

微粒间作用力与物质性质 · 五 · 「离子键 离子晶体」

离子键

- 1. 概念：带相反电荷离子之间的相互作用称为离子键（ionic bond）。其成键粒子为阴阳离子，相互作用为 静电作用（引力和斥力），成键过程为：阴阳离子接近到某一定距离时， 吸引和排斥达到平衡
- 2. 离子键没有 方向性 和 饱和性，因此，以离子键结合的微粒倾向于形成紧密堆积，使每个离子周围尽可能多地排列带异性电荷的离子，从而达到稳定结构

晶格能

- 1. 概念：离子晶体中阴、阳离子间相互作用力的大小可用晶格能（lattice energy）来衡量。晶格能（符号为 U ）是指拆开 $1mol$ 离子晶体使之形成气态阴离子和气态阳离子时所吸收的能量。例如
$$NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \quad U = 786kJ \cdot mol^{-1}$$
- 2. 影响因素：
 - 1. 离子的电荷数：离子所带的电荷数越多，晶格能越大
 - 2. 离子半径：离子半径越小，晶格能越大
- 3. 与离子晶体性质的关系
晶格能越大，形成的离子晶体更稳定，熔点更高，硬度更大

离子晶体

- 1. 概念：由 阳离子 和 阴离子 相互作用而形成的晶体
- 2. 相互作用力：阴、阳离子间以离子键结合，离子晶体中还可能存在共价键、氢键等
- 3. 常见的离子晶体：强碱、活泼金属的氧化物和过氧化物、大部分的盐

离子晶体相关概念理解时的注意点

- 1. 离子晶体中无分子。如 $NaCl$ 、 $CsCl$ 只表示晶体中阴、阳离子的个数比，为化学式，不是分子式
- 2. 由金属元素和非金属元素形成的晶体不一定是离子晶体，如 $AlCl_3$ ，是分子晶体；全由非金属元素形成的晶体也可能是离子晶体，如 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 ，等铵盐的晶体为离子晶体
- 3. 离子晶体中一定存在离子键，除离子键外可能有其他类型的化学键。如 $NaOH$ 晶体中除有钠离子与氢氧根离子间的离子键外，还有氢氧根离子内氢原子和氧原子间形成的极性共价键
- 4. 离子晶体中，每一个离子周围排列的带相反电荷的离子数目都是固定的，不是任意的
- 5. 对于超导材料，一般暗示为离子晶体

物理性质

1. 熔沸点

离子晶体具有 较高的熔、沸点，难挥发。离子晶体中，阴、阳离子间有强烈的相互作用（离子键），要克服离子间的相互作用力使物质熔化或沸腾，就需要较多的能量。因此，离子晶体具有熔、沸点较高和难挥发的性质

注意：

- 1. 离子晶体的熔、沸点和硬度与离子键的强弱有关，离子键越强，离子晶体的 熔、沸点越高，硬度越大
- 2. 离子键的强弱与离子半径和离子所带电荷数有关，离子半径越小，离子所带的 电荷数越多，离子键越强

2. 硬度

离子晶体硬而脆。离子晶体中，阴、阳离子间存在较强的离子键，使晶体表现出较大的便度，当晶体受到冲击力作用时，部分离子键发生断裂，导致晶体破碎

3. 导电性

离子晶体固态时不导电，熔融状态或溶于水后能导电。离子晶体中离子键较强，离子不能自由移动，即晶体中无自由移动的离子，因此固态时不导电。当温度升高时，阴、阳离子获得足够能量，克服了离子间的相互作用，成为自由移动的离子，在外界电场作用下，离子定向移动而导电

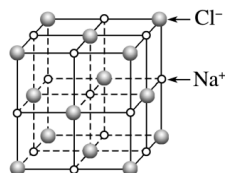
离子化合物溶于水时，阴、阳离子受到水分子作用变成了自由移动的离子（或水合离子），在外加电场作用下，阴、阳离子定向移动而导电

4. 溶解性

大多数离子晶体易溶于极性溶剂（如水），难溶于非极性溶剂（如汽油、煤油）。当把离子晶体放在水中时，极性水分子对离子晶体中的离子产生吸引作用，使晶体中的阴、阳离子克服了离子间的相互作用而发生电离，变成在水中自由移动的离子

常见离子晶体的结构

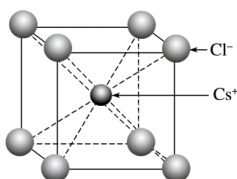
1. NaCl 晶胞



NaCl 晶胞如图所示，每个 Na^+ 周围距离最近的 Cl^- 有 6 个，构成正八面体。每个 Cl^- 周围距离最近的 Na^+ 有 6 个，构成正八面体，由此可推知晶体的化学式为 NaCl

1. 每个 $\text{Na}^+(\text{Cl}^-)$ 周围距离相等且最近的 $\text{Na}^+(\text{Cl}^-)$ 是 12 个
2. 每个晶胞中实际拥有的 Na^+ 数是 4 个， Cl^- 数是 4 个
3. 若晶胞参数为 $a \text{ pm}$ ，则氯化钠晶体的密度为 $\frac{234}{N_A \cdot a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

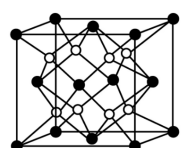
2. CsCl 晶胞



CsCl 晶胞如图所示，每个 Cs^+ 周围距离最近的 Cl^- 有 8 个，每个 Cl^- 周围距离最近的 Cs^+ 有 8 个，它们均构成正六面体，由此可推知晶体的化学式为 CsCl

1. 每个 $\text{Cs}^+(\text{Cl}^-)$ 周围距离最近的 $\text{Cs}^+(\text{Cl}^-)$ 有 6 个，构成正八面体
2. 每个晶胞中实际拥有的 Cs^+ 有 1 个， Cl^- 有 1 个
3. 若晶胞参数为 $a \text{ pm}$ ，则氯化铯晶体的密度为 $\frac{168.5}{N_A \cdot a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

3. CaF_2 晶胞



CaF_2 晶胞 (● Ca^{2+} ○ F^-)

1. Ca^{2+} 的堆积方式为面心立方堆积， F^- 所处位置为 8 个小正方体的体心
2. Ca^{2+} 呈立方密堆积，阴离子 F^- 填充在四面体空隙中，位于对角线的 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 处。 Ca^{2+} 、 F^- 离子的配位数分别为 8 和 4
3. 在一个晶胞中有 4 个 Ca^{2+} 、8 个 F^-