



第3章 晶体结构与性质

第1节 分子晶体和共价晶体



基础过关练

1. D 必刷知识 ⊙ 晶体类型判断

【解析】 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的密度小于水，A 不符合题意； NH_4Cl 属于离子晶体，B 不符合题意； SiC 属于共价晶体，C 不符合题意； $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 是尿素，密度比水大，能溶于水，是分子晶体，D 符合题意。

2. D 必刷知识 ⊙ 共价晶体、熔沸点比较

【解析】C 和 Si 均位于元素周期表中第ⅣA族，A 正确；单晶硅和金刚石中，每个原子以四个共价单键与相邻的 4 个原子结合，属于共价晶体，B 正确；单晶硅和金刚石均属于共价晶体，晶体结构相似，硅原子和碳原子均采取 sp^3 杂化，键角相同，C 正确；单晶硅和金刚石均属于共价晶体，C 原子半径比 Si 小，C—C 键能比 Si—Si 大，单晶硅的熔点低于金刚石的熔点，D 错误。

3. A 必刷知识 ⊙ 常见分子晶体的晶胞和性质

【解析】硫化氢分子间不存在氢键，冰中水分子间存在氢键，因此两者晶体结构不相似，A 错误；在冰晶体中，每个水分子与四个水分子通过氢键相结合，B 正确；氢键键长一般定义为 $\text{A—H}\cdots\text{B}$ 的长度，即 z 方向上距离最近的两个 O 原子间的距离，C 正确；在冰晶体中，由于氢键有方向性和饱和性，迫使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的 4 个相邻水分子相互吸引，这一排列使冰晶体中的水分子的空间利用率不高，留有相当大的空隙，其密度比液态水小，D 正确。

4. D 必刷知识 ⊙ 共价晶体的特征、熔点比较

【解析】根据均摊法，晶胞中有 4 个 Si，有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 C，因此化学式为 SiC ，A 正确；晶胞中，每个碳原子连有 4 个硅原子，每个硅原子连有 4 个碳原子，则均采用 sp^3 杂化，B 正确；碳原子采取面心立方堆积方式，则配位数为 12，C 正确；金刚砂中 Si—C 键键长大于金刚石中 C—C 键，C—C 键键能较大，则金刚石的熔点高于金刚砂，D 错误。

5. C 必刷知识 ⊙ 常见分子晶体的晶胞和性质

【解析】单层聚合 C_{60} 与金刚石都是由碳元素组成的单质，两者互为同素异形体，故 A 正确； ^{12}C 原子的质量数为 12，则中子数为 $12 - 6 = 6$ ，故 B 正确； C_{60} 分子是由 60 个碳原子通过共价键结合形成的分子，其固体为分子晶体，而石墨晶体为层状结构，层内每个碳原子以共价键与周围的三个碳原子结合，层间为范德华力，是一种混合型晶体，故 C 错误；单层聚合 C_{60} 由 C_{60} 通过碳碳键结合而成，碳碳键属于非极性共价键，故 D 正确。

**6. D 必刷知识** ⊙ 氢键对晶胞结构的影响

【解析】 CO_2 位于晶胞的面心和顶点上, 所以一个干冰晶胞中有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 CO_2 , SiO_2 是共价晶体, 不存在分子, **A 错误**;

易错点

干冰晶胞属于面心立方堆积晶胞, 所以一个 CO_2 周围有 12 个 CO_2 紧邻, **B 错误**; 冰是分子晶体, 熔化时破坏分子间作用力, 金刚石是共价晶体, 熔化时破坏共价键, **C 错误**; 冰中水分子之间由于氢键的存在, 使其结构与金刚石相似, **D 正确**。

易错警示

冰的晶胞中水分子之间存在氢键, 氢键具有方向性、饱和性, 使得中心水分子与四面体顶角方向的 4 个相邻水分子相互吸引, 形成与金刚石相似的空间网状立体结构。

**考点上分练****7. C 必刷知识** ⊙ 共价晶体与分子晶体的判断

【解析】二氧化硅中 1 个硅原子与 4 个氧原子形成 4 个硅氧键, 则 1 mol 二氧化硅中含有 4 mol 硅氧键, **A 错误**; 氟化氢为只含有共价键的共价化合物, 电子式为 $\text{H} : \ddot{\text{F}} :$, **B 错误**; 四氟化硅的熔、沸点较低, 为分子晶体, **C 正确**; 水分子中 O 上有孤电子对, H_2O 属于极性分子, **D 错误**。

方法技巧**分子晶体的判断方法**

(1) 依据物质的类别判断

部分非金属单质、非金属氢化物、部分非金属氧化物、几乎所有的酸、绝大多数有机物都是分子晶体。

(2) 依据组成晶体的粒子及粒子间作用力判断

组成分子晶体的粒子是分子, 粒子间的作用力是分子间作用力。

(3) 依据物质的性质判断

分子晶体的硬度小, 熔、沸点低, 在熔融状态或固态时均不导电。

8. A 必刷题型 ⊙ 分子结构分析

【解析】 H_2O 、 CH_4 、 CO_2 都是通过分子间作用力形成的晶体, 属于分子晶体, **A 正确**; CH_4 的空间结构呈正四面体形, H_2O 的空间结构为 V 形, 而 CO_2 的空间结构呈直线形, **B 错误**; H_2O 、 CH_4 分子中氢原子最外层为 2 电子结构, **C 错误**; 可燃冰的笼状结构中甲烷分子被束缚在水分子通过氢键形

关键点

成的分子笼中, 甲烷和水分子间不存在共价键, **D 错误**。

9. (1) BN、AlN、GaN 都是共价晶体, B、Al、Ga 的原子半径逐渐增大, BN、AlN、GaN 的键长依次增长, 键能依次减小, 熔点依次降低

$$(2) sp^3 \quad 12 \quad \frac{84\sqrt{2}}{a^3 N_A} \times 10^{30}$$

必刷知识 ⊙ 共价晶体熔沸点、晶胞结构分析

【解析】(2) 晶胞中, 每个 Ga 原子与相邻 4 个 N 原子形成 4



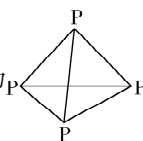
个共价键,则 Ga 原子采取 sp^3 杂化;晶胞中,每个 N 原子周围有 4 个紧邻的 Ga 原子,而每个 Ga 原子周围又有 4 个紧邻的 N 原子,去掉自身,则每个 N 原子周围最近的 N 原子数目为 12;根据均摊法判断:该平行六面体中含 Ga 原子: $1+4\times\frac{1}{12}+$

$4\times\frac{1}{6}=2$ 个;N: $1+2\times\frac{1}{6}+2\times\frac{1}{3}=2$ 个,则质量 $m=\frac{2\times 70+2\times 14}{N_A}$ g,

体积 $V=\sqrt{2}a^3\text{ pm}^3=\sqrt{2}a^3\times 10^{-30}\text{ cm}^3$, 则密度 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{168}{N_A\times\sqrt{2}a^3\times 10^{-30}}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}=\frac{84\sqrt{2}}{N_A\times a^3}\times 10^{30}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

10. B 必刷知识 ⊙ 常见晶体的结构特点

【解析】在金刚石晶体中每个碳原子形成 4 个碳碳键,每个碳碳键被 2 个碳原子所共有,则金刚石晶体中碳原子与碳碳键的数目比为 1:2, **A 正确**;二氧化硅晶体中,1 个 Si 原子周围有 4 个 O 原子,1 个 O 原子周围有 2 个 Si 原子,则 Si 原子的配位数为 4, O 原子的配位数为 2, **B 错误**;石墨晶体中每个碳原子形成 3 个碳碳键,每个碳碳键被 2 个碳原子所共有,碳原子与碳碳键的数目比为 $1:(3\times\frac{1}{2})=2:3$, **C 正**

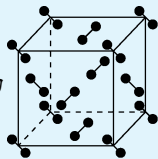
确;白磷分子结构为 , 键角都为 60° , **D 正确**。

11. D 必刷知识 ⊙ 化学键与分子间作用力、晶胞的有关计算

思路分析

由题给三视图和题目中“晶胞棱心、体心位置

无微粒占据”可知, X_2 的晶胞结构为



, X_2 分

子处于晶胞的 8 个顶角和 6 个面心,为面心立方堆积。

【解析】该晶体由 X_2 分子组成,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 X—X 共价键, **A 正确**;由晶胞结构可知, X_2 在晶胞中有 2 种取向, **B 正确**; X_2 的晶胞为面心立方堆积,以顶角 X_2 分子为研究对象,与之最近且等距的 X_2 位于面心位置,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 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{\frac{M}{N_A}\times 4\text{ g}}{a^3\text{ cm}^3}=\frac{4M}{N_A a^3}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, **D 错误**。

12. C 必刷知识 ⊙ 共价晶体的晶胞结构

【解析】T-碳与金刚石均为碳的单质,二者互为同素异形体, **A 错误**;由金刚石晶胞结构可知,金刚石晶胞中有 8 个碳原子,则 T-碳晶胞中有 8 个碳四面体,碳原子个数为 $8\times 4=32$, **B 错误**;T-碳晶胞质量为金刚石的 4 倍,而 T-碳的密



度约为金刚石的一半,根据 $\rho = \frac{m}{V}$ 可推出,T-碳晶胞体积是金刚石的 8 倍,而晶胞棱长 $= \sqrt[3]{V_{\text{晶胞}}}$,则 T-碳晶胞棱长是金刚石的 2 倍,T-碳晶胞的棱长和金刚石晶胞的棱长之比为 2:1, **C 正确**;类比金刚石,T-碳晶体也有很高的硬度, **D 错误**。

13. D 必刷知识 ⊙ 分子晶体结构

【解析】N 的 2p 能级是半满状态,能量更低,所以元素的第一电离能: $N > O > C$, **A 错误**;甘氨酸分子中的 π 键是由碳原子未杂化的 p 轨道与氧原子的 p 轨道“肩并肩”重叠形成的, **B 错误**;甘氨酸属于分子晶体,1 个晶胞内的甘氨酸分子数为 $4 \times$

$\frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$, **C 错误**;根据甘氨酸组成可知其摩尔

质量为 $75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,晶胞体积为 $\frac{\sqrt{3}}{2}abc \times 10^{-21} \text{ cm}^3$,故该甘氨

酸晶体的密度为 $\frac{4 \times 75}{\frac{\sqrt{3}}{2}abc \times 10^{-21} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{2\sqrt{3} \times 10^{23}}{abc N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

D 正确。

14. (1) ①12 ②1:3 ③abd

(2) ①6 ②2

(3) ①4 ②a 处通过单键相连,可以绕键轴旋转

必刷题型 ⊙ 物质结构与性质综合

【解析】(1) ①以位于晶胞顶点的二氧化碳分子为研究对象,与之最近的二氧化碳分子位于相邻的 3 个面心上,所以

1 个 CO_2 分子周围等距且最近的二氧化碳分子有 $8 \times 3 \times \frac{1}{2} =$

12 个。②若顶点为 Au、面心为 Cu,晶胞中含有 Au 原子数

目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,晶胞中含有 Cu 原子数目为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,则铜金

合金晶体中 Au 与 Cu 原子数之比为 1:3。③相同体积内,

二氧化碳分子的质量大于水分子,则其密度比水大, **a 正确**;

干冰晶胞中二氧化碳分子堆积得更密集,则干冰的密度比

冰大, **b 正确**;水分子极性大,分子间作用力大,不能解释干

冰的密度比冰大, **c 错误**;冰中氢键存在方向性,晶体有较大

空隙,空间利用率低,能解释干冰的密度比冰大, **d 正确**。

(2) ①每个 Si 原子连接 4 个 Si 原子,其结构和金刚石的结构相

似,最小的环中含有 6 个 Si 原子;②单晶硅中每个 Si 原子平均

形成 2 个 Si—Si,则 1 mol 单晶硅中含有 2 mol Si—Si。

(3) ① C_{60} 晶胞中 C_{60} 分子位于 8 个顶点和 6 个面心,根据均摊

法可知,在 C_{60} 晶胞中 C_{60} 分子的个数为 $6 \times \frac{1}{2} + \frac{1}{8} \times 8 = 4$;② C_{60}

中碳原子与三键碳原子通过单键相连,分子可以绕键轴旋转,

因此单分子“纳米小车”的四个轮子可以向前滚动。

真题风向练

15. D 必刷知识 ⊙ 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 **易错点** Fe^{2+} 与 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**。

第2节 金属晶体和离子晶体



基础过关练

1. C 必刷知识 ⊙离子晶体结构与性质

【解析】离子所带电荷数越多、离子半径越小, 离子键越强, 晶格能越大, 离子晶体熔点越高、硬度越大, 离子半径: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$, 则离子键强度: $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr}$, **A 正确**; 离子半径: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, 则离子键强度: $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{BaO}$, 硬度: $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{BaO}$, **B 正确**; 离子半径: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 所带电荷逐渐增多, 则晶格能: $\text{NaF} < \text{MgF}_2 < \text{AlF}_3$, 熔点: $\text{NaF} < \text{MgF}_2 < \text{AlF}_3$, **C 错误**; CsCl 晶体中 1 个 Cl^- 周围等距离且最近的 Cs^+ 有 8 个, NaCl 晶体中 1 个 Cl^- 周围等距离且最近的 Na^+ 有 6 个, **D 正确**。

关键点拨 解答有关离子晶体性质比较问题的思维流程

晶体类型 — 离子晶体



作用力 — 离子键 —

离子所带电荷数越多、离子半径越小, 离子键越强



性质 —

熔、沸点越高, 硬度越大

2. B 必刷知识 ⊙金属晶体

【解析】 Sn 元素位于第五周期第 IV A 族, 基态 $_{50}\text{Sn}$ 原子的价电

子排布图为 $\begin{array}{cc} 5s & 5p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{} \end{array}$, **A 正确**; 锡烯的导电性只存在于 **易错点**

材料的边缘或表面, 所以锡烯不属于金属晶体, **B 错误**; 锡烯和石墨烯结构相似, 锡的半径大于碳, 锡烯的键长更长, 键能更小, 所以锡烯的熔点低于石墨烯, **C 正确**; 石墨烯相当于单层石墨, 为平面结构, 其中碳的杂化方式为 sp^2 , 由侧视图可以看到, 在锡烯结构中原子间形成一种翘起的结构, 不是平面结构, 在锡烯结构中 Sn 是 sp^3 杂化, 所以锡烯中的 Sn 原子与石墨烯中的 C 原子杂化方式不同, **D 正确**。

3. B 必刷知识 ⊙晶体结构与性质综合

【解析】可用 X 射线衍射测定铁晶体的结构, **A 正确**; 图乙代表的铁单质中, 以晶胞底面中心的原子为例, 上层、同层、下层各有 4 个紧邻的原子, 故一个铁原子周围最多有 12 个紧邻的铁原子, **B 错误**; 铁为金属晶体, 铁单质中, 原子之间以金属键相互结合, **C 正确**; 图甲晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个 Fe , 则晶体密



度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{2 \times 56}{N_A}}{a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{2 \times 56}{a^3 N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 图乙晶胞中含 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个 Fe, 则晶体密度为 $\frac{4 \times 56}{(1.22a)^3 N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 两种铁单质的密度不同, **D 正确**。

4. D 必刷知识 ⊙ 晶体结构

【解析】合金属于金属晶体, 金属晶体的主要作用力为金属键, **A 正确**; 未吸收氢气时, 钛位于立方体的顶点, 铁位于体心, **B 正确**; 由图乙可知, 该晶体中每个 Fe 被 8 个 Ti 所形成的立方体包围, 每个 Ti 亦被 8 个 Fe 所形成的立方体包围, 即钛铁合金中每个 Ti 周围距离最近且相等的 Fe 有 8 个, **C 正确**; 由图甲可知, Ti 位于晶胞的顶点和棱上, Fe 位于晶胞内部, 每个氢被 4 个钛原子和 2 个铁原子包围, 则 H 位于体心和面上, 因此每个晶胞中含有的 Ti 原子个数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} = 2$, 含有的 Fe 原子个数 $= 2$, 含有的 H 原子个数 $= 10 \times \frac{1}{2} + 1 = 6$, Ti 原子、Fe 原子、H 原子的个数比为 $2:2:6 = 1:1:3$, 则理论上形成的金属氢化物的化学式为 TiFeH_3 , **D 错误**。

5. D 必刷知识 ⊙ 晶胞的相关计算

【解析】 CuS 和 Cu_2S 晶胞中 S^{2-} 的位置均如题图甲所示, 故 CuS 和 Cu_2S 晶胞中 S 原子数相同, **A 错误**; 一个 Cu_2S 晶胞中含有 4 个 S^{2-} 、8 个 Cu^+ , 故 Cu^+ 填充了晶胞中所有的四面体空隙, **B 错误**; CuS 晶胞中, Cu^{2+} 周围有 4 个 S^{2-} , 而 S^{2-} 周围最近有 4 个 Cu^{2+} , 故 CuS 晶胞中 S^{2-} 配位数为 4, **C 错误**; 1 个 Cu_2S 晶胞中含有 8 个 Cu^+ 、4 个 S^{2-} , 故晶体密度 $\rho = \frac{64 \times 8 + 4 \times 32}{(a \times 10^{-10})^3 \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{640}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, **D 正确**。



考点上分练

6. B 必刷知识 ⊙ 晶体的物理性质分析

【解析】 AlF_3 为离子晶体, 其他三种为分子晶体, **A 正确**; 每个 Al 与周围的三个 Cl 分别共用一对电子, 与另一个 Cl 形成配位键, 故 1 mol Al_2Cl_6 中所含配位键数目为 $2N_A$, **B 错误**; Al_2X_6 中 Al、X 原子价电子层均满足 8 电子结构, **C 正确**; AlCl_3 熔点高于 AlBr_3 的原因是电负性: $\text{Cl} > \text{Br}$, 具有一定离子晶体特征, **D 正确**。

7. A 必刷题型 ⊙ 离子晶体晶胞结构分析

【解析】以 KN_3 晶体中右侧面心的钾离子为例, 其左侧有 4 个等距的 N_3^- , 右侧也会有 4 个相同距离的 N_3^- , 则距离其最近且相等的 N_3^- 共有 8 个, 故 **A 正确**; 测定 KN_3 晶体结构的方法是 X 射线衍射法, 故 **B 错误**; NaN_3 与 KN_3 结构相似, 均为离子晶体, 离子半径: $\text{Na}^+ < \text{K}^+$, NaN_3 离子键更强, 熔点: $\text{NaN}_3 > \text{KN}_3$, 故 **C 错误**; 每个晶胞中含有 2 个 K^+ 和 2 个 N_3^- , 则该叠氮化物的

密度为 $\frac{\frac{14 \times 3 \times 2 + 39 \times 2}{N_A} \text{ g}}{a^2 b \times 10^{-30} \text{ cm}^3} = \frac{162 \times 10^{30}}{a^2 b N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 故 **D 错误**。



8. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10}$ 基态 Cu^+ 的价电子排布式为全充满的 $3d^{10}$, 处于较稳定状态, 基态 Cu^{2+} 的价电子排布式为 $3d^9$, 故高温下 CuO 转化为更稳定的 Cu_2O

(2) 离子晶体 FeO

$$(3) \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{4} \right) \quad \frac{3.68 \times 10^{32}}{\rho a^3}$$

必刷题型 ⊙ 核外电子排布、熔点比较、晶胞相关计算

【解析】(1) Cu 元素是 29 号元素, 基态 Cu^+ 的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10}$ 。

(2) 两种物质的熔点都比较高, 且由离子构成, 因此两种氧化物的晶体类型都是离子晶体。由于氧化铁中 Fe^{3+} 带 3 个单位正电荷, 而氧化亚铁中 Fe^{2+} 带 2 个单位正电荷, 因此氧化铁中离子键强于氧化亚铁中离子键, 氧化亚铁的熔点较低, 则 1360°C 是 FeO 的熔点。

(3) 由图甲中原子 1 的分数坐标可知, 原子 2 的分数坐标为

$\left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{4} \right)$; 由图甲知, S 原子位于晶胞内部, 共有 8 个, 结合化学式可知一个晶胞中含有 4 个 Fe 原子、4 个 Cu 原子, 1

个晶胞的质量为 $\frac{4 \times 184 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A}$, 晶胞的体积为 $2a^3 \times$

10^{-30} cm^3 , 该晶体的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 $\frac{4 \times 184 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A} =$

$2a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \times \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则阿伏加德罗常数 $N_A =$

$\frac{3.68 \times 10^{32}}{\rho a^3} \text{ mol}^{-1}$ 。

9. B **必刷题型** ⊙ 陌生晶胞结构分析

【解析】由题意可知, 该物质为稳定的氢钠化合物, 不属于合金, A 错误; 由晶胞结构可知, 晶胞中含有 8 个正四面体空隙, 其中有 4 个正四面体空隙含有氢原子, 则晶胞中氢的空隙占有率为 50%, B 正确; 由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶点的钠离子被 4 个氢所共用, 则钠离子的配位数为 4, C 错误; 由晶胞结构可知, 晶胞中钠离子与氢之间的最短距离为体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 由晶胞棱长为 a 可知, 最短

距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$, D 错误。

10. B **必刷知识** ⊙ 离子晶体结构分析

【解析】由 A 型小立方体结构可知, 每个 Mg^{2+} 与 4 个 O^{2-} 紧邻, 则晶体中 Mg^{2+} 的配位数为 4, A 正确; 设晶胞边长为 $2l$, Mg^{2+} 间的最小间距为 A 型小立方体体对角线长的 $\frac{1}{2}$, 则

$$\frac{\sqrt{3}}{2}l = a \text{ pm}, l = \frac{2a}{\sqrt{3}} \text{ pm}, \text{晶胞体积} = (2l)^3 = \left(\frac{4a}{\sqrt{3}} \right)^3 \text{ pm}^3 =$$

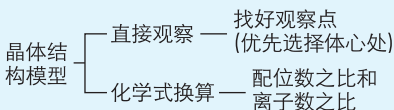
$$\frac{64\sqrt{3}a^3}{9} \times 10^{-30} \text{ cm}^3, \text{B 错误}; \text{在 B 型小立方体内与 } \text{Mg}^{2+} \text{ 等距}$$

且最近的 Al^{3+} 有 3 个, 在晶体中, 每个晶胞中有 4 个 B 型小立方体, 故距离 Mg^{2+} 等距且最近的 Al^{3+} 数为 12, C 正确; 在晶胞结构中, Mg^{2+} 位于晶胞顶点、面心及 A 型小立方体体



心,共 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ 个, Al^{3+} 位于 B 型小立方体体内,共 $4 \times 4 = 16$ 个, O^{2-} 位于 A 型小立方体及 B 型小立方体体内,共 $4 \times 4 + 4 \times 4 = 32$ 个,在晶胞中 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 O^{2-} 个数比为 $8 : 16 : 32 = 1 : 2 : 4$,化学式为 MgAl_2O_4 , **D 正确**。

关键点拨 解答有关离子晶体的结构问题的思维流程



11. C 必刷知识 ⊙ 陌生晶胞结构分析

【解析】由示意图可知, Ce 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, O 填充在 Ce 立方晶格所有的正四面体空隙中,共有 8 个空隙,故 O 个数为 8,化学式为 CeO_2 , **A 正确**;氧原子在空间上形成简单立方结构, O 原子周围等距且最近的 O 原子个数为 6, **B 正确**;晶胞中 O 脱离形成一个 O 的空位,则化学式可以表示为 Ce_4O_7 ,如果 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 的个数比为 1 : 3,则正化合价总数为 +15,不符合代数和为 0 的规则,应该有 2 个 Ce^{3+} 、2 个 Ce^{4+} ,即 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 的个数比为 1 : 1, **C 错误**;将 8 个晶胞重叠为一个大立方体,原顶点位置原子可以位于体心,此时原面心原子位于棱心, **D 正确**。

12. 离子键 12 Ti^{4+} sp^3 $\frac{6.2}{N_A a^3} \times 10^{23}$

必刷知识 ⊙ 配位数、晶胞相关计算等

【解析】金属阳离子和氧离子之间以离子键结合,作用力为离子键,晶胞中某微粒的配位数是指与之距离最近且相等的带相反电性的离子,故 Ca^{2+} 的配位数为与之距离最近且相等的氧离子的数目,从图甲可知,以晶胞体心位置的 Ca^{2+} 为例,通过体心且三个相互垂直的面上,每一个面上有 4 个 O^{2-} 距离 Ca^{2+} 最近,故 Ca^{2+} 的配位数是 12;距离 Pb^{2+} 最近的是处于面心的 I^- , Pb^{2+} 的配位数为 6,图甲中 Ti^{4+} 的配位数也为 6,与图乙中 Pb^{2+} 的空间位置相同; CH_3NH_3^+ 中 N 原子上无孤电子对,周围形成了 4 个 σ 键,故 N 原子采取 sp^3 杂化;从图乙可知,一个晶胞中含有 Pb^{2+} 的数目为 1, CH_3NH_3^+ 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, I^- 的数目为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,故晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} =$

$$\frac{207 + 3 \times 127 + 12 + 14 + 6 \times 1}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{6.2}{N_A a^3} \times 10^{23} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

真题风向练

13. D 必刷知识 ⊙ 金属晶体、离子配位数

【解析】同周期主族元素从左到右,电负性逐渐增大,则电负性: $\text{Mg} < \text{Cl}$, **A 正确**; Mg 是金属元素,单质 Mg 属于金属晶体, **B 正确**;由图甲可知该晶体为层状结构的混合型晶体,层内 Mg^{2+} 与 Cl^- 之间形成离子键,层间则与石墨类似,靠范德华力维系, **C 正确**;结合图甲和图乙可知,每一层中 Mg^{2+} 均都在同一平面内, Cl^- 则交错分布于 Mg^{2+} 层的上方和下方,



每个 Mg^{2+} 均有 3 个 Cl^- 在其上方与其相邻且等距,又有 3 个 Cl^- 在其下方与其相邻且等距,则 Mg^{2+} 的配位数为 6, **D 错误**。

14. B 必刷知识 ⊙ 晶胞几何特征

【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 $a^2c \times 10^{-21} \text{ cm}^3$,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 $\frac{1}{2} \times$

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

第 3 节 配合物及超分子

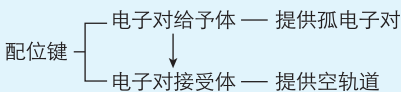


基础过关练

1. A 必刷知识 ⊙ 配位键的判断

【解析】 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 由 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 OH^- 构成,属于碱, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中含有 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Ag}^+$ 配位键, **A 符合题意**;氢氧化镁由镁离子和氢氧根离子构成,不含配位键, **B 不符合题意**; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 属于盐而不是碱, **C 不符合题意**; $\text{B}(\text{OH})_3$ 为硼酸,属于一元弱酸, **D 不符合题意**。

关键点拨 解答有关配位键问题的思维流程



2. B 必刷知识 ⊙ 配合物

【解析】手性碳原子是指连接 4 个不同原子或原子团的饱和

关键点

碳原子,由邻二氮菲的结构简式可知其无手性碳原子, **A 正**

确;由于亚铁离子的配位数为 6,故 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 中 phen 有

2 个 N 原子参与配位, **B 错误**;在 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 中,中心离子

Fe^{2+} 提供空轨道, N 提供孤电子对, **C 正确**;硫和氧、碳和氮之

间为极性键, phen 中 C 和 C 之间为非极性键, **D 正确**。

3. D 必刷知识 ⊙ 超分子

【解析】由题给信息可知,只有对位取代的苯的衍生物恰好可

以进入葫芦[6]脲的空腔, **A 错误**;葫芦[6]脲属于纯净物,

不能发生丁达尔效应, **B 错误**;葫芦[6]脲形成的超分子间不

一定存在氢键, **C 错误**;由题给信息可知,对位取代的苯的衍

生物恰好可以进入葫芦[6]脲的空腔,则葫芦[6]脲中装入

对甲基苯甲酸体现了超分子的“分子识别”特征, **D 正确**。

4. D 必刷知识 ⊙ 配合物

【解析】由图可知, Cu 的配位数为 6, **A 正确**;由于两个水的配

位键被拉长,化学键强度减弱,故受热时先失去 H_2O , **B 正**



确;配位原子 4 个 N 和 2 个 O 形成八面体结构, **C 正确**;
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 实际上是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 其中 Cu 是 6
 配位, 不为 sp^3 杂化, **D 错误**。

5. B 必刷知识 ⊙ 配合物

【解析】 Co^{3+} 的两种配体为 NH_3 和 N_3^- , 且配位数为 6, **A 错误**;
 1 个 NH_3 分子中有 3 个 σ 键, 1 个 N_3^- 中有 2 个 σ 键, 1
 个 ClO_4^- 中有 4 个 σ 键, 1 个 DACP 中有 6 个配位键, 所以
 1 mol DACP 中含有 $(3 \times 4 + 2 \times 2 + 4 + 6) \text{ mol} = 26 \text{ mol } \sigma$ 键,
B 正确; NH_3 和 ClO_4^- 中心原子的杂化方式都为 sp^3 , **C 错**
 误; NH_3 中心原子的杂化方式为 sp^3 , 空间结构为三角锥
 形, N_3^- 与 CO_2 互为等电子体, 均为直线形分子, 所以 N_3^-
 的键角大于 NH_3 的, **D 错误**。

易错警示 解答本题应注意以下两点:

- (1) 配位键是共价键的一种;
- (2) 配位键成键电子由单方提供, 而一般共价键成键电子由双方提供。

6. D 必刷知识 ⊙ 配合物

【解析】 C_2H_4 结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 正、负电中心重合, 是
 非极性分子, **A 错误**; 配合物 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 中的氯离子在
 内界中, 不易电离, 无法用 AgNO_3 溶液检验, **B 错误**;
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 中存在 4 个配位键即 4 个 σ 键, 2 个 NH_3 中含
 6 个 N—H 键即 6 个 σ 键, 则共含有 10 个 σ 键, **C 错误**; Pt^{2+}
 和 N 原子之间存在配位键, N—H 之间存在共价键, 配位键与
 NH_3 中 N—H 键之间的排斥力小于孤电子对与 NH_3 中 N—H
 之间的排斥力, 故键角变大, **D 正确**。

易错警示 解答本题最容易犯对配位键理解不透彻导致的
 常见错误: (1) 忽视配位键属于 σ 键, 在计算配合物中 σ
 键的数目时造成错误。(2) 忽视配位化合物中内界的离
 子不易电离, 进行相关离子检验时造成错误。(3) 配体在
 形成配位键后, 忽视孤电子对形成 σ 键后对微粒中键角的
 影响造成错误。



考点上分练

7. C 必刷知识 ⊙ 配合物、第一电离能

【解析】Al 与 O 形成配位键时, O 提供孤电子对给 Al^{3+} , **A 正**
 确; 由图可知, 有 6 个 O 与 Al^{3+} 配位, Al^{3+} 的配位数为 6, **B 正**
 确; 配合物 X 中含有 H、C、O、Al 和 Ca, 第一电离能最大的是
 O, **C 错误**; 茜素分子间存在范德华力, 分子中含有羟基, 分子
 间可形成氢键, **D 正确**。

8. A 必刷知识 ⊙ 原子轨道杂化方式、配位数、第一电离能

【解析】该配合物中吡啶苯环上的 C、N 原子以及形成双键的
 C、N 原子为 sp^2 杂化, **A 错误**; 由结构简式可知, 中心钴离子的
 配位数为 6, **B 正确**; 非金属元素的第一电离能大于 Co 元
 素, 同周期元素第一电离能从左到右呈增大趋势, 但基态 N
 原子 2p 轨道为半充满稳定结构, 其第一电离能大于 O, 则第



一电离能大小: $N > O > C > Co$, **C 正确**; Co 元素为过渡金属元素, 其离子对多种配体有很强的结合力, **D 正确**。

9. D 必刷知识 ⊙ 配合物

【解析】 SCN^- 与 Fe^{3+} 形成配位键时, Fe^{3+} 提供空轨道, **A 错误**; 1 个 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 中含 6 个配位键和 12 个 $O-H$, 共价键数目为 18, 1 个 $[FeF_6]^{3-}$ 中含 6 个配位键, 共价键数目为 6, 等物质的量的二者中共价键数目之比为 3:1, **B 错误**; $Fe(OH)_3$ 呈红褐色, **C 错误**; 由题干信息可知溶液 II 中含 $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, 加 NaF 后, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ 转化为 $[FeF_6]^{3-}$, 说明 SCN^- 与 Fe^{3+} 配位键强度弱于 F^- 与 Fe^{3+} 配位键强度, **D 正确**。

10. A 必刷知识 ⊙ 超分子

【解析】 C_{60} 和“杯酚”之间的相互作用是分子间作用力, **A 错误**; “杯酚”的空腔大小只适配 C_{60} , C_{60} 和 C_{70} 被“杯酚”识别是利用了二者的分子体积大小不同, **B 正确**; “杯酚”分子内含有多个羟基, 可形成分子内氢键, 从而形成“杯底”, **C 正确**; 由“杯酚”的结构简式可知, 其中 C 、 H 、 O 原子个数比为 11:14:1, 若“杯酚”中氧原子数目为 n , 则“杯酚”的分子式可表示为 $C_{11n}H_{14n}O_n$, **D 正确**。

刷有所得 解答有关超分子的题目要注意以下 3 点:

- (1) 超分子定义中的分子是广义的, 包括离子。
- (2) 分子间的相互作用: 非共价键(包括范德华力、氢键、静电作用等)。
- (3) 超分子有的是有限的, 有的是无限伸展的。

11. ABC

必刷知识 ⊙ 超分子

【解析】水与烯烃互不相溶, 高锰酸钾与环己烯不易接触, 所以对环己烯的氧化效果很差, 故 **A 符合题意**; 根据“相似相溶”规律知, 冠醚可溶于烯烃, 环己烯在冠醚 b 中溶解度好, 故 **B 符合题意**; 环己烯在冠醚 b 中溶解度好, 进入冠醚 b 中的钾离子因静电作用将高锰酸根离子带入冠醚 b 中, 与环己烯充分接触, 提升了氧化效果, 故 **C 符合题意**。

真题风向练

12. C 必刷考点 ⊙ 超分子结构、元素周期律等

【解析】苊氯分子含有饱和 C 原子, 且饱和碳原子连有三种不同的基团, 分子空间结构不对称, 故苊氯为极性分子, **A 错误**; 同主族元素从上到下电负性逐渐减小, 故电负性: $\chi(F) > \chi(Cl)$, **B 错误**; 电子层结构相同时, 离子半径随原子序数增大而减小, 故离子半径: $r(F^-) > r(Na^+)$, **C 正确**; 15-冠-5 是分子, 与阳离子 Na^+ 之间不存在离子键, 二者通过分子间相互作用形成超分子, **D 错误**。

13. 窝穴体 a 的空腔与 Sr^{2+} 的粒径相匹配, 可通过分子间相互作用形成超分子

【解析】窝穴体 a 的空腔与 Sr^{2+} 的粒径相匹配, 可通过分子间相互作用形成超分子识别 Sr^{2+} , 达到提取其中的 Sr^{2+} 的目的。



真题互鉴 超分子为近年高考命题的热点,2024 年广东卷第 13 题以“冠醚识别碱金属离子”为情境、2024 年湖北卷第 15 题以“芳烃与分子客车形成的超分子”为情境、2024 年黑吉辽卷第 9 题以“环六糊精与苯甲醚形成的超分子”为情境,从不同角度进行考查。超分子是由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体,其重要特征为分子识别与自组装。多变的试题情境,不变的核心,破题关键在于从情境中剥离涉及超分子特征的有效信息,对化学物质的性质与超分子的两大重要特征要加以区分,不要混淆。

专题 2 晶体结构分析与相关计算



考点上分练


1. D 必刷题型 ① 晶胞结构分析

【解析】根据均摊法,含 X 原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,含 Y 原子个数为 $8 \times \frac{1}{2} + 1 = 5$,含 Z 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 原子周围最近且等距离的 X 原子有 6 个,**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 原子处,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 $4 \times \frac{1}{4} = 1$,而 Z 为 H_2 ,所以晶体的化学式为 LaNi_5H_8 ,**D 错误**。

刷有所得 原子分数坐标的确定方法

- (1) 依据已知原子的分数坐标确定坐标系取向。
- (2) 一般以坐标轴所在正方体的棱长为 1 个单位。
- (3) 从原子所在位置分别向 x 、 y 、 z 轴作垂线,所得坐标轴上的截距即为该原子的分数坐标。

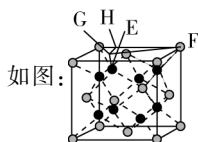
2. D 必刷题型 ② 结合晶胞图考查密度计算、俯视图

【解析】晶胞中黑球位于顶点,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,白球位于面心,个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,钴原子位于体心,个数为 1,根据化合物中元素正、负化合价代数和为 0,可知黑球为 Al,白球为 O,化学式为 AlCoO_3 ,即 $x = 1, y = 3$,**A 正确**;晶胞的质量为 $\frac{(27+59+16 \times 3) \text{ g}}{N_A} = \frac{134}{N_A} \text{ g}$,晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$,则晶体的密度为 $\frac{134}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1.34 \times 10^{23}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,**B 正确**;俯视时,顶点黑球重合,侧面上的白球投影到棱的中线上,上、下、后面心白球与体心重合,因此俯视图为 ,**C 正确**;与 Al 距离最近的 O 位于面心,个数为 12,**D 错误**。



3. B 必刷知识 ⊙ 晶胞分析和晶体计算

【解析】 Zn_mS 完全转化为 Zn_nS 时,晶胞形状发生改变,元素化合价不变,没有电子转移,A 项错误; Zn_mS 晶胞中硫离子位于顶点和面心,将该晶胞均分为 8 个小立方体,4 个 Zn^{2+} 处于互不相邻的小立方体的体心,则在 Zn_mS 晶胞体对角线的一维空间上会出现“—●—●—●—●—●—●—”的排布规律,B 项正确;当 Zn_mS 完全转化为 Li_xZn_yS 时, Li^+ 、 Zn^{2+} 转化为 $LiZn$ 合金,生成 1 mol $LiZn$ 转移 3 mol 电子,每转移 6 mol 电子,生成 2 mol $LiZn$ (合金相),C 项错误;由 E 向上作上底面的垂线交点为 G,过 G 向上方面的棱作垂线交点为 H,



如图: ,则 $\triangle GHF$ 、 $\triangle EGF$ 为直角三角形, $\triangle GHF$

中 $GH = \frac{1}{4}a$ nm, $FH = \frac{3}{4}a$ nm, 则 $GF = \sqrt{(\frac{1}{4}a)^2 + (\frac{3}{4}a)^2}$ nm = $\frac{\sqrt{10}}{4}a$ nm, $\triangle EGF$ 中 $EG = \frac{1}{4}a$ nm, $GF = \frac{\sqrt{10}}{4}a$ nm, 则 $EF = \sqrt{(\frac{1}{4}a)^2 + (\frac{\sqrt{10}}{4}a)^2}$ nm = $\frac{\sqrt{11}}{4}a$ nm, D 项错误。

4. B 必刷知识 ⊙ 缺位晶胞的分析

【解析】晶胞中 Zr^{4+} 的配位数为 8, O^{2-} 的配位数为 4, 则 ZrO_2 晶胞中 Zr^{4+} 与 O^{2-} 的配位数之比为 2:1, A 正确; Zr^{4+} 间最短距离为

晶胞面对角线长的一半, 密度 $\rho = \frac{4 \times 123}{(\sqrt{2}a)^3 \times 10^{-30} \times N_A}$ g · cm⁻³ =

$\frac{2 \times 123 \times 10^{30}}{\sqrt{2}a \times N_A}$ g · cm⁻³, B 错误; 根据结构, 4 个 Zr^{4+} 形成正四面

体形, 且 Zr^{4+} 间距离是晶胞面对角线长的一半, 若 1 个 Zr^{4+} 在顶角, 则另外 3 个在面心, C 正确; 对于缺位晶体化学式的确定, 一般可以结合化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 的计算原则, 假设 Y^{3+} 为 x 个时, Zr^{4+} 为 $(1-x)$ 个, O^{2-} 为 $\frac{3x+4(1-x)}{2} = 0.5(4-x)$ 个, 化学式是 $Y_{2x}Zr_{2-2x}O_{4-x}$, D 正确。

5. B 必刷题型 ⊙ 晶胞结构分析

【解析】基态 As 原子的价电子排布式为 $4s^24p^3$, 空间运动状态种数等于原子轨道数, N 层电子共 4 种空间运动状态, A 正确; 该晶胞中 As 的配位数为 6, B 错误; 根据均摊法, 一个

晶胞中有 $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$ 个 Ta 原子, 有 $4 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 =$

4 个 As 原子, 该晶体的化学式为 TaAs, C 正确; $m(\text{晶胞}) =$

$\frac{4M}{N_A}$ g, $V = a^2b \times 10^{-21}$ cm³, 则 $\rho = \frac{4 \times 256}{a^2bN_A} \times 10^{21}$ g · cm⁻³, D 正确。

6. D 必刷题型 ⊙ 晶体结构分析

【解析】该结构中不存在三套各两个相同平行面和三套各 4 根相同平行棱(或不存在平移对称性), 故该结构不是晶胞结构单元, A 项正确; 根据均摊法, 每个单元中含有 Ni 个数为

$8 \times \frac{1}{8} = 1$, 含有 CN^- 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} = 2$, 含有 NH_3 的个数为 $4 \times$



$\frac{1}{4}=1$, 含有 C_6H_6 的个数为 1, 故 $x:y:z=2:1:1$, **B 项正确**; 通过分析, 同层有 4 个 CN^- , 金属离子的配位数为 4, 轴向有 2 个 NH_3 的金属离子配位数为 $4+2=6$, 金属离子配位数为 4 和 6, **C 项正确**; 按该结构计算晶体密度 $\rho = \frac{206}{a^2 b \times 10^{-30} \times N_A} g \cdot cm^{-3} = \frac{2.06 \times 10^{32}}{a^2 b \times N_A} g \cdot cm^{-3}$, **D 项错误**。

7. A 必刷题型 ⊙ 离子晶体晶胞结构分析

【解析】由题意可知, 无机固体电解质低温相为有序结构, 由晶胞结构可知, 晶胞中位于体内的 A^{n+} 的个数为 4、 B^{m+} 的个数为 2, 位于顶点、面上、棱上和体心的 X^- 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 10 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 8$, 则化学式为 A_2BX_4 , 由化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 可得: $2n+m=4$, m, n 均为正整数, 可知: $m=2, n=1$, **A 错误**; 氯化钠晶胞中氯离子的堆积方式为面心立方最密堆积, 由结构可知, 高温相中 X^- 的堆积方式为面心立方最密堆积, 与氯化钠中氯离子的堆积方式相同, **B 正确**; 由晶胞结构可知, 低温相晶胞中 A^{n+} 与 4 个 X^- 的距离最近, 则 A^{n+} 的配位数为 4, **C 正确**; 与低温相对比, 高温相中空位能供正离子发生迁移, 为正离子的流动提供了通道, 所以高温相的良好导电性与其结构中存在大量的空位有关, **D 正确**。

8. B 必刷题型 ⊙ 结合晶胞图考查配位数、含氢的质量

【解析】 Mg_2Fe 晶胞中, 以底面面心铁原子为例, 上层和下层晶胞各有最近且相邻的 4 个镁原子, 则 Fe 的配位数为 8, **A 错误**; Fe 原子的八面体空隙在晶胞的棱心和体心, 所以最多含 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ 个 H_2 , 每个晶胞中含有 4 个 Fe 和 8 个 Mg, 因此氢气储满后晶体的化学式为 Mg_2FeH_2 , 因此储氢时, $0 < x \leq 1$, **B 正确**; 氢气储满后, H_2 和 H_2 的最短距离为晶胞面对角线长度的二分之一, 为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm, **C 错误**; 每个晶胞中最多含 4 个 H_2 , 因此, $Mg_2Fe(H_2)_x$ 单位体积中含氢的质量的计算公式为 $\frac{8x}{(a \times 10^{-10})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} g \cdot cm^{-3}$, **D 错误**。

9. (1) Bi_2O_2Se $\frac{1.058 \times 10^{33}}{a^2 c N_A}$

(2) ① KFe_2Se_2 ② 4 ③ $\frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A \times 0.4 \times 0.4 \times 1.4 \times 10^{-21}}$

必刷题型 ⊙ 晶胞的相关计算

【解析】(1) 根据电荷守恒知, 该晶胞中 $[Bi_2O_2]_n^{2n+}$ 与 $[Se]_n^{2n-}$ 个数比为 1:1, 故该晶体的化学式为 Bi_2O_2Se , 该晶胞中含有 Se 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 结合化学式知该晶胞中含 2 个 Bi_2O_2Se , 故该晶胞的质量 $m = \frac{2 \times 529}{N_A} g$, 该晶胞体积 $V = a \times 10^{-10} \times a \times 10^{-10} \times c \times 10^{-10} cm^3 = a^2 c \times 10^{-30} cm^3$, 故该晶体的密



$$\text{度 } \rho = \frac{1.058 \times 10^{33}}{a^2 c N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

(2) ①由晶胞的平面投影图可知,钾原子位于晶胞顶点和体心,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,铁原子位于 4 个面上,每个面有 2 个

铁原子,个数为 $8 \times \frac{1}{2} = 4$,结合图丙,硒原子位于棱上和体内,

个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$,所以超导材料的最简化学式是 KFe_2Se_2 ;

②与铁原子最近且等距的硒原子共 4 个(两个在棱上,两个分别在相邻的两个在晶胞体内),所以 Fe 的配位数是 4;③晶胞的质

量 $m = \frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A} \text{ g}$,晶胞体积 $V = 0.4 \times 10^{-7} \times 0.4 \times 10^{-7} \times$

$1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$,晶体密度 $\rho = \frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A \times 0.4 \times 0.4 \times 1.4 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$

10. (1) 6 1:3

$$(2) 4 \quad \frac{8 \times 24 + 20 \times 64}{N_A a^3} \times 10^{21}$$

必刷题型 ⊙ 物质结构综合

【解析】(1)图甲所示结构单元的化学式为 SiO_4^{4-} ,形成的二聚硅酸根离子是两个 SiO_4^{4-} 通过 1 个 O 原子相连,可知图乙所示结构的化学式为 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$;在无限长链中,设含有 n 个 Si,则含有 $[4n - (n-1)] = (3n+1)$ 个 O,故 Si、O 原子个数比约为 1:3。

(2)由图丁所示信息可知, Cu_4 位于 Mg 构成的四面体空隙中,则 Cu_4 四面体结构的镁配位数为 4;已知晶胞参数为 $a \text{ nm}$,设 N_A 为阿伏加德罗常数的值,一个晶胞中含有 Mg

个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$,含有 Cu 个数为 $4 \times 5 = 20$,故一个

晶胞的质量为 $\frac{8 \times 24 + 20 \times 64}{N_A} \text{ g}$,一个晶胞的体积为

$(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3$,则该晶体的密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{8 \times 24 + 20 \times 64}{N_A a^3} \times$

$10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$

11. (1) 2:1 (或 1:2)

(2) $\text{O} > \text{C} > \text{Co} > \text{Li}$

(3) ① $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{SO}_4] \text{Br}$ ② 2

(4) 三角锥形 F_3C^-

$$(5) \text{① } 6 \quad 7:5 \quad \text{② } \frac{158\sqrt{3}}{27N_A m^2 n} \times 10^{30}$$

必刷题型 ⊙ 物质结构与性质综合

【解析】(1)Co 为 27 号元素,基态 Co 的价层电子排布式是

$3d^7 4s^2$,轨道表示式是

↑↓	↑↓	↑	↑	↑
----	----	---	---	---

↑↓

,价层电子

中两种自旋状态的电子数之比为 2:1 (或 1:2)。

(2)同周期元素从左到右电负性增强;同主族元素由上而下电负性减弱;锂为碱金属元素,金属性较强,电负性较弱,故 Li、Co、O、C 的电负性由大到小的顺序是 $\text{O} > \text{C} > \text{Co} > \text{Li}$ 。

(3) ①已知 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{BrSO}_4$ 中 Co(Ⅲ)的配位数为 6,向该



配合物的溶液中滴加 BaCl_2 溶液,无明显现象,则说明 SO_4^{2-} 位于内界,该配合物可表示为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ 。

② Co^{3+} 位于正八面体中心,若其中两个 NH_3 被 Cl^- 取代,两个 Cl^- 可以处于相邻或相对两种位置,因此 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 的空间结构有 2 种。

(4) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ 中中心碳原子形成 3 个共价键且还有 1 个孤电子对,则空间结构为三角锥形; $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ 、 H_3C^- 、 F_3C^- 的稳定性随中心 C 原子上电子云密度增大而减小,氟的电负性最强,吸引电子能力最强,导致 F_3C^- 中碳原子上电子云密度最小,故其中稳定性最强的是 F_3C^- 。

(5) ①图乙晶胞中 Li^+ 位于顶点和体内,1 个晶胞中含有 Li^+ 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 = 3$,结合化学式 LiCoO_2 可知,1 个晶胞中含有 6 个 O、3 个 Co;充电形成 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$,其晶胞结构如图丙,1 个 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 晶胞中含有 Li^+ 个数为 $6 \times \frac{1}{8} + 1 = \frac{7}{4}$,设 Co^{3+} 、 Co^{4+} 的个数分别为 a 、 b ,根据化合物中元素正、负化合价代数和为 0 可知, $\frac{7}{4} + 3a + 4b = 2 \times 6$,晶胞中共 3 个 Co,则 $a + b = 3$,解得 $a = \frac{7}{4}$ 、 $b = \frac{5}{4}$,故 $n(\text{Co}^{3+}) : n(\text{Co}^{4+}) = 7 : 5$ 。

②根据 LiC_6 的晶胞结构,晶胞中 Li 个数为 $4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} = 1$,C 的个数为 $8 \times \frac{1}{2} + 2 = 6$,晶胞质量为 $\frac{7 + 12 \times 6}{N_A} \text{ g} = \frac{79}{N_A} \text{ g}$;该晶胞中碳碳键键长为 $m \text{ pm}$,则底面边长为 $3m \text{ pm}$,底面积为 $\frac{9\sqrt{3}}{2} m^2 \text{ pm}^2$,石墨层间距为 $n \text{ pm}$,则晶胞高度为 $n \text{ pm}$,晶胞体积为 $\frac{9\sqrt{3}}{2} m^2 n \text{ pm}^3 = \frac{9\sqrt{3}}{2} m^2 n \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,故晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{158\sqrt{3}}{27N_A m^2 n} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

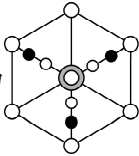
真题风向练

12. B 必刷题型 ①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**。

13. A 必刷题型 ①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 $a =$

$$\sqrt[3]{\frac{223}{dN_A}} \text{ cm} = \sqrt[3]{\frac{223}{dN_A}} \times 10^{10} \text{ pm}, \text{Ag 和 B 的最短距离是体对角}$$

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**。

易错警示 晶胞的 12 条棱不是 B 原子的成键,B 原子在顶点位置,被 8 个立方晶胞共有,与其中 4 个晶胞中的 C 原子成键,形成 4 个 σ 键。

第 3 章 ▶ 真题综合测试

1. D 必刷知识 ⊙氧化还原反应、晶胞计算、空间结构等

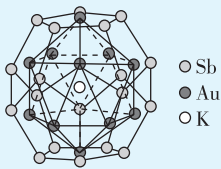
【解析】合成反应中,H 元素化合价由 -1 价升高为 0 价,C 元素化合价由 0 价升高为 +4 价,LiH 和 C 作还原剂, **A 正确**;由晶胞结构可知, Li^+ 位于面上,数目为 $\frac{1}{2} \times 8 = 4$, **B 正确**;以体心 CN_2^- 为例,周围与它最近且距离相等的 Li^+ 有 8 个, **C 正确**; CN_2^- 与 CO_2 互为等电子体,中心原子 C 的杂化方式相同,都为 sp 杂化,空间构型为直线形, **D 错误**。

2. C 必刷知识 ⊙同素异形体、电子排布式、晶胞的有关计算、常见分子晶体的结构

【解析】 C_{60} 由分子构成,是分子晶体, **A 正确**;图中 12 个 Au 形成二十面体, K^+ 位于二十面体笼内, **B 正确**;同素异形体为同种元素组成的性质不同的单质,题中全金属富勒烯是由三种元素组成的一种阴离子,不是单质,且与组成富勒烯 C_{60} 的元素种类不同, **C 错误**;Sb 元素位于第五周期第 VA 族,最外层有 5 个电子,所以其基态原子价层电子排布式为 $5s^2 5p^3$, **D 正确**。



关键点拨



Au形成的二十面体笼

3. C 必刷题型 ⊙ 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: Au-Cu = Au-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。

4. C 必刷知识 ⊙ 晶胞结构分析、配位数等

【解析】由题图甲知, Li 位于晶胞的 8 条棱上和体心, Li 的个

数为 $8 \times \frac{1}{4} + 1 = 3$, Cl 位于晶胞的 4 条棱上, Cl 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} =$

1, O 位于晶胞的 2 个面心, O 的个数为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$, 则题图甲晶

体化学式为 Li_3ClO , 其密度为 $\frac{7 \times 3 + 35.5 \times 1 + 16 \times 1}{N_A \times (a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} =$

$\frac{72.5}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, A 正确; 由题图甲可知, O 位于 6 个 Li

构成的正八面体中心, O 的配位数为 6, B 正确; 由题图乙可

知, Li 位于晶胞体心, Li 的个数为 1, Mg 和空位位于晶胞 8 条

棱上, 一共有 $8 \times \frac{1}{4} = 2$ 个, O 位于晶胞的 2 个面心, O 的个数为

$2 \times \frac{1}{2} = 1$, Cl 和 Br 位于晶胞的 4 条棱上, 共有 $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 个, 根

据化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 可知, 1 个晶胞中

有 1 个 Mg, 所以题图乙表示的晶体的化学式为 $\text{LiMgO-Cl}_x\text{Br}_{1-x}$, C 错误; Mg^{2+} 带 2 个单位的正电荷, 而 Li^+ 带 1 个单位

的正电荷, Mg^{2+} 代替 Li^+ 后, 会留出空位, 有利于 Li^+ 传导, D 正确。

5. B 必刷知识 ⊙ 超分子、糖的水解、物质分离方法等

【解析】1 mol 糖水解后能产生 2~10 mol 单糖的称为寡糖或

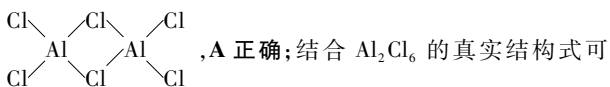
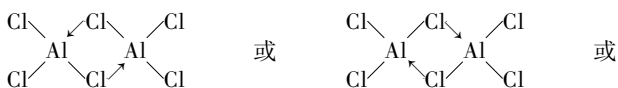
低聚糖, 根据环六糊精结构可知, 1 mol 环六糊精水解生成



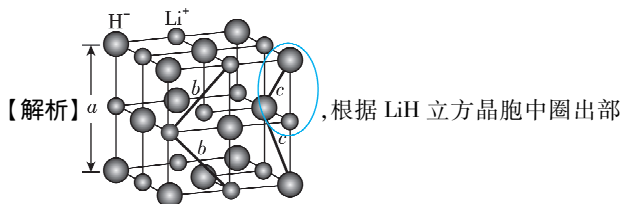
看分子极性,还要看空腔的大小与分子大小是否适配,**B 错误**;结合题图丙可知,被环六糊精包合后,甲氧基对位易被取代,即题图乙中甲氧基对位暴露在反应环境中,**C 正确**;由环六糊精多羟基的结构和其“腔外极性极大”的信息得出环六糊精可溶于水,而氯代苯甲醚极性较弱,易溶于有机溶剂,因此可用萃取法分离环六糊精和氯代苯甲醚,**D 正确**。

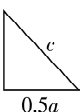
6. D 必刷知识 ⊙配合物结构

【解析】 AlCl_3 是共价化合物,含 $\text{Al}-\text{Cl}$ 共价键, Al_2Cl_6 分子中所有原子均满足 8 电子稳定结构,该分子的结构式为



7. C 必刷考点 ⊙晶胞结构与相关计算



分结构以及晶胞边长为 a 可得, $0.5a$  ,因此 $c =$

$$\sqrt{(0.5a)^2 + (0.5a)^2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a > 0.5a, \text{ A 正确; H 和 } \text{H}^- \text{ 的电子层}$$

数均为 1,但 H^- 比 H 多一个电子,因此 H^- 的半径较大,**B 正确**; N 原子核外的电子层数多于 H^- ,则半径: $r(\text{H}^-) < r(\text{N})$,当 N 占据了缺陷位后,晶胞边长 $> a$,则 $b \neq d$,**C 错误**; LiH 晶体中含有 Li^+ 和 H^- ,二者间存在离子键,因此 LiH 晶体为离子晶体,**D 正确**。

8. D 必刷知识 ⊙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 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$,**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

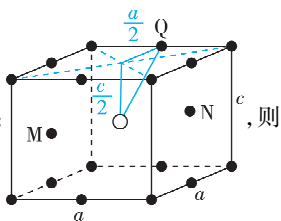
易错点

$$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c, \text{ 则晶体密度} = \frac{\frac{1}{N_A} \cdot (150 + 59 \times 5) \text{ g}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{890\sqrt{3}}{3N_A \times 10^{-22}} \text{ g} \cdot$$



cm^{-3} , **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:



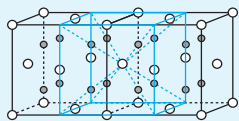
原子 Q 到体心的距离 = $\sqrt{250^2 + 200^2} \text{ pm} = 50 \sqrt{41} \text{ pm}$, **D 错误**。

9. B 必刷知识 ⊙ 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**。

10. B 必刷知识 ⊙ 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**。

11. Cl^- 负电

必刷知识 ⊙ 晶胞掺杂

【解析】 晶胞掺杂过程中, 应由半径相近的微粒进行替换, 则

关键点

区域 A 中, 由 Cl^- 替换 S^{2-} , 区域 B 中, 由 Cu^+ 替换 Zn^{2+} , 按照均摊法, 区域 B 中含 Zn^{2+} : 3 个、 Cu^+ : 1 个、 S^{2-} : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, $(+2) \times 3 + (+1) \times 1 + (-2) \times 4 = -1$, 则区域 B 带负电。

12. ① $\text{Ca}_3\text{P}\text{Cl}_3$ ②溶液变蓝,有气体放出,形成悬浊液

必刷知识 ⊙ 晶胞分析

【解析】①根据均摊法,晶胞中 Cl 位于面心,个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, P 位于顶点,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Ca 位于棱上,个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,所以化学式是 $\text{Ca}_3\text{P}\text{Cl}_3$ 。② $\text{Ca}_3\text{P}\text{Cl}_3$ 中 P 显 -3 价, $\text{Ca}_3\text{P}\text{Cl}_3$ 溶于水中发生水解反应生成 CaCl_2 、微溶的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 PH_3 气体,溶液呈碱性,石蕊溶液变蓝。

13. (1) 4 (2) $v_2 : 4v_1$

必刷知识 ⊙ 物质结构与性质,涉及轨道表示式、VSEPR 模型、杂化方式、晶体密度相关计算等

【解析】(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 $\frac{2M(\text{Sn})}{N_A v_1 \times 10^{-21}} : \frac{8M(\text{Sn})}{N_A v_2 \times 10^{-21}} = v_2 : 4v_1$ 。

14. Ni_2P

必刷考点 ⊙ 晶胞分析及计算

【解析】该晶胞中, Ni 原子位于 6 个面的面上和上下两个面的棱上,还有 1 个 Ni 位于晶胞内,则 1 个晶胞中 Ni 原子个

数为 $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{4} + 1 = 6$, 8 个 P 原子位于顶角, 2 个 P 原子

位于晶胞内,则 1 个晶胞中 P 原子的个数为 $4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} +$

$2 = 3$, 则 Ni 原子和 P 原子的个数比为 2 : 1, 化学式为 Ni_2P 。

15. ① $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ ② n $\frac{3\sqrt{2}}{4a^2}$

必刷考点 ⊙ 晶胞的有关计算

【解析】①体心立方晶胞中,体对角线上的 Fe 原子相切,体对角线长度为 $4r$ (r 为原子半径)。晶胞边长为 a pm, 则体

对角线长度为 $\sqrt{3}a$ pm, 即 $4r = \sqrt{3}a$ pm, $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm。② m 截

面仅包含晶胞的顶点原子,每个顶点原子被 8 个晶胞共用,

单位面积内的 Fe 原子为 $\frac{4 \times \frac{1}{8} \text{ 个}}{a^2 \text{ pm}^2} = \frac{1}{2a^2} \text{ 个} \cdot \text{pm}^{-2}$, n 截面包

含 4 个顶点原子和 1 个体心原子,单位面积内的 Fe 原子为

$\frac{(4 \times \frac{1}{8} + 1) \text{ 个}}{\sqrt{2}a^2 \text{ pm}^2} = \frac{3}{2\sqrt{2}a^2} \text{ 个} \cdot \text{pm}^{-2} = \frac{3\sqrt{2}}{4a^2} \text{ 个} \cdot \text{pm}^{-2}, \frac{1}{2a^2} < \frac{3\sqrt{2}}{4a^2},$

截面单位面积含有 Fe 原子个数越多,催化活性越低,因此 n 截面的催化活性较低。

快解 ② n 截面 Fe 原子个数是 m 截面的 3 倍,但是面积只有 $\sqrt{2}$ 倍,由此可快速判断 n 截面单位面积含有的 Fe 原子更多。



16. (1) NaCl 为离子晶体, SiCl_4 为分子晶体 SiCl_4 、 GeCl_4 、 SnCl_4 的熔点逐渐升高。同是分子晶体, 范德华力随相对分子质量增加而增大, 则熔点升高 正四面体 sp^3

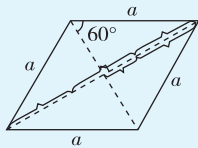


必刷题型 ⊙ 晶胞结构分析及计算

【解析】(1) NaCl 为离子晶体, 熔化时克服离子键, SiCl_4 为分子晶体, 熔化时克服分子间作用力, 离子键的强度远高于分子间作用力, 所以 NaCl 的熔点明显高于 SiCl_4 ; 由熔点数据可知, 同族元素的氯化物 SiCl_4 、 GeCl_4 、 SnCl_4 的熔点逐渐升高, 原因是它们均属于分子晶体, 相对分子质量越大, 分子间作用力越强, 熔点越高; SiCl_4 分子中 Si 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{4-4}{2} = 4$, 无孤电子对, 则其空间结构为正四面体形; 其中心原子 Si 采取 sp^3 杂化。

(2) 根据均摊法, 由晶体结构和晶胞投影图可知, 在题给晶体结构中 B 原子位于内部, Mg 原子位于顶点和上、下底面的面心, 则该晶体结构中 B 原子数为 6, Mg 原子数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$; 根据晶胞投影图可知, 该六棱柱晶体结构由 3 个晶胞组成, 则 1 个晶胞中含有 1 个 Mg、2 个 B, 该物质的化学式为 MgB_2 ; 由晶体结构与晶胞投影图可知, B 原子与周围 6 个 Mg 原子等距且最近, 则在投影图中, 两个 B 原子分别位于周围 3 个 Mg 原子形成的等边三角形的中心, 则 B—B 最近距离为投影图中菱形较长对角线长的 $\frac{1}{3}$, 菱形的边长为 a , 夹角分别为 60° 和 120° , 则较长对角线的长度为 $\sqrt{3}a$, B—B 最近距离为 $\frac{\sqrt{3}}{3}a$ 。

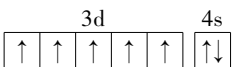
关键点拨 等边三角形的顶点到中心的距离是中心到对边距离的 2 倍, 且 Mg 原子构成的两个等边三角形大小相等, 故投影图中 B—B 的距离为菱形较长对角线长的 $\frac{1}{3}$, 如图所示。



17. (1) 4 VII B Cr (2) MnO_2 降低 A
(3) 正四面体 sp^2

必刷题型 ⊙ 物质结构与性质, 涉及元素在周期表中的位置、晶体结构、元素化合价、空间构型、杂化方式等

【解析】(1) Mn 为 25 号元素, 位于元素周期表中第 4 周期 VII B 族, 基态 Mn 原子的价电子轨道表示式为



含有 5 个未成对电子, 第 4 周期元素中只有 Cr 的基态原子未成对电子数比 Mn 多, 含有 6 个未成对电子。



(2) 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。

(3) 在 BF_4^- 中,B 原子的成键电子对数为 4,孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (3 + 1 - 4) = 0$,则 BF_4^- 的空间构型为正四面体。咪唑环中的 2 个 N 原子和 3 个 C 原子都参与形成了大 π 键,且形成大 π 键共用了 6 个电子,其中每个 C 原子都提供了 1 个电子,1 个 N 原子提供了 1 个孤电子对,另一个 N 原子提供了 1 个电子,所以两个 N 原子都形成了 3 个 σ 键并参与形成大 π 键,都没有孤电子对,则 N 原子的杂化方式为 sp^2 。

18. (1) 2 +4 (2) b、d (3) C sp^3

(4) SnF_4 为离子晶体,熔点最高;后三个为分子晶体,熔点较低,随着相对分子质量增加,熔点逐渐升高

$$(5) 6 \quad \frac{4 \times (207 + 32)}{594^3 \times 10^{-30} N_A}$$

必刷知识 ① 物质结构与性质,涉及核外电子排布、化学键、电负性比较、熔点比较、晶胞结构分析等

【解析】(1) 第 IV A 族元素的价电子排布式为 $ns^2 np^2$,则该族元素基态原子核外未成对电子数为 2,与其他元素形成化合物时,呈现的最高化合价为 +4 价。

(2) CaC_2 的电子式为 $\text{Ca}^{2+}[:\text{C}::\text{C}:]^{2-}$,其中含有离子键和非极性共价键,选 b、d。

(3) 聚甲基硅烷中含有 C、Si、H 元素,其中电负性最大的为 C 元素,根据其结构简式可知,每个 Si 原子形成 4 个共价键,价层电子对数为 4,无孤电子对,则其杂化轨道类型为 sp^3 杂化。

(5) 由化学式知,Pb 和 S 的配位数相同,则任选 1 种球看作 Pb 原子(如黑球),其周围距离最近且相等的另一种球(白球)的数目为 6,则与 Pb 距离最近且相等的 S 的个数为 6,即配位数为 6;晶胞中有 1 个黑球位于体内,12 个黑球位于棱心,晶胞中含有 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ 个黑球,白球有 8 个位于顶点、6

个位于面心,晶胞中含有 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个白球,则该晶胞

中含有 4 个 PbS ,该晶体的密度为 $\frac{4 \times (207 + 32)}{594^3 \times 10^{-30} N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。