

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. D 考查点 ▶ 晶体类型判断

【解析】CsCl 和 KCl 都是离子化合物,均属于离子晶体,A 不符合题意;Cu 和 Ag 都是金属单质,均属于金属晶体,B 不符合题意;硫(S_8)和白磷(P_4)固体均由分子构成,均属于分子晶体,C 不符合

题意;金刚砂(SiC)属于共价晶体,干冰由 CO_2 分子构成,属于分子晶体,D 符合题意。

知识归纳

(1) 常见分子晶体的物质类别与实例

物质类别	实例
所有非金属氢化物	H_2O 、 NH_3 、 CH_4 等
部分非金属单质	卤素单质(X_2)、 O_2 、 N_2 、白磷(P_4)、硫(S_8) 等
部分非金属氧化物	CO_2 、 SO_2 、 SO_3 等
稀有气体	He、Ne 等
几乎所有的酸	HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_2SiO_3 等
绝大多数有机物	苯、乙醇、乙酸乙酯等

(2) 常见共价晶体的物质类别与实例

物质类别	实例
某些单质	晶体硼、晶体硅、晶体锗、金刚石等
某些非金属化合物	碳化硅(SiC)、氮化硅(Si_3N_4)、氮化硼(BN) 等

2. C 考查点 ▶ 晶体间作用力与晶体的性质

【解析】 N_2 和 N_3 、 N_4 都是由分子构成的物质,固态时属于分子晶体,A 正确;金刚石和 SiC 均是共价晶体且结构相似,原子半径:

碳<硅,则金刚石中共价键键长比碳化硅中小,金刚石中共价键键能更大,故金刚石的熔点高于 SiC,B 正确;石墨为层状结构,相邻碳原子平面之间相隔较远,电子不能从一个平面跳跃到另一个平面,所有未杂化的 p 轨道重叠使电子在整个碳原子平面中运动,石墨的导电性只能沿石墨平面的方向,C 错误;氮原子电负性较大,氨分子间能形成氢键,导致氨气易液化,D 正确。

易错警示

对分子晶体和共价晶体的认识误区

(1) 共价晶体是一个三维的共价键网状结构,是一个“巨分子”,没有小分子存在,理论上可以无限延伸;而分子晶体中存在真实的分子,分子内是封闭的结构,不能与其他分子中的原子形成化学键。

(2) 共价晶体的化学式不表示实际组成,只表示组成原子的个数比,如 SiO_2 只是表示晶体中 Si 与 O 的原子个数比为 1:2;而分子晶体的化学式表示真实的组成。

(3) 由原子构成的晶体不一定是共价晶体,如稀有气体分子构成的晶体属于分子晶体。

3. C 考查点 有机高分子、分子晶体与共价晶体

【解析】豆浆为蛋白质胶体,盐卤点豆腐与胶体的聚沉有关,A 正确;碳化硅与金刚石具有类似结构,碳化硅属于共价晶体,熔点

关键点

高,可用作耐高温结构材料,B 正确;干冰升华吸热,在工业上广

易错点

泛用作制冷剂,与其晶胞的空间利用率无关,C 错误;网状高分子

关键点

具有热固性,可用于制造轮胎,D 正确。

知识归纳

分子晶体的物理性质

物理性质	原因
一般熔、沸点较低,硬度较小,易挥发,易升华	分子间作用力较弱
固态和熔融态一般不导电,但有的在水溶液中能导电	固态和熔融态时,物质中没有可自由移动的带电粒子
非极性溶质一般能溶于非极性溶剂;极性溶质一般能溶于极性溶剂	分子晶体的溶解性一般满足“相似相溶”规律

4. D 考查点 共价晶体结构分析

【解析】As 为 33 号元素,原子核外有 33 个电子,基态砷原子核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^3$,因此有 3 个未成对电子,A 正确;根据均摊法,晶胞中 Ga 原子的个数为 4,As 原子的个数为 $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$,所以化学式为 GaAs ,B 正确;砷化镓晶体中与 As

原子最近且等距的镓原子个数是 4,则配位数为 4,C 正确;假设晶胞参数为 $a \text{ pm}$,由晶胞结构可知,晶胞中 x 与 y 原子的距离为

体对角线长度的 $\frac{1}{4}$,即 $\frac{\sqrt{3}a}{4} \text{ pm}$,晶胞中 As 和 Ga 的原子个数均是

4,则 $d = \frac{\frac{4M}{N_A}}{a^3} \times 10^{30} = \frac{4 \times (70+75)}{a^3 N_A} \times 10^{30}$, $a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 145}{d N_A}} \times 10^{10}$,代入可得距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 145}{d N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$,D 错误。

5. D 考查点 分子晶体晶胞分析

【解析】干冰晶体只存在通过分子间作用力结合的 CO_2 分子,属于分子晶体,A 正确;由沿 AB 连线方向的投影图可知,晶胞绕该线旋转 120° 可与旋转前重合,B 正确;以顶点的 CO_2 分子为研究对象,其周围最近的 CO_2 分子位于与之相邻的 3 个面的面心,顶点的 CO_2 分子被 8 个晶胞共用,面心的 CO_2 分子被 2 个晶胞共用,则 1 个 CO_2 分子周围有 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$ 个紧邻分子,C 正确;根

据均摊法, CO_2 分子位于顶点和面心, 每个晶胞含有 CO_2 分子的个数是 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则晶胞质量是 $\frac{4 \times 44}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} = \frac{176}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$, 晶胞体积为 $a^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 则晶体密度约为 $\frac{176}{a^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 错误。

6. D 考查点 ▶ 分子结构、分子晶体晶胞分析、反应热

【解析】白磷分子为正四面体形结构, 每个顶点是 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; 白磷晶体采用面心立方堆积, 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 $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ 时, 白磷放出的热量更多, D 正确。

刷 提分

1. B 考查点 ▶ 物质结构与性质对应关系

【解析】 AlF_3 为离子晶体, AlCl_3 为分子晶体, 一般情况下, 离子晶体的熔点高于分子晶体的熔点, 故 AlF_3 的熔点远高于 AlCl_3 , A 正确; NH_3 、 H_2S 与水均为极性分子, 根据“相似相溶”原理可知 NH_3 、 H_2S 均易溶于水, 但 NH_3 分子可与水分子形成分子间氢键, 故溶解度: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S}$, 与分子立体结构无关, B 错误; N 的电负性小于 O, 因此 N 更容易提供孤电子对, 与 Cu^{2+} 形成更稳定的配位键, 故稳定性: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, C 正确; 水晶柱面上的固态石蜡在不同方向熔化快慢不同, 是因为原子有序排列形成晶体, 晶体具有各向异性, D 正确。

2. C 考查点 ▶ 共价晶体晶胞分析

【解析】由晶胞结构可知 Sn 原子有 8 个位于顶点, 有 6 个位于面心, 有 4 个位于体内, 则一个灰锡晶胞中含有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ 个 Sn 原子, A 正确; 灰锡与金刚石的晶体类型相同, 即灰锡也为共价晶体, Sn 原子半径大于 C, C—C 的键长比 Sn—Sn 的键长短, C—C 的键能大, 因此金刚石熔点高于灰锡, B 正确; 由晶胞结构可知, 该晶胞体对角线长等于 Sn—Sn 的键长的 4 倍, 则晶胞参数为 $\frac{4\sqrt{3}a}{3} \text{ pm}$, C 错误; 以体内 Sn 原子为观察对象, 每个 Sn 原子周围与它距离最近的 Sn 原子有 4 个, D 正确。

3. B 考查点 ▶ 共价晶体的物理性质和结构、晶胞的有关计算

【解析】六方氮化硼是通常存在的稳定相, 相对于立方氮化硼能量更低, 则六方氮化硼转化为立方氮化硼是吸热反应, A 正确; 六方氮化硼与石墨相似, 具有层状结构, 则六方氮化硼中 B 原子的杂化方式是 sp^2 , 立方氮化硼结构与金刚石相似, B 原子的杂化方式是 sp^3 , B 错误; 由晶胞结构可知, 立方氮化硼晶胞中 B 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, N 原子的个数为 4, 晶胞棱长为 361.5 pm, 则晶体密度是 $\frac{4 \times 25}{N_A \times (361.5 \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C 正确; 立方砷化镓晶体与立方氮化硼晶体均为共价晶体, N—B 的键长比 Ga—As 的短, N—B 键能更大, 因此两种晶体中熔点较高的是立方氮化硼晶体, D 正确。

4. (1) ③④①②⑥⑤

(2) ①BC ②>

考查点 ▶ 晶体结构分析

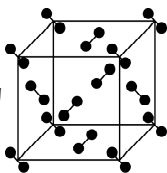
【解析】(1) 题给晶体中属于共价晶体的有①③④、属于离子晶体

的有②、属于分子晶体的有⑤⑥。一般来说,共价晶体的熔点>离子晶体的熔点>分子晶体的熔点,对于共价晶体,原子半径越大,键长越长,键能越小,熔点越低,键长:Si—Si>Si—C>C—C,键能:Si—Si<Si—C<C—C,故熔点:金刚石>碳化硅>晶体硅;分子晶体中有分子间氢键的熔点较高,所以熔点:冰>干冰,故熔点由高到低的顺序是③④①②⑥⑤。

(2) ①非金属性越强,该元素的电负性就越大,非金属性:O>N>H,所以元素的电负性:O>N>H,根据 B_2H_6 具有还原性,可知 B_2H_6 中 H 元素显-1 价,非金属性:H>B,所以四种元素的电负性大小顺序:O>N>H>B, A 错误;乙硼烷水解产生 H_3BO_3 、 H_2 ,反应的化学方程式为 $B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2 \uparrow$, B 正确;氨硼烷分子中 N 原子上有孤电子对, B 原子上有空轨道, B 原子提供空轨道,与 N 原子的孤电子对形成配位键, C 正确; $NaBH_4$ 晶体是离子晶体,阳离子与阴离子之间存在离子键,在阴离子中存在共价键、配位键,但由于 B 元素的电负性不大,不能形成氢键, D 错误。② BF_3 中 B 原子价层电子对数是 3,分子结构是平面三角形, F—B—F 的键角是 120° ;在 $NH_3 \cdot BF_3$ 中 N 与 B 原子形成配位键,该物质分子中 B 原子价层电子对数是 4, F—B—F 的键角约为 $109^\circ 28'$,故 F—B—F 的键角: $BF_3 > NH_3 \cdot BF_3$ 。

5. D 创新点 ▶ 考查角度创新:以晶胞三视图考查晶胞结构分析

【解析】由题给三视图和题目中“晶胞体心位置无微粒占据”可知,



X_2 晶体的晶胞结构为 X_2 分子处于晶胞的 8

个顶点和 6 个面心,为面心立方晶胞,据此分析。该晶体由 X_2

关键点

分子构成,所以该晶体为分子晶体,分子间存在范德华力, X_2 分子内存在共价键, A 正确;由晶胞三视图可知, X_2 在晶胞中有 2 种取向, B 正确; X_2 的晶胞为面心立方晶胞,以顶点 X_2 分子为研究对象,与之最近且等距的 X_2 位于与其相邻的面的面心位置,则 X_2 的配位数为 12, C 正确;1 个该晶胞含有的分子数目为 $8 \times$

$\frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,所以晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{M}{N_A} \times 4}{a^3 \text{ cm}^3} = \frac{4M}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 错误。

第 2 节 金属晶体与离子晶体

刷基础

1. A 考查点 ▶ 晶体与非晶体判断方法、晶体中粒子与作用力

【解析】区分晶体和非晶体的方法有多种,但最可靠的方法是 X 射线衍射实验,①正确;配离子 $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ 中只含有共价键、配位键,没有离子键,②错误;因为晶体呈现自范性的条件之一就是晶体生长的速率要适当,同一物质熔融态缓慢冷却呈现晶体外形,冷却速率过快是无晶体外形的,所以同一物质既可以形成晶态也可以形成非晶态,③正确;含有配位键的化合物不一定是配合物,如 CO 、 NH_4Cl 等有配位键,但不属于配合物,④错误;

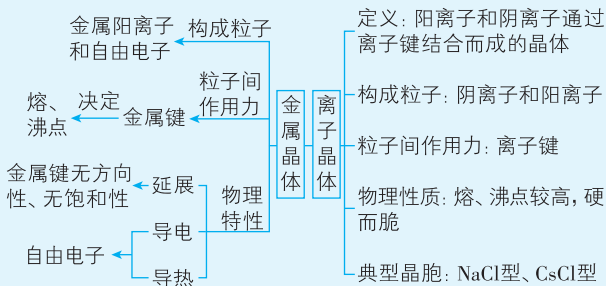
易错点

含有阳离子的物质不一定有阴离子,如金属晶体和等离子体含

易错点

有阳离子而无阴离子,⑤错误;金属键是一种既无方向性也无饱和性的化学键,主要存在于金属晶体中,石墨及某些金属配合物中也存在金属键,⑥正确。故选 A。

知识归纳



2. A 考查点 ▶ 离子晶体的结构与性质

【解析】 LiPF_6 和 LiF 中的阳离子均为 Li^+ , 阴离子分别是 PF_6^- 和 F^- , 故阴、阳离子的电荷数相同, 而 PF_6^- 半径更大, 则 LiPF_6 中阴、阳离子间平均距离更大, LiPF_6 熔点更低, A 正确; Cs 与 F 的电负性差值大于 K 与 I 的, 则 CsF 中离子键的成分百分数高于 KI , B 错误; MgO 中的离子所带电荷数高于 NaCl , 半径: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^- > \text{O}^{2-}$, 则阴、阳离子间距离: $\text{NaCl} > \text{MgO}$, 熔点: $\text{MgO} > \text{NaCl}$, $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{s})$ 放出的热量更少, 则 ΔH 更大, C 错误; 由于乙基为推电子基团, 则 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 的碱性强于 NH_3 , 因此常

关键点

温下等浓度的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ 与 NH_4NO_3 水溶液的 pH: 前者大于后者, D 错误。

3. C 考查点 ▶ 金属晶体结构分析

【解析】 由晶胞结构可知, 晶胞中 Fe 与 Mg 的最短距离为晶胞体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 晶胞参数为 $a \text{ pm}$, 则晶胞中 Fe 与 Mg 的最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a \text{ pm}$, A 正确; 由晶胞结构可知, Mg 原子位于与其相连的 4 个 Fe 原子构成的正四面体空隙中, B 正确; 铁原子位于顶点和面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 8 个 Mg 位于晶胞内部, 则晶体密度

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A V} = \frac{4 \times 56 + 8 \times 24}{N_A \cdot (a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \cdot 16 \times 10^{32}}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

则 1 cm^3 该合金的质量为 $\frac{4 \cdot 16 \times 10^{32}}{N_A \times a^3} \text{ g}$, C 错误; 该合金属于金属晶体, 所以只含金属键, 则熔融该合金的过程中需要破坏金属键, D 正确。

4. D 考查点 ▶ 离子晶体结构分析

【解析】 由图可知, NbO 的立方晶胞中距离 Nb 原子最近且距离相等的 O 原子有 4 个, 则 Nb 的配位数是 4, A 错误; 由图可知, Nb 和 O 的最短距离为棱长的 $\frac{1}{2}$, 晶胞参数为 $a \text{ nm}$, Nb 和 O 的最短距离为 $\frac{1}{2}a \text{ nm}$, B 错误; 根据均摊法计算可知, 1 个晶胞中 Nb 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, O 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 即 1 个晶胞中含有 3 个

$$\text{NbO}, \text{晶体密度 } \rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{3 \times (93 + 16)}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = \frac{3 \times (93 + 16)}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot$$

cm^{-3} , C 错误; P 的分数坐标为 $(0,0,0)$, M 位于晶胞上底面的面心, M 的分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, D 正确。

5. B 考查点 ▶ 共价晶体结构分析

【解析】由晶胞结构可知,晶胞中每个正八面体中都有 3 个硼原子与钙原子的距离最近,共有 24 个,则钙原子的配位数为 24, A 错误;由晶胞结构可知,晶胞中 N 点所在的正八面体的体心为坐标原点, B—B 键的键长为 $d \text{ nm}$, N 点到坐标原点的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}d \text{ nm}$,晶胞参数为 $a \text{ nm}$,钙原子的坐标参数为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,

则 N 点的 x 轴坐标为 $\frac{\frac{\sqrt{2}}{2}d \text{ nm}}{a \text{ nm}} = \frac{\sqrt{2}d}{2a}$,所以 N 点的坐标参数为

$(\frac{\sqrt{2}d}{2a}, 0, 0)$, B 正确; B 和 H 能形成 $[\text{BH}_4]^-$, 该离子中 B 为 +3 价, H 为 -1 价, 电负性: $\text{H} > \text{B}$, C 错误;由晶胞结构可知,晶胞中位于体心的钙原子个数为 1, 位于顶点的正八面体的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 每个由 B 构成的正八面体含 6 个 B, 则硼化钙的化学式为

CaB_6 , 该晶体的密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{106}{N_A}}{(a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1.06 \times 10^{23}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

D 错误。

刷 提分

1. A 考查点 ▶ 金属晶体原子堆积方式、电子排布式、第一电离能、化合价

【解析】根据图示可知金属铋的原子堆积方式是六方最密堆积, A 错误;铋位于氮的下方, 同属第 V A 族元素, 同主族元素从上到下第一电离能逐渐减小, 所以铋的第一电离能小于氮, B 正确;在配合物 $(\text{NH}_4)_3[\text{BiCl}_6]$ 中, NH_4^+ 带一个单位正电荷且有 3 个, 因此内界 $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ 中 Bi 的化合价为 +3 价, C 正确;铋位于第六周期第 V A 族, 其基态原子价层电子排布式为 $6s^2 6p^3$, D 正确。

2. A 考查点 ▶ 离子晶体结构分析

【解析】由晶胞结构可知,晶胞中位于体心的 Ca 与位于面上的 C 距离最近且相等, 共有 12 个, A 错误;根据均摊法,晶胞中 Ca 的个数为 1, K 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, B 和 C 个数都为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$, 则晶体的化学式为 KCaB_6C_6 , B 正确;由晶胞结构可知,晶胞中硼原子和碳原子构成的多面体中,有 6 个面在晶胞的六个面上, 上半部分和下半部分还各有 4 个面, 共有 14 个面, C 正确;设晶体的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由 $m = \rho V$ 可得: $\frac{217}{N_A} = (10^{-10}a)^3 d$, 解得 $d =$

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

3. C 考查点 ▶ 离子晶体结构分析

【解析】由均摊法可知, 1 个晶胞中灰球的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 白球的个数为 4, 结合 Cu_2O 的组成, 灰球表示 O^{2-} , 白球表示 Cu^+ , 则 Cu_2O 晶胞中 Cu^+ 的配位数为 2, A 正确;由晶胞的结构可知 d

的分数坐标为 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$, B 正确; 根据题干信息可知, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为平面正方形结构, 则 Cu^{2+} 采用的不是 sp^3 杂化, C 错误; 设晶胞的体积为 $V \text{ cm}^3$, $\frac{288}{N_A} = \rho V$, 解得 $V = \frac{288}{N_A \rho}$, 晶胞中亚铜离子和氧离子的体积之和为 $\left(\frac{4}{3}\pi r_1^3 \times 10^{-30} \times 4 + \frac{4}{3}\pi r_2^3 \times 10^{-30} \times 2\right) \text{ cm}^3$, 则晶胞中粒子的空间利用率为 $\frac{\left(4 \times \frac{4}{3}\pi r_1^3 + 2 \times \frac{4}{3}\pi r_2^3\right) \rho N_A}{288 \times 10^{30}} \times 100\%$, D 正确。

4. B 考查点 ▶ 离子晶体结构分析

【解析】A 位于顶点, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$; B 位于体心, 个数为 1; C 位于面心, 个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, 结合化学式可知 C 代表碘离子, A 为 CH_3NH_3^+ , 据此分析作答。元素周期表中第 IIIA ~ VIIA 族和 0 族属于 p 区, N、I、Pb 分别为第 VA、VIIA、IVA 族元素, 因此 N、I、Pb 均属于 p 区元素, A 正确; Pb^{2+} 提供空轨道, 但 CH_3NH_3^+ 中没有孤电子对, 故 CH_3NH_3^+ 与 Pb^{2+} 之间不能形成配位键, B 错误; $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的摩尔质量为 $620 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据分析可知, 1 个晶胞中含有 1 个 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$, 晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$, 则该晶胞参数为 $\sqrt[3]{\frac{620}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$, C 正确; 若沿 z 轴向 xy 平面投影, 则其投影图如题图乙所示, 中心为晶胞上底面面心和体心微粒的投影重叠, D 正确。

5. C 考查点 ▶ 离子晶体结构分析

【解析】甲中 Hg^{2+} 位于 Cl^- 构成的正八面体的体心, 其配位数为 6, 乙中面心的 Hg^{2+} 位于 4 个 S^{2-} 围成的正四面体的中心, 配位数为 4, 则甲和乙中 Hg^{2+} 的配位数之比为 3:2, A 正确; 乙晶胞中含 Hg^{2+} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 含 S^{2-} 个数为 4, 则其化学式为 HgS , B 正确; 乙晶胞中, 两个 S^{2-} 之间的最近距离等于晶胞面对角线长的 $\frac{1}{2}$, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ nm}$, C 错误; 1 个甲晶胞中, 阴离子 (Cl^-) 数目为 3, 1 个乙晶胞中, 阴离子 (S^{2-}) 数目为 4, 则甲、乙晶胞中含有的阴离子数目不相等, D 正确。

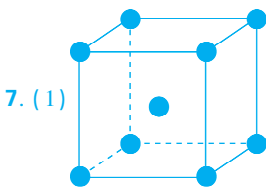
6. D 突破点 ▶ 电解原理、离子晶体结构分析

【解析】根据“均摊法”, 1 个 $\gamma\text{-AgI}$ 晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 I^- , 结合化学式, 含有 4 个 AgI , 则晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{V(\gamma\text{-AgI})} = \frac{4M}{V(\gamma\text{-AgI})}$, 7.0 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 1 个 $\alpha\text{-AgI}$ 晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个 I^- , 结合化学式, 含有 2 个 AgI , 则晶体密度为 $\frac{2M}{V(\alpha\text{-AgI})} = \frac{2M}{V(\alpha\text{-AgI})}$, 6.0 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 故

$$\frac{\frac{4M}{N_A \text{ mol}^{-1}}}{\frac{V(\gamma\text{-AgI})}{2M}} = \frac{7}{6}, \text{ 则 } \gamma\text{-AgI} \text{ 与 } \alpha\text{-AgI} \text{ 晶胞的体积之比为 } 12:7,$$

$$\frac{\frac{4M}{N_A \text{ mol}^{-1}}}{V(\alpha\text{-AgI})}$$

A 正确。两者结构不同,可用 X 射线衍射区分 $\gamma\text{-AgI}$ 和 $\alpha\text{-AgI}$ 晶体,B 正确。 $\gamma\text{-AgI}$ 晶胞中,晶胞顶点和面心位置的 I^- 距离最近,因此距离 I^- 最近的 I^- 有 12 个; $\alpha\text{-AgI}$ 晶胞中顶点和体心的 I^- 距离最近,因此与 I^- 等距且最近的 I^- 个数为 8, $\gamma\text{-AgI}$ 与 $\alpha\text{-AgI}$ 晶体中与 I^- 等距且最近的 I^- 个数比为 3:2,C 正确。支管 a 为阳极区,银失去电子生成银离子,和 I^- 结合生成 AgI ,同时 Ag^+ 通过 AgI 固体离子导体移向支管 b,在支管 b 得到电子生成银,支管 a 中 AgI 质量一直保持不变,导电离子为 Ag^+ ,D 错误。



(2) $V_2:2V_1$

考查点 ▶ 金属晶体结构分析

【解析】(1) 每个 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞实际包含 2 个 Fe 原子,每个 Fe 原子周围等距且紧邻的 Fe 原子有 8 个,则铁原子位于 8 个顶点和 1 个体心。

(2) 每个 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞实际包含 2 个 Fe 原子,则 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体密度为 $\frac{2 \times 56}{N_A V_1} \text{ g} \cdot \text{nm}^{-3}$; $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞含有铁原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,晶体密度为 $\frac{4 \times 56}{N_A V_2} \text{ g} \cdot \text{nm}^{-3}$,则 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 晶体的密度之比是 $V_2:2V_1$ 。

8. (1) 四 VIII (2) 6 50% 2

(3) ① 正八面体形

(4) 离子液体的阴、阳离子体积很大,结构松散,导致阴、阳离子之间的作用力较小,熔点较低

突破点 ▶ 物质结构与性质综合

【解析】(1) Fe 为 26 号元素,位于元素周期表第四行第八列,故 Fe 在元素周期表中位于第四周期第 VIII 族。

(2) 由题图甲可知,该部分为晶胞的 $\frac{1}{8}$,则一个晶胞含有 Cu^{2+} 的个数为 $8 \times 4 \times \frac{1}{8} = 4$,含 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的个数为 $8 \times 4 \times \frac{1}{8} = 4$,含 CN^- 的个数为 $8 \times 12 \times \frac{1}{4} = 24$,则该晶体的化学式为 $\text{Mg}_x \text{CuFe}(\text{CN})_6$,即 $y=6$;该晶胞中 Mg^{2+} 填充在立方体空隙中,有 8 个立方体空隙,当 Mg^{2+} 达到最大容量时,Fe 元素和 Cu 元素的价态均为 +2 价,根据晶胞呈电中性可知,此时应有 4 个 Mg^{2+} 填充在空隙中,立方体的填充率为 50%;当电池充电完全时,即铁全部为 Fe^{3+} ,根据化合物中各元素的化合价代数和为 0,可知 1 mol 晶胞中含有 2 mol Mg^{2+} 。

(3) 由题干阳离子的结构简式可知,阳离子中①号 N 原子上还有

1 个孤电子对, ②号 N 原子上没有孤电子对, 阳离子中咪唑环存在大 π 键 Π_5^6 , 其中提供 2 个电子形成大 π 键的 N 的编号是①; 阴离子 (即 PF_6^-) 的中心 P 原子的价层电子对数为 $6 + \frac{1}{2} \times (5 + 1 - 6 \times 1) = 6$, 根据价层电子对互斥理论可知, 该阴离子的空间结构是正八面体形。

(4) 离子晶体的熔点一般较高, 是因为阴、阳离子之间的作用力较大, 而离子液体的阴、阳离子体积很大, 结构松散, 导致阴、阳离子之间的作用力较小, 熔点较低。

9. C 创新点 特殊的考查方式: 充、放电时的晶胞组成粒子变化

【解析】Zn 是 30 号元素, 基态 Zn 的价层电子排布式为 $3d^{10}4s^2$, 则基态 Zn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^{10}$, A 错误; 由均摊法可知, 1

个 ZnS 晶胞中 Zn^{2+} 的个数为 4, S^{2-} 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$, ZnS

的 V_m 为 $\frac{(a \times 10^{-12})^3}{4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{a^3 \times 10^{-36} \times N_A}{4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, B 错

误; 由均摊法可知, 1 个 $\text{Li}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 晶胞中 S^{2-} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} =$

4, 图示黑球为 7 个, 设图示的 $\text{Li}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 晶胞中 Li^+ 、 Zn^{2+} 的个数分别为 m 、 n , 则 $m+n=7$, 再根据化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 可得 $m+2n=8$, 联立可得 $m=6$ 、 $n=1$, 故 $x=\frac{6}{4}$ 、 $y=\frac{1}{4}$, $x:$

$y=6:1$, C 正确; 由 Li_2S 晶胞结构可知, 以底面面心 S^{2-} 为例, 距离

S^{2-} 最近且相等的 Li^+ 在上、下两个晶胞中各有 4 个, 共有 8 个, 则

S^{2-} 的配位数为 8, D 错误。

热点 8 配位数 晶体空隙

刷 热点

1. D 考查点 晶胞结构分析与计算

【解析】以体心 O^{2-} 为例, 距离该 O^{2-} 最近的 O^{2-} 位于各个棱心, 个数为 12, A 正确; Mg^{2+} 位于顶点和面心, 与体心 O^{2-} 距离最近且相等的 Mg^{2+} 位于面心, 形成八面体结构, B 正确; O^{2-} 位于体心和棱心, 个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, Mg^{2+} 位于顶点和面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times$

$\frac{1}{2} = 4$, $\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A V} = \frac{4 \times (24 + 16)}{r^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1.60 \times 10^{32}}{r^3 \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C

正确; 由图可知, 该晶胞中与 M 距离最近的 Mg^{2+} 位于晶胞下底面、后面和右面面心, 分数坐标分别为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、

$(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, D 错误。

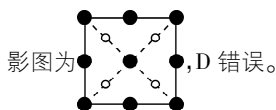
2. C 考查点 晶胞结构分析与计算

【解析】根据均摊法可知, 晶胞中白球和黑球的数目均为 4, 故化学式为 CuBr , 溴化亚铜为离子晶体, A 错误; 由图可知, 晶胞平移后, Br 位于晶胞顶角, 其周围最近且距离相等的 Br 位于面心, 有

12 个, B 错误; 晶胞的质量为 $\frac{4 \times (64 + 80)}{N_A} \text{ g}$, 设晶胞参数为 $a \text{ cm}$,

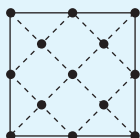
则晶体的密度 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times (64 + 80)}{a^3 \text{ cm}^3} \text{ g}$, 解得 $a =$

$\sqrt[3]{\frac{4 \times (64+80)}{\rho N_A}}$, Cu 与 Br 之间的最短距离为晶胞体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 即 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times (64+80)}{\rho N_A}}$ cm, C 正确; 该晶胞沿 z 轴方向上的投影图

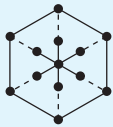


知识归纳 构建晶胞投影图

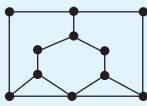
(1) 金刚石晶胞投影图分析



沿坐标轴方向的投影图

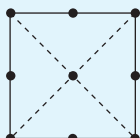


沿体对角线方向的投影图

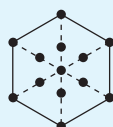


沿面对角线方向的投影图

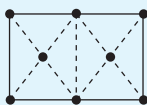
(2) 面心立方堆积投影图分析



沿坐标轴方向的投影图

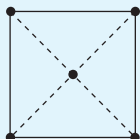


沿体对角线方向的投影图

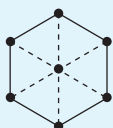


沿面对角线方向的投影图

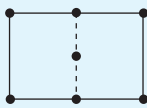
(3) 体心立方堆积投影图分析



沿坐标轴方向的投影图



沿体对角线方向的投影图



沿面对角线方向的投影图

3. B 考查点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】Ti 周围距离相等且最近的 O 原子有 6 个, 分别位于 Ti 的前、后、左、右、上、下, 则 Ti 位于 O 原子形成的正八面体空隙中,


A 正确; 根据“均摊法”, 1 个晶胞中含 Ti: $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个, 含 O: $12 \times$

$\frac{1}{4} = 3$ 个, 含 La、Li、空位共 1 个, 若 $x = 0.25$, 则 La 和空位共 0.75

个, 结合正、负化合价代数和为 0, $(+1) \times 0.25 + (+3) \times N(\text{La}) +$

$(+4) \times 1 + (-2) \times 3 = 0$, 解得 $N(\text{La}) = \frac{7}{12}$, $N(\text{空位}) = \frac{1}{6}$, 则 Li 与

空位数目之比为 3:2, B 错误; Ti 位于顶点, O 位于棱心, La 或 Li

或空位位于体心, 体对角线方向投影图为 , C 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流方向相反, D 正确。

4. C 考查点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】从 NaCl 型晶胞结构图可看出, 每个 Cl^- 周围有 6 个 Na^+ , A 正确; 从 ZnS 型晶胞结构图可看出, 阴、阳离子的最短距离是

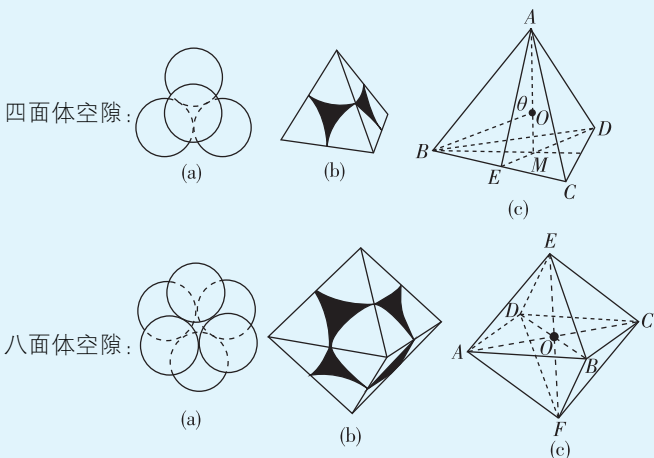
晶胞体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 即 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ nm, B 正确; CaF_2 型晶胞沿体对

角线的投影为 , C 错误; 从 CaF_2 型晶胞结构图可看出,

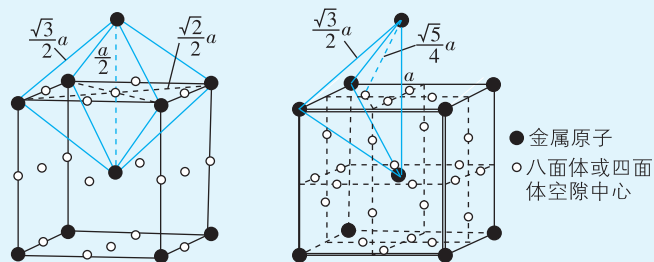
“小”离子有 8 个,均匀分布在晶胞内,“大”离子在顶点及面心,每个顶点的“大”离子与其所在的 3 个平面面心的“大”离子形成 1 个正四面体,“小”离子填充了正四面体空隙,D 正确。

知识归纳

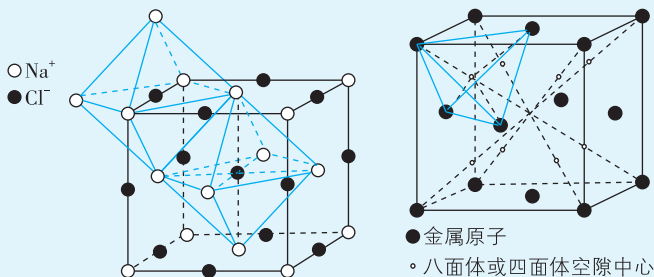
常见四面体空隙和八面体空隙的情况



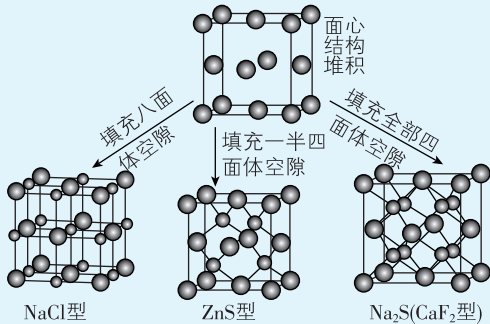
(1) 体心立方的八面体空隙 (4 个) 和四面体空隙 (12 个)



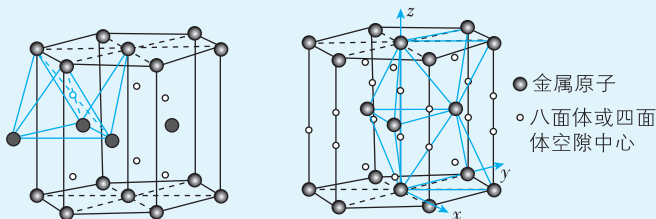
(2) 面心立方的八面体空隙 (4 个) 和四面体空隙 (8 个)



空隙填充思维




(3) 六方的八面体空隙 (6 个) 和四面体空隙 (12 个)




5. 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:

Br>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 nm, 得

到 $\frac{\frac{M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \times 4}{(a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3} = \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 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。

6. 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 $V > Sn > Sc$, 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。

7. Li_2CN_2 4

考查点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】由题图甲可知, 8 个 C 原子位于晶胞的顶点、1 个 C 原子位于体心, 8 个 N 原子位于棱上、2 个 N 原子位于体内, 图乙为晶胞沿 z 轴方向 Li 的投影, 表明 8 个 Li 都位于面上, 则 1 个晶胞中含 C 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, N 原子数目为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, Li 数目

为 $8 \times \frac{1}{2} = 4$, 则 C、N、Li 的个数比为 $2:4:4 = 1:2:2$, 该化合物的

化学式为 Li_2CN_2 ; 其中晶胞内与 Li 距离最近的 N 原子分别位于该晶胞内相邻的两条棱上、该晶胞体内、另一晶胞体内, 所以 Li 的配位数为 4。

化学式为 Li_2CN_2 ; 其中晶胞内与 Li 距离最近的 N 原子分别位于该晶胞内相邻的两条棱上、该晶胞体内、另一晶胞体内, 所以 Li 的配位数为 4。

8. (1) $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right)$ $\frac{133}{2a^3 N_A} \times 10^{21}$

(2) $\frac{1}{3}$ 8

突破点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】(1) 根据图甲, A、B 两粒子的距离为 $0.5a$ nm, 则 C 与下底面的距离为 $1.5a$ nm, C 的分数坐标为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right)$; 晶胞中

Cl 位于体内, 个数为 2, O 位于顶点和棱上, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times$

$\frac{1}{4} = 2$, 则氢氧根离子个数为 2, Li 位于棱上、面上和体内, 个数为

$8 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, 1 个长方体晶胞质量为 $\frac{2 \times 35.5 + 2 \times 17 + 4 \times 7}{N_A}$

$g = \frac{133}{N_A} g$, 体积为 $2a^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 则密度为 $\frac{133}{2a^3 N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(2) 由图乙可知, 晶胞中位于体心的 Cl 个数为 1, 位于顶点的 O

个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 则氢氧根离子个数为 1, 位于棱上的 Li 个数最

多为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 由化合价代数和为 0 可知, 晶胞中 Li 的个数为 2, 则 Li 的总缺位率为 $\frac{3-2}{3} = \frac{1}{3}$; 晶胞中位于体心的 Cl 与位于 12 条棱上的 Li 距离最近, 但 Li 的缺位率为 $\frac{1}{3}$, 则 Cl 周围紧邻的 Li 平均数目为 $12 \times \frac{2}{3} = 8$ 。

9. (1) ①cd ②a ③6

$$(2) 12 \quad \frac{8 \times \frac{1}{2} \times 22.4}{64 \times 3 + 197}$$

考查点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】(1) ①观察图甲可知, N 和 Ga 配位数均为 4, 根据晶胞的无隙并置可知, c、d 均符合。②观察图乙可知, N 位于晶胞中 Ga 原子构成的四面体空隙中, 即体对角线的 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 处, 故 a 原子是 N 的投影。③观察图丙可知, Ga 的上、下、前、后、左、右各有 1 个距离最近且相等的 N, 故其配位数为 6。

(2) 铜晶胞顶点上的原子被 Au 取代后, 所得合金的化学式为 Cu_3Au , 金的质量分数为 $\frac{197}{197+64 \times 3} \times 100\% \approx 51\%$, 由纯金为 24 K 金知, 该合金为 12 K 金。该合金共有 8 个四面体空隙, 标准状况下 1 mol 该晶胞最大储氢体积为 $8 \times \frac{1}{2} \times 22.4 \text{ L}$, 比储氢率为 $\frac{8 \times \frac{1}{2} \times 22.4}{64 \times 3 + 197} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

突破 8 晶胞结构的分析及相关计算

刷 难关

1. C **考查点** ▶ 晶体结构分析与计算

【解析】钙为 20 号元素, 其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, 则其价层电子排布式为 $4s^2$, 电子云轮廓图为球形, A 错误; 以顶面 Ca 原子为例, 1 个钙原子与 S 原子最近的距离为上方小立方体的体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 则距离 Ca 原子最近的 S 原子的数目为 4, B 错误; 根据均摊法, 每个晶胞中含 Ca 原子的数目为 $4 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Mg 原子的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, S 原子的数目为 8, 则该物质的化学式为 CaMgS_2 , C 正确; 晶胞中 1 号 S 原子的分数坐标为 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$, 说明 1 号 S 原子左后方下底面顶点的 Mg 原子为坐标原点, 则 2 号 S 原子的分数坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8})$, D 错误。

2. C **考查点** ▶ 晶体结构分析与计算

【解析】由题可知, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中 A 为 CH_3NH_3^+ , A 错误; Pb^{2+} 位于体心, I^- 位于 6 个面的面心, 晶胞中 Pb^{2+} 周围距离最近的 I^- 数目为 6, B 错误; CH_3NH_3^+ 与 I^- 之间最短的距离为晶胞面对角线长的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ pm}$, C 正确; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料含 Pb, 对环境有污染, 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、上层立方体左右侧面心、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 AlH_4^- 位于顶点、面上和体心,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, Na^+ 位于面上和棱上,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 ▶ 晶胞的有关计算

【解析】1 号原子与 2 号原子的距离为 $c \text{ nm}$,1 号原子的分数坐标为 $(0,0,0)$,结合晶胞结构和坐标轴方向,可知 2 号原子分数坐标为 $(0,0,\frac{c}{b})$,A 正确;以体心 K 原子为例,与 K 原子距离相等且最近的 Se 原子位于棱上,共有 8 个,B 正确;根据均摊法可知,该晶胞中 K 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,Fe 的个数为 $8 \times \frac{1}{2} = 4$,Se 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$,晶胞中 K 的总体积为 $\frac{4\pi r_K^3 \times 2}{3}$,Fe 的总体积为 $\frac{4\pi r_{Fe}^3 \times 4}{3}$,Se 的总体积为 $\frac{4\pi r_{Se}^3 \times 4}{3}$,该晶胞的体积为 $a^2 b \text{ nm}^3$,故晶胞的空间利用率为 $\frac{8\pi(r_K^3 + 2r_{Fe}^3 + 2r_{Se}^3)}{3a^2 b \text{ nm}^3} \times 100\%$,C 错误;1 号原子位于顶点,3 号原子位于体心,则两者之间的距离为 $\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \text{ nm} = \frac{\sqrt{2a^2 + b^2}}{2} \text{ nm}$,D 正确。

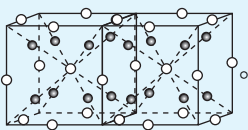
5. D 考查点 ▶ 晶体结构分析与计算

【解析】由均摊法得,结构 1 中含有 Co 的数目为 $4 + 4 \times \frac{1}{8} = 4.5$,含有 S 的数目为 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$,Co 与 S 的个数比为 9:8,因此结构 1 的化学式为 Co_9S_8 ,A 错误;由图可知,晶胞 2 中 S 与 S 的最短距离为晶胞面对角线长的 $\frac{1}{2}$,晶胞边长为 a ,即 S 与 S 的最短距离为 $\frac{\sqrt{2}a}{2}$,B 错误;晶胞 3 中与 S 最近的 Li 有 8 个,C 错误;晶胞 3 可看作晶胞 2 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。

关键点拨

当 2 个晶胞 2 放在一起时,截取第 1 个晶胞的右侧和

第 2 个晶胞的左侧就是晶胞 3:



6. 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 $\frac{2 \times (59 + 75)}{N_A \times \frac{\sqrt{3}}{2} (a \times 10^{-10}) \times (a \times 10^{-10}) \times (b \times 10^{-10})} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

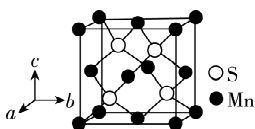
$$\frac{2 \times (59 + 75)}{N_A \times a^2 b \times \frac{\sqrt{3}}{2}} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{D 错误。}$$

7. A 考查点 ▶ 晶体结构分析与计算

【解析】根据均摊法，晶胞中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ， Cl^- 个数为 8，则 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ 晶体的密度为 $\frac{232 \times 4}{(a \times 10^{-10})^3 \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{928}{a^3 N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，A 正确；在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ 中，配合物中心离子 Co^{2+} 与 6 个 N 原子形成配位键，配位数为 6，B 错误；在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ 晶胞中，每个 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 周围最近的 Cl^- 有 8 个， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的配位数为 8，C 错误；若 A 点分数坐标为 $(0, 0, 0)$ ，B 点分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ，由晶胞结构可知，C 点分数坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ，D 错误。

8. B 考查点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】根据图中信息可知，该硫锰矿的晶胞结构为



为 4，以此解题。锰是 25 号元素，其基态原子价层电子排布式为 $3d^5 4s^2$ ，A 正确；晶体中 S 的配位数是 4，B 错误；Mn 位于晶胞的顶角和面心，C 正确；最近的两个硫原子之间的距离为晶胞面对角线长的一半，若晶体密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则晶胞棱长为 $\sqrt[3]{\frac{4 \times 87}{N_A \cdot \rho}} \text{ cm}$ ，故最近的两个硫原子之间的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{87 \times 4}{N_A \rho}} \text{ cm}$ ，D 正确。

9. B 突破点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】由于 N 的 2p 能级电子排布为半满状态，故第一电离能大于 O，O 与 S 同主族，同主族元素第一电离能随原子序数增大而减小，则 O 的第一电离能大于 S，故第一电离能： $\text{N} > \text{O} > \text{S}$ ，A 错误；晶胞 1 中 S^{2-} 形成的正四面体空隙有 8 个，8 个 Li^+ 填在正四面体空隙中，填充率为 100%，B 正确；晶胞 1 中距离最近的 S^{2-} 核间距为面对角线长的一半，即 $\frac{\sqrt{2}}{2} a \text{ nm}$ ，C 错误；因为晶胞 1 和晶胞 2 都是立方结构，晶胞边长均为 $a \text{ nm}$ ，晶体密度净增率等于晶胞质量的净增率，晶胞 1 含有 4 个 Li_2S ，质量为 $\frac{4 \times 46}{N_A} \text{ g}$ ，晶胞 2 含有 4 个 Li_3NS ，质量为 $\frac{4 \times 81}{N_A} \text{ g}$ ，晶体密度净增率 = $\frac{\frac{4 \times 81}{N_A} \text{ g} - \frac{4 \times 46}{N_A} \text{ g}}{\frac{4 \times 46}{N_A} \text{ g}} \times 100\% \approx 76.1\%$ ，D 错误。

10. (1) 12 (2) $\frac{2.32}{a^3 N_A} \times 10^{32}$

考查点 ▶ 晶胞结构分析与计算

【解析】(1) 以 1 号 O^{2-} 为例，与其紧邻的 O^{2-} 为 3、6、7 号 O^{2-} ，1 号 O^{2-} 为 8 个晶胞共用，3、6、7 号 O^{2-} 被 2 个晶胞共用，则 1 号 O^{2-} (其他 O^{2-} 同理) 周围紧邻的 O^{2-} 的数目为 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$ 。

(2) 由晶胞结构可知，晶胞中氧离子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，

由化学式可知,晶胞中含有 1 个“ Fe_3O_4 ”,则晶体密度为

$$\frac{3 \times 56 + 4 \times 16}{N_A (a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{2.32}{a^3 N_A} \times 10^{32} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

全章真题训练

刷真题

1. D **命题点** 物质结构与性质,涉及氮气的稳定性、苯的性质、天然水晶的结构、晶体熔点比较

【解析】由于 N_2 分子中存在氮氮三键,该共价键键能较大,断键需要较多能量,所以常温下很难与其他物质反应,可稳定存在于自然界中,A 正确;苯分子中不存在单双键交替的结构,而是形成了稳定的大 π 键,所以不能与溴发生加成反应而使溴的 CCl_4 溶液褪色,B 正确;水晶为 SiO_2 晶体,为共价晶体,由 Si 原子和 O 原子通过共价键在三维空间里周期性有序排列而成,呈现规则的多面体外形,C 正确; NaCl 属于离子晶体,微粒间作用力为离子键而 AlCl_3 属于分子晶体,相邻分子间只存在范德华力,分子晶体

易错点

有低熔点的特性, AlCl_3 熔点低于 NaCl ,D 错误。

2. 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。

3. B **命题点** 晶胞结构分析与计算

【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。

4. 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:



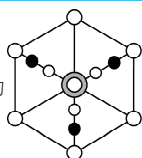
$\text{pm} = 50\sqrt{41} \text{ pm}$, D 错误。

5. 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

关键点

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

$\text{AgB}(\text{CN})_4$, 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} 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。

6. 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: $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow +$

$2\text{NH}_4\text{Cl}$, 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。

7. C 命题点 ▶ 晶胞结构分析及计算涉及配位数、原子核间距等

【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。

8. 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。

9. 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 $\left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$,S 的原子分数坐标为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$,故粒子 S、T 之间的距离为 $\sqrt{\left(1 - \frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4}\right)^2} \times a \text{ pm} = \frac{\sqrt{11}}{4} a \text{ pm}$,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 $a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,则晶体密度为 $\frac{4 \times 266}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1\ 064}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,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。

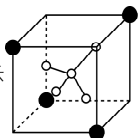
10. B 命题点 晶胞相关计算、离子化合物配位数等

【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 $\frac{2M}{N_A} \text{ g}$,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 $\frac{1}{2} \times \sqrt{a^2 + a^2 + c^2} \text{ nm} = \frac{\sqrt{2a^2 + c^2}}{2} \text{ nm}$,D 错误。

11. C 命题点 晶体结构和有关计算

【解析】在 LaH_2 晶体中,对于面心的 La 原子来说,其在 1 个晶胞内与 4 个 H 原子等距且最近,每个面心的 La 原子被 2 个晶胞共用,所以 LaH_2 晶体中 La 的配位数为 8,A 正确;由 LaH_2 晶胞的投影图可知,在 LaH_2 晶胞内,H 原子之间的最短距离为晶胞棱长的一半,即 281.05 pm,而 LaH_x 晶胞可分为 8 个小立方

体,如图所示,其中 La 原子到小立方体中心的 H 原



子的距离为体对角线长度的 $\frac{1}{4}$,即 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times 484.0 \text{ pm} < \frac{1}{2} \times 484.0 \text{ pm} = 242.0 \text{ pm}$,因为 H 原子形成的四面体位于小立方体

内部,小立方体内体心 H 原子到小立方体内任意一点的距离都小于体心 H 原子到小立方体顶点 La 原子的距离,则 H 原子之间的最短距离 $<242.0 \text{ pm} < 281.05 \text{ pm}$, B 正确;每个由 5 个 H 原子构成的正四面体中,有 4 个 H 原子用于构成闭合多面体笼, LaH_x 晶胞中一共有 8 个 H 原子构成的正四面体,所以 H 原子形成的闭合多面体笼的顶点数为 $4 \times 8 = 32$, C 错误;1 个 LaH_x 晶胞中含有 40 个 H 原子,则 1 个 LaH_x 晶胞中 H 的质量为 $\frac{40}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$, 1 个 LaH_x 晶胞的体积为 $(484 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = (4.84 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$, 因此 LaH_x 单位体积中含氢质量的计算式为 $\frac{40}{(4.84 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。