

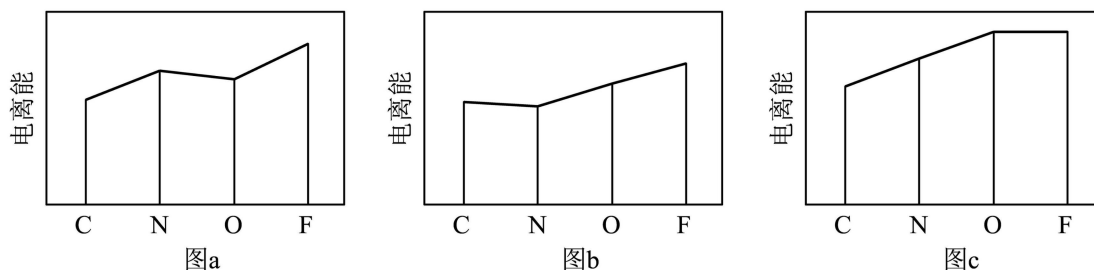
专题 14 物质结构与性质综合题

【2022 年】

1. (2022·全国甲卷) 2008 年北京奥运会的“水立方”，在 2022 年冬奥会上华丽转身为“冰立方”，实现了奥运场馆的再利用，其美丽的透光气囊材料由乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)与四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)的共聚物(ETFE)制成。回答下列问题：

(1) 基态 F 原子的价电子排布图(轨道表示式)为_____。

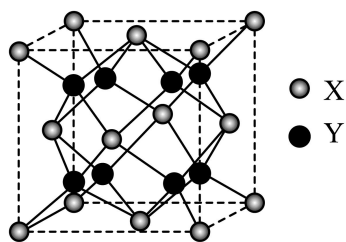
(2) 图 a、b、c 分别表示 C、N、O 和 F 的逐级电离能 I 变化趋势(纵坐标的标度不同)。第一电离能的变化图是_____ (填标号)，判断的根据是_____；第三电离能的变化图是_____ (填标号)。



(3) 固态氟化氢中存在 $(\text{HF})_n$ 形式，画出 $(\text{HF})_3$ 的链状结构_____。

(4) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 和 ETFE 分子中 C 的杂化轨道类型分别为_____和_____；聚四氟乙烯的化学稳定性高于聚乙烯，从化学键的角度解释原因_____。

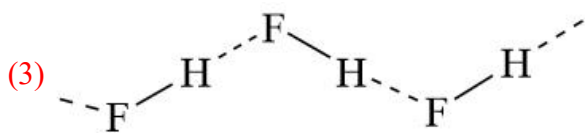
(5) 萤石(CaF_2)是自然界中常见的含氟矿物，其晶胞结构如图所示，X 代表的离子是_____；若该立方晶胞参数为 a pm，正负离子的核间距最小为_____ pm。



【答案】(1)

2s	2p
↑↓	↑↓ ↑↓ ↑

(2) 图 a 同一周期第一电离能的总体趋势是依次升高的，但由于 N 元素的 2p 能级为半充满状态，因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高 图 b



(4) sp^2 sp^3 C-F 键的键能大于聚乙烯中 C-H 的键能，键能越大，化学性质越稳定

(5) Ca^{2+} $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm

【解析】根据基态原子的电子表示式书写价电子排布式；根据电离能的排布规律分析电离能趋势和原因；根据氢键的表示方法书写 $(HF)_3$ 的结构；根据键能影响物质稳定性的规律分析两种物质的稳定性差异；根据均摊法计算晶胞中各粒子的个数，判断粒子种类。

(1) F 为第 9 号元素其电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^5$ ，则其价电子排布图为 ，故答

案为 。

(2) C、N、O、F 四种元素在同一周期，同一周期第一电离能的总体趋势是依次升高的，但由于 N 元素的 $2p$ 能级为半充满状态，因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高，因此 C、N、O、F 四种元素的第一电离能从小到大的顺序为 $C < O < N < F$ ，满足这一规律的图像为图 a，气态基态正 2 价阳离子失去 1 个电子生成气态基态正 3 价阳离子所需要的能量为该原子的第三电离能，同一周期原子的第三电离能的总体趋势也依次升高，但由于 C 原子在失去 2 个电子之后的 $2s$ 能级为全充满状态，因此其再失去一个电子需要的能量稍高，则满足这一规律的图像为图 b，故答案为：图 a、同一周期第一电离能的总体趋势是依次升高的，但由于 N 元素的 $2p$ 能级为半充满状态，因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高、图 b。

(3) 固体 HF 中存在氢键，则 $(HF)_3$ 的链状结构为

(4) $CF_2=CF_2$ 中 C 原子存在 3 对共用电子对，其 C 原子的杂化方式为 sp^2 杂化，但其共聚物 ETFE 中 C 原子存在 4 对共用电子对，其 C 原子为 sp^3 杂化；由于 F 元素的电负性较大，因此在与 C 原子的结合过程中形成的 C-F 键的键能大于聚乙烯中 C-H 的键能，键能的强弱决定物质的化学性质，键能越大，化学性质越稳定，因此聚四氟乙烯的化学稳定性高于聚乙烯，故答案为： sp^2 、 sp^3 、C-F 键的键能大于聚乙烯中 C-H 的键能，键能越大，化学性质越稳定。

(5)根据萤石晶胞结构，浅色 X 离子分布在晶胞的顶点和面心上，则 1 个晶胞中浅色 X 离子共有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个，深色 Y 离子分布在晶胞内部，则 1 个晶胞中共有 8 个深色 Y 离子，因此该晶胞的化学式应为 XY_2 ，结合萤石的化学式可知，X 为 Ca^{2+} ；根据晶胞，将晶胞分成 8 个相等的小正方体，仔细观察 CaF_2 的晶胞结构不难发现 F⁻ 位于晶胞中 8 个小立方体的体心，小立方体边长为 $\frac{1}{2}a$ ，体对角线为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ， Ca^{2+} 与 F⁻ 之间距离就是小晶胞体对角线的一半，因此晶体中正负的核间距的最小的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm，故答案为： Ca^{2+} 、 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm。

2. (2022·全国乙卷) 卤素单质及其化合物在科研和工农业生产中有着广泛的应用。回答下列问题：

(1) 氟原子激发态的电子排布式有_____，其中能量较高的是_____。(填标号)

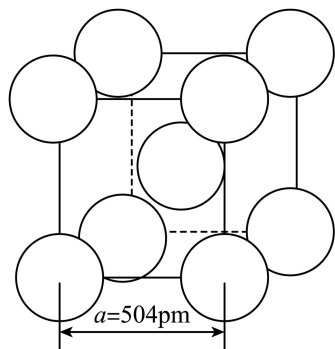
a. $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ b. $1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$ c. $1s^2 2s^1 2p^5$ d. $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$

(2) ①一氯乙烯(C_2H_3Cl)分子中，C 的一个_____杂化轨道与 Cl 的 $3p_x$ 轨道形成 C-Cl _____键，并且 Cl 的 $3p_x$ 轨道与 C 的 $2p_x$ 轨道形成 3 中心 4 电子的大 π 键(Π_3^4)。

②一氯乙烷(C_2H_5Cl)、一氯乙烯(C_2H_3Cl)、一氯乙炔(C_2HCl)分子中，C-Cl 键长的顺序是_____，理由：(i) C 的杂化轨道中 s 成分越多，形成的 C-Cl 键越强：(ii)_____。

(3) 卤化物 $CsICl_2$ 受热发生非氧化还原反应，生成无色晶体 X 和红棕色液体 Y。X 为_____。解释 X 的熔点比 Y 高的原因_____。

(4) α -AgI 晶体中 I⁻ 离子作体心立方堆积(如图所示)， Ag^+ 主要分布在由 I⁻ 构成的四面体、八面体等空隙中。在电场作用下， Ag^+ 不需要克服太大的阻力即可发生迁移。因此， α -AgI 晶体在电池中可作为_____。



已知阿伏加德罗常数为 N_A ，则 α -AgI 晶体的摩尔体积 $V_m =$ _____ $m^3 \cdot mol^{-1}$ (列出算式)。

【答案】(1) ad d

(2) sp^2 σ 一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔 Cl 参与形成的大 π 键越多,形成的 C-Cl 键的键长越短

(3) CsCl CsCl 为离子晶体, ICl 为分子晶体

(4) 电解质 $\frac{N_A \times (504 \times 10^{-12})^3}{2}$

【解析】(1)F 的原子序数为 9,其基态原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$,

a. $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$,基态氟原子 2p 能级上的 1 个电子跃迁到 3s 能级上,属于氟原子的激发态, a 正确;

b. $1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$,核外共 10 个电子,不是氟原子, b 错误;

c. $1s^2 2s^1 2p^5$,核外共 8 个电子,不是氟原子, c 错误;

d. $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$,基态氟原子 2p 能级上的 2 个电子跃迁到 3p 能级上,属于氟原子的激发态, d 正确;

答案选 ad;

而同一原子 3p 能级的能量比 3s 能级的能量高,因此能量最高的是 $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$,答案选 d。

(2)①一氯乙烯的结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$,碳为双键碳,采取 sp^2 杂化,因此 C 的一个 sp^2 杂化

轨道与 Cl 的 $3p_x$ 轨道形成 C-Cl σ 键。

②C 的杂化轨道中 s 成分越多,形成的 C-Cl 键越强, C-Cl 键的键长越短,一氯乙烷中碳采取 sp^3 杂化,一氯乙烯中碳采取 sp^2 杂化,一氯乙炔中碳采取 sp 杂化, sp 杂化时 p 成分少, sp^3 杂化时 p 成分多,因此三种物质中 C-Cl 键键长顺序为:一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔,同时 Cl 参与形成的大 π 键越多,形成的 C-Cl 键的键长越短,一氯乙烯中 Cl 的 $3p_x$ 轨道与 C 的 $2p_x$ 轨道形成 3 中心 4 电子的大 π 键(Π_3^4),一氯乙炔中 Cl 的 $3p_x$ 轨道与 C 的 $2p_x$ 轨道形成 2 套 3 中心 4 电子的大 π 键(Π_3^4),因此三种物质中 C-Cl 键键长顺序为:一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔。

(3)CsICl₂ 发生非氧化还原反应,各元素化合价不变,生成无色晶体和红棕色液体,则无色晶体为 CsCl,红棕色液体为 ICl,而 CsCl 为离子晶体,熔化时,克服的是离子键, ICl 为分子晶体,熔化时,克服的是分子间作用力,因此 CsCl 的熔点比 ICl 高。

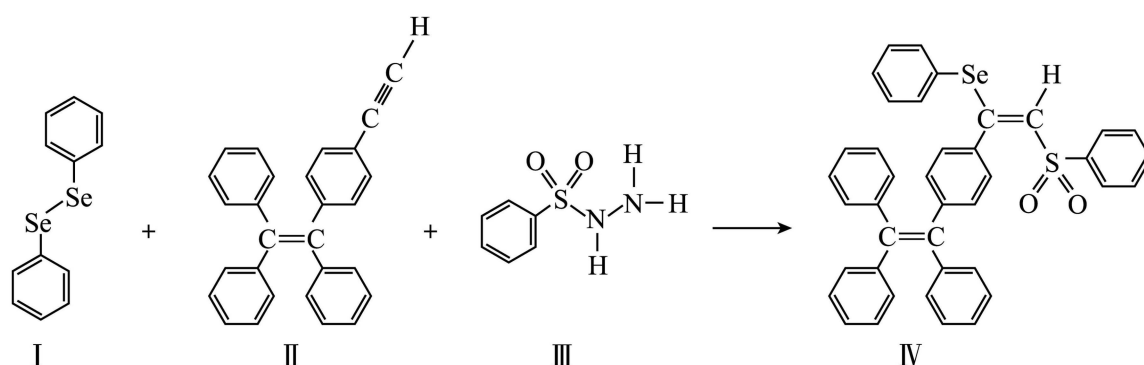
(4)由题意可知,在电场作用下, Ag^+ 不需要克服太大阻力即可发生迁移,因此 $\alpha\text{-AgI}$ 晶体是优良的离子导体,在电池中可作为电解质;每个晶胞中含碘离子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个,依据化

学式 AgI 可知,银离子个数也为2个,晶胞的物质的量 $n = \frac{N}{N_A} \text{mol} = \frac{2}{N_A} \text{mol}$,晶胞体积

$V = a^3 \text{pm}^3 = (504 \times 10^{-12})^3 \text{m}^3$,则 $\alpha\text{-AgI}$ 晶体的摩尔体积

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{(504 \times 10^{-12})^3 \text{m}^3}{\frac{2}{N_A} \text{mol}} = \frac{N_A \times (504 \times 10^{-12})^3}{2} \text{m}^3/\text{mol}。$$

3. (2022·广东卷) 硒(Se)是人体必需微量元素之一,含硒化合物在材料和药物领域具有重要应用。自我国科学家发现聚集诱导发光(AIE)效应以来,AIE在发光材料、生物医学等领域引起广泛关注。一种含Se的新型AIE分子IV的合成路线如下:



(1)Se与S同族,基态硒原子价电子排布式为_____。

(2) H_2Se 的沸点低于 H_2O ,其原因是_____。

(3)关于I~III三种反应物,下列说法正确的有_____。

A. I中仅有 σ 键

B. I中的Se-Se键为非极性共价键

C. II易溶于水

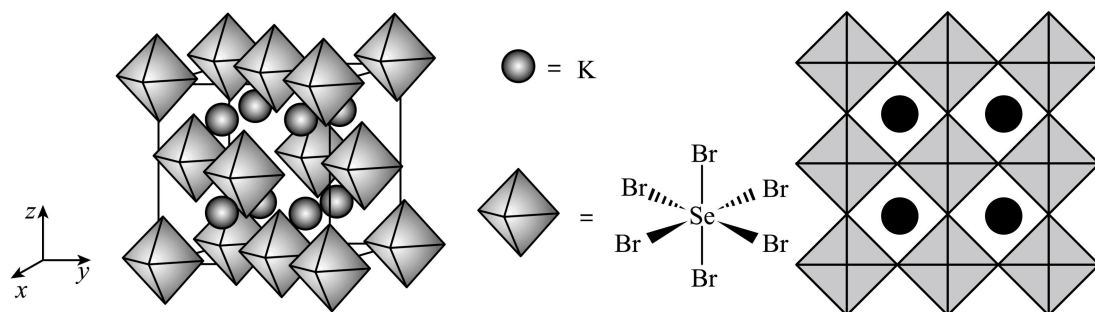
D. II中原子的杂化轨道类型只有 sp 与 sp^2

E. I~III含有的元素中,O电负性最大

(4)IV中具有孤对电子的原子有_____。

(5)硒的两种含氧酸的酸性强弱为 H_2SeO_4 _____ H_2SeO_3 (填“>”或“<”)。研究发现,给小鼠喂食适量硒酸钠(Na_2SeO_4)可减轻重金属铊引起的中毒。 SeO_4^{2-} 的立体构型为_____。

(6)我国科学家发展了一种理论计算方法，可利用材料的晶体结构数据预测其热电性能，该方法有助于加速新型热电材料的研发进程。化合物 X 是通过该方法筛选出的潜在热电材料之一，其晶胞结构如图 1，沿 x、y、z 轴方向的投影均为图 2。



① X 的化学式为_____。

② 设 X 的最简式的式量为 M_r ，晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则 X 中相邻 K 之间的最短距离为_____ nm (列出计算式， N_A 为阿伏加德罗常数的值)。

【答案】(1) $4s^2 4p^4$

(2) 两者都是分子晶体，由于水存在分子间氢键，沸点高

(3) BDE

(4) O、Se

(5) > 正四面体形

(6) K_2SeBr_6 $\frac{1}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A \rho}} \times 10^7$

【解析】(1) 基态硫原子价电子排布式为 $3s^2 3p^4$ ，Se 与 S 同族，Se 为第四周期元素，因此基态硒原子价电子排布式为 $4s^2 4p^4$ 。

(2) H_2Se 的沸点低于 H_2O ，其原因是两者都是分子晶体，由于水存在分子间氢键，沸点高。

(3) A. I 中有 σ 键，还有大 π 键，故 A 错误；B. Se-Se 是同种元素，因此 I 中的 Se-Se 键为非极性共价键，故 B 正确；C. 烃都是难溶于水，因此 II 难溶于水，故 C 错误；D. II 中苯环上的碳原子和碳碳双键上的碳原子杂化类型为 sp^2 ，碳碳三键上的碳原子杂化类型为 sp ，故 D 正确；E. 根据同周期从左到右电负性逐渐增大，同主族从上到下电负性逐渐减小，因此 I~III 含有的元素中，O 电负性最大，故 E 正确；综上所述，答案为：BDE。

(4) 根据题中信息 IV 中 O、Se 都有孤对电子，碳、氢、硫都没有孤对电子。

(5)根据非羟基氧越多,酸性越强,因此硒的两种含氧酸的酸性强弱为 $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SeO}_3$ 。 SeO_4^{2-} 中 Se 价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2}(6 + 2 - 2 \times 4) = 4$, 其立体构型为正四面体形。

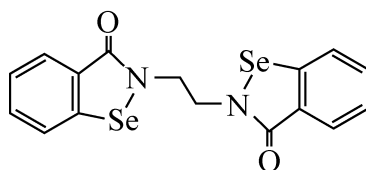
(6)①根据晶胞结构得到 K 有 8 个,  有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则 X 的化学式为 K_2SeBr_6 。

②设 X 的最简式的式量为 M_r , 晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 设晶胞参数为 $a \text{ nm}$, 得到

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \times 4}{(a \times 10^{-7})^3} = \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{ 解得 } a = \sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A \rho}} \times 10^7 \text{ nm}, \text{ X 中相邻 K 之间的最短距离为晶胞参数的一半即 } \frac{1}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A \rho}} \times 10^7 \text{ nm}。$$

4. (2022·湖南卷)铁和硒(Se)都是人体所必需的微量元素,且在医药、催化、材料等领域有广泛应用,回答下列问题:

(1)乙烷硒啉(Ethaselen)是一种抗癌新药,其结构式如下:

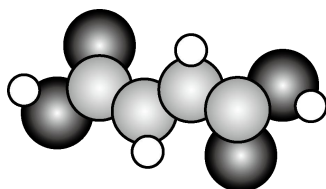


①基态 Se 原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}]$ _____;

②该新药分子中有_____种不同化学环境的 C 原子;

③比较键角大小: 气态 SeO_3 分子_____ SeO_3^{2-} 离子(填“>”“<”或“=”), 原因是_____。

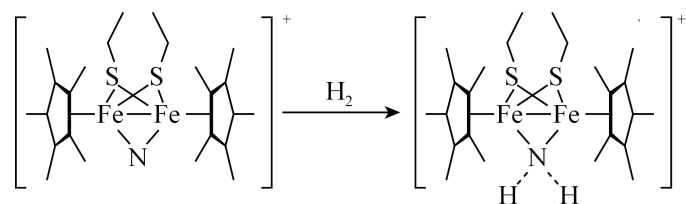
(2)富马酸亚铁($\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4$)是一种补铁剂。富马酸分子的结构模型如图所示:



①富马酸分子中 σ 键与 π 键的数目比为_____;

②富马酸亚铁中各元素的电负性由大到小的顺序为_____。

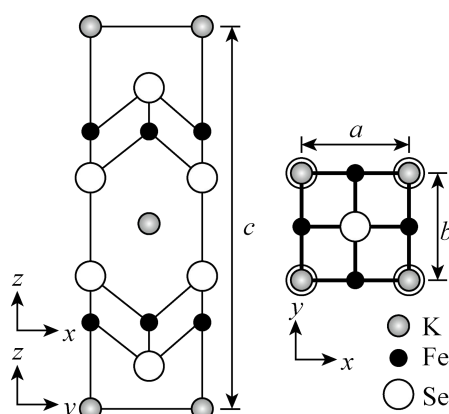
(3)科学家近期合成了一种固氮酶模型配合物,该物质可以在温和条件下直接活化 H_2 , 将 N^3 转化为 NH_2 , 反应过程如图所示:



①产物中 N 原子的杂化轨道类型为_____；

②与 NH_2^- 互为等电子体的一种分子为_____ (填化学式)。

(4)钾、铁、硒可以形成一种超导材料，其晶胞在 xz 、 yz 和 xy 平面投影分别如图所示：



①该超导材料的最简化学式为_____；

②Fe 原子的配位数为_____；

③该晶胞参数 $a=b=0.4\text{nm}$ 、 $c=1.4\text{nm}$ 。阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则该晶体的密度为_____ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (列出计算式)。

【答案】 (1) $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^4$ 6 $>$ SeO_3 的空间构型为平面三角形， SeO_3^{2-} 的空间构型为三角锥形

(2) 11:3 $\text{O} > \text{C} > \text{H} > \text{Fe}$

(3) sp^3 杂化 H_2O

(4) KFe_2Se_2 4 $\frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A abc \times 10^{-21}}$

【解析】 (1)①硒元素的原子序数为 34，基态原子的电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^4$ ；
②由结构简式可知，乙烷硒啉的分子结构对称，分子中含有 6 种化学环境不同的碳原子；
③三氧化硒分子中硒原子的价层电子对数为 3，孤对电子对数为 0，分子的空间构型为平面三角形，键角为 120° ，亚硒酸根离子中硒原子的价层电子对数为 4，孤对电子对数为 1，离子的空间构型为三角锥形，键角小于 120° ；

(2)①由球棍模型可知，富马酸的结构式为 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ ，分子中的单键为 σ 键，双键中含有 1 个 σ 键和 1 个 π 键，则分子中 σ 键和 π 键的数目比为 11: 3；

②金属元素的电负性小于非金属元素，则铁元素的电负性最小，非金属元素的非金属性越强，电负性越大，氢碳氧的非金属性依次增强，则电负性依次增大，所以富马酸亚铁中四种元素的电负性由大到小的顺序为 $\text{O} > \text{C} > \text{H} > \text{Fe}$ ；

(3)①由结构简式可知，产物中氮原子的价层电子对数为 4，原子的杂化方式为 sp^3 杂化，故答案为： sp^3 杂化；

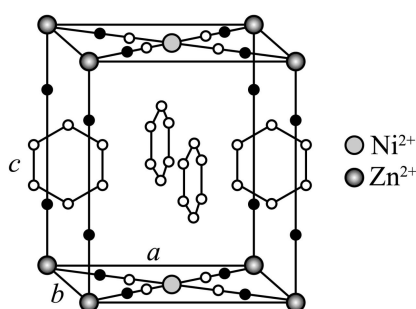
②水分子和氨基阴离子的原子个数都为 3、价电子数都为 8，互为等电子体；

(4)①由平面投影图可知，晶胞中位于顶点和体心的钾原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，均位于棱上和面上的铁原子和硒原子的个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 4$ ，则超导材料最简化学式为 KFe_2Se_2 ；

②由平面投影图可知，位于棱上的铁原子与位于面上的硒原子的距离最近，所以铁原子的配位数为 4；

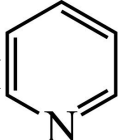
③设晶体的密度为 dg/cm^3 ，由晶胞的质量公式可得： $\frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A} = abc \times 10^{-21} \times d$ ，解得 $d = \frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A abc \times 10^{-21}}$ 。

5. (2022·山东卷) 研究笼形包合物结构和性质具有重要意义。化学式为 $\text{Ni}(\text{CN})_x \cdot \text{Zn}(\text{NH}_3)_y \cdot z\text{C}_6\text{H}_6$ 的笼形包合物四方晶胞结构如图所示(H 原子未画出)，每个苯环只有一半属于该晶胞。晶胞参数为 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。回答下列问题：



(1)基态 Ni 原子的价电子排布式为_____，在元素周期表中位置为_____。

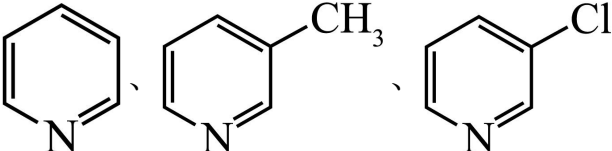
(2)晶胞中 N 原子均参与形成配位键， Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比为_____； $x:y:z=$ _____；晶胞中有 d 轨道参与杂化的金属离子是_____。

(3) 吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键、

则吡啶中 N 原子的价层孤电子对占据_____ (填标号)。

A. 2s 轨道 B. 2p 轨道 C. sp 杂化轨道 D. sp^2 杂化轨道

(4) 在水中的溶解度, 吡啶远大于苯, 主要原因是①_____, ②_____。

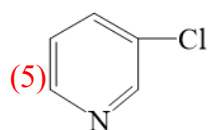
(5)  的碱性随 N 原子电子云密度的增大而增强, 其中碱性最弱的是_____。

【答案】 (1) $3d^8 4s^2$ 第 4 周期第 VIII 族

(2) 2:3 2:1:1 Zn^{2+}

(3) D

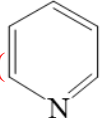
(4) 吡啶能与 H_2O 分子形成分子间氢键 吡啶和 H_2O 均为极性分子相似相溶, 而苯为非极性分子



【解析】 (1) 已知 Ni 是 28 号元素, 故基态 Ni 原子的价电子排布式为: $3d^8 4s^2$, 在周期表中第四横行第 10 纵列即位于第 4 周期第 VIII 族, 故答案为: $3d^8 4s^2$; 第 4 周期第 VIII 族;

(2) 由题干晶胞示意图可知, 一个晶胞中含有 Ni^{2+} 个数为: $2 \times \frac{1}{2} = 1$, Zn^{2+} 个数为: $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 含有 CN^- 为: $8 \times \frac{1}{2} = 4$, NH_3 个数为: $8 \times \frac{1}{4} = 2$, 苯环个数为: $4 \times \frac{1}{2} = 2$, 则该晶胞的化学式为:

$Ni(CN)_4 \cdot Zn(NH_3)_2 \cdot 2C_6H_6$, 且晶胞中每个 N 原子均参与形成配位键, Ni^{2+} 周围形成的配位键数目为: 4, Zn^{2+} 周围形成的配位键数目为: 6, 则 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比, $4:6=2:3$; $x:y:z=4:2:2=2:1:1$; 由以上分析可知, Ni^{2+} 的配位数为 4, 则 Ni^{2+} 采用 sp^3 杂化, 而 Zn^{2+} 的配位数为 6, Zn^{2+} 采用 $sp^3 d^2$ 杂化, 即晶胞中有 d 轨道参与杂化的金属离子是 Zn^{2+} , 故答案为: 2:3; 2:1:1; Zn^{2+} ;

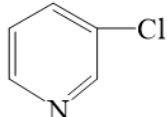
(3) 吡啶()替代苯也可形成类似的笼形包合物。已知吡啶中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键，则

说明吡啶中 N 原子也是采用 sp^2 杂化，杂化轨道只用于形成 σ 键和存在孤电子对，则吡啶中 N 原子的价层孤电子对占据 sp^2 杂化轨道，故答案为：D；

(4) 已知苯分子为非极性分子， H_2O 分子为极性分子，且吡啶中 N 原子上含有孤电子对能与 H_2O 分子形成分子间氢键，从而导致在水中的溶解度，吡啶远大于苯，故答案为：吡啶能与 H_2O 分子形成分子间氢键；吡啶和 H_2O 均为极性分子相似相溶，而苯为非极性分子；

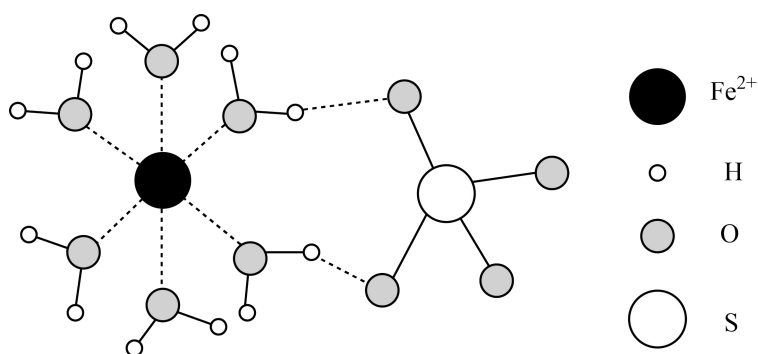
(5) 已知 $-CH_3$ 为推电子基团， $-Cl$ 是吸电子基团，则导致 N 原子电子云密度大小顺序为：



故答案为：。

6. (2022·北京卷) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 失水后可转为 $FeSO_4 \cdot H_2O$ ，与 FeS_2 可联合制备铁粉精(Fe_xO_y)和 H_2SO_4 。

I. $FeSO_4 \cdot H_2O$ 结构如图所示。



(1) Fe^{2+} 价层电子排布式为_____。

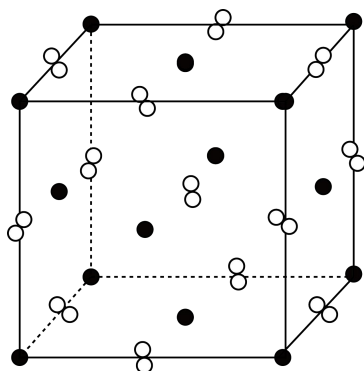
(2) 比较 SO_4^{2-} 和 H_2O 分子中的键角大小并给出相应解释：_____。

(3) H_2O 与 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 H_2O 的作用分别为_____。

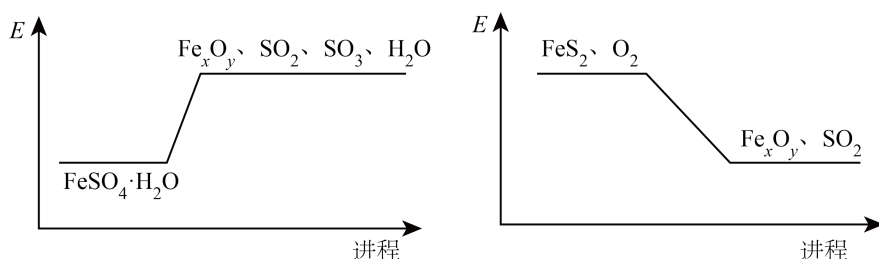
II. FeS_2 晶胞为立方体，边长为 $a\text{nm}$ ，如图所示。

(4) ①与 Fe^{2+} 紧邻的阴离子个数为_____。

②晶胞的密度为 $\rho =$ _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。(1nm = 10^{-9} m)



(5)以 FeS_2 为燃料，配合 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可以制备铁粉精(Fe_xO_y)和 H_2SO_4 。结合图示解释可充分实现能源和资源有效利用的原因为_____。



【答案】(1) $3d^6$

(2) SO_4^{2-} 的键角大于 H_2O ， SO_4^{2-} 中 S 原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 0，离子的空间构型为正四面体形， H_2O 分子中 O 原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 2，分子的空间构型为 V 形

(3)配位键、氢键

(4) $6 \times \frac{480}{a^3 N_A} \times 10^{21}$

(5)由图可知， FeS_2 与 O_2 生成 Fe_xO_y 的反应为放热反应， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解生成 Fe_xO_y 的反应为吸热反应，放热反应放出的热量有利于吸热反应的进行，有利于反应生成的 SO_3 与 H_2O 反应生成 H_2SO_4

【解析】(1)铁元素的原子序数为 26，基态亚铁离子的价电子排布式为 $3d^6$ ，故答案为： $3d^6$ ；
(2)硫酸根离子中硫原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 0，离子的空间构型为正四面体形，水分子中氧原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 2，分子的空间构型为 V 形，所以硫酸根离子的键角大于水分子，故答案为： SO_4^{2-} 的键角大于 H_2O ， SO_4^{2-} 中 S 原子的价层电子对

数为 4、孤对电子对数为 0，离子的空间构型为正四面体形， H_2O 分子中 O 原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 2，分子的空间构型为 V 形；

(3)由图可知，具有空轨道的亚铁离子与水分子中具有孤对电子的氧原子形成配位键，硫酸根离子与水分子间形成氢键，故答案为：配位键；氢键；

(4)①由晶胞结构可知，晶胞中位于顶点的亚铁离子与位于棱上的阴离子 S_2^{2-} 离子间的距离最近，则亚铁离子紧邻的阴离子个数为 6，故答案为：6；

②由晶胞结构可知，晶胞中位于顶点和面心的亚铁离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，位于棱上和体心的 S_2^{2-} 离子个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ，设晶体的密度为 dg/cm^3 ，由晶胞的质量公式可得：

$$\frac{4 \times (56 + 32 \times 2)}{N_A} = 10^{-21} a^3 d, \text{ 解得 } d = \frac{480}{a^3 N_A} \times 10^{21}, \text{ 故答案为: } \frac{480}{a^3 N_A} \times 10^{21};$$

(5)由图可知， FeS_2 与 O_2 生成 Fe_xO_y 的反应为放热反应， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解生成 Fe_xO_y 的反应为吸热反应，放热反应放出的热量有利于吸热反应的进行，有利于反应生成的 SO_3 与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 ，所以以 FeS_2 为燃料，配合 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可以制备铁粉精和 H_2SO_4 可充分实现能源和资源有效利用，故答案为：由图可知， FeS_2 与 O_2 生成 Fe_xO_y 的反应为放热反应， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解生成 Fe_xO_y 的反应为吸热反应，放热反应放出的热量有利于吸热反应的进行，有利于反应生成的 SO_3 与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 。

【2021 年】

1. (2021·山东卷) 非金属氟化物在生产、生活和科研中应用广泛。回答下列问题：

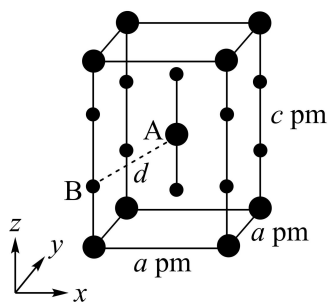
(1)基态 F 原子核外电子的运动状态有__种。

(2)O、F、Cl 电负性由大到小的顺序为__； OF_2 分子的空间构型为__； OF_2 的熔、沸点__(填“高于”或“低于”) Cl_2O ，原因是__。

(3)Xe 是第五周期的稀有气体元素，与 F 形成的 XeF_2 室温下易升华。 XeF_2 中心原子的价层电子对数为__，下列对 XeF_2 中心原子杂化方式推断合理的是__(填标号)。

A. sp B. sp^2 C. sp^3 D. sp^3d

(4) XeF_2 晶体属四方晶系，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 点原子的分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。已知 Xe—F 键长为 rpm ，则 B 点原子的分数坐标为__；晶胞中 A、B 间距离 $d = \text{__pm}$ 。



【答案】(1)9 (2) $F > O > Cl$ 角(V)形 低于 OF_2 和 Cl_2O 都是分子晶体, 结构相似, Cl_2O 的相对分子质量大, Cl_2O 的熔、沸点高 (3)5 D (4)2 $(0, 0, \frac{r}{c})$

$$d = \sqrt{\frac{1}{2}a^2 + \left(\frac{c}{2} - r\right)^2} \text{ pm}$$

【解析】

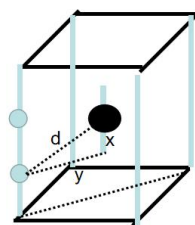
(1)基态 F 原子共有 9 个核外电子, 则每个电子都有对应的轨道和自旋状态, 所以核外电子的运动状态有 9 种;

(2)电负性一定程度上相当于得电子能力, 半径越小, 得电子能力越强, 电负性越大, 半径由小到大的顺序为 F、O、Cl, 所以电负性大小顺序为 $F > O > Cl$; 根据 VSEPR 理论有 $2 + \frac{6-1 \times 2}{2} = 4$, 去掉 2 对孤对电子, 知 OF_2 分子的空间构型是角形; OF_2 和 Cl_2O 都是分子晶体, 结构相似, Cl_2O 的相对分子质量大, Cl_2O 的熔、沸点高;

(3) XeF_2 易升华, 所以是分子晶体, 其中心原子的价层电子对数为 $2 + \frac{8-1 \times 2}{2} = 5$, 其中心原子的杂化方式应为 sp^3d ;

(4)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 原子, 小球是 F 原子, 该晶胞中有 2 个 XeF_2 分子; 由 A 点坐标知该原子位于晶胞的中心, 且

每个坐标系的单位长度都记为 1, B 点在棱的 $\frac{r}{c}$ 处, 其坐标为 $(0, 0, \frac{r}{c})$; 图中 y



是底面对角线的一半, $y = \frac{\sqrt{2}}{2}a$, $x = \frac{c}{2} - r$, 所以 $d = \sqrt{x^2 + y^2} = \sqrt{\frac{1}{2}a^2 + \left(\frac{c}{2} - r\right)^2} \text{ pm}$ 。

2. (2021·湖南卷) 硅、锗(Ge)及其化合物广泛应用于光电材料领域。回答下列问题:

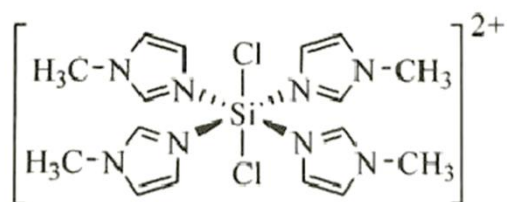
(1)基态硅原子最外层的电子排布图为_____，晶体硅和碳化硅熔点较高的是_____(填化学式)；

(2)硅和卤素单质反应可以得到 SiX_4 ， SiX_4 的熔沸点如下表：

	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
熔点/K	183.0	203.2	278.6	393.7
沸点/K	187.2	330.8	427.2	560.7

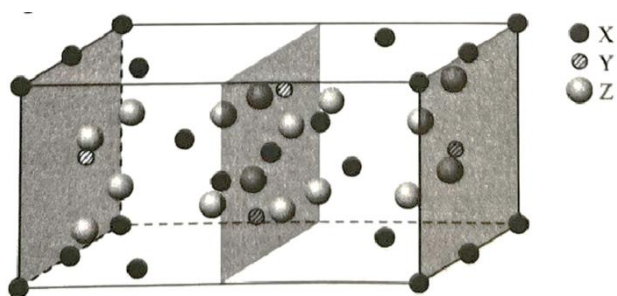
① 0°C 时， SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 呈液态的是_____(填化学式)，沸点依次升高的原因是_____，气态 SiX_4 分子的空间构型是_____；

② SiCl_4 与N-甲基咪唑($\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \diagup \\ \text{N} \end{array}$)反应可以得到 M^{2+} ，其结构如图所示：



N-甲基咪唑分子中碳原子的杂化轨道类型为_____，H、C、N的电负性由大到小的顺序为_____，1个 M^{2+} 中含有_____个 σ 键；

(3)下图是Mg、Ge、O三种元素形成的某化合物的晶胞示意图。



①已知化合物中Ge和O的原子个数比为1:4，图中Z表示_____原子(填元素符号)，该化合物的化学式为_____；

②已知该晶胞的晶胞参数分别为 $a\text{nm}$ 、 $b\text{nm}$ 、 $c\text{nm}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，则该晶体的密度

$\rho = \underline{\hspace{2cm}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (设阿伏加德罗常数的值为 N_A ，用含 a 、 b 、 c 、 N_A 的代数式表示)。

【答案】(1) $\begin{array}{c} 3s \\ \uparrow\downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} 3p \\ \uparrow\uparrow\uparrow \end{array}$; SiC (2) SiCl₄ SiX₄ 都是结构相似的分子晶体, 相对分子质量依次增大, 分子间作用力依次增大 正四面体形 sp²、sp³ N>C>H 54

$$(3) O \quad Mg_2GeO_4 = \frac{740}{abcN_A} \times 10^{21}$$

【解析】

(1) 硅元素的原子序数为 14, 价电子排布式为 3s²3p², 则价电子排布图为 $\begin{array}{c} 3s \\ \uparrow\downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} 3p \\ \uparrow\uparrow\uparrow \end{array}$; 原子晶体的熔点取决于共价键的强弱, 晶体硅和碳化硅都是原子晶体, 碳原子的原子半径小于硅原子, 非金属性强于硅原子, 碳硅键的键能大于硅硅键、键长小于硅硅键, 则碳硅键强于硅硅键, 碳化硅的熔点高于晶体硅, 故答案为: $\begin{array}{c} 3s \\ \uparrow\downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} 3p \\ \uparrow\uparrow\uparrow \end{array}$; SiC;

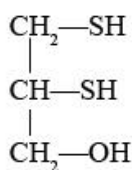
(2) ①由题给熔沸点数据可知, 0°C时, 四氯化硅为气态, 四氯化硅为液态, 四溴化硅、四碘化硅为固态; 分子晶体的沸点取决于分子间作用力的大小, SiX₄ 都是结构相似的分子晶体, 相对分子质量依次增大, 分子间作用力依次增大, 则 SiX₄ 的沸点依次升高; SiX₄ 分子中硅原子的价层电子对数为 4, 孤对电子对数为 0, 则分子的空间构型为正四面体形, 故答案为: SiCl₄; SiX₄ 都是结构相似的分子晶体, 相对分子质量依次增大, 分子间作用力依次增大; 正四面体形; ②由 M²⁺离子的结构可知, 离子中含有杂化方式为 sp³ 杂化的单键碳原子和 sp² 杂化的双键碳原子; 元素的非金属性越强, 其电负性越大, 元素的非极性键强弱顺序为 N>C>H, 则元素电负性的大小顺序为 N>C>H; M²⁺离子的结构中含有单键、双键和配位键, 单键和配位键都是σ键, 双键中含有 1 个σ键, 则离子中含有 54 个σ键, 故答案为: sp²、sp³; N>C>H; 54;

(3) ①由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶点、面心、棱上和体内的 X 原子为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 3 = 8$, 位于体内的 Y 原子和 Z 原子分别为 4 和 16, 由 Ge 和 O 原子的个数比为 1: 4 可知, X 为 Mg 原子、Y 为 Ge 原子、Z 为 O 原子, 则晶胞的化学式为 Mg₂GeO₄, 故答案为: O; Mg₂GeO₄;

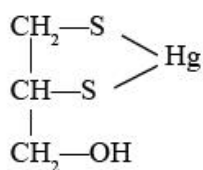
②由晶胞的质量公式可得: $\frac{4 \times 185}{N_A} = abc \times 10^{-21} \times \rho$, 解得 $\rho = \frac{740}{abcN_A} \times 10^{21} \text{ g/cm}^3$, 故答案为:

$$\frac{740}{abcN_A} \times 10^{21}。$$

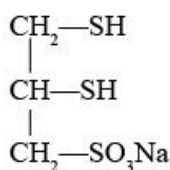
3. (2021·广东卷) 很多含巯基(-SH)的有机化合物是重金属元素汞的解毒剂。例如, 解毒剂化合物 I 可与氧化汞生成化合物 II。



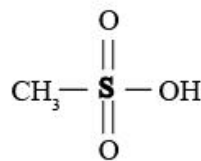
I



II



III



IV

(1)基态硫原子价电子排布式为_____。

(2) H_2S 、 CH_4 、 H_2O 的沸点由高到低顺序为_____。

(3)汞的原子序数为 80，位于元素周期表第_____周期第IIB 族。

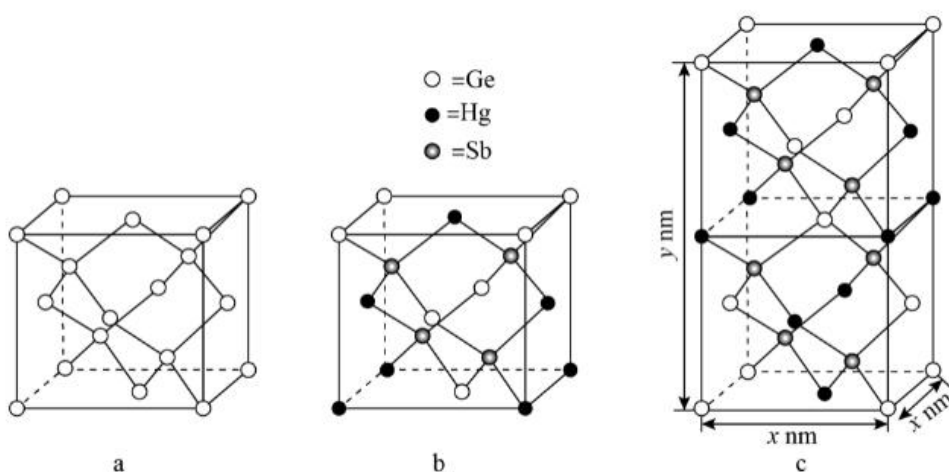
(4)化合物III也是一种汞解毒剂。化合物IV是一种强酸。下列说法正确的有_____。

- A. 在 I 中 S 原子采取 sp^3 杂化
- B. 在II中 S 元素的电负性最大
- C. 在III中 C-C-C 键角是 180°
- D. 在III中存在离子键与共价键
- E. 在IV中硫氧键的键能均相等

(5)汞解毒剂的水溶性好，有利于体内 重金属元素汞的解毒。化合物 I 与化合物III相比，水溶性较好的是_____。

(6)理论计算预测，由汞(Hg)、锗(Ge)、锑(Sb)形成的一种新物质 X 为潜在的拓扑绝缘体材料。

X 的晶体可视为 Ge 晶体(晶胞如图 9a 所示)中部分 Ge 原子被 Hg 和 Sb 取代后形成。



①图 9b 为 Ge 晶胞中部分 Ge 原子被 Hg 和 Sb 取代后形成的一种单元结构，它不是晶胞单元，理由是_____。

②图 9c 为 X 的晶胞，X 的晶体中与 Hg 距离最近的 Sb 的数目为_____；该晶胞中粒子个数比 Hg: Ge: Sb = _____。

③设 X 的最简式的式量为 M_r ，则 X 晶体的密度为_____g/cm³(列出算式)。

【答案】(1) $3s^23p^4$ (2) $H_2O>H_2S>CH_4$ (3)六 (4)AD (5)化合物 III (6)由图 9c 可

知，图 9b 中 Sb、Hg 原子取代位置除图 9b 外还有其它形式 4 1: 1: 2 $\frac{2 \times M_r}{301 \times x^2 y}$

【解析】

(1)基态硫原子核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^4$ ，因此基态硫原子价电子排布式为 $3s^23p^4$ ，故答案为: $3s^23p^4$ 。

(2) H_2S 、 CH_4 、 H_2O 均为分子晶体， H_2O 分子间存在氢键，沸点较高， H_2S 、 CH_4 的分子间范德华力随相对分子质量增大而增加，因此沸点由高到低顺序为: $H_2O>H_2S>CH_4$ ，故答案为: $H_2O>H_2S>CH_4$ 。

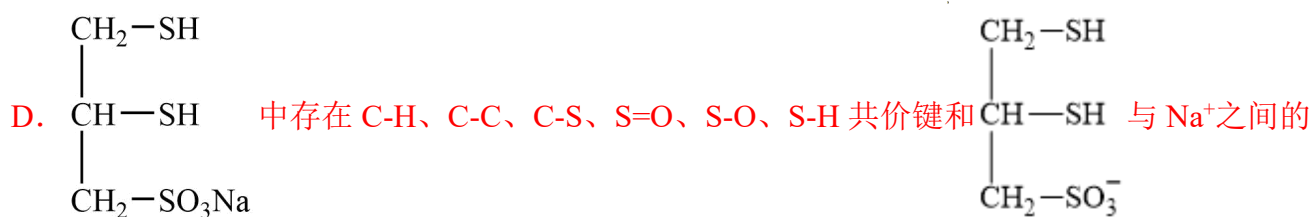
(3)第六周期 0 族元素的原子序数为 86，因此第 80 号元素 Hg 位于第六周期第 IIB 族，故答案为: 六。

(4)A. $\begin{array}{c} CH_2-SH \\ | \\ CH-SH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$ 中 S 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$ ，因此 S 原子采取 sp^3 杂化，故 A 正确；

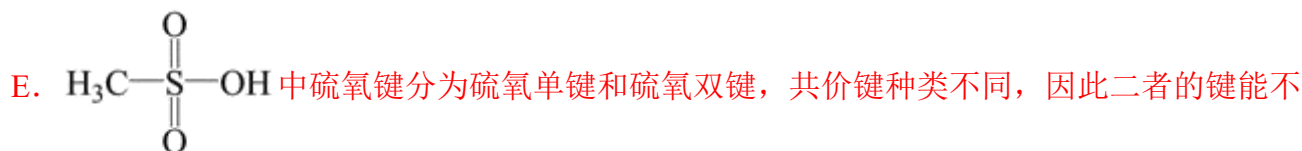
B. $\begin{array}{c} CH_2-S \\ | \quad \diagup \\ CH-S \quad Hg \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$ 中含有的元素为 H、C、O、S、Hg，同周期元素从左至右元素的电负性逐渐增大，同主族元素从上至下元素的电负性逐渐减小，因此 5 种元素中电负性最大的为 O 元素，故 B 错误；

C. $\begin{array}{c} CH_2-SH \\ | \\ CH-SH \\ | \\ CH_2-SO_3Na \end{array}$ 中 C 原子成键均为单键，因此 C 原子采取 sp^3 杂化，所以 C-C-C 键角接近

$109^\circ28'$ ，故 C 错误；



离子键，故 D 正确；



综上所述，说法正确的是 AD 项，故答案为 AD。



(6)①对比图 9b 和图 9c 可得 X 晶体的晶胞中上下两个单元内的原子位置不完全相同，不符合晶胞晶胞是晶体的最小重复单位要求，故答案为：由图 9c 可知，图 9b 中 Sb、Hg 原子取代位置除图 9b 外还有其它形式。

②以晶胞上方立方体中右侧面心中 Hg 原子为例，同一晶胞中与 Hg 距离最近的 Sb 的数目为 2，右侧晶胞中有 2 个 Sb 原子与 Hg 原子距离最近，因此 X 的晶体中与 Hg 距离最近的 Sb 的数目为 4；该晶胞中 Sb 原子均位于晶胞内，因此 1 个晶胞中含有 Sb 原子数为 8，Ge 原子位于晶胞顶点、面心、体心，因此 1 个晶胞中含有 Ge 原子数为 $1+8\times\frac{1}{8}+4\times\frac{1}{2}=4$ ，Hg 原子位于棱边、

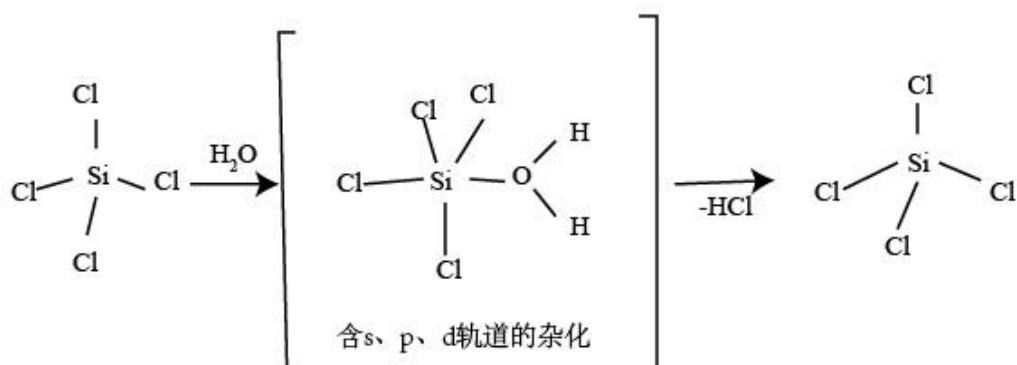
面心,因此 1 个晶胞中含有 Hg 原子数为 $6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$, 则该晶胞中粒子个数比 Hg:Ge:Sb = 4: 4: 8 = 1: 1: 2, 故答案为: 4; 1: 1: 2。

③ 1 个晶胞的质量 $m = \frac{4 \times M_r}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$, 1 个晶胞的体积 $V = (x \times 10^{-7} \text{ cm})^2 \times (y \times 10^{-7} \text{ cm}) = x^2 y \times 10^{-21} \text{ cm}^3$,

则 X 晶体的密度为 $\frac{m}{V} = \frac{\frac{4 \times M_r}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}}{x^2 y \times 10^{-21} \text{ cm}^3} = \frac{2 \times M_r}{301 \times x^2 y} \text{ g/cm}^3$, 故答案为: $\frac{2 \times M_r}{301 \times x^2 y}$ 。

4. (2021·全国甲卷) 我国科学家研发的全球首套千吨级太阳能燃料合成项目被形象地称为“液态阳光”计划。该项目通过太阳能发电电解水制氢, 再采用高选择性催化剂将二氧化碳加氢合成甲醇。回答下列问题:

(1) 太阳能电池板主要材料为单晶硅或多晶硅。Si 的价电子层的电子排式为_____; 单晶硅的晶体类型为_____。SiCl₄ 是生产高纯硅的前驱体, 其中 Si 采取的杂化类型为_____。SiCl₄ 可发生水解反应, 机理如下:

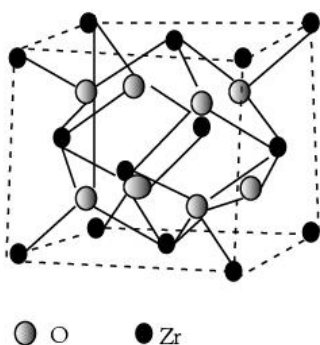


含 s、p、d 轨道的杂化类型有: ①dsp²、②sp³d、③sp³d², 中间体 SiCl₄(H₂O) 中 Si 采取的杂化类型为_____ (填标号)。

(2) CO₂ 分子中存在_____个σ键和_____个π键。

(3) 甲醇的沸点(64.7℃)介于水(100℃)和甲硫醇(CH₃SH, 7.6℃)之间, 其原因是_____。

(4) 我国科学家发明了高选择性的二氧化碳加氢合成甲醇的催化剂, 其组成为 ZnO/ZrO₂ 固溶体。四方 ZrO₂ 晶胞如图所示。Zr⁴⁺ 离子在晶胞中的配位数是_____, 晶胞参数为 a pm、a pm、c pm, 该晶体密度为_____g·cm⁻³ (写出表达式)。在 ZrO₂ 中掺杂少量 ZrO 后形成的催化剂, 化学式可表示为 Zn_xZr_{1-x}O_y, 则 y = _____ (用 x 表达)。



【答案】(1) $3s^23p^2$ 原子晶体(共价晶体) sp^3 ② (2)2 2 (3)甲硫醇不能形成

分子间氢键，而水和甲醇均能，且水比甲醇的氢键多 (4)8 $\frac{4 \times 91 + 8 \times 16}{a^2 c \times N_A \times 10^{-30}}$ 2-x

【解析】

(1)基态 Si 原子的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^2$ ，因此 Si 的价电子层的电子排式为 $3s^23p^2$ ；晶体硅中 Si 原子与 Si 原子之间通过共价键相互结合，整块晶体是一个三维的共价键网状结构，因此晶体硅为原子晶体； $SiCl_4$ 中 Si 原子价层电子对数为 $4 + \frac{4 - 4 \times 1}{2} = 4$ ，因此 Si 原子采取 sp^3 杂化；由图可知， $SiCl_4(H_2O)$ 中 Si 原子的 δ 键数为 5，说明 Si 原子的杂化轨道数为 5，由此可知 Si 原子的杂化类型为 sp^3d ，故答案为： $3s^23p^2$ ；原子晶体(共价晶体)； sp^3 ；②；

(2) CO_2 的结构式为 $O=C=O$ ，1 个双键中含有 1 个 δ 键和 1 个 π 键，因此 1 个 CO_2 分子中含有 2 个 δ 键和 2 个 π 键，故答案为：2；2；

(3)甲醇分子之间和水分子之间都存在氢键，因此沸点高于不含分子间氢键的甲硫醇，甲醇分子之间氢键的总强度低于水分子之间氢键的总强度，因此甲醇的沸点介于水和甲硫醇之间，故答案为：甲硫醇不能形成分子间氢键，而水和甲醇均能，且水比甲醇的氢键多；

(4)以晶胞中右侧面心的 Zr^{4+} 为例，同一晶胞中与 Zr^{4+} 连接最近且等距的 O^{2-} 数为 4，同理可知右侧晶胞中有 4 个 O^{2-} 与 Zr^{4+} 相连，因此 Zr^{4+} 离子在晶胞中的配位数是 $4+4=8$ ；1 个晶胞中含有

4 个 ZrO_2 微粒，1 个晶胞的质量 $m = \frac{4\text{mol} \times 91\text{g/mol} + 8\text{mol} \times 16\text{g/mol}}{N_A}$ ，1 个晶胞的体积为

$(a \times 10^{-10}\text{cm}) \times (a \times 10^{-10}\text{cm}) \times (c \times 10^{-10}\text{cm}) = a^2 c \times 10^{-30}\text{cm}^3$ ，因此该晶体密度

$$= \frac{m}{V} = \frac{\frac{4 \times 91 + 8 \times 16}{N_A} \text{g}}{a^2 c \times 10^{-30} \text{cm}^3} = \frac{4 \times 91 + 8 \times 16}{a^2 c \times N_A \times 10^{-30}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}；\text{在 } ZrO_2 \text{ 中掺杂少量 } ZrO \text{ 后形成的催化剂，化学式}$$

可表示为 $Zn_xZr_{1-x}O_y$ ，其中 Zn 元素为+2 价，Zr 为+4 价，O 元素为-2 价，根据化合物化合价为

0 可知 $2x+4\times(1-x)=2y$ ，解得 $y=2-x$ ，故答案为： $\frac{4\times 91+8\times 16}{a^2c\times N_A\times 10^{-30}}$ ； $2-x$ 。

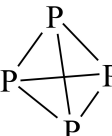
5. (2021·河北卷) KH_2PO_4 晶体具有优异的非线性光学性能。我国科学工作者制备的超大 KH_2PO_4 晶体已应用于大功率固体激光器，填补了国家战略空白。回答下列问题：

(1) 在 KH_2PO_4 的四种组成元素各自所能形成的简单离子中，核外电子排布相同的是___(填离子符号)。

(2) 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，其价电子自旋磁量子数的代数和为___。

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

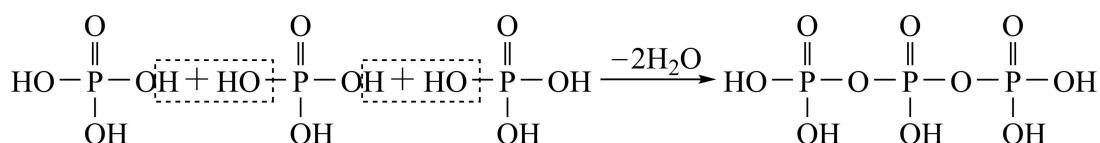
N—N	N≡N	P—P	P≡P
193	946	197	489

从能量角度看，氮以 N_2 、而白磷以 P_4 (结构式可表示为)形式存在的原因是___。

(4) 已知 KH_2PO_2 是次磷酸的正盐， H_3PO_2 的结构式为___，其中 P 采取___杂化方式。

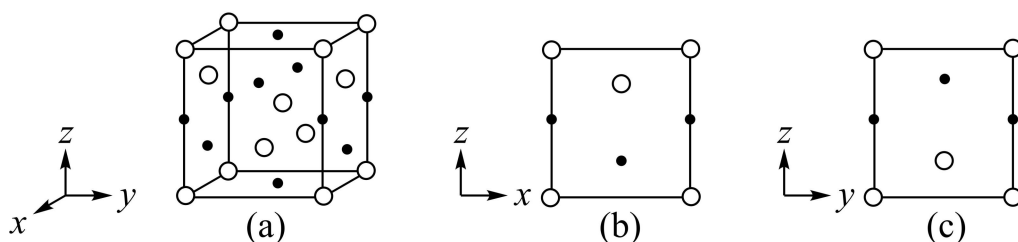
(5) 与 PO_4^{3-} 电子总数相同的等电子体的分子式为___。

(6) 磷酸通过分子间脱水缩合形成多磷酸，如：



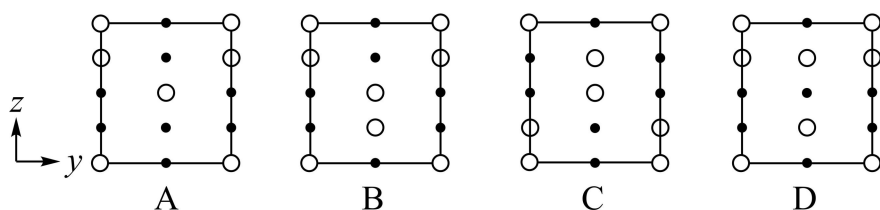
如果有 n 个磷酸分子间脱水形成环状的多磷酸，则相应的酸根可写为___。

(7) 分别用 $\circ$ 、 $\bullet$ 表示 $H_2PO_4^-$ 和 K^+ ， KH_2PO_4 晶体的四方晶胞如图(a)所示，图(b)、图(c)分别显示的是 $H_2PO_4^-$ 、 K^+ 在晶胞 xz 面、 yz 面上的位置：



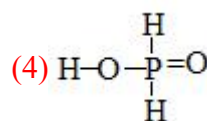
①若晶胞底边的边长均为 $a\text{pm}$ 、高为 $c\text{pm}$ ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，晶体的密度 $\underline{\hspace{1cm}}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (写出表达式)。

②晶胞在 x 轴方向的投影图为 $\underline{\hspace{1cm}}$ (填标号)。



【答案】(1) K^+ 和 P^{3-} (2) $+\frac{3}{2}$ 或 $-\frac{3}{2}$ (3)在原子数目相同的条件下， N_2 比 N_4 具有更低的

能量，而 P_4 比 P_2 具有更低的能量，能量越低越稳定



sp^3

(5) SiF_4 、

SO_2F_2 等 (6) $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ (7) $\frac{4 \times 136}{10^{-30} N_A a^2 c}$ B

【解析】

(1)在 KH_2PO_4 的四种组成元素各自所能形成的简单离子分别为 H^+ (或 H^-)、 O^{2-} 、 K^+ 和 P^{3-} ，其中核外电子排布相同的是 K^+ 和 P^{3-} 。

(2)对于基态的磷原子，其价电子排布式为 $3s^2 3p^3$ ，其中 $3s$ 轨道的 2 个电子自旋状态相反，自旋磁量子数的代数和为 0；根据洪特规则可知，其 $3p$ 轨道的 3 个电子的自旋状态相同，因此，基态磷原子的价电子的自旋磁量子数的代数和为 $+\frac{3}{2}$ 或 $-\frac{3}{2}$ 。

(3)根据表中的相关共价键的键能可知，若 6mol N 形成类似白磷分子结构的 N_4 分子，可以释放出的能量为 $193\text{kJ} \times 6 = 1158\text{kJ}$ ；若 6mol N 形成 N_2 分子，则可释放的能量为 $946\text{kJ} \times 2 = 1892\text{kJ}$ ，显然，形成 N_2 分子放出的能量更多，故在 N 数目相同的条件下， N_2 具有更低的能量，能量越低越稳定。同理，若 6mol P 形成 P_4 分子，可以释放出的能量为 $197\text{kJ} \times 6 = 1182\text{kJ}$ ；若 6mol P 形成 P_2 分子，则可释放的能量为 $489\text{kJ} \times 2 = 978\text{kJ}$ ，显然，形成 P_4 分子放出的能量更多，故在 P 数目相同的条件下， P_4 具有更低的能量，能量越低越稳定。

(4)含氧酸分子中只有羟基上的 H 可以电离；由 KH_2PO_2 是次磷酸的正盐可知， H_3PO_2 为一元酸，其分子中只有一个羟基，另外 2 个 H 与 P 成键，还有一个 O 与 P 形成双键，故其结构式

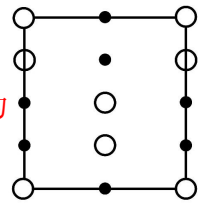
为 $\text{H}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}=\text{O}$ ，其中 P 共形成 4 个 σ 键、没有孤电子对，故其价层电子对数为 4，其采取 sp^3

杂化。

(5) 等电子体之间的原子总数和价电子总数都相同，根据前加后减、前减后加、总数不变的原则，可以找到与 PO_4^{3-} 电子总数相同的等电子体分子为 SiF_4 、 SO_2F_2 等。

(6) 由题中信息可知， n 个磷酸分子间脱去 $(n-1)$ 个水分子形成链状的多磷酸，因此，如果有 n 个磷酸分子间脱水形成环状的多磷酸，则可脱去 n 个水分子得到 $(\text{HPO}_3)_n$ ，其失去 H^+ 后得到相应的酸根，故该酸根可写为 $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ 。

(7) ①由晶胞结构可知， H_2PO_4^- 位于晶胞的顶点、面上和体心，顶点上有 8 个、面上有 4 个，体心有 1 个，故晶胞中 H_2PO_4^- 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$ ； K^+ 位于面上和棱上，面上有 6 个，棱上 4 个，故晶胞中 K^+ 的数目为 $6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$ 。因此，平均每个晶胞中占有的 H_2PO_4^- 和 K^+ 的数目均为 4，若晶胞底边的边长均为 $a\text{pm}$ 、高为 $c\text{pm}$ ，则晶胞的体积为 $10^{-30}a^2c\text{cm}^3$ ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，晶体的密度为 $\frac{4 \times 136}{10^{-30} N_A a^2 c} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

②由图 (a)、(b)、(c) 可知，晶胞在 x 轴方向的投影图为 ，选 B。

6. (2021·全国乙卷) 过渡金属元素铬(Cr)是不锈钢的重要成分，在工农业生产和国防建设中有着广泛应用。回答下列问题：

(1) 对于基态 Cr 原子，下列叙述正确的是_____ (填标号)。

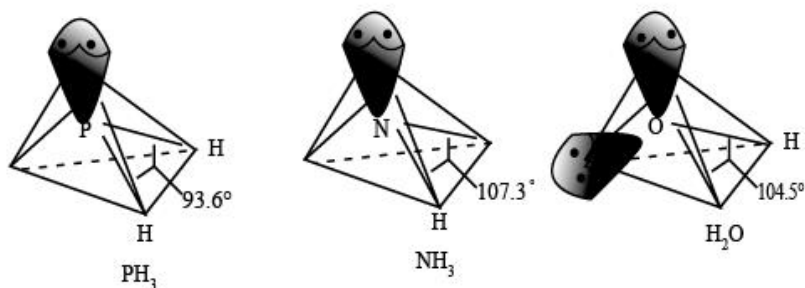
A. 轨道处于半充满时体系总能量低，核外电子排布应为 $[\text{Ar}]3\text{d}^5 4\text{s}^1$

B. 4s 电子能量较高，总是在比 3s 电子离核更远的地方运动

C. 电负性比钾高，原子对键合电子的吸引力比钾大

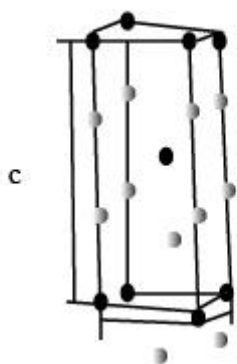
(2) 三价铬离子能形成多种配位化合物。 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中提供电子对形成配位键的原子是_____，中心离子的配位数为_____。

(3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中配体分子 NH_3 、 H_2O 以及分子 PH_3 的空间结构和相应的键角如图所示。



PH_3 中 P 的杂化类型是_____。 NH_3 的沸点比 PH_3 的_____, 原因是_____, H_2O 的键角小于 NH_3 的, 分析原因_____。

(4) 在金属材料中添加 AlCr_2 颗粒, 可以增强材料的耐腐蚀性、硬度和机械性能。 AlCr_2 具有体心四方结构, 如图所示, 处于顶角位置的是_____原子。设 Cr 和 Al 原子半径分别为 r_{Cr} 和 r_{Al} , 则金属原子空间占有率为_____%(列出计算表达式)。



【答案】(1)AC (2) N、O、Cl 6 (3) sp^3 高 NH_3 存在分子间氢键 NH_3 含有一对孤对电子, 而 H_2O 含有两对孤对电子, H_2O 中的孤对电子对成键电子对的排斥作用较大

(4) Al
$$\frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3a^2c} \times 100$$

【解析】

(1) A. 基态原子满足能量最低原理, Cr 有 24 个核外电子, 轨道处于半充满时体系总能量低, 核外电子排布应为 $[\text{Ar}]3\text{d}^5 4\text{s}^1$, A 正确;

B. Cr 核外电子排布为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ ，由于能级交错，3d 轨道能量高于 4s 轨道的能量，即 3d 电子能量较高，B 错误；

C. 电负性为原子对键合电子的吸引力，同周期除零族原子序数越大电负性越强，钾与铬位于同周期，铬原子序数大于钾，故铬电负性比钾高，原子对键合电子的吸引力比钾大，C 正确；故答案为：AC；

(2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中三价铬离子提供空轨道，N、O、Cl 提供孤对电子与三价铬离子形成配位键，中心离子的配位数为 N、O、Cl 三种原子的个数和即 $3+2+1=6$ ，故答案为：N、O、Cl；6；

(3) PH_3 的价层电子对为 $3+1=4$ ，故 PH_3 中 P 的杂化类型是 sp^3 ；N 原子电负性较强， NH_3 分子之间存在分子间氢键，因此 NH_3 的沸点比 PH_3 的高； H_2O 的键角小于 NH_3 的，原因是： NH_3 含有一对孤对电子，而 H_2O 含有两对孤对电子， H_2O 中的孤对电子对成键电子对的排斥作用较大，故答案为： sp^3 ；高； NH_3 存在分子间氢键； NH_3 含有一对孤对电子，而 H_2O 含有两对孤对电子， H_2O 中的孤对电子对成键电子对的排斥作用较大；

(4) 已知 AlCr_2 具有体心四方结构，如图所示，黑球个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，白球个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$ ，结合化学式 AlCr_2 可知，白球为 Cr，黑球为 Al，即处于顶角位置的是 Al 原子。设 Cr 和 Al 原子

半径分别为 r_{Cr} 和 r_{Al} ，则金属原子的体积为 $\frac{4\pi r_{\text{Cr}}^3}{3} \times 4 + \frac{4\pi r_{\text{Al}}^3}{3} \times 2 = \frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3}$ ，故金属原子空间

占有率 = $\frac{\frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3}}{a^2 c} \times 100\% = \frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3a^2 c} \times 100\%$ ，故答案为：Al； $\frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3a^2 c} \times 100$ 。

【2020 年】

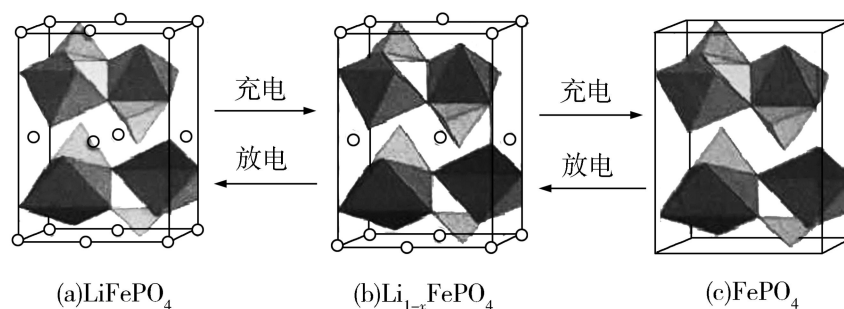
1. (2020·新课标 I) Goodenough 等人因在锂离子电池及钴酸锂、磷酸铁锂等正极材料研究方面的卓越贡献而获得 2019 年诺贝尔化学奖。回答下列问题：

(1) 基态 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 离子中未成对的电子数之比为_____。

(2) Li 及其周期表中相邻元素的第一电离能(I_1)如表所示。 $I_1(\text{Li}) > I_1(\text{Na})$ ，原因是_____。
 $I_1(\text{Be}) > I_1(\text{B}) > I_1(\text{Li})$ ，原因是_____。

(3) 磷酸根离子的空间构型为_____，其中 P 的价层电子对数为_____、杂化轨道类型为_____。

(4) LiFePO_4 的晶胞结构示意图如(a)所示。其中 O 围绕 Fe 和 P 分别形成正八面体和正四面体，它们通过共顶点、共棱形成空间链结构。每个晶胞中含有 LiFePO_4 的单元数有_____个。



电池充电时， LiFePO_4 脱出部分 Li^+ ，形成 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ，结构示意图如(b)所示，则 $x=_____$ ， $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+})=_____$ 。

【答案】 (1) . 4:5 (2) . Na 与 Li 同主族，Na 的电子层数更多，原子半径更大，故第一电离能更小 Li, Be 和 B 为同周期元素，同周期元素从左至右，第一电离能呈现增大的趋势；但由于基态 Be 原子的 s 能级轨道处于全充满状态，能量更低更稳定，故其第一电离能大于 B 的 (3) . 正四面体形 4 sp^3

(4) . 4 $\frac{3}{16}$ 或 0.1875 13:3

【解析】

(1) 基态铁原子的价电子排布式为 $3d^6 4s^2$ ，失去外层电子转化为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，这两种基态离子的价电子排布式分别为 $3d^6$ 和 $3d^5$ ，根据 Hund 规则可知，基态 Fe^{2+} 有 4 个未成对电子，基态 Fe^{3+} 有 5 个未成对电子，所以未成对电子个数比为 4:5；

(2) 同主族元素，从上至下，原子半径增大，第一电离能逐渐减小，所以 $I_1(\text{Li}) > I_1(\text{Na})$ ；同周期元素，从左至右，第一电离能呈现增大的趋势，但由于 IIA 元素基态原子 s 能级轨道处于全充满的状态，能量更低更稳定，所以其第一电离能大于同一周期的 IIIA 元素，因此 $I_1(\text{Be}) > I_1(\text{B}) > I_1(\text{Li})$ ；

(3) 经过计算， PO_4^{3-} 中不含孤电子对，成键电子对数目为 4，价层电子对数为 4，因此其构型为正四面体形，P 原子是采用 sp^3 杂化方式形成的 4 个 sp^3 杂化轨道；

(4) 由题干可知, LiFePO_4 的晶胞中, Fe 存在于由 O 构成的正八面体内部, P 存在由 O 构成的正四面体内部; 再分析题干中给出的(a),(b)和(c)三个不同物质的晶胞结构示意图, 对比(a)和(c)的差异可知, (a)图所示的 LiFePO_4 的晶胞中, 小球表示的即为 Li^+ , 其位于晶胞的 8 个顶点, 4 个侧面面心以及上下底面各自的相对的两条棱心处, 经计算一个晶胞中 Li^+ 的个数为

$8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$ 个; 进一步分析(a)图所示的 LiFePO_4 的晶胞中, 八面体结构和四面体结构的数目均为 4, 即晶胞中含 Fe 和 P 的数目均为 4; 考虑到化学式为 LiFePO_4 , 并且一个晶胞中含有的 Li^+ , Fe 和 P 的数目均为 4, 所以一个晶胞中含有 4 个 LiFePO_4 单元。对比(a)和(b)两个晶胞结构示意图可知, $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 相比于 LiFePO_4 缺失一个面心的 Li^+ 以及一个棱心的 Li^+ ; 结合上一个空的分析可知, LiFePO_4 晶胞的化学式为 $\text{Li}_4\text{Fe}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$, 那么 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 晶胞的化学式为 $\text{Li}_{3.25}\text{Fe}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$, 所以有 $1-x = \frac{3.25}{4}$ 即 $x=0.1875$ 。结合上一个空计算的结果可知, $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 即

$\text{Li}_{0.8125}\text{FePO}_4$; 假设 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 数目分别为 x 和 y , 则列方程组: $x+y=1$, $0.8125 + 2x + 3y + 5 = 4 \times 2$, 解得 $x=0.8125$, $y=0.1875$, 则 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 中 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=0.8125:0.1875=13:3$ 。

2. (2020·新课标II) 钙钛矿(CaTiO_3)型化合物是一类可用于生产太阳能电池、传感器、固体电阻器等的功能材料, 回答下列问题:

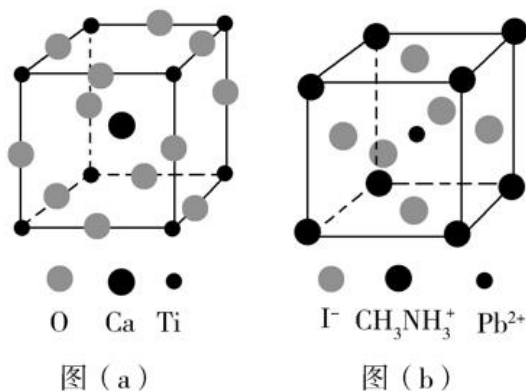
(1) 基态 Ti 原子的核外电子排布式为_____。

(2) Ti 的四卤化物熔点如下表所示, TiF_4 熔点高于其他三种卤化物, 自 TiCl_4 至 TiI_4 熔点依次升高, 原因是_____。

化合物	TiF_4	TiCl_4	TiBr_4	TiI_4
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	377	- 24.12	38.3	155

(3) CaTiO_3 的晶胞如图(a)所示, 其组成元素的电负性大小顺序是_____; 金属离子与氧离子间的作用力为_____, Ca^{2+} 的配位数是_____。

(4) 一种立方钙钛矿结构的金属卤化物光电材料的组成为 Pb^{2+} 、 I^- 和有机碱离子 CH_3NH_3^+ , 其晶胞如图(b)所示。其中 Pb^{2+} 与图(a)中_____的空间位置相同, 有机碱 CH_3NH_3^+ 中, N 原子的杂化轨道类型是_____; 若晶胞参数为 $a \text{ nm}$, 则晶体密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式)。



(5) 用上述金属卤化物光电材料制作的太阳能电池在使用过程中会产生单质铅和碘，降低了器件效率和使用寿命。我国科学家巧妙地在此材料中引入稀土铕(Eu)盐，提升了太阳能电池的效率和使用寿命，其作用原理如图(c)所示，用离子方程式表示该原理_____、_____。

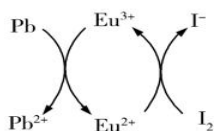


图 (c)

【答案】 (1) . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ (2) . TiF_4 为离子化合物，熔点高，其他三种均为共价化合物，随相对分子质量的增大分子间作用力增大，熔点逐渐升高 (3) . $\text{O} > \text{Ti} > \text{Ca}$ 离子键 12

(4) . Ti^{4+} sp^3 $\frac{620}{a^3 \times N_A} \times 10^{21}$ (5) . $2\text{Eu}^{3+} + \text{Pb} = 2\text{Eu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$ (10) . $2\text{Eu}^{2+} + \text{I}_2 = 2\text{Eu}^{3+} + 2\text{I}^-$

【解析】

(1) 钛元素是 22 号元素，故其基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ ；
 (2) 一般不同的晶体类型的熔沸点是原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体， TiF_4 是离子晶体，其余三种则为分子晶体，故 TiF_4 的熔点高于其余三种物质； TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 均为分子晶体，对于结构相似的分子晶体，则其相对分子质量越大，分子间作用力依次越大，熔点越高；
 (3) CaTiO_3 晶体中含有 Ca、Ti、O 三种元素，Ca、Ti 是同为第四周期的金属元素，Ca 在 Ti 的左边，根据同一周期元素的电负性从左往右依次增大，故 $\text{Ti} > \text{Ca}$ ，O 为非金属，故其电负性最强，故三者电负性由大到小的顺序是： $\text{O} > \text{Ti} > \text{Ca}$ ，金属阳离子和氧负离子之间以离子键结合，离子晶体晶胞中某微粒的配位数是指与之距离最近且相等的带相反电性的离子，故 Ca^{2+} 的配位

数必须是与之距离最近且相等的氧离子的数目，从图(a)可知，该数目为三个相互垂直的三个面上，每一个面上有 4 个，故 Ca^{2+} 的配位数是 12；

(4) 比较晶胞(a)(b)可知，将图(b)中周围紧邻的八个晶胞中体心上的离子连接起来，就能变为图(a)所示晶胞结构，图(b)中体心上的 Pb^{2+} 就变为了八个顶点，即相当于图(a)中的 Ti^{4+} ；图(b)中顶点上的 I 就变成了体心，即相当于图(a)中的 Ca^{2+} ；图(b)面心上中的 CH_3NH_3^+ 就变成了棱心，即相当于图(a)中的 O^{2-} ；故图(b)中的 Pb^{2+} 与图(a)中的 Ti^{4+} 的空间位置相同；有机碱 CH_3NH_3^+ 中 N 原子上无孤对电子，周围形成了 4 个 σ 键，故 N 原子采用 sp^3 杂化；从图 (b) 可知，一个晶胞中含有 Pb^{2+} 的数目为 1 个， CH_3NH_3^+ 的数目为 1 个，I 的数目为 3 个，故晶胞的密度为

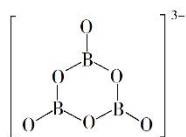
$$\frac{620}{N_A a^3} \times 10^{21};$$

(5) 从作用原理图(c)可以推出，这里发生两个离子反应方程式，左边发生 $\text{Pb} + 2\text{Eu}^{3+} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Eu}^{2+}$ ，右边发生 $\text{I}_2 + 2\text{Eu}^{2+} = 2\text{Eu}^{3+} + 2\text{I}^-$ 。

3. (2020·新课标III) 氨硼烷(NH_3BH_3)含氢量高、热稳定性好，是一种具有潜力的固体储氢材料。回答下列问题：

(1) H、B、N 中，原子半径最大的是_____。根据对角线规则，B 的一些化学性质与元素_____的相似。

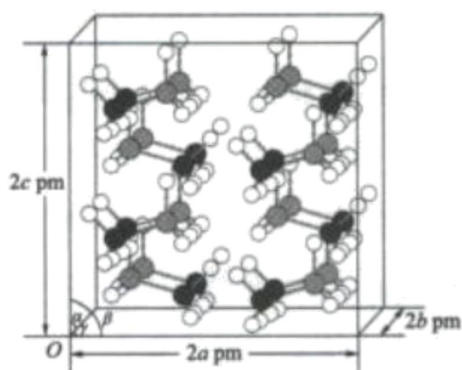
(2) NH_3BH_3 分子中，N—B 化学键称为_____键，其电子对由_____提供。氨硼烷在催化剂作用下水解释放氢气： $3\text{NH}_3\text{BH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_3 + \text{B}_3\text{O}_6^{3-} + 9\text{H}_2$ ， $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 的结构如图所示：



在该反应中，B 原子的杂化轨道类型由_____变为_____。

(3) NH_3BH_3 分子中，与 N 原子相连的 H 呈正电性($\text{H}^{\delta+}$)，与 B 原子相连的 H 呈负电性($\text{H}^{\delta-}$)，电负性大小顺序是_____。与 NH_3BH_3 原子总数相等的等电子体是_____ (写分子式)，其熔点比 NH_3BH_3 _____ (填“高”或“低”)，原因是在 NH_3BH_3 分子之间，存在_____，也称“双氢键”。

(4) 研究发现，氨硼烷在低温高压条件下为正交晶系结构，晶胞参数分别为 $a \text{ pm}$ 、 $b \text{ pm}$ 、 $c \text{ pm}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。氨硼烷的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构如图所示。



氨硼烷晶体的密度 $\rho =$ _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式, 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)。

【答案】 (1) . B Si(硅) (2) . 配位 N sp^3 sp^2 (3) . $\text{N} > \text{H} > \text{B}$
 CH_3CH_3 低 (10). $\text{H}^{\delta+}$ 与 $\text{H}^{\delta-}$ 的静电引力 (4) . $\frac{62}{N_A abc \times 10^{-30}}$

【解析】根据元素在周期表中的位置比较和判断元素的相关性质；根据中心原子的价层电子对数确定其杂化轨道的类型；运用等量代换的方法寻找等电子体；根据电负性对化合价的影响比较不同元素的电负性；根据晶胞的质量和体积求晶体的密度。

(1) 在所有元素中, H 原子的半径是最小的, 同一周期从左到右, 原子半径依次减小, 所以, H、B、N 中原子半径最大是 B。B 与 Si 在元素周期表中处于对角线的位置, 根据对角线规则, B 的一些化学性质与 Si 元素相似。

(2) B 原子最外层有 3 个电子, 其与 3 个 H 原子形成共价键后, 其价层电子对只有 3 对, 还有一个空轨道；在 NH_3 中, N 原子有一对孤对电子, 故在 NH_3BH_3 分子中, N—B 键为配位键, 其电子对由 N 原子提供。 NH_3BH_3 分子中, B 原子的价层电子对数为 4, 故其杂化方式为 sp^3 。 NH_3BH_3 在催化剂的作用下水解生成氢气和 $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, 由图中信息可知, $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 中每个 B 原子只形成 3 个 σ 键, 其中的 B 原子的杂化方式为 sp^2 , 因此, B 原子的杂化轨道类型由 sp^3 变为 sp^2 。

(3) NH_3BH_3 分子中, 与 N 原子相连的 H 呈正电性, 说明 N 的电负性大于 H；与 B 原子相连的 H 呈负电性, 说明 H 的电负性大于 B, 因此 3 种元素电负性由大到小的顺序为 $\text{N} > \text{H} > \text{B}$ 。 NH_3BH_3 分子中有 8 个原子, 其价电子总数为 14, N 和 B 的价电子数的平均值为 4, 依据等量代换的原则, 可以找到其等电子体为 CH_3CH_3 。由于 NH_3BH_3 分子属于极性分子, 而 CH_3CH_3 属于非极性分子, 两者相对分子质量接近, 但是极性分子的分子间作用力较大, 故 CH_3CH_3 熔点比 NH_3BH_3 低。 NH_3BH_3 分子间存在“双氢键”, 类比氢键的形成原理, 说明其分子间存在 $\text{H}^{\delta+}$ 与 $\text{H}^{\delta-}$ 的静电引力。

(4) 在氨硼烷的 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞结构中, 共有 16 个氨硼烷分子, 晶胞的长、宽、高分别为 $2apm$ 、 $2bpm$ 、 $2cpm$, 若将其平均分为 8 份可以得到 8 个小长方体, 则平均每个小长方体中占有 2 个氨硼烷分子, 小长方体的长、宽、高分别为 apm 、 bpm 、 cpm , 则小长方体的质量为 $\frac{31 \times 2g}{N_A}$, 小长方体的体积为 $abc \times 10^{-30} cm^3$, 因此, 氨硼烷晶体的密度为

$$\frac{\frac{31 \times 2g}{N_A}}{abc \times 10^{-30} cm^3} = \frac{62}{N_A abc \times 10^{-30}} g \cdot cm^{-3}。$$

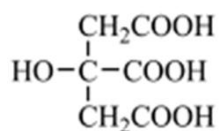
4. (2020·江苏卷) 以铁、硫酸、柠檬酸、双氧水、氨水等为原料可制备柠檬酸铁铵 $[(NH_4)_3Fe(C_6H_5O_7)_2]$ 。

(1) Fe 基态核外电子排布式为_____； $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 中与 Fe^{2+} 配位的原子是_____ (填元素符号)。

(2) NH_3 分子中氮原子的轨道杂化类型是_____；C、N、O 元素的第一电离能由大到小的顺序为_____。

(3) 与 NH_4^+ 互为等电子体的一种分子为_____ (填化学式)。

(4) 柠檬酸的结构简式见图。1 mol 柠檬酸分子中碳原子与氧原子形成的 σ 键的数目为_____ mol。



【答案】 (1) . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[Ar] 3d^6 4s^2$ O (2) . sp^3 $N > O > C$
(3) . CH_4 或 SiH_4 (4) . 7

【解析】

(1) Fe 核外有 26 个电子, 其基态核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[Ar] 3d^6 4s^2$; 由于 H_2O 中 O 原子有孤对电子, 因此 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 中与 Fe^{2+} 配位的原子是 O。

(2) NH_3 分子中氮原子价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2}(5 - 1 \times 3) = 3 + 1 = 4$ ，因此氮杂化类型为 sp^3 ，同周期，从左到右，第一电离能呈增大的趋势，但第 IIA 族大于第 IIIA 族，第 VA 族大于第 VIA 族，因此 C、N、O 元素的第一电离能由大到小的顺序为 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ 。

(3) 根据价电子数 $\text{Si} = \text{C} = \text{N}^+$ ，得出 NH_4^+ 互为等电子体的分子是 CH_4 或 SiH_4 。

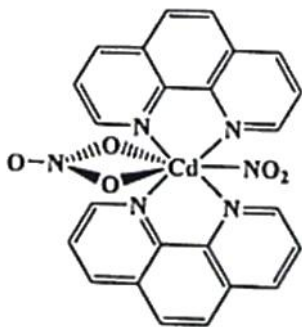
(4) 羧基的结构是 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—H}$ ，一个羧基中有碳原子与氧原子分别形成两个 σ 键，三个羧基有 6 个，还有一个羟基与碳原子相连形成一个 σ 键，因此 1mol 柠檬酸分子中碳原子与氧原子形成的 σ 键的数目为 7mo。

5. (2020·山东卷) CdSnAs_2 是一种高迁移率的新型热电材料，回答下列问题：

(1) Sn 为 IVA 族元素，单质 Sn 与干燥 Cl_2 反应生成 SnCl_4 。常温常压下 SnCl_4 为无色液体， SnCl_4 空间构型为_____，其固体的晶体类型为_____。

(2) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的沸点由高到低的顺序为_____ (填化学式，下同)，还原性由强到弱的顺序为_____，键角由大到小的顺序为_____。

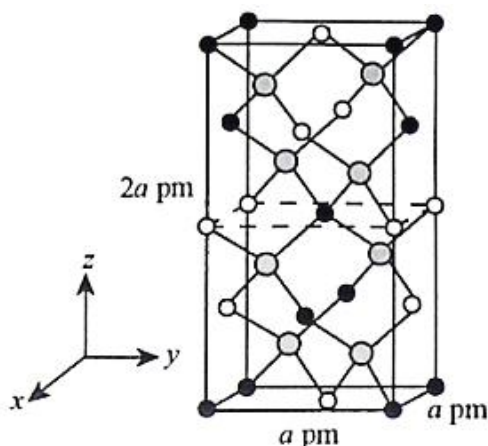
(3) 含有多个配位原子的配体与同一中心离子(或原子)通过螯合配位成环而形成的配合物为螯合物。一种 Cd^{2+} 配合物的结构如图所示，1mol 该配合物中通过螯合作用形成的配位键有_____mol，该螯合物中 N 的杂化方式有_____种。



(4) 以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置，称作原子的分数坐标。四方晶系 CdSnAs_2 的晶胞结构如图所示，晶胞棱边夹角均为 90° ，晶胞中部分原子的分数坐标如下表所示。

原子 \ 坐标	x	y	z
Cd	0	0	0

Sn	0	0	0.5
As	0.25	0.25	0.125



一个晶胞中有_____个 Sn, 找出距离 Cd(0, 0, 0)最近的 Sn_____(用分数坐标表示)。CdSnAs₂ 晶体中与单个 Sn 键合的 As 有_____个。

【答案】(1). 正四面体形; 分子晶体 (2). NH₃、AsH₃、PH₃ AsH₃、PH₃、NH₃ NH₃、PH₃、AsH₃

(3). 6 1 (4). 4 (0.5, 0, 0.25)、(0.5, 0.5, 0) (4

【解析】

(1) Sn 为第IVA 族元素, 由于常温下 SnCl₄ 为液体, 故 SnCl₄ 为分子晶体; SnCl₄ 分子中中心原子的孤电子对数= $\frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 4, 价层电子对数为 4, 故 SnCl₄ 分子的空间构型为正四面体形;

(2) NH₃、PH₃、AsH₃ 的结构相似, 结构相似的物质, 相对分子质量越大, 范德华力越强, 物质的沸点越高, 但是 NH₃ 分子间能形成氢键, 故这三种物质的沸点 NH₃ > AsH₃ > PH₃; N、P、As 这三种元素位于元素周期表中第VA 族, 原子序数依次增大, 同一主族从上到下, 随着核电荷数的增加, 原子半径逐渐增大, 非金属性逐渐减弱, 氢化物的还原性逐渐增强, 故这三种物质的还原性由强到弱的顺序为 AsH₃ > PH₃ > NH₃; NH₃、PH₃、AsH₃ 中中心原子都是 sp³ 杂化, 都有 1 对孤电子对, 中心原子的电负性越小, 成键电子对之间的斥力越小, 成键电子对之间的斥力越小, 键角越小, 所以这三种物质 键角由大到小的顺序为 NH₃ > PH₃ > AsH₃;

(3) 由该物质的结构简式和分析, 根据题意“含有多个配位原子的配体与同一中心离子或原子通过螯合配位成环而形成的配合物为螯合物”, 故该配合物中通过螯合作用形成的配位键有

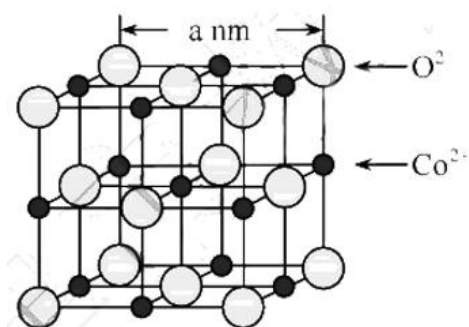
6mol, $\text{Cd}-\text{NO}_2$ 那个不算; 该螯合物中 N 原子的杂化方式都是 sp^2 杂化, 故该物质中 N 的杂化方式有 1 种;

(4) 由部分 Cd 原子的分数坐标为(0, 0, 0), 可知 8 个 Cd 在晶胞的顶点, 4 个 Cd 在晶胞的面心, 1 个在晶胞的体心; 部分 Sn 原子的分数坐标为 (0, 0, 0.5), 4 个 Sn 在晶胞的棱上, 6 个 Sn 在晶胞的面心; 部分 As 原子的分数坐标为 (0.25, 0.25, 0.125), 8 个 As 在晶胞的体心; 所以 1 个晶胞中 Sn 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$; 距离 Cd(0, 0, 0)最近的 Sn 是(0.5, 0, 0.25)、(0.5, 0.5, 0); 由晶胞结构图可知, CdSnAs_2 晶体中与单个 Sn 结合的 As 有 4 个。

6. (2020·天津卷) Fe、Co、Ni 是三种重要的金属元素。回答下列问题:

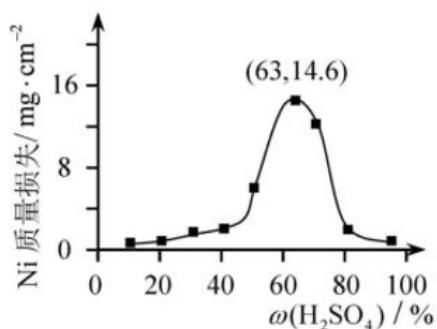
(1) Fe、Co、Ni 在周期表中的位置为_____ , 基态 Fe 原子的电子排布式为_____。

(2) CoO 的面心立方晶胞如图所示。设阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则 CoO 晶体的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$: 三种元素二价氧化物的晶胞类型相同, 其熔点由高到低的顺序为_____。



(3) Fe、Co、Ni 能与 Cl_2 反应, 其中 Co 和 Ni 均生产二氯化物, 由此推断 FeCl_3 、 CoCl_3 和 Cl_2 的氧化性由强到弱的顺序为_____ , $\text{Co}(\text{OH})_3$ 与盐酸反应有黄绿色气体生成, 写出反应的离子方程式: _____。

(4) 95°C 时, 将 Ni 片浸在不同质量分数的硫酸中, 经 4 小时腐蚀后的质量损失情况如图所示, 当 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 大于 63% 时, Ni 被腐蚀的速率逐渐降低的可能原因为_____。由于 Ni 与 H_2SO_4 反应很慢, 而与稀硝酸反应很快, 工业上选用 H_2SO_4 和 HNO_3 的混酸与 Ni 反应制备 NiSO_4 。为了提高产物的纯度, 在硫酸中添加 HNO_3 的方式为_____ (填“一次过量”或“少量多次”), 此法制备 NiSO_4 的化学方程式为_____。



【答案】(1). 第四周期第 VIII 族 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ (2). $\frac{3}{a^3 N_A} \times 10^{32}$

$\text{NiO} > \text{CoO} > \text{FeO}$ (3). $\text{CoCl}_3 > \text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$ $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{Co}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$

(4) 随 H_2SO_4 质量分数增加, Ni 表面逐渐形成致密氧化膜 少量多次

$3\text{Ni} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

【解析】

(1) Fe、Co、Ni 分别为 26、27、28 号元素, 它们在周期表中的位置为第四周期第 VIII 族, 基态 Fe 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$;

(2) (2) CoO 的面心立方晶胞如图 1 所示。根据晶胞结构计算出 O^{2-} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,

Co^{2+} 个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 设阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则 CoO 晶体的密度为

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \times 4}{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3} = \frac{3}{a^3 N_A} \times 10^{32} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; \text{ 三种元素二价氧化物的晶胞类型相同, 离子半径 } \text{Fe}^{2+}$$

$> \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, NiO 、 CoO 、 FeO , 离子键键长越来越长, 键能越来越小, 晶格能按 NiO 、 CoO 、 FeO 依次减小, 因此其熔点由高到低的顺序为 $\text{NiO} > \text{CoO} > \text{FeO}$ 。

(3) Fe、Co、Ni 能与 Cl_2 反应, 其中 Co 和 Ni 均生产二氯化物, 根据铁和氯气反应生成 FeCl_3 , 氧化剂的氧化性大于氧化产物氧化性, 因此氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$, 氯气与 Co 和 Ni 均生产二氯化物, 说明氯气的氧化性比 CoCl_3 弱, 由此推断 FeCl_3 、 CoCl_3 和 Cl_2 的氧化性由强到弱的顺序为 $\text{CoCl}_3 > \text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 与盐酸反应有黄绿色气体生成, 发生氧化还原反应生成 Cl_2 、 CoCl_2 、 H_2O , 其离子方程式: $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{Co}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$; 故答案为: $\text{CoCl}_3 > \text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$; $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{Co}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 类比 Fe 在常温下与浓硫酸发生钝化, 根据图中信息, 当 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 大于 63% 时, Ni 被腐蚀的速率逐渐降低的可能原因为随 H_2SO_4 质量分数增加, Ni 表面逐渐形成致密氧化膜。工业上选用 H_2SO_4 和 HNO_3 的混酸与 Ni 反应制备 NiSO_4 。为了提高产物的纯度, 根据 Ni 与 H_2SO_4 反应很慢, 而与稀硝酸反应很快, 因此在硫酸中少量多次添加 HNO_3 的方式来提高反应速率, 反应生成 NiSO_4 、 H_2O , 根据硝酸浓度不同得到 NO 或 NO_2 , 此法制备 NiSO_4 的化学方程式为 $3\text{Ni} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

【2019 年】

1. [2019·新课标 I] 在普通铝中加入少量 Cu 和 Mg 后, 形成一种称为拉维斯相的 MgCu_2 微小晶粒, 其分散在 Al 中可使得铝材的硬度增加、延展性减小, 形成所谓“坚铝”, 是制造飞机的主要材料。回答下列问题:

(1) 下列状态的镁中, 电离最外层一个电子所需能量最大的是_____ (填标号)。

- A. $[\text{Ne}] \uparrow_{3s}$ B. $[\text{Ne}] \uparrow\downarrow_{3s}$ C. $[\text{Ne}] \uparrow\uparrow_{3s3p}$ D. $[\text{Ne}] \uparrow_{3p}$

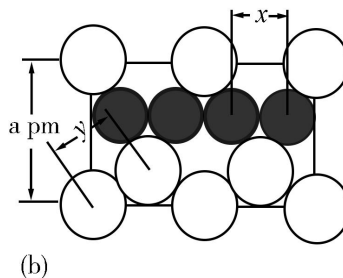
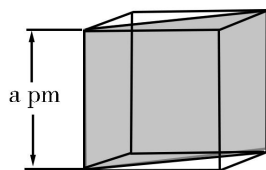
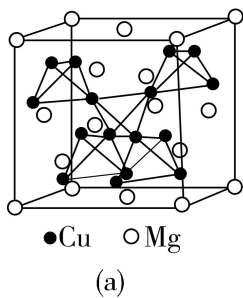
(2) 乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)是一种有机化合物, 分子中氮、碳的杂化类型分别是_____、_____。乙二胺能与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子形成稳定环状离子, 其原因是_____, 其中与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是_____ (填“ Mg^{2+} ”或“ Cu^{2+} ”)。

(3) 一些氧化物的熔点如下表所示:

氧化物	Li_2O	MgO	P_4O_6	SO_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	1570	2800	23.8	-75.5

解释表中氧化物之间熔点差异的原因_____。

(4) 图(a)是 MgCu_2 的拉维斯结构, Mg 以金刚石方式堆积, 八面体空隙和半数的四面体空隙中, 填入以四面体方式排列的 Cu。图(b)是沿立方格子对角面取得的截图。可见, Cu 原子之间最短距离 x = _____ pm, Mg 原子之间最短距离 y = _____ pm。设阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则 MgCu_2 的密度是 _____ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (列出计算表达式)。



【答案】 (1) A

(2) sp^3 sp^3 乙二胺的两个 N 提供孤对电子给金属离子形成配位键 Cu^{2+}

(3) Li_2O 、 MgO 为离子晶体, P_4O_6 、 SO_2 为分子晶体。晶格能 $MgO > Li_2O$ 。分子间力 (分子量) $P_4O_6 > SO_2$

(4) $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ $\frac{8 \times 24 + 16 \times 64}{N_A a^3 \times 10^{-30}}$

【解析】 (1) A. $[Ne]3s^1$ 属于基态的 Mg^+ , 由于 Mg 的第二电离能高于其第一电离能, 故其再失去一个电子所需能量较高; B. $[Ne] 3s^2$ 属于基态 Mg 原子, 其失去一个电子变为基态 Mg^+ ; C. $[Ne] 3s^1 3p^1$ 属于激发态 Mg 原子, 其失去一个电子所需能量低于基态 Mg 原子; D. $[Ne] 3p^1$ 属于激发态 Mg^+ , 其失去一个电子所需能量低于基态 Mg^+ , 综上所述, 电离最外层一个电子所需能量最大的是 $[Ne]3s^1$, 答案选 A;

(2) 乙二胺中 N 形成 3 个单键, 含有 1 对孤对电子, 属于 sp^3 杂化; C 形成 4 个单键, 不存在孤对电子, 也是 sp^3 杂化; 由于乙二胺的两个 N 可提供孤对电子给金属离子形成配位键, 因此乙二胺能与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子形成稳定环状离子; 由于铜离子的半径较大且含有的空轨道多于镁离子, 因此与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是 Cu^{2+} ;

(3) 由于 Li_2O 、 MgO 为离子晶体, P_4O_6 、 SO_2 为分子晶体。晶格能 $MgO > Li_2O$, 分子间力 (分子量) $P_4O_6 > SO_2$, 所以熔点大小顺序是 $MgO > Li_2O > P_4O_6 > SO_2$;

(4) 根据晶胞结构可知 Cu 原子之间最短距离为面对角线的 $1/4$, 由于边长是 a pm, 则面对角线是 $\sqrt{2}a$ pm, 则 $x = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ pm; Mg 原子之间最短距离为体对角线的 $1/4$, 由于边长是 a pm, 则

体对角线是 $\sqrt{3}a$ pm, 则 $y = \frac{\sqrt{3}}{4}a$; 根据晶胞结构可知晶胞中含有镁原子的个数是 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4$

=8, 则 Cu 原子个数 16, 晶胞的质量是 $\frac{8 \times 24 + 16 \times 64}{N_A} \text{g}$ 。由于边长是 $a \text{ pm}$, 则 MgCu_2 的密度是 $\frac{8 \times 24 + 16 \times 64}{N_A a^3 \times 10^{-30}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2. [2019·新课标II] 近年来我国科学家发现了一系列意义重大的铁系超导材料, 其中一类为 Fe-Sm-As-F-O 组成的化合物。回答下列问题:

- (1) 元素 As 与 N 同族。预测 As 的氢化物分子的立体结构为_____, 其沸点比 NH_3 的_____ (填“高”或“低”), 其判断理由是_____。
- (2) Fe 成为阳离子时首先失去_____轨道电子, Sm 的价层电子排布式为 $4f^6 6s^2$, Sm^{3+} 的价层电子排布式为_____。
- (3) 比较离子半径: F^- _____ O^{2-} (填“大于”“等于”或“小于”)。
- (4) 一种四方结构的超导化合物的晶胞如图 1 所示, 晶胞中 Sm 和 As 原子的投影位置如图 2 所示。

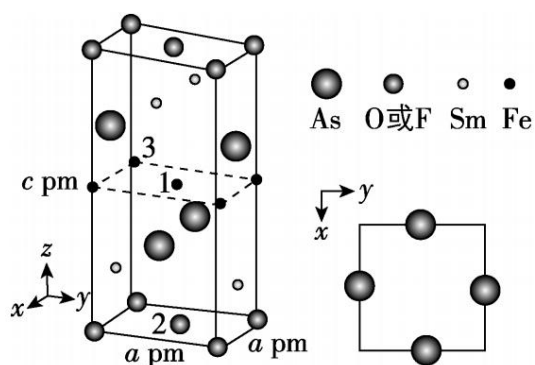


图 1

图 2

图中 F^- 和 O^{2-} 共同占据晶胞的上下底面位置, 若两者的比例依次用 x 和 $1-x$ 代表, 则该化合物的化学式表示为_____, 通过测定密度 ρ 和晶胞参数, 可以计算该物质的 x 值, 完成它们关系表达式: $\rho =$ _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置, 称作原子分数坐标, 例如图 1 中原子 1 的坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 则原子 2 和 3 的坐标分别为_____、_____。

【答案】 (1) 三角锥形 低 NH_3 分子间存在氢键

(2) $4s$ $4f^5$

(3) 小于

$$(4) \text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x \quad \frac{2[281+16(1-x)+19x]}{a^3 c N_A \times 10^{-30}} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$$

【解析】(1) As 与 N 同族，则 AsH₃ 分子的立体结构类似于 NH₃，为三角锥形；由于 NH₃ 分子间存在氢键使沸点升高，故 AsH₃ 的沸点较 NH₃ 低，

(2) Fe 为 26 号元素，Fe 原子核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁶4s²，Fe 原子失去 1 个电子使 4s 轨道为半充满状态，能量较低，故首先失去 4s 轨道电子；Sm 的价电子排布式为 4f⁶6s²，失去 3 个电子变成 Sm³⁺成为稳定状态，则应先失去能量较高的 4s 电子，所以 Sm³⁺的价电子排布式为 4f⁵，

(3) F⁻和 O²⁻的核外电子排布相同，核电荷数越大，则半径越小，故半径：F⁻<O²⁻，

(4) 由图 1 可知，每个晶胞中含 Sm 原子： $4 \times \frac{1}{2} = 2$ ，含 Fe 原子： $4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$ ，含 As 原子： $4 \times \frac{1}{2} = 2$ ，含 O 原子： $\left(8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2}\right)(1-x) = 2(1-x)$ ，含 F 原子： $\left(8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2}\right)x = 2x$ ，所以该化合物的化学式为 SmFeAsO_{1-x}F_x；

根据该化合物的化学式为 SmFeAsO_{1-x}F_x，一个晶胞的质量为 $\frac{2[281+16(1-x)+19x]}{N_A}$ ，一个晶

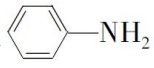
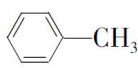
胞的体积为 $a^2 c \times 10^{-30} \text{cm}^3$ ，则密度 $\rho = \frac{2[281+16(1-x)+19x]}{a^2 c N_A \times 10^{-30}} \text{g/cm}^3$ ，根据原子 1 的坐标 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ，

可知原子 2 和 3 的坐标分别为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ ， $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ 。

3. [2019·新课标Ⅲ] 磷酸亚铁锂 (LiFePO₄) 可用作锂离子电池正极材料，具有热稳定性好、循环性能优良、安全性高等特点，文献报道可采用 FeCl₃、NH₄H₂PO₄、LiCl 和苯胺等作为原料制备。回答下列问题：

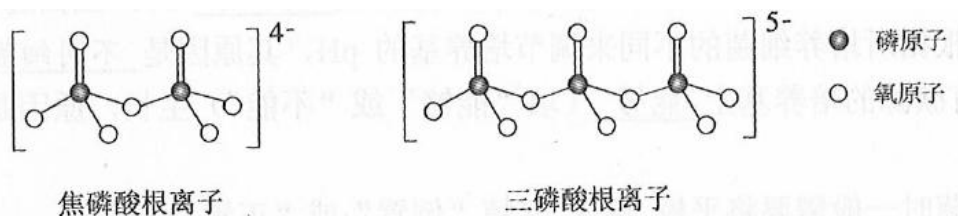
(1) 在周期表中，与 Li 的化学性质最相似的邻族元素是_____，该元素基态原子核外 M 层电子的自旋状态_____ (填“相同”或“相反”)。

(2) FeCl₃ 中的化学键具有明显的共价性，蒸汽状态下以双聚分子存在的 FeCl₃ 的结构式为_____，其中 Fe 的配位数为_____。

(3) 苯胺 () 的晶体类型是_____。苯胺与甲苯 () 的相对分子质量相近，但苯胺的熔点 (-5.9℃)、沸点 (184.4℃) 分别高于甲苯的熔点 (-95.0℃)、沸点 (110.6℃)，原因是_____。

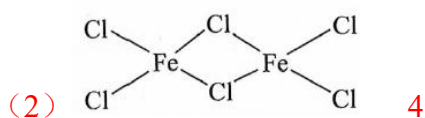
(4) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中，电负性最高的元素是_____；P 的_____杂化轨道与 O 的 2p 轨道形成_____键。

(5) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiFePO_4 属于简单磷酸盐，而直链的多磷酸盐则是一种复杂磷酸盐，如：焦磷酸钠、三磷酸钠等。焦磷酸根离子、三磷酸根离子如下图所示：



这类磷酸根离子的化学式可用通式表示为_____（用 n 代表 P 原子数）。

【答案】 (1) Mg 相反



(3) 分子晶体 苯胺分子之间存在氢键

(4) O sp^3 σ

(5) $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$

【解析】

(1) 根据元素周期表和对角线原则可知与锂化学性质相似的是镁，镁的最外层电子数是 2，占据 s 轨道，s 轨道最多容纳 2 个电子，所以自旋方向相反。

(2) 氯化铁的双聚体，就是两个氯化铁相连接在一起，已知氯化铁的化学键有明显的共价性

所以仿照共价键的形式将两个氯化铁连接在一起，即结构式为 ，因此 Fe 的配位数为 4。

(3) 大多数有机物都是分子晶体，除了一部分有机酸盐和有机碱盐是离子晶体。苯胺比甲苯的熔沸点都高，同一种晶体类型熔沸点不同首先要考虑的就是是否有氢键，苯胺中存在电负性较强的 N 所以可以形成氢键，因此比甲苯的熔沸点高。

(4) 电负性与非金属性的大小规律相似，从左到右依次增大，O 就是最大的。计算出 P 的杂化类型是 sp^3 ，与氧原子形成的是磷氧双键，其中 p 轨道是 σ ，与氢氧形成的是单键。

(5) 可以根据磷酸根、焦磷酸根、三磷酸根的化学式推导： PO_4^{2-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ：

磷原子的变化规律为：1，2，3，4，n

氧原子的变化规律为：4，7，10， $3n+1$

酸根的变化规律为：3，4，5， $n+2$

因此这类磷酸根离子的化学式可用通式表示为 $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$ 。

4. [2019·江苏卷] Cu_2O 广泛应用于太阳能电池领域。以 $CuSO_4$ 、 $NaOH$ 和抗坏血酸为原料，可制备 Cu_2O 。

(1) Cu^{2+} 基态核外电子排布式为_____。

(2) SO_4^{2-} 的空间构型为_____（用文字描述）； Cu^{2+} 与 OH^- 反应能生成 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ ， $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 中的配位原子为_____（填元素符号）。

(3) 抗坏血酸的分子结构如图 1 所示，分子中碳原子的轨道杂化类型为_____；推测抗坏血酸在水中的溶解性：_____（填“难溶于水”或“易溶于水”）。

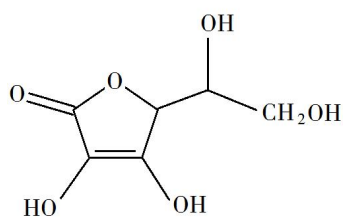


图1

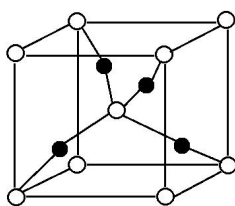


图2

(4) 一个 Cu_2O 晶胞（见图 2）中， Cu 原子的数目为_____。

【答案】 (1) $[Ar]3d^9$ 或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^9$

(2) 正四面体 O

(3) sp^3 、 sp^2 易溶于水

(4) 4

【解析】 (1) Cu 位于第四周期 IB 族，其价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$ ，因此 Cu^{2+} 基态核外电子排布式为 $[Ar]3d^9$ 或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^9$ ；

(2) SO_4^{2-} 中 S 形成 4 个 σ 键，孤电子对数为 $(6+2-4\times 2)/2=0$ ，因此 SO_4^{2-} 空间构型为正四面体形； $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 中 Cu^{2+} 提供空轨道， OH^- 提供孤电子对， OH^- 只有 O 有孤电子对，因此 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 中的配位原子为 O；

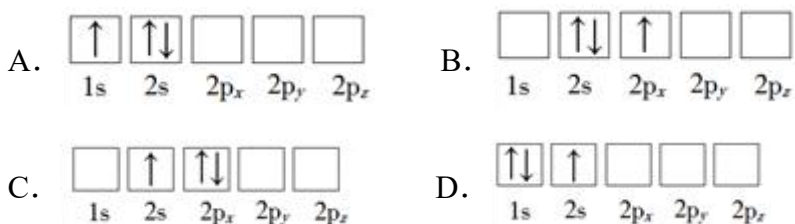
(3) 根据抗坏血酸的分子结构，该结构中有两种碳原子，全形成单键的碳原子和双键的碳原子，全形成单键的碳原子为 sp^3 杂化，双键的碳原子为 sp^2 杂化；根据抗坏血酸分子结构，分子中含有 4 个 $-OH$ ，能与水形成分子间氢键，因此抗坏血酸易溶于水；

(4) 考查晶胞的计算，白球位于顶点和内部，属于该晶胞的个数为 $8 \times 1/8 + 1 = 2$ ，黑球全部位于晶胞内部，属于该晶胞的个数为 4，化学式为 Cu_2O ，因此白球为 O 原子，黑球为 Cu 原子，即 Cu 原子的数目为 4；

【2018 年】

1. (2018·全国卷I) Li 是最轻的固体金属，采用 Li 作为负极材料的电池具有小而轻、能量密度大等优良性能，得到广泛应用。回答下列问题：

(1) 下列 Li 原子电子排布图表示的状态中，能量最低和最高的分别为_____、_____ (填标号)。

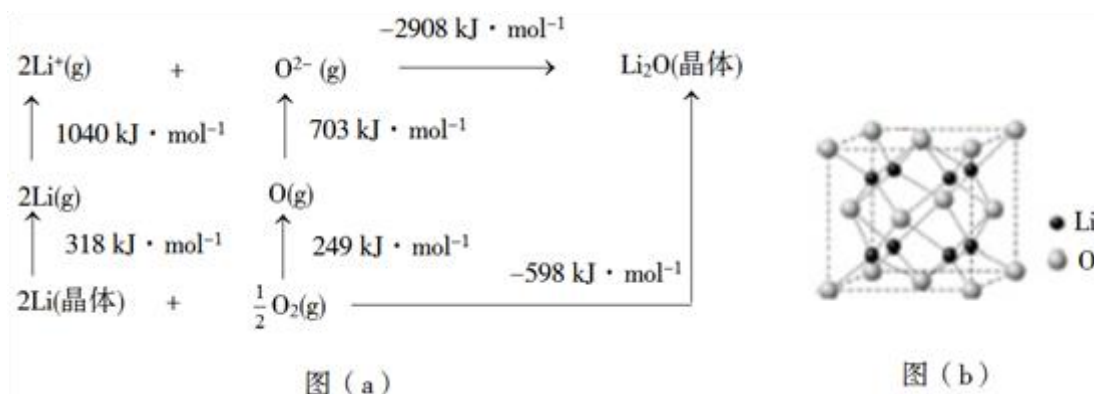


(2) Li^+ 与 H^- 具有相同的电子构型， $r(\text{Li}^+)$ 小于 $r(\text{H}^-)$ ，原因是_____。

(3) LiAlH_4 是有机合成中常用的还原剂， LiAlH_4 中的阴离子空间构型是_____、中心原子的杂化形式为_____。 LiAlH_4 中，存在_____ (填标号)。

A. 离子键 B. σ 键 C. π 键 D. 氢键

(4) Li_2O 是离子晶体，其晶格能可通过图(a)的 Born-Haber 循环计算得到。



可知，Li 原子的第一电离能为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，O=O 键键能为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， Li_2O 晶格能为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) Li_2O 具有反萤石结构，晶胞如图(b)所示。已知晶胞参数为 0.4665 nm，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则 Li_2O 的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式)。

【答案】 (1) . D C (2) . Li^+ 核电荷数较大 (3) . 正四面体 sp^3 AB

(4) . 520 498 2908 (5) . $\frac{8 \times 7 + 4 \times 16}{N_A (0.4665 \times 10^{-7})^3}$

【解析】

(1) 根据核外电子排布规律可知 Li 的基态核外电子排布式为 $1s^2 2s^1$ ，则 D 中能量最低；选项 C 中有 2 个电子处于 2p 能级上，能量最高；

(2) 由于锂的核电荷数较大，原子核对最外层电子的吸引力较大，因此 Li^+ 半径小于 H^- ；

(3) LiAlH_4 中的阴离子是 AlH_4^- ，中心原子铝原子含有的价层电子对数是 4，且不存在孤对电子，所以空间构型是正四面体，中心原子的杂化轨道类型是 sp^3 杂化；阴阳离子间存在离子键，Al 与 H 之间还有共价单键，不存在双键和氢键，答案选 AB；

(4) 根据示意图可知 Li 原子的第一电离能是 $1040 \text{ kJ/mol} \div 2 = 520 \text{ kJ/mol}$ ；0.5mol 氧气转化为氧原子时吸热是 249 kJ，所以 $\text{O}=\text{O}$ 键能是 $249 \text{ kJ/mol} \times 2 = 498 \text{ kJ/mol}$ ；根据晶格能的定义结合示意图可知 Li_2O 的晶格能是 2908 kJ/mol；

(5) 根据晶胞结构可知锂全部在晶胞中，共计是 8 个，根据化学式可知氧原子个数是 4 个，则 Li_2O 的密度是 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{8 \times 7 + 4 \times 16}{N_A (0.4665 \times 10^{-7})^3} \text{ g/cm}^3$ 。

2. (2018·全国卷 II) 硫及其化合物有许多用途，相关物质的物理常数如下表所示：

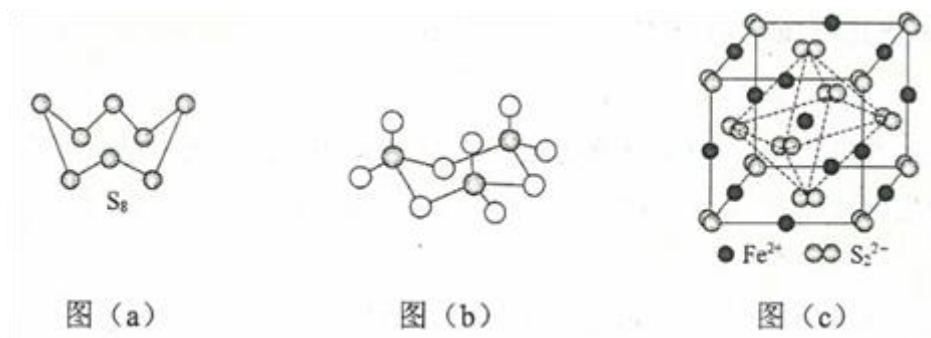
	H_2S	S_8	FeS_2	SO_2	SO_3	H_2SO_4
熔点/ $^\circ\text{C}$	-85.5	115.2	>600 (分解)	-75.5	16.8	10.3
沸点/ $^\circ\text{C}$	-60.3	444.6		-10.0	45.0	337.0

回答下列问题：

(1) 基态 Fe 原子价层电子的电子排布图(轨道表达式)为_____，基态 S 原子电子占据最高能级的电子云轮廓图为_____形。

(2) 根据价层电子对互斥理论， H_2S 、 SO_2 、 SO_3 的气态分子中，中心原子价层电子对数不同于其他分子的是_____。

(3) 图(a)为 S_8 的结构，其熔点和沸点要比二氧化硫的熔点和沸点高很多，主要原因为_____。



(4) 气态三氧化硫以单分子形式存在，其分子的立体构型为_____形，其中共价键的类型有_____种；固体三氧化硫中存在如图 (b) 所示的三聚分子，该分子中 S 原子的杂化轨道类型为_____。

(5) FeS_2 晶体的晶胞如图 (c) 所示。晶胞边长为 $a \text{ nm}$ 、 FeS_2 相对式量为 M ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，其晶体密度的计算表达式为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；晶胞中 Fe^{2+} 位于 S_2^{2-} 所形成的正八面体的体心，该正八面体的边长为_____ nm 。



【答案】 (1) . 哑铃 (纺锤) (2) . H_2S (3) . S_8 相对分

子质量大，分子间范德华力强 (4) . 平面三角 2 sp^3 (5) . $\frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21}$ $\frac{\sqrt{2}}{2} a$

【解析】 (1) 基态 Fe 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ，则其价层电子的电子排布图(轨道表达式)为

；基态 S 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ，则电子占据最高能级是 3p，其电子云轮廓图为哑铃 (纺锤) 形。

(2) 根据价层电子对互斥理论可知 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 的气态分子中，中心原子价层电子对数分别是 4、3、3，因此不同其他分子的是 H_2S 。

(3) S_8 、二氧化硫形成的晶体均是分子晶体，由于 S_8 相对分子质量大，分子间范德华力强，所以其熔点和沸点要比二氧化硫的熔点和沸点高很多；

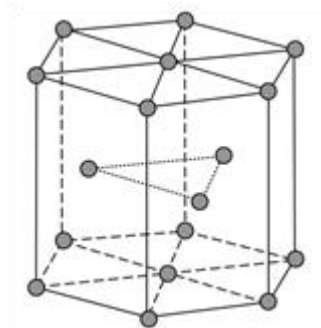
(4) 气态三氧化硫以单分子形式存在，根据 (2) 中分析可知中心原子含有的价层电子对数是 3，且不存在孤对电子，所以其分子的立体构型为平面三角形。分子中存在氧硫双键，因此其中共价键的类型有 2 种，即 σ 键、 π 键；固体三氧化硫中存在如图 (b) 所示的三聚分子，该分子中 S 原子形成 4 个共价键，因此其杂化轨道类型为 sp^3 。

(5) 根据晶胞结构可知含有铁原子的个数是 $12 \times 1/4 + 1 = 4$ ，硫原子个数是 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ，晶胞边长为 $a \text{ nm}$ 、 FeS_2 相对式量为 M ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则其晶体密度的计算表达

式为 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{N_A(a \times 10^{-7})^3} g/cm^3 = \frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} g/cm^3$ ；晶胞中 Fe^{2+} 位于 S_2^{2-} 所形成的正八面体的体心，该正八面体的边长是面对角线的一半，则为 $\frac{\sqrt{2}}{2} a nm$ 。

3. (2018·全国卷III) 锌在工业中有重要作用，也是人体必需的微量元素。回答下列问题：

- (1) Zn 原子核外电子排布式为_____。
- (2) 黄铜是人类最早使用的合金之一，主要由 Zn 和 Cu 组成。第一电离能 I_1 (Zn) _____ I_1 (Cu) (填“大于”或“小于”)。原因是_____。
- (3) ZnF_2 具有较高的熔点 (872 °C)，其化学键类型是_____； ZnF_2 不溶于有机溶剂而 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 能够溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，原因是_____。
- (4) 《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，阴离子空间构型为_____，C 原子的杂化形式为_____。
- (5) 金属 Zn 晶体中的原子堆积方式如图所示，这种堆积方式称为_____。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_____ $g \cdot cm^{-3}$ (列出计算式)。



【答案】 (1) . $[Ar]3d^{10}4s^2$ (2) . 大于 Zn 核外电子排布为全满稳定结构，较难失电子 (3) . 离子键 ZnF_2 为离子化合物， $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 的化学键以共价键为主、极性较小 (4) . 平面三角形 sp^2 (5) . 六方最密堆积 (A_3 型) $\frac{65 \times 6}{N_A \times 6 \times \frac{\sqrt{3}}{4} \times a^2 c}$

【解析】

- (1) Zn 是第 30 号元素，所以核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^2$ 。
- (2) Zn 的第一电离能应该高于 Cu 的第一电离能，原因是，Zn 的核外电子排布已经达到了每个能级都是全满的稳定结构，所以失电子比较困难。同时也可以考虑到 Zn 最外层上是一对电子，而 Cu 的最外层是一个电子，Zn 电离最外层一个电子还要拆开电子对，额外吸收能量。学.科网

(3) 根据氟化锌的熔点可以判断其为离子化合物，所以一定存在离子键。作为离子化合物，氟化锌在有机溶剂中应该不溶，而氯化锌、溴化锌和碘化锌都是共价化合物，分子的极性较小，能够溶于乙醇等弱极性有机溶剂。

(4) 碳酸锌中的阴离子为 CO_3^{2-} ，根据价层电子对互斥理论，其中心原子 C 的价电子对为 $3+(4-3\times 2+2)/2=3$ 对，所以空间构型为正三角形，中心 C 为 sp^2 杂化。

(5) 由图示，堆积方式为六方最紧密堆积。为了计算的方便，选取该六棱柱结构进行计算。六棱柱顶点的原子是 6 个六棱柱共用的，面心是两个六棱柱共用，所以该六棱柱中的锌原子为 $12\times\frac{1}{6}+2\times\frac{1}{2}+3=6$ 个，所以该结构的质量为 $6\times 65/N_A \text{ g}$ 。该六棱柱的底面为正六边形，边长为 $a \text{ cm}$ ，底面的面积为 6 个边长为 $a \text{ cm}$ 的正三角形面积之和，根据正三角形面积的计算公式，该底面的面积为 $6\times\frac{\sqrt{3}}{4}a^2 \text{ cm}^2$ ，高为 $c \text{ cm}$ ，所以体积为 $6\times\frac{\sqrt{3}}{4}a^2c \text{ cm}^3$ 。所以密度为：

$$\frac{\frac{6\times 65}{N_A}}{6\times\frac{\sqrt{3}}{4}a^2c} = \frac{65}{\frac{\sqrt{3}}{4}a^2cN_A} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}。$$

4. (2018·江苏卷) 臭氧 (O_3) 在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 催化下能将烟气中的 SO_2 、 NO_x 分别氧化为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ， NO_x 也可在其他条件下被还原为 N_2 。

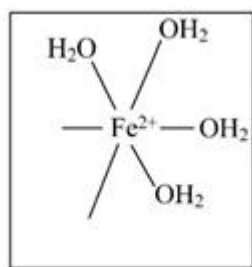
(1) SO_4^{2-} 中心原子轨道的杂化类型为_____； NO_3^- 的空间构型为_____ (用文字描述)。

(2) Fe^{2+} 基态核外电子排布式为_____。

(3) 与 O_3 分子互为等电子体的一种阴离子为_____ (填化学式)。

(4) N_2 分子中 σ 键与 π 键的数目比 $n(\sigma) : n(\pi) =$ _____。

(5) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 与 NO 反应生成的 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 中， NO 以 N 原子与 Fe^{2+} 形成配位键。请在 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 结构示意图的相应位置补填缺少的配体。



$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 结构示意图

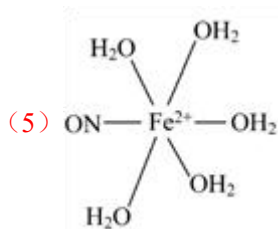
【答案】

(1) sp^3 平面（正）三角形

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

(3) NO_2^-

(4) 1 : 2



【解析】(1) SO_4^{2-} 中中心原子 S 的价层电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6+2-4 \times 2) + 4 = 4$, SO_4^{2-} 中 S 为 sp^3 杂化。 NO_3^- 中中心原子 N 的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5+1-3 \times 2) = 0$, 成键电子对数为 3, 价层电子对数为 3, VSEPR 模型为平面三角形, 由于 N 原子上没有孤电子对, NO_3^- 的空间构型为平面（正）三角形。

(2) Fe 原子核外有 26 个电子, 根据构造原理, 基态 Fe 的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$, 基态 Fe^{2+} 的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$ 。

(3) 用替代法, 与 O_3 互为等电子体的一种阴离子为 NO_2^- 。

(4) N_2 的结构式为 $N \equiv N$, 三键中含 1 个 σ 键和 2 个 π 键, N_2 分子中 σ 键与 π 键的数目比为 $n(\sigma) : n(\pi) = 1:2$ 。

(5) 根据化学式, 缺少的配体是 NO 和 H_2O , NO 中 N 为配位原子, H_2O 中 O 上有孤电子对, O 为配位原子, 答案为:

