

# 分子间力：液体和固体

JULY 11



在南极洲的一角，水以三种物质状态存在——冰中的固体、海中的液体和大气中的气体

# 学习内容

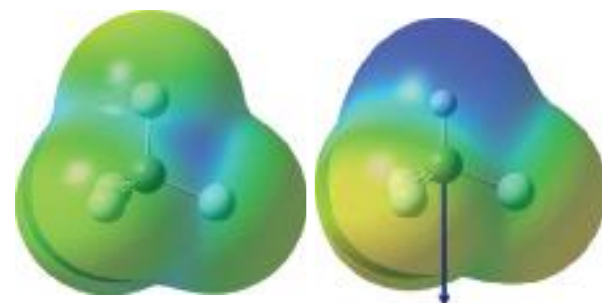
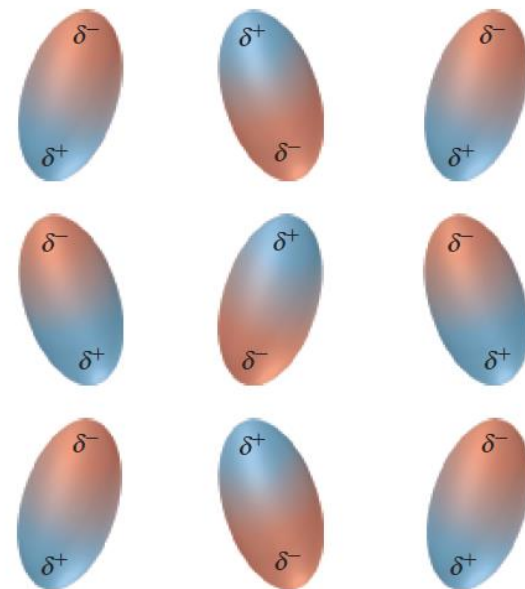
- 12.1 讨论不同类型的分子间力，例如色散力、偶极-偶极作用和氢键
- 12.2 描述液体的性质与分子间作用力的关系
- 12.3 讨论温度变化如何影响物质的状态（即固体、液体和气体）
- 12.4 识别相图上的三相点、熔点、沸点和临界点
- 12.5 区分网络共价固体、离子固体、分子固体、金属固体，并分别给出一个例子
- 12.6 描述简单立方、体心立方和面心立方结构的球体堆积
- 12.7 描述波恩-哈伯循环及其使用方法

## 12-1 分子间作用力

- 高压和低温下，分子间作用力会导致气体行为偏离理想状态
- 若作用力强于热能，气体凝结成液体
- 在本节中将研究统称为**范德华力**的分子间力，非理想气体的范德华方程 $\frac{a}{V_m^2}$ 表示的分子间力就属于这种类型
- 正负电荷中心不一致产生偶极矩，存在永久偶极矩的分子为极性分子，极性分子相互作用比非极性分子多
- 极化率 $\alpha$ 提供了其电子云可变形的程度的度量
- 极化率通常以体积单位表示，这表明分子的极化率与其电子云的体积有关

## 12-1 分子间作用力

- 极性分子具有永久偶极矩，倾向于与另一个偶极子的正端对齐，指向相邻偶极子的负端
- 分子的这种部分有序会导致物质在高于预期的温度下保持固体或液体
- $\text{CF}_4$ 和 $\text{CHF}_3$ 两个分子，后者沸点高 $40^\circ\text{C}$ ， $\text{CHF}_3$ 相互作用强于 $\text{CF}_4$ 有两个原因
- 偶极-偶极相互作用（**取向力**）： $\text{CHF}_3$ 偶极矩的头尾相对引起的作用
- 偶极-诱导偶极相互作用（**诱导力**）：一个分子的偶极矩引起相邻分子偶极矩变化，产生诱导偶极子
- 偶极子和诱导偶极子之间的相互作用导致极性分子-非极性分子之间的吸引力大于非极性分子-非极性分子



## 12-1 分子间作用力

- 温度足够低，即使是非极性物质（如He、N<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>等）也会液化
- 非极性分子之间也存在相互作用力
- 分子中电子的运动，导致特定时刻电子可能集中在分子的一个区域，形成瞬时偶极子，分子具有瞬时偶极矩
- 之后相邻分子中的电子可能会发生位移以产生诱导偶极子
- 这种相互作用称为瞬时偶极-诱导偶极吸引力，但更常称之为**色散力**或**伦敦力**
- 一般来说，随着极化率的增加，色散力变得更强；更大、更可极化的分子组成的物质往往具有更高的沸点
- 此外粗略地看，极化率随分子量增加而增加

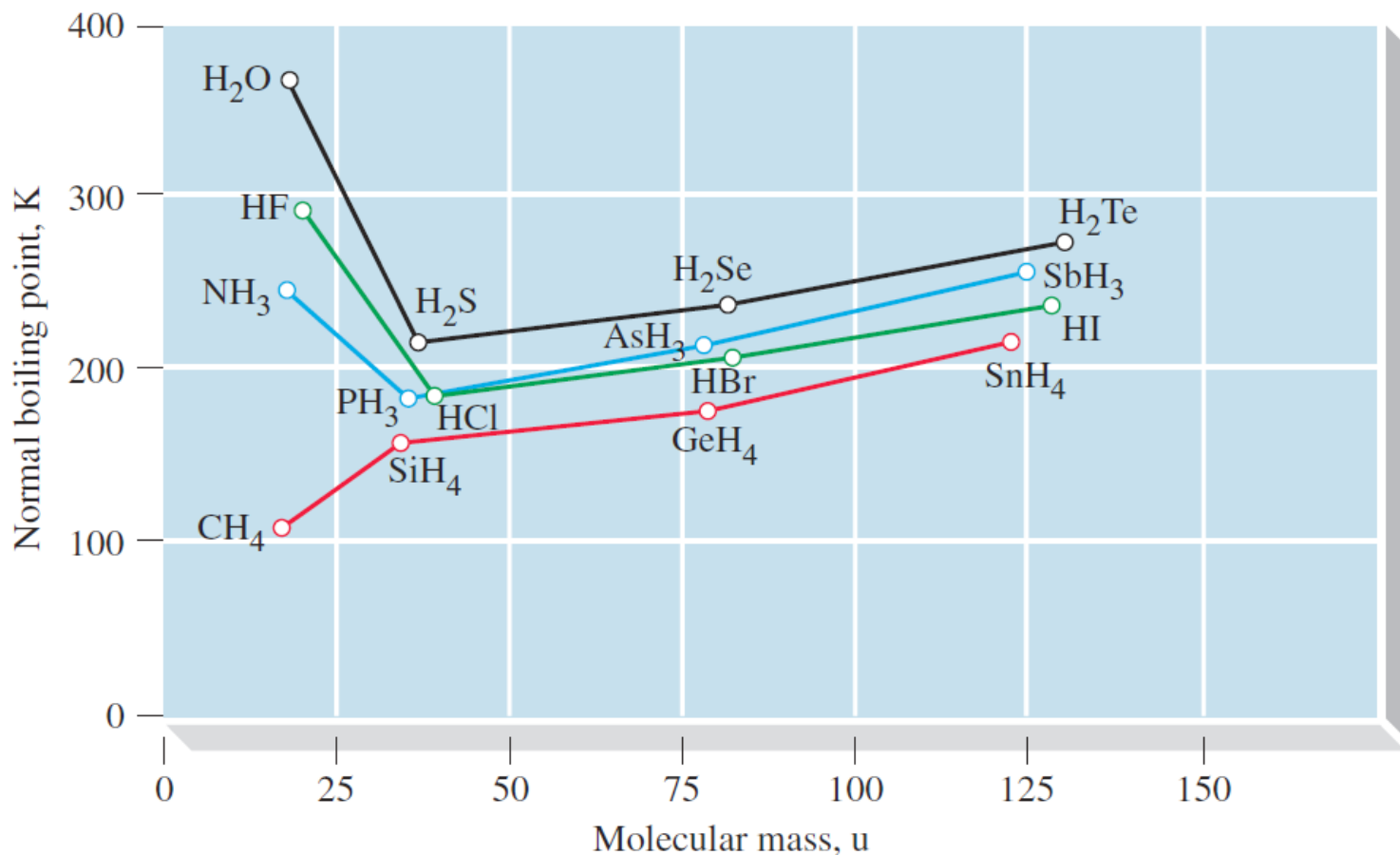
## 12-1 分子间作用力

- 因此分子质量越大，沸点倾向于越高

化合物	摩尔质量, u	极化率, $10^{-25} \text{ cm}^3$	沸点, K
H <sub>2</sub>	2.016	8.04	20.35
O <sub>2</sub>	32.00	15.7	90.19
N <sub>2</sub>	28.01	17.4	77.35
CH <sub>4</sub>	16.04	25.9	109.15
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30.07	44.7	184.55
Cl <sub>2</sub>	70.90	46.1	238.25
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	44.10	62.9	231.05
CCl <sub>4</sub>	153.81	112	349.95

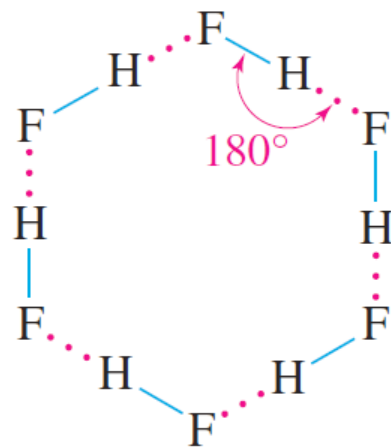
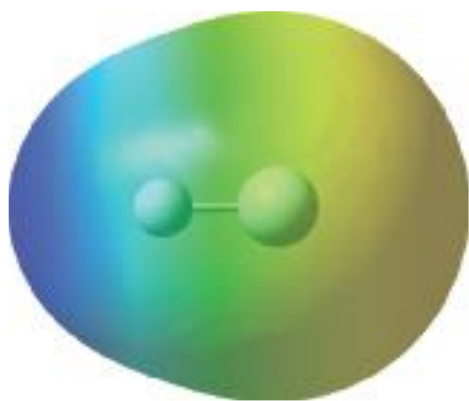
## 12-1 分子间作用力

- 将一些 $p$ 区元素氢化物按摩尔质量-沸点作图，出现了目前所考虑的分子间作用力无法解释的特征



## 12-1 分子间作用力

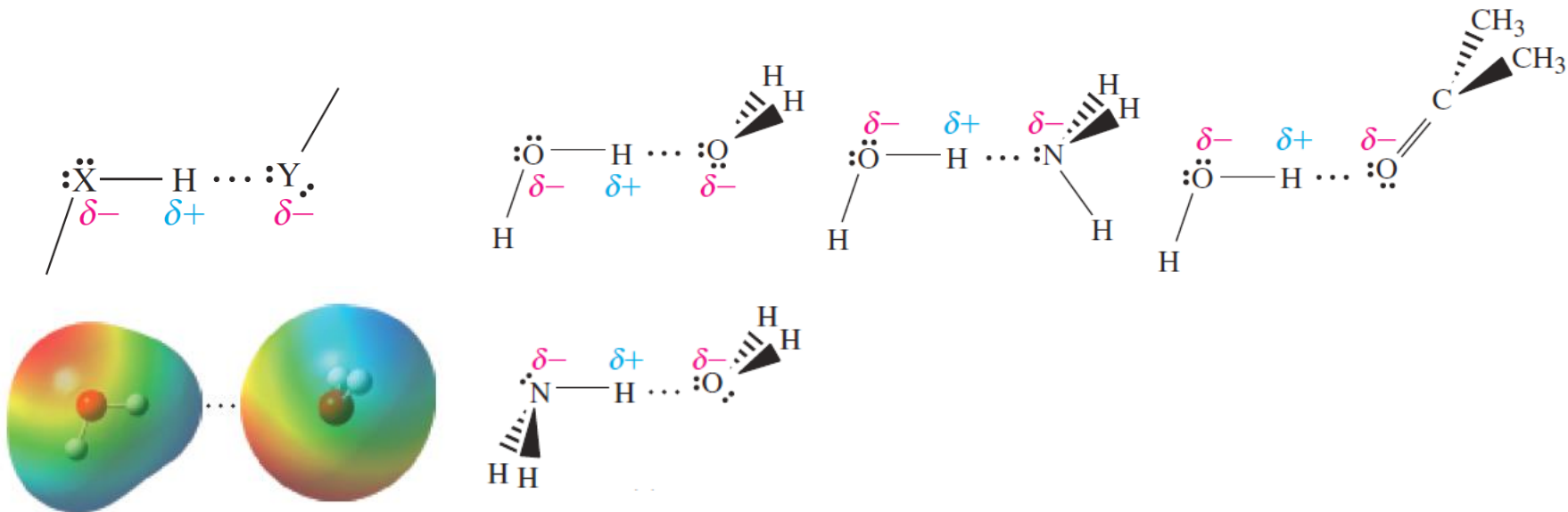
- $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HF}$ 的沸点异常地高，说明存在特殊的分子间作用力
- $\text{HF}$ 偶极子头尾相接排列，F原子之间有H原子；由于H原子的尺寸非常小，偶极子靠得很近并产生很强的偶极子-偶极子吸引力
- H原子与一个F原子成键，它与附近其他F原子以弱键合，H原子充当两个F原子之间的桥梁
- 由一个H原子桥接的两个F原子之间的键角（ $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ ）约为 $180^\circ$





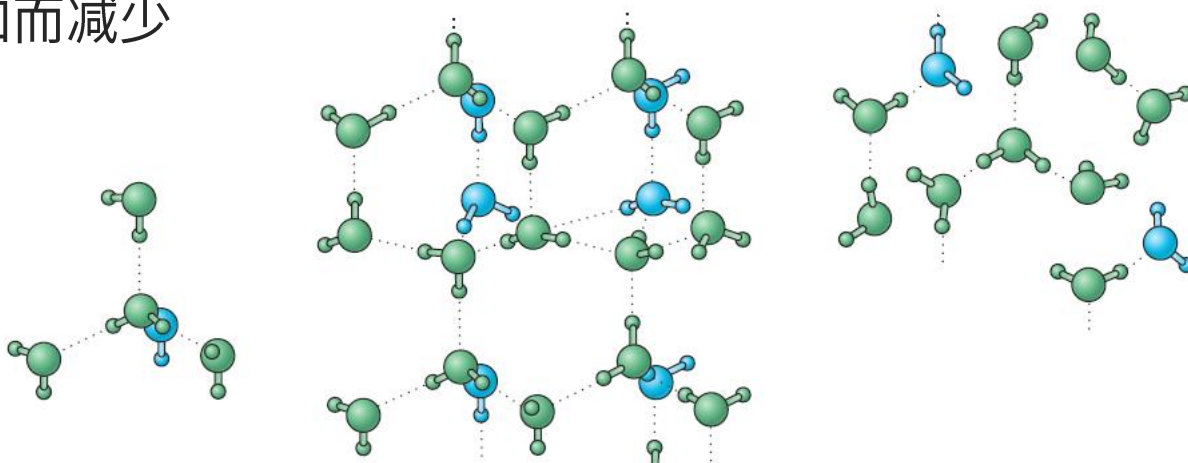
## 12-1 分子间作用力

- 这种分子间力称为氢键，其是静电引力而不是共价键
- 氢键中，H原子与一个高电负性原子共价键合，其吸引开H原子的电子，使得H原子被相邻分子中高电负性原子上的孤对电子吸引
- 氢键表示为 $X-H\cdots Y$ ， $\cdots$ 表示氢键； $X-H$ 称氢键供体， $Y$ 称氢键受体
- 氢键能量相对其他分子间作用力强，约15~40 kJ/mol，但比共价键弱



## 12-1 分子间作用力

- 水是最常见的产生氢键的物质，冰中的氢键将水分子保持在刚性但相当开放的结构中
- 冰融化导致小部分氢键断裂，因此冰的熔化热相对较低 $6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 冰的开放结构使冰的密度较低；冰融化时，一些氢键被破坏，水分子更紧密地排列，因此冰融化导致密度增加
- 液态水加热到熔点以上时，氢键继续断裂，分子变得更加紧密
- 液态水的密度在 $3.98^\circ\text{C}$ 时最大，温度更高时水变得“正常”：密度随温度增加而减少



## 12-1 分子间作用力

- 乙酸中， $\text{CH}_3\text{COOH}$ 倾向于形成二聚体，因此乙酸的蒸发热较低
- 多元醇具有较强的分子间作用力，其粘度较高，粘度 $\eta$ 的单位是 $\text{P}(0.1 \text{ N s m}^{-2})$ ， $100 \text{ cP} = 1 \text{ P}$

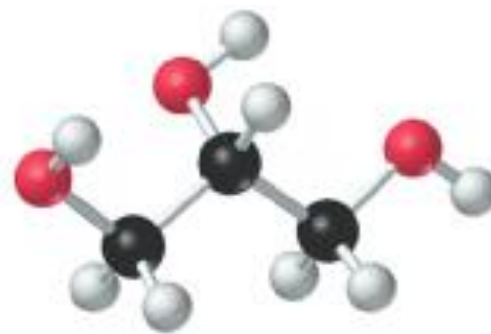
20 °C下的粘度



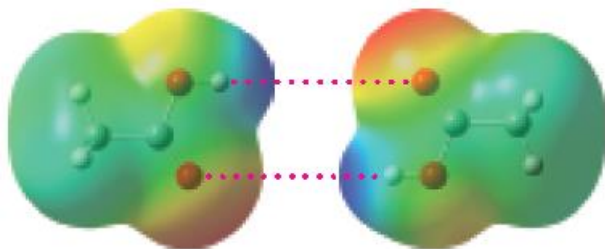
乙醇， $\eta = 1.20 \text{ cP}$



乙二醇， $\eta = 19.9 \text{ cP}$



丙三醇， $\eta = 1490 \text{ cP}$



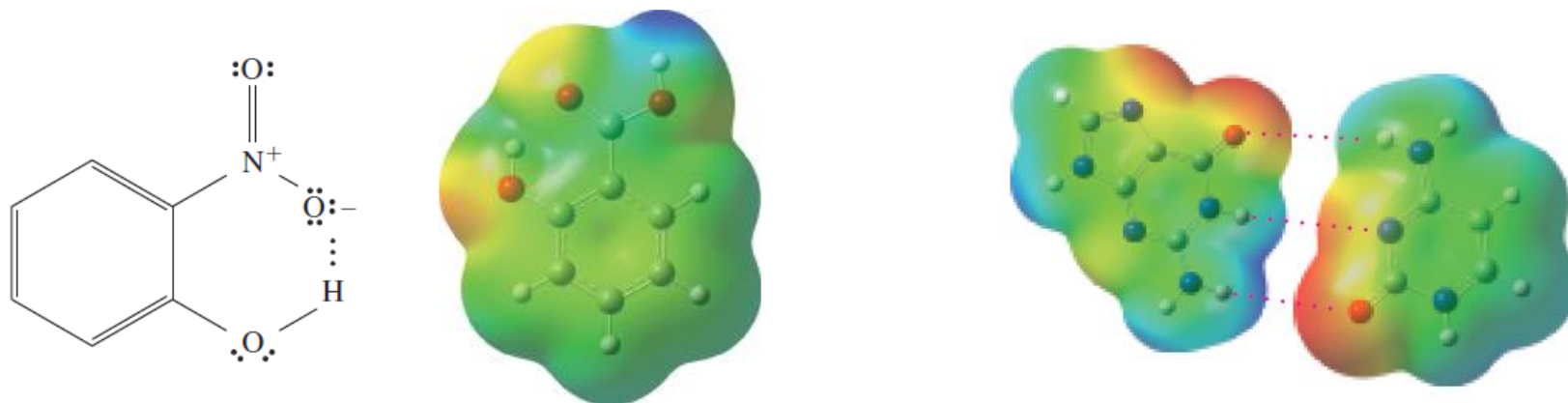
乙酸二聚体



冰和石蜡的熔化

## 12-1 分子间作用力

- 分子间形成的氢键是**分子间氢键**，分子中形成的氢键是**分子内氢键**
- 邻硝基苯酚（左）和水杨酸（中）可形成分子内氢键
- 合适的分子结构才能形成分子内氢键
- 蛋白质和DNA的结构都与氢键有关，DNA中的碱基以氢键结合（右）
- 气压只能将水推至10 m高，氢键是运输水分中的一个因素



## 12-1 分子间作用力

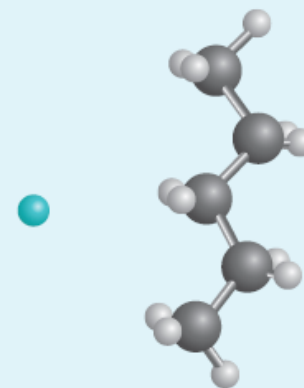
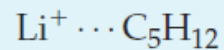
- 所有分子之间都存在色散力，其强度随着分子大小增加而增加，且与分子形状有关
- 极性分子具有永久偶极矩，永久偶极矩产生取向力
- 分子大小相当时，取向力会在诸如熔点、沸点和汽化焓等性质上产生显著差异
- 当比较分子大小差异很大的物质时，色散力通常比取向力更重要

名称	能量 kJ/mol	案例	模型
Intermolecular London dispersion	0.05–40	$\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$	
Dipole-induced dipole	2–10	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3 \cdots \text{C}_5\text{H}_{12}$	

## 12-1 分子间作用力

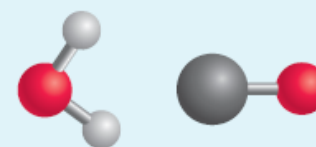
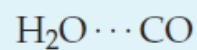
Ion-induced dipole

3–15



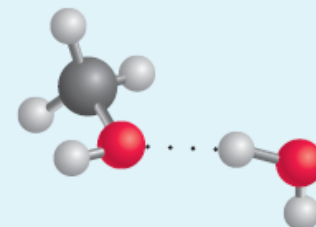
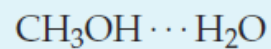
Dipole-dipole

5–25



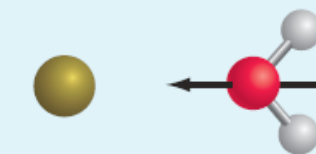
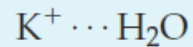
Hydrogen bond

10–40

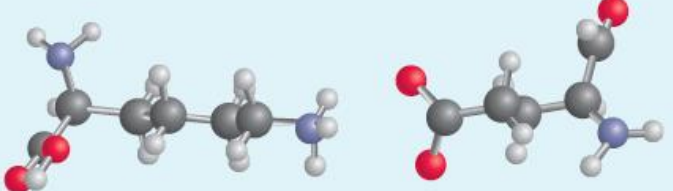
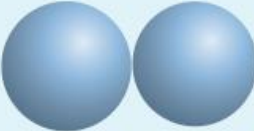

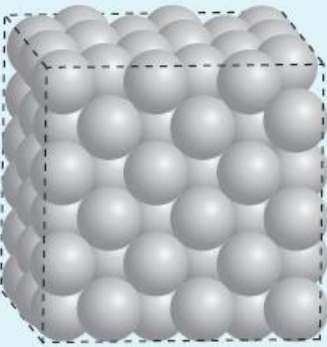


Ion-dipole

40–600

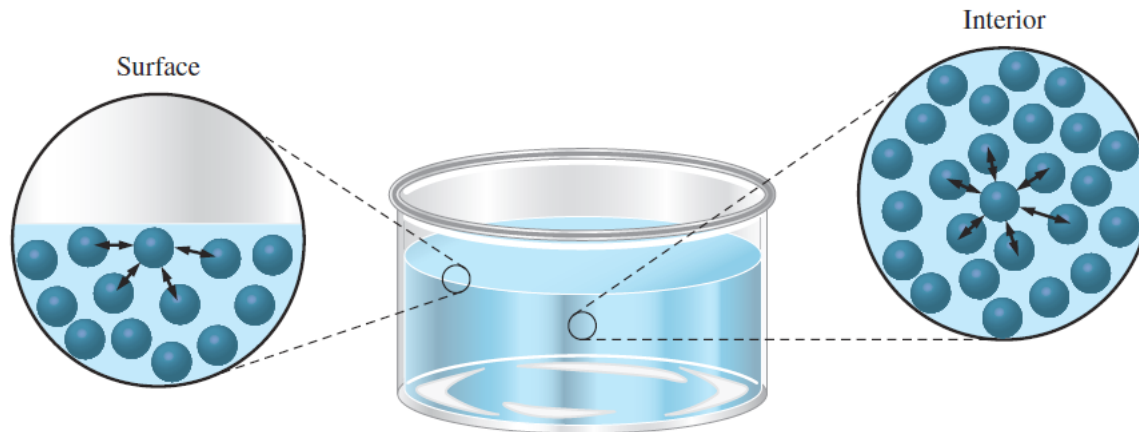


# 12-1 分子间作用力

Ion-ion	400-4000	$\text{Lys}^+ \cdots \text{Glu}^-$	
<b>Interatomic</b> London dispersion	0.05-40	$\text{Ar} \cdots \text{Ar}$	
Ion-ion	400-4000	$\text{Na}^+ \cdots \text{Cl}^-$	
<b>Metallic</b>	100-1000	$\text{Ag} \cdots \text{Ag}$	

## 12-2 液体的一些性质

- 针可以浮在水面上，钢的密度比水大得多，因此某种东西必须克服针上的重力，使其浮在水面上
- 液体内部和表面的分子受的力存在重要差异：内部分子有更多相邻分子，而表面分子较少
- 因此液体倾向于更小的表面积，增加液体的表面积需要做功





## 12-2 液体的一些性质

- **表面张力** $\gamma$ 是增加液体表面积所需的能量，单位为 $\text{J m}^{-2}$
- 温度升高导致分子热运动增加，分子间作用力的效果下降，增加液体表面所需的功更少，因此表面张力随温度升高而降低
- 液滴在表面上摊开成薄膜时，液体**浸润**了表面
- 浸润还是不浸润取决于两种分子间作用力的强度，将液体聚集在一起力是**内聚力**，而液体分子和表面之间存在**粘附力**
- 内聚力比粘附力强，则液滴会保持其形状，或不浸润；粘附力更强，液滴摊成薄膜，浸润表面



## 12-2 液体的一些性质

- 玻璃上涂有一层油脂，水就不再浸润表面；因此水应当润湿玻璃仪器而不聚集
- 表面活性剂可以降低水的张力
- 另外由于表面张力的作用，在毛细管中的水会比液面更高，因为管中的水是凹液面的；而管中的汞是凸液面的，毛细管中的汞会更低
- 植物可利用毛细作用将水运输至顶部



## 12-2 液体的一些性质

- 粘度是液体的流动阻力
- 分子间吸引力越强，粘度越大
- 测量粘度的一种方法是测量钢球通过一定深度的液体所需的时间
- 液体的粘度越大，球下落的时间就越长
- 温度越高，分子间吸引力被分子热运动抵消，粘度通常越小



## 12-2 液体的一些性质

- 分子从液体表面进入气态的过程称为**气化或蒸发**
- 温度越高，分子动能越大，越容易气化
- 表面积越大，越多的分子处于表面，越容易气化
- 分子间力强度降低，越容易气化
- 在恒定温度和恒定压力下蒸发一摩尔液体吸收的热量称为蒸发焓， $\Delta_{\text{vap}}H$ ，气化是吸热过程，其始终为正值

液体	$\mu, D$	$\alpha, 10^{-25} \text{ cm}^3$	色散成分%	偶极成分%	$\Delta_{\text{vap}}H, \text{ kJ/mol}$	沸点, °C
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1.30	52.9	84.6	15.3	18.5	-24.78
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1.10	102	96.3	3.7	27.1	34.5
$\text{CH}_3\text{OH}$	1.70	32.9	47.6	42.4	37.4	64.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.69	54.1	69.8	30.2	42.3	78.3
$\text{H}_2\text{O}$	1.85	14.5	13.8	86.2	44.0	100

## 12-2 液体的一些性质

- 氢键对沸点的影响很大
- 气体变为液体的过程称为**冷凝**，冷凝是气化的逆过程，焓变符号相反

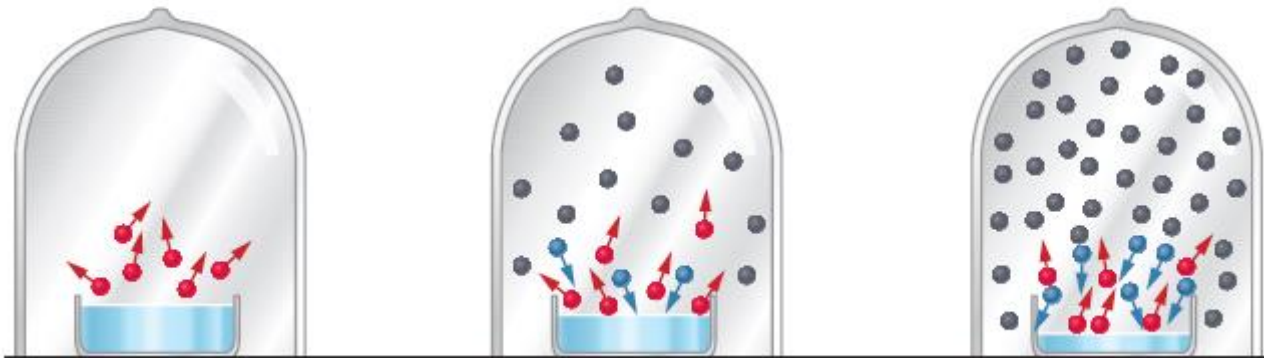
$$\Delta_{\text{vap}}H = -\Delta_{\text{cond}}H$$

- 冷凝是放热过程，因此相同质量的水蒸气造成的灼伤比相同质量的热  
水更加严重
- 例题：1 kg的100 °C热水与20°C的水混合，以及1 kg的100 °C水蒸气与  
20°C的水混合，分别能获得多少质量的50°C温水？

## 12-2 液体的一些性质

- 同时存在液体和蒸气的容器中，气化和冷凝同时发生
- 若存在足够的液体，最终气体量保持恒定，达到动态平衡
- 动态平衡表明两个相反的过程同时并以相等的速率发生
- 达到平衡后，就不会随时间发生净变化
- 气-液平衡如下图所示：

- Molecules in vapor state
- Molecules undergoing vaporization
- ← Molecules undergoing condensation

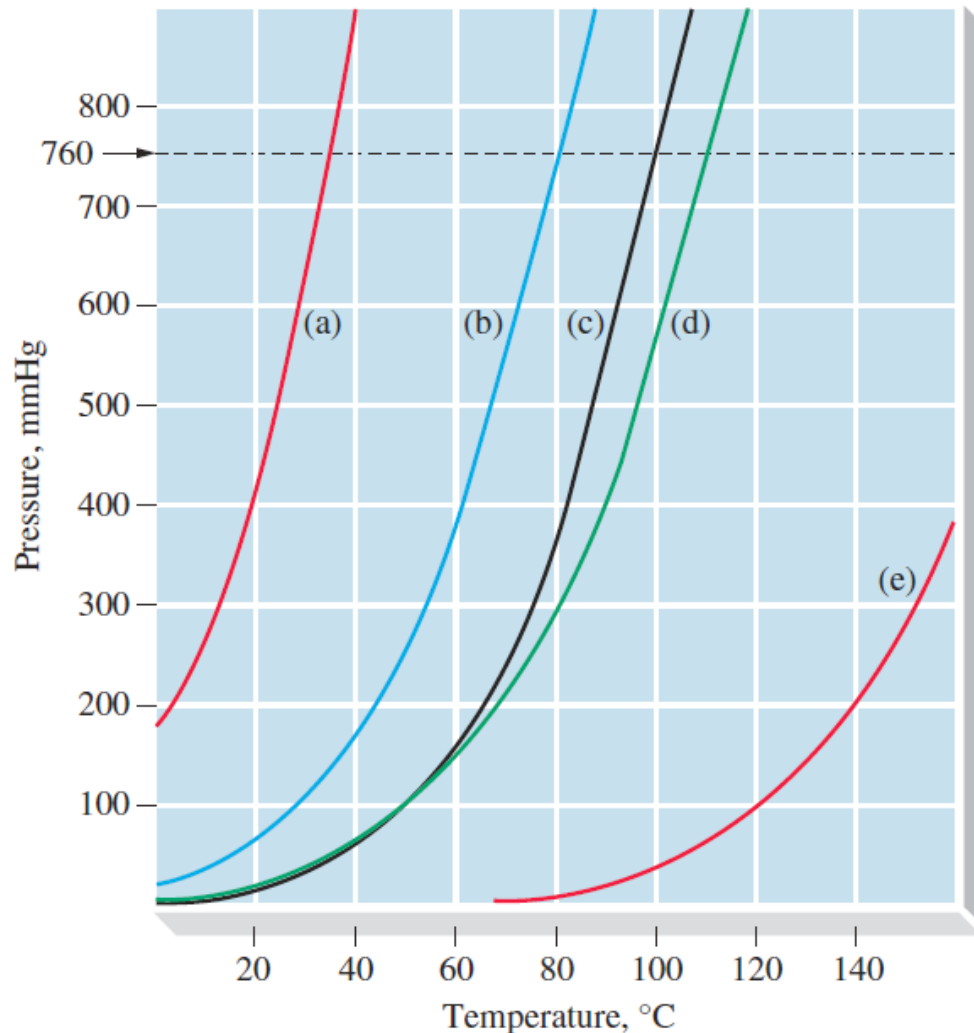


## 12-2 液体的一些性质

- 与其液体处动态平衡状态的蒸气的压力称为**蒸气压**
- 常温下高蒸气压液体称为挥发性液体，否则称为非挥发性液体
- 25°C时，乙醚和丙酮的蒸气压分别为534和231 mmHg，相比之下水的蒸汽压为23.8 mmHg，而汞的蒸气压是0.0018 mmHg
- 温度对蒸汽压作图，得到**蒸气压曲线**

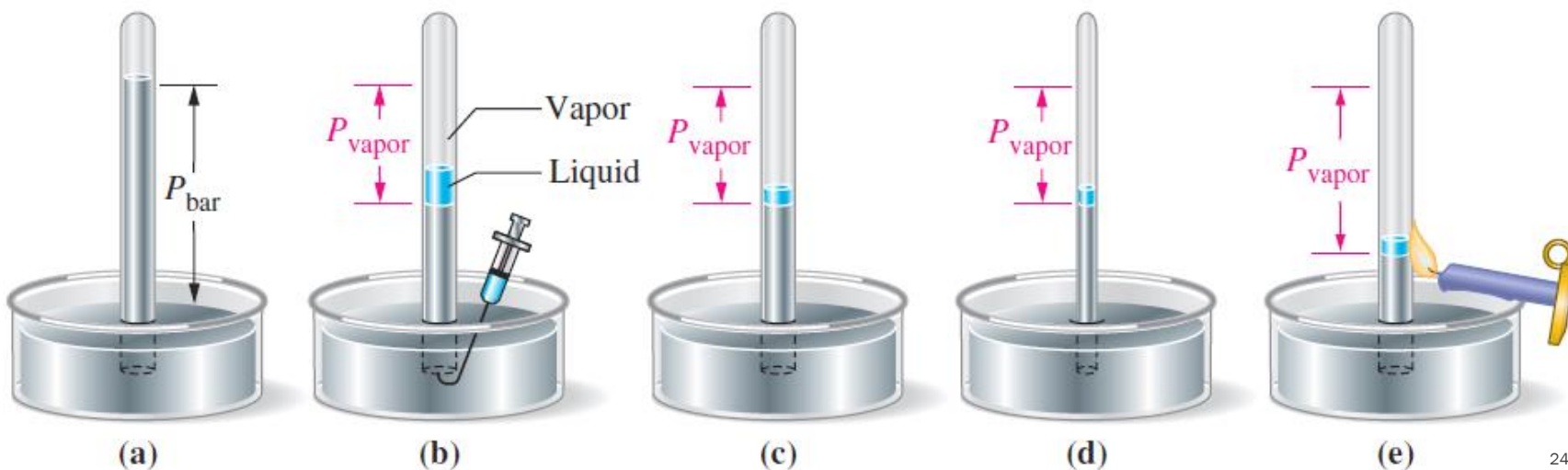
一些物质的蒸气压曲线

a至e分别为乙醚( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>O、苯 $C_6H_6$ 、水 $H_2O$ 、甲苯 $C_6H_5CH_3$ 、苯胺 $C_6H_5NH_2$



## 12-2 液体的一些性质

- 液体的蒸气压仅取决于特定的液体及其温度
- 蒸气压测量方法之一是往水银气压计的顶部注入少量目标液体样品，其不太精确
- 也可改变液体上方压力并记录气-液平衡时的温度，获得蒸气压曲线
- 此前我们已经了解过通过气体体积计算水的的饱和蒸汽压





## 12-2 液体的一些性质

### ■ 例题

1360 °C和1 atm下，将113 L的氦气通过相同温度的熔融Ag，气体被Ag蒸汽饱和，最后液态Ag失去0.120 g质量，求银在1360 °C下的蒸气压

0.132 g H<sub>2</sub>O投入525 mL密闭烧瓶，温度为50 °C，水以什么形式存在

1 atm和25 °C下被己烷饱和的空气密度为1.901 g/L，计算此时己烷的蒸气压

## 12-2 液体的一些性质

- 蒸气压通常不会以图形的形式表示，而以与温度有关的数学方程表示
- 最常见的表达式是： $\ln P = -A \left( \frac{1}{T} \right) + B$
- 上述表达式是Clausius-Clapeyron方程的简化：

$$\ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- 例题：水的蒸发焓是44.0 kJ/mol，25 °C下水的蒸气压是23.8 mmHg，计算80 °C下水的蒸气压

## 12-2 液体的一些性质

- 液体气化时，气泡大部分在液体内部形成，上升到表面并逸出
- 逃逸的分子的气压等于大气对液体施加的压力
- 沸腾过程温度保持恒定，直至所有液体蒸发
- 正常沸点是1 atm下的，但在高原上烧水沸点会下降，需要更长的时间才能煮熟食物，除非使用高压锅
- 如果液体在密封容器中加热，则不会发生沸腾；温度和蒸气压不断上升，压力可以达到大气压的许多倍，这一过程中可以观察到：
  - 液体的密度降低，蒸气的密度增加，最终两者密度相等
  - 液体的表面张力接近于零，液体和蒸气之间的界面变得不那么明显并最终消失

## 12-2 液体的一些性质

- 临界点是达到这些条件并且液体和蒸气变得无法区分的点
- 临界点的温度是临界温度 $T_c$ ，压力是临界压力 $P_c$
- 临界点是蒸气压曲线上的最高点，代表液体可以存在的最高温度
- 气体只能在低于其临界温度 $T_c$ 的温度下液化

气体	$T_c, K$	$P_c, \text{bar}$	气体	$T_c, K$	$P_c, \text{bar}$
H <sub>2</sub>	33.3	12.8	CO <sub>2</sub>	304.2	72.9
N <sub>2</sub>	126.2	33.5	HCl	324.6	82.1
O <sub>2</sub>	154.8	50.1	NH <sub>3</sub>	405.7	112.5
CH <sub>4</sub>	191.1	45.8	SO <sub>2</sub>	431.0	77.7
			H <sub>2</sub> O	647.3	218.3

## 12-3 固体的一些性质

- 在晶体中，微粒规则有序地排列，微粒可以是原子、离子或分子
- 晶体加热后，微粒振动加剧，最终破坏有序结构；此时微粒可以相互移动，固体失去其确定的形状并转化为液体，这个过程称为**熔化**，发生的温度就是**熔点**
- 液体转化为固体的逆过程称为**凝固**，其发生的温度为**凝固点**
- 固体的熔点与其液体的凝固点相同，在此温度下，固体和液体可以平衡共存
- 熔化固体所需的热量是熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H$

物质	熔点, °C	$\Delta_{\text{fus}}H$ , kJ/mol	物质	熔点, °C	$\Delta_{\text{fus}}H$ , kJ/mol
Hg	-38.9	2.30	H <sub>2</sub> O	0.0	6.01
Na	97.8	2.60	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122.4	18.08
CH <sub>3</sub> OH	-97.7	3.21	萘 C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	80.2	18.98
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-114	5.01			

## 12-3 固体的一些性质

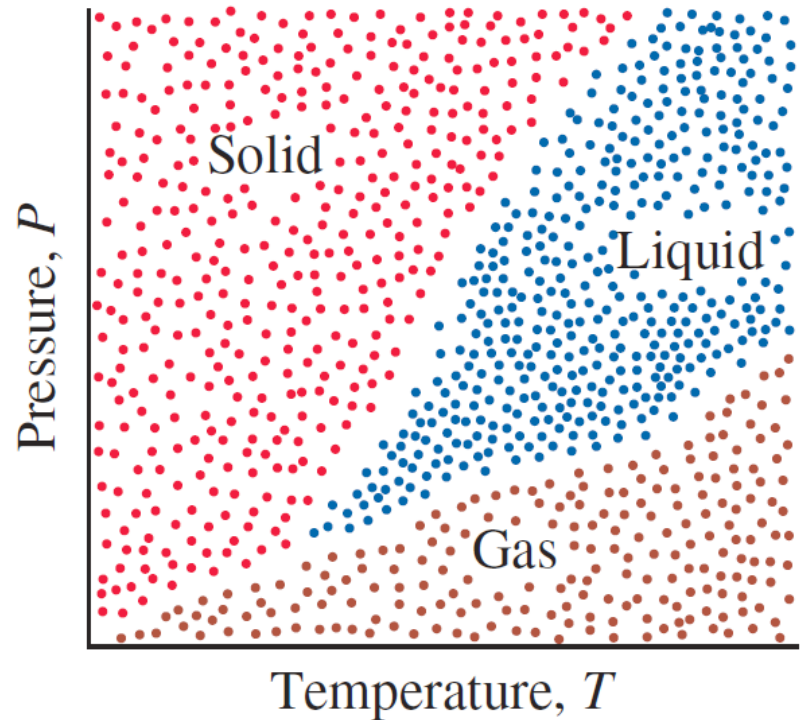
- 某些时候，水下降到零度以下还不结冰，这种情况称为过冷
- 成核后才能结晶，成核过程包括均相成核和异相成核
- 均相成核是液体小区域内的分子形成小晶体，而异相成核是以外来杂质为中心形成晶体
- 杂质很少的液体易出现过冷现象
- 固体可以直接变为气体，这一过程称为**升华**，逆过程称为**凝华**
- 固体和气体之间也存在动态平衡，也可以画出升华曲线
- 升华焓  $\Delta_{\text{sub}}H$  是将固体转化为气体所需的热量

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{vap}}H + \Delta_{\text{fus}}H$$

- Clausius-Clapeyron方程也可用于升华过程

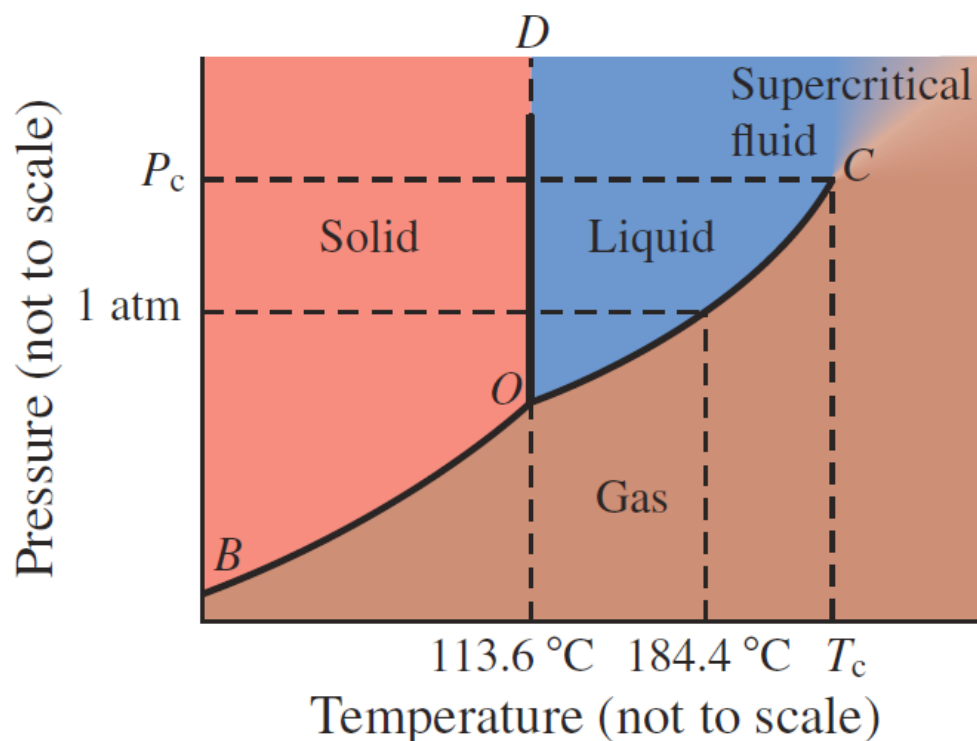
## 12-4 相图

- 构建一个压力-温度图，红点处物质处于紧密有序的排列中——固体；褐点应当为气态，因为处于高温低压下；在中等温度和压力下，预计会出现液体
- 这样的图称为相图，在区域内的物质是单相的，而在交界线上的物质可以是两相甚至多相的



## 12-4 相图

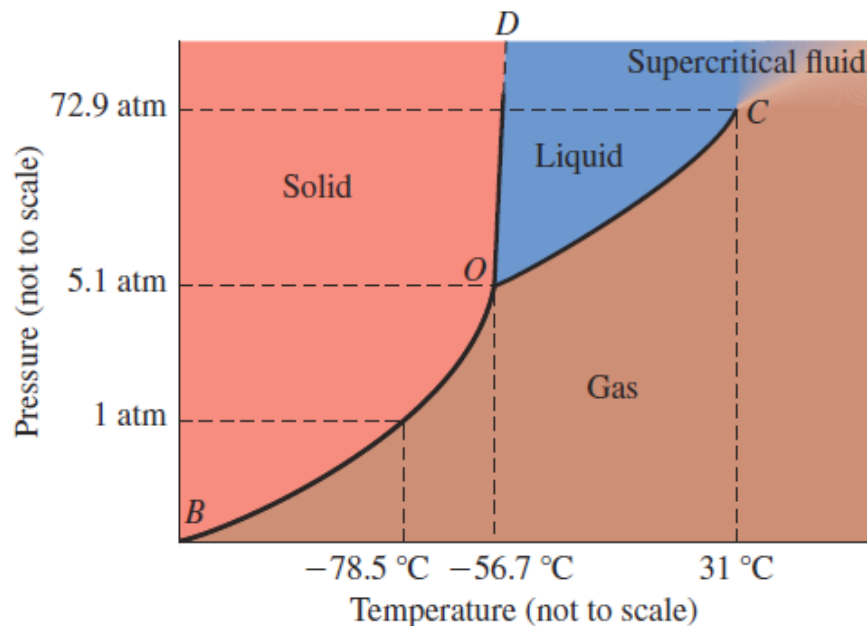
- 最简单的相图之一是碘的相图，曲线OC为液态碘的蒸气压曲线，C为临界点；OB是固体碘的升华曲线
- O点具有特殊的意义，它是气液固三种状态平衡共存时的独特温度和压力，被称为三相点
- 碘的三相点是 $113.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $91.6\text{ mmHg}$
- 碘的熔点与压力关系不大
- 若画成 $\ln P$ 随 $1/T$ 变化的图，BO和OC的斜率不同





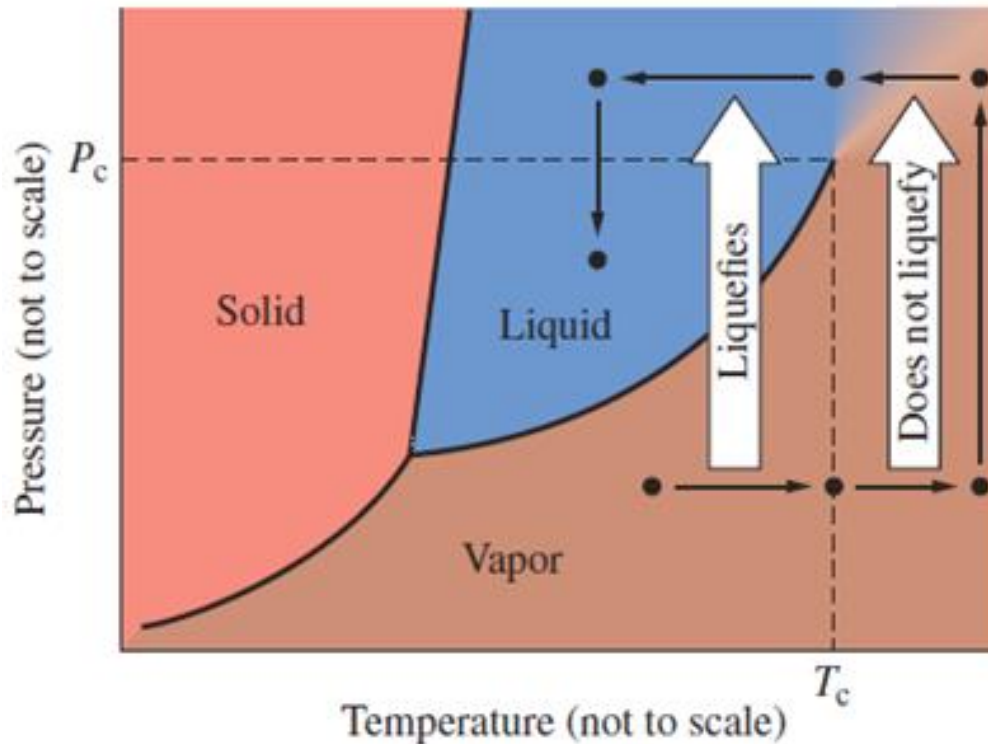
## 12-4 相图

- 二氧化碳三相点压力大于1 atm，如果CO<sub>2</sub>在敞开的容器中加热，它会在-78.5 °C的恒定温度下升华，而不会变为液体（干冰）
- 干冰常用于冷冻和保存食品
- 5.1 atm下可以获得液态CO<sub>2</sub>，例如CO<sub>2</sub>灭火器
- CO<sub>2</sub>灭火器使用时，大部分会蒸发为气体，并将少部分CO<sub>2</sub>降温成固体



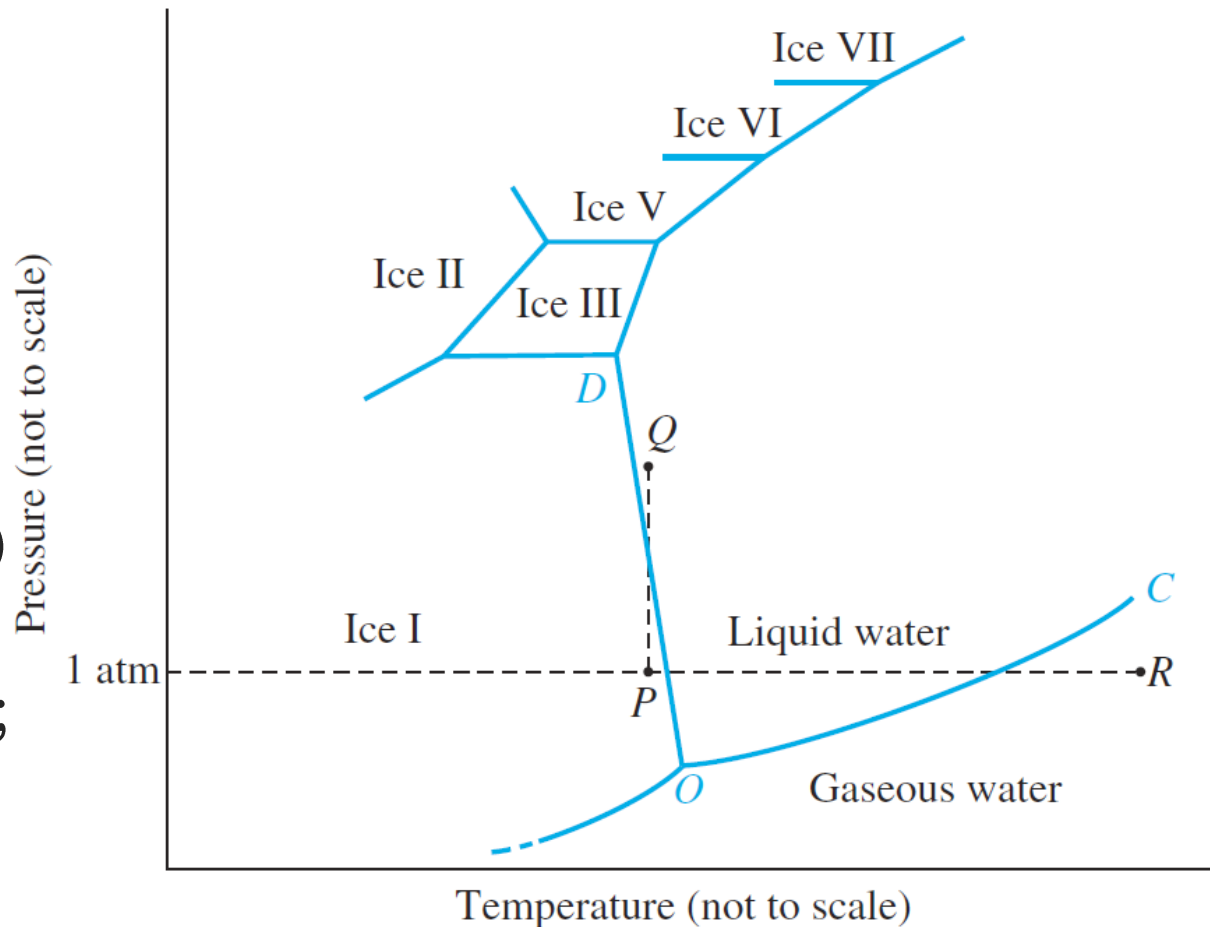
## 12-4 相图

- 液态和气态在临界点变得相同且无法区分，这种物质状态具有液体的高密度和气体的低粘度，称其为超临界流体 (SCF)
- 超临界CO<sub>2</sub>用于从咖啡豆中提取咖啡因



## 12-4 相图

- 水的相图有几个新特征
- 熔化曲线OD具有负斜率，其向压力轴倾斜
- 冰的熔点随着压力的增加而降低，较为少见（铋和锑也有这种行为）
- 另外冰具有**多种晶型**，即固体以多种形式存在；最普通的是冰-I

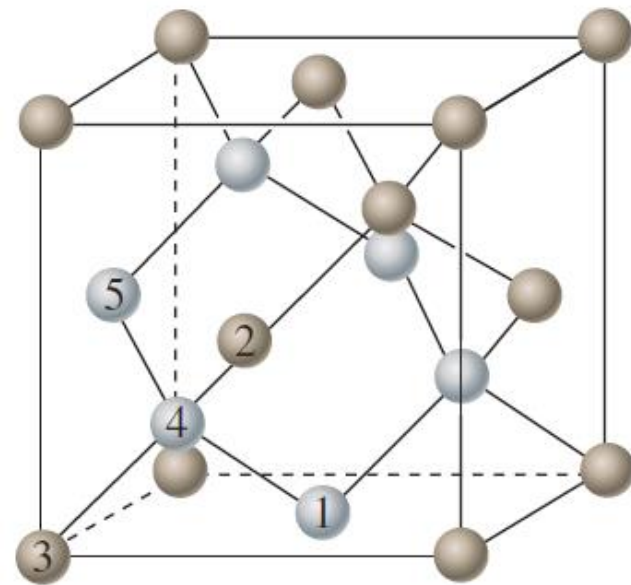


## 12-4 相图

- 相和物质状态有什么区别？物质只有三种状态：固体、液体和气体
- 相是具有明确成分和均匀特性的任何物质样本，可与与其接触的其他相区分开来
- 与水蒸气平衡的液态水是一个两相体系，而水在三相点下可以三相共存，液态水、冰-I和冰-III也可以三相共存
- 另一个例子是三乙胺和水的体系，多数情况下存在两个相：三乙胺的饱和水溶液，以及水的三乙胺饱和溶液
- 压力-温度图可以容纳系统中的所有相，所以我们称它们为相图
- 物质跨越图中曲线的过程称为相变，沿着恒压线从较低温度到较高温度焓增加；沿着恒温线从低压到高压，体积减少（密度增加）

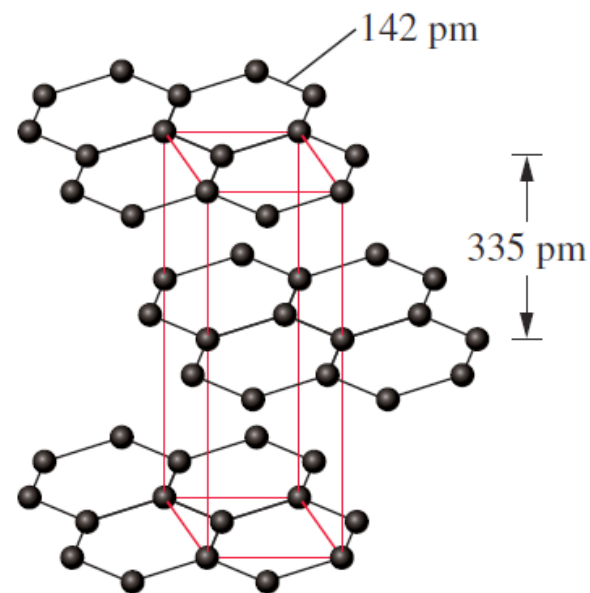
## 12-5 固体的成键的性质

- 在一些被称为**共价网状固体**（原子固体）的物质中，共价键遍布整个晶体
- 钻石中的碳都以 $sp^3$ 形式杂化，以四面体的方式相互连接
- 可以看到六个碳原子以非平面的方式连接成环
- 该结构中的一半碳原子被硅原子取代，将得到碳化硅SiC
- 它们非常坚硬，要破坏金刚石或碳化硅固体，需破坏共价键
- 它们不是导体，且具有较高熔点



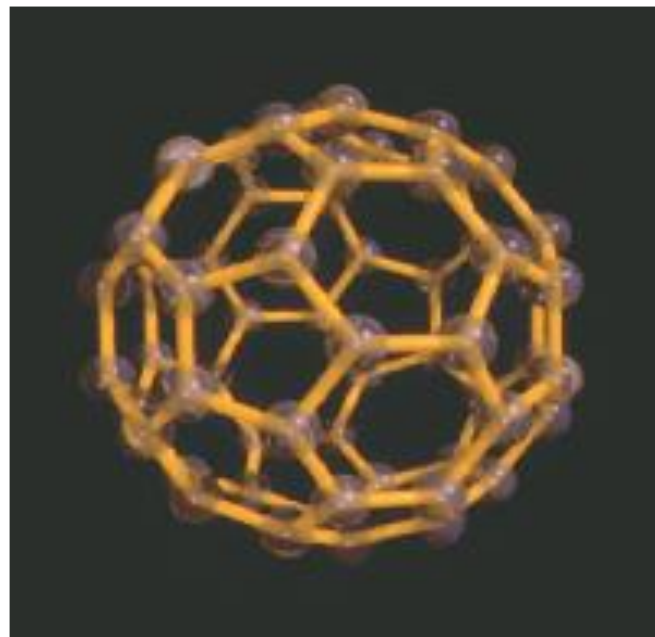
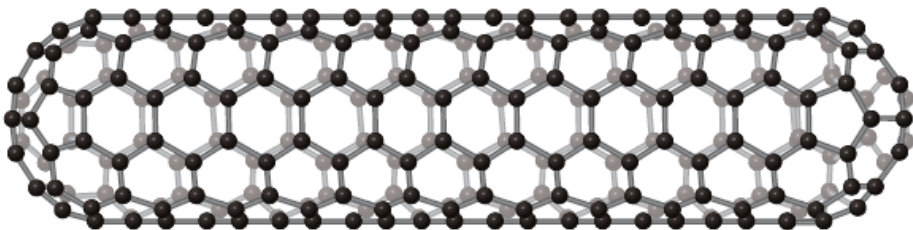
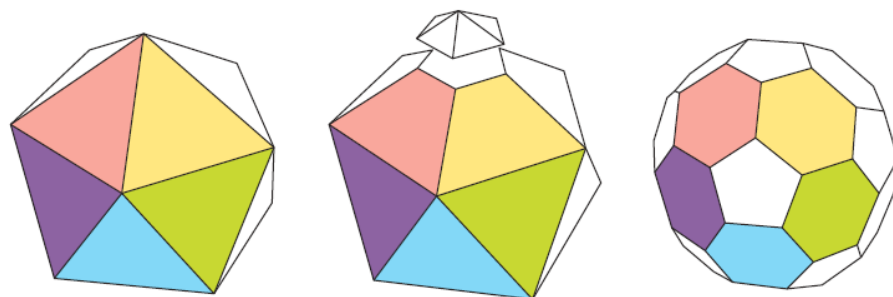
## 12-5 固体的成键的性质

- 石墨是金刚石的同素异形体，但性质大不相同；在石墨中碳原子形成轨道集合 $sp^2 + p$
- $sp^2$ 使得成键的碳原子处在一个平面上，而 $p$ 轨道离域，电子被平面上所有碳原子共享
- 层内C—C键长142 pm，接近苯中的139 pm；而层之间是335 pm
- 层之间的结合很弱，可以相互滑动；因此石墨是一种很好的润滑剂
- $p$ 电子是离域的，电场下可以通过碳原子平面迁移，石墨能导电



## 12-5 固体的成键的性质

- 碳的同素异形体还包括球碳，即富勒烯
- 最常见的富勒烯是C<sub>60</sub>，其结构为截角二十面体，长得像足球
- 碳纳米管也是碳的同素异形体



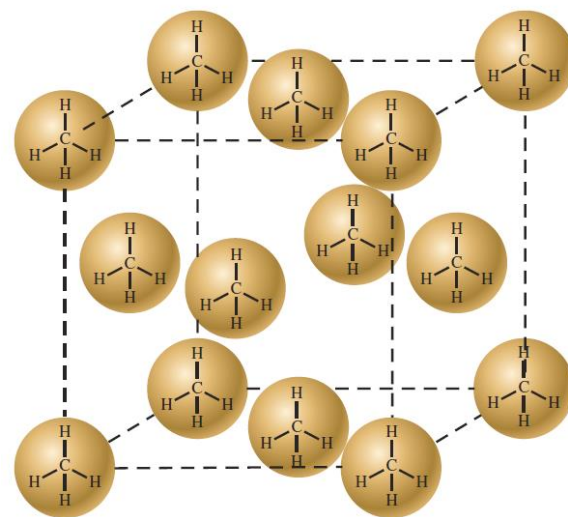
## 12-5 固体的成键的性质

- **晶格能**是分离的正负气态离子结合形成1 mol固体离子化合物时释放的能量，是负值
- 晶格能可预测离子化合物的熔点和溶解性
- 定性比较离子间作用力：
- **一对带相反电荷的离子之间的吸引力与离子电荷正相关，和离子半径负相关**
- 该想法基于库仑定律：
$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$
- 大多数离子化合物晶格能足够大，在常温下不会升华
- 提供足够的热能来破坏晶格可熔化离子固体，一般来说晶格能越高，其熔点就越高



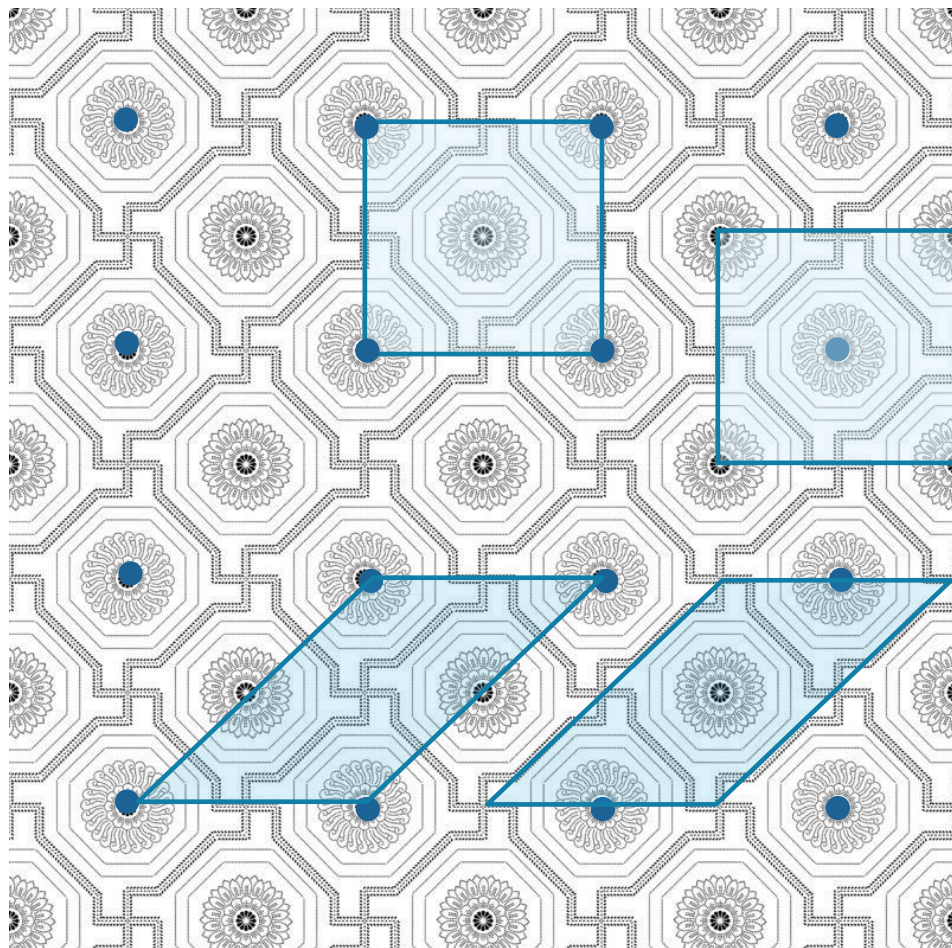
## 12-5 固体的成键的性质

- **分子固体**由通过分子间力相互作用的离散分子组成
- 甲烷(s)是分子固体；将分子固体保持在一起的力可能包括范德华力或氢键
- 金属中的键可以理解成为浸入电子海中的正离子网络，金属原子价层中的电子是高度离域的，金属是非常好的电导体
- 金属结合力很强，因此**金属固体**的熔点比分子固体高得多



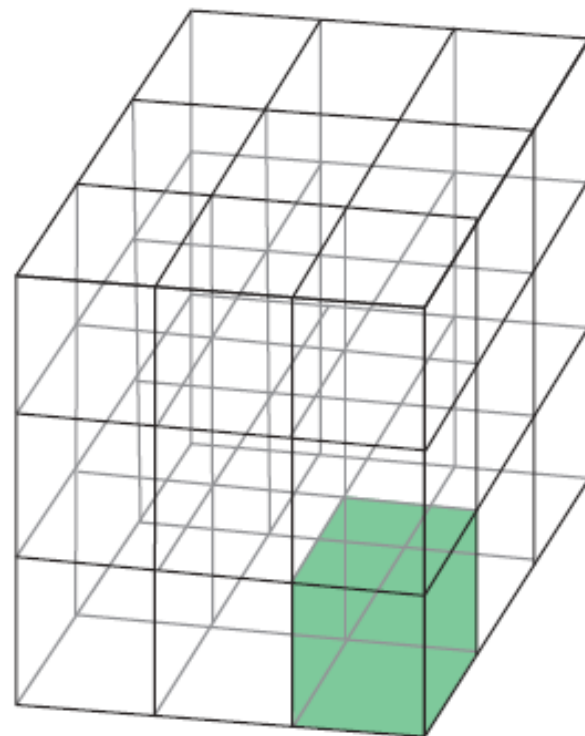
## 12-6 晶体结构

- 晶体通常具有平面、锐利边缘和规则几何形状
- 晶体的结构必须通过三维图案来描述，这些图案是根据称为点阵的框架勾勒出来的
- 点阵是将图案抽象成重复的点所得到的
- 用平行四边形圈出点阵的重复单元，得到格子
- 格子  $\times$  点阵 = 晶胞



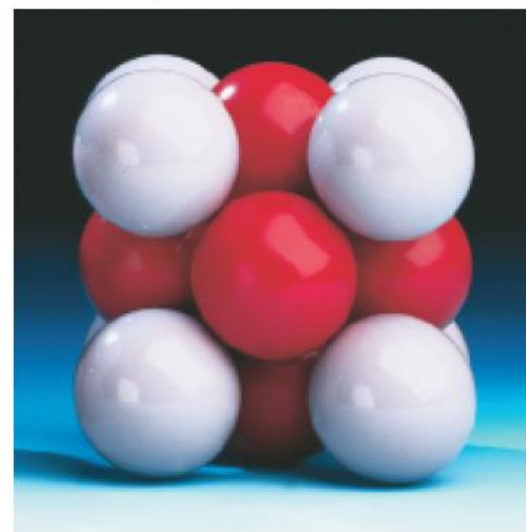
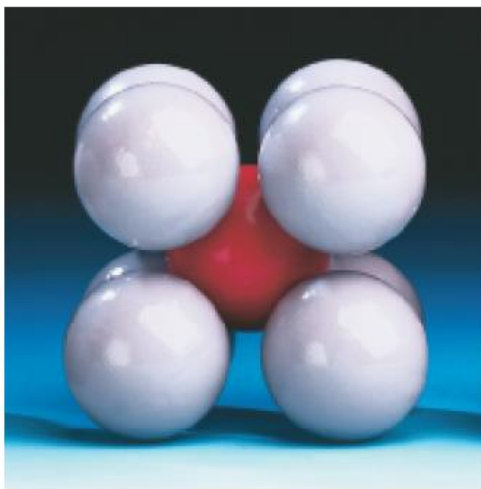
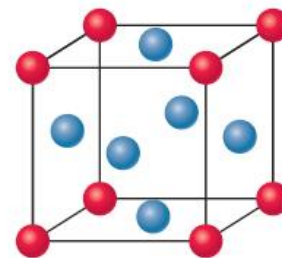
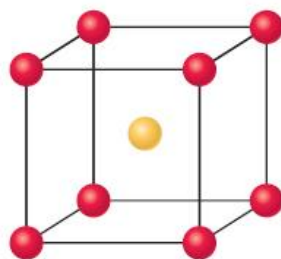
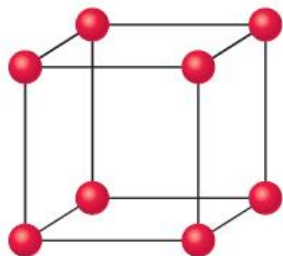
## 12-6 晶体结构

- 三维下的格子是平行六面体
- 立方格子是最为特殊的情形，其三个面相互垂直，且边长相等
- 三维格子有七种，余下的会在结构化学中学习，现在只考虑立方格子
- 平行四边形可以密铺二维平面，而平行六面体可以密铺三维空间



## 12-6 晶体结构

- 立方格子包括三种：**简单立方**、**体心立方**、**面心立方**
- 其分别包含一个、两个、四个点阵点



## 12-6 晶体结构

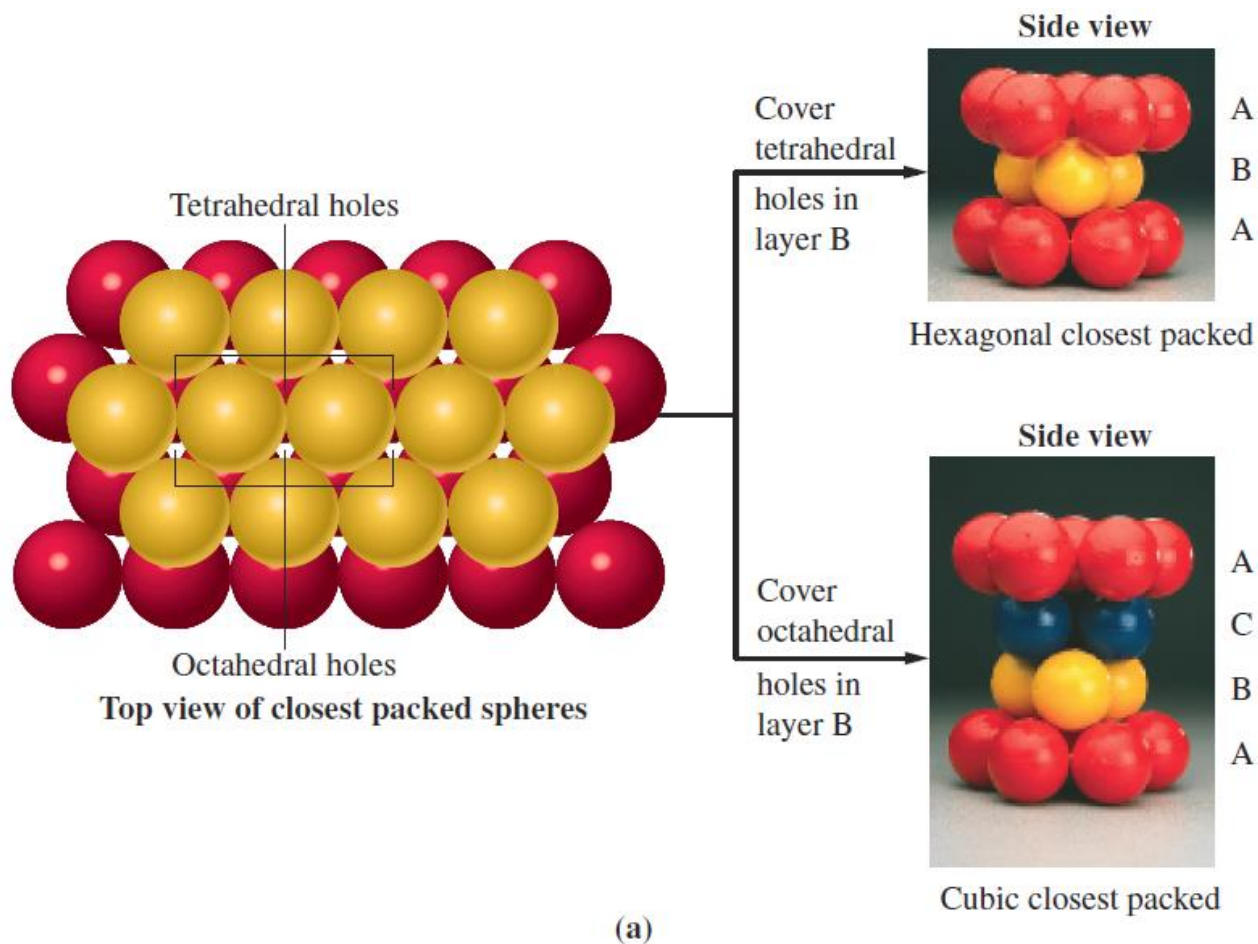
- 与可以堆叠以填充所有空间的盒子不同，球堆叠在一起时，不能全部填满空间
- 若球尽可能紧密接触，使得空隙的体积最小，这种排列称为密堆积
- 二维平面下密堆积使得每个圆周围有六个其他圆，对于球的堆积也一样
- 随后第二层球落到第一层球的孔上，一旦第一个球位置确定了，其他球的位置也确定了
- 第三层球有两种选择，可以选择处于第一层球的正上方也可以选择既不在第一层也不在第二层的三方





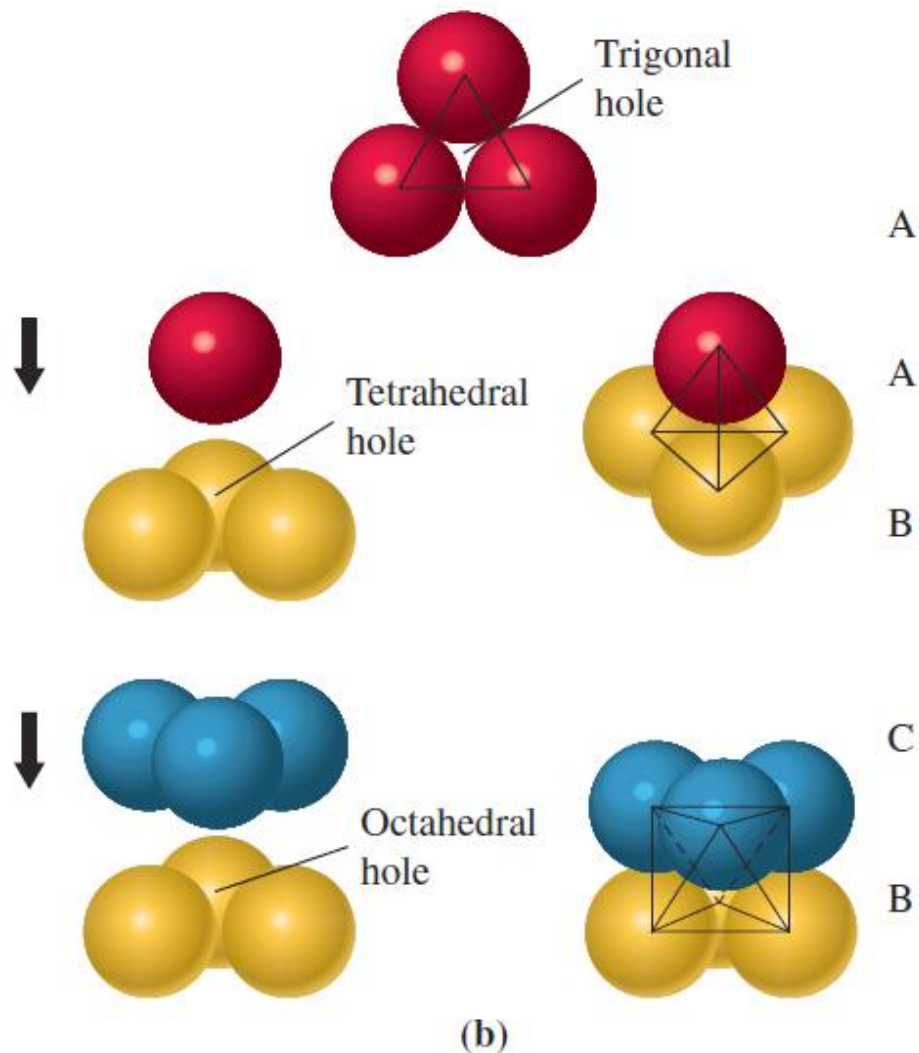
## 12-6 晶体结构

- 若以第一种方式堆叠并重复上述步骤，得到**六方最密堆积 (hcp)**
- 若以第二种方式堆叠并重复上述步骤，得到**立方最密堆积 (bcc)**
- 立方最密堆积结构具有面心立方晶胞，六方最密堆积具有六方晶胞



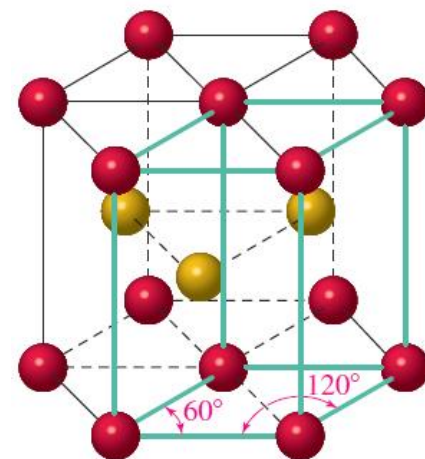
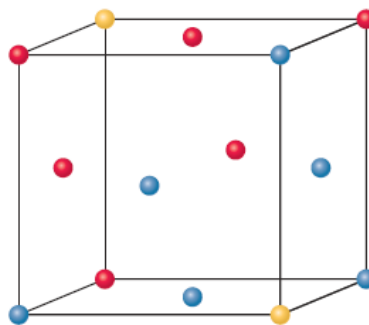
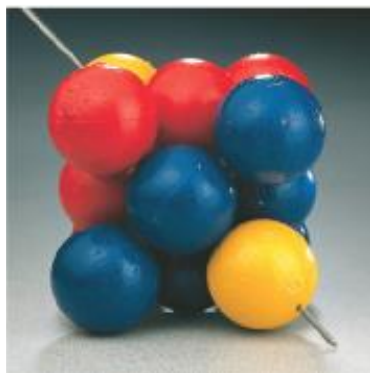
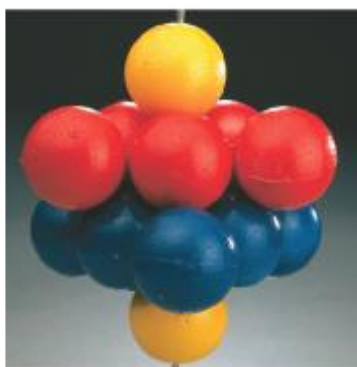
## 12-6 晶体结构

- 密堆积会产生两种空隙：**四面体空隙**和**八面体空隙**
- 将第一层原子的位置记为A，第二层原子的位置记为B，六方最密对焦下一层原子会处于A的位置上，而立方最密会处于C的位置上
- AB之间的四面体空隙位于A的下方和B的上方
- CB之间的八面体空隙位于A处

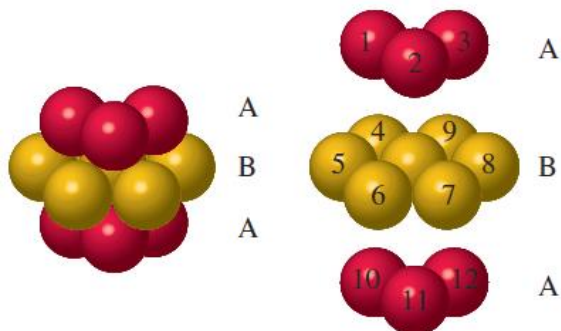


## 12-6 晶体结构

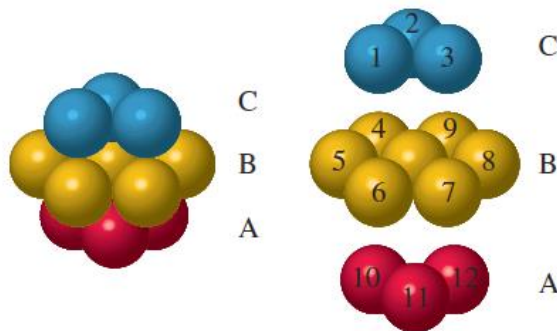
- 两种密堆积都会使得原子与周围12个原子接触
- 立方最密堆积晶胞包含四个原子
- 六方最密堆积晶胞包含两个原子



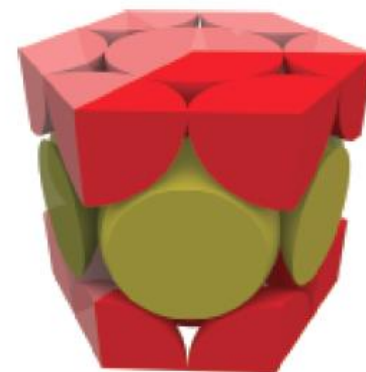
(a)



hcp



ccp

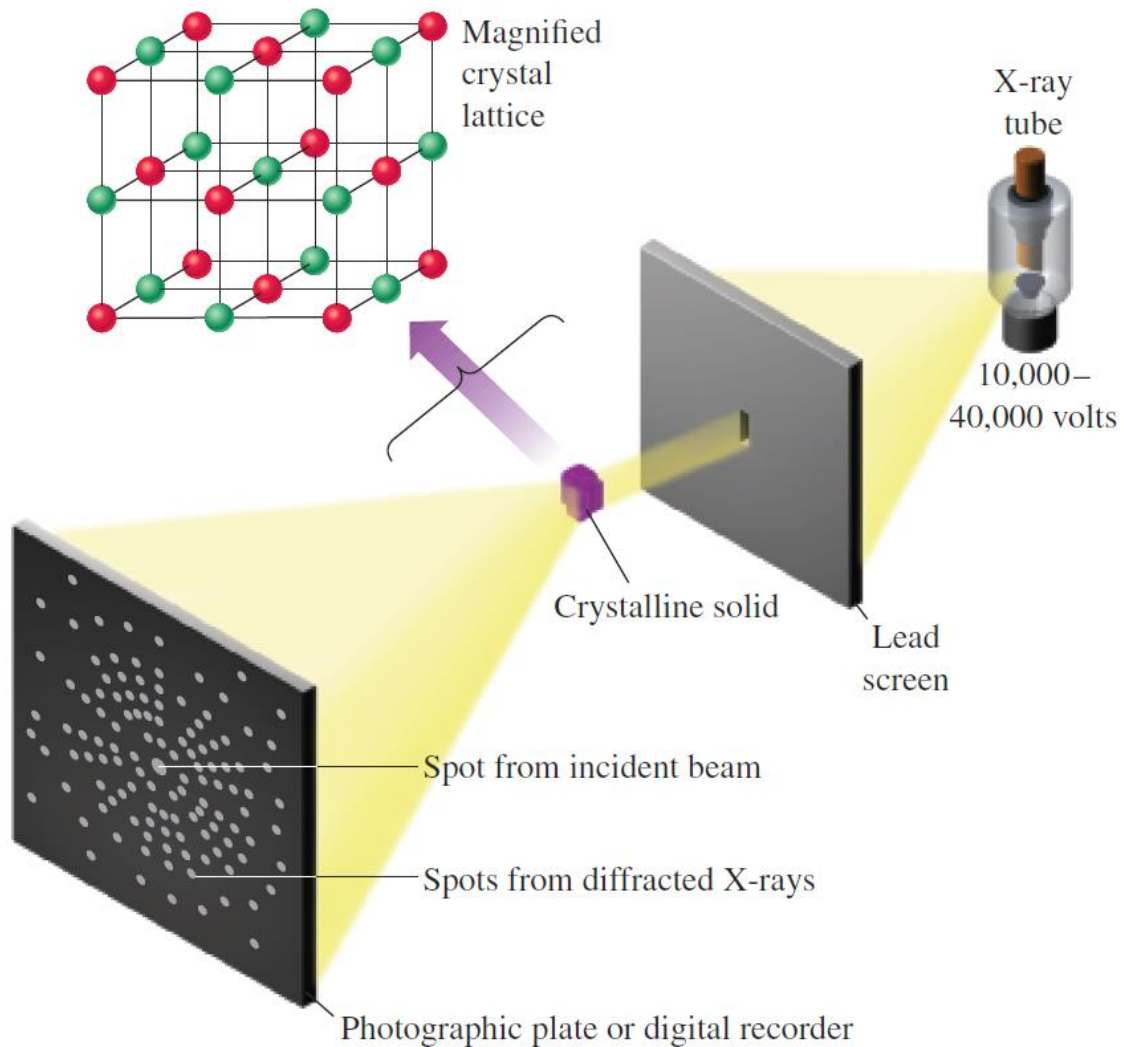


(b)



## 12-6 晶体结构

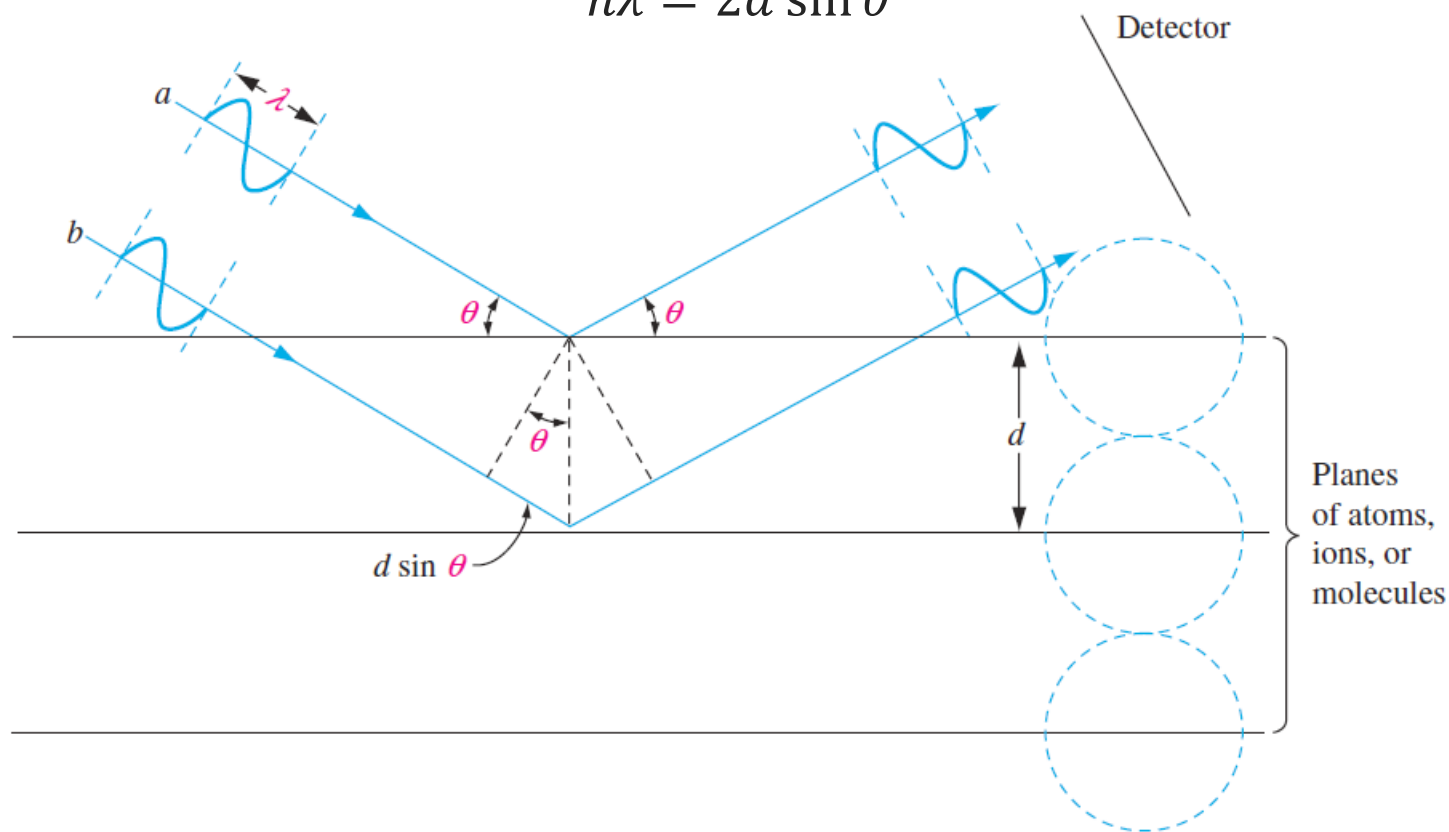
- 晶体中原子的周期性排列使得波长与周期接近的光通过晶体时发生衍射
- X射线可与晶体衍射产生可见图案
- 通过计算机计算，可以推断出晶体结构



## 12-6 晶体结构

- 用X射线照射晶体，晶体平面的高度差是 $d$
- $ab$ 两条光路距离差是 $2d \sin \theta$ ，等于波长的 $n$ 倍才能发生叠加

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



## 12-6 晶体结构

### ■ 例题

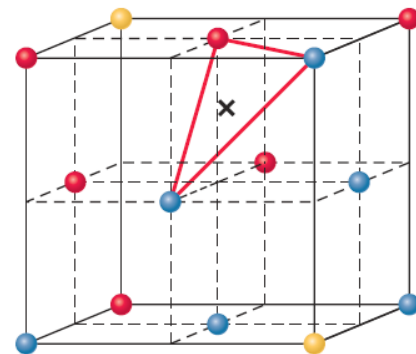
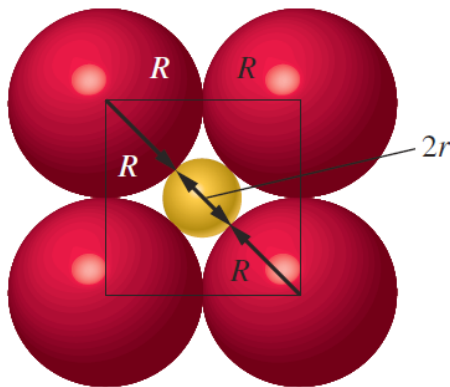
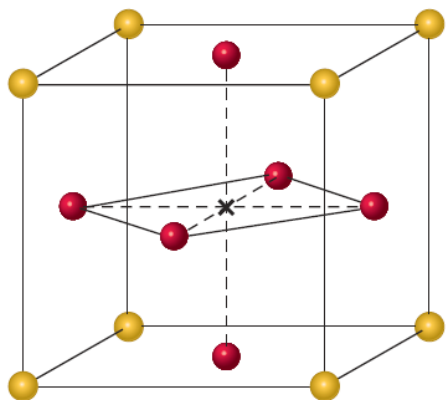
室温下X射线衍射显示铁具有立方体心的结构，假设铁原子之间相互接触，立方晶胞边长是287 pm，计算铁的金属半径，计算铁的密度

钾以bcc的方式堆积，钾的金属半径是235 pm，钾的晶胞长度是多少？

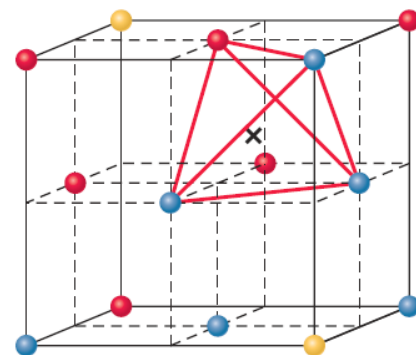
- 如果将球体堆积模型应用于离子晶体，会遇到两种复杂情况：
- 一些离子带正电，一些带负电；阳离子和阴离子不同尺寸
- 可以假设阴阳离子相互接触，而同种离子不直接接触
- 可以将一些离子晶体视为某种离子密堆积，而另一种离子填入空隙

## 12-6 晶体结构

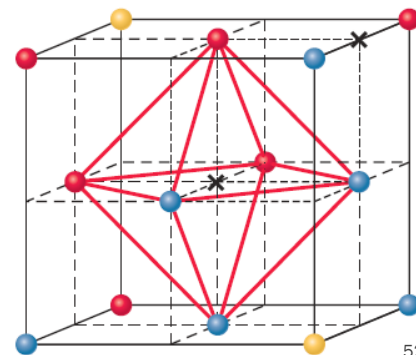
- 二元离子固体中的常见排列是面心立方排列
- 可以将其中一种离子（通常是阴离子）视为面心立方排列
- 阳离子占据面心立方排列的某种空隙
- 孔的大小与用于形成结构的阴离子的半径  $R$  相关，也与孔的类型有关
- 计算右图三种空隙的半径  $r$ ，假定阴离子相切



(a) Trigonal hole

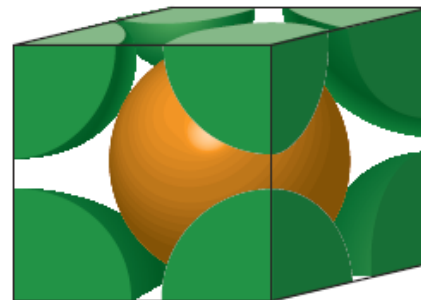
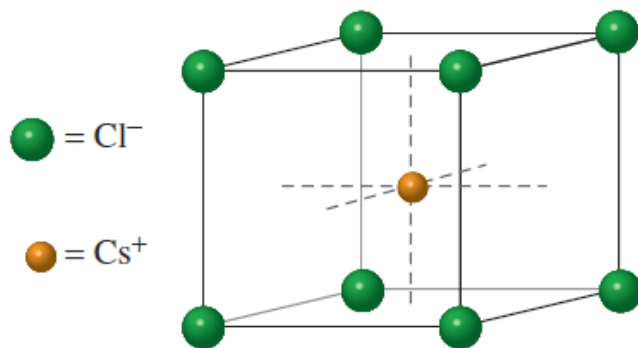
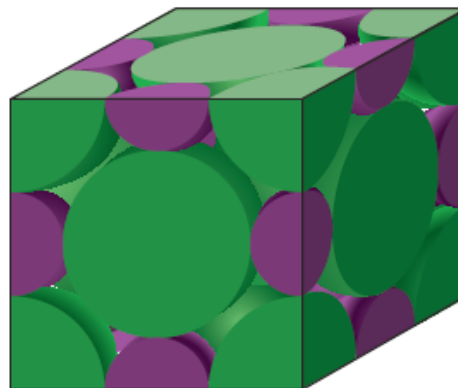
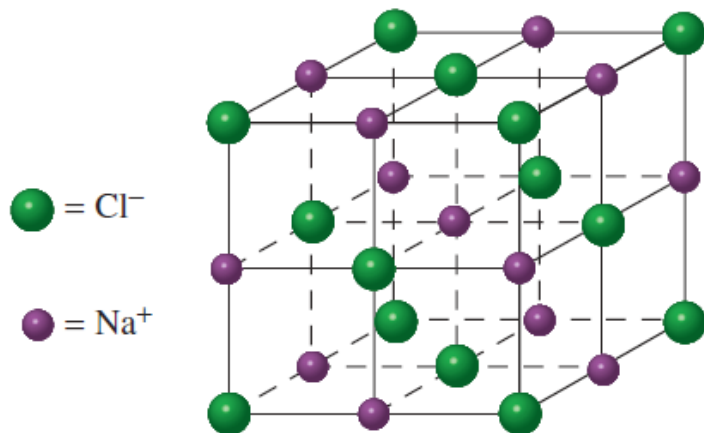


(b) Tetrahedral hole



## 12-6 晶体结构

- 另外一种常见排列是简单立方排列，其孔径更大
- CsCl相比NaCl，Cs半径更大，因此前者的Cl<sup>-</sup>采用简单立方堆积



## 12-6 晶体结构

- 可以预计，阳离子半径和阴离子半径的比值会影响晶体结构
- 根据之前计算的值，可以总结出：

$$0.225 < \frac{r_+}{R_-} < 0.414 \quad \text{fcc排列，四面体空隙}$$

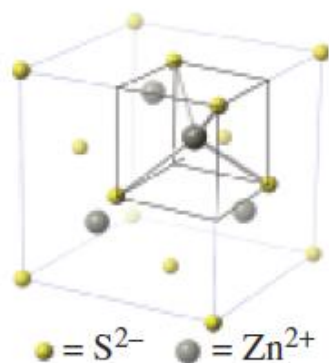
$$0.414 < \frac{r_+}{R_-} < 0.732 \quad \text{fcc排列，八面体空隙}$$

$$0.732 < \frac{r_+}{R_-} \quad \text{简单立方排列，中心空隙}$$

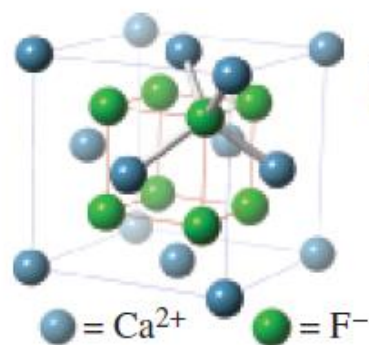
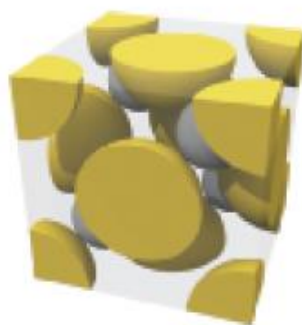
- 这一假设只在阴阳离子只存在库伦作用而没有其他作用时有效
- 晶体结构可用晶胞来表示，其是晶体的重复周期单元（是否最小？）
- 例题：Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>的半径是99 pm和181 pm，其晶胞的边长是多少？

## 12-6 晶体结构

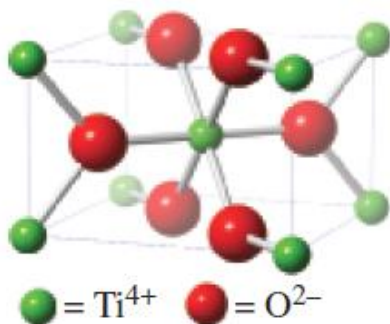
- 一些物质的晶胞如下，如何用堆积-填隙的方法来描述这些结构？



(a) Unit cell of ZnS,  
the zinc blende structure



(b) Unit cell of  $CaF_2$ ,  
the fluorite structure



(c) Unit cell of  $TiO_2$ ,  
the rutile structure



## 12-7 离子晶体形成过程中的能量变化

- 晶格能是通过应用赫斯定律间接确定的，该方法称为波恩-哈伯循环
- 通过五个步骤获得NaCl的晶格能
  1. 固体Na升华  $+107 \text{ kJ/mol}$
  2.  $0.5$ 个 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 分解为 $\text{Cl}(\text{g})$   $+122 \text{ kJ/mol}$
  3.  $\text{Na}(\text{g})$  转化为 $\text{Na}^+(\text{g})$   $+496 \text{ kJ/mol}$
  4.  $\text{Cl}(\text{g})$ 转化为 $\text{Cl}^-(\text{g})$   $-349 \text{ kJ/mol}$
  5.  $\text{Na}^+(\text{g})$ 和 $\text{Cl}^-(\text{g})$ 结合成 $\text{NaCl}(\text{s})$  ?
- $\text{NaCl}(\text{s})$ 的生成焓是 $-441 \text{ kJ/mol}$ ，因此NaCl的晶格能是：



## 12-7 离子晶体形成过程中的能量变化

- $\text{MgCl(s)}$ 是否能稳定存在？显然不能
- 到底是什么原因使得 $\text{MgCl(s)}$ 不能稳定存在？通过波恩-哈伯循环计算：
- $\text{Mg}$ 的升华焓是 $146 \text{ kJ/mol}$ ， $\text{Cl}_2$ 的键焓是 $244 \text{ kJ/mol}$ ， $\text{Mg}$ 的电离能是 $738 \text{ kJ/mol}$ ， $\text{Cl}$ 的电子亲和能是 $-349 \text{ kJ/mol}$
- 固体的晶格能可以通过库伦作用计算，若 $\text{MgCl}$ 的结构和 $\text{NaCl}$ 相同，其晶格能大约为 $-676 \text{ kJ/mol}$
- 因此 $\text{MgCl(s)}$ 的生成焓是：