

第一章 材料结构的基本知识

ELEMENTARY KNOWLEDGE ON STRUCTURE OF MATERIALS

原子结构

原子结合键

原子排列

组织结构

THE END

第一节 原子结构

ATOMIC STRUCTURE

一、原子的电子分布

1. 原子的核式结构

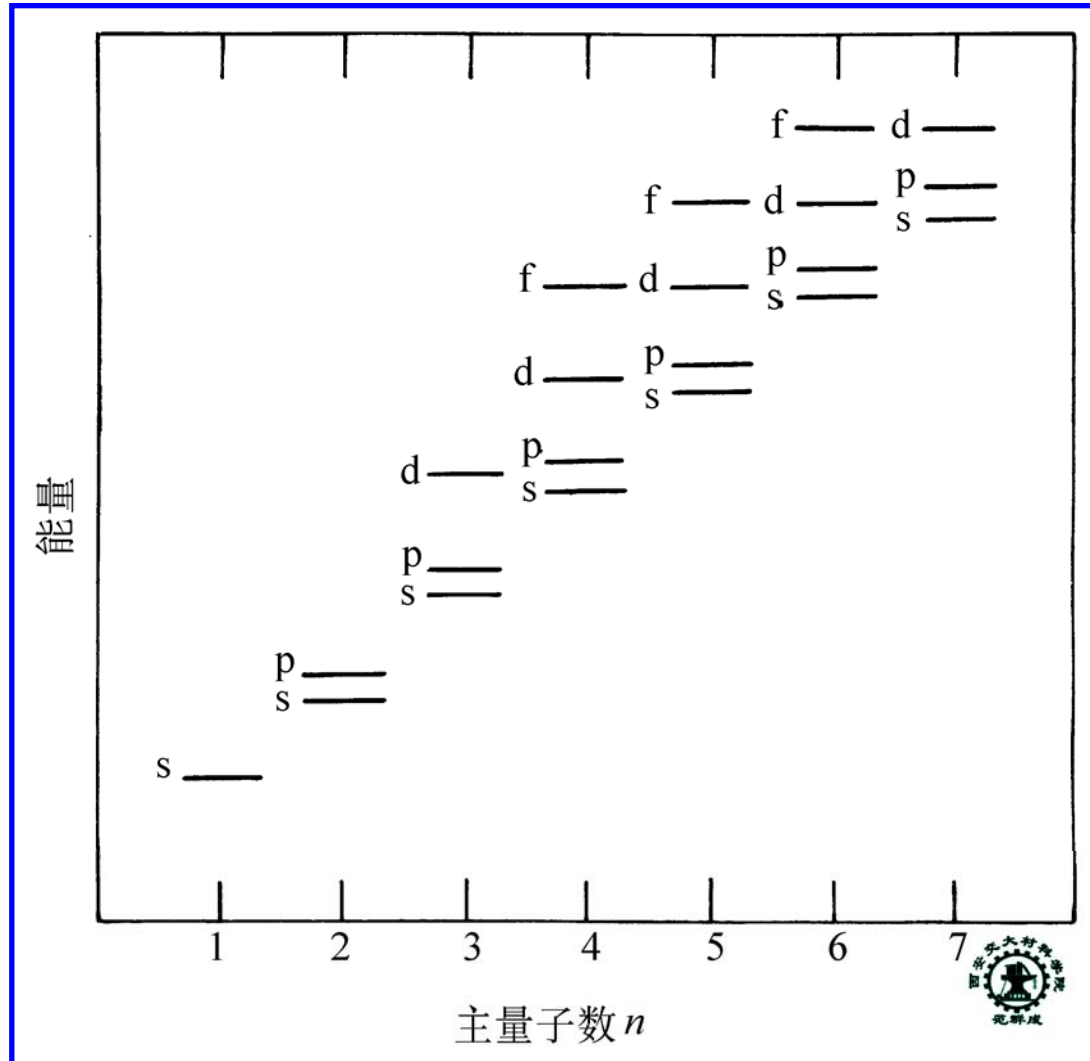
原子由原子核及核外电子构成

原子核：体积小，质量大，带正电

电子：质量可忽略，在一定轨道绕核旋转

THE END

2. 电子分布



THE END

1) 四个量子数

主量子数 n : 电子能级的壳层序数
 $n = 1, 2, 3 \dots 7$

次量子数 l : 确定每一壳层的亚壳层数目
 $l = 0, 1 \dots (n-1) \dots 3$

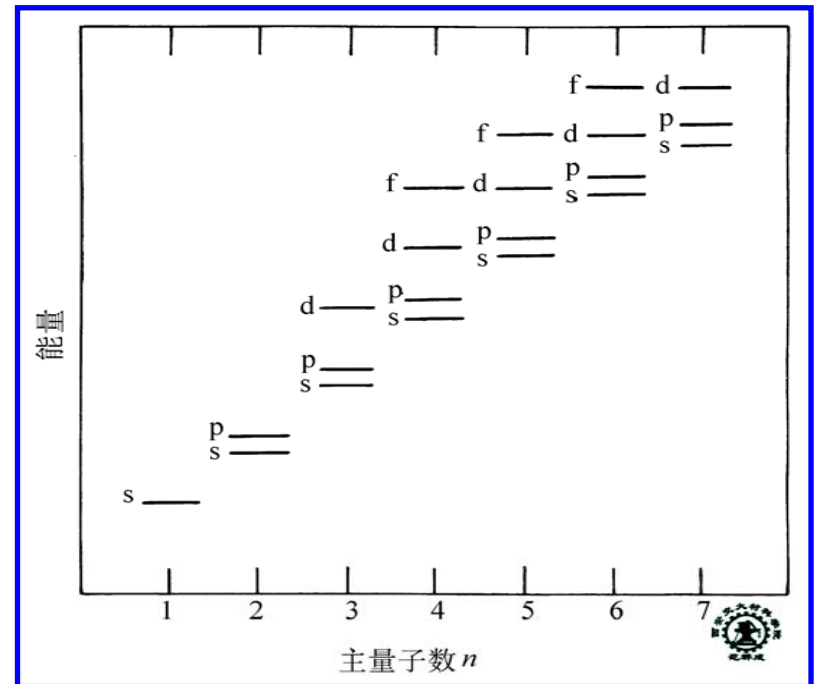
磁量子数 m : 确定每一亚壳层中空间取向
 不同的轨道数目
 $m = 0, \pm 1 \dots \pm l \dots \pm 3$

自旋量子数 m_s : 确定每一轨道中能容纳的电子数目
 $m_s = +1/2, -1/2$

2) 两条基本原理

- (1) 泡利不相容原理：一个原子中不可能存在有四个量子数完全相同的两个电子
- (2) 最低能量原理：电子总是优先占据能量低的轨道，使系统处于最低的能量状态

3) 能级的重叠 相邻主壳层的能量范围有重叠



例题 写出原子序数为11的钠原子及原子序数为20的钙原子的电子分布

解: Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

3. 原子的活泼程度

主要取决于外壳层（S层和P层）填满与否

例如,

He:	$1s^2$
Ne:	$\dots 2s^2 2p^6$
Ar:	$\dots 3s^2 3p^6$
Kr:	$\dots 4s^2 3d^{10} 4p^6$
Xe:	$\dots 5s^2 4d^{10} 5p^6$
Rn:	$\dots 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
Na:	$\dots 3s^1$

THE END

二、元素周期表及性能的周期性变化

IA																O																
1 H 1.00797																2 He 4.003																
3 Li 6.939	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.9994	9 F 19.00	10 Ne 20.183															
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 39.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948															
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B				IB	IIB																				
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80															
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.1	45 Rh 102.90	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.4	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30															
55 Cs 132.905	56 Ba 137.34																	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226																															
		← 铜系La																														
		← 铜系Ac																														

1. 周期对应于电子主壳层
2. 同一族元素具有相同的外壳层电子数和相似的化学性质
3. 过渡族元素具有未满的内壳层和典型的金属性
4. I B族和 II B族的内壳层填满， I A族和 II A族的内壳层未满，故 I B族和 II B族不如 I A族和 II A族活泼


例如， Cu: $\dots 3p^6 3d^{10} 4s^1$

K: $\dots 3p^6 4s^1$

THE END

5. 电负性呈周期性变化：同周期自左至右逐渐增强，同族自上而下逐渐减弱

表 1-2 元素的电负性（鲍林）

元素	H																		
电负性	2.10																		
元素	Li	Be													B	C	N	O	F
电负性	0.98	1.57													2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
元素	Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl
电负性	0.93	1.31													1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
元素	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
电负性	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96		
元素	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
电负性	0.82	0.95	1.22	1.33		2.16			2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05		2.66		
元素	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
电负性	0.79	0.89	1.10			2.36			2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02				



第二节 原子结合键

ATOMIC BOND

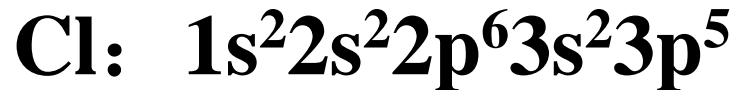
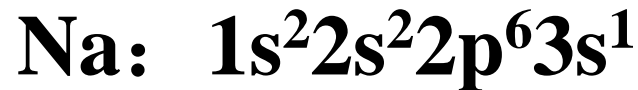
- 一次键** — 通过电子的转移或共享使原子结合的结合键。包括离子键、共价键、金属键，结合力较强。
- 二次键** — 通过偶极吸引力使原子结合的结合键。包括氢键、范德瓦尔斯键，结合力较弱。

一、一次键

1. 离子键 — 通过正负离子间相互吸引力使原子结合的结合键。

例如，NaCl、MgO...

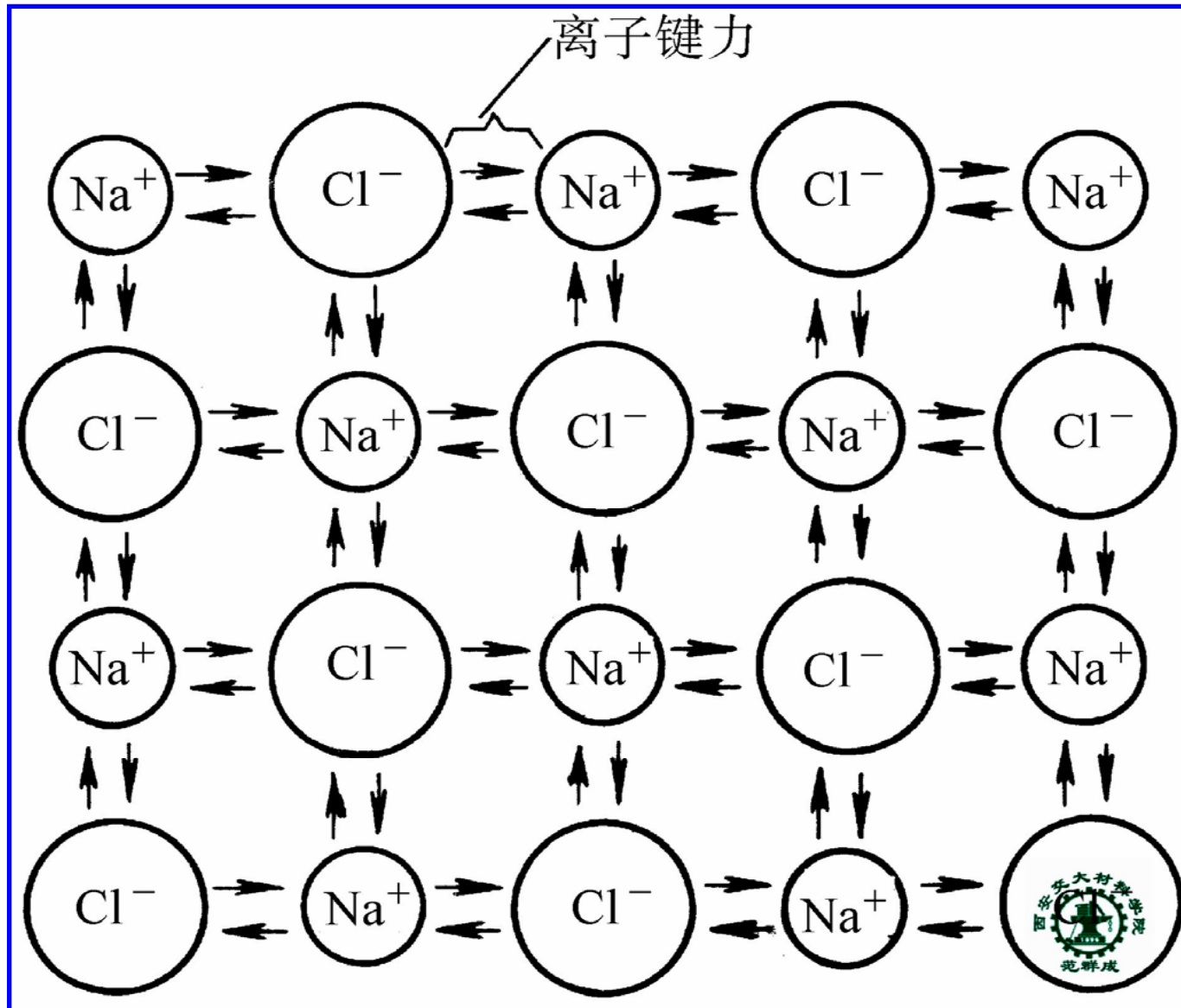
对于 NaCl:

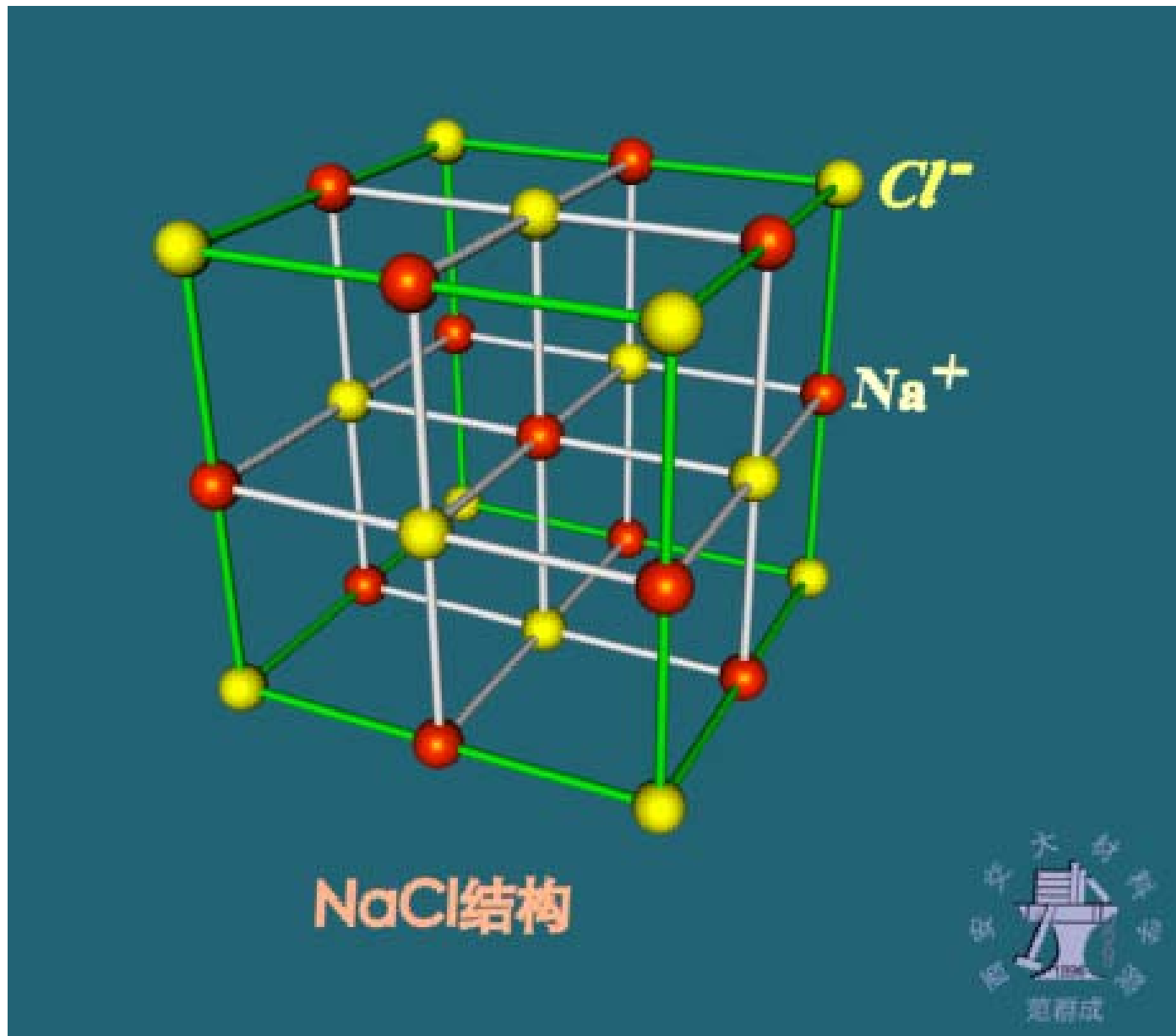


Na 原子失去一个外层电子，变成正离子，带正电

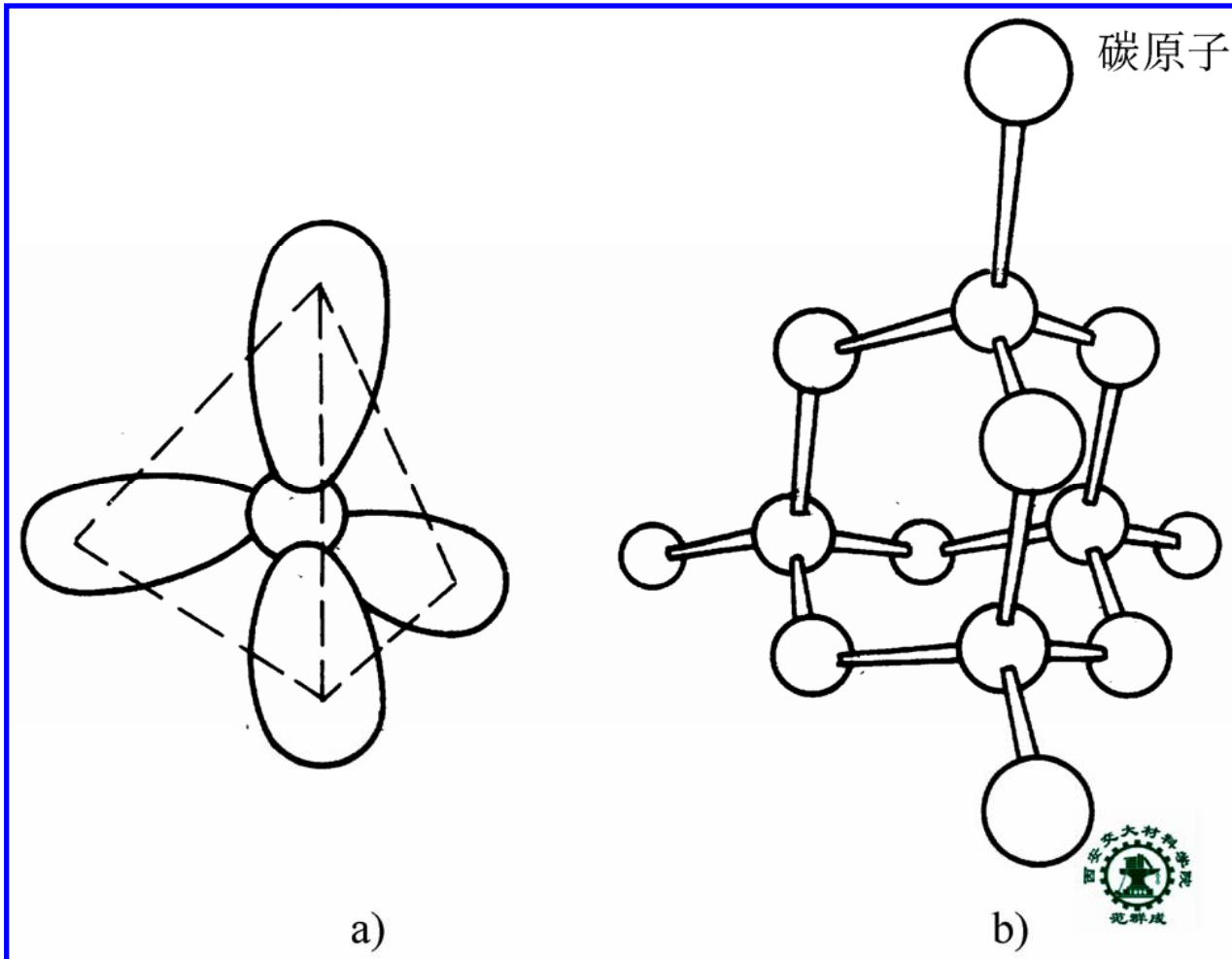
Cl 原子得到一个外层电子，变成负离子，带负电

THE END

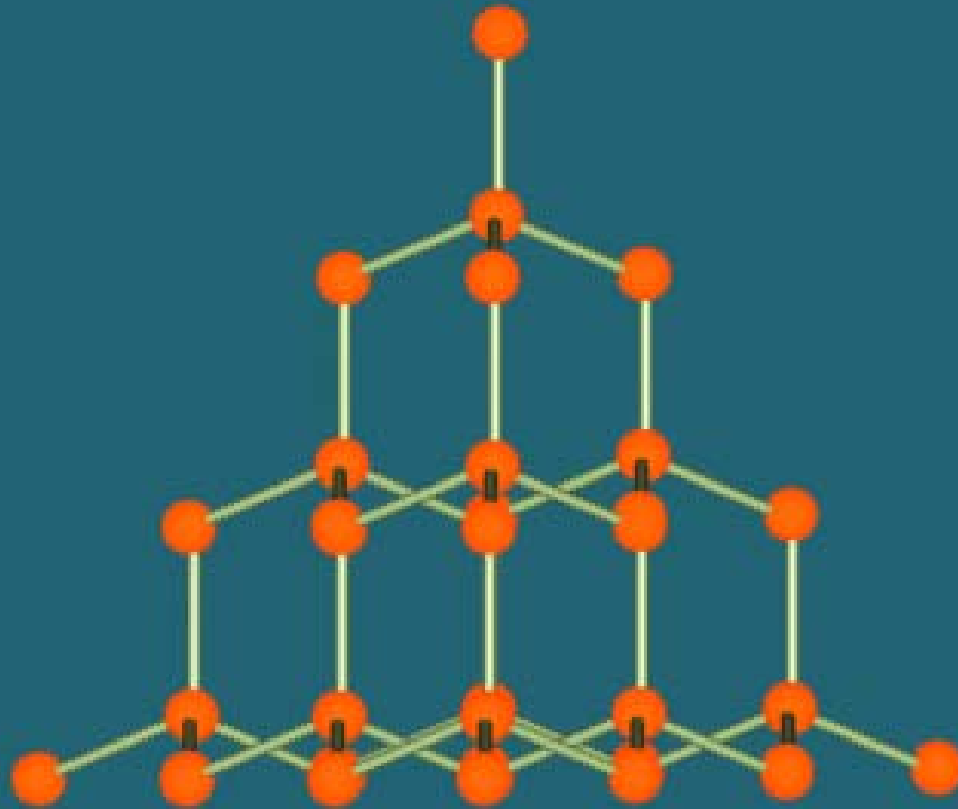




2. 共价键 — 通过共用电子对使原子结合的结 合键. 例如, 金刚石...



THE END



金刚石结构
共价键



- 1) 具有方向性和结构稳定性. 金刚石 109.5°
- 2) 8-N 定律 — 一个原子周围的共用电子对的数目, 其中, N为原子的价电子数

IVA族, 4个共用电子对, 空间网络状结构

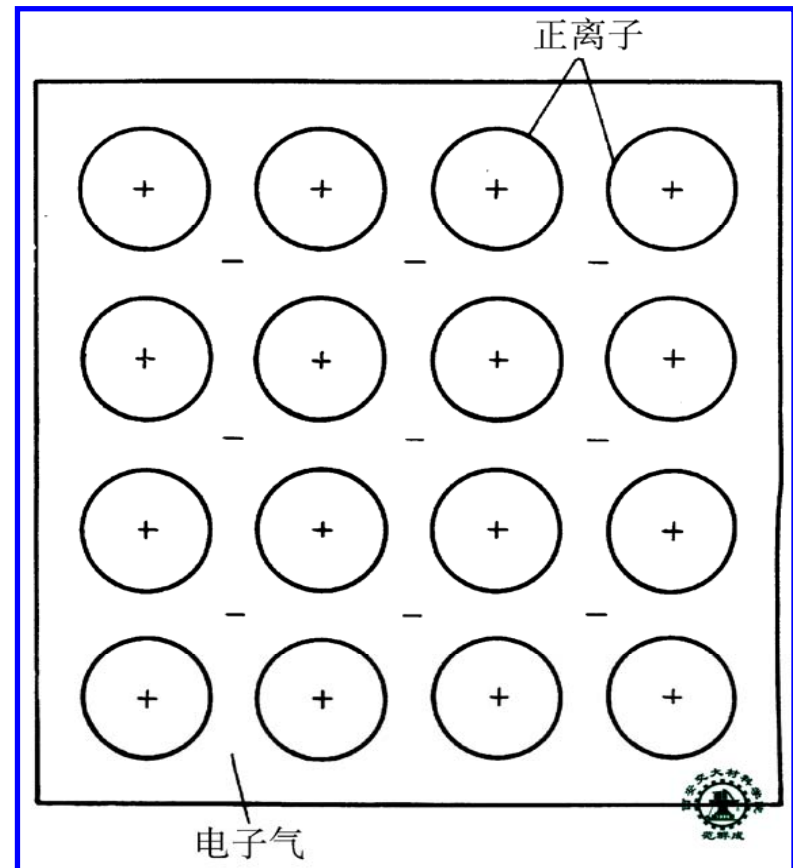
VA族, 3个共用电子对, 空间层状结构

VIA族, 2个共用电子对, 空间链状结构

3. 金属键 — 通过正离子与自由电子之间相互吸引力使原子结合的结合键

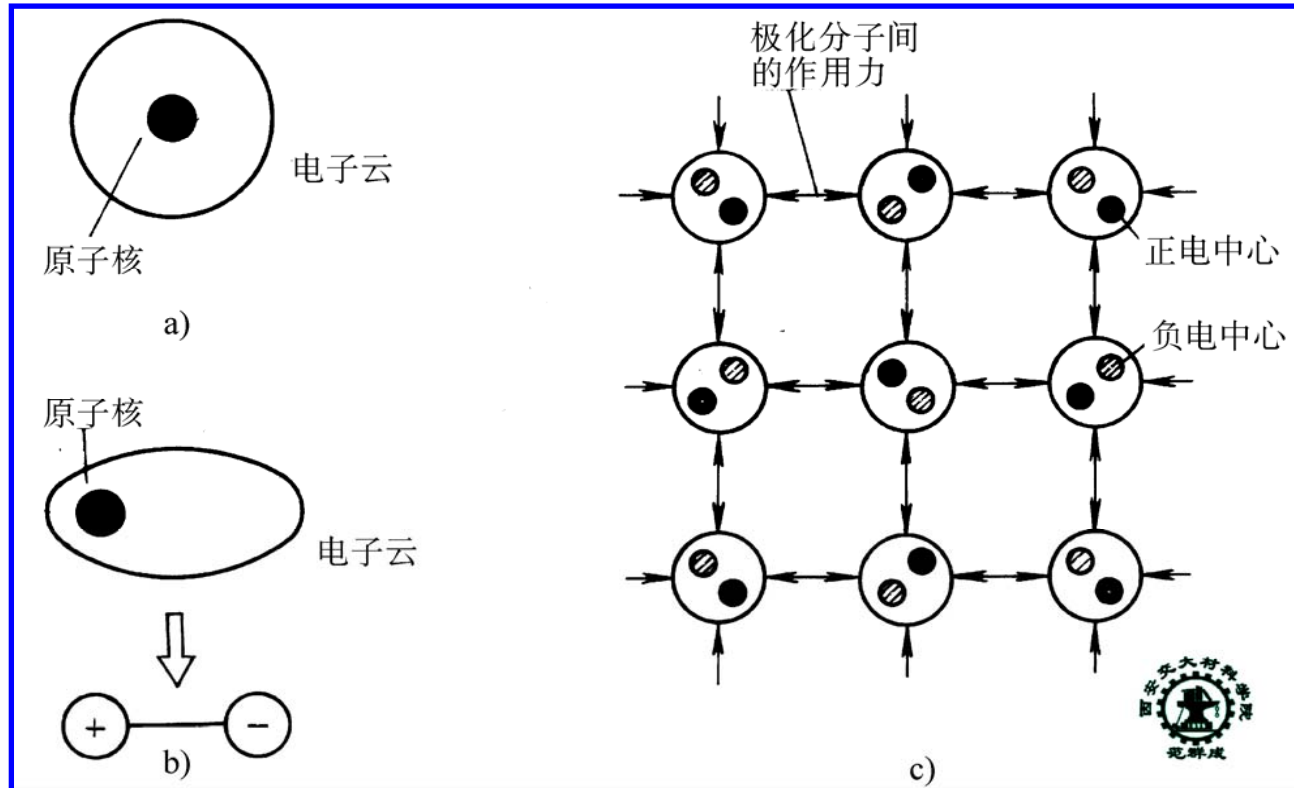
价电子脱离原子成为“电子气”，正离子整齐地排列在“电子气”的海洋中。

金属具有高的密度，良好的塑性，导电，导热，固态溶解



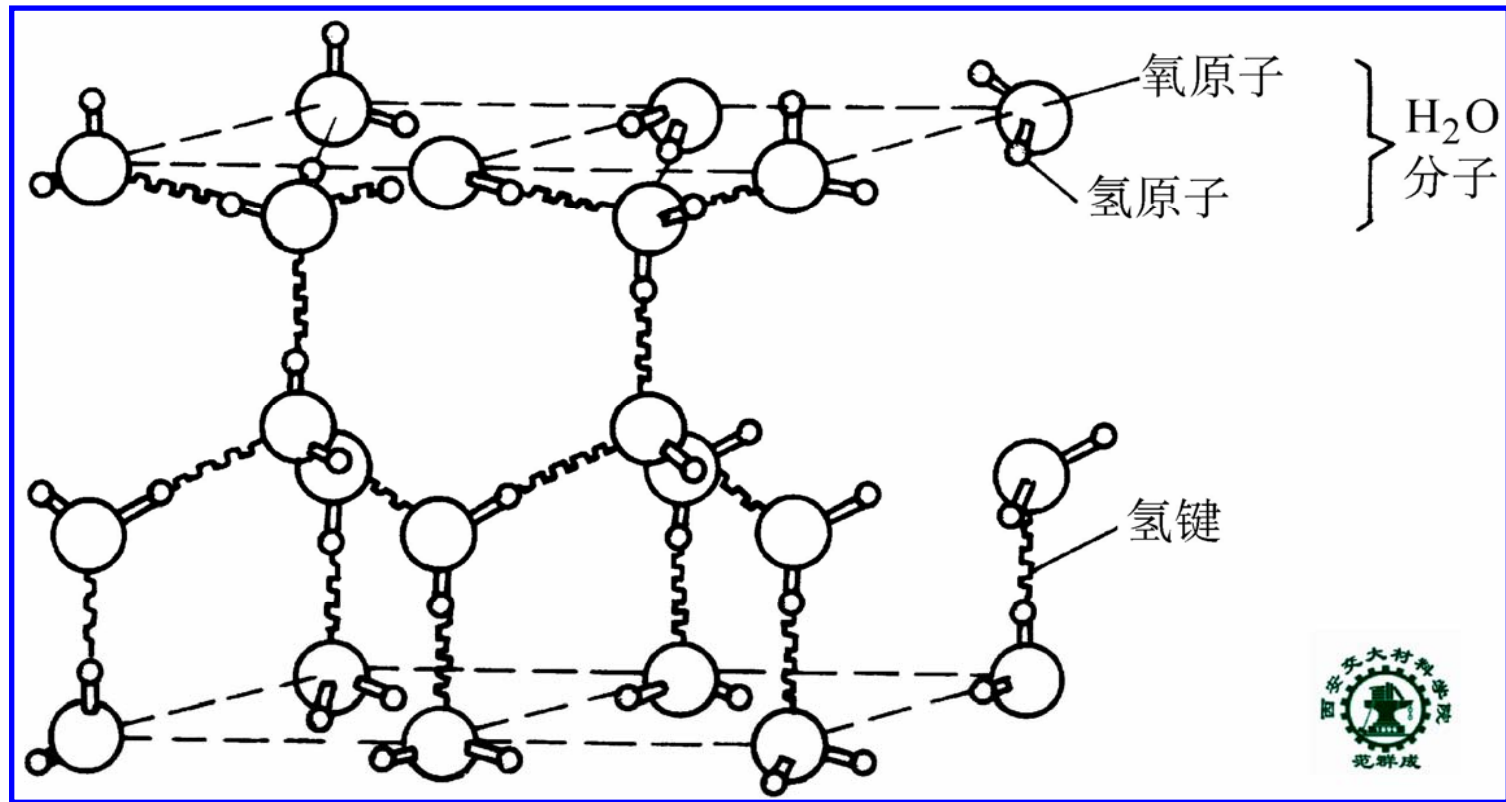
二、二次键

1. 范德瓦尔斯键 — 具有稳定电子结构的原子或分子通过电偶极矩相互吸引而结合的结合键。如石蜡、塑料...



THE END

2. 氢键 — 含氢的分子具有极性，与另一个具有较强电负性的原子通过氢离子而结合的结合键 如冰...



冰中水分子的排列及氢键的作用

THE END

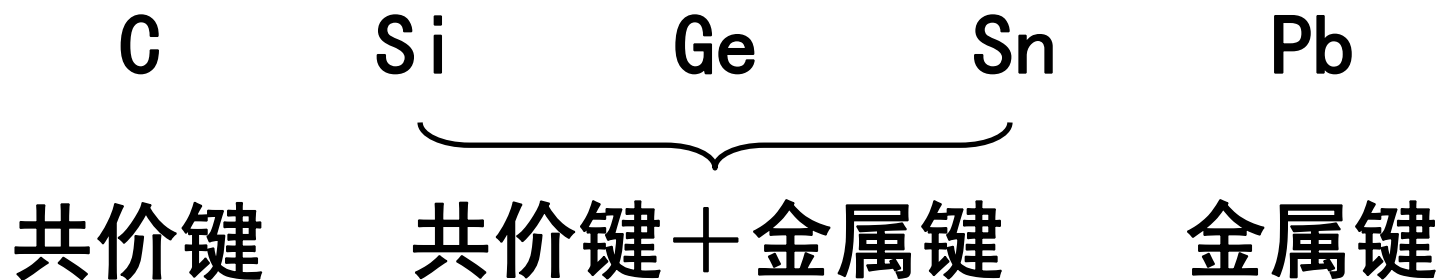
三、混合键

大部分材料内部的结合键往往是混合键

1. 一次键混合

1) 共价键与金属键混合

如IVA族中，



再如，过渡族元素，有时会出现少量共价键

THE END

2) 金属键与离子键混合

如金属间化合物中

3) 共价键与离子键混合

如陶瓷化合物中

AB化合物中离子键结合的相对值:

$$\text{离子键结合 (\%)} = \left[1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2} \right] \times 100\%$$

式中, X_A 、 X_B 分别为化合物组成元素A、B的电负性数值

例题 计算化合物 (1) MgO、(2) GaAs 中离子键结合的比例。

解：

(1) MgO

查电负性表得 $X_{Mg} = 1.31$, $X_O = 3.44$

代入公式得 离子键结合比例 = 68%

(2) GaAs

查电负性表得 $X_{Ga} = 1.81$, $X_{As} = 2.18$

代入公式得 离子键结合比例 = 4%

THE END

表 1-3 某些陶瓷化合物的混合键特征

化合物	结合原子对	电负性差	离子键比例 (%)	共价键比例 (%)
MgO	Mg-O	2.13	68	32
Al ₂ O ₃	Al-O	1.83	57	43
SiO ₂	Si-O	1.54	45	55
Si ₃ N ₄	Si-N	1.14	28	72
SiC	Si-C	0.65	10	90



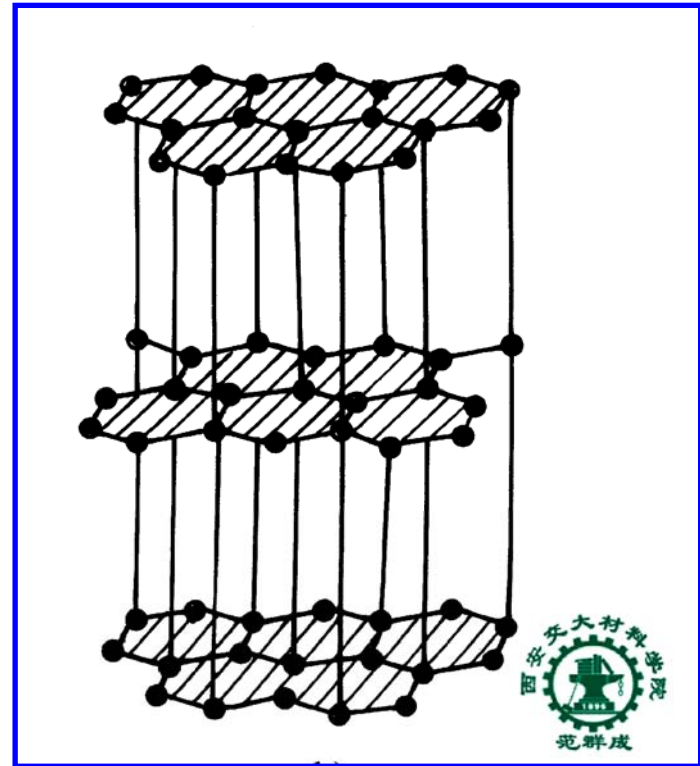
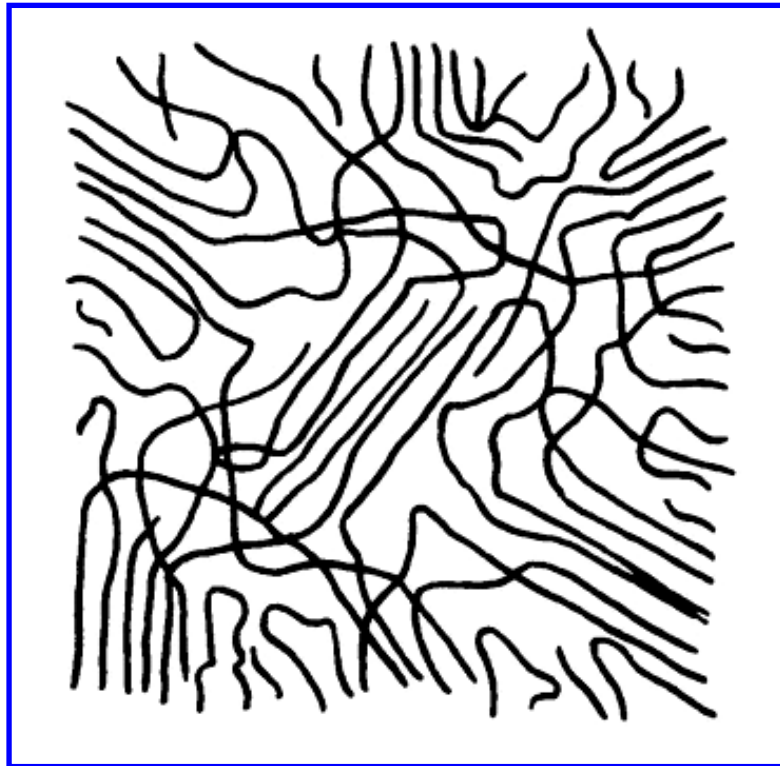
由表可见，A、B原子间的电负性差越大，所形成的 AB 化合物中离子键结合的比例越高

2. 一次键与二次键混合

例如,

石墨: 片层中为共价键, 片层间为范德瓦尔斯键

高分子: 分子链中为共价键, 链与链之间为二次键



四、结合键的本质及原子间距

1. 结合键的本质 — 结合键的强弱反映了原子或分子间结合时互作用能降低的程度。

表 1-4 不同材料的键能和熔点

键型	物质	键能	熔点	键型	物质	键能	熔点
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$			$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$
离子	NaCl	640 ^①	801	金属	Fe	406	1538
	MgO	1000 ^①	2800		W	849	3410
共价	Si	450	1410	范德瓦耳斯	Ar	7.7	-189
	C (金刚石)	713	>3550		Cl ₂	3.1	-101
金属	Hg	68	-39	氢键	NH ₃	35	-78
	Al	324	660		H ₂ O	51	0

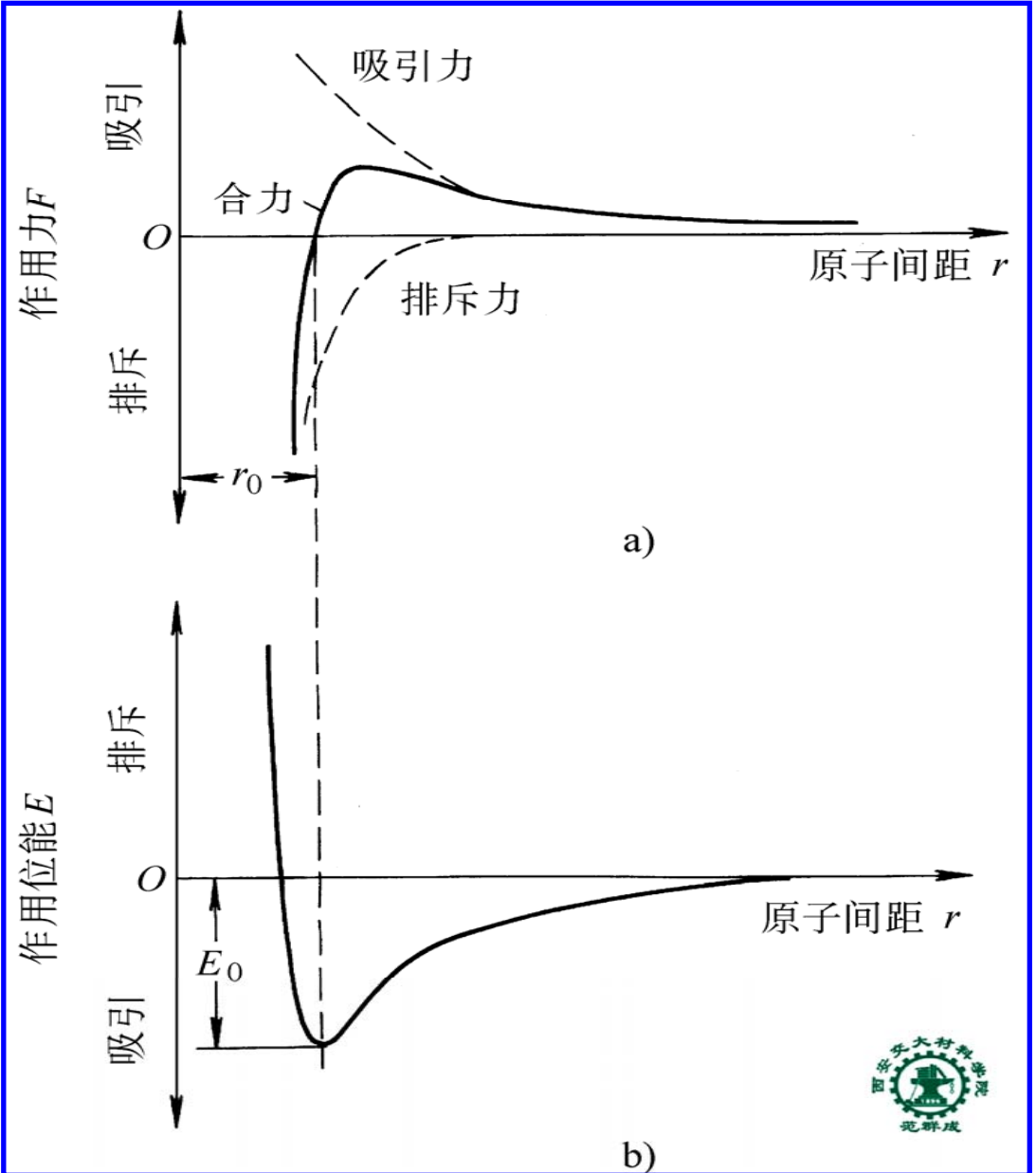
① 这些固体不是直接分解成其组成的单原子气体，所以数据并不是准确的蒸发热。



离子键、共价键最强，金属键次之，氢键再次之，范德瓦尔斯键最弱。

THE END

2. 原子间的相互作用力及结合能



THE END

1) 原子间的互作用力

{ 吸引力, 正离子与周围电子, 长程力
{ 排斥力, 正离子间及电子间, 短程力

原子的平衡距离 r_0 — 两原子间的引力与斥力平衡时的间距。

2) 原子的结合能

$$E = -\int_0^{\infty} F dr \qquad F = -\frac{dE}{dr}$$

原子的结合能 E_0 — 原子间距为 r_0 时的互作用能, 是互作用能的极小值。

THE END

3) 原子结合能的实验测定及理论计算

(1) 实验测定原理

测定固体的蒸发热

(2) 理论计算(自学P24例题)

五、结合键与性能

1. 对物理性能的影响

1) 熔点：共价键、离子键的最高，高分子材料的最低。

2) 密度：金属键的最高，共价键、离子键的较低，高分子材料的最低。

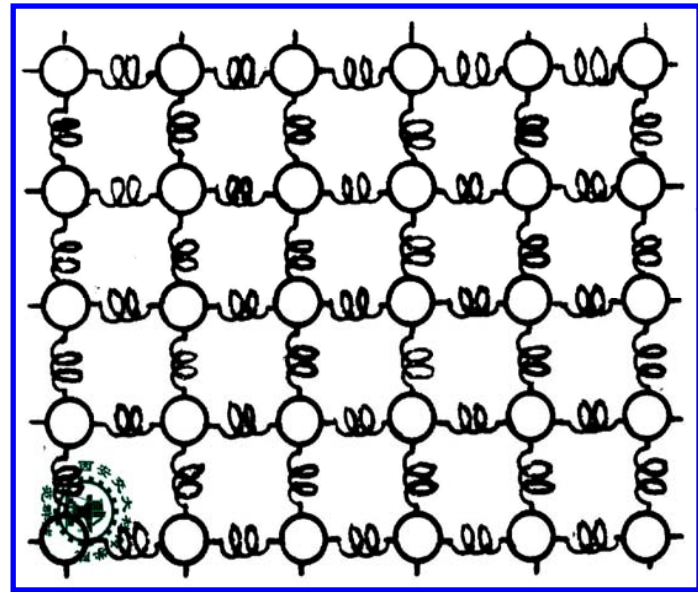
3) 导电导热性：金属键最好，共价键、离子键最差。

THE END

2. 对力学性能的影响

- 1) 强度：结合键强，则强度也高，但还受组织的影响。
- 2) 塑韧性：金属键最好，共价键、离子键最低。
- 3) 弹性模量：共价键、离子键最高，金属键次之，二次键最低

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$



第三节 原子排列方式

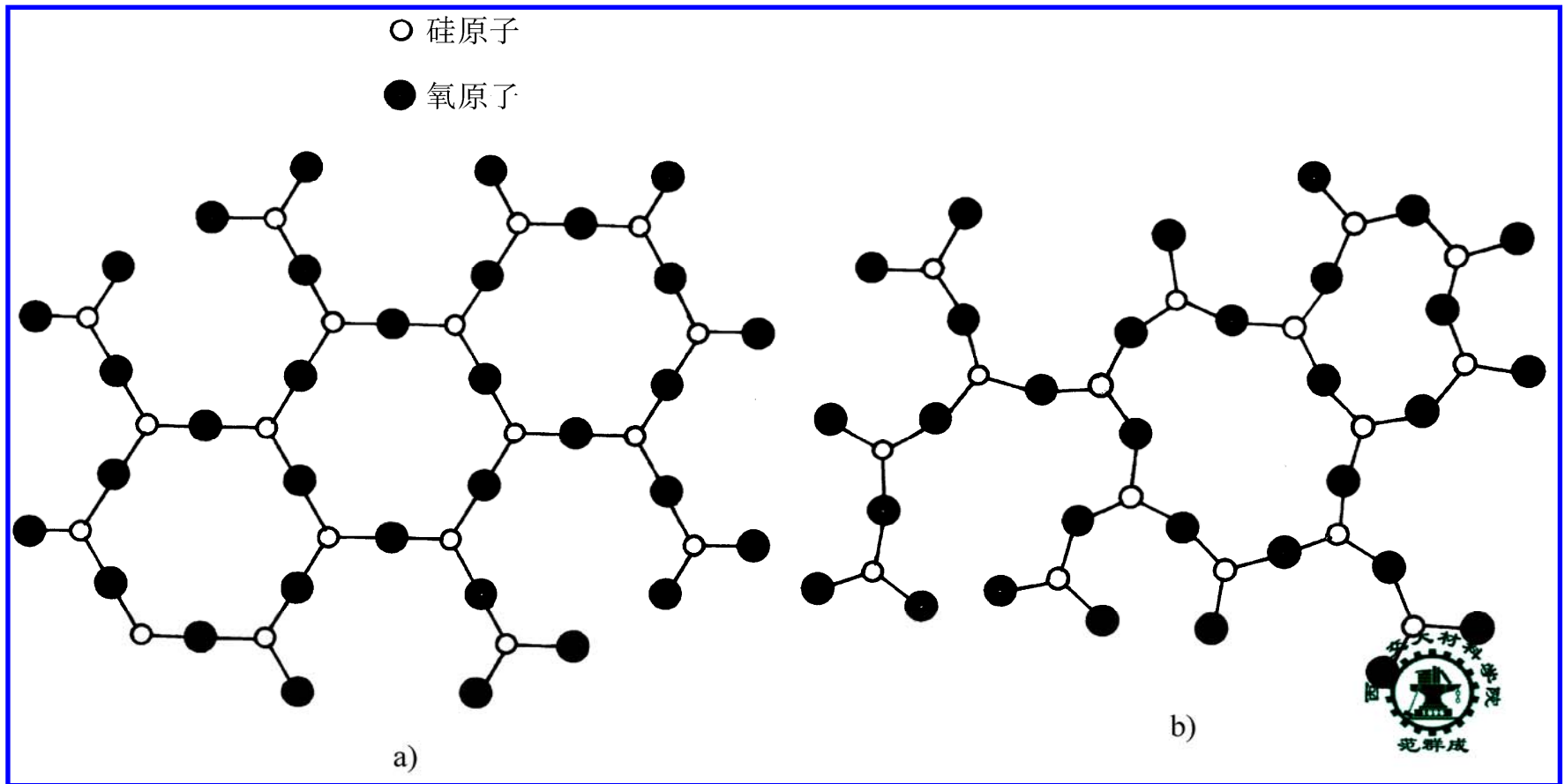
ARRANGEMENT MODE OF ATOMS

一、晶体与非晶体

1. 晶体 — 原子（原子团或分子）在空间有规则的周期性重复排列的固体。

一般情况下，金属、大多数陶瓷、少数高分子材料为晶体。

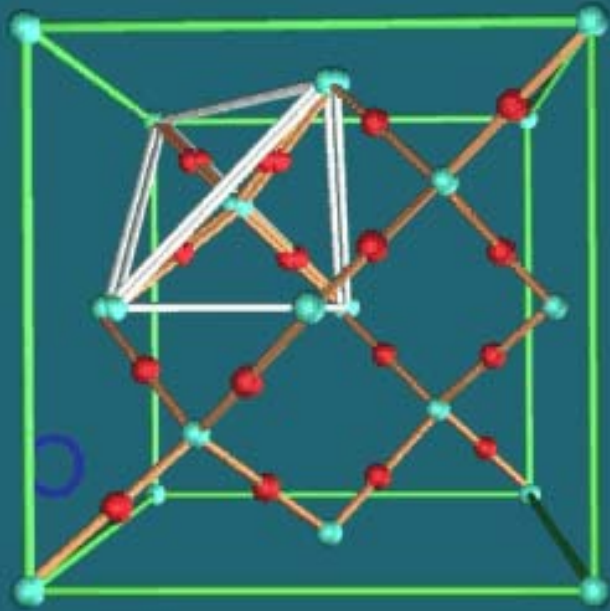
THE END



二氧化硅结构示意图 a) 晶体 b) 非晶体

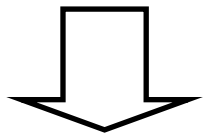
THE END

Si

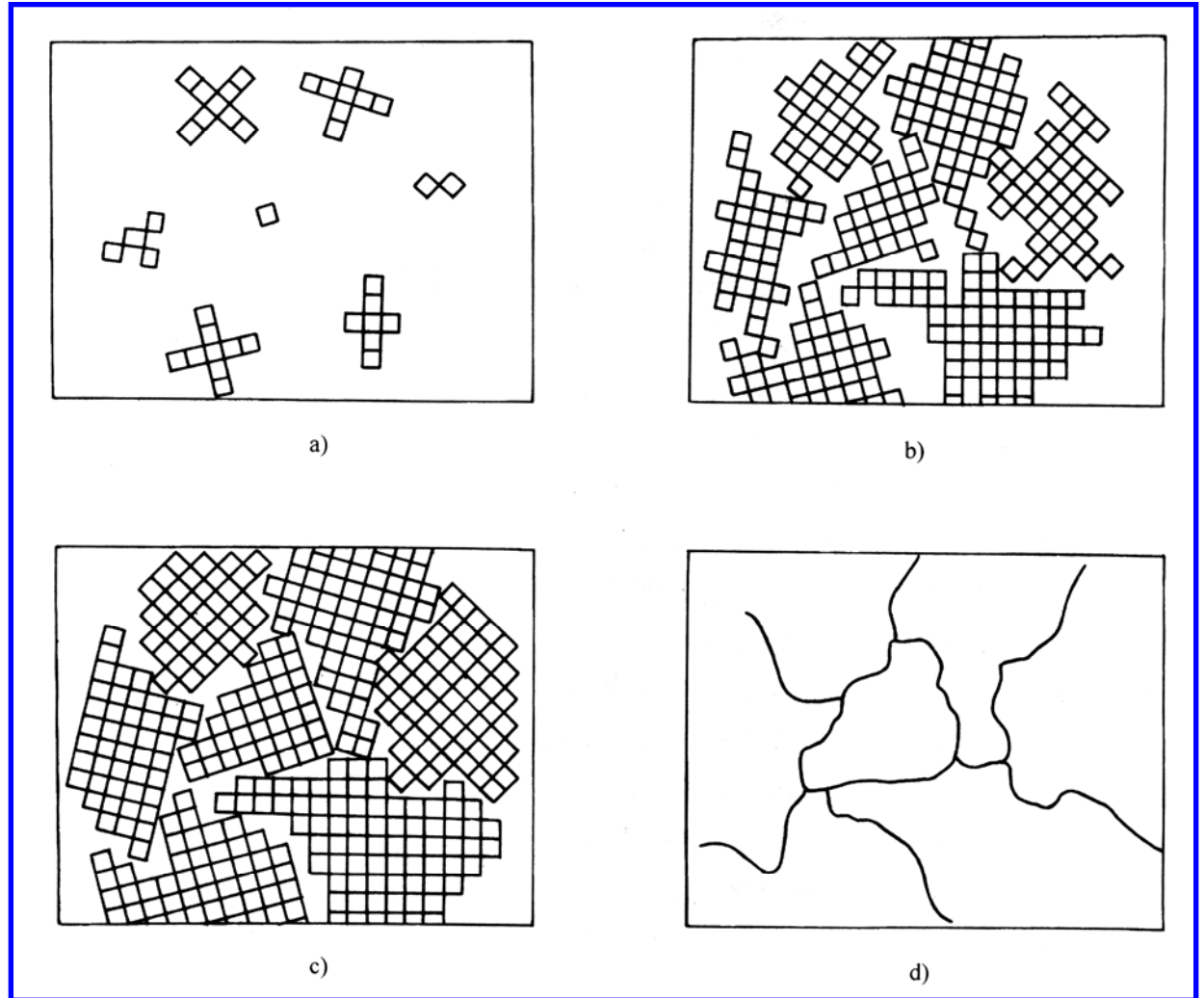


2. 结晶过程

晶核形成



晶核长大



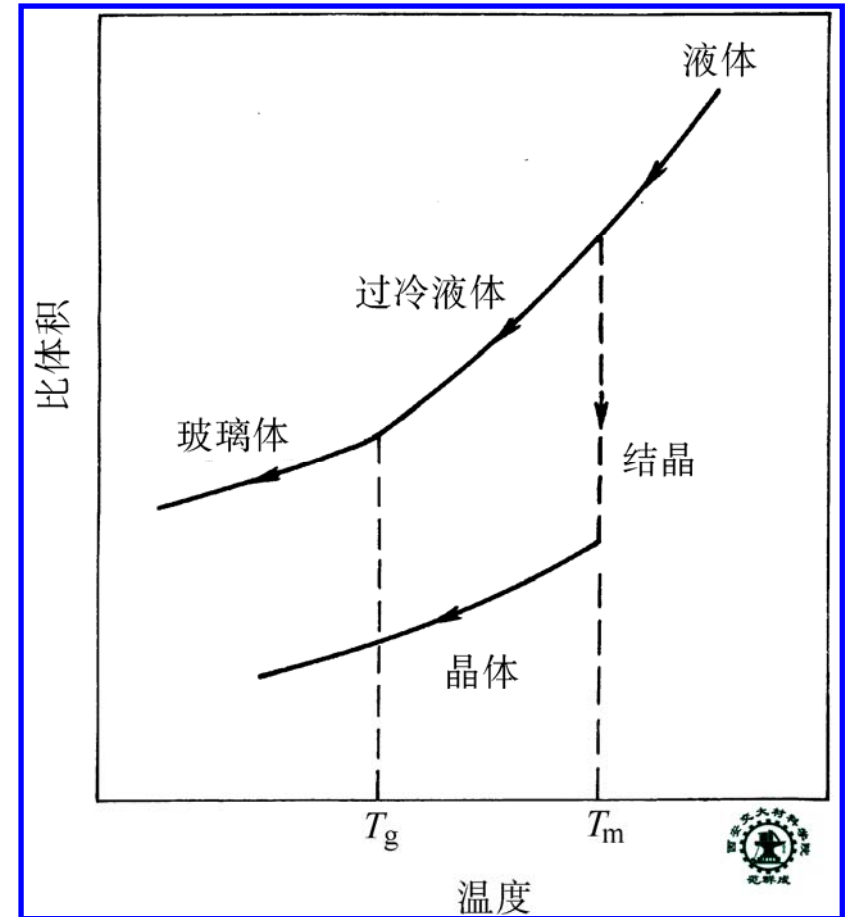
THE END

结晶过程示意图及相应的多晶体组织

2. 晶体与非晶体性能的主要差别

晶体：有确定熔点
单晶体各向异性
多晶体各向同性

非晶体：无确定熔点
各向同性



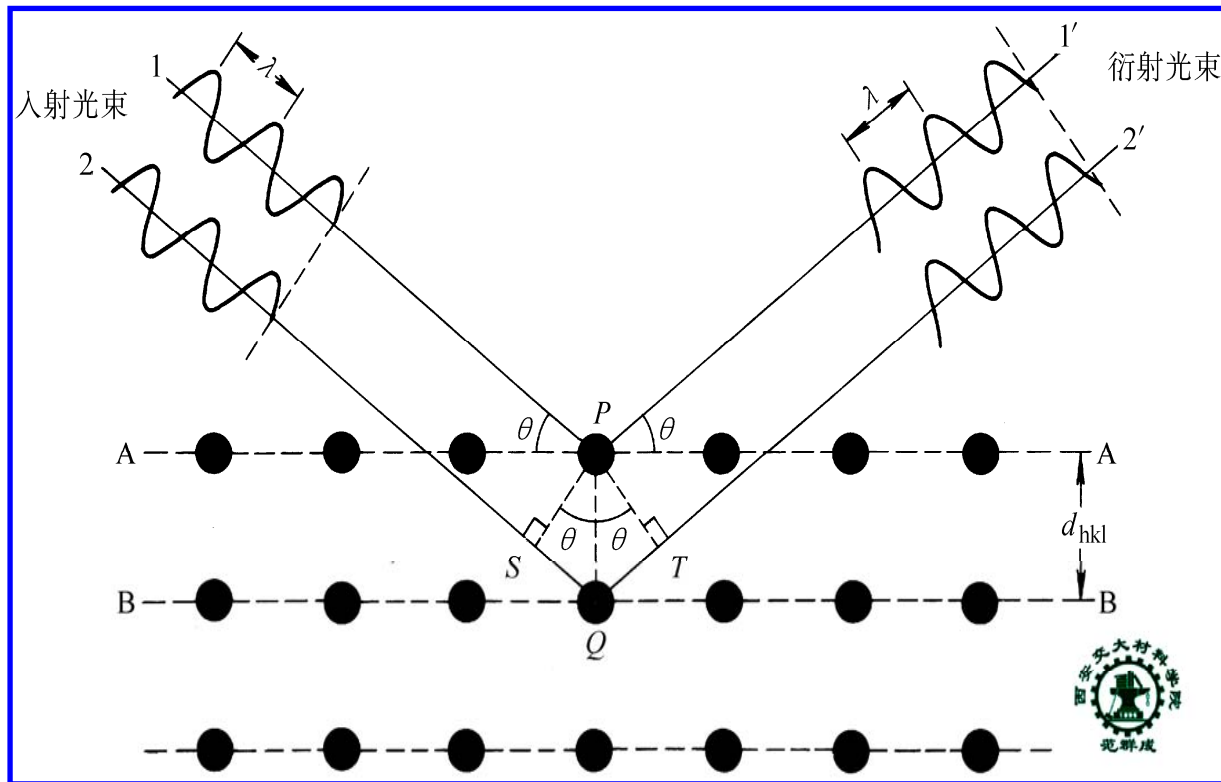
从液态转变为晶体及
非晶体的比体积变化

THE END

二、原子排列的研究方法

1. 晶体的X射线衍射方程 — 布拉格方程

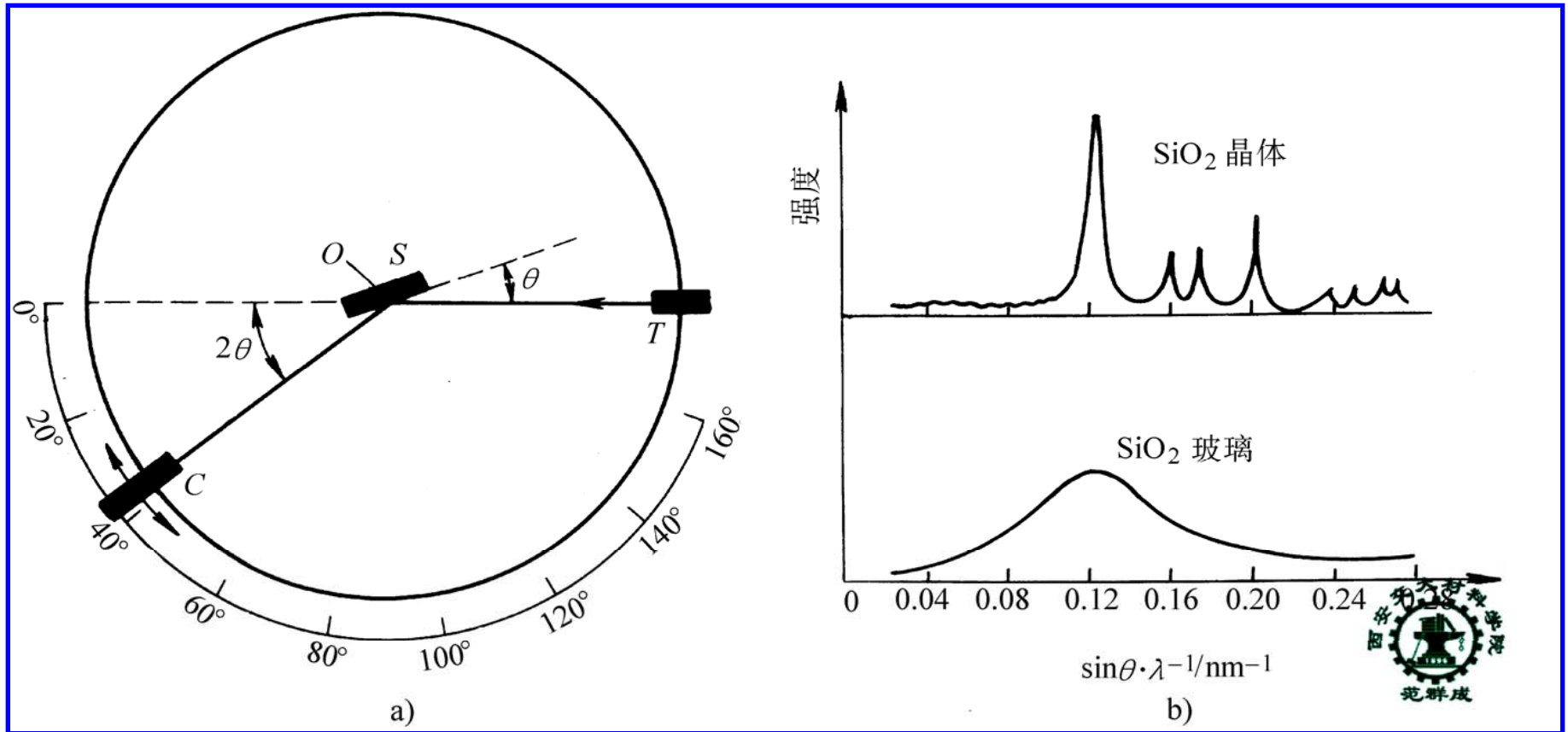
$$2d \sin \theta = n\lambda$$



布拉格方程推导原理图

THE END

2. X射线衍射分析及其结果



X射线衍射分析示意及衍射分布图

THE END

课外作业

第一章习题

2.

7.

8.

THE END