

第3章 固体结构与 离子键和金属键

*Solid Structure
and Ionic/Metallic Bond*



你为什么要学习这一章？

- 科学家在设计新材料时，都会考虑到单个粒子的性质与它们之间的相互作用如何形成物体的性质。
- 关注原子和分子的性质与固体的关系十分重要。材料的主要存在形式是固体状态，其中以晶体状态为主。
- 物质凝聚态源自于分子之间的相互作用力。当原子、离子和分子没有足够的能量从它们的相邻的对象逃逸时，它们以特有的排列方式形成固体。
- 晶体学是材料科学的重要基础之一。





本章内容提要

§ 1 晶体结构特征与类型

§ 2 金属键与金属晶体

§ 3 离子键与离子晶体

§ 4 共价键与原子晶体

§ 5 分子晶体、混合晶体

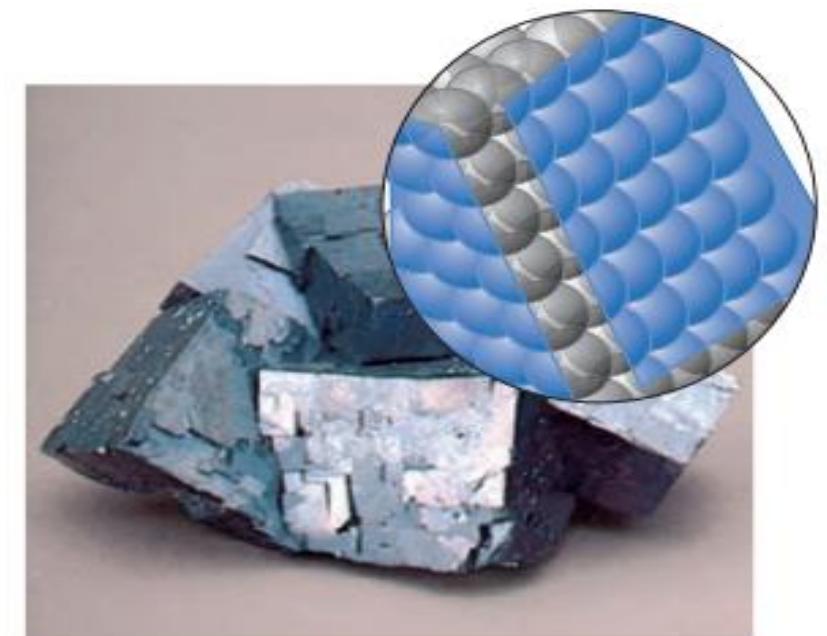


§ 1 晶体结构特点与类型

1.2 晶体的结构特点

1.2 晶体的类型

1.3 晶格理论



1.1 晶体的结构特点

晶体的定义：“晶体是由原子或分子在空间按一定规律周期性地重复排列构成的固体物质。”

特点：(1) 晶体具有规则的多面体外形；
(2) 晶体呈各向异性；
(3) 晶体具有固定的熔点。

注意：

- (1) 一种物质是不是晶体是由其内部结构决定的，而非由外观判断；
- (2) 周期性是晶体结构最基本的特征。





1.2 晶体的类型

按照组成微粒或成键特点分类

(1) 金属晶体，如Cu、Ag、Au等

金属键



(2) 离子晶体，如NaCl、Na₂CO₃等

静电引力(离子键)



(3) 分子晶体，如CO₂、冰、蔗糖等

分子间力



(4) 原子晶体，如金刚石，单晶硅等

共价键



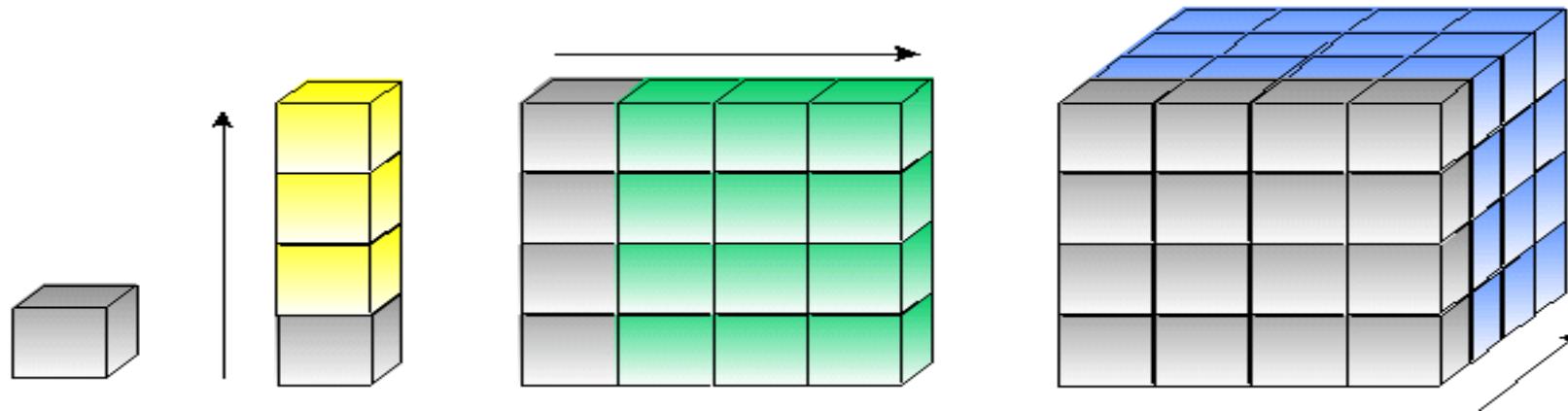
晶体类型与特点

	组成 粒子	粒子间 作用力	物理性质			例
			熔沸点	硬度	熔融导电性	
金属晶体	原子 离子	金属键	高低	大小	好	Cr, K
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	SiO_2
离子晶体	离子	离子键	高	大	好	NaCl
分子晶体	分子	分子间 力	低	小	差	干冰

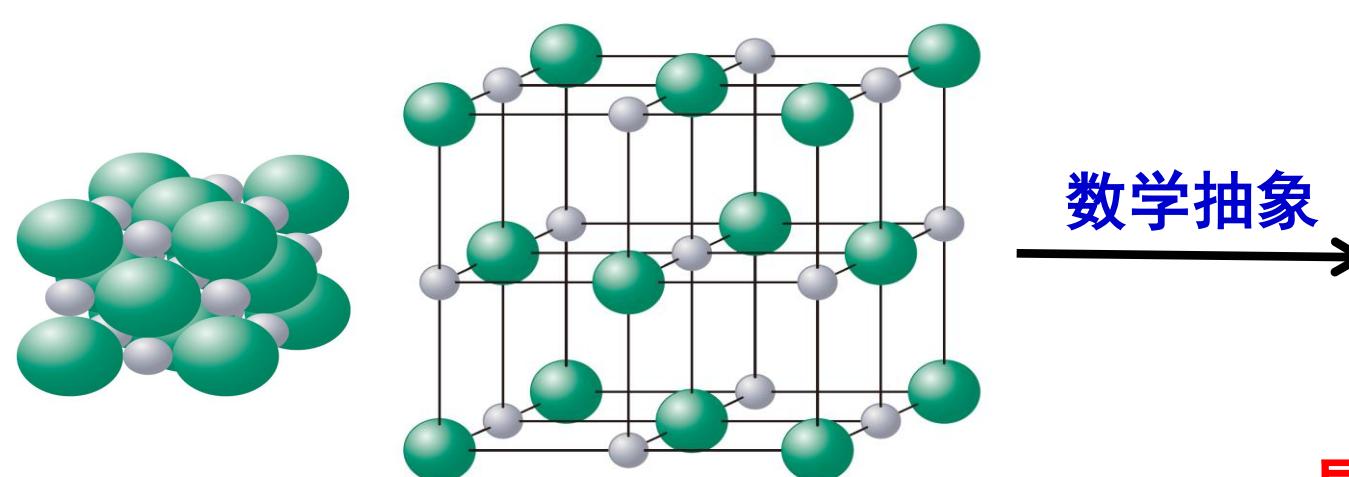


1.3 晶格理论

晶格(点阵)是晶体的数学抽象

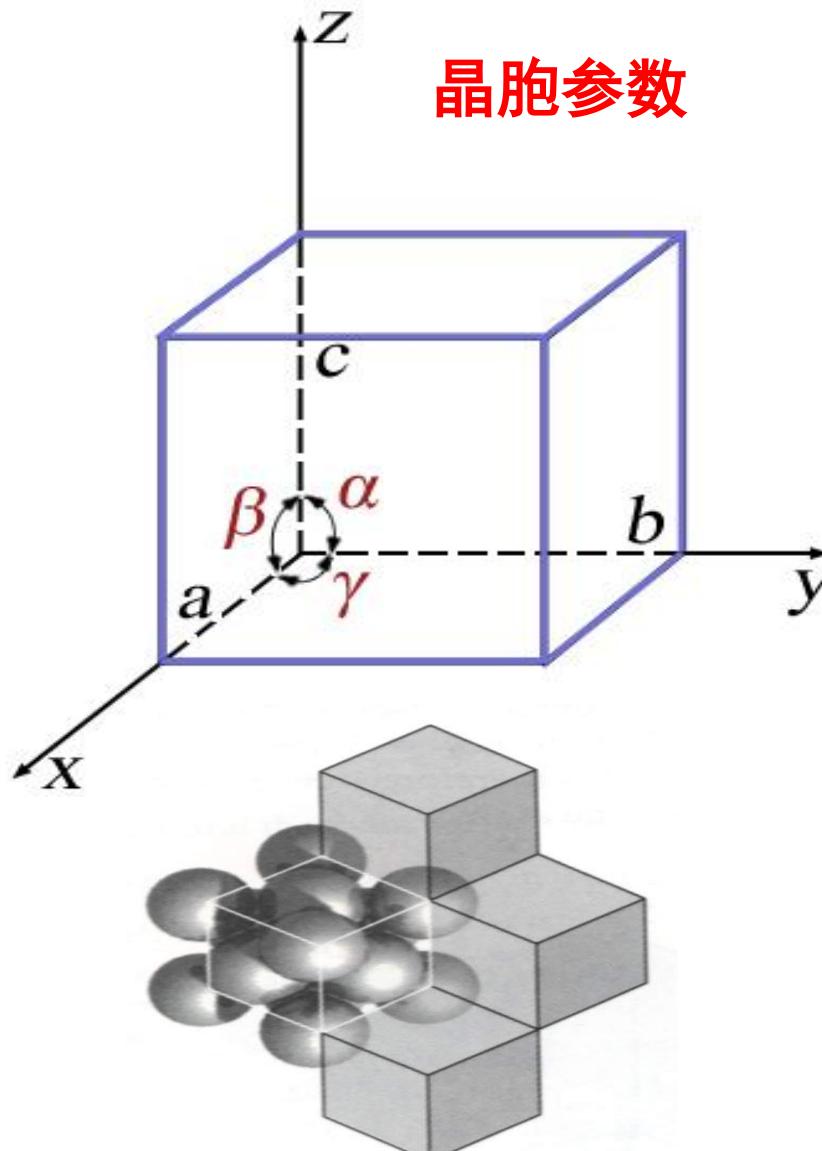


空间平移并无缝堆砌



晶格与晶胞(平行六面体)

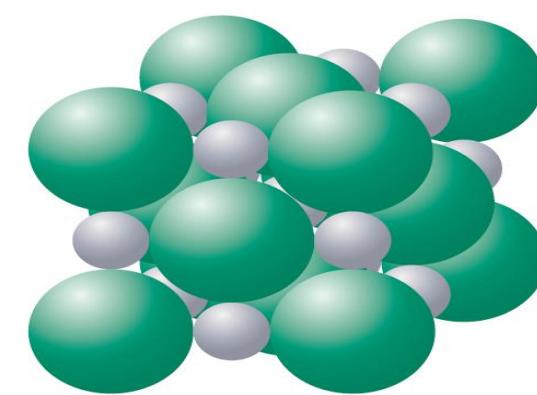
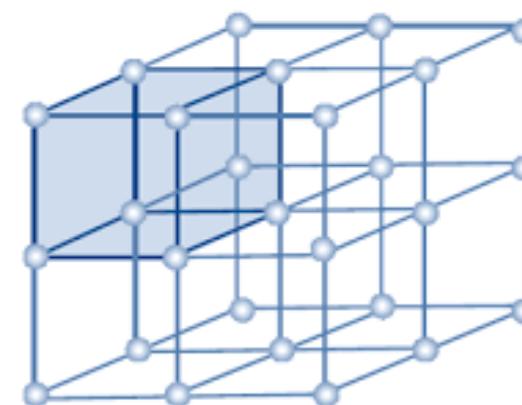




晶胞参数: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 。 a, b, c 为六面体边长, α, β, γ 分别是 bc, ca, ab 所组成的夹角。

晶胞在三维空间有规则地重复排列组成了晶体。晶胞是充分反映晶体对称性的基本结构单位。

晶胞参数确定了晶胞的大小与形状, 不同的晶体通常具有不同的晶胞, 即晶胞参数是可变的。



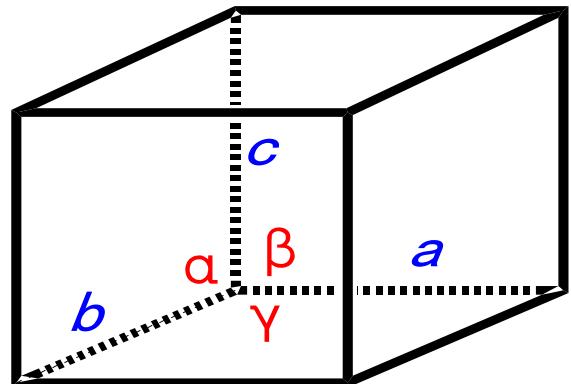
按晶胞参数的差异，将晶体分成七种晶系

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	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

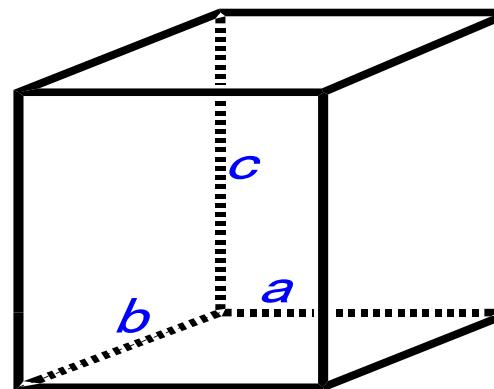




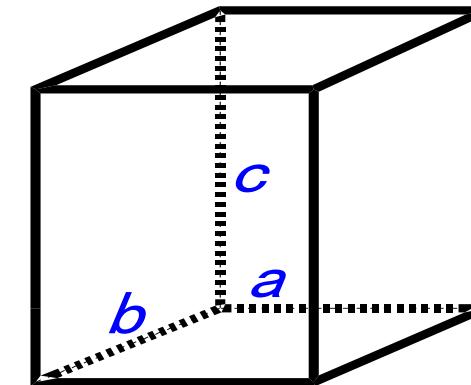
按带心型式分类，将七大晶系分为14种型式



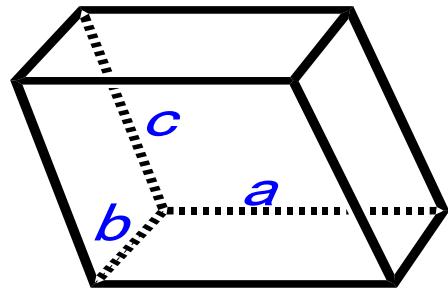
立方 Cubic
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



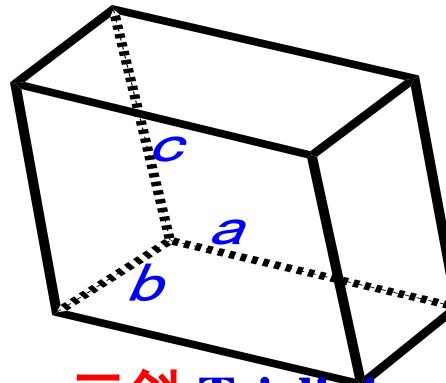
四方 Tetragonal
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



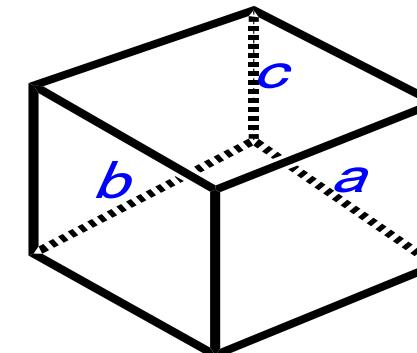
正交 Orthorhombic
 $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



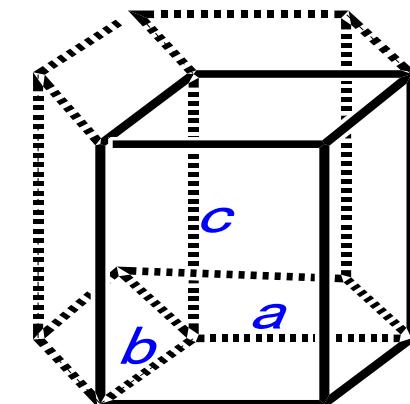
单斜 Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$



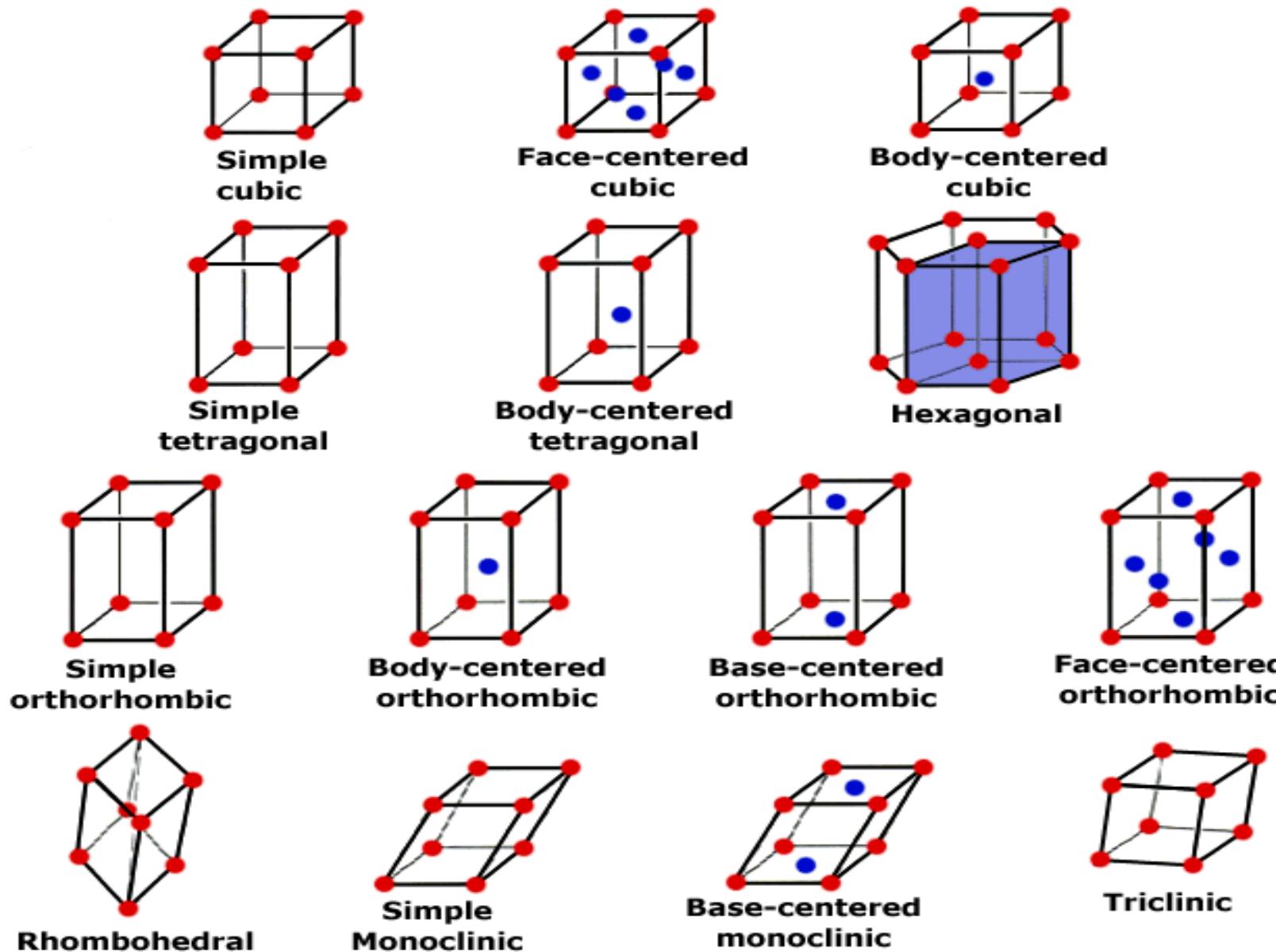
三斜 Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



三方 Trigonal
 $a=b=c,$
 $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



六方 Hexagonal
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ$
 $\gamma=120^\circ$



14种形式

按带心型式分类，将
七大晶系分为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。



§ 2 金属晶体与金属键

2.1 金属晶体的特点

2.2 等径球密堆积方式

2.3 金属电子海理论

2.4 金属能带理论



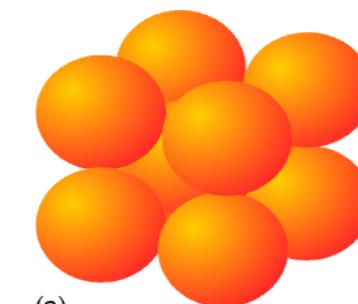
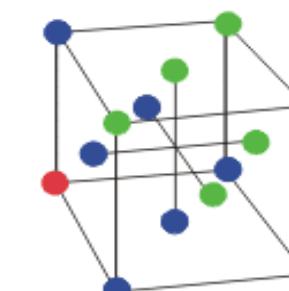
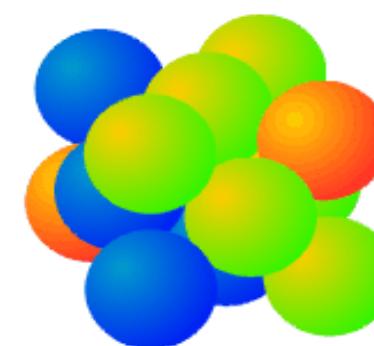
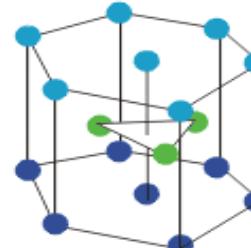
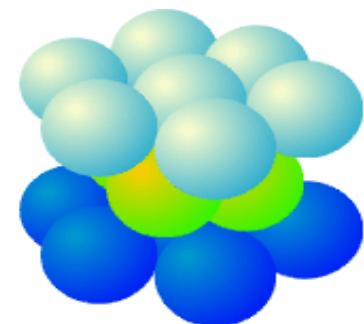
2.1 金属晶体的特点

金属锂: $\text{Li (g)} \rightarrow \text{Li (c)}$, $\Delta H = -161.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

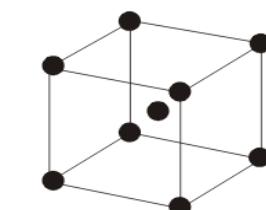
- 相变焓大, 说明不是范德华力, 存在金属键
- 晶体是体心立方晶体, 排除了是共价键的可能

金属晶体是金属原子或离子彼此靠金属键结合而成的。

金属键没有方向性, 金属晶体内原予以配位数高为特征。



(a)

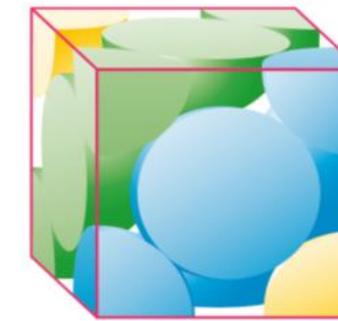
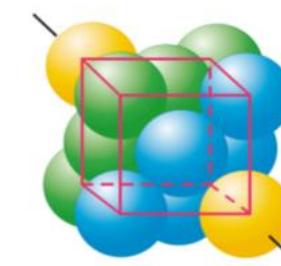
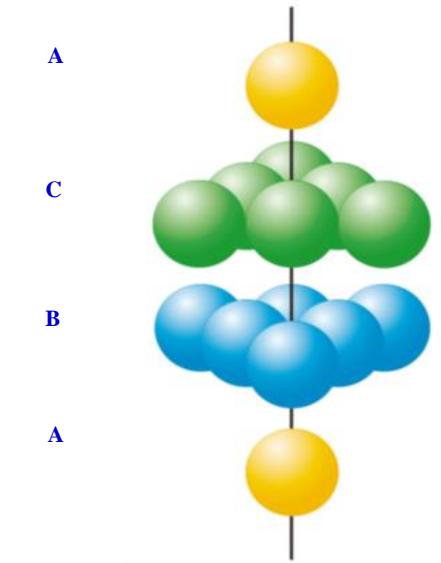


(b)

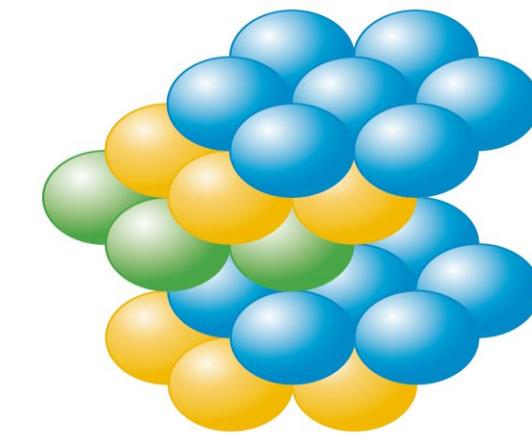
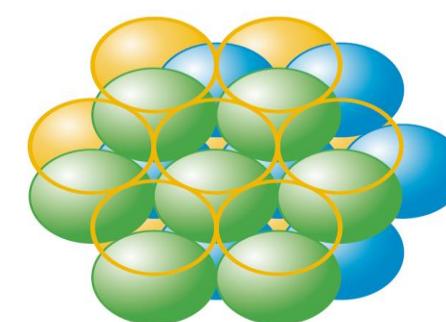
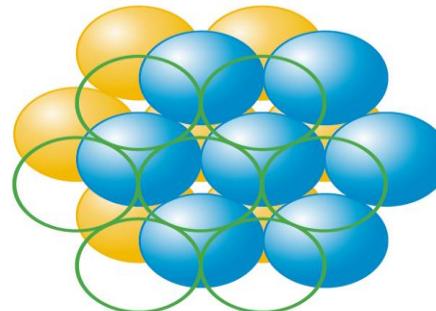
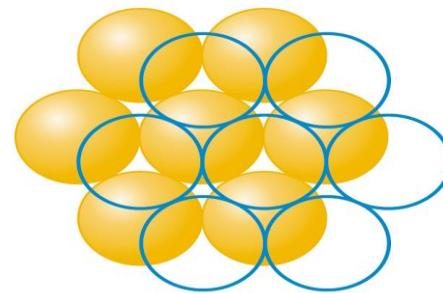


2.2 等径球密堆积方式

1. 面心立方密堆积 (ABCABC...)



Cu、Ag、Au.....

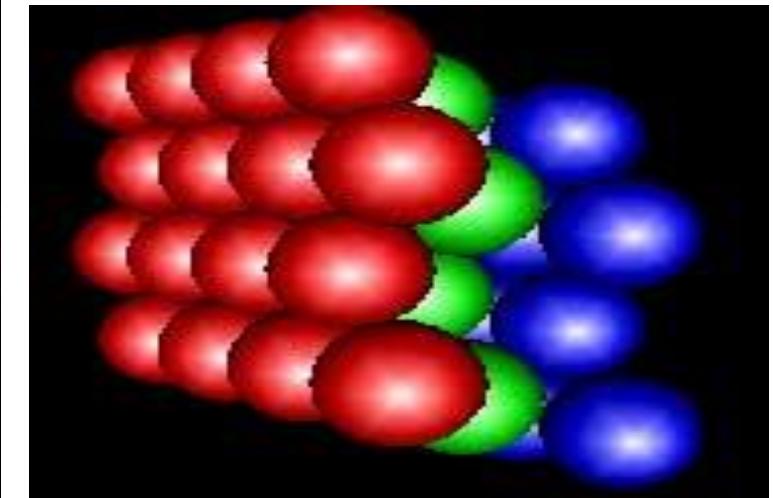
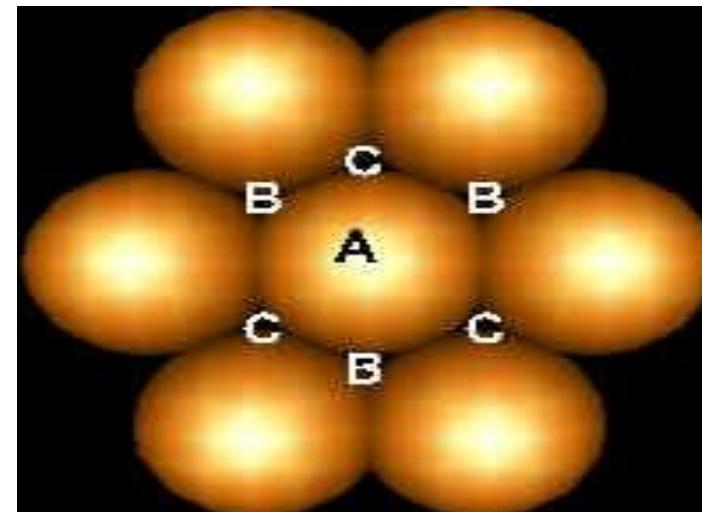


面心立方密堆积的配位数

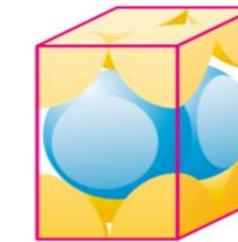
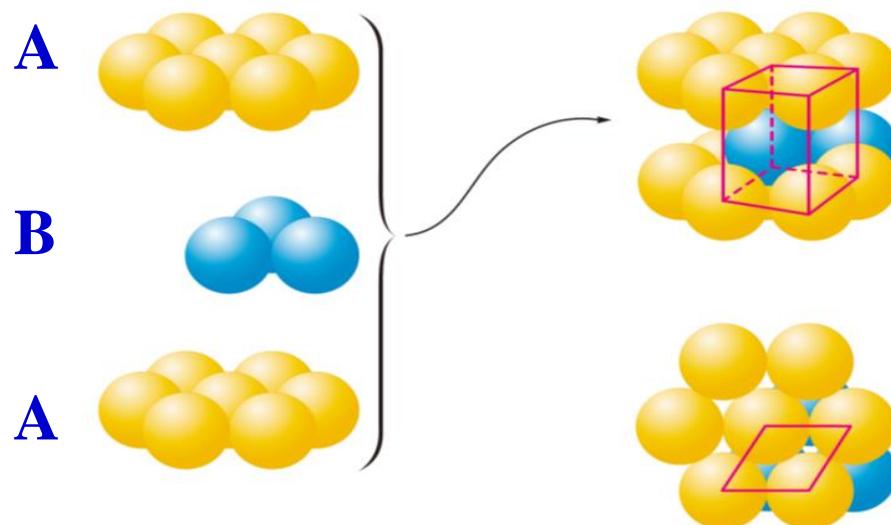
- 将密堆积层的相对位置按照ABCABC……方式作最密堆积，重复的周期为3层。
- 这种堆积可划出面心立方晶胞。

配位数：12

空间占有率为：74.05%

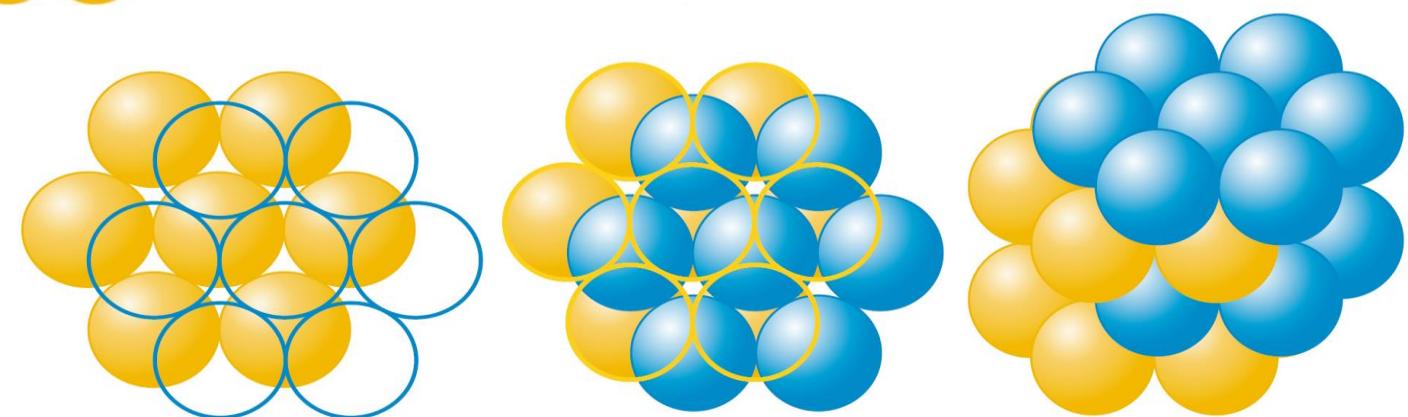


2. 六方密堆积(ABABAB.....)Hexagonal close packing (hcp)

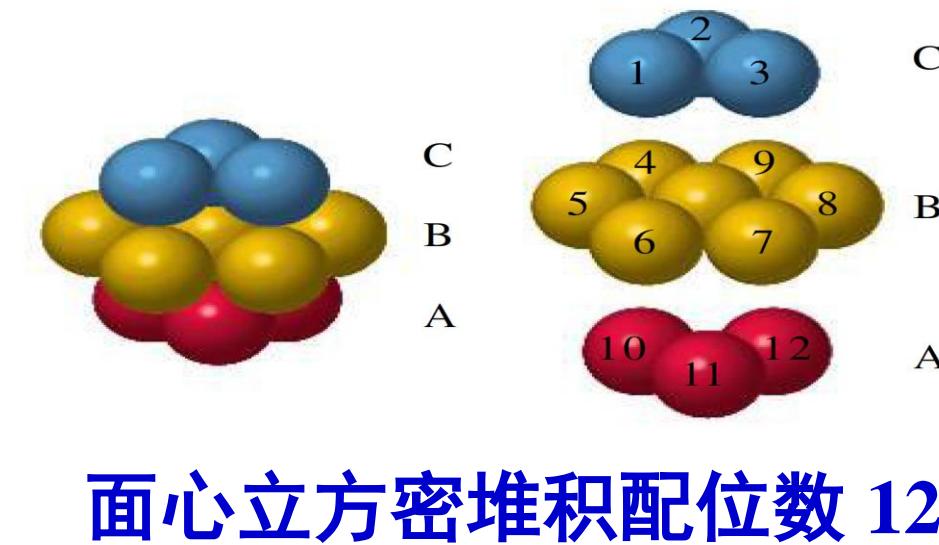
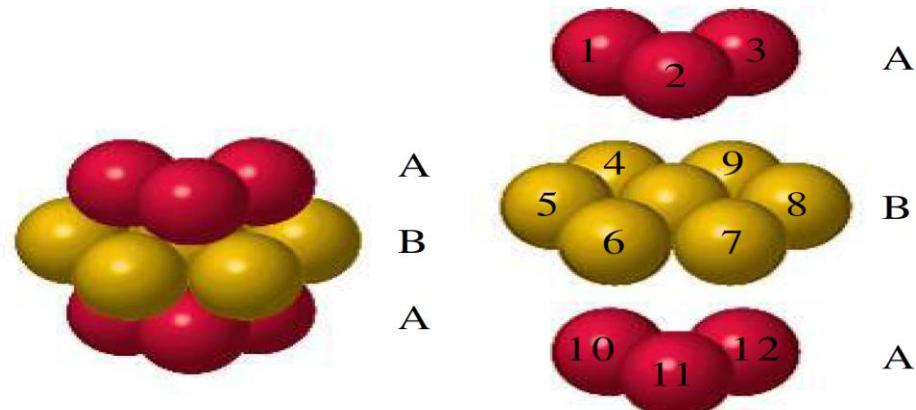


Mg、Ti、Co.....

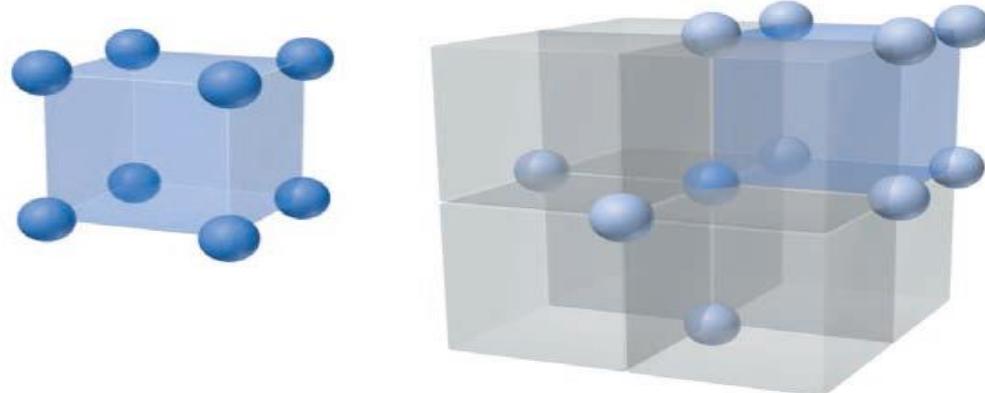
第三层与第一层对齐，产生
ABAB...方式。
配位数：12，
空间占有率：74.05%



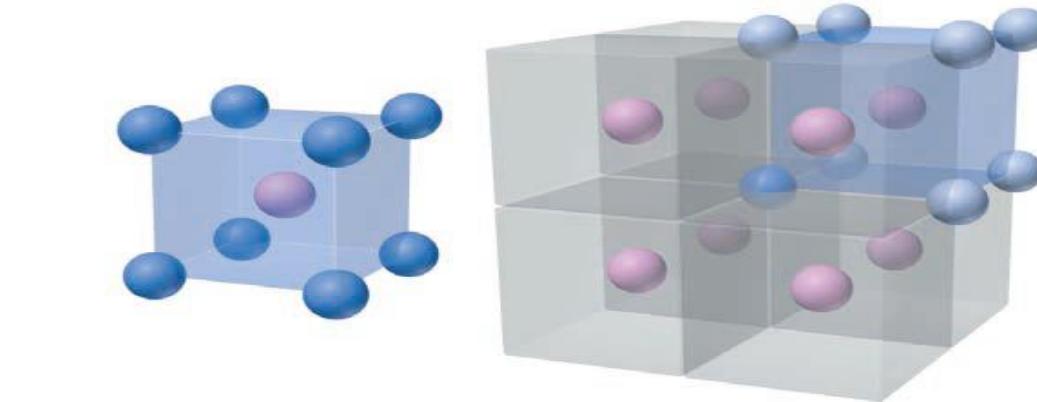
3. 堆积与配位数



六方密堆积配位数 12



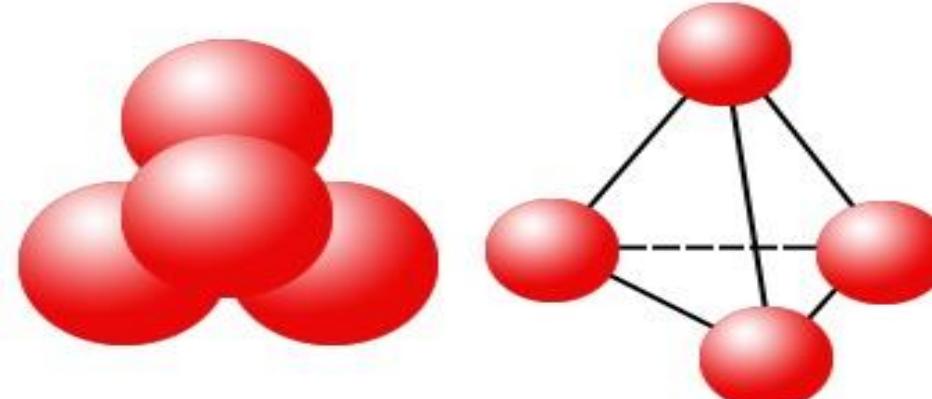
简单立方堆积配位数 6



4. 密堆积层间的两类空隙

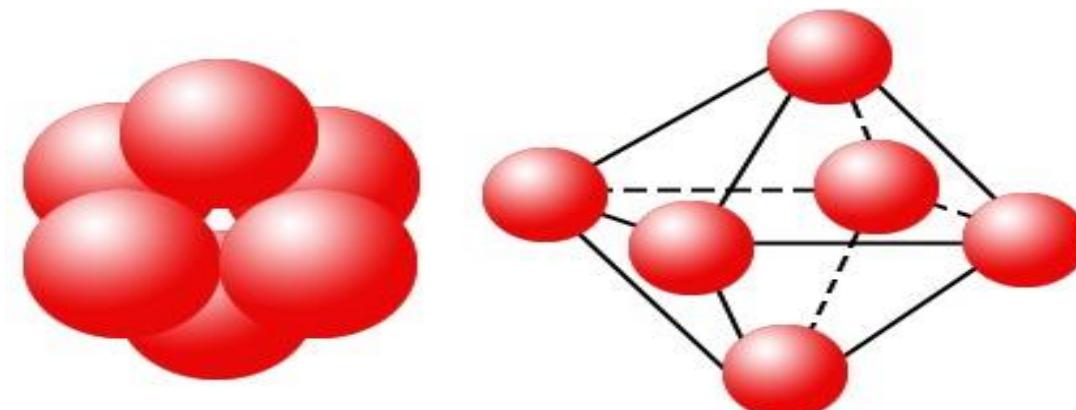
- **四面体空隙：**

一层的三个球与上或下层密堆积的球间的空隙。



- **八面体空隙：**

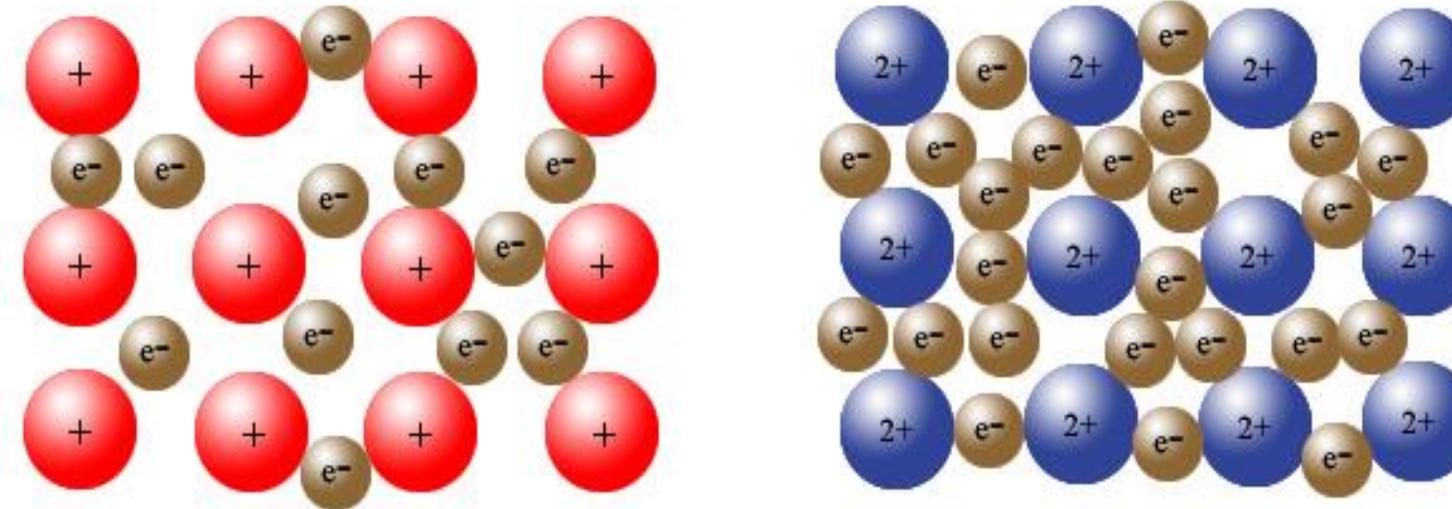
一层的三个球与错位排列的另一层三个球间的空隙。



堆积方式及性质小结

堆积方式	晶胞类型	空间利用率	配位数	实例
面心立方最密堆积(A1)	面心立方	74%	12	Cu、Ag、Au
六方最密堆积(A3)	六方	74%	12	Mg、Zn、Ti
体心立方密堆积(A2)	体心立方	68%	8(或14)	Na、K、Fe
金刚石型堆积(A4)	面心立方	34%	4	Sn
简单立方堆积	简单立方	52%	6	Po

2.3 金属电子海理论



金属键的形象说法：“失去电子的金属离子浸在自由电子的海洋中”。

金属离子通过吸引自由电子联系在一起，形成金属晶体，这就是金属键。

金属键无方向性、饱和性。金属键的强弱与自由电子的多少有关，也和离子半径、电子层结构等其它许多因素有关。



2.4 金属的能带理论 energy band theory

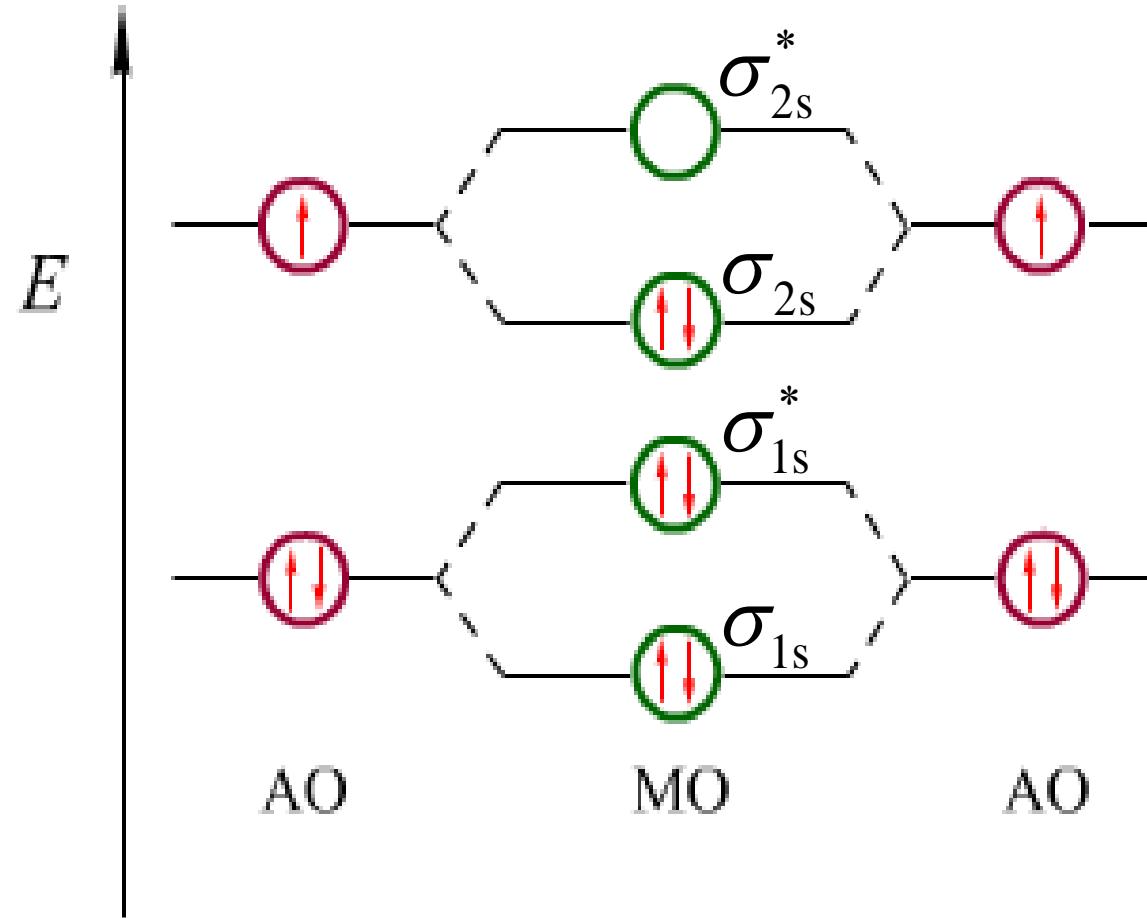
- 分子轨道理论将金属晶体看作一个大分子。
- 无数个金属原子形成无数条分子轨道，电子处在轨道内。

金属键的量子力学模型称为金属的能带理论，理论要点如下：

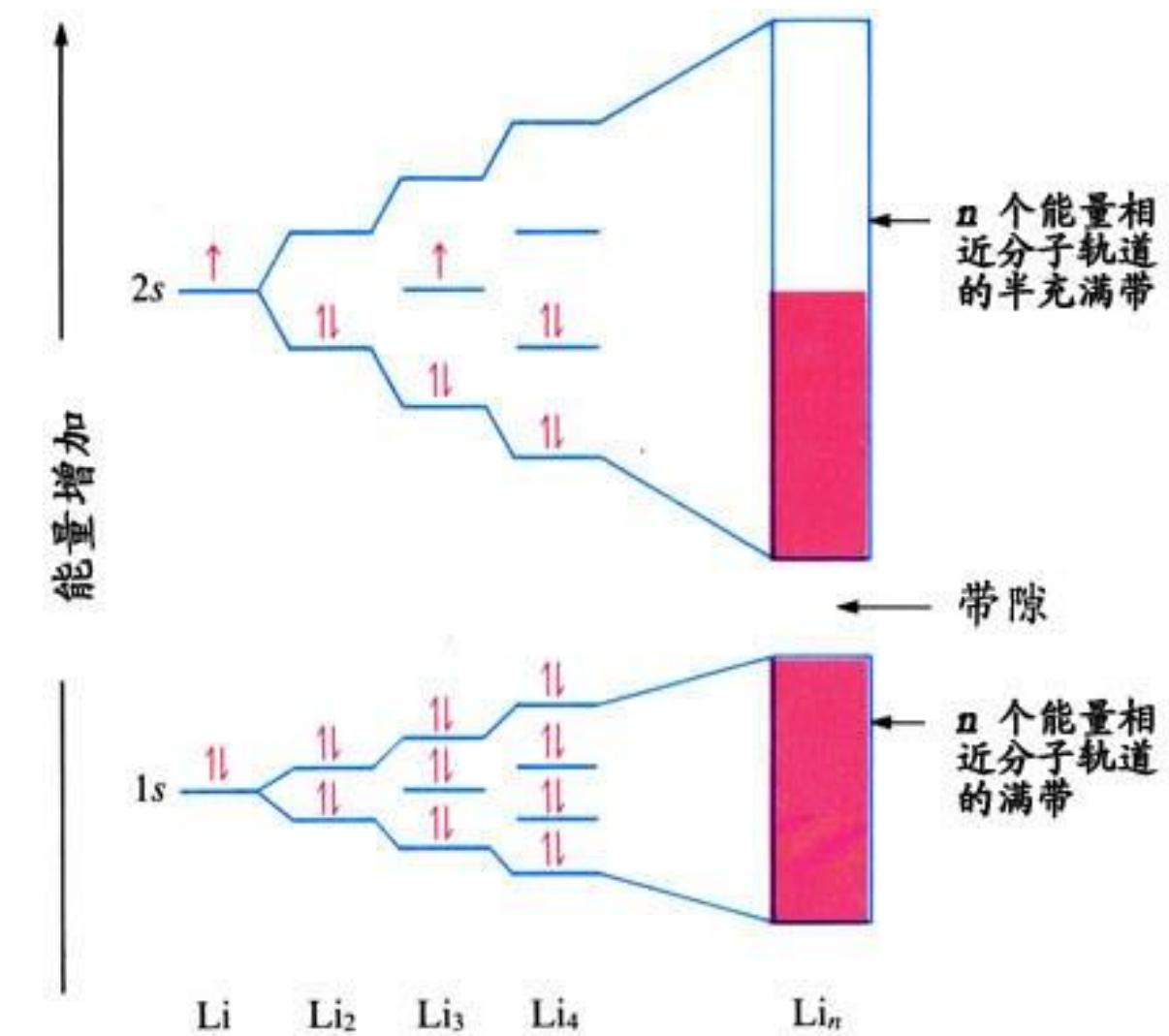
- (1) 成键时价电子必须是“离域”的，属于整个金属晶格的原子所共有；
- (2) 金属晶格中原子密集，能组成许多分子轨道，相邻的分子轨道间的能量差很小，以致形成“能带”；
- (3) “能带”也可以看成是紧密堆积的金属原子的电子能级发生的重叠；
- (4) 以原子轨道能级的不同，金属晶体中可有不同的能带，例如导带、价带、禁带等。



以金属锂为例



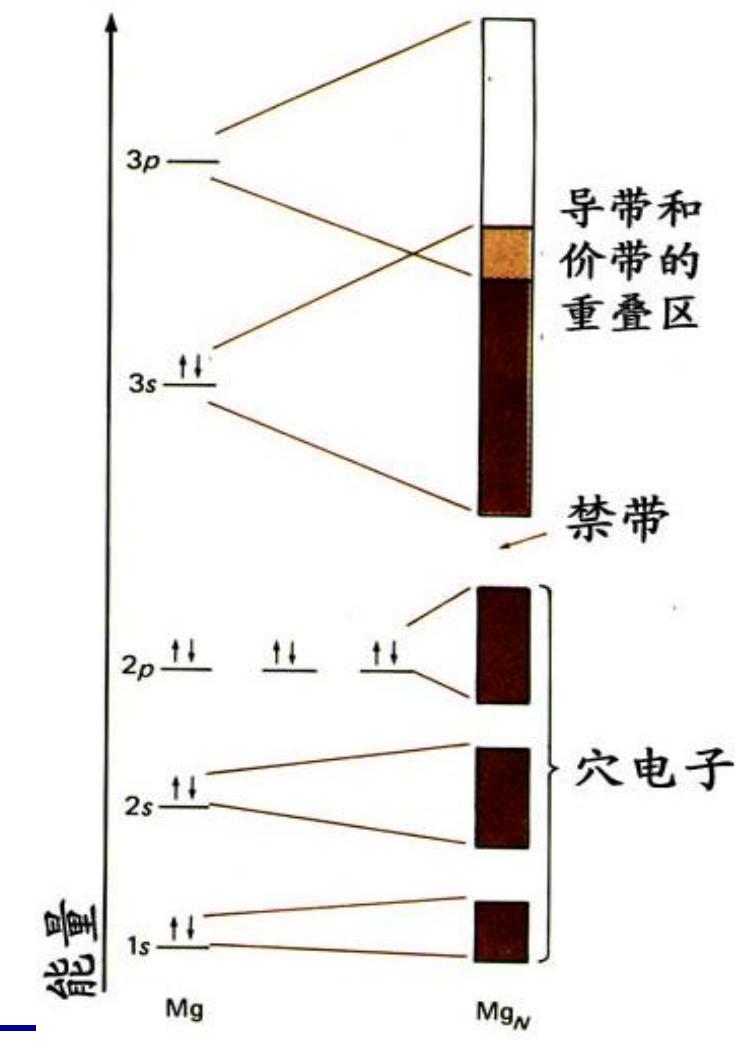
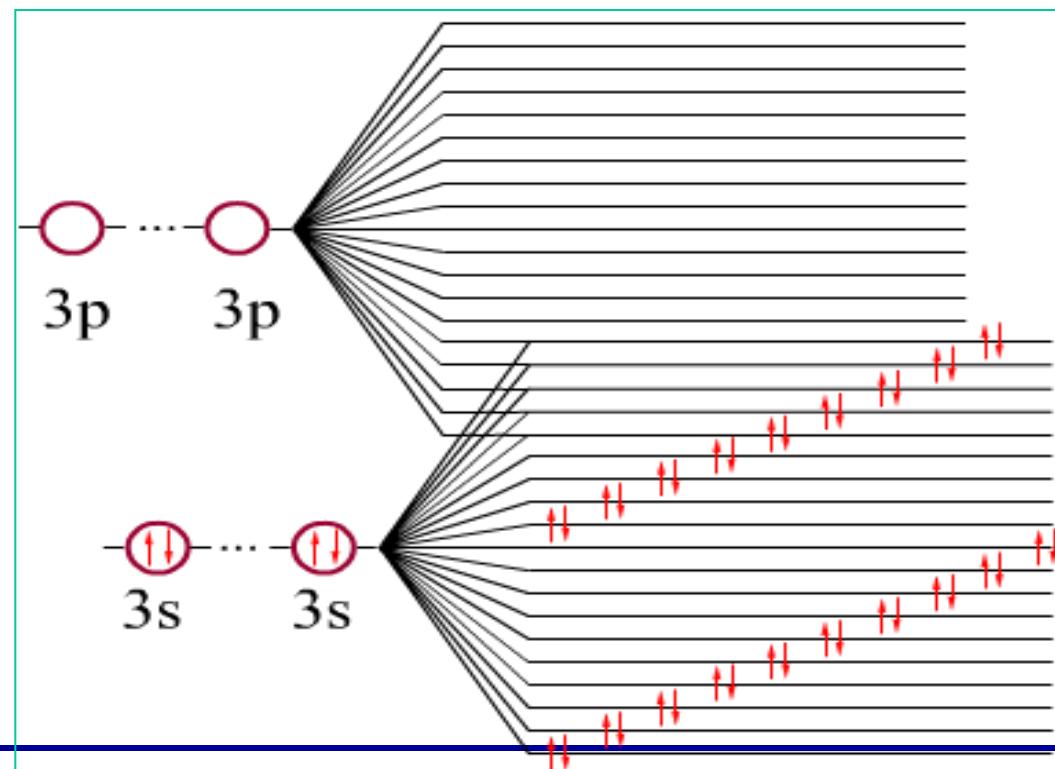
Li_2 分子轨道能级图



金属Li能带形成示意图

金属 Mg 由 s 轨道组合而成的导带已填满电子，但它仍是导体。为什么？

Mg 原子的 3p 空轨道形成一个空能带，该能带与 3s 能带发生部分重叠。这样，3s 能带上的电子就可向 3p 能带移动了。因而事实上金属镁的确能导电。



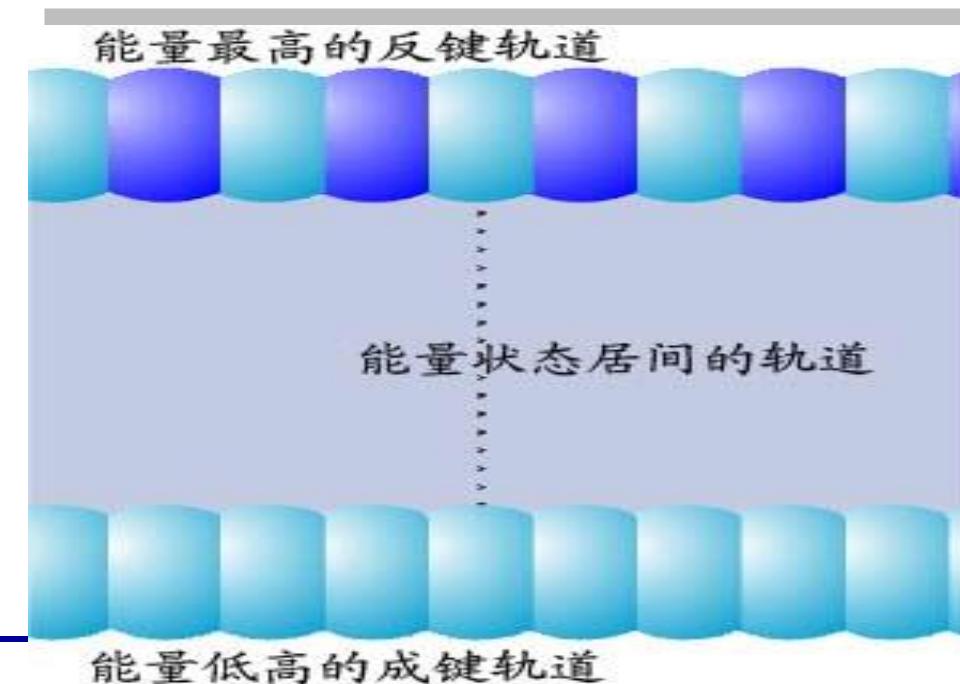
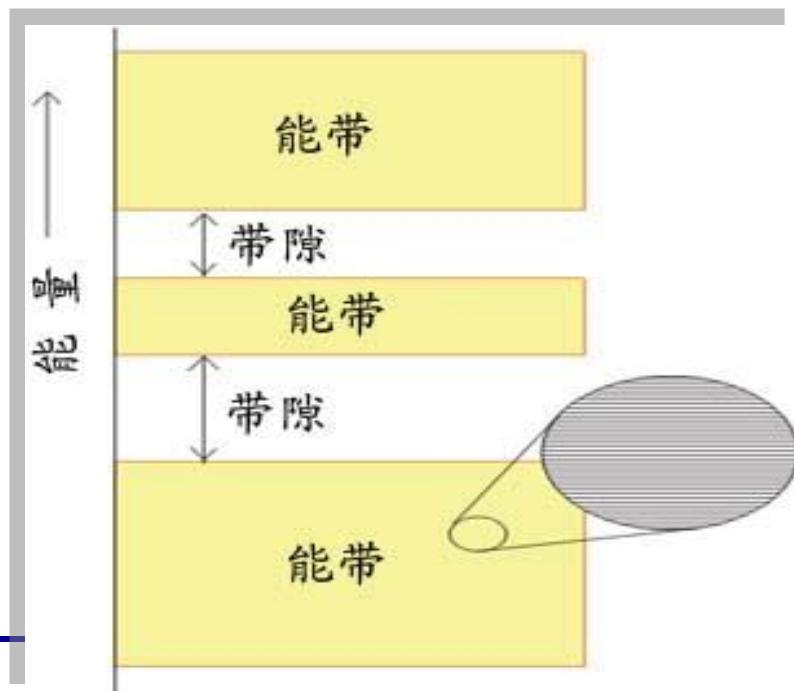
能带理论中的一些重要概念

能带(energy band): 一组连续状态的分子轨道

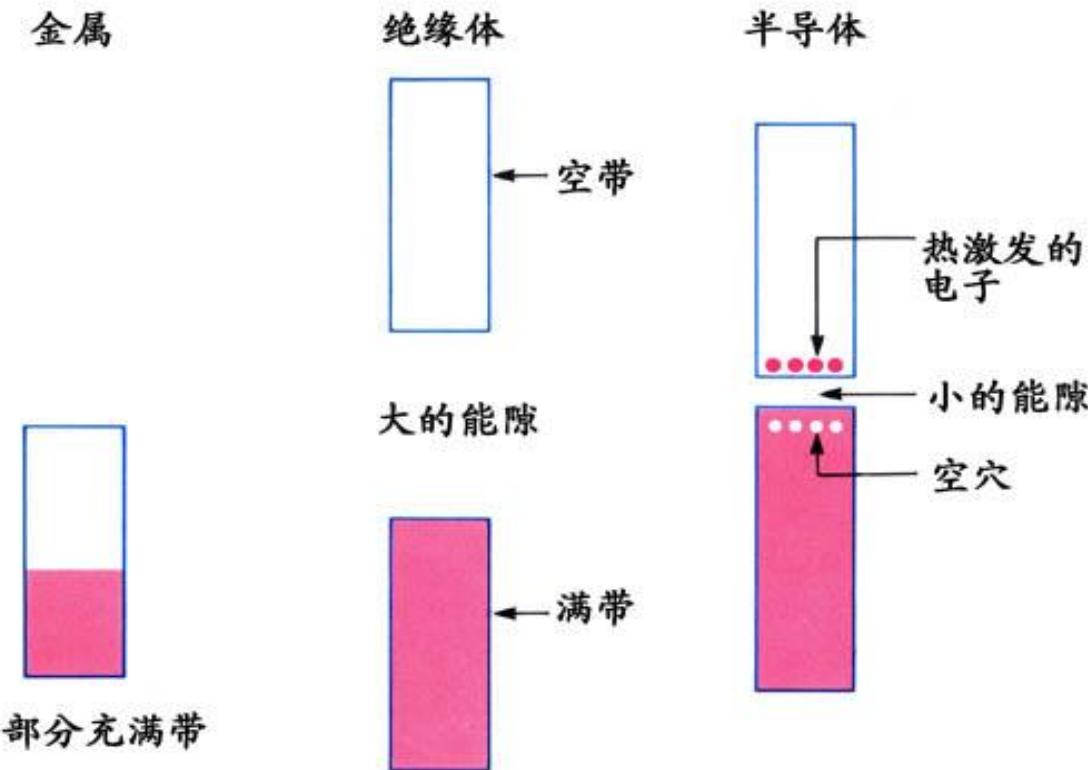
导带(conduction band): 电子在其中能自由运动的能带

价带(valence band): 金属中最高的全充满能带

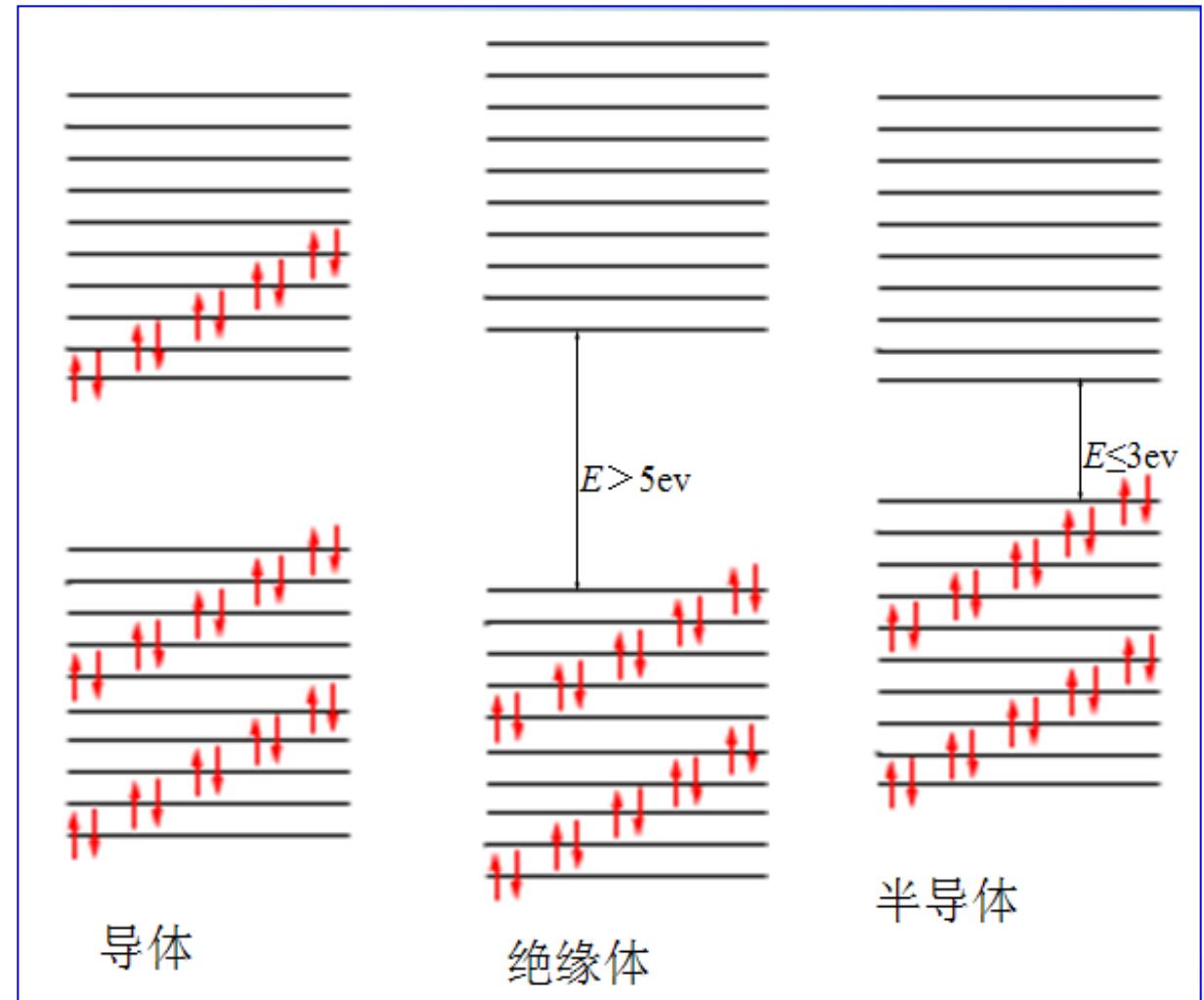
禁带(forbidden energy gap): 能带和能带之间的区域



固体根据能带理论的分类



- 金属的电导率随温度升高而下降
- 半导体的电导率随温度升高而上升



能带理论的应用

(a) 金属的导电性

导电的能带有两种情形,一种是有导带,另一种是满带和空带有部分重叠,如 Be,也有满带电子跃迁,进入空带中,形成导带,使金属晶体导电。

(b) 金属的光泽: 电子在能带中跃迁,能量变化的覆盖范围相当广泛,放出各种波长的光,故大多数金属呈银白色。

(C) 金属延展性: 受外力时,金属能带不受破坏。

(D) 金属的熔点和硬度: 一般说金属单电子多时,金属键强,熔点高,硬度大。

如 W 和 Re, m.p. 达 3500K, K 和 Na 单电子少,金属键弱,熔点低,硬度小。



§ 3 离子键与离子晶体

3.1 离子键及特点

3.2 离子堆积方式

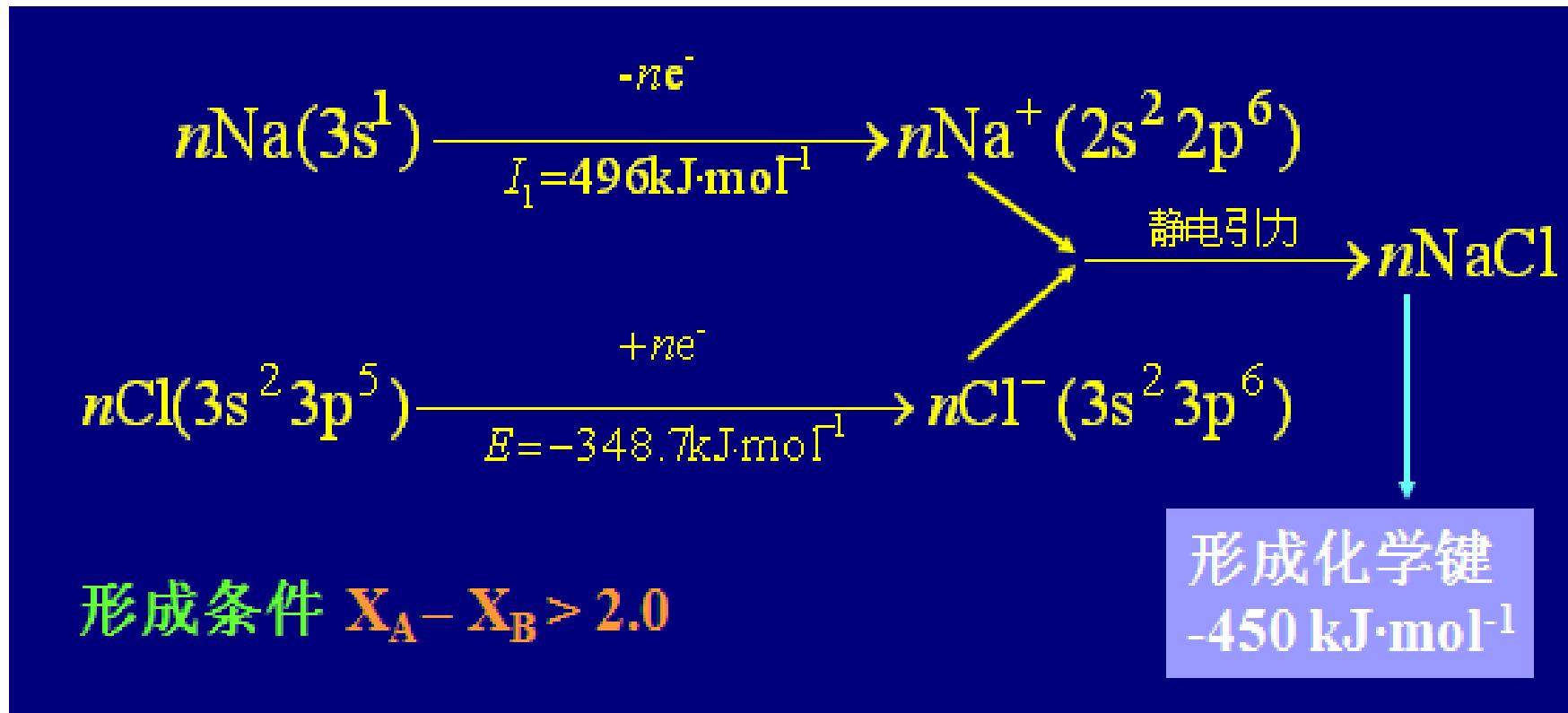
3.3 离子半径与配位数

3.3 晶格能



3.1 离子键的形成及的特点

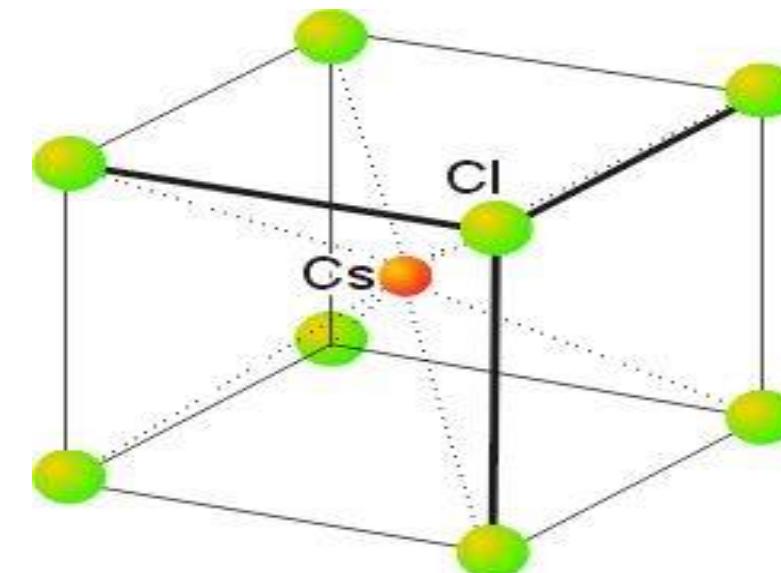
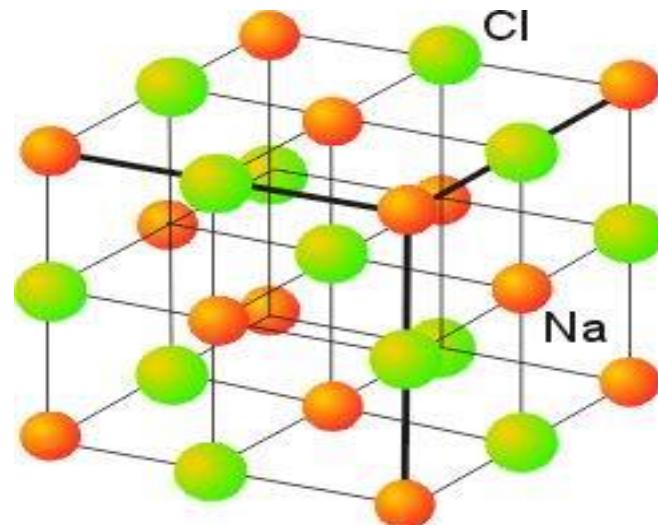
1. 离子键的形成



2. 离子键的特点

- 本质是静电引力（库仑引力）
- 没有方向性和饱和性（库仑引力的性质所决定）
- 键的极性与元素的电负性有关

$$f = \frac{q^+ \cdot q^-}{R^2}$$



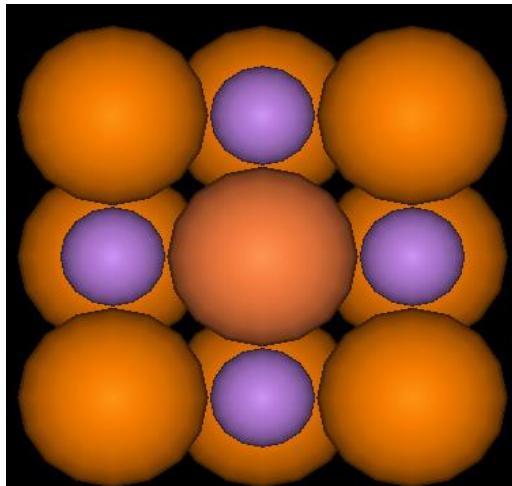
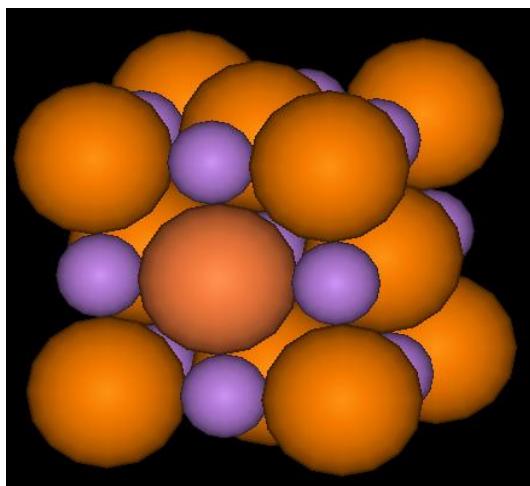
3.2 离子堆积方式

阴离子：大球，密堆积，形成空隙。

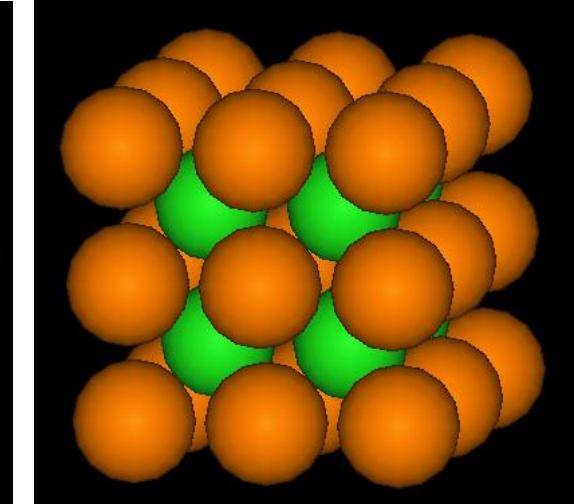
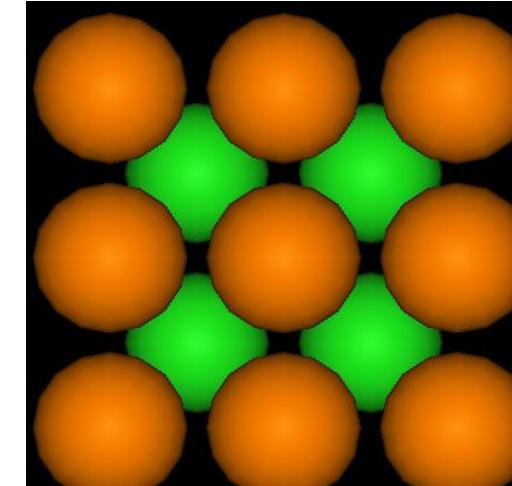
阳离子：小球，填充空隙。

- 阴阳离子相互接触稳定；
- 配位数大，稳定。

NaCl



CsCl





1. 三种典型的AB型离子晶体

NaCl型

晶格：面心立方

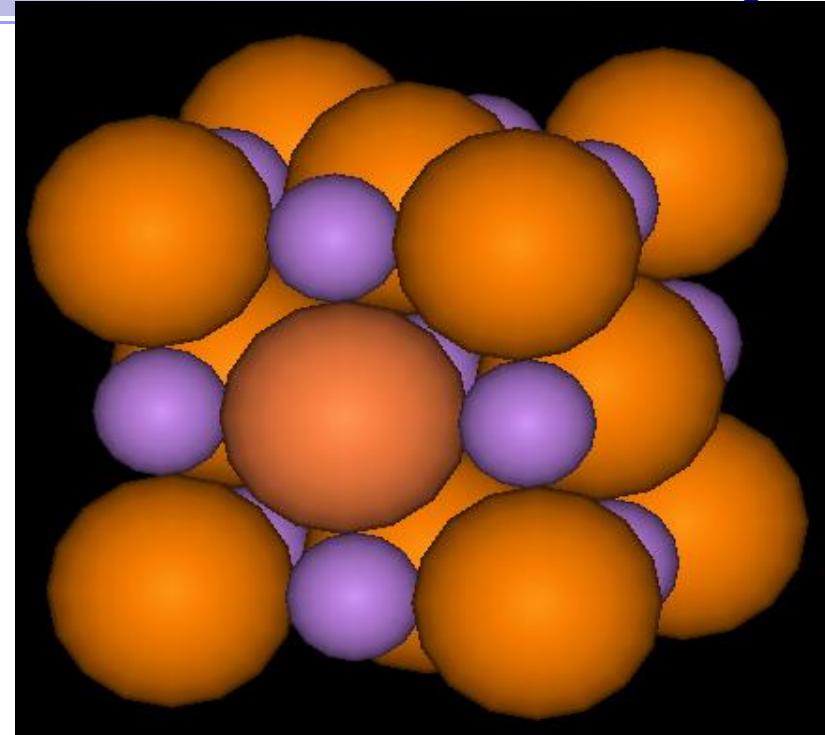
配位比：6:6

晶胞中离子的个数：

(紫球— Na^+ , 黄球— Cl^-)

$$\text{Na}^+: 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ 个}$$

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



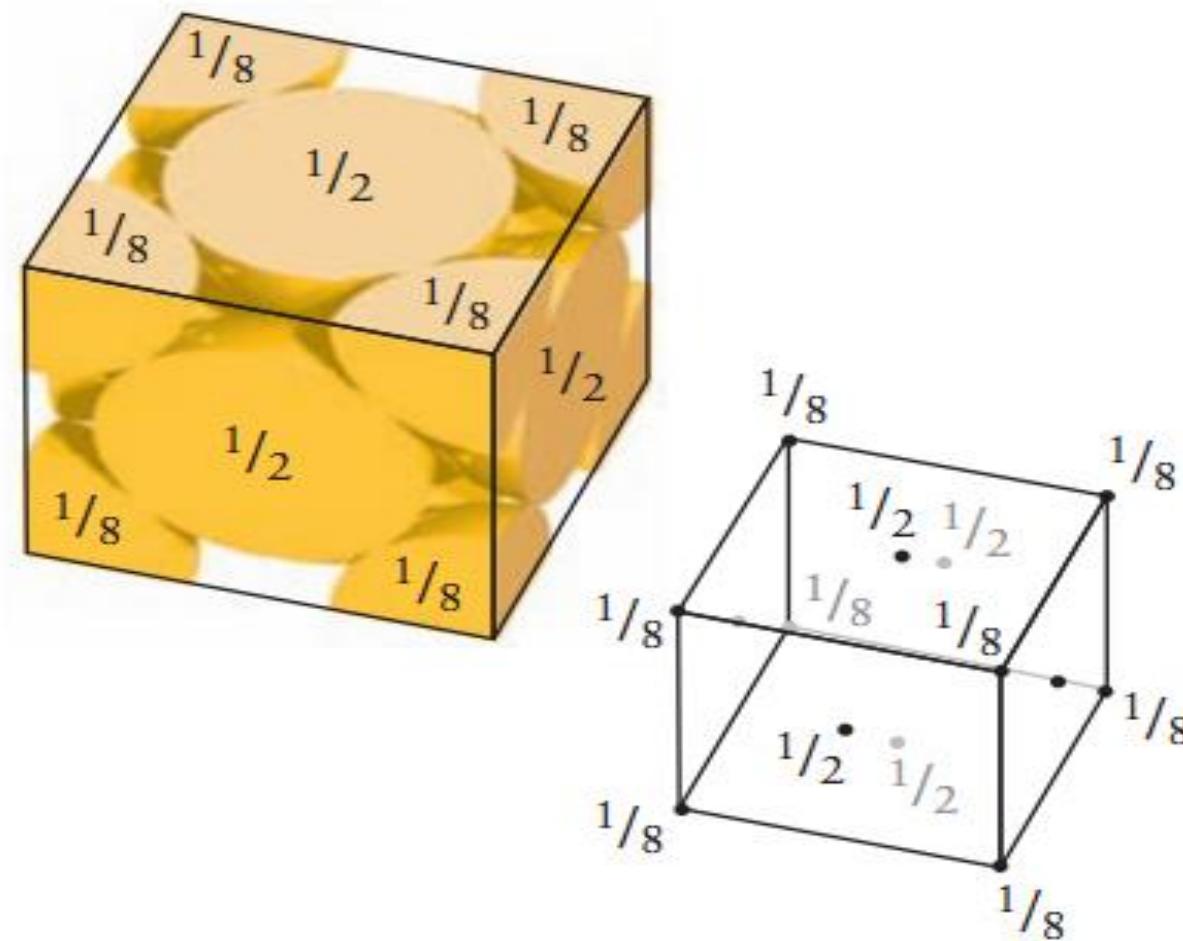
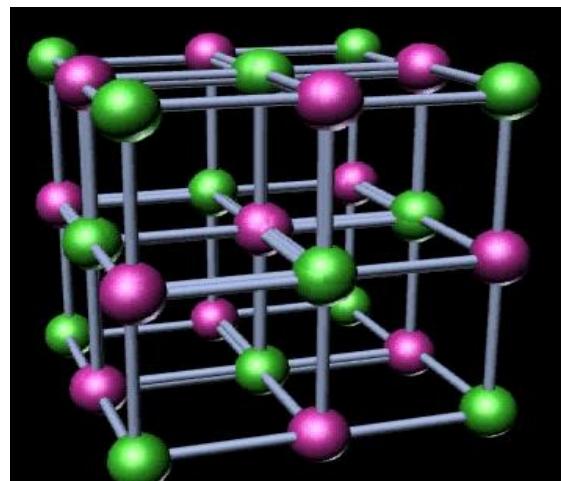
离子晶体中，配位数是指一个离子周围最近的异电性离子的数目。

在氯化钠晶体中，每个氯离子的周围都有6个钠离子，每个钠离子的周围也有6个氯离子。



面心立方晶胞中原子个数的计算

面心立方体的八个顶角和六个面的中心各有一个原子。





CsCl型

晶格：简单立方

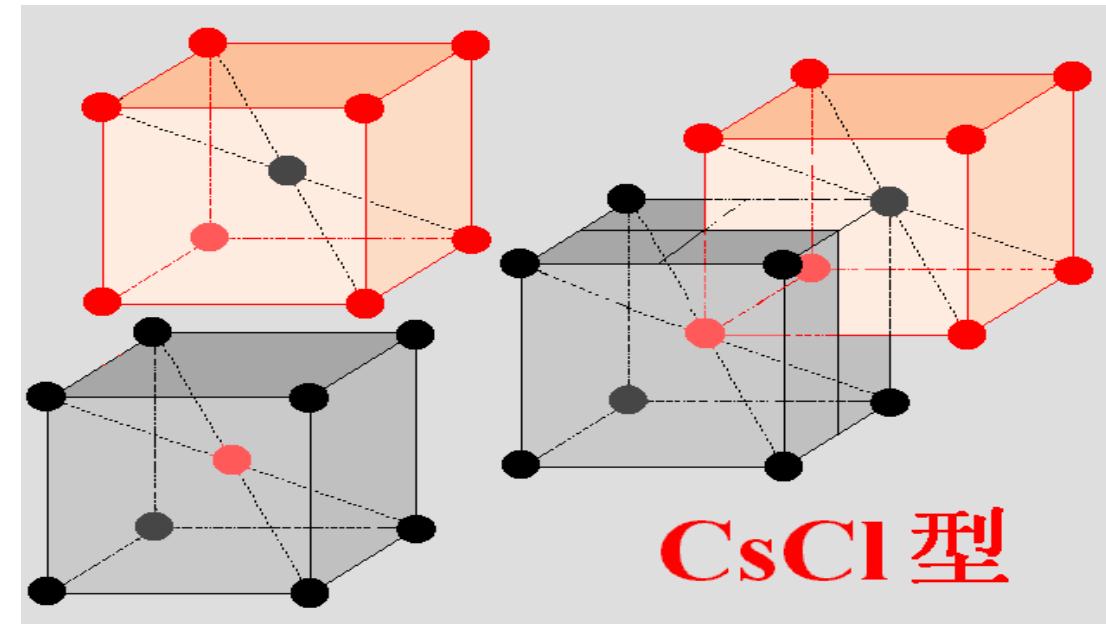
配位比： 8:8

(红球—Cs⁺ , 绿球—Cl⁻)

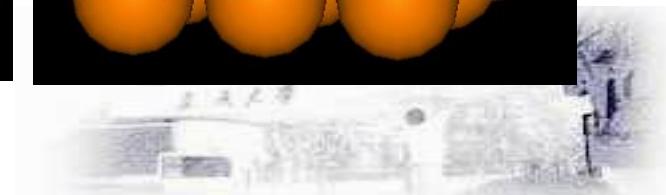
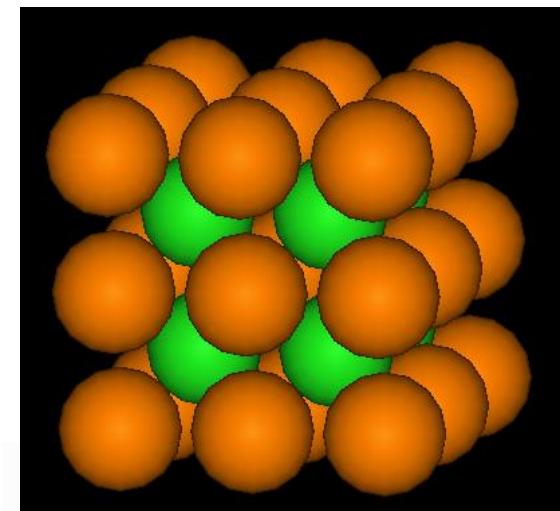
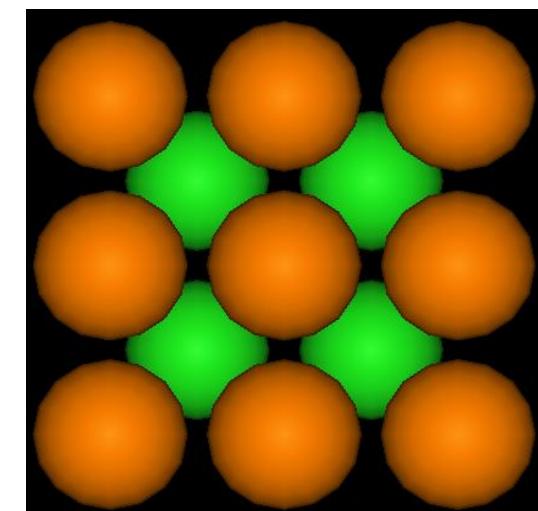
晶胞中离子的个数：

Cs⁺: 1个

Cl⁻: $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个



CsCl型



ZnS型(立方型)

晶格: 面心立方

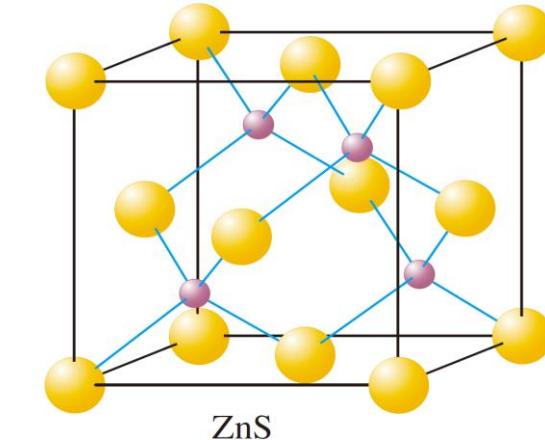
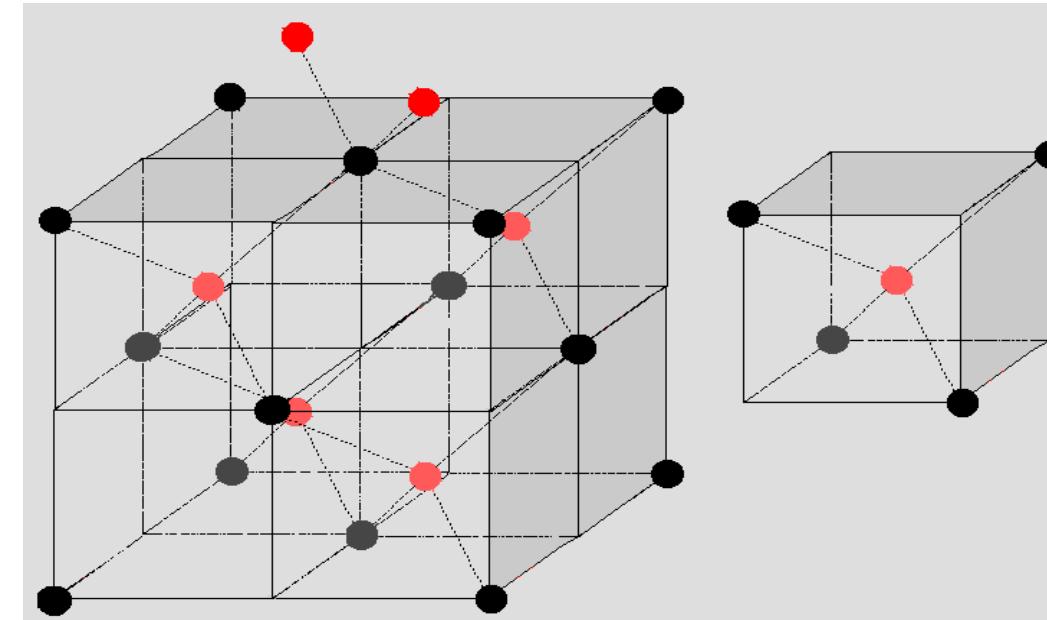
配位比: 4:4

(灰球-Zn²⁺, 黄球-S²⁻)

晶胞中离子的个数:

Zn²⁺: 4个

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



锌原子占据**立方体**的8个顶点和4个面心，
独立的Zn有4个。
硫原子占据八个小立方体中互不相邻的4个
小立方体中心，独立的S也有4个。

3.3 离子半径与配位数

NaCl晶体中一层横截面：

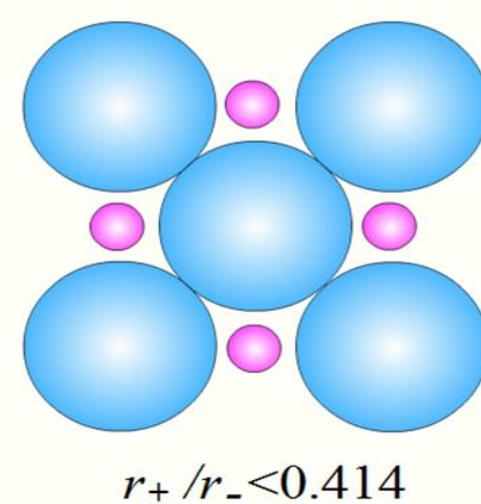
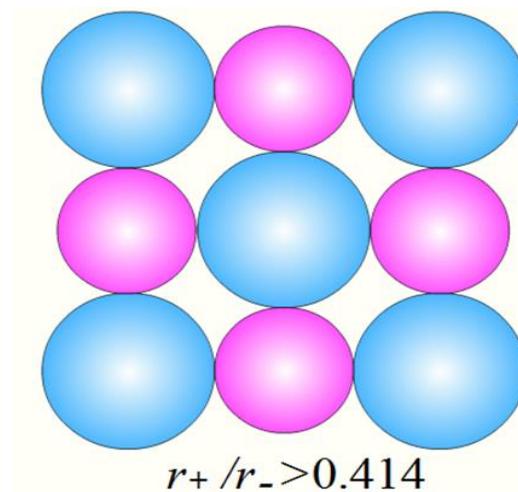
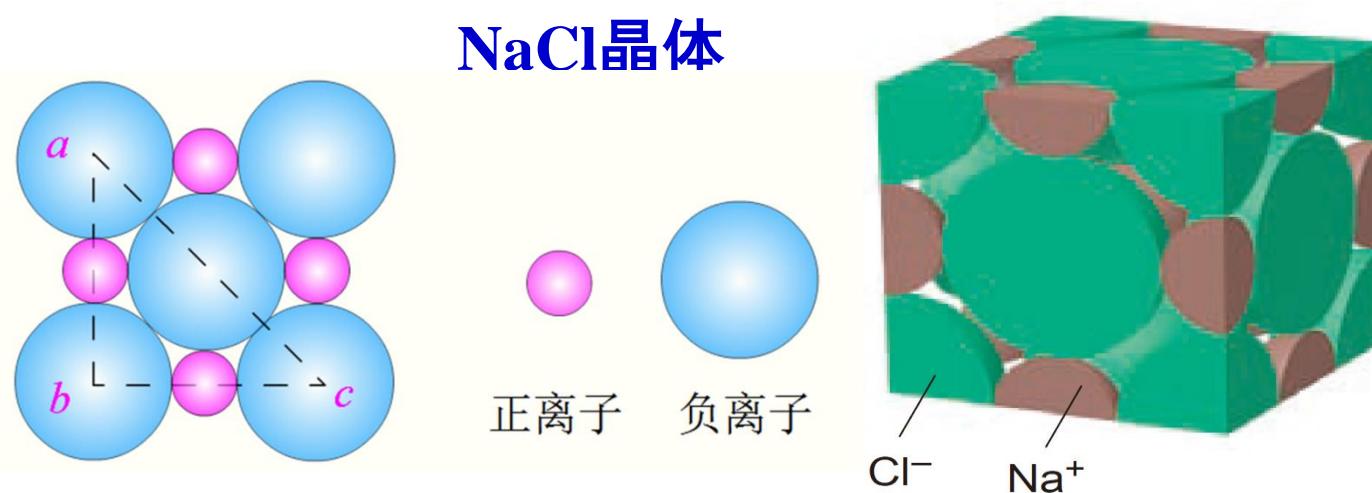
$$(4r_-)^2 = 2(2r_+ + 2r_-)^2$$

令 $r_- = 1$

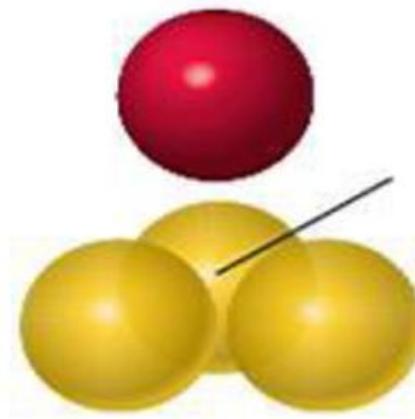
$$r_+ / r_- = 0.414$$

半径比规则

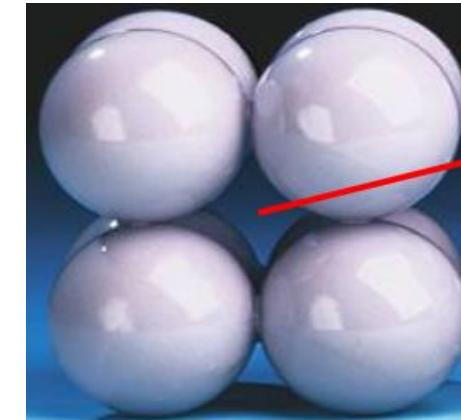
r_+ / r_-	配位数	构型
$0.225 \rightarrow 0.414$	4	ZnS 型
$0.414 \rightarrow 0.732$	6	NaCl 型
$0.732 \rightarrow 1.00$	8	CsCl 型



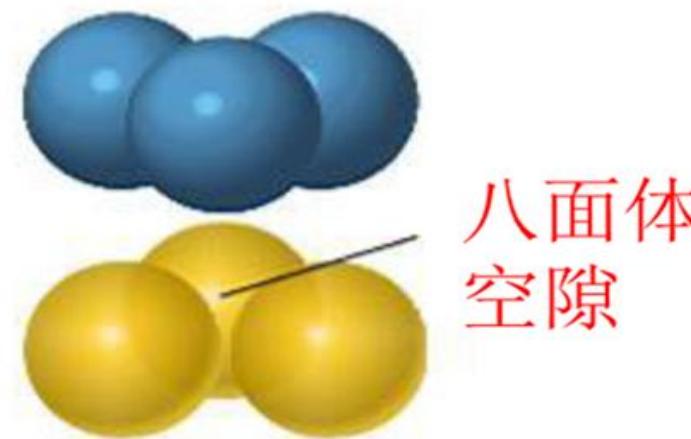
有例外：不同的温度和压力下，离子晶体可形成不同晶型



$$r_+ / r_- = 0.225$$



$$r_+ / r_- = 0.732$$

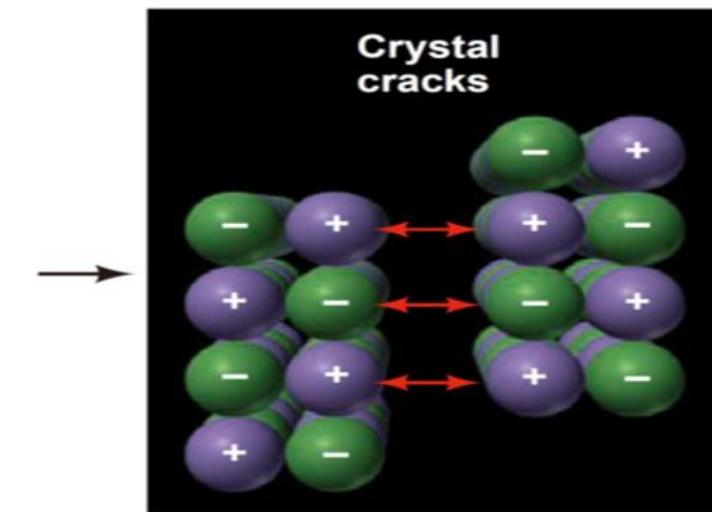
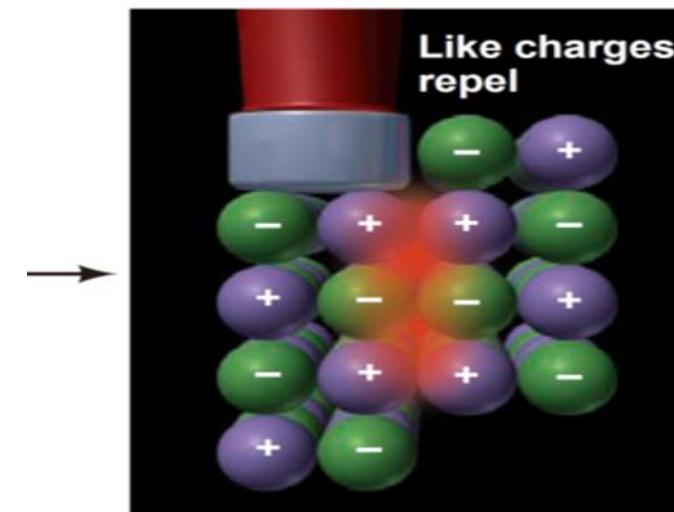
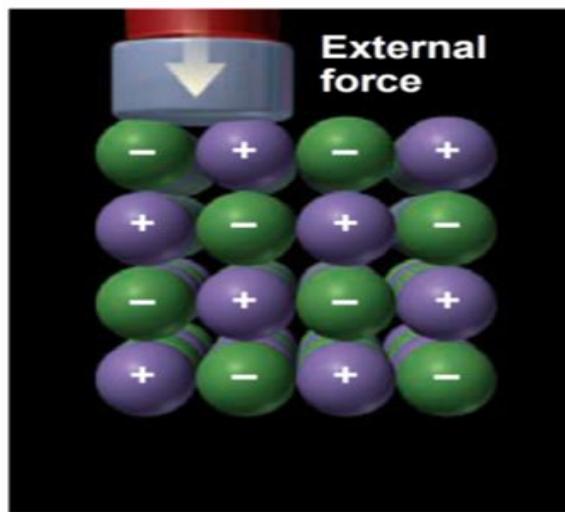


$$r_+ / r_- = 0.414$$





离子晶体较脆的原因



3.4 晶格能 (*lattice energy*)

◆ 定义 1mol 的离子晶体解离为自由气态离子时所吸收的能量，以符号 U 表示。



◆ 作用 度量离子键的强度。晶格类型相同时， U 与正、负离子电荷数成正比，与离子间距离 r_0 成反比。

化合物	离子电荷	r_0/pm	$\Delta U/\text{kJ mol}^{-1}$	$t \text{ (m. p.)}/^\circ\text{C}$
NaF	+1,-1	231	923	993
NaCl	+1,-1	282	786	801
NaBr	+1,-1	298	747	747
NaI	+1,-1	323	704	661
MgO	+2,-2	210	3 791	2 852
CaO	+2,-2	240	3 401	2 614
SrO	+2,-2	257	3 223	2 430
BaO	+2,-2	256	3 054	1 918





影响晶格能的因素：

① 离子的电荷(晶体类型相同时)

$Z \uparrow, U \uparrow$ 例: $U(\text{NaCl}, 786 \text{ kJ mol}^{-1}) < U(\text{MgO}, 3791 \text{ kJ mol}^{-1})$

② 离子的半径(晶体类型相同时)

$R \uparrow, U \downarrow$ 例: $U(\text{MgO}, 3791 \text{ kJ mol}^{-1}) > U(\text{CaO}, 3401 \text{ kJ mol}^{-1})$

③ 晶体的结构类型

金属离子的电离能和非金属离子的电子亲和能对晶格能都有影响。

屏蔽作用越大，有效核电荷数越少，电离能越低，晶格能越小。

④ 离子电子层结构类型

加入电子后电子亲和能比电子成对（或互斥）能越大，放热越多，晶格能越小。

晶格能对离子晶体物理性质的影响：

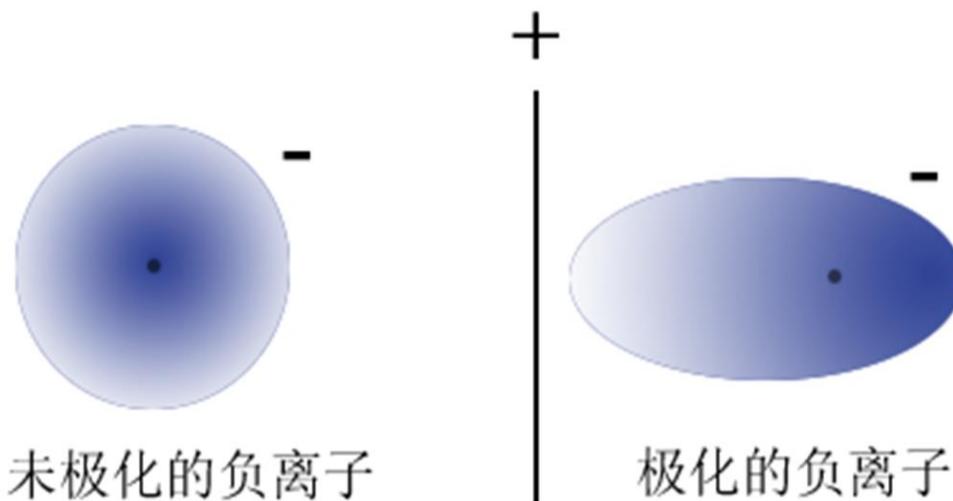
NaCl型 离子晶体	Z_1	Z_2	r_+ /pm	r_- /pm	U /kJ • mol ⁻¹	熔点 /°C	硬度
NaF	1	1	95	136	920	992	3.2
NaCl	1	1	95	181	770	801	2.5
NaBr	1	1	95	195	733	747	<2.5
NaI	1	1	95	216	683	662	<2.5
MgO	2	2	65	140	4147	2800	5.5
CaO	2	2	99	140	3557	2576	4.5
SrO	2	2	113	140	3360	2430	3.5
BaO	2	2	135	140	3091	1923	3.3

离子电荷数大，离子半径小的离子晶体晶格能大，相应表现为熔点高、硬度大。



3.5 离子极化与离子晶体

离子极化和变形



在离子化合物中，正负离子的电子云分布在对方离子的电场作用下，发生变形的现象。

离子的极化率(α)：描述离子本身的**变形性**

离子的极化力(f)：描述离子对其他离子变形的影响能力



离子的电子构型 (*electronic configuration*)

- ◆ 稀有气体结构(8电子和2电子结构)
- ◆ 拟稀有气体结构(18电子结构)
- ◆ 含惰性电子对的结构(18+2电子结构)
- ◆ 不规则结构(9~17电子结构)



1. 极化力和变形性

●极化力的强弱：决定于离子的半径、电荷和电子构型。

- 离子电荷愈高、半径愈小，极化作用愈强。
- 正离子的电子层结构对极化作用也有影响。

●变形性的大小：离子的半径愈大，变形性愈大。变形性也与电子构型有关，外层具有9~17个电子的离子变形性比稀有气体构型的要大得多。

●附加极化作用：负离子被极化后，在一定程度上增强了负离子对正离子的极化作用，结果正离子变形被极化，正离子被极化后，又增加了它对负离子的极化作用。这种加强的极化作用称为附加极化。



(1) 离子变形性(α) 的一般规律

- ① 离子半径 r : r 愈大, α 愈大。 α 排序: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$;
 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$
- ② 负离子极化率大于正离子的极化率。
- ③ 离子电荷: 正离子电荷少的极化率大。如: $\alpha(\text{Na}^+) > \alpha(\text{Mg}^{2+})$
- ④ 离子电荷: 负离子电荷多的极化率大。如: $\alpha(\text{S}^{2-}) > \alpha(\text{Cl}^-)$
- ⑤ 离子的电子层构型: $(18+2)\text{e}^-$, $18\text{e}^- > 9-17\text{e}^- > 8\text{e}^-$,
如: $\alpha(\text{Cd}^{2+}) > \alpha(\text{Ca}^{2+})$; $\alpha(\text{Cu}^+) > \alpha(\text{Na}^+)$



(2) 离子极化力(f)的一般规律

①离子半径 r : r 小者, 极化力大。

②离子电荷: 电荷多者, 极化力大。

③离子的外层电子构型: $(18+2)e^- > 18e^- > 9-17e^- > 8e^-$

注意:

当正负离子混合在一起时, 着重考虑正离子的极化力, 负离子的极化率, 但是 $18e^-$ 构型的正离子(Ag^+ , Cd^{2+} 等)也要考虑其变形性。



2. 离子极化对化合物性质的影响

① 键型过渡(离子键向共价键过渡)

如: AgF AgCl AgBr AgI

离子键 → 共价键



未极化 弱极化 强极化

核间距缩短

r/pm	$\text{Ag}^+ \text{ I}^-$
126+216 (= 342)	
299	



② 晶型改变

	AgCl	AgBr	AgI
r_+/r_-	0.695	0.63	0.58
理论上晶型	NaCl	NaCl	NaCl
实际上晶型	NaCl	NaCl	ZnS
配位数	6	6	4

在BeCl₂中，Be²⁺半径小，又是2电子构型，因此Be²⁺有很大的极化力，使Cl⁻发生显著的变形，Be²⁺和Cl⁻之间的化学键键有较显著的共价性。

BeCl₂具有较低的熔和沸点(410°C)。





③ 性质改变(溶解度、熔沸点、颜色)

溶解度 $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

NaCl 易溶于水, CuCl 难溶于水。

AgF AgCl AgBr AgI

颜色 白色 白色 淡黄色 黄色

BeCl_2 MgCl_2 CaCl_2 SrCl_2 BaCl_2

熔点/°C 405 714 782 876 962



思考题： 1. 解释碱土金属氯化物的熔点变化规律：

	BeCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
熔点/°C	405	714	782	876	962

2. 为什么Na₂S易溶于水， ZnS难溶于水？



§ 4 分子晶体、原子晶体与混合晶体

4.1 分子晶体

4.2 原子晶体

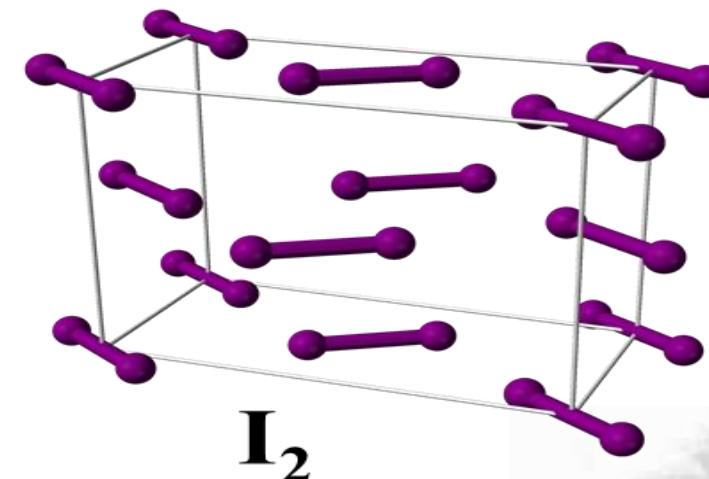
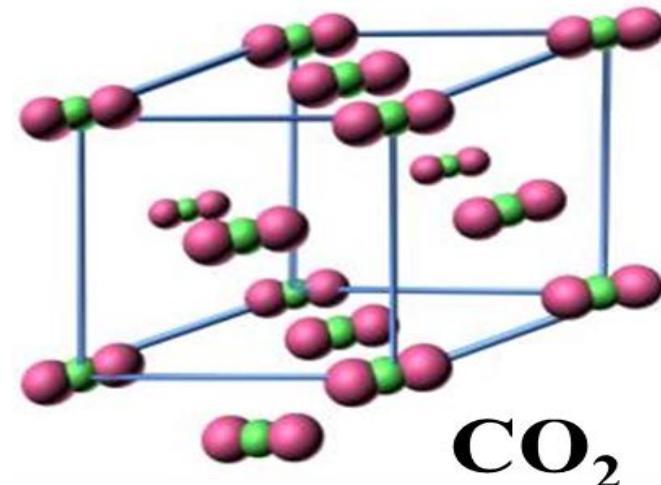
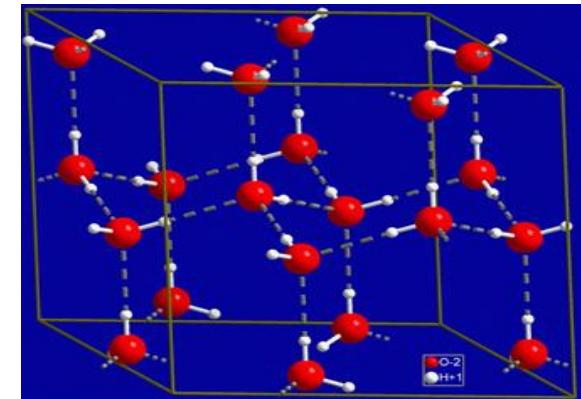
4.3 混合型晶体



4.1 分子晶体

1. 分子晶体的结构

- 分子晶体晶格中的微粒是分子。
- 分子间以分子间作用力或氢键结合。
- 球形或近似球形的分子采用密堆积的方式形成晶体。



2. 分子晶体的特征



雪花



碘晶体



- 较低的熔沸点、易升华
- 硬度小
- 一般都是绝缘体、熔融也不导电

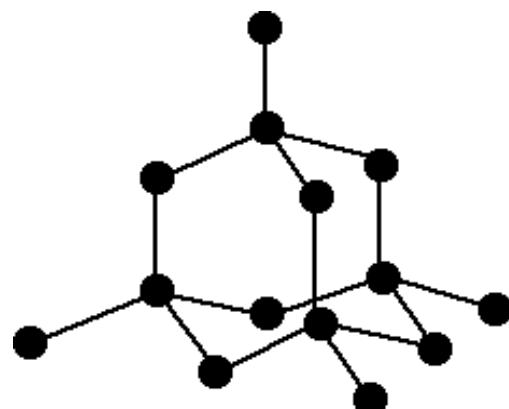
原因：分子间作用力弱



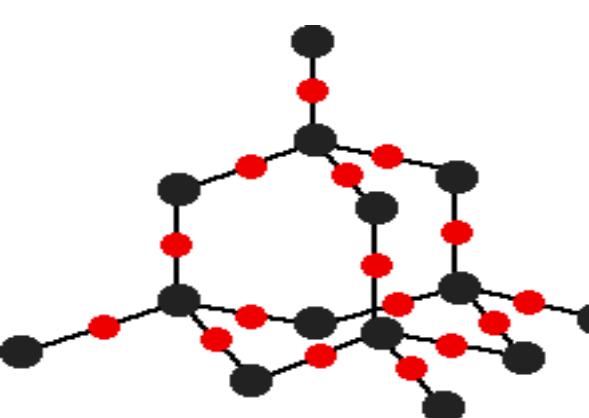
4.2 原子晶体

1. 原子晶体的结构

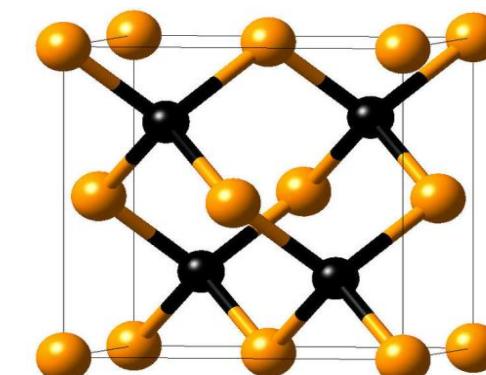
- 原子晶体的晶格结点——中性原子
- 原子之间以共价键结合——形成原子晶体
- 低配位数堆积(非密堆积)——共价键有方向性与饱和性(低密度)
- 由于共价键结合力强，原子的晶体熔点高，硬度大，熔融不导电



C 或 Si



SiO₂



SiC



2. 原子晶体的特征



单晶硅



金刚石

原因：共价键键能大(数百kJ/mol)



属原子晶体的物质为数不多。

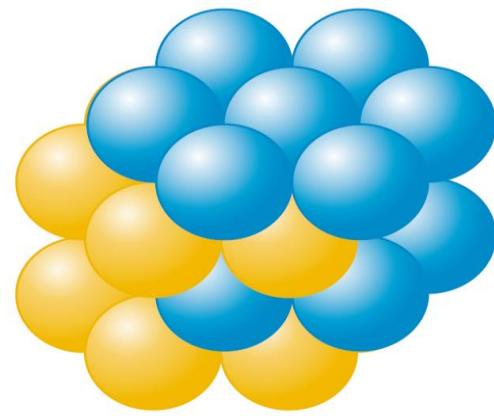
碳化硅



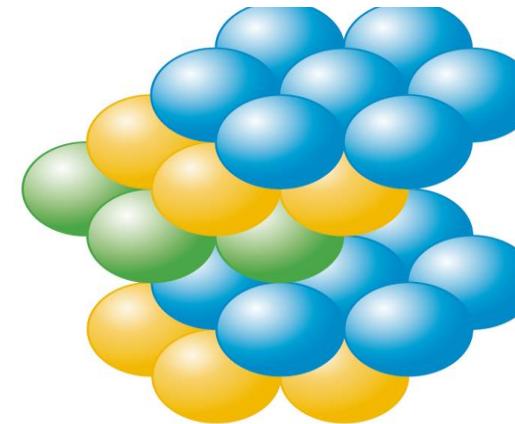
硼晶体



特点：晶格结点上是原子，原子间共价键结合。由于共价键结合力强，所以原子的晶体熔点高，硬度大，熔融不导电。

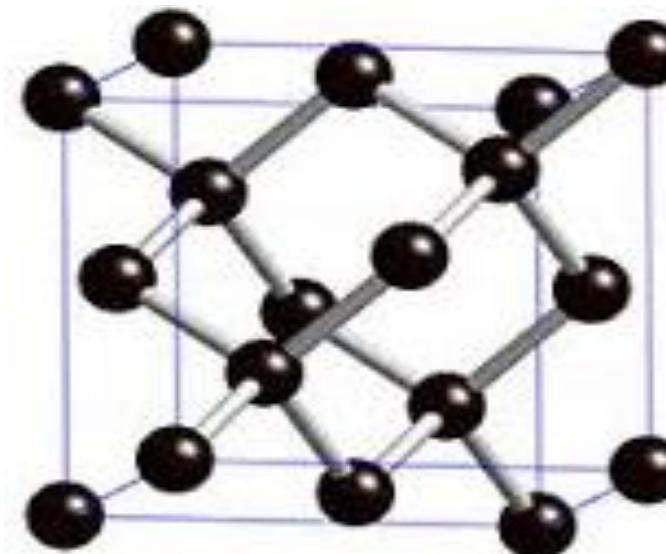
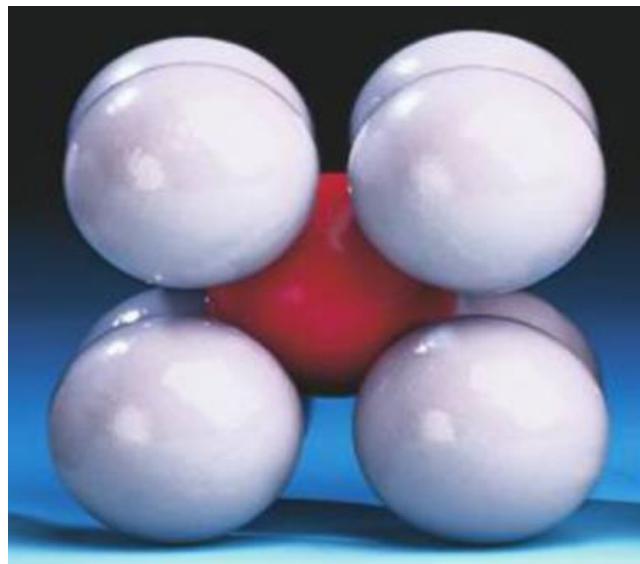


六方密堆积 (ABAB \cdots)
配位数为12



面心立方密堆积
(ABCABC \cdots)
配位数为12

体心立方堆积
配位数为8

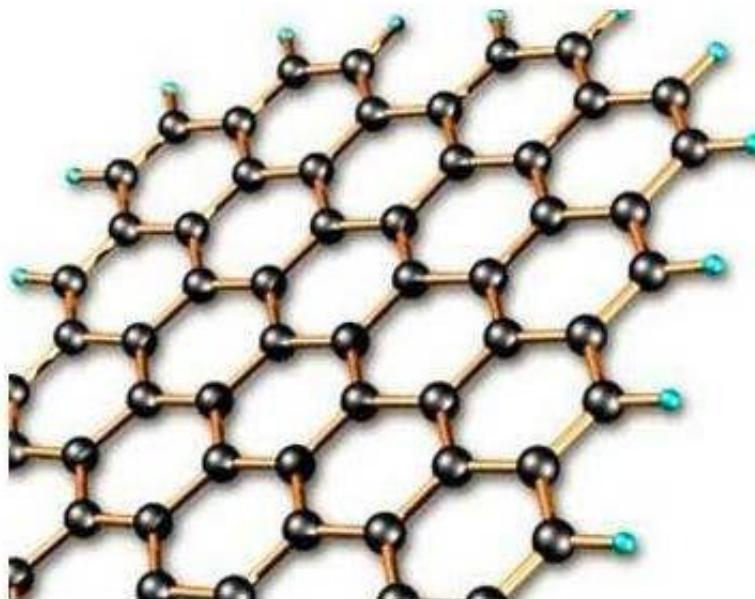


金刚石型堆积
配位数为4

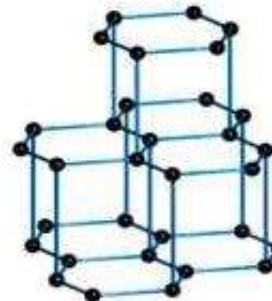


4.3 混合型晶体与晶体缺陷

石墨烯 (Graphene)



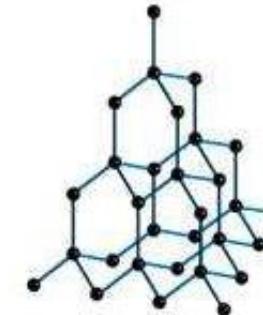
石墨：层状结构



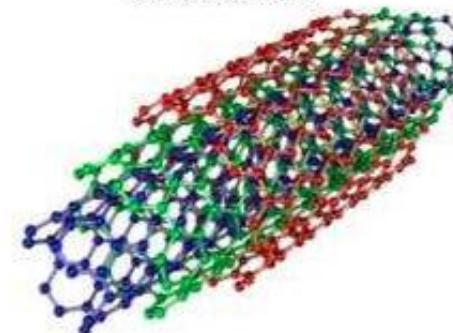
富勒烯：C₆₀ 球棍模型



金刚石：四面体结构



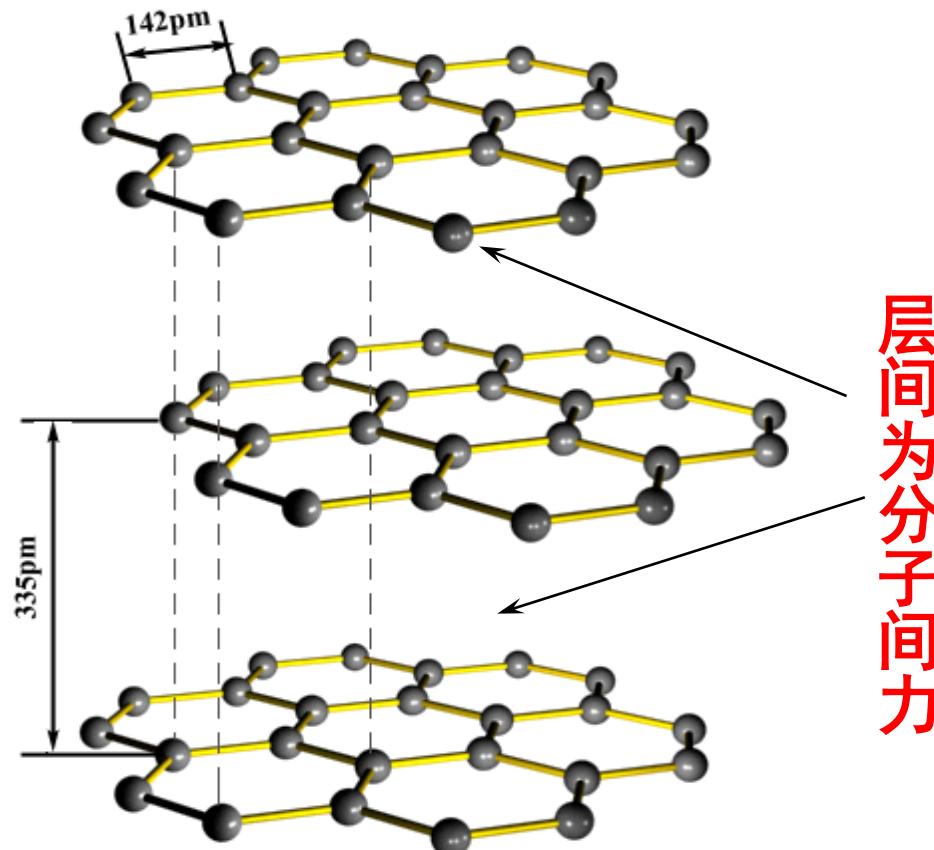
纳米碳管



思考：

石墨具有良好的导电传热性，又常用作润滑剂的原因？

1. 层状晶体——石墨



其中的电子沿层面活动力强，与金属中自由电子类似，故石墨沿层面电导率大。

同一层：C—C 键长为142pm，C 原子采用 sp^2 杂化轨道，与周围三个C 原子形成三个 σ 键，键角为 120° ，每个C 原子还有一个2p 轨道，垂直于 sp^2 杂化轨道平面，2p 电子参与形成了 π 键，这种包含着很多原子的 π 键称为大 π 键。

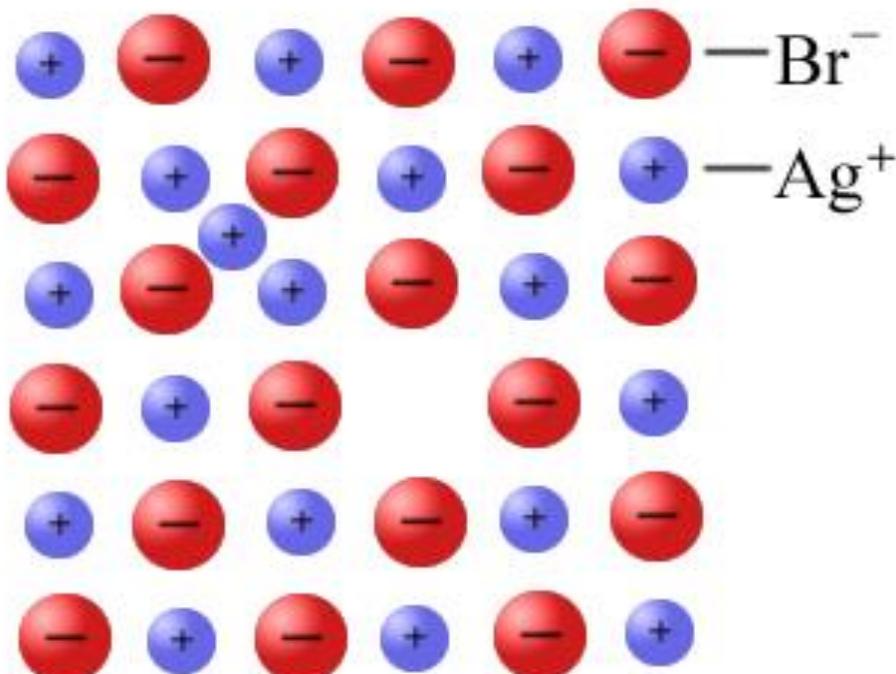
层与层间：距离为 335pm，靠分子间力结合起来。

石墨晶体既有共价键，又有分子间力，是混合键型的晶体。

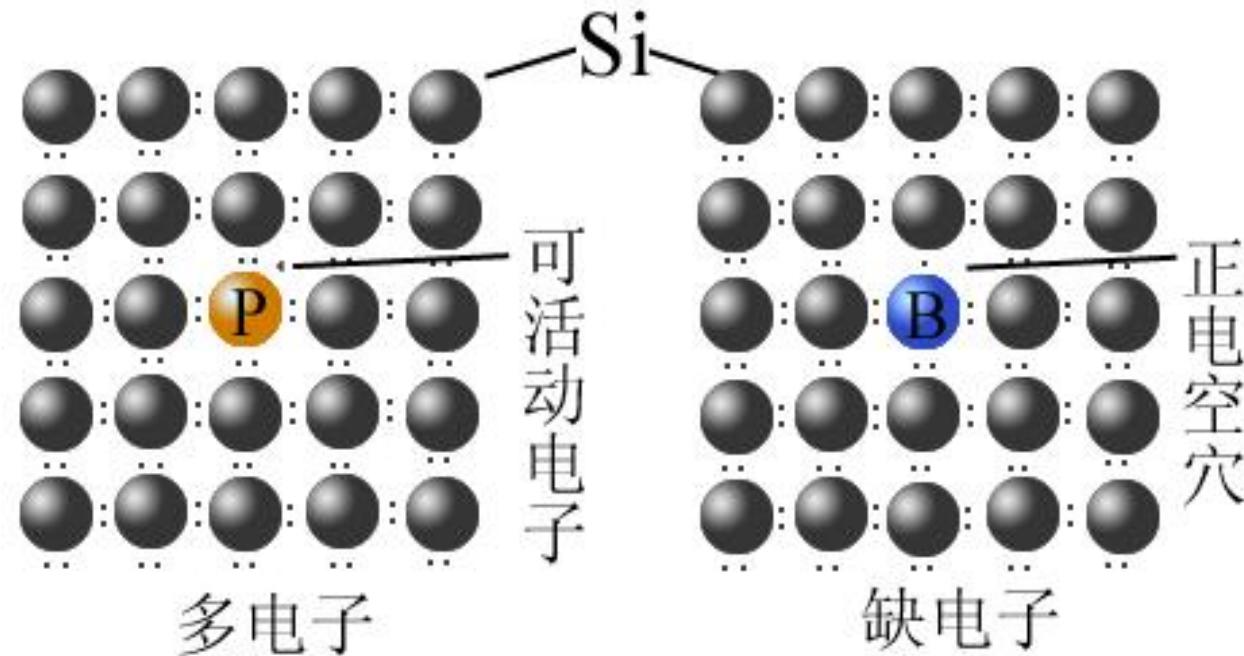


2. 晶体缺陷

本征缺陷——由于晶体中晶格结点上的微粒热涨落所导致的缺陷



杂质缺陷——由于杂质进入晶体后所形成的缺陷。



基本要求

1. 从晶体微粒间作用力的不同理解四种典型晶体内部结构和性质的关系;
2. 熟悉晶格能对离子晶体熔点、硬度的影响，了解AB型三种典型离子晶体的特性；
3. 从M.O.理论了解金属键的形成和特性，用能带理论说明金属及其他晶体的一些物理性质；
4. 了解离子极化对物质结构及性质的影响，了解真实晶体的缺陷。

