

第 38 讲 晶体结构与性质

考/纲/要/求	核/心/素/养	
1.理解离子键的形成,能根据离子化合物的结构特征解释其物理性质。 2.了解晶体的类型,了解不同类型晶体中结构微粒、微粒间作用力的区别。 3.了解晶格能的概念,了解晶格能对离子晶体性质的影响。 4.了解分子晶体结构与性质的关系。 5.了解原子晶体的特征,能描述金刚石、二氧化硅等原子晶体的结构与性质的关系。 6.理解金属键的含义,能用金属键理论解释金属的一些物理性质。了解金属晶体常见的堆积方式。 7.了解晶胞的概念,能根据晶胞确定晶体的组成并进行相关的计算。	宏观辨识与 微观探析	认识晶胞及晶体的类型,能从不同角度分析晶体的组成微粒、结构特点,能从宏观和微观相结合的视角分析与解决实际问题。
	证据推理与 模型认知	能运用典型晶体模型判断晶体的结构特点及组成并进行相关计算。
	变化观念与 平衡思想	认识不同晶体类型的特点,能从多角度动态地分析不同晶体的组成及相应物质的性质。

考点一 晶体概念与结构模型

自/主/复/习

理教材,固双基

[知识梳理]

一、晶体与非晶体

1. 晶体与非晶体的比较

		晶体	非晶体
结构特征		结构微粒 <u>周期性有序</u> 排列	结构微粒 <u>无序</u> 排列
性质特征	自范性	有	无
	熔点	<u>固定</u>	<u>不固定</u>
	异同表现	<u>各向异性</u>	<u>各向同性</u>
二者区别方法	间接方法	看是否有 <u>固定的熔点</u>	
	科学方法	对固体进行 <u>X-射线衍射实验</u>	

2. 得到晶体的途径

- (1) 熔融态物质凝固。
- (2) 气态物质冷却不经液态直接凝固(凝华)。
- (3) 溶质从溶液中析出。

3. 晶胞

- (1) 概念: 描述晶体结构的基本单元。
- (2) 晶体中晶胞的排列——无隙并置
 无隙: 相邻晶胞之间没有任何间隙。
 并置: 所有晶胞都是平行排列、取向相同。

二、晶胞组成的计算——均摊法

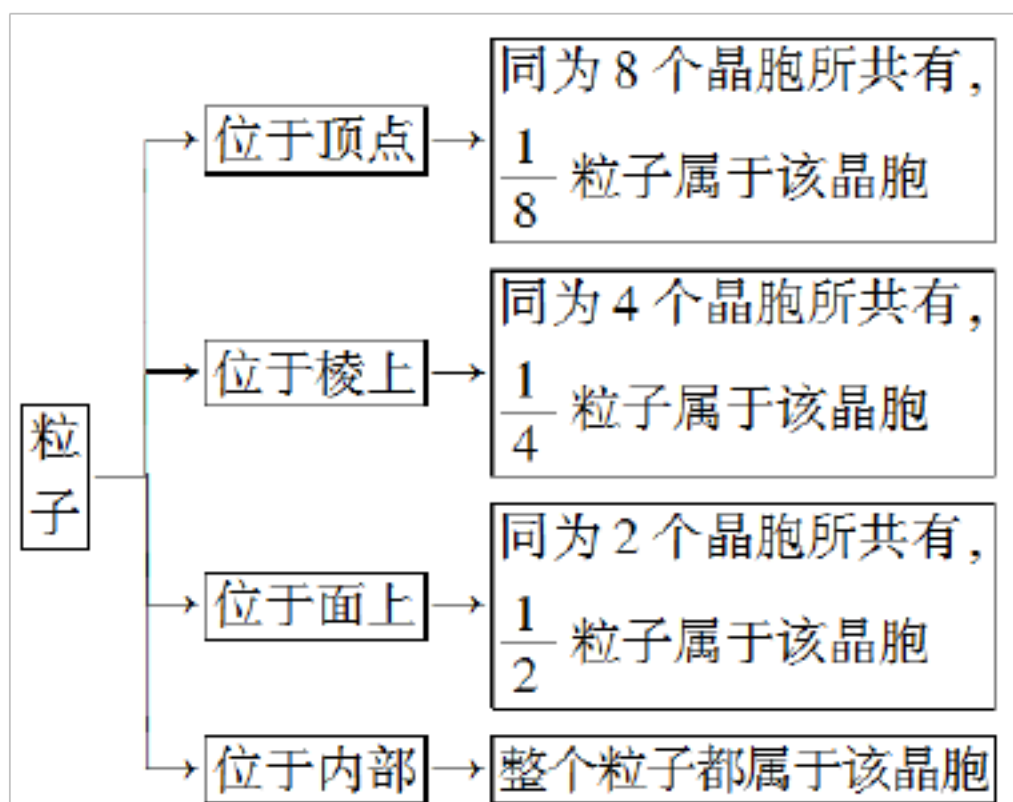
1. 原则

晶胞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 $\frac{1}{n}$ 。

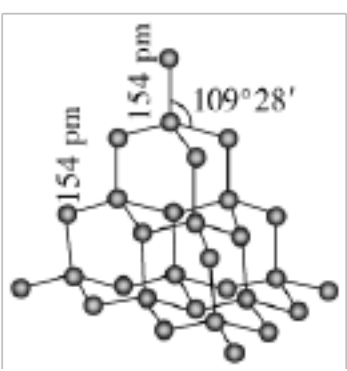
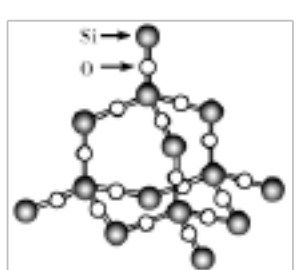
2. 方法

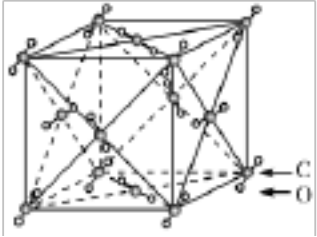
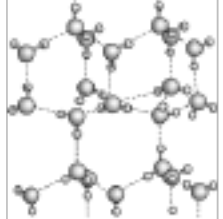
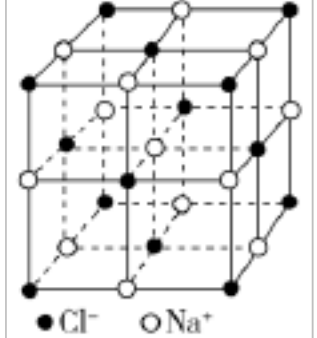
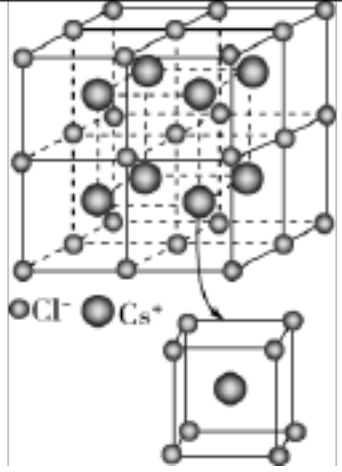
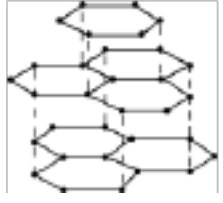
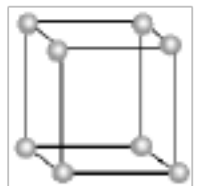
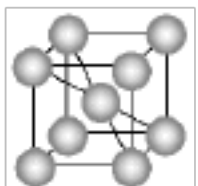
(1) 长方体(包括立方体)晶胞中不同位置的粒子数的计算

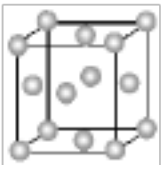
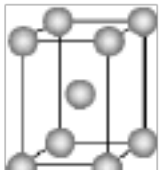


(2) 非长方体晶胞中粒子数的计算视具体情况而定, 如石墨晶胞每一层内碳原子排成六边形, 其顶角(1 个碳原子)被三个六边形共有, 每个六边形占 $\frac{1}{3}$ 。

三、常见晶体的结构模型

晶体	晶体结构	晶体详解
原子晶体	金刚石 	<p>(1) 每个碳与相邻 <u>4</u> 个碳以共价键结合, 形成正四面体结构;</p> <p>(2) 键角均为 $109^{\circ} 28'$;</p> <p>(3) 最小碳环由 <u>6</u> 个 C 原子组成且六个 C 原子不在同一平面内;</p> <p>(4) 每个 C 参与 4 条 C—C 键的形成, 含有 1 mol C 的金刚石中, 形成的共价键有 $\frac{2N_A}{n}$ 个</p>
	SiO ₂ 	<p>(1) 每个 Si 与 <u>4</u> 个 O 以共价键结合, 形成正四面体结构;</p> <p>(2) 每个正四面体占有 1 个 Si, 4 个 "$\frac{1}{2}$O", $n(\text{Si}) : n(\text{O}) = 1 : 2$, 即 1 mol SiO₂ 中含有 $\frac{4N_A}{n}$ 个 Si—O 键;</p> <p>(3) 最小环上有 <u>12</u> 个原子, 即 6 个 O 和 6 个 Si</p>

分子晶体	干冰		(1) 8 个 CO_2 分子构成立方体且在 6 个面心又各占据 1 个 CO_2 分子; (2) 每个 CO_2 分子周围等距且紧邻的 CO_2 分子有 <u>12</u> 个
	冰		每个水分子与相邻的 <u>4</u> 个水分子以氢键相连接, 含 1 mol H_2O 的冰中, 最多可形成 <u>2</u> mol 氢键
离子晶体	NaCl 型		(1) 每个 Na^+ (Cl^-) 周围等距且紧邻的 Cl^- (Na^+) 有 <u>6</u> 个, 每个 Na^+ 周围等距且紧邻的 Na^+ 有 <u>12</u> 个; (2) 每个晶胞中含 <u>4</u> 个 Na^+ 和 <u>4</u> 个 Cl^-
	CsCl 型		(1) 每个 Cs^+ 周围等距且紧邻的 Cl^- 有 <u>8</u> 个, 每个 Cs^+ (Cl^-) 周围等距且紧邻的 Cs^+ (Cl^-) 有 <u>6</u> 个; (2) 如图为 8 个晶胞, 每个晶胞中含 <u>1</u> 个 Cs^+ 、 <u>1</u> 个 Cl^-
石墨晶体			石墨层状晶体中, 层与层之间的作用是 <u>分子间作用力</u> , 平均每个正六边形拥有的碳原子个数是 <u>2</u> , C 原子采取的杂化方式是 <u>sp^2</u>
金属晶体	简单立方堆积		典型代表 Po, 配位数为 <u>6</u> , 空间利用率为 52%
	体心立方堆积		典型代表 Na、K、Fe, 配位数为 <u>8</u> , 空间利用率为 68%

面 心 立 方 最 密 堆 积		典型代表 Cu、Ag、Au，配位数为 <u>12</u> ，空间利用率为 74%
六 方 最 密 堆 积		典型代表 Mg、Zn、Ti，配位数为 <u>12</u> ，空间利用率为 74%

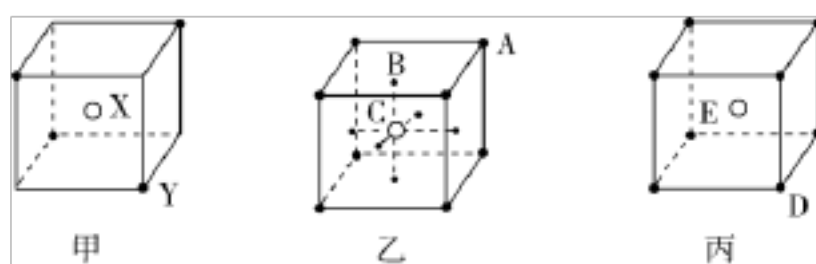
[自主检测]

1. 判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

- (1) 冰和碘晶体中相互作用力完全相同。()
- (2) 晶体内部的微粒按一定规律周期性地排列。()
- (3) 凡有规则外形的固体一定是晶体。()
- (4) 固体 SiO_2 一定是晶体。()
- (5) 缺角的 NaCl 晶体在饱和 NaCl 溶液中会慢慢变为完美的立方体块。()
- (6) 晶胞是晶体中最小的“平行六面体”。()
- (7) 区分晶体和非晶体最可靠的方法是对固体进行 X-射线衍射实验。()

答案：(1)× (2)√ (3)× (4)× (5)√ (6)× (7)√

2. 如图为甲、乙、丙三种晶体的晶胞：

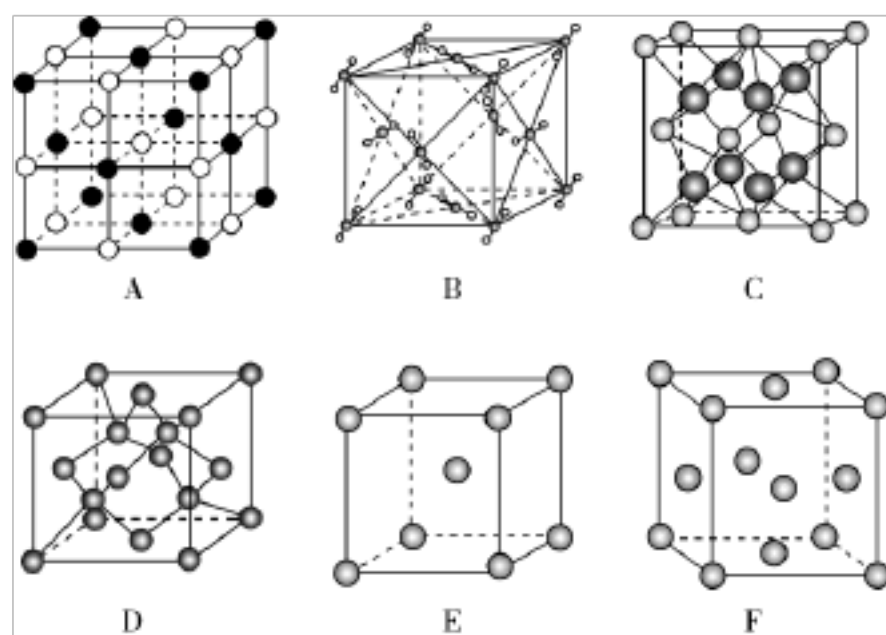


试写出：

- (1) 甲晶体化学式(X 为阳离子)为_____。
- (2) 乙晶体中 A、B、C 三种微粒的个数比是_____。
- (3) 丙晶体中每个 D 周围结合 E 的个数是_____。
- (4) 乙晶体中每个 A 周围结合 B 的个数是_____。

答案：(1) X_2Y (2)1:3:1 (3)8 (4)12

3. 下列是几种常见的晶胞结构, 请填写晶胞中含有的粒子数。



A. NaCl (含_____个 Na^+ , _____个 Cl^-)

B. 干冰 (含_____个 CO_2)

C. CaF_2 (含_____个 Ca^{2+} , _____个 F^-)

D. 金刚石 (含_____个 C)

E. 体心立方 (含_____个原子)

F. 面心立方 (含_____个原子)

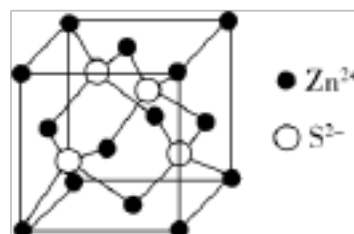
答案: A. 4 4 B. 4 C. 4 8 D. 8 E. 2 F. 4

考/点/演/练

练考点, 解疑惑

演练一 晶胞粒子数及晶体化学式的判断

1. Zn 与 S 所形成化合物晶体的晶胞如图所示。



(1) 在 1 个晶胞中, Zn^{2+} 的数目为_____。

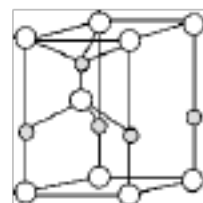
(2) 该化合物的化学式为_____。

解析: 由晶胞图分析, 含有 Zn^{2+} 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。含有 S^{2-} 的数目为 4, 所以

化合物中 Zn^{2+} 与 S^{2-} 数目之比为 1:1, 则化学式为 ZnS 。

答案: (1) 4 (2) ZnS

2. 利用“卤化硼法”可合成含 B 和 N 两种元素的功能陶瓷, 如图为其晶胞结构示意图, 则每个晶胞中含有 B 原子的个数为_____, 该功能陶瓷的化学式为_____。

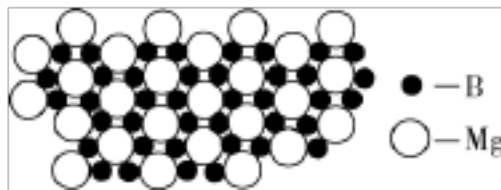


解析: 利用晶胞结构可计算出每个晶胞中含有 2 个 B 和 2 个 N, 故化学式为 BN 。

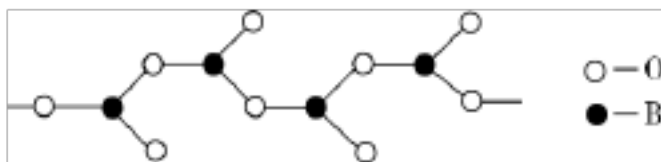
答案: 2 BN

3. (1) 硼化镁晶体在 39 K 时呈超导性。在硼化镁晶体中, 镁原子和硼原子是分层排布

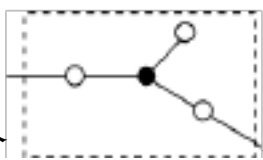
的，下图是该晶体微观结构的透视图，图中的硼原子和镁原子投影在同一平面上。则硼化镁的化学式为_____。



(2) 在硼酸盐中，阴离子有链状、环状等多种结构形式。下图是一种链状结构的多硼酸根，则多硼酸根离子符号为_____。



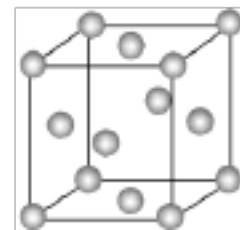
解析：(1) 每个 Mg 周围有 6 个 B，而每个 B 周围有 3 个 Mg，所以其化学式为 MgB_2 。(2)

从图可看出，每个  单元中，都有一个 B 和一个 O 完全属于这个单元，剩余的 2 个 O 分别被两个结构单元共用，所以 $N(B) : N(O) = 1 : (1 + 2/2) = 1 : 2$ ，化学式为 BO_2^- 。

答案：(1) MgB_2 (2) BO_2^-

演练二 晶体密度及粒子间距的计算

4. 用晶体的 X-射线衍射法对 Cu 的测定得到以下结果：Cu 的晶胞为面心立方最密堆积(如图)，已知该晶体的密度为 $9.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，晶胞中该原子的配位数为_____；Cu 的原子半径为_____ cm(设阿伏加德罗常数的值为 N_A ，要求列式计算)。



解析：设晶胞的边长为 $a \text{ cm}$ ，则 $a^3 \cdot \rho \cdot N_A = 4 \times 64$ ，

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 64}{\rho \cdot N_A}}$$

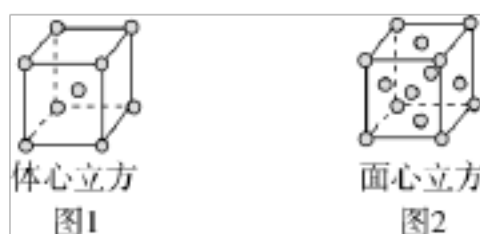
面对角线为 $\sqrt{2}a$ ，面对角线的 $\frac{1}{4}$ 为 Cu 原子半径，则 Cu 原子半径 $r = \frac{\sqrt{2}}{4} \times$

$$\sqrt[3]{\frac{4 \times 64}{9.00 \times 6.02 \times 10^{23}}} \text{ cm} \approx 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}。$$

答案：12 $\frac{\sqrt{2}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 64}{9.00 \times 6.02 \times 10^{23}}} \text{ cm} \approx 1.28 \times 10^{-8}$

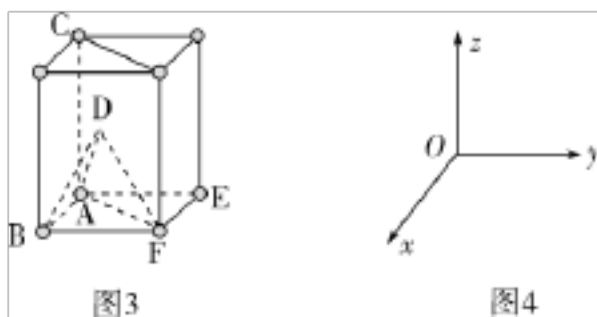
5. 按要求回答下列问题：

(1) Fe 单质的晶体在不同温度下有两种堆积方式，分别如图 1、图 2 所示。面心立方晶胞和体心立方晶胞的边长分别为 a 、 b ，则铁单质的面心立方晶胞和体心立方晶胞的密度之比为_____，铁原子的配位数之比为_____。

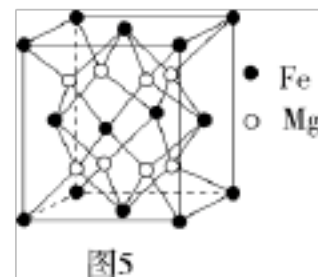


(2) Mg 为六方最密堆积，其晶胞结构如图 3 所示，若在晶胞中建立如图 4 所示的坐标系，

以 A 为坐标原点，把晶胞的底边边长视作单位长度 1，则 C 点的坐标为_____。



(3) 铁镁合金是目前已发现的储氢密度最高的储氢材料之一，其晶胞结构如图 5 所示，则铁镁合金的化学式为_____。若该晶胞的边长为 $d \text{ nm}$ ，则该合金的密度为_____ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式即可，用 N_A 表示阿伏加德罗常数的值)。



解析：(1) 面心立方晶胞边长为 a ，体积 $V=a^3$ ，含有 Fe 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，故 $a^3 \rho (\text{面心}) = 4 \times \frac{56}{N_A} \text{ g}$ (N_A 为阿伏加德罗常数的值)；体心立方晶胞边长为 b ，体积 $V=b^3$ ，含有 Fe 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，故 $b^3 \rho (\text{体心}) = 2 \times \frac{56}{N_A} \text{ g}$ ，故 $\rho (\text{面心}) : \rho (\text{体心}) = 2b^3 : a^3$ 。

面心立

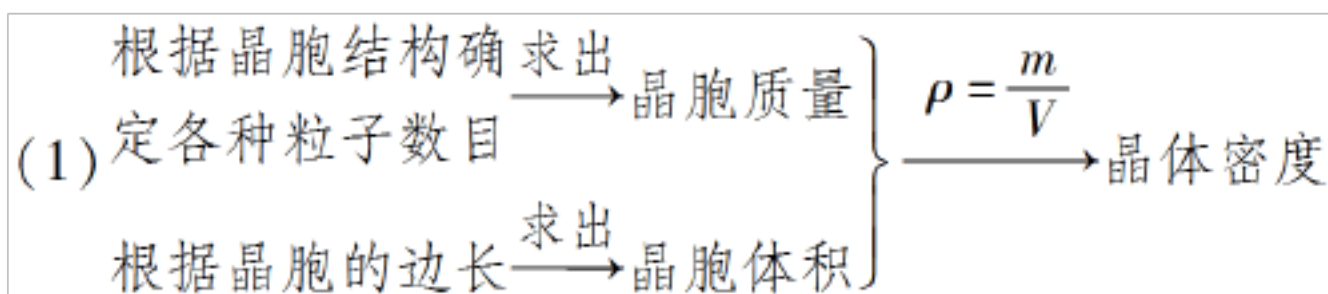
方晶胞中每个 Fe 原子周围有 12 个 Fe 原子，体心立方晶胞中每个 Fe 原子周围有 8 个 Fe 原子，故 Fe 原子配位数之比为 $12 : 8 = 3 : 2$ 。(2) 若建立如图 4 所示的坐标系，x 轴与 y 轴的夹角为 120° ，以 A 为坐标原点，把晶胞的底边边长视作单位长度 1，则 D 点与 A 点、B 点以及 F 点构成一个正四面体，D 点位于其顶点，其高度为晶胞高度的一半。由 D 点向底面作垂线，垂足到底面三角形各点的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{3}$ ，D 点到垂足的距离为 $\frac{\sqrt{6}}{3}$ ，则 C 点的坐标为 $(0, 0, \frac{2\sqrt{6}}{3})$ 。(3) 根据均摊法可知晶胞中铁原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，镁原子数为 8，则铁镁合金的化学式是 Mg_2Fe 。由题给条件，1 个晶胞的体积为 $(d \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$ ，1 个晶胞的质量为

$\frac{4 \times (56 + 24 \times 2)}{N_A} \text{ g}$ ，根据 $\rho = \frac{m}{V}$ 可得合金的密度是 $\frac{4 \times 104}{d^3 N_A \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案：(1) $2b^3 : a^3$ $3 : 2$ (2) $(0, 0, \frac{2\sqrt{6}}{3})$ (3) Mg_2Fe $\frac{4 \times 104}{d^3 N_A \times 10^{-21}}$

练后反思

晶体结构的相关计算



(2) 晶体密度的计算公式: $\rho = \frac{NM}{N_A \cdot V}$, 其中 N 为 1 个晶胞中所含微粒数目, M 为摩尔质量, N_A 为阿伏加德罗常数的值, V 为 1 个晶胞的体积。

(3) 晶胞质量 = 晶胞含有的微粒的质量 = 晶胞含有的微粒数 $\times \frac{M}{N_A}$ 。

(4) 空间利用率 = $\frac{\text{晶胞含有的微粒体积}}{\text{晶胞体积}} \times 100\%$ 。

考点二 四种晶体的性质与判断

自/主/复/习

理教材, 固双基

[知识梳理]

一、四种类型晶体的比较

类型比较	分子晶体	原子晶体	金属晶体	离子晶体
构成微粒	分子	原子	金属阳离子、自由电子	阴、阳离子
微粒间的相互作用力	范德华力(某些含氢键)	共价键	金属键	离子键
硬度	较小	很大	有的很大, 有的很小	较大
熔、沸点	较低	很高	有的很高, 有的很低	较高
溶解性	相似相溶	难溶于任何常见溶剂	难溶于常见溶剂	大多易溶于水等极性溶剂
导电、导热性	一般不导电, 有的溶于水后导电	一般不具有导电性	电和热的良导体	晶体不导电, 水溶液或熔融状态导电
物质类别及举例	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)	部分非金属单质(如金刚石、硅、晶体硼)、部分非金属化合物(如 SiC 、 SiO_2)	金属单质与合金(如 Na 、 Al 、 Fe 、青铜)	金属氧化物(如 K_2O 、 Na_2O)、强碱(如 KOH 、 NaOH)、绝大部分盐(如 NaCl)

二、离子晶体的晶格能

1. 定义

气态离子形成 1 mol 离子晶体释放的能量，通常取正值，单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 影响因素

(1) 离子所带电荷数：离子所带电荷数越多，晶格能越大。

(2) 离子的半径：离子的半径越小，晶格能越大。

3. 与离子晶体性质的关系

晶格能越大，形成的离子晶体越稳定，且熔点越高，硬度越大。

三、晶体熔、沸点的比较

1. 不同类型晶体熔、沸点的比较

(1) 不同类型晶体的熔、沸点高低的一般规律：原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体。

(2) 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. 同种类型晶体熔、沸点的比较

(1) 原子晶体

原子半径越小，键长越短，键能越大，熔、沸点越高，如金刚石 > 碳化硅 > 硅。

(2) 离子晶体

① 一般来说，阴、阳离子的电荷数越多，离子半径越小，则离子间的作用力就越强，其离子晶体的熔、沸点就越高，如 $\text{MgO} > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{CsCl}$ 。

② 衡量离子晶体稳定性的物理量是晶格能。晶格能越大，形成的离子晶体越稳定，熔点越高，硬度越大。

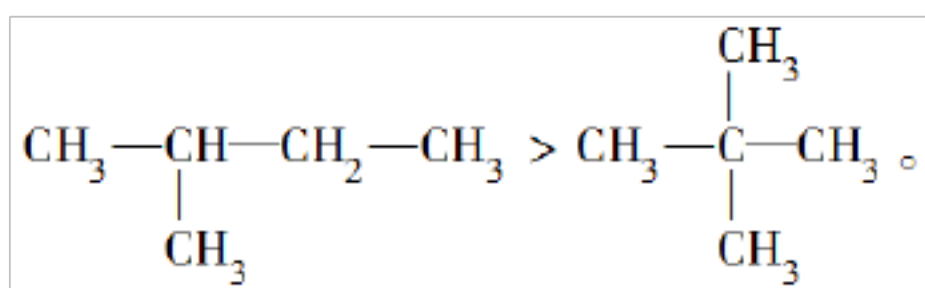
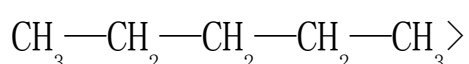
(3) 分子晶体

① 分子间作用力越大，物质的熔、沸点越高；具有氢键的分子晶体熔、沸点反常得高，如 $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$ 。

② 组成和结构相似的分子晶体，相对分子质量越大，熔、沸点越高，如 $\text{SnH}_4 > \text{GeH}_4 > \text{SiH}_4 > \text{CH}_4$ 。

③ 组成和结构不相似的物质(相对分子质量接近)，分子的极性越大，其熔、沸点越高，如 $\text{CO} > \text{N}_2$ ， $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_3$ 。

④ 同分异构体支链越多，熔、沸点越低，如



(4) 金属晶体

金属离子半径越小，离子电荷数越多，其金属键越强，金属熔、沸点越高，如 $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al}$ 。

[自主检测]

1. 判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

- (1) 在晶体中只要有阴离子就一定有阳离子。()
- (2) 在晶体中只要有阳离子就一定有阴离子。()
- (3) 原子晶体的熔点一定比金属晶体的高。()
- (4) 分子晶体的熔点一定比金属晶体的低。()
- (5) 离子晶体一定都含有金属元素。()
- (6) 金属元素和非金属元素组成的晶体不一定是离子晶体。()
- (7) 原子晶体的熔点一定比离子晶体的高。()

答案: (1) √ (2) × (3) × (4) × (5) × (6) √ (7) ×

2. (教材改编题) 现有下列物质: NaCl 、 NaOH 、 Na_2S 、 H_2O_2 、 Na_2S_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 CO_2 、 CCl_4 、 C_2H_2 、 SiO_2 、 SiC 、晶体硅、金刚石、晶体氩。

- (1) 其中只含有离子键的离子晶体是_____。
- (2) 其中既含有离子键又含有极性共价键的离子晶体是_____。
- (3) 其中既含有离子键又含有极性共价键和配位键的离子晶体是_____。
- (4) 其中既含有离子键又含有非极性共价键的离子晶体是_____。
- (5) 其中含有极性共价键的非极性分子是_____。
- (6) 其中含有极性共价键和非极性共价键的非极性分子是_____。
- (7) 其中含有极性共价键和非极性共价键的极性分子是_____。
- (8) 其中含有极性共价键的原子晶体是_____。
- (9) 其中不含共价键的分子晶体是_____，只含非极性共价键的原子晶体是_____。

答案: (1) NaCl 、 Na_2S (2) NaOH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
(3) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (4) Na_2S_2 (5) CO_2 、 CCl_4 、 C_2H_2
(6) C_2H_2 (7) H_2O_2 (8) SiO_2 、 SiC
(9) 晶体氩 晶体硅、金刚石

3. 比较下列离子晶体的晶格能大小。

- (1) NaCl _____ KCl ;
- (2) CaF_2 _____ MgO ;
- (3) Na_2S _____ Na_2O ;
- (4) CaO _____ KCl 。

答案: (1) > (2) < (3) < (4) >

演练一 晶体类型与性质的综合判断

1. (2020·乌鲁木齐模拟)下面的排序不正确的是()

- A. 熔点由高到低: Na>Mg>Al
- B. 硬度由大到小: 金刚石>碳化硅>晶体硅
- C. 晶体熔点由低到高: $CF_4 < CCl_4 < CBr_4 < CI_4$
- D. 晶格能由大到小: NaF>NaCl>NaBr>NaI

解析: 选 A。A 项, 金属离子的电荷数越多、半径越小, 金属熔点越高, 则熔点由高到低为 Al>Mg>Na, 错误; B 项, 键长越短, 共价键越强, 硬度越大, 键长 C—C<C—Si<Si—Si, 则硬度由大到小为金刚石>碳化硅>晶体硅, 正确; C 项, 组成和结构相似的分子, 相对分子质量越大, 范德华力越大, 晶体的熔点越高, 则晶体熔点由低到高为 $CF_4 < CCl_4 < CBr_4 < CI_4$, 正确; D 项, 所带电荷数相同的离子, 离子半径越小, 晶格能越大, F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻的离子半径依次增大, 则晶格能由大到小为 NaF>NaCl>NaBr>NaI, 正确。

2. (2020·喀什模拟)现有几组物质的熔点(°C)数据:

A 组	B 组	C 组	D 组
金刚石: 3 550	Li: 181	HF: -83	NaCl: 801
硅晶体: 1 410	Na: 98	HCl: -115	KCl: 776
硼晶体: 2 300	K: 64	HBr: -89	RbCl: 718
二氧化硅: 1 723	Rb: 39	HI: -51	CsCl: 645

据此回答下列问题:

- (1)A 组属于_____晶体, 其熔化时克服的微粒间的作用力是_____。
- (2)B 组晶体共同的物理性质是_____ (填序号)。
①有金属光泽 ②导电性 ③导热性 ④延展性
- (3)C 组中 HF 熔点反常是由于_____。
- (4)D 组晶体可能具有的性质是_____ (填序号)。
①硬度小 ②水溶液能导电
③固体能导电 ④熔融状态能导电
- (5)D 组晶体的熔点由高到低的顺序为 NaCl>KCl>RbCl>CsCl, 其原因为_____。

解析: (1)根据表中数据可看出 A 组熔点很高, 属于原子晶体, 是由原子通过共价键形成的;

- (2)B 组为金属晶体, 具有①②③④四条共性;
- (3)HF 分子间能形成氢键, 故其熔点反常;
- (4)D 组属于离子晶体, 具有②④两条性质;

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/075320232030012002>