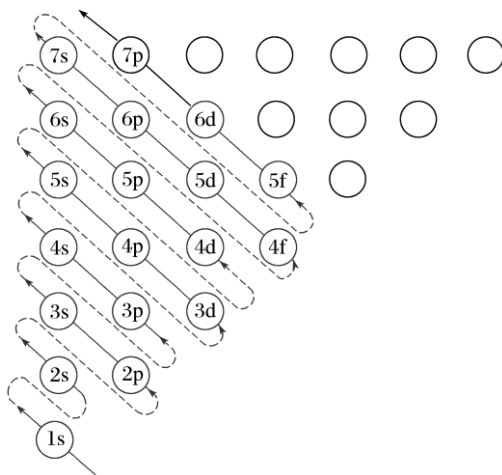


物质结构1：逐空解题突破

填空 1 电子排布、电离能和电负性

1. 熟记构造原理示意图



特别提醒 能量相同的原子轨道在全满(p^6 、 d^{10} 、 f^{14})、半满(p^3 、 d^5 、 f^7)和全空(p^0 、 d^0 、 f^0)状态时,体系的能量最低。如 ^{24}Cr 的基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ 。

2. 明确表示基态原子核外电子排布的四种方法

表示方法	举例
电子排布式	$\text{Cr}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
简化表示式	$\text{Cu}: [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
价电子排布式	$\text{Fe}: 3d^6 4s^2$
电子排布图(或轨道表示式)	$\text{O}: \begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 1s & 2s & 2p & & \end{array}$

3. 元素第一电离能的递变性

	同周期(从左到右)	同主族(自上而下)
第一电离能	增大趋势(注意第ⅡA族、第ⅤA族的特殊性)	依次减小

(1)特例

当原子核外电子排在能量相等的轨道上形成全空(p^0 、 d^0 、 f^0)、半充满(p^3 、 d^5 、 f^7)和全充满(p^6 、 d^{10} 、 f^{14})的结构时,原子的能量较低,为稳定状态,该元素具有较大的第一电离能,如第一电离能: $\text{Be} > \text{B}$; $\text{Mg} > \text{Al}$; $\text{N} > \text{O}$; $\text{P} > \text{S}$ 。

(2)应用

①判断元素金属性的强弱

电离能越小,金属越容易失去电子,金属性越强;反之越弱。

②判断元素的化合价

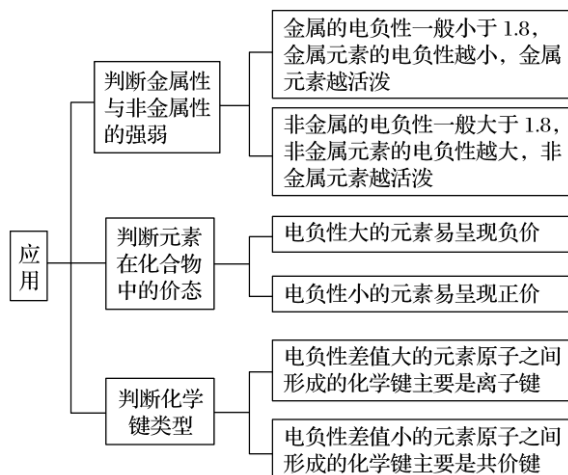
如果某元素的 $I_{n+1} \gg I_n$, 则该元素的常见化合价为 $+n$, 如钠元素 $I_2 \gg I_1$, 所以钠元素的化合价为 $+1$ 价。

4. 元素电负性的递变性

(1)规律

同周期元素从左到右，电负性依次增大；同主族元素自上而下，电负性依次减小。

(2)应用



对点集训

题组一 核外电子排布规律

1. 高考组合题

(1)[2019·全国卷 II，35(2)]Sm 的价层电子排布式为 $4f^6 6s^2$ ， Sm^{3+} 价层电子排布式为_____。

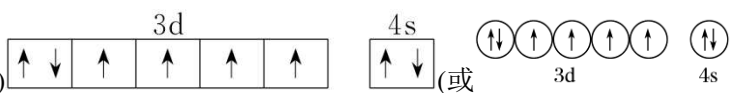
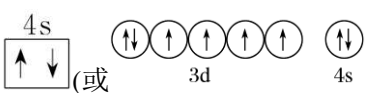
(2)[2018·全国卷 II，35(1)]基态 Fe 原子价层电子的电子排布图(轨道表达式)为_____，基态 S 原子电子占据最高能级的电子云轮廓图为_____形。

(3)[2017·全国卷 I，35(2)]基态 K 原子中，核外电子占据的最高能层的符号是_____，占据该能层电子的电子云轮廓图形状为_____。

(4)[2016·全国卷 II，37(1)]镍元素基态原子的电子排布式为_____，3d 能级上的未成对电子数为_____。

(5)[2016·全国卷 III，37(1)]写出基态 As 原子的核外电子排布式_____。

(6)[2016·江苏，21(1)] Zn^{2+} 基态核外电子排布式为_____。

答案 (1) $4f^6$ (2) (或 ) 哑铃(纺锤)

(3)N 球形

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

(5) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ {或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ }

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

2. 按要求解答下列问题

(1)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可用_____形象化描述。在基态 ^{14}C 原子中，核外存在_____对自旋方向相反的电子。

(2)N 的基态原子核外电子排布式为_____；

Se 的基态原子最外层有_____个电子。

(3) Cu 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 基态核外电子排布式分别为_____、_____、_____。

(4) Mg 原子核外电子排布式为_____；Ca 原子最外层电子的能量_____ (填“低于”“高于”或“等于”) Mg 原子最外层电子的能量。

(5)基态铁原子有_____个未成对电子，三价铁离子的电子排布式为_____。

答案 (1)电子云 2 (2) $1s^2 2s^2 2p^3$ 6

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

Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ {或 $[\text{Ar}] 3d^9$ }

Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ {或 $[\text{Ar}] 3d^{10}$ }

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ {或 $[\text{Ne}] 3s^2$ } 高于

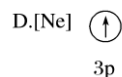
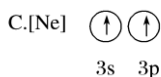
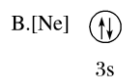
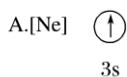
(5)4 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ {或 $[\text{Ar}] 3d^5$ }

题组二 电离能、电负性的比较与判断

3. 高考组合题

(1)[2020·江苏, 21(2)]C、N、O 元素的第一电离能由大到小的顺序为_____。

(2)[2019·全国卷 I, 35(1)]下列状态的镁中, 电离最外层一个电子所需能量最大的是_____(填标号)。



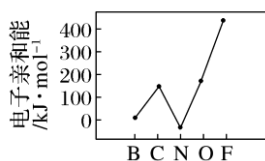
(3)[2019·全国卷 III, 35(4)] $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中, 电负性最高的元素是_____。

(4)[2018·全国卷 III, 35(2)]黄铜是人类最早使用的合金之一, 主要由 Zn 和 Cu 组成。第一电离能 $I_1(\text{Zn})$ _____ $I_1(\text{Cu})$ (填“大于”或“小于”)。原因是_____。

(5)[2016·全国卷 III, 37(2)]根据元素周期律, 原子半径 Ga _____ As, 第一电离能 Ga _____ As (填“大于”或“小于”)。

(6)[2017·全国卷 II, 35(2)]元素的基态气态原子得到一个电子形成气态负一价离子时所放出的能量称作第一电子亲和能(E_1)。第二周期部分元素的 E_1 变化趋势如图所示, 其中除氮元素外, 其他元素的 E_1 自左而右依次增大的原因是_____

氮元素的 E_1 呈现异常的原因是_____



答案 (1) $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ (2)A (3)O

(4)大于 Zn 核外电子排布为全满稳定结构, 较难失电子

(5)大于 小于 (6)同周期元素随核电荷数依次增大, 原子半径逐渐变小, 故结合一个电子释放出的能量依次增大 N 的 2p 能级处于半充满状态, 具有稳定性, 故不易结合一个电子

解析 (2)由题给信息知, A 项和 D 项代表 Mg^+ , B 项和 C 项代表 Mg。A 项, Mg^+ 再失去一个电子较难, 即第二电离能大于第一电离能, 所以电离最外层一个电子所需能量 A 大于 B; 3p 能级的能量高于 3s, 3p 能级上电子较 3s 上易失去, 故电离最外层一个电子所需能量: $\text{A} > \text{C}$ 、 $\text{A} > \text{D}$, 选 A。(5)同周期元素从左到右原子半径逐渐减小, 故原子半径 Ga 大于 As, As 原子的 4p 轨道处于半充满的稳定结构, 所以第一电离能 Ga 小于 As。

4. 元素的性质

(1)原子半径: Al _____ Si, 电负性: N _____ O。(填“>”或“<”)

(2)已知 X、Y 和 Z 均为第三周期元素, 其原子的第一至第四电离能如下表:

电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	I_1	I_2	I_3	I_4
X	496	4 562	6 912	9 543
Y	738	1 451	7 733	10 540
Z	578	1 817	2 745	11 578

①写出 X 的核外电子排布式：_____。

②元素 Y 的第一电离能大于 Z 的原因是_____。

(3)中国古代四大发明之一——黑火药，它的爆炸反应为 $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} \xrightarrow{\text{引燃}} \text{K}_2\text{S} + \text{N}_2 \uparrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$ ，除 S 外，上述元素的电负性从大到小依次为_____。

答案 (1) > <

(2)① $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ {或 $[\text{Ne}]3s^1$ } ②Mg 原子的 3p 轨道全空，结构稳定

(3) $\text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{K}$

填空 2 成键方式、杂化类型及立体构型的判断

1. σ 键、 π 键的判断方法

(1)由轨道重叠方式判断

“头碰头”重叠为 σ 键，“肩并肩”重叠为 π 键。

(2)由共用电子对数判断

单键为 σ 键；双键或三键，其中一个为 σ 键，其余为 π 键。

(3)由成键轨道类型判断

s 轨道形成的共价键全部是 σ 键；杂化轨道形成的共价键全部为 σ 键。

2. 杂化轨道和空间结构的判断方法

(1)明确杂化轨道类型与分子结构的关系

杂化轨道类型	杂化轨道数目	分子构型	实例
sp	2	直线形	CO_2 、 BeCl_2 、 HgCl_2
sp^2	3	等性杂化：平面三形	BF_3 、 BCl_3
		不等性杂化：V 形	SO_2
sp^3	4	等性杂化：正四面体	CH_4 、 CCl_4 、 NH_4^+
		不等性杂化：具体情况不同	NH_3 (三角锥形)、 H_2S 、 H_2O (V 形)

(2)应用价层电子对互斥理论判断

①基本观点：分子中的价层电子对(包括成键电子对和孤电子对)由于相互排斥作用，尽可能趋向彼此远离。

②价层电子对数的计算

价层电子对数 = 成键电子对数 + 中心原子的孤电子对数 = $\sigma + \frac{1}{2}(a - xb \pm n)$

σ ：成键电子对数

a : 中心原子的价电子数

x : 与中心原子相连的原子数

b : 与中心原子相连的原子达到 8 电子结构所需电子数

n : 离子所带的电荷, 阳离子 “-” 阴离子 “+”

③价层电子对互斥理论在判断分子构型中的应用。

价层电子对数目	电子对的立体构型	成键电子对数	孤电子对数	分子的立体构型	实例
2	直线形	2	0	直线形	CO_2 、 C_2H_2
3	三角形	3	0	三角形	BF_3 、 SO_3
		2	1	V 形	SnCl_2 、 PbCl_2
4	四面体	4	0	正四面体	CH_4 、 SO_4^{2-} 、 CCl_4 、 NH_4^+
		3	1	三角锥形	NH_3 、 PH_3
		2	2	V 形	H_2O 、 H_2S

(3)应用等电子原理判断

①基本观点: 原子总数相同、价电子总数相同的分子具有相似的化学键特征, 具有许多相近的性质。

②常见的等电子体

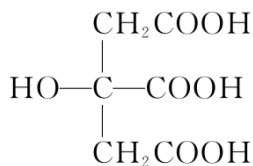
微粒	通式	价电子总数	立体构型
CO_2 、 SCN^- 、 NO_2^+ 、 N_3^-	AX_2	16e^-	直线形
CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_3	AX_3	24e^-	平面三角形
SO_2 、 O_3 、 NO_2^-	AX_2	18e^-	V 形
SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}	AX_4	32e^-	正四面体形
PO_3^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 ClO_3^-	AX_3	26e^-	三角锥形
CO 、 N_2	AX	10e^-	直线形
CH_4 、 NH_4^+	AX_4	8e^-	正四面体形

对点集训

题组一 σ 键、 π 键的判断

1. 高考题组合

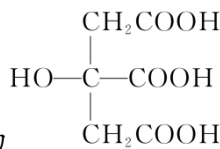
(1)[2020·江苏, 21(4)]柠檬酸的结构简式如图。1 mol 柠檬酸分子中碳原子与氧原子形成的 σ 键的数目为_____。



(2)[2018·江苏, 21(4)] N_2 分子中 σ 键与 π 键的数目比 $n(\sigma):n(\pi)=$ _____。

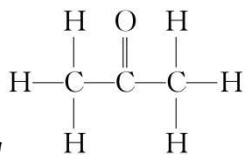
(3)[2017·江苏, 21(2)]丙酮($\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$)分子中碳原子轨道的杂化类型是_____, 1 mol 丙酮分子中含有 σ 键的数目为_____。

答案 (1) $7N_A$ (2)1:2 (3) sp^2 和 sp^3 $9N_A$ (4) σ 键和 π 键



解析 (1)柠檬酸的结构简式为 CH_2COOH , $\text{C}-\text{O}$ 为 σ 键, 1 个 $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ 中碳原子和氧原子之间形成 2 个 σ 键, 故 1 mol 柠檬酸分子中碳原子与氧原子形成的 σ 键数目为 $7N_{\text{A}}$ 。

(3)丙酮中 —CH_3 中碳原子形成4个单键,为 sp^3 杂化,羰基中碳原子形成3个 σ 键,1个 π 键,为 sp^2 杂化。丙酮的



结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} & - & \text{C} \\ | & | \\ \text{O} & \text{H} \end{array}$ ，有 9 个 σ 键(6 个 C—H 键，2 个 C—C 键，1 个 C—O 键)。

题组二 杂化方式、立体构型的判断

2. 高考题组合

(1)[2019·全国卷 I , 35(2)]乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)是一种有机化合物, 分子中氮、碳的杂化类型分别是_____、_____。

(2)[2019·全国卷Ⅲ, 35(4)] $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中, P 的_____杂化轨道与 O 的 2p 轨道形成_____键。

(3)[2018·全国卷 I, 35(3)] LiAlH_4 是有机合成中常用的还原剂, LiAlH_4 中的阴离子空间构型是_____、中心原子的杂化形式为_____。 LiAlH_4 中, 存在_____ (填标号)。

- A. 离子键 B. σ 键
C. π 键 D. 氢键

(4)[2017·全国卷Ⅲ, 35(2)]CO₂ 和 CH₃OH 分子中 C 原子的杂化形式分别为_____和_____。

(5)[2017·全国卷 I , 35(3)]X 射线衍射测定等发现, I_3AsF_6 中存在 I_3^+ 离子。 I_3^+ 离子的几何构型为_____ , 中心原子的杂化类型为_____。

答案 (1) sp^3 sp^3 (2) sp^3 σ (3)正四面体 sp^3 AB (4) sp sp^3 (5)V形 sp^3

解析 (3) LiAlH_4 的阴离子为 AlH_4^- , AlH_4^- 中 Al 的杂化轨道数为 $\frac{4+3+1}{2}=4$, Al 采取 sp^3 杂化, 为正四面体构型。

LiAlH₄是离子化合物,存在离子键,H和Al间形成的是共价单键,为σ键。(5)I₃⁺离子中价层电子对数为 $\frac{7+2-1}{2}=$

4, 中心原子为 sp^3 杂化, 有 2 对孤电子对, 故几何构型为 V 形。

3. (1)在较低温度下 CuFeS_2 与浓硫酸作用时,有少量臭鸡蛋气味的气体 Y 产生, Y 分子中心原子的杂化类型为_____, 立体构型是_____。

(2) Co^{3+} 的一种配离子 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 中, Co^{3+} 的配位数是_____。配体 N_3^- 中心原子的杂化类型为_____。

(3) BeF_4^{2-} 的空间构型为_____，画出 HF_2^- 的结构：_____。

(4)实验测得 $[\text{Mn}(\text{SCN})_4]^{4-}$ 中 Mn、C、N 三种原子不在同一水平线上。则此配合物中配位原子为_____，其杂化方式为_____。

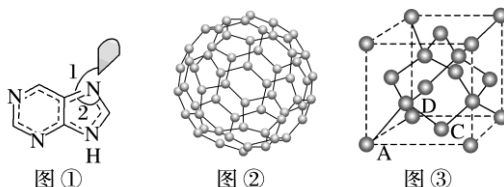
答案 (1) sp^3 V 形 (2)6 sp (3)正四面体 $[F-H\cdots F]^-$ (4)S sp^3

4. 碳与氢、氮、氧能形成多种重要物质。

(1)尿素[CO(NH₂)₂]分子中碳、氮的杂化方式分别为_____、_____。

(2) CO_3^{2-} 的立体构型是_____。

(3)图①为嘌呤的结构，嘌呤中轨道之间的夹角 $\angle 1$ 比 $\angle 2$ 大，请解释原因：_____。



(4)图②为碳的一种同素异形体 C_{60} 分子，每个 C_{60} 分子中含有 σ 键的数目为_____。

(5)图③为碳的另一种同素异形体——金刚石的晶胞结构，D 与周围 4 个原子形成的空间结构是_____。

答案 (1) sp^2 sp^3 (2)平面三角形

(3) $\angle 1$ 含有孤电子对，孤电子对的斥力大于成键电子对的斥力，因而夹角 $\angle 1$ 比 $\angle 2$ 大

(4)90 (5)正四面体

填空 3 结构决定性质——解释原因类简答题

1. 孤电子对对键角的影响

(1)孤电子对比成键电子对的斥力大，排斥力大小顺序为 $LP-LP \gg LP-BP > BP-BP$ (LP 代表孤电子对， BP 代表成键电子对)。

(2)排斥力大小对键角的影响

分子	杂化轨道角度	排斥力分析	实际键角
H_2O	$109^\circ 28'$	$LP-LP \gg LP-BP > BP-BP$	105°
NH_3	$109^\circ 28'$	$LP-BP > BP-BP$	107°
$COCl_2$	120°	$C=O$ 对 $C-Cl$ 的排斥力大于 $C-Cl$ 对 $C-Cl$ 的排斥力	形成两种键角分别为 $124^\circ 18'$ 、 $111^\circ 24'$

2. 范德华力、氢键、共价键对物质性质的影响

作用力类型	范德华力	氢键	共价键
作用微粒	分子	H 与 N、O、F	原子
强度比较	共价键 $>$ 氢键 $>$ 范德华力		
影响因素	组成和结构相似的物质，相对分子质量越大，范德华力越大	形成氢键元素的电负性	原子半径
对性质的影响	影响物质的熔点、沸点、溶解度等物理性质	分子间氢键使熔、沸点升高，溶解度增大	键能越大，稳定性越强

3. 晶体熔、沸点高低的比较

(1)一般情况下，不同类型晶体的熔、沸点高低规律：原子晶体 $>$ 离子晶体 $>$ 分子晶体，如：金刚石 $>$ $NaCl > Cl_2$ (金属晶体熔、沸点有的很高，如钨、铂等，有的则很低，如汞等)。

(2)形成原子晶体的原子半径越小、键长越短，则键能越大，其熔、沸点就越高，如：金刚石 $>$ 碳化硅 $>$ 晶体硅。

(3)形成离子晶体的阴、阳离子的电荷数越多，离子半径越小，则离子键越强，熔、沸点就越高，如： $MgO > MgCl_2$ ，

$\text{NaCl} > \text{CsCl}$ 。

(4)金属晶体中金属离子半径越小，离子所带电荷数越多，其形成的金属键越强，金属单质的熔、沸点就越高，如 $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Na}$ 。

(5)分子晶体的熔、沸点比较规律

①形成分子间氢键的分子，其熔沸点较高，如： $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se}$ ；

②组成和结构相似的分子，相对分子质量越大，其熔、沸点就越高，如： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ；

③组成和结构不相似的分子(相对分子质量接近)，分子极性越大，其熔、沸点就越高，如： $\text{CO} > \text{N}_2$ ；

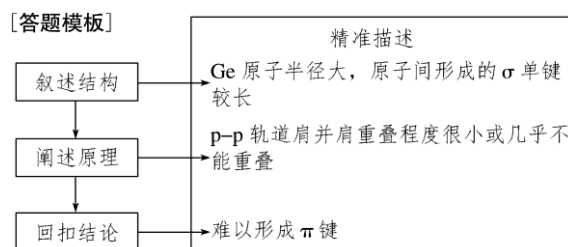
④同分异构体分子中，支链越少，其熔、沸点就越高，如：正戊烷 $>$ 异戊烷 $>$ 新戊烷；

⑤同分异构体中的芳香烃及其衍生物，邻位取代物 $>$ 间位取代物 $>$ 对位取代物的熔沸点，如：邻二甲苯 $>$ 间二甲苯 $>$ 对二甲苯。

4. 答题模板——结构决定性质简答题

首先叙述结构，然后阐述原理，最后回扣本题结论。

【例】 [2016·全国卷 I，37(2)(3)](2)Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、三键，但 Ge 原子之间难以形成双键或三键。从原子结构角度分析，原因是_____。



(3)比较下列锗卤化物的熔点和沸点，分析其变化规律及原因_____。

物质	GeCl_4	GeBr_4	GeI_4
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-49.5	26	146
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	83.1	186	约 400



答案 (2)Ge 原子半径大，原子间形成的 σ 单键较长，p-p 轨道肩并肩重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成 π 键

(3) GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 的熔、沸点依次增高。原因是分子结构相似，相对分子质量依次增大，分子间相互作用力逐渐增强

对点集训

1. 高考题组合

(1)[2020·浙江 7 月选考，26(3)]常温下，在水中的溶解度乙醇大于氯乙烷，原因是_____。

(2)[2019·全国卷 I，35(2)]乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)能与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子形成稳定环状离子，其原因是_____，其中与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是_____ (填

“ Mg^{2+} ”或“ Cu^{2+} ”)。

(3)[2019·全国卷 I, 35(3)]一些氧化物的熔点如表所示:

氧化物	Li_2O	MgO	P_4O_6	SO_2
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1 570	2 800	23.8	-75.5

解释表中氧化物之间熔点差异的原因_____。

(4)[2019·全国卷 II, 35(1)]元素 As 与 N 同族。预测 As 的氢化物分子的立体结构为_____, 其沸点比 NH_3 的_____(填“高”或“低”), 其判断理由是_____。

答案 (1)乙醇与水形成分子间氢键而氯乙烷不能与水形成氢键

(2)乙二胺中的两个 N 提供孤对电子与金属离子形成配位键 Cu^{2+}

(3) Li_2O 、 MgO 为离子晶体, P_4O_6 、 SO_2 为分子晶体; 晶格能: $\text{MgO} > \text{Li}_2\text{O}$; 分子间作用力: $\text{P}_4\text{O}_6 > \text{SO}_2$

(4)三角锥形 低 NH_3 分子间存在氢键

解析 (1)乙醇分子中有羟基, 能与水形成分子间氢键, 易溶于水, 而氯乙烷中没有羟基等亲水基, 在水中的溶解度小于乙醇。(2)乙二胺中 2 个 N 原子提供孤电子对与金属镁离子或铜离子形成稳定的配位键, 故能形成稳定环状离子。由于铜离子半径大于镁离子, 形成配位键时头碰头重叠程度较大, 其与乙二胺形成的化合物较稳定。(3)氧化锂、氧化镁是离子晶体, 六氧化四磷和二氧化硫是分子晶体, 离子键比分子间作用力强。(4) AsH_3 的中心原子 As 的价层电子对数为 $\frac{5+3}{2}=4$, 包括 3 对成键电子和 1 对孤电子对, 故其立体结构为三角锥形。 NH_3 中 N 的电负性比 AsH_3 中 As 的大得多, 故 NH_3 易形成分子间氢键, 从而使其沸点升高。

2. 按要求解答下列问题:

(1)搭载“神舟十一号”的长征-2F 火箭使用的推进剂燃料由 N、H 两种元素组成, 且原子个数 N:H 为 1:2, 其水溶液显碱性。

①该物质中 N 原子的杂化方式为_____, 溶于水呈碱性的原因为_____(用离子方程式表示)。

②氮元素的第一电离能比相邻的氧元素大, 其原因为_____。

(2)已知 Fe^{2+} 的离子半径为 61 pm, Co^{2+} 的离子半径为 65 pm, 在隔绝空气条件下分别加热 FeCO_3 和 CoCO_3 , 实验测得 FeCO_3 受热分解温度低于 CoCO_3 , 其原因可能是_____。

(3) $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 是钴的一种配合物, 向含 0.01 mol 该配合物的溶液中加入足量 AgNO_3 溶液, 生成白色沉淀 2.87 g, 则该配合物的配位数为_____。

答案 (1)① sp^3 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$ ②氮原子的 2p 轨道为 $2p^3$ 半充满稳定状态, 不易再失去电子, 故氮原子第一电离能大于氧原子

(2)分解后生成的 FeO 和 CoO 中, FeO 的晶格能更大

(3)6

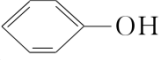
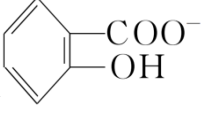
解析 (2)在隔绝空气条件下分别加热 FeCO_3 和 CoCO_3 , 实验测得 FeCO_3 受热分解温度低于 CoCO_3 , 原因是 Fe^{2+} 的离子半径小于 Co^{2+} 的离子半径, 则 FeO 的晶格能大于 CoO 的晶格能, 所以 CoCO_3 的受热分解温度要高一些。

(3)向含 0.01 mol 该配合物的溶液中加入足量 AgNO_3 溶液,生成白色沉淀 2.87 g, $n(\text{AgCl}) = \frac{2.87 \text{ g}}{143.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.02 \text{ mol}$,

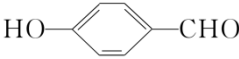
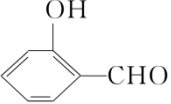
则该配合物可表示为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 配位数为 6。

3. 简要解答下列问题。

(1)氧元素的氢化物(H_2O)在乙醇中的溶解度大于 H_2S , 其原因是_____。

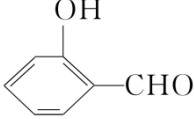
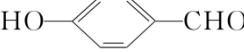
(2)已知苯酚()具有弱酸性, 其 $K_a = 1.1 \times 10^{-10}$; 水杨酸第一级电离形成的离子能形成分子内氢键。据此判断, 相同温度下电离平衡常数 K_{a2} (水杨酸)_____(填“>”或“<”) K_a (苯酚), 其原因是_____。

(3) H_2O 分子内的 O—H 键、分子间的范德华力和氢键从强到弱依次为_____。

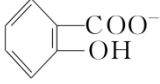
 的沸点比  高, 原因是_____。

答案 (1)水分子与乙醇分子之间形成氢键

(2)< $-\text{COO}^-$ 与 $-\text{OH}$ 形成分子内氢键, 使其更难电离出 H^+

(3)O—H 键、氢键、范德华力  形成分子内氢键, 而  形成分子间氢键, 分子间氢键使分子间作用力增大

解析 (1) H_2O 在乙醇中的溶解度大于 H_2S , 是因为水分子与乙醇分子之间可形成氢键。

(2)氧的电负性较大, 则  能形成分子内氢键, 即 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}(-\text{COO}^-)$ 中双键氧与羟基氢之间存在氢键), 其大小介于化学键和范德华力之间, 使其更难电离出 H^+ , 则水杨酸第二级电离常数小于苯酚的电离常数。

(3)氢键弱于共价键而强于范德华力。对羟基苯甲醛形成分子间氢键, 邻羟基苯甲醛形成分子内氢键, 含分子间氢键的物质的沸点高于含分子内氢键的物质的沸点。

4. (1) Al_2O_3 、 SiC 、 Si 、金刚石中属于原子晶体的有_____, 其熔点高低顺序为_____, 其理由是_____。

(2)干冰、冰二者熔点较高的是_____, 其理由是_____。

(3) CS_2 熔点高于 CO_2 的理由是_____。

答案 (1) SiC 、 Si 、金刚石 金刚石> SiC > Si $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的键长依次增大, 键能依次减小, 熔点依次降低

(2)冰 冰晶体中分子间存在氢键

(3) CS_2 和 CO_2 均为分子晶体, CS_2 的相对分子质量大, 分子间作用力大

解析 (1) SiC 、 Si 、金刚石均为原子晶体, 原子晶体中共价键键长越短, 键能越大, 熔、沸点越高。

(2)冰晶体中含有氢键, 熔点反而高。

(3) CS_2 、 CO_2 均为分子晶体, 组成、结构相似, 相对分子质量越大, 范德华力越大, 熔、沸点越高。

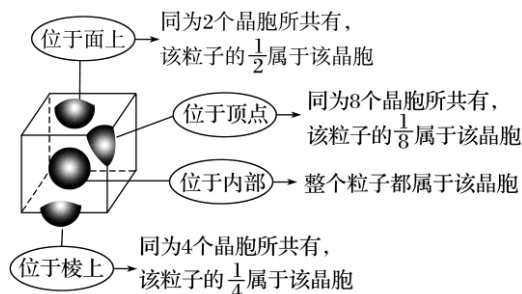
5. H^+ 可与 H_2O 形成 H_3O^+ , H_3O^+ 中 O 原子采用_____杂化。 H_3O^+ 中 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角比 H_2O 中 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键

角大, 因为_____。

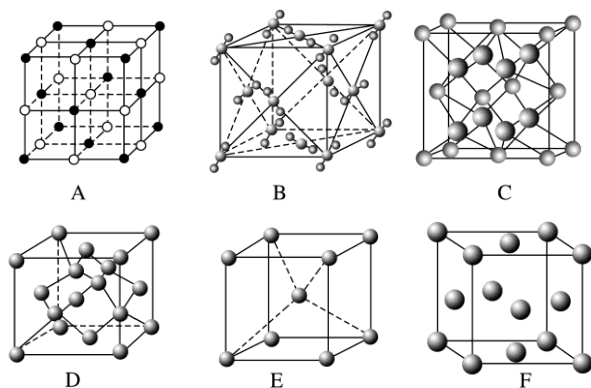
答案 sp^3 H_2O 中 O 原子有两对孤电子对, H_3O^+ 中 O 原子只有一对孤电子对, 排斥力较小

填空 4 晶体结构与有关晶胞参数的计算

1. 晶胞中微粒数目的计算方法——均摊法



熟记几种常见的晶胞结构及晶胞含有的粒子数目。



A. $NaCl$ (含 4 个 Na^+ , 4 个 Cl^-)

B. 干冰 (含 4 个 CO_2)

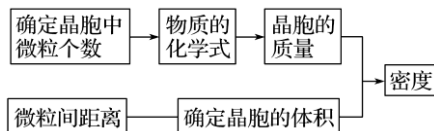
C. CaF_2 (含 4 个 Ca^{2+} , 8 个 F^-)

D. 金刚石 (含 8 个 C)

E. 体心立方 (含 2 个原子)

F. 面心立方 (含 4 个原子)

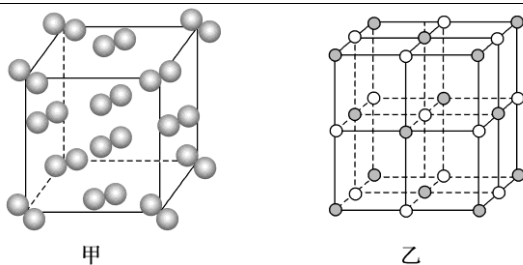
2. 计算晶体密度的方法



对点集训

题组一 根据示意图计算晶胞中的微粒数或化学式

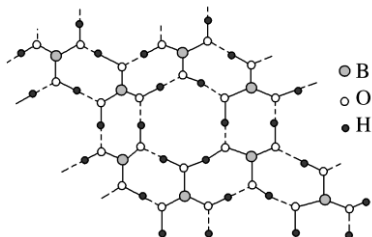
1. $^{131}I_2$ 晶体的晶胞结构如图甲所示, 该晶胞中含有_____个 $^{131}I_2$ 分子; KI 的晶胞结构如图乙所示, 每个 K^+ 紧邻_____个 I^- 。



答案 4 6

解析 由 $^{131}\text{I}_2$ 晶胞结构图可知, 碘分子位于晶胞的 8 个顶点和 6 个面心上, 故一个晶胞中含有 4 个 $^{131}\text{I}_2$ 分子; KI 晶胞与 NaCl 晶胞结构相似, 每个 K^+ 紧邻 6 个 I^- , 同层有 4 个, 上下各 1 个。

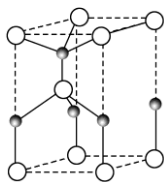
2. 硼酸的结构与石墨相似, 如下图所示, 层内的分子以氢键相连, 含 1 mol 硼酸的晶体中有_____ mol 氢键。



答案 3

解析 由硼酸的层状结构图可知, 1 个硼酸分子形成了 6 个氢键, 但每个氢键是 2 个硼酸分子共用的, 所以 1 个硼酸分子平均含 3 个氢键, 则含有 1 mol H_3BO_3 的晶体中有 3 mol 氢键。

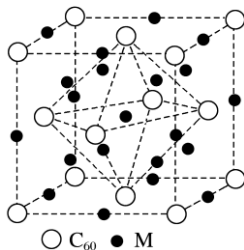
3. 利用“卤化硼法”可合成含 B 和 N 两种元素的功能陶瓷, 如图为其晶胞结构示意图, 则每个晶胞中含有 B 原子的个数为_____, 该功能陶瓷的化学式为_____。



答案 2 BN

解析 O 的个数: $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$; N 的个数: $1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$, 所以每个晶胞中含有 B 原子、N 原子的个数均为 2, 其化学式为 BN。

4. 石墨烯可转化为富勒烯(C_{60}), 某金属 M 与 C_{60} 可制备一种低温超导材料, 晶胞如图所示, M 原子位于晶胞的棱上与内部。该晶胞中 M 原子的个数为_____, 该材料的化学式为_____。

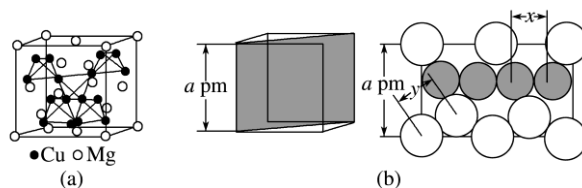


答案 12 M_3C_{60}

解析 由晶胞结构图可知, 位于棱上的 M 原子数为 12, 内部 M 原子数为 9, M 原子数共 $12 \times \frac{1}{4} + 9 = 12$; C_{60} 位于顶点 8 个, 面心 6 个, 含 C_{60} 数共 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。M 原子与 C_{60} 微粒数之比为 3 : 1, 因而化学式为 M_3C_{60} 。

题组二 根据晶胞结构示意图, 计算晶胞的边长或密度

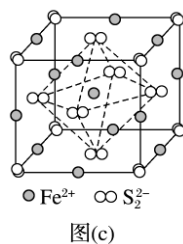
5. [2019·全国卷 I, 35(4)]图(a)是 MgCu_2 的拉维斯结构, Mg 以金刚石方式堆积, 八面体空隙和半数的四面体空隙中, 填入以四面体方式排列的 Cu 。图(b)是沿立方格子对角面取得的截图。可见, Cu 原子之间最短距离 $x = \underline{\hspace{2cm}} \text{pm}$, Mg 原子之间最短距离 $y = \underline{\hspace{2cm}} \text{pm}$ 。设阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则 MgCu_2 的密度是 $\underline{\hspace{2cm}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算表达式)。



答案 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ $\frac{8 \times 24 + 16 \times 64}{N_A a^3 \times 10^{-30}}$

解析 观察图(a)和图(b)知, 4 个铜原子相切并与面对角线平行, 有 $(4x)^2 = 2a^2$, $x = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ 。镁原子堆积方式类似金刚石, 有 $y = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ 。已知 $1 \text{ cm} = 10^{10} \text{ pm}$, 晶胞体积为 $(a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$, 代入密度公式计算即可。

6. [2018·全国卷 II, 35(5)] FeS_2 晶体的晶胞如图(c)所示。晶胞边长为 $a \text{ nm}$ 、 FeS_2 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 $\underline{\hspace{2cm}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
晶胞中 Fe^{2+} 位于 S_2^{2-} 所形成的正八面体的体心, 该正八面体的边长为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{nm}$ 。



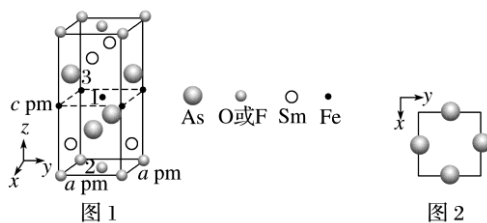
答案 $\frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21}$ $\frac{\sqrt{2}}{2}a$

解析 分析晶胞结构可知, Fe^{2+} 位于棱边和体心, S_2^{2-} 位于顶点和面心, 因此每个晶胞中含有的 Fe^{2+} 个数 $= 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 每个晶胞中含有的 S_2^{2-} 个数 $= 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$, 即每个晶胞中含有 4 个 FeS_2 。一个晶胞的质量 $= \frac{4M}{N_A} \text{ g}$, 晶胞的体积 $= (a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 该晶体的密度 $= \frac{4M}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

7. [2019·全国卷 II, 35(4)]一种四方结构的超导化合物的晶胞如图 1 所示。晶胞中 Sm 和 As 原子的投影位置如图 2 所示。图中 F^- 和 O^{2-} 共同占据晶胞的上下底面位置, 若两者的比例依次用 x 和 $1-x$ 代表, 则该化合物的化学式表示为 $\underline{\hspace{2cm}}$;

通过测定密度 ρ 和晶胞参数, 可以计算该物质的 x 值, 完成它们关系表达式: $\rho = \underline{\hspace{2cm}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置, 称作原子分数坐标, 例如图 1 中原子 1 的坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 则原子 2 和 3 的坐标分别为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 、 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。



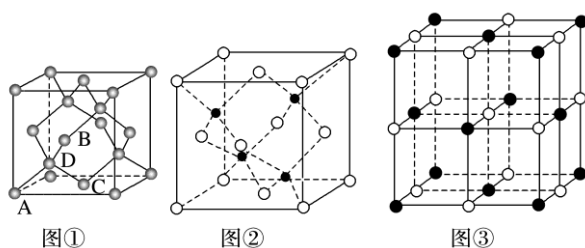
答案 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

$$\frac{2 \times [281 + 16(1-x) + 19x]}{a^2 c N_A \times 10^{-30}} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \left(0, 0, \frac{1}{2} \right)$$

解析 由晶胞结构中各原子所在位置可知, 该晶胞中 Sm 个数为 $4 \times \frac{1}{2} = 2$, Fe 个数为 $1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$, As 个数为 $4 \times \frac{1}{2} = 2$, O 或 F 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$, 即该晶胞中 O 和 F 的个数之和为 2, F^- 的比例为 x , O^{2-} 的比例为 $1-x$, 故该化合物的化学式为 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 。1 个晶胞的质量为 $\frac{2 \times [150 + 56 + 75 + 16 \times (1-x) + 19x]}{N_A} \text{g} = \frac{2 \times [281 + 16(1-x) + 19x]}{N_A} \text{g}$,

1 个晶胞的体积为 $a^2 c \text{ pm}^3 = a^2 c \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 故密度 $\rho = \frac{2 \times [281 + 16(1-x) + 19x]}{a^2 c N_A \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。原子 2 位于底面面心, 其坐标为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$; 原子 3 位于棱上, 其坐标为 $\left(0, 0, \frac{1}{2} \right)$ 。

8. (2019·湖南高三高考模拟)观察下列晶胞结构, 按要求解答问题:



(1)图①为金刚石的晶胞结构, 其中原子坐标参数 A 为 $(0,0,0)$, B 为 $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$, C 为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$; 则 D 原子的坐标参数为_____。

(2)副族元素 Mn 和元素 Se 形成的某化合物属于立方晶系, 其晶胞结构如图②所示, 其中 $\circ$ 为 Se, $\bullet$ 为 Mn, 则 Se 的配位数为____, Mn 和 Se 的摩尔质量分别为 $M_1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $M_2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该晶体的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 Mn—Se 键的键长为_____ nm(写表达式即可)。

(3)KI 的晶胞结构如图③所示, 已知其晶体的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, K 和 I 的摩尔质量分别为 $M_K \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $M_I \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 原子半径分别为 $r_K \text{ pm}$ 和 $r_I \text{ pm}$, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则 KI 晶胞中原子的体积占晶胞体积的百分率为_____(写表达式即可)。

答案 (1) $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right)$

$$(2) 4 \quad \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4(M_1 + M_2)}{\rho \cdot N_A}} \times 10^7$$

$$(3) \frac{4\pi \times 10^{-30} N_A \rho (r_K^3 + r_I^3)}{3(M_K + M_I)} \times 100\%$$

解析 (1)D 与周围 4 个原子形成正四面体结构, D 与顶点 A 的连线处于晶胞体对角线上, 过面心 B、C 及上底面面心原子的平面平行于侧面且将晶胞 2 等分, 同理过 D 原子的且平行于侧面的平面将半个晶胞 2 等分, 可知 D 到各坐标平面的距离均为晶胞棱长的 $\frac{1}{4}$ 。(2)在晶体中每个 Se 原子连接 4 个 Mn 原子, 每个 Mn 原子连接 4 个 Se 原子,

所以 Se 原子的配位数是 4; 在一个晶胞中含有 Se 的原子个数为: $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$; 含有的 Mn 原子数为 4, 晶胞密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 晶胞参数 $L = \sqrt[3]{\frac{4(M_1 + M_2)}{N_A \times \rho}} \text{ cm}$, 晶胞体对角线长度为 $\sqrt{3}L = \sqrt{3} \times \sqrt[3]{\frac{4(M_1 + M_2)}{N_A \times \rho}} \text{ cm}$, 由于距离最

近的 Se 原子和 Mn 原子的距离为晶胞体对角线长度的 $\frac{1}{4}$ ，因此距离最近的 Se 原子和 Mn 原子的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}$

$$\times \sqrt[3]{\frac{4(M_1+M_2)}{\rho \cdot N_A}} \times 10^7 \text{ nm}。 (3) \text{ 一个晶胞中, 含有 4 个 KI, 所以一个晶胞中, } V_{\text{球}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi (r_K^3 + r_I^3) \text{ pm}^3 = \frac{16}{3} \pi (r_K^3 + r_I^3) \text{ pm}^3,$$

$$\text{KI 晶体的密度为 } \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{ K 和 I 的摩尔质量分别为 } M_K \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 和 } M_I \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 则 } \rho = \frac{4(M_K + M_I)}{N_A \cdot a^3}, a^3 = \frac{4(M_K + M_I)}{N_A \cdot \rho},$$

$$\text{所以 KI 晶胞中原子的体积占晶胞体积的百分率为 } \frac{V_{\text{球}}}{a^3} \times 100\% = \frac{\frac{16}{3} \pi (r_K^3 + r_I^3) \times 10^{-30}}{\frac{4(M_K + M_I)}{N_A \cdot \rho}} \times 100\% = \frac{4\pi \times 10^{-30} N_A \rho (r_K^3 + r_I^3)}{3(M_K + M_I)}$$

$\times 100\%。$

(3)① sp^3 ②AC ③正四面体

(4)正方形 $\frac{10^{23}}{N_A \cdot a^3}$

解析 (4)晶体中 4 个 B 原子分布在以正方体中心为中心的四面体位置,其沿 z 轴在平面的投影图中, B 原子构成的几何形状是正方形。

晶胞的质量: $m = \rho \cdot V = \frac{4 \times (11 + 14)}{N_A} \text{ g}$, 故 $\rho = \frac{4 \times 25}{N_A} \div (a \times 10^{-7})^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{10^{23}}{N_A \cdot a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2. 铜及其化合物在科学研究和工业生产中具有许多用途。回答下列问题:

(1) Cu_2O 中阳离子的基态核外电子排布式为_____；Cu 和 Ni 在元素周期表中的位置相邻, Ni 在元素周期表中的位置是_____。

(2)将过量的氨水加到硫酸铜溶液中,溶液最终变成深蓝色,继续加入乙醇,析出深蓝色的晶体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

①乙醇分子中 C 原子的杂化轨道类型为_____； NH_3 能与 H^+ 以配位键形成 NH_4^+ 的立体构型是_____。

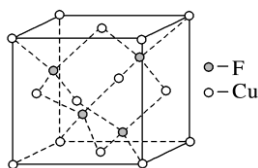
② $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中存在的化学键除了极性共价键外,还有_____。

③ NH_3 极易溶于水的原因主要有两个,一是_____,
二是_____。

(3) CuSO_4 溶液中加入过量 KCN 溶液能生成配离子 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, 1 mol CN^- 中含有的 π 键数目为_____。

与 CN^- 互为等电子体的离子有_____ (写出一种即可)。

(4)Cu 与 F 形成的化合物的晶胞结构如图所示,若晶体密度为 $a \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 Cu 与 F 最近距离为_____ pm (用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值,列出计算表达式,不用化简)。



答案 (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ (或 $[\text{Ar}] 3d^{10}$) 第四周期Ⅷ族

(2)① sp^3 正四面体形 ②配位键、离子键

③氨分子和水分子间能形成氢键 氨分子和水分子都是极性分子,相似相溶

(3) $2N_A$ C_2^{2-}

(4) $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 83}{a \cdot N_A}} \times 10^{10}$

考点二 以某类元素及化合物为载体综合题

1. 题型特点

以几种已知的元素立题,依托不同元素的物质,独立或侧重考查原子结构、分子结构和晶体结构。

2. 解题指导

除“考向一”中的解题策略外,常见分析、比较类解题技巧如下:

(1)第一电离能、电负性:掌握规律和特殊。随着原子序数的递增,元素的第一电离能、电负性呈周期性变化:同周期从左到右,元素的第一电离能有逐渐增大的趋势,稀有气体的第一电离能最大,除第一周期外,碱金属的第一电离能最小;同主族元素从上到下,第一电离能有逐渐减小的趋势。

(2)稳定性强弱：化学键的稳定性、分子的稳定性比较。

(3)熔、沸点的高低、晶体类型、构成晶体微粒间作用力大小。

①不同晶体类型的熔、沸点比较：(一般规律)；

②同种晶体类型的熔、沸点比较：(结构相似)分子晶体、原子晶体、离子晶体；

③金属晶体：由于金属键的差别很大，其熔、沸点差别也很大。

1. N、P、As、Ga、Cr、Cu 等元素形成的化合物种类繁多，具有重要的研究价值和应用价值。请回答下列问题：

(1)基态 Cr 原子的价电子排布式为_____。

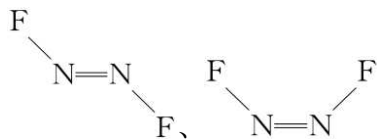
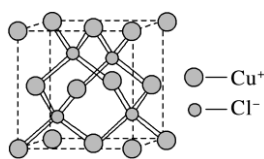
(2) N_2F_2 分子中，氮原子的杂化轨道类型为_____， N_2F_2 可能的两种结构为_____。

(3) PCl_3 和 PCl_5 是磷元素形成的两种重要化合物，请根据价层电子对互斥理论推测 PCl_3 的立体构型：_____。

(4)砷化镓的熔点为 $1\,238\,^{\circ}\text{C}$ ，具有空间网状结构，作为半导体，性能比硅更优良。砷化镓属于_____晶体。已知氮化硼与砷化镓属于同类型晶体，则两种晶体熔点较高的是_____(填化学式)，其理由是_____。

上述两种晶体的四种元素电负性最小的是_____(填元素符号)。

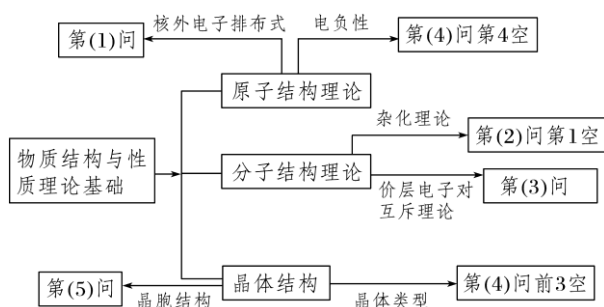
(5)铜的化合物种类很多，如图所示的是氯化亚铜的晶胞结构，已知晶胞的棱长为 $a\text{ cm}$ ，则氯化亚铜密度的计算式为 $\rho = \text{_____ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值)。



答案 (1) $3d^5 4s^1$ (2) sp^2 (3)三角锥形 (4)原子 BN 二者均为原子晶体，B—N

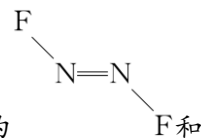
键的键长比 Ga—As 键的键长短，键能更大 Ga (5) $\frac{4 \times 99.5}{a^3 N_A}$

[思路点拨]

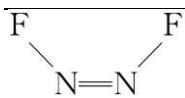


解析 (1)Cr 的原子序数为 24，基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ，价电子排布式为 $3d^5 4s^1$ 。(2)在 N_2F_2 分子中，F 原子与 N 原子共用 1 对电子达到 8 电子稳定结构，两个 N 原子间需共用两对电子达到 8 电子稳定

结构，即 $\begin{array}{c} \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$ ，因此 1 个 N 原子形成 2 个 σ 键，1 个 π 键，还有 1 对孤电子对，因此价层电子对数为 3，



杂化轨道类型为 sp^2 。因为存在 $N=N$ 键，类比 $C=C$ 键的顺反异构可知，可形成的两种分子结构为



。(3)磷原子最外层有 5 个电子，其中 3 个电子分别和氯原子形成三对共用电子对，另有一对孤电子对，根据价层电子对互斥理论推测 PCl_3 的立体构型为三角锥形。

(4)砷化镓是具有空间网状结构的晶体，熔点为 $1\,238\text{ }^\circ\text{C}$ ，为原子晶体，氮化硼与砷化镓均属于原子晶体， B—N 键的键长比 Ga—As 键的键长短，键能更大，故氮化硼晶体熔点较高。一般情况下，非金属性越强，电负性越大，四

种元素中 Ga 的非金属性最弱，元素电负性最小。(5)根据晶胞图可知 1 个 CuCl 晶胞中 Cu^+ 有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个，

Cl^- 有 4 个，所以该晶胞中含有 4 个 CuCl ，已知晶胞的棱长为 $a\text{ cm}$ ，体积为 $a^3\text{ cm}^3$ ， $\rho = \frac{4 \times 99.5}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2. 同周期元素中卤族元素的非金属性最强，能形成许多具有强氧化性的物质，回答下列问题。

(1)写出基态溴原子核外电子排布式：_____，

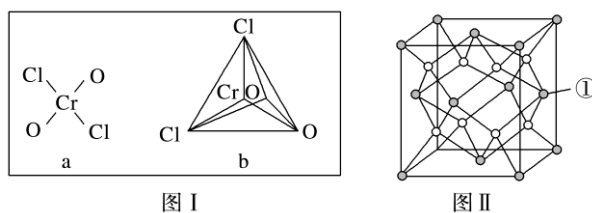
氟、氯、溴、氧四种元素中，电负性由大到小的顺序为_____。

(2)卤素单质的熔点、沸点随着元素原子序数的递增而升高，其原因是_____

_____；

卤素可形成众多的二元化合物：如 OF_2 、 S_2Cl_2 、 NF_3 、 PCl_3 、 SnCl_2 、 CCl_4 等。则 SnCl_2 的分子构型为_____， OF_2 的中心原子杂化类型为_____。

(3)氯化铬酰(CrO_2Cl_2)是有机合成中常用的氧化剂或氯化剂，它是易溶于 CS_2 、 CCl_4 的液体，则其晶体类型最可能是_____晶体，分子结构最可能是下列图 I 中的_____。



(4)氯元素能形成多种含氧酸，已知常温下电离常数 $K(\text{HClO}) = 3 \times 10^{-8}$ 、 $K(\text{HClO}_2) = 1.1 \times 10^{-2}$ ，试从结构上加以解释_____。

(5)氟化钙主要用作冶炼金属的助熔剂，其晶胞结构如图 II 所示，则编号为①的微粒是_____ (写具体的微粒符号)，若该晶体的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则晶胞 Ca^{2+} 、 F^- 的最短距离为_____ cm (用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值，只写出计算式)。

答案 (1) $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^5$ (或 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^63\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^5$) $\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{Br}$

(2)卤素单质是分子晶体，分子间作用力随着相对分子质量的增大而增大，而相对分子质量随着原子序数的增大而增大 V 形 sp^3

(3)分子 a

(4) HClO 、 HClO_2 中氯元素化合价分别为 +1 价、+3 价，正电性越高，导致 Cl—O—H 中 O 的电子更向 Cl 偏移，越易电离出 H^+ ， K 值更大一些

$$(5)\text{Ca}^{2+} \quad \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 78}{\rho N_A}}$$

解析 (2)卤素单质是分子晶体，分子间作用力随着相对分子质量的增大而增大，而相对分子质量随着原子序数的增大而增大。 SnCl_2 中每个锡原子形成 2 个 σ 键，另外还有 1 对孤电子对，故中心原子锡为 sp^2 杂化，分子为 V 形，同理分析知 OF_2 的中心原子杂化类型为 sp^3 。

(3)由 CrO_2Cl_2 的溶解性及 CCl_4 是非极性分子知, CrO_2Cl_2 最可能是非极性分子, 故其分子结构中的两个氯原子、两个氧原子处于对称位置, 故其最可能的结构为 a。

(4) HClO 、 HClO_2 可表示为 HOCl 和 HOClO , 相应地氯元素化合价分别为 +1 价、+3 价, 正电性越高, 导致 $\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$ 中 O 的电子更向 Cl 偏移, 越易电离出 H^+ , K 值更大一些。

(5)晶胞中, ①代表的微粒个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 另一种微粒个数为 8, 其个数之比为 1:2, 所以①代表 Ca^{2+} , 化

学式为 CaF_2 。设晶胞边长为 $a \text{ cm}$, 则 $a^3 \cdot \rho \cdot N_A = 4 \times 78$, 得 $a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 78}{\rho N_A}}$, 所以其最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 78}{\rho N_A}} \text{ cm}$ 。

考点三 元素推断型综合题

1. 题型特点

以推断出的几种元素立题, 依托它们之间组成的物质, 综合考查原子结构、分子结构和晶体结构。

2. 解题指导

元素推断首先要抓住突破口, 表现物质特征处大都是突破口所在, 每种物质都有其独特的化学性质, 当看到这些信息时, 应积极联想教材中的相关知识(原子的结构特点、元素化合物的性质特性), 进行假设验证, 综合上述信息推断元素为哪种, 再根据试题要求解答相关问题, 因而元素推断是解答这类问题的关键所在, 常用元素推断方法有如下三种:

(1)直觉法: 直觉是一种对问题直接的、下意识的、不经严密逻辑推理的思维。直觉是以对经验的共鸣和理解为依据的, 来自于厚实而清晰的知识积累和丰富而熟练的思维经验。因此扭转学生思维形式上的某种定势, 打破固有因果链, 通过适当的方法训练引发学生的直觉思维, 是实现思维突破的重要途径。

(2)论证法: 我们通过对题目背景的初步分析, 得到的可能猜测不止一种, 这时我们就可以运用论证法, 将可能的假设一一代入原题, 与题中的逻辑关系对照, 若结论与原题条件相符, 则为正确答案, 反之, 则结论有误。

(3)位置图示法: 采用图形或图表对题目条件进行形象化的展示, 直观地揭示题目条件间的内在联系和变化规律, 使学生形象简洁、系统完整地把握题目的关键, 降低思维难度, 培养学生掌握规律、分析问题、解决问题的能力。

1. X、Y、Z、W、R 五种短周期非金属元素, 原子序数依次增大。X、Y、Z、W 为同周期元素, X 原子的最高能级有两个空轨道, Y 为同周期形成化合物种类最多的元素, Z 原子的第一电离能大于 W 原子的第一电离能, R 和 Z 同主族。请回答下列问题:

(1)Y、Z、W 三种元素的电负性由大到小的顺序为_____ (用元素符号表示)。

(2)R 的基态原子的价层电子排布图为_____。

(3)W 的常见氢化物的氢键的键能小于 HF 氢键的键能, 但 W 的常见氢化物沸点高于 HF 沸点的原因是

_____。

(4)某种分子式为 $\text{Y}_4\text{Z}_4\text{W}_8$ 的物质(该物质中同种原子的化学环境完全相同, 不含碳碳双键)是一种威力极强的炸药, 则可推知其结构简式为_____。Y 原子的杂化方式为_____。

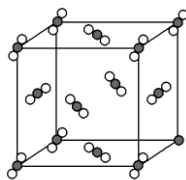
(5)XR 是一种耐磨材料, 可由 X 的三溴化物和 R 的三溴化物于高温下在氢气的氛围中合成。

①R 的三溴化物分子的立体构型为_____。

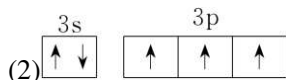
②合成 XR 的化学方程式为_____。

(6)Y 与 W 形成的某种常见化合物的晶胞结构如图所示, 该晶体中分子的配位数为_____, 若晶胞的棱长为 $a \text{ nm}$,

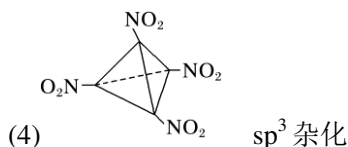
阿伏加德罗常数的值为 N_A ，晶体的密度为_____ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。



答案 (1) $\text{O} > \text{N} > \text{C}$



(3)每个 H_2O 平均形成的氢键数目比每个 HF 平均形成的氢键数目多

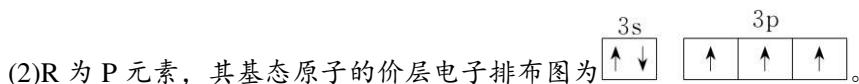


(5)①三角锥形 ② $\text{BBr}_3 + \text{PBr}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{BP} + 6\text{HBr}$

(6)12 $\frac{1.76 \times 10^{23}}{a^3 \times N_A}$

[命题意图] 本题主要考查物质结构与性质，具体考查电负性、价电子排布、氢键、结构简式、杂化类型、晶体结构等，意在考查考生分析解决化学问题及计算能力。

解析 X、Y、Z、W、R 五种短周期非金属元素原子序数依次增大，X、Y、Z、W 为同周期元素，结合元素周期表可知，X、Y、Z、W 位于第二周期，R 位于第三周期，X 原子的最高能级有两个空轨道；即第二能层有两个空轨道，则 2p 轨道只有一个电子，故 X 为 B 元素；Y 为同周期形成化合物种类最多的元素，即 Y 为 C 元素；Z 与 W 处于同一周期，且 Z 的第一电离能大于 W 的第一电离能，则 Z 为 N 元素，W 为 O 元素，R 与 Z 同主族，所以 R 为 P 元素。

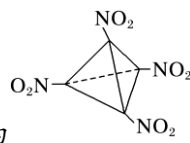


(3)W 的常见氢化物为 H_2O ，每个 H_2O 分子能形成 4 个分子间氢键，而每个 HF 分子只能形成 2 个分子间氢键，所以虽然 H_2O 氢键的键能小于 HF 氢键的键能，但 H_2O 的沸点高于 HF 的沸点。

(4) $\text{Y}_4\text{Z}_4\text{W}_8$ 的分子式为 $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_8$ ，该物质中同种原子的化学环境完全相同，不含碳碳双键，说明分子具有对称性，该

物质是一种威力极强的炸药，说明含有硝基，由此可推知其结构简式为

无孤对电子，故为 sp^3 杂化。



(5)①R 的三溴化物分子式为 PBr_3 ， PBr_3 中 P 的价层电子对数为 4，且含有一对孤电子对，因此 PBr_3 分子的立体构型为三角锥形。

(6)由 Y 与 W 形成的化合物的晶胞图可以看出该化合物为 CO_2 ，每个 CO_2 分子周围距离最近且相等的 CO_2 分子共有 12 个，故该晶体中分子的配位数为 12；若晶胞的棱长为 a nm，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，每个结构单元中含有

CO_2 分子的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，则 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{44 \times 4}{N_A(a \times 10^{-7})^3} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = \frac{1.76 \times 10^{23}}{a^3 \times N_A} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

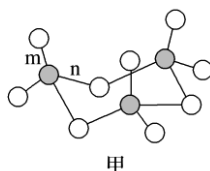
2. 周期表前四周期的元素 a、b、c、d、e 的原子序数依次增大。a 和 b 的价电子层中未成对电子均只有 1 个，均能与水剧烈反应，并且 a^- 和 b^+ 具有相同的电子构型，c 的最外层电子数为其电子层数的 2 倍，补充维生素 D 可促进 d

的吸收, e 的价电子层中的未成对电子数为 4。回答下列问题:

(1)a、b、c 中第一电离能最大的是_____ (填元素符号), e 的价层电子排布图为_____。

(2) a^- 与 b^+ 具有相同的电子构型, 但 $r(b^+)$ 小于 $r(a^-)$, 原因是_____。

(3)c 的最高价氧化物在气态时以单分子形式存在, 中心原子的杂化方式为_____, 其分子的立体构型为_____, 它的三聚体环状结构如图甲所示, 该结构中 S—O 键键长有两类, 一类键长约为 140 pm, 另一类键长约为 160 pm, 较短的键为_____ (填图中字母), 含有化学键的类型有_____。



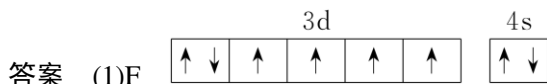
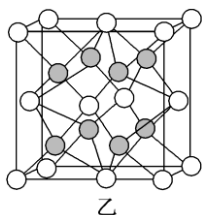
(4)CO 能与 e 形成 $e(CO)_5$, 该化合物的熔点为 253 K, 沸点为 376 K, 该物质属于_____ 晶体。

比较 c 的氢化物与同族相邻两种元素所形成的氢化物的稳定性、沸点高低并分别说明理由。

稳定性: _____, 理由: _____;

沸点: _____, 理由: _____。

(5)a 和 d 生成的化合物的晶胞如图乙所示, 可用于冶金、化工和建材等很多行业, 已知晶胞参数为 0.546 2 nm, 阿伏加德罗常数的值为 N_A , 则其密度为_____ $g \cdot cm^{-3}$ (列出计算式)。



(2) Na^+ 的核电荷数比 F^- 大, 原子核对核外电子的吸引力大

(3) sp^2 平面三角形 m σ 键、 π 键

(4)分子 $H_2O > H_2S > H_2Se$ 键长: $H-O < H-S < H-Se$ 、键能: $H-O > H-S > H-Se$ $H_2O > H_2Se > H_2S$ 水分子间有氢键, 其他两种分子间无氢键, 相对分子质量: $H_2Se > H_2S$, 范德华力: $H_2Se > H_2S$

$$(5) \frac{4 \times 40 + 8 \times 19}{N_A} \cdot (0.5462 \times 10^{-7})^3$$

[命题意图] 本题主要考查物质结构与性质, 意在考查考生对核外电子排布、第一电离能、分子立体构型、杂化轨道、晶体类型和晶体计算等知识的应用能力。

解析 a 和 b 的价电子层中未成对电子均只有 1 个, 均能与水剧烈反应, 并且 a^- 和 b^+ 具有相同的电子构型, 故 a 和 b 分别为 F 元素和 Na 元素; a、b、c、d、e 的原子序数依次增大, c 的最外层电子数为其电子层数的 2 倍, 故 c 为 S 元素; 补充维生素 D 可促进 d 的吸收, 故 d 为 Ca 元素; e 的价电子层中的未成对电子数为 4, 故 e 为 Fe 元素。

(3)根据价层电子对互斥理论可以确定 SO_3 中中心原子 S 的孤电子对数为 $(6 - 3 \times 2) \times \frac{1}{2} = 0$, 成键电子对数为 3, 即中心原子 S 为 sp^2 杂化, 其分子的立体构型为平面三角形; 由题图甲可知, 与 n 键相连的 O 被 2 个 S 共用形成 S—O 键, 与 m 键相连的 O 与 S 形成 S=O 键, S=O 键键长较短; 该三聚体中含有的化学键类型有 σ 键和 π 键。

(5)a 和 d 生成的化合物为 CaF_2 ，从题图乙可以看出，晶胞中白球个数为 4，黑球个数为 8，结合化合物 CaF_2 的分子

式可知图中黑球表示 F^- ，白球表示 Ca^{2+} ，每个晶胞中含有 4 个 Ca^{2+} 和 8 个 F^- ，所以晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{4 \times 40 + 8 \times 19}{N_A}}{(0.5462 \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

考点四 以新科技、新产品为载体的综合考查

1. 题型特点

以新科技的物质为素材，选取与其相关的某些典型单质或化合物展开设问，综合考查原子结构、分子结构和晶体结构。

2. 解题指导

所选物质可能比较陌生，其实就是把原子、分子结构和性质，晶体结构和性质等知识拼盘成一大题，设置若干个小问题，每一个小题考查相应的知识，解答这类问题应具备如下六个方面的知识储备：

(1)基本化学用语：书写 1~36 号元素原子及简单离子的基态核外电子排布式(或外围电子排布式)；电子式或结构式的书写(有的需要找相似的等电子体结构去模仿)。

(2)化学键及分子间作用力： σ 键或 π 键的数目；键参数；氢键；范德华力。

(3)分子结构与性质：分子的立体构型的判断、分子中中心原子的杂化类型的判断；“等电子体”的寻找和“等电子原理”的应用。

(4)配合物组成结构的考查：配合物化学式的书写，配合物结构示意图的表示，配合物中的各种化学键。

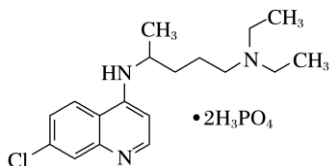
(5)元素周期表、元素周期律：主族元素的电负性和电离能的变化规律，特别注意一些元素的反常。

(6)晶体结构和性质的考查：晶胞中微粒数目的计算，晶体熔、沸点往往受到氢键的影响。

1. (2020·济宁线上一模)2020 年 2 月 15 日，由国家科研攻关组的主要成员单位的专家组共同研判磷酸氯喹在细胞水平上能有效抑制新型冠状病毒(2019-nCoV)的感染。

(1)已知磷酸氯喹的结构如图所示，则所含 C、N、O 三种元素第一电离能由大到小的顺序为_____。

P 原子核外价层电子排布式为_____，其核外电子有_____个空间运动状态。



(2)磷酸氯喹中 N 原子的杂化方式为_____， NH_3 是一种极易溶于水的气体，其沸点比 AsH_3 的沸点高，其原因是_____。

(3) H_3PO_4 中 PO_4^{3-} 的空间构型为_____。

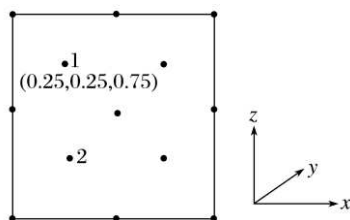
(4)磷化镓是一种由 IIIA 族元素镓(Ga)与 VA 族元素磷(P)人工合成的 III-V 族化合物半导体材料。晶胞结构可看作金刚石晶胞内部的碳原子被 P 原子代替，顶点和面心的碳原子被 Ga 原子代替。

①磷化镓晶体中含有的化学键类型为_____ (填字母)。

A. 离子键 B. 配位键 C. σ 键 D. π 键 E. 极性键 F. 非极性键

②以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置，称作原子分数坐标。若沿 y 轴投影的晶胞中

所有原子的分布图如图，则原子 2 的分数坐标为_____。



③若磷化镓的晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，阿伏加德罗常数的值为 N_A ，则晶胞中 Ga 和 P 原子的最近距离为_____pm。

答案 (1) $\text{N} > \text{O} > \text{C}$ $3s^2 3p^3$ 15

(2) sp^2 、 sp^3 NH_3 分子间能形成氢键

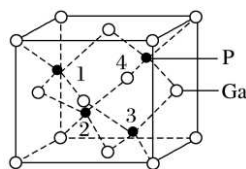
(3)正四面体 (4)①BCE ② $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ ③ $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{404}{\rho N_A}} \times 10^{10}$

解析 (2)磷酸氯喹中 N 原子有两种情况，价层电子对数分别是 3、4，根据价层电子对互斥理论判断 N 原子杂化类型分别为 sp^2 、 sp^3 ； NH_3 分子间能形成氢键，而 AsH_3 分子间不能形成氢键，所以 NH_3 沸点高。

(3) PO_4^{3-} 的价层电子对数 $= 4 + \frac{5+3-4 \times 2}{2} = 4$ ，无孤电子对，则其 VSEPR 模型与空间构型相同，均为正四面体。

(4)①金刚石晶胞内部的碳原子数为 4，顶点和面心的碳原子为 4，所以磷化镓晶体为原子晶体，只存在共价键，每个 P 与 4 个 Ga 以单键相连，每个 Ga 也与 4 个 P 以单键相连，而 P 最外层有 5 个电子、Ga 最外层有 3 个电子，只能形成三对共用电子对，它们之间有四个共价键，所以有一个配位键，P 与 Ga 之间存在的单键是极性共价键，是 σ 键。

②P 原子 1 和 P 原子 2 及其对称的另外两个 P 原子为正四面体结构，根据投影图可知晶胞在三维坐标的位置如图，则原子 2 的分数坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ 。



③晶胞中 P 原子数为 4，Ga 原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，晶胞的质量 $m = \frac{4 \times 101}{N_A} \text{ g} = \frac{404}{N_A} \text{ g}$ ，化学式为 GaP，晶胞的

体积 $V = \frac{m}{\rho} = \frac{404}{\rho N_A} \text{ cm}^3$ ，晶胞的边长 $a = \sqrt[3]{\frac{404}{\rho N_A}} \text{ cm}$ ，P 原子与周围最近的 4 个 Ga 原子形成正四面体，晶胞顶点 Ga

原子与四面体中心 P 原子连线处于晶胞对角线上，且二者距离等于体对角线长度的 $\frac{1}{4}$ ，而体对角线长度等于晶胞棱

长的 $\sqrt{3}$ 倍，所以晶胞中 Ga 和 P 原子的最近距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{404}{\rho N_A}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{404}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

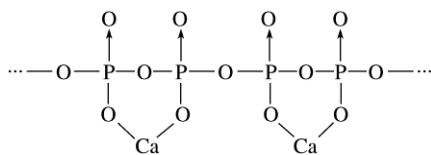
2. (2020·河南四校联考)2019 年 10 月 9 日消息，诺贝尔化学奖颁给约翰·B·古迪纳夫、M·斯坦利·威廷汉和吉野彰，以表彰他们“开发锂离子电池”的贡献。磷酸亚铁锂(化学式： LiFePO_4)是锂离子电池电极材料，主要用于动力锂离子电池，作为正极活性物质使用，人们习惯也称其为磷酸铁锂。

(1)基态锂原子核外能量最高的电子电子云轮廓图形状为_____；基态磷原子第一电离能比基态硫的_____ (填“大”或“小”)，原因是_____。

(2)实验室中可用 KSCN 或 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 来检验 Fe^{3+} 。 FeCl_3 与 KSCN 溶液混合，可得到配位数为 5 的配合物的化学式是_____，其中硫、碳的杂化类型分别是_____、_____。

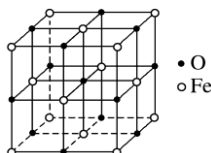
(3)磷酸和亚磷酸(H_3PO_3)是磷元素的两种含氧酸。 PO_4^{3-} 的空间构型为_____；亚磷酸与 NaOH 反应只生成 Na_2HPO_3 和 NaH_2PO_3 两种盐，则 H_3PO_3 的结构简式为_____。

(4)磷酸分子间脱水可生成多磷酸，其某一钙盐的结构如下图所示：



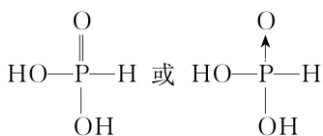
由图推知该多磷酸钙盐的通式为_____。

(5)氧化亚铁晶体的晶胞如图所示。已知：氧化亚铁晶体的密度为 $\rho \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ， N_A 代表阿伏加德罗常数的值。在该晶胞中，与 O^{2-} 紧邻且等距离的 Fe^{2+} 数目为_____， Fe^{2+} 与 O^{2-} 最短核间距为_____pm。



答案 (1)球形 大 磷原子的 3p 轨道半充满，较稳定

(2) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5]$ sp^3 sp



(3)正四面体形

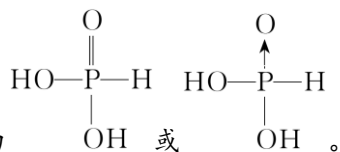
(4) $(\text{CaP}_2\text{O}_6)_n$

(5) $6 \sqrt[3]{\frac{36}{\rho \times N_A}} \times 10^{10}$

解析 (1)基态锂原子核外能量最高的电子所处能层为 2s，电子云轮廓形状为球形。由于磷最外层的 3p 能级电子处于半充满的稳定状态，所以失去一个电子比 16 号元素 S 难，需要的能量高，故其第一电离能比硫的大。

(2)根据电荷守恒，配位数为 5 的配合物的化学式是 $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5]$ 。硫、碳的杂化类型分别是 sp^3 、 sp 。

(3) PO_4^{3-} 中 P 的杂化轨道数为 $\frac{5+3}{2}=4$ ，配位原子数为 4，无孤电子对，所以 PO_4^{3-} 为正四面体形。亚磷酸与 NaOH 溶液发生酸碱中和反应只生成 Na_2HPO_3 和 NaH_2PO_3 两种盐，羟基 H 能电离产生 H^+ ，说明 H_3PO_3 分子中含有 2 个—OH，



它属于二元酸，由于 P 最外层有 5 个电子，则亚磷酸的结构简式为

(4)由图推知该多磷酸钙盐最小的重复单元是 CaP_2O_6 ，所以该多磷酸钙盐的通式为 $(\text{CaP}_2\text{O}_6)_n$ 。