

押新高考卷第 11-12 题

微型实验、微型工艺流程、晶胞分析与计算

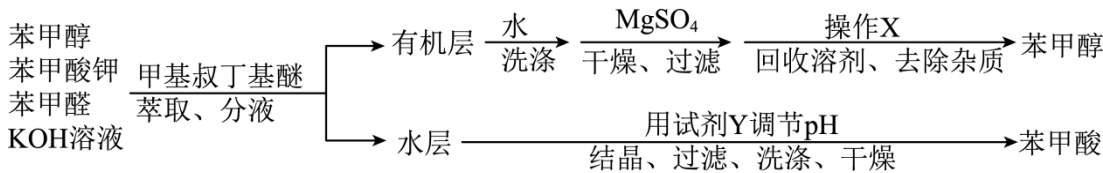
命题探究

核心考点	考情统计	考向预测
微型实验	2023·福建卷, 7 2023·湖北卷, 8 2023·湖北卷, 13	结合文字叙述或实验装置, 考查物质的检验、物质的制备、性质的验证、化学性质递变规律与化学反应规律的研究、化学常见仪器的使用、物质的分离除杂提纯过程中的方法、试剂的选择与操作、实验方案的设计与评价等
微型工艺流程	2023·福建卷, 6 2023·辽宁卷, 10 2023·山东卷, 13 2023·河北卷, 10	选择题中的微型工艺流程题常以工艺流程图为载体, 考查元素化合物、化学实验、氧化还原反应等知识点, 常涉及滤渣、滤液的成分判断、pH 的调节范围、可循环利用的物质、物质的分离和提纯操作方法、反应条件的选取、氧化还原反应的计算等
晶胞分析与计算	2023·重庆卷, 9 2023·河北卷, 11 2023·辽宁卷, 14 2023·湖北卷, 15 2023·湖南卷, 11	根据所给晶胞结构进行分析、推断和计算, 常涉及晶体类型判断、均摊法求晶体的化学式; 配位数; 晶体熔沸点比较及原因解释; 晶体密度、晶胞粒子间距、微粒半径、晶胞粒子分数坐标、空间利用率等的计算

真题回顾

考点一 微型实验

1. (2023·福建卷) 从苯甲醛和 KOH 溶液反应后的混合液中分离出苯甲醇和苯甲酸的过程如下:



已知甲基叔丁基醚的密度为 $0.74\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。下列说法错误的是

- A. “萃取”过程需振荡、放气、静置分层
- B. “有机层”从分液漏斗上口倒出
- C. “操作 X”为蒸馏，“试剂 Y”可选用盐酸
- D. “洗涤”苯甲酸，用乙醇的效果比用蒸馏水好

【答案】D

【分析】苯甲醛和KOH溶液反应后的混合液中主要是生成的苯甲醇和苯甲酸钾，加甲基叔丁基醚萃取、分液后，苯甲醇留在有机层中，加水洗涤、加硫酸镁干燥、过滤，再用蒸馏的方法将苯甲醇分离出来；而萃取、分液后所得水层主要是苯甲酸钾，要加酸将其转化为苯甲酸，然后经过结晶、过滤、洗涤、干燥得苯甲酸。

【解析】A. “萃取”过程需振荡、放气、静置分层，故 A 正确；

B. 甲基叔丁基醚的密度为 $0.74\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，密度比水小，所以要从分液漏斗上口倒出，故 B 正确；

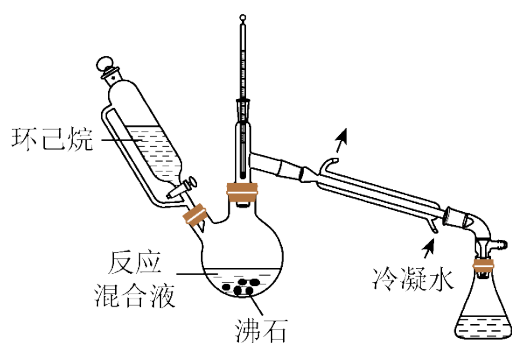
C. “操作 X”是将苯甲醇从有机物中分离出来，可以利用沸点不同用蒸馏的方法将其分离出来；“试剂 Y”的作用是将苯甲酸钾转化为苯甲酸，所以可选用盐酸，故 C 正确；

D. 苯甲酸在乙醇中溶解度大于其在水中溶解度，“洗涤”苯甲酸，用蒸馏水的效果比用乙醇好，故 D 错误；故答案为：D。

2. (2023·湖北卷) 实验室用以下装置(夹持和水浴加热装置略)制备乙酸异戊酯(沸点 142°C)，实验中利用环己烷-水的共沸体系(沸点 69°C)带出水分。已知体系中沸点最低的有机物是环己烷(沸点 81°C)，其反应原理：



下列说法错误的是



- A. 以共沸体系带水促使反应正向进行
- B. 反应时水浴温度需严格控制在 69°C
- C. 接收瓶中会出现分层现象
- D. 根据带出水的体积可估算反应进度

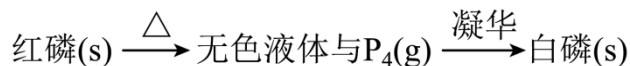
【答案】B

【解析】A. 由反应方程式可知，生成物中含有水，若将水分离出去，可促进反应正向进行，该反应选择以共沸体系带水可以促使反应正向进行，A 正确；

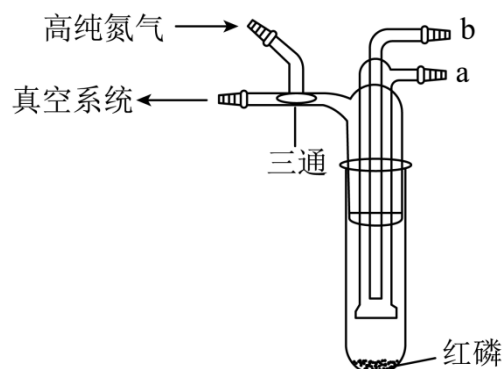
B. 反应产品的沸点为 142°C ，环己烷的沸点是 81°C ，环己烷-水的共沸体系的沸点为 69°C ，可以温度可以控制在 $69^{\circ}\text{C}\sim 81^{\circ}\text{C}$ 之间，不需要严格控制在 69°C ，B 错误；

C. 接收瓶中接收的是环己烷-水的共沸体系，环己烷不溶于水，会出现分层现象，C 正确；
D. 根据投料量，可估计生成水的体积，所以可根据带出水的体积估算反应进度，D 正确；
故选 B。

3. (2023·湖北卷) 利用如图所示的装置(夹持及加热装置略)制备高纯白磷的流程如下：



下列操作错误的是



- A. 红磷使用前洗涤以除去表面杂质
- B. 将红磷转入装置，抽真空后加热外管以去除水和氧气
- C. 从 a 口通入冷凝水，升温使红磷转化
- D. 冷凝管外壁出现白磷，冷却后在氮气氛围下收集

【答案】B

【解析】A. 红磷表面有被氧化生成的五氧化二磷，五氧化二磷可以溶于水，因此红磷在使用前应洗涤，A 正确；

B. 红磷与氧气反应的温度为 240°C 左右，但是转化的白磷可以在 40°C 左右燃烧，因此，在红磷装入装置后应先在氮气氛围的保护下加热外管除去水蒸气和氧气后再抽真空进行转化反应，B 错误；

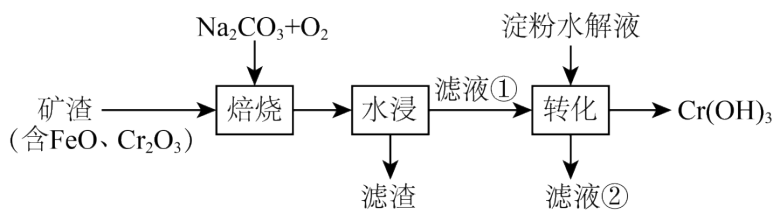
C. 从 a 口通入冷凝水后对反应装置加热升温，在冷凝管的下端就可以得到转化成的白磷，C 正确；

D. 白磷易被空气中的氧气氧化，因此在收集白磷时应将反应装置冷却，再在氮气氛围的条件下收集白磷，D 正确；

故答案选 B。

考点二 微型工艺流程

4. (2023·辽宁卷) 某工厂采用如下工艺制备 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，已知焙烧后 Cr 元素以 +6 价形式存在，下列说法错误的是



- A. “焙烧”中产生 CO_2
- B. 滤渣的主要成分为 Fe(OH)_2
- C. 滤液①中 Cr 元素的主要存在形式为 CrO_4^{2-}
- D. 淀粉水解液中的葡萄糖起还原作用

【答案】B

【分析】焙烧过程中铁、铬元素均被氧化，同时转化为对应钠盐，水浸时铁酸钠遇水水解生成氢氧化铁沉淀，滤液中存在铬酸钠，与淀粉的水解产物葡萄糖发生氧化还原得到氢氧化铬沉淀。

【解析】A. 铁、铬氧化物与碳酸钠和氧气反应时生成对应的钠盐和二氧化碳，A 正确；

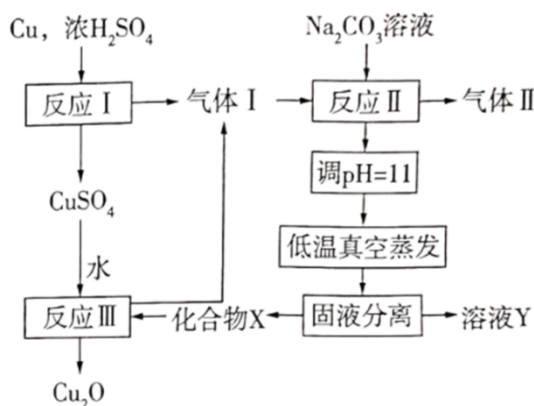
B. 焙烧过程铁元素被氧化，滤渣的主要成分为氧化铁，B 错误；

C. 滤液①中 Cr 元素的化合价是+6 价，铁酸钠遇水水解生成氢氧化铁沉淀溶液显碱性，所以 Cr 元素主要存在形式为 CrO_4^{2-} ，C 正确；

D. 由分析知淀粉水解液中的葡萄糖起还原作用，D 正确；

故选 B。

5. (2023·山东卷) 一种制备 Cu_2O 的工艺路线如图所示，反应Ⅱ所得溶液 pH 在 3~4 之间，反应Ⅲ需及时补加 NaOH 以保持反应在 pH=5 条件下进行。常温下， H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ 。下列说法正确的是



- A. 反应 I、II、III 均为氧化还原反应
- B. 低温真空蒸发主要目的是防止 NaHSO_3 被氧化
- C. 溶液 Y 可循环用于反应 II 所在操作单元吸收气体 I

D. 若 Cu_2O 产量不变，参与反应 III 的 X 与 CuSO_4 物质的量之比 $\frac{n(\text{X})}{n(\text{CuSO}_4)}$ 增大时，需补加 NaOH 的量减少

【答案】CD

【分析】铜和浓硫酸反应(反应Ⅰ)生成二氧化硫气体(气体Ⅰ)和硫酸铜,生成的二氧化硫气体与碳酸钠反应(反应Ⅱ),所得溶液pH在3~4之间,溶液显酸性,根据 H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a1}=1.3\times 10^{-2}$, $K_{a2}=6.3\times 10^{-8}$,可知 NaHSO_3 溶液显酸性(电离大于水解),则反应Ⅱ所得溶液成分是 NaHSO_3 ,调节溶液pH值至11,使 NaHSO_3 转化为 Na_2SO_3 ,低温真空蒸发(防止 Na_2SO_3 被氧化),故固液分离得到 Na_2SO_3 晶体和 Na_2SO_3 溶液, Na_2SO_3 和 CuSO_4 反应的离子方程式是 $\text{SO}_3^{2-}+2\text{Cu}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}=\text{SO}_4^{2-}+\text{Cu}_2\text{O}+4\text{H}^+$,反应过程中酸性越来越强,使 Na_2SO_3 转化成 SO_2 气体,总反应方程式是 $2\text{CuSO}_4+3\text{Na}_2\text{SO}_3=\text{Cu}_2\text{O}+2\text{SO}_2\uparrow+3\text{Na}_2\text{SO}_4$,需及时补加 NaOH 以保持反应在 $\text{pH}=5$ 条件下进行,据此分析解答。

【解析】A. 反应Ⅰ是铜和浓硫酸反应,生成二氧化硫,是氧化还原反应,反应Ⅱ是 SO_2 和碳酸钠溶液反应,生成 NaHSO_3 、水和二氧化碳,是非氧化还原反应,反应Ⅲ是 Na_2SO_3 和 CuSO_4 反应生成 Cu_2O ,是氧化还原反应,故A错误;

B. 低温真空蒸发主要目的是防止 Na_2SO_3 被氧化,而不是 NaHSO_3 ,故B错误;

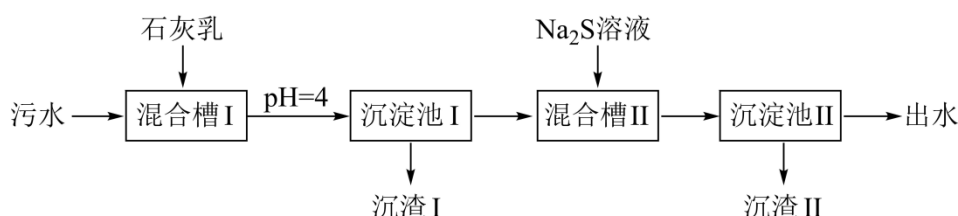
C. 经分析溶液Y的成分是 Na_2SO_3 溶液,可循环用于反应Ⅱ的操作单元吸收 SO_2 气体(气体Ⅰ),故C正确;

D. 制取 Cu_2O 总反应方程式是 $2\text{CuSO}_4+3\text{Na}_2\text{SO}_3=\text{Cu}_2\text{O}+2\text{SO}_2\uparrow+3\text{Na}_2\text{SO}_4$,化合物X是指 Na_2SO_3 ,若 Cu_2O

产量不变,增大 $\frac{n(\text{X})}{n(\text{CuSO}_4)}$ 比,多的 Na_2SO_3 会消耗氢离子,用于控制pH值,可减少 NaOH 的量,故D正确;

答案CD。

6. (2023·湖南卷)处理某铜冶金污水(含 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+})的部分流程如下:



已知:①溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的pH如下表所示:

物质	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
开始沉淀 pH	1.9	4.2	6.2	3.5
完全沉淀 pH	3.2	6.7	8.2	4.6

② $K_{sp}(\text{CuS})=6.4\times 10^{-36}$, $K_{sp}(\text{ZnS})=1.6\times 10^{-24}$ 。

下列说法错误的是

A. “沉渣Ⅰ”中含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$

B. Na_2S 溶液呈碱性,其主要原因是 $\text{S}^{2-}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{HS}^-+\text{OH}^-$

C. “沉淀池Ⅱ”中，当 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 完全沉淀时，溶液中 $\frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = 4.0 \times 10^{-12}$

D. “出水”经阴离子交换树脂软化处理后，可用作工业冷却循环用水

【答案】D

【分析】污水中含有铜离子、三价铁离子、锌离子、铝离子，首先加入石灰乳除掉三价铁离子和铝离子，过滤后，加入硫化钠除去其中的铜离子和锌离子，再次过滤后即可达到除去其中的杂质，以此解题。

【解析】A. 根据分析可知氢氧化铁当 $\text{pH}=1.9$ 时开始沉淀，氢氧化铝当 $\text{pH}=3.5$ 时开始沉淀，当 $\text{pH}=4$ 时，则会生成氢氧化铝和氢氧化铁，即“沉渣Ⅰ”中含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，A 正确；

B. 硫化钠溶液中的硫离子可以水解，产生氢氧根离子，使溶液显碱性，其第一步水解的方程式为：

$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ ，B 正确；

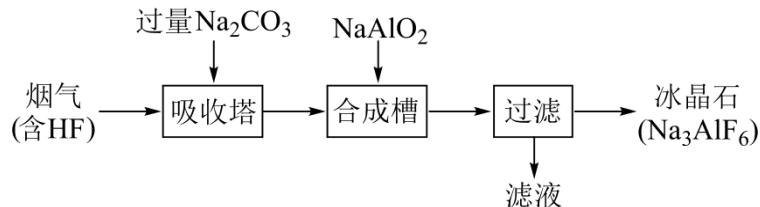
C. 当铜离子和锌离子完全沉淀时，则硫化铜和硫化锌都达到了沉淀溶解平衡，则

$\frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{1.6 \times 10^{-24}} = 4 \times 10^{-12}$ ，C 正确；

D. 污水经过处理后其中含有较多的钙离子，故“出水”应该经过阳离子交换树脂软化处理，达到工业冷却循环用水的标准后，才能使用，D 错误；

故选 D。

7. (2022·湖南卷) 铝电解厂烟气净化的一种简单流程如下：



下列说法错误的是

- A. 不宜用陶瓷作吸收塔内衬材料
- B. 采用溶液喷淋法可提高吸收塔内烟气吸收效率
- C. 合成槽中产物主要有 Na_3AlF_6 和 CO_2
- D. 滤液可回收进入吸收塔循环利用

【答案】C

【解析】烟气(含 HF)通入吸收塔，加入过量的碳酸钠，发生反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ，向合成槽中通入 NaAlO_2 ，发生反应 $6\text{NaF} + \text{NaAlO}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，过滤得到 Na_3AlF_6 和含有 Na_2CO_3 的滤液。

A. 陶瓷的成分中含有 SiO_2 ， SiO_2 能与烟气中的 HF 发生反应，因此不宜用陶瓷作吸收塔内衬材料，故 A 正确；

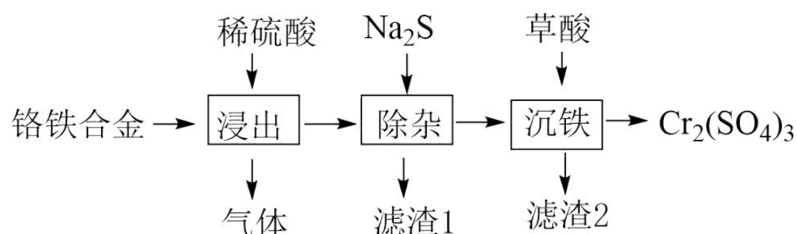
B. 采用溶液喷淋法可增大反应物的接触面积，提高吸收塔内烟气吸收效率，故 B 正确；

C. 由上述分析可知,合成槽内发生反应 $6\text{NaF}+\text{NaAlO}_2+2\text{CO}_2=\text{Na}_3\text{AlF}_6+2\text{Na}_2\text{CO}_3$,产物是 Na_3AlF_6 和 Na_2CO_3 ,故 C 错误;

D. 由上述分析可知,滤液的主要成分为 Na_2CO_3 ,可进入吸收塔循环利用,故 D 正确;

答案选 C。

8. (2022·福建卷)用铬铁合金(含少量 Ni、Co 单质)生产硫酸铬的工艺流程如下:



下列说法错误的是

A. “浸出”产生的气体含有 H_2

B. “除杂”的目的是除去 Ni、Co 元素

C. 流程中未产生六价铬化合物

D. “滤渣 2”的主要成分是 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

【答案】D

【分析】由流程可知,加入稀硫酸溶解,生成气体为氢气,溶液中含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 加入 Na_2S 分离出滤渣 1 含 CoS 和 NiS , Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 不会沉淀,再加入草酸除铁生成 FeC_2O_4 ,过滤分离出硫酸铬,以此来解答。

【解析】A. 四种金属均与稀硫酸反应生成 H_2 , A 正确;

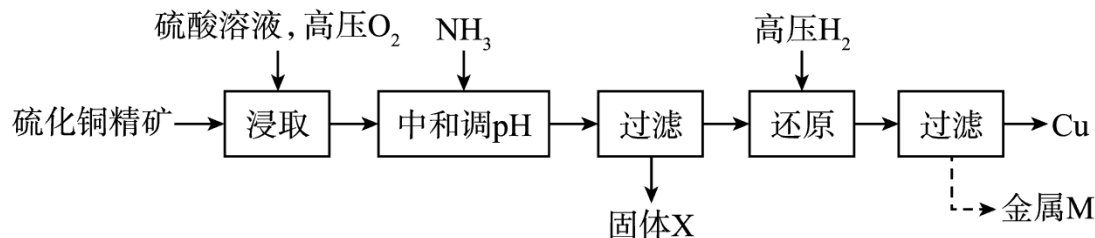
B. 共有四种金属,由流程可知,沉铁后分离出硫酸铬,则“除杂”的目的是除去 Ni、Co 元素, B 正确;

C. 由上述分析可知,流程中未产生六价铬化合物, C 正确;

D. “滤渣 2”的主要成分是 FeC_2O_4 , D 错误;

故本题选 D。

9. (2022·山东卷)高压氢还原法可直接从溶液中提取金属粉。以硫化铜精矿(含 Zn、Fe 元素的杂质)为主要原料制备 Cu 粉的工艺流程如下,可能用到的数据见下表。



	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
开始沉淀 pH	1.9	4.2	6.2
沉淀完全 pH	3.2	6.7	8.2

下列说法错误的是

- A. 固体 X 主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 S；金属 M 为 Zn
 B. 浸取时，增大 O_2 压强可促进金属离子浸出
 C. 中和调 pH 的范围为 3.2~4.2
 D. 还原时，增大溶液酸度有利于 Cu 的生成

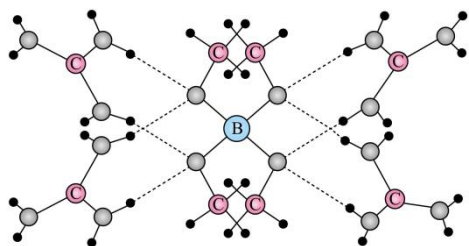
【答案】D

【解析】CuS 精矿(含有杂质 Zn、Fe 元素)在高压 O_2 作用下，用硫酸溶液浸取，CuS 反应产生为 CuSO_4 、S、 H_2O ， Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ，然后加入 NH_3 调节溶液 pH，使 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，而 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 仍以离子形式存在于溶液中，过滤得到的滤渣中含有 S、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ；滤液中含有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ；然后向滤液中通入高压 H_2 ，根据元素活性： $\text{Zn} > \text{H} > \text{Cu}$ ， Cu^{2+} 被还原为 Cu 单质，通过过滤分离出来；而 Zn^{2+} 仍然以离子形式存在于溶液中，再经一系列处理可得到 Zn 单质。

- A. 经过上述分析可知固体 X 主要成分是 S、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，金属 M 为 Zn，A 正确；
 B. CuS 难溶于硫酸，在溶液中存在沉淀溶解平衡 $\text{CuS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ ，增大 O_2 的浓度，可以反应消耗 S^{2-} ，使之转化为 S，从而使沉淀溶解平衡正向移动，从而可促进金属离子的浸取，B 正确；
 C. 根据流程图可知：用 NH_3 调节溶液 pH 时，要使 Fe^{3+} 转化为沉淀，而 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 仍以离子形式存在于溶液中，结合离子沉淀的 pH 范围，可知中和时应该调节溶液 pH 范围为 3.2~4.2，C 正确；
 D. 在用 H_2 还原 Cu^{2+} 变为 Cu 单质时， H_2 失去电子被氧化为 H^+ ，与溶液中 OH^- 结合形成 H_2O ，若还原时增大溶液的酸度， $c(\text{H}^+)$ 增大，不利于 H_2 失去电子还原 Cu 单质，因此不利于 Cu 的生成，D 错误；
 故合理选项是 D。

考点三 晶胞分析与计算

10. (2023·新课标卷) 一种可吸附甲醇的材料，其化学式为 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4^+ [\text{B}(\text{OCH}_3)_4]_3^- \text{Cl}^-$ ，部分晶体结构如下图所示，其中 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 为平面结构。



下列说法正确的是

- A. 该晶体中存在 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键
 B. 基态原子的第一电离能： $\text{C} < \text{N} < \text{O}$
 C. 基态原子未成对电子数： $\text{B} < \text{C} < \text{O} < \text{N}$
 D. 晶体中 B、N 和 O 原子轨道的杂化类型相同

【答案】A

【解析】A. 由晶体结构图可知， $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 中的 $-\text{NH}_2$ 的 H 与 $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$ 中的 O

形成氢键，因此，该晶体中存在 N-H...O 氢键，A 说法正确；

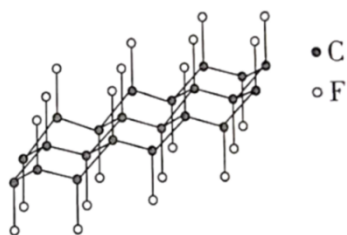
B. 同一周期元素原子的第一电离能呈递增趋势，但是第ⅡA、ⅤA 元素的原子结构比较稳定，其第一电离能高于同周期的相邻元素的原子，因此，基态原子的第一电离能从小到大的顺序为 $C < O < N$ ，B 说法不正确；

C. B、C、O、N 的未成对电子数分别为 1、2、2、3，因此，基态原子未成对电子数 $B < C = O < N$ ，C 说法不正确；

D. $[C(NH_2)_3]^+$ 为平面结构，则其中的 C 和 N 原子轨道杂化类型均为 sp^2 ； $[B(OCH_3)_4]^-$ 中 B 与 4 个 O 形成了 4 个 σ 键，B 没有孤电子对，则 B 的原子轨道杂化类型为 sp^3 ； $[B(OCH_3)_4]^-$ 中 O 分别与 B 和 C 形成了 2 个 σ 键，O 原子还有 2 个孤电子对，则 O 的原子轨道的杂化类型均为 sp^3 ；综上所述，晶体中 B、O 和 N 原子轨道的杂化类型不相同，D 说法不正确；

综上所述，本题选 A。

11. (2023·山东卷) 石墨与 F_2 在 $450^\circ C$ 反应，石墨层间插入 F 得到层状结构化合物 $(CF)_x$ ，该物质仍具润滑性，其单层局部结构如图所示。下列关于该化合物的说法正确的是



- A. 与石墨相比， $(CF)_x$ 导电性增强
- B. 与石墨相比， $(CF)_x$ 抗氧化性增强
- C. $(CF)_x$ 中 C-C 的键长比 C-F 短
- D. $1\text{mol}(CF)_x$ 中含有 $2x\text{mol}$ 共价单键

【答案】B

【解析】A. 石墨晶体中每个碳原子上未参与杂化的 1 个 $2p$ 轨道上电子在层内离域运动，故石墨晶体能导电，而 $(CF)_x$ 中没有未参与杂化的 $2p$ 轨道上的电子，故与石墨相比， $(CF)_x$ 导电性减弱，A 错误；

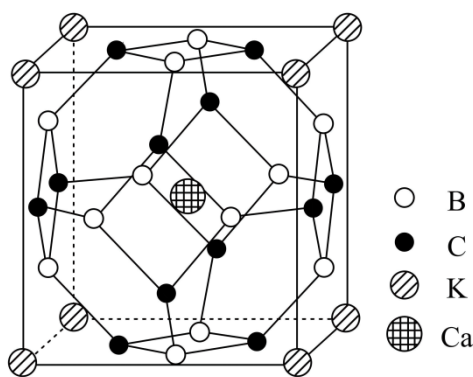
B. $(CF)_x$ 中 C 原子的所有价键均参与成键，未有未参与成键的孤电子或者不饱和键，故与石墨相比， $(CF)_x$ 抗氧化性增强，B 正确；

C. 已知 C 的原子半径比 F 的大，故可知 $(CF)_x$ 中 C-C 的键长比 C-F 长，C 错误；

D. 由题干结构示意图可知，在 $(CF)_x$ 中 C 与周围的 3 个碳原子形成共价键，每个 C-C 键被 2 个碳原子共用，和 1 个 F 原子形成共价键，即 $1\text{mol}(CF)_x$ 中含有 $2.5x\text{mol}$ 共价单键，D 错误；

故答案为：B。

12. (2023·湖南卷) 科学家合成了一种高温超导材料，其晶胞结构如图所示，该立方晶胞参数为 $a\text{pm}$ 。阿伏加德罗常数的值为 N_A 。下列说法错误的是



- A. 晶体最简化学式为 KCaB_6C_6
- B. 晶体中与 K^+ 最近且距离相等的 Ca^{2+} 有 8 个
- C. 晶胞中 B 和 C 原子构成的多面体有 12 个面
- D. 晶体的密度为 $\frac{2.17 \times 10^{32}}{a^3 \cdot N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

【答案】C

【解析】A. 根据晶胞结构可知，其中 K 个数： $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ，其中 Ca 个数：1，其中 B 个数： $12 \times \frac{1}{2} = 6$ ，其中 C 个数： $12 \times \frac{1}{2} = 6$ ，故其最简化学式为 KCaB_6C_6 ，A 正确；

B. 根据晶胞结构可知， K^+ 位于晶胞体心，Ca 位于定点，则晶体中与 K^+ 最近且距离相等的 Ca^{2+} 有 8 个，B 正确；

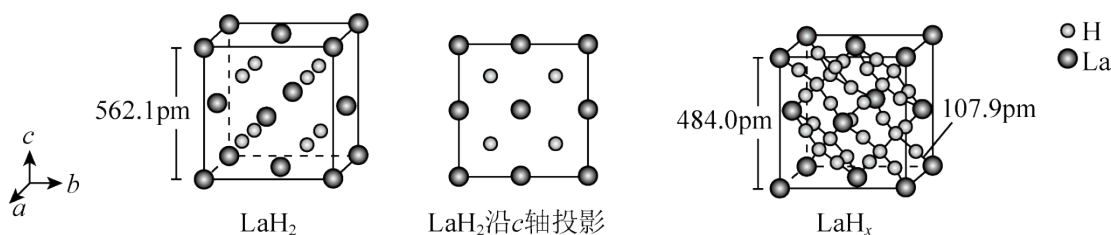
C. 根据晶胞结构可知，晶胞中 B 和 C 原子构成的多面体有 14 个面，C 错误；

D. 根据选项 A 分析可知，该晶胞最简化学式为 KCaB_6C_6 ，则 1 个晶胞质量为： $\frac{217}{N_A} \text{g}$ ，晶胞体积为 $a^3 \times 10^{-30} \text{cm}^3$ ，则其密度为 $\frac{2.17 \times 10^{32}}{a^3 \cdot N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，D 正确；

故选 C。

13. (2023·湖北卷) 镧 La 和 H 可以形成一系列晶体材料 LaH_n ，在储氢和超导等领域具有重要应用。

LaH_n ，属于立方晶系，晶胞结构和参数如图所示。高压下， LaH_2 中的每个 H 结合 4 个 H 形成类似 CH_4 的结构，即得到晶体 LaH_x 。下列说法错误的是



- A. LaH_2 晶体中 La 的配位数为 8
- B. 晶体中 H 和 H 的最短距离： $\text{LaH}_2 > \text{LaH}_x$

C. 在 LaH_x 晶胞中, H 形成一个顶点数为 40 的闭合多面体笼

D. LaH_x 单位体积中含氢质量的计算式为 $\frac{40}{(4.84 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

【答案】C

【解析】A. 由 LaH_2 的晶胞结构可知, La 位于顶点和面心, 晶胞内 8 个小立方体的中心各有 1 个 H 原子, 若以顶点 La 研究, 与之最近的 H 原子有 8 个, 则 La 的配位数为 8, 故 A 正确;

B. 由 LaH_x 晶胞结构可知, 每个 H 结合 4 个 H 形成类似 CH_4 的结构, H 和 H 之间的最短距离变小, 则晶体中 H 和 H 的最短距离: $\text{LaH}_2 > \text{LaH}_x$, 故 B 正确;

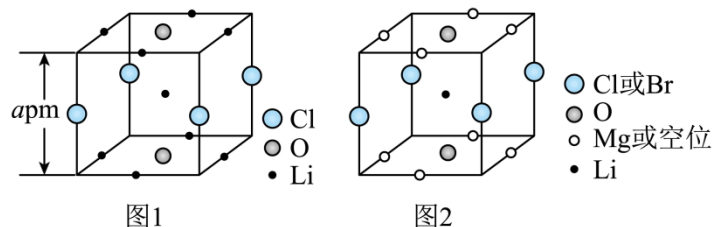
C. 由题干信息可知, 在 LaH_x 晶胞中, 每个 H 结合 4 个 H 形成类似 CH_4 的结构, 这样的结构有 8 个, 顶点数为 $4 \times 8 = 32$, 且不是闭合的结构, 故 C 错误;

D. 1 个 LaH_x 晶胞中含有 $5 \times 8 = 40$ 个 H 原子, 含 H 质量为 $\frac{40}{N_A} \text{g}$, 晶胞的体积为 $(484.0 \times 10^{-10} \text{cm})^3 = (4.84 \times 10^{-8})^3 \text{cm}^3$,

则 LaH_x 单位体积中含氢质量的计算式为 $\frac{40}{(4.84 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 故 D 正确;

答案选 C。

14. (2023·辽宁卷) 晶体结构的缺陷美与对称美同样受关注。某富锂超离子导体的晶胞是立方体(图 1), 进行镁离子取代及卤素共掺杂后, 可获得高性能固体电解质材料(图 2)。下列说法错误的是



A. 图 1 晶体密度为 $\frac{72.5}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ B. 图 1 中 O 原子的配位数为 6

C. 图 2 表示的化学式为 $\text{LiMg}_2\text{OCl}_x\text{Br}_{1-x}$ D. Mg^{2+} 取代产生的空位有利于 Li^+ 传导

【答案】C

【解析】A. 根据均摊法, 图 1 的晶胞中含 Li: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 3$, O: $2 \times \frac{1}{2} = 1$, Cl: $4 \times \frac{1}{4} = 1$, 1 个晶胞的质量为

$\frac{3 \times 7 + 16 + 35.5}{N_A} \text{g} = \frac{72.5}{N_A} \text{g}$, 晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10} \text{cm})^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{cm}^3$, 则晶体的密度为 $\frac{72.5}{N_A} \text{g} \div (a^3 \times 10^{-30} \text{cm}^3) =$

$\frac{72.5}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, A 项正确;

B. 图 1 晶胞中, O 位于面心, 与 O 等距离最近的 Li 有 6 个, O 原子的配位数为 6, B 项正确;

C. 根据均摊法, 图 2 中 Li: 1, Mg 或空位为 $8 \times \frac{1}{8} = 2$, O: $2 \times \frac{1}{2} = 1$, Cl 或 Br: $4 \times \frac{1}{4}$

=1, Mg 的个数小于 2, 根据正负化合价的代数和为 0, 图 2 的化学式为 $\text{LiMgOCl}_x\text{Br}_{1-x}$, C 项错误;

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

答案选 C。

解题秘籍

一、微型实验设计中易出现的 7 大误区

- (1) 进行某些易燃易爆实验时要防爆炸(如 H_2 还原 CuO 时应先通 H_2 , 再加热。可燃性气体点燃前先验纯等)。
- (2) 防氧化(如 H_2 还原 CuO 后要“先灭灯再停氢”, 切割白磷宜在水中等进行)。
- (3) 防吸水(实验取用和制取易吸水、潮解、水解的物质时宜采取必要措施防止吸水, 以保证达到实验目的)。
- (4) 冷凝回流: 有些反应中, 为减少易挥发液体反应物的损耗和充分利用原料, 需在反应装置上加装冷凝回流装置(如长玻璃管、冷凝管等)。
- (5) 易挥发液体产物(导出时为蒸气)的及时冷却。
- (6) 仪器拆卸的科学性与安全性(可从防污染、防氧化、防倒吸、防爆炸、防泄漏等角度考虑)。
- (7) 其他, 如实验操作顺序, 试剂加入顺序等。

二、常见易错的实验操作

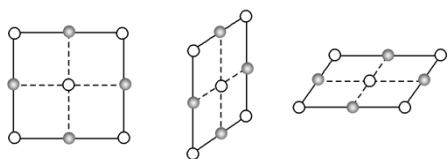
	实验操作及现象	结论	判断	解释
(1)	用铂丝蘸取某溶液进行焰色反应, 火焰呈黄色	一定是钠盐, 该溶液中一定不含有 K^+	错	结论混淆了范围: NaOH 焰色反应火焰也是黄色, 检验钾要透过蓝色钴玻璃, 透过蓝色钴玻璃呈现紫色说明含有钾元素, 否则不含有
(2)	向乙醇中加入浓硫酸, 加热, 溶液变黑, 将产生的气体通入酸性 KMnO_4 溶液, 溶液褪色	该气体是乙烯	错	挥发的乙醇、乙烯、副反应生成的 SO_2 都能使酸性 KMnO_4 溶液褪色
(3)	向溶液 X 中滴加 NaOH 稀溶液, 将湿润的红色石蕊试纸置于试管口, 试纸不变蓝	溶液 X 中无 N	错	NH_3 极易溶于水, 在溶液中加入稀 NaOH 溶液, 生成的氨水浓度小, 不加热 NH_3 不会挥发出来
(4)	用湿润的淀粉-碘化钾试纸检验气体 Y, 试纸变蓝	该气体是 Cl_2	错	淀粉-碘化钾试纸检验的是具有强氧化性的气体, Y 可能是 Cl_2 , 也可能是 O_3 、 NO_2 等气体
(5)	将某气体通入品红溶液中, 品红褪色	该气体一定是 SO_2	错	O_3 、 Cl_2 也能使品红褪色

(6)	向溶液 Y 中滴加硝酸,再滴加 BaCl ₂ 溶液,有白色沉淀生成	Y 中一定含有 SO ₄ ²⁻	错	溶液 Y 中可能含有 Ag ⁺ ; ②若溶液 Y 中含有 SO ₃ ²⁻ ,滴加硝酸时能被氧化成 SO ₄ ²⁻ ,加入 BaCl ₂ 也会有白色沉淀产生
(7)	向 CH ₂ =CHCHO 中滴入 KMnO ₄ 酸性溶液,溶液褪色	该有机物中含有碳碳双键	错	碳碳双键和醛基都能使酸性高锰酸钾褪色,故用 KMnO ₄ 溶液无法证明分子中含有碳碳双键
(8)	蘸有浓氨水的玻璃棒靠近溶液 X,有白烟产生	X 一定是浓盐酸	错	只要是挥发性的浓酸遇蘸有浓氨水的玻璃棒都能产生白烟,浓盐酸、浓硝酸都符合
(9)	在淀粉溶液中加入适量稀硫酸微热,向水解后的溶液中加入新制 Cu(OH) ₂ 并加热,无砖红色沉淀	说明淀粉未水解	错	稀硫酸在淀粉水解中作催化剂,在未中和硫酸的情况下加入的新制 Cu(OH) ₂ 会与硫酸反应生成 CuSO ₄ ,在加热时得不到沉淀,应该先加氢氧化钠中和硫酸后再加新制 Cu(OH) ₂
(10)	向某溶液中滴加 KSCN 溶液,溶液不变色,滴加氯水后溶液显红色	该溶液中一定含 Fe ²⁺	正确	Fe ²⁺ 的检验方法正确
(11)	溴乙烷与 NaOH 溶液共热后,滴加 AgNO ₃ 溶液,未出现淡黄色沉淀	溴乙烷未发生水解	错	NaOH 与 AgNO ₃ 溶液反应生成的 AgOH 极不稳定,分解生成黄褐色的氧化银,干扰溴离子的检验
(12)	在硫酸钡沉淀中加入浓碳酸钠溶液充分搅拌后,取沉淀(洗净)放入盐酸中有气泡产生	说明 $K_{sp}(\text{BaCO}_3) < K_{sp}(\text{BaSO}_4)$	错	溶解度大的容易向溶解度小的物质转化,但 K_{sp} 相近时,溶解度小的也能向溶解度大的物质转化

三、晶体的化学式、晶体中原子的配位数、晶体类型

1. 晶胞结构的分析

(1)判断某种微粒周围等距且紧邻的微粒数目时,要注意运用三维想象法。如 NaCl 晶体中,Na⁺周围的 Na⁺数目(Na⁺用“○”表示):



每个面上有 4 个,共计 12 个。

(2)记住常见晶体如干冰、冰、金刚石、SiO₂、石墨、CsCl、NaCl、K、Cu 等的空间结构及结构特点。当题中信息给出的某种晶胞空间结构与常见晶胞的空间结构相同时，可以直接套用该种结构。

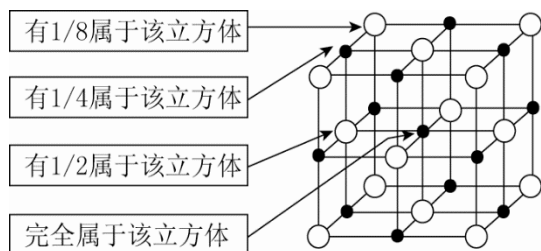
2. 晶胞中微粒数目的计算方法——均摊法

(1)原则：晶胞中任意位置上的一个原子如果是被 n 个晶胞所共有，那么，每个晶胞对这个原子分得的份额

就是 $\frac{1}{n}$ 。

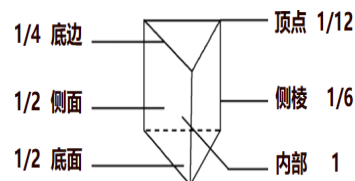
(2)方法

A.长方体(包括立方体)晶胞中不同位置的微粒数的计算方法如图所示：

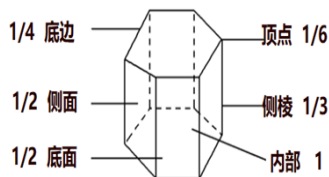


B.非长方体晶胞中粒子视具体情况而定：

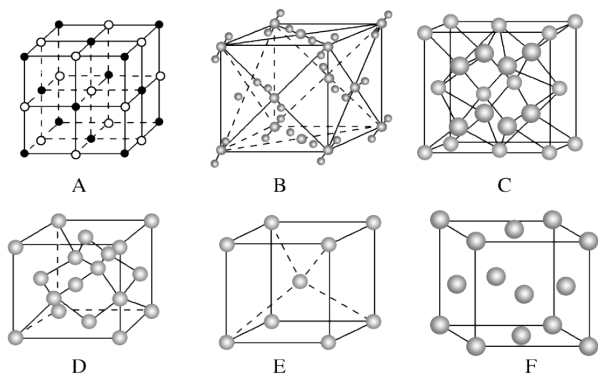
a. 三棱柱



b. 六棱柱



熟记几种常见的晶胞结构及晶胞含有的粒子数目。当题中信息给出的某种晶胞空间结构与常见晶胞的空间结构相同时，可以直接套用该种结构。



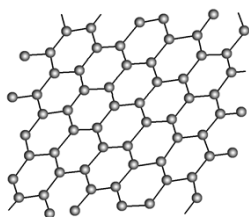
- A. NaCl(含 4 个 Na, 4 个 Cl⁻)
- B. 干冰(含 4 个 CO₂)
- C. CaF₂(含 4 个 Ca²⁺, 8 个 F⁻)
- D. 金刚石(含 8 个 C)
- E. 体心立方(含 2 个原子)
- F. 面心立方(含 4 个原子)

3. “均摊法”在晶胞组成计算中的应用

(1)计算一个晶胞中微粒的数目

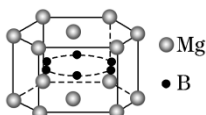
非平行六面体形晶胞中微粒数目的计算同样可用“均摊法”，其关键仍是确定一个微粒为几个晶胞所共有。例

如，石墨晶胞：



每一层内碳原子排成六边形，其顶点(1个碳原子)对六边形的贡献为 $\frac{1}{3}$ ，那么一个六边形实际有 $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 个碳原子。

又如，六棱柱晶胞(MgB_2 晶胞)如图：



顶点上的原子为6个晶胞(同层3个，上层或下层3个)共有，面上的原子为2个晶胞共有，因此镁原子个数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$ 个，硼原子个数为6。

(2) 计算化学式

运用“均摊法”计算出一个晶胞中的微粒数目

⇒

求出不同粒子的比值

⇒

得出化学式

(3) ① 单位换算：1 nm = 10^{-7} cm、1 pm = 10^{-10} cm

② 金属晶体中体心立方、面心立方堆积中的几组公式(设棱长为 a)

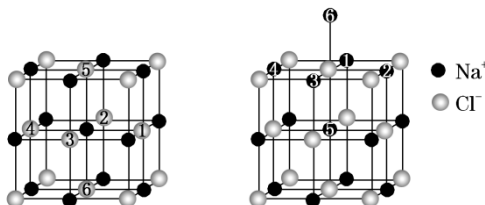
a. 面对角线长： $\sqrt{2}a$ b. 体对角线长： $\sqrt{3}a$ c. 体心立方堆积： $4r = \sqrt{3}a$ (r 为原子半径)

d. 面心立方堆积： $4r = \sqrt{2}a$ (r 为原子半径)

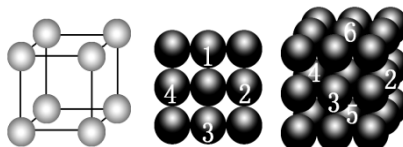
4. 晶胞中的配位数

(1) 概念：在晶体中某一个原子(离子)周围所接触到的同种原子(异性离子)的数目。如 NaCl 的晶胞模型

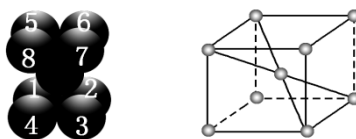
如图， Na^+ 配位数为6， Cl^- 配位数为6。



金属 Po 为简单立方堆积，Po 的配位数为6



金属 Na、K、Fe 为体心立方堆积，配位数为8



(2) 晶胞中微粒配位数的确定方法

离子晶体中离子的配位数 → 一个离子周围最邻近的异电性离子的数目

金属晶体中金属原子的配位数 → 一个金属原子周围最邻近的金属原子的数目

5. 判断晶体类型的方法

(1) 主要是根据各类晶体的特征性质判断

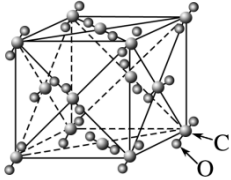
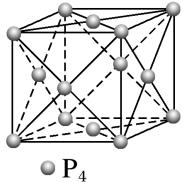
如低熔、沸点的化合物形成分子晶体；熔、沸点较高，且在水溶液中或熔融状态下能导电的化合物形成离子晶体；熔、沸点很高，不导电，不溶于一般溶剂的物质形成原子晶体；晶体能导电、传热、具有延展性的为金属晶体。

(2) 根据物质的类别判断

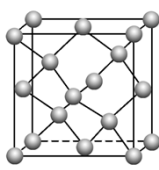
金属氧化物(如 K_2O 、 Na_2O_2 等)、强碱(如 $NaOH$ 、 KOH 等)和绝大多数的盐类是离子晶体；大多数非金属单质(除金刚石、石墨、晶体硅、晶体硼外)、气态氢化物、非金属氧化物(除 SiO_2 外)、酸、绝大多数有机物(除有机盐外)是分子晶体。常见的共价晶体中单质有金刚石、晶体硅、晶体硼等；常见的共价晶体中化合物有碳化硅、二氧化硅等。金属单质(注：汞在常温为液体)与合金是金属晶体。

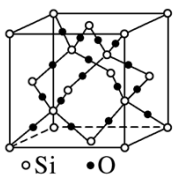
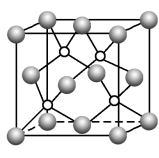
四、熟记常见晶体结构特征及分析方法

1. 常见分子晶体结构分析

晶体	晶体结构	结构分析
干冰		(1) 每 8 个 CO_2 构成 1 个立方体且在 6 个面的面心又各有 1 个 CO_2 (2) 每个 CO_2 分子周围紧邻的 CO_2 分子有 12 个 (3) 密度 = $\frac{4 \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$ (a 为晶胞边长, N_A 为阿伏加德罗常数)
白磷		(1) 面心立方最密堆积 (2) 密度 = $\frac{4 \times 124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$ (a 为晶胞边长, N_A 为阿伏加德罗常数)

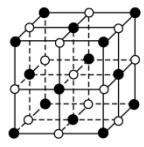
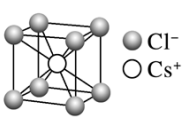
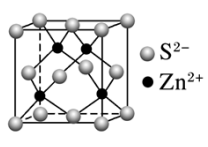
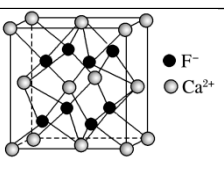
2. 常见原子晶体结构分析

晶体	晶体结构	结构分析
金刚石		(1) 每个 C 与相邻 4 个 C 以共价键结合, 形成正四面体结构 (2) 键角均为 $109^\circ 28'$ (3) 最小碳环由 6 个 C 组成且 6 个 C 不在同一平面内 (4) 每个 C 参与 4 个 C—C 键的形成, C 原子数与 C—C 键数之比为 1:2 (5) 密度 = $\frac{8 \times 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$ (a 为晶胞边长, N_A 为阿伏加德罗常数)

SiO ₂		(1)每个 Si 与 4 个 O 以共价键结合, 形成正四面体结构 (2)每个正四面体占有 1 个 Si, 4 个“$\frac{1}{2}$O”, 因此二氧化硅晶体中 Si 与 O 的个数比为 1:2 (3)最小环上有 12 个原子, 即 6 个 O, 6 个 Si (4)密度 = $\frac{8 \times 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$ (a 为晶胞边长, N_A 为阿伏加德罗常数)
SiC、BP、AlN		(1)每个原子与另外 4 个不同种类的原子形成正四面体结构 (2)密度: $\rho(\text{SiC}) = \frac{4 \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$; $\rho(\text{BP}) = \frac{4 \times 42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$; $\rho(\text{AlN}) = \frac{4 \times 41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$ (a 为晶胞边长, N_A 为阿伏加德罗常数)

3. 常见离子晶体结构分析

(1)典型离子晶体模型

		NaCl 型	CsCl 型	ZnS 型	CaF ₂ 型
晶胞					
配位数及影响因素	配位数	6	8	4	F ⁻ : 4; Ca ²⁺ : 8
	影响因素	阳离子与阴离子的半径比值越大, 配位数越多, 另外配位数还与阴、阳离子的电荷比有关等			
密度的计算(a 为晶胞边长, N_A 为阿伏加德罗常数)		$\frac{4 \times 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$	$\frac{168.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$	$\frac{4 \times 97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$	$\frac{4 \times 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$

(2)晶格能

- ①定义: 气态离子形成 1 摩离子晶体释放的能量。晶格能是反映离子晶体稳定性的数据, 可以用来衡量离子键的强弱, 晶格能越大, 离子键越强。
- ②影响因素: 晶格能的大小与阴阳离子所带电荷、阴阳离子间的距离、离子晶体的结构类型有关。离子所带电荷越多, 半径越小, 晶格能越大。
- ③对离子晶体性质的影响: 晶格能越大, 形成的离子晶体越稳定, 而且熔点越高, 硬度越大。

4. 常见金属晶体结构分析

(1)金属晶体的四种堆积模型分析

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/926145143122010223>