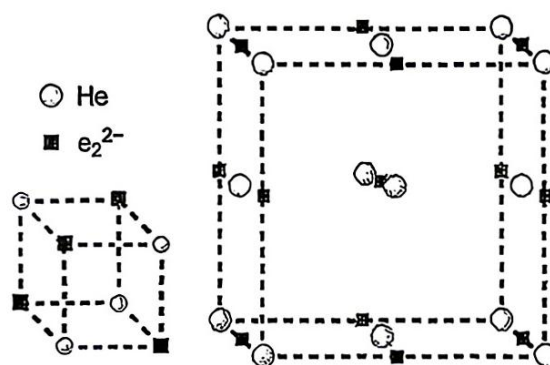


分析与解答

这是一道晶体结构题，考查了解读晶胞结构示意图、理解晶体空隙和计算晶体密度的能力。

4-1 观察晶胞示意图，晶胞 A 的钠离子位于顶点和体心，共 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 个；氯离子分布在立方体的六个面上，每个面上两个原子，共 $6 \times 2 \div 2 = 6$ 个。晶胞 B 的钠离子位于棱心和晶胞内，共 $4 \times \frac{1}{4} + 2 = 3$ 个；氯离子位于顶点，共 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个。晶胞 C 的钠离子分布在上下底面、棱心和体内，共： $2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$ 个；氯离子在棱上，共 $8 \times \frac{1}{4} = 2$ 个。可以得出 A、B 和 C 的化学式分别为 NaCl_3 、 Na_3Cl 和 Na_2Cl 。

4-2 对于金属钠晶胞，钠离子作简单立方堆积，最小重复单位为一个立方体。在立方体体心交替掺杂电子对($2e^-$)和氦原子之后，晶胞扩展为一个 $2 \times 2 \times 2$ 的立方体，钠离子位于顶点、面心和棱心，共 8 个；电子对和氦原子交替分布在 8 个小立方体的中心，各 4 个。晶胞中钠离子、氦原子和电子对之比为 2: 1: 1，化学式为 $[\text{Na}^+]_2\text{He}[e_2^-]$ 。大立方体中 8 个小立方体的中心作为新的顶点，也可以连接成一个小立方体，这个小立方体单位由 4 个氦原子和 4 个电子对构成。扩展这个单元，很容易得到电子对位于棱心和体心，位置坐标为 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(0, 0, \frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，如下图所示：



还有一种更普遍的方法。以钠离子为晶胞顶点时，考虑一个位置坐标为 $(1/4, 1/4, 3/4)$ 的氦原子，如果把这个氦原子作为晶胞顶点，相当于对原来的坐标叠加一个 $(-1/4, -1/4, 1/4)$ 的位移矢量，平移到 $(0, 0, 0)$ 的位置(注：晶胞具有三维周期性，0 和 1 对应的是同一个位置)。相应地，对于坐标为 $(1/4, 3/4, 3/4)$ 的电子对，平移后的坐标为 $(0, 1/2, 0)$ 。另外三对电子对也如上处理，或直接根据对称性得出电子对的位置坐标为 $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$ 和 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。

晶胞结构中 Na-He 的间距为体对角线的 $1/4$ ，计算结果如下：

$$d = \frac{1}{4} \times \sqrt{3} \times 395 \text{ pm} = 171 \text{ pm}$$

晶胞中含有 8 个 Na 和 4 个 He，晶体密度计算如下：

$$\rho = \frac{ZM}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \times (22.99 \times 2 + 4.00)}{(6.02 \times 10^{23}) \times (395 \times 10^{-10})^3} \text{ g cm}^{-3} = 5.39 \text{ g cm}^{-3}$$