

例析晶胞分割及晶体密度等参数的计算

王星元

(枣阳市第二中学, 湖北枣阳 441200)

摘要: 为能帮助中学生更好地掌握晶胞分割和晶体密度等参数计算的知识, 以一些中学常见的金刚石、 CaF_2 及 SiO_2 、BN、ZnS、CuCl、CuO 等晶胞为例进行了剖析。采用合理的分割方法, 可直观地观察并确定晶胞立方体顶角里边的粒子与其他各粒子间的位置关系; 借助晶体或晶胞的一些参数, 可对晶体密度等参数进行相关的计算。

关键词: 晶胞分割; 晶体密度计算; 中学化学教学

文章编号: 1005-6629(2013)9-0069-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

有关晶体中相邻两粒子间的距离、晶胞的边长、晶体密度等在运算时相互求解, 对于中学常见的 NaCl、CsCl、干冰、金属的四类晶胞^[1]及拓展的 CaTiO_3 、 Cu_3N 等晶胞的研究已很深入, 相应的训练题也很多, 且学生很容易看懂晶胞图, 能直观地观察出粒子间的距离与晶胞边长的关系, 并且也能快速进行一系列的运算。但对一些中学常见的金刚石、氟化钙^[2]及拓展的二氧化硅、BN、ZnS、CuCl、CuO 等晶胞, 学生不易观察出晶胞顶角里边的粒子与晶胞其他粒子间的位置关系, 相关的运算就更无从谈起。各参考资料及相关中学化学杂志深入研讨的论文也较少, 相关的训练也不多。为此, 本文对此类晶胞进行剖析探究, 认为此类属于立方体的晶胞, 立方体的顶角里边有粒子, 这些粒子与晶胞顶点、面心及棱边正中等粒子间的关系, 不能很直观地观察出来, 可将此类晶胞像分割 NaCl 晶胞^[3]一样, 将晶胞平均分割成 8 个小立方体, 则顶角里的粒子落在分割出的小立方体的顶点上; 由此可引导学生能直观地观察出晶胞立方体顶角里边的粒子与晶胞其他各粒子间的关系, 进而也较容易进行相关的运算, 也可剖析一些晶体(如石墨)结构, 分割出重复的结构单元, 进而进行相关的运算。这样既培养学生分析问题、解决问题的能力, 也提高了他们观察思考及空间想象能力。下面对金刚石、二氧化硅等晶胞进行剖析, 合理进行分割, 并进行相关的运算。

1 由金刚石中 C-C 键长求其密度

金刚石的晶胞^[4]如图 1:

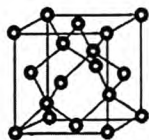


图 1 金刚石晶胞

晶胞的剖析: 晶胞的碳原子分别位于立方体的 8 个顶点、6 个面的面心及立方体相互交错的 4 个顶角里边^[5]; 平均每个晶胞含 8 个碳原子 ($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$), 立方体内每个顶角里边的碳原子与其相邻的顶点碳及相邻的三个面心上的碳原子以共价键结合形成正四面体结构。

晶胞的分割: 将晶胞的立方体沿各个面相互平行的棱的中点的截面进行切割, 像分割 NaCl 晶胞那样, 将晶胞平均分割成 8 个体积完全相同的小立方体。其中 4 个相互交错的小立方体碳原子位于体心及 4 个互不相邻的顶点, 且体心碳原子与 4 个顶点上的碳原子以共价键结合, 其间距离就是 C-C 键长(设为 d); 另 4 个相互交错的小立方体碳原子位于 4 个互不相邻的顶点, 小立方体的体心与顶点间的距离也等于 C-C 键长 d ; 晶胞的立方体的体对角线长是分割出的小立方体的体对角线长的 2 倍, 等于 C-C 键长的 4 倍, 即为 $4d$ 。此类晶胞立方体内顶角里的粒子与相邻顶点粒子间的距离等于晶胞体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 即等于晶胞边长(设为 a)的 $\frac{\sqrt{3}}{4}$ 倍(即 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$)。

相关的运算: 若金刚石晶体中 C-C 键长为 d ($d=1.54 \times 10^{-8} \text{ cm}$), 求金刚石晶体的密度 ρ 为多少 g/cm^3 ? 若 C 原子半径是 C-C 键长的一半, 求空间利用率?

设晶胞的边长为 $a \text{ cm}$, 则晶胞的体对角线长为 $\sqrt{3}a$, 也等于 $4d$; 所以 $a = \frac{4d}{\sqrt{3}}$ 。

平均一个晶胞的质量 $m = \frac{8}{N_A} \times 12 \text{ g} = \frac{96}{N_A} \text{ g}$, 体积 $V = a^3 = (\frac{4d}{\sqrt{3}})^3 \text{ cm}^3$ 。
所以密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{8}{N_A} \times 12}{(\frac{4d}{\sqrt{3}})^3} = \frac{4.5\sqrt{3}}{N_A d^3}$

$$\frac{4.5 \times 1.732}{6.02 \times 10^{23} \times (1.54 \times 10^{-8})^3} = 3.54 \text{ g/cm}^3$$

空间利用率为: $\frac{\text{晶胞里碳原子总体积}}{\text{晶胞的体积}} \times 100\% =$

$$\frac{8 \times \frac{4}{3} \pi (\frac{d}{2})^3}{(\frac{4d}{\sqrt{3}})^3} \times 100\% = \frac{\sqrt{3} \pi}{16} \times 100\% = 34\%$$

2 由二氧化硅晶体中 Si-O 键长求晶体的密度
二氧化硅的晶胞如图 2^[6]:

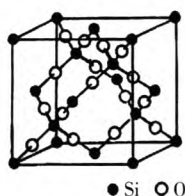


图 2 二氧化硅晶胞

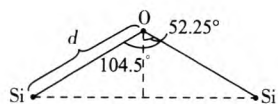


图 3 硅原子与相邻顶点硅原子间距离与 Si-O 键长的关系

晶胞的剖析: 晶体硅中硅原子在晶胞中位置的分布与金刚石晶胞中碳原子的分布完全一样, 晶体二氧化硅的晶胞相当于硅晶胞的每个 Si-Si 键之间插入一个 O 原子。平均一个晶胞中含有 8 个 Si 原子、16 个 O 原子, 即 8 个“SiO₂”。

晶胞的分割: 采用切割金刚石晶胞一样的方法对二氧化硅晶胞进行分割, 所得体积完全相同的 8 个小立方体中, 硅原子在每个小立方体的位置, 与金刚石碳原子在每个小立方体的位置关系也完全相同; 晶胞立方体内顶角里的 Si 原子与相邻顶点 Si 原子间的距离等于晶胞体对角线长的 1/4, 等于晶胞边长 (设为 a) 的 $\frac{\sqrt{3}}{4}$ 倍 (即 $\frac{\sqrt{3}}{4} a$)。

相关的运算: 若二氧化硅晶体中 Si-O 键长为 d ($d=1.62 \times 10^{-8}$ cm), 键角 $\angle \text{SiOSi} = \theta$ ($\theta=104.5^\circ$), 求 SiO₂ 晶体的密度 ρ 为多少 g/cm³?

晶体中 Si-O 键长为 d cm, 则晶胞立方体内顶角里的 Si 原子与相邻顶点 Si 原子间的距离与 Si-O 键长的关系如以上图 3 所示, 等于 $2d \sin \frac{104.5^\circ}{2} = 2d \sin 52.25^\circ$; 设晶胞的边长为 a cm, 则晶胞的体对角线长为 $\sqrt{3} a$, 也等于 $4 \times 2d \sin 52.25^\circ$, 所以 $a = \frac{4 \times 2d \sin 52.25^\circ}{\sqrt{3}}$ 。

平均一个晶胞的质量 $m = \frac{8}{N_A} \times 60$ g, 体积 $V = a^3 =$

$$\left(\frac{4 \times 2d \sin 52.25^\circ}{\sqrt{3}} \right)^3$$

所以密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{8}{N_A} \times 60}{\left(\frac{4 \times 2d \sin 52.25^\circ}{\sqrt{3}} \right)^3} =$

$$\frac{45 \sqrt{3}}{16 N_A (d \sin 52.25^\circ)^3} = 3.8 \text{ g/cm}^3$$

3 由 CaF₂ 晶体的密度 ρ g/cm³, 求晶体中两个 F⁻ 及 Ca²⁺、F⁻ 间的最近距离

CaF₂ 的晶胞如图 4^[7]:

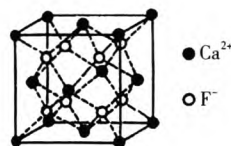


图 4 CaF₂ 晶胞

晶胞的剖析: 晶胞中 Ca²⁺ 位于立方体的 8 个顶点及 6 个面的面心, F⁻ 位于立方体的 8 个顶角里边, 每个顶角里边的 F⁻ 与其相邻的顶点 Ca²⁺ 及相邻的三个面上的 Ca²⁺ 距离相等, 体内的 8 个 F⁻ 构成一个立方体。CaF₂ 晶胞相当于由 Ca²⁺ 构成的面心立方内衬一个由 F⁻ 构成的简单立方。平均一个晶胞中含 4 个 Ca²⁺ 及 8 个 F⁻ (即 4 个 CaF₂)。

晶胞的分割: 采用切割金刚石晶胞一样的方法对 CaF₂ 晶胞进行分割, 所得体积完全相同的 8 个小立方体中, 每个 F⁻ 位于小立方体的体心, Ca²⁺ 位于立方体 4 个互不相邻的顶点上。则两个 F⁻ 间的最近距离就是晶胞内 8 个 F⁻ 构成的立方体的边长, 等于分割出的两个小立方体共面体心间的距离, 等于晶胞边长的一半。Ca²⁺、F⁻ 间的最近距离等于晶胞体对角线长的 1/4。

相关的运算: CaF₂ 晶体的密度 ρ , 求晶体中两个 F⁻ 及 Ca²⁺、F⁻ 间的最近距离。

设晶胞的边长为 a cm, 则晶胞的体对角线长为 $\sqrt{3} a$, 两个 F⁻ 间的最近距离等于 $\frac{1}{2} a$, Ca²⁺、F⁻ 间的最近距离等于 $\frac{\sqrt{3} a}{4}$ 。

平均一个晶胞的质量 $m = \frac{4}{N_A} \times 78$ g, 体积 $V = a^3$ 。

所以密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{4}{N_A} \times 78}{a^3}$, 解得 $a = \sqrt[3]{\frac{312}{N_A \rho}}$ 。

所以两个 F⁻ 间的最近距离等于 $\frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{312}{N_A \rho}}$ (cm)

Ca²⁺、F⁻ 间的最近距离为: $\frac{\sqrt{3} a}{4} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{312}{N_A \rho}}$ (cm)

4 由石墨晶体内碳碳键长及层与层间的距离求石墨的密度

石墨晶体是层状结构如下图 5 所示。

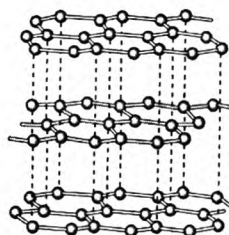


图 5 石墨晶体的层状结构

晶体结构剖析: 晶体中每个 C 原子与周围的三个

C 原子以共价键结合形成一个个平面正六边形, 这些正六边形向空间发展形成平面网状结构, 层与层之间以范德华力结合。晶体可看成由一个个正六棱柱组成, 平均一个正六棱柱含 2 个 C 原子。

相关的运算: 石墨晶体中碳碳键长为 $r(r=142 \text{ pm})$ 、层与层间的距离为 $h(h=335 \text{ pm})$ ^[8], 求石墨的密度?

$$\begin{aligned} \text{平均一个正六棱柱的质量 } m &= \frac{2}{N_A} \times 12 \text{ g, 体积 } V = \\ & 6 \times \frac{1}{2} r^2 \sin 60^\circ \times h \\ \text{所以密度 } \rho &= \frac{m}{V} = \frac{\frac{2}{N_A} \times 12}{6 \times \frac{1}{2} r^2 \sin 60^\circ \times h} = \frac{8}{N_A r^2 \sin 60^\circ h} \\ &= \frac{8}{6.02 \times 10^{23} \times (142 \times 10^{-10})^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times (335 \times 10^{-10})} \\ &= 2.27 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

5 由氧化铜晶胞图求晶体中 $\angle \text{CuOCu}$ 及 $\angle \text{OCuO}$, 由晶体的密度 ρ 求晶体中两个 Cu^{2+} 间的最近距离及 Cu^{2+} 、 O^{2-} 间的最近距离

氧化铜的晶胞如图 6^[9]:

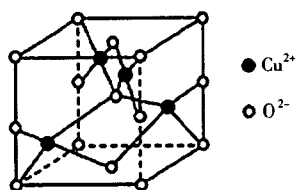


图 6 氧化铜晶胞

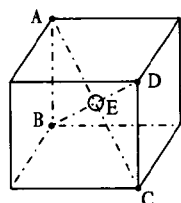


图 7 分割形成的相互交替的小立方体

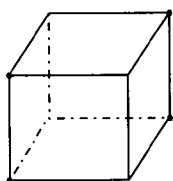


图 8 分割形成的相互交错的小立方体

晶胞的剖析: 晶胞中 O^{2-} 位于立方体的 8 个顶点、体心、2 个相对面的面心及垂直以上两个面 4 条棱的正中, Cu^{2+} 位于立方体内相互交错的 4 个顶角里边, 体心的 O^{2-} 与立方体内相互交错的 4 个顶角里边的 4 个 Cu^{2+} 构成正四面体, 故夹角 CuOCu 为 $109^\circ 28'$; 平均一个晶胞中含 4 个 Cu^{2+} 及 4 个 O^{2-} (即 4 个 CuO)。

晶胞的分割: 采用切割金刚石晶胞一样的方法对 CuO 晶胞进行分割, 所得体积完全相同的 8 个小立方体中, 其中 4 个 Cu^{2+} 落在相互交错的 4 个小立方体的体心, 体心、面心及棱边正中的 O^{2-} 分别落在小立方体的顶点上; 得到 4 个相互交替如图 7 的小立方体及 4 个相互交错如图 8 的小立方体; 所以晶胞每个顶角里边的 Cu^{2+} 与其相邻的顶点、面心及棱边正中的 O^{2-} 距离相

等, 也等于晶胞体对角线长的 $1/4$ 。8 个小立方体的体心最近的两两相连也可构成一个立方体, 4 个 Cu^{2+} 则落在该立方体互不相邻的 4 个顶点上 (如图 9), 该立方体边长等于晶胞边长的一半。

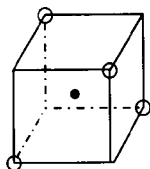


图 9 8 个小立方体体心最近的两面相连构成的立方体

相关的运算: 判断最近 O^{2-} 、 Cu^{2+} 、 O^{2-} 间的夹角角度为多少? CuO 晶体的密度为 ρ , 求晶体中两个 Cu^{2+} 间的最近距离及 Cu^{2+} 、 O^{2-} 间的最近距离。

根据分割出的小立方体最近的 Cu^{2+} 及 O^{2-} 间的关系如图 7 所示, 则夹角 $\angle \text{OCuO}$ 有两种情况, 一类为图 7 中 $\angle \text{AED} = \angle \text{BEC} = 109^\circ 28'$, 另一类为图 7 中 $\angle \text{AEB} = \angle \text{DEC} = 180^\circ - 109^\circ 28' = 70^\circ 32'$ 。

设晶胞的边长为 $a \text{ cm}$, 则图 9 的小立方体的边长为 $a/2 \text{ cm}$, 两个 Cu^{2+} 间的最近距离等于 $\frac{\sqrt{2}}{2} a$; 也可将晶胞平均分割成底面边长为 a , 高为 $a/2$ 的两个正四棱柱, 每个正四棱柱由如图 7 的小立方体两个及如图 8 的小立方体两个交错组成, 两个 Cu^{2+} 在不相邻的两个 (如图 7) 小立方体的体心, 其间距离等于正四棱柱底面面对角线长的一半 (即为晶胞面对角线长 $\sqrt{2} a$ 的一半, 等于 $\frac{\sqrt{2}}{2} a$); Cu^{2+} 及 O^{2-} 间的最近距离等于 $\frac{\sqrt{3} a}{4}$ 。

$$\text{平均一个晶胞的质量 } m = \frac{4}{N_A} \times 80 \text{ g, 体积 } V = a^3.$$

$$\text{所以密度 } \rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{4}{N_A} \times 80}{a^3}, \text{ 解得 } a = \sqrt[3]{\frac{320}{N_A \rho}}.$$

所以两个 Cu^{2+} 间的最近距离等于

$$\frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt[3]{\frac{320}{N_A \rho}} \text{ (cm)}$$

Cu^{2+} 及 O^{2-} 间的最近距离等于

$$\frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{320}{N_A \rho}} \text{ (cm)}$$

参考文献:

- [1][2][3][4][7][8] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·物质结构与性质 [M]. 北京: 人民教育出版社, 2009: 60~80.
- [5][6] 潘道暄. 物质结构 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1982: 571~596.
- [9] 教育部考试中心. 2013 年普通高等学校招生全国统一考试大纲的说明 (理科·课程标准实验版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2012: 226.