

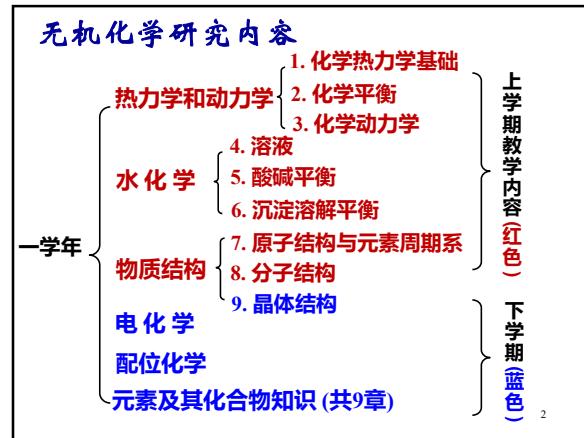
2022级第2学期—2023, 2, 20



无机化学 (Inorganic Chemistry)

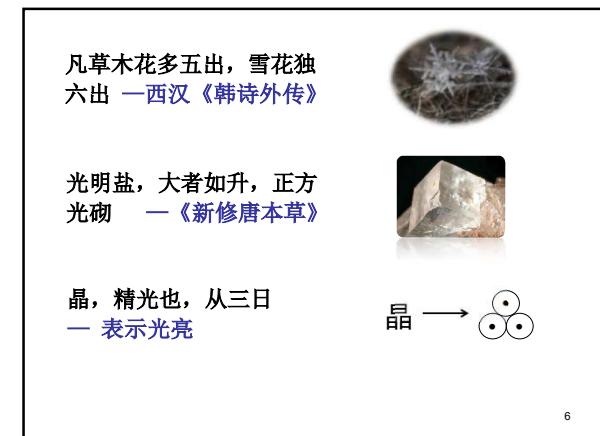
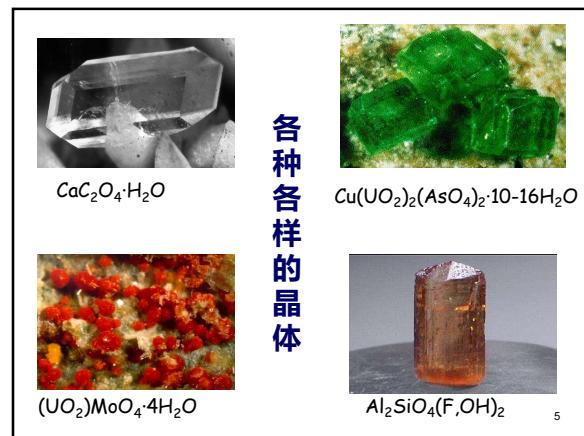
主讲: 袁亚仙
材料与化学化工学部

苏州大学



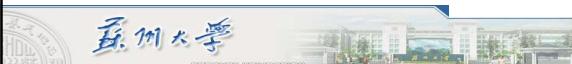
本学期教学内容及进度安排(共12章)

第9章 晶体结构	p205~p230
第10章 电化学基础	p111~p150
第11章 氢和稀有气体	p263~p274
第12章 卤素	p275~p295
第13章 氧族元素	p296~p333
第14章 氮族元素	p334~p366
第15章 碳族元素	p367~p385
第16章 硼族元素	p386~p408
第17章 碱金属和碱土金属	p409~p432
第18章 配合物	p231~p262
第19章 ds区元素	p433~p461
第20章 过渡元素	p462~p512



第九章 晶体结构 (Crystal Structure)

- §1 概述
- §2 晶体的类型
- §3 离子晶体
- §4 原子晶体和分子晶体



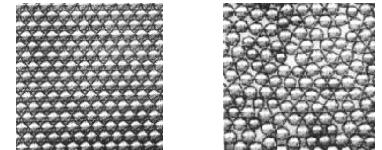
§1 概述

一、晶体(crystal)与非晶体(amorphous solid)

晶体和非晶体的区别			
	几何外形	固定熔点	各向同性 or 各向异性
晶体	规则	有	各向异性
非晶体	无一定外形	无	各向同性

8

晶体：内部微粒按周期性规律排列构成的固体；
非晶体：内部微粒无规则排列构成的固体。

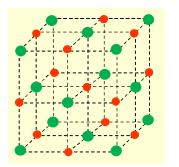


晶体 **非晶体**

9

二、晶格 (crystal lattice) 与晶格点 (lattice point)

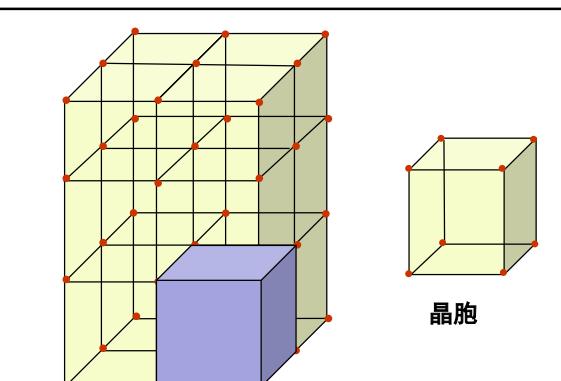
晶格：晶体中微粒按一定方式有规则周期性地排列构成的几何图形；
晶格点(或结点)：晶格中排有微粒的那些点。



● Na^+
● Cl^-

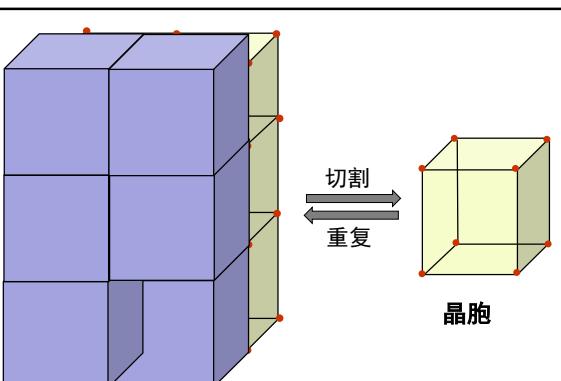
NaCl

10



晶格 (四方) **晶胞**

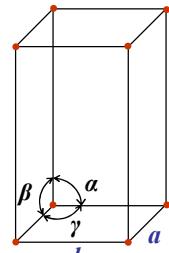
11



晶格 (四方) **晶胞**

12

1. 晶胞 (unit cell): 能代表晶格一切特征的基本单元。



晶胞在空间平移(具有相同顶点、棱、平行面)无隙地堆砌而成晶体：

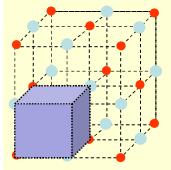
- 化学相同(原子或分子)
- 几何相同(原子排列与取向)

晶胞参数(边长与夹角)：

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

晶胞 \neq 最小结构单元？

13



NaCl

左图中紫色小立方体不具平移性，因为它与周围的小立方体并不完全等同，因此小立方体不是晶胞；而大立方体具有平移性，因此大立方体才是晶胞。

晶胞并不总是最小结构单元

14

2. 布拉维系

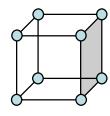
7种不同几何特征的三维晶胞

晶系	边长	角度
立方晶系(cubic)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
四方晶系(tetragonal)	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正交晶系(orthorhombic)	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜晶系(monoclinic)	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ$
三斜晶系(triclinic)	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$
六方晶系(hexagonal)	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
菱方晶系(rhombohedral)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

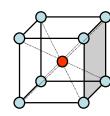
NaCl、CsCl、ZnS 都属于立方晶系。

15

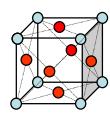
每一晶系可分为若干种晶格，将七大晶系分为 14 种空间点阵型式(晶格)。例如，立方晶系分为简单立方晶格、体心立方晶格和面心立方晶格三种型式。



简单立方



体心立方



面心立方
晶胞是个立方体，14个结点

晶胞是个立方体，8个结点

16

§2 晶体的类型 (The Types of Crystal)

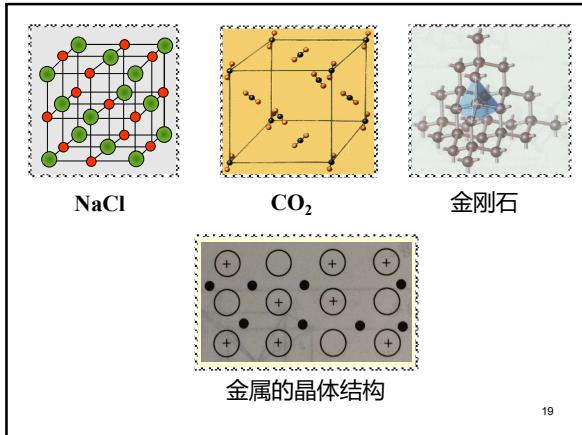
据结点上微粒种类及其作用力差异

- 离子晶体
- 分子晶体
- 原子晶体
- 金属晶体

17

晶体的内部结构及相关性质

	离子晶体	分子晶体	原子晶体	金属晶体
结点	正、负离子	分子(极性或非极性分子)	原 子	金属原子(正离子)
作用力	离子键(静电作用)	分子间力(或含氢键)	共价键	金属键
熔点 硬度	熔点高 硬度大	熔点低 硬度小	熔点很高 硬度大	熔点高(部分低) 硬度差异大
其它 性质	延展性差、脆 易导电、无单个小分子	挥发性较大 不易导电	延展性差 不导电	良导体
举例	NaCl CsCl MgO	大多共价型非 金属单质和化合物(如CO ₂)	金刚石、单晶Si、SiC、AlN、SiO ₂	大多数金属单质 和合金 ¹⁸

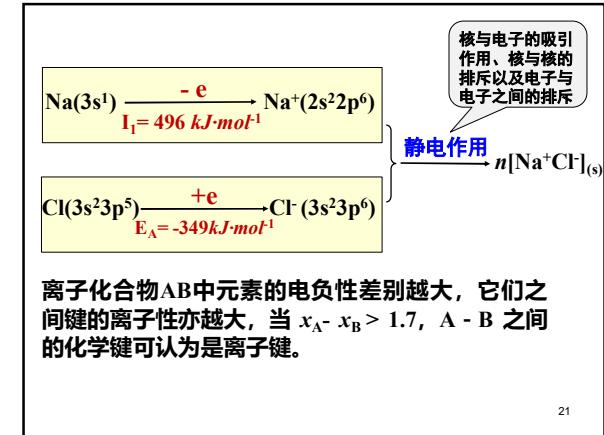


§3 离子晶体 (Ionic Crystals)

一、离子键 (Ionic bond)

定义：由正、负离子间的静电作用形成的化学键叫做离子键。由离子键形成的化合物叫离子化合物。

20

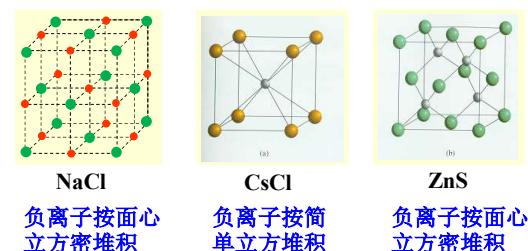


二、类型 (AB型：正负离子电荷绝对值相等)

离子晶体由正离子和负离子通过静电吸引而结合在一起，离子间无方向性和饱和性，故离子在晶体中常趋向于采取尽可能紧密的堆积形式。由于离子晶体中负离子的体积一般比正离子体积大得多，且负离子间的排斥力较弱(因为各自的原子核可对负电荷吸引)，它们可以相距很近，甚至彼此接触，所以离子晶体可看作负离子以某种形式堆积，正离子选择性地占有负离子围成的相应空隙。

22

负离子的堆积方式通常有(因离子半径、离子电荷、离子的电子层结构而异):



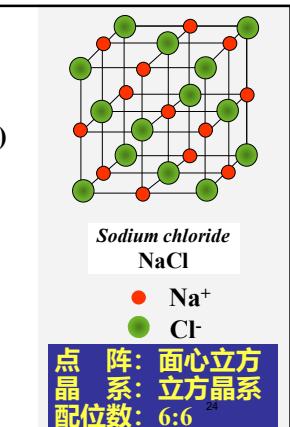
NaCl型

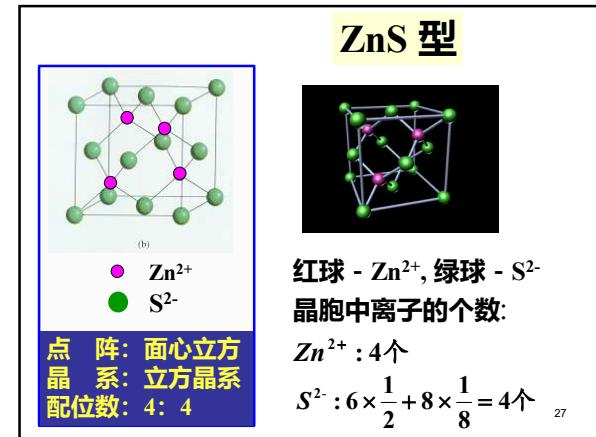
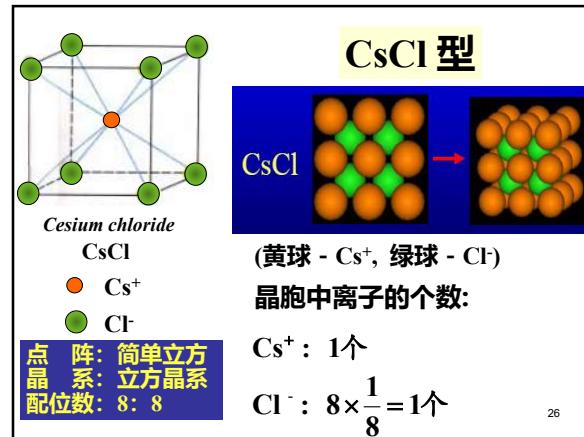
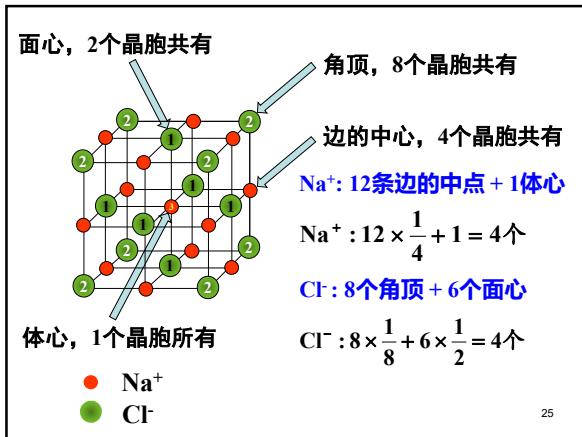
(红球 - Na^+ , 绿球 - Cl^-)

晶胞中离子的个数:

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

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

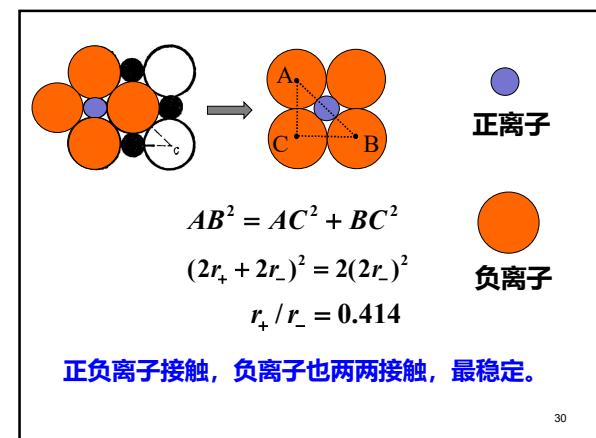
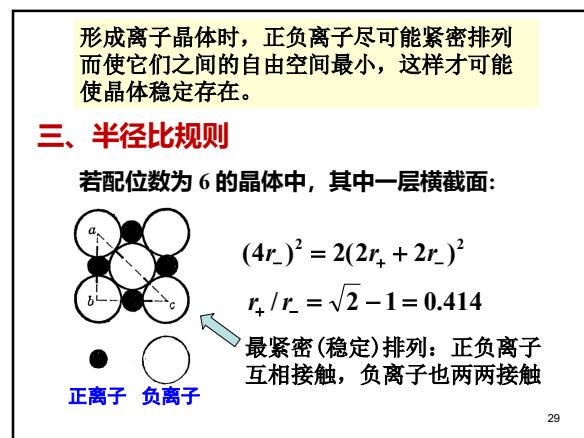


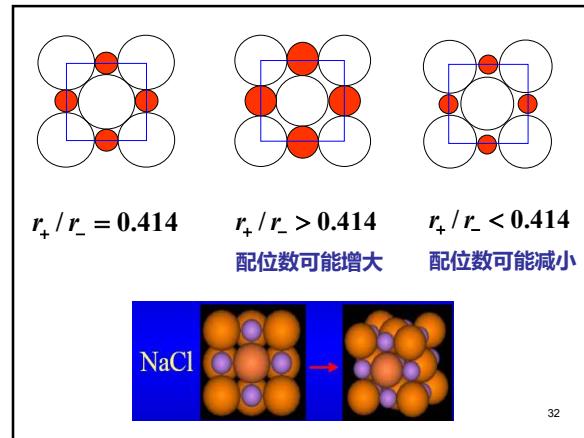
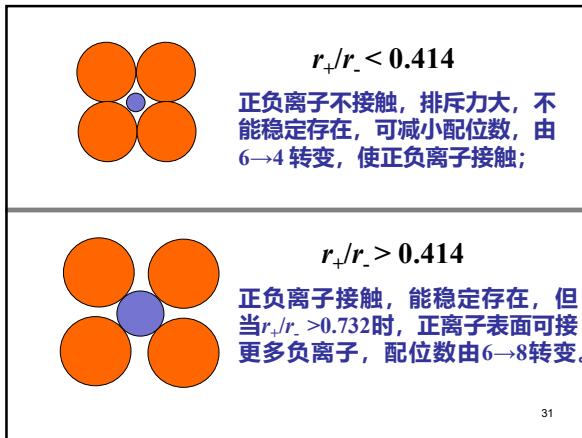


小结:

	配位数	晶胞中质点数	实例
ZnS型	4	$\text{S}^{2-} : 4$ $\text{Zn}^{2+} : 4$	ZnO BeSe
NaCl型	6	$\text{Na}^+ : 4$ $\text{Cl}^- : 4$	KCl NaBr
CsCl型	8	$\text{Cs}^+ : 1$ $\text{Cl}^- : 1$	NH_4Cl CsI

28





AB型离子晶体离子半径比(r_+/r_-)规则

r_+/r_-	0.732~1.00	0.414~0.732	0.225~0.414
配位数	8	6	4
晶体类型	CsCl型	NaCl型	ZnS型
举例	CsBr (0.86) CsI (0.78)	NaBr (0.49) AgCl (0.70)	ZnO (0.54) HgS (0.60)

注意：半径比规则只能严格应用于离子型晶体。

33

例：Mg²⁺ 离子半径为66 pm, O²⁻ 离子半径为132 pm，则 MgO 为哪一类型的离子晶体？

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{66}{132} = 0.5$$

所以：推测 MgO 为 NaCl 型的离子晶体。

注意：不是绝对地按标准，因为涉及离子极化。

34

四、晶格能 (U, lattice energy)

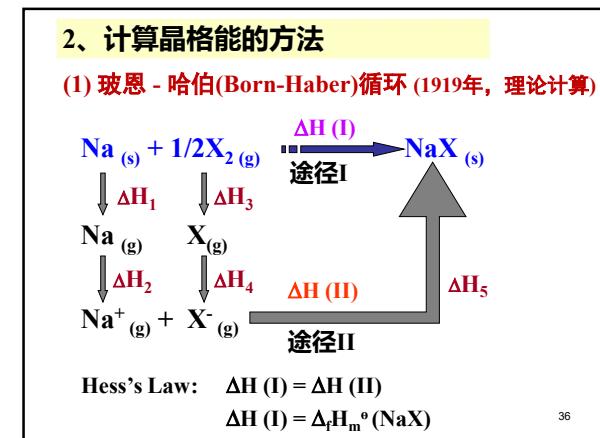
1、定义：状态下破坏 1 mol 离子晶体使变为气态正离子和气态负离子时所需吸收的能量。

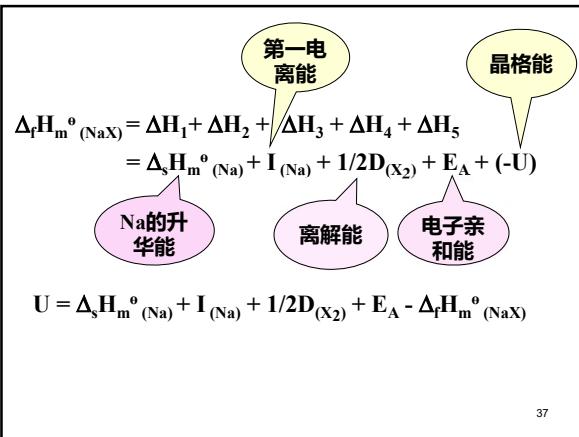
$$MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \quad \Delta_r H_m^\circ = U$$

$$NaCl(s) = Na^+(g) + Cl^-(g) \quad U = 786.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

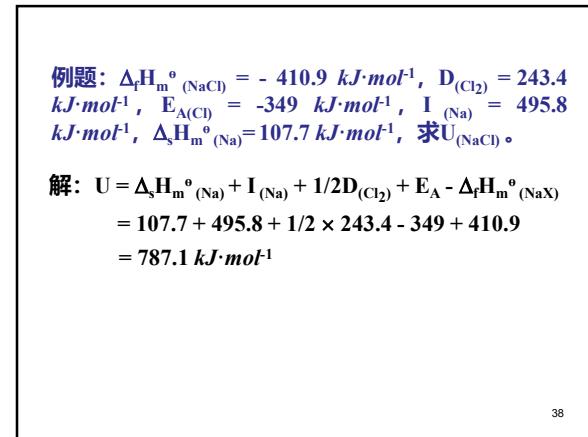
U 越大，晶体越稳定。

35





37



38

(2) 玻恩-朗德(Born-Lander)公式

$$U = \frac{138940 AZ_1 Z_2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

A: 马德隆(Madelung)常数, 由晶体构型决定

马德隆常数A和晶体构型的关系

晶体构型	CsCl型	NaCl型	ZnS型
A	1.763	1.748	1.638

Z_1 、 Z_2 : 正负离子电荷的绝对值

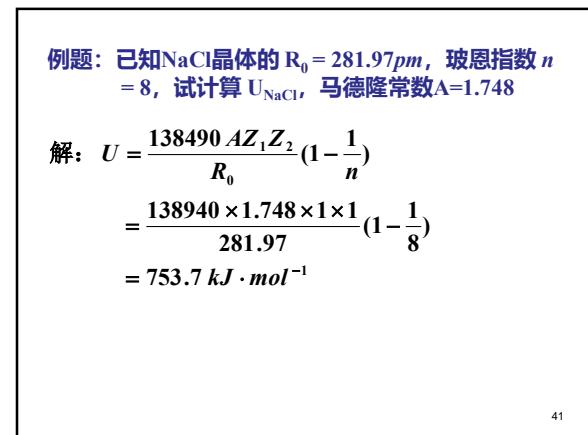
R_0 : 正负离子半径之和(单位: pm)

n: 玻恩指数, 由离子的电子构型决定

39



40



41

由Born - Lander公式可知: $U \propto \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{r_+ + r_-}$

- 电荷数相同, 离子半径越大, U越小;

U: NaF > NaCl > NaBr > NaI ($\because r_- \nearrow$)

U: MgO > CaO > SrO > BaO ($\because r_+ \nearrow$)

- 正负离子间距离相近, 电荷数增大, U增大;

U: MgO > NaCl CaO > NaF
(若r相差不大, 主要考虑Z)

- U越大, 熔沸点越高, 硬度越大。

熔沸点: MgO > NaCl

42

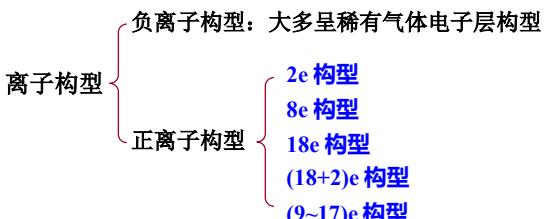
一些晶体的晶格能大小及熔点								
	NaF	NaCl	NaBr	NaI	MgO	CaO	SrO	BaO
U kJ·mol ⁻¹	923	786	747	704	3791	3401	3223	3054
$m.p.$ °C	993	801	747	661	2852	2614	2430	1918

晶格能越大，正负离子间结合力越大，破坏晶格时需要能量也越大。因此，晶体的熔点越高、硬度越大、热膨胀系数越小、压缩系数也越小。

43

五、离子的电子构型(简称离子构型)

离子构型：处于基态的离子电子层构型。



44

◆ 正离子构型：

(1) 2e⁻构型：最外层 2e⁻ (第二周期正离子 eg: Li⁺、Be²⁺)

(2) 8e⁻构型：最外层 8e⁻ (p区阴离子；s区阳离子)
eg: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺

(3) 18e⁻构型：最外层 18e⁻

ds区 (n-1)d¹⁰ns¹⁻²: Cu⁺, Ag⁺, IIB (+2离子)
p区过渡后元素 Ge⁴⁺: (4s²4p²→3s²3p⁶3d¹⁰)
Sn⁴⁺: (5s²5p²→4s²4p⁶4d¹⁰)
Pb⁴⁺: (6s²6p²→5s²5p⁶5d¹⁰)

但: Cu²⁺ 17e

45

(4) (18+2)e⁻构型(IIIA-VIA)：最外层2e⁻，次外层18e⁻
(主要指第五、六周期的IIIA, IVA, VA族保留 (n-1)d¹⁰ns²的低氧化态正离子)

	IIIA	IVA	VA
第五周期	In ⁺ (4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s²)	Sn ²⁺ (4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s²)	Sb ³⁺ (4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s²)
第六周期	Tl ⁺ (5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s²)	Pb ²⁺ (5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s²)	Bi ³⁺ (5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s²)

但 Sb⁵⁺: 18e

46

(5) (9~17)e⁻构型 (IIIB-VIII)：最外层不饱和结构

(主要指保留(n-1)dⁿ价电子的低氧化态过渡金属离子)

d区: Fe³⁺(3s²3p⁶3d⁵)
Fe²⁺(3s²3p⁶3d⁶)
Mn²⁺(3s²3p⁶3d⁵)

离子构型不同，对原子核的屏蔽作用不同，离子的有效核电荷亦不同，则表观上相同的离子电荷实际上会表现出不同的化学性质。

47

复习

1、判断下列各组中熔点最高和最低的物质

(1) MgO, SrO, CaO, BaO

(2) KI, KF, KCl, KBr

(3) BeCO₃, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃

$$U \propto \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{r_+ + r_-}$$

48

碱土金属碳酸盐的热分解温度(°C)

	BeCO_3	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
热分解温度	100	540	960	1289	1360

按Born-Lander公式，从 Be^{2+} 到 Ba^{2+} ，随离子半径增大，晶格能变小，热稳定性变小，热分解温度应降低，而以上热分解温度逐渐升高，说明该性质变化规律与晶格能变化规律相反，涉及离子极化理论。

49

2、极化力和变形性的定义

(1) 离子(A)的极化力：

作为电场，A离子使周围异号离子(B)发生极化(让别的电子云变形)。

(2) 离子(B)的变形性：

指B离子被异号离子极化而发生电子云变形的能力(是被极化的对象)，称为变形性(或极化率)。主要决定于其离子的核电荷对外层电子吸引的紧密程度和外层电子的数目。

52

六、离子极化

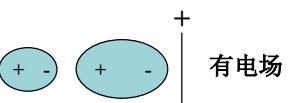
1、离子受电场的影响

(1) 简单离子：其正负电荷中心重合



无电场

(2) 离子在外电场中：原子核和电子发生相对位移产生诱导偶极，该过程即为离子的极化，离子极化的结果使得离子发生变形。

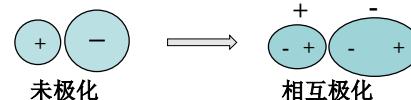


有电场

50

(3) 离子的相互极化：

正负离子充分靠近时，正离子吸引负离子的电子排斥其核，负离子吸引正离子的核而排斥其电子，由于相互吸引和排斥，产生了极化和变形。



离子相互极化时，正负离子皆具有双重性

- 作为电场，让周围异性电荷离子极化而变形
- 作为被极化对象，本身被极化而变形

51

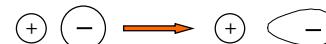
一般地：

- 由于负离子半径大，外层具有 $8e^-$ 构型，所以其极化力较弱，变形性较大——考虑负离子的变形性；
- 正离子则半径较小，电场强，所以具有较强的极化力，较小的变形性——考虑正离子的极化力；
- 当负离子对正离子的极化作用较强，即正离子变形性也较大的时候——则需考虑附加极化作用。

53

3、离子极化

(1) 正离子的极化作用 (Polarization of cations)



正离子一般半径小，对邻近的负离子产生诱导作用，这种作用称为正离子的极化作用。

影响正离子极化作用的因素

- 正离子电荷
- 正离子半径
- 正离子的电子层结构

54

① 对相似结构的正离子，电荷越大，半径越小，产生的电场强度越大，极化力越大。

极化作用： $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

② 在相同离子电荷和半径相近的情况下，不同电子层结构的正离子，极化作用不同：

$18e$ 和 $(18+2)e$ 及 $2e > 9\sim17e > 8e$

$18e$ 和 $(18+2)e$ 及 $2e$	$9\sim17e$	$8e$
$18e$: Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{4+} $(18+2)e$: Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} $2e$: Li^+ , Be^{2+}	Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+}	Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Na^+

极化作用： $\text{Hg}^{2+}(18e) > \text{Ni}^{2+}(9\sim17e) > \text{Ba}^{2+}(8e)$

55

③ 半径相近、电荷相等时，最外层有 d 电子的离子的极化和附加极化作用均强于 $8e$ 构型的离子。

变形性和极化力： $\text{Hg}^{2+}(r=102 \text{ pm}) > \text{Ca}^{2+}(r=100 \text{ pm})$

$\text{Ag}^+ > \text{K}^+$

(2) 负离子的变形性 (Deformation of anions)

负离子一般半径大，在邻近正离子作用下，易产生诱导偶极，这种性质称为负离子的变形性。

- 负离子电荷
- 影响负离子变形性的因素
 - 负离子半径
 - 负离子的结构

56

② 同一族自上而下， $18e$ 构型的离子附加极化作用递增，增强了该离子与负离子的总极化作用；

附加极化作用： $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

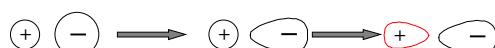
总极化作用： $\text{HgS} > \text{CdS} > \text{ZnS}$

③ 具有 $18e$ 或 $(18+2)e$ 构型的正离子化合物中，负离子的变形性越大，则附加极化作用越强。

总之，正离子所含有的 d 电子数越多，电子层数越多，这种附加极化作用一般也越大。

59

(3) 正离子的附加极化 (Additional Polarization of Cations)



当正离子也易发生变形作用时，负离子对正离子的极化作用，称为附加极化作用。

附加极化(相互极化)作用规律：

① $18e$ 与 $(18+2)e$ 构型的正离子易变形，易引起极化和附加极化作用；

$18e$ (or $18+2$)e 正离子 $>$ $(9\sim17)e$ 正离子 $>$ $8e$ 正离子

① 负离子电荷越大，变形性越大。

$\text{F}^- < \text{O}^{2-}$

② 负离子半径越大，核对电子云吸引力越小，变形性越大。

$\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

$\text{O}^{2-} < \text{S}^{2-}$

$\text{OH}^- < \text{SH}^-$

③ 对复杂阴离子，中心离子氧化数越高，变形性越小。

$\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{SiO}_4^{4-}$

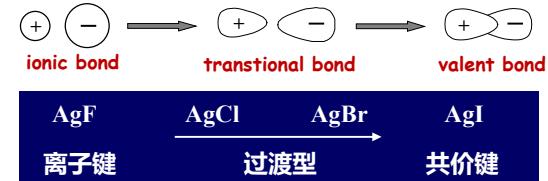
$\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$

58

60

4、离子极化对物质的影响

(1) 对金属化合物键型的影响



$F^- \rightarrow I^-$, 变形性增大, 离子键 → 共价键过渡, 使其晶格能降低。

61

(2) 配位数(晶型)的改变

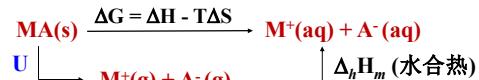


$\because Ag^+$ (18e) 极化力、变形性都很强, 从 $F^- \rightarrow I^-$ 变形性增大, 附加极化增大, 电子云重叠增多, 缩短了离子间的距离, AgI 向共价键过渡, 使得 r_+/r_- 减小(正离子部分钻入负离子的电子云中)。

62

(3) 金属化合物的溶解度

① 离子极化作用小的离子晶体



溶解过程含两部分: 破坏晶体成为气态离子 + 气态离子进入溶液成为水合离子, 溶解总过程的 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 若 ΔG 负值越大, 则离子化合物的溶解度越大; 反之成立。因溶解过程 $\Delta S > 0$, 故以上总反应 $\Delta H < 0$ 有利于溶解, $\Delta H = U + \Delta_h H_m$, 因此晶格能对溶解不利, 水合热大(放出能量)对溶解有利。

64

$$U \propto \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{r_+ + r_-}$$

水合热 $\Delta_h H_m$ 是指气态离子与水结合成水合离子时放出的能量。

$$\Delta_h H_m(Z_+) \propto \frac{(Z_+)^2}{r_+}, \quad \Delta_h H_m(Z_-) \propto \frac{(Z_-)^2}{r_-}$$

一般, 当 $r_+/r_- = 0.75$ 时, 溶解度最小;
 $r_+/r_- < 0.75$ 时, 溶解度随 r_+/r_- 增大而减小;
 $r_+/r_- > 0.75$ 时, 溶解度随 r_+/r_- 增大而增大。

65

	AgCl	AgI
r_+/r_-	0.696	0.583
理论配位数	6 (NaCl型)	6 (NaCl型)
实际配位数	6 (NaCl型)	4 (ZnS型)

63

离子晶体	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
r_+/r_-	0.52	0.73	0.82	0.93
溶解度(mol/L)	6.1	4.6	7.6	11

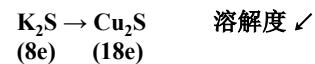
离子晶体	NaF	NaCl	NaBr	NaI
r_+/r_-	0.70	0.52	0.49	0.44
溶解度(mol/L)	0.97	6.1	8.8	12

离子晶体	KF	KCl	KBr	KI
r_+/r_-	0.98	0.73	0.68	0.62
溶解度(mol/L)	16	6.3	6.6	9.9

66

② 离子极化作用强的离子晶体

离子间相互极化的增强，使其共价程度增加，溶解度减小。



67

(4) 金属化合物颜色加深

离子相互极化的过程，使其电子能级发生改变，致使其基态与激发态之间的能量差变小，因此可见光即可引起激发，使其呈现颜色。极化作用越强，化合物颜色越深。

附加极化作用： $\text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{AgI}$

白色	淡黄色	黄色
----	-----	----

附加极化作用： $\text{ZnS} < \text{CdS} < \text{HgS}$

白色	黄色	黑色
----	----	----

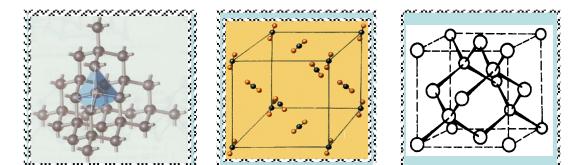
68

§4 原子晶体和分子晶体

(Atomic Crystals and Molecular Crystals)

原子晶体：C(金刚石), SiO_2

分子晶体： H_2O , CO_2



69

本章知识要点

1、晶体的类型

掌握各种晶体的作用力及其性质。

2、晶格能

会设计玻恩-哈伯循环求晶格能、水合能等。

3、离子的电子层结构

4、离子极化

会用离子极化理论解释问题，如晶型的转变、颜色及溶解度的变化。

70

例题：

例. 金属钋是具有简单立方晶格的唯一金属，已知其晶胞的边长为334.7pm (25°C)，试计算其密度。(已知Po的相对原子质量为 209)

解：Po为简单立方晶格，所以单元晶胞中有
Po原子为： $8 \times (1/8) = 1$ 个

$$\text{单元晶胞体积 } V = (334.7 \times 10^{-10})^3 \\ = 3.749 \times 10^{-23} (\text{cm}^3)$$

$$\rho = \frac{209}{3.749 \times 10^{-23} \times 6.022 \times 10^{23}} = 9.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

71

例题：MgO 为 NaCl 型的离子晶体， Mg^{2+} 离子半径为 66 pm, O^{2-} 离子半径为 132 pm, 试计算 MgO 晶体的密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。(相对原子质量：Mg 24.3)

解：MgO 为面心立方晶格，正、负离子紧密接触。

$$\text{立方体晶胞边长 } a = 2r(\text{Mg}^{2+}) + 2r(\text{O}^{2-}) = 396 \text{ pm}$$

$$\text{每个晶胞体积 } V = a^3 = (396 \times 10^{-10})^3 = 6.21 \times 10^{-23} (\text{cm}^3)$$

因为每单元晶胞内有 4 对 $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ ：

$$\rho = \frac{40.3 \times 4}{6.21 \times 10^{-23} \times 6.022 \times 10^{23}} = 4.31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

72