



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

普通化学 (乙)

第3章 物质结构基础

主讲老师：厉刚

目录



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

- 第1节 核外电子的运动状态
 - 第2节 多电子原子结构
 - 第3节 化学键理论
 - 第4节 多原子分子的空间构型
 - 第5节 分子间相互作用
 - 第6节 晶体结构**
 - 第7节 配位化合物及其在水溶液中的配位解离平衡
- 原子结构 分子结构



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

第6节 晶体结构



第6节 晶体结构

6.1 基本概念

6.2 金属晶体

6.3 离子晶体

6.4 多键型晶体

固体 {
晶体：具有一定的几何形状，组成晶体的质点（原子、离子或分子等）在三维空间周期性排列，如石英、金刚石等。
无定形体（非晶体）：没有规则的几何形状，其内部质点的排列无规律，如玻璃、橡胶等。



食盐晶体



石英晶体



金刚石晶体



冰晶体

无定形体可转变为晶体，晶体也能转变为无定形体。

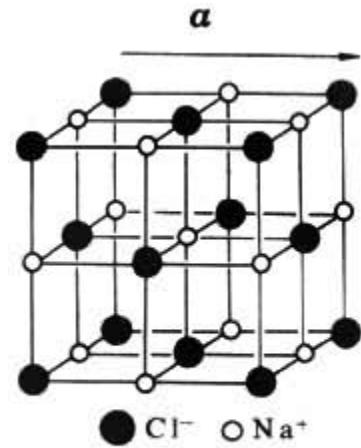


6.1 基本概念

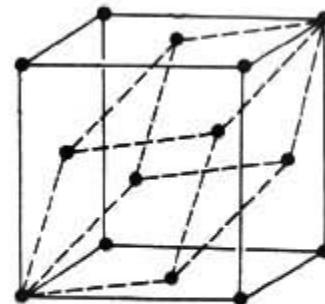
描述晶体结构有两套语言：数学语言和晶体学语言

数学语言：把晶体结构简化为点阵，点阵由最小的重复单元——基本点阵组成，一共有14种基本点阵类型。点阵中的每一个点都是一样的。

晶体学语言：晶体是由最小重复单元——晶胞组成的。不同的晶体，对应的晶胞形状和尺寸是不一样的，根据组成晶体的晶胞类型，晶体可分为7大晶系。



氯化钠晶体结构



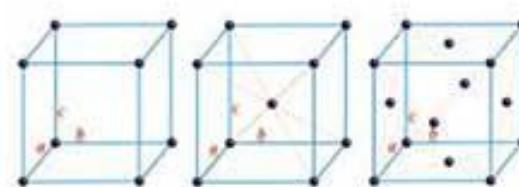
点阵单位

14种空间点阵型式

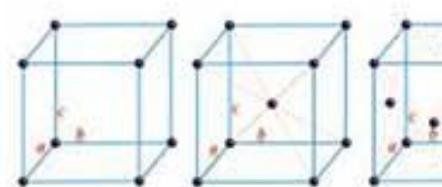


浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

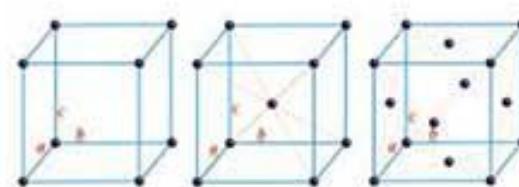
由Bravias(布拉维)于1866年推导得到，因此又称布拉维点阵或布拉维点阵型式。



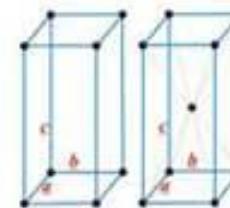
立方简单 (cP)



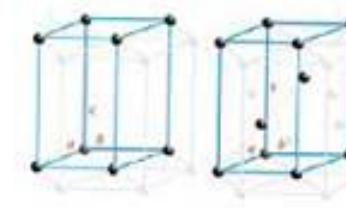
立方面心 (cF)



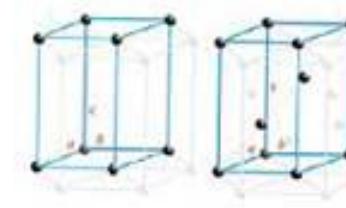
立方体心 (cI)



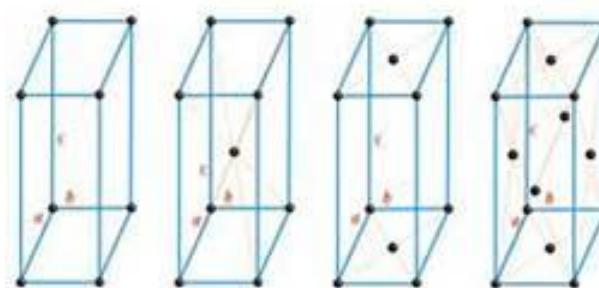
四方简单 (tP)



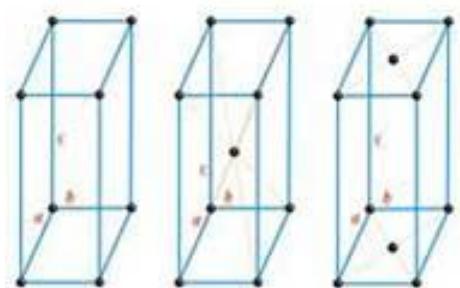
四方面心 (tF)



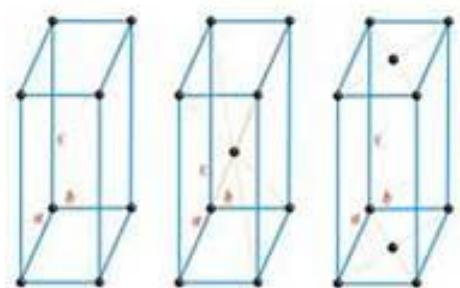
四方体心 (tI)



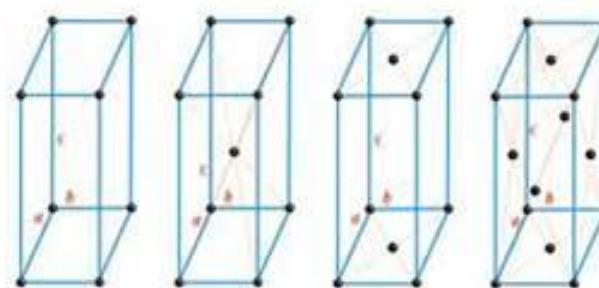
正交简单 (oP)



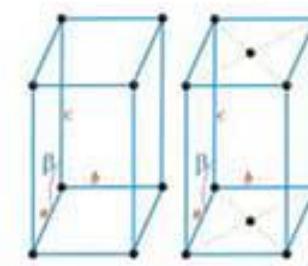
正交面心 (oF)



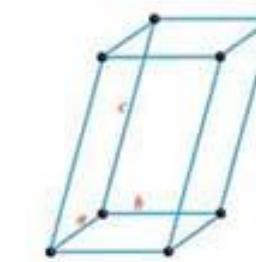
正交体心 (oI)



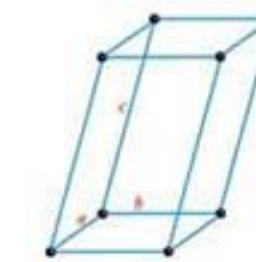
正交底心 (oC)



单斜简单 (mP)



单斜底心 (mC)

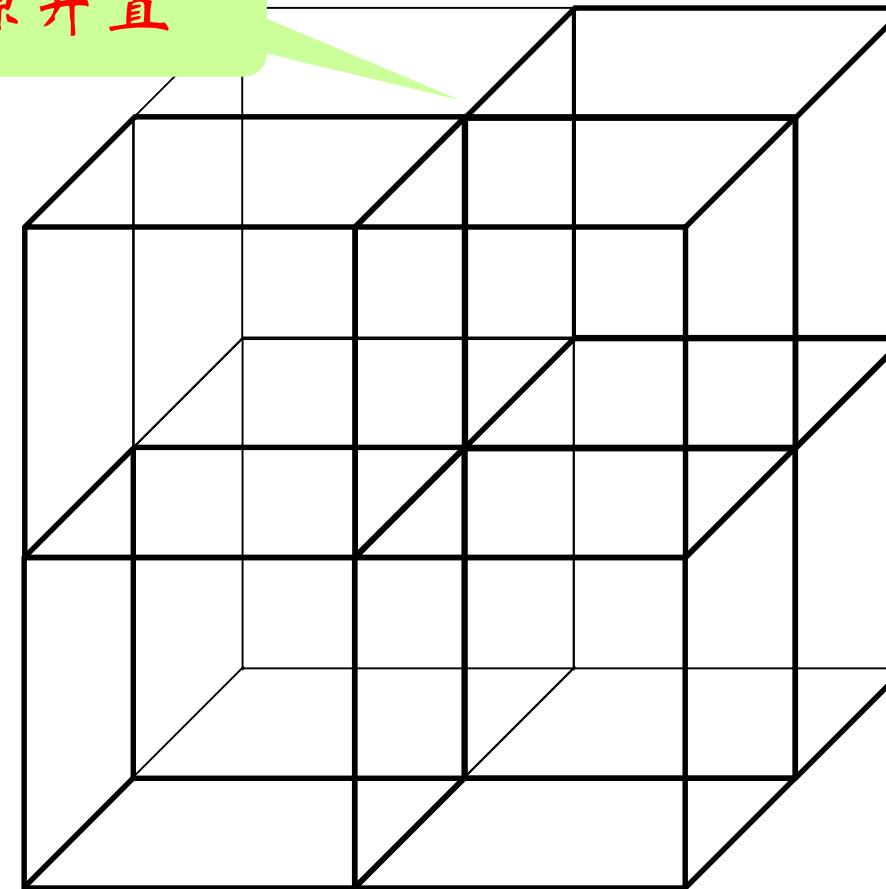


三斜简单 (mP)

P: 简单晶格； I: 体心； F: 面心； C: 底心； R: 斜方或菱形(rhombic)

基本点阵→点阵

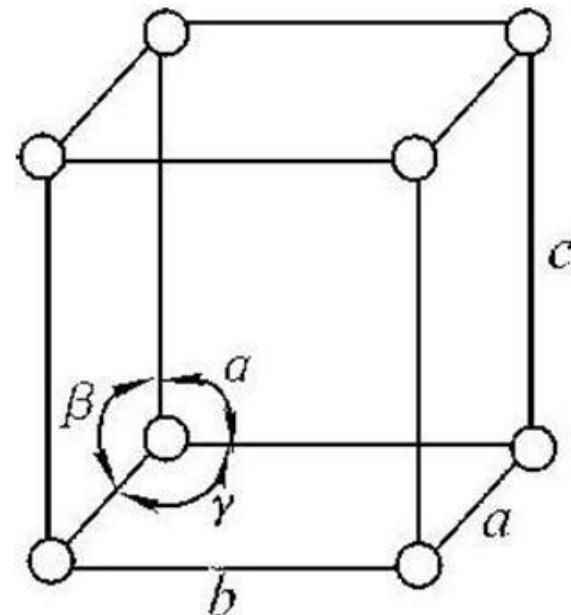
无隙并置



晶胞：晶体的最小重复单元



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY



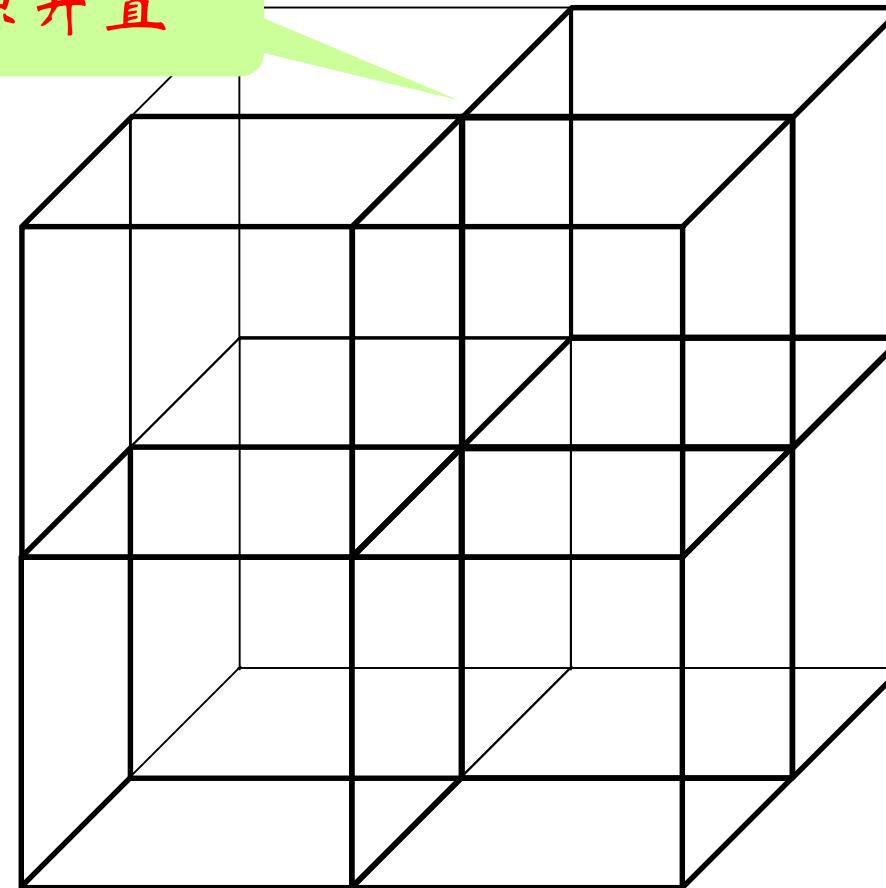
晶胞

晶胞的形状和大小由6个晶胞参数决定：

晶胞的三条边长(a 、 b 、 c)及三条边两两之间形成的三个夹角(α 、 β 、 γ)。

晶胞→晶体

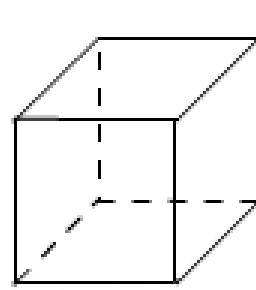
无隙并置



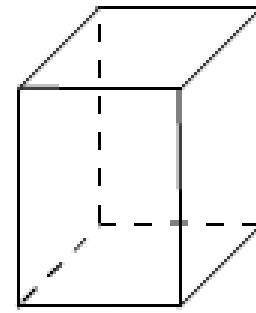
7大晶系



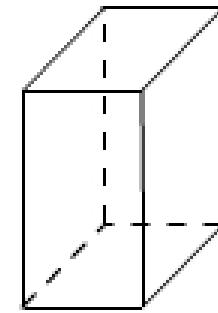
晶系	晶胞类型	实例
立方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, CaF ₂ , 金属Cu
四方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	SnO ₂ , TiO ₂ , 金属Sn
六方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	AgI, 石英(SiO ₂)
三方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	方解石(CaCO ₃), Al ₂ O ₃
正交晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaNO ₂ , MgSiO ₄ , 斜方硫
单斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma > 90^\circ$	KClO ₃ , KNO ₂ , 单斜硫
三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	CuSO ₄ ·5H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇ , 高岭土



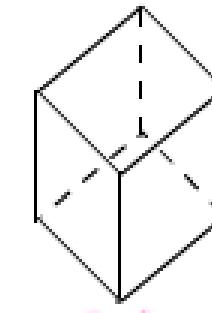
立方



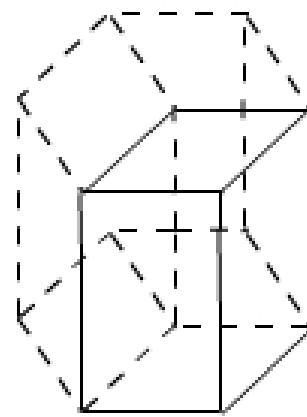
四方



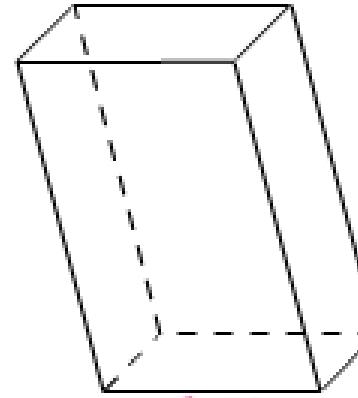
正交



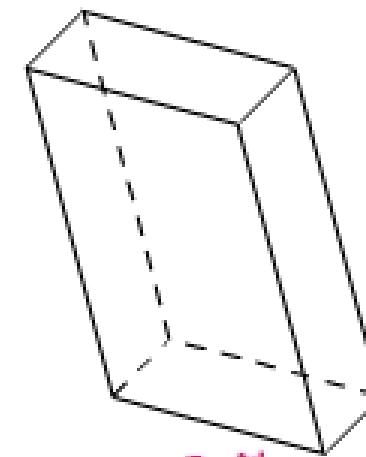
三方



六方



单斜



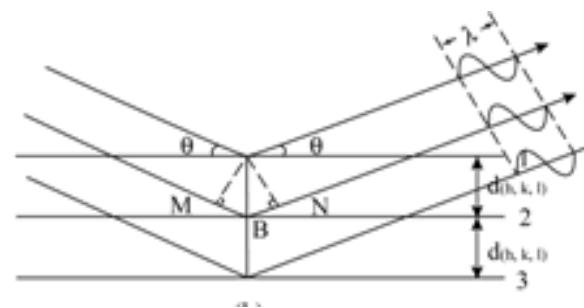
三斜

测定晶体结构最有效的方法：**X-射线衍射（XRD）技术。**

1911年德国科学家劳厄(Laue)提出了X射线照射到晶体时可能会发生衍射的想法，
1912年该想法被实验证实。 X射线是穿透能力很强的电磁波。

根据物理学理论，进入晶体的X射线与晶体中运动着的电子云相互作用，能够产生波长相同、强度较弱的**二次X射线**。这些二次X射线可向四面八方散射，在散射的某些方向上，有些二次X射线相互干涉得到加强，即晶体的X射线衍射现象。

根据光的衍射理论，**波程差等于波长整数倍的两列电磁波，能相互干涉而得到加强。**晶体的X射线衍射现象也遵循上述衍射原理，因此可以通过计算判断什么方向是衍射方向。



布拉格(Bragg)方程

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

由于 $\sin\theta$ 的取值为 $+1 \sim -1$ ，因此X射线的波长 λ 应该和晶面间距 d 有相同的数量级。晶体中大多数晶面间距小于 10\AA ，所以通常选取波长为 1\AA 左右的X射线进行晶体衍射实验($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$)。

晶体的种类——按质点之间的相互作用性质



晶体类型	离子晶体	原子晶体	分子晶体		金属晶体
质点	离子	原子	分子 极性 非极性		原子、正离子 (自由电子)
作用力	离子键	共价键	分子间力、氢键		金属键
m.p.	高	很高	低 极低		高低均有
硬度	高	很高	低 极低		高低均有
机械加工性	差(易碎)	较差	差 极差		好
导电性	熔融溶于水时 导电	非导体或半导体 如单晶硅	溶于极性溶剂导电	非导体	良导体
溶解性	溶于极性溶剂 (U太大难溶)	不溶	相似相溶		不溶，活泼金属与水反应，钠钾等溶于汞(汞齐)



6.2 金属晶体

1、金属晶体的特性

元素周期表中金属元素约占80%；

常温下除Hg为液体外其余金属均为晶体。

金属具有较大的比重、有金属光泽、良好的导电性、导热性、机械加工性。为什么？

与其结构有关

金属晶体中金属原子（或离子）一般采取紧密堆积的形式，使每个原子拥有尽可能多的相邻原子，电子在金属原子（或离子）之间自由运动。

紧密堆积 → 较大的比重、良好的机械加工性

自由电子 → 金属光泽、良好的导电性、导热性

金属原子紧密堆积的三种常见形式：

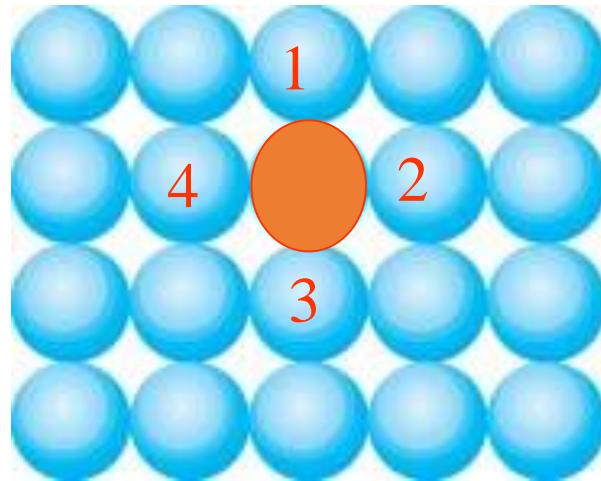
配位数为8的体心立方密堆积

配位数为12的面心立方密堆积、六方密堆积。

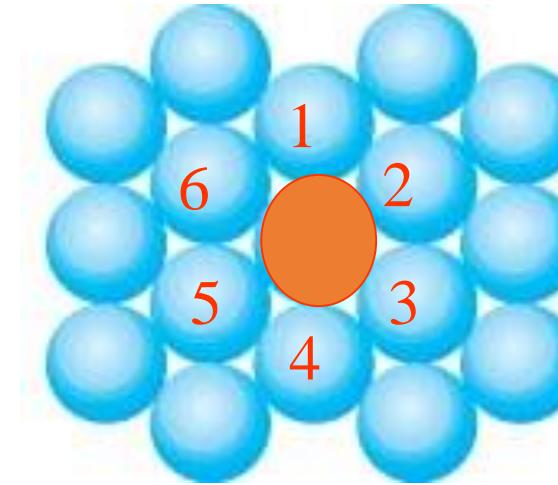
金属晶体的密堆积



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

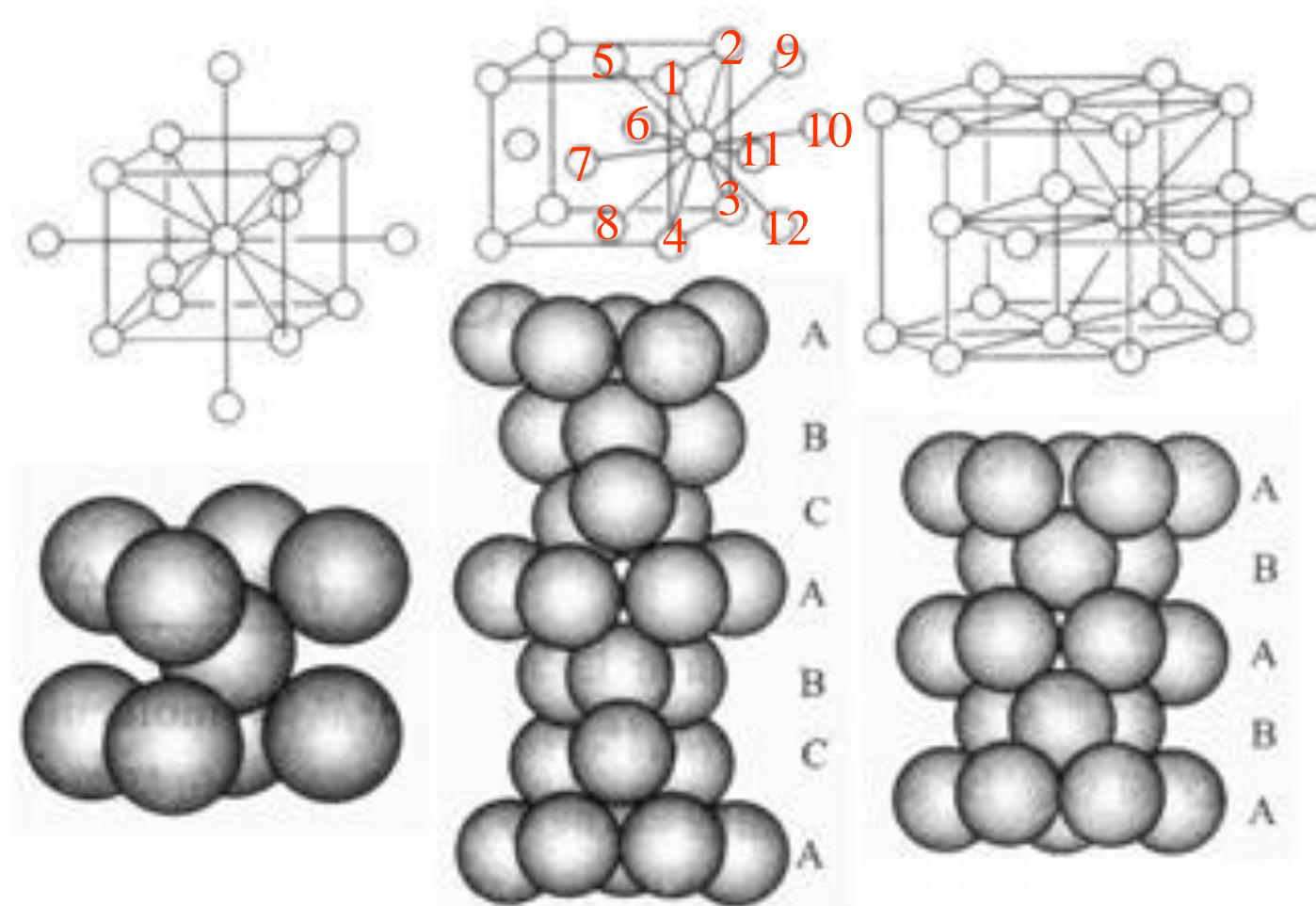


非密置层



密置层

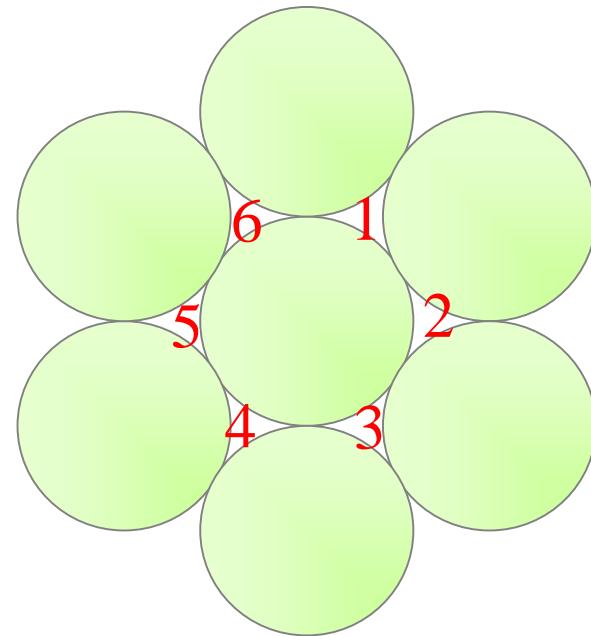
密堆积：金属原子在空间的排列使一定体积的晶体内含有最多数目的原子。



(a) 体心立方密堆积 (b) 面心立方密堆积 (c) 六方密堆积

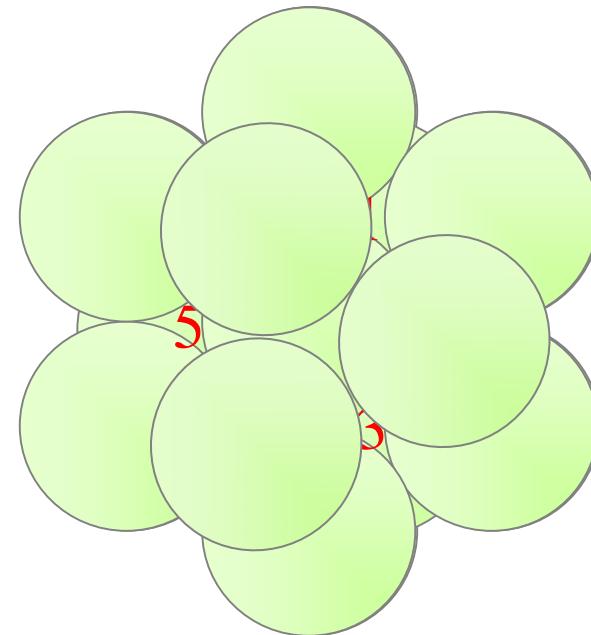
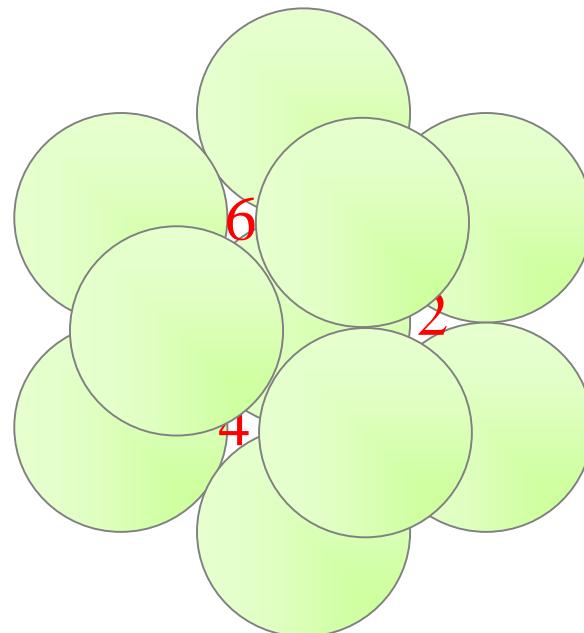
(b) 面心立方密堆积

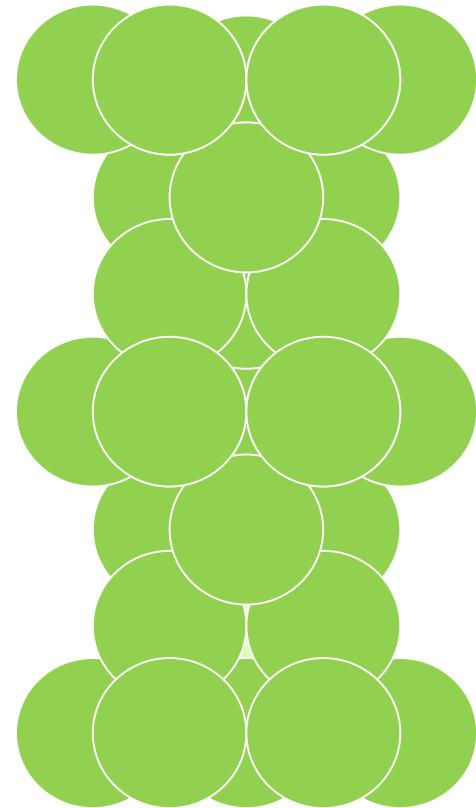
ABCABC....型



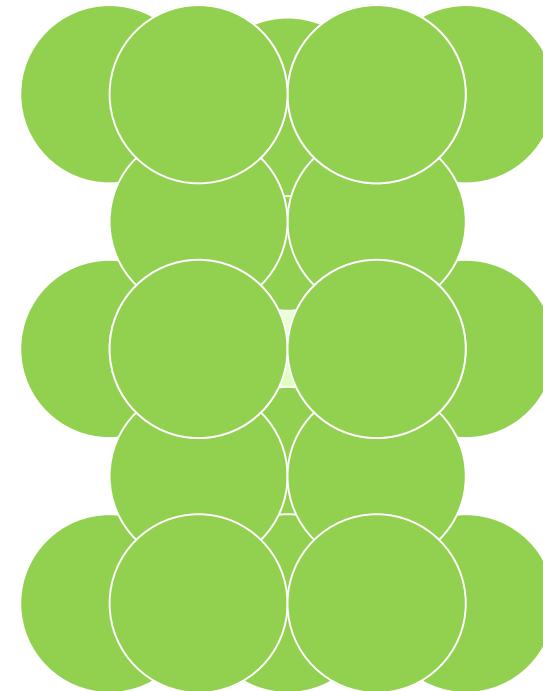
(c) 六方密堆积

ABAB....型





b.面心立方密堆积
ABCABC....型



c.六方密堆积
ABAB....型

一些金属的晶格类型



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

体心立方密堆积	面心立方密堆积	六方密堆积
Li、Na、K、Rb、Cs、Cr、Mo、W、Fe等	Ca、Sr、Pb、Cu、Ag、Au、Al、Ni等	Y、La、Mg、Ti、Zr、Hf、Cd、Co等



金属原子的价电子一般少于4个，多数只有1或2个。而金属晶体中每个金属原子一般被8个或12个相邻原子包围，这些原子是依靠什么力结合在一起的？

金属键。

金属键的本质是什么？

目前有两种理论解释金属键的本质：

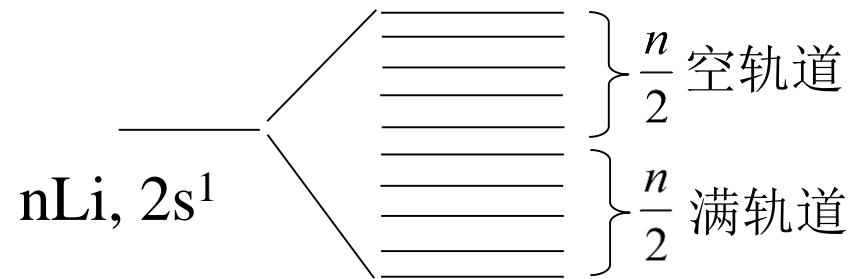
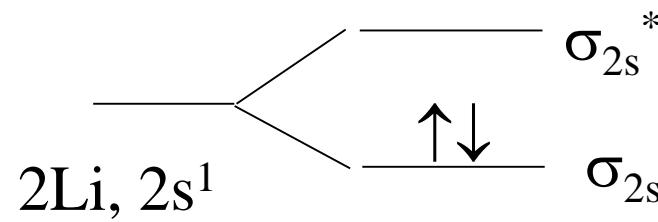
- (1) 金属键的改性共价理论
- (2) 金属键的能带理论



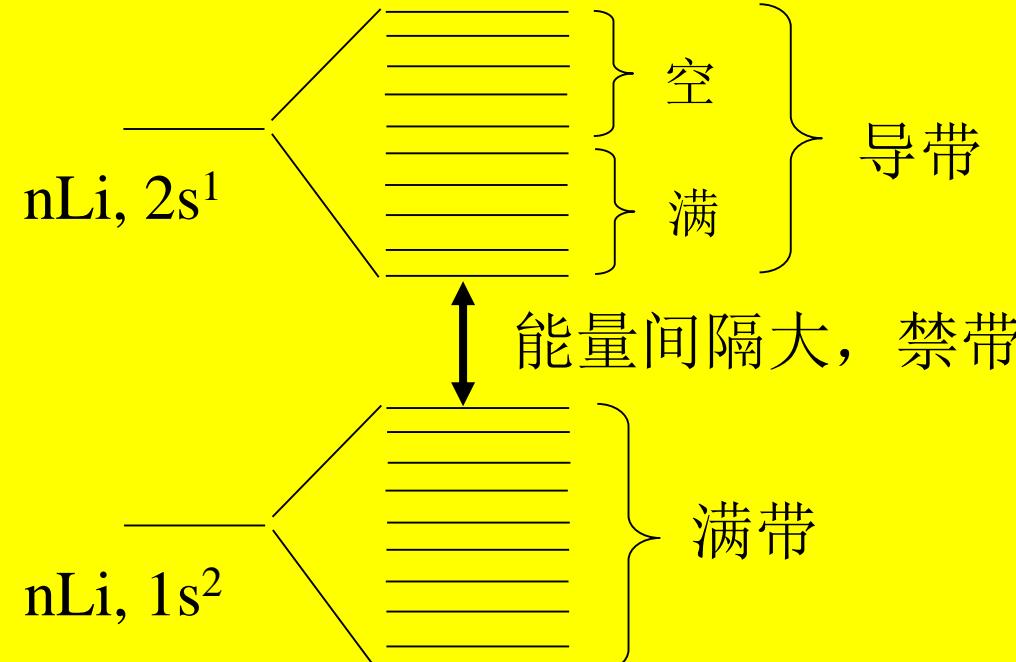
2、金属键的能带理论

能带理论的基本要点：

- (1) 金属原子成键时价电子必须是“离域”的，所有价电子被整个金属晶格的原子所共有。
- (2) 金属晶格中原子很密集，能组成许多分子轨道，而且相邻分子轨道间的能量差很小。这些分子轨道构成一个能带。



- (3) 金属晶体中可以有不同的能带。金属原子的1s能级相互重叠形成金属晶格中的1s能带，金属原子的2s能级相互重叠形成金属晶格的2s能带，以此类推。
- (4) 金属中相邻能带有时可相互重叠，例如Be的2s能带与2p能带部分相互重叠，使Be具有良好导电性。



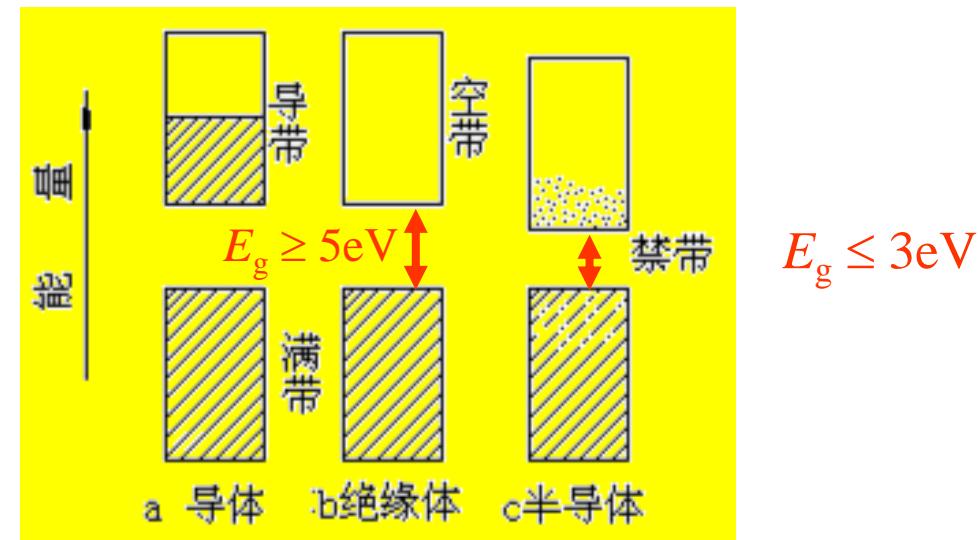
金属导体的能带模型

满带：由充满电子的原子轨道能级所形成的低能量能带。

导带：由未充满电子的原子轨道能级所形成的高能量能带。

满带顶和导带底之间的能量间隔称为“禁带”。

能带理论认为一般固体都具有能带结构。根据能带结构中禁带宽度和能带中电子充填的状况，固体可分为导体、半导体和绝缘体。



能带理论能很好地说明金属的一些物理性质。



a. 温度对导电性的影响

导体: $T \uparrow$, 热运动 \uparrow , 电子运动阻力 \uparrow , $R \uparrow$, 导电性 \downarrow ;

半导体: $T \uparrow$, 更多电子获得能量跃迁到导带, 满带中空穴数与导带中电子数 \uparrow , 导电性 \uparrow 。

b. 金属的物理性质

金属均为导体, 存在导带, 导带中电子能自由运动, 为离域电子, 属整个金属晶体, 机械加工仅改变外形, 不改变其结构。

金属原子未成对价电子 \uparrow , 导带中离域电子 \uparrow , 金属键 \uparrow , 相应的m.p.、b.p.、硬度、密度 \uparrow 。

过渡金属的d轨道中未成对价电子数较多, m.p.、b.p.、硬度均较高, 如高熔点W($5d^46s^2$), 高硬度Cr($3d^54s^1$), 高密度Os($5d^66s^2$)。

而d¹⁰结构的Zn、Cd、Hg, m.p.、b.p.、硬度均很低。



6.3 离子晶体

- ◆ 由**离子键**形成的化合物叫离子型化合物；
- ◆ 离子型化合物在气态可形成离子型分子，但常温下主要以晶体形式存在。
- ◆ 组成离子晶体的质点是正、负离子，质点间的作用力是**离子键**。
- ◆ 离子键的强弱用**晶格能**的大小衡量。



一、离子键

1、离子键

离子键理论：1916年由德国化学家柯塞尔提出，他认为原子在反应中失去或得到电子以达到稀有气体的稳定结构，由此形成的正、负离子以静电引力相互吸引在一起。

离子键的本质：正负离子间的静电吸引作用。

离子键的特点：

无方向性（正负离子可近似看成点电荷）

无饱和性（在空间条件许可的情况下，每个离子可吸引尽可能多的异号离子）



2、晶格能(U)

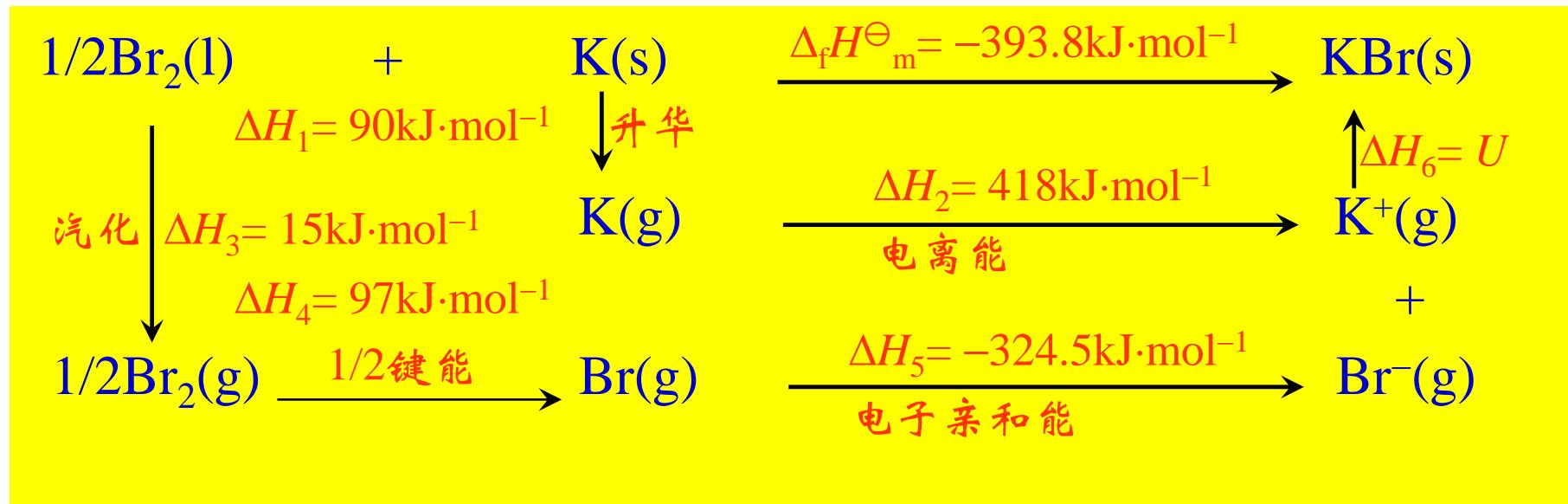
(1) 定义：由气态离子形成离子晶体时所放出的能量。通常为在标准压力和 T 温度下，由气态离子生成1mol 离子晶体时所放出的能量。符号为 U ，单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



根据定义， U 为负值，但一般取正值。

晶格能的数值越大，离子晶体越稳定。

(2) 晶格能的计算—波恩(Born)—哈伯(Haber)循环



根据盖斯定律: $\Delta_f H^\ominus_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$

$$\begin{aligned}
 U &= \Delta H_6 = \Delta_f H^\ominus_m - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) \\
 &= [-393.6 - 90 - 418 - 15 - 97 + 324.5] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= -689 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

根据波恩-哈伯循环得到的 U 称为实验值。由于电子亲和能的数据出入较大，因而晶格能 U 的数据也相差较大。



- ◆ 晶格能也可以**理论计算**得到，理论计算的模型：把正负离子看成点电荷，然后计算这些点电荷之间的库伦作用能，其总和即为晶格能。
- ◆ 晶格能的大小与正负离子的**电荷呈正比**，电荷愈高晶格能愈大；与**正负离子的距离呈反比**，离子半径愈大，晶格能愈小。
- ◆ 晶格能愈大，离子键愈强，离子晶体愈稳定，离子晶体的熔点、硬度愈高。

晶格能与离子晶体的物理性质



晶体	Z_+	Z_-	$(r_+ + r_-)/\text{pm}$	$U/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	m.p./K	硬度
NaF	1	1	231	902	1261	
NaCl	1	1	276	771	1074	
NaBr	1	1	291	733	1013	
NaI	1	1	311	684	933	
MgO	2	2	205	3889	3916	6.5
CaO	2	2	239	3513	3476	4.5
SrO	2	2	253	3310	3205	3.5
BaO	2	2	275	3152	2196	3.3

二、离子的电子层构型

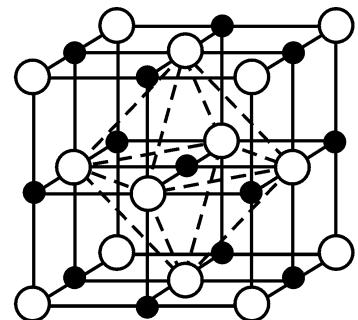
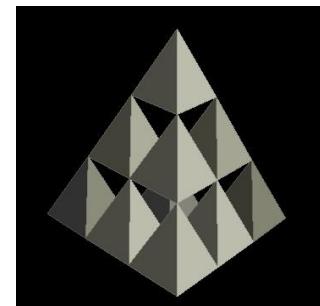
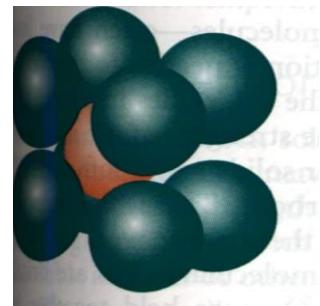
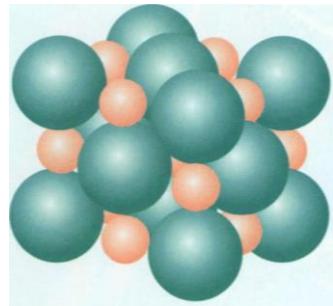


离子晶体的性质与离子的电子层构型有密切关系。

一般简单的负离子（如 F^- 、 Cl^- 、 O^{2-} ）其最外层具有稳定的8电子结构，但对于正离子而言，情况比较复杂，有多种构型。

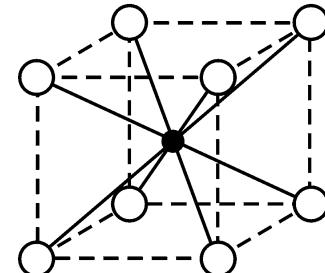
电子层构型	外层电子分布	实 例	电子构型
①无电子	$1s^0$	H^+	$1s^0$
②2电子构型	$1s^2$	$\text{Li}^+, \text{Be}^{2+},$	$1s^2$
③8电子构型	ns^2np^6	$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ $\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$	$2s^22p^6$ $3s^23p^6$
④18电子构型	$ns^2np^6nd^{10}$	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ $\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{In}^{3+}$ $\text{Au}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Tl}^{3+}$	$3s^23p^63d^{10}$ $4s^24p^64d^{10}$ $5s^25p^65d^{10}$
⑤(18+2)电子构型	$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$	$\text{In}^+, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$ $\text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	$4s^24p^64d^{10}5s^2$ $5s^25p^65d^{10}6s^2$
⑥(9~17)电子构型	$ns^2np^6nd^{1-9}$	Fe^{3+} Cr^{3+} Pt^{4+}	$3s^23p^63d^5$ $3s^23p^63d^3$ $5s^25p^65d^6$

三、离子晶体的构型(AB型离子晶体)



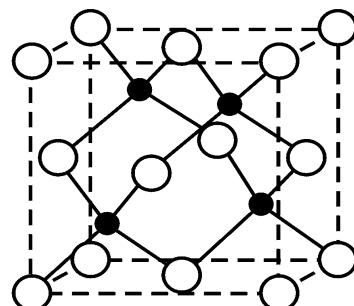
● Na
○ Cl

(1) NaCl型
配位数6



● Cs
○ Cl

(2) CsCl型
配位数8



● Zn
○ S

(3) 立方ZnS型
配位数4

AB型离子晶体的构型
还有六方ZnS型。
AB₂型离子晶体有CaF₂
型、金红石(TiO₂)型等。

1、正负离子半径比与配位数

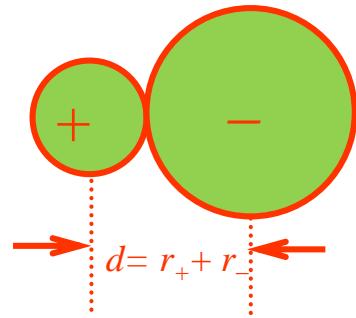


r_+/r_-	配位数	晶体构型
$0.225 \rightarrow 0.414$	4	ZnS型
$0.414 \rightarrow 0.732$	6	NaCl型
$0.732 \rightarrow 1.00$	8	CsCl型

注意：某些情况下，离子晶体的配位数与正负离子半径比的关系可能与表中情况不一致，如RbCl晶体， $r_+/r_- = 0.82$ ，实际配位数 = 6。



2、离子半径



$r_+ <$ 原子半径 r

$r_- >$ 原子半径 r

一些常见离子的离子半径见教材p237表7-24

离子半径变化规律：

主族：从上→下， $r \uparrow$ ，相应的离子半径也增大；

从左→右，具有相同电子层结构的正离子 $r_+ \downarrow$ ；

对角线规则：周期表中处于对角线的正离子， r_+ 相近。

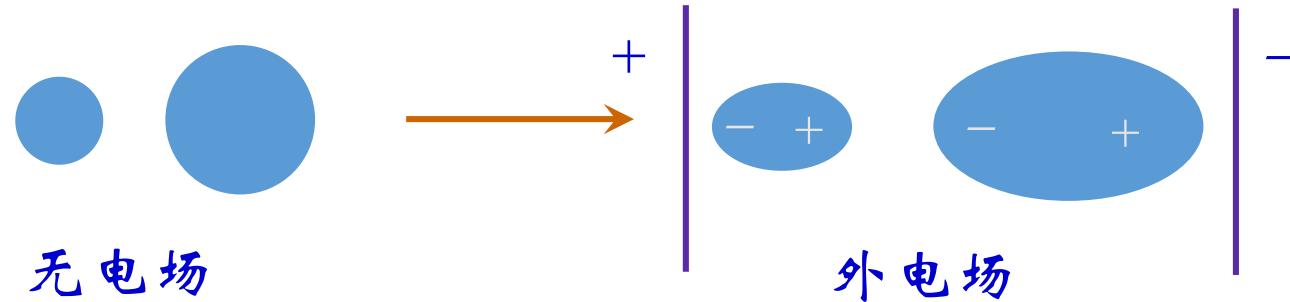
如： $r(\text{Li}^+) = 68 \text{ pm} \approx r(\text{Mg}^{2+}) = 65 \text{ pm}$, $r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm} \approx r(\text{Ca}^{2+}) = 99 \text{ pm}$

副族：从上→下 $r \uparrow$ 不明显(二、三过渡系)，原因：La系收缩。

同一元素不同价态的正离子：高价的半径小于低价的半径，如： $r(\text{Fe}^{3+}) < r(\text{Fe}^{2+})$



四、离子极化作用



离子极化：分子在外电场中会发生变形极化产生诱导偶极 $\mu_{\text{诱}}$ 。处于外电场中的离子，其正负电荷中心也会发生位移，产生诱导偶极 $\mu_{\text{诱}}$ ，该过程称为离子极化。

由于正离子半径较小，产生的电场较大，使相邻负离子变形极化的能力（称极化能力）较强；

负离子由于半径较大，产生的电场较弱，但本身变形极化的能力（称变形性）较大。



1、离子的极化能力与变形性

(1) 极化能力 (一般考虑正离子的极化能力, 即使负离子变形极化的能力)

取决于正离子的 Z_+ 、 r_+ 及离子的电子层结构:

极化能力: $Z_+ \uparrow$ 、 $r_+ \downarrow$, 极化能力 \uparrow

18、(18+2)及2电子构型 $>$ (9~17)电子构型 $>$ 8电子构型

Cu^+, Ag^+, Au^+ , Li^+, Be^{2+} 过渡金属离子 碱金属、碱土金属离子

$Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}$

(2) 变形性 (主要考虑负离子), 用极化率 α 判断

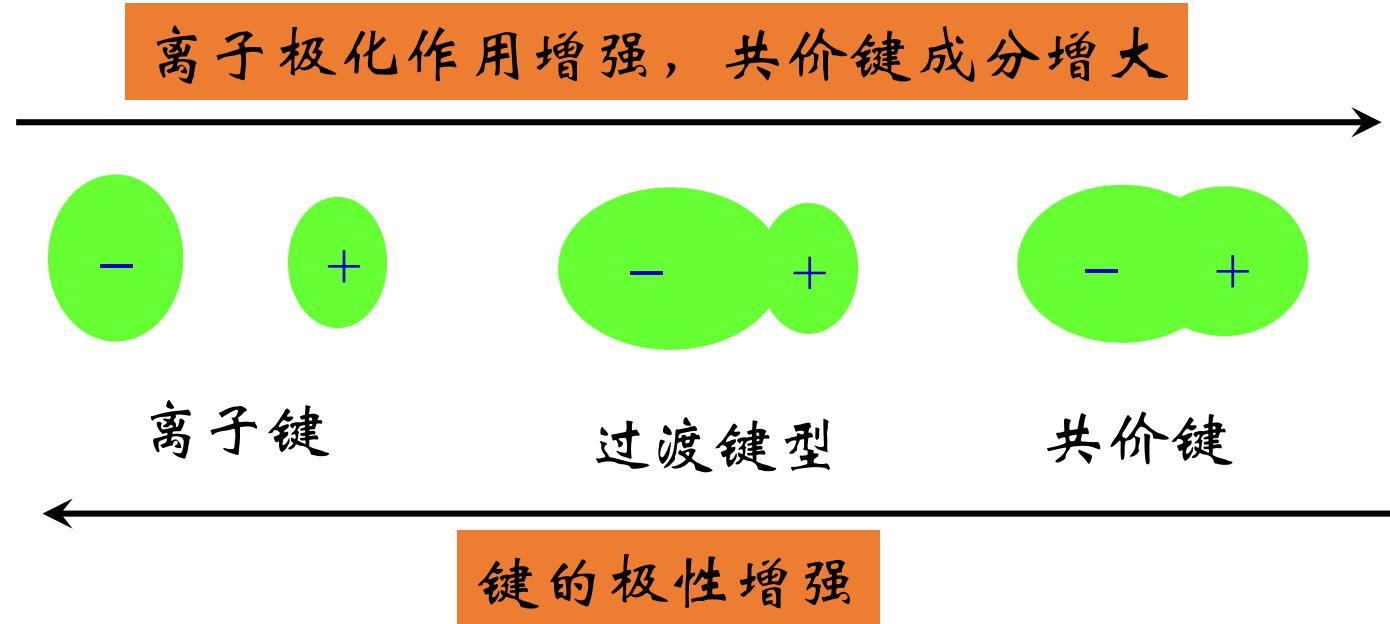
变形性: $Z_- \uparrow$ 、 $r_- \uparrow$, 变形性 \uparrow

18、(18+2)及2电子构型 $>$ (9~17)电子构型 $>$ 8电子构型

易变形: S^{2-}, I^- 等; 不易变形; O^{2-}, F^- 等;

(3) 附加极化作用: Ag^+ 等18、18+2电子构型离子, 不但有较强的极化能力, 且本身受负离子的极化也有较大的变形性, 由此产生附加极化作用。

2、离子极化对离子晶体键型的影响



正离子极化能力↑, 负离子变形性↑, 离子极化作用↑。

结果: 键型从离子键 → 共价键过渡。

如 AgF (离子键) → AgCl → AgBr → AgI (共价键)

3、离子极化对化合物性质的影响



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

离子的极化使化合物键型从离子键向共价键过渡，导致化合物的性质发生变化。

	AgF	AgCl	AgBr	AgI
键型	离子键	过渡键型		共价键
晶体构型	NaCl型			ZnS型
水中溶解度 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	易溶	1.3×10^{-5}	7.1×10^{-7}	9.1×10^{-9}
固体颜色	白色		淡黄	黄

溶解度：离子晶体一般溶于水，但若离子晶体的晶格能 U 太大，水分子无法拆散其晶格能，则难溶于水，如 BaSO_4 、 BeO 等；同时，离子晶体由于离子极化作用而使其共价成分增大，在水中的溶解度也下降。



颜色：离子型化合物的极化程度越大，化合物的颜色越深。

如 Ag^+ 离子和 X^- 卤素离子都是无色的，但 AgCl 为白色， AgBr 浅黄、 AgI 较深的黄色； Ag_2CrO_4 是砖红色而不是黄色，这都与离子极化作用有关。但应注意，影响化合物颜色的因素很多，离子极化仅是其中一个因素。

熔、沸点



从左→右， $Z_+ \uparrow$ 、 $r_+ \downarrow$ ，正离子极化能力↑，负离子均为 Cl^- ，变形性不变，氯化物的极化作用↑，共价成分↑，熔、沸点↓



从左→右， $r_- \uparrow$ ，负离子变形性↑，正离子均为 Na^+ ，极化能力不变，卤化钠的极化作用↑，共价成分↑，熔、沸点↓

必须指出，到目前为止，离子极化作用的理论还很不完善，仅能定性解释部分化合物的性质，有待进一步完善和发展。

判断晶体熔点时的注意点



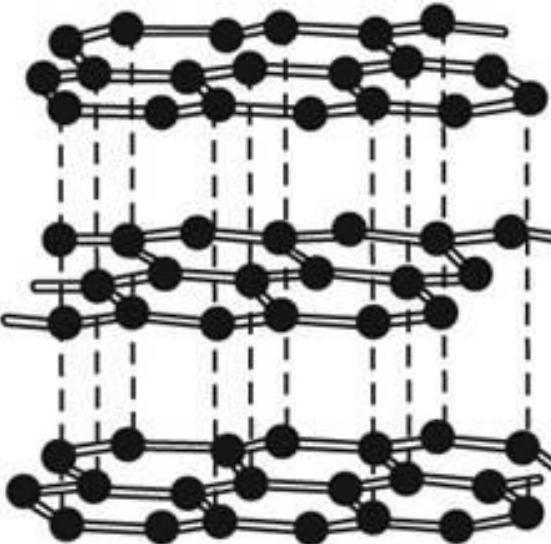
◆ 判断晶体的熔点，首先判断晶体的类型，再利用合适的方法来判断。一般分子晶体熔点最低，原子晶体和离子晶体熔点较高，金属晶体则高、低均有。

- (1) F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 为分子晶体， $M \uparrow$ ，分子间力 \uparrow ， $\text{mp} \uparrow$ ；
- (2) LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 为离子晶体， F^- 半径很小，不易变形，不存在离子极化作用。 $r_+ \uparrow$ ， $U \downarrow$ ， $\text{mp} \downarrow$ 。
- (3) Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 为离子晶体， O^{2-} 半径很小，不易变形，不存在离子极化作用。 $r_+ \downarrow$ ， $Z_+ \uparrow$ ， $U \uparrow$ ， $\text{mp} \uparrow$ 。

另外， mp : $\text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3$, $\text{CuCl} > \text{CuCl}_2$, $\text{PbCl}_2 > \text{PbI}_2$ (?)

◆ 对于离子晶体，若无离子极化作用，用 U 判断 mp ；若有离子极化作用，则用离子极化理论判断 mp 。

6.4 多键型晶体



石墨具有层状结构，属于多键型晶体。

- (1) 同层的每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与相邻的3个碳原子形成 σ 共价键→具有原子晶体的性质，如熔点较高、化学性质稳定。
- (2) 每个碳原子各有一个垂直层平面的p轨道，每个p轨道上都有一个自旋方向相同的单电子，这些p轨道相互重叠形成大 π 键， π 电子可以在整个石墨晶体的层平面上自由运动，相当于金属晶体中的自由电子→具有金属晶体的性质，如有金属光泽、良好的导电导热性。
- (3) 石墨层与层之间通过分子间力相结合，受到平行于层平面的外力时，层与层间会发生移动，有润滑作用→具有分子晶体的特征。



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

THANKS
