

## 课题 19 晶体结构与性质

### 学习任务 1 晶体常识与晶体的组成和性质

#### 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>周期性有序排列</u>	结构微粒 <u>无序排列</u>
性质特征	自范性	<u>有</u>	<u>无</u>
	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、晶体的组成与性质

### (一) 四种类型的晶体

#### 1. 分子晶体

分子间通过分子间作用力结合形成的晶体，此类晶体熔、沸点低，硬度小。

#### 2. 共价晶体

原子通过共价键相互结合形成的晶体，整块晶体是一个三维的共价键网状(立体网状)结构；其物理性质的突出特点是高硬度、高熔点、高沸点。

#### 3. 离子晶体

(1) 阴、阳离子通过离子键结合而成的晶体，此类晶体的熔、沸点较高。

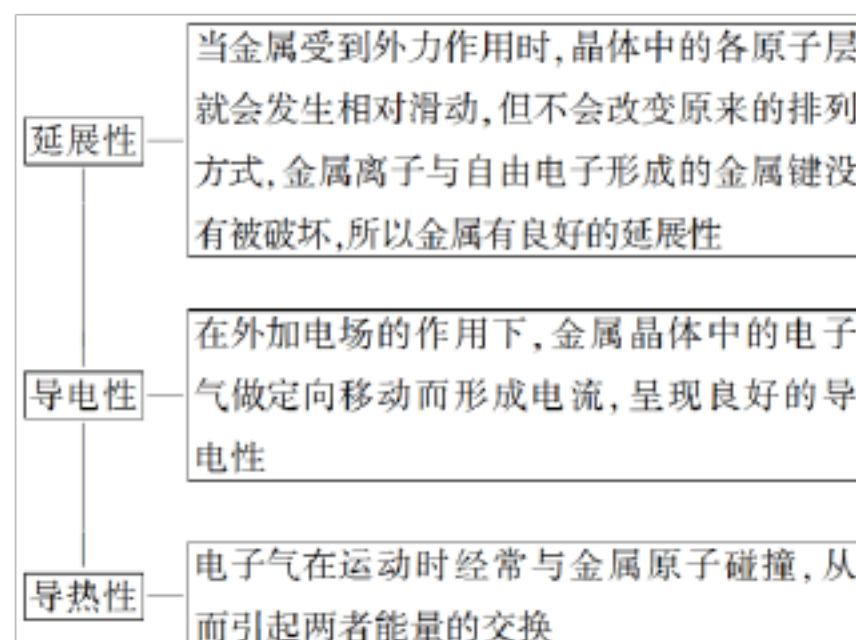
(2) 配位数：指一个离子周围最邻近的异电性离子的数目，晶体阴离子、阳离子的配位数之比等于组成中的阴离子与阳离子数目的反比。

#### 4. 金属晶体

(1) 含义：金属原子通过金属键形成的晶体，金属单质形成的晶体就是金属晶体。

(2) 金属键的形成：晶体中金属原子脱落下来的价电子形成遍布整块晶体的“电子气”，被所有原子所共用，从而把所有的金属原子维系在一起；金属键无饱和性、方向性。

(3) 金属晶体的物理性质及解释



### (二) 四种晶体类型的比较

晶体类型	共价晶体	离子晶体	分子晶体	金属晶体
构成粒子	<u>原子</u>	<u>阴、阳离子</u>	<u>分子</u>	<u>金属阳离子、自由电子</u>
粒子间作用力	<u>共价键</u>	<u>离子键</u>	<u>范德华力</u> (某些物质还有氢键)	<u>金属键</u>
熔、沸点	<u>很高</u>	较高	较低	有的很高 有的很低
硬度	<u>很大</u>	较硬而脆	较小	有的很高 有的很低
导电性	不导电或半导体	晶体 <u>不</u> 导电、溶于水或熔化后可导电	一般不导电，部分晶体溶于水可导电	导电
溶解性	一般难溶于任何溶剂	许多可溶于水	相似相溶	—
物理变化时键的变化	部分断裂或形成		只破坏分子间作用力	部分断裂或形成
物质类别或举例	金刚石、晶体硅、 $\text{SiO}_2$ 、SiC	强碱、活泼金属氧化物、绝大多数盐	大多数非金属单质、非金属氢化物、酸、非金属氧化物( $\text{SiO}_2$ 除外)、绝大多数有机物(有机盐除外)	金属单质与合金

石墨属于混合型晶体，但因层内原子之间碳碳共价键的键长为  $1.42 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，比金刚

石中碳碳共价键的键长( $1.54 \times 10^{-10}$  m)短, 所以熔、沸点高于金刚石。

### (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: 共价晶体>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)共价晶体

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

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  $MgO > MgCl_2 > NaCl > CsCl$ 。

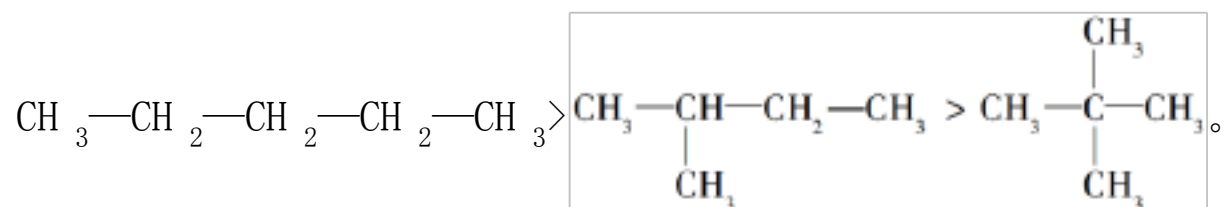
##### (3)分子晶体

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  $H_2O > H_2Te > H_2Se > H_2S$ 。

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  $SnH_4 > GeH_4 > SiH_4 > CH_4$ 。

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  $CO > N_2$ ,  $CH_3OH > CH_3CH_3$ 。

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  $Na < Mg < Al$ 。

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排列。( )
- (3)凡有规则外形的固体一定是晶体。( )
- (4)固体  $\text{SiO}_2$  一定是晶体。( )
- (5)缺角的  $\text{NaCl}$  晶体在饱和  $\text{NaCl}$  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。( )
- (8)在晶体中只要有阴离子就一定有阳离子。( )
- (9)在晶体中只要有阳离子就一定有阴离子。( )
- (10)共价晶体的熔点一定比金属晶体的高。( )
- (11)分子晶体的熔点一定比金属晶体的低。( )
- (12)离子晶体一定都含有金属元素。( )
- (13)金属元素和非金属元素组成的晶体不一定是离子晶体。( )
- (14)共价晶体的熔点一定比离子晶体的高。( )

答案：(1)× (2)√ (3)× (4)× (5)√ (6)× (7)√ (8)√ (9)× (10)× (11)×  
(12)× (13)√ (14)×

2. (教材改编题)现有下列物质： $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、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共价晶体是\_\_\_\_\_。

(9)其中不含共价键的分子晶体是\_\_\_\_\_，只含非极性共价键的共价晶体是\_\_\_\_\_。

答案：(1)NaCl、 $\text{Na}_2\text{S}$  (2)NaOH、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (4) $\text{Na}_2\text{S}_2$  (5) $\text{CO}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$

(6) $\text{C}_2\text{H}_2$  (7) $\text{H}_2\text{O}_2$  (8) $\text{SiO}_2$ 、SiC

(9)晶体氩 晶体硅、金刚石

晶体类型与性质的综合判断

宏观辨识与微观探析

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:  $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Al}$   
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:  $\text{CF}_4 < \text{CCl}_4 < \text{CBr}_4 < \text{CI}_4$   
D. 晶体熔点由高到低:  $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$

解析: 选 A。A 项, 金属离子的电荷数越多、半径越小, 金属键越强, 熔点越高, 则熔点由高到低为  $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Na}$ , 错误; B 项, 原子半径越小, 键长越短, 共价键越强, 硬度越大, 键长  $\text{C}-\text{C} < \text{C}-\text{Si} < \text{Si}-\text{Si}$ , 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晶体, 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  $\text{CF}_4 < \text{CCl}_4 < \text{CBr}_4 < \text{CI}_4$ , 正确; D 项, 所带电荷数相同的离子, 离子半径越小, 离子键越强, 熔点越高,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的离子半径依次增大, 则熔点由高到低为  $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$ , 正确。

2. (2020 喀什模拟)现有几组物质的熔点( $^{\circ}\text{C}$ )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

解析: (1) 根据表中数据可看出 A 组熔点很高, 属于共价晶体, 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。

答案: (1) 共价 共价键 (2) ①②③④

(3) HF 分子间能形成氢键, 其熔化时需要消耗的能量更多 (4) ②④

结构决定性质类简答题突破

宏观辨识与微观探析

3. (2020 北京顺义检测) (1)冰的熔点远高于干冰, 除因为  $H_2O$  是极性分子、 $CO_2$  是非极性分子外, 还有一个重要的原因是\_\_\_\_\_。

(2)  $NaF$  的熔点 \_\_\_\_\_ ( 填 “>” “=” 或

“<” )

$BF_4^-$  的熔点, 其原因是

\_\_\_\_\_。

(3)  $CO$  的熔点 \_\_\_\_\_ (填 “>” 或 “<”) 的熔点, 原因是\_\_\_\_\_。

(4)  $CH_4$ 、 $SiH_4$ 、 $GeH_4$  的熔、沸点依次 \_\_\_\_\_ (填 “增大” 或 “减小”), 其原因是

\_\_\_\_\_。

(5)  $SiO_2$  比  $CO_2$  熔点高的原因是\_\_\_\_\_。

答案: (1)  $H_2O$  分子间能形成氢键

(2) > 两者均为离子化合物, 且阴、阳离子的电荷数均为 1, 但后者的离子半径较大,



离子键较弱，熔点较低

(3)  $\text{CO}$  为极性分子而  $\text{N}_2$  为非极性分子， $\text{CO}$  分子间范德华力较大

(4) 增大 三种物质均为分子晶体，结构与组成相似，相对分子质量越大，范德华力越大，熔、沸点越高

(5)  $\text{SiO}_2$  为共价晶体而  $\text{CO}_2$  为分子晶体

4.IVA 族元素及其化合物在材料等方面有重要用途。回答下列问题：

(1) 碳的一种单质的结构如图(a)所示。该单质的晶体类型为\_\_\_\_\_，依据电子云的重叠方式，原子间存在的共价键类型有\_\_\_\_\_，碳原子的杂化轨道类型为\_\_\_\_\_。

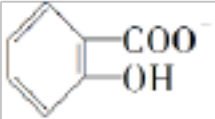
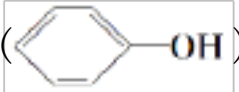
(2) 石墨烯是从石墨材料中剥离出来的、由单层碳原子组成的二维晶体。将氢气加入石墨烯中可制得一种新材料石墨烷。下列判断错误的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

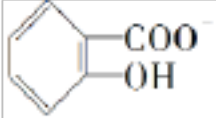
- A. 石墨烯是一种强度很高的材料
- B. 石墨烯是电的良导体而石墨烷则为绝缘体
- C. 石墨烯与石墨烷均为高分子化合物
- D. 石墨烯与  $\text{H}_2$  制得石墨烷的反应属于加成反应

(3) 四卤化硅  $\text{SiX}_4$  的沸点和二卤化铅  $\text{PbX}_2$  的熔点如图(b)所示。

① $\text{SiX}_4$  的沸点依 F、Cl、Br、I 次序升高的原因是\_\_\_\_\_。

②结合  $\text{SiX}_4$  的沸点和  $\text{PbX}_2$  的熔点的变化规律，可推断：依 F、Cl、Br、I 次序， $\text{PbX}_2$  中的化学键的离子性\_\_\_\_\_、共价性\_\_\_\_\_。(填“增强”“不变”或“减弱”)

(4)水杨酸第一级电离形成离子 ，相同温度下，水杨酸的  $K_{a2}$ \_\_\_\_\_ (填“>”“=”或“<”) 苯酚 () 的  $K_a$ ，其原因是\_\_\_\_\_。

答案：(1)混合型晶体  $\sigma$ 键、 $\pi$ 键  $sp^2$  (2)C (3)①均为分子晶体，结构与组成相似，范德华力随相对分子质量增大而增大 ②减弱 增强 (4)<  中能形成分子内氢键，使其更难电离出  $\text{H}^+$

## 学习任务 2 晶体模型与晶胞计算

### 1. 晶体模型

晶体		晶体结构	晶体详解
共价晶体	金刚石		<p>(1)每个 C 与相邻的 4 个 C 以共价键结合，形成<u>正四面体结构</u></p> <p>(2)键角均为 <math>109^{\circ} 28'</math></p> <p>(3)最小碳环由 6 个 C 原子组成且 6 个 C 原子不在<u>同一平面内</u></p> <p>(4)每个 C 参与 4 条 C—C 键的形成，C 原子数与 C—C 键数之比为 <u>1:2</u></p>
	SiO <sub>2</sub>		<p>(1)每个 Si 与 4 个 O 以共价键结合，形成<u>正四面体结构</u></p> <p>(2)每个正四面体占有 1 个 Si, 4 个 "<math>\frac{1}{2}</math>O", n(Si): n(O)=<u>1:2</u></p> <p>(3)最小环上有 12 个原子，即 <u>6</u> 个 O 和 <u>6</u> 个 Si</p>
分子晶体	干冰		<p>(1)每 8 个 CO<sub>2</sub> 分子构成立方体且在 6 个面心又各占据 1 个 CO<sub>2</sub> 分子</p> <p>(2)每个 CO<sub>2</sub> 分子周围等距离且紧邻的 CO<sub>2</sub> 分子有 <u>12</u> 个</p>
	冰		<p>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<sub>2</sub>O 的冰中，最多可形成 <u>2</u> mol 氢键</p>
离子晶体	NaCl 型		<p>(1)每个 Na<sup>+</sup>(Cl<sup>-</sup>)周围等距离且紧邻的 Cl<sup>-</sup>(Na<sup>+</sup>)有 <u>6</u> 个，每个 Na<sup>+</sup>周围等距离且紧邻的 Na<sup>+</sup>有 <u>12</u> 个</p> <p>(2)每个晶胞中含 4 个 Na<sup>+</sup>和 4 个 Cl<sup>-</sup></p>

	CsCl 型		<p>(1)每个 <math>\text{Cs}^+</math> (<math>\text{Cl}^-</math>)周围等距离且紧邻的 <math>\text{Cs}^+</math> (<math>\text{Cl}^-</math>)有 6 个；每个 <math>\text{Cs}^+</math>周围等距离且紧邻的 <math>\text{Cl}^-</math>有 8 个</p> <p>(2)每个晶胞中含 1 个 <math>\text{Cs}^+</math>和 1 个 <math>\text{Cl}^-</math></p>
混合型晶体	石墨		<p>(1)石墨层状晶体中,层与层之间的作用是<u>范德华力</u></p> <p>(2)平均每个正六边形拥有的碳原子个数是 2, C 原子采取的杂化方式是 <u><math>\text{sp}^2</math></u></p> <p>(3)每层中存在 <math>\sigma</math>键和 <math>\pi</math>键, 还有金属键</p> <p>(4)<math>\text{C}-\text{C}</math> 键的键长比金刚石的 <math>\text{C}-\text{C}</math> 键的键长短, 熔点比金刚石的高</p> <p>(5)硬度不大、有滑腻感、能导电</p>

## 2.晶胞计算

(1)晶胞计算是晶体考查的重要知识点之一,也是考查学生分析问题、解决问题能力的较好素材。晶体结构的计算常常涉及如下数据:晶体密度、 $N_A$ 、 $M$ 、晶体体积、微粒间距离、微粒半径、夹角等,密度的表达式往往是列等式的依据。解决这类题,一是要掌握晶体“均摊法”的原理,二是要有扎实的立体几何知识,三是要熟悉常见晶体的结构特征,并能融会贯通,举一反三。

### (2)“均摊法”原理

①在使用“均摊法”计算晶胞中微粒个数时,要注意晶胞的形状,不同形状的晶胞,应先分析任意位置上的一个粒子被几个晶胞所共有,如六棱柱晶胞中,顶点、侧棱、底面上的

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/446130153131011005>