

晶体结构重难点聚焦

江苏省新海高级中学 222006 惠海涛

一、晶体化学式的计算

根据晶胞结构计算晶体的化学式,一般用均摊法,如某个粒子为 N 个晶胞所共有,则该粒子有 $\frac{1}{N}$ 属于这个晶胞。中学中常见的晶胞为立方晶胞,立方晶胞中微粒数的计算方法如图 1 所示。

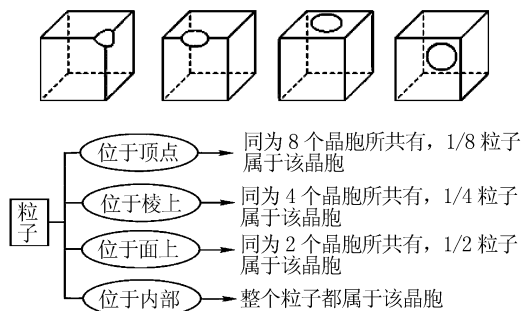


图 1

例 1 (1) (2013 · 江苏高考) X 与 Y 所形成化合物晶体的晶胞如图 2 所示。在 1 个晶胞中 X 离子的数目为_____。

(2) (2017 · 江苏高考) 某 Fe_xN_y 的晶胞如图 3 所示, Cu 可以完全替代该晶体中 a 位置 Fe 或者 b 位置 Fe , 形成 Cu 替代型产物 $Fe_{(x-n)}Cu_nN_y$ 。 Fe_xN_y 转化为两种 Cu 替代型产物的能量变化如图 4 所示, 其中更稳定的 Cu 替代型产物的化学式为_____。

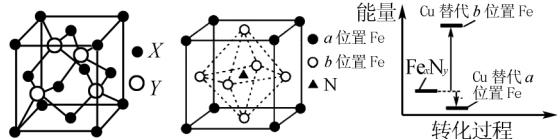


图 2

图 3

图 4

(3) (2016 · 徐州、连云港、淮安、盐城一模) 某含有结晶水的铜的氯化物的晶胞结构如图 5 所示, 该化合物的化学式是_____。

(4) (2017 · 苏州、无锡一模) 钛的一种氟化

物晶胞结构如图 6 所示, 其化学式为_____。

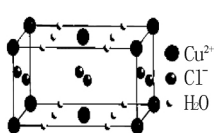


图 5

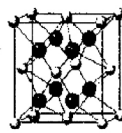


图 6

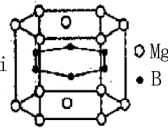


图 7

(5) 某硼和镁形成的化合物的晶体结构单元如图 7, 镁原子间形成正六棱柱, 且棱柱的上、下底面还各有一个镁原子; 6 个硼原子位于棱柱内。则该化合物的化学式可表示为_____。

解析 (1) X 离子位于 8 个顶点和 6 个面心,

故晶胞中 X 离子的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个。

(2) 由图可知 Cu 替代 a 位置 Fe 所得产物能量更低, 故 Fe 个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, Cu 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个, N 为 1 个, 故化学式为 Fe_3CuN 。

(3) Cu^{2+} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$ 个, Cl^- 位于面上 2 个, Cl^- 位于体内, 故 Cl^- 个数为 $4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$ 个, 8 个 H_2O 位于棱上, 4 个 H_2O 位于面上, 故 H_2O 个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, 因而化学式为 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 。

(4) Ti 位于顶点和面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, F 位于体内, 个数为 8 个, 化学式为 TiF_2 。

(5) 12 个镁原子位于顶点, 2 个镁原子位于面心, 则含镁原子个数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, 含硼原子个数为 6 个, 故化学式为 MgB_2 。

答案: (1) 4 (2) Fe_3CuN (3) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$

(4) TiF_2 (5) MgB_2

二、晶体类型的判断(见表 1)

表 1

晶体类型	离子晶体	分子晶体	原子晶体	金属晶体
构成粒子	阴、阳离子	分子	原子	金属离子和自由电子
粒子间的作用力	离子键	范德华力(有些含氢键)	共价键	金属键(复杂的静电作用)
硬度	较大	较小	大	有的较小,有的较大
熔、沸点	较高	较低	高	有的较低,有的较高
导电、导热性	晶体不导电,水溶液或熔融态导电	一般不导电,溶于水后有的导电	一般不具有导电性	电和热的良导体
物质类别及举例	金属氧化物(如 Na_2O)、强碱(如 KOH)、绝大部分盐(如 NaCl)	大多数非金属单质、气态氢化物、酸、非金属氧化物(SiO_2 除外)、绝大多数有机物(有机盐除外)	金刚石、硅、晶体硼、 SiC 、 SiO_2	金属单质(如 Na 、 Al 、 Fe)

例 2 分析下列物质的物理性质,判断其晶体类型。

(1) 碳化铝,黄色晶体,熔点 $2200\text{ }^\circ\text{C}$,熔融态不导电:_____。

(2) 溴化钾,无色晶体,熔融时或溶于水都能导电:_____。

(3) SiI_4 ,熔点 $120.5\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $287.4\text{ }^\circ\text{C}$,易水解:_____。

(4) 硼,熔点 $2300\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $2550\text{ }^\circ\text{C}$,硬度大:_____。

(5) 锑,熔点 $630.74\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $1750\text{ }^\circ\text{C}$,导电:_____。

(6) (2017·常州一模) $\text{Fe}(\text{CO})_x$,常温下呈液态,熔点为 $-20.5\text{ }^\circ\text{C}$,沸点为 $103\text{ }^\circ\text{C}$,易溶于非极性溶剂:_____。

(7) (2017·南通、泰州二模) ScCl_3 ,易溶于水,熔点为 $960\text{ }^\circ\text{C}$,熔融状态下能够导电:_____。

解析 (1) 碳化铝熔点高,熔融态不导电,说明不是离子晶体,而是原子晶体。(2) 溴化钾熔融时能导电,说明熔融时发生电离,为离子晶体。

(3) SiI_4 熔、沸点低,为分子晶体。(4) 硼熔、沸点

高,硬度大,为原子晶体。(5) 锑为金属单质,熔、沸点较高,有较好导电性,为金属晶体。(6) $\text{Fe}(\text{CO})_x$ 熔、沸点低,为分子晶体。(7) ScCl_3 熔点较高,熔融状态下能够导电,说明熔融状态下能发生电离,为离子晶体。

答案: (1) 原子晶体 (2) 离子晶体 (3) 分子晶体 (4) 原子晶体 (5) 金属晶体 (6) 分子晶体 (7) 离子晶体

三、熔沸点高低的比较

1. 一般规律

原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体。原子晶体熔点高,常在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 至几千度;离子晶体的熔点较高,常在数百至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 余度;分子晶体熔点低,常在数百度以下至很低温度。金属晶体的熔、沸点差别很大,如钨、铂等熔、沸点很高,汞、铯等熔、沸点很低。

2. 离子晶体

阴、阳离子所带电荷数越多、离子半径越小,则离子键就越强,相应的晶格能就越大,其晶体的熔、沸点就越高,如熔点: $\text{MgO} > \text{MgCl}_2, \text{NaCl} > \text{CsCl}$ 。

3. 分子晶体

①组成和结构相似的分子晶体,相对分子质量越大,则分子间作用力(范德华力)越强,熔、沸点越高,如沸点: $\text{SnH}_4 > \text{GeH}_4 > \text{SiH}_4 > \text{CH}_4$ 。

②具有分子间氢键的分子晶体,其熔、沸点反常的高,如沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3 > \text{PH}_3, \text{HF} > \text{HCl}$ 。

③组成和结构不相似的物质,分子极性越大,熔、沸点越高,如熔点: $\text{CO} > \text{N}_2$ 。

④有机物的同分异构体中,一般来说,支链越多,熔、沸点越低,如沸点:正戊烷 > 异戊烷 > 新戊烷;互为同分异构体的芳香烃及其衍生物的熔、沸点:邻位化合物 > 间位化合物 > 对位化合物。

4. 原子晶体

由共价键形成的原子晶体中,原子半径小的键长短、键能大,晶体的熔、沸点高。如熔点:金刚石 > 碳化硅 > 硅。

5. 金属晶体

金属离子半径越小、离子所带电荷数越多,其金属键越强,金属熔、沸点就越高,如熔点: $\text{Na} <$

$Mg < Al$ 。

例 3 (1) 氧化物 MgO 是优良的耐高温材料,其晶体结构与 $NaCl$ 晶体相似, MgO 的熔点比 CaO 的高,其原因是_____。

(2) (2015·南通、连云港、扬州、淮安二模) Y 元素原子核外共有 3 个能级,且最高能级电子数是前两个能级电子数之和; Z 的单质常温下为淡黄色固体, ZY_3 分子呈平面正三角形。 Y 元素简单氢化物的沸点高于 Z 的氢化物,主要原因是_____。

(3) (2016·泰州一模) $COCl_2$ 是一种高毒类物质,结构与甲醛相似, C 原子杂化方式为_____,其沸点高于甲醛的主要原因是_____。

(4) (2017·苏州调研) NH_3 的沸点_____(填“高于”或“低于”) PH_3 ,原因是_____。

(5) (2016·新课标Ⅲ卷) GaF_3 的熔点高于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $GaCl_3$ 的熔点为 $77.9\text{ }^\circ\text{C}$,其原因是_____。

答案: (1) MgO 与 CaO 的离子电荷数相同, Mg^{2+} 半径比 Ca^{2+} 小, MgO 晶格能大,所以熔点高。(2) H_2O 分子间形成了氢键,而 H_2S 分子间不能形成氢键。(3) sp^2 $COCl_2$ 的相对分子质量比甲醛大,故范德华力比甲醛大,导致其沸点比甲醛高。(4) 高于 NH_3 形成分子间氢键。(5) GaF_3 是离子晶体, $GaCl_3$ 是分子晶体,离子晶体 GaF_3 的熔点更高。

四、几种典型的晶体(见表 2)

表 2

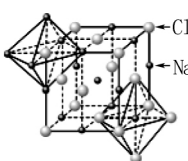
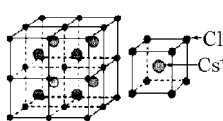
晶体	晶体结构	说明
离子晶体 $NaCl$ (型)		(1) Na^+ 和 Cl^- 之间的作用力为离子键, $NaCl$ 溶于水或熔融时,破坏离子键 (2) 每个晶胞中含 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^- (3) 每个 Na^+ (Cl^-) 周围等距且紧邻的 Cl^- (Na^+) 有 6 个(即 Na^+ 的配位数为 6) (4) 每个 Na^+ 周围等距且紧邻的 Na^+ 有 12 个
 $CsCl$ (型)		(1) 每个晶胞中含 1 个 Cs^+ 、1 个 Cl^- (2) 每个 Cs^+ (Cl^-) 周围等距且紧邻的 Cl^- (Cs^+) 有 8 个(即 Cs^+ 的配位数为 8) (3) 每个 Cs^+ 周围等距且紧邻的 Cs^+ 有 6 个

图 8

图 9

分子晶体

干冰

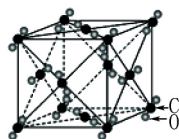


图 10

(1) 干冰中 CO_2 分子之间的作用力为范德华力, CO_2 分子中 C 原子和 O 原子之间的作用力为共价键,干冰升华时,克服范德华力
(2) CO_2 分子占据 8 个顶点和 6 个面心位置
(3) 每个 CO_2 分子周围等距紧邻的 CO_2 分子有 12 个

原子晶体

金刚石

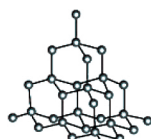


图 11

(1) 每个碳与相邻 4 个碳以共价键结合,形成正四面体结构, C 原子为 sp^3 杂化,键长相等,键角为 $109^\circ28'$,熔融时破坏共价键
(2) 最小碳环由 6 个 C 组成且六原子不在同一平面内
(3) C 原子数与 $C-C$ 键数之比为 $1:2$, 1 mol 金刚石含有 2 mol 碳碳键
(4) 晶体硅的结构与金刚石类似

SiO_2

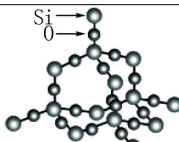


图 12

(1) 每个 Si 与 4 个 O 以共价键结合,形成正四面体结构
(2) 最小环上有 12 个原子,即 6 个 O 、6 个 Si
(3) 1 mol SiO_2 中含有 4 mol 硅氧键

简单立方堆积

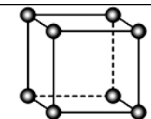


图 13

钋型,典型代表 Po ,配位数为 6,熔融时破坏金属键

面心立方最密堆积

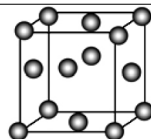


图 14

铜型,典型代表 Cu 、 Ag 、 Au ,配位数为 12

金属晶体

体心立方堆积

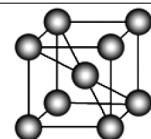


图 15

钾型,典型代表 Na 、 K 、 Fe ,配位数为 8

六方最密堆积

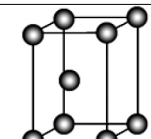


图 16

镁型,典型代表 Mg 、 Zn 、 Ti ,配位数为 12

注:石墨晶体为混合型晶体(结构见图 17),石墨层状晶体中,层内碳原子之间以共价键结合,层与层之间的作用是分子间作用力,平均每个正六边形含有的碳原子个数是 2 个,平均每个正六边形含有的碳碳键数是 3 个,1 mol 石墨中含有 1.5 mol 碳碳键,C 原子采取的杂化方式是 sp^2 。

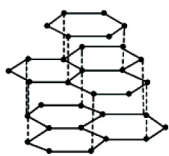


图 17

例 4 图 18 是 NaCl、CsCl、干冰、金刚石、石墨结构中的某一部分。

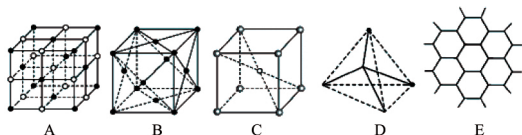


图 18

(1) 代表金刚石的是____(填字母),金刚石属于____晶体。

(2) 代表石墨的是____(填字母),其中每个正六边形占有的碳原子数平均为____个。

(3) 表示 NaCl 的是____(填字母),每个 Na^+ 周围与它最接近且距离相等的 Na^+ 有____个。

(4) 代表 CsCl 的是____(填字母),它属于____晶体,每个 Cs^+ 与____个 Cl^- 紧邻。

(5) 代表干冰的是____(填字母),它属于____晶体,每个 CO_2 分子与____个 CO_2 分子紧邻。

(6) 已知石墨中碳碳键的键长比金刚石中碳碳键的键长短,则上述五种物质熔点由高到低的排列顺序为____。

解析 (1) 金刚石具有正四面体网状结构,为原子晶体。(2) 石墨结构中具有层状网状结构,每个正六边形占有的碳原子数是 $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 。

(5) B 结构代表干冰,为分子晶体,每个 CO_2 分子与 12 个 CO_2 分子紧邻。(6) 不同类型晶体的熔、沸点高低一般规律:原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体,其中 Na^+ 半径小于 Cs^+ 半径,NaCl 晶格能 > CsCl 晶格能,所以五种物质熔点由高到低的排列顺序为石墨 > 金刚石 > NaCl > CsCl > 干冰。

答案:(1) D 原子 (2) E 2 (3) A 12 (4) C 离子 8 (5) B 分子 12 (6) 石墨 > 金刚石 > NaCl > CsCl > 干冰

五、配位数的计算

一个粒子周围最邻近的粒子数称为配位数,它反映了晶体中粒子排列的紧密程度。

1. 晶体中原子(或分子)的配位数:若晶体中的微粒为同种原子或同种分子,则某原子(或分子)的配位数指的是离该原子(或分子)最接近且等距离的原子(或分子)的数目,常见晶胞的配位数见表 3。

表 3

简单立方: 配位数为 6	面心立方: 配位数为 12	体心立方: 配位数为 8
图 19	图 20	图 21

2. 离子晶体的配位数:指一个离子周围最接近且等距离的异种电性离子的数目,如 NaCl 晶体中 Na^+ 的配位数指的是每个 Na^+ 周围等距且紧邻的 Cl^- 的个数。再如 CaF_2 晶胞(如图 22 所示)中 Ca^{2+} 的配位数的确定:

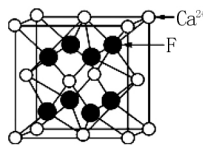


图 22

(1) 找一个与其他粒子连接情况最清晰的粒子
从晶胞示意图看,晶胞内黑球共有 8 个,而白球有 4 个,说明白球是 Ca^{2+} ,要确定白球的配位数,必须把视线放到晶胞外,所以不妨先确定黑球的配位数。

(2) 数出与该粒子周围距离最近的粒子数
黑球的配位数在晶胞内就可以直接看出来,与黑球距离最近且等距离的白球有 4 个,所以黑球的配位数为 4。

(3) 直接确定或推导指定粒子的配位数
黑球的数目是白球的 2 倍,所以白球的配位数应该为黑球的配位数的 2 倍,即 Ca^{2+} 的配位数为 8。

例 5 (1) (2014 · 江苏高考) 铜晶胞结构如图 23 所示,铜晶体中每个铜原子周围距离最近的铜原子数目为____。(2) 铁有 δ 、 γ 、 α 三种同素异形体,晶胞

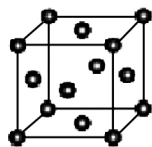


图 23

结构如图 24, γ 晶体晶胞中所含有的铁原子数为____, δ 、 γ 、 α 三种晶胞中铁原子的配位数之比为____, FeO 晶体结构如图 25, Fe^{2+} 配位数为____。

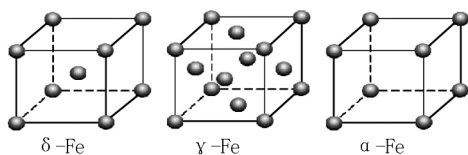


图 24

解析 (1) 由图可知铜晶胞为面心立方结构, 配位数为 12。(2) γ 晶体晶胞中所含有的铁原子数 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, δ 、 γ 、 α 三种晶胞中铁原子的配位数分别为 8、12、6, FeO 晶体中 1 个 Fe^{2+} 周围最接近且等距离的 O^{2-} 有 6 个。

答案: (1) 12 个 (2) 4 4:6:3 6

六、晶胞密度及空间利用率的计算

晶胞密度的计算: 若 1 个晶胞中含有 x 个微粒, 则 1 mol 晶胞中含有 $x \text{ mol}$ 微粒, 其质量为 $xM \text{ g}$ (M 为晶胞中微粒的相对原子质量或相对分子质量); 又 1 个晶胞的质量为 $\rho a^3 \text{ g}$ (a^3 为晶胞的体积), 则 1 mol 晶胞的质量为 $\rho a^3 N_A \text{ g}$, 因此有 $xM = \rho a^3 N_A$ 。

空间利用率的计算: 空间利用率 = $\frac{\text{晶胞中球的体积}}{\text{晶胞体积}} \times 100\%$, 其计算步骤为: (1) 计算晶胞中的微粒数 (球体个数); (2) 计算晶胞中球的体积; (3) 计算晶胞的体积, 从而求出空间利用率。

例 6 (1) (2014 · 新课标卷 I) Al 单质为面心立方晶体, 其晶胞参数 $a = 0.405 \text{ nm}$, 晶胞中铝原子的配位数为____。列式表示 Al 单质的密度: ____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

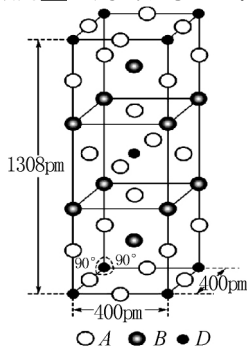


图 26

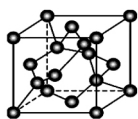


图 27

(2) (2013 · 新课标 II 卷) A (F 元素)、 B (K 元素) 和 D (Ni 元素) 三种元素组成的一个化合物的晶胞如图 26 所示。①该化合物的化学式为____; D 的配位数为____。②列式计算该晶体的密度为____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(3) (2014 · 海南卷) 金刚石晶胞如图 27, 其中含有____个碳原子。若碳原子半径为 r , 金刚石晶胞的边长为 a , 根据硬球接触模型, 则 $r =$ ____ a , 列式表示碳原子在晶胞中的空间占有率:____ (不要求计算结果)。

解析 (1) 面心立方最密堆积的配位数为 12, 面心立方最密堆积的晶胞内有 4 个铝原子, 其质量为 $\frac{27 \times 4}{N_A} \text{ g}$, 体积为 $(0.405 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 所以其密度为 $\frac{27 \times 4}{(0.405 \times 10^{-7})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。(2) 该晶胞中氟原子个数 = $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$, 钾原子个数 = $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 镍原子个数 = $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 所以该化合物的化学式为 K_2NiF_4 。根据晶胞结构知, Ni 的配位体是距其最近的氟原子, 分别在它的前面、后面、左边、右边、上边、下边, 共 6 个, D 的配位数是 6。该晶胞的密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{39 \times 4 + 59 \times 2 + 19 \times 8}{(400^2 \times 1308 \times 10^{-30}) N_A} = 3.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(3) 由金刚石的晶胞结构可知, 晶胞内部有 4 个碳原子, 面心上有 6 个碳原子, 顶点有 8 个碳原子, 所以金刚石晶胞中碳原子数目为 $4 + 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 8$; 若碳原子半径为 r , 金刚石的边长为 a , 根据硬球接触模型, 则正方体对角线长度的 $1/4$ 就是 C-C 键的键长, 即 $\frac{\sqrt{3}}{4}a = 2r$, 所以 $r = \frac{\sqrt{3}}{8}a$, 碳

原子在晶胞中的空间占有率 $\omega = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} =$

$$\frac{8 \times \frac{4}{3}\pi \times (\frac{\sqrt{3}}{8}a)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16}$$

答案: (1) 12 $\frac{27 \times 4}{(0.405 \times 10^{-7})^3 N_A}$ (2) ①

$$\text{K}_2\text{NiF}_4 \quad 6 \quad ② \quad 3.4 \quad (3) \quad 8 \quad \frac{\sqrt{3}}{8} \quad \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16}$$

(收稿日期: 2018-07-15)