

深化普通化学教学中对离子晶体的认识

聂晶晶, 方文军*

浙江大学化学系, 杭州 310058

摘要: 晶体分类是普通化学课程的基本内容之一。本文展现了不同离子晶体中阴、阳离子间的相互作用包含了离子键、氢键或范德华力等类型, 说明“离子晶体是阴、阳离子通过离子键结合而成”的表述并不合适。因此, 在普通化学教学中, 需要重新审视离子晶体的定义和离子间相互作用类型对离子晶体的熔、沸点等性质的影响。

关键词: 原子间距; 离子间相互作用; 离子键; 氢键; 范德华力

中图分类号: G64; O6

To Deepen the Understanding of Ionic Crystals in General Chemistry Education

Jingjing Nie, Wenjun Fang *

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China.

Abstract: Classification of crystalline solids is one of the basic contents in general chemistry courses. This article elucidates the various interactions between anions and cations in different ionic crystals, showing that these interactions may include not only ionic bonds but also hydrogen bonds and Van der Waals force. Therefore, the statement that ionic crystals are solely formed through ionic bonds between anions and cations is inaccurate. It is necessary to re-examine the definition of ionic crystals in general chemistry, and to consider how different types of ionic interactions affect the properties of ionic crystals, such as their melting and boiling points.

Key Words: Distance between atoms; Interaction between ions; Ionic bond; Hydrogen bond; Van der Waals force

晶体分类是普通化学类课程的基本内容之一。随着科学技术的发展和现代分析检测水平的提高, 对于离子晶体的定义、离子晶体中阴、阳离子间的相互作用类型和离子晶体的性质等都有了新的认识。新版的普通高中化学教科书中对离子晶体的定义为: “离子晶体是由阳离子和阴离子相互作用而形成的晶体”或者“离子晶体是阴、阳离子在空间呈现周期性重复排列所形成的晶体”^[1,2]。目前, 国内相当多的普通化学类教材中, 对于离子晶体的定义仍强调离子晶体是阴、阳离子通过离子键作用形成的晶体^[3-6], 这与现代晶体学实验事实不尽相符。因此, 与高中化学密切衔接的大学普通化学类课程和教材也需要做出相应的调整。

1 基于原子(或离子)间距的相互作用类型判据

离子晶体新的定义中去除了离子键相互作用, 而指出是阴、阳离子结合而形成的晶体。这一观

点表明，离子晶体中的阴、阳离子间的相互作用不一定是离子键。阴、阳离子间的相互作用指的是静电吸引力，其本质是库伦力。但是，静电引力不能简单等同于离子键。离子键是化学键的一种，化学键强调的是相邻原子间强烈的相互作用。所以，只有阴离子与阳离子间有足够强烈的静电引力才可以形成离子键(或者化学键)。相应地，阴离子与阳离子间相对弱的静电引力不能简单概括为离子键。

原子间能否形成化学键与成键原子彼此之间的距离紧密相关，原子间相互作用的强弱可以通过原子间距来量度。相互作用势能 E 和原子间距 r 的关系如图1所示。原子间距 r 无穷大时，两个原子彼此之间没有相互作用，势能 E 为零；对于这种相对关系，化学课程中常常描述为原子间距太大，原子间没有任何相互作用。处于B点时，原子间距等于彼此形成化学键的距离，原子间吸引力最强，势能最低；化学键理论认为此时原子间距等于原子的共价半径(或离子半径)之和，原子间形成了化学键。当距离更加靠近，原子核之间的排斥力就会急剧加大，势能陡然升高，见图中从B点到A点并继续沿着A点上升的过程。B点和C点之间的某一距离时，原子间距可能等于相邻原子的范德华半径之和，物质(或分子)间存在范德华作用；也可能小于相邻原子的范德华半径之和，此时相互作用力强弱介于范德华作用和化学键两者之间，可能存在氢键、芳香环堆积等其他较分子间范德华力强的相互作用。所以，晶体中原子间是否形成化学键，两个原子间的距离是微观角度的第一判断标准，距离不符合形成化学键的条件，原子间就不存在化学键。对于离子键，原子(或离子)间距同样可以作为是否形成离子键的量度^[6]。

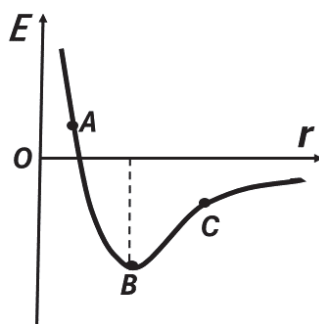


图1 相互作用势能 E 和原子间距 r 的相互关系示意图

以水分子为例，1 mol 22.4 L的水蒸汽，成为液体水时约为18 mL，两者相差1000多倍，考虑到距离是体积的1/3次幂，也就是距离达到分子(小分子)本身尺寸的10倍，可近似认为分子间没有相互作用(理想气体的性质)。

随着原子间距离的减小，不同类型的原子间相互作用力也随之产生。下面以二氧化碳和水的晶体结构中具体数据为例来说明。二氧化碳为线性分子，晶胞堆积图(图2左)中直接用线性棒表示，红色表示氧原子。其中，最近的O原子和C原子距离为1.15 Å，等于O原子和C原子的共价半径之和，说明形成了化学键，即C—O键长为1.15 Å(见图2左底部中间绿色虚线旁边的数值)。线性分子长2.30 Å，这是O—C—O三个原子直线连接的共价半径之和。最近的不成键的O—O间距为3.09 Å(见图2左中间绿色虚线旁边的数值)，此时分子间为范德华作用。水的晶胞堆积图(图2右)中，红色小球为氧原子(为清楚起见，图中略去了氢原子)，虚线旁边的数值为不同原子间的距离。水分子结晶成冰时O—O间距约为2.76 Å(见图2右中绿色虚线旁边的数值)。由于水分子间有氢键相互作用，因而O—O间距比二氧化碳中的3.09 Å明显小一些。可见，分子晶体中相邻O原子之间的间距可以作为分子间相互作用是氢键还是范德华作用的判断依据。

同理，离子晶体中，原子(或离子)间是否形成化学键，也可以根据原子(或离子)之间的距离来判断。形成化学键的条件是相邻近的原子间距等于离子半径(或共价半径)之和。

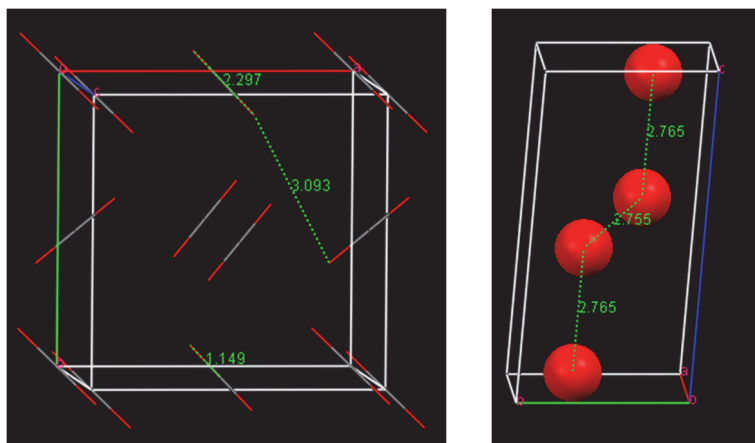


图2 二氧化碳(左)和水(右)的晶胞堆积图

红色为O原子, 绿色虚线旁边数值为不同原子间的距离。电子版为彩图, 下同

值得一提的是, 由于构成离子的原子种类不同, 不同离子的离子半径(或共价半径)数值差异较大, 并没有统一的数值可以作为不同种类的原子间形成化学键的标准。有些教材会在正文或附录中提供来自CRC Handbook of Chemistry and Physics等手册的不同原子或离子的半径数据^[3,7-9]。另外, 现在商用的晶体学绘图软件通常把原子或离子的半径(包括同一元素不同杂化类型、离子的不同价态、原子的范德华半径等)直接存于数据库里, 软件根据晶体学测量获得的相邻原子间的最不同距离选择实线(如: 化学键)或者虚线(如: 氢键)把不同的原子连接起来, 球棍模型图或晶胞堆积图中原子(通常用小球表示)间相互连接的实线和虚线表示的正是这些含义。

2 不同类型的离子晶体的结构举例

2.1 单原子阴离子与单原子阳离子相互作用形成的典型离子晶体

NaCl和CsCl是典型的离子晶体, 晶胞堆积图见图3。NaCl为面心立方点阵(图3左), CsCl为简单立方(图3右)。其中钠离子与氯离子的距离为晶胞边长的一半, 为2.81 Å, 铯离子与氯离子的距离为晶胞边长 $\times\sqrt{3}/2 = 3.56$ Å。这里0.75 Å的差距就是铯离子和钠离子的半径差异, 也是元素周期律的体现, 即同族元素原子或离子的半径随元素周期的增大而增大。这样的离子间距与离子半径之和相一致, 因此存在强烈的静电引力(或离子键), 图3中小球间的实线(或棍子)表达的正是这些晶体中的离子键(或化学键)。它们也很好匹配了传统的离子晶体定义, 即阴、阳离子间通过离子键结合而形成离子晶体。这些离子晶体中, 阴、阳离子间强烈的离子键作用使得它们的性质符合典型离子晶体的特征, 如高的熔、沸点和高的硬度等。

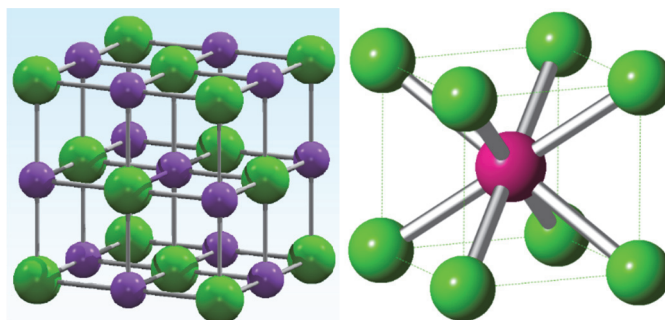


图3 NaCl(左)和CsCl(右)的晶胞堆积图

绿色球表示氯离子, 左图紫色球表示钠离子, 右图中心的红紫色小球表示铯离子

对于典型的离子晶体，离子键的强弱常用晶格能或晶格结合能来衡量。“晶格能表示相互远离的气态正离子和负离子结合成1 mol离子晶体时所释放的能量，或者1 mol离子晶体解离成自由气态离子时所吸收的能量”^[3,7]。读者们也习惯用这样的能量高低来理解离子键的强弱。另一方面，常见的纯净的离子晶体整体呈电中性、不导电，当离子晶体熔融成为液体，就具有良好的导电性。由此可见，离子晶体中，阴、阳离子间的离子键的破坏，并不需要离子完全气化并相互远离至无穷远。离子晶体的液化温度，即熔点，是阴、阳离子间相互作用力被破坏的宏观实验事实，也可以体现相互作用力的强弱。

2.2 单原子阴离子与多原子阳离子相互作用形成的离子晶体

当把目光放在多原子构成的阴离子或阳离子结合而成的离子晶体时，情况会与上述有所不同，阴离子与阳离子间可能没有足够靠近的原子间可以连接成实线(离子键)，而只是氢键或者其它更弱的相互作用。

图4是NH₄Cl的简单立方晶胞堆积图。为了清晰表达距离，省略了氢原子，紫色球表示N，绿色球表示Cl。NH₄Cl晶胞中，氯离子和铵根离子中N的距离为3.39 Å。这样的距离两者之间显然不能形成化学键。其中，晶体结构数据表明铵根离子中的H和Cl之间的距离小于两者的范德华半径之和，大于两者的共价半径之和，是典型的氢键相互作用。可见，NH₄Cl晶体结构数据中，没有足够近的原子间距支持阴离子和阳离子彼此之间形成离子键，氯离子和铵根离子之间最近的原子间距产生的相互作用是N—H···Cl氢键作用。

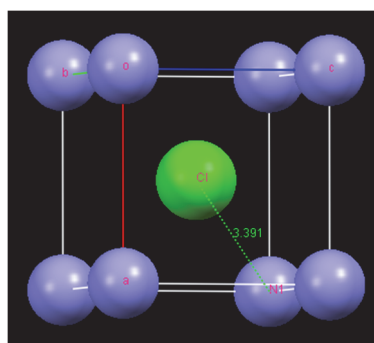


图4 NH₄Cl的晶胞堆积图

紫色球表示N，绿色球表示Cl，虚线旁边数值为原子间距

氢键的键能虽然比共价键的要弱得多，但分子或离子间存在大量氢键时也能加强彼此间的相互作用，稳定物质结构，如DNA分子就是依靠碱基间大量的氢键作用配对构成稳定的双螺旋结构。事实上，在苯丙氨酸盐酸盐的晶体结构中阴、阳离子间的相互作用也是氢键，见图5。

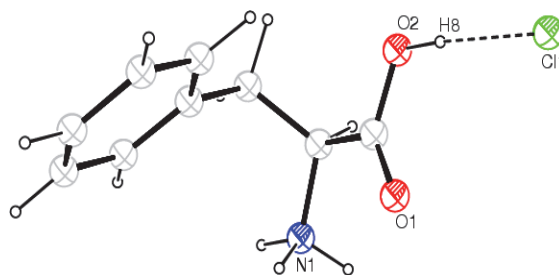


图5 苯丙氨酸盐酸盐的晶体结构示意图

红色球表示O原子，蓝色球表示N原子，绿色球表示Cl离子，黑色空心小球表示H原子，
虚线表示O—H···Cl原子间的氢键

观察苯丙氨酸酸盐的晶体结构,图5中氨基酸的氨基为质子化的 $R-NH_3$ 阳离子,羧基为中性的 $COOH$,因而左边是苯丙氨酸阳离子,右上角绿色球是氯阴离子。基于前面的讨论,无论是共价键还是离子键,都是两个距离很近的原子之间的强烈的相互吸引力。这里,阴、阳离子中心间距很大,与氯阴离子最近的原子是苯丙氨酸阳离子羧基中的H8原子,彼此之间的距离已经大于形成化学键的距离。原子间距符合氢键的特征,图中用虚线表示了阴、阳离子之间的氢键。特别指出,其中并没有形成 $N-H\cdots Cl$ 类型的氢键。因此,氯离子与羧基间形成的氢键是阴、阳离子间最显著的相互作用,没有其他的原子间距数据说明阴、阳离子间的化学键(或者离子键)存在。当然,这一事实并不否认阴离子和阳离子间的静电相互作用力。氢键本质上也是库伦静电引力,因而氢键的存在,可以认为是阴、阳离子相互吸引、相互作用的体现或结果。

值得一提的是,这样的氯阴离子和H原子之间的氢键相互作用力要远远强于水分子间O原子与H原子的氢键作用。两者的熔点(这里对应于离子晶体中氢键作用开始被破坏的温度)也支持这一结论。水的常压熔点为 $0^\circ C$,室温下为液体;苯丙氨酸酸盐的熔点高于 $100^\circ C$,室温下是固体。这一现象同样适用于 NH_4Cl 晶体中的 $N-H\cdots Cl$ 氢键作用,显然,它比水分子之间的氢键作用强得多。

2.3 多原子阴离子与多原子阳离子相互作用形成的离子晶体

晶体中的阴离子和阳离子都含有多原子时,阴离子与阳离子间的相互作用类型会更复杂一些。对于阴离子和阳离子是多原子的有机基团时,彼此间的相互作用可以是氢键或范德华作用等。

图6是2,4-二羟基苯甲酸咪唑盐的晶体结构示意图,图中红色球表示O原子,蓝色球表示N原子,黑色空心小球表示H原子,虚线表示氢键。可以看到,2,4-二羟基苯甲酸咪唑盐晶体由正一价的咪唑阳离子(含两个N原子的五元环,比中性的咪唑分子多一个H原子)和负一价的二羟基苯甲酸阴离子(苯甲酸根的 COO 基团的O原子上没有成键的H原子)构成。咪唑阳离子中的H1原子与最近的二羟基苯甲酸阴离子中O1原子形成氢键,同时O1原子又与邻近的另一个二羟基苯甲酸阴离子中H4a'原子形成氢键。阴、阳离子之间存在氢键,同时,二羟基苯甲酸根阴离子之间也存在氢键。这些结构特征说明氢键可以是阴、阳离子间的相互吸引力,也可以是不同阴离子之间的相互吸引力,当然,也可以是分子与分子(或离子)间的相互作用力。显然,氢键不是离子键。这里由阳离子和阴离子构成的离子晶体中阴、阳离子不必通过离子键结合。再一次说明,离子键不是阴离子和阳离子之间唯一的作用方式。可见,高中新教材把离子晶体定义中除去了离子键相互作用,更符合晶体结构测量的结果。

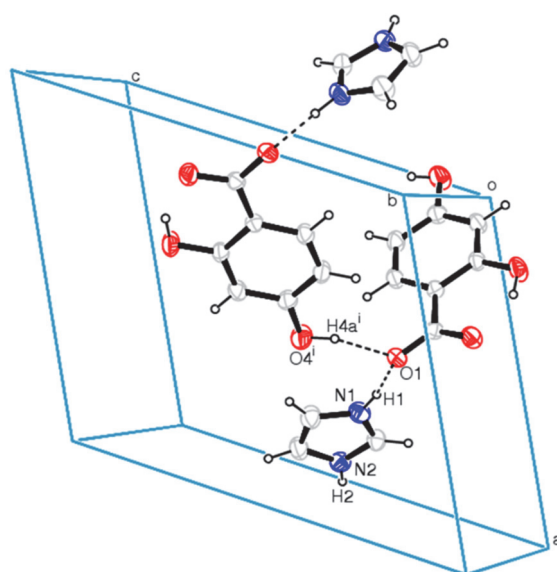


图6 2,4-二羟基苯甲酸咪唑盐的晶体结构示意图

红色球表示O原子,蓝色球表示N原子,黑色空心小球表示H原子,虚线表示氢键

相似的, 邻苯二甲酸根阴离子和吡啶阳离子形成的晶体中, 阴、阳离子之间就是 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键, 见图7。图左侧为负一价的邻苯二甲酸根阴离子(中间连着虚线的O原子上没有氢原子, 为阴离子), 图右侧是结合了氢离子的吡啶阳离子(见图中与虚线相连的 $\text{N}-\text{H}$)。由于吡啶阳离子和负一价的邻苯二甲酸根阴之间的氢键作用相对 NaCl 中的离子键要弱得多, 可以想象, 这样的晶体液化也会容易得多。事实上, 该晶体的熔点只有 $72\text{ }^\circ\text{C}$, 属于加热易熔化的晶体^[9]。这样的事实说明该晶体中阴离子与阳离子间的相互作用的确是弱的氢键相互作用, 而非离子键一样强烈的静电吸引力。另一方面, 这里的氢键, 显然是阴离子的负电荷和阳离子的正电荷间的相互吸引力的体现, 所以, 它比中性的水分子间的氢键作用要强烈, 熔点为 $72\text{ }^\circ\text{C}$ 也证实了这一点。

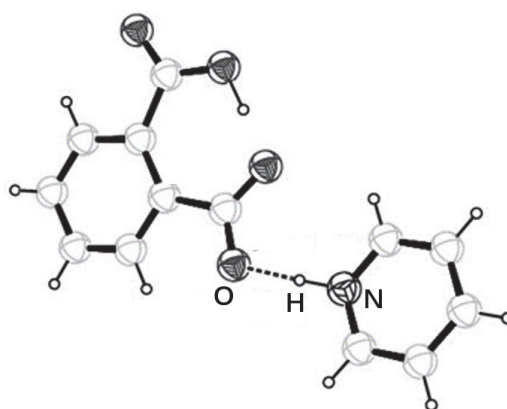


图7 邻苯二甲酸吡啶盐的晶体结构示意图

虚线表示氢键

图8是1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的晶体结构示意图。这里, 阴离子和阳离子都是多原子构成的, 四氟硼酸根阴离子以B为中心, F(紫红色)处于四面体的顶点, 见图左上角。1-乙基-3-甲基咪唑阳离子中与阴离子最近的是与咪唑环上N(蓝色)相连的甲基上的氢原子(黑色空心小球), 显然, H原子与F原子没有形成化学键(距离太远)。阴离子与阳离子间的静电相互作用也不是强烈的静电引力(或离子键)。这里, 阴、阳离子间最邻近的原子间的相互作用力是范德华作用(最邻近的原子间距等于范德华半径之和), 或者说具备 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ 非典型氢键(图8中没有用虚线显示)。因为这样弱的离子间相互作用, 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐晶体熔点会更低, 低于具有典型氢键相互作用的邻苯二甲酸根和吡啶阳离子形成的晶体。事实上, 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐在室温下为液体, 是一种低熔点、稳定性强的离子液体^[1,2]。

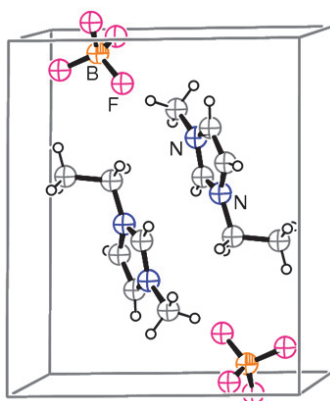


图8 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(室温为液体)的晶体结构示意图

正是离子液体的发现和广泛使用,刷新了化学工作者对离子晶体的认识。离子液体是由阴离子和阳离子组成的、在室温或稍高于室温的温度下呈现液态的物质,也称为低温熔融盐。常见的阳离子有咪唑阳离子、吡啶阳离子、季铵盐阳离子和吡咯阳离子等,阴离子可以是四氟硼酸根离子或卤素离子等。因其在新材料、新能源、电子信息、生物医药等领域的应用逐渐引起关注。低温下,很多离子液体也会形成固态的晶体。显然它们是阴、阳离子结合而形成的晶体,这些晶体在传统的晶体分类中,属于离子晶体最为恰当。但是,离子液体容易液化的宏观性质说明离子液体的固态晶体中阴离子和阳离子间的相互作用力其实很弱。熔点是阴、阳离子间相互作用力被破坏的宏观实验事实,可以体现相互作用力的强弱。当然,可以想象,离子液体的硬度一定不会高。所以,把阴、阳离子间的静电相互吸引力简单理解为离子键(或者强烈的静电引力)是不符合科学实验事实的。阴、阳离子间的静电相互吸引力可以很强,形成典型的离子键;也可以很弱,如离子液体中的范德华相互作用力;当然,阴、阳离子间的静电相互吸引力还有介于离子键和范德华作用力之间的氢键相互作用力,这样形成的离子晶体在室温下通常还是固体。

3 结语

强化普通化学类课程教学中对离子晶体的认识,需要明确以下三点:(1) 离子晶体的定义;(2) 阴、阳离子间相互作用类型;(3) 离子晶体的性质。

对于离子晶体的定义,只需要指出“离子晶体是由阳离子和阴离子相互作用而形成的晶体”即可。阴、阳离子间的相互作用类型,除了离子键,还可以是氢键或范德华力等。不同类型的静电相互作用力的判断依据是晶体结构测定获得的邻近原子(或离子)间的距离。

对于离子晶体的性质,应该与阴、阳离子间的相互作用力强弱相对应。可以是典型的离子键相互作用形成的熔、沸点高,硬度大的离子晶体,如氯化钠和氯化铯等;也可以是范德华力类型的弱相互作用,对应的离子晶体熔点很低,室温下呈现为液体,如多种离子液体;还可以是介于两者之间的氢键相互作用,这种类型的离子晶体在室温下一般为固体,熔点也介于两者之间,如苯丙氨酸盐酸盐晶体等。

随着科学技术的发展,越来越多的新物质、新现象和新的科学事实被发现,化学工作中对离子晶体传统的认识需要不断修正。与中学衔接的大学普通化学类教材和教师们需要贴近科学事实,提升创新思维能力,及时更新观念,永葆化学教育的现代化。

参 考 文 献

- [1] 吴国庆,李俊.普通高中教科书化学选择性必修2:物质结构与性质.北京:人民教育出版社,2020:87-88.
- [2] 陈光巨,魏锐,王磊.普通高中教科书化学选择性必修2:物质结构与性质.济南:山东科学技术出版社,2019:101-103.
- [3] 华彤文,王颖霞,卞江,陈景祖.普通化学原理.第4版.北京:北京大学出版社,2013:267-484.
- [4] 倪静安,商少明,翟滨.无机及分析化学教程.北京:高等教育出版社,2006:346-350.
- [5] 展树中,刘静,傅志勇.大学化学.北京:高等教育出版社,2013:45-46.
- [6] 同济大学无机及普通化学教研室.普通化学.北京:高等教育出版社,2004:158-180.
- [7] 彭笑刚.大学化学讲义.第1版.北京:高等教育出版社,2022:87-283.
- [8] Housecroft, C. E.; Constable, E. C. *Chemistry*, 3th ed.; Pearson Education Limited: London, England, UK, 2006; pp. 1195-1197.
- [9] 徐端钧,聂晶晶,刘清.新编普通化学.第2版.北京:科学出版社,2012:121-124.