

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 ▶ 分子间作用力、共价键等

【解析】冰为分子晶体，水分子之间通过氢键结合形成晶体，A 错误；金刚石为共价晶体，碳原子之间通过 C—C 形成空间网状结构，B 正确；CuSO₄ 溶液中加入过量浓氨水得到深蓝色溶液，使溶液呈深蓝色的粒子为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，Cu(OH)₂ 为蓝色沉淀，C 错误；碘单质中不含氢键，碘升华得到紫色碘蒸气，升华过程破坏了碘分子之间的范德华力，D 错误。

2. B 考查点 ▶ 化合物的结构与性质

【解析】来自宇宙射线的中子 (${}_0^1\text{n}$) 轰击 ${}^{14}_7\text{N}$ 产生 ${}^{14}_6\text{C}$ ，可得 ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$ ，A 正确；SiH₄ 中 Si 的化合价为 +4，CH₄ 中 C 的化合价为 -4，但 SiH₄ 中 H 为 -1 价，-1 价 H 具有很强的还原性，因此 SiH₄ 的还原性大于 CH₄，B 错误；原子半径：C < Si，键长：C—O < Si—O，键长越短，键能越大，高压下制得的 CO₂ 共价晶体硬度和熔、沸点均高于 SiO₂ 晶体，C 正确；Si 的原子半径较大，原子间形成的 σ 键较长，所以 p-p 轨道重叠程度很小，Si 原子间难形成 p-p π 键（双键），D 正确。

3. A 考查点 ▶ 共价晶体的性质及晶胞结构的分析

【解析】GaN、GaP、GaAs 的熔点高，且熔融状态均不导电，说明三者均为共价晶体，共价晶体的熔点与键能相关，原子半径：N < P < As，键长：Ga—N < Ga—P < Ga—As，键能：Ga—N > Ga—P > Ga—As，则熔点：GaN > GaP > GaAs，A 错误、B 正确；每个原子形成的 4 个共价键中有 1 个为配位键，N 提供孤电子对，Ga 提供空轨道，GaN 中所有原子的杂化方式均为 sp³，与同一 N 原子相连的 Ga 原子构成的空间结构为正四面体形，C、D 正确。

4. C 考查点 ▶ 同素异形体、晶胞有关计算、共价晶体

【解析】C₆₀、石墨均是由碳元素组成的单质，互为同素异形体，A 正确；1 个金刚石晶胞中有 8 个 C 原子位于顶点，6 个位于面心，4 个在体内，共含有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ 个 C 原子，B 正确；由石墨晶体的结构可知，1 个碳原子与周围 3 个碳原子成键，1 个 C—C 键被 2 个 C 原子共用，则属于 1 个碳原子的共价键数为 $\frac{3}{2}$ ，12 g 石墨晶体中含有 C—C 键的物质的量为 1.5 mol，C 错误；石墨晶体中既存在共价键，又存在分子间作用力，其熔融时两种作用力均被破坏，D 正确。

5. D 考查点 ▶ 共价晶体的性质、键角、配位键、晶体结构分析

【解析】晶体硼的硬度与金刚石相近，金刚石是共价晶体，所以晶体硼也属于共价晶体，A 正确；BH₄⁻ 的中心 B 原子的价层电子对数为 4，采取 sp³ 杂化，BH₄⁻ 的空间结构为正四面体形，所以 H—B—H 键角约为 109.5°，B 正确；在 H₃NBH₃ 中，N 提供孤电子对，B 提供空轨道形成配位键，C 正确；由“均摊法”可得 1 个晶胞（题图中实线部分）中含 B 原子的个数为 2，Mg 原子的个数为 $4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} = 1$ ，则 X 的化学式为 MgB₂，D 错误。

6.2

考查点 ▶ 利用均摊法计算晶胞中粒子数目

【解析】晶胞中,白球在体心和顶点,晶胞中白球数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,黑球在体内和上、下面,晶胞中黑球数目为 $4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$,根据晶体的化学式可知,1个晶胞中有4个O、2个Te。

刷提分

1. C 考查点 ▶ 混合型晶体结构的分析

【解析】黑磷晶体中只存在P—P,为非极性键,A正确;黑磷中每个P与3个P形成共价键,还有1个孤电子对,为 sp^3 杂化,B正确;白磷为分子晶体,黑磷结构与石墨类似,为混合型晶体,C错误;可利用均摊法得1mol黑磷晶体中有1.5mol P—P,D正确。

2. B 考查点 ▶ 分子晶体、晶胞有关计算、元素周期表、未成对电子数

【解析】Fe元素位于周期表的第Ⅷ族,A错误;基态 Fe^{3+} 的价层电子排布式为 $3d^5$,核外有5个未成对电子,B正确; $Fe(CO)_5$ 晶体的熔点为 $-20.5^\circ C$,沸点为 $103^\circ C$,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 考查点 ▶ 混合型晶体结构

【解析】石墨晶体是混合型晶体,A正确;在石墨晶体中,每个碳原子与周围3个碳原子形成三个 σ 键,而每个 σ 键被2个碳原子共用,则每个碳原子独有1.5个 σ 键,所以1mol石墨中含有1.5mol σ 键,B正确;石墨晶体中,层与层之间的作用力为范德华力,不存在化学键,C错误;从俯视图可以看出,每个 Li^+ 都位于1个平面正六边形的中心且该类六边形间不共用边角,即平均每6个C原子对应1个 Li^+ ,所以晶体中C与 Li^+ 的个数比是6:1,D正确。

4. D 考查点 ▶ 共价晶体结构及有关计算

【解析】立方BN的硬度仅次于金刚石,属于共价晶体,A正确;根据“均摊法”,该晶胞中位于顶点和面心的原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,位于晶胞内部的原子个数为4,则1个晶胞中含有4个B和4个N,B正确;根据晶胞结构可知,距离每个黑球最近的白球有4个,距离每个白球最近的黑球也有4个,C正确;立方BN中每个B形成4个B—N,则1mol立方BN中含有4mol共价键,D错误。

5. D 考查点 ▶ 晶胞有关计算、晶体与非晶体的区分、键能

【解析】I为晶态 SiO_2 、II为非晶态 SiO_2 ,用X射线衍射仪可以区分,A正确;观察二氧化硅晶体,最小环为12元环,由6个硅原子和6个氧原子构成,B正确;原子半径: $C > O$,键长: $Si-C > Si-O$,键能: $Si-C < Si-O$,C正确;1个碳化硅晶胞中含4个Si原子和4个C原子,碳化硅晶胞中碳硅键键长等于体对角线长的四分之一,所

易错点

以晶胞参数为 $\frac{4a}{\sqrt{3}}$ nm, SiC 晶体密度 $\rho = \frac{4 \times 40}{N_A \times \left(\frac{4a \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} \right)^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$\frac{15\sqrt{3}}{2a^3 N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 错误。

6. D 创新点 ▶ 模块融合: 化学能与物质稳定性之间的关系、常见分子晶体的结构

【解析】白磷分子为正四面体形结构, 每个顶点有 1 个 P 原子, P_4 分子中的 P—P—P 键角为 60° , A 错误; 白磷和红磷互为同素异形体, B 错误; 白磷为面心立方最密堆积, 配位数为 12, 白磷晶体中 1 个 P_4 分子周围有 12 个紧邻的 P_4 分子, C 错误; 从题中可知, 白磷转化为红磷放热, 说明相等质量的白磷能量高于红磷, 白磷和红磷在氧气中充分燃烧生成等量的 $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$, 白磷放出的能量更多, D 正确。

第 2 节 金属晶体与离子晶体

刷基础

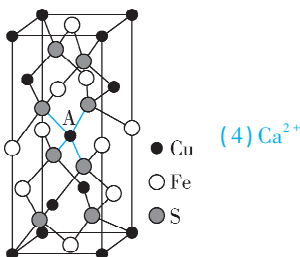
1. B 考查点 ▶ 物质的结构与性质

【解析】 BeCl_2 与 AlCl_3 的性质相似, 均属于共价化合物, A 错误; BeO 的晶胞如题图所示, 白球为 O^{2-} , 面心处的 O^{2-} 与该晶胞中的两个 Be^{2+} 相连, 则面心处的 O^{2-} 应连接两个晶胞, 故晶体中 O^{2-} 的配位数为 4, B 正确; 第 II A 族中 Mg 元素形成的氧化物为 MgO , 不能与冷水直接化合生成氢氧化镁, 且氢氧化镁不是强碱, C 错误; 在空气中加热蒸干 BeCl_2 和 MgCl_2 溶液, BeCl_2 会水解生成氢氧化铍, MgCl_2 会水解生成氢氧化镁, 因此不能得到 BeCl_2 和 MgCl_2 固体, D 错误。

2. D 考查点 ▶ 晶胞的有关计算、晶体类型的判断

【解析】从题干信息可知, 构成该尖晶石型晶体的微粒为 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 O^{2-} , 则该晶体为离子晶体, A 正确; 在晶胞结构中, Mg^{2+} 位于晶胞顶点、面心及 A 型小晶格体心, 共 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ 个, Al^{3+} 位于晶胞 B 型小晶格体内, 共 $4 \times 4 = 16$ 个, O^{2-} 位于晶胞 A 型小晶格及 B 型小晶格体内, 共 $4 \times 4 + 4 \times 4 = 32$ 个, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 O^{2-} 个数比为 $8:16:32 = 1:2:4$, 该物质的化学式为 MgAl_2O_4 , B 正确; 在 B 型小晶格内与 Mg^{2+} 等距且最近的 Al^{3+} 有 3 个, 在晶体中, 每个 Mg^{2+} 参与形成 4 个 B 型小晶格, 故距离 Mg^{2+} 等距且最近的 Al^{3+} 数为 12, C 正确; 在 A 型小晶格和 B 型小晶格内, Mg^{2+} 与 O^{2-} 之间最近的距离是小晶格体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 为 $\frac{\sqrt{3}a}{8} \text{ pm}$, D 错误。

3. (1) 4 (2) 12 (3) 4



(4) Ca^{2+}

(5) $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{238}{\rho N_A}} \times 10^7$

考查点 ▶ 晶胞有关计算

【解析】(1) 由 Cu_2Te 晶胞结构可知, 晶胞中黑球个数为 4, 白球个数为 $1+8\times\frac{1}{8}=2$, 结合晶体化学式可知, 黑球为 Cu, 白球为 Te, 以体心位置的 Te 为例, 等距且最近的 Cu 有 4 个, 故其配位数为 4。

(2) 以底面面心 Ag^+ 为研究对象, 与其最近且等距 (距离为面对角线长度的 $\frac{1}{2}$) 的 Ag^+ 在上层、同层、下层各有 4 个, 共 12 个。

(3) 晶胞中 Cu 有 8 个位于顶点、4 个位于侧面、1 个位于体心, 共有 $8\times\frac{1}{8}+4\times\frac{1}{2}+1=4$ 个。A 位置的 Cu 原子位于与其相邻的 4 个硫原子形成的正四面体的中心。

(4) 体心位置的金属离子配位数为 12 (12 条棱中心的 O^{2-} 与体心金属离子距离最近且相等), 顶点位置的金属离子配位数为 6 (距离最近且相等的 O^{2-} 在顶点位置的上、下、前、后、左、右), 由于 Ca^{2+} 的配位数 (12) 大于 Ti^{4+} 的配位数 (6), 因此处于晶胞体心的离子是 Ca^{2+} 。

(5) 由晶胞结构可知, 1 个晶胞中铁原子数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$, N

原子数为 1, 则晶胞的质量为 $\frac{(56\times 4+14)\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{N_A\text{ mol}^{-1}}=\frac{238}{N_A}\text{ g}$, 设晶胞

参数为 $a\text{ cm}$, $\rho\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}=\frac{238}{a^3 N_A}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 则 $a=\sqrt[3]{\frac{238}{\rho N_A}}$, 两个最近

的 Fe 原子间的距离为晶胞面对角线长的 $\frac{1}{2}$, 即为 $\frac{\sqrt{2}}{2}\times$

$$\sqrt[3]{\frac{238}{\rho N_A}}\text{ cm}=\frac{\sqrt{2}}{2}\times\sqrt[3]{\frac{238}{\rho N_A}}\times 10^7\text{ nm}。$$

刷提分

1. D 考点 ▶ 晶胞结构分析及相关计算

【解析】“●”位于立方体的顶点和面心, 个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$,

“○”位于立方体的体内, 个数为 8, 根据该晶体的化学式 Mg_2NiH_4 , 可知晶胞中“●”表示的是 Ni 原子, A 错误; 根据该晶体的化学式 Mg_2NiH_4 , 可知 1 mol Mg-Ni 合金吸收 2 mol H_2 后形成 Mg_2NiH_4 , B 错误; Mg_2NiH_4 晶体中不存在非极性共价键, C 错误; 掺杂 Al 原子会改变 Mg_2NiH_4 晶体中粒子间作用力, 减弱晶体稳定性, 有利于释氢, D 正确。

2. B 考点 ▶ 化学键、晶体结构、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, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 个数比为 1:1, 二者配位数相等, B 错误; 阴离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可看作 SO_4^{2-} 中一个氧原子被硫原子所替代, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的 VSEPR 模型名称与 PO_4^{3-} 、 ClO_4^- 相同, 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 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 含 4 个

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{该晶体的密度 } \rho = \frac{\frac{4M}{N_A}}{abc\times 10^{-21}}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = \frac{4M\times 10^{21}}{abc N_A}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3},$$

D 正确。

3. C 考查点 ▶ 晶胞的相关计算

【解析】Ti 元素的相对原子质量为 47.87,并非质量数,A 错误;根据晶胞结构图,晶体中与 Ti^{4+} 紧邻的 O^{2-} 有 6 个,B 错误;根据均摊法,晶胞中 Ti^{4+} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 、 Ba^{2+} 的个数为 1、 O^{2-} 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,钛酸钡的化学式为 BaTiO_3 ,根据原子守恒,X 的化学式为 TiO_2 ,C 正确;钛酸钡的密度约为 $\frac{137+48+16 \times 3}{(a \times 10^{-7})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{233}{(a \times 10^{-7})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D 错误。

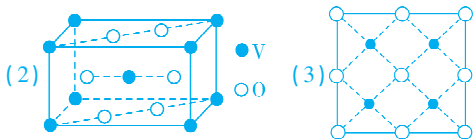
4. B 考查点 ▶ 晶体的结构及相关计算

【解析】根据“均摊法”,该晶胞中 K(位于顶点)的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 、Ca(位于体心)的个数为 1、B(位于面上)的个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$ 、C(位于面上)的个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$,则该晶体最简化学式为 KCaB_6C_6 ,A 正确;该晶体是一种高温超导材料,不可能属于分子晶体,B 错误;由晶胞结构可知,Ca 位于体心,B 位于面上,晶体中与 Ca 最近且等距离的 B 有 12 个,C 正确;C 位于面上,结合晶胞结构知 C 的价层电子对数为 4,C 原子采取 sp^3 杂化,D 正确。

5. D 考查点 ▶ 晶胞结构、晶胞的有关计算、第一电离能

【解析】根据均摊法,晶胞中 Mg 原子个数为 8,Fe 原子个数为 4,每个 Fe 原子周围有 6 个 H,该镁铁氢化物的化学式为 Mg_2FeH_6 ,A 错误;H 的第一电离能大于 Mg 和 Fe,B 错误;根据图示,该晶体中与 Fe 原子距离最近且等距的 Mg 原子有 8 个,C 错误;镁铁氢化物中氢的密度为 $\frac{6 \times 4}{(645 \times 10^{-10})^3 \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,标准状况下氢气的密度为 $\frac{2}{22.4 \times 10^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,镁铁氢化物中氢的密度是标准状况下的氢气密度的 $\frac{24 \times 22.4 \times 10^3}{2 N_A (645 \times 10^{-10})^3}$ 倍,D 正确。

6. (1) ① X 射线衍射仪 ② 7:12



(4) 八面体

考查点 ▶ 晶胞结构的测定、晶胞相关计算、平面投影图的分析、空间结构

【解析】(1) ①测定晶体结构最常用的仪器是 X 射线衍射仪;

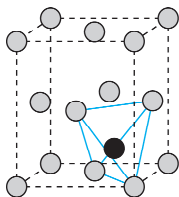
② $\alpha\text{-AgI}$ 晶胞中 AgI 的个数为 $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$, $\gamma\text{-AgI}$ 晶胞中 AgI 的

个数为 $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$, $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{M}{N_A} \times N(\text{AgI})}{V}$, 则 $V = \frac{M}{\rho N_A} \times N(\text{AgI})$, 则 $\alpha\text{-AgI}$ 与 $\gamma\text{-AgI}$ 晶胞的体积之比为 $\left(\frac{M}{6.0 \times N_A} \times 2 \right) : \left(\frac{M}{7.0 \times N_A} \times 4 \right) = 7:12$ 。

(2) 根据图乙可以算出晶胞中 V 的个数为 $1+8\times\frac{1}{8}=2$, 根据化学式 VO_2 可知, 一个晶胞中 O 的个数应为 4, 图乙中 O 的个数为 $2+2\times\frac{1}{2}=3$, 根据上下底面的对称性, 则上下底面各有 1 个 O, 此时满足晶胞特点, 且 O 的个数刚好为 4, 补充 O 原子后的晶胞图见答案。

(3) 观察题图丙可知, 晶胞在 z 轴的投影情况是 9 个 Zn 原子分别位于正方形的四个顶点上、四条边的中心和面心上, 4 个 O 原子分别位于面对角线离顶点 $\frac{1}{4}$ 处。

(4) 由题图丁可知, 题中形成的空间结构为八面体。



7. (1) Mg_2FeH_2 (2) 1:1 (3) $2x$

(4) 四面体空隙 电负性: $\text{O} > \text{N}$, 电负性差值: $\text{Zn}-\text{O} > \text{Zn}-\text{N}$, 所以 $\text{Zn}-\text{O}$ 中离子键百分数较大

考查点 ▶ 晶体化学式、含有氧空位的相关晶胞计算、多面体结构绘制等

【解析】(1) 在晶胞中, Fe 原子位于顶点和面心, 1 个晶胞中 Fe 的个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$, Mg 原子在晶胞体内, Mg 的个数为 8, 铁镁合金的化学式为 Mg_2Fe , 储氢时, H_2 分子占据晶胞中体心和棱心位置, 1 个晶胞中可以储存的 H_2 的个数为 $1+12\times\frac{1}{4}=4$, 则储氢后晶体的化学式为 Mg_2FeH_2 。

(2) CeO_{2-x} 晶胞中 Ce(Ⅲ) 和 Ce(Ⅳ) 的个数和为 4, O^{2-} 个数为 7, 设 Ce(Ⅲ) 与 Ce(Ⅳ) 的数目分别是 a, b , 则 $a+b=4$ (原子守恒)、 $3a+4b+7\times(-2)=0$ (化合物中各元素正、负化合价的代数和为 0), 解得 $a=b=2$, 即 CeO_{2-x} 中 Ce(Ⅲ) 与 Ce(Ⅳ) 的数目之比为 1:1。

关键点

(3) 高温下, CeO_2 失去氧形成氧空位, 根据得失电子守恒可知, 每失去 $x \text{ mol O}^{2-}$, 理论上有 $2x \text{ mol Ce}^{4+}$ 转化为 Ce^{3+} ; CeO_2 晶体中, 每个 O 原子周围紧邻的四个 Ce^{4+} 组成一个正四面体 (O^{2-} 与 Ce^{4+} 的距离为体对角线长的 $\frac{1}{4}$)。

关键点

(4) 由晶胞结构图可知, O^{2-} 周围有 4 个 Zn^{2+} , 即 O^{2-} 位于 Zn^{2+} 构成的正四面体空隙中; 由于电负性: $\text{O} > \text{N}$, 则电负性差值: $\text{Zn}-\text{O} > \text{Zn}-\text{N}$, 故 $\text{Zn}-\text{N}$ 中离子键百分数较小, $\text{Zn}-\text{O}$ 中离子键百分数较大。

突破 8 晶胞结构的分析及相关计算

刷 难关

1. B 考查点 ▶ 晶胞结构的分析

【解析】 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 N 原子提供孤电子对, 与 Cu^{2+} 形成配位键后 N 原子上无孤电子对, 则 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角会变大, A 错误; 以上底面面心的 O^{2-} 为研究对象, 与之距离最近且相等的 4 个 Bi^{3+}

分别位于上方晶胞的前、后面和该晶胞的左、右面, B 正确;
 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ 中阴离子 AsO_3^{3-} 中心 As 原子的价层电子对数为 4,
关键点
 孤电子对数为 1, VSEPR 模型为四面体形, 空间结构应为三角锥形, C 错误; 白磷与红磷均为磷单质, 互为同素异形体, D 错误。

2. B 考查点 ▶ 多面体空隙、晶胞空位结构的形成及应用

【解析】 Ti^{4+} 周围有 6 个 O^{2-} 与其最近且相等, Ti^{4+} 位于 O^{2-} 形成的正八面体空隙中, A 正确; 根据“均摊法”, 1 个晶胞中含 $\text{Ti}^{4+}: 8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个, 含 $\text{O}^{2-}: 12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个, 含 La^{3+} 、 Li^+ 和空位共 1 个, 若 $x = 0.25$, 则 La^{3+} 和空位共 0.75 个, 设晶胞中 La^{3+} 为 a 个, 空位为 b 个, $a + b = 0.75$, 结合化合物中元素正、负化合价代数和为 0 得 $(+1) \times 0.25 + (+3) \times a + (+4) \times 1 + (-2) \times 3 = 0$, 解得 $a = \frac{7}{12}$, 则 $b = \frac{1}{6}$, Li^+ 与空位数目之比为 3:2, B 错误; Ti^{4+} 位于顶点, O^{2-} 位于棱心,

La^{3+} 或 Li^+ 或空位位于体心, 沿体对角线的投影图为



正确; 导电时 Li^+ 移动方向与电流方向相同, 则空位移动方向与电
关键点
 流方向相反, D 正确。

3. C 考查点 ▶ 晶胞结构的分析及相关计算

【解析】 Pb 是 82 号元素, 与 C 同主族, 位于第六周期第 IV A 族, 基态 Pb 原子价层电子排布为 $6s^2 6p^2$, 基态 Pb^{2+} 的价层电子排布式是 $6s^2$, A 正确; 有机碱离子 CH_3NH_3^+ 中氮原子形成 4 个 σ 键, 且无孤电子对, 杂化类型为 sp^3 , B 正确; 与体心的 Pb^{2+} 最近且等距的 I^- 位于晶胞的面心, 共 6 个, CH_3NH_3^+ 位于顶点, 与其最近且等距的 I^- 位于所在面的面心, 共 $8 \times \frac{3}{2} = 12$ 个, 则分别与 Pb^{2+} 和 CH_3NH_3^+ 配位的 I^- 的个数比为 1:2, C 错误; 一个晶胞的质量为 $\frac{(1 \times 207 + 3 \times 127 + 1 \times 32) \text{ g}}{N_A} = \frac{620 \text{ g}}{N_A}$, 体积为 $a^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 晶体密度为 $\frac{620}{a^3 \times N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

4. B 考查点 ▶ 晶体密度计算、晶胞结构、杂化方式

【解析】 AlH_4^- 中心原子 Al 价层电子对数: $4 + \frac{1}{2}(3 + 1 - 4 \times 1) = 4$, Al 的杂化方式为 sp^3 杂化, A 正确; 观察晶胞体心的 AlH_4^- , 可以看出与 AlH_4^- 紧邻且等距的 Na^+ 有 8 个, B 错误; Na^+ 个数为 $6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$, Na^+ 个数与 AlH_4^- 个数相等, 晶胞质量为 $\frac{23 \times 4 + 31 \times 4}{N_A} \text{ g}$, 晶胞体积为 $(a \times 10^{-7})^2 \times 2a \times 10^{-7} \text{ cm}^3 = 2a^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 则晶体密度: $\frac{1.08 \times 10^{23}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C 正确; 若 NaAlH_4 晶胞上、下面心处的 Na^+ 被 Li^+ 取代, 晶胞中 Li^+ 个数为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$, 得到的晶体的化学式为 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{AlH}_4)_4$, D 正确。

5. C 考查点 ▶ 晶胞结构的分析及相关计算


【解析】 根据题意及图示, 可以得出每个晶胞中 Ca^{2+} 个数为 $2 + 4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} = 3$, 阴离子团个数为 $2 + 2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{6} = 3$, 则其化学式为

CaCN_2 , A 正确;该晶胞应该为六方最密堆积,以 120° 的顶点上 Ca^{2+} 为研究对象,离其最近的阴离子团 (CN_2^{2-}),上下两层各有 3 个,故 Ca^{2+} 的配位数为 6,该晶体的化学式为 CaCN_2 ,故 CN_2^{2-} 的配位数为 6, B 正确、C 错误; CN_2^{2-} 与 CO_2 互为等电子体,其结构相同, CO_2 中 C 原子采用 sp 杂化, CO_2 为直线形结构,故 CN_2^{2-} 为直线形结构, D 正确。


关键点

6. C 考查点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大,则电负性:

$\text{Br} > \text{Se}$, A 正确;由晶胞结构可知,1 个晶胞中, K 有 8 个,  有

$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个,则 X 的化学式为 K_2SeBr_6 , B 正确;根据图甲,

与  等距且最近的 K 有 8 个, C 错误;设晶胞参数为 $a \text{ nm}$, 得

到 $\frac{M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \times 4$
到 $\frac{M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3} = \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 解得 $a = \sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A \rho}} \times 10^7$, X 中相邻 K

之间的最短距离为晶胞参数的一半,即 $\frac{1}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4M_r}{N_A \rho}} \times 10^7 \text{ nm}$, D 正确。

7. B 突破点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】Sc、Sn、V 的基态原子价层电子排布式分别为 $3d^1 4s^2$ 、 $5s^2 5p^2$ 、 $3d^3 4s^2$, 故 Sc、Sn、V 三种元素的基态原子所含的价层电子个数大小顺序为 $\text{V} > \text{Sn} > \text{Sc}$, A 正确;由题图甲可知, Sc 位于 8 个顶点, 且 $a < c$, 故与 Sc 距离最近的 Sc 原子数为 4, B 错误;由题

图甲可知,一个晶胞中含有 Sc 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Sn 的个数为

$8 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 6$, V 的个数为 $8 \times \frac{1}{2} + 2 = 6$, 则该晶体的化学式

为 ScV_6Sn_6 , C 正确;由 C 项分析可知,该晶体的化学式为 ScV_6Sn_6 , 一个晶胞含有一个“ ScV_6Sn_6 ”结构单元,该晶体的空间

占有率为 $\frac{\frac{4}{3}\pi r_1^3 + 6 \times \frac{4}{3}\pi r_2^3 + 6 \times \frac{4}{3}\pi r_3^3}{a^2 c} \times 100\% =$

$\frac{4\pi r_1^3 + 24\pi r_2^3 + 24\pi r_3^3}{3a^2 c} \times 100\%$, D 正确。

8. (1) $\frac{288}{a^3 N_A}$ (2) $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{324}{\rho N_A}} \times 10^{10}$

考查点 ▶ 晶体的相关计算

【解析】(1) 据“均摊法”可知,晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个黑球、4 个

白球,结合化学式可知,黑球为氧、白球为铜,则晶体密度为 $\frac{288}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(2) 题图乙闪锌矿型晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 设晶胞棱长为 $a \text{ pm}$,

根据“均摊法”,晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 O^{2-} 、4 个 Zn^{2+} , 则晶

体密度 $= \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times (65 + 16)}{a^3} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{324}{a^3 N_A} \times 10^{30}$

$g \cdot \text{cm}^{-3}$, $a = \sqrt[3]{\frac{324}{\rho N_A}} \times 10^{10}$, Zn^{2+} 与 O^{2-} 的最近距离为晶胞体对角线长的四分之一, 为 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{324}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

9. (1) 正方形 (2) $\frac{7}{16}$ $\frac{1}{8}$ (3) 0.75

考查点 ▶ 晶胞结构的分析及相关计算

【解析】(1) 二碳化钕 (NdC_2) 的晶胞结构与氯化钠相似, 但由于哑铃形 C_2^{2-} 的存在, 使晶胞沿同一个方向拉长, 所以二碳化钕晶体中 1 个 C_2^{2-} (以体心 C_2^{2-} 为例) 周围距离最近且相等的 Nd^{2+} 有 4 个 (分别在 4 个侧面的面心), 围成的几何图形为正方形。

(2) 由图乙可知, 在 MoO_2 晶胞中, Mo 原子位于顶点 (8 个)、面上 (4 个) 和体心 (1 个), O 原子位于面上 (8 个)、棱上 (8 个) 以及晶胞内 (2 个), 因此 1 个 MoO_2 晶胞中含有的 Mo 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, O 原子个数为 $8 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{4} + 2 = 8$, 进行 N 掺杂后, 棱上和晶胞内分别有 1 个 O 原子变成氧空位, 面上有 1 个 O

原子被 N 原子替代, 则掺杂后晶胞中 N 原子个数为 $\frac{1}{2}$, O 原子个

数为 $8 - 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{4} = \frac{25}{4}$, 将 Mo 原子数定为 1 可得, O 原子数为

$\frac{25}{16}$, N 原子数为 $\frac{1}{8}$, 即 $2 - x = \frac{25}{16}$, $y = \frac{1}{8}$, $x = \frac{7}{16}$ 。

(3) 由晶胞结构可知, 每个 LiFePO_4 晶胞中含有 LiFePO_4 的单元数为 4。电池充电时, LiFePO_4 脱出 Li^+ 形成 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, 由图丁

可知晶胞内 Li^+ 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 此时化学式为 $\text{Li}_{0.25}\text{FePO}_4$, 则

$x = 1 - 0.25 = 0.75$ 。

全章真题训练

刷真题

1. 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。

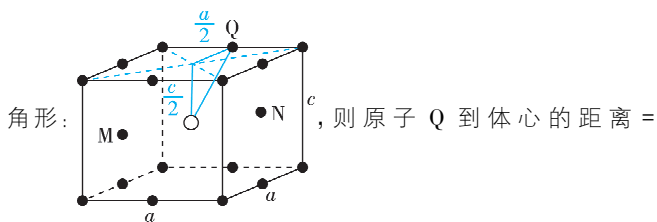
2. D 命题点 ▶ 晶胞结构的分析及相关计算, 涉及化学式、晶体密度等

【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 $\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$, 则晶体密度 =

易错点

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

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: $\sqrt{250^2 + 200^2} \text{ pm} = 50 \sqrt{41} \text{ pm}$, D 错误。

3. D 命题点 ▶ 晶体的结构和性质, 涉及晶体类型、配位键、热稳定性等

【解析】由题图可知, $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 晶体是层状结构, 层内 Fe^{2+} 与

易错点

NH_3 间形成配位键, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 与 Cl^- 间形成离子键, 层间 NH_3 分子间形成氢键, 属于混合晶体, 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: $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, C 正确; $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 中 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 半径大于 Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 与 Cl^- 之间的离子键弱于 Fe^{2+} 与 Cl^- 之间的离子键, 则 $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 热稳定性小于 FeCl_2 , D 错误。

4. C 命题点 ▶ 晶胞结构分析及计算、配位数、原子核间距

【解析】晶胞 I 中 Au 原子位于晶胞内部, Cu 原子位于顶点, 由 “均摊法” 可知晶胞 I 中 Au 原子数为 1, Cu 原子数为 1, Au 与 Cu 原子个数比为 1:1, 所以 Au 的质量分数 = $\frac{197}{64+197} \times 100\% \approx 75\%$,

已知纯金为 24K, 所以 75% 的黄金为 18K, A 不符合题意; 由于晶胞 II 是面心立方晶胞, Au 位于晶胞的顶点, Cu 位于晶胞的面心, 所以 Au 的配位数是 12, B 不符合题意; III 中 Au 与 Cu 之间和 Au 与 Au 之间的最小核间距均为面对角线长的一半, 最小核间距: $\text{Au}-\text{Cu} = \text{Au}-\text{Au}$, C 符合题意; 根据 “均摊法” 可计算, 晶胞 II 中 Au 位于晶胞的顶点 (8 个), Cu 位于晶胞的面心 (6 个), 所以 Au

与 Cu 原子个数比 $= \left(8 \times \frac{1}{8}\right) : \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 1 : 3$, 晶胞 III 中 Au 位于晶胞的面心 (6 个), Cu 位于晶胞的顶点 (8 个), 所以 Au 与 Cu 原子个数比 $= \left(6 \times \frac{1}{2}\right) : \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 3 : 1$, D 不符合题意。

5. D 命题点 ▶ 氧化还原反应、晶胞计算、空间结构等

【解析】合成反应中, H 元素化合价由 -1 价升高为 0 价, C 元素化合价由 0 价升高为 +4 价, LiH 和 C 作还原剂, A 正确; 由晶胞结构可知, Li^+ 位于面上, 数目为 $\frac{1}{2} \times 8 = 4$, B 正确; 以体心 CN_2^{2-} 为例, 周围与它最近且距离相等的 Li^+ 有 8 个, C 正确; CN_2^{2-} 与 CO_2 互为等电子体, 中心原子 C 的杂化方式相同, 都为 sp 杂化, 空间构型为直线形, D 错误。

6. 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, La 或 Li 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。

7. D 命题点 ▶ 晶胞结构分析, 涉及配位数、晶体密度、分数坐标等

【解析】由题给晶胞图可知, 与 Nb 距离最近且相等的 O 有 4 个, 故其配位数为 4, A 错误; 在晶胞中, 两个不同原子间的键长是指它们之间的最短距离, 在立方晶胞中, Nb 位于面心, 到棱心氧原子的距离为 $\frac{a}{2}$ nm, B 错误; 根据均摊法, 该晶胞中 O 位于棱心, 共有 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个, Nb 位于面心, 共有 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, 则晶体密度 $\rho = \frac{3 \times (93+16)}{N_A \times a^3 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C 错误; P 原子的分数坐标为 (0, 0, 0), 以 P 原子为原点、以晶胞参数为单位长度建立题图所示坐标系, Q 原子的分数坐标为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, D 正确。

8. B 命题点 ▶ 晶胞相关计算、离子化合物配位数等

【解析】由题图可知, 每一个 H^- 与三个 Mg^{2+} 紧邻, H^- 的配位数为 3, A 错误; Mg^{2+} 位于晶胞顶点和体心, 该晶胞中 Mg^{2+} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, B 正确; 晶胞中 MgH_2 个数为 2, 晶胞质量为 $\frac{2M}{N_A}$ g, 晶胞的体积为 $a^2 c \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 晶体的密度为 $\frac{2 \times 10^{21} M}{N_A \cdot a^2 c} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C 错误; Mg^{2+} (i) 在晶胞的顶点, Mg^{2+} (ii) 在晶胞的体心, 根据勾股定理, Mg^{2+}

(i) 与 Mg^{2+} (ii) 之间的距离等于晶胞体对角线长度的一半, 为 $\frac{1}{2} \times$

$$\sqrt{a^2+a^2+c^2} \text{ nm} = \frac{\sqrt{2a^2+c^2}}{2} \text{ nm}, \text{D 错误。}$$

9. (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 ▶ 物质结构与性质, 涉及晶胞结构分析、晶体密度相关计算等

【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 $8 \times$

$$\frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8, \text{白锡与灰锡晶体的密度之比为 } \frac{2M(\text{Sn})}{N_A v_1 \times 10^{-21}} :$$

$$\frac{8M(\text{Sn})}{N_A v_2 \times 10^{-21}} = v_2 : 4v_1。$$

10. 2:1

命题点 ▶ 晶胞的有关计算

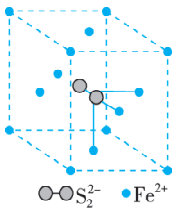
【解析】晶胞中有 4 个 Fe 原子位于晶胞体对角线上, 有 8 个 Fe

原子在面上, 因此 1 个晶胞中含有 Fe 原子的数目是 $4 + 8 \times \frac{1}{2} =$

8, 有 8 个 Bi 原子在面上, 因此 1 个晶胞中含有 Bi 原子的数目

是 $8 \times \frac{1}{2} = 4$, 则 $N(\text{Fe}) : N(\text{Bi}) = 8 : 4 = 2 : 1$ 。

11. 4



命题点 ▶ 根据结构图分析晶胞中微粒的数目及绘制微粒的连接方式

【解析】1 个 NaCl 晶胞中含有 4 个 Na^+ 、4 个 Cl^- , 而 FeS_2 的一种晶体与 NaCl 晶体结构相似, 所以该 FeS_2 晶体的一个晶胞中含有 4 个 S_2^{2-} 。 FeS_2 晶胞中每个 S 与 3 个 Fe^{2+} 紧邻且 Fe 与 S 间距相等, S_2^{2-} 中 S—S 键位于晶胞体对角线上, 则 S 原子与 S—S 键所在体对角线距离最近的顶点相邻的 3 个面的面心上的 Fe^{2+} 紧邻。