

专题十七 物质结构与性质

1 真题多维细目表

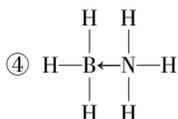
真题	涉分	考点			关联考点	核心素养
		原子结构与性质	分子结构与性质	晶体结构与性质		
2020 课标 II, 35	15	核外电子排布	杂化轨道类型	晶体的计算		认识电子排布式、电离能、电负性等,能从宏观和微观相结合的视角分析与解决实际问题
2020 课标 III, 35	15	原子半径比较	杂化轨道类型	晶体的计算		
2019 课标 II, 35	15	电子排布、离子半径比较	分子的立体构型、氢键	晶体的计算	N、As 及其化合物	
2018 课标 III, 35	15	电子排布、电离能	化学键类型的判断、离子的立体构型	金属晶体的堆积模型和晶体的计算	锌的卤化物的性质	
2018 海南单科, 19-I	6	电离能	共价键的极性	晶格能大小比较	热稳定性	
2017 课标 I, 35	15	能层、电子云	离子的立体构型、杂化轨道类型	晶胞中原子间的位置关系	K 和 Cr 元素的相关知识	
2017 课标 II, 35	15	价电子排布图	价层电子对互斥理论、氢键	晶体的计算		
2019 课标 III, 35	15	对角线规则、电子的自旋状态、电负性	配合物、氢键、杂化轨道类型	晶体类型判断	FeCl ₃ 、NH ₄ H ₂ PO ₄ 、Li、苯胺的性质	建立观点、结论和证据之间的逻辑关系,知道可以通过分析、推理等方法认识研究对象的本质特征、构成要素及其相互关系,建立认知模型,并能运用杂化轨道理论、价层电子对互斥理论等解释分子或离子的立体构型
2019 海南单科, 19-I	6		分子的极性、物质的沸点和溶解度	晶格能与物质的硬度的关系		
2018 课标 II, 35	15	电子排布图、电子云	价层电子对数的计算、分子的立体构型、杂化轨道类型	晶体的计算	硫单质及其化合物的性质	
2016 课标 I, 37	15	核外电子排布	分子间作用力、杂化轨道类型	晶胞的计算	碳及其化合物、Ge 的卤化物的性质	
2019 课标 I, 35	15	电离能	杂化轨道类型、配位键、分子间作用力	晶体的计算	乙二胺的结构、Mg 及其化合物	
2018 课标 I, 35	15	核外电子排布、电离能	化学键、离子的立体构型	晶格能及晶体密度的计算	Li 和 Li ₂ O	
2017 课标 III, 35	15	核外电子排布、电离能	杂化轨道类型、化学键	晶体的计算	CO ₂ 和 CH ₃ OH 的结构	
考试内容 & 要求		1.基态原子核外电子排布式、电子排布图、离子核外电子排布式的书写,原子轨道中未成对电子数的原子轨道形状的判断,元素电离能及电负性大小的比较 2.配位键、σ 键判断,分子的极性判断,氢键对物质性质的影响,等电子体,杂化轨道和分子的立体构型 3.晶胞的分析主要考查晶胞中所含微粒的个数、配位数、原子坐标参数、原子在晶胞中的位置的判断等;晶胞的计算主要考查原子半径、原子之间的距离、晶胞密度、体积百分率的计算				

2 命题规律与备考策略

命题规律与趋势 分析近几年高考卷,对物质结构与性质的考查形式趋于稳定,一般是以给定相关元素的情境或者元素推断的形式,考查电子排布式、元素电离能及电负性、杂化轨道和分子的立体构型、化学键类型以及晶体的相关计算等知识,除了最后一问关于晶胞的分析及计算难度较大,其他设问相对简单,注重基础。

备考方法与策略 复习备考时要针对高考常考的知识点进行针对性训练,重点要强化晶胞的分析与计算,最好能根据实物模型图来培养空间想象力,掌握如何分析配位数,如何结合数学知识进行相关的计算,把常考的几种计算类型进行归纳总结,构建解题思维模式。

(3) ①CD ② sp^3 三角锥形 小于 ③小于

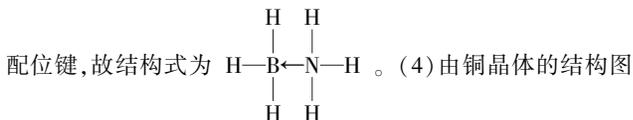


(4) 面心立方最密堆积

(5) $\sqrt[3]{\frac{64 \times 4}{N_A \rho}} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 10^7$

解析 本题涉及价电子排布式、能层、第一电离能、分子立体构型、配位键及晶体的计算等知识,考查考生分析问题的能力和空间想象能力,体现宏观辨识与微观探析的学科核心素养。

(1) 基态锌原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, 则核外价电子排布式为 $3d^{10} 4s^2$, 属于周期表 ds 区元素; 锌原子中电子占据的最高能层是 N 层, 占据该能层的 4s 能级上的电子的电子云轮廓图形状为球形。(2) 锌的价电子排布式是 $3d^{10} 4s^2$, 铜的价电子排布式是 $3d^{10} 4s^1$, 故铜的最外层更容易失去一个电子, 第一电离能 $I_1(\text{Zn}) > I_1(\text{Cu})$ 。(3) ①等电子体的原子数目相同, 价电子数目也相同。 SO_4^{2-} 含有 5 个原子、32 个价电子, PO_4^{3-} 的价电子数为 $5+24+3=32$, CCl_4 的价电子数为 $4+4 \times 7=32$ 。② H_2O 中 O 原子含有 2 对孤电子对, 形成 2 个 σ 键, 杂化类型为 sp^3 , 分子构型为 V 形; NH_3 分子的空间构型是三角锥形, 中心原子 N 原子采取 sp^3 杂化, NH_3 和 H_2O 分子中中心原子都是 sp^3 杂化, NH_3 中存在 1 对孤电子对, H_2O 中存在 2 对孤电子对, 孤电子对数越多, 键角越小, 所以键角: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ 。③向硫酸铜溶液中加入稍过量的氨水, 溶液变为深蓝色, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 转化为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 则氨分子与 Cu^{2+} 形成的配位键较强。④氨硼烷 ($\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$) 与乙烷互为等电子体, 即分子结构相似, 氨硼烷分子中 N、B 原子均与三个氢原子形成共价键, N 原子有孤电子对, B 原子有空轨道, 氮、硼之间形成



可知, 铜晶体中原子的堆积模型属于面心立方最密堆积。

(5) 设晶胞棱长为 a nm, 1 个晶胞中 Cu 原子数目为 4, 晶胞质

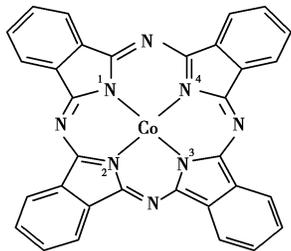
量为 $4 \times \frac{64}{N_A}$ g, 可计算出 $\rho = \frac{4 \times 64}{a^3 \times 10^{-21}}$, 则 $a = \sqrt[3]{\frac{64 \times 4}{N_A \rho}} \times 10^7$ 。最近的两个铜原子之间的距离为面对角线长度的一半, 即最近的两个铜原子之间的距离为 $\sqrt[3]{\frac{64 \times 4}{N_A \rho}} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 10^7$ nm。

试题命制说明 物质结构与性质的命题情境可分为两类, 一类是元素推断型; 另一类是开门见山型(以某种物质、元素或化学反应为素材)。考查的内容包括三个方面: ①原子结构与性质(电子排布式、轨道表示式、电离能、电负性、孤电子对数、电子云形状等); ②分子结构与性质(杂化方式、价层电子对数、立体构型、化学键类型、配合物、氢键、宏观现象的微观解释); ③晶体结构与性质(晶体类型、熔沸点高低的比较、晶胞分析及计算、配位数)。

2. 铁、钴、镍及其化合物有许多用途。回答下列问题:

(1) 基态铁原子核外共有 _____ 种不同空间运动状态的电子, 铁、钴、镍中基态原子核外未成对电子数最少的价电子排布图(轨道表达式)为 _____。

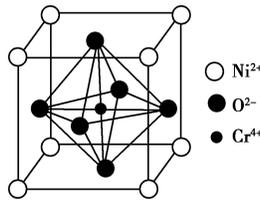
(2) 酞菁钴分子的结构简式如图所示, 分子中与钴原子通过配位键结合的氮原子的编号是 _____, 分子中三种非金属原子的电负性由大到小的顺序为 _____ (用相应的元素符号表示), 分子中碳原子的杂化轨道类型为 _____。



(3) 高铁酸钾 (K_2FeO_4) 是一种新型、高效、多功能绿色水处理剂, 该晶体固态下不导电, 熔融状态、水溶液均能导电, 该晶体属于 _____ (填晶体类型)。配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_x$ 的中心原子价电子数与配体提供电子数之和为 16, 则 $x =$ _____。

(4) NiO 、 FeO 的晶体结构类型与氯化钠的相同, Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 的离子半径分别为 69 pm 和 74 pm, 则熔点 NiO _____ FeO (填“>”“<”或“=”), 原因是 _____。

(5) Ni 、 O 、 Cr 可以形成一种具有特殊导电性的复合氧化物, 晶胞结构如图所示, 晶胞边长为 a pm, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 其晶体密度 $\rho =$ _____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。



(2) 2、4 $\text{N} > \text{C} > \text{H}$ sp^2
 (3) 离子晶体 4
 (4) > Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 所带电荷数相同, Ni^{2+} 半径小, NiO 中离子键更强, 晶格能更大, 熔点更高
 (5) $\frac{159}{N_A a^3} \times 10^{30}$

解析 (1) 铁为 26 号元素, 基态铁原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 其核外有 15 个轨道, 即有 15 种不同空间运动状态的电子; 铁、钴、镍的价电子排布式分别为 $3d^6 4s^2$ 、 $3d^7 4s^2$ 、 $3d^8 4s^2$, 基态原子核外未成对电子数最少的是 Ni, 价电子排布图为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ 。(2) 含有孤电子对的 N 原

子与 Co 通过配位键结合, 形成配位键后有 4 对共用电子对, 1 号、3 号 N 原子有 3 对共用电子对, 与 Co 形成普通共价键, 2 号、4 号 N 原子有 4 对共用电子对, 与 Co 通过配位键结合; 酞菁钴中三种非金属原子为 C、N、H, 同周期主族元素自左而右电负性逐渐增大, 非金属性越强电负性越大, 故电负性 $\text{N} > \text{C} > \text{H}$; 酞菁钴分子中每个碳原子均形成 3 个 σ 键, 因此碳原子采用 sp^2 杂化。(3) 固态离子晶体中的离子不能自由移动而不能导电, 熔融状态下离子晶体可以电离出自由移动的离子, 可以导电; 配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_x$ 的中心原子为 Fe, 其价电子数为 8, 每个配体提供的电子数为 2, 则可得等式: $8+2x=16$, 解得 $x=4$ 。(4) NiO 、 FeO 的晶体结构类型均与 NaCl 相同, 说明二者都是

离子晶体,离子晶体的熔点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,晶格能越大,熔点越高,由于 Ni^{2+} 的离子半径小于 Fe^{2+} 的离子半径,所以熔点: $\text{NiO} > \text{FeO}$ 。(5)根据晶胞结构图和均摊法可知,1个晶胞中 O^{2-} 数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, Ni^{2+} 数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Cr^{3+} 数为1,则化学式为 NiCrO_3 ,晶胞边长为 $a \text{ pm}$,阿伏加德罗常数的值为 N_A ,则有 $\frac{159}{N_A} g = \rho \times (a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$,则晶体的密度 $\rho = \frac{159}{N_A a^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

考点 2 分子结构与性质

1. 共价键

本质:在原子之间形成共用电子对
特征:具有饱和性和方向性

成键方式

- σ 键 $\xrightarrow{\text{特征}}$ 电子云呈轴对称
- π 键 $\xrightarrow{\text{特征}}$ 电子云呈镜面对称

一般规律

- 共价单键—— σ 键
- 共价双键——1个 σ 键,1个 π 键
- 共价三键——1个 σ 键,2个 π 键

键参数

- 键能:键能越大,共价键越稳定
- 键长:键长越短,共价键越稳定
- 键角:描述分子立体结构的重要参数

衡量共价键的稳定性
分子空间构型

注意

只有两原子的电负性相差不大时,才能形成共价键,当两原子的电负性相差很大(大于1.7)时,一般不会形成共价键,而形成离子键。

2. 中心原子价层电子对数(n)的求解方法

(1)算法:先求中心原子上的孤电子对数 $= \frac{1}{2}(a - xb)$,其中 a 为分子中中心原子的价电子数, x 为与中心原子结合的原子数, b 为与中心原子结合的原子最多能接受的电子数, $n = \text{孤电子对数} + \sigma$ 键数。

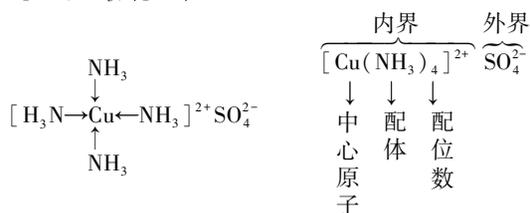
(2)电子式或结构式法:先写出相应分子的电子式或结构式,观察后再用 $n = \text{孤电子对数} + \sigma$ 键数计算。

3. 价层电子对互斥模型、杂化轨道类型及分子空间构型的关系

价层电子对数	中心原子杂化方式	成键电子对数	孤电子对数	VSEPR模型名称	分子立体构型名称	实例
2	sp	2	0	直线形	直线形	BeCl_2
3	sp^2	3	0	平面三角形	平面三角形	BF_3
		2	1		V形	SnBr_2
4	sp^3	4	0	四面体形	四面体形	CH_4
		3	1		三角锥形	NH_3
		2	2		V形	H_2O

4. 配位键与配位化合物的结构

以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为例:



5. 共价键的极性与分子极性的关系

极性键 $\xrightarrow{\text{空间不对称}}$ 极性分子

- 双原子分子,如 HCl 、 NO 、 IBr 等
- V形分子,如 H_2O 、 H_2S 、 SO_2 等
- 三角锥形分子,如 NH_3 、 PH_3 等
- 非正四面体形分子,如 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 等

非极性键 $\xrightarrow{\text{空间对称}}$ 非极性分子

- 双原子单质分子,如 Cl_2 、 N_2 、 P_4 、 I_2 等
- 直线形分子,如 CO_2 、 CS_2 、 C_2H_2 等
- 平面三角形分子,如 BF_3 等
- 正四面体形分子,如 CH_4 、 CCl_4 、 CF_4 等

6. 等电子原理

(1)等电子体的判断方法

①同主族变换,如 CO_2 与 CS_2 、 CF_4 与 CCl_4 是等电子体。

②左右移位,如 N_2 与 CO 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 与 SO_3 是等电子体。如果是阴离子,判断价电子总数时应用各原子价电子数之和加上阴离子所带的电荷数;如果是阳离子,判断价电子总数时应用各原子价电子数之和减去阳离子所带的电荷数。如 NH_4^+ 价电子总数为8, CO_3^{2-} 价电子总数为24。

(2)等电子原理的应用

①利用等电子原理可以判断一些简单分子或离子的立体构型。如 SiCl_4 、 SiO_4^{4-} 、 SO_4^{2-} 的原子数目和价电子总数都相等,它们互为等电子体,中心原子都是 sp^3 杂化,立体构型都为正四面体。

②常见的等电子体

微粒	价电子总数	立体构型
CO_2 、 NO_2^+ 、 N_3^-	16	直线形
CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_3	24	平面三角形
SO_2 、 O_3 、 NO_2^-	18	V形
SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}	32	正四面体形
PO_3^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 ClO_3^-	26	三角锥形
CO 、 N_2	10	直线形
CH_4 、 NH_4^+	8	正四面体形

针对训练

学生用书 P221

1.引起雾霾的微细粒子包含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、有机颗粒物、扬尘、重金属铜等。

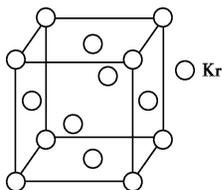
(1)N元素原子核外电子云的形状有_____种;基态铜原子的价电子排布式为_____。

(2)N和O中第一电离能较小的元素是_____; SO_4^{2-} 的立体构型是_____。

(3)雾霾中含有少量的水,组成水的氢元素和氧元素也能组成化合物 H_2O_2 ,其中心原子的杂化轨道类型为_____, H_2O_2 难溶于 CCl_4 ,其原因为_____。

(4)NO能被 FeSO_4 溶液吸收生成配合物 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$,该配合物中心离子的配位数为_____。

(5)测定大气中PM2.5浓度的方法之一是 β -射线吸收法, β -射线放射源可用 ^{85}Kr 。已知Kr晶体的晶胞结构如图所示,设 N_A 为阿伏加德罗常数的值,晶胞边长为540 pm,则该晶体的密度为_____g/cm³(只列式不计算,Kr的摩尔质量为84 g/mol)。



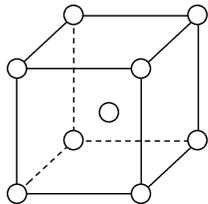
答案 (1) $2 3d^{10} 4s^1$ (2) O 正四面体形
 (3) sp^3 H_2O_2 为极性分子, CCl_4 为非极性溶剂, 所以 H_2O_2 难溶于 CCl_4 (4) 6 (5) $\frac{4 \times 84}{(540 \times 10^{-10})^3 N_A}$

解析 本题涉及电子云、价电子排布式、第一电离能、立体构型、杂化类型、配位数及晶体的计算等知识点, 考查考生分析问题的能力和空间想象能力, 体现了宏观辨识与微观探析的学科核心素养。

(1) N 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 核外电子云形状有 2 种; Cu 位于周期表中第四周期第 I B 族, 则其价电子排布式为 $3d^{10} 4s^1$ 。(2) N 的 2p 能级为半充满结构, 较为稳定, 第一电离能较大; SO_4^{2-} 中硫原子的价层电子对数 $= 4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4$, 无孤电子对, 则 SO_4^{2-} 的空间构型为正四面体形。(3) H_2O_2 中 O 形成两个共价键, 自身含有两对孤电子对, 所以 O 为 sp^3 杂化; H_2O_2 分子中正负电荷中心不重合, 为极性分子, CCl_4 为非极性分子, 根据相似相溶原理, 极性分子难溶于非极性溶剂, 所以 H_2O_2 难溶于 CCl_4 。(4) NO 能被 $FeSO_4$ 溶液吸收生成 $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$, 该配合物中配体为 NO 和 H_2O , 所以配位数为 6。(5) 1 个晶胞中 Kr 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 1 mol 晶胞的质量 $m = 4 \times 84 \text{ g}$, 1 mol 晶胞体积 $V = (540 \times 10^{-10})^3 N_A \text{ cm}^3$, 则晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times 84}{(540 \times 10^{-10})^3 N_A} \text{ g/cm}^3$ 。

2. 亚铁氰化钾 $\{K_4[Fe(CN)_6]\}$ 又称黄血盐, 是一种重要的化工原料。检验三价铁发生的反应为 $K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = KFe[Fe(CN)_6] \downarrow$ (滕氏蓝) $+ 3KCl$, 据此回答问题:

- 写出基态 Fe^{3+} 的核外电子排布式: _____。
- $K_4[Fe(CN)_6]$ 中的作用力除共价键外, 还有 _____ 和 _____。含有 12 mol σ 键的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 的物质的量为 _____ mol。
- 黄血盐中 N 原子的杂化方式为 _____; C、N、O 的第一电离能由大到小的排序为 _____, 电负性由大到小的排序为 _____。
- Fe、Na、K 的晶体结构如图所示:



- ① 钠的熔点比钾更高, 原因是 _____。
- ② Fe 原子半径是 $r \text{ cm}$, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 铁的相对原子质量为 a , 则铁单质的密度是 _____ g/cm^3 。

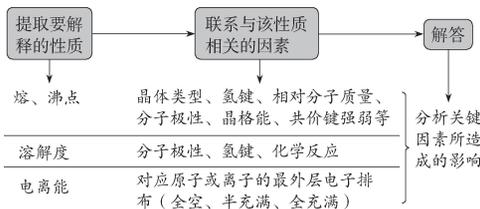
答案 (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[Ar] 3d^5$
 (2) 配位键 离子键 1
 (3) sp $N > O > C$ $O > N > C$

(4) ① Na 的半径小, 形成的金属键键能大, 熔点高 ② $\frac{3\sqrt{3}a}{32N_A r^3}$

解析 (1) 基态 Fe^{3+} 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[Ar] 3d^5$ 。(2) $K_4[Fe(CN)_6]$ 中的作用力除共价键外, 还有 K^+ 与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 间的离子键和 Fe^{2+} 与 CN^- 间的配位键; 1 个 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 内共含 12 个 σ 键, 由此可确定含有 12 mol σ 键的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 的物质的量为 1 mol。(3) 黄血盐中 N 原子与 C 原子间形成共价三键, 另外 N 原子的最外层还有 1 对孤电子对, 从而得出 N 的杂化方式为 sp ; 同周期主族元素从左向右第一电离能呈增大趋势, 但 N 原子的 2p 轨道处于半充满状态, 第一电离能大于同周期相邻元素, 即第一电离能: $N > O > C$; 同周期主族元素从左到右电负性依次增大, 故电负性: $O > N > C$ 。(4) ① 钠的熔点比钾更高, 原因是 Na 的半径小, 形成的金属键键能大, 熔点高; ② 由图可知, 1 个 Fe 晶胞中含有 2 个 Fe 原子, 设晶胞的边长为 $x \text{ cm}$, 则 $4r = \sqrt{3}x$, $x = \frac{4r}{\sqrt{3}}$, $\rho = \frac{2a}{N_A \times (\frac{4r}{\sqrt{3}})^3}$

$$\text{g/cm}^3 = \frac{3\sqrt{3}a}{32r^3 N_A} \text{ g/cm}^3$$

方法技巧 “原因解释”型试题每年必考, 一般涉及氢键、熔沸点比较、电离能等, 解题思路如下:

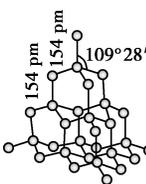
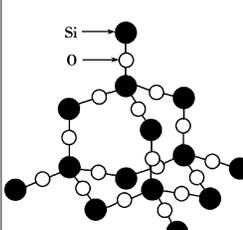
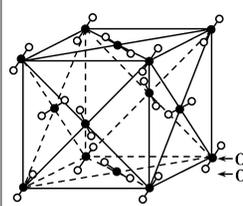


考点 3 晶体结构与性质

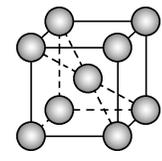
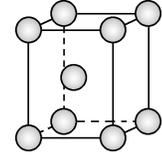
1. 晶体的基本类型与性质

	离子晶体	分子晶体	原子晶体	金属晶体	
举例	NaCl、CsCl	CO_2 、HCl	SiO_2 、金刚石	Na、Fe	
构成晶体的粒子	阴、阳离子	分子	原子	金属阳离子和自由电子	
粒子间的相互作用	离子键	分子间作用力	共价键	金属键	
性质	熔、沸点	较高	较低	高	一般较高
	硬度	较大	较小	大	一般较大
	其他	在熔融状态下或水溶液中能够导电	固态、熔融状态均不导电, 溶于水可能导电	一般不导电, 个别为半导体	导电、导热, 有延展性, 有金属光泽

2. 典型晶体模型

晶体	晶体结构	晶体详解
原子晶体	金刚石	 <p>(1) 每个 C 与相邻的 4 个 C 以共价键结合, 形成正四面体结构 (2) 键角均为 $109^{\circ}28'$ (3) 最小碳环由 6 个 C 组成且 6 个 C 不都在同一平面内 (4) 每个 C 参与 4 条 C—C 键的形成, C 原子数与 C—C 键数之比为 1 : 2</p>
	SiO ₂	 <p>(1) 每个 Si 与 4 个 O 以共价键结合, 形成正四面体结构 (2) 每个正四面体占有 1 个 Si, 4 个 “$\frac{1}{2}$ O”, $N(\text{Si}) : N(\text{O}) = 1 : 2$ (3) 最小环上有 12 个原子, 即 6 个 O, 6 个 Si</p>
分子晶体	干冰	 <p>(1) 每 8 个 CO₂ 分子构成立方体且在 6 个面心又各有 1 个 CO₂ 分子 (2) 每个 CO₂ 分子周围等距紧邻的 CO₂ 分子有 12 个</p>
离子晶体	NaCl(型)	每个 Na ⁺ (Cl ⁻) 周围等距且紧邻的 Cl ⁻ (Na ⁺) 有 6 个。每个 Na ⁺ (Cl ⁻) 周围等距且紧邻的 Na ⁺ (Cl ⁻) 有 12 个
	CsCl(型)	每个 Cs ⁺ (Cl ⁻) 周围等距且紧邻的 Cl ⁻ (Cs ⁺) 有 8 个, 每个 Cs ⁺ (Cl ⁻) 周围等距且紧邻的 Cs ⁺ (Cl ⁻) 有 6 个
金属晶体	简单立方堆积	典型代表为 Po, 配位数为 6, 空间利用率为 52%
	面心立方最密堆积	又称为铜型, 典型代表为 Cu、Ag、Au, 配位数为 12, 空间利用率为 74%

续表

晶体	晶体结构	晶体详解
金属晶体	体心立方堆积	 <p>又称为钾型, 典型代表为 Na、K、Fe, 配位数为 8, 空间利用率为 68%</p>
	六方最密堆积	 <p>又称为镁型, 典型代表为 Mg、Zn、Ti, 配位数为 12, 空间利用率为 74%</p>

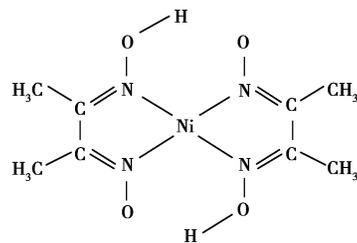
针对训练

学生用书 P222

1. 镍及其化合物是重要的合金材料和催化剂。请回答下列问题:

- 基态镍原子的价电子排布式为 _____, 排布时最高能层的电子所占的原子轨道有 _____ 个伸展方向。
- 镍能形成多种配合物, 如正四面体形的 Ni(CO)₄ 和正方形的 [Ni(CN)₄]²⁻、正八面体形的 [Ni(NH₃)₆]²⁺ 等。下列说法不正确的有 _____。
 A.CO 与 CN⁻ 互为等电子体, 其中 CO 分子内 σ 键和 π 键个数之比为 1 : 2
 B.NH₃ 的空间构型为平面三角形
 C.Ni²⁺ 在形成配合物时, 其配位数可能是 4 或 6
 D.Ni(CO)₄ 中, Ni 原子采取 sp³ 杂化

(3) 丁二酮肟常用于检验 Ni²⁺: 在稀氨水中, 丁二酮肟与 Ni²⁺ 反应生成鲜红色沉淀, 其结构如图所示。该结构中, 除共价键外还存在配位键和氢键, 请在图中用“...”表示出氢键。

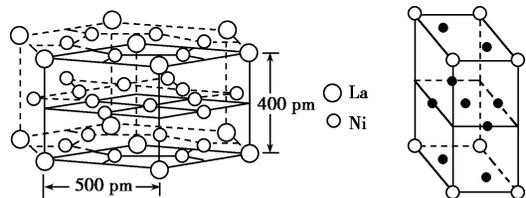


(4) NiO 的晶体结构类型与氯化钠的相同, 相关离子半径如下表:

Na ⁺	102 pm	Cl ⁻	181 pm
Ni ²⁺	69 pm	O ²⁻	140 pm

NiO 晶胞中 Ni²⁺ 的配位数为 _____, NiO 熔点比 NaCl 高的原因是 _____。

(5) 研究发现镧镍合金 LaNi_x 是一种良好的储氢材料。合金 LaNi_x 晶体属六方晶系(如图 a 所示), 其晶胞如图 b 所示, 其中小圆圈代表 La, 小黑点代表 Ni。



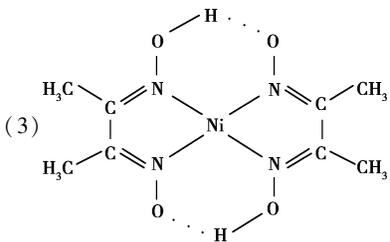
图a

图b

- ①LaNi_x合金中x的值为_____；
 ②LaNi_x晶胞的密度是_____g/cm³(阿伏加德罗常数的值用N_A表示,LaNi_x的相对分子质量用M表示)。

答案 (1)3d⁸4s² 1

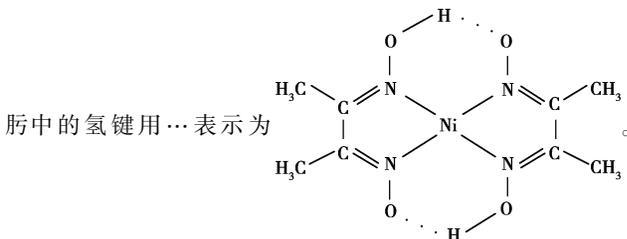
(2)B



(4)6 离子半径越小,离子所带电荷越多,键长越短,键能越大,熔点越高

(5)①5 ② $\frac{M}{N_A \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 10^{-22}}$

解析 (1)Ni元素原子序数是28,其价电子排布式为3d⁸4s²,最高能层的电子占据的原子轨道为4s,原子轨道为球形,所以有一种空间伸展方向。(2)CO与CN⁻互为等电子体,则一氧化碳中含有碳氧三键,其中σ键个数为1,π键个数为2,故σ键和π键个数之比为1:2,A正确;NH₃的中心原子为N,价层电子对数为4,有一对孤电子对,采取sp³杂化,空间构型为三角锥形,B错误;根据题干信息,镍能形成多种配合物,如正四面体形的Ni(CO)₄和正方形的[Ni(CN)₄]²⁻、正八面体形的[Ni(NH₃)₆]²⁺,因此Ni²⁺在形成配合物时,其配位数可能为4或6,C正确;Ni(CO)₄中,Ni原子成键电子对数为4,孤电子对数为0,则价层电子对数为4,采取sp³杂化,D正确。(3)氢键存在于已经与N、O、F等电负性很大的原子形成共价键的H与另外的N、O、F等电负性很大的原子之间,则丁二酮



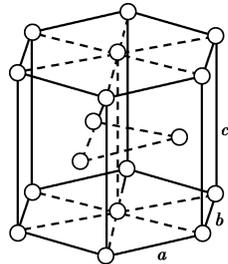
(4)因为NiO的晶体结构类型与氯化钠的相同,而氯化钠中阴、阳离子的配位数均为6,所以NiO晶胞中Ni²⁺和O²⁻的配位数也为6;根据表格数据,离子半径:Ni²⁺<Na⁺、O²⁻<Cl⁻,离子晶体的熔点与离子键的强弱有关,离子所带电荷越多,离子半径越小,离子键越强,熔点越高,所以氧化镍熔点高于氯化钠熔点。(5)①由图b可知,1个晶胞中有1个La,Ni的个数为8× $\frac{1}{2}$ +1=5,La与Ni的个数比为1:5,则x=5;②由图a可得晶胞

的体积V=(5×10⁻⁸cm)×($\frac{\sqrt{3}}{2}$ ×5×10⁻⁸cm)×(4×10⁻⁸cm)= $\frac{\sqrt{3}}{2}$ ×10⁻²²cm³, $\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{N_A \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 10^{-22}}$ g/cm³。

2.稀土元素是元素周期表中第ⅢB族钪、钇和镧系元素的总称。第三代永磁体材料——钕铁硼(NdFeB)因其优异的综合磁性

能,被广泛应用于计算机、通信信息等高新技术产业。回答下列问题:

- (1)基态Fe原子的价电子排布式为_____;铁、钴、镍元素性质非常相似,原子半径接近但依次减小,NiO、FeO的晶体结构类型与氯化钠相同,则晶格能NiO_____ (填“>”“<”或“=”)FeO。
 (2)氨硼烷化合物(NH₃BH₃)是一种新型化学储氢材料,与该化合物分子互为等电子体的有机物为_____ (填分子式);氨硼烷分子中N、B原子的杂化方式分别为_____、_____。
 (3)FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O俗称莫尔盐,相对于FeSO₄·7H₂O而言,莫尔盐不易失水,不易被空气氧化,在化学分析实验中常用于配制Fe(Ⅱ)的标准溶液,试分析硫酸亚铁铵晶体中亚铁离子稳定存在的原因:_____。
 (4)钕是最活泼的稀土金属之一,晶体为六方晶系,钕原子以六方最密堆积方式排列。晶胞参数:a=x pm,b=x pm,c=y pm。每个晶胞含有_____个钕原子,设阿伏加德罗常数的值为N_A,则金属钕的密度为_____g·cm⁻³(Nd的相对原子质量为M,列出计算表达式)。



答案 (1)3d⁶4s² >

(2)C₂H₆ sp³ sp³

(3)晶体中H、O、N三种元素之间形成网络化氢键对Fe(Ⅱ)起保护作用

(4)2 $\frac{4\sqrt{3}M}{3x^2yN_A \times 10^{-30}}$

解析 本题涉及价电子排布式、等电子体、杂化类型、氢键及晶体的计算等知识点,考查考生分析问题的能力和空间想象能力,体现宏观辨识与微观探析的学科核心素养。

- (1)基态Fe原子的价电子排布式为3d⁶4s²;晶格能大小决定离子晶体熔点高低,晶格能与离子所带电荷数目成正比,与离子间距成反比,NiO晶体中离子间距小于FeO晶体中离子间距,故晶格能NiO大于FeO。(2)氨硼烷化合物分子中B、N分别与3个H原子以共价键连接,连接B、N原子的是配位键,因此B、N原子周围均形成4个共价键,则B、N皆为sp³杂化;与NH₃BH₃互为等电子体的有机物的分子式为C₂H₆。(3)从组成上看,FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O晶体中存在电负性大的元素O和N,可以与H元素形成多个氢键,把亚铁离子包围起来,避免与氧化性物质接触,从而使得Fe(Ⅱ)可以稳定存在。(4)观察题图,每个六棱柱可分割为三个底面为菱形的平行六面体晶胞,即每个晶胞含有2个Nd原子,一个晶胞的体积为x²y× $\frac{\sqrt{3}}{2}$ ×10⁻³⁰cm³,可求得晶体密度为 $\frac{4\sqrt{3}M}{3x^2yN_A \times 10^{-30}}$ g·cm⁻³。

微专题

有关晶胞的计算

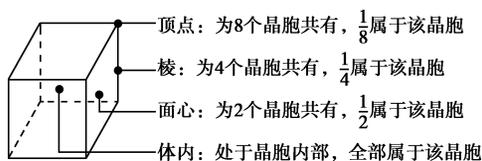
素养提升

证据推理与模型认知:关于晶胞的计算类型有两种,一是建立认知模型,并运用均摊法确定晶体的化学式;二是认识各种晶体的晶胞结构,结合数学知识,计算晶胞的边长、密度等。

方法指导

1. 根据晶体晶胞的结构特点确定晶体的化学式

晶胞中粒子数目的计算(均摊法)

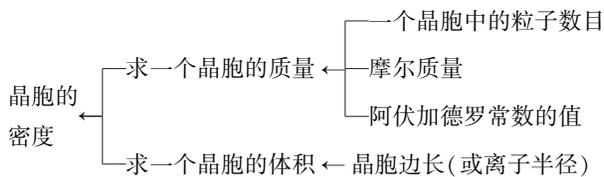


注意

①当晶胞为六棱柱时,其顶点上的粒子被6个晶胞共用,每个粒子属于该晶胞的部分为 $\frac{1}{6}$,而不是 $\frac{1}{8}$ 。

②审题时一定要注意的是“分子结构”还是“晶体结构”,若是分子结构,其化学式由图中所有实际存在的原子个数确定,且原子个数可以不互质(即原子个数比可以不约简)。

2. 根据晶体晶胞的结构特点和有关数据,求算晶体的密度或晶体晶胞的体积或晶胞参数 a (晶胞边长),对于立方晶胞,可建立如下求算途径:



得关系式: $\rho = \frac{n \times M}{a^3 \times N_A}$ (a 表示晶胞边长, ρ 表示密度, N_A 表示阿伏加德罗常数的数值, n 表示1 mol晶胞所含基本粒子或特定组合的物质的量, M 表示摩尔质量)。

3. 金属晶体中体心立方堆积、面心立方堆积中的几组公式(设棱长为 a):

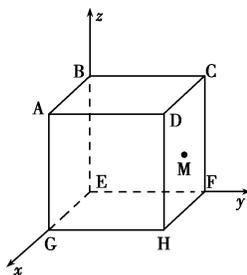
- ①面对角线长 $=\sqrt{2}a$ 。
- ②体对角线长 $=\sqrt{3}a$ 。
- ③体心立方堆积 $4r=\sqrt{3}a$ (r 为原子半径)。
- ④面心立方堆积 $4r=\sqrt{2}a$ (r 为原子半径)。

4. 空间利用率 $=\frac{\text{晶胞含有的微粒体积}}{\text{晶胞体积}}$

5. 截距法判断原子分数坐标

(1)原子分数坐标:以晶胞参数为单位长度(不论晶胞边长大小,都是1)建立的坐标系。

(2)确定某原子坐标的方法:通过该原子可以作出三个平行于坐标轴的平面,三个平面在三条坐标轴上的截距占晶胞边长的分数,即该原子的分数坐标。如下图,通过B点原子的三个面分别是:BEFC(在 x 轴上没有截距)、BEGA(在 y 轴上没有截距)、BCDA(在 z 轴上的截距是1),故B点的原子分数坐标是 $(0,0,1)$;通过右面心M点的三个面,在 x 轴上截距是 $\frac{1}{2}$,在 y 轴上截距是1,在 z 轴上的截距是 $\frac{1}{2}$,故M点的原子分数坐标是 $(\frac{1}{2},1,\frac{1}{2})$ 。

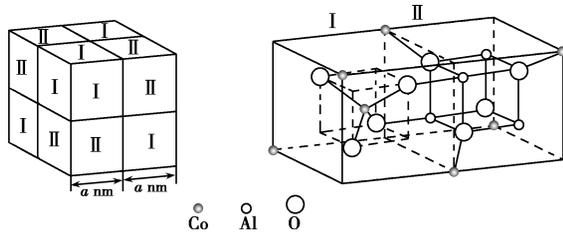


例 2019年诺贝尔化学奖授予约翰·古迪纳夫、斯坦利·惠廷厄姆和吉野彰三位科学家,以表彰他们在锂电池领域做出的巨大贡献。请回答下列问题:

(1) LiCoO_2 、 LiFePO_4 常用作锂离子电池的正极材料。基态Co原子核外电子排布式为_____;基态磷原子中,电子占据的最高能层符号为_____,该能层能量最高的电子云的空间有_____个伸展方向,原子轨道呈_____形。

(2) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 中 Co^{2+} 的配位数为4,配体中N的杂化方式为_____,该配离子中各元素的第一电离能由小到大的顺序为_____ (填元素符号),1 mol 该配离子中含 σ 键数目为_____ N_A 。

(3) 钴蓝晶体结构如图,该立方晶胞由4个I型和4个II型小立方体构成,其化学式为_____,晶体中 Al^{3+} 占据 O^{2-} 形成的_____ (填“四面体空隙”或“八面体空隙”)。 N_A 为阿伏加德罗常数的值,钴蓝晶体的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列计算式)。



命题分析

本题涉及的知识点是电子排布式、原子轨道、化学键数目、立体构型及晶体的计算,考查学生的计算能力以及空间想象能

力,体现了宏观辨识与微观探析的学科核心素养。

解析 (1)Co 为 27 号元素,Co 原子核外有 27 个电子,根据核外电子排布规律可得基态 Co 原子核外电子排布式;基态磷原子核外有三层电子,故最高能层符号为 M,最高能级为 3p,3p 能级电子云在空间有 3 个伸展方向,原子轨道为哑铃形。(2)NO₃ 中 N 原子价层电子对数为 $\frac{5+1}{2}=3$,故为 sp² 杂化;一般情况下非金属性越强,第一电离能越大,但由于 N 原子中 2p 轨道为半充满状态,比较稳定,故第一电离能 N 大于 O,所以第一电离能由小到大的顺序为 Co、O、N;一个 NO₃⁻ 中有 3 个 σ 键,配位键也为 σ 键,故 σ 键数目为 3×4+4=16,则 1 mol 该配离子中含 σ 键数目为 16N_A。(3)可以根据磷酸根、焦磷酸根、三磷酸根的化学式 PO₄³⁻、P₂O₇⁴⁻、P₃O₁₀⁵⁻ 推导。(4)根据钴蓝晶体晶胞结构分析,一个晶胞中含有的 Co、Al、O 个数分别为:4×(4× $\frac{1}{8}$ +2× $\frac{1}{4}$ +1)=8、4×4=16、4×8=32,所以化学式为 CoAl₂O₄;根据结构可得,晶体中 Al³⁺ 占据 O²⁻ 形成的八面体空隙;该晶胞的体积为 (2a×10⁻⁷)³ cm³,该晶胞的质量为 $\frac{8 \times (59 + 2 \times 27 + 4 \times 16)}{N_A}$ g,所以密度为 $\frac{8 \times (59 + 2 \times 27 + 4 \times 16)}{N_A (2a \times 10^{-7})^3}$ g · cm⁻³。

答案 (1)1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁷4s² 或 [Ar]3d⁷4s² M

3 哑铃

(2)sp² Co、O、N 16

(3)CoAl₂O₄ 八面体空隙 $\frac{8 \times (59 + 2 \times 27 + 4 \times 16)}{N_A (2a \times 10^{-7})^3}$

解题点拨

第(3)问属于跨学科综合题目,首先根据已知物质的化学式找出规律,然后利用数学方法推出通式。

强化训练

学生用书 P225

1. 决定物质性质的重要因素是物质结构。请回答下列问题:

(1) 已知元素 M 是组成物质 Ca₅(PO₄)₃F 的一种元素。元素 M 的气态原子逐个失去第 1 个至第 5 个电子所需能量(即电离能,用符号 I₁ 至 I₅ 表示)如下表所示:

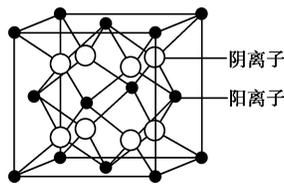
	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅
电离能/kJ · mol ⁻¹	589.8	1 145.4	4 912.4	6 491	8 153

元素 M 化合态常见化合价是 _____ 价,其基态原子核外电子排布式为 _____。

(2) Ca₅(PO₄)₃F 中非金属元素电负性由大到小的顺序为 _____。

(3) PO₄³⁻ 的中心原子的杂化方式为 _____,该离子的空间构型为 _____,键角为 _____,其等电子体有 _____ (请写出两种)。

(4) CaF₂ 晶胞结构如图所示,则 CaF₂ 晶体中与 Ca²⁺ 最近且等距离的 Ca²⁺ 数目为 _____;已知 Ca²⁺ 和 F⁻ 半径分别为 a cm、b cm,阿伏加德罗常数的值为 N_A,M 为摩尔质量,则晶体密度为 _____ g · cm⁻³ (不必化简)。



(5) 已知 MgO 与 CaO 的晶体结构相似,它们摩氏硬度的大小关系为 _____,原因为 _____。

答案 (1)+2 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s² 或 [Ar]4s²

(2)F>O>P

(3)sp³ 正四面体 109°28' SO₄²⁻、CCl₄ (合理答案均可)

$$(4) 12 \frac{\frac{4M}{N_A}}{[\frac{4(a+b)}{\sqrt{3}}]^3}$$

(5) MgO>CaO Mg²⁺ 半径比 Ca²⁺ 的小,晶格能较大

解析 (1)I₁、I₂ 相差不大,而 I₂、I₃ 相差较大,说明 M 原子最外层有 2 个电子。在 Ca₅(PO₄)₃F 中只有 Ca 元素原子最外层有 2 个电子,Ca 原子容易失去最外层的 2 个电子,常见化合价为 +2 价;根据原子核外电子排布规律可知,基态 Ca 原子核外电子排布式为 [Ar]4s² 或 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²。(2)Ca₅(PO₄)₃F 中非金属元素有 P、O、F 三种,元素的非金属性 F>O>P,元素的非金属性越强,其电负性就越大,所以按电负性由大到小的顺序排列为 F>O>P。(3)PO₄³⁻ 的中心原子 P 的价层电子对数是 4,故 P 原子采取 sp³ 杂化;由于孤电子对数为 0,故该离子的空间构型为正四面体,键角为 109°28',其等电子体有 SO₄²⁻、CCl₄、SiF₄、BF₄⁻ 等。(4)根据 CaF₂ 晶胞结构可知,与 Ca²⁺ 距离最近且等距离的 Ca²⁺ 有 12 个,晶胞的体对角线为 4(a+b) cm,

晶胞的边长为 $\frac{4(a+b)}{\sqrt{3}}$ cm, $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{4M}{N_A}}{[\frac{4(a+b)}{\sqrt{3}}]^3}$ g · cm⁻³。

(5) MgO 与 CaO 的晶体结构相似,由于离子半径 Ca²⁺>Mg²⁺,离子半径越大,与 O²⁻ 形成的离子键的键长就越长,晶格能就越小,物质的硬度就越小,故摩氏硬度的大小关系为 MgO>CaO。

解题关键 解答有关立方晶胞的计算题,需明确晶胞的棱长、面对角线、体对角线之间的关系等。

2. 硼、磷元素在化学中有很重要的地位,硼、磷及其化合物广泛应用于开发新型储氢材料、超导材料、富燃料材料、复合材料等新材料领域。回答下列问题。

(1) Ti(BH₄)₃ 是一种储氢材料,可由 TiCl₄ 和 LiBH₄ 反应制得。

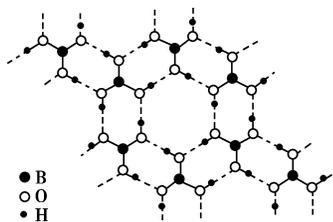
- ①基态 Ti³⁺ 的未成对电子数有 _____ 个。
- ②LiBH₄ 由 Li⁺ 和 BH₄⁻ 构成,BH₄⁻ 呈正四面体构型。LiBH₄ 中不存在的作用力有 _____ (填标号)。

- A. 离子键
- B. 共价键
- C. 金属键
- D. 配位键

(2) 氨硼烷(NH₃BH₃) 是一种新型储氢材料,其分子中存在配位键,则氨硼烷分子结构式为 _____,写出一

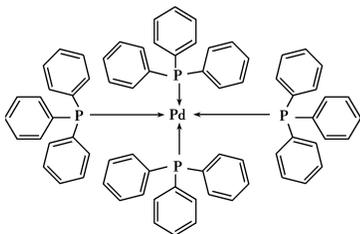
种与氨硼烷互为等电子体的分子_____ (填化学式)。

(3) 硼酸(H_3BO_3)是一种片层状结构白色晶体,层内的 H_3BO_3 分子间通过氢键相连(如图)。



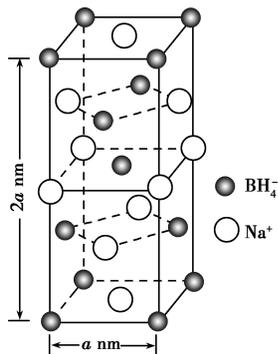
读图分析,1 mol H_3BO_3 晶体中有_____ mol 氢键。

(4) 四(三苯基膦)钯分子结构如图:



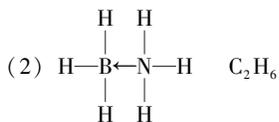
P 原子以正四面体的形态围绕中心原子钯,钯原子的杂化轨道类型为_____ ;判断该物质在水中_____ (填“易溶”或“难溶”),并加以解释_____。

(5) 硼氢化钠是一种常用的还原剂。其晶胞结构如图所示:



①该晶体中 Na^+ 的配位数为_____。
②已知硼氢化钠晶体的密度为 $\rho \text{ g/cm}^3$, N_A 代表阿伏加德罗常数的值,则 $a = \text{_____}$ (用含 ρ, N_A 的最简代数式表示)。

答案 (1)①1 ②C



(3) 3

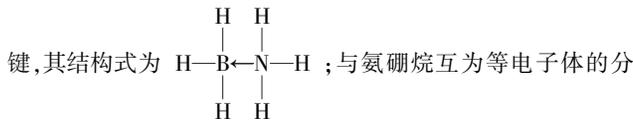
(4) sp^3 难溶 水为极性分子,四(三苯基膦)钯分子为非极性分子,分子极性不相似,故不相溶

(5) ①8 ② $\sqrt[3]{\frac{76}{\rho N_A}} \times 10^7$

解析 (1)①基态 Ti 原子价电子排布式为 $3d^2 4s^2$, Ti 原子失去 4s 能级上 2 个电子、3d 能级上 1 个电子生成基态 Ti^{3+} , 所以基态 Ti^{3+} 的未成对电子有 1 个;② $LiBH_4$ 中阴、阳离子之间存在

在离子键, B、H 原子之间存在 4 个共价键,其中 1 个是配位键,所以该物质中含有离子键、共价键、配位键,不存在金属键。

(2) 氨硼烷(NH_3BH_3) 分子中, B 原子和 N 原子之间存在配位



子中含有 8 个原子、价电子数是 14, 可以是 C_2H_6 。(3) 由题图可知, 1 个 H_3BO_3 分子与周围分子形成了 6 个氢键, 每个氢键是 2 个 H_3BO_3 分子共用的, 所以 1 个 H_3BO_3 分子中平均含 3 个氢键, 故 1 mol H_3BO_3 晶体中含 3 mol 氢键。(4) 四(三苯基膦)钯分子中 P 原子以正四面体的形态围绕中心原子钯, 钯原子的价层电子对数是 4, 杂化轨道类型为 sp^3 ; 非极性分子易溶于非极性溶剂, 水为极性分子, 四(三苯基膦)钯分子为非极性分子, 分子极性不相似, 故不相溶。(5) ①该晶体中 Na^+ 的配位数为 8; ②该晶胞中钠离子个数 = $6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$, BH_4^- 个数 = $1 +$

$8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} = 4$, 晶胞体积 = $(a \times 10^{-7} \text{ cm})^2 \times (2a \times 10^{-7} \text{ cm})$, 则

$$\rho = \frac{38 \times 4}{2a^3 \times 10^{-21} N_A}, \text{ 则 } a = \sqrt[3]{\frac{76}{\rho N_A}} \times 10^7.$$

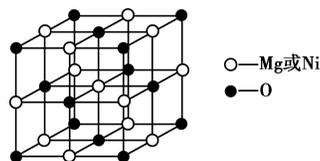
3. 由 N、P、S、Cl、Ni 等元素组成的新型材料有着广泛的用途, 请回答下列问题:

(1) 基态 N 原子核外有_____种运动状态不同的电子, 基态 P 原子核外电子排布式为_____, P、S、Cl 的第一电离能由大到小的顺序为_____。

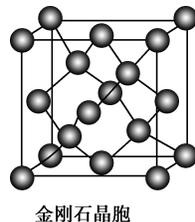
(2) PCl_3 分子中中心原子的杂化轨道类型是_____, 该分子构型为_____。

(3) PCl_3 是一种无色的液体, 遇水容易水解生成两种酸, 化学方程式为_____。

(4) 已知 MgO 与 NiO 的晶体结构相同(如图), 其中 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 的离子半径分别为 66 pm 和 69 pm。则熔点: MgO _____ NiO (填“>”“<”或“=”), 理由是_____。



(5) 金刚石晶胞含有_____个碳原子。若碳原子半径为 r , 金刚石晶胞的边长为 a , 根据硬球接触模型, 则 $r = \text{_____} a$, 碳原子在晶胞中的空间占有率为_____。



答案 (1) 7 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ $Cl > P > S$

(2) sp^3 三角锥形

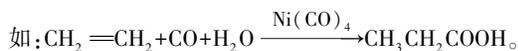


(4) Mg^{2+} 半径比 Ni^{2+} 小, MgO 晶格能比 NiO 大

(5) $8 \frac{\sqrt{3}}{8} \frac{\sqrt{3}}{16} \pi$ (或 34%)

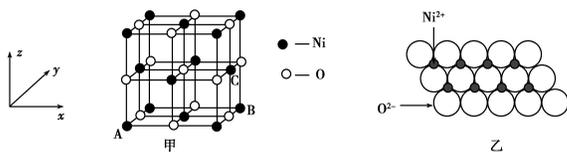
解析 (1) 基态 N 原子的核外有 7 个电子, 每个电子的运动状态都不同, 故有 7 种运动状态不同的电子。基态 P 原子为 15 号元素, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; P、S、Cl 为同周期元素, 同周期随原子序数增大, 元素第一电离能呈增大趋势, P 元素原子的 3p 能级为半充满稳定状态, 能量较低, 第一电离能高于同周期相邻元素, 故第一电离能: $\text{Cl} > \text{P} > \text{S}$ 。(2) 根据价层电子对互斥理论, PCl_3 分子中的中心原子的价层电子对数 $= 3 + \frac{1}{2}(5 - 1 \times 3) = 4$, 杂化轨道类型是 sp^3 杂化, 空间构型为三角锥形。(3) PCl_3 遇水容易水解生成亚磷酸和盐酸, 化学方程式为 $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$ 。(4) Mg^{2+} 半径比 Ni^{2+} 小, MgO 晶格能比 NiO 大, 晶格能越大, 熔、沸点越高。(5) 金刚石晶胞中碳原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$; 根据硬球接触模型可以确定, 正方体体对角线长度的 $\frac{1}{4}$ 就是 C—C 键的键长, 体对角线四分之一处的原子与顶点上的原子紧贴, 晶胞体对角线长度 $= \sqrt{3}a$, 因此有 $\frac{1}{4} \times \sqrt{3}a = 2r$, 所以 $r = \frac{\sqrt{3}}{8}a$; 碳原子在晶胞中的空间占有率 $= \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{16} \pi$ 。

4. Reppe 反应是用过渡金属作催化剂引入羧基。烯烃或炔烃在四羰基镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 催化作用下吸收 CO 和 H_2O 生成羧酸。



回答下列问题:

- 基态镍原子的价电子排布式为 _____; 基态碳原子的核外电子云有 _____ 个伸展方向, 有 _____ 个不同运动状态的电子。
- 1 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 含 _____ mol σ 键。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 在 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ 作用下被 O_2 氧化成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 的沸点低于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, 其主要原因是 _____。
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 中 C 原子采取的杂化类型有 _____; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 中元素电负性由大到小的排序为 _____。
- $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 是一种无色或黄色易挥发的液体, 熔点为 -19.3°C , 沸点为 43°C , 它形成的晶体类型是 _____。配原子提供孤电子对的能力与半径大小、吸引电子能力有关, CO 作为配体, 提供孤电子对能力更强的配原子是 _____。
- 氧化镍晶胞如图甲所示, 单原子层氧化镍如图乙所示。



①已知图甲中原子坐标: A(0, 0, 0)、B(1, 1, 0), C 的原子坐标为 _____ (提示: 以 A 点为原点)。

②图乙中氧离子半径为 a pm, $N_A \approx 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 则单位面积 NiO 的质量为 _____ g。

答案 (1) $3d^8 4s^2$ 3 6

(2) 10 丙酸分子间存在氢键, 而丙醛分子间只存在范德华力

(3) sp^2 、 sp^3 O、C、H

(4) 分子晶体 C

(5) ① $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ② $\frac{125\sqrt{3}}{6a^2}$

解析 (1) $1s$ 、 $2s$ 的电子云都是球形, 都只有 1 个伸展方向, 且 $2s$ 电子云屏蔽 $1s$; $2p$ 轨道上只有 2 个电子, 电子云有 2 个伸展方向, 所以基态 C 原子核外电子云有 3 个伸展方向; C 原子核外有 6 个电子, 每个电子的运动状态不同, 共有 6 种不同运动状态的电子。(2) 一个 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 分子中有 9 个单键, 1 个双键, 1 个双键中含 1 个 σ 键和 1 个 π 键, 单键都是 σ 键; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 分子间存在氢键, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 分子间只存在范德华力, 故 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 的沸点高于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 。(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 中 C 原子采取的杂化类型为 sp^2 、 sp^3 。(4) 四羰基镍的熔、沸点较低, 故其是分子晶体。CO 中氧的电负性强于碳, 氧的原子半径小于碳, 故 C 提供孤电子对的能力比 O 强。(5) ②观察图乙, 不考虑镍离子半径, 只考虑氧离子半径, 切割最小正六边形单元, 如图所示。



两个氧离子相切, 两原子球心相连构成一条边, 所以, 1 个正六边形净占 3 个镍离子、3 个氧离子, 即 1 个正六边形占 3 个氧化镍。

AB 边长为 $2a$ pm (氧离子的直径), 等边三角形的高 $h = \sqrt{3}a \times 10^{-12} \text{ m}$, 1 个正六边形的面积 $S = \frac{\text{底} \times \text{高}}{2} \times 6 = \frac{(2a \times 10^{-12} \text{ m}) \times (\sqrt{3}a \times 10^{-12} \text{ m})}{2} \times 6 = 6\sqrt{3}a^2 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ 。单位面积氧化镍的质量为 $\frac{75 \times 3}{6.0 \times 10^{23} \times 6\sqrt{3}a^2 \times 10^{-24}} \text{ g} = \frac{125\sqrt{3}}{6a^2} \text{ g}$ 。

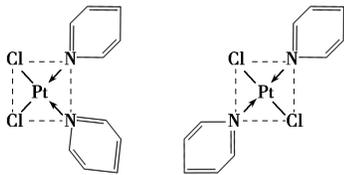
②观察图乙, 不考虑镍离子半径, 只考虑氧离子半径, 切割最小正六边形单元, 如图所示。

创新点 关于晶胞的计算常规命题点为晶胞的密度、晶胞参数、阿伏加德罗常数、摩尔质量、紧邻微粒的核间距等的计算, 而本题考查单位面积氧化镍的质量的计算, 打破了命题的定式思维。

5. 铂钴合金是以铂为基含钴二元合金, 在高温下, 铂与钴可无限互溶, 其固溶体为面心立方晶格。铂钴合金磁性极强, 磁稳定性较高, 耐化学腐蚀性很好, 主要用于航天航空仪表、电子钟表、磁控管等。

(1) 基态钴原子的价电子排布图为 _____。

(2) 二氯二吡啶合铂是由 Pt^{2+} 、 Cl^- 和吡啶结合形成的铂配合物, 有顺式和反式两种结构(如图)。科学研究表明, 顺式分子具有抗癌活性。



顺式二氯二吡啶合铂 反式二氯二吡啶合铂

①吡啶分子是大体积平面配体,其结构简式如图所示。每个吡啶分子中含有的 σ 键数目为_____。二氯二吡啶合铂分子中所含的C、N、Cl三种元素的第一电离能由大到小的顺序是_____。

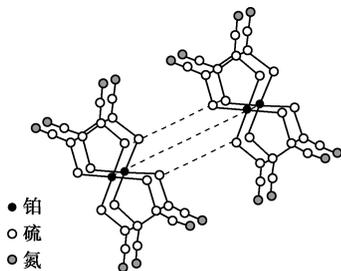


②二氯二吡啶合铂中存在的微粒间作用力有_____ (填字母)。

a.范德华力 b.氢键 c.金属键 d.非极性键

③反式二氯二吡啶合铂分子是_____ (填“极性分子”或“非极性分子”)。

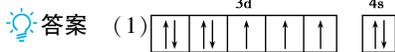
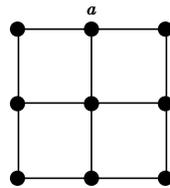
(3)某研究小组将平面形的铂配合物分子进行层状堆砌,使每个分子中的铂原子在某一方向上排列成行,构成能导电的“分子金属”,其结构如图所示。



①“分子金属”可以导电,是因为_____能沿着其中的金属原子链流动。

②“分子金属”中,铂原子是否以 sp^3 的方式杂化? _____ (填“是”或“否”),其理由是_____。

(4)金属铂晶体中,铂原子的配位数为12,其立方晶胞沿 x 、 y 或 z 轴的投影图如图所示。若金属铂的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,则晶胞参数 $a =$ _____ nm(列计算式)。



(2)①11 $N > Cl > C$ ②ad ③非极性分子

(3)①自由电子 ②否 若铂以 sp^3 方式杂化,则该分子为四面体结构,非平面结构

(4) $\sqrt[3]{\frac{780}{602d}}$ (或 $\sqrt[3]{\frac{4 \times 195}{N_A d \times 10^{-21}}}$)

解析 (2)①每个吡啶环上的原子形成6个 σ 键,还有5个C—H σ 键,故每个吡啶分子中含有的 σ 键数目为11;同一周期主族元素从左到右第一电离能呈增大趋势,但由于氮原子核外2p轨道处于半充满状态,第一电离能相对较高,故C、N、Cl三种元素的第一电离能由大到小的顺序是 $N > Cl > C$ 。

②二氯二吡啶合铂为分子晶体,故含有范德华力;吡啶中碳原子之间形成非极性键、不同原子之间形成极性键,C—H键中氢原子不能形成氢键,也没有金属键,故选ad。

③反式二氯二吡啶合铂分子结构对称,是非极性分子。(3)①分子金属中不含自由移动的阴、阳离子,能导电是因为有自由电子沿着其中的金属原子链流动,电子定向移动形成电流;②该分子为平面形的铂配合物分子,铂原子不能采取 sp^3 杂化,若铂原子采取 sp^3 杂化,则该分子为四面体结构,非平面结构。

(4)金属铂晶体中,铂原子的配位数为12,为立方晶胞,结合沿 x 、 y 或 z 轴的投影图可知,铂为面心立方最密堆积,Pt原子处于顶点、面心,晶胞中Pt原子数目 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,则晶胞的质量为 $\frac{4 \times 195}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} =$

$d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (a \times 10^{-7})^3$,解得 $a = \sqrt[3]{\frac{780}{602d}} \text{ nm}$ 。