

第7章 固体的结构与性质

一 晶体与非晶体

1. 晶体与非晶体的概念

晶体 内部微粒排布有序，在不同方向按确定的规律重复性地排列的固体

非晶体 内部结构长程无序（近程可能有序）的固体物质

· 晶体特征：具有一定的几何外形、固定的熔点、各向异性

各向异性 晶体的某些性质，在不同方向上往往有所不同

· 玻璃体是典型的非晶体，所以非晶固态又称玻璃态

· 在一定条件下，晶体与非晶体可以相互转化

2. 晶体内部结构

晶格 沿一定方向按某种规律把结点（晶体中微粒的几何抽象）联接起来的表示内部结构的几何图形

晶胞 能表现出晶格结构的一切特征的基本重复单位，能代表晶体的化学组成，必为平行六面体

3. 单晶体与多晶体

单晶体 由一个晶核各向均匀生长而成，晶体内部的粒子基本上保持其特有的排列规律

多晶体 由很多单晶微粒杂乱无规则的聚结而成，导致整体一般不表现各向异性

4. 液晶

液晶 介于液态和晶态之间的各向异性的凝聚流体

· 近似液态：能流动、不能承受应切力

近似晶体：介电常数、折射率、电导率等性质各向异性

· 由于对光、电、磁、热、机械压力及化学环境变化都非常敏感，可作为各种信息的显示和记忆材料

二 四种晶体

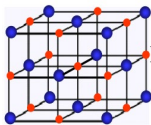
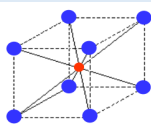
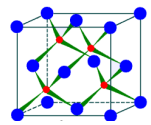
1. 基本属性

	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质
离子晶体	阴、阳离子	静电引力	熔点较高 略硬脆 溶、熔易导电	金属氧化物 盐
原子晶体	原子	共价键	熔点高 硬度大 不导电	金刚石 Si B SiC 石英、氮化硼
分子晶体	分子	分子间力 & 氢键	熔点低 硬度小 不导电	稀有气体 非金属化合物
金属晶体	金属原子/阳离子	金属键	熔点硬度差别大 导电、导热、延展性好	金属 合金

2. 离子晶体相关

① AB 型分子的结构类型

配位数 晶体内（或分子内）某一粒子周围最接近的粒子数目

阴、阳离子配位数		图象	物质
NaCl 型	6		KI、LiF、NaBr、MgO、CaS
CsCl 型	8		TlCl、CsBr、CsI
立方 ZnS 型	4		BeO、ZnSe

- 外界条件变化时，晶体类型也能改变，如 CsCl：常温下 CsCl 型，高温下 NaCl 型
- 同质多晶现象：化学组成相同而晶体构型不同的现象

② 离子晶体的稳定性

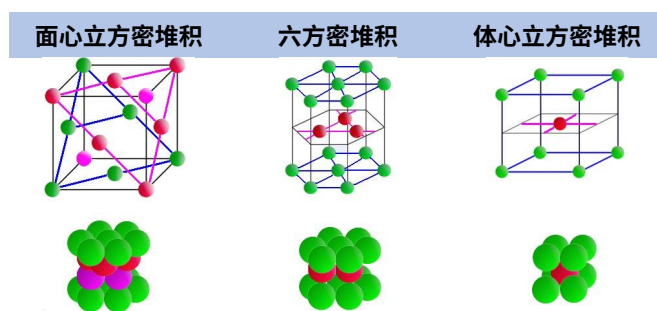
晶格能 U 标准态下，拆开 1mol 离子晶体变为气态离子所需吸收的能量

- 离子电荷数越多、核间距越小，晶格能越大，离子晶体越稳定，熔点越高，硬度越大

3. 金属晶体相关

① 内部结构

- 金属单质晶体中，金属原子采取尽可能紧密方式堆积 → 一般金属密度、配位数较大
- 等径圆球的三种密堆积基本构型：



② 金属键

金属键 金属晶体中金属原子间的结合力

- 金属原子的电负性和电离能较小，价电子易脱离原子的束缚，在阳离子间自由运动，形成离域自由电子气，把金属阳离子“胶合”成金属晶体
- 特征：无饱和性和方向性
- 使金属具有良好的导电性、导热性和延展性

三 混合型晶体与晶体缺陷

1. 混合型晶体

混合型晶体 晶体内同时存在着若干种不同的作用力，具有若干种晶体的结构和性质

- 如：石墨 C 原子以 sp^2 杂化，键角 120° ，形成无数个正六边形组成的平面，平面相互平行。
每个 C 原子剩下的一个 p 电子形成大 π 键（由多个原子共同形成的 π 键）

2. 晶体缺陷

- 现实晶体由于条件等原因，难以生成完美的晶体，存在缺陷，分为点、线、面、体四种
- 点缺陷：

点缺陷类型	图 象
空穴缺陷	晶体内某些晶格结点位置上缺少粒子，出现空穴
置换缺陷	晶格结点上的某些粒子被少量别的粒子取代
间充缺陷	组成晶体粒子的堆积空隙处，被外来粒子所填充

- 晶体缺陷会对物化性质产生影响，可用于调控材料性能
如：纯铁中加入少量 C 或某些金属，可制得各种性能的优质合金钢
纯锗中加入微量 Ga 或 As，可强化其半导体性能

3. 非化学计量化合物

非化学计量化合物 组成可在一个较小范围内变动，而又保持基本结构不变的固态化合物

4. 实际晶体的键型变异

- 实际晶体中，各结点粒子间的结合力，只有少数属于纯粹离子键、共价键、金属键或分子间力
- 多数晶体属于混合键型或过渡键型，键型过渡现象又称键型变异

四 离子极化

1. 离子的电子构型

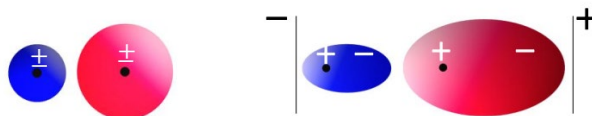
- 简单阴离子的电子构型： ns^2np^6 8 电子构型
- 简单阳离子的电子构型：

阳离子外电子层电子分布式	离子电子构型	实例
$1s^2$	2	$Li^+ Be^{2+}$
ns^2np^6	8	$Na^+ Mg^{2+} Al^{3+} Sc^{3+} Ti^{4+}$
$ns^2np^6nd^{1-9}$	9 ~ 17	$Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Cu^{2+}$
$ns^2np^6nd^{10}$	18	$Ag^+ Zn^{2+} Cd^{2+} Hg^{2+}$
$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$	18 + 2	$Sn^{2+} Pb^{2+} Sb^{3+} Bi^{3+}$

2. 离子极化

① 离子极化的产生

- 孤立简单离子的电荷分布基本呈球形对称，离子本身正、负电荷中心重合，不存在偶极
- 其它离子产生的电场作用下，离子产生变形，产生诱导偶极 → 称为离子极化



- 离子晶体中的离子极化是相互极化：阳离子的电场使阴离子极化，同时阴离子的电场使阳离子极化

② 强度影响因素

- 离子极化力

离子极化力 离子本身的电场使周围邻近离子极化变形能力

离子电荷越多，半径越小，极化力越强；电子构型影响： $18+2, 18, 2 > 9 \sim 17 > 8$

- 离子变形性

主要取决于离子半径大小，离子半径越大，变形性越大；电子构型影响： $9 \sim 17 \setminus 18 \setminus 18+2 > 18$

离子极化率 离子在单位电场中被极化所产生的诱导偶极矩

③ 离子极化规律

- 阳离子极化力较强，变形性不大；阴离子容易变形，极化力较弱
→ 多数情况下，仅考虑阳离子对阴离子的极化作用
- 阳离子电荷越多、阳离子半径越小、阴离子体积越大，产生的诱导偶极越大
(每次只考虑单一因素，其它因素相同/相近)

附加极化作用 阳离子易变形时，阴离子极化使阳离子极化，又反过来加强阴离子的极化作用

3. 离子极化的作用

- 键型影响：使键型由离子键向共价键过渡，极化作用越强，过渡程度越高
- 晶体构型影响：使晶体构型向配位数减小的晶体构型转变