

大题专练 3 物质结构与性质综合

刷题型

刷题型 A

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

(2) $N > O > C$ (3) +2

(4) > 中心 N 原子为 sp^2 杂化, 中心 C 原子为 sp^3 杂化

(5) < $2Na + 2NH_3BH_3 \xrightarrow{\text{一定条件}} 2BH_3NH_2Na + H_2 \uparrow$

(6) Sr_2CuO_4 (7) 6

考查点 ▶ 物质结构与性质综合, 涉及电子排布、第一电离能、杂化方式、键角、有关晶胞的计算等

【解析】 (1) 基态 Cu 原子核外有 29 个电子, 电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^1$, 价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$ 。

(2) 该配离子中所含第二周期元素有 N、O、C, 同一周期中元素从左到右第一电离能有增大的趋势, 其中第 II A、V A 族元素第一电离能大于同周期相邻元素的第一电离能, 故基态原子第一电离能: $N > O > C$ 。

(3) 配离子中心原子 Cu 与 4 个 N 和 2 个 RO^- 形成配位键, 配离子整体带两个正电荷, 故两个 Cu 为 +2 价。

(4) 键角 α 的中心 N 原子采取 sp^2 杂化, 键角 β 的中心碳原子采取 sp^3 杂化, 使得键角: $\alpha > \beta$ 。

(5) NH_3 分子中 N 原子有一个孤电子对, NH_3BH_3 分子中 N 原子上的孤电子对与 B 原子的空轨道形成配位键, 使得 NH_3BH_3 分子中的 N 原子上电子云密度变小, N—H 键极性变大, 更容易电

【关键点】 离出 H^+ , 则 NH_3BH_3 酸性强于 NH_3 ; 一定条件下等物质的量的 Na 与 NH_3BH_3 反应的化学方程式为 $2Na + 2NH_3BH_3 \xrightarrow{\text{一定条件}} 2BH_3NH_2Na + H_2 \uparrow$ 。

(6) 根据晶胞图可知 1 个晶胞中有 8 个 Sr 位于棱上、2 个 Sr 位于体内; 有 8 个 Cu 位于顶点、1 个 Cu 位于体内; 有 16 个 O 位于棱上, 2 个 O 位于体内, 4 个 O 位于面上, Sr 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, Cu 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, O 的个数为 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$, 原子个数比 $N(Sr) : N(Cu) : N(O) = 4 : 2 : 8 = 2 : 1 : 4$, 化合物的化学式为 Sr_2CuO_4 。

(7) Cu 的配位数即与铜距离最近的氧的个数, 根据晶胞结构可知与顶点处的铜距离最近的氧在棱心位置, 上下左右前后各有 1 个, 可知铜的配位数为 6。

2. (1) ad d

(2) sp^2 >

(3) 阴、阳离子半径较大, 离子间作用力弱 A

(4) AgN_3 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{c+p}{2c})$ $\sqrt{d^2 + (\frac{c}{2})^2}$

考查点 ▶ 电子排布、熔点、杂化方式、键角、晶胞结构、分数坐标相关计算

【解析】 (1) $1s^22s^22p^23s^1$ (a) 是 2p 电子激发到了 3s 轨道上, 是激发态氮原子; $1s^22s^22p^33d^1$ (b) 一共有 8 个电子, 不是氮原子; $1s^22s^22p^2$ (c) 一共有 6 个电子, 不是氮原子; $1s^22s^22p^23p^1$ (d) 是 2p 电子激发到了 3p 轨道上, 是激发态氮原子, 故氮原子激发态的电子排布式有 a、d; 由于 3p 轨道的能量大于 3s, 所以 $1s^22s^22p^23p^1$ (d) 的能量高于 $1s^22s^22p^23s^1$ (a)。

(2) 根据甲乙酮肟的结构简式, 氮原子的价层电子对数为 $2 + \frac{5-1-2}{2} = 3$, 所以采取的杂化方式为 sp^2 ; 键角①的中心碳原子为

sp^2 杂化且无孤电子对, 键角②的中心氮原子上有孤电子对, 孤电子对对成键电子对的排斥作用大, 导致键角②变小。

关键点

(3) 离子液体 $[Ach][Tf_2N]$ 中阴、阳离子半径较大, 离子间作用力弱, 所以熔点较低; F 的电负性大于 H, 所以 A 中 N—H 的极性更大, 更易断裂, 其水溶液的酸性较强。

(4) 化合物 X 的晶胞中, 含有 Ag 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 根据晶胞

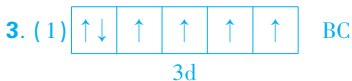
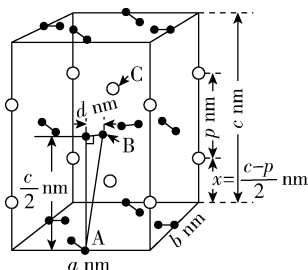
易错点

沿 z 轴的投影图可知, 棱上的“●”, 一个 N 在棱心, 一个 N 在面上, 侧面上的“●”, 一个 N 在面上, 一个 N 在体内, N 的个数为

$8 \times \frac{1}{4} + 12 \times \frac{1}{2} + 4 = 12$, 所以其化学式为 AgN_3 ; 由 A 点原子的分数

坐标为 $(1, \frac{1}{2}, 0)$ 可知 C 点原子的分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{c+p}{2c})$; 如

图所示, 晶胞中 A、B 原子间距离为 $\sqrt{d^2 + (\frac{c}{2})^2}$ nm。



考查点 ▶ 轨道表示式、配合物的成键分析、晶胞的有关计算

【解析】(1) 铁是 26 号元素, 基态 Fe^{2+} 的价电子排布式为 $3d^6$, 轨

道表示式为

$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
----------------------	------------	------------	------------	------------

; 二茂铁中 Fe^{2+} 与环戊二烯负

离子通过配位键结合, 环戊二烯负离子内部含有大 π 键, 故选 BC。

(2) $C_5H_5^-$ 结构与苯相似, 存在 Π_5^6 的大 π 键, 说明每个碳原子各提供一个单电子, 同时 5 个碳共得到一个电子, 形成 5 中心 6 电子的大 π 键, P 和 N 同主族, 每个磷原子形成 2 个共价键且存在一个孤电子对, 则 P_4^{2-} 中, 每个磷原子各提供一个单电子, 同时 4 个磷共得到两个电子, 形成 4 中心 6 电子的大 π 键, 表示为 Π_4^6 。

中氮原子杂化方式为 sp^2 , 碳、氮各提供一个单电子用于形成 6 中心 6 电子的大 π 键, 即 Π_6^6 , 可以和 Fe^{2+} 形成类似二

茂铁结构, A 符合题意; 的环上存在一个 C^+ , 说明该碳原子失去了一个电子, 即该碳原子形成 3 个共价键, 不再提供单电子形成大 π 键, 该微粒大 π 键表示为 Π_7^6 , 可以和 Fe^{2+} 形成类似二茂铁结构, B 符合题意; N_5^- 结构中, 每个氮原子提供一个单电子, 5 个氮再得到一个电子, 形成 Π_5^6 的大 π 键, 可以和 Fe^{2+} 形成类似二茂铁结构, C 符合题意; 中存在 4 中心 4 电子的 Π_4^4 大 π 键, 但大 π 键未构成环形结构, D 不符合题意。

(3) 每个晶胞平均含有 2 个 Fe, Fe 原子分数坐标为 $(0, 0, 0)$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 则晶胞中铁原子分别位于 8 个顶点和体心, 晶胞

的质量为 $\frac{56 \times 2}{N_A}$ g, 已知该晶体中距离最近的 Fe 原子核之间的距

离为 a pm, 则晶胞的体对角线长度为 $2a$ pm, 晶胞的边长为 $\frac{2}{\sqrt{3}}a$ pm, 体积为 $(\frac{2}{\sqrt{3}}a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$, 晶体的密度为 $\frac{42\sqrt{3}}{a^3 N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

4. (1) $5s^2 5p^4$

(2) > 前者含两个羟基, 形成的分子间氢键数目更多, 沸点更高

(3) cd

$$(4) (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \quad 7, 8, 11 \quad \frac{\sqrt{11}}{4}a \quad \frac{960}{\rho a^3} \times 10^{30}$$

考查点 ▶ 电子排布式、晶胞的有关计算、氢键对物质性质的影响、混合型晶体

【解析】(1) 碲的原子序数为 52, 位于元素周期表第五周期第 VIA 族, 基态碲原子的价层电子排布式为 $5s^2 5p^4$ 。

(3) 根据题图中数据可知黑砷中 As—As 键的键长不一样, 键能不一样, a 错误; 黑砷的晶体结构和石墨类似, 均为混合型晶体, C_{60} 属于分子晶体, b 错误; 每个砷原子形成三个共价键, 利用均

摊法分析可知, 平均一个砷原子独占 $3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ 个键, 所以 As 原子与 As—As 键的个数比为 2 : 3, c 正确; 黑砷晶体结构和石墨类似, 层与层之间的作用力为范德华力, d 正确。

(4) 根据晶胞结构, 若原子 M 的坐标为 (0, 0, 0), 则原子 N 的坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; 沿面对角线投影, 则 Te 原子均投影在面内,

关键点

根据原子的相对位置可知代表 Te 原子的位置是 7、8、11, 原子 6 可看作在底面顶点的原子, 原子分数坐标为 (1, 0, 0), 原子 11 为

离底面较近的两个 Te 原子, 对应的原子分数坐标分别为 $(\frac{1}{4},$

$\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 和 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, 二者与原子 6 距离相等, 任选其一计算

关键点

距离, 利用原子分数坐标, 可得原子 6 和 11 的距离为

$$\sqrt{(\frac{3}{4})^2 + (\frac{1}{4})^2 + (\frac{1}{4})^2} \times a \text{ pm} = \frac{\sqrt{11}}{4}a \text{ pm};$$

由晶胞结构可知, 有 8 个 Cd 位于顶点, 6 个位于面心, Cd 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} =$

4, 有 4 个 Te 在体内, 则晶胞的质量 = $\frac{4 \times (112 + 128)}{N_A} \text{ g} = \frac{960}{N_A} \text{ g}$, 晶

体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 $\rho = \frac{\frac{960}{N_A}}{(a \times 10^{-10})^3}, N_A = \frac{960}{\rho a^3} \times 10^{30}$ 。

关键点拨 由原子分数坐标计算原子间距离

在立方晶胞中, 如果晶胞参数为 a , A 点原子的分数坐标是 (a_1, a_2, a_3) , B 点原子的分数坐标是 (b_1, b_2, b_3) , 那么 A、B 两原子之间的距离 d 可以通过以下公式来计算: $d =$

$$\sqrt{(a_1 - b_1)^2 + (a_2 - b_2)^2 + (a_3 - b_3)^2} a_0。$$

刷题型 B

5. (1) ①3 ②8 $\frac{1.92 \times 10^{23}}{N_A a^3}$ ③不合理 正负化合价代数和不为

零 (或 Mg^{2+} 周围都是 Ca^{2+} , 同种电荷相互排斥, 不稳定)

(2) ① sp^2, sp^3 碳碳单电子 σ 键相比于普通 σ 键少了一个电子, 所以带正电荷 ②D

突破点 ▶ 杂化轨道理论理解、晶胞的有关计算

【解析】(1) ①Ca 位于第四周期第 II A 族, 最外层电子数为 2。同周期中, 基态原子最外层电子数比 Ca 少的元素有 K (最外层 1 个电子)、Cr (最外层 1 个电子, 价电子排布式为 $3d^5 4s^1$)、Cu (最

外层 1 个电子,价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$),共 3 种。②由晶胞结构可知,以位于面心的 Ca^{2+} 为研究对象, Ca^{2+} 周围最近的有 8 个 Mg^{2+} 。根据均摊法,晶胞中 Ca^{2+} 个数为 $4 \times \frac{1}{2} = 2$, Mg^{2+} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$, O^{2-} 个数为 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ 。晶胞质量 $m = \frac{40 \times 2 + 24 \times 2 + 16 \times 4}{N_A}$ g,晶胞体积 $V = (a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$,根据 $\rho = \frac{m}{V}$,可得

$$\text{晶体密度 } \rho = \frac{40 \times 2 + 24 \times 2 + 16 \times 4}{N_A \times (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1.92 \times 10^{23}}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

③不合理, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 均带 2 个单位正电荷,新的结构中化合价代数和不为零,体心被 Mg^{2+} 占据会使同种电荷相互排斥,结构不稳定。

(2)①图乙所示物质的正离子中,苯环上的碳原子采用 sp^2 杂化,其余碳原子周围的价层电子对数为 4,采用 sp^3 杂化。从化学键角度看,碳碳单电子 σ 键相比于普通 σ 键少了一个电子,从而带正电荷。②对于 $[\text{I}-\text{I}-\text{I}]^-$,中心碘原子的价层电子对数 = 成键电子对数 + 孤电子对数,成键电子对数为 2,孤电子对数 = $\frac{7+1-2 \times 1}{2} = 3$,所以价层电子对数 = $2+3=5$,答案是 D。

6. (1) $\text{F} > \text{P} > \text{Li}$ $1s^2 2s^2 2p^6$ 正八面体形

(2) c 大于

(3) a $\sqrt[3]{\frac{608}{\rho N_A}} \times 10^7$ 1 : 2

突破点 ▶ 利用杂化轨道理论判断空间构型、晶胞的有关计算

【解析】(1) 元素非金属性越强,电负性越大,由非金属性: $\text{F} > \text{P} > \text{Li}$ 可得 Li 、 P 、 F 的电负性由大到小的排序为 $\text{F} > \text{P} > \text{Li}$; F^- 得到 1 个电子后核外共有 10 个电子,则其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6$; 在 PF_6^- 中,中心 P 原子价层电子对数为 6, P 原子采用 $\text{sp}^3 \text{d}^2$ 杂化方式,杂化后形成的 6 个能量相同的杂化轨道构成正八面体结构,则 PF_6^- 的空间构型为正八面体形。

(2) 在 PF_5 中,中心原子 P 原子有 5 个价层电子对,且全是成键电子对,没有孤电子对, P 原子需要提供 5 个杂化轨道来容纳这 5 个成键电子对,故杂化类型为 $\text{sp}^3 \text{d}$,空间构型为三角双锥形(或正六面体形), c 选项符合题意;根据 PF_5 的三角双锥形结构可知 PF_5 为非极性分子, CCl_4 为非极性分子, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 为极性分子,根据“相似相溶”规律可知, PF_5 在 CCl_4 中的溶解度大于在乙醇中的溶解度。

(3) 由题意可知,两种晶胞中阴离子个数相同, LiPF_6 和 Li_2SnF_6 晶胞中 Li^+ 个数之比为 1 : 2,结合图 a 和图 b 中 Li^+ 个数可得出代表 LiPF_6 的晶胞图是 a; 根据 LiPF_6 晶胞的结构,在 1 个 LiPF_6 晶胞中有 4 个 Li^+ , 4 个 PF_6^- ,设立方晶胞的边长为 $a \text{ nm}$,则根据

$$\rho = \frac{(7+31+19 \times 6) \times 4}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \Rightarrow a^3 = \frac{608}{\rho N_A \times (10^{-7})^3}, \text{解得 } a = \sqrt[3]{\frac{608}{\rho N_A}} \times 10^7; \text{在}$$

晶胞 a、b 中阴离子都形成八个四面体空隙,但前者只有四个四面体空隙填充了锂离子,而后者八个四面体空隙都填充了锂离子,故晶胞 a 和 b 四面体空隙的填充率之比为 1 : 2。

7. (1) 正四面体形 p (2) 3 (3) ① sp^2 σ ② 6

(4) 小于 异丙胺分子间能形成氢键(合理即可)

(5) ①

$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
----------------------	------------	------------	------------	------------

 ② II $\frac{246}{a^3 N_A} \times 10^{30}$

$3d$

突破点 ▶ 空间结构、杂化轨道理论、配离子、晶胞的有关计算

【解析】(1) BH_4^- 中 B 原子的价层电子对数 = $4 + \frac{3+1-4}{2} = 4$,无孤电子对,呈正四面体形; B 为 5 号元素,位于元素周期表的 p 区。

(2) 每个硼酸分子中有 3 个氢原子和 3 个氧原子, 可以形成 6 个氢键, 每个氢键为 2 个硼酸分子共用, 则 1 个硼酸分子形成 3 个氢键, 所以含 1 mol H_3BO_3 的晶体中有 3 mol 氢键。

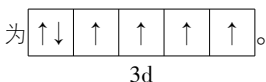
(3) ①根据其结构, 该配离子酯基上 C 原子的一个 sp^2 杂化轨道与羰基 O 原子的 2p 轨道形成 σ 键。

②该配离子中 Mn^{2+} 和 2 个 N 以及 4 个 O 形成配位键, 配位数是 6。

(4) 异丙胺 ($\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$) 含有 N—H 键, 异丙胺分子间能形成

氢键, 而三甲胺分子中没有 N—H 键, 分子间不能形成氢键, 分子间氢键的存在会使物质的沸点升高, 所以三甲胺的沸点小于异丙胺的沸点。

(5) ①Fe 为 26 号元素, 基态 Fe^{2+} 的价层电子的轨道表示式为



②根据题图丁, Cu 取代位置 II 的 Fe 的产物能量更低, 也更稳定, 故形成更稳定的 Cu 替代型产物时, Cu 取代的是位置 II 的 Fe, Cu

取代该位置的 Fe 后, 该晶胞含有 Cu 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Fe 的个

数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, N 的个数为 1, 得到的新晶体的密度为

$$\frac{64 + 56 \times 3 + 14}{(a \times 10^{-10})^3} \cdot \frac{N_A}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = \frac{246}{a^3 N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$