

晶体结构与几何知识

陈建荣

(鲁迅中学, 浙江绍兴 312008)

摘要: 本文以如何应用数学中的几何知识解决化学中的晶体结构类试题为例, 说明数学是解决化学中诸多问题的工具。提出晶体结构类试题因其题型的特殊性, 在解决时经常要应用到几何中的正弦定律、余弦定律、空间向量、体积计算等数学知识。

关键词: 晶体结构; 几何知识; 数学

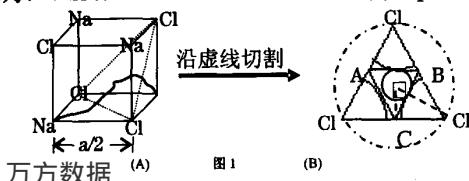
文章编号: 1005-6629(2005)05-0055-03 中图分类号: O76 文献标识码: C

晶体结构类试题因常常涉及到三维立体结构, 因而数学中的几何、三角知识成为解决晶体结构类试题必不可少的工具, 晶体结构类试题的考查具有知识的综合性强、思维跨度大、能力要求高等特点, 且常与高科技、新材料、新发现密切相关, 故这类试题在竞赛中屡见不鲜, 成为竞赛命题的主流题, 现将解决晶体结构类试题时几何知识的具体应用情况总结如下:

1 正弦定律

例1: 理论认为在高温下NaCl晶体导电是由于 Na^+ 迁移到另一空位造成的, 如图, 其中 Na^+ 离子要经过一个由3个 Cl^- 离子组成的最小三角形窗口 (Cl^- 离子相互不接触), 已知 $a/2=0.282\text{nm}$, $r(\text{Cl}^-)=181\text{pm}$, $r(\text{Na}^+)=95\text{pm}$, 计算三角形窗口的半径。

解析: 由图1(A)可知, 3个 Cl^- 离子组成的三角形是图中虚线部分, 将它沿虚线切割成图1(B), 该部分应是一个正三角形。由三个 Cl^- 组成的最小三角形窗口, 应为图1(B)中的三角形ABC, 其重心应是三个氯离子所围成的大三角形外接圆的圆心, 而小窗口的半径应是该三角形ABC的内接圆的半径。由图可知, 从圆心到氯离子中心的距离即是大三角形外接圆的半径 $r_{\text{外接圆}}$, 则 $r_{\text{外接圆}} = \frac{l_{\text{Cl}-\text{Cl}}/2}{\sin 60^\circ}$, 而 $l_{\text{Cl}-\text{Cl}} = \sqrt{2} \times \frac{a}{2} = \sqrt{2} \times 0.282 = 0.3988\text{nm}$, 因此, $r_{\text{外接圆}} = \frac{0.3988\text{nm}}{\sin 60^\circ} = \frac{0.3988\text{nm}}{0.732} = 0.2302\text{nm}$, 故内切圆的半径为: $0.2302\text{nm} - 0.181\text{nm} = 0.049\text{nm} = 49\text{pm}$ 。



2 勾股定律

例2: 钨(Nb)是钢灰色金属, 耐腐蚀性强, 在冶金工业上有广泛应用。

(1) 钨的元素序号是41, 指出它在元素周期表中的位置。

(2) 将 Nb_2O_5 与苛性钾共熔后, 可以生成水溶性铌酸钾, 将其慢慢浓缩可以得到晶体 $\text{K}_p[\text{Nb}_m\text{O}_n] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 同时发现在晶体中存在 $[\text{Nb}_m\text{O}_n]^{p-}$ 离子。该离子结构由6个 NbO_6 正八面体构成。每个 NbO_6 八面体中的6个氧原子排布如下: 4个氧原子分别与4个 NbO_6 正八面体共顶点; 第5个氧原子与5个八面体共享一个顶点; 第6个氧原子单独属于这个八面体, 试列式计算、确定该晶体的化学式, 计算该离子结构中距离最大的氧原子间的距离是距离最短的铌原子间距离的多少倍?

(3) 晶体 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]SO_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中的阳离子 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ 的结构为: 6个铌原子构成八面体骨架, 每个氯原子形成双桥基位于八面体的每条棱边上。借助图2的立方体, 画出氯离子在空间的排布情况(用“●”表示)。另有一种含有含碘的阳离子 $[\text{Nb}_6\text{I}_x]^{y+}$, 6个Nb原子构成的八面体骨架结构, 每个碘以三个键面对三个Nb, 试确定x的值。

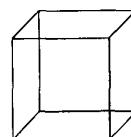


图2

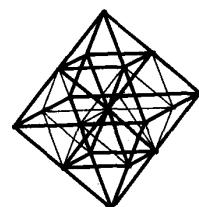
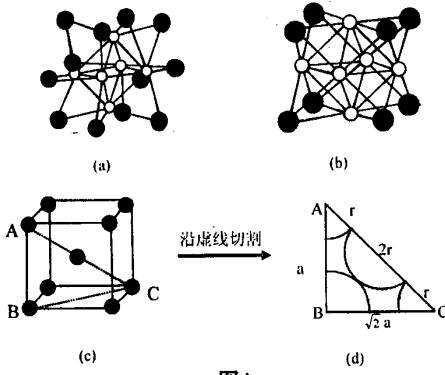


图3

(4)Nb金属的晶格类型为体心立方晶格, 原子半径为143pm, 相对原子质量为92.9, 试计算晶体铌的密度?

解析: 此题是一道十分复杂的晶体结构题, 空间想象能力的要求比较高, 且需要一定的创造性思维才能使题目得以解决, 第(1)问是最基础的题目, 根据周期表的相关知识马上可知为: 第五周期第V B; 而第(2)问是一个涉及正八面体堆积的问题, 我们先根据题意来计算。对一个铌氧八面体, 有一个氧原子完全属于这个八面体, 有四个氧原子分别与另一个八面体氧原子共用, 即属于这个八面体的氧原子是1/2个, 另一个氧原子是六个八面体共用的, 自然是1/6了。故对一个铌而言, 氧原子数为 $1+4\times\frac{1}{2}+1/6=19/6$, 其八面体堆积成如图3形式。氧八面体由图3可知由六个小正八面体堆积成一个大正八面体, 六个小正八面体的体心也构成一个小正八面体。正八面体堆积后, 边长变为两倍, 而体积变为原来的六倍。由此可知, 距离最近两个铌离子分别位于相邻两个小八面体的中心上, 若其间的距离是a, 则大八面体的边长为2a, 而两个距离最远的氧原子的距离即为该大八面体的对角线, 其距离应为 $2\sqrt{2}a$ 。因此, 距离最大的氧原子间的距离是距离最短的铌原子间距离的 $2\sqrt{2}$ 倍。

对于第(3)问, 铌原子构成了正八面体, 氯原子通过两个键与两个铌原子相连, 由于最近两个铌原子相连是条棱, 且有12条, 因此氯原子应有12个, 在每条棱对出的地方有一个氯离子, 如图4(a)所示。那碘原子也可以在此基础上进一步思考, 碘通过三键与三个铌原子相连, 应该在每个面对出的地方, 而立方体共有八个面, 因此, 碘离子应为8个, 即得如图4(b)的图。



对于第(4)问, 可根据题目提供的铌是体心立方

晶格, 故晶胞结构如图4(c)所示, 由于顶点A、C与体心的铌原子紧密接触, 故可作出如图5虚线的A B C的一个三角形, 从而切割出如图4(d)所示的一个直角三角形, 设晶胞边长为a, 铌原子的半径为r, 则 $AC=4r$, $AB=a$, $BC=\sqrt{2}a$, 由勾股定律得: $AC^2=AB^2+BC^2$, $a^2+2a^2=(4r)^2$, 所以 $a=\frac{4r}{\sqrt{3}}$, 根据公式: $\frac{M}{\rho \times N_A} = Z$ (Z为晶胞中铌原子个数: $Z=2$), 将有关数据代入得: $\frac{(4\times1.43\times10^{-3})^3 \times \rho \times 6.02\times10^{23}}{\sqrt{3}} = 2$

$$\text{可得 } \rho = 8.58 \text{ g/cm}^3.$$

3 余弦定律

例3: 晶胞是构成晶体最基本的重复单位。在二氧化硅晶胞中有8个硅原子处于立方晶胞的8个顶角, 有6个硅原子处于晶胞的6个面心, 还有4个硅原子与16个氧原子在晶胞内构成4个硅氧四面体, 均匀地错开排列于晶胞内如图5, 已知Si-O键长为162pm, 请根据图示的二氧化硅晶胞的结构, 计算二氧化硅晶体的密度?

解析: 晶胞是晶体的最基本的重复单位, 故晶胞的密度即为晶体的密度。物质的密度 $\rho = \frac{m}{V}$, 这一公式告诉我们, 晶胞的质量和体积是计算的关键。首先我们来计算晶胞的质量, 仔细观察图5可知, 晶胞中含硅原子数 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$, 氧原子数 = 16。故每个晶胞共含有8个 SiO_2 单元。晶胞的质量 $m = 60 \text{ g/mol} \times \frac{8}{6.02 \times 10^{23} / \text{mol}} = 7.7 \times 10^{-22} \text{ g}$ 。然而

根据余弦定律: $AD^2 = AE^2 + DE^2 - 2AE \cdot DE \cos 109^\circ 28'$, 得 $AD = 1.63AE$, 再由勾股定律得: $AC^2 = (2AD)^2 = 2AB^2$, $AB = \sqrt{2}AD = 2.31AE$ 。因AE为2倍的Si-O键的键长等于324pm; 故 $AB = 7.48 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 晶胞体积 $V = AB^3 = 4.19 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$, 因此晶体的密度: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{7.97 \times 10^{-22} \text{ g}}{4.19 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 1.9 \text{ g/cm}^3$ 。

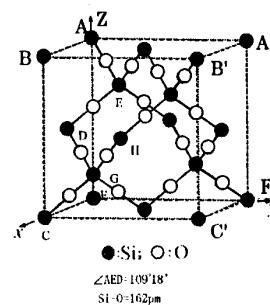


图5

4 体积计算

例4 (04年全国化学竞赛决赛)：氢是重要而洁净的能源。要利用氢气作能源，必须解决好安全有效地储存氢气问题。化学家研究出利用合金储存氢气， LaNi_5 是一种储氢材料。 LaNi_5 的晶体结构已经测定，属六方晶系，晶胞参数 $a=511 \text{ pm}$, $c=397 \text{ pm}$ ，晶体结构如图6(a)所示。

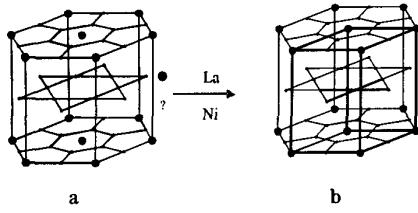


图6

1. 从 LaNi_5 晶体结构图中勾画出一个 LaNi_5 晶胞。
2. 每个晶胞中含有多少个La原子和Ni原子？
3. LaNi_5 晶胞中含有3个八面体空隙和6个四面体空隙，若每个空隙填入1个H原子，计算该储氢材料吸氢后氢的密度，该密度是标准状态下氢气密度($8.987 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)的多少倍？(氢的相对原子质量为1.008；光速 c 为 $2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ；忽略吸氢前后晶胞的体积变化)。

解析：该题是一道考查学生空间想象和晶体体积计算的基础题目，首先要从图6(a)中勾画出一个最小的基本单元，如图6(b)的六方晶胞结构。对于第2问则可根据上题勾画出来的图进行晶胞中各原子的计算，即La原子为 $8 \times 1/8 = 1$ ，故为1个La原子；而Ni原子为： $2 \times 1/2 + 4 \times 1/2 + 2 \times 1/2 + 1 = 5$ ，故5个Ni原子；对于第3问，储氢材料吸氢后氢的密度计算，可表示如下：六方晶胞的体积为： $V = a^2 c \sin 120^\circ = (5.11 \times 10^{-8})^2 \times 3.97 \times 10^{-8} \times \sqrt{3}/2 = 89.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ，则氢气密度： $d = \frac{m}{V} = \frac{6.022 \times 10^{23}}{89.774 \times 10^{-24}} = 0.1678 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\frac{0.1678}{8.987 \times 10^{-5}} = 1.87 \times 10^3$ ，大了 1.87×10^3 倍，因而该密度是标准状态下氢气密度的 1.87×10^3 倍。

5 空间向量

例5 (89年全国化学竞赛决赛)：据报导，1986年发现的有高温超导性的钇钡铜氧化物具有与钙钛矿型相关的一种晶体结构。钙钛矿型的结构属

于立方晶系，其立方晶胞中的离子位置可按图7方式堆积。较大阳离子A处于晶胞的中心（即体心位置），较小的阳离子B处于晶胞的顶点位置，而晶胞中所有棱边的中点（即棱心位置）则为阴离子X所占据。试回答下列问题：

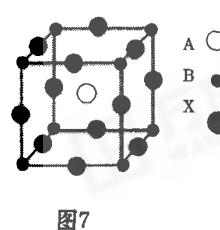


图7

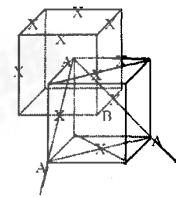


图8

(1)若将同一结构改换方式来描述，将阳离子A置于晶胞的顶点、阳离子B置于晶胞中心，试问诸阴离子X应占据晶胞中的什么位置？

(2)上述两种晶胞的相互关系是什么？

(3)晶胞中有A、B、X各几个？答____，与晶体对应的化学式可表达为____。

(4)A、B、X的异号离子的配位数各是多少？

(即A、B各与几个X邻接？X各与几个A和几个B邻接？

解析：本题主要考查晶体结构的基础知识和较强的空间想象能力。(1)根据题中的描述可知只需沿着体心对角线方向平移 $1/2 \vec{a} + 1/2 \vec{b} + 1/2 \vec{c}$ 的矢量，便可作出如图8所示的结构，从图8中可以看出，当阴离子A置于新晶胞的顶角，阳离子B置于新晶胞的中心时，阴离子X处于晶胞中所有的面心位置；(2)这两种晶胞由于是通过向体心对角线矢量平移 $1/2 \vec{a} + 1/2 \vec{b} + 1/2 \vec{c}$ 而得到的，因而相互之间可以转化，即为同晶。(3)在一个立方晶胞中A、B、X的原子个数比为 $1 : (8 \times \frac{1}{8}) : (12 \times \frac{1}{4}) = 1 : 1 : 3$ ，因而化学式为 ABX_3 。这与 CaTiO_3 的原子个数比是吻合的；按晶胞的描述，A在体心，周围有12个棱心的X，故A的配位数为12；B在顶点，周围有6个棱心X，故B的配位数为6；X在棱心，周围邻接4个A，2个B，故X的配位数为 $2 + 4 = 6$ 。

由此可见，几何知识在晶体结构类试题中起着十分重要的作用，所以，能将数学知识合理而熟练地应用于竞赛解题中是化学竞赛选手必须具备的基本素质。