

高中化学教学中晶体密堆积结构的空隙排布

朱万强 牟青松

(遵义师范学院 化学系, 贵州 遵义 563002)

摘 要 对晶体中等径圆球密堆积形成的四面体空隙与八面体空隙排布,进行了较为详细的介绍,标明了空隙中心的位置与坐标,并列出了近年来高中化学竞赛中相关知识的考查内容。

关键词 晶体结构;密堆积;四面体空隙;八面体空隙

中图分类号 G633.8

文献标识码 C

文章编号 1009-3583(2009)-03-0098-04

The Closest Packing Gap Arrangement of Crystal Structure in High School Chemistry Teaching

ZHU Wan-Qiang MU Qing-Song

(Chemistry Department of Zunyi Normal college, Zunyi 563002, China)

Abstract: conducted a more detailed introduction for tetrahedral gap and octahedral gap arrangement informed in the closest packing of crystal structure, indicated the gap center location and coordinates, listed the Chemistry Competition related content knowledge in recent years.

Key words: crystal structural; closest packing; tetrahedral gap; octahedral gap

在新的《普通高中化学课程标准》(实验)中,对物质结构与性质之间的关系有明确要求,即“了解人类探索物质结构的重要意义和基本方法,研究物质构成的奥秘,认识物质结构与性质之间的关系,提高分析问题和解决问题的能力”。而对晶体结构的内容标准(选修)要求是:“了解原子晶体的特征,能描述金刚石、二氧化硅等原子晶体的结构与性质的关系”,“能列举金属晶体的基本堆积模型”,“知道分子晶体与原子晶体、离子晶体、金属晶体的结构微粒、微粒间作用力的区别”。虽然对晶体结构的知识内容在要求上出现在选修层次,事实上,在新一轮课程改革中,这些概念已正式进入中学教学,并通过化学竞赛和教辅资料为学生和老师所熟悉,也是高中化学新课程和化学竞赛的重点内容之一,也是难点之一。化学竞赛题,概念抽象,难以理解,内容分散,主线不明,解题时无从下手是遇到的较为普遍的问题。而晶体结构中的空隙(填隙)分布,又是难点中的难点,就是在大学化学系《结构化学》教材中,很少有在同一

本书中将此问题全部详细叙述的,从而给学生参考带来一定的困难。我们根据“全国高中学生化学竞赛基本要求”(下面简称“基本要求”)(晶体结构部分)(2008年4月颁布)^[1]和最近几年高中化学竞赛中出现的相关题型,对这一问题进行了分析,希望对理解这一问题能有所帮助。

一、晶体结构在“基本要求”中的内容

晶胞,原子坐标,晶格能,晶胞中原子分数或分子数的计算及与化学式的关系。分子晶体、原子晶体、离子晶体和金属晶体。配位数。晶体的堆积与填隙模型。常见的晶体结构类型,如 NaCl、CsCl、闪锌矿(ZnS)、萤石(CaF₂)、金刚石、石墨、冰、干冰、尿素、金红石、钙钛矿、钾、镁、铜等。

在上述“基本要求”中,我们认为,对准备参加化学竞赛的学生而言,他们都是基础扎实和学有余力的学生,在辅导老师的指导和个人提前学习前提下,对相关知识内容的理解不应有大的问题。同时,很多知识内容在相关的文献(化学竞赛辅导书和大学教

收稿日期:2009-03-12

基金项目:贵州省教育厅基础教育科学研究立项课题(2005B023)

作者简介:朱万强,男,贵州遵义人,遵义师范学院化学系副教授。

科书)中也能找到详细的论述。然而,根据我们的了解,学生对晶胞、晶体的堆积与填隙模型这部分知识内容,在理解时始终感觉很抽象,容易造成使用上的混乱甚至错误。关于晶胞的知识内容,除了对晶胞的基本内涵要认真理解外,还要掌握怎样判别晶胞,已经有文献对此问题进行了详细论述^[2],读者可以参阅,我们不再重复。

二、晶体的堆积

晶体的堆积主要分密置层堆积、最密堆积和密堆积。晶体中堆积形成的填隙(又称空隙)相对要抽象一些。密置层堆积一般都是等径圆球堆积,只有一种方式,每个球的配位数为6,每3个球组成一个三角形空隙,但有两种方式,即“△”和“▽”,如图1所示。

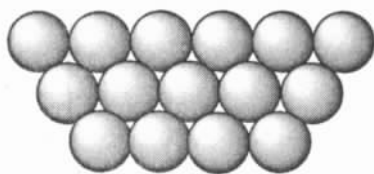


图1 密置层堆积中的两种三角形“△”和“▽”空隙

众所周知,晶体中的堆积型式重要的是由密置层堆积后形成的密堆积,它有多种方式,但为大家所熟悉和常见的是两种最密堆积,即面心立方最密堆积,记为A1型和六方最密堆积,记为A3型;另外两种不属最密堆积,即体心立方堆积,也称A2型,还有一种称为A4型的密堆积。晶体中的密堆积知识内容也有可参阅文献^[3-5]。对它们具体的堆积过程,本文不再赘述。理解和熟练掌握这些堆积方式中空隙的位置和数目,对于阐明它们的晶体结构和性质十分重要。以下我们将这几种堆积方式中的空隙及其分布简单进行分析和总结。

空隙的形成和种类:在最密堆积中,每个球的配位数为12,即同一层中每个球周围有6个相同的球,上层有3个球,下层中有3个球。它们形成了四面体和八面体两种空隙。

四面体空隙是这样形成的,在相邻的上下两层中,下层中的3个球形成一个等边三角形,它如果正好与上层的一个球相对,就形成一个四面体空隙,反之亦然,见下面图2。

八面体空隙则由下层的3个原子形成的三角形“△”与上层3个原子构成的倒三角形“▽”得到,因为6个球心连接可得一个正八面体,见下面图3。



图2 四面体空隙的形成

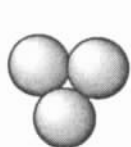


图3 八面体空隙的形成

立方面心最密堆积(A1型)中的空隙:每个晶胞中有4个八面体空隙和8个四面体空隙。它们的位置分布是,6个面心位置原子所包围的是1个八面体空隙,每条棱的中点是4个晶胞共有的一个八面体空隙,可计为 $1/4$,共有12条棱,合计为3个八面体空隙;晶胞中每个顶点与近邻的3个面心位置原子形成一个四面体空隙,因此共有8个四面体空隙。参见下面图4。

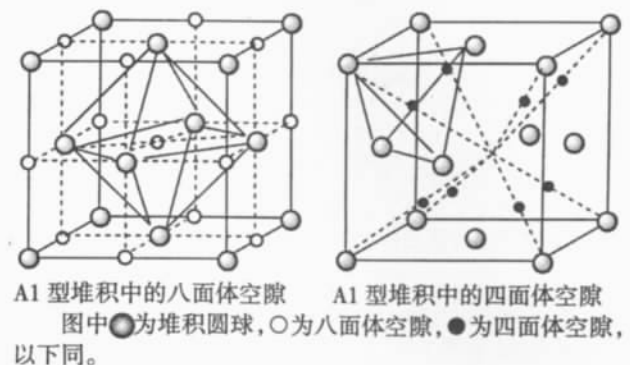
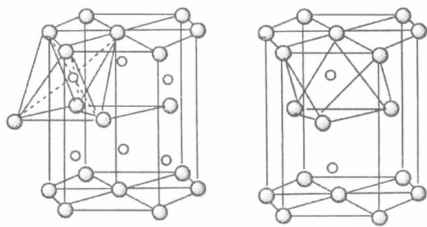


图4 A1型堆积

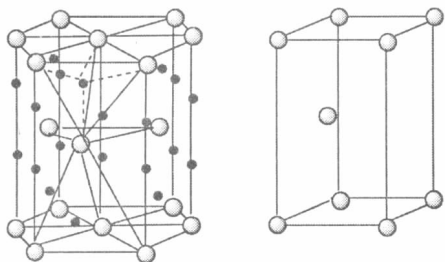
六方最密堆积(A3型)中的空隙:共有2个八面体空隙和4个四面体空隙。它们的位置分布是,上层3个顶点位置的圆球与中层3个球构成一个八面体,中层3个球与下面3个顶点构成另一个八面体;晶胞中间一个球分别与上面3个球和下面3个球形成2个四面体,每条棱上还分布有2个空隙,在4条棱上共分布有8个,折算为 $2 \times \frac{1}{4} = 2$ (每条棱上空隙为4个晶胞共有)。还要注意的,六方堆积中抽出的晶胞,并不是平行八面体,而是平行六面体(可抽出3个平行六面体),在这一点上,学生往往容易弄错(参见下面图5)。同时,清楚各个球的位置也很重要,六方晶胞中的圆球位置参见图7。

在体心立方堆积(A2型)中,晶胞的每个面的中心和每条边的中心点,均是由6个圆球围成的八面体,每个球平均可摊到3个这种空隙。这种空隙不是正八面体,而是沿着一个轴压扁的变形八面体;另一种空隙为变形四面体空隙,处在晶胞的面上,每个面上有4个四面体中心,每个球平均可摊到6个这种空隙(参见下面图6),晶胞中共有6个这种八面体和12个四面体。

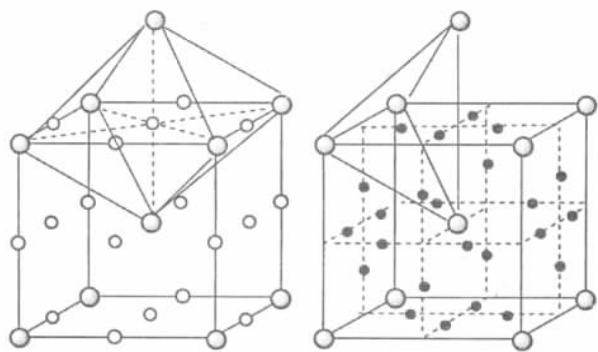
此外,晶体中各种密堆积包含的空隙的重复方向也很重要,也就是这些八面体空隙和四面体空隙在空间利用上是重复利用的,即空间某一点不是只属于某个多面体所有,由于划分方式不同,有时算这个多面体,有时算另外一个多面体。在上面的三种堆积型式,四面体空隙数与八面体空隙数之比,均为2:1。



A3 型堆积中的八面体空隙

A3 型堆积中的四面体空隙 A3 堆积中的六方晶胞
图 5 A3 型堆积

A1 型堆积中在密置层的垂直方向即面心立方晶胞的体对角线方向上(学生往往容易误认为是晶胞垂直方向 c), 空隙分布以正四面体空隙、正八面体空隙、正四面体空隙为一个周期重复排布。正四面体空隙、正八面体空隙、正四面体空隙周期中空隙的位置分别位于体对角线的 $1/4$, $1/2$, $3/4$ 处。同时, 12 条棱心位置也是八面体中心的空隙。四面体空隙的中心到晶胞顶点的距离为 $\frac{\sqrt{6}}{2}R$ 。

A2 型堆积中的八面体空隙 A2 型堆积中的四面体空隙
图 6 A2 型堆积

A3 型堆积中, 在密置层的垂直方向, 即六方晶胞的 c 方向上, 空隙分布的特点为: 始终是八面体空隙(密置层的“ Δ ”处)或者始终是四面体空隙(密置层的“ $\square$ ”处)。四面体空隙中心的位置, 两个在棱上, $(0, 0, 3/8)$ 处和 $(0, 0, 5/8)$ 处, 两个在体内 $(2/3, 1/3, 1/8)$ 处和 $(2/3, 1/3, 7/8)$ 处; 八面体空隙中心的位置参数为 $2/3, 1/3, 1/4, 2/3, 1/3, 3/4$ 。

A2 型堆积中, 这些多面体共面连接, 连接面为平面三角形空隙, 每个球平均摊到 12 个三角形空隙。空隙的位置已在前面叙述, 或参考上面图 6。

A4 型堆积如图 7, 图中 4 个浅色球位于 4 条体

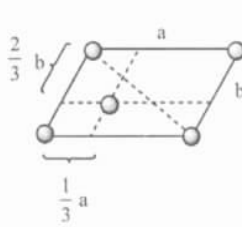


图 7 六方晶胞中圆球的位置

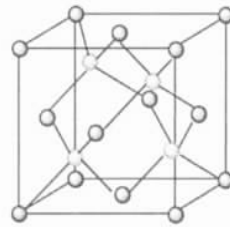


图 8 A4 型堆积及其晶胞

对角线的 $1/4$ 或 $3/4$ 处, 彼此错开排列, 每个球的配位数均为 4。这种堆积不属于密堆积, 采取这种方式堆积的主要原因是由于共价成键的需要。

各种堆积形成的空隙大小 r , 对离子化合物的结构有重要影响。离子化合物可看成是由较大半径的离子形成密堆积, 而相反电荷的较小离子填入较大离子形成的空隙。这里, 将它们与堆积圆球的半径 R 的关系列出, 供参考。A1 与 A3 堆积 $r_{\text{(四面体)}} = 0.225R$, $r_{\text{(八面体)}} = 0.414R$ 。A2 堆积 $r_{\text{(四面体)}} = 0.291R$, $r_{\text{(八面体)}} = 0.154R$ 。

三、晶体堆积模型的应用

晶体堆积模型除了用于金属的结构化学研究外, 主要用于离子化合物的结构化学。各种金属的结构或堆积形式, 大多数结构化学教材都将它们列出, 可以参考。对离子化合物的结构, 也有分析。对于高中学生, 要明白的是, 离子晶体可理解为是两种密堆积组成的, 一般负离子半径较大, 将其看成等径圆球的密堆积处理, 而正离子有序地填在四面体空隙或八面体空隙中; 有时也有相反的情况, 如在 CaF_2 晶体中。有了前面的基础, 再来分析实际问题, 就容易了。值得注意的是, 晶体结构的知识一般都采用解答题(大题目), 包含的内容很多, 范围很广, 但是每年的题目都是以 NaCl 晶体结构, 或者石墨 SiO_2 等中学常见晶体的晶胞结构为模型。所以学生在复习中应该熟练、深入掌握中学阶段常见晶体的结构, 从不同方向去研究 NaCl 晶胞, 把大纲中要求的知识都在 NaCl 晶胞上得到应用。下面是近十年来, 高中化学竞赛试题中与晶体密堆积、堆积空隙和晶胞有关的试题(限于篇幅, 仅给出时间、题号和考查的知识内容, 如有需要, 可向有关机构索阅), 有兴趣的读者不妨在阅读了本文后, 再来思考这些问题。

1、1998.5, 黄铜矿中硫原子为立方面心堆积, 金属原子占据四面体空隙。考查立方面心堆积中四面体空隙排布。

2、2000.4, MgO 晶胞的晶面, 考查晶体的堆积与空隙模型, 常见晶体 NaCl 型的晶胞中原子排布情况。

3、2000.5, 团簇分子 $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$ 的化学式, 考查晶胞中原子数或分子数的计算及与化学式的关系。

4、2001.5, 画出 MgB_2 晶胞结构, 考查二维晶胞

的选择及向三维晶胞的转化。

5、2003.6 画出 CoO_2 层的结构,用粗线画出两种二维晶胞,考查化学式和平面结构之间的转化。

6、2003.9 YVO_4 的晶胞中原子数目的计算,考查四方晶胞中原子数或分子数的计算及与化学式的关系。

7、2004.6 MgCNi_3 晶胞的选择,确定化学式。考查学生根据提示画出晶胞的技能,考查晶体立方面心堆积与填隙模型。

8、2004.13 考查金属晶体密堆积。

9、2005.2 $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 晶胞的结构,根据晶胞结构推断化学式。

10、2005.8 KCl 晶体中 Cl^- 形成的八面体空隙被 K^+ 占据。计算相距最近的八面体空隙中心之间的距离。考查 A1 型堆积中八面体空隙排布。

11、2006.11, 磷化硼晶体中磷原子的立方密堆积,硼原子填入形成的四面体空隙中。画出磷化硼的正当晶胞示意图。考查立方密堆积中的空隙分布。

12、2007.3 MgCl_2 晶体中 Cl^- 是立方密堆积,

Mg^{2+} 填在 Cl^- 形成的八面体空隙中,确定晶体结构。考查立方密堆积中八面体空隙及密置层排布。

13、2008.8 Mg_2NiH_4 晶体中 Ni 原子形成了立方面心密堆积,它形成的四面体空隙被 Mg 原子占据,写出 Mg 原子的位置(坐标)。考查立方面心密堆积中四面体空隙排布。

参考文献:

- [1] 中学化学竞赛网. 全国高中化学竞赛基本要求[DB/OL]. www.1000hx.com.2008-04-12.
- [2] 陈益.怎样判别晶胞[J].化学教学,2008,(5):74-75
- [3] 赵波,周志华.密堆积与中学化学中的晶体结构[J].化学教育,2006,(8):16-18.
- [4] 林梦海,林银钟.结构化学[M].北京:科学出版社,2004.230-233.
- [5] 周公度,段连运.结构化学基础(第三版)[M].北京:北京大学出版社,2002.307-310.
- [6] 倪行,高建南.物质结构学习指导[M].北京:科学出版社,1999.354-361.

(责任编辑 朱 彬)

(上接 97 页) 并重新安排听课,直至教学效果得到改进。如两次不合格者,停课整改。对于督导听课不合格者,我校不允许晋升职称,严把教学质量关。

3. 三期教学检查制度。

通过严格实施三期教学检查制度,将督教、督学、督管工作渗透至教学工作的全过程。如期初检查的主要内容为听课、教学运行情况、教学准备(包括教学设施与环境)的情况检查。中期检查重点为课堂教学质量评价、教学计划的执行、教学相长会的开展、试题库建设、教案讲稿书写、集体备课的完成情况、教学管理的规范化等。期末检查主要是针对期末考试的开展、试卷的批改、存档等工作。这样,通过每个阶段有重点的督导检查,对教学全过程进行全方位有重点的检查,了解教学进程,全面检查教学质量。

4. 专题督导制度

教学督导要在教学工作中发挥更大作用,就要大力开展专题督导制度。专题督导就是将那些影响教学改革和教学质量的重大问题,作为相对独立的督导内容,通过教学督导深入系统地调查研究,透过现象看本质,找到问题的症结所在,针对性地提出解决问题的具体措施,亦可成为专题调研制度。专题督导要有组织、有重点,要点面结合、常规与专项检查结合,对带有普遍性的教学质量和教学改革的主要

问题和问题的主要方面进行调研。特别是对学校定位、办学指导思想、人才培养目标、专业课程建设、课程设置等问题进行调研,提出意见和建议。

专题督导深化了督导工作的层次,优化了督导模式,提升了督导工作的水平,体现了专家管理的学术性、科学性、客观性和公正性,因而对问题的解决是标本兼治的。

5. 总结表彰制度

每学期教学督导工作结束后,即召开由教学副院长主持、教务处及各教学部系负责人参加的教学督导总结大会,宣读本学期教学督导工作情况通报,并结合同行评教、学生评教的情况评选出本学期课堂教学优秀教师,以示表彰。

参考文献:

- [1] 朱继洲.开展自主教学督导 因材施教建立模式[J].高等教育研究,2004,(6).
- [2] 严新平.基于评估、认证和督导一体化的教学质量体系的研究[J].高等教育研究,2004,(6).
- [3] 朱继洲.高等学校教学督导的作用与定位[J].江苏高教,2005,(1).
- [4] 叶翠.“三督一体全方位”教学督导模式探索与实践[J].高等教育研究,2006,(4).

(责任编辑 徐国红)