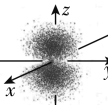




物质结构与性质综合训练

题组 1

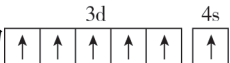
1. A 必刷题型 ①化学用语正误判断

【解析】 $2p_z$ 轨道是哑铃形, 电子云图为 , A 正确;

AlCl_3 的中心 Al 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{3-1 \times 3}{2} = 3$, 不含孤电子对, 则 AlCl_3 的 VSEPR 模型为平面三角形, B 错误;

H_2O_2 为共价化合物, 其电子式为 $\text{H} : \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$, C 错误; 基

态 $_{24}\text{Cr}$ 原子的价层电子排布式为 $3d^5 4s^1$, 价层电子轨道表示

式为 , D 错误。

2. B 必刷题型 ②阿伏加德罗常数的应用

【解析】1 个 $^{96}_{42}\text{Mo}^{127}_{52}\text{Te}_2$ 含有的中子数为 $96 - 42 + (127 - 52) \times 2 = 204$, 所以由 N_A 个该“碲化钼”组成的单晶薄膜中含有中子数为 $204N_A$, A 错误; 平均 1 个硅原子含有的共用电子对数为 2, 14 g (即 0.5 mol) Si 晶体中含有共用电子对数为 N_A , B 正确; 二氧化硅晶体中 1 个硅原子形成 4 个 Si—O, 60 g (即 1 mol) SiO_2 晶体中含有 Si—O 数为 $4N_A$, C 错误; 标准状况下 TeO_3 不是气态, 22.4 L TeO_3 的物质的量不是 1 mol, 其中含有 O 原子数不是 $3N_A$, D 错误。

3. A 必刷知识 ③分子结构与性质

【解析】同周期主族元素从左到右, 第一电离能呈增大趋势, 同主族元素从上到下第一电离能逐渐减小, 第一电离能: $\text{F} > \text{O} > \text{S}$, A 项正确; O_2F_2 的结构式为 $\text{F}-\text{O}-\text{O}-\text{F}$, O 原子为 sp^3 杂化, 不可能为直线形分子, B 项错误; SF_6 中 S 原子无孤电子对, 分子为正八面体结构, 键角有 90° 、 180° , 不完全相同, C 项错误; HF 分子间形成氢键, H_2S 分子间为范德华力, H_2S 的沸点比 HF 的低, D 项错误。

4. B 必刷题型 ④物质结构与性质

【解析】 CH_4 与 NH_3 中心原子均为 sp^3 杂化, NH_3 的 N 上含孤电子对, 孤电子对与成键电子对间的斥力大于成键电子对之间的斥力, 所以 NH_3 键角更小, A 正确; H_2O 与 H_2S 结构相似, O 半径小于 S, 所以 H_2O 中 O—H 的键长更短, 键能更大, 更稳定, B 错误; AlF_3 为离子晶体, 微粒间作用力为离子键, AlCl_3 为分子晶体, 熔点受分子间作用力影响, 一般离子键强于分子间作用力, C 正确; 电负性: $\text{F} > \text{C} > \text{H}$, $-\text{CF}_3$ 为吸电子基团, 使得羧基上的羟基极性增强, 更易电离出 H^+ , 酸性更强, D 正确。

**刷有所得 晶体类型的判断依据**

- (1) 构成晶体的粒子及粒子间的作用力；
 (2) 物质类别；
 (3) 晶体的熔、沸点，导电性，硬度等物理性质。

5. D 必刷知识 ⊙ 杂化类型判断、手性碳原子判断、氢键形成条件等

【解析】 CH_3CH_2^- 中碳负离子的价层电子对数为 $3+1=4$ ，则杂化轨道类型为 sp^3 ，**A 正确**；连接 4 个不同原子或基团的碳原子为手性碳原子，则 Y、Z 中与 O 原子相连的碳原子均为手性碳原子，**B 正确**；Z 含羟基，与水分子之间能形成氢键，则 Z 易溶于水，**C 正确**；结合制备方法可知， CH_3COCH_3 和 CH_3MgBr 发生加成反应生成 $(\text{CH}_3)_3\text{COMgBr}$ ，然后与水反应生成 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ，得不到 Z，**D 错误**。

6. B 必刷知识 ⊙ 元素推断、元素周期律

【解析】 X、Y、Z、W、M 为原子序数依次增大的短周期元素，结合形成化合物的结构可知，W 为 Na 元素，X、W 位于同一主族，则 X 为 H 元素，Y 可形成 4 个共价键，为 C 元素，Y、Z 位于同一周期，Z 形成 3 个共价键，为 N 元素，X 为 H 元素，M 为 S 元素，可形成 2 个共价键。X、Y、Z、W、M 分别为 H、C、N、Na、S，因此电负性： $\text{C} > \text{H} > \text{Na}$ ，**A 正确**；该物质为离子化合物，且氮原子可以与水形成分子间氢键，因此易溶于水，**B 错误**；该化合物中 N 原子、S 原子含有孤电子对，可以与含有空轨道的 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等形成配位键，**C 正确**；浓硫酸与硫化氢能发生氧化还原反应，**D 正确**。

7. D 必刷题型 ⊙ 六方晶胞结构分析

【解析】 氮化镓硬度大，熔点高，属于共价晶体，**A 错误**；由题图可知，N 原子位于棱上和体内，个数为 $6 \times \frac{1}{3} + 4 = 6$ ，**B 错误**；在该结构中 Ga 呈六方最密堆积，因此 Ga 原子周围等距且最近的 Ga 原子数为 12，**C 错误**；在该结构中，Ga 原子位于顶点、面上和内部，个数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$ ，N 原子数为 6，则

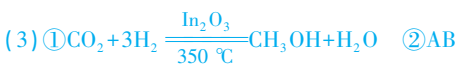
该晶体的密度为
$$\frac{6 \times (70 + 14)}{\left(\frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} a \times a \times 6\right) \times c} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{112\sqrt{3}}{a^2 c N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$
，**D 正确**。

8. D 必刷题型 ⊙ 实验探究冠醚对碱金属离子的选择

【解析】 由图甲可知， K^+ 的配位数为 6，**A 正确**；冠醚通过与 K^+ 结合将 MnO_4^- 携带进入有机相，使有机相中 MnO_4^- 浓度增大，反应速率增大，此处冠醚起到催化剂的作用，**B 正确**；根据题目信息可知，冠醚 A 对 K^+ 的结合常数大于冠醚 B，所以选择冠醚 A 合适，**C 正确**；②到③过程， K^+ 与冠醚 A 结合，释放出大部分 Na^+ ，使 Na^+ 浓度增大，所以水溶液中的 $c(\text{Na}^+)$ ：③ > ②，**D 错误**。

9. (1): $\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{O}}:$

(2) ① sp^3 杂化 ② $b > a > c$ ③ 乙醇和甲醇均为分子晶体，且结构相似，但乙醇的相对分子质量大于甲醇，分子间作用力更大



$$(4) \frac{4 \times 44}{N_A \times (a \times 10^{-10})^3}$$

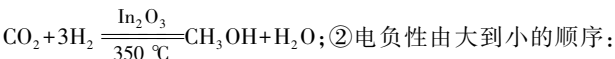
必刷题型 ⊙ 物质结构与性质综合

【解析】(1) CO_2 的电子式为 $\cdot \ddot{\text{O}} : : \text{C} : : \ddot{\text{O}} \cdot$ 。

(2) ① CH_3OH 分子中 O 原子价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$,

杂化方式为 sp^3 杂化; ② 原子半径大小顺序为 $\text{C} > \text{O} > \text{H}$, 所以键长的顺序为 $b > a > c$ 。

(3) ① 由图乙可知, 反应物为二氧化碳和氢气, 化学方程式为



$\text{O} > \text{C} > \text{H}$, **A 正确**; 步骤 a 涉及 $\text{s}-\text{s}$ σ 键 (即 $\text{H}-\text{H}$) 的断裂和

$\text{s}-\text{sp}^3$ σ 键 (即 $\text{H}-\text{O}$) 的形成, **B 正确**; 步骤 d、e 两个反应的

反应物和产物不同, 所以反应热 (ΔH) 不一定相等, **C 错误**;

根据题给键能, 可计算出 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) +$

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta H < 0$, 该反应为放热反应, 升高温度可以提高反

应速率, 但平衡逆移, 所以 CH_3OH 的平衡产率降低, **D 错误**。

(4) 干冰分子在晶胞中的位置为顶点和面心, 平均每个晶胞

含有的干冰分子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{4 \times 44}{N_A \times (a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

10. (1) $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}$ 或 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^63\text{d}^{10}$ **释放**

(2) SO_2 、 SO_3 **正四面体形** S_8 、 SO_3

(3) Cu_2S 、 Cu_2O 均是离子晶体, Cu_2S 、 Cu_2O 中阴离子所带电

荷数相同, 半径: $\text{O}^{2-} < \text{S}^{2-}$, 则熔点: $\text{Cu}_2\text{O} > \text{Cu}_2\text{S}$ **键能: $\text{H}-\text{O} >$**

$\text{H}-\text{S}$

$$(4) \textcircled{1} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad 4 \quad \textcircled{2} \frac{7.36 \times 10^{32}}{\rho a b^2} \text{ mol}^{-1}$$

必刷能力 ⊙ 焰色试验原理判断、空间结构的判断、晶胞结构分析

【解析】(1) 基态 Cu^+ 核外共 28 个电子, 基态 Cu^+ 的核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}$; 焰色试验是由于激发态电子跃迁到较低能量的激发态乃至基态产生的现象, 该过程中会释放能量。

(2) S_8 中, 每个 S 原子均含 2 个孤电子对、2 个成键电子对,

为 sp^3 杂化; SO_2 中, S 原子价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (6 - 2 \times$

$2) = 3$, 为 sp^2 杂化, 空间结构为 V 形; SO_3 中, S 原子价层电

子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6 - 3 \times 2) = 3$, 为 sp^2 杂化, 空间结构为平面

三角形; SO_3^{2-} 中, S 原子价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6 + 2 - 3 \times$

$2) = 4$, 为 sp^3 杂化, 空间结构为三角锥形; SO_4^{2-} 中, S 原子价

层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (6 + 2 - 4 \times 2) = 4$, 为 sp^3 杂化, 空间结构



为正四面体形; S_8 、 SO_2 、 SO_3 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 中,正、负电中心重合的非极性分子为 S_8 、 SO_3 。

(3) Cu_2S 、 Cu_2O 均是离子晶体,离子晶体中,离子所带电荷数越多、半径越小,熔、沸点越高, Cu_2S 、 Cu_2O 中阴离子所带电荷数相同,半径: $O^{2-} < S^{2-}$,则熔、沸点: $Cu_2O > Cu_2S$; H_2O 、 H_2S 均为分子晶体,热稳定性与键能相关,键长: $H-O < H-S$,键能: $H-O > H-S$,则热稳定性: $H_2O > H_2S$ 。

(4)①根据建系方式判断,A 原子位于晶胞体心,则 A 原子分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$;②根据均摊法判断:晶胞中含 Fe: $4 \times$

$\frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个,Cu: $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$ 个,S:8 个,设阿伏加

德罗常数的值为 N_A ,晶胞质量 $m = \frac{4 \times 56 + 4 \times 64 + 8 \times 32}{N_A}$ g,晶

胞体积 $V = (a \times 10^{-10} \text{ cm}) \times (b \times 10^{-10} \text{ cm}) \times (b \times 10^{-10} \text{ cm}) =$

$ab^2 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{736}{N_A \times ab^2 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,则 $N_A =$

$\frac{7.36 \times 10^{32}}{\rho ab^2}$,阿伏加德罗常数为 $\frac{7.36 \times 10^{32}}{\rho ab^2} \text{ mol}^{-1}$ 。

11. (1)4:1 哑铃形

(2) $F > P > Li$ 基态 P 原子的价电子排布式为 $3s^2 3p^3$,3p 能级处于半充满状态,相对稳定,不易得到一个电子,P 元素的第一电子亲和能小于 Si 元素

(3) NH_3 分子间存在氢键,而 PH_3 、 AsH_3 均不能形成分子间氢键,导致 NH_3 的沸点比 PH_3 、 AsH_3 的沸点要高,影响 PH_3 、 AsH_3 沸点的因素为范德华力,相对分子质量越大,范德华力越大,沸点越高

(4) $\frac{a^2 b N_A}{4} \times 10^{-21}$ (5) $(PO_3)_n^{n-}$ 或 PO_3^-

必刷知识 ①核外电子排布、电子云轮廓图形状、电负性比较、晶胞结构分析

【解析】(1)P 是 15 号元素,其基态原子核外电子排布式为 $[Ne] 3s^2 3p^3$,基态 P 原子中 3p 能级上有 3 个电子,即未成对电子数为 3,成对电子数为 12,成对与未成对电子数之比为 12:3=4:1;其原子核外电子占据的最高能级的电子云轮廓图为哑铃形。

(2)同周期主族元素从左到右,元素的电负性逐渐增大,同主族从上到下,元素的电负性逐渐减小,因此 Li、F、P 三种元素的电负性由大到小的顺序是 $F > P > Li$ 。

(3) NH_3 分子间存在氢键,而 PH_3 、 AsH_3 均不能形成分子间氢键,导致 NH_3 的沸点比 PH_3 、 AsH_3 的沸点要高,影响 PH_3 、 AsH_3 沸点的因素为范德华力,相对分子质量越大,范德华力越大,沸点越高,则沸点由高到低的顺序为 $NH_3 > AsH_3 > PH_3$ 。

(4)根据均摊法, Li^+ 的个数为 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 4 = 4$,故

$LiFePO_4$ 的单元数为 4,该晶胞体积为 $a^2 b \times 10^{-21} \text{ cm}^3$,则磷



$$\text{酸铁锂晶体的摩尔体积 } V_m = \frac{N_A \text{ mol}^{-1}}{4} \times a^2 b \times 10^{-21} \text{ cm}^3 = \frac{a^2 b N_A}{4} \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}。$$

(5) 由图乙可知, 每个三角锥结构中 P 原子数是 1, O 原子数是 $2 + \frac{1}{2} \times 2 = 3$, 所以 P 原子和 O 原子的个数比是 1:3, 3 个 O 原子带 6 个单位负电荷, 磷酸盐中 P 的化合价为 +5 价, 故所形成离子的化学式为 $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ 或 PO_3^- 。

12. (1) $3d^6 4s^2$ 基态 Fe^{3+} 价电子排布式为 $3d^5$, 处于半满较稳定状态, 导致基态 Fe^{3+} 较基态 Fe^{2+} 更稳定

(2) 乙二醇是极性分子, 易溶于极性溶剂水 乙二醇分子能与水分子之间形成氢键 配位键

(3) 正四面体形 1 LiC_2

(4) 4 D $\sqrt{0.41}$

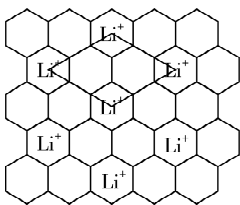
必刷知识 ⊙ 原子核外电子排布、二维晶胞结构分析、晶胞投影图的判断

【解析】(1) 基态 Fe 原子核外共有 26 个电子, 价层电子排布式为 $3d^6 4s^2$, 基态 Fe^{3+} 价层电子排布式为 $3d^5$, 处于半满较稳定状态, 导致基态 Fe^{3+} 较基态 Fe^{2+} 更稳定。

(2) 乙二醇是极性分子, 且可以与 H_2O 分子之间形成氢键, 导致乙二醇易溶于水; 由锂离子电池的结构判断, Li^+ 在迁移过程中, 与聚乙二醇分子中氧原子间形成配位键。

(3) PO_4^{3-} 中, P 原子价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (5 + 3 - 4 \times 2) = 4$,

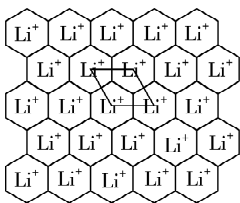
空间结构为正四面体形; 在 Li_xC_6 平面上找到二维晶胞:



, 根据均摊法判断晶胞中含 Li : $4 \times$

$\frac{1}{4} = 1$ 个, C : $8 \times \frac{1}{2} + 2 = 6$ 个, 即化学式为 LiC_6 , $x = 1$; 每个六

元环都填充 Li^+ 后, 二维晶胞结构如下:



, 根据均摊法判断, 晶胞中含 Li : $4 \times$

$\frac{1}{4} = 1$ 个, C : 2 个, 即化学式为 LiC_2 。

(4) 根据晶胞投影图分析, A、B、E、F 点的 Cl^- 均位于棱柱侧面, C、D 点的 Cl^- 均位于棱柱体内, 根据均摊法判断, 晶胞中含 Cl^- :

$4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$ 个, 根据坐标及晶胞参数判断: A、D 两点所示 Cl^- 距

离最短, 长度为 $\sqrt{[(0.5-0) \times 0.8]^2 + [(0.72-0.22) \times 1]^2} \text{ nm} = \sqrt{0.41} \text{ nm}$ 。

13. (1) $4s^2 4p^1$

(2) ① LiCl 属于离子晶体, 晶体粒子间作用力为离子键, $GaCl_3$ 为分子晶体, 晶体粒子间的作用力为范德华力



(3) ① sp^2 17 mol $O > N > C > H$ ② 6 1

(4) ① C ②
$$\frac{7+32+70}{N_A \times 3.0 \times 10^{-8} \times 3.0 \times 10^{-8} \times 3.86 \times 10^{-8}}$$

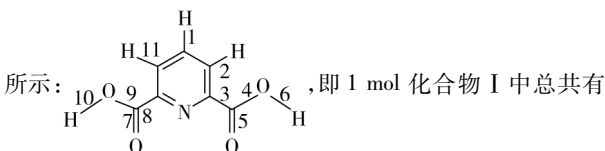
必刷题型 ⊙ 物质结构与性质综合

【解析】(1) 基态 Ga 原子的价层电子排布式为 $4s^2 4p^1$ 。

(2) ① 镓和铝属于同一主族元素, $GaCl_3$ 和 $AlCl_3$ 性质上相似, 也为分子晶体, 其熔点低于离子晶体 LiCl。② 结合以二聚物形式存在和每个原子都满足 8 电子稳定结构的信息, 可推测 Ga 的空轨道应该会与 Cl 的孤电子对形成配位键, 结构式见答案。③ $[GaH_4]^-$ 的中心原子 Ga 的价层电子对

数为 $4 + \frac{1}{2} \times (3 + 1 - 4 \times 1) = 4$, 没有孤电子对, 所以其 VSEPR 模型为正四面体形。

(3) ① 吡啶环的结构与苯环相似, 故环上的 C 原子采用 sp^2 杂化; 化合物 I 分子中除了环上有 6 个 σ 键, 其他 σ 键如图



17 mol σ 键; 化合物 I 中含有四种元素 O、N、C、H, 同周期主族元素, 从左到右, 电负性增大, 所以电负性: $O > N > C > H$ 。

② 化合物 II 中 Ga 的配位数为 6, 其中 4 个 $-COOH$ 失去 H 后显 -1 价, 化合物 II 整体带 1 个单位负电荷, 所以 $x = 1$ 。

(4) ① 由题图乙可知, 顶点和体心是 O, 上下面心是 Li, 侧棱中心上是 Ga, 沿着 a 轴的投影应为 C。② 晶胞中含有的原子数为 Li: $2 \times \frac{1}{2} = 1$, Ga: $4 \times \frac{1}{4} = 1$, O: $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$, 则晶体密

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{7+16 \times 2+70}{N_A}}{3.0 \times 10^{-8} \times 3.0 \times 10^{-8} \times 3.86 \times 10^{-8}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{7+32+70}{N_A \times 3.0 \times 10^{-8} \times 3.0 \times 10^{-8} \times 3.86 \times 10^{-8}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

题组 2**1. C 必刷题型** ⊙ 物质结构和性质综合判断

【解析】配位键数等于配位原子的数目, 一个配体可能有多个配位原子, 即配体数不一定等于配位键数, **A 错误**; 干冰中 CO_2 的配位数为 12, 氢键具有方向性, 冰中水分子间存在氢键, 使其配位数小于 12, **B 错误**; O_3 为极性分子, 分子中含有 Π_3^4, Π_3^4 中的 4 个 π 电子平均分布在 3 个氧原子的未杂化的 p 轨道中, 所以中心氧原子供给的 2 个电子, 又部分的被两边的氧原子所共有, 致使两个原子所形成的正电中心和由电子



形成的负电中心不再重合,因此 O_3 中是极性共价键, **C 正确**;中心原子杂化类型为 sp^3 的分子,空间结构不一定为正四面体形,如 NH_3 、 H_2O 等, **D 错误**。

2. A 必刷题型 ⊙ 粒子半径、电离能、配位键、氢键

【解析】 H_2O 分子间存在氢键, CH_4 分子间不存在氢键,则 H_2O 的沸点高于 CH_4 , **A 错误**;同周期主族元素从左到右,元素的第一电离能呈增大的趋势,第一电离能: $B < C$, **B 正确**;离子的电子层结构相同时,核电荷数越大,离子半径越小,离子半径: $O^{2-} > F^-$, **C 正确**;B 原子形成 3 个共价键之后没有多余的电子,与其中一个 F 原子形成的共价键为配位键, **D 正确**。

3. A 必刷考点 ⊙ 陌生分子中原子的杂化类型、同素异形体

【解析】 $C_{14}Cl_{10}$ 中碳原子采用 sp^2 杂化,环碳(C_{14})中碳原子采用 sp 杂化, **A 错误**; $C_{14}Cl_{10}$ 分子的结构与蒽类似,所有原子共面,环碳(C_{14})中碳原子采用碳碳双键连接,所有原子共面, **B 正确**; C_{14} 和 C_{10} 是碳元素的两种单质,互为同素异形体, **C 正确**;题述转化中, $C_{14}Cl_{10}$ 断裂了碳氯极性键和碳碳非极性键, **D 正确**。

4. C 必刷知识 ⊙ 核外电子排布式、共价键、杂化轨道类型、配位键

【解析】Zn 的原子序数为 30,位于第 II B 族,所以基态 Zn^{2+} 核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10}$, **A 正确**;1 个 $HCHO$ 分子中含 2 个 C—H 键和 1 个 C=O 键,共有 3 个 σ 键,所以 1 mol $HCHO$ 分子中含有 σ 键的数目为 $3N_A$, **B 正确**; $HOCH_2CN$ 分子中与羟基相连的 C 原子采取 sp^3 杂化, $-CN(-C\equiv N)$ 中的 C 原子采取 sp 杂化, **C 错误**; $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 中 Zn^{2+} 与 CN^- 的 C 原子形成配位键, Zn^{2+} 为 sp^3 杂化,与配位原子形成正四面体结构,

所以 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 的结构可表示为 $\left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \downarrow \\ \text{NC} \nearrow \text{Zn} \nwarrow \text{CN} \\ \nwarrow \text{CN} \end{array} \right]^{2-}$, **D 正确**。

5. B 必刷知识 ⊙ 非极性键、第二电离能、晶胞结构与性质

【解析】 H_2O_2 中存在 O—O 键, FeS_2 中存在 S—S 键,都含有非极性键, **A 正确**;Cu 的第二电离能是失去全充满的 3d 能级上的 1 个电子需要的能量, Zn 的第二电离能是失去 4s 能级上的 1 个电子需要的能量,则第二电离能: $Cu > Zn$, **B 错误**; S_2^{2-} 和 S_2^{2-} 之间的最短距离为晶胞面对角线长的一半,晶胞边

长为 a pm,所以 S_2^{2-} 和 S_2^{2-} 之间的最短距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, **C 正确**;

1 个 FeS_2 晶胞中含有 Fe^{2+} 数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,含有 S_2^{2-} 数为 $8 \times$

$\frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,1 个 FeS_2 晶胞的质量为 $\frac{56 \times 4 + 32 \times 2 \times 4}{N_A}$ g,1 个

FeS_2 晶胞体积为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3$,则 FeS_2 的晶体密度为

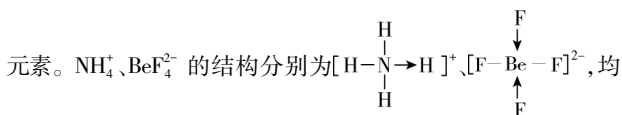
$\frac{480}{N_A \times (a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, **D 正确**。

6. D 必刷题型 ⊙ 元素推断、配位键、元素周期律、空间结构

【解析】短周期主族元素基态 X 原子电子排布中无单电子,则 X 为 Be 元素;四种元素均为前两周期元素,可以组成 A_2B 型



离子化合物,阴、阳离子皆由两种元素组成,且均为正四面体形,则该化合物为 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$,W为H元素,Y为N元素,Z为F元素。



含有配位键, **A 正确**; Be、N、F 同周期, 则第一电离能: $\text{Be} < \text{N} < \text{F}$, **B 正确**;

NF_3 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-1 \times 3}{2} = 4$, 孤

电子对数为 1, 则空间结构为三角锥形, **C 正确**; 非金属性:

$\text{N} < \text{F}$, 则简单氢化物的还原性: $\text{NH}_3 > \text{HF}$, **D 错误**。

7. B 必刷知识 ⊙电负性、杂化轨道类型、配合物、氢键

【解析】第二周期主族元素从左向右元素电负性逐渐增大, 因此电负性由大到小的顺序为 $\text{O} > \text{N} > \text{C}$, **A 正确**; 吡啶环



() 中, C、N 原子的价层电子对数均为 3, 故杂化方式

均为 sp^2 杂化, **B 错误**; 该配合物中 Ru 原子的配位数是 6, **C**

正确; HCOOH 分子间存在范德华力和氢键, 而 HClO 分子间只有范德华力, 因此 HCOOH 的沸点比 HCHO 高, **D 正确**。

8. D 必刷知识 ⊙晶胞结构与性质

【解析】通过 A 原子的对角面, 4 个顶点 C_{60} 位于长方形顶点, 面心的 C_{60} 位于长方形长边的中点, 棱心的 K^+ 位于长方形短边的中点, 体内的 K^+ 位于长方形内部, 结构如题图乙所示, **A**

正确; 相邻两个 K^+ 的最短距离为晶胞体对角线长度的四分之一,

则为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a \text{ pm}$, **B 正确**; 晶胞中 C 点原子在 x 、 y 、 z 坐标轴上的

投影坐标分别为 $\frac{3}{4}$ 、 $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{4}$, 则其分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$,

C 正确; 晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 C_{60} 、 $12 \times \frac{1}{4} + 1 + 8 = 12$ 个

K^+ , 则晶体密度为 $\frac{4 \times 60 \times 12 + 12 \times 39}{a^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{3 \ 348}{a^3 N_A} \times$

$10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, **D 错误**。

9. (1) A CD

(2) sp^2 2 号 N 原子

(3) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 是无色挥发性液体, 为分子晶体; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 中存在阴、阳离子, 为离子晶体, 离子晶体的熔点一般高于分子晶体

(4) $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ Ce_4O_7 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{688}{\rho N_A}} \times 10^{10}$

必刷题型 ⊙物质结构与性质综合

【解析】(1) 硼为 5 号元素, 基态硼原子的核外电子排布式为

$1s^2 2s^2 2p^1$; $\begin{array}{|c|c|} \hline 1s & 2s \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ 为 2p 轨道全空的较稳定结构, 其失去一个

电子吸收的能量为第二电离能, 需要吸收能量最多, 故选 A;

$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p & 1s & 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 中电子处于激发态,



电子跃迁回低能量态时会释放能量形成发射光谱,故选 CD。

(2) IMI 中形成大 π 键,则环上的原子都为 sp^2 杂化,即 2 号 N 原子为 sp^2 杂化;1 号 N 原子上参与杂化的 4 个电子其中有 2 个形成 σ 键,剩余 2 个形成 1 个孤电子对,p 轨道上未参与杂化的单电子参与形成大 π 键,2 号 N 原子形成 3 个 σ 键,则 p 轨道上未参与杂化的孤电子对参与形成大 π 键。

(4) 将晶胞平均分割成 8 个小立方体,氧空位位于左上前的小立方体的体心,X 处原子的分数坐标为 $(0,0,0)$,Y 处原子的分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$,则氧空位处原子的分数坐标为

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$;Ce 位于顶点和面心,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,

7 个 O 原子位于体内,Ce、O 个数比为 4 : 7,则该缺陷晶型的

化学式可表示为 Ce_4O_7 ;晶胞质量为 $\frac{140 \times 4 + 8 \times 16}{N_A} g = \frac{688}{N_A} g$,

设晶胞边长为 a pm,晶胞体积为 $(a \times 10^{-10})^3 cm^3$,根据 $\rho = \frac{m}{V}$

可得, $\rho g \cdot cm^{-3} = \frac{\frac{688}{N_A}}{(a \times 10^{-10})^3} g \cdot cm^{-3}$,晶胞边长 $a = \sqrt[3]{\frac{688}{\rho N_A}} \times$

10^{10} ,Ce 原子与 O 原子的最近距离为晶胞体对角线长度的

$\frac{1}{4}$,即 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{688}{\rho N_A}} \times 10^{10} pm$ 。

10. (1) $3s^2 3p^3$ Cl

(2) ①能 白磷和四氯化碳均为非极性分子,根据相似相溶规律推测白磷易溶于四氯化碳 ②c

(3) ①三者均为共价晶体,由于原子半径: $Al < Ga < In$,所以键长: $Al-P < Ga-P < In-P$,键能: $Al-P > Ga-P > In-P$,熔

点: $AlP > GaP > InP$ ②三角锥形 4 $\frac{168 \times 10^{21}}{a^3 N_A}$

必刷题型 ④物质结构与性质综合

【解析】(1) 磷元素原子序数为 15,基态磷原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^3$ 。同周期主族元素电负性从左到右逐渐增大,硫元素和氯元素电负性大于磷元素;同一周期主族元素第一电离能从左到右呈增大趋势,第 II A 族、第 V A 族元素的原子轨道中电子处于全满或半满状态,较稳定,不易失电子,所以第 II A 族、第 V A 族第一电离能大于同周期相邻元素,磷元素是第三周期第 V A 族元素,故其电离能大于硫元素。综上所述,同周期主族元素中第一电离能和电负性均大于磷元素的是 Cl 元素。

(2) ②石墨晶体层与层之间的作用力是分子间作用力,所以黑磷晶体层与层之间的作用力是分子间作用力, **a 错误**;根据晶体结构,P 原子的配位数是 3,有 1 个孤电子对,分子中磷原子杂化方式为 sp^3 杂化, **b 错误**;每个六元环平均占有 2 个 P 原子, **c 正确**。

(3) ②三溴化磷分子中磷原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$,P 原子采取 sp^3 杂化,有 1 个孤电子对,所以三溴



化磷分子空间结构为三角锥形;根据题给磷化硼晶胞结构图,在一个晶胞中磷原子空间堆积方式为面心立方最密堆积,晶胞中磷原子和硼原子都是 4 个,B 原子的配位数为 4,则 P 原子的配位数也为 4,该晶胞中磷原子和硼原子都是 4

$$\text{个,则晶体密度} = \frac{\frac{42 \times 4}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = \frac{42 \times 4}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{168 \times 10^{21}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

11. (1) ad d

(2) 双键成键电子对之间的排斥作用大于单键成键电子对之间的排斥作用

(3) HN_3 分子间可形成氢键 $\text{H}-\text{N}=\text{N} \equiv \text{N}$ sp 、 sp^2

$$(4) 4 \quad \frac{(\sqrt{2}+\sqrt{3})a}{8} \quad \frac{(4\sqrt{2}+3\sqrt{3})\pi}{48} \times 100\%$$

必刷题型 物质结构与性质综合

【解析】(1) F 的核外电子数为 9,其基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$ 。 $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ 是基态氟原子 2p 能级上的 1 个电子跃迁到 3s 能级上,属于氟原子的激发态, **a 正确**; $1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$ 核外共 10 个电子,不是氟原子, **b 错误**; $1s^2 2s^1 2p^5$ 核外共 8 个电子,不是氟原子, **c 错误**; $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$ 是基态氟原子 2p 能级上的 2 个电子跃迁到 3p 能级上,属于氟原子的激发态, **d 正确**。同一原子 3p 能级的能量比 3s 能级的能量高,因此能量最高的是 $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$,故选 d。

(3) HN_3 在常温下是液体,沸点相对较高,为 308.8 K,主要原因是 HN_3 分子间存在氢键;根据题图乙中化学键的键长可写出叠氮酸的结构式为 $\text{H}-\text{N}=\text{N} \equiv \text{N}$ 。根据 HN_3 的结构可知, HN_3 分子中形成一个单键和一个双键的 N 原子采取 sp^2 杂化,形成三键的 N 原子采取 sp 杂化。

(4) Mg 以金刚石方式堆积,距离 Mg 原子最近的 Mg 原子有 4 个。第一步:计算 Cu 原子和 Mg 原子的半径。由题图丁可知,Cu 原子的半径为晶胞面对角线长的 $\frac{1}{8}$,晶胞边长是

$$a \text{ pm}, \text{则面对角线长是} \sqrt{2} a \text{ pm}, \text{Cu 原子的半径为} \frac{\sqrt{2}}{8} a \text{ pm};$$

Mg 原子的半径为晶胞体对角线长的 $\frac{1}{8}$,体对角线长是

$$\sqrt{3} a \text{ pm}, \text{则 Mg 原子的半径为} \frac{\sqrt{3}}{8} a \text{ pm}。 \text{故 Cu 原子和 Mg 原}$$

子之间的最短核间距为 $\frac{(\sqrt{2}+\sqrt{3})a}{8} \text{ pm}$ 。第二步:根据均摊

法计算每个晶胞中 Cu 原子和 Mg 原子个数。根据晶胞结构

可知,1 个晶胞中 Mg 原子的个数是 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$, Cu

原子个数为 16。第三步:计算晶胞中 Cu 原子和 Mg 原子的

$$\text{体积。Cu 原子和 Mg 原子的总体积为} 16 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{8} a\right)^3 \text{ pm}^3 +$$



$8 \times \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{8}a\right)^3 \text{ pm}^3$ 。第四步:计算晶胞的体积和空间占有率。晶胞边长是 $a \text{ pm}$, 则晶胞的体积是 $a^3 \text{ pm}^3$ 。晶胞的空间占有率是 $\frac{16 \times \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{8}a\right)^3 + 8 \times \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{8}a\right)^3}{a^3} \times 100\% = \frac{(4\sqrt{2}+3\sqrt{3})\pi}{48} \times 100\%$ 。

模型建构 晶胞空间占有率的计算

①根据晶体堆积方式,运用均摊法确定晶胞所占有的微粒数;②根据晶胞的侧面图,运用几何知识确定晶胞边长和微粒半径的关系;③根据空间占有率 $= \frac{\text{球体积}}{\text{晶胞体积}}$ 进行计算。

12. (1) 3 c (2) 8

(3) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 中的 C 原子没有孤电子对, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 中 N 原子上有 1 个孤电子对, $\text{HO}-\text{OH}$ 中 O 原子上有 2 个孤电子对, 孤电子对产生的排斥力大于成键电子对, 使 A—A 的键能减小

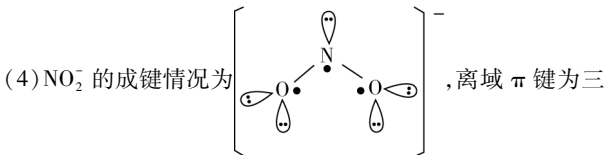
(4) Π_3^4

(5) ① 276.4 ② $\frac{4 \times 18}{N_A \times 452^2 \times 737 \times \frac{\sqrt{3}}{2}} \times 10^{30}$

必刷题型 物质结构与性质综合

【解析】(1) 与 Fe 元素同周期, 基态原子有 2 个未成对电子的金属元素有 $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ (Ti)、 $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ (Ni)、 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ (Ge), 共 3 种。a 为基态 Fe 原子, b 为基态 Fe^{2+} , c 为基态 Fe^{3+} , d 为激发态 Fe 原子, 基态 Fe^{3+} 的电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^5$, 3d 能级为半充满状态, 较稳定, 失去最外层一个电子所需能量大。

(2) 通过螯合作用形成的配位键, 配体必须含有多个配位原子, 且形成环状, 由图甲 WOC_1 结构可知, WOC_1 中 8 个 N 原子和 Ru 原子通过螯合作用形成配位键, 故 1 mol WOC_1 中通过螯合作用形成的配位键有 8 mol。



中心四电子, 可表示为 Π_3^4 。

(5) ①晶胞中氢键的长度 ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 的长度) 为 $0.375 \times 737 \text{ pm} \approx 276.4 \text{ pm}$ 。②该晶胞中含有的水分子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 晶胞质量为 $\frac{18 \times 4}{N_A} \text{ g}$, 晶胞体积为 $a \text{ pm} \times \frac{\sqrt{3}}{2} a \text{ pm} \times c \text{ pm} = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 452^2 \times 737 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 则晶体密度 $\rho =$

$$\frac{m}{V} = \frac{4 \times 18}{N_A \times 452^2 \times 737 \times \frac{\sqrt{3}}{2}} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$