

晶体生长

晶体性质 { 表观 → 影响因素 { 晶粒大小
组成 Δ 相反

玻璃形成条件 { 三

玻璃特点 (相对于晶体)

结构学说: 异同点 (x, y 的计算) → 分析粘度与表面张力

机制

Fick (一、二推导, 一计算, 二计算不考)

扩散系数 $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ 固相溶解 Δ

影响 D 因素

扩散

扩散

分类

成核-生长机制

均态 { 推导过论
推导 $\Delta G^*, \gamma^*$, 1 课后题, 计算
非均态与均态联系 $f(\theta)$

固相反应

特点

扩散动力学 { 三 (重点: 推导、计算)

影响因素

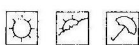
烧结

烧结机制: 系统表面能的降低

影响因素: (看书 Δ)

结合率与题目

三个阶段特点: (气孔、晶界变化)



Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
----	----	----	----	----	----	----

§ 1.1 结晶学基础知识

一、晶体及其特征

Def: 是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体, 即

晶体是具有格子构造的固体。

特征: ① 自范性: 自发地形成封闭的几何多面体

② 均一性: 任一部分具有相同性质

③ 各向异性: 不同方向不同性质

④ 对称性: 其物理化学性质在不同方向或位置上

有规律地出现

⑤ 最小内能和最大稳定性

二、晶体结构与空间点阵

空间点阵: P_13

结点: 质点的中心位置, 仅有几何意义, 不代表任何质点。

结构基元: 晶体中质点, 如原子或原子集团。

晶体结构: 空间点阵 + 结构基元

晶胞: P_13

晶胞参数

晶胞参数 布拉菲点阵 P_14



三、晶体结构的定量描述

① 晶面 Def: P.S.

② 晶面指数 (hkl) P.S. $= (\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p})$.

③ 晶面族: 晶体中原子排列状况相同但不平行的两组以上晶面
 $\{ \dots \}$.

④ 晶向: $[\dots]$. 坐标轴截距互质.

⑤ 晶向族: $\langle \dots \rangle$

四、晶向与晶面的关系

P.8 表格: $[\dots]$ 是 $\langle \dots \rangle$ 的晶向

晶面间距越大, 晶面上原子越多。

§2.2 晶体中质点的结合力与结合能

一、键型

① 离子键: 正负离子依靠静电库仑力而产生的键合。没有方向性和饱和性。

② 共价键: 原子之间通过共用电子对或通过电子云重叠而产生的键合。
具有方向性和饱和性。

③ 金属键: 失去最外层电子 (价电子) 的原子实和自由电子组成的电子云之间的静电库仑力而产生的结合。没有方向性和饱和性。

④ 范德华力

- Keesom Force: 极-极.
- Debye Force: 极 vs 非极.
- London Force: 非-非.

⑤ 氢键: 氢原子同时与 2 个电负性很大而原子半径较小的原子 (O, F, N 等) 相结合所形成的键。具有饱和性。

⑥ 离子键 (%) $= 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2 \right]$.

A, B 元素的电负性值。

§2.3 晶体中质点的堆积

一、最紧密堆积原理:

① 球体堆积的密度越大, 系统的势能越低, 晶体越稳定。

② 离子晶体、原子晶体

③ 基础: 质点的电子云分布呈球形对称。
无方向性。

二. 最紧密堆积方式: ^{FCC} (BCC + HCP).

① 每个球体周围同种球体个数均为 12.

② 每个球体周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙.

③ n 个等径球最紧密堆积时, $\frac{n \times 8}{4}$ 个四面体空隙, $\frac{n}{2}$ 个八面体空隙.

④ 空间利用率 74.05%

三. 内在因素对晶体结构的影响.

① 质点的相对大小.

② 配位数

③ 离子极化

* 四面体空隙 \rightarrow 4 个球.

八面体空隙 \rightarrow 6 个球.

最紧密堆积每个球周围有 6 个八面体空隙, 8 个四面体空隙.

* 配位数: 同种原子找距离最近且相等的

正好相切 $0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.732$

* 离子极化: (仅在典型的离子晶体中适用)

在离子紧密堆积时, 带电荷的离子所产生的电场, 必须要

对另一个离子的电子云产生吸引和排斥作用, 使之发生变形.

极化的双重作用 { 自身被极化: α 极化率 $\alpha = \frac{\mu}{E}$ (μ : 偶极矩)

极化周围其它离子: β 极化力 $\beta = \frac{Z^*}{r^2}$ (Z^* : 有效核电荷)

§2. 晶体中质点的结合力与结合能.

一. 键型.

注: ① 金属键、离子键无方向性和饱和性, 共价键有.

② 晶体中离子键共价键比例估算.

$$\text{离子键}(\%) = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2 \right]$$

电负性值

三. 内在因素对晶体结构的影响.

① 金属晶体

② 离子晶体

③ 分子晶体 { BCC
FCC
HCP (密排六方).

晶体配位数

配位数 (CN)

空间利用率

BCC $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

8

$\sqrt{3}a = 4r$, $\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 68\%$

FCC $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

12

$\sqrt{2}a = 4r$, $\frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 74.05\%$ { ABCABC

HCP $12 \times \frac{1}{6} + 3 + 2 \times \frac{1}{2} = 6$

12

74.05% { ABAB.

② 金属晶体、离子晶体应符合紧密堆积原理.

③ BCC 密堆积结构 FCC, HCP 最紧密堆积结构.

自身被极化和极化周围其它离子两个作用同时存在。

正离子：半径小，电价较高，极化力表现明显，不易被极化。
负离子：经常表现出被极化现象，电价小而半径较大的负离子尤为显著。
附：一般只考虑正离子对负离子的极化作用，但当正离子为18电子型，必须考虑负离子对正离子的极化作用。

* 哥希密特结晶化学定律：晶体结构取决于其组成基元（原子、离子或离子团）的数量关系，大小关系，及极化性能。

* 同质多晶：化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下形成结构不同的晶体现象——由此而产生每一种化学组成相同但结构不同的晶体为变体。

* 类质同晶：化学组成相似或相近的物质，在相同的热力学条件下，形成的晶体具有相同的结构。

* 同质多晶转变 { 位移性转变快
重性性 ~ 慢

无机化合物结构

一. AX型

NaCl型结构 P_{30}

Na^+ 配位数 6 Cl^- ~ : 6

Cl^- 作 FCC 堆积， Na^+ 填充在八面体空隙，100%。

晶胞中有4个 Cl^- ，4个八面体空隙，4个 Na^+ 。

结构-性能：NaCl在三维方向上键力分布较均匀，因此其结构无畸变。

常见NaCl型晶体是碱土金属氧化物和过渡金属的2价氧化物。

* MgO ：很高熔点，无畸理性，是碱性耐火材料镁硅中主要晶相。

1. NaCl 外来掺杂，只能置换不存在填隙缺陷（100% 填隙）

* CsCl型结构 P_{30}

正负离子作简单立方堆积，配位数均为8，晶胞分子数为1，离子键

* 立方 ZnS 型结构 P_{41} (闪锌矿)

S^{2-} 作 FCC，4个 Zn^{2+} 填充在四面体空隙，空填率50%，共价键， $CN(+)=4$ ， $CN(-)=4$ 。

常见闪锌矿型：Be, Cd, Hg等硫化物，硒化物，碲化物及CuCl及GaAs

* 六方 ZnS 型结构 P_{42} (纤锌矿)

S^{2-} 作 HCP， $CN(+)=4$ ， $CN(-)=4$ ， Zn^{2+} 填充正四面体空隙，50%。

常见纤锌矿晶体 BeO, ZnO, CdS 和其它 III, IV, II, V 族化合物。

二. AX_2 型结构 P_{44}

萤石(CaF_2)型结构和反萤石结构。

Ca^{2+} 作 FCC，F 填充四面体， $CN(-)=4$ ， $CN(+)=8$ ，100%。

畸理性：八面体畸理（八面体空隙空着）

常见萤石型结构的晶体：4价离子 M^{4+} 氧化物 MO_2

反萤石结构: 正负离子位置刚好与萤石结构中的相反, 即碱金属离子占据 F^{-} 离子的位置... 反萤石结构。

三. A_2X_3 型结构:

刚玉型 Corundum. 结构 P46.

O^{2-} 离子近似做 HCP. Al^{3+} 填充在 6 个 O^{2-} 形成八面体空隙中, $Al_2 = \frac{2}{3}$.

Al^{3+} 占据八面体空隙的 $\frac{2}{3}$, $CN(+)=6$, $CN(-)=4$.

P.S. 标高作用: $\begin{cases} ABCABC & 3/6 \text{ 个标高} \\ ABAB & 2/4 \end{cases}$

莫氏硬度 9 级。

三. ABO_3 型结构:

* 结构基元 $\begin{cases} \text{类个原子/离子} \\ \text{络阴离子} \end{cases}$

$CaTiO_3$ 型 P49.

Ca^{2+} 与 O^{2-} 一起 FCC (Ca^{2+} 顶角, O^{2-} 面心) Ti^{4+} 位于体心八面体空隙

晶胞分子数为 1, $CN(Ca^{2+})=12$ (Ca^{2+} 与 O^{2-}), $CN(Ti^{4+})=6$.

掺杂取代

* $BaTiO_3$ 铁电效应.

铁电晶体: 具有自发极化且在外电场作用下具有电滞回线的晶体。

产生自发极化条件: 离子位移后固定在新位置上的力大于位移的恢复力

铁电 $< T_c <$ 顺电。

* 尖晶石 vs 反 ~ P54

晶体结构

补充:

鲍林规则:

① 配位多面体规则: 在离子晶体中, 在正离子周围形成一个负离子多面体, 正负离子之间的距离取决于离子半径之和, 正离子的配位数取决于离子半径比。

② 电价规则: 判断电价是否饱和。

③ 多面体共顶、共棱、共面规则。

在一个配位结构中, 共用棱, 特别是共用面的存在会降低该结构的稳定性, 其中高电价、低配位的正离子这种效应更明显。共用顶点较稳定。 (eg. Si^{4+})

④ 不同配位多面体连接规则:

若晶体结构中含有一种以上的正离子, 则高电价、低配位的多面体之间有可能彼此互不连接的趋势。

⑤ 节律规则:

在同一晶体中, 组成不同的结构基元的数目趋向于最少。

硅酸盐晶体:

岛状 \rightarrow 组群状 \rightarrow 链状 \rightarrow 层状 \rightarrow 架状 (1-2)

(粒状对理)

(纤维状对理) (片状对理)

What → 晶体结构 → 缺陷 → 浓度 → 配位数 → 性质					
NaCl	Cl ⁻ FCC	Na ⁺ 八	100%	皆 6	① 键力分布均匀 → 无畸变 ② 只是位置不能动
立方 ZnS (闪)	S ²⁻ FCC	Zn ²⁺ 四	50%	皆 4	
六方 ZnS (纤)	S ²⁻ HCP	Zn ²⁺ 四	50%	皆 4	
萤石 CaF ₂	Ca ²⁺ FCC	F ⁻ 四	100%	$\begin{cases} CN(F^-)=4 \\ CN(Ca^{2+})=8 \end{cases}$	八面体空隙空着 → 八面体时阻
刚玉 (α-Al ₂ O ₃)	Al ³⁺ HCP	Al³⁺ 八	$\frac{2}{3}$	$\begin{cases} CN(O^{2-})=6 \\ CN(Al^{3+})=4 \end{cases}$	莫氏硬度 9 级
萤石型晶石 (BaTiO ₃)	Ca ²⁺ FCC	Ti ⁴⁺ 八		$\begin{cases} CN(Ca^{2+})=12 \\ CN(O^{2-})=CN(Ti^{4+})=6 \end{cases}$	BaTiO ₃ 可自发极化 → 铁电效应 CaTiO ₃ 氧八面体空隙比 Ti ⁴⁺ 得多 Ti ⁴⁺ 位移后恢复力很大, 无法重新作
尖晶石 (AB ₂ O ₄)	O ²⁻ FCC	$\begin{cases} Mg^{2+} 四 \\ Al^{3+} 八 \end{cases}$	$\frac{1}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{8} \frac{1}{2}$	$\begin{cases} CN(Si^{4+})=4 \\ CN(Mg^{2+})=6 \end{cases}$	铁磁材料 无明显有序, 粒状
萤石型晶石 MgSiO ₃	O ²⁻ HCP	$\begin{cases} Si^{4+} 四 \\ Mg^{2+} 八 \end{cases}$		每个 O 与 1 Si 3 Mg 相连	

晶体结构缺陷

- 定义: 把晶体点阵结构中周期性势场的畸变。
- 类型 (按几何尺寸分):
- ① 点缺陷: 空位, 间隙质点, 杂质质点
 - ② 线缺陷 (位错)
 - ③ 面缺陷
 - ④ 体缺陷
- ① 热缺陷 (本征缺陷, 由热涨落原因所产生的空位或/和间隙质点):
- 弗伦克尔: 空位和间隙质点成对出现
 - 肖特基: 正负离子空位成比例出现
- P.S. 只与温度有关。
- ② 析出缺陷: 析出组成缺陷, 是由外加杂质引入所产生的缺陷。
- 其数量与掺杂量、温度有关。
- ③ 非化学计量缺陷: 组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷。
- 特点: 随周围环境的性质及分压有关。

点缺陷

- 缺陷处表示: 位置关系, 质量平衡, 电中性。
- eg. NaF 加入 YF₃ 中:
- $$NaF \xrightarrow{YF_3} Na^+_{Y} + F^- + 2V_F^- \text{ 或 } 3NaF \xrightarrow{YF_3} Na^+_{Y} + 2Na^+_{i} + 3F^-$$
- 热缺陷:
- Frankel 型: $O \rightarrow V_{Og}^{''} + V_{O}^{\bullet}$
 - 肖特基型: $AgAg \rightarrow Ag_i^+ + V_{Ag}^-$
- P.S. NaCl 型结构只会有肖特基缺陷 (没有多余空位)。

化学平衡方法计算热缺陷浓度:

$$K \Rightarrow \Delta G - RT \ln K \Rightarrow \text{浓度}$$

$$AB \text{ 型离子: } [Ag_i] = [V_B] = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) \xrightarrow{8.314} K$$

固溶体定义: 将外来组元引入晶体结构, 占据基体晶体点位置
在晶格中, 一种物质以原子或分子形式占据晶格的一部分, 仍保持一个晶相, 这种晶体叫~
一种物质以原子或分子形式占据晶格的一部分, 仍保持一个晶相, 这种晶体叫~
单相均匀的固体其中基体~溶剂; 外来组元~溶质。

分类: ① 置换型~: 等价置换最易

② 填隙型~

③ 有限~ ④ 连续~

置换型固溶体: $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1(\text{Å})} < 15\% \Rightarrow \text{连续型~}$

① 尺寸:

15% ~ 30% \Rightarrow 有限型

730% \Rightarrow 无法形成固溶体

(由于 Δr 个时, 易产生晶格畸变, 能量↑, 不稳定)

② 晶体结构类型: 相同(次要不充分)

③ 离子类型和键性: 化学键性质相近

④ 电价因素: 最好等价

间隙型固溶体:

① 杂质点大小: 越小越易

② 晶体结构: 基体晶体空隙越大越好 esp: 萤石型

③ 电价平衡

PS: 形成间隙固溶体时, 一般会使晶格常数↑, 膨胀到一定程度

使固溶体变成不稳定而分解, 故填隙型固溶体不可能连续固溶体

注: 萤石 > 萤石 > TiO_2 > MgO

形成固溶体后对晶体性质影响 (P150 ~ 151)

一、稳定晶格, 防止晶型转变

二、溶化晶格

三、固溶强化

四、影响材料物理性质

固溶体类型实验判别:

根据缺陷方程计算出杂质浓度与固溶体密度的关系并画曲线:

然后把实验数据与实验值相比较, 哪种类型与实验值相符即那种。

$$\text{理论密度} = \frac{\text{含有缺陷的固溶体晶胞质量 } W_i}{\text{晶胞体积}}$$

$$W_i = \frac{\text{晶胞中缺陷位置数} \times \text{杂质原子量} \times \text{原子量}}{6.02 \times 10^{23}}$$

非化学计量化合物:

特点: ① 缺陷浓度与气氛性质、压力、温度有关

② 不等价置换发生在同一种离子中的高、低价态间的相互置换

③ 都是半导体 $\begin{cases} n\text{-型} \\ p\text{-型} \end{cases}$

分类:

① 负离子换位, 使金属离子过剩

$$\text{O}_2 = \text{V}_\text{O} + 2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$$

② 由于间隙正离子, 使金属离子过剩

$$\text{Zn(g)} = \text{Zn}_i + 2e^-$$

非晶态结构与性质

熔体的结构

最易形成非晶态的氧化物: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 .

对熔体的认识: 熔体的结构看作与晶体更为接近.

- (1) 晶体与液体的体积密度接近. — 质点间的平均距离
- (2) 晶体的熔解热不大, 比液体的汽化热小很多. — 内能
- (3) 因液态热容接近. — 热运动性质.
- (4) X射线衍射图谱相似.

(P.S. XRD是测无机物物态结构最准确的方法,

但有机物需测以外.)

硅酸盐熔体结构. — 聚合物理论.

基本结构单元: $[\text{SiO}_4]$ 四面体.

Si-O 键: 高键能, 方向性, 低配位.

R-O 键: 从离子键起, 比 Si-O 键弱得多.

R_2O , RO 起到了提供“游离氧”的作用.

eg. Na_2O 加入后:

由于 Na_2O 提供“游离氧”, 结果使部分桥氧断裂成非桥氧, O/Si 比值↑, 此时 $[\text{SiO}_4]$ 的连接式可从架状、层状、带状、链状、环状,

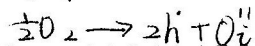
最终过渡到桥氧全部断裂形成 $[\text{SiO}_4]$ 岛状. $[\text{SiO}_4]$ 连接程度↓.

影响聚合物聚合程度因素: $\left\{ \begin{array}{l} \text{组成} \\ \text{温度} \end{array} \right.$

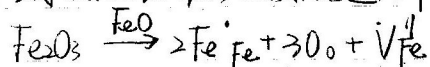
聚合物理化: 初期: 石英(或硅酸盐)的分化; 中期: 缩聚并伴随变形;

后期在一定时间和一定温度下, 缩聚-分化达平衡. 产物中有低聚物.

(3) 由于间隙负离子, 使负离子过剩.



(4) 由于正离子缺位, 使负离子过剩.



线缺陷:

即位错 dislocation.

完整晶体的最基本塑性变形形式: 滑移 (外力作用下, 晶体的部分相对于另一部分, 沿着一定晶面的一定向发生平移, 使晶面上的原子从一个平衡位置平移到另一平衡位置).

位错类型: $\left\{ \begin{array}{l} \text{刃位错: 伯氏矢量 } b \perp \text{位错线} \\ \text{螺位错: } b \parallel \text{位错线} \end{array} \right.$

位错运动: 滑移, 攀移

基本形式

面缺陷.

晶界: 不同取向的晶粒之间的界面 (grain boundary).

晶界的强化: (1) 陶瓷: 晶粒越细, 晶界占的比重越大.

金属: 位错塞积

霍尔佩奇方程: $\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2}$

适用于陶瓷、金属.

高聚物、三维网络碎片以及游离碱、吸附物，最后得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物，构成硅酸盐熔体结构。聚合物的分子大小、种类、数量随熔体的组成和湿度而变化。

熔体性质

粘度概念：是流体（液体/气体）抵抗流动的量度。

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$

F: 两层液体间内摩擦力

S: 两液体间接触面积

则定义: η

$\frac{dv}{dx}$: 垂直流动方向的速度梯度 (1/s)

η : 比例系数，简称粘度 (Pa·s)

物理意义：单位接触面积，单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P (泊)}$$

$$\eta = \phi \rightarrow \text{液体流动度}$$

影响因素：温度，随 T 增加而 ↓

化学组成：大分子粘度比小分子的大。

普朗克公式：

$$\eta = A_1 e^{\frac{U}{RT}}$$

η : 具有活化能 U 的活化数

A_1 : 与熔体有关的常数

U : 流动活化能

R : 波尔兹曼常数

(P.S. 普朗克公式：获得一定能量的过程，如扩散、缺陷等皆可)

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$$

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T}$$

$$B = \frac{U}{R}$$

粘度-组成关系

一价碱金属 (使 η 降低)

P.T.S. 表面 (解聚起主要作用，也有微聚作用)

碱金属氧化物提供自由氧使硅氧负离子团对聚成较简单的结构单位，因而使活化能 U 变小。

① 当 R_2O 含量较低时， O/Si 比值较低，则熔体中硅氧负离子团较大，对粘度起作用的是四面体 $[SiO_4]$ 间键力。此时加入正离子半径越小，降低粘度作用越大。

R^+ 除了提供游离氧，还对 $\equiv Si-O-R$ 有反极化作用。游离 O^{2-} 反极化 \Rightarrow 解聚。

② 当熔体中 R_2O 含量较大时， O/Si 值较高，熔体中硅氧负离子团接近最简单的 $[SiO_4]^{4-}$ 形式。四面体间靠 $R-O$ 键力连接， R^+ 起聚合作用，故 O 离子势大的降低 η 作用弱。

二价金属氧化物 (使 η 降低) 不起聚合作用，只有解聚作用。

高价金属氧化物 (使 η 增加) P.S. 加 Pb^{2+} 更能提高玻璃性能。

离子势高，倾向于形成更为复杂巨大的聚合阴离子团，活化能 ↑。

硼玻璃：(先 η 升后 η 降) 配位数变化

B_2O_3 含量较少时，游离氧充足， B^{3+} 离子处于 $[BO_4]$ 四面体状态，加入

到 $[SiO_4]$ 四面体网络使结构紧密，使 η ↑。

较多量 B_2O_3 引入，游离氧不足， B^{3+} 离子开始处于 $[BO_3]$ 中，结构

趋于疏松， η ↓。

混合碱效应：

熔体中同时引入一种以上 RO 或 R_2O 时， η 比等量的一种 R_2O 或 RO 高。

表面张力与组成关系

与组成对 η 的影响相反。

一般 O/Si 比 值 越 小, 阴 离 子 团 越 大, e/r 比 值 越 小, 作 用 力 \downarrow , $\sigma \downarrow$.

表面张力与温度关系

温度 \uparrow , 热运动 \uparrow , 体积 \uparrow , 相互作用松弛, $\sigma \downarrow$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - bT)$$

玻璃的形成

玻璃的通性:

(1) 各向同性。

(2) 介稳性: 在一定热力学条件下, 系统虽未处于最低能量状态, 却处于一种可以较长时间存在的状态。

(3) 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的、渐变性的, 在一定温度范围内完成, 无固定熔点。

(4) 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性。

(5) 物理、化学性质随成分变化的连续性。

形成玻璃的方法:

熔融法: 不适于金属。

非熔融法: ①

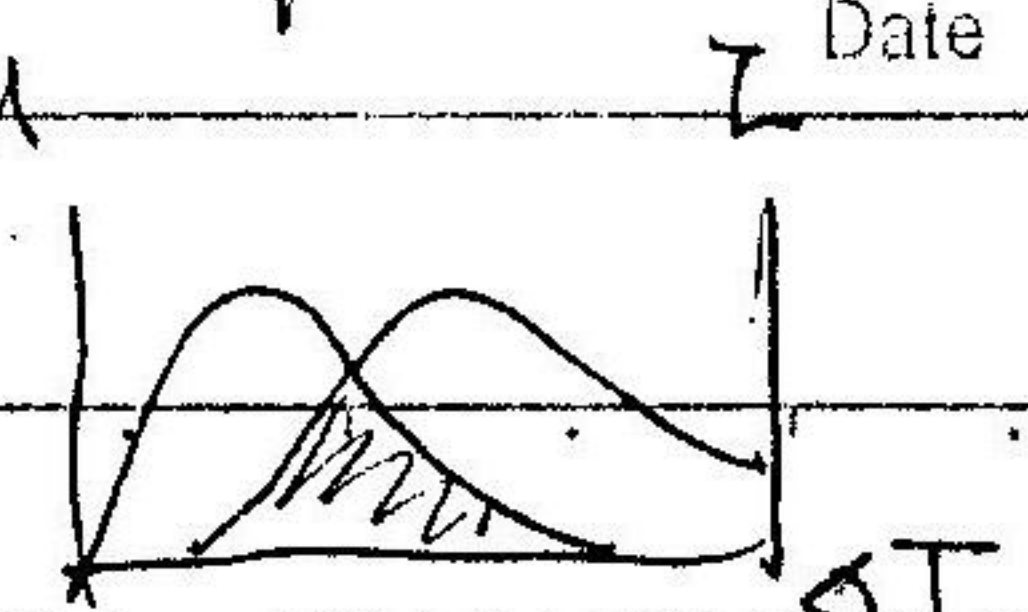
形成玻璃热力学条件:

结晶化, 玻璃化, 分相。

P.S. 熔融非晶态 ΔH 差 越 小, 越 易 形 成 玻 璃

晶体生长速率

晶核生成速率



析晶区域

形成玻璃的动力学条件:

晶核生成速率与晶体生长速率的极大值所处的温度相差越小, 熔体越易析晶而不易形成玻璃。通常将两曲线重叠的区域称为析晶区或玻璃不易形成区域。其面积越小, 越易形成玻璃。

① 熔体在熔点时具有高的粘度, 并且粘度随温度降低而急剧上升, 这是熔体易形成玻璃。而 T_m 很小的难以形成玻璃。如 $LiCl$, Ni 。

② $T_g < T_m$ 易形成玻璃

形成玻璃的热力学条件:

(1) 聚合阴离子团大小与排列方式。

聚合程度越高, 特别当具有三维网络或歪扭链状结构时, 越易形成玻璃。

复合阴离子团越小, 越易自由移动形成晶体。

(2) 键强。

① 网络形成体。单独形成玻璃。 $> 335 \text{ kJ/mol}$

② 网络中间体。介于之间。 Al

③ 网络改变体。不易形成玻璃。能改变网络结构。 $< 250 \text{ kJ/mol}$

所有 1 价和部分 2 价金属。

另: 单键强度六氧化物熔点, 比值 \uparrow , 越易形成玻璃。

(3) 键型

形成玻璃必须具有离子键或金属键向共价键过渡的混合键型。

解释:

① 一般离子键化合物具有较高配位数 (6-8), 离子相遇组成网络的几率也较高。一般离子键化合物在凝固点熔点粘度很低,

不易形成玻璃。

第五章 表面结构与性质 掌握概念、现象、解释

① 绝大多共价键化合物大都分子结构，在分子内部，原子间由共价键连接，而作用于分子间的是范德华力。由于范氏键无方向性，一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成晶格。

② 而混合键具有共价键的方向性和饱和性，不易改变键角和键长能倾向，促进生成具有固定结构的配位多面体，构成玻璃的过程有序；又具有离子键易改变键角，易形成无对称变形的趋势，促进配位多面体按一定方向连接的不对称变形，构成玻璃过程无序的网络结构。

玻璃的结构

近程有序，远程无序

α - β 石英转变温度：573°C

两种学说 { 离子学说 P.93
无规则网络学说 P.94

比较 { 离子：强调不均匀性、不连续性、有序性。但无法解释“离子”的大小、数量、化学成分

网络：强调均匀性、连续性，无法解释不均匀性

玻璃结构参数

$$X = 2R - Z$$

$$Y = 2Z - 2R$$

X：非桥氧 Y：桥氧 Y>3 的玻璃性质稳定，Y<2 不易形成

Z：正离子配位数（一般3或4） R：氧/网络形成正离子

本章小结

固体表面

固体-固体界面 { 表面：S与真空
界面：S与空气
相界面：S与S'/g/l

固体表面分类

理想表面：

清洁表面 { 台阶表面 → 使表面具有粗糙度
弛豫表面 → 垂直方向位移 定义 P.206
S与真空 { 重构表面 → 水平 ~
吸附表面 → S与空气

固体表面能：包含弹性能

表面偏析：表面组分的聚集

不论表面进行多么严格的清洁处理，总有一些杂质由体内偏析到表面上来，从而使固体表面组成与体内不同

表面力场：本质是剩余的键力

{ 化学力 { 定向作用 → 极权
分子引力 { 诱导作用 → 非极+极
分散作用 → 2非极

固体表面结构

离子晶体
粉体
玻璃

离子晶体表面结构: 极化 \rightarrow 变形 \rightarrow 重排. 降低表面的电场

处于表面层 X^- 电子云被拉向内侧的正离子一方而变形, 接着表面层离子开始重排, 以使之在能量上趋于稳定. 为此, 表面负离子被排向外侧, 正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层, 使得离子晶体表面带负电.

eg1. 为什么真空中 $MgCO_3$ 分解产生的 MgO 颗粒互相排斥? *

新 MgO 颗粒表面为清洁表面, 带负电.

eg2. 为什么 PbI_2 表面能 $< PbF_2 < CaF_2$? *

半径大的负离子极化率大, 半径小的正离子极化力大. 极化性能越大, 双电层越厚, 表面能越低. Pb^{2+} 与 Pb^{4+} 都具有较大的极化性能.

粉体表面结构: 粉体在制备过程中, 由于反复地破碎, 所以不断形成新的表面. 而表面层离子的极化变形, 重排使表面晶格畸变, 有序性降低. 因此随着粒子的微细化, 比表面大, 表面结构有序程度越来越强烈地扰乱, 并不断向颗粒深部扩展, 最后使粉体表面结构趋于无定形化.

两种认为:

(1) 无定形结构: 石英密度随粒度 \downarrow 而 \downarrow . demonstrate 接近非晶态, 石英相变吸收峰随 SiO_2 粒度变化.

(2) 微晶结构: 射线强度 \downarrow 且密度 \uparrow .

固体表面几何结构: 不同的几何状态会对表面性质产生影响.

其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹.

表面粗糙度: 会引起表面力场变化, 进而影响表面结构.

从色散力性质 (对内的力) 可见, 位于凹谷深处的点, 其色散力最大, 凹谷面上和平面上次之, 位于峰顶处则最小. 反之, 对于静电, 对外力, 则位于孤立峰顶处应最大, 而凹谷深处最小. 由此可见, 表面粗糙度将使表面力场变得不均匀, 其活性和其它表面性质也随之发生变化.

(2) 表面微裂纹: 因晶体缺陷或外力作用产生. 对脆性材料影响强烈.

玻璃断裂理论: $R = \sqrt{\frac{2E\sigma}{\pi C}}$; $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$

润湿与粘附

润湿
沾湿
浸湿
铺展

Young 方程: $\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$

非理想固体表面接触角受表面粗糙度、吸附膜影响

表面粗糙度: *

理想表面 $A \rightarrow B$

增: $\gamma_{sl} \cdot \delta s$; $\gamma_{lv} \cdot \delta s \cdot \cos \theta$

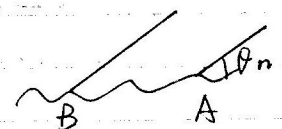
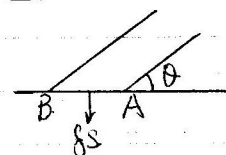
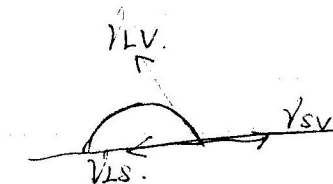
减: $\gamma_{sv} \cdot \delta s$

有粗糙度表面 $A \rightarrow B$

增: $\gamma_{sl} \cdot \delta s \cdot n$; $\gamma_{lv} \cdot \delta s \cdot \cos \theta_n$

减: $\gamma_{sv} \cdot \delta s \cdot n$

$\Rightarrow \cos \theta_n = n \cos \theta$



$\Rightarrow \begin{cases} \theta < 90^\circ \text{ 时 } \theta < \theta_n < 90^\circ, \text{ 所粗糙化后更易润湿} \\ \theta > 90^\circ \text{ 时, } \theta > \theta_n, \text{ 所粗糙化后更难润湿} \end{cases}$

吸附膜: 使接触角 $\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$ 吸附膜使 $\gamma_{lv} \downarrow \rightarrow \cos\theta \downarrow \rightarrow \theta \uparrow$.

阻碍铺展.

测固体表面张力:

临界表面张力测定法

利用高聚物或熔体的表面张力与温度的关系求固体表面张力估算法

粘附与什么有关? (粘附指固固)

(1) 润湿性 \uparrow .

(2) 吸附膜 \downarrow .

(3) 相容性 \uparrow . 亲油性.

(4) 分散度 \uparrow .

(5) 变形程度. 越软越好.

提高润湿性:

在液体中加入表面活性剂, 降低 γ_{lv} . γ_{ls}

补:

清洁表面: 不存在任何吸附. 催化反应. 杂质扩散等物理化学效应的表面. 分为台阶表面. 弛豫表面. 重构表面.

弛豫表面: 表面上的原子产生相对于正常位置的上、下位移.

重构表面: 表面原子层在水平方向的周期性不同于体内, 但垂直方向的层间距离与体内相同.

吸附表面: 清洁表面上有来自体内扩散到表面的杂质和表面周围空间吸附到表面上的质点所构成的平面.

表面力的存在使固体表面处于高能量状态, 那么固体是以何种方式降低过剩的表面能以达到热力学稳定状态的.

①. 通过表面质点的极化、变形、重排.

②. 吸附.