

化学

《物质结构与性质》备考策略

——以北京市2022年、2023年化学等级考第15题为例

北京大学附属中学 张妍妍

高中化学新版教材选择性必修2《物质结构与性质》中很多知识为新课标添加内容,2022年、2023年等级考第15题考查内容多出自这本教材。事实上,虽然很多同学在高二学习《物质结构与性质》时理解起来有一定困难,但从高考备考的角度讲,其内容考查方式相对固定。本文将对这两道题目进行细致的分析,希望对同学们有所帮助。

【例1】(2022年等级考第15题)工业中可利用生产钛白的副产物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和硫铁矿(FeS_2)联合制备铁精粉(Fe_2O_3)和硫酸,实现能源及资源的有效利用。

(1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结构示意图如图1。

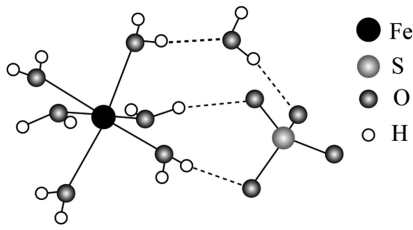


图1

① Fe^{2+} 的价层电子排布式为_____。

【答案】 $3d^6$ 。

【解析】 课标要求考生能结合能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则书写1~36号元素基态原子的核外电子排布式和轨道表示式。 Fe 原子的价层电子排布式是 $3d^6 4s^2$,因此 Fe^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^6$ 。

书写时要注意,要求写价层电子排布式,就不能写核外电子排布式;电子层数和能级上的电子数要标记准确。

② H_2O 中 O 和 SO_4^{2-} 中 S 均为 sp^3 杂化,比较 H_2O 中 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角和 SO_4^{2-} 中 $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 键角的大小并解释原因_____。

【答案】 孤电子对有较大斥力,使 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角小于 $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 键角。

【解析】 本题事实上是考查价电子对互斥理论。

分子的空间结构这一节讲授了杂化轨道理论和价电子对互斥理论。教材明确指出:杂化轨道理论可以解释分子的空间结构,但对未知分子空间结构的预测性不强。价电子对互斥理论能比较简便地定性预测分子的空间结构。从2022年、2023年等级考情况看,对价电子对互斥理论的要求高于杂化轨道理论。在这两年考题中,杂化轨道理论均各自只在一道客观题的一个选项中涉及,而价电子对互斥理论均以主观题的形式予以考查。

③ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中 H_2O 与 Fe^{2+} 、 H_2O 与 SO_4^{2-} 的作用力类型分别是_____。

【答案】 配位键、氢键。

【解析】 课标要求考生能说出微粒间作用(离子键、共价键、配位键和分子间作用力等)的主要类型、特征和实质;能比较不同类型的微粒间作用的联系与区别。微粒间作用有两个层级的划分。微粒间作用分为化学键(原子或离子间作用力)和分子间作用力,化学键包括离子键、共价键和配位键等,分子间作用力包括范德华力和氢键。

本题中, H_2O 与 Fe^{2+} 之间用实线连接,因此作用力类型是化学键。再判断它是共价键还是配位键,就是看共用电子对由谁提供。 H_2O 中 O 有孤电子对, Fe^{2+} 有空轨道,二者可以形成配位键。 H_2O 与 SO_4^{2-} 之间用虚线连接,因此作用力类型是分子间作用力。 SO_4^{2-} 中电负性较大的 O 元素与 H_2O 中 H 元素形成氢键。

(2) FeS_2 晶体的晶胞形状为立方体,边长为 $a\text{nm}$,结构如图2。

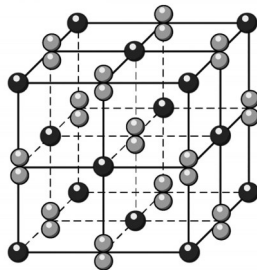


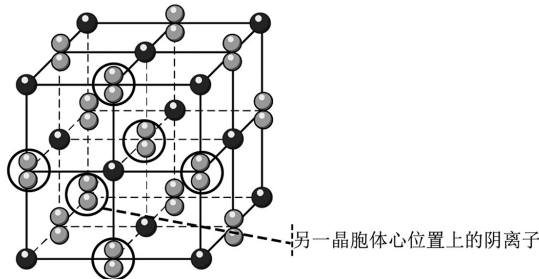
图2

①距离 Fe^{2+} 最近的阴离子有_____个。

② FeS_2 的摩尔质量为 $120\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,阿伏加德罗常数为 N_A 。该晶体的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。(1 $\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)

【答案】 6; $\frac{480}{N_A \times (a \times 10^{-7})^3}$

【解析】 ①以位于面心 Fe^{2+} 为例,与其距离最近的阴离子所处位置如图所示(圆中):



4个阴离子位于棱上,2个位于体心位置上,共6个。

②依据分摊法可知晶胞中 Fe^{2+} 离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, S_2^{2-} 个数为 $1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ 。一个晶胞中相当于含有4个 FeS_2 ,因此一个晶胞的质量

$$m = 4 \times \frac{120}{N_A} \text{g} = \frac{480}{N_A} \text{g}。所以晶体密度$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{480}{N_A} \text{g}}{(a \times 10^{-7} \times 100)^3 \text{cm}^3} = \frac{480}{N_A \times (a \times 10^{-7})^3} \text{g/cm}^3。$$

晶胞的识别在2022、2023年等级考中均以主观题形式予以考查。考查对象较常规,如与某离子最近的另一种类型离子个数、晶胞中每种离子个数、密度计算,都是日常教学中高度重视的内容。考生在计算密度时要注意单位换算,避免因此失分。

(3) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水后生成 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,再与 FeS_2 在氧气中煅烧可联合制备铁精粉和硫酸。 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解和 FeS_2 在氧气中燃烧的能量示意图如图3。利用 FeS_2 作为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的燃料,从能源及资源利用的角度说明该工艺的优点_____。

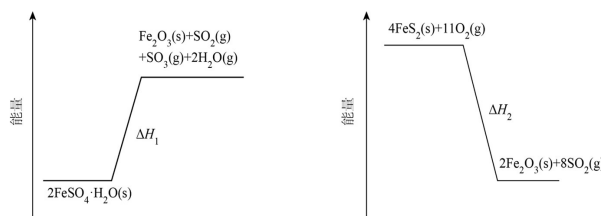


图3

【答案】 FeS_2 燃烧放热为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解提供能量;反应产物是制备铁精粉和硫酸的原料。

【解析】 化学反应不仅伴随着新物质的生成,还伴随着能量的变化。题目中所谓“能源与资源利用的角度”,其实是在提示考生从能量变化和物质变化两个角度答题,但需注意不要因遗漏而失分。

【例2】(2023年等级考第15题节选)硫代硫酸盐是一类具有应用前景的浸金试剂。硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)可看作是 SO_4^{2-} 中的一个 O 原子被 S 原子取代的产物。

(2)比较 S 原子和 O 原子的第一电离能大小,从原子结构的角度说明理由:_____。

【答案】 $I_1(\text{O}) > I_1(\text{S})$,氧原子半径小,原子核对最外层电子的吸引力大,不易失去一个电子。

【解析】 在必修部分我们就经常提到金属性(非金属性)强弱的说法。衡量金属性(非金属性)有很多标准,原子半径、电离能、电负性都属于其中的标准。相对而言,同学们对原子半径最为熟悉,对电离能最为陌生。课标要求学生能说出元素电离能、电负性的含义,能描述主族元素第一电离能、电负性变化的一般规律,能从电子排布的角度对这一规律进行解释,能说明电负性大小与原子在化合物中吸引电子能力的关系,能利用电负性判断元素的金属性与非金属性的强弱,推测化学键的极性。这说明对电负性掌握的要求高于对电离能的要求。

本题中作答准确:要求从原子结构的角度说明理由, O 和 S 是同主族元素,结构上体现的主要差异就是氧原子半径小,这种结构差异如何影响第一电离能?后面作答要体现出对第一电离能含义的理解:原子核对最外层电子的吸引力大,不易失去一个电子。

(3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的空间结构是_____。

【答案】 四面体形。

【解析】 题干中已经强调: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可看作是 SO_4^{2-} 中的一个 O 原子被 S 原子取代的产物。而 SO_4^{2-} 是我们熟悉的微粒,可以利用价电子对互斥理论判断其空间结构: SO_4^{2-} 的中心原子 S 的价层电子对数为4,无孤电子对,空间构型为四面体形, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可看作是 SO_4^{2-} 中1个 O 原子被 S 原子取代,所以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的空间构型也为四面体形。

(4)同位素示踪实验可证实 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中两个 S 原子的化学环境不同,实验过程为 $\text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{\text{S}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{Ag}^+} \text{Ag}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-}$ 。过程ii中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 断裂的只有硫硫键,若过程i所用试剂是 $\text{Na}_2^{32}\text{SO}_3$ 和 ^{35}S ,过程ii含硫产物是_____。

【答案】 $\text{Na}_2^{32}\text{SO}_4$ 和 Ag_2^{35}S 。

【解析】 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的中心 S 原子来自 SO_3^{2-} ,因此是 ^{32}S ;端基 S 原子来自 S 单质,因此是 ^{35}S 。由于过程ii中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 断裂的只有硫硫键,所以 ^{32}S 与 O 出现在同一反应产物中。

(6)浸金时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作为配体可提供孤电子对与 Au^+ 形成 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 。分别判断 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的中心 S 原子和端基 S 原子能否做配位原子并说明理由:_____。

【答案】 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的中心原子 S 的价层电子对数为4,无孤电子对,不能做配位原子;端基 S 原子含有孤电子对,能做配位原子。

【解析】 本题考查对配位键的理解。配位键与共价键的区别在于:形成共价键的两个原子,双方各提供一些电子形成共用电子对;而形成配位键的两个原子,一方提供孤电子对,另一方有能够接受孤电子对的空轨道。