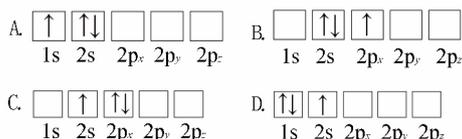


## 2018 年高考选修 3 《物质结构与性质》试题赏析

江西省上饶市第一中学 334000 吴翔

例 1 (全国理综课标卷 I) 锂是最轻的固体金属, 采用 Li 作为负极材料的电池具有小而轻、能量密度大等优良性能, 得到广泛应用。回答下列问题:

(1) 下列锂原子电子排布图表示的状态中, 能量最低和最高的分别为\_\_\_\_、\_\_\_\_(填标号)。



(2)  $\text{Li}^+$  与  $\text{H}^-$  具有相同的电子构型,  $r(\text{Li}^+)$  小于  $r(\text{H}^-)$  原因是\_\_\_\_\_。

(3)  $\text{LiAlH}_4$  是有机合成中常用的还原剂,  $\text{LiAlH}_4$  中的阴离子空间构型是\_\_\_\_、中心原子的杂化形式为\_\_\_\_。 $\text{LiAlH}_4$  中存在\_\_\_\_(填标号)。

A. 离子键 B.  $\sigma$  键 C.  $\pi$  键 D. 氢键

(4)  $\text{Li}_2\text{O}$  是离子晶体, 其晶格能可通过图 1(a) 的 Born-Haber 循环计算得到。

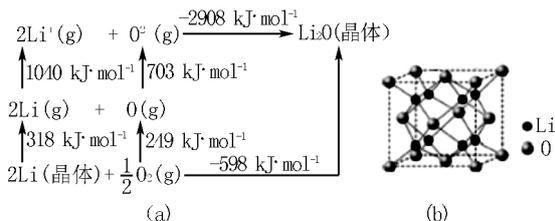


图 1

可知, 锂原子的第一电离能为\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{O}=\text{O}$  键键能为\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  晶格能为\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5)  $\text{Li}_2\text{O}$  具有反萤石结构, 晶胞如图 1(b) 所示。已知晶胞参数为 0.4665 nm, 阿伏加德罗常数的值为  $N_A$ , 则  $\text{Li}_2\text{O}$  的密度为\_\_\_\_  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (列出算式)。

解析 (1) 根据核外电子排布规律可知 Li 的基态核外电子排布式为  $1s^2 2s^1$ , 则 D 项中能量最低; C 项中有 2 个电子处于 2p 能级上, 能量最高。

(2) 由于锂的核电荷数较大, 原子核对最外层电子的吸引力较大, 因此  $\text{Li}^+$  半径小于  $\text{H}^-$ 。

(3)  $\text{LiAlH}_4$  中的阴离子是  $\text{AlH}_4^-$ , 中心原子铝

原子含有的价层电子对数是 4, 且不存在孤对电子 [孤电子对数 =  $(3 - 4 \times 1 + 1) \div 2 = 0$ ], 则其空间构型是正四面体, 中心原子的杂化轨道类型是  $sp^3$  杂化; 阴阳离子间存在离子键, Al 与 H 之间还有共价单键 (即  $\sigma$  键), 不存在双键和氢键。

(4) 由示意图信息可知, 2 mol 锂原子变成  $\text{Li}^+$  吸收的能量为 1040 kJ; 则根据第一电离能的概念可知 Li 原子的第一电离能是  $1040 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \div 2 = 520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由示意图信息可知 0.5 mol 氧气转化为氧原子时吸收的能量是 249 kJ; 则根据键能的概念可知  $\text{O}=\text{O}$  键键能是  $249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据晶格能的定义结合示意图可知  $\text{Li}_2\text{O}$  的晶格能是  $2908 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) 根据晶胞结构可知, Li 全部位于晶胞中, 共有 8 个; 有 8 个氧原子位于晶胞的顶点、有 6 个氧原子位于晶胞的面上, 则属于该晶胞的氧原子个数为  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ , 则可计算  $\text{Li}_2\text{O}$  的密度  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{8 \times 7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1} \times (0.4665 \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = \frac{8 \times 7 + 4 \times 16}{N_A \times (0.4665 \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案: (1) D、C; (2)  $\text{Li}^+$  核电荷数较大, 原子核对最外层电子的吸引力较大; (3) 正四面体,  $sp^3$ , A、B; (4) 520, 498, 2908; (5)  $\frac{8 \times 7 + 4 \times 16}{N_A \times (0.4665 \times 10^{-7})^3}$ 。

点评 此题考查了原子所处状态能量高低的判断、相同电子构型离子半径大小的原因分析、离子空间构型和中心原子杂化类型及化学键类型的判断、第一电离能和键能及晶格能的计算、晶体密度的计算等, 是一道典型的考查物质结构与性质的综合题。其解题关键有五点: 一是要能够根据电子排布图判断原子所处状态的能量高低; 二是要明确相同电子构型离子半径大小的原因; 三是要掌握中心原子的价层电子对数的计算方法, 并要掌握粒子空间构型和中心原子杂化类型及化学键类型的判断方法; 四要掌握第一电离能和键能及晶格能的概念; 五是要掌握晶胞中粒子数和晶

体密度的计算方法(应当注意:  $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ )。

例 2 硫及其化合物有许多用途,相关物质的物理常数见表 1。

	H <sub>2</sub> S	S <sub>8</sub>	FeS <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
熔点 / °C	-85.5	115.2	>600 (分解)	-75.5	16.8	10.3
沸点 / °C	-60.3	444.6		-10.0	45.0	337.0

回答下列问题: (1) 基态铁原子价层电子的电子排布图(轨道表达式)为\_\_\_\_ 基态硫原子电子占据最高能级的电子云轮廓图为\_\_\_\_形。(2) 根据价层电子对互斥理论, H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 的气态分子中, 中心原子价层电子对数不同于其他分子的是\_\_\_\_。(3) 图 2(a) 为 S<sub>8</sub> 的结构, 其熔点和沸点要比二氧化

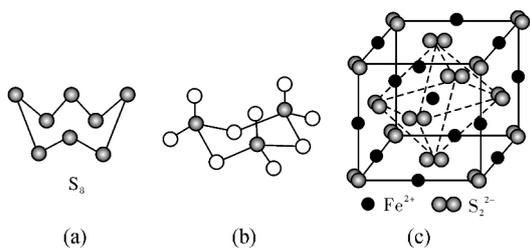
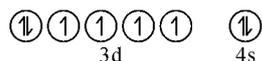


图 2

硫的熔点和沸点高很多, 主要原因为\_\_\_\_。(4) 气态三氧化硫以单分子形式存在, 其分子的立体构型为\_\_\_\_形, 其中共价键的类型有\_\_\_\_种; 固体三氧化硫中存在如图 2(b) 所示的三聚分子, 该分子中硫原子的杂化轨道类型为\_\_\_\_。(5) FeS<sub>2</sub> 晶体的晶胞如图 2(c) 所示, 晶胞边长为  $a \text{ nm}$ 、FeS<sub>2</sub> 相对式量为  $M$ 、阿伏加德罗常数的值为  $N_A$ , 其晶体密度的计算表达式为\_\_\_\_  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 晶胞中 Fe<sup>2+</sup> 位于 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 所形成的正八面体的体心, 该正八面体的边长为\_\_\_\_  $\text{nm}$ 。

解析 (1) 铁是 26 号元素, 基态铁原子的核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ , 则价层电



子的电子排布图为\_\_\_\_; 硫是 16 号元素, 基态硫原子的核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , 则电子占据的最高能级是 3p, 其电子云轮廓图为哑铃(纺锤)形。

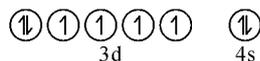
(2) 根据价层电子对互斥理论, H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 的气态分子中, 中心原子价层电子对数分别为  $2 + (6 - 2 \times 1) \div 2 = 2 + 2 = 4$ 、 $2 + (6 - 2 \times 2) \div 2 = 2 + 1 = 3$ 、 $3 + (6 - 2 \times 3) \div 2 = 3 + 0 = 3$ , 则中心原

子价层电子对数不同于其他分子的是 H<sub>2</sub>S。

(3) S<sub>8</sub> 和二氧化硫的晶体均为分子晶体, 因 S<sub>8</sub> 的相对分子质量大, 分子间范德华力强, 则其熔点和沸点要比二氧化硫的熔点和沸点高很多。

(4) 气态三氧化硫以单分子形式存在, 根据 (2) 中分析可知中心原子含有的价层电子对数是 3, 且不存在孤对电子, 所以其分子的立体构型为平面三角形。分子中存在氧硫双键, 因此其中共价键的类型有 2 种, 即  $\sigma$  键、 $\pi$  键; 固体三氧化硫中存在如图 2(b) 所示的三聚分子, 该分子中硫原子形成 4 个共价键, 则其杂化轨道类型为  $sp^3$ 。

(5) 根据晶胞结构可知含有 Fe<sup>2+</sup> 的个数为  $12 \times 1/4 + 1 = 4$ , 含有 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的个数为  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ; 因晶胞的边长为  $a \text{ nm}$ 、FeS<sub>2</sub> 相对式量为  $M$ 、阿伏加德罗常数的值为  $N_A$ , 则其晶体密度的计算表达式为  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 因晶胞中 Fe<sup>2+</sup> 位于 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 所形成的正八面体的体心, 该正八面体的边长是面对角线的一半, 则为  $\frac{\sqrt{2}}{2} a \text{ nm}$ 。



答案: (1) 哑铃(纺锤); (2) H<sub>2</sub>S; (3) S<sub>8</sub> 相对分子质量大, 分子间范德华力强; (4) 平面三角  $2 sp^3$ ; (5)  $\frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \frac{\sqrt{2}}{2} a$ 。

点评 此题考查了基态原子价层电子排布图的画法、电子云轮廓图形状的判断、中心原子价层电子对数的计算与判断、晶体熔沸点高低的原因分析、分子立体构型与共价键类型及中心原子杂化轨道类型的判断、晶体密度与晶胞中粒子所形成的正八面体边长的计算等, 也是一道典型的考查物质结构与性质的综合题。其解题关键有五点: 一是要掌握基态原子电子排布式的写法和价层电子排布图的画法及能级高低的判断方法和电子云的形状; 二是要掌握中心原子价层电子对数的计算方法; 三是要明确分子晶体熔沸点高低的原因; 四是要掌握分子立体构型与共价键类型及中心原子杂化轨道类型的判断方法; 五是要掌握晶胞中粒子数与晶体密度的计算方法及晶胞中粒子所形成的正八面体的边长与面对角线的关系。

(收稿日期: 2018 - 06 - 15)