

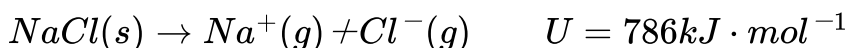
# 微粒间作用力与物质性质 · 五 · 「离子键 离子晶体」

## 1. 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：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

### 1.1 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  $1\text{mol}$  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



#### 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**

## 2. 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  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CsCl}$  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  $\text{AlCl}_3$ ，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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ，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  $\text{NaOH}$  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

## 2.1 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硬度，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

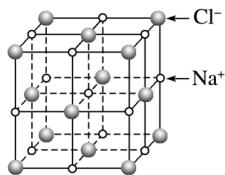
离子化合物溶于水时，阴、阳离子受到水分子作用变成了自由移动的离子（或水合离子），在外加电场作用下，阴、阳离子定向移动而导电

### 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

## 3. 常见离子晶体的结构

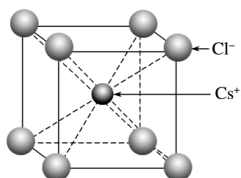
### 1. $NaCl$ 晶胞



$NaCl$  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  $Na^+(Cl^-)$  周围距离相等且最近的  $Na^+(Cl^-)$  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  $\frac{234}{N_A \cdot a^3 \times 10^{-30}} g \cdot cm^{-3}$

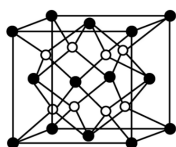
### 2. $CsCl$ 晶胞



$CsCl$  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  $Cs^+(Cl^-)$  周围距离最近的  $Cs^+(Cl^-)$  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  $\frac{168.5}{N_A \cdot a^3 \times 10^{-30}} g \cdot cm^{-3}$

### 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  $F^-$