

第十一章 晶体结构与性质

第 1 节 分子晶体与共价晶体

刷基础

1. B 考查点 ▶ 共价晶体的熔沸点比较、晶胞结构的分析

【解析】金刚石和 SiC 均为共价晶体，其熔、沸点与共价键强弱有关，原子半径： $C < Si$ ，键长： $C-C < C-Si$ ，键能 $C-C > C-Si$ ，所以金刚石的熔、沸点更高，A 错误；根据晶胞结构可知，SiC 晶胞中 Si 和 C 的位置等价，可以互换，Si 为面心立方最密堆积，Si 距离

关键点

最近的 Si 有 12 个，B 正确； Si_{12} 与单晶硅为硅元素的不同单质，互为同素异形体，C 错误；根据 SiO_2 晶体结构可知，每个硅原子与 4 个氧原子相连，形成 4 个 Si—O，且 Si—O 只为一个 Si 原子

易错点

所有，不共用，所以 1 mol SiO_2 中含有 4 mol Si—O，D 错误。

2. D 考查点 ▶ 共价晶体的晶胞结构分析

【解析】Ga 位于第四周期第 III A 族，属于主族元素，A 错误；GaAs 的熔点为 $1\,238\,^{\circ}C$ ，其熔点很高，且 Ga 与 As 电负性相差不大，故为共价晶体，B 错误；由晶胞结构可知，As 原子的配位数为 4，C 错误；由晶胞结构可知，Ga 原子配位数为 4，即形成了 4 个共价键，但 Ga 位于第四周期第 III A 族，最外层有 3 个电子，故 As 原子提供孤电子对，与 Ga 形成了 1 个配位键，D 正确。

3. C 考查点 ▶ 分子晶体熔沸点比较、晶胞结构等

【解析】 $AlCl_3$ 和 $AlBr_3$ 均为分子晶体，随相对分子质量增大，分子间作用力增强，沸点升高，所以 $AlCl_3$ 的沸点低于 $AlBr_3$ ，A 正确； $AlBr_3$ 可以形成二聚体 Al_2Br_6 ，二聚体中部分 Br 原子以配位键桥联两个 Al 原子，B 正确；胶体粒子直径范围为 $1 \sim 100\,nm$ （即 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7}\,m$ ）， $1 \times 10^{-6}\,m$ （即 $1\,000\,nm$ ）已超出这一范围，C 错误；分析晶胞结构可知， Al_2Br_6 单元分布在前后面的 8 条棱的中

关键点

心，以“前面”的上棱心的 Al_2Br_6 单元为中心，与其最近且距离相等的同类单元在上、下侧棱上，共有 4 个，D 正确。

4. BC 考查点 ▶ 共价晶体的晶胞结构分析

【解析】根据均摊法计算碳原子数，金刚石晶胞中顶角碳原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ，面上的碳原子个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ，内部的碳原子个数为 4，则每个金刚石晶胞中碳原子共 8 个；T-碳晶胞结构可看作金刚石晶胞中的每个碳原子被由 4 个碳原子构成的正四面体单元替代，则每个 T-碳晶胞中碳原子个数为 $8 \times 4 = 32$ ，A 错误。T-碳与金刚石中的碳原子和周围碳原子都是形成 4 个共价键，都是 sp^3 杂化，B 正确。T-碳晶胞中碳原子数为 32，每个碳原子与周围 4 个碳原子形成共价键，但是每个碳碳键由 2 个碳原子共有，所以晶胞中共价键数目为 $32 \times 4 \times \frac{1}{2} = 64$ ，碳原子数与共价键数之比为 1:2，C 正确。T-碳的密度为金刚石的一半，根据晶胞

关键点

中碳原子数目可知 T-碳晶胞的质量是金刚石的 4 倍，且 $\rho = \frac{m}{V}$ ，

可推出 T-碳晶胞的体积为金刚石的 8 倍，晶胞棱长 $= \sqrt[3]{V_{\text{晶胞}}}$ ，故 T-碳晶胞的边长和金刚石晶胞边长之比为 2:1，D 错误。

5. D 考查点 ▶ 共价晶体的晶胞结构及计算

【解析】元素 As 为 33 号元素，核外未成对电子数目为 3，在第四周期核外未成对电子数为 3 的元素还有元素 Co 和元素 V，A 正确；由题给晶胞结构图可知，晶体中 B 原子和 As 原子均采用 sp^3 杂化，B 正确；由题给晶胞结构图可知，1 号 As 的坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，

$\frac{1}{4}$), C 正确; 设晶胞参数为 b pm, 则晶胞体对角线长为 $\sqrt{3}b$ pm,

As 原子到 B 原子的最近距离为 $\frac{\sqrt{3}b}{4}$ pm = a pm, 因此 b pm = $\frac{4a}{\sqrt{3}}$ pm,

则 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times M(\text{BAs})}{V(\text{BAs}) \cdot N_A} = \frac{4 \times 86}{\left(\frac{4\sqrt{3}a}{3}\right)^3 \times 6.02 \times 10^{-23}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 错误。

刷提分

1. D 考查点 ▶ 晶体类型判断、杂化方式、物质的沸点比较

【解析】Y 原子最外层电子数是其内层的 3 倍, 则 Y 为 O, X 与 O

关键点

同主族, 且为短周期元素, X 为 S。根据环状 M_3 和链状 M_n 的结构可知, S 和 O 形成的常见化合物 M 为 SO_3 , 原子个数比为 1:3, A 错误; 水分子间存在氢键, 其沸点远高于硫化氢, B 错误; 固态环状 M_3 和链状 M_n 都是三氧化硫的不同形态, 三氧化硫是由分子构成的, 属于分子晶体, C 错误; 在链状 M_n 即 $(\text{SO}_3)_n$ 中, 两个 S 原子共用的 O 原子采取 sp^3 杂化, 其个数为 $n-1$, 链端的氧形

易错点

成 $\text{O}=\text{S}$, 不是 sp^3 杂化, D 正确。

2. B 考查点 ▶ 分子晶体、晶胞有关计算

【解析】Fe 元素位于周期表的第 VIII 族, A 错误; 基态 Fe^{3+} 价电子排布式为 3d^5 , 核外有 5 个未成对电子, B 正确; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 晶体的熔点为 -20.5°C , 沸点为 103°C , 熔、沸点较低, 是分子晶体, C 错误; 该晶胞中 C 原子个数 = $4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$, Fe 原子个数 = $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 该晶体的化学式为 FeC_2 , D 错误。

3. C 突破点 ▶ 晶胞有关的计算、常见共价晶体结构

【解析】由题图可知, h-BN 晶体类似于石墨晶体, 故 h-BN 晶体中存在大 π 键, A 正确。由题图可知, c-BN 晶体类似于金刚石晶体, c-BN 晶体中由 B、N 构成最小的环为六元环, B 正确。w-BN 晶体结构中 B 周围有 6 个距离相等且最近的 N, B 的配位数为 6, C 错误。由题图可知, 一个 w-BN 晶胞中含有 N 的个数为 3, B 的个数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$, 则一个晶胞的质量为

$\frac{3 \times (11+14)}{N_A} \text{ g}$; 根据晶胞参数可知, 一个晶胞的体积为 $\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 b \times$

10^{-21} cm^{-3} , 故 w-BN 晶体的密度可表示为 $\rho = \frac{m}{V} =$

$\frac{\frac{3 \times (11+14)}{N_A} \text{ g}}{\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 b \times 10^{-21} \text{ cm}^{-3}} = \frac{3 \times 11 + 3 \times 14}{\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 b N_A \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

4. (1) 9 分子晶体 (2) NaCl_3 4 ②③

突破点 ▶ 分子晶体、离子晶体的结构及性质

【解析】(1) 基态 F 原子核外有 9 个电子, 每个电子的运动状态不同, 所以基态 F 原子核外电子的运动状态有 9 种; XeF_2 在室温下易升华, 沸点较低, 其固体的晶体类型属于分子晶体。

(2) 结构①中有 8 个 Na 原子位于晶胞的顶点、1 个 Na 原子位于体心, 有 12 个 Cl 原子位于面上, 所以一个结构①的晶胞中 Na 的个数为 $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$, Cl 的个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$, 则结构①对应晶体的化学式为 NaCl_3 。由题图可知, 结构①中 1 个钠原子位于晶胞的体心, 离该钠原子等距离且距离最近的氯原子为 12 个, 则结构①对应晶体中与氯原子距离最近的钠原子为 4 个, 即 1 mol 结构①中与钠原子距离最近的氯原子有 4 mol。结构②中有 4 个

Na 原子位于晶胞的棱上、2 个位于体内,有 8 个 Cl 原子位于顶点,则一个结构②的晶胞中 Na 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} + 2 = 3$ 、Cl 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,结构②的化学式为 Na_3Cl 。结构③中有 4 个 Na 原子位于晶胞的棱上、2 个位于体内、2 个位于面心,8 个 Cl 原子位于棱上,则一个结构③的晶胞中 Na 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} + 2 + 2 \times \frac{1}{2} = 4$ 、Cl 的个数 $8 \times \frac{1}{4} = 2$,结构③的化学式为 Na_2Cl 。结构①②③对应的化学式分别为 NaCl_3 、 Na_3Cl 、 Na_2Cl 。根据原子守恒可知结构①对应晶体是 NaCl 晶体在 50~300 GPa 的高压下和 Cl_2 反应形成的晶体,结构②③对应的晶体是 NaCl 晶体在 50~300 GPa 的高压下和 Na 反应形成的晶体。

5. C 创新点 ▶ 平面结构与立体结构的综合分析

【解析】结构 a 中 1 mol B 形成 3 mol σ 键,结构 b 中 1 mol B 形成 4 mol σ 键,A 正确;结构 a 为平面结构,形成了共轭大 π 键,有自由移动的电子,可以导电,结构 b 的电子都参与形成 σ 键,不能导电,两种晶体结构不同,物理性质不同,B 正确;b 晶胞中含有 4 个“BN”,晶胞质量 $m = \frac{(11+14) \times 4}{N_A} \text{ g} = \frac{100}{N_A} \text{ g}$,晶胞体积 $V = (a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,故 b 晶体的密度为 $\frac{10^{32}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,C 错误;结构 a、b 中每个 B 原子分别被 3、12 个六元环共有,则 $m:n = 1:4$,D 正确。

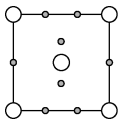
关键点

第 2 节 金属晶体与离子晶体

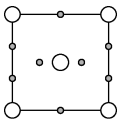
刷基础

1. A 考点 ▶ 晶体类型判断、晶胞结构分析

【解析】Sn 和 Nb 均为金属元素,形成的金属化合物为金属晶体,A 正确;Sn 原子位于晶胞的 8 个顶点、1 个体心,以体心 Sn 原子为研究对象,体心 Sn 原子周围距离最近且相等的 Sn 原子个数为 8,B 错误;晶胞沿 y 轴、z 轴的投影图完全相同,投影图为



,与沿 x 轴的投影图(



)不同,C 错误;高温

时,金属的电阻增加,该晶体的导电能力减弱,D 错误。

2. D 考点 ▶ 晶胞结构分析,均摊法、配位数等

【解析】由图可知,晶体中与 Ni 原子距离最近(最近距离为晶胞棱长)的 Mn 原子在 Ni 原子的上下前后左右,共有 6 个,构成了正八面体,A 正确;图示结构通过平移无法实现“无隙并置”,仅

关键点

为完整晶胞的 $\frac{1}{8}$,故完整晶胞中 La 原子数目为 8,B 正确;根据

均摊法可知,La 个数是 1,Ni 与 Mn 个数均为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$,O 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,故其化学式为 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$,由于该晶体中存在约

5%的 O 空位,实际含有 $6 \times \frac{1}{2} \times (1-5\%) = 2.85$ 个 O,因此实际结构的化学式为 $\text{La}_2\text{NiMnO}_{5.7}$,C 正确;结合 C 项分析,设 La^{3+} 为 x 个, La^{4+} 为 y 个,则 $x+y=2$ (原子关系),由化合物中各元素化合价代数和为 0 可得: $3x+4y+1 \times 3+1 \times 2=5.7 \times 2=11.4$,解得 $x=1.6$, $y=0.4$,则 +3 价与 +4 价 La 原子个数比为 4:1,D 错误。

3. D 考点 ▶ 离子晶体的晶胞结构及分析

【解析】 $_{47}\text{Ag}$ 的质子数为 47,在元素周期表中的位置为第五周期

第 I B 族, A 错误; 根据晶胞结构示意图可知, I⁻ 的配位数是 4, B 错误; 题图甲中, 原子 1 的原子分数坐标是 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, C 错误; 根据晶胞结构示意图可知, 黑球位于顶点和面心处, 白球位于 4 个黑球围成的正四面体中心, 因此图乙可以是晶胞正上方的俯视投影图, D 正确。

4. AC 考查点 ▶ 晶体类型的判断、熔点的比较

【解析】由于电负性大小为 $F > Cl > Br > I$, 结合熔点数据, 则 TiF_4 形成离子晶体, 而 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 形成分子晶体, 因此 TiF_4 的熔点反常升高, A 错误; NaX 中只含有离子键, 则 NaX 均为离子化合物, 均为离子晶体, B 正确; NaX 是离子晶体, 离子键越强、熔点越高, X^- 电子层数越多, 半径越大, 离子键越弱, 熔点越低, C 错误;

关键点

$TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 均为分子晶体, 故随着相对分子质量依次增大, 范德华力增大, 熔点逐渐升高, D 正确。

知识归纳 四种晶体类型的熔、沸点的比较

(1) 共价晶体: $\boxed{\text{原子半径越小}} \rightarrow \boxed{\text{键长越短}} \rightarrow \boxed{\text{键能越大}} \rightarrow \boxed{\text{熔、沸点越高}}$

(2) 离子晶体: 一般来说, 阴、阳离子的电荷数越多, 离子半径越小, 离子键越强, 离子晶体的熔、沸点就越高。

(3) 分子晶体: 分子间作用力越大, 分子晶体的熔、沸点越高; 具有分子间氢键的分子晶体熔、沸点反常高。

(4) 金属晶体: 金属离子半径越小, 所带电荷数越多, 其金属键越强, 熔、沸点就越高。

5. B 考查点 ▶ 化学键、VSEPR 模型、晶体密度计算

【解析】根据题图可知, 晶体中存在的相互作用有共价键、配位键和离子键, A 正确; 该晶体属于离子晶体, $Mg(H_2O)_6^{2+}$ 和 $S_2O_3^{2-}$ 个数比为 1:1, 二者配位数相等, B 错误; 阴离子 $S_2O_3^{2-}$ 可看作 SO_4^{2-} 中一个氧原子被硫原子所替代, $S_2O_3^{2-}$ 的 VSEPR 模型名称与 PO_4^{3-} 、 ClO_4^- 相同, 均为四面体形, C 正确; 根据均摊法, 该晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ 个 $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, 含 4 个 $S_2O_3^{2-}$, 该

$$\text{晶体的密度 } \rho = \frac{\frac{4M}{N_A}}{abc \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4M \times 10^{21}}{abc N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{ D 正确。}$$

刷提分

1. D 考查点 ▶ 配位数、核间距、晶胞结构分析及计算

【解析】Au 的配位数指距离最近的 Cu 的个数, 晶胞 I 中 Au 处于六方最密堆积的体心位置, 则与 Au 等距离且最近的 Cu 有 4 个, A 错误。

设 II 的晶胞参数为 a , Au-Cu 的最小核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$, Cu-Cu 的最小核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$, 最小核间距: Au-Cu = Cu-Cu, B 错误。

已知纯金为 24K, 则 18K 金的质量分数为 $\frac{18K}{24K} \times 100\% = 75\%$,

III 中 Au 和 Cu 原子个数比为 $(6 \times \frac{1}{2}) : (8 \times \frac{1}{8}) = 3 : 1$, 则 Au 的质量分数为 $\frac{197 \times 3}{197 \times 3 + 64} \times 100\% \approx 90\%$, C 错误。I 中, Au 处于内部, Cu 处于晶胞的八个顶点, 原子个数比为 $1 : (4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6}) = 1 : 1$; II 中, Au 处于晶胞的八个顶点, Cu 处于晶胞面心, 所以 Au 与 Cu 原子个数比 = $(8 \times \frac{1}{8}) : (6 \times \frac{1}{2}) = 1 : 3$; III 中, Au 处于晶胞的面心, Cu 处于晶胞顶点, 所以 Au 与 Cu 原子个数比 = $(6 \times \frac{1}{2}) :$

$(8 \times \frac{1}{8}) = 3:1$, D 正确。

2. D 考查点 ▶ 晶胞结构分析与相关计算

【解析】由 Cu 晶胞的结构可知, Cu 为面心立方最密堆积, 每个

关键点

Cu 原子周围最近的 Cu 原子有 12 个, A 错误; Cu 晶体中最近的 Cu 原子间的距离为面对角线长的一半, 为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, B 错误; 产物的

晶胞结构中, Cu 的个数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, O 的个数为 2, 产物的化学式为 Cu_2O , O 为 -2 价, Cu 为 +1 价, C 错误; Cu 晶胞中有 8 个由 Cu 构成的正四面体空隙 (空隙中心为八个小立方体的中心), 其中有 2 个被 O 占据, 空隙利用率为 25%, D 正确。

3. B 考查点 ▶ 根据晶胞结构确定晶体化学式

【解析】根据题图甲可知, Co 原子位于晶胞 8 个顶点和 6 个面心,

共含有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 Co 原子, 晶胞体心有 1 个氮原子, 故

化学式为 Co_4N , A 正确; NO_3^- 中氮原子的杂化方式为 sp^2 , NH_3 中氮原子的杂化方式为 sp^3 , 所以 NO_3^- 键角大于 NH_3 , B 错误;

Co_3CuN 晶体中, Co 原子位于 6 个面心, 若晶胞参数为 a pm, 最近的 Co 原子核间距为面对角线长的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, C 正确;

Co_3CuN 晶体中, Cu 原子位于 8 个顶点, Co 原子位于 6 个面心, Cu 原子周围最近的 Co 原子有 $8 \times 3 \times \frac{1}{2} = 12$ 个, D 正确。

4. AD 考查点 ▶ 离子晶体的晶胞结构及计算

【解析】将晶胞内部分为 8 个小立方体, A 点原子坐标为 (0, 0,

0), B 点原子坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, 则 C 点原子坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4},$

$\frac{3}{4})$, 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 错误。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

易错点

中, 只有 NH_3 是配体, 中心离子的配位数为 6, C 错误。晶胞

中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Cl^- 的数目为 8, 晶胞

的质量 $m = \frac{4M}{N_A}$ g, 故晶体的密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{a^3 \times 10^{-30} N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$\frac{4M}{a^3 N_A} \times 10^{30} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

5. C 考查点 ▶ 晶胞结构、晶胞有关的计算

【解析】题图甲中, Ti 原子在面心, 以晶胞顶面面心的 Ti 原子为观察对象, 该 Ti 原子到下方四个侧面面心的 Ti 原子距离相等且最近, 上方四个侧面面心也有 4 个 Ti 原子与其距离相等且最近, 故 Ti 原子距离最近且等距的 Ti 原子共 8 个, A 正确; 题图乙中,

Au 原子形成体心立方堆积, 晶胞每个面分成 4 个小正方形, 每个小正方形中有一个四面体空隙, 结合晶胞图可知, Ti 原子位于 Au 原子构成的四面体空隙中, B 正确; 题图乙中, 若 M 的坐标为

$(m, \frac{1}{2}, 1)$, 则 N 的坐标为 $(1, 1-m, \frac{1}{2})$, C 错误; 题图乙中, 由

均摊法可知, 一个晶胞中含有的 Au 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 一

个晶胞中含有的 Ti 原子个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$, 晶胞边长为 d pm, 该

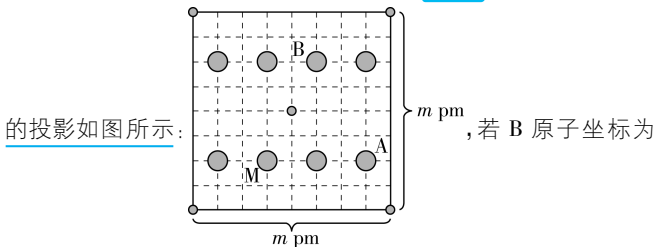
晶胞化学式为 Ti_3Au , 根据晶体密度的计算公式可得: $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{2 \times (48 \times 3 + 197)}{N_A \times (d \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{D 正确。}$$

6. D 考查点 ▶ 晶胞结构、晶体密度、原子分数坐标有关的计算

【解析】基态铁原子的原子序数为 26, 其价层电子排布式为 $3d^6 4s^2$, 在元素周期表中属于 d 区, A 正确; 题图乙晶胞结构中 Fe 原子位于晶胞面上和体内, 共有 $8 \times \frac{1}{2} + 11 = 15$ 个, Mn 原子位于体内, 共 1 个, B 原子位于棱上和体内, 共有 $16 \times \frac{1}{4} + 4 = 8$ 个, 加 Mn 后晶体的化学式为 $\text{Fe}_{15}\text{MnB}_8$, B 正确; 题图甲晶胞沿 z 轴方向

关键点



$(\frac{5}{8}, \frac{3}{4}, 1)$, 找出 M 原子和 B 原子的“对称”关系, 可得 M 原子

关键点

的坐标为 $(\frac{3}{8}, \frac{1}{4}, 0)$, C 正确; 题图甲晶胞中含有硼原子个数为

$$8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4, \text{Fe 原子个数为 } 8 \times \frac{1}{2} + 4 = 8, \text{则晶体密度 } \rho = \frac{11 \times 4 + 56 \times 8}{N_A m^2 n \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4.92 \times 10^{32}}{N_A m^2 n} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{D 错误。}$$

7. D 命题点 ▶ 均摊法、晶胞中粒子间距、晶体密度等

【解析】根据题给晶胞结构, 由均摊法可知, 每个晶胞中含有 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ 个 Bi, 含有 $8 + 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 12$ 个 F, 故该铋氟化物的化学式为 BiF_3 , A 正确; 将晶胞均分为 8 个小立方体, 则晶胞体内的 8 个 F 位于 8 个小立方体的体心, 以 M 为原点建立坐标系, 设 N 的原子分数坐标为 $(0, 0, 1)$, 与 Q、M 均在同一条棱上的 F 的原子分数坐标为 $(1, 0, 0)$, 则 T 的原子分数坐标为 $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, S 的原子

分数坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, 故粒子 S、T 之间的距离为

$$\sqrt{\left(1 - \frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4}\right)^2} \times a \text{ pm} = \frac{\sqrt{11}}{4} a \text{ pm}, \text{B 正确;}$$

由 A 项分析可知, 每个晶胞中有 4 个 BiF_3 单元, 晶胞体积为 $a^3 \times$

$$10^{-30} \text{ cm}^3, \text{则晶体密度为 } \frac{4 \times 266}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1064}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

C 正确; 以晶胞体心处铋离子为分析对象, 距离其最近且等距的氟离子位于晶胞体内, 有 8 个, D 错误。

8. (1) Li_2CoN $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ 12

(2) $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $\frac{\sqrt{2}}{2} a$ A

突破点 ▶ 晶胞投影图、原子分数坐标、晶胞的有关计算

【解析】(1) 根据均摊法可知, 晶胞中含有 2 个 Li, 有 $2 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{3} = 1$ 个 Co, 有 $4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} = 1$ 个 N, 故化学式为 Li_2CoN ; 若 A 点原子的分数坐标为 $(1, 0, 0)$, B 点在面对角线的 $\frac{2}{3}$ 处, 则

x 轴方向为 $\frac{1}{3}a$, y 轴方向为 $\frac{2}{3}b$, z 轴方向为 $\frac{1}{2}c$, 则 B 点原子的

关键点

分数坐标为 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$; 以钝角顶点的 N 原子为研究对象, 其周围最近的 2 个 Li 原子位于晶胞内部, 钝角顶点的 N 原子被 6 个晶胞共用, 故 1 个 N 原子周围距离相等且最近的 Li 原子数目为 12。

(2) 结合晶胞结构, A 点原子的分数坐标为 $(0, 0, 0)$, B 点原子分数坐标为 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; 相邻 \bullet 之间的最短距离等于面对角线长

的一半, 即为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm; 该晶胞沿体对角线方向的投影, 对角线上的黑球投影为体心, 其余黑球投影为正六边形的顶点, 灰球投影到六边形的对角线的四等分点, 则投影图为 A。

9. D 创新点 ▶ 混合型晶胞结构特点分析

【解析】由图可知该物质中 Fe 和 Cl 之间存在配位键, Cl^- 桥接形成无限平面链状结构, NH_3 在平面上下对 Fe^{2+} 进行配位, 整个链为电中性, 故链内由共价键结合, 链间只能靠范德华力结合, 与

关键点

石墨结构类似, 属于混合型晶体, A 正确; NH_3 与 Fe^{2+} 通过配位键形成 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, B 正确; $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 与水反应可以生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 化学方程式为 $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, C 正确; $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 中 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的

关键点

半径大于 Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 与 Cl^- 之间的键能小于 Fe^{2+} 与 Cl^- 之间的键能, 且 Fe^{2+} 与 NH_3 之间存在配位键, 受热易断裂, 故 $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的热稳定性低于 FeCl_2 , D 错误。

突破 9 晶胞结构的分析及相关计算

刷 难关

1. AD 考查点 ▶ 晶体的化学式、配位数、多面体空隙、晶体密度

【解析】分析晶胞结构可知, 与 Al 原子距离最近的 Al 原子在上中下三层各有 4 个, 共有 12 个, A 错误; 晶胞中 Cu 原子位于顶点、棱心、面心和体心, 一个晶胞含有 Cu 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} +$

$12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} + 1 = 8$, 位于体内的 Mn 原子和 Al 原子的个数均为 4, 则该合金的组成为 Cu_2MnAl , B 正确; Mn 原子的上下前后左右

关键点

均有 1 个 Al 原子, 被 6 个 Al 原子包围, 6 个 Al 构成正八面体, 即 Mn 原子位于 Al 原子构成的正八面体空隙之中, C 正确; 由 B

项分析可得, 晶体的密度为 $\frac{4 \times (64 \times 2 + 55 + 27)}{N_A (a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{8.4 \times 10^{32}}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 错误。

2. BD 考查点 ▶ 晶胞结构、化学式计算

【解析】铬的氟化物中铬的原子个数少于氟原子个数, 结合 M 的结构可知, 黑球为 Cr, 白球为 F, M 中离 F 最近的 F 原子数为 8 (上层有 2 个, 同层有 4 个, 下层有 2 个), A 正确; M 中 Cr 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, F 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 化学式为 CrF_3 , N 的结构中,

Cr 的个数为 $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$, F 的个数为 $2 + 4 \times \frac{1}{2} = 4$, 化学式为 CrF_2 , 1 个 N 晶胞中有 2 个 CrF_2 , M 与氢气反应生成 N, 生成 1 个

易错点

N 晶胞的同时生成 2 分子 HF, B 错误; Q 的结构中, 平均一个 Cr 原子占有 $4 + 2 \times \frac{1}{2} = 5$ 个 F 原子, 化学式可表示为 $(\text{CrF}_5)_n$, C 正确; Q 中 Cr 与 F 形成的共价键长度不完全相同 (链上的 Cr—F 与

关键点

单独的 Cr—F 的长度不等), Cr 原子周围的 F 原子形成的不是正八面体结构, D 错误。

3. C 考查点 ▶ 晶体结构分析与计算

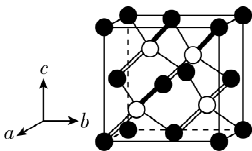
【解析】铝元素的原子序数为 13, 则基态铝原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, 原子核外电子占据 7 个原子轨道, 有 7 种不同的空间运动状态, A 正确; 由晶胞结构可知, 晶胞中 Na^+ 与 AlH_4^- 的最短距离是底面面对角线长的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ nm}$, B 正确; 由晶胞结构可知, 晶胞中位于体心的 AlH_4^- 与位于晶胞棱上、上层立方体左右面面心、下层立方体前后面面心的 Na^+ 距离最近, 配位数为 8, 结合化学式可知, Na^+ 紧邻且等距的 AlH_4^- 有 8 个, C 错误; 由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶点、面上和体心的 AlH_4^- 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, 位于面上和棱上的 Na^+ 个数为 $6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$, 则晶体的密度为 $\frac{4 \times (23 + 27 + 1 \times 4)}{N_A \times (2a^3 \times 10^{-21})} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1.08 \times 10^{23}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

4. C 考查点 ▶ 晶体结构分析与计算

【解析】由晶胞结构可知, As 的个数为 2, Ni 的个数为 $4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 2 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{3} = 2$, 该物质的化学式为 NiAs , A 错误; 由晶胞结构可知, 晶体中与 As 距离最近且相等的 Ni 有 6 个, As 的配位数为 6, B 错误; 若图甲中 A 点的分数坐标为 $(0, 0, 0)$, 由晶胞结构可知, B 点的分数坐标为 $(0, 1, \frac{1}{2})$, C 正确; 由选项 A 的分析可知, As 的个数为 2, Ni 的个数为 2, 该晶体密度为 $\frac{2 \times (59 + 75)}{N_A \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times (a \times 10^{-10}) \times (a \times 10^{-10}) \times (b \times 10^{-10})} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{2 \times (59 + 75)}{N_A \times a^2 b \times \frac{\sqrt{3}}{2}} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 错误。

5. B 突破点 ▶ 价电子排布式、晶胞的有关计算、配位数

【解析】Mn 为 25 号元素, 基态 Mn 的价电子排布式为 $3d^5 4s^2$, A 正确; 结合 ab 面的投影及 c 轴的原子坐标数据分析, 体内有 4 个 S 原子位于体对角线上, Mn 在顶角、面心, 即得晶胞结构如图:



● Mn, 晶体中 S 的配位数是 4, B 错误、○ S

C 正确; 据均摊法计算可知, 晶胞中硫原子有 4 个, 锰原子有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, 设晶胞棱长为 $a \text{ cm}$, $\rho = \frac{4M}{N_A V} = \frac{4 \times 87}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 $a = \sqrt[3]{\frac{87 \times 4}{N_A \rho}} \text{ cm}$, 最近的两个硫原子之间的距离为面对角线长的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{87 \times 4}{N_A \rho}} \text{ cm}$, D 正确。

6. (1) 8 Cu_3N

(2) ① $2\text{PCl}_5(\text{熔融}) \rightleftharpoons \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$ ② $\frac{417}{N_A a^3} \times 10^{21}$

考查点 ▶ 投影图、晶胞结构及计算、电离方程式

【解析】(1) 由体对角线投影图和部分 Cu、N 原子的坐标可知, N

原子位于顶点,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Cu 原子位于棱心,个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,故化学式为 Cu_3N ,与 Cu 原子等距且最近的 Cu 原子位于相邻的棱心上,共 8 个。

(2) ①根据题中信息以及晶胞图可知,正四面体形的阳离子说明有 4 个 σ 键,无孤电子对,则阳离子是 PCl_4^+ ,阴离子为正八面体形,说明 1 个 P 对应 6 个 Cl,则该阴离子为 PCl_6^- ,所以电离方程式为 $2\text{PCl}_5(\text{熔融}) = \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$ 。②根据晶胞图可知, PCl_6^- 位于顶点,个数为

$8 \times \frac{1}{8} = 1$, PCl_4^+ 位于体心,个数为 1,因此 1 个晶胞的质量为 $\left[\frac{1}{N_A} \times (31 + 35.5 \times 6) + \frac{1}{N_A} (31 + 35.5 \times 4) \right] \text{g}$, 1 个晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7})^3 \text{cm}^3$,

故晶体的密度为 $\frac{\left[\frac{1}{N_A} \times (31 + 35.5 \times 6) + \frac{1}{N_A} (31 + 35.5 \times 4) \right]}{(a \times 10^{-7})^3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$\frac{417}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

考点拓展 PCl_5 晶体是离子晶体,由 PCl_4^+ 和 PCl_6^- 构成,熔融时能发生电离,形成一种能导电的液体。

7. (1) ① 1 : 2 ② $\frac{1}{a^3 \times 10^{-27} \times N_A} \times 8 \times 50\% \times \frac{1}{2} \times 22.4$ (或 $\frac{44.8}{a^3 N_A} \times 10^{27}$ 等

答案合理即可)

(2) $\frac{7}{16}$ $\frac{1}{8}$

(3) ① 50 ② c

突破点 ▶ 晶体结构分析与相关计算

【解析】 (1) ①根据题图甲,金属原子(V 和 Ti)位于顶点和面心,利用均摊法可知,晶胞中金属原子共有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个,非金属原子(H)位于体内,晶胞中氢原子共有 8 个,该晶体中金属原子与非金属原子的个数比为 $4 : 8 = 1 : 2$; ②该晶胞的体积为 $a^3 \text{nm}^3 = (a \times 10^{-9})^3 \text{m}^3 = a^3 \times 10^{-27} \text{m}^3$,该晶胞中含有 8 个氢原子,50%的氢可从上述晶体中释放出来,一个晶胞可以释放出来氢分

关键点 子个数为 $8 \times 50\% \times \frac{1}{2}$,一个晶胞释放出来氢气的物质的量为 $8 \times$

$50\% \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{N_A} \text{mol}$,一个晶胞释放出来的氢气在标准状况下的体

积为 $8 \times 50\% \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{N_A} \times 22.4 \text{L}$,根据定义可知,则该储氢材料的

“体积储氢密度”为 $\frac{1}{a^3 \times 10^{-27} N_A} \times 8 \times 50\% \times \frac{1}{2} \times 22.4 \text{L} \cdot \text{m}^{-3}$ 或

$\frac{44.8}{a^3 N_A} \times 10^{27} \text{L} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(2) 由题干 $\text{MoO}_{2-x}\text{N}_y$ 的晶胞图可知,一个晶胞中含有 Mo 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, O 原子个数为 $7 \times \frac{1}{4} + 7 \times \frac{1}{2} + 1 = \frac{25}{4}$, N 原

子个数为 $1 \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$,故该晶体中, $N(\text{Mo}) : N(\text{O}) : N(\text{N}) = 4 : \frac{25}{4} :$

$\frac{1}{2} = 1 : \frac{25}{16} : \frac{1}{8}$,故 $\text{MoO}_{2-x}\text{N}_y$ 晶体中, $2-x = \frac{25}{16}$, $x = \frac{7}{16}$, $y = \frac{1}{8}$ 。

(3) ①正四面体中心位于 8 个小立方体的中心,正八面体中心位

关键点 于体心和棱心,棱心为 4 个晶胞共用,该晶胞中有 8 个正四面体

空隙,有 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ 个正八面体空隙,晶胞中 O^{2-} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} +$

$6 \times \frac{1}{2} = 4$, 即该晶胞中 Fe^{2+} 个数为 1, Fe^{3+} 个数为 2, 1 个 Fe^{3+} 填充在正四面体空隙中, 1 个 Fe^{3+} 、1 个 Fe^{2+} 填充在正八面体空隙中, 有 2 个正八面体空隙没有被填充, 占比为 $\frac{2}{4} \times 100\% = 50\%$ 。

② Fe_3O_4 为化合物, 不属于金属晶体, a 错误; 晶体能导电是因为

关键点

自由电子在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 之间传递, 离子通常固定在晶格中, 不能自由移动, b 错误; Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 在八面体位置上呈统计学随机分布, 即无序排列, 这种无序排列为电子可在两种氧化态间迅速发生转移提供了通道, c 正确。

全章真题训练

刷真题

刷本源

1. B 命题点 ▶ 共价晶体熔点比较

【解析】共价晶体的熔、沸点取决于共价键的键能, 原子半径越小, 键长越短, 键能越大, 共价晶体熔点越高, 原子半径: $\text{Si} > \text{B} > \text{C} > \text{N}$, 所以单晶硅的熔点最低, 故选 B。

2. A 命题点 ▶ 晶体中原子的配位数、杂化方式、化学键及晶体的熔点比较等

【解析】 AlN 、 GaN 为结构相似的共价晶体, 由于 Al 原子的半径小于 Ga, N-Al 键的键长小于 N-Ga 键, 则 N-Al 键的键能较大, 故 GaN 的熔点低于 AlN , A 错误; 不同元素的原子之间形成的共价键为极性键, 故两种晶体中所有化学键均为极性键, B 正确; 金刚石中每个 C 原子的配位数是 4, 且均采取 sp^3 杂化, 由于 AlN 、 GaN 成键结构与金刚石相似, 则其晶体中所有原子均采取 sp^3 杂化, 所有原子的配位数也均为 4, C、D 正确。

3. MnO_2 降低 A

命题点 ▶ 晶体结构、元素化合价

【解析】该晶胞中, 有 8 个 Mn 位于顶点, 1 个 Mn 位于内部, 则 Mn 的个数为 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$; 有 4 个 O 位于面上, 2 个 O 位于内部, 则 O 的个数为 $\frac{1}{2} \times 4 + 2 = 4$ 。Mn 与 O 的个数比为 1:2, 该氧化物化学式为 MnO_2 。金属氧化物的“脱氧”反应为还原反应, 所以 Mn 的化合价降低。因为 MnO_2 中 Mn 呈 +4 价, 且 Mn 还有 +2、+3 等稳定的较低价态, 所以 MnO_2 晶体可以失去 O 原子形成较低价 Mn 元素的氧化物, CaO 中 Ca 呈 +2 价, 且 Ca 只有呈 +2 价时才稳定, 因此 CaO 难以失去 O 原子, 而 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 CuO 中的金属元素 V、Fe、Cu 都有稳定的较低价态, 则它们可以通过失去 O 原子获有半导体性质。

4. (1) 分子晶体 HF 、 H_2O_2



命题点 ▶ 物质结构与性质, 涉及晶体类型、轨道杂化方式、键角比较、晶体密度计算等

【解析】(1) 由题意, HOF 常温常压下为气体, 可知其熔、沸点较低, 所以晶体类型为分子晶体; HOF 分子结构式为 H-O-F , F 原子电负性大于 O, $-\text{F}$ 显负电性, 水解时结合水分子中显正电性的 $-\text{H}$ 生成 HF , HOF 分子中显正电性的 $\text{HO}-$ 与水中显负电性的 $\text{HO}-$ 结合生成 H_2O_2 。

(2) 由晶胞结构图可知, 灰球表示的原子位于顶点和体心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 黑球表示的原子位于侧棱和体内, 个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 白球表示的原子位于棱上、侧面和体内, 个数为 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times$

$\frac{1}{2} + 2 = 8$ 。根据题意知,生成 X 的反应为 $\text{CuCl}_2 + \text{K} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{KCl} + \text{X}$,则 X 中一定含有 Cu、F 元素,已知 Cu 化合价为 +2 价,结合化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 及 K、Cl 常见化合价可知,灰球为 Cu,黑球为 K,白球为 F,则化合物 X 为 K_2CuF_4 ,化学方程式为 $\text{CuCl}_2 + 4\text{K} + 2\text{F}_2 \xrightarrow{\text{一定条件}} 2\text{KCl} + \text{K}_2\text{CuF}_4$ 。根据晶胞中各原子个数知,每个晶胞中含有 2 个 K_2CuF_4 结构单元,密度 $\rho =$

$$\frac{m}{V} = \frac{\frac{2 \times (39 \times 2 + 64 + 4 \times 19)}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-10} \text{ cm})^2 \times c \times 10^{-10} \text{ cm}} = \frac{436}{a^2 c N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

5.2:3 2:1:1 Zn^{2+} 、 Ni^{2+}

命题点 物质结构与性质,涉及核外电子排布、元素周期表、配位数、杂化轨道理论、溶解度、碱性比较等

【解析】由晶胞结构示意图可知,一个晶胞中含有 Ni^{2+} 个数为

$$2 \times \frac{1}{2} = 1, \text{Zn}^{2+} \text{ 个数为 } 8 \times \frac{1}{8} = 1, \text{CN}^- \text{ 个数为 } 8 \times \frac{1}{2} = 4, \text{NH}_3 \text{ 个数为 } 8 \times \frac{1}{4} = 2, \text{苯环个数为 } 4 \times \frac{1}{2} = 2, \text{则 } \text{Ni}^{2+}、\text{Zn}^{2+}、\text{CN}^-、\text{NH}_3$$

和苯环的个数之比为 1:1:4:2:2,故该晶体的化学式为 $\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Zn}(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 。晶胞中每个 N 原子均参与形成配位键, Ni^{2+} 周围配位原子数目为 4, Zn^{2+} 周围配位原子数目为 6,则 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的配位数之比为 4:6=2:3; $x:y:z=4:2:2=2:1:1$ 。 Ni^{2+} 的配位数为 4,所连 4 个原子形成平面四边形结构,则 Ni^{2+} 有 d

关键点

轨道参与杂化,而 Zn^{2+} 的配位数为 6, Zn^{2+} 采用 sp^3d^2 杂化,即晶胞中有 d 轨道参与杂化的金属离子是 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 。

6.2 $\left(0,0,\frac{r}{c}\right) \quad \frac{1}{2}\sqrt{2a^2+(c-2r)^2}$

命题点 晶胞结构分析

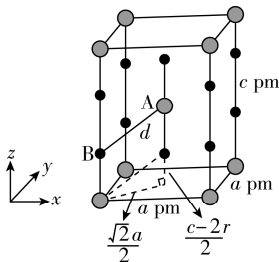
【解析】Xe 的原子半径大于 F,晶胞中 8 个 Xe 原子位于顶点、1 个 Xe 原子位于体心,所以一个晶胞中 Xe 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$;晶胞中 8 个 F 原子位于 4 条棱上,两个 F 原子位于晶胞体内,所以一个晶胞中含 F 原子个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$ 。故一个晶胞中有 2 个 XeF_2 。B 点 F 原子与原点的 Xe 原子之间的距离为

关键点

Xe—F 的键长,即 r pm,该六面体的高为 c pm,则 B 点原子的分数坐标为 $\left(0,0,\frac{r}{c}\right)$ 。将 AB 直线向下平移,使 B 点平移至原点,则可

构成如图所示直角三角形,直角边的边长分别为 $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ pm、 $\frac{c-2r}{2}$ pm,

则 AB 间距离 d 为 $\frac{1}{2}\sqrt{2a^2+(c-2r)^2}$ pm。



刷借鉴

7.A 命题点 晶体结构的分析与相关计算

【解析】因为“卤键”的强度与氢键相近,所以“卤键”与氢键一样,本质上仍是分子间作用力而不是化学键,碘晶体虽然呈层状排列,但分子之间仍以分子间作用力(范德华力和“卤键”)相结

合,所以碘晶体是分子晶体,A 错误;类比水,在固态水和液态水分子之间都存在氢键,则液态碘单质中也存在“卤键”,B 正确;层内,1 个 I_2 分子形成 4 个“卤键”,1 个“卤键”为 2 个 I_2 分子共用,由均摊法知,1 个 I_2 分子“占有”2 个“卤键”,127 g 碘晶体的物质的量为 0.5 mol,存在的“卤键”数为 N_A ,C 正确;从相邻两层碘分子中选取晶胞进行分析,图中虚线所给结构为晶胞底面,两层间距离为晶胞的高,则晶胞体积为 $abd \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,晶胞所含碘分子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$,晶胞质量为 $\frac{127 \times 2 \times 2}{N_A} \text{ g}$,晶体密度为 $\frac{254 \times 2}{N_A \times abd \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D 正确。

8. B 命题点 ▶ 晶胞结构与计算

【解析】由图可知,W 位于顶点,与 W 最近且等距的 O 位于棱心,共有 6 个,A 正确;化合物呈电中性,各元素的正、负化合价的代数和为 0,则 W 的平均化合价为 $+(6-x)$,故 x 增大时,W 的平均价态降低,B 错误; $a \text{ pm} = a \times 10^{-10} \text{ cm}$,晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$,则 $\rho = \frac{243.5 \times 10^{30}}{a^3 \cdot N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,晶胞的质量为 $\frac{243.5}{N_A} \text{ g}$, Na_xWO_3 的相对分子质量为 243.5,则 $x = \frac{243.5 - 16 \times 3 - 184}{23} = 0.5$,C 正确;可见光的波长不同,颜色不同,由题意可知 Na_xWO_3 晶体因 x 变化形成空位而导致颜色各异,故空位数不同,吸收可见光波长不同,D 正确。

9. D 命题点 ▶ 晶胞结构的分析及相关计算,涉及化学式、晶体密度等

【解析】白球位于体心,晶胞中数目为 1,黑球位于顶角、棱心、体内,晶胞中数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 8 \times \frac{1}{4} + 2 = 5$,结合题意知,白球为 Sm、黑球为 Co,该物质化学式为 SmCo_5 ,A 正确;体心原子位于晶胞的中心,其分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,B 正确;每个晶胞中含有 1 个“ SmCo_5 ”,晶胞底面为菱形,晶胞体积为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$,则晶体密度 =

易错点

$$\frac{\frac{1}{N_A} \cdot (150 + 59 \times 5) \text{ g}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{890\sqrt{3}}{3N_A \times 10^{-22}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{C 正确; 原子 Q 的分}$$

数坐标为 $(0, \frac{1}{2}, 1)$,由体心原子向上底面作垂线,垂足为上底面面心,连接该面心与原子 Q、体心与原子 Q 可得直角三角形:



$\text{pm} = 50\sqrt{41} \text{ pm}$,D 错误。

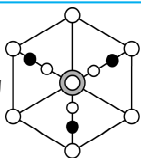
10. A 命题点 ▶ 晶胞结构分析及计算

【解析】由晶胞图可知,晶胞中 Ag 位于体心,B 位于顶点,C、N 位于体对角线上,沿晶胞体对角线方向投影,体对角线上的原子投影到中心(重叠),其余 6 个顶点原子分别投影到六元环的

关键点

顶点上,其他体内的 C、N 原子投影到对应顶点原子投影与体心

的连线上,则投影图为



,A 错误。Ag 位于体心,与

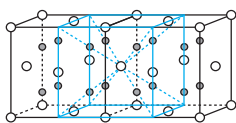
周围 4 个 N 原子成键,价层电子对数为 4,且与 4 个 N 原子形成正四面体,则 Ag 为 sp^3 杂化;由晶胞中成键情况知,共用顶点 B 原子的 8 个晶胞中,有 4 个晶胞中存在 1 个 C 原子与该 B 原子成键,即 B 原子的价层电子对数为 4,为 sp^3 杂化,B 正确。晶胞中 Ag 位于体心,晶体中 Ag 原子周围最近且距离相等的 Ag 原子在其相邻晶胞体心,该晶胞上、下、前、后、左、右各有 1 个相邻晶胞,故与 Ag 最近且距离相等的 Ag 有 6 个,C 正确。B 位于顶点,其个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,Ag、C、N 均位于晶胞内,个数分别为 1、4、4,故晶体化

学式为 $AgB(CN)_4$,根据 $\rho = \frac{m}{V}$ 知,晶胞边长 $a = \sqrt[3]{\frac{223}{dN_A}} \text{ cm} = \sqrt[3]{\frac{223}{dN_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,Ag 和 B 的最短距离是体对角线长的一半,为 $\frac{\sqrt{3}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{223}{dN_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,D 正确。

11. B 命题点 晶胞结构及有关计算,涉及均摊法、配位数等

要点图解

如图为晶胞 3 的平移情况:



【解析】结构 1 中,Co 在顶角及体内,共有 $4 \times \frac{1}{8} + 4 \times 1 = 4.5$ 个,S 在棱心和体心,共 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ 个,所以结构 1 钴硫化物的化学式为 Co_9S_8 ,A 正确;晶胞 2 中 S 位于棱心和体心,所以 S 与 S 的最短距离为面对角线长的一半,即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$,B 错误;晶胞 2 中,Li 占据 S 所构成的正四面体空隙,所以距 Li 最近的 S 有 4 个,C 正确;根据要点图解可知,晶胞 2 可以看作将晶胞 3 平移之后的结果,所以晶胞 2 和晶胞 3 表示同一晶体,D 正确。

12. B 命题点 晶胞结构分析、电流方向判断等

【解析】导电时,Ti 和 La 没有得失电子,化合价未发生变化,A 正确;设 1 个晶胞中含有的空位个数为 z ,根据晶胞结构可知,Li 或 La 或空位位于体心,个数和为 1,则有 $x+y+z=1$,根据化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 可得, $x+3y+4+(-2) \times 3=0$,若 $x=\frac{1}{3}$,解得 $y=\frac{5}{9}$, $z=\frac{1}{9}$,则 Li^+ 和空位的数目不相等,B 错误;根据晶胞结构可知,12 个氧原子位于棱心,与体心距离相等,均为面对角线长的一半,故与体心最邻近的氧原子个数为 12,C 正确; Li^+ 带正电荷, Li^+ 移动方向与电流方向相同,导电时空位移动方向与 Li^+ 迁移方向相反,即与电流方向相反,D 正确。

13. 101

命题点 晶胞结构分析及计算

【解析】根据晶体结构图可知大球有 4 个位于面上,2 个位于体内,个数为 $4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$,小球有 8 个位于顶角,1 个位于体心,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,则大球为氧原子,小球为金属原子, RuO_2 和 TiO_2 的晶体结构均可用题图丙表示,二者晶胞体积近似相等,根据 $\rho = \frac{2M}{V N_A}$ 可得 RuO_2 与 TiO_2 的密度之比等于二者摩尔质量之比,设 Ru 的相对原子质量为 a ,则有 $\frac{a+32}{48+32} = 1.66$,解得 $a \approx 101$ 。

14. (1) ①4 ② $v_2 : 4v_1$

(2) 空气中的 O_2 将 C 氧化为 CO , CO 与 SnO_2 发生气固反应,速率快

命题点 ▶ 晶体密度相关计算

【解析】(1) ①灰锡具有金刚石结构, 所以灰锡中每个 Sn 原子周围与它最近且距离相等的 Sn 原子有 4 个。②根据均摊法, 白锡晶胞中含 Sn 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 灰锡晶胞中含 Sn 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$, 白锡与灰锡晶体的密度之比为 $\frac{2M(\text{Sn})}{N_A v_1 \times 10^{-21}} : \frac{8M(\text{Sn})}{N_A v_2 \times 10^{-21}} = v_2 : 4v_1$ 。

15. (1) 4 (2) 四面体形 (3) bde

命题点 ▶ 晶胞结构分析

【解析】根据 LiOH 的晶胞结构及其 x 轴方向投影图可知, 在晶胞中 Li 位于 8 个顶点和上、下底面的 2 个面心, O 位于前、后、左、右 4 个侧面上, 晶体为层状结构。

(1) 晶体中与一个 O 紧邻的 Li 有 4 个, 与 1 个 Li 紧邻的 O 也有 4 个。

(2) 因 $\angle \text{O—Li—O} = 129^\circ$, 故一个 Li 与所有紧邻 O 形成的空间结构为四面体形而非正四面体形。

(3) 1 个晶胞中 1 个 O 与 3 个 Li、1 个 H 成键, 无孤电子对, 且

易错点

LiOH 晶体呈层状结构, 层间距较远, OH^- 间不能形成氢键; LiOH 为离子化合物, Li^+ 与 OH^- 间存在离子键, 不存在金属键; LiOH 晶体呈层状结构, 层间存在范德华力; OH^- 中 O—H 键属于极性共价键。综上, 选 bde。