

## 8.1 离子键、离子晶体与离子极化

### IONIC BOND, IONIC CRYSTAL AND IONIC POLARIZATION

#### 8.1.1 离子键

1. 离子键形成: 阴阳离子在静电吸引力作用下相互靠近, 使体系能量大大降低, 达到某一距离时处于相对最稳定的状态, 这时阴阳离子间的作用力就是离子键.

2. 离子键本质: 阴阳离子间的静电引力.

无方向性:

3. 离子键特征: 离子电场具有球形对称;

无饱和性:

离子电场力无方向性.

#### 8.1.2 离子特征

1. 离子的电荷: 原子在形成离子化合物过程中失去或得到的电子数.

2. 离子的电子构型:

所有简单阴离子具有 8 电子构型. 如:  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $S^{2-}$ 等.

阳离子电子构型较复杂.

3. 离子半径:

阴阳离子两个原子核之间的平均距离为阴阳离子有效半径之和.

阳离子电子构型 外电子层电子排布式

实例

2  $1s^2$

$Li^+$ ,  $Be^{2+}$

8  $ns^2np^6$

$Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$

9~17  $ns^2np^6nd^{1\sim 9}$

$Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $3+$ ,  $Cu^{2+}$

18  $ns^2np^6nd^{10}$

$Cu^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$

18+2  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$

$Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$

离子半径变化规律:

同元素  $r_{\pm}$  随  $Z$  增大而减小;

如: S(II)、S(IV)、S(VI)

184 37 29 (pm)

同周期不同元素  $r_{\pm}$  随  $Z$  增大而减小;

如:  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$

95 65 50 (pm)

同族元素  $Z$  相同的  $r_{\pm}$  随周期数增大而增大.

如:  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$

60 95 133 (pm)

#### 8.1.3 离子晶体

1. 晶体特征:

一定的几何构型(非晶体: 无定形体); (微晶体)

固定的熔点(非晶体: 无固定熔点);

具有各向异性(非晶体: 各向同性).

2. 晶体结构:

(1) 结点: 晶体中规则排列的微粒抽象为几何上的点.

(2) 晶格: 将结点沿一定的方向, 按某种规则连接所得到的晶体的空间格子.

BaCO<sub>3</sub> 微晶体          ZnO 微晶体

(3) 晶胞：晶格中能表现出其结构一切特征的最小部分。

### 3. 晶体种类：

按晶体生长和堆积分：

单晶体：一个晶核各向均匀生长而形成。

多晶体：很多单晶颗粒杂乱地聚结而成。

按晶格结点上粒子种类及粒子间结合力分：

① 离子晶体；② 原子晶体；③ 金属晶体；④ 分子晶体。

晶体类型及特征

	晶格节点粒子	粒子间作用力	物理性质			例
			熔沸点	硬度	熔融导电性	
离子晶体	离子	离子键	高	大	好	NaCl
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	
金属晶体	原子离子	金属键	高低	大小	好	Cr, K
分子晶体	分子	分子间力	低	小	差	干冰

### 4. 离子晶体结构特征和类型：

(1) 特征与配位数：

特征：晶格结点上规则地交替排列着阴阳离子。

阴离子：大球，密堆积，形成空隙；

阳离子：小球，填充空隙。

规则：阴阳离子相互接触稳定，配位数大稳定。

配位数：晶体内(或分子内)某一个粒子周围最接近的粒子数目。

(2) 结构类型：

NaCl 型：晶格：面心立方

配位比：6:6

例：NaBr、KI、LiF、MgO 等。

CsCl 型：晶格：简单立方

配位比：8:8

例：CsBr、CsI、TlCl 等。

ZnS 型(立方型)：晶格：面心立方

配位比：4:4

例：BeO、ZnO、HgS 等。

### 5. 离子堆积规则：

对于配位数为 6:6 的晶体，其中一层横截面为：NaCl 晶体

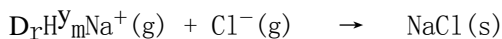
$$(4r_-)^2 = 2(2r_+ + 2r_-)^2 \quad r_+ / r_- = 0.414$$

可解得：

半径比定则：配位数和离子半径比值的对应关系。最理想的稳定结构(NaCl)

6. 离子晶体稳定性:

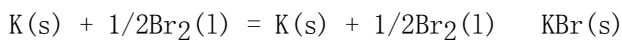
(1) 晶格能: 由无限远离的气态正负离子, 形成 1mol 离子晶体时所放出的热量.



$$D_f H_m^{\vee} = -788.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U = 788.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 晶格能的计算: 利用 Born-Haber 循环.



(3) 影响晶格能的因素:

① 离子电荷:  $Z \uparrow, U \uparrow$  例:  $U(NaCl) < U(MgO)$

② 离子半径:  $r \uparrow, U \downarrow$  例:  $U(MgO) > U(CaO)$

③ 晶体结构类型;

④ 离子电子层结构类型.

(4) 晶格能对离子晶体物理性质的影响:

MgO    CaO    SrO    BaO

r        小                    大

U        大                    小

熔点    高                    低

硬度    大                    小

#### 8.1.4 离子的极化

1. 离子的极化:

(1) 离子的极化: 离子在外电场作用下产生诱导偶极的过程.

(2) 诱导偶极: 外电场作用下, 离子的原子核及电子发生相对位移, 造成离子的变形而形成的偶极.

离子极化的强弱主要取决于离子的极化力以及离子的变形性

2. 离子的极化力与离子的变形性:

(1) 离子的极化力: 某离子使异电荷离子产生变形的能力.

(2) 影响离子极化力 (f) 的主要因素:

离子电荷;

离子半径;

离子的电子构型

一般来说:  $Z$  高,  $r_+$  小,  $f$  大

$Z$  相同,  $r_+$  相近, 与电子构型有关:

18, (18+2) 以及 2 电子构型具强极化力, 如  $Cu^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Li^+$  等

8 电子构型离子极化力最弱, 如  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  等.

其它电子构型极化力中等.

(3) 离子变形性:

离子在外电场作用下, 外层电子与核发生相对位移的性质.

常用离子的极化率 ( $a$ ) 来衡量

(4) 离子变形性一般规律:

① 正离子  $a$  小, 负离子  $a$  大;

② 负离子  $r_-$  大,  $a$  大;

③  $r$  相近, 但电荷不同时: 负离子:  $Z_-$  大,  $a$  大; 正离子:  $Z_+$  大,  $a$  小.

④ $r$  相近,  $Z$  相同时, 与电子构型有关.

离子变形性主要取决于离子半径的大小.

3. 离子极化的一般规律:

- ① 阴离子  $r_-$  相同时, 阳离子  $Z_+$  越大, 阴离子越易被极化;
- ② 阳离子  $Z_+$  相同时, 阴离子  $r_-$  越大, 阴离子越不易被极化;
- ③ 阳离子  $Z_+$  相同, 大小相近时, 阴离子越大越易被极化;
- ④ 附加极化作用: 当阳离子与阴离子一样, 也易变形时, 它们会相互极化, 使诱导偶极增大.

离子晶体中, 每个离子总极化力是离子固有极化力与附加极化力之和.

4. 离子极化对物质结构和性质的影响:

离子极化的结果会导致物质键型以及晶型的变化, 这些变化必然会使物质的性质发生相应的改变.

AgF	AgCl	AgBr	AgI
物键型	离子键		
晶体类型	NaCl 型		
溶解度	大		
化合物颜色	浅浅浅深		
电导率	小	大	
金属光泽	弱	强	

## 8.2 共价键及分子的几何构型

### COVALENT BOND AND GEOMETRIC CONFIGURATION

#### 8.2.1 键参数

1. 键能: 在一定温度和标准压下断裂 1mol 化学键所需要的能量.

离子键的键能为晶格能

金属键的键能为内聚能.

共价键的键能为离解能或多次离解能的平均值.

离解能: 在一定温度和标准压下将 1mol 理想气态分子离解成理想气态原子所需要的能量.

键能是衡量键强度的参数.

键能的大小主要与键的性质、成键原子以及键长等因素有关.

2. 键长:

分子内成键两原子核间的平均距离, 可用  $L_b$  表示.

一种键的性质主要取决于成键原子的本性.

在两个确定的原子之间, 若形成不同的化学键, 其键长越短, 键能就越大

键能和键长可以解释一些化合物的性质.

3. 键角:

分子中两个相邻化学键之间的夹角.

键长和键角是描述分子几何构型的两要素.

分子式	键长/pm(实验值)	键角 $\alpha$ (实验值)	几何构型
H <sub>2</sub> S	134	92°	角型
CO <sub>2</sub>	116.2	180°	直线型
NH <sub>3</sub>	101	107° 18'	三角锥型
CH <sub>4</sub>	109	109° 28'	正四面体型

### 8.2.2 价键理论与共价键

1. 价键理论(VB法)要点:键合双方各提供自旋方向相反的未成对电子.键合双方原子轨道应尽可能最大程度地重叠(最大重叠原理).

2. 共价键形成与本质:

形成:

本质:也是电性的.

3. 共价键特征:

饱和性:一个原子形成共价键的能力是有限的

方向性:一般成键电子的原子轨道只有沿着轨道伸展方向进行重叠才能实现最大限度的重叠.

4. 共价键的类型:

(1) 原子轨道的重叠:

对称性原则:只有当原子轨道对称性相同的部分重叠,才能形成化学键

共价键的方向性:对称性相同指产生重叠的两个原子轨道符号相同(即波函数相加).

重叠类型:同符号部分重叠.

正重叠(有效重叠)

不同符号部分重叠(或认为波函数相减).

负重叠(无效重叠)

同号重叠部分与异号重叠部分正好抵消.

零重叠(无效重叠)

(2) 共价键分类:

按极性大小:

1) 极性键 强极性键: 如  $H_2O$ ,  $HCl$  中的共价键

弱极性键: 如  $H_2S$ ,  $HI$  中的共价键

2) 非极性键: 如  $N_2$ ,  $H_2$  中的共价键

按原子轨道重叠部分所具有的对称性分:

s 键: 对键轴呈圆柱形对称(头碰头)

s 电子: 形成 s 键的电子.

p 键: 对键轴所在的某一特定平面对称(肩并肩)

p 电子: 形成 p 键的电子.

s 键:  $s-s$   $s-p$

s 键:  $p-p$

p 键: 在具有双键或叁键的两个原子之间,常既有 s 键又有 p 键.

特殊共价键:配位键

形成条件:成键原子一方有孤对电子;

另一方有空轨道.

### 8.2.3 杂化轨道理论与分子的几何构型

1. 杂化轨道理论基本要点:

成键时能级相近的价电子轨道相混杂,形成新的价电子轨道—杂化轨道;

杂化前后轨道数目不变.

杂化后轨道伸展方向,形状发生改变.

2. 杂化类型与分子几何构型:

(1)  $sp^3$  杂化:  $CH_4$  空间构型:

(2)  $sp^2$  杂化:  $BF_3$  :

$BF_3$  的形成:三个  $sp^2$  杂化轨道:

(3)  $sp$  杂化:  $BeCl_2$  :  $BeCl_2$  的形成:

两个  $sp$  杂化轨道:

(4) 不等性  $sp^3$  杂化:不等性杂化:产生不完全等同轨道的杂化.

$NH_3$  的形成:

$H_2O$  的形成:

小结:杂化轨道的类型与分子的空间构型

杂化轨道类型	SP	SP <sup>2</sup>	SP <sup>3</sup>	不等性 SP <sup>3</sup>	
参加杂化的轨道	S+P	S+(2)P	S+(3)P	S+(3)P	
杂化轨道数	2	3	4	4	
成键轨道夹角	180°	120°	109°28'	90° < q < 109°28'	
分子空间构型					
实例	$BeCl_2$	$BF_3$	$CH_4$	$NH_3$	$H_2O$
	$HgCl_2$	$BCL_3$	$SiCl_4$	$PH_3$	$H_2S$
中心原子					

## 8.2.4 分子轨道理论

分子轨道:描述分子中电子运动的波函数.

### 1. 分子轨道理论(MO法)基本要点:

电子是在整个分子范围内运动;

分子轨道由成键原子轨道组合而成;

电子逐个填入分子轨道,填充规则与填入原子轨道所遵循的规则相同;

原子轨道要有效组成分子轨道必须符合三个成键原则.

### 1. 分子轨道形成:

(1) s-s 原子轨道的组合:

(2) p-p 原子轨道的组合: “头碰头”方式:

“肩并肩”方式:

$p_{2PY}$  与  $p_{2PZ}$ 、 $p_{2PY}^*$  与  $p_{2PZ}^*$  轨道的形状以及能量都相同.

### 3. 分子轨道的能级:

第二周期同核双原子分子: $B_2$  (B, C, N)

即:  $s_{1s} < s_{1s}^* < s_{2s} < s_{2s}^* < p_{2py} = p_{2pz} < s_{2px} < p_{2py}^* = p_{2pz}^* < s_{2px}^*$

第二周期同核双原子分子: $O_2$  (O, F)

即:  $s_{1s} < s_{1s}^* < s_{2s} < s_{2s}^* < s_{2px} < p_{2py} = p_{2pz} < p_{2py}^* = p_{2pz}^* < s_{2px}^*$

第二周期同核双原子分子: $B_2$  (B, C, N)

第二周期同核双原子分子: $O_2$  (O, F)

### 4. 分子轨道理论的应用:

(1) 推测分子的存在和阐明分子的结构:

推测分子是否能稳定存在首先可以根据分子轨道理论判断形成分子体系能量的变化来确定.

其次还可以根据键级的多少来判断分子能否存在以及分子的结构稳定性.

键级:分子中净成键电子数(成键轨道的电子数-反键轨道的电子数)的一半

一般键级越大键能相应也越大, 分子结构就越稳定. 键级为零, 则分子不可能存在.

如:  $\text{He}_2$  和  $\text{He}_2^+$  能否存在?

$\text{He}_2$ :  $(s_{1s}) (s_{1s}^*)$  键级 =  $(2-2)/2 = 0$ . 不能稳定存在.

$\text{He}_2^+$   $(s_{1s}) (s_{1s}^*)$  键级不为零, 能稳定存在.

(2) 预言分子的顺磁与反磁性:

凡有未成对电子的分子就具顺磁性, 否则就是反磁性的.

如:  $\text{O}_2$   $KK (s_{2s}) (s_{2s}^*) (s_{2p_x}) (p_{2p_y}) (p_{2p_z}) (p_{2p_y}^*) (p_{2p_z}^*)$

其中有一个 s 键、两个三电子 p 键. 有两个未成对电子, 故据顺磁性

### 8.3 分子间力和氢键

#### INTERMOLECULAR FORCE AND HYDROGEN BOND

##### 8.3.1 分子的极性和变形性

1. 分子的极性: 分子是否有极性取决于整个分子正负电荷中心是否重合.

分子极性主要与 键极性 分子几何构型 有关

键的极性主要与构成键的两原子电负性的相对大小有关.

分子极性的大小常用分子的偶极矩来衡量.

偶极矩: 分子中电荷中心点上的电荷量  $q$  与正负电荷中心距离  $l$  的乘积,  $m = q \cdot l$

$m$  的单位为库·米; 式中  $l$  又称为偶极长度.

偶极矩越大, 分子的极性就越强.

偶极矩还可以用来验证和推断某些分子的几何构型.

2. 分子的变形性:

分子在外电场的作用下也会发生变形.

对于分子变形性的大小同样可以用极化率来衡量.

在一定强度的电场作用下, 分子越大, 极化率越大, 分子的变形性也就越大.

极性分子的偶极:

固有偶极加诱导偶极.

极性分子的极化: 分子的定向极化以及诱导极化

非极性分子: 诱导偶极

##### 8.3.2 分子间力

1. 分子间相互吸引作用:

(1) 非极性分子间:

瞬时偶极: 电子云和原子核之间发生的瞬时相对位移.

色散力: 分子间由于瞬时偶极而产生的作用力.

色散力的大小主要与分子的变形性有关.

分子的极化率越大, 色散力就越强.

(2) 非极性分子与极性分子间:

同样存在色散力.

诱导力: 由于诱导偶极而产生的分子间相互作用.

诱导力的大小 极性分子的极性强弱有关

非极性分子的变形性

极性分子的偶极矩越大, 非极性分子的极化率越大, 诱导力也就越大.

(3)极性分子间:

极性分子间也存在色散力,诱导力.

取向力:因极性分子的取向而产生的分子间吸引作用.

取向力的大小 分子的极性强弱 温度 有关

分子的偶极矩越大,取向力越强;温度越高,分子取向越困难.

2. 分子间力的特点:

电性作用力;作用范围一般几百皮米;作用能一般几到几十千焦每摩;无方向性和饱和性;

一般色散力是分子间的主要作用力;三种力相对大小为:

色散力» 取向力 >诱导力

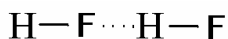
3. 分子间力对物质物理性质的影响:

	He	Ne	Ar	Ke	Xe
分子量	小				大
a 色散作用	小				大
分子间力	小				大
沸点熔点	低				高
水中溶解度	小				大

### 8.3.3 氢键

氢化物沸点变化规律:

氢化物沸点变化规律:

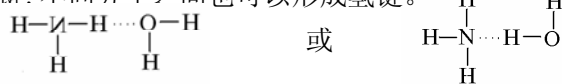


(1)形成:如 H-F 分子间氢键

氢键:强极性键(X-H)上的氢核与电负性很大含有孤对电子并带有部分负电荷的原子之间的静电吸引力.

不仅同种分子之间可以形成氢键.不同分子之间也可以形成氢键.

例如氨分子与水分子间:



氢键通式:  $X^{\delta-}H^{\delta+} \cdots Y^{\delta-}$

式中:X、Y代表 F、O、N 等电负性大而原子半径较小的非金属原子. X、Y 可以是相同,也可以是不同的元素.

(2)形成氢键条件:

要有一个与电负性很大的元素(X)形成强极性键的氢原子;

要有一个电负性很大,含有孤对电子并带有部分负电荷的原子(Y);

X,Y 的原子半径都要小.

2. 氢键特点和分类:

特点:键长特殊,  $H \cdots Y, X^{\delta-}H^{\delta+} \cdots Y^{\delta-}$ ;

键能小,  $25 \sim 40\text{kJ}$ ;

具有饱和性和方向性.

氢原子半径小;

要使 X、Y 两电子云斥力小.

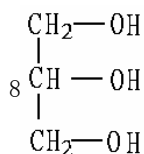
分类:分子间氢键;

分子内氢键.

4. 氢键的形成对物质性质的影响:

使物质的熔点、沸点升高,溶解度,粘度增大,密度改变.

氢化物的熔、沸点:





多羟基化合物的粘度;

例如:甘油, 硫酸, 磷酸等.

水的密度(分子缔合与缔合分子).

冰的结构:  $n(\text{H}_2\text{O}) \xrightleftharpoons[\text{解离}]{\text{缔合}} (\text{H}_2\text{O})_n$

#### 8.4 非离子型晶体与实际晶体

##### NON-IONIC CRYSTAL AND REALISTIC CRYSTAL

##### 8.4.1 原子晶体, 分子晶体, 金属晶体以及过渡型晶体

1. 原子晶体: 晶格结点上排列的是原子, 原子与原子之间以共价键相连.

例如金刚石, 晶格结点上排列的是碳原子, 每个碳原子均采取  $sp^3$  杂化 形式成键.

2. 分子晶体: 晶格结点上排列的是分子, 分子之间靠分子间力(有时还可能有氢键)结合.

例如干冰以及大多数有机化合物

$sp^3$  杂化:

3. 金属晶体:

晶格结点上排列的是金属原子, 金属原子之间靠金属键相结合.

金属键: 金属原子, 金属离子以及自由电子之间的作用力.

自由电子: 从某个金属原子上脱离下来的电子为整个晶体内的金属原子, 金属离子所共有, 并能在它们之间自由运动

金属晶体的结构: 六方密堆积.

面心立方密堆积.

体心立方堆积.

4. 过渡型晶体(混合型晶体):

晶体中同时存在若干种不同的作用力, 具有若干种晶体的结构和性质.

类型:

(1) 层状结构晶体; 例如: 石墨、云母、黑磷等晶体

(2) 链状结构晶体. 例如: 纤维状石棉

六方密堆积: 配位数: 12

面心立方密堆积: 配位数: 12

体心立方堆积: 配位数: 8

石墨晶体:

平面层: 每个碳原子采取  $sp^2$  杂化, 另还剩一个  $2p$  轨道.

具有  $s$  键 大  $p$  键

形成平面网状结构.

有多个原子所形成的  $p$  键

层与层: 相当于分子间力.

因此, 石墨晶体中具有多种作用力存在.

##### 8.4.2 实际晶体及其对物质性质的影响

1. 晶体缺陷类型与非化学计量化合物

晶体缺陷的类型:

化学计量与非化学计量化合物:

2. 晶体缺陷的影响:

晶体缺陷的产生对物质的光、电、磁、声、力、热学等物理性质以及化学活性等有一定的影响。  
例如： $\text{TiO}_2$  电导率  $10^{-10} \text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_{1.9995}$  电导率  $10^{-1} \text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。  
晶体缺陷产生光活化点、催化活性中心等。