

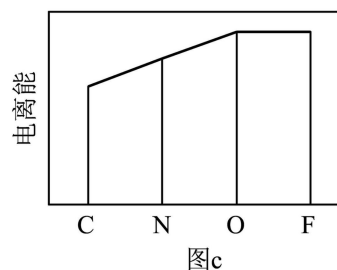
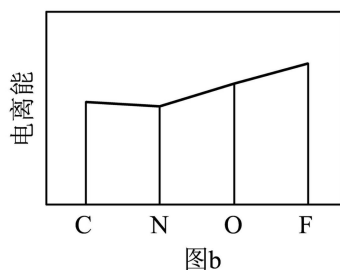
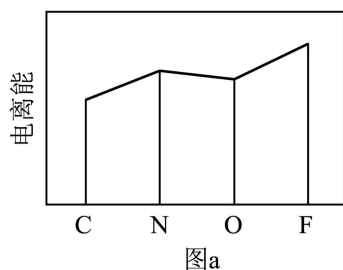
专题 14 物质结构与性质综合题

【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_____。

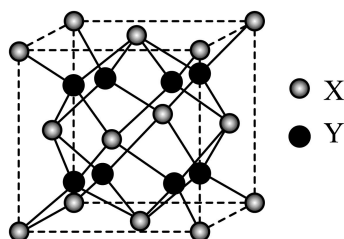
(2) 图 a、b、c 分别表示 C、N、O 和 F 的逐级电离能 I 变化趋势(纵坐标的标度不同)。第一电离能的变化图是_____ (填标号)，判断的根据是_____；第三电离能的变化图是_____ (填标号)。



(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。



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)

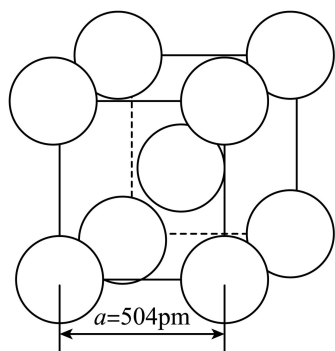
a. $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ b. $1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$ c. $1s^2 2s^1 2p^5$ d. $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$

(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)_____。

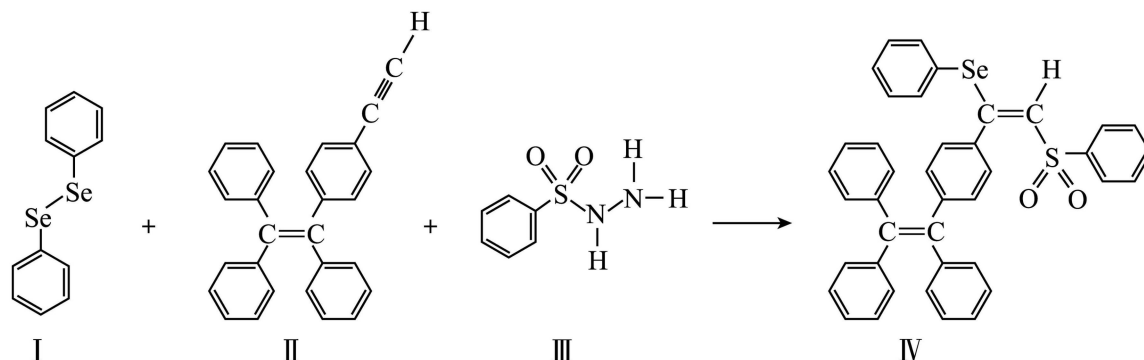
(3)卤化物 $CsICl_2$ 受热发生非氧化还原反应, 生成无色晶体 X 和红棕色液体 Y。X 为_____。解释 X 的熔点比 Y 高的原因_____。

(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)。

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

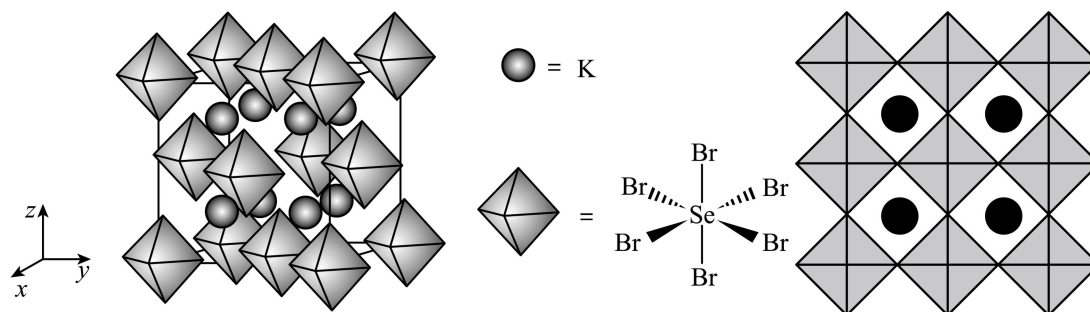
D. II 中原子的杂化轨道类型只有 sp 与 sp^2

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。

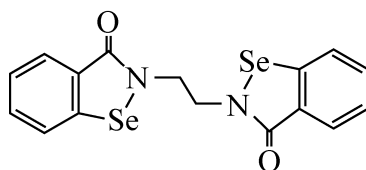


①X 的化学式为_____。

②设 X 的最简式的式量为 M_r ，晶体密度为 $\rho g \cdot cm^{-3}$ ，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)。

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：

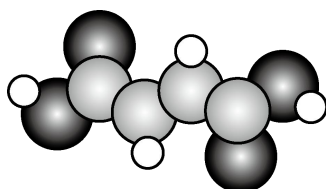


①基态 Se 原子的核外电子排布式为 $[Ar]$ _____；

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_____。

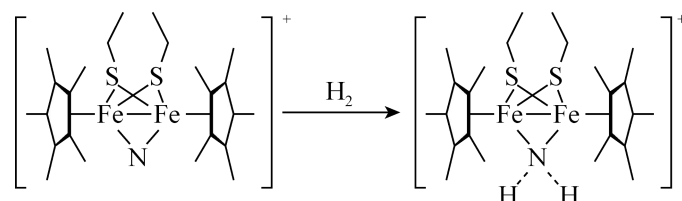
(2)富马酸亚铁($\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4$)是一种补铁剂。富马酸分子的结构模型如图所示：



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_____。

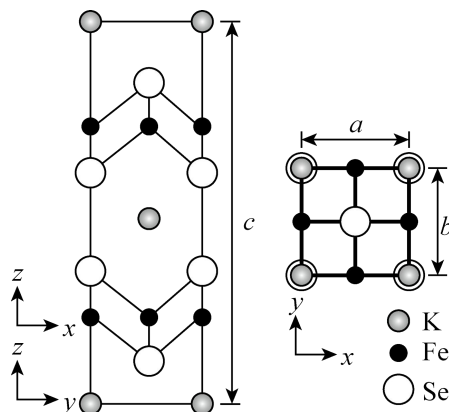
(3)科学家近期合成了一种固氮酶模型配合物，该物质可以在温和条件下直接活化 H_2 ，将 N^3 转化为 NH_2^- ，反应过程如图所示：



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：

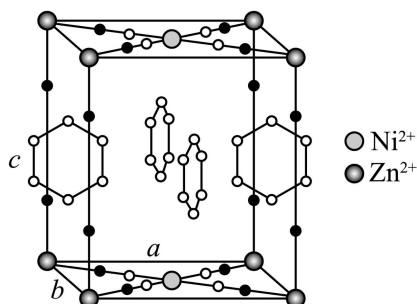


①该超导材料的最简化学式为_____；

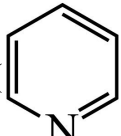
②Fe 原子的配位数为_____；

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_____ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$ (列出计算式)。

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:



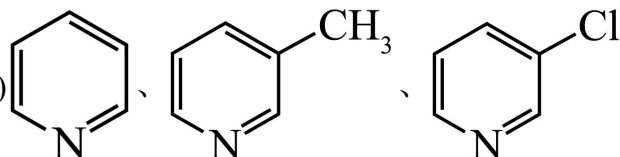
- (1) 基态 Ni 原子的价电子排布式为 _____, 在元素周期表中位置为 _____。
- (2) 晶胞中 N 原子均参与形成配位键, Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比为 _____; $x:y:z =$ _____; 晶胞中有 d 轨道参与杂化的金属离子是 _____。

(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)。

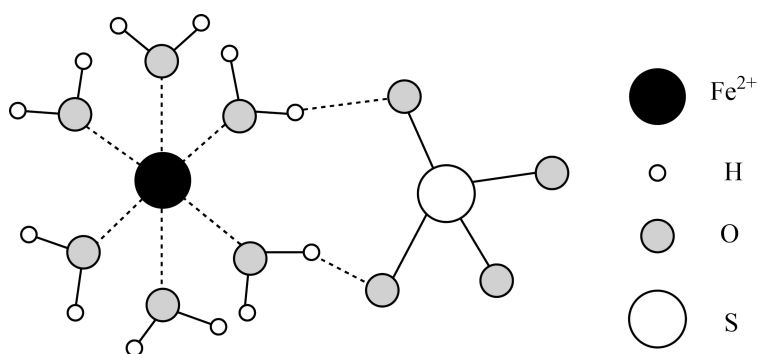
- A. 2s 轨道 B. 2p 轨道 C. sp 杂化轨道 D. sp^2 杂化轨道

(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 _____。

6. (2022·北京卷) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 失水后可转为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 与 FeS_2 可联合制备铁粉精(Fe_xO_y) 和 H_2SO_4 。

I. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构如图所示。



(1) Fe^{2+} 价层电子排布式为_____。

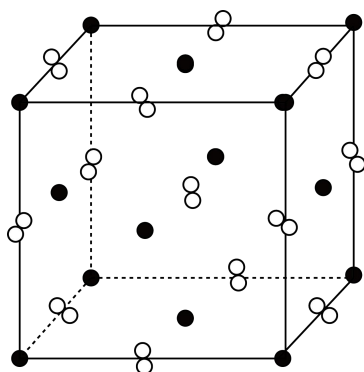
(2) 比较 SO_4^{2-} 和 H_2O 分子中的键角大小并给出相应解释：_____。

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

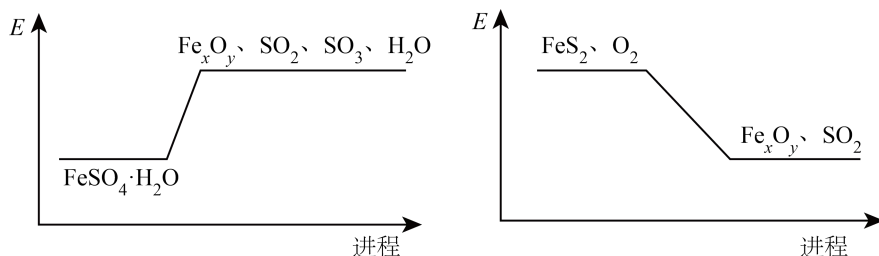
II. FeS_2 晶胞为立方体，边长为 $a\text{nm}$ ，如图所示。

(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_____。



【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：

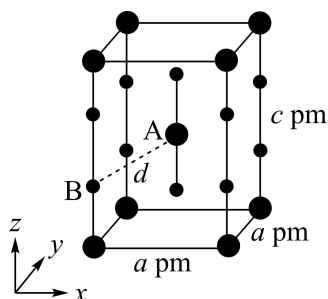
(1) 基态 F 原子核外电子的运动状态有__种。

(2)O、F、Cl 电负性由大到小的顺序为__；OF₂分子的空间构型为__；OF₂的熔、沸点__(填“高于”或“低于”)Cl₂O，原因是__。

(3)Xe 是第五周期的稀有气体元素，与 F 形成的 XeF₂ 室温下易升华。XeF₂ 中心原子的价层电子对数为__，下列对 XeF₂ 中心原子杂化方式推断合理的是__(填标号)。

A. sp B. sp² C. sp³ D. sp³d

(4)XeF₂ 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 XeF₂ 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 r pm，则 B 点原子的分数坐标为__；晶胞中 A、B 间距离 d=__ 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：

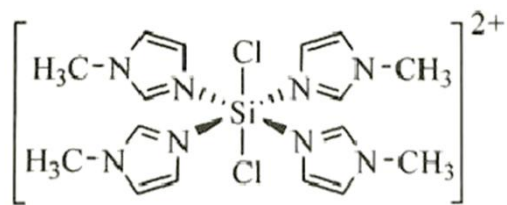
(1)基态硅原子最外层的电子排布图为____，晶体硅和碳化硅熔点较高的是____(填化学式)；

(2)硅和卤素单质反应可以得到 SiX₄，SiX₄ 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

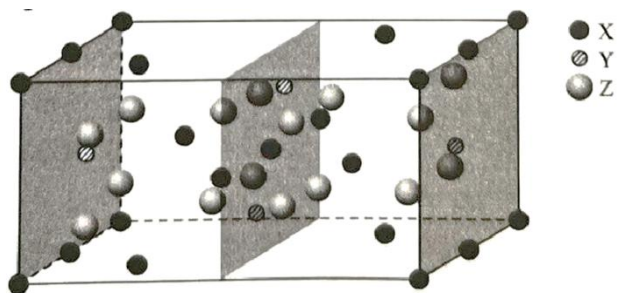
①0℃时，SiF₄、SiCl₄、SiBr₄、SiI₄ 呈液态的是__(填化学式)，沸点依次升高的原因是__，气态 SiX₄ 分子的空间构型是__；

②SiCl₄ 与 N-甲基咪唑($\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}$) 反应可以得到 M²⁺，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；

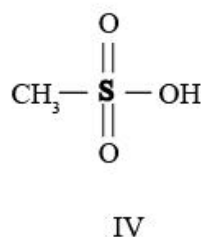
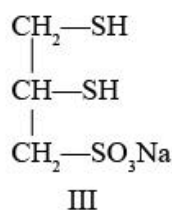
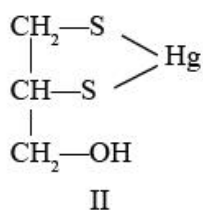
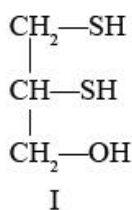
(3)下图是Mg、Ge、O三种元素形成的某化合物的晶胞示意图。



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 $\rho =$ _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (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)。

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。



(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_____。

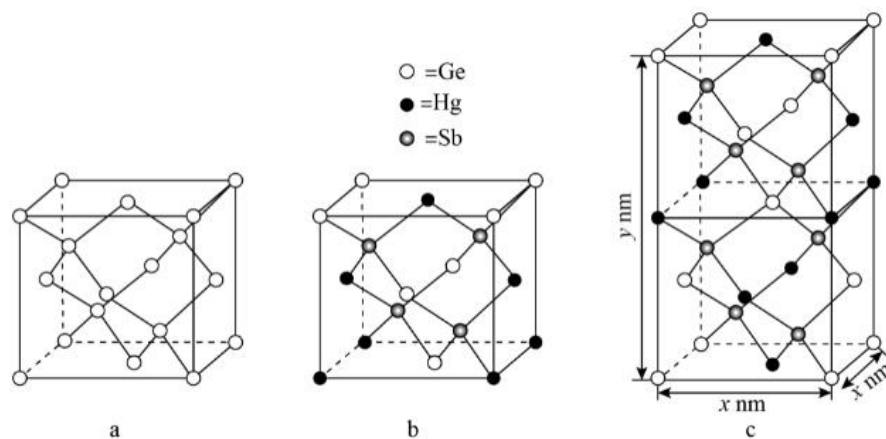
A. 在I中S原子采取 sp^3 杂化

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。



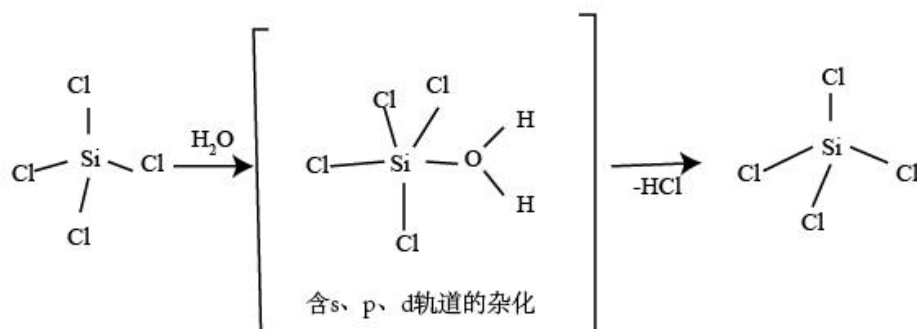
①图 9b 为 Ge 晶胞中部分 Ge 原子被 Hg 和 Sb 取代后形成的一种单元结构, 它不是晶胞单元, 理由是_____。

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)。

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:

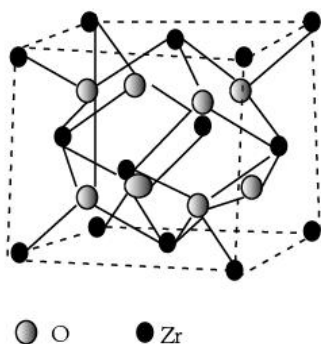


含 s、p、d 轨道的杂化类型有：① dsp^2 、② sp^3d 、③ sp^3d^2 ，中间体 $SiCl_4(H_2O)$ 中 Si 采取的杂化类型为_____（填标号）。

(2) CO_2 分子中存在_____个 σ 键和_____个 π 键。

(3) 甲醇的沸点 ($64.7^\circ C$) 介于水 ($100^\circ C$) 和甲硫醇 (CH_3SH , $7.6^\circ C$) 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/ZrO_2 固溶体。四方 ZrO_2 晶胞如图所示。 Zr^{4+} 离子在晶胞中的配位数是_____，晶胞参数为 $a\text{ pm}$ 、 $a\text{ pm}$ 、 $c\text{ pm}$ ，该晶体密度为_____ $g\cdot cm^{-3}$ （写出表达式）。在 ZrO_2 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）。



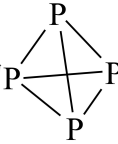
5. （2021·河北卷） KH_2PO_4 晶体具有优异的非线性光学性能。我国科学工作者制备的超大 KH_2PO_4 晶体已应用于大功率固体激光器，填补了国家战略空白。回答下列问题：

(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 ($kJ\cdot mol^{-1}$) 如表：

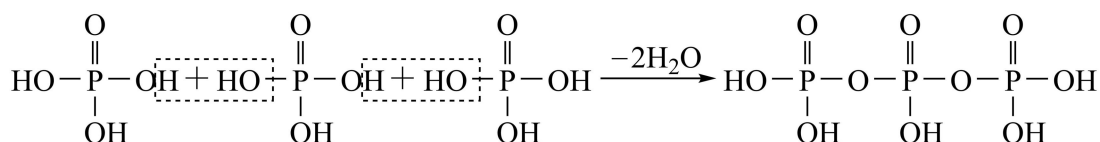
N—N	N≡N	P—P	P≡P
193	946	197	489

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。

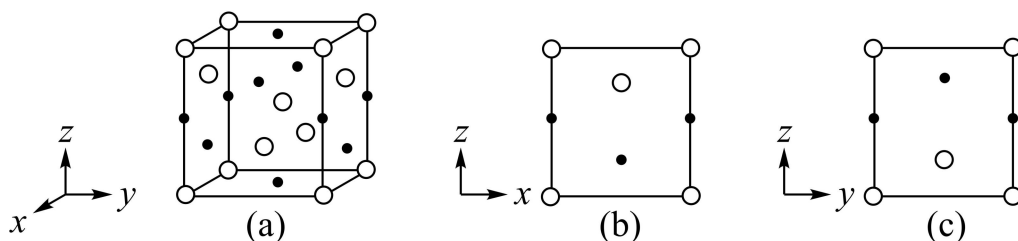
(5)与 PO_4^{3-} 电子总数相同的等电子体的分子式为___。

(6)磷酸通过分子间脱水缩合形成多磷酸，如：



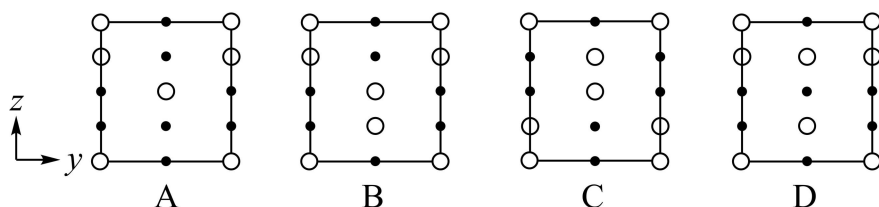
如果有 n 个磷酸分子间脱水形成环状的多磷酸，则相应的酸根可写为___。

(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___ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (写出表达式)。

②晶胞在 x 轴方向的投影图为__(填标号)。



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)。

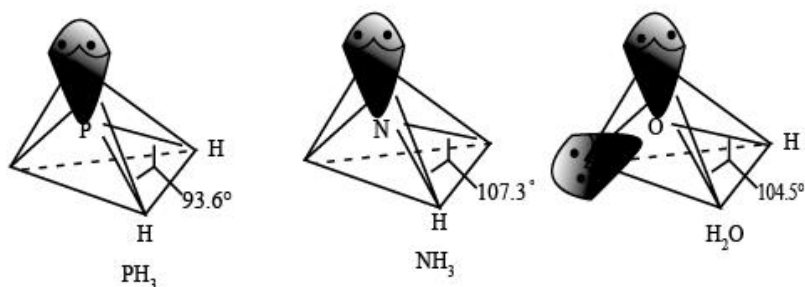
A. 轨道处于半充满时体系总能量低，核外电子排布应为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$

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

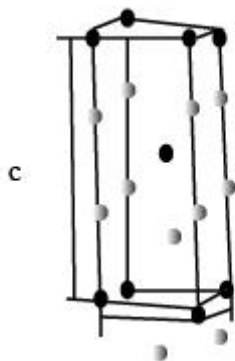
(2) 三价铬离子能形成多种配位化合物。 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中提供电子对形成配位键的原子是_____，中心离子的配位数为_____。

(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_____。

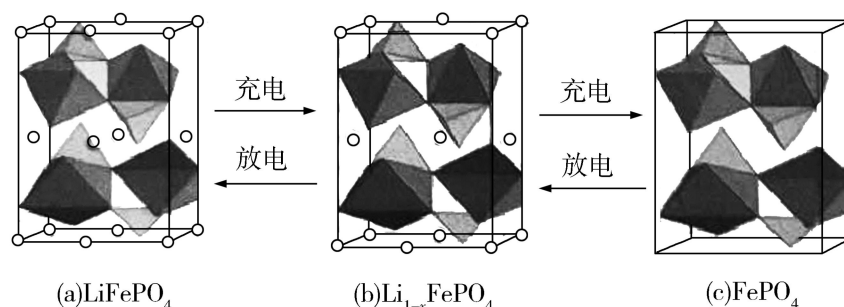
(4) 在金属材料中添加 AlCr_2 颗粒，可以增强材料的耐腐蚀性、硬度和机械性能。 AlCr_2 具有体心四方结构，如图所示，处于顶角位置的是_____原子。设 Cr 和 Al 原子半径分别为 r_{Cr} 和 r_{Al} ，则金属原子空间占有率为_____%(列出计算表达式)。



【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 $x = \underline{\hspace{2cm}}$,
 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

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:

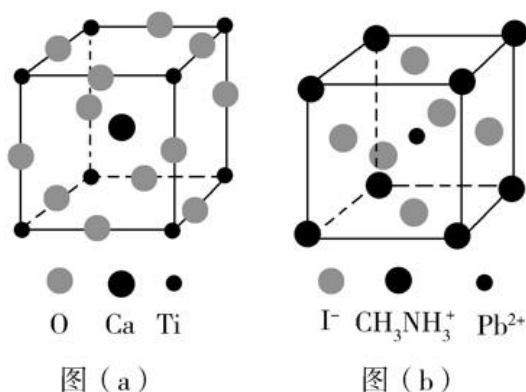
- (1) 基态 Ti 原子的核外电子排布式为_____。
- (2) Ti 的四卤化物熔点如下表所示, TiF_4 熔点高于其他三种卤化物, 自 TiCl_4 至 TiI_4 熔点依次升高, 原因是_____。

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_____、_____。

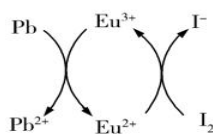
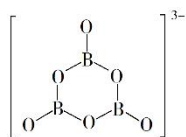


图 (c)

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：

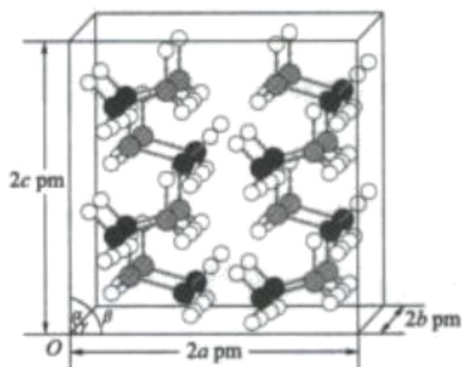


在该反应中，B 原子的杂化轨道类型由_____变为_____。

(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)。

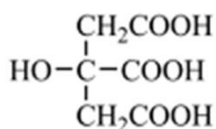
4. (2020·江苏卷) 以铁、硫酸、柠檬酸、双氧水、氨水等为原料可制备柠檬酸铁铵 **【 $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 】**。

(1) Fe 基态核外电子排布式为_____; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 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。

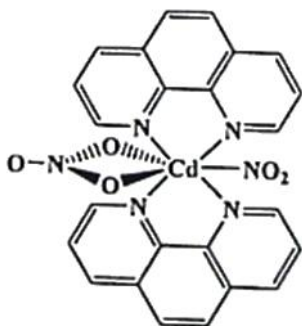


5. (2020·山东卷) CdSnAs_2 是一种高迁移率的新型热电材料, 回答下列问题:

(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_____。

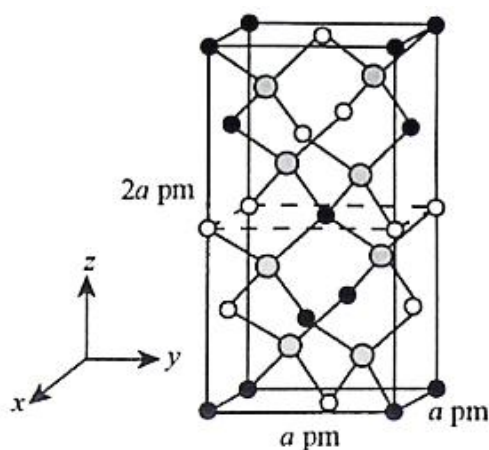
(2) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的沸点由高到低的顺序为_____ (填化学式, 下同), 还原性由强到弱的顺序为_____, 键角由大到小的顺序为_____。

(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

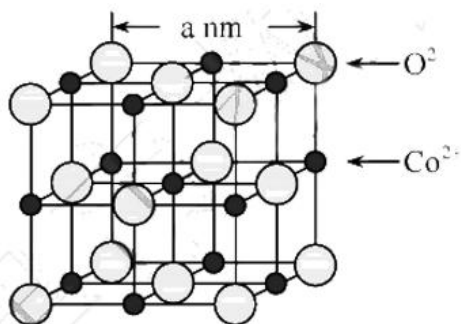


一个晶胞中有 _____ 个 Sn, 找出距离 $\text{Cd}(0, 0, 0)$ 最近的 Sn _____ (用分数坐标表示)。 CdSnAs_2 晶体中与单个 Sn 键合的 As 有 _____ 个。

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

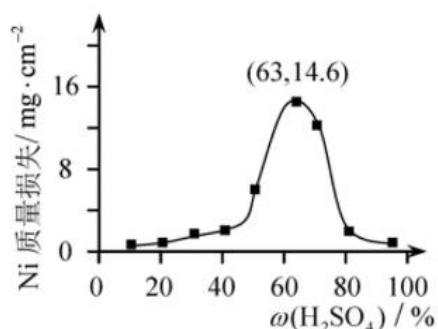
(1) Fe、Co、Ni 在周期表中的位置为_____，基态 Fe 原子的电子排布式为_____。

(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_____。



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

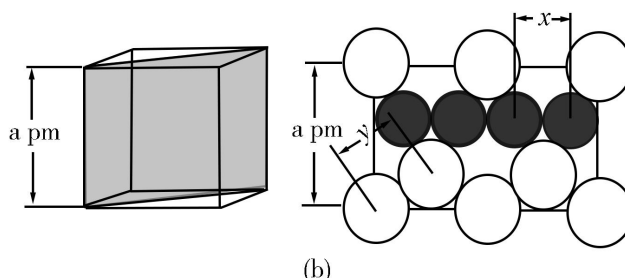
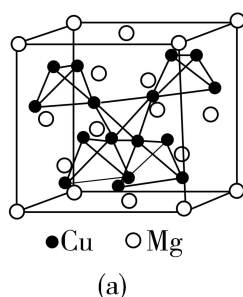
(2) 乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)是一种有机化合物，分子中氮、碳的杂化类型分别是_____、_____。乙二胺能与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子形成稳定环状离子，其原因是_____，其中与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是_____ (填“ Mg^{2+} ”或“ Cu^{2+} ”)。

(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)。



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。

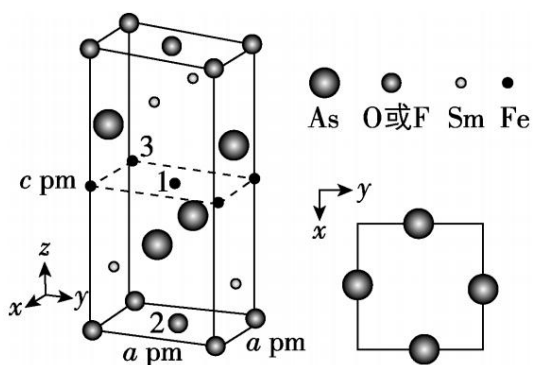


图 1

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： $\rho = \text{_____} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

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_____、_____。

3. [2019·新课标Ⅲ] 磷酸亚铁锂 (LiFePO_4) 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 FeCl_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 LiCl 和苯胺等作为原料制备。回答下列问题：

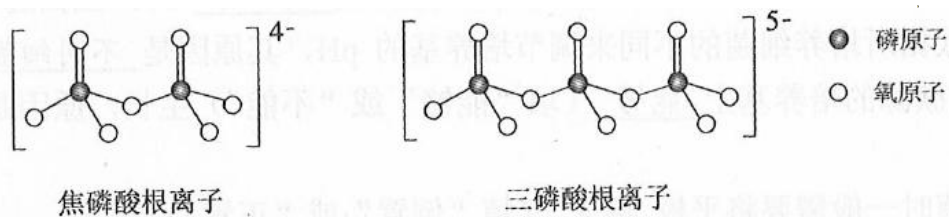
(1) 在周期表中，与 Li 的化学性质最相似的邻族元素是_____，该元素基态原子核外 M 层电子的自旋状态_____ (填“相同”或“相反”)。

(2) FeCl_3 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 FeCl_3 的结构式为_____，其中 Fe 的配位数为_____。

(3) 苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 的晶体类型是_____。苯胺与甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 的相对分子质量相近，但苯胺的熔点 (-5.9°C)、沸点 (184.4°C) 分别高于甲苯的熔点 (-95.0°C)、沸点 (110.6°C)，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）。

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 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ， $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 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”）。

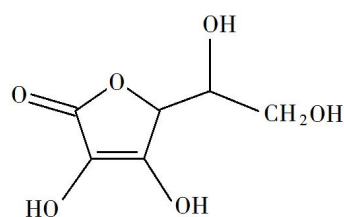


图1

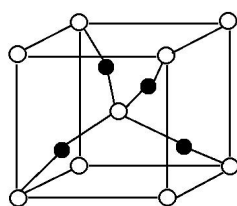


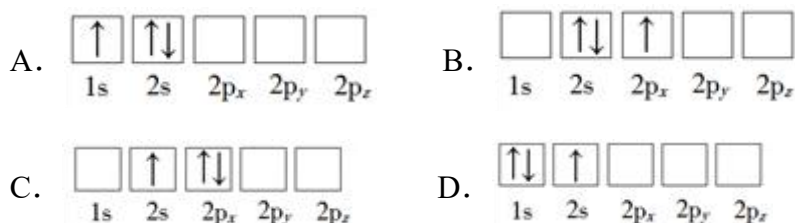
图2

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

【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）。

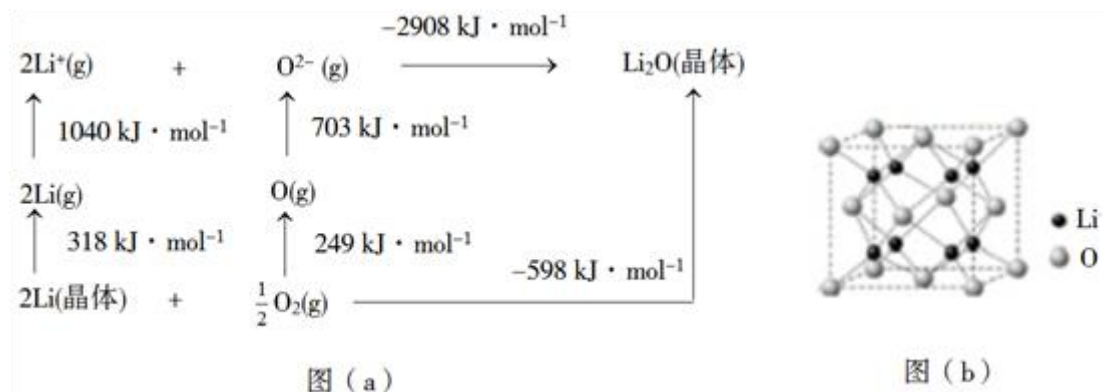


(2) Li^+ 与 H^- 具有相同的电子构型， $r(\text{Li}^+)$ 小于 $r(\text{H}^-)$ ，原因是_____。

(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_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{O}=\text{O}$ 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)。

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:

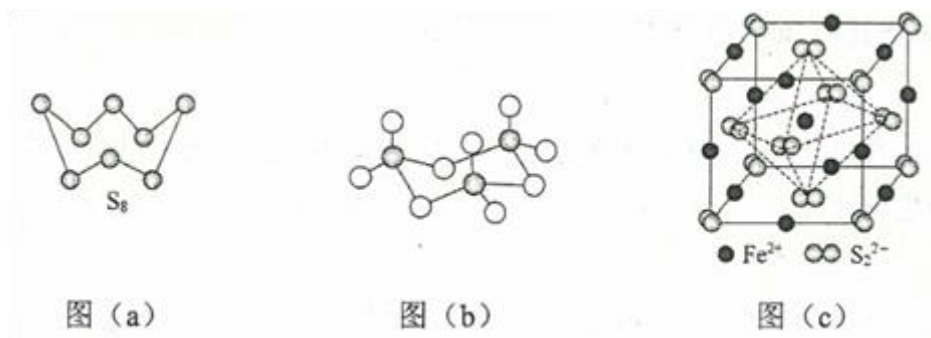
	H_2S	S_8	FeS_2	SO_2	SO_3	H_2SO_4
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-85.5	115.2	>600 (分解)	-75.5	16.8	10.3
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-60.3	444.6		-10.0	45.0	337.0

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_____。

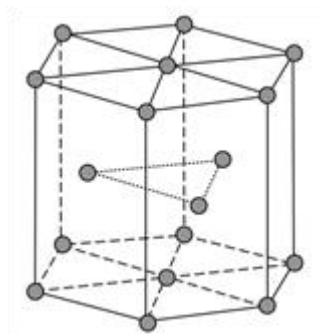


(4) 气态三氧化硫以单分子形式存在，其分子的立体构型为_____形，其中共价键的类型有_____种；固体三氧化硫中存在如图 (b) 所示的三聚分子，该分子中 S 原子的杂化轨道类型为_____。

(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 。

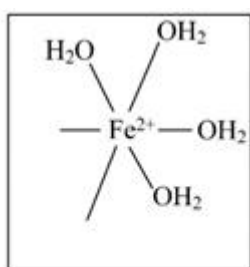
3. (2018·全国卷III) 锌在工业中有重要作用，也是人体必需的微量元素。回答下列问题：

- (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 $I_1(\text{Zn})$ _____ $I_1(\text{Cu})$ (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 $a \text{ cm}$ ，高为 $c \text{ cm}$ ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，Zn 的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式)。



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

