

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
$$\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \quad U = 786\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
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

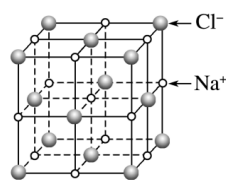
离子化合物溶于水时，阴、阳离子受到水分子作用变成了自由移动的离子（或水合离子），在外加电场作用下，阴、阳离子定向移动而导电

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

常见离子晶体的结构

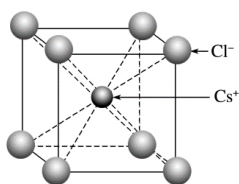
1. $NaCl$ 晶胞



$NaCl$ 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 $\frac{234}{N_A \cdot a^3 \times 10^{-30}} g \cdot cm^{-3}$

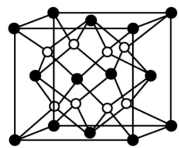
2. $CsCl$ 晶胞



$CsCl$ 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^-