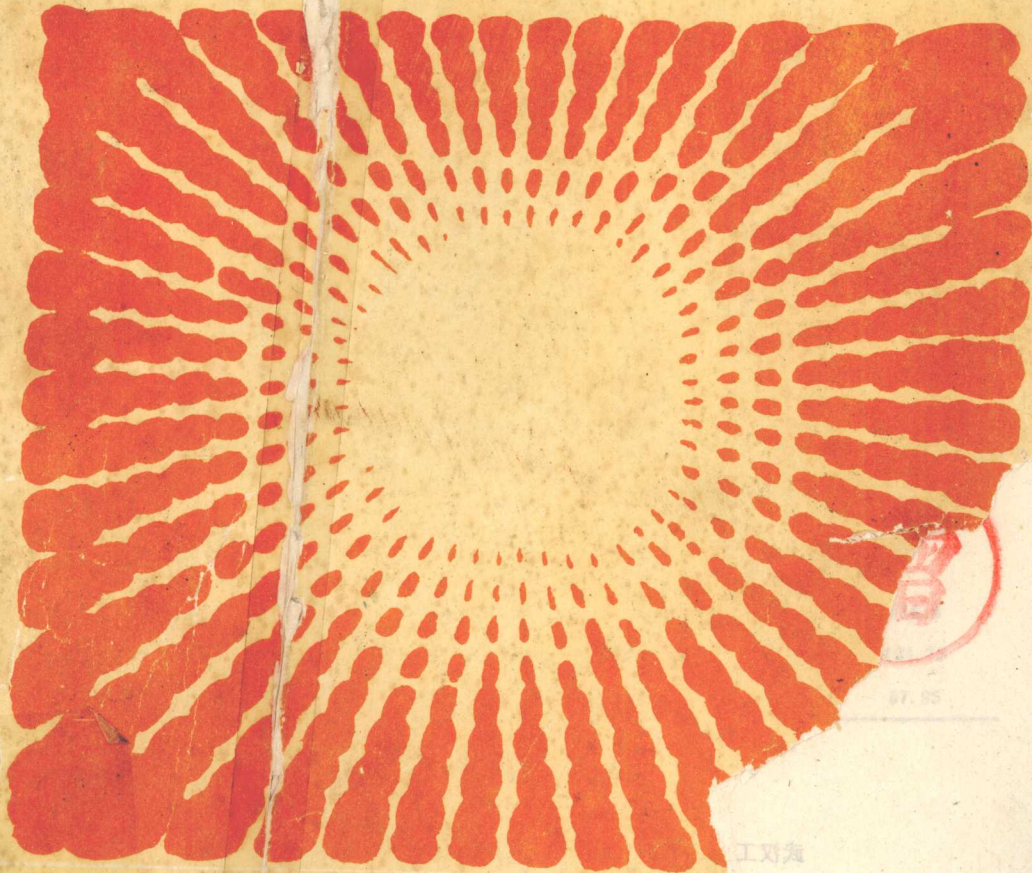


高等学校试用教材

硅酸盐物理化学

胡明德 叶瑞伦 主编



工对海
...
...
本社

武汉工业大学出版社



(鄂)新登字 13 号

内 容 提 要

本书适用于建材、轻工等专科类硅酸盐专业。全书包括原《物理化学》与《硅酸盐物理化学》两门课程的内容。共分为：气态、几何晶体学、热力学基础及应用、溶液、化学平衡、化学动力学、相平衡、晶体化学与晶体结构、晶体缺陷和固溶体、熔体和玻璃体、表面现象及行为、胶体和胶体化学、固态间的反应与烧结等十三章。书中例题较多，每章后都有小结与习题及答案，便于自学。

高等学校试用教材

硅酸盐物理化学

胡明德 叶瑞伦 主编

责任编辑 徐秋林

责任校对 王 体

* * *

武汉工业大学出版社出版(武汉市武昌珞狮路 14 号)

新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销

武汉工业大学出版社核工业中南 309 印刷厂印刷

开本:787×1092mm 1/16 印张:24.5 字数:549 千字

1994 年 1 月第 1 版 1994 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—3000 册

ISBN 7-5629-0785-4/TQ·83

定价:11.20 元

前 言

本教材是根据国家建材局 1988 年制定的专科教学计划而编写的。初稿于 1989 年印成讲义,并在武汉工业大学试用多次后修改而成。全书含原物理化学及硅酸盐物理化学两门课程的内容。因前者主要是基本原理,而后者中有相当一部分内容是前者原理在硅酸盐中的应用,所以,在编写中尽量将两门课程的内容进行有机地结合,力求衔接自然,理论联系实际。

本教材主要适用于专科层次的各类学生,尤其是成人班,业余班,职大,函授等。故编写时力求将基本概念阐述清楚,多用例题,每章都给出小结,以达到便于自学。书中第二章用“*”号标明,仅供选授。

本书承武汉大学屈松生,罗明道负责审稿,提出了许多宝贵意见,已作了修改。长春建材学校王晓春老师对第九、十、十三章的内容编写作了一些收集资料的工作。但限于编者的水平,书中存在的错误与缺点在所难免,望读者批评指正。

编者

1993 年 9 月

目 录

第一章 气态.....	1
§ 1-1 理想气体	1
§ 1-2 实际气体	3
本章应掌握的内容	5
习题	5
第二章 几何晶体学.....	7
§ 2-1 晶体的概念	7
§ 2-2 晶体的宏观对称	12
§ 2-3 晶体定向和结晶符号	20
§ 2-4 晶体的理想形状——单形和聚形	23
§ 2-5 晶体的微观对称和 230 种空间群	27
§ 2-6 几何对称规律	37
本章应掌握的内容	38
第三章 热力学基础及应用	39
§ 3-1 基本概念及术语	39
§ 3-2 热力学第一定律及应用	43
§ 3-3 热力学第二定律及熵	56
§ 3-4 热力学第三定律	63
§ 3-5 自由能与自由焓	65
§ 3-6 ΔG 计算的应用实例	72
§ 3-7 几个热力学方程	77
本章应掌握的内容	84
习题	85
第四章 溶液	90
§ 4-1 稀溶液的两个经验定律	90
§ 4-2 偏摩尔量及化学位	93
§ 4-3 理想溶液	98
§ 4-4 稀溶液	100
§ 4-5 非理想溶液——活度的概念	104
本章应掌握的内容	104
习题	105
第五章 化学平衡.....	107
§ 5-1 化学反应的等温方程	107
§ 5-2 平衡常数的表示法和计算	109
§ 5-3 影响化学平衡的因素	116
本章应掌握的内容	121
习题	121

第六章 化学动力学	123
§ 6-1 反应速度的表示及测定	123
§ 6-2 浓度对反应速度的影响	125
§ 6-3 温度对反应速度的影响	134
§ 6-4 复杂反应	137
§ 6-5 多相反应及扩散	143
本章应掌握的内容	154
习题	154
第七章 相平衡	159
§ 7-1 相律	159
§ 7-2 单组分系统	163
§ 7-3 二组分凝聚系统	166
§ 7-4 凝聚系统相平衡的测定	179
§ 7-5 三组分凝聚系统	183
§ 7-6 四组分凝聚系统	202
§ 7-7 硅酸盐系统专业相图	205
本章应掌握的内容	224
习题	227
第八章 晶体化学与晶体结构	231
§ 8-1 键合	231
§ 8-2 等径圆球的堆积	234
§ 8-3 离子晶体通论	237
§ 8-4 离子晶体的最简结构类型	248
§ 8-5 鲍林规则	252
§ 8-6 硅酸盐结构	254
§ 8-7 同质多晶(同质异构)	260
本章应掌握的内容	262
习题	263
第九章 晶体缺陷和固溶体	264
§ 9-1 点缺陷	264
§ 9-2 缺陷反应表示法	265
§ 9-3 热缺陷的运动和浓度	268
§ 9-4 非化学计量化合物	271
§ 9-5 位错	274
§ 9-6 面缺陷与晶界	276
§ 9-7 固溶体	277
本章应掌握的内容	282
习题	282
第十章 熔体和玻璃体	284
§ 10-1 熔体的结构——聚物理理论	284
§ 10-2 熔体的性质	286
§ 10-3 玻璃的通性	290
§ 10-4 玻璃的结构	292

§ 10-5 玻璃的形成	294
本章应掌握的内容	296
习题	297
第十一章 表面现象及行为	298
§ 11-1 表面张力和表面能	298
§ 11-2 弯曲表面效应	303
§ 11-3 润湿作用与相分布	312
§ 11-4 吸附作用	316
本章应掌握的内容	325
习题	325
第十二章 胶体和胶体化学	328
§ 12-1 胶体的含义及分类	328
§ 12-2 溶胶的光学及动力性质	329
§ 12-3 溶胶的电学性质	332
§ 12-4 溶胶的胶团结构	336
§ 12-5 溶胶的稳定与聚沉	338
§ 12-6 粘土的其他性质	340
本章应掌握的内容	345
习题	345
第十三章 固态间的反应和烧结	347
§ 13-1 固相反应概述	347
§ 13-2 固相反应机理	349
§ 13-3 固相反应动力学	352
§ 13-4 影响固相反应的因素	356
§ 13-5 烧结概述	359
§ 13-6 固相烧结	361
§ 13-7 液相烧结	365
§ 13-8 晶粒生长与二次再结晶	368
§ 13-9 影响烧结的因素	370
本章应掌握的内容	372
习题	373
附录一 一些基本常数的值	374
附录二 某些物质的标准生成焓、标准生成自由焓、标准熵和热容(25℃)	375
参考文献	382

第一章 气 态

在硅酸盐物系的化学变化和相变化中,常有气态组分参加。本章简要讨论气态物质的性质和规律。

§ 1-1 理想气体

一、理想气体的含义

所谓理想气体,从宏观上讲,其行为能用方程 $pV = nRT$ 来描述的气体。因为 p, V, T, n 是宏观物理量。从微观上讲,就是气体分子本身不占体积,而分子间无相互作用力的气体。显然服从这一微观定义的气体是不存在的。但当气体所处的压力较低时,它占有较大的体积,这时分子本身的体积与气体占有的体积相比是微不足道的,此时分子间的距离较大,相互间的作用力可以忽略不计。因而对低压气体均可视为理想气体。

二、理想气体状态方程

$$pV = nRT \text{ 或 } pV_m = RT \quad (1-1)$$

这就是理想气体状态方程,它只能用来描述理想气体的行为,不能用它来描述实际气体,更不能用来描述液体或固体的行为。

上式中, p 为压力,它表示垂直作用于单位面积上的力。在国际单位制(SI)中以每米²(m²)面积上1牛[顿](N)的力作为压力单位,称为帕[斯卡](Pa),即 $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$,过去用的压力单位还有大气压(atm)等。

$$1\text{atm} = 101325\text{Pa}$$

V 为体积,它表示物体占有的空间,不是物体中分子本身的体积之和。SI中体积的单位是米³(m³)。常用的体积单位有升(L)和毫升(ml)。

$$1\text{m}^3 = 10^3\text{L} = 10^6\text{ml}$$

n 为物质的量。单位是摩[尔](mol)。1mol的物质是指其中含有指明的基本单元的数目等于12g(准确)碳-12中¹²C原子的数目。这个数目等于 6.022045×10^{23} (称为阿佛加德罗数),以 N_0 表示。例如氮,若指明基本单元为N,则1mol指 N_0 个N;若指明基本单元为N₂,则1mol指 N_0 个N₂。1mol的各种物质的质量各不相同,但所含的基本单元的数目一样。

V_m 为摩尔体积,它表示1摩尔物质占有的空间,即: $V_m = V \cdot n^{-1}$ 。单位是 m³ · mol⁻¹。

T 为热力学温度,它表示物体冷热的程度。单位是开尔文(K)。摄氏温度 $t(^{\circ}\text{C})$,与热力学温度的换算关系为:

$$t(^{\circ}\text{C}) + 273.15 = T(\text{K})$$

R 为与气体种类无关的通用气体常数。它的数值为: $R = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

三、混合理想气体

数种理想气体混合后所形成的物系仍然是理想气体,此物系称理想气体混合物,它服从以下规律。

1. 分压定律

所谓分压,是指组成理想气体混合物中的某一种气体,当它单独存在,并具有与混合气体相同的温度和体积时所产生的压力。以 p_i 表示,而混合理想气体的总压力 p 等于组成它的每种气体的分压力 p_i 之和。这就是道尔顿分压定律,对由 i 种气体组成的混合气体,则分压定律的数学表达式为:

$$p = \sum p_i \quad (1-2)$$

由理想气体状态方程,按分压力的定义,可将分压力表示为:

$$p_i = n_i RT/V$$

从而可得到混合气体中某组分 i 的分压力与总压力之比的压力分数为:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i RT/V}{n RT/V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

上式中 T 和 V 分别为混合气体的温度和体积。 n_i 和 n 是混合气体中 i 组分的物质的量和混合气体的总物质的量。即 $n = \sum n_i$, y_i 是 i 组分的摩尔分数。上式表明组分 i 的压力分数等于它的摩尔分数。此式还可表示为:

$$p_i = y_i p \quad (1-3)$$

这是分压定律的另一数学表达式。

2. 分体积定律

所谓分体积,是指组成理想气体混合物中的某一种气体,在它单独存在,并具有与混合气体相同的温度和压力时所占有的体积。以 V_i 表示,而混合理想气体的总体积 V 等于组成它的每种气体的分体积 V_i 之和。这就是阿马格分体积定律。对由 i 种气体组成的混合气体,则分体积定律的数学表达式为:

$$V = \sum V_i \quad (1-4)$$

同样结合理想气体状态方程可得到:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i RT/p}{n RT/p} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

即混合理想气体中组分 i 的体积分数等于它的摩尔分数。由上式可得分体积定律的另一数学表达式:

$$V_i = y_i V \quad (1-5)$$

3. 平均摩尔质量

对混合物而言,摩尔质量不是固定的,它将随混合物所含组分及组成而变化,于是就提出了平均摩尔质量的术语,以 \bar{M} 表示。

设有 n_A 摩尔的气体 A 与 n_B 摩尔的气体 B 组成的混合物。二者的摩尔质量分别为 M_A 和 M_B ,则混合气体的总物质的量 n 为:

$$n = n_A + n_B$$

而混合气体的质量 m 为:

$$m = n_A M_A + n_B M_B$$

则该混合气体的平均摩尔质量 \bar{M} 为:

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n} = \frac{n_A}{n} M_A + \frac{n_B}{n} M_B = y_A M_A + y_B M_B$$

推广到由 i 种组分组成的混合物则有:

$$\bar{M} = \sum y_i M_i \quad (1-6)$$

这就是平均摩尔质量的表达式,它说明混合气体的平均摩尔质量是其中所含各组分的摩尔分数与其摩尔质量的乘积之和。

例 1-1 在浮法玻璃生产中为防止因锡的氧化而降低玻璃质量,必须加保护气体,保护气体的组成(体积%)为: N_2 95%; H_2 4.99%; O_2 100ppm。总压力为 102218Pa,总体积为 $180m^3$,温度为 900K,试计算各组分的摩尔分数、分体积、分压力和保护气体的总物质的量及平均摩尔质量。

解:因压力不高可视为理想气体

据混合气体中组分的体积分数等于摩尔分数的概念,可得各组分的摩尔分数分别为:

$$y_{N_2} = 0.95; \quad y_{H_2} = 0.0499; \quad y_{O_2} = 0.0001 \text{ (因为 ppm 为百万分之一)}.$$

据公式 $V_i = y_i V$ 可得分体积分别为:

$$V_{N_2} = 171m^3; \quad V_{H_2} = 8.98m^3; \quad V_{O_2} = 0.018m^3.$$

由公式 $p_i = y_i p$ 可得分压力分别为:

$$p_{N_2} = 97108Pa; \quad p_{H_2} = 5100Pa; \quad p_{O_2} = 10Pa.$$

由理想气体状态方程可计算总物质的量 n 。

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{102218 \times 180}{8.314 \times 900} = 2458.9 \text{ mol}$$

据公式 $\bar{M} = \sum y_i M_i$ 可得平均摩尔质量。

$$\bar{M} = 0.95 \times 28 + 0.0499 \times 2 + 0.0001 \times 32 = 26.7$$

§ 1-2 实际气体

一、实际气体的行为

处在高压下的气体的行为不服从理想气体状态方程,这是因为在高压下,气体的密度增大,分子之间的距离减小,分子间的相互作用以及分子本身的体积都不能忽略不计而造成的。上述这种气体叫实际气体。

对实际气体行为的描述,人们提出过很多种状态方程,这里只介绍范德华方程式,它是在修正理想气体状态方程的基础上得到的。

理想气体分子本身不占体积,若考虑 1 摩尔的气体,状态方程 $pV_m = RT$ 中的 V_m 应理解为每个分子可以自由活动的空间,它等于容器的体积。对分子本身占有体积的实际气体,每个分子可以自由活动的空间不再是 V_m ,而要从 V_m 中减去一个与分子本身体积有关的修正项 b ,即应把 V_m 换成 $(V_m - b)$ 。

压力从微观上看,是大量分子与器壁碰撞后所施的力的总结果。理想气体分子间无相互作用力,当分子碰撞器壁时,不受它周围分子的影响。而实际气体分子间有吸引力,当某个分子趋向器壁而碰撞时,它后面的分子对它施以引力,把它向后拉回,结果是气体施于器壁的压力要比无引力时小。所以对实际气体,应在 $pV_m = RT$ 中的 p 加上一个因引力而减小的修正值 A ,使实际气体的压力等于无引力时的情况,即把 p 换成 $(p + A)$ 。显然 A 是由于分子间的

互相吸引而导致的,所以它一方面与内部气体的分子数成正比,另一方面又和碰撞器壁的分子数成正比,即 $A \propto N^2$ (N 为分子数)。由于分子数又正比于密度 (ρ),所以 $A \propto \rho^2$ 。对于定量的气体,在恒温下, ρ 又和体积成反比,即

$$A \propto \frac{1}{V_m^2} \quad \text{或} \quad A = \frac{a}{V_m^2}$$

把修正后的体积和压力都代入理想气体状态方程,就得到范德华方程式:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-7)$$

式中的 a 和 b 叫范德华常数,它们的数值随气体的种类不同而不同。当 p 和 V_m 的单位分别为帕和升时, a 和 b 相应的单位则分别为:帕·米⁶·摩尔⁻²和米³·摩尔⁻¹

二、实际气体的液化

1. 液体的饱和蒸气压

液体的饱和蒸气压是指在一定温度下纯液体与其蒸气达到平衡时,蒸气所表现出的压力,即称该液体在该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压。所谓平衡,指的是液体蒸发成蒸气的速度与蒸气凝结成液体的速度相等,系统的宏观性质不随时间而变化。显然,温度不同,液体的蒸气压也不同。温度升高饱和蒸气压增大。

同样固体物质与蒸气在一定温度下达到平衡时,其蒸气的压力叫该固体物质在该温度下的饱和蒸气压。它也随温度升高而增加。

因蒸气压随温度而变。把液体的蒸气压等于液体所受外界压力时的温度叫液体的沸点。例如水在 10℃ 和 100℃ 时的蒸气压分别为 1228 和 101325Pa。如果水面所受压力为 1228Pa 时,此时,水的沸点为 10℃。如果水面所受压力为 101325Pa 时,水的沸点为 100℃。通常规定液面所受压力为 101325Pa 下的沸点称标准沸点或正常沸点。所以水的正常沸点为 100℃,正常沸点又简称沸点。

2. 气体的液化及临界常数

实际气体能液化成液体,是因为分子间存在相互吸引力。力的大小与分子间的距离有关,即与气体所处的 p, V, T 有关。有人研究了二氧化碳在各种温度下的 p, V 关系,发现了很有意义的规律。其实验结果如图 1-1, 图中每条曲线表示 CO_2 在一定温度下的 p, V 关系,这些曲线称为 $p-V$ 等温线。由图可见:

(1) 低于 31.05℃ 时每条等温线都有一水平线段 bc 。实验中观察到的现象是: $a \rightarrow b$ 时是气体, p 大则 V 小; $c \rightarrow d$ 时是液体, cd 线很陡,表示液体很难压缩; $b \rightarrow c$, 体积逐渐缩小是由于气体逐渐液化, p 不变是由于液体及其蒸气在一定温度下平衡时,蒸气压不变。

b 点和 c 点的体积分别为饱和蒸气和饱和液体的体积。 bc 水平段的压力等于该温度下液体的蒸气压,也就是在该温度下使蒸气液化所需的压力。温度越高,蒸气压越大。即温度越高使蒸气液化所需压力越大。温度越高, bc 段越短,表示液体和蒸气的性质越接近。

(2) 温度达到 31.05℃ 时, b 与 c 重合成一点,这点是由水平段逐渐缩短而成的,所以从数学特征看是一水平拐点。

我们说存在气、液两相,是因为气体和液体的密度等性质不同,因而存在可以观察到的两相分界面,液体具有一定的表面张力。当温度在 31.05℃ 以下时,压力从 $a \rightarrow d$ 都可观察到出现气液两相分界面,即从气体到液体的变化是不连续的,中间出现一段两相共存的阶段。

但到 31.05℃时 b 与 c 重合, 所以 $a^* \rightarrow c^* \rightarrow d^*$ 的过程中变化是连续的。

随着温度和压力的逐渐提高, 气液平衡系统达到两相性质趋于一样, 气体密度与液体密度相等, 相的界面消失的状态, 此时蒸气和液体无法区分, 液体的气化热和表面张力都等于零, 此状态叫临界状态, 它所对应的温度、压力和摩尔体积分别称临界温度、临界压力和临界体积。对于上述 CO_2 的情况, 在 31.05℃等温线上的水平拐点 c^* 即是 CO_2 的临界状态点。该点所对应的温度是 31.05℃, 压力是 9692.54Pa, 摩尔体积是 $9.4 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以上述各值分别为 CO_2 的临界温度、临界压力和临界体积的值。

从图中可以看到, 当温度高于 31.05℃时, p - V 等温线不再有液体出现, 在 31.05℃的线上只有当压力升高到 c^* 所对应的压力时蒸气才能液化。由此得到: 所谓临界温度是能使气体液化的最高温度。即超过这温度, 无论加多大压力都不能使气体液化。所谓临界压力是指临界温度下气体液化所需的最小压力。

临界温度、临界压力和临界体积分别以 t_c (或 T_c)、 p_c 和 $V_{m,c}$ 表示, 总称为临界常数或临界参数。很多物质的临界常数都有表可查。

本章应掌握的内容

- 一、理想气体的含义。理想气体状态方程适用的条件, 方程中各符号的含义及单位。记住通用气体常数 R 的数值。即: $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
- 二、混合理想气体的分压力定律和分体积定律的含义及数学表达式的应用。平均摩尔质量的计算。
- 三、实际气体同理想气体的区别。饱和蒸气压的含义及它与温度的关系。液体沸点的含义。临界状态的特征如何。临界温度与临界压力的含义。

习 题

[1-1] 求 1m^3 (STP) N_2 的摩尔数及其在 25℃和 202650Pa 下的体积和密度。(STP) 是指在标准状况下即在 0℃和 101325Pa = 1atm 下。

答: $n = 44.6 \text{mol}$; $V = 0.546 \text{m}^3$; $\rho = 2.29 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

[1-2] 在 1L 容器中充入 $12.59 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的 N_2O_4 气体。在 25℃时 N_2O_4 部分分解为 NO_2 气体, 平衡时容器内的总压力为 39942Pa, 求平衡混合物的平均摩尔质量及各气体的摩尔分数和分压。

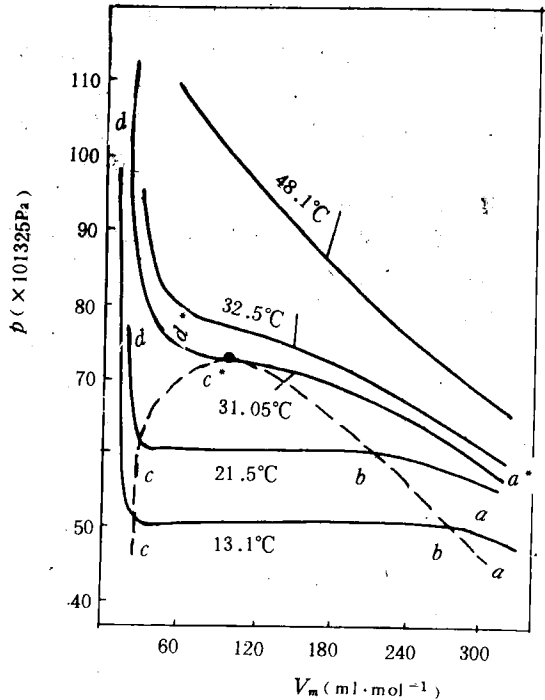


图 1-1 CO_2 等温线

答: $\bar{M}=71.8 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; $y_{\text{NO}_2}=0.439$; $y_{\text{N}_2\text{O}_4}=0.561$; $p_{\text{NO}_2}=17535 \text{Pa}$; $p_{\text{N}_2\text{O}_4}=22407 \text{Pa}$ 。

[1-3] 有 2L 湿空气, 压力为 101325Pa。其中水蒸气的分压力为 12332Pa。若空气的组成(体积%)按 O_2 21%, N_2 79% 计算。求水蒸气, N_2 , O_2 在湿空气中的分体积。

答: $V_{\text{H}_2\text{O}}=0.243 \text{L}$; $V_{\text{N}_2}=1.39 \text{L}$; $V_{\text{O}_2}=0.367 \text{L}$ 。

[1-4] 1mol N_2 在 0°C 时体积为 $70.3 \times 10^{-3} \text{L}$, 分别用理想气体状态方程和范德华方程求其压力。实验值为 400atm(即 40.53MPa), 已知 N_2 的范德华常数, $a=1.347 \text{atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$; $b=3.86 \times 10^{-2} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答: $p_{\text{理}}=318.8 \text{atm}$; $p_{\text{范}}=434.5 \text{atm}$ 。

[1-5] 用范德华方程求 1kg 甲烷在 0°C 、400atm 时的体积, 已知甲烷的范德华常数为, $a=2.25 \text{atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$; $b=4.28 \times 10^{-2} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答: $V=4.247 \text{L}$ 。

第二章 几何晶体学

几何晶体学是研究晶体几何性质的一门学科,它是通过对晶体几何性质的研究,系统地阐明晶体所遵循的几何规律,并通过对晶体形态和晶体内部结构的研究,揭示出两者之间的互相关系,几何晶体学是全部晶体学的基础,也是硅酸盐岩相学的基础。

§ 2-1 晶体的概念

自然界的物质可划分为固体、液体和气体三大状态。固体状态物质有两大类,一类是晶体,另一类是非晶态物质,也称无定形物质,如玻璃、松香、沥青、琥珀等。

晶体是内部质点(包括离子、原子或分子)在三维空间成周期性重复排列的固体。这个共性,反映了晶体与其他状态物质之间的根本区别。

一、点阵与格子

为便于研究晶体的几何结构,将晶体中的质点抽象为几何学中的点,一组周围相同的、按连接其中任何两点的向量进行平移后,而能复原的点,称为点阵。通俗地说,无数的点在空间按照一定的重复规律排列而成的几何图形,称为点阵。

点阵中的每一个点,称为点阵点,或称结点。

点阵按点的分布情况,分为直线点阵(单维点阵)、平面点阵(二维点阵)和空间点阵(立体点阵或三维点阵)。

直线点阵是在一条直线上等距离的无限多的点阵点所组成。在直线点阵中,任取一点 O ,定为点阵的原始点阵点,与 O 相邻的一点为 A ,以向量 $\vec{OA}=a$ 相连接,向量的长度 a 是该点阵的周期,图 2-1 所示为直线点阵,一个直线点阵按照 $\pm a$ 、 $\pm 2a$ 、 $\pm 3a$ 等进行平移,则每一点与另一相当点重合,经平移后,点阵仍复原不变。所谓平移,其意义是图形中各点在同一方向上移动同一距离的操作。

一组为数有限的点,不可能为平移操作所复原。另外,如果一组点中一个点的周围有不同的点,则按连接它们的向量进行平移时,这一组点就不可能复原。所以,一个点阵必须有

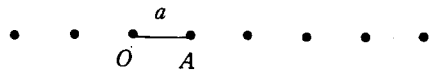
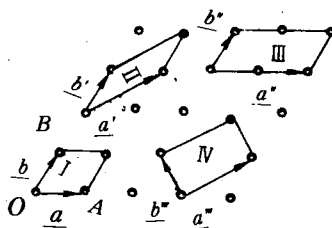
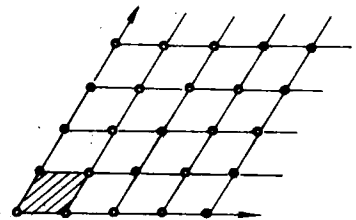


图 2-1 直线点阵



(A) 平面点阵



(B) 平面格子

图 2-2 平面点阵和平面格子

为数无限多的、周围相同的点组成。

平面点阵的点阵点分布在同一平面上,如图 2-2 所示,在平面点阵中,任取一点 O ,与其相邻的两点为 A, B, O, A, B 三点不在同一条直线上。于是,向量 $a=OA$ 和 $b=OB$ 可规定出一个平行四边形(图 2-2),这样的平行四边形可作为平面点阵的“单位”,整个平面点阵可以看成是所选定的单位在同一平面上平移而成的。构成平行四边形的两个向量的取法是多种多样的,因而平面点阵的单位也是多种多样的,如图 2-2(A)中的 I、II、III 和 IV 等。平行四边形 I 及 II,每单位分摊到一个点,称为素单位;平行四边形 III 和 IV,分摊到的点阵点各为 2 个,分摊到两个或两个以上点阵点的,称为复单位。

平面点阵按照确定的单位(平行四边形)划分后,即成平面格子,图 2-2B 所示的平面格子,就是按单位 I 划分而成的。

空间点阵的点阵点分布在三维空间,如图 2-3 所示,在空间点阵中,任取一点 O ,再取与 O 点最相邻的三点 A, B, C, O, A, B 和 C 四点必须不在同一平面上,向量 $a=OA, b=OB, c=OC$ 可规划出一个平行六面体(图 2-3A),这样的平行六面体可作为空间点阵的“单位”,整个空间点阵可借向量 a, b, c 划分成无数个并置的平行六面体,当每个平行六面体只分摊到一个点阵点时,为素单位;分摊到两个或两个以上点阵点,称此平行六面体为复单位。

空间点阵按照确定的平行六面体单位划分后,称为空间格子,图 2-3B 就是按确定单位划分出来的空间格子。

确定空间格子的单位平行六面体,它的三条棱长 a, b, c 和这三者相互间的交角 α, β, γ ,

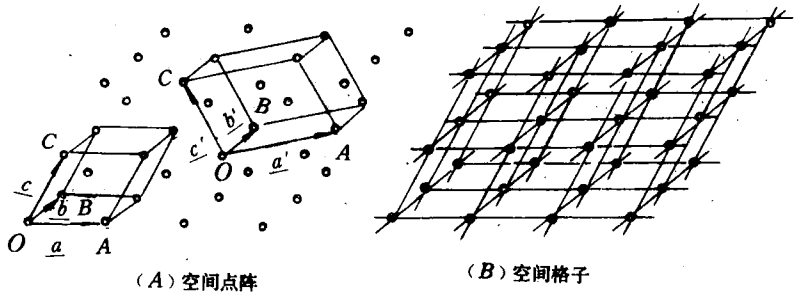


图 2-3 空间点阵与空间格子

是表征它本身形状、大小的一组参数,称点阵参数(图 2-4),应用点阵参数描述单位平行六面体形状,总共可分 7 种不同类型。

第一种形状是立方体,称立方格子(图 2-5(A)),其点阵参数具有的特征是:

$$a = b = c, \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

第二种形状是横切面为正方形的四方柱体,称四方格子,柱面的交棱规定为 c (图 2-5(B)),所以:

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

第三种是形状如同火柴盒一样的斜方柱体,称正交格子,它的三条相互垂直的交棱均不等长(图 2-5(C)),即:

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

第四种形状是单斜柱体,称单斜格子,其单位平行六面体的三对面中,两对矩形平面相互间成 β 角斜交,并且都垂直于另一对非矩形的平面(图 2-5(D)),两对矩形平面间的交棱

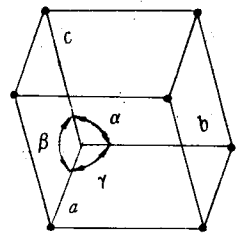


图 2-4 单位平行六面体参数的图解

规定为 b , 于是:

$$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$$

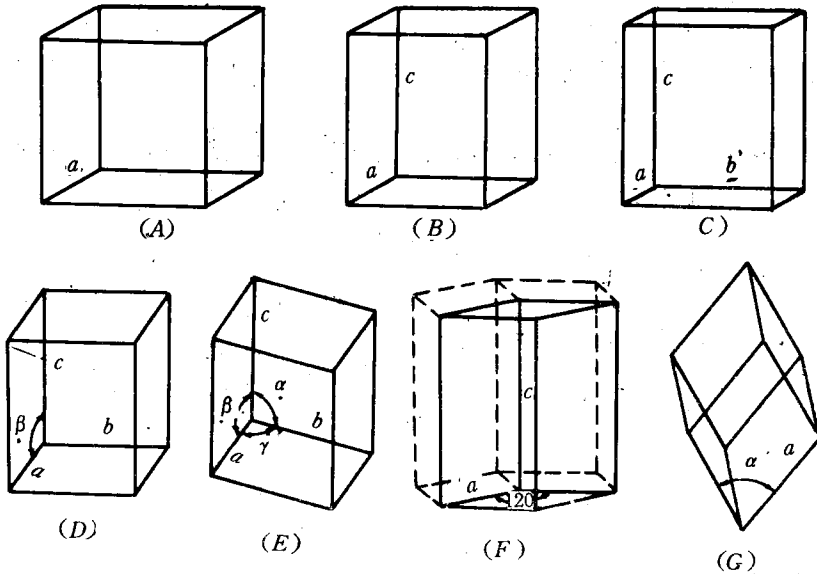


图 2-5 单位平行六面体的 7 种类型

第五种形状为一不等边的斜平行六面体(图 2-5(E)), 称三斜格子, 则:

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

第六种是单位平行六面体的一个底面呈菱形的柱体, 底面上两条交棱间的夹角为 60° 和 120° (图 2-5(F)). 将三个这样的平行六面体拼合起来, 则底面便合成正六边形, 成为六方柱体, 称六方格子。六方柱体不是一个平行六面体, 作为单位平行六面体, 仍然只能是底面为菱形的菱方柱体, 其柱面的交棱规定为 c , 从而:

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

菱方柱体的底面是一个内角为 60° 和 120° 的菱形, 相当于由两个等边三角形所构成。于是, 菱方柱体又可分解成底面为等边三角形的三方柱体, 称三方格子。三方格子的单位平行六面体参数特征与六方格子完全相同。

第七种形状是菱面体, 称菱面体格子。其单位平行六面体形状, 相当于将立方体沿体对角线拉长或压扁后的结果, 每个面都呈菱形(图 2-5(G)), 因而:

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

二、14 种布拉维格子

在上述的 7 种类型的单位平行六面体中, 以素单位和复单位分析其结点的分布, 有 4 种可能的不同形式, 最简单的空间点阵, 结点只分布在单位平行六面体的顶角, 称为原始格子, 以符号 P 表示(三方原始格子以专门符号 R 表示), 如果在体中心还有一个结点时, 就构成体心格子, 以符号 I 表示, 若结点分布于平行六面体的各顶角及某一对面的中心时, 称底心格子, 以符号 C [结点在(001)面上] 或 A [结点在(100)面上] 表示(以 A 表示时, 也称为侧面心格子)。当结点分布在平行六面体的各个顶角和六个面中心, 则称面心格子, 符号为 F 。

这些空间点阵的代表符号在国际上是通用的。

按照 7 种类型的空间格子,以及结点的 4 种可能的不同形式分布,布拉维运用数学计算,推导出反映晶体内部构造几何规律的空间点阵类型,总共只有 14 种(1885 年)。20 世纪初,开始应用 X 射线衍射对晶体内部构造进行大量的实验分析,证明布拉维的推导是完全正确的。

全部 14 种不同形式的空间点阵,如图 2-6 所示,通常称为 14 种布拉维格子或 14 种布拉维原胞。

布拉维格子是空间点阵的基本组成单位。当知道了格子形式和单位平行六面体参数后,就能够确定整个空间点阵的一切特征。

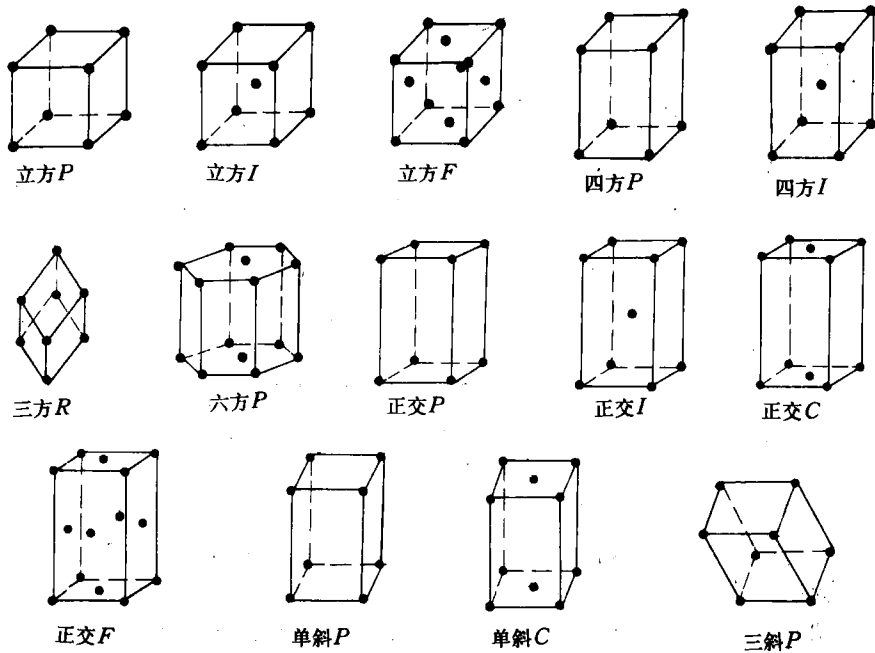


图 2-6 14 种空间点阵

三、晶胞

点阵是对应于晶体的抽象性的几何模型。当点阵点对应于晶体中的质点(包括离子、原子或分子)时,那么,质点按点阵结构排列而成的物质即为晶体。所以,点阵中的空间点阵对应于晶体中,称为晶格;空间点阵的单位平行六面体对应于晶体中,称为晶胞。

晶胞是能够充分反映整个晶体结构特征的最小构造单位。晶胞的形状大小由一组晶胞参数来表征,其数据与对应的单位平行六面体参数完全一致。图 2-7(A)是从 NaCl 晶体结构中抽象出来的空间点阵的一小部分,即一个单位平行六面体,它表现为立方面心格子,其棱长等于 0.564nm (5.64\AA)。图 2-7(B)是从 NaCl 晶体结构中,按照上述立方面心格子的范围划分出来的一个单位晶胞,其棱长(相当于相邻角顶上两个 Cl^- 离子中心的间距)也等于 0.564nm (5.64\AA),晶胞表现出实在的内容,它由 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^- 各自均按立方面心格子的形式配置而成。由一个晶胞出发,就能借助于平移群而重复出整个晶体结构来。所以,晶胞是晶体结构的基本组成单位,对晶胞特征的阐明,也就是对整个晶体结构的描述。在绘制晶胞图时,通常把质点半径缩小,使实际上相互接触的质点分开,便于透视于后面的质点,如图 2-7(C)那样。

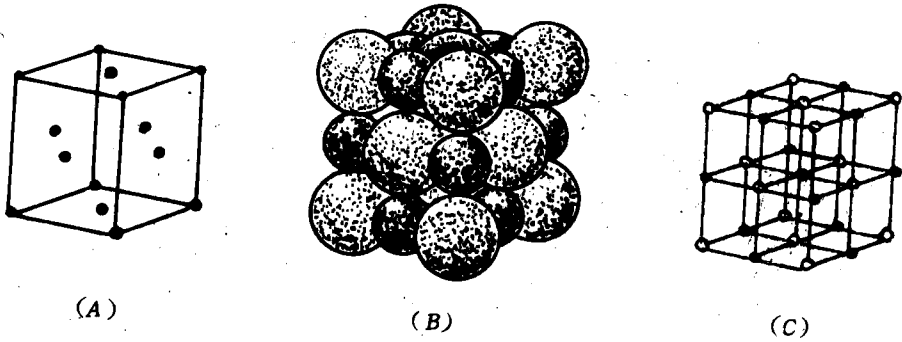


图 2-7 NaCl 晶体结构的立方面心格子(A)和晶胞(B、C)

四、晶体的基本性质

如同其他所有物体一样,晶体的各项性质,均取决于它们本身的化学组成和内部结构。一切晶体的内部结构都共同遵循晶体的空间点阵规律,因而晶体具有它们的基本性质。

1. 结晶均一性。在同一晶体的不同部位,其相同的方向上具有相同的物理、化学性质。例如,将一块晶体分成许多小晶块,每一个小晶块都具有相同的密度,同方向上的热导率或折射率等都有等值。众所周知,晶体结构中的任何质点,均在三维空间作周期性的重复而分布的,因此,对于从同一晶体中分离出来的各个部分,必定具有完全相同的内部结构,所以它们所表现的各项性质必定完全一致,即都是均一的。

晶体的均一性与非晶质体的均一性是不同的,其根本区别在于晶体的均一性表现在晶体不同部位的特定方向,而非晶质体,如玻璃,其均一性则是各向均一。为区别两者的不同,晶体的均一性称结晶均一性,而非晶质体的均一性称为统计均一性,非晶质体所具有的远程无序内部构造,是它具有统计均一性的内在原因。

2. 各向异性。指晶体的性质因观察方向的不同而表现出差异的特性。例如晶体的刻划硬度,其硬度值是随着测定方向的不同而有变异的。图 2-8 所示是蓝晶石在不同晶面上沿着不同方向的硬度值,表现出明显的各向异性。

根据空间点阵规律可知:晶体结构中质点排列的方式和间距,在相互平行的方向上是一致的;但在不相平行的方向上,是有差异的。因此,沿着不同方向,晶体的各项性质表现出一定的差异,这就是各向异性的根源。

3. 对称性。指晶体某一方位的晶面、晶棱和角顶可在其他方位呈有规律的再现;晶体某一方向的性质,可在与该方向成一定夹角关系的其他方向呈有规律的再现。前者是晶体外形的对称;后者是晶体物理性质和化学性质的对称,这都是由于晶体内部点阵构造对称的结果。

晶体的对称性是晶体的一个极其重要的特性,还要用大量篇幅论述这方面的知识。

4. 自范性。指晶体能自发地形成封闭的几何多面体外形的特性。图 2-9(A)所示是 α -石英晶体;图 2-9(B)为石盐(NaCl)晶体,是两个常见的实例。

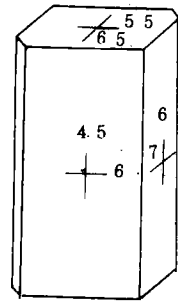


图 2-8 蓝晶石晶体硬度各向异性的示意图