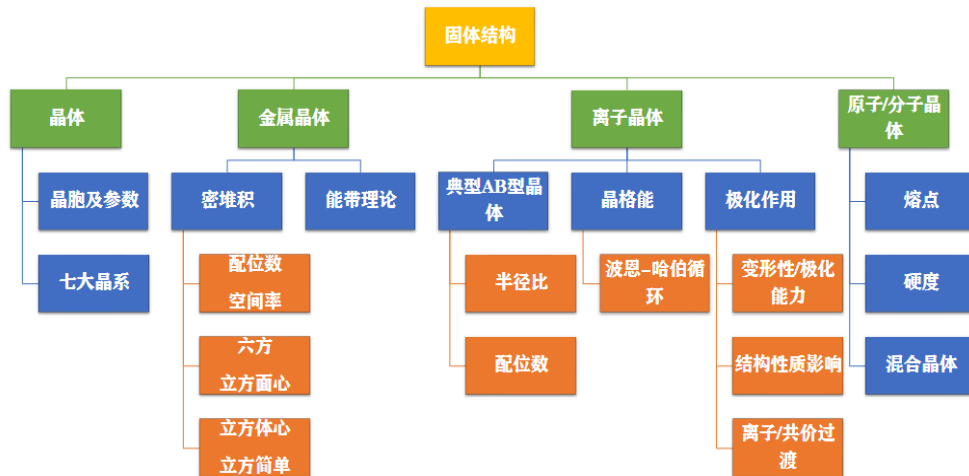


固体结构

电气 2513 金子开

本章思维导图



一、学习固体结构的意义

1. 科学家设计新材料时,需重点考量单个粒子的性质及其相互作用对物体性质的影响。
2. 原子和分子的性质与固体密切相关,固体是材料的主要存在形式,且以晶体状态为主。
3. 物质凝聚态由分子间相互作用力形成,当原子、离子和分子缺乏足够能量脱离相邻粒子时,会以特定排列方式构成固体。
4. 晶体学是材料科学的重要基础,是理解固体结构与性质关系的核心学科

二、晶体的基本概念与特征

2.1 晶体的定义

- 由原子、离子或分子在三维空间中按照周期性、重复性排列形成的固体。

2.2 晶体的三大基本特征

1. 规则的多面体外形

2. 各向异性

- 定义：晶体在不同方向上的物理性质（如导电性、导热性、折射率、机械强度等）不同。
- 原因：原子排列具有方向性。
- 举例：石墨层内导电性好，层间导电性差。

3. 固定的熔点

- 晶体在熔化时温度保持不变，直至完全熔化。

2.3 判断晶体的注意事项

- 外观不是判断依据：许多晶体在外观上并无规则外形（如金属颗粒）。
- 最本质的特征是原子排列的周期性，可通过 X 射线衍射等实验手段确定。

2.4 非晶体（无定形固体）

- 特点：
- 原子排列短程有序、长程无序。
- 各向同性。
- 无固定熔点，在某一温度范围内逐渐软化。
- 常见实例：玻璃、松香、沥青、塑料（部分）。

三、晶体的分类（按化学键与组成粒子）

晶体类型	组成粒子	粒子间作用力	典型实例	一般性质
金属晶体	金属阳离子+自由电子	金属键	Cu,Fe,Al,W	导电导热性好，延展性强，有金属光泽
离子晶体	阴、阳离子	离子键（静电引力）	NaCl,CaO,MgO	硬而脆，高熔点，固态不导电，熔融或溶解后导电
分子晶体	分子	分子间力（范德华力、氢键）	冰（H ₂ O）、干冰（CO ₂ ）、蔗糖、碘	熔点低，硬度小，通常不导电
原子晶体	原子	共价键	金刚石（C）、石英（SiO ₂ ）、碳化硅（SiC）	硬度极高，熔点高，一般不导电（硅为半导体）
混合晶体				

四、金属晶体与金属键理论

4.1 金属键的经典模型：电子海理论

- 形象描述：“金属阳离子沉浸在自由电子的海洋中”。
- 键的特性：无方向性、无饱和性。
- 影响金属键强度的因素（一般而言）：
 - 自由电子数目（越多越强）
 - 离子半径（越小越强）
 - 金属离子的电荷（越高越强）
 - 电子层结构

4.2 金属键的量子模型：能带理论（重点）

- 核心思想：金属中价电子为整个晶格所共有，形成能带。
- 关键概念：
 - **能带**：由大量相邻分子轨道组成的连续能级区域。
 - **价带**：最高占据能带（充满电子）。
 - **导带**：最低未占据能带或部分占据能带（电子可自由运动）。
 - **禁带**：价带与导带之间的能量间隙（无电子态）。
- 能带理论对金属性质的解释：
 - **导电性**：导带中有未满电子态，或价带与导带重叠（如 Be）。
 - **金属光泽**：电子在能带间跃迁，吸收并再发射宽波长范围的光。
 - **延展性**：金属键无方向性，原子层滑动时不破坏键合。
 - **熔点与硬度**：自由电子多、离子半径小、电荷高 → 金属键强 → 高熔点、高硬度（如 W、Re）；反之则低（如 K、Na）。

五、离子晶体与离子键理论

5.1 离子键的本质与特点

- 本质：阴、阳离子间的静电引力（库仑力）。
- 特点：
 - 无方向性（电场为球形对称）
 - 无饱和性（可吸引多个异号离子）
- 形成条件：通常电负性差值 > 1.7 。

5.2 晶格能 (U)

- 定义：1 mol 离子晶体解离为气态自由离子所需能量。
- 物理意义：衡量离子键的强度。
- 影响因素：
 - 离子电荷 (Z^+ 、 Z^-)：电荷越高，U 越大。
 - 离子半径 (r^+ 、 r^-)：半径越小，U 越大。
 - 晶体结构类型（如 NaCl 型、CsCl 型等）
 - 离子的电子层构型

5.3 离子极化与变形

- 概念：离子在外电场（如相邻离子）作用下，电子云发生变形。
- 极化率 (α)：衡量离子本身变形能力。
 - 规律：
 1. 半径越大， α 越大。
 2. 负离子 > 正离子。
 3. 电荷越少， α 越大（如 $\alpha(\text{Na}^+) > \alpha(\text{Mg}^{2+})$ ）。
 4. 电子构型：
($18+2$) e^- , $18e^- > 9-17e^- > 8e^-$ （如 $\alpha(\text{Cd}^{2+}) > \alpha(\text{Ca}^{2+})$ ）。
- 极化力 (f)：衡量离子使其他离子变形的能力。
 - 规律：
 1. 半径越小，f 越大。
 2. 电荷越多，f 越大。
 3. 电子构型同上（如 $f(\text{Li}^+) > f(\text{Na}^+)$ ）。

- 极化作用的考虑重点：
- 通常：正离子极化力 + 负离子极化率。
- 例外：具有 18 或(18+2)电子构型的正离子（如 Ag^+ 、 Cd^{2+} ）也需考虑其变形性。

5.4 离子极化对化合物性质的影响

1. 键型过渡：离子键 $\rightarrow$ 共价键（电子云重叠增加）。
2. 晶体结构改变：可能从高对称性向低对称性转变。
3. 物理性质变化：
 - 溶解度降低（共价性增强）。
 - 熔点、沸点降低。
 - 颜色加深（电子跃迁能量变化）。

六、重要辨析与易错点

6.1 晶体类型判断常见错误

硫酸：分子晶体（共价化合物，非离子晶体）；

C_{60} ：分子晶体（分子构成，非原子晶体）；

铜：金属晶体（非原子晶体）

二氧化硅（ SiO_2 ）：原子晶体

石墨（C）：混合型晶体

固体结构相关题目

一、选择题

1 下列各组离子化合物的晶格能变化顺序中，正确的是 ()

A、 $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ B、 $\text{LiF} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ C、 $\text{RbBr} < \text{CsI} < \text{KCl}$ D、 $\text{BaS} > \text{BaO} > \text{BaCl}_2$

2

2 下列各种电子构型的正离子，其极化力和变形性均较小的是 ()

A.8 电子构型 B.9~17 电子构型 C.18 电子构型 D.18+2 电子构型

3 下列化合物中，熔点最低的是 ()

A. BCl_3 B. SiCl_4 C. SiC D. NaCl

4 下列各晶体中，熔化时只需克服色散力的是 () A.K B. H_2O C. SiC D. SiF_4

5 下列各组离子中，离子的变形性最大的是 () A. I^- B. Cl^- C. Br^- D. F^-

6 下列物质中，熔点最低的是 () A.NaF B. AlF_3 C. KCl D. CaO

晶体熔化时，需破坏共价键作用的是 () A. PH_3 B. AlCl_3 C. KFD D. SiO_2

7 下列物质中熔点最高的是 () A.NaCl B. N_2 C.Na D. SiO_2

8 离子晶体中，正、负离子配位数不同的最主要原因是 ()

A. 正、负离子半径 B. 正、负离子的电荷 C. 正、负离子的电子构型 D. 晶格能

9 对于 AB 型的离子晶体，若正、负离子配位数为 4，则它们的半径之比 r^+/r^- 为 ()

A.0.225~0.414 B.0.414~0.732 C.0.732~1.00 D. 大于 1.00

10 晶格能对离子晶体的下列性质中没有影响的是 () A. 熔点 B. 硬度 C. 沸点 D. 密度

11 下列离子中变形性最小的是 () A. F^- B. S^{2-} C. O^{2-} D. Br^-

12 下表所列物质晶体的类型全部正确的一组是 ()

| | 原子晶体 | 离子晶体 | 分子晶体 |

| A | 二氧化硅 | 硫酸 | He |

| B | C₆₀ | 碳酸氢铵 | 白磷 |

| C | 金刚石 | 烧碱 | 碘晶体 |

| D | 铜 | KOH | CCl₄ |

二、填空题

石墨晶体中同时存在着____、____、____作用力，因此称为____型晶体。

CO₂、SiO₂、MgO、Fe 的晶体类型依次为____、____、____。

NH₃的熔点比 PH₃的熔点____，这是因为____。

三、判断题

1. 非极性分子中只有非极性共价键。 ()
2. 全由共价键结合形成的化合物只能形成分子晶体。 ()
3. 相对分子质量越大，分子间力越大。 ()
4. 色散力只存在于非极性分子之间。 ()
5. σ 键比 π 键的键能大。 ()
6. 化合物中正离子的极化能力越强，在水中的溶解度越小。 ()
7. 稀有气体是由原子组成的，属于原子晶体。 ()
8. 熔化或压碎离子晶体所需要的能量，数值上等于晶格能。 ()
9. 溶于水能导电的晶体必为离子晶体。 ()
10. 共价化合物呈固态时，均为分子晶体，因此熔、沸点都低。 ()

11. 离子晶体具有脆性，是由于阳、阴离子交替排列，不能错位的缘故。 ()
12. 溶于水能导电的晶体一定是离子晶体。 ()
13. 共价化合物呈固态时，均为分子晶体，且熔沸点都较低。 ()
14. 在卤化银中，从 AgF 到 AgI 在水中的溶解度逐渐减小，其原因是从 F^- 到 I^- 离子极化率不断增大引起的。 ()
15. 偶极矩可衡量分子极性大小，极化率可衡量分子变形性大小，晶格能可衡量离子晶体的稳定性。 ()

四、简答题

试解释下列各组化合物熔点的高低关系。(1) $\text{NaCl} > \text{NaBr}$; (2) $\text{CaO} > \text{KCl}$; (3) $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$; (4) $\text{ZnI}_2 > \text{CdI}_2$ 。

试用离子极化理论解释 AgF 易溶于水，而 AgCl 、 AgBr 、 AgI 难溶于水，且由 AgF 到 AgBr 再到 AgI 溶解度依次减小。

试用离子极化理论解释下列各组化合物热分解温度的高低关系。

(1) $\text{CaSO}_4 > \text{CdSO}_4$; (2) $\text{MnSO}_4 > \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$; (3) $\text{SrSO}_4 > \text{MgSO}_4$; (4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$; (5) $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$; (6) $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$ 。

参考答案

一、选择题答案

1. B
2. A
3. B
4. D
5. A
6. C
7. D
8. D
9. A
10. A
11. D
12. A
13. C

二、填空题答案

1. 共价键；类似于金属键的非定域键；分子间力；混合
2. 分子晶体；原子晶体；离子晶体；金属晶体
3. 高； NH_3 可形成分子间的氢键，而 PH_3 不能形成分子间氢键，氢键使分子间作用力增强，熔点升高

三、判断题答案

1. $\times$ （如 CO_2 是非极性分子，但含极性共价键）

2. × (如 SiO_2 由共价键结合, 属于原子晶体)
3. × (分子间力还与分子极性、氢键等有关, 如 H_2O 相对分子质量小于 H_2S , 但分子间力更大)
4. × (色散力存在于所有分子之间, 无论是极性分子还是非极性分子)
5. × (部分 π 键键能大于 σ 键, 如 $\text{N}\equiv\text{N}$ 中 π 键总键能大于 σ 键)
6. √ (正离子极化能力越强, 与负离子间极化作用越显著, 键型向共价键过渡, 水溶性降低)
7. × (稀有气体是单原子分子, 属于分子晶体)
8. × (晶格能是 1mol 离子晶体解离为自由气态离子的能量, 熔化仅破坏晶格, 不形成气态离子, 能量数值不等)
9. × (如 HCl 是分子晶体, 溶于水后电离出离子导电)
10. × (如 SiO_2 是共价化合物, 属于原子晶体, 熔沸点极高)
11. √ (离子晶体中阳、阴离子交替排列, 错位会导致同号离子相互排斥, 使晶体断裂, 故具有脆性)
12. × (同第 9 题, 如 HCl 晶体溶于水导电, 但属于分子晶体)
13. × (同第 10 题, 共价化合物可能为原子晶体, 熔沸点高)
14. √ (从 F^- 到 I^- 离子半径逐渐增大, 极化率不断增大, 与 Ag^+ 的极化作用增强, 键共价性增强, 溶解度依次减小)
15. √ (偶极矩是分子极性的定量量度, 极化率反映分子变形性大小, 晶格能越大离子键越强, 离子晶体越稳定)

四、简答题答案

答: (1) NaCl 与 NaBr 均为 NaCl 型离子晶体, 晶格能是影响熔点的关键因素。晶格类型相同时, 晶格能与离子间距离成反比。 Br^- 半径大于 Cl^- , NaCl 中离子间距离 ($r_0(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$) 小于 NaBr ($r_0(\text{Na}^+ + \text{Br}^-)$), 故 NaCl 的晶格能大于 NaBr , 熔点 $\text{NaCl} > \text{NaBr}$ 。(2) CaO 与 KCl 均为离子晶体, 晶格能与离子电

荷数成正比、与离子间距离成反比。 Ca^{2+} 和 O^{2-} 的电荷数 (+2、-2) 均高于 K^{+} 和 Cl^{-} (+1、-1)，且 Ca^{2+} 半径小于 K^{+} 、 O^{2-} 半径小于 Cl^{-} ，导致 CaO 的晶格能远大于 KCl ，熔点 $\text{CaO} > \text{KCl}$ 。(3) MgO 与 Al_2O_3 均为离子晶体，但 Al^{3+} 半径小于 Mg^{2+} ，且电荷数更高，导致 Al^{3+} 对 O^{2-} 的极化作用更强，使 Al_2O_3 的键型向共价键过渡，晶格能的增强效应被削弱，故熔点 $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。(4) ZnI_2 与 CdI_2 中， Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 均为 18 电子构型，但 Zn^{2+} 半径小于 Cd^{2+} ， Zn^{2+} 的极化力更强，与 I^{-} 的极化作用更显著，键共价性更强，分子间作用力（共价键相关作用力）大于 CdI_2 ，故熔点 $\text{ZnI}_2 > \text{CdI}_2$ 。

答：离子极化理论认为，离子化合物的溶解度与键型密切相关，离子键为主的化合物易溶于水，共价键为主的化合物难溶于水。

AgF 中， F^{-} 半径小、极化率低， Ag^{+} 与 F^{-} 的极化作用极弱，键型以离子键为主，晶格能适中，易溶于水；

从 AgCl 到 AgBr 再到 AgI ，阴离子半径逐渐增大 ($\text{Cl}^{-} < \text{Br}^{-} < \text{I}^{-}$)，极化率依次增大， Ag^{+} (18 电子构型，极化力强) 与阴离子的相互极化作用逐渐增强，导致键型从离子键向共价键逐渐过渡；

共价键为主的化合物在极性溶剂水中的溶解度显著降低，因此 AgCl 、 AgBr 、 AgI 难溶于水，且溶解度依次减小。

答：离子极化作用越强，化合物的化学键越不稳定，热分解温度越低，具体解释如下：(1) Ca^{2+} 为 8 电子构型， Cd^{2+} 为 18 电子构型， Cd^{2+} 的极化力远大于 Ca^{2+} ， Cd^{2+} 与 SO_4^{2-} 的极化作用更强，使 CdSO_4 的化学键更易断裂，故热分解温度 $\text{CaSO}_4 > \text{CdSO}_4$ 。(2) Mn^{3+} 的电荷数高于 Mn^{2+} ，半径小于 Mn^{2+} ，极化力 $\text{Mn}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$ ， Mn^{3+} 与 SO_4^{2-} 的极化作用更强，导致 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学键更不稳定，热分解温度 $\text{MnSO}_4 > \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 。(3) Mg^{2+} 半径小于 Sr^{2+} ，极化力 $\text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ ， Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的极化作用更强， MgSO_4 的化学键更易分解，故热分解温度 $\text{SrSO}_4 > \text{MgSO}_4$ 。(4) Mg^{2+} 的电荷数与 Na^{+} 相同，但半径小于 Na^{+} ，极化力 Mg

$^{2+} > \text{Na}^+$, Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的极化作用更强, MgSO_4 的化学键更不稳定, 热分解温度 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$ 。(5) HNO_3 中 N 的氧化态 (+5) 高于 HNO_2 中 N 的氧化态 (+3), N 的正电荷越高, 极化力越强, 对 OH 键的极化作用使化学键易断裂, 且 HNO_3 分子间氢键作用较弱, 故热分解温度 $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$ 。(6) HCO_3^- 中存在氢键, 且 H^+ 的极化力强, 对 CO_3^{2-} 的极化作用使 NaHCO_3 的化学键稳定性低于 Na_2CO_3 , 故热分解温度 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$ 。