



高等学校教材

大学化学原理及应用

下册

樊行雪 方国女 编

化学工业出版社
教材出版中心
华东理工大学出版社



高等学校教材

大学化学原理及应用

下册

樊行雪 方国女 编

化学工业出版社教材出版中心

华东理工大学出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

大学化学原理及应用 . 下册 / 樊行雪 方国女编 . — 北京:
化学工业出版社, 2000.7
高等学校教材
ISBN 7-5025-2813-X

I . 大… II . ①樊…②方… III . 化学-高等学校-教材
IV . 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 22369 号

**高等学校教材
大学化学原理及应用
下 册**

樊行雪 方国女 编
责任编辑: 刘俊之
责任校对: 马燕珠
封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 25½ 插页 1 字数 457 千字
2000 年 7 月第 1 版 2000 年 7 月北京第 1 次印刷
印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2813-X/G·732

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

《大学化学原理及应用》是在多年无机化学和分析化学合并、改革教学实践的基础上，按教育部最新颁布的化学与应用化学专业教学大纲及学时数规定，为高等院校应用化学专业一年级学生编写的基础课教材。

本书融合了原四大化学中的化学基础知识，按认知规律编排。在考虑知识的系统性和适应性的同时，还注重先进性和应用性。

本书分上、下册，内容包括物质的聚集状态、化学热力学基础知识（热力学第一定律及第二、第三定律的定性内容）、化学动力学；四大平衡（酸碱平衡、氧化还原平衡、沉淀溶解平衡、配合平衡）及其应用；原子结构、分子结构基础；元素（非金属元素、主族金属元素、过渡元素等，按周期表分区叙述）及化合物的性质及应用；适当增加了新型配合物、等离子体、计量化学初步知识、各种新型材料、新能源及重大环境问题等化学发展的前沿知识。

本书还可作为相关专业的基础化学课程教材。

目 录

第 11 章 分子结构	1
11.1 离子键和离子晶体	1
11.1.1 离子键理论	1
11.1.2 离子晶体	6
11.2 共价键和原子晶体	13
11.2.1 现代价键理论	14
11.2.2 共价分子的空间构型	20
11.2.3 分子轨道理论	34
11.2.4 原子晶体	42
11.3 分子间力、氢键和分子晶体	44
11.3.1 分子的极性和分子的极化	44
11.3.2 分子间作用力	46
11.3.3 氢键	48
11.3.4 分子晶体	51
11.4 金属键和金属晶体	52
11.4.1 金属键理论	52
11.4.2 金属晶体	57
11.4.3 晶体缺陷	58
习题	59
第 12 章 配位化合物	62
12.1 基本概念	62
12.1.1 定义	62
12.1.2 组成	63
12.1.3 命名	65
12.2 配位化合物的化学键理论	66
12.2.1 价键理论	66
12.2.2 晶体场理论	72
12.3 配合物的异构现象	78
12.3.1 几何异构现象	78

12.3.2 旋光异构现象	80
12.4 配合物的稳定性	81
12.4.1 热力学稳定性	81
12.4.2 动力学稳定性	87
12.5 螯合物	88
12.5.1 螯合物的组成	88
12.5.2 螯合物的特性	89
12.5.3 螯合物在周期表中的分布	90
12.6 新型配合物	90
12.6.1 金属羰基配合物	90
12.6.2 夹心型配合物	92
12.6.3 簇状配合物	93
12.6.4 冠醚配合物	93
12.7 配合物的应用	94
12.7.1 在生命科学中的应用	94
12.7.2 在物质分析和分离中的应用	95
12.7.3 在冶金工业中的应用	95
12.7.4 在催化工业中的应用	96
12.7.5 在电镀工业中的应用	96
习题	96
第 13 章 配合平衡在分析化学中的应用——配合滴定法	99
13.1 配合滴定的条件	99
13.1.1 配合反应的定量关系	99
13.1.2 配合反应的完全程度及其影响因素	102
13.1.3 配合反应的速率	108
13.1.4 指示终点的方法	108
13.2 配合滴定的方式和应用	115
13.2.1 单组分含量的测定	115
13.2.2 混合物中各组分含量的测定	116
习题	121
第 14 章 非金属元素	123
14.1 非金属元素的单质、氢化物和卤化物	123
14.1.1 概述	123
14.1.2 硼、碳和硅	126

14.1.3	氮和磷	134
14.1.4	氧和硫	141
14.1.5	卤素	150
14.1.6	氢	158
14.1.7	稀有气体	162
14.2	非金属元素的氧化物、含氧酸及其盐	166
14.2.1	概述	166
14.2.2	硼的氧化物、含氧酸及其盐	170
14.2.3	碳硅的氧化物、含氧酸及其盐	173
14.2.4	氮的氧化物、含氧酸及其盐	178
14.2.5	磷的氧化物、含氧酸及其盐	184
14.2.6	硫的氧化物、含氧酸及其盐	188
14.2.7	卤素的氧化物、含氧酸及其盐	195
14.3	非金属元素的生理功能	204
	习题	205
第 15 章	主族金属元素	209
15.1	金属通论	209
15.1.1	金属的通性和分类	209
15.1.2	金属的冶炼	209
15.2	主族金属元素的基本性质	213
15.3	碱金属、碱土金属	214
15.3.1	单质	214
15.3.2	化合物	218
15.3.3	对角线规则	223
15.4	铝	224
15.4.1	单质	224
15.4.2	化合物	225
15.4.3	铝和铍的对角线规则	228
15.5	锡、铅	228
15.5.1	单质	228
15.5.2	化合物	229
15.6	砷、锑、铋	233
15.6.1	单质	233
15.6.2	化合物	234

15.7 主族金属元素的应用·····	237
15.7.1 主族金属元素的生理功能·····	237
15.7.2 铅、砷和环境污染·····	239
15.7.3 主族金属元素在材料中的应用·····	240
习题·····	242
第 16 章 过渡元素 (一) ·····	244
16.1 过渡元素的通性·····	244
16.1.1 d 区元素的电子层结构 ·····	244
16.6.2 d 区元素的通性 ·····	245
16.2 钛和钒·····	251
16.2.1 钛·····	251
16.2.2 锆和铪的化合物·····	257
16.2.3 钒·····	257
16.2.4 铌和钽的化合物·····	262
16.3 铬·····	263
16.3.1 单质·····	263
16.3.2 化合物·····	264
16.3.3 钼和钨的化合物·····	274
16.4 锰·····	275
16.4.1 单质·····	275
16.4.2 化合物·····	276
16.4.3 锡和铈的化合物·····	284
16.5 铁、钴、镍·····	285
16.5.1 单质·····	285
16.5.2 化合物·····	286
16.5.3 铂系元素·····	298
16.6 过渡元素和新型材料·····	300
16.6.1 合金·····	300
16.6.2 功能陶瓷·····	302
16.6.3 超导材料·····	303
16.7 过渡元素 (一) 的生理功能·····	304
16.7.1 铬的生理功能·····	304
16.7.2 锰和钼的生理功能·····	304
16.7.3 铁、钴、镍的生理功能·····	305

习题·····	306
第 17 章 过渡元素 (二) ·····	309
17.1 铜族元素·····	309
17.1.1 通性·····	309
17.1.2 单质·····	310
17.1.3 化合物·····	314
17.2 锌族元素·····	326
17.2.1 通性·····	326
17.2.2 单质·····	328
17.2.3 化合物·····	331
17.3 过渡元素 (二) 的生理功能·····	338
17.3.1 铜酶和锌酶·····	339
17.3.2 镉、汞的毒性和防治·····	341
习题·····	343
第 18 章 镧系元素和锕系元素 ·····	346
18.1 镧系元素·····	346
18.1.1 通性·····	346
18.1.2 化合物·····	352
18.1.3 提取和分离·····	358
18.1.4 稀土元素的应用·····	362
18.2 锕系元素·····	365
18.2.1 通性·····	365
18.2.2 钍和铀的化合物·····	367
习题·····	370
第 19 章 常用的分离技术 ·····	371
19.1 溶剂萃取分离法·····	371
19.1.1 溶剂萃取的基本概念·····	372
19.1.2 萃取体系分类及萃取条件选择·····	373
19.1.3 萃取分离法的应用·····	379
19.2 色谱分析法·····	380
19.2.1 柱色谱·····	380
19.2.2 纸色谱·····	382
19.2.3 薄层色谱·····	386
19.3 离子交换分离法·····	388

19.3.1 树脂的结构和种类.....	389
19.3.2 树脂的性质.....	391
19.3.3 离子交换分离法的基本技术.....	392
习题.....	394
附录 一些常见配位化合物的稳定常数.....	396
参考文献.....	397

第 11 章 分子结构

原子结构理论已成功地将一个元素的电子构型和它在周期表中位置联系了起来，但原子的电子构型与原子所进行的化学反应之间又有何联系呢？经研究证明，在通常条件下，除稀有气体可以单原子状态稳定存在外，其他元素的原子一般不能稳定地存在。大多数物质都是通过原子间的相互结合，以分子或晶体的形式出现的。实际上分子才是保持物质的基本化学性质，并能独立存在的最小单元，也是参与化学反应的最基本单元。由不同分子组成的物质可反映出不同的性质，故物质的性质取决于分子的内部结构。因而，研究分子的内部结构，对了解物质的性质和反应规律具有十分重要的意义。

本章将在原子结构的基础上，重点讨论分子形成过程、分子中原子间作用力（即化学键力）的类型及本质、分子（或晶体）的空间构型、分子间的相互作用力、分子结构与物质理化性质之间关系及不同类型晶体的特征等方面问题。目的是通过对微观结构的研究，深入了解物质的化学性质及其变化规律。

由于构成物质的原子种类不同，原子间的化学键力也不同。根据原子种类不同，可将原子间作用力分为三种类型，即离子键、共价键和金属键，以下分别加以讨论。

11.1 离子键和离子晶体

有些物质在通常情况下是以晶状的固体形式存在的。它们往往表现出较高的熔沸点，硬度大，易击碎，易溶于水，汽化热、熔化热均高，在熔融状态或水溶液中能导电等特点。通过结构的研究，发现这类物质都是以离子键（ionic bond）方式结合而成的，属于离子型化合物。那么离子型化合物究竟是如何组成的呢？这类化合物的结构特征又是怎样的呢？本节将通过对离子键形成，离子键特征，离子极化和离子晶体（ionic crystal）形成等方面的探讨，更好地认识这类化合物的本质。

11.1.1 离子键理论

1916 年德国化学家柯塞尔（W.Kossel）在玻尔原子结构理论的启示下，根据稀有气体原子具有稳定结构的事实，提出了离子键理论，用以说明离子型化合物的形成。

1. 离子键的形成

离子键的形成可分二步进行：

(1) 形成正、负离子 在一定条件下, 当电负性相差较大的活泼非金属原子和活泼金属原子相互接近时, 活泼金属原子倾向于失去最外层的价电子, 而活泼非金属元素原子则倾向于接受电子, 分别形成具有稀有气体稳定电子构型的正离子和负离子。

(2) 成键 当正离子和负离子相互靠近时, 在正负离子间存在着各种作用力: 如正负电荷间的静电引力, 离子的外层电子间及与原子核之间的排斥力。按库仑定律和波恩·梅尔的量子力学理论可知, 当吸引力与排斥力达到平衡时, 体系总能量最低, 可形成离子键。这种吸引力 $V_{\text{吸引}}$ 和排斥力 $V_{\text{排斥}}$ 可分别用下式计算:

$$V_{\text{吸引}} = \frac{q^+ \cdot q^-}{R} \quad V_{\text{排斥}} = A e^{-R/\rho} \quad (11-1)$$

式中 q^+ , q^- ——正负离子所带的电荷;

R ——正负离子间距;

A , ρ ——常数。

由式可知, 对于给定离子型化合物的体系总能量, 主要取决于 R 。上

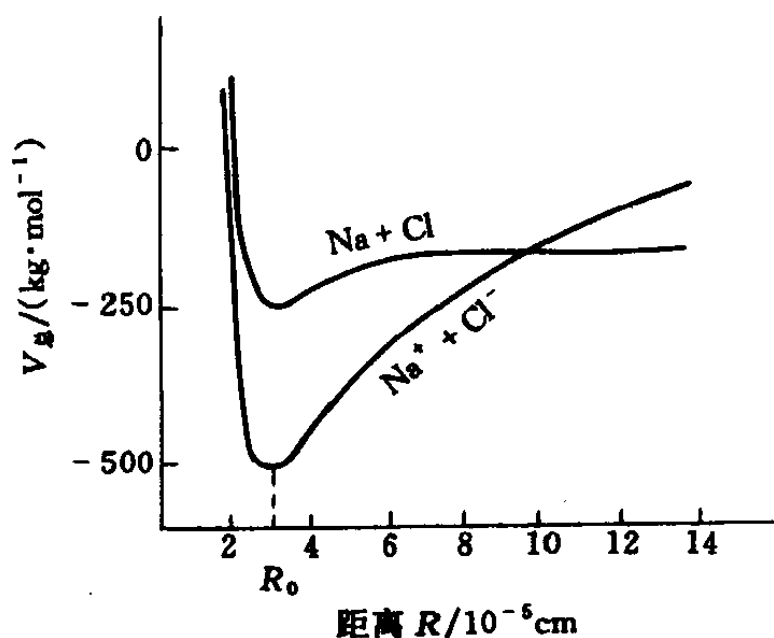


图 11-1 NaCl 的能量曲线图

述关系可通过 NaCl 的形成过程清晰地表明, 见图 11-1。图 11-1 中纵坐标为 $V_{\text{总}}$, 横坐标为 R 。当离子间距较大时 ($R > R_0$), 离子间以静电引力为主。随间距减小体系总能量下降。当离子间距达到平衡距离时 ($R = R_0$), 体系能量到达最低点, 正负离子在各自平衡位置振动, 形成稳定的化学键——离子键。而若离子间距继续缩小至 ($R < R_0$) 时, 离子间以斥力为主, 由于斥力急增,

故体系能量急剧上升, 而使体系又变得不稳定。

因而, 只有当正负离子间距达平衡间距 (R_0) 时, 才能相互吸引形成稳定的离子键。

2. 离子键的特征

以离子键结合的物质可以是气体分子, 但更多的是固体, 即离子晶体。例如食盐就是典型的离子晶体。离子键具有两个显著的特征。

(1) 离子键的本质是静电引力 形成离子键必须满足成键原子的电负性

相差要尽可能大。两原子的电负性相差越大，则原子间的电子转移越容易发生，形成键的离子性就越强。但实验证明，即使由电负性最强的原子与电负性最弱的原子相结合，从键的性质分析，也不是百分之百以静电引力相结合的。在形成的键中保持了部分共价的成分。例如：氟化铯是一个典型的离子晶体，但铯和氟之间的单键，也只有 92% 是属于离子性的。而且随着成键原子间的电负性差值的减小，键的离子性成分也逐渐减小。通常可用离子性分数表示键中离子性和共价性的相对比例。图 11-2 画出 AB 型离子化合物单键的离子性分数和电负性差值之间的关系。

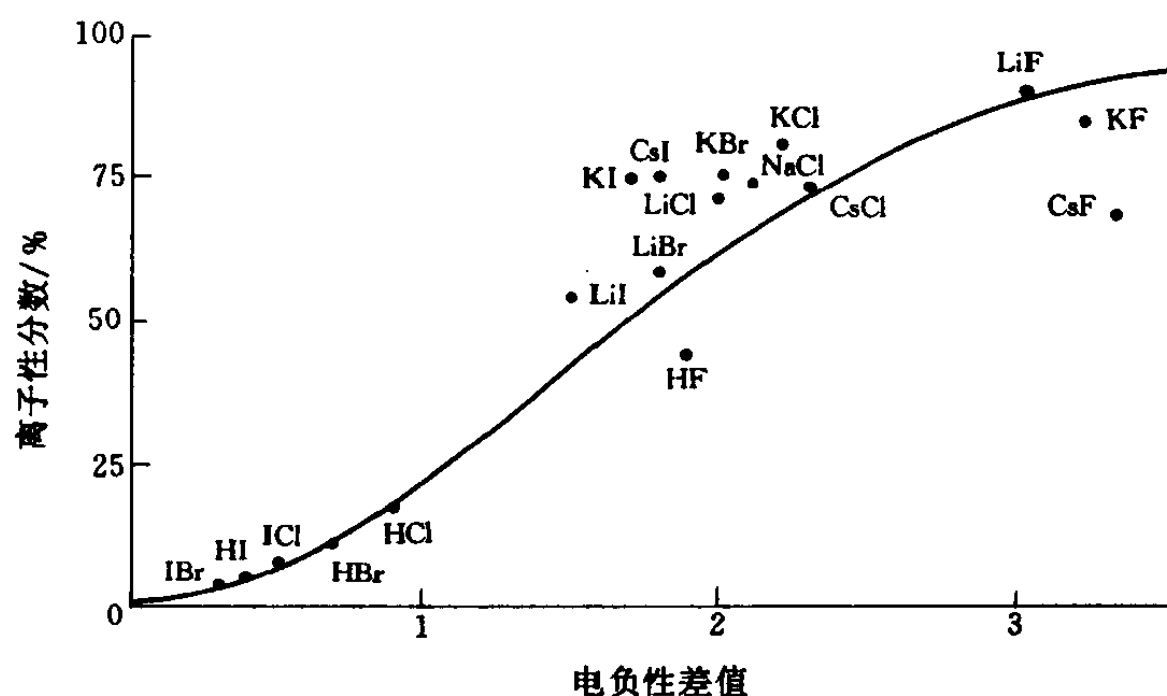


图 11-2 单键离子性分数与电负性差值关系

由图可知，电负性差值 $\Delta X = 1.7$ 是分界线。若两原子间的 $\Delta X > 1.7$ ，则形成分子中的化学键成分以离子键为主，键的离子性分数超过 50%，可认为该物质属于离子型化合物。而当某物质的 $\Delta X < 1.7$ 时，键的离子性分数低于 50%，则可将该物质看成是共价型化合物。

(2) 离子键既无方向性又无饱和性 通常人们把离子看成是一个被电子云包裹着的电荷分布呈球形对称的圆球。它可以全方位地吸引带异号电荷的离子，故离子键是没有方向性的。同时，只要空间排列允许，它可以尽可能多地去吸引带异号电荷的离子，并沿三维空间不断地伸展，形成巨大的离子晶体。因而它也没有饱和性。

3. 离子的特征

由上可知，离子实际上是带电的原子，是形成离子型化合物的基本单元。离子的特征和性质是决定离子型化合物的特征和性质的主要因素。因而有必要对离子的特征和性质进行深入的探讨。离子有三个主要的特征，即：离子的电子层结构，离子所带的电荷和离子半径的大小。

(1) 离子的电子层结构特征 不同原子可形成相同电子构型的离子，而

同一种原子当处于不同价态时，会形成不同电子构型的离子。一般稳定存在的离子外层电子构型有以下几种情况。

类 型		最外层电子构型	例	元素所在区域
稀有气体电子构型的稳定结构(2 电子构型或 8 电子构型)		$ns^2, ns^2 np^6$	Be^{2+} (He 型), F^- (Ne 型), K^+ (Ar 型), Sr^{2+} (Kr 型), I^- (Xe 型), Fr^+ (Rn 型)	s 区, p 区
非稀有 气体的电 子构型	9~17 电子构型	$ns^2 np^6 nd^{1\sim 9}$	Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Hg_2^{2+}	d 区, ds 区
	18 电子构型	$ns^2 np^6 nd^{10}$	Zn^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^+ , Cd^{2+}	ds 区
	18+2 电子构型	$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$	Ga^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}	p 区

离子的电子构型将直接影响形成键的离子性，从而影响化合物性质。如：I A 族和 I B 族的元素，虽然均可形成氧化数 +1 的化合物，但性质差异很大。这是由于前者为 8 电子构型，而后者为 18 电子构型的缘故。

(2) 离子所带的电荷 离子所带电荷是决定离子和离子型化合物性质的主要因素之一。它是由相应原子可能得失电子的数目来决定的。而原子得失电子数又取决于各种原子的电离能和电子亲和能。一般电离能越大的原子越不容易失去电子而形成高价的正离子，而电子亲和能越大的原子却越容易获得电子形成高价负离子。

同一种元素的原子形成带不同电荷的离子时，例如 Cu^{2+} 和 Cu^+ ，离子的性质和它所形成的化合物的性质都有明显的不同。

(3) 离子半径的特征 离子半径的大小将直接影响核对电子的吸引力，故在许多实际问题中都涉及到离子半径问题，如：生物反应中往往出现性质十分相似的金属离子在生物反应中不能互代，这就是因离子大小的微弱差异而造成的，因而离子半径也是离子的重要特征之一。

a. 离子半径的表示方式 由于离子中电子分布没有明确的界限，因此所谓离子半径是指当把离子晶体中的正负离子都看成是相互接触的圆球，这时离子晶体中正负离子的核间平衡距离 d ，即为正负离子的接触半径之和。

$$d = r_+ + r_- \quad (r_+, r_- \text{ 分别表示正、负离子的半径})$$

若测得正负离子的核间距 d ，并已知一个离子半径，便可求出另一个离子的半径。在 1926 年哥德希密德 (V.M.Golschmide) 从晶体结构的数据中，测出了氟离子的半径为 133pm，氧离子的半径为 132pm。以此为基础，

并结合离子化合物的核间距 d 的实验数据, 即可求出其他各种离子的离子半径。例由实验测得 CaO 的核间距为 231pm , 因此 Ca^{2+} 离子的半径 $= 231 - 132 = 99\text{pm}$ 。1927 年鲍林又根据核电荷数 (Z) 和屏蔽常数 (σ) 的值推出了离子半径计算式:

$$r = \frac{K}{Z - \sigma} \quad (11-2)$$

式中 K 是取决于主量子数 n 的常数。

鲍林推算的一套离子半径的数据目前应用比较普遍 (见表 11-1)。

表 11-1 离子半径(鲍林)/pm

离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径
Ag^+	126	C^{4-}	260	Fe^{2+}	76	K^+	133	Nb^{5+}	70	Se^{6+}	42	Ti^{3+}	69
Al^{3+}	50	Ca^{2+}	99	Fe^{3+}	60	Li^+	60	O^{2-}	140	S^{6+}	29	Tl^{3+}	95
As^{3+}	47	Cd^{2+}	97	F^-	136	La^{3+}	115	Pb^{2+}	121	S^{2-}	184	Tl^+	140
As^{3-}	222	Cl^{7+}	26	Ge^{4+}	53	Mn^{7+}	46	P^{3-}	212	Sb^{5+}	62	Te^{3+}	56
Au^+	137	C^{4+}	15	Ga^{3+}	62	Mn^{2+}	80	Pb^{4+}	84	Si^{4-}	270	V^{5+}	59
Br^-	195	Cl^-	181	H^-	208	Mo^{6+}	62	P^{5+}	34	Sb^{3-}	245	V^{2+}	66
Br^{7+}	39	Cr^{6+}	52	Hg^{2+}	110	Mg^{2+}	65	Rb^+	148	Sc^{3+}	81	W^{6+}	62
B^{3+}	20	Co^{2+}	74	In^{3+}	81	N^{3-}	171	Se^{2-}	198	Sr^{2+}	113	Y^{3+}	93
Bi^{5+}	74	Cr^{3+}	64	I^{7+}	50	Na^+	95	Si^{4+}	41	Te^{2-}	221	Zr^{4+}	80
Ba^{2+}	135	Cu^+	96	I^-	216	Ni^{2+}	69	Sn^{4+}	71	Ti^{4+}	68	Zn^{2+}	74
Be^{2+}	31	Cs^+	169										

b. 离子半径的变化规律 离子半径大小在很大程度上取决于核电荷及核外电子数。

(a) 同周期中自左至右, 金属正离子的半径随离子所带电荷增加而减小, 如 $r_{\text{Na}^+} = 95\text{pm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 65\text{pm}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 51\text{pm}$, $r_{\text{Si}^{4+}} = 41\text{pm}$ 。而非金属元素的负离子的离子半径随负电荷的增加稍有增加, 但变化不大。如 $r_{\text{Cl}^-} = 181\text{pm}$, $r_{\text{S}^{2-}} = 184\text{pm}$, $r_{\text{P}^{3-}} = 212\text{pm}$ 。

(b) 同主族元素的离子 带相同电荷时, 它们的离子半径随核电荷数的增加而减小, 但又随着核外电子数增加而增大, 两者矛盾。但核外电子数增加是主要作用, 故同族中, 自上而下离子半径增大。如: $r_{\text{Be}^{2+}} = 31\text{pm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 65\text{pm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99\text{pm}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 113\text{pm}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 134\text{pm}$ 。

(c) 同一元素的正离子半径 < 原子半径 < 负离子半径

当形成正离子时, 由于原子失去电子, 使核对外层电子吸引力增强, 因而离子半径相对减小, 如 r_{Fe} 为 116.5pm , 而 $r_{\text{Fe}^{2+}} = 75\text{pm}$ 。反之当形成负离子时, 原子获得了电子, 屏蔽效应增大, 核对外层电子的吸引力相对减弱, 离子半径增大。如: r_{Br} 溴原子半径为 114pm 而 $r_{\text{Br}^-} = 195\text{pm}$ 。一般正离子半径约为 $10 \sim 170\text{pm}$, 而负离子半径为 $130 \sim 250\text{pm}$ 。

(d) 离子半径与离子所带电荷有关。当同一元素可形成多种氧化态的正离子时，离子所带正电荷越高，离子半径越小。如 Cr^{3+} 离子的半径为 64pm，而 Cr^{6+} 离子的半径为 52pm。

11.1.2 离子晶体

以离子键相结合可形成离子型化合物。离子型化合物主要以晶体形式出现，称为离子晶体。这类晶体由于粒子间作用力是比较强的静电引力，故晶体硬度大，熔点也较高。一旦熔融，即可形成正负离子，有导电能力。大多数可以溶于水和极性溶剂。同时由于在离子晶体中，每个离子均被若干个带异号电荷的离子包围着，实际上无法分辨出某个独立的小分子。因此在离子晶体中不存在简单的分子，整个晶体可看成是一个庞大的分子。

1. 离子晶体的分类

由于组成离子晶体的离子在三维空间是作有规则排列的，但随着离子的种类不同（包括离子的大小，离子的电荷数以及离子的外层电子构型）及组成晶体的离子数目不同，使晶体内部的正负离子的空间排列方式不相同，出现了多种类型的离子晶体。按组成离子晶体的离子数目不同，可将离子晶体分成 AB 型， A_2B 型及 AB_2 型等。

(1) AB 型离子晶体 AB 型离子晶体指组成晶体中正负离子的比例为 1:1 的离子晶体。有三种典型的晶格形式，均属立方晶格。

a. CsCl 型晶体 CsCl 型晶体属于简单立方晶格，见图 11-3 (a)。在 CsCl 型晶体中，每个立方体中心排有一个 Cs^+ 离子，而在立方体的 8 个顶角上排有 8 个 Cl^- 离子。这样形成了每个正离子或负离子均被 8 个带异号电荷的离子所包围的排列方式。人们常把分子或晶体中与任一离子（或原子）周围最邻近的离子（或原子）的数目称为配位数。因此 CsCl 型晶体的配位数为 8，二种离子的配位比为 8:8。但对每个晶胞而言，仅含有一个正离子和一个负离子。因为每个负离子应同时属于相交于该点的 8 个简单立方体。因而属于每个晶胞的负离子仅占 $1/8$ 个，现每个晶胞的 8 个顶角共有 8 个负离子，因而属于一个晶胞的负离子数为一个。而晶胞的大小是由立方体边长决定的。如 CsCl 型离子晶体的立方体边长 $a = 411\text{pm}$ ，正负离子的核间距 $d = 0.866a$ 。在常温下，如 CsCl，CsI，TiCl 等均属于 CsCl 型离子晶体。

b. NaCl 型晶体 NaCl 型晶体属于面心立方晶格。在 NaCl 晶体中，正负离子均以 6 个带异号电荷的离子所包围着，因此 NaCl 晶体的配位数为 6，配位比为 6:6，见图 11-3 (b)。在立方体的晶胞中的 8 个顶角上虽有 8 个 Na^+ 离子，但每个 Na^+ 离子均为 8 个晶胞所共有。实际上每个晶胞仅有一个 Na^+ 离子。同时，在每个晶胞的 6 个面心也有 6 个 Na^+ 离子，而每个面又为两个晶胞所共有，实际上属于每个晶胞的 Na^+ 离子只有 3 个。因此属于一

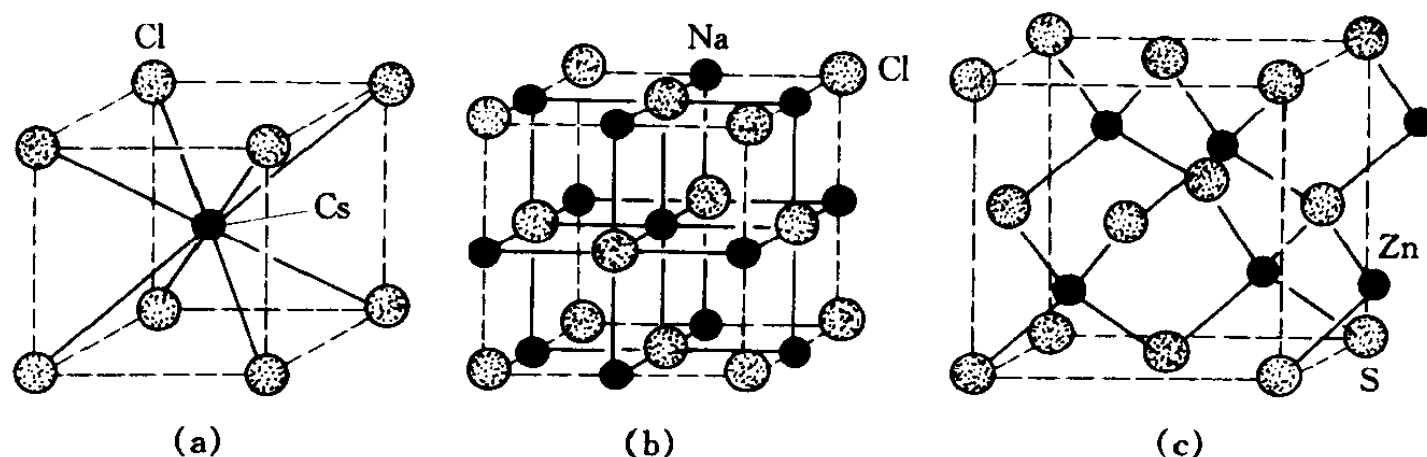


图 11-3 三种典型的 AB 型离子晶体

(a) CsCl, $r_+/r_- = 0.933$, 简单立方晶格; (b) NaCl, $r_+/r_- = 0.524$, 面心立方晶格;

(c) ZnS, $r_+/r_- = 0.402$, 面心立方晶格

个晶胞的 Na^+ 离子总数实为 4 个。另外在晶胞的棱边上共有 12 个 Cl^- 离子, 它们分属于 4 个晶胞。对每个晶胞而言, 仅有 3 个 Cl^- 离子。再加上体心的一个 Cl^- 离子, 所以属于每个晶胞的 Cl^- 离子实际数为 4 个。属于这类晶体的有碱金属的卤化物和碱土金属的碳化物、氧化物等。如: NaBr, NaI, LiF, MgO, CaO, CaS 等。

c. ZnS 型晶体 ZnS 型晶体属于面心立方晶格。其中每个正离子或负离子, 均被异号离子以四面体形式包围着。对于每个晶胞而言, 都包含有 4 个 Zn^{2+} 离子和 4 个 S^{2-} 离子。因此 ZnS 晶体的配位数为 4, 配位比为 4:4。属于 ZnS 型晶体的如: ZnO, HgS, CuCl, CuBr, BeS 和 BeO 等。见图 11-3 (c)。

(2) AB_2 型离子晶体 晶体中正负离子比例为 1:2 的离子晶体为 AB_2 型离子晶体。这类离子晶体的配位数与 AB 型不同, 如 CaF_2 (俗称萤石) 晶体属 AB_2 型离子晶体, Ca^{2+} 离子的配位数为 8, 而 F^- 离子的配位数为 4 (见图 11-4)。属于这类晶体的还有 BaCl_2 , SrCl_2 , HgF_2 , CeO_2 , PbF_2 等。

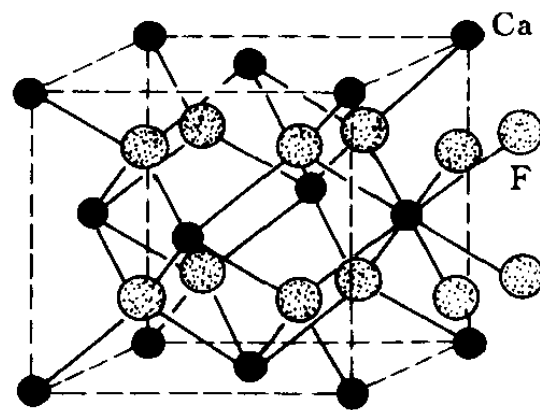


图 11-4 CaF_2 晶体

(3) A_2B 型离子晶体 离子晶体中正负离子的比例为 2:1 时, 则称之 A_2B 型离子晶体。如 Na_2SO_4 , Li_2O , Ag_2CrO_4 , Na_2S 等, 本节不作详述。

除此之外还有其他诸多形式。本节着重讨论 AB 型离子晶体。

2. 影响 AB 型离子晶体构型的因素

由上可知, 不同的正负离子可形成不同配位数的空间构型, 而同种 AB 型的离子晶体, 往往也会出现多种不同配位数的晶体构型。那么离子晶体的