

专题 8 物质结构与性质

考点 29 原子结构与元素性质

1. C 【解析】基态 O 原子的电子排布式为 $[\text{He}]2s^22p^4$, A 错误; 基态 Mg^{2+} 的电子排布式为 $1s^22s^22p^6$, B 错误; 激发态碳原子的电子

排布图可能为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$, C 正确; S^{2-} 的质子数是 16, 核外电子数 18, D 错误。

2. D 【解析】钠原子的结构示意图为 $\text{(+11)} \begin{array}{c} \text{2} \\ \text{8} \\ \text{1} \end{array}$, A 错误; 质子数为

22、中子数为 30 的钛原子的质量数为 $22+30=52$, 可表示为 $^{52}_{22}\text{Ti}$, B 错误; 由常温下 TiCl_4 是一种无色易挥发的液体可知, TiCl_4 为

共价化合物, 其电子式为 $\begin{array}{c} :\ddot{\text{Cl}}: \\ :\ddot{\text{Cl}}:\text{Ti}:\ddot{\text{Cl}}: \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array}$, C 错误; 基态氯原子的价层电

子排布式为 $3s^23p^5$, 题中轨道表示式正确, D 正确。

3. B 【解析】H 和 S 均为非金属元素, 二者之间形成共价键, H_2S

的电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H}$, A 错误; NH_3 中心 N 原子的价层电子对数

为 $3+\frac{5-1\times 3}{2}=4$, NH_3 的 VSEPR 模型为四面体形, B 正确; SO_2 分

子中 S 原子采用 sp^2 杂化, 含有 1 个孤电子对, 故 SO_2 分子的空间结构为 V 形, C 错误; 基态 Cu 原子的 3d 轨道为全充满结构, 价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, D 错误。

4. C 【解析】氯离子的结构示意图为 $\text{(+17)} \begin{array}{c} \text{2} \\ \text{8} \\ \text{8} \end{array}$, A 错误; CO 是极性

分子, 难溶于水, B 错误; NaClO 的电子式为 $\text{Na}^+[\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:]^-$, C 正确; CO_2 的结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, D 错误。

易错警示

书写离子化合物的电子式常出现的错误

(1) 漏标阴离子的括号, 如将 S^{2-} 的电子式错写为 $:\ddot{\text{S}}:^{2-}$ 。

(2) 给阳离子多标电子和括号, 如将 Al^{3+} 的电子式错写为 $[\ddot{\text{Al}}:]^{3+}$ 。

(3) 漏标或错标离子的电荷, 如将 S^{2-} 的电子式错写为 $[\ddot{\text{S}}:]$

或 $[\ddot{\text{S}}:]^{-2}$ 。

(4) 将多个相同的离子归在一起, 如将 K_2S 的电子式错写为

$\text{K}_2^+[\ddot{\text{S}}:]^{2-}$ 。

5. A 【解析】 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ 可表示基态 Ne 原子电子排布情

况,A 项正确; $\begin{array}{|c|c|c|c|c|}\hline 1s & 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \downarrow \\ \hline\end{array}$ 违背了洪特规则,B 项错误;基

态 N 原子的价层电子排布图应为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|}\hline & 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline\end{array}$, C 项错误; 2p

能级的三个轨道能量相同, 则 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|}\hline 1s & 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & & & \uparrow \\ \hline\end{array}$ 表示处于基态的 B 原子核外电子排布情况,D 项错误。

刷有所得

泡利原理: 一个原子轨道中最多容纳两个电子, 且自旋方向相反; 洪特规则: 基态原子中, 填入简并轨道的电子总是先单独分占, 且自旋平行。

6. A 【解析】电子层结构相同时“序大径小”, 则半径大小: $r(\text{Al}^{3+}) < r(\text{F}^-)$, A 正确; 根据同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大, 则电负性大小: $\chi(\text{F}) > \chi(\text{O})$, B 错误; 根据同周期主族元素从左到右第一电离能呈增大趋势, 电离能大小: $I_1(\text{F}) > I_1(\text{O})$, C 错误; 根据同周期元素从左到右金属性逐渐减弱, 则金属性: $\text{Na} > \text{Al}$, D 错误。

7. B

思路导引

X 元素的族序数是周期数的两倍, 则 X 可能为 C 或 S, 但 W、X、Y、Z 为四种原子序数依次增大的短周期主族元素, 则 X 只能是 C; Y 的第二电离能和第三电离能差距较大, 则 Y 最外层含 2 个电子, Y 为 Mg; Z 原子得到一个电子后核外电子排布与临近稀有气体原子相同, 且原子序数大于 Mg, 则 Z 为 Cl; 结合物质的化学式判断: W 为 H。

【解析】元素非金属性越强, 电负性越大, 则电负性: $\text{Cl} > \text{C} > \text{Mg}$, A 项错误; 同周期主族元素从左到右, 原子半径逐渐减小, 原子半径: $\text{Mg} > \text{Cl} > \text{H}$, B 项正确; 该化合物为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$, H 原子不满足 8 电子稳定结构, C 项错误; 电解 MgCl_2 溶液时, 会生成 H_2 、 Cl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, D 项错误。

8. C 【解析】在短周期中, 除 O 和 F 之外, 元素的最高正价等于其族序数, A 和 F 均位于第ⅣA 族, 原子序数 A 小于 F, 则 A 为 C 元素、F 为 Si 元素; 元素的最低负价 = 8 - 最外层电子数, C 和 G 元素的最低价均为 -2, 可知 C 和 G 的最外层电子数均为 6, 位于第ⅥA 族, 原子序数 C 小于 G, 则 C 为 O 元素, G 为 S 元素; B 的原子序数大于 C 元素, 小于 O 元素, 且最高价为 +5 价, 则 B 为 N 元素; 原子序数大于 O, 且最高价为 +1、+3 价, 只有 Na 和 Al, 则 D 为 Na 元素, E 为 Al 元素。同周期从左到右, 元素的电负性逐渐变大, 则电负性: $\text{C} < \text{N} < \text{O}$, A 错误; N 元素和 O 元素都可以形成多种氢化物, 因此 N、Si、S、O 氢化物沸点的高低无法比较, B 错误; Na、Al、S 的最高价氧化物对应的水化物分别为 NaOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 H_2SO_4 , NaOH 能与 H_2SO_4 发生中和反应, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是

两性氢氧化物,既能与强酸反应,又能与强碱反应,因此这三者之间可以相互反应,C 正确;C 为 O 元素,D 为 Na 元素,形成的化合物 Na_2O_2 中含有共价键,D 错误。

9. D

思路导引

基态 Y 原子 3p 能级半充满,则 Y 为 P;根据 ${}^4_2\text{He} + {}^A_Z\text{X} \longrightarrow {}^{30}_{Z+2}\text{Y} + {}^1_0\text{n}$ 判断,X 的质子数为 13,质量数为 27,则 X 为 Al;根据 ${}^{30}_{Z+2}\text{Y} \longrightarrow {}^W_{Z+1}\text{Q} + {}^0_{+1}\text{e}$ 判断,Q 的质子数为 14,质量数为 30,则 Q 为 Si。

【解析】元素的非金属性越强,简单气态氢化物稳定性越强,非金属性: $\text{Si} < \text{P}$,则简单氢化物的热稳定性: $\text{SiH}_4 < \text{PH}_3$,A 项错误;自然界中不存在 ${}^{30}_{15}\text{P}$ 的原因是 ${}^{30}\text{P}$ 易衰变,B 项错误;X 为 Al, ${}^{27}\text{Al}$ 原子中含 13 个质子和 14 个中子,C 项错误;同周期元素从左到右,第一电离能呈增大趋势,则第一电离能: $\text{Al} < \text{Si} < \text{P}$,D 项正确。

10. A 【解析】W、X、Y、Z、M 是原子序数依次增大的短周期元素,W 最外层电子数是次外层的 3 倍,W 是 O;X 的 s 能级电子数与 p 能级相等,X 为 Mg;Z 的单质可作半导体材料,Z 为 Si,则推知 Y 为 Al;M 原子核外有 9 种不同空间运动状态的电子且只有一个不成对电子,M 原子核外共有 17 个电子,M 为 Cl。简单离子的电子层数越多,半径越大,电子层数相同时,核电荷数越小,半径越大,则简单离子半径: $\text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$,A 正确;由于基态 Mg 的 2p 能级全空,处于稳定状态,第一电离能: $\text{Mg} > \text{Al}$,B 错误; SiO_2 是共价晶体, SiCl_4 是分子晶体,一般情况下,共价晶体的熔点高于分子晶体,故 SiO_2 的熔点比 SiCl_4 高,C 错误;工业上制取 Al 用的是电解熔融 Al_2O_3 的方法,D 错误。

11. B 【解析】W 的最高和最低化合价的关系说明 W 是 Cl,则 Z 为 S,Y 为 O,X 为 N。O 的非金属性比 S 强,则 H_2O 比 H_2S 稳定,A 错误; N_2 和 Cl_2 在标准状况下均为气体,B 正确;X、Z、W 对应氧化物的水化物有多种,其中 HNO_2 、 H_2SO_3 、 HClO 均为弱酸,C 错误;S 的非金属性比 Cl 弱,则 S^{2-} 的还原性强于 Cl^- ,D 错误。

12. B

思路导引

无色气体 Z 在 O_2 中燃烧生成水和无色无味气体 X,为烃的燃烧反应,X 为 CO_2 ,Z 为烃,该烃可通过固体 V 与水反应制得,则 Z 为 $\text{HC}\equiv\text{CH}$,V 为 CaC_2 ,Y 为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,W 为 CaO ,C、H、O、Ca 原子序数之和为 35,符合题意。

【解析】反应中涉及的元素中只有 Ca 一种金属元素,Ca 的焰色为砖红色,A 项正确;同周期主族元素从左到右,原子半径逐渐减小,原子半径: $\text{H} < \text{O} < \text{C}$,B 项错误; CaO 是电解质,与 H_2O 反应

生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为碱, 可以抑制水的电离, C 项正确; X 为 CO_2 , Y 为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 两者反应可以生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 包含涉及的所有元素, D 项正确。

- 13. C** 【解析】X、Y、Z、M、Q 为原子序数依次增大的短周期元素, Q 为非金属性最强的元素, 则 Q 为 F; 根据离子液体的结构得到 X、Q 形成一个价键, Z 形成四个价键, M 形成三个价键, Y 得到一个电子形成四个价键, Z 的原子序数等于 X、Y 原子序数之和, 则 X 为 H, Y 为 B, Z 为 C, M 为 N。MX₃ 为 NH_3 , ZX₄ 为 CH_4 , 半径: $\text{C} > \text{N}$, 键长: $\text{NH}_3 < \text{CH}_4$, A 错误; BF_4^- 的中心 B 原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 0, 故其立体构型为正四面体形, B 错误; YQ₃ 为 BF_3 , 空间构型为平面三角形, 为非极性分子, MQ₃ 即 NF_3 的空间构型为三角锥形, 为极性分子, 故分子极性: $\text{BF}_3 < \text{NF}_3$, C 正确; M₂ 为 N_2 , 存在三键, 总键能: $\text{N}_2 > \text{F}_2$, D 错误。

考点 30 分子结构与性质

- 1. A** 【解析】非金属性: $\text{N} > \text{P}$, 故对应氢化物的稳定性: $\text{PH}_3 < \text{NH}_3$, A 错误; 反应过程中有 O—H 极性键、P—P 非极性键的断裂, 也有极性键 P—H、 Na^+ 和 H_2PO_2^- 间离子键的形成, B 正确; P_4 、 PH_3 与 P_2H_4 的晶体类型相同, 均为分子晶体, C 正确; NH_3 、 PH_3 均为三角锥形分子, 但电负性: $\text{N} > \text{P}$, NH_3 中共用电子对离中心原子更近, 排斥力更大, 键角更大, D 正确。

归纳总结

化学键与物质类别之间的关系

- (1) 只含有极性共价键的物质一般是不同种非金属元素形成的共价化合物, 如 SiO_2 、 HCl 、 CH_4 等。
- (2) 只含有非极性共价键的物质是同种非金属元素形成的单质, 如 Cl_2 、 P_4 、金刚石等。
- (3) 既有极性键又有非极性键的共价化合物一般由多个原子构成, 如 H_2O_2 、 C_2H_4 等。
- (4) 只含离子键的物质主要是由活泼非金属元素与活泼金属元素形成的化合物, 如 Na_2S 、 CaCl_2 、 NaCl 等。
- (5) 既有离子键又有极性共价键的物质, 如 NaOH 、 K_2SO_4 等; 既有离子键又有非极性共价键的物质, 如 Na_2O_2 等。
- (6) 仅由非金属元素形成的离子化合物, 如 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 等。
- (7) 金属元素和非金属元素间可能存在共价键, 如 AlCl_3 等。

- 2. A** 【解析】由题中甲的结构示意图可知, 甲中 σ 键数目为 15, π 键数目为 2, 故 σ 键与 π 键的个数比是 15:2, A 错误; 由题中乙的结构示意图可知, 乙中 Ni^{2+} 与 N 形成了 4 个配位键, 故 Ni^{2+} 的配位数是 4, B 正确; 乙分子内存在 O—H \cdots O (氢键), C 正确; C、N、O 为同一周期元素, 一般来说, 同一周期元素从左往右第一电

离能呈增大趋势,但第ⅤA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素,故第一电离能: $N>O>C$,D正确。

3. C 【解析】 C_{60} 、 Si_{60} 、 N_{60} 都属于分子晶体,A 错误;氮原子形成三个共价键,而碳原子和硅原子形成 4 个共价键, C_{60} 、 Si_{60} 、 N_{60} 分子内共用电子对数目不相同,B 错误;氮原子形成三个共价键, N_{60} 结构中只存在 σ 键,碳原子可形成四个共价键,结构中既有 σ 键又有 π 键,C 正确;金刚石属于共价晶体, C_{60} 属于分子晶体,共价晶体熔化,需克服共价键,分子晶体熔化只需克服分子间作用力,故金刚石的熔点高于 C_{60} ,D 错误。

关键点拨 共价单键为 σ 键,双键中有一个 σ 键和一个 π 键,三键中有一个 σ 键和两个 π 键。但注意配位键也属于 σ 键,如 $1\text{ mol } [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中所含 σ 键数目为 $16N_A$ 。

4. D 【解析】 SiO_2 晶体中含有 $Si-O$ 极性共价键,A 项正确;原子半径: $C<Si$,共价键键长: $C-H<Si-H$,键能: $C-H>Si-H$,则稳定性:甲烷>甲硅烷,B 项正确;碳化硅和单晶硅均属于共价晶体,原子半径: $C<Si$,键长: $C-Si<Si-Si$,键能: $C-Si>Si-Si$,则熔点: $SiC>Si$,C 项正确;还原性与键长无关,D 项错误。

5. A 【解析】 $HCHO$ 和 $COCl_2$ 的中心 C 原子均采用 sp^2 杂化,为平面三角形结构,电负性: $Cl>C>H$, $HCHO$ 中 $C-H$ 的共用电子对偏向 C 原子, $COCl_2$ 中 $Cl-C$ 的共用电子对偏向 Cl 原子, $HCHO$ 中 $C-H$ 的共用电子对间的排斥力大于 $COCl_2$ 中 $C-Cl$ 的共用电子对之间的排斥力,导致 $\angle H-C-H>\angle Cl-C-Cl$,A 项错误;基态 N 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,有 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 三种能量不同的轨道,则基态 N 原子含有三种能量不同的电子,B 项正确; MgO 、 $NaCl$ 为离子晶体,且 MgO 中 Mg^{2+} 、 O^{2-} 半径小,离子所带电荷数大,形成的离子键强,熔点高,其余三种为分子晶体, H_2O 分子间存在氢键,熔点比 CO_2 和 H_2 高, CO_2 的相对分子质量大,范德华力大,熔点比 H_2 高,则五种物质的熔点: $MgO>NaCl>H_2O>CO_2>H_2$,C 项正确; SO_4^{2-} 中 S 原子的价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}\times(6+2-4\times 2)=4$,空间结构为四面体形, $S_2O_3^{2-}$ 相当于是 SO_4^{2-} 中的一个 O 原子被 S 原子替换,空间结构也为四面体形,D 项正确。

6. A 【解析】 ClO_2 易溶于水,在水中的溶解度约为 Cl_2 的 5 倍,根据“相似相溶”规律, ClO_2 与水分子极性相似,故 ClO_2 为极性分子,A 正确; ClO_2^- 中 Cl 和 O 以极性共价键结合,B 错误; ClO_3^- 中心原子 Cl 形成 3 个 σ 键,孤电子对数为 $\frac{7+1-2\times 3}{2}=1$,空间构型为三角锥形,C 错误; ClO_2^- 中心原子 Cl 的孤电子对数为 $\frac{7+1-2\times 2}{2}=2$, ClO_3^- 中心原子 Cl 的孤电子对数为 1,孤电子对之

间的斥力>孤电子对与成键电子对之间的斥力>成键电子对之间的斥力,因此 ClO_3^- 键角> ClO_2^- 键角,D 错误。

7. B 【解析】由于 s 能级最多容纳 2 个电子,基态 R 原子价层电子排布为 $2s^2 2p^4$,确定 R 为氧元素,与 R 同一主族的短周期元素 W 为硫元素;Y 的最高价氧化物对应的水化物和简单氢化物反应生成离子化合物,即 $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$,Y 为氮元素;Z 的周期序数和族序数相同,可能为氢元素或铝元素,根据 $\text{YX}_4\text{Z}(\text{WR}_4)_2$ 用于抗酸、治疗慢性胃炎,可确定 Z 为铝元素;五种主族元素位于三个短周期,则 X 为氢元素, $\text{YX}_4\text{Z}(\text{WR}_4)_2$ 为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 。W 为硫元素,氧化物对应的水化物有 H_2SO_3 ,是弱酸,A 错误;Y 为氮元素,R 为氧元素,W 为硫元素,第一电离能: $\text{N} > \text{O} > \text{S}$,B 正确;Y 的简单氢化物为 NH_3 ,R 的简单氢化物为 H_2O ,W 的简单氢化物为 H_2S ,沸点由高到低的顺序为 $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S}$,C 错误; YX_3 为 NH_3 , X_3R^+ 为 H_3O^+ ,二者中心原子的价层电子对数为 4,VSEPR 模型名称为四面体,空间构型为三角锥形,D 错误。

8. B 【解析】该分子中不存在与电负性较大的原子相连的氢原子,分子中不存在氢键,A 正确;基态 V 原子价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$,B 错误;基态 O 原子有 1s、2s、2p 三种能量不同的电子,C 正确;从结构来看,该分子中所有碳原子都是形成三个 σ 键,都是 sp^2 杂化,D 正确。

9. C 【解析】 PSCl_3 中 P 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1 - 1 \times 2) = 4$,根据价层电子对互斥模型, PSCl_3 为四面体结构,A 正确; PCl_3 中 P 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$,和 PSCl_3 中 P 原子的价层电子对数相同,但 PCl_3 中有一个孤电子对,孤电子对与成键电子对之间的斥力大于成键电子对之间的斥力,所以 PSCl_3 中的 $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ 键角大于 PCl_3 中的,B 正确; PSCl_3 为四面体结构,但 4 个顶点的原子不全相同,为极性分子,C 错误;由于溴原子半径大于氯原子半径,磷溴键比磷氯键长,键能小(易错点),更容易发生反应,所以更易与乙醇发生取代反应,D 正确。

归纳总结 分子的极性判断

类型	非极性分子	极性分子
形成原因	正电中心和负电中心重合	正电中心和负电中心不重合
存在的共价键	非极性键或极性键	
分子内原子排列	对称	不对称

10. A 【解析】H—F 键能比 H—I 大,故稳定性: $\text{HF} > \text{HI}$,与分子间是否存在氢键无关, A 错误;铵根离子中的氮原子和水分子中的氧原子均采取 sp^3 杂化,孤电子对数分别为 0 和 2,孤电子对数越多,对成键电子对的斥力越大,键角越小,所以铵根离子的键角大于水分子, B 正确;石英即二氧化硅,是共价晶体,干冰是分子晶体,共价键比分子间作用力强,所以石英的熔点高于干冰, C 正确;氟元素的电负性大于氯元素, F—C 的极性大于 Cl—C,使 F_3C —的极性大于 Cl_3C —的极性, CF_3COOH 的羧基中的羟基的极性更大,所以 CF_3COOH 更易电离出氢离子,酸性强于 CCl_3COOH , D 正确。

11. B 【解析】 ClO_3^- 中心原子 Cl 的价层电子对数为 4,有一个孤电子对, ClO_4^- 中心原子 Cl 的价层电子对数为 4,没有孤电子对,所以键角: $\text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^-$, A 错误;氯原子是吸电子基团,会增加羧基中氧氢键的极性,使酸性增强, B 正确;侯氏制碱法第一步反应生成碳酸氢钠和氯化铵: $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$, C 错误;电解饱和食盐水时,两极分别产生氢气和氯气,且产生气体体积比为 1:1,所以每极各有 11.2 L (标准状况下,即 0.5 mol) 气体生成,每生成 1 mol 气体转移 2 mol 电子,所以转移电子的物质的量应为 1 mol, D 错误。

12. D 【解析】N 的电负性大于 P,导致成键电子偏向 N,增加了成键电子对间斥力,键角变大,所以键角: $\text{PH}_3 < \text{NH}_3$, A 错误; HF 分子间氢键强于 HCl 分子间的范德华力,沸点: $\text{HF} > \text{HCl}$, B 错误;原子半径越小,键长越短,键能越大,熔沸点越高,故 C—Si 键能小于 C—C 键能,熔点: 金刚石 > 碳化硅, C 错误; I_2 和 CCl_4 都是非极性分子, H_2O 是极性分子,根据“相似相溶”规律可知, I_2 在 CCl_4 中的溶解度比在水中的大, D 正确。

刷有所得

稳定性等化学性质,主要受化学键的键能影响;溶解性、熔沸点等物理性质,主要受氢键、范德华力影响。


13. C 【解析】水分子的稳定性好是因为 O—H 键能大,与氢键无关, A 项错误;根据图中结构判断,第一层固态冰中,水分子间通过氢键形成空间网状结构, B 项错误;当温度达到一定数值时,“准液体”中的水分子与下层冰连接的氢键被破坏,使一部分水分子能够自由流动,从而产生“流动性的水分子”,使冰面变滑, C 项正确;第一层固态冰中,水分子间由氢键相连,属于分子晶体, D 项错误。

考点 31 配位键及配位化合物

1. D 【解析】Ni 为 28 号元素,价层电子排布式为 $3\text{d}^8 4\text{s}^2$,属于 d 区元素, A 正确; S 与 Ni 形成配位键时, Ni 提供空轨道, S 提供孤电子对, B 正确;组成元素 H、C、O、S、Ni 中,电负性最大的是 O, C 正确;醛基中含有碳氧双键,中心 C 原子采取 sp^2 杂化,价层电子对数为 3,不含孤电子对, D 错误。

2. D 【解析】27 g HCN 的物质的量为 1 mol, 其结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, 则 27 g HCN 分子中含有的 π 键数目为 $2N_A$, A 错误; 配合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的中心离子为 Fe^{2+} , 其价层电子排布式为 $3d^6$, 该中心离子的配体为 CN^- , 配位数为 6, B 错误; 该反应中, 每生成 1 mol CO_2 时, 有 0.5 mol Fe 被氧化, 反应过程中转移电子数目为 N_A , C 错误; 1 L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CO_3 溶液中, 阳离子有 K^+ 和 H^+ , 其中钾离子的物质的量为 2 mol, 则溶液中阳离子数目大于 $2N_A$, D 正确。

3. B 【解析】Ru 配合物中第二周期元素为 C、N、O, 同一周期元素的电负性从左到右逐渐增大, 则电负性从大到小的顺序为 $\text{O} > \text{N} >$

C, A 正确;  中 C、N 原子的价层电子对数均为 3, 杂化方式均为 sp^2 , B 错误; 由题图可知, 该配合物中 Ru 的配位数是 6, C 正确; HCOOH 分子间存在氢键使其沸点较高, D 正确。

4. C 【解析】硫酸四氨合铜以铜离子为中心离子, NH_3 为配位分子, 硫酸根离子为外界, 是一种配合物, A 正确; 硫酸四氨合铜是离子晶体, 在水中电离出离子, 具有较强的极性, 乙醇的极性弱于水的极性, 所以硫酸四氨合铜难溶于乙醇, B 正确; 硫酸四氨合铜中 Cu^{2+} 外围电子排布是 $3d^9$, $3d$ 中一个电子跃迁到 $4p$ 轨道, 形成一个空轨道, 然后和 $4s$ 、 $4p$ 轨道形成 dsp^2 杂化, 构型为平面四边形, C 错误; 铜离子为中心离子, 提供空轨道, NH_3 为配位分子, 提供孤电子对, D 正确。

刷有所得

配位原子一般有孤电子对, 中性分子如 H_2O 、 NH_3 和 CO 等, 离子如 F^- 、 Cl^- 、 CN^- 等; 配体中两端均有孤电子对时, 电负性小的原子为配位原子, 如配体 CO 、 CN^- 中的 C 为配位原子。

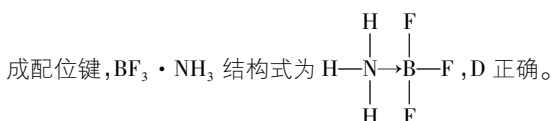
5. B 【解析】 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为浅紫色, 溶液 I 显黄色可能是因为 Fe^{3+} 水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为红褐色, 混合颜色为黄色, A 正确; 铁灼烧产生的发射光谱没有特殊颜色, 而不是不会产生发射光谱, B 错误; 硫氰根离子中 S 的化合价为 -2 价, C 的化合价为 +4 价, N 的化合价为 -3 价, C 正确; 溶液 II 中加入 NaF 溶液后, 溶液由红色变无色, 说明产生了 $[\text{FeF}_6]^{3-}$, 则与 Fe^{3+} 的配位能力: F^- 强于 SCN^- , D 正确。

6. D 【解析】 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 中配位数为 6, A 错误; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 中存在配位键、共价键, 无离子键, B 错误; H_2O_2 中氧元素化合价降低, 发生了还原反应, C 错误; Co^{3+} 提供空轨道, 氮原子和氯原子提供孤电子对, 形成配位键, D 正确。

7. B 【解析】原电池正极发生还原反应, 题给反应中亚硝酸根离子得到电子生成 NO , 则将题给反应设计成原电池, 正极产物为 NO , A 正确; 氮原子电负性小于氧原子, 配合物 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

中配位原子是氮原子,B 错误;基态 Co 原子的价层电子排布为 $3d^7 4s^2$,成对电子数与未成对电子数之比为 $2:1$,C 正确;将题给方程式配平并转化为离子方程式: $\text{Co}^{2+} + 7\text{NO}_2^- + 3\text{K}^+ + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,D 正确。

- 8. B** 【解析】 BF_3 中心 B 原子价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 3$,采取 sp^2 杂化, BF_4^- 中心 B 原子价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (3 + 1 - 4 \times 1) = 4$,采取 sp^3 杂化,二者中心硼原子杂化方式不同,A 正确;1 个 H_3BO_3 参与形成 6 个氢键,每个氢键属于两个硼酸分子,则 1 mol H_3BO_3 晶体中含有 $6 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 3 \text{ mol}$ 氢键,B 错误; H_3BO_3 是一元弱酸,在水溶液中电离产生 H^+ ,使溶液呈酸性,电离方程式为 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$,C 正确; NH_3 中 N 原子上有一个孤电子对, BF_3 中 B 原子有一个 2p 空轨道,二者形成配位键, $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 结构式为



9. (1) ABD

(2) sp 杂化 S、N

(3) 4 正四面体形 CH_4 (合理即可)

(4) 乙醇分子可与水分子间形成氢键;乙醇属于极性分子

【解析】(1) 雷氏盐结构中存在双键,即含有 σ 键、 π 键, Cr^{3+} 与配体间形成配位键,答案为 ABD。

(2) NCS^- 中,C 原子形成 2 个双键,为 sp 杂化; NCS^- 中,N、S 均含有孤电子对,均可用于形成配位键。

(3) NH_4^+ 中 N 原子价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (5 - 1 - 1 \times 4) = 4$,空间结构为正四面体形;原子总数相等、价层电子总数也相等的微粒互为等电子体,则与 NH_4^+ 互为等电子体的分子有 CH_4 、 SiH_4 等。

(4) 根据“相似相溶”规律,极性分子易溶于极性溶剂, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 为极性分子, H_2O 为极性溶剂,且 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 与 H_2O 分子间能形成氢键,所以乙醇能与水以任意比例互溶。

考点 32 晶体结构与性质

- 1. A** 【解析】制造钻头用的金刚石属于共价晶体,A 正确。

- 2. D** 【解析】W 在所有元素中原子半径最小,则为 H 元素,X、Y、Z 原子序数依次增大且均为短周期主族元素,Y 与 Z 同主族,说明 Y 是第二周期元素,X 的最外层电子数是 Z 的最外层电子数的一半,设 X 最外层电子数为 a ,则 Y 最外层电子数为 $2a$,1 mol W_3XY_3 中含有 32 mol 电子,有 $(2+a) + (2+2a) \times 3 = 29$, $a = 3$,X 为 5 号元素 B,Y 为 8 号元素 O,Z 为 S 元素;综上,W、X、Y、Z 分别

为 H、B、O、S。X 为 B, Y 为 O, 同周期主族元素原子序数越大, 原子半径越小, 则原子半径: $Y < X$, A 错误; Y 为 O, Z 为 S, H_2O 分子间形成氢键, 使其沸点较高, 故沸点: $H_2O > H_2S$, B 错误; B_2H_6 的晶体类型为分子晶体, C 错误; B 和 Al 性质相似, H_3BO_3 与 NaOH 反应可生成 $Na[B(OH)_4]$, D 正确。

3. B 【解析】原子晶体熔、沸点高低主要看其共价键的强弱, 键能: 晶体硅 < 碳化硅 < 金刚石, 故熔、沸点: 金刚石 > 金刚砂 > 晶体硅, A 错误; NaF、NaCl、NaBr 均为离子晶体, 因离子半径: $F^- < Cl^- < Br^-$, 离子晶体中离子键逐渐减弱, 熔、沸点高低顺序应为 $NaF > NaCl > NaBr$, B 正确; 邻羟基苯甲酸可以形成分子内氢键, 而对羟基苯甲酸可以形成分子间氢键, 使熔、沸点偏高, 故对羟基苯甲酸的熔、沸点比邻羟基苯甲酸的高, C 错误; 生铁为铁合金, 熔点要低于纯铁, D 错误。

4. (1) 两种物质均是分子晶体, 但 NH_3 分子间能形成氢键, 而 AsH_3 分子间不能形成氢键, 导致 NH_3 沸点更高

(2) 三种物质均为共价晶体, 原子半径: $Al < Ga < In$, 则键长: $Al-P < Ga-P < In-P$, 键能: $Al-P > Ga-P > In-P$, 熔点: $AlP > GaP > InP$

易错警示

(1) 分子晶体熔、沸点比较

① 不含氢键时, 相对分子质量越大、分子的极性越大, 范德华力越大, 熔、沸点越高;

② 形成分子间氢键会导致熔、沸点较高。

(2) 共价晶体熔、沸点比较

成键原子半径小, 则键长小, 键能大, 熔、沸点高。

5. B 【解析】题给晶胞结构中 Cu 原子有 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, Sn 原子有 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个, P 原子在体心有 1 个, 磷锡青铜的化学式为 Cu_3SnP , A 正确; Cu 和 Cu 原子间的最短距离为晶胞面对角线长的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, B 错误; Sn 在晶胞顶点, 与其最近的 P 在晶胞体心, 每个 Sn 由 8 个晶胞共用, 该晶体中每个 Sn 周围与它等距离且最近的 P 有 8 个, C 正确; Sn 在元素周期表中第 IV A 族、P 在元素周期表中第 V A 族, 都位于 p 区, 基态 P 原子核外电子占据 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$, 共 5 个能级, 有 5 种不同能量的电子, D 正确。

6. B 【解析】S 的原子半径大于 F, 大球代表 S, 小球代表 F, 由晶胞结构可知有 24 个 F 原子在棱上, 6 个在体内, 个数为 $24 \times \frac{1}{4} + 6 = 12$, A 正确; 该晶体中不存在带电荷的离子, 因此在熔融状态下不能导电, B 错误; 由结构可知距离体心 S 原子最近的 F 有 6 个, C 正确; 该晶胞中含有 2 个 S 原子, 则该化合物的化学式为 SF_6 ,

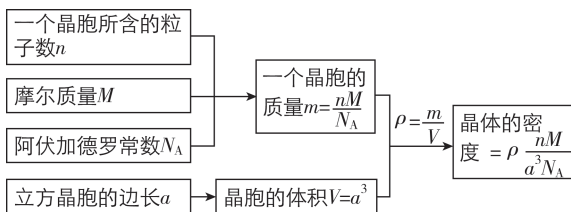
F 显-1 价,则 S 显+6 价,D 正确。

7. D 【解析】砷化镓熔点较高,应为共价晶体,A 错误;由晶胞结构可知,每个镓原子与 4 个砷原子形成共价键,Ga 的配位数为 4,B 错误;由晶胞结构可知,镓原子与砷原子的最短距离为体对角线长的 $\frac{1}{4}$,则镓原子与砷原子的最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm,C 错误;晶胞中与 As 原子等距且最近的 Ga 原子形成的空间结构为正四面体,As 原子处于 Ga 原子形成的正四面体空隙中,D 正确。

8. C 【解析】若 NaCl 晶胞中 Na^+ 与最近 Cl^- 的核间距为 a cm,则晶胞参数为 $2a$ cm,1 个晶胞中含有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个钠离子和 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ 个氯离子,则其晶体密度为 $\frac{4 \times 58.5}{(2a)^3 \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{234}{8a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,A 正确; Cs^+ 半径大于 Na^+ ,离子键强度: $\text{NaCl} > \text{CsCl}$,则熔点: $\text{NaCl} > \text{CsCl}$,B 正确;NaCl 晶体中阳离子的配位数为 6,CsCl 晶体中阳离子的配位数为 8,二者配位数不同,C 错误;NaCl 和 CsCl 均为离子化合物,则 NaCl 和 CsCl 晶体均为离子晶体,D 正确。

9. B 【解析】根据均摊法,顶点原子数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 、体心原子数为 1、面心原子数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,顶点为 K,根据化学式 KIO_3 ,可知体心为 I、面心为 O。体心为 I、面心为 O,碘氧键的键长为晶胞边长的一半,为 $\frac{a}{2}$ pm,A 错误;顶点为 K、面心为 O,所以距离 K 最近的 O 有 12 个,B 正确; KIO_3 的另一种晶胞图中,若 I 在顶点,则 O 在棱心,C 错误;晶体密度 $\rho = \frac{39 + 127 + 16 \times 3}{N_A \cdot a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D 错误。

关键点拨 宏观晶体密度与微观晶胞参数的关系



10. C 【解析】图丙中在两个底面上各有 7 个 La,其中 6 个在顶点,1 个在面心,则 La 原子数为 $(6+6) \times \frac{1}{6} + (1+1) \times \frac{1}{2} = 3$,在两个底面上各有 6 个 Ni,侧面有 6 个 Ni,体内有 6 个 Ni,则 Ni 原子数为 $(6+6+6) \times \frac{1}{2} + 6 = 15$,故该晶体中 La 与 Ni 的个数比是 $3:15=1:5$,可表示为 LaNi_5 ,A 正确;对于 1 个 La 原子来说,同一层周围有 6 个 Ni 与其配位,还有上下两层各 6 个,则 1 个 La 原子与 18 个 Ni 原子配位,B 正确;图丙不是该晶体最简单的重

复单元,故不是 La 和 Ni 的合金的晶胞图,C 错误;X 射线衍射实验可用于确定晶体的结构,D 正确。

11. C 【解析】T-碳和金刚石是结构不同的碳单质,互为同素异形体,A 项错误;根据均摊法判断,1 个 T-碳晶胞中含 $4 \times \left(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4\right) = 32$ 个 C 原子,B 项错误;金刚石晶胞中含 8

个 C,根据题意: $\frac{\rho_{\text{T-碳}}}{\rho_{\text{金刚石}}} = \frac{\frac{32 \times 12}{N_A \times r_{\text{T-碳}}^3}}{\frac{8 \times 12}{N_A \times r_{\text{金刚石}}^3}} = \frac{1}{2}$,解得 $\frac{r_{\text{T-碳}}}{r_{\text{金刚石}}} = \frac{2}{1}$,C 项正

确;T-碳的结构与金刚石类似,也属于共价晶体,硬度较大,D 项错误。

12. A 【解析】图甲晶胞中,O 位于面心,与 O 等距离且最近的 Li 有 6 个,O 原子的配位数为 6,A 错误;根据均摊法,图甲的晶胞

中含 Li 数目为 $8 \times \frac{1}{4} + 1 = 3$,O 数目为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$,Cl 数目为 $4 \times$

$\frac{1}{4} = 1$,1 个晶胞的质量为 $\frac{3 \times 7 + 16 + 35.5}{N_A} \text{ g} = \frac{72.5}{N_A} \text{ g}$,晶胞的体积

为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,则晶体的密度为

$\frac{72.5}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,B 正确;根据均摊法,图乙晶胞中 Li 数目

为 1,Mg 或空位数目为 $8 \times \frac{1}{4} = 2$,O 数目为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$,Cl 或 Br 数

目为 $4 \times \frac{1}{4} = 1$,Mg 的个数小于 2,根据化合物中正负化合价的

代数和为 0,图乙晶体可用化学式 $\text{LiMgOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 表示,C 正

确;进行镁离子取代及卤素共掺杂后,可获得高性能固体电解质材料,说明 Mg^{2+} 取代产生的空位有利于 Li^+ 的传导,D 正确。

13. B 【解析】 K^+ 处在晶胞顶点,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Ca^{2+} 处在体心,

个数为 1,B 原子在晶胞每个面上有 2 个,则个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$,

C 原子在每个面上有 2 个,个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$,则晶体的最简化

化学式为 KCaB_6C_6 ,A 正确; K^+ 处在晶胞顶点, Ca^{2+} 处在晶胞体心,

1 个 K^+ 同时被 8 个晶胞共有,则晶体中与 K^+ 最近且距离相等的

Ca^{2+} 有 8 个,B 错误;晶胞中 B 和 C 原子构成的多面体,同一个

面上的 B 和 C 原子构成的面总共有 6 个,晶胞每个顶点对应 1

个 B 和 C 原子构成的面,总共有 8 面,合起来有 $6 + 8 = 14$ 个,C

正确;晶胞的质量为 $\frac{39 + 40 + 11 \times 6 + 12 \times 6}{N_A} \text{ g} = \frac{217}{N_A} \text{ g}$,晶胞的体积

为 $a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,则晶体密度为 $\frac{217}{N_A \cdot a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$\frac{2.17 \times 10^{32}}{N_A \cdot a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D 正确。

14. D 【解析】由图可知,原子 3 在 x 、 y 、 z 轴上的投影分别为 $\frac{1}{4}$ 、

$\frac{1}{4}$ 、 $\frac{3}{4}$,坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, A 正确;同周期主族元素从左到

右,原子半径逐渐减小,原子半径: $\text{Ga} > \text{As}$, B 正确; GaAs 的熔点为 $1\ 238\ ^\circ\text{C}$,硬度大,熔点高,故晶体类型为共价晶体, C 正确;根据晶胞结构可知晶胞中 Ga 和 As 之间的最短距离为体对

角线长的 $\frac{1}{4}$,若晶胞边长为 $a\ \text{pm}$,则晶胞中 Ga 和 As 之间的最

短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a\ \text{pm}$, D 错误。

15. B 【解析】观察晶胞结构图可知,镁原子位于硅原子所构成的正四面体空隙中, A 正确;硅原子的配位数为 8,镁原子的配位数为 4,硅原子和镁原子的配位数之比为 2:1, B 错误;最近的硅

原子之间的距离为晶胞面对角线长的一半,其距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}r\ \text{nm}$,

C 正确;该晶胞包含 8 个 Mg 和 4 个 Si,该晶胞的质量为 $\frac{4 \times 76}{N_A}\ \text{g}$,晶

胞的体积为 $(r \times 10^{-7})^3\ \text{cm}^3$,故晶体的密度为 $\frac{4 \times 76}{N_A \times (r \times 10^{-7})^3}\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$\frac{304}{N_A \times (r \times 10^{-7})^3}\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

16. D 【解析】根据题干信息分析, M 为 N 元素, W 为 F 元素,由于前四周期元素 M、Q、W、X、Y、Z 原子序数依次增大,因此 Q 为 O 元素, X 与 Y 形成化合物的化学式为 YX 且其焰色试验为紫色(透过蓝色钴玻璃),故 Y 为 K 元素, X 为 Cl 元素, Z 的原子序数为 28, Z 为 Ni 元素。根据均摊法计算化合物乙晶胞中原子

数目, F 有 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$ 个, K 有 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$ 个, Ni 有 $8 \times$

$\frac{1}{8} + 1 = 2$ 个,则化合物乙的化学式为 K_2NiF_4 。根据以上分析,化合

物乙中 Ni 的化合价为 +2, A 正确;以体心的 Ni 原子分析,与 Ni 等距且最近的 F 原子有 6 个, B 正确;根据图中信息可知, A、B 原子间

的距离为 $\sqrt{(\frac{b}{2}-c)^2 + (\frac{\sqrt{2}a}{2})^2}\ \text{pm} = \sqrt{(\frac{b}{2}-c)^2 + \frac{a^2}{2}}\ \text{pm}$, C 正确;仅

由原点不能确定 B 的原子分数坐标, D 错误。

考点 33 晶胞结构的分析维度

1. C 【解析】图乙中, a、b 点的原子分数坐标分别为 $(0, 0, 0)$ 和 $(1,$

$1, 0)$, c 点原子位于左侧面的面心上,其原子分数坐标为 $(0, \frac{1}{2},$

$\frac{1}{2})$, A 正确;掺杂 Mn 之后,一个晶胞中含有的 Mn 原子个数为

$1 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{8}$, Ga 的原子个数为 $7 \times \frac{1}{8} + 5 \times \frac{1}{2} = \frac{27}{8}$, As 原子的

个数为 4,故晶体乙中 Mn、Ga、As 的原子个数比为 5:27:32, B 正

确;Ga 基态原子的价层电子排布式为 $4s^2 4p^1$, 未成对电子数为 1, C 错误;Ga 和 As 之间的最短距离为晶胞体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a \text{ nm}$, D 正确。

2. D 【解析】根据均摊法, 晶胞中含 X 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 含 Y 的个数为 $8 \times \frac{1}{2} + 1 = 5$, 含 Z 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$, 对照晶体的化学式 LaNi_5H_6 , 可得出 Z 表示的微粒为 H_2 , A 正确;从图中可以看出, 每个 X 周围最近且等距离的 X 数目为 6, B 正确;若 A 的分数坐标为 $(0, 0.5, 0.5)$, B 的分数坐标为 $(0.75, 0.75, 0)$, 则坐标原点为底面左前方的 X 处, 所以 C 的分数坐标为 $(1, 0.5, 1)$, C 正确;若四条竖直棱的棱心位置均插入 Z, 则与原晶胞比, 增加 Z 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} = 1$, Z 为 H_2 , 所以晶体的化学式为 LaNi_5H_8 , D 错误。

3. C 【解析】将晶胞内部分为 8 个小立方体, A 点离子坐标为 $(0, 0, 0)$, B 点离子坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, 则 C 点离子坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, A 正确;以底面面心 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 为例, 在此晶胞中离该 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 最近的 Cl^- 有 4 个, 下方晶胞中还有 4 个, 因此离 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 最近的 Cl^- 有 8 个, B 正确; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ 中, 只有 NH_3 是配体, 中心离子的配位数为 6, C 错误;晶胞中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 数目: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Cl^- 数目: 8, 晶胞的质量: $m = \frac{4M}{N_A}$, 晶体的密度为 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{a^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4M}{a^3 N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

4. D 【解析】原子 1、2 的分数坐标分别为 $(0, 0, \frac{1}{4})$ 和 $(1, 0, 0)$, 由 TiO_2 的晶胞结构可知, 原子 3 的分数坐标为 $(1, 1, \frac{3}{4})$, A 正确;根据均摊法计算, 晶胞中 Ti 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, O 原子个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 8 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$, 则一个晶胞的质量为 $\frac{4 \times (48 + 16 \times 2)}{N_A} \text{ g}$, 体积为 $x^2 y \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, TiO_2 的密度为 $\frac{4 \times (48 + 16 \times 2)}{N_A \times x^2 y \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{3.2 \times 10^{32}}{N_A x^2 y} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, B 正确;由 $\text{TiO}_{2-a}\text{N}_b$ 晶胞结构可知, 氮掺杂反应后有 3 个氧空穴, O 原子个数为 $6 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} + 1 = \frac{11}{2}$, N 原子个数为 $1 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{4}$, Ti 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, $\text{Ti} : \text{O} : \text{N} = 4 : \frac{11}{2} : \frac{3}{4} = 1 : \frac{11}{8} : \frac{3}{16}$, $\text{TiO}_{2-a}\text{N}_b$ 晶

体中 $2-a=\frac{11}{8}$, $a=\frac{5}{8}$, $b=\frac{3}{16}$, C 正确, D 错误。

5. C 【解析】由晶胞结构可知, Mg^{2+} 位于 F^- 构成的正八面体空隙中, A 错误; 由晶胞结构可知, 晶体结构中 Mg^{2+} 的配位数为 6, B 错误; 由晶胞结构可知, 若 K^+ 位于晶胞顶点, 则 F^- 位于晶胞面心, C 正确; 该晶胞中 F^- 位于棱心, 个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, Mg^{2+} 位于顶点, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, K^+ 位于体心, 个数为 1, 则晶胞的质量为 $\frac{(39+24+19 \times 3)}{N_A} \text{ g}$, 晶胞的体积为 $a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 该晶体的密度为 $\frac{(39+24+19 \times 3) \times 10^{30}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 错误。

6. B 【解析】图甲为石墨晶体结构, 晶体中既存在共价键又存在范德华力, 属于混合型晶体, A 正确; 该气态团簇分子中含有 14 个 Ti 原子和 13 个 C 原子, 该气态团簇分子的化学式为 $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$, B 错误; 图丙为 ZnS 的晶胞结构, 晶胞中 Zn^{2+} 的个数为 4, S^{2-} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, S^{2-} 构成的正四面体空隙有 8 个, 其中 4 个被 Zn^{2+} 占据, 所以四面体空隙填充率为 50%, C 正确; 根据均摊法可知晶胞中含有 4 个 Zn^{2+} 和 4 个 S^{2-} , 设晶胞参数为 $a \text{ cm}$, 则晶体密度为 $\rho = \frac{4 \times 97}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 97}{\rho N_A}}$, 晶胞中 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的最近距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4} a \text{ cm}$, 为 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 97}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$, D 正确。

7. D 【解析】由化学式 RuO_2 可知 1 号和 2 号位置是 Ru, Ru 是 44 号元素, 因此在周期表中位于第五周期第 VIII 族, A 正确; 晶胞体积是 $a^2 c \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 晶胞质量为 $\frac{2 \times (101+32)}{N_A} \text{ g}$, 该晶体密度为 $\frac{2 \times (101+32)}{N_A a^2 c \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, B 正确; 由图乙可以看出形成 Li_xRuO_2 时锂离子嵌入氧原子形成的八面体空隙中, 由于 Li 的化合价为 +1 价, 导致晶体中 Ru 的化合价降低, C 正确; $\text{Li}_{0.52}\text{RuO}_2$ 表现出最佳的催化活性和稳定性, 但无法说明形成 $\text{Li}_{0.52}\text{RuO}_2$ 后锂离子是否还能继续嵌入, D 错误。

8. B 【解析】根据基态 Ce 原子的价层电子排布式为 $4f^1 5d^1 6s^2$ 可知 Ce 位于周期表 f 区, A 正确; 由图知, CeO_2 立方晶胞中 Ce^{4+} 位于顶点和面心, O^{2-} 位于 8 个小立方体的体心, 则铈离子的配位数为 8, B 错误; 结合选项 B 可知, CeO_2 晶胞中氧离子填充在铈离子构成的四面体空隙中, C 正确; 氧化铈 (CeO_2) 立方晶胞中掺杂 Y_2O_3 , Y^{3+} 占据原来 Ce^{4+} 的位置, 则未掺杂前每个晶胞中含 4 个 Ce^{4+} 和 8 个 O^{2-} , 若掺杂 Y_2O_3 后得到 $n(\text{CeO}_2) : n(\text{Y}_2\text{O}_3) = 0.8 : 0.1$ 的晶体, 每个晶胞中 Ce^{4+} 与 Y^{3+} 共 4 个时含 $4 \times (0.8 \times 2 + 0.1 \times 3) = 7.6$ 个 O^{2-} , 则此晶体中 O^{2-} 的空缺率为 $\frac{8-7.6}{8} \times 100\% = 5\%$, D 正确。

9. C 【解析】由图甲可知,汞钡铜氧晶体的晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个

Hg, 2 个 Ba, $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 个 Cu, $8 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 O, 化学式为

$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, 掺杂后, 晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个 Hg, 2 个 Ba, $8 \times \frac{1}{4} = 2$

个 Cu, $8 \times \frac{1}{4} + 8 \times \frac{1}{2} = 6$ 个 O, 1 个 Ca, 化学式为 $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, 所

以掺杂后晶体密度增大是因为晶胞中增加了 1 个 Ca、1 个 Cu 和

2 个 O, A 错误; 由汞钡铜氧晶体的晶胞可知, 晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} = 1$

个 Hg, 含 $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 个 Cu, 汞钡铜氧晶体中的 Hg 和 Cu 个数比为

1:1, B 错误; 图甲晶胞中两个 Ba 位于同一轴上, 若一个 Ba 的分

数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1+x}{2})$, 则另一个 Ba 的分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2},$

$\frac{1-x}{2})$, C 正确; 图乙晶胞中 Ca 周围距离最近的 Hg 的数目为 8,

Hg 周围距离最近的 Ca 的数目也为 8, 则图乙晶胞中 Ca 周围距

离最近的 Hg 的数目和 Hg 周围距离最近的 Ca 的数目相同, D

错误。

10. C 【解析】根据晶胞投影图判断, 晶胞中 S 原子位于顶点和面

心处, Si 原子位于体对角线的 $\frac{1}{4}$ 处; 根据共价键的饱和性可知,

每个 Si 与 4 个 S 相连, 每个 S 与 2 个 Si 相连, 则每个晶胞中含

S: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, Si: 2 个, 该晶体的化学式为 SiS_2 , A 项错

误; 晶胞中, 最近的 Si 原子和 S 原子的距离为体对角线长的

$\frac{1}{4}$, 长度为 $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ nm, B 项错误; 与 Si 原子最近邻的 4 个 S 原子呈

四面体结构, C 项正确; 设阿伏加德罗常数的值为 N_A , 晶胞质

量 $m = \frac{4 \times 32 + 2 \times 28}{N_A}$ g, 晶胞体积为 $V = (a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 则晶体密

度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.84 \times 10^{23}}{N_A \times a^3}$, 故 $N_A = \frac{1.84 \times 10^{23}}{a^3 \rho}$, 阿伏加德罗常数为

$\frac{1.84 \times 10^{23}}{a^3 \rho} \text{ mol}^{-1}$, D 项错误。

11. C 【解析】Se 是 34 号元素, 其价层电子排布式为 $4s^2 4p^4$, A 正

确; 该化合物中含 K^+ , 属于离子晶体, B 正确; K^+ 全部在晶胞体

内, 一个晶胞中 K^+ 的个数为 8, Se—Br 八面体分别位于顶点和

面心, 一个晶胞中 Se—Br 八面体的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 因

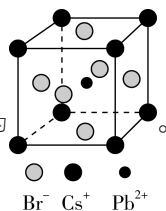
此该化合物的化学式为 K_2SeBr_6 , C 错误; 与 K 最近的 Se—Br 八

面体位于三个面心和顶点, 共 4 个, D 正确。

12. (1) $\frac{580}{a^3 \times 10^{-30} N_A}$ (或 $\frac{133 + 80 \times 3 + 207}{a^3 \times 10^{-30} N_A}$) (2) A

【解析】三维立方钙钛矿 CsPbBr_3 中三种离子在晶胞(a)中占据正方体顶点、面心、体心位置,并且三种离子在 xz 面、 yz 面、 xy

面上的投影相同,根据图乙推出其晶胞结构为



(1) Br^- 位于面心,晶胞中 Br^- 的数目为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, Cs^+ 位于顶点,

晶胞中 Cs^+ 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Pb^{2+} 位于体心,晶胞中 Pb^{2+} 的数

目为 1,晶胞的体积为 $a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,晶体的密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{133+80 \times 3+207}{a^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{580}{a^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \circ$$