



详
解
码
详
析
取

第一章 原子结构与性质

第一节 原子结构

第1课时 能层与能级、基态与激发态 原子光谱、

构造原理与电子排布式

- D 【解析】能级数与电子层数 n 相同,当 $n=2$ 时,只有 $2s$ 、 $2p$ 能级,不能出现 d 能级,而当 $n=3$ 时也不会出现 $3f$ 能级。
- A 【解析】 $1s$ 、 $2p$ 、 $3d$,K 层有 1 个能级,为 $1s$;L 层有 2 个能级,分别为 $2s$ 、 $2p$;从 M 层开始有 d 能级,即 $3d$, $1s$ 最多容纳 2 个电子, $2p$ 最多容纳 6 个电子, $3d$ 最多容纳 10 个电子,A 正确。 $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$,各 s 能级均最多容纳 2 个电子,B 错误。 $2s$ 、 $2p$ 、 $2d$,L 层有 2 个能级,分别为 $2s$ 、 $2p$,没有 $2d$,C 错误。 $3p$ 、 $3d$ 、 $3f$,N 层开始有 f 能级,即 $4f$,D 错误。
- C 【解析】 $3d$ 、 $4d$ 、 $5d$ 能级最多所能容纳的电子数相同,均为 10,但它们所具有的能量不相同,能量大小关系为 $3d < 4d < 5d$,A 错误。同能层 p 能级能量一定比 s 能级的能量高,但不同能层 p 能级能量可能比 s 能级的能量低,如 $2p$ 能级能量比 $3s$ 能级能量低,B 错误。一个能层的能级数与能层序数相等,C 正确。第 1 电子层共有 1 个能级: $1s$,最多容纳 2 个电子;第 2 电子层共有 2 个能级: $2s$ 、 $2p$,最多容纳 8 个电子;第 3 电子层共有 3 个能级: $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$,最多容纳 18 个电子,第 n 电子层共有 n 个能级,最多可容纳 $2n^2$ 个电子,D 错误。
- C 【解析】最易失去的电子,性质活泼,所以能量最高,A 正确;离核最近的区域内运动的电子能量最低,离核越远的区域内运动的电子能量越高,B、D 正确;处于同一能层时, d 能级电子能量一定高于 s 能级电子能量,处于不同能层则不一定,C 错误。
- B 【解析】 $4d$ 能级最多容纳 10 个电子,A 正确; $2p$ 、 $3p$ 能级最多容纳电子数均为 6,B 错误;K、L、M 能层中均包含 s 能级,C 正确;同一原子中不同能级电子能量从小到大的顺序是 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ ……, $3s$ 能级的能量比 $2p$ 能级的能量高,D 正确。
- B 【解析】当碱金属及其盐在火焰上灼烧时,原子中的电子吸收了能量,从能量较低的能级跃迁到能量较高的能级,但处于能量较高能级上的电子是不稳定的,很快跃迁回能量较低的能级,这时就将多余的能量以光的形式放出,因而能使火焰呈现颜色,与电子跃迁有关,故 A 不符合题意;熔融 NaCl 导电,是因为存在自由移动的离子,与电子跃迁无关,故 B 符合题意;原子光谱的产生是原子核外电子跃迁的结果,故 C 不符合题意;高压钠灯发黄光与电子跃迁有关,故 D 不符合题意。
- B 【解析】处于最低能量状态的原子叫作基态原子;电子由较低能级向较高能级跃迁,叫激发。自然界中的所有原子不一定都处于基态,例如放射性核素,A 错误;激发态原子的能量总是比原来基态原子的能量高,B 正确;不同种原子的基态与激发态的能量大小不能确定,C 错误;激发态原子的能量较高,电子易跃迁到能量低的能级中,不一定易失去电子,D 错误。
- B 【解析】原子中的电子在跃迁时会发生能量的变化,能量的表现形式之一是光(辐射),这也是原子光谱产生的原因,电子从基态向激发态的跃迁会吸收能量,形成吸收光谱;电子从激发态向基态的跃迁会放出能量,形成发射光谱,A 正确。原子光谱既有发射光谱,也有吸收光谱,B 错误。在历史上,许多元素是通过原子光谱发现的;在现代化学中,常利用原子光谱上的特征谱线来鉴定元素,称为光谱分析,C 正确。电子在基态和激发态之间的跃迁会引起能量的变化,并以光的形式体现,我们看到的许多可见光,如霓虹灯光、激光、焰火都与原子核外电子跃迁释放能量有关,D 正确。
- C 【解析】由构造原理可知,A 项中电子填入能级的正确顺序应为 $1s$ 、 $2p$ 、 $4s$ 、 $3d$,A 错误;B 项中电子填入能级的正确顺序应为 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$,B 错误;D 项中电子填入能级的正确顺序应为 $3p$ 、 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$,D 错误。
- D 【解析】 $\text{Be}:1s^2 2s^1 2p^1$ 是激发态, $2s$ 能级的能量低于 $2p$ 能级,故①不符合题意; $\text{O}:1s^2 2s^2 2p^4$ 符合基态原子的电子排布,故②符合题意; $\text{He}:1s^1 2s^1$ 是激发态, $1s$ 能级的能量低于 $2s$ 能级,故③不符合题意; $\text{Cl}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 符合基态原子的电子排布,故④符合题意。
- B 【解析】此粒子核外共有 18 个电子,可能是原子也可能是离子,若为原子,则为 Ar ;若为离子,则可能为 Ca^{2+} 、 K^+ 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 P^{3-} 等,A、C、D 错误,B 正确。
- D 【解析】符号为 M 的能层序号为 3,最多容纳的电子数为 $2 \times 3^2 = 18$,A 项错误; Se 是 34 号元素,其基态原子价层电子排布为 $4s^2 4p^4$,B 项错误; Ni 是 28 号元素,其基态原子简化电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$,C 项错误。
- D 【解析】核外电子排布式为 $[\text{He}]2s^2 2p^2$ 的基态原子为 C,核外电子排布式为 $[\text{He}]2s^2 2p^4$ 的基态原子为 O,二者可形成 CO_2 ,A 项不符合题意;核外电子排布式为 $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ 的基态原子为 S,核外电子排布式为 $[\text{He}]2s^2 2p^4$ 的基态原子为 O,二者可形成 SO_2 ,B 项不符合题意;核外电子排布式为 $[\text{Ne}]3s^2$ 的基态原子为 Mg,核外电子排布式为 $[\text{He}]2s^2 2p^5$ 的基态原子为 F,二者可形成 MgF_2 ,C 项不符合题意;核外电子排布式为 $[\text{Ne}]3s^1$ 的基态原子为 Na,核外电子排布式

为 $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ 的基态原子为S,二者可形成 Na_2S ,不能形成 AB_2 型化合物,D项符合题意。

14. B 【解析】基态硫原子核外有3个电子层,其中L层为第二层,该能层上有两个能级,分别为 $2s$ 、 $2p$,A正确;基态钠原子 $3s$ 能级的电子跃迁至 $3p$ 能级,吸收能量,B错误;灼烧含钾元素的物质时,钾元素原子的核外电子由低能状态跃迁到高能状态,再由高能状态跃迁到低能状态时释放能量,从而呈现出紫色,C正确;基态砷原子核外有4个电子层,价层电子排布为 $4s^2 4p^3$,其中最高能级为 $4p$ 能级,D正确。

15. C 【解析】最外层只有一个电子的X、Y原子,化学性质可能不相似,如H原子和K原子,A错误;原子核外M层上仅有两个电子的X原子为Mg原子,原子核外N层上仅有两个电子的Y原子可能是Ca、Fe、Zn等原子,如果X是Mg,Y是Fe,则二者化学性质不相似,B错误; $2p$ 能级上只有两个电子的X原子为C原子, $3p$ 能级上只有两个电子的Y原子为Si原子,二者位于同一主族,化学性质相似,C正确;原子核外电子排布式为 $1s^2$ 的X原子为He原子,原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2$ 的Y原子为Be原子,前者是0族元素,后者是第IIA族元素,二者化学性质不相似,D错误。

16. (1) $E_K < E_L < E_M < E_N$ (2) $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$
(3) $E_{4s} < E_{3d} < E_{4d} < E_{4f}$

【解析】不同能层的能量按K、L、M、N、O、P、Q依次升高,同一能层里,能级的能量按s、p、d、f的顺序升高。

17. (1)①33 ②4 8 ③ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
(2)① $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ② $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
③ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

【解析】(1)原子中,核电荷数=原子序数=核外电子数,原子序数为33,故此原子的核外电子数为33;依据构造原理,则此基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$;电子占据4个能层,8个能级。

18. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ $[\text{Ne}]3s^1 3s^2 3p^3$ $1s^2 2s^2 2p^3$ $(+26) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 14 \\ 2 \end{array}$

【解析】A、B、C、D是四种短周期元素,A的原子结构示意图

为 $(+7x) \begin{array}{c} x \\ 4x \\ 2x \end{array}$,可知 $x=2$,即A元素为Si,B是同周期除稀有气体外原子半径最大的元素,A、B、D同周期,可知B元素是Na,C的气态氢化物溶于水呈碱性,可知C元素是N,C、D同主族,可知D元素是P,E是过渡元素,且基态E原子的价层电子排布为 $3d^6 4s^2$,可知E元素是Fe。

19. (1)2 $2s$ 和 $2p$ $(+16) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 6 \end{array}$
(2)N 2 $2p$ (3) $2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{点燃}} 3\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

【解析】(1)氢气是一种清洁燃料,所以A为氢元素;臭氧对

紫外线有吸收作用,是保护地球地表环境的重要屏障,所以B为氧元素,其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$,电子占据K层与L层2个能层,L层为第二能层,其电子占据 $2s$ 、 $2p$ 两个能级;氮、磷、钾是植物生长三要素, N_2O 俗名“笑气”,是早期医疗中使用的麻醉剂,所以C为氮元素;单质硫在氧气中燃烧,发出明亮的蓝紫色火焰,所以D为硫元素。
(2)C元素是氮元素,其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,占据2个能层,其中能量最高的能级是 $2p$ 。(3)氮和氢形成的原子个数比为1:2的化合物为 N_2H_4 ,氮和氧形成的原子个数比为1:2的化合物有 NO_2 和 N_2O_4 ,其中 N_2O_4 是无色气体, NO_2 是红棕色气体, N_2H_4 和 N_2O_4 反应生成无毒的 N_2 和 H_2O 。

第2课时 电子云与原子轨道、泡利原理、洪特规则、能量最低原理

1. A 【解析】一个原子轨道中可以容纳2个自旋相反的电子,但是其电子云是相同的,A正确;电子云中的小点本身没有意义,不代表1个电子,也不代表电子出现的次数,小点的疏密表示电子在该处出现概率的大小,B错误;s能级的电子云是球形的,其他不是,C错误;核外电子的运动是没有规律的,但是可用电子云来反映电子在核外空间某处出现的概率,D错误。

2. D 【解析】尽管人们不能确定某一时刻原子中电子的精确位置,但能够统计出电子在什么位置出现的概率大,在什么位置出现的概率小。为了形象地表示电子在原子核外空间的概率密度分布状况,人们常用小点的疏密程度来表示电子在核外出现概率的大小,小点越密表示电子出现的概率越大,反之则越小。处于 $1s$ 轨道上的电子在空间出现的概率分布呈球形对称。图中的小点表示的不是电子,而是电子出现概率的形象化描述。

3. D 【解析】s能级的原子轨道为球形,p能级的原子轨道为哑铃形,二者轨道形状不相同,A错误;每个p能级都有3个原子轨道,B错误;钠原子的电子占据 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 共4个能级、6个原子轨道,则11个电子在6个原子轨道上高速运动,C错误;能层序数越小,s能级的原子轨道半径越小,则s能级的原子轨道半径与能层序数有关,D正确。

4. C 【解析】若价层电子排布为 $4s^2$,为20号元素Ca,电子排布式为 $[\text{Ar}]4s^2$,A正确;若价层电子排布为 $3d^5 4s^2$,为25号元素Mn,电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$,B正确;若价层电子排布为 $3d^9 4s^2$,为29号元素Cu,电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$,3d轨道上电子处于全满状态,整个体系能量最低,C错误;若价层电子排布为 $4s^2 4p^5$,为35号元素Br,电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$,D正确。

5. C 【解析】基态Sc原子的价层电子排布为 $3d^1 4s^2$,有3个价电子,但Sc元素为副族元素,A错误;根据构造原理,电子应优先填充 $4s$ 能级,然后填充 $3d$ 能级,基态Cr原子的电子排布式 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ 中, $4s$ 能级还未填满,不遵循构造原理,B错

误; $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ 违背了洪特规则, 正确应为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$, C 正确; 电子填充在不同的能层, 能层又分不同的能级, 同一能级又有不同的原子轨道, 每个轨道中最多可以填充两个电子, 自旋相反, 在一个基态多电子的原子中, 不可能有两个运动状态完全相同的电子, D 错误。

6. D 【解析】基态 $_{12}\text{Mg}$ 原子的核外电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p & 3s \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$, 题中轨道表示式违反了泡利原理, A

错误; 基态 O 原子核外电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$, 题中轨道表示式违反了洪特规则, B 错误; 铬是 24 号元素, 其原子核外有 24 个电子, 根据核外电子排布规律知, 其基态原子核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ 或者 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, C 错误; 基态铁原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 故基态 Fe^{2+} 的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^6$, D 正确。

7. D 【解析】s 轨道是球形的, 描述的是电子云轮廓图形状, 表示电子在单位体积内出现概率的大小, 并不是做圆周运动, A 错误; 电子从激发态跃迁到基态时能产生发射光谱, B 错误; $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 轨道相互垂直、能量相等, C 错误; 2s 轨道比 1s 轨道大, 其空间包含了 1s 轨道, D 正确。

8. A 【解析】由“短周期元素 R 的基态原子最外层的 p 能级上有 2 个未成对电子”可知, 可能有两种情况: p 能级上只有 2 个电子, R 为第 IV A 族元素, C 或 Si; p 能级上有 4 个电子, R 为第 VI A 族元素, O 或 S。基态 R 原子核外电子的电子云轮廓图有两种: 球形和哑铃形, A 正确; 基态 R 原子的价层电子排布还可能为 $ns^2 np^4$ ($n=2$ 或 3), B 错误; R 元素一共有 4 种可能, C、D 错误。

9. A 【解析】各能级轨道中电子能量: $1s < 2s < 2p$, 能量较高的轨道中电子越多, 该粒子能量越高, 所以 2p 轨道上电子越多、1s 轨道上电子越少, 该粒子能量越高, 根据图知能量由低到高的顺序是 ① < ③ < ② < ④。

10. A 【解析】在一个多电子的基态原子中, 不可能有两个运动状态完全相同的电子, 故 B 错误; 同一原子中, 不同能层 s 轨道形状相同, 但能量不同, 能层序数越大其能量越高, 如 $E(1s) < E(2s)$, 故 C 错误; 同一能层中不同能级的能量不同, 且按 s、p、d……规律依次增大, 每个轨道中最多可以填充两个电子, 这两个电子的能量相同, 故 D 错误。

11. B 【解析】p 轨道有 3 个原子轨道, 最多可以容纳 6 个电子, 根据泡利原理和洪特规则, 当 p 轨道上有 2 个电子或 4 个电子时, p 轨道上有 2 个未成对电子, 可能是第 IV A 族元素, 也可能是第 VI A 族元素, 故 A 错误; p 轨道上有 1 个空轨道, 说明另外两个轨道各容纳了 1 个电子, 加上 s 轨道上的 2 个电子, 最外层是 4 个电子, 属于第 IV A 族元素, 故 B 正确; 最外层电子排布式为 $1s^2$ 和 $2s^2 2p^6$ 的原子, 二者都是稀

有气体元素原子, 但对应元素不属于主族元素, 故 C 错误; 最外层电子排布式为 $1s^2$ 的原子为 He, 位于 0 族, 而最外层电子排布式为 $2s^2$ 的原子是 Be, 属于第 II A 族元素, 故 D 错误。

12. C 【解析】3p 能级有 1 个空原子轨道的基态原子, 该原子 3p 能级有 2 个电子, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 两种表述中属于同种元素的原子, A 不符合题意; 2p 能级无空原子轨道且有 1 个未成对电子的基态原子, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$, 最外层电子排布式为 $2s^2 2p^5$, 两种表述中属于同种元素的原子, B 不符合题意; M 层全充满而 N 层为 $4s^2$ 的基态原子, 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, 与核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 的原子不属于同种元素的原子, C 符合题意; 最外层电子数是核外电子总数 $\frac{1}{5}$ 的基态原子, 核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$, 最外层电子排布式为 $4s^2 4p^5$, 两种表述中属于同种元素的原子, D 不符合题意。

13. C 【解析】原子核外电子数为 24, 其中 3d 能级达到半满更稳定, 基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, A 错误; 题给电子排布符合洪特规则, B 错误;

$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$ 在 2s 轨道上有 2 个自旋平行的电子, 违背了泡利原理, C 正确; 基态氟原子核外电子占据 s 和 p 两种轨道, 则基态氟原子核外电子云形状有 2 种, D 错误。

14. C 【解析】A 项给出的电子式是 OH^- 的电子式, 不是一 OH 的, A 错误; 都是 p 能级, 轨道数相同, B 错误; K 失去 4s 上的一个电子形成 K^+ , 基态 K^+ 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, C 正确; 该轨道表示式违背了洪特规则, 不是泡利原理, D 错误。

15. (1) $4s \quad 4f^6$ (2) D C

(3) $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline & & 3d & & & 4s \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ 哑铃

【解析】(1) 基态 Cu 原子的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, 形成阳离子时首先失去 4s 轨道上的电子; Eu 失去 3 个电子成为 Eu^{3+} 时首先失去 6s 轨道上的电子, 然后失去 1 个 4f 轨道上的电子, 故 Eu^{3+} 的价层电子排布为 $4f^6$ 。

(2) 根据能级能量 $E(1s) < E(2s) < E(2p)$ 判断, 能量最低的为 D, 能量最高的为 C。

(3) 基态 Fe 原子核外有 26 个电子, 按照构造原理, 其核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, 按照洪特规则, 3d 轨道上 6 个电子优先占据 5 个不同轨道且自旋平行, 故价层电子的电子排布图(轨道表示式)为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline & & 3d & & & 4s \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ 。基态 S 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, 电子占据最高能级为 3p, p 能级的电子云轮廓图为哑铃形。

16. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ 2

(2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 2

(3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10}$

(4) 电子云 2

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

(6) $1s^2 2s^2 2p^1$

【解析】(1) Ni 是 28 号元素, 根据核外电子的排布规律可知, 其基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, 根据洪特规则可知, 基态 Ni 原子 3d 能级上 8 个电子优先分占 5 个不同的轨道且自旋平行, 其未成对电子数为 2。

(2) Ge(锗)元素在周期表的第四周期第ⅣA族, 因此其基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$, 4p 轨道上的 2 个电子是未成对电子。

(3) Zn 为 30 号元素, 其基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, 失去最外层的 2 个电子即可得到 Zn^{2+} , 基态 Zn^{2+} 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10}$ 。

(4) 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用电子云形象化描述。基态 ^{14}C 原子的轨道表示式为

1s	2s	2p
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

则核外存在 2 对自旋相反的电子。

(5) 基态 Fe 原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, 其中 3d 能级含有 4 个未成对电子。Fe 原子失去 4s 轨道的 2 个电子和 3d 轨道的 1 个电子形成 Fe^{3+} , 则基态 Fe^{3+} 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[\text{Ar}] 3d^5$ 。

(6) B 是 5 号元素, 其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$ 。

整合突破 1 核外电子排布

1. D **【解析】** 各电子层的能级都是从 s 能级开始, 但是不一定到 f 能级结束, 如第一电子层只有 s 能级, 每个电子层的能级种类不相同, 第二电子层只有 s、p 能级, 无 f 能级, 故 A 错误; 原子光谱有两种: 吸收光谱和发射光谱, 电子在激发态跃迁到基态时会产生原子光谱, 属于发射光谱, 故 B 错误; 电子云图中的小点表示电子在核外空间某处出现概率的大小, 而不表示具体的电子、电子的个数, 故 C 错误; 处于最低能量状态的原子叫基态原子, 故 D 正确。
2. A **【解析】** 基态原子的核外电子排布应遵循能量最低原理、泡利原理和洪特规则。基态 ^{19}K 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, 主族元素的价层电子是最外层电子, 其价层电子排布应为 $4s^1$, A 项错误, B 项正确。副族元素的价层电子是最外层电子与次外层的部分电子, 基态 ^{24}Cr 原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$, 即价层电子排布为 $3d^5 4s^1$, 此为洪特规则的特例, 3d 轨道上的电子为半满状态, 整个体系的能量最低, C 项正确。基态 ^{29}Cu 原子的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, 3d 轨道上的电子处于全充满状态, 整个体系的能量最低, D 项正确。
3. D **【解析】** A 项中 C 的核外电子轨道表示式违背洪特规则, B 项中 Ca 的电子排布式违背能量最低原理, C 项中 O 的核外电子轨道表示式违背泡利原理, 故选 D。

4. D **【解析】** 氢光谱是元素的所有光谱中最简单的光谱, A 正确; 原子光谱的谱线是不同定态的电子发生跃迁产生的, 因而是离散的而不是连续的谱线, B 正确; 利用特征谱线可鉴定元素, C 正确; 原子中电子没有固定的轨道, 只能在一定范围内高速运动, D 错误。

5. D **【解析】** 同一电子层中, s 能级的能量小于 p 能级的能量, 故 A 错误; 2s 原子轨道半径比 1s 大, 说明 2s 电子在离核更远的区域出现的概率比 1s 电子的大, 故 B 错误; 当电子在同一电子层的不同能级上时, 其能量不相同, 故 C 错误; 对于 N 电子层, 即第四层, 其轨道类型数为 4, 轨道数为 $1+3+5+7=16$, 故 D 正确。

6. B **【解析】** 基态硫原子核外价层电子排布为 $3s^2 3p^4$, 3p 电子云有 3 种不同伸展方向, 故 A 正确; O 为 8 号元素, 基态氧原子的电子排布式为 $[\text{He}] 2s^2 2p^4$, 故 B 错误; 洪特规则: 基态原子中, 填入简并轨道的电子总是先单独分占且自旋平行, 基态碳原子的核外电子排布式 $1s^2 2s^2 2p_x^2$ 违反了洪特规则, 故 C 正确; CO_2 中 C 与每个 O 都形成双键, 结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 故 D 正确。

7. D **【解析】** H_2O_2 为共价化合物, 不形成阴、阳离子, 其电子式为

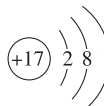
$\text{H} : \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$, A 错误; 基态硅原子最外层电子排布式为

$3s^2 3p^2$, 最外层电子的轨道表示式为

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	
3s	3p		

, B 错误; 钾

是 19 号元素, 其基态原子价层电子排布为 $4s^1$, 最外层电子占据的能层符号为 N, 能级符号为 4s, C 错误; 氯原子核外有三个电子层, 由内到外电子数分别为 2、8、7, 其结构示意图为

 , D 正确。

8. D **【解析】** 根据基态原子最外层电子排布式, 可知 A 是 Si 原子, B 是 P 原子, C 是 S 原子, D 是 Cl 原子, 所以最容易得电子的是 Cl 原子。

9. A **【解析】** 由题干信息可知, 基态离子 M^{2+} 的价层电子排布为 $3d^5$, 则其基态原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, 是 Mn 元素。基态 M 原子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, 未成对电子数为 5, A 正确; 由分析可知, 该元素是过渡金属元素 Mn, B 错误; 基态 M 原子的价层电子排布为 $3d^5 4s^2$, 4s 能级的 2 个电子自旋相反, C 错误; M 原子核外电子的运动状态共有 25 种, D 错误。

10. B **【解析】** W、X、Y、Z 均为短周期主族元素, 原子序数依次增大, 且原子核外 L 电子层的电子数分别为 0、5、8、8, 可知 W 为 H, X 为 N, Y、Z 位于第三周期, 四种原子的最外层电子数之和为 18, Y、Z 的最外层电子数之和为 $18-1-5=12$, 可知 Y、Z 的最外层电子数分别为 5、7, 则 Y、Z 分别为 P、Cl。X(N) 元素原子核外电子占据 1s、2s、2p 共 3 个能级, Y(P) 元素原子核外电子占据 1s、2s、2p、3s、3p 共 5 个能级, A 错误; W(H) 元素原子核外只有 1 个电子, B 正确; Z(Cl) 元素原子

的M层电子占据3s、3p 2个能级,其中3s能级有2个电子,3p能级有5个电子,C错误;X(N)、Y(P)、Z(Cl)元素形成的简单离子分别为 N^{3-} 、 P^{3-} 和 Cl^{-} ,其中 P^{3-} 和 Cl^{-} 具有相同的电子层结构,有3层电子,但 N^{3-} 只有2层电子,D错误。

11. A 【解析】根据核外电子排布式可推知① $1s^2 2s^2$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 为Be和Cl,② $1s^2 2s^2 2p^2$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 为C和S,③ $1s^2 2s^2 2p^3$ 与 $1s^2 2s^2 2p^4$ 为N和O,④ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 为Mg和Cl,⑤ $1s^2 2s^2 2p^4$ 与 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 为O和S。能形成1:2型共价化合物的不含金属元素Mg。

12. B 【解析】d轨道达半充满状态即d轨道填充了5个电子, $_{24}Cr$ 价层电子排布为 $3d^5 4s^1$,则 $_{24}Cr^{3+}$ 价层电子排布为 $3d^3$,A不符合题意; $_{26}Fe$ 价层电子排布为 $3d^6 4s^2$,则 $_{26}Fe^{3+}$ 价层电子排布为 $3d^5$,B符合题意; $_{27}Co$ 价层电子排布为 $3d^7 4s^2$,则 $_{27}Co^{3+}$ 价层电子排布为 $3d^6$,C不符合题意; $_{29}Cu$ 价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$,则 $_{29}Cu^{+}$ 价层电子排布为 $3d^{10}$,D不符合题意。

13. A 【解析】1s轨道只能容纳2个电子,Li原子的电子排布式书写成 $1s^3$,违反了泡利不相容原理,故①正确;基态氧原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$,写成 $1s^2 2s^2 3s^2 3p^2$,违背了能量最低原理,故②正确;基态硼原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$,电子排布式为 $1s^2 2s^2 3s^1$ 一定属于激发态,故③正确;基态原子中,填入简并轨道的电子总是先单独分占,且自旋平行, $\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow\downarrow \end{array}$ 违背了洪特规则,故④正确。

14. (1)9 (2) $3d^{10} 4s^2$

(3) $\begin{array}{c} 3s \quad 3p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow\downarrow \end{array}$ (4) K^{+} 和 P^{3-}

(5)第四周期第Ⅷ族 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[Ar]3d^6 4s^2$

【解析】(1)基态F原子共有9个核外电子,每个电子都有对应的轨道和自旋状态,所以核外电子的运动状态有9种。(2)Zn元素是第30号元素,其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$,则价层电子排布为 $3d^{10} 4s^2$ 。(3)基态Si原子的最外层电子排布式为 $3s^2 3p^2$,所以最外层电子的轨道表示式为 $\begin{array}{c} 3s \quad 3p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow \end{array}$ 。(4) KH_2PO_4 的四种组成元素各自所能形成的简单离子有 H^{+} (或 H^{-})、 O^{2-} 、 K^{+} 和 P^{3-} ,其中核外电子排布相同的是 K^{+} 和 P^{3-} 。(5)Fe、Co、Ni三种元素在周期表中位于第四周期第Ⅷ族;Fe的原子序数为26,根据核外电子排布规律可知,基态Fe原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[Ar]3d^6 4s^2$ 。

15. (1)Si或S Fe

(2) $1s^2 2s^2 2p^2$ $\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow\uparrow \\ 1s \quad 2s \quad 2p \quad 3s \quad 3p \end{array}$

(3) $3Fe + 2O_2 \xrightarrow{\text{点燃}} Fe_3O_4$

【解析】基态X原子M层的p轨道有2个未成对电子,可能是 $3p^2$,也可能是 $3p^4$,故X可能是Si,也可能是S。基态Y

原子的价层电子排布为 $3d^6 4s^2$,则Y为Fe。基态Z原子2p能级上有一个空轨道,则只能是 $2p^2$,故Z为C。基态Q原子2p能级上只有一对成对电子,应为 $2p^4$,则Q为O。基态T原子3p轨道半充满,应为 $3p^3$,则T为P。

16. $1s^2 2s^1 \quad 3d^2 4s^2 \quad 5:4$

【解析】锂的原子序数为3,基态Li原子的电子排布式为 $1s^2 2s^1$;钛元素的原子序数为22,基态Ti原子的价层电子排布为 $3d^2 4s^2$;铁元素的原子序数为26,基态亚铁离子的价层电子排布为 $3d^6$,3d轨道上有4个未成对电子,基态铁离子的价层电子排布为 $3d^5$,3d轨道上有5个未成对电子,则基态铁离子和亚铁离子中未成对电子数之比为5:4。

17. (1)①能量最低原理 ②泡利原理

(2)第四周期第ⅣB族 球形 $\begin{array}{c} 3d \quad 4s \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \quad \uparrow \end{array}$

(3) $\begin{array}{c} 3d \quad 4s \\ \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \quad \uparrow \end{array} Cu^{+}$

$[Ar]3d^{10}$ (或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$)

【解析】(1)①根据能量最低原理,在构建基态原子时,电子总是尽可能地占据能量最低的原子轨道,使整个原子能量最低。基态磷原子的价层电子排布应写成 $3s^2 3p^3$,故 $3s^1 3p^4$ 违背了能量最低原理。

②根据泡利原理,在同一能级的同一轨道里最多只能容纳2个电子,它们的自旋相反,故 $\begin{array}{c} 3s \quad 3p \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow\uparrow \end{array}$ 违背了泡利原理。

(2)Ti是22号元素,位于第四周期第ⅣB族,其基态原子核外电子排布式为 $[Ar]3d^2 4s^2$;最高能层的电子位于4s轨道,其电子云轮廓图的形状为球形;与Ti同周期的过渡元素的基态原子中,未成对电子数最多的是3d轨道和4s轨道上均充满单电子的情况,即价层电子轨道表示式为

$\begin{array}{c} 3d \quad 4s \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \quad \uparrow \end{array}$,表示的是Cr。

(3)Cu是29号元素,位于元素周期表中第四周期第ⅠB族,其基态原子核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10} 4s^1$,则其价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{c} 3d \quad 4s \\ \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \quad \uparrow \end{array}$;Cu失去4s能级的1个电子形成 Cu^{+} ,Cu失去2个电子形成 Cu^{2+} ,由于 Cu^{+} 的3d轨道为全充满稳定状态,则 Cu^{+} 更稳定,其核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10}$ (或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$)。

第二节 原子结构与元素的性质

第1课时 原子结构与元素周期表

1. B 【解析】元素按其原子核电荷数递增排列的序列称为元素周期系,元素周期表是呈现元素周期系的表格,A正确;按照周期表中原子核外电子排布规律,周期表分为七个周期、十六个族,可分为s、d、ds、p和f五个区,B错误;随着原子序数(或核电荷数)的递增,原子核外电子排布呈现周期性变化,导致元素的性质呈现周期性变化,C正确;门捷列夫将元素按相对原子质量从小到大排列,制出了第一张元素周期表,D正确。

2. A 【解析】一个原子轨道最多容纳 2 个电子,所以核外电子数为奇数的基态原子,其原子轨道中一定含有未成对电子,A 正确;基态原子最外层电子排布式为 ns^2 的元素在元素周期表中可能在 s 区、p 区、d 区、ds 区、f 区,B 错误; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_y^1$,核外电子没有发生跃迁,不会形成发射光谱,C 错误;元素周期表有多种形式,元素周期系是唯一的,D 错误。
3. A 【解析】钛元素基态原子的 M 层为第三层,M 层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^2$,共有 10 个电子,A 正确;钛元素是 d 区元素,B 错误;钛元素基态原子最外层电子排布式为 $4s^2$,有 2 个电子,C 错误;47.87 是钛元素的相对原子质量,D 错误。
4. B 【解析】p 区是最后一个电子填充到 p 能级上(He 除外),包括第ⅢA 族至 0 族的元素,不包括副族元素,故 A 正确;f 区指的是镧系和锕系,镧系和锕系在第六、七周期的第ⅢB 族,第五周期不含有 f 区,故 B 错误;d 区和 ds 区包括过渡元素,过渡元素都是金属元素,故 C 正确;s 区基态原子的价层电子排布为 $ns^{1\sim 2}$,s 区所有元素基态原子的 p 能级电子均为全满或全空状态,故 D 正确。
5. D 【解析】第 11、12 列元素为第ⅠB 族、第ⅡB 族元素,为 ds 区元素,A 项错误;第 15 列为第ⅤA 族,其元素基态原子的最外层电子排布式为 $ns^2 np^3$,B 项错误;基态原子最外层电子排布式为 ns^1 的元素不一定在主族,如 Cr 和 Cu 的基态原子最外层均为 1 个电子,C 项错误;元素周期表中,第 9 列属于第Ⅷ族,全部为金属元素,D 项正确。
6. C 【解析】某元素基态原子的最外层电子数为 2,价层电子数为 5,说明最外层电子数和价层电子数不相等,则价层电子应存在次外层电子,并且是同族中原子序数最小的元素,则可知应为第四周期元素,其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$,为第四周期第ⅤB 族元素,为 V 元素,位于 d 区。
7. A 【解析】Ar 是稀有气体元素,同一族的 He 的基态原子核外电子排布式为 $1s^2$,A 错误;s 区元素除 H 外均为金属元素,d 区和 ds 区的元素均为副族元素,全部是金属元素,B 正确;基态 Ag 原子的价层电子排布为 $4d^{10} 5s^1$,由此可判断 Ag 在第五周期第ⅠB 族,可理解为先填满了 4d 能级而后再填充 5s 能级,所以处于 ds 区,C 正确;由基态原子的价层电子排布为 $4d^1 5s^2$,判断此元素位于周期表中第五周期第ⅢB 族,D 正确。
8. D 【解析】第三周期的基态原子中未成对电子数最多的元素为 P,其基态原子价层电子排布为 $3s^2 3p^3$,有 3 个未成对电子,对应第 15 列,A 错误;第 18 列 He 元素的基态原子最外层电子排布式为 $1s^2$,B 错误;第四周期第 8 列元素的原子序数为 26,是铁元素,C 错误;第 15 列元素基态原子的价层电子排布为 $ns^2 np^3$,最外层有 5 个电子,D 正确。
9. Na 11 s 三 I A
Fe 26 d 四 Ⅷ
Cu 29 ds 四 I B

S 16 p 三 VI A

Cl 17 p 三 VII A

【解析】由电子排布式判断 A 为 11 号元素 Na;由原子结构示意图可知 $x=26$,B 为 26 号元素 Fe;由价层电子排布判断 C 为 29 号元素 Cu;由简化电子排布式判断 D 为 16 号元素 S;由价层电子的轨道表示式判断 E 为 17 号元素 Cl。

10. C 【解析】基态锂原子的简化电子排布式为 $[\text{He}]2s^1$,故 A

错误; $(+13) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \end{array}$ 表示的是铝离子的结构示意图,故 B 错误;基

态钴原子的价层电子排布为 $3d^7 4s^2$,位于元素周期表第四周期第Ⅷ族,属于 d 区元素,故 C 正确;基态硅原子核外最外层电子排布式为 $3s^2 3p^2$,占 1 个 3s 轨道和 2 个 3p 轨道,所以空间运动状态有 3 种,故 D 错误。

11. B 【解析】基态 Z 原子最外层电子数是基态 X 原子内层电子数的 3 倍,则 X 原子内层应为 2 个电子,则 X 只能有 2 个电子层,处于第二周期,Z 原子最外层电子数为 6,X 与 Y、Z 位于相邻周期,则 Y、Z 应在第三周期,所以 Z 为 S。基态 Z 原子最外层电子数是基态 Y 原子最外层电子数的 3 倍,则 Y 原子最外层电子数为 2,Y、Z 同周期,Y 为 Mg。根据三种元素基态原子的最外层电子数之和为 13 可知,X 为 N。X 为 N,其气态氢化物溶于水,溶液显碱性,A 错误;Z 为 S,位于第三周期第ⅥA 族,C 错误; HNO_3 和 H_2SO_4 均为强酸,D 错误。

12. A 【解析】 AlCl_3 是共价化合物,故 Be 的氯化物是共价化合物,A 正确;基态铍原子最外层含有 2 个电子,最高正价为 +2 价,基态铝原子最外层含有 3 个电子,最高正价为 +3 价,B 错误; AlCl_3 与过量的 NaOH 溶液反应生成四羟基合铝酸钠,故 BeCl_2 与过量的 NaOH 溶液反应生成 $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$,C 错误; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液呈弱酸性,故 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 溶液呈弱酸性,D 错误。

13. A 【解析】Y 元素基态原子的价层电子排布为 $ns^{n-1} np^{n+1}$,s 能级最多容纳 2 个电子,故 $n-1=2$,解得 $n=3$,故 Y 元素基态原子的价层电子排布为 $3s^2 3p^4$,Y 为 S 元素,由 X、Y、Z 在元素周期表中的位置可知,X 为 F 元素,Z 为 As 元素。由上述分析知,Y 元素基态原子的价层电子排布为 $3s^2 3p^4$,故 A 错误;X 为 F 元素,处于第二周期第ⅦA 族,故 B 正确;X 为 F 元素,处于第二周期,只有 2 种金属元素,第ⅢA 族~第ⅣA 族均为非金属元素,该周期含非金属元素最多,故 C 正确;Z 为 As 元素,是 33 号元素,其元素基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$,故 D 正确。

14. (1)K 或 Ca Mn Br

(2) $1s^2 2s^2 2p^6 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (3)ⅦB ⅦA

【解析】A 为第四周期元素,其基态原子的 3d 轨道未填充电子,A 是钾或钙元素;由 B 为第四周期过渡元素,最高化合价为 +7 价可推出 B 是锰元素;C 和 B 是同周期的元素,具有

相同的最高化合价,则C是溴元素;D基态原子的价层电子排布为 ns^2np^{n+2} ,D是氧元素;E元素的基态原子核外有7个原子轨道填充了电子,其核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^1$,该元素应为Al。Mn位于第四周期副族,最高价为+7价,根据族序数等于价电子数可知Mn位于第ⅦB族,Br原子最外层有7个电子,属于主族元素,位于第ⅦA族。

15. (1)球

(2) $Fe^{2+}:1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$; $Fe^{3+}:1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$
 Fe^{3+}

(3) $3d^{10}4s^2$ (4) (5)f

第2课时 元素周期律

1. D 【解析】由题意可知,A在B的下一周期且位置靠左,B与C同周期且C为稀有气体元素,故原子序数关系是 $A>C>B$,原子半径的关系是 $B<A,A,C$ 项错误,D项正确;离子半径的关系应是 $B^{n-}>A^{n+}$,B项错误。

2. A 【解析】同一元素不同粒子,核外电子数越多,半径越大, $r(Cu)>r(Cu^+)>r(Cu^{2+})$,A正确;原子X与Y的原子序数是 $X>Y$,若X的周期数大于Y,则原子半径可能是 $X>Y$,B错误;一般,电子层数越多离子半径越大,电子层结构相同时,核电荷数越大,离子半径越小,粒子 X^+ 与 Y^- 的核外电子排布相同,则核电荷数: $X>Y$,离子半径: $X^+<Y^-$,C错误;同一主族元素随原子序数变大,原子半径变大,同一主族非金属元素原子半径是 $X>Y$,则原子序数 $X>Y$,非金属性: $X<Y$,D错误。

3. C 【解析】X为F元素,Y为Cl元素,Z为S元素,E为K元素, Cl^- 、 S^{2-} 、 K^+ 核外均有3个电子层,F原子核外电子层数为2,半径最小,电子层结构相同的情况下原子序数越大离子半径越小,所以 $S^{2-}>Cl^->K^+>F$,即③>②>④>①。

4. A 【解析】根据基态原子的核外电子排布及元素周期律可知,①②③④分别表示氮元素、氦元素、氟元素和硫元素,第一电离能由大到小的顺序是 $He>F>N>S$,A项正确。

5. C 【解析】同一周期元素,随原子序数增大,第一电离能呈增大趋势,但第ⅡA族元素第一电离能大于第ⅢA族元素,则第一电离能 $B<Be$ 。

6. D 【解析】X、Y、Z是三种同周期主族元素,根据表格中电离能的数据可知,X的 I_1 较小, I_2 突增,故X的价电子数应为1,为第ⅠA族元素,A正确;Y的 I_1 、 I_2 、 I_3 均较小, I_4 突增,则Y的价电子数为3,为第ⅢA族元素,价层电子排布为 ns^2np^1 ,B正确;Z的 I_1 、 I_2 较小, I_3 突增,说明Z的价电子数为2,为第ⅡA族元素,处于元素周期表s区,C正确;三种元素处于同一周期,同一周期中元素金属性从左向右依次减弱,故金属性: $X>Z>Y$,D错误。

7. C 【解析】第四周期元素中,基态原子未成对电子数最多的元素是Cr,位于钾元素后面第五位,故A正确。电负性用来描述原子对键合电子吸引力的大小,其大小可以作为判断元

素非金属性强弱的依据,故B正确。Mg的第一电离能大于Al,Mg的金属性比Al强;Mg的第一电离能也大于Na,但Mg的金属性比Na弱,所以第一电离能的大小不可以作为判断元素金属性强弱的依据,故C错误。共价化合物中,电负性大的成键原子对共用电子对的吸引力强,该元素表现为负价,故D正确。

8. C 【解析】一般电负性大于1.8的为非金属元素,小于1.8的为金属元素,B元素为金属元素,A、C元素为非金属元素,A正确;一般电负性越大,其单质的氧化性越强,则单质的氧化性 $C>A$,B正确;一般形成化学键时,电负性的差值大于1.7的为离子键,小于1.7的为共价键,A、C两元素的原子之间形成共价键,B、C两元素的原子之间形成离子键,C错误,D正确。

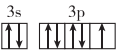
9. C 【解析】若X的电负性比Y的大,则表明X的非金属性比Y的强。A、B、D项均能说明X的非金属性比Y的强。原子的最外层电子数不能决定其得失电子的能力,如氢元素的非金属性比镁元素的强,但镁原子的最外层电子数比氢原子的多,因此C项不能说明X的非金属性比Y的强。

10. C 【解析】短周期主族元素X、Y、Z、W的原子序数依次增大,X的基态原子2p轨道中未成对电子数在同周期中最多,则X为氮元素;Y是地壳中含量最高的非金属元素,则Y为氧元素;Z的基态原子3s轨道中只有1个电子,则Z为钠元素;W与Y同主族,则W为硫元素。基态硫原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^4$,A错误;同周期主族元素随原子序数增大,原子半径越来越小,同主族元素随原子序数增大,原子半径越来越大,故硫原子半径小于钠原子,B错误;同周期元素随原子序数增大,第一电离能呈增大趋势,但氮原子的2p轨道是半充满状态,第一电离能大于相邻的氧元素,同主族元素随原子序数增大,第一电离能越来越小,C正确;同主族元素随原子序数增大,非金属性越来越弱,非金属性越弱,其气态氢化物的稳定性越弱,则硫化氢的稳定性弱于水,D错误。

11. A 【解析】① $1s^22s^22p^63s^23p^4$ 、② $1s^22s^22p^63s^23p^3$ 、③ $1s^22s^22p^63s^23p^5$ 分别为S、P、Cl元素。这三种元素位于同一周期,其第一电离能随着原子序数增大而呈增大趋势,但第ⅡA族、第ⅤA族第一电离能大于其相邻元素,S、P、Cl依次位于第ⅥA族、第ⅤA族、第ⅦA族,所以第一电离能:③>②>①,故A正确;同一周期主族元素,原子半径随着原子序数增大而减小,P、S、Cl元素位于同一周期,且原子序数依次增大,则原子半径依次减小,原子半径:②>①>③,故B错误;非金属性越强,最高价氧化物对应水化物的酸性越强,非金属性 $P<S<Cl$,所以其最高价氧化物对应水化物的酸性:③>①>②,但其含氧酸的酸性不一定遵循该规律,如酸性: $H_3PO_3>H_2SO_3>HClO$,故C错误;同一周期主族元素,随着原子序数增大,电负性增大,所以电负性:③>①>②,故D错误。

12. A 【解析】同主族元素,从上到下元素的第一电离能依次减小,则氧元素的第一电离能大于硫元素,故 A 正确;电子层结构相同的离子,核电荷数越大,离子半径越小,则铝离子的半径小于钠离子,故 B 错误;元素的非金属性越强,电负性越大,氧元素的非金属性强于碳元素,则氧元素的电负性大于碳元素,故 C 错误;氢氧化钠是强碱,氢氧化铁是弱碱,则氢氧化钠的碱性强于氢氧化铁,故 D 错误。

13. C 【解析】 Na^+ 核外电子层数大于 F^- , 故半径: $\text{Na}^+ > \text{F}^-$, A 正确; Na^+ 与 Na 相比,核外电子数更多,半径更大,原子核对最外层电子的引力更小,更易失电子,还原性更强, B 正确; H^- 的电子排布式为 $1s^2$, Na^+ 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 但 H^- 半径小,故第一电离能大于 Na^+ , C 错误; $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$ 过程中得电子, Na 表现非金属性, D 正确。

14. (1) 二 IV A d (2)  (3) $\text{O} < \text{C} < \text{Al} < \text{Na}$
(4) Fe^{3+} 的价层电子排布为 $3d^5$, d 能级处于半充满状态,能量低,结构稳定
(5) 电子跃迁
(6) 随着电子的逐个失去,阳离子所带的正电荷数越来越大,再失去一个电子需要克服的电性引力越来越大,消耗的能量也越来越多
(7) $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ 共价化合物

【解析】X、Y、Z、M、Q、R 均为前四周期元素,且原子序数依次增大。X 元素的原子核外有 6 种不同运动状态的电子,则 X 为碳元素;Y 元素的基态原子中 s 电子总数与 p 电子总数相等,其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 则 Y 为氧元素或镁元素;Z 元素的原子半径在短周期主族元素中最大,则 Z 为钠元素,又原子序数 $Z > Y$, 则 Y 是氧元素;M 原子的第四电离能与第三电离能相差大,表现 +3 价;Q 元素基态原子的最外层 p 轨道上有两个电子的自旋方向与其他电子的自旋方向相反,即 p 轨道上有 5 个电子;R 元素的基态原子核外电子占据 7 个能级,有 4 个未成对电子,其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 则 R 为铁元素;原子序数 $M < Q < R$, 则 Q 为 Cl 元素, M 为 Al 元素。根据元素及其化合物的性质与元素周期律解答即可。

整合突破 2 电负性与电离能的考查

1. B 【解析】该主族元素的第一、二电离能较小, $I_3 \gg I_2$, 说明该元素原子易失去 2 个电子,其最外层电子数为 2,该元素位于第 II A 族。
2. C 【解析】根据五种元素所处位置, X、W、Y、R、Z 五种元素分别为 F、P、S、Ar、Br。P 元素的第一电离能比 S 元素的第一电离能要略大, Z 的阴离子比 R 原子多一个电子层, A、B 项错误; W 元素基态原子的 3p 能级上有 3 个未成对的电子, 而 X、Z 中有 1 个, Y 中有 2 个, R 中无, C 项正确; X 是所有元素中电负性最大的元素, D 项错误。

3. C 【解析】同周期主族元素自左而右元素电负性增大, 则电负性 $A < B$, 故 A 正确; 同周期主族元素随原子序数增大, 第一电离能总体呈增大趋势, 其中第 II A 族、第 V A 族元素的第一电离能高于同周期相邻元素, 可知第一电离能 $C < D$, 故 B 正确; E 处于第四周期第 IV A 族, 其基态原子的价层电子排布为 $4s^2 4p^2$, 最高能级为 4p, 只有 2 个轨道填充电子, 另一个为空轨道, 故 C 错误; F 处于第五周期第 I B 族, 其基态原子的价层电子排布为 $4d^{10} 5s^1$, 最外层只填充 1 个电子, 最外层只有一种自旋方向的电子, 故 D 正确。

4. B 【解析】短周期元素中, A 为 -2 价、E 为 +6 价, 处于第 VIA 族, 可推知 A 为 O、E 为 S, B 有 +1 价, 原子序数大于氧, 则 B 为 Na, 由原子序数可知 D 处于第三周期, 化合价为 +5 价, 则 D 为 P。 ^{31}P 和 ^{33}P 质子数相同、中子数不同, 是不同的核素, 互为同位素, 故 A 错误; 同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势, 但是 P 原子 3p 能级电子为半充满状态, 第一电离能较大, 则第一电离能 $P > S$, 电负性 $P < S$, 故 B 正确; 元素的非金属性越强, 其气态氢化物的稳定性越强, 则 $A > E > D$, 故 C 错误; A 和 B 形成的化合物有过氧化钠, 其中含有共价键, 故 D 错误。

5. A 【解析】短周期主族元素 X、Y、Z 的原子序数依次增大, 其原子序数和为 13, 可组成固态储氢材料 ZX_3YX_3 。Z 是空气中含量最高的元素, 则 Z 是 N 元素, X 为 H 元素, Y 为 B 元素。同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势, 则第一电离能: $N > B$, 故 A 错误; 原子半径: $Y > X$, 故 B 正确; 非金属性越强电负性越大, 则电负性: $Z > Y$, 故 C 正确; 非金属性: $Z > Y$, 最高价氧化物对应水化物的酸性: $Z > Y$, 故 D 正确。

6. C 【解析】如果 x 轴为原子序数, 则该图中从左到右原子序数依次增大, 其第一电离能随着原子序数增大而呈增大趋势, 其中第 II A 族、第 V A 族元素的第一电离能大于其相邻元素, 所以图像不符合, 故 A 错误; 如果 x 轴为原子序数, 同一周期主族元素的原子半径随着原子序数增大而减小, 所以图像不符合, 故 B 错误; 如果 x 轴为最高正化合价, 其最高正化合价随着原子序数增大而增大, 同一周期主族元素的电负性随着原子序数增大而增大, 所以图像符合, 故 C 正确; 如果 x 轴为族序数, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 其最高价氧化物对应水化物溶液的 pH 为 $\text{NaOH} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$, 所以图像不符合, 故 D 错误。

7. B 【解析】①为 16 号元素 S, ②为 15 号元素 P, ③为 7 号元素 N, ④为 9 号元素 F。N、P 最外层电子数相同, 最高正化合价相同, 都为 +5 价, S 最外层电子数为 6, 最高正化合价为 +6, F 没有正价, 最高正化合价: ① $>$ ③ = ②, 故 A 错误; 同周期主族元素从左向右, 原子半径逐渐减小, 同主族元素从上到下原子半径逐渐增大, 则原子半径: ② $>$ ① $>$ ③ $>$ ④, 故 B 正确; 非金属性越强, 元素的电负性越大, 则电负性: ④ $>$ ③ $>$ ②, 故 C 错误; 同一周期从左到右, 元素的第一电离能呈增大

趋势,但第ⅡA族、第ⅤA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素,P的3p电子为半满稳定结构,第一电离能大于S,同一主族从上到下,元素的第一电离能逐渐减小,因此第一电离能:④>③>②>①,故D错误。

8. B 【解析】因为电负性 $X>Y$,所以X和Y形成化合物时,X显负价,Y显正价,故A正确;一般来说,元素的非金属性越强,第一电离能越大,但若Y的最高能级的电子半满或全满,为稳定结构,则第一电离能Y可能大于X,故B错误;因短周期主族元素X、Y在同一周期,且电负性 $X>Y$,所以原子序数 $X>Y$,原子半径 $X<Y$,故C正确;因X、Y元素同周期,且电负性 $X>Y$,所以非金属性 $X>Y$,气态氢化物的稳定性: H_mY 弱于 H_nX ,故D正确。

9. B 【解析】元素周期表前三周期元素的离子 ${}_aW^{3+}$ 、 ${}_bX^+$ 、 ${}_cY^{2-}$ 、 ${}_dZ^-$ 具有相同电子层结构,核外电子数相等,所以 $a-3=b-1=c+2=d+1$,Y、Z为非金属元素,应处于第二周期,故Y为O元素,Z为F元素;W、X为金属元素,应处于第三周期,W为Al元素,X为Na元素。由以上分析可知 $c=8$, $d=9$,则质子数 $c<d$,非金属性 $F>O$,非金属性越强,对应单质的氧化性越强,则阴离子的还原性越弱,则离子还原性 $O^{2-}>F^-$,故A错误;同周期主族元素自左而右电负性增大,同主族元素自上而下电负性减小,故电负性: $Z(F)>Y(O)>W(Al)>X(Na)$,故B正确;非金属性 $F>O$,非金属性越强气态氢化物越稳定,气态氢化物的稳定性为 $HF>H_2O$,故C错误;W为Al元素,X为Na元素,同周期主族元素随原子序数增大原子半径减小,第一电离能呈增大趋势,则原子半径 $Na>Al$,第一电离能 $Al>Na$,故D错误。

10. (1)大于 Zn核外电子排布为全满稳定结构,较难失电子;Cu失去一个电子变为 $3d^{10}$ 的全满稳定结构,较易失去一个电子 (2)Mn (3)N原子的2p轨道为半充满状态,具有一定的稳定性,故不易结合一个电子 (4) $O>Ge>Zn$ (5)O (6)P

【解析】(2)O元素的基态原子价层电子排布为 $2s^2 2p^4$,所以其核外未成对电子数是2,而Mn元素的基态原子价层电子排布为 $3d^5 4s^2$,其核外未成对电子数是5,因此核外未成对电子数较多的是Mn。

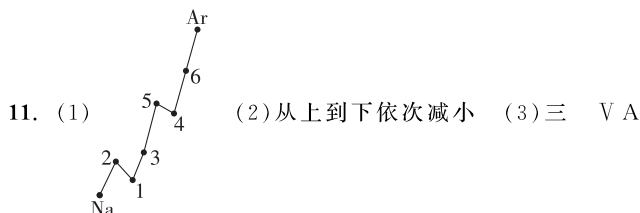
(3)氮元素基态原子的2p轨道为半充满状态,原子相对稳定,不易结合电子。

(4)结合元素周期律知识可知,同周期主族元素从左到右、同主族元素从下到上,元素的电负性增强,故电负性 $O>C>Ge>Zn$ 。

(5)A、B、C、D为原子序数依次增大的四种短周期元素, A^{2-} 和 B^+ 具有相同的电子层结构,则A为O元素,B为Na元素,C元素原子核外电子总数是最外层电子数的3倍,则C

为P元素,C、D为同周期元素,D元素原子最外层有一个未成对电子,则D为Cl元素。非金属性越强,元素的电负性越大,则四种元素中电负性最大的是O元素。

(6)第一电离能的一般规律为同周期元素从左到右呈增大的趋势,但第ⅡA族、第ⅤA族元素的第一电离能大于相邻元素;同主族元素从上到下逐渐减小。



11. (1) (2)从上到下依次减小 (3)三 V A

(4)五 I A (5) $3s^2 3p^5$ (6)Na Mg

【解析】同一周期元素第一电离能的变化规律:从左到右,第一电离能呈增大趋势,但有反常现象,第ⅡA族、第ⅤA族元素的第一电离能分别大于同周期第ⅢA族和第ⅥA族元素的第一电离能。(1)依据第二周期第一电离能的递变规律,可以连出第三周期第一电离能的变化图像。(2)由图可以得出同一主族元素第一电离能的变化规律:从上到下依次减小。(3)图中5号元素是P,P在周期表中处于第三周期第ⅤA族。(4)依据同一周期主族元素的金属性从左到右逐渐减弱,同一主族元素从上到下金属性逐渐增强,可以得出图中出现的元素中最活泼的金属元素是Rb,处于第五周期第ⅠA族。(5)图中6号元素是Cl,其基态原子价层电子排布为 $3s^2 3p^5$ 。(6)依据第一电离能递变规律,可以得出Al的第一电离能的大小范围: $Na<Al<Mg$ 。

12. (1)0.9 1.5 2.5 3.5 (2)同周期主族元素,原子半径越小, χ 值越大;同主族元素,原子半径越大, χ 值越小 (3)N (4)共价键 (5)Cs

【解析】(1)通过表中数据分析可知同周期主族元素从左到右,元素的 χ 值依次增大,同主族元素从上到下,元素的 χ 值依次减小,可判断 $\chi(Na)<\chi(Mg)<\chi(Al)$,且 $\chi(Be)>\chi(Mg)$,故 $0.9<\chi(Mg)<1.5$ 。同理, $\chi(C)<\chi(N)<\chi(O)$, $\chi(N)>\chi(P)$,故 $2.5<\chi(N)<3.5$ 。(2)通过思考同周期、同主族元素原子半径的变化与 χ 值的变化可得出结论。(3)根据题给信息可知 χ 值越大,其原子吸引电子的能力越强,在所形成的化合物中为带负电荷的一方,由 $\chi(S)=2.5$, $\chi(N)>\chi(C)=2.5$ 知,共用电子对偏向N原子。(4)根据表中数据的变化规律可得 $\chi(Br)<\chi(Cl)$,因此 $\chi(Br)$ 与 $\chi(Al)$ 的差值要小于 $\chi(Cl)$ 与 $\chi(Al)$ 的差值,故 $AlBr_3$ 中的化学键为共价键。(5)根据 χ 值的变化规律, χ 为最小值的元素在元素周期表的左下角,但要注意放射性元素除外,故为Cs(铯)。

第二章 分子结构与性质

第一节 共价键

第1课时 共价键

1. B 【解析】原子间形成化学键后,释放能量,体系能量降低,故 A 正确;原子间形成共价键后,若原子核间距离更近时,排斥力增大,体系能量更高,故 B 错误;形成共价键时,原子轨道在空间一定会部分重叠,即电子云在空间部分重叠,故 C 正确;形成共价键时,原子轨道在空间一定会部分重叠,则共用电子在原子核间区域出现的概率较大,故 D 正确。
2. B 【解析】当两种元素的电负性相差大于 1.7 时,一般形成的是离子键;当两种元素的电负性相差小于 1.7 时,一般形成的是共价键,X 与 W 电负性差值最小且小于 1.7,最易形成共价键。
3. D 【解析】只有 2 个 s 轨道重叠形成的共价键没有方向性,其他原子轨道重叠形成的共价键都有方向性,A 不正确;元素原子的价电子不一定都形成共价键,如 H_2O 中 O 与 H 形成 2 个共价键,但 O 有 6 个价电子,B 不正确;在形成 CH_4 分子的过程中,碳原子与 4 个 H 原子形成 4 个共价键,C 不正确;N 原子最外层 2p 轨道上共有 3 个未成对电子,1 个 N 原子可以与 3 个 H 原子结合形成 NH_3 ,此时共价键饱和,D 正确。
4. B 【解析】两个非金属元素原子间只能形成共价键,A 项正确;化学键包含离子键、共价键、金属键等,从轨道重叠方式看,共价键包括 σ 键和 π 键,B 项错误;分子中共价单键均为 σ 键,共价双键和三键中含 σ 键和 π 键两种类型, π 键不能单独存在,一定和 σ 键共存,C 项正确;成键的两原子间原子轨道重叠程度越大,电子在核间出现的概率就越大,所形成的共价键就越牢固,D 项正确。
5. C 【解析】 H_2 分子中两个原子的 1s 轨道重叠,A 正确; HCl 分子中氢原子的 1s 轨道和氯原子的 3p 轨道重叠,B 正确; Cl_2 分子中两个氯原子的 3p 轨道重叠,C 错误; ClF 分子中氯原子的 3p 轨道和氟原子的 2p 轨道重叠,D 正确。
6. D 【解析】氨基苯甲酸中羧基、羟基丙酮中酮羰基、肉桂酸中碳碳双键和羧基中都含双键,双键中都有 π 键电子。
7. C 【解析】C 项三种分子中 σ 键有 C—C 和 C—H,错误。
8. D 【解析】水分子中只含 σ 键,A 错误;乙醇分子中只含 σ 键,B 错误;氨分子中只含 σ 键,C 错误;乙醛分子中含醛基,存在碳氧双键,既含 σ 键,又含 π 键,D 正确。
9. C 【解析】 σ 键是两个原子轨道“头碰头”重叠形成的,可绕键轴自由旋转,呈轴对称,而 π 键是由两个 p 轨道“肩并肩”重叠形成的,重叠程度小,呈镜面对称,故 A、B 错误; σ 键呈轴对称,可绕键轴自由旋转而不影响键的强度,故 C 正确;一般 π 键比 σ 键重叠程度小,不如 σ 键稳定,故 D 错误。
10. A 【解析】因为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,这是共价键的饱和性,形成共价键时,原子轨道重叠的程度越大越稳定,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一致,这是共价键的方向性,则共价键的特征是具有饱和性和方向性,故①正确;含有离子键的化合物为离子化合物,所以共价化合物中不含离子键,一定含共价键,故②正确; H_2O 的非直线结构是由共价键的方向性决定的,故③错误;稀有气体分子是单原子分子,稀有气体分子中没有共价键,故④正确;烯烃比烷烃活泼是因为烯烃中含有 π 键,容易断裂,比较活泼,故⑤错误;由上分析,①②④正确。

11. C 【解析】分子中只有共价单键,所以只有 σ 键,没有 π 键,故 A 错误;C—F 不是 s-p σ 键,故 B 错误;一个 $\text{SF}_5\text{—CF}_3$ 分子中有 94 个电子,则 0.1 mol $\text{SF}_5\text{—CF}_3$ 分子中电子为 9.4 mol,故 D 错误。

12. D 【解析】 PCl_5 的电子式为: $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{Cl} \\ \cdot\cdot \end{array} : \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{P} \\ \cdot\cdot \end{array} : \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{Cl} \\ \cdot\cdot \end{array} : \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{Cl} \\ \cdot\cdot \end{array} : \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{Cl} \\ \cdot\cdot \end{array}$, P—Cl

都是 σ 键。P 原子的最外层有 3 个未成对电子, PCl_5 分子中有 5 个 P—Cl σ 键,这违背了传统价键理论饱和性原则,说明传统价键理论不能解释 PCl_5 的结构,即传统价键理论存在缺陷。

13. C 【解析】1 mol S_8 中有 8 mol σ 键,因此 32 g S_8 即 $\frac{1}{8}$ mol S_8 中含有 σ 键为 $8 \times \frac{1}{8}$ mol = 1 mol,故 A 项正确;根据模型可知 SF_6 是由 S—F 极性键构成的,故 B 项正确;两个成键原子之间只能形成 1 个 σ 键,三键中有 2 个 π 键,因此 1 mol 乙炔分子中含有 3 mol σ 键和 2 mol π 键,故 C 项错误;1 mol S_8 中有 8 mol S—S σ 键,故 D 项正确。

14. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
(2) CO 会与血液中的血红蛋白结合,使血红蛋白丧失输送氧气的能力
(3) $\text{N} : : \text{N}$ 非极性键
(4) $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$ 3 2 > 形成 σ 键的原子轨道的重叠程度比 π 键的重叠程度大,形成的共价键更强

【解析】(1)由题意知,a 是 Si, Si 可作半导体材料。(2)b 是含两个原子的化合物,根据其性质:无色无味气体,易引起中毒,推断 b 为 CO。CO 极易与血液中的血红蛋白结合,使血红蛋白丧失输送氧气的能力,从而使人中毒。(3)c 是双原子单质,每个原子有 7 个电子,故 c 为 N_2 , 含非极性键。(4)d 是四核化合物,即 4 个原子共有 14 个电子,只能是烃,故 d 为 C_2H_2 , C_2H_2 的结构式为 $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$, 1 个 C_2H_2 分子中有 3 个 σ 键、2 个 π 键。

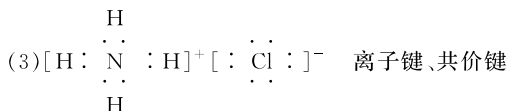
15. (1) 3 (2) σ 键、 π 键 (3) 3

【解析】(1) HCHO 的结构式为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H—C—H} \end{array}$, 则 1 mol HCHO 分子中含有 3 mol σ 键;故 1 mol HCHO 分子中含有 σ 键的数目为 $3N_A$ 。

(2)CS₂ 分子中,C与S原子形成双键,每个双键都是含有1个σ键和1个π键,则含有的共价键类型为σ键和π键。

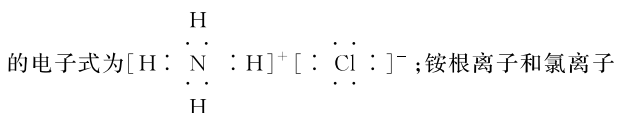
(3)由图可看出每个碳原子能与3个碳原子形成单键,故能形成3个σ键。

16. (1)极性 (2)一个σ键、两个π键 π键



【解析】 M、N、X、Y四种主族元素的原子序数之和是46,则M、N和X、Y在周期表中的第二和第三周期;设M的质子数是 x ,则N的质子数是 $x+1$,X的质子数是 $x+10$,Y的质子数是 $x+11$, $4x+22=46$, $x=6$,四种元素分别是C、N、S、Cl。

(1)M与Y形成的化合物有CCl₄,分子中含4个碳氯键,属于极性键。(2)N₂分子中含有氮氮三键:一个σ键、两个π键,π键为原子轨道“肩并肩”重叠形成的化学键,电子云重叠部分少,π键不稳定、易断裂。(3)N、Y的气态氢化物是氨和氯化氢,氨和氯化氢反应生成离子化合物氯化铵,NH₄Cl



之间为离子键,氮、氢原子之间为共价键,氯化铵中的化学键有离子键、共价键。

(4)碳与浓硫酸共热,反应生成CO₂、SO₂和H₂O,反应的化学方程式为 $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

第2课时 键参数——键能、键长与键角

1. A **【解析】** H—F、N—H、C—H、S—H都是与氢原子形成的共价键,所以只需要判断其他原子的半径大小即可。一般电子层数越多原子半径越大,电子层数相同的原子,原子序数越大原子半径越小,故4种原子中F的半径最小,所以HF的核间距最小,共价键最稳定,A正确。

2. C **【解析】** 氯化氢的分子式是HCl而不是H₂Cl,与共价键的饱和性有关,故A错误;CH₄分子的空间结构是正四面体形,与共价键的方向性有关,而与饱和性无关,故B错误;电子云在两个原子核间重叠后,电子在核间出现的概率增大,体系能量降低,形成稳定物质,故C正确;分子中共价键键长越长,键能越小,分子越不稳定,故D错误。

3. B **【解析】** 分子结构涉及原子在空间中的位置,与化学键种类有关,包括键长、键角等,故A错误;共价键的键能越大,共价键越牢固,由该键形成的分子越稳定,故B正确;CF₄、CCl₄、CBr₄、Cl₄中卤素原子的半径不同,所以C—X的键长不等,但键角均相等,故C错误;NH₃分子中两个N—H的键角为107°,故D错误。

4. A **【解析】** CH₄分子与P₄分子均为正四面体结构,CH₄分子中的C与4个H形成正四面体,键角为109°28',P₄分子中

4个P也形成正四面体,但P在四面体顶角,键角为60°,CH₄分子的键角大于P₄分子的键角,A正确;C₂H₂中键角是180°,苯分子中的键角是120°,B错误;氨水中含有NH₃、NH₃·H₂O、H₂O、H⁺、OH⁻、NH₄⁺,共6种粒子,新制氯水中含有Cl₂、H₂O、OH⁻、Cl⁻、ClO⁻、HClO、H⁺,共7种粒子,C错误;H₂O₂中的氧氧键为单键,O₂分子中氧氧键为双键,单键键能比双键键能低,D错误。

5. D **【解析】** 氯气的相对分子质量比溴单质小,所以氯气的沸点比溴单质低,在常温常压下氯气呈气态而溴单质呈液态,与分子内共价键的键能无关,A错误;物质的挥发性与分子内键能的大小无关,B错误;稀有气体是单原子分子,无化学键,难发生化学反应的原因是它们的价电子已形成稳定结构,C错误;氮气比氧气稳定是因为N₂分子中共价键的键能(946 kJ·mol⁻¹)比O₂分子中共价键的键能(497.3 kJ·mol⁻¹)大,在化学反应中更难断裂,D正确。

6. D **【解析】** 键能越大,断裂该键所需的能量越多,化学键越牢固,越难断裂,A项正确;一般情况下,成键的两原子核越近,键长越短,断开该键越难,化学键越牢固,形成的物质的性质越稳定,B项正确;破坏化学键时需要吸收能量,形成化学键时释放能量,C项正确;物质的升华属于物理变化,与化学键的键能大小无关,D项错误。

7. C **【解析】** 结合表中数据H₂与F₂反应生成HF为放热反应,故A错误;键能越大,共价键稳定,因此表中最稳定的共价键是H—F,故B错误;根据表格中数据得到E(H—Br)介于E(H—I)和E(H—Cl)之间即431.8 kJ·mol⁻¹ > E(H—Br) > 298.7 kJ·mol⁻¹,故C正确;键能越大,分子越稳定,因此题述键能可以说明热稳定性的顺序:HF > HCl > HI,故D错误。

8. D **【解析】** 同种元素原子形成的共价键,键能大小的一般规律是三键键能 > 双键键能 > 单键键能,A错误;电负性:F > N > C,形成共价键的原子电负性差值越大,键的极性越强,故极性:H—C < H—N < H—F,B错误;原子半径:F < Br < I,故键长:C—F < C—Br < C—I,C错误;CO₂是直线形分子,键角为180°,CH₄为正四面体形分子,键角为109°28',NH₃为三角锥形分子,键角为107°,D正确。

9. D **【解析】** X分子中有极性键,也有N—N非极性键,故A错误;1个X分子中的共用电子对数目为12,故B错误;1 mol X分子中含有11 mol σ键,故C错误;X是只含共价键的化合物,是共价化合物,D正确。

10. A **【解析】** N≡C—C≡N含有碳碳非极性键和碳氮极性键,故A正确;同一周期主族元素中,原子半径随着原子序数的增大而减小,原子半径越大其键长越长,碳原子半径大于氮原子,且C≡N中有3个共用电子对,两原子间成键数越多,键长越短,所以氰分子中C≡N键长小于C—C键长,故B错误;共价单键是σ键,共价双键中一个是σ键、一个是π键,共价三键中一个是σ键、两个是π键,所以氰分子中含

有3个 σ 键和4个 π 键,故C错误;卤素单质都能与氢氧化钠溶液反应,故氟分子能和氢氧化钠溶液发生反应,故D错误。

11. B **【解析】** S_2Cl_2 分子中2个S原子之间形成1个共用电子对,1个Cl原子与1个S原子之间形成1个共用电子对,可知 S_2Cl_2 的电子式为: $\text{Cl} : \text{S} : \text{S} : \text{Cl}$,故A错误; S_2Cl_2 中 Cl—S 属于极性键, S—S 属于非极性键,故B正确;同周期主族元素从左往右原子半径逐渐减小,所以氯原子半径小于硫原子半径,键长越短键能越大,所以分子中 S—Cl 的键长小于 S—S 的键长, S—Cl 的键能大于 S—S 的键能,故C、D错误。

12. D **【解析】** N_4 分子是一种单质,是氮气的同素异形体,故A错误; N_4 分子中的共价键为氮氮键,由同种元素原子形成,属于非极性键,故B错误;由分子结构可知键角为 60° ,故C错误;1 mol N_4 分子中含有6 mol N—N,可生成2 mol N_2 ,形成2 mol $N \equiv N$,则1 mol $N_4(g)$ 转变为 $N_2(g)$,化学键断裂吸收的热量为 $6 \times 167 \text{ kJ} = 1002 \text{ kJ}$,形成化学键放出的热量为 1884 kJ ,所以反应放热,放出的热量为 $1884 \text{ kJ} - 1002 \text{ kJ} = 882 \text{ kJ}$,故D正确。

13. D **【解析】** 单键为 σ 键,双键为1个 σ 键、1个 π 键,结构中中共有16个单键、2个双键,即18个 σ 键、2个 π 键, σ 键和 π 键个数之比为9:1,A错误;该元素第三电离能与第二电离能相差大,最外层应有2个电子,表现为+2价,当它与氯气反应时可能生成的阳离子是 X^{2+} ,B错误;F—F 的键长比 Cl—Cl 的短,但键能比 Cl—Cl 的小,C错误;硫原子最外层有6个电子,其中有2个未成对电子,1个S原子最多只能与2个H原子结合形成 H_2S 分子,是由共价键的饱和性决定的,D正确。

14. (1) $-213.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) O、S、Se 位于同一主族,原子半径逐渐增大, O—H、S—H、Se—H 的键长逐渐变长,因而键能依次减小 $247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $390.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3) C—C 的键能较大,较稳定,因而易形成 C—C 长链,而 N—N、O—O 的键能小,不稳定、易断裂,因此难以形成 N—N、O—O 长链

【解析】 (1) 反应 $2H_2O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + O_2(g)$ 的反应热 $\Delta H = \text{反应物的键能之和} - \text{生成物的键能之和} = (462.8 \times 4 + 142 \times 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (462.8 \times 4 + 497.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -213.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 键长越长,键能越小,O、S、Se 位于同一主族,原子半径逐渐增大,导致 O—H、S—H、Se—H 的键长逐渐变长,键能逐渐减小;N、P、As 位于同一主族,原子半径逐渐增大,导致 N—H、P—H、As—H 的键长逐渐变长,键能依次减小,所以 As—H 的键能 $<$ P—H 的键能 $<$ N—H 的键能,即 $247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} <$ P—H 的键能 $<$ $390.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(3) 键能越大,化学键越稳定,越不容易断裂,分子越稳定,由表中数据可知,C—C 的键能较大 ($347.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),易形成 C—C 长链,而 N—N、O—O 的

键能较小(键能分别为 $193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),化学键不稳定,容易断裂,所以氮原子与氮原子间、氧原子与氧原子间难形成 N—N 长链和 O—O 长链。

15. (1) $H : \text{Cl} :$ 非极性

(2) $S > Cl > F$ 三 I A (3) a

(4) ①不一定容易 ②除 F_2 外,键长增大,键能减小

【解析】 (1) 反应②中形成的化合物是氯化氢,氯化氢为共价化合物,一个氢原子核外为1个电子,1个氯原子核外最外层有7个电子, HCl 分子中共用一对电子,所以电子式为

$H : \text{Cl} :$;反应③为氢原子和氯气反应,所以破坏的是氯气分子中的氯氯键,氯氯键属于非极性键。

(2) 短周期主族元素中与氯元素相邻的有 F 和 S,同一周期主族元素,从左到右,原子序数逐渐增大,原子半径逐渐减小,所以原子半径 $S > Cl$,同一主族元素,从上往下,原子半径逐渐增大,所以原子半径 $Cl > F$,综上可知,三者的原子半径从大到小的顺序是 $S > Cl > F$;与氯元素同周期且金属性最强的元素位于该周期的最左侧,为 Na 元素,钠位于周期表的第三周期第 I A 族。

(3) AgCl 为白色固体、AgBr 为浅黄色固体、AgI 为黄色固体,所以它们的颜色依次加深,故 a 正确;同一主族元素,从上往下,原子半径逐渐增大,原子半径 $I > Br > Cl > F$,所以卤化氢的键长按 H—F、H—Cl、H—Br、H—I 的顺序依次增大,故 b 错误;同一主族元素,从上往下,随着原子序数的增大,单质得电子能力逐渐减弱,其阴离子失电子能力逐渐增强,所以卤化氢的还原性按 HF、HCl、HBr、HI 的顺序依次增强,故 c 错误;同一主族元素,从上往下,随着原子序数的增大,单质得电子能力逐渐减弱,所以单质 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 与氢气化合逐渐困难,故 d 错误。

(4) ①从卤素单质的键能大小图可知,氯气分子中氯氯键的键能大于溴单质中溴溴键,而氯原子的得电子能力大于溴,所以非金属性强的卤素,其单质分子的化学键不一定容易断裂。

②同一主族,从上往下,原子半径逐渐增大,原子半径 $I > Br > Cl > F$,所以卤素单质的键长按 F—F、Cl—Cl、Br—Br、I—I 的顺序依次增大,从卤素单质的键能大小图可知,除 F_2 外,键长增大,键能依次减小。

第二节 分子的空间结构

第1课时 分子结构的测定 多样的分子空间结构

价层电子对互斥模型

1. D **【解析】** 由有机物 A 的质谱图可以看出,最大质荷比为 72,故 A 的相对分子质量为 72。
2. B **【解析】** ① O_3 和 SO_3 的空间结构不同,前者为 V 形、后者为平面三角形,故错误;② NH_3 和 ClO_3^- 的中心原子均形成 3 个 σ 键和 1 个孤电子对,空间结构均为三角锥形,故正确;

③CS₂ 和 BeCl₂ 的中心原子均形成 2 个 σ 键且无孤电子对,空间结构均为直线形,故正确;④COCl₂ 和 SOCl₂ 的空间结构不同,前者的中心原子形成 3 个 σ 键且无孤电子对,空间结构为平面三角形,后者形成 3 个 σ 键和 1 个孤电子对,空间结构为三角锥形,故错误。

3. B 【解析】键角为 180° 的分子,空间结构是直线形,如 CO₂ 分子是直线形分子,A 正确;苯分子的键角为 120°,但其空间结构是平面正六边形,B 错误;白磷分子的键角为 60°,空间结构为正四面体形,C 正确;水分子的键角为 105°,空间结构为 V 形,D 正确。

4. D 【解析】H₂S 中心原子的 σ 键电子对数为 2,孤电子对数为 $\frac{6-2 \times 1}{2} = 2$,则空间结构为 V 形,故 A 错误;CO₂ 中心原子的 σ 键电子对数为 2,孤电子对数为 $\frac{4-2 \times 2}{2} = 0$,则空间结构为直线形,故 B 错误;H₃O⁺ 中心原子的 σ 键电子对数为 3,孤电子对数为 $\frac{6-1-3 \times 1}{2} = 1$,则空间结构为三角锥形,故 C 错误;SO₄²⁻ 中心原子的 σ 键电子对数为 4,孤电子对数为 $\frac{6+2-4 \times 2}{2} = 0$,则空间结构为正四面体形,故 D 正确。

5. B 【解析】PCl₃ 中心 P 原子的孤电子对数为 $\frac{5-3 \times 1}{2} = 1$,价层电子对数为 3+1=4,分子空间结构为三角锥形;CO₃²⁻ 中心 C 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (4+2-3 \times 2) = 3$,没有孤电子对,故 CO₃²⁻ 是平面三角形结构,B 正确。

6. D 【解析】中心原子的价层电子对包括 σ 键电子对和中心原子上的孤电子对,故 A 正确;CS₂ 中心 C 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2$,无孤电子对,CS₂ 分子为直线形的分子,故 B 正确;H₂Se 的中心 Se 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$,有 2 个孤电子对,分子呈角形,BF₃ 的中心 B 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{3-3 \times 1}{2} = 3$,无孤电子对,分子呈平面三角形,故 C 正确;该理论并不能预测所有分子或离子的空间结构,比如许多过渡金属化合物的空间结构不能用 VSEPR 模型解释,故 D 错误。

7. C 【解析】H₂O 的中心 O 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6-2 \times 1) = 2$,σ 键电子对数为 2,价层电子对数为 4,H₃O⁺ 的中心 O 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (6-1-3 \times 1) = 1$,σ 键电子对数为 3,价层电子对数为 4,H₂O 和 H₃O⁺ 的 VSEPR 模型都为四面体形,价层电子对之间斥力大小顺序如下:孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-成键电子对 > 成键电子对-成键电子对,且随着孤电子对数目的增多,孤电子对与成键电子对之间的斥力增大,键角减小,故键角 H₂O < H₃O⁺,A 错误;XeF₂

的中心 Xe 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (8-2 \times 1) = 3$,σ 键电

子对数为 2,价层电子对数为 2+3=5,B 错误;[Ne] $\begin{smallmatrix} \uparrow \\ 3s \end{smallmatrix}$ 为基态

Mg⁺, [Ne] $\begin{smallmatrix} \uparrow \\ 3p \end{smallmatrix}$ 为激发态 Mg⁺,3s 能级的能量低于 3p 能级的能

量,故电离最外层一个电子所需能量: [Ne] $\begin{smallmatrix} \uparrow \\ 3s \end{smallmatrix}$ > [Ne] $\begin{smallmatrix} \uparrow \\ 3p \end{smallmatrix}$,C 正

确;SnCl₂ 的中心 Sn 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4-2 \times 1) = 1$,σ 键电子对数为 2,价层电子对数为 2+1=3,VSEPR 模型为平面三角形,略去孤电子对,分子空间结构为 V 形,D 错误。

8. C 【解析】H₃O⁺ 和 NH₄⁺ 均含有 10 个电子,A 不符合题意;H₃O⁺ 的中心 O 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{6-1-3 \times 1}{2} = 3+1=4$,NH₄⁺ 的中心 N 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{5-1-4 \times 1}{2} = 4+0=4$,即两种离子的中心原子的价层电子对数相同,B 不符合题意;H₃O⁺ 的中心 O 原子的价层电子对数为 4,含有 1 个孤电子对,其空间结构为三角锥形,NH₄⁺ 的中心 N 原子的价层电子对数为 4,无孤电子对,其空间结构为正四面体形,即两种离子的空间结构不同,C 符合题意;H₃O⁺ 和 NH₄⁺ 都含有极性共价键,D 不符合题意。

9. B 【解析】SiH₄ 的中心原子孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (4-4 \times 1) = 0$,无孤电子对,A 错误;H₂O 的中心原子孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (6-2 \times 1) = 2$,有 2 个孤电子对,B 正确;CH₄ 的中心原子孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (4-4 \times 1) = 0$,无孤电子对,C 错误;NH₃ 的中心原子孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (5-1-4 \times 1) = 0$,无孤电子对,D 错误。

10. A 【解析】由中心原子上孤电子对数的计算公式可知,CH₄ 中碳原子上无孤电子对,NH₃ 中氮原子上的孤电子对数为 1,H₂O 中氧原子上的孤电子对数为 2。根据题意知,CH₄ 中 C—H 间的键角 > NH₃ 中 N—H 间的键角 > H₂O 中 O—H 间的键角,说明孤电子对对成键电子对的排斥作用较强,即孤电子对与成键电子对间的斥力大于成键电子对间的斥力,A 项正确。

11. D 【解析】HClO 中 H 原子不满足 8 电子结构,BF₃ 中 B 原子不满足 8 电子结构,NCl₃ 中所有原子都满足 8 电子结构,A 错误。P₄ 是四原子的正四面体结构,键角是 60°,而 CH₄ 是五原子的正四面体结构,键角都为 109°28',B 错误。BeCl₂ 中 Be 形成 2 个 σ 键,无孤电子对,分子为直线形结构,键角为 180°;SO₃ 中 S 原子形成 3 个 σ 键,无孤电子对,分子为平面三角形结构,键角为 120°;NH₃ 中 N 形成 3 个 σ 键,孤电子对数 = $\frac{5-3 \times 1}{2} = 1$,分子为三角锥形结构,键角大约

为 107° ; CCl_4 中 C 形成 4 个 σ 键, 无孤电子对, 分子为正四面体形结构, 键角为 $109^\circ 28'$, 分子中键角的大小为 $\text{BeCl}_2 > \text{SO}_3 > \text{CCl}_4 > \text{NH}_3$, C 错误。 BeF_2 分子中, 铍原子形成 2 个共价单键, 不含孤电子对, 价层电子对数是 2, 分子为直线形结构, D 正确。

12. B 【解析】由题干信息可知, 硫化碳分子的中心原子是 C, 结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{S}$, 中心原子的价层电子对数是 2, 无孤电子对, COS 属于直线形分子。

13. B 【解析】 BH_3 中心原子 B 的价层电子对数是 3, 无孤电子对, 为平面三角形结构, 通常是以二聚体 B_2H_6 的形式存在, 故 A 正确; H_2BOH 和 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 中心原子 B 的价层电子对数是 3, VSEPR 模型为平面三角形, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中心原子 B 的价层电子对数是 4, VSEPR 模型为正四面体, 故 B 错误; 该反应是 NaBH_4 中 -1 价 H 与 H_2O 中 $+1$ 价 H 的归中反应, 所以反应过程中仅氢元素的化合价发生变化, 1 mol BH_4^- 与 H_2O 转化为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 释放出 4 mol H_2 , 故 C、D 正确。

14. C 【解析】C 原子半径大于 N 原子, CCl_4 中 C—Cl 键长比 NCl_3 中 N—Cl 键长长, 故 A 错误; N 原子最外层有 5 个电子, NCl_3 分子中 N 原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 1, 空间结构为三角锥形, 故 B 错误, C 正确; 因为 N—Cl 的键能比 N—F 的键能小, 所以 NCl_3 的稳定性弱于 NF_3 , 故 D 错误。

15. (1) CO_2 (2) H_2O 、 SO_2 (3) BF_3
(4) PCl_3 (5) NH_4^+

【解析】根据价层电子对互斥模型可知, BF_3 、 NH_4^+ 、 CO_2 的中心原子没有孤电子对; H_2O 的中心氧原子有 2 个孤电子对, SO_2 的中心硫原子有 1 个孤电子对; PCl_3 的中心磷原子有 1 个孤电子对。所以 BF_3 是平面三角形; H_2O 、 SO_2 是 V 形; NH_4^+ 是正四面体形; PCl_3 是三角锥形; CO_2 是直线形。

16. (1) ① H_2O_2 、 N_2H_4 ② HNO_2 、 HNO_3 、 H_2SO_3
(2) H_2O 中氧原子有 2 个孤电子对, H_3O^+ 中氧原子只有 1 个孤电子对, 二者中心原子的价层电子对数均为 4, 中心原子上的孤电子对数越多, 对成键电子对的排斥力越大, 键角越小

【解析】(1) ①氢元素分别和 N、O、S 元素形成的二元共价化合物中, 分子呈三角锥形的为 NH_3 , 分子中 N 原子形成 3 个 N—H, 含有 1 个孤电子对; 分子中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 。

②N、S 元素形成的含氧酸有 HNO_2 、 HNO_3 、 H_2SO_3 、 H_2SO_4 。
 NO_2^- 中 N 原子的价层电子对数是 $2 + \frac{5+1-2 \times 2}{2} = 3$, 含 1 个孤电子对, 所以为 V 形结构; NO_3^- 中 N 原子的价层电子对数是 $3 + \frac{5+1-3 \times 2}{2} = 3$, 不含孤电子对, 所以为平面三角形; SO_3^{2-} 中 S 原子的价层电子对数是 $3 + \frac{6+2-3 \times 2}{2} = 4$, 含 1 个孤电子对, 所以为三角锥形; SO_4^{2-} 中 S 原子的价层电子对数是 $4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4$, 不含孤电子对, 所以为正四面

体形, 则酸根离子的中心原子的价层电子对数为 3 的酸是 HNO_2 、 HNO_3 ; 酸根离子呈三角锥形结构的酸为 H_2SO_3 。

(2) H_2O 中 O 原子有 2 个孤电子对, H_3O^+ 中 O 原子有 1 个孤电子对, 二者的价层电子对数均为 4, 因为孤电子对间的排斥力 > 孤电子对与成键电子对间的排斥力 > 成键电子对间的排斥力, 导致 H_3O^+ 中 H—O—H 键角比 H_2O 中 H—O—H 键角大。

第 2 课时 杂化轨道理论简介

1. B 【解析】原子中能量相近的某些轨道, 在成键时重新组合成能量相等的新轨道的过程称为杂化, 所形成的新轨道称为杂化轨道, 故 A 正确; 轨道数目杂化前后一定相等, 故 B 错误; 杂化改变了原子轨道的形状和方向, 杂化轨道的形状更利于原子轨道间最大程度地重叠, 杂化轨道力图在空间取最大夹角分布, 使相互间的排斥最小, 杂化轨道形成的键更稳定, 故 C 正确; 杂化轨道用于形成 σ 键或用来容纳未参与成键的孤电子对, 故 D 正确。

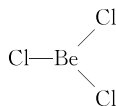
2. A 【解析】 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道的夹角分别为 $109^\circ 28'$ 、 120° 、 180° , 故 A 项正确。

3. C 【解析】若 X 原子无孤电子对, 则它一定是直线形分子, 若 X 有 1 个孤电子对或 2 个孤电子对, 则 XY_2 一定为 V 形分子, 此种情况下 X 的原子轨道可能为 sp^2 杂化, 也可能是 sp^3 杂化, A、B 项错误, C 项正确; 若 X 有 2 个孤电子对, 则该分子的 VSEPR 模型为四面体形, D 项错误。

4. C 【解析】① CS_2 和 CO_2 分子的空间结构相同, 为直线形分子, 错误; ② ClO_3^- 中 Cl 的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (7+1-3 \times 2) = 4$, 含有 1 个孤电子对, 则 ClO_3^- 的空间结构为三角锥形, 错误; ③ SF_6 中含有 6 个 S—F, 为正八面体形, 则 SF_6 分子中有 6 个完全相同的成键电子对, 正确; ④ SiF_4 中 Si 的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (4-4 \times 1) = 4$, SO_3^{2-} 中 S 的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6+2-3 \times 2) = 4$, 则 SiF_4 和 SO_3^{2-} 的中心原子均采取 sp^3 杂化, 正确。

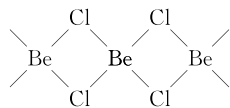
5. C 【解析】中心原子采取 sp^3 杂化的分子, VSEPR 模型是四面体形, 但其空间结构不一定是四面体形, 如水和氨气分子的中心原子采取 sp^3 杂化, 但 H_2O 是 V 形, NH_3 是三角锥形, 故 A 错误; CH_4 中 sp^3 杂化轨道是由中心碳原子的能量相近的一个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道杂化形成的, 故 B 错误; 同一个原子中能量相近的 s 轨道和 p 轨道通过杂化可混合起来形成一组能量相同的新轨道, 故 C 正确; BF_3 中 B 原子的价层电子对数为 3, B 原子的杂化类型为 sp^2 , 故 D 错误。

6. D 【解析】 Cl—Be—Cl 中 Be 原子形成 2 个 Be—Cl, 没有孤电子对, 杂化轨道数目为 2, 杂化轨道类型为 sp ;



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

子对,杂化轨道数目为3,杂化轨道类型为 sp^2 ;



中 Be 原子形成 4 个 Be—Cl, 没有孤

电子对,杂化轨道数目为4,杂化轨道类型为 sp^3 。

7. D 【解析】1 个该有机物分子中共有 10 个碳原子,苯环上的碳原子及连有双键的碳原子是 sp^2 杂化,共有 9 个,甲基中的碳原子是 sp^3 杂化,A、B 不正确;分子中两原子间无论形成双键还是单键,都只形成 1 个 σ 键,故 1 个该分子中含有 22 个 σ 键,C 不正确;构成环的所有碳原子在苯环这个平面上,D 正确。

8. C 【解析】 NH_4^+ 、 NH_3 、 NH_2^- 三种粒子,每个 NH_4^+ 、 NH_3 、 NH_2^- 所含有的电子数都为 10 个,故 A 正确;铵根离子中氮原子的价层电子对数 $=4+\frac{1}{2}\times(5-1-4\times1)=4$,所以氮原子采用 sp^3 杂化,氨气分子中氮原子的价层电子对数 $=3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$,所以氮原子采用 sp^3 杂化, NH_2^- 中氮原子的价层电子对数 $=2+\frac{1}{2}\times(5+1-2\times1)=4$,所以氮原子采用 sp^3 杂化,故 B 正确;根据三种粒子的中心原子的杂化方式可知,铵根离子为正四面体结构,氨气分子的空间结构为三角锥形, NH_2^- 的空间结构为 V 形,故 C 错误;铵根离子中氮原子不含孤电子对,氨气分子中氮原子含 1 个孤电子对, NH_2^- 中氮原子含 2 个孤电子对,三者中心氮原子杂化方式相同,含有孤电子对数越多,分子中的键角越小,所以键角大小关系: $NH_4^+>NH_3>NH_2^-$,故 D 正确。

9. B 【解析】水分子中 O 原子价层电子对数为 4,采取 sp^3 杂化方式,含有的孤电子对数 $=\frac{6-2\times1}{2}=2$, H_2O 是 V 形结构; SO_2 中 S 原子价层电子对数为 3,采取 sp^2 杂化方式,含有的孤电子对数 $=\frac{6-2\times2}{2}=1$, SO_2 是 V 形结构,A 不符合题意。 $BeCl_2$ 中 Be 原子是 sp 杂化,是直线形结构; CO_2 是直线形结构,碳原子是 sp 杂化,B 符合题意。 NH_3 中 N 原子是 sp^3 杂化,含有 1 个孤电子对,因此 NH_3 是三角锥形结构;而 H_2O 是 V 形结构,C 不符合题意。 $HCHO$ 中 C 原子是 sp^2 杂化,分子为平面形结构;而 NH_3 中心 N 原子是 sp^3 杂化,分子为三角锥形,D 不符合题意。

10. B 【解析】三氧化硫分子中硫原子的价层电子对数 $=3+\frac{6-3\times2}{2}=3$,采取 sp^2 杂化,不含孤电子对,是平面三角形结构,A 错误;三氟化硼分子中硼原子的价层电子对数 $=3+\frac{3-3\times1}{2}=3$,采取 sp^2 杂化,不含孤电子对,空间结构为平面三角形,B 正确;乙烯分子中每个碳原子均形成 3 个 σ 键和 1 个 π 键,价层电子对数是 3,采取 sp^2 杂化,空间结构为平面形,C 错误;氯酸根离子中氯原子的价层电子对数=

$$3+\frac{7+1-3\times2}{2}=4, \text{氯原子采取 } sp^3 \text{ 杂化,含有一个孤电子}$$

对,空间结构为三角锥形,D 错误。

11. C 【解析】 ClO_2^- 中心 Cl 原子的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(7+1-2\times2)=2$, ClO_3^- 中心 Cl 原子的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(7+1-3\times2)=1$, ClO_4^- 中心 Cl 原子的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(7+1-4\times2)=0$,中心原子价层电子对数均为 4,因此 Cl 的杂化方式都是 sp^3 ,A 正确;量子力学把电子在原子核外的一个空间运动状态称为一个原子轨道,基态 Cl 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,s 能级各有 1 个轨道,p 能级各有 3 个轨道,共占据 9 个轨道,因此基态 Cl 原子的核外电子的空间运动状态有 9 种,B 正确;三种离子的 Cl 原子均为 sp^3 杂化,中心原子孤电子对数越多,对成键电子对的排斥作用越强,键角越小, ClO_2^- 中心原子有 2 个孤电子对, ClO_3^- 中心原子有 1 个孤电子对, ClO_4^- 中心原子没有孤电子对,键角关系为 $ClO_2^-<ClO_3^-<ClO_4^-$,C 错误; Cl_2O 中心 O 原子的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(6-2\times1)=4$,杂化方式为 sp^3 ,有 2 个孤电子对,因此空间结构为 V 形,D 正确。
12. B 【解析】在苯分子中,每个碳原子的价层电子对数为 3,发生 sp^2 杂化,其中一个未参与杂化的 2p 轨道上的电子形成 π 键,A 不正确,B 正确;碳原子的三个 sp^2 杂化轨道上各有 1 个单电子,形成三个 σ 键,C 不正确;1 mol 苯分子中含 6 mol 碳碳 σ 键和 6 mol 碳氢 σ 键,D 不正确。
13. B 【解析】一个二氧化碳分子中含有 2 个 σ 键且中心原子不含孤电子对,所以碳原子采取 sp 杂化而不是 sp^2 杂化,A 错误; NH_3 、 NF_3 中 N 原子都采取 sp^3 杂化,有 1 个孤电子对,所以分子的空间结构都是三角锥形,B 正确;S 的电负性比 O 小,而且原子半径大,所以 S—H 上的电子对偏向 S 并没有 H_2O 中 O—H 上的电子对偏向 O 那么严重,孤电子对与成键电子对的排斥力也相应比较小,键角不是 105° ,C 错误; BF_3 分子中 B 元素的化合价为+3 价,B 原子最外层未达 8 电子稳定结构,D 错误。
14. C 【解析】 CH_3^+ 、 $-CH_3$ 、 CH_3^- 中电子总数不等,A 错误;三者中心原子都为 sp^3 杂化,空间结构都为三角锥形,B 错误; CH_3^+ 中碳原子的价层电子对数是 3 且不含孤电子对,所以碳原子采取 sp^2 杂化,为平面三角形结构,所有原子共平面,C 正确,D 错误。
15. D 【解析】一般情况下,同一周期元素第一电离能随原子序数增大呈增大趋势,但第 II A 族和第 V A 族元素的第一电离能大于同一周期相邻元素,故第一电离能: $N>O$,A 错误; NO_3^- 中心 N 原子的价层电子对数 $=3+\frac{5+1-3\times2}{2}=3$,中心 N 原子采取 sp^2 杂化,B 错误; SO_4^{2-} 中心 S 原子的价层电子对数 $=4+\frac{6+2-4\times2}{2}=4$,S 原子上无孤电子对,故 SO_4^{2-}

为四面体形结构,C 错误; N_2 的结构式为 $N \equiv N$, 三键中含 1 个 σ 键和 2 个 π 键, N_2 分子中 σ 键与 π 键的数目之比为 1:2,D 正确。

16. D 【解析】④分子的中心原子的价层电子对数为 4, 采取的是 sp^3 杂化,A 错误;①和④分子的中心原子采取的都是 sp^3 杂化, 根据价层电子对互斥模型, ①分子的中心原子含有 1 个孤电子对, 空间结构为三角锥形, ④分子的中心原子有 2 个孤电子对, 空间结构为 V 形,B 错误;1 个②分子中含有 2 个单键和 1 个三键, 则 σ 键数目与 π 键数目之比为 3:2, C 错误;根据价层电子对互斥模型以及中心原子杂化方式相同时, 孤电子对数越多, 键角越小, 四种分子的键角大小顺序为 ②>③>①>④,D 正确。

17. A 【解析】 SO_3 中心 S 原子的价层电子对数为 3, 无孤电子对, 为平面正三角形结构, 故 A 正确; CO_2 为直线形分子, 键角为 180° , SO_2 中 S 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$, 有 1 个孤电子对, S 原子为 sp^2 杂化, 理想状态下为正三角形结构, 但由于孤电子对对成键电子对的排斥作用大, 所以键角小于 120° , SO_3 中 S 为 sp^2 杂化且无孤电子对, 为平面正三角形结构, 键角为 120° , 则 SO_2 的键角比 SO_3 的小, 故 B、C 错误; CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 中心原子的杂化方式分别为 sp^2 和 sp^3 , 故 D 错误。

整合突破 3 原子的杂化类型与粒子的空间结构

1. C 【解析】 NO_3^- 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5+1-3 \times 2) = 3$, 没有孤电子对, NO_3^- 的 VSEPR 模型和空间结构均为平面三角形, 故 A 项错误, C 项正确; ClO_3^- 中 Cl 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (7+1-3 \times 2) = 4$, 有 1 个孤电子对, ClO_3^- 的 VSEPR 模型为四面体形而空间结构为三角锥形, 故 B、D 项错误。
2. A 【解析】氮的最高价氧化物为 N_2O_5 , 根据其阴离子的空间结构为平面三角形可知, 阴离子为 NO_3^- 、阳离子为 NO_2^+ , NO_2^+ 中 N 原子形成了 2 个 σ 键, 孤电子对数为 0, 所以 NO_2^+ 中 N 的杂化轨道类型为 sp , NO_3^- 的空间结构为直线形, A 项正确。
3. A 【解析】 $HClO$ 、 AsH_3 、 $SiCl_4$ 的中心原子价层电子对数均为 4, 故 A 错误; CO_3^{2-} 和 ClO_3^- 具有不同的空间结构, 前者中心原子形成 3 个 σ 键且没有孤电子对, 是平面三角形结构, 后者中心原子形成 3 个 σ 键且有 1 个孤电子对, 是三角锥形结构, 故 B 正确; BBr_3 和 SF_6 的中心原子均不满足 8 电子结构, 前者形成 3 个 σ 键且没有孤电子对, 是 6 电子结构, 后者形成 6 个 σ 键且没有孤电子对, 是 12 电子结构, 故 C 正确;三氧化硫的三聚分子中 S 原子均形成 4 个 σ 键, 没有孤电子对, 杂化轨道类型为 sp^3 , 故 D 正确。
4. D 【解析】不同种元素的原子形成的共价键为极性共价键, 分子中 N、O 间形成的共价键是极性键, 故 A 错误;根据结构

可知, $N-N-N$ 键角都是 108.1° , 中心氮原子形成 3 个 σ 键, 还剩余 1 个孤电子对, 价层电子对数为 4, 其中心氮原子采取 sp^3 杂化, 分子中四个氮原子构成三角锥形, 故 B、C 错误;一个 $N(NO_2)_3$ 分子中含有 6 个氧原子, 该物质的摩尔质量为

$152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 15.2 g 该物质的物质的量为 $n = \frac{m}{M} = \frac{15.2 \text{ g}}{152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$, 含有 6.02×10^{22} 个分子, 含有 3.612×10^{23} 个氧原子, 故 D 正确。

5. D 【解析】短周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大, 基态 Y 原子有 3 个未成对电子, Y 为 N 或 P;能形成离子 $[YX_4]^+$, 则 X 为 H;基态 Z 原子的价层电子数等于其能层数, 则 Y 为 N, Z 为 Al;能形成离子 $[ZW_4]^-$, 则 W 为 Cl。N 和 H 可以形成含有非极性键的化合物 N_2H_4 , A 正确。同周期主族元素从左到右, 金属性逐渐减弱, 非金属性逐渐增强, 元素的电负性变强;同主族元素由上而下, 金属性逐渐增强, 非金属性逐渐减弱, 元素电负性减弱;电负性: $N > Al$, B 正确。同周期第一电离能处在 Al 和 Cl 之间的有 Mg、Si、S、P 四种元素, C 正确。 $[YX_4]^+$ 和 $[ZW_4]^-$ 的中心原子的杂化方式都为 sp^3 杂化, D 错误。

6. B 【解析】以含氯物质为原料, 利用“价—类”二维图可设计制备 ClO_2 的方案, 结合图像, A 为 HCl , B 为 Cl_2 , C 为 $HClO_2$, D 为 $NaClO_2$, E 为 $NaClO_3$, F 为 $NaCl$, 据此解题。物质 E ($NaClO_3$) 所含化学键为离子键与极性共价键, 物质 F ($NaCl$) 所含化学键为离子键, 二者所含化学键类型不完全相同, A 错误;物质 D ($NaClO_2$) 中阴离子为 ClO_2^- , 其中心原子价层电子对数 $= 2 + \frac{7+1-2 \times 2}{2} = 4$, 中心原子为 sp^3 杂化, 物质 E ($NaClO_3$) 中阴离子为 ClO_3^- , 其中心原子价层电子对数 $= 3 + \frac{7+1-3 \times 2}{2} = 4$, 中心原子为 sp^3 杂化, 二者中心原子杂化类型相同, B 正确;由反应 $5NaClO_2 + 4HCl \rightleftharpoons 4ClO_2 \uparrow + 5NaCl + 2H_2O$ 可知, $NaClO_2$ 发生歧化反应, $4ClO_2 \sim 4e^-$, 若要得到 1 mol ClO_2 , 则过程中转移电子数为 N_A , C 错误;已知常温下 $K_a(HClO_2) = 1.1 \times 10^{-2}$, C 与强碱反应生成 D 与水的离子方程式为 $HClO_2 + OH^- \rightleftharpoons ClO_2^- + H_2O$, 在常温下的平衡常数 $K = \frac{c(ClO_2^-)}{c(HClO_2) \cdot c(OH^-)} = \frac{c(ClO_2^-) \cdot c(H^+)}{c(HClO_2) \cdot c(OH^-) \cdot c(H^+)} = \frac{K_a(HClO_2)}{K_w} = 1.1 \times 10^{12}$, D 错误。

7. B 【解析】 SO_2 中 S 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$, 含 1 个孤电子对, VSEPR 模型为平面三角形, 空间结构为 V 形, 故 A 错误; H_2S 中 S 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$, 有 2 个孤电子对, 所以中心原子采取 sp^3 杂化, 分子的空间结构为 V 形, NF_3 中 N 原子的价层电子对数 =

$3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 有 1 个孤电子对, 所以采取 sp^3 杂化, 分子的空间结构为三角锥形, CH_4 中 C 原子的价层电子对数 $= 4 + \frac{4-4 \times 1}{2} = 4$, 无孤电子对, 所以采取 sp^3 杂化, 分子的空间结构为正四面体形, 中心原子都是 sp^3 杂化, 孤电子对数不同, 分子的键角不相同, 故 B 正确; 铵根离子与甲烷分子结构相似, 都是正四面体形结构, 故 C 错误; SO_3^{2-} 中 S 原子的孤电子对数 $= \frac{6+2-3 \times 2}{2} = 1$, 价层电子对数 $= 1+3=4$, 空间结构为三角锥形, 故 D 错误。

8. B 【解析】 H_2F^+ 中氟原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (7-1-2 \times 1) = 2+2=4$, 则离子的中心原子杂化类型为 sp^3 , VSEPR 模型为四面体形, 空间结构为 V 形, A 项错误; NO_2^- 中氮原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (5+1-2 \times 2) = 2+1=3$, 则离子的中心原子杂化类型为 sp^2 , VSEPR 模型为平面三角形, 空间结构为 V 形, B 项正确; PCl_3 分子中磷原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5-3 \times 1) = 3+1=4$, 则分子的中心原子杂化类型为 sp^3 , VSEPR 模型为四面体形, 空间结构为三角锥形, C 项错误; BH_4^- 中硼原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (3+1-4 \times 1) = 4+0=4$, 则离子的中心原子杂化类型为 sp^3 , VSEPR 模型为正四面体形, 空间结构为正四面体形, D 项错误。

9. (1) H_2S

(2) sp^3, sp^3 H_2O 分子键角小于 SO_4^{2-} 的键角, 因为 H_2O 中 O 存在 2 个孤电子对, SO_4^{2-} 中的 S 不存在孤电子对, 孤电子对与成键电子对的斥力大于成键电子对之间的斥力

(3) sp^3 正四面体形

(4) 四面体形 $CSe_2 > CCl_4 > H_2Se$

(5) 三角锥形 sp^3 (6) V 形 (7) V 形

(8) 正四面体形

【解析】(6) S_3^{2-} 的电子式为 $[: \ddot{S} : \ddot{S} : \ddot{S} :]^{2-}$, 由于中心 S 原子含有两个孤电子对, 所以该离子的空间结构为 V 形。(7) $[H_2F]^+$ 的中心原子为 F, F 原子最外层电子数为 7, 它的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (7-1-2 \times 1) = 2$, 成键电子对数为 2, 价层电子对数为 $2+2=4$, VSEPR 模型为四面体形, 由于有两个孤电子对, 故离子的空间结构为 V 形。

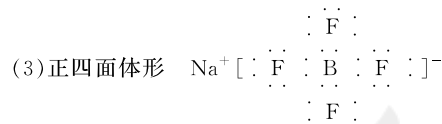
10. (1) 3 (2) NH_2^- NH_2^- NO_2^- >

【解析】(1) 基态 N 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 各能级电子能量不同, 所以 N 原子有 3 种能量不同的电子。

(2) NH_3 中 N 原子有 4 个价层电子对, 采取 sp^3 杂化, 含 1 个孤电子对, 空间结构为三角锥形。 NH_2^- 中 N 原子有 4 个价层电子对, 采取 sp^3 杂化, 含 2 个孤电子对, 空间结构为 V

形; NO_3^- 中 N 原子有 3 个价层电子对, 采取 sp^2 杂化, 无孤电子对, 空间结构为平面三角形; NO_2^- 中 N 原子有 3 个价层电子对, 采取 sp^2 杂化, 含 1 个孤电子对, 空间结构为 V 形。综上所述, NH_2^- 与 NH_3 中 N 原子杂化方式相同; 粒子空间结构相同的是 NH_2^- 和 NO_2^- ; NH_3 中心原子含 1 个孤电子对, NH_2^- 中心原子含 2 个孤电子对, 两中心原子杂化方式相同, NH_2^- 中孤电子对与成键电子对间斥力更大, 键角: $NH_3 > NH_2^-$ 。

11. (1) sp^2 (2) +3 价 N 的电负性大于 B 的电负性



【解析】(1) 根据图示可知, 2 号 B 原子的价层电子对数为 3, 且无孤电子对, 故采取 sp^2 杂化; 根据图示可知, 该阴离子的化学式为 $[H_4B_4O_5]^{m-}$, 其中 H 显 +1 价, B 显 +3 价, O 显 -2 价, 所以 $m=2$ 。(2) 由于电负性: $N > B$, 所以 BN 中 B 显 +3 价。

(3) BF_4^- 中心 B 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (3+1-4 \times 1) = 4$, 无孤电子对, 离子的空间结构为正四面体形; $NaBF_4$ 由



12. (1) 1 (2) sp^2 (3) N_A N_A

(4) ① H—O 的键能大于 H—N 的键能 ② V 形、三角锥形、直线形 sp^3, sp^3, sp

【解析】(1) 根据构造原理可知, 基态氯原子核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 所以未成对电子数为 1。(2) 酮羰基中碳原子形成 2 个单键和 1 个双键, 为 sp^2 杂化。(3) 根据化学方程式可以看出, 断裂的化学键为异氰酸苯酯分子中 $N=C$ 的 π 键和 2-氯-4-氨基吡啶分子中的 $N-H$ 。

(4) ① O、N 属于同周期元素, O 的原子半径小于 N, H—O 的键能大于 H—N 的键能, 所以 H_2O 分子比 NH_3 分子稳定。

② H_2O 分子中 O 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 2, 所以为 V 形结构, O 原子采取 sp^3 杂化; NH_3 分子中 N 原子的价层电子对数 $= 3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 1, 所以为三角锥形结构, N 原子采取 sp^3 杂化; CO_2 分子中 C 原子的价层电子对数 $= 2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2$, 不含孤电子对, 所以是直线形结构, C 原子采取 sp 杂化。

整合突破 4 分子中共价键的键角大小比较

1. D 【解析】三者的键角分别为 $109^\circ 28'$ 、约 120° 、 180° , 依次增大, A 正确; 因为 F、Cl、Br 的原子半径依次增大, 故与 H 形成的共价键的键长依次增长, B 正确; O、S、Se 的原子半径依次增大, 故与 H 形成的共价键的键长依次增长, 键能依次减小,

C 正确;分子的熔沸点与分子间作用力有关,与共价键的键能无关,D 错误。

2. C **【解析】** HCHO 分子中 C 原子无孤电子对,形成 3 个 σ 键,价层电子对数为 3,C 原子采取 sp^2 杂化,HCHO 为平面



对单键的排斥作用大于单键对单键的排斥作用,甲醛分子中 $\angle\text{HCO}$ 键角大于 $\angle\text{HCH}$ 键角,C 正确;甲醛分子中不含非极性键,D 错误。

3. D **【解析】** CS_2 的中心 C 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 2) = 0$, σ 键电子对数为 2,价层电子对数为 $0 + 2 = 2$,VSEPR 模型为直线形, CS_2 是直线形分子,A 项错误。 PH_3 、 NH_3 中心原子均为 sp^3 杂化,由于氮的电负性更大,对成键电子对的吸引能力更强,成键电子对离中心原子更近,成键电子对之间距离更小、斥力更大,导致键角更大,故 PH_3 键角小于 NH_3 ,B 项错误。 BF_3 的中心 B 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 3,价层电子对数为 $0 + 3 = 3$,VSEPR 模型为平面三角形, BF_3 分子是平面三角形结构,C 项错误。 NH_4^+ 的中心 N 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 - 1 - 4 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 4,价层电子对数为 $0 + 4 = 4$, NH_4^+ 为正四面体形结构; CH_4 的中心 C 原子上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 4,价层电子对数为 $0 + 4 = 4$, CH_4 为正四面体形结构,D 项正确。

4. B **【解析】** CO_2 中 C 为 sp 杂化,为直线形结构,键角为 180° ; H_2O 中 O 原子含有 2 个孤电子对,为 sp^3 杂化,键角为 105° ; CH_4 中 C 为 sp^3 杂化,为正四面体形结构,键角为 $109^\circ 28'$; NH_3 是三角锥形分子,键角是 107° ,键角最小的是 H_2O 。

5. B **【解析】** 二氧化硫、三氧化硫分子中硫原子的价层电子对数均为 3,孤电子对数分别为 1、0,分子的空间结构分别为 V 形和平面正三角形,硫酸根离子和亚硫酸根离子中硫原子的价层电子对数均为 4,孤电子对数分别为 0、1,离子的空间结构分别为正四面体形和三角锥形,则四种粒子的键角大小顺序为 $\text{SO}_3 > \text{SO}_2 > \text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-}$ 。

6. A **【解析】** HX 中的化学键均为 s-p σ 键, σ 键的电子云是轴对称的,故 A 正确;水分子的中心氧原子有两个孤电子对, H_3O^+ 的中心氧原子有 1 个孤电子对,两中心原子的杂化方式均是 sp^3 ,孤电子对对成键电子对的斥力大于成键电子对之间的斥力, H_2O 中两个氢氧键(H—O)的键角小于 H_3O^+ 的键角,故 B 错误;3 个 B—F 的键长相等不能说明 BF_3 分子中的四个原子在同一平面上,若 BF_3 为三角锥形结构,三个 B—F 键长也相等,若键角均为 120° ,才可以说明 BF_3 分子中的四个原子在同一平面上,故 C 错误; CCl_4 分子中 C 原子是

sp^3 杂化, CCl_4 分子的空间结构是正四面体形,C 原子处于 4 个 Cl 原子所组成的四面体的中心,故 D 错误。

7. (1) $\text{F} > \text{O} > \text{P} > \text{Ca}$ $\text{F} < \text{O} < \text{P} < \text{Ca}$ +5 (2)4 $>$ $<$

【解析】 (1)非金属元素有 P、O、F 三种,元素的非金属性为 $\text{F} > \text{O} > \text{P}$,元素的非金属性越强,其电负性就越大,电负性由大到小的顺序排列为 $\text{F} > \text{O} > \text{P}$,Ca 为金属元素,电负性最小,故电负性由大到小的顺序排列为 $\text{F} > \text{O} > \text{P} > \text{Ca}$;同周期主族元素从左到右,原子半径逐渐减小,同主族元素从上到下,原子半径逐渐增大,故原子半径由小到大的顺序为 $\text{F} < \text{O} < \text{P} < \text{Ca}$;其中 Ca 元素的化合价为 +2 价,O 元素为 -2 价,F 元素为 -1 价,故 P 元素为 +5 价。

(2) PO_4^{3-} 的中心原子价层电子对数为 $\frac{5+3-4 \times 2}{2} + 4 = 4$;

PO_4^{3-} 和 PH_3 中心原子价层电子对数均为 4, PO_4^{3-} 的中心原子无孤电子对, PH_3 的中心原子有 1 个孤电子对,对成键电子对的排斥力更强,键角较小,故 PO_4^{3-} 和 PH_3 中共价键的键角比较: $\text{PO}_4^{3-} > \text{PH}_3$; PO_4^{3-} 为正四面体形结构,键角为 $109^\circ 28'$, NO_3^- 的中心原子价层电子对数为 $\frac{5+1-3 \times 2}{2} + 3 = 3$,为平面三角形结构,键角为 120° ,故共价键键角比较: $\text{PO}_4^{3-} < \text{NO}_3^-$ 。

8. (1) sp^2 平面三角形 sp 直线形
(2) SO_4^{2-} 大于 NH_3 ; SO_4^{2-} 中心 S 原子没有孤电子对, NH_3 中心 N 原子含有 1 个孤电子对,两者中心原子均为 sp^3 杂化,孤电子对数越多,对成键电子对的斥力越大,键角越小

【解析】 (1) BCl_3 中心 B 原子的价层电子对数为 $3 + 0 = 3$,无孤电子对,中心原子杂化类型为 sp^2 ,空间结构是平面三角形; $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 中心碳原子的价层电子对数为 $2 + 0 = 2$,无孤电子对,中心原子杂化类型为 sp ,空间结构是直线形。

9. (1)第四周期第 II B 族 $2s^2 2p^3$

(2)三角锥形 sp^3

(3) $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$

(4) σ 键、 π 键

【解析】 基态 C 原子的价层电子排布为 $ns^2 np^2$,s 能级最多容纳 2 个电子,即 $n = 2$,价层电子排布为 $2s^2 2p^2$,推出 C 为 O;O 的基态原子核外未成对电子数为 2,A 和 C 基态原子核外的未成对电子数相等,A 也有 2 个未成对电子,A、B、C 位于 p 区并位于同一周期,原子序数依次增大,推出 A 为 C,则 B 为 N; DC_2 与 NO_2^- 的价电子数相同,D 的价电子数为 $5 + 1 = 6$,因此 D 为 S;E 为过渡元素,其基态原子核外没有未成对电子,即价层电子排布为 $3d^{10} 4s^2$,推出 E 为 Zn,据此分析。

(1)E 为 Zn,其基态原子的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^2$,位于第四周期第 II B 族;B 元素为 N,属于主族元素,其基态原子的价层电子排布为 $2s^2 2p^3$ 。

(2) ACl_3^- 的化学式为 CCl_3^- ,中心 C 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{4+1-3 \times 1}{2} = 4$,有 1 个孤电子对,空间结构为三角锥形;

价层电子对数等于杂化轨道数,即C的杂化类型为 sp^3 。

(3)A、B、C的简单氢化物分别为 CH_4 、 NH_3 、 H_2O ,三者中心原子的孤电子对数分别为0、1、2,三者中心原子的杂化方式均为 sp^3 ,孤电子对数越多,键角越小,因此键角: $CH_4 > NH_3 > H_2O$ 。

(4)根据电子云重叠方式的不同,该分子中共价键类型为 σ 键、 π 键。

10. (1)7 NH_3 O原子的电负性大于N, NH_2OH 分子中N原子周围电子云密度降低,结合质子能力减弱,碱性减弱

(2) $F > O > N$ $F > N > O$

(3)直线形 sp^2

【解析】(1)基态N原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,核外电子的运动状态有7种;由于O原子的电负性大于N, NH_2OH 分子中N原子周围电子云密度降低,结合质子能力减弱,碱性减弱,所以同浓度的氨水和羟胺两种溶液的碱性较强的是 NH_3 。

(2)N、O、F为同周期元素,同周期主族元素从左到右电负性逐渐增强,则电负性: $F > O > N$;同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势,但N的2p轨道为半满稳定结构,其第一电离能大于O,则第一电离能: $F > N > O$ 。

(3) NO_2^+ 中N原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (5 - 1 - 2 \times 2) = 2 + 0 = 2$,无孤电子对, NO_2^+ 的空间结构为直线形;

NO_3^- 中N原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 + 1 - 3 \times 2) = 3 + 0 = 3$,所以 NO_3^- 中N的杂化方式为 sp^2 。

第三节 分子结构与物质的性质

第1课时 共价键的极性

1. B **【解析】**构成稀有气体单质分子的粒子中不含有共价键,A错误;铵盐是由非金属元素组成的离子化合物,B正确;非极性键一般是相同元素原子间形成的共价键,可以是单质,也可以存在于化合物中,如过氧化钠、过氧化氢中,C错误;不同种元素组成的多原子分子里的化学键可以是极性共价键,也可以是非极性共价键,如过氧化氢中氧氧之间是非极性键,D错误。

2. D **【解析】** CO_2 是由极性键构成的非极性分子, SO_2 是由极性键构成的极性分子,故A不符合题意; CH_4 是由极性键构成的非极性分子, CH_2Cl_2 是由极性键构成的极性分子,故B不符合题意; BF_3 是由极性键构成的非极性分子, NH_3 是由极性键构成的极性分子,故C不符合题意; HCl 和 HI 都是由极性键构成的极性分子,故D符合题意。

3. C **【解析】** $BeCl_2$ 为共价化合物,中心原子Be的杂化类型为 sp ,无孤电子对,为直线形分子, $Be-Cl$ 为极性键,分子中正电中心与负电中心重合,为非极性分子,A不符合题意; BF_3 中心原子B的杂化类型为 sp^2 ,无孤电子对,空间结构为平面正三角形,分子中正电中心与负电中心重合,是非极性分子,B不符合题意; PCl_3 中心原子P的杂化类型为 sp^3 ,有一个孤

电子对,空间结构为三角锥形,分子中正电中心与负电中心不重合,是极性分子,C符合题意; CH_4 中心原子C的杂化类型为 sp^3 ,无孤电子对,空间结构为正四面体形,分子中正电中心与负电中心重合,是非极性分子,D不符合题意。

4. D **【解析】**只有极性分子才能在电场中定向移动,非极性分子几乎不发生定向移动。水分子是由极性键构成的极性分子。

5. C **【解析】**羧酸的 pK_a 越小,酸性越强。

6. A **【解析】**烷基推电子效应: $-C_{21}H_{31} > -CH_3$,故酸性: $C_{21}H_{31}COOH < CH_3COOH$,A项正确;C、H、O三种元素中,O元素的电负性最大,B项错误;DHA中,碳原子存在 sp^2 和 sp^3 两种杂化形式,C项错误;DHA中存在 $-CH_3$ 结构,故所有原子不可能共面,D项错误。

7. D **【解析】**根据图像可知,丙酸是弱酸,298 K下, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} CH_3CH_2COOH$ 水溶液的 $pH > 2$,A错误;根据电离常数表达式可知, pK_a 越小,酸性越强,丙酸、乙酸、甲酸的酸性依次增强,B错误;题述物质涉及的元素中电负性最强的是F元素,C错误;电负性氟大于氯,三氟乙酸的酸性强于三氯乙酸,D正确。

8. A **【解析】** ClO_2 易溶于水,在水中的溶解度约为 Cl_2 的5倍,氯气是非极性分子,根据“相似相溶”规律, ClO_2 与水分子极性相似,故 ClO_2 为极性分子,A正确; ClO_2^- 中Cl和O以极性共价键结合,B错误; ClO_3^- 中心原子Cl有3个 σ 键电子对,孤电子对数为 $\frac{7+1-3 \times 2}{2} = 1$,空间结构为三角锥形,C错误;

ClO_2^- 中心原子Cl的孤电子对数为 $\frac{7+1-2 \times 2}{2} = 2$, ClO_3^- 中心原子Cl的孤电子对数为1,二者中心原子均为 sp^3 杂化,孤电子对数越多,孤电子对对成键电子对的斥力越大,键角越小,因此 ClO_3^- 键角 $> ClO_2^-$ 键角,D错误。

9. A **【解析】**从 S_2Cl_2 分子的空间结构可知,该分子空间结构不对称,为极性分子,A错误; S_2Cl_2 中 $Cl-S$ 属于极性键, $S-S$ 属于非极性键,B正确;同主族元素的结构相似,C正确;氯原子半径小于硫原子半径,键长越短键能越大,所以分子中 $S-Cl$ 键能大于 $S-S$ 的键能,D正确。

10. C **【解析】** NH_3 中氮原子的杂化轨道类型是 sp^3 ,而肼(N_2H_4)分子可视为 NH_3 分子中的一个氢原子被 $-NH_2$ (氨基)取代形成的,所以 N_2H_4 分子中氮原子的杂化轨道类型是 sp^3 ,故A正确;肼分子中N原子之间是非极性键,N、H之间是极性键,则肼分子中既有极性键又有非极性键,故B正确;肼是极性分子,因为氮原子上各有一个孤电子对,故C错误;肼与偏二甲肼在结构上相似,组成上相差两个 CH_2 原子团,互称同系物,故D正确。

11. A **【解析】**若中心原子是 sp^3 杂化,且含有2个孤电子对,则粒子空间结构为V形,如 H_2O ,若中心原子为 sp^2 杂化,有1个孤电子对,粒子空间结构也是V形,如 SO_2 ,A错误;甲烷为正四面体形的非极性分子, CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 $CHCl_3$ 为

四面体形的极性分子, B 正确; 粒子空间结构是三角锥形, 说明中心原子的价层电子对数为 4 且含有 1 个孤电子对, 分子结构不对称, 为极性分子, 如 NH_3 分子的中心原子的价层电子对数 $= 3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$, 且含有 1 个孤电子对, 其空间结构是三角锥形, 分子结构不对称, 为极性分子, C 正确; 中心原子采取 sp^3 杂化轨道成键的分子, 若中心原子上含有 1 个孤电子对, 则分子的空间结构为三角锥形, 若中心原子含有 2 个孤电子对, 则分子的空间结构为 V 形, 故中心原子采取 sp^3 杂化轨道成键的分子, 其空间结构不一定是正四面体形, D 正确。

12. A 【解析】若氯仿变质会有 HCl 生成, HCl 与 AgNO_3 溶液反应生成 AgCl 沉淀, 氯仿与 AgNO_3 溶液不反应, 则使用前可用 AgNO_3 稀溶液检验氯仿是否变质, A 正确; CHCl_3 为结构不对称的四面体形分子, CHCl_3 分子是含有极性键的极性分子, B 错误; 由结构式可知, 光气分子中碳原子的杂化

方式为 sp^2 杂化, C 错误; $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 为平面结构, 由结构式知光气分子中所有原子共平面, D 错误。

13. C 【解析】 BF_3 为缺电子化合物, NH_3 和 C_2H_2 均不是缺电子化合物, A 错误; NH_3 的空间结构是三角锥形, 键角为 107° , BF_3 是平面正三角形结构, 键角为 120° , B 错误; BF_3 中 B 有空轨道, NH_3 中 N 有孤电子对, BF_3 与 NH_3 发生化合反应的产物为 NH_3BF_3 , B 和 N 都是 sp^3 杂化, C 正确; NH_3 是极性分子, BF_3 是非极性分子, D 错误。

14. B 【解析】 H_2O_2 是极性分子, A 错误; 反应 I 中 H_2O 生成 H_2 和 H_2O_2 , 涉及极性键 $\text{H}-\text{O}$ 的断裂和非极性键 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{O}$ 的形成, B 正确; 分子中的正电中心与负电中心重合的是非极性分子, 不重合的是极性分子, 如甲烷是由极性键形成的非极性分子, C 错误; H_2O 是极性分子, D 错误。

15. B 【解析】过程①中碳氧双键断裂, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 之间形成了一种特殊的化学键, 故 A 正确; 化学键的形成要放出能量, 故过程②和③放出了能量并形成了 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{H}$, 故 B 错误; 不同种元素原子之间形成的共价键为极性共价键, 故 CO_2 和 HCOOH 中均只含有极性共价键, 故 C 正确; 二氧化碳转化为甲酸时, 碳元素化合价由 +4 价变为 +2 价, 则 1 mol CO_2 完全转化为甲酸需得到 2 mol e^- , 故 D 正确。

16. C 【解析】X 基态原子的最外层电子排布式是 $2s^2 2p^4$, 即 X 是 O, 它在第二周期第 VI A 族; Y 是与 O 同主族的短周期元素, 则 Y 在第三周期第 VI A 族, 即 Y 是 S; Z 与 Y 在同一周期, 且 Z 原子的核外电子数比 Y 原子的核外电子数少 1, 则 Z 在第三周期第 V A 族, 即 Z 是 P。 CX_2 为 CO_2 , CO_2 是直线形分子, 为非极性分子, A 项正确; 磷与氮同主族, PH_3 与 NH_3 分子的空间结构相似, 为三角锥形, B 项正确; Z_4 分子是 P_4 分子, 其空间结构为正四面体形, 为非极性分子, C 项错误; 非金属性 $\text{S} > \text{P}$, H_2SO_4 的酸性比 H_3PO_4 的酸性强, D

项正确。

17. B 【解析】根据图示, “”表示甲烷分子, 甲烷分子是正四面体结构, 是非极性分子, A 正确; 催化剂只能加快反应速率, 不能改变平衡, 故不能提高 CO_2 的平衡转化率, B 错误; 反应过程断开了 $\text{C}=\text{O}$ 极性键, 形成了 $\text{O}-\text{H}$ 或者 $\text{C}-\text{H}$ 极性键, C 正确; 根据图示可知, 该反应的化学方程式为 $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

18. (1)② (2)①⑤⑥ (3)⑤ (4)①
(5)③④ (6)②③⑥

【解析】(1)二氧化碳分子的结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 过氧化氢分子的结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, 氯化铵属于离子化合物, NH_4^+ 中存在 $\text{N}-\text{H}$, 氟化钙中只存在离子键, 甲醛分子的结构

式为 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{H}$, 甲酸分子的结构式为 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}$; 含有非极性共价键的是过氧化氢。

(2)二氧化碳、甲醛、甲酸分子中含有 $\text{C}=\text{O}$, 因此含有 σ 键和 π 键。

(3)分子结构呈平面三角形, 中心原子杂化类型为 sp^2 , 且无孤电子对, 甲醛分子中 C 原子的价层电子对数为 3, 无孤电子对, 空间结构为平面三角形。

(4)正电中心和负电中心重合的分子为非极性分子, CO_2 分子中正电中心和负电中心重合, 因此二氧化碳分子为非极性分子。

(5)氯化铵、氟化钙为离子化合物。

(6)过氧化氢分子中的氧原子、氯化铵中的氮原子、甲酸分子中羧基上的氧原子, 都采取 sp^3 杂化。

19. (1)吸 $-\text{CHO}$ (2)推 $-\text{CH}_3$ (3)强 (4) CF_3COOH

【解析】(1) HCOOH 显酸性, H_2O 显中性, 说明甲酸分子中存在吸电子基团, 能使 $-\text{OH}$ 上的 H 原子活泼性增强, 甲酸中含有醛基, 故醛基属于吸电子基团。(2) CH_3COOH 的酸性弱于 HCOOH , 说明乙酸分子中存在推电子基团, 能减弱 $-\text{OH}$ 上 H 原子的活泼性而使该物质的酸性减弱, 乙酸中含有一 CH_3 , 故 $-\text{CH}_3$ 属于推电子基团, 导致乙酸的酸性小于甲酸。(3)由题给信息可知, $-\text{C}_6\text{H}_5$ 属于吸电子基团, $-\text{CH}_3$ 属于推电子基团, 故 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的酸性比 CH_3COOH 的酸性强。(4) $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{H}$ 的吸电子的能力由大到小的顺序为 $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{H}$, 故酸性最强的是 CF_3COOH 。

20. (1)极性

(2)高 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^- + \text{H}_2\text{O}$

【解析】(1)乙硫醇分子的空间结构不对称, 正电中心与负电中心不重合, 是极性分子。

(2)乙硫醇的酸性比 H_2S 弱, 是因为乙基是给电子(推电子)基团, 乙硫醇中硫原子的电子密度比 H_2S 中硫原子高, 对质子的吸引力更强; 乙硫醇和 NaOH 溶液反应生成钠盐和

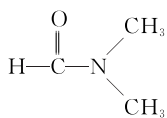
水,离子方程式: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

21. (1) H_2O_2 (2) 非极性 直线形 $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \cdot\cdot \end{array} : : \text{C} : : \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \cdot\cdot \end{array}$
(3) 三角锥形

【解析】A 原子核内仅有 1 个质子,则 A 为 H;D 基态原子最外层电子数是其电子层数的 3 倍,则为 O;B 原子电子总数与 D 基态原子最外层电子数相等,则 B 为 C;A 基态原子与 B 基态原子最外层电子数之和与 C 基态原子最外层电子数相等且原子序数 $\text{C} > \text{B}$,则 C 为 N。(1)A 与 D 可形成化合物 H_2O 和 H_2O_2 ,含非极性键的是 H_2O_2 。(2)B 与 D 形成的化合物为 CO 和 CO_2 ,三原子分子为 CO_2 。(3)A 与 C 形成的最简化合物为 NH_3 ,空间结构为三角锥形。

第 2 课时 分子间的作用力

1. D 【解析】范德华力不能影响物质的化学性质,仅能影响由分子构成的物质的部分物理性质,如熔、沸点及溶解性,并且不是唯一的影响因素。氢键也影响物质的物理性质。
2. C 【解析】范德华力是分子间作用力的一种,不属于化学键,A 错误;范德华力不具有方向性和饱和性,B 错误;结构和组成相似的物质,其相对分子质量越大,范德华力越大,C 正确;范德华力越大,物质的熔沸点一般越高,D 错误。
3. C 【解析】碘化氢是分子晶体,由固态转化为气态时,需要克服范德华力,碘化氢气体受热分解为氢气和碘时,需要破坏的是氢原子、碘原子间的共价键。
4. A 【解析】氢键不是化学键,B 项错误; NH_3 分子间存在氢键,其沸点比 PH_3 的大,C 项错误;由于氧原子中孤电子对的影响,水分子中氢氧键的键角为 105° ,D 项错误。
5. A 【解析】干冰属于分子晶体,熔化时克服范德华力,A 正确;乙酸汽化时克服氢键和范德华力,B 错误;乙醇分子间存在氢键,与丙酮混溶克服氢键和范德华力,C 错误;



分子间存在氢键,溶于水克服氢键和范德华力,D 错误。

6. D 【解析】每种元素在原子光谱中都有自己的特征谱线,用特征谱线可以确定元素组成,故 A 正确;壁虎足上有许多细毛,细毛与墙壁之间存在范德华力,所以壁虎可以在天花板上自由爬行,故 B 正确;根据相似相溶原理,非极性物质易溶于非极性溶剂、不易溶于极性溶剂,则可知:溴和碘易溶于四氯化碳是因为溴、碘、四氯化碳都是非极性分子,故 C 正确;水很稳定是因为水分子中的 O—H 键能大,不易断裂,水分子间的大量氢键导致水的沸点高,故 D 错误。
7. D 【解析】HF、HCl、HBr、HI 的热稳定性依次减弱是因为 H—X 的键能依次减小; F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的相对分子质量依次增大,范德华力也依次增大,所以其熔沸点也依次增大;
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ 中—OH 上氢原子的活泼性依次减弱,与 O—H 的极性有关; $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 的沸点比

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的低是因为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子间形成氢键。

8. D 【解析】乙酸与 H_2O 分子之间可以形成氢键,增大了乙酸在水中的溶解度;邻羟基苯甲酸形成分子内氢键,对羟基苯甲酸形成分子间氢键,对羟基苯甲酸的熔沸点比邻羟基苯甲酸的高;乙醚分子结构中无羟基,不能与水分子形成氢键,在水中的溶解度比乙醇小得多;HF 分解时吸收的热量比 HCl 分解时吸收的热量多的原因是 H—F 的键能比 H—Cl 的大,与氢键无关。
9. D 【解析】邻硝基苯酚分子不能形成分子间氢键,使其熔点低于另外两种硝基苯酚,A 正确;间硝基苯酚中与 N 原子相连的 O 原子易与水分子中的 H 原子形成氢键,B 正确;对硝基苯酚能形成分子间氢键,使其熔点升高,C 正确;对硝基苯酚不能形成分子内氢键,D 错误。
10. C 【解析】二氧化氮易溶于水且与水反应,不能用排水法收集,A 错误;乙醇与水互溶,不能萃取碘单质,B 错误;氯化氢和水都是极性分子,利用“相似相溶”规律可以解释氯化氢极易溶于水,能进行喷泉实验,C 正确;二氧化硫用 NaOH 溶液吸收是由于发生了化学反应,D 错误。
11. D 【解析】水为极性分子,极性分子、与水形成氢键的分子、与水反应的分子在水中溶解度大。二氧化碳是非极性分子,二氧化硫是极性分子,二氧化硫在水中的溶解度大于二氧化碳,A 项错误; CS_2 是非极性分子,在水中溶解度小于 H_2S 的,B 项错误; HCOOH 与水分子间形成氢键,能与水混溶,同类有机物的相对分子质量越大,烃基越大,在水中的溶解度越小,C 项错误;HF 与水分子之间形成氢键, CH_4 和二氧化碳都是非极性分子,而二氧化碳与水反应,所以 HF 的溶解度最大, CH_4 最小,D 项正确。
12. B 【解析】第四周期处于主族的金属元素从左到右金属性依次减弱,但过渡元素比较复杂,如锌在铜的右侧,但金属性比铜强,A 不正确;硫为非极性分子,硫难溶于水,微溶于酒精,易溶于 CS_2 ,依据“相似相溶”规律,分子极性:水 > 酒精 > CS_2 ,B 正确;可燃冰是甲烷的水合物,其晶体结构中,水分子之间存在氢键,甲烷分子与水分子之间不存在氢键,C 不正确;臭氧是弱极性分子,接近于非极性分子,因此它在水中的溶解度比在四氯化碳中小,D 不正确。
13. B 【解析】第 V A 族中 N 的非金属性最强, NH_3 分子间存在氢键, NH_3 的熔、沸点比 PH_3 高,故①符合题意;醇分子中羟基越多,形成的氢键越多,分子间作用力越强,黏度越大,则丙三醇的黏度大于乙醇,故②符合题意;在液态水中,通常是几个水分子通过氢键结合,而固态冰中水分子大范围地以氢键结合,成为疏松的晶体,在冰的结构中有许多空隙,造成体积膨胀,冰的密度比液态水的密度小,故③符合题意;尿素分子间形成的氢键比醋酸分子间形成的氢键多,所以尿素的熔、沸点比醋酸的高,故④符合题意;邻羟基苯甲酸形成分子内氢键,对羟基苯甲酸形成分子间氢键,所以邻羟基苯甲酸的熔点对羟基苯甲酸的,故⑤符合题意;非金属性越强,

对应的气态氢化物越稳定,与氢键无关,故⑥不符合题意;故①②③④⑤符合题意。

14. D 【解析】甲烷、氨气、水分子的中心原子的价层电子对数都为4、孤电子对数分别为0、1、2,孤电子对数越多,对成键电子对的斥力越大,键角越小,则键角的大小顺序为 $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$,水分子中氧原子的半径小于硫化氢分子中硫原子的半径,成键电子对的斥力大于硫化氢分子的,键角大于硫化氢分子,则d代表甲烷分子、c代表氨分子、b代表水分子、a代表硫化氢分子。由分析可知,d代表甲烷分子、c代表氨分子,故A错误;硫化氢分子中硫原子的价层电子对数为4、孤电子对数为2,则硫化氢分子的VSEPR模型为四面体形,分子的空间结构为V形,故B错误;由“相似相溶”规律可知,非极性分子在极性溶剂水中的溶解度小于在非极性溶剂四氯化碳中的溶解度,故C错误;水分子和氨分子都能形成分子间氢键,沸点高于硫化氢和甲烷,常温常压下,水为液态,氨为气态,水的沸点高于氨分子,硫化氢是极性分子、甲烷是非极性分子,硫化氢的相对分子质量大于甲烷,硫化氢分子间作用力大于甲烷,沸点高于甲烷,则沸点的大小顺序为 $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_4$,故D正确。

15. A 【解析】过氧化氢和水均为极性分子,四氯化碳是非极性分子,根据“相似相溶”规律,过氧化氢能溶于水而难溶于四氯化碳,故A正确;由于邻羟基苯甲醛形成分子内氢键,而对羟基苯甲醛能形成分子间氢键,所以邻羟基苯甲醛比对羟基苯甲醛的熔、沸点低,故B错误;油脂在纯碱溶液中水解为甘油和高级脂肪酸钠,二者均易溶于水,不是利用“相似相溶”规律,故C错误;烷基是推电子基团,烃基越长推电子效应越大,这一效应使羧基中的氧氢键极性减小,导致氢离子更难电离,所以甲酸、乙酸、丙酸的酸性逐渐减弱,故D错误。

16. A 【解析】水分子的稳定性好,是由水分子内氢氧共价键的键能决定的,与分子间形成的氢键无关,A错误;固态冰中,1个水分子与周围的4个水分子通过氢键相连接,从而形成空间网状结构,B正确;“准液体”中,水分子间的距离不完全相等,所以1个水分子与少于4个的水分子间距离适合形成氢键,形成氢键的机会比固态冰中少,C正确;当温度达到一定数值时,“准液体”中的水分子与下层冰连接的氢键被破坏,使一部分水分子能够自由流动,从而产生“流动性的水分子”,造成冰面变滑,D正确。

17. (1)d (2)非极性 (3)①③ 直线形 CS_2
(4)甲醛、甲醇和甲酸等碳原子个数较少的醛、醇、羧酸都能与 H_2O 形成分子间氢键

【解析】(1) NH_3 极易溶于水主要是因为 NH_3 分子与 H_2O 分子间形成氢键,另外 NH_3 和 H_2O 都是极性分子, NH_3 和 H_2O 能够发生化学反应也是影响 NH_3 的水溶性的因素,a、b、c不符合题意; NH_3 易液化是因为 NH_3 分子之间易形成氢键,与其水溶性无关,d符合题意。(2) CCl_4 、 CS_2 是非极性

溶剂,根据“相似相溶”规律可知, CrO_2Cl_2 是非极性分子。

(3)苯、 CH_3OH 、 HCHO 、 CS_2 、 CCl_4 分子中碳原子的杂化方式分别是 sp^2 、 sp^3 、 sp^2 、 sp 、 sp^3 。 CS_2 与 CO_2 的空间结构类似,都是直线形。结构相似,相对分子质量越大,范德华力越大,熔、沸点越高,故 CS_2 的熔点高于 CO_2 。

18. (1)2 (2) $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 双氧水分子之间存在更多的氢键

(3)20 (4)b

【解析】(1)冰中每个水分子与相邻的四个水分子形成氢键,而每个氢键为两个水分子共有,一个水分子只占到氢键的 $\frac{1}{2}$,故每个水分子形成的氢键数为 $\frac{4}{2} = 2$,1 mol冰中有2 mol氢键。(2) H_2O 电离生成的 H^+ 与另一个 H_2O 结合形成 H_3O^+ ,形成和氢氧根离子的电子数相同的离子,故水分子电离方程式为 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 。在相同条件下双氧水的沸点明显高于水的沸点,其可能的原因是双氧水分子间形成的氢键个数较多。

(3) $\frac{51-11}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4)根据一水合氨电离出铵根离子和氢氧根离子分析,一水合氨的结合方式为b。

19. (1)③ (2) H_2O 分子间形成氢键

(3) C_6H_6 H_2O 大于

(4) $\text{SiCl}_4 > \text{CCl}_4 > \text{CH}_4$

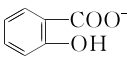
【解析】由s轨道最多可容纳2个电子且均为非金属元素可得 $a=1$, $b=c=2$,即A为H,B为C,C为O;由D与B同主族,且为非金属元素可知D为Si;由E在C的下一周期且E为同周期元素中电负性最大的元素可知E为Cl。

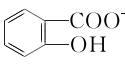
(1)①②③④分别为 CO_2 、 CH_4 、 H_2O_2 、 CCl_4 ,其中 H_2O_2 为极性分子,其他为非极性分子。

(2)C的简单氢化物为 H_2O , H_2O 分子间可形成氢键使其沸点高于下一周期同族元素的简单氢化物的沸点。

(3)B、A两种元素组成原子个数比为1:1的溶剂苯,C、A两种元素组成原子个数比为1:2的溶剂水,两者都为常见的溶剂。 SiCl_4 为非极性分子,易溶于非极性溶剂(苯)中。

(4) BA_4 、 BE_4 、 DE_4 分别为 CH_4 、 CCl_4 、 SiCl_4 ,三者结构相似,相对分子质量逐渐增大,范德华力逐渐增强,故它们的沸点从高到低的顺序为 $\text{SiCl}_4 > \text{CCl}_4 > \text{CH}_4$ 。

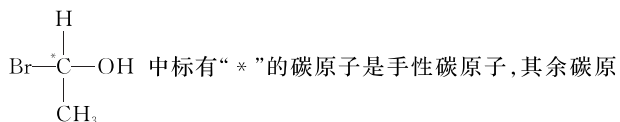
20. (1)<  中形成分子内氢键,使其更难电离出 H^+ (2)范德华力 乙酸(合理答案均可) (3)a
(4)水分子与乙醇分子之间可形成氢键 (5) NH_3 分子间可形成氢键

【解析】(1)当形成分子内氢键后,导致酚羟基的电离能力减弱,故其电离能力比苯酚的弱。(2)固态 CO_2 中存在范德华力,升华时克服范德华力;根据氢键的形成条件,由H、C、O构成的能形成分子间氢键的分子,可联

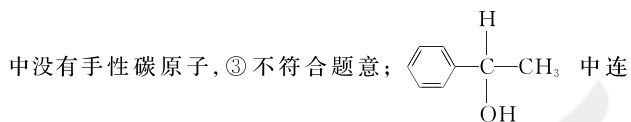
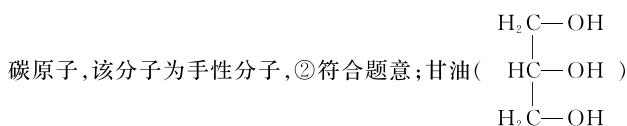
想到 HCOOH 、 CH_3COOH 等。(3)同主族元素从上到下,元素的电负性逐渐减小,a 正确;F 元素无正价,b 错误;由于氟化氢中存在分子间氢键,所以其沸点高于氯化氢,c 错误;随着相对分子质量的增大,范德华力增大,卤素单质的熔点升高,d 错误。(4)水与乙醇可形成分子间氢键,使得水与乙醇容易互溶;而硫化氢与乙醇不能形成分子间氢键,所以硫化氢在乙醇中的溶解度小于水在乙醇中的溶解度。(5) NH_3 分子间可形成氢键,增强了分子间的作用力,使其沸点高于 CH_4 的沸点。

第3课时 分子的手性

1. C 【解析】只有 C 项中分子存在手性异构体,



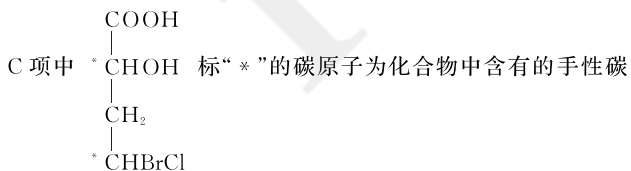
2. C 【解析】新戊烷 $[(\text{CH}_3)_4\text{C}]$ 中 4 个 $-\text{CH}_3$ 连在同一个碳原子上,无手性碳原子,①不符合题意;乳酸 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]$ 中连接 $-\text{OH}$ 的碳原子为手性碳原子,只有 1 个手性



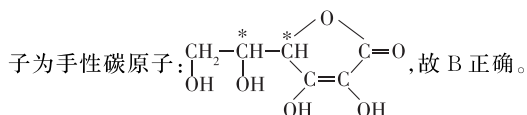
接 $-\text{OH}$ 的碳原子为手性碳原子,只有 1 个手性碳原子,该分子为手性分子,④符合题意;故选 C。

3. D 【解析】互为手性异构体的分子如同左右手一样互为镜像,A 项正确;在手性催化剂的作用下,手性化合物在反应过程中会与手性催化剂形成一种稳定的过渡态,从而会诱导出一种手性分子,B 项正确;互为手性异构体的分子的组成相同,故这两个分子互为同分异构体,C 项正确,D 项错误。

4. C 【解析】A、B、D 三项中化合物均只含有 1 个手性碳原子,



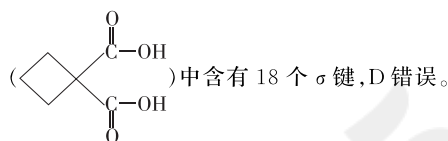
5. B 【解析】判断一个碳原子是否是手性碳原子,可从碳原子上连接四个不同原子或基团的角度分析,图中标“*”的碳原子为手性碳原子:



6. A 【解析】 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 能与氢气发生加成反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 左边起第 2 个碳

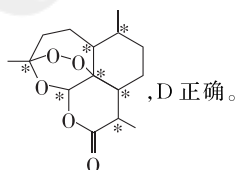
原子为手性碳原子,选项 A 正确; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 能与氢气发生加成反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 无手性碳原子,选项 B 错误; $\text{OHCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 能与氢气发生加成反应生成 $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 无手性碳原子,选项 C 错误; $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 能与氢气发生加成反应生成 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 无手性碳原子,选项 D 错误。

7. C 【解析】碳铂中有连接 4 个碳原子的饱和碳原子,则 6 个碳原子不可能共平面,A 错误;碳铂分子不属于手性分子,B 错误;碳铂中酯基碳原子的杂化方式为 sp^2 , 而其他 4 个碳原子则为 sp^3 杂化,C 正确;1 个 1,1-环丁二羧酸分子



8. D 【解析】I 和 II 分子中都只含有 1 个手性碳原子,都是极性分子,分子中都含有极性键和非极性键,二者互为手性异构体,性质不完全相同。

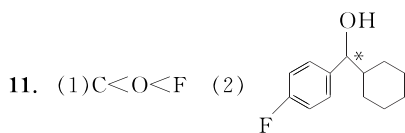
9. C 【解析】碘是非极性分子,易溶于非极性溶剂四氯化碳,甲烷属于非极性分子,难溶于极性溶剂水,所以都可用“相似相溶”规律解释,A 正确;过氧化氢中含有极性键 $\text{O}-\text{H}$ 和非极性键 $\text{O}-\text{O}$, 其正电中心和负电中心不重合,属于极性分子,B 正确;水很稳定(1000°C 以上才会部分分解)是因为水中含有的 $\text{H}-\text{O}$ 非常稳定,与分子间氢键无关,C 错误;手性碳原子连接的 4 个原子或原子团互不相同,根据青蒿素的结构图,可知该分子中包含 7 个手性碳原子,如图中“*”标注:



10. (1)不含 (2)四面体形 sp^3 (3)D

【解析】(1)冠醚 18-冠-6 分子中的碳原子均连有 2 个 H 原子,不含手性碳原子。(2)硫代硫酸根离子中一个硫原子相当于氧原子,中心硫原子的孤电子对数为 $\frac{6+2-4\times 2}{2}=0$, 价层电子对数为 $4+0=4$, 所以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的空间结构为四面体形,中心 S 原子的杂化方式为 sp^3 。(3)A 项,反应后 $-\text{CHO}$ 转化为 $-\text{COONH}_4$, 仍只存在一个手性碳原子;B

项,反应后 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 转化为 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, 仍只存在一个手性碳原子;C 项,反应后 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 转化为 $-\text{CH}_2\text{ONa}$, 仍只存在一个手性碳原子;D 项,反应后 $-\text{CHO}$ 转化为 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 与原有有机物手性碳原子上一个基团结构相同,不再存在手性碳原子,生成的新有机物无光学活性。

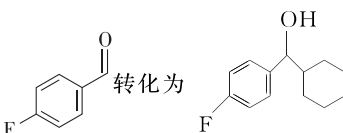


(3) C_7H_7F sp^2 、 sp^3 (4) π 加成

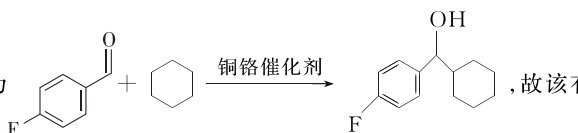
【解析】(1)由题干有机物结构简式可知,涉及的3种第二周期元素为C、O、F,根据同一周期主族元素从左往右,电负性依次增大可知,C、O、F的电负性由小到大的排序是 $C < O < F$ 。(2)同时连有四个互不相同的原子或原子团的碳原子为手性碳原子,该分子中与—OH相连的碳原子为手性碳原子。

(3)根据键线式可知,  的分子式是 C_7H_7F ,其中

中苯环上碳原子的杂化类型为 sp^2 ,甲基上碳原子的杂化类

型为 sp^3 。(4)  的过程中,

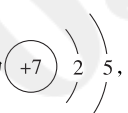
$C=O$ 中的 π 键不稳定,更容易断裂,该反应的化学方程式

为 ,故该有

机反应属于加成反应。

整合突破 5 大 π 键的形成和 π 电子数的计算

1. A **【解析】**苯分子中C原子均以 sp^2 杂化方式成键,形成的夹角为 120° ,为正六边形的碳环,故A错误;苯分子中每个碳原子还有一个未参与杂化的 $2p$ 轨道,该轨道垂直于碳环平面,轨道相互重叠,形成大 π 键,故B正确;大 π 键中参与的原子和电子情况为6个电子被6个C原子共用,则称为6中心6电子大 π 键,故C正确;苯分子中6个碳原子、6个氢原子共面,且六个碳碳键完全相同,故D正确。

2. C **【解析】**N是7号元素,N原子结构示意图为 ,

故A正确; N_2 的电子式为 $:N::N:$,故B正确; N_6^{4-} 是平面正六边形,与苯的结构类似, N_5^- 是平面正五边形,若N原子杂化方式为 sp^3 ,不可能形成平面结构,则 N_6^{4-} 和 N_5^- 中N原子杂化方式不是 sp^3 ,故C错误; N_6^{4-} 和 N_5^- 都是平面的环状结构,类似苯环,则 N_6^{4-} 和 N_5^- 中含有大 π 键,故D正确。

3. D **【解析】**无机苯有类似于苯的平面结构,分子中所有原子共平面,A正确;大 π 键为肩并肩结构,电子云均匀对称地分布在无机苯平面上下两侧,B正确;B原子最外层3个电子,与其他原子形成3个 σ 键,故形成大 π 键的电子全部由N提供,C正确;分子中B和N的杂化方式相同,均为 sp^2 杂化,D错误。

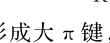
4. A **【解析】** C_{10} 和 C_{14} 中存在多个相互平行的 $2p$ 轨道,重叠在一起,形成大 π 键,故A正确; C_{10} 和 C_{14} 均为单质,故B错误; C_{10} 和 C_{14} 均为碳元素形成的单质,不是互为同分异构体的关系,故C错误; C_{10} 和 C_{14} 均可发生加成反应,不能发生取代反应,故D错误。

5. D **【解析】**从 $[EMIM]BF_4$ 结构来看,其由离子构成,有离子键,C与C之间有非极性键,N与C之间、C与H之间有极性键,故A正确;

 是类似于苯的芳香族化合物,因此该分

子中的C、N原子均在同一平面,故B正确; BF_4^- 中B是 sp^3 杂化, BF_3 中B是 sp^2 杂化,二者中B的杂化方式不相同,故

C正确;

 分子中N、C均是 sp^2 杂化,其未杂化的电

子参与形成大 π 键,是 Π_6^+ 大 π 键,故D错误。

6. D **【解析】**同一周期随着原子序数变大,第一电离能呈增大趋势,N的 $2p$ 轨道为半充满稳定状态,第一电离能大于同周期相邻元素,第一电离能大小顺序为 $N > O > C$,A正确;鸟嘌呤中C原子均形成3个 σ 键和1个 π 键,杂化方式为 sp^2 ,B正确;根据VSEPR模型,孤电子对对成键电子对之间的斥力大于成键电子对对成键电子对之间的斥力,导致成键电子对和成键电子对之间的夹角减小,故 $\angle 1 > \angle 2$,C正确;吡啶为平面结构,N原子上未参与杂化的 p 轨道有一个电子,参与形成离域大 π 键,每个C原子留有一个未参与杂化的 p 轨道,轨道上留有一个单电子形成大 π 键,所以吡啶环形成6中心6电子的离域大 π 键: Π_6^+ ,D不正确。

7. C **【解析】**叠氮酸根离子 N_3^- 的中心N原子得到1个电子,则共6个价电子,中心氮原子为 sp 杂化,和周围2个N形成2个 σ 键,中心氮原子的剩余2个未参与杂化的 p 轨道,其中1个 p 轨道的2个电子和周围2个N的各1个 p 电子形成1个 Π_3^+ 大 π 键,另一个 p 轨道的2个电子也形成1个 Π_3^+ 大 π 键,故存在两套 Π_3^+ 大 π 键,A正确;由图可知,氮原子a、b、c杂化方式均为 sp^3 ,未发生变化,B正确; $R-N_3$ 分子中与R相连的氮原子上存在1个孤电子对,由于孤电子对对成键电子对的斥力,使得 $\angle CNN \neq 120^\circ$,C错误;若R—为甲基,甲基为推电子基团,使得戊更容易结合氢离子,则戊的碱性比 NH_3 强,D正确。

8. Π_3^+ <

【解析】 SO_2 分子的中心S原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$,有1个孤电子对, SO_2 分子中含有5个孤电子

对,则每个O原子中含有2个孤电子对,S原子和每个O原子之间存在一个 σ 键, SO_2 中大 π 键由每个O原子提供1个电子,S原子提供2个电子,故大 π 键由3个原子和4个电子组成,则 SO_2 中的大 π 键可表示为 Π_3^+ ; SO_3 分子的中心S原子的价层电子对数为 $3 + \frac{6-3 \times 2}{2} = 3$,故 SO_3 为平面三角形结构,而 SO_2 为V形结构,二者中心原子的杂化方式相同,但 SO_2 分子中心S原子有1个孤电子对,故 SO_2 分子中键角 $\angle OSO < SO_3$ 分子中键角 $\angle OSO$ 。

9. $sp \quad \Pi_3^+$

【解析】 SCN^- 的电子式为 $[:S:] \equiv C::N:$, SCN^- 中C原子的价层电子对数是2,采用 sp 杂化,是直线形分子;该离

子中碳原子未参与杂化的 2 个 p 电子与硫原子和氮原子的 p 电子形成 2 个大 π 键,其形式为 Π_4^4 。

10. 大于 BF_3 中心原子是 sp^2 杂化, NH_3 分子中心原子为 sp^3 杂化 Π_4^6

【解析】 BF_3 中心 B 原子的价层电子对数为 3,且无孤电子对,中心原子是 sp^2 杂化,分子空间结构为平面三角形,键角为 120° ; NH_3 中心 N 原子的价层电子对数为 4,孤电子对数为 1,中心原子为 sp^3 杂化,分子空间结构为三角锥形,键角为 107° ,所以 BF_3 的键角大于 NH_3 的键角;由于 B 是缺电子结构, B 提供一个未参与杂化的 p 轨道,每个 F 各提供一个全充满的 p 轨道,共有 6 个电子参与形成大 π 键,所以成键原子有 4 个,形成大 π 键的电子数为 6,可表示为 Π_4^6 。

11. Π_5^6

【解析】 环戊二烯负离子的环状共轭体系中, π 电子数是 6,即形成 5 个碳原子、6 个 π 电子的大 Π 键,符号为 Π_5^6 。

12. NCl_3 BCl_3

【解析】 BCl_3 分子中 B 的价层电子对数为 $3 + \frac{3-3 \times 1}{2} = 3$,为平面三角形的非极性分子; CCl_4 分子中 C 的价层电子对数为 $4 + \frac{4-4 \times 1}{2} = 4$,为正四面体形的非极性分子; NCl_3 分子中 N 的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$,有一个孤电子对,为三角锥形的极性分子;形成“离域 π 键”的要求是多原子分子中各原子在同一平面,且有相互平行的 p 轨道,三种分子里只有 BCl_3 为平面三角形,所以存在“离域 π 键”。

13. (1)AD (2) Π_4^4

【解析】 (1) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 中碳原子均为 sp^2 杂化,通过碳碳单键的旋转可以使 4 个碳原子的 2p 轨道相互平行,能形成大 π 键, A 符合题意; CH_4 为四面体形结构,原子不都在同一平面上, B 不符合题意; H_2O 中氢原子没有 p 轨道,不能形成大 π 键, C 不符合题意; SO_2 中硫原子为 sp^2 杂化,原子都在同一平面上且这些原子有相互平行的 p 轨道,能形成大 π 键, D 符合题意。

14. (1) Π_4^6

(2) $5N_A$ Π_5^8

(3) Π_5^6 sp^2

【解析】 (1) NO_3^- 中 N 原子与每个 O 原子各形成 1 个 σ 键,另外, 3 个 O 原子共提供 3 个电子、1 个 N 原子提供 2 个电子,再得到 1 个电子(共 6 个电子)形成大 π 键,可表示为 Π_4^6 。

(2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的结构式为 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}^{2-}$,其中碳氧双键中含一个 σ 键和一个 π 键,碳氧单键、碳碳单键均为 σ 键,故 1 mol $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中存在 $5N_A$ 个 σ 键; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中每个碳氧双键有 2 个离域电子,碳氧单键中的氧原子各提供 2 个离域电子,故 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的大 π 键可表示为 Π_5^8 。

(3)由题意知, $\begin{array}{c} \text{Se} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 分子中的 4 个 C 原子采取 sp^2 杂化,每个 C 原子还有 1 个垂直于杂化轨道的 p 轨道,4 个 p 轨道上共有 4 个电子参与形成大 π 键, Se 采取 sp^2 杂化,垂直于杂化轨道的 1 个 p 轨道上有 2 个电子参与形成大 π 键,故其大 π 键可表示为 Π_5^6 。

第三章 晶体结构与性质

第一节 物质的聚集状态与晶体的常识

- A **【解析】** 物质的聚集状态除了气、液、固三态外,还有液晶态、塑晶态等, A 项错误;物质处于气态时,分子间距离大,分子运动速度快,体系处于高度无序状态, B 项正确;固体很难被压缩,说明固态中的原子或分子相距很近,相对运动较弱, C 项正确;对液态物质而言,粒子间距离比固态中的大一些,相互之间的作用力也比固态中的小一些,使之表现出明显的流动性, D 项正确。
- C **【解析】** 由液晶的定义可知液晶是物质的一种聚集状态,即有液体的流动性,又具有晶体的各向异性, A 正确, C 错误;液晶分子聚集在一起时,其分子间的相互作用很容易受温度、压力和电场的影响,这是液晶的性质,也可以用来解释为什么可以用液晶来制造液晶显示器, B、D 都正确。
- B **【解析】** 切割金属或者进行外科手术,是利用了等离子体高能的特点。
- D **【解析】** 等离子体是由电子、阳离子和电中性粒子组成的整体上呈电中性的物质聚集体, D 错误。
- B **【解析】** 晶体在固态时不能自发形成新的晶体,故 A 错

误;溶质从溶液中析出,可形成有规则几何外形的晶体,故 B 正确;半球形容器中结出的冰是半球形的,不是自发形成的,故 C 错误;玻璃属于非晶体,不具有自范性,由玻璃制成规则的玻璃球不是自发进行的,故 D 错误。

- D **【解析】** 得到晶体的三条途径:①熔融态物质凝固;②气态物质冷却不经液态直接凝固(凝华);③溶质从溶液中析出。 A 选项符合③, B 选项符合②, C 选项符合①。由于玻璃属于非晶体,熔融后再冷却所得到的固体仍为非晶体。
- B **【解析】** 从晶体与非晶体的角度分析,普通玻璃和水晶的根本区别是普通玻璃的基本构成粒子无序排列,水晶的基本构成粒子呈周期性有序排列,所以普通玻璃不是晶体。
- B **【解析】** X 射线衍射实验可以区分晶体和非晶体, A 正确;自然形成的水晶柱是晶体,晶体结构是无隙并置的,从水晶柱上切割下来的粉末依然是晶体, B 错误;不同聚集状态下的分子间距不同,能量不同,相互转化时伴随热量变化, C 正确;液晶具有液体的流动性,在导热性、光学性质等物理性质方面具有类似晶体的各向异性, D 正确。
- C **【解析】** 晶胞是晶体微观空间里的一个基本重复单元, A 正确;在晶体中,晶胞是最小的结构单元,在它的上、下、前、

后、左、右无隙并置地排列着无数晶胞,“无隙”是指相邻晶胞之间没有任何间隙,B正确;晶体中晶胞的排列及取向是完全相同的,C错误;一般来说,晶胞为平行六面体,D正确。

10. C **【解析】** 在该晶胞的顶角和六个面的面心都有一个原子,平均每个晶胞中含有的原子数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

11. B **【解析】** 利用均摊法确定晶体的化学式,位于顶角上的1个原子被8个晶胞占有,位于面心上的1个原子被2个晶胞占有,位于体心上的1个原子被1个晶胞占有,据此计算晶体的化学式。根据晶胞结构可知,碳原子位于该晶胞的体心上,所以该晶胞中含有1个碳原子,镁原子位于顶角,因此该晶胞中镁原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,镍原子位于面心,因此该晶胞中镍原子个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,该晶体的化学式为 MgCNi_3 。

12. C **【解析】** 本题可用均摊法分析所含各种元素的原子个数。X个数为1,Y个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,X与Y的个数比为1:1,化学式为XY,A错误;X个数为 $4 \times \frac{1}{8} + 1 = \frac{3}{2}$,Y个数为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$,X与Y的个数比为3:1,化学式为 X_3Y ,B错误;X个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,Y个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,Z个数为1,X、Y、Z的个数比为1:3:1,化学式为 XY_3Z ,C正确;X个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,Y个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,Z个数为1,X、Y、Z的个数比为1:3:1,化学式为 XY_3Z ,D错误。

13. A **【解析】** 对乙酸晶体进行测定,晶胞中含有4个乙酸分子。

14. B **【解析】** A在顶角、B在上下底面的棱和侧边的棱、C在晶胞内;根据均摊法,晶胞中粒子A的个数为 $6 \times \frac{1}{12} = 0.5$,粒子B的个数为 $6 \times \frac{1}{4} + 3 \times \frac{1}{6} = 2$,粒子C的个数为1,所以A、B、C三种粒子数之比为0.5:2:1=1:4:2。

15. D **【解析】** 固体有晶体和非晶体之分,晶体是内部粒子(原子、离子或分子)在空间按一定规律呈周期性有序排列而构成的具有规则几何外形的固体,如氯化钠固体、水晶、胆矾等都是晶体;非晶体内部粒子的排列相对无序,如玻璃、橡胶、塑料等都是非晶体。

16. B **【解析】** A含M个数为 $\frac{1}{8} \times 4 = \frac{1}{2}$,含N个数为 $\frac{1}{8} \times 4 = \frac{1}{2}$,M与N个数比为 $\frac{1}{2} : \frac{1}{2} = 1 : 1$,化学式为MN,A不符合题意;B含M个数为 $\frac{1}{8} \times 4 + 1 = \frac{3}{2}$,含N个数为 $\frac{1}{2} \times 4 + 2 + \frac{1}{8} \times 4 = \frac{9}{2}$,M与N个数比为 $\frac{3}{2} : \frac{9}{2} = 1 : 3$,化学式为 MN_3 ,B符合题意;C含M个数为 $\frac{1}{8} \times 4 = \frac{1}{2}$,含N个数为

为1,化学式为 MN_2 ,C不符合题意;D含M个数为 $\frac{1}{8} \times 8 +$

$6 \times \frac{1}{2} = 4$,含N个数为4,化学式为MN,D不符合题意。

17. A **【解析】** 由晶胞结构可知,Y位于顶角,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,

Cu位于体内,个数为3,Ba位于棱上,个数为 $8 \times \frac{1}{4} = 2$,O

位于面上和体内,个数为 $10 \times \frac{1}{2} + 2 = 7$,则该化合物的化学式是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,故A错误;由化学式 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 可知,1 mol该化合物中含有1 mol Y、含有3 mol Cu、含有2 mol Ba,故B、C、D正确。

18. A **【解析】** 由该纳米颗粒的结构图可知,表面粒子数为8(顶角)+6(面心)=14,而粒子总数为14+8=22,所以表面粒子数与总粒子数之比为14:22=7:11,A正确。

19. (1)4 (2)ZnS (3)X射线衍射 (4)4

【解析】 元素X位于第四周期,其基态原子的内层轨道全部排满电子,且最外层电子数为2,则核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$,X是Zn。元素Y基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$,则Y是S。(1)在该晶胞中, Zn^{2+} 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。(2)该晶胞中 S^{2-} 的数目也为4,所以该化合物的化学式为ZnS。(3)区分晶体、准晶体和非晶体可用X射线衍射的方法。(4)根据“均摊法”计算,该晶胞中含有的氧原子数为 $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$,再结合化学式 Cu_2O 知,该晶胞中含有4个铜原子。

20. (1)10 吸热 不变 晶体 晶体有固定的熔点,而非晶体没有固定的熔点

(2)各向异性 各向同性 有序

(3)①6 8 6 ②3:1:1 CaTiO_3

【解析】 (1)由图甲知,冰块融化过程持续了10 min,此过程需吸收热量,但温度保持不变,故冰是晶体,有固定的熔点,而非晶体没有固定的熔点,有无固定熔点是区分晶体与非晶体的重要依据。

(2)a为石墨晶体,垂直方向的导电性差而水平方向的导电性强,说明晶体具有各向异性;b图中,水晶属于晶体而玻璃属于非晶体,石蜡熔化后,水晶片上出现椭圆形而玻璃片上出现圆形,说明晶体具有各向异性而非晶体具有各向同性;c说明晶体的内部粒子排列规范有序而非晶体内部粒子排列无序。

(3)①图丙中的8个钛离子处于顶角,12个氧离子处于12条棱的中点上,1个钙离子处于体心位置,以晶胞顶角上的钛离子为例,与之最近的氧离子分布在其所在的棱线上,与之最近的钙离子分布在8个晶胞的体心,与之最近的钛离子分布在与其相邻的6个顶角上,故每个钛离子周围与它最近且距离相等的氧离子有6个、钙离子有8个、钛离子有6个。

②利用均摊法可知,在每个晶胞中钛离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个,氧离子的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个,钙离子个数为 1 个,所以氧、钛、钙的离子个数比是 3 : 1 : 1,该物质的化学式可表示为 CaTiO_3 。

21. (1) LaWN_3 (2) 1 12 (3) $\frac{\sqrt{3}}{2}a \text{ nm}$

【解析】(1)该晶胞中,W 原子数目为 1,N 原子数目为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,La 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,化学式为 LaWN_3 。

(2)每个晶胞中有 La 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$;以顶角某个 La 原子为例,与之最近的 N 原子位于晶胞的面心,与 La 紧邻的 N 个数为 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$ 。(3)La 与 W 之间的最短距离为体对角线的 $\frac{1}{2}$,即 $\frac{\sqrt{3}}{2}a \text{ nm}$ 。

第二节 分子晶体与共价晶体

第 1 课时 分子晶体

1. C 【解析】分子晶体相对于其他晶体来说,熔点、沸点较低,硬度较小,本质原因是晶体内粒子间的相互作用——范德华力及氢键,它们相对于化学键来说都比较弱。
2. C 【解析】HD 是氢气分子,属于单质,不是化合物,故 A 错误; PCl_3 、 CO_2 均属于分子晶体, SiO_2 不属于分子晶体,故 B 错误; H_2SO_4 、 SO_3 、 NH_3 均属于分子晶体,且属于化合物,故 C 正确; CCl_4 、 H_2O_2 属于分子晶体,且是化合物, Na_2S 是离子化合物,不属于分子晶体,故 D 错误。
3. A 【解析】根据提供信息,可以判断 BeCl_2 为分子晶体。 BeCl_2 在熔融态不导电,A 项正确; BeCl_2 溶液由于 Be^{2+} 水解呈酸性,B 项错误; BeCl_2 、 BeBr_2 均为分子晶体,组成和结构相似的分子晶体,相对分子质量越大,熔点越高,则熔点: $\text{BeCl}_2 < \text{BeBr}_2$,C 项错误; BeCl_2 与 AlCl_3 性质相似,由 AlCl_3 能与 NaOH 溶液反应可以类推 BeCl_2 能与 NaOH 溶液反应,D 项错误。
4. B 【解析】 CH_4 中 C 采用 sp^3 杂化, CO_2 中 C 采用 sp 杂化, CO_2 键角为 180° , CH_4 键角为 $109^\circ 28'$,A 错误;干冰、 CH_4 都由分子构成,其晶体都是分子晶体,B 正确; CO_2 是直线形分子, CH_4 是正四面体形分子,它们都是含极性键的非极性分子,C 错误;根据分子筛网孔径和气体分子直径,乙烯分子直径大于 CH_4 ,故不能透过分子筛网,D 错误。
5. A 【解析】水的稳定性与 O—H 共价键有关,与氢键无关,A 错误; CO_2 是由极性键形成的非极性分子,B 正确;水和冰中都含有氢键,C 正确;分子晶体中可能有共价键,也可能不存在共价键,如由稀有气体分子形成的晶体中不存在共价键,但分子晶体中均存在范德华力,D 正确。
6. C 【解析】 CH_4 的 VSEPR 模型为正四面体形, H_2O 的 VSEPR 模型是四面体形,A 项错误;甲烷分子与构成“笼子”

的水分子间不能形成氢键,B 项错误;可燃冰属于分子晶体,C 项正确; H_2O 的键角为 105° ,而 CH_4 的键角为 $109^\circ 28'$,D 项错误。

7. D 【解析】冰晶胞内水分子间主要以氢键结合,A 项错误;由冰晶胞的结构可知,每个冰晶胞平均占有的水分子个数为 $4 + \frac{1}{8} \times 8 + 6 \times \frac{1}{2} = 8$,B 项错误;水分子间的氢键具有方向性和饱和性,但氢键不属于化学键,C 项错误;冰中氢键的作用力为 $18.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,1 mol 冰中含有 2 mol 氢键,而常见的冰的熔化热为 $336 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,也可写为 $6.048 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明冰变为液态水时只是破坏了一部分氢键,液态水中仍存在氢键,D 项正确。
8. D 【解析】甲烷、HI 晶体均属于分子晶体,A 项错误;甲烷晶体属于分子晶体,熔化时只需要破坏分子间作用力,不需要破坏共价键,B 项错误;C 的非金属性比 Si 强,所以 SiH_4 分子的稳定性弱于甲烷,C 项错误;根据晶胞的结构可知,以晶胞中上底面面心的甲烷分子为研究对象,与它最近且等距的甲烷分子分布在顶层顶角、下层面心、上层面心,所以每个面上的甲烷分子周围与它最近且等距的甲烷分子有 $4 \times 3 = 12$ 个,D 项正确。
9. D 【解析】 PCl_3 中含有的 P—Cl 共价键属于极性键,中心 P 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$,含 1 个孤电子对,为三角锥形结构,属于极性分子,故 A 错误; NH_3 易液化是由于 NH_3 分子间形成氢键,故 B 错误;白磷晶胞中含有磷原子数为 $4 \times (8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}) = 16$,故 C 错误;由白磷晶胞结构图可知,与晶胞顶角距离最近且相等的白磷分子有 3 个,分别位于 3 个面心,为 2 个晶胞所共用,而晶胞顶角上的白磷分子为 8 个晶胞所共用,则晶体中与 1 个 P_4 分子紧邻的 P_4 分子数为 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$,故 D 正确。
10. C 【解析】分子晶体的稳定性与化学键有关,共价键越强,稳定性越大,而分子间作用力只影响物质的物理性质,故 A 错误;稀有气体形成的分子晶体,不含有共价键,故 B、D 错误;冰和 Br_2 都是由分子构成的分子晶体,故 C 正确。
11. D 【解析】 C_{60} 、 I_2 均为分子晶体,气化或升华时均克服范德华力,A 错误;乙酸分子间可形成氢键,其熔点比甲酸甲酯高,B 错误; HCl 是共价化合物,溶于水时,破坏共价键,C 错误。
12. B 【解析】分子晶体中分子之间以分子间作用力相结合,而分子间作用力较弱,克服分子间作用力所需能量较低,故分子晶体的熔点、沸点较低。表中的 MgCl_2 、 NaCl 、 CaCl_2 的熔点、沸点较高,不属于分子晶体, AlCl_3 、 SiCl_4 的熔点、沸点较低,应为分子晶体,所以 B 项正确。
13. A 【解析】分子晶体中一定存在分子间作用力,可能存在共价键(如水分子),也可能不存在共价键(如稀有气体分

子),A项正确;水是一种非常稳定的化合物,属于其化学性质的表现,而水中存在氢键会导致沸点升高,与稳定性无关,B项错误; CO_2 晶体是由二氧化碳分子之间通过范德华力结合构成的分子晶体,C项错误;一般情况下,同一主族气态氢化物的相对分子质量越大其沸点越高,但HF中含有氢键,题述四种氢化物中HF的沸点最高,D项错误。

14. D 【解析】液态水中因分子间氢键的存在使水分子发生缔合,A错误;虽然 H_2SO_4 为强电解质,但是硫酸晶体是分子晶体,不能导电,B错误;冰中1个 H_2O 分子可通过氢键与4个水分子相连,一个氢键为两个水分子所共有,所以冰中 H_2O 分子与氢键数目之比为1:2,C错误;氢键有方向性,所以液态水结成冰时水分子之间的空隙变大,故其体积会变大,D正确。

15. B 【解析】第四组物质中 H_2O 的沸点最高,是因为 H_2O 分子之间可以形成氢键,A不正确;Se和Br同为第四周期元素,Br的非金属性较强,故气态氢化物的稳定性 $\text{HBr} > \text{H}_2\text{Se}$,B正确;第三组物质(物质的量相等)溶于水后,HF溶液的酸性最弱,C不正确;第一组物质是分子晶体,但分子中不一定含有共价键,如稀有气体分子中无共价键,D不正确。

16. D 【解析】由于 SiCl_4 与 CCl_4 结构相似,因此在性质上也具有相似性,所以 SiCl_4 是由极性键构成的非极性分子; SiCl_4 晶体是分子晶体,由于 SiCl_4 的相对分子质量大于 CCl_4 的相对分子质量,因此其范德华力强,沸点高于 CCl_4 ,在常温常压下可能为液体。

17. D 【解析】小分子团水仍是以分子为基本单位构成的聚集体,所以分子结构并没有改变,分子中的氢氧键并没有缩短,化学性质更不会改变;它改变的是分子间的结构,分子间作用力增强,物理性质改变。

18. B 【解析】“可燃冰”是一种晶体,晶体中平均每46个 H_2O 分子构建8个笼,每个笼内可容纳1个 CH_4 分子或1个游离 H_2O 分子。若晶体中每8个笼只有6个容纳了 CH_4 分子,另外2个笼被游离的 H_2O 分子填充,因此6个笼中有6个甲烷分子,水分子有 $46+2=48$ 个,则“可燃冰”平均分子组成可表示为 $6\text{CH}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$,即 $\text{CH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;答案选B。

19. C 【解析】Xe和F之间形成的是极性键,根据 XeF_4 的结构示意图可知,该分子为平面正方形结构,正电中心和负电中心重合,所以该分子是由极性键构成的非极性分子,A项正确; XeF_2 晶体是由 XeF_2 分子通过范德华力构成的分子晶体,B项正确;根据 XeF_2 晶体的晶胞结构可知, XeF_2 晶胞中含有 XeF_2 分子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,C项错误;根据 XeF_2 晶体的晶胞结构可知,立方体体心的 XeF_2 与每个顶角的 XeF_2 之间的距离相等且最近,该距离为晶胞体对角线长的一半,即 $\frac{\sqrt{3}a}{2}$,D项正确。

20. (1)X、Y、Z、W (2)① $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ ② CS_2 CO_2

③ CO_2 分子间作用力较弱,升华时克服分子间作用力,吸收环境的热量,使周围温度降低

【解析】(1)分子晶体的熔点、沸点一般比较低,硬度较小,固态或液态时不导电。M的熔点高,肯定不是分子晶体;N是金属钠的性质;X、Y、Z、W均为分子晶体。

(2)①离顶角的 CO_2 分子最近的是面心的 CO_2 分子,二者的距离为面对角线长的一半,即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm。② CO_2 、 CS_2 都是分子晶体, CS_2 的相对分子质量大于 CO_2 ,分子间作用力大于 CO_2 ,沸点高于 CO_2 。③ CO_2 分子以分子间作用力结合形成固态干冰,由于分子间作用力弱,干冰易从固态直接升华变为气态,且破坏分子间作用力时需要从环境吸收热量,从而使周围温度降低,所以干冰可作制冷剂。

21. (1)BE (2)①V(或角) ②4 ③8

【解析】(1)晶胞中的1个小球代表的是1个甲烷分子,并不是1个C原子,A错误;分析该甲烷晶胞,位于顶角的任意一个甲烷分子与其距离最近的甲烷分子有3个,故与1个甲烷分子紧邻的甲烷分子有 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$ 个,B正确; CH_4 是分子晶体,熔化时克服范德华力,C错误;该晶胞中甲烷分子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,D错误; CH_4 分子为正四面体形结构,C原子位于正四面体的中心,结构对称, CH_4 是非极性分子,E正确。

(2)①根据价层电子对互斥模型,水分子中O的价层电子对数为4,孤电子对数为2,所以水分子的空间结构为V形(或角形)。②观察题图所示晶体结构可知,每个水分子与周围4个水分子以氢键结合。③每个冰晶胞平均含有的水分子数为 $4 + 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 8$ 。

第2课时 共价晶体

1. D 【解析】共价晶体中原子之间通过共价键相连,而共价键具有方向性和饱和性,所以共价晶体中,原子不遵循紧密堆积原则,A正确;共价晶体在微观空间里没有单独的分子,B正确;由于共价键三维骨架结构的存在,共价晶体的熔点和硬度很高,C正确;共价晶体在熔化时破坏共价键,D错误。

2. B 【解析】 AlON 和石英均属于共价晶体,只含有共价键,A、D项正确; AlON 属于共价晶体,只含有共价键,熔融时不导电,电解时不能得到Al,B项错误; AlON 中O元素为-2价,Al元素为+3价,所以N元素为-1价,C项正确。

3. B 【解析】碳、氮原子结合成的碳氮化合物比金刚石更坚硬,说明该化合物为共价晶体,由共价键形成三维骨架结构,A错误;由于原子半径: $\text{N} < \text{C}$,原子半径越小,共价键的键长越短,则键能越大,所以碳氮化合物比金刚石更坚硬,B正确;共价晶体的熔点、沸点和硬度与共价键的键能有关,与电子数的多少无关,C错误;碳、氮的单质的化学性质均不活泼,与两种元素形成的化合物的性质无关,D错误。

4. C 【解析】由图可知,碳化硅中只含有碳硅极性键,A 正确;由碳化硅也叫金刚砂,硬度大,具有耐热性可知,碳化硅为熔点高、硬度大的共价晶体,D 正确;碳化硅和金刚石都是共价晶体,碳化硅中碳硅键的键长大于金刚石中碳碳键,键能小于金刚石中碳碳键,所以碳化硅的熔点比金刚石低,B 正确;由图可知,碳化硅中,1 个硅原子与 4 个碳原子形成碳硅极性键,所以 1 mol 碳化硅中含 4 mol 碳硅键,C 错误。
5. D 【解析】由方英石结构示意图知,方英石晶体中存在 SiO_4 的结构单元,A 项错误;1 mol Si 形成 4 mol Si—O,B 项错误;题图所示的结构单元实际占有的硅原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$,C 项错误;方英石晶体中存在 SiO_4 的结构单元,说明 O—Si—O 之间的夹角为 $109^\circ 28'$,D 项正确。
6. A 【解析】由二氧化硅晶体的空间结构图可以看出,1 个硅原子与周围 4 个氧原子形成了 4 个 Si—O,故 1 mol SiO_2 晶体中含有的 Si—O 为 4 mol,A 项错误; SiO_2 晶体中,硅原子与氧原子的个数比为 1:2,B 项正确;通过上述分析可知,在 SiO_2 晶体中,硅原子与氧原子最外层都达到了 8 电子稳定结构,C 项正确;由结构图可以看出,晶体中最小环上的原子数为 12,其中包括 6 个硅原子和 6 个氧原子,D 项正确。
7. B 【解析】 SiCl_4 是分子晶体, Si_3N_4 是共价晶体,A 项错误; Si_3N_4 是共价晶体,是三维骨架结构,B 项正确; Si_3N_4 中一个 Si 周围有 4 个 N,1 个 N 周围有 3 个 Si,C 项错误; SiCl_4 是分子晶体,在熔化过程中克服的是分子间作用力,化学键不断裂,D 项错误。
8. D 【解析】金刚石中每个碳原子形成 4 个 C—C,金刚石中碳原子采取 sp^3 杂化,石墨烯为平面结构,每个碳原子形成 3 个碳碳 σ 键,碳原子上没有孤电子对,石墨烯中碳原子采取 sp^2 杂化,A 项正确;金刚石、石墨、 C_{60} 和石墨烯是碳元素形成的不同单质,互为同素异形体,B 项正确;金刚石、石墨、 C_{60} 和石墨烯是碳元素形成的不同单质,四种物质完全燃烧后的产物都是 CO_2 ,C 项正确;石墨不属于分子晶体, C_{60} 属于分子晶体,石墨和 C_{60} 的晶体类型不同,D 项错误。
9. B 【解析】金刚石晶体和二氧化硅晶体均为共价晶体,都含共价键,故 A 正确;冰融化的过程为物理变化,只是破坏氢键和范德华力,不破坏共价键,故 B 错误;冰和干冰的晶体类型相同,均为分子晶体,均具有自范性,故 C 正确;干冰晶体中,1 个 CO_2 分子周围有 12 个紧邻的 CO_2 分子,位于相互垂直的 3 个平面上,故 D 正确。
10. C
11. C 【解析】由磷化硼的晶胞结构可知,P 位于晶胞的顶角和面心,数目为 $\frac{1}{8} \times 8 + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,B 位于晶胞内,数目为 4,故磷化硼的化学式为 BP,A 项错误;磷化硼属于共价化合物,熔融状态下不能导电,B 项错误;由磷化硼是一种超硬耐磨涂层材料可知,磷化硼晶体属于共价晶体,C 项正确;磷化硼晶体为共价晶体,熔化时需克服共价键,D 项错误。
12. B 【解析】由题给信息, β -氮化碳是超硬新材料,符合共价晶体的典型物理性质,A 项正确;氮元素的电负性大于碳元素的电负性,所以 β -氮化碳中氮元素显 -3 价,碳元素显 +4 价,B 项错误;晶体结构模型中虚线部分是晶体的最小结构单元,顶角的原子有 $\frac{1}{4}$ 被该结构单元占有,边上的原子有 $\frac{1}{2}$ 被该结构单元占有,C 原子数为 $4 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} = 3$,N 原子数为 4,可得晶体的化学式为 C_3N_4 ,C 项正确;由题图可知,每个碳原子与四个氮原子相连,每个氮原子与三个碳原子相连,故 D 项正确。
13. D 【解析】因为 AlN、GaN 的成键结构与金刚石结构相似,则均为共价晶体,由于 Al 原子的半径小于 Ga,N—Al 的键长小于 N—Ga,则 N—Al 的键能较大,键能越大则其对应的共价晶体的熔点越高,故 GaN 的熔点低于 AlN,A 正确;不同种元素的原子之间形成的共价键为极性键,故两种晶体中所有化学键均为极性键,B 正确;金刚石中每个 C 原子形成 4 个共价键(即 C 原子的价层电子对数为 4),C 原子无孤电子对,故 C 原子均采取 sp^3 杂化,由于 AlN、GaN 与金刚石结构相似,则其晶体中所有原子均采取 sp^3 杂化,C 正确;基态铝原子只有 1 个未成对电子,D 错误。
14. C 【解析】HF、HCl、HBr、HI 的热稳定性依次减弱,是因为氢原子和卤素原子间共价键的键能依次减小,与键能有关,①不符合题意; NH_3 易液化是指氨气的物理性质,而键能是指化学性质,氨气易液化是因为氨气分子之间形成氢键,与键能无关,②符合题意; F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的熔、沸点逐渐升高,是因为卤素单质分子间作用力依次增大,与键能无关,③符合题意; H_2S 的熔、沸点小于 H_2O 的熔、沸点,是因为水分子之间形成氢键,氢键要大于范德华力,但氢键不属于化学键,与化学键的键能无关,④符合题意;这三种物质都是共价晶体,其中碳原子半径小于硅原子半径,则键能: $\text{C—C} > \text{C—Si} > \text{Si—Si}$,晶体硅、SiC、金刚石的硬度依次增大,和键能有关,⑤不符合题意。
15. D 【解析】同素异形体的研究对象是单质, CO_2 是化合物,故 A 错误;二氧化碳的共价晶体和二氧化碳的分子晶体属于不同物质,所以在一定条件下, CO_2 的共价晶体转化为 CO_2 的分子晶体是化学变化,故 B 错误;二氧化碳的分子晶体和二氧化碳的共价晶体的构成微粒不同,空间结构不同,所以其物理性质和化学性质不同,故 C 错误;利用知识迁移的方法分析,把二氧化硅结构中的硅原子替换成碳原子,在二氧化碳的共价晶体中,每个 C 原子结合 4 个 O 原子,每个 O 原子跟 2 个 C 原子结合,故 D 正确。
16. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ GaAs 共价晶体
(2) C_3N_4 C_3N_4 与金刚石都是共价晶体,C—N 键长比 C—C 键长小,键能大 (3) 共价 (4) sp^3 4
【解析】(1) Ga 与 Al 同主族,位于第四周期第 III A 族,其基

态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$ 。Ga 最外层有 3 个电子,As 最外层有 5 个电子,两者组成化合物的化学式为 GaAs ,由于 Ga 和 As 组成的物质是半导体材料,可能属于共价晶体。(2)该晶胞中含 C 原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} = 3$,N 原子数为 4,故该晶体的化学式为 C_3N_4 。由于 C—N 键长比 C—C 键长小,键能大,所以金刚石的硬度比 C_3N_4 的小。(4)每个 Ga 与 4 个 N 形成共价键,这四个 N 构成正四面体结构;每个 N 与 4 个 Ga 通过共价键结合,这四个 Ga 构成正四面体结构,所以氮化镓中氮、镓原子的杂化方式均为 sp^3 。

17. (1)共价晶体 $12 \frac{4 \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$

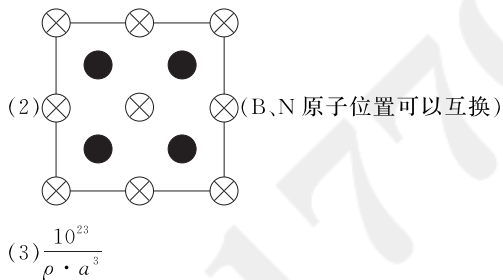
(2)4 正四面体

【解析】(1)金刚砂(SiC)的摩氏硬度为 9.5,硬度大,属于共价晶体;每个碳原子连接 4 个硅原子,每个硅原子连接 4 个碳原子,每个碳原子周围最近的碳原子数目为 12;该晶胞中 C 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,Si 原子个数为 4,晶胞边长为 $a \times 10^{-10} \text{ cm}$,体积 $V = (a \times 10^{-10} \text{ cm})^3$,密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{4 \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}。$$

(2)根据硅晶体结构可知,在 GaN 晶体中,每个 Ga 原子与 4 个 N 原子相连,与同一个 Ga 原子相连的 N 原子构成的空间结构为正四面体。

18. (1)B—N 的键长大于 C—C,键能小于 C—C,导致立方氮化硼的熔点比金刚石的低



【解析】(2)立方氮化硼的结构与金刚石相似,若 B 原子处于晶胞内部,则 N 原子处于晶胞顶角与面心,投影时顶角 N 原子投影形成正方形,四个侧面面心 N 原子投影在正方形四个边的中心,上下底面面心 N 原子投影在正方形的中心,B 原子投影在正方形内部(且处于 4 个均分正方形的中心)。

(3)立方氮化硼晶胞中 B 原子数目为 4、N 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,晶胞质量为 $\frac{4 \times (11+14)}{N_A} \text{ g} = (a \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \times \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,解得 $N_A = \frac{10^{23}}{\rho \cdot a^3}。$

第三节 金属晶体与离子晶体

第 1 课时 金属键与金属晶体

1. D **【解析】**金属晶体由金属阳离子和自由电子构成,D 项符

合题意。

2. D **【解析】**金属晶体中虽然存在阳离子,但没有阴离子,A 错误;金属晶体的形成是因为晶体中存在金属阳离子与自由电子之间的相互作用,B 错误;价电子数多的金属元素的金属性不一定强,如 Fe 的价电子数比 Na 多,但 Fe 的金属性却没有 Na 的强,C 错误;含有金属元素的离子不一定是阳离子,如 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 是阴离子,D 正确。

3. D **【解析】**同主族元素从上到下金属性逐渐增强,金属性 $\text{Ga} > \text{Al}$,A 错误;二者都是金属晶体,离子半径 $\text{Ga}^{3+} > \text{Al}^{3+}$,故金属 Al 中的金属键更强,则铝的熔点比镓高,B 错误;同主族元素从上到下原子半径递增,铝的原子半径比镓小,C 错误;铝镓合金与水反应,镓未参加反应,实际上是铝和水反应生成氧化铝,可以回收氧化铝以冶炼铝,D 正确。

4. A **【解析】**金属晶体的熔、沸点与金属键的强弱有关,金属阳离子的半径越小,所带电荷数越多,金属键越强,晶体的熔、沸点越高。

5. D **【解析】**金属内部有自由电子,当有外加电压时电子定向移动,因此金属可以导电,A 正确;金属内部的自由电子受热后运动速率增大,与金属离子碰撞频率增大,传递了能量,故金属有良好的导热性,B 正确;当金属晶体受到外力作用时,晶体中的各原子层发生相对滑动而不断裂,所以表现出良好的延展性,C 正确;金属一般具有银白色光泽是由于金属键中的自由电子在吸收可见光以后,发生跃迁,成为高能态,然后又回到低能态,把多余的能量以可见光的形式释放出来,所以金属一般具有银白色光泽与金属键有关系,D 错误。

6. C **【解析】**金属晶体的导热是由于晶体内部自由电子与金属阳离子的碰撞,能用金属晶体结构加以解释,即能用金属键理论加以解释,A 不符合题意;金属有延展性,加工易变形,发生形变时,自由电子仍然可以在金属阳离子之间移动,不会使金属断裂,能用金属晶体结构加以解释,即能用金属键理论加以解释,B 不符合题意;金属易锈蚀与金属晶体结构无关,与化学性质有关,金属的化学性质比较活泼,容易被空气中的氧气氧化,故金属易锈蚀不能用金属键理论加以解释,C 符合题意;构成金属晶体的粒子为金属阳离子和自由电子,在外加电场作用下电子可发生定向移动,故能导电,能用金属晶体结构加以解释,即能用金属键理论加以解释,D 不符合题意。

7. C **【解析】**延展性和自由电子有关,金属发生形变时,自由电子与金属阳离子之间的相互作用依然存在,使金属不会断裂,故 A 有关;在电场的作用下,自由电子定向移动形成电流,使金属能够导电,故 B 有关;密度大小与自由电子无关,密度大小取决于原子之间的距离、原子的大小等,故 C 无关;温度高的区域内自由电子的能量增大,运动速率加快,与金属离子的碰撞频率增加,自由电子把能量传递给金属离子,从而具有导热性,故 D 有关。

8. C **【解析】**钠钾合金以金属键相结合,钠钾合金的导热性是由于晶体内部自由电子与金属阳离子的碰撞,主要由于钠钾

补了金属阳离子之间的空隙,所以一般情况下合金的延展性比纯金属弱,硬度比纯金属大,D项错误。

16. A 【解析】晶体结构(a)中所含原子个数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$, 晶体结构(b)中所含原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, 晶体结构(c)中所含原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

17. C 【解析】该晶胞中含 Hg 个数为 $4 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Ge 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, Sb 个数为 8, 则 X 的化学式为 GeHgSb_2 , 故 A 正确; 以右侧面的 Hg 分析, 与 Hg 距离最近的 Sb 的数目为 4, 故 B 正确; 若晶胞中原子 1 的坐标为 $(0, 0, 0)$, 则原子 2 在上面那个立方体的体对角线的四分之一处, 其 z 轴坐标为 $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{4} = \frac{5}{8}$, 则其坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})$, 故 C 错误; 设 X 的最简式的相对分子质量为 M_r , 则 X

晶体的密度为 $\frac{\frac{M_r}{N_A} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4}{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^2 \times c \times 10^{-7} \text{ cm}} = \frac{4M_r \times 10^{21}}{N_A a^2 c} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 故 D 正确。

18. D 【解析】由均摊法可知,甲中 Al 原子个数为 $4 \times \frac{1}{6} + 1 = \frac{5}{3}$, Ti 原子个数为 $8 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 \times \frac{1}{3} + 1 = \frac{11}{3}$, Al 与 Ti 原子个数比为 5 : 11, 故 A 错误; Ti 是 22 号元素, 基态 Ti 原子的价层电子排布为 $3d^2 4s^2$, 含有 2 个未成对电子, 故 B 错误; 图乙中以体心铬原子为例, 与之距离最近的铬原子共有 8 个, 故 C 错误; 由图乙可知, 该晶胞含有 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个 Cr 原子, 且晶胞中体对角线上的 3 个原子紧密相邻, 已知铬的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 阿伏伽德罗常数的值为 N_A , 设 Cr 原子半径为 r , 晶胞的体积为 $\frac{2 \times 52}{N_A \rho} \text{ cm}^3$, 晶胞棱长为 $\sqrt[3]{\frac{2 \times 52}{N_A \rho}} \times 10^{10} \text{ pm} = \sqrt{\frac{(4r)^2}{3}}$, 则铬原子的半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{2 \times 52}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$, 故 D 正确。

19. (1) $12 \quad 3d^{10} 4s^1$
- (2) ①

↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

 $3d$

↑	↑
---	---

 $4s$ ② $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
- ③ $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{64 \times 3 + 59}{N_A \cdot d}}$

【解析】(1)Cu 原子处于顶角与面心,顶角 Cu 原子与经过该顶角的面心 Cu 原子紧邻,每个顶角为 8 个晶胞共用,每个面为 2 个晶胞共用,则晶胞中 Cu 原子配位数 = $\frac{1}{2} \times 3 \times 8 = 12$;Cu 是 29 号元素,处于第四周期第 I B 族,其基态原子的价层电子排布为 $3d^{10}4s^1$ 。

(2)①Ni 为 28 号元素,基态 Ni 原子的价层电子排布为 $3d^8 4s^2$,其价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & & 4s \\ \hline \end{array}$ 。

②若 A 处 Ni 原子的坐标参数为 $(0,0,1)$,B 处 Cu 原子位于底面的中心,则该 Cu 原子的坐标参数为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 。

③白铜晶胞中铜原子在面心,镍原子在顶角,根据均摊法计算,晶胞中铜原子个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,镍原子的个数为

$8 \times \frac{1}{8} = 1$;该晶体的组成为 Cu_3Ni ,密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,设

N_A 为阿伏伽德罗常数的值,根据密度公式 $\rho = \frac{m}{V}$,可得

$d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{64 \times 3 + 59}{N_A \cdot a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,则晶胞参数 $a \text{ cm} =$

$\sqrt[3]{\frac{64 \times 3 + 59}{N_A \cdot d}} \text{ cm}$,铜镍原子间最短距离为面对角线长度的一半,即

$\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{64 \times 3 + 59}{N_A d}} \text{ cm}$ 。

20. (1)3:1 金属键

(2) $AuCu_3H_8$

(3)4

(4) $\frac{\sqrt{3}a}{4} \text{ cm}$ 4:3

(5) $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{68 \times 4}{\rho N_A}} \times 10^{10}$

【解析】(1)一种铜金合金晶体具有面心立方最密堆积结构(CO_2 晶体结构),在晶胞中 Cu 原子处于面心,Au 原子处于顶角,则晶胞中 Cu 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,Au 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,则该合金中 Cu 原子与 Au 原子数量之比为 3:1,该合金属于金属晶体,构成粒子之间的作用力为金属键。

(2)上述晶体具有储氢功能,氢原子可进入由 Cu 原子与 Au 原子构成的四面体空隙中。若将 Cu 原子与 Au 原子等同看待,根据该晶体储氢后的晶胞结构图,则晶胞中有 8 个氢原子,该晶体储氢后的化学式应为 $AuCu_3H_8$ 。

(3)立方 BP(磷化硼)的晶胞结构如图乙所示,B 原子位于顶角和面心,则晶胞中 B 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

(4)铁有 δ 、 γ 、 α 三种同素异形体, δ -Fe 晶胞参数为 $a \text{ cm}$,该晶胞中体对角线长度为四倍的铁原子半径,即 $4r = \sqrt{3}a \text{ cm}$,则铁原子半径为 $r = \frac{\sqrt{3}a}{4} \text{ cm}$; δ -Fe 晶胞中铁原子的配位数为 8, α -Fe 晶胞中铁原子的配位数为 6, δ 、 α 两种晶胞中铁原子的配位数之比为 4:3。

(5)该晶胞中铁原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,碳原子个数为

$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,若晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

$\frac{68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \times 4$
 $\frac{68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \times 4 = \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,则晶胞体积为 $V =$

$\frac{68 \times 4}{\rho N_A} \text{ cm}^3$,晶胞参数为 $\sqrt[3]{\frac{68 \times 4}{\rho N_A}} \text{ cm} = \sqrt[3]{\frac{68 \times 4}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,

晶胞中最近的两个碳原子的距离为面对角线长度的一半,即

$\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{68 \times 4}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

第 2 课时 离子晶体 过渡晶体与混合型晶体

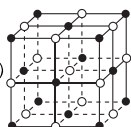
1. A **【解析】**离子晶体中的构成粒子是阴、阳离子,故①正确;离子晶体中阴、阳离子间的静电作用称为离子键,故②正确;离子晶体中粒子间的作用包括吸引力和排斥力,故③错误;离子晶体一定含离子键,可能含共价键,如 NaOH 既有离子键,又有共价键,故④错误。

2. C **【解析】**离子半径: $Br^- > Cl^- > F^-$,离子半径越小,所带电荷数越大,离子键越强,故 A 正确;离子半径: $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$,离子所带电荷数相同时,离子半径越大,键能越小,硬度越小,故 B 正确;离子半径: $Na^+ > Mg^{2+}$,离子半径越小,电荷越多,离子键越强,则熔点越高,故 C 错误;CsCl 中 1 个 Cl^- 周围等距离且最近的 Cs^+ 有 8 个,NaCl 中 1 个 Cl^- 周围等距离且最近的 Na^+ 有 6 个,故 D 正确。

3. B **【解析】** CH_3COONa 为离子晶体,C 与 C 之间形成非极性共价键,C 和 H、C 和 O 之间形成极性共价键,①符合题意;KOH 为离子晶体,H 与 O 之间形成极性共价键,②符合题意;金刚石属于共价晶体,C 与 C 之间形成非极性共价键,③不符合题意; CH_3CH_2OH 为共价化合物,属于分子晶体,C 和 H、C 和 O、H 和 O 之间形成极性共价键,C 与 C 之间形成非极性共价键,④不符合题意; $CaCl_2$ 为离子晶体,只有离子键,没有共价键,⑤不符合题意。

4. D **【解析】**离子晶体的熔点由离子键强度决定,离子所带电荷数越大,离子键越强;电荷数相同时,异性离子间最小核间距越大,离子键越弱,离子键越强熔点越高,故由题意可知:熔点由高到低的顺序是 $EF > AB > CD$ 。

5. B **【解析】**离子化合物一般熔点较高,所以不能据此判断为离子化合物,A 错误; $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $SnCl_4$ 的熔点较低,它们为分子晶体,而不是离子化合物,B 正确;如果 $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $SnCl_4$ 是共价化合物,它们在水溶液中水的作用下也会电离出氯离子和金属离子,与 HNO_3 酸化的 $AgNO_3$ 溶液反应,产生白色沉淀,C 错误;分子晶体溶于水后也可发生电离而导电,如 HCl 能电离产生 Cl^- ,不能根据溶液是否导电判断是否为离子化合物,应根据熔融状态下该化合物能否导电,若能导电,则为离子化合物,若不能导电,则为共价化合物,D 错误。

6. (1)  (答案不唯一,合理即可) (2)12

(3)4 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ 4 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ [答案不唯一,只

要与第(1)问对应即可] (4) $\sqrt{2} \times \sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}}$

【解析】(2)由 NaCl 晶体结构示意图可知,与 Na^+ 最接近且距离相等的 Na^+ 共有 12 个。

(4)设 Cl^- 与 Na^+ 的最近核间距为 a cm,则两个最近的 Na^+ 的核间距为 $\sqrt{2}a$ cm,晶胞边长为 $2a$ cm,由密度公式可知,

$$\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4M \text{ g}}{N_A \times (2a \text{ cm})^3}, \text{ 则 } a = \sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}}, \text{ 所以两个 } \text{Na}^+$$

的最小核间距为 $\sqrt{2} \times \sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}} \text{ cm}$ 。

7. B **【解析】**石墨属于混合型晶体,A 项错误; SiO_2 属于过渡晶体,但一般按共价晶体来处理,B 项正确;大多数含有离子键的晶体不是典型的离子晶体,而是过渡晶体,C 项错误;第三周期前四种元素的氧化物为过渡晶体,离子键的百分数小于 100%, Na_2O 晶体中离子键的百分数为 62%,D 项错误。

8. C **【解析】**石墨烷不是单质,A 错误;石墨烯和石墨的化学性质相同,物理性质不同,B 错误;四种晶体都是非金属元素形成的晶体,化学键只有共价键,C 正确;只有金刚石是共价晶体,D 错误。

9. C

10. D **【解析】**由题给结构可知,高温高压并有催化剂存在时,石墨转化得到的物质 B 为金刚石。键长:金刚石 $>$ 石墨,则键能:金刚石 $<$ 石墨,键能越大,键越牢固,物质越稳定,石墨更稳定,A 项正确;石墨和金刚石互为同素异形体,石墨转化为金刚石的过程涉及旧化学键的断裂和新化学键的形成,是化学变化,B 项正确;金刚石的结构是共价键三维骨架结构,属于共价晶体,其硬度比石墨的大,C 项正确;石墨中的 C 采取 sp^2 杂化,键角是 120° ,金刚石中的 C 采取 sp^3 杂化,键角是 $109^\circ 28'$,D 项错误。

11. B **【解析】**与 K^+ 距离相等且最近的 O_2^- 共有 6 个,这 6 个 O_2^- 构成正八面体, K^+ 位于正八面体中心,故 A 错误、B 正确;与 K^+ 距离相等且最近的 K^+ 有 12 个,故 C 错误;若 O_2^- 位于晶胞棱心和体心,数目为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,则 K^+ 位于顶角和面心,数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,即 KO_2 晶胞中含有的 K^+ 和 O_2^- 粒子数均为 4 个,故 D 错误。

12. (1)①共价 共价键 ②Si—Si 键长大于 Si—O 键长,Si—Si 键能小于 Si—O 键能 ③硼晶体大于硅晶体

(2)金属键 ①②③④ 电子气

(3)HF 分子间能形成氢键,其熔化时需要消耗的能量更多(只要答出 HF 分子间能形成氢键即可)

(4)②④ (5) $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl}$ MgO 晶体为离子晶体,由于 $r(\text{Mg}^{2+}) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Rb}^+)$, $r(\text{O}^{2-}) < r(\text{Cl}^-)$,且 Mg^{2+} 、 O^{2-} 所带电荷数多,故 MgO 的离子键强于 NaCl、KCl、RbCl,熔点最高

【解析】(1)A 组由非金属元素组成,熔点偏高,属于共价晶

体,熔化时需破坏共价键。由共价键形成的共价晶体中,原子半径小的键长短,键能大,晶体的熔、沸点高,硬度大。

(2)B 组都是金属,存在金属键,具有金属晶体的性质,可以用“电子气理论”解释相关物理性质。

(3)C 组卤化氢晶体属于分子晶体,HF 的熔点高于 HCl,是由于 HF 分子之间形成氢键。

(4)D 组是离子化合物,熔点高,具有离子晶体的性质。

(5)离子键与离子所带电荷数和离子半径有关,电荷数越多,离子半径越小,离子键越强,晶体熔点越高。

13. (1)①共价键 范德华力 混合型

②六 120° $2:3$ $1.5N_A$

(2)①bc ②平面三角形 层状结构中没有自由移动的电子 ③ sp^3 高温、高压

【解析】(1)①石墨层内碳原子之间形成共价键,层间通过范德华力结合在一起,且石墨有类似金属晶体的导电性,属于混合型晶体。

②石墨烯是单层石墨,碳原子为 sp^2 杂化,其中最小的环上有六个碳原子,为六元环状结构;环中碳碳键的键角为 120° ;每个碳原子形成三个碳碳键,每个碳碳键被两个碳原子共用,故每个环内碳原子与 C—C 的比值为 $2:3$;由于每个碳原子形成三个碳碳键,每个碳碳键被两个碳原子共用,则每个碳原子平均含有 1.5 个碳碳键,故 12 g 石墨烯含 σ 键的数目为 $1.5N_A$ 。

(2)①立方相氮化硼只含有 σ 键,a 错误;六方相氮化硼质地软,是由于其层间作用力为范德华力,作用力小,b 正确;B、N 均为非金属元素,两者形成的化学键为共价键,c 正确;立方相氮化硼属于共价晶体,d 错误。②观察六方相氮化硼的晶体结构可知,层内每个硼原子与相邻 3 个氮原子构成平面三角形。硼原子的最外层电子全部成键,N 原子最外层的 3 个单电子全部成键,还有 1 个孤电子对,但由于 N 的电负性远大于 B,使得氮原子核对电子的吸引力远大于硼原子,因此孤电子对都被束缚在 N 的 p 轨道,电子变得不可以自由移动,故不能导电。③立方相氮化硼晶体中,每个硼原子形成 4 个共价单键,所以为 sp^3 杂化;地下约 300 km 的环境应为高温、高压。

14. (1)4 (2) $0.5N_A$ bc (3)4 (4)20

【解析】(1)由题图甲可知,石墨晶胞中处于顶角的 8 个碳原子均被 8 个晶胞所共有;处于棱上的 4 个碳原子均被 4 个晶胞所共有;处于面上的 2 个碳原子均被 2 个晶胞所共有;晶胞内还有 1 个碳原子,所以该晶胞中含有的碳原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$ 。(2)由题图乙可知,石墨烯中 6 个碳原子构成 1 个环,每个碳原子属于 3 个环,相当于 2 个碳原子构成 1 个环,1 mol 碳原子构成的六元环的个数为 $0.5N_A$ 。根据碳原子成键特点,每个碳原子采取 sp^2 杂化,不可能是碳碳单键,a 错误;石墨烯为平面结构,故其中所有碳原子处于同一个平面内,b 正确;从石墨中剥离得到石墨

烯需克服分子间作用力,c 正确。(3)由金刚石晶胞结构可知原子的配位数为 4。(4)设 C_{60} 中六边形、五边形碳环的个数分别为 x 、 y ,每个 C 原子被 3 个环共用,则可得: $2x + \frac{5}{3}y = 60$,由已知可得 $y = 12$,则解得 $x = 20$ 。

15. (1)6 (2)顶角 (3)不能

【解析】(1)图甲结构中,有 4 个 Al 原子位于内部,6 个位于棱上,棱上的原子对六棱柱的贡献率为 $\frac{1}{3}$,则每个六棱柱中含 Al 原子数为 $4 + 6 \times \frac{1}{3} = 6$;图甲结构中,有 3 个 N 原子位于内部,2 个位于面心,面心的原子对六棱柱的贡献率为 $\frac{1}{2}$,12 个位于顶角,顶角的原子对六棱柱的贡献率为 $\frac{1}{6}$,则每个六棱柱中含 N 原子数为 $3 + 2 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{6} = 6$,含有的 Al、N 原子个数均是 6。

(2)由氮化铁的晶胞结构图可知,N 位于体心,每个晶胞中含 1 个 N 原子,Fe 位于面心和顶角,每个晶胞中含 4 个 Fe 原子,其化学式为 Fe_4N ,Cu 可替代晶胞中不同位置的 Fe,Cu 替代晶胞中顶角上的 Fe 形成化学式为 Fe_3CuN 的氮化物,Cu 替代晶胞中面心上的 Fe 形成化学式为 $FeCu_3N$ 的氮化物,化学式为 $FeCu_3N$ 的氮化物不稳定,物质能量越高越不稳定,则 $FeCu_3N$ 能量比 Fe_3CuN 高,则 a 位置表示顶角,b 位置表示面心。

(3)第一电离能是指气态基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需的最低能量,图中无此过程的数据,故不能计算出 Cu 原子的第一电离能。

整合突破 6 有关晶胞的常见计算

1. D **【解析】**I 原子核外电子数为 53,处于第五周期第ⅦA 族,基态 I⁻ 最外层电子排布式为 $5s^2 5p^6$,A 正确; α -AgI 晶体中碘离子为体心立方堆积,I⁻ 可形成四面体、八面体,Ag⁺ 分布在由 I⁻ 构成的四面体、八面体空隙中,B 正确; α -AgI 晶胞中含碘离子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,依据化学式 AgI 可知,银离子个数也为 2,晶胞的物质的量 $n = \frac{N}{N_A} \text{ mol} = \frac{2}{N_A} \text{ mol}$,晶胞体积 $V = a^3 \text{ m}^3$,则 α -AgI 晶体的摩尔体积 $V_m = \frac{V}{n} = \frac{a^3 \text{ m}^3}{\frac{2}{N_A} \text{ mol}} = \frac{N_A \cdot a^3}{2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,C 正确;由题意可知,在电场作用下,Ag⁺ 不需要克服太大阻力即可发生迁移,因此 α -AgI 晶体是优良的离子导体,因此 α -AgI 晶体属于电解质,D 不正确。

2. D **【解析】**由题干晶胞示意图可知,晶胞中含有 Ca^{2+} 数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, O^{2-} 的数目为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, Ti^{4+} 的数目为 1,故该晶体的最简化学式为 $CaTiO_3$,A 正确;以顶角 Ca^{2+} 为例,该晶胞中与之距离最近的 O^{2-} 位于 3 个面心,故该晶体中与 Ca^{2+}

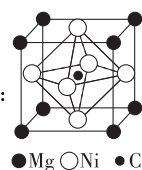
距离最近且相等的 O^{2-} 有 12 个,B 正确;由题干晶胞示意图可知, Ti^{4+} 填充在由 O^{2-} 构成的八面体空隙中,C 正确;晶胞的质量为 $\frac{40 + 48 + 3 \times 16}{N_A} \text{ g}$,晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3$,故该晶体的密度是 $\frac{136}{N_A a^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D 错误。

3. C **【解析】**金属离子 M^{2+} 与 6 个 NH_3 形成正八面体,则金属离子 M^{2+} 的配位数为 6,故 A 正确;八面体位于晶胞的顶角和面心,粒子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,该晶胞中含有 4 个 $[M(NH_3)_6]^{2+}$,四面体位于晶胞的体内,该晶胞中含有 8 个 BH_4^- ,该晶体的化学式为 $M(NH_3)_6(BH_4)_2$,故 B 正确;根据化学式可得 $M_r(M) + 17 \times 6 + 15 \times 2 = 196$,则 $M_r(M) = 64$,M 元素为 Cu,CuSO₄ 溶液呈蓝色,故 C 错误;金属离子 M^{2+} 与硼原子间最短距离为晶胞体对角线($\sqrt{3}a \text{ pm}$)的四分之一,即 $\frac{\sqrt{3}}{4}a \text{ pm} = \frac{\sqrt{3}}{4}a \times 10^{-10} \text{ cm}$,故 D 正确。

4. B **【解析】**以右侧面面心处的 Ca^{2+} 为例,它处在由同侧面 4 个 C_2^{2-} 、该晶胞体心 C_2^{2-} 及右侧晶胞体心 C_2^{2-} 构成的八面体空隙中,故 A 正确;由于 C_2^{2-} 的结构导致晶胞沿一个方向拉长,则每个 C_2^{2-} 周围距离最近且等距离的 Ca^{2+} 有 4 个,故 B 错误;该晶胞内相距最远的 Ca^{2+} 之间的距离为体对角线的长度,即 $\sqrt{2a^2 + b^2} \text{ pm}$,故 C 正确;根据均摊法得晶胞中含有的 Ca^{2+} 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, C_2^{2-} 的数目为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,因此晶胞中含有 4 个 CaC_2 ,晶胞的质量为 $m = \frac{4 \times 64}{N_A} \text{ g}$,晶胞的体积为 $V = a^2 \times b \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,因此 CaC_2 晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{4 \times 64}{N_A}}{a^2 \times b \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 64}{N_A \times a^2 \times b \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,故 D 正确。

5. C **【解析】**在该晶胞中,八面体空隙的中心位于体心位置和所有棱心位置,两种八面体空隙的数量之比是 1:3,体心位置的八面体由镍原子构成,可填入碳原子,镍原子位于面心,则镁原子处于顶角,碳原子处于体心,而棱心位置的八面体由 2 个镁原子和 4 个镍原子一起构成,不填碳原子,该超导材料

晶体的结构如图所示:



含 Mg 的个数为 $8 \times$

$\frac{1}{8} = 1$,含 Ni 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,含 C 的个数为 1,该新型超导材料的化学式为 $MgNi_3C$,故 A 正确;基态镍原子的价层电子排布为 $3d^8 4s^2$,依据价层电子排布可知,位于周期表中第四周期第Ⅷ族,故 B 正确;由图可知,与 Mg 距离最近的 C 的个数为 8,Mg 的 C 配位数为 8,故 C 错误;该晶胞密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$\frac{24+59 \times 3+12}{(0.3812 \times 10^{-7})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{213 \times 10^{21}}{0.3812^3 \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 故 D 正确。

6. $6 \frac{6 \times 59}{\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c \times N_A} \times 10^{21}$

【解析】 该部分结构中含有的原子个数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$; 该晶胞的质量 $m = \frac{6 \times 59}{N_A} \text{ g}$, 晶胞的体积 $V = 6 \times \frac{1}{2} \times a^2 c \times 10^{-21} \times \sin 60^\circ \text{ cm}^3 = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 则晶胞密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{6 \times 59}{\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c \times N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

7. $\text{Ca}^{2+} \frac{\sqrt{3}}{4} a$

【解析】 根据萤石晶胞结构, 浅色 X 分布在晶胞的顶角和面心上, 则晶胞中浅色 X 共有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, 深色 Y 分布在晶胞内部, 则晶胞中共有 8 个深色 Y, 因此该晶胞的化学式应为 XY_2 , 结合萤石的化学式可知, X 为 Ca^{2+} ; 将晶胞分成 8 个相等的小立方体, 则 F^- 位于 8 个小立方体的体心, 小立方体边长为 $\frac{1}{2}a \text{ pm}$, 小立方体的体对角线长度为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a \text{ pm}$, Ca^{2+} 与 F^- 之间最小核间距就是小立方体的体对角线的一半, 因此晶体中正负离子的最小核间距为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a \text{ pm}$ 。

8. (1) 6 (2) $\frac{480}{a^3 N_A} \times 10^{21}$

【解析】 (1) 由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶角的亚铁离子与位于棱上的阴离子 S_2^{2-} 间的距离最近, 则与亚铁离子紧邻的阴离子个数为 6。

(2) 由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶角和面心的亚铁离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 位于棱上和体心的 S_2^{2-} 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 则晶体的密度为 $\rho = \frac{4 \times (56 + 32 \times 2)}{(10^{-7} a)^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{480}{a^3 N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

9. $12 \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt{\frac{324}{\rho N_A}} \times 10^7$

【解析】 由题图可知, Zn^{2+} 位于晶胞的体心和棱上, 与体心 Zn^{2+} 距离相等的 Zn^{2+} 在晶胞的 12 个棱上, 故与 Zn^{2+} 距离最近且相等的 Zn^{2+} 有 12 个; O^{2-} 位于晶胞的顶角和面心, 该晶胞中 O^{2-} 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则该晶胞中有 4 个 ZnO , 设晶胞的参数为 $a \text{ nm}$, 晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 则该晶体的密度 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 81}{N_A \times (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot$

cm^{-3} , 可得 $a = \sqrt[3]{\frac{324}{\rho N_A}} \times 10^7$, 晶体中紧邻 2 个 O^{2-} 的核间距

为面对角线长度的 $\frac{1}{2}$, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt{\frac{324}{\rho N_A}} \times 10^7 \text{ nm}$ 。

10. $\text{Al} \frac{800\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3a^2 c}$

【解析】 已知 AlCr_2 具有体心四方结构, 深色球个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 浅色球个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 结合化学式 AlCr_2 可知, 浅色球为 Cr, 深色球为 Al, 即处于顶角位置的是 Al 原子。设 Cr 和 Al 原子半径分别为 r_{Cr} 和 r_{Al} , 则金属原子的体积为 $\frac{4\pi r_{\text{Cr}}^3}{3} \times 4 + \frac{4\pi r_{\text{Al}}^3}{3} \times 2 = \frac{8\pi(2r_{\text{Cr}}^3 + r_{\text{Al}}^3)}{3}$, 故金属原子空间

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

11. (1) 12 (2) 六面体 $\frac{232}{N_A k^2 h} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

【解析】 (1) 由晶体 a 的晶胞结构可知, 以上底面面心处铬原子为例, 该晶胞中位于上底面顶角和四个侧面面心的铜原子与该铬原子的距离最近, 上方晶胞的四个侧面面心的铜原子也与该铬原子的距离最近, 则铬原子的配位数为 12。

(2) 由晶体 b 的晶胞结构可知, 与铬原子距离最近的铜原子有 8 个, 则晶体 b 晶胞中铬原子填充在由铜原子构成的六面体空隙中; 晶体 b 的晶胞中铜原子位于顶角和面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$, 铬原子位于面心, 个数为 $4 \times \frac{1}{2} = 2$, 则

晶体 b 的密度为 $\frac{64 \times 2 + 52 \times 2}{N_A k^2 h} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{232}{N_A k^2 h} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

整合突破 7 晶体坐标参数与投影图分析

1. D **【解析】** 前四周期元素 M、Q、W、X、Y、Z 的原子序数依次增大。W 是元素周期表中电负性最大的元素, W 是 F 元素; M 的单质常用作保护气, M 是 N 元素, 则 Q 是 O 元素; X 与 Y 形成化合物的化学式为 YX 且其焰色为紫色 (透过蓝色钴玻璃), X 是 Cl 元素、Y 是 K 元素; Z 的原子序数为 28, Z 是 Ni 元素。OF₂ 中 O 原子的价层电子对数为 4, 有 2 个孤电子对, NF₃ 中 N 原子的价层电子对数为 4, 有 1 个孤电子对, 孤电子对越多, 对成键电子对的排斥作用越大, 所以键角 $\text{OF}_2 < \text{NF}_3$, A 错误; Cl 所在周期为第三周期, 其中第一电离能最大的元素是 Ar, B 错误; 简单氢化物的沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{HF} > \text{NH}_3$, C 错误; 根据图示, 化合物 I 的晶胞中, 8 个顶角和体心各有 1 个 K, 与 z 轴平行的 4 条棱上各有 2 个 O、晶胞内体心的上下各有 1 个 O, 根据均摊原则, 晶胞中含有 2 个 K、4 个 O, 所以化学式为 KO_2 , D 正确。

2. D **【解析】** 石墨的二维结构中, 距每个碳原子最近的碳原子数为 3, 配位数为 3, 故 A 正确; 根据均摊原则, 四棱柱单元中 Li^+ 个数为 $2 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{3} = 1$, C 原子个数为 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times$

$\frac{1}{2}=6$,所以该插层化合物的化学式为 LiC_6 ,故 B 正确;同层 Li^+ 最近距离为棱柱顶面边长,同层 Li^+ 最近距离为 $3a$ pm,故 C 正确;晶胞质量为 $\frac{79}{N_A}$ g,晶胞体积为 $3a \times 3a \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 2d \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,密度为 $\frac{79\sqrt{3}}{27N_A a^2 d} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,故 D 错误。

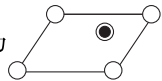
3. C 【解析】由晶胞结构可知,晶胞中位于体心的花球个数为 1,位于顶角的黑球个数为 $8 \times \frac{1}{8}=1$,位于面心的白球的个数为 $6 \times \frac{1}{2}=3$,由电荷守恒可知,白球代表 O,由 Al 与 O 最小间距大于 Co 与 O 最小间距可知,黑球代表 Al、花球代表 Co,该晶体的化学式为 AlCoO_3 。由分析可知,该晶体的化学式为 AlCoO_3 ,由化合物中各元素的化合价代数和为 0,可知钴元素的化合价为 +3 价,故 A 错误;由分析可知,白球代表 O、黑球代表 Al、花球代表 Co,位于顶角的 Al 与位于面心的 O 距离最近,则 Al^{3+} 的配位数为 12,故 B 错误;由晶胞结构可知,晶胞沿 z 轴方向投影图可表示为图乙,故 C 正确;由分析可知,晶胞中 O 的个数为 3,由晶胞参数为 c pm 可知,晶胞单位体积中含氧元素的质量为 $\frac{\frac{3}{N_A} \times 16}{(c \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{48}{(c \times 10^{-10})^3 \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,故 D 错误。

4. C 【解析】已知同一周期从左往右元素第一电离能呈增大趋势,第 II A 族与第 III A 族、第 V A 族与第 VI A 族反常,故 Si、P、S 三种元素的第一电离能大小为 $\text{P} > \text{S} > \text{Si}$,A 错误;如图甲为面心立方晶胞(CO_2 型晶胞)的投影,说明 S 原子位于晶胞面心和顶角上,该晶胞中 S 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,Si 原子位于晶胞体对角线上,该晶胞中含有 2 个 Si 原子,将晶胞均分为 8 个小立方体,2 个 Si 原子位于前下方的 2 个小立方体的体心,也是 4 个 S 原子构成的正四面体的体心,所以 Si、S 原子个数之比为 $2:4=1:2$,化学式为 SiS_2 ,1 mol 该硅的硫化物含有 4 mol 共价键,B 错误;由题干信息可知,与 Si 紧邻的 4 个 S 原子与之距离相等,根据阴阳离子的配位数之比等于离子所带的电荷数之比,则与 S 紧邻的 2 个 Si 原子与之距离相等,即晶胞中 S 原子的配位数为 2,C 正确;已知该晶胞的体积 $= (a \times 10^{-7} \text{ cm})^3$,该晶胞中相当于含有 2 个 SiS_2 ,晶胞密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \times (28 + 32 \times 2)}{N_A \times (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1.84 \times 10^{23}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D 错误。

5. C 【解析】B 代表 Pb^{2+} , $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 中 Pb^{2+} 、 I^- 的个数比为 $1:3$,晶胞中 Pb^{2+} 的个数为 1,所以该晶胞含有 3 个 I^- ,即白球代表 I^- 、黑球代表 CH_3NH_3^+ ,故 A 正确;A 位于顶角,C 位于面心,A 与 C 之间最近的距离为面对角线的一半,为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm,故 B 正确; $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的摩尔质量为 620 g ·

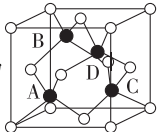
mol^{-1} ,根据均摊原则,晶胞中含有 1 个 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$,晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$,该晶胞参数为 $\sqrt[3]{\frac{620}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,故 C 错误;若沿 z 轴向 xy 平面投影,则其投影图如图乙所示,中心为面心、体心的投影重叠,故 D 正确。

6. B 【解析】由图甲知,1 个 As 与 4 个 Ga 形成 As—Ga 共价键,即砷化镓中 As 的配位数为 4,则 1 mol 砷化镓中共价键的数目是 $4N_A$,A 正确。掺入 Mn 的晶体中 Ga 有 7 个位于顶角、5 个位于面心,个数为 $7 \times \frac{1}{8} + 5 \times \frac{1}{2} = \frac{27}{8}$;As 有 4 个位于体内,Mn 有 1 个位于顶角、1 个位于面心,个数为 $1 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{8}$;Mn、Ga、As 的原子个数比为 $\frac{5}{8} : \frac{27}{8} : 4 = 5 : 27 : 32$,B 错误。由砷化镓晶胞结构可知,c 位于侧面的面心,沿体对角线 a→b 方向投影如图丙所示,则 As 投影在与 ab 平行的 As—Ga 连线的 Ga 处,即位置为 7、9、11、13,C 正确。由砷化镓晶胞结构可知,距离最近的两个镓原子之间的距离为面对角线的一半,该晶胞中含 4 个 Ga 和 4 个 As,晶胞质量为 $\frac{580}{N_A}$ g,晶胞体积为 $\frac{580}{\rho N_A} \text{ cm}^3$,则晶胞边长为 $\sqrt[3]{\frac{580}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,两个镓原子之间的最近距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{580}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,D 正确。

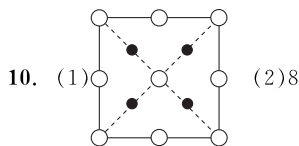
7. C 【解析】甲类型的晶胞中有 4 个 Zn^{2+} 位于晶胞内,则甲晶胞有 4 个 Zn^{2+} ;乙晶胞有 4 个 Zn^{2+} 位于晶胞棱上,1 个 Zn^{2+} 位于晶胞内,则乙晶胞中共有 $2 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{3} + 1 = 2$ 个 Zn^{2+} ,甲、乙两种晶体类型的晶胞内 Zn^{2+} 数目之比为 $2:1$,故 A 正确。甲晶胞中 O^{2-} 形成 8 个四面体空隙, Zn^{2+} 占据 4 个四面体空隙,则四面体空隙填充率为 50%,故 B 正确。乙的晶胞沿 z 轴的二维投影图为 ,故 C 错误。 O^{2-} 的配位数为晶胞中距离 O^{2-} 最近的 Zn^{2+} 个数,观察甲、乙两晶胞,可知距离 O^{2-} 最近的 Zn^{2+} 个数均为 4,则两种晶胞中 O^{2-} 的配位数均为 4,故 D 正确。

8. D 【解析】氟化钙是由钙离子和氟离子形成的离子晶体,故 A 正确;由晶胞结构可知,晶胞中位于顶角的钙离子与位于体对角线 $\frac{1}{4}$ 处的氟离子的距离最近,则钙离子的配位数为 8,故 B 正确;由晶胞结构和图乙可知,图乙为氟离子沿 y 轴投影图,故 C 正确;由晶胞结构可知, Ca^{2+} 沿面对角线投影图的四个侧面面心应在同一条线上,图丙中钙离子分布不符合,故 D 错误。

9. $\frac{\sqrt{2}}{2}d$

【解析】根据题图可知其三维模型为 ,黑球和

白球均为 Si 原子, O 原子位于 2 个 Si 原子之间, 但已省略, 图中 A、B、C、D 四个 Si 原子(黑球)形成正四面体结构, 且 AB 距离等于 AC 距离, AC 距离为底面面对角线的一半, 则 Si_A 与 Si_B 的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}d \text{ nm}$ 。



【解析】 (1) 根据硫离子的分数坐标参数, 硫离子位于晶胞的面心、顶角, 晶胞中 S^{2-} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$; 根据锂离子的分数坐标参数, 锂离子位于晶胞的内部, 晶胞中 Li^+ 个数应为 8, 则 S^{2-} 形成的四面体空隙中均填充了 Li^+ , 硫化锂晶胞沿 x 轴投影图见答案。

(2) 根据(1)中的分析, 从面心的 S^{2-} 看, 周围与之等距且最近的 Li^+ 有 8 个, 所以 S^{2-} 的配位数为 8。

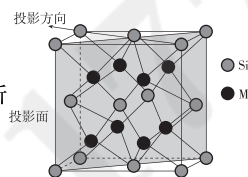
11. (1) 第四周期第 II B 族 (2) $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$

【解析】 (1) 锌为第 30 号元素, 在元素周期表中的位置为第四周期第 II B 族。

(2) 已知 A 点的原子坐标参数为 $(0, 0, 0)$, B 点的原子坐标参数为 $(1, 1, 1)$, 则将大立方体平均切割成八个小立方体, C 点原子位于左上后方小立方体的体心, 故 C 点的原子坐标参数为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ 。

12. (1) 8 (2) D (3) $\frac{4 \times 76 \times 10^{21}}{0.639 \times 10^{-7} N_A}$

【解析】 (1) 以面心 Si 原子为基准, 同一晶胞内距离最近且相等的 Mg 原子有 4 个, 紧邻晶胞中与该 Si 原子距离最近且相等的还有 4 个 Mg 原子, 故 Si 原子的配位数为 8。



(2) 据晶胞投影分析

投影面上得到的投影图为 , D 正确。

(3) 晶胞内 Si 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Mg 原子个数为 8, 则该晶体的化学式为 Mg_2Si , 晶体的密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{4 \times 76}{N_A \times (0.639 \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 76 \times 10^{21}}{0.639 \times 10^{-7} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

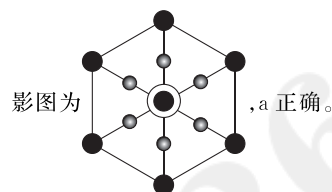
13. (1) C $\left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

(2) a

【解析】 (1) 晶胞中黑球的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 灰球的个数为

$6 \times \frac{1}{2} = 3$, 白球的个数为 1, 若 B(白球)代表 Pb^{2+} , 化学式中 Pb^{2+} 和 I^- 的个数比为 $1:3$, 则晶胞中有 3 个 I^- , 因此 C(灰球)表示 I^- ; 该晶胞为平行六面体晶胞, C 在右侧面面心, 根据原子分数坐标: A 为 $(0, 0, 0)$, B 为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, 则 C 的原子分数坐标为 $\left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 。

(2) 将原子投影在投影面上



14. $\left(1, 1, \frac{3}{4}\right) \quad \frac{5}{8}$

【解析】 由图可知晶胞为平行六面体, 根据原子 1、2 的分数坐标分别为 $\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$ 和 $(1, 0, 0)$, 可推知原子 3 的分数坐标为 $\left(1, 1, \frac{3}{4}\right)$ 。 TiO_2 晶胞中 Ti 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, O 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 8 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$, 类比 TiO_2 晶胞可知, 氮掺杂反应后得到的 $\text{TiO}_{2-a}\text{N}_b$ 晶体结构中含有 Ti 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, O 原子个数为 $6 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} + 1 = \frac{11}{2}$, N 原子个数为 $1 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{4}$, 所以 Ti、O、N 个数比为 $4 : \frac{11}{2} : \frac{3}{4} = 1 : \frac{11}{8} : \frac{3}{16}$, 该物质的化学式为 $\text{TiO}_{\frac{11}{8}}\text{N}_{\frac{3}{16}}$, 则 $2-a = \frac{11}{8}$, $a = 2 - \frac{11}{8} = \frac{5}{8}$ 。

第四节 配合物与超分子

- D **【解析】** 超分子不同于蛋白质、淀粉等大分子, 也不同于高分子, 超分子是由两种或两种以上的分子(包括离子)通过分子间相互作用形成的分子聚集体。
- C **【解析】** 共用电子对存在静电作用力, 包括静电排斥和静电吸引, 配位键的本质为共用电子对, 所以也是一种静电作用, A 正确; 配位键指含有空轨道的原子或离子和含有孤电子对的原子或离子共用电子对, 实质也是一种共价键, B 正确; 形成配位键的原子, 一方提供空轨道, 另一方提供孤电子对, C 错误; 配位键实质上也是一种共价键, 因此具有方向性和饱和性, D 正确。
- D **【解析】** C_{60} 、 C_{70} 都是由一种元素组成的单质, 故 A 错误; C_{60} 、 C_{70} 与“杯酚”均属于分子晶体, B 错误; C_{60} 中碳原子间形

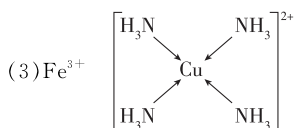
成的是共价键,固体为分子晶体,故 C 错误;“杯酚”分子结构中含有苯环,故存在 σ 键和 π 键,故 D 正确。

4. D **【解析】** 四水合铜离子呈天蓝色, A 项正确; 硫氰化铁配离子是配合物, 呈红色, Fe^{3+} 是中心离子, SCN^- 是配体, B 项正确; 工业上用银氨溶液(含二氨合银离子)与葡萄糖反应生成银单质的原理来镀银, C 项正确; Ag^+ 与少量氨水生成氢氧化银沉淀, 若与过量氨水反应生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 不能除去硝酸银溶液中的 Ag^+ , 且引入杂质离子 NH_4^+ , D 项错误。
5. B **【解析】** 许多过渡金属元素的离子对多种配体具有很强的结合力, 因而过渡金属配合物远比主族金属的配合物多, A 项正确; 配合物的中心离子与配体间以配位键结合, 配离子与酸根离子间以离子键结合, B 项错误; 配合物的中心离子提供空轨道, 配体提供孤电子对, C 项正确; 配位数指形成配离子时配位原子的个数, 不同离子的配位数可能相同也可能不同, 如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中 Ag^+ 的配位数为 2, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 的配位数为 4, D 项正确。
6. D **【解析】** NH_4NO_3 既有配位键又有离子键, Na_2O_2 没有配位键, A 错误; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 属于配合物, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 不属于配合物, B 错误; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中 O 提供孤电子对, Cu^{2+} 提供空轨道, C 错误; H_3O^+ 中存在配位键, O 提供孤电子对, H^+ 提供空轨道, D 正确。
7. A **【解析】** $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中加入 AgNO_3 溶液, 有 AgCl 沉淀生成, 说明外界离子有 Cl^- , 过滤后再加过量 AgNO_3 溶液于滤液中无变化, 但加热至沸腾又有 AgCl 沉淀生成, 说明配体中含有 Cl^- , 且第二次沉淀量为第一次沉淀量的二分之一, 说明外界离子 Cl^- 与配体 Cl^- 之比为 2 : 1, 选项中只有 A 符合。
8. C **【解析】** $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 均为深蓝色, 蓝色浑浊中有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 向 b 中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液得到深蓝色配合物 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, 由化学式可知, 其配体为 OH^- , A 正确; 水分子中氧原子可以提供孤电子对, 能和铜离子形成配离子, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 为蓝色, 所以硫酸铜溶液呈蓝色, B 正确; 由实验 a、c 可知, NH_3 的配位能力比 OH^- 强, C 错误; 加热 c 中溶液会促进一水合氨向电离的方向进行, 使得一水合氨浓度减小, 导致 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 转化为氢氧化铜沉淀, 故有可能得到蓝色浑浊液, D 正确。
9. B **【解析】** 基态 Ag^+ 的价层电子排布为 $4d^{10}$, 4d 轨道全充满电子, 则一个 5s 空轨道和 1 个 5p 空轨道参与杂化形成两个杂化轨道, 这两个杂化轨道接受两个氮原子中提供的孤电子对而形成两个配位键, 所以中心离子采取 sp 杂化, 配离子的空间结构为直线形, A 正确; 配位数为 4 的配合物可以为四面体结构, 也可以为平面四边形结构, B 错误; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 属于离子化合物, 含有离子键, N—H 为极性共价键, Cu^{2+} —N 为配位键, C 正确; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中, NH_3 可以看作一个整体, 显 0 价, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中, Cl 元素显 -1 价, 故它们的中心离子对应元素的化合价都是 +2 价, D 正确。

10. C **【解析】** 存在手性异构体的分子至少含一个手性碳原子, 可以有多个手性碳原子, 故 A 错误; 在配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 中氨气分子是配体, 单齿配体的个数是配位数, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的配位数为 4, 故 B 错误; 杂化是在能量相近的轨道之间进行的, 已知 Zn^{2+} 的 4s 轨道和 4p 轨道形成 sp^3 杂化轨道, 则形成四面体结构, 因此 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 的空间结构为正四面体形, 故 C 正确; AgCl 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 AgOH 这三种物质中都能溶于浓氨水形成配合物, 故 D 错误。
11. C **【解析】** 该物质的分子中存在单键, 则存在 σ 键, A 项错误; 该物质的分子中 H、O 原子间存在氢键和共价键、C 与其他原子间存在共价键、Ni 与 N 之间存在配位键, 所以该物质的分子中含有氢键、共价键、配位键三种作用力, B 项错误; Ni^{2+} 具有空轨道, 是共用电子对的接受者, 是配合物的中心离子, C 项正确; C 原子最外层的 4 个电子全部成键, N 原子最外层的 5 个电子全部成键, 均没有孤电子对, D 项错误。
12. B **【解析】** 基态 Cu 原子的价层电子排布为 $3d^{10}4s^1$, 则基态 Cu^{2+} 的价层电子排布为 $3d^9$, 故 A 正确。硫酸根离子中非羟基氧原子不是 sp^3 杂化, 故 B 错误。铜离子和硫酸根离子间存在离子键, 硫原子和氧原子间存在极性共价键, 铜离子和水中氧原子间存在配位键, 氧原子和氢原子间存在氢键和极性共价键, 故 C 正确。由于胆矾晶体中水有两类, 一类是形成配体的水分子; 一类是形成氢键的水分子, 结合的作用力大小不同, 因此受热时也会因温度不同而得到不同的产物, 故 D 正确。
13. B **【解析】** 该化合物的组成中还有氧元素和氮元素, A 项错误; Mg 的最高化合价为 +2 价, Mg^{2+} 中含有空轨道而化合物中 Mg^{2+} 与 4 个氮原子作用, 由此可以判断该化合物中 Mg^{2+} 与 N 间形成配位键, 该物质为配合物, B 项正确, D 项错误; 该化合物中配位原子为 N, 而不能称为配体, C 项错误。
14. A **【解析】** 甲苯是苯中的一个氢原子被甲基取代的产物, 是极性分子, 而氯仿不是正四面体结构, 属于极性分子, 故 A 错误。甲苯将 C_{70} 溶解, 而超分子不能溶解, 因此操作①是过滤; 氯仿溶解了“杯酚”, 释放出 C_{60} , 操作②是过滤; 分离氯仿与“杯酚”的操作③是蒸馏, 故 B 正确。“杯酚”和甲苯分子都有苯环结构, 都存在大 π 键, 故 C 正确。 C_{60} 可以装进“杯酚”中形成超分子, “杯酚”能与 C_{60} 形成分子间作用力, 故 D 正确。
15. B **【解析】** Al_2Cl_6 中所有原子均满足 8 电子稳定结构, 则每个 Al 原子的价层电子对数为 4, 采取 sp^3 杂化, 则每个 Al 原子提供一个空轨道和一个 Cl 原子(提供孤电子对)形成一个配位键, 结构式正确, 故 A 正确; 由 A 分析可知, Al_2Cl_6 分子结构对称, 正电中心和负电中心重合, 为非极性分子, 故 B 错误; NH_3 分子中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 1, N 原子采取 sp^3 杂化, 故 C 正确; Br 原子的

半径大于 Cl 原子,则 Al—Br 的键能小于 Al—Cl 的键能,即 Al_2Br_6 比 Al_2Cl_6 更易与 NH_3 发生反应,故 D 正确。

16. (1)①④⑥⑦⑧ (2)配位 N



【解析】(1)① N_2H_5^+ 可看成是 N_2H_4 与 H^+ 通过配位键形成的,其中 N 原子提供孤电子对, H^+ 提供空轨道;② CH_4 、③ OH^- 、⑤ NH_3 中不存在配位键;④ NH_4^+ 可看成是 NH_3 与 H^+ 通过配位键形成的;⑥ $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 可看成是 Fe^{3+} 与 SCN^- 通过配位键形成的;⑦ H_3O^+ 可看成是 H_2O 与 H^+ 通过配位键形成的;⑧ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$ 中, Ag^+ 与 NH_3 中 N 原子之间有配位键,故含配位键的是①④⑥⑦⑧。

(2) NH_3BH_3 中 N 有孤电子对, B 有空轨道, N 和 B 形成配位键,电子对由 N 提供。(3)在配合物 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 中,提供空轨道、接受孤电子对的微粒是 Fe^{3+} 。在配合物离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中, Cu^{2+} 提供空轨道, NH_3 中的 N 原子提供孤电子对,从而形成配位键。

17. (1)氢键 (2) sp^2 、 sp^3 (3)平面正三角形

(4) $[\text{Ar}]3\text{d}^5$ (5)O

【解析】(1)O 的电负性很强,在羟基之间存在的较强作用力为氢键。(2)对叔丁基杯[4]芳烃中含有苯环和饱和烃基,故碳原子的杂化方式有 sp^2 和 sp^3 。(3) CO_3^{2-} 中 C 原子的价层电子对数 = σ 键电子对数 + 孤电子对数 = $3 + \frac{1}{2} \times (4 + 2 - 3 \times 2) = 3$,且不含孤电子对,所以为平面正三角形结构。(4)铁是 26 号元素,铁原子核外有 26 个电子,基态铁原子失去 3 个电子变成铁离子,则基态铁离子的核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^5$ 。(5)对叔丁基杯[4]芳烃与钛离子形成的配合物中 O 提供孤电子对,故 O 是配位原子。

18. (1)①正四面体形 ②配位键 N

(2)①平面三角形 ②2

(3)C 的电负性比 N 小,吸引孤电子对的能力比 N 弱

【解析】(1)① SO_4^{2-} 中心 S 原子的孤电子对数为 $\frac{6 + 2 - 4 \times 2}{2} = 0$,价层电子对数为 $4 + 0 = 4$,故其空间结构为正四面体形。② Ni^{2+} 提供空轨道, NH_3 中 N 原子提供孤电子对,二者形成配位键。(2)① NO_3^- 形成 3 个 σ 键,且不含孤电子对,根据价层电子对互斥模型可判断其空间结构为平面三角形。②配位数即配位原子的个数, NH_3 是配体, Ag^+ 的配位数为 2。(3)配体在形成配位键时需具备两个条件:一是有孤电子对,二是配位原子的电负性不能太大,如 CO 、 CN^- 等配体中 C 原子提供孤电子对,因为 C 的电负性比 N、O 的小。

19. (1) $4\text{d}^5 5\text{s}^1$ 6 (2)AB (3)C sp^2 和 sp^3

(4)电负性: $\text{F} > \text{C} > \text{H}$, $-\text{CF}_3$ 为吸电子基团, $-\text{CH}_3$ 为推电

子基团,导致 CF_3COOH 的羧基中的羟基的极性增大,氧氢键易断裂、电离出 H^+

(5) C_{60} 是分子晶体,金刚石是共价晶体,共价晶体熔化时破坏共价键所需的能量远高于分子晶体熔化时破坏分子间作用力所需的能量

【解析】(1)基态 Cr 原子的价层电子排布为 $3\text{d}^5 4\text{s}^1$,而 Mo 与 Cr 同族,但周期数比 Cr 的大 1,因而基态 Mo 原子的价层电子排布为 $4\text{d}^5 5\text{s}^1$,核外未成对电子数为 6。

(2)该超分子的结构中有双键,说明该超分子中有 σ 键和 π 键,分子中不存在离子键,根据题给信息可知分子中有配位键,因而选 AB。

(3)CO 作配体时, C 作配位原子,因为 O 的电负性大于 C, C 更易提供孤电子对形成配位键; p-甲酸丁酯吡啶中,酯基和吡啶中 C 原子的杂化方式为 sp^2 ,在丁基中 C 原子形成四个单键,其杂化方式为 sp^3 。

整合突破 8 配合物、配位键和配位数

1. B **【解析】**配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 的中心离子为 Cu^{2+} ,配体为 NH_3 ,配位数为 4,故 B 正确。

2. B **【解析】**同一周期从左到右,元素的第一电离能总体上呈递增趋势,氟比氮的第一电离能大,同主族从上到下,元素的第一电离能依次减小,氮比磷的第一电离能大,故第一电离能 $\text{P} < \text{N} < \text{F}$, A 正确;配合物 MAI 的一个阳离子中含有 6 个配位键,一个阴离子 PF_6^- 中存在 1 个配位键,因此, 1 mol MAI 含有的配位键数为 $8N_A$, B 错误;六元环和碳碳双键中的碳原子均采取 sp^2 杂化,甲基中的碳原子形成 4 个 σ 键,且没有孤电子对,其杂化方式为 sp^3 , C 正确;相同元素原子之间形成的共价键,键数越多,电子云重叠程度越大,键长越短,碳碳单键比碳碳双键的键长长, D 正确。

3. D **【解析】** SCN^- 与 Fe^{3+} 形成配位键时, Fe^{3+} 提供空轨道, A 错误; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中含 6 个配位键和 12 个 $\text{O}-\text{H}$ 共价键,共价键数目为 18, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中含 6 个配位键,共价键数目为 6,两者共价键数目之比为 3 : 1, B 错误; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于水电离出 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与水分子形成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,使溶液呈浅紫色,但 Fe^{3+} 水解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 掩盖浅紫色而呈现黄色, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不是以沉淀形式存在, C 错误;由题中信息可知溶液 II 中含 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$,加 NaF 后, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 转化为 $[\text{FeF}_6]^{3-}$,说明 SCN^- 与 Fe^{3+} 配位键强度弱于 F^- 与 Fe^{3+} 配位键强度, D 正确。

4. B **【解析】**Z 为地壳中含量最高的元素,故 Z 为 8 号元素 O; W 与其他元素形成一个共价键,故 W 是最外层有一个或者 7 个电子的元素,且原子序数小于 8,所以 W 是 1 号元素 H; X 与其他元素形成四个共价键,故 X 原子最外层有 4 个电子,且原子序数小于 8,故 X 为 6 号元素 C; Y 元素位于 O 和 C 元素之间,故 Y 元素是 N; M 为过渡元素,可以形成二价阳离子,原子序数大于 8,且其基态二价阳离子核外电子各层均全充满,故 M 是 30 号元素 Zn,基态 Zn^{2+} 的核外电子排布式为

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, 各层全充满。M 元素为 Zn, 基态 M^{2+} 最外层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$, 故 A 错误; 由题意可知, 螯合作用需成环, 图中有 5 个配位键, 但有一个未成环, 故通过螯合作用成环的配位键数目为 4, 故 B 正确; 同周期元素(除稀有气体元素)从左往右原子半径逐渐减小, 则原子半径由小到大的顺序是 $O < N < C$, 故 C 错误; C 的氢化物有多种, 随着 C 原子数的增大, 其氢化物沸点升高, 有的比 H_2O 的沸点高, 故 D 错误。

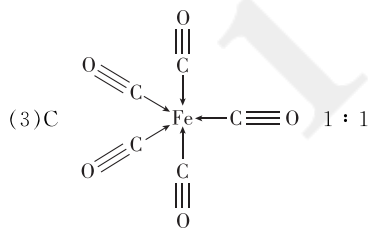
5. C 【解析】Al 与 O 形成配位键时, O 提供孤电子对给 Al^{3+} , 故 A 正确; 由图可知, 有 6 个 O 与 Al^{3+} 配位, 配位数为 6, 故 B 正确; 配合物 X 中含有 H、C、O、Al 和 Ca, 第一电离能最大的是 O, 故 C 错误; 茜素分子间存在范德华力, 分子中含有羟基, 可形成氢键, 故 D 正确。

6. C 【解析】 H_2O 中 O 原子有 2 个孤电子对, NH_3 中 N 原子有 1 个孤电子对, 二者均为 sp^3 杂化, 孤电子对数越多, 对成键电子对的排斥作用越强, 键角越小, 则键角: $H_2O < NH_3$, 故 A 错误; 金属 Cu 的电负性小, 非金属性: $O > N > H$, 非金属性越强, 其电负性越大, 则电负性: $O > N > H > Cu$, 故 B 错误; 由图可知, 该环状配合物中含有 N—H 和 O—H, 并且 N、O 原子的电负性较大, 与水分子形成分子间氢键, 导致其易溶于水, 故 C 正确; 电负性: $O > N$, O 吸引电子的能力强, 不易提供孤电子对形成配位键, 所以与铜离子形成配位键强弱: $H_2O < NH_3$, 故 D 错误。

7. D 【解析】元素非金属性越强, 电负性越强, 故图甲中, 电负性大小顺序为 $O > N > C > H$, A 错误; 氢键不是化学键, B 错误; 各顶角不是同种小球, 平移后不是同种小球的重叠, 所以图乙不是晶胞, C 错误; 图乙中 Ni^{2+} 、 O^{2-} 均在顶角且各占一半, 它们的配位数都是 6, D 正确。

8. (1) ABCE

(2) $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$ N 的电负性小于 O, NH_3 中 N 比 H_2O 中 O 更易给出电子、形成配位键



【解析】(1)胆矾晶体中含有离子键、配位键、极性共价键、氢键, 不含非极性共价键, 故答案为 ABCE。

(2)向硫酸铜溶液里逐滴加入氨水, 先生成氢氧化铜沉淀, 继续滴加氨水, 氢氧化铜溶解, 得到深蓝色的透明溶液, 沉淀溶解的离子方程式为 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$; H_2O 中 O 和 NH_3 中 N 均有孤电子对, 但电负性 $N < O$, 则 N 更易给出电子, NH_3 更容易跟铜离子形成配位键。

(3)配合物 $Fe(CO)_5$ 中, 配体是 CO, 配位原子是 C, σ 键与 π 键的个数比为 $10:10=1:1$ 。

9. AB 4

【解析】离子化合物 $Na[Sc(C_2O_4)_2]$ 中, 存在的化学键除离子键外, 还有 $[Sc(C_2O_4)_2]^-$ 内部的共价键和配位键; $C_2O_4^{2-}$ 为双齿配位, 形成单键的 O 原子为配位原子, $[Sc(C_2O_4)_2]^-$ 有 4 个配位键, 故 Sc^{3+} 的配位数为 4。

10. (1) 哑铃形

(2)氧原子 15

【解析】(1)镓为 31 号元素, 其基态原子最外层电子排布式为 $4s^2 4p^1$, 故最外层电子的轨道表示式为 最高能级为 4p 能级, p 电子的电子云形状为哑铃形。

(2)O 原子上存在孤电子对, 所以 O 原子可与 Ga(Ⅲ) 形成配位键; 一般来说, 单键都是 σ 键, 双键为一个 σ 键和一个 π 键, 三键为一个 σ 键和两个 π 键, 则每个甲基麦芽酚分子中含有 15 个 σ 键。

11. (1) 1、+ (2) ABC N、Cl 6 $H_5O_2^+$

【解析】(1) $\mu_B \approx \sqrt{24} \text{ BM}$, 则 $n(n+2)=24$, 解得 $n=4$, 钴为 27 号元素, 其基态原子的价层电子排布为 $3d^7 4s^2$, 现中心钴离子有 4 个未成对电子, 根据能级的轨道数及容纳的电子数, 说明钴原子失去了 3 个电子, 则钴在化合物中是 +3 价, 根据含钴配离子结构图, 其中 $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 为电中性配体, 还有 2 个 Cl^- 配体, 故整个含钴配离子所带电荷数目及符号为分别为 1、+。

(2)配体 $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 中原子间存在共价键, Cl^- 和含钴配离子之间存在离子键, 配体和中心离子间存在配位共价键; 从含钴配离子中的配体来看, 提供孤电子对的原子是 N、Cl; 其中氮原子数是 4, Cl 原子数是 2, 则配位数是 6; 中子衍射实验证实, 晶体 $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$ 中仅存在 3 种离子(不存在分子): Cl^- 、 X^+ 和上述含钴配离子, 根据剩余部分组成元素及其原子个数, 则 X^+ 为 H、O 两种元素组成的离子 $H_5O_2^+$ 。