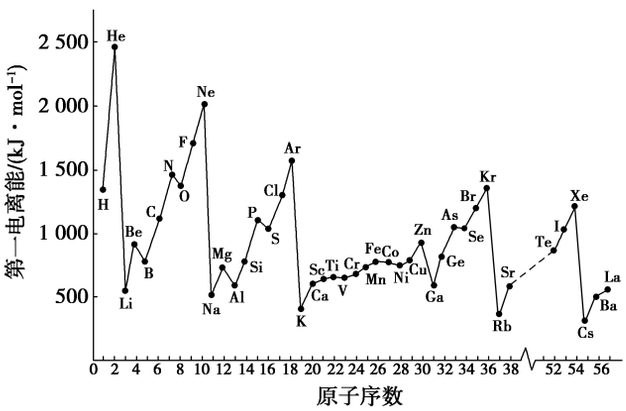
③“三看电子”:若能层数、核电荷数均相同,则看核外

电子数，电子数多的半径大。

任务2 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
电离能/(kJ·mol⁻¹)	496	738	578
	4 562	1 451	1 817
	6 912	7 733	2 745
	9 543	10 540	11 575
	13 353	13 630	14 830
	16 610	17 995	18 376
	20 114	21 703	23 293

(1)为什么同一元素的电离能逐级增大？

(2)为什么钠、镁、铝的化合价分别为+1、+2、+3？

提示：(1)同一元素的逐级电离能是逐渐增大的，即$I_1<I_2<I_3<\cdots\cdots$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。

【任务总结】

1.认识电离能

(1)由电离能的递变规律可知，同周期主族元素从左到右，元素的第一电离能呈增大趋势，但第ⅡA族的Be、Mg、Ca的第一电离能分别比同周期第ⅢA族的B、Al、Ga的第一电离能大；第ⅤA族的N、P、As的第一电离能分别比同周期第ⅥA族的O、S、Se的第一电离能大。这是由于第ⅡA族元素的最外层电子排布为ns^2，np为全空较稳定状态，而第ⅤA族元素的最外层电子排布为np^3，为半充满状态，比较稳定。

(2)金属活动性顺序与相应的第一电离能的大小顺序并不完全一致。金属活动性顺序表明自左向右，金属原子失去电子越来越困难。第一电离能是指气态基态原子失去一个电子成为气态基态正离子所需的最低能量，由于金属活动性顺序与电离能所对应的条件不同，所以二者不可能完全一致。

2.电离能的应用

(1)比较元素金属性的强弱：一般情况下，元素的第一电离能越小，元素的金属性越强。

(2)确定元素原子的核外电子排布：由于电子是分层排布的，内层电子比外层电子难失去，因此元素的电离能会发生突变。

(3)确定元素的化合价：若电离能在I_n与I_{n+1}之间发生突变，则元素的原子易形成+n价离子，并且主族元素的最高化合价为+n价(或只有+n价、0价)。某元素的逐级电离能，若$I_2\gg I_1$，则该元素通常显+1价；若$I_3\gg I_2$，则该元素通常显+2价；若$I_4\gg I_3$，则该元素通常显+3价。

评价活动

1.某主族元素的第一、二、三、四电离能依次为899 kJ·mol⁻¹、1 757 kJ·mol⁻¹、14 840 kJ·mol⁻¹、18 025 kJ·mol⁻¹，则该元素在元素周期表中位于 (　　)

A.第ⅠA族　　B.第ⅡA族

C.第ⅢA族　　D.第ⅣA族

B　**解析**：分析该元素的各级电离能可知，第一、二电离能较小，第三电离能剧增，说明该元素原子易失去2个电子，则该元素原子的最外层电子数为2，该元素位于第ⅡA族。

2.$LiFePO_4$和$FePO_4$可以作为锂离子电池的电极材

料。使用锂离子电池作为汽车动力电池，可减少有害气体的排放。基态磷原子的第一电离能比同周期相邻的两种元素都大，主要原因是_____；下图为几种不同激发态的锂原子的轨道表示式，其中跃迁至基态时释放出的能量最多的是_____（填字母序号）。

a. 1s ↑ 2s ↑ 2p ↑ □ □

b. 1s □ 2s □ 2p ↑ ↑ ↑

c. 1s □ 2s ↑ 2p ↑ ↑ □

解析：基态磷原子的核外电子排布式为$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$，3p 轨道半充满，比较稳定，因此第一电离能比同周期相邻的元素大；三种激发态的锂原子中，b 的能量最高，所以跃迁至基态时释放出的能量最多。

答案：基态磷原子的 3p 轨道半充满，比较稳定　b

3. 过渡元素及其化合物在生产、生活和科研中应用广泛。Cr 在元素周期表中的位置是_____；下列状态的 Ni 中，电离最外层一个电子所需能量最大的是_____（填字母序号）。

A.$[Ar]3d^8 4s^2$

B.$[Ar]3d^8 4s^1 4p^1$

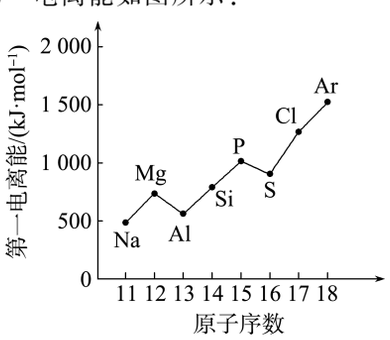
C.$[Ar]3d^8 4s^1$

D.$[Ar]3d^8 4p^1$

解析：Cr 是 24 号元素，在元素周期表中的位置是第四周期第ⅥB族。$[Ar]3d^8 4s^2$ 为基态 Ni，电离最外层一个电子所需能量为 Ni 的第一电离能；$[Ar]3d^8 4s^1 4p^1$ 为激发态 Ni，电离最外层一个电子所需能量小于 Ni 的第一电离能；$[Ar]3d^8 4s^1$ 为基态 Ni^+，电离最外层一个电子所需能量为 Ni 的第二电离能；$[Ar]3d^8 4p^1$ 为激发态 Ni^+，电离最外层一个电子所需能量小于 Ni 的第二电离能；电离最外层一个电子所需能量最大的是$[Ar]3d^8 4s^1$，选 C。

答案：第四周期第ⅥB族　C

4. 气态基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需的最低能量叫第一电离能（I_1）。第三周期元素的第一电离能如图所示：



(1)同周期内，随着原子序数的增大，I_1 变化的总趋势是_____。

(2)根据图中提供的信息，可推断出 $I_{氧}$_____（填“＞”“＜”或“＝”，下同）$I_{氟}$。

(3)根据第一电离能的含义和元素周期律，可推断出 $I_{镁}$_____$I_{钙}$。

(4)第一电离能：Mg＞Al，原因是_____。

解析：(1)由图可知，同周期内，随着原子序数的增大，第一电离能呈增大的趋势。(2)由图可知，同周期内，随着原子序数的增大，第一电离能呈增大的趋势，则氧元素的第一电离能小于氟元素。(3)同主族元素，从上到下元素的金属性依次增强，第一电离能依次减小，则镁元素的第一电离能大于钙元素。

答案：(1)增大　(2)＜　(3)＞

(4)Mg 的 3s 轨道处于全充满稳定状态，失去电子需要更高的能量，而 Al 的 3p 轨道只有一个电子，更容易失去

任务3 探究电负性及其应用

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用来衡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衡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。

【任务总结】

电负性的应用

(1)判断元素的金属性和非金属性

①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，而位于金属、非金属界线两侧的元素的电负性则在 1.8 左右，它们既有金属性，又有非金属性。

②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

①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。

②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)判断化学键的类型

①如果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如果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。

(4)解释元素"对角线"规则

Li	Be	B	
	Mg	Al	Si

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。Li与Mg、Be与Al、B与Si的电负性接近,说明它们对键合电子的吸引力相当,表现出的性质相似,如Li、Mg在空气中燃烧的产物分别为Li_2O和MgO;Be$(OH)_2$、Al$(OH)_3$均属于难溶的两性氢氧化物;B、Si的含氧酸都是弱酸等。

评价活动

1.下列各组元素的电负性大小顺序正确的是 (　　)

A.P<N<O<F

B.S<O<N<F

C.Si<Na<Mg<Al

D.Br<H<Zn

A　**解析**:电负性:P<N<O<F,A正确;电负性:S<N<O<F,B错误;电负性:Na<Mg<Al<Si,C错误;电负性:Zn<H<Br,D错误。

2.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,而锗的电负性小于碳

(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$3d^84s^2$,原子中含有2个未成对电子,第二周期元素基态原子中含有2个未成对电子的元素有C和O,而O的电负性大于C。(2)电负性由大到小的顺序为O>C>Si,电负性越大,非金属性越强,则非金属性由强到弱的顺序为O>C>Si。(3)元素电负性越大,吸引键合电子能力越强,键合电子偏向于该元素原子,根据题给分子中共用电子对偏向情况可推知电负性由大到小的顺序为C>H>Si。(4)锗是32号元素,其基态原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$或$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$;Ge的价层电子数为4,则最高价为+4价,其最高价氯化物分子式是$GeCl_4$。Ge是一种金属元素,但最外层电子数为4,金属性不强,A错误;锗单质是一种半导体材料,B正确;锗的电负性和第一电离能均小于碳,C错误。(5)电负性:Br<Cl,但差别不大,所以BrCl分子中的化学键是共价键,且Br显正电性;BrCl与水反应的化学方程式为$BrCl+H_2O\rightleftharpoons HCl+HBrO$。

答案:(1)碳(或C)

(2)O>C>Si

(3)C>H>Si

(4)$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$(或$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$)　$GeCl_4$　B

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

3.(1)光催化还原CO_2制备CH_4反应中,带状纳米Zn_2GeO_4是该反应的良好催化剂。Zn、Ge、O电负性由大至小的顺序是_____。

(2)A、B、C、D为原子序数依次增大的四种元素,A^{2-}和B^+具有相同的电子构型;C、D为同周期元素,C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。四种元素中电负性最大的是_____(填元素符号)。

(3)CH_4和CO_2所含的三种元素电负性从小到大的顺序为_____。

(4)电负性N_____(填">"或"<")O。

(5)Ni是元素周期表中第28号元素,第二周期元素中基态原子未成对电子数与Ni相同且电负性最小的是_____。

解析:(1)Zn和Ge为同周期元素,Ge在Zn的右边,因此Ge的电负性比Zn的大;O为活泼的非金属元素,电负性大于Ge和Zn,因此三者电负性由大至小的顺序为O、Ge、Zn。(2)A、B、C、D为原子

序数依次增大的四种元素，A^{2-}和B^{+}具有相同的电子构型，则A为O，B为Na；C、D为同周期元素，C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，则C为P，D为Cl；元素的非金属性越强，电负性越大，则四种元素中电负性最大的是O元素。(3)元素的非金属性越强，则电负性越大，故H、C、O三种元素的电负性依次增大。(4)同周期元素，原子序数越大，电负性越大，故电负性N<O。(5)Ni的价层电子排布为$3d^84s^2$，3d能级上有2个未成对电子。第二周期中未成对电子数为2的元素有C、O，其中C的电负性较小。

答案：(1)O>Ge>Zn　(2)O　(3)H<C<O　(4)<　(5)C

4.(1)H、C、N三种元素的电负性由大到小的顺序为_____。

(2)主族元素N、F、P、As、Se、Cl等的某些化合物对工农业生产意义重大。基态磷原子的核外电子排布式为_____，N、F、P三种元素的电负性由大到小的顺序为_____。

(3)从原子结构角度解释Cl的电负性大于Si的原因：_____。

(4)已知Ti的电负性为1.5，O的电负性为3.5，则Ti、O之间通过_____(填“离子键”或“共价键”)形成化合物TiO_2。

解析：(1)同周期主族元素从左到右电负性递增，H的电负性小于C，故电负性由大到小的顺序为N>C>H。(2)P的原子序数是15，基态磷原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^3$，可简化为$[Ne]3s^23p^3$。同周期主族元素从左到右，金属性减弱，非金属性变大，元素的电负性变强；同主族元素由上而下，金属性增强，非金属性逐渐减小，元素电负性减弱；非金属性：F>N>P，则电负性：F>N>P。(3)Cl的原子半径小于Si的，且Cl的核电荷数大于Si的，Cl对键合电子吸引能力更强，电负性更大。(4)已知Ti的电负性为1.5，O的电负性为3.5，则Ti、O的电负性差为2.0，故两者通过离子键形成化合物TiO_2。

答案：(1)N>C>H　(2)$1s^22s^22p^63s^23p^3$(或$[Ne]3s^23p^3$)　F>N>P　(3)Cl的原子半径小于Si的，且Cl的核电荷数大于Si的，Cl对键合电子吸引能力更强，电负性更大　(4)离子键

课后素养评价(五)　元素周期律

建议用时：30分钟

基础巩固

1.在具有下列电子排布式的原子中，原子半径最大的是(　　)

A.$1s^22s^22p^63s^23p^1$　B.$1s^22s^22p^1$

C.$1s^22s^22p^3$　D.$1s^22s^22p^63s^23p^4$

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。

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

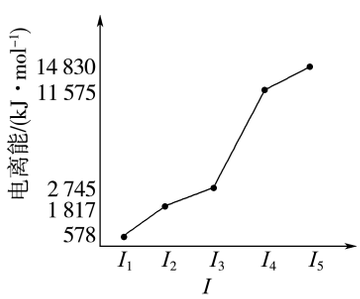
B.中子数为8的基态氮原子表示为^{15}N

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$[Ne]3s^23p^4$

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$[Ne]3s^23p^4$，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^{3+}最可能生成的阳离子为

D　**解析**：根据电离能图知，第三电离能和第四电离

能之间的差距最大，所以该元素原子最外层有3个电子，属于第ⅢA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ⅢA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ⅢA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。

4.下表给出了14种元素的电负性：

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

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

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

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

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

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

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

答案：(1)逐渐增大　逐渐减小　周期性

(2)离子

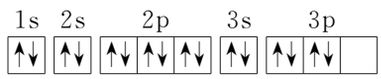
(3)Mg_3N_2　$BeCl_2$、$AlCl_3$、SiC

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　(　　)

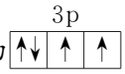
A.基态R原子的轨道表示式为



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

，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。Br_2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Br_2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。

拓展提高

7.火星的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 ZW_6

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增大

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·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（$1s^22s^2$）

C.锂（$1s^22s^1$）　　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。

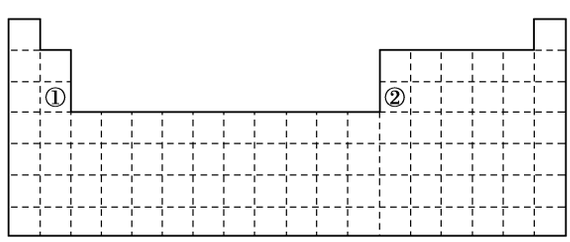
解析：(1)A、B、C、D 为第三周期元素，根据其原子的第一至第四电离能数据推断 A 是 Ar 元素，B 是 Na 元素，C 是 Mg 元素，D 是 Al 元素。(2)B 为钠元素，通常显＋1 价；同周期元素由左向右元素的电负性逐渐增大，故钠的电负性＜镁的电负性。(3)镁的第一电离能比铝高的原因是基态镁原子的价层电子排布式为 $3s^2$，3s 轨道处于全满状态，3p 轨道处于全空状态，能量较低，较稳定，所以第一电离能较大。(4)A 为稀有气体元素氩，性质最像氩元素的是氦。(5)钠原子有 3 个能层，每层的电子数分别为 2、8、1，钠的第 2 次电离能飞跃数据将出现在失去第 10 个电子时。

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

创新应用

10.下图是元素周期表的简略框架图。



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

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

_____。

(3)上图中元素①②基态原子的价层电子排布式分别为_____、_____。

比较元素①与元素②的下列性质（填“＞”或“＜”）。

原子半径：①_____②；

电负性：①_____②；

金属性：①_____②；

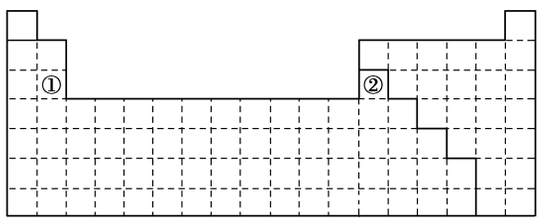
第一电离能：①_____②。

(4)某短周期元素最高正化合价为＋7 价，其原子

结构示意图为_____。

解析:(1)金属元素与非金属元素的分界线是非金属元素硼、硅、砷、碲、砹、砻与金属元素铝、锗、锑、钋、钅立之间的分界线,按电子排布把元素周期表划分为5个区,即s区、p区、d区、ds区和f区,其中s区中的氢以及p区的大部分元素不是金属元素。(2)最高正化合价与最低负化合价绝对值相等的元素还有第ⅣA族元素;氢原子得到1个电子,最外层达到稳定结构,这一特点同第ⅦA族元素相同。(3)由①和②在元素周期表中的位置可以确定①和②分别为Mg和Al,价层电子排布式分别为$3s^2$和$3s^23p^1$。利用同周期元素性质的递变规律可知,原子半径:Mg>Al,金属性:Mg>Al,电负性:Al>Mg;第ⅡA族元素的第一电离能比同周期相邻元素的第一电离能大,所以第一电离能:Mg>Al。(4)短周期元素最高正化合价为+7的元素应为第ⅦA族元素,氟元素无正价,所以该元素为氯元素。

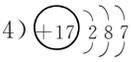
答案:(1)



s区和p区

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

(3)$3s^2$　$3s^23p^1$　>　<　>　>

(4)

重难专项训练(一)　元素推断与元素周期表的综合应用

建议用时:30分钟

1.硫的非金属性比氧弱,从以下事实不能作出此判断的是(　　)

A.硫与氢气反应比氧气跟氢气反应更难

B.硫化氢的水溶液露置在空气中会变浑浊

C.S的熔、沸点比O_2高

D.水的热稳定性比硫化氢强

C　**解析**:元素的非金属性越强,对应的单质与氢气化合越容易,氧气与氢气容易化合,说明O的非金属性强,A不符合题意;H_2S水溶液在空气中变浑浊,是由于发生反应:$2H_2S+O_2=\!=\!=2S\downarrow+2H_2O$,说明$O_2$的氧化性强于S,则O的非金属性强,B不符合题意;熔、沸点属于物理性质,与元素非金属性无关,不能比较元素非金属性的强弱,C符合题意;元素的非金属性越强,对应的简单氢化物越稳定,O的非金属性强于S,则H_2O的热稳定性比H_2S强,D不符合题意。

2.下列关于原子结构及元素周期表的说法错误的是(　　)

A.第ⅡA族元素基态原子最外层电子排布均为ns^2

B.第三、第四周期同主族元素的原子序数均相差8

C.第四周期第ⅡA族与第ⅢA族元素的原子序数相差11

D.基态原子3d轨道上有5个电子的元素位于第ⅦB族或第ⅧB族

B　**解析**:第ⅡA族元素基态原子最外层电子排布均为ns^2,故A正确;第三、第四周期同主族元素的原子序数第ⅠA族、第ⅡA族元素均相差8,第ⅢA族~0族元素均相差18,故B错误;第四周期第ⅡA族元素与第ⅢA族元素的原子序数相差11,故C正确;基态原子3d轨道上有5个电子的元素为铬或锰,位于第ⅥB族或第ⅦB族,故D正确。

3.a、b、c、d四种元素,已知a是地壳中含量最多的元素;b为金属元素,它的原子核外K、L层电子数之和等于M、N层电子数之和;c是第三周期第一电离能最小的元素;d是第三周期第一电离能最大的元素。下列有关说法错误的是(　　)

A.a、b、c、d分别为O、Ca、Na、Ar

B.a、b、c两两组成的化合物可为CaO、CaO_2、Na_2O、Na_2O_2等

C.a、c简单离子的半径:a<c

D.b的基态原子的电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$

C　**解析**:a是地壳中含量最多的元素,则a是O;b为金属元素,它的原子核外K、L层电子数之和等于M、N层电子数之和,则其原子核外电子数=2×(2+8)=20,b是Ca;c是第三周期第一电离能最小的元素,则c是Na;d是第三周期第一电离能最大的元素,则d是Ar。a、b、c、d四种元素分别为O、Ca、Na、Ar,A项正确;O、Ca、Na两两组成的化合物可

为 CaO、CaO_2、Na_2O、Na_2O_2 等，B 项正确；半径：$O^{2-}>Na^+$，C 项错误；b 为 Ca，其基态原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$，D 项正确。

4. 元素 X、Y、Z、M 在周期表中的相对位置如图所示，已知 M 元素基态原子的价层电子排布式为 ns^2np^{n+1}，且核外有 9 个原子轨道。下列说法错误的是（　　）

		X
	Y	M
Z		

A.M 元素原子的价层电子排布为 $3s^23p^4$

B.Y 基态原子核外有三个未成对电子

C.X 原子核外电子运动状态有 5 种

D.Z 元素位于第四周期第ⅣA 族

C　**解析**：M 元素基态原子的价层电子排布式为 ns^2np^{n+1}，且核外有 9 个原子轨道，故可知 $n=3$ 时符合条件，核外电子排布为 $1s^22s^22p^63s^23p^4$，价层电子排布为 $3s^23p^4$，故 M 为 S，A 项正确；Y 为 P，价层电子排布式为 $3s^23p^3$，有三个未成对电子，B 项正确；X 为 O，核外电子排布式为 $1s^22s^22p^4$，核外电子共 8 个，故电子的运动状态有 8 种，C 项错误；Z 为 Ge，位于第四周期第ⅣA 族，D 项正确。

5. 已知 X、Y 是短周期的两种元素，下列结论正确的是（　　）

选项	条件	结论
A	原子半径：X>Y	原子序数：X<Y
B	化合物 Y_mX_n 中 X 显负价	元素的电负性：X>Y
C	基态原子的价电子数：X>Y	最高正价：X>Y
D	基态 X、Y 原子的最外层电子数分别为 1、7	基态 X、Y 原子之间一定形成离子键

B　**解析**：若原子半径：X>Y，X 的原子序数不一定小于 Y，如原子半径：Na>O，原子序数：Na>O，A 项错误；电负性大的元素原子吸引电子能力强，化合物中电负性大的元素显负价，B 项正确；基态氟原子的价电子数大于基态氮原子的，但 F 没有正价，C 项错误；由 H、Cl 两种元素组成的 HCl 是共价化合物，H 和 Cl 之间形成的是共价键，D 项错误。

6. 下表为元素周期表前四周期的一部分，下列有关 R、W、X、Y、Z 五种元素的说法中，正确的是（　　）

		X	
W	Y		R
		Z	

A.W 元素的第一电离能小于 Y 元素的第一电离能

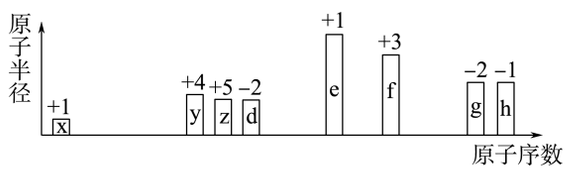
B.Y、Z 的阴离子电子层结构都与 R 原子的相同

C.X 元素是电负性最大的元素

D.p 轨道未成对电子最多的是 Z 元素

C　**解析**：根据五种元素在周期表中的位置可知，X 为 F，W 为 P，Y 为 S，Z 为 Br，R 为 Ar。W 为 P，Y 为 S，P 的第一电离能大于 S 的第一电离能，A 错误；Y 的阴离子（P^{3-}）核外有 18 个电子，与 R（Ar）的电子层结构相同，Z 的阴离子（Br^-）核外有 36 个电子，与 R 的电子层结构不相同，B 错误；F 是电负性最大的元素，C 正确；p 能级未成对电子数最多的不是 Z（Br）元素，而是 P，D 错误。

7. 部分短周期元素原子半径的相对大小、最高正价或最低负价随原子序数的变化如图所示。下列说法正确的是（　　）



A.y、z、d 的第一电离能逐渐升高

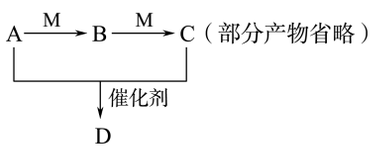
B.e、f、g、h 的电负性依次减小

C.与 x 形成简单氢化物的稳定性：d>g

D.e、f、g、h 四种元素的最高正价中，f 元素的最大

C　**解析**：根据部分短周期元素原子半径的相对大小、最高正价或最低负价随原子序数的变化关系得到 x 为 H，y 为 C，z 为 N，d 为 O，e 为 Na，f 为 Al，g 为 S，h 为 Cl。第一电离能：N>O>C，A 错误；电负性：Na<Al<S<Cl，B 错误；简单氢化物稳定性：$H_2O>H_2S$，C 正确；e、f、g、h 四种元素的最高正价分别为 +1、+3、+6、+7，其中 Cl 的最大，D 错误。

8. 前四周期元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大，基态 X 原子的电子层数、能级数目和轨道数目均相等；Z 的原子序数等于 X、Y 的原子序数之和，A、B、C 分别为 X、Y、Z 形成的二元化合物，D、M 分别为 Y、Z 元素形成的单质，相互转化关系如图所示；W 的未成对电子数在前四周期元素中最多。下列说法正确的是（　　）



A.第一电离能:Y>Z>W,电负性:Z>Y>X

B.A中所有原子最外层都满足8电子稳定结构

C.Y、Z分别与X形成的最简单化合物的稳定性:Y>Z

D.W元素属于ds区元素

A　**解析**:前四周期元素X、Y、Z、W的原子序数依次增大,基态X原子的电子层数、能级数目和轨道数目均相等,则X为H;Z的原子序数等于X、Y的原子序数之和,A、B、C分别为X、Y、Z形成的二元化合物,D、M分别为Y、Z元素形成的单质,结合相互转化关系可知,Y为N,Z为O,A为NH_3,B为NO,C为NO_2,D为N_2,M为O_2;W的未成对电子数在前四周期元素中最多,则W为Cr。第一电离能:N>O>Cr,电负性:O>N>H,故A正确;NH_3中氢原子最外层电子数为2,不满足8电子稳定结构,故B错误;水分子的稳定性强于氨分子,故C错误;铬元素的原子序数为24,其基态原子的价层电子排布式为$3d^54s^1$,则铬元素位于元素周期表d区,故D错误。

9.已知X、Y、Z、W、M为短周期元素且原子序数依次增大,W原子核外s能级上的电子总数与p能级上的电子总数相等,0.1 mol M单质与足量稀硫酸反应,在标准状况下能产生3.36 L H_2;常温下,M的单质与Z的最高价氧化物对应的水化物的浓溶液反应,M的表面会形成一层致密的氧化膜。在化合物Y_2X_6、Z_2X_4、X_2W_2中,各分子的所有原子最外层都满足稳定结构。下列说法正确的是　(　)

A.电解熔融M的氯化物可以得到单质M

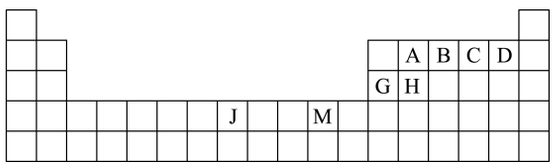
B.第一电离能:Z>W>Y

C.Z的氢化物的沸点高于Y的氢化物沸点

D.原子半径:M>W>Z>Y

B　**解析**:W原子核外s能级上的电子总数与p能级上的电子总数相等,说明W为O或Mg;根据化合物X_2W_2可以确定W为O。0.1 mol M单质与足量稀硫酸反应,在标准状况下能产生3.36 L H_2,说明转移的电子的物质的量为0.3 mol,说明M为Al。常温下,M的单质与Z的最高价氧化物对应的水化物的浓溶液反应,形成一层致密的氧化膜,Al在冷的浓硝酸或浓硫酸中会钝化,Z的原子序数比O小,说明Z为N。根据化合物Y_2X_6、Z_2X_4、X_2W_2中,各分子的所有原子最外层电子都满足稳定结构,说明X为H,Y为C,因此X、Y、Z、W、M分别为H、C、N、O、Al。$AlCl_3$是共价化合物,熔融状态下不能导电,不能通过电解熔融$AlCl_3$冶炼铝,冶炼铝可以通过电解熔融的氧化铝实现,A错误;第一电离能:N>O>C,B正确;碳的氢化物有很多,沸点不一定比氨低,如苯的沸点比氨高,C错误;原子半径:Al>C>N>O,D错误。

10.如图所示是元素周期表的一部分,表中所列的字母分别代表一种化学元素。



请回答下列问题(涉及字母的均用元素符号作答):

(1)M的元素符号为_____,在周期表中位于_____区。

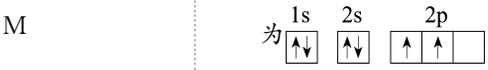
(2)写出基态A原子的轨道表示式:_____。

(3)写出基态J原子的价层电子排布式:_____,J在周期表中的位置是_____。

(4)A、B、G、H的原子半径由大到小的顺序是_____。

(5)A、B、C、D的第一电离能由大到小的顺序是_____。A、B、C、D的电负性由大到小的顺序是_____。

解析:(1)分析M在周期表中的位置可知,M为Cu,在周期表中位于ds区。

(2)A为C(碳),基态C的轨道表示式为

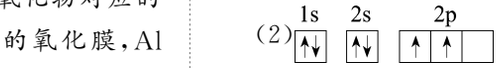
。

(3)J为Fe,其基态原子的价层电子排布式为$3d^64s^2$,其在周期表中的位置为第四周期第Ⅷ族。

(4)A、B、G、H分别为C、N、Al、Si,原子半径由大到小的顺序为Al>Si>C>N。

(5)A、B、C、D分别为C、N、O、F,第一电离能由大到小的顺序为F>N>O>C;电负性由大到小的顺序为F>O>N>C。

答案:(1)Cu　ds

(2)

(3)$3d^64s^2$　第四周期第Ⅷ族

(4)Al>Si>C>N

(5)F>N>O>C　F>O>N>C

培优突破1　元素“位”“构”“性”综合推断题的解题方法

培优点1　根据原子的结构特点推测物质的性质

“阴三、阳四”规律	某元素阴离子最外层电子数与次外层电子数相等，该元素位于第三周期；若为阳离子，则位于第四周期。如S^{2-}、K^{+}的最外层电子数与次外层电子数相等，则S位于第三周期，K位于第四周期
“阴上、阳下”规律	能层结构相同的离子，若电性相同，则位于同周期，若电性不同，则阳离子位于阴离子的下一周期。如O^{2-}、F^{-}、Na^{+}、Mg^{2+}、Al^{3+}能层结构相同，则Na、Mg、Al位于O、F的下一周期

【典例1】前四周期的元素X、Y、Z、Q、W的原子序数依次增大，基态X原子的半径是所有原子中最小的，Y与X可形成X_2Y、X_2Y_2两种无色液体，基态Z原子的M层上p轨道为半充满状态，Y、Q同主族，基态W原子的价层电子排布式为$3d^54s^2$，下列说法不正确的是（　　）

A.电负性：Z＜Q＜Y

B.简单离子半径：Z＞Q＞Y＞X

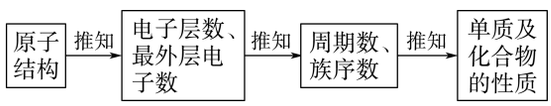
C.同周期中第一电离能比Q大的元素有1种

D.X、Y、W三种元素形成的某些化合物，可存在于某些使用后的碱性电池中

C　**解析**：前四周期的元素X、Y、Z、Q、W的原子序数依次增大，其中基态X原子的半径是所有原子中最小的，则X为H；Y与X可形成X_2Y、X_2Y_2两种无色液体，则Y为O；基态Z原子的M层上p轨道为半充满状态，其价层电子排布式为$3s^23p^3$，故Z为P；基态W原子的价层电子排布式为$3d^54s^2$，则W为Mn；Y、Q同主族，故Q为S，据此分析解题。由分析可知，Y、Z、Q分别为O、P、S，同一周期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，故电负性：O＞S＞P，A正确；X、Y、Z、Q分别为H、O、P、S，根据电子层数越多半径越大，电子层数相同时，核电荷数越大，半径越小可知，简单离子半径：$P^{3-}>S^{2-}>O^{2-}>H^{+}$，B正确；Q为S，同一周期元素从左往右第一电离能呈增大趋势，第ⅡA族、第ⅤA族反常，故同周期中第一电离能比Q大的元素有P、Cl、Ar 3种，C错误；X、Y、W分别为H、O、Mn，这三种元素形成的某些化合物，如MnOOH可存在于某些使用后的碱性电池中，D正确。

【思维建模】

已知元素原子的结构推断元素的流程



【对点演练】

1. M、X、Y、Z为原子序数依次增大的短周期元素，M是宇宙中含量最多的元素，X的最高价含氧酸具有强氧化性，Y的基态原子价层电子数为其内层电子数的3倍，Z与Y同族。下列说法正确的是（　　）

A.电负性：Y＞X＞Z

B.第一电离能：Y＞X＞M

C.原子半径：Z＞Y＞X

D.简单气态氢化物的稳定性：X＞Z＞Y

A　**解析**：M、X、Y、Z为原子序数依次增大的短周期元素，M是宇宙中含量最多的元素，则M为H；Y的基态原子价层电子数为其内层电子数的3倍，则Y为O；因为原子序数依次增大，X的最高价含氧酸具有强氧化性，则X为N；Z与Y同族，则Z为S。元素的非金属性越强，电负性越大，非金属性：O＞N＞S，则电负性：O＞N＞S，故A正确；同周期元素，从左到右第一电离能呈增大趋势，但氮原子的2p轨道为稳定的半充满状态，氮元素的第一电离能大于同周期相邻元素，则氮元素的第一电离能大于氧元素，故B错误；同周期元素，从左到右原子半径依次减小，则氮原子的原子半径大于氧原子，故C错误；元素的非金属性越强，简单气态氢化物的稳定性越强，非金属性：O＞N＞S，则简单气态氢化物的稳定性：$H_2O>NH_3>H_2S$，故D错误。

2. 短周期主族元素X、Y、Z、W、Q的原子序数依次增大，这五种元素分布于三个不同周期。已知：①X的原子半径最小；②Z的单质可与热水反应，其氧化物广泛用作耐火材料；③W的最高价氧化物对应水化物具有两性；④Z、Q的最外层电子数之和等于Y的原子序数。下列说法正确的是（　　）

A.第一电离能：Z＜W

B.简单离子半径：W＞Z＞X

C.工业上通过电解W的氯化物制备W单质

D.简单气态氢化物稳定性：Y＞Q

D　**解析**：短周期主族元素X、Y、Z、W、Q的原子序数依次增大，这五种元素分布于三个不同周期。已知：①X的原子半径最小，X是H；②Z的单质可与热水反应，其氧化物广泛用作耐火材料，Z是Mg；③W的最高价氧化物对应水化物具有两性，W是Al；④Z、Q的最外层电子数之和等于Y的原子序数，Z(Mg)的最外层有2个电子，Q的最外层至少有4个电子，若Q的最外层有4个电子，则Y为C，Q为Si；若Q的最外层有5个电子，则Y为N，Q为P，若Q的最外层有6个电子，则Y为O，Q为S；若Y的最外层有7个电子，则Y为F，Q为Cl，据此解答。W是Al，Z是Mg，Mg的最外层全满，故第一电离能大于Al，A错误；W是Al，Z是Mg，X是H，Mg^{2+}和Al^{3+}的电子层结构相同，Mg^{2+}的核电荷数小，半径大，故简单离子半径：$Mg^{2+}>Al^{3+}>H^{+}$，B错误；工业上通过电解熔融氧化铝制备铝单质，故C错误；由上述分析可知，Y与Q是同主族元素，Y在Q的上一周期，同主族从上到下简单气态氢化物的稳定性逐渐减弱，故Y的简单气态氢化物稳定性强于Q，D正确。

培优点2　根据元素周期律进行推断

1.原子结构周期性变化规律

项目	同周期(左→右)	同主族(上→下)
核电荷数	逐渐增大	逐渐增大
能层数	能层数相同，最外层电子数逐渐增多	能层数递增，最外层电子数相同
原子半径	逐渐减小(0族元素除外)	逐渐增大

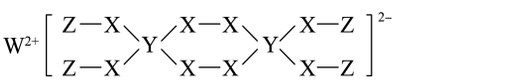
2.元素性质的周期性变化规律

项目	同周期(左→右)	同主族(上→下)
主族元素的主要化合价	元素的最高正化合价由＋1→＋7(O、F除外)； 非金属元素的最低负价由－4→－1	最高正化合价＝主族序数(O、F除外)； 非金属元素最低负价＝主族序数－8

续表

项目	同周期(左→右)	同主族(上→下)
元素的金属性与非金属性	金属性逐渐减弱、非金属性逐渐增强	金属性逐渐增强、非金属性逐渐减弱
第一电离能	呈增大趋势(第ⅡA族、第ⅤA族反常)	逐渐减小
电负性	逐渐增大	逐渐减小
得、失电子能力	得电子能力逐渐增强；失电子能力逐渐减弱	得电子能力逐渐减弱；失电子能力逐渐增强

【典例2】一种新型漂白剂(结构如图所示)可用于漂白羊毛等，其中W、Y、Z为不同周期不同主族的短周期元素，Z原子的核外电子排布为$1s^1$，W、Y、Z的最外层电子数之和等于X的最外层电子数，基态X原子核外有两个单电子，W、X对应的简单离子核外电子排布相同。



回答下列问题：

(1)写出元素X在周期表中的位置：_____。

(2)写出基态W原子的核外电子排布式：_____。

(3)Y元素基态原子的价层电子排布式为_____，Y元素原子核外电子的运动状态有_____种。

(4)W、X、Y三种元素的电负性由大到小的顺序为_____(用元素符号表示)。

(5)比较W和Al的第一电离能大小：W____(填“＞”“＜”或“＝”)Al。

解析：W、Y、Z为不同周期不同主族的短周期元素，说明有一种元素为H，由图中结构可知，W形成＋2价阳离子，X形成2个共价键，Y可以形成4个单键，Z形成1个共价键，Z原子的核外电子排布为$1s^1$，则Z为H，W位于第ⅡA族，X位于第ⅥA族；W、X对应的简单离子核外电子排布相同，基态X原子核外有两个单电子，核外电子排布式为$1s^22s^22p^4$，则X为O，W为Mg；W、Y、Z的最外层电子数之和等于X的

最外层电子数，Y 的最外层电子数为 6－2－1＝3，Y 与 H、Mg 为不同周期不同主族的短周期元素，则 Y 为 B，以此来解答。(1)元素 X 为 O，在周期表中的位置为第二周期第ⅥA 族。(2)W 为 Mg，原子核外含有 12 个电子，基态镁原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 或[Ne]$3s^2$。(3)Y 元素为 B，基态 B 原子的价层电子排布式为 $2s^2 2p^1$，B 原子核外含有 5 个电子，每个电子的运动状态都不同，B 原子核外电子的运动状态有 5 种。(4)同周期的短周期主族元素，从左往右，电负性依次增大，同主族短周期元素，从上往下，电负性依次减小，则 Mg、O、B 三种元素的电负性由大到小的顺序为 O＞B＞Mg。(5)基态 Mg 的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$，基态 Al 的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$，基态 Mg 的 3s 轨道为全充满状态，比较稳定，所以第一电离能 Mg＞Al。

答案：(1)第二周期第ⅥA 族　(2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$（或[Ne]$3s^2$）　(3) $2s^2 2p^1$　5　(4)O＞B＞Mg(或 O、B、Mg)　(5)＞

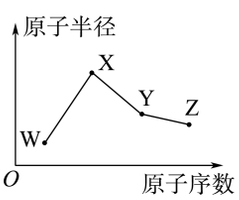
【思维建模】

已知元素的性质推断元素的流程

元素的性质 →推知→ 元素名称或符号 →推知→ 相应原子结构 →推知→ 对应元素的周期数、族序数

【对点演练】

3. W、X、Y、Z 是原子序数依次增大的短周期主族元素，其原子半径随原子序数的变化如图所示。已知 W 的一种核素的质量数为 18，中子数为 10；X 是短周期主族元素中原子半径最大的元素；Y 的单质呈黄色，常见于火山口附近。下列说法正确的是　(　　)



A.简单离子半径：W＜X＜Y＜Z

B.简单氢化物的稳定性：W＞Y

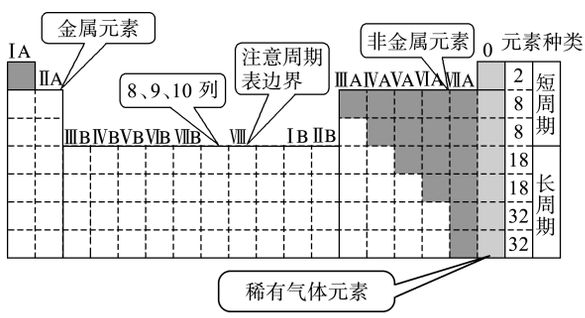
C.Z 的氧化物对应水化物是强酸

D.X 与 W 形成的化合物只含离子键

B　**解析**：W、X、Y、Z 是原子序数依次增大的短周期主族元素，W 的一种核素的质量数为 18，中子数为 10，可知 W 的质子数为 8，则 W 是 O；X 是短周期元素中原子半径最大的元素，故 X 为 Na；Y 的单质呈黄色，常见于火山口附近，则 Y 为 S，Z 为 Cl。O^{2-} 和 Na^+ 能层结构相同时，均含 2 个能层，S^{2-} 和 Cl^- 能层结构相同，均含 3 个能层，能层数越多，简单离子半径越大，能层数相同，核电荷数越小，简单离子半径越大，简单离子半径：$Na^+ < O^{2-} < Cl^- < S^{2-}$，A 错误；W 是 O，Y 是 S，O 的非金属性比 S 强，简单氢化物的稳定性：W＞Y，B 正确；Z 为 Cl，其最高价氧化物对应水化物 $HClO_4$ 是强酸，但其氧化物对应水化物不一定是强酸，如 HClO 是弱酸，C 错误；X 是 Na，W 是 O，Na 和 O 形成的化合物可能含共价键，如 Na_2O_2，D 错误。

培优点 3　根据周期表的片段进行推断

1. 抓住片段式周期表特点进行元素推断



①第一步：根据题中信息提示及周期表的结构特点先判断周期表片段属于长周期还是短周期，再判断元素所属的族。一般题中给出元素周期表的片段，大多属于短周期。

②第二步：抓住题中的关键信息，把握解题的突破口——元素推断的关键。

③第三步：结合突破口找出关键元素，根据元素周期表片段和元素位置关系推出其他元素，充分利用元素周期律，结合所求解的问题解答。

2. 根据元素在周期表中的位置，确定化合物的化学式知道元素在周期表中的主族序数后，根据化合价规律就可以写出它的化合物的化学式，例如(R 代表元素)：

族	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
氢化物	RH_4	RH_3	H_2R	HR
最高价氧化物	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7
最高价含氧酸	H_4RO_4 或 H_2RO_3	H_3RO_4 或 HRO_3	H_2RO_4	HRO_4

【典例3】如图所示为元素周期表中短周期的一部分，下列关于Y、Z、M的说法正确的是（　　）

		X
	Y	
Z	M	

A.电负性：Y＞Z＞M

B.离子半径：M^-＞Z^{2-}＞Y^-

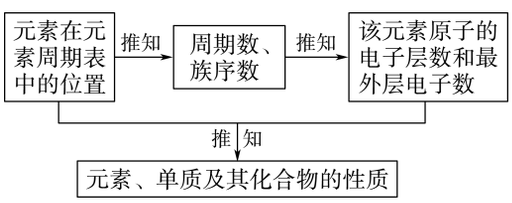
C.ZM_2分子中各原子的最外层均满足8电子稳定结构

D.元素Y、Z、M的第一电离能：Z＞Y＞M

C　**解析**：由图示关系可推知：X为氦元素，Y为氟元素，M为氯元素，Z为硫元素。元素的电负性：F＞Cl＞S，A错误；离子半径：S^{2-}＞Cl^-＞F^-，B错误；SCl_2的电子式为$\ddot{Cl}\!:\!\ddot{S}\!:\!\ddot{Cl}$:，各原子最外层均满足8电子稳定结构，C正确；元素第一电离能：F＞Cl＞S，D错误。

【思维建模】

已知在周期表片段进行推断的流程

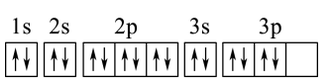


【对点演练】

4.下图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，下列说法正确的是（　　）

X	Y	Z	
	R		
		W	
			J

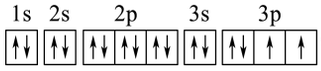
A.R原子的核外电子的轨道表示式为



B.氢化物的稳定性强弱顺序一定为Z＞Y＞X

C.X的第一电离能小于Y的第一电离能

D.Y与Na形成的化合物中阴、阳离子的个数比为1∶2

D　**解析**：由J为0族元素可知，J为Xe元素，由元素在周期表中的相对位置可知，X为N，Y为O，Z为F，R为S，W为Br。硫元素的原子序数为16，基态硫原子的电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^4$，轨道表示式为

，故A错误；氢化物的稳定性强弱顺序不一定是Z＞Y＞X，如过氧化氢不稳定，受热易分解生成氧气和水，稳定性弱于氨气，故B错误；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状态，第一电离能大于同周期相邻元素，则氮元素第一电离能大于氧元素，故C错误；氧化钠和过氧化钠都是离子化合物，化合物中阴、阳离子的个数比都为1∶2，故D正确。

5.Y、Z、W、X、M为原子序数依次增大的五种短周期元素，其在元素周期表中的相对位置如图所示，Z或M元素的气态氢化物可和其气态氧化物反应生成该元素的单质和水，W元素是生物体中含量最多的元素。下列说法错误的是（　　）

	Y	Z	W
X			M

A.简单离子半径：M＞Z＞W

B.含有气态Z_2W_4的体系为无色

C.通过电解熔融的X的常见氧化物可制备X单质

D.最高价氧化物对应的水化物的酸性：M＞Y

B　**解析**：由Z或M元素的气态氢化物和其气态氧化物可反应生成该元素的单质和水可知，Z和M为N或S，结合图可知Z为N，M为S；由W元素是生物体中含量最多的元素可知，W为O；结合图可知Y为C，X为Al。S^{2-}的半径最大，N^{3-}、O^{2-}的电子层数相等，由“序大径小”规律可知，N^{3-}的半径大于O^{2-}，即简单离子半径：M＞Z＞W，A正确；N_2O_4转化为NO_2的反应为可逆反应，故N_2O_4体系中存在NO_2，所以该体系有颜色，B错误；工业上可通过电解熔融氧化铝制备铝单质，C正确；M与Y的最高价氧化物对应的水化物分别为H_2SO_4和H_2CO_3，故酸性：M＞Y，D正确。

迁·移·应·用

考点1　核外电子排布的表示方法

【教考衔接】

教材第一章第一节详细介绍了基态原子的核外电子排布规律及核外电子排布的表示方法。高考中高频考点主要集中在：核外电子的表示方法的书写及判断。

【典例示范】

【例1】判断下列核外电子的表示方法是否正确。

(1)(2025·湖南卷)基态Ni原子的价层电子排布式为$3d^84s^2$。（　　）

(2)(2025·河南卷)基态S原子的价层电子轨道表示式：3s ↑↓　3p ↑↓ ↑ □。（　　）

(3)(2025·陕晋青宁卷)基态Be原子的价层电子排布式为$2s^22p^2$。（　　）

(4)(2025·北京卷)基态$_{30}Zn$原子的价层电子排布式：$3d^{10}4s^2$。（　　）

(5)(2025·江苏卷)^6_3Li的基态原子核外电子排布式为$1s^12s^2$。（　　）

解析：(1)Ni为28号元素，基态Ni的价层电子排布式为$3d^84s^2$。

(2)基态S原子的价层电子排布式为$3s^23p^4$，价层电子轨道表示式：3s ↑↓　3p ↑ ↑ □。

(3)Be是4号元素，基态Be原子的价层电子排布式为$2s^2$。

(4)锌是30号元素，基态Zn原子的电子排布式为[Ar]$3d^{10}4s^2$，价层电子排布式为$3d^{10}4s^2$。

(5)^6_3Li的基态原子核外电子排布式为$1s^22s^1$。

答案：(1)√　(2)×　(3)×　(4)√　(5)×

【例2】(1)(2025·北京卷)将Mg的基态原子最外层轨道表示式补充完整：3s □　3p □ □ □。

(2)(2025·河南卷)Ca位于元素周期表中_____区；基态Ni^{2+}的价层电子排布式为_____。

解析：(1)Mg是第12号元素，其基态Mg原子的最外层电子排布式为$3s^2$，故其基态Mg原子最外层轨道表示式为3s ↑↓。(2)Ca的原子序数为20，电子排布式为[Ar]$4s^2$，位于元素周期表中s区；Ni的原子序数为28，基态Ni的电子排布式为[Ar]$3d^84s^2$，基态Ni失去4s能级上2个电子形成Ni^{2+}，价层电子排布式为$3d^8$。

答案：(1)3s ↑↓

(2)s　$3d^8$

【易错提醒】

- 常见错误
  - ①违反能量最低原理，如 ↑　↑ ↑ □
  - ②违反泡利原理，如 ↑↑ 或 ↑↑ ↑↑ ↑
  - ③违反洪特规则，如 ↑↓ □ □
  - ④不按能层排序书写，如$1s^22s^22p^63s^23p^64s^25d^6$
- 书写技巧
  - ①同能级空轨道不能省略，如 ↑ ↑ □ 不能写成 ↑ ↑
  - ②出现d轨道时，电子按能级ns、$(n-1)d$顺序填充，但书写仍按能层顺序排列，如Fe：$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$

【针对训练】

1.下列关于基态原子的价层电子排布式为$3s^23p^4$的元素描述正确的是（　　）

A.它的元素符号为O

B.它的基态原子核外电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^4$

C.常温下它的单质可与H_2反应生成液态化合物

D.其基态原子轨道表示式为

1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑↓ ↑↓ ↑↓　3s ↑↓　3p ↑↓ ↑↓ □

B　**解析：**根据基态原子的价层电子排布式可知该元素基态原子的电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^4$，故该元素为硫元素，A项错误，B项正确；S与H_2在加热条件下反应生成H_2S气体，C项错误；基态S的轨道表示式为1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑↓ ↑↓ ↑↓　3s ↑↓　3p ↑↓ ↑ ↑，D项错误。

考点2 元素“位”“构”“性”互推

【教考衔接】

教材第一章第二节详细介绍了核外电子排布与周期、族的关系。高考中高频考点主要集中在：对元素性质、元素位置以及元素原子结构的考查。

【典例示范】

【例3】(2025·山东卷)第70号元素镱(Yb)的基态原子价层电子排布式为$4f^{14}6s^2$。下列说法正确的是 (　　)

A.$^{174}_{70}Yb$的中子数与质子数之差为104

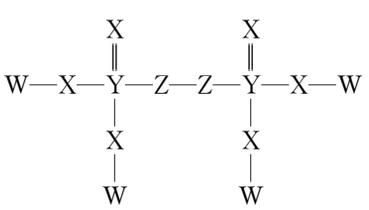
B.$^{174}_{70}Yb$与$^{176}_{70}Yb$是同一种核素

C.基态Yb原子核外共有10个d电子

D.Yb位于元素周期表中第六周期

D　**解析**：中子数=174−70=104，与质子数70的差为104−70=34，A错误；$^{174}_{70}Yb$和$^{176}_{70}Yb$的质子数相同，中子数不同，属于不同核素，B错误；根据构造原理可知，Yb的电子排布式为$[Xe]4f^{14}6s^2$，在3d和4d轨道上有电子，共20个d电子，C错误；根据Yb的基态原子价层电子排布式可知，其有6s电子，说明其位于元素周期表第六周期，D正确。

【例4】(2025·安徽卷改编)某化合物的结构如图所示(一个共用电子对用“—”表示)。W、X、Y、Z是原子序数依次增大的短周期元素，其中X、Z位于同一主族。下列说法错误的是 (　　)



A.元素电负性：X>Z>Y

B.原子半径：Y>Z

C.基态原子未成对电子数：W<X<Y

D.基态原子的第一电离能：X>Z>Y

D　**解析**：W、X、Y、Z是原子序数依次增大的短周期元素，其中X、Z位于同一主族，且X、Z均形成2个共价键，则X为O，Z为S；Y形成5个共价键且原子序数介于O、S之间，则Y为P；W形成1个共价键，原子序数最小，则W为H。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，故元素电负性：O>S>P，即X>Z>Y，A项正确；P与S为同周期元素，且S的原子序数大，因此原子半径：P>S，B项正确；基态H未成对电子数为1，基态O的价层电子排布式为$2s^22p^4$，未成对电子数为2，基态P的价层电子排布式为$3s^23p^3$，未成对电子数为3，则基态原子未成对电子数：H<O<P，即W<X<Y，C项正确；同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势，由于第ⅤA族元素原子的p轨道处于半充满状态，故第一电离能大于同周期相邻主族元素，即P>S，D项错误。

【针对训练】

2.下表中是A、B、C、D、E五种短周期元素的某些性质，下列判断正确的是 (　　)

元素	A	B	C	D	E
最低化合价	−4	−2	−1	−2	−1
电负性	2.5	2.5	3.0	3.5	4.0

A.C、D、E的简单氢化物的稳定性：C>D>E

B.A原子的最外层轨道中无自旋平行的电子

C.元素B、C之间形成离子化合物

D.与元素B同周期且第一电离能最小的元素的单质能与H_2O发生置换反应

D　**解析**：A为C，B为S，C为Cl，D为O，E为F。非金属性：F>O>Cl，元素的非金属性越强，对应的简单氢化物越稳定，A项错误；A为C，价层电子排布式为$2s^22p^2$，p轨道有2个电子，自旋平行，B项错误；元素B、C之间可形成化合物S_2Cl_2，属于共价化合物，C项错误；与元素B同周期且第一电离能最小的元素的单质为Na，为活泼金属，能与H_2O发生置换反应生成氢气，D项正确。

考点3 元素电离能、电负性的比较

【教考衔接】

教材第一章第二节详细介绍了元素的电离能、电负性的变化规律。高考中高频考点主要集中在：元素电负性及电离能的大小比较。

【典例示范】

【例5】(2025·重庆卷)根据元素周期律，同时满足条件(ⅰ)和条件(ⅱ)的元素是 (　　)

(ⅰ)电负性大于同族其他元素；

(ⅱ)第一电离能高于同周期相邻的元素。

A.Al　　B.Si

C.B　　D.Be

D　**解析**：Al是第ⅢA族元素，同主族中电负性最大的是B，因此Al不满足条件(ⅰ)，A错误；Si是第ⅣA族元素，同主族中电负性最大的是C，因此Si不满足条件(ⅰ)，B错误；B是第ⅢA族元素，电负性在同主族中最大，满足条件(ⅰ)，B是第ⅢA族元素，同周期元素从左往右第一电离能呈增大趋势，但Be是第ⅡA族元素，2p轨道为全空，比较稳定，第一电离能大于B，所以B的第一电离能比相邻的Be和C都小，不满足条件(ⅱ)，C错误；Be是第ⅡA族元素，电负性在同主族中最大，满足条件(ⅰ)，Be是第ⅡA族元素，2p轨道为全空，比较稳定，第一电离能大于B和Li，所以Be的第一电离能大于同周期相邻主族元素，满足条件(ⅱ)，D正确。

【例6】(2025·山东卷节选)Fe单质及其化合物应用广泛。回答下列问题：

(1)在元素周期表中，Fe位于第_____周期第_____族。基态Fe与基态Fe^{3+}未成对电子数之比为_____。

(2)元素C、N、O中，第一电离能最大的是_____，电负性最大的是_____。

解析：(1)Fe为26号元素，位于元素周期表中第四周期第Ⅷ族；基态Fe的电子排布式为$[Ar]3d^64s^2$，未成对电子数为4，基态Fe^{3+}电子排布式为$[Ar]3d^5$，未成对电子数为5。(2)同周期元素从左到右，第一电离能呈增大趋势，但N的2p轨道为半充满稳定状态，第一电离能：N＞O＞C；同周期元素从左到右，电负性逐渐增大，因此电负性：O＞N＞C。

答案：(1)四　Ⅷ　4∶5

(2)N　O

【针对训练】

3. 已知M元素基态原子的价层电子排布式为$3s^23p^1$，N元素位于元素周期表中第三周期，其基态原子最外层p轨道为半充满状态。下列说法错误的是(　　)

A.M为金属元素，N为非金属元素，二者都位于元素周期表的p区

B.M与N为同周期元素

C.N的电负性大于M

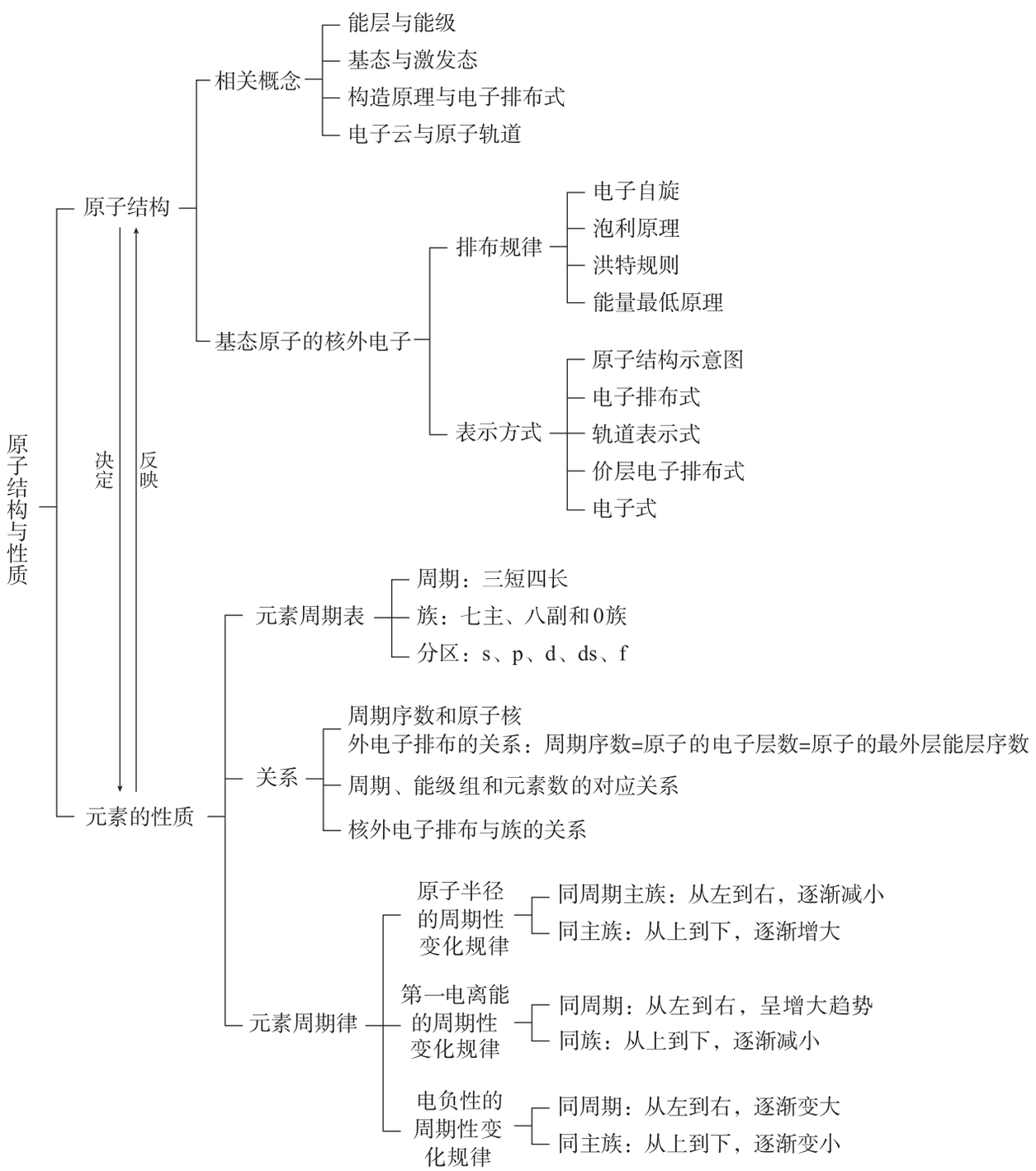
D.M的第一电离能大于N

D　**解析**：由题意可得M为Al，N为P，二者都位于元素周期表的p区，故A、B、C均正确；P的第一电离能比Al大，D错误。

★★★

重 · 构 · 拓 · 展

多维体系构建


原子结构与性质
决定
反映
原子结构
相关概念
能层与能级
基态与激发态
构造原理与电子排布式
电子云与原子轨道
基态原子的核外电子
排布规律
电子自旋
泡利原理
洪特规则
能量最低原理
表示方式
原子结构示意图
电子排布式
轨道表示式
价层电子排布式
电子式
元素的性质
元素周期表
周期：三短四长
族：七主、八副和0族
分区：s、p、d、ds、f
关系
周期序数和原子核外电子排布的关系：周期序数=原子的电子层数=原子的最外层能层序数
周期、能级组和元素数的对应关系
核外电子排布与族的关系
元素周期律
原子半径的周期性变化规律
同周期主族：从左到右，逐渐减小
同主族：从上到下，逐渐增大
第一电离能的周期性变化规律
同周期：从左到右，呈增大趋势
同族：从上到下，逐渐减小
电负性的周期性变化规律
同周期：从左到右，逐渐变大
同主族：从上到下，逐渐变小

单元测试卷(一)

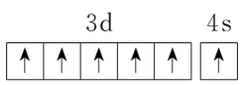
(考查范围:第一章　时间:75 分钟　分值:100 分)

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

1.下列化学用语的表示不正确的是　　(　　)

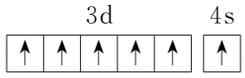
A.氯化钙的电子式:$[\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot]^-\ Ca^{2+}\ [\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}]^-$

B.基态 Cr 原子的价层电子轨道表示式:



C.3p 电子的电子云轮廓图:

D.原子核内中子数为 20 的氯原子:$^{37}_{17}Cl$

C　**解析**:氯化钙电子式为$[\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot]^-\ Ca^{2+}\ [\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}]^-$,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

,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$^{37}_{17}Cl$,D 正确。

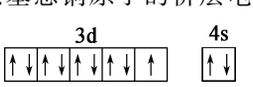
2.下列化学用语的表示正确的是　　(　　)

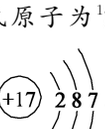
A.原子核内有 10 个中子的氧原子:$^{16}_{8}O$

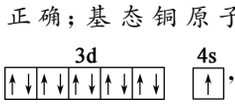
B.基态氯原子的结构示意图:

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$^{18}_{8}O$,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

,D 错误。

3.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

③2p 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,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。

4.某化学学习小组在学习元素周期律时提出了以下观点:

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ⅠA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^2np^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ⅠA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。

5.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:$HF>H_2O>NH_3$

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:$HF>H_2O>NH_3$,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。

6. 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”

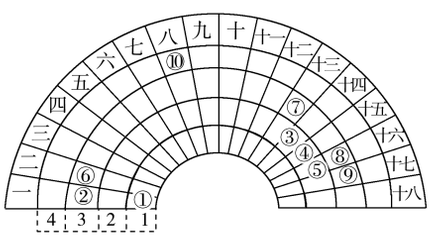
B. 电子排布在同一轨道时，最多只能排 2 个，且自旋相反

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 $1s^22s^2$、$1s^22s^22p^63s^2$，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。

7. 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气态氢化物反应，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 与其气态氢化物 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。

8. “嫦娥石”是我国首次在月球上发现的新矿物，主要由 Ca、Fe、P、O、Y（钇，原子序数比 Fe 大 13）组成。下列说法错误的是 （　　）

A. Ca 位于元素周期表的 s 区

B. 基态 Fe 成为阳离子时首先失去 4s 轨道上的电子

C. 基态磷原子核外有 9 种空间运动状态不同的电子

D. Y 位于元素周期表的第ⅠB 族

D　**解析**：根据元素周期表可知，Ca 位于元素周期表的 s 区，A 正确；Fe 为 26 号元素，基态 Fe 的价层电子排布式为 $3d^64s^2$，其成为阳离子时首先失去 4s 轨道上的电子，B 正确；基态磷原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^3$，核外电子占据 9 个原子轨道，故有 9 种空间运动状态不同的电子，C 正确；Y 为 39 号元素，位于元素周期表的第ⅢB 族，D 错误。

9. 元素周期表中某些过渡元素在生产生活中有着广泛的应用，下列说法正确的是 （　　）

A. Mn 可形成 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 两种简单离子，稳定性：$Mn^{2+}<Mn^{3+}$

B. 基态钛原子核外电子的空间运动状态有 22 种

C. 铜元素位于元素周期表的 d 区

D. 基态 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 中未成对电子数之比为 4∶5

D　**解析**：Mn^{2+} 的电子排布式为 $[Ar]3d^5$，Mn^{3+} 的电子排布式为 $[Ar]3d^4$，Mn^{2+} 的 3d 能级半充满，较 Mn^{3+} 稳定，A 错误；Ti 为 22 号元素，核外电子的排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$，核外电子的空间运动状态种类数等于原子轨道数，则有 1＋1＋3＋1＋3＋2＋1＝12 种，B 错误；基态铜原子的电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^1$，Cu 位于元素周期表 ds 区，C 错误；基态 Fe^{2+} 的电子排布式为 $[Ar]3d^6$，未成对电子数为 4，Fe^{3+} 的电子排布式为 $[Ar]3d^5$，未成对电子数为 5，故基态 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 中未成对电子数之比为 4∶5，D 正确。

10. 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，它们的性质相似。下列说法不正确的是 （　　）

A.氢氧化铍是两性氢氧化物

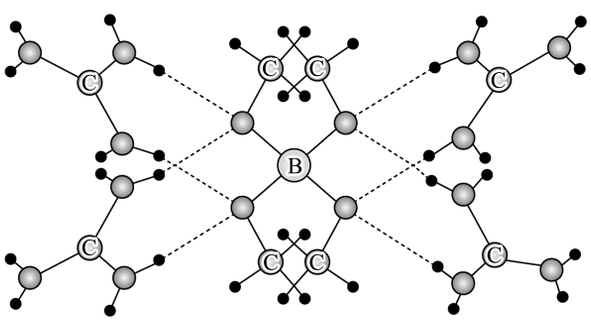
B.B、Si 的电负性数值相近

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”位置的两种元素，其电负性接近，性质相似，但原子半径相差较大，核外电子排布不同，故 C 项错误。

11. 一种含 B 化合物可用作吸附材料，其化学式为 $[C(NH_2)_3]_4[B(OCH_3)_4]_3Cl$，部分晶体结构如图所示。下列说法正确的是　（　）



A.原子半径：Cl＞O＞N＞C

B.元素的电负性：B＜C＜O＜N

C.基态碳原子的核外电子的运动状态有 4 种

D.基态氮原子的 2p 能级有三个轨道，它们相互垂直且能量相等

D　**解析**：C、N、O、Cl 四种原子中，Cl 的电子层是三层，其他原子的电子层只有两层，所以氯原子的半径最大；同周期元素从左到右，原子半径逐渐减小，所以半径大小顺序为 Cl＞C＞N＞O，A 项错误；同周期元素从左到右，电负性递增，则电负性：B＜C＜N＜O，B 项错误；基态碳原子核外有 6 个电子，各电子的运动状态均不相同，共有 6 种，C 项错误；基态氮原子的 $2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 三个轨道相互垂直，同一能级轨道上的电子能量相等，D 项正确。

12. 四种元素基态原子的核外电子排布结构信息如下表所示。下列叙述正确的是　（　）

元素	X	Y	Z	Q
结构信息	最外层电子数比次外层多 1 个	与 X 的能层数相同，有 3 个未成对电子	核外电子有 6 种不同的空间运动状态	M 层全满，N 层只有 3 个电子

A.电负性：X＞Y

B.同周期元素中第一电离能介于 X、Y 之间的元素有三种

C.Q 元素的常见化合价为＋5 价

D.Q、Z 元素分布在周期表中的同一分区

B　**解析**：X 原子的最外层电子数比次外层多 1 个，X 是 B；Y 原子与 B 的能层数相同，有 3 个未成对电子，Y 是 N；Z 原子的核外电子有 6 种不同的空间运动状态，Z 有 6 个原子轨道，Z 是 Na 或 Mg；Q 的 M 层全满，N 层只有 3 个电子，Q 是 Ga。同周期元素从左到右电负性依次增大，电负性：B＜N，故 A 错误；同周期元素中第一电离能介于 B、N 之间的元素有 Be、C、O，共三种，故 B 正确；Q 是 Ga，最外层有 3 个电子，常见化合价为＋3 价，故 C 错误；Q 是 Ga，在元素周期表中的 p 区，Z 代表的元素是 Na 或 Mg，位于 s 区，故 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（$Mg_2Si_3O_8\cdot nH_2O$）等化合物。下列叙述错误的是　（　）

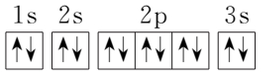
A.基态镁原子的核外电子排布式是 $1s^22s^22p^63s^2$

B.铝原子核外共有 5 种不同运动状态的电子

C.钠离子半径比铝离子半径大

D.铝的最高价氧化物对应水化物与钠的最高价氧化物对应水化物的溶液发生反应的离子方程式为 $Al(OH)_3+OH^-=\!=\!=[Al(OH)_4]^-$

B　**解析**：基态 Al 原子核外电子排布图为



，观察可知，原子中共有 5 种不同能级（分别为 1s、2s、2p、3s、3p）、13 种不同运动状态（指能层、能级、轨道方向和自旋状态各不相同）的电子，B 错误。

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

	A	
D	B	E
	C	

A.D、B、E 三种元素的第一电离能逐渐减小

B.电负性：C＞E

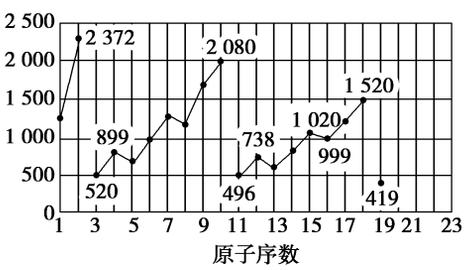
C.D、B、E 三种元素形成的简单离子的半径逐渐增大

D.气态氢化物的稳定性：D＜B＜E

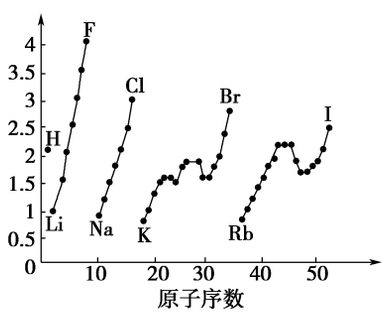
D　**解析**：B 元素的最高正化合价是最低负化合价绝对值的 3 倍，则最高正化合价为＋6 价，它的最高价氧化物为 BO_3，其中含氧 60%，设 B 的相对原

子质量为 M，则有 $\frac{M}{M+48}\times100\%=40\%$，解得 $M=32$，则 B 为 S 元素，可推知 A 为 O 元素，D 为 P 元素，E 为 Cl 元素，C 为 Se 元素。同一周期元素从左到右，元素的第一电离能呈增大趋势，但 D 为 P 元素，P 元素的 3p 轨道为半充满状态，较稳定，其第一电离能大于 S 元素，故 A 错误；同主族元素电负性随原子序数的增大而减小，则电负性：B>C，而同周期元素自左向右，电负性逐渐增大，则电负性：E>B，故电负性：E>C，故 B 错误；P、S、Cl 三种元素形成的简单离子，能层结构相同，原子序数越大，离子半径越小，故 C 错误；元素的非金属性越强，对应的氢化物越稳定，则气态氢化物的稳定性：D<B<E，故 D 正确。

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



甲



乙

A. 图甲可能表示原子的第一电离能随原子序数的变化关系

B. 图甲可能表示单质的熔点随原子序数的变化关系

C. 图乙可能表示原子的半径随原子序数的变化关系

D. 图乙不可能表示的电负性随原子序数的变化关系

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

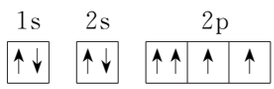
二、非选择题：本题共 4 小题，共 55 分。

16.（12 分）祖母绿是一种宝石，其主要成分为 $3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$，还含有少量的 Cr_2O_3。请回答下列问题：

(1) 基态 Si 原子的核外电子有_____种运动状态，核外电子占据的最高能级的电子云轮廓图为_____形。

(2) Be、Si、O 三种元素的电负性从大到小的顺序为_____。

(3) 某同学将基态氧原子的轨道表示式表示为



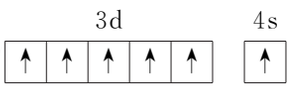
，其违背了_____；当激发态氧原子从 $1s^22s^22p^33p^1$ 状态变到 $1s^22s^22p^33s^1$，形成的是_____（填“发射”或“吸收”）光谱。

(4) 原子核外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，$+\frac{1}{2}$、$-\frac{1}{2}$ 称为电子的自旋磁量子数。基态铬原子的 3d 电子的自旋磁量子数可能的代数和为_____。

(5) 试推测第一电离能：I_1(Be)_____（填“>”或“<”）I_1(Al)，简述推测方法：_____。

(6) Be、Al 的电负性非常接近，导致 Be、Al 的化学性质相似。请写出 Be 溶于 NaOH 溶液的离子方程式：_____。

解析：(1) Si 为 14 号元素，基态 Si 原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^2$，其电子有 14 种运动状态，核外电子占据的最高能级 p 轨道的电子云轮廓图为哑铃形。(2) 一般来说金属元素的电负性小于 1.8，非金属元素的电负性大于 1.8，故 Be 的电负性最小，电负性：O>C>Si，故电负性从大到小的顺序为 O>Si>Be。(3) 根据核外电子排布图可知，其违背了泡利原理；当激发态氧原子从 $1s^22s^22p^33p^1$ 状态变到 $1s^22s^22p^33s^1$，形成的是发射光谱。(4) 基

态铬原子的价层电子排布式为 $3d^5 4s^1$，价层轨道表示式为 

，所以 3d 电子的自旋磁量子数的代数和为 $+\frac{5}{2}$ 或 $-\frac{5}{2}$。(5)Mg 与 Be 同主族，Be 的电子层数更少，原子半径更小，故 $I_1(Be)>I_1(Mg)$；Mg 与 Al 同周期，Mg 的最外层电子排布式为 $2s^2$，是全充满状态，比较稳定，Al 的最外层电子排布式为 $3s^2 3p^1$，故 $I_1(Mg)>I_1(Al)$，可推知 $I_1(Be)$ 大于 $I_1(Al)$。(6)Be、Al 的电负性非常接近，导致 Be、Al 的化学性质相似，Be 溶于 NaOH 溶液的离子方程式为 $Be+2OH^-+2H_2O=\!=\!=[Be(OH)_4]^{2-}+H_2\uparrow$。

答案：(1)14　哑铃

(2)O＞ Si＞Be

(3)泡利原理　发射

(4)$+\frac{5}{2}$ 或 $-\frac{5}{2}$

(5)＞　Mg 与 Be 同主族，同主族元素从上到下，第一电离能呈现减小的趋势，Mg 与 Al 同周期，Mg 的第一电离能大于 Al 的第一电离能，故 Be 的第一电离能大于 Al 的第一电离能

(6)$Be+2OH^-+2H_2O=\!=\!=[Be(OH)_4]^{2-}+H_2\uparrow$

17.(15 分)第四周期过渡元素 Cr、Mn、Fe、Co、Cu 可与 C、H、O 形成多种化合物。方钴矿化合物是典型的热电材料，在环境污染和能源危机日益严重的今天，进行新型热电材料的研究具有重要的现实意义。元素 Mn、Fe、Co 的电离能如下：

元素	电离能/(kJ·mol^{-1})				
	I_1	I_2	I_3	I_4	……
Mn	717	1 509	3 248	4 940	……
Fe	462.5	1 561.9	2 957	5 290	……
Co	760.4	1 648	3 232	4 950	……

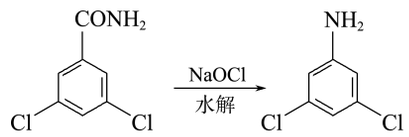
(1)基态钴原子的价层电子排布式为_____，气态 Mn^{2+} 再失去一个电子比气态 Fe^{2+} 再失去一个电子难，其原因是_____。

(2)合成氨工业中，原料气在进入合成塔前需经过铜氨溶液处理，目的是除去其中的 CO，反应为 $[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3(CO)]^+$。

①该反应中涉及的非金属元素中第一电离能最大的是_____(填元素符号，下同)，未成对电子数最多的元素是_____。

②Cu^+ 核外有_____种运动状态不同的电子。

(3)Sb 是第五周期第Ⅴ A 族元素，其同族元素可用于研制农药，例如 3,5-二氯苯胺是农用杀菌剂的关键中间体，可由如图方法合成。



3,5-二氯苯胺

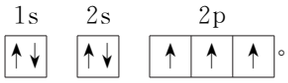
甲　　乙

①化合物甲中 O、N、C、H 的电负性由小到大的顺序为_____。

②化合物乙中氮原子的轨道表示式为_____。

③基态 Sb 的价层电子排布式为_____。

④基态 O^{2-} 核外电子云的伸展方向有_____种；基态 Cu^{2+} 核外有_____个能级。

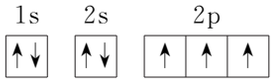
解析：(1)已知 Co 是 27 号元素，其核外电子排布式为 $[Ar]3d^7 4s^2$，则基态钴原子的价层电子排布式为 $3d^7 4s^2$。Mn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^5$，为半充满的稳定结构，再失去一个电子需要的能量高，Fe^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^6$，易失去一个电子，所以 Fe^{2+} 再失去一个电子比 Mn^{2+} 容易。(2)①由题干信息可知，该反应中涉及的非金属元素为 H、C、N、O 四种，根据同周期元素从左往右元素的第一电离能呈增大趋势，第ⅡA、ⅤA 族元素的比较反常可知，其中第一电离能最大的是 N。H、C、N、O 四种元素的核外未成对电子数依次为 1、2、3、2，则未成对电子数最多的元素是 N。②已知 Cu 是 29 号元素，根据泡利原理可知，Cu^+ 核外有 28 种运动状态不同的电子。(3)①根据同周期元素从左往右电负性依次增大，同主族元素从上往下电负性依次减小可知，化合物甲中 O、N、C、H 的电负性由小到大的顺序为 H＜C＜N＜O。②氮原子核外有 7 个电子，轨道表示式为 1s  2s 2p。③由题干信息可知，Sb 是第五周期第ⅤA 族元素，则基态 Sb 的价层电子排布式为 $5s^2 5p^3$。④基态 O^{2-} 的电子占据的原子轨道有 1s、2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$，则基态 O^{2-} 核外电子云的伸展方向共 5 种；Cu 是 29 号元素，故基态 Cu^{2+} 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$，则其核外有 6 个能级。

答案：(1)$3d^7 4s^2$　Mn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^5$，

为半充满的稳定结构，再失去一个电子需要的能量高，Fe^{2+}的价层电子排布式为$3d^6$，易再失去一个电子，所以Fe^{2+}再失去一个电子比Mn^{2+}容易

(2)①N　N　②28

(3)①H＜C＜N＜O　②



③$5s^25p^3$　④5　6

18.(12分)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^2np^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_____。

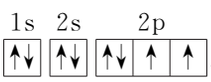
(2)C元素的基态原子的轨道表示式为_____。

(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$3s^23p^2$，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)。

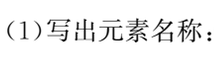
(5)E元素基态原子的价层电子排布式是_____，在元素周期表中的位置是_____，其最高价氧化物的化学式是_____。

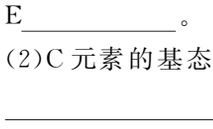
解析：A元素的原子最外层电子排布式为ns^1，则A为第ⅠA族元素、Cr或Cu；B元素的基态原子价层电子排布式为ns^2np^2，则B为第ⅣA族元素；C元素位于第二周期且原子中p能级与s能级电子总数相等，则C为氧元素；D元素基态原子的M能层的p能级中有3个未成对电子，则D为磷元素；E元素基态原子有5个未成对电子，则E为25号锰元素。(1)C、D、E元素名称依次为氧、磷、锰。(2)氧原子的核电荷数为8，则根据构造原理、能量最低原理、洪特规则和泡利原理，其轨道表示式为



。(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H：：H；CO_2分子的结构式是O═C═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$SiO_2+2OH^-=\!=\!=SiO_3^{2-}+H_2O$。(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$3s^23p^2$，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O＞P＞Si＞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ⅦB族，所以价层电子排布式为$3d^54s^2$，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

(2)

(3)　O═C═O　$SiO_2+2OH^-=\!=\!=SiO_3^{2-}+H_2O$

(4)O＞P＞Si＞Li

(5)$3d^54s^2$　第四周期第ⅦB族　Mn_2O_7

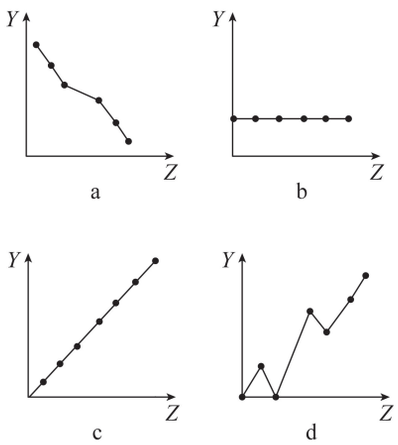
19.(16分)Ⅰ.光伏材料是指能将太阳能直接转换成电能的材料，又称太阳电池材料，只有半导体材料具有这种功能。可作太阳能电池材料的有单晶硅、多晶硅、非晶硅、GaAs、CaAlAs、InP、CdS、CdTe、CuInSe等。

(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_____。

Ⅱ.(4)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_____。

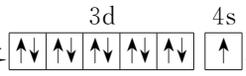
②第三周期元素的最高化合价_____。

③F^-、Na^+、Mg^{2+}、Al^{3+}的离子半径_____。

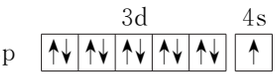
(5)元素X、Y、Z、M、N均为短周期主族元素，且原子序数依次增大，已知Y元素原子最外层电子数与核外电子总数之比为3∶4，M元素原子的最外层电子数与能层数之比为4∶3，N^-、Z^+、X^+的离子半径逐渐减小；化合物XN常温下为气体。据此回答：

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)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$1s^22s^22p^63s^23p^2$或$[Ne]3s^23p^2$；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$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^1$，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

。(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：S＞P＞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。(4)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。(5)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)第四周期第ⅥA族　$1s^22s^22p^63s^23p^2$(或$[Ne]3s^23p^2$)　4p　

(2)S＞P＞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

(4)①b　②c　③a

(5)①$HClO_4$　②$SiO_2+2C\overset{高温}{=\!=\!=}Si+2CO\uparrow$

第二章 分子结构与性质

单元概览

学习导航

我们在生活、学习中有这样的经验，水结冰时体积反常膨胀，气体在一定条件下会凝结为固体或液体，若不断地升高温度，则可实现“雪花→水→水蒸气”的变化；试管壁上附着的硫可以用 CS_2 清洗；NH_3、HCl、乙醇等极易溶于水，醇和羧酸的同系物随着烃基的增长，物质在水中的溶解度逐渐减小。产生这些现象的原因是什么？这就需要了解分子结构与性质。分子结构的研究主要包括共价键的形成及键参数、分子多样的空间结构与杂化方式、分子内部的作用力与分子间的作用力等，这些知识对于理解物质性质、推动科技进步具有重要意义。

在本章的学习中，我们将获得以下知识及能力：

1.认识分子中原子间存在相互作用，知道共价键的主要类型、特征和区别，利用键参数解释物质的某些性质。

2.利用价层电子对互斥模型和杂化轨道理论判断分子的空间结构。

3.基于对分子结构以及分子间存在相互作用的认识，理解分子结构对物质性质的影响。

通过本章的学习，我们能够在分子水平上，从分子结构的视角认识物质的性质，进一步形成有关物质结构的基本观念，提升化学学科核心素养。

学习目标

1.能说出共价键的主要类型、特征与区别，能说明乙烷、乙烯和乙炔等物质的成键类型，能利用键参数解释物质的某些性质。

2.能根据给定的信息分析常见简单分子的空间结构，能利用价层电子对互斥模型和杂化轨道理论预测并解释简单的共价分子的空间结构。

3.能利用电负性判断共价键的极性，能根据共价分子的结构特点说明简单分子的某些性质，能说明分子间作用力（含氢键）对物质熔点、沸点等性质的影响，能列举含有氢键的物质及其性质特点，知道氢键对于生命的重大意义。

4.能根据键的极性和分子结构特点来判断分子的极性，并据此对分子的一些典型性质及其应用做出解释。

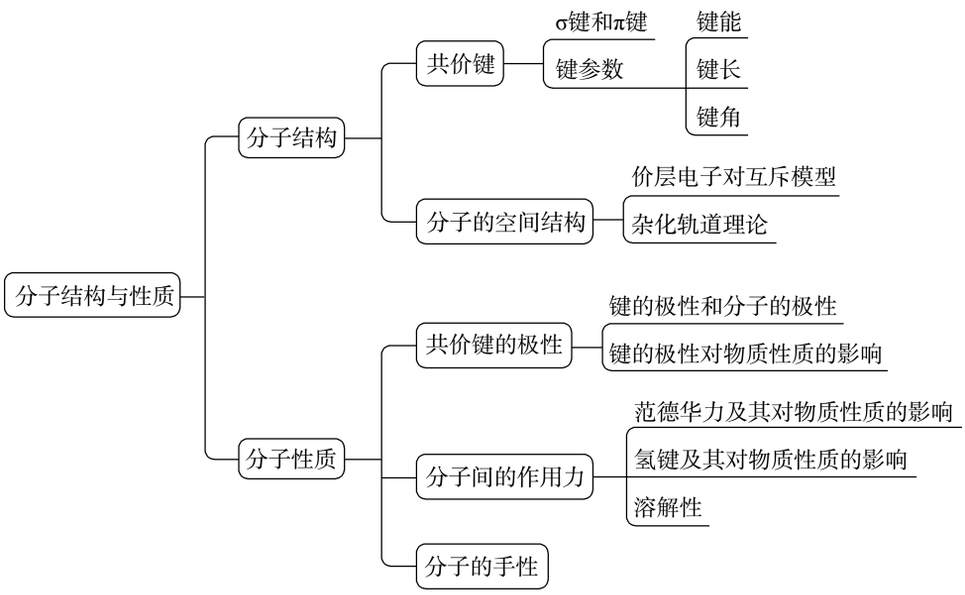
核心概念

在理解分子结构的基础上，进一步认识和解释物质的性质，促进化学学科观念的发展。

学法指导

1.要充分利用必修阶段及第一章所学化学知识，共价键的形成与分类、电子式的书写、键能与物质的稳定性关系、原子轨道的重叠等知识都是学习分子结构与性质的重要理论基础。

2.要学习将化学知识结构化的方法。将化学知识结构化，既可以锻炼思维能力，又有助于我们应用结构化的化学知识解决问题。要学会用思维导图构建知识体系，通过思维导图，将知识联系起来，形成体系。如“分子结构与性质”可构建以下思维导图：

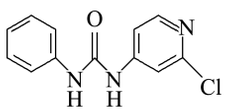


3.运用模型、实物、图片资料来形象地学习化学知识。如可以利用橡皮泥和牙签制作甲烷、氨、水分子的球棍模型。构建分子结构模型，能分析分子的结构并预测分子的性质。

4.要注重实验探究。化学教学以实验为基础，化学实验是人类得以正确认识世界的重要手段。

单元任务

有报道称，某地现代高效设施农业示范园里，有许多西瓜未成熟就竞相裂开。专家通过走访发现，有农户在出现大量裂瓜之前使用了膨大剂，可能是膨大剂使用时机不当造成这一结果。同时，专家表示，只要是在正常使用剂量范围内，膨大剂是安全的。氯吡苯脲是一种常用的膨大剂，是经国家批准使用的植物生长调节剂，其分子结构如下：



请思考以下问题并与同学交流讨论。

1. 1 个氯吡苯脲分子中存在多少个 σ 键和 π 键？氮原子的杂化轨道类型是什么？

2.膨大剂能在动物体内代谢，其产物较为复杂，有 H_2O、NH_3、CO_2 等。H_2O、NH_3、CO_2 分子的空间结构分别是什么形状？请用共价键知识解释 H_2O 分子比 NH_3 分子稳定的原因。H_2O、NH_3、CO_2 中哪个熔、沸点最高？请预测 NH_3 和 CO_2 在水中的溶解度大小。

★★★

探·究·构·建

第一节　共价键

第1课时　共价键

学习任务目标

1.能从微观角度分析共价键的形成粒子、类型，能辨识物质中含有的共价键。
2.能辨识共价键中σ键和π键，熟练判断分子中σ键和π键的个数。

○ 问题式预习 ○

一、共价键的形成与特征

1.共价键的形成

(1)概念：原子间通过共用电子对所形成的相互作用。

(2)成键的粒子：一般为非金属原子(相同或不相同)或金属原子与非金属原子。

(3)本质：原子间通过共用电子对(即原子轨道重叠)产生的强烈作用。

(4)形成条件：非金属元素的原子之间形成共价键，大多数电负性之差小于1.7的金属原子与非金属原子之间形成共价键。

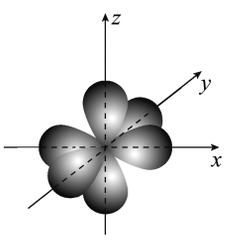
2.共价键的特征

(1)饱和性

按照共价键的共用电子对理论，一个原子有几个未成对电子，便可和几个自旋相反的电子配对成键，这就是共价键的饱和性。

(2)方向性

除s轨道呈球形对称外，其他原子轨道在空间都具有一定的分布特点。在形成共价键时，原子轨道重叠得越多，电子在核间出现的概率越大，所形成的共价键就越牢固，因此共价键将尽可能沿着电子出现概率最大的方向形成，所以共价键具有方向性，如图所示。



◇想一想

(1)为什么水分子中的三个原子不在一条直线上？

(2)NH_3分子中为什么N是1个，而H为3个？

提示：(1)共价键的方向性导致水分子中的三个原子不在一条直线上。

(2)N的最外层有3个未成对电子，H有1个未成对电子，形成共价键时每个N只需与3个H分别形成3个共用电子对即可达到稳定状态，共价键的饱和性决定了分子中H的个数。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

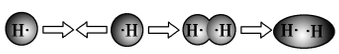
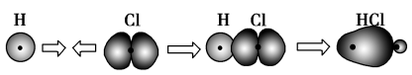
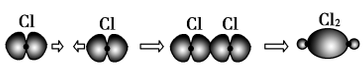
(1)共价键的饱和性是由成键原子的未成对电子数决定的。　(　√　)

(2)共价键的饱和性决定了分子内部原子的数量关系。　(　√　)

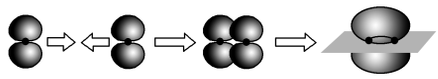
(3)共价键的方向性是由成键原子轨道的方向性决定的。　(　√　)

二、共价键类型（按成键原子的原子轨道重叠方式分类）

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	s-s 型	 H—H 的 s-s σ 键的形成
	s-p 型	 H—Cl 的 s-p σ 键的形成
	p-p 型	 Cl—Cl 的 p-p σ 键的形成
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 π 键的形成
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.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。

◇练一练

判断正误（正确的打“√”，错误的打“×”）。

(1)σ 键和 π 键都只存在于共价分子中。（ × ）

(2)两个原子间可以只形成 σ 键，但不能只形成 π 键。（ √ ）

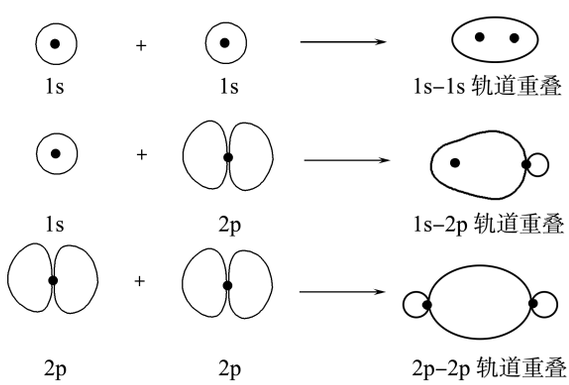
(3)氢原子只能形成 π 键，氮原子可以形成 σ 键和 π 键。（ × ）

○ 任务型课堂 ○

任务 1 共价键的特征与类别

探究活动

共价键形成的本质就是电子云的重叠，电子云重叠越多，分子越稳定。两个原子的未成对电子，只有自旋相反，才能配对形成一个共价键。不同轨道之间的相互重叠示意图如下所示：



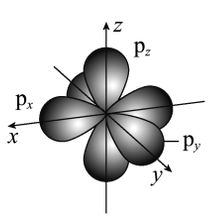
活动 1　所有共价键都有饱和性吗？为什么氢分子是 H_2，而不是 H_3？

提示：现代价键理论认为，一个原子有几个未成对电子，便可和几个自旋相反的电子配对成键，因此所有共价键都有饱和性；根据氢原子电子排布，每个氢原子只有一个未成对电子，只能形成一个共价键，所以氢分子是 H_2，而不是 H_3。

活动 2　为什么除 s 电子云与 s 电子云重叠时没有方向外，s 电子云与 p 电子云、p 电子云与 p 电子云均是沿 p 电子云轨道的键轴方向重叠？这体现了共价键的什么性质？

提示：电子云沿这样的方向重叠的程度最大，最稳定；而 s 电子云呈球形对称，沿任何方向重叠都相同。共价键的这种性质称为共价键的方向性。

活动 3　氮原子中未成对电子的原子轨道如图所示。2 个氮原子沿 x 轴方向相互靠近时，有几组原子轨道进行重叠？形成的共价键类型是什么？



提示：有 3 组原子轨道进行重叠（$2p_x$ 与 $2p_x$“头碰头”

重叠，$2p_y$ 与 $2p_y$、$2p_z$ 与 $2p_z$“肩并肩”重叠）。形成的共价键既有σ键（1个），又有π键（2个）。

【任务总结】

共价键的方向性和饱和性

（1）共价键的饱和性是由成键原子的未成对电子数决定的，它决定了分子的组成。

（2）共价键的方向性是由成键原子的轨道的方向性决定的，它决定了分子的空间结构。

（3）所有的共价键都有饱和性，但不是所有的共价键都有方向性，如两个1s轨道重叠形成的s-s σ键没有方向性。

评价活动

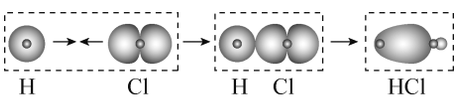
1. 下列化学用语表述错误的是 （　　）

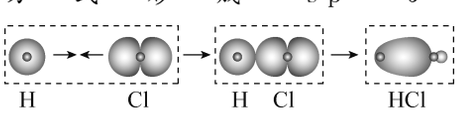
A. H_2 分子中σ键的电子云轮廓图为

B. HCl 的共价键的电子云轮廓图为

C. p-p σ键的电子云轮廓图为

D. HCl 分子中σ键的形成：



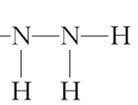
C　**解析**：s电子云轮廓图为球形，H_2 分子中两个1s电子云发生重叠形成σ键，则电子云轮廓图为，A正确；HCl的共价键为σ键，电子云轮廓图应呈轴对称，图示表示正确，B正确；正确的电子云轮廓图为，C错误；H和Cl形成HCl分子时，H的1s轨道与Cl的3p轨道通过“头碰头”的方式形成s-p σ键，即

，D正确。

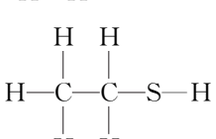
2. 下列分子的结构式与共价键的饱和性不相符的是 （　　）

A. H_2O_2：H—O═O—H

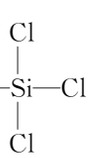
B. N_2H_4：



C. C_2H_5SH：



D. $SiHCl_3$：



A　**解析**：由共价键的饱和性可知，C、Si均形成4个共价键，H形成1个共价键，N形成3个共价键，O、S均形成2个共价键。H_2O_2 中两个氧原子间是单键，且每个氧原子与1个氢原子再形成1个单键，即每个氧原子形成2个共价键，A错误。

3. 下列说法正确的是 （　　）

A. Cl_2 是双原子分子，H_2S 是三原子分子，这是由共价键的方向性决定的

B. 并非所有的共价键都有方向性

C. H_2O 与 H_2S 的空间结构相同，这是由共价键的饱和性决定的

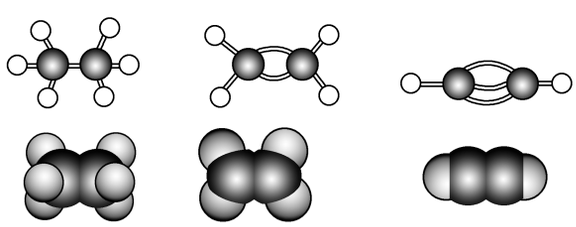
D. 两原子轨道重叠后，电子在两核间出现的概率减小

B　**解析**：Cl_2 是双原子分子，H_2S 是三原子分子，这是由共价键的饱和性决定的，A错误；s-s σ键无方向性，B正确；H_2O 与 H_2S 的空间结构相同，这与共价键的饱和性无关，C错误；两个原子轨道重叠后，电子在两核间出现的概率增大，D错误。

任务2 σ键和π键的判断与性质

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：乙烷分子中有7个σ键，0个π键；乙烯分子中有5个σ键，1个π键；乙炔分子中有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原子均以σ键分别结合成 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。

【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。

评价活动

1. 香蕉产于南方，运输到北方之前是未成熟的，但买到的却是成熟的香蕉，这是因为在香蕉上喷洒了催熟剂。乙烯就是一种常用的催熟剂，下列对于乙烯中化学键的分析正确的是　　(　　)

A.乙烯分子中有一个 σ 键、一个 π 键

B.乙烯在发生加成反应时，断裂的是碳原子间的 σ 键

C.乙烯可以在一定条件下制得氯乙烯，该过程断裂的是 C—H σ 键

D.乙烯分子中的 σ 键的电子云图形是镜面对称的

C　**解析**：乙烯分子中存在 4 个 C—H σ 键和 1 个 C—C σ 键，同时还含有 1 个 C—C π 键，A 错误；σ 键要比 π 键稳定，故乙烯在发生加成反应时断裂的是 C—C π 键，B 错误；由乙烯制得氯乙烯可看作乙烯中的一个氢原子被氯原子取代，故断裂的是 C—Hσ 键，C 正确；σ 键的电子云图形是轴对称的，D 错误。

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. 下列关于共价键的说法不正确的是　　(　　)

A.H_2S 分子中共用电子对偏向 S，是因为 S 的电负性比 H 大

B.N_2 分子中有一个 σ 键、两个 π 键

C.两个原子形成共价键时只能有一个 σ 键

D.共价键都有饱和性和方向性

D　**解析**：硫化氢是共价化合物，S 的电负性大于 H，所以共用电子对偏向 S，故 A 正确；N_2 分子中存在 N≡N，则有一个 σ 键、两个 π 键，故 B 正确；两个原子间只能形成 1 个 σ 键，两个原子之间形成的双键中，含有一个 σ 键和一个 π 键，两个原子之间形成的三键中含有一个 σ 键和两个 π 键，故 C 正确；s-s σ 键没有方向性，故 D 错误。

4. (1)1 mol 丙酮（$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$）分子中含有 σ 键的数目为_____。

(2)N_2 分子中含有_____个 σ 键和_____个 π 键。

(3)丁烯二酸（HOOCCH═CHCOOH）分子中含有_____个 σ 键和_____个 π 键。

(4)N_2F_2 分子中所有原子最外层均满足 8 电子稳定结构，则该分子中两个氮原子间的共价键组成为_____个 σ 键和_____个 π 键。

答案：(1)$9\times6.02\times10^{23}$　(2)1　2　(3)11　3　(4)1　1

课后素养评价（六）　共价键

建议用时：30分钟

基础巩固

1.从电负性的角度判断下列元素的原子之间易形成共价键的是　　（　　）

A.K和Cl　　B.H和F

C.K和F　　D.Ca和O

B　**解析**：一般电负性相差不大的非金属元素原子之间易形成共价键。

2.下列分子中既含σ键，又含π键的是　　（　　）

A.C_2H_4　　B.CH_4　　C.HCl　　D.HF

A　**解析**：C_2H_4的结构简式为$CH_2{=}CH_2$，其分子中既含σ键，又含π键，A正确；CH_4分子中仅含有σ键，B错误；HCl分子中仅含有σ键，C错误；HF分子中仅含有σ键，D错误。

3.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$3s^23p^5$，故Cl_2中是两个氯原子的p轨道“头碰头”重叠形成σ键。

4.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

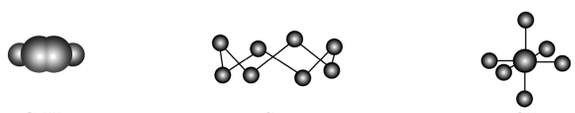
B.当原子形成分子时，首先形成σ键，可能形成π键

C.σ键的电子云图形是轴对称的，π键的电子云图形是镜面对称的

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，是轴对称的，而π键由两个p轨道“肩并肩”重叠形成，重叠程度小，是镜面对称的，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。

5.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

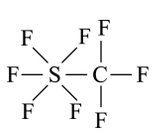
B.SF_6是由非极性键构成的分子

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$\frac{32\ \text{g}}{8\times32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times8=1\ \text{mol}$，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。

6.下列关于SF_5—CF_3的说法正确的是　　（　　）



A.分子中有σ键和π键

B.C—F是s-p σ键

C.分子中不是所有原子最外层都满足8电子稳定结构

D.0.1 mol SF_5—CF_3分子中有8 mol电子

C　**解析**：该分子中只有共价单键，则分子中只有σ键，没有π键，故A错误；C—F是sp^3-p σ键，故B错误；一个SF_5—CF_3分子中有94个电子，则0.1 mol SF_5—CF_3分子中有9.4 mol电子，故D错误。

7.石灰氮（$CaCN_2$）是一种氮肥，与土壤中的H_2O反应生成氰胺（H_2N—C≡N），氰胺可进一步转化为尿素[$CO(NH_2)_2$]。下列有关说法正确的是　　（　　）

A.H_2O 的电子式为 $H^+[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}H^+$

B.1 个 $H_2N—C\equiv N$ 分子中含 3 个 σ 键

C.$H_2N—C\equiv N$ 分子中 σ 键与 π 键的个数之比为 2∶1

D.已知 $CO(NH_2)_2$ 中含有 C═O，1 个 $CO(NH_2)_2$ 分子中含有 2 个 π 键

C　**解析**：H_2O 是共价化合物，电子式为 $H\overset{\times}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\overset{\times}{:}H$，A 错误；单键都是 σ 键，三键中含有 1 个 σ 键、2 个 π 键，1 个 $H_2N—C\equiv N$ 分子中含 4 个 σ 键、2 个 π 键，故 σ 键与 π 键的个数之比为 2∶1，B 错误，C 正确；1 个 $CO(NH_2)_2$ 分子中只有 1 个双键，其余为单键，故 1 个 $CO(NH_2)_2$ 分子中含有 1 个 π 键，D 错误。

拓展提高

8.下列说法错误的是　（　　）

A.在 1 个 CH_2═CHC≡N 分子中含有6 个σ 键、3 个π 键

B.两个原子形成的多重共价键中 π 键可以是一个或多个

C.s 电子间形成的键一定是 σ 键，p 电子间形成的键一定是 π 键

D.共价键一定有原子轨道的重叠

C　**解析**：原子轨道以“头碰头”方式相互重叠形成的共价键为 σ 键，以“肩并肩”方式相互重叠形成的共价键为 π 键，两个 p 轨道以“头碰头”的方式相互重叠，形成的就是 σ 键，C 错误。

9.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

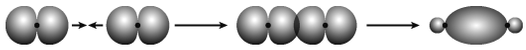
C.CN^- 与 N_2 结构相似，CH_2═CHCN 分子中 σ 键与 π 键数目之比为 2∶1

D.气体单质中一定存在 σ 键，可能存在 π 键

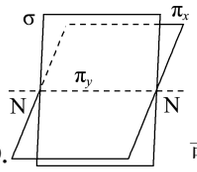
D　**解析**：σ 键是轴对称的，π 键是镜面对称的，则对称性不同，故 A 正确；HCl 分子中的共价键是 H 原子的 1s 轨道与 Cl 原子的 3p 轨道形成的 s-p σ 键，故 B 正确；CH_2═CHCN 分子中含有 6 个 σ 键和 3 个 π 键，其数目之比为 2∶1，故 C 正确；稀有气体是单原子分子，分子中不存在共价键，所以稀有气体中没有 σ 键，故 D 错误。

10.下列与 σ 键和 π 键有关的说法正确的是　（　　）

A.σ 键是原子轨道以“头碰头”的方式重叠形成的共价键，π 键是原子轨道以“肩并肩”的方式重叠形成的共价键

B.  描述的是 π 键的形成过程

C.烯烃中碳原子的原子轨道以“头碰头”的方式重叠比以“肩并肩”的方式重叠的程度小，所以 σ 键比 π 键活泼

D. 

可以表示 N_2 中 σ 键和π 键存在的情况

A　**解析**：两个原子轨道以“头碰头”的方式重叠形成的是 σ 键，两个原子轨道以“肩并肩”的方式重叠形成的是 π 键，A 项正确；B 项描述的是原子轨道“头碰头”重叠形成 σ 键的过程，B 项错误；烯烃中碳原子间形成 σ 键时电子云的重叠程度大于形成 π 键时电子云的重叠程度，故 σ 键比 π 键活泼性差，C 项错误；2 个 π 键应相互垂直，D 项错误。

11.按要求完成下列各题：

(1)有以下 8 种分子：①HF，②Cl_2，③H_2O，④N_2，⑤C_2H_4，⑥C_2H_6，⑦H_2O_2，⑧HCN(H—C≡N)，其中只含有 σ 键的是_____(填序号，下同)；既含有 σ 键，又含有 π 键的是_____。

(2)X、Y、Z 是元素周期表中的短周期元素，其中 X、Y 同周期，Y、Z 同主族，Y 原子最外层 p 轨道上的电子数等于前一电子层电子总数，X 原子最外层的 p 能级中只有一个轨道填充了 2 个电子，而且这三种元素可以形成化合物 YX_2、ZX_2。根据上述信息回答下列问题：

①写出元素符号：X_____，Y_____，Z_____。

②YX_2 分子中含_____个 σ 键、_____个 π 键。

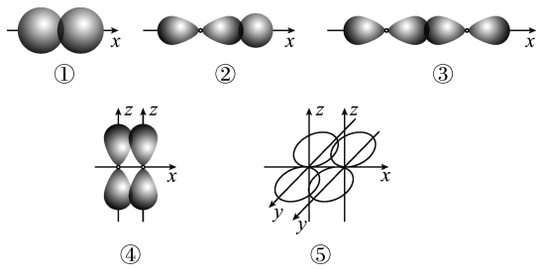
解析：(1)只含有 σ 键的是①②③⑥⑦；乙烯分子中有碳碳双键，氮气分子和 HCN 中都有三键，既含有 σ 键又含有 π 键的是④⑤⑧。(2)X、Y、Z 元素分别是 O、C、Si。CO_2 分子的结构式为 O═C═O，其中含 2 个 σ 键、2 个 π 键。

答案：(1)①②③⑥⑦　④⑤⑧

(2)①O　C　Si　②2　2

创新应用

12.如图所示为不同类型共价键形成时电子云重叠情况：



①　②　③　④　⑤

(1)其中形成的化学键是轴对称的有_____(填序号)。

(2)下列物质中,通过方式①形成化学键的是_____(填字母序号,下同);通过方式②形成化学键的是_____;只通过方式③形成化学键的是_____;同时以③④⑤三种方式形成化学键的物质是_____。

A.Cl_2　B.HCl　C.N_2　D.H_2

(3)某有机物分子的结构简式为 $CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$,该分子中有_____个σ键,有_____个π键,_____(填"有"或"没有")非极性键。

解析:(1)形成的化学键呈轴对称的情况:两个s轨道以"头碰头"方式重叠形成稳定的σ键,s轨道与p轨道以"头碰头"方式重叠形成稳定的σ键,两个p轨道以"头碰头"方式重叠形成稳定的σ键;故选①②③。(2)方式①中两个s轨道以"头碰头"方式重叠形成稳定的σ键,故氢气符合题意,选D;方式②中s轨道与p轨道以"头碰头"方式重叠形成稳定的σ键,故氯化氢符合题意,选B;方式③中两个p轨道以"头碰头"方式重叠形成稳定的σ键,故氯气符合题意,选A;同时以③④⑤三种方式形成化学键的物质是氮气,两个氮原子通过2p轨道形成σ键,同时p轨道以"肩并肩"的方式重叠形成2个π键,选C。(3) $CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$ 中存在碳氢键、碳碳双键、碳碳单键、碳氧双键、碳氧单键、氢氧键,一个该分子中有8个σ键,碳碳双键、碳氧双键中各有1个π键,碳碳单键、碳碳双键为非极性键。

答案:(1)①②③

(2)D　B　A　C

(3)8　2　有

第2课时　键参数——键能、键长与键角

学习任务目标

1.了解共价键键参数的含义,能用键能、键长、键角说明简单分子的某些性质。

2.通过认识共价键的键参数对物质性质的影响,探析微观结构对宏观性质的影响。

○ 问题式预习 ○

一、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。键能通常是298.15 K、101 kPa条件下的标准值,单位是$kJ\cdot mol^{-1}$。

2.应用

(1)判断共价键的稳定性

原子间形成共价键时,原子轨道重叠程度越大,释放能量越多,所形成的共价键键能越大,共价键越稳定。

(2)判断分子的稳定性

一般来说,结构相似的分子,共价键的键能越大,分子越稳定。

(3)计算反应热

ΔH=反应物的总键能−生成物的总键能。

特别提醒　由同种原子形成的共价键的键能:单键<双键<三键。

◇练一练

判断正误(正确的打"√",错误的打"×")。

(1)N—H的键能是很多分子中的N—H的键能的平均值。　(　√　)

(2)O—H的键能是指在298.15 K、101 kPa下,1 mol气态分子中1 mol O—H解离成气态原子所吸收的能量。　(　√　)

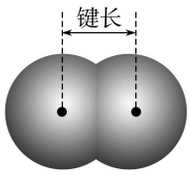
(3)C═C的键能等于C—C的键能的2倍。(　×　)

(4)σ键一定比π键牢固。　(　×　)

二、键长

1.概念

构成化学键的两个原子的核间距。因此原子半径决定共价键的键长，原子半径越小，共价键的键长越短。



2.应用

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。

◇想一想

根据表中的 HCl、HBr 和 HI 的键长、键能的数据和热分解温度，思考它们之间的相关性并说明分子的结构如何影响分子的化学性质。

键	键长/pm	键能/($kJ\cdot mol^{-1}$)	HX 的热分解温度/℃
H—Cl	127.4	431.8	1 000
H—Br	141.4	366	600
H—I	160.9	298.7	300

提示：共价键的键长越短，键能越大，该共价键越稳定，含该键的分子越稳定，越不容易分解。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)双原子分子中化学键键长越长，分子越稳定。

(　×　)

(2)键长：H—I＞H—Br＞H—Cl、C—C＞C═C＞C≡C。

(　√　)

(3)键长的大小与成键原子的半径和成键数目有关。

(　√　)

三、键角

1.概念

在多原子分子中，两个相邻共价键之间的夹角。

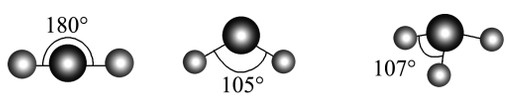
2.应用

在多原子分子中键角是一定的，这表明共价键具有方向性，因此键角影响着共价分子的空间结构。

3.根据空间结构填写下列分子的键角

分子空间结构	键角	实例
正四面体形	109°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、CH≡CH

4.部分键角图解

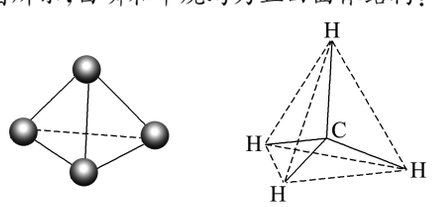


CO_2　　H_2O　　NH_3

特别提醒　键长和键角的数值可通过晶体的 X 射线衍射实验获得。

◇想一想

(1)如图所示，白磷和甲烷均为正四面体结构：



白磷的结构　　甲烷的结构

它们的键角是否相同，为什么？

(2)实验测得 H_2S 为共价化合物，H—S—H 的夹角为 92.3°，两个 H—S 的键长相同，则 H_2S 的空间结构是什么？

提示：(1)不同，白磷分子的键角是指 P—P—P 之间的夹角，为 60°；而甲烷分子的键角是指 H—C—H 之间的夹角，为 109°28′。

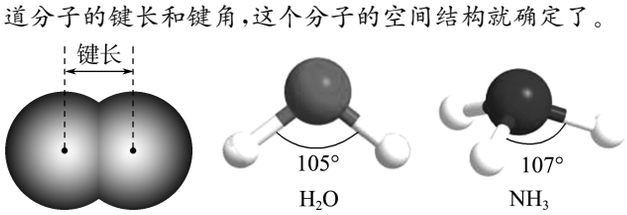
(2)H_2S 分子是 V 形结构。

○ 任务型课堂 ○

任务 键参数及其应用

探究活动

运用衍射谱、光谱等物理方法能够测定分子和晶体中原子间的距离、分子空间结构以及分子中化学键的强度等。一般而言，借助于数学和量子力学方法，可将衍射谱或光谱信息通过简单的计算转换为键参数。键能与键长是衡量共价键稳定性的参数，键长和键角是描述分子空间结构的参数。一般来说，如果知道分子的键长和键角，这个分子的空间结构就确定了。



H_2O　　NH_3

活动 1　根据元素周期律可知 NH_3 的稳定性强于 PH_3，你能利用键参数加以解释吗？

提示：键长：N—H＜P—H，键能：N—H＞P—H，因

此 NH_3 更稳定。

活动 2 N_2、O_2、F_2 与 H_2 的反应能力依次增强，如何从键能的角度理解这一化学事实？

提示：键能：H—F＞H—O＞H—N，而键长：H—F＜H—O＜H—N，说明分子的稳定性：HF＞H_2O＞NH_3，所以 N_2、O_2、F_2 跟 H_2 的反应能力依次增强。

活动 3 一般来说，键长越短、键能越大。但为什么 F—F 键长短、键能小？

提示：氟原子的半径很小，因此其键长短，而由于键长短，两个氟原子形成共价键时，原子核之间的距离很近，排斥力很大，因此键能不大，F_2 的稳定性差，很容易与其他物质反应。

活动 4 已知 N—N、N＝N 和 N≡N 键能之比为 100∶217∶490，而 C—C、C＝C、C≡C 键能之比为 100∶177∶234。如何用这些数据解释氨分子不容易发生加成反应而乙烯和乙炔容易发生加成反应？

提示：键能数据表明，N≡N 的键能大于 N—N 的键能的三倍，N＝N 的键能大于 N—N 的键能的两倍；而 C≡C 的键能却小于 C—C 的键能的三倍，C＝C 的键能小于 C—C 的键能的两倍。说明乙烯和乙炔中的 π 键不牢固，故乙烯和乙炔均易发生加成反应，而氮分子中N≡N非常牢固，所以氮分子不易发生加成反应。

【任务总结】

1.键能的应用

(1)表示共价键的强弱：键能越大，共价键越稳定。

(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。

评价活动

1.下列关于键长、键能和键角的说法正确的是（　　）

A.键长是指两个原子之间的距离

B.键长越长，共价化合物越稳定

C.键能可以表示共价键的强弱程度

D.键角、键能共同决定分子的空间结构

C　**解析**：键长是构成化学键的两个原子的核间距，故 A 错误；键长越长，化合物越不稳定，故 B 错误；共价键的强弱可以用键能来衡量，故 C 正确；键长和键角共同决定分子的空间结构，故 D 错误。

2.能说明 BF_3 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**：BF_3 分子中的键角为 120°时，BF_3 分子中的4 个原子共面且构成平面三角形。

3.下列各组比较项目包含的数据中，前者比后者大的是（　　）

A.CH_4 分子与 P_4 分子的键角

B.C_2H_2 与 C_6H_6 分子中碳碳键键长

C.氨水与氯水中粒子种数

D.H_2O_2 与 O_2 分子中氧氧键键能

A　**解析**：CH_4 分子与 P_4 分子均为正四面体形结构，CH_4 分子中的 C 与 4 个 H 形成正四面体形结构，键角为 109°28′，P_4 分子中 4 个 P 也形成正四面体形结构，但 P 在四面体顶角，键角为 60°，CH_4 分子的键角大于 P_4 分子的键角，A 正确；C_2H_2 中含有碳碳三键，苯分子中的碳碳键强度介于单键与双键之间，碳碳三键键长更短，B 错误；氨水中含有 NH_3、$NH_3\cdot H_2O$、H_2O、H^+、OH^-、NH_4^+，共 6 种粒子，氯水中含有 Cl_2、H_2O、OH^-、Cl^-、ClO^-、HClO、H^+，共 7 种粒子，C 错误；H_2O_2 中的氧氧键为单键，O_2 分子中氧氧键为双键，单键键能比双键键能低，D 错误。

4.二氧化碳和甲烷是两种温室气体，CH_4 和 CO_2 催化重整制取 CO 和 H_2 的反应为 $CH_4+CO_2 \xrightleftharpoons{\text{一定条件}} 2CO+2H_2$。已知：几种共价键的键能如表所示，则该反应的 $\Delta H=$ _____。

共价键	C≡O	O—H	C＝O	H—H	C—H
键能/(kJ·mol^{-1})	1 065	463	803	436	413

解析：ΔH＝反应物键能之和－生成物键能之和＝4×413 kJ·mol^{-1}＋2×803 kJ·mol^{-1}－2×1 065 kJ·mol^{-1}－2×436 kJ·mol^{-1}＝＋256 kJ·mol^{-1}。

答案：＋256 kJ·mol^{-1}

课后素养评价（七）　键参数——键能、键长与键角

建议用时：30分钟

基础巩固

1.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。

2.已知各共价键的键能如表所示，下列说法不正确的是　　(　　)

共价键	H—H	F—F	H—F	H—Cl	H—I
键能/(kJ·mol^{-1})	436	157	568	432	298

A.化学键的稳定性：H—I＜H—Cl＜H—F

B.表中最易断裂的共价键是F—F

C.$H_2(g)+F_2(g)$═══$2HF(g)$　$\Delta H=+25\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.431 kJ·mol^{-1}＞E(H—Br)＞298 kJ·mol^{-1}

C　**解析**：共价键的键能越大越稳定，化学键的稳定性：H—I＜H—Cl＜H—F，故A正确；表中，F—F键能最小，最易断裂的共价键是F—F，故B正确；焓变＝反应物总键能－生成物总键能，$H_2(g)+F_2(g)$═══$2HF(g)$　$\Delta H=436\ kJ\cdot mol^{-1}+157\ kJ\cdot mol^{-1}-568\ kJ\cdot mol^{-1}\times2=-543\ kJ\cdot mol^{-1}$，故C错误；由H—F、H—Cl、H—I的键能可知，卤素的非金属性越强，对应氢卤键的键能越大，则431 kJ·mol^{-1}＞E(H—Br)＞298 kJ·mol^{-1}，故D正确。

3.某学习小组探究原子半径对同种元素形成化学键键能的影响。表中是某些化学键的键能：

化学键	键能/(kJ·mol^{-1})	化学键	键能/(kJ·mol^{-1})
C—C	347	N—N	160
O—O	142	P—P	200
Cl—Cl	243	C═C	614
N═N	418	O═O	498
P═P	345	—	—

下列说法不正确的是　　(　　)

A.C≡C键能小于1 041 kJ·mol^{-1}

B.N、O同种元素之间形成的σ键和π键的键能大小：σ键＜π键

C.P与P形成的σ键的键能大于π键的键能，故白磷以P_4形式存在而不以P_2形式存在

D.若$Cl_2(g)$相对能量为0，则Cl(g)的相对能量为－121.5 kJ·mol^{-1}

D　**解析**：C≡C键能小于碳碳单键的键能的3倍，碳碳单键的键能为347 kJ·mol^{-1}，故碳碳三键的键能小于1 041 kJ·mol^{-1}，A正确。单键均为σ键，双键中含有1个σ键和1个π键，由表格数据可知，N—N的键能为160 kJ·mol^{-1}，N═N的键能为418 kJ·mol^{-1}，则N═N中π键的键能为258 kJ·mol^{-1}，键能：σ键＜π键；同理，由O—O与O═O的键能数据可知，O元素之间形成的σ键和π键的键能大小：σ键＜π键，B正确。比较P—P与P═P的键能数据可知，P与P形成的σ键的键能大于π键的键能，P_4中磷原子以σ键结合，故白磷以P_4形式存在比以P_2形式存在更稳定，C正确。断键吸收能量，若$Cl_2(g)$相对能量为0，则Cl(g)的相对能量为＋121.5 kJ·mol^{-1}，D错误。

4.关于键角，下列说法不正确的是　　(　　)

A.键角的大小与键长、键能的大小有关

B.分子中的键角：CO_2＞H_2O

C.键角是描述分子空间结构的重要参数

D.多原子分子的键角一定，表明共价键具有方向性

A　**解析**：键角的大小取决于成键原子轨道的夹角，与键长、键能的大小无关，故A错误；CO_2分子为直线形，键角为180°，H_2O分子为V形，键角为105°，键角：CO_2＞H_2O，故B正确；键长和键角常被用来描述分子的空间结构，键角是描述分子空间结构的重要参数，故C正确；多原子分子的键角一定，表明共价键具有方向性，故D正确。

5.下列有关键角与分子空间结构的说法不正确的是　　(　　)

A.键角为180°的分子，空间结构是直线形

B.键角为120°的分子，空间结构是平面三角形

C.键角为60°的分子，空间结构可能是正四面体形

D.键角为90°～109°28′的分子，空间结构可能是V形

B　**解析**：键角为180°的分子，空间结构是直线形，如CO_2分子是直线形分子，A项正确；苯分子的空间结构是平面正六边形分子，键角为120°，B项错误；白磷分子的键角为60°，空间结构为正四面体形，C项正确；水分子的键角为105°，空间结构为V形，D项正确。

6.下列分子中键角大小的比较正确的是　（　）

A.SO_2＞CO_2　　B.H_2O＞H_2S

C.CCl_4＞CH_4　　D.SO_2＞SO_3

B　**解析**：二氧化硫是V形，二氧化碳是直线形，则键角：SO_2＜CO_2，A错误；由于电负性：O＞S，共用电子对离O近，共用电子对间的排斥力大，所以键角：H_2O＞H_2S，B正确；CCl_4与CH_4均是正四面体形结构，键角相等，C错误；二氧化硫是V形，三氧化硫是平面三角形，由于二氧化硫分子中含有孤电子对，则键角：SO_2＜SO_3，D错误。

7.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。

拓展提高

8.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°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。

9.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。

10.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_____

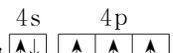
_____。

(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_____。

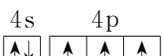
(5)已知有关氮、磷的单键和三键的键能(kJ·mol^{-1})如表：

N—N	N≡N	P—P	P≡P
193	946	197	489

请你预测键长：N—N＿＿＿＿（填“＞”或“＜”）N≡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 $4s^24p^3$，轨道表示式为 

。(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 $3s^23p^3$，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≡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≡N；1 mol N≡N 键能大于 3 mol N—N 键能之和，而 1 mol P≡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) 

(2)NH_3＞PH_3＞AsH_3

(3)氧原子半径小于氮原子

(4)$+\frac{3}{2}$ 或 $-\frac{3}{2}$

(5)＞　1 mol N≡N 键能大于 3 mol N—N 键能之和，而 1 mol P≡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)

创新应用

11.已知下列化学键的键能：

化学键	C—C	N—N	O—O	O═O	O—H
键能/(kJ·mol^{-1})	347.7	193	142	497.3	462.8
化学键	S—H	Se—H	N—H	As—H	
键能/(kJ·mol^{-1})	363.5	276	390.8	247	

回答下列问题：

(1)过氧化氢不稳定，易发生分解反应：$2H_2O_2(g)$═══$2H_2O(g)+O_2(g)$，利用键能数据可计算出该反应的反应热为＿＿＿＿。

(2)O—H、S—H、Se—H 的键能逐渐减小，原因是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿，据此可推测 P—H 的键能大小为＿＿＿＿＜P—H 的键能＜＿＿＿＿。

(3)有机物是以碳骨架为基础的化合物，碳原子间易形成 C—C 长链，而氮原子与氮原子间，氧原子与氧原子间难形成 N—N 长链和 O—O 长链，原因是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

解析：(1)反应 $2H_2O_2(g)$═══$2H_2O(g)+O_2(g)$ 的反应热 ΔH＝反应物的键能之和－生成物的键能之和＝(462.8×4＋142×2)kJ·mol^{-1}－(462.8×4＋497.3)kJ·mol^{-1}＝－213.3 kJ·mol^{-1}。(2)O、S、Se 位于同一主族，原子半径逐渐增大，导致 O—H、S—H、Se—H 的键长逐渐变长，键长越长，键能越小，所以 O—H、S—H、Se—H 的键能逐渐减小；N、P、As 位于同一主族，原子半径逐渐增大，导致 N—H、P—H、As—H 的键长逐渐变长，N—H、P—H、As—H 的键能依次减小，所以 As—H 的键能＜P—H 的键能＜N—H 的键能，即 247 kJ·mol^{-1}＜P—H 的键能＜390.8 kJ·mol^{-1}。(3)键能越大，化学键越稳定，越不容易断裂，含该化学键的分子越稳定，由表中数据可知，C—C 的键能较大(347.7 kJ·mol^{-1})，较稳定，易形成 C—C 长链，而 N—N、O—O 的键能较小(键能分别为 193 kJ·mol^{-1}、142 kJ·mol^{-1})，化学键不稳定，容易断裂，所以难形成 N—N 长链和 O—O 长链。

答案：(1)－213.3 kJ·mol^{-1}　(2)O、S、Se 位于同一主族，原子半径逐渐增大，导致 O—H、S—H、Se—H 的键长逐渐变长，键能依次减小　247 kJ·mol^{-1}　390.8 kJ·mol^{-1}　(3)C—C 的键能较大，较稳定，因而易形成 C—C 长链，而 N—N、O—O 的键能小，不稳定易断裂，因此难以形成 N—N、O—O 长链

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

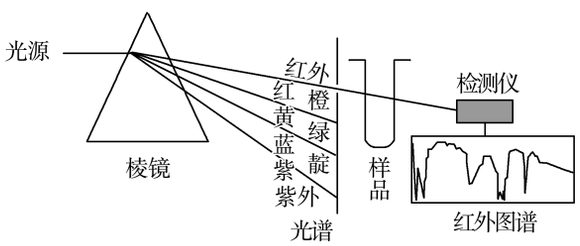
学习任务目标

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或离子的空间结构。

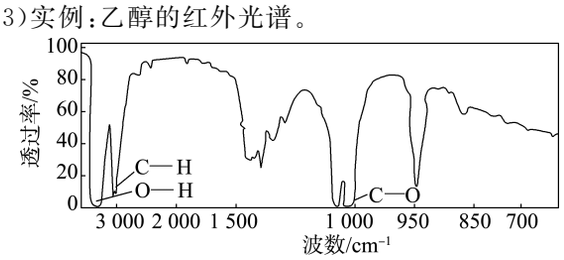
○ 问题式预习 ○

一、分子结构的测定

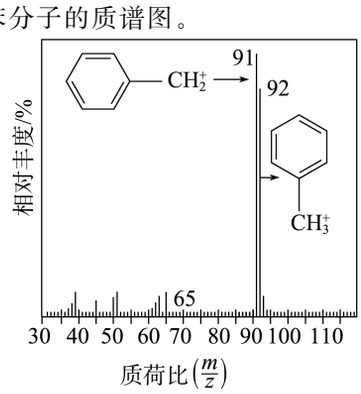
1.早年的科学家主要通过对物质的化学性质进行系统总结得出规律后推测分子结构。
2.如今,科学家应用现代仪器和方法测定分子结构,如红外光谱、晶体X射线衍射等。
3.红外光谱工作原理
(1)原理:当一束红外线透过分子时,分子会吸收跟它的某些化学键的振动频率相同的红外线,再记录到图谱上呈现吸收峰,通过和已有谱图库对比,或通过量子化学计算,分析出分子中含有何种化学键或官能团的信息。
(2)红外光谱仪原理示意图



(3)实例:乙醇的红外光谱。



读谱:该有机物分子中有3种不同的化学键,分别是C—H、O—H、C—O。
4.相对分子质量的确定——质谱法
实例:甲苯分子的质谱图。



读谱:相对分子质量=最大质荷比,甲苯的相对分子质量为92。

◇**想一想**

(1)利用红外光谱可以推断化学键或官能团的种类,能否利用红外光谱确认化学键或官能团的个数?
(2)怎样根据质谱图得出分子的相对分子质量?

提示:(1)不能。
(2)相对分子质量=最大质荷比。

二、多样的分子空间结构

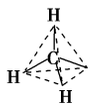
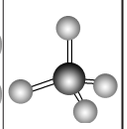
1.三原子分子

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_2O	V(或角)形	H—O—H	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_2O	平面三角形	H—C(═O)—H	约120°		
NH_3	三角锥形	H—N(—H)—H	107°		

3.五原子分子

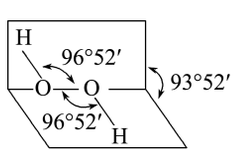
化学式	空间结构	结构式	键角	空间填充模型	球棍模型
CH_4	正四面体形		109°28′		

◇想一想

(1)四原子分子都是平面三角形结构或三角锥形结构吗?

(2)空间结构相同的分子,其键角完全相同吗?

提示:(1)不是。H_2O_2 分子的结构类似于一本打开的书,两个氧原子在两页书的交接处,两个氢原子分别在翻开的书的两页上。白磷(P_4)分子为正四面体形。



H_2O_2


P_4

(2)不一定,如 P_4 和 CH_4 均为正四面体形,但 P_4 的 P—P—P 键角是 60°,CH_4 的 H—C—H 键角为 109°28′。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

(1)所有的三原子分子都是直线形结构。(　×　)

(2)五原子分子的空间结构都是正四面体形。

(　×　)

(3)正四面体形分子的键角均为 109°28′。

(　×　)

(4)$SiCl_4$、SiH_4、NH_4^+、CH_3Cl 均为正四面体形结构。

(　×　)

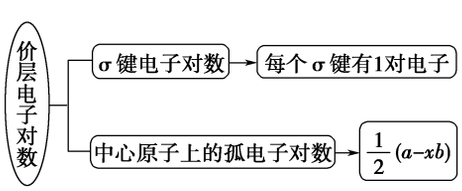
(5)SF_6 分子的空间结构为正八面体形。(　√　)

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



(1)a 表示中心原子的价电子数

对于主族元素:a=最外层电子数;

对于阳离子:a=价电子数−离子的电荷数;

对于阴离子:a=价电子数+离子的电荷数(绝对值)。

(2)x 表示与中心原子结合的原子数。

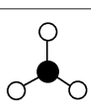
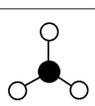
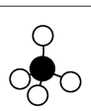
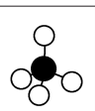
(3)b 表示与中心原子结合的原子最多能接受的电子数,氢为 1,其他原子为 8 减去该原子的价电子数。

(4)几种分子或离子的中心原子上的孤电子对数

分子或离子	中心原子	a	x	b	中心原子上的孤电子对数
SO_2	S	6	2	2	1
NH_4^+	N	5−1=4	4	1	0
CO_3^{2-}	C	4+2=6	3	2	0

3.VSEPR 模型与分子或离子的空间结构

σ键电子对数+孤电子对数=价层电子对数⟶VSEPR 模型$\xrightarrow{\text{略去孤电子对}}$分子的空间结构

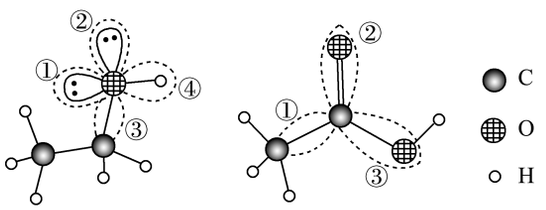
分子或离子	中心原子上的孤电子对数	中心原子上的价层电子对数	VSEPR 模型	VSEPR 模型名称	分子或离子的空间结构	分子或离子的空间结构名称
CO_2	0	2		直线形		直线形
SO_2	1	3		平面三角形		角形
CO_3^{2-}	0	3		平面三角形		平面三角形
CH_4	0	4		正四面体形		正四面体形

○ 任务型课堂 ○

任务一 根据价层电子对互斥模型判断分子或离子的空间结构

探究活动

可以用“价层电子对相互排斥而尽量远离”的规律快捷地判断乙醇和乙酸的分子结构。



乙醇　　乙酸

活动1　根据图示中信息，结合价层电子对互斥模型分析乙醇分子中C—O—H的空间结构。

提示：在乙醇分子中，羟基上的氧原子有两个成键电子对和两个孤电子对，价层电子对共有四个空间取向，氧原子价层电子对相互排斥而远离，呈四面体形，因此C—O—H呈角形。

活动2　根据图示中信息，结合价层电子对互斥模型分析乙酸分子中 $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C-O$ 的空间结构。

提示：在乙酸分子中，羧基上的碳原子的价层电子对均为成键电子对，C═O上的成键电子对仅有一个空间取向，因此碳原子的价层电子对共有三个空间取向，相互排斥而远离，$\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C-O$ 呈平面三角形。

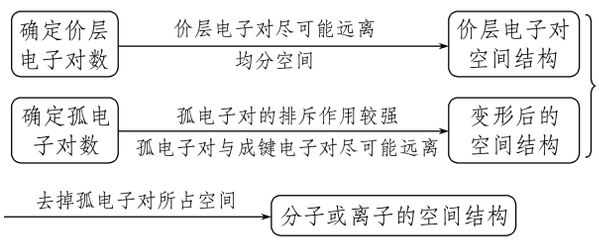
活动3　根据图示中信息，结合价层电子对互斥模型分析乙醇、乙酸分子中 $H-\overset{H}{\overset{|}{C}}-C$ 的空间结构。

提示：在乙醇、乙酸分子中，甲基碳（$H-\overset{H}{\overset{|}{C}}-$）是中心原子，中心碳原子上的价层电子对数是4，且均为成键电子对，共有4个空间取向，价层电子对相互排斥而远离，从而使 $H-\overset{H}{\overset{|}{C}}-C$ 呈四面体形。

【任务总结】

1.应用VSEPR模型预测分子或离子空间结构的基本思路

对于AB_n型分子，利用VSEPR模型推测分子或离子空间结构的思路如下：



2.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$NH_3＞PH_3＞AsH_3$。

评价活动

1.用VSEPR模型预测下列分子或离子的空间结构，其中正确的是（　　）

A.H_2O与$BeCl_2$的空间结构均为角形

B.CS_2与SO_2的空间结构均为直线形

C.BF_3与PCl_3的空间结构均为三角锥形

D.SO_3与CO_3^{2-}的空间结构均为平面三角形

D　**解析**：$BeCl_2$中Be的价层电子对数为2＋

$\frac{2-2\times1}{2}=2$，没有孤电子对，空间结构为直线形，故A错误；CS_2 与 CO_2 的空间结构均是直线形，SO_2 中S的价层电子对数为 $2+\frac{6-2\times2}{2}=3$，含1个孤电子对，空间结构为角形，故B错误；BF_3 中B的价层电子对数为 $3+\frac{3-3\times1}{2}=3$，没有孤电子对，空间结构为平面三角形，故C错误；SO_3 与 CO_3^{2-} 的中心原子的价层电子对数均为3，没有孤电子对，空间结构为平面三角形，故D正确。

2. 下列分子或离子中，VSEPR模型名称与分子或离子的空间结构名称不一致的是　　（　　）

A.CO_2　　B.CO_3^{2-}

C.H_2O　　D.CCl_4

C　**解析**：CO_2 分子中心原子C的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(4-2\times2)=2$，VSEPR模型为直线形，成键电子对数为2，不含孤电子对，分子结构为直线形，VSEPR模型与分子的空间结构一致，A不符合题意；CO_3^{2-} 中心原子C的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(4+2-3\times2)=3$，VSEPR模型为平面三角形，成键电子对数为3，不含孤电子对，CO_3^{2-} 的空间结构为平面三角形，VSEPR模型与空间结构一致，B不符合题意；水分子中心原子O的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$，VSEPR模型为正四面体形，成键电子对数为2，含有2个孤电子对，则水分子的空间结构是V形，VSEPR模型与空间结构不一致，C符合题意；CCl_4 分子中心原子C的价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}\times(4-4\times1)=4$，VSEPR模型为正四面体形，成键电子对数为4，不含孤电子对，空间结构为正四面体形，VSEPR模型与分子的空间结构一致，D不符合题意。

3. 下列有关分子空间结构的说法正确的是　　（　　）

A.HClO、BF_3、NCl_3 分子中所有原子的最外层都满足8电子稳定结构

B.P_4 和 CCl_4 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：$BeCl_2>SO_3>NH_3>CCl_4$

D.BeF_2 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**：NCl_3 分子中所有原子的最外层都满足了8电子稳定结构，但HClO、BF_3 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；P_4 和 CCl_4 都是正四面体形分子，但 P_4 分子中键角为60°，B不正确；$BeCl_2$ 呈直线形结构，SO_3 呈平面正三角形，CCl_4 呈正四面体形，NH_3 为三角锥形，则分子中键角的大小：$BeCl_2>SO_3>CCl_4>NH_3$，C不正确；BeF_2 分子的结构式为F—Be—F，中心原子Be的价层电子对数为 $\frac{1}{2}\times(2-2\times1)+2=2$，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 BeF_2 的空间结构为直线形，D正确。

4. 下列各组粒子的空间结构相同的是　　（　　）

①NH_3 和 H_2O　②NH_4^+ 和 H_3O^+

③NH_3 和 H_3O^+　④BF_3 和 NO_3^-

⑤CO_2 和 $BeCl_2$　⑥PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-}

⑦O_3 和 SO_2

A.全部

B.除④⑥⑦以外都相同

C.②⑤⑥

D.③④⑤⑥⑦

D　**解析**：氨分子中氮原子的价层电子对数为4，孤电子对数为1，空间结构为三角锥形；水分子中的氧原子的价层电子对数为4，孤电子对数为2，空间结构为V形；铵根离子中氮原子的价层电子对数为4，孤电子对数为0，空间结构为正四面体形；水合氢离子中氧原子的价层电子对数为4，孤电子对数为1，空间结构为三角锥形；三氟化硼中硼原子价层电子对数为3，无孤电子对，空间结构为平面三角形；硝酸根离子中氮原子价层电子对数为3，无孤电子对，空间结构为平面三角形；二氧化碳中的碳原子和氯化铍中的铍原子的价层电子对数都为2，孤电子对数都为0，空间结构都为直线形；磷酸根离子中磷原子价层电子对数为4，孤电子对数为0，空间结

构为四面体形;硫酸根离子中硫原子价层电子对数为4,孤电子对数为0,空间结构为四面体形;臭氧中的氧原子和二氧化硫中的硫原子的价层电子对数都为3,孤电子对数都为1,空间结构都为V形。

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.SO_3^{2-} 的中心原子的价层电子对数为3,是三角锥形结构

B.$SnBr_2$ 的键角大于120°

C.CH_2O 是平面三角形的分子

D.PCl_3、PCl_5 都是三角锥形的分子

C　**解析**:SO_3^{2-} 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;$SnBr_2$ 是角形结构,键角小于120°,B错误;CH_2O 是平面三角形的分子,C正确;PCl_3 是三角锥形的分子,PCl_5 分子中心原子P的价层电子对数为$5+\frac{1}{2}\times(5-5\times1)=5$,孤电子对数是0,$PCl_5$ 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.SO_2、HI都是直线形的分子

B.NO_3^- 为平面三角形分子

C.BF_3、SO_3 都是平面三角形的分子

D.NCl_3 是三角锥形的分子

A　**解析**:SO_2 中S原子的价层电子对数为$2+\frac{1}{2}\times(6-2\times2)=3$,且含有1个孤电子对,所以 SO_2 为角形结构,HI为直线形结构,A错误;NO_3^- 中N原子的价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(5+1-3\times2)=3$,没有孤电子对,空间结构为平面三角形,B正确;$BF_3$、$SO_3$ 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;NCl_3 中N原子的价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$,且含有1个孤电子对,所以 NCl_3 为三角锥形结构,D正确。

7.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

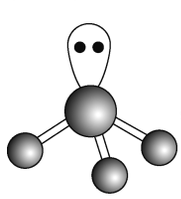
C.CF_4 和 SF_4 均为非极性分子

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。

8.(1)主族元素N、F、P、As、Se、Cl等的某些化合物对工农业生产意义重大。NH_3 的VSEPR模型为_____。

(2)《中华本草》等中医典籍中,记载了炉甘石($ZnCO_3$)入药,可用于治疗皮肤炎症或表面创伤。$ZnCO_3$ 中,阴离子的空间结构为_____。

解析:(1)NH_3 的中心原子的价层电子对数为4,VSEPR模型为,为四面体形。

(2)$ZnCO_3$ 中,阴离子是 CO_3^{2-},其中心原子的价层电子对数为3,没有孤电子对,空间结构为平面三角形。

答案:(1)四面体形　(2)平面三角形

课后素养评价（八）　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

建议用时：30分钟

基础巩固

1.研究物质结构需借助多种现代分析方法，不同方法提供独特的结构信息。下列方法与用途的对应关系正确的是　　（　　）

A.红外光谱——测定有机物的相对分子质量

B.核磁共振氢谱——检测分子中的官能团

C.X射线衍射实验——测定晶体的原子或离子排列方式

D.质谱法——确定分子中氢原子的种类和数目

C　**解析**：红外光谱用于测定有机物分子中的化学键或官能团，测定相对分子质量应使用质谱法，A错误；核磁共振氢谱用于确定有机物分子中氢原子的种类和数目比，检测官能团应使用红外光谱法，B错误；X射线衍射实验可以获得晶体的结构信息，能够测定晶体的原子或离子排列方式，C正确；质谱法用于测定有机物的相对分子质量，确定分子中氢原子的种类和数目应使用核磁共振氢谱法，D错误。

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。

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$=2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$。

BF_3中B的价层电子对数$=3+\frac{1}{2}\times(3-3\times1)=3$。

CH_4中C的价层电子对数$=4+\frac{1}{2}\times(4-4\times1)=4$。

NH_3中N的价层电子对数$=3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$。

4.下列关于价层电子对互斥模型的说法错误的是　　（　　）

A.分子中价层电子对相互排斥决定了分子的空间结构

B.分子中键角越大，价层电子对间的相互排斥力越小，分子越稳定

C.用该理论预测H_2S和BF_3的空间结构分别为V形和平面三角形

D.该理论一定能预测出多中心原子的分子、离子或原子团的空间结构

D　**解析**：分子中价层电子对相互排斥使得价层电子朝空间不同方向伸展，从而决定了分子的空间结构，故A正确；分子中键角越大，价层电子对间的距离越远，价层电子对之间相互排斥力越小，分子能量越低，分子越稳定，故B正确；H_2S中心原子S的价层电子对数为$2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$，有两个孤电子对，分子呈V形，$BF_3$的中心原子B的价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(3-3\times1)=3$，无孤电子对，分子呈平面三角形，故C正确；该理论并不能预测所有分子或离子的空间结构，比如许多过渡金属化合物的空间结构不能用VSEPR模型解释，故D错误。

5.(1)计算下列粒子中加“·”原子的孤电子对数。

①$H_2\dot{S}$_____；②$\dot{P}Cl_5$_____；

③$B\dot{F}_3$_____；④$\dot{N}H_3$_____。

(2)计算下列分子中加“·”原子的价层电子对数。

①$\dot{C}Cl_4$_____;②$\dot{B}eCl_2$_____;

③$\dot{B}Cl_3$_____;④$\dot{P}Cl_3$_____。

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

①H_2S中的S原子的孤电子对数:$\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=2$;

②PCl_5中的P原子的孤电子对数:$\frac{1}{2}\times(5-5\times1)=0$;

③BF_3中的B原子的孤电子对数:$\frac{1}{2}\times(3-3\times1)=0$;

④NH_3中的N原子的孤电子对数:$\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=1$。

(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:

①CCl_4中C原子的价层电子对数为$4+\frac{1}{2}\times(4-4\times1)=4$;

②$BeCl_2$中Be原子的价层电子对数为$2+\frac{1}{2}\times(2-2\times1)=2$;

③BCl_3中B原子的价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(3-3\times1)=3$;

④PCl_3中P原子的价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$。

答案:(1)①2 ②0 ③0 ④1

(2)①4 ②2 ③3 ④4

6.请回答下列问题:

(1)利用价层电子对互斥理论推断下列分子或离子的空间结构:

SeO_3_____;SCl_2_____;

NO_2^+_____;NO_2^-_____;

HCHO_____;HCN_____。

(2)利用价层电子对互斥理论推断键角的大小:

①甲醛中H—C—H的键角_____(填“>”“<”或“=”,下同)120°。

②$SnBr_2$分子中Br—Sn—Br的键角_____120°。

③PCl_3分子中,Cl—P—Cl的键角_____109°28′。

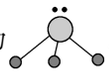
解析:(1)SeO_3中,Se的价层电子对数为$3+\frac{6-3\times2}{2}=3$,孤电子对数为0,SeO_3的空间结构为平面三角形;SCl_2中,S的价层电子对数为$2+\frac{6-2\times1}{2}=4$,孤电子对数为2,SCl_2的空间结构为角形;NO_2^+中,N的价层电子对数为$2+\frac{5-1-2\times2}{2}=2$,孤电子对数为0,$NO_2^+$的空间结构为直线形;$NO_2^-$中,N的价层电子对数为$2+\frac{5+1-2\times2}{2}=3$,孤电子对数为1,$NO_2^-$的空间结构为角形;HCHO分子中有1个C═O,将其看作1个成键电子对,2个C—H含2个成键电子对,C的价层电子对数为3,且无孤电子对,所以HCHO分子的空间结构为平面三角形;HCN的结构式为H—C≡N,含有1个C≡N,将其看作1个成键电子对,1个C—H含1个成键电子对,故C的价层电子对数为2,且无孤电子对,所以HCN分子的空间结构为直线形。(2)①甲醛为平面形分子,因为C═O与C—H之间的排斥作用大于2个C—H之间的排斥作用,所以甲醛分子中C—H与C—H的夹角小于120°。②$SnBr_2$分子中,Sn的价层电子对数是$2+\frac{1}{2}\times(4-2\times1)=3$,成键电子对数为2,孤电子对数为1,由于孤电子对与Sn—Br的排斥作用大于Sn—Br之间的排斥作用,故Br—Sn—Br的键角小于120°。③PCl_3分子中,P的价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$,含有1个孤电子对,由于孤电子对与P—Cl之间的排斥作用大于P—Cl之间的排斥作用,所以Cl—P—Cl的键角小于109°28′。

答案:(1)平面三角形 角形 直线形 角形 平面三角形 直线形

(2)①< ②< ③<

拓展提高

7.用短线“—”表示共用电子对,用“··”表示未成键

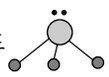
孤电子对的式子叫路易斯结构式。R 分子的路易斯结构式可以表示为。下列说法错误的是（　　）

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°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°28′，故 D 正确。

8. 用价层电子对互斥模型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、HCN 分子的键角都是 180°

B.H_2O 的键角为 120°，$HgCl_2$ 的键角为 180°

C.PCl_3、NH_3、$GaCl_3$ 都是三角锥形分子

D.HCHO（甲醛）、BCl_3、SO_3 的空间结构都是平面三角形

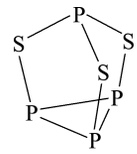
D　**解析**：二氧化硫分子中硫原子的价层电子对数为 3，孤电子对数为 1，分子的空间结构为 V 形，键角小于 180°，故 A 错误；水分子中氧原子的价层电子对数为 4，孤电子对数为 2，分子的空间结构为 V 形，键角为 105°，故 B 错误；三氯化镓分子中镓原子的价层电子对数为 3，孤电子对数为 0，分子的空间结构为平面三角形，不是三角锥形，故 C 错误；甲醛分子中的碳原子、三氯化硼分子中的硼原子、三氧化硫分子中的硫原子的价层电子对数都为 3，孤电子对数都为 0，分子的空间结构都为平面三角形，故 D 正确。

9. 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。

②1 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）

③S－P－S 的键角_____（填“＞”“＜”或“＝”）109°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：H_3PO_4＜H_2SO_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°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

创新应用

10. 科学家提出了价层电子对互斥模型（简称 VSEPR 模型），用于预测简单分子空间结构。其要点如下：

Ⅰ.用 AX_nE_m 表示只含一个中心原子的分子组成，A 为中心原子，X 为与中心原子相结合的原子，E 为中心原子最外层未参与成键的电子对（称为孤电子对），$(n+m)$ 称为价层电子对数。分子

中的价层电子对总是互相排斥，均匀地分布在中心原子周围的空间；

Ⅱ.分子的空间结构是指分子中的原子在空间的排布，不包括中心原子未成键的孤电子对；

Ⅲ.分子中价层电子对之间的斥力大小顺序为：ⅰ.孤电子对之间的斥力＞孤电子对与共用电子对之间的斥力＞共用电子对之间的斥力；ⅱ.双键与双键之间的斥力＞双键与单键之间的斥力＞单键与单键之间的斥力；ⅲ.X原子得电子能力越弱，A、X形成的共用电子对之间的斥力越强。

请仔细阅读上述材料，回答下列问题：

(1)根据要点Ⅰ可以画出AX_nE_m的VSEPR模型，请填写表格。

$n+m$	2	
VSEPR模型		正四面体形
价层电子对之间的键角		109°28′

(2)请用VSEPR模型解释CO_2为直线形分子的原因：_____。

(3)H_2O分子的空间结构为_____，请你预测水分子中H—O—H键角的大小范围并解释原因：

_____

_____。

(4)SO_2Cl_2和SO_2F_2都属AX_4E_0型分子，S与O之间以双键结合，S与Cl、S与F之间以单键结合。请你预测SO_2Cl_2和SO_2F_2分子的空间结构：_____。SO_2Cl_2分子中Cl—S—Cl的键角_____(填“＜”“＞”或“＝”)SO_2F_2分子中F—S—F的键角。

解析：VSEPR模型的判断方法：当$n+m=2$时，分子呈直线形；当$n+m=3$时，如果没有孤电子对，则分子呈平面三角形，如果有孤电子对，则分子呈V形；当$n+m=4$时，如果没有孤电子对，则分子呈正四面体形，如果有一个孤电子对，则分子呈三角锥形，如果有两个孤电子对，则分子呈V形。水分子中$n+m=4$，且有两个孤电子对，所以是V形结构，又由于孤电子对对成键电子对的斥力强于成键电子对之间的斥力，所以H_2O分子中H—O—H的键角小于109°28′。SO_2Cl_2和SO_2F_2中的硫原子是中心原子，此时$n+m=4$且没有孤电子对，所以它们应为正四面体形分子，但原子种类不同，所以不是正四面体形。

答案：(1)

$n+m$	2	4
VSEPR模型	直线形	正四面体形
价层电子对之间的键角	180°	109°28′

(2)CO_2属于AX_2E_0型分子，$n+m=2$，故CO_2为直线形分子

(3)V形　水分子属于AX_2E_2型分子，$n+m=4$，VSEPR模型为正四面体形，价层电子对之间的夹角均为109°28′，根据Ⅲ中的ⅰ，应有H—O—H的键角＜109°28′　(4)四面体形　＞

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及类型。
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 ○

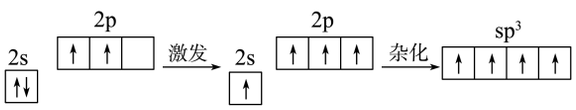
一、杂化轨道理论

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。

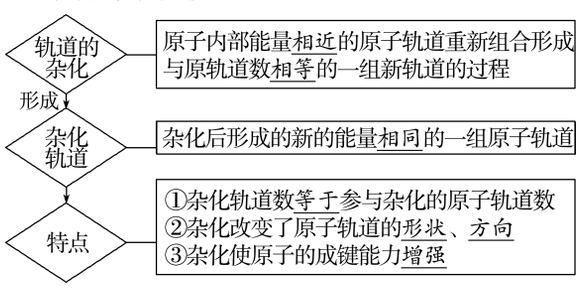
1.用杂化轨道理论解释甲烷分子的形成

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：



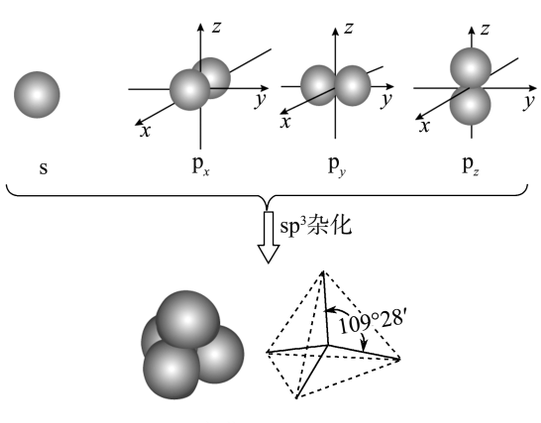
2.轨道杂化与杂化轨道



3.杂化轨道类型及其空间结构

(1)sp^3 杂化轨道

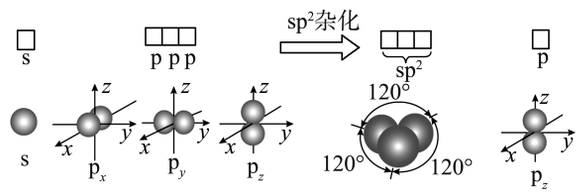
sp^3 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化形成的。sp^3 杂化轨道间的夹角是 109°28′，空间结构为正四面体形(如下图所示)。



sp³杂化

(2)sp^2 杂化轨道

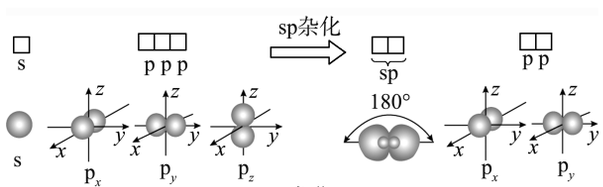
sp^2 杂化轨道是由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道杂化而成的。sp^2 杂化轨道间的夹角是 120°，空间结构呈平面三角形(如下图所示)。



sp²杂化

(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)。



sp杂化

◇**练一练**

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)发生轨道杂化的原子一定是中心原子。

(√)

(2)原子轨道的杂化只有在形成分子的过程中才会发生，孤立的原子的轨道是不可能发生杂化的。

(√)

(3)只有能量相近的轨道才能杂化。(√)

(4)杂化轨道能量更集中，有利于牢固成键。

(√)

(5)杂化轨道只用于形成 σ 键或用来容纳未参与成键的孤电子对，未参与杂化的 p 轨道可用于形成 π 键。(√)

(6)2s 轨道和 3p 轨道能形成 sp^2 杂化轨道。

(×)

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

◇想一想

如何判断杂化轨道类型？

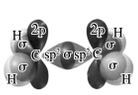
提示：首先判断杂化轨道数，杂化轨道数＝中心原子上的孤电子对数＋中心原子结合的原子数，由杂化轨道数即可判断杂化轨道类型。

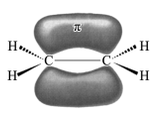
○ 任务型课堂 ○

任务一 杂化类型与分子空间结构

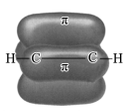
探究活动

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。

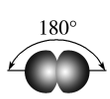
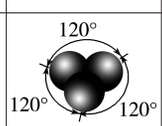
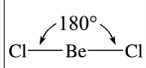
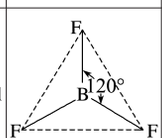
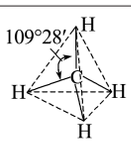
活动4 NH_3、CH_4两分子中，N、C原子都采用sp^3杂化，为什么NH_3分子的空间结构是三角锥形，而CH_4分子空间的结构是正四面体形？

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°28′，为正四面体形。

【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°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	ⅤA族	ⅥA族	ⅥA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$\xrightarrow{判断}$VSEPR模型$\xrightarrow{判断}$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。

评价活动

1.下列有关杂化轨道理论的说法正确的是　　(　　)

A.NCl_3分子呈三角锥形，这是氮原子采取sp^2杂化的结果

B.sp^3杂化轨道是由任意的1个s轨道和3个p轨道混合形成的4个sp^3杂化轨道

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

D.AB_3型分子的空间结构必为平面三角形

C　**解析**：NCl_3分子中氮原子上的价层电子对数为$3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，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.下表中各粒子的空间结构及解释均正确的是　　(　　)

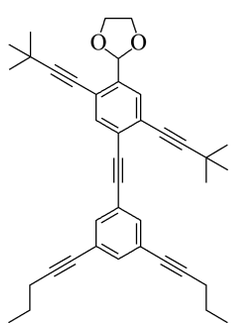
选项	粒子	空间结构	解释
A	水合氢离子(H_3O^+)	平面三角形	O采用sp^2杂化
B	二氧化硫(SO_2)	V形	S采用sp^3杂化

续表

选项	粒子	空间结构	解释
C	乙炔(C_2H_2)	直线形	C采用sp杂化且C的价电子均参与成键
D	硝酸根离子(NO_3^-)	三角锥形	N采用sp^3杂化

C　**解析**：H_3O^+中的氧原子的孤电子对数$=\frac{6-1-3\times1}{2}=1$，所以价层电子对数$=1+3=4$，空间结构为三角锥形，氧原子采取$sp^3$杂化，A错误；二氧化硫中硫原子的孤电子对数$=\frac{6-2\times2}{2}=1$，所以价层电子对数$=1+2=3$，空间结构为V形，所以二氧化硫中硫原子采取$sp^2$杂化，B错误；乙炔分子为直线形结构，故碳原子采取sp杂化且碳原子最外层4个电子均参与成键，C正确；NO_3^-中氮原子的孤电子对数$=\frac{5+1-3\times2}{2}=0$，所以价层电子对数$=0+3=3$，所以氮原子采取$sp^2$杂化，空间结构为平面三角形，D错误。

3.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

D　**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。

4.下列中心原子的杂化轨道类型和分子空间结构不正确的是　　(　　)

A.CCl_4 中，C 为 sp^3 杂化，分子的空间结构为正四面体形

B.H_2S 中，S 为 sp^2 杂化，分子的空间结构为直线形

C.CS_2 中，C 为 sp 杂化，分子的空间结构为直线形

D.BF_3 中，B 为 sp^2 杂化，分子的空间结构为平面三角形

B　**解析**：CCl_4 中，C 形成 4 个 σ 键，孤电子对数为 0，则 C 为 sp^3 杂化，分子的空间结构为正四面体形，故 A 正确；H_2S 中，S 形成 2 个 σ 键，孤电子对数为 $\frac{6-2\times1}{2}=2$，则 S 为 sp^3 杂化，分子的空间结构为 V 形，故 B 错误；CS_2 中，C 形成 2 个 σ 键，孤电子对数为 $\frac{4-2\times2}{2}=0$，则 C 为 sp 杂化，分子的空间结构为直线形，故 C 正确；BF_3 中，B 形成 3 个 σ 键，孤电子对数为 $\frac{3-3\times1}{2}=0$，则 B 为 sp^2 杂化，分子的空间结构为平面三角形，故 D 正确。

5.(1)《中华本草》等中医典籍中，记载了炉甘石($ZnCO_3$)入药，可用于治疗皮肤炎症或表面创伤。$ZnCO_3$ 中，碳原子的杂化方式为_____。

(2)检验微量砷的原理为 $2AsH_3+12AgNO_3+3H_2O=As_2O_3\downarrow+12HNO_3+12Ag\downarrow$。$AsH_3$ 分子中中心原子的杂化轨道类型为_____。

(3)$(CH_3)_3SiCl$ 分子中碳、硅原子的杂化类型分别为_____、_____。

解析：(1)碳原子的价层电子对数为 3，杂化方式为 sp^2。(2)AsH_3 的中心原子的价层电子对数为 $3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，中心原子采取 sp^3 杂化。(3)$(CH_3)_3SiCl$ 中碳原子和硅原子均形成 4 个 σ 键且没有孤电子对，杂化类型均为 sp^3。

答案：(1)sp^2　(2)sp^3 杂化　(3)sp^3　sp^3

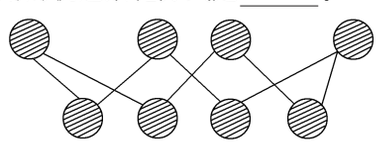
6.(1)CH_3COOH 中碳原子的杂化轨道类型为_____。

(2)醛基中碳原子的杂化轨道类型是_____。

(3)化合物$[H_3O]^+$ $\left[HO-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{B}}-F\right]^-$ 中阳离子的空间结构为_____，阴离子的中心原子采用_____杂化。

(4)X 的单质与氢气可化合生成气体 G，其水溶液 pH＞7。G 分子中 X 原子的杂化轨道类型是_____。

(5)硫单质的常见形式为 S_8，其环状结构如图所示，硫原子采用的轨道杂化方式是_____。



解析：(1)CH_3COOH 分子中，$-CH_3$ 和 $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ 上碳原子的杂化轨道类型分别是 sp^3 和 sp^2。(2)$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ 上的碳原子形成 3 个 σ 键和 1 个 π 键，是 sp^2 杂化。(3)阳离子是 H_3O^+，价层电子对数为 4，孤电子对数为 1，呈三角锥形；阴离子的中心原子 B 形成 4 个 σ 键(含 1 个配位键)，采用 sp^3 杂化。(4)G 是 NH_3，N 采取 sp^3 杂化。(5)硫原子形成 2 个 S—S，还有 2 个孤电子对，杂化方式为 sp^3。

答案：(1)sp^3、sp^2　(2)sp^2　(3)三角锥形　sp^3　(4)sp^3　(5)sp^3

课后素养评价（九）　杂化轨道理论简介

建议用时：30分钟

基础巩固

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

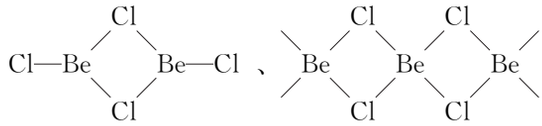
C.NH_3 中 N 原子的 sp^3 杂化轨道是由 N 原子的 3 个 p 轨道与 H 原子的 s 轨道杂化而成的

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。

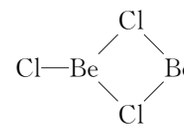
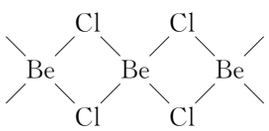
2.$BeCl_2$ 是共价分子，可以以单体、二聚体和多聚体形式存在，三者结构简式依次如图所示。其单体、二聚体和多聚体中 Be 的杂化轨道类型依次为(　)

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 sp 杂化； 中每个 Be 原子形成 3 个 Be—Cl，没有孤电子对，杂化轨道数目为 3，杂化轨道类型为 sp^2 杂化； 中每个 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。

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 $2+\frac{7-1-1\times2}{2}=4$，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。

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

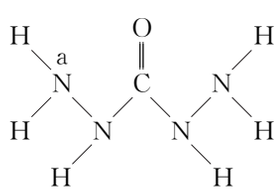
(3)4　sp^3　四面体形

(4)4　sp^3　四面体形

(5)3　sp^2　平面三角形

拓展提高

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 Cl—S(=O)—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. 氢、氧、碳、氮是构成地球和整个宇宙的重要元素。下列说法不正确的是（　　）

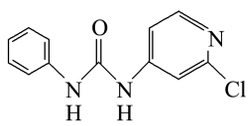
A. HCN、NH_3、NO_3^- 空间结构各不相同，中心原子的杂化方式有三种

B. CO_2 和 C_2H_4 中，碳原子杂化方式相同，分子结构中碳原子都形成了双键

C. H_2O、CH_4、H_3O^+ VSEPR模型相同，空间结构不同

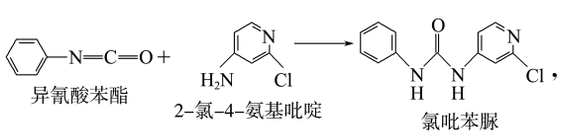
D. 金刚石、C_{60} 互为同素异形体，碳原子具有不同的杂化方式

B　**解析**：HCN中心原子的价层电子对数 $=2+\frac{4-3-1}{2}=2$，为sp杂化，HCN为直线形，NH_3 中心原子的价层电子对数 $=3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，为 sp^3 杂化，NH_3 为三角锥形，NO_3^- 中心原子的价层电子对数 $=3+\frac{5+1-3\times2}{2}=3$，为 sp^2 杂化，NO_3^- 为平面三角形，空间结构各不相同，中心原子的杂化方式有三种，故A正确；CO_2 中心原子的价层电子对数 $=2+\frac{4-2\times2}{2}=2$，为sp杂化，$CO_2$ 为直线形结构，C_2H_4 中心原子的价层电子对数 $=3+\frac{4-2-2\times1}{2}=3$，为 sp^2 杂化，C_2H_4 为平面结构，碳原子杂化方式不相同，结构中碳原子都呈双键，故B错误；H_2O 中心原子的价层电子对数 $=2+\frac{6-2\times1}{2}=4$，为 sp^3 杂化，有两个孤电子对，分子的VSEPR模型为四面体形，空间结构为V形，CH_4 中心原子的价层电子对数 $=4+\frac{4-4\times1}{2}=4$，为 sp^3 杂化，无孤电子对，分子的VSEPR模型和空间结构均为四面体形，H_3O^+ 中心原子的价层电子对数 $=3+\frac{6-1-3\times1}{2}=4$，为 sp^3 杂化，有一个孤电子对，VSEPR模型为四面体形，空间结构为三角锥形，VSEPR模型相同，空间结构不同，故C正确；金刚石、C_{60} 是碳元素的不同单质，互为同素异形体，金刚石中碳原子杂化方式为 sp^3，C_{60} 中碳原子杂化方式为 sp^2，碳原子具有不同的杂化方式，故D正确。

9. 氯吡苯脲是一种常用的膨大剂，其结构简式为，它是经国家批准使用的植物生长调节剂。

(1)氯元素基态原子核外未成对电子数为_____。

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

(3)查文献可知，可用2-氯-4-氨基吡啶与异氰酸苯酯反应，生成氯吡苯脲

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

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

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

②H_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 $1s^22s^22p^63s^23p^5$，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—Hσ键。(4)①O、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。②H_2O分子中O的价层电子对数$=2+\frac{6-2\times1}{2}=4$，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$=3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，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$=2+\frac{4-2\times2}{2}=2$，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

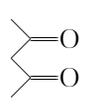
(4)①H—O的键能大于H—N的键能

②角形、三角锥形、直线形　sp^3、sp^3、sp

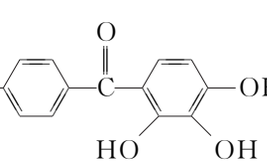
10.回答下列问题：

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

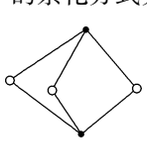
(2)物质甲中碳原子的杂化方式为_____。



甲

(3)  ，其C的杂化方式为_____。

(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_____。



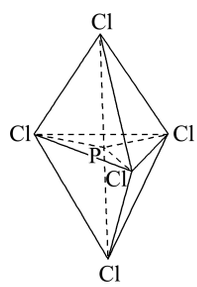
As_2S_3

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

创新应用

11.已知：①红磷在氯气中燃烧可以生成两种化合物——PCl_3和PCl_5，氮与氢也可形成两种化合物——NH_3和NH_5。②PCl_5分子中，P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^3d杂化轨道，PCl_5分子呈三角双锥形(如图所示)。



(1)NH_3、PCl_3和PCl_5分子中，所有原子的最外层电子数都是8的是_____(填分子式)，该分子的空间结构是_____。

(2)下列关于PCl_5分子的说法正确的是_____(填字母序号)。

A.PCl_5分子中磷原子没有孤电子对

B.PCl_5分子中没有π键

C.PCl_5分子中所有的Cl—P—Cl键角都相等

(3)N、P是同一族元素，P能形成PCl_3、PCl_5两种氯化物，而N只能形成一种氯化物NCl_3，而不能形成NCl_5，原因是_____。

(4)经测定，NH_5中存在离子键，氮原子的最外层电子数是8，所有氢原子的最外层电子数都是2，则NH_5中H的化合价为_____和_____；该化合物中N的杂化方式为_____杂化。

解析：(1)NH_3分子中氢原子最外层电子数不为8，PCl_5中磷原子最外层电子数大于8，PCl_3中P的价层电子对数为4，所有原子的最外层电子数都

是8，空间结构为三角锥形。(2)由题图可知，PCl_5 分子中无孤电子对，而且分子中的化学键均为σ键，无π键，所以A、B正确；PCl_5 分子中Cl—P—Cl键角有90°、120°、180°，C错误。(3)N最外层无d轨道，不能发生 sp^3d 杂化，故无 NCl_5。(4)根据题目信息，NH_5 应为 NH_4H，所以氢元素的化合价有+1价和−1价，该化合物中含有铵根离子，其中氮原子为 sp^3 杂化。

答案：(1)PCl_3　三角锥形　(2)AB

(3)N最外层无d轨道，不能发生 sp^3d 杂化

(4)+1价　−1价　sp^3

重难专项训练（二）　分子空间结构的判断

建议用时：30分钟

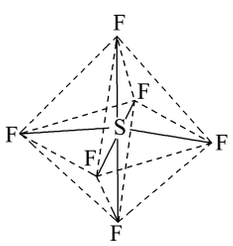
1. V_2O_5 溶解在NaOH溶液中，可得到钒酸钠(Na_3VO_4)，已知 VO_4^{3-} 的空间结构与 SO_4^{2-} 相同。VO_4^{3-} 中心原子孤电子对数为　(　　)

A.0　　B.1

C.2　　D.3

A　**解析**：VO_4^{3-} 的空间结构与 SO_4^{2-} 相同，SO_4^{2-} 中心原子孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(6+2-2\times4)=0$，故选A。

2. SF_6 可用作高压发电系统的绝缘气体，分子为正八面体结构(如图所示)。下列有关 SF_6 的说法正确的是　(　　)



A.只含S—F极性键

B.F—S—F的键角都为90°

C.S与F之间共用电子对偏向S

D.硫原子的最外层满足8电子稳定结构

A　**解析**：SF_6 分子中只含S—F极性键，A正确；SF_6 分子中∠FSF为90°或180°，B错误；由于F的电负性比S的大，S与F之间共用电子对偏向F，C错误；该化合物中硫元素化合价+价电子数=6+6=12，则硫原子的最外层不满足8电子稳定结构，D错误。

3. 下列分子中，中心原子杂化类型相同，分子的空间结构也相同的是　(　　)

A.$BeCl_2$、CO_2　　B.H_2O、SO_2

C.HCN、CH_4　　D.NF_3、BF_3

A　**解析**：$BeCl_2$ 分子中Be的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(2-2\times1)=2$，无孤电子对，Be的杂化方式为sp，分子空间结构为直线形；CO_2 分子中C的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(4-2\times2)=2$，无孤电子对，C的杂化方式为sp，分子空间结构为直线形，$BeCl_2$、CO_2 分子中心原子的杂化方式都是sp，空间结构都是直线形，A符合题意。H_2O 分子中O的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$，含有2个孤电子对，O的杂化方式为 sp^3，分子空间结构为角形；SO_2 分子中S的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times2)=3$，含有1个孤电子对，S的杂化方式为 sp^2，分子空间结构为角形，H_2O、SO_2 的空间结构都是角形，但中心原子的杂化方式不同，B不符合题意。HCN的结构式为H—C≡N，碳原子的杂化轨道类型为sp，HCN的空间结构为直线形；CH_4 分子中C的价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}\times(4-4\times1)=4$，没有孤电子对，C的杂化方式为 sp^3，分子空间结构为正四面体形，二者中心原子杂化类型不同，分子空间结构也不同，C不符合题意。NF_3 分子中N的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$，含有1个孤电子对，N的杂化方式为 sp^3，分子空间结构为三角锥形；BF_3 分子中B的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(3-3\times1)=3$，没有孤电子对，B的杂化方式为 sp^2，分子空间结构为平面三角形，二者中心原子杂化类型和分子空间结构都不同，D不符合题意。

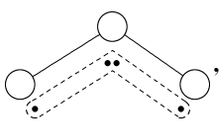
4. 下列粒子的空间结构正确的是　(　　)

A.平面三角形：SO_3、NF_3

B.角形：O_3、H_2Se

C.三角锥形：C_2H_2、PCl_3

D.正四面体形：SiF_4、$CHCl_3$

B　**解析**：NF_3 的中心原子 N 形成 3 个共价键且存在1 个孤电子对，空间结构为三角锥形，A 错误；O_3 中间氧原子采取 sp^2 杂化，含有 1 个孤电子对，空间结构为角形：，H_2Se 中 Se 的价层电子对数为 4，有两个孤电子对，空间结构为角形，B 正确；C_2H_2 中的碳原子为 sp 杂化，C_2H_2 是直线形分子，C 错误；$CHCl_3$ 中氢原子和氯原子半径不同，其空间结构不是正四面体形，D 错误。

5. CH_3^+、$CH_3\cdot$、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，且 CH_3^+ 中所有原子均共面

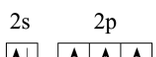
B.CH_3^-、NH_3 和 H_3O^+ 的空间结构均为三角锥形

C.CH_3^+ 与 OH^- 形成离子化合物

D.两个 $CH_3\cdot$ 或一个 CH_3^+ 和一个 CH_3^- 结合可得到不同化合物

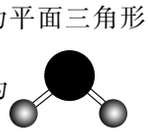
B　**解析**：CH_3^- 中心原子 C 的价层电子对数是 $3+\frac{1}{2}\times(4+1-3\times1)=4$，碳原子采取 sp^3 杂化，A 错误；NH_3 中心原子 N 的价层电子对数是 $3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$，含 1 个孤电子对，分子空间结构为三角锥形，$CH_3^-$ 与 NH_3、H_3O^+ 的原子数均为 4，价电子总数均为 10，互为等电子体，空间结构均为三角锥形，B 正确；CH_3^+ 与 OH^- 结合生成的 CH_3OH 是共价化合物，C 错误；两个 $CH_3\cdot$ 结合或一个 CH_3^+ 和一个 CH_3^- 结合均得到 CH_3CH_3，D 错误。

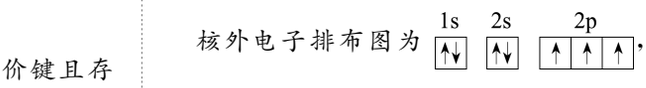
6. 反应 $NH_4Cl+NaNO_2 \xlongequal{\text{一定条件}} NaCl+N_2\uparrow+2H_2O$ 应用于石油开采。下列说法正确的是　　(　　)

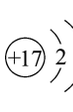
A.基态 N 的核外电子排布图为 

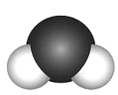
B.Cl^- 的结构示意图为 

C.NO_2^- 的 VSEPR 模型为平面三角形

D.H_2O 的空间填充模型为 

C　**解析**：基态 N 的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^3$，核外电子排布图为 

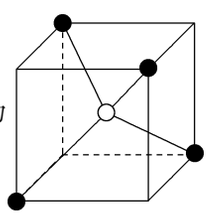
，A 错误；Cl^- 的核电荷数为 17，核外电子数为 18，结构示意图为 

，B 错误；NO_2^- 中成键电子对数是 2，孤电子对数是 $\frac{1}{2}\times(5+1-2\times2)=1$，VSEPR 模型为平面三角形，C 正确；$H_2O$ 的空间填充模型为 ，题给模型为其球棍模型，D 错误。

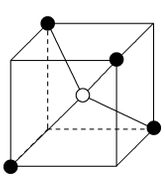
7. 下列有关说法正确的是　　(　　)

A.$S_2O_3^{2-}$ 中的 S—S—O 键角小于 SO_4^{2-} 中的 O—S—O 键角

B.$S_2O_8^{2-}$ 中的硫元素的化合价为+7 价

C.SO_4^{2-} 的立体结构图可表示为 

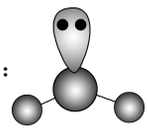
D.硫的含氧酸根离子都易水解

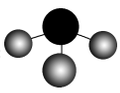
C　**解析**：将 SO_4^{2-} 中 1 个 S═O 中的 O 换成 S 可得 $S_2O_3^{2-}$，$S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 中心原子价层电子对数均为 4，中心原子 S 的杂化方式均为 sp^3，由于电负性：O＞S，O 对共用电子对的吸引力更大，使得中心原子 S 上的电子云密度降低，键角减小，则 $S_2O_3^{2-}$ 中的 S—S—O 键角大于 SO_4^{2-} 中的O—S—O键角，A 错误；$S_2O_8^{2-}$ 中含有过氧键，其中 2 个 O 的化合价为－1 价，S 的化合价为＋6 价，B 错误；SO_4^{2-} 中心原子价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}\times(6+2-4\times2)=4$，且不含孤电子对，空间结构为正四面体形，可以表示为  C 正确；硫的含氧酸根离子如 SO_4^{2-} 属于强酸硫酸的酸根离子，不会发生水解，D 错误。

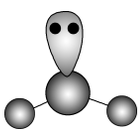
8. 下列化学用语正确的是　　(　　)

A.CaO_2 的电子式：$[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^-Ca^{2+}[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^-$

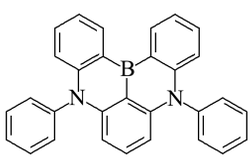
B.CH_3CH_2OH 分子中含有 2 个 sp^3 杂化的原子

C.SO_2 的 VSEPR 模型：

D.BF_3 的球棍模型：

C　**解析**：CaO_2 的电子式为 $Ca^{2+}[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$，A 项错误；$CH_3CH_2OH$ 分子中两个碳原子和一个氧原子均为 sp^3 杂化，故分子中含有 3 个 sp^3 杂化的原子，B 项错误；SO_2 分子的中心原子 S 含有 2 个成键电子对和 1 个孤电子对，其 VSEPR 模型为，C 项正确；BF_3 的空间结构为平面三角形，D 项错误。

9.某大学团队用如图所示物质(G)制备了有机发光二极管。下列说法正确的是　(　　)



A.G 分子中所含元素的原子全部采取 sp^3 杂化

B.G 分子中 B 的价层有 8 个电子

C.N 和与其相连的 3 个 C 构成正四面体形结构

D.G 中 B、C、N 三种元素的第一电离能、电负性由大到小的排序相同

D　**解析**：G 分子中的氮原子的价层电子对数为 4，故 N 采取 sp^3 杂化，C 和 B 采取 sp^2 杂化，故 A 错误；B 的最外层有 3 个电子，形成 3 个共用电子对，价层有 6 个电子，故 B 错误；N 上有 1 个孤电子对，和与其相连的 3 个 C 构成三角锥形结构，故 C 错误；同周期主族元素从左至右第一电离能呈增大趋势，电负性逐渐增大，故 B、C、N 的第一电离能、电负性由大到小的顺序都是 N>C>B，故 D 正确。

10.氯元素的含氧酸根离子有 ClO^-、ClO_2^-、ClO_3^-、ClO_4^- 等，下列有关它们的说法正确的是　(　　)

A.ClO^- 中氯元素显+1 价，具有很强的还原性

B.这些离子结合 H^+ 的能力，ClO_4^- 最强

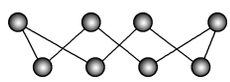
C.ClO_3^- 和 NO_3^- 的空间结构均为平面三角形

D.ClO_2^-、ClO_3^-、ClO_4^- 中的氯原子都采取 sp^3 杂化，离子中相邻两个 Cl—O 间键角依次增大

D　**解析**：ClO^- 中氯元素的化合价为+1 价，具有很强的氧化性，故 A 错误；高氯酸为强酸，次氯酸为弱酸，则 ClO^- 结合 H^+ 的能力最强，故 B 错误；ClO_3^- 中氯原子的价层电子对数为 4，孤电子对数为 1，离子的空间结构为三角锥形，故 C 错误；ClO_2^-、ClO_3^-、ClO_4^- 中氯原子的价层电子对数都为 4，孤电子对数分别为 2、1、0，则离子中相邻两个 Cl—O 间键角依次增大，故 D 正确。

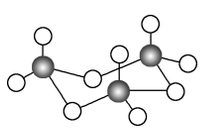
11.第ⅥA 族元素氧、硫、硒(Se)的化合物在生活和生产中有许多重要用途。请回答下列问题：

(1)S 单质的常见形式为 S_8，其环状结构如下图所示(硫原子之间化学键均为单键)，其中硫原子采取的杂化方式是_____杂化。



(2)SO_2 含有的化学键为_____(填“极性键”或“非极性键”)，SO_3^{2-} 的 VSEPR 模型为_____，离子的空间结构为_____。

(3)气态三氧化硫以单分子形式存在，其分子的空间结构为_____；固体三氧化硫中存在如图所示的三聚分子，该分子中 S 的杂化轨道类型为_____。



(4)基态 Se 的轨道表示式为_____；稳定性：H_2Se_____(填“>”或“<”)H_2S，请用共价键的相关知识解释原因：

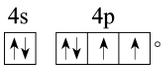
_____。

(5)用一个化学方程式说明氧元素和硫元素非金属性的强弱：

_____。

解析：(1)每个 S 含有 2 个 σ 键和 2 个孤电子对，所以每个硫原子的价层电子对数是 4，则 S 为 sp^3 杂化。(2)SO_2 中 S 和 O 间存在极性共价键，S 的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times2)=3$，且含有 1 个孤电子对，VSEPR 模型为平面三角形，空间结构为角形。SO_3^{2-} 中心原子 S 的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(6+2-3\times2)=4$，且含有 1 个孤电子对，其 VSEPR 模型为四面体形，空间结构是三角锥形。(3)SO_3 的中心原子价层电子对数为 3，无孤电子

对，故三氧化硫的空间结构为平面三角形。由图可知，三聚分子每个 S 形成 4 个 σ 键，故其杂化轨道类型为 sp^3。

(4)Se 的原子序数为 34，位于元素周期表的第四周期第ⅥA 族，价层电子排布式为 $4s^24p^4$，价层电子轨道表示式为 

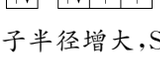
。S 和 Se 是同主族元素，从上到下原子半径增大，Se 的原子半径大于 S，H—S 的键能大于 H—Se，因此稳定性：$H_2Se<H_2S$。

(5)氧气可以置换硫化氢中的硫，则氧元素的非金属性强于硫元素，化学方程式为 $O_2+2H_2S=\!=\!=2S\downarrow+2H_2O$。

答案：(1)sp^3

(2)极性键　四面体形　三角锥形

(3)平面三角形　sp^3

(4)

　<　H—S 的键能大于 H—Se

(5)$O_2+2H_2S=\!=\!=2S\downarrow+2H_2O$(合理即可)

培优突破 2　分子或离子的空间结构及等电子体原理

培优点 1　分子或离子的空间结构的判断方法

1.根据杂化轨道类型判断

sp 杂化——直线形、sp^2 杂化——平面形、sp^3 杂化轨道全部形成 σ 键时——四面体形。

2.根据价层电子对互斥模型判断

sp^3 杂化轨道部分形成 σ 键时，结合 σ 键数目分析。如 NH_3 分子中 σ 键数目为 3，则为三角锥形，H_2O 分子中 σ 键数目为 2，则为 V 形。

3.应用取代法判断

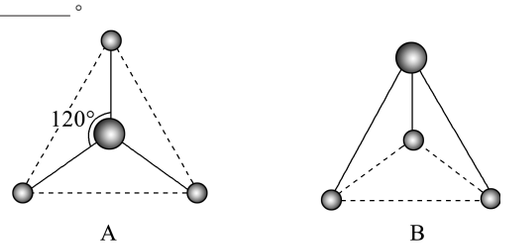
以中学常见的、熟悉的基础物质分子为原型，用其他原子或原子团取代原型分子中的部分原子或原子团，得到的新分子的中心原子与原型分子对应的中心原子的杂化轨道类型相同。

如判断 CH_3OH 分子中碳原子的杂化轨道类型，可将 CH_3OH 看作羟基取代了甲烷分子中的一个氢原子而形成的产物，则碳原子采用 sp^3 杂化；也可将 CH_3OH 看作甲基取代了水分子中的一个氢原子而形成的产物，故氧原子采用 sp^3 杂化。

【典例 1】试回答下列问题：

(1)指出下列分子或离子的空间结构：PO_4^{3-} _____；CS_2 _____。

(2)有两种活性反应中间体粒子，它们的粒子中均含有 1 个碳原子和 3 个氢原子。请依据如图所示的两种粒子的球棍模型，写出相应的化学式：A _____；B _____。



A　　B

(3)按要求写出由第二周期非金属主族元素原子构成的分子的化学式：

平面三角形分子 _____，三角锥形分子 _____，正四面体形分子 _____。

(4)下列粒子的键角由大到小的顺序为 _____(填序号)。

①HCN　②SiF_4　③SCl_2　④CO_3^{2-}　⑤H_3O^+

解析：(1)PO_4^{3-} 中 P 采取 sp^3 杂化，无孤电子对，空间结构为正四面体形；CS_2 分子的空间结构与 CO_2 相同，为直线形。(2)含有 1 个碳原子和 3 个氢原子且为平面结构的粒子应该是 CH_3^+，中心原子碳原子采取 sp^2 杂化。含有 1 个碳原子和 3 个氢原子且为三角锥形结构的粒子应该是 CH_3^-，中心原子碳原子采取 sp^3 杂化。(3)第二周期的五种非金属主族元素原子 B、C、N、O、F 构成的分子中，平面三角形分子为 BF_3，三角锥形分子为 NF_3，正四面体形分子为 CF_4。(4)①HCN 为直线形分子(中心原子碳原子采取 sp 杂化)，键角为 180°；②SiF_4 为正四面体形结构，键角为 109°28′；③SCl_2 为 V 形结构，键角接近 105°；④CO_3^{2-} 为平面三角形结构，键角为 120°；⑤H_3O^+ 为三角锥形结构，键角接近 107°。所以键角由大到小的顺序为①④②⑤③。

答案：(1)正四面体形　直线形　(2)CH_3^+　CH_3^-

(3)BF_3　NF_3　CF_4　(4)①④②⑤③

【思维建模】

判断分子或离子空间结构的步骤

第一步：确定中心原子上的价层电子对数。

第二步：确定价层电子对的空间结构。

价层电子对之间存在相互排斥作用，它们趋向于尽可能地相互远离，则根据价层电子对的数目，就可以确定价层电子对的空间结构。

第三步：确定分子或离子的空间结构。

价层电子对有成键电子对和孤电子对之分，价层电子对的总数减去成键电子对数得孤电子对数。根据成键电子对数和孤电子对数，可以确定相应的较稳定的

分子或离子空间结构。

【对点演练】

1.下列分子的空间结构与 H_2O 相似，都为 V 形的是（　　）

①OF_2　　②$BeCl_2$

③SO_2　　④CO_2

A.①②　　B.②③

C.①③　　D.②④

C　**解析**：①OF_2 的中心原子 O 的价层电子对数为 $2+\frac{6-2\times1}{2}=4$，孤电子对数为 2，分子的空间结构为 V 形；②$BeCl_2$ 的中心原子 Be 的价层电子对数为 $2+\frac{2-2\times1}{2}=2$，孤电子对数为 0，分子的空间结构为直线形；③SO_2 的中心原子 S 的价层电子对数为 $2+\frac{6-2\times2}{2}=3$，孤电子对数为 1，分子的空间结构为 V 形；④CO_2 的中心原子 C 的价层电子对数为 $2+\frac{4-2\times2}{2}=2$，孤电子对数为 0，分子的空间结构为直线形。①③符合题意。

2.H_2Se 和 NF_3 的空间结构为（　　）

A.直线形；三角锥形

B.V 形；平面三角形

C.直线形；平面三角形

D.V 形；三角锥形

D　**解析**：H_2Se 中 Se 的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=2$，σ 键电子对数为 2，Se 的价层电子对数为 4，H_2Se 的空间结构为 V 形；NF_3 中 N 的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=1$，σ 键电子对数为 3，N 的价层电子对数为 4，NF_3 的空间结构为三角锥形。

培优点 2　等电子体原理

(1)等电子体原理：化学通式相同且价电子总数相等的分子或离子具有相同的空间结构和相同的化学键类型。

(2)利用等电子体原理可以判断一些简单分子或离子的空间结构。

①SO_4^{2-}、PO_4^{3-} 等离子具有 AX_4 通式，价电子总数为 32，中心原子采取 sp^3 杂化，离子的空间结构为四面体形。

②SO_3^{2-}、ClO_3^- 等离子具有 AX_3 通式，价电子总数为 26，中心原子采取 sp^3 杂化，由于存在孤电子对，则离子的空间结构均为三角锥形。

【典例 2】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。已知 $B_3N_3H_6$ 分子的结构与苯相似，则下列有关说法正确的是（　　）

A.CH_4 和 NH_4^+ 互为等电子体，键角均为 60°

B.NO_3^- 和 CO_3^{2-} 互为等电子体，均为平面三角形结构

C.H_3O^+ 和 PCl_3 互为等电子体，均为三角锥形结构

D.$B_3N_3H_6$ 和苯互为等电子体，$B_3N_3H_6$ 分子中不存在以“肩并肩”的方式重叠的轨道

B　**解析**：CH_4 和 NH_4^+ 的原子数都是 5，价电子总数都是 8，两者互为等电子体，均为正四面体形结构，键角为 109°28′，故 A 错误；NO_3^- 和 CO_3^{2-} 的原子数都是 4，价电子总数都是 24，互为等电子体，均为平面三角形结构，故 B 正确；H_3O^+ 价电子总数是 8，PCl_3 价电子总数是 26，二者价电子总数不同，不互为等电子体，故 C 错误；$B_3N_3H_6$ 分子的结构类似苯，存在 π 键，π 键是 p 轨道以“肩并肩”的方式重叠形成的，所以 $B_3N_3H_6$ 分子中存在以“肩并肩”的方式重叠的轨道，故 D 错误。

【思维建模】

确定等电子体的方法：变换过程中注意电荷变化及元素种类的改变。

序号	方法	示例
1	竖换：把同族元素（同族元素原子的价电子数相同）上下交换，即可得到相应的等电子体	CO_2 与 CS_2，O_3 与 SO_2
2	横换：换相邻主族元素，这时候价电子数发生变化，再通过得失电子使价电子总数相等	N_2 与 CO
3	可以将分子变换为离子，也可以将离子变换为分子	O_3 与 NO_2^-，CH_4 与 NH_4^+，CO 与 CN^-

【对点演练】

3.下列粒子的空间结构不是正四面体形的是（　　）

A.$SiCl_4$　　B.SiO_4^{4-}

C.PO_4^{3-}　　D.NO_3^-

D　**解析**：$SiCl_4$、SiO_4^{4-}、PO_4^{3-} 均符合通式 AX_4，价电子总数为 32，呈正四面体形。

4.下列各组物质互为等电子体的是（　　）

A.SO_3 和 CO_3^{2-}　　B.$B_3H_6N_3$ 和 C_6H_6

C.CO_2、NO_2　　D.H_2O 和 CH_4

A　**解析**：等电子体的化学通式相同，价电子总数相等。A 项，SO_3 和 CO_3^{2-} 均符合 AB_3 通式，价电子总数均为 24；B 项，二者化学通式不同；C 项，二者价电子总数不同，前者为 16，后者为 17；D 项，二者化学通式不同。

第三节　分子结构与物质的性质

第 1 课时　共价键的极性

学习任务目标

1.理解共价键的极性和分子的极性及产生极性的原因。
2.理解键的极性对物质化学性质的影响。

○ 问题式预习 ○

一、键的极性和分子的极性

1.共价键的极性

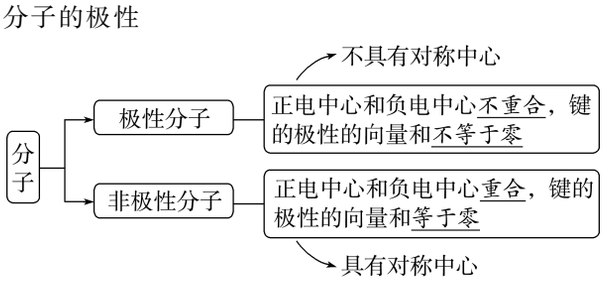
(1)极性键和非极性键的比较

项目	极性键	非极性键
成键原子	不同元素的原子	同种元素的原子
电子对	发生偏移	不发生偏移
成键原子的电性	一个原子呈正电性(δ+)、另一个原子呈负电性(δ−)	呈电中性
表示形式	A—B、A═B、A≡B 等	A—A、A═A、A≡A 等
实例	C—H、C═O、C≡N	H—H、C═C、C≡C

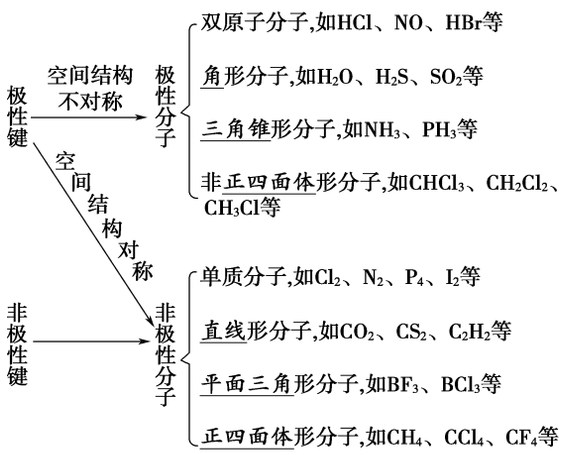
(2)极性键和非极性键的存在

项目	极性键	非极性键
物质类别	共价化合物;部分离子化合物	非金属单质;部分共价化合物;部分离子化合物
实例	HCl、NaOH、NH_4Cl 等	O_2、H_2O_2、Na_2O_2 等

2.分子的极性



3.键的极性和分子极性的关系



◇想一想

臭氧是极性分子还是非极性分子？从结构上如何理解？

提示：O_3 是极性分子；臭氧分子的空间结构与水分子的相似，由于中心原子 O 有 1 个孤电子对，孤电子对对成键电子对排斥力大，故臭氧分子中的共价键是极性键，中心原子 O 呈正电性，端位的两个氧原子呈负电性，故其分子具有微弱的极性。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)以非极性键结合的双原子分子一定是非极性分子。　(　√　)

(2)以极性键结合的分子一定是极性分子。　(　×　)

(3)非极性分子只能是双原子单质分子。　(　×　)

(4)非极性分子中，一定含有非极性共价键。　(　×　)

(5)极性分子中不可能含有非极性键。　(　×　)

二、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_2H_5COOH)	4.88
乙酸(CH_3COOH)	4.76
甲酸(HCOOH)	3.75
氯乙酸($CH_2ClCOOH$)	2.86
二氯乙酸($CHCl_2COOH$)	1.29
三氯乙酸(CCl_3COOH)	0.65
三氟乙酸(CF_3COOH)	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 F_3C—的极性大于 Cl_3C—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。

◇想一想

CH_3CH_2OH、H_2O 分别与钠反应,哪个反应更剧烈?解释原因。

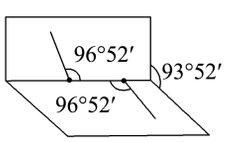
提示:水与钠反应更剧烈,由于 C 的电负性略大于 H 的电负性,烷基是推电子基团,使醇分子中氢氧键的极性小于水分子中氢氧键的极性。

○ 任务型课堂 ○

任务1 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°52′,而两个 O—H 与 O—O 的夹角均为 96°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。

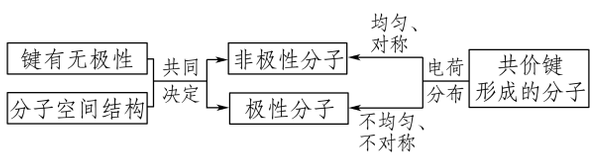
活动2 H_2O_2 分子中正电中心和负电中心是否重合?H_2O_2 属于极性分子还是非极性分子?

提示:不重合。H_2O_2 属于极性分子。

【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。

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.下列说法正确的是 (　　)

A.NH_3 是极性分子,分子中 N 处在 3 个 H 所组成的三角形的中心

B.CCl_4 是非极性分子,分子中 C 处在 4 个 Cl 所组成的正方形的中心

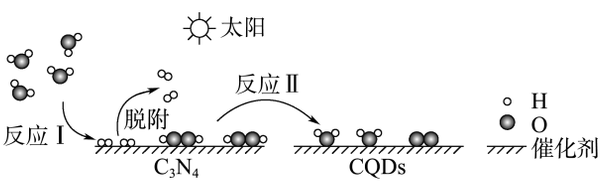
C.H_2O 是极性分子,分子中 O 处在 2 个 H 所连成的直线的中心

D.CO_2 是非极性分子,分子中 C 处在 2 个 O 所连成的直线的中心

D　**解析**:N 与 3 个 H 形成 σ 键,N 上的孤电子对数为 $\frac{5-3\times1}{2}=1$,所以 N 采用 sp^3 杂化,NH_3 为三角锥形分子,N 没有处在 3 个 H 所组成的三角形的中心,分子正电中心和负电中心不重合,NH_3 是极性分子,故 A 错误;CCl_4 中 C 与 4 个 Cl 形成 4 个 σ 键,C 上的孤电子对数为 0,所以 C 采用 sp^3 杂化,CCl_4 为正四面体形结构,该分子正电中心和负电中心重合,CCl_4 为非极性分子,故 B 错误;H_2O 中 O

与 2 个 H 形成 σ 键，O 上的孤电子对数为 $\frac{6-2\times1}{2}$ $=2$，所以 O 采用 sp^3 杂化，H_2O 为 V 形分子，分子中 O 和 2 个 H 不在一条直线上，分子正电中心和负电中心不重合，H_2O 为极性分子，故 C 错误；CO_2 中 C 与 2 个 O 形成 σ 键，C 上的孤电子对数为 $\frac{4-2\times2}{2}=0$，所以 C 采用 sp 杂化，C 处在 2 个 O 所连成的直线的中心，分子正电中心和负电中心重合，CO_2 为非极性分子，故 D 正确。

3. 我国化学家研究出的一种新型复合光催化剂（C_3N_4/CQDs）能利用太阳光高效分解水，其原理如图所示。下列说法正确的是（　　）



A. H_2O_2 中存在非极性共价键，是非极性分子

B. 反应Ⅰ中涉及极性键的断裂和非极性键的形成

C. 非极性分子中一定有非极性键，极性分子中一定有极性键

D. H_2O 是非极性分子，因此其稳定性强

B　**解析**：H_2O_2 是极性分子，A 错误；反应Ⅰ是在催化剂作用下 H_2O 分解生成 H_2 和 H_2O_2，涉及极性键 H—O 的断裂和非极性键 H—H、O—O 的形成，B 正确；CO_2 为直线形分子，只有极性键 C═O，由于正电中心和负电中心重合，故属于非极性分子，O_3 只含有非极性键，为 V 形分子，正电中心和负电中心不重合，为极性分子，C 错误；由于 H—O 键能大，故 H_2O 稳定性强，与 H_2O 分子是极性分子无关，D 错误。

4. 已知 N、P 同属于元素周期表中的第ⅤA 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 $3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，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 2　键的极性对化学性质的影响

探究活动

羧基电离出 H^+ 是因为所含羟基的 H—O 断裂，如果 H—O 的极性越强，则 H—O 越容易断裂，H—O 的极性受所连基团的影响，如果连有吸电子基团，则 H—O 的电子云更偏向于 O，H—O 间的电子云密度减小，H—O 的极性增强，如果连有推电子基团，则 H—O 间的电子云密度增大，H—O 的极性减弱。羧酸是一大类含羧基（—COOH）的有机酸，羧基可电离出 H^+ 而呈酸性。羧酸的酸性可用 pK_a（$pK_a=-\lg K_a$）的大小来衡量，pK_a 越小，酸性越强。几种羧酸的 pK_a 如下表所示。

羧酸	pK_a	羧酸	pK_a
丙酸（C_2H_5COOH）	4.88	氯乙酸（$CH_2ClCOOH$）	2.86
乙酸（CH_3COOH）	4.76	二氯乙酸（$CHCl_2COOH$）	1.29
甲酸（HCOOH）	3.75	三氯乙酸（CCl_3COOH）	0.65
		三氟乙酸（CF_3COOH）	0.23

活动1 为什么甲酸、乙酸、丙酸的酸性逐渐减弱？

提示：烃基是推电子基团，烃基越长推电子效应越大，使羧基中的羟基的极性越小，羧酸的酸性越弱，故酸性：甲酸＞乙酸＞丙酸。

活动2 三氯乙酸、二氯乙酸、氯乙酸的酸性依次减弱的原因是什么？

提示：氯的电负性大于氢的电负性，故极性：$Cl_3C—$＞$Cl_2HC—$＞$ClH_2C—$，三氯乙酸、二氯乙酸、氯乙酸中$—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$中的羟基的极性逐渐减小，电离出$H^+$的能力减小，故酸性：$CCl_3COOH$＞$CHCl_2COOH$＞$CH_2ClCOOH$。

活动3 比较三氟乙酸和三氯乙酸的酸性强弱，并解释其原因。

提示：三氟乙酸的酸性强于三氯乙酸。氟的电负性大于氯的电负性，F—C的极性大于Cl—C的极性，三氟乙酸的羧基中羟基的极性更大，更易电离出H^+。

【任务总结】

1.有机羧酸的酸性强弱与分子的组成和结构的关系

(1)含卤素原子的一元羧酸的酸性

①含相同个数的不同卤素原子的羧酸，卤素原子的电负性越大，羧酸的酸性越强。

②含不同数目的同种卤素原子的羧酸，卤素原子的数目越多，羧酸的酸性越强。

(2)只含烃基的一元羧酸的酸性

羟基越长，羧酸的酸性越弱；随着烃基的加长，酸性的差异越来越小。

(3)只含烃基的多元羧酸的酸性

烃基所含碳原子数越少，羧基个数越多，羧酸的酸性越强。

2.键的极性对化学性质的影响

(1)共价键的极性越强，键越活泼，越易断裂，越易发生化学反应。

(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，该共价键在化学反应中越容易断裂。

评价活动

1.下列属于推电子基团的是 (　　)

A.—CHO　　B.—Br

C.$—CH_3$　　D.—OH

C　**解析**：烷基[如甲基(—CH_3)等]是推电子基团。

2.CH_3COOH是一种弱酸，而氯乙酸($ClCH_2COOH$)的酸性强于CH_3COOH，这是因为—Cl是一种强吸电子基团，能使—OH上的H更活泼；有的基团属于推电子基团，能减弱—OH上H的活泼性；这些作用统称为“诱导效应”。

(1)HCOOH显酸性，而H_2O显中性，这是由于HCOOH分子中存在_____(填“吸”或“推”)电子基团，这种基团是_____。

(2)CH_3COOH的酸性弱于HCOOH，这是由于CH_3COOH分子中存在_____(填“吸”或“推”)电子基团，这种基团是_____。

(3)$—C_6H_5$属于吸电子基团，故C_6H_5COOH的酸性比CH_3COOH的酸性_____(填“强”或“弱”)。

解析：(1)HCOOH显酸性，H_2O显中性，说明HCOOH分子中存在强吸电子基团，能使—OH上H的活泼性增强，HCOOH中含有—CHO，属于强吸电子基团。(2)CH_3COOH的酸性弱于HCOOH，说明CH_3COOH分子中存在推电子基团，能减弱—OH上H的活泼性而使该物质的酸性减弱，CH_3COOH中含有$—CH_3$，$—CH_3$属于推电子基团。(3)$—C_6H_5$属于吸电子基团，$—CH_3$属于推电子基团，故C_6H_5COOH的酸性比CH_3COOH的酸性强。

答案：(1)吸　—CHO　(2)推　$—CH_3$　(3)强

课后素养评价（十）　共价键的极性

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列分子属于极性分子的是　　（　　）

A.He　　B.CO_2

C.NH_3　　D.CH_4

C　**解析**：He是单原子分子，无化学键，A错误；CO_2为直线形分子（O═C═O），结构对称，属于非极性分子，B错误；NH_3分子为三角锥形结构，氮原子有孤电子对，分子结构不对称，属于极性分子，C正确；CH_4分子为正四面体结构，分子结构高度对称，属于非极性分子，D错误。

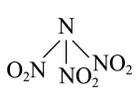
2.下列物质中，酸性最强的是　　（　　）

A.$CH_2ClCOOH$　　B.CH_2FCOOH

C.CHF_2COOH　　D.$CHBr_2COOH$

C　**解析**：电负性：F＞Cl＞Br，则酸性最强的是CHF_2COOH。

3.科学家研制出有望成为高效火箭推进剂的$N(NO_2)_3$（如图所示）。已知该分子中N—N—N键角都是108°6′，下列有关$N(NO_2)_3$的说法正确的是　　（　　）



A.分子中N、O间形成的共价键是非极性键

B.分子中四个氮原子共平面

C.该物质的分子是非极性分子

D.该物质分子中氮原子之间的共价键均为σ键

D　**解析**：N和O两种原子属于不同非金属元素的原子，它们之间形成的共价键是极性键，A项错误；因为该分子中N—N—N键角都是108°6′，所以该分子中四个氮原子不可能共平面，B项错误；由该分子的空间结构可知，分子空间结构不对称，是极性分子，C项错误；该物质分子中氮原子之间的共价键都是单键，故均为σ键，D项正确。

4.分析表中数据，下列结论正确的是　　（　　）

羧酸	丙酸	乙酸	甲酸	氯乙酸	二氯乙酸	三氯乙酸	三氟乙酸
pK_a	4.88	4.76	3.75	2.86	1.29	0.65	0.23

A.相对分子质量越大，羧酸的酸性越强

B.羧酸的酸性强弱与分子中氢原子数目有关

C.连接羧基的烷基越长，羧酸的酸性越强

D.羧酸的酸性强弱与其分子的组成和结构有关

D　**解析**：羧酸的酸性强弱与其分子的组成和结构有关，与相对分子质量和分子中氢原子数目无关，故A、B错误，D正确；羧基所连基团的极性越大，如—CF_3，羧酸的酸性越强，而烷基越长，酸性越弱，故C错误。

5.下列有关分子的结构与性质的说法正确的是　　（　　）

A.BBr_3、NCl_3分子的空间结构均为平面三角形

B.SO_2与CO_2分子的空间结构均为直线形

C.CH_4和NH_3分子的极性和共价键的极性均相同

D.乙酸酸性强于丙酸，是因为丙基的推电子效应大于乙基

D　**解析**：BBr_3中心原子的价层电子对数为$3+\frac{3-3\times1}{2}=3$，无孤电子对，故空间结构为平面正三角形，NCl_3中心原子的价层电子对数为$3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，有1个孤电子对，空间结构为三角锥形，A错误；CO_2中心原子的价层电子对数为$2+\frac{4-2\times2}{2}=2$，无孤电子对，空间结构为直线形，SO_2中心原子的价层电子对数为$2+\frac{6-2\times2}{2}=3$，含有1个孤电子对，则SO_2的空间结构为V形，B错误；甲烷为正四面体形分子，分子结构对称，属于非极性分子，氨气为三角锥形分子，分子结构不对称，属于极性分子，两者分子的极性不同，C错误；烷基属于推电子基团，烷基越长，推电子效应越大，使羧基中羟基的极性越小，羧酸的酸性越弱，D正确。

6.下列有关共价键对物质化学性质的影响，说法错误的是　　（　　）

A.乙二酸的酸性强于己二酸

B.一元酸的酸性：一氯乙酸＞二氯乙酸

C.由酸性：$ClCH_2COOH>CH_3COOH$，可知酸性：$FCH_2COOH>CH_3COOH$

D.氮气稳定性强于白磷(P_4)的原因是N≡N的键能大于P—P的键能

B　**解析**：烷基为推电子基团，烷基越长，推电子效应越大，使羧基中羟基的极性越小，酸性：乙二酸>己二酸，A正确；—Cl为吸电子基团，C—Cl个数越多，使得羧基中羟基的极性越大，酸的酸性越强，一元酸的酸性：一氯乙酸<二氯乙酸，B错误；—F和—Cl均为吸电子基团，甲基为推电子基团，F—C的极性大于Cl—C的极性，FCH_2COOH中羟基的极性>$ClCH_2COOH$中羟基的极性>CH_3COOH中羟基的极性，从而使得酸性：$FCH_2COOH>ClCH_2COOH>CH_3COOH$，C正确；氮气中N≡N的键能较大，导致氮气的化学性质稳定，一般不易与其他物质反应，而白磷中P—P的键能较小，使白磷性质活泼，易发生自燃等化学变化，D正确。

拓展提高

7.下列说法正确的是　(　)

A.键角：$NH_3<BF_3$

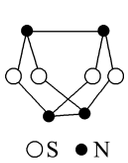
B.酸性：$CH_3COOH>CF_3COOH$

C.$SOCl_2$分子中只存在σ键，不存在π键

D.H_2S、O_3分子的空间结构均为直线形，且均为非极性分子

A　**解析**：NH_3中的N为sp^3杂化，BF_3中的B为sp^2杂化，故键角：$NH_3<BF_3$，A正确；氟元素的电负性较强，使O—H的极性增强，更易电离出氢离子，故酸性：$CH_3COOH<CF_3COOH$，B错误；该分子中含有两个S—Cl和一个S═O，单键是σ键，双键中有一个σ键和一个π键，C错误；H_2S、O_3分子的空间结构均为V形，均为极性分子，D错误。

8.硫氮化物是现代无机化学研究的热点之一。如图是某硫氮化物(S_4N_4)的分子结构。下列有关该物质的说法正确的是　(　)



A.其分子中各原子最外层都达到了8电子稳定结构

B.其分子中只含极性键

C.其分子是非极性分子

D.其与化合物S_2N_2互为同素异形体

A　**解析**：硫原子最外层有6个电子，若形成两个共价单键，则达到8电子稳定结构，氮原子最外层有5个电子，若形成3个共价单键，则达到8电子稳定结构，据图可知，A项正确；该物质的分子中既含S—N极性键，也含N—N非极性键，B项错误；该分子正负电中心不重合，属于极性分子，C项错误；同素异形体描述的对象是单质，而不是化合物，D项错误。

9.一种液态氮氢化合物中氢元素的质量分数为12.5%，相对分子质量为32，该分子结构中只有单键。

(1)该氮氢化合物的电子式为_____，其中N采取_____杂化方式，该分子是_____(填“极性”或“非极性”)分子。

(2)若该物质与液态过氧化氢恰好完全反应，产生两种无毒又不污染环境的物质，在该反应的反应物和生成物中既含有极性键又含有非极性键的是_____，只含有非极性键的是_____，只含有极性键的是_____。

(3)“笑气”(N_2O)是人类最早应用于医疗的麻醉剂之一。有关理论认为N_2O与CO_2分子具有相似的结构(包括电子式)；又已知N_2O分子中氧原子只与一个氮原子相连，则N_2O的结构式可表示为_____，由此可知它_____(填“含有”或“不含”)非极性键。

解析：(1)由该物质的相对分子质量和氢元素的质量分数，计算可知其分子式为N_2H_4，它可看作NH_3分子中的一个H被—NH_2取代后所得的产物，该分子的结构式为 H—N(H)—N(H)—H，分子中的键全部是单键，故N的杂化方式与NH_3分子中N的杂化方式相同，也是sp^3杂化，该分子为极性分

子。(2)两者反应后生成的物质无毒又不污染环境,故得到的是 N_2 和 H_2O,反应的化学方程式为 $N_2H_4+2H_2O_2=\!=\!=N_2\uparrow+4H_2O$,两种反应物中都含有极性键和非极性键,在生成物 H_2O 中只含有极性键,N_2 中只含有非极性键。(3)因为 N_2O 和 CO_2 分子结构相似,故都为直线形分子,CO_2 的结构式为 O═C═O,而 N_2O 分子中氧原子只与一个氮原子相连,故 N_2O 的结构式为 N═N═O,分子中既含有氮氧极性键又含有氮氮非极性键。

答案:(1)H:$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{N}}}$:$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{N}}}$:H　sp^3　极性

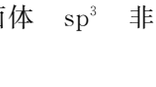
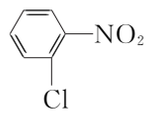
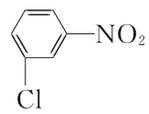
(2)N_2H_4 和 H_2O_2　N_2　H_2O

(3)N═N═O　含有

创新应用

10. 在极性分子中,正电中心与负电中心间的距离称为偶极长,常用 d 表示。极性分子的极性强弱与偶极长和正(或负)电中心的电量(q)有关,一般用偶极矩(μ)来衡量。分子的偶极矩定义为偶极长和偶极上一端电荷电量的乘积,即 $\mu=d\cdot q$。请回答下列问题:

(1) HCl、CS_2、H_2S、SO_2 四种分子中 $\mu=0$ 的是_____。

(2)对硝基氯苯()、邻硝基氯苯()、间硝基氯苯()三种分子的偶极矩由大到小的排列顺序是_____。

(3)实验测得:$\mu(PF_3)=1.03$;$\mu(BCl_3)=0$。由此可知,PF_3 分子是_____结构,BCl_3 分子是_____结构。

(4)$GeCl_4$ 的空间结构为_____形,中心原子采取_____杂化,分子为_____(填“极性分子”或“非极性分子”)。

解析:由题信息可知:$\mu=0$ 表示分子正负电中心重合,是非极性分子;$\mu\neq0$ 表示分子正负电中心不重合,是极性分子。(1)CS_2 是一个对称的直线形分子,$\mu=0$。(2)从对称性角度看,对硝基氯苯>间硝基氯苯>邻硝基氯苯,故 μ 由大到小的顺序为邻硝基氯苯>间硝基氯苯>对硝基氯苯。(3)$\mu(PF_3)\neq0$,为极性分子,故 PF_3 为三角锥形结构,$\mu(BCl_3)=0$,为非极性分子,故 BCl_3 为平面三角形结构。(4)$GeCl_4$ 的空间结构和 CCl_4 相似。

答案:(1)CS_2　(2)邻硝基氯苯>间硝基氯苯>对硝基氯苯　(3)三角锥形　平面三角形　(4)正四面体　sp^3　非极性分子

第2课时　分子间的作用力　分子的手性

学习任务目标

1.理解范德华力、氢键的实质及其对物质性质的影响。
2.了解影响物质溶解性的因素及“相似相溶”规律。
3.了解手性分子及其应用。

○ 问题式预习 ○

一、分子间的作用力

1.范德华力及其对物质性质的影响

范德华力
- 概念：是分子间普遍存在的相互作用力，它使得许多物质能以一定的凝聚态（固态和液态）存在
- 特征：很弱，比化学键的键能小1～2个数量级
- 影响因素：分子的极性越大，范德华力越大；组成和结构相似的物质，相对分子质量越大，范德华力越大
- 对物质性质的影响：范德华力主要影响物质的物理性质，如熔、沸点。组成和结构相似的物质，范德华力越大，物质熔、沸点越高

◇想一想

为什么Cl_2、Br_2、I_2的化学性质相似，但在常温下的状态却分别为气态、液态、固态？

提示：因为Cl_2、Br_2、I_2的分子组成和结构相似，相对分子质量越大，分子间范德华力越大，物质的熔点、沸点通常越高。

2.氢键及其对物质性质的影响

(1)概念

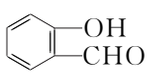
已经与电负性很大的原子（如N、F、O）形成共价键的氢原子与另一个电负性很大的原子之间的作用力。

(2)表示方法

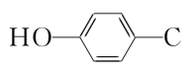
氢键通常用X—H…Y—表示，其中X、Y为N、O、F，“—”表示共价键，“…”表示形成的氢键。

(3)分类

氢键可分为分子间氢键和分子内氢键两类。



存在分子内氢键，



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。

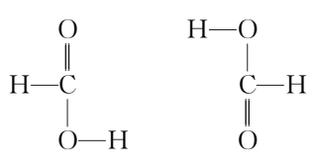
(5)氢键对物质性质的影响

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。

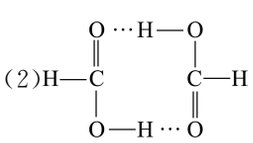
◇练一练

(1)HF水溶液中的氢键如何表示？

(2)甲酸可通过氢键形成二聚物，请在图中画出氢键。



提示：(1)F—H…F、O—H…F、F—H…O、O—H…O。

(2)

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。

◇想一想

为什么 NH_3 极易溶于水而 CH_4 难溶于水？

提示：NH_3 属于极性分子，易溶于极性溶剂水中，且 NH_3 分子与水分子之间能形成氢键，也促进 NH_3 的溶解。CH_4 是非极性分子，根据“相似相溶”规律，CH_4 难溶于极性溶剂水中。

◇练一练

判断正误（正确的打“√”，错误的打“×”）。

(1)HI 分子间的范德华力大于 HCl 分子间的范德华力，故 HI 的沸点比 HCl 的高。（ √ ）

(2)CO 的沸点大于 N_2。（ √ ）

(3)氢键的键长是指“X—H…Y”中“H…Y”的长度。（ × ）

(4)H_2O 的热稳定性大于 H_2S，是因为 H_2O 分子间存在氢键。（ × ）

(5)冰融化成水，仅仅破坏氢键。（ × ）

(6)氢键能使物质的熔、沸点均升高。（ × ）

(7)I_2 在酒精中易溶，故可用酒精萃取碘水中的碘。（ × ）

(8)配制碘水时，为了增大碘的溶解度，常加入 KI 溶液。（ √ ）

二、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

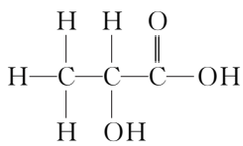
有手性异构体的分子。

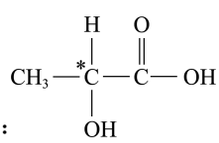
3.手性分子的用途

(1)现今使用的药物中手性药物超过 50%。

手性催化剂只催化或主要催化一种手性分子的合成。

◇想一想

乳酸的结构式为 ，其分子结构中有几个手性碳原子？用 * 将手性碳原子标出来。

提示：只有一个手性碳原子：。

○ 任务型课堂 ○

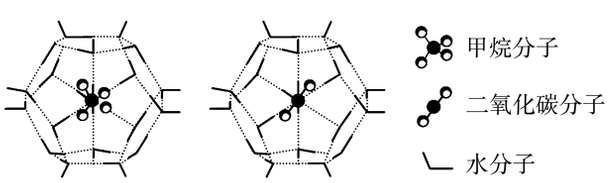
任务 1 范德华力与氢键

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 $(H_2O)_n$。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”。



可燃冰　　CO_2水合物

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

提示：氢键不属于化学键，属于分子间作用力；每个水分子与相邻的 4 个水分子形成氢键，故每个水分子形成的氢键数为 $4\times\frac{1}{2}=2$，1 mol 冰中有 2 mol 氢键。固态水（冰）中水分子间以氢键结合成排列规则的晶体，由于冰的结构中有空隙，造成体积膨胀，密度减小，故冰的密度比水的小。

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

提示：范德华力和氢键。

活动 3　如何解释卤素单质从 $F_2\rightarrow I_2$ 的熔点和沸点越来越高？

提示：从 $F_2\rightarrow I_2$，分子的组成和结构相似，相对分子质量越来越大，范德华力越来越大，所以熔、沸点越来越高。

【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。

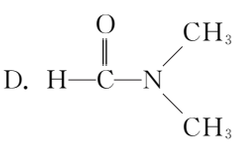
评价活动

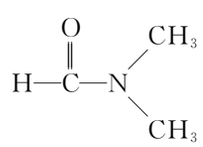
1.下列变化中只与范德华力有关的是 ( )

A.干冰升华

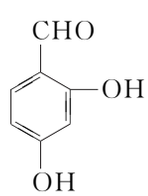
B.乙酸汽化

C.乙醇与水混合

D.  溶于水

A **解析**:干冰升华时克服范德华力,A正确;乙酸分子间存在氢键,汽化时克服氢键和范德华力,B错误;乙醇与水分子间可形成氢键,混合时会形成氢键,C错误;  可与水分子间形成氢键,溶于水时涉及氢键,D错误。

2.下列物质分子内和分子间均可形成氢键的是 ( )

A.NH_3 B. 

C.H_2S D.C_2H_5OH

B **解析**:通常能形成氢键的分子中含有N—H、H—O或H—F。NH_3、CH_3CH_2OH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。

3.下列现象与氢键无关的有 ( )

①HF的熔、沸点比同族其他元素的氢化物高

②CH_3CH_2OH的沸点高于CH_3OCH_3

③水分子比硫化氢分子稳定

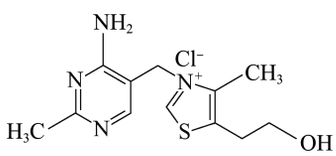
④小分子醇、羧酸可以和水以任意比互溶

⑤邻羟基苯甲酸的熔、沸点比对羟基苯甲酸的低

A.1项 B.2项 C.3项 D.4项

A **解析**:①HF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;②CH_3CH_2OH能形成分子间氢键,CH_3OCH_3不能,CH_3CH_2OH的沸点高于CH_3OCH_3;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.维生素B_1又称硫胺素,是水溶性维生素,具有维持正常糖代谢及神经传导的功能,其结构如图所示。维生素B_1晶体溶于水的过程中要克服的粒子间的作用力有 ( )



①离子键 ②共价键 ③范德华力

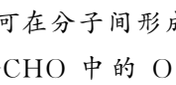
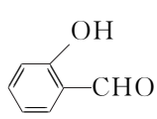
④氢键

A.①②④ B.①③④

C.①②③ D.①②③④

B **解析**:维生素B_1晶体含有氯离子和另外一个阳离子,还含有氨基和羟基,易形成氢键,故溶于水时要破坏离子键、氢键和范德华力,故B符合题意。

5.(1)已知:常温常压下NF_3为无色气体,熔点为$-207\ ℃$,沸点为$-129\ ℃$;NCl_3为黄色油状液体,熔点为$-40\ ℃$,沸点为$70\ ℃$,$95\ ℃$以上易爆炸。NCl_3的熔、沸点高于NF_3的原因是_____。

(2)比较物质的沸点:对羟基苯甲醛()_____(填“>”“<”或“=”)水杨醛(),请从结构角度解释二者沸点存在差异的原因:_____

_____。

(3)乙醇与水互溶，而1-戊醇在水中的溶解度却很小的原因是_____

_____。

解析：(1)NF_3 和 NCl_3 结构相似，且都不存在分子间氢键，相对分子质量越大，分子间作用力越大，熔、沸点越高，故熔、沸点：$NCl_3 > NF_3$。(2)对羟基苯甲醛中羟基和醛基相隔较远只能形成分子间氢键，导致沸点升高，而水杨醛中羟基和醛基相隔较近，能够形成分子内氢键，导致沸点降低，则前者沸点大于后者。(3)乙醇中的—OH与水分子的—OH相似，因而乙醇能与水互溶；而1-戊醇中烃基较长，其—OH与水分子的—OH的差异大，因而它在水中的溶解度明显减小。

答案：(1)二者结构相似，相对分子质量越大，分子间作用力越大

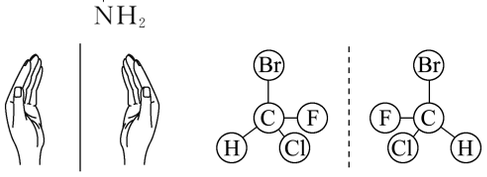
(2)＞　对羟基苯甲醛形成分子间氢键，而水杨醛形成的是分子内氢键

(3)乙醇中的—OH与水分子的—OH相似，因而乙醇能与水互溶；而1-戊醇中烃基较长，其—OH与水分子的—OH的差异大，因而它在水中的溶解度明显减小

任务2 手性分子的判断

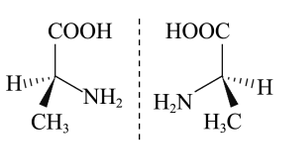
探究活动

如图，分别为①人的双手、②CHBrClF分子的结构、③ $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$ 分子的结构。



图①

图②



图③

活动1　什么是手性分子？手性分子有什么特点？

提示：有手性异构体的分子叫手性分子；一对手性分子具有完全相同的组成和原子排列的，如同左手与右手一样互为镜像，却在三维空间里不能重合。

活动2　互为手性分子的物质化学性质几乎完全相同，分析其原因。

提示：物质结构决定性质。互为手性分子的物质组成、结构几乎完全相同，所以其化学性质几乎完全相同。

活动3　怎样判断分子是否具有手性？手性碳原子连接的原子或原子团有何特点？

提示：看有机物分子是否有手性异构体；手性碳原子连接四个不同的原子或原子团。

$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CHO\end{matrix}$ 如CHOH中带“*”的碳原子是手性碳原子。

【任务总结】

手性碳原子的判断

(1)手性碳原子一定是饱和碳原子，不饱和碳原子(如 $\diagdown\!\!\diagup C=C\diagdown\!\!\diagup$、—C≡C—等中的碳原子)一定不是手性碳原子。

(2)手性碳原子所连接的四个原子或原子团互不相同。

评价活动

1.下列说法不正确的是　(　　)

A.互为手性异构体的分子互为镜像

B.利用手性催化剂可主要得到一种手性分子

C.手性异构体的分子组成相同

D.手性异构体性质相同

D　**解析**：互为手性异构体的分子互为镜像，故A正确；在手性合成中，与催化剂手性匹配的分子在反应过程中会与手性催化剂形成一种最稳定的过渡态，从而会诱导生成一种手性分子，故B正确；手性异构体的分子组成相同，故C正确；手性异构体的物理性质有差异，故D错误。

2.下列物质中不存在手性异构体的是　(　　)

A.$BrCH_2CH(OH)CH_2OH$

B. $H_5C_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{C}}}}—CH=CH_2$

C.$CH_3CH(OH)COOH$

D.$CH_2=CH_2$

D　**解析**：A项中，$BrCH_2{}^{*}CH(OH)CH_2OH$ 带“*”的碳原子是饱和碳原子，且该碳原子连有四个不同的原子或原子团，所以存在手性异构体。B项中 $H_5C_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{C^{*}}}}}—CH=CH_2$，带“*”的碳原子是饱和碳原子，且该碳原子连有四个不同的原子团，所以存在手性异构体。C项中 $CH_3{}^{*}CH(OH)COOH$，带“*”的碳原子是饱和碳原子，且该碳原子连有四个不同的原子或原子团，所以存在手性异构体。

3.有机物 $CH_2=CH—\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}—CH_2—O—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3$ 具有手

性，发生下列反应后，所得分子仍有手性的是（　　）

①与 H_2 发生加成反应

②与乙酸发生酯化反应　③发生水解反应

A.①②　　B.②③

C.①③　　D.①②③

B　**解析**：该有机物中与—OH相连的碳原子为手性碳原子，与 H_2 发生加成反应后，该碳原子上连有两个乙基，不再具有手性；与乙酸发生酯化反应后，该碳原子所连4个原子或原子团不同，仍具有手性；发生水解反应后，该碳原子所连4个原子或原子团也不同，仍具有手性。

4. 已知一种有机物的结构简式为 $HOOC-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$，请回答下列问题：

(1)上述分子中含有_____个手性碳原子。

(2)上述分子的一对手性异构体可用简单的投影式表示为 $\begin{array}{l}\quad COOH\\ \quad\ |\\ H_2N-C-H\\ \quad\ |\\ Cl-C-H\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}$ 和 $\begin{array}{l}\quad COOH\\ \quad\ |\\ H-C-NH_2\\ \quad\ |\\ H-C-Cl\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}$，则另一对手性异构体的简单投影式应为 $\begin{array}{l}\quad COOH\\ \quad\ |\\ H_2N-C-H\\ \quad\ |\\ H-C-Cl\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}$ 和_____。

解析：根据手性碳原子上连接四个不同的原子团或原子这一规律可以判断出该分子中分别与—NH_2 和—Cl相连的两个碳原子为手性碳原子；参照例子可以知道手性异构体的关系就像我们照镜子一样，某物质的手性异构体就是该物质在镜子中的“镜像”。

答案：(1)2　(2) $\begin{array}{l}\quad COOH\\ \quad\ |\\ H-C-NH_2\\ \quad\ |\\ Cl-C-H\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}$

课后素养评价（十一）　分子间的作用力　分子的手性

建议用时：30分钟

基础巩固

1. 下列关于范德华力与氢键的说法正确的是（　　）

A.任何物质中都存在范德华力，而氢键只存在于含有N、O、F的物质中

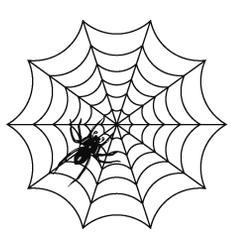
B.范德华力比氢键的作用还要弱

C.范德华力与氢键共同决定物质的物理性质

D.范德华力与氢键的强弱都只与相对分子质量有关

B　**解析**：不是任何物质中都存在范德华力，如氯化钠为离子化合物，其中没有范德华力，只存在离子键，A错误；只有由分子构成的物质的物理性质才由范德华力或氢键决定，C错误；范德华力的强弱与相对分子质量有关，氢键还与原子电负性的大小和半径大小有关，D错误。

2. 蜘蛛能在天花板等比较滑的面上爬行，蜘蛛之所以不会从天花板上掉下的主要原因是（　　）



A.蜘蛛脚的尖端锋利，能抓住天花板

B.蜘蛛的脚上有“胶水”，从而能使蜘蛛粘在天花板上

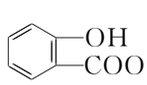
C.蜘蛛脚上的大量细毛与天花板之间存在范德华力，这个力使蜘蛛不坠落

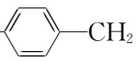
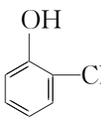
D.蜘蛛有特异功能，能抓住任何物体

C　**解析**：蜘蛛不会掉下的根本原因是蜘蛛脚上的大量细毛与天花板之间存在范德华力。

3. 比较下列化合物的沸点，前者低于后者的是（　　）

A.乙醇与氯乙烷

B.邻羟基苯甲酸（）与对羟基苯甲酸（）

C.对羟基苯甲醇（  ）与邻羟基苯甲醇（  ）

D.H_2O 与 H_2Te

B　**解析**：由于乙醇存在分子间氢键，而氯乙烷不存在氢键，所以乙醇的沸点高于氯乙烷的沸点，A 不符合题意；同类物质相比，分子内形成氢键的物质的熔、沸点要低于分子间形成氢键的物质的熔、沸点，如邻羟基苯甲酸、邻羟基苯甲醇等容易形成分子内氢键，沸点较低，而对羟基苯甲酸、对羟基苯甲醇则容易形成分子间氢键，沸点较高，B 符合题意，C 不符合题意；H_2O 分子中存在氢键，故 H_2O 的沸点高于 H_2Te 的沸点，D 不符合题意。

4.已知 O_3 的空间结构为 V 形，分子的正电中心与负电中心不重合。下列关于 O_3 和 O_2 的说法错误的是（　　）

A.O_3 分子为极性分子

B.O_3 在水中的溶解度比在 CCl_4 中的大

C.O_3 在水中的溶解度和 O_2 一样

D.O_2 在 CCl_4 中的溶解度比在水中的大

C　**解析**：氧气为非极性分子，臭氧为极性分子，而水为极性溶剂，根据“相似相溶”规律，臭氧在水中的溶解度大于氧气，C 错误。

5.下列现象不能用“相似相溶”规律解释的是（　　）

A.氯化氢易溶于水

B.氯气易溶于氢氧化钠溶液

C.碘易溶于四氯化碳

D.碘难溶于水

B　**解析**：氯化氢和水分子均是极性分子，根据“相似相溶”规律，可知氯化氢易溶于水，A 不符合题意；氯气和氢氧化钠之间发生反应生成可溶性的盐溶液，不符合“相似相溶”规律，B 符合题意；碘和四氯化碳都是非极性分子，根据“相似相溶”规律知，碘易溶于四氯化碳，C 不符合题意；碘是非极性分子，水是极性分子，非极性分子难溶于极性分子构成的溶剂，D 不符合题意。

6.有手性的有机物具有光学活性。下列分子中，没有光学活性的是（　　）

A.乳酸：$CH_3—CH(OH)—COOH$

B.甘油：$HOCH_2—CH(OH)—CH_2OH$

C.脱氧核糖：$HOCH_2—CH(OH)—CH(OH)—CH_2—CHO$

D.核糖：$HOCH_2—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CHO$

B　**解析**：$CH_3—\overset{*}{C}H(OH)—COOH$ 分子中含有 1 个手性碳原子，有手性，有光学活性，A 错误；$HOCH_2—CH(OH)—CH_2OH$ 中不含手性碳原子，无手性，无光学活性，B 正确；$HOCH_2—\overset{*}{C}H(OH)—\overset{*}{C}H(OH)—CH_2—CHO$ 分子中含 2 个手性碳原子，有手性，具有光学活性，C 错误；$HOCH_2—\overset{*}{C}H(OH)—\overset{*}{C}H(OH)—\overset{*}{C}H(OH)—CHO$ 分子中含 3 个手性碳原子，有手性，具有光学活性，D 错误。

拓展提高

7.下列关于“冰”与“雪”的说法正确的是（　　）

A.冰中氢键的键能为 18.8 kJ·mol^{-1}，即融化含 1 mol 氢键的冰需要吸收 18.8 kJ 的热量

B.ρ（干冰）＞ρ（水）＞ρ（冰）的原因是范德华力大小不同

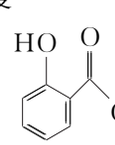
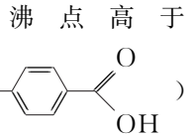
C.每一片雪花都是一幅精美图案，其六角形形状与氢键的方向性有关

D.可燃冰是甲烷分子与水分子之间通过氢键形成的

C　**解析**：水中仍含有氢键，即融化含 1 mol 氢键的冰需要吸收的热量小于 18.8 kJ，故 A 错误；CO_2 分子间不能形成氢键，但相对分子质量比水大，水分子间存在氢键，冰形成的氢键比水多，氢键具有方向性、饱和性，使分子间空隙增大，所以 ρ（干冰）＞ρ（水）＞ρ（冰），故 B 错误；水分子间含有氢键，氢键具有方向性、饱和性，雪花的六角形形状与氢键的方向性有关，故 C 正确；甲烷分子与水分子之间不能形成氢键，故 D 错误。

8.物质结构决定其性质，下列有关物质结构与性质的描述中，错误的是（　　）

A.臭氧的极性很小，它在四氯化碳中的溶解度高于在水中的溶解度

B.邻羟基苯甲酸（  ）中含分子内氢键，其熔沸点高于对羟基苯甲酸（  ）

C.F 的电负性强于 Cl，使 $F_3C—$ 的极性大于 $Cl_3C—$ 的极性，导致 CF_3COOH 的酸性强于 CCl_3COOH 的酸性

D.接近水的沸点的水蒸气中存在相当量的水分子因氢键而相互缔合，温度接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量测定值比按化学式 H_2O 计算出来的相对分子质量大

B　**解析**：水是极性溶剂，CCl_4 是非极性溶剂，臭氧的极性很微弱，它在四氯化碳中的溶解度高于在水中的溶解度，故 A 正确；邻羟基苯甲酸含分子内氢键，对羟基苯甲酸易形成分子间氢键，所以邻羟基苯甲酸的熔沸点小于对羟基苯甲酸，故 B 错误；F

的电负性强于Cl，使F_3C—的极性大于Cl_3C—的极性，导致CF_3COOH中O—H键易断裂，CF_3COOH的酸性强于CCl_3COOH的酸性，故C正确；温度接近水的沸点的水蒸气中存在相当量的水分子因氢键而相互缔合为$(H_2O)_n$，温度接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量测定值比按化学式H_2O计算出来的相对分子质量大，故D正确。

9.下列对一些实验事实的理论解释，正确的是　（　　）

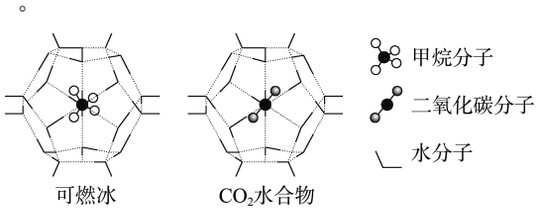
序号	实验事实	理论解释
①	溴单质在四氯化碳中的溶解度比在水中大	溴单质和四氯化碳都为非极性分子
②	卤素单质从F_2到I_2，在常温、常压下的聚集状态由气态、液态到固态	范德华力逐渐减小
③	在常温常压下，1体积水可以溶解700体积氨气	氨是极性分子且有氢键影响
④	HF的沸点高于HCl	H—F的键长比H—Cl的短

A.①②　B.②③　C.①③　D.②④

C　**解析**：根据“相似相溶”规律，Br_2是非极性分子，易溶于非极性溶剂CCl_4中，而在极性溶剂水中的溶解度较小，①正确；卤素单质组成、结构相似，从F_2到I_2，分子的相对分子质量增大，范德华力增大，熔、沸点升高，②错误；NH_3与H_2O都是极性分子，且分子间可以形成氢键，所以NH_3在H_2O中溶解度很大，③正确；HF和HCl的沸点与分子内的共价键无关，与氢键有关，④错误。

创新应用

10.(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”。



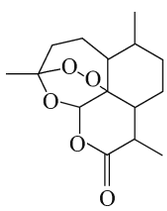
分子	分子直径/nm	分子与H_2O的结合能E/(kJ·mol^{-1})
CH_4	0.436	16.40
CO_2	0.512	29.91

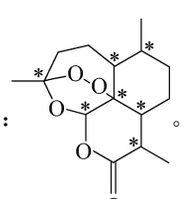
(注：结合能越大，说明分子间作用力越强)

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)H_2O与CH_3CH_2OH可以任意比例互溶，除因为它们都是极性分子外，还因为_____。

(3)青蒿素是一种可以从黄花蒿中提取的无色针状晶体，分子结构如图所示，则青蒿素分子中含有_____个手性碳原子。



解析：(1)根据题给数据可知，笼状结构的空腔直径是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与水分子的结合能大于CH_4与水分子的结合能，因此可以实现用CO_2置换CH_4的设想。(2)H_2O与CH_3CH_2OH之间可以形成分子间氢键。(3)手性碳原子连接4个不同的原子或原子团，故青蒿素分子中有7个手性碳原子，如图所示：。

答案：(1)CO_2的分子直径小于笼状结构的空腔直径，且CO_2与H_2O的结合能大于CH_4与水分子的结合能

(2)H_2O与CH_3CH_2OH之间可以形成氢键

(3)7

迁·移·应·用

考点1　键参数

【教考衔接】

教材第二章第一节详细介绍了键参数。高考中高频考点主要集中在：利用键参数——键能、键长与键角解释简单分子的某些性质，比较键能、键长与键角的大小，比较化学键的稳定性和物质的稳定性以及由键能计算反应热等。

【典例示范】

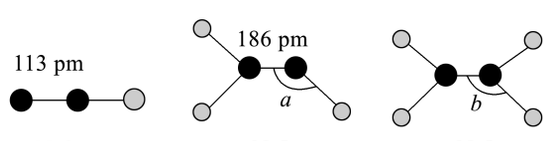
【例1】(2025·江西卷)下列说法正确的是　(　　)

A.键长：CO＞CO_2　　B.沸点：HI＞HCl

C.键能：O_2＞N_2　　D.键角：NH_4^+＞NO_3^-

B　**解析**：CO中C和O通过三键相连，CO_2中C和O通过双键相连，三键的键长小于双键，则键长：CO＜CO_2，A错误；HI的相对分子质量大于HCl，HI分子间的范德华力更大，HI的沸点更高，则沸点：HI＞HCl，B正确；N_2中存在氮氮三键，O_2中存在氧氧双键，三键的键能比双键大，则键能：O_2＜N_2，C错误；NH_4^+中心原子N的价层电子对数为$4+\frac{5-1-4\times1}{2}=4$，N为$sp^3$杂化，$NO_3^-$中心原子N的价层电子对数为$3+\frac{5+1-3\times2}{2}=3$，N为$sp^2$杂化，则键角：$NH_4^+$＜$NO_3^-$，D错误。

【例2】(2025·重庆卷)三种氮氧化物的结构如图所示。下列说法正确的是　(　　)



A.氮氮键的键能：N_2O＞N_2O_3

B.熔点：N_2O_3＞N_2O_4

C.分子的极性：N_2O_4＞N_2O

D.N—N—O的键角：a＞b

A　**解析**：由图中数据可知，氮氮键的键长：N_2O＜N_2O_3，则氮氮键的键能：N_2O＞N_2O_3，A正确；二者均为分子构成的物质，分子间作用力：N_2O_3＜N_2O_4，熔点：N_2O_3＜N_2O_4，B错误；N_2O_4为对称结构，极性较弱，而N_2O结构不对称，正电中心和负电中心不重合，属于典型的极性分子，故分子极性：N_2O_4＜N_2O，C错误；N_2O_3结构为O═N—NO_2，中心原子N上的孤电子对数为$\frac{5-2\times1-1\times1}{2}=1$，中心原子N为$sp^2$杂化，受孤电子对影响，键角略小于120°，而$N_2O_4$中心原子N上的孤电子对数为$\frac{5-2\times2-1\times1}{2}=0$，价层电子对数为3，也是$sp^2$杂化，没有孤电子对的影响，故键角：$a$＜$b$，D错误。

【思维建模】

比较键角大小的三种思维模型

(1)杂化轨道类型不同：sp＞sp^2＞sp^3。

(2)杂化轨道类型相同
- 孤电子对数越多，键角越小，如H_2O＜NH_3
- 孤电子对数相同，中心原子的电负性越大，键角越大，如H_2O＞H_2S
- 孤电子对数相同，中心原子相同，另一成键原子的电负性越大，键角越小，如NF_3＜NCl_3

【针对训练】

1.下列有关化学键知识的比较肯定错误的是　(　　)

A.键能：C—N＜C═N＜C≡N

B.键长：I—I＞Br—Br＞Cl—Cl

C.分子中的键角：H_2O＞CO_2

D.相同原子间形成的共价键键能：σ键＞π键

C　**解析**：C、N原子间形成的化学键，三键键能最大，单键键能最小，A项正确；原子半径：I＞Br＞Cl，则键长：I—I＞Br—Br＞Cl—Cl，B项正确；H_2O分子中键角是105°，CO_2分子中键角是180°，C项错误；相同元素原子之间形成的σ键的键能比π键的大，D项正确。

2.Ge与C是同族元素，C原子之间可以形成双键、三键，但Ge原子之间难以形成双键或三键。从原子结构角度分析，原因是_____。

答案：Ge原子半径大，原子间形成的σ键较长，两个p轨道“肩并肩”重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成π键，不易形成双键或三键

3.硅是重要的半导体材料，构成了现代电子工业的基

础。碳和硅的有关化学键键能如表所示，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/($kJ\cdot mol^{-1}$)	347.7	413.4	351	226	318	452

(1)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_____。

(2)SiH_4 的稳定性小于 CH_4，更易生成氧化物，原因是_____。

答案：(1)C—C 和 C—H 的键能较大，所形成的烷烃稳定。而硅烷中 Si—Si 和 Si—H 的键能较小，易断裂，导致长链硅烷难以生成

(2)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

考点2 价层电子对互斥模型与杂化轨道理论

【教考衔接】

教材第二章第二节详细介绍了价层电子对互斥模型与杂化轨道理论。高考中高频考点主要集中在：(1)判断化合物分子中某原子的杂化轨道类型。(2)用价层电子对互斥模型和杂化轨道理论判断分子或离子的空间结构。

【典例示范】

【例 3】(2025·黑吉辽蒙卷)Cl_2O 可用于水的杀菌消毒，遇水发生反应：$Cl_2O+H_2O=2HClO$。下列说法正确的是 (　　)

A.反应中各分子的 σ 键均为 p-p σ 键

B.反应中各分子的 VSEPR 模型均为四面体形

C.Cl—O 键长小于 H—O 键长

D.HClO 分子中 Cl 的价电子层有 2 个孤电子对

B　**解析**：A 项，反应中各分子的 σ 键不全是 p-p σ 键，例如，H_2O 中的 H—O 是 s-p σ 键，而非 p-p σ 键，错误；B 项，根据价层电子对互斥模型，Cl_2O 中 O 的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$，因此其 VSEPR 模型为四面体形，$H_2O$ 中 O 的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$，因此其 VSEPR 模型为四面体形，HClO 中 O 的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$，因此其 VSEPR 模型为四面体形，反应中各分子的 VSEPR 模型均为四面体形，正确；C 项，Cl 的原子半径大于 H，Cl—O 键长应大于 H—O 键长，错误；D 项，HClO 中 Cl 的最外层电子数为 7，其 1 个价电子与 O 形成共价键，剩余 6 个价电子形成 3 对孤电子对，错误。

【例 4】(2025·山东卷)用硫酸和 NaN_3 可制备一元弱酸 HN_3。下列说法错误的是 (　　)

A.NaN_3 的水溶液显碱性

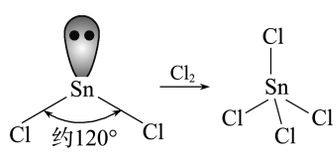
B.N_3^- 的空间构型为 V 形

C.NaN_3 为含有共价键的离子化合物

D.N_3^- 的中心原子 N 的所有价电子均参与成键

B　**解析**：NaN_3 是强碱和弱酸形成的盐，N_3^- 水解生成 OH^-，溶液显碱性，A 正确；N_3^- 与 CO_2 是等电子体，两者结构相似，其中心原子均为 sp 杂化，其空间结构均为直线形，而非 V 形，B 错误；NaN_3 为离子化合物(Na^+ 与 N_3^- 通过离子键结合)，N_3^- 的三个 N 以共价键连接，C 正确；N_3^- 的中心原子 N 通过 sp 杂化形成两个双键，无孤电子对，所有价电子均参与成键，D 正确。

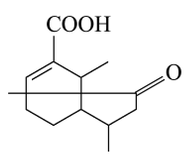
【例 5】(1)(2024·北京卷节选)$SnCl_2$ 和 $SnCl_4$ 是锡的常见氯化物，$SnCl_2$ 可被氧化为 $SnCl_4$。



①$SnCl_2$ 分子的 VSEPR 模型名称是_____。

②$SnCl_4$ 的 Sn—Cl 键是由 Sn 的_____轨道与 Cl 的 3p 轨道重叠形成的 σ 键。

(2)(2024·广东卷节选)从我国南海的柳珊瑚中分离得到的柳珊瑚酸(如图所示)，具有独特的环系结构。其中碳原子的杂化方式有_____。



(3)(2023·全国乙卷节选)$SiCl_4$ 的空间结构为_____，其中 Si 的杂化轨道类型为_____。

(4)(2023·浙江卷节选)$Si(NH_2)_4$ 分子的空间结构(以 Si 为中心)为_____，分子中氮原子的杂化轨道类型是_____。

解析：(1)①$SnCl_2$ 中 Sn 的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(4-2\times1)=3$，故 $SnCl_2$ 分子的 VSEPR 模型为平面

三角形。②$SnCl_4$ 中 Sn 的价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}\times(4-4\times1)=4$，Sn 采取 sp^3 杂化，则 $SnCl_4$ 的 Sn—Cl 键是由锡的 sp^3 杂化轨道与氯的 3p 轨道重叠形成 σ 键。(2)羧基碳原子、羰基碳原子和形成碳碳双键的碳原子均为 sp^2 杂化，其余饱和碳原子为 sp^3 杂化。(3)$SiCl_4$ 的中心原子的孤电子对数为 0，价层电子对数为 4，因此空间结构为正四面体形，Si 的轨道杂化类型为 sp^3。(4)$Si(NH_2)_4$ 分子可视为 SiH_4 分子中的 4 个氢原子被—NH_2(氨基)取代形成的，所以 $Si(NH_2)_4$ 分子中 Si 的杂化轨道类型是 sp^3，分子的空间结构为正四面体形；氨基中的氮原子的价层电子对数为 3+1=4，杂化轨道类型是 sp^3。

答案：(1)①平面三角形　②sp^3 杂化　(2)sp^2、sp^3　(3)正四面体形　sp^3　(4)正四面体形　sp^3

【思维建模】

1.价层电子对互斥模型与分子空间结构的关系

(1)当中心原子无孤电子对时，两者的空间结构一致。

(2)当中心原子有孤电子对时，两者的空间结构不一致。

2.判断分子或离子中心原子的杂化类型的五种方法

(1)根据杂化轨道的空间结构判断。

①若杂化轨道在空间的分布为正四面体形或三角锥形，则分子或离子的中心原子发生 sp^3 杂化。

②若杂化轨道在空间的分布呈平面三角形，则分子或离子的中心原子发生 sp^2 杂化。

③若杂化轨道在空间的分布呈直线形，则分子或离子的中心原子发生 sp 杂化。

(2)根据杂化轨道之间的夹角判断。若杂化轨道之间的夹角为 109°28′，则分子或离子的中心原子发生 sp^3 杂化；若杂化轨道之间的夹角为 120°，则分子或离子的中心原子发生 sp^2 杂化；若杂化轨道之间的夹角为 180°，则分子或离子的中心原子发生 sp 杂化。

(3)根据等电子体原理进行判断。如 CO_2 是直线形分子，CNS^-、N_3^- 与 CO_2 互为等电子体，所以这些离子空间结构均为直线形，中心原子均采用 sp 杂化。

(4)根据中心原子的价层电子对数判断。如中心原子的价层电子对数为 4，则为 sp^3 杂化；价层电子对数为 3，则为 sp^2 杂化；价层电子对数为 2，则为 sp 杂化。

(5)根据分子或离子中有无 π 键及 π 键数目判断。如没有 π 键，则为 sp^3 杂化，含一个 π 键，则为 sp^2 杂化，含两个 π 键，则为 sp 杂化。

【针对训练】

4.下列分子或离子的空间结构和中心原子的杂化方式均正确的是　(　　)

A.AsH_3　平面三角形　sp^3 杂化

B.H_3O^+　平面三角形　sp^2 杂化

C.H_2Se　V 形　sp^3 杂化

D.CO_3^{2-}　三角锥形　sp^3 杂化

C　**解析**：AsH_3 中心原子的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$，As 的杂化方式为 sp^3，含有一个孤电子对，分子的空间结构为三角锥形，A 错误；H_3O^+ 的中心原子的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(6-1-3\times1)=4$，O 的杂化方式为 sp^3，含有一个孤电子对，离子的空间结构为三角锥形，B 错误；H_2Se 中心原子的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$，Se 的杂化方式为 sp^3，含有两个孤电子对，分子的空间结构为 V 形，C 正确；D 项，CO_3^{2-} 中心原子的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(4+2-3\times2)=3$，C 的杂化方式为 sp^2，没有孤电子对，离子的空间结构为平面三角形，D 错误。

5.判断下列物质中心原子的杂化方式。

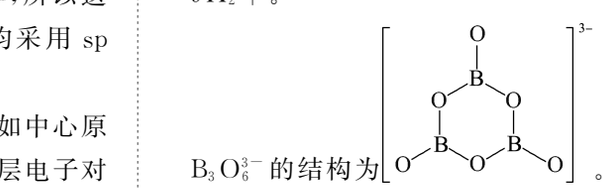
(1)PCl_3 分子中，P 的杂化方式为_____。

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

(3)$HOCH_2CN$ 分子中碳原子的杂化轨道类型是_____。

(4)丙烯腈分子($H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$)中碳原子杂化轨道类型为_____。

(5)氨硼烷在催化剂作用下水解释放氢气：$3NH_3BH_3+6H_2O\xrightarrow{\text{一定条件}}3NH_4^++B_3O_6^{3-}+9H_2\uparrow$。

$B_3O_6^{3-}$ 的结构为。在该反应中，B 的杂化轨道类型由_____变为_____。

答案：(1)sp^3　(2)sp^3　sp^3　(3)sp^3 和 sp　(4)sp^2、sp　(5)sp^3　sp^2

考点3　分子极性的判断与应用

【教考衔接】

教材第二章第三节详细介绍了键的极性和分子的极性。高考中高频考点主要集中在:键的极性和分子的极性的关系。

【典例示范】

【例6】(2025·浙江1月卷)下列属于极性分子的是（　　）

A.HCl　　B.N_2　　C.He　　D.CH_4

A　**解析**:HCl是由极性键形成的双原子分子,正负中心不重合,属于极性分子,A符合题意;N_2是由非极性键形成的单质分子,正负电中心重合,属于非极性分子,B不符合题意;He是单原子分子,正负电中心重合,属于非极性分子,C不符合题意;CH_4是由极性键形成的正四面体形分子,正负电中心重合,属于非极性分子,D不符合题意。

【例7】(2025·安徽卷)氟气通过碎冰表面时,发生反应①$F_2+H_2O\xlongequal{-40\ ℃}HOF+HF$,生成的HOF遇水发生反应②$HOF+H_2O=\!=\!=HF+H_2O_2$。下列说法正确的是（　　）

A.HOF的电子式为 H∶$\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}$∶$\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}$∶

B.H_2O_2为非极性分子

C.反应①中有非极性键的断裂和形成

D.反应②中HF为还原产物

A　**解析**:HOF的中心原子为O,O分别与H、F通过共用电子对形成共价键,电子式为 H∶$\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}$∶$\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}$∶,A正确;$H_2O_2$的正负电中心不重合,属于极性分子,B错误;反应①中F—F非极性键断裂,但没有非极性键的形成,C错误;F的电负性大于O,HOF中氟为−1价,O为0价,H为+1价,生成物HF中H为+1价,F为−1价,H、F的化合价均没有变化,HF既不是氧化产物也不是还原产物,D错误。

【思维建模】

分子极性的判断方法

(1)只含非极性键的分子一般是非极性分子,如H_2、P_4等。

(2)含极性键的双原子分子一定是极性分子,如HCl、CO等。

(3)AB_n($n\geqslant2$)型分子:

①根据分子结构判断:若分子是对称的(直线形、正三角形、正四面体形等),极性键的极性向量和等于零时,为非极性分子,否则是极性分子。如CH_4、CO_2等含有极性键,是非极性分子;H_2O、NH_3等含有极性键,是极性分子。②利用孤电子对判断:若中心原子A中无孤电子对,则为非极性分子;若有孤电子对,则为极性分子。③利用化合价判断: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;若不等,则为极性分子。如BCl_3、CO_2是非极性分子;SO_2、NF_3是极性分子。

【针对训练】

6.下列分子属于非极性分子的是（　　）

A.SO_2　　B.NCl_3

C.ClO_2　　D.SiF_4

D　**解析**:SO_2为V形结构,正负电中心不重合,为极性分子,A错误;NCl_3为三角锥形结构,正负电中心不重合,是极性分子,B错误;ClO_2为V形结构,正负电中心不重合,电荷分布不均匀,是极性分子,C错误;SiF_4为正四面体形结构,正负电中心重合,为非极性分子,D正确。

7.下列物质中,既有极性键,又有非极性键的非极性分子是（　　）

A.二氧化硫　　B.四氯化碳

C.过氧化氢　　D.乙炔

D　**解析**:分子中既有极性键又有非极性键,则分子中必须既有同种元素原子间所形成的键,又有不同种元素原子间所形成的键,而在A、B选项中同种原子间没有成键,没有非极性键。要求分子为非极性分子,则分子的空间结构一定是对称的,只有这样才能使分子中正负电中心重合,使分子无极性,故D符合题意。

考点4　范德华力、氢键及其对物质性质的影响

【教考衔接】

教材第二章第三节详细介绍了范德华力、氢键。高考中高频考点主要集中在：范德华力、氢键的判断及其对物质性质的影响。

【典例示范】

【例8】(2024·重庆卷)下列分子中既含有sp^2杂化的原子又能与H_2O形成氢键的是　　(　　)

A.CH_3CH_3

B.$CH_2{=}CHBr$

C.CH_3COOH

D.$CH_3CH_2NH_2$

C　**解析**：CH_3CH_3中两个碳原子的价层电子对数为4，都采用sp^3杂化，且不能和H_2O形成分子间氢键，故A错误；$CH_2{=}CHBr$中两个碳原子的价层电子对数为3，采用sp^2杂化，但不能和H_2O形成分子间氢键，故B错误；—COOH中碳原子的价层电子对数为3，采用sp^2杂化，且能和H_2O形成分子间氢键，故C正确；$CH_3CH_2NH_2$中C、N的价层电子对数为4，都采用sp^3杂化，故D错误。

【例9】回答下列问题：

(1)(2025·湖南卷节选)酸性：CH_3COOH＜HCOOH，原因是_____。

(2)(2025·湖南卷节选)沸点：H_2O＞H_2S的原因是_____。

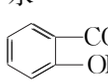
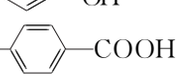
答案：(1)$—CH_3$是推电子基团，使乙酸中羟基的极性减弱，故乙酸的酸性弱于甲酸

(2)H_2O分子间氢键使其沸点升高，高于H_2S

【针对训练】

8.下列物质的性质或数据与氢键无关的是　　(　　)

A.乙酸极易溶于水

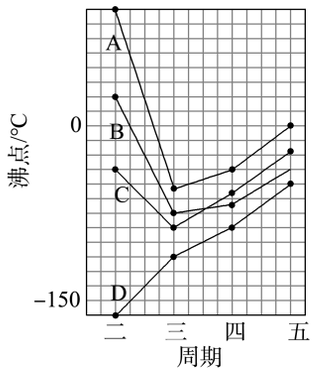
B.邻羟基苯甲酸()熔点为159 ℃，对羟基苯甲酸()熔点为213 ℃

C.乙醚微溶于水，而乙醇可与水以任意比互溶

D.HF分解时吸收的热量比HCl分解时吸收的热量多

D　**解析**：乙酸与H_2O分子之间可以形成氢键，增大了乙酸在水中的溶解度，A不符合题意；邻羟基苯甲酸形成分子内氢键，对羟基苯甲酸形成分子间氢键，熔、沸点比邻羟基苯甲酸的高，B不符合题意；乙醚分子中无羟基，不能与水分子形成氢键，乙醚在水中的溶解度比乙醇小得多，C不符合题意；HF分解时吸收的热量比HCl分解时吸收的热量多的原因是H—F的键能比H—Cl的大，与氢键无关，D符合题意。

9.根据图示回答下列问题。



(1)图中A、B、C、D四条曲线表示第ⅣA、ⅤA、ⅥA、ⅦA族元素的气态氢化物的沸点随周期数的变化，其中表示第ⅥA族元素气态氢化物沸点的是曲线_____(填字母序号，下同)；表示第ⅣA族元素气态氢化物沸点的是曲线_____。

(2)同一主族中第三、四、五周期元素的气态氢化物的沸点依次升高，其原因是_____。

(3)A、B、C三条曲线中第二周期元素的气态氢化物的沸点显著高于第三周期元素气态氢化物的沸点，其原因是_____。

解析：(1)每个H_2O能形成四个氢键，沸点最高，故A为第ⅥA族元素氢化物沸点曲线；第ⅣA族元素的氢化物都为非极性分子，沸点较低，且第二周期碳元素的氢化物间不存在氢键，故为曲线D。(2)由于同一主族中第三、四、五周期元素的气态氢化物间不存在氢键，且结构相似，所以它们的沸点与范德华力有关，而范德华力与相对分子质量有关，故随着相对分子质量的增大，沸点随之升高。(3)第二周期元素的气态氢化物的沸点显著高于第三周期元素气态氢化物的沸点，原因是第二周期氮、氧、氟元素的气态氢化物分子间存在氢键，使分子间作用力增大，沸点升高。

答案：(1)A　D

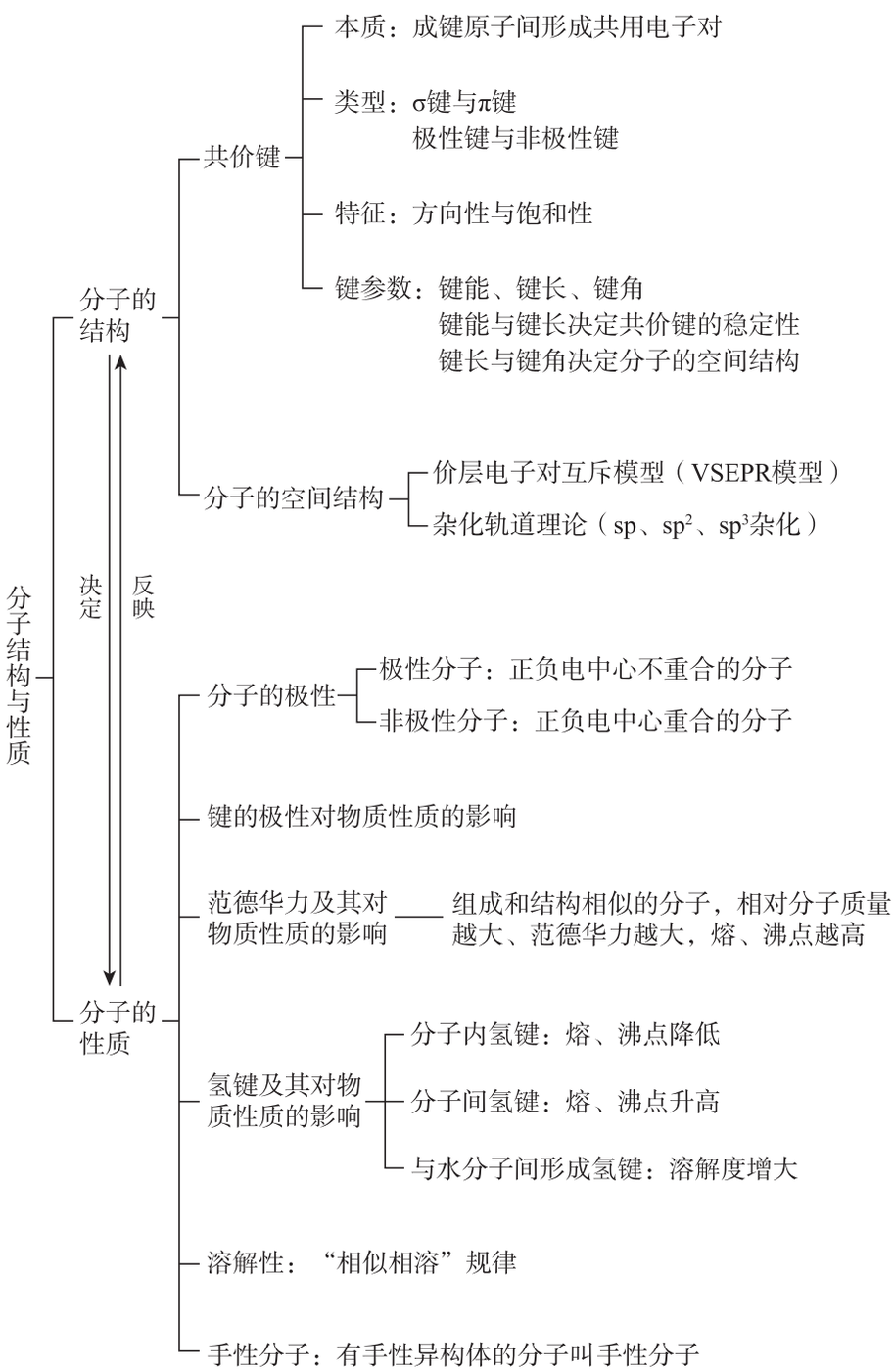
(2)组成和结构相似的气态氢化物，随着相对分子质量增大，范德华力增大，沸点升高

(3)分子间存在氢键

★★★

重 · 构 · 拓 · 展

多维体系构建


分子结构与性质
分子的结构
决定
反映
分子的性质
共价键
本质：成键原子间形成共用电子对
类型：σ键与π键
极性键与非极性键
特征：方向性与饱和性
键参数：键能、键长、键角
键能与键长决定共价键的稳定性
键长与键角决定分子的空间结构
分子的空间结构
价层电子对互斥模型（VSEPR模型）
杂化轨道理论（sp、sp²、sp³杂化）
分子的极性
极性分子：正负电中心不重合的分子
非极性分子：正负电中心重合的分子
键的极性对物质性质的影响
范德华力及其对物质性质的影响
组成和结构相似的分子，相对分子质量越大、范德华力越大，熔、沸点越高
氢键及其对物质性质的影响
分子内氢键：熔、沸点降低
分子间氢键：熔、沸点升高
与水分子间形成氢键：溶解度增大
溶解性：“相似相溶”规律
手性分子：有手性异构体的分子叫手性分子

单元测试卷(二)

(考查范围:第二章　时间:75 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.关于 CH_3OH、N_2H_4 和 $(CH_3)_2NNH_2$ 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 $(CH_3)_2NNH_2$

D.CH_3OH 和 $(CH_3)_2NNH_2$ 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 $(CH_3)_2NNH_2$ 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 $(CH_3)_2NNH_2$ 分子中 C、O、N 的杂化方式均为 sp^3,D 正确。

2.CO_2 可催化加氢制甲醇,反应的化学方程式为 $CO_2+3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH+H_2O$。下列有关说法错误的是　(　　)

A.两个 H 结合形成 H_2,体现了共价键的饱和性

B.H_2O 是极性分子

C.CH_3OH 的中心原子 C 的杂化方式为 sp^3 杂化

D.CO_2 分子中 σ 键与 π 键的个数比为 2∶1

D　**解析**:共价键具有饱和性、方向性,两个 H 结合形成 H_2,体现了共价键的饱和性,故 A 正确;H_2O 中 O 的价层电子对数为 4,有 2 个孤电子对,所以 H_2O 是极性分子,故 B 正确;CH_3OH 中心原子 C 形成 4 个 σ 键,C 的杂化方式为 sp^3 杂化,故 C 正确;CO_2 分子的结构式为 O═C═O,双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键,σ 键与 π 键的个数比为 1∶1,故 D 错误。

3.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 $[H:\overset{H}{\underset{H}{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}}}:H]^+$,该离子呈平面正方形

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

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

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

4.下列说法正确的是　(　　)

A.NO_2、SO_2、BF_3、NCl_3 分子中没有一个分子中的所有原子最外层电子都满足 8 电子稳定结构

B.P_4 和 CH_4 都是正四面体形分子且键角都为 109°28′

C.NH_4^+ 的空间结构为平面正方形,中心原子 N 的杂化轨道类型为 sp^3

D.NH_3 分子中有未成键的孤电子对,它对成键电子对的排斥作用较强

D　**解析**:NCl_3 分子中各原子最外层都满足 8 电子稳定结构,故 A 项错误;白磷分子为正四面体结构,四个磷原子位于正四面体的四个顶角上,所以白磷分子的键角为 60°,故 B 项错误;NH_4^+ 中氮原子为 sp^3 杂化,NH_4^+ 的空间结构为正四面体形,故 C 项错误;NH_3 分子中,孤电子对对成键电子对的排斥力大于成键电子对对成键电子对的排斥力,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,故 D 项正确。

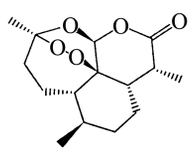
5.下列对分子性质的解释中,不正确的是　(　　)

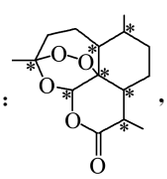
A.碘单质易溶于四氯化碳,甲烷难溶于水都可用“相似相溶”规律解释

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 ℃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 $C_{15}H_{22}O_5$,其结构如图所示,该分子中包含 7 个手性碳原子



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

6.非金属氟化物在生产、生活中应用广泛，下列说法错误的是　(　　)

A.基态氟原子的价层电子排布式为 $2s^22p^5$

B.已知 N_2F_2 分子的结构式为 F—N═N—F，该分子中氮原子的杂化类型为 sp 杂化

C.XeF_2 的中心原子的价层电子对数为 5

D.OF_2 的熔、沸点低于Cl_2O

B　**解析**：氟为第 9 号元素，基态氟原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^5$，价层电子排布式为 $2s^22p^5$，故 A 正确；由 8 电子稳定结构可知，N_2F_2 分子中 N 形成 3 个共价键、F 形成 1 个共价键，故 N 与 N 之间形成氮氮双键，每个 N 分别与 F 形成 N—F，其结构式为F—N═N—F，N 还有 1 个孤电子对，因此 N_2F_2 分子中氮原子的价层电子对数为 2＋1＝3，杂化轨道数目为 3，杂化类型为 sp^2，故 B 错误；XeF_2 是分子晶体，熔、沸点低，易升华，其中心原子的价层电子对数为 $2+\frac{8-2\times1}{2}=5$，故 C 正确；OF_2 和 Cl_2O 都是分子晶体，结构相似，Cl_2O 的相对分子质量较大，分子间的范德华力较大，故 Cl_2O 的熔、沸点更高，故 D 正确。

7.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

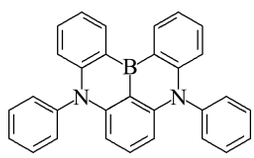
B.水的沸点高是因为 H—O 键能大

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。

8.物质(G)可制备有机发光二极管，其结构简式如图所示。下列叙述正确的是　(　　)



A.G 分子中所含原子均采取 sp^3 杂化

B.G 分子中 B 的最外层形成 8 电子稳定结构

C.N 和与其相连的 3 个 C 构成正四面体形结构

D.G 中 B、C、N 三种元素的第一电离能、电负性由大到小的排序相同

D　**解析**：G 分子中的 N 采取 sp^3 杂化，C 和 B 采取 sp^2 杂化，故 A 错误；B 的最外层有 3 个电子，形成 3 个共用电子对，共 6 个电子，故 B 错误；N 上有 1 个孤电子对，和与其相连的 3 个 C 构成三角锥形结构，故 C 错误；同周期元素从左至右第一电离能呈增大趋势，电负性逐渐增大，故 B、C、N 的第一电离能、电负性由大到小的顺序都是 N＞C＞B，故 D 正确。

9.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

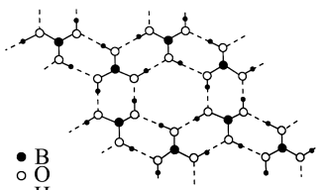
C.ClO_3^- 的键角为 120°

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 $2+\frac{7+1-2\times2}{2}=4$，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 $3+\frac{7+1-3\times2}{2}=4$，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 $4+\frac{7+1-4\times2}{2}=4$，杂化轨道类型为 sp^3，D 正确。

10.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　　(　　)



H_3BO_3的层状结构

A.H_3BO_3 分子中各原子最外层均满足 8 电子稳定结构

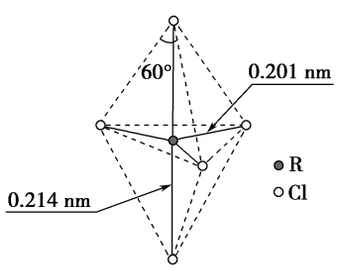
B.H_3BO_3 分子的稳定性与氢键有关

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。

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



RCl_5的分子结构

A.每个原子的最外层都达到 8 电子稳定结构

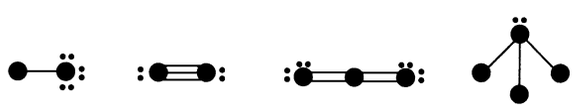
B.键角(Cl—R—Cl)有 90°、120°、180°三种

C.RCl_5 受热后会分解生成分子空间结构呈三角锥形的 RCl_3

D.分子中 5 个 R—Cl 键能不完全相同

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

12. 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。根据各图表示的结构特点,下列有关叙述正确的是　　(　　)


甲　　乙　　丙　　丁

A.上述结构图中共出现 6 种元素

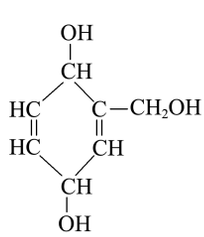
B.甲、乙、丙为非极性分子,丁为极性分子

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,$HF+NH_3=\!=\!=NH_4F$,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。

13. 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

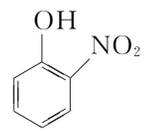
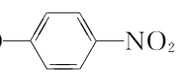
C.分子中采取 sp^2、sp^3 杂化的碳原子个数比为 3∶4

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。

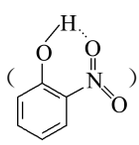
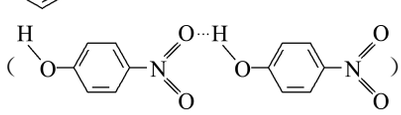
14.下列与分子性质有关的说法正确的是　　(　　)

A.邻硝基苯酚()的沸点高于对硝基苯酚()是因为后者形成了分子间氢键

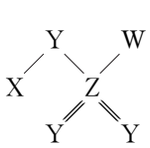
B.氟代丙二酸(HOOC—CF_2—COOH)的酸性强于丙二酸(HOOC—CH_2—COOH)是因为—CF_2—的极性大于—CH_2—的极性,导致氟代丙二酸羧基中—OH的极性更大更易电离出H^+

C.C的电负性强于Si,所以CH_4的熔、沸点高于SiH_4

D.I_2受热易升华,是因为分子内共价键键能较小

B　**解析**:邻硝基苯酚的分子内形成了氢键(),对硝基苯酚分子间形成了氢键(),因此对硝基苯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—CF_2—的极性大于—CH_2—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;简单氢化物的熔、沸点由分子间作用力决定,与元素的电负性无关,C错误;I_2受热升华过程中只破坏分子间作用力,I_2分子内共价键不发生断裂,D错误。

15.某物质M是制造染料的中间体,由短周期元素X、Y、Z、W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

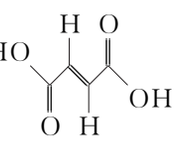
C　**解析**:由M的结构可知,X、Y、Z、W形成共价键的数目分别为1、2、6、1,M由四种短周期元素X、Y、Z、W组成,X是原子半径最小的元素,则X为H元素,W的3p轨道有5个电子,则W为Cl元素;Y、Z同主族且能形成ZY_2的化合物,则Y为O元素、Z为S元素。元素的非金属性越强,电负性越大,Cl元素的非金属性强于S元素,则电负性强于S元素,即电负性W>Z,A错误;Cl的最高价氧化物对应的水化物才是强酸,不是最高价氧化物对应的水化物不一定是强酸,B错误;过氧化氢的空间结构为不对称的二面角,H_2O_2属于极性分子,C正确;Z的最高价氧化物是SO_3,SO_3分子中S原子的价层电子对数为3、孤电子对数=$\frac{6-3\times2}{2}$=0,分子的空间结构为平面正三角形,D错误。

二、非选择题:本题共4小题,共55分。

16.(14分)非金属单质及其化合物在生产、生活中有着广泛的应用。回答下列问题:

(1)处于激发态的碳原子的电子排布式为_____(填字母序号),碳原子从基态变为激发态,需要_____(填"吸收"或"放出")能量。

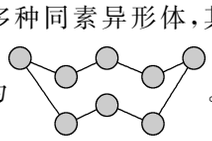
a.$1s^22s^22p^23s^1$　b.$1s^22s^22p^13s^1$　c.$1s^22s^22p^13p^1$　d.$1s^22s^22p^1$

(2)富马酸常用于食品加工业中,可作为酸度调节剂、酸化剂、抗氧化助剂、腌制促进剂、香料等,其结构简式为,富马酸分子中碳原子的杂化方式为_____。

(3)FCH_2COOH、CH_3COOH、$ClCH_2COOH$三种物质的酸性由强到弱的顺序是_____。

(4)硫元素和人类的生存与发展联系密切,在古代,我国的炼丹家们就开始了对硫单质及含硫化合物的研究。

①气态三氧化硫以单分子形式存在,其分子的空间结构为_____。

②硫单质有多种同素异形体,其中一种单质分子(S_8)的结构为。32 g S_8分子中含

有的σ键的数目为_____；S_8 易溶于CS_2 但难溶于水的原因是_____。

解析：(1)基态碳原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^2$，所以处于激发态的碳原子的电子排布式可能为$1s^22s^22p^13s^1$ 或$1s^22s^22p^13p^1$；碳原子从基态变为激发态，需要吸收能量。(2)富马酸分子中碳原子均形成双键，其杂化方式为sp^2 杂化。(3)F和Cl均是吸电子原子，使羧基中的羟基极性更大，更容易电离出氢离子，而甲基是推电子基团，且电负性：F>Cl，所以酸性由强到弱的顺序是$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > CH_3COOH$。(4)①气态三氧化硫以单分子形式存在，中心原子的价层电子对数是$3+\frac{6-3\times2}{2}=3$，不存在孤电子对，该分子的空间结构为平面三角形。②根据S_8 的结构可知1分子S_8 含有8个σ键。32 g S_8 的物质的量是$\frac{1}{8}$ mol，分子中含有的σ键的数目为6.02×10^{23}；由于S_8 是非极性分子，CS_2 是非极性溶剂，根据相似相溶原理，结构或极性相似的物质能相互溶解，所以S_8 易溶于CS_2 但难溶于水。

答案：(1)bc　吸收

(2)sp^2 杂化

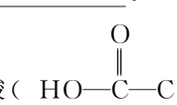
(3)$FCH_2COOH>ClCH_2COOH>CH_3COOH$

(4)①平面三角形　②$6.02\times10^{23}$　S_8 是非极性分子，CS_2 是非极性溶剂，根据相似相溶原理，结构或极性相似的物质能相互溶解(合理即可)

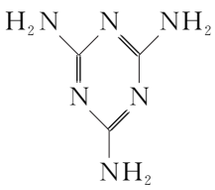
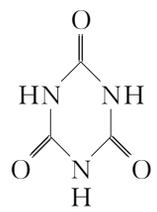
17.(14分)氮元素是地球大气中含量最多的元素。

(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()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$H_2N—NH_2$。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()后，三聚氰酸与三聚氰胺分子相互之间通过_____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$1s^22s^22p^3$，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)$H_2N—NH_2$ 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

18.(12分)(1)CH_3^+、$—CH_3$(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.它们均由甲烷分子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$—CH_3$(甲基)或一个CH_3^+ 和一个CH_3^- 结合均可得到CH_3CH_3

②$(CH_3)_3C^+$ 也是一种重要的有机反应中间体，

$(CH_3)_3C^+$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$[CH_2OH(CHOH)_4COO]_2Zn$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$[CH_2OHCHOH(CHOH)_3CHO]$中碳原子的杂化方式是_____。

(3)微生物分解海洋生物遗体时会向大气中释放以二甲硫醚(CH_3SCH_3)为代表的有机硫化合物，是硫循环与碳循环的重要环节之一。

①下列关于二甲硫醚分子的说法正确的是_____（填字母序号，下同）。

A.是只含有极性键的极性分子

B.是含有非极性键的极性分子

C.是只含有极性键的非极性分子

D.是含有非极性键的非极性分子

②二甲醚(CH_3OCH_3)与二甲硫醚(CH_3SCH_3)结构相似，关于两者物理性质的比较及原因解释正确的是_____。

A.二甲醚的熔点相对更高，因为二甲醚分子间存在氢键，作用更强

B.二甲硫醚的熔点相对更高，因为二甲硫醚的相对分子质量更大，分子间的范德华力更强

C.二甲醚的水溶性相对更好，因为二甲醚能与水形成氢键

D.二甲硫醚的水溶性相对更好，因为二甲硫醚能形成内盐

解析：(1)①CH_3^+、$-CH_3$、CH_3^-中只有$-CH_3$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，$-CH_3$、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$(CH_3)_3C^+$去掉H^+后生成$CH_2{=}C(CH_3)_2$，1分子$CH_2{=}C(CH_3)_2$中含有8个碳氢σ键，3个碳碳σ键，即1分子$CH_2{=}C(CH_3)_2$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ⅡB族，属于ds区，基态Zn^{2+}的电子排布式为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$或$[Ar]3d^{10}$，在$CH_2OHCHOH(CHOH)_3CHO$中与—OH相连的碳原子采取$sp^3$杂化，而—CHO上的碳原子采取$sp^2$杂化。

答案：(1)①CDE　②$CH_2{=}C(CH_3)_2$　$11N_A$

(2)①四　ⅡB　ds

②$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$或$[Ar]3d^{10}$　sp^2、sp^3

(3)①A　②AC

19.(15分)Ⅰ.W、M、X、Y、Z是元素周期表前36号元素中的五种常见元素，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_____。

Ⅱ.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：

(7)AC_2分子中含有_____个π键，属于_____（填“极性”或“非极性”）分子。

(8)B的简单气态氢化物的空间结构为_____，B原子采用_____杂化。

(9)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：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[Ar]$3d^3$。(2)$NO_3^-$中，N的σ键电子对数为3，孤电子对数为$\frac{1}{2}\times(5+1-3\times2)=0$，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$N_2H_6^{2+}$，因此N_2H_4与硫酸形成的酸式盐为$N_2H_6(HSO_4)_2$。(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。由题意可知，A元素原子的核外电子排布式为$1s^2 2s^2 2p^2$或$1s^2 2s^2 2p^4$，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$ns^2 np^3$，为第ⅤA族元素，由B的气态氢化物的溶解度可知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ⅥA族元素，为硫元素。D元素原子的价层电子排布式为$3s^2 3p^5$，D为氯元素。(7)CS_2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。(8)NH_3分子中N原子采用sp^3杂化，其中一个杂化轨道被孤电子对占据，空间结构为三角锥形。(9)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)$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$或[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　$N_2H_6(HSO_4)_2$

(4)3

(5)$2N_A$

(6)sp^3

(7)2　非极性

(8)三角锥形　sp^3

(9)<　$H_2S+Cl_2 \xlongequal{} 2HCl+S\downarrow$

期中测试卷

（考查范围：第一章、第二章　时间：75分钟　分值：100分）

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

1. 下列对形成烟花的过程说法错误的是　（　）

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变为基态

B　**解析：**金属原子的核外电子先吸收能量，由基态变为激发态，电子再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，属于物理变化，C正确；在释放能量的过程中，金属原子由激发态变为基态，D正确。

2. 我国自主设计生产的长征系列运载火箭使用偏二甲肼（$C_2H_8N_2$）作燃料，N_2O_4作氧化剂。下列说法正确的是　（　）

A.基态氧原子的核外电子的空间运动状态有8种

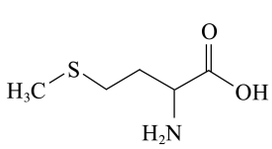
B.基态碳原子核外2s电子和2p电子的能量相等

C.基态氢原子的1s电子的电子云轮廓图为球形

D.氮原子的电子排布由$1s^22s^22p^3\rightarrow1s^22s^22p^23s^1$，此过程释放能量产生发射光谱

C　**解析：**基态氧原子的电子排布式为$1s^22s^22p^4$，所以核外电子的空间运动状态有1+1+3=5种，故A错误；基态碳原子核外2s电子和2p电子的能量不相等，2p电子的能量高，故B错误；基态氢原子的1s电子的电子云轮廓图为球形，故C正确；3s电子的能量大于2p电子的能量，氮原子的电子排布式由$1s^22s^22p^3\rightarrow1s^22s^22p^23s^1$，能量升高，所以产生的是吸收光谱，故D错误。

3. 氨基酸是构成人体内蛋白质的基本单位，某氨基酸的结构简式如图所示。下列有关说法正确的是　（　）



A.第一电离能：O>N>C>H

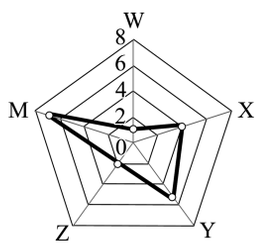
B.键的极性大小：N—H<O—H<F—H

C.该分子中碳原子的杂化类型有sp、sp^2和sp^3

D.该分子间不能形成氢键

B　**解析：**同周期元素，从左到右第一电离能呈增大的趋势，但第ⅡA族、第ⅤA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素，N的第一电离能大于O，A项错误；元素的非金属性越强，其原子与H形成的化学键极性越强，非金属性：N<O<F，则键的极性：N—H<O—H<F—H，B项正确；由结构简式可知，该有机物不含有三键碳原子，碳原子的杂化方式不可能有sp杂化，C项错误；该分子间能形成氢键，D项错误。

4. W、X、Y、Z、M为原子序数依次递增的短周期主族元素，其最外层电子数可用下图表示。下列有关说法正确的是　（　）



A.Y、Z可形成共价化合物Z_3Y_2

B.Y的第一电离能大于同周期相邻元素

C.W、Z的单质均为活泼金属

D.M的氧化物对应的水化物为强酸

B　**解析：**由图可知，W、X、Y、Z、M为原子序数依次递增的短周期主族元素，W、X、Y、Z、M的最外层电子数分别为1、4、5、2、7，可推测W、X、Y、Z、M分别为H（或Li）、C、N、Mg、Cl。Y是N，Z是Mg，可形成Mg_3N_2，Mg_3N_2为离子化合物，A错误；N的价层电子排布式为$2s^22p^3$，p轨道为半充满结构，难以失去一个电子，故第一电离能大于同周期相邻元素，B正确；W为H或Li，Z为Mg，W的单质不一定为活泼金属，C错误；Cl的氧化物有多种，其最高价氧化物对应的水化物为强酸，其他氧化物对应的水化物为弱酸，D错误。

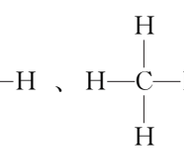
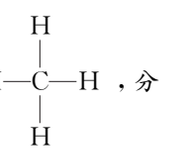
5. 下列对HCl、Cl_2、H_2O、NH_3、CH_4这组分子中共价键类型的分析正确的是　（　）

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H—Cl、Cl—Cl、H—O—H、、，分

子中各原子之间均为单键，则都是σ键，没有π键。

6. 已知X、Y、Z、W、R是元素周期表前四周期中原子序数依次增大的常见元素，相关信息如下表所示：

元素	相关信息
X	元素基态原子的p电子数比s电子数少1个
Y	地壳中含量最多的元素
Z	第一至第四电离能分别是 $I_1=578\ kJ\cdot mol^{-1}$，$I_2=1\ 817\ kJ\cdot mol^{-1}$，$I_3=2\ 745\ kJ\cdot mol^{-1}$，$I_4=11\ 575\ kJ\cdot mol^{-1}$
W	前四周期主族元素中电负性最小的元素
R	在周期表的第十一列

下列说法错误的是 （ ）

A. X和Y可以组成多种二元化合物，其中X显+4价的常见物质有两种

B. 处于Z元素“对角线”位置的元素的最高价氧化物对应的水化物具有两性，该两性物质与强碱反应的离子方程式为 $G(OH)_2+2OH^-=\!=\!=[G(OH)_4]^{2-}$

C. X、Y、Z元素均位于元素周期表的p区，R元素位于元素周期表的ds区

D. W的最外层电子数比R少

D **解析**：X元素基态原子的p电子数比s电子数少1个，故X为N；Y为地壳中含量最多的元素，故Y为O；Z的第四电离能远远大于第三电离能，故Z为Al；W为前四周期主族元素中电负性最小的元素，W为K；R在周期表的第十一列，故R为Cu；X、Y、Z、W、R分别为N、O、Al、K、Cu，据此分析解题。X为N，Y为O，X与Y可以形成 NO、N_2O、NO_2、N_2O_3、N_2O_4、N_2O_5 等，其中X显+4价的常见物质有 NO_2、N_2O_4，共两种，故A正确；处于Al“对角线”位置的元素Be的最高价氧化物对应的水化物具有两性，该两性物质与强碱反应的离子方程式为 $Be(OH)_2+2OH^-=\!=\!=[Be(OH)_4]^{2-}$，故B正确；N、O、Al均位于元素周期表的p区，Cu位于元素周期表的ds区，故C正确；W为K，最外层电子数为1，R为Cu，核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$，最外层电子数也为1，故D错误。

7. 利用反应 $4NH_3+COCl_2=\!=\!=CO(NH_2)_2+2NH_4Cl$ 可去除 $COCl_2$。下列说法正确的是 （ ）

A. $COCl_2$ 中CO与 Cl_2 之间存在共价键

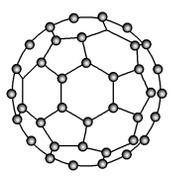
B. $CO(NH_2)_2$ 中存在酰胺键

C. NH_3 和 NH_4^+ 中H—N—H键角前者大于后者

D. 基态氮原子的轨道表示式：1s ⇅ 2s ⇅ 2p ⇅ ↑ □

B **解析**：$COCl_2$ 的结构式为 $Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$，并没有 Cl_2 分子，故A错误；$CO(NH_2)_2$ 的结构简式为 $H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$，存在酰胺键，故B正确；$NH_4^+$ 和 NH_3 中的中心原子N的价层电子对数都是4，但 NH_3 的氮原子上有一个孤电子对，孤电子对与成键电子对间的排斥作用大于成键电子对之间的排斥作用，导致键角减小，故 NH_3 和 NH_4^+ 中H—N—H键角前者小于后者，故C错误；根据洪特规则，基态氮原子的轨道表示式：1s ⇅ 2s ⇅ 2p ↑ ↑ ↑，故D错误。

8. 氮元素形成的单质和化合物在化工和能源领域占有重要地位，如 N_{60}、$(CH_3)_2NNH_2$、苯胺等。其中 N_{60} 分子的结构示意图如图所示，每个氮原子最外层均满足 $8e^-$ 结构。下列说法错误的是 （ ）



N_{60} 分子

A. N_{60} 难溶于水

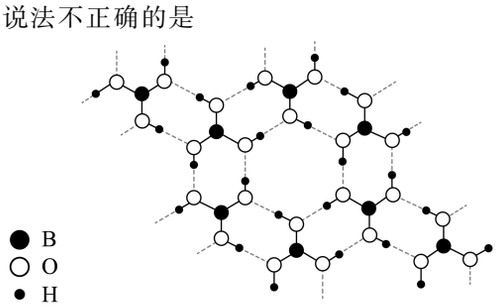
B. $(CH_3)_2NNH_2$ 中H—C—H键角大于H—N—H键角

C. $(CH_3)_2NNH_2$ 中C、N的杂化方式相同

D. N_{60} 分子间以范德华力结合，故其热稳定性较差

D **解析**：N_{60} 为非极性分子，水是极性溶剂，根据“相似相溶”规律，N_{60} 难溶于水，A正确；H—C—H中碳原子上不存在孤电子对，而H—N—H中氮原子上有1个孤电子对，孤电子对与成键电子对间的排斥作用大于成键电子对间的排斥作用，从而使键角减小，所以H—C—H的键角大于H—N—H键角，B正确；$(CH_3)_2NNH_2$ 中C、N的价层电子对数都为4，杂化方式均为 sp^3 杂化，C正确；范德华力是分子间作用力，影响物质的熔、沸点等物理性质，热稳定性是化学性质，化学键的强弱影响 N_{60} 的热稳定性，D错误。

9. 硼酸（H_3BO_3）是一种片层状结构的白色晶体（层状结构如图所示，图中“虚线”表示氢键），在冷水中溶解度很小，在热水中的溶解度增大。下列有关硼酸的说法不正确的是 （ ）



A.1 mol H_3BO_3 晶体中含有 6 mol 氢键

B.硼原子采取 sp^2 杂化

C.硼酸在水中的电离方程式为 $H_3BO_3+H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$

D.硼酸在热水溶解度增大是因为硼酸分子间通过氢键结合，加热时氢键被破坏，有利于硼酸溶解

A　**解析**：根据图示，1 个硼酸分子形成了 6 个氢键，但每个氢键是 2 个硼酸分子共用的，所以 1 个硼酸分子平均含 3 个氢键，则 1 mol H_3BO_3 晶体中有 3 mol 氢键，故 A 错误；H_3BO_3 中 B 只形成了 3 个单键，没有孤电子对，采取 sp^2 杂化，故 B 正确；H_3BO_3 为一元弱酸，因此硼酸在水中的电离方程式为 $H_3BO_3+H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$，故 C 正确；由于硼酸分子间形成氢键，故其溶于冷水时，与水分子形成的氢键少，因此硼酸在冷水中的溶解度小，而加热时，硼酸分子间的氢键被破坏，有利于硼酸分子与水分子形成氢键，使硼酸的溶解度增大，故 D 正确。

10.下列说法错误的是　（　　）

A.$2p^3$ 表示 2p 能级有 3 个电子

B.在 CS_2 分子中 σ 键与 π 键的数目之比是 1∶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 $3s^23p^63d^2$

C　**解析**：$2p^3$ 表示 2p 能级有 3 个电子，A 正确；CS_2 分子结构式为 S═C═S，分子中 σ 键与 π 键的数目之比是1∶1，B 正确；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 $3s^23p^63d^2$，D 正确。

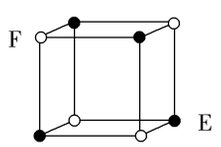
11.下列说法错误的是　（　　）

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

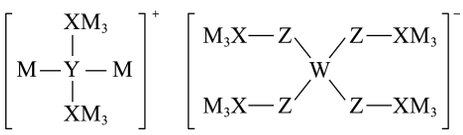
D.某气态团簇分子的结构如图所示，该气态团簇分子的分子式为 E_4F_4 或 F_4E_4



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。

12.某多孔储氢材料的前驱体结构如图所示，W、X、Y、Z、M 为五种短周期元素，且原子序数依次增大，基态 Z 原子的电子填充了 3 个能级，其中有 2 个未成对电子。下列有关说法正确的是　（　　）



A.阴离子中所有原子最外层均满足 8 电子结构

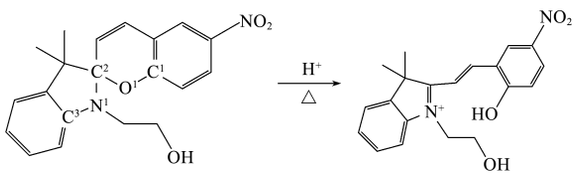
B.上述元素中 M 元素的最高价氧化物对应水化物的酸性最强

C.阴、阳离子中均存在极性键、非极性键、配位键

D.粒子半径：$r(Na^+) > r$(Y 的简单阴离子)

A　**解析**：根据题干信息可知，基态 Z 原子的电子填充了 3 个能级，其中有 2 个未成对电子，即基态 Z 原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^2$ 或 $1s^22s^22p^4$，推出 Z 为 C 或 O，根据结构简式，Z 能形成两个共价键，因此 Z 为 O；M 能形成一个共价键，且原子序数是最大的，因此 M 为 F 或 Cl；X 能形成 4 个共价键，推测 X 是 C；结合阴、阳离子的结构特征，Y 的原子最外层有 5 个电子，推测 Y 为 N；W 的原子最外层有 3 个电子，推测 W 为 B，综上所述，W 为 B、X 为 C、Y 为 N、Z 为 O、M 为 F 或 Cl。根据阴离子结构可知，B 连接 4 个共价键，阴离子为 −1 价，因此 B 的最外层有 3+1+4=8 个电子；C 连接 4 个共价键、O 连接 2 个共价键、F 或 Cl 原子连接 1 个共价键，因此阴离子中所有原子最外层均为 8 电子稳定结构，故 A 正确；同周期主族元素从左往右非金属性逐渐增强，同主族元素从上往下非金属逐渐减弱，非金属性越强，则其最高价含氧酸的酸性越强，M 可能为 F 或 Cl，若 M 为 F，F 的非金属性最强，但 F 没有正价，因此没有最高价含氧酸，若 M 为 Cl，在这几种元素中 Cl 的非金属性最强，$HClO_4$ 的酸性最强，故 B 错误；阴、阳离子中均不存在非极性键，故 C 错误；无论是氟离子还是氯离子，其半径均大于钠离子，故 D 错误。

13.某温控质子驱动反应如图所示，下列说法错误的是　（　　）



Ⅰ(无色)　　Ⅱ(黄色)

A.Ⅰ转化为Ⅱ后，$N^1—C^2$ 的键长变短

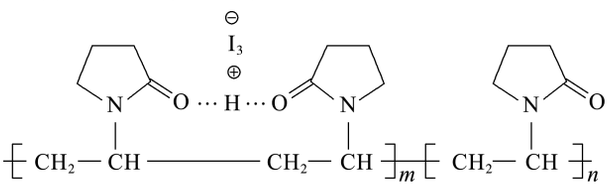
B.基态 N^+ 的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^2$

C.Ⅰ在热敏指示剂方面具有应用前景

D.加热时，Ⅰ的 O^1 与 H^+ 结合，$O^1—C^1$ 键断开

D　**解析**：由图可知，化合物Ⅰ中碳氮单键转化为Ⅱ中碳氮双键，所以Ⅰ转化为Ⅱ后，$N^1—C^2$ 的键长变短，故A正确；氮元素的原子序数为7，基态 N^+ 的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^2$，故B正确；由图可知，Ⅰ与氢离子共热反应生成Ⅱ，说明Ⅰ具有热敏性，在热敏指示剂方面具有应用前景，故C正确；由图可知，加热时，Ⅰ的 O^1 与 H^+ 结合，$O^1—C^2$ 键断开，故D错误。

14.“碘伏”又叫“聚维酮碘溶液”。聚维酮通过氢键与 HI_3 形成聚维酮碘，其结构如图所示。下列说法正确的是(图中虚线表示氢键)　(　　)



A.聚维酮碘易溶于水的原因是其与水分子间形成氢键

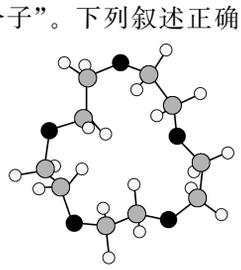
B.聚维酮碘中含有离子键、共价键、氢键等化学键

C.1 mol聚维酮碘中含3 mol π键

D.聚维酮碘中N采取 sp^2 杂化

A　**解析**：由图可知聚维酮碘易溶于水的原因是能与水分子间形成氢键，A正确；氢键不是化学键，B错误；该分子是高分子聚合物，故1 mol聚维酮碘分子中含有π键的物质的量大于3 mol，C错误；聚维酮碘中的N均有3个σ键电子对和1个孤电子对，采取 sp^3 杂化，D错误。

15.短周期主族元素X、Y、R、M的原子序数依次增大，X和M位于同一主族，在短周期主族元素中，M的原子半径最大。Y、R位于同一周期且基态原子的未成对电子数都为2，由X、Y、R原子构成的分子的球棍模型如图所示，该分子与M的简单离子形成“超分子”。下列叙述正确的是　(　　)



A.第一电离能：Y＞R＞M

B.离子键成分的百分数：MX＞M_2R

C.Y_2X_2 是直线形非极性分子

D.一个“超分子”中有10个 sp^3 杂化的原子

C　**解析**：依题意，短周期主族元素中，Na原子半径最大，故M为Na，Y、R位于同一周期且基态原子的未成对电子数都为2，说明Y、R分别为C、O，X和M位于同一主族，说明X为H。同周期元素从左至右第一电离能呈现增大的趋势，则第一电离能：O＞C，Na的最外层只有一个电子，容易失去电子，其第一电离能小于O和C，故第一电离能大小顺序为O＞C＞Na，A项错误；简单离子化合物中，两种元素的电负性相差越大，化学键中离子键成分的百分数越大，因为O的电负性大于H，所以离子键成分的百分数：Na_2O＞NaH，B项错误；C_2H_2 中C采用sp杂化，C_2H_2 是直线形分子，分子正电中心和负电中心重合，C_2H_2 是非极性分子，C项正确；超分子中“灰球”形成4个单键，“黑球”形成2个单键，所以该分子有10个碳原子、5个氧原子，C、O原子都是 sp^3 杂化，故1个超分子含15个 sp^3 杂化的原子，D项错误。

二、非选择题：本题共4小题，共55分。

得分　　**16.**(13分)以 B_2O_3、萤石和浓硫酸为原料可制取有机合成的原料三氟化硼。反应原理为 $B_2O_3(s)+3CaF_2(s)+3H_2SO_4(浓)\rightleftharpoons 2BF_3(g)+3CaSO_4(s)+3H_2O(l)$。

(1)萤石的电子式为_____，基态钙原子的价层电子排布式为_____，氢离子的结构示意图为_____。

(2)基态硼原子的轨道表示式为_____，硼原子核外有_____种不同运动状态的电子。

(3)已知非金属性：O＞S，请从原子结构的角度阐述原因：_____。

(4)下列轨道表示式所表示的不同状态的硼原子中，能量最高的是_____(填字母序号)。

A. 1s ↑↓　2s ↑↓　2p ↑ □ □

B. 1s ↑↓　2s □　2p ↑↓ ↑ □

C. 1s ↑↓　2s □　2p ↑ ↑ ↑

D. 1s ↑↓　2s ↑　2p ↑ ↑ □

(5)大量氢原子处于能量不同的激发态，经测定，这些原子分布在 n 个激发态能级上，那么发生跃迁时

放出_____(用含 n 的式子表示)种不同能量的光子。

(6)下列叙述正确的是_____(填字母序号)。

A.玻尔模型能解释 He^+ 的光谱线

B.原子的第三电子层上,各能级的能量存在如下关系:$E(3s)<E(3p)<E(3d)$

C.玻尔模型和量子力学中原子轨道的含义完全不同

D.基态溴原子的简化电子排布式为 $[Ar]4s^24p^5$

解析:(1)萤石是 CaF_2,是离子化合物,电子式为 $[\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot]^-Ca^{2+}[\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot]^-$;基态钙原子的原子序数为 20,它的价层电子排布式为 $4s^2$;氢原子有一个电子,失去一个电子后形成 H^+,其结构示意图为 $\overset{+1}{\textcircled{}}$。(2)基态硼原子的原子序数为 5,它的核外电子的轨道表示式为 1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ | |;由硼原子的轨道表示式可知,硼原子核外有 5 种不同运动状态的电子。(3)由于 O 和 S 都是第ⅥA 族元素,最外层电子数都是 6,但 O 原子半径小,原子核对最外层电子的吸引力较大,得电子能力较强,所以非金属性较强,因此非金属性:O>S。(4)A 为基态硼原子,此时能量最低,A 不符合题意;B 中 2s 轨道上两个电子跃迁到 2p 轨道上,且电子排布不符合洪特规则,此时能量为四种状态中最高的,B 符合题意;C 中 2s 轨道上两个电子跃迁到 2p 轨道上,但电子排布符合洪特规则,此时能量比 B 低,C 不符合题意;D 中 2s 轨道上一个电子跃迁到 2p 轨道上,此时能量比 C 低,D 不符合题意。(5)氢原子从 n 能级向基态跃迁,可以跃迁到 $n-1$、$n-2$、$n-3$、…、2、1 能级,共放出 $(n-1)$ 种不同能量的光子,$n-1$ 能级向基态跃迁,可以跃迁到 $n-2$、$n-3$、…、2、1 能级,共放出 $(n-2)$ 种不同能量的光子,以此类推,共放出 $\frac{n(n-1)}{2}$ 种不同能量的光子。(6)玻尔模型提出了核外电子分层排布和电子的能量具有量子化特征的观点,能解释 He^+ 的光谱线,A 正确;同一电子层,$E(s)<E(p)<E(d)<E(f)$,因此原子的第三电子层上,各能级的能量存在如下关系:$E(3s)<E(3p)<E(3d)$,B 正确;玻尔模型和量子力学中原子轨道的含义有相似之处,如核外电子在稳定轨道上运动,C 错误;基态溴原子的简化电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$,D 错误。

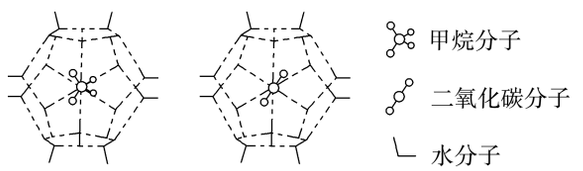
答案:(1)$[\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot]^-Ca^{2+}[\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot]^-$ $4s^2$ $\overset{+1}{\textcircled{}}$

(2) 1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ | | 5 (3)由于 O 和 S 都是第ⅥA 族元素,最外层电子数都是 6,但 O 原子半径小,原子核对最外层电子的吸引力较大,得电子能力较强,所以非金属性较强 (4)B

(5)$\frac{n(n-1)}{2}$ (6)AB

得分 ____

17.(14 分)可燃冰具有储量巨大和清洁的特点,被认为是一种新型的能源,我国科学家对其性质进行不断研究发现一定条件下,CH_4、CO_2 都能与 H_2O 形成笼状结构的水合物晶体(如下图所示)。CH_4 与 H_2O 形成的水合物晶体俗称“可燃冰”。

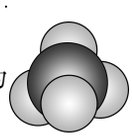


可燃冰 CO_2水合物

(1)用化学用语表示 CH_4、CO_2、H_2O 的相关粒子,正确的是_____(填字母序号)。

A.基态碳原子价层电子的轨道表示式为 2s ↑↓ 2p ↑ ↓ |

B.CO_2 的电子式为 $\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot::C::\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot$

C.CH_4 的空间填充模型为 

D.用电子式表示 H_2O 分子的形成:$H\times+\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot+\times H\rightarrow H^+[\times\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\times]^{2-}H^+$

(2)下列粒子之间的关系,正确的是_____(填字母序号)。

A.乙醇、甲醚:同分异构体

B.O_2、O_3:同位素

C.CO_2、CO:同素异形体

D.甲醇、苯甲醇:同系物

(3)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。用 CO_2 置换 CH_4 的过程如图 1 所示。

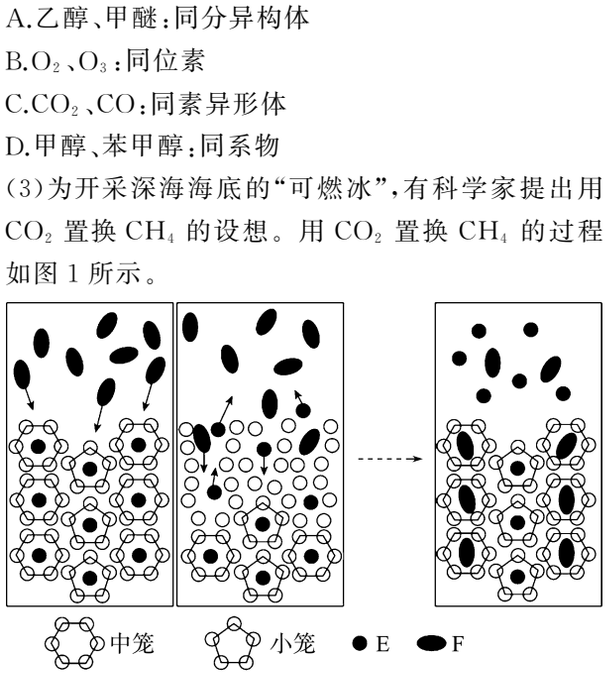


图1

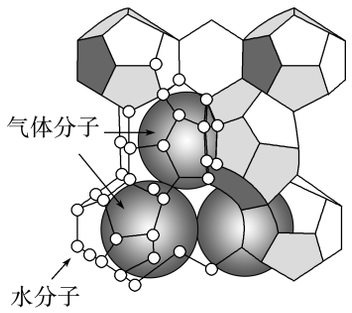


图2

下列说法正确的是_____(填字母序号)。

A.笼状结构中水分子间主要靠氢键结合

B.E 代表 CO_2,F 代表 CH_4

C.CO_2 置换出 CH_4 的过程涉及化学键的断裂及形成

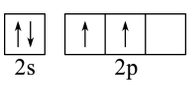
D.CO_2 可置换可燃冰中所有的 CH_4 分子

(4)可燃冰中,甲烷分子处于由多个水分子形成的笼中,如图 2 所示。某种甲烷水合物晶体中,平均每 46 个水分子构成 8 个分子笼,每个分子笼可容纳 1 个甲烷分子或水分子。若这 8 个分子笼中有 6 个容纳的是甲烷分子,另外两个容纳水分子,则该甲烷水合物的化学式为_____。

(5)以下属于“可燃冰”开采与利用的重要方法的是_____(填字母序号)。

A.加压　　B.减压

C.降温　　D.升温

解析:(1)根据洪特规则,基态碳原子价层电子的轨道表示式为

,故 A 错误;CO_2 是共价化合物,电子式为 $:\ddot{O}::C::\ddot{O}:$,故 B 错误;CH_4 是正四面体结构,空间填充模型为,故 C 正确;H_2O 是共价化合物,用电子式表示 H_2O 分子的形成:$H\cdot + \cdot\ddot{O}\cdot + \cdot H \longrightarrow H:\ddot{O}:H$,故 D 错误。(2)乙醇、甲醚的分子式都是 C_2H_6O,结构不同,互为同分异构体,故 A 正确;O_2、O_3 是氧元素组成的不同单质,互为同素异形体,故 B 错误;CO_2、CO 是碳、氧元素组成不同氧化物,不互为同素异形体,故 C 错误;甲醇不含苯环,苯甲醇含苯环,结构不相似,甲醇、苯甲醇不互为同系物,故 D 错误。(3)氢键具有方向性和饱和性,笼状结构中水分子间主要靠氢键结合,故 A 正确;二氧化碳是直线形分子、甲烷是正四面体形分子,F 代表 CO_2,E 代表 CH_4,故 B 错误;CO_2 置换出 CH_4 的过程中分子不变,不涉及化学键的断裂及形成,故 C 错误;根据图示,小笼中的甲烷分子不能被二氧化碳置换出来,CO_2 不能置换可燃冰中所有的 CH_4 分子,故 D 错误。(4)若这 8 个分子笼中有 6 个容纳的是甲烷分子,另外两个容纳水分子,相当于 48 个水分子结合 6 个甲烷分子,则该甲烷水合物的化学式为 $CH_4\cdot 8H_2O$。(5)减小压强、升高温度有利于破坏氢键,释放出甲烷,属于“可燃冰”开采与利用的重要方法的是 B、D。

答案:(1)C　(2)A　(3)A　(4)$CH_4\cdot 8H_2O$　(5)BD

得分 ____ **18.**(14 分)碳、氮、氧、氯等元素形成的一系列化合物广泛应用于科研、医疗、工农业生产等领域。钴单质及其化合物在生产、生活中有广泛应用。回答下列问题:

(1)写出基态碳原子核外电子排布的轨道表示式:_____。

(2)碳原子在形成化合物时,可采取多种杂化方式。杂化轨道中 s 轨道成分越多,C 的电负性越强,连接在该 C 上的 H 越容易电离。下列化合物中,最有可能在碱性体系中形成阴离子的是_____(填字母序号)。

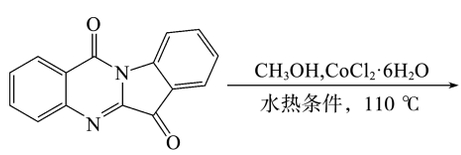
A.CH_4　　B.$CH_2{=}CH_2$

C.$CH{\equiv}CH$　　D.苯

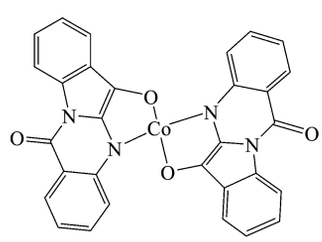
(3)TiO_2 与光气 $COCl_2$ 反应可用于制取四氯化钛。$COCl_2$ 中 σ 键和 π 键的数目比为_____,其空间结构为_____。

(4)基态 Co 的价层电子排布式为_____。

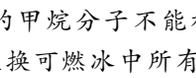
(5)用甲醇作为溶剂,Co^{2+} 可以与色胺酮分子配位结合形成对 DNA 具有切割作用的色胺酮钴配合物(合成过程如图所示),色胺酮分子中所含的四种元素(H、C、N、O)的电负性由大到小的顺序为_____(填元素符号),色胺酮分子中 N 的杂化类型有_____。



色胺酮

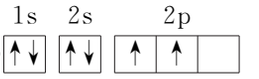


色胺酮钴配合物

解析:(1)C 是 6 号元素,基态碳原子的轨道表示式为

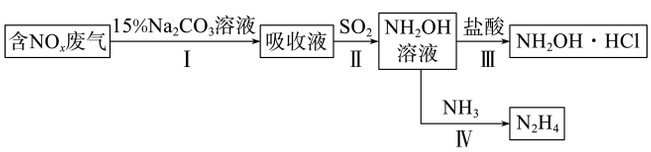
。(2)甲烷中碳原子是 sp^3 杂化,乙烯中碳原子是 sp^2 杂化,乙炔中碳原子是

sp杂化，苯中碳原子是sp^2杂化，故乙炔中C形成的杂化轨道中s轨道成分最多，则乙炔中C的电负性最强，连接在该C上的H最容易电离形成阴离子，综上所述C正确。(3)$COCl_2$中σ键和π键的数目分别为3和1；碳原子价层电子对数为$3+\frac{4-1\times2-2\times1}{2}=3$，C为$sp^2$杂化，$COCl_2$的空间结构为平面三角形。(4)基态Co的电子排布式为$[Ar]3d^74s^2$，价层电子排布式为$3d^74s^2$。(5)同周期元素的电负性随核电荷数增大而增大，H、C、N、O四种元素中，氢原子容易失去电子，故电负性最小，故电负性由大到小的顺序为O>N>C>H；色胺酮分子中有2个N，其中一个N的价层电子对数为$3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，杂化方式为sp^3，另一个N的价层电子对数为$2+\frac{5-2\times1-1\times1}{2}=3$，杂化方式为$sp^2$，故N的杂化类型有$sp^3$、$sp^2$。

答案：(1)

(2)C　(3)3∶1　平面三角形　(4)$3d^74s^2$　(5)O>N>C>H　sp^3、sp^2

得分 | | **19.**(14分)工业上某种吸收氮氧化物NO_x(NO和NO_2混合气)废气的流程如下图所示。



(1)氮元素在元素周期表中的位置是_____。

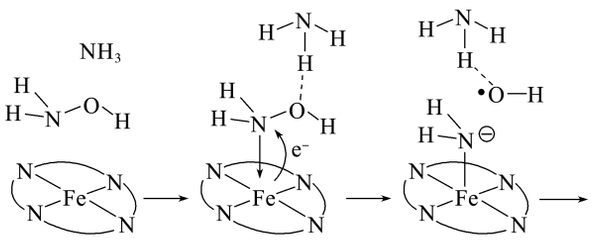
(2)羟胺(NH_2OH)中采用sp^3杂化的原子有____。

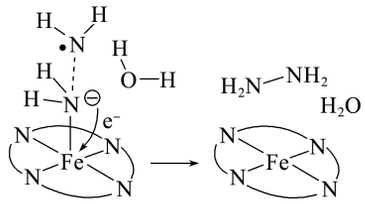
(3)N_2H_4和NH_2OH因能结合H^+而具有弱碱性，N_2H_4的碱性强于NH_2OH，原因是_____。

(4)“吸收液”的主要成分是$NaNO_2$、$NaNO_3$，写出过程Ⅰ中NO_2与Na_2CO_3反应的化学方程式：_____。

(5)过程Ⅳ中每生成1 mol N_2H_4，转移电子的物质的量是_____mol。

(6)过程Ⅳ中，以Fe^{2+}配合物为催化中心的“肼合成酶”将NH_2OH与NH_3转化为肼(N_2H_4)，其反应历程如下所示：





下列说法正确的是_____(填字母序号)。

a.NH_2OH、NH_3和H_2O均为极性分子

b.反应涉及N—H、N—O、O—H键的断裂和N—N键的形成

c.催化中心的Fe^{2+}先氧化为Fe^{3+}，后又还原为Fe^{2+}

d.若将NH_2OH替换为ND_2OD，反应制得的主要产物的结构简式为$D_2N—ND_2$

(7)$NH_2OH\cdot HCl$是一种理想还原剂，氧化产物对环境友好。写出$NH_2OH\cdot HCl$还原$FeCl_3$的化学方程式：_____。

解析：(1)氮元素为第7号元素，在元素周期表中的位置是第二周期第ⅤA族。(2)羟胺分子中，价层电子对数为4的原子有N、O原子，采用sp^3杂化的原子有N、O。(3)O的电负性大，使得NH_2OH分子中N周围电子云密度降低，结合氢离子能力减弱，碱性减弱。(4)过程Ⅰ中NO_2与Na_2CO_3反应生成$NaNO_2$、$NaNO_3$的化学方程式为$2NO_2+Na_2CO_3=\!=\!=NaNO_2+NaNO_3+CO_2$。(5)过程Ⅳ中$NH_2OH$中N的化合价由−1价降低到−2价，$NH_3$中N的化合价由−3价升高到−2价，发生的反应为$NH_2OH+NH_3=\!=\!=N_2H_4+H_2O$，每生成1 mol N_2H_4，转移电子的物质的量是1 mol。(6)NH_2OH、NH_3和H_2O正电中心和负电中心不重合，均为极性分子，a正确；反应涉及N—H、N—O断裂和N—N形成，b错误；催化中心的Fe^{2+}先氧化为Fe^{3+}，后又还原为Fe^{2+}，c正确；若将NH_2OH替换为ND_2OD，反应制得的主要产物的结构简式为$D_2N—NH_2$，d错误。(7)$NH_2OH\cdot HCl$中N的化合价由−1价升高到0价，铁元素的化合价由+3价降低到+2价，$NH_2OH\cdot HCl$还原$FeCl_3$的化学方程式为$2NH_2OH\cdot HCl+2FeCl_3=\!=\!=N_2\uparrow+2FeCl_2+2H_2O+4HCl$。

答案：(1)第二周期第ⅤA族　(2)N、O

(3)O的电负性大，使得NH_2OH分子中N的周围电子云密度降低，结合氢离子能力减弱，碱性减弱

(4)$2NO_2+Na_2CO_3=\!=\!=NaNO_2+NaNO_3+CO_2$

(5)1　(6)ac

(7)$2NH_2OH\cdot HCl+2FeCl_3=\!=\!=N_2\uparrow+2FeCl_2+2H_2O+4HCl$

第三章 晶体结构与性质

单元概览

学习导航

本章比较全面地介绍了晶体的结构与性质，以及配合物与超分子。本章内容与原子结构与性质、分子结构与性质构成三位一体的物质结构与性质的基本内容。本章增加了反映学科发展成就的内容，如物质的聚集状态、用于晶体结构测定的 X 射线衍射法、过渡晶体、超分子等；还增加了与现实生活和科学前沿密切相关的素材，如等离子体、液晶、离子晶体、纳米晶体等。

在本章的学习中，我们将会收获以下知识：

1.晶体的概念；晶体与非晶体间的本质差异；晶体的主要性质。

2.分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体的构成粒子；粒子之间的作用力；化学键类型；晶体的结构特点；晶胞结构及计算。

3.配位键的特点及形成条件；配位键与共价键、离子键的异同。

本章我们将从“微观探析”“模型认知”“变化观念”等视角，全面地认识物质的结构及结构对物质性质的影响，进一步提升化学学科的核心素养。

学习目标

1.能说出晶体与非晶体的区别，能结合实例描述晶体中粒子排列的周期性规律；能计算晶胞中所含的粒子数。

2.能借助分子晶体、共价晶体、离子晶体、金属晶体等模型说明晶体中的粒子数及粒子间的相互作用。能举例说明过渡晶体和混合型晶体是普遍存在的。

3.能说出配位键的特征，能运用配位键解释配合物的某些典型性质，能列举配合物在生物学、化学等领域的广泛应用。

4.能举例说明物质在原子、分子、超分子、聚集态等不同尺度上的结构特点对物质性质的影响。

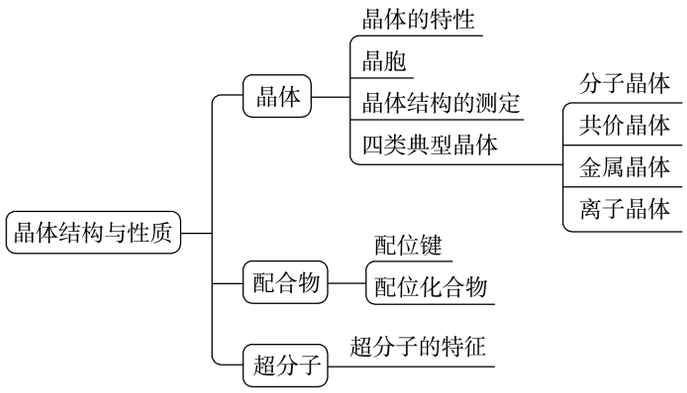
核心概念

在理解晶体结构的基础上，进一步认识和理解不同晶体的性质。

学法指导

1.要充分利用初中及必修阶段所学化学知识，前面所学的物质的三态、金属单质及合金、离子键及共价键的辨析、离子化合物与共价化合物的异同、物质熔沸点的影响因素等知识都是学习晶体结构与性质的重要理论基础，所以学习本章时，要对初中及必修阶段所学有关知识进行复习和整理。

2.要学习将化学知识结构化的方法。将化学知识结构化，既可以锻炼思维能力，又有助于我们应用结构化的化学知识解决问题。要学会用思维导图构建知识体系，通过思维导图，将知识联系起来，形成体系。如“晶体结构与性质”可建构以下思维导图：

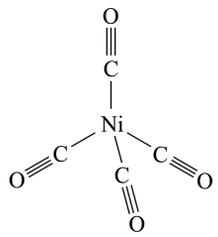


3.涉及物质性质的学习，可通过观察、触摸实物，直观感知物质的性质。

4.要注重实验探究，特别是要通过实验探究配合物和超分子的性质，培养科学探究的创新精神和意识。

单元任务

四羰基合镍[$Ni(CO)_4$]是无色或黄色的易挥发液体，受热易分解，是热分解法制备高纯镍的原料，也是有机合成中供给一氧化碳的原料，还可作催化剂。四羰基合镍蒸气有剧毒，人吸入中毒后难以治疗，会致人死亡。$Ni(CO)_4$ 的结构如图所示：



请思考以下问题并与同学交流讨论。

1.$Ni(CO)_4$ 晶体是哪种类型的晶体？$Ni(CO)_4$ 中含有 σ 键的数目是多少？$Ni(CO)_4$ 的中心原子是什么？配体和配位原子分别是什么？

2.镍属于哪种类型的晶体？已知镍的晶胞结构类型与铜相同，一个镍晶胞的体积为 a^3，则镍原子半径是多少？

★★★

探·究·构·建

第一节　物质的聚集状态与晶体的常识

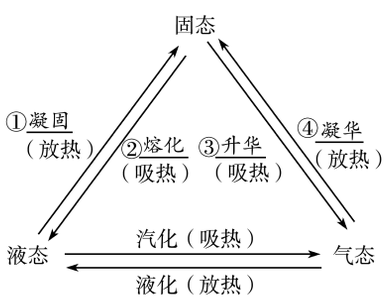
学习任务目标

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，并能运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。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)离子液体用作溶剂，可避免因使用有机溶剂而产生的挥发毒害。　(　√　)

(2)由 R_4N^+ 与 PF_6^- 组成的离子液体常温下呈液态，与其离子的体积较大有关。　(　√　)

(3)等离子体是由电子、阴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。　(　×　)

(4)在霓虹灯的灯管里存在等离子体。　(　√　)

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

◇想一想

下列性质不能用于区分晶体与非晶体的是_____。

①导电性　②各向异性　③X射线衍射法

④有无固定熔点

提示:①。除金属晶体外,晶体一般不导电,不能依据导电性区分两者。

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。

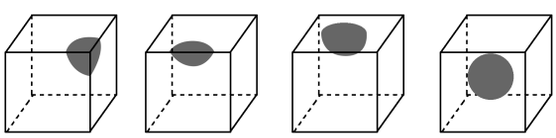
(1)"无隙":相邻晶胞之间没有任何间隙。

(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)晶胞中粒子数目的计算。



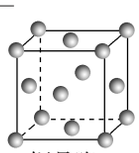
①晶胞的顶角原子由 8 个晶胞共用;

②晶胞棱上的原子由 4 个晶胞共用;

③晶胞面上的原子由 2 个晶胞共用;

④晶胞体内的原子是 1 个晶胞单独所有的。

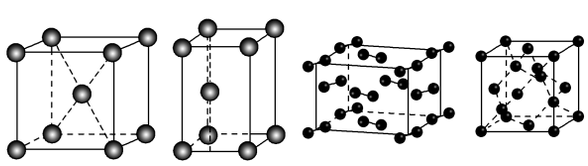
如金属铜的一个晶胞(如图所示)均摊到的原子数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$(写出计算式)。



铜晶胞

(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(I_2)、金刚石(C)晶胞的示意图,则钠、锌、碘、金刚石晶胞中含有原子的数目分别为 2、2、8、8。

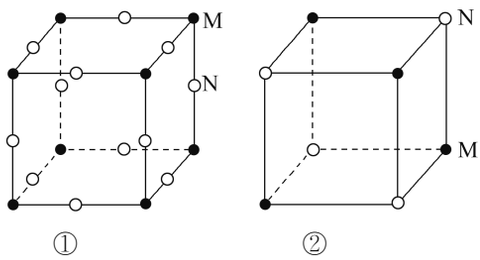


钠、锌、碘、金刚石晶胞示意图

◇练一练

如图为某离子晶体的空间结构示意图,图中"●"和化学式中 M 分别代表阳离子,图中"○"和化学式中 N 分别代表阴离子,晶体的化学式分别为

①_____、②_____。



①　②

提示:①M 数目为 $8\times\frac{1}{8}=1$,含 N 数目为 $12\times\frac{1}{4}=3$,化学式为 MN_3;②M、N 数目均为 $4\times\frac{1}{8}=\frac{1}{2}$,化学式为 MN。

四、晶体结构的测定

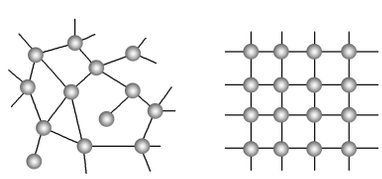
1.仪器:测定晶体结构最常用的仪器是 X 射线衍射仪。

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。

◇想一想

下图中 a、b 是两种硅的部分结构,请指出哪种是晶体硅,哪种是非晶硅?



a　　b

a:_____;b:_____。

提示:从粒子在微观空间里是否有有序性和自范性角度观察,a 是非晶硅,b 为晶体硅。

○ 任务型课堂 ○

任务1 知道晶体与非晶体的区别及判断方法

评价活动

1.下列物质中具有自范性、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.地壳中富含硅酸盐和二氧化硅,Si、O是地壳中含量最丰富的元素。下列有关SiO_2的说法正确的是(　　)

A.SiO_2有晶体和非晶体两种类型,根本区别在于固体是否有规则的几何外形

B.确定SiO_2是否为晶体,可以通过X射线衍射实验进行测定

C.粉末状的SiO_2固体肯定不是晶体

D.玛瑙是熔融态SiO_2快速冷却形成的,其表面形成的玻璃态固体属于晶体

B　**解析**:SiO_2的晶体和非晶体的根本区别不在于固体是否有规则的几何外形,而在于其内部原子的排列是否有规律性。晶体有规律地排列,而非晶体的排列无规律,故A选项错误;X射线衍射实验可以用来确定物质的晶体结构,可以确定SiO_2是晶体还是非晶体,故B选项正确;粉末状的SiO_2固体可能是晶体,也可能是非晶体,这取决于其形成过程中内部原子的排列是否有规律性,不能简单地说粉末状的固体肯定不是晶体,故C选项错误;玛瑙是一种由SiO_2组成的矿物,其表面形成的玻璃态固体实际上是快速冷却后未规则排列的非晶体,而不是晶体,故D选项错误。

3.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)表面皿上的碘是_____(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】

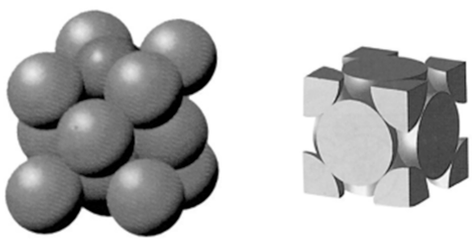
晶体与非晶体的比较

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

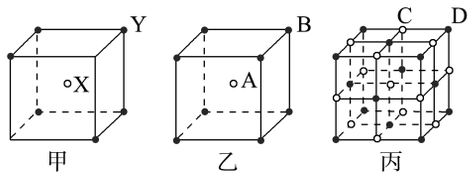
任务2 晶胞中粒子数目及晶体化学式的确定方法

探究活动

材料1:下图是铜晶胞中所填入的原子及其切割示意图。



材料2: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。

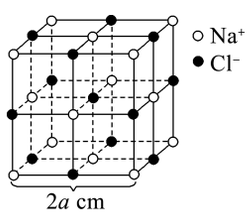
活动 2 甲晶体中 X 与 Y 的个数比是多少？乙晶体中 A 与 B 的个数比是多少？

提示：甲晶体中，X 处于体心，个数为 1，Y 处于顶角，个数为 $6\times\frac{1}{8}=\frac{6}{8}$，所以 $N(X):N(Y)=1:\frac{6}{8}=4:3$。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 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，丙的化学式为 CD 或 DC。

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）



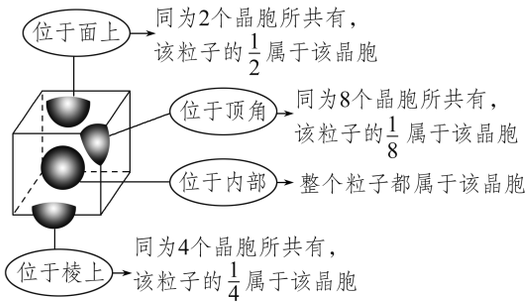
提示：一个 NaCl 晶胞中含 Na^+：$8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$（个）；含 Cl^-：$12\times\frac{1}{4}+1=4$（个），一个 NaCl 晶胞的体积为 $V=8a^3$ cm^3，由 $N_A\cdot d$ g·cm$^{-3}\cdot V=4\times58.5$ g·mol^{-1} 得 $N_A=\frac{4\times58.5\text{ g·mol}^{-1}}{d\text{ g·cm}^{-3}\times8a^3\text{ cm}^3}=\frac{58.5}{2a^3d}$ mol^{-1}。

【任务总结】

利用“均摊法”确定晶体的化学式

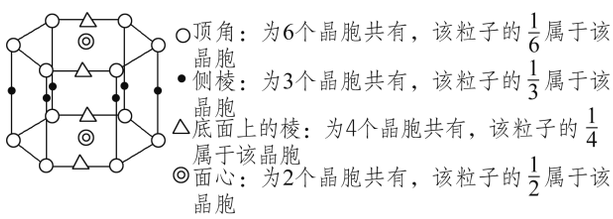
(1)若某个粒子为 n 个晶胞所共有，则该粒子的 $\frac{1}{n}$ 属于这个晶胞。

(2)平行六面体（长方体）晶胞中不同位置粒子数的计算：

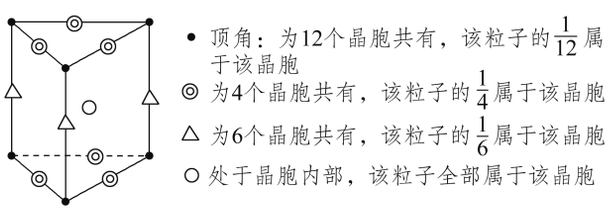


(3)非长方体晶胞中粒子

①六棱柱晶胞

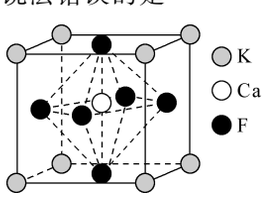


②正三棱柱晶胞



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^+

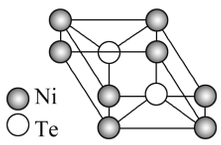
C. 该物质的化学式为 $KCaF_3$

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. Ni 元素的一种碲(Te)化物晶体的晶胞结构如图所示，则该化合物的化学式为　　(　　)

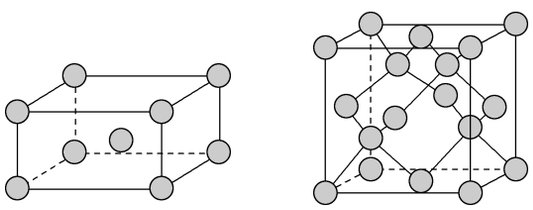


A. $NiTe_2$　　B. Ni_2Te

C. NiTe　　D. Ni_2Te_3

A　**解析**：Ni 位于晶胞的顶角，含 Ni 数目为 $8\times\frac{1}{8}=1$，Te 位于晶胞内部，数目为 2，所以该化合物的化学式为 $NiTe_2$。

3. (2024·北京卷节选)白锡和灰锡是单质 Sn 的常见同素异形体。二者晶胞如图所示。白锡具有体心四方结构；灰锡具有立方金刚石结构。



白锡　　灰锡

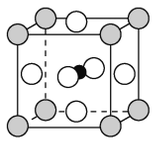
(1)灰锡中每个 Sn 原子周围与它最近且距离相等的 Sn 原子有_____个。

(2)若白锡和灰锡的晶胞体积分别为 V_1 nm^3 和 V_2 nm^3，则白锡晶体和灰锡晶体的密度之比是___。

解析：(1)灰锡具有立方金刚石结构，金刚石中每个碳原子以单键与其他 4 个碳原子相连，此 5 个碳原子在空间中构成正四面体，且该碳原子在正四面体的体心，所以灰锡中每个 Sn 原子周围与它最近且距离相等的 Sn 原子有 4 个。(2)根据均摊法，一个白锡晶胞中含 Sn 原子数为 $8\times\frac{1}{8}+1=2$，一个灰锡晶胞中含 Sn 原子数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}+4=8$，所以白锡晶体与灰锡晶体的密度之比为 $\frac{2M}{N_AV_1}:\frac{8M}{N_AV_2}=\frac{V_2}{4V_1}$。

答案：(1)4　(2)$\frac{V_2}{4V_1}$

4. 只含镁、镍和碳三种元素的某种晶体也具有超导性。该晶体的结构可看作由镁原子和镍原子在一起进行面心立方最密堆积，如图所示，该晶体的化学式为_____。晶体中每个镁原子周围与它距离最近的镍原子有_____个。

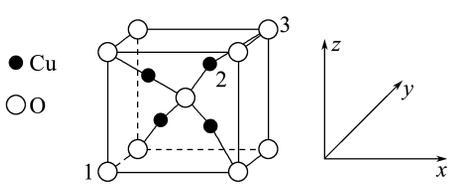


碳原子用●表示，镍原子用○表示，镁原子用◯表示

解析：镁原子位于顶点，原子个数为 $8\times\frac{1}{8}=1$；镍原子位于面心，原子个数为 $6\times\frac{1}{2}=3$；碳原子位于体内，原子个数为 1。原子个数比 $N(Mg):N(Ni):N(C)=1:3:1$，故晶体化学式为 $MgNi_3C$。以镁原子为中心，周围距离最近的镍原子位于面心。顶点原子被 12 个面心包围，因此每个镁原子周围距离最近的镍原子有 12 个。

答案：$MgNi_3C$　12

5. 铜的某种常见氧化物的晶胞结构如图所示，已知晶胞棱长为 a pm，1 号氧原子的坐标为(0,0,0)，3 号氧原子的坐标为(1,1,1)，设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。



(1)铜原子的配位数为_____。

(2)2 号原子的坐标为_____。

(3)该晶体的密度为_____ $g\cdot cm^{-3}$。

解析：根据均摊法可知每个晶胞中氧原子的个数为 $8\times\frac{1}{8}+1=2$，铜原子的个数为 4，故该晶体为 Cu_2O。(1)铜原子的配位数为 2。(2)1 号氧原子的坐标为(0,0,0)，3 号氧原子的坐标为(1,1,1)，将大立方体分成四个小立方体，2 号原子在小立方体的体心，其坐标为 $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$。(3)该晶胞中含有 2 个 O、4 个 Cu，一个晶胞的质量为 $\frac{2M(Cu_2O)}{N_A}$，一个晶胞的体积为 $(a\times10^{-10})^3$ cm^3，所以该晶体密度 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{\frac{2\times144\ g\cdot mol^{-1}}{N_A\ mol^{-1}}}{(a\times10^{-10})^3\ cm^3}=\frac{2.88\times10^{32}}{a^3N_A}\ g\cdot cm^{-3}$。

答案：(1)2　(2)$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$　(3)$\frac{2.88\times10^{32}}{a^3N_A}$

课后素养评价（十二）　物质的聚集状态与晶体的常识

建议用时：30分钟

基础巩固

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.等离子电视曾风靡一时，等离子电视和液晶电视都属于平板电视。下列关于等离子体和液晶的说法不正确的是　　（　　）

A.等离子体是整体上呈电中性的物质聚集体

B.等离子体的基本构成粒子只有阴、阳离子

C.液晶是物质的一种聚集状态

D.液晶既具有液体的流动性，又表现出类似晶体的各向异性

B　**解析**：等离子体是整体上呈电中性的物质聚集体，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，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。

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

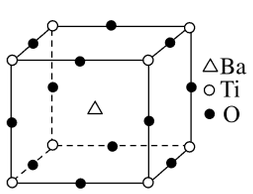
B.由玻璃制成规则的玻璃体，体现了晶体的自范性

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。

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）　　（　　）

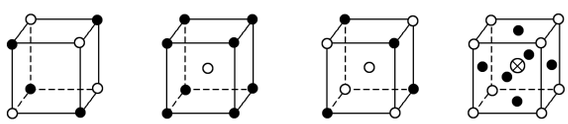


A.8；$BaTi_8O_{12}$　　B.8；$BaTi_4O_9$

C.6；$BaTiO_3$　　D.3；$BaTi_2O_3$

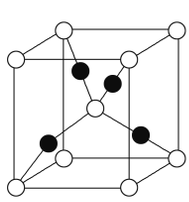
C　**解析**：由晶体结构可知，Ba位于体心，为1个，Ti位于顶角，为$8\times\frac{1}{8}=1$个，O位于棱心，为$12\times\frac{1}{4}=3$个，其化学式为$BaTiO_3$，晶体内与“Ti”紧邻的氧原子在棱上，则晶体内与每个“Ti”紧邻的氧原子数为$\frac{3\times8}{4}=6$个。

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　　（　　）

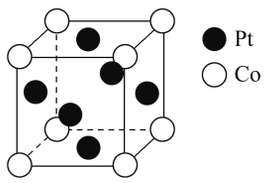


B　**解析**：A项中X、Y的位置、数目完全等同，化学式为XY，正确；B项中X、Y的个数比为1∶（$8\times\frac{1}{8}$）=1∶1，化学式为XY，错误；C项中X的数目：$4\times\frac{1}{8}+1=\frac{3}{2}$，Y的数目：$4\times\frac{1}{8}=\frac{1}{2}$，化学式为$X_3Y$，正确；D项中X的数目：$8\times\frac{1}{8}=1$，Y的数目：$6\times\frac{1}{2}=3$，Z位于体心，数目为1，化学式为$XY_3Z$，正确。

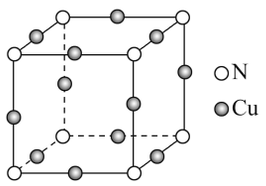
6.(1)如图所示，一个Cu_2O晶胞中，O的数目为_____。



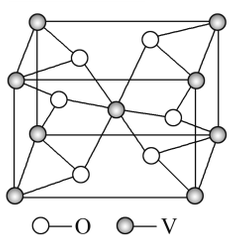
(2)一种由Pt、Co元素组成的化合物可作为质子交换膜燃料电池的催化剂，其晶胞结构如图所示，该物质的化学式为_____。



(3)室温下，$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ 与液氨混合并加入 Cu 可制得一种黑绿色晶体。黑绿色晶体的晶胞如图所示，写出该晶体的化学式：_____。



(4)钒(V)的某种氧化物的晶胞结构如图所示。该晶体的化学式为_____。

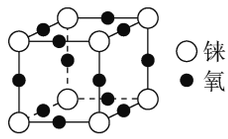


解析：(1)白球位于顶角和体心，该晶胞中白球的个数为 $8\times\frac{1}{8}+1=2$，黑球全部位于晶胞内部，该晶胞黑球的个数为 4，化学式为 Cu_2O，因此可推断白球为 O，黑球为 Cu，即晶胞中 O 的数目为 2。(2)由图可知，Pt 位于面心，该晶胞中 Pt 的数目为 3，Co 位于顶角，该晶胞中 Co 的数目为 1，所以该化合物的化学式为 Pt_3Co。(3)晶胞中 Cu 位于棱上，N 位于顶角，晶胞含 Cu 的个数为 $12\times\frac{1}{4}=3$，含 N 的个数为 $8\times\frac{1}{8}=1$，则 N、Cu 的个数之比为1∶3，晶体化学式为 Cu_3N。(4)由晶胞结构知，V 位于晶胞的顶角和体心，V 的个数为 $1+8\times\frac{1}{8}=2$，有 4 个 O 位于晶胞面上，2 个 O 位于晶胞内部，则 O 的个数为 $4\times\frac{1}{2}+2=4$，则该晶体的化学式为 VO_2。

答案：(1)2　(2)Pt_3Co　(3)Cu_3N　(4)VO_2

拓展提高

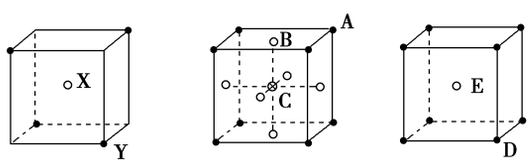
7. 三氧化铼是简单立方晶胞，晶胞结构如图所示，设 N_A 为阿伏加德罗常数的值，三氧化铼的摩尔质量为 M g·mol^{-1}，晶体密度为 ρ g·cm^{-3}。该晶胞中两个相距最近的氧原子间的距离为_____nm(列出计算式)。



解析：由三氧化铼的晶胞结构可知，铼原子位于 8 个顶点，每个顶点原子被 8 个晶胞共用，所以一个晶胞含有的铼原子数目为 $8\times\frac{1}{8}=1$，氧原子位于 12 条棱的中心，每条棱上的原子被 4 个晶胞共用，所以一个晶胞含有的氧原子数为 $12\times\frac{1}{4}=3$，即一个晶胞为一个 ReO_3 分子，设晶胞棱长为 a，则 $V=a^3=\frac{M}{N_A\cdot\rho}$ cm^3，所以 $a=\sqrt[3]{\frac{M}{N_A\cdot\rho}}$ cm，根据晶胞的棱的中点是氧原子，则距离最近的氧原子是两条相交棱上的氧原子，所以两者的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a=\frac{\sqrt{2}}{2}\cdot\sqrt[3]{\frac{M}{N_A\cdot\rho}}$ cm$=\frac{\sqrt{2}}{2}\cdot\sqrt[3]{\frac{M}{N_A\cdot\rho}}\times10^7$ nm。

答案：$\frac{\sqrt{2}}{2}\cdot\sqrt[3]{\frac{M}{N_A\cdot\rho}}\times10^7$

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)：_____。

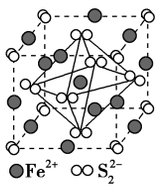
(2)乙晶体中 A、B、C 三种粒子的个数比是_____。

(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_____ g·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。

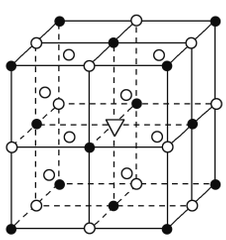


解析：该晶胞中 Fe^{2+} 位于棱的中点和体心，个数为 $12\times\frac{1}{4}+1=4$，S_2^{2-} 位于顶角和面心，个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，故晶体密度为 $\frac{M}{N_A}\times4\ g\div(a\times10^{-7}\ cm)^3=\frac{4M}{N_Aa^3}\times10^{21}\ g\cdot cm^{-3}$。根据晶胞结构，$S_2^{2-}$ 所形成的正八面体的棱长为该晶胞中相邻面的面心之间的连线之长，即为晶胞棱长的 $\frac{\sqrt{2}}{2}$ 倍，故该正八面体的棱长为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ nm。

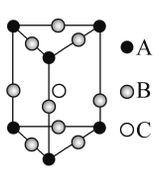
答案：$\frac{4M}{N_Aa^3}\times10^{21}$　$\frac{\sqrt{2}}{2}a$

创新应用

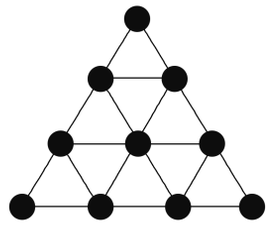
10.(1)冰晶石(化学式为 Na_3AlF_6)的晶体结构单元如图所示("●"位于大立方体的顶角和面心，"○"位于大立方体的 12 条棱的中点和 8 个小立方体的体心)。已知冰晶石熔融时的电离方程式为 $Na_3AlF_6=\!=\!=3Na^++AlF_6^{3-}$，则大立方体的体心处"▽"所代表的粒子为_____。



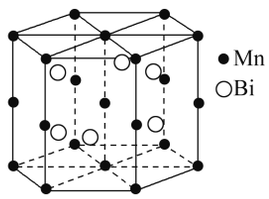
(2)某晶体的一部分如图所示，这种晶体中 A、B、C 三种粒子的数目之比是_____。



(3)下图是正四面体形的原子簇 Au_n 的一个三角形面，根据该图，确定 Au_n 中 n 的数值为_____。



(4)如图所示是 Mn 和 Bi 形成的某种晶体的晶胞结构示意图(白球均在六棱柱内)，则该晶体的化学式可表示为_____。



解析：(1)根据已知和晶胞图，该晶胞中"●"个数 $=8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，"○"个数 $=12\times\frac{1}{4}+8=11$，根据冰晶石的化学式可知，冰晶石中 Na^+ 和 AlF_6^{3-} 的个数之比为 3∶1，据此可判断出大立方体的体心"▽"所代表的粒子与"○"代表的粒子相同，为 Na^+。(2)A 位于晶胞顶角，个数为 $6\times\frac{1}{12}=\frac{1}{2}$，B 位于晶胞上、下面棱和侧棱，个数为 $6\times\frac{1}{4}+3\times\frac{1}{6}=2$，C 位于晶胞内，个数为 1，所以 A、B、C 三种粒子数之比为 $\frac{1}{2}:2:1=1:4:2$。(3)将三角形面图还原为正四面体形的原子簇 Au_n 的结构图，顶角有 4 个 Au，棱边有 $6\times2=12$ 个 Au，四个面的面心各有 1 个 Au，共有 $(4+12+4)=20$ 个 Au。(4)由晶体的晶胞结构示意图可知，白球代表 Bi，且均在六棱柱内，所以每个晶胞中含 Bi 的个数为 6；黑球代表 Mn，在顶角、侧棱上、上下面的面心及体心，每个晶胞中所含 Mn 的个数为 $12\times\frac{1}{6}+2\times\frac{1}{2}+1+6\times\frac{1}{3}=6$，Bi、Mn 的个数比为 1∶1，则该晶体的化学式可表示为 MnBi。

答案：(1)Na^+　(2)1∶4∶2　(3)20

(4)MnBi

第二节　分子晶体与共价晶体

第1课时　分子晶体

学习任务目标

1.能辨识常见的分子晶体，并能从微观角度分析分子晶体中各构成粒子之间的作用和对分子晶体物理性质的影响。

2.能利用分子晶体的通性推断常见的分子晶体，认识分子晶体中粒子的堆积模型，并能用均摊法对晶胞进行分析。

○ 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。

二、常见的分子晶体

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

特别提醒　组成分子晶体的粒子是分子，稀有气体形成的分子晶体中不存在共价键。

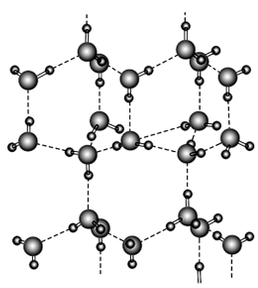
三、分子晶体的结构及两种典型的分子晶体

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	分子采用密堆积，每个分子周围有12个紧邻的分子	如 C_{60}、干冰、I_2、O_2
范德华力、氢键	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

2.两种典型的分子晶体

(1)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。

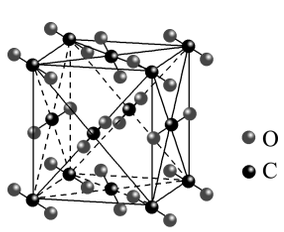
②氢键具有方向性，它的存在迫使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的4个相邻水分子互相吸引。

◇想一想

雪花呈现出美丽的六角形，这与水分子形成的分子晶体结构有什么联系？

提示：在水分子形成的分子晶体中，每个水分子通过氢键与周围4个水分子相连，形成四面体结构。由于氢键具有方向性和饱和性，使得水分子在空间排列时呈现规则有序的状态。

(2)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。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

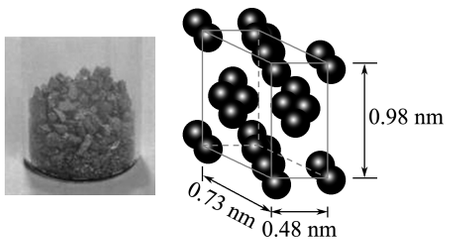
(1)干冰升华时,分子中C═O发生断裂。(×)
(2)支持固态氨是分子晶体的事实为常温下氨是气态物质。(√)
(3)分子晶体中,分子间作用力越大,对应的物质越稳定。(×)
(4)碘的熔、沸点低,原因是碘的非金属性较弱,I—I的键能较小。(×)

○ 任务型课堂 ○

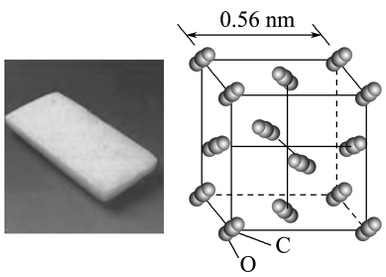
任务 分子晶体结构与物理性质的关系

探究活动

下面是碘晶体和干冰的晶胞结构:



碘晶体及其晶胞



干冰及其晶胞

活动1 观察碘晶体、干冰晶体,思考组成分子晶体的粒子是什么。

提示:分子晶体是由分子组成的。

活动2 怎样判断一种晶体是否属于分子晶体?

提示:依据物质的类别判断;依据组成晶体的粒子及粒子间的相互作用判断;依据物质的性质判断。

活动3 冰晶体中存在哪几种粒子间的相互作用?

提示:冰晶体中存在氢键、分子间作用力。

活动4 冰中粒子间的相互作用对冰晶体的结构与性质产生了怎样的影响?

提示:在冰晶体中水分子之间的主要作用力是氢键,氢键跟共价键一样具有方向性,即氢键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个相邻水分子相互吸引,这一排列使冰晶体中的水分子的空间利用率不高,留有相当大的空隙。当冰刚刚融化为液态水时,热运动使冰的结构部分解体,水分子间的空隙减小,密度反而增大。冰中除了范德华力外还有氢键,破坏氢键较难,所以水的熔、沸点高。

【任务总结】

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。

评价活动

1. 下列物质在室温下均是分子晶体的是 ( )

A. H_2O、CH_4、HF

B. 白磷、硫、碘

C. CO_2、SO_2、NO_2

D. H_2SO_4、CH_3CH_2OH、HCHO

B **解析**:室温下H_2O为液态,CH_4、HF为气态,均不属于晶体,A错误;室温下白磷、硫、碘均为固态,并且都由分子通过分子间作用力构成,属于分子晶体,B正确;室温下CO_2、SO_2、NO_2均为气态,不属于晶体,C错误;室温下H_2SO_4、CH_3CH_2OH为液态,HCHO为气态,均不属于晶体,D错误。

2. 下列各组晶体都属于化合物组成的分子晶体的是 ( )

A. CH_4、HD、H_2O_2

B. H_2O、P_4、CCl_4

C. SO_2、NaCl、CS_2

D. P_2O_5、CO_2、H_3PO_4

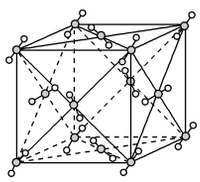
D **解析**:P_4、HD是单质不是化合物,A、B错误;NaCl中不存在分子,不是分子晶体,C错误;P_2O_5、CO_2、H_3PO_4都是共价化合物分子,它们的晶体均是分子晶体,D正确。

3. 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)F_2 与其他卤素单质反应可以形成卤素互化物，如 ClF_3、BrF_3，常温下它们都是易挥发的液体。ClF_3 的熔、沸点比 BrF_3 的_____(填“高”或“低”)。

(3)CO_2 分子晶体的一部分结构如图所示，观察图形，试说明每个 CO_2 分子周围有_____个与之紧邻的 CO_2 分子；该结构单元平均占有_____个 CO_2 分子。



代表1个CO_2分子

(4)CO_2 属于_____(填“极性”或“非极性”)分子，空间结构是_____形，CO_2 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

课后素养评价（十三）　分子晶体

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列物质在常温常压下密度比水大，能溶于水，形成的晶体属于分子晶体的是　(　)

A.CH_3CH_2OH

B.$CHCl_3$

C.O_2

D.$CO(NH_2)_2$

D　**解析**：CH_3CH_2OH 的密度小于水，$CHCl_3$、O_2 难溶于水，A、B、C 不符合题意；$CO(NH_2)_2$ 是尿素，密度比水大，能溶于水，形成的晶体是分子晶体，D 符合题意。

2.下列属于分子晶体性质的是　(　)

A.熔点 1 070 ℃，易溶于水，水溶液能导电

B.能溶于 CS_2，熔点 112.8 ℃，沸点 444.6 ℃

C.熔点 1 400 ℃，可作半导体材料，难溶于水

D.熔点 97.81 ℃，质软，导电，密度 0.97 $g\cdot cm^{-3}$

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。

3.黄砷(As_4)是砷元素的一种单质，其分子结构与白磷(P_4)相似。下列关于黄砷和白磷的说法不正确的是　(　)

A.黄砷分子中共价键键角为 60°

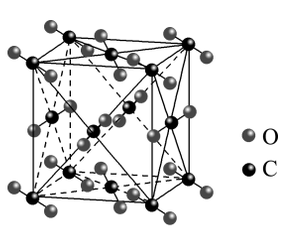
B.黄砷分子比白磷分子更稳定

C.黄砷和白磷形成的晶体都为分子晶体

D.黄砷的熔点高于白磷

B　**解析**：黄砷分子结构与白磷(P_4)相似，键角均为 60°，A 正确；原子半径：As＞P，键长：As—As＞P—P，键能：As—As＜P—P，白磷分子更稳定，B 错误；黄砷和白磷都是由分子构成的分子晶体，黄砷的相对分子质量更大，黄砷的熔点高于白磷，C、D 正确。

4.干冰(固态 CO_2)在−78 ℃时可直接升华，其晶胞结构如图所示。下列说法不正确的是　(　)



干冰的结构模型（晶胞）

A.CO_2 中有 C═O，中心原子 C 是 sp^2 杂化

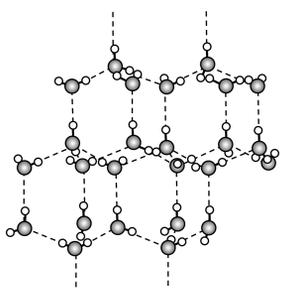
B.每个晶胞中含有 4 个 CO_2 分子

C.每个 CO_2 分子周围有 12 个紧邻的 CO_2 分子

D.干冰升华时需克服分子间作用力

A　**解析**：CO_2 中有 C═O，中心原子 C 是 sp 杂化，A 错误；干冰在 −78 ℃时可直接升华，干冰是分子晶体，升华时需克服分子间作用力，CO_2 位于晶胞顶角和面上，每个晶胞中含有 CO_2 分子的个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，B、D 正确；每个 CO_2 分子周围有 $\frac{1}{2}\times(3\times8)=12$ 个紧邻的 CO_2 分子，C 正确。

5. 如图所示为冰晶体的结构模型，大球代表 O 原子，小球代表 H 原子，下列有关说法正确的是　(　　)



冰的结构

A. 每个水分子与周围邻近的四个水分子间通过 H—O 形成冰晶体

B. 冰晶体具有四面体形的空间网状结构，不属于分子晶体

C. 冰晶体熔化时，水分子之间的空隙增大

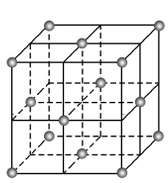
D. 1 mol 冰晶体中最多含有 2 mol 氢键

D　**解析**：每个水分子与周围邻近的四个水分子间通过氢键形成冰晶体，A 错误；冰晶体虽然具有空间网状结构，但分子之间是氢键，是分子晶体，B 错误；由于氢键有方向性，分子之间的空隙较大，当晶体熔化时，氢键被破坏，水分子之间的空隙减小，C 错误；每个水分子通过 4 个氢键与另外四个水分子形成四面体结构，则 1 mol 冰晶体中最多含有 2 mol 氢键，D 正确。

6. C_{60} 分子和 C_{60} 晶胞结构如图所示。下列关于 C_{60} 晶体的说法不正确的是　(　　)



C_{60}分子



C_{60}的晶胞

A.C_{60} 晶体可能具有很高的熔、沸点

B.C_{60} 晶体可能易溶于四氯化碳中

C.C_{60} 晶体的一个晶胞中含有的碳原子数为 240

D.C_{60} 晶体中每个 C_{60} 分子与 12 个 C_{60} 分子紧邻

A　**解析**：构成 C_{60} 晶体的基本粒子是 C_{60} 分子，因此 C_{60} 晶体是分子晶体，不可能具有很高的熔、沸点，A 错误；由于 C_{60} 是非极性分子，其可能易溶于四氯化碳中，B 正确；每个 C_{60} 的晶胞中含有的 C_{60} 分子数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，因此含有的碳原子数为 $4\times60=240$，C 正确；如果以晶胞中一个顶角的 C_{60} 分子为研究对象，则共用这个顶角的面的面心的 C_{60} 分子与其距离最近且相等，有 $\frac{3}{2}\times8=12$ 个，D 正确。

拓展提高

7. 乙醚（$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$）作溶剂时，可以改变某些物质的氧化性或还原性，比如：SO_3 和 H_2S 在乙醚中可以共存，现将 SO_3 和 H_2S 按 1∶1 通入乙醚中，出现无色晶体，该晶体由 C、H、O、S 四种元素组成，反应前后 C—H、C—O 没有遭到破坏，且晶体中 C—H 的数目是 SO_3 分子个数的 20 倍，下列说法正确的是　(　　)

A.H_2S 形成的晶体有较高的熔点

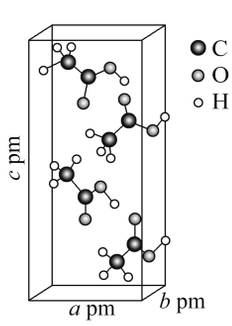
B.SO_3 晶体中只含 σ 键，不含 π 键

C. 分子晶体中都存在化学键

D. 该晶体的化学式为 $H_2S_2O_3\cdot2(C_2H_5)_2O$

D　**解析**：H_2S 形成分子晶体，熔点较低，A 错误；SO_3 晶体中既含 σ 键又含 π 键，B 错误；由稀有气体元素组成的分子晶体中，不存在任何化学键，C 错误；反应前后，C—H、C—O 没有遭到破坏，说明 A 物质中存在乙醚分子，由于“A 中的 C—H 键数是 SO_3 分子个数的 20 倍”，1 mol 乙醚分子中含 10 mol C—H 键，则 SO_3 与乙醚的物质的量之比为 1∶2，该晶体的化学式为 $H_2S_2O_3\cdot2(C_2H_5)_2O$，D 正确。

8. 乙酸晶胞是长方体，其晶体结构如图所示（晶胞参数分别为 a pm、b pm 和 c pm）。下列说法错误的是　(　　)



A.乙酸晶体属于分子晶体，不属于分子密堆积

B.1 个晶胞中含有 4 个乙酸分子

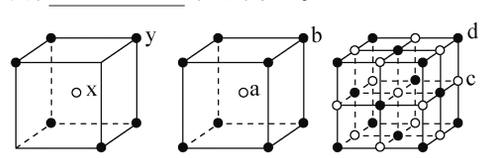
C.乙酸晶体中存在的化学键有氢键和共价键

D.晶体的密度为$\frac{240}{abc\times10^{-30}\times N_A}$ g·cm^{-3}

C　**解析**：乙酸晶体属于分子晶体，乙酸分子间存在氢键，氢键有方向性，晶体不属于分子密堆积，A 正确；在一个晶胞内部含 4 个乙酸分子，晶体密度为$\frac{\frac{4M}{N_A}}{abc\times10^{-30}}$ g·cm^{-3}=$\frac{240}{abc\times10^{-30}\times N_A}$ g·cm^{-3}，B、D 正确；乙酸晶体中存在的分子间作用力有氢键和共价键，氢键不属于化学键，C 错误。

9.(1)在冰晶体中，水分子之间的主要作用力是_____，还有_____，由于该主要作用力与共价键一样具有_____性，故 1 个水分子周围只有_____个紧邻的水分子，这些水分子位于_____的顶点。这种排列方式使冰晶体中水分子的空间利用率_____(填“较高”或“较低”)，故冰的密度比水的密度要_____(填“大”或“小”)。

(2)现有甲、乙、丙(如图)三种晶体的晶胞(甲中 x 处于晶胞的体心，乙中 a 处于晶胞的体心)，可推知：甲晶胞中 x 与 y 的个数比是_____，乙晶胞中 a 与 b 的个数比是_____，丙晶胞中有_____个 c 离子，有_____个 d 离子。



甲　　乙　　丙

解析：(1)由于 O 的电负性较强，水形成冰晶体时水分子间主要作用力是氢键，还有范德华力，氢键和共价键一样都具有方向性和饱和性，每个水分子可与周围 4 个水分子以氢键结合，这些水分子位于四面体的顶点，采取非紧密堆积的方式，空间利用率较低，密度小。(2)根据均摊法可知，甲图中每个晶胞中含有的 x 原子数为 1，y 原子数为 $6\times\frac{1}{8}=\frac{3}{4}$，所以 $N(x):N(y)=4:3$；乙图中每个晶胞中含有的 a 原子数为 1，b 原子数为 $8\times\frac{1}{8}=1$，所以 $N(a):N(b)=1:1$；丙图中每个晶胞中含有的 c 离子数为 $1+12\times\frac{1}{4}=4$，d 离子数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$。

答案：(1)氢键　范德华力　方向性和饱和　4　四面体　较低　小

(2)4∶3　1∶1　4　4

创新应用

10.在 C_{60} 的晶体空隙中插入金属离子可获得超导体。一种超导体的面心立方晶胞如图 1 所示，已知：晶胞参数为 a pm，各原子分数坐标分别为 A(0，0，0)，B(0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$)。下列说法错误的是　(　)

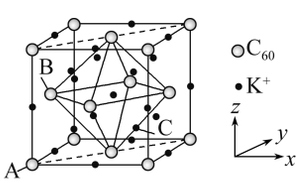
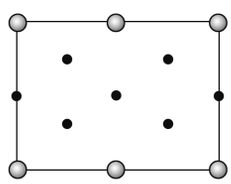


图 1


图 2

A.沿图 1 虚线切割后得到的截面如图 2 所示

B.相邻两个 K^+ 间的最短距离为$\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm

C.晶胞中 C 原子分数坐标为$\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$

D.该晶体的密度表达式为$\frac{4\times759}{N_A\times a^3\times10^{-27}}$ g·cm^{-3}

D　**解析**：C_{60} 位于顶角和面心，K^+ 位于棱上、体心、体对角线，所以沿图 1 虚线切割后得到的截面如图 2 所示，A 正确；根据图示，相邻两个 K^+ 的最短距离为体对角线长的$\frac{1}{4}$，为$\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm，B 正确；A 原子的分数坐标为(0，0，0)，根据坐标系，晶胞中 C 原子分数坐标为($\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}$，$\frac{1}{4}$)，C 正确；该晶胞中 C_{60} 数目为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，$K^+$ 数目为 $12\times\frac{1}{4}+9=12$，该晶体的密度表达式为$\frac{4\times837}{N_A\times a^3\times10^{-30}}$ g·cm^{-3}，D 错误。

第2课时　共价晶体

学习任务目标

1.能辨识常见的共价晶体，并借助共价晶体模型认识共价晶体的结构特点。
2.认识共价晶体中各构成粒子之间的作用力和其对共价晶体物理性质的影响。

○ 问题式预习 ○

一、共价晶体的结构与特性

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。

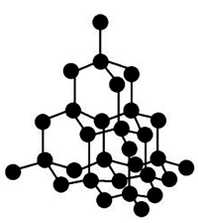
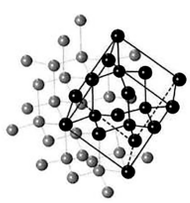
3.常见的共价晶体

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_3N_4)、氮化硼(BN)等
某些氧化物	二氧化硅(SiO_2)等

特别提醒　共价晶体中，由于各原子均以强的共价键相结合，因此一般熔点很高，硬度很大，难溶于常见溶剂，一般不导电。

二、典型的共价晶体

1.金刚石

(1)碳原子采取 sp^3 杂化，C—C—C 夹角为 109°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。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)金刚石是共价晶体，化学性质稳定，不与物质发生反应。　(　×　)

(2)凡是共价晶体都含有共价键，具有三维骨架结构，有很高的熔点。　(　√　)

(3)金刚石晶体结构中碳碳键之间的夹角为120°，六元环中的碳原子在同一平面内。　(　×　)

(4)金刚石晶体结构中碳原子与碳碳键数目之比为1∶4。　(　×　)

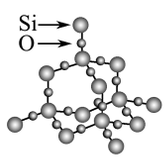
2.二氧化硅晶体

(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 ℃，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°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

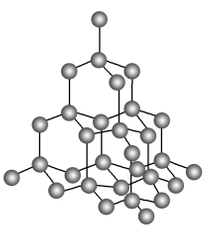
二氧化硅具有许多重要用途，是制造水泥、玻璃、单晶硅、硅光电池、芯片和光导纤维的原料。

○ 任务型课堂 ○

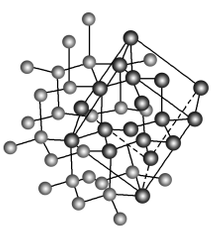
任务一　能正确分析共价晶体的结构及物理性质

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/℃	＞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 $2N_A$（N_A 表示阿伏加德罗常数的值）个 C—C 共价键；金刚石晶体中 C—C 共价键的键能很大，很难破坏 C—C 共价键，因此金刚石的熔点高、硬度大。

活动 2　分析二氧化硅晶体的结构模型，判断晶体中最小的环上有多少个原子？晶体中硅原子和与硅原子直接相连的氧原子构成什么样的空间结构？60 g SiO_2 晶体中 Si—O 的数目是多少？

提示：SiO_2 晶体中最小环上有 12 个原子，其中有 6 个 Si 原子和 6 个 O 原子；晶体中 Si 原子和其周围相连的 4 个氧原子形成正四面体结构；60 g SiO_2 晶体中 Si—O 的数目是 $4N_A$（N_A 表示阿伏加德罗常数的值）。

活动 3　分析材料 2 中的数据，思考下列哪些是影响共价晶体的熔点和硬度的因素及其如何影响共价晶体的熔点和硬度？

①构成共价晶体的原子数目；

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。

【任务总结】

晶体熔点、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。

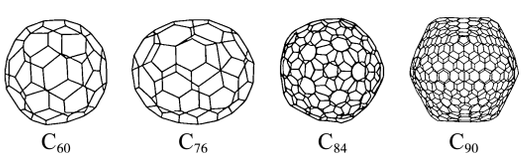
(2)对于同一类型的晶体

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。

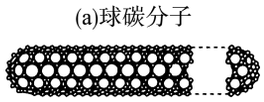
②分子晶体的熔、沸点高低取决于分子间作用力，分子间作用力与相对分子质量有关，同时还要考虑分子极性及是否存在氢键。

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

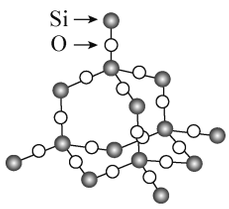
B. 熔点：$C_{60}＜C_{70}＜C_{90}$

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. 二氧化硅晶体是三维骨架结构，其晶体模型如图所示。下列有关二氧化硅晶体的说法正确的是　　(　　)



A. 二氧化硅晶体最小环上含有6个原子

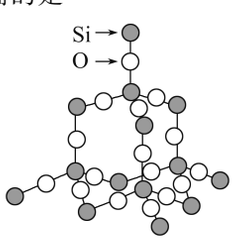
B. 每个硅原子为4个最小环所共有

C. 从晶体结构可知，1 mol SiO_2拥有4 mol Si—O

D. SiO_2晶体是由极性共价键与非极性共价键共同构成的

C　**解析**：二氧化硅晶体的最小环为十二元环，包含6个硅原子和6个氧原子，共12个原子，A错误；在二氧化硅晶体中，每个硅原子形成4个Si—O，从一个硅原子出发，任意选取两条Si—O即可构成2个环，故每个硅原子为12个最小环所共有，B错误；每个硅原子在二氧化硅中与4个氧原子结合，形成4个Si—O，1 mol SiO_2含1 mol硅原子，因此总共含有4 mol Si—O，C正确；SiO_2晶体中只存在Si—O极性共价键，没有由同种原子形成的非极性共价键，D错误。

3. 我们可以将SiO_2的晶体结构想象为在晶体硅的Si—Si之间插入O。根据SiO_2晶体结构图，判断下列说法不正确的是　　(　　)



A. SiO_2晶体中每个Si通过Si—O极性键与4个O作用

B. 每个O通过Si—O极性键与2个Si作用

C. SiO_2晶体中Si与O的原子个数之比为1∶2，可用“SiO_2”来表示石英的组成

D. 在晶体中存在SiO_2分子

D　**解析**：晶体硅的结构是五个硅原子形成正四面体结构，其中有一个位于正四面体的中心，另外四个位于四面体的顶角，故SiO_2的结构为每个硅原子周围有四个氧原子，而每个氧原子周围有两个硅原子，在SiO_2晶体中Si与O的原子个数之比为1∶2，“SiO_2”仅表示晶体的组成，晶体中没有单个的SiO_2分子。

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的熔点_____晶体Si的熔点。

(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　>

(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

课后素养评价（十四）　共价晶体

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列我国科研成果所涉及材料中，是共价晶体的是（　　）

A.大口径碳化硅反射镜

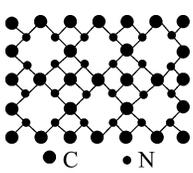
B.2022年冬奥会聚氨酯速滑服

C.能屏蔽电磁波的碳包覆银纳米线

D.“玉兔二号”钛合金筛网轮

A　**解析**：碳化硅是由碳原子和硅原子形成的共价晶体，故A项正确；聚氨酯是有机合成高分子材料，不是共价晶体，故B项错误；碳有多种同素异形体，其中石墨是混合型晶体，无定形碳不是晶体，银属于金属晶体，不是共价晶体，故C项错误；钛合金属于金属晶体，不是共价晶体，故D项错误。

2.根据量子力学计算，氮化碳结构有五种，其中一种氮化碳硬度超过金刚石晶体，成为首屈一指的超硬新材料，已知该氮化碳晶体的二维结构如图所示，下列有关氮化碳的说法不正确的是（　　）



A.氮化碳属于共价晶体

B.氮化碳的化学式为C_3N_4

C.该晶体的熔点比金刚石的熔点低

D.每个碳原子与四个氮原子相连，每个氮原子与三个碳原子相连

C　**解析**：氮化碳晶体硬度超过金刚石，同时根据结构特点确定该物质为共价晶体，A正确；氮化碳晶体中每个C与4个N相连而一个N被3个碳原子共用，则每个碳原子均摊的氮原子个数为$\frac{1}{3}\times4=\frac{4}{3}$，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键长比C—C键短，C—N键能大于C—C，该晶体的熔、沸点高于金刚石，C错误。

3.下列说法错误的是（　　）

A.硬度：金刚石＞碳化硅＞晶体硅

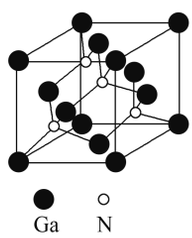
B.金刚石是共价晶体，化学性质稳定，不与任何物质发生反应

C.共价晶体都具有三维骨架结构

D.共价晶体都具有很高的熔点

B　**解析**：共价晶体中共价键的键长越短，共价键越强，晶体的硬度越大，键长：C—C＜C—Si＜Si—Si，则硬度：金刚石＞碳化硅＞晶体硅，A正确；高温下金刚石在O_2中燃烧生成CO_2，B错误；共价晶体具有三维骨架结构，熔化时破坏共价键，具有很高的熔点，C、D正确。

4.氮化镓在光电器件领域应用广泛，N与Si组成的Si_3N_4硬度可与金刚石媲美，下列说法不正确的是（　　）



A.Si_3N_4、晶体Si、金刚石均是共价晶体

B.氮化镓晶胞结构如图所示，其化学式为GaN

C.钻石璀璨夺目，这与其为共价晶体有关

D.共价晶体中共价键越强，熔点越高

C　**解析**：Si_3N_4的硬度可与金刚石媲美，属于共价晶体，晶体Si、金刚石均是共价晶体，A正确；一个晶胞中含有Ga的个数为$8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，含有N的个数为4，化学式为GaN，B正确；钻石璀璨夺目是由于色散的作用，钻石会反射出五光十色的彩光，与其为共价晶体无关，C错误；共价晶体中共价键越强，熔点越高，D正确。

5.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/℃	190	−68	2 300	＞3 550	1 410
沸点/℃	178	57	2 550	4 827	2 355

A.$SiCl_4$是分子晶体

B.晶体硼是共价晶体

C.$AlCl_3$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

D　**解析**：$SiCl_4$、$AlCl_3$的熔、沸点低，都属于分子晶体，$AlCl_3$的沸点低于其熔点，即在未熔化的温度下它就能汽化，故$AlCl_3$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。

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_____。

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°28′。

答案：(1)共价　低　(2)4　109°28′

拓展提高

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

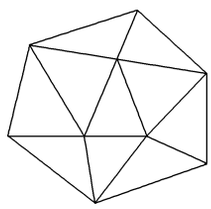
B.在一定条件下，CO_2的共价晶体转化为CO_2的分子晶体是物理变化

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. 晶体硼的结构如图所示，熔点为2 573 K。已知晶体硼结构单元是由硼原子组成的正二十面体，其中有20个等边三角形的面和一定数目的顶角，每个顶角上各有1个B。下列有关说法不正确的是　(　　)



A.每个结构单元含有20个硼原子

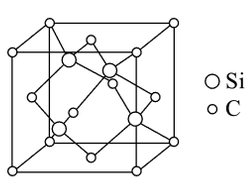
B.1 mol晶体硼中含有30 N_A个B—B

C.晶体硼中键角是60°

D.晶体硼是共价晶体

A　**解析**：每个顶角被5个三角形共用，硼原子个数$=20\times3\times\frac{1}{5}=12$，每个结构单元含12个硼原子，A错误；B—B个数$=20\times3\times\frac{1}{2}=30$，1 mol晶体硼中含有30 N_A个B—B，B正确；每一面都是正三角形，键角是60°，C正确；该晶体由B与B之间以共价键形成空间立体结构，是共价晶体，D正确。

9. 已知SiC的熔点为2 700 ℃，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sp^3杂化

B.硅单质的熔点高于2 700 ℃

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$\frac{160}{6.02\times10^{-7}a^3}\ g\cdot cm^{-3}$

C　**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sp^3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 ℃，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$\frac{160\ g}{6.02\times10^{23}\times a^3\times10^{-30}\ cm^3}=\frac{160}{6.02\times10^{-7}a^3}\ g\cdot cm^{-3}$，D正确。

创新应用

10.磷及其化合物与人们的健康和生产、生活密切相关。回答下列问题：

(1)红磷是巨型共价分子，无定形结构，下列方法能证明红磷是非晶体的是_____(填字母序号)。

A.质谱法　　B.原子发射光谱法

C.核磁共振谱法　D.X射线衍射法

(2)GaAs的熔点为1 238 ℃，且熔融状态不导电，其晶胞结构如图1所示，该晶体的类型为_____，每个As周围距离最近且相等的As的数目为_____。

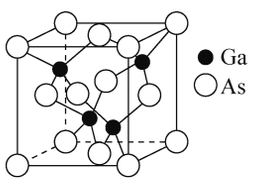


图1

(3)磷化硼(BP)可作为金属表面的保护薄膜，其晶胞如图2所示，在BP晶胞中磷原子占据的是硼原子堆积的_____(填“立方体”“正四面体”或“正八面体”)空隙。建立如图3所示坐标系，可得晶胞中A、C处原子的分数坐标，则N处的磷原子分数坐标为_____。若晶胞中硼原子和磷原子的最近核间距为a pm，则晶胞棱长为____ cm。

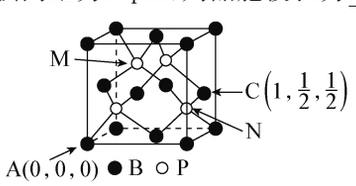


图2

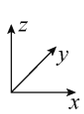


图3

(4)五氯化磷是一种白色晶体，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4所示)，液体中P—Cl的键长只有198 pm和206 pm两种，则正四面体形阳离子的化学式为_____。

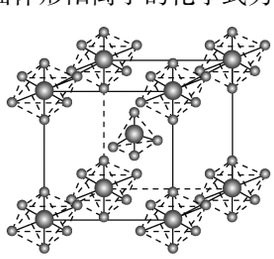


图4

正四面体形阳离子中键角大于PCl_3的键角，原因是_____。

解析：(1)要证明红磷是非晶体，关键在于区分晶体与非晶体的微观结构特征。晶体具有规则的、周期性排列的结构，而非晶体结构无序、排列无周期性。在现代分析技术中，X射线衍射法是区分晶体与非晶体最直接、最可靠的方法，故选D。(2)共价晶体和离子晶体熔、沸点较高，但离子晶体在熔融状态下能导电，GaAs的熔点为1 238 ℃，且熔融状态不导电，不属于离子晶体，属于共价晶体；该晶体中As位于晶胞的顶点和面心，属于面心立方堆积，每个顶点As周围距离最近且相等的As位于面心，共有12个。(3)由图可知，磷原子位于硼原子形成的正四面体中心，即在BP晶胞中磷原子占据的是硼原子堆积的正四面体空隙。N位于体对角线上，结合晶胞中A、C处原子的分数坐标可知，N处磷原子的分数坐标为$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$。由晶胞图可知，硼原子和磷原子的最近核间距为体对角线的$\frac{1}{4}$，若晶胞中硼原子和磷原子的最近核间距为a pm，即体对角线长为$4a$ pm，则晶胞棱长为$\frac{4a}{\sqrt{3}}$ pm$=\frac{4\sqrt{3}a}{3}\times10^{-10}$cm。(4)五氯化磷熔融导电，说明电离出离子，正四面体形离子由P和Cl组成，正四面体结构对应四个配位原子，故阳离子为PCl_4^+。PCl_4^+中P的价层电子对数为4，无孤电子对，采用sp^3杂化，而PCl_3中P的价层电子对数为4，有一个孤电子对，孤电子对对成键电子对的斥力大于成键电子对间的斥力，因此正四面体形阳离子中键角大于PCl_3的键角。

答案：(1)D

(2)共价晶体　12

(3)正四面体　$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$　$\frac{4\sqrt{3}a}{3}\times10^{-10}$

(4)PCl_4^+　PCl_4^+和PCl_3中磷原子均采用sp^3杂化，但PCl_3中磷原子有一个孤电子对，孤电子对对成键电子对的斥力大于成键电子对间的斥力，导致PCl_4^+键角大于PCl_3的键角

第三节　金属晶体与离子晶体

第1课时　金属晶体　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

特别提醒　影响金属键强弱的因素

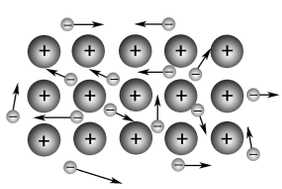
(1)金属元素的原子半径越小，金属键越强。

(2)价电子数越多，金属键越强。如Na、Mg、Al的原子半径逐渐减小，价电子数逐渐增多，金属键逐渐增强，熔点逐渐升高。

2.金属晶体

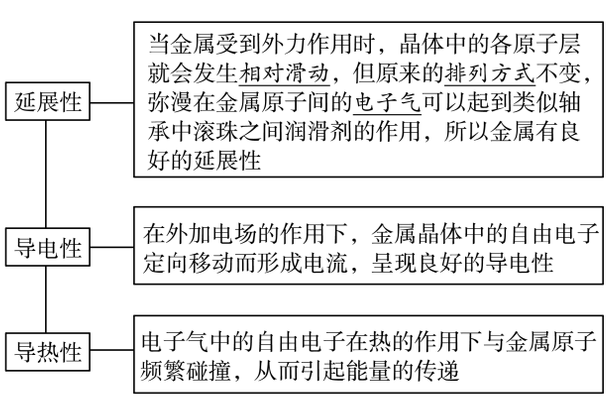
(1)概念：金属原子通过金属键形成的晶体。

(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



◇想一想

金属晶体的熔点是否都很高？

提示：金属晶体熔点差别较大。如汞在常温下是液体，熔点很低，而铁等金属熔点很高。金属键越强，金属晶体的熔点越高、硬度越大。

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。

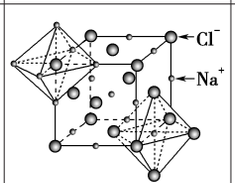
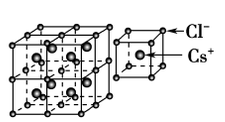
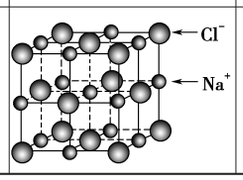
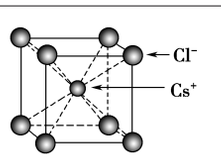
2.性质

(1)硬度较大，难以压缩。

(2)熔点、沸点较高。

特别提醒　离子晶体中无分子。如NaCl、CsCl只表示晶体中阴、阳离子个数比，为化学式，不是分子式。

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、$(NH_4)_2SO_4$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ 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。

◇**想一想**

根据 NaCl 和 CsCl 两种离子晶体的晶胞结构分析：

(1)NaCl 晶胞中，距 Na^+ 最近的 Cl^- 形成的几何结构是什么？每个 Na^+(或 Cl^-)周围紧邻的 Na^+(或 Cl^-)有多少个？

(2)CsCl 晶胞中，已知晶胞棱长为 a pm，则 Cl^- 与 Cs^+ 之间的最短距离是多少？

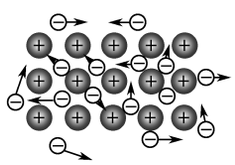
提示：(1)每个 Na^+(或 Cl^-)周围紧邻(距离最近且相等)的 Cl^-(或 Na^+)构成正八面体。每个 Na^+(或 Cl^-)周围紧邻的 Na^+(或 Cl^-)有 12 个。

(2)Cl^- 与 Cs^+ 之间的最短距离是立方体体对角线的一半，为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ pm。

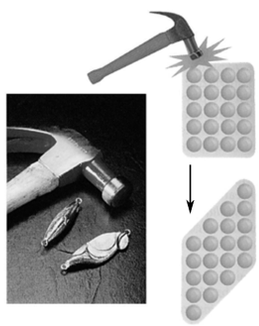
○ 任务型课堂 ○

任务1 理解金属晶体的结构和性质

探究活动



金属晶体的电子气理论示意图



金属的延展性

活动 1　含有阳离子的晶体中一定含有阴离子吗？

提示：不一定。如金属晶体中只有阳离子和自由电子，没有阴离子，但有阴离子时，一定有阳离子。

活动 2　纯铝硬度不大，形成硬铝合金后，硬度很大，金属形成合金后为什么有些物理性质会发生很大变化？

提示：金属晶体中掺入不同的金属或非金属原子时，影响了金属的延展性和硬度。

活动 3　影响金属键强弱的因素有哪些？

提示：由于金属键是自由电子(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。

【任务总结】

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。

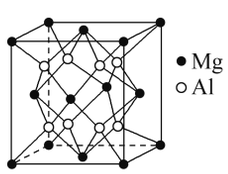
③合金的熔、沸点一般比其各成分金属的熔、沸点低。

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。

评价活动

1.镁铝合金具有优异的性能，其晶胞结构如图所示。下列说法不正确的是　(　　)



A.镁铝合金的化学式为 $MgAl_2$

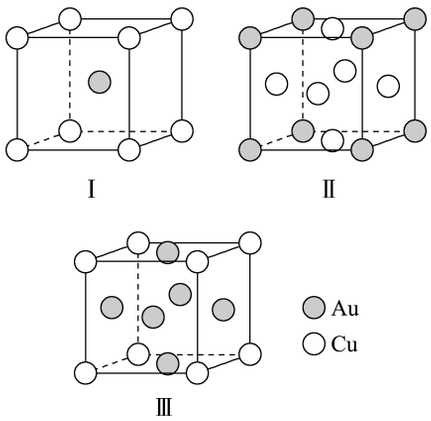
B.镁铝合金的熔点高于其成分金属镁

C.晶体中存在的化学键类型为金属键

D.该晶胞的质量是 $\frac{312}{N_A}$ g(N_A 表示阿伏加德罗常数的值)

B　**解析**：晶胞中 Mg 的个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，Al 共有 8 个，化学式为 $MgAl_2$，A 正确；合金的硬度高于其成分金属，熔点低于其成分金属，B 错误；合金属于金属晶体，存在金属键，C 正确；一个晶胞中含有 4 个“$MgAl_2$”，其质量为 $\frac{4\times(24+27\times2)}{N_A}$ g$=\frac{312}{N_A}$ g，D 正确。

2.(2024·湖北卷)黄金按质量分数分级，纯金为 24K。Au-Cu 合金的三种晶胞结构如图所示，Ⅱ和Ⅲ是立方晶胞。下列说法错误的是　(　　)



A.Ⅰ为18K金

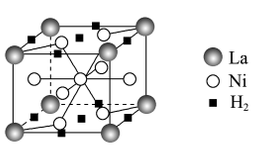
B.Ⅱ中Au的配位数是12

C.Ⅲ中最小核间距:Au-Cu<Au-Au

D.Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ中,Au与Cu的原子个数比依次为1∶1、1∶3、3∶1

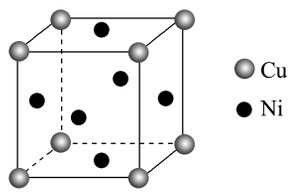
C　**解析**:图Ⅰ中有一个Au位于体心,晶胞中Au的个数为1,8个Cu位于晶胞的八个顶角,晶胞中Cu的个数为$8\times\frac{1}{8}=1$,Au、Cu原子个数比为1∶1,则Au的质量分数为$\frac{197}{197+64}\times100\%\approx75\%$,由于纯金为24K,因此有$24K\times75\%=18K$,A正确;Ⅱ中Au处于立方体的八个顶角,与Au距离最近的Cu位于立方体的面心,因此,与Au距离最近的Cu有$8\times3\times\frac{1}{2}=12$个,因此Au的配位数为12,B正确;设Ⅲ的晶胞参数为a,Au-Cu的最小核间距为$\frac{\sqrt{2}}{2}a$,Au—Au的最小核间距也为$\frac{\sqrt{2}}{2}a$,最小核间距Au—Cu=Au—Au,C错误;Ⅰ中,Au处于体心,Cu处于晶胞的八个顶角,二者原子个数比为1∶1,Ⅱ中,Au处于立方体的八个顶角,Cu处于面心,二者原子个数比为$(8\times\frac{1}{8})∶(6\times\frac{1}{2})=1∶3$,Ⅲ中,Au处于立方体的面心,Cu处于立方体的八个顶角,二者原子个数比为$(6\times\frac{1}{2})∶(8\times\frac{1}{8})=3∶1$,D正确。

3.(1)镧系合金是稀土系储氢合金的典型代表,该合金储氢后的晶胞结构如图所示:



1 mol镧原子形成的该合金能储存_____mol氢气。

(2)镍铜合金具有优良的性能,其晶胞结构如图所示。若晶胞的棱长为a cm,N_A为阿伏加德罗常数的值,则该合金的密度为_____。



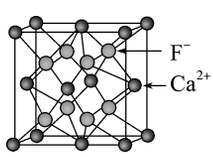
解析:(1)由晶胞结构知,1个晶胞中含有La的个数为$8\times\frac{1}{8}=1$,含有Ni的个数为$8\times\frac{1}{2}+1=5$,因此该合金的化学式为$LaNi_5$,1个晶胞中含有H_2的个数为$8\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=3$,因此1 mol La形成的该合金能储存3 mol H_2。(2)1个晶胞中含有铜原子个数为$8\times\frac{1}{8}=1$,镍原子个数为$6\times\frac{1}{2}=3$,故该合金的化学式为$CuNi_3$,该晶胞的体积为a^3 cm^3,则合金的密度$\rho=\frac{m}{V}=\frac{64+59\times3}{N_A\times a^3}$ g·cm^{-3}$=\frac{241}{a^3N_A}$ g·cm^{-3}。

答案:(1)3　(2)$\frac{241}{a^3N_A}$ g·cm^{-3}

任务2 熟记离子晶体的结构与性质

探究活动

CaF_2离子晶体的晶胞结构如图所示:



CaF_2晶体

活动1　CaF_2晶体中Ca^{2+}的配位数是多少?F^-的配位数是多少?已知晶体中晶胞的棱长是b pm,则晶体的密度是多少?(N_A为阿伏加德罗常数的值)

提示:Ca^{2+}的配位数是8,F^-的配位数是4;每个CaF_2晶胞中含4个CaF_2,则$\rho=\frac{m}{V}=\frac{4\times78}{(b\times10^{-10})^3N_A}$ g·cm^{-3}$=\frac{312}{b^3N_A}\times10^{30}$ g·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/℃	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 $F^-\rightarrow I^-$ 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 $Mg^{2+}\rightarrow Ba^{2+}$ 随着离子半径的增大,离子键减弱,熔点逐渐降低。

(2)⑤～⑧中构成物质的离子所带电荷数多于①～④中构成物质的离子所带的电荷,离子所带电荷数越多,所形成的离子键越强,物质的熔点越高。

(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。

【任务总结】

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。

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^-

A　**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.下列性质符合离子晶体的是　　(　　)

①熔点 1 070 ℃,易溶于水,水溶液能导电

②熔点 10.31 ℃,液态不导电,水溶液能导电

③能溶于 CS_2,熔点 112.8 ℃,沸点 444.6 ℃

④熔点 97.81 ℃,质软,导电,密度 0.97 $g\cdot cm^{-3}$

⑤熔点 −218 ℃,难溶于水

⑥熔点 3 900 ℃,硬度很大,不导电

⑦难溶于水,固体导电,升温时导电能力减弱

⑧熔点高,固体不导电,熔化后导电

A.①⑧　　B.②③⑥

C.①④⑦　　D.②⑤

A　**解析**:离子晶体液态时能导电,难溶于非极性溶剂,熔点较高、质硬而脆,固体不导电,故②③④⑤⑦均不符合离子晶体的特点;⑥中熔点达 3 900 ℃,硬度很大,应是共价晶体。故只有①⑧符合题意。

3.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 $g\cdot cm^{-3}$,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:$Ni^{2+}<Fe^{2+}$,离子键键能:NiO>FeO,所以熔点:NiO>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 $\frac{4\times56}{N_A\times a}$ $cm^3=\frac{224}{aN_A}$ cm^3。

答案:(1)Mg^{2+} 半径比 Ca^{2+} 小,MgO 的离子键更强

(2)>　6　(3)$\frac{224}{aN_A}$

课后素养评价（十五）　金属晶体　离子晶体

建议用时：30分钟

基础巩固

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。

3.下列说法不正确的是（　　）

A.离子键没有方向性和饱和性

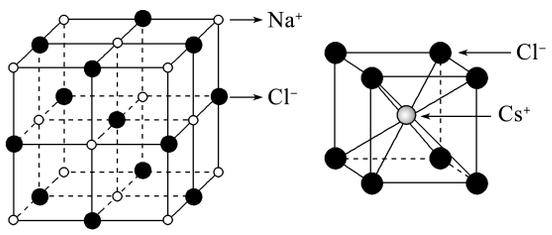
B.并不是只有活泼的金属元素和非金属元素化合才形成离子键

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（　　）



NaCl晶胞　　CsCl晶胞

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$\frac{234}{8a^3N_A}$ g·cm^{-3}（N_A为阿伏加德罗常数的值）

B.熔点：NaCl>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$\frac{4\times58.5}{(2a)^3\times N_A}$ g·cm^{-3}=$\frac{234}{8a^3N_A}$ g·cm^{-3}，A正确；Cs^+的半径大于Na^+的半径，离子键强度：NaCl>CsCl，则熔点：NaCl>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.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/℃	801	1 291	190(2.5×10^5 Pa)	714	−56.5	1 723

A.AlF_3晶体是离子晶体，$AlCl_3$晶体是分子晶体

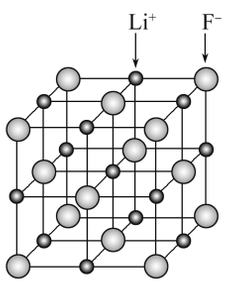
B.AlF_3晶体和SiO_2晶体类型相同

C.同族元素的氧化物可以形成不同类型的晶体

D.不同族元素的氯化物可以形成相同类型的晶体

B　**解析**：AlF_3 晶体的熔点较高，属于离子晶体，$AlCl_3$ 晶体的熔点较低，属于分子晶体，A 正确；AlF_3 为离子晶体，SiO_2 是共价晶体，B 错误；CO_2 形成的晶体属于分子晶体，SiO_2 晶体属于共价晶体，所以同族元素的氧化物可以形成不同类型的晶体，C 正确；NaCl、$MgCl_2$ 的熔点都较高，均属于离子晶体，所以不同族元素的氯化物可以形成相同类型的晶体，D 正确。

6.LiF 晶胞结构如图所示。



(1)下列物质晶胞结构与 LiF 类似的是_____(填字母序号)。

A.氯化钠　　B.氟化钙

C.金刚石　　D.二氧化碳

(2)已知该晶胞棱长为 a pm(1 pm$=1\times10^{-10}$ cm)，N_A 表示阿伏加德罗常数，则 LiF 晶体的密度为_____$g\cdot cm^{-3}$。

(3)KCl、NaCl、MgO 晶体熔点的高低顺序是_____。

解析：(1)Na 与 Li 同族，F 与 Cl 同族，LiF 晶胞结构与 NaCl 类似。(2)晶体密度 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{4\times26}{(a\times10^{-10})^3N_A}=\frac{104\times10^{30}}{a^3N_A}$ $g\cdot cm^{-3}$。(3)离子晶体中，阳离子与阴离子之间的静电作用越大，离子键越强，熔点越高，而离子所带电荷数越多，半径越小，离子键越强，则熔点：MgO＞NaCl＞KCl。

答案：(1)A　(2)$\frac{104\times10^{30}}{a^3N_A}$　(3)MgO＞NaCl＞KCl

拓展提高

7.某镁镍合金储氢后所得晶体的立方晶胞如图 1(为便于观察，省略了 2 个图 2 所示的结构)，晶胞棱长为 a pm。下列说法正确的是　(　)

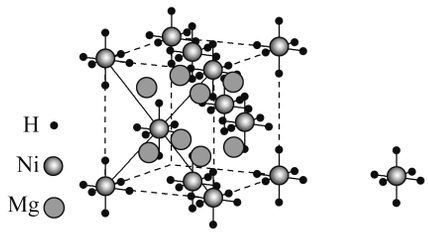


图1　　图2

A.晶体的化学式为 Mg_2NiH_6

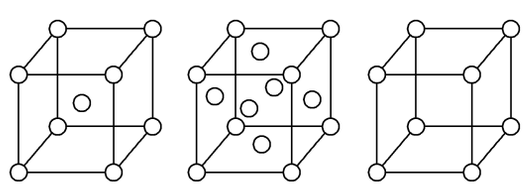
B.晶胞中与 1 个 Mg 配位的 Ni 有 6 个

C.晶胞中 2 个 Ni 之间的最近距离为 a pm

D.镁镍合金中 Mg、Ni 通过离子键结合

A　**解析**：如图 1 中省略了 2 个图 2 的结构，Ni 位于顶角和面心，有 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$ 个，每个 Ni 周围有 6 个 H，即有 24 个 H，晶胞体内有 8 个 Mg，晶体的化学式为 Mg_2NiH_6，A 正确；晶胞中 Mg 周围距离最近且相等的 Ni 有 4 个，晶胞中与 1 个 Mg 配位的 Ni 有 4 个，B 错误；晶胞中最近的 2 个 Ni 位于面的中心和顶角上，距离为面对角线的一半，即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm，C 错误；Mg、Ni 均为金属，合金中 Mg、Ni 通过金属键结合，D 错误。

8.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 $\frac{7}{N_Aa^3}$ $g\cdot cm^{-3}$

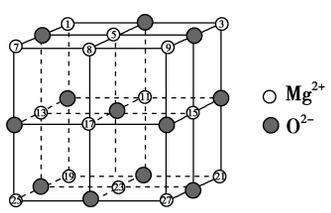
D　**解析**：δ-Fe 晶胞中含有铁原子个数为 $\frac{1}{8}\times8+1=2$，依据图示可知体心处的铁原子到 8 个顶角处的铁原子的距离均相同且最小，所以其配位数为 8，则与每个铁原子等距离且最近的铁原子有 8 个，A

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$\frac{1}{8}\times8=1$，铁原子的半径为 a cm，则晶胞棱长为 $2a$ cm，晶胞密度为$\frac{56}{8a^3N_A}$ g·cm^{-3}=$\frac{7}{a^3N_A}$g·cm^{-3}，D 正确。

9. 工业上从海水中提取镁时，先制备无水氯化镁，然后将其熔融电解，得到金属镁。

(1)以 $MgCl_2$ 为原料用熔融盐电解法制备镁时，常加入 NaCl、KCl 或 $CaCl_2$ 等金属氯化物，其主要作用除降低熔点之外还有_____。

(2)已知 MgO 的晶体结构属于 NaCl 型。某同学画出的 MgO 晶胞结构示意图如图所示，请改正图中的错误：_____。



(3)Mg 是第三周期元素，该周期部分元素氟化物的熔点如下表所示：

氟化物	NaF	MgF_2	SiF_4
熔点/K	1 266	1 534	183

解释表中氟化物熔点差异的原因：_____。

解析：(2)因为氧化镁与氯化钠的晶胞结构相似，所以在晶体中每个 Mg^{2+} 周围应该有 6 个最邻近的 O^{2-}，每个 O^{2-} 周围应该有 6 个最邻近的 Mg^{2+}，根据此规律可得⑧应该改为表示 O^{2-} 的灰色球。(3)物质的熔点与其晶体类型有关，如果形成的是分子晶体，则其熔点较低；如果形成的是离子晶体，则其熔点较高。在离子晶体中，离子半径越小，所带电荷数越多，则离子晶体的熔、沸点越高。

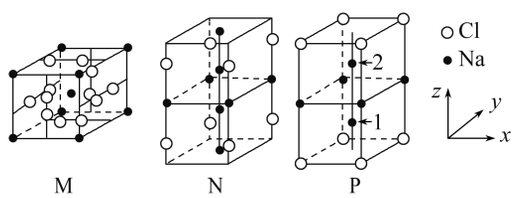
答案：(1)增大熔融盐中的离子浓度，从而增强熔融盐的导电能力

(2)⑧应改为表示 O^{2-} 的灰色球

(3)NaF 与 MgF_2 均为离子晶体，SiF_4 为分子晶体，所以 NaF 与 MgF_2 的熔点远比 SiF_4 的高，又因为 Mg^{2+} 的半径小于 Na^+ 的半径，Mg^{2+} 所带电荷数多于 Na^+ 所带电荷数，所以 MgF_2 的熔点高于 NaF 的

创新应用

10. 高压不仅会引发物质的相变，还会导致新类型化学键的形成。如图所示，M、N、P 为 Na 与 $FeCl_2$ 在 50 GPa～300 GPa 的高压下反应生成的不同晶体晶胞，1 号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{4}\right)$。下列说法错误的是 (　　)



A. M、N、P 晶体的化学式分别为 $NaCl_3$、Na_2Cl、Na_3Cl

B. 晶胞 M、N、P 中所含 Cl 的个数之比为3∶1∶1

C. 晶胞 M 中与 Na 距离最近且等距的 Cl 有 12 个

D. 2 号的原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{3}{4}\right)$

B　**解析**：M 晶胞中，Na 位于晶胞的顶角与体心，共有 2 个 Na，每个面上有 2 个 Cl，共有 $2\times6\times\frac{1}{2}$=6 个，M 为 $NaCl_3$，N 晶胞中，Na 位于竖直棱的棱心、体内、上下面心，共有 $4\times\frac{1}{4}+2+2\times\frac{1}{2}=4$ 个，Cl 位于竖直棱上，共有 $8\times\frac{1}{4}=2$ 个，N 为 Na_2Cl，P 晶胞中，Na 位于竖直棱棱心及体内，共有 $4\times\frac{1}{4}+2=3$ 个，Cl 全部位于顶角，共 $8\times\frac{1}{8}=1$ 个，P 为 Na_3Cl，晶胞 M、N、P 中所含 Cl 的个数之比为 6∶2∶1，A 正确，B 错误；M 中与 Na 距离最近且等距的 Cl 位于 6 个面心，且每个面心都有 2 个 Cl，共有 12 个 Cl，C 正确；由 1 号原子的分数坐标可知，2 号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{3}{4}\right)$，D 正确。

第 2 课时　过渡晶体与混合型晶体、晶体类型的比较

学习任务目标

1.从化学键变化上认识过渡晶体，知道纯粹的典型晶体在自然界中是不多的。
2.从结构和性质上认识典型的混合型晶体——石墨。
3.了解不同类型晶体的结构和性质差异，学会判断晶体类型的方法。

○ 问题式预习 ○

一、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_2O	MgO	Al_2O_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，而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 Na_2O 等。同样，偏向共价晶体的过渡晶体当作共价晶体来处理，如 Al_2O_3、SiO_2 等。

③四类晶体都有过渡型。

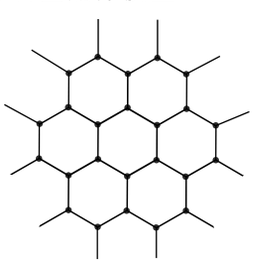
◇想一想

根据上述四种氧化物的化学键中离子键成分的百分数，判断 KF、LiF、NaBr、KCl 离子晶体中离子键成分的百分数最高的是哪种？原因是什么？

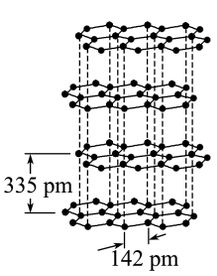
提示：KF。根据表格信息，电负性差值越大的两种元素组成的化合物中离子键百分数越大。钾元素的电负性最小，氟元素的电负性最大。

2.混合型晶体

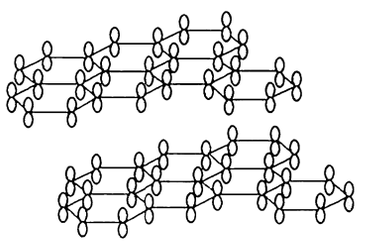
(1)石墨晶体模型



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同一层内碳原子采取 sp^2 杂化，以共价键(σ 键)结合，形成平面六元并环结构。

②层与层之间靠范德华力维系。

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

(3)导电性：石墨有类似金属晶体的导电性，且它的导电性只能沿石墨平面的方向。

◇想一想

石墨晶体中存在哪些作用力？

提示：石墨晶体中层内碳原子间以共价键形成平面六元并环结构，石墨的各层之间依靠范德华力结合，即“层内共价紧相连，层间范力易滑迁”。

二、四种晶体类型的比较

类型	离子晶体	共价晶体	分子晶体	金属晶体
构成晶体的粒子	阴、阳离子	原子	分子	金属阳离子和自由电子
粒子间的作用	离子键	共价键	分子间作用力(范德华力、氢键)	金属键

续表

类型	离子晶体	共价晶体	分子晶体	金属晶体
判断作用力强弱的一般方法	离子所带电荷数、离子半径	键长(原子半径)	组成与结构相似时，比较相对分子质量	离子半径、价电子数
熔点、沸点	较高	很高	较低	差别较大(汞常温下为液体，钨熔点为3 410 ℃)
硬度	略硬而脆	很大	较小	差别较大
导电性	固体不导电，熔化后或溶于水导电	非导体(个别为半导体)	非导体(部分溶于水发生电离后导电)	电的良导体
溶解性	多数易溶	一般难溶于水	相似相溶	一般难溶于水，少数与水反应

续表

类型	离子晶体	共价晶体	分子晶体	金属晶体
机械加工性	不良	不良	不良	优良
延展性	差	差	差	良好
物质类别	金属氧化物、强碱和绝大多数盐	金刚石、晶体硅、晶体硼、碳化硅等	气态氢化物、几乎所有的酸、大多数有机物、大多数非金属单质、部分非金属氧化物(SiO_2除外)	绝大多数金属单质、合金

◇**练一练**

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)分子晶体中的每个分子内一定含有共价键。 (×)

(2)共价晶体中的相邻原子间只存在非极性共价键。 (×)

(3)离子晶体中可能含有共价键。 (√)

(4)金属晶体的熔点和沸点都很高。 (×)

○ 任务型课堂 ○

任务1 认识混合型晶体的结构与性质

探究活动

磷及其化合物在电池、催化等领域有重要应用。黑磷与石墨类似，也具有层状结构，如图1所示。为大幅度提高锂电池的充电速率，科学家研发了黑磷-石墨复合负极材料，其单层结构俯视图如图2所示。

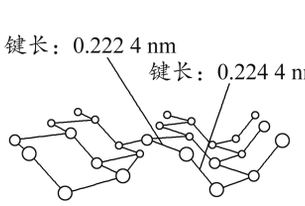


图1

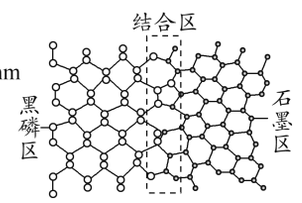


图2

活动1 根据图1和图2的信息，黑磷区中P—P的键能是否完全相同？黑磷与石墨属于哪种晶体类型？

提示：图1中黑磷的P—P键长分别为0.222 4 nm、0.224 4 nm，则黑磷区中P—P的键能不完全相同；黑磷与石墨类似，也具有层状结构，二者均为混合型晶体。

活动2 石墨区中C的杂化方式为哪种？

提示：石墨区中每个C与周围3个C成键，C为sp^2杂化。

活动3 在石墨与黑磷的结合区中，P与C是否共平面？

提示：与石墨六元环中碳原子相连的磷原子与六元环共面，则石墨与黑磷的结合区中，磷原子与碳原子共平面。

活动4 石墨晶体与金刚石都是碳元素形成的不同单质，石墨晶体和金刚石的熔点哪个高？

提示：石墨是层状平面结构，层内碳原子键长更短、键能更大，石墨晶体的熔点高于金刚石。

【任务总结】

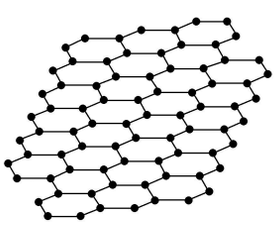
(1)石墨晶体中层内每个碳原子与3个碳原子形成C—C共价键，而每个碳原子对每个共价键的贡献只有$\frac{1}{2}$，故每个六元环平均占有的碳原子数为$6\times\frac{1}{3}=2$，碳原子个数与C—C键数之比为$1:\left(\frac{1}{2}\times3\right)=2:3$，即12 g石墨晶体中含C—C σ键的个数为$1.5N_A$。

(2)石墨中共价键的键长比金刚石中共价键的键长短，原因是在金刚石中，碳原子采取sp^3杂化，每个sp^3杂化轨道含$\frac{1}{4}$ s轨道和$\frac{3}{4}$ p轨道，在石墨中，碳原子采取sp^2杂化，每个sp^2杂化轨道含$\frac{1}{3}$ s轨道和$\frac{2}{3}$ p轨道。金刚石中碳原子杂化轨道含s轨道成分相对较少，含p轨道成分相对较多，形成的σ键键长较大。

(3)石墨晶体中，形成大π键的电子可以在整个碳原子平面上运动，比较自由，类似金属中的自由电子，因此石墨晶体具有类似金属键的性质，所以石墨能导电、导热，并且沿层的平行方向导电性强，这也是晶体各向异性的表现。

评价活动

1.石墨烯是从石墨材料中剥离出来的由碳原子组成的只有一层原子厚度的二维晶体。其结构如图所示。下列有关说法正确的是　　(　　)



石墨烯

A.石墨烯中碳原子的杂化方式为sp^3杂化

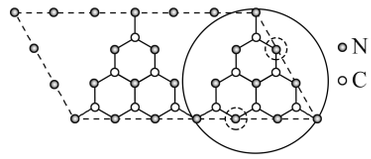
B.石墨烯中平均每个六元碳环含有3个碳原子

C.从石墨中剥离石墨烯需要破坏化学键

D.石墨烯具有导电性

D　**解析**：石墨烯是平面结构，碳原子的杂化方式为sp^2杂化，A错误；石墨烯中平均每个六元碳环含有2个碳原子，B错误；从石墨中剥离石墨烯需要破坏分子间作用力，不破坏化学键，C错误；石墨烯具有导电性，D正确。

2.类石墨相氮化碳(g-C_3N_4)作为一种新型光催化材料，在光解水产氢等领域具有广阔的应用前景，研究表明掺杂非金属(O、S等)能提高其光催化活性。g-C_3N_4具有和石墨相似的层状结构，其中一种二维平面结构如图所示。下列说法错误的是　(　　)



A.g-C_3N_4晶体中存在π键、范德华力和非极性键

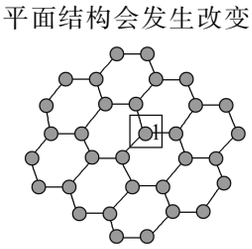
B.g-C_3N_4中C的杂化轨道类型为sp^2

C.基态C的成对电子数与未成对电子数之比为2∶1

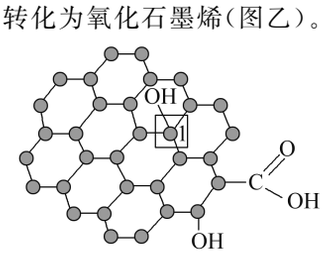
D.每个基本结构单元(图中实线圈所示)中两个N(图中虚线圈所示)被O代替，形成O掺杂的g-C_3N_4(OPCN)，则OPCN的化学式为C_3N_3O

A　**解析**：g-C_3N_4具有和石墨相似的层状结构，则晶体中层内存在π键，层间存在范德华力，但环内存在极性键，没有非极性键，A错误；g-C_3N_4具有和石墨相似的层状结构，则C的杂化轨道类型为sp^2，B正确；基态C的电子排布式为$1s^22s^22p^2$，成对电子数与未成对电子数之比为2∶1，C正确；根据题图可知，每个基本结构单元(题图中实线圈所示)中含有6个C，含有N的数目为$7+\frac{1}{3}\times3=8$个N，若两个N(题图中虚线圈所示)被O代替，形成O掺杂的g-C_3N_4(OPCN)，则OPCN每个基本结构单元含有6个C，$5+\frac{1}{3}\times3=6$个N，2个O，故其化学式为C_3N_3O，D正确。

3.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形成的键的键角_____(填“>”“<”或“=”)图甲中1号C与相邻C形成的键的键角。

(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

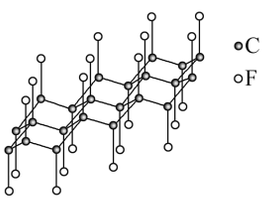
相邻C形成的键的键角小于图甲中1号C与相邻C形成的键角。(3)H_2O中O的电负性较大，易与氧化石墨烯中O—H上的H形成氢键，氧化石墨烯中的O易与H_2O中的H形成氢键。

答案：(1)3　(2)sp^3　<　(3)O、H

任务2 学会晶体类型的判断方法

评价活动

1.(2023·山东卷)石墨与F_2在450 ℃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2p轨道上电子在层内离域运动，因此石墨能导电，而$(CF)_x$中没有未参与杂化的2p轨道上的电子，与石墨相比，$(CF)_x$导电性减弱，A错误；$(CF)_x$中C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，$(CF)_x$抗氧化性增强，B正确；$r(C)>r(F)$，故$(CF)_x$中C—C的键长比C—F长，C错误；在$(CF)_x$中C与周围的3个碳原子形成共价键，每个C—C被2个碳原子共用，C和1个F形成共价键，即1 mol$(CF)_x$中含有$2.5x$ mol共价单键，D错误。

2.根据表中给出物质的熔点数据($AlCl_3$的沸点为260 ℃)，判断下列说法错误的是　(　　)

晶体	NaCl	MgO	$SiCl_4$	$AlCl_3$	晶体硼
熔点/℃	801	2 852	−70	180	2 500

A.MgO中的离子键比NaCl中的离子键强

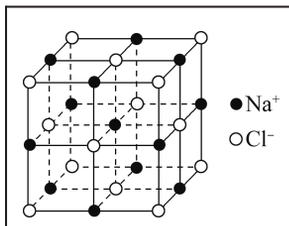
B.$SiCl_4$晶体是分子晶体

C.$AlCl_3$晶体是离子晶体

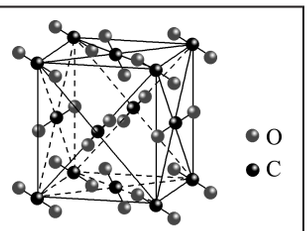
D.晶体硼是共价晶体

C　**解析**：根据表中各物质的熔点，判断晶体类型。NaCl和MgO是离子化合物，形成离子晶体，故熔点越高，说明离子键越强，A项正确；$SiCl_4$是共价化合物，熔点较低，为分子晶体，硼为非金属单质，熔点很高，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，属于分子晶体。

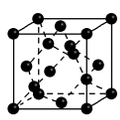
3.几种晶体的晶胞(或晶体结构)如图所示，下列说法正确的是　(　　)

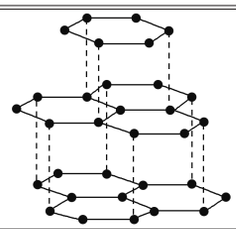


A.NaCl晶胞中每个Na^+周围距离最近且相等的Na^+有12个



B.CO_2晶胞中CO_2的配位数为6



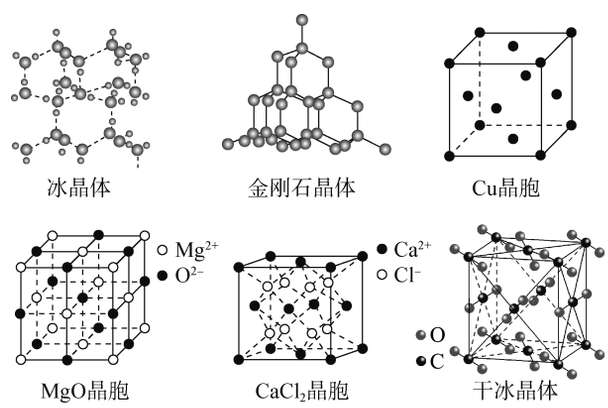


C.若金刚石的晶胞棱长为a，则其中两个最近的碳原子之间的距离为$\frac{\sqrt{2}}{2}a$

D.石墨晶体层内是共价键，层间是范德华力，所以石墨是一种过渡晶体

A　**解析**：NaCl晶胞中Na^+位于体心和棱的中心，以体心的Na^+为研究对象，每个Na^+周围距离最近且相等的Na^+有12个，A正确；CO_2晶胞中CO_2位于顶角和面心，每个CO_2分子周围距离最近且相等的CO_2分子有12个，CO_2晶胞中CO_2配位数为12，B错误；若金刚石的晶胞棱长为a，两个最近的碳原子之间的距离为晶胞体对角线长度的$\frac{1}{4}$，即$\frac{\sqrt{3}}{4}a$，C错误；石墨晶体层内是共价键，层间是范德华力，有共价晶体、分子晶体、金属晶体的特征，所以石墨为混合晶体，D错误。

4.如图所示，为几种晶体或晶胞的示意图：



请回答下列问题：

(1)上述晶体或晶胞中，粒子之间以离子键结合的是_____。

(2)下列关于晶体的说法正确的是_____(填字母序号)。

A.Cu 晶胞中含有铜离子，但不存在离子键

B.确定金刚石是否属于晶体可以用 X 射线衍射仪进行检测

C.干冰晶体中 CO_2 分子的排列仅有一种取向

D.水在不同形状的容器中得到不同形状的冰晶体，体现了晶体的自范性

(3)MgO 的熔点_____(填“高于”或“低于”)NaCl 的熔点，原因是_____。

(4)$CaCl_2$ 中 Ca^{2+} 的配位数_____(填“大于”“小于”或“等于”)干冰中 CO_2 分子的配位数；在氧化镁晶胞中，由与每个 Mg^{2+} 距离相等且最近的 O^{2-} 所围成的空间结构为_____。

解析：(1)离子键是阴、阳离子之间通过静电作用形成的化学键，只存在于离子晶体中。氧化镁晶体由镁离子和氧离子构成，氯化钙晶体由钙离子和氯离子构成，二者均为离子晶体，粒子之间以离子键结合。(2)金属晶体中含有金属阳离子和自由电子，含有金属键，不含离子键，A 符合题意；同一条件下，当单一波长的 X 射线通过晶体和非晶体时，摄取的图谱是不同的，非晶体图谱中看不到分立的斑点或明锐的谱线，B 符合题意；干冰晶体中 CO_2 分子的排列有多种取向，C 不符合题意；晶体的自范性是指晶体自发地呈现多面体外形的性质，D 不符合题意。(3)MgO 和 NaCl 属于离子晶体，MgO 中离子所带电荷数比 NaCl 多，而且氧离子半径小于氯离子半径，镁离子半径小于钠离子半径，离子半径越小、离子所带电荷越多，离子晶体的熔点越高，故 MgO 的熔点大于 NaCl 的熔点。(4)$CaCl_2$ 晶体中，每个 Ca^{2+} 周围有 8 个 Cl^-，配位数为 8；干冰晶体中，每个 CO_2 分子周围有 12 个 CO_2 分子，配位数为 12。因此，Ca^{2+} 的配位数小于 CO_2 分子的配位数；与处于晶胞体心位置的 Mg^{2+} 距离相等且最近的 O^{2-} 有 6 个，且处于晶胞面心位置，这 6 个 O^{2-} 围成正八面体。

答案：(1)氧化镁晶体，氯化钙晶体(写化学式也可)

(2)AB

(3)高于　MgO 中阴阳离子所带电荷数比 NaCl 多，而且氧离子半径小于氯离子半径，镁离子半径小于钠离子半径，离子半径越小、离子所带电荷越多，离子晶体的熔点越高

(4)小于　正八面体

【任务总结】

类型的晶体判断依据

(1)依据物质的分类判断

①金属氧化物(K_2O、Na_2O_2 等)、强碱(NaOH、KOH 等)和绝大多数的盐类是离子晶体。

②大多数非金属单质(除金刚石、石墨、晶体硅等)、非金属氢化物、非金属氧化物(除 SiO_2 外)、稀有气体、几乎所有的酸、绝大多数有机物(除有机盐外)是分子晶体。

③常见的单质类共价晶体有金刚石、晶体硅、晶体硼等，常见的化合物类共价晶体有碳化硅、二氧化硅等。

④金属单质是金属晶体。

(2)根据各类晶体的特征性质判断

一般来说，低熔、沸点的化合物属于分子晶体；熔、沸点较高，且在水溶液中或熔融状态下能导电的化合物为离子晶体；熔、沸点很高，不导电，难溶于一般溶剂的物质属于共价晶体；能导电、导热、具有延展性的晶体为金属晶体。

课后素养评价（十六） 过渡晶体与混合型晶体、晶体类型的比较

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列关于过渡晶体的说法正确的是 （ ）

A.石墨属于过渡晶体

B.SiO_2 属于过渡晶体，但一般当作共价晶体来处理

C.绝大多数含有离子键的晶体都是典型的离子晶体

D.Na_2O 晶体中离子键的百分数为100%

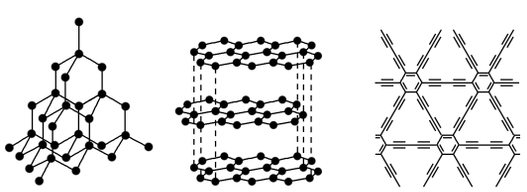
B **解析**：石墨属于混合型晶体，A错误；SiO_2 属于过渡晶体，但一般按共价晶体来处理，B正确；大多数含有离子键的晶体不是典型的离子晶体，而是过渡晶体，C错误；第三周期元素的氧化物为过渡晶体，离子键的百分数小于100%，Na_2O 晶体中离子键的百分数为62%，D错误。

2.下列物质所属晶体类型分类正确的是 （ ）

选项	共价晶体	分子晶体	离子晶体	金属晶体
A	C_{60}	石墨	绿矾	铝
B	氮化硼	干冰	氟化钠	铯
C	无定形碳	氯化氢	氯化铵	铂
D	白磷	乙醇	碱式碳酸铜	汞

B **解析**：C_{60} 分子是分子晶体，石墨为混合型晶体，A错误；氮化硼硬度大，熔点高，是共价晶体，干冰属于分子晶体，NaF属于离子晶体，Cs是金属晶体，B正确；无定形碳是过渡晶体，C错误；P_4 是分子晶体，D错误。

3.我国科学家首次成功制得大面积单晶石墨炔，是碳材料科学的一大进步。下列关于金刚石、石墨、石墨炔（如图所示）的说法正确的是 （ ）



金刚石　　石墨　　石墨炔

A.金刚石中碳原子均为 sp^3 杂化，碳原子与C—C的数目之比为1∶2

B.石墨同层内的碳原子为 sp^3 杂化，碳原子与C—C的数目之比为2∶3

C.石墨炔中碳原子均为sp杂化

D.三种物质的晶体类型均为共价晶体

A **解析**：金刚石中每个C参与了4条C—C的形成，其杂化方式为 sp^3，一个碳原子在一条键中的贡献只有一半，故碳原子与C—C的数目之比为1∶2，故A正确；石墨晶体中最小环为六元环，六元环中每个碳原子被三个六元环共用，故每个环含有的碳原子个数为2，每个C—C被两个六元环共用，故每个环含C—C的数目为3，碳原子与C—C的数目之比为2∶3，石墨同层内的每个碳原子与周围的三个碳原子形成共价键，碳原子采用 sp^2 杂化，故B错误；石墨炔中苯环上的碳原子采用 sp^2 杂化，碳碳三键上的碳原子采用sp杂化，故C错误；石墨是混合型晶体，故D错误。

4.一种新的球形分子，分子式为 $C_{60}Si_{60}$，其分子结构好似中国传统工艺品“镂雕”，经测定其中包含 C_{60}，也有 Si_{60} 结构，分子中 C_{60} 被包裹在 Si_{60} 里面，内外两层通过共价键相连，下列有关该物质的说法错误的是 （ ）

A.C和Si均采取 sp^3 杂化

B.形成的晶体属于分子晶体

C.没有π键

D.熔融时能导电

D **解析**：该物质中内外两层通过共价键相连，则C和Si均含四个共价键，采取 sp^3 杂化，分子中没有π键，A、C正确；该物质是一种新的球形分子，属于分子晶体，熔融时克服了分子间作用力，只有分子，不能导电，B正确，D错误。

5.在解释下列物质性质的变化规律与物质结构间的因果关系时，与键能无关的变化规律是 （ ）

A.HF、HCl、HBr、HI的热稳定性依次减弱

B.金刚石的硬度大于晶体硅的，其熔、沸点也高于晶体硅的

C.MgF_2、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2 的熔点依次降低

D.F_2、Cl_2、Br_2、I_2 的熔、沸点逐渐升高

D **解析**：A项，HF、HCl、HBr、HI的键能依次减小，热稳定性依次减弱与键能有关；B项，金刚石中

碳碳键的键能大于晶体硅中硅硅键的键能，金刚石的硬度大，熔、沸点也高于晶体硅，与键能有关；C项，MgF_2、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2的熔点依次降低是因为它们的离子键键能随阴离子半径增大而逐渐减小，与键能有关；D项，F_2、Cl_2、Br_2、I_2为分子晶体，熔点、沸点逐渐升高是由分子间作用力决定的，与键能无关。

6. 下列晶体性质的比较，错误的是　　（　　）

A. 熔点：金刚石＞碳化硅＞晶体硅

B. 沸点：NH_3＞PH_3

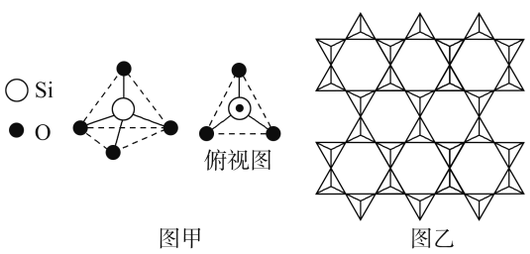
C. 硬度：白磷＞冰＞二氧化硅

D. 熔点：SiI_4＞$SiBr_4$＞$SiCl_4$

C　**解析**：A项，三种晶体都是共价晶体且结构相似，因为C的原子半径小于Si，所以键长：C—C＜C—Si＜Si—Si，键能：C—C＞C—Si＞Si—Si，键能越大，共价晶体的熔点越高，正确；B项，NH_3和PH_3都是分子晶体，但NH_3分子间存在氢键，故NH_3的沸点较高，正确；C项，SiO_2是共价晶体，硬度较大，白磷和冰都是分子晶体，硬度较小，错误；D项，卤化硅为分子晶体，它们的组成和结构相似，分子间不存在氢键，故相对分子质量越大，分子间作用力越大，熔点越高，正确。

拓展提高

7. 硅酸盐阴离子以硅氧四面体作为基本结构单元，如图甲所示。每个硅氧四面体以3个顶角O原子分别连接相邻的3个硅氧四面体，形成类似于石墨的层状结构，其结构片段如图乙。则该硅酸盐阴离子中Si与O的数目之比为　　（　　）

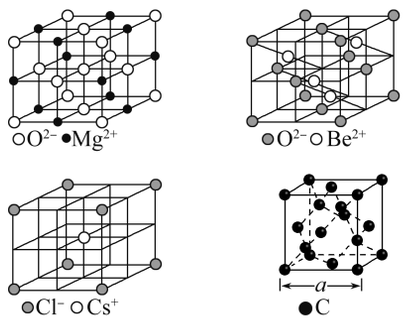


图甲　　图乙

A. 1∶2　　B. 1∶3　　C. 1∶4　　D. 2∶5

D　**解析**：图乙中每个四面体中，有3个顶角O被2个四面体单元共用，1个O未被共用。根据均摊原则，一个四面体单元中包含的Si个数为1，包含O个数为$3\times\frac{1}{2}+1=2.5$，则Si与O的数目比为1∶2.5＝2∶5。

8. MgO、BeO、CsCl、金刚石四种晶体的结构模型如图所示。下列说法正确的是　　（　　）



A. MgO晶体中，每个晶胞含有4个MgO分子，CsCl晶胞含有1个CsCl分子

B. BeO晶体中，每个Be^{2+}周围与其最近且等距的O^{2-}有4个

C. 金刚石晶体中，碳原子之间的最短距离为$\frac{\sqrt{2}}{2}a$

D. MgO晶体熔点比BeO晶体的高

B　**解析**：MgO、CsCl晶体都属于离子晶体，不含有MgO、CsCl分子，A错误；BeO晶体中，每个Be^{2+}位于小立方体的体心，在小立方体的顶角上有4个O^{2-}，则每个Be^{2+}周围与其最近且等距的O^{2-}有4个，B正确；金刚石晶体中，碳原子之间的最短距离为体对角线长度的$\frac{1}{4}$，即为$\frac{\sqrt{3}}{4}a$，C错误；MgO、BeO晶体都为离子晶体，Mg^{2+}半径比Be^{2+}大，离子键MgO强度比BeO的弱，MgO晶体熔点比BeO晶体的低，D错误。

9. 石墨、金刚石、C_{60}均由碳元素组成，但是性质不同。其中石墨晶体由石墨烯层按ABAB方式堆积而成，晶胞如图1所示。金刚石为立体网状结构，晶胞如图2所示。

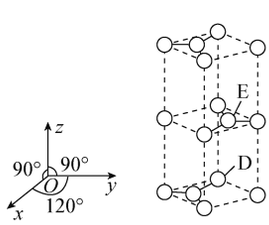


图1

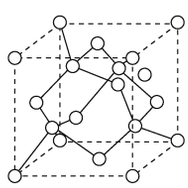


图2

回答下列问题：

(1) 石墨层与层之间的相互作用力为_____，石墨属于_____晶体。

(2)石墨能导电的原因是石墨层内存在_____键。

(3)C_{60}晶体与金刚石相比,熔点更高的是_____,理由是_____。

(4)D原子的分数坐标为(0,0,0),则E原子的分数坐标为_____。

(5)石墨中C—C—C的键角与金刚石中C—C—C的键角相比,更大的是_____(填"石墨"或"金刚石")。

解析:(1)石墨层内碳原子以共价键结合,层与层之间通过分子间作用力结合,晶体同时存在多种相互作用,属于混合型晶体。(2)石墨中每个碳原子为sp^2杂化,剩余1个未成对p电子,层内形成离域大π键,自由移动的电子使石墨可以导电。(3)金刚石是共价晶体,熔化需要破坏共价键,C_{60}是分子晶体,熔化只破坏分子间作用力,共价键远大于分子间作用力,因此金刚石熔点更高。(4)D在原点,E原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}\right)$。(5)石墨中C为$sp^2$杂化,C—C—C键角为120°,金刚石中C为$sp^3$杂化,键角为109°28′,因此键角更大的是石墨。

答案:(1)分子间作用力　混合型

(2)大π

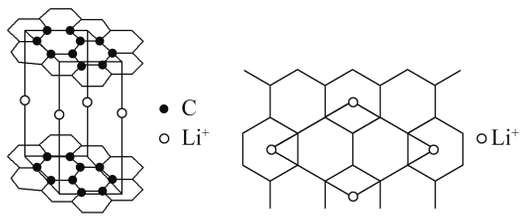
(3)金刚石　金刚石为共价晶体,C_{60}为分子晶体,破坏共价键需要的能量大于破坏分子间作用力所需的能量

(4)$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}\right)$

(5)石墨

创新应用

10.石墨是层状结构,许多分子和离子可以掺入石墨层间形成插层化合物。Li^+插入石墨层中间,形成的晶体结构如图(a)所示,晶体投影图如图(b)。若该晶体中碳碳键键长为a pm,碳层和锂层相距d pm(用N_A表示阿伏加德罗常数的值)。下列有关插层化合物说法错误的是(　　)



图(a)　　图(b)

A.石墨的二维结构中,每个碳原子配位数为3

B.该插层化合物的化学式为LiC_6

C.该插层化合物中同层Li^+之间的最近距离为$3a$ pm

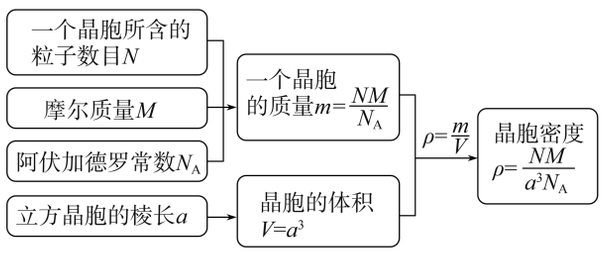
D.该插层化合物的密度为$\frac{158\sqrt{3}}{27N_Aa^2d}\times10^{30}\ g\cdot cm^{-3}$

D　**解析**:石墨的二维结构中,与每个碳原子最近的碳原子数为3,配位数为3,A正确;根据图(b)知四棱柱底面为菱形(内角为60°、120°),则单元中Li^+个数为$2\times\frac{1}{3}+2\times\frac{1}{6}=1$,C个数为$16\times\frac{1}{4}+4\times\frac{1}{2}=6$,化学式为$LiC_6$,B正确;同层$Li^+$之间的最近距离为棱柱底面边长,同层$Li^+$之间的最近距离为$3a$ pm,C正确;四棱柱单元的夹角为60°,晶胞质量为$\frac{79}{N_A}$ g,晶胞体积为$3a\times3a\times\frac{\sqrt{3}}{2}\times2d\times10^{-30}\ cm^3$,则晶体密度为$\frac{79\sqrt{3}}{27N_Aa^2d}\times10^{30}\ g\cdot cm^{-3}$,D错误。

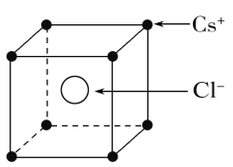
培优突破 3　晶胞的相关计算

培优点 1　晶体密度的相关计算

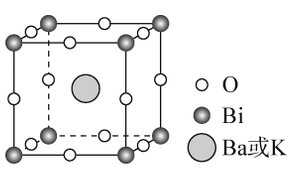
1.晶体密度的相关计算步骤



2.如图所示为 CsCl 晶体的晶胞，假设相邻的两个 Cs^+ 的核间距为 a cm，N_A 为阿伏加德罗常数，CsCl 的摩尔质量用 M g·mol^{-1} 表示，则 CsCl 晶体的密度为 $\rho=\frac{M}{a^3N_A}$ g·cm^{-3}。



【典例 1】(2025·湖南卷) K^+ 掺杂的铋酸钡具有超导性。K^+ 替代部分 Ba^{2+} 形成 $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$（摩尔质量为 354.8 g·mol^{-1}），其晶胞结构如图所示。该立方晶胞的参数为 a nm，设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列说法正确的是（　　）



A.晶体中与铋离子最近且距离相等的 O^{2-} 有 6 个

B.晶胞中含有的铋离子个数为 8

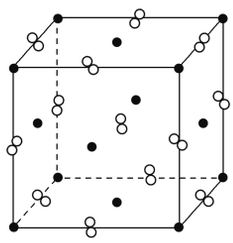
C.第一电离能：Ba＞O

D.晶体的密度为 $\frac{3.548\times10^{21}}{a^3\cdot N_A}$ g·cm^{-3}

A　**解析：**铋离子位于顶点，与其最近且距离相等的 O^{2-} 位于棱心，有 6 个，分别位于上下、前后、左右，A 正确；晶胞中含有的铋离子个数为 $8\times\frac{1}{8}=1$，B 错误；Ba 是碱土金属，金属性强于 Ca，其易失电子，第一电离能小于 O，C 错误；晶胞中 Ba 或 K 位于体心，个数总和为 1，O^{2-} 位于棱心，个数为 $12\times\frac{1}{4}=3$，所以一个晶胞的质量是 $\frac{354.8}{N_A}$ g，晶胞体积是 $(a\times10^{-7})^3$ cm^3，则晶体的密度是 $\frac{3.548\times10^{23}}{a^3\cdot N_A}$ g·cm^{-3}，D 错误。

【对点演练】

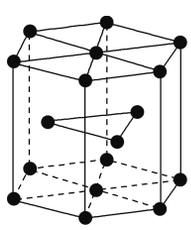
1.FeS_2 晶胞为立方体，棱长为 a nm，如图所示，晶胞的密度为 $\rho=$_____g·cm^{-3}。



解析：晶胞中位于顶角和面心的 Fe^{2+} 个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，位于棱上和体心的 S_2^{2-} 个数为 $12\times\frac{1}{4}+1=4$，$\rho=\frac{480}{a^3N_A}\times10^{21}$ g·cm^{-3}。

答案：$\frac{480}{a^3N_A}\times10^{21}$

2.金属 Zn 晶体中的原子堆积方式如图所示，六棱柱底边边长为 a cm，高为 c cm，阿伏加德罗常数的值为 N_A，Zn 的密度为_____g·cm^{-3}（列出计算式）。



解析：六棱柱底边边长为 a cm，则六棱柱上下面的面积均为 $6\times\frac{\sqrt{3}}{4}a^2$ cm^2，则六棱柱的体积为 $6\times\frac{\sqrt{3}}{4}a^2c$ cm^3，锌原子在六棱柱的顶角、上下面心和晶胞内，一个晶胞含锌原子个数为 $12\times\frac{1}{6}+2\times\frac{1}{2}+3=6$，$\rho=\frac{65\times6}{N_A\times6\times\frac{\sqrt{3}}{4}\times a^2c}$ g·cm^{-3}。

答案：$\frac{65\times6}{N_A\times6\times\frac{\sqrt{3}}{4}\times a^2c}$

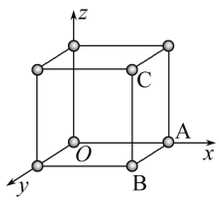
培优点 2　原子分数坐标

1.原子分数坐标的确定方法

(1)依据已知原子的分数坐标确定坐标系取向和坐标原点。

(2)一般以坐标轴所在立体图形的棱长为1个单位(长、宽、高可以不同,但都为1个单位)。

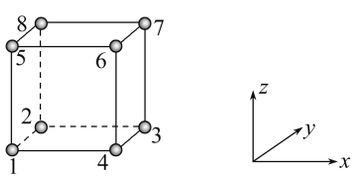
(3)从原子所在位置分别向x、y、z轴作垂线,所得坐标轴上的截距即为该原子的分数坐标。



例如,以立方体的三条棱延长线构建坐标系,以晶胞棱长为1个单位长度,O为坐标原点,其分数坐标规定为(0,0,0),则A的分数坐标为(1,0,0)、B的分数坐标为(1,1,0)、C的分数坐标为(1,1,1)。

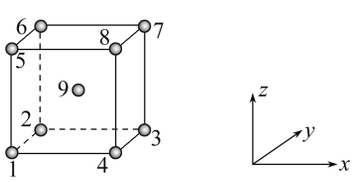
2.几种典型晶胞模型的原子坐标

(1)简单立方晶胞模型



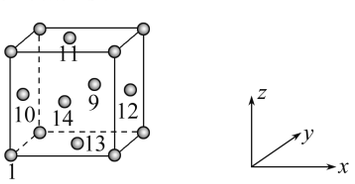
若1号原子的分数坐标为(0,0,0),则确定2号原子的分数坐标为(0,1,0),3号原子的分数坐标为(1,1,0),7号原子的分数坐标为(1,1,1)。

(2)体心立方晶胞模型



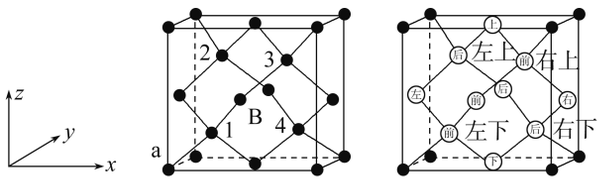
若1号原子的分数坐标为(0,0,0),则5号原子的分数坐标为(0,0,1),6号原子的分数坐标为(0,1,1),9号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$。

(3)面心立方晶胞模型



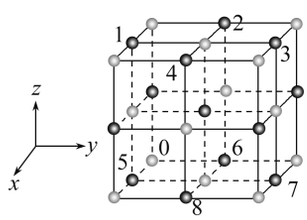
若1号原子的分数坐标为(0,0,0),则13号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$,12号原子的分数坐标为$\left(1,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$,9号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},1,\frac{1}{2}\right)$,11号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},1\right)$。

(4)类似金刚石晶胞结构

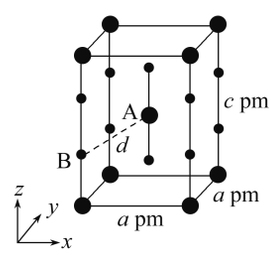


若a原子为坐标原点,晶胞棱长为1个单位长度,则原子1、2、3、4的分数坐标分别为$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$、$\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$、$\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$、$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$。

(5)棱心坐标:1号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},0,1\right)$;2号原子的分数坐标为$\left(0,\frac{1}{2},1\right)$;3号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},1,1\right)$;4号原子的分数坐标为$\left(1,\frac{1}{2},1\right)$;5号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},0,0\right)$;6号原子的分数坐标为$\left(0,\frac{1}{2},0\right)$;7号原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},1,0\right)$;8号原子的分数坐标为$\left(1,\frac{1}{2},0\right)$。



【典例2】XeF_2晶体属于四方晶系,晶胞参数如图所示,晶胞棱边夹角均为90°,该晶胞中有_____个XeF_2分子。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,称为原子的分数坐标,如A原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$。已知Xe—F键长为$r$ pm,则B原子的分数坐标为_____。



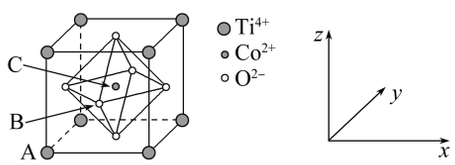
解析:图中大球的个数为$8\times\frac{1}{8}+1=2$,小球的个数为$8\times\frac{1}{4}+2=4$,根据XeF_2的原子个数比知大球是

Xe，小球是 F，该晶胞中有 2 个 XeF_2 分子；由 A 原子的分数坐标知该原子位于晶胞的体心，且坐标系的单位长度都记为 1，B 原子在棱的 $\frac{r}{c}$ 处，其分数坐标为 $\left(0,0,\frac{r}{c}\right)$。

答案：2　$\left(0,0,\frac{r}{c}\right)$

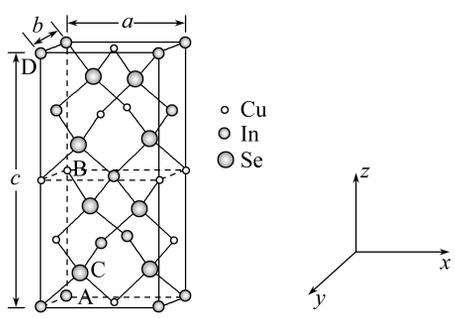
【对点演练】

3. 钴的一种化合物的晶胞结构如图所示，已知 A 原子的分数坐标为(0，0，0)，B、C 原子坐标分别为_____、_____。



答案：$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$　$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

4. 某晶体的晶胞结构如图所示，该晶体的化学式为_____。若该晶体中 A 原子和 B 原子的分数坐标分别为(0，0，0)、$\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$，则 C 原子的分数坐标为_____。已知晶胞参数 $a=b=0.524\ \text{nm}$，$c=1.032\ \text{nm}$，则该晶体的密度为_____ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$(列出计算式)。

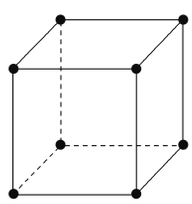
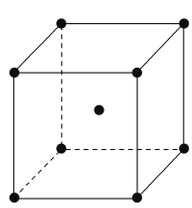
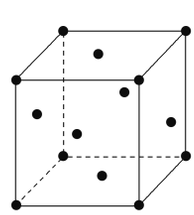
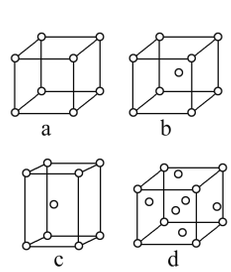
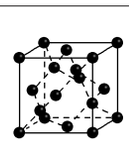
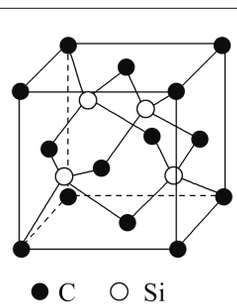


解析：Cu 有 4 个位于棱上、6 个位于面上，故个数为 $6\times\frac{1}{2}+4\times\frac{1}{4}=4$，In 有 8 个位于顶角、4 个位于面上、1 个在体心，故个数为 $8\times\frac{1}{8}+4\times\frac{1}{2}+1=4$，Se 有 8 个全部在晶胞内部，共 8 个，因此该晶体的化学式为 $CuInSe_2$；C 原子的分数坐标为 $\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{8}\right)$；一个晶胞的质量 $m=\frac{4\times64+4\times115+8\times79}{N_A}$ g，一个晶胞的体积 $V=0.524\times0.524\times1.032\times10^{-21}\ \text{cm}^3$，所以 $CuInSe_2$ 晶体的密度是 $\frac{4\times64+4\times115+8\times79}{N_A\times0.524\times0.524\times1.032\times10^{-21}}\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。

答案：$CuInSe_2$　$\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{8}\right)$　$\frac{4\times64+4\times115+8\times79}{N_A\times0.524\times0.524\times1.032\times10^{-21}}$

培优点 3　晶体中粒子半径或距离的计算

1. 晶胞参数(棱长 a)与半径或 r 距离的关系

简单立方		$a=2r$
体心立方		$\sqrt{3}a=4r$
面心立方		$\sqrt{2}a=4r$
六方最密堆积		$a=2r$
金刚石型		$\sqrt{3}a=8r$
SiC 型		Si 与 C 最近距离为 d，$\sqrt{3}a=4d$

2.晶体中粒子半径或距离的计算

若1个晶胞中含有x个粒子，则晶胞棱长$a=\sqrt[3]{V}=\sqrt[3]{\frac{x\cdot M}{N_A\cdot\rho}}$ cm。然后根据晶胞边长与粒子半径（或距离）的关系，求出粒子半径或距离。

【典例3】CdTe的晶胞属立方晶系，晶胞参数如图1所示。下列说法错误的是（　　）

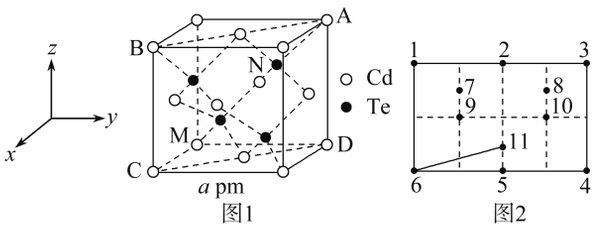


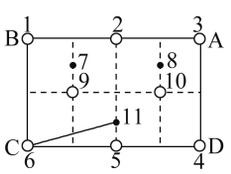
图1　　图2

A.已知原子M的分数坐标为(0,0,0)，则原子N的分数坐标为$\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$

B.该晶胞在面ABCD上的投影如图2所示，则代表Te的位置是9、10、11

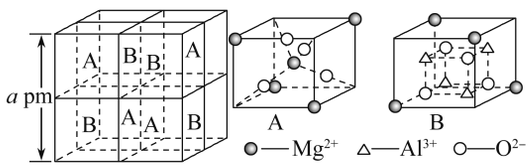
C.晶胞中原子6和11之间的距离为$\frac{\sqrt{11}a}{4}$ pm

D.距离Cd最近的Cd有12个

B　**解析：**图中原子M为坐标原点，原子N为上层的靠近A的$\frac{1}{8}$晶胞正四面体的中心，N原子的分数坐标为$(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$，A正确；该晶胞在面ABCD上的投影如图所示：，则1、2、3、4、5、6是顶角和上下底面的Cd，9、10是侧面面心的Cd，7、8、11是Te，11为晶胞内下层的两个重合Te，7为上层的另一个Te，8为原子N，B错误；C点6号原子的分数坐标是(1,0,0)，11号是与M相连的Te，其分数坐标是$(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$，根据原子坐标计算两点之间距离公式$\sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2}$和晶胞棱长$a$ pm，代入数值，则原子6和11之间的距离为$\frac{\sqrt{11}a}{4}$ pm，C正确；Cd位于晶胞的顶角和面心位置，距离Cd最近的Cd有12个，D正确。

【对点演练】

5.已知Mg、Al、O三种元素组成尖晶石型晶体结构，其晶胞由4个A型小晶格和4个B型小晶格构成，其中Al^{3+}和O^{2-}都在小晶格内部，Mg^{2+}部分在小晶格内部，部分在小晶格顶角（如图），下列分析错误的是（　　）



A.该晶体为离子晶体

B.该物质的化学式为$Mg_2Al_2O_5$

C.晶胞中，Mg^{2+}的配位数为4

D.两个Mg^{2+}之间最近的距离是$\frac{\sqrt{3}a}{4}$ pm

B　**解析：**该晶体由Mg^{2+}、Al^{3+}与O^{2-}通过离子键形成，为离子晶体，A正确；由题图分析可知，1个A型晶格中有4个Mg^{2+}在顶角，1个在体心，1个A中的Mg^{2+}个数为$1+4\times\frac{1}{8}=\frac{3}{2}$，1个B型晶格中有4个$Mg^{2+}$在顶角，1个B中的$Mg^{2+}$个数为$4\times\frac{1}{8}=\frac{1}{2}$，则该晶胞中$Mg^{2+}$个数为$\frac{3}{2}\times4+\frac{1}{2}\times4=8$；1个A型晶格和1个B型晶格中均含有4个$O^{2-}$，则$O^{2-}$个数为$4\times8=32$，每个B型晶格中含有4个$Al^{3+}$，则$Al^{3+}$个数为$4\times4=16$个，该物质的化学式为$MgAl_2O_4$，B错误；由A型晶格结构可知每个$Mg^{2+}$与4个$O^{2-}$相邻，其配位数为4，C正确；两个$Mg^{2+}$之间最近的距离是A型晶格结构中体心与顶角的距离，A型晶格的棱长为$\frac{a}{2}$ pm，体对角线长为$\frac{\sqrt{3}a}{2}$ pm，两个Mg^{2+}之间最近的距离是该晶格体对角线长的一半，即$\frac{\sqrt{3}a}{4}$ pm，D正确。

第四节　配合物与超分子

学习任务目标

1.了解配位键的特点和形成过程。
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 ○

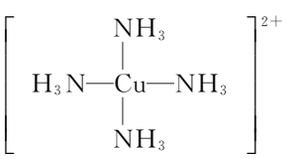
一、配合物

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。

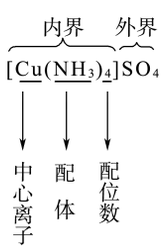
如$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$：



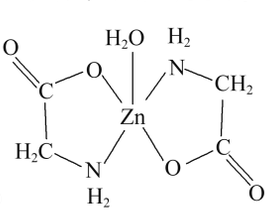
2.配位化合物

(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



特别提醒　配位数是直接与中心离子或原子结合的配位原子数目，而配体数是配合物中配体的数目。如一水合甘氨酸锌(如图所示)

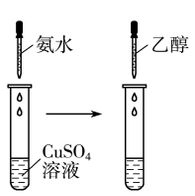
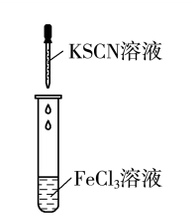
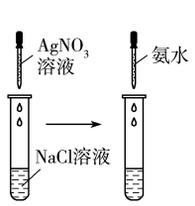


中配位数为5，配体数为3。

(3)配合物的形成

教材【实验3-2】把①$CuSO_4$(白色)、②$CuCl_2\cdot 2H_2O$(绿色)、③$CuBr_2$(深褐色)、④NaCl(白色)、⑤K_2SO_4(白色)、⑥KBr(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$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$，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	$Cu^{2+}+2NH_3\cdot H_2O=\!=\!=Cu(OH)_2\downarrow+2NH_4^+$ $Cu(OH)_2+4NH_3=\!=\!=[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}+SO_4^{2-}+H_2O=\!=\!=[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O\downarrow$
	溶液颜色变为红色	$Fe^{3+}+3SCN^-=\!=\!=Fe(SCN)_3$
	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	$Ag^++Cl^-=\!=\!=AgCl\downarrow$ $AgCl+2NH_3=\!=\!=[Ag(NH_3)_2]Cl$

特别提醒　配合物中外界离子能电离出来，而内界离子不能电离出来，通过实验及其数据可以确定内

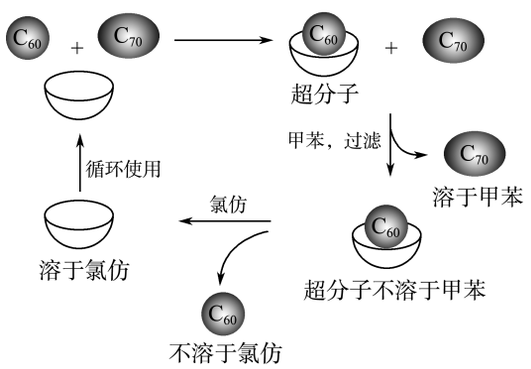
界和外界离子的个数，从而可以确定其配离子、中心离子或原子和配位体。

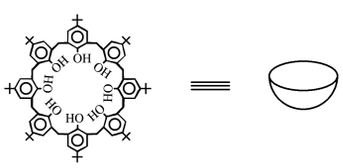
二、超分子

1.概念：由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体。

2.超分子的实例

(1)分离 C_{60} 和 C_{70}，如图所示。

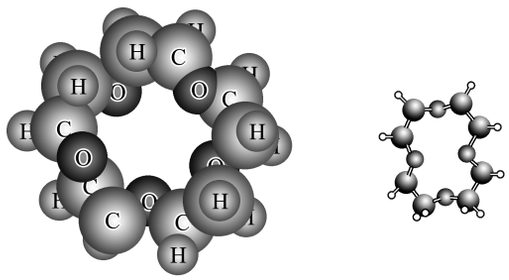




“杯酚”

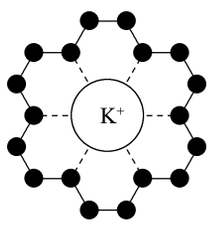
(2)冠醚识别碱金属离子

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)。



15-冠-5　　12-冠-4

图1



超分子

图2

(3)超分子的两个重要特征：分子识别、自组装。

◇练一练

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)超分子是由两种或两种以上的分子形成的分子聚集体。　(　√　)

(2)利用超分子的自组装特征可以分离 C_{60} 和 C_{70}。　(　×　)

(3)分子以共价键聚合形成超分子。　(　×　)

(4)超分子具有分子识别的特性。　(　√　)

○ 任务型课堂 ○

任务 配位键的概念及配合物的应用

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。

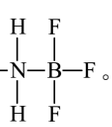
提示：一氧化碳能导致人体因缺氧而中毒，说明一氧化碳能通过配位键与血红蛋白中的 Fe^{2+} 结合，并且结合能力比氧气与 Fe^{2+} 的结合能力强得多。

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，$NH_3 \cdot BF_3$ 的结构式可表示为



【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配合的原子，

如 NH_3 中的氮原子、H_2O 中的氧原子。

(4)配位数：直接同中心离子(或原子)配位的配体的数目为该中心离子(或原子)的配位数，如$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$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$[Fe(CO)_5]$、四羰基合镍$[Ni(CO)_4]$；有的配合物有多种配体，如$[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$、$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$、$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]SO_4$。

评价活动

1.下列各组物质都含配位键的是　　(　　)

A.H_2O、Al_2Cl_6

B.NH_4Cl、$[Cu(NH_3)_4]SO_4$

C.PCl_3、$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

D.CO_2、SO_4^{2-}

B　**解析**：H_2O 分子中含有 2 个 O—H，不含配位键；两分子 $AlCl_3$ 通过配位键结合为 Al_2Cl_6，故 A 错误。NH_4Cl 中 N 和 H 之间有 1 个配位键，$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 中 Cu^{2+} 和 4 个氨分子形成 4 个配位键，故 B 正确。PCl_3 中含有 3 个 P—Cl，不含配位键；$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 中 Co^{3+} 和 4 个氨分子、2 个氯离子形成 6 个配位键，故 C 错误。CO_2 分子中含有 2 个 C═O，不含配位键；SO_4^{2-} 中存在 S 与 O 的配位键，故 D 错误。

2.下列关于化学式为$[TiCl(H_2O)_5]Cl_2\cdot H_2O$的配合物的说法正确的是　　(　　)

A.配体是 Cl^- 和 H_2O，配位数是 8

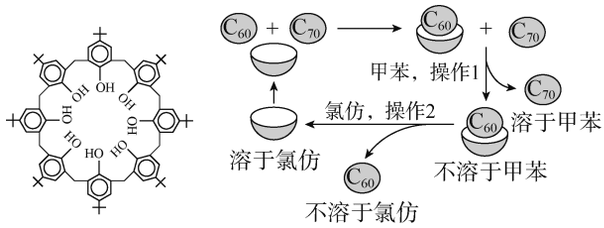
B.中心离子是 Ti^{4+}，配离子是$[TiCl(H_2O)_5]^{2+}$

C.内界和外界中 Cl^- 的数目比是 1∶2

D.向 1 mol 该配合物中加入足量 $AgNO_3$ 溶液，可以得到 3 mol AgCl 沉淀

C　**解析**：配合物$[TiCl(H_2O)_5]Cl_2\cdot H_2O$的配体是 Cl^- 和 H_2O，配位数是 6，A 项错误；中心离子是 Ti^{3+}，B 项错误；配合物$[TiCl(H_2O)_5]Cl_2\cdot H_2O$中内界 Cl^- 的个数为 1，外界的 Cl^- 的个数为 2，内界和外界中 Cl^- 的数目比是 1∶2，C 项正确；加入足量 $AgNO_3$ 溶液，外界的 Cl^- 与 Ag^+ 反应，内界的 Cl^- 不与 Ag^+ 反应，故只能生成 2 mol AgCl 沉淀，D 项错误。

3.杯酚()能够分离提纯 C_{60} 和 C_{70}，其结构和提纯原理如图所示。下列说法错误的是　　(　　)



杯酚结构示意图　　分离提纯C_{60}与C_{70}示意图

A.杯酚与 C_{60} 分子之间通过氢键形成超分子

B.“操作 1”和“操作 2”均为过滤

C.杯酚属于极性分子，可溶于氯仿，且能循环使用

D.该流程体现了超分子具有“分子识别”的特征

A　**解析**：杯酚含羟基，但 C_{60} 为碳单质，分子中无 N、O、F 等电负性大的原子，无法与杯酚形成氢键，故 A 错误；操作 1 中，C_{70} 溶于甲苯，C_{60}-杯酚超分子不溶，可通过过滤分离，操作 2 中，杯酚溶于氯仿，C_{60} 不溶于氯仿，可通过过滤分离，故 B 正确；杯酚含多个羟基，为极性分子，氯仿是极性溶剂，根据“相似相溶”规律可知杯酚可溶于氯仿，且流程中杯酚可循环使用，故 C 正确；杯酚能选择性结合 C_{60} 而不结合 C_{70}，体现了超分子“分子识别”的特征，故 D 正确。

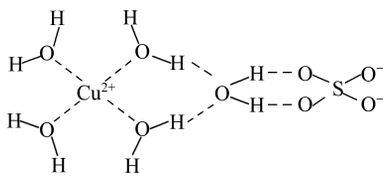
4.铜单质及其化合物在很多领域有重要的用途，如金属铜用来制造电线电缆，五水硫酸铜可用作杀菌剂。

(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_____。

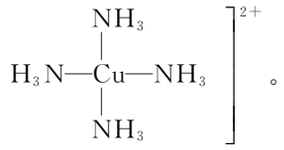
(2)$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$中存在的化学键类型有_____。

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 具有对称的空间结构，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$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$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$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：



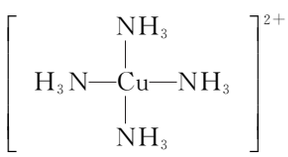
图中虚线表示的作用力为_____。

解析:(1)$CuSO_4$ 与 $NH_3\cdot H_2O$ 反应生成蓝色沉淀,沉淀为 $Cu(OH)_2$,继续加入氨水,得到深蓝色溶液,即 $Cu(OH)_2$ 与 $NH_3\cdot H_2O$ 形成 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,加入乙醇得到深蓝色晶体,该晶体为 $[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O$。(2)$Cu^{2+}$ 和 H_2O 之间存在配位键,H_2O 中存在极性共价键;$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 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,$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 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 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的空间结构为平面正方形;其结构为  。

(3)O 和 Cu^{2+} 之间形成配位键,H 和 O 之间形成氢键。

答案:(1)$[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O$

(2)共价键(或极性键)、配位键　平面正方形



(3)配位键、氢键

课后素养评价(十七)　配合物与超分子

建议用时:30分钟

基础巩固

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

C　**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.下列物质中不能作为配合物配位体的是　(　　)

A.NH_3　　B.NH_4^+

C.H_2O　　D.SCN^-

B　**解析**:NH_3 中 N 有一个孤电子对,可作为配体,A 不符合题意;NH_4^+ 中 N 无孤电子对,不能作为配体,B 符合题意;H_2O 中 O 有 2 个孤电子对,可以作为配体,C 不符合题意;SCN^- 中 S 和 N 存在孤电子对,可作为配体,D 不符合题意。

3.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。

4.下列关于超分子和配合物的叙述不正确的是　(　　)

A.细胞和细胞器的双分子膜具有自组装性质

B.利用超分子的分子识别特征,可以分离 C_{60} 和 C_{70}

C.配位化合物中配位键强度都很大，因而配合物都很稳定

D.配离子$[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$的中心离子为Fe^{3+}，配位数为6，配位原子为C和N

C　**解析**：细胞和细胞器的双分子膜具有自组装性质，A正确；C_{60}和C_{70}的分子直径不同，利用超分子的分子识别特性可以将C_{60}和C_{70}分离开来，B正确；含有孤电子对和含有空轨道的原子之间形成配位键，配位键属于共价键，有的配合物很稳定，有的很不稳定，C错误；配离子$[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$的中心离子为Fe^{3+}，提供空轨道，NO和CN^-与Fe^{3+}形成配位键，配位数为6，C和N有孤电子对，作为配位原子，D正确。

5. 配合物$Na_3[Fe(CN)_6]$可用于离子检验，用N_A表示阿伏加德罗常数的值，则下列说法不正确的是（　　）

A.此配合物中存在离子键、配位键、极性键、非极性键

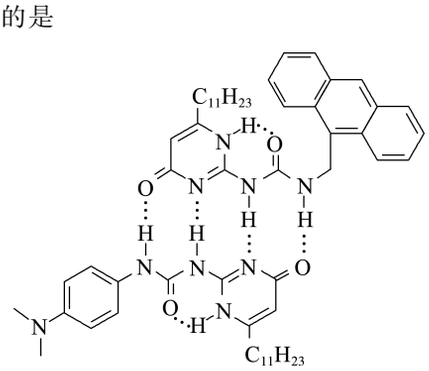
B.配体为CN^-，与N_2、CO互为等电子体

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。

6. 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。

拓展提高

7. 三价铬离子能形成多种配位化合物，$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$是其中的一种。下列说法不正确的是（　　）

A.该配合物中的中心离子配位数为6

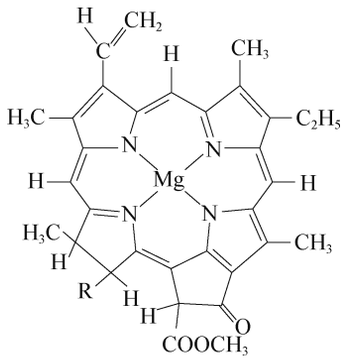
B.对该配合物进行加热时，配体H_2O比NH_3更容易失去

C.提供孤电子对形成配位键的原子在基态时核外电子具有相同数目的空间运动状态

D.常温下，向含1 mol该配合物的溶液中滴加$AgNO_3$溶液，滴定结束后生成2 mol AgCl沉淀

C　**解析**：该配合物中的中心离子Cr^{3+}的配位数为3+2+1=6，A正确；配位原子电负性越大，吸引电子的能力越强，则给出孤电子对和中心离子或原子配位的能力就越弱，形成的配位键越弱，加热时越易失去，电负性：O>N，该配合物加热时，首先失去的配体是H_2O，B正确；该配离子中提供孤电子对形成配位键的原子有N、O和Cl，这三种原子在基态时核外电子的空间运动状态的数目分别为5、5、9，即提供电子对形成配位键的原子在基态时核外电子具有不同数目的空间运动状态，C错误；根据电离方程式$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2 = [Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]^{2+} + 2Cl^-$可知，常温下，向含1 mol该配合物的溶液中滴加$AgNO_3$溶液，滴定结束后生成2 mol AgCl沉淀，D正确。

8. 如图所示是一种叶绿素的结构示意图，下列有关叙述正确的是（　　）



A.该叶绿素分子中的所有碳原子可能在同一平面

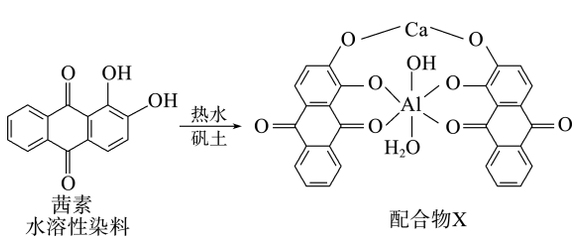
B.该叶绿素是配合物，中心离子是镁离子，将其与氢氧化钠溶液混合可产生白色沉淀

C.该叶绿素是电中性配合物，其配位数为4

D.该叶绿素属于超分子

C　**解析**：叶绿素分子中存在多个sp^3杂化的碳原子，sp^3杂化的碳原子与其相连的原子不可能共平面，因此所有碳原子不可能在同一平面，A错误；叶绿素是配合物，中心离子为Mg^{2+}，但Mg^{2+}与四个氮原子形成稳定的配位键，不易解离，与NaOH溶液混合时，Mg^{2+}不会游离出来与OH^-结合生成$Mg(OH)_2$白色沉淀，B错误；叶绿素中心离子Mg^{2+}与4个氮原子配位，配位数为4，整体为电中性配合物，C正确；超分子是由多个分子通过分子间作用力形成的聚集体，而叶绿素是单一分子，其内部原子通过共价键结合，不属于超分子，D错误。

9. 茜草中的茜素与矾土中的Al^{3+}、Ca^{2+}生成的红色配合物X是最早使用的媒染染料之一。下列说法错误的是（　　）



A.Al与O形成配位键时，O提供孤电子对

B.配合物X中Al^{3+}的配位数为6

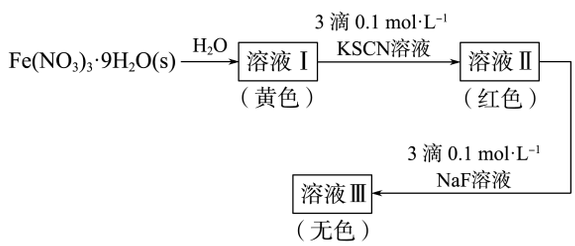
C.配合物X所含的元素中，第一电离能最大的是Ca

D.茜素分子间存在范德华力、氢键

C　**解析**：Al与O形成配位键时，O提供孤电子对，故A正确；由图可知，有6个O与Al^{3+}配位，Al^{3+}的配位数为6，故B正确；配合物X中含有H、C、O、Al和Ca，第一电离能最大的是O，故C错误；茜素分子间存在范德华力，分子中含有羟基，可形成氢键，故D正确。

创新应用

10. Fe^{3+}的配合物呈现不同的颜色。如$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$为浅紫色，$[Fe(SCN)_6]^{3-}$为红色，$[FeF_6]^{3-}$为无色。某同学为探究Fe^{3+}的配合物的性质进行了如下实验，下列有关说法正确的是（　　）



A.Fe^{2+}的价层电子轨道处于半充满状态，较稳定

B.SCN^-中存在π键，和Fe^{3+}配位的是碳原子

C.与Fe^{3+}形成的配位键的稳定性强弱：$H_2O>SCN^->F^-$

D.向溶液Ⅰ中加入适量硝酸有利于观察到$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$的浅紫色

D　**解析**：Fe^{2+}的电子排布式为$[Ar]3d^6$，价层电子轨道并没有处于半充满状态，A错误；SCN^-中C和N之间以三键结合，存在π键，但和Fe^{3+}配位的是硫原子，B错误；由三者之间的转化可知，与Fe^{3+}形成的配位键的稳定性强弱：$H_2O<SCN^-<F^-$，C错误；向溶液Ⅰ中加入适量硝酸可以抑制Fe^{3+}的水解，从而使$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$的浅紫色更容易被观察到，D正确。

迁·移·应·用

考点1　晶体的性质及其相关计算

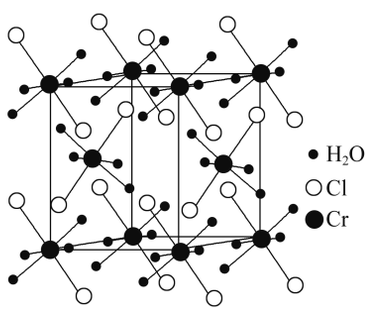
【教考衔接】

教材第三章第一、二、三节详细介绍了晶胞的结构，以及分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体的结构与性质。高考中高频考点主要集中在：(1)晶体类型判断与性质。(2)与晶体有关的计算。

【典例示范】

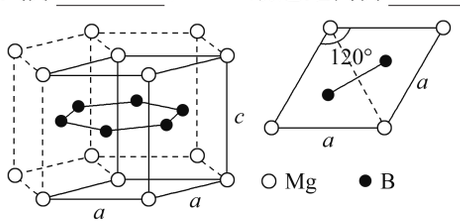
【例1】按要求填空：

(1)(2024·浙江1月卷节选)氮和氧是构建化合物的常见元素。



某化合物的晶胞如图，其化学式是_____，晶体类型是_____。

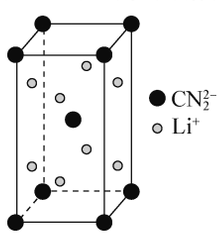
(2)(2023·全国乙卷节选)一种硼镁化合物具有超导性能，晶体结构属于六方晶系，其晶体结构、晶胞沿c轴的投影图如图所示，晶胞中含有____个Mg。该物质化学式为_____，B—B最近距离为_____。



解析：(1)由晶胞图知，每个Cr连接了4个H_2O和2个Cl，构成晶胞的粒子为$CrCl_2\cdot 4H_2O$分子，是分子晶体。(2)由图知，Mg位于正六棱柱的顶角和面心，由均摊法求出正六棱柱中含Mg的个数为$12\times\frac{1}{6}+2\times\frac{1}{2}=3$，B在正六棱柱体内共6个，则该物质的化学式为$MgB_2$，由晶胞沿$c$轴的投影图知，正六棱柱所给晶体结构包含三个晶胞，则晶胞中Mg的个数为1；由晶胞沿c轴的投影图知，B原子在图中两个正三角形的重心，该点到顶角的距离是该点到对边中点距离的2倍，顶角到对边的垂线段长度为$\frac{\sqrt{3}}{2}a$，因此B—B最近距离为$\frac{\sqrt{3}}{2}a\times\frac{1}{3}\times 2=\frac{\sqrt{3}}{3}a$。

答案：(1)$CrCl_2\cdot 4H_2O$　分子晶体　(2)1　MgB_2　$\frac{\sqrt{3}}{3}a$

【例2】(2024·湖南卷)Li_2CN_2是一种高活性的人工固氮产物，其合成反应为$2LiH+C+N_2\xlongequal{\text{高温}}Li_2CN_2+H_2$，晶胞如图所示。下列说法错误的是　(　　)



A.合成反应中，还原剂是LiH和C

B.晶胞中含有的Li^+个数为4

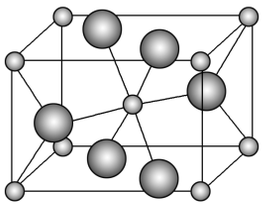
C.每个CN_2^{2-}周围与它最近且距离相等的Li^+有8个

D.CN_2^{2-}为角形结构

D　**解析**：LiH中H为−1价，CN_2^{2-}中N为−3价，C为+4价，根据反应$2LiH+C+N_2\xlongequal{\text{高温}}Li_2CN_2+H_2$可知，H的化合价由−1价升高到0价，C由0价升高到+4价，N的化合价由0价降低到−3价，由此可知还原剂是LiH和C，故A正确；Li^+位于晶胞的面上，则含有的Li^+个数为$8\times\frac{1}{2}=4$，故B正确；观察位于体心的CN_2^{2-}可知，与它最近且距离相等的Li^+有8个，故C正确；CN_2^{2-}的中心原子C的价层电子对数为$2+\frac{1}{2}\times(4+2-3\times 2)=2$，且$CN_2^{2-}$与$CO_2$互为等电子体，则$CN_2^{2-}$呈直线形，故D错误。

【例3】(2024·吉林卷节选)负载在TiO_2上的RuO_2催化活性高，稳定性强，TiO_2和RuO_2的晶体结构均可用下图表示，二者晶胞体积近似相等，RuO_2与

TiO_2 的密度比为 1.66，则 Ru 的相对原子质量为_____（精确至 1，已知 Ti 的相对原子质量为 48）。



解析：二者的晶体结构相似，晶胞体积近似相等，则其密度之比等于摩尔质量之比。故 $1.66=\frac{M(Ru)+32}{M(Ti)+32}$，则 Ru 的相对原子质量为 101。

答案：101

【思维建模】

与晶体有关的计算

(1)与晶体有关的计算一般涉及晶体的化学式、晶胞中所含的原子或离子的数目、晶胞的棱长、两个粒子之间的距离、晶胞的体积、晶体的密度。

(2)晶体有关计算的解题步骤

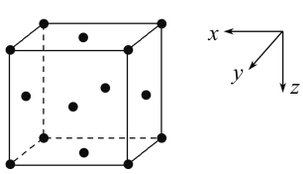
第一步：计算晶胞中的粒子个数。

第二步：确定晶体的化学式。

第三步：根据晶体的化学式、晶体密度、晶胞棱长间的关系进行计算。

【针对训练】

1. 氮化铬有优异的化学稳定性和耐磨性，被广泛用作材料的涂层，某氮化铬的晶胞结构与氯化钠的相同，已知 N 在晶胞中的位置如图所示，下列说法不正确的是（　　）

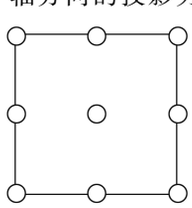


A.Cr 位于体心和 12 条棱上

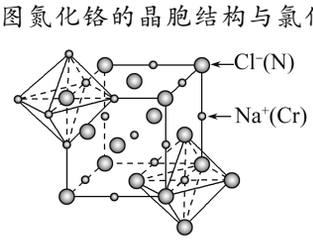
B.距离 Cr 最近的 N 原子有 12 个

C.Cr 位于 N 构成的八面体空隙中

D.晶胞中 Cr 沿 x 轴方向的投影为

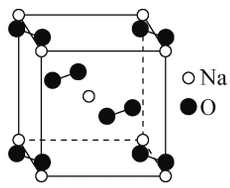


B　**解析**：如图氮化铬的晶胞结构与氯化钠的相同



N 原子在 8 个顶角和 6 个面心，则 Cr 位于体心和 12 条棱上，Cr 周围最近的 N 有 6 个，A 正确，B 错误；Cr 位于 N 构成的八面体空隙中，C 正确；Cr 沿 x 轴方向的投影位于正方形的顶角、边长中心、正方形中心，D 正确。

2. 钠与氧可形成多种二元化合物。其中一种二元化合物的晶胞如图所示。下列说法错误的是（　　）



A.该化合物的化学式为 Na_4O_4

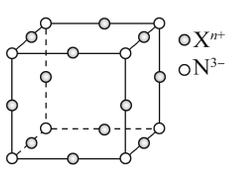
B.阴离子 O_2^- 有 2 种不同的空间取向

C.与 Na^+ 距离相等且最近的 Na^+ 有 8 个

D.金属单质硬度：Li ＞ Na ＞ K

A　**解析**：该二元化合物是离子化合物，化学式为组成离子的最简整数比，一个晶胞中含有 Na^+ 的数目是 $8\times\frac{1}{8}+1=2$，含有阴离子的数目是 $4\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=2$，因此该二元化合物的化学式为 NaO_2，故 A 错误；棱上的 O_2^- 有相同的空间取向，面上的 O_2^- 有相同的空间取向，故该化合物中阴离子 O_2^- 有 2 种不同的空间取向，故 B 正确；Na^+ 位于顶角和体心，则 1 个 Na^+ 周围有 8 个等距离的 Na^+，故 C 正确；金属阳离子半径越小，所带电荷越多，则金属键越强，金属硬度越大，熔、沸点越高，Li、Na、K 的离子半径逐渐增大，金属键强度逐渐减小，硬度：Li＞Na＞K，故 D 正确。

3. 元素 X 的某价态离子 X^{n+} 中所有电子正好充满 K、L、M 三个能层，它与 N^{3-} 形成晶体的晶胞结构如图所示。



(1)该晶体的阳离子与阴离子个数之比为_____。

(2)该晶体中 X^{n+} 的 $n=$_____。

(3)X 元素的原子序数是_____。

(4)晶体中每个 N^{3-} 被_____个等距离的 X^{n+} 包围。

解析：(1)X^{n+} 位于晶胞的棱上，其数目为 $12\times\frac{1}{4}=3$，N^{3-} 位于晶胞的顶角，其数目为 $8\times\frac{1}{8}=1$，故二

者个数之比为3∶1。(2)由晶体的化学式X_3N知，X所带电荷数为1。(3)因为K、L、M三个能层充满，故X^+最外层电子排布为$3s^23p^63d^{10}$，所以X为Cu，原子序数是29。(4)N^{3-}位于晶胞顶角，故其被6个X^{n+}从上、下、左、右、前、后包围。

答案：(1)3∶1　(2)1　(3)29　(4)6

考点2　配位键及配位化合物的性质

【教考衔接】

教材第三章第四节详细介绍了配位键及配合物的组成与性质。高考中高频考点主要集中在：(1)配位原子的判断。(2)配位化合物的组成与性质。

【典例示范】

【例4】(2025·安徽卷)氨是其他含氮化合物的生产原料。氨可在氧气中燃烧生成N_2。金属钠的液氨溶液放置时缓慢放出气体，同时生成$NaNH_2$。$NaNH_2$遇水转化为NaOH。$Cu(OH)_2$溶于氨水得到深蓝色$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$溶液，加入稀硫酸又转化为蓝色$[Cu(H_2O)_4]SO_4$溶液。氨可以发生类似于水解反应的氨解反应，浓氨水与$HgCl_2$溶液反应生成$Hg(NH_2)Cl$沉淀。下列有关物质结构或性质的比较中，正确的是(　　)

A.与H^+结合的能力：$OH^->NH_2^-$

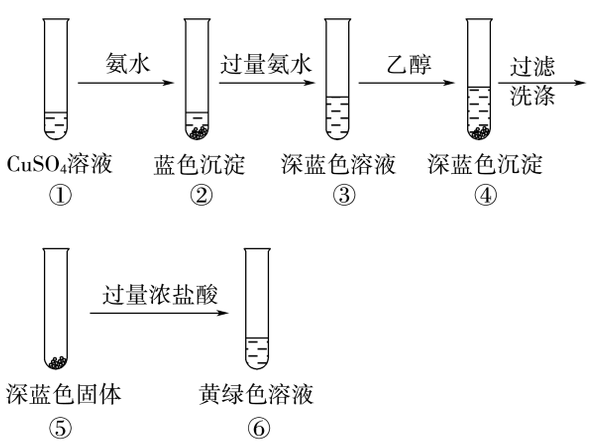
B.与氨形成配位键的能力：$H^+>Cu^{2+}$

C.H_2O和NH_3分子中的键长：O—H>N—H

D.粒子所含电子数：$NH_4^+>NH_2^-$

B　**解析**：根据题干信息，$NaNH_2$遇水转化为NaOH，反应为$NaNH_2+H—OH=\!=\!=NaOH+H—NH_2$，说明$NH_2^-$结合$H^+$的能力更强，A错误；根据题干信息，深蓝色$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$溶液中加入稀硫酸又转化为蓝色$[Cu(H_2O)_4]SO_4$溶液，说明$NH_3$更容易与$H^+$配位形成$NH_4^+$，故与氨形成配位键的能力：$H^+>Cu^{2+}$，B正确；原子半径：N>O，则键长：O—H<N—H，C错误；NH_4^+所含电子数为7+4−1=10，NH_2^-所含电子数为7+2+1=10，两种粒子所含电子数相等，D错误。

【例5】(2025·河南卷)某同学设计以下实验，探究简单配合物的形成和转化。



下列说法错误的是(　　)

A.②中沉淀与④中沉淀不是同一种物质

B.③中现象说明配体与Cu^{2+}的结合能力：$NH_3>H_2O$

C.④中深蓝色物质在乙醇中的溶解度比在水中小

D.若向⑤中加入稀硫酸，同样可以得到黄绿色溶液

D　**解析**：该实验过程中，相关物质转化如下：$CuSO_4(aq)\xrightarrow{氨水}Cu(OH)_2(s)\xrightarrow{过量氨水}[Cu(NH_3)_4]SO_4(aq)\xrightarrow{乙醇}[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O(s)\xrightarrow{过量浓盐酸}[CuCl_4]^{2-}(aq)$。②中沉淀为$Cu(OH)_2$，④中沉淀为$[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O$，二者不是同一物质，故A项说法正确；③中含有的溶质为$[Cu(NH_3)_4]SO_4$，Cu^{2+}与NH_3中的氮原子形成配位键，而未与H_2O中的O形成配位键，说明配体与Cu^{2+}的结合能力：$NH_3>H_2O$，故B项说法正确；$[Cu(NH_3)_4]SO_4$为离子化合物，属于强极性物质，乙醇属于极性相对较小的有机物，向$[Cu(NH_3)_4]SO_4$的水溶液中加入乙醇，增大了溶质与溶剂的极性差，使得$[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O$在水溶液中析出，即$[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O$在乙醇中的溶解度小于在水中，故C项说法正确；⑥中溶液呈黄绿色是由于含有$[CuCl_4]^{2-}$，因此向⑤中加入稀硫酸无法得到黄绿色溶液，故D项说法错误。

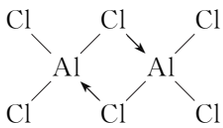
【例6】(2025·山东卷节选)Fe单质及其化合物应用广泛。八面体配离子$[Fe(H_2NCONH_2)_6]^{3+}$中Fe^{3+}的配位数为6，碳氮键的键长均相等，则与Fe^{3+}配位的原子是_____(填元素符号)。

解析：八面体配离子$[Fe(H_2NCONH_2)_6]^{3+}$中Fe^{3+}的配位数为6，碳氮键的键长均相等，因此N不会参与形成配位键，说明C=O中氧原子参与配位，所以与Fe^{3+}配位的原子是O。

答案：O

【易错提醒】

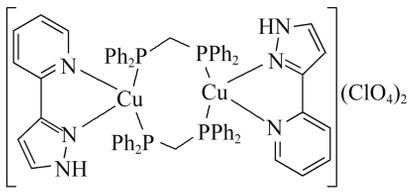
配位数不一定等于配位键数，也不一定等于配体的个数，配位数是与中心原子或离子直接键合的原子数。例如：$AlCl_3$中的化学键具有明显的共价性，蒸气状态下以双聚分子存在的Al_2Cl_6的结构式为



，其中Al的配位数为4，配位键数为2。

【针对训练】

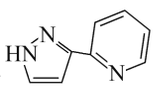
4.某发光金属配合物的结构如下(—Ph 代表苯基)。下列说法错误的是 (　　)

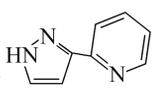


A.该物质中 Cu 显+2 价

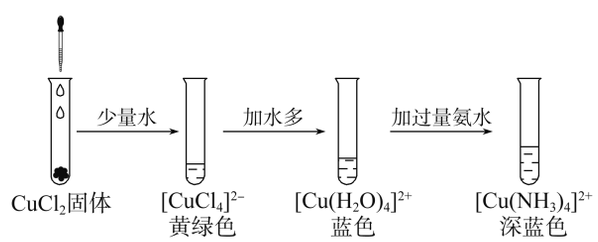
B.电负性:N>C>H

C.基态 Cl 最高能级的电子云轮廓图为哑铃形

D.已知配体  为平面结构,则该配体中 N 的杂化方式均为sp^2

A　**解析**:由图可知,阳离子带两个单位的正电荷,则配合物中的铜元素显+1 价,A 错误;元素的非金属性:N>C>H,则电负性:N>C>H,B 正确;氯元素的原子序数为 17,基态氯原子的价层电子排布式为$3s^23p^5$,最高能级 3p 的电子云轮廓图为哑铃形,C 正确;配体  为平面结构,分子中氮原子均为sp^2 杂化,D 正确。

5.有关配合物的实验如图所示。下列说法错误的是 (　　)



A.$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 提供空轨道,H_2O 中的 O 提供孤电子对

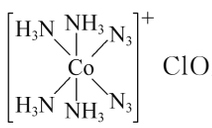
B.$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 与 NH_3 比较,前者的H—N—H 的键角小

C.与 Cu^{2+} 的配位能力:$NH_3>H_2O$

D.向 $CuSO_4$ 溶液中滴加过量氨水,也能得到深蓝色溶液

B　**解析**:配离子中中心离子提供空轨道,配体提供孤电子对,所以$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 中的 Cu^{2+} 提供空轨道,H_2O 中的 O 提供孤电子对,两者结合形成配位键,A 正确;NH_3 中 N 存在孤电子对,孤电子对对成键电子对的排斥力大于成键电子对之间的排斥力,导致 H—N—H 键角较小,当 NH_3 与 Cu^{2+} 形成配位键时,N 的孤电子对参与配位,转化为配位键(成键电子对),此时 N 上孤电子对对成键电子对之间的排斥作用减弱,故 H—N—H 键角增大,B 错误;向生成更稳定的配合物方向转化,所以 NH_3 和 H_2O 与 Cu^{2+} 的配位能力:$NH_3>H_2O$,C 正确;向 $CuSO_4$ 溶液中滴加过量氨水,先生成$Cu(OH)_2$蓝色沉淀,继续滴加氨水,$Cu(OH)_2$ 与过量氨水反应生成$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,溶液变为深蓝色,D 正确。

6.某物质的结构如下所示。下列关于该物质的说法正确的是 (　　)



A.该配合物中 Co^{3+} 为中心离子,NH_3、ClO_4^- 为配体

B.1 mol 该物质中含有 25 mol σ 键

C.中心离子的配位数为 4

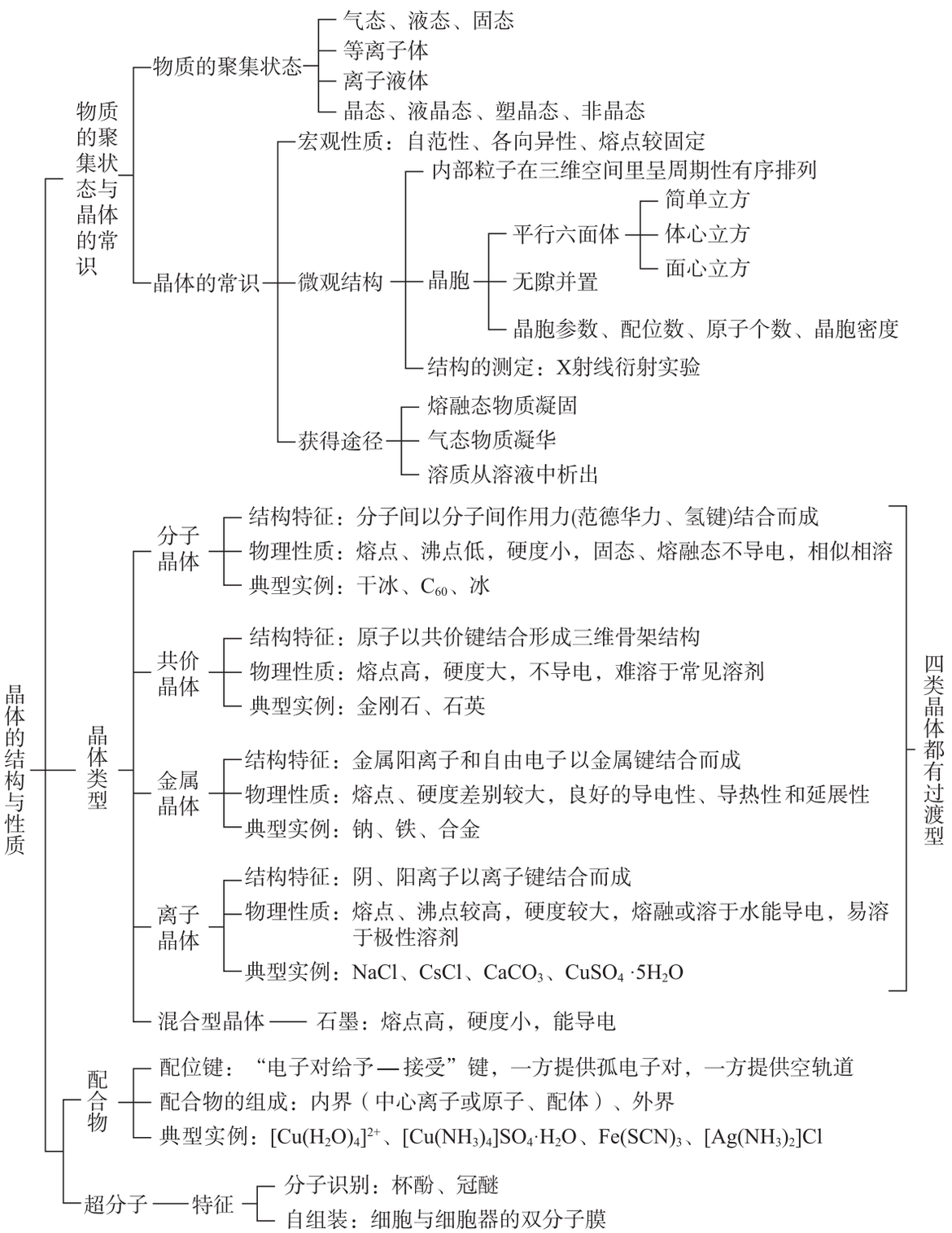
D.NH_3 和 ClO_4^- 中心原子的杂化方式相同

D　**解析**:由题给结构可知该配合物的中心离子为 Co^{3+},配体为 NH_3 和 N_3^-,A 错误;1 个 NH_3 分子中有 3 个 σ 键,1 个 N_3^- 中有 2 个 σ 键,1 个 ClO_4^- 中有 4 个 σ 键,配位键也是 σ 键,配位键有 6 个,共有 3×4+2×2+4+6=26 个 σ 键,B 错误;该配合物中有 4 个 NH_3 分子和 2 个 N_3^- 作配体,中心离子的配位数为 6,C 错误;NH_3 的中心原子氮原子的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$,$ClO_4^-$ 的中心原子氯原子的价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}\times(7+1-4\times2)=4$,中心原子都是 sp^3 杂化,D 正确。

★★★

重·构·拓·展

多维体系构建


晶体的结构与性质
物质的聚集状态与晶体的常识
物质的聚集状态
气态、液态、固态
等离子体
离子液体
晶态、液晶态、塑晶态、非晶态
晶体的常识
宏观性质：自范性、各向异性、熔点较固定
微观结构
内部粒子在三维空间里呈周期性有序排列
晶胞
平行六面体
简单立方
体心立方
面心立方
无隙并置
晶胞参数、配位数、原子个数、晶胞密度
结构的测定：X射线衍射实验
获得途径
熔融态物质凝固
气态物质凝华
溶质从溶液中析出
晶体类型
分子晶体
结构特征：分子间以分子间作用力(范德华力、氢键)结合而成
物理性质：熔点、沸点低，硬度小，固态、熔融态不导电，相似相溶
典型实例：干冰、C_{60}、冰
共价晶体
结构特征：原子以共价键结合形成三维骨架结构
物理性质：熔点高，硬度大，不导电，难溶于常见溶剂
典型实例：金刚石、石英
金属晶体
结构特征：金属阳离子和自由电子以金属键结合而成
物理性质：熔点、硬度差别较大，良好的导电性、导热性和延展性
典型实例：钠、铁、合金
离子晶体
结构特征：阴、阳离子以离子键结合而成
物理性质：熔点、沸点较高，硬度较大，熔融或溶于水能导电，易溶于极性溶剂
典型实例：NaCl、CsCl、$CaCO_3$、$CuSO_4\cdot5H_2O$
四类晶体都有过渡型
混合型晶体——石墨：熔点高，硬度小，能导电
配合物
配位键：“电子对给予—接受”键，一方提供孤电子对，一方提供空轨道
配合物的组成：内界（中心离子或原子、配体）、外界
典型实例：$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$、$[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O$、$Fe(SCN)_3$、$[Ag(NH_3)_2]Cl$
超分子——特征
分子识别：杯酚、冠醚
自组装：细胞与细胞器的双分子膜

单元测试卷(三)

(考查范围:第三章　时间:75分钟　分值:100分)

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

1. 埋于海底地层深处的大量有机质在缺氧环境中被厌氧性细菌分解,最后形成石油和天然气(石油气),其中许多天然气被包进水分子中,在海底的低温与高压下形成了类似冰的透明晶体,这就是"可燃冰"。"可燃冰"是一种新能源,其主要成分是甲烷与水分子的结晶水合物($CH_4 \cdot nH_2O$)。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

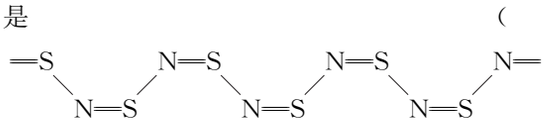
A　**解析**:在金属晶体中就含有金属阳离子,A错误;在HCl中H原子的最外层是2电子结构,B正确;CO_2是分子晶体,而SiO_2是共价晶体,C正确;常温下为固体的硫黄形成分子晶体,而常温下为液体的Hg形成金属晶体,D正确。

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	$C_6H_{12}O_6$	生铁
B	H_2SO_4	Si	S	Hg
C	CH_3COONa	SiO_2	I_2	Fe
D	$Ba(OH)_2$	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. $(SN)_x$的结构片段如图所示。下列说法不正确的是(　　)



A.$(SN)_x$是共价化合物

B.$(SN)_x$是共价晶体

C.$(SN)_x$是分子晶体

D.$(SN)_x$中所有原子的最外层不都是8电子结构

B　**解析**:$(SN)_x$由S、N两种元素组成,是共价化合物,故A正确;$(SN)_x$由分子构成,属于分子晶体,B错误,C正确;$(SN)_x$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(　　)

①SiO_2和SO_3　②晶体硼和HCl　③CO_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

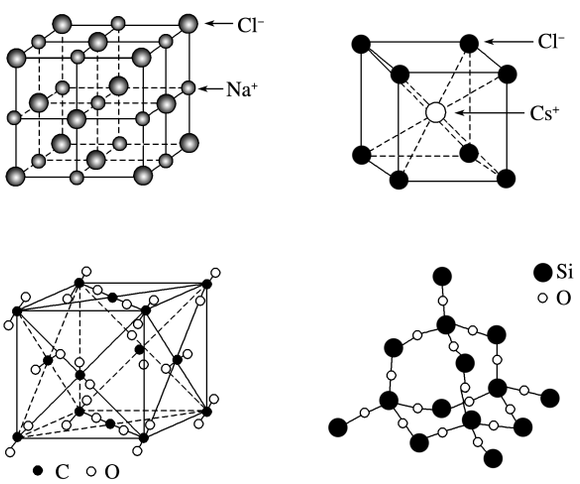
A.①②③　　B.④⑤⑥

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晶体氖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. 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

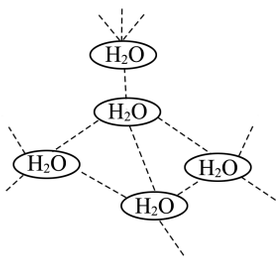
B. 氯化钠、氯化铯和二氧化碳的晶体都有立方的晶胞结构，它们具有相似的物理性质

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。

9. 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 $(H_2O)_n$，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，$(H_2O)_5$ 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 4×5 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 $4\times\frac{1}{2}=2$。

10. 下列关于物质的结构或性质的描述及解释正确的是（　　）

A. 稳定性：$H_2O>H_2S$，是由于水分子间存在氢键

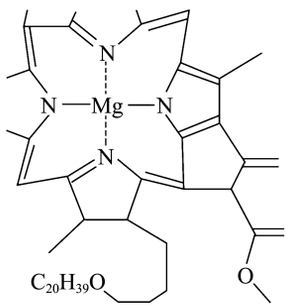
B. 利用“杯酚”可分离 C_{60} 和 C_{70} 是因为超分子具有“自组装”的特征

C. AlF_3 的熔点（1 040 ℃）远高于 $AlCl_3$（178 ℃升华），是由于两者的晶体类型不同

D. CO_2 与 SO_2 的空间结构不同，是由于中心原子的杂化方式相同，孤电子对数不同

C　**解析**：水的稳定性强于硫化氢是因为氧元素的非金属性强于硫元素，与水分子间存在氢键无关，故 A 错误；利用“杯酚”可分离 C_{60} 和 C_{70} 是因为超分子具有“分子识别”的特征，故 B 错误；由熔点可知，氟化铝是离子晶体，氯化铝是分子晶体，一般离子晶体的熔点高于分子晶体，所以氟化铝的熔点高于氯化铝是因为两者的晶体类型不同，故 C 正确；二氧化碳分子中碳原子的价层电子对数为 2，碳原子的杂化方式为 sp 杂化，二氧化硫分子中硫原子的价层电子对数为 3，硫原子的杂化方式为 sp^2 杂化，两分子的中心原子杂化方式不同，故 D 错误。

11. 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

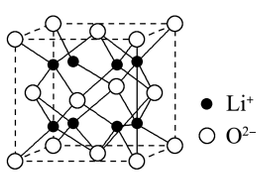
C.该叶绿素是配合物，其配体是N原子

D.该叶绿素的结构示意图中碳原子均为sp^3杂化

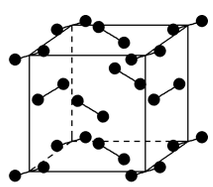
B　**解析**：由示意图知，两个氧原子均形成了两个σ键，故均为sp^3杂化，A错误；Mg的最高化合价为+2价，而化合物中Mg与4个氮原子形成化学键，由此可以判断该化合物中Mg与N原子间存在配位键，该物质为配合物，中心离子是镁离子，B正确；因氮原子还与碳原子成键，因此只能说氮原子是配位原子而不能说是配体，C错误；在示意图中，存在饱和碳原子，为sp^3杂化，还存在碳碳双键、碳氮双键，其中碳原子均为sp^2杂化，D错误。

12. 下列关于晶体(如图所示)的叙述中，错误的是

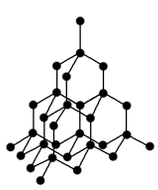
(　　)



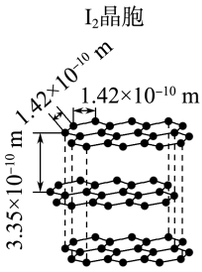
Li_2O晶胞



I_2晶胞



金刚石的晶体结构



石墨晶体的层状结构

A.Li_2O晶体中Li^+的配位数为4，O^{2-}的配位数为8

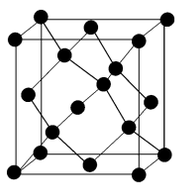
B.碘晶体中，每个I_2分子紧邻12个I_2分子

C.金刚石晶体中，碳原子与碳碳键的数目比为1∶2

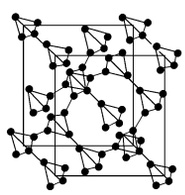
D.12 g石墨晶体中含有3 mol σ键

D　**解析**：根据晶胞结构，Li_2O晶体中Li^+周围紧邻的O^{2-}有4个，所以Li^+的配位数为4，O^{2-}周围紧邻的Li^+有8个，所以O^{2-}的配位数为8，故A正确；碘晶胞中，I_2分子位于晶胞的顶角和面心，每个I_2分子紧邻12个I_2分子，故B正确；金刚石晶体中，每个碳原子连有4个碳碳键，根据均摊法，每个碳原子占有2个碳碳键，碳原子与碳碳键数目比为1∶2，故C正确；石墨晶体中，每个碳原子占有1.5个σ键，故12 g石墨晶体中含有1.5 mol σ键，故D错误。

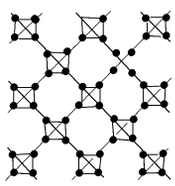
13. 我国科学家合成了T-碳，其晶胞结构可看作金刚石晶胞中的每个碳原子被4个碳原子构成的正四面体单元替代，如图所示。T-碳的密度为金刚石的一半。下列说法正确的是　(　　)



金刚石晶胞



T-碳晶胞



T-碳俯视图

A.每个T-碳晶胞中碳原子个数为16

B.T-碳与金刚石中碳原子的杂化方式不同

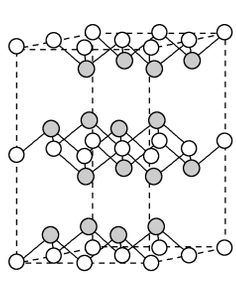
C.T-碳中碳原子数与共价键数之比为1∶2

D.T-碳晶胞的棱长和金刚石晶胞边长之比为1∶2

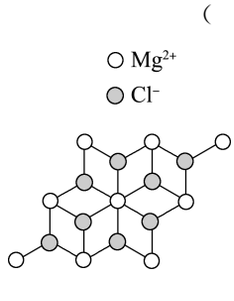
C　**解析**：金刚石晶胞中顶角的碳原子个数为$8\times\frac{1}{8}=1$，面心的碳原子个数为$6\times\frac{1}{2}=3$，内部的碳原子个数为4，则金刚石晶胞中碳原子共计8个，T-碳晶胞结构可看作金刚石晶胞中的每个碳原子被4个碳原子构成的正四面体单元替代，则T-碳晶胞中碳原子个数为$8\times4=32$，故A错误；T-碳与金刚石中的碳原子和周围碳原子均形成四个共价键，均是sp^3杂化，故B错误；T-碳晶胞中碳原子数为32，每个碳原子与周围四个碳原子形成共价键，但是每个共价键每个碳原子只占一半，所以晶胞中共价键数目为$32\times4\times\frac{1}{2}=64$，碳原子数与共价键数之比为1∶2，故C正确；T-碳的密度为金刚石的一半，根据晶胞中碳原子数目可知其质量是金刚石的4倍，根据$\rho=\frac{m}{V}$，T-碳晶胞的体积为金刚石的8倍，晶胞棱长$=\sqrt[3]{V_{晶胞}}$，故T-碳晶胞棱长和金刚石晶胞棱长之比为2∶1，故D错误。

14. β-$MgCl_2$晶体中，多个晶胞无隙并置而成的结构如图甲所示，其中部分结构如图乙，下列说法错误的是

(　　)



甲



乙

A.电负性：Mg＜Cl

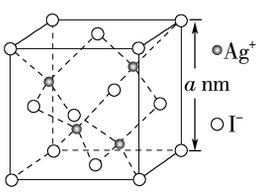
B.单质 Mg 是金属晶体

C.晶体中存在范德华力

D.Mg^{2+} 的配位数为 3

D　**解析**：电负性越大的元素吸引电子的能力越强，活泼金属的电负性小于活泼非金属，因此，Mg 的电负性小于 Cl，A 正确；金属晶体包括金属单质及合金，单质 Mg 是金属晶体，B 正确；由晶体结构可知，该结构中存在层状结构，层与层之间存在范德华力，C 正确；由图乙中结构可知，每个 Mg^{2+} 周围有 6 个 Cl^- 最近且距离相等，因此，Mg^{2+} 的配位数为 6，D 错误。

15. 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.推测 AgF 的溶解度比 AgCl 的大

B.1 个 AgI 晶胞中平均含有 4 个 I^-

C.该晶胞中 I^- 的配位数是 2

D.该晶体的密度为 $\frac{235\times4}{(a\times10^{-7})^3N_A}\ g\cdot cm^{-3}$（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^+ 距离最近且等距的 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 $d\ g\cdot cm^{-3}$，由晶胞的质量公式可得：$\frac{4\times235}{N_A}=(a\times10^{-7})^3d$，解得 $d=\frac{235\times4}{(a\times10^{-7})^3N_A}$，D 正确。

二、非选择题：本题共 4 小题，共 55 分。

16.（10 分）Al 和 Si 的单质和化合物在建筑业、电子工业和石油化工等方面应用广泛。请回答下列问题：

（1）$AlCl_3$ 是化工生产中的常用催化剂，熔点为 192.6 ℃，熔融状态下以二聚体 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/(kJ·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 ℃，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。

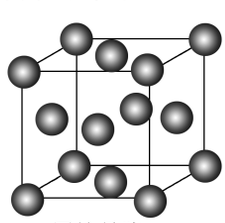
答案：（1）共价键

（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.（13 分）在我国南海海底深处沉积物中存在着大量的“可燃冰”，其主要成分为甲烷水合物。在常温、常压下可燃冰会分解成水和甲烷。请回答下列问题：

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



甲烷晶胞

A.甲烷晶胞中的球只代表一个 C 原子

B.晶体中 1 个 CH_4 分子周围有 12 个紧邻的 CH_4

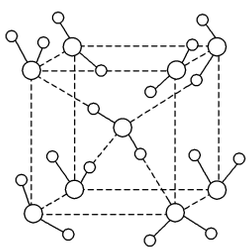
分子

C.CH_4 熔化时需克服共价键

D.1 个 CH_4 晶胞中含有 8 个 CH_4 分子

E.CH_4 是非极性分子

(2)水在不同的温度和压强条件下可以形成多种不同结构的晶体,冰晶体结构有多种。其中冰-Ⅶ的晶体结构如图所示。



①水分子的空间结构是_____形,在酸性溶液中,水分子容易得到一个 H^+,形成水合氢离子(H_3O^+),水分子能与 H^+ 形成配位键,其原因是氧原子上有_____,应用价层电子对互斥模型推测 H_3O^+ 的形状为_____。

②实验测得冰中氢键的键能为 18.5 kJ·mol^{-1},而冰的熔化热为 5.0 kJ·mol^{-1},这说明

_____

_____。

(3)用 x、y、z 分别表示 H_2O、H_2S、H_2Se 的沸点(℃),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 $3\times8\times\frac{1}{2}=12$(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)。$CH_4$ 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,CH_4 是非极性分子。(2)①水分子中 O 原子的价层电子对数$=2+\frac{6-2\times1}{2}=4$,孤电子对数为 2,所以水分子为角形,$H_2O$ 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。H_3O^+ 价层电子对数为 $3+\frac{6-1-3\times1}{2}=4$,含有 1 个孤电子对,故 H_3O^+ 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,H_2Se 与 H_2S 分子间不存在氢键,但 H_2Se 的相对分子质量大于 H_2S 的相对分子质量,H_2Se 分子间范德华力大于 H_2S 分子间范德华力。

答案:(1)BE

(2)①角　孤电子对　三角锥形

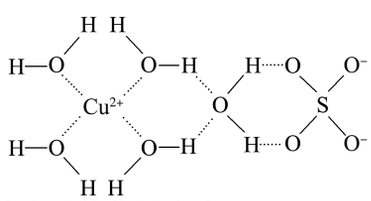
②冰融化为液态水时只破坏了一部分氢键,液态水中仍存在氢键

(3)$x>z>y$　水分子间可以形成氢键,H_2Se 的相对分子质量大于 H_2S,故沸点:$H_2O>H_2Se>H_2S$

18.(16 分)第四周期的 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等金属能形成配合物。

(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 $Cu(NH_3)_4SO_4\cdot H_2O$ 晶体。在该晶体中,$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 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 Cu^{2+} 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 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$。(2)$Cu^{2+}$ 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 SO_4^{2-} 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 $\frac{6+2-4\times2}{2}=0$，S 为 sp^3 杂化，SO_4^{2-} 为正四面体形结构。(4)基态 Cu^+ 的价层电子排布式为 $3d^{10}$，基态 Cu^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^9$，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)$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$

(2)氢键、配位键　abd

(3)SO_4^{2-}　sp^3

(4)基态 Cu^+ 的价层电子排布式为 $3d^{10}$，基态 Cu^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^9$，Cu^+ 的 3d 轨道为全充满，所以 Cu^+ 比 Cu^{2+} 稳定

(5)分子晶体　BC

19.(16 分)碳及其化合物的用途广泛，碳元素不仅能形成丰富多彩的有机化合物，而且还能形成多种无机化合物，同时自身可以形成多种单质。

(1)C_{60} 分子形成的晶体中，在晶胞的顶角和面心均有一个 C_{60} 分子，则一个 C_{60} 晶胞的质量为_____。

(2)干冰和冰是两种常见的分子晶体，下列关于两种晶体的比较中，正确的是_____(填字母序号，下同)。

a.晶体的密度：干冰＞冰

b.晶体的熔点：干冰＞冰

c.干冰晶胞中含有 CO_2 分子数为 4

d.晶体中分子间相互作用力类型相同

(3)金刚石和石墨是碳元素形成的两种常见单质，下列关于这两种单质的叙述中，正确的有_____。

a.金刚石中碳原子的杂化类型为 sp^3 杂化，石墨中碳原子的杂化类型为 sp^2 杂化

b.晶体中共价键的键长：金刚石中 C—C＜石墨中 C—C

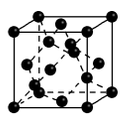
c.晶体的熔点：金刚石＞石墨

d.晶体中共价键的键角：金刚石＞石墨

e.金刚石晶体中只存在共价键，石墨晶体中则存在共价键和范德华力

f.金刚石和石墨的熔点都很高，所以金刚石和石墨都是共价晶体

(4)金刚石晶胞结构如图所示，立方 BN 结构与金刚石相似，在 BN 晶体中，B 原子周围最近的 N 原子所构成的空间结构为_____，一个晶胞中 N 原子数目为_____。



(5)碳单质与孔雀石共热可以得到金属铜，金属铜采用面心立方最密堆积，即在晶胞的顶角和面心均有一个 Cu 原子，则 Cu 晶体中 Cu 原子的配位数为_____。已知 Cu 晶体的密度为 $\rho\ g\cdot cm^{-3}$，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 $\frac{2\ 880}{6.02\times10^{23}}$ g。(2)干冰晶体中 CO_2 分子间只存在范德华力，其结构是分子密堆积；而冰晶体中存在氢键，由于氢键具有方向性，冰中水分子不是密堆积，故密度：干冰＞冰，熔点：冰＞干冰，干冰晶胞中含 4 个 CO_2 分子。(3)晶体中 C—C 的键长：金刚石＞石墨，b 错；熔点：金刚石＜石墨，c 错；金刚石中键角为 109°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)$\frac{2\ 880}{6.02\times10^{23}}$ g　(2)ac　(3)ae　(4)正四面体形　4　(5)12　$\sqrt[3]{\frac{M}{4\sqrt{2}\rho N_A}}$

期末测试卷(一)

(时间:75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.(2024·湖北卷)基本概念和理论是化学思维的基石。下列叙述错误的是(　　)

A.VSEPR理论认为VSEPR模型与分子的空间结构相同

B.元素性质随着原子序数递增而呈周期性变化的规律称为元素周期律

C.泡利原理认为一个原子轨道内最多只能容纳两个自旋相反的电子

D.sp^3杂化轨道由1个s轨道和3个p轨道混杂而成

A　**解析**:VSEPR模型是价层电子对的空间结构模型,而分子的空间结构指的是成键电子对的空间结构,不包括孤电子对,当中心原子无孤电子对时,两者空间结构相同,当中心原子有孤电子对时,两者空间结构不同,故A错误;元素的性质随着原子序数的递增而呈现周期性的变化,这一规律叫元素周期律,故B正确;在一个原子轨道里,最多只能容纳两个电子,它们的自旋相反,这个原理被称为泡利原理,故C正确;1个s轨道和3个p轨道发生sp^3杂化,形成4个能量相同、方向不同的sp^3杂化轨道,故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-铬的准晶体中,铜、铝、铬金属元素在自然界中存在,所以准晶体在自然界中可能存在,C错误;铜在第四周期第ⅠB族,铁在第四周期第Ⅷ族,都属于过渡元素,D正确。

3.下列化学用语或表述正确的是(　　)

A.中子数为1的氦核素:^1_2He

B.SiO_2的晶体类型:分子晶体

C.F_2的共价键类型:p-p σ键

D.PCl_3的空间结构:平面三角形

C　**解析**:中子数为1的He核素,其质量数为1+2=3,故应表示为^3_2He,A错误;SiO_2晶体中只含有共价键,为共价晶体,B错误;2个F各提供1个2p原子轨道重叠形成p-p σ键,C正确;PCl_3的中心原子P上存在1个孤电子对,其VSEPR模型为四面体形,PCl_3的空间结构为三角锥形,D错误。

4.下列途径不能得到晶体的是(　　)

A.熔融态SiO_2快速冷却

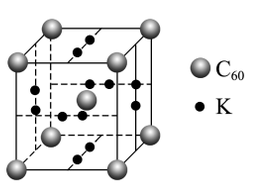
B.熔融态SiO_2热液缓慢冷却

C.$FeCl_3$蒸气冷凝

D.将$CuSO_4$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($CuSO_4\cdot5H_2O$)。

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$2\times6\times\frac{1}{2}=6$,$C_{60}$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$K_4[Fe(CN)_6]$中配位原子是碳原子

B.BCl_3中的B和SO_3中的S杂化轨道类型相同,二者均为平面三角形结构

C.键能:B—Cl > Al—Cl,所以BCl_3的沸点高于$AlCl_3$

D.B_4C_3 与金刚石的成键方式、结构均相似，因此具有很高的硬度

C　**解析**：配合物 $K_4[Fe(CN)_6]$ 中配体是 CN^-，由于电负性：N＞C，所以碳原子提供孤电子对与中心原子 Fe 形成配位键，即配位原子是碳原子，A 正确。BCl_3 中 B 原子价层电子对数是 $3+\frac{3-3\times1}{2}=3$，无孤电子对，B 原子采用 sp^2 杂化，故 BCl_3 分子是平面三角形结构；SO_3 分子中 S 原子价层电子对数是 $3+\frac{6-3\times2}{2}=3$，无孤电子对，S 原子也采用 sp^2 杂化，故 SO_3 分子是平面三角形结构，B 正确。BCl_3 和 $AlCl_3$ 都是由分子构成的共价化合物，分子的相对分子质量越大，分子间作用力越大，物质的沸点就越高。由于相对分子质量：BCl_3＜$AlCl_3$，分子之间作用力：BCl_3＜$AlCl_3$，所以 BCl_3 的沸点低于 $AlCl_3$，与分子内的化学键键能大小无关，C 错误。B_4C_3 与金刚石的成键方式、结构均相似，都是共价晶体，共价键键能大，断裂共价键需消耗的能量多，因此该物质具有很高的硬度和很高的熔、沸点，D 正确。

7.X、Y、Z、W 是短周期元素，X 元素基态原子的最外层未达到 8 电子稳定结构，工业上通过分离液态空气获得其单质；Y 元素基态原子的最外电子层上 s、p 电子数相等；Z 元素＋2 价阳离子的核外电子排布与氖原子相同；W 元素基态原子的 M 层有 1 个未成对的 p 电子。下列有关这些元素性质的说法正确的是（　　）

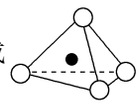
A.X 元素的氢化物的水溶液显碱性

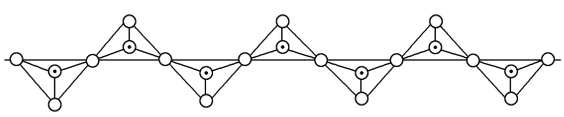
B.Z 元素的离子半径大于 W 元素的离子半径

C.Z 元素的单质在一定条件下能与 X 元素的单质反应

D.Y 元素最高价氧化物的晶体具有很高的熔点和沸点

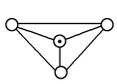
C　**解析**：根据题意，Z 为 Mg 元素，Y 原子的最外层电子排布式为 ns^2np^2，则 Y 是 C 或 Si 元素，X 为 N 或 O 元素，W 为 Al 或 Cl 元素。N 的氢化物的水溶液显碱性，但 O 的氢化物的水溶液显中性，A 项错误；Al^{3+} 的半径比 Mg^{2+} 小，Cl^- 半径比 Mg^{2+} 大，B 项错误；氮气、氧气均能与镁反应，C 项正确；CO_2 形成的晶体熔、沸点低，D 项错误。

8.硅酸盐与二氧化硅一样，都以硅氧四面体作为基本结构单元。硅氧四面体可以表示成，其中○表示氧原子，●表示硅原子。硅氧四面体通过不同连接方式可以组成不同的多聚硅酸根离子。如图所示为某无限长单链的多聚硅酸根离子的结构，则该阴离子中硅原子与氧原子的个数之比为（　　）



A.1∶2　　B.1∶3

C.1∶4　　D.2∶5

B　**解析**：由无限长单链的多聚硅酸根离子的结构图可知，重复结构单元为，○表示氧原子，中心黑点表示硅原子，则结构单元中硅原子个数为 1，氧原子个数为 $2+2\times\frac{1}{2}=3$，所以该阴离子中硅原子与氧原子的个数之比为 1∶3。

9.下列说法正确的是（　　）

①晶体中分子间作用力越大，分子越稳定

②共价晶体中共价键越强，熔点越高

③干冰是 CO_2 分子通过氢键和范德华力结合成的分子晶体

④正四面体结构的分子，键角都是 109°28′，其晶体类型可能是共价晶体或分子晶体

⑤分子晶体中都含有化学键

⑥含 4.8 g 碳元素的金刚石晶体中共价键的物质的量为 0.8 mol

A.①②③　　B.②⑥

C.④⑤⑥　　D.①②⑥

B　**解析**：①分子间作用力不属于化学键，只影响晶体的物理性质，与分子的稳定性无关；②共价晶体熔化过程中克服的是原子间的共价键，故共价晶体中共价键越强，熔点越高；③干冰是 CO_2 分子通过范德华力结合成的分子晶体，没有氢键；④白磷（P_4）为正四面体结构的分子晶体，但键角是 60°；⑤稀有气体中不含化学键；⑥根据金刚石的结构（）可知，在金刚石晶体中每个碳原子以 4 个共价键与其他 4 个碳原子形成三维骨架结构，根据“均摊法”可知每个碳原子分得的共价键数目为

2，含 4.8 g (0.4 mol)碳元素的金刚石晶体中共价键的物质的量为 0.8 mol，故②⑥正确。

10.结构决定性质，性质决定用途。下列对事实的解释错误的是 （ ）

选项	事实	解释
A	甘油是黏稠液体	甘油分子间的氢键较强
B	王水能溶解铂	浓盐酸增强了浓硝酸的氧化性
C	冰的密度小于干冰	冰晶体中水分子的空间利用率相对较低
D	石墨能导电	未杂化的 p 轨道重叠使电子可在整个碳原子平面内运动

B **解析**：甘油的分子结构为 $\begin{array}{l}CH_2—OH\\|\\CH—OH\\|\\CH_2—OH\end{array}$，分子中有 3 个羟基，分子间可以形成较多的氢键，且 O 的电负性较大，故其分子间形成的氢键较强，导致甘油是黏稠液体，A 正确；王水能溶解铂，是因为浓盐酸提供的 Cl^- 能与被硝酸氧化产生的高价态的铂离子形成稳定的配合物，从而促进铂的溶解，B 错误；冰晶体中水分子间形成较多的氢键，氢键具有方向性和饱和性，导致晶体中水分子不能采取最密堆积方式，从而使分子间的空隙变大，空间利用率降低，而干冰晶体中 CO_2 分子之间存在的是范德华力，范德华力没有方向性和饱和性，因此晶体中 CO_2 分子采取最密堆积方式，空间利用率较高，从而使冰的密度小于干冰，C 正确；石墨晶体为层状结构，每一层中碳原子通过 3 个 sp^2 杂化轨道与相邻的碳原子形成C—C，每个碳原子还有 1 个未成对电子位于未杂化的垂直于平面的 2p 轨道上，这些未杂化的 2p 轨道相互重叠形成大 π 键，p 轨道上的电子可以在整个层内运动，从而导致石墨能导电，D 正确。

11.X、Y、Z、M 四种主族元素，原子序数依次增大，分别位于三个不同短周期，Y 与 M 同主族，Y 与 Z 的核电荷数相差 2，Z 原子的最外层电子数是内层电子数的 3 倍。下列说法不正确的是 （ ）

A.键角：$YX_3^+ > YX_3^-$

B.分子的极性：$Y_2X_2 > X_2Z_2$

C.共价晶体的熔点：Y＞M

D.热稳定性：$YX_4 > MX_4$

B **解析**：X、Y、Z、M 四种主族元素，原子序数依次增大，分别位于三个不同短周期，Y 与 M 同主族，Y 与 Z 核电荷数相差 2，Z 原子的最外层电子数是内层电子数的 3 倍，则 Z 为 O，Y 为 C，X 为 H，M 为 Si。YX_3^+ 为 CH_3^+，其中 C 的杂化类型为 sp^2，CH_3^+ 的空间结构为平面正三角形，键角为 120°，YX_3^- 为 CH_3^-，其中 C 的杂化类型为 sp^3，CH_3^- 的空间结构为三角锥形，由于 C 还有 1 个孤电子对，故键角小于 109°28′，因此，键角的大小关系为 $YX_3^+ > YX_3^-$，A 正确；Y_2X_2 为 C_2H_2，为直线形分子，分子结构对称，分子中正负电中心重合，故其为非极性分子，X_2Z_2 为 H_2O_2，H_2O_2 分子结构不对称，分子中正负电中心不重合，故其为极性分子，因此，两者极性的大小关系为 $Y_2X_2 < X_2Z_2$，B 不正确；金刚石和晶体硅均为共价晶体，但是 C 原子半径小于 Si，因此，C—C 的键能大于 Si—Si，故共价晶体的熔点：C＞Si，C 正确；元素的非金属性越强，其简单气态氢化物的热稳定性越强，C 的非金属性强于 Si，因此，甲烷的热稳定性较强，D 正确。

12.下列说法中，正确的是 （ ）

A.若将基态 $_{15}P$ 原子的电子排布式写成 $1s^22s^22p^63s^23p_x^23p_y^1$，则违背了泡利原理

B.金刚石、SiC、NaF、NaCl、H_2O、H_2S 晶体的熔点依次降低

C.石墨、新型高分子导电材料、聚乙烯、金属晶体中均含有金属键

D.可燃冰($CH_4 \cdot 8H_2O$)中甲烷分子与水分子间形成了氢键

B **解析**：若将基态 $_{15}P$ 原子的电子排布式写成 $1s^22s^22p^63s^23p_x^23p_y^1$，违背了洪特规则，故 A 错误。金刚石和 SiC 都是共价晶体，且碳碳键的键能大于碳硅键的键能，熔点：金刚石＞SiC；NaF 和 NaCl 是离子晶体，前者熔点高；H_2O 和 H_2S 都是分子晶体，前者可以形成氢键后者不能，前者熔点高；一般情况下，熔点：共价晶体＞离子晶体＞分子晶体，所以金刚石、SiC、NaF、NaCl、H_2O、H_2S 晶体的熔点依次降低，故 B 正确。石墨、新型高分子导电材料、聚乙烯中不含有金属键，故 C 错误。碳的电负性较小，甲烷分子与水分子间不能形成氢键，只存在分子间作用力，故 D 错误。

13.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

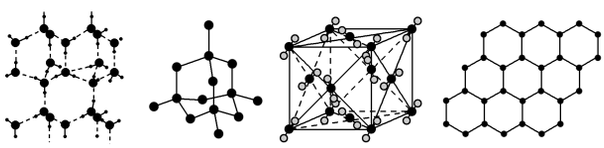
B.晶胞是晶体结构的基本单元

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。

14. N_A 表示阿伏加德罗常数的值，下列说法不正确的是（　　）



甲　　乙　　丙　　丁

A.36 g冰（图甲）中含氢键数目为 $4N_A$

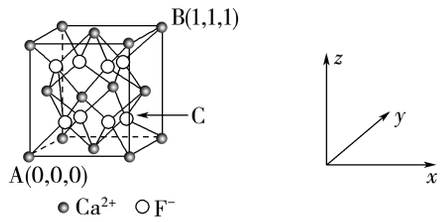
B.12 g金刚石（图乙）中含有σ键数目为 $2N_A$

C.44 g干冰（图丙）中含有 N_A 个晶胞结构单元

D.12 g石墨（图丁）中含共价键数目为 $1.5N_A$

C　**解析**：冰中1个水分子与周围4个水分子形成氢键，根据均摊原则，1个水分子实际占有2个氢键，36 g冰中含氢键数目为 $\frac{36\ \text{g}}{18\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 2\times N_A\ \text{mol}^{-1}=4N_A$，A正确；金刚石中1个碳原子与周围4个碳原子形成4个σ键，根据均摊原则，1个碳原子实际占用2个σ键，12 g金刚石中含有σ键的数目为 $\frac{12\ \text{g}}{12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 2\times N_A\ \text{mol}^{-1}=2N_A$，B正确；根据均摊原则，1个干冰晶胞含有二氧化碳的分子数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，44 g干冰中含有晶胞的数目为 $\frac{44\ \text{g}}{44\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\div 4\times N_A\ \text{mol}^{-1}=\frac{1}{4}N_A$，C错误；石墨中1个碳原子与周围3个碳原子形成3个共价键，根据均摊原则，1个碳原子实际占有1.5个共价键，12 g石墨中含共价键数目为 $\frac{12\ \text{g}}{12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 1.5\times N_A\ \text{mol}^{-1}=1.5\ N_A$，D正确。

15. 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原子的分数坐标为(0,0,0)，B原子的分数坐标为(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 $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$

C.若晶胞中两个最近的 F^- 之间距离为273.1 pm，则晶体密度可表示为 $\frac{4\times 78}{N_A(386.2\times 10^{-10})^3}\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

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，一个晶胞中一个 Ca^{2+} 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的相对位置可知，C原子的分数坐标为 $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$，B正确；根据晶胞结构可知，在一个晶胞中含有 Ca^{2+} 的个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，含有 F^- 的个数为8，即一个晶胞中含有4个 CaF_2，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 $\alpha=2\times 273.1\ \text{pm}=546.2\ \text{pm}$，则晶体的密度为 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{4\times 78}{N_A\times(546.2\times 10^{-10})^3}\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，C错误；$Ca^{2+}$ 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：本题共4小题，共55分。

16.（15分）Ⅰ.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

_____

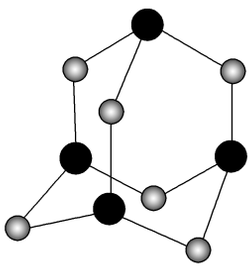
_____

_____。

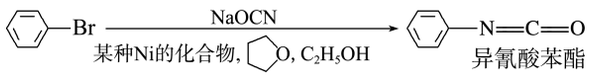
（3）Na_3AsO_4 可作杀虫剂。AsO_4^{3-} 的空间结构为_____。

（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。



Ⅱ.通过下列反应可制备有机中间体异氰酸苯酯。



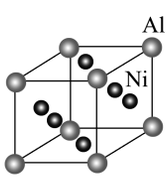
(5)基态 Ni^{3+} 核外电子排布式为_____。

(6)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)

(7)Na、O、C、N 四种元素的第一电离能从大到小的顺序为_____。

(8)C_2H_5OH 的沸点高于，这是因为_____。

(9)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)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 $\frac{1}{2}\times(5+3-4\times2)=0$，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_4O_6，砷原子采取 sp^3 杂化。(5)基态 Ni^{3+} 核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^7$ 或[Ar]$3d^7$。(6)异氰酸苯酯分子中，苯环上的碳原子采取 sp^2 杂化，—N═C═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 $14N_A$。(7)在元素周期表中，同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势，第ⅡA族和第ⅤA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素，同主族元素从上到下第一电离能逐渐减小，所以 Na、O、C、N 四种元素的第一电离能从大到小的顺序为N>O>C>Na。(8)C_2H_5OH 分子间可形成氢键，而不能形成分子间氢键，所以 C_2H_5OH 的沸点高于。(9)根据均摊法，该晶胞中 Al 原子数为 $\frac{1}{8}\times8=1$，Ni 原子数为 $\frac{1}{2}\times6=3$，所以该合金的化学式为 Ni_3Al。

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_4O_6　sp^3

(5)[Ar]$3d^7$(或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^7$)

(6)sp 和 sp^2　$14N_A$

(7)N>O>C>Na

(8)乙醇分子间存在氢键

(9)Ni_3Al

17.(10 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°28′(已知：孤电子对之间

的斥力＞孤电子对与成键电子对之间的斥力＞成键电子对之间的斥力）。

解析：(1)依据洪特规则可推知前四周期元素中基态原子中单电子数最多的元素的价层电子排布式为$3d^5 4s^1$(单电子数为6)，则R为铬元素，其基态原子核外电子排布式为$[Ar]3d^5 4s^1$。(2)结合题干信息可推知元素X、Y、Z、W分别为O、Na、Cl、Mn；因HF分子间存在氢键，而HCl分子间不存在氢键，故沸点：HF＞HCl。(3)O与Cl中电负性较大的是O；Cl的含氧酸盐中用于实验室制取氧气的盐为$KClO_3$，ClO_3^-中Cl的价层电子对数为4(3个σ键电子对、1个孤电子对)，故ClO_3^-的空间结构为三角锥形；ClO_3^-中Cl、O间为共价键，由于中心原子上存在1个孤电子对，孤电子对的排斥力大于成键电子对，故O—Cl—O的键角小于109°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.(14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：

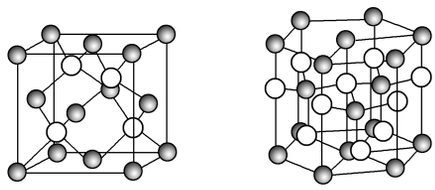
(1)A、B、C、D的第一电离能由小到大的顺序为_____(用元素符号表示)。

(2)B的氯化物的熔点比D的氯化物的熔点高，理由是_____。

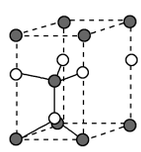
(3)E的最高价氧化物分子的空间结构是_____，其是_____(填“极性”或“非极性”)分子。

(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。



甲　　乙

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ⅡA和第ⅤA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

19.(16 分)第ⅣA 族元素具有丰富的化学性质,其化合物有着广泛的应用。回答下列问题:

(1)该族元素基态原子核外未成对电子数为____,在与其他元素形成化合物时,呈现的最高化合价为_____。

(2)CaC_2 俗称电石,该化合物中不存在的化学键类型为_____(填字母序号)。

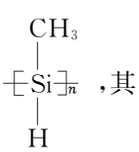
a.离子键

b.极性共价键

c.非极性共价键

d.配位键

(3)一种光刻胶薄膜的成分为聚甲基硅烷

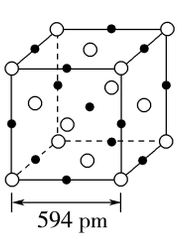


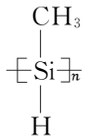
,其中电负性最大的元素是_____,硅原子的杂化轨道类型为_____。

(4)早在青铜器时代,人类就认识了锡。锡的卤化物的熔点如下表,结合变化规律说明原因:_____。

物质	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4
熔点/℃	442	−34	29	143

(5)结晶型 PbS 可作为放射性探测器元件材料,其立方晶胞如图所示。其中 Pb 的配位数为_____。设 N_A 为阿伏加德罗常数的值,则该晶体的密度为_____$g\cdot cm^{-3}$(列出计算式)。



解析:(1)第ⅣA 族元素基态原子的价层电子排布为 ns^2np^2,其核外未成对电子数为 2,因最外层电子数均为 4,所以在与其他元素形成化合物时,呈现的最高化合价为+4 价。(2)CaC_2 为离子化合物,由 Ca^{2+} 和 C_2^{2-} 构成,两种离子间存在离子键,C_2^{2-} 中两个碳原子之间存在非极性共价键,因此,该化合物中不存在的化学键类型为极性共价键和配位键,故选 bd。(3) 含 C、Si、H 三种元素,电负性:C>H>Si,则电负性最大的元素是 C,硅原子与周围的 4 个原子形成共价键,没有孤电子对,价层电子对数为 4,则硅原子的杂化轨道类型为 sp^3。(4)根据表中数据可知,SnF_4 的熔点远高于其余三种物质,故 SnF_4 属于离子晶体,$SnCl_4$、$SnBr_4$、SnI_4 属于分子晶体,离子晶体的熔点比分子晶体的高,$SnCl_4$、$SnBr_4$、SnI_4 三种物质的相对分子质量依次增大,分子间作用力依次增强,熔点升高。(5)由 PbS 晶胞结构图可知,该晶胞中有 4 个 Pb 和 4 个 S,距离每个原子最近的另一种原子数均为 6,因此 Pb 的配位数为 6。设 N_A 为阿伏加德罗常数的值,则 N_A 个晶胞的质量为 $4\times(207+32)$ g,N_A 个晶胞的体积为 $N_A\times(594\times10^{-10}\ cm)^3$,因此该晶体的密度为 $\frac{4\times(207+32)}{N_A\times(594\times10^{-10})^3}$ $g\cdot cm^{-3}$。

答案:(1)2　+4

(2)bd

(3)C　sp^3

(4)SnF_4 属于离子晶体,$SnCl_4$、$SnBr_4$、SnI_4 属于分子晶体,离子晶体的熔点比分子晶体的高,分子晶体的相对分子质量越大,分子间作用力越强,熔点越高

(5)6　$\frac{4\times(207+32)}{N_A\times(594\times10^{-10})^3}$

期末测试卷(二)

（时间:75 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 电子能量一定高于 s 电子能量

D.在离核最近区域运动的电子能量最低

C　**解析**:核外电子分层排布,电子总是尽可能排布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 电子能量不一定高于 s 电子,例如 3s 电子的能量高于 2p 电子,故 C 项不正确。

2.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.SO_2、CS_2、HCN 分子的键角都是 180°

B.H_2O 的键角为 120°,CO_3^{2-} 的键角为 180°

C.PCl_3、NH_3、SO_4^{2-} 的空间结构都是三角锥形

D.HCHO(甲醛)、BCl_3、SO_3 的空间结构都是平面三角形

D　**解析**:SO_2 是角形分子,键角不是 180°,A 错误;H_2O 是角形分子,键角为 105°,CO_3^{2-} 是平面三角形结构,键角为 120°,B 错误;PCl_3 和 NH_3 的中心原子均采取 sp^3 杂化,均有一个孤电子对,空间结构为三角锥形,SO_4^{2-} 的中心原子也是采取 sp^3 杂化,但无孤电子对,空间结构为正四面体形,C 错误;HCHO、BCl_3、SO_3 的中心原子均采取 sp^2 杂化,无孤电子对,空间结构都是平面三角形,D 正确。

3.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

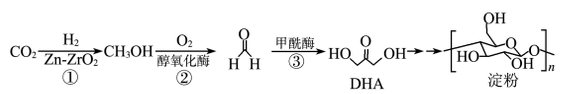
B.NaCl 与 CsCl 晶胞结构相同,均属于离子晶体

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。

4.我国科学家首次在实验室实现从 CO_2 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.CO_2、HCHO、CH_3OH 分子中碳原子杂化方式分别是 sp、sp^2、sp^3

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 $3+\frac{4-1\times2-2}{2}=3$,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 H—C—O 键角小于甲醛分子中 H—C—O 键角,故 D 错误。

5.侯氏制碱法工艺流程中的主反应为 $QR+YW_3+XZ_2+W_2Z=\!=\!=QWXZ_3\downarrow+YW_4R$,其中 W、X、Y、Z、Q、R 分别代表相关化学元素。下列说法正确的是（　　）

A.原子半径:W<X<Y

B.第一电离能:X<Y<Z

C.单质的沸点：Z＜R＜Q

D.电负性：W＜Q＜R

C　**解析**：侯氏制碱法工艺流程中的主反应为 $NaCl+NH_3+CO_2+H_2O=\!=\!=NaHCO_3\downarrow+NH_4Cl$，由此可知，W、X、Y、Z、Q、R 依次为 H、C、N、O、Na、Cl。原子半径：H＜N＜C，A 错误；第一电离能：C＜O＜N，B 错误；单质的沸点：O_2＜Cl_2＜Na，C 正确；电负性：Na＜H＜Cl，D 错误。

6.下列说法正确的是　　(　　)

A.物质熔、沸点的高低顺序：晶体硅＞氯化钠＞冰＞氖气

B.粒子半径由大到小的顺序：H^+＞Li^+＞H^-

C.金刚石的硬度、熔点、沸点都低于晶体硅

D.CO_2、HCl、CF_4、PCl_3 四种分子中的所有原子最外层都满足 8 电子的稳定结构

A　**解析**：B 选项中粒子半径由大到小的顺序应是 H^-＞Li^+＞H^+；C 选项中由于金刚石的键长小于晶体硅，所以硬度较大，熔点、沸点较高；D 选项中 HCl 中 H 的最外层不满足 8 电子稳定结构。

7.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 mol SF_5—CF_3 分子中电子数为 8 mol

C　**解析**：A 项，分子中都是 σ 键，无 π 键；B 项，碳原子与其相连的四个原子形成四面体结构，不可能所有原子共平面；D 项，一个分子中有 94 个电子。

8.涂改液，又称“改正液”“修正液”，是一种白色不透明颜料，涂在纸上可以遮盖错字。涂改液中含有多种有害的挥发性物质，二氯甲烷就是其中一种。下列有关二氯甲烷分子的描述正确的是　　(　　)

A.二氯甲烷分子中四个 σ 键键长均相等

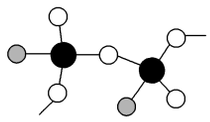
B.二氯甲烷分子中的中心原子碳原子采取 sp^3 杂化

C.二氯甲烷由碳原子、氯原子、氢原子构成，属于共价晶体

D.二氯甲烷分子是一种含有极性键的非极性分子

B　**解析**：二氯甲烷分子中含有 C—Cl 和 C—H，键长不相等，是一种含有极性键的极性分子，属于分子晶体，中心原子碳原子采取 sp^3 杂化。

9.由 O、F、I 组成化学式为 IO_2F 的化合物，能体现其成键结构的片段如图所示。下列说法正确的是　　(　　)



A.图中 ○ 代表 F 原子

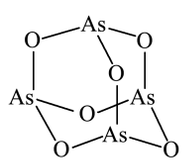
B.该化合物中存在过氧键

C.该化合物中 I 原子上存在孤电子对

D.该化合物中所有碘氧键的键长相等

C　**解析**：由图中信息可知，白色的小球可形成 2 个共价键，灰色的小球只形成 1 个共价键，黑色的大球形成了 4 个共价键，根据 O、F、I 的电负性大小(F 最大、I 最小)及价电子数可以判断，白色的小球代表 O，灰色的小球代表 F，黑色的大球代表 I。图中○(白色的小球)代表 O，灰色的小球代表 F，A 项错误；根据该化合物的结构片段可知，每个 I 与 3 个 O 形成共价键，根据均摊法可以判断必须有 2 个 O 分别与 2 个 I 成键，才能确定该化合物的化学式为 IO_2F，因此，该化合物中不存在过氧键，B 项错误；I 的价电子数为 7，该化合物中 F 的化合价为－1 价，O 的化合价为－2 价，则 I 的化合价为＋5 价，据此可以判断每个 I 与其他原子形成 3 个单键和 1 个双键，I 的价电子数不等于其形成共价键的数目，因此，该化合物中 I 存在孤电子对，C 项正确；该化合物中既存在碘氧单键，又存在碘氧双键，单键和双键的键长是不相等的，因此，该化合物中并不是所有碘氧键的键长都相等，D 项错误。

10.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°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 $\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=1$，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 $3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$，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°28′，D 正确。

11. 一种无机盐 $Y_3[Z(WX)_6]_2$ 纳米药物具有高效的细胞内亚铁离子捕获和抗氧化能力。W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，且 W、X、Y 属于不同族的短周期元素。W 的外层电子数是其内层电子数的 2 倍，X 和 Y 的第一电离能都比左右相邻元素的高。Z 的 M 层未成对电子数为 4。下列叙述错误的是（　　）

A. W、X、Y、Z 四种元素的单质中 Z 的熔点最高

B. 在 X 的简单氢化物中 X 原子的杂化轨道类型为 sp^3

C. Y 的氢氧化物难溶于 NaCl 溶液，可以溶于 NH_4Cl 溶液

D. $Y_3[Z(WX)_6]_2$ 中 WX^- 提供孤电子对与 Z^{3+} 形成配位键

A　**解析**：W、X、Y、Z 的原子序数依次增大，且 W、X、Y 属于不同族的短周期元素。W 的外层电子数是其内层电子数的 2 倍，则 W 为 C；每个周期的第ⅡA 族和第ⅤA 族元素的第一电离能都比左右相邻元素的高，由于 $Y_3[Z(WX)_6]_2$ 是一种无机盐，其中的 Y 为阳离子，则 Y 属于金属元素，故 X 和 Y 分别为 N 和 Mg；Z 的 M 层未成对电子数为 4，则其 3d 轨道上有 4 个未成对电子，其价层电子排布式为 $3d^64s^2$，Z 为 Fe，$Y_3[Z(WX)_6]_2$ 为 $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$。W、X、Y、Z 四种元素的单质中，N 的单质形成分子晶体，Mg 和 Fe 均形成金属晶体，C 既可以形成金刚石又可以形成石墨，石墨的熔点最高，A 不正确；X 的简单氢化物是 NH_3，其中氮原子杂化轨道类型为 sp^3，B 正确；Y 的氢氧化物是 $Mg(OH)_2$，属于中强碱，难溶于水和 NaCl 溶液，由于 NH_4Cl 电离产生的 NH_4^+ 可以破坏 $Mg(OH)_2$ 的沉淀溶解平衡，因此 $Mg(OH)_2$ 可以溶于 NH_4Cl 溶液，C 正确；$Mg_3[Fe(CN)_6]_2$ 中 CN^- 提供孤电子对与 Fe^{3+} 形成配位键，D 正确。

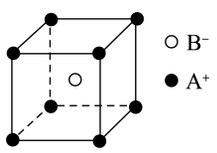
12. 下列说法正确的是（　　）

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

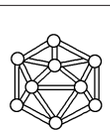
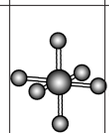
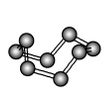
C. 等质量的金刚石和石墨晶体所含碳碳键的数目相等

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。

13. 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

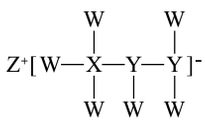
C. S_8 属于共价晶体

D. HCN 的结构式为 H—C≡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 $N(B)=3x\times\frac{1}{5}=12$，解得 $x=20$，故 B—B 的个数 $N(B—B)=3\times20\times\frac{1}{2}=30$；B 项，$SF_6$ 为空间对称结构，是正八面体；C 项，S_8 为小分子物质，且易溶于 CS_2，应为非极性分子构成的分子晶体；D 项，根据价键理论可知，

C、N之间应形成三键。

14. 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

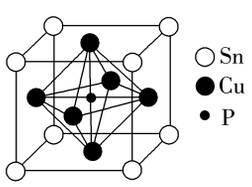
B.YH_3分子的键角大于YF_3分子的键角

C.与X的化学性质最相似的邻族元素是Si

D.XF_3和YF_3中X与Y的杂化方式均为sp^2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；NH_3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，NF_3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；BF_3中B的杂化方式为sp^2杂化，NF_3中N的杂化方式为sp^3杂化，故D错误。

15. 磷锡青铜合金广泛用于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 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等距离且最近的Cu有4个

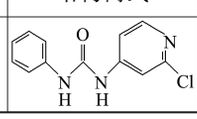
C.Cu、Sn、P三种元素在元素周期表中分别处于ds区、p区、p区

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，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等距离且最近的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。

二、非选择题：本题共4小题，共55分。

16.（15分）(1)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
$C_{12}H_{10}ClN_3O$		白色晶体粉末	170～172 ℃	易溶于水

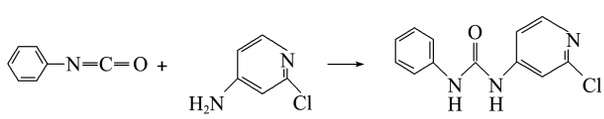
回答下列问题：

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。

(2)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。

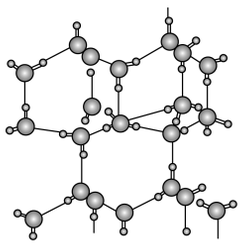
①基态铜原子的电子排布式为_____。

②上述沉淀溶解过程的离子方程式为_____。

(3)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 ℃、1个标准大气压下，水可以结成冰，称为“热冰”（如图所示）。



①s 轨道与 s 轨道重叠形成的共价键可用符号表示为 σ_{s-s}，p 轨道以“头碰头”方式重叠形成的共价键可用符号表示为 σ_{p-p}，则 H_2O 分子中含有的共价键用符号表示为_____。

②下列物质熔化时，所克服的粒子间的作用力与“热冰”熔化时所克服的作用力类型完全相同的是_____（填字母序号）。

A.金刚石　　B.干冰

C.食盐　　D.固态氨

③已知：$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$，$H_3O^+$ 的空间结构是_____，H_3O^+ 中含有一种特殊的共价键是_____。

④水的分解温度远高于其沸点的原因是_____

_____。

⑤从结构的角度分析固态水（冰）的密度小于液态水的密度的原因是_____

_____

_____。

解析：(1)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 sp^3 杂化，后者为 sp^2 杂化。③反应过程中，异氰酸苯酯断裂的是N═C中的 1 个 π 键，2-氯-4-氨吡啶断裂的是 1 个 σ 键。(2)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。(3)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)①sp^2、sp^3　②CDF　③N_A　N_A

(2)①$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$（或$[Ar]3d^{10}4s^1$）

②$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$

(3)①$\sigma_{s\text{-}sp^3}$　②D　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

17.(14 分)氧是构建化合物的重要元素。请回答：

(1)某化合物的晶胞如图 1 所示，Cl^- 的配位数（紧邻的阳离子数）为_____；写出该化合物的化学式：_____，写出该化合物与足量 NH_4Cl 溶液反应的化学方程式：_____

_____。

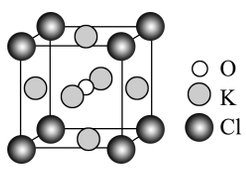


图1

(2)下列有关单核微粒的描述正确的是_____（填字母序号）。

A.Ar 的基态原子电子排布方式只有一种

B.Na 的第二电离能＞Ne 的第一电离能

C.Ge 的基态原子简化电子排布式为$[Ar]4s^24p^2$

D.Fe 原子变成 Fe^+，优先失去 3d 轨道上的电子

(3)化合物 HA、HB、HC 和 HD 的结构如图 2 所示。

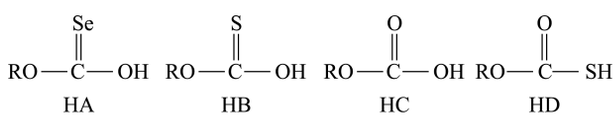


图2

①HA、HB 和 HC 中羟基与水均可形成氢键（—O—H…OH_2），按照氢键由强到弱对三种酸排序：_____，请说明理由：_____

_____

_____。

②已知 HC、HD 钠盐的碱性：NaC＞NaD，请从结构角度说明理由：_____

_____

_____。

解析：(1)由晶胞结构知，Cl 位于顶角，O 位于体心，K 位于面心，1 个晶胞中含 Cl：$8\times\frac{1}{8}=1$ 个，含 O：1 个，含 K：$6\times\frac{1}{2}=3$ 个，该化合物的化学式为

K_3ClO；由图可知，Cl^- 的配位数为 $\frac{8\times3}{2}=12$；该化合物可看成 $KCl\cdot K_2O$，故该化合物与足量 NH_4Cl 溶液反应生成 KCl 和 $NH_3\cdot H_2O$，反应的化学方程式为 $K_3ClO+2NH_4Cl+H_2O\xlongequal{}3KCl+2NH_3\cdot H_2O$。(2)根据原子核外电子排布规律，基态 Ar 的电子排布方式只有 $1s^22s^22p^63s^23p^6$ 一种，A 项正确；Na 的第二电离能指气态基态 Na^+ 失去一个电子转化为气态基态正离子所需的最低能量，Na^+ 和 Ne 具有相同的电子层结构，Na^+ 的核电荷数大于 Ne，Na^+ 的原子核对外层电子的引力大于 Ne，故 Na 的第二电离能＞Ne 的第一电离能，B 项正确；Ge 的原子序数为 32，基态 Ge 的简化电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$，C 项错误；基态 Fe 的价层电子排布式为 $3d^64s^2$，Fe 变成 Fe^+，优先失去 4s 轨道上的电子，D 项错误。(3)①O、S、Se 的电负性逐渐减小，键的极性：C═O＞C═S＞C═Se，使得 HA、HB、HC 中羟基的极性逐渐增大，故其中羟基与水形成的氢键由强到弱的顺序为 HC＞HB＞HA。②HC、HD 钠盐的碱性：NaC＞NaD，说明酸性：HC＜HD，原因是 S 的原子半径大于 O 的原子半径，S—H 键的键能小于 O—H 键，同时 HC 可形成分子间氢键，使得 HD 比 HC 更易电离出 H^+，酸性：HD＞HC，C^- 的水解能力大于 D^-，钠盐的碱性：NaC＞NaD。

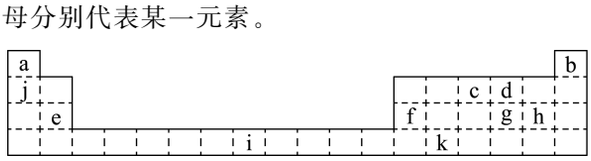
答案：(1)12　K_3ClO　$K_3ClO+2NH_4Cl+H_2O\xlongequal{}3KCl+2NH_3\cdot H_2O$

(2)AB

(3)①HC＞HB＞HA　O、S、Se 的电负性逐渐减小，键的极性：C═O＞C═S＞C═Se，使得 HA、HB、HC 中羟基的极性逐渐增大，其中羟基与 H_2O 形成的氢键逐渐增强

②S 的原子半径大于 O 的原子半径，S—H 键的键能小于 O—H 键，同时 HC 可形成分子间氢键，使得 HD 比 HC 更易电离出 H^+，酸性：HD＞HC，C^- 的水解能力大于 D^-

18.(12 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。

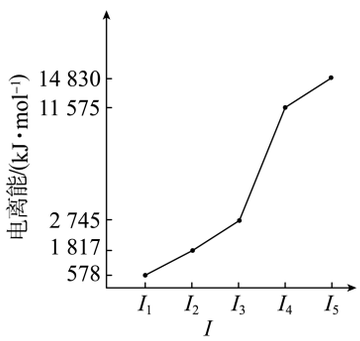


(1)写出元素 k 基态原子的核外电子排布式：___。

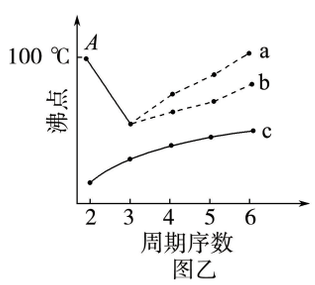
(2)e、f 单质及 e、f 形成的合金的硬度由大到小的顺序为_____(用具体名称回答)。

(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

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 ℃，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)$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$

（2）镁铝合金＞铝＞镁

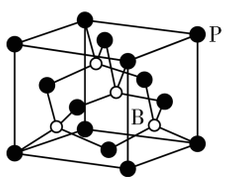
（3）N、O、H　（4）ⅢA　ⅣA　b

19.（14 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 pm，磷化硼晶体的密度 ρ＝_____ $g\cdot cm^{-3}$。

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 $1s^22s^12p^3$。基态氧原子的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^4$，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 pm，磷化硼晶体的密度 $\rho=\frac{4\times(31+11)\ g}{a^3\times10^{-30}\ cm^3\times N_A}=\frac{1.68\times10^{32}}{N_A\times a^3}\ g\cdot cm^{-3}$。

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}　$1s^22s^12p^3$　2

（3）①1∶1　12　②$\frac{1.68\times10^{32}}{N_A\times a^3}$

期末测试卷(三)

(时间:75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.具有下列电子排布式的基态原子中,半径最大的是(　　)

A.$1s^22s^22p^63s^1$

B.$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$

C.$1s^22s^22p^63s^2$

D.$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$

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.下列物质均为共价晶体且成键结构相似,其中熔点最低的是(　　)

A.金刚石(C)

B.单晶硅(Si)

C.金刚砂(SiC)

D.氮化硼(BN,立方相)

B　**解析**:金刚石(C)、单晶硅(Si)、金刚砂(SiC)、氮化硼(BN)都为共价晶体,结构相似,则原子半径越大,键长越长,键能越小,熔、沸点越低,在这几种晶体中,键长:Si—Si>Si—C>B—N>C—C,所以熔点最低的为单晶硅。

4.从微观视角探析物质结构及性质是学习化学的有效方法。下列实例与解释不符的是(　　)

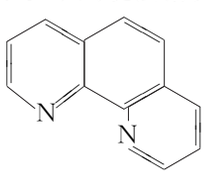
选项	实例	解释
A	原子光谱是不连续的线状谱线	原子的能级是量子化的

续表

选项	实例	解释
B	CO_2、CH_2O、CCl_4的键角依次减小	孤电子对与成键电子对的斥力大于成键电子对之间的斥力
C	CsCl晶体中Cs^+与8个Cl^-配位,而NaCl晶体中Na^+与6个Cl^-配位	Cs^+比Na^+的半径大
D	逐个断开CH_4中的C—H,每步所需能量不同	各步中的C—H所处化学环境不同

B　**解析**:原子光谱是不连续的线状谱线,说明原子的能级是不连续的,即原子能级是量子化的,故A正确;CO_2中C为sp杂化,键角为180°,CH_2O中C为sp^2杂化,键角大约为120°,CH_4中C为sp^3杂化,键角为109°28′,三种物质中C都没有孤电子对,三者键角大小与孤电子对无关,故B错误;离子晶体的配位数取决于阴、阳离子半径的相对大小,离子半径比越大,配位数越大,Cs^+周围最多能排布8个Cl^-,Na^+周围最多能排布6个Cl^-,说明Cs^+比Na^+半径大,故C正确;断开第一个C—H键时,碳原子周围的共用电子对多,原子核对共用电子对的吸引力较弱,需要能量较小,断开C—H越多,碳原子周围共用电子对越少,原子核对共用电子对的吸引力越强,需要的能量变大,所以各步中的C—H所处化学环境不同,每步所需能量不同,故D正确。

5.邻二氮菲(phen)与Fe^{2+}生成稳定的橙红色离子$[Fe(phen)_3]^{2+}$,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.$[Fe(phen)_3]^{2+}$中Fe^{2+}的配位数为6

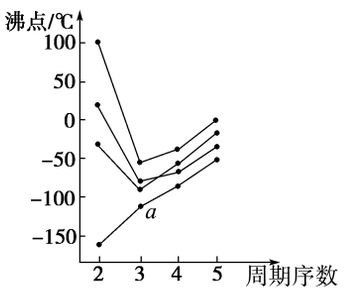
C.邻二氮菲中所有原子共平面

D.用邻二氮菲测定Fe^{2+}的浓度,为防止OH^-与Fe^{2+}反应,酸性越强,测定结果越准确

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$[Fe(phen)_3]^{2+}$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，测定结果的准确性降低，D错误。

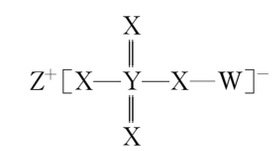
6. 图中每条折线表示元素周期表第ⅣA族～ⅦA族中的某一族元素氢化物的沸点变化，每个小黑点代表一种氢化物，其中a点代表的是（　　）



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. 主族元素W、X、Y、Z的原子序数依次增大，X、Y的价电子数相等，Z的价电子所在能层有16个轨道，4种元素形成的化合物结构如图。下列说法正确的是（　　）



A.电负性：W＞Y

B.酸性：W_2YX_3＞W_2YX_4

C.基态原子的未成对电子数：W＞X

D.氧化物溶于水所得溶液的pH：Z＞Y

D　**解析**：主族元素Z的价电子所在能层有16个轨道，则Z的价电子位于第4能层，又根据4种元素形成的化合物的结构，Z形成＋1价阳离子，因此Z的价电子排布为$4s^1$，即Z为K。主族元素X、Y的价电子数相等，二者位于同一主族，根据化合物的结构，Y能形成6个共价键，X能形成2个共价键，因此X、Y位于第ⅥA族，又由于W、X、Y、Z的原子序数依次增大，因此X为O、Y为S。W的原子序数最小且只能形成1个共价键，因此W只能为H。综上可知，W、X、Y、Z分别为H、O、S、K。W和Y可以形成H_2S，其中S显－2价，故电负性：S＞H，A不正确；H_2SO_3是中强酸，而H_2SO_4是强酸，B不正确；H只有1个电子，O的2p轨道上有2个未成对电子，因此，基态原子的未成对电子数：O＞H，C不正确；K的氧化物溶于水且与水反应生成强碱KOH，S的氧化物溶于水且与水反应生成酸H_2SO_3或H_2SO_4，因此，氧化物溶于水所得溶液的pH的大小关系为Z＞Y，D正确。

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C═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，在工业生产中具有重要的用途。已知NO能被$FeSO_4$溶液吸收生成配合物$[Fe(NO)(H_2O)_n]SO_4$，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$[Fe(NO)(H_2O)_3]SO_4$

B.该配合物中所含非金属元素均位于元素周期表p区

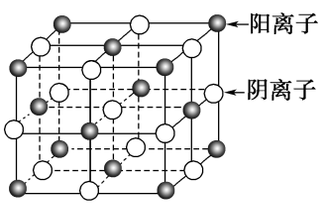
C.1 mol该配合物与足量$Ba(OH)_2$溶液反应可生成1 mol沉淀

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 $3s^23p^63d^6$，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 $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$，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 $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$，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 g·mol^{-1}，阿伏加德罗常数的值为 N_A，晶体的密度为 d g·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 $\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A\times d}}$ 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 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$，$4\times M$ g·mol$^{-1}=N_A$ mol$^{-1}\times a^3\times d$ g·cm^{-3}，可求出 a，进而求得核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}\times\sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}}$ cm，D 项错误。

11.下列叙述不正确的是（　　）

A.有机酸的酸性：$CF_3COOH>CCl_3COOH>CH_2ClCOOH>CH_3COOH$

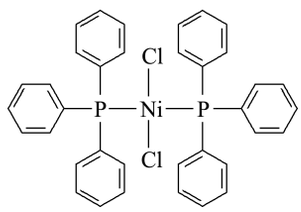
B.卤族元素（F、Cl、Br、I）的氢化物中，HCl 的沸点最低

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.某催化剂的结构简式如图所示。下列说法错误的是（　　）



A.该物质中 Ni 为＋2 价

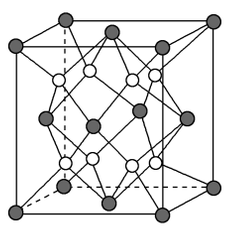
B.基态原子的第一电离能：Cl＞P

C.该物质中 C 和 P 均采取 sp^2 杂化

D.基态 Ni 原子的价层电子排布式为 $3d^84s^2$

C　**解析**：由结构简式可知，P 的 3 个未成对电子与苯环形成共用电子对，P 剩余的孤电子对与 Ni 形成配位键，Cl^- 提供孤电子对，与 Ni 形成配位键，由于整个分子呈电中性，故该物质中 Ni 为＋2 价，A 项正确；同周期元素随着原子序数的增大，第一电离能呈增大趋势，故基态原子的第一电离能：Cl＞P，B 项正确；该物质中，C 均存在于苯环上，C 采取 sp^2 杂化，P 与苯环形成 3 个共用电子对，剩余的孤电子对与 Ni 形成配位键，价层电子对数为 4，P 采取 sp^3 杂化，C 项错误；Ni 的原子序数为 28，位于第四周期第Ⅷ族，基态 Ni 原子的价层电子排布式为 $3d^84s^2$，D 项正确。

13.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

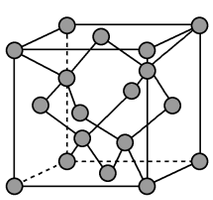
C.每个铁原子周围最近且距离相等的铁原子有 4 个

D.该晶胞的质量是$\frac{416}{N_A}$ g（N_A 表示阿伏加德罗常数的值）

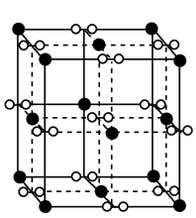
C　**解析**：依据均摊法计算，晶胞中共有 4 个铁原子，8 个镁原子，故化学式为 Mg_2Fe，A、B 正确；晶胞中，每个铁原子周围最近且距离相等的铁原子有 12 个，C 错误；一个晶胞中含有 4 个“Mg_2Fe”，其质量为$\frac{4\times104}{N_A}$ g$=\frac{416}{N_A}$ g，D 正确。

14.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

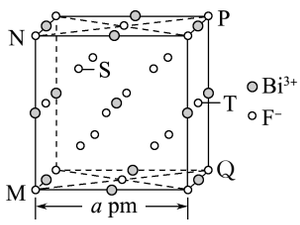
B. 为冰晶胞示意图，类似金刚石晶胞，冰晶胞内水分子间以共价键结合

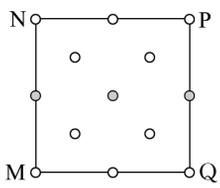
C. 为 H 原子的电子云示意图，则 H 原子核外靠近核运动的电子多

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，电子出现概率密度越大，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。

15.金属铋及其化合物广泛应用于电子设备、医药等领域。如图是铋的一种氟化物的立方晶胞及过晶胞中 M、N、P、Q 点的截面图，晶胞的棱长为 a pm，N_A 为阿伏加德罗常数的值，Bi 的相对原子质量为 209。下列说法错误的是　　（　　）





A.该铋氟化物的化学式为 BiF_3

B.粒子 S、T 之间的距离为$\frac{\sqrt{11}}{4}a$ pm

C.该晶体的密度为$\frac{1\ 064}{N_A\times a^3\times10^{-30}}$ g·cm^{-3}

D.晶体中与铋离子最近且等距的氟离子有 6 个

D　**解析**：由晶胞图可知，晶胞中 Bi 的个数为 $12\times\frac{1}{4}+1=4$，F 在顶角、面心、体内，个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}+8=12$，因此化学式为 BiF_3，A 正确；以晶胞参数为单位长度建立坐标系，设粒子 S 的坐标为$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$，则粒子 T 的坐标为$\left(1,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，根据空间直线距离公式可求得粒子 S、T 之间的距离为$\sqrt{\left(\frac{3}{4}a\right)^2+\left(\frac{1}{4}a\right)^2+\left(\frac{1}{4}a\right)^2}$ pm$=\frac{\sqrt{11}}{4}a$ pm，B 正确；该晶体的密度 $\rho=\frac{NM}{N_AV}=\frac{4\times266}{N_A\times a^3\times10^{-30}}$ g·cm$^{-3}=\frac{1\ 064}{N_A\times a^3\times10^{-30}}$ g·cm^{-3}，C 正确；由图可知，铋离子的周围最近的 F^- 有 8 个，D 错误。

二、非选择题：本题共 4 小题，共 55 分。

16.(12 分)(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

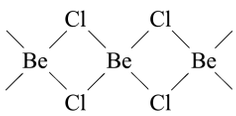
B.电负性都比镁大

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_____。

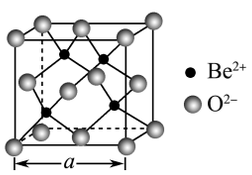
(4)氯化铍在气态时存在 $BeCl_2$ 分子(a)和二聚分子$(BeCl_2)_2$(b),固态时则具有如下图所示的链状结构(c)。

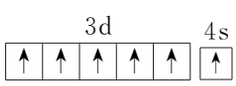


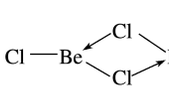
①a 属于_____(填"极性"或"非极性")分子。

②二聚分子$(BeCl_2)_2$ 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"→"标出配位键,由配体指向中心原子)。

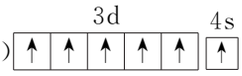
(5)BeO 立方晶胞如下图所示。若 BeO 晶体的密度为 d g·cm^{-3},则晶胞参数a=_____nm。



解析:(1)Cr 原子为 24 号元素,基态原子价层电子排布式为 $3d^54s^1$,则基态 Cr 原子价层电子的轨道表示式为 

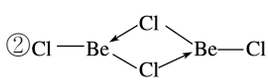
。(2)铍属于 s 区元素,而铝属于 p 区主族元素,故 A 错误;金属越活泼,电负性越小,Mg 比 Be、Al 活泼,两金属电负性都比镁大,故 B 正确;Be 的第一电离能比镁大,而 Mg 因 s 轨道全充满,第一电离能比 Al 大,故 C 错误;Be^{2+} 和 Al^{3+} 在溶液中均水解,则氯化物的水溶液 pH 均小于 7,故 D 正确。(3)Be 晶体中的金属键更强,故铍的熔点比铝的熔点高。(4)①$BeCl_2$ 中 Be 原子形成2 个 Be—Cl,Be 原子的杂化轨道数为 2,故 Be 原子采取 sp 杂化,$BeCl_2$ 是直线形,属于非极性分子;②在二聚分子$(BeCl_2)_2$ 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 

。(5)BeO 晶胞中 Be^{2+} 数目为 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 $\frac{4\times25}{6.02\times10^{23}}$ g,设晶胞的棱长为 a nm,则晶胞的体积为$(a\times10^{-7})^3$ cm^3,晶胞的密度d g·cm^{-3} $=\frac{4\times25}{6.02\times10^{23}}$ g$\div(a\times10^{-7})^3$ cm^3,则 $a=\sqrt[3]{\frac{1}{6.02d}}$ nm。

答案:(1) 

(2)BD

(3)Be 晶体中的金属键更强

(4)①非极性 ②

(5)$\sqrt[3]{\frac{1}{6.02d}}$

17.(14 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。

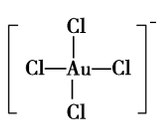
(2)银氨溶液可以检验醛基的存在,例如:$CH_3CHO+2[Ag(NH_3)_2]OH\xrightarrow{\triangle}CH_3COONH_4+2Ag\downarrow+3NH_3+H_2O$。1 个 CH_3CHO 分子中所含 π 键的数目为_____,碳原子的杂化轨道类型为_____;CH_3CH_2OH、CH_3CHO 的相对分子质量仅相差 2,但沸点相差很大(分别为 78.5 ℃、20.8 ℃),其主要原因是_____;

NH_3 的 VSEPR 模型为_____。

(3)金难溶于硝酸,但溶于"王水",金溶于"王水"发生的反应为 $Au+4HCl+HNO_3=\!=\!=H[AuCl_4]+NO\uparrow+2H_2O$。金溶于王水的主要原因是形成了$[AuCl_4]^-$,提高了金的活动性。在$[AuCl_4]^-$中,金离子的配位数为_____,画出该配离子的结构式:_____。

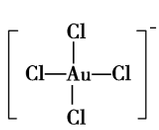
(4)金、银、铜都有良好的延展性,解释其原因:_____。

解析:(1)在元素周期表中,Cu、Ag、Au 位于第ⅠB

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。CH_3CH_2OH分子间存在氢键，CH_3CHO分子间无氢键，故CH_3CH_2OH、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＝$3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$，VSEPR模型为四面体形。(3)在$[AuCl_4]^-$中，金离子的配位数为4，该配离子的结构式为。

答案：(1)$(n-1)d^{10}ns^1$　ds

(2)1　sp^3、sp^2　CH_3CH_2OH分子间存在氢键，CH_3CHO分子间无氢键　四面体形

(3)4　

(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

18.(14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)

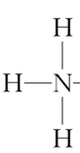
(1)A、B、C的电负性由小到大的顺序为_____。

(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。

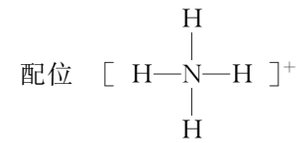
(4)E的基态原子核外电子排布式是_____，ECl_3形成的配合物的化学式为_____。

(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，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。(3)根据N_2的结构，可得CN^-的电子式为，O_2^{2+}的电子式为，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$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$(或[Ar]$3d^5$ $4s^1$)，该配合物为$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$。(5)B的最高价氧化物对应的水化物的稀溶液是稀硝酸，稀硝酸和镁反应

时氮元素被还原到最低价，则生成物是硝酸铵和硝酸镁，化学方程式为 $4Mg+10HNO_3$（稀）$=4Mg(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$。

答案：(1)C＜N＜O

(2) 配位

(3) 2

(4)$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$（或[Ar] $3d^54s^1$）

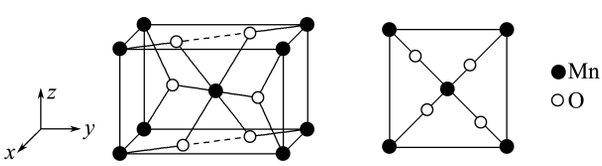
$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$

(5)$4Mg+10HNO_3$（稀）$=4Mg(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$

19.(15分)锰氧化物具有较大应用价值，回答下列问题：

(1)Mn在元素周期表中位于第_____周期第_____族；同周期中，基态原子未成对电子数比Mn多的元素是_____（填元素符号）。

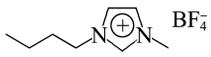
(2)Mn的某种氧化物MnO_x的四方晶胞及其在xy平面的投影如图所示，该氧化物的化学式为_____。



当MnO_x晶体有氧原子脱出时，出现O空位，Mn的化合价_____（填“升高”“降低”或“不变”），O空位的产生使晶体具有半导体性质。下列氧化物晶体难以通过该方式获得半导体性质的是_____（填字母序号）。

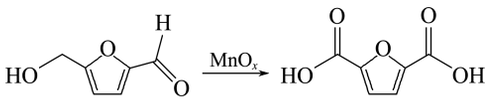
A.CaO　　B.V_2O_5　　C.Fe_2O_3　　D.CuO

(3)$[BMIM]^+BF_4^-$（如图所示）是MnO_x晶型转变的诱导剂。BF_4^-的空间结构为_____；$[BMIM]^+$中咪唑环存在大π键Π_5^6，则氮原子采取的杂化方式为_____。



$[BMIM]^+BF_4^-$

(4)MnO_x可作HMF转化为FDCA的催化剂（如图所示）。FDCA的熔点远高于HMF，除相对分子质量存在差异外，另一重要原因是_____。



HMF　　FDCA

解析：(1)Mn的原子序数为25，位于元素周期表的第四周期第ⅦB族；基态Mn的电子排布式为$[Ar]3d^54s^2$，有5个未成对电子，同周期元素中，基态原子的未成对电子数比Mn多的元素是Cr，基态Cr的电子排布式为$[Ar]3d^54s^1$，有6个未成对电子。(2)由均摊法得，晶胞中Mn的数目为$1+8\times\frac{1}{8}=2$，O的数目为$2+4\times\frac{1}{2}=4$，该氧化物的化学式为MnO_2。MnO_x晶体有氧原子脱出时，出现O空位，即x减小，Mn的化合价为$+2x$，则Mn的化合价降低。CaO中Ca的化合价为+2价，V_2O_5中V的化合价为+5价，Fe_2O_3中Fe的化合价为+3价，CuO中Cu的化合价为+2价，CaO中Ca的化合价下降后只能为0，其余氧化物的阳离子的化合价可下降到比0高的价态，说明CaO不能通过这种方式获得半导体性质。(3)BF_4^-中B形成4个σ键（其中有1个配位键），为sp^3杂化，空间结构为正四面体形；咪唑环存在大π键Π_5^6，氮原子形成3个σ键，杂化方式为sp^2。(4)由HMF和FDCA的结构可知，HMF和FDCA均能形成分子间氢键，但FDCA形成的分子间氢键更多，使得FDCA的熔点远高于HMF。

答案：(1)四　ⅦB　Cr　(2)MnO_2　降低　A　(3)正四面体形　sp^2　(4)FDCA形成的分子间氢键更多