

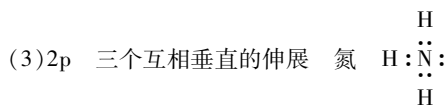
专题 1 原子结构

练考点

P1

- 1.B 【解析】符号为 M 的能层是第三电子层,所含的能级有 3s、3p、3d 共 3 种,故 B 项正确。
- 2.C 【解析】A 项,该电子排布图违反洪特规则,故错误;B 项,该电子排布图违反泡利原理,故错误;C 项,该电子排布图正确;D 项,该电子排布图违反能量最低原理,故错误。
- 3.A 【解析】A 项,处于最低能量的原子叫作基态原子,正确;B 项, $3p^2$ 表示 3p 能级上有 2 个电子,错误;C 项,同一原子中,1s、2s、3s 电子的能量逐渐增高,错误;D 项,同一原子中,2p、3p、4p 能级的轨道数相同,都是 3 个轨道,错误。
- 4.C 【解析】电子跃迁本质上是组成物质的粒子(原子、离子或分子)中电子的一种能量变化,如激光、焰色反应、原子光谱都与电子跃迁有关,丁达尔现象是光的散射,故 C 项符合题意。
- 5.A 【解析】从 M 层开始有 d 能级,即 3d,不存在 2d 能级,故 C 项错误;同理从 N 层开始有 f 能级,即 4f,故 D 项错误;不同能层的相同类型的能级,最多容纳的电子数相同,故 B 项错误,A 项符合题意。
- 6.C 【解析】书写电子排布式时,能层低的能级要写在能层高的能级左边,故₂₆Fe 的电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$,故 C 项错误。
- 7.B 【解析】电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$ 符合能量最低原理,为基态,A 不符合题意;电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$ 不符合能量最低原理,为激发态,其基态电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6$,B 符合题意;电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 符合能量最低原理,为基态,C 不符合题意;电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ 符合能量最低原理,为基态,D 不符合题意。
- 8.A 【解析】失去电子时,需要吸收能量,A 正确;得到电子时,会放出能量,B 错误;p 轨道的 3 个不同方向的电子的能量相同,既不吸收能量也不放出能量,C 错误;2 个 H 原子形成 1 个 H—H,成键时放出能量,D 错误。
- 9.D 【解析】s 轨道只有 1 种,p 轨道有 3 种,d 轨道有 5 种,f 轨道有 7 种,故 D 项正确。
- 10.D 【解析】3p 中,3 表示第三电子层,p 原子轨道在三维空间的分布分别沿 x、y、z 三个方向, p_x 表示沿 x 轴方向伸展的 p 轨道,故 D 项正确。
- 11.B 【解析】A 项,违背了泡利原理,4s 轨道只能容纳 2 个电子,应为 $3d^6 4s^2$;B 项,3d 和 4s 轨道都处于半充满的较稳定状态,正确;C 项,Ar 的价电子还包括 3s 轨道,应为 $3s^2 3p^6$;D 项,违背能量最低原理,能量低的 4s 轨道未填满,应为 $3d^8 4s^2$ 。
- 12.D 【解析】根据洪特规则,原子的核外电子在能量相同的轨道上排布时,电子尽可能分占不同的轨道且自旋状态相同,这样整个原子的能量最低。A 中 2p 轨道上两个电子挤在同一个轨道上,B、C 中两个轨道上电子的自旋状态相反,均与洪特规则相违背,只有 D 中的排布符合洪特规则,能量最低。
- 13.D 【解析】洪特规则是指原子核外的电子在能量相同的各个轨道上排布时,电子尽可能分占不同的原子轨道且自旋状态相同,使整个原子的能量最低,故 D 正确。

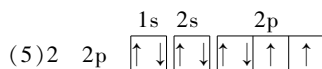
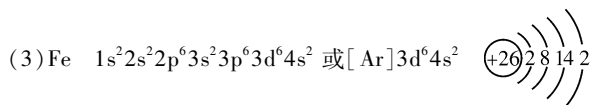
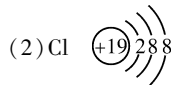
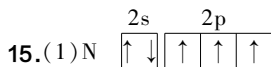
14.(1)球 1 哑铃 3



(4) ① < ② < ③ = ④ > ⑤ <

【解析】(1)s 轨道是球形的,它只有 1 个原子轨道,p 轨道是哑铃形的,它有 3 个轨道,并且互相垂直。(2)由于 $E(3p) < E(4s)$,所以电子应先填充 3p 轨道。基态时,在 3p 轨道未充满时,4s 不会填充电子,故 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ 不是基态电子排布式,是基态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 获得能量后使 3p 轨道 1 个电子跃迁到 4s 轨道所致。(3)因为元素 X 的原子最外层电子排布式为 $ns^n np^{n+1}$,np 轨道已排上电子,说明 ns 轨道已排满电子,即 $n = 2$,则元素 X 的原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,X 是氮元素;其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,能量最高的是 2p 能级,其电子云在空间有三个互相垂直的伸展

方向;其氢化物是 NH₃,电子式为 $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} : \text{H}$ 。(4)根据构造原理,各能级能量由低到高的顺序为 1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d、4p、5s、4d、5p、6s、4f、5d、6p、7s、5f、6d、7p...同一能层中同一能级的不同原子轨道上的电子能量是相同的。



【解析】(1)A 元素基态原子的电子排布图由题意可写成: $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$,则该元素核外有 7 个电子,为氮元素,其元素符号为 N。

(2)B⁻、C⁺的电子层结构都与 Ar 相同,即核外都有 18 个电子,则 B 为 17 号元素 Cl,C 为 19 号元素 K。

(3)D 元素原子失去 2 个 4s 电子和 1 个 3d 电子后变成 +3 价离子,其基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$,即 D 为 26 号元素 Fe。

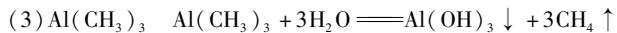
(4)E 元素的 M 层全充满,M 层的三个能级 3s、3p、3d 共有 $1 + 3 + 5 = 9$ 个轨道,说明 M 层共有 18 个电子,则 E 元素基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,故 E 为 Cu。

(5)因为 s 能级上最多充满 2 个电子,所以 $n = 2$,故 F 元素原子最外层电子排布式为 $2s^2 2p^4$,其中 2p 能级的能量最高。

16.(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

(2)黄 电子由较高能级跃迁到较低能级时,以光的形式释

放能量



(4) Cu^{2+} 离子价电子排布式为 $3d^9$, 而 Cu^+ 离子价电子排布式为 $3d^{10}$, 为全充满稳定状态, 所以 Cu_2O 比 CuO 稳定

$$(5) \text{Cu}_3\text{N} \quad 6 \sqrt[3]{\frac{206}{8aN_A}} \times 10^{10}$$

【解析】A 的原子核外电子只有一种运动状态, 故 A 为 H; D、E、F 同周期, E 核外 s、p 能级的电子总数相等, 故 E 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 或 $1s^2 2s^2 2p^4$, 即 E 为 Mg 或 O, B、C 的价电子层中未成对电子数都是 2, 且 B、C 原子序数小于 E, 则 E 为 Mg; C 的原子序数大于 B, 则 B 原子的核外电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^2$, C 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 故 B 为 C, C 为 O; F 与 E 同周期, 且 F 的第一电离能小于 E, 原子序数大于 E, 可知 F 为 Al, 则 D 为 Na; G 的 +1 价离子的各能层内均为全充满状态, 则 G 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 即 G 为 Cu。

(1) Mg 的基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$;

(2) 含有钠元素的盐的焰色反应为黄色, 许多金属形成的盐都可以发生焰色反应, 原因是电子由高能级跃迁到低能级时, 以光的形式释放能量;

(3) 依据题意可推知该物质为 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, 与水反应的化学方程式为 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CH}_4 \uparrow$;

(4) Cu^{2+} 价电子排布式为 $3d^9$, 而 Cu^+ 的价电子排布式为 $3d^{10}$, Cu^+ 达到全充满的稳定状态, 所以 Cu_2O 比 CuO 稳定;

(5) 根据题中给出的晶胞结构图可知, 每个晶胞中有 1 个 N, 3 个 Cu, 则该化合物的化学式为 Cu_3N ; 氮原子的配位数即与氮原子等距紧邻的 Cu 原子数目为 6; Cu 和 N 最近的距离应为该晶胞棱长的一半, 故 Cu 和 N 最近的距离为 $\sqrt[3]{\frac{206}{8aN_A}} \times 10^{10}$ pm。

练提分

P2

- 1.D **【解析】**A 项只能表示最外层电子数; B 项只表示核外的电子分层排布情况; C 项具体到各能级的电子数; 而 D 项包含了能层、能级以及轨道内电子的自旋状态, 故选项 D 符合题意。
- 2.B **【解析】**排布在 2s 轨道上的电子, 可以判断其在第二电子层, s 能级电子云的形状为球形, 不能确定电子的自旋方向, 故 B 项符合题意。
- 3.A **【解析】**在多电子原子中, 轨道能量是由能层和能级决定的。一般情况下, 能层数越大, 轨道能量越高; 能层数相同, 能级数越大, 轨道能量越高, A 项正确。
- 4.A **【解析】** P_x 和 P_y 在 xy 平面上, $3P_z$ 轨道沿 z 轴方向伸展, 垂直于 xy 平面, 故该轨道上的电子不可能出现在 xy 平面上, s 轨道电子云为球形, 各个方向都有, 故 A 项符合题意。
- 5.C **【解析】**由题给信息知, 该原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 共有 14 个电子, 为硅原子, 共有 2 种轨道, s 轨道为球形, 只有 1 种伸展方向, p 轨道有 3 种伸展方向, 则共有 4 种不同的伸展方向, A 项正确; 电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 有 5 种不同能量的电子, B 项正确; 电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 则核外有 3 个电子层, 有 3 种不同的运动范围, C 项错误; 硅原子核外有 14 个电子, 故有 14 种不同运动状态的电子, D 项正确。
- 6.A **【解析】**若 $X=18$, 则原子核外各层电子数分别为 2、8、8, 应

为 Ar, 故 A 项不可能, 符合题意; 若 $X=20$, 则原子核外各层电子数分别为 2、8、8、2, 3d 能级上的电子数为 0, 故 B 项可能; 若 $X=25$, 则原子核外各层电子数分别为 2、8、13、2, 应为 Mn, 3d 能级上的电子数为 5, 故 C 项可能; 若 $X=30$, 则原子核外各层电子数分别为 2、8、18、2, 应为 Zn, 3d 能级上的电子数为 10, 故 D 项可能。

7.C **【解析】**次氯酸的电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$, A 项错误; 书写基态铜原子的价电子轨道表示式时, 应先排满 3d 轨道, 然后再排 4s 轨道, B 项错误; F^- 最外层有 8 个电子, D 项错误, 故 C 项符合题意。

8.C **【解析】**基态原子 4s 能级只有 1 个电子分两种情况。情况之一是按照能级顺序正常填充: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, 为 $_{19}\text{K}$ 元素; 情况之二是按照洪特规则的特例填充: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 分别为 $_{24}\text{Cr}$ 和 $_{29}\text{Cu}$, 故 C 项正确。

9.B **【解析】**钒元素的原子序数为 23, 可根据电子排布规律写出基态钒原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, 则其价电子排布式为 $3d^3 4s^2$ 。

10.D **【解析】**该原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, 原子轨道总数为 $1+1+3+1+3=9$, 故选 D。

11.D **【解析】**O 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 未成对电子数为 2; P 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, 未成对电子数为 3; Mn 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, 未成对电子数为 5; Cr 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 未成对电子数是 6。

12.C **【解析】**A 项中 3p 能级有一个空轨道, 根据洪特规则只能

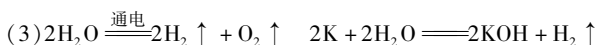
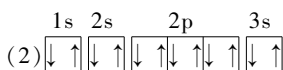
为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \square \\ \hline \end{array}$, 又根据能量最低原理, 能量低于 3p 能级的轨道均已充满, 即其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, A 项属于同种元素的原子; B 项中 2p 能级有一个未成对电子但无空轨道, 即为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$, 其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$, 也为同种元素的原子; C 项中 M 层有 3s、3p、3d 三个能级, 全充满应为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$, 与电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 的原子不是同种元素的原子; D 中最外层电子排布式为 $4s^2 4p^5$ 的原子, 其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$, 最外层电子数为 7, 核外电子总数为 35, 正好符合前者是后者的 $\frac{1}{5}$ 这一关系, 故为同种元素的原子。

13.9 $2 \quad 2s^2 2p^5$ **【解析】**基态氟原子核外有 9 个电子, 则其核外电子的运动状态有 9 种; 氟原子核外含有 s 轨道和 p 轨道 2 种原子轨道, 则其电子的电子云形状有 2 种; 氟原子的价电子有 7 个, 故其价电子排布式为 $2s^2 2p^5$ 。

14.(1) $5s^2 \quad 5 \quad (2) 1s^2 2s^2 2p^1 \quad 3 \quad (3) \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$

【解析】(1) 同主族元素最外层电子数相同, Sn 位于第五周期, 与 C 同主族, 则 Sn^{2+} 的最外层电子排布式为 $5s^2$; Cl^- 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, 有 1s、2s、2p、3s、3p 5 个填充电子的能级。(2) 基态硼原子的核外电子数为 5, 其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$, 不同能级上的电子具有不同的能量, 故有 3 种不同能量的电子。(3) Ni 原子的价电子排布式为 $3d^8 4s^2$, 故其价电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$ 。

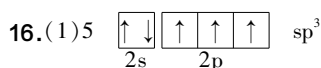
15. (1) KOH、KClO、KClO₃、HClO、HClO₃ (其他合理答案均可)



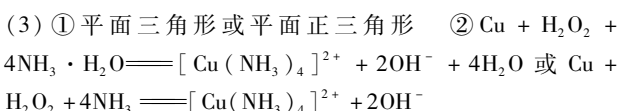
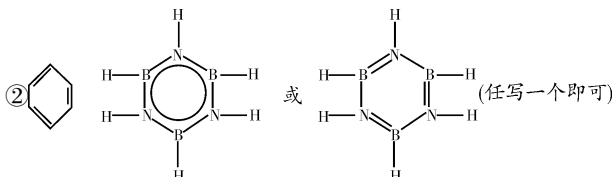
(4) 焰色 AgNO₃ 溶液 稀硝酸

(5) Ar 对太阳光进行光谱分析

【解析】A 元素的原子中只有一个能层且只含 1 个电子, A 是 H; B 元素的原子 3p 轨道上得到 1 个电子后不能再容纳外来电子, 则 3p 轨道上原有 5 个电子, B 是 Cl; C 元素的原子 2p 轨道上有 1 个电子的自旋方向与其他电子的自旋方向相反, 说明该原子的 2p 轨道上有 4 个电子, C 是 O; D 元素的原子第三能层上有 8 个电子, 第四能层上只有 1 个电子, 则 D 是 K; E 元素原子的价电子排布式为 3s²3p⁶, E 是 Ar; F 为金属元素且原子核外 p 电子数和 s 电子数相等, 则 F 元素原子的核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s², F 为 Mg。




(2) ①是 B < C < O < N

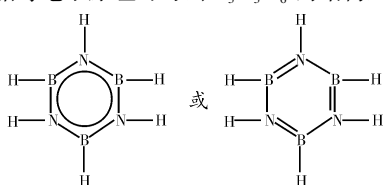


③ $\frac{206}{N_A \times 2\sqrt{2} \times a^3} \times 10^{30} \text{ g/cm}^3$

【解析】(1) 基态硼原子核外有 5 个电子, 故核外电子有 5 种不同的运动状态; 基态氮原子核外有 7 个电子, 其价电子排布图为 $\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 2s & 2p & & \end{array}$; (CH₃)₂NNH₂ 中 2 个 N 原子均形成 3 个键, 均含有 1 对孤对电子, 价层电子对数均为 4, 所以 N 原子的杂化方式为 sp³。

(2) ① B 的最外层电子数为 3, 能形成 3 个共价键, 化合物 H₃BNH₃ 中 B 与 H 形成 3 个共价键, B 原子的空轨道与 N 原子的孤对电子形成配位键; 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, 但第 II A 族, 第 V A 族元素的第一电离能大于相邻元素, 这几种元素都是第二周期元素, B、C、N、O 的族序数分别是第 III A 族、第 IV A 族、第 V A 族、第 VI A 族, 所以 B、C、N、O 的第一电离能由小到大的顺序为 B < C < O < N;

② 与 B₃N₃H₆ 互为等电子体的分子是 , B₃N₃H₆ 为非极性分子, 根据等电子原理可写出 B₃N₃H₆ 的结构式为



(3) ① SeO₃ 分子的立体构型为平面三角形 (或平面正三角

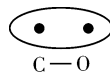
形); ② 金属铜投入氨水与 H₂O₂ 的混合溶液中, 发生反应的离子方程式为 $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$; ③ 由铜合金的晶胞结构可知该铜合金的分子式为 Cu₃N, 该晶胞中距离最近的铜原子和氮原子核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, 则晶胞边长为 $\sqrt{2}a$ pm, 故该晶体的密度为


$$\frac{206}{N_A \times 2\sqrt{2} \times a^3} \times 10^{30} \text{ g/cm}^3$$

17. (1) 4s²4p³ sp³ (2) 2

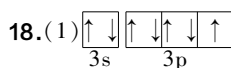
(3) O N 乙醇分子极性比水分子极性弱, 加入乙醇降低溶剂的极性, 从而减小溶质的溶解度

【解析】(1) 基态砷原子的电子排布式为 [Ar]3d¹⁰4s²4p³, 故其价电子排布式为 4s²4p³, As 与 S 形成 3 个共价键, 另外还有 1 个孤电子对, 所以 As 的杂化方式为 sp³ 杂化;

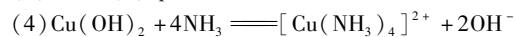


(2) CO 的结构式可以表示为 , 其中椭圆框表示 π 键, 则 1 个 CO 分子中含有的 π 键数目为 2 个;

(3) 配合物 [Cu(NH₃)₄]SO₄ · H₂O 晶体中所含的非金属元素有 N、H、S、O 元素, 其中非金属性最强的是 O 元素, 则电负性最大的是 O; N 元素原子的 2p 轨道为半充满状态, 其第一电离能最大; 乙醇分子极性比水分子极性弱, 加入乙醇降低溶剂的极性, 从而减小溶质的溶解度, 析出 [Cu(NH₃)₄]SO₄ · H₂O 晶体。



(2) 3:2 (3) sp² 34%



(5) 4 面心立方最密堆积 $\frac{4M}{\rho a^3}$

【解析】原子序数依次增大的四种元素 A、B、C、D 分别处于第一至第四周期, 自然界中存在多种 A 的化合物, 则 A 为氢元素; B 原子核外电子有 6 种不同的运动状态, 即核外有 6 个电子, 则 B 为碳元素; D 的基态原子的最外能层只有一个电子, 其他能层均已充满电子, D 原子价电子排布式为 3d¹⁰4s¹, 则 D 为铜元素; 结合题给信息可知, C 只能处于第三周期, B 与 C 可形成正四面体形分子, 则 C 为氯元素。 (1) 四种元素中电负性最大的是 Cl, 其基态原子的价电子排布式为 3s²3p⁵, 基态原子的价电子排布图为 $\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ 3s & 3p & \end{array}$ 。

(2) C₂H₂ 的结构式为 H—C≡C—H, 单键为 σ 键, 1 个三键中含有 1 个 σ 键、2 个 π 键, 则一个 C₂H₂ 分子中含有的 σ 键、π 键数目之比为 3:2。 (3) 根据题图一可知, 碳原子采取 sp² 杂化; 题图二晶胞中每个 C 原子与周围 4 个 C 原子形成正四面体结构, 正四面体中心原子与晶胞顶点原子连线在晶胞体对角线上, 且为晶胞体对角线长度的 $\frac{1}{4}$, 令碳原子半径为 r, 故晶胞的棱长为

$$\frac{8\sqrt{3}r}{3}, \text{晶胞中 C 原子数目} = 4 + 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 8, \text{则晶胞中}$$

$$\text{碳原子总体积} = 8 \times \frac{4}{3} \pi r^3, \text{故晶胞的空间利用率} = 8 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \div$$

$$\left(\frac{8\sqrt{3}\pi r}{3}\right)^3 \times 100\% = 34\%。$$
 (5) 由晶胞结构示意图可知, 晶体

的堆积模型为面心立方最密堆积, 晶胞中原子数目为 $6 \times \frac{1}{2} +$

$8 \times \frac{1}{8} = 4$, 晶胞质量为 $4 \times \frac{M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A}$ (设 N_A 为阿伏伽德罗常数), 晶胞体积为 $(a \text{ cm})^3$, 则 $4 \times \frac{M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A} = \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (a \text{ cm})^3$, 故 $N_A = \frac{4M}{\rho a^3} \text{ mol}^{-1}$ 。

19. (1) 洪特规则 $3d^5 4s^1$ (2) $N > O > C$ (3) sp^2 3

(4) $<$ F 电负性比 H 大, NF_3 中 N 周围电子密度小于 NH_3 中 N 周围电子密度 (5) 2

(6) ① CO_2 、 CNO^- ② $8 \frac{4 \times 62}{6.02 \times 10^{23} \times (566 \times 10^{-10})^3}$

【解析】(1) N 原子 2p 能级上的 3 个电子分别单独占据一个轨道, 符合洪特规则; 前四周期元素中, 基态原子核外电子排布中单电子数最多的元素为 Cr, 由洪特规则特例可知, Cr 的价电子排布式为 $3d^5 4s^1$ 。(2) 同周期中, 元素第一电离能随原子序数的增大呈增大趋势, 氮元素 2p 能级为半充满稳定状态, 第一电离能大于同周期相邻元素, 故第一电离能: $N > O > C$ 。(3) N_2F_2 的结构式为 $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$, 分子中 N 原子含有 1 对孤电子对, 则 N 原子的杂化方式是 sp^2 杂化, 故 1 mol N_2F_2 含有 3 mol σ 键。(5) NH_4BF_4 中铵根离子中含有 1 个配位键, B 原子与 F 原子之间形成 1 个配位键, 故 1 mol NH_4BF_4 中含有 2 mol 配位键。(6) ①与 N_3^- 互为等电子体的分子和离子为 CO_2 、 CNO^- 等。②晶胞中白色球数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 黑色球数目为 8, Na^+ 与 O^{2-} 数目之比为 2:1, 则白色球为 O^{2-} , 黑色球为 Na^+ , 白色球配位数为 8; 晶胞质量为 $4 \times \frac{62}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$, 则晶胞密度为 $4 \times \frac{62}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \div (566 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = \frac{4 \times 62}{6.02 \times 10^{23} \times (566 \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

20. (1) sp^3 (2) 氢键 (3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ 或 $[\text{Ar}] 3d^1$

(4) AC (5) ① $12 \quad 0.71 \times \sqrt{2} \times 10^{-7}$ (或 $7.1 \times \sqrt{2} \times 10^{-8}$ 等合理计算表达式均可) ② 分子间作用力 ③ C_{60} 的摩尔质量大于 C 的摩尔质量, C_{60} 分子间作用力较大, 间距较小

【解析】(1) 硫原子与周围原子形成 4 个 σ 键, 无孤电子对, 因此杂化轨道数为 4, 即杂化类型为 sp^3 ; (2) 羟基间的相互作用力是氢键; (3) Sc 位于第四周期第 III B 族, 原子序数为 21, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$, 因此 Sc^{2+} 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ 或 $[\text{Ar}] 3d^1$; (4) A 项, 根据题图 c, 一个碳原子有 $3/2$ 个 σ 键, π 键的数目是 $1/2$, 因此比值为 3:1, 正确; B 项, 同周期从左到右电负性逐渐增强, 即 $\text{Cl} > \text{S}$, 错误; C 项, 等电子体是指原子总数相等, 价电子总数相等的微粒, 等电子体的结构相似, CO_2 是直线形分子, 因此 SCN^- 、 N_3^- 的空间构型也为直线形, 正确; D 项, 苯是含 C—H 极性键的对称结构, 属于非极性分子, 错误; (5) ①根据晶胞可知, 与每个 C_{60} 分子距离最近且相等的 C_{60} 分子在下层有 4 个, 同一平面有 4 个, 上层有 4 个, 共有 12 个, 最近的距离为面对角线的一半, 即为 $0.71 \times \sqrt{2} \times 10^{-7} \text{ cm}$; ② C_{60} 晶体属于分子晶体, 微粒间的作用力是分子间作用力; ③ C_{60} 的摩尔质量大于 C 的摩尔质量, C_{60} 分子间作用力较大, 间距较小。

练真题

P5

1.A **【解析】**磷的质子数为 15, 质量数为 31, 该粒子可表示为 ${}_{15}^{31}\text{P}$,

A 项正确。B 项, 氟原子的结构示意图为 $(+9) \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \end{array}$; C 项, CaCl_2 的电子式为 $[\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^- \text{Ca}^{2+} [\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^-$; D 项, 明矾的化学式为 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, B、C、D 项均错误。

2.D **【解析】** ${}^{18}\text{O}_3$ 中子数为 $(18-8) \times 3 = 30$, 故 A 错误; ${}^2\text{H}_2{}^{17}\text{O}_2$ 中子数为 $(2-1) \times 2 + (17-8) \times 2 = 20$, 故 B 错误; ${}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}_2$ 中子数为 $(14-7) + (16-8) \times 2 = 23$, 故 C 错误; ${}^{14}\text{C}{}^{16}\text{O}_2$ 中子数为 $(14-6) + (16-8) \times 2 = 24$, 故 D 正确。

3.C **【解析】**A 项, 元素符号的左上角应为质量数, 该氯原子应表示为 ${}^{37}_{17}\text{Cl}$, A 项错误; B 项, Cl^- 的结构示意图为 $(+17) \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \end{array}$, B 项错误; D 项, 氯乙烯分子的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, D 项错误; C 项符合题意。

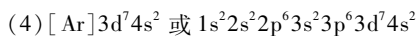
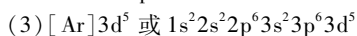
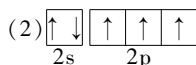
4.B **【解析】**中子数为 10 的氧原子为 ${}^{18}_8\text{O}$, 故 A 项错误; 硫化钠是离子化合物, 其电子式为 $\text{Na}^+ [\text{:}\ddot{\text{S}}\text{:}]^{2-} \text{Na}^+$, 故 C 项错误; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 是甲酸甲酯的分子式, 甲酸甲酯的结构简式为 HCOOCH_3 , 故 D 项错误。

5.D **【解析】**X 最外层电子数是其电子层数的 2 倍, 若 X 有 1 个电子层, X 是氦, 若 X 有 2 个电子层, X 是碳, 若 X 有 3 个电子层, X 是硫。但 X、Y、Z、W 四种都是短周期主族元素, 其原子序数依次增大, 所以 X 只能是碳。X、Y 的核电荷数之比为 3:4, 故 Y 是氧。金属单质 Z 在空气中燃烧的产物可与水发生氧化还原反应, 则可推知是 Na_2O_2 与水反应, 故 Z 是钠。W 的最外层是 8 电子结构, 结合题意可推知 W 为氯。一般条件下, CO 不与 NaOH 反应, A 项错误; 碳的原子半径大于氧的原子半径, B 项错误; Na_2O 中只存在离子键, 而 NaClO_3 中既存在离子键, 也存在共价键, C 项错误; O_3 、 Cl_2 、 ClO_2 等均可作水的消毒剂, 故 D 项正确。

6.B **【解析】**短周期主族元素中, 原子半径最大的是钠, 故 X 是 Na; 原子序数比 Na 大且能与 Na 形成离子化合物的, 在第三周期中只有 S 和 Cl, 但 Na_2S 溶于水呈碱性, 而 NaCl 的水溶液呈中性, 故 Z 是 Cl; 由于 Y 位于 Na、Cl 两元素之间, W 与 Y 同族, 且 W 与 Na 的简单离子具有相同电子层结构, 所以 W 是 O, Y 是 S。A 项, 简单离子半径: $\text{O}^{2-} > \text{Na}^+$, $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$, 故 A 项错误; Na_2O 、 Na_2O_2 溶于水后均生成 NaOH, 溶液呈碱性, B 项正确; 气态氢化物的热稳定性: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$, C 项错误; 最高价氧化物的水化物的酸性: $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$, 故 D 项错误。

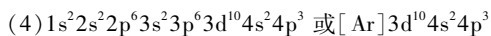
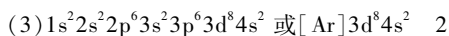
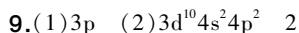
7.B **【解析】**W、X、Y、Z 均为短周期主族元素, 原子核外 L 电子层的电子数分别为 0, 5, 8, 8, 可判断出 W 为氢元素, X 为氮元素, Y、Z 均处于第三周期。四种元素的最外层电子数之和为 18, 则 Y、Z 的最外层电子数之和为 $18-1-5=12$, 所以 Y、Z 的最外层电子数只能是 $5+7=12$, 即 Y 是磷元素, Z 是氯元素。单质沸点: $\text{N}_2 > \text{H}_2$, A 项错误; 非金属性: $\text{Cl} > \text{H}$, 阴离子还原性: $\text{H}^- > \text{Cl}^-$, B 项正确; 最高价氧化物对应水化物的酸性: $\text{HClO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$, 但 HClO 酸性弱于 H_3PO_4 , 所以 C 项错误; N 和 P 元素可以存在于同一离子化合物中, 如 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 故 D 项错误。

8.(1) ①A ②N 球形



【解析】(1)①根据红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫七色光中紫色的波长最小,级为 380~440 nm,故 A 项正确;②K 为 19 号元素,K 的核外电子排布式为 2、8、8、1,最高能层为 N 层,此层电子为 $4s^1$,电子云轮廓图形状为球形。(2)氮原子价电子排布式为 $2s^2 2p^3$,根据洪特规则和泡利不相容原理可写出其轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & \end{array}$ 。(3)铁为 26 号元素,价层电子数为 $26 -$

$18 = 8$,价电子排布式为 $3d^6 4s^2$,失去电子时,先失去 4s 能级上的电子,然后失去 3d 能级上的电子,则 Fe^{3+} 基态核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^5$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 。(4)Co 是第四周期 V Ⅲ族的 27 号元素,基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$ 。



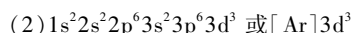
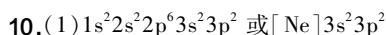
【解析】(1)氯原子核外有 17 个电子,电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,所以氯原子核外电子能量最高的是 3p 能级。

(2)在元素周期表中,锆位于第三周期 IV A 族,锆的原子序数为 32,基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^2$,由于 4p 能级有 3 个能量相同的轨道,根据洪特规则,4p 能级上 2 个电子分别占据两个轨道且自

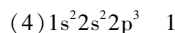
旋方向相同,故未成对电子数为 2。

(3)Ni 元素原子核外有 28 个电子,电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ 。3d 能级上有 2 个未成对电子

(4)As 位于第四周期 V A 族,砷的原子序数为 33,其基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$ 。



(3)电子云 2



【解析】(1)根据题目信息可推知 X、Z、Q、R、T、U 分别为 C、F、Mg、Si、P、Cl。R 为 Si,是 14 号元素,有 3 个能层,故其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 或 $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ 。(2)Cr 为 24 号元素,基态 Cr 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 或 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$,形成离子时,先失去最外层上的电子,所以 Cr^{3+} 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ 或 $[\text{Ar}]3d^3$ 。(3)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电子云形象化描述。根据碳的基态原子核外电子排布图可知,自旋相反的电子有 2 对。(4)N 元素的原子序数为 7,基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$;Cu 元素位于第四周期 I B 族,基态原子核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,最外层有 1 个电子。

专题 2 原子结构与元素的性质

练考点

P7

- 1.D **【解析】**s 区中氢元素属于非金属元素,A 项错误;p 区中铅、锆等属于金属元素,B 项错误;d 区中铬的价电子排布式为 $3d^5 4s^1$,满足洪特规则特例,C 项错误;元素周期表的分区依据是除 ds 区外,根据构造原理,以最后填入电子的轨道能级符号作为区的名称,D 项正确。
- 2.B **【解析】**第一电离能越小,表明该元素原子越易失去电子,活泼性越强,A 项正确;除稀有气体元素外,同周期元素的原子半径从左到右逐渐减小,第一电离能一般来说依次增大,但有反常,如第一电离能: $\text{N} > \text{O}$ 、 $\text{Mg} > \text{Al}$,B 项错误;C 项所述元素为 0 族元素,性质稳定,第一电离能都较大,C 项正确;同一元素,由于首先失去的电子是能量最高的电子,故第一电离能较小,以后再失去的电子都是能量较低电子,所需要的能量较多;同时,失去电子后离子所带正电荷对电子的吸引更强,从而使电离能越来越大,故 D 项正确。
- 3.B **【解析】**同一周期元素的原子,其第一电离能随着原子序数的增大而呈增大的趋势,但第 II A 族元素的第一电离能大于第 III A 族的,A 项错误;同一周期元素,其电负性随着原子序数的增大而增大,B 项正确;除稀有气体元素外,同一周期元素,其原子半径随着原子序数的增大而减小,C 项错误;同一周期元素随原子序数的增大,金属元素原子形成简单离子失电子数增加,非金属元素原子形成简单离子得电子数减少,D 项错误。
- 4.B **【解析】**V 的核电荷数为 23,其核外电子排布式为

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$,则在元素周期表中位于第四周期 V B 族,属于 d 区,故选 B。

- 5.A **【解析】**由电子排布式可知,A 项中原子为 P,处于第三周期 V A 族;B 项中原子为 N,处于二周期 V A 族;C 项中原子为 O,处于二周期 VI A 族;D 项中原子为 S,处于三周期 VI A 族。同周期的主族元素随原子序数增大原子半径减小,同主族元素自上而下原子半径增大,故原子半径: $\text{P} > \text{S} > \text{N} > \text{O}$,故 A 项正确。
- 6.C **【解析】**价电子排布式为 $3s^2 3p^1$ 的元素为 Al,价电子排布式为 $3s^2 3p^2$ 的元素为 Si,价电子排布式为 $3s^2 3p^3$ 的元素为 P,价电子排布式为 $3s^2 3p^4$ 的元素为 S。四种元素位于同一周期,同周期元素,元素的第一电离能随原子序数的增大而增大,但是 $3s^2 3p^3$ 中 3p 轨道为半充满稳定状态,难以失去电子,所以第一电离能 P 大于 S,C 正确。
- 7.A **【解析】**K、Na、Li 处于同一主族,同主族元素自上而下原子半径依次增大,第一电离能逐渐降低,故 K、Na、Li 元素的第一电离能逐渐增大,A 正确;Al、Mg、Na 属于同周期元素且原子序数依次减小,原子半径依次增大,同周期元素的第一电离能随原子序数的增大而增大,但第 II A 族元素的 ns 轨道处于全充满状态,第一电离能大于第 III A 族,所以第一电离能: $\text{Mg} > \text{Al} > \text{Na}$,B 错误;C、N、O 属于同周期元素且原子序数依次增大,原子半径依次减小,同周期元素的第一电离能随原子序数的增大而呈增大趋势,但第 II A 族、第 V A 族元素的第一电离能大于相邻元素,故第一电离能顺序为 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$,C 错误;Cl、S、

- P 属于同周期元素,原子序数依次减小,原子半径依次增大,同周期自左而右元素的第一电离能呈增大趋势,但 P 原子最外层 3p 能级容纳 3 个电子,为半充满稳定状态,第一电离能高于同周期相邻元素,故第一电离能:Cl > P > S, D 错误。
- 8.B 【解析】由表中数据可知,元素的第一、第二电离能都较小,最外层应有 2 个电子,最高正价为 +2 价,应为第 II A 族元素, A、C 错误; B 正确; R 元素可能是 Mg, D 错误。
- 9.C 【解析】A 项, M 为 Be, N 为 He, 两者不属于同主族, 错误; B 项, 前者属于原子, 后者属于离子, 性质不相似, 错误; C 项, 推断出 M 为 O, N 为 S, 属于同主族, 性质具有相似性, 正确; D 项, 有可能 M 为 B、F, N 为 Al、Cl, 不一定属于同一主族, 错误。
- 10.D 【解析】根据核外电子排布式可知①是 S, ②是 P, ③是 F。F 无正价, A 项错误; 同周期自左向右原子半径逐渐减小, 同主族自上而下原子半径逐渐增大, 则原子半径: ② > ① > ③, B 项错误; 同周期自左向右电负性增大, 同主族自上而下电负性减小, 则电负性: ③ > ① > ②, C 项错误; 同周期自左向右第一电离能呈增大趋势, 但 P 的 3p 轨道电子处于半充满状态, 稳定性强, 第一电离能大于 S, 则第一电离能: ③ > ② > ①, D 项正确。
- 11.A 【解析】第 VIA 族元素的氢化物中, 稳定性最强的是 H₂O, 氧元素电负性很大, 水分子之间存在氢键, 沸点比同主族其他元素氢化物的沸点要高, A 项正确; 同周期第 I A 族元素的金属性比第 II A 族元素的金属性强, 若不为同一周期, 则不一定, 如金属性 Ca > Na, B 项错误; 同周期自左而右, 非金属性逐渐增强, 非金属性越强, 其最高价氧化物对应水化物的酸性越强, C 项错误; 离子半径: Cl⁻ > Na⁺, D 项错误。
- 12.D 【解析】某元素的基态原子的价电子排布式为 4f⁷5d¹6s², 则该元素为 Gd, 属于镧系元素, 该元素位于周期表中第六周期 III B 族, A 项正确; 在元素周期表中, s 区、d 区和 ds 区的元素都是金属元素(氢元素除外), B 项正确; C 项所给电子排布图违背了泡利原理, 同一个轨道里的电子自旋方向应相反, C 项正确; Xe 是稀有气体元素, He 的核外电子排布式是 1s², D 项错误。
- 13.D 【解析】主族元素原子的第一电离能、电负性变化趋势基本相同, 但电离能变化有特例, 如电负性: O > N, 但第一电离能: O < N, A 项错误; 在元素周期表中, 同周期主族元素电负性从左到右越来越大, B 项错误; 通常电负性小于 1.8 的元素是金属元素, 电负性大于 1.8 的元素是非金属元素, 但有些金属元素的电负性大于非金属元素的电负性, C 项错误; 在形成化合物时, 电负性越小的元素对电子的吸引能力越小, 越容易显正价, D 项正确。
- 14.C 【解析】x 的阴离子与 y 的阳离子具有相同的电子层结构, 离子核外电子数目相等, 则 y 处于 x 的下一周期, x 为非金属元素, 最外层电子数较多, y 为金属元素, 最外层电子数相对较少。y 元素处于 x 元素的下一周期, x 为非金属元素, 原子半径小于同周期与 y 处于同主族的元素, 故原子半径: y > x, A 项错误; x 为非金属元素, y 为金属元素, 故 x 的电负性大于 y 的电负性, B 项错误; x 为非金属元素, y 为金属元素, 故 x 的第一电离能大于 y 的第一电离能, C 项正确; x 为非金属元素, y 为金属元素, 故 x 单质的氧化性强于 y 单质的氧化性, D 项错误。
- 15.A 【解析】A 元素的阳离子与 B 元素的阴离子具有相同的电子层结构, 则 A 在 B 的下一周期, 则原子半径: A > B, 原子序数: A > B, 离子半径: A < B。当原子最外层电子数大于 4 时, 易失去最外层电子形成阳离子; 当原子最外层电子数小于 4 时, 易得到电子形成阴离子, 则原子最外层电子数: A < B。A、B 原子最外层电子数不能确定, 则元素的化合价关系不能确定, 故⑤错误。A 能形成阳离子, 说明 A 易失去电子, 具有较强的金属性, 其电负性较小; B 能形成阴离子, 说明 B 易得到电子, 其电负性较大, 故 A 的电负性小于 B 的电负性, 故⑥正确。A 易失去电子, 第一电离能较小; B 易得电子, 说明难以失去电子, 第一电离能较大, 故 A 的第一电离能小于 B 的第一电离能, 故⑦错误。所以 A 项符合题意。
- 16.B 【解析】X、Y、Z、W 为四种短周期主族元素, Z 元素原子核外 K 层与 M 层电子数相等, 则 Z 原子 M 层电子数为 2, 故 Z 为 Mg, 由元素周期表中的相对位置可知, W 为 Al、X 为 C、Y 为 N。氮元素最高价氧化物对应的水化物化学式为 HNO₃, 故 A 项错误。同周期元素自左而右原子半径逐渐减小, 同主族元素自上而下原子半径逐渐增大, 故原子半径: N < C < Al < Mg, 故 B 项正确。常温下, 铝与浓硝酸发生钝化反应, 故 C 项错误。C 的氧化物为二氧化碳和一氧化碳, 含共价键; Mg 的氧化物为氧化镁, 含离子键, 故 D 项错误。
- 17.(1) 四 III A p (2) F 1s² 3s² 3p⁵
(3) 3 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 2 8
- 【解析】(1) 某元素原子的价电子构型为 4s² 4p¹, 则电子层数为 4, 最外层电子数为 3, 则其在周期表中的位置是第四周期 III A 族, 为 Ga; 该元素最后填充的为 p 电子, 故属于 p 区元素。
- (2) 元素非金属性越强电负性越大, 周期表中非金属性最强的为 F, 所以 F 的电负性最大; 元素的第一电离能是指气态原子失去 1 个电子形成气态阳离子克服原子核的引力所消耗的能量, 原子越稳定其第一电离能越大, He 为稀有气体中原子半径最小的, 最难失去 1 个电子, 所以 He 的第一电离能最大, 其电子排布式为 1s²; 除稀有气体外, 同周期从左到右原子半径依次减小, 所以第三周期原子半径最小的元素为 Cl, 其价电子排布式为 3s² 3p⁵。
- (3) 第四周期元素的基态原子核外电子排布中 4s 轨道上只有 1 个电子的元素有 K、Cr、Cu 3 种。Cu 失去 4s 轨道上 1 个电子形成 Cu⁺, 则 Cu⁺ 的核外电子排布式为 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰。第四周期元素中属于 s 区的元素有 K、Ca 2 种; 属于 d 区的元素是第 III B 族到第 VII B 族及第 VIII 族, 共有 8 种元素。
- 18.(1) Mg 小于 Mg、Al 位于同一周期, Mg 最外层电子排布式为 3s², 而 Al 最外层电子排布式为 3s² 3p¹, 当 3p 处于全充满、半充满或全空时较稳定, 因此, 失去 p 能级的 1 个电子相对比较容易, 故 Al 原子的第一电离能小于 738 kJ · mol⁻¹
- (2) 3 如图所示
-
- (3) D
- 【解析】(1) M 的第三电离能突增, 则 M 最外层有 2 个电子, 故 M 为 Mg。(2) 同一周期中元素的第一电离能随原子序数

递增,呈现逐渐升高的趋势,但是在第二周期中,Be 的第一电离能大于 B,N 的第一电离能大于 O,故第一电离能介于 B 和 N 之间的有 Be、C、O 三种。(3)A 为 N,A、C 为第 V A 族元素,其第一电离能大于第 VI A 族的,同一主族从上往下第一电离能逐渐减小,所以 D 的电离能最小。

19.(1)F (2) > Mg 的价电子排布式为 $3s^2$,3s 轨道全充满,是较稳定结构

(3) $O > P > Al$ (4) $H_2SO_4 > H_3PO_4 > Mg(OH)_2$

(5) $3H^+ + Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3H_2O$

【解析】原子序数依次增大的短周期元素 A、B、C、D、E、G,A、B 的阴离子与 C、D 的阳离子的电子排布式均为 $1s^2 2s^2 2p^6$,A 原子核外有 2 个未成对电子,则 A 为 O,B 为 F;C 单质可与热水反应但不能与冷水反应,则 C 为 Mg,D 为 Al;E、G 原子在基态时填充电子的轨道有 9 个,且 E 原子核外有 3 个未成对电子,则 E 为 P;G 能与 A 形成相同价态的阴离子,且 A 离子半径小于 G 离子,则 G 为 S 元素。

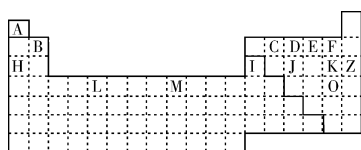
(1)O、F、Mg、Al、P、S 六种元素中,非金属性最强的是 F,故其第一电离能最大。

(2)基态 Mg 原子最外层电子排布式为 $3s^2$,处于较稳定状态,所以 Mg 的第一电离能大于 Al。

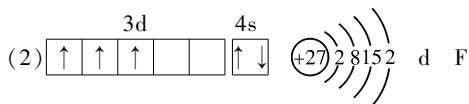
(3)非金属性越强,元素的电负性越大,非金属性: $O > P > Al$,所以三种元素电负性从大到小的顺序是 $O > P > Al$ 。

(4)元素非金属性越强,其最高价氧化物对应的水化物的酸性越强,而元素非金属性: $S > P > Mg$,所以酸性强弱的顺序为 $H_2SO_4 > H_3PO_4 > Mg(OH)_2$ 。

(5)D、G 元素的最高价氧化物对应的水化物分别是 $Al(OH)_3$ 和 H_2SO_4 ,两者反应的离子方程式为 $3H^+ + Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3H_2O$ 。



20.(1) s 区、p 区



F > N > O > C

(3) NH_3 (4) $Be(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons BeO_2^{2-} + 2H_2O$

(5) $Na > P > O > H$ $Cl^- > O^{2-} > F^- > Na^+$ (6) BC

【解析】(1)金属元素与非金属元素的分界线是非金属元素氢、硼、硅、砷、碲、砹与金属元素锂、铝、镓、铟、铊之间的分界线;元素周期表的 5 个区为 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)根据元素在元素周期表中的位置可知,A 是 H 元素,B 是 Be 元素,C 是 C(碳)元素,D 是 N 元素,E 是 O 元素,F 是 F(氟)元素,H 是 Na 元素,I 是 Al 元素,J 是 P 元素,K 是 Cl 元素,Z 是 Ar 元素,L 是 V 元素,M 是 Co 元素,O 是 Br 元素。元素 L 为 V,是 23 号元素,位于第四周期 VB 族,则 V 的价电子排布图为 $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow$;元素 M 为 27 号元素 Co,

位于第四周期 VIII 族,原子结构示意图为 $(+27) 2 8 15 2$,该元素最

后填充的为 3d 能级上的电子,故其位于 d 区。元素的非金属性越强,电负性越强,则上述元素中电负性最强的是 F。C、D、E、F 分别为 C、N、O、F 元素,同周期元素从左到右原子的第一电离能逐渐增大,但 N 元素的最外层 2p 能级有 3 个电子,处于半充满状态,第一电离能比相邻元素的第一电离能都大,则第一电离能的大小顺序为 $F > N > O > C$ 。

(3)D 的氢化物和 J 的氢化物分别为 NH_3 和 PH_3 ,非金属性: $N > P$,故氢化物稳定性更强的是 NH_3 。

(4)元素 I 与元素 B 的氢氧化物分别为 $Al(OH)_3$ 和 $Be(OH)_2$,它们有相似的性质,氢氧化铝能与 NaOH 反应生成偏铝酸钠和水,则 $Be(OH)_2$ 与 NaOH 溶液反应的离子方程式为 $Be(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons BeO_2^{2-} + 2H_2O$ 。

(5)一般来说,电子层数越多,微粒半径越大,电子层数相同时,原子序数越大,微粒半径越小,所以 A、E、H、J 四种元素的原子半径由大到小的排列顺序为 $Na > P > O > H$;核外电子排布相同的微粒,质子数越大,微粒半径越小,故 E、F、H、K 四种元素简单离子的半径由大到小的排列顺序为 $Cl^- > O^{2-} > F^- > Na^+$ 。

(6)密度属于物质的物理性质,而非金属性是物质的化学性质,A 错误;元素非金属性越强,其气态氢化物越稳定,B 正确;单质与氢反应越剧烈,元素非金属性越强,C 正确;元素和最高价氧化物对应的水化物酸性越强,元素的非金属性越强,D 错误;故选 BC。

21.(1)第四周期 II B 族 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

(2)HF 分子间存在氢键 (3)Ca K (4)提供空轨道

(5) $[H:]^- Ca^{2+} [:H]^- CaH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$

【解析】由题意知,A、B、C、D 四种元素均为第四周期元素,它们的原子最外层电子数依次为 2、2、1、7,A、C 两元素原子的次外层电子数为 8,则 A 为 Ca、C 为 K;B、D 两元素原子的次外层电子数为 18,则 B 为 Zn、D 为 Br;E、D 两元素处于同主族,且在该族元素中 E 的气态氢化物的沸点最高,则 E 为 F。

(1)B 为 Zn 元素,处于周期表中第四周期 II B 族,D 为 Br 元素,基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$;

(2)HF 分子间存在氢键,破坏它需要较高的能量,所以沸点在同主族元素的气态氢化物中最高;(3)同周期从左到右,元素的第一电离能呈增大趋势,故第一电离能: $Ca > K$;(4)含有孤对电子的原子与含有空轨道的原子能形成配位键;(5)氯化钙为离子化合物,钙失去 2 个电子给 H 原子,从而形成了 H^- 离子,其电子式为 $[H:]^- Ca^{2+} [:H]^-$;氯化钙与水反应生成氢氧化钙和氢气,其反应的化学方程式为 $CaH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$ 。

22.(1)错误 违背泡利原理 (2) CN^- 、 C_2^{2-}

(3)N Cu^{2+} 正四面体形 N O S

(4)甲醇分子间存在氢键,因此其沸点远大于乙烷 sp^3

(5)①2 ② $\frac{288}{(a \times 10^{-10})^3 N_A}$

【解析】(1)泡利原理:每个原子轨道上最多只能容纳 2 个自旋状态相反的电子。题图 1 中,有一个轨道上有两个自旋状态完全相同的电子,违背了泡利原理。

(2)原子个数相等、价电子总数相等的微粒互为等电子体,CO 分子中含有 2 个原子,价电子数为 10,与 CO 互为等电子体的离子有 CN^- 、 C_2^{2-} 等。

(3)配合物中含有孤电子对的原子和含有空轨道的原子之间

形成配位键,该配合物中 N 原子提供孤电子对,Cu²⁺ 接受电子对;SO₄²⁻ 中 S 原子价层电子对数是 4,且不含孤电子对,根据价层电子对互斥理论可知 SO₄²⁻ 的空间构型为正四面体;同一周期,元素的第一电离能随着原子序数增大呈增大趋势,但第 II A 族、第 V A 族元素第一电离能大于同周期相邻元素;同一主族元素,第一电离能随着原子序数增大而减小,所以第一电离能大小顺序是 N > O > S。

(4) 分子间氢键能使物质的溶、沸点升高。甲醇分子间能形成氢键,乙烷分子之间不能形成氢键,所以甲醇沸点高于乙烷;甲醇分子中 C 原子价层电子对数是 4,且不含孤电子对,根据价层电子对互斥理论知 C 原子杂化方式为 sp³。

(5) ①该晶胞中小球个数是 4,大球个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,根据化学式知,小球表示 Cu 原子,大球表示 O 原子,根据题图 2 知,每个亚铜离子连接 2 个氧离子,所以亚铜离子的配位数是 2;②晶胞体积 $V = (a \times 10^{-10} \text{ cm})^3$,晶胞密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{\frac{144}{N_A} \times 2}{(a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{288}{(a \times 10^{-10})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

23. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 或 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ 3p

(2) 硼原子的 I₃、I₄ 对应的 2 个电子分别处于不同的能层(或硼原子失去第 3 个电子后,达到稳定结构,不易再失去电子)

(3) B、C、N 的非金属性依次增强(或 H₃BO₃、H₂CO₃、HNO₃ 的非羟基氧原子个数依次为 0、1、2) (4) NCl₃

(5) 分子间作用力(或范德华力) 化学键(或共价键或极性共价键) CH₄ NH₃

(6) BN $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{100}{N_A \cdot \rho}} \times 10^{10}$

【解析】由于 A、B、C、D、E 为原子序数依次增大的前四周期元素,基态 B 原子核外电子占据 3 个能级且每个能级上电子数相等,则基态 B 原子核外电子排布式为 1s²2s²2p²,B 为 C 元素;基态 A 原子核外电子占据 3 个轨道,且 A 原子序数小于 B,则基态 A 原子核外电子排布式为 1s²2s²2p¹,A 为 B 元素;C 的双原子单质分子中 σ 键和 π 键数目之比为 1:2,则 C 为 N 元素;基态 E 原子核外有 6 个未成对电子,价电子排布式为 3d⁵4s¹,则 E 为 Cr 元素;D 的最高正化合价和最低负化合价之和等于 4,则 D 为 S 元素。

(1) E 为 Cr 元素,基态 Cr 原子的核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹ 或 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$;D 为 S 元素,基态 D 原子核外电子占据的能量最高的能级为 3p;

(2) 基态 B 原子核外电子排布式为 1s²2s²2p¹,所以硼原子失去第 3 个电子后,达到稳定结构(或硼原子的 I₃、I₄ 对应的 2 个电子分别处于不同的能层),不易再失去电子,因此硼原子的 I₃ 和 I₄ 之间差异最大;

(3) B、C、N 的非金属性依次增强[或含氧酸可表示为 (HO)_mRO_n,酸的强度与酸中的非羟基氧原子数 n 有关,n 越大,酸性越强,H₃BO₃、H₂CO₃、HNO₃ 的非羟基氧原子个数依次为 0、1、2],所以 B、C、N 元素的最高价氧化物对应的水化物酸性依次增强;

(4) BCl₃ 中硼原子价层电子对数 = $3 + \frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 3$,采用 sp² 杂化,分子构型为平面三角形;CCl₄ 分子中碳原子价

层电子对数 = $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$,采用 sp³ 杂化,分子构型为正四面体形;NCl₃ 分子中氮原子价层电子对数 = $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$,采用 sp³ 杂化,该分子中含有一个孤电子对,所以其空间构型是三角锥形;

(5) 已知 (SN)₄ 在高于 130℃ 时分解,此时破坏的是化学键(或共价键或极性共价键);在低于该温度发生的颜色变化中,破坏的作用力是分子间作用力(或范德华力);C、N、S 的简单气态氢化物中,CH₄ 呈正四面体结构,四条键的极性刚好抵消,所以是非极性分子;NH₃ 分子为三角锥结构,氮原子在顶点,整个分子正、负电荷中心不重合,所以是极性分子;H₂S 分子呈 V 形,正、负电荷中心不重合,为极性分子;NH₃ 中 H 的电子云严重偏向 N,使得 N 的孤对电子十分突出,配位能力很强,常与 Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺ 等形成配离子;

(6) 由题图可知,白球占据立方体的 8 个顶点和 6 个面心,所以有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个;黑球在晶胞的体内,共 4 个,故该晶体的化学式为 BN;设晶胞边长为 a,则 $d = \frac{\sqrt{3}}{4}a$,根据已知条件

可得: $a = \sqrt[3]{\frac{(11+14) \times 4}{\rho \times N_A}} \times 10^{10} \text{ pm} = \sqrt[3]{\frac{100}{\rho \times N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,所以

以 $d = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{100}{\rho \times N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

练真题

P10

1. B **【解析】**a、b、c、d 为短周期主族元素,a 原子核外电子总数与 b 原子次外层电子数相同,可以推知 a 为 O;c 所在周期数与族序数相同,c 的原子序数大于 a,则 c 为 Al;d 与 a 同族,则 d 为 S;再结合原子序数依次增大,可以推测 b 可能为 Na 或 Mg。原子半径: $b > c > d > a$,A 项错误;无论 b 是 Na 还是 Mg,其金属性都是四种元素中最强的,故 B 项正确;Al(OH)₃ 为两性氢氧化物,C 项错误;同主族元素非金属性自上而下依次减弱,故 S 的氧化性弱于 O₂,D 项错误。
2. C **【解析】**气态氢化物的稳定性: H₂O > NH₃ > SiH₄,A 项正确;H₂O 属于共价化合物,NaH 属于离子化合物,B 项正确;题图所示实验可证明酸性: HCl > H₂CO₃ > H₂SiO₃,但不能据此得出元素的非金属性: Cl > C > Si,C 项不正确;前六周期共有 86 种元素,第七周期可排 32 种元素,故 118 号元素在第七周期 0 族,D 项正确。
3. C **【解析】**短周期主族元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大,W 的简单氢化物可用作制冷剂,为 NH₃,W 为 N,Y 的原子半径是所有短周期主族元素中最大的,Y 为 Na,由 X、Y、Z 三种元素形成的一种盐溶于水后,加入稀盐酸,有黄色沉淀析出,是 S 单质,同时有刺激性气体产生,为 SO₂,故此盐为 Na₂S₂O₃,X 为 O,Z 为 S。A 项,非金属性: O > N,非金属性越强,氢化物越稳定,则 X 的简单氢化物的稳定性强于 W,正确;B 项,Na⁺ 的核外电子排布为 2、8,O²⁻ 的核外电子排布也为 2、8,具有相同的电子层结构,正确;C 项,Na₂S 的水溶液由于 S²⁻ 水解而显碱性,可使红色石蕊试纸变蓝,错误;D 项,S 与 O 都属于第 VI A 族,S 与 Na 都在第三周期,正确。
4. D **【解析】**设 Y 的最外层电子数为 y,则 W、X、Z 的最外层电子数分别为 y+2、y+3、y+4,根据题意可知,y+y+2+y+3+y+4=21,解得 y=3,即 Y 为 Al,W 为 N,X 为 O,Z 为 Cl。A 项,因 NH₃ 分子间可形成氢键,所以氢化物沸点: NH₃ > HCl,

错误;B项,Y的氧化物对应水化物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$,W的氧化物对应水化物为 HNO_3 或 HNO_2 ,酸性: $Y < W$,错误;C项, Al_2O_3 为离子晶体且常用作耐火材料, AlCl_3 为分子晶体,化合物熔点: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{AlCl}_3$,错误;D项, Al^{3+} 及 O^{2-} 均为 $10e^-$ 微粒,根据“序大径小”规律,可知离子半径: $\text{Al}^{3+} < \text{O}^{2-}$,正确。

5.D 【解析】由Z是地壳中含量最多的元素可推出Z为O;由Y、Z同周期且相邻,Y的原子序数小于Z,推出Y为N;由W是短周期中金属性最强的元素可知W为Na;因X原子序数最小且为主族元素,又知只有Y、Z处于同周期,推出X为H。A项,原子半径: $r(\text{Y}) > r(\text{Z})$;B项, NaOH 为强碱;C项, N_2 的氧化性比 O_2 的弱;D项, HNO_3 (或 HNO_2)为共价化合物, NH_4NO_3 为离子化合物。

6.A 【解析】a的原子中只有1个电子,a是氢元素。a、b、c、d均为短周期元素, b^{2-} 和 c^+ 离子的电子层结构相同,说明b是氧元素,c是钠元素;d与氧同族,则d是硫元素。H与Na形成的 NaH 中,H是-1价,A项错误;O与H可形成 H_2O 、 H_2O_2 ,O与Na可形成 Na_2O 、 Na_2O_2 ,O与S可形成 SO_2 、 SO_3 ,故B项正确;Na的原子半径是短周期中最大的(除稀有气体外),C项正确;S与H形成的化合物 H_2S , H_2S 在溶液中呈弱酸性,D项正确。

7.A 【解析】由题意可知,W位于周期表中的第二周期,X、Y、Z位于周期表中的第三周期。只有X为金属元素,则X为Na、Mg、Al中的一种,W、Y、Z到底是哪几种元素不能确定,但W、

X、Y、Z的位置关系肯定是

| | | |
|---|---|---|
| | | W |
| X | Y | Z |

,故A项正确。由于Y可能是Si、P、S中的一种,则W可能是N或P,Z可能是P或Cl,但 HNO_2 的酸性弱于 H_3PO_4 ,所以B项错误;非金属性: $W > Z > Y$,所以W的气态氢化物的稳定性一定大于Y的气态氢化物的稳定性,C项错误;若W是O,X是Al时,O与Al形成的化合物是 Al_2O_3 ,所以D项错误。

8.B 【解析】由题意可知,a是H元素,b和c的次外层有8个电子,所以b、c位于元素周期表中的第三周期,b、c的最外层电子数分别是6、7,故b是S元素,c是Cl元素。由于 Cl^- 与 d^+ 的电子层结构相同,所以d是K元素。由元素周期律可知:同周期主族元素从左到右非金属性逐渐增强,则非金属性: $\text{Cl} > \text{S}$; H_2 与S、 Cl_2 化合时,S、Cl表现氧化性,故非金属性次序为 $c > b > a$,A项正确。H与K只能形成离子化合物,B项错误。K与H、S、Cl分别形成 KH 、 K_2S 、 KCl ,三者均为离子化合物,C项正确。H元素的最高价和最低价分别为+1、-1,代数和为0,S元素的最高价和最低价分别是+6、-2,代数和为4;Cl元素的最高价和最低价分别为+7、-1,代数和为6,故D项正确。

9.A 【解析】由题意可知,X、Y位于周期表中的第二周期,Z、W位于周期表中的第三周期。W原子的质子数是其最外层电子数的三倍,设W原子的最外层电子数为x,则有 $2 + 8 + x = 3x$,解之得 $x = 5$,所以W为P,则X为N,Y为O,Z为Si。原子半径: $Z > W > X > Y$,故A项错误;最高价氧化物对应水化物的酸性: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SiO}_3$,B项正确;最简单气态氢化物的热稳定性: $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{SiH}_4$,C项正确;N、P、Si的最高化合价分别与其主族序数相等,故D项正确。

10.D 【解析】硫的非金属性强于磷,故最高价氧化物对应的水化物的酸性: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$;氯和溴位于同一主族,但氯的原子半径小于溴,故非金属性: $\text{Cl} > \text{Br}$;钠和镁位于同一周期,钠在镁的左边,钠的金属性强于镁,故碱性: $\text{NaOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2$;D项, Na_2CO_3 的热稳定性强于 NaHCO_3 ,但二者的热稳定性

与元素周期律无关,故D项符合题意。

11.(1)同周期元素随核电荷数依次增大,原子半径逐渐变小,故结合一个电子释放出的能量依次增大 N原子的2p轨道为半充满状态,具有相对稳定性,故不易结合一个电子 (2)O Mn (3) $\text{H} < \text{C} < \text{O}$

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

(2)同周期元素从左至右,元素的第一电离能呈增大趋势,故Mn的第一电离能小于Se,同主族元素从上到下,元素的第一电离能逐渐减小,故Se的第一电离能小于O,则第一电离能: $\text{Mn} < \text{O}$ 。O基态原子的价电子排布式为 $2s^2 2p^4$,所以其核外未成对电子数是2,而Mn基态原子的价电子排布式为 $3d^5 4s^2$,所以其核外未成对电子数是5,故核外未成对电子数较多的是Mn。

(3)由于非金属性: $\text{O} > \text{C} > \text{H}$,所以电负性: $\text{O} > \text{C} > \text{H}$ 。

12.(1) $\text{O} > \text{Ge} > \text{Zn}$ (2)铜失去的是全充满的 $3d^{10}$ 电子,镍失去的是 $4s^1$ 上的电子 (3)大于 小于 (4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 或 $[\text{Ne}]3s^1$ Cl (5) $\text{H} < \text{O} < \text{N} < \text{C} < \text{Na}$ (6)Si ac

【解析】(1)锌、镉位于同周期,同一周期从左至右元素的电负性逐渐增大(除稀有气体元素外),而氧位于元素周期表右上角,电负性仅次于氟,故得出氧、镉、锌的电负性依次减小。

(2)Cu、Ni失去一个电子后电子排布式分别为 $[\text{Ar}]3d^{10}$ 、 $[\text{Ar}]3d^8 4s^1$,铜的3d轨道全充满,达到稳定状态,所以Cu的第二电离能相对较大。

(3)镓、砷都位于元素周期表第四周期,同周期主族元素从左到右,原子半径逐渐减小,第一电离能呈增大趋势,故Ga的原子半径大于As,Ga的第一电离能小于As。

(4)M基态原子L层中p轨道电子数是s轨道电子数的2倍,说明M原子L层电子排布式为 $2s^2 2p^4$,则M是氧元素,R是同周期元素中最活泼的金属元素,且原子序数大于氧元素,故R是钠元素;X和M形成的一种化合物是引起酸雨的主要大气污染物,X的原子序数比钠元素大,故X是硫元素,所以Y是氯元素。钠基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 或 $[\text{Ne}]3s^1$,S和Cl相比,电负性较大的是Cl。

(5)除稀有气体外,Na是短周期中原子半径最大的,H是最小的,C、N、O位于周期表中同一周期,位置相邻且从左到右排列,所以H、C、N、O、Na的原子半径从小到大的顺序为 $\text{H} < \text{O} < \text{N} < \text{C} < \text{Na}$ 。

(6)根据周期表可知,X、Y、Z分别是Si元素、O元素和Cl元素。由表中原子半径递变规律可知,原子半径最大的是Si元素。 O_2 能与 H_2S 溶液反应生成单质硫: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$,该反应中 O_2 是氧化剂,S是氧化产物,说明 O_2 的氧化性强于S,因此O元素的非金属性强于S元素,a项正确;非金属性强弱与得失电子数目的多少无关,只与得电子能力的强弱有关,b项错误; H_2O 比 H_2S 难分解,说明 H_2O 更稳定,气态氢化物越稳定的元素的非金属性越强,故c项正确。

13.(1)O $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (或 $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$)

(2)①三 IV A ②> <

(3)第四周期VB族

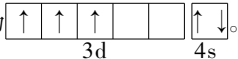
| | | | | |
|----|---|---|---|----|
| ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 3d | | | | 4s |

【解析】(1)C的核外电子总数是最外层电子数的3倍,则C可能是Li或P,因为A、B、C、D原子序数依次增大,所以C应为P,D最外层只有一个未成对电子,所以D为Cl,A、B分别为O、Na,在O、Na、P、Cl四种元素中,电负性最大为O;P是15号元素,原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 或 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ 。

(2)硅元素为14号元素,原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$,其价电子排布式是 $3s^2 3p^2$,属于p区元素,位

于周期表中第三周期ⅣA族;Al和Si位于周期表中同周期,Al在Si的左边,所以Al原子半径大于Si的原子半径;N和O也位于周期表中同周期,N在O的左边,故N的电负性比O小。

(3)钒是23号元素,原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$,其价电子排布式为 $3d^3 4s^2$,属于d区元素,故位于周期表中第四周期ⅤB族,根据洪特规则和泡利原理,价电子排布图为



专题3 共价键

练提分

P13

- 1.D **【解析】**一般情况下,原子的未成对电子一旦配对成键,就不再与其他原子的未成对电子配对成键了,故原子的未成对电子数决定了该原子形成的共价键具有饱和性,也就决定了该原子成键时最多连接的原子数,A、C项正确;形成共价键时,原子轨道重叠的程度越大越好,为了达到原子轨道的最大重叠程度,成键的方向与原子轨道的伸展方向就存在着必然的联系,故共价键的方向性是由成键原子的轨道的方向性决定的,B项正确;共价键的饱和性与原子轨道的重叠程度无关,与原子的未成对电子数有关,D项错误。
- 2.D **【解析】** H_2 分子两个H原子的1s轨道上的电子形成s-s σ 键,A项错误; Cl_2 分子中是两个Cl原子的3p轨道上的电子形成p-p σ 键,B项错误;氯化钠是通过离子键形成的化合物,C项错误;HF分子中是H原子的1s轨道上的电子与F原子的2p轨道上的电子形成s-p σ 键,D项正确。
- 3.B **【解析】**由于 N_2 分子中存在三键,键能很大,破坏 N_2 中的共价键需要很大的能量,所以 N_2 的化学性质很稳定;稀有气体为单原子分子,分子内部没有化学键;卤族元素从F到I原子半径逐渐增大,其氢化物中的键长逐渐变长,键能逐渐变小,所以稳定性逐渐减弱;由于H—F键的键能大于H—O键,所以HF比 H_2O 稳定,故B项符合题意。
- 4.C **【解析】**选项中的7种元素,电负性由小到大的顺序为 $\text{K} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{S} < \text{Cl} < \text{F}$,故Al与S电负性相差最小,二者形成的化学键中共价键成分最多,C项正确。
- 5.D **【解析】**根据图像知, N_2 和CO都含有两个 π 键和一个 σ 键, N_2 分子与CO分子中都含有三键,A项正确; N_2 分子中 π 键由每个N原子各提供一个电子形成,而CO分子中其中一个 π 键由O原子提供1对电子形成,属于配位键,B项正确; N_2 与CO中原子总数相同,价电子总数也相同,二者互为等电子体,C项正确; N_2 在空气中不能燃烧,CO在空气中可以燃烧,所以二者的化学性质不相同,D项错误。
- 6.D **【解析】**键长越短,键能越大,共价键越稳定,键长可以通过原子半径进行比较,同主族元素从上到下原子半径增大,则H—Br键的键能在H—Cl键和H—I键之间,A项正确;键能越大,共价键越稳定,表中H—F键的键能最大,因此H—F键最稳定,B项正确;元素非金属性越强,得电子能力越强,电子对越偏向此元素,即极性:H—F > H—Cl > H—I,C项正确;根据反应热和键能的关系, $\Delta H = E(\text{H}-\text{H}) + E(\text{F}-\text{F}) - 2 \cdot E(\text{H}-\text{F}) = (436 + 157 - 2 \times 568) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -543 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,D项错误。
- 7.C **【解析】** NH_4Cl 含离子键和共价键,A项错误;KF含离子键,B项错误;HCl、 CH_3COOH 和 CH_4 均只含共价键,C项正确; Na_2O_2 含离子键和共价键,D项错误。
- 8.D **【解析】**一般情况下,共价单键中只含 σ 键,共价双键和共价三键中含 π 键和 σ 键,所以 π 键一定不能单独形成,A项正确; σ 键为轴对称, π 键为镜面对称,则 σ 键可以绕键轴旋转,

π 键一定不能绕键轴旋转,B正确;双键中一定有一个 σ 键和一个 π 键,三键中一定有一个 σ 键和两个 π 键,C正确;稀有气体是单原子分子,分子中不存在共价键,也就不存在 σ 键,所以气体单质中不一定存在 σ 键,D错误。

- 9.C **【解析】** CH_4 中只含有C—H键,全部是 σ 键,A错误; NH_3 中只含有N—H键,全部是 σ 键,B错误; CO_2 中含有C=O键,既含有 σ 键又含有 π 键,C正确; F_2 中只含有F—F键,全部是 σ 键,D错误。
- 10.D **【解析】** $\text{N} \equiv \text{N}$ 键由一个 σ 键和2个 π 键构成,N—N键为 σ 键, σ 键与 π 键的键能不相等,一般 σ 键的键能大于 π 键的键能,但在 N_2 分子中, π 键的键能大于 σ 键的键能,所以A项不正确; $\text{N} \equiv \text{N}$ 键键能比H—H键键能大,但由于H原子半径小,所以 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的键长大于H—H键的键长,B项不正确;氧分子中氧原子间不仅仅是以单键结合,C项不正确;键能越大,分子越稳定,D项正确。
- 11.B **【解析】** BF_3 、 NF_3 价电子总数不同,不互为等电子体,空间构型不同,A项错误;CO与 N_2 互为等电子体,则CO分子中含有三键,1 mol CO中含有的 π 键为 $2N_A$,B项正确; N_3^- 与 CO_2 互为等电子体, CO_2 为直线形分子,故 N_3^- 的空间构型为直线形,C项错误; ClO_3^- 和 NO_3^- 的价电子总数不同,不互为等电子体,D项错误。
- 12.B **【解析】**每个 N_5^+ 中含有35个质子和34个电子,A项错误;根据 N_5^+ 的结构简式可知,该离子中含有 σ 键和 π 键,B项正确;1个氮氮三键中有2个 π 键,所以1个该离子中含有4个 π 键,C项错误;根据等电子体的定义, N_5^+ 的价电子数为24,而 PO_4^{3-} 的价电子数为32,两者不互为等电子体,D项错误。
- 13.D **【解析】**根据题图知,每个F原子和1个S原子形成1对共用电子对,每个S原子和6个F原子形成6对共用电子对,所以F原子都达到8电子稳定结构,但S原子最外层达到12电子,A错误;六氟化硫中F为-1价,S为+6价,S元素不能再失去电子,所以不能被氧化,故六氟化硫不易燃烧生成二氧化硫,B错误;同种原子间形成非极性键,不同种原子间形成极性键,六氟化硫分子中的S—F键均为极性键,不含非极性键,C错误;六氟化硫分子中的S—F键都是 σ 键,为正八面体形结构,所以键长、键能都相等,D正确。

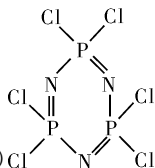
14.(1)

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |
|-------|----------------|----------------|----------------|--|--|
| 化学键类型 | s-s σ 键 | s-p σ 键 | p-p σ 键 | p _x -p _x π 键 | p _y -p _y π 键 |
| 举例 | H_2 | HCl | Cl_2 | N_2 | N_2 |

(2) $16N_A$

【解析】(1)共价键具有方向性,以“头碰头”方式重叠形成的为 σ 键,以“肩并肩”方式重叠形成的为 π 键,由此可知①②③形成的为 σ 键,④⑤形成的为 π 键。

(2) X 的氯化物与氨水反应可形成配合物 $[X(NH_3)_4]Cl_2$, 1 mol 该配合物中含有 12 mol N—H 键、4 mol 配位键, 故 1 mol 该配合物中含有 σ 键的数目为 $16N_A$ 。



15. (1) 否 (2) 348 (3) Cl

【解析】(1) PCl_5 中 P 原子最外层的 5 个电子与 5 个 Cl 原子形成 5 个共用电子对, P 原子最外层为 10 电子。

(2) 由题给信息可得反应: $3PCl_5 + 3NH_4Cl = 12HCl + A$, 根据质量守恒, 得出: $3 \times 208.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \times 53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 12 \times 36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + M(A)$, 解得 $M(A) = 348 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) A 分子结构中 N、P 原子组成六元环, P 五价, 有五个键, N 三价, 有三个键, Cl 一价, 有一个键, 故可得 A 的结构式。

16. (1) $O > C > Co$ 1:2 (2) 0 N_2 NO^+ CN^-

(3) $N \equiv C - C \equiv N$ 4 (4) N_A

【解析】(1) 一般地, 元素非金属性越强, 电负性越大, 因此三种元素电负性由大到小的顺序为 $O > C > Co$ 。CO 与 N_2 互为等电子体, 二者结构相似, 所以配体 CO 中 σ 键与 π 键数目之比是 1:2。

(2) CO 为分子, 化合价为 0, 所以 $Ni(CO)_4$ 中镍的化合价也为 0; CO 中含有 2 个原子、10 个价电子, 所以与 CO 互为等电子体的中性分子、带一个单位正电荷的阳离子、带一个单位负电荷的阴离子分别为 N_2 、 NO^+ 、 CN^- 。

(3) $(CN)_2$ 中键与键之间的夹角为 180° , 并有对称性, 分子中每个原子最外层均满足 8 电子稳定结构, 因此其结构式为 $N \equiv C - C \equiv N$, 1 个三键中含有 2 个 π 键, 因此 1 个 $(CN)_2$ 分子中含有 4 个 π 键。

(4) CaC_2 中 C_2^{2-} 与 O_2^{2+} 互为等电子体, 结构相似, 则 O_2^{2+} 中氧原子之间形成氧氧三键, 三键中有 1 个 σ 键、2 个 π 键, 故 0.5 mol O_2^{2+} 中含有的 π 键数目为 N_A 。

17. (1) $3d^{10}4s^1$ 氮 (2) H_2O_2 、 N_2H_4 (3) SO_2 、 NO_2^-

(4) $H-C \equiv C-H$ 3 2 > 形成 σ 键的原子轨道的重叠程度比形成 π 键的重叠程度大, 形成的共价键强

【解析】周期表前四周期的元素 a、b、c、d、e、f 原子序数依次增大, a 的核外电子总数与其周期数相同, 则 a 是 H 元素; d 的最外层电子数为其内层电子数的 3 倍, 则 d 是 O 元素, b 的基态原子核外电子排布图中有一个空轨道, 且 b 的原子序数比氧小, 说明 b 的电子排布图为 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 1s & 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$, 则 b 是 C。e 与 d 同族, 则 e 是 S 元素或 Se 元素; c 的价电子层中的未成对电子有 3 个, 且原子序数小于 d, 则 c 是 N 元素; f 的最外层只有一个电子, 但次外层有 18 个电子, 则 f 是 Cu 元素, d 是 S 元素。

(1) f 为 29 号 Cu 元素, 其价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, c、d、e 分

别是 N、O、S 元素, 同周期元素第一电离能随着原子序数的增大呈增大趋势, 但第 V A 族元素的第一电离能大于同周期相邻元素, 同主族元素第一电离能随原子序数的增大而减小, 所以 N、O、S 中第一电离能最大的是 N 元素。

(2) 既含有极性共价键, 又含有非极性共价键的化合物是 H_2O_2 、 N_2H_4 。

(3) O_3 分子中有 3 个氧原子, 价电子总数为 18, 则与 O_3 互为等电子体的微粒有 SO_2 、 NO_2^- 。

(4) 由 H、C、N、O、S、Cu 组成的是四核化合物, 即 4 个原子共有 14 个电子, 只能是烃, 故该化合物为 C_2H_2 , C_2H_2 的结构式为 $H-C \equiv C-H$, 有 3 个 σ 键和 2 个 π 键。

18. (1) ①具有孤电子对 ②a. B b. N_2

(2) ①N 元素电负性更小, 更易给出孤电子对形成配位键 ② $3d^6$ 2 ③ $2N_A$ 平面正方形

(3) ①8 $3d^64s^2$ ② sp^2 、 sp^3 极性键、配位键 9:1

【解析】(1) ①配体中必须含有孤电子对, 否则不能形成配位键。②a. 根据六氰合亚铁离子的化学式可知, 该配离子中不存在非极性键, B 项符合题意; b. 价电子数和原子数都相等的微粒互为等电子体, 故与 CN^- 互为等电子体的单质分子是 N_2 。

(2) ①由于 N 元素电负性更小, 更易提供孤电子对形成配位键, 所以生成的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 更稳定。

②0.1 mol 该化合物溶于水中, 加入过量 $AgNO_3$ 溶液, 有 14.35 g 白色沉淀生成, 即生成的氯化银的物质的量是 $\frac{14.35 \text{ g}}{143.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$, 说明有 2 个氯离子是配体, 另外还有 4 个氨分子是配体。

由于内界为正八面体形构型配离子, 2 个氯离子在正八面体形的 6 个顶点, 有相邻、相对两种位置关系, 所以内界可能的结构有两种; 其中中心离子 Co^{3+} 的价电子排布式为 $3d^6$ 。

③一个 CN^- 中含有 2 个 π 键, 所以 1 mol CN^- 中含有的 π 键的数目为 $2N_A$; $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 是平面正方形结构, $[Cu(CN)_4]^{2-}$ 与 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 结构相似, 故该配离子的空间构型为平面正方形。

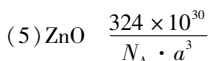
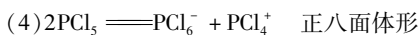
(3) ①铁原子核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$, L 能层上有 8 个电子, 所以有 8 种不同运动状态的电子, 基态铁原子的价电子排布式为 $3d^64s^2$ 。

②由血红素的结构图知, C 原子和 N 原子具有的相同的杂化方式为 sp^2 、 sp^3 , N 与 Fe 之间存在的相互作用是极性键和配位键。由甘氨酸分子的结构知, 其分子中含有 9 个 σ 键, 1 个 π 键, 个数比为 9:1。

19. (1) 锌 $3d^{10}4s^2$

(2) $NH_3 > PH_3$ NH_3 和 PH_3 均为分子晶体, NH_3 分子间存在氢键

(3) 1 乙烷中的碳原子没有孤电子对, 肼中的氮原子有 1 对孤对电子, 过氧化氢中的氧原子有两对孤对电子, 孤对电子数越多斥力越大, 形成的化学键越不稳定, 键能越小



【解析】E 为第四周期副族元素,其价层电子为全充满,故判断出 E 为 Zn;五种元素中只有一种元素是金属,则 A、B、C 为第二周期紧邻非金属元素,同周期元素第一电离能从左向右呈增大趋势,II A 族、V A 族元素第一电离能大于同周期相邻元素,由于三种元素的第一电离能顺序为 $B > C > A$,A、B、C 三种元素的原子序数依次增大,因此推出 A 为 C, B 为 N, C 为 O, B 与 D 同主族, D 为 P。

(1) 根据上述分析知, E 为锌, 锌原子的价电子排布式为 $3d^{10}4s^2$;

(2) B 与 D 分别与氢形成的最简单氢化物是 NH_3 、 PH_3 , 两种氢化物都属于分子晶体, NH_3 分子间存在氢键, 沸点升高, PH_3 分子间无氢键, 因此沸点: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$;

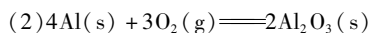
(3) 形成的氢化物分别是 $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{N—NH}_2$ 、 HO—OH , 乙烷中 C 原子形成 4 个 σ 键, 无孤电子对, 杂化类型为 sp^3 ; 胍中每个 N 原子形成 3 个 σ 键, 有 1 对孤电子对, 杂化类型为 sp^3 ; H_2O_2 中每个 O 原子形成 2 个 σ 键, 有 2 对孤电子对, 杂化类型为 sp^3 , 因此三种元素只有一种杂化类型。乙烷中的碳原子没有孤电子对, 胍中的氮原子有 1 对孤对电子, 过氧化氢中的氧原子有 2 对孤对电子, 孤电子对数越多斥力越大, 形成的化学键越不稳定, 键能越小;

(4) 阳离子的空间构型为正四面体形, 说明 P 有 4 个 σ 键, 无孤电子对, 阳离子为 PCl_4^+ , 因此 PCl_5 电离方程式为: $2\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$, PCl_6^- 中 P 有 6 个 σ 键, 孤电子对数 = $(5 + 1 - 6)/2 = 0$, 价层电子对数为 6, 空间构型为正八面体;

(5) 晶胞中, 锌原子和氧原子中一种位于顶点和面心, 个数为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$, 另一种位于体内, 共有 4 个, 即此化合物为 ZnO , 晶胞的质量为 $\frac{4 \times 81}{N_A}$ g, 晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$,

根据密度的定义, 知密度为 $\frac{324 \times 10^{30}}{N_A \cdot a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

20. (1) 非极性分子 2 氟化氢分子之间存在氢键



$$\Delta H = -3\,352 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) M 9 6 F > O > S

(4) $\sqrt[3]{4.72 \times 10^{-23}} \text{ cm}$ 正四面体形 sp^3 AD

【解析】T 元素可形成自然界硬度最大的单质, 则 T 为 C 元素; W 与 T 同周期, 核外有一个未成对电子, 原子序数大于 C, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$, 则 W 为 F 元素; X 原子的第四电离能剧增, 所以 X 原子最外层有三个电子, 则 X 为 Al 元素; 常温常压下, Y 单质是固体, 其氧化物是形成酸雨的主要物质, 所以 Y 为 S 元素; Z 的一种同位素的质量数为 63, 中子数为 34, 则 Z 的质子数为 $63 - 34 = 29$, 所以 Z 为 Cu 元素。

(1) CS_2 中存在两个碳硫双键, 碳原子上没有孤电子对, 结构对称, 所以 CS_2 是非极性分子, 一个分子中存在 2 个 σ 键。W

为氟元素, 由于氟化氢分子之间存在氢键, 所以氟化氢容易液化。

(2) 13.5 g 的 Al 的物质的量为 $\frac{13.5 \text{ g}}{27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}$, 4 mol

Al 在 O_2 中完全燃烧后恢复至原状态放出的热量为 $419 \text{ kJ} \times \frac{4 \text{ mol}}{0.5 \text{ mol}} = 3\,352 \text{ kJ}$, 故热化学方程式为 $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad \Delta H = -3\,352 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) Y 为硫元素, 基态 S 原子中, 核外有三个电子层, 电子占据的最高能层符号是 M, M 能层具有 s、p、d 三个能级, 三个能级上分别有 1 个、3 个、5 个原子轨道, 硫原子的最外层电子数为 6, S、O、F 的电负性由大到小的顺序为 $F > O > S$ 。

(4) Z 为铜元素, 根据铜的晶胞结构可知, 每个晶胞中含有铜

原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 所以晶胞的体积为 $\frac{64}{9.00} \times 4 \text{ cm}^3$

$\approx 4.72 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, 所以晶胞的边长为 $\sqrt[3]{4.72 \times 10^{-23}} \text{ cm}$ 。

SO_4^{2-} 中硫原子的价层电子对数为 $4 + \frac{6 + 2 - 4 \times 2}{2} = 4$, 硫原

子上没有孤电子对, 所以 SO_4^{2-} 的空间构型为正四面体形, S 原子的杂化轨道类型是 sp^3 。在反应 $\text{Cu} + \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl} + \text{HO}_2$ 中, O_2 是氧化剂, HO_2 是还原产物; HO_2 (超氧酸) 是一种弱酸, 所以 HO_2 在碱性环境中不能稳定存在; 1 mol Cu 参加反应被氧化成 CuCl , 有 1 mol 电子发生转移, 故 A、D 正确。

21. (1) $4s^2 4p^5$ 三角锥形 (2) A (3) 碘 (4) D

(5) sp^2 N_2 (6) $\text{CaO}_2 \quad \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 72}{\rho \cdot N_A}}$

【解析】(1) 溴属于第 VII A 族元素, 最外层电子数为 7, 溴的价电子排布式为 $4s^2 4p^5$; PCl_3 中 P 原子与 Cl 原子形成 3 个 σ 键, 孤电子对数为 $(5 - 3)/2 = 1$, 价层电子对数为 4, 因此空间构型为三角锥形;

(2) 晶格能与离子半径和离子所带电荷数有关, Cl^- 和 I^- 所带的电荷数相等, Cl^- 的离子半径小于 I^- , 即 CsI 的晶格能小于 CsCl , 故 A 项正确;

(3) 碘的第一电离能最小, 故碘最有可能生成较稳定的单核阳离子;

(4) A 项, HCl 形成 s—p σ 键, 错误; B 项, HF 形成 s—p σ 键, 错误; C 项, SO_2 分子中存在 p—p π 键, 错误; D 项, SCl_2 只有 p—p σ 键, 正确;

(5) COCl_2 呈平面形结构, C 的杂化类型为 sp^2 杂化, 与 CO 互为等电子体的微粒有 N_2 等;

(6) Ca^{2+} 位于顶点和面心, 数目为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$, 阴离子过氧根位于棱上和体心, 数目为 $12 \times 1/4 + 1 = 4$, 因此化学式为

CaO_2 , 晶胞的质量为 $(4 \times 72/N_A)$ g, 晶胞的边长为 $\sqrt[3]{\frac{4 \times 72}{\rho \cdot N_A}} \text{ cm}$,

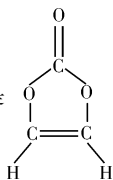
两个钙离子最近的距离是面对角线的一半, 即

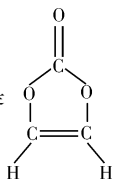
$\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 72}{\rho \cdot N_A}} \text{ cm}$ 。

练真题

P16

1. B 【解析】2.4 g Mg 即 0.1 mol Mg, 在足量的 O_2 中燃烧, 转移电子数为 $0.2N_A$, A 项错误; 5.6 L CO_2 的物质的量为 0.25 mol, 含有的氧原子数为 $0.5N_A$, B 项正确; H 原子数为 $0.4N_A$ 的 CH_3OH 的物质的量为 0.1 mol, 而每个 CH_3OH 分子含有 5 个 σ 键, 故 0.1 mol CH_3OH 分子中含有 $0.5N_A$ 个 σ 键, C 项错误; CH_3COOH 是弱电解质, 不能完全电离, 0.1 L $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ CH_3COOH 溶液中含有的 H^+ 数小于 $0.05N_A$, D 项错误。



2. A 【解析】碳酸亚乙烯酯的结构式应是 , 故分子式

为 $C_3H_2O_3$, A 项正确; 一个碳酸亚乙烯酯分子含有 8 个 σ 键、2 个 π 键, B 项错误; 碳酸亚乙烯酯分子中含有碳碳非极性键, 故 C 项错误; 由于没有说明是在标准状况下, 故 D 项不正确。

3. C、D 【解析】A 项, 分子中含有碳碳双键, 因此既有 σ 键又有 π 键, A 项正确; B 项, O 的电负性强于 C, 因此 O—H 键的极性大于 C—H 键的极性, B 项正确; C 项, 题中分子结构不对称, 因此属于极性分子, C 项错误; D 项, 题中分子含有羟基, 分子之间能形成氢键, D 项错误。

4. D 【解析】a、b、c、d 均为短周期元素, a 的 M 电子层有 1 个电子, 则 a 为钠元素; b 的最外层电子数为内层电子数的 2 倍, 则 b 为碳元素; c 的最高化合价为最低化合价绝对值的 3 倍, 则 c 为硫元素 (因为氧元素没有最高正价); c 与 d 同周期, d 的原子半径小于 c, 则 d 为氯元素。根据上述分析可以确定氯元素的非金属性最强, A 项正确; 钠、碳、硫、氯元素均存在两种或两种以上的氧化物, B 项正确; 只有钠元素与其他元素生成的化合物均为离子化合物, C 项正确; 碳元素与氢元素形成的化合物中有的含有非极性共价键, 如 CH_3-CH_3 中的碳碳单键, D 项错误。

5. C 【解析】A 项错误, 状态 I 的能量高于状态 III 的能量, 故该过程是放热反应; B 项错误, 整个过程中 CO 中的 C 和 O 形成的化学键没有断裂; C 项正确, 由题图可知, 生成物是 CO_2 , 全部由极性共价键构成; D 项错误, 状态 I \rightarrow 状态 III 表示 CO 与 O (不是 O_2) 反应的过程。

6. (1) 5 Π_5^0 (2) 离子键和 π 键 (Π_4^0 键) (3) $9N_A$

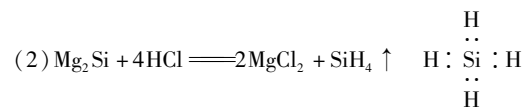
【解析】(1) 由图中 N_5^- 的结构可知 N_5^- 中的 σ 键数为 5; N_5^- 中

5 个原子参与形成大 π 键, 每个原子中参与形成大 π 键的电子数为 1 (孤电子对不参与), 故参与形成大 π 键的电子数为 $5+1=6$, N_5^- 中大 π 键应表示为 Π_5^0 。(2) 硝酸锰中硝酸根和锰离子之间形成离子键, 硝酸根中 N 原子得到 1 个电子后共 6 个价电子, 3 个电子与 3 个 O 原子形成 3 个 σ 键, N 原子剩余 3 个电子, 与 3 个 O 原子形成 π 键 (Π_4^0)。(3) 单键全为 σ 键, 双键中有一个 π 键, 另一个为 σ 键, 则 1 mol 丙酮中共含有 9 mol σ 键。

7. (1) Ge 原子半径大, 原子间形成的单键较长, p-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 (2) ① C 有 4 个价电子且原子半径小, 难以通过得到或失去电子达到稳定电子结构 ② σ 键和 π 键 CO_2 、 SCN^- (或 COS 等) (3) 172

【解析】(1) 从单键、双键、三键的特点切入, 双键、三键中都含有 π 键, 难以形成双键、三键, 实质就是难以形成 π 键, 因为锗的原子半径较大, 形成单键的键长较长, p-p 轨道“肩并肩”重叠程度很小或几乎不能重叠。(2) ① 在原子结构中, 最外层电子数小于 4 的原子易失去电子, 大于 4 的原子易得到电子, 而 C 原子的最外层是 4 个电子, 且 C 原子的半径较小, 则难以通过得或失电子达到稳定结构, 所以要通过共用电子对的方式即形成共价键来达到稳定结构。② CS_2 与 CO_2 互为等电子体, CS_2 的结构式为 $S=C=S$, 故 CS_2 分子中存在 σ 键和 π 键。与 CS_2 具有相同空间构型, 就是与 CS_2 互为等电子体结构, 最外层电子数相同可联想到同主族元素 O、S, 能推出 CO_2 或 COS 或 SCN^- 。(3) 设 Cl—F 键的平均键能为 a, 则 $159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3 + 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 6a = -313 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 解得 $a = 172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. (1) HF (氢氟酸) $SiO_2 + 4Mg \xrightarrow{\Delta} Mg_2Si + 2MgO$



(3) 非极性键 极性键

【解析】(1) 根据题中信息可确定 Z 为 Si; 其氧化物 X 的化学式为 SiO_2 , 能与 SiO_2 反应的酸只有氢氟酸; 由 SiO_2 制备 Mg_2Si 的化学方程式为: $SiO_2 + 4Mg \xrightarrow{\Delta} Mg_2Si + 2MgO$ 。(2) Y 为 SiH_4 , 结合图示可写出 Mg_2Si 与盐酸的反应为 $Mg_2Si + 4HCl \xrightarrow{\Delta} 2MgCl_2 + SiH_4 \uparrow$; C、Si 为同主族元素, 根据 CH_4 的电子式可以写出 SiH_4 的电子式。(3) Si 和 SiO_2 中分别含有 Si—Si 非极性共价键和 Si—O 极性共价键。

专题 4 分子的立体构型

练提分

P18

1. B 【解析】根据价层电子对互斥理论可知, SiH_4 中中心原子 Si 原子上的孤电子对数是 $(4-1 \times 4) \div 2 = 0$, A 项错误; H_2O 中中心原子 O 原子上的孤电子对数是 $(6-2 \times 1) \div 2 = 2$, B 项正确; CH_4 中中心原子 C 原子上的孤电子对数是 $(4-1 \times 4) \div 2 = 0$, C 项错误; NH_4^+ 中中心原子 N 原子上的孤电子对数是 $(5-1-1 \times 4) \div 2 = 0$, D 项错误。

2. A 【解析】 CH_4 中价层电子对数 $= 4 + \frac{4-1 \times 4}{2} = 4$, A 项正确;

CO_2 中价层电子对数 $= 2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2$, B 项错误; BF_3 中价层电子对数 $= 3 + \frac{3-1 \times 3}{2} = 3$, C 项错误; SO_3 中价层电子对数 $= 3 + \frac{6-2 \times 3}{2} = 3$, D 项错误。

3. D 【解析】根据配位键形成的条件, 一方要提供空轨道, 另一方提供孤电子对。A 选项, Ag^+ 有空轨道, NH_3 中的氮原子上有孤电子对, 可以形成配位键; B 选项, BF_3 中 B 原子有空轨道, NH_3 中的氮原子上有孤电子对, 可以形成配位键; C 选项,

- Co^{3+} 有空轨道, CO 中的氧原子上有孤电子对, 可以形成配位键; D 选项, NH_4^+ 中不含孤电子对, 虽然 H^+ 有空轨道, 但二者不能形成配位键, D 项符合题意。
4. D 【解析】甲醛 (CH_2O) 分子空间构型为平面三角形, 中心原子的杂化方式为 sp^2 ; H_2S 分子空间构型为 V 形, 中心原子的杂化方式为 sp^3 杂化; NH_3 分子空间构型为三角锥形, 中心原子的杂化方式为 sp^3 杂化; CH_2Br_2 空间构型为四面体形, 中心原子的杂化方式为 sp^3 杂化; BF_3 空间构型为平面三角形, 中心原子的杂化方式为 sp^2 杂化。
5. B 【解析】A 项中 H_2O 中 O 原子采取 sp^3 杂化, 空间构型为 V 形, SO_2 中 S 原子采取 sp^2 杂化, 空间构型为 V 形。B 项中 BeCl_2 和 CO_2 中的 Be 和 C 都是 sp 杂化, 空间构型均为直线形。C 项中 NH_3 中 N 原子采取 sp^3 杂化, 空间构型为三角锥形。D 项中 CH_2O 中 C 原子采取 sp^2 杂化, 空间构型为平面三角形。
6. A 【解析】乙烯分子中存在 4 个 C—H 键和 1 个 C=C 键, C—H 键是 σ 键, C=C 键中含有 1 个 σ 键和 1 个 π 键, 则 C 原子的杂化轨道数 = 2 + 1 = 3, 故乙烯分子中 C 采取 sp^2 杂化, sp^2 杂化轨道用来形成 σ 键, 而未参加杂化的 2p 轨道用来形成 π 键。所以 A 项正确。
7. D 【解析】中心原子 O 分别与 H 和 Cl 形成了 2 个 σ 键, 另外还有两对孤电子对, 所以 O 采取的是 sp^3 杂化方式, 由于孤电子对的影响, 分子结构是 V 形, 所以 C 项错误, D 项正确; 次氯酸的电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$, O 与 H、Cl 原子都只形成 σ 键, 所以 A、B 项错误。
8. B 【解析】 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中内界为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$, Cr^{3+} 为中心离子, 配体为 H_2O 、 Br^- , 配位数为 6, 外界为 Br^- , 中心离子 Cr^{3+} 提供空轨道, 配体 H_2O 中的 O、 Br^- 提供孤电子对, 所以 A、C 项错误, B 项正确; 中心离子 Cr^{3+} 的化合价为 +3, D 项错误。
9. C 【解析】在 $\text{PtCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$ 水溶液中加入 AgNO_3 溶液无沉淀生成, 用强碱处理无 NH_3 放出, 说明 Cl^- 、 NH_3 均处于内界, 故该配合物中心离子的配位数为 6, 电荷数为 4, Cl^- 和 NH_3 分子均与 Pt^{4+} 配位, A、D 两项错误, C 项正确; 因为配体在中心原子周围配位时采取对称分布以达到稳定结构, Pt^{4+} 配位数为 6, 则其立体构型为八面体形, B 项错误。
10. B 【解析】 CO_2 分子中每个 O 原子和 C 原子形成两个共用电子对, 所以 C 原子价层电子对数是 2, 且不含孤电子对, 为直线形结构, VSEPR 模型与分子立体构型一致, A 不符合题意; 水分子中价层电子对数 = $2 + \frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 1) = 4$, VSEPR 模型为正四面体结构, 含有 2 对孤电子对, 其空间构型是 V 形, VSEPR 模型与分子立体构型不一致, B 符合题意; CO_3^{2-} 的中心原子 C 原子上含有 3 个 σ 键电子对, 中心原子上的孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (4 + 2 - 2 \times 3) = 0$, 所以 CO_3^{2-} 的空间构型是平面三角形, VSEPR 模型与离子立体构型一致, C 不符合题意; CCl_4 分子中中心原子 C 原子价层电子对数 = σ 键个数 + 孤电子对数 = $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 1 \times 4) = 4$, VSEPR 模型为正四面体形结构, 中心原子不含孤电子对, 分子构型为正四面体结构, VSEPR 模型与分子立体构型一致, D 不符合题意。
11. C 【解析】 SO_2 是 V 形分子, CS_2 和 HI 是直线形的分子, A 项错误; BF_3 键角是 120° , 分子是平面三角形结构, 而 Sn 原子价电子是 4, 在 SnBr_2 中两个价电子与 Br 形成共价键, 还有一对孤对电子, 对成键电子有排斥作用, 使键角小于 120° , B 项错误; CH_2O 、 BF_3 和 SO_3 中心原子都无孤电子对, 三种分子都是平面三角形, C 项正确; PCl_3 、 NH_3 都是三角锥形分子, 而 PCl_5 是三角双锥形结构, D 项错误。
12. D 【解析】 PCl_3 分子中 P 原子形成 3 个 σ 键, 孤电子对数为 $\frac{5+3 \times 1}{2} - 3 = 1$, 为 sp^3 杂化, 是三角锥形结构, A 项正确; BCl_3 分子中 B 原子形成 3 个 σ 键, 孤对电子数为 $\frac{3+3 \times 1}{2} - 3 = 0$, 为 sp^2 杂化, 是平面三角形结构, B 项正确; CS_2 分子中 C 原子形成 2 个 σ 键, 孤对电子数为 $\frac{4}{2} - 2 = 0$, 为 sp 杂化, 是直线形结构, C 项正确; H_2S 分子中, S 原子形成 2 个 σ 键, 孤对电子数为 $\frac{6+2 \times 1}{2} - 2 = 2$, 为 sp^3 杂化, 是 V 形结构, D 项错误。
13. C 【解析】 NH_4^+ 、 NH_3 、 NH_2^- 含有的电子数均为 10, A 项正确; NH_4^+ 、 NH_3 、 NH_2^- 三种微粒中氮原子的杂化方式均为 sp^3 杂化, B 项正确; NH_4^+ 空间构型为正四面体形, NH_3 为三角锥形, NH_2^- 为 V 形, C 项错误; NH_4^+ 、 NH_3 、 NH_2^- 三种微粒的键角大小关系为 $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3 > \text{NH}_2^-$, D 项正确。
14. D 【解析】杂化过程中, 原子轨道总数不变, 即杂化轨道的数目与参与杂化的原子轨道数目相等, 杂化后轨道的形状发生变化, A 项正确; sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道空间构型分别为正四面体形、平面三角形、直线形, 因此其杂化轨道的夹角分别为 $109^\circ 28'$ 、 120° 、 180° , B 项正确; 部分四面体形、三角锥形、V 形分子的结构可以用 sp^3 杂化轨道解释, 如甲烷分子、氨气分子、水分子, C 项正确; 杂化轨道可以部分参与形成化学键, 如 NH_3 中 N 发生 sp^3 杂化, 形成了 4 个 sp^3 杂化轨道, 但是只有 3 个杂化轨道参与形成化学键, D 项错误。
15. B 【解析】若 A、B 为同一周期的 P 和 Cl 元素, AB_3 为 PCl_3 , 中心原子 P 是 sp^3 杂化, 分子构型是三角锥形, A 项错误; 若 AB_3 分子中的价电子个数为 24, 可以推出 A 为硼或铝, B 为氟或氯, 无论哪种组合中心原子都是 sp^2 杂化, 无孤对电子, 分子构型都是平面三角形, B 项正确; 若 A、B 为同一主族的硫和氧元素, 形成的三氧化硫中硫是 sp^2 杂化, 分子构型是平面正三角形, C 项错误; 若 AB_3 分子为三角锥形, 则 AB_3 分子可能为 NH_3 , 也可能是 PH_3 、 PCl_3 等, D 项错误。
16. B 【解析】1 mol 配合物生成 1 mol AgCl 沉淀, 可知 1 mol 配合物电离出 1 mol Cl^- , 即配离子显 +1 价, 又因为外界有一个 Cl^- , 且 Co 显 +3 价, 所以配离子中有两个 Cl^- , 即 $m = 3$, 又因为该配离子是正八面体形, 中心原子 Co 的配位数是 6, 所以 $n = 6 - 2 = 4$, 所以 $m = 3, n = 4$, 故 B 项正确。
17. (1) NH_3 sp^3 C_2H_4 、 N_2H_4 、 H_2O_2 (2) NO_3^- 、 NO_2^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} (3) 正四面体形 σ 键 (4) 3 : 2 (5) CS_2 (或 N_2O)、 SCN^- (或 OCN^- 和 N_3^- 等)

【解析】由“A的核外电子总数与其周期数相同”可知A是H元素；由“D原子的L电子层中，成对电子与未成对电子占据的轨道数相同，并且无空轨道”可知D是O元素；由“B原子的L电子层中未成对电子数与D相同，但还有空轨道”可知B是C元素；由“A、B、C、D、E的原子序数依次增大”可知C是N元素；由“A、B、C、D、E为短周期元素”和“D与E同族”可知E是S元素。

(1)H与其他元素形成的二元共价化合物中，一种化合物分子呈三角锥形，该分子的化学式为 NH_3 ，其中心原子的价层电子对数为4，所以中心原子的杂化方式为 sp^3 ，H分别与C、N、O形成的共价化合物中既含有极性共价键，又含有非极性共价键的化合物是 C_2H_4 、 N_2H_4 、 H_2O_2 等。

(2)这些元素形成的含氧酸根离子中，其中心原子的价层电子对数为3的酸根离子是 NO_3^- 、 NO_2^- 、 CO_3^{2-} ；酸根离子呈三角锥形结构的是 SO_3^{2-} 。

(3) CH_4 分子的立体构型为正四面体形；根据电子云重叠方式的不同，该分子中共价键的类型为 σ 键。

(4)B的一种氢化物相对分子质量是26，该氢化物的分子式为 C_2H_2 ，结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ，其分子中 σ 键和 π 键的数目之比为3:2。

(5)C与O形成 CO_2 分子，与该分子互为等电子体的有 CS_2 、 N_2O 、 SCN^- 、 OCN^- 、 N_3^- 等。

18. (1) $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ (2) 分子晶体 N_2 (3) sp^2 、 sp^3 N

(4) bd

【解析】(1)Fe原子的价电子排布式是 $3\text{d}^64\text{s}^2$ ，根据泡利原理和洪特规则，其价电子排布图是 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 。

(2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 常温下为液体，熔沸点低，属于分子晶体；等电子体是原子总数相同、价电子总数相同的微粒，符合条件的分子为 N_2 。

(3) $-\text{CH}_3$ 中碳原子形成4个 σ 键，无孤电子对，其杂化类型为 sp^3 ， $-\text{C}=\text{O}$ 中碳原子形成3个 σ 键，无孤电子对，其杂化类型为 sp^2 ；配合物中Cu提供空轨道，配体中N原子提供孤电子对。

(4)根据化学反应方程式知，可形成配位键，配位键也属于 σ 键，b、d正确。

19. (1) sp^2 2 (2) CO_2 或 CS_2 sp $2N_A$ (3) sp^2 、 sp^3 9:1 (4) 10

【解析】(1) HCHO 中C原子价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 1 - 2) = 3$ ，采取 sp^2 杂化； HCN 分子中含有1个 $\text{H}-\text{C}$ 键，1个 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键，共有2个 σ 键，所以1 mol HCN 分子中含有 σ 键的物质的量为2 mol。

(2)价电子数和原子数都相等的微粒互为等电子体，则与 NO_2^+ 互为等电子体的分子是 CO_2 或 CS_2 ， CO_2 中碳原子采取 sp 杂化，所以根据等电子原理， NO_2^+ 中氮原子轨道杂化类型是 sp ； O_2^{2+} 与 N_2 互为等电子体，二者结构相似， N_2 中含有三键，而三键是由1个 σ 键和2个 π 键构成的，则1 mol O_2^{2+} 中含有的 π 键数目为 $2N_A$ 。

(3)氨基乙酸($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)中羧基上的碳原子杂化方式为 sp^2 ，亚甲基上的碳原子为 sp^3 杂化；单键都是 σ 键，双键含有1个 σ 键和1个 π 键，因此氨基乙酸分子中 σ 键与 π 键的个数比为9:1。

(4)亚硝酸分子中含有6个 $\text{C}-\text{H}$ 键，2个 $\text{C}-\text{N}$ 键，1个 $\text{N}-\text{N}$ 键，1个 $\text{N}=\text{O}$ 键，则1 mol亚硝酸分子中含有 σ 键的物质的量为10 mol。

20. (1) 正四面体形 sp^3 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ (2) 平面三角形 NO_3^- (或 CO_3^{2-} 等) sp^3 (3) sp^3 Cl_2O (4) ①7 $\text{C} < \text{O} < \text{N}$ ② CO_2 (或 N_2O 、 CS_2 、 BeCl_2 等合理答案均可) SCN^-

【解析】(1) SO_4^{2-} 中S有4个 σ 键，孤电子对数是 $\frac{6+2-2 \times 4}{2} = 0$ ，因此价层电子对数为4，空间构型是正四面体形，杂化轨道数=价层电子对数=4，即杂化类型为 sp^3 ；基态O原子的价

电子排布式为 $2\text{s}^22\text{p}^4$ ，故价电子排布图是 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 。

(2) SO_3 中价层电子对数为3，没有孤电子对，空间构型为平面三角形；价电子数和原子数都相等的微粒互为等电子体，则与 SO_3 互为等电子体的阴离子为 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等；图中固态 SO_3 中S原子形成4个共价单键，其杂化轨道类型是 sp^3 。

(3) ClO_2^- 的中心原子氯原子周围有4对价层电子对，故氯原子的杂化轨道类型为 sp^3 ；根据“增减找邻、同族互换”的原则可确定与 ClO_2^- 互为等电子体的分子为 Cl_2O 或 OF_2 。

(4)① sp^2 杂化应有3个 σ 键，苯环上的6个碳原子是 sp^2 杂化，羰基上的碳原子也是 sp^2 杂化，因此化合物甲中共有7个碳原子采取 sp^2 杂化，乙分子中采取 sp^3 杂化的原子有苯环侧链上的C、N和O，同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势，由于N元素的2p轨道为半充满状态，较稳定，故N的第一电离能大于O，因此第一电离能由小到大排序是 $\text{C} < \text{O} < \text{N}$ ；②等电子体是原子总数相等、价电子数相同的微粒，因此与 CNO^- 互为等电子体的是 CO_2 、 N_2O 、 CS_2 、 BeCl_2 、 SCN^- 等。

21. (1) 3:4 (2) ① sp^3 ②b (3) 极性键、配位键 (4) 20

氢键具有方向性，水结冰时分子间距离增大，密度减小 **【解析】**

(1)N原子的核外电子排布式为 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^3$ ，未成对电子数为3，成对电子数为4；(2)① NH_3 分子中N的成键电子对数为3，孤电子对数为1，为 sp^3 杂化；② NH_3 的立体结构为三角锥形， NH_4^+ 为正四面体形，键角不相等，但N的杂化类型为均 sp^3 杂化；(3)水分子或氨气分子中都存在极性键， Cu^{2+} 与水分子、氨气分子之间形成配位键；(4)1个水分子平均形成2个氢键，冰升华时克服氢键和范德华力，故冰中氢键的键能为 $\frac{51-11}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。氢键具有方向性，水结冰时分子间距离增大，密度减小。

22. (1) $3\text{d}^54\text{s}^1$ (2) 平面三角形 sp^2 (3) $[\text{:O}::\text{O}:]^{2+}$ $2N_A$

(4) $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (5) ① σ π ② 5

【解析】A原子的核外电子排布式为 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^2$ ，为C；B原子的核外电子排布式为 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^4$ ，为O；C在周期表中电负性最大，为F；D原子的核外电子排布式为 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^64\text{s}^2$ ，为Ca；E在同周期元素中未成对电子数最多，为Cr。(1)基态Cr

原子的价电子排布式为 $3d^5 4s^1$; (2) CO_3^{2-} 中 C 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{4+2-2 \times 3}{2} = 3$, C 原子孤电子对数为 0, 则 CO_3^{2-} 的立体构型为平面三角形, C 原子的杂化类型为 sp^2 ; (3) O_2^+ 的电子式为 $[:O::O:]^2+$, 1 个碳碳三键中含有 1 个 σ 键、2 个 π 键, 则 1 mol $[:O::O:]^2+$ 含 2 mol π 键; (4) HF 溶液中存在的氢键有 $F-H \cdots F$ 、 $F-H \cdots O$ 、 $O-H \cdots F$ 、 $O-H \cdots O$; (5) B 是氧元素, 故 B_3 分子是 O_3 分子, 分子中特殊的化学键是 π 键, 而相邻的氧原子之间的非极性键是 σ 键。在 O_3 中, 根据图示, 形成共价键的电子共有 8 个, 所以孤电子对数为 $\frac{18-8}{2} = 5$ 。

23. (1) $O > C > H$ 3 (2) a (3) ①离子 6 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ ② sp^2

SO_3 、 CO_3^{2-} ③离子键、配位键、共价键

【解析】(1) 组成青蒿素的三种元素分别为 H、C、O, 元素的非金属性越强, 电负性越强, 非金属性: $O > C > H$, 则 H、C、O 三种元素的电负性由大到小的顺序是 $O > C > H$; 在基态 O 原子中, 核外有 8 个电子, 其中有 3 个轨道有成对电子, 则核外存在 3 对自旋状态相反的电子。(2) a 项, 青蒿素中的 $O-O$ 、 $C-C$ 为非极性键, $C-O$ 、 $C-H$ 为极性键, 正确; b 项, 分子中含有饱和碳原子, 则所有碳原子不处于同一平面上, 错误; c 项, $C=O$ 中含有 π 键, 错误。(3) ① NaH 为离子晶体, NaH 晶体中每个钠离子周围与它最近且距离相等的氢负离子有 6 个, 若晶胞棱长为 a , 则 Na^+ 间最小核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$; ② $B(OCH_3)_3$ 中 B 与 3 个 O 原子成键, 采取 sp^2 杂化, $B(OCH_3)_3$ 的空间构型为平面三角形, 与 $B(OCH_3)_3$ 具有相同空间构型的分子和离子有 SO_3 、 CO_3^{2-} 等。③ B 原子核外最外层有 3 个电子, $NaBH_4$ 结构中存在离子键、配位键和共价键。

24. (1) 7 三角锥形 (2) $N > O > C$ (3) sp 3 2

(4) 离子键、非极性共价键 (5) N^{3-} (6) $\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$

【解析】根据题意知, A 与 B 能形成种类繁多的化合物, 且 A 核电荷数小于 B, 则 A 为氢元素, B 为碳元素; D 原子中成对电子数等于未成对电子数的 3 倍, 则 D 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 为氧元素; C 的核电荷数介于碳元素和氧元素之间, 则 C 为氮元素; E^+ 中所有电子正好充满 K、L、M 三个电子层, 则 E 为铜元素;

(1) C 为氮元素, 基态氮原子核外有 7 种运动状态不同的电子, NH_3 分子中氮原子与氢原子形成 3 个 σ 键, 氮原子上还有一对孤对电子, 空间构型为三角锥形;

(2) 同周期由左向右, 元素的第一电离能呈增大趋势, 但氮原子的价电子排布式为 $2s^2 2p^3$, $2p$ 轨道处于半充满状态, 较稳定, 第一电离能大于同周期相邻元素, 故 C、N、O 三种元素的第一电离能由大到小的顺序为 $N > O > C$;

(3) 乙炔分子的结构简式为 $H-C \equiv C-H$, 分子中含有碳碳三键, C 原子的杂化方式为 sp 杂化; 分子单键均为 σ 键, 三键中有 1 个 σ 键、2 个 π 键, 故 1 个 $HC \equiv CH$ 分子中含有的 σ 键和 π 键个数分别是 3、2;

(4) 氧元素与钠元素形成的原子数之比为 1:1 的物质为

Na_2O_2 , 其具有的化学键类型为离子键和非极性键;

(5) Cu^+ 与 N^{3-} 形成化合物的化学式为 Cu_3N , 根据晶胞结构, 利用均摊法可知, 白球个数为 $8 \times 1/8 = 1$, 黑球个数为 $12 \times 1/4 = 3$, 则图中白球表示 N^{3-} ;

(6) 铜的单质晶体的晶胞结构为面心立方堆积, 设晶胞的棱长为 a , 则面对角线为 $\sqrt{2}a$, 则铜原子半径 $r = \sqrt{2}a/4$, 利用均摊法可知, 1 个晶胞中含有 4 个铜原子, 则铜原子的体积为 $4 \times 4\pi r^3/3$, 晶胞的体积为 a^3 , 结合题给公式可计算其空间利

$$\text{用率为} \frac{4 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}。$$

25. (1) p M 9 (2) 3 (3) 60° sp^3 $0.15N_A$ P_4 和 CO_2 都是非极性分子, H_2O 是极性分子, 根据相似相溶原理, P_4 易溶于 CO_2 , 难溶于水 (4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[Ar] 3d^5$ $O >$

$P > Fe$ (5) $\frac{168}{(a \times 10^{-10})^3 N_A}$

【解析】(1) P 原子核外有 15 个电子, 分三层排布, 即有三个能层, 所以电子占据的最高能层的符号为 M; 最外层电子排布式为 $3s^2 3p^3$, 则磷元素位于周期表的 p 区; $3s$ 能级有 1 个轨道, $3p$ 能级有 3 个轨道, $3d$ 能级有 5 个轨道, 所以 M 能层具有的原子轨道数为 9 个;

(2) 同一周期元素自左而右第一电离能呈增大趋势, 但 Mg、P 第一电离能大于同周期相邻元素, 故第一电离能大小顺序为 $P > S > Si > Mg > Al$, 所以第三周期中第一电离能位于铝元素和磷元素之间的元素有 3 种;

(3) P_4 分子为正四面体形构型, 键角为 60° , P_4 分子中每个 P 原子与相邻的 3 个 P 原子形成 3 个 σ 键, 含有 1 对孤对电子, 杂化轨道数目为 4, 则 P 原子采取 sp^3 杂化; 因为 P_4 分子中每个 P 原子与相邻的 3 个 P 原子形成 3 个 σ 键, 则平均每个 P 原子形成 1.5 个 σ 键, 所以 3.1 g 白磷中 σ 键的数目为 $\frac{3.1 \text{ g}}{31 \text{ g/mol}} \times 1.5 = 0.15 \text{ mol}$; 相似相溶原理是指由于极性分子间的电性作用, 由非极性分子组成的溶质易溶于由非极性分子组成的溶剂, 难溶于由极性分子组成的溶剂, P_4 和 CO_2 都是非极性分子, H_2O 是极性分子, 根据相似相溶原理, P_4 易溶于 CO_2 , 难溶于水;

(4) Fe 原子核外有 26 个电子, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, Fe 原子失去 $4s$ 能级上的 2 个电子、 $3d$ 能级上的 1 个电子形成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$; 同周期元素从左到右电负性逐渐增强, 则电负性: $S > P$, 同主族元素从上到下电负性逐渐减弱, 则电负性: $O > S$, 所以电负性: $O > P$, 又由于 Fe 为金属元素, 则电负性由大到小的顺序是 $O > P > Fe$;

(5) 该晶胞中 P 原子数目 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, B 原子数目为 4, 晶胞边长 = $a \times 10^{-10} \text{ cm}$, 体积 $V = (a \times 10^{-10} \text{ cm})^3$, $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{4}{N_A} \times 42}{(a \times 10^{-10})^3} \text{ g/cm}^3 = \frac{168}{(a \times 10^{-10})^3 N_A} \text{ g/cm}^3$ 。

练易错

P21

1. D **【解析】** $AsCl_3$ 分子的价层电子对数为 4, 价层电子对互斥

模型为四面体形,含有一对孤对电子,分子立体构型为三角锥形,①正确;甲醛($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$)分子的价层电子对数为3(有一个双键),价层电子对互斥模型为平面三角形,没有孤电子对,分子的立体构型为平面三角形,②错误; NF_3 分子的价层电子对数为4,价层电子对互斥模型为四面体形,含有一对孤电子对,分子的立体构型为三角锥形,③错误; NH_4^+ 的价层电子对数为4,价层电子对互斥模型为正四面体形,没有孤电子对,离子的立体构型为正四面体形,④正确。故选D。

【易错警示】运用价层电子对互斥模型可预测分子或离子的立体结构,易错点主要有两点:(1)分子或离子中心原子的价层电子对数计算出错,对 AB_m 型分子或离子,其价层电子对数的计算方法为 $n = \frac{1}{2} \times (\text{中心原子的价电子数} + \text{每个配位原子提供的价电子数} \times m)$,还需注意对于阳离子,在计算中心原子的价电子对数时要减去其所带的电荷数,对于阴离子,在计算中心原子的价电子对数时要加上其所带的电荷数。(2)对“价层电子对互斥模型”与“分子或离子的立体结构”两者概念分不清,其实价层电子对互斥模型说明的是价层电子对的立体构型,而分子的立体构型指的是成键电子对的立体构型,不包括孤电子对(当中心原子无孤电子对时,两者的构型一致;当中心原子有孤电子对时,两者的构型不一致)。

2. (1) 3 : 1 sp^2 (2) sp^3 12 (3) sp^3 NH_4^+ CH_4 (4) π 键 ①③④ (5) sp^2 <

【解析】(1) COCl_2 分子中有1个 $\text{C}=\text{O}$ 键和2个 $\text{C}-\text{Cl}$ 键,其中 σ 键的数目为3, π 键的数目为1,二者个数比为3:1, COCl_2 的价层电子对数为3,无孤电子对,采取 sp^2 杂化。

(2) 根据结构示意图,As的价层电子对数 $= 3 + 1 = 4$,采用 sp^3 杂化,1 mol As_4O_6 含有 σ 键的物质的量为 $3 \times 4 \text{ mol} = 12 \text{ mol}$ 。

(3) AlH_4^- 中,Al的价层电子对数 $= 4 + \frac{1}{2} \times (3 + 1 - 1 \times 4) = 4$,所以Al原子为 sp^3 杂化;等电子体的结构相似,所以与 AlH_4^- 空间构型相同的离子有 NH_4^+ 、 BH_4^- 等,分子有 CH_4 等。

(4) 发生加成反应时破坏的均是 π 键。四种分子的碳原子杂化类型分别为 sp^2 、 sp 、 sp^2 、 sp^2 。

(5) 由价层电子对互斥理论可知, SnBr_2 分子中Sn原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{1}{2} \times (4 - 1 \times 2) = 3$,Sn原子的轨道杂化方式为 sp^2 ,VSEPR模型为平面三角形,键角为 120° ,由于含有一对孤电子,空间构型为V形,孤对电子的斥力使 SnBr_2 分子中 $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br}$ 的键角减小,小于 120° 。

【易错警示】分子的立体构型中键角大小的判断,易错点在于对 sp^2 和 sp^3 杂化形成的分子的立体构型键角理解不清。解决此问题应注意两点:一是中心原子是否有孤电子对,二是运用孤电子对数越多,排斥力越大,键角越小来作判断。同时要熟记并理解:电子对之间的作用力大小关系是:孤电子对之间 $>$ 孤电子对与 σ 键电子对之间 $>$ σ 键电子对之间。

3. (1) ①3 ②d (2) ①ABC ② $2N_A$ (3) $10N_A$ (或 $10 \times 6.02 \times 10^{23}$ 或 6.02×10^{24})

【解析】(1) ① $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l}) + 2\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) = 3\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,若该反应中有4 mol N—H键断裂,即有1 mol N_2H_4 参加反应,生成1.5 mol N_2 ,故形成 π 键的物质的量为 $2 \times 1.5 \text{ mol} =$

3 mol。②肼与硫酸反应的离子方程式为 $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}^+ = \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ 化合物类型与硫酸铵相同, $\text{N}_2\text{H}_4^{2+}$ 中的化学键是共价键与配位键, $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 与 SO_4^{2-} 之间形成离子键,不存在范德华力。

(2) ①胆矾中铜离子和硫酸根离子之间存在离子键,硫原子和氧原子间存在极性共价键,铜原子和氧原子间存在配位键,另外氧原子和氢原子间还存在氢键(一种特殊的分子间作用力);②已知 CN^- 与 N_2 互为等电子体,二者结构相同,说明在 CN^- 中C、N之间存在一个三键,其中有两个 π 键、一个 σ 键,所以1 mol CN^- 中 π 键的数目为 $2N_A$ 。

(3) PAN中所有单键均为 σ 键,双键中有一个为 σ 键,—NO₂

的结构为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}=\text{O} \end{array}$,所以PAN($\text{CH}_3\text{COONO}_2$)分子中含有10个 σ 键,则1 mol PAN含 σ 键数目为 $10N_A$ 。

【易错警示】配合物中化学键的类型和数目判断,易错点在于对概念、微粒的组成以及结构式认识不清,导致出错。配合物中的化学键主要有离子键、共价键、配位键三种,离子键是阴阳离子之间的作用力(阳离子包括金属离子和 NH_4^+ 等),共价键主要是非金属原子之间的作用力,配位键是中心原子与配体之间的作用力。键的数目判断方法:两个共价原子之间形成一个 σ 键,中心原子和配体之间形成一个配位键。

练真题

P22

1. BD **【解析】**第四周期元素中,铬的原子序数是24,核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$,锰的原子序数是25,核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$,两者的价电子层中未成对电子数铬有6个,锰有5个,铬原子价电子层中未成对电子数最多,A项错误;第二周期主族元素的原子半径随核电荷数增大依次减小,B项正确;卤素氢化物中,HF分子间的范德华力最小,而HF分子间存在氢键,沸点最高,C项错误;价层电子对互斥理论中, π 键电子对数不计入中心原子的价层电子对数,而是计入 σ 键电子对数和孤电子对数,D项正确。

2. (1) sp sp^3 (2) sp^2 和 sp^3 (3) V形 sp^3 (4) ABD C

【解析】(1) CO_2 分子中中心原子C的 σ 键电子对数为2,而孤电子对数为 $\frac{4 - 2 \times 2}{2} = 0$,C原子的价层电子对数为2,中心原子C采取 sp 杂化; CH_3OH 分子中中心原子C孤电子对数为0, σ 键电子对数为4,价层电子对数为4,其中心原子C采取 sp^3 杂化。

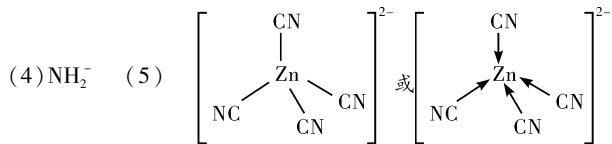
(2) 丙酮分子中有两种碳原子,其中— CH_3 中碳原子的价层电子对数为4,采取 sp^3 杂化, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 中碳原子的价层电子对数为3,采取 sp^2 杂化。

(3) I_3^+ 可改写为 I_2I^+ , σ 键电子对数为2,孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (7 - 1 - 2 \times 1) = 2$,即价层电子对数为4,则 I_3^+ 的几何构型为V形,中心原子杂化方式为 sp^3 。

(4) 从结构图中可分析出,R中的两种阳离子为 NH_4^+ 和 H_3O^+ , NH_4^+ 的中心原子是N,中心N原子形成4个 σ 键,没有孤电子对,价层电子对数为4,故其杂化类型为 sp^3 , NH_4^+ 的空间构型为正四面体形; H_3O^+ 的中心原子是O,中心O原子形

成3个σ键,有1对孤电子对,价层电子对数为4,故其杂化类型为sp³,H₃O⁺的空间构型为三角锥形;NH₄⁺和H₃O⁺中共价键类型都是极性共价键,故R中两种阳离子的相同之处为A、B、D项,不同之处为C项。

3. (1) 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰ (或[Ar]3d¹⁰) (2) 3 (3) sp³ 和 sp



【解析】(1) 基态 Zn 原子的核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s² 或 [Ar]3d¹⁰4s², Zn 原子失去 4s 轨道上的 2 个电子形成 Zn²⁺, 由此可写出 Zn²⁺ 基态核外电子排布式。

(2) HCHO 的结构式为 , 则 1 mol HCHO 分子中含有 3 mol σ 键。

(3) HOCH₂CN 的结构式为 , -CH₂- 中的 C 原子采取 sp³ 杂化, -CN 中的 C 原子采取 sp 杂化。

(4) 等电子体具有相同的原子数和相同的价电子数, 与 H₂O 分子互为等电子体的阴离子为 NH₂⁻。

4. (1) sp³ 共价键 (2) ①正四面体形 ②配位键 N (3) 平面三角形 (4) 三角锥形 sp³

【解析】(1) 金刚石是由碳原子构成的单质, 每个碳原子与四个碳原子形成 4 个共价键。类比金刚石, 锗单晶中 1 个锗原子与 4 个锗原子形成 4 个共价键, 故锗原子采取 sp³ 杂化, 微粒之间的作用力是共价键。

(2) ①SO₄²⁻ 离子中中心原子硫孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6 + 2 - 4 \times 2) = 0$, σ 键电子对数为 4, 其立体构型为正四面体形。

②[Ni(NH₃)₆]²⁺ 为配离子, 中心离子 Ni²⁺ 提供空轨道, 配体 NH₃ 中的 N 原子提供孤电子对形成配位键。

(3) 由基态 M 原子 L 层中 p 轨道电子数是 s 轨道电子数的 2 倍, 可知 M 的基态原子电子排布式为 1s²2s²2p⁴, 质子数为 8, 则 M 为 O 元素, R 是同周期元素中最活泼的短周期金属元素, 且原子序数大于 O 元素, 故 R 元素是 Na 元素; X 和 M 形成的一种化合物是引起酸雨的主要大气污染物, 故 X 为 S 元素, 则

Y 为 Cl 元素, 所以 XM₃ 为 SO₃, SO₃ 中中心原子 S 无孤电子对, 故 SO₃ 分子空间构型为平面三角形。

(4) As 是第 VA 族元素, 故 AsCl₃ 的中心原子 As 原子的价层电子对数为 $(5 + 1 \times 3) \times \frac{1}{2} = 4$, 且含有一个孤电子对, 所以是 sp³ 杂化, AsCl₃ 的立体构型是三角锥形。

5. (1) ①三角锥形 sp³ ②V 形 4 2Cl₂ + 2Na₂CO₃ + H₂O = Cl₂O + 2NaHCO₃ + 2NaCl (或 2Cl₂ + Na₂CO₃ = Cl₂O + CO₂ + 2NaCl) (2) sp (3) 3 V 形 sp² 12 (4) ①3CaF₂ + Al³⁺ = 3Ca²⁺ + AlF₆³⁻ ②V 形 sp³

【解析】(1) C 的核外电子总数是最外层电子数的 3 倍, 则 C 可能是 Li 或 P, 但是 A、B、C、D 原子序数依次增大, 且 B 存在离子形式, 所以 C 应为 P; C、D 为同周期元素, D 的最外层只有 1 个未成对电子, 所以 D 为 Cl; A²⁻ 和 B⁺ 的电子层结构相同, 则 A 为 O, B 为 Na。①P 与 Cl 组成比为 1 : 3 的化合物 E 为 PCl₃, 而 PCl₃ 中中心原子 P 的孤电子对数为 1, 价层电子对数为 1 + 3 = 4, 所以 P 为 sp³ 杂化, PCl₃ 的立体构型为三角锥形。②Cl₂O 中中心原子为 O, 分子中 σ 键数为 2, 中心原子孤电子对数为 2, 故中心原子的价层电子对数为 4, 分子空间构型为 V 形。Cl₂ 与湿润的 Na₂CO₃ 反应生成 Cl₂O 的同时还应该生成 NaCl 和 NaHCO₃。

(2) CS₂ 分子中, 中心原子 C 无孤电子对, 有 2 个 σ 键, 根据杂化轨道数 = 中心原子 σ 键数 + 中心原子孤电子对数可知, CS₂ 中 C 原子杂化轨道数为 2, 杂化类型为 sp。

(3) SO₂ 分子的中心原子的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 2) = 1$, 故 S 原子价层电子对数为 2 + 1 = 3, 分子立体构型为 V 形; SO₃ 分子中心原子价层电子对数为 3 对, 故杂化方式为 sp²; 由题图可看出三聚体分子中共含有 12 个 σ 键。

(4) ①由题中信息可知 Al³⁺ 与 F⁻ 结合生成较稳定的配离子 AlF₆³⁻, 导致溶解平衡 CaF₂(s) ⇌ Ca²⁺(aq) + 2F⁻(aq) 向右移动而使 CaF₂ 溶解, 故反应的离子方程式可表示为 3CaF₂ + Al³⁺ = 3Ca²⁺ + AlF₆³⁻。②OF₂ 分子中中心原子 O 原子的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6 - 1 \times 2) = 2$, 有 2 个 σ 键电子对, 价层电子对数为 4, 故采取 sp³ 杂化, 分子构型为 V 形。

专题 5 分子的性质

练考点

P24

1. D **【解析】**A 项, CH₄ 和 P₄ 均为非极性分子, A 项错误; B 项, SO₂ 中 S 原子为 sp² 杂化, B 项错误; C 项, SO₃ 中 S 原子为 sp² 杂化, 分子构型为平面三角形, 为非极性分子, C 项错误; D 项, NH₃ 中 N 原子为 sp³ 杂化, 分子构型为三角锥形, 为极性分子, H₂O 中 O 原子为 sp³ 杂化, 分子构型为 V 形, 为极性分子, D 项正确。
2. B **【解析】**CO₂ 为极性键形成的非极性分子, H₂S 为极性键形成的极性分子, A 项错误; SO₃ 中含有极性键, 分子构型是平面三角形, 结构对称, 分子中正、负电荷中心重合, 为非极性分子, CH₄ 中含有极性键, 为正四面体形结构, 结构对称, 分子中

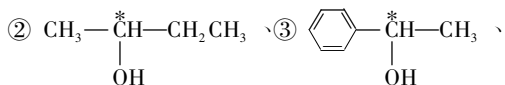
正、负电荷中心重合, 为非极性分子, B 项正确; C₆₀ 中只含有非极性键, 为非极性分子; C₂H₄ 为极性键和非极性键形成的非极性分子, C 项错误; NH₃ 和 HCl 都是由极性键形成的极性分子, D 项错误。

3. A **【解析】**无机含氧酸分子结构中都含有羟基(-OH), 所以 HClO₄ 和 H₂SO₄ 可形成分子间氢键, A 项正确; Se 的非金属性较弱, H₂Se 不能形成分子间氢键, B 项错误; NaOH 是离子化合物, 不能形成分子间氢键, C 项错误; HNO₃ 主要形成的是分子内氢键, D 项错误。

4. A **【解析】**CO₂ 和 CS₂ 中均含极性共价键, 且均为直线形对称分子, 均属于非极性分子, A 项正确; NaCl 含离子键, HCl 含极性共价键, B 项错误; H₂O 和 CH₄ 中均含极性共价键, H₂O 为

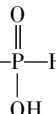
V形,属于极性分子,CH₄为正四面体形,属于非极性分子,C项错误;O₂和HBr中分别含非极性键、极性键,分别属于非极性分子和极性分子,D项错误。

5. C 【解析】各物质的结构简式分别为① $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ 、



④ $\text{HOCH}_2-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}$ 。①、②、③中存在手性碳原子(用

*标记的),而④的中间碳原子连有两个相同的—CH₂OH,不是手性碳原子,C项正确。

6. C 【解析】已知H₃PO₃的分子结构为 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{H}$ 、


酸,A项错误;B项所属规律对非金属元素的最高价氧化物对应的水化物才适合,错误;C项是比较无机含氧酸酸性强弱的重要规律,正确;D项中H₃PO₄和H₂CO₃的非羟基氧原子数均为1,但H₂CO₃酸性弱于H₃PO₄,这是由于溶于水的CO₂只有很少的一部分与水结合成碳酸。

7. D 【解析】同一主族元素从上到下,非金属元素最高价含氧酸性逐渐减弱,A项正确;同一周期元素从左到右,非金属元素最高价含氧酸性逐渐增强,B项正确;对于同一种元素的含氧酸来说,该元素的化合价越高,其含氧酸的酸性越强,所以C项正确;H₂SO₄的酸性大于H₂SO₃,D项不正确。

8. D 【解析】SO₂是极性分子,A项错误;SO₂分子中S原子价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$,采用sp²杂化,CO₂分子中C原子价层电子对数为 $2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2$,采用sp杂化,B项错误;S原子有1对孤电子对,C原子没有孤电子对,C项错误;SO₂分子中S原子采用sp²杂化,且有1对孤电子对,故为V形结构,CO₂分子中C原子采用sp杂化,为直线形结构,D项正确。

9. D 【解析】I和II分子中都只含有1个手性碳原子,A项错误;I和II分子的结构不对称,电荷中心不重合,都是极性分子,B项错误;I和II分子中都含有极性键,如C—H、C—N、C—O等,也含有C—C非极性键,C项错误;I和II分子互为手性分子,化学键相同,具有不同的性质,D项正确。

10. B 【解析】石蜡→液体石蜡→石蜡蒸气属于物质的三态变化,是物理变化,破坏的是范德华力。石蜡蒸气→裂化气需要经过裂化,裂化是化学变化,破坏的是共价键,B项正确。

11. C 【解析】碘是非极性分子,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原理解释,A项正确;碳原子连接四个不同的原子或原子团时,该碳原子为手性碳原子,所以乳酸(CH_3CHCOOH)中连



有一OH的C为手性碳原子,B项正确;水加热到很高的温度都难以分解是因为水分子中的共价键很牢固,与氢键无关,C项错误;H₃PO₄的非羟基氧原子数目为1,HClO的非羟基氧原子数目为0,所以H₃PO₄的酸性强于HClO,D项正确。

12. (1)③ (2)H₂O分子间形成氢键 (3)C₆H₆、H₂O 大于 (4)SiCl₄ > CCl₄ > CH₄ (5)HClO₄ > HClO₃ > HClO₂ > HClO

【解析】由题意知,A、B、C、D、E为短周期非金属元素,由s轨道最多可容纳2个电子可得:a=1,b=c=2,即A为H,B为C,C为O。由D与B同主族,且为非金属,得D为Si;由E在C的下一周期且E为同周期元素中电负性最大的元素可知E为Cl。(1)①、②、③、④分别为CO₂、CH₄、H₂O₂、CCl₄,其中H₂O₂为极性分子,其他均为非极性分子。(2)C的氢化物为H₂O,H₂O分子间可形成氢键是其沸点较高的主要原因。(3)B、A两种元素可组成苯,C、A两种元素可组成水,两者都为常见的溶剂,SiCl₄为非极性分子,易溶于非极性溶剂苯中。(4)BA₄、BE₄、DE₄分别为CH₄、CCl₄、SiCl₄,三者结构相似,相对分子质量逐渐增大,分子间作用力逐渐增强,故它们的沸点从高到低的顺序为SiCl₄ > CCl₄ > CH₄。(5)这四种酸分别为HClO、HClO₂、HClO₃、HClO₄,含氧酸的通式可写为(HO)_mClO_n(m≥1,n≥0),n值越大,酸性越强,故其酸性由强到弱的顺序为HClO₄ > HClO₃ > HClO₂ > HClO。

13. (1)①O > N > C > K ②sp ③1 : 1 (2)3d⁸4s² 4 (3)[CrCl(H₂O)₅]²⁺

【解析】(1)①元素的非金属性越强则电负性越强,故C、N、O、K四种元素电负性强弱的关系为O > N > C > K。②在生成物中只有CO₂是含极性键的分子,CO₂的中心原子C以sp杂化形成直线形分子。③在HCN中,H—C键是σ键,在C≡N三键中只有一个σ键,两个π键,故σ键与π键之比为1 : 1。(2)由Q、T(核电荷数小于36)在周期表的位置及二者核电荷数关系可知T为₂₈Ni,其基态原子价电子排布式为3d⁸4s²;₂₆Fe²⁺核外电子排布式为[Ar]3d⁶,因d能级有5个轨道,故Fe²⁺含有4个未成对电子。(3)由题中数据可知[CrCl_n(H₂O)_{6-n}]³⁺所带电荷数为(0.120 0 mol · L⁻¹ × 0.025 L) ÷ 0.001 5 mol = 2,根据Cr显+3价可知,配离子中Cl⁻个数是1,所以配离子的化学式为[CrCl(H₂O)₅]²⁺。

14. (1) > 硅烷为分子晶体,随相对分子质量增大,分子间作用力增强,熔、沸点升高 (2)①CuO中铜的价电子排布式为3d⁹,Cu₂O中铜的价电子排布式为3d¹⁰,后者3d轨道处于全充满状态,较稳定 ②Cu + H₂O₂ + 4NH₃ · H₂O = [Cu(NH₃)₄]²⁺ + 2OH⁻ + 4H₂O (3)1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p¹ sp³ 配位 H₃BO₃ + H₂O = [B(OH)₄]⁻ + H⁺

【解析】(1)“Si—H”中共用电子对偏向氢原子说明对应氢化物中硅显正价,氢气与硒反应时单质硒是氧化剂,则对应氢化物中硒显负价,所以硒与硅的电负性相对大小为Se > Si;硅烷(Si_nH_{2n+2})都是分子晶体,分子晶体的沸点与分子间作用力有关,而分子间作用力与相对分子质量有关,硅烷的相对分子质量越大,分子间作用力越强,熔、沸点越高;(2)①Cu²⁺的价电子结构为3d⁹,Cu⁺的价电子结构为3d¹⁰,3d¹⁰为全充满稳定结构,所以在高温时,Cu²⁺得一个电子变成结构稳定的Cu⁺;②Cu被H₂O₂氧化成Cu²⁺,Cu²⁺与氨水形成络合物[Cu(NH₃)₄](OH)₂,反应的离子方程式为Cu + H₂O₂ + 4NH₃ · H₂O = [Cu(NH₃)₄]²⁺ + 2OH⁻ + 4H₂O;(3)镓的核电荷数是31,其基态原子的电子排布式是1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p¹;BF₃ · NH₃中B原子与F原子形成3个σ键,与N原子形成1个配位键,所以其价层电子对

数是4, B原子采取 sp^3 杂化; 该化合物中, B原子提供空轨道、N原子提供孤电子对, 所以B、N原子之间形成配位键; 硼酸(H_3BO_3)因在水溶液中能与水反应生成 $[B(OH)_4]^-$ 而体现一元弱酸的性质, 其电离方程式为 $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$ 。

15. (1) B (2) $C < O < N$ (3) 异硫氰酸或 $H-N=C=S$ 异硫氰酸更易形成分子间氢键 (4) 铜原子失去一个电子后, 其价电子排布式为 $3d^{10}$, 而锌原子失去一个电子后, 其价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, Cu达到了稳定状态, 所以Cu的第二电离能相对较大

【解析】(1) 合金的腐蚀以电化学腐蚀为主, 故A错误; 含有较多空轨道的金属元素原子易形成配位键, 铁原子有较多空轨道, 所以易形成配合物, 故B正确; 基态铜原子的电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 故C错误; 铁元素在周期表中属于d区元素, 故D错误; 锌在第四周期, 锌原子最外层有2个电子, 第四周期元素原子最外层电子数与锌相同的副族元素有Sc、Ti、V、Cr、Mn 4种。(2) 该化合物中属于p区元素的有C、N、O, N原子p轨道为半充满, 第一电离能大于O, 所以第一电离能由小到大的顺序为 $C < O < N$ 。(3) 异硫氰酸更易形成分子间氢键, 沸点更高。(4) Cu原子失去一个电子后, 价电子排布式为 $3d^{10}$, 而锌失去一个电子后, 价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, Cu达到了较稳定状态, 所以Cu的第二电离能相对较大。

16. (1) $2CuO + Cu_2S \xrightarrow{\text{高温}} 4Cu + SO_2 \uparrow$ (2) VIA 两者均为分子晶体, 且组成、结构相似, H_2Te 的相对分子质量比 H_2S 大, 分子间作用力强 两者均为分子晶体, H_2O 分子间存在氢键
- 3d
- (3) ①AD ② sp^3 (4) ① $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}$ 1 ② $Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}$

【解析】(1) 火法炼铜的反应式为 $2CuO + Cu_2S \xrightarrow{\text{高温}} 4Cu + SO_2 \uparrow$ 。(2) S位于VIA族, H_2Te 与 H_2S 均为分子晶体, 且组成、结构相似, H_2Te 的相对分子质量比 H_2S 的大, 分子间作用力强, 故 H_2Te 的沸点高; H_2O 与 H_2Te 也同为分子晶体, 且组成、结构相似, 但 H_2O 分子间存在氢键, 故沸点: $H_2O > H_2Te$ 。

(3) ① SO_3 的中心原子孤电子对数是0, 价层电子对数是3, 所以 SO_3 呈平面三角形, 是非极性分子; SO_2 的中心原子孤电子对数是1, 价层电子对数是3, 所以 SO_2 呈V形结构, 是极性分子; 两分子中均有极性键, 故选A、D。②由题图可知固态 SO_3 中S原子是 sp^3 杂化。(4) ①Cu是29号元素, Cu^+ 价电子轨道表示式是 $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}$; Cu^+ 价电子排布式为 $3d^9$, 故有1个未成对电子。② $Cu(OH)_2$ 溶于浓碱溶液: $Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}$ 。

17. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 6 (2) 铬的第二电离能是失去半充满的3d电子, 而锰失去1个电子后价电子排布式为 $3d^5 4s^1$, 4s轨道的电子较容易失去, 失去后变为半充满状态
- (3) ① +3 配位键 ② 直线形 sp CO_2 、 $BeCl_2$ ③ 乙醇分子间可形成氢键 (4) $\frac{262}{602a^2b}$ (或 $\frac{2.62 \times 10^{23}}{a^2 \times b \times N_A}$)

【解析】(1) 铬元素是24号元素, 依据洪特规则特例知, 电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 3d能级的5个电子分别占据5个轨道, 都是未成对电子, 4s能级的1个电子占据1个

轨道, 也是未成对电子, 故核外未成对电子数为6。(2) 金属铬失去1个电子后, 电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, 3d能级为半充满状态, 而锰失去1个电子后价电子排布式为 $3d^5 4s^1$, 4s轨道的电子较容易失去, 失去后变为半充满状态, 所以铬的第二电离能高于锰。(3) 由雷氏盐(Reinecke salt)的化学式 $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ 可知, 它是一种配合物, 外界 NH_4^+ 带一个单位的正电荷, 所以内界带一个单位的负电荷, 内界有两种配体, 分别是 NH_3 和 NCS^- , NH_3 不带电荷, NCS^- 带一个单位的负电荷, 所以中心原子铬带3个单位的正电荷, 铬的化合价是+3。①雷氏盐中铬元素的化合价为+3, NH_3 与铬离子形成的化学键为配位键(或共价键)。

②由雷氏盐的结构式可知, NCS^- 的中心原子C原子形成了两个双键, 每个双键含一个 σ 键和一个 π 键, 所以 NCS^- 的立体构型是直线形, 其中碳原子的杂化轨道类型为 sp 杂化; NCS^- 中有3个原子, 价电子数是16, 所以 SO_2 、 CO_2 、 $BeCl_2$ 、 SCl_2 四种分子中, 与 NCS^- 互为等电子体的是 CO_2 、 $BeCl_2$ 。

③乙醇和溴乙烷都是分子晶体, 它们的分子间都有范德华力, 但是乙醇分子间还能形成氢键, 所以乙醇的沸点比溴乙烷高。(4) 由硒化铬的晶胞结构可求出每个晶胞中有2个铬原子和2个硒原子, 由晶胞参数为 a nm 和 b nm 可算出每个晶胞的体积为 $a^2 b \text{ nm}^3$ 即 $a^2 b \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 硒化铬的摩尔质量为 131 g/mol, 1 mol 晶胞中有 2 mol CrSe, 则 1 mol 晶胞的质量为 262 g, 体积为 $N_A a^2 b \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 则硒化铬的密度为

$$\frac{2.62 \times 10^{23}}{a^2 \times b \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{262}{602a^2b} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

18. (1) 大于 小于 (2) CN^- (C_2^{2-} 等合理答案均可) (3) 乙醇极性比水小, $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 在乙醇中的溶解度小, 故有晶体析出 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ 或 $[Ar] 3d^9$ NH_3

(4) sp^3 $N_n H_{n+2} (n \geq 1)$ 少 (5) $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt{\frac{4M}{dN_A}} \frac{\sqrt{2}\pi}{6}$

【解析】W、X、Y、Z、Q 是原子序数依次增大的前四周期元素, W 是宇宙中最丰富的元素, 可推断 W 为氢元素; X、Z 元素原子基态时, 核外电子均排布在 3 个能级上, 且它们的价电子层上均有两个未成对电子, 则 X、Z 的核外电子排布式分别为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 、 $1s^2 2s^2 2p^4$, 可推断 X、Z 分别为碳元素和氧元素; Y 的原子序数介于 X、Z 之间, Y 只能是氮元素; 向含有 Q^{2+} 的溶液中滴加氨水, 形成蓝色沉淀, 再滴加氨水, 沉淀溶解, 得到深蓝色溶液, 可推断 Q 为铜元素。(1) 同周期元素, 从左到右第一电离能呈增大趋势, 但 N 的 2p 轨道电子为半充满状态, 比 O 的第一电离能高; 同周期元素, 从左到右, 电负性增大, 所以电负性 N 小于 O。(2) 互为等电子体的微粒具有相同的原子数和价电子总数, 一个 CO 分子的原子数为 2, 价电子总数为 10, 由此可推出与 CO 分子互为等电子体的离子有 CN^- 、 C_2^{2-} 等。(4) NH_3 中心原子 N 的杂化类型为 sp^3 杂化, 根据观察 H、N 形成的一组二元化合物化学式, 可推出该组化合物的通式为 $N_n H_{n+2} (n \geq 1)$; H、N 形成的化合物种类明显少于 H、C 形成的化合物(烃)的种类。(5) Cu 单质的晶体属于面心立方最密堆积, 每个晶胞中含四个铜原子, 假设晶胞边长为 a cm, 则 Cu 单质的密度 $d = \frac{4 \times M}{N_A \times a^3}$, 得 $a = \sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}}$, 则

Cu 晶体中最邻近的原子核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt{\frac{4M}{dN_A}}$ cm; 晶胞中铜原子的体积 $V = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ cm}^3 = \frac{16}{3} \pi r^3 \text{ cm}^3$, 晶胞的体积为 $a^3 \text{ cm}^3$, $4r = \sqrt{2}a$, 得 Cu 原子在晶胞中的空间利用率为 $\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$ 。

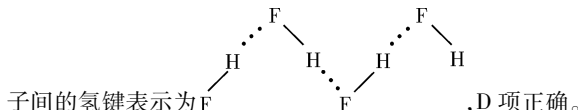
练速度

P27

1. A **【解析】**A 项中 XY 是不同的原子, 吸引电子的能力不同, 正负电荷中心不重合, 一定是极性分子; B 项中三原子在同一条直线上时是非极性分子, 如 CO_2 ; C 项中三原子若在同一平面内是非极性分子, 如 BF_3 , 不在同一平面内就是极性分子, 如 NH_3 ; D 项中该分子无论是四面体结构还是平面结构都是对称性分子, 是非极性分子。

2. A **【解析】**①中既含有离子键又含有共价键; ②中含有共价键、范德华力和氢键; ③只含有共价键; ④中含有共价键和范德华力; ⑤中只含有离子键; ⑥中含有共价键和范德华力。所以只有两种作用力的有 Na_2O_2 、碘单质和白磷, A 项符合题意。

3. D **【解析】**A 项, CO_2 分子是直线形分子, 分子中 3 个原子共线, 故错误; B 项是 p-p 键电子云模型, 故错误; C 项, HF 分



4. D **【解析】**由图中转化关系推测, E、G、L、M 分别为 NH_4^+ 、 OH^- 、 NH_3 、 H_2O , 四种粒子中均只含极性键, A 项正确; NH_3 、 H_2O 均为极性分子, B 项正确; 且 NH_3 易与 H_2O 形成分子间氢键, 因此 NH_3 易溶于水, C 项正确; E、L、M 的中心原子都采取 sp^3 杂化, D 项错误。

5. D **【解析】**A 项, CH_4 中含有 4 个极性共价键, NH_3 中含有 3 个极性共价键, 错误; B 项, C_2H_6 分子中只有单键, 全为 σ 键, C_2H_4 中有单键和双键, 既含 σ 键又含 π 键, 共价键类型不完全相同, 错误; C 项, Cl_2 中含有单键 (σ 键), O_2 中含有双键 (σ 键和 π 键), 错误; D 项, H_2 与 F_2 中都含有 1 个非极性共价键, 正确。

6. B **【解析】** S_2Cl_2 中, 由于 S 原子最外层有 6 个电子, Cl 原子最外层有 7 个电子, 所以每个 S 原子形成 2 个共价键, 每个 Cl 原子形成 1 个共价键, 则 S_2Cl_2 的电子式为: $\text{Cl} : \ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}} : \ddot{\text{Cl}} :$, A 项正确。从题所给的空间立体结构来看, 二氯化二硫的结构与 H_2O_2 非常相似, Cl—S 键在两个平面上且不对称, 所以应为极性分子, B 项错误; S_2Br_2 和 S_2Cl_2 结构相似, S_2Br_2 的相对分子质量较大, 分子间作用力较大, 熔、沸点比 S_2Cl_2 高, C 项正确; S_2Cl_2 遇水产生能使品红溶液褪色的气体, 应是 SO_2 , S 元素化合价升高同时也可以降低, D 项正确。

7. D **【解析】**同种非金属元素原子间形成非极性键, 不同种非金属元素原子间形成极性键, 故 N 与 N 之间形成非极性键, N 与 O 之间形成极性键, A 项错误; 该分子中 N—N—N 键角都是 108.1° , 则分子中 4 个氮原子不可能共平面, B 项错误; 该分子中正、负电荷中心不重合, 属于极性分子, C 项错误; 由于该分子属于极性分子, 故易溶于极性溶剂, D 项正确。

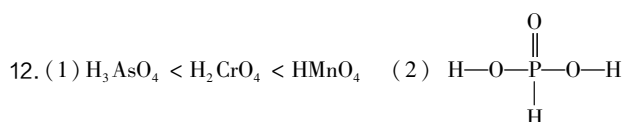
8. A **【解析】**手性异构体是指具有完全相同的组成和原子排列的一对分子, 如同左右手一样互为镜像, 且在三维空间里不能

重叠, A 项正确; 水的热稳定性高是因为水分子中的 H—O 键键能很大, 与氢键无关, B 项错误; 在 NH_3 、 H_2O 、 CH_4 中 N、O、C 均采用 sp^3 杂化, 只不过 NH_3 、 H_2O 分子中有孤电子对占据着杂化轨道, C 项错误; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ 中配体是 H_2O , 配位数是 4, D 项错误。

9. B **【解析】**A 项, AB_2 分子中有两个 A—B 单键, 含有 2 对孤电子对, 为 V 形结构, 正确; B 项, 由电负性可知, B 元素的非金属性更强, A—B 键为极性共价键, 且分子构型为 V 形, 正负电荷中心不重合, 故 AB_2 分子为极性分子, 错误; C 项, H_2O 分子之间存在氢键, 其熔、沸点高于同主族其他元素氢化物, 正确; D 项, A 属于 VIA 族元素, B 属于 VIIA 族元素, AB_2 分子中不可能含有 H 原子, 分子间不能形成氢键, 正确。

10. B **【解析】**在 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 分子中存在 5 个 σ 键和 1 个 π 键, A 项错误; 在共价化合物中, 至少存在两种元素, 故一定存在极性键, 可能存在非极性键, 一定不存在离子键, B 项正确; 同周期从左至右, 元素的电负性逐渐增大, 第一电离能呈增大的趋势, 但由于 N 原子的 2p 轨道呈半充满的稳定结构, 故其第一电离能大于同周期的相邻元素, 故 N、O、F 的电负性: $\text{F} > \text{O} > \text{N}$, 第一电离能: $\text{F} > \text{N} > \text{O}$, C 项错误; 石英总是在各种硅酸盐析出后才晶出, D 项错误。

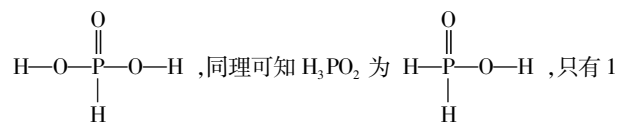
11. D **【解析】**b 中 H 没有直接与 O 或 N 相连, 不能形成氢键, A 项错误; 根据 b 的结构简式可知, Ca^{2+} 的配位数为 6, B 项错误; b 为阴离子, 含有共价键和配位键, 不含离子键, C 项错误; 根据结构简式可知, a 和 b 中 N 原子的杂化方式均为 sp^3 , D 项正确。



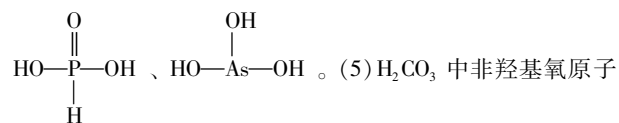
$\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3) H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 中磷元素的化合价依次为 +1、+3 和 +5 价, 中心磷原子的正电荷依次升高, 导致 P—O—H 中氧原子的电子更易向 P 原子偏移, 因而 $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ 越来越易电

离出氢离子, 酸性越来越强 (4) $\text{HO}-\overset{\text{OH}}{\text{As}}-\text{OH}$ (5) 中强不一致 溶于水的那部分 CO_2 并不能完全转化为 H_2CO_3

【解析】(1) 根据题中表格数据可知, 非羟基氧原子数越多, 酸性越强, H_3AsO_4 中非羟基氧原子数为 $4 - 3 = 1$, H_2CrO_4 中非羟基氧原子数为 $4 - 2 = 2$, HMnO_4 中非羟基氧原子数为 $4 - 1 = 3$, 则酸性由弱到强的顺序为 $\text{H}_3\text{AsO}_4 < \text{H}_2\text{CrO}_4 < \text{HMnO}_4$ 。(2) 4 个 sp^3 杂化轨道全部参与成键, 说明有 4 个原子直接与 P 相连, 结构为



个羟基氢显酸性, 可被 NaOH 中和。 H_3PO_2 与足量 NaOH 溶液反应的化学方程式为: $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。(4) 由表格中数据知, H_3PO_3 为中强酸, 则含 1 个非羟基氧原子, H_3AsO_3 为弱酸, 则没有非羟基氧原子, 故二者的分子结构分别为



数目为1,应为中强酸,与通常认为的 H_2CO_3 是弱酸不一致; CO_2 在水中溶解度不大,且 CO_2 与水的反应是可逆反应,所以 H_2CO_3 为弱酸的可能原因是溶于水的那部分 CO_2 并不能完全转化为 H_2CO_3 。

13. (1) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ (或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$) (2) $<$ $>$
(3) sp^3 SO_3 (4) 非极性 (5) N_A (6) HN_3 分子间存在氢键

【解析】(1) Se 是 S 的下一周期同主族元素,其核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ (或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$); (2) 同一周期中,元素的第一电离能随原子序数的增大呈增大趋势,但 II A 族、V A 族元素的第一电离能大于同周期相邻元素;同一主族元素中,元素的第一电离能随着原子序数的增大而减小;同一周期中,元素的电负性随着原子序数的增大而增大,同一主族中,元素的电负性随着原子序数的增大而减小,故第一电离能: $S < P$; 电负性: $S > P$; (3) P_4S_3 中每个 P 原子与 S 原子形成 3 个 P—S 键、含有一对孤对电子,杂化轨道数为 4, P 原子采取 sp^3 杂化;与 PO_3^- 互为等电子体的化合物分子的化学式为 SO_3 ; (4) 二硫化碳与二氧化碳的结构相似,正负电荷中心重合,属于非极性分子; (5) 根据题图知,每个 P 上有 1 对孤对电子,每个 S 有 2 对孤对电子,1 个三硫化四磷分子共有 10 对孤对电子,则 0.1 mol 分子含有 N_A 对孤对电子; (6) 纯叠氮酸 (HN_3) 在常温下是一种液体,沸点较高,为 308.8 K,主要原因是 HN_3 分子间存在氢键。

14. (1) $3d^64s^2$ (2) CD (3) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (4) N 原子最外层电子排布式为 $2s^22p^3$, 2p 能级为半充满状态,能量低,较稳定,失去一个电子需要的能量高于 C 和 O (5) H_2O 分子间存在氢键,较 H_2S 分子间的范德华力强 四面体形 sp^3

【解析】已知 A、B、C、D、E、F 为周期表前四周期原子序数依次增大的六种元素。其中 A 是元素周期表中原子半径最小的元素,则 A 为 H 元素; B 原子最外层电子数是内层电子数的 2 倍,则 B 有 2 个电子层,最外层电子数为 4,故 B 为 C 元素; D、E 为同主族元素,且 E 的原子序数为 D 的 2 倍,则 D 为 O 元素, E 为 S 元素,故 C 为 N 元素; F 元素在地壳中含量位于金属元素的第二位,故 F 为 Fe 元素。(1) Fe 元素是 26 号元素,基态 Fe 原子的价电子排布式为 $3d^64s^2$ 。(2) B_2A_2 为 C_2H_2 , 分子中 H 原子不满足 8 电子结构, A 错误; 分子中含有 2 个 C—H 键、1 个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键, 单键为 σ 键, 三键中含有 1 个 σ 键、2 个 π 键, 故 σ 键与 π 键数目之比为 3 : 2, B 错误; C—H 键为极性键, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键为非极性键, 分子为对称结构, 属于非极性分子, C 正确; 分子中 C 原子采取 sp 杂化, 故 C—H 键为 $s-sp$ σ 键, D 正确。(3) B 和 D 形成的一种三原子分子 (CO_2) 与 C 和 D 形成的一种化合物 (N_2O) 互为等电子体, CO_2 是直线形分子, 其结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。(4) N 原子 2p 能级有 3 个电子, 为半充满的稳定状态, 能量较低, 失去第一个电子需要的能量比 C、O 多。(5) D 的氢化物为 H_2O , 分子间有氢键, E 的氢化物为 H_2S , 分子间没有氢键, H_2O 分子间存在的氢键

较 H_2S 分子间的范德华力强, 所以沸点高; 在 H_2S 分子中 S 原子形成 2 个 S—H 键, 含有 2 对孤电子对, 价层电子对数为 4, 故价层电子对互斥模型为四面体形, S 原子的杂化方式为 sp^3 。

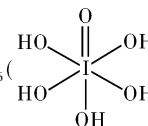
15. (1) ① $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$ (或 $[\text{Ar}]3d^{10}$) $\text{N} > \text{O} > \text{S}$ ② AC
(2) V 形 (3) sp^3 (4) 5 $0.083 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

【解析】(1) ① NH_4CuSO_3 中的铜元素的化合价为 +1 价, Cu^+ 核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10}$; 同周期元素从左到右, 第一电离能呈增大趋势, 由于氮原子的 2p 轨道上电子处于半充满状态, 稳定性强, 所以第一电离能大于氧元素, 所以第一电离能的大小顺序是 $\text{N} > \text{O} > \text{S}$ 。② A 项, 分子之间形成氢键, 可以增加分子与分子之间的作用力, 由于 NH_3 分子和 H_2O 分子之间能形成氢键, 所以氨气极易溶于水, 正确; B 项, NH_3 分子空间构型为三角锥形, H_2O 分子空间构型为 V 形, 故 NH_3 的键角大于水分子的键角, 错误; C 项, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 属于盐, 难溶于有机溶剂, 正确; D 项, 在燃烧热的热化学方程式中水应为液态, 错误。(2) 互为等电子体的分子具有相同的空间结构, SO_2 分子的空间构型为 V 形, 所以 O_3 分子的空间构型也为 V 形。(3) a 位置上 Cl 原子形成 2 个单键, 含有 2 对孤电子对, 杂化轨道数为 4, 其杂化类型是 sp^3 杂化。(4) 由 CaCu_n 晶胞结构可知, 8 个 Ca 原子位于晶胞的顶角, Cu 原子有 8 个处于晶胞面上, 1 个处于体心, 所以 1 个晶胞中, 含有的 Ca 原子数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 含有的

Cu 原子数为 $8 \times \frac{1}{2} + 1 = 5$, 故 $n = 5$, 则 LaNi_n 中 n 也等于 5; 氢在合金中的密度为 $\rho = \frac{4.5 \text{ g}}{9.0 \times 10^{-23} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ cm}^3} = 0.083 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

16. (1) p $4s^24p^5$ (2) 氢键 (3) $<$ (4) sp^3 N_2 (或 CO)
(5) AD (6) $\frac{\sqrt{2}}{2} \rho N_A a^3$

【解析】(1) 卤族元素位于周期表中第 VII A 族, 属于 p 区元素; 溴位于第四周期 VII A 族, 价电子排布式为 $4s^24p^5$ 。(2) F 的电负性很大, HF 分子之间存在氢键, 使氢氟酸以二分子 $[(\text{HF})_2]$ 缔合形式存在。(3) 含氧酸中, 含非羟基氧原子个

数越多, 酸性越强, H_5IO_6 () 中含有 5 个羟基氢,

为五元酸, 含非羟基氧原子 1 个, HIO_4 为一元酸, 含有 1 个羟基氢, 含非羟基氧原子 3 个, 所以酸性: $\text{H}_5\text{IO}_6 < \text{HIO}_4$ 。(4) 已知 ClO_2^- 的空间构型为 V 形, 中心氯原子周围有四个价电子对, 则 Cl 原子杂化轨道数目为 4, 属于 sp^3 杂化; 等电子体为具有相同的价电子数目和原子数目的微粒, 与 CN^- 互为等电子体的分子为 N_2 或 CO 等。(5) A 项, 碘分子的排列有 2 种不同的取向, 分别在顶点和面心, 2 种取向不同的碘分子以 4 配位数交替配位形成层状结构, 正确; B 项, 由均摊法可知,

平均每个晶胞中碘分子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 即有 8 个碘原子, 错误; C 项, 碘晶体为无限延伸的空间结构, 是分子晶体, 错误; D 项, 分子内碘原子之间形成非极性键, 而分子之间存在范德华力, 正确。(6) 根据均摊法可知, 晶胞中深色球数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 浅色球数目为 8, 结合化学式可知深色球为 Ca^{2+} 、浅色球为 F^- , 假设 CaF_2 的摩尔质量为 $M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则晶胞质量为 $4 \times \frac{M}{N_A} \text{ g}$, 位于顶点和面心上的钙离子离得最近, 则晶胞面对角线长度为 $2a \text{ cm}$, 故晶胞棱长为 $2a \text{ cm} \times \frac{\sqrt{2}}{2} = \sqrt{2}a \text{ cm}$, 则 $4 \times \frac{M}{N_A} \text{ g} = \rho \text{ g/cm}^3 \times (\sqrt{2}a \text{ cm})^3$, 解得 $M = \frac{\sqrt{2}}{2} \rho N_A a^3$, 则其相对分子质量为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \rho N_A a^3$ 。

17. (1) $[\text{Ar}]3d^64s^2$ (或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$) (2) 分子晶体 5 金属键、共价键 (3) Fe^{2+} sp $N > O > C$ (4) ①第四周期 I B 族

②12 (5) ①CuCl ②共价 ③ $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt{\frac{4 \times 99.5}{N_A \times \rho}} \times 10^{10}$

【解析】(1) 铁是过渡元素, 位于周期表中第四周期第 VIII 族; 核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^64s^2$ 或 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$; (2) $\text{Fe}(\text{CO})_x$ 常温下呈液态, 熔、沸点较低, 易溶于非极性溶剂, 符合分子晶体的特点, 因此 $\text{Fe}(\text{CO})_x$ 属于分子晶体, 中心原子铁价电子数为 8, 配体一个 CO 分子提供 2 个电子形成配位键, 因此 $x = \frac{18-8}{2} = 5$; 根据化学反应方程式知, 生成物是单质 Fe 和 CO, 铁是金属晶体含有金属键, CO 是分子晶体, C、O 之间是共价键; (3) 含 Fe^{2+} 的溶液与铁氰化钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液反应生成具有特殊蓝色的铁氰化亚铁沉淀, 反应离子方程式: $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$, 所以铁氰化钾是验证 Fe^{2+} 的; C、N 之间是三键, CN^- 中 C 有一个孤电子对, CN^- 中心原子 C 价电子对数是 2, C 采取 sp 杂化; C、N、O 属于同一周期, 同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势, 但是第 II A 族大于第 III A 族, 第 V A 族大于 VIA 族, 因此 $N > O > C$; (4) ①铜是 29 号元素, 位于第四周期 I B 族; ②铜的晶胞属于面立方最密堆积, 因此配位数为 12, 即每个铜原子周围最近的铜原子数目是 12; (5) M 原子的价电子排布式是 $3s^23p^5$, M 是第三周期 VII A 族元素, 即 Cl, Cl 在晶胞中占有的位置: 8 个顶角、6 个面心, Cl 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 铜原子在晶胞内部, 全部属于该晶胞, 晶胞中铜原子个数是 4, 故 ①化学式: CuCl ; ②一般认为两个成键元素原子间的电负性差值大于 1.7 形成离子键, 小于 1.7 形成共价键, 铜与 Cl 电负性差值 $3.0 - 1.9 = 1.1 < 1.7$, 该化合物属于共价化

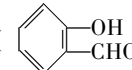
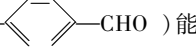
合物; ③设边长为 $a \text{ cm}$, $\rho = \frac{\frac{4}{N_A} \times M}{a^3}$, $a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{\rho N_A}}$, 该晶胞类

似于金刚石的晶胞, Cu 和 Cl 最近的距离是体对角线的 $\frac{1}{4}$, 即

$$\text{距离} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 99.5}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}.$$

练真题

P30

1. AD **【解析】**A 项, 某元素原子核外电子总数是最外层电子数的 5 倍, 则该元素为 Br, 故最高化合价为 +7, 正确; B 项, Na 元素的第一电离能小于 Mg 元素的第一电离能, 但是 Na 元素的第二电离能大于 Mg 元素的第二电离能, 因为此时钠离子是全充满为稳定结构, 错误; C 项, HClO 中的 +1 价氯稳定性比 HClO_4 中的 +7 价氯差, 更容易得电子, 故次氯酸的氧化性强于高氯酸, 错误; D 项, 邻羟基苯甲醛 () 能形成分子内氢键, 对羟基苯甲醛 () 能形成分子间氢键, 形成分子间氢键时熔点较高, 形成分子内氢键时熔点较低, 所以邻羟基苯甲醛的熔点低于对羟基苯甲醛, 正确。
2. D **【解析】**短周期元素甲、乙、丙、丁的原子序数依次增大, 甲和丁的原子核外均有两个未成对电子, 则甲的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^2$ 或 $1s^22s^22p^4$, 甲是碳元素或氧元素; 丁的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^2$ 或 $1s^22s^22p^63s^23p^4$, 丁是硅元素或硫元素; 结合乙、丙、丁最高价氧化物对应的水化物两两之间能够相互反应, 知丁是硫元素、丙是铝元素、乙是钠元素。可以通过铝热反应置换高熔点的金属, A 项正确; 甲 (C 或 O) 和丁 (S) 元素形成的 CS_2 或 SO_2 为非极性分子, B 项正确; Na、Al、S 形成的简单离子, 离子半径: $\text{S}^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Al}^{3+}$, C 项正确; 甲 (C 或 O) 与乙 (Na) 形成的化合物有 Na_2O_2 和 Na_2O , Na_2O_2 有强氧化性, 而 Na_2O 氧化性较弱, D 项错误。
3. BC **【解析】**A 选项, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 分子中没有手性碳原子, 不属于手性分子, 错误; B 选项, 两种微粒均为正四面体结构, 正确; C 选项, BF_3 为平面正三角形结构, 苯为平面正六边形结构, 两者均属于平面形分子, 正确; D 选项, CO_2 为直线形结构, H_2O 为 V 形结构, 错误。故正确答案为 B、C。
4. A **【解析】**硫酸铜溶液显酸性, A 项中给出的四种离子在酸性条件下能共存, 且不与 CuSO_4 反应, A 项正确; B 项, CO_2 对应的酸为弱酸, 不能和强酸盐 CuSO_4 反应, B 项错误; C 项, H_2S 为弱酸, 书写离子方程式时不可拆, C 项错误; D 项, Cu^{2+} 与过量浓氨水反应生成配合离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, D 项错误。
5. (1) $(\text{H}_3\text{O}^+) \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}(\text{N}_5^-)$ $(\text{NH}_4^+) \text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}(\text{N}_5^-)$ (2) 乙醇分子间存在氢键 (3) ①4 正四面体 非极性 ②a. 均为分子晶体, 在组成和结构相同条件下, 沸点与其相对分子质量成正比 b. 减弱 增强 **【解析】**(1) 由题图可知, H_3O^+ 中的 1 个 H 原子与 N_5^- 中的 1 个 N 原子形成氢键, NH_4^+ 中的 1 个 H 原子与 N_5^- 中的 1 个 N 原子形成氢键, 则还含有 $(\text{NH}_4^+) \text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}(\text{N}_5^-)$ 和 $(\text{H}_3\text{O}^+) \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}(\text{N}_5^-)$ 。(2) 乙醇中的羟基之间可以形成分子间氢键, 丙酮中不能形成氢键, 故沸点高于丙酮。(3) a. SiX_4 为分子晶体, 其沸点高低取决于分

子间作用力的大小,对于结构、组成相似的分子,相对分子质量越大,分子间作用力越大,所以 SiX_4 的沸点依 F、Cl、Br、I 次序升高。b. 由图可知, PbX_2 的熔点变化趋势是降低,而 PbI_2 的熔点比 PbBr_2 略高,说明 PbX_2 中化学键的离子性减弱,共价性增强。

6. (1) 高于 NH_3 分子间可以形成氢键 极性 (2) GeCl_4 、 GeBr_2 、 GeI_4 的熔、沸点依次升高。原因是分子结构相似,相对分子质量

越大,分子间作用力越强 (3) 极性分子 $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}} :$

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ Ar HClO_4 正四面体形 (5) H_2S 分子间不存在氢键,而 H_2O 分子间存在氢键

【解析】(1) 氨分子之间形成氢键,分子间作用力增大,故沸点高于磷(PH_3),氨分子中 N 原子有 3 个 N—H σ 键和一对孤电子对,分子呈三角锥形,是极性分子。(2) 根据表中提供的数据可知, GeCl_4 、 GeBr_2 、 GeI_4 的熔、沸点依次升高。原因是三者均为分子晶体,分子结构和组成相似,相对分子质量越大,分子间作用力越强,所以三者的熔、沸点依次增加。(3) HCN 的结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$,由于 N 原子的吸引电子对能力比 C、H 原子都强,故 HCN 分子中电子分布不均匀,所以 HCN 是极性分子。 HClO 分子中 O 原子在 H 和 Cl 之间分别成键,其电子式应为 $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}} :$ 。(4) M 是第四周期元素,最外层只有 1 个电子,次外层的所有原子轨道均充满电子,则 M 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,是 29 号元素,为铜元素;Y 的负一价离子的最外层电子数与次外层的相同,说明 Y 是 17 号元素,为氯元素。氯元素的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,同周期中元素从左至右,其对应的第一电离能呈逐渐增大的趋势,则第一电离能最大的是 Ar。氯元素的含氧酸中,氯的化合价越高其酸性越强,则酸性最强的是 HClO_4 , ClO_4^- 离子的中心原子 Cl 的价层电子对数为 4,孤电子对数是 $(7+1-4\times 2)\times \frac{1}{2}=0$,所以 ClO_4^- 的空间结构为正四面体形。(5) 由 M 基态原子 L 层中 p 轨道电子数是 s 轨道电子数的 2 倍,可知 M 为 O 元素;R 是同周期元素中最活泼的短周期金属元素,且原子序数大于 O 元素,故 R 元素为 Na 元素;X 和 M 形成的一种化合物是引起酸雨的主要大气污染物,故 X 为 S 元素,则 Y 为 Cl 元素。S 的氢化物是 H_2S ,与 H_2S 组成相似的 O 的氢化物是 H_2O ,由于水分子间能够形成氢键,导致 H_2O 的沸点高于 H_2S 。

7. (1) HNO_3 HF (2) ①第三周期Ⅲ A 族 ② $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{Na}^+)$

$\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$ ③ $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} : \text{H}$ (或 $\text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H}$ 或 $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} : \text{H}$ 等

其他合理答案均可) (3) 低 (4) O_3 O_3 的相对分子质量较大,范德华力大,沸点高 (5) ① a. $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ Ⅷ b. 8

② a. 氢键、范德华力 b. 二氧化碳的分子直径小于笼状结构的空腔直径,且二氧化碳与水的结合能力强于甲烷

【解析】(1) X、Z、Q、R、T、U 属于短周期元素,且原子序数依次增大。Z 和 U 位于第Ⅶ A 族,故 Z 为 F 元素、U 为 Cl 元素;X

和 Z 可形成化合物 XZ_4 ,则 X 为碳元素;X、R 同主族,R 为硅元素;T 的一种单质在空气中能够自燃,则 T 为磷元素;因 Q 的原子序数大于 9 小于 14, Q 基态原子的 s 轨道和 p 轨道的电子总数相等,则 Q 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, Q 为镁元素。C 元素位于元素周期表中第二周期,而第二周期元素最高价氧化物对应的水化物中,酸性最强的是 HNO_3 。Z 和 U 的氢化物分别是 HF 和 HCl, HF 分子间存在氢键,而 HCl 分子间无氢键,所以 HF 的沸点高于 HCl 的沸点。(2) 由题示可知, f 元素有三个电子层,最外层有 3 个电子,所以 f 是 Al,位于周期表中的第三周期Ⅲ A 族。d、e 两元素分别位于周期表中第二、三周期,最外层电子数分别为 6 和 1,是氧和钠, O^{2-} 与 Na^+ 具有相同的电子层结构,根据“径大序小”规律可知,离子半径: $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{Na}^+)$ 。g、h 两元素均位于元素周期表中第三周期,最外层电子数分别是 6 和 7,为硫、氯。氯的非金属性强于硫,所以 HClO_4 的酸性强于 H_2SO_4 。由 H、C、N、O、Na、Al、S、Cl 元素组成一种四原子共价化合物可以是 H_2O_2 、 C_2H_2 、 N_2H_2 、 NH_3 、 NCl_3 等。(3) ClF_3 与 BrF_3 的组成和结构相似, ClF_3 的相对分子质量较小,分子间作用力较小,所以 ClF_3 的熔、沸点较低。(4) C 的核外电子总数是最外层电子数的 3 倍,则 C 可能是 Li 或 P,但 A、B、C、D 原子序数依次增大,所以 C 应是 P。D 的最外层只有一个未成对电子,则 D 是 Cl。 A^{2-} 和 B^+ 的电子层结构相同,所以 A 为 O, B 为 Na。氧的两种同素异形体分别是 O_2 和 O_3 ,两者均是分子晶体,分子晶体的熔、沸点是由分子间作用力的大小决定的,而相对分子质量越大,分子间作用力越大,所以 O_3 的沸点较高。(5) ① a. Ni 为 28 号元素,基态 Ni 原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$,位于元素周期表中第四周期第Ⅷ族。b. 该配合物的配离子中 Ni 原子和 C 原子之间有 4 个 σ 键, CO 分子中 C 和 O 之间存在 1 个 σ 键, 1 个 π 键, 1 个配体键,因此 4 个 CO 有 4 个 σ 键,故 1 mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中含有 8 mol σ 键。② a. CH_4 与 H_2O 形成的水合物俗称“可燃冰”,分子晶体中作用力是范德华力,水分子之间存在氢键。b. 由表格中数据可知, CO_2 的分子直径小于笼状结构的空腔直径, CO_2 能顺利进入笼状空腔内,且 CO_2 与水的结合能力强于 CH_4 ,能用于置换。

8. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ (或 $[\text{Ar}] 3d^3$) O (2) sp^3 和 sp^2 7 mol (或 $7 \times 6.02 \times 10^{23}$) (3) H_2F^+ H_2O 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 之间可以形成氢键

【解析】(1) Cr 为 24 号元素,铬原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$,所以 Cr^{3+} 基态核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ (或 $[\text{Ar}] 3d^3$);与 Cr^{3+} 形成配位键的应为含孤对电子的氧原子。(2) 甲基($-\text{CH}_3$)中的碳原子轨道杂化类型为 sp^3 ,羧基($-\text{COOH}$)中的碳原子轨道杂化类型为 sp^2 ;一个 CH_3COOH 中有 6 个单键均为 σ 键,还含有 1 个碳氧双键,其中含 1 个 σ 键、1 个 π 键,则 CH_3COOH 中共含 7 个 σ 键。(3) 等电子体必须满足原子总数和电子总数相等,所以与 H_2O 互为等电子体的阳离子为 HF_2^+ ; H_2O 和 CH_3COOH 分子结构中均含有一 OH,可以形成氢键,且两者均是极性分子,故两者是互溶的。

专题6 晶体的结构与性质

练题型

P33

- 1.D 【解析】晶体的特点有:有规则的几何外形(由晶体的自范性决定),有固定的熔点及各向异性,但不一定是无色透明的固体,如紫黑色的碘晶体,蓝色的硫酸铜晶体。故D项符合题意。
- 2.C 【解析】SiO₂的存在形态有结晶形和无定形两大类,即SiO₂也有非晶态,A项错误;纯净物都有固定的组成,纯净物包括晶体和非晶体,B项错误;晶体内部的微粒按一定规律呈周期性有序排列,C项正确;冰晶体中水分子间存在氢键和范德华力,碘晶体中碘分子之间只有范德华力,相互作用力不相同,D项错误。
- 3.C 【解析】玻璃态水无固定形状,不存在晶体结构,故玻璃态水不是晶体,X-射线通过玻璃态水时不能产生谱线,因密度与普通水相同,故水由液态变为玻璃态时体积不变。
- 4.B 【解析】A. HD 是氢气分子,属于单质,不是化合物,A项错误;B. PCl₃、CO₂、H₂SO₄均属于分子晶体,且属于化合物,B项正确;C. BN 是B与N形成的共价化合物,属于原子晶体,C项错误;D. CCl₄、H₂O₂是属于分子晶体的化合物,Na₂S是离子晶体,不是分子晶体,D项错误。
- 5.B 【解析】熔融状态下不导电的化合物必定是共价化合物,排除是离子化合物的可能,又因为具有耐高温的性能,所以必定是原子晶体,所以选择B项。
- 6.B 【解析】A中SO₂和SiO₂的化学键都是极性共价键,但晶体类型不同,SO₂晶体属于分子晶体,SiO₂晶体属于原子晶体;B中CO₂和H₂O的化学键都是极性共价键,且晶体都属于分子晶体;C中BN和HCl的化学键都为极性共价键,但晶体类型不同,BN晶体属于原子晶体,HCl晶体属于分子晶体;D中CCl₄的化学键为极性键,KCl的化学键为离子键,CCl₄晶体属于分子晶体,KCl晶体属于离子晶体。
- 7.C 【解析】根据晶体的特点和性质可知,晶体具有规则的几何外形,具有各向异性;用X-射线衍射时能看到分立的斑点或者谱线。晶体中除金属晶体外,一般不容易导电。
- 8.C 【解析】据题意,中心A原子与周围4个A原子相连形成4个A—A键,而每两个A原子共用一个键,故A原子数与A—A键的个数比为1:2,又因为B原子数与A—A键的个数相等,所以B:A为2:1。上面分析的是每个A原子占有多少个键,反过来,分析每个键占有多少个A原子也同样可以,当然,联想到该晶体与SiO₂晶体类型相同,就更容易理解了。
- 9.B 【解析】①为简单立方堆积,③为六方最密堆积,A项不正确;每个晶胞含有的原子数分别为① $8 \times \frac{1}{8} = 1$,② $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,③ $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,④ $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,B项正确;晶胞③中原子的配位数应为12,C项不正确;四种晶体的空间利用率分别为52%、68%、74%、74%,应为④=③>②>①,所以D项不正确。
- 10.D 【解析】金刚石是由碳原子以共价键形成的具有空间网状结构的原子晶体,每个碳原子与4个碳原子成键,最小环上有6个碳原子,A项正确;氯化钠晶胞中阴、阳离子的配位数是6,每个Na⁺周围距离相等且最近的Na⁺有12个,B项正确;干冰晶胞属于面心立方结构,每个CO₂分子周围紧邻的CO₂分子有12个,C项正确;金属镁的堆积方式为六方最密堆积,而金属铜的堆积方式是面心立方最密堆积,D项错误。
- 11.C 【解析】由阴离子晶胞结构可知,每个晶胞中Fe³⁺数目为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$,Fe²⁺数目为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$,CN⁻数目为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,已知化学式为MFe_y(CN)₆,故有两个晶胞,阴离子晶胞中含有1个Fe³⁺、1个Fe²⁺和6个CN⁻,故晶体的化学式为MFe₂(CN)₆,A项正确;电解质的导电过程有离子的放电过程,属于化学变化,B项正确;由化合物中各元素化合价的代数和为0可知,M呈+1价,C项错误;晶体中与每个Fe³⁺距离最近且相等的CN⁻有6个,D项正确。
- 12.A 【解析】根据晶胞结构可知,Cs⁺位于立方体的顶点,Cl⁻位于晶胞内部,所以1个氯化铯晶胞中有1个Cs⁺和1个Cl⁻。晶胞的体积是(a cm)³,根据m=ρV可知,1 mol CsCl的质量就是N_A个晶胞的质量,即ρ·a³·N_A。1 mol CsCl的质量以g为单位时,在数值上与其相对分子质量相等,所以CsCl的相对分子质量为ρ·a³·N_A,A项符合题意。
- 13.(1)A
 (2)MgCl₂是离子晶体,AlCl₃是分子晶体,离子键的强度远大于分子间作用力
 (3)MgO晶体比MgCl₂晶体的晶格能大,熔点高,电解时消耗电能大。AlCl₃不属于离子晶体,熔融时不能导电,因而不能用电解AlCl₃的方法生产铝。
 (4)高
 (5)将两晶体分别加热到熔融状态,MgCl₂能导电,AlCl₃不能导电,证明AlCl₃为分子晶体,MgCl₂为离子晶体
 【解析】(1)由表中数据可知AlF₃是离子化合物,熔化时需克服离子键,而AlBr₃是分子晶体,熔化时需克服分子间作用力,A正确。
 (2)MgCl₂是离子晶体,离子间通过离子键结合,AlCl₃为分子晶体,分子间通过范德华力结合,离子键的强度远大于范德华力,所以MgCl₂的熔点远高于AlCl₃的熔点。
 (3)因为MgO的熔点远高于MgCl₂,故电解熔融MgO需要更高的温度,消耗更多的能量,因而不用电解MgO的方法生产镁。AlCl₃不属于离子晶体,熔融时不能导电,因而不能用电解AlCl₃的方法生产铝。
 (4)MgO和BaO都是离子化合物,Mg²⁺的离子半径比Ba²⁺小,所以MgO的熔点比BaO的熔点高。
 (5)将两种晶体加热到熔化状态,MgCl₂能导电,而AlCl₃不能导电,即可证明MgCl₂为离子晶体,AlCl₃为分子晶体。
- 14.(1)6 (2)K、Cu
 (3)PtCr₃或Cr₃Pt 12
 (4) $\frac{4 \times M}{\rho(2\sqrt{2} \times r \times 10^{-10})^3}$ (或其他合理答案)
 【解析】(1)Cr基态原子的价电子排布式是3d⁵4s¹,所以未成对电子数为6。
 (2)Cr元素基态原子的最外层4s上有1个电子,同周期最外层只有1个电子的除了K元素外,还有价电子排布式为3d¹⁰4s¹的Cu元素。
 (3)由图知,金属铂晶胞中Pt原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,

当铂中掺入 Cr 原子后, Cr 替代了晶胞面心位置上的 Pt, 则晶胞中含有 3 个 Cr、1 个 Pt, 化学式为 PtCr₃ 或 Cr₃Pt; 该晶胞为面心立方最密堆积, 晶体中与 1 个 Pt 原子相紧邻的 Cr 原子有 12 个。

(4) 铂晶体为面心立方最密堆积, 每个晶胞中含有的铂原子数目为 4, 铂原子半径为 $r \text{ pm} = r \times 10^{-10} \text{ cm}$, 晶体铂的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 设晶胞的边长为 $d \text{ pm}$, 则 $\sqrt{2}d = 4r$, 晶胞边长为 $2\sqrt{2} \times r \times 10^{-10} \text{ cm}$, 晶胞的体积是 $(2\sqrt{2} \times r \times 10^{-10} \text{ cm})^3$, 则 $\rho \cdot (2\sqrt{2} \times r \times 10^{-10})^3 = \frac{4 \times M}{N_A}$, 解得: $N_A = \frac{4 \times M}{\rho \cdot (2\sqrt{2} \times r \times 10^{-10})^3}$ 。

15. (1) [Ar]3d¹⁰4s¹ (或 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹)

(2) N > O > C sp³

(3) 1 : 2 : $\ddot{\text{N}} :: \text{N} :: \ddot{\text{O}} :$

(4) 大于 $\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{H} \\ \parallel \quad | \\ \text{HCH} \quad \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ (O、H、O 三原子的相对位置不作要求)

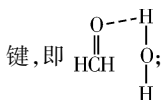
(5) 4 : 1 (1/4, 1/4, 1/4)

【解析】(1) 基态 Cu 原子核外有 29 个电子, 核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹ 或 [Ar]3d¹⁰4s¹。

(2) 同周期主族元素从左到右第一电离能呈增大趋势, 第 II A 族和第 V A 族元素反常, N 原子的价电子排布式为 2s²2p³, 为半充满结构, 较稳定, N 的第一电离能大于同周期相邻元素, C、N、O 的第一电离能由大到小的顺序为 N > O > C; A 中氮原子有 4 个杂化轨道, 所以为 sp³ 杂化。

(3) N₂ 的结构式为 N≡N, 一个氮氮三键含 1 个 σ 键和 2 个 π 键, 所以 σ 键和 π 键数目比为 1 : 2; N₂O 与 CO₂ 互为等电子体, 则 N₂O 结构与 CO₂ 相似, 且 N₂O 分子中 O 只与一个 N 相连, 所以其结构式为 N=N=O, 电子式为: $\ddot{\text{N}} :: \text{N} :: \ddot{\text{O}} :$ 。

(4) 甲醛分子中, 碳原子为 sp² 杂化, 分子呈平面三角形, 理论上键角为 120°, 由于氧原子有孤电子对, 对氢原子有排斥作用, 所以甲醛分子中 H—C—O 键角会稍大于 120°, 羰基氧有很强的电负性, 与 H₂O 中 H 有较强的静电吸引力, 可形成氢键, 即



(5) 由题图可知, 一个 B 原子与 4 个 N 原子形成 4 个 B—N 共价键, B—N 键数与硼原子数之比为 4 : 1; 根据各个原子的相对位置可知, 距离题述三个 B 原子最近且等距的 N 原子在 x、y、z 轴三个方向的 1/4 处, 所以其坐标是 (1/4, 1/4, 1/4)。

16. (1) VIII 3

(2) [Ar]3d⁵ (或 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵) O > N > C > H

(3) sp² 7 : 1

(4) 离子半径大小

(5) SO₄²⁻、NH₃

(6) FeC $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{272}{dN_A}} \times 10^{10}$

【解析】(1) 钴的核电荷数为 27, 位于元素周期表的第四周期第 VIII 族; 其基态原子的核外电子排布式为 [Ar]3d⁷4s², 可知未成对电子的个数为 3。

(2) 基态 Fe 的核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁶4s², 则基态 Fe³⁺ 的核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵ (或 [Ar]3d⁵); 通常元素的非金属性越强, 电负性越大, 则该化合

物所含非金属元素电负性由大到小的顺序是 O > N > C > H。

(3) 由尿素分子的结构式 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 可知, 尿素分子中

C 原子形成 2 个 C—N 键, 1 个 C=O 键, 没有孤电子对, 杂化轨道数目为 3, C 原子采取 sp² 杂化; 尿素分子中 σ 键数目为 7, π 键数目为 1, 二者数目之比为 7 : 1。

(4) 晶格能的主要影响因素是离子电荷数、离子半径和离子构型, FeO 与 NaCl 的晶体构型相似, 离子电荷数已知, 故还需要知道离子半径大小才能比较二者的晶格能大小。

(5) 第二种配合物加入 AgNO₃ 溶液时, 会产生淡黄色沉淀溴化银, 说明溴离子为配合物的外界, 则第二种配合物为 [Co(SO₄)(NH₃)₅]Br, 其配体为 SO₄²⁻、NH₃。

(6) 晶胞中 Fe 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 碳原子的个

数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, Fe 和 C 的原子数目比为 1 : 1, 则该物质的化学式为 FeC; 一个晶胞中含有 4 个 FeC, 设晶胞中最近的两个碳原子的距离为 $x \text{ cm}$, 则晶胞的边长为 $\sqrt{2}x \text{ cm}$, 晶胞的体积为 $(\sqrt{2}x)^3 \text{ cm}^3$, 晶胞的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 68}{(\sqrt{2}x)^3 \cdot N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 解

得 $x = \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{272}{dN_A}}$, 则晶胞中最近的两个碳原子之间的距离

为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{272}{dN_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

17. (1) 水分子间存在氢键

(2) HF > H₂O > NH₃ (3) 三角锥形 sp³

(4) 1 2 (5) 3d¹⁰4s¹

(6) $\sqrt[3]{\frac{312}{\rho \cdot N_A}}$

【解析】A、B、C、D、E 为五种原子序数依次增大的元素 (原子序数均小于 30), A 的基态原子 2p 能级有 3 个单电子, 则其原子核外电子排布式为 1s²2s²2p³, A 是 N; C 的基态原子 2p 能级有 1 个单电子, 且 C 的原子序数大于 A, 则其原子核外电子排布式为 1s²2s²2p⁵, 所以 C 是 F, 结合原子序数的条件可推知 B 是 O; E 原子最外层有 1 个单电子, 其次外层有 3 个能级且均排满电子, 且原子序数小于 30, 则 E 处于第四周期, 其基态原子的价电子排布式为 3d¹⁰4s¹, 则 E 是 Cu; D 与 E 同周期, 价电子数为 2, 则 D 是 Ca。

(1) 水分子间能形成氢键, 故 H₂O 的沸点是同族元素氢化物中最高的; (2) 由于非金属性: F > O > N, 故氢化物稳定性: HF > H₂O > NH₃; (3) A 的最简单氢化物为 NH₃, 为三角锥形结构, 分子中 N 原子采取 sp³ 杂化; (4) 氮气的结构式为 N≡N, 1 个氮气分子中含有一个 σ 键, 两个 π 键; (5) E 是铜元素, 根据构造原理知, 其基态原子的核外电子排布式为 [Ar]3d¹⁰4s¹, 故基态 Cu 原子的价电子排布式为 3d¹⁰4s¹; (6) F 和 Ca 形成的化合物为 CaF₂, 由晶胞结构可知, 晶胞中白色球数目 = 8、黑色球数目 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则白色球表示 F、黑色球表示 Ca, 晶胞质量 = $4 \times \frac{78}{N_A} \text{ g} = \frac{312}{N_A} \text{ g}$, 晶胞

的体积 = $\frac{312}{N_A} \text{ g} \div \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{312}{\rho \cdot N_A} \text{ cm}^3$, 故晶胞边长 $a =$

$$\sqrt[3]{\frac{312}{\rho \cdot N_A}} \text{ cm}^3$$

18.(1) 7 7

 (2) $C < O < N$

(3) sp

 (4) 4 SiF_4 为正四面体形、 H_2O 为 V 形

 (5) NaF 与 MgF_2 为离子晶体, SiF_4 为分子晶体, 故 SiF_4 的熔点最低; Mg^{2+} 的离子半径比 Na^+ 的离子半径小, 电荷数比 Na^+ 多, 则晶格能: $\text{MgF}_2 > \text{NaF}$, 故 MgF_2 的熔点比 NaF 高

 (6) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$

 (7) $8 \quad 96/\rho N_A$

【解析】X 的一种 1:2 型氢化物分子中既有 σ 键又有 π 键, 且所有原子共平面, 所以 X 为 C, 它的 1:2 型氢化物为乙烯; Z 的 L 层上有 2 个未成对电子, 即核外电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 或 $1s^2 2s^2 2p^4$, X、Y、Z 原子序数依次增大, 所以 Z 为 O, 且 Y 为 N; Q 原子 s 能级与 p 能级电子数相等, 则 Q 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 由于 Q 的原子序数比氧大, 所以 Q 为 Mg; G 原子序数介于 O 和 Mg 之间, 结合 (5) 中信息, 可推知 G 为 Na; R 单质是制造各种计算机、微电子产品的核心材料, 则 R 为 Si; T 处于周期表的 ds 区, 原子中只有一个未成对电子, 则价电子排布式为 $3d^{10} 4s^1$, T 为 Cu。

 (1) Y 为 N, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 有 7 种不同运动状态的电子; T 为 Cu 元素, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 有 7 个能级;

 (2) C、N、O 位于元素周期表同一周期, 同周期元素随原子序数增大, 第一电离能呈增大趋势, 但 N 元素原子 2p 能级包含 3 个电子, 为半充满稳定状态, 能量较低, 第一电离能大于同周期相邻元素, 故第一电离能: $C < O < N$;

 (3) OCN^- 与 CO_2 互为等电子体, 等电子体结构相似, 故 OCN^- 中 C 原子与 O、N 原子之间分别形成 2 个共用电子对, 没有孤电子对, 所以碳的杂化方式为 sp 杂化;

 (4) Z 与 R 能形成二氧化硅, 1 mol 二氧化硅中含有 4 mol Si—O 键; SiO_2 与 HF 反应的方程式: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 其中 SiF_4 中硅原子的价层电子对数为 $4 + \frac{4-1 \times 4}{2} = 4$, 没有孤对电子, 所以 SiF_4 的空间构型为正四面体形、 H_2O 的空间构型为 V 形;

 (5) 在 NaF 、 MgF_2 、 SiF_4 中, NaF 与 MgF_2 为离子晶体, SiF_4 为分子晶体, 故 SiF_4 的熔点最低, Mg^{2+} 的离子半径比 Na^+ 的离子半径小, 且 Mg^{2+} 电荷数比 Na^+ 高, 则晶格能 $\text{MgF}_2 > \text{NaF}$, 故 MgF_2 的熔点比 NaF 高;

 (6) 向硫酸铜溶液中逐滴加入氨水先产生蓝色沉淀, 反应的离子方程式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$, 继续滴加氨水至过量, 蓝色沉淀溶解生成四氨合铜络离子, 反应的离子方程式为 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$;

 (7) 由题图可知, 晶胞中含有 C 原子数目为 $4 + 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 8$, 晶胞质量为 $(8 \times 12/N_A) \text{ g}$, 晶体的密度为 $\rho \text{ g/cm}^3$, 则晶胞的体积为 $(8 \times 12/N_A \text{ g}) \div (\rho \text{ g/cm}^3) = 96/\rho N_A \text{ cm}^3$ 。

 19.(1)

| | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|
| ↑ | ↑ | | | | |
| ↑ | ↓ | | | | |

 22 六方最密

(2) 分子

 (3) 化合物乙分子间形成氢键 $N > O > C$

 (4) 1:1 TiO^{2+} (或 $[\text{TiO}]_n^{2n+}$)

 (5) 6 12 CaTiO_3

【解析】(1) Ti 是 22 号元素, 根据原子核外电子排布的规律, 可

 写出基态钛原子的价电子排布图为

| | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|
| ↑ | ↑ | | | | |
| ↑ | ↓ | | | | |

原子核外的电子运动状态各不相同, 有几个电子就有几种运动状态, 故其原子核外共有 22 种运动状态不相同的电子; 由金属钛晶胞的结构示意图可知金属钛为六方最密堆积。

 (2) 由于 TiCl_4 在通常情况下, 是无色液体, 熔、沸点较低, 说明其组成微粒间的作用力很微弱, 应是范德华力, 故 TiCl_4 固体属于分子晶体。(3) 由于化合物乙中存在 $-\text{NH}_2$, 则化合物乙分子间形成氢键, 故其沸点明显高于化合物甲。化合物乙中的 C、N、O 三种原子都有 4 对价层电子对, 则都采取 sp^3 杂化, 同周期元素原子的第一电离能从左到右呈增大趋势, 但由于 N 原子的 2p 轨道处于半充满状态, 结构稳定, 其第一电离能反常, 比同周期的相邻元素的第一电离能大, 故三种原子的第一电离能由大到小的顺序为 $N > O > C$ 。

 (4) 由硫酸氧钛晶体中阳离子的链状聚合结构图, 可知该阳离子中 Ti 与 O 的原子数之比为 1:1, Ti 为 +4 价, O 为 -2 价, 故该离子的化学式为 TiO^{2+} (或 $[\text{TiO}]_n^{2n+}$)。

 (5) 由钙钛矿晶体的结构, 可知钛离子位于立方晶胞的顶角, 被 6 个氧离子包围成配位八面体; 钙离子位于立方晶胞的体心, 被 12 个氧离子包围, 晶胞的 12 条边长上各有 1 个氧离子, 根据均摊法, 可知 1 个晶胞中有 1 个钙离子、1 个钛离子 $(8 \times \frac{1}{8} = 1)$ 和 3 个氧离子 $(12 \times \frac{1}{4} = 3)$, 故该钙钛矿晶体的化学式为 CaTiO_3 。

 20. I. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ $_{30}\text{Zn}$ 的 4s 能级处于全充满状态, 较稳定

 II. (1) $\text{C} \equiv \text{O}$ sp^3 三角锥形

 (2) 氢氧化铜与氨水发生反应: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, 向该溶液中加入乙醇, 生成的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 在极性较小的乙醇中因溶解度减小而析出, 得到深蓝色的晶体

 (3) b (4) $\frac{256}{\rho \cdot a^3}$

【解析】I. 镓是 31 号元素, 其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$; Zn 原子的价电子排布式为 $3d^{10} 4s^2$, 其 4s 轨道处于全充满状态, 体系的能量较低, 较稳定, 故 Zn 的第一电离能大于 Ga。

 II. (1) CO 与 N_2 互为等电子体, 二者结构相似, CO 分子中 C 原子提供 2 个电子, O 原子提供 4 个电子, 其中有 1 对电子形成配位键, 所以 CO 的结构式是 $\text{C} \equiv \text{O}$; 氨气分子中的 N 原子的价层电子对数是 4, N 原子杂化类型为 sp^3 杂化, 有 1 对孤对电子, 所以氨气的空间构型是三角锥形;

 (2) 蓝色沉淀是氢氧化铜沉淀, 氢氧化铜与氨水反应生成四氨合铜络离子, 离子方程式为 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, 故沉淀溶解, 向该溶液中加入乙醇, 生成的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 在极性较小的乙醇中因溶解度减小而析出, 得到深蓝色的晶体;

(3)a 图中每个斜线球周围有 6 个白色球,而每个白色球为 3 个斜线球共有,故斜线球与白色球数目之比为 $1 : \left(6 \times \frac{1}{3}\right) =$

$1 : 2$,b 图中每个斜线球周围有 6 个白色球,而每个白色球为 2 个斜线球共有,故斜线球与白色球数目之比为 $1 :$

$\left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 1 : 3$,故图 b 表示的物质的化学式为 AX_3 ;

(4)晶胞中 Cu 原子分别位于面心和顶点,晶胞中 Cu 的个数实际是 $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$,所以晶胞密度 $\rho \text{ g/cm}^3 =$

$$\frac{64 \text{ g/mol} \times 4}{a^3 \text{ cm}^3}, \text{ 则 } N_A = \frac{256}{\rho \cdot a^3} \text{ mol}^{-1}.$$

21.(1) $2 \text{ 1s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^2$

(2) sp^3 金刚石 > 金刚砂 > 晶体硅

(3) 4 : 1

(4) ①同素异形体 ②60 3 4 ③8 $\frac{\sqrt{3}}{8} \frac{\sqrt{3}\pi}{16}$

【解析】(1) ^{14}C 原子核外的电子排布式为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^2$,两个 s 轨道上分别有 2 个自旋方向相反的成对电子,根据洪特规则,另两个 p 电子分别占据在两个轨道上,自旋方式相同;硅原子的电子排布式为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^2$.

(2)晶体硅的每个原子均形成了四个 Si—Si 键,所以硅原子杂化方式为 sp^3 杂化;金刚石、晶体硅和金刚砂(碳化硅)三种晶体的结构相似,均为原子晶体,根据键长可以判断三种晶体的熔点由高到低的顺序为金刚石 > 金刚砂 > 晶体硅。

(3)一个 HCOOH 分子中有 1 个 $\sigma_{\text{C-H}}$ 键、1 个 $\sigma_{\text{O-H}}$ 键、2 个 $\sigma_{\text{C-O}}$ 键和 1 个 $\pi_{\text{C=O}}$ 键,即 σ 键和 π 键的个数比是 4 : 1。

(4)① C_{60} 、石墨烯与金刚石为不同结构的碳单质,三者互为同素异形体。②已知一个 C_{60} 分子的顶点数为 60,面数为 32,由欧拉定理计算键数(即棱边数): $60 + (12 + 20) - 2 = 90$,已知一个 C_{60} 分子中含双键 30 个,则一个 C_{60} 分子中单键个数为: $90 - 30 = 60$ 。在石墨烯晶体中,每个 C 原子连接 3 个六元环。由金刚石的晶体结构图可以看出,一个六元环中最多有 4 个 C 原子在同一平面。③由金刚石的晶胞结构可看出,碳原子位于晶胞的顶点、面心和体内,故一个晶胞含有的碳原子数目为 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + 4 = 8$ 。根据硬球接触模型可知,在立方体

体对角线上的碳原子紧密接触,故 $8r = \sqrt{3}a$,则 $r = \frac{\sqrt{3}}{8}a$,8 个

碳原子的体积为 $8 \times \frac{4}{3}\pi r^3 = 8 \times \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{8}a\right)^3 = \frac{\sqrt{3}\pi a^3}{16}$,1 个

晶胞体积为 a^3 ,故原子利用率为 $\frac{\frac{\sqrt{3}\pi a^3}{16}}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16}$ 。

练提分

P37

1.B **【解析】**分子的稳定性与分子中的化学键有关,与分子间作用力无关,A 项错误;原子晶体中物质的熔点与化学键的强弱有关,所以原子晶体中共价键越强,熔点越高,B 项正确;冰融化时,破坏的是分子间作用力和氢键,而水分子内部的共价键没有发生断裂,C 项错误;氯化钠融化时,需要克服阴、阳离子之间强烈的相互作用,即需要破坏离子键,D 项错误。

2.D **【解析】**多用电表沿两对称轴测其电阻,均为 R ,说明 AB 和 CD 方向电阻相等,由电阻定律可知, AB 、 CD 方向的电阻率一

定不相等,可见被测样品具有各向异性的性质,为单晶体。

3.C **【解析】**金刚石等非金属单质不是分子晶体,A 项错误, SiO_2 等非金属氧化物不是分子晶体,B 项错误;金属氧化物都不是分子晶体,D 项错误。含氧酸构成的粒子都是分子,一定是分子晶体,C 项正确。

4.C **【解析】**冰中含有 H—O 共价键、分子间作用力; CCl_4 晶体中含有 C—Cl 共价键和分子间作用力; MgCl_2 晶体中存在 Mg^{2+} 和 Cl^- 间的离子键; NaOH 晶体中存在 Na^+ 和 OH^- 间的离子键以及 OH^- 内部的 O—H 共价键。

5.C **【解析】** NaCl 晶胞是立方体结构,每个 Na^+ 周围有 6 个 Cl^- ,每个 Cl^- 周围有 6 个 Na^+ ;与每个 Na^+ 等距离的 Cl^- 有 6 个,且构成正八面体形,同理,与每个 Cl^- 等距离的 6 个 Na^+ 也构成正八面体形。由此可知,题图(1)和题图(4)属于从 NaCl 晶体中分割出来的,C 项正确。

6.C **【解析】**离子化合物中可以含非极性共价键,如过氧化钠中含非极性共价键,A 项错误。原子晶体的熔点一般高于其他晶体,但也有例外,如金属晶体 W 的熔点高于原子晶体 SiO_2 的熔点,B 项错误。简单立方堆积(Po)的空间利用率为 52%,空间利用率最低;钾、钠和铁属于体心立方堆积,空间利用率为 68%;镁、锌、钛属于六方最密堆积,空间利用率为 74%;铜、银、金属于面心立方最密堆积,空间利用率为 74%,C 项正确。稀有气体的晶体中不含化学键,D 项错误。

7.A **【解析】**白磷晶体为分子晶体,分子之间通过分子间作用力结合,A 项错误;金刚石的网状结构中,由共价键形成的最小碳环上有 6 个碳原子,B 项正确;在 NaCl 晶体中,每个 Na^+ (或 Cl^-)周围都紧邻 6 个 Cl^- (或 Na^+),C 项正确;离子晶体的构成微粒是阴阳离子,分子晶体的构成微粒是分子,所以离子晶体在熔融状态下能电离出阴阳离子,而分子晶体在熔融状态下还是以分子存在,只破坏分子间作用力不破坏化学键,故 D 正确。故 A 项符合题意。

8.A **【解析】**A 项,碘和干冰都是分子晶体,二者升华克服的都是范德华力,正确;B 项,硅和 C_{60} 的熔化分别克服的是共价键、范德华力,错误;C 项,氯化氢和氯化钾的溶解分别克服的是共价键、离子键,错误;D 项,溴和汞的汽化分别克服的是范德华力、金属键,错误。

9.D **【解析】**Z 单质可制成半导体材料,说明 Z 是硅元素;Z 与 X 的原子核外最外层电子数相同,短周期元素中只有碳,则 X 是碳元素。X、Y 位于同周期且原子半径: $r(\text{X}) > r(\text{Y})$,说明 Y 可能是氧或氟,根据 Y^{2-} 与 M^+ 的电子层结构相同,说明 Y 为氧元素,M 为钠元素。由元素 X 与 Z 形成的化合物为 SiC ,其只含共价键,故 A 项正确; CO_2 、 SiO_2 、 Na_2O_2 的晶体分别为分子晶体、原子晶体、离子晶体,故 B 项正确;单质 Na 的晶体是体心立方堆积,Na 的配位数是 8,故 C 项正确;一个 C_2H_2 分子中含有 3 个 σ 键和 2 个 π 键,故 D 项错误。

10.B **【解析】**这是 1 个纳米颗粒,其中的粒子不会与其他颗粒共用,因此所有的镁原子和硼原子都完全属于这个颗粒。该纳米颗粒表面共有镁原子 14 个、内部有硼原子 6 个,原子总数为 20,所以镁原子即表面粒子数占原子总数的百分比为 $\frac{14}{20} \times 100\% = 70\%$,故 B 选项正确。

11.D **【解析】** NH_3 分子间存在氢键,使其沸点升高,A 项错误;

某些金属的氢化物是离子晶体,如氯化钠,B项错误;金属晶体中有金属阳离子,但没有阴离子,C项错误;元素的非金属性越强,其简单氢化物的稳定性越强,同周期元素从左到右元素的非金属性逐渐增强,则对应的简单氢化物的稳定性逐渐增强,D项正确。

12.B 【解析】晶体中原子呈周期性有序排列,且有自范性,非晶体中原子排列相对无序,无自范性,可以用衍射的方法鉴别晶体和非晶体,①正确;含有金属阳离子的晶体不一定是离子晶体,如金属晶体,但含有阴离子的晶体一定是离子晶体,②错误;决定分子晶体熔、沸点的是分子间作用力,共价键决定分子的稳定性,③错误;分子晶体中一定不存在离子键,离子晶体中可能存在共价键,如NaOH,④正确;晶胞是晶体结构的基本单元,晶体内部的微粒按一定规律作周期性重复排列,且有自范性,⑤正确;晶体尽量采取紧密堆积方式以使其变得比较稳定,⑥正确。故B项符合题意。

13.(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 10

(2) ① sp^3 ② $>$ HNO_3 分子结构中含有2个非羟基氧原子,比 H_3PO_4 中多1个

(3) $<$

(4) ① $SnCu_3P$ ② 4 平面正方形 ③ $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{342}{N_A \times \rho}} \times 10^{10}$

【解析】(1)铜的原子序数是29,基态铜原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,因此价电子中成对电子数有10个;

(2) ① PH_3 分子中P原子含有的孤电子对数 $= \frac{5-1 \times 3}{2} = 1$,价

层电子对数为4,所以中心原子的杂化方式是 sp^3 ;

②由于 HNO_3 分子结构中含有2个非羟基氧原子,比 H_3PO_4 中多1个,所以二者最高价氧化物对应水化物的酸性: $HNO_3 > H_3PO_4$;

(3)锡是金属元素,电负性较小,磷是非金属元素,电负性较大,所以锡、磷两元素电负性的大小为 $Sn < P$;

(4) ①根据晶胞结构可知,晶胞含有的Sn原子个数 $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$,Cu原子个数 $= 6 \times \frac{1}{2} = 3$,P位于体心,共计1个,则其化学式为 $SnCu_3P$; ②该晶体中距离Cu原子最近的Sn原子有4个,位于面的4个顶点上,因此这些Sn原子所呈现的构型为平面正方形;

③根据晶胞结构可知,最近的Cu原子核间距为面对角线的一半,晶胞的边长是 $\sqrt[3]{\frac{342}{N_A \rho}} \times 10^{10}$ pm,所以最近的Cu原子核间

距为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{342}{N_A \rho}} \times 10^{10}$ pm。

14.(1) ① Cu_3N ② 共价键

(2) TiO_2 6

(3) FeS $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{352}{\rho \times N_A}}$

(4) 4 $\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A \rho}} \times 10^{10}$

(5) ① 8 ② sp^3 N $\sqrt[3]{\frac{168}{N_A \cdot \rho}} \times 10^{10}$

【解析】(1) ①根据均摊法计算,晶胞中N原子的数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,Cu原子的数目为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,故化学式为 Cu_3N 。

②根据化合物具有高沸点和高硬度,是一种新型无机非金属

材料,可判断晶体类型为原子晶体,所含的化学键类型为共价键。

(2)晶胞中Ti原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,O原子数为 $2 + 4 \times \frac{1}{2} = 4$,故该晶体的化学式为 TiO_2 ;以体心Ti原子为研究对象,与Ti原子距离最近且相等的O原子数为6,即Ti的配位数为6。

(3)根据均摊法,S原子位于顶点和面心,晶胞中S的个数是 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,4个Fe原子位于晶胞体内,因此化学式为 FeS 。设晶胞的边长为 a cm,晶胞的质量为 $\frac{4 \times 88}{N_A}$ g,晶胞的体

积为 a^3 cm^3 ,根据密度的定义,可得 $a = \sqrt[3]{\frac{352}{\rho \times N_A}}$,距离最近的

S原子之间的距离是面对角线的一半,即 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{352}{\rho \times N_A}}$ cm。

(4)根据硒化锌晶胞结构图可知,每个锌原子周围有4个硒原子,每个硒原子周围也有4个锌原子,所以硒原子的配位数为4,该晶胞中含有的硒原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,含有锌

原子数为4,根据 $\rho \cdot g \cdot cm^{-3} = \frac{\frac{4M}{N_A} g}{V}$,则 $V = \frac{4M}{\rho N_A} cm^3$,则晶胞的

边长为 $\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A \rho}} cm = \sqrt[3]{\frac{4M}{N_A \rho}} \times 10^{10} pm$ 。

(5) ①离子晶体配位数,是周围最近的异性离子的个数,距离 O^{2-} 最近的 Zn^{2+} 有8个。②根据晶胞结构可知,镓有4个共价键,因此镓的杂化方式为 sp^3 ,形成配位键时,金属原子提供空轨道,非金属原子提供孤电子对,因此提供孤电子对的原子是N;根据晶胞的结构,Ga的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,N的个数

为 $4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$,晶胞的质量为 $\frac{2 \times 84}{N_A}$ g,晶胞的边长为 a pm,

则晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10} cm)^3$,根据密度的定义,则 $a = \sqrt[3]{\frac{168}{N_A \cdot \rho}} \times 10^{10}$ 。

15.(1) ① $<$ ② 4 : 3

(2) 3 : 1 金属键

(3) ① ABO_3 ② $(1-x) : x$ ③ A, C

【解析】(1) ① NiO 、 FeO 的晶体结构类型均与氯化钠的相同,说明二者都是离子晶体,离子晶体的熔点高低与离子键的强弱有关,离子所带电荷数越多,离子半径越小,离子键越强,熔点越高。由于 Ni^{2+} 的离子半径小于 Fe^{2+} 的离子半径,则熔点: $NiO > FeO$ 。② δ 、 α 两种晶胞中铁原子的配位数分别是8个和6个,所以 δ 、 α 两种晶胞中铁原子的配位数之比是4 : 3。

(2)元素金(Au)处于周期表中的第六周期,与Cu同族,则最外层电子数为1,价电子排布式为 $5d^{10} 6s^1$,在晶胞中Cu原子处于面心, $N(Cu) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$,Au原子处于顶点位置, $N(Au) =$

$8 \times \frac{1}{8} = 1$,则该合金中Cu原子与Au原子数量之比为3 : 1,

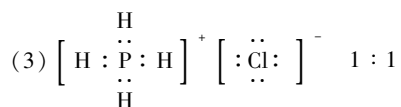
铜金合金晶体为金属晶体,原子间的作用力为金属键。(3)

①由图1可知,晶胞中A位于顶点,一个晶胞中含有A的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,B位于晶胞的体心,一个晶胞中含有1个B,

O 位于面心,一个晶胞中含有 O 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,则化学式为 ABO_3 。②设 $La_{1-x}A_xMnO_3$ 中三价锰与四价锰的物质的量分别为 m 和 n ,则有 $3(1-x) + 2x + 3m + 4n = 6, m + n = 1$,解之得 $m = 1-x, n = x$,则 $La_{1-x}A_xMnO_3$ 中三价锰与四价锰的物质的量之比为 $(1-x):x$ 。③A 项,由金属在周期表中的位置可知镧、锰、氧分别位于周期表 f、d、p 区,正确;B 项,氮元素的 2p 轨道电子处于半充满状态,稳定性强,因此氮元素的第一电离能大于氧元素的第一电离能,错误;C 项,元素的电负性越强,金属性越弱,正确;D 项,题图中堆积方式为六方最密堆积,钾为体心立方堆积,错误。

16.(1)9 Cl>P>S

(2)sp³ 三角锥形

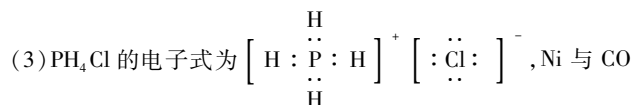


(4)> Mg²⁺ 的离子半径比 Ni²⁺ 小,MgO 的晶格能比 NiO 大

(5)(1,1/2,1/2)

$$(6) \frac{25\sqrt{3}}{2a^2 N_A} \text{ 或 } \frac{75}{2\sqrt{3}a^2 N_A}$$

【解析】(1)基态 Cl 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,此时其核外电子占有的原子轨道数为 9,同周期元素随着原子序数增大,元素的第一电离能呈增大趋势;P 元素原子的 3p 能级为半充满状态,第一电离能大于同周期相邻元素,故第一电离能:Cl>P>S;(2)PCl₃ 中 P 原子杂化轨道数为 $\frac{1}{2} \times (5+3) = 4$,故 P 原子采取 sp³ 杂化,含有 1 对孤对电子,所以该分子构型为三角锥形;



能形成配合物 Ni(CO)₄,一个该分子中 σ 键个数为:1×4+4=8,π 键个数为:2×4=8,所以 π 键与 σ 键个数之比为 1:1;

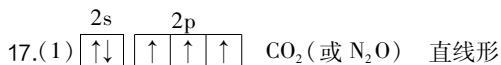
(4)Mg²⁺ 的离子半径比 Ni²⁺ 小,所以氧化镁的晶格能大于氧化镍,则熔点:MgO>NiO;

(5)C 离子坐标参数为(1,1/2,1/2);

(6)根据题图知,每个氧化镍所占的面积 = 2a m × 2a m × sin 60° = 2√3 a² m²,则每平方米含有的氧化镍数目为 $\frac{1}{2\sqrt{3}a^2}$,

每个氧化镍的质量为 $\frac{75}{N_A}$ g,所以每平方米含有的氧化镍质量 =

$$\frac{75}{N_A} \times \frac{1}{2\sqrt{3}a^2} \text{ g} = \frac{25\sqrt{3}}{2a^2 N_A} \text{ g}。$$



(2)中心原子(或离子)及配位原子半径的大小

(3)氢键

(4)A、D

(5)2:1 几何因素 电荷因素

【解析】X、Y、Z、W、R、M 为前四周期元素,且原子序数依次增大,X 与 W、Z 与 R 分别是同族元素,则 X、Z、W、R 均为主族元素或 0 族元素,X 原子的第一电离能小于同周期前一族元

素的原子,则 X 为 III A 族或 VI A 族元素,Z 元素基态原子的核外有 3 个未成对电子,说明 p 轨道上有 3 个电子,则 Z、R 为 VA 族元素,X、W 为 III A 族元素,M 元素的单质化学性质稳定,耐腐蚀,其单质及合金是优良的航天、航空材料,M 的基态原子核外有 2 个未成对电子,可推知 M 为 Ti,同时可以确定:Z 为 N,R 为 P,X 为 B,W 为 Al,Y 为 C。

(1)N 原子核外有 5 个电子,基态 N 原子价电子的电子排布

图为 $\begin{array}{cc} 2s & 2p \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow \end{array}$;N₃⁻ 的原子数为 3,价电子总数为 16,则与 N₃⁻ 互为等电子体的分子可以是 CO₂(或 N₂O),等电子体结构相似,CO₂ 是直线形分子,则 N₃⁻ 的空间构型是直线形。

(2)配合物中配位数的多少与中心原子(或离子)及配位原子半径的大小有关,B³⁺ 的离子半径明显小于 Al³⁺,故 Al 元素可形成 [AlF₆]³⁻、[AlCl₄]⁻ 配离子,而 B 只能形成 [BF₄]⁻ 配离子。

(3)HCO₃⁻ 之间以氢键作用形成长链,减小了 HCO₃⁻ 与水分子之间的作用力,导致 NaHCO₃、KHCO₃、NH₄HCO₃ 的溶解度明显小于对应的正盐 Na₂CO₃、K₂CO₃ 及 (NH₄)₂CO₃ 的溶解度。

(4)A 项,据题图可知 G 中磷原子杂化方式为 sp³ 杂化,正确;B 项,G 中层与层之间的作用力是分子间作用力,错误;C 项石墨中碳原子为 sp² 杂化,每层原子均在同一平面内,但 G 中磷原子杂化方式为 sp³ 杂化,每一层的各原子不可能在同一平面内,错误;D 项,G 为原子晶体,而其他二种单质为分子晶体,则 G 的熔、沸点最高,正确。

(5)观察晶胞结构可知,每个钛周围距离最近的氧离子有 6 个,即钛的配位数为 6,而每个氧离子周围距离最近的钛离子有 3 个,即氧的配位数是 3,则 Ti、O 配位数之比为 6:3=2:1;晶胞的几何构型、微粒所带的电荷数及键性均是影响离子晶体结构类型的因素。

18.(1)3d²4s²

(2)7 O>N>C

(3)配位键、极性共价键 18N_A

(4)TiN>MgO>CaO>KCl

(5)12 6 正八面体形 $\frac{4 \times 62}{N_A \times (2a \times 10^{-7})^3}$

【解析】(1)Ti 为 22 号元素,属于过渡元素,其价电子包括最外层电子和次外层 d 能级上的电子,故其价电子排布式为 3d²4s²。

(2)苯环上的碳原子为 sp² 杂化,连有羟基的碳原子和甲基上的碳原子有 4 个 σ 键,无孤电子对,为 sp³ 杂化,羰基上的碳原子有 3 个 σ 键,无孤电子对,为 sp² 杂化,因此化合物甲的分子中有 7 个 sp² 杂化的碳原子。化合物乙中采用 sp³ 杂化的原子有 C、N、O 原子,同周期元素从左向右电负性增强,即电负性:O>N>C。

(3)Cl⁻ 和 H₂O 与 Ti³⁺ 形成配位键,H₂O 中 H 和 O 之间形成(极性)共价键;配离子中 Cl⁻ 与 Ti³⁺ 形成 1 个 σ 键,5 个水分子与 Ti³⁺ 形成 5 个 σ 键,配离子中有 5 个水分子,1 个水分子中有 2 个 σ 键,此配合物中还含有结晶水,因此 1 mol 配合物中含有 σ 键的数目是 18N_A。

(4)离子晶体的熔、沸点与晶格能有关,晶格能与离子半径和离子所带电荷数有关,离子半径越小,离子所带电荷数越多,晶格

能越大,离子晶体的熔、沸点越高,电荷起主导作用。TiN 所带电荷数最多,晶格能最大,MgO 和 CaO 中 Mg^{2+} 的离子半径小于 Ca^{2+} ,MgO 的熔点高于 CaO,由表中数据可知 CaO 的晶格能大于 KCl,因此熔点由高到低的顺序是 $TiN > MgO > CaO > KCl$ 。

(5)根据晶胞的结构可知,与 N 距离相等且最近的 N 原子有 12 个,上层 4 个,中间 4 个,下层 4 个;离子晶体的配位数为一个离子周围最近的异性离子的个数,以体心 Ti 原子为研究对象,Ti 周围最近的 N 原子有 6 个,即 Ti 的配位数为 6,配位离子构成的空间构型为正八面体形;N 位于晶胞的顶点、面心,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个,Ti 位于棱心和体心,个数为

$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,故化学式为 TiN,晶胞的质量为 $\frac{4 \times 62}{N_A}$ g,晶胞的边长是 N、Ti 原子之间的最近距离的 2 倍,则晶胞的体积为 $(2a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$,故晶胞的密度为 $\frac{4 \times 62}{N_A \times (2a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

练真题

P40

- 1.D 【解析】由四种元素原子的最外层电子数之和为 21,结合图表,可推知 W 为 N 元素、X 为 O 元素、Y 为 Al 元素、Z 为 Cl 元素。A 项,由于 NH_3 分子间有氢键,其沸点比 HCl 高,错误;B 项, $Al(OH)_3$ 显两性, HNO_3 、 HNO_2 均显酸性,所以 W 的氧化物对应水化物的酸性强,错误;C 项, Al_2O_3 是离子晶体,熔点高, $AlCl_3$ 是分子晶体,熔点低,错误;D 项, Al^{3+} 和 O^{2-} 电子层结构相同,核电荷数大的离子半径小,正确。
- 2.C 【解析】二氧化碳属于分子晶体,熔、沸点取决于分子间作用力,氧化钙属于离子晶体,熔、沸点取决于离子键,A 项错误;氯化氢属于分子晶体,熔、沸点取决于分子间作用力,氯化钠属于离子晶体,熔、沸点取决于离子键,B 项错误;碳化硅和二氧化硅均属于原子晶体,熔、沸点取决于共价键,C 项正确;氯气和碘均属于分子晶体,熔、沸点与键能无关,D 项错误。
- 3.B 【解析】A 选项,N 的第一电离能大于 O 的第一电离能,错误;B 选项,乙醇分子中有亲水基团,正确;C 选项,HF 分子间存在氢键,沸点比 HCl 高,错误;D 选项,MgO 中离子电荷数比 NaCl 中离子电荷数大,且离子半径小,MgO 的晶格能大于 NaCl 的晶格能,错误。
- 4.C 【解析】Na 是金属晶体,熔化时破坏的是金属键, Na_2O 是离子晶体,熔化时破坏的是离子键,NaOH 是离子化合物,熔化时破坏的是离子键, Na_2S 是离子化合物,熔化时破坏的是离子键, Na_2SO_4 是离子化合物,熔化时破坏的是离子键,故上述 5 种物质分别加热熔化,需要克服相同类型作用力的物质有 4 种,C 项正确。
- 5.A 【解析】晶体中含有极性键,可能是离子晶体,也可能是原子晶体,还可能是分子晶体,如 KOH 、 SiO_2 、 H_2O ;原子晶体通常有很高的熔沸点,故 A 项错误,D 项正确;若是分子晶体,则可能是有机物,C 项正确;单质是由同种元素组成的纯净物,没有极性键,B 项正确。
- 6.A、D 【解析】固体二氧化碳是由二氧化碳分子构成,为分子晶体,A 项正确;甲烷中含有极性键,但为非极性分子,B 项错误;甲烷、二氧化碳固体均是分子晶体,熔点由分子间作用力大小决定,与键能无关,C 项错误;甲烷中碳原子的杂化方式为 sp^3 ,二氧化碳中碳原子的杂化方式为 sp ,D 项正确。
- 7.B、D 【解析】A 项, CaF_2 晶体中存在离子键,离子键是由阴阳离子的静电作用形成的,离子之间的静电作用包含静电吸引作

用和静电排斥作用,A 项错误;B 项,离子晶体的熔点高低与阴阳离子半径大小和阴阳离子所带电荷有关,离子半径越小,离子所带电荷数越多,离子晶体熔点就越高,B 项正确;C 项,阴阳离子比为 2:1 的物质的晶体构型与 CaF_2 晶体构型不一定相同,C 项错误;D 项 CaF_2 为离子化合物,在熔融状态下发生电离,产生自由移动的离子,能导电,D 项正确。

- 8.A、C 【解析】乙醚分子中无 O—H 键,不存在氢键;乙醇和水中均有 O—H 键,分子间有氢键;氯化镁是离子晶体,无氢键;DNA 分子中有一 NH_2 ,分子间有氢键,故 A、C 两项符合题意。
- 9.D 【解析】根据题意,X 与 W 属于同主族,且 W 的原子序数为 X 的 2 倍,可以得出在短周期元素中,X 为氧元素,W 为硫元素,由此可推出 Z 为磷元素,Y 为硅元素,T 为砷元素。非金属性越强,气态氢化物的稳定性越强,所以 X、W、Z 的气态氢化物的稳定性依次减弱,A 项错误。自然界中存在硫单质,B 项错误。 SiO_2 是原子晶体, SO_3 是分子晶体, SiO_2 熔化时需要破坏共价键,液态 SO_3 气化时需要破坏分子间作用力,C 项错误。As 处于金属和非金属的分界线附近,所以具有半导体特性,As 的最高价为 +5,而 As_2O_3 中 As 的化合价为 +3,所以其既具有氧化性,又具有还原性,D 项正确。

10.(1)①0.315 12

②体心 棱心

$$(2) \frac{602a^3 d}{M} \left(\text{或} \frac{a^3 d N_A}{M} \times 10^{-21} \right)$$

(3)① $H_2O > CH_3OH > CO_2 > H_2$ H_2O 与 CH_3OH 均为极性分子, H_2O 中氢键比甲醇多; CO_2 与 H_2 均为非极性分子, CO_2 分子量较大、范德华力较大 ②0.148 0.076

(4)Fe₃CuN

(5)①混合晶体 σ 键、 π 键 sp^2 ② K_3C_{60} 2.03

【解析】(1)①由题意可知,K 与 O 间的最短距离为面对角线的一半,即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{1.414}{2} \times 0.446 \text{ nm} = 0.315 \text{ nm}$,在一个晶胞中与 K 紧邻的 O 个数为 $3 \times \frac{1}{2} = 1.5$,K 属于 8 个晶胞,故与 K 紧邻的 O 个数共为 $1.5 \times 8 = 12$ 。②根据晶胞结构以及各原子的数目,K 处于体心位置,O 处于棱心位置。

(2)该晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3$,则 1 mol R 的体积为 $\frac{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3}{y} \times N_A$ 。而 1 mol R 的质量以 g 为单位时,在数值上与 R 的相对分子质量相等。所以 $M = \frac{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3}{y} \cdot$

$N_A \cdot d$,即可求出 $y = \frac{602a^3 d}{M}$ 或 $\left(\frac{a^3 d N_A}{M} \times 10^{-21} \right)$ 。

(3)①常温下水和甲醇是液体,二氧化碳和氢气是气体,液体的沸点高于气体;水分子中有两个氢原子都可以参与形成分子间氢键,而甲醇分子中只有一个羟基上的氢原子可以形成分子间氢键,所以水的沸点高于甲醇; CO_2 的相对分子质量比 H_2 大,分子间作用力较大,熔、沸点较高。②根据晶胞结构,面对角线是 O^{2-} 离子半径的 4 倍,即 $4r(O^{2-}) = \sqrt{2}a$,解得 $r = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 0.420 \text{ nm} = 0.148 \text{ nm}$;根据 MgO 晶胞的结构, $a' = 2r(O^{2-}) + 2r(Mn^{2+})$,则 $r(Mn^{2+}) = \frac{0.448 - 2 \times 0.148}{2} \text{ nm} = 0.076 \text{ nm}$ 。

(4)能量越低越稳定,由图乙知,Cu 替代 a 位置的 Fe 形成的替代型产物更稳定,该产物中,Cu 位于 8 个顶点,一个晶胞中

所含 Cu 原子数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Fe 位于面心, 一个晶胞中所含 Fe 原子数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, N 位于体心, 一个晶胞中所含 N 原子数为 1, 则化学式为 Fe_3CuN 。

(5) ①题图(a)所示碳单质为石墨, 石墨属于混合晶体; 在石墨晶体中, 同层的每一个碳原子以 sp^2 杂化轨道与相邻的三个碳原子以 σ 键结合, 六个碳原子在同一个平面上形成了正六边形的环, 伸展成层状结构, 在同一平面的碳原子还各剩下一个 p 轨道, 其中有一个 2p 电子, 这些 p 轨道又都互相平行, 并垂直于碳原子 sp^2 杂化轨道构成的平面, 形成了大 π 键。

②K 位于立方体棱上和体心, 晶胞中 K 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 9 = 12$, C_{60} 位于立方体顶点和面心, 晶胞中 C_{60} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则化学式为 K_3C_{60} , 晶胞的质量为 $\frac{4 \times 837}{N_A}$ g; 其晶胞参数为 $1.4 \text{ nm} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}$, 则晶胞体积为 $(1.4 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 所

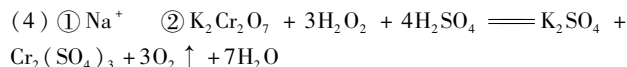
以晶胞密度为 $\frac{\frac{4 \times 837}{N_A} \text{ g}}{(1.4 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3} \approx 2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

11.(1) ① $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ② $\frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7$

(2) ①金属 ②3 : 1 $[\frac{251}{6.02 \times 10^{23} \times d}]^{\frac{1}{3}} \times 10^7$

(3) ① GaF_3 为离子晶体, GaCl_3 为分子晶体

②原子晶体 共价 $\frac{4\pi \times 10^{-30} N_A \rho (r_{\text{Ga}}^3 + r_{\text{As}}^3)}{3(M_{\text{Ga}} + M_{\text{As}})} \times 100\%$



(5) ①金属晶体 金属键 12

②a. $\text{CuCl} \frac{4 \times 99.5}{N_A \times (0.542)^3 \times 10^{-21}}$ 或 $\frac{4M(\text{CuCl})}{N_A \times a^3 \times 10^{-21}}$

b. Cu^+ 可与氨形成易溶于水的配位化合物(或配离子) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

【解析】(1) ①根据题给图示可知, 与 D 相连的 4 个原子形成正四面体结构, 且 D 位于正四面体的体心。由 B 在 x 轴的坐标为 $\frac{1}{2}$ 知, D 在 x 轴的坐标为 $\frac{1}{4}$ 。同理得出 D 在 y, z 轴的坐标均为 $\frac{1}{4}$, 则 D 的坐标参数为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; ②类似金刚石晶胞, 1 个晶胞含有 8 个锗原子, 晶胞参数 a 即为晶胞边长, $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{8 \times \frac{73}{6.02 \times 10^{23}}}{(565.76 \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{8 \times 73}{6.02 \times 565.76^3} \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

(2) ①单质铜及镍都是金属晶体, 其作用力是金属键。②a. Cu 原子位于面心, 个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, Ni 原子位于顶点, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 所以铜原子与镍原子的数量比为 3 : 1。b. 以该晶胞为研究对象, 则 $\frac{64 \times 3 + 59}{N_A} \text{ g} = d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times a^3$, 解得 $a =$

$$\sqrt[3]{\frac{251}{6.02 \times 10^{23} \times d}} \times 10^7 \text{ nm}。$$

(3) ① GaF_3 为离子晶体, GaCl_3 为分子晶体, 故 GaF_3 的熔点

高, GaCl_3 的熔点低。②GaAs 为原子晶体, Ga 与 As 之间以共价键键合。该晶胞中原子个数: Ga 为 4 个, As 为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times$

$$\frac{1}{2} = 4 \text{ 个, 晶胞中原子所占体积为 } \frac{4}{3} \pi (r_{\text{Ga}}^3 + r_{\text{As}}^3) \times 4 \text{ pm}^3; \text{ 则 GaAs 晶胞中原子的体积占晶胞体积的百分率为 } \frac{\frac{4}{3} \pi (r_{\text{Ga}}^3 + r_{\text{As}}^3) \times 4 \times 10^{-30}}{\frac{4(M_{\text{Ga}} + M_{\text{As}})}{\rho \times N_A}} \times 100\% = \frac{4\pi \times 10^{-30} N_A \rho (r_{\text{Ga}}^3 + r_{\text{As}}^3)}{3(M_{\text{Ga}} + M_{\text{As}})} \times 100\%。$$

(4) 由 M 基态原子 L 层中 p 轨道电子数是 s 轨道电子数的 2 倍, 可知 M 为 O 元素, R 是同周期元素中最活泼的短周期元素, 且原子序数大于 O 元素, 说明 R 为 Na 元素, X 和 M 形成的一种化合物是引起酸雨的主要大气污染物, 故 X 为 S 元素, Y 为 Cl 元素, Z 的基态原子 4s 和 3d 轨道半充满, 价电子排布式为 $3d^5 4s^1$, 故 Z 为 Cr。①分析 Na_2O 的晶胞结构图, 利用均摊法可知, 黑球与白球的个数之比为 2 : 1, 故黑球代表的离子是 Na^+ 。②Cr 的最高价含氧酸的钾盐为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 能够氧化氢的氢化物, 则该氢化物具有还原性, 应是 H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 被还原为 Cr^{3+} , 则 H_2O_2 被氧化为 O_2 , 根据得失电子数相等和原子守恒, 配平化学方程式即可。

(5) M 是第四周期元素, 最外层只有 1 个电子, 次外层的所有原子轨道均充满电子, 说明 M 的基态原子电子式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 是 29 号元素铜, 元素 Y 的负一价离子的最外层电子数与次外层的相同, 说明 Y 为 17 号元素氯。

①单质铜为金属晶体, 粒子间通过金属键作用形成面心立方最密堆积型, 其中 Cu 原子的配位数为 12。②根据晶胞结构可知, 在晶胞中, 含有铜原子的个数是 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 氯原子的个数是 4, 则该化合物的化学式为 CuCl 。晶胞的体积为 $a^3 = (0.542 \times 10^{-7} \text{ cm})^3$; 每个晶胞含有 4 个 CuCl , 则 1 mol CuCl 的体积为 $\frac{(0.542 \times 10^{-7} \text{ cm})^3}{4} \times N_A$, 而 1 mol CuCl 的质量为

$$99.5 \text{ g, 故晶体的密度 } \rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times 99.5 \text{ g}}{(0.542 \times 10^{-7})^3 \times N_A \text{ cm}^3} =$$

$\frac{4 \times 99.5}{N_A \times 0.542^3 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。该化合物难溶于水但易溶于氨水, 其原因是 Cu^+ 可与氨形成易溶于水的配位化合物, 此化合物的氨水溶液遇到空气则被氧化为深蓝色, Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} , 则深蓝色溶液中阳离子为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

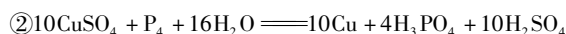
12.(1) ①分子 ②a. 3 2 b. 12 4

(2) > (3) ①分子晶体 离子晶体

② Na_2O 8 $\frac{4 \times 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(0.566 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 2.27$

(4) ①4 2 ② NaVO_3

(5) ① $\text{Si} > \text{Mg} > \text{Cl}_2$



【解析】(1) ① $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的熔、沸点较低, 符合分子晶体的特点, 故其固体为分子晶体。②a. 由石墨烯晶体结构图可知, 每个 C 原子连接 3 个六元环, 每个六元环占有的 C 原子数为 $\frac{1}{3} \times 6 = 2$ 。b. 观察金刚石晶体的空间构型, 以 1 个 C 原子为标准计算, 1 个 C 原子和 4 个 C 原子相连, 则它必然在 4 个六

元环上,这4个C原子中每个C原子又和另外3个C原子相连,必然又在另外3个六元环上, $3 \times 4 = 12$,所以每个C原子连接12个六元环;六元环中最多有4个C原子在同一平面。

(2)金刚石和晶体硅均是原子晶体,原子半径越小,原子晶体的熔点越高,而碳原子半径小于硅原子半径,故金刚石熔点高。

(3)C的核外电子总数是最外层电子数的3倍,则C可能是Li或P,但是A、B、C、D原子序数依次增大,所以C应为P,D的最外层只有一个未成对电子,且C、D同周期,所以D为Cl。

A^{2-} 和 B^+ 的电子层结构相同,则A为O,B为Na。①A、B的氢化物分别是 H_2O 和NaH,构成粒子分别是分子和离子,故 H_2O 是分子晶体,NaH是离子晶体。②由晶胞图知,小球有8个,大球有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,所以化学式为 Na_2O 。小球为Na,大球为O。A为O,由晶胞结构知,面心上的1个O连有4个Na,在相邻的另一个晶胞中,O也连有4个Na,故O的配位数为8。1个晶胞中含有4个 Na_2O ,根据密度公式有: $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{4 \times 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \times 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (0.566 \times 10^{-7} \text{ cm})^3} \approx$$

$2.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(4)①由晶胞图可知,V在立方体的顶点和体内,O在立方体面上和体内,故氧离子数目为 $4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$,钒离子个数为

$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。②由无限链状结构可知每一个重复单元中有

1个V原子, $2 + 2 \times \frac{1}{2} = 3$ 个O原子,故阴离子为 VO_3^- ,则偏

钒酸钠的化学式为 $NaVO_3$ 。

(5)Z和U是短周期中第ⅦA族元素,且原子序数 $U > Z$,则Z为F元素,U为Cl元素;X和Z可形成化合物 XZ_4 ,说明X为C元素;R和X同族,则R为Si元素;由题给信息知,Q的原子序数比氟元素大,Q在元素周期表中位于第三周期,Q的基态原子的s轨道和p轨道电子总数相等,核外电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$,故Q为Mg元素;T是P元素。①Mg是金属晶体,Si是原子晶体, Cl_2 固态时为分子晶体,一般地,熔、沸点:原子晶体 $>$ 金属晶体 $>$ 分子晶体,故熔点:Si $>$ Mg $>$ Cl_2 。

②根据题意, $CuSO_4$ 和 P_4 反应生成磷酸和单质铜,反应化学方程式为 $10CuSO_4 + P_4 + 16H_2O = 10Cu + 4H_3PO_4 + 10H_2SO_4$ 。

专题7 非选择题提分策略

练提分

P43

1.(1)电子云

(2)紫 电子由较高能级跃迁到较低能级时,以光的形式释放能量

(3) σ 键和 π 键 直线形

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

(5) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

(6) $\frac{\sqrt{3}a}{4} \frac{2 \times 39}{(a \times 10^{-10})^3 \times N_A}$

【解析】(1)电子在原子核外运动可用电子云形象化描述。

(2)焰色反应是将待测物蘸取在铂丝(或铁丝)上灼烧;明显将原子基态电子吸收能量变成激发态,然后能量高的电子释放能量以光的形式表现出来,即电子由较高能级跃迁到较低能级,而光呈浅紫色。

(3)叠氮化钾晶体中,阴离子 N_3^- 内部只有共价键,而 N_3^- 与 CO_2 是等电子体结构,所以 N_3^- 的电子式应是 $[\ddot{N}::N::\ddot{N}:]^-$,其中有2个 σ 键、2个 π 键,立体构型是直线形。

(4)Mn元素的原子序数是25,基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$,价电子排布式为 $3d^5 4s^2$ 。

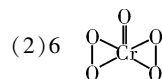
(5)C原子位于体对角线的交点,故其坐标参数为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。

(6)由图示可知,钾晶胞中含有钾原子数为 $1 + \frac{1}{8} \times 8 = 2$ (个),由题意可知,钾晶胞的体对角线是钾原子半径的4倍,设钾原子半径为 r pm,晶胞的边长是 a pm,所以 $a^2 + 2a^2 = (4r)^2$,则 $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm。晶胞体积为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3$,1 mol 钾原子的体积为 $\frac{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3}{2} \times N_A$,所以根据 $m = \rho V$ 可得

$$\frac{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3}{2} \times N_A \times \rho = M(K) = 39, \text{ 即 } \rho = \frac{2 \times 39}{(a \times 10^{-10}) \times N_A}$$

$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

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



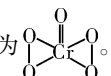
(3)分子晶体 BC

(4) sp^3 H_3C-CH_3 、 H_2N-NH_2 、 $HO-OH$ 中的C、N、O均为 sp^3 杂化,其孤电子对数分别为0、1、2,由于孤电子对间斥力较大,随孤电子对数增加,原子间斥力增大,其键能逐渐减小

(5)A

(6) $MgCNi_3$ 12

【解析】(1)铬是24号元素,基态铬(Cr)原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 。(2) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ 中Cr与4个 H_2O 、2个 Cl^- 形成配位键,所以配位数为6; CrO_5 中Cr为

+6价,则存在过氧键、 $Cr-O$ 、 $Cr=O$,则结构式为 

(3)沸点较低的晶体一般为分子晶体; $Ni(CO)_4$ 呈四面体构型,为非极性分子,根据相似相溶原理可知,它易溶于四氯化碳和苯。(4)在 H_3C-CH_3 、 H_2N-NH_2 、 $HO-OH$ 中的C、N、O均为 sp^3 杂化,其孤电子对数分别为0、1、2,由于孤电子对间斥力较大,随着孤电子对数的增加,原子间斥力增大,所以键能逐渐减小。(5)甲中Fe位于顶点和体心,乙由8个甲组成,按甲虚线方向切割乙形成的纵截面边长不相等,则排除B、D,由于每个小晶胞中的体心含有1个Fe原子,则应为A。(6)该晶胞中,碳原子个数是1,镁原子个数 $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$,镍原子个数 $=$

$6 \times \frac{1}{2} = 3$,所以其化学式为 $MgCNi_3$;晶体中每个镁原子周围距

离最近的镍原子有 12 个。

3.(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 或 $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ CuO 中 Cu^{2+} 的价电子排布式为 $3d^9$, Cu_2O 中 Cu^+ 的价电子排布式为 $3d^{10}$, 后者处于稳定的全充满状态

(2) > B

(3) 分子晶体 sp^2

(4) sp^3 配位

(5) $4 \times 12 \frac{4 \times 40}{(a \times 10^{-10})^3 \times 6.02 \times 10^{23}}$

【解析】(1) Cu 元素为 29 号元素, 原子核外有 29 个电子, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 或 $[Ar] 3d^{10} 4s^1$; CuO 中 Cu^{2+} 的价电子排布式为 $3d^9$, Cu_2O 中 Cu^+ 的价电子排布式为 $3d^{10}$, $3d^{10}$ 为稳定结构, 所以在高温时, CuO 能生成 Cu_2O 。

(2) 若“Si—H”中共用电子对偏向 H, 说明硅的气态氢化物中硅元素显正价, 氢气与硒反应时单质硒是氧化剂, 说明硒的气态氢化物中硒元素显负价, 所以硒元素与硅元素的电负性相对大小为 $Se > Si$ 。

(3) SeO_2 常温下为白色晶体, 熔点不高, 易升华, 为分子晶体; 二氧化硒分子中 Se 原子的杂化轨道类型为 sp^2 。

(4) $BF_3 \cdot NH_3$ 中 B 原子形成 3 个 σ 键和 1 个配位键, 所以其价层电子对数是 4, B 原子采取 sp^3 杂化, 该化合物中, B 原子是提供空轨道的原子, N 原子提供孤电子对, 所以 B、N 原子之间形成配位键。(5) 金刚砂 (SiC) 的硬度为 9.5, 属于原子晶体; 每个碳原子周围最近且距离相等的碳原子数目为 12; 金刚砂晶胞中 C 原子个数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Si 原子个数为 4,

晶胞边长 $= a \times 10^{-10}$ cm, 体积 $V = (a \times 10^{-10} \text{ cm})^3$, $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{4 \times 40}{(a \times 10^{-10})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ g/cm}^3。$$

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

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

(3) 分子晶体 配位键

(4) ①3 ②BC ③ $LaNi_5 \frac{M}{N_A \cdot a^3} \times 10^{30}$

【解析】A、B、C、D、E、F 是元素周期表中前 36 号元素, 它们的原子序数依次增大。A 的质子数、电子层数、最外层电子数均相等, 则 A 为 H; B 元素基态原子中电子占据三种能量不同的原子轨道且每种轨道中的电子总数相同, 其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 则 B 为 C; D 的基态原子核外成对电子数是未成对电子数的 3 倍, 则 D 为 O, 故 C 为 N; E^{4+} 与氩原子的核外电子排布相同, 则 E 为 Ti; F 是第四周期 d 区原子序数最大的元素, 则 F 为 Ni。(1) E 为 22 号元素 Ti, 其价电子排布式为 $3d^2 4s^2$ 。

(2) 同周期元素从左到右电负性逐渐增大, 电负性由大到小的顺序为 $O > N > C > H$ 。(3) $Ni(CO)_4$ 熔、沸点较低, 为分子晶体; Ni 为过渡元素, 提供空轨道, 而 CO 提供孤电子对, 二者形成配位键。(4) ①图中虚线框内碳原子的杂化轨道类型分别为 sp^3 、 sp^2 、 sp , 所以杂化轨道类型有 3 种; ② CH_4 分子间没有氢键不能形成“笼状结构”, 每个 HF 只能形成 2 个氢键, 所以 HF 分子间只能形成链状结构; ③该合金的晶胞中心有一个镍原子, 其他 8 个镍原子都在晶胞面上, 镧原子都在晶胞顶点, 所以晶胞实际含有的镍原子数为 $1 + 8 \times \frac{1}{2} = 5$, 镧原子数为 $8 \times$

$\frac{1}{8} = 1$, 所以晶体的化学式为 $LaNi_5$, 晶胞的密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{M}{N_A (a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{M}{N_A \cdot a^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

5.(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 3

(2) 正四面体形 60° 大于

(3) 电负性 N 强于 P, 中心原子的电负性越大, 成键电子对离中心原子越近, 成键电子对之间距离越小, 成键电子对之间的排斥力增大, 键角变大

(4) PCl_4^+ sp^3 PCl_6^-

(5) 低于 $\frac{4 \times 42}{6.02 \times 10^{23} \times \left(\frac{4}{\sqrt{3}}x\right)^3}$

【解析】(1) 磷是 15 号元素, 基态磷原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, 因此有 3 个未成对电子。

(2) 白磷 (P_4) 的立体构型为正四面体形, 其键角为 60° , 白磷是非极性分子, CS_2 也是非极性分子, 水是极性分子, 根据相似相溶原理可推测白磷 (P_4) 在 CS_2 中的溶解度大于其在水中的溶解度。

(3) 电负性 N 强于 P, 由于中心原子的电负性越大, 成键电子对离中心原子越近, 成键电子对之间距离越小, 成键电子对之间的排斥力越大, 因此键角: $NH_3 > PH_3$ 。

(4) 常温下 PCl_5 是一种白色晶体, 由 A、B 两种微粒构成, 将其加热至 $148^\circ C$ 熔化, 形成一种能导电的熔体, 这说明 A、B 两种微粒是离子, 已知 A、B 两种微粒分别与 CCl_4 、 SF_6 互为等电子体, 则 A 为 PCl_4^+ , B 为 PCl_6^- , PCl_4^+ 中 P 原子的价层电子对数是 4, 且不存在孤对电子, 因此其中心原子杂化轨道类型为 sp^3 。

(5) 磷化硼 (BP) 是一种超硬耐磨涂层材料, 这说明 BP 的晶体类型是原子晶体。由于 B 和 P 原子半径均大于碳原子半径, 所以其熔点低于金刚石熔点。根据均摊法原则, 每个晶胞含有 4 个 P 原子、4 个 B 原子, 已知 B—P 键长为 x cm, 则晶胞的体积为 $\left(\frac{4}{\sqrt{3}}x\right)^3 \text{ cm}^3$, 因此磷化硼晶胞的密度为 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{4 \times 42}{6.02 \times 10^{23} \times \left(\frac{4}{\sqrt{3}}x\right)^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

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

(2) NH_3 、 H_2O

(3) $CH_4 > NH_3 > H_2O$ 四面体形 V 形

(4) $C \equiv O$ 从电负性分析, CO 中的共用电子对偏向氧原子, 但分子中形成配位键的电子对是由氧原子单方面提供的, 抵消了部分共用电子对偏向 O 而产生的极性

(5) $\frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}}$

【解析】E、G、M、Q、T 是五种原子序数依次增大的前四周期元素, E、G、M 是位于 p 区的同一周期的元素, M 的价电子排布式为 $ns^n np^{2n}$, s 能级最多排列 2 个电子, 则 $n = 2$, 所以 M 的价层电子排布为 $2s^2 2p^4$, M 为 O; E 与 M 原子核外的未成对电子数相等, 则 E 为 C, G 为 N; QO_2 与 NO_2^- 互为等电子体, 则 Q 为 S; T 为过渡元素, 其原子核外没有未成对电子, 则 T 为 Zn。

(1) 与 Zn 同区、同周期的元素为 Cu, 其原子价电子排布式为 $3d^{10} 4s^1$ 。(2) C、N、O 均可与氢元素形成氢化物, 它们的最简单

氢化物在固态时都形成分子晶体,干冰和甲烷晶胞都是面心立方晶胞结构, NH_3 和 H_2O 分子之间存在氢键,则与干冰晶胞结构不同的是 NH_3 、 H_2O 。(3) C 、 N 、 O 的最简单氢化物的空间构型分别是正四面体形、三角锥形、V形,其键角依次减小,即键角由大到小的顺序是 $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$; N 的最简单氢化物中 N 原子价层电子对数是4,则氨气分子的VSEPR模型名称为四面体形; O 的最简单氢化物是水,水分子中 O 原子价层电子对数是4且含有两对孤电子对,所以水分子立体构型名称为V形。(5)由 ZnS 的晶胞结构可知,该晶胞中黑色球个数是4,白色球个数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,设晶胞体积为 $V \text{ cm}^3$,该晶胞密

$$\text{度} = \frac{M}{N_A} \times 4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{则 } V = \frac{4M}{\rho N_A}, \text{a、b 之间距离} = \sqrt{3} \times \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} \text{ cm} \times \frac{1}{4} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} \text{ cm}。$$

7.(1) $3d^{10}4s^1$ 跃迁

(2)6 sp^3

(3) Cu_2X 8

(4)V形 <

(5) $\sqrt[3]{\frac{257}{8.5N_A}} \text{ cm}$

【解析】(1) Cu 元素为29号元素,原子核外有29个电子,位于周期表第四周期I B族, Cu 价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$;基态铜原子在灼烧时外围电子发生了跃迁而变为激发态;(2)根据双键中有一个 σ 键和一个 π 键,故1个松脂酸铜中 π 键的个数是6个;加“*”碳原子的杂化方式为 sp^3 ;(3)晶胞中含有 X 原子数目 $= 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,含有4个 Cu 原子,晶胞的化学式为 Cu_2X ;根据晶胞结构,与 X 等距离且最近的 X 原子个数为8个;(4)根据价层电子对互斥理论, SO_2 分子的几何构型是V形;同主族元素从上到下非金属性减弱,失电子能力增强,则第一电离能: $\text{S} < \text{O}$;(5)根据均摊法,一个晶胞中含有 $\text{Cu}: 6 \times \frac{1}{2} = 3$,含有 $\text{Zn}: 8 \times \frac{1}{8} = 1$,该晶胞相当于“1个 Cu_3Zn ”。设晶胞边长为 $a \text{ cm}$, $\rho a^3 = \frac{257}{N_A}$,则 $a = \sqrt[3]{\frac{257}{8.5N_A}}$,则晶胞边长为

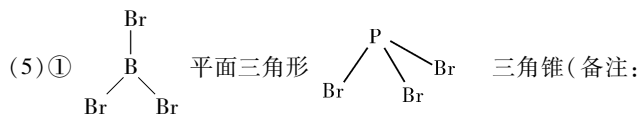
$$\sqrt[3]{\frac{257}{8.5N_A}} \text{ cm}。$$

8.(1) $3s^23p^3$

(2)7 sp^2 、 sp^3

(3) $\text{O} > \text{N} > \text{C}$ $\text{N} > \text{O} > \text{C}$

(4)A: NaCl_3 B: Na_3Cl C: Na_2Cl



用不同的球代替不同的原子也可)

$$\text{②} d_{\text{B-P}} = \frac{1}{4}\sqrt{3}a = \frac{1}{4}\sqrt{3} \times 478 \text{ pm} \text{ 或 } (d_{\text{B-P}} = \left[\left(\frac{1}{4}\sqrt{2}a \right)^2 + \left(\frac{1}{4}a \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4}\sqrt{3}a = 207 \text{ pm})$$

【解析】A、B、C、D是四种前三周期元素,其基态原子的未成对电子数和电子层数相等,第一周期的电子排布式为 $1s^1$,第二周期的电子排布式为 $1s^22s^22p^2$ 、 $1s^22s^22p^4$;第三周期的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^3$,由于原子序数逐渐增大,故A、B、C、D分别是H、C、O、P。(1)P元素的基态原子价电子排布式为 $3s^23p^3$ 。(2)H、C、O三种元素形成的化合物 $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_2$ 是厨房调味品,该物质是 CH_3COOH (醋酸),一个 CH_3COOH 分子中有3个C—H键,1个C—C键,1个C—O键,1个C=O键和1个O—H键,所以1 mol CH_3COOH 分子中含有7 mol σ 键;其中C原子采用的杂化方式有 sp^3 杂化和 sp^2 杂化两种方式。(3)介于C和O元素之间的是N元素,三者电负性的大小关系为 $\text{C} < \text{N} < \text{O}$,但是基态N原子的价电子排布式为 $2s^22p^3$,2p能级处于半充满状态,能量比基态O原子低,所以第一电离能 $\text{N} > \text{O}$,则第一电离能的大小顺序是 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ 。(4)根据晶胞结构和“均摊法”可得出A、B、C的化学式应分别是 NaCl_3 、 Na_3Cl 、 Na_2Cl 。

(5)①三溴化硼分子中中心原子B的孤电子对数为 $\frac{3-1 \times 3}{2} = 0$,而三溴化磷分子中中心原子P的孤电子对数为 $\frac{5-1 \times 3}{2} = 1$,

故三溴化硼分子是平面三角形结构,而三溴化磷分子是三角锥形结构。②由磷化硼晶胞示意图可知,硼原子恰好处于小立方体的体心,则硼原子和磷原子的核间距是小立方体体对角线的一半,如下图所示,则 $d_{\text{B-P}} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} =$

$$\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{3a^2}{4}} = \frac{1}{4}\sqrt{3}a = \frac{1}{4}\sqrt{3} \times 478 \text{ pm}。$$

