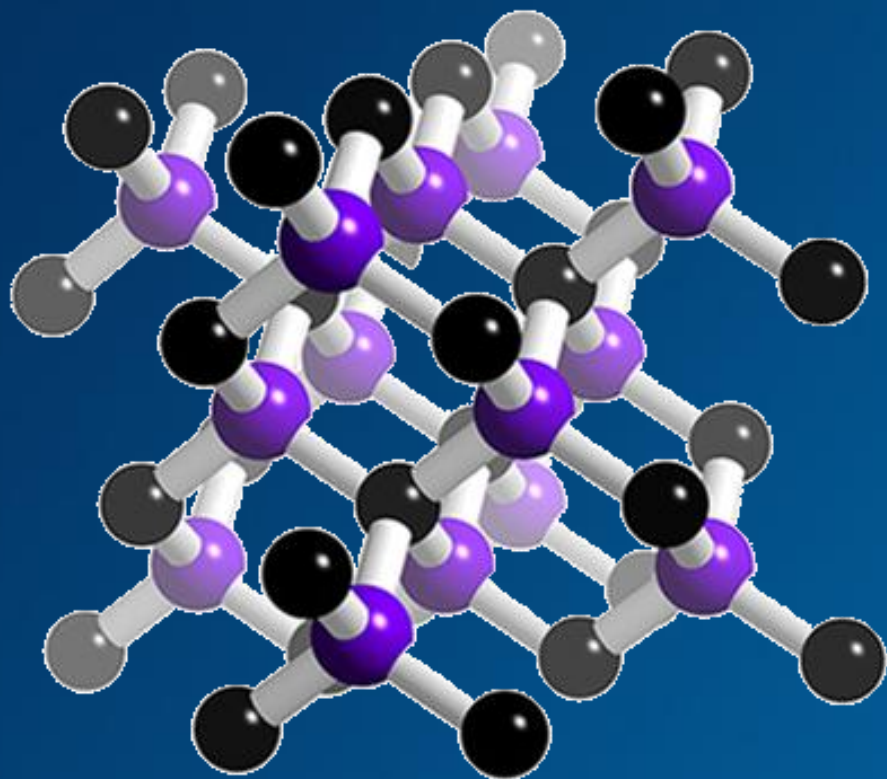


第五章

固体结构



无机化学

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

第五章 固体结构

✿ 5.1 晶体与无定型物质

✿ 5.2 晶格微观结构的一般描述

✿ 5.3 晶体的基本类型

无机化学

BACK

5.1 晶体与无定型物质

★ 5.1.1 晶体的特征

★ 5.1.2 无定型物质的特征

5.1.1 晶体的特征

21世纪高等院校教材



天然生长的晶体

科学出版社

1. 晶体的定义

晶体是由在空间按一定规律周期性排列的粒子（原子、离子、分子等）组成，因此，晶体结构最基本的特征就是周期性排列，显示出长程有序。而这种周期性排列的结构特征使晶体具有以下共同的性质。

2. 晶体的特征

- (1) 具有规则的多面体几何外形
- (2) 具有各向异性(即晶体的导热, 导电, 光的透射, 折射等物理性质因晶体取向不同而产生性质的不同)
- (3) 有固定的熔点
- (4) 具有对称性

晶体还有单晶体和多晶体之别。**单晶体**是由一个晶核在各个方向上均衡生长起来的。而**多晶体**是由多个晶核在各个方向上均衡生长起来的。多晶体一般并不表现显著的各向异性。



YVO₄单晶



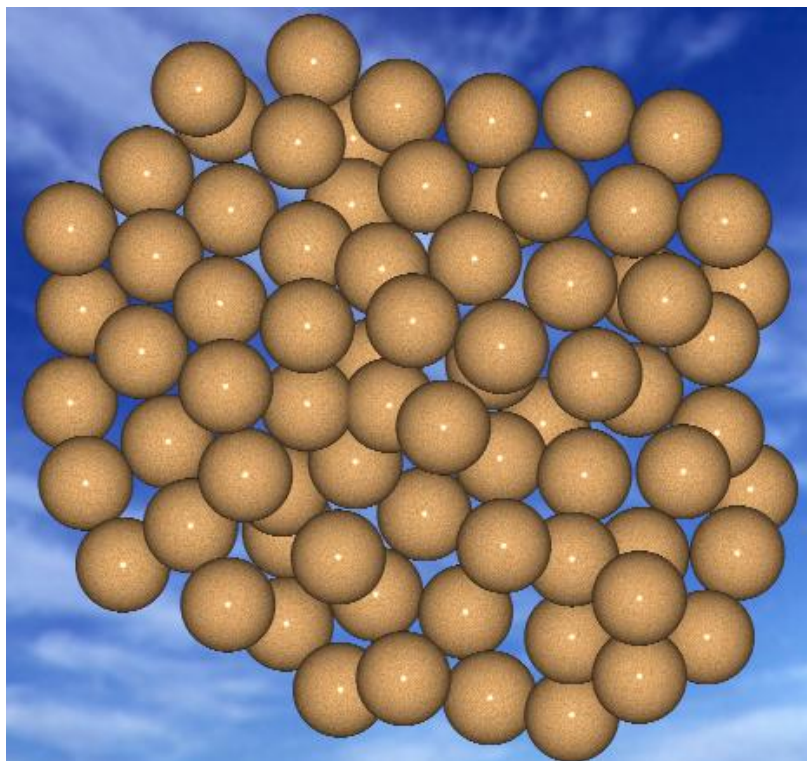
宝石级单晶



冰糖多晶

5.1.2 无定型物质的特征

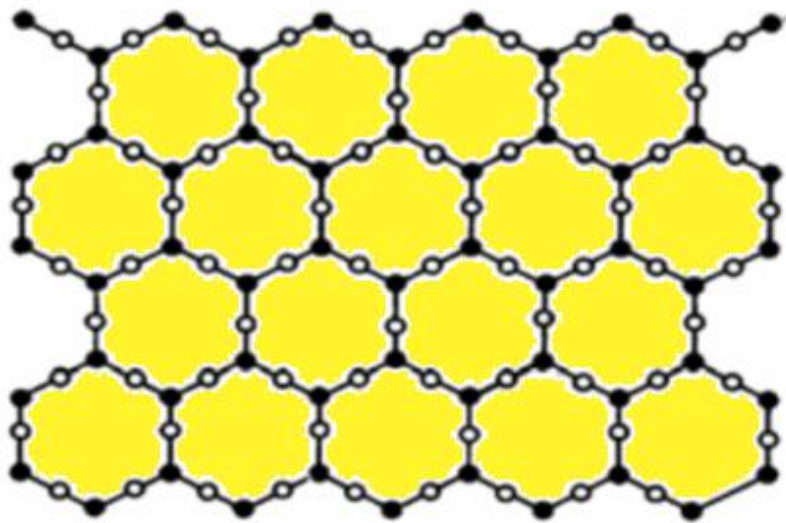
在局部范围内，无定型物质的分子结构还是和晶体一样是比较有规则的排列的，但在大范围下，其分子结构就是杂乱无章没有规律的排列，和液体结构相近，具有“短程有序，长程无序”的特点。如陶瓷、玻璃、水泥、无定形碳等均为无定型物质。



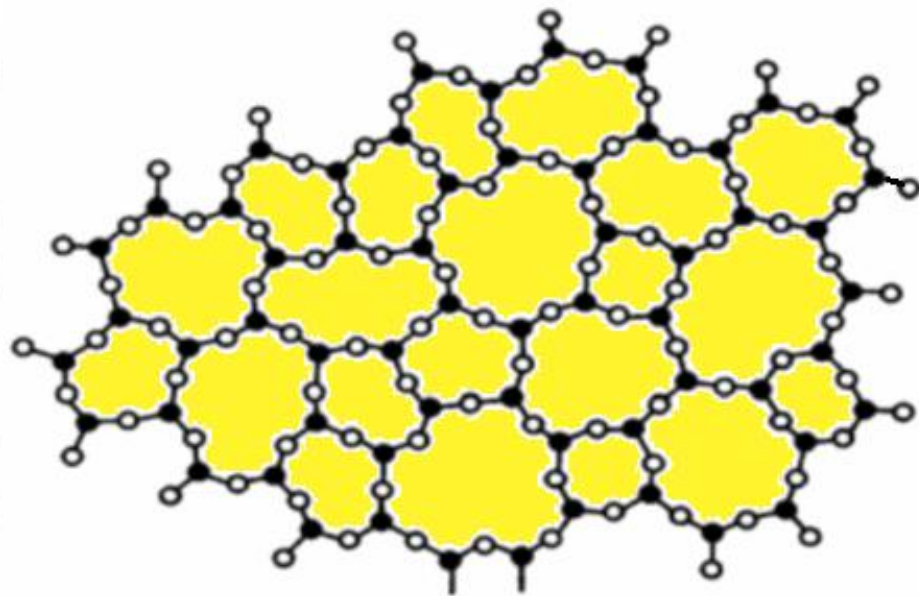
非晶体的质点排列



透明的非晶体



(a) 石英晶体二维结构



(b) 石英玻璃二维结构

5.2 晶格微观结构的一般描述

★ 5.2.1 晶格

★ 5.2.2 晶胞

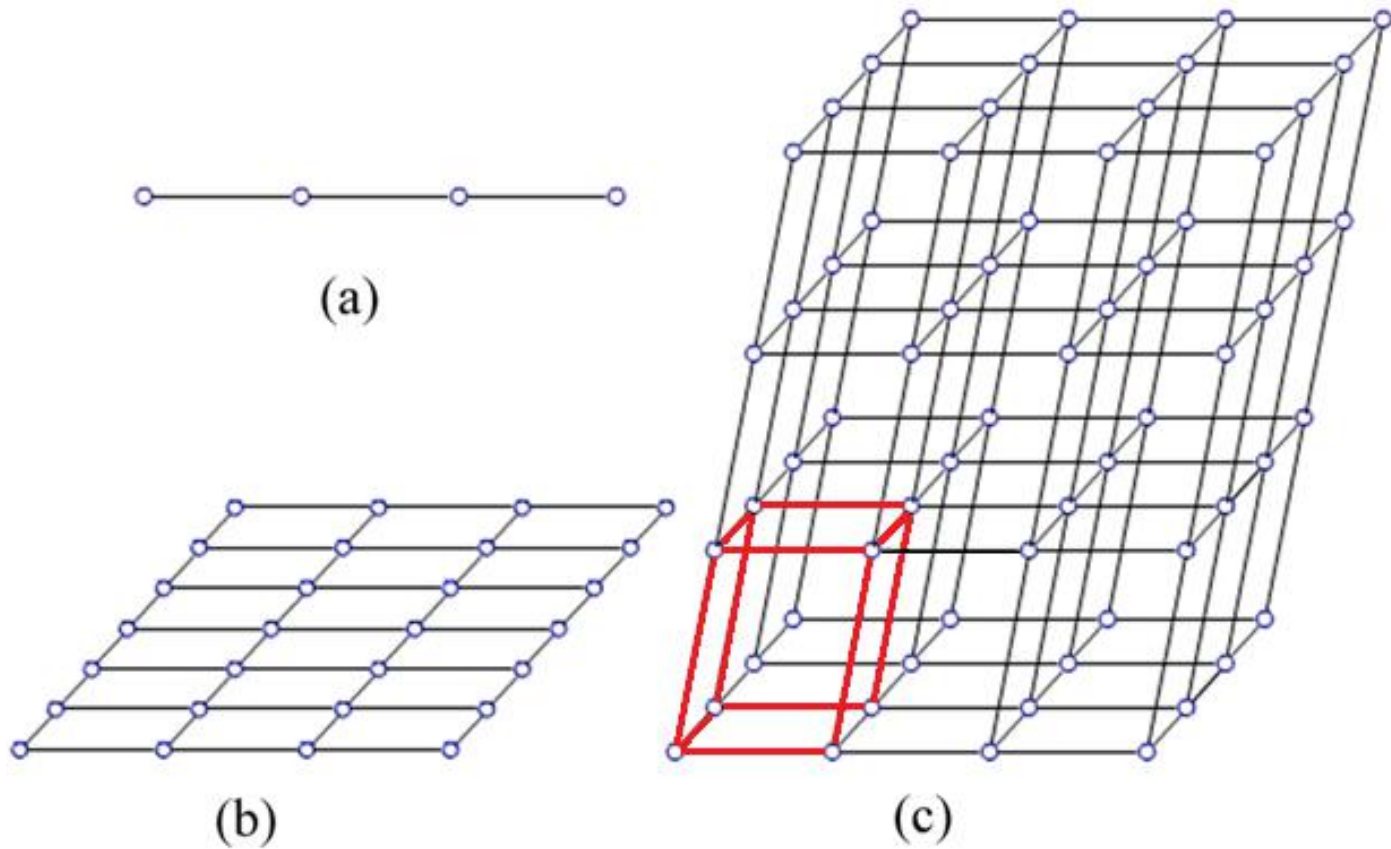
★ 5.2.3 七大晶系

★ 5.2.4 14种布拉维晶格

BACK

5.2.1 晶格

把晶体中的每个结构基元（分子、原子、离子）抽象为一个点，这些相等的点可组成直线点阵、平面点阵和三维空间点阵。在点阵中以三维空间3个周期 a 、 b 和 c 为边长而形成的平行六面体格子就称为晶格。所以，晶格是一种几何概念，是从晶体结构中抽象出来的简化描述。



(a) 直线点阵 (b) 平面点阵 (c) 空间点阵
点阵的划分和晶格

学

声亮 梁云影

5.2.2 晶胞

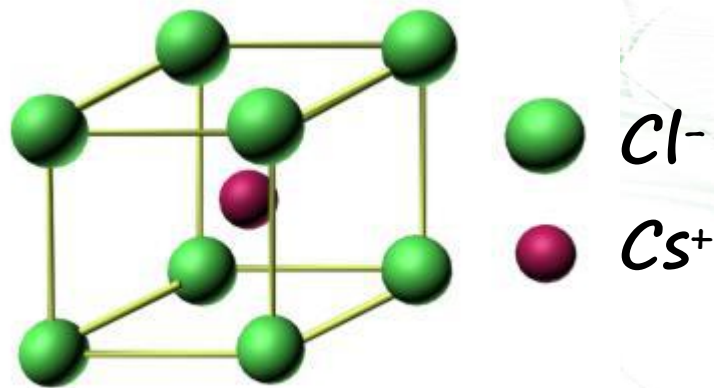
21世纪高等院校教材

无机化学

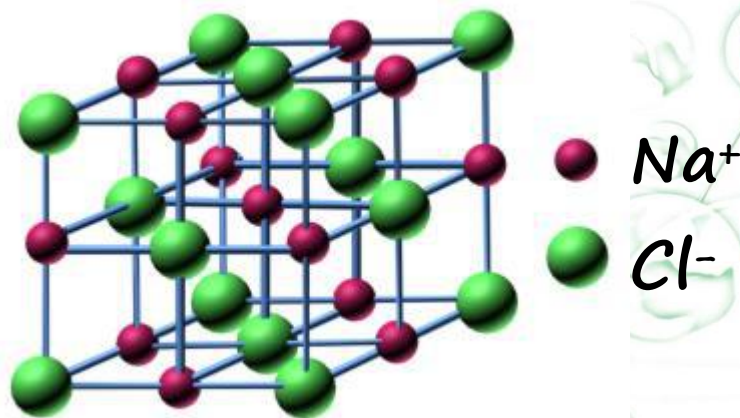
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 晶胞的定义

按照晶体结构的周期性所划分的六面体单位就叫晶胞。它是晶体的基本重复单元,通过晶胞在空间平移并无隙堆砌就构成了晶体。



CsCl晶胞



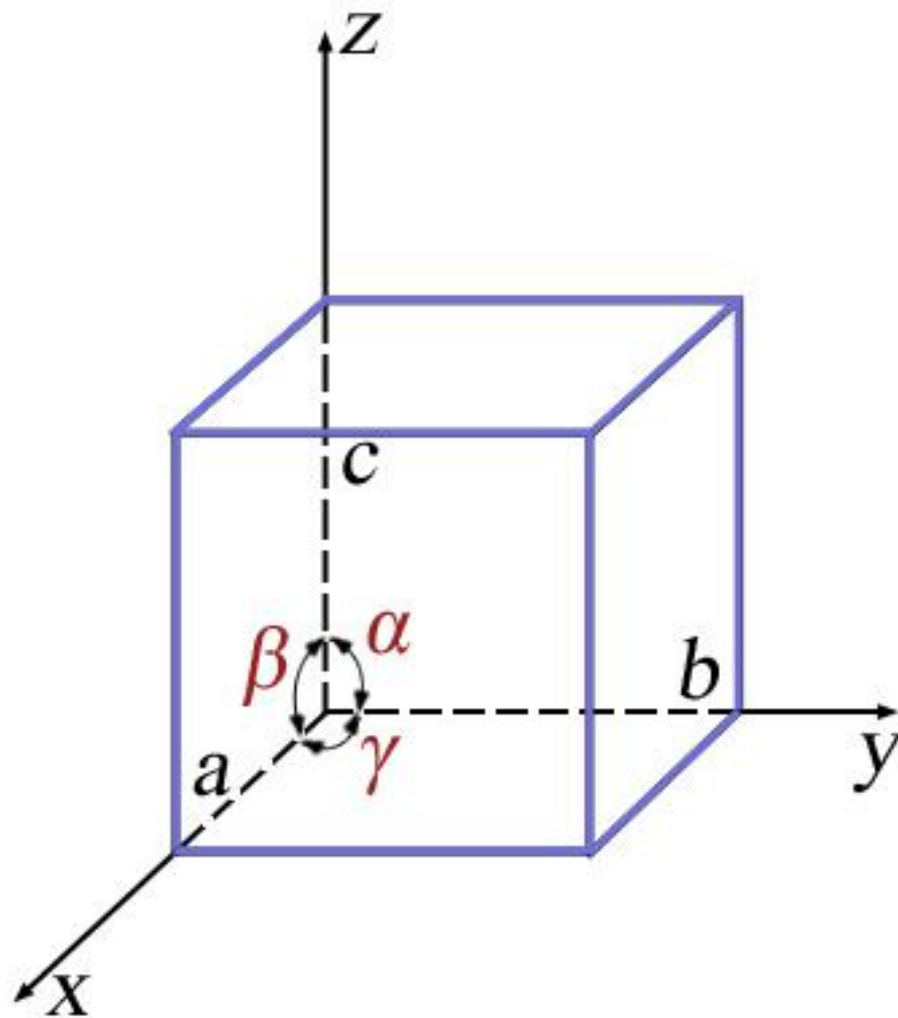
NaCl晶胞 学出版社

2. 晶胞参数

21世纪高等院校教材

化学

李志强 钟声亮 梁云影



科学出版社

晶胞大小由晶胞参数

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 表示. a, b, c 为六面体边长; α, β, γ 分别是 bc, ca, ab 所组成的夹角.

3. 晶胞的内容

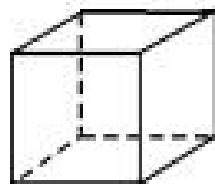
包括粒子的种类, 数目及它在晶胞中的相对位置.

5.2.3 七大晶系

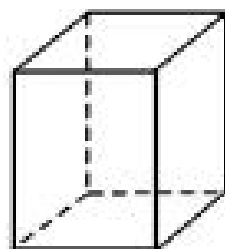
21世纪高等院校教材

按晶胞参数的差异将晶体分成七大晶系。

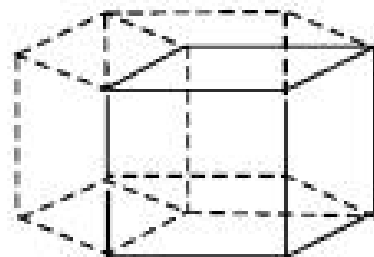
晶系	边长	夹角	晶体实例
立方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl
三方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Al_2O_3
四方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	SnO_2
六方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	AgI
正交晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	HgCl_2
单斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	KClO_3
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



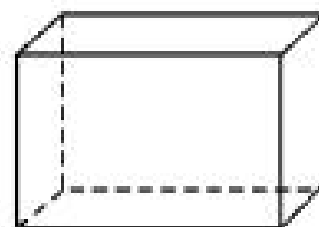
立方



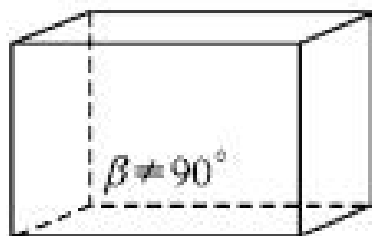
四方



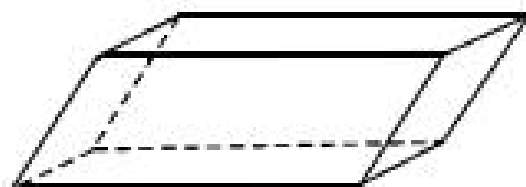
六方



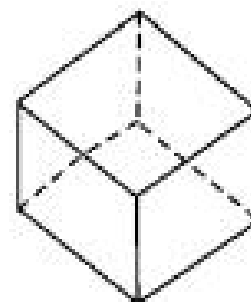
正交



单斜



三斜



菱方(三方)

晶体的七大晶系



立方晶系
(黄铁矿)



四方晶系
天然矿物



六方晶系
 $Mg(OH)_2$



正交晶系
(钙钛矿)



单斜晶系矿物



三斜晶系
蔷薇辉石晶体



三方晶系的刚玉

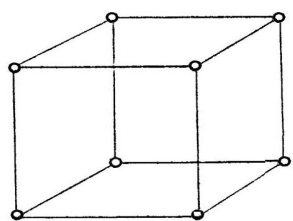
5.2.4 十四种布拉维晶格

高等院校教材

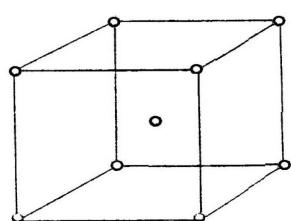
按带心型式分类，将**七大晶系**又分为**14种型式**。例如，立方晶系分为简单立方、体心立方和面心立方三种型式。

按点阵的位置分布，只在格子顶点有点阵点的称为素格子或是素单位，用P表示；除在顶点上有点阵点外，在格子中心还有点阵点的称为体心格子或体心单位，用I表示；在相对的两个面的中心还有点阵点的称为底心格，用C表示；若在六个面的中心均有点阵点的称为面心格子，用F表示。

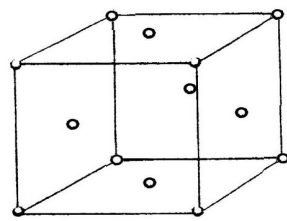
科学出版社



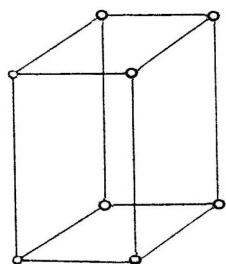
(a) 简单立方



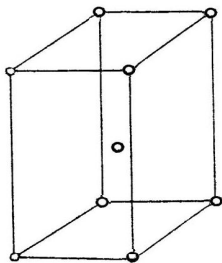
(b) 体心立方



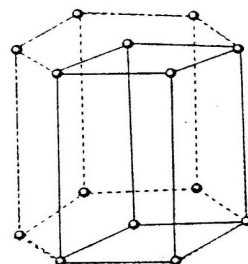
(c) 面心立方



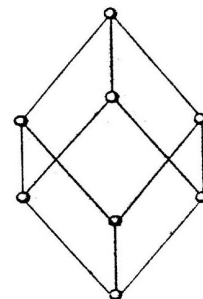
(d) 简单四方



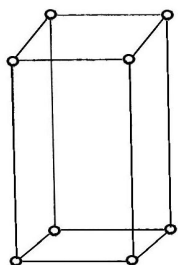
(e) 体心四方



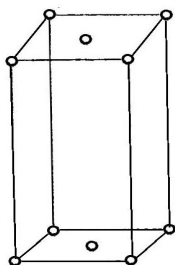
(f) 简单六方



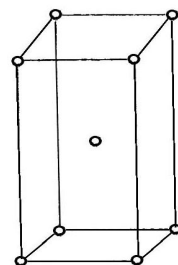
(g) 简单菱形



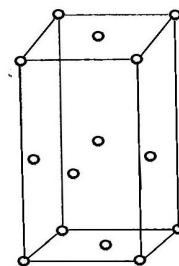
(h) 简单正交



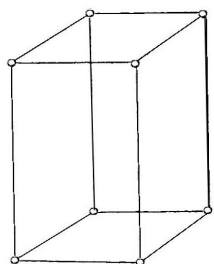
(i) 底心正交



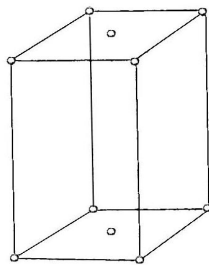
(j) 体心正交



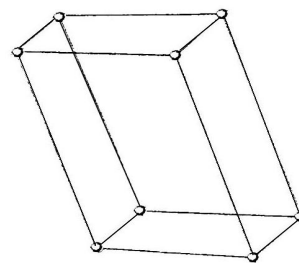
(k) 面心正交



(l) 简单单斜



(m) 底心单斜



(n) 简单三斜

14种空间点阵排列型式

材

学

钟声亮 吴云影

出版社

BACK

5.3 晶体的基本类型

★ 5.3.1 金属晶体

★ 5.3.2 离子晶体

★ 5.3.3 原子晶体

★ 5.3.4 分子晶体

★ 5.3.5 混合晶体

无机化学

← BACK

晶体类型的分类

21世纪高等院校教材

按组成晶体的质点与质点间相互作用力的类型不同进行晶体的分类, 分为离子晶体, 分子晶体, 原子晶体和金属晶体四大类晶体.

李志强 钟声亮 吴云影

晶体类型	晶格上结点	节点间作用力	例
离子晶体	正, 负离子	离子键	NaCl, CsCl, CaF ₂
金属晶体	金属原子, 金属正离子	金属键	各种金属, 合金
分子晶体	分子	分子间力, 氢键	干冰, HCl, H ₂ O
原子晶体	原子	共价键	金刚石(C), SiC

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

5.1 给出下列物质熔点的高低顺序，并说明理由。



5.2 以分子间作用力结合的晶体是 ()



5.3.1 金属晶体

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 金属键理论

1) 金属键的改性共价理论

章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

① 金属键的定义

因金属元素的原子核对最外层电子吸引力较小,使它们容易离开原子核而进入整个金属晶体中,且在晶体中自由地运动.这种由于自由电子不停地运动而把金属原子(或离子)联系在一起的作用力叫做**金属键**。

科学出版社

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

电子海模型

科学出版社

② 金属键的特性

金属键与共价键都是靠共用电子而把原子结合在一起,但两者又有区别.共价键是定域的,金属键是非定域(或离域)的.

金属键并不具有方向性和饱和性.

③ 影响金属键的因素

a. 金属键强度的度量

金属键的强度可用原子化热来度量。
原子化热是指单位物质的量的金属由
结晶态转变为气态自由原子所需的能
量,也就是拆散金属晶格所需的能量。

b. 金属键的影响因素

(1) 价电子数目

参与形成金属键的价电子数越多, 则金属键越强, 原子化热(升华热)越高, 则金属晶体单质的熔沸点就越高.

(2) 原子半径的大小

原子半径越大, 则形成的金属键越弱, 原子化热(升华热)越小, 则金属单质的熔沸点就越低.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

5.3 比较下列金属熔点的高低, 并说明原因.

主编 章伟
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) K和Ag

(2) K和Rb

(3) Cr和Cu

(4) Mn和Fe

2) 金属键的能带理论

21世纪高等院校教材

① 能带理论的基本要点

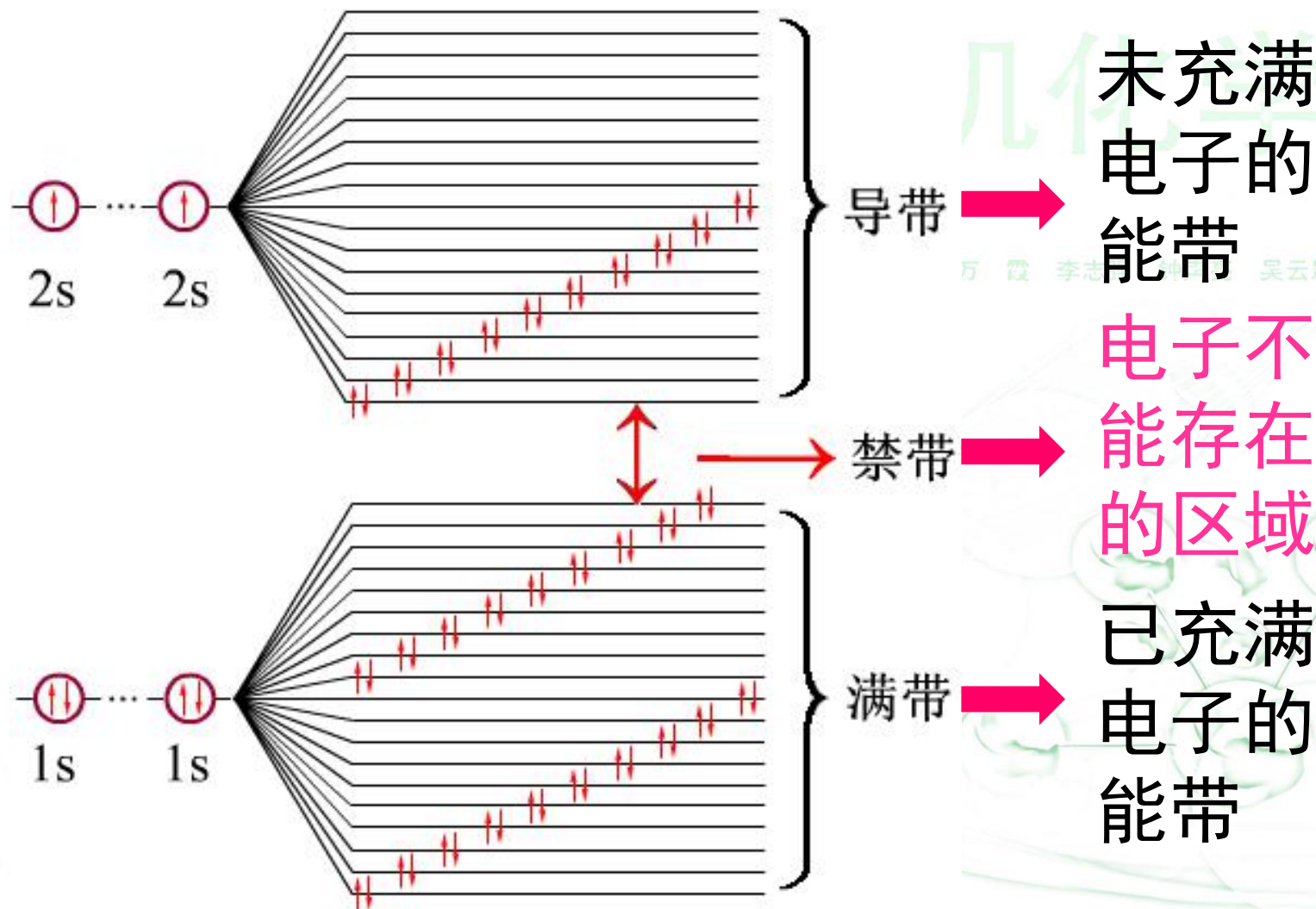
在金属晶体中,所有原子的能量相近的轨道组合成新的分子轨道.由于这些分子轨道之间能量差别小,则形成了一个能带.当然原子轨道之间的组合完全满足**分子轨道理论**的要求.

主 编 章伟光

吴云影

② 满带, 导带, 空带和禁带的概念

21世纪高等院校教材

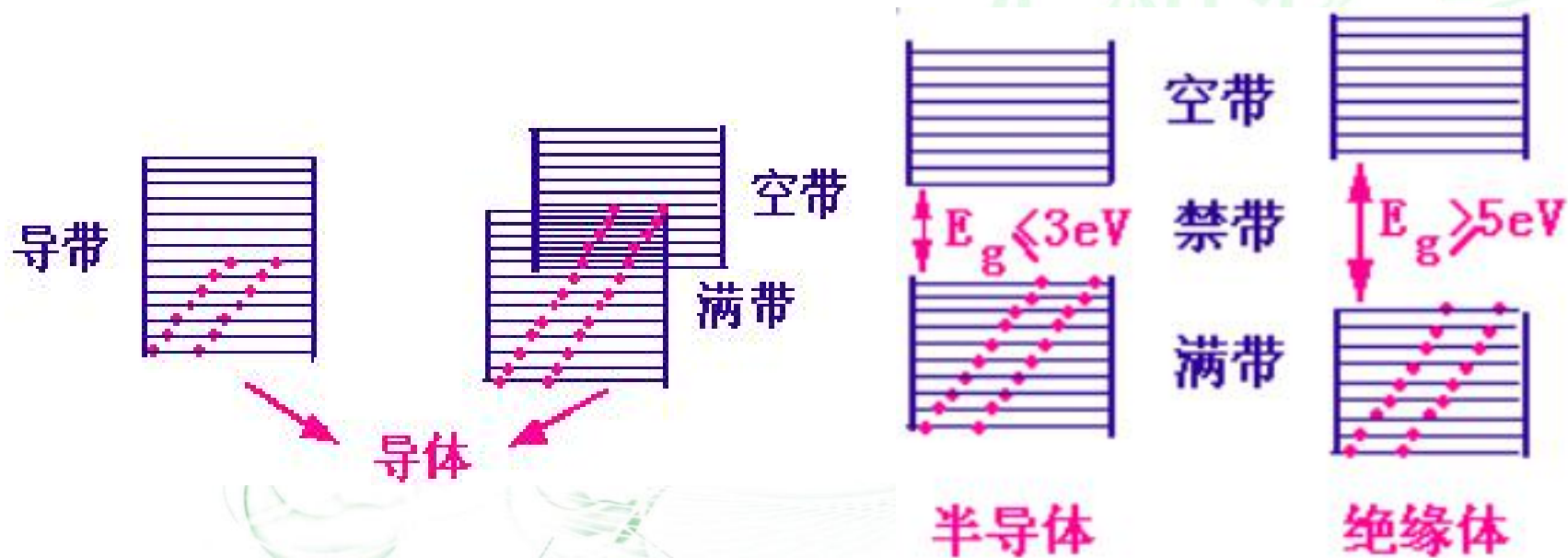


金属锂的能带模型

③ 能带理论的应用

21世纪高等院校教材

无机化学



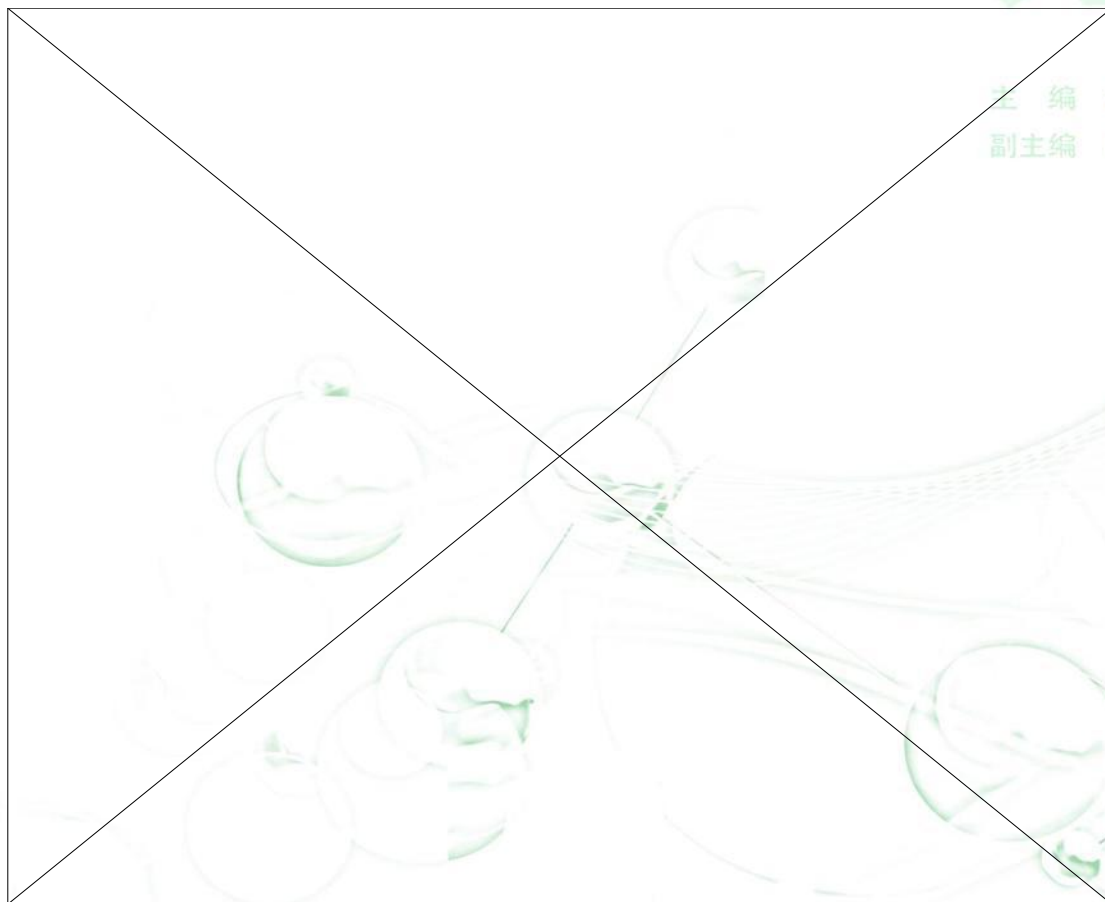
导体, 半导体和绝缘体的能带示意图

2. 金属晶体的结构

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 六方密堆积



第三层与第一层对齐，产生ABAB...方式。

配位数：12

空间占有率：

74.05%

2. 面心立方密堆积



第三层与第一层有错位，以ABCABC...方式排列。

配位数：12

空间占有率：

74.05%

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编

章伟

副主编

申俊

3. 体心立方堆积



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 李 强 钟声亮 吴云影

配位数：8

空间占有率：

68.02%

金属堆积方式小结

21世纪高等院校教材

金属晶体的三种紧密堆积

晶格类型	晶系	配位数	空间利用率	堆积形式
面心立方	立方	12	74.05%	面心立方紧密堆积
体心立方	立方	8	68.02%	体心立方紧密堆积
六方	六方	12	74.05%	六方紧密堆积

在金属晶体中，金属离子排列越紧密，金属原子(离子)的半径越小、(准)离子电荷越高，金属键越强，金属的熔、沸点越高。

练习题

21世纪高等院校教材

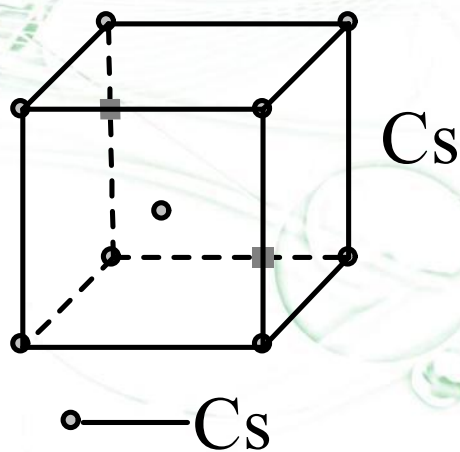
无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

5.4 金属铯晶体属立方晶系，下图是它的晶胞示意图。

- (1) 指出它具有什么晶格？
- (2) 晶胞中的原子数为多少？
- (3) 若金属铯晶胞的边长为 0.605nm ，求铯的原子半径？



5.3.2 离子晶体

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 离子键

1) 离子键的定义和本质

这种由原子间得失电子后靠正负离子之间的静电作用而形成的化学键叫做离子键。所形成的化合物叫做离子型化合物。在离子晶体中，正负离子之间的作用力为库仑力，这就是离子键的本质。

2) 离子键的特性

离子键既没有方向性也没有饱和性。

3) 离子键的影响因素

库仑力F的大小：
$$F \propto \frac{q^+ \cdot q^-}{d^2}$$

离子所带电荷越高, 则离子间吸引力越大, 即离子键越强; 而正负离子之间的核间距越小, F就越大, 则离子键越强。

由于正负离子之间的作用除库仑力外, 还有部分原子轨道发生重叠, 即有部分共价键成分存在, 因此没有100%的离子键.

元素之间的电负性差值越大, 它们形成的化学键的离子性成分也愈大. 例如, CsF的 $\Delta x=3.2$, Cs与F之间的键的离子性成分为92%, 仍有约8%的共价成分存在。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

5.5 比较下列离子晶体的熔点高低, 并简述原因.

(1) NaF和NaCl (2) CaO和CaCl₂

练习题

21世纪高等院校教材

5.6 试判断下列说法是正确还是错误，并简述原因。

- (A) 离子键和共价键相比作用范围更大
- (B) 所有高熔点物质都是离子型的
- (C) 离子型固体的饱和水溶液都是导电性极其良好的
- (D) 共价键仅存在于共价型化合物中
- (E) 没有100%的共价键

2. 离子晶体的最简单结构类型

21世纪高等院校教材

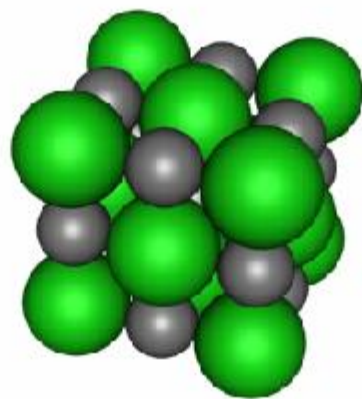
1) 离子晶体的空间构型类型

无机化学

① NaCl型

主 编 李维光

副 编 钟声亮 吴云影



① NaCl型

晶格类型：面心立方

配位数比：6(正):6(负)

晶胞中离子的个数：

(灰球—Na⁺，绿球—Cl⁻)

$$\text{Na}^+ : 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ 个} \quad \text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 个}$$

② CsCl型

21世纪高等院校教材

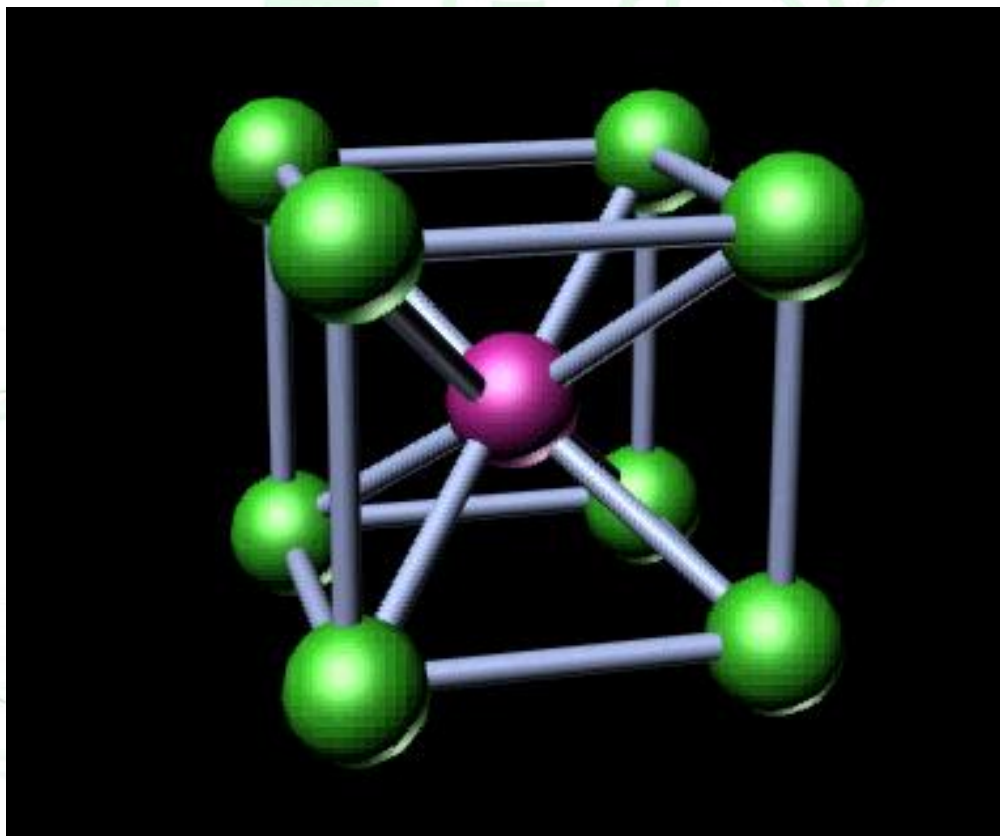
晶格类型：简单立方

配位数比：8(正)：8(负)

晶胞中离子的个数：

(红球— Cs^+ ，

绿球— Cl^-)



Cs^+ ：1个

Cl^- ： $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个

③ ZnS型(立方型)

21世纪高等院校教材

晶格：面心立方

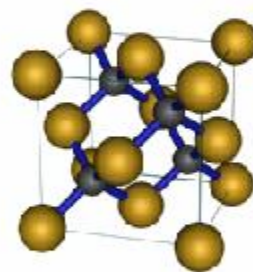
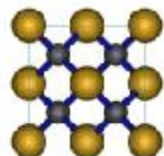
配位比：4(正)：4(负)

晶胞中离子的个数：

(灰球— Zn^{2+}

黄球— S^{2-})

Zn^{2+} ：4个



高等化学教学资源库 © 高等教育出版社



$$S^{2-} : 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4 \text{ 个}$$

科学出版社

④ TiO_2 型

21世纪高等院校教材

无机化学

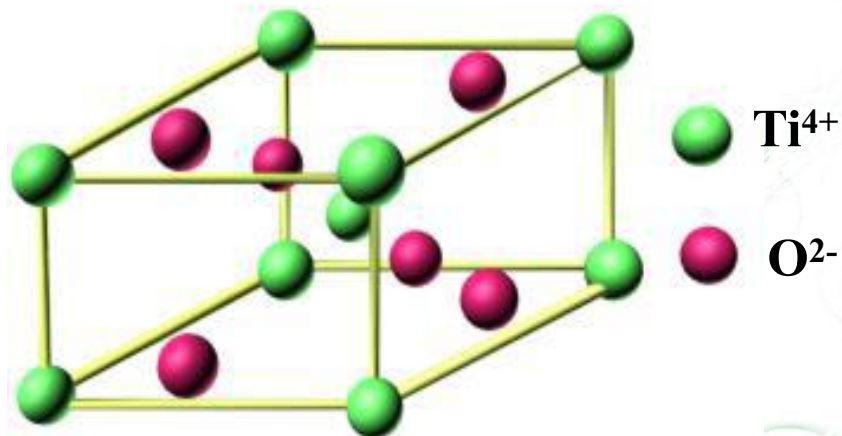
晶格类型：四方

配位数比：6(正)：3(负)

晶胞中离子个数：

$$\text{O}^{2-}: 4 \times 1/2 + 2 \times 1 = 4$$

$$\text{Ti}^{4+}: 1 \times 1 + 8 \times 1/8 = 2$$



⑤ CaF_2 型

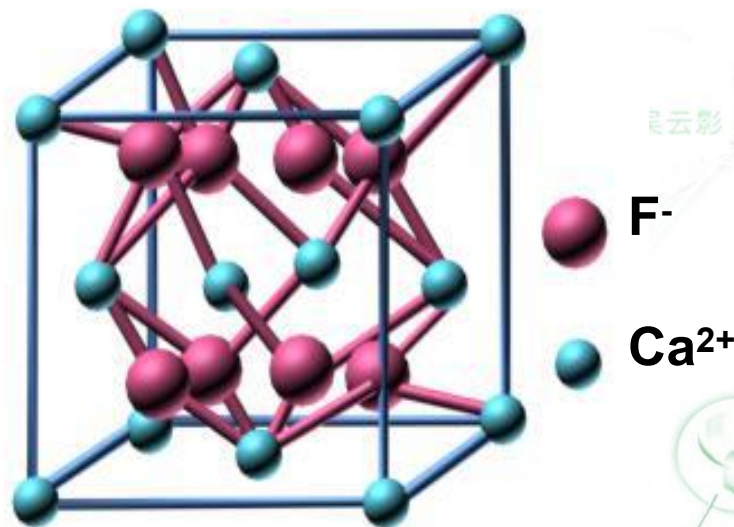
晶格类型：面心立方

配位数比：8(正)：4(负)

晶胞中离子个数：

$$\text{F}^-: 8 \times 1 = 8$$

$$\text{Ca}^{2+}: 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$$



2) 离子晶体结构的特点

21世纪高等院校教材

空间构型	晶系	晶格类型	配位情况	实例
NaCl	立方	立方面心	正、负离子配位数均为6	NaCl, LiCl, AgF, MgO, BaS
CsCl型	立方	简单立方	正、负离子配位数均为8	CsCl, CsBr, TiCl, NH ₄ Cl
立方ZnS型	立方	立方面心	正、负离子配位数均为4	BeS, BeSe, BeTe, BN, ZnS
CaF ₂ 型	立方	立方面心	正离子配位数8, 负离子为4	BaCl ₂ , CaF ₂ , HgF ₂ , UO ₂
TiO ₂ 型	四方	简单四方	正离子配位数6, 负离子为3	MnO ₂ , ZnF ₂ , TiO ₂



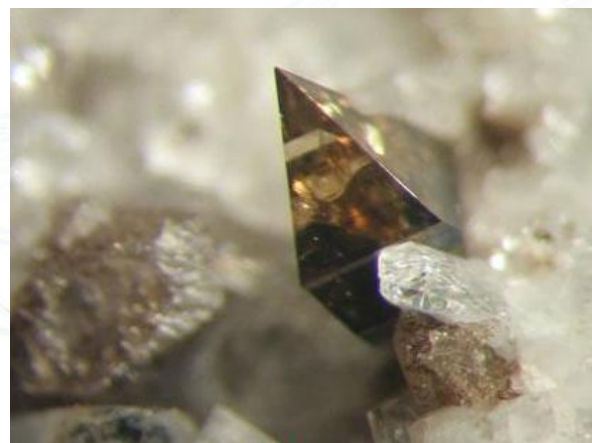
NaCl天然晶体



ZnS天然晶体



CaF₂天然晶体



TiO₂(四方)晶体

3. 离子半径比和配位数

21世纪高等院校教材

无机化学

为什么在不同的空间构型中，正负离子的配位数会不同呢？原来配位数的多少主要决定于正负离子的半径比(r_+/r_-)的值。

取6:6配体晶体构型的某一层为例

记高等院校教材

无机化学

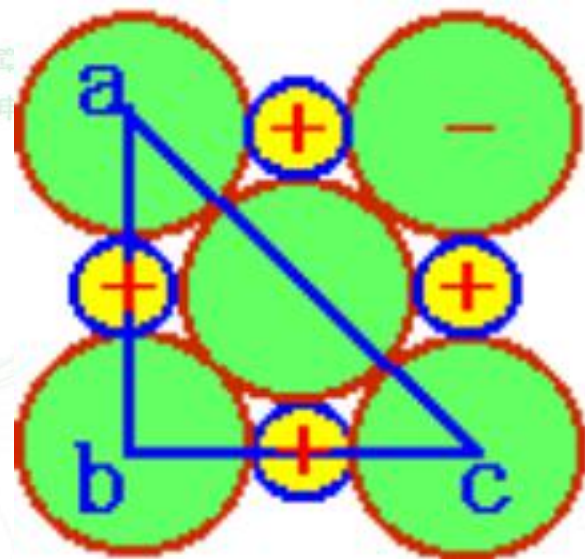
令 $r_- = 1$, 则: $ac = 4r_- = 4$;

$ab = bc = 2r_- + 2r_+ = 2 + 2r_+$ 因为
 Δabc 为直角三角型, 所以

$$ac^2 = ab^2 + bc^2$$

$$(4)^2 = 2(2 + 2r_+)^2$$

可以解出: $r_+ = 0.414$





$$\frac{r_+}{r_-} < 0.414$$

(a)



$$\frac{r_+}{r_-} = 0.414$$

(b)



$$\frac{r_+}{r_-} > 0.414$$

(c)

当 $r_+/r_-=0.414$ 时 (b图), 正负离子直接接触, 负负离子也两两接触.

如果 $r_+/r_- < 0.414$ (a图) 或 $r_+/r_- > 0.414$ (c图), 会出现如下情况:

主 编
副主编

钟声亮 吴云影

当 $r_+/r_- < 0.414$ 时, 负离子互相接触而排斥, 正负离子接触不良, 这样的构型不稳定, 迫使晶体转入较少的配位数, 例如4:4配位.

当 $r_+/r_- > 0.414$ 时, 负离子接触不良, 正负离子却能紧靠在一起. 这样的构型可以较稳定. 但当 $r_+/r_- > 0.732$ 时, 正离子表面就有可能接触上更多负离子, 使配位数成为8.

由此归纳出如下的半径比规则

离子半径比与配位数的关系表

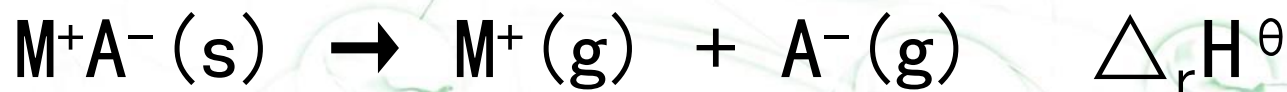
r_+/r_-	配位数	晶体类型
0.225-0.414	4	ZnS型
0.414-0.732	6	NaCl型
0.732-1.0	8	CsCl型

半径比规则只能严格地应用于离子型晶体，如果存在离子极化作用，则配位数会趋向于减小。

4. 晶格能

1) 晶格能的定义

将1mol的离子晶体中的正负离子(克服晶体中的静电引力)完全气化成远离的气态离子所需吸收的能量称为晶格能(U).
单位为kJ/mol.



2) 晶格能的影响因素

离子所带电荷越高, 离子半径越小, 则晶格能越大, 表明离子晶体的熔点越高, 硬度也越大.

练习题

21世纪高等院校教材

5.7 关于晶格能，下列说法中正确的是（ ）

(A) 晶格能是指气态阳离子与气态阴离子生成1mol离子晶体所释放的能量

(B) 晶格能是由单质化合成1 mol离子化合物时所释放的能量

(C) 晶格能是指1mol离子化合物解离为气态阳离子与气态阴离子时所吸收的能量

(D) 晶格能就是组成离子晶体时离子键的键能

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

5.8 按顺序(用符号 $>$ 或 $<$)排列下列各组物质的熔点高低顺序,并简述原因.

BaO , CaO , NaI , MgO , NaBr

解：熔点顺序： $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{BaO} > \text{NaBr} > \text{NaI}$ 。阴阳离子均带2个电荷的离子晶体其离子键强于阴阳离子均带1个电荷的，则 MgO 、 CaO 、 BaO 的熔点高于 NaBr 、 NaI 。而 MgO 、 CaO 、 BaO 中，阴离子相同，阳离子半径越小，离子键越强，所以熔点 $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{BaO}$ 。同理，熔点 $\text{NaBr} > \text{NaI}$ 。

3) 晶格能的求算-Born-Haber循环

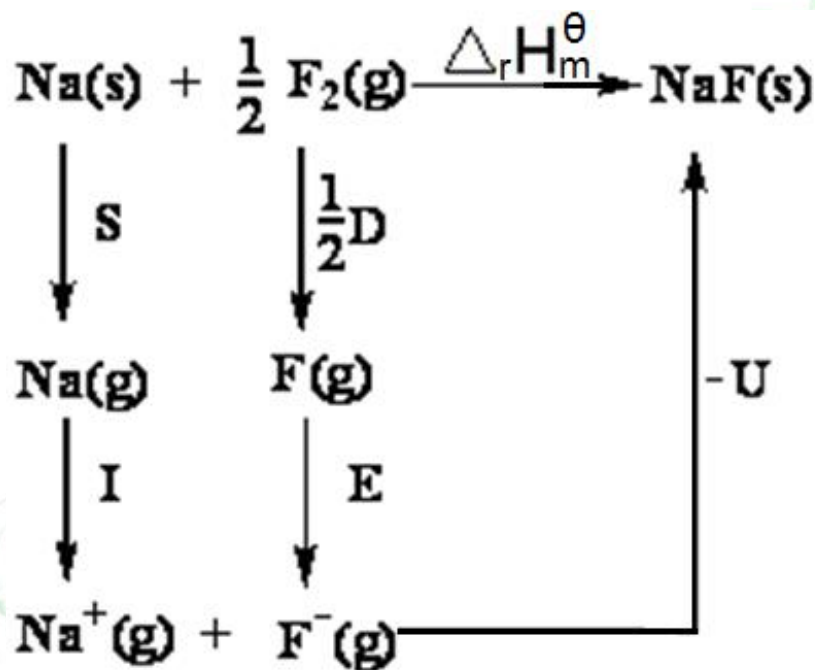
以NaF为例来说明

21世纪高等院校教材

无机化学

章伟光

申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



$\Delta H(\text{反应热}) = S(\text{升华热}) + I(\text{电离能}) + \frac{1}{2}D(\text{解离能}) + E(\text{电子亲和能}) - U(\text{晶格能})$

$$U = S + I + \frac{1}{2}D + E - \Delta H$$

5. 离子极化

1) 离子的特性

(1) 离子(的电子层)构型

通常把处于基态的离子的价电子层构型简称为离子构型. 它大致有如下几种:

a: **2电子构型 (2e)**: 最外层有2个电子的离子. 如 Li^+ , Be^{2+} , H^- 等.

b: **8电子构型 (8e)**: 最外层有8个电子的离子. 一般为 I A族的 M^+ 离子, II A族的 M^{2+} 离子, 稀土元素的 M^{3+} 离子以及 Al^{3+} 等. 还有卤素的 X^- 离子, 氧族元素的 Y^{2-} 离子等。

c: **18电子构型 (18e)**: 最外层有18个电子的离子. 一般为 I B族的 M^+ 离子, II B族的 M^{2+} 离子和p区过渡后元素族价离子, 常见的有 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Ag^+ 等。

d: **(18+2)电子构型** $[(18+2)e]$: 次外层为18个电子, 最外层为2个电子的离子. 如 Pb^{2+} , Bi^{3+} 和 Sn^{2+} 等.

e: **9-17电子构型** $[(9-17)e]$: 最外层有9-17个电子的离子. 如d区过渡金属离子, Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} 等.

结论

在离子电荷和半径相同的条件下, 离子构型不同, 正离子的有效正电荷的强弱不同, 有顺序:

$$8e, 2e < (9-17)e < 18e \text{ 或 } (18+2)e$$

(2) 离子半径

a. 离子半径的定义

在离子晶体中, **两个离子的平均核间距 d 等于正负离子的半径之和**. 核间距 d 可由X射线衍射测得. 如果已知其中任一个离子的半径, 则另一个就可求得.

一般常用鲍林的数据, 以 F^- 离子的半径 133pm 或 O^{2-} 半径 140pm 为根据来求算其它离子的半径.

b. 离子半径的变化规律

21世纪高等院校教材

主族元素: 从上到下相同电荷数的离子的半径依次增大. 如 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

同一周期: 主族元素随着族数递增, 正离子的电荷数增大, 离子半径依次减小. 如: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$.

同一元素: 能形成几种不同电荷的正离子时, 则高价离子的半径小于低价离子的半径.

如: $r_{\text{Fe}^{3+}} (60\text{pm}) < r_{\text{Fe}^{2+}} (75\text{pm})$

科学出版社

一般负离子的半径较大, 约为130–250pm,
正离子的半径较小, 约为10–170pm

周期表中处于相邻族的左上方和右下方斜
对角线上的正离子半径近似相等.

例如: $\text{Li}^+(60\text{pm}) \sim \text{Mg}^{2+}(65\text{pm});$

$\text{Sc}^{3+}(81\text{pm}) \sim \text{Zr}^{4+}(80\text{pm});$

$\text{Na}^+(95\text{pm}) \sim \text{Ca}^{2+}(99\text{pm}).$

练习题

21世纪高等院校教材

5.9 试判断下列说法中正确的是 ()

(A) IA, IIA, IIIA族金属的 M^{3+} 阳离子的价电子都是8电子构型

(B) ds区元素形成 M^+ 和 M^{2+} 阳离子的价电子是18+2电子构型

(C) IVA族元素形成的 M^{2+} 阳离子是18电子构型

(D) d区过渡金属低价阳离子(+1, +2, +3)是9~17电子构型

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

5.10 18电子构型阳离子在周期表中的位置是 ()

(A) s和p区

(B) p和d区

(C) p和ds区

(D) p, d和ds区

5.11 下列离子半径大小顺序正确的是 ()

(A) $F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > O^{2-}$

(B) $O^{2-} > F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$

(C) $O^{2-} > F^- > Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$

(D) $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > F^- > O^{2-}$

2) 离子极化

21世纪高等院校教材

(1) 离子极化作用和变形性

当带有相反电荷的离子相互接近形成物质时, 离子间除存在库仑引力外, 在相反电荷作用下原子核外的电子运动还发生变形. 这种使异号离子发生变形的能力叫离子极化作用. 受到异号离子 (极化) 作用而自身变形的能力称为离子的变形性.

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

离子的极化作用和变形性示意图

科学出版社

正离子和负离子同时具有极化力(作用)和变形性两种性质. 一般情况下, 正离子极化作用占主导, 负离子变形性占主导. 但 $18e$ 和 $(18+2)e$ 电子构型的正离子的变形性也需考虑.

(2) 影响离子极化作用的因素

高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

① 不同电子构型的正离子, 极化作用大小为:

$18e$ 和 $(18+2)e > (9\sim 17)e > 8e, 2e$

② 离子构型相同时, 所带正电荷越高, 离子半径越小 (即离子势 Z/r 越大), 离子极化作用越强.

(3) 影响离子变形性的因素

① 阴离子半径越大, 负电荷数越高, 变形性越大.

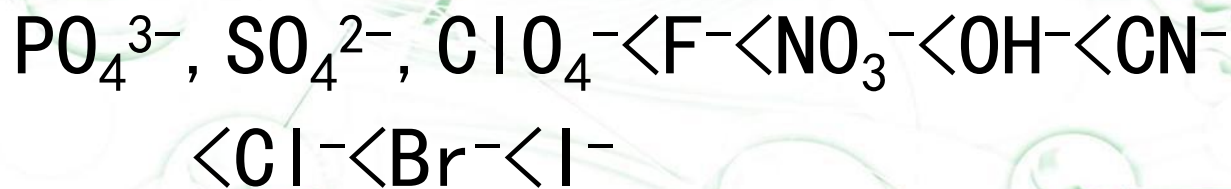
例如: $O^{2-} > F^-$; $S^{2-} > Cl^-, Br^-, I^-$

② 18电子或(18+2)电子构型和9~17电子构型的阳离子, 其极化作用和变形性均较大.

例如: $Ag^+ > Na^+, K^+$; $Hg^{2+} > Mg^{2+}, Ca^{2+}$

③ 一些复杂的无机阴离子因形成结构紧密对称性强的原子团, 变形性通常不大, 而且复杂阴离子中心原子氧化数越高, 变形性越小.

常见的一些阴离子的变形性比较如下:



(4) 离子极化对化学键型的影响

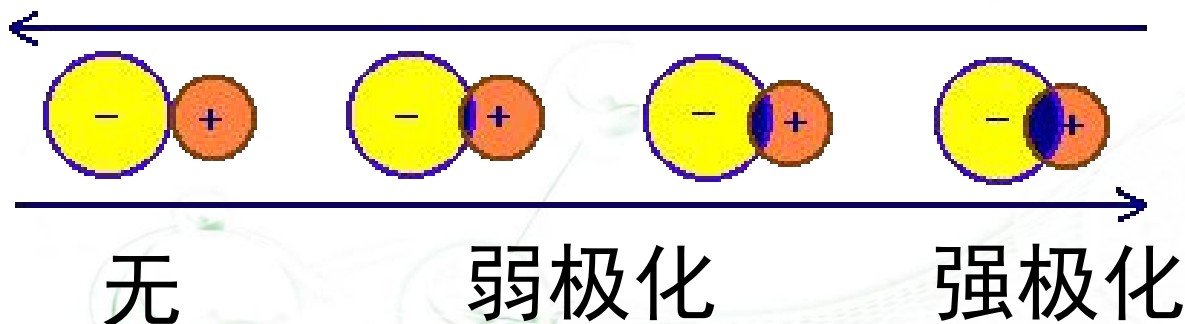
教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

键的极性增大



极化作用增强, 键的共价性就增强

无机化学

由于阴阳离子相互极化,使电子云发生强烈变形,阴阳离子外层电子云发生重叠. **相互极化越强,电子云重叠的程度也越大,键的极性也越弱,键长缩短,从而由离子键过渡到共价键.**

(5) 离子极化对化合物性质的影响

(1) 离子极化作用越强, 可导致离子型化合物**溶解度降低**;

(2) 离子极化作用越强, 可导致离子晶体的**晶格类型发生转变**(一般向**低配位数转化**);

(3) 离子极化作用越强, 可导致离子型晶体的**熔点越低**;

(4) 离子极化作用越强, 可导致离子型化合物的吸收波长往长波方向移动(红移), 即离子型化合物的颜色加深;

(5) 离子极化作用越强, 可导致含氧酸盐的热稳定性越低.

例题

21世纪高等院校教材

5.12 已知AgX晶体的数据见下表:

无机化学

主 编 章伟光

申俊英

李志强

钟声亮

吴云影

化合物	AgCl	AgBr	AgI
颜色	白	淡黄	黄
理论核间距 (pm)	307	321	342
实验核间距 (pm)	277	288	281
理论晶格类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际晶格类型	NaCl	NaCl	ZnS
实际配位数	6	6	4
溶解度 (mol/L)	1.34×10^{-5}	7.07×10^{-7}	9.11×10^{-9}

解释以下问题：

- (1) 为什么它们的实验核间距均小于理论值, 且AgI的比AgBr还小?
- (2) 为什么颜色由浅到深, 溶解度依次减小?
- (3) 为什么AgI的配位数变为4, 晶格类型为ZnS型?

解：(1) 由于离子极化的影响，正负离子之间的相互作用增强，导致离子之间的实验核间距均小于理论值。且AgF到AgI极化作用依次增大，所以使得AgI的实验核间距比AgBr的还小。

(2) 因 Ag^+ 为18e构型的离子, 其极化作用和变形性均较强, 而阴离子从 F^- 到 I^- 离子半径依次增加, 变形性也依次增大, 则从 AgF 到 AgI 离子之间的极化作用依次增大, 电子云重叠程度增大, 离子键逐渐向共价键转化, 导致化合物的吸收波长往长波方向移动(红移), 即化合物颜色由浅到深, 同时溶解度也依次减小.

(3) 因 Ag^+ 为18e构型的离子, 其极化作用和变形性均较强, 而 I^- 离子的变形性很大, 导致阴阳离子之间的相互极化作用很强, 导致 AgI 离子晶体中配位数降低, 则晶格类型由 NaCl 型变为 ZnS 型.



例题

5.13 解释下列现象：

- (1) FeCl_2 熔点高于 FeCl_3 ；
- (2) ZnCl_2 熔点低于 CaCl_2
- (3) NaCl 的熔点为1081K而 AlCl_3 在546K就升华
- (4) Na_2SO_4 的稳定性高于 Ag_2SO_4

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解：(1) Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均为(9-17)e电子构型的阳离子，但阳离子的离子势(Z/r) Fe^{3+} 的大于 Fe^{2+} 的，所以对 Cl^- 的离子极化作用 Fe^{3+} 的大于 Fe^{2+} ，导致 FeCl_3 中共价键成分增加更多，造成其晶体熔点降低，即 FeCl_3 的熔点低于 FeCl_2 。



(2) Zn^{2+} 为 $18e$ 构型, Ca^{2+} 为 $8e$ 构型, 而 $18e$ 构型的 Zn^{2+} 其极化作用强于 $8e$ 构型的 Ca^{2+} , 使得 ZnCl_2 中离子相互极化作用大于 CaCl_2 . 极化越强, 键的共价成分越高, 导致晶体的熔点越低. 所以 ZnCl_2 熔点低于 CaCl_2 .



(3) 虽然 Na^+ 和 Al^{3+} 都为 $8e$ 构型, 但 Al^{3+} 的离子势远大于 Na^+ , 则 Al^{3+} 的极化作用大于 Na^+ . 极化越强, 键的共价成分越高, 导致晶体的熔点越低. 所以 NaCl 的熔点为 1081K , 而 AlCl_3 由于极化作用在 546K 就升华了.



无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(4) Na^+ 为 $8e$ 构型, Ag^+ 为 $18e$ 构型, 而 $18e$ 构型的 Ag^+ 其极化作用强于 $8e$ 构型的 Na^+ . 极化越强, 盐的热稳定性越差, 所以 Na_2SO_4 的稳定性高于 Ag_2SO_4 .

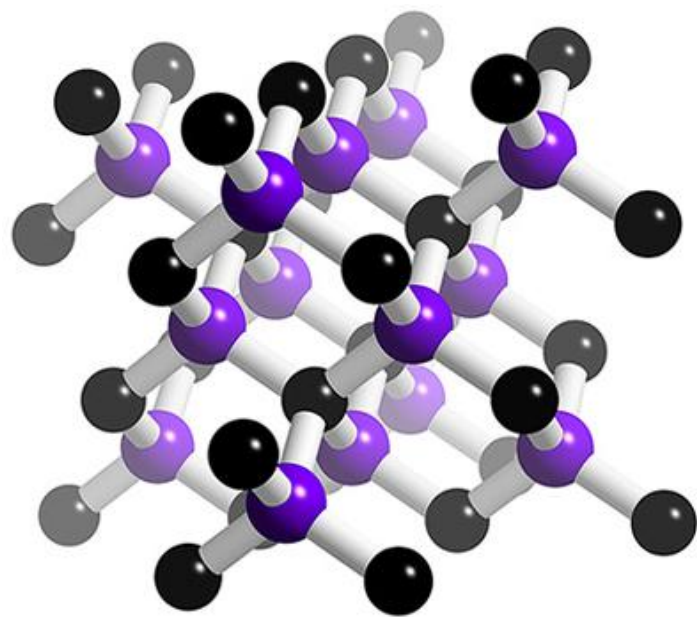


5.3.3 原子晶体

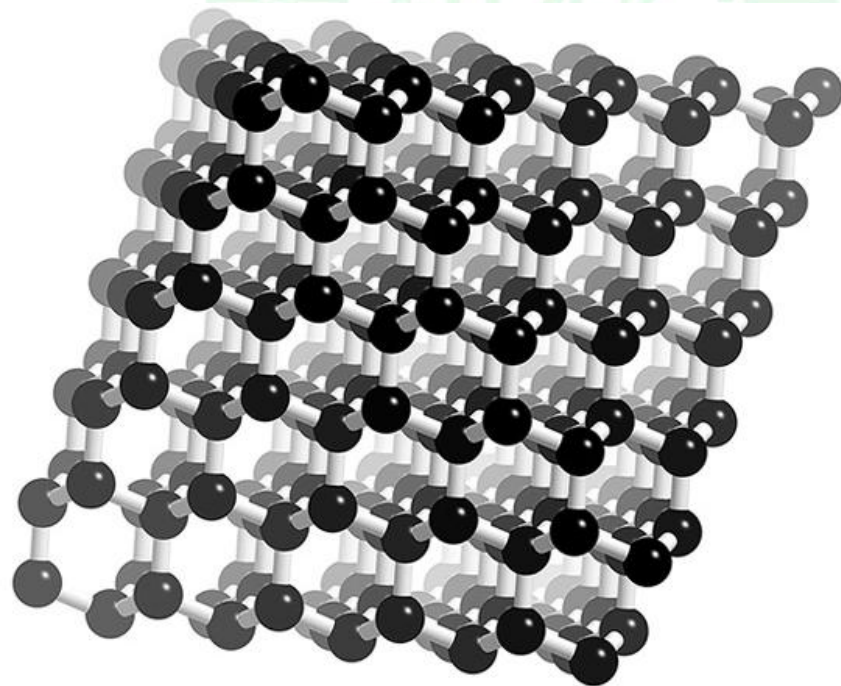
21世纪高等院校教材

晶格上的质点是原子,而原子间是通过共价键结合在一起,这种晶体称为原子晶体。

在这类晶体中不存在独立的小分子,而只能把整个晶体看成一个大分子.由于原子之间相互结合的共价键非常强,所以**原子晶体一般具有较高的熔点,沸点和硬度,在通常情况下不导电,也是热的不良导体.熔化时也不导电,但半导体硅等可有条件的导电.**



SiC

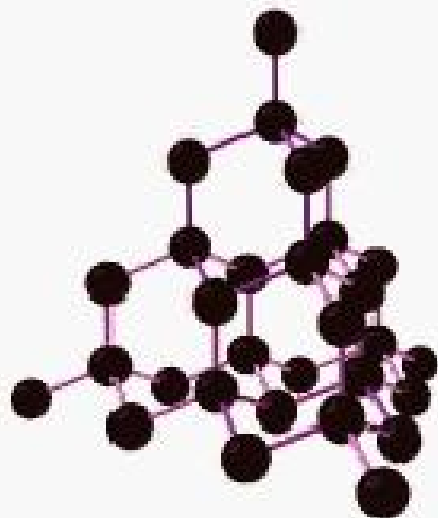


金刚石

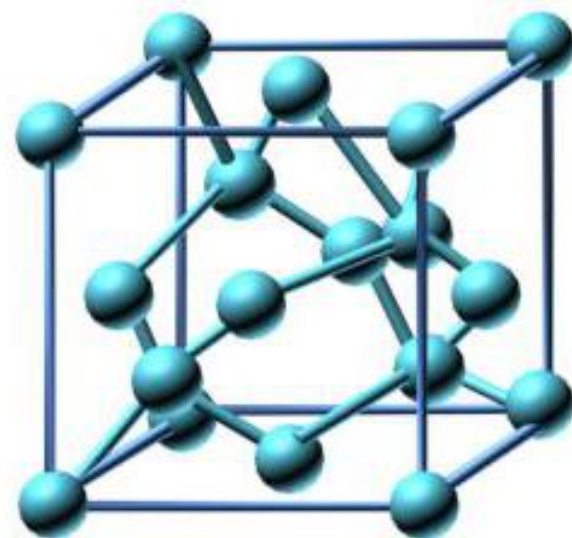
21世纪高等院校教材

无机化学

云影



金刚石三维网络结构



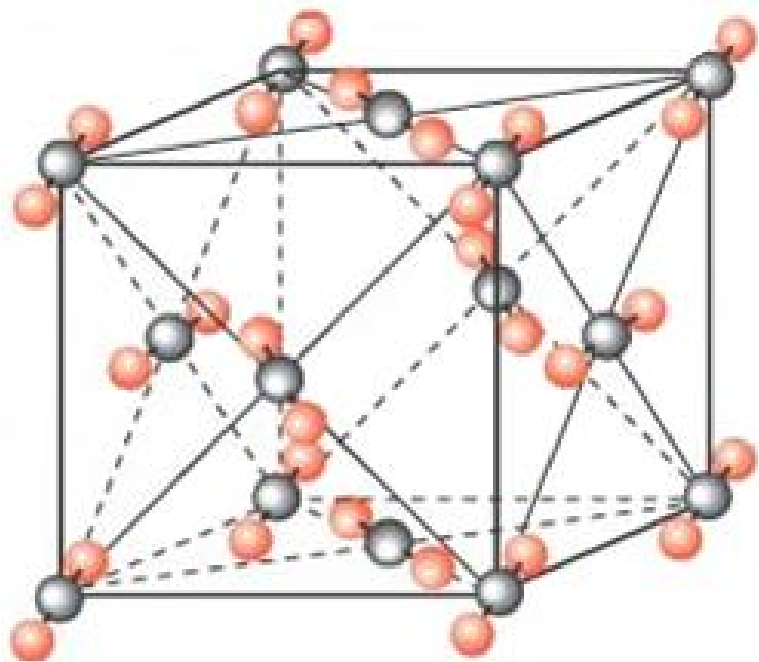
金刚石晶胞构型

5.3.4 分子晶体

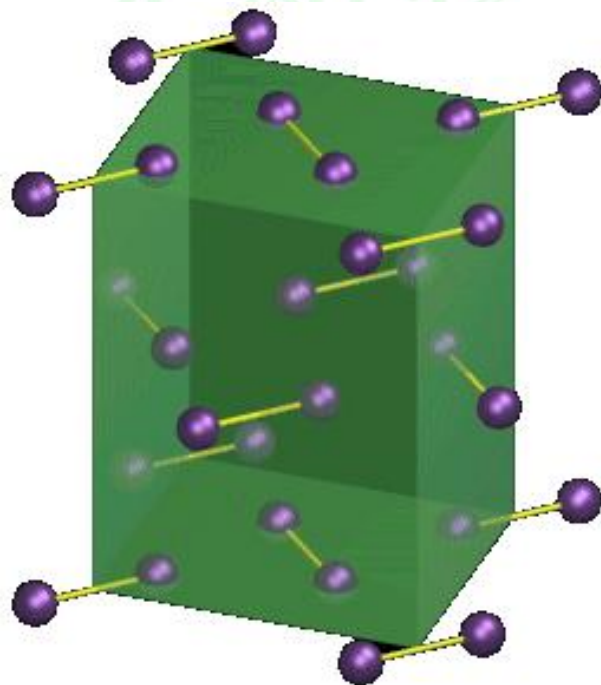
21世纪高等院校教材

在晶体内,组成晶格的质点是分子(极性或非极性分子),而质点之间的作用力为分子间力,则这种晶体称为分子晶体.

性质特点: 分子晶体一般熔,沸点比较低,硬度也小,这类固体一般不导电,熔化时也不导电,满足"相似相溶"原则.



CO₂分子(干冰)的晶体结构



卤素分子晶体的晶体结构

例题

5.14 “因C-Cl键键能大于C-I键键能，所以 CCl_4 分子晶体的熔点高于 CI_4 的”这种说法对吗？为什么？

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

BACK

解：错误。键能的强弱影响化合物的化学性质，与物理性质，如熔点无关。 CCl_4 和 Cl_4 均为分子晶体，因 Cl_4 的分子体积大，变形性大，则色散力大，即分子间作用力就大，则熔点高于分子间作用力小的 CCl_4 。

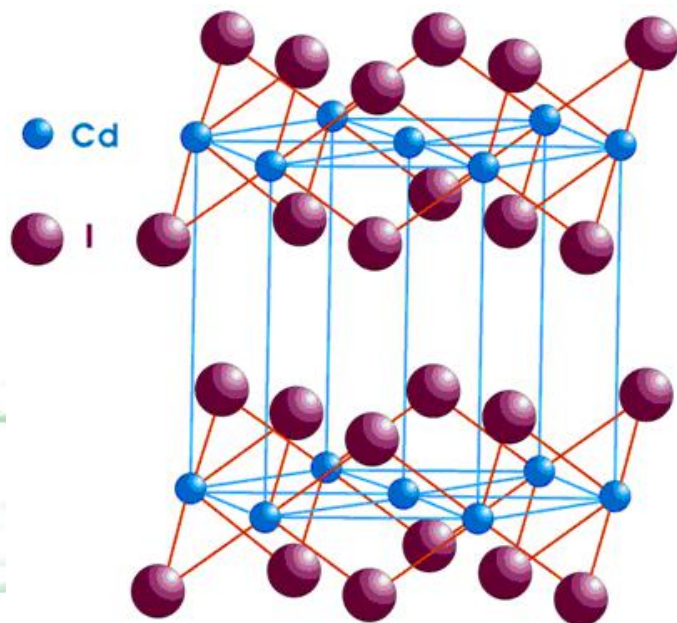
5.3.5 混合晶体

21世纪高等院校教材

无机化学

编 章伟光

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



层内 Cd^{2+} 与 I^- 形成离子键，片层间靠微弱的范德华力连接在一起，很容易解离成薄片。

科学出版社

BACK

本章知识点小结

21世纪高等院校教材

无机化学

- 了解晶体的结构特点以及七大晶系和14种布拉维晶格的分类；能正确判断所给物质属于什么晶体类型？质点间的作用力是什么？
- 掌握影响金属键的因素，掌握定性判断金属单质熔沸点高低的方法；

- 掌握影响离子键大小的因素，并能定性判断离子晶体的熔沸点高低；
- 重点掌握离子极化现象，并应用它来解释许多无机化学中的现象：如晶体熔点降低、溶解度减小、颜色加深，以及盐的稳定性降低等现象。