

专题七

物质结构与性质(选修3)

1核心自查

一、原子结构与性质 (高考题组合)

(1)基础B原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$ ；B和N相比，电负性较大的是N，BN中B元素的化合价为+3。

(2)①原子的第一电离能是指气态电中性基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量，O、S、Se原子的第一电离能由大到小的顺序为 $O > S > Se$ 。

②Se原子序数为34，其核外M层电子的排布式为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$ 。

(3)基态Si原子中，电子占据的最高能层符号为M，该能层具有的原子轨道数为9、电子数为4。

(4)①Ni²⁺的价层电子排布图为 $\overset{3d}{\begin{array}{|c|c|c|c|c|}\hline\uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline\end{array}}$ 。

②F、K、Fe、Ni四种元素中第一电离能最小的是K，电负性最大的是F(填元素符号)。

解析：(1)B的原子序数是5，所以基态B原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$ ，B和N都属于第二周期，同周期自左向右电负性逐渐增大，所以B和N相比，电负性较大的是N，B最外层有3个电子，所以化合价是+3价。

(2)①根据第一电离能的定义知，同一主族元素，从上到下失电子能力逐渐增强，故O、S、Se原子的第一电离能由大到小的顺序是 $O > S > Se$ 。

②根据核外电子排布规律可写出Se的M层电子的排布式为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$ 。

(3)Si的原子序数为14，则核外电子数为14，电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ，依据核外电子能量排布原理，电子由离核近的区域依次由里向外排布，所以电子占据的最高能层符号为M，该能层具有的原子轨道为s、p、d轨道，共计9个原子轨道，电子数为4。

(4)①Ni原子的价电子排布式为 $3d^8 4s^2$ ，Ni原子失去最外层4s轨道的两个电子变成 Ni^{2+} ，故价层电子排布图为 $\overset{3d}{\boxed{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow}}$ 。

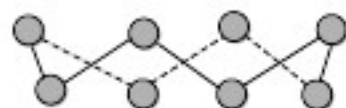
②F是电负性最大的元素；同周期元素中随原子序数的增大，第一电离能呈增大趋势，四种元素中第一电离能最小的是K元素。

二、分子结构与性质 (高考题组合)

(1)①在 BF_3 分子中， F—B—F 的键角是 120° ，B原子的杂化轨道类型为 sp^2 ， BF_3 和过量 NaF 作用可生成 NaBF_4 ， BF_4^- 的立体构型为 正四面体形。

②在与石墨结构相似的六方氮化硼晶体中，层内B原子与N原子之间的化学键为 共价键，层间作用力为 分子间作用力。

(2)①S单质的常见形式为 S_8 ，其环状结构如下图所示，S原子采用的轨道杂化方式是 sp^3 。



② H_2Se 的酸性比 H_2S 强 (填“强”或“弱”)。气态 SeO_3 分子的立体构型为 平面三角形， SO_3^{2-} 的立体构型为 三角锥形。

(3)①单质硅存在与金刚石结构类似的晶体，其中原子与原子之间以共价键相结合，其晶胞中共有8个原子，其中在面心位置贡献3个原子。

②碳和硅的有关化学键键能如表所示，简要分析和解释下列有关事实：

化学键	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键能/(kJ·mol ⁻¹)	356	413	336	226	318	452

a. 硅与碳同族，也有系列氢化物，但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多，原因是_____。

C—C键和C—H键的键能较大，稳定性较强，所形成的烷烃较稳定，而硅烷中Si—Si键和Si—H键的键能较低，易断裂，导致长链硅烷难以生成

b. SiH_4 的稳定性小于 CH_4 ，更易生成氧化物，原因是_____。

C—H键的键能大于C—O键，C—H键比C—O键稳定。而Si—H键的键能却远小于Si—O键，所以Si—H键不稳定而倾向于形成稳定性更强的Si—O键

(4) K_3FeF_6 中化学键的类型有 离子键、配位键；该化合物中存在一个复杂离子，该离子的化学式为 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，配位体是 F^- 。

(5) 新制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 可将乙醛 (CH_3CHO) 氧化成乙酸，而自身还原成 Cu_2O 。乙醛中碳原子的杂化轨道类型为 sp^3 、 sp^2 ，1 mol 乙醛分子中含有的 σ 键的数目为 $6N_A$ ，乙酸的沸点明显高于乙醛，其主要原因是 CH_3COOH 存在分子间氢键。

解析：(1)①依据价层电子对互斥理论可计算出中心原子的孤电子对数 $=\frac{1}{2}(a-xb)=\frac{1}{2}(3-3\times 1)=0$ ，所以 BF_3 分子为平面正三角形结构， F—B—F 的键角是 120° ，杂化轨道类型为 sp^2 ；在 BF_4^- 中中心原子的孤电子对数 $=\frac{1}{2}(a-xb)=\frac{1}{2}(4-4\times 1)=0$ ，所以 BF_4^- 的结构为正四面体。②B、N均属于非金属元素，两者形成的化学键是极性共价键；而层与层之间靠分子间作用力结合。

(2)①由S原子最外层电子排布式 $3s^23p^4$ 及 S_8 结构示意图不难推出 S_8 中S原子采用的是 sp^3 杂化。

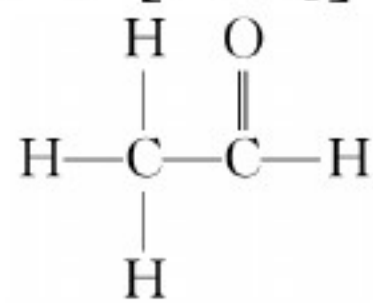
② SeO_3 分子的价电子对数为 $\frac{6}{2}=3$ ， SO_3^{2-} 的价电子对数为 $\frac{6+2}{2}=4$ ，由价层电子对互斥理论可判断出 SeO_3 、 SO_3^{2-} 的立体构型分别为平面三角形和三角锥形。

(3)①结合金刚石的晶体结构，单质硅属于原子晶体，每个硅原子和四个硅原子以共价键结合成空间网状结构。晶胞面心上有6个硅原子，所以一个晶胞在面心位置对该晶胞贡献3个硅原子。

②a.依据图表中键能数据分析，C—C键、C—H键键能大，难断裂；Si—Si键、Si—H键键能较小，易断裂，导致长链硅烷难以生成。

b. SiH_4 稳定性小于 CH_4 ，更易生成氧化物，是因为C—H键键能大于C—O键的，C—H键比C—O键稳定。Si—H键键能远小于Si—O键，不稳定，倾向于形成稳定性更强的Si—O键。

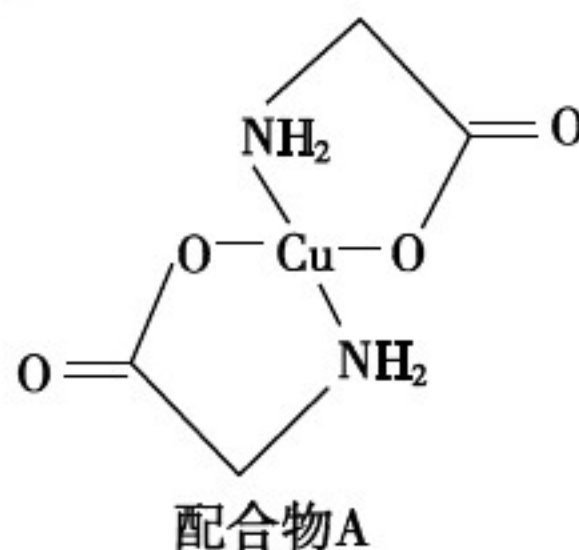
(4)在 K_3FeF_6 中含有 K^+ 与 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 之间的离子键和 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 与 F^- 之间的配位键，在配离子 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中 F^- 是配位体。



(5)由乙醛的结构式($\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$)知， $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CHO}$ 上的碳原子分别为 sp^3 、 sp^2 杂化。由于1个乙醛分子中含有4个 $\text{C}-\text{H}$ 键、1个 $\text{C}-\text{C}$ 键、1个 $\text{C}=\text{O}$ 键，共有6个 σ 键，故1 mol乙醛分子中含有 $6N_{\text{A}}$ 个 σ 键。乙酸分子之间能形成氢键而乙醛分子之间不能形成氢键，故乙酸的沸点明显高于乙醛。

三、晶体结构与性质

1. 已知：硫酸铜溶液中滴入氨基乙酸钠($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COONa}$)即可得到配合物A。其结构如图所示。



试回答下列问题：

(1) Cu元素基态原子的外围电子排布式为 $3d^{10}4s^1$ 。

(2) 元素C、N、O的第一电离能由大到小的顺序为 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ 。

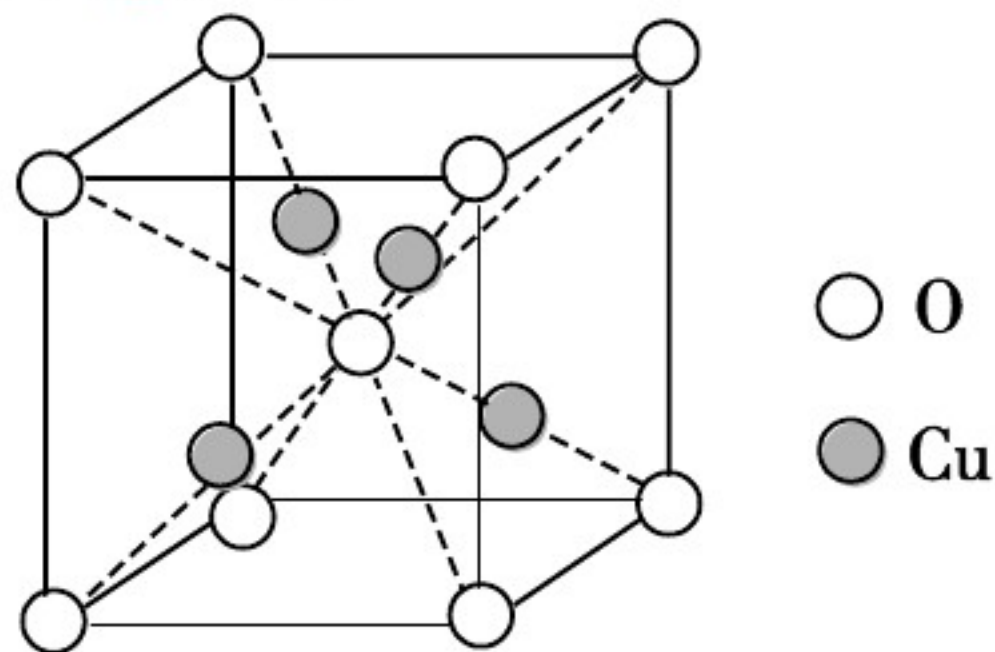
(3)配合物A中碳原子的轨道杂化类型为 sp^2 、 sp^3 。

(4)1 mol氨基乙酸钠($H_2N-CH_2-COONa$)

含有 σ 键的数目为 $8 \times 6.02 \times 10^{23}$ 。

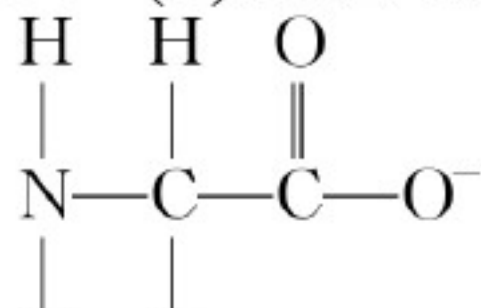
(5)氨基乙酸钠分解产物之一为二氧化碳。写出二氧化碳的一种等电子体： N_2O (或 SCN^- 、 N_3^- 等) (写化学式)。

(6)已知：硫酸铜灼烧可以生成一种红色晶体，其结构如图。则该化合物的化学式是 Cu_2O 。



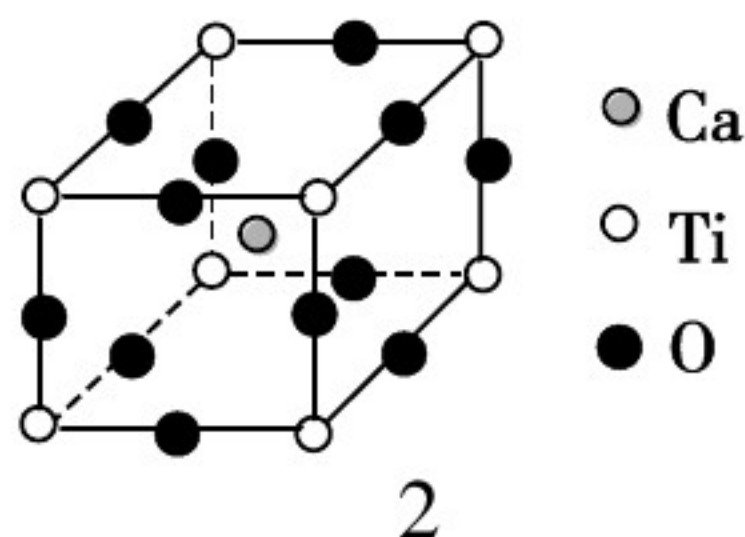
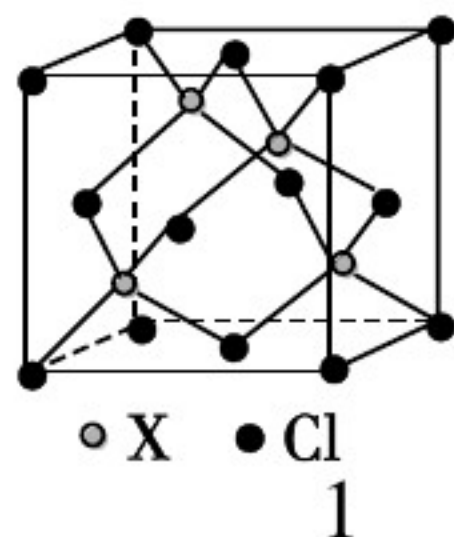
红色晶体

解析：(1)基态Cu原子核外有29个电子，外围电子排布式为 $3d^{10}4s^1$ 。(2)同周期主族元素从左到右第一电离能呈增大趋势，第ⅡA族和第ⅤA族元素反常，C、N、O的第一电离能由大到小的顺序为 $N > O > C$ 。(3)配合物A中碳原子为 sp^2 杂化、 sp^3 杂化。(4)氨基乙酸根的结构为



结构为 $\text{H} \quad \text{H}$ ，1 mol氨基乙酸钠($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COONa}$)含8 mol σ 键。(5)与 CO_2 互为等电子体的有 N_2O 、 SCN^- 、 N_3^- 等。(6)该晶胞中Cu的个数为4，O的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，Cu、O的个数比为2:1，故化学式为 Cu_2O 。

2. (1) 某金属元素X与氯元素形成的晶体结构如图1所示，则该晶体的化学式为 XCl 。



(2)如图2为高温超导领域中的一种化合物钙—钛(氧化物)晶体结构中含有代表性的最小重复单元,在该晶体中每个钛离子周围与它最近且距离相等的钛离子有6个,该晶体的化学式为

CaTiO₃。

解析：(1)X原子均在立方体中，所以1个晶胞中含有4个X,8个顶角和6个面上均有1个Cl，所以1个晶胞中含有 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 个Cl，化学式为XCl；(2)选取1个钛离子作中心离子，周围与它最近的钛离子在与之相连的3个顶角上，以中心离子为中心作坐标系，每个数轴上有2个最近的钛离子，总共3个数轴；每1个晶胞中 Ca^{2+} 的个数为1个， Ti^{4+} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ， O^{2-} 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ ，所以其化学式为 CaTiO_3 。

2真题判断

1. 硫元素基态原子核外有3个未成对电子。(☒)
2. Si的第一电离能大于S的第一电离能。(☒)
3. Mg所在周期中第一电离能最大的主族元素是Cl。(☒)
4. NH_3 分子中的中心原子的杂化方式为 sp^3 。(☒)
5. HCl 与 OH^- 互为等电子体。(☒)
6. 乙酸沸点明显高于乙醛是因为乙酸的相对分子质量较大。
(☒)

3热点考向

一、原子结构与性质

【典例1】 回答下列问题：

(1)Na位于元素周期表第三周期第IA族；S的基态原子核外有2个未成对电子；Si的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 。

(2) Cu^+ 基态核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10}$ 。

(3)基态Fe原子有4个未成对电子， Fe^{3+} 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[\text{Ar}]3d^5$ 。可用硫氰化钾检验 Fe^{3+} ，形成的配合物的颜色为血红色。

(4)N、O、S中第一电离能最大的是N(填元素符号)，Cu的价层电子轨道示意图为。

解析：(1)Na($\text{+11} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ 2 \quad 8 \quad 1 \end{array}$)元素位于元素周期表第三周期第 I A族；Si 原子核外电子数为14，基态Si原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 。(2)Cu为29号元素，Cu原子核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ， Cu^+ 核外4s上无电子，则为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10}$ 。(3)基态Fe原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ ，所以有4个未成对电子，失去2个4s电子、1个3d电子形成 Fe^{3+} ，其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[\text{Ar}]3d^5$ ；形成的硫氰合铁配离子为血红色。(4)N、O、S三种元素中，第一电离能由大到小的顺序是 $\text{N} > \text{O} > \text{S}$ ；Cu的价层电子包括3d和4s能级上的11个电子，它的价层电子轨道示意图是 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ 。

[方法归纳]

1. 基态原子电子排布式的书写方法

(1) 由原子序数书写核外电子排布式:

①常根据构造原理(1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d、4p)、各能级最多容纳的电子数及能量最低原理，依次由低能级向高能级排列，如31号元素镓，首先排满 $1s^2$ ，依次 $2s^2$ 、 $2p^6$ 、 $3s^2$ 、 $3p^6$ 、 $4s^2$ 、 $3d^{10}$ 最后 $4p^1$ ；

②我们也可以用 $31 - 18 = 13$ ，，然后再填充13个电子，如 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$ 。

(2)由元素名称书写核外电子排布式:

①前三周期主族元素可以根据最外层电子数书写, 如S的最外层电子数为6, 其排布式为 $[\text{Ne}]3s^23p^4$;

②第四周期从K开始数, 数到几, 应可以写成 $[\text{Ar}]$ (再排几个电子数)。如Fe, 从钾开始数到铁为8, 其排布式为 $[\text{Ar}]3d^64s^2$; Se, 从钾开始数到Se为16, 其排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ 。

2. 注意事项

(1)能量相同的原子轨道全充满(p^6 、 d^{10})、半充满(p^3 、 d^5)、全空时(p^0 、 d^0)的状态, 具有较低的能量和较大的稳定性, 如 ${}_{24}\text{Cr}[\text{Ar}]3d^54s^1$ 、 ${}_{29}\text{Cu}[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ 。

(2)出现d轨道时, 虽然电子排布按 ns 、 $(n-1)d$ 、 np 的顺序填充, 但书写核外电子排布式时, 仍把 $(n-1)d$ 放在 ns 前, 如Ti: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$ 正确, Ti: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^2$ 错误。

(3)熟记前四周期的能级排布($1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 、 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$)。

3. 规律方法

规律学习是主线，特性特点往往是考点，所以我们在复习时要抓住核外电子排布的一些特性，如前四周期中①Cr、Cu的基态原子核外电子排布；②Cr的基态原子未成对电子最多——6个；③当 np 能级中未成对电子数 m 小于3时， np 能级的电子排布可能为 np^m 或 np^{6-m} ，但是3d特殊，如3d能级中有3个未成对电子，则只能为 $3d^6$ ，没有 $3d^4$ 。

变式训练1 (2015·唐山五校联考)已知A、B、C、D、E五种元素的原子序数依次增大，其中A原子所处的周期数、族序数都与其原子序数相等；B原子核外电子有6种不同的运动状态，s轨道电子数是p轨道电子数的两倍；D原子L电子层上有2对成对电子；E⁺的核外有3个电子层且各层均处于全满状态：

请填写下列空白：

(1)E元素基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ 。

(2)B、C、D三种元素的第一电离能由小到大的顺序为 $\text{C} < \text{O} < \text{N}$ (填元素符号)，其原因为_____。

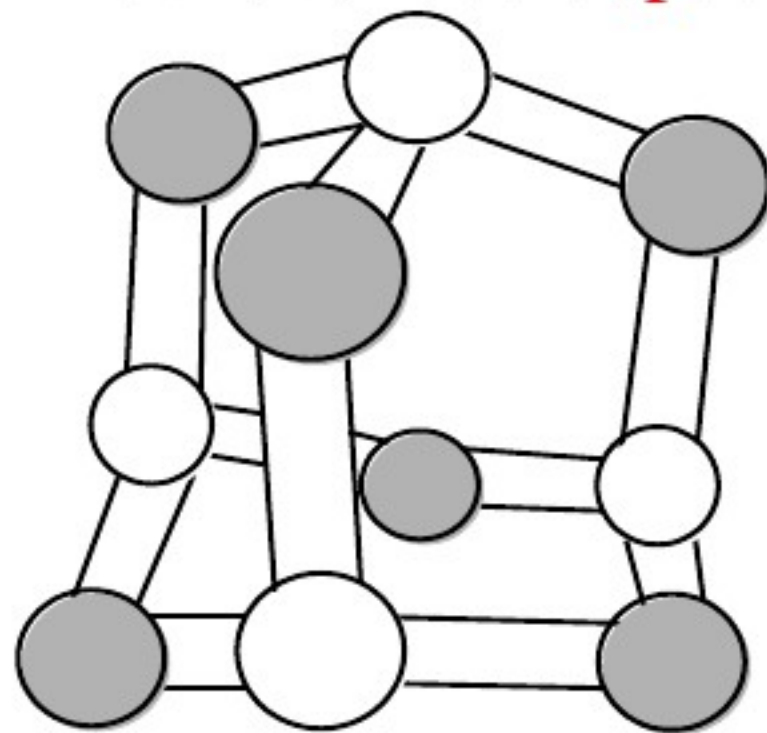
同一周期，随着原子序数的增加，元素的第一电离能呈现逐渐增大的趋势，但氮原子最外层电子达到半满的稳定状态，其第一电离能大于氧元素

(3) B_2A_4 是重要的基本石油化工原料。 B_2A_4 分子中 B 原子的杂化类型为 sp^2 杂化； 1 mol B_2A_4 分子中含 5 mol σ 键。

解析：A原子所处的周期数、族序数都与其原子序数相等知A为H；B原子核外有6个电子，s轨道电子数是p轨道电子数的两倍知B为C(碳)，D原子L电子层上有2对成对电子，可知D为O，根据原子序数关系，C只能为N； E^+ 的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ，可知E为Cu。(1)铜元素基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 或 $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ 。(2)B、C、D三种元素的第一电离能由小到大的顺序为 $C < O < N$ ；同一周期，随着原子序数的增加，元素的第一电离能呈现逐渐增大的趋势，但氮原子最外层电子达到半满的稳定状态，其第一电离能大于氧元素。(3) B_2A_4 是乙烯，由 $CH_2=CH_2$ 可知一个乙烯分子中含有5个 σ 键。

(3) Na_3AsO_4 可作杀虫剂。 AsO_4^{3-} 的空间构型为 正四面体形，与其互为等电子体的一种分子为 CCl_4 。

(4) 某砷的氧化物俗称“砒霜”，其分子结构如图所示。该化合物的分子式为 As_4O_6 ，As 原子采取 sp^3 杂化。



(5)GaAs等是人工合成的新型半导体材料，其晶体结构与金刚石相似。GaAs晶体中，每个As与4个Ga相连，As与Ga之间存在的化学键有BEG(填字母)。

A. 离子键

B. σ 键

C. π 键

D. 氢键

E. 配位键

F. 金属键

G. 极性键

解析：(1)根据砷在周期表中的位置，利用能量最低原理和洪特规则写出电子排布式。根据第一电离能概念，同周期元素原子电子层数相同，但随着核电荷数增大和原子半径减小，核对外层电子的有效吸引作用依次增强。(2) AsH_3 和 PH_3 属于分子晶体，且 AsH_3 的相对分子质量大于 PH_3 的相对分子质量，对组成和结构相似的物质，随相对分子量的增加，分子间作用力逐渐增强。(3)根据杂化类型判断，中心原子价电子对数为 $(5+3)/2=4$ ，故采用 sp^3 杂化。等电子体是指所含价电子总数和原子总数相同。(4)由图知砷、氧原子个数比为2:3。(5)金刚石为面心立方结构，每个碳原子与周围四个碳原子形成四面体结构。碳原子间以共价键结合。

[方法归纳]

分子的空间构型与杂化方式的判断

1. 根据分子结构式进行推断

(1)公式:

杂化轨道数=中心原子孤对电子对数(未参与成键)+中心原子形成的 σ 键个数

(2)中心原子形成 σ 键个数的判断方法:

因为两原子之间只能形成一个 σ 键, 所以中心原子形成的 σ 键个数=中心原子结合的原子数。

(3)中心原子孤对电子对数的判断方法:

对于通式 $\text{AX}_m^{n\pm}$ 中心原子(A)未用于键合的孤对电子对数= $\frac{\text{A的族序数}-\text{X的化合价绝对值}\times m-(\pm n)}{2}$; 如 SO_4^{2-} 中的孤对电子

对数= $\frac{6-2\times 4-(-2)}{2}=0$ 、 NH_4^+ 中的孤对电子对数= $\frac{5-4-(+1)}{2}=0$ 。

(4)根据分子结构式推断出中心原子形成的 σ 键个数及孤对电子的对数，如：

①HCN：结构式(HCN)，中心原子C形成两个 σ 键，C原子的四个价电子全部参与成键无孤对电子，所以C原子为sp杂化，分子为直线形；

②H₂O₂：结构式(HOOH)，一个中心原子O形成两个 σ 键，O原子只有两个价电子参与成键，还余四个电子形成两个孤对电子，所以O原子有4个杂化轨道为sp³杂化，电子对的空间构型为正四面体。

照

2. 根据分子的空间构型推断杂化方式

多原子(3个或3个以上)分子的立体结构与中心原子杂化方式的对

分子的 立体结构	正四面体	三角锥形	V 形	平面 三角形	V 形	直线形
杂化 类型	sp^3			sp^2		sp

(1)只要分子构型为直线形的，中心原子均是 sp 杂化，同理只要中心原子是 sp 杂化的，分子构型均为直线形。

(2)只要分子构型为平面三角形的，中心原子均是 sp^2 杂化。

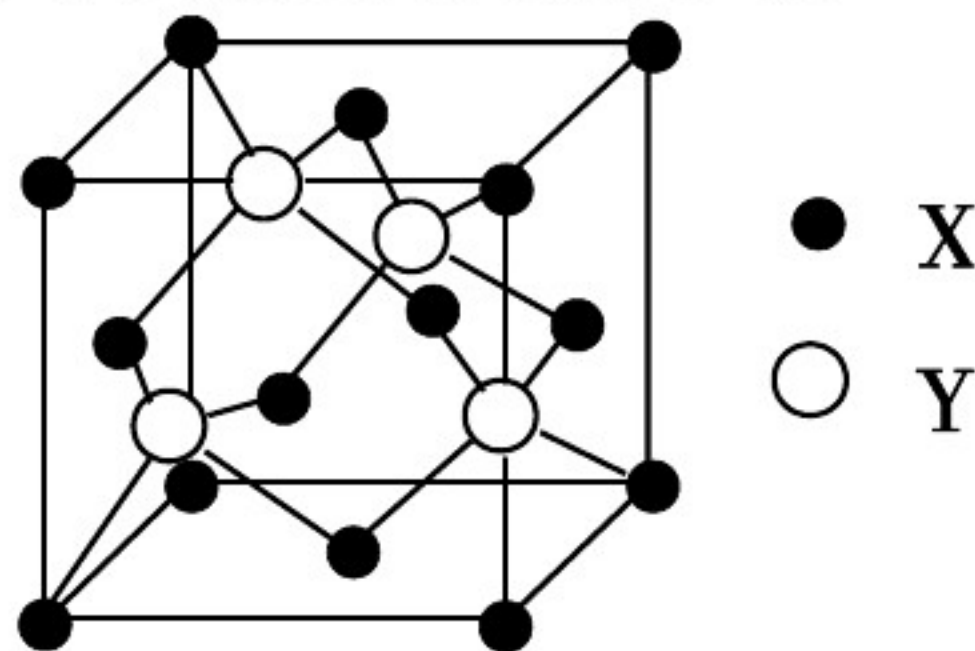
(3)只要分子中的原子不在同一平面内的，中心原子均是 sp^3 杂化。

(4)V形分子的判断需要借助孤对电子，有一对孤对电子的中心原子是 sp^2 杂化，有两对孤对电子的中心原子是 sp^3 杂化。

3. 根据等电子体原理结构相似进行推断

如： CO_2 是直线形分子， CNS^- 、 NO_2^+ 、 N_3^+ 与 CO_2 是等电子体，所以离子的构型均为直线形，中心原子均采用sp杂化。

变式训练2 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。元素Y基态原子的3 p轨道上有4个电子。元素Z的原子最外层电子数是其内层的3倍。



(1)X与Y所形成化合物晶体的晶胞如图所示。

①在1个晶胞中，X离子的数目为 4。

②该化合物的化学式为 ZnS。

(2)在Y的氢化物(H_2Y)分子中, Y原子轨道的杂化类型是 sp^3 。

(3)Z的氢化物(H_2Z)在乙醇中的溶解度大于 H_2Y , 其原因是 水分子与乙醇分子间形成氢键。

(4)Y与Z可形成 YZ_4^{2-} 。

① YZ_4^{2-} 的空间构型为正四面体(用文字描述)。

②写出一种与 YZ_4^{2-} 互为等电子体的分子的化学式: CCl_4 。

(5)X的氯化物与氨水反应可形成配合物 $[\text{X}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, 1 mol该配合物中含有 σ 键的数目为 $16N_A$ 。

解析：由题目条件可知X的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ ，即X为Zn；Y的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ，即Y为S；Z的最外层电子数是其内层的3倍，则Z为O。

(1)由晶胞结构可知，1个晶胞中拥有X离子数目为： $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，拥有Y离子数目为4，故该化合物的化学式为ZnS。

(2)H₂S分子中S的价电子对数为 $\frac{6+2}{2} = 4$ ，即S杂化轨道类型为 sp^3 。

(3) H_2O 与乙醇可以形成分子间氢键,使得水与乙醇互溶,而 H_2S 不能与乙醇形成分子间氢键,故 H_2S 在乙醇中的溶解度小于 H_2O 。

(4) SO_4^{2-} 中S无孤电子对,其价电子对数为 $\frac{6+2}{2}=4$,则S采取 sp^3 杂化,故 SO_4^{2-} 为正四面体形; SO_4^{2-} 中原子最外层(价电子)共有32个电子,则与 SO_4^{2-} 原子数相等,价电子数也相等的物质有 CCl_4 和 SiCl_4 。

(5) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 与 Cl^- 形成离子键, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中含有4个Zn—N键(配位键)和12个N—H键,共16个共价单键,则1 mol该配合物中含有 σ 键为16 mol,即为 $16 N_A$ 或 $16 \times 6.02 \times 10^{23}$ 。

三、晶体结构与性质

【典例3】 [化学——选修3：物质结构与性质]

碳是地球上组成物质最多的元素，含碳元素的物质在材料、能源等领域具有广泛的用途。请回答下列问题：

(1)我国科学家借助一种自主研发的新型钨基合金催化剂，研究出单壁碳纳米管结构可控制备方法。该学术成果发表在2014年6月26日的《自然》杂志(英国)上。单壁碳纳米管可看作由石墨烯沿一定方向卷曲而成的空心圆柱体，其中碳原子的杂化方式为

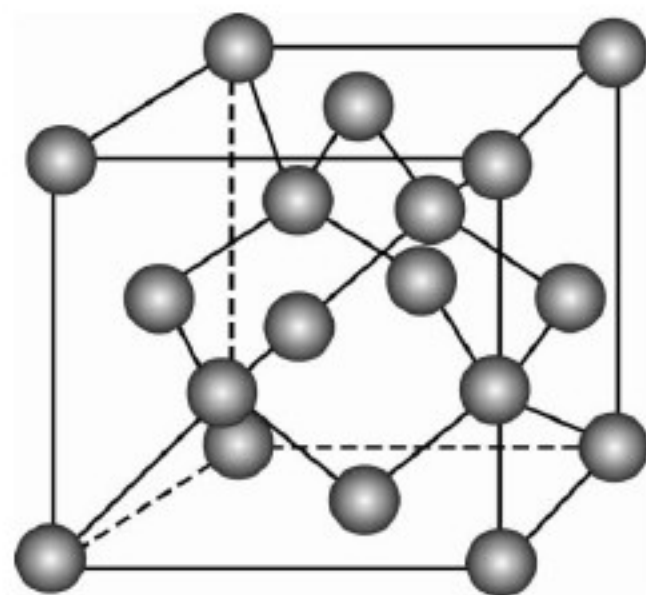
 sp^2 。

(2)CO的一种等电子体为 NO^+ ，它的电子式为 $[\text{:N::O:}]^+$ ；CO与Ni可生成羰基镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ，已知其中镍为0价，镍原子在基态时，核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ ； $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 的配体是 CO ，配位原子是 C 。

(3)下表是一组含碳物质的沸点数据:

有机物	甲醇 (CH ₃ OH)	一氟甲烷 (CH ₃ F)	丙烯 (CH ₃ CH=CH ₂)
相对分子质量	32	34	42
沸点/℃	64.7	-78.2	-47.4

若只考虑相对分子质量, 甲醇的沸点应低于-78.2℃, 甲醇沸点高的原因是甲醇分子间存在氢键; 1 mol丙烯中含有的σ键与π键数目之比为8:1; 一氟甲烷分子的空间构型为四面体。



(4)金刚石为立方晶胞，其晶胞结构如图所示。

由晶胞结构中碳原子之间的距离关系可知，与每个碳原子距离最近且相等的碳原子有 4 个；已知金刚石的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则金刚石的晶胞的边长 $a = \frac{3\sqrt[3]{96}}{\sqrt[3]{\rho \cdot N_A}} \text{ cm}$ 。

解析：(1)石墨烯为平面结构，其中碳原子为 sp^2 杂化。(2)CO和 NO^+ 互为等电子体，结构相似，则可写出它的电子式。 $[Ni(CO)_4]$ 中，中心原子是Ni，配体是CO，配位原子是C。(3)甲醇分子中羟基氢原子与其他甲醇分子中的羟基氧原子形成氢键，使其沸点升高；丙烯分子中含有6个C—H σ 键，2个C—C σ 键和1个 π 键，故 σ 键与 π 键数目之比为8：1；一氟甲烷是甲烷中一个氢原子被F原子取代的产物，故一氟甲烷为四面体结构，但不是正四面体。(4)金刚石中每个碳原子与周围的4个碳原子构成一个正四面体，因此与每个碳原子距离最近且相等的碳原子有4个；每个晶胞中含有的碳原子数为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4$

$$= 8, \text{ 故密度 } \rho = \frac{m}{V} = \frac{12 \times 8}{N_A \cdot a^3}, \text{ 所以 } a = \sqrt[3]{\frac{96}{\rho \cdot N_A}} (\text{cm}).$$

[方法归纳]

1. 晶体化学式的求法

晶体的化学式的确定常用均摊法，其核心为若晶体中某位置上粒子被 n 个重复单元共用，那么该粒子有 $\frac{1}{n}$ 属于这个晶胞。如由立方晶胞中：

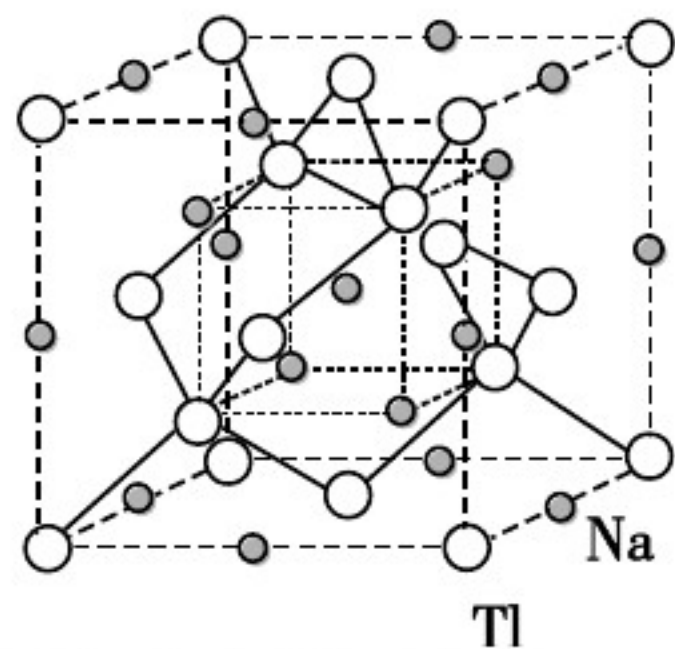
(1)处于顶点上粒子被8个晶胞共用，该粒子有 $\frac{1}{8}$ 属于这个晶胞；

(2)处于棱上粒子被4个晶胞共用，该粒子有 $\frac{1}{4}$ 属于这个晶胞；

(3)处于面心上粒子被2个晶胞共用，该粒子有 $\frac{1}{2}$ 属于这个晶胞；

(4)处于晶胞内部的粒子，该粒子完全属于这个晶胞。

2.有关晶胞各物理量的关系,对于立方晶胞,可简化成下面的公式进行各物理量的计算: $a^3 \times \rho \times N_A = n \times M$, a 表示晶胞的棱长, ρ 表示密度, N_A 表示阿伏加德罗常数, n 表示1 mol晶胞中所含晶体的物质的量, $a^3 \times \rho \times N_A$ 表示1 mol晶胞的质量。



变式训练3 如图是铊化钠的晶胞结构：

(1)若忽略Tl，则Na离子的空间结构跟哪种常见物质的晶体结构一样？金刚石。

(2)该物质化学式为NaTl。

- (3) Tl的原子序数是81，写出它在元素周期表中的位置 第六周期IIIA族。写出Na的核外电子排布 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。
- (4) 在该晶体中Tl和Na的化合价分别是 -1、+1。
- (5) 已知该晶体是立方晶系，Na、Tl最近距离为 a pm，列式计算该晶体的密度_____。(已知阿伏加德罗常数的值为 N_A)

$$\frac{8 \times \frac{227}{N_A}}{\left(\frac{4a}{\sqrt{3}} \times 10^{-10}\right)^3} \text{ g/cm}^3 = \frac{681\sqrt{3}}{8a^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g/cm}^3$$

解析：(1)由图中晶体的结构可以看出，Na的排列与Tl的排列相同，每5个钠原子排列成正四面体形，故类似于金刚石的结构。

(2)该结构中钠原子数 $=12\times\frac{1}{4}+5=8$ ，Tl原子数 $=8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}+4=8$ ，故化学式为NaTl。

(3)在元素周期表中，每周期的元素数分别为2、8、8、18、18、32，故第六周期最后一种元素的原子序数为86，结合各族在周期表中的排列可知Tl位于第六周期IIIA族。

(4)因金属性 $\text{Na}>\text{Tl}$ ，故Na为+1价，则Tl只能为-1价。

(5)Na、Tl最近距离为虚线所示小立方体中心的Na原子与小立方体顶点的Tl之间的距离，故小立方体的棱长为 $\frac{2a}{\sqrt{3}}$ ，大立方体的棱长为

$$\frac{4a}{\sqrt{3}}, \text{ 一个大立方体相当于8个NaTl, 故晶体密度} = \frac{8 \times \frac{227}{N_A}}{\left(\frac{4a}{\sqrt{3}} \times 10^{-10}\right)^3} \text{ g/cm}^3$$

$$= \frac{681\sqrt{3}}{8a^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g/cm}^3。$$

