

构建数学模型,巧析晶体结构

浙江省绍兴市高级中学 (312000) 王云标 ●

一、构建晶胞结构分析数学模型

晶胞是晶体中最小的重复单元.在晶体里构成晶体的微粒(分子、原子、离子等)是在三维空间中有规则的排列,具有结构的周期性,将晶体截分为一个个内容(组成粒子、粒子的排布、粒子间的作用力的性质等)完全等同的基本单位—晶胞.晶胞的形状、大小完全相同.晶体可以看作无数个晶胞有规则地堆积而成,故分析晶胞的组成、结构即得晶体的组成和结构.

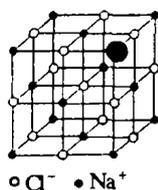


图1 氯化钠

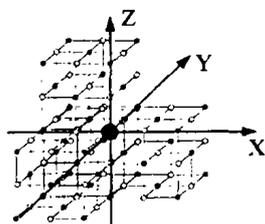


图2 三维空间结构

如图1氯化钠晶体结构:晶胞为立方体,无数个氯化钠晶胞向三维空间发展就组成晶体.通过三维堆积(图2)我们可以发现晶胞中离子不完全属于一个晶胞,还被周边的晶胞所共有,那么晶胞中的离子有多少完全属于这个晶胞呢?结合三维空间分析可知:①处于顶点上的离子,在晶体中被8个晶胞所共有,该离子有 $1/8$ 属于该晶胞;②处于棱上的离子,在晶体中被4个晶胞所共有,该离子有 $1/4$ 属于该晶胞;③处于面上的离子,在晶体中被2个晶胞所共有,该离子有 $1/2$ 属于该晶胞;④处于晶胞内部的离子,完全属于该晶胞.所以,一个氯化钠晶胞中含 Na^+ : $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$; Cl^- : $1 + 12 \times 1/4 = 4$,所以氯化钠的化学式为 NaCl ,而晶胞可能是三棱柱晶胞,也可能是六棱柱晶胞,拓展可得:

晶胞结构分析数学模型:

①处于 $N(N=3, 4, 6)$ 棱柱顶点上的微粒(离子、原子或分子),在晶体中被 $\frac{4N}{N-2}$ 个晶胞所共有,该微粒有 $\frac{N-2}{4N}$;

②处于 $N(N=3, 4, 6)$ 棱柱棱上的微粒,在晶体中被 $\frac{2N}{N-2}$ 个晶胞所共有,该微粒有 $\frac{N-2}{2N}$ 属于该晶胞;处于棱柱边上的微粒,在晶体中被4个晶胞所共有,该微粒有 $1/4$ 属于该晶胞;

③处于面上的微粒.在晶体中被2个晶胞所共有,该离子有 $1/2$ 属于该晶胞;

④处于晶胞内部的微粒,完全属于该晶胞.

例1 右图是金属钨晶体的密堆模型图.金属钨晶体中划分出的一个晶胞(在晶体中仍保持一定几何形状的最小单位,又称为单元晶胞).右图是一个立方体,立方体中每个角各有一个钨原子,中心有一个钨原子.实验测得金属钨的密度为 19.30g/cm^3 ,相对原子质量为183.9, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$.假定金属钨为等径的钨原子刚性球,采取上述方式的密堆积,试回答下列问题:

(1)每一个晶胞分摊到几个钨原子?

(2)计算晶胞的边长 $a\text{cm}$.

(3)计算钨原子的半径.

解析 从密堆模型图看,金属钨是体心立方晶胞,立方体对角线上有三个原子,且只有体对角线上各个球

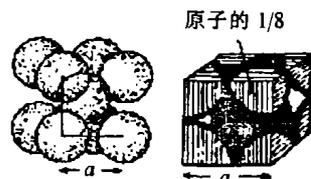


图3 金属钨晶体密堆模型

才是彼此接触的,即钨原子的半径为体对角线的 $1/4$,而体对角线的长度为晶胞边长的 $\sqrt{3}$ 倍.故现在解题的关键是需算出晶胞的边长 a ,而题给条件:①金属钨的密度为 19.30g/cm^3 ,②阿伏加德罗常数 $N_A = 6.023 \times 10^{23}$,③晶胞的结构三者显然是用于解晶胞边长的.

(1)每一个晶胞分摊到钨原子为 $8 \times 1/8 + 1 = 2$.

(2)一个晶胞的体积为: $V_{\text{晶胞}} = a^3\text{cm}^3$,所以 1mol 钨原子所占的体积为 $6.023 \times 10^{23} \times a^3 \div 2\text{cm}^3$,

所以 1mol 钨原子的质量为 $6.023 \times 10^{23} \times a^3 \div 2\text{cm}^3 \times 19.30\text{g/cm}^3$,即 $6.023 \times 10^{23} \times a^3\text{cm}^3 \div 2 \times 19.30\text{g/cm}^3 = 183.9\text{g}$,所以 $a = \sqrt[3]{31.64} \times 10^{-8}\text{cm} = 0.3163\text{nm}$.

(3) 因为只有体对角线上各个球才是彼此接触的, 所以钨原子的半径为体对角线的 $1/4$, 所以钨原子的半径 $=\sqrt{3}a/4=\sqrt{3}\times 0.3163\text{nm}\div 4=0.137\text{nm}$

答案: (1)2; (2) $a=0.3163\text{nm}$; (3)0.137nm

例2 碳是最重要的元素之一, 其化合物数目最多, 结构形式最丰富. 碳单质有三类异构体: 骨架型的金刚石、层状的石墨及近年发现的球形的球碳分子. 相应地有机化合物可大致分为三类: 脂肪族(链形、环形、多面体)、芳香族(多为平面形)、和球碳族(环形分子如 C_{18} 、球形分子如 C_{60} 、椭球形分子如 C_{70} 等). 金刚石的立方晶胞如图所示. 晶胞边长 $a=356.6\text{pm}$, 碳原子 P 的坐标参数为 $(1/4, 1/4, 1/4)$.

(1) 列式计算金刚石 C—C 键键长;

(2) 列式计算碳原子的空间占有率;

(3) 计算金刚石的晶体密度.

解析 本题首先应弄清楚金刚石晶胞中各碳原子的排列分布, 立方体的每个顶点上各有一个碳原子, 每个面上也各有一个碳原子, 此外在立方体对角线的 $1/4$ 处共有 4 个碳原子.

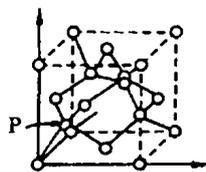


图4 金刚石立方晶胞

(1) 由 P 碳原子的坐标可知 C—C 键键长为金刚石晶胞的对角线长的 $1/4$, 所以

$$l_{\text{C-C}} = \frac{1}{4} \sqrt{3}a = \frac{1}{4} \sqrt{3} \times 356.6\text{pm} \approx 154.4\text{pm}$$

(2) 属于一个金刚石晶胞所有的碳原子数为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 = 8$.

$$\text{碳原子所占有的体积: } V_{\text{碳}} = 8 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{l_{\text{C-C}}}{2} \right)^3 = 8$$

$$\times \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{154.4}{2} \right)^3 = 1.37 \times 10^7 \text{pm}^3$$

$$\text{一个晶胞所占有的体积: } V_{\text{晶胞}} = a^3 = (356.6\text{pm})^3 = 4.53 \times 10^7 \text{pm}^3$$

$$\text{空间占有率} = \frac{V_{\text{碳}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{1.37 \times 10^7 \text{pm}^3}{4.53 \times 10^7 \text{pm}^3} \approx 30.2\%$$

$$(3) \text{晶体的密度} = \frac{\text{一个晶胞的质量}}{\text{一个晶胞的体积}} =$$

$$\frac{\frac{12\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}} \times 8}{(356.6 \times 10^{-10} \text{cm})^3} = 3.52\text{g/cm}^3.$$

答案: (1) 金刚石 C—C 键键长为 154.4pm;

(2) 碳原子空间占有率为 30.2%.

(3) 晶体的密度为 3.52g/cm³.

例3 组成晶体的最小重复单位称为晶胞. 氯化钠晶胞是一个立方体, 在立方体的体心和立方体的每条棱边的中点各有一个 $\text{Na}^+(\text{Cl}^-)$, 在立方体的每一个角顶和每个面心各有一个 $\text{Cl}^-(\text{Na}^+)$. 已知一种铁的氧化物 Fe_xO (富氏体) 为氯化钠型结构, 由于存在缺陷 $x < 1$, 测得其密度为 5.71g/cm^3 . 用 MoK α 射线测得其晶胞边长为 $428\text{pm}(1\text{pm}=10^{-12}\text{m})$

(1) 算出 Fe_xO 中 x 的值; (2) Fe_xO 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 各占总铁量的百分之几? (3) 写出标明铁的价态的该晶体化学式.

解析 (1) 在一个氯化钠晶胞中含有 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^- , 即 4 个 NaCl 单元, 因此 Fe_xO 晶胞中亦含有 4 个 Fe_xO 单元.

$1\text{mol Fe}_x\text{O}$ 晶胞的质量为: $4 \times (55.85x + 16)\text{g} = 6.02 \times 10^{23} \times (428 \times 10^{-10})^3 \times 5.71\text{g}$, 所以 $x=0.92$.

(2) 因为 Fe_xO 晶胞的化学式为 $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$, 所以根据正负化合价相等的原则, 设化学式中 Fe^{2+} 为 y , 则 Fe^{3+} 为 $0.92 - y$, 所以 $(0.92 - y) \times 3 + y \times 2 = 2$, $y=0.76$.

$$\text{Fe}^{2+} \text{ 占铁总量 \%} = \frac{0.76}{0.92} \times 100\% = 82.6\%, \text{Fe}^{3+}$$

$$\text{占铁总量 \%} = \frac{0.92 - 0.76}{0.92} \times 100\% = 17.4\%.$$

(3) 晶体化学式为 $\text{Fe}^{2+}_{0.76}\text{Fe}^{3+}_{0.16}\text{O}$

答案: (1) $x=0.92$; (2) Fe^{2+} 82.6% Fe^{3+} 17.4%;

(3) $\text{Fe}^{2+}_{0.76}\text{Fe}^{3+}_{0.16}\text{O}$.

二、构建晶体价键分析数学模型

在原子晶体中, 原子间通过共价键相互连接形成立体空间结构, 同样晶体中的原子也被多个晶胞所共有, 同时每条共价键被两个成键的原子所共有. 如图 3 石墨晶体结构: 从价键角度看, 六元环是由六个碳原子通过六个共价键形成的, 每个碳原子与周边三个碳原子形成碳碳共价键, 而每条共价键又被两个六元环所共有, 所以进行原子、价键分析时, 可构建以下数学模型.

价键分析数学模型:

① 若一个原子与周边 n 个原子形成共价键. 则该原子提供 $n/2$ 条共价键;

离子方程式常见错误及预防

江苏省邗江中学 (225126) 盛锡铭 ●

一、离子方程式常见错误

1. 违背客观事实

例1 写出 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液与足量的 NaOH 溶液反应的离子方程式。

错解 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^- = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

分析 离子方程式的书写必须以客观事实为依据。 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液与足量的 NaOH 实际反应中,产物是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 而不是 MgCO_3 , 因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度要比 MgCO_3 小得多。

正解 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

2. 化学式拆写错误

例2 写出碳酸钠和醋酸溶液反应的离子方程

式。

错解 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

分析 醋酸是弱电解质,不能拆成离子形式,应以化学式表示。

正解 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

3. 忽略电荷守恒

例3 写出铁与三氯化铁溶液反应的离子方程式。

错解 $\text{Fe} + \text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+}$

分析 离子方程式中左右两边电荷不守恒。

正解 $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$

4. 忽略反应物之间量的关系

例4 写出稀硫酸与氢氧化钡溶液恰好反应的

② 原子间形成的共价键被 m 个环所共有,则此共价键属于该环的只占 $1/m$ 。

例4 石墨片层结构如图5所示,问:

(1) 平均多少个碳原子构成一个正六边形?

(2) ng 碳原子可构成多少个正六边形?

解析 (1) 方法1:

利用晶胞结构分析数学模型,平均每个正六边形需碳原子数: $6 \times 1/3 = 2$;

方法2: 利用晶体价键分析数学模型,每

个碳原子提供的边数: $3 \times 1/2 = 1.5$, $(6 \times 1.2)/1.5 = 2$ 。

(2) 因为平均2个碳原子构成一个正六边形, ng 碳原子所含的碳原子 $= n \times N_A \div 12$, 所以 ng 碳原子可构成正六边形 $= n \times N_A \div 12 \div 2 = nN_A/24$ 。

答案: (1) 平均2个碳原子构成一个正六边形,

(2) 可构成 $nN_A/24$ 个正六边形。

例5 晶体硼的基本结构单元都是由硼原子组成的正二十面体的原子晶体,其中含有20个等边三

角形和一定数目的顶角,每个顶角上有一个原子,观察右边图形,判断下列说法正确的是 ()

(A) 此结构单元中共含15个B-B键

(B) 各个键的键角均为 60°

(C) 这个基本单元是由9个硼原子组成的

(D) 此结构单元中硼原子与B-B键数目之比为2:5

解析 晶体硼中每个硼原子被5个面共用,所以每个面实际由 $3 \times 1/5 = 3/5$ 个硼原子构成,故晶体硼的基本结构单元由 $3/5 \times 20 = 12$ 个硼原子构

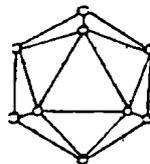


图6 硼结构单元

成;正二十面体即有60条棱边,但每条棱边被两个面共用,故实际只有30条棱边,即共含30个B-B键;晶体中每个硼原子参与了5条B-B键的形成,而在每条键中的贡献只有一半,硼原子个数与B-B键数之比为: $1 : (5 \times 1/2) = 2 : 5$;结构单元表面是正三角形,表面的键角是 60° , 但还有立体方向的键角,故讲各个键的键角均为 60° 是不正确的. 故答案为(D).

答案: (D).

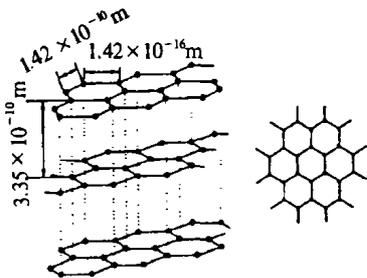


图5 石墨