

物质晶体空间结构的分析

江苏省滨海县獐沟中学 224500 郭越

一、原子晶体

原子晶体是原子间通过共价键结合而成的空间网状结构的晶体。

1. 金刚石晶体网状结构中,每个碳原子上有4个“C-C”键,由“C-C”键形成的最小环中有6个碳原子,通过每个碳原子可形成12个最小六元碳环,“C-C”键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。

2. 单晶硅网状结构与金刚石相同,每个硅原子上有4个“Si-Si”键,由“Si-Si”键形成的最小环中有6个硅原子,通过每个硅原子可形成12个最小六元硅环,“Si-Si”键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。

3. 碳化硅晶体网状结构与金刚石相似,每个碳原子上有4个“C-Si”键,每个硅原子上有4个“Si-C”键,由“C-Si”键形成的最小环中也有6个原子:3个碳原子,3个硅原子,通过每个硅原子或碳原子亦能形成12个最小六元环,“Si-C”键之间的夹角都是 $109^{\circ}28'$,化学式:SiC。由于

“C-C”键的键长最短,键能最大,“C-Si”键的键长、键能次之,而“Si-Si”键的键长最长,键能最小,所以三种晶体的熔沸点高低顺序是:金刚石>碳化硅>单晶硅。

4. 二氧化硅晶体网状结构中,每个硅原子上有4个“Si-O”键,每个氧原子上有2个“O-Si”键,由Si-O键形成的最小环中有12个原子——6个硅原子,6个氧原子,通过每个硅原子形成12个最小六元环,且“Si-O”键之间的夹角也是 $109^{\circ}28'$ 。

5. 石墨为片状层结构的过渡型晶体,每层由正六边形边成网状结构,每个六元环占有的碳原子份数 $6 \times 1/3 = 2$ (个),平均“C-C”键数 $6 \times 1/2 = 3$ (个),碳原子的最外层电子只成键3个,剩余1个电子在层与层之间共用。

6. 单晶硼网状结构中,以 B_{12} 正二十面体为基本结构单元,由12个硼原子组成,有二十个等边三角形和12个顶点,每个硼原子与邻近5个硼原

► $J(d, s) > J(s, s)$, 当电子进入 $Sc^{3+}(3d^0 4s^0)$, 因3d能级低,先进入3d轨道,再有一个电子进入 $Sc^{2+}(3d^1 4s^0)$ 时,因为 $J(d, d)$ 较大,电子填充在4s轨道上,成为 $Sc^+(3d^1 4s^1)$ 。若继续有电子进入,也因同样的原因,电子应进入4s轨道。这样基态Sc的电子组态为 $Sc(3d^1 4s^2)$ 。所以电子填充次序应是体系总能量保持最低,而不是单纯按照轨道能级高低的次序排列。

四、应用举例

例1 氢原子的3d和4s能级的能量高低是()。

- A. $3d > 4s$ B. $3d < 4s$
C. $3d = 4s$ D. 氢原子无3d和4s轨道

解析 氢原子核外只有一个电子,这个电子只受原子核的作用,不存在屏蔽效应和钻穿效应,因此不会发生所谓的能级分裂和能级交错,即 n 相同的原子轨道能量都相同 $E(ns) = E(np) = E(nd) \dots$, 其能级能量高低只与主量子数 n 有关,答案选B。

例2 在基态多电子原子中,关于核外电子能量的叙述错误的是()。

- A. 最易失去的电子能量最高
B. 电离能最小的电子能量最高
C. p轨道电子能量一定高于s轨道电子能量
D. 在离核最近区域内运动的电子能量最低

解析 本题为2008年高考化学试题海南卷第23题。在离核远区域内运动的电子受到原子核的引力小且受到内层电子的屏蔽效应,其能量高,电离能小,易失去,A项正确;在第四周期中21号及其后的各元素的 $E(4s) > E(3d)$, $4s$ 电子的电离能小于3d电子的电离能,所以它们的原子首先失去4s电子而不是3d电子,如果不清楚能级交错现象的适用范围,B项最容易选错,B项正确; s, p 轨道电子能量取决于其主量子数,所以p轨道电子能量不一定高于s轨道电子能量,如 $2p < 3s$, C项错误;在离核最近区域内运动的电子受到原子核的引力最大且不受屏蔽效应,其能量最低,D项正确。答案选C。

(收稿日期:2016-03-10)

子等距离,结构单元 B_{12} 中每个三角形占有的硼原子份数为 $3/5$, B_{12} 二十面体中棱数(B - B 键数)为 $12 \times 5 \times 1/2 = 30$,或由欧拉定律求解:棱数 = 顶点数 + 面数 - 2 = $12 + 20 - 2 = 30$ 。结构单元如图 1 所示。

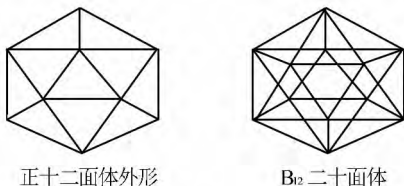


图 1

二、分子晶体

形成分子晶体的微粒是分子,而分子中各原子的空间排布是不同的。

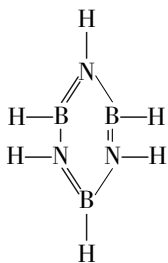
1. CH_4 分子正四面体,“C - H”键之间的夹角 $109^\circ 28'$,由此分子可联想到正四面体的分子或离子: CH_4 、 SiF_4 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 、 NH_4^+ 等。

$CH_2 = CH_2$ 分子为平面型分子,2 个碳原子与 4 个氢原子在同一平面上,键角为 120° ,由此分子推断出 $CH_2 = CHCH = CH_2$ 的分子中各原子在同一平面上。

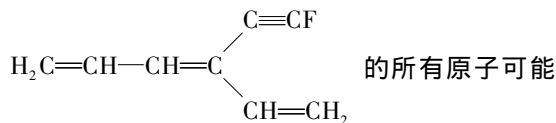
C_2H_2 分子为直线型分子,由此联想到 CO_2 、 CS_2 等分子为直线分子。



分子为平面正六边形结构,6 个碳原子与 6 个氢原子都在同一平面上,键角 120° 。等电子体的“无机苯” $N_3B_3H_6$ 的分子结构与苯分子结构相似,所有原子在同一平面上,分子结构为:



由 $CH_2 = CH_2$, $HC \equiv CH$ 分子结构可推断出



在同一平面上。由以上可以得出结论:有机物分

子中,碳碳键如果全部是饱和单键,则每个碳原子与其他 4 个碳原子形成四面体结构;碳碳键如果是饱和单键与不饱和键(双键或三键)交替形成,则分子中的原子可能在同一平面上。

2. P_4 分子结构是一个内空的正四面体,每个磷原子都有三个“P - P”键,每个 P_4 分子共有 6 个“P - P”键,四个正三角形,依据 P_4 分子结构可推断其氧气氧化的实质:白磷(P_4) 分子中每个“P - P”键被氧化时断裂而嵌入氧原子,生成 P_4O_6 。 P_4O_6 分子中每个磷原子上还有一对孤对电子,可继续被氧气氧化成 P_4O_{10} ,或白磷(P_4) 在充足的 O_2 中燃烧生成 P_4O_{10} 。 P_4O_6 、 P_4O_{10} 最小环为 6 个原子的稠环化合物。

3. C_{60} 、 C_{70} 、 N_{60} 、 N_{70} 分子都是形如球状的多面体,分子中的每个碳或氮原子只跟相邻的 3 个碳原子或氮原子形成化学键(一个双键,两个单键)。(1) C_{60} 等分子中通过五边形,六边形连接成球面,每个五边形占有的原子份数: $1/3 \times 5 = 5/3$,平均棱数: $1/2 \times 5 = 5/2$;每个六边形占有的原子份数: $1/3 \times 6 = 2$,平均棱数: $1/2 \times 6 = 3$ 。(2) C_{60} 、 N_{60} 分子中棱边数: $60 \times 3 \times 1/2 = 90$; C_{70} 、 N_{70} 分子中棱边数: $70 \times 3 \times 1/2 = 105$;(3) C_{60} 、 N_{60} 分子中五边形、六边形数。设五边形数 a ,六边形数为 b 则

$$\begin{cases} 5a/3 + 2b = 60 \\ 60 + (a + b) - 90 = 2 \end{cases} \text{(欧拉定律)}$$

$$\text{解之得: } \begin{cases} a = 12 \\ b = 20 \end{cases}$$

同理 C_{70} 、 N_{70} 分子中五边形数 12,六边形数 25。

三、离子晶体

根据离子晶体中的最小重复单位——晶胞,可求化学式及阴、阳离子个数比,方法如下:

(1) 处于顶点的离子同时为 8 个晶胞共有,每个离子给每个晶胞的贡献是 $1/8$;

(2) 处于棱上的离子同时为 4 个晶胞共有,每个离子给每个晶胞的贡献是 $1/4$;

(3) 处于面上的离子同时为 2 个晶胞共有,每个离子给每个晶胞的贡献是 $1/2$;

(4) 处于晶胞内部的离子属于该晶胞。

(收稿日期:2016 - 02 - 10)