

化学自主招生中有关晶体结构试题分类解析

浙江省柯桥中学 312030 韩勇钢

摘要:有关晶体结构的推断和计算是自主招生中的一个难点,这类试题能很好地考察学生的观察能力和三维想象能力,而且又很容易与数学、物理特别是立体几何知识相结合,自然也就成为近年自主招生的热点之一.这就要求学生在熟练掌握教材中 NaCl、CsCl、CO₂、SiO₂、金刚石等晶体结构的基础上,进一步理解和掌握一些重要的分析方法与原理.

关键词:晶体结构;晶胞;分摊;多面体

一、教材中重要的晶体结构示意图

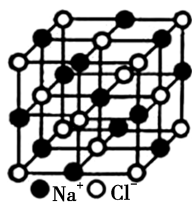


图1 NaCl的晶体结构

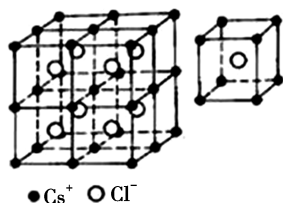


图2 CsCl的晶体结构

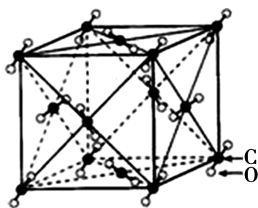


图3 干冰的晶体结构

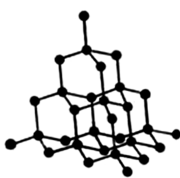


图4 金刚石的晶体结构

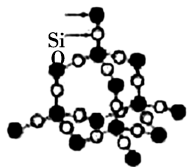


图5 SiO₂的晶体结构

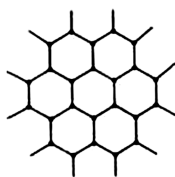


图6 石墨的晶体结构附图

(1)氯化钠晶体中每个 Na⁺ 周围有 6 个 Cl⁻, 每个 Cl⁻ 周围有 6 个 Na⁺, 与一个 Na⁺ 距离最近且相等的 Cl⁻ 围成的空间构型为正八面体. 每个 Na⁺ 周围与其最近且距离相等的 Na⁺ 有 12 个. 见图 1.

晶胞中平均 Cl⁻ 个数: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$; 晶胞中

平均 Na⁺ 个数: $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$

因此 NaCl 的一个晶胞中含有 4 个 NaCl (4 个 Na⁺ 和 4 个 Cl⁻).

(2)氯化铯晶体中每个 Cs⁺ 周围有 8 个 Cl⁻, 每个 Cl⁻ 周围有 8 个 Cs⁺, 与一个 Cs⁺ 距离最近且相等的

Cs⁺ 有 6 个. 晶胞中平均 Cs⁺ 个数: 1; 晶胞中平均 Cl⁻ 个数: $8 \times \frac{1}{8} = 1$.

因此 CsCl 的一个晶胞中含有 1 个 CsCl (1 个 Cs⁺ 和 1 个 Cl⁻).

(3)干冰晶体是一种立方面心结构,立方体的八个顶点及六个面的中心各排布一个 CO₂ 分子,晶胞是一个面心立方. 一个晶胞实际拥有的 CO₂ 分子数为四个(均摊法),每个 CO₂ 分子周围距离相等且最近的 CO₂ 分子共有 12 个. 分子间由分子间作用力形成晶体. 每个 CO₂ 分子内存在共价键,因此晶体中既有分子间作用力,又有化学键,但熔、沸点的高低由分子间的作用力决定,重要因素是相对分子质量,因此当晶体熔化时,分子内的化学键不发生变化.

每个结构单元中含 CO₂ 分子数目为: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

(4)金刚石是一种正四面体的空间网状结构. 每个 C 原子以共价键与 4 个 C 原子紧邻,因而整个晶体中无单个分子存在. 由共价键构成的最小环结构中有 6 个碳原子,不在同一个平面上,每个 C 原子被 12 个六元环共用,每 C—C 键共 6 个环,因此六元环中的平均 C 原子数为 $6 \times \frac{1}{12} = \frac{1}{2}$, 平均 C—C 键数为 $6 \times \frac{1}{6} = 1$.

C 原子数: C—C 键键数 = 1:2; C 原子数: 六元环数 = 1:2.

(5)二氧化硅晶体结构与金刚石相似,C 被 Si 代替,C 与 C 之间插氧,即为 SiO₂ 晶体,则 SiO₂ 晶体中最小环为 12 环(6 个 Si, 6 个 O),

最小环的平均 Si 原子个数: $6 \times \frac{1}{12} = \frac{1}{2}$; 平均 O

原子个数： $6 \times \frac{1}{6} = 1$ 。

即 Si:O = 1:2,用 SiO₂ 表示。

在 SiO₂ 晶体中每个 Si 原子周围有 4 个氧原子,同时每个氧原子结合 2 个硅原子.每个硅原子与周围的四个氧原子构成一个正四面体.一个 Si 原子可形成 4 个 Si—O 键,1mol Si 原子可形成 4mol Si—O 键。

(6)石墨晶体是层状结构,在每一层内有无数的正六边形,同层碳原子间以共价键结合,晶体中 C—C 的夹角为 120°,层与层之间的作用力为范德瓦尔斯力,每个 C 原子被六个棱柱共用,每六个棱柱实际占有的 C 原子数为 2 个。

每个正六边形拥有的 C 原子数为： $6 \times \frac{1}{3} = 2$ ；每

个 C 原子平均形成 $\frac{3}{2}$ 个共价键,C 原子数与 C—C 键数之比为 2:3。

石墨的独特结构决定了它的独特性质,该晶体实际介于原子晶体、分子晶体、金属晶体之间,因此具有各种晶体的部分性质特点,是一种混合型晶体.如熔点高、硬度小、能导电等。

二、根据晶体结构或晶胞结构示意图推断晶体的化学式

解答这类试题,通常采用分摊法.因为在一个晶胞结构中出现的多个原子,并不是只为这一个晶胞所独立占有,而是为多个晶胞共用,所以每一个晶胞只能按比例均摊。

均摊法是指每个晶体中平均拥有的离子数目.例如立方晶体中粒子个数比的求法:

(1)处于顶点的粒子,同时为 8 个晶胞共有,每个粒子有 $\frac{1}{8}$ 属于该晶胞;

(2)处于棱上的粒子,同时为 4 个晶胞共有,每个粒子有 $\frac{1}{4}$ 属于该晶胞;

(3)处于面上的粒子,同时为 2 个晶胞共有,每个粒子有 $\frac{1}{2}$ 属于该晶胞;

(4)处于晶胞内的粒子,则完全属于该晶胞。

对于非长方体或正方体晶胞中粒子对晶胞的贡献看具体情况而定.如石墨晶体,晶胞每一层内碳原子排列成正六边形,其顶点对六边形的贡献为 $\frac{1}{3}$ 。

晶胞任意位置上的原子如果是被 n 个晶胞所共有,则每个晶胞只能分得这个原子的 $\frac{1}{n}$ 。

例 1 现在四种晶体,其离子排列方式如图所示,其中化学式正确的是()

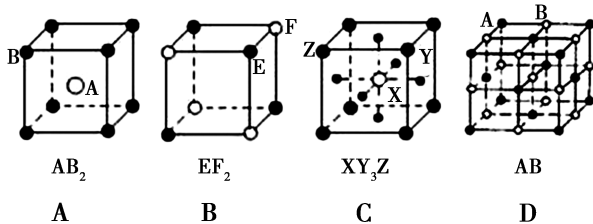


图7

解析 根据题意应选 C、D.这类题解题的思维方法为平均法,即先分析基本结构单元中的一个点或一条边为几个结构单元所共有,若为 n 个基本结构单元共有,则这个基本结构单元就只占有这个点或这条边的 $\frac{1}{n}$ 。

例 2 石墨是层状晶体,每一层内碳原子排列成正六边形,一个个正六边形排列成平面网状结构(见前面图 6),如果将每对相邻碳原子间的短线看成一个化学键,则石墨晶体中每一层内碳原子数与 C—C 键数的比是()

- A. 2:3 B. 1:3 C. 1:1 D. 1:2

解析 据石墨的晶体结构可知:每个碳原子为三个正六边形共用,每个正六边形占有该碳原子的 $\frac{1}{3}$,

因此,每个正六边形占有碳原子数为 $6 \times \frac{1}{3}$;晶体中每个 C—C 键即为每个正六边形的边,每个边为 2 个正六边形共用,每个正六边形占有该 C—C 键的,故每个正六边形占有 C—C 键数目为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个,选 A。

例 3 最近发现一种由钛原子和碳原子构成的气态团簇分子(如图 8 所示),顶角和面心的原子是钛原子,棱的中心和体心的原子是碳原子,它的化学式是 _____。

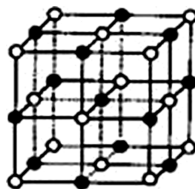


图8

解析 你的答案是 TiC 吗?这是错的,解题时要看清题意,不要机械类比,不能把气态团簇分子当成晶胞处理,这只不过是一个具有规则结构的大分子,而不是一个空间结构中的最小重复单元,按例 1 的方法计算自然是错的了.在这个问题中,我们只需数出两种原子的数目就可以了(Ti₁₄C₁₃),而不必进行上面的计算。

三、晶胞结构与晶体密度的计算

例 4 如图 9 是 CsCl 晶体的晶胞(晶体中最小重复单元),已知晶体中两个最近的 Cs⁺ 核间距为 a cm,氯化铯的式量为 M, N_A 为阿伏加德罗常数,则氯化铯

晶体的密度为()

- A. $\frac{8M}{N_A a^3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ B. $\frac{Ma^3}{8N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 C. $\frac{M}{N_A a^3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ D. $\frac{Ma^3}{N_A} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

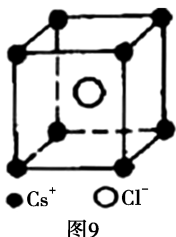


图9

解析 解法一 晶体的密度等于

晶体的质量与晶体在该质量下的体积的比值(即晶体的密度 = $\frac{\text{晶体的摩尔质量}}{\text{晶体的摩尔体积}}$),据式量可知,1 mol CsCl 的质量为 M 克,故需求出 1 mol CsCl 的体积. 因晶体是由晶胞构成的,而 1 个 CsCl 晶胞的体积为 $a^3 \text{cm}^3$. 因此,此题解题的关键是找出 1 mol CsCl 晶体中的晶胞数目,由晶胞的示意图可知,1 个晶胞中含 1 个 Cs^+ 和 1 个 Cl^- ,所以,在 1 mol CsCl 晶体中含 N_A 个的晶胞. 由此可得,晶体的密度为

$$\frac{M \text{g/mol}}{a^3 \text{cm}^3 \times N_A / \text{mol}} = \frac{M}{N_A a^3} \text{g/cm}^3.$$

解法二 一个晶胞的体积为 $a^3 \text{cm}^3$,若求出一个晶胞的质量,则可以求出晶胞的密度,也就是晶体的密度(因为晶胞是晶体中最小的结构单元). 根据晶胞的结构示意图可知,1 个晶胞中含 1 个 Cs^+ 和 1 个 Cl^- ,所以一个晶胞的质量也就是 1 个 Cs^+ 和 1 个 Cl^- 的质量,所以晶胞的质量为 $\frac{\text{Cs}^+ \text{的摩尔质量}}{N_A} + \frac{\text{Cl}^- \text{的摩尔质量}}{N_A}$,即 $\frac{\text{CsCl 的摩尔质量}}{N_A} = \frac{M}{N_A}$,因此也可得出晶体的密度.

例 5 在 NaCl 晶体中, Na^+ 和 Cl^- 的最短平均距离为 $a \text{cm}$,NaCl 晶体的密度为 $b \text{g/cm}^3$,则阿伏加德罗常数可表示为

- A. $\frac{58.5}{a^3 b}$ B. $\frac{58.5}{2a^3 b}$ C. $\frac{58.5}{4a^3 b}$ D. $\frac{58.5}{8a^3 b}$

解析 由于题目只给出了 NaCl 晶体中 Na^+ 和 Cl^- 的最短平均距离,并未给出晶体的结构,显得较为抽象,不知从何处入手形成解题思路. 如果先将 NaCl 晶体结构中的最小立方体画出来,问题就会变得直观而具体. 由小立方体可以求出其中实际含有的 NaCl “分子”为 $1/2$ 个(离子均处于立方体的顶点 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$),其体积为 $(a \text{cm})^3$,已知晶体的密度为 $b \text{g/cm}^3$,则一个“NaCl”分子的质量为 $(a \text{cm})^3 \times b \text{g/cm}^3 = a^3 b \text{g}$. 题目要求阿伏加德罗常数,从概念出发,即求 1 mol 中含有的“NaCl”分子数,为了和上面所得数据建立起联系,还需利用 1 mol NaCl 的质量 58.5 g.

分子数 ~ ~ ~ 质量

$$N_A \quad 58.5 \text{g}$$

$$\frac{1}{2} \quad a^3 b \text{g}$$

因此: $N_A : 58.5 \text{g} : a^3 b \text{g}$ 解得: $N_A = \frac{58.5}{2a^3 b}$,所以

选 B.

四、分子内或晶体中化学键数目及多面体面数等的计算

例 6 德国和美国科学家首次制造出了由 20 个碳原子组成的空心笼状分子 C_{20} ,该笼状结构是由许多正五边形构成的(如图 10 所示). 请回答:

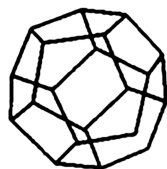


图10

C_{20} 分子中共有 _____ 个正五边形,共有 _____ 条棱边. C_{20} 晶体属于 _____ (填晶体类型).

解析 解法一: 从分子结构示意图可以看出,在 C_{20} 分子内每个碳原子与另外 3 个碳原子成键,因此, C_{20} 分子键总数 = $20 \times 3 \times 0.5$ (因为 2 个原子形成一个键),也即 C_{20} 分子中共有 30 条棱边(因为化学键总数 = 多面体棱边总数).

从数学角度,多面体棱边数 = 多面体面数 \times 每个面的棱边数 $\times \frac{1}{2}$ (因为 2 个面共用一条棱边),设正五边形的个数为 x ,则有: $30 = x \times 5 \times \frac{1}{2}$,所以,正五边形的个数为 12.

实际上 C_{20} 与 C_{60} 都属于碳的同素异形体,应属于分子晶体.

解法二 设 C_{20} 分子中含 x 个正五边形,通过观察图形可知,每一个顶点为三个正五边形共用,则每个正五边形占有该顶点的 $\frac{1}{3}$,因此,每个正五边形占有碳原子数为 $5 \times \frac{1}{3}$ 个,这个基本结构单元的碳原子数为 $x \times 5 \times \frac{1}{3} = 20$,因此, C_{20} 分子中含有正五边形个数 $x = 12$; 每一条边为两个正五边形共用,每个正五边形只占有这条边的,故 C—C 键的数目为 $12 \times 5 \times \frac{1}{2} = 30$ 个,即 C_{20} 分子中共有 30 条棱边.

总结 在分子内或晶体中:化学键总数 = 多面体棱边总数,其中,化学键总数 = 参与成键的微粒总数 \times 每个微粒的成键数 $\times \frac{1}{2}$

五、综合性试题分析

在有关晶体结构的推断和计算试题中,综合性试题往往是试卷中难度最大的题目.其实,这类试题只是把以上有关分析与计算综合到了一个题中,因此,我们可以采用以上有关解题方法对其做出分析解答.

例 7 在离子晶体中,阴、阳离子按一定规律在空间排列,右图 11(a)是 NaCl 的晶体结构,在离子晶体中,阴、阳离子具有或近似具有球形对称结构,它们可以被看作是不等径的刚性圆球,并彼此相切如 NaCl 晶体结构图 11(b),已知 a 为常数.

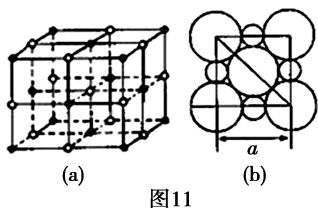


图11

(1) 在 NaCl 晶体中,每个 Na^+ 同时吸引 $\underline{\hspace{1cm}}$ 个 Cl^- ;

Na^+ 数目和 Cl^- 数目之比为 $\underline{\hspace{1cm}}$;

(2) Na^+ 半径与 Cl^- 半径之比 = $\underline{\hspace{1cm}}$ (已知 $\sqrt{2} = 1.414$);

(3) NaCl 晶体中不存在分子,但在 1.013×10^5 Pa, 1413°C 时, NaCl 晶体形成气体,并以分子形式存在. 现有 29.25g NaCl 晶体,在 1.013×10^5 Pa 时加热使温度达到 1501.5°C ,测得气体体积为 36.4 L,试应用有关物理、化学知识计算此时氯化钠气体的分子式(不写计算过程);

(4) 若 $a = 5.6 \times 10^{-8}$ cm,求 NaCl 晶体的密度(已知 $5.6^3 = 175.6$, NaCl 的摩尔质量为 58.5 g/mol).

解析: (1) 6, 1: 1

(2) 由图 11(b), 因为 $r(\text{Cl}^-) > r(\text{Na}^+)$, 则

$$r(\text{Cl}^-) = \frac{\sqrt{2}a}{4}$$

$$2r(\text{Na}^+) = a - 2r(\text{Cl}^-) = a - 2 \times \frac{\sqrt{2}a}{4}, \text{即 } r(\text{Na}^+) =$$

$$\frac{2a - \sqrt{2}a}{4}$$

$$\text{所以, } \frac{r^+}{r^-} = \frac{r(\text{Na}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = 0.414$$

(3) 摩尔质量

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{29.25 \times 8.314 \times (1501.1 + 273)}{1.013 \times 10^5 \times 36.4 \times 10^{-3}} =$$

117 g/mol

设 NaCl 分子式为 $(\text{NaCl})_n$, 则有 $58.5n = 117n = 2$, 即 NaCl 气体的分子式为 Na_2Cl_2 .

(4) 由 NaCl 晶体结构分析, 每个晶体中含有 4 个“NaCl 分子”, 则有 $\rho V = \frac{4M}{N_A}$, 所以

$$\rho = \frac{4M}{N_A V} = \frac{4 \times 58.5}{6.02 \times 10^{23} \times (5.6 \times 10^{-8})^3} = 2.2 \text{ g/cm}^3$$

例 8 图 12 是超导化合物——钙钛矿晶体中最小重复单元(晶胞)的结构. 请回答:

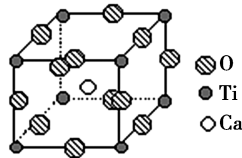


图12

(1) 该化合物的化学式为 $\underline{\hspace{1cm}}$.

(2) 在该化合物晶体中, 与某个钛离子距离最近且相等的其他钛离子共有 $\underline{\hspace{1cm}}$ 个.

(3) 设该化合物的式量为 M , 密度为 ag/cm^3 , 阿伏加德罗常数为 N_A , 则晶体中钙离子与钛离子之间的最短距离为 $\underline{\hspace{1cm}}$.

解析 (1) 这个晶胞对位于顶点上的每个钛原子占有的份额为 $\frac{1}{8}$, 所以, 它单独占有的钛原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个; 它对位于棱上的每个氧原子占有的份额为 $\frac{1}{4}$, 所以, 它单独占有的氧原子个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个; 它全部拥有体内的那一个钙原子, 所以, 该晶胞中单独占有的钛原子、氧原子和钙原子的个数分别为: 1、3、1; 所以, 该化合物的化学式为 CaTiO_3 .

(2) 钛位于立方体的顶点上, 与一个钛离子距离最近的钛离子是与它共棱的. 从上面立方晶胞进行堆积图可以看出, 与它共棱的离子都是二个, 所以共 6 个.

(3) 这是个综合性较大的习题. 设这种立方晶胞的边长是 b , 那么, 钙离子与钛离子之间的距离是产方体对角线的一半, 即 b .

然后求 b . 因为每个立方体的体积为 b^3 , 而 N_A 个这样的立方体堆积到一起就是 1mol 晶体, 其质量为 Mg , 故有 $N_A \times a \times b^3 = N_A \cdot a \cdot b^3 = Mg/\text{mol}$. 所以, N_A

$\cdot b^3 = \frac{M}{a} \text{ cm}^3$, 所以, $b = \sqrt[3]{\frac{M}{a \cdot N_A}} \text{ cm}$, 故有, 题中所求

距离为: $\frac{\sqrt{3}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{M}{a \cdot N_A}} \text{ cm}$.

灵活运用解题策略处理复杂、抽象、一般性的问题, 往往可以使问题变得简单、具体、特殊, 而易于形成解题思路. 应用几何思想, 分析分子结构, 能使抽象的变为具体的, 枯燥的变为美好的, 因此在化学学习过程中, 要把数学知识渗透其中, 达到相互融合, 互相促进, 形成立体化知识结构, 有利于发散思维、创新思维的形成, 解题是为了培养我们的能力, 在解题过程中学会学习、学会思考、学会创新.

参考文献:

[1] 杨领知. 晶体结构知识汇总及解题方法技巧[J]. 高三理化生, 2009(2): 32-33.

[2] 刘鹏. 高考中晶体结构计算总结[J]. 中学生理科应试, 2013(8): 40-41.