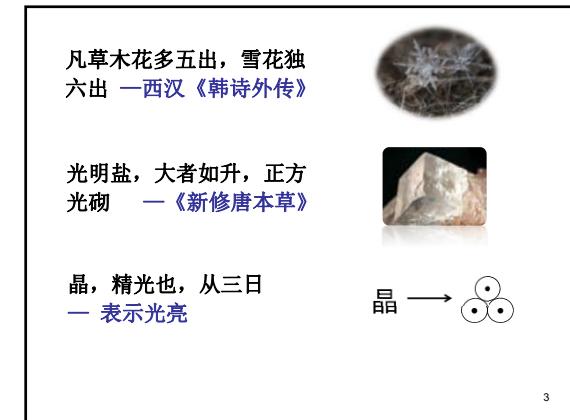
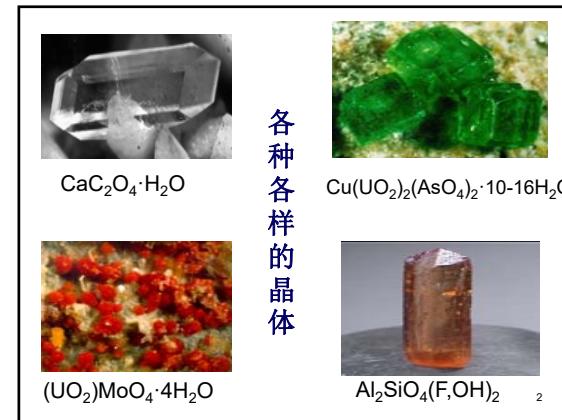


苏州大学材料与化学化工学部 2021 级化学班

## 无机化学 (一)下

主讲：袁亚仙

材料与化学化工学部



## 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

5

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

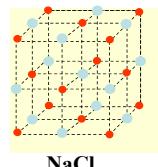
非晶体

6

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

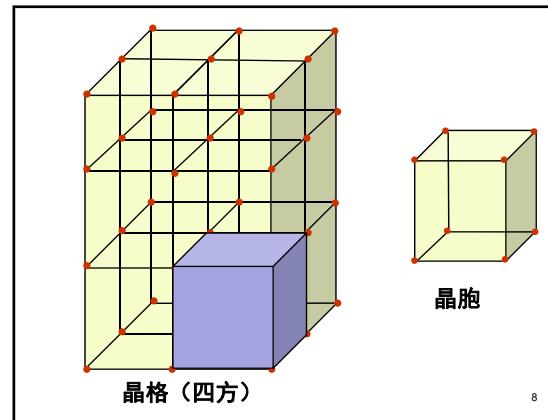
晶格：晶体中微粒按一定方式有规则周期性地排列构成的几何图形；

晶格点(或结点)：晶格中排有微粒的那些点。



NaCl

7



晶格 (四方)

8

## 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 ?

9

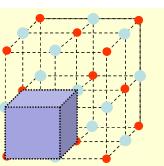
## 2. 布拉维系

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)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系(triclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
六方晶系(hexagonal)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
菱方晶系(rhombohedral)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$

NaCl、CsCl、ZnS 都属于立方晶系。

12

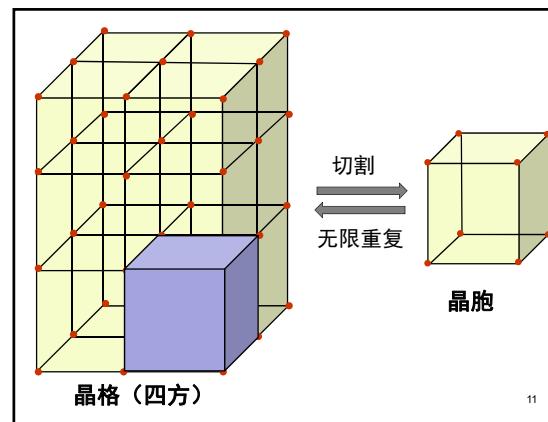


NaCl

10

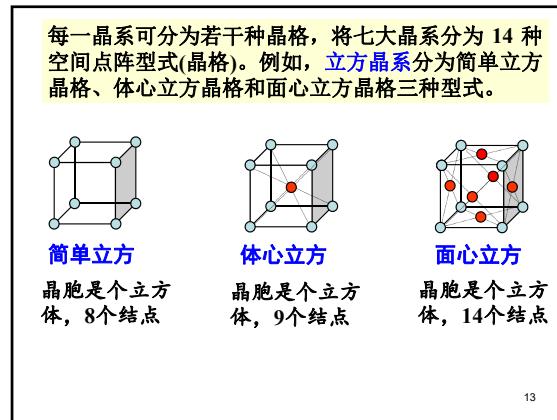
左图中紫色小立方体不具平移性，因为它与周围的小立方体并不完全等同，因此小立方体不是晶胞；而大立方体具有平移性，因此大立方体才是晶胞。

晶胞并不总是最小结构单元



晶格 (四方)

11

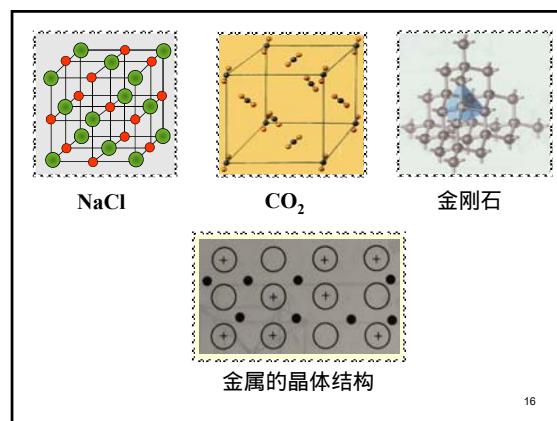


## § 2 晶体的类型 (The Types of Crystal)

- 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

14

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	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 <sub>2</sub> )	金刚石, 单晶Si, SiC, AlN, SiO <sub>2</sub>	大多数金属单质 和合金 <sup>5</sup>

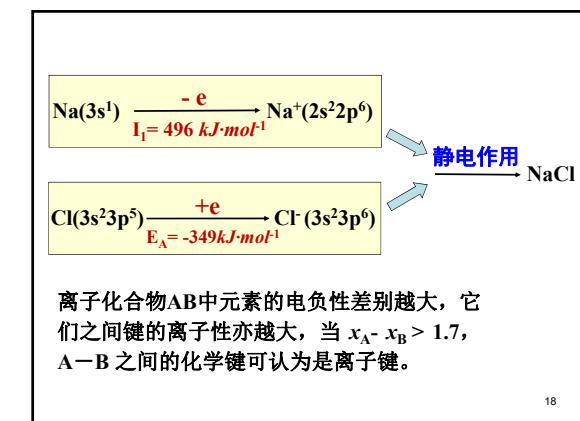


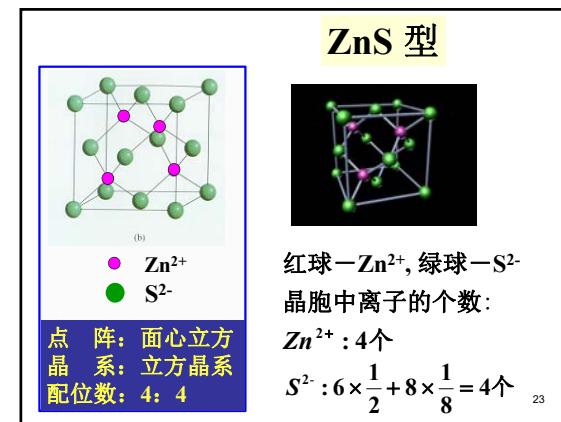
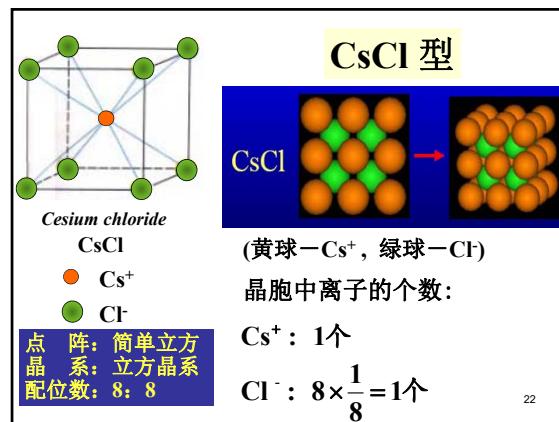
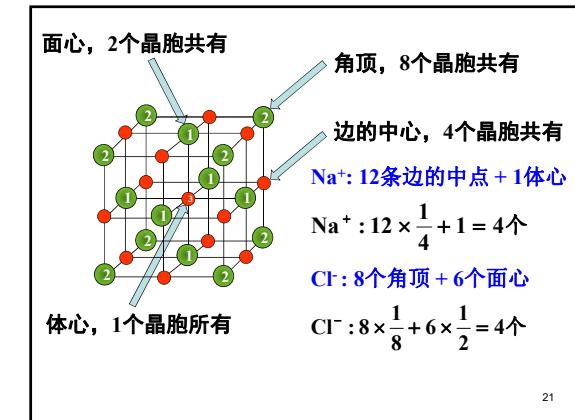
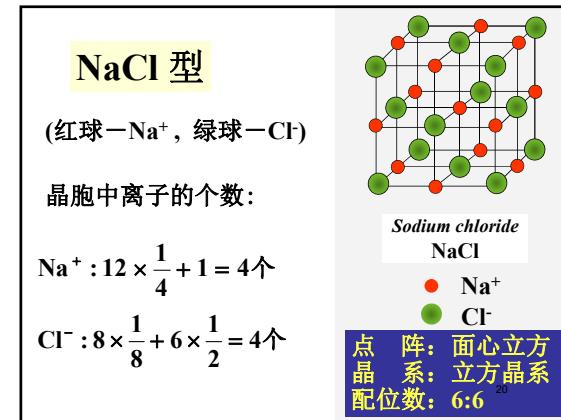
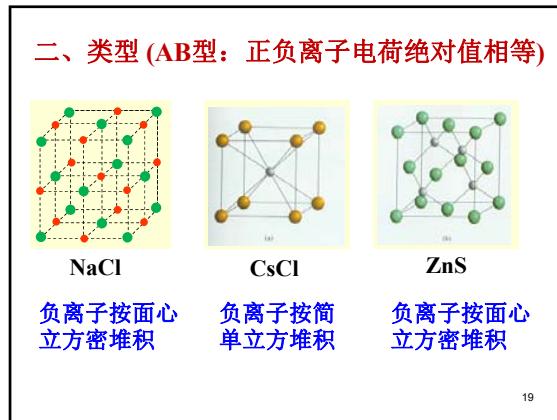
## § 3 离子晶体 (Ionic Crystals)

### 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。

17





**小结:**

	配位数	晶胞中质点数	实例
ZnS型	4	$\text{S}^{2-} : 4$ $\text{Zn}^{2+} : 4$	$\text{ZnO}$ $\text{BeSe}$
NaCl型	6	$\text{Na}^+ : 4$ $\text{Cl}^- : 4$	$\text{KCl}$ $\text{NaBr}$
CsCl型	8	$\text{Cs}^+ : 1$ $\text{Cl}^- : 1$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{CsI}$

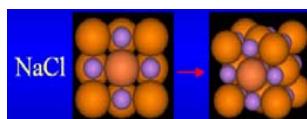
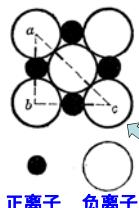
24

### 三、半径比规则

若配位数为 6 的晶体中，其中一层横截面：

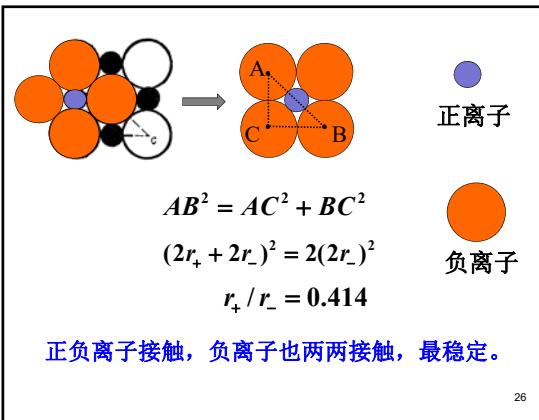
$$(4r_-)^2 = 2(2r_+ + 2r_-)^2$$

$$r_+ / r_- = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$



最紧密(稳定)排列：正负离子互相接触，负离子也两两接触

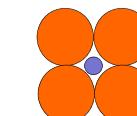
25



26

$$r_+ / r_- < 0.414$$

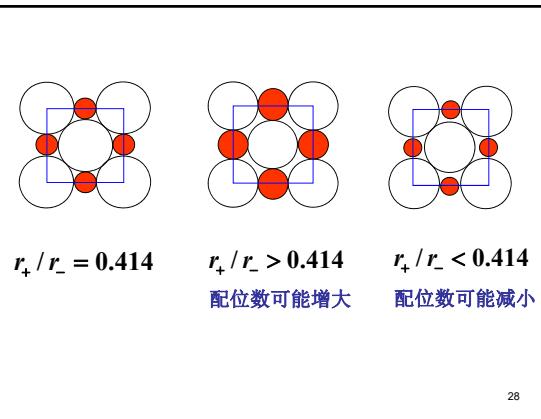
正负离子不接触，排斥力大，不能稳定存在，可减小配位数，由 6→4 转变，使正负离子接触；



$$r_+ / r_- > 0.414$$

正负离子接触，能稳定存在，但当  $r_+ / r_- > 0.732$  时，正离子表面可接更多负离子，配位数由 6→8 转变。

27



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。

29

例：Mg<sup>2+</sup> 离子半径为 66 pm，O<sup>2-</sup> 离子半径为 132 pm，则 MgO 为哪一类的离子晶体？

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

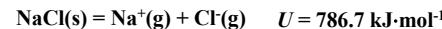
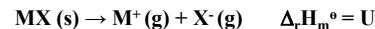
所以：推测 MgO 为 NaCl 型的离子晶体。

注意：不是绝对地按标准，因为涉及离子极化。

30

#### 四、晶格能(U, lattice energy)

1、定义：标态下破坏 1mol 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。

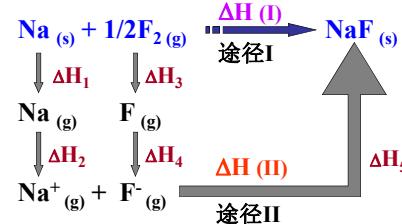


U 越大，晶体越稳定。

31

#### 2、计算晶格能的方法

##### (1) 玻恩 - 哈伯循环 (理论计算)



$$\begin{aligned} \text{Hess's Law: } \Delta H(I) &= \Delta H(II) \\ \Delta H(I) &= \Delta_f H_m^\circ(NaF) \end{aligned}$$

32

$$\begin{aligned} \Delta H(II) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \\ &= \Delta_f H_m^\circ(Na) + I + 1/2D + E_A + (-U) \end{aligned}$$

$$-576.6 = 107.7 + 495.8 + 1/2 \times 159 - 328.0 - U$$

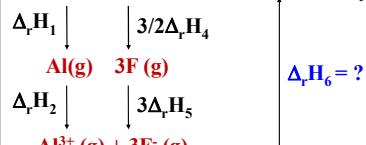
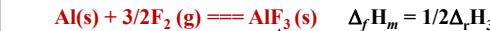
$$U = 931.6 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

33

例题：由下列数据计算 AlF<sub>3</sub> 的 U。

- |  |  |
|--|--|
| (1) Al(s)=Al(g)                                      | $\Delta_f H_1 = 326 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$   |
| (2) Al(g)=Al <sup>3+</sup> (g) + 3e                  | $\Delta_f H_2 = 5138 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$  |
| (3) 2Al(s)+3F <sub>2</sub> (g)=2AlF <sub>3</sub> (s) | $\Delta_f H_3 = -2620 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ |
| (4) F <sub>2</sub> (g)=2F(g)                         | $\Delta_f H_4 = 160 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$   |
| (5) F(g)+e=F <sup>-</sup> (g)                        | $\Delta_f H_5 = -350 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$  |

34



$$\Delta_f H_m = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + 3/2 \Delta_r H_4 + 3 \Delta_r H_5 + \Delta_r H_6$$

$$\Delta_r H_6 = \Delta_r H_m - \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 - 3/2 \Delta_r H_4 - 3 \Delta_r H_5$$

$$= -1310 - 326 - 5138 - 3/2 \times 160 - 3 \times (-350)$$

$$= -5964 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

$$\therefore U = 5964 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

35

#### (2) 玻恩-朗德公式

$$U = \frac{138490 A Z_1 Z_2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

A: 马德隆常数，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<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>: 正负离子电荷的绝对值

R<sub>0</sub>: 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

36

### 玻恩指数n与离子电子构型的关系

电子构型	He	Ne	Ar或Cu <sup>+</sup>	Kr或Ag <sup>+</sup>	Xe或Au <sup>+</sup>
n	5	7	9	10	12

若正负离子电子构型不一致，计算时n取其平均值。

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

37

- 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

38

### 一些晶体的晶格能大小及熔点

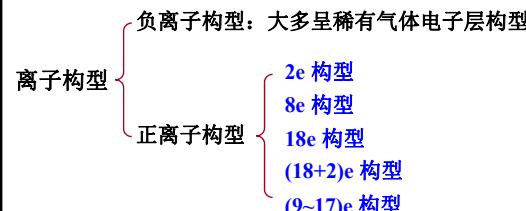
	NaF	NaCl	NaBr	NaI	MgO	CaO	SrO	BaO
U kJ·mol <sup>-1</sup>	923	786	747	704	3791	3401	3223	3054
m.p. /°C	993	801	747	661	2852	2614	2430	1918

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。

39

### 五、离子的构型

离子构型：处于基态的离子电子层构型。



40

#### ◆ 正离子构型：

- (1) 2e构型：最外层2e (第二周期正离子 eg: Li<sup>+</sup>、Be<sup>2+</sup>)
- (2) 8e构型：最外层8e (p区阴离子; s区阳离子)  
eg: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>
- (3) 18e构型：最外层18e  
ds区 (n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>1-2</sup>: Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, IIB (+2离子)  
p区过渡后元素 Ge<sup>4+</sup>: (4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup> → 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>)  
Sn<sup>4+</sup>: (5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup> → 4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>)  
Pb<sup>4+</sup>: (6s<sup>2</sup>6p<sup>2</sup> → 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>)  
但: Cu<sup>2+</sup> 17e

41

#### (4) (18+2)e 构型(IIIA-VIA)：最外层2e, 次外层18e

Pb<sup>2+</sup> (5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>)  
Sn<sup>2+</sup> (4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>)  
Sb<sup>3+</sup> (4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>)    但 Sb<sup>5+</sup>: 18e  
Bi<sup>3+</sup> (5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>)

#### (5) (9~17)e 构型 (IIIB-VIII)：最外层不饱和结构

d区：  
Fe<sup>3+</sup> (3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>)  
Fe<sup>2+</sup> (3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>6</sup>)  
Mn<sup>2+</sup> (3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>)

42

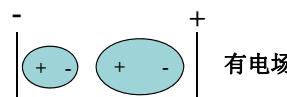
## 六、离子极化

### 1、离子受电场的影响

(1) 简单离子：其正负电荷中心重合



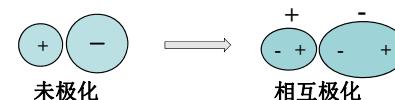
(2) 离子在外电场中：原子核和电子发生相对位移产生诱导偶极，该过程即为离子的极化，离子极化的结果使得离子发生变形。



43

### (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，离子具有双重性

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

44

## 2、定义

### (1) 离子(A)的极化力：

作为电场，A让周围异电荷离子(B)极化而变形(让别的电子云变形)。

### (2) 离子(B)的变形性：

指B离子在外电场作用下电子云变形的能力(是被极化的对象)，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。

45

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；
- 但正离子变形性也较大的时候——则需考虑相互极化作用。

46

## 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

- 离子电荷
- 离子半径
- 离子的电子层结构

47

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 对不同电子层结构的离子，极化作用：

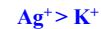
$18e^-$  和  $(18+2)e^-$  及  $2e^- > 9\sim 17e^- > 8e^-$

$18e^-$ 和 $(18+2)e^-$ 及 $2e^-$	$9\sim 17e^-$	$8e^-$
$18e^-:$ $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{4+}$ $(18+2)e^-:$ $\text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$ $2e^-:$ $\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$

极化作用： $\text{Hg}^{2+}(18e^-) > \text{Ni}^{2+}(9\sim 17e^-) > \text{Ba}^{2+}(8e^-)$

48

③ 半径相近、电荷相等时，最外层有d电子的离子的变形性也较大。



49

## (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。

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

50

① 离子电子层结构相同的负离子电荷越大，变形性越大。



② 离子半径越大，核对电子云吸引力越小，变形性越大。



③ 复杂负离子变形性大小：



51

## (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，正、负离子发生相互极化，即附加极化。

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，易引起相互极化和附加极化作用；

18e (or 18+2)e正离子 > (9-17)e正离子 > 8e正离子

52

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；



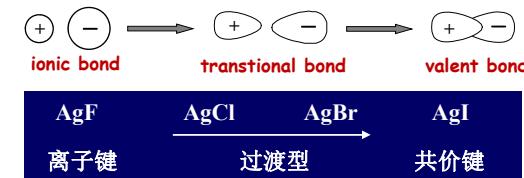
③ 具有18或(18+2)e构型的正离子化合物中，负离子的变形性越大，则附加极化作用越强。

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。

53

## 4、离子极化对物质的影响

### (1) 对键型的影响



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

54

## (2) 配位数的改变



$\because \text{Ag}^+$ (18e) 极化力、变形性都很强, 从  $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$  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,  $\text{AgI}$  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)。

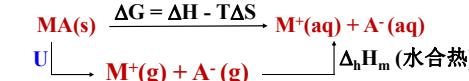
55

	$\text{AgCl}$	$\text{AgI}$
$r_+/r_-$	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)

56

## (3) 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  $\Delta G$  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  $\Delta S > 0$ , 所以以上总反应  $\Delta H < 0$  有利于溶解,  $\Delta H = U + \Delta_h H_m$ , 因此晶格能大对溶解不利, 水合热大(放出能量)对溶解有利。

57

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

水合热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。

58

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

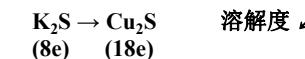
离子晶体	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$r_+/r_-$	0.70	0.52	0.49	0.44
溶解度(mol/L)	0.97	6.1	8.8	12

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

59

## 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。



60

#### (4) 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

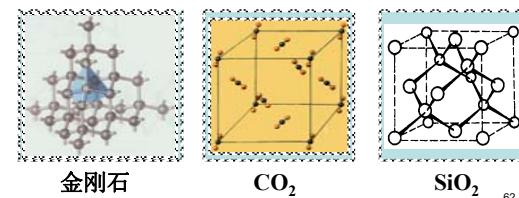
附加极化作用:  $\text{ZnS} < \text{CdS} < \text{HgS}$   
 白色    黄色    黑色

61

#### § 4 原子晶体和分子晶体 (Atomic Crystals and Molecular Crystals)

原子晶体: C(金刚石),  $\text{SiO}_2$

分子晶体:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$



62