

凝练堆积方式，洞悉晶体结构（四）

“转宏为微” “聚微成宏”

淮畔化学



微信搜索“淮畔化学”并点击「关注公众号」，下载 WORD 原稿！

碱金属元素原子	Li	Na	K	Rb	Cs
原子半径 (nm)	0.152	0.186	0.227	0.248	0.265
密度 (g/cm ³)	0.534	0.97	0.86	1.532	1.879

在学习碱金属知识点时，我们常常强调它们的原子半径随核电荷数的增大而增大，密度呈增大趋势，其中 Na、K 反常！这是为什么呢？现在就来了解一波，一起来围观吧！

本篇内容包括以下知识：

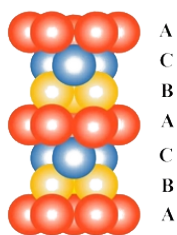
- 1、旧知复习：回望 A_1 、 A_2 堆积（本篇第十二部分）
- 2、预备知识：空间直角坐标系（本篇第十三部分）
- 3、核心突破：晶胞中粒子坐标参数、晶胞内微粒的投影，晶胞的密度（或微粒间距）计算（本篇第十四、十五、十六部分）

层层解读晶胞的以下内容：

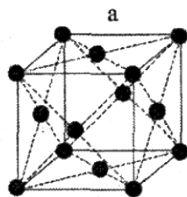
- ①晶胞中粒子坐标参数；
- ②晶胞微粒投影；
- ③两大思想计算晶胞密度。

第十二部分：回望两种常考堆积

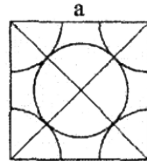
堆积方式	晶胞类型	空间利用率	实例
面心立方最密堆积 (A_1)	面心立方	74%	Cu、Ag、Au
体心立方密堆积 (A_2)	体心立方	68%	Na、K、Fe



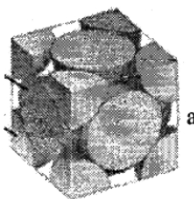
A_1 型堆积模型



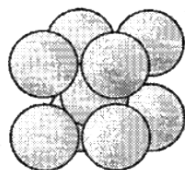
A_1 型晶胞图



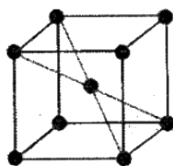
A_1 型晶胞顶点共用图



A_1 型晶胞切割模型图



A_2 型堆积模型



A_2 型晶胞图



A_2 型晶胞切割模型图

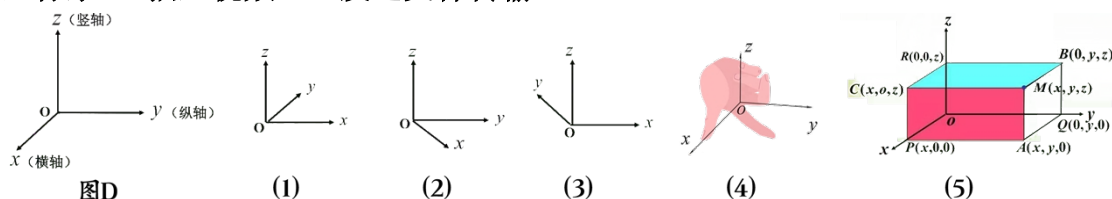
你还记得等径圆球面心立方最密堆积的空间利用率 74%与体心立方密堆积

的原子空间利用率 68% 是怎么算的吗？不要慌，先回答以下问题：

- (1) 欲通过晶胞图求算各种堆积的原子空间利用率，应该需要哪些条件？
- (2) 结合以上图示及晶胞中各质点的分摊原则，各种晶胞平均占原子数分别为多少？
- (3) 结合以上图示及有关数据分析，各种晶胞中原子半径分别为多少？每一个晶胞中原子所占总体积为多少？
- (4) 以上各种晶胞的体积为多少？
- (5) 试写出上述 2 种堆积的原子空间利用率计算公式。

第十三部分：空间直角坐标系

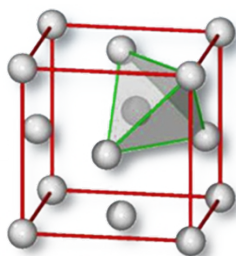
右手直角坐标系 在空间直角坐标系中，让右手拇指指向 x 轴的正方向，食指指向 y 轴的正方向，如果中指指向 z 轴的正方向，则称这个坐标系为右手直角坐标系。（插入视频：已发送文件传输）



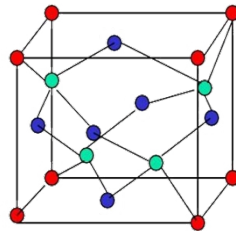
在晶胞粒子坐标考查时，多以图 D (1) 为标准来思考。

第十四部分：晶胞中粒子坐标参数（以金刚石为例——四分之一特殊记忆法）

面心立方共有八个四面体空隙（图 C6），分别位于四条体对角线的 $1/4$ 和 $3/4$ 处。



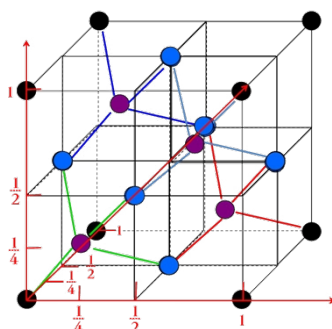
图C6 面心立方堆积的正四面体空隙



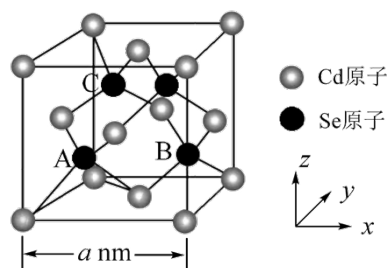
图中所有原子均为碳原子
D13 金刚石晶胞

金刚石晶胞中，有 8 个碳原子位于立方体的顶点，6 个处于面心，此外，在晶胞内部还有 4 个碳原子位于四条体对角线的 $1/4$ 和 $3/4$ 处，2 个在上层，2 个在下层，交叉处于其四个面的空隙处。（如果把晶胞分成 8 个小立方体，则处于间隙的 4 个碳原子处于其中交错的 4 个体心中）。

原子空间坐标是近年来出现的新考点，它充分考查学生对立体几何空间的认知能力，同时学生对坐标的基本单位不知道，这是在解决此类题目时遇到的最大障碍。关于坐标的基本单位是以晶胞有边长作为一个单位，其他原子在相应坐标轴方向的投影作为坐标值。



例 1（2020 年 3 月广州高三阶段性测试节选）：已知 CdSe 的一种晶体为闪锌矿型结构，晶胞结构如图所示。

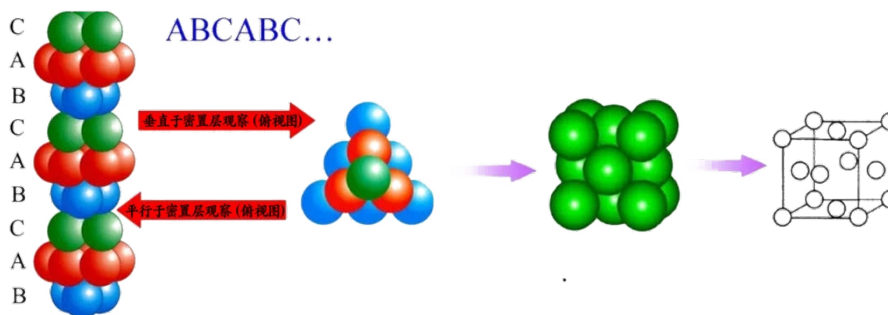


其中原子坐标参数 A 为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，则 B、C 的原子坐标参数分别为_____、_____。该晶胞中 CdSe 键的键长为_____。已知 Cd 和 Se 的原子半径分别为 $r_{\text{Cd}}\text{nm}$ 和 $r_{\text{Se}}\text{nm}$ ，则该晶胞中原子的体积占晶胞体积的百分率为_____。

参考答案：

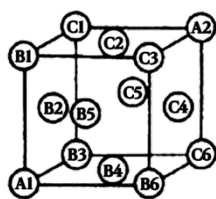
$$(3/4, 3/4, 1/4) \quad (1/4, 3/4, 3/4) \quad \frac{\sqrt{3}}{4}a \quad \frac{(\frac{4}{3}\pi r_{\text{Cd}}^3 + \frac{4}{3}\pi r_{\text{Se}}^3) \times 4}{a^3} \times 100\%$$

第十五部分：晶胞中微粒的投影（以面心立方堆积为例）



面心立方晶胞以 ABCABC……方式密堆积，其中 B 层与 C 层依次分别处于 A 层两套方向不同的三角形空穴之上，因此晶胞中 B 层与 C 层原子沿体对角线投影后可构成两套方向相反的正三角形。

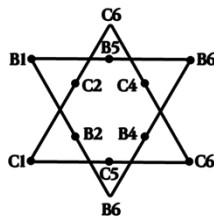
沿 A1A2（体对角线）方向将晶胞中所有原子进行投影可采取以下构建过程



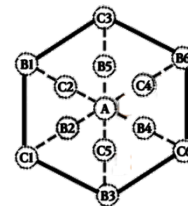
图D9



图D10



图D11



图D12

步骤 1 画出 B 层和 C 层投影面，两个三角形顶角构成正六边形（图 D10）；

步骤 2 据图 D9 中编号将 B、C 层原子投影（图 D11）；

步骤 3 将 A 层原子投影，A1 与 A2 重合为 A，位于正六边形的中心；重新作辅助线，大正六边形的顶点和中心处为晶胞中顶点原子的投影，小正六边形的顶点为晶胞中面心原子的投影（图 D12）。

【独爱磷化硼系列】

（安徽省合肥市 2019 年高三第三次质检）磷化硼是一种耐磨涂料，它可用作金属的表面保护层。磷化硼晶体晶胞如图 1 所示：

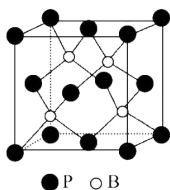


图1

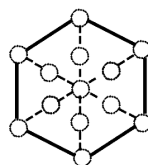


图2

①在一个晶胞中磷原子的配位数为_____；

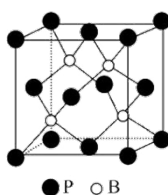
②已知磷化硼晶体的密度为 $\rho \text{ g/cm}^3$ ，阿伏伽德罗常数为 N_A ，则 B—P 键长为_____pm（列出计算式即可）；

③磷化硼晶胞沿着体对角线方向的投影如图 2，请在答题卡上将表示 B 原子的圆圈涂黑。

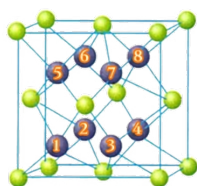
（中国化学会 2006 年全国高中生化学竞赛（省级赛区）试卷第 11 题）：磷化硼晶体中磷原子作立方最密堆积，硼原子填入四面体的空隙中，画出磷化硼正当晶胞沿着体对角线方向的投影。

难点解读：基于磷化硼化学式构建正交晶胞，绘制占 1/2 四面体空隙的面心立方晶胞投影图，答题者应该意识到当视角与体对角线在同一条直线上时，四个硼原子分别被距离笔者最近的顶角磷原子与其所在面的三个面心磷原子所遮蔽。

解题点拨：面心立方晶胞中存在 8 个四面体空隙，若被 B 原子全部填充，则不符合磷化硼的化学组成，据**化学式 BP 可知 B 原子填隙率仅为 50%**，其晶胞为立方 ZnS 型（图 D6）。



图D6 磷化硼晶胞



图D7



图D8 磷化硼晶胞投影图

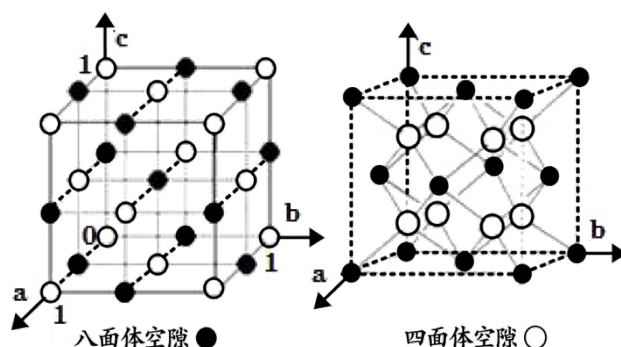
在立方 ZnS 晶胞中， Zn^{2+} 填充在 S^{2-} 形成的一半四面体空隙中，且四面体

空隙互相间隔，即填充在图 D7 中的 1467 或 2358 空隙，BP 投影图见图 D8。

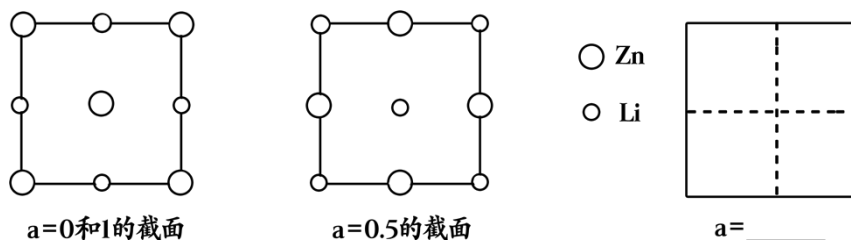
说明：请同学们以图 D7 为萤石（ CaF_2 ）晶胞为例，分析八个四面体空隙中填充 F^- 的投影情况，并比较其与图 D8 的差异。

晶胞投影图有助于深化认识晶胞的密堆积和空隙分布，首先是从题给文字和图形提炼出有关密堆积方式、空隙类型、空隙填充率等有效信息进行加工和应用；其次是丰富晶体模型在头脑中的构建，强化空间想象能力；再次是将抽象的微观粒子模型化，可以借助实物模型或三维动画实现抽象思维的产物——投影图的生成！

例 2（2020 年 4 月安徽六校第二次联考节选）：所有的晶体均可看作由某些微粒按一定的方式堆积，另外的某些微粒填充在上述堆积所形成的空隙中。在面心立方紧密堆积的晶胞中存在两种类型的空隙：八面体空隙和四面体空隙（如下图所示）

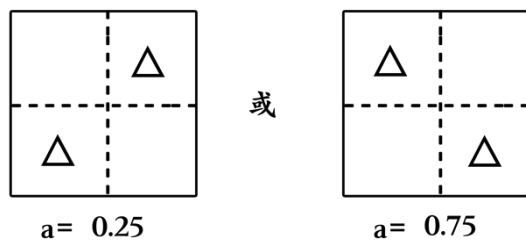


在 LiZnAs 立方晶胞中， Zn 以面心立方形式堆积， Li 和 As 分别填充在 Zn 原子围成的空隙和四面体空隙中，在 $a=0, 0.5$ 和 1 三个截面上 Zn 和 Li 按下图所示分布：

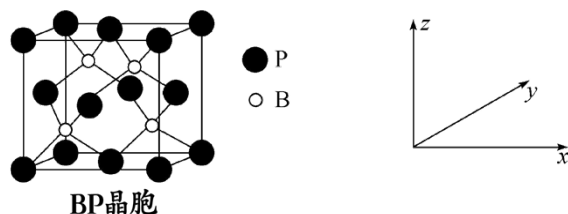


请在上（最右）图 As 原子所在的截面上用“ Δ ”补画出 As 原子的位置，并说明 $a=$ _____。

参考答案：



例 3（2020 年 3 月衡水中学六调节选）：磷化硼（BP）是受到高度关注的耐磨材料，可作为金属表面的保护层，其结构与金刚石相似，晶胞结构如图所示。



磷化硼晶胞沿 z 轴在平面的投影图中，B 原子构成的几何形状是_____；已知晶胞边长为 458pm，则磷化硼晶体的密度是_____g/cm⁻³（列式并计算，结果保留两位有效数字，已知 $4.58^3=96.07$ ）

参考答案：

正方形 $\frac{4 \times 42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(458 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 2.9$

第十六部分：晶胞密度或微粒间距的计算

1、“转宏为微”和“聚微成宏”思想

作为等径球堆积形成的面心立方晶体和体心立方晶体的密度测定，我们可以直接测定原子半径大小，再利用“转宏为微”和“聚微成宏”的思想，即可测定其密度。

（1）“转宏为微”：用 1 个晶胞的体积和 1 个晶胞中所有原子的质量和求算，这种思想叫作“转宏为微”。

（2）“聚微成宏”：用 1mol 原子的质量和 1mol 原子堆积成的晶体体积求算，这种思想叫作“聚微成宏”。

2、原理

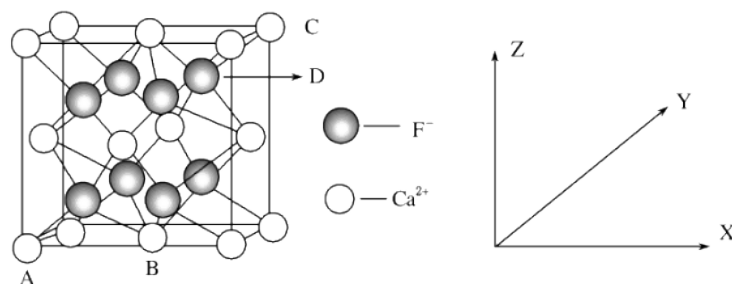
密度 $\rho = m/V$ ，在晶胞中，若用 $m_{\text{球}}$ 表示晶胞中粒子（原子、分子或离子）的总质量， $V_{\text{晶胞}}$ 表示晶胞的体积，则密度 $\rho = m_{\text{球}}/V_{\text{晶胞}}$ ；若用 m 表示每个粒子的质量，则 $m = M/N_A$ （ M 代表粒子的摩尔质量， N_A 代表阿伏伽德罗常数），用 N 表示晶胞中粒子的个数，则 $m_{\text{球}} = Nm = NM/N_A$ ，晶胞的体积 $V = S \times h$ （ s 为平行六面体底面积， h 为底面上的高），则 $\rho = NM / (N_A S h)$ 。利用此公式，若知道晶胞参数（平行六面体棱长与夹角），则可以计算密度，若知道密度，则可以计算晶胞参数；若知道平行六面体棱长和粒子半径的关系，进而可以求粒子半径。

3、两点强化

（1）对于密度及晶胞边长 a （或体积）的计算，从物质的量入手考虑， $n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$ ，即 $\frac{\rho V}{M} = \frac{N}{N_A}$ ，得到 $\frac{\rho a^3}{M} = \frac{N}{N_A}$ ，用均摊法确定晶胞中各粒子个数，再依题目要求计算密度或边长 a （晶胞参数）。

（2）对于粒子半径（或粒子间距）的计算，先确定晶胞边长，再根据晶胞中粒子的不同排列方式确定晶胞边长与粒子半径的关系。这基于对立体几何知识的熟悉，如果为简单立方，则 $a = 2r$ ；如果为体心立方，则为 $\sqrt{3}a = 4r$ ，如果为面心立方，则为 $\sqrt{2}a = 4r$ 。

例 4（2018 东莞质检）：晶胞有两个基本要素：①原子坐标参数：表示晶胞内部各微粒的相对位置。下图是 CaF_2 的晶胞，其中原子坐标参数 A 处为 $(0, 0, 0)$ ，B 处为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ；C 处为 $(1, 1, 1)$ 。则 D 处微粒的坐标参数为_____。



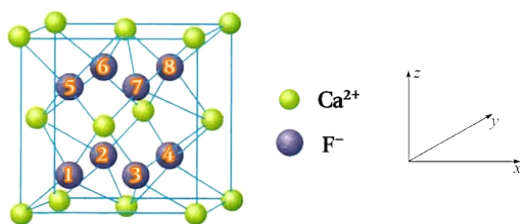
②晶胞参数：描述晶胞的大小和形状。已知 CaF_2 晶体的密度为 $c \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则晶胞中 Ca^{2+} 与离它最近的 F^- 之间的距离为 _____ nm (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值，用含 c 、 N_A 的式子表示；相对原子质量：Ca—40 F—19)。

解析：氟化钙晶胞中，阳离子 Ca^{2+} 呈立方密堆积，阴离子 F^- 填充在四面体空隙中，面心立方点阵对角线的 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 处；根据晶胞中 D 点的位置看出，D 点的位置均为晶胞中 $\frac{3}{4}$ 处；已知一个氟化钙晶胞中有 4 个氟化钙；设晶胞中棱长为 $a \text{ cm}$ ；氟化钙的式量为 78；根据密度计算公式： $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times 78}{N_A \times a^3} = c$ ，所以 $a = \sqrt[3]{\frac{78 \times 4}{c N_A}}$ ；由晶胞中结构看出，与 Ca^{2+} 最近的 F^- 距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4} a$ ，即

$$\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{78 \times 4}{c N_A}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{78 \times 4}{c N_A}} \times 10^7 \text{ nm}$$

参考答案： $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{78 \times 4}{c N_A}} \times 10^7$ 或 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{312}{c N_A}} \times 10^7$

如下图所示，在由 Ca^{2+} 堆积成的面心立方结构的 8 个正四面体空隙中都被 F^- 填充着，这些 F^- 的原子坐标参数分别为多少？



氟化钙晶胞

答：从球 1~8，它们的原子坐标参数分别为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ 。

学完今天的知识，你不妨尝试计算一下同为体心立方堆积的 Na、K 的密度，从而体会两者的密度大小关系。(已知 $r_{\text{Na}}=0.186\text{nm}$ 、 $r_{\text{K}}=0.227\text{nm}$)

参考文献：

- 1、《利用晶胞模型测晶体密度》周小凡 左香华
- 2、《例析竞赛试题中晶胞的投影问题》田益民