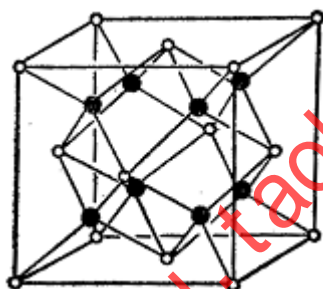


试题一

一. 图 1 是 Na_2O 的理想晶胞结构示意图, 试回答:

1. 晶胞分子数是多少；
2. 结构中何种离子做何种密堆积；何种离子填充何种空隙，所占比例是多少；
3. 结构中各离子的配位数为多少，写出其配位多面体；
4. 计算说明 O^{2-} 的电价是否饱和；
5. 画出 Na_2O 结构在 (001) 面上的投影图。



二. 图 2 是高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)结构示意图, 试回答:

1. 请以结构式写法写出高岭石的化学式；
2. 高岭石属于哪种硅酸盐结构类型；
3. 分析层的构成和层的堆积方向；
4. 分析结构中的作用力；
5. 根据其结构特点推测高岭石具有什么性质。

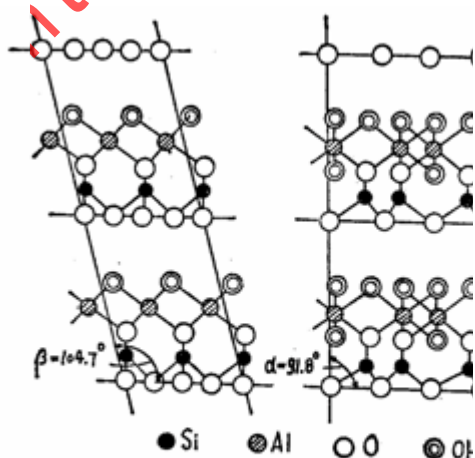


图 2a 高岭石的结构
(在 (010) 面上的投影图)

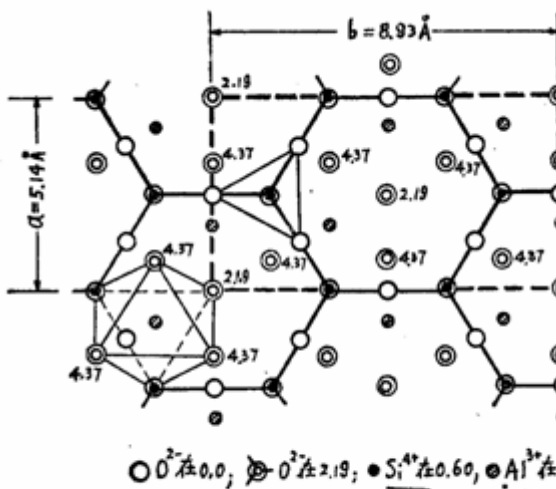


图 2b 高岭石的结构
(在 (001) 面上的投影图)

三. 简答题:

1. 晶体中的结构缺陷按几何尺寸可分为哪几类?
2. 什么是负扩散?
3. 烧结初期的特征是什么?
4. 硅酸盐晶体的分类原则是什么?
5. 烧结推动力是什么? 它可凭哪些方式推动物质的迁移?
6. 相变的含义是什么? 从热力学角度来划分, 相变可以分为哪几类?

四. 出下列缺陷反应式:

1. NaCl 形成肖特基缺陷;
2. AgI 形成弗仑克尔缺陷 (Ag^+ 进入间隙);
3. TiO_2 掺入到 Nb_2O_5 中, 请写出二个合理的方程, 并判断可能成立的方程是哪一种? 再写出每个方程的固溶体的化学式。

4. NaCl 溶入 CaCl_2 中形成空位型固溶体

五. 表面力的存在使固体表面处于高能量状态, 然而, 能量愈高系统愈不稳定, 那么固体是通过何种方式降低其过剩的表面能以达到热力学稳定状态的。

六. 粒径为 1μ 的球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围, 观察尖晶石的形成, 在恒定温度下, 第一个小时有 20% 的 Al_2O_3 起了反应, 计算完全反应的时间: (1) 用杨德方程计算; (2) 用金斯特林格方程计算。

七. 请分析熔体结构中负离子团的堆积方式、聚合度及对称性等与玻璃形成之关系。

八. 试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$?

九. 试分析二次再结晶过程对材料性能有何影响? 工艺上如何防止或延缓二次再结晶的发生?

十. 图 3 是 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题:

1. 写出点 P, R, S 的成分;
2. 设有 2kgP, 问需要多少何种成分的合金 Z 才可混熔成 6kg 成分为 R 的合金。

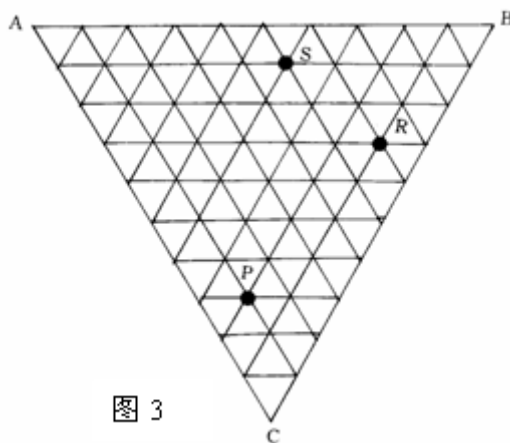


图 3

十一. 图 4 是 A-B-C 三元系统相图，根据相图回答下列问题：

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条线上温度下降方向及界线的性质；
2. 判断化合物 D、F 的性质；
3. 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式；
4. 写出组成点 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程；
5. 写出组成点 H 在完全平衡条件下的冷却结晶过程，写出当液相组成点刚刚到达 E4 点和结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）。

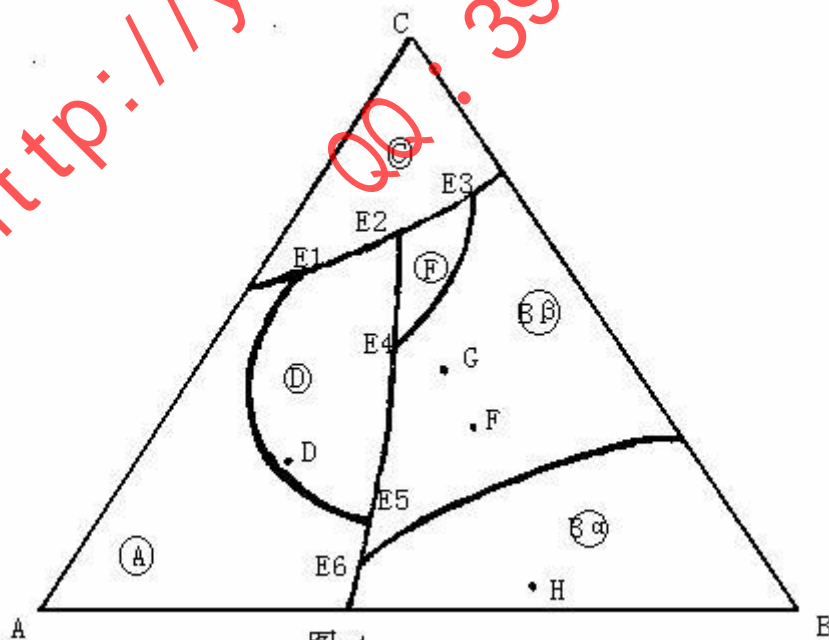


图 4

内部试题一答案

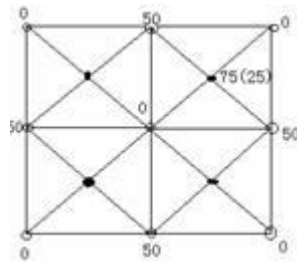
一、1: 4;

2: O^{2-} 离子做面心立方密堆积, Na^+ 填全部四面体空隙;

3: $CN_{Na^+} = 4$, $CN_{O^{2-}} = 8$ $[NaO_4][ONa_8]$;

4: O^{2-} 电价饱和, 因为 O^{2-} 的电价 = (Na^+ 的电价/ Na^+ 的配位数) $\times O^{2-}$ 的配位数;

5:



二、1: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$;

2: 单网层状结构;

3: 一层硅氧层一层水铝石层且沿 C 轴方向堆积;

4: 层内是共价键, 层间是氢键;

5: 片状微晶解理。

三、1: 点缺陷, 线缺陷, 面缺陷;

2: 由低浓度向高浓度的扩散;

3: 坯体间颗粒重排, 接触处产生键合, 大气孔消失, 但固-气总表面积变化不大;

4: 按硅氧比值分类或按硅氧聚和体的大小分类;

5: 表面能的降低, 流动传质、扩散传质、气相传质和溶解-沉淀传质;

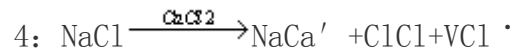
6: 随自由能的变化而发生的相的结构的变化, 一级相变、二级相变和三级相变。

四、1: $O \longleftrightarrow V_{Na} + VC_l$

2: $AgAg \rightarrow Ag_i + V_{Ag}$

3: $3TiO_2 \xrightarrow{Nb_2O_3} 3Ti_{Nb} + V_{Nb} + 6O_2TiO_2 \xrightarrow{Nb_2O_3} 2Ti_{Nb} + O_i + 3O_2$

$Nb_{2-x}Ti_{3x}O_3$ 可能成立 $Nb_{2-2x}Ti_{2x}O_{3+x}$



五、一是通过表面质点的极化、变形、重排来降低表面能，二是通过吸附来降低表面能。

六、根据 $[1-(1-G)\frac{1}{3}]^2 = k_1 t$ 和 $1-\frac{2}{3}G-(1-G)\frac{2}{3} = k_2 t$ 来计算

1: $t=195h$ 2: $t=68h$

七、当 O/Si 由 $2 \rightarrow 4$ 时，熔体中负离子团的堆积形式由三维架状转化为孤立的岛状，负离子团的聚合度相应的降至最低。一般情况下，熔体中负离子团的聚合度越高，特别是形成三维架状的空间网络时，这些大的聚合离子团位移、转动、重排都比较困难，故质点不易调整成规则排列的晶体结构，易形成玻璃。熔体中负离子团的对称性越好，转变成晶体越容易，则形成玻璃愈难，反之亦然。

八、晶界上质点排列结构不同于内部，较晶体内部疏松，原子排列混乱，存在着许多空位、位错、键变形等缺陷，使之处于应力畸变状态，具有较高能量，质点在晶界迁移所需活化能较晶内为小，扩散系数为大。

九、二次再结晶出现后，由于个别晶粒异常长大，使气孔不能排除，坯体不在致密，加之晶粒的晶界上有应力存在，使其内部易出现隐裂纹，继续烧结时坯体易膨胀而开裂，使烧结体的机械、电学性能下降。工艺上常采用引入适当的添加剂，以减缓晶界的移动速度，使气孔及时沿晶界排除，从而防止或延缓二次再结晶的发生。

十、

	P	R	S	Z
ω_A	20	10	45	5
ω_B	10	60	45	85
ω_C	70	30	10	10

十一、略

试题二

一、(1) (12 分) 根据 CaTiO_3 晶胞图 (见图 1) 回答下列问题:

1. 晶面 BCGF、DEG 的晶面指数; 晶向 DF、HA 的晶向指数。
2. 结构中各离子的配位数为多少, 写出其配位多面体;
3. 晶胞分子数是多少? 何种离子添何种空隙, 空隙利用率是多少?
4. 结构中是否存在 TiO_3^{2-} 离子, 为什么?

(2) (11 分) 图 2 是镁橄榄石 ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$) 结构示意图, 试回答:

1. 镁橄榄石属于哪种硅酸盐结构类型;
2. 计算说明 O^{2-} 的电价是否饱和;
3. 结构中有几种配位多面体, 各配位多面体间的连接方式怎样?
4. 镁橄榄石是否容易形成玻璃, 为什么?

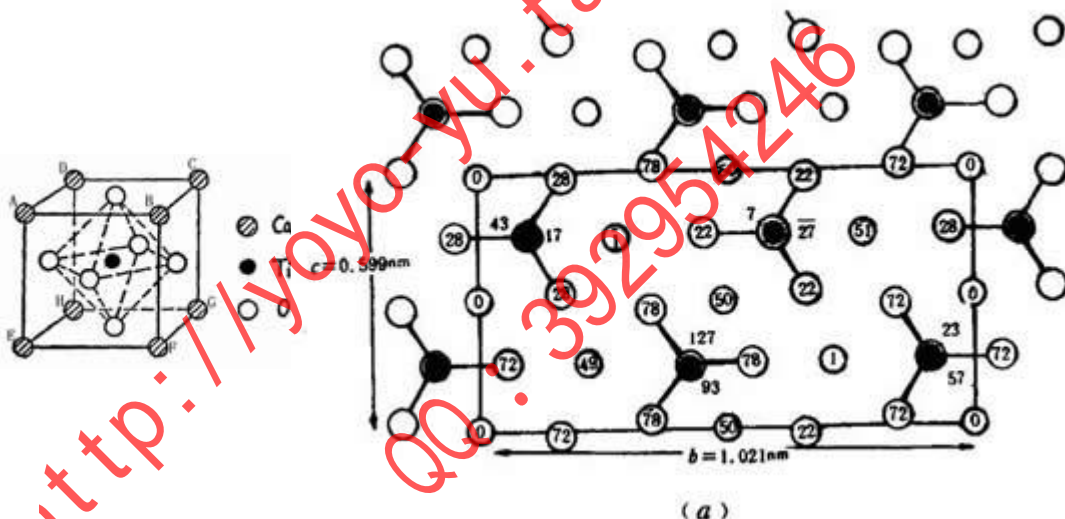


图 1

图 2

二、(10 分) 写出下列缺陷反应式:

1. NaCl 形成肖脱基缺陷。
2. AgI 形成弗伦克尔缺陷 (Ag^+ 进入间隙)
3. TiO_2 掺入到 Nb_2O_5 中, 请写出二个合理的方程, 写出固溶体的化学式, 并判断可能成立的方程是哪一种?

三、(10 分) 判断下列叙述是否正确? 若不正确, 请改正。

1. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中随 SiO_2 含量的增加, 熔体的粘度将降低。
2. 扩散的推动力是浓度梯度, 所有扩散系统中, 物质都是由高浓度处向

低浓度处扩散。

3. 晶粒正常长大是小晶粒吞食大晶粒，反常长大是大晶粒吞食小晶粒。

4. 固溶体是在固态条件下，一种物质以原子尺寸溶解在另一种物质中形成的单相均匀的固体。

5. 在热力学平衡条件下，二元凝聚系统最多可以 3 相平衡共存，它们是一个固相、一个液相和一个气相。

四、（6 分）什么叫弛豫表面？NaCl 单晶表面具有什么样的结构特点？

五、（6 分）已知 Zn^{2+} 和 Cr^{2+} 在尖晶石 ZnCrO_4 中的自扩散系数与温度的关系分别为

$$D_{\text{Zn}/\text{ZnCrO}_4} = 6.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{356732 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cr}/\text{ZnCrO}_4} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

1. 试求 1403K 时 Zn^{2+} 和 Cr^{2+} 在尖晶石 ZnCrO_4 中的扩散系数。

2. 将细铂丝涂在两种氧化物 ZnO 和 Cr_2O_3 的分界线上，然后将这些压制成型的样品进行扩散退火。（标记物铂丝非常细，不影响离子在不同氧化物之间的扩散）。根据所得数据判断铂丝将向哪一方向移动？

六、（6 分）为什么在成核—生成机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需过冷，什么情况下需过热，各举一个例子。

七、（6 分）粒径为 1μ 球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围，观察尖晶石的形成，在恒定温度下，第一个小时有 20% 的 Al_2O_3 起了反应，分别用扬德方程、金斯特林格方程计算完全反应的时间，对计算结果进行比较并说明为什么？

八、（6 分）陶瓷材料中晶粒的大小与什么有关？工艺上如何控制晶粒尺寸（请列出三种途径）？

九、（26 分）图 3 是 A-B-C 三元系统相图，根据相图回答下列问题：

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质；

2. 判断化合物 D、M 的性质；

3. 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式；

4. 写出组成点 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程；

5. 写出组成点 H 在完全平衡条件下进行加热时，开始出现液相的温度和完全熔融的温度；写出完全平衡条件下进行冷却，结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）。

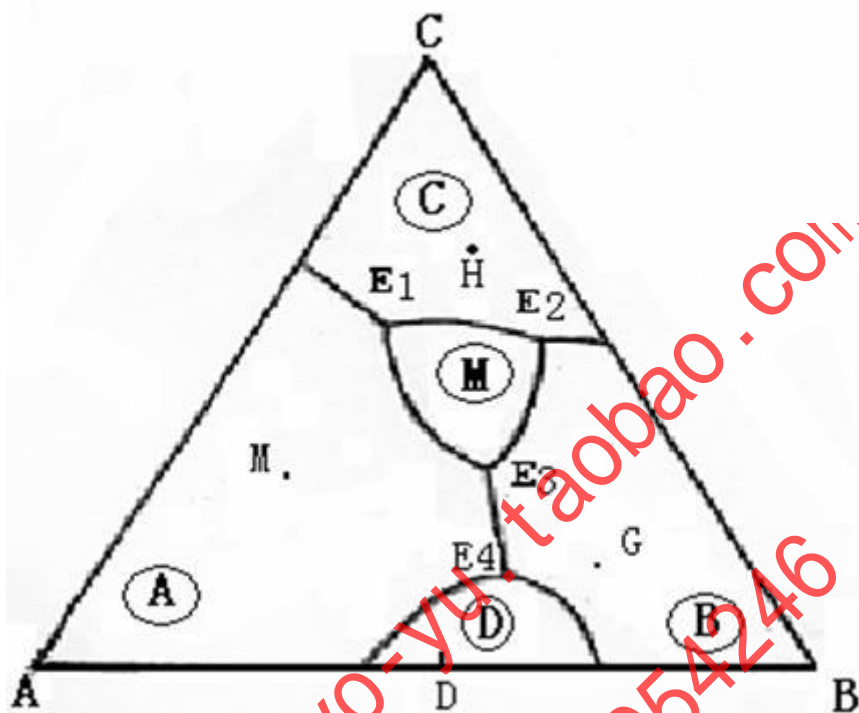


图 8

答案

一、(1) 1、(010) (111) [111][101] ; (4分)

2、 $CN_{Ti^{4+}}=6$, $CN_{O^{2-}}=6$, $CN_{Ca^{2+}}=12$; $[TiO_4]$ $[OC_4Ti]$ $[CaO_{12}]$; (3分)

3、1; Ti^{4+} 添八面体空隙, 八面体空隙利用率 1/4, 四八面体空隙全; (3分)

4、否, 因为 Ti^{4+} 和 O^{2-} 间没有明显的共价键成分。(2分)

(2) 1、岛状结构; (1分);

2、 O^{2-} 与一个 $[SiO_4]$ 、三个 $[MgO_6]$ 配位: $4/4 \times 1 + 2/6 \times 3 = 2 = O^{2-}$ 的电价, O^{2-} 的电价 (2分);

3、结构中有两种配位多面体 $[SiO_4]$ 、 $[MgO_6]$ (2分); $[SiO_4]$ 呈孤立的岛状, 中间被 $[MgO_6]$ 隔开, SiO_4 与 $[MgO_6]$ 之间共顶或共棱连接, 同层的 $[MgO_6]$ 之间共棱、不同层的 $[MgO_6]$ 之间共顶连接; (4分)

4、不易, 因为镁橄榄石的 $Si/O=1/4$, 最低, 网络连接程度弱, 结构中络阴离子团尺寸小, 迁移阻力小, 熔体的粘度低, 冷却过程中结构调整速率很快。(2分)

二、写出下列缺陷反应式 (10):

1、 $O \rightarrow V_{Na} + V_{Cl}$

2、 $Ag_{Ag} \rightarrow A_{Ai} + V_{Ag}$

3、 $3TiO_2 \xrightarrow{Nb_2O_5} 3Ti_{Nb} + V_{Nb} + 6O_i$ $2TiO_2 \xrightarrow{Nb_2O_5} 2Ti_{Nb} + O_i + 3O_o$

$Nb_{2-x}Ti_{3x}O_3$ 可能成立 $Nb_{2-2x}Ti_{2x}O_{3+x}$

三、1. (2分) 粘度增加;

2. (2分) 扩散也可以从低浓度向高浓度进行;

3. (2分) 都是晶界移动的结果。正常长大是晶粒平均尺寸增加, 反常长大是个别大晶粒尺寸异常增加。

4. (2分) 正确

5. (2分) 两个固相和一个液相

四、表面上的原子产生相对于正常位置的上、下位移, 称为表面弛豫。(2分)

NaCl 单晶中处于表面层的负离子只受到上下和内侧正离子的作用, 而外

侧是不饱和的。电子云将被拉向内侧的正离子一方而变形,使该负离子诱导成偶极子。这样就降低了晶体表面的负电场。接着,表面层离子开始重排以使之在能量上趋于稳定。为此,表面的负离子被推向外侧,正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层。(4分)

五、

$$D_{Zr/ZrO_2} = 6 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{357732 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) = 1.12 \times 10^{-58} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2 \text{ 分})$$

$$D_{Cr/ZrO_2} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) = 1.37 \times 10^{-55} \text{ m}^2/\text{s} \quad (2 \text{ 分})$$

因为 $D_{Zr/ZrO_2} < D_{Cr/ZrO_2}$, 所以铂丝向 Cr_2O_3 方向移动。(2分)

六、由热力学可知,在等温、等压下有 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

在平衡条件下, $\Delta G = 0$, 则有 $\Delta H - T_0\Delta S = 0$ $\Delta S = \Delta H/T_0$

式中: T_0 是相变的平衡温度; ΔH 为相变热。

若在任意温度 T 的不平衡条件下, 则有 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$

若 ΔH 与 ΔS 不随温度而变化, 将上式代入上式得:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_0 = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

可见, 相变过程要自发进行, 必须有 $\Delta G < 0$, 则 $\Delta H\Delta T/T_0 < 0$ 。

(1) 若相变过程放热(如凝聚、结晶等) $\Delta H < 0$ 。要使 $\Delta G < 0$, 必须有 $\Delta T > 0$, $\Delta T = T_0 - T > 0$, 即 $T_0 > T$, 这表明系统必须“过冷”。

(2) 若相变过程吸热(如蒸发、熔融等) $\Delta H > 0$, 要满足 $\Delta G < 0$ 这一条件则必须 $\Delta T < 0$, 即 $T_0 < T$, 这表明系统要自发相变则必须“过热”。

七、扬德方程 $[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = K_4 t$ $t = 194.6 \text{ h}$ (2分)

金斯特林格方程 $1 - 2/3G - (1 - G)^{2/3} = K_6 t$ $t = 68.1 \text{ h}$ (2分)

扬德方程假设反应过程中扩散截面不变, 而金斯特林格方程考虑了反应中扩散截面的变化。随反应的进行, 反应物体积减小, 扩散截面变小, 所需反应时

间要比扬德假设所计算出的时间短。(2 分)

八、陶瓷材料中晶粒的大小与物料的原始粒度、烧结温度和时间等因素有关；(3 分)

控制晶粒尺寸方法：控制原始粒度均匀细小，控制烧结温度和时间，添加剂等。(3 分)

九、1、见图，付三角形 3 分，界线性质 1 分，界线上温度降低的方向 4.5 分；

2、D，一致熔融二元化合物，高温稳定、低温分解；(1.5 分)

M，不一致熔融三元化合物；(1 分)

3、(4 分) E1，单转熔点， $L + A \leftrightarrow C + M$

E2，低共熔点， $L \leftrightarrow C + B + M$

E3，单转熔点， $L + A \leftrightarrow B + M$

E4，过渡点， $D \xleftrightarrow{L} A + B$

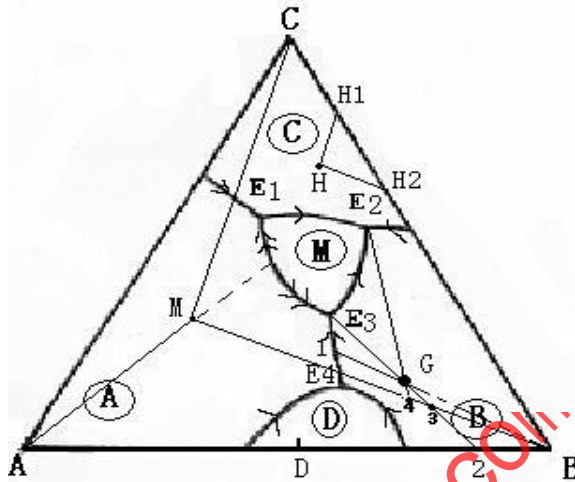
4、(6 分)

L $G \xrightarrow{L \rightarrow A} 1 \xrightarrow{L \rightarrow A+B} E_3 \xrightarrow{L+A \rightarrow B+M} E_1 \xrightarrow{L \rightarrow M+B} E_2 \xrightarrow{L \rightarrow B+C+M} E_2$ (结晶结束)

S $B \rightarrow E \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow G$ (产物 C+B+M)

5、E2 温度 (1 分)，H 点所在温度 (1 分)；过 H 点做副三角形 BCM 的两条边 CM、BM 的平行线 HH₁、HH₂，

$C\% = BH_2/BC \times 100\%$ ， $B\% = CH_1/BC \times 100\%$ ， $C\% = H_1H_2/BC \times 100\%$ (3 分)。



试题三

一、根据 CaTiO_3 晶胞图（见图 1）回答下列问题（18）：

- 1、晶面 BCGF、HAC 的晶面指数；晶向 DF、AH 的晶向指数。
- 2、结构中各离子的配位数为多少，写出其配位多面体；
- 3、晶胞分子数是多少？何种离子添何种空隙，空隙利用率是多少？
- 4、计算说明 O^{2-} 的电价是否饱和；
- 5、结构中是否存在 TiO_3^{2-} 离子，为什么？

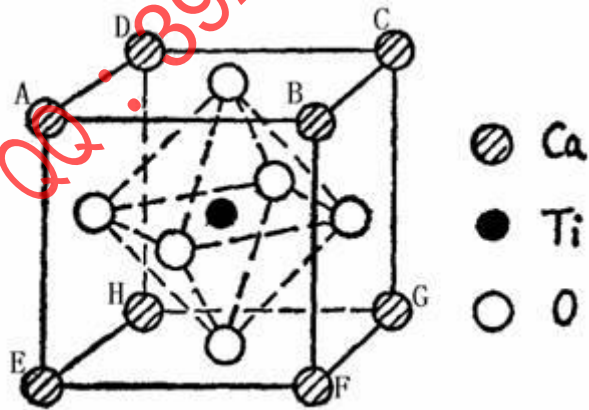


图 1

二、下列硅酸盐矿物各属何种结构类型（6）：



三、1、写出下列缺陷反应式（10）：

(1) CaCl_2 溶入 NaCl 中形成空位型固溶体，并写出固溶体的化学式；

(2) NaCl 形成肖脱基缺陷。

2、为什么间隙型固溶体不能形成无限固溶体？

四、硅酸盐熔体的结构特征是什么？从 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统出发，随引入 B_2O_3 量的增加，系统的粘度如何变化，为什么？（10）

五、固体是如何降低系统的表面能的，为什么相同组成的固体的表面能总是高于液体的表面能？（8）

六、假定碳在 $\alpha-\text{Fe}$ (体心立方) 和 $\gamma-\text{Fe}$ (面心立方) 中进行扩散，碳在 $\alpha-\text{Fe}$ 中的 D_0 和扩散活化能为 $0.0079 \cdot 83600 \text{ J/mol}$ ，碳在 $\gamma-\text{Fe}$ 中的 D_0 和扩散活化能为 0.21 和 141284 J/mol ，计算 800°C 时各自的扩散系数并解释其差别。（6）

七、为什么在成核—生成机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需过冷，什么情况下需过热，试证明之。（6）

八、如果要合成镁铝尖晶石，可供选择的原料为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ，从提高反应速率的角度出发，选择什么原料较好？请说明原因。（6）

九、下列过程中哪一个能使烧结体强度增大，而不产生坯体宏观上的收缩？（6分）

(a) 蒸发冷凝、(b) 体积扩散、(c) 粘性流动、(d) 表面扩散、(e) 溶解沉淀

十、图2是 A-B-C 三元系统相图，根据相图回答下列问题（24）：

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质；

2. 判断化合物 S_1 、 S_2 、 S_3 的性质；

3. 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式；

4. 写出组成点 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程；

5. 写出组成为 H 的混合物在完全平衡条件下进行加热时，开始出现液相的温度和完全熔融的温度；写出组成 H 的混合物在完全平衡条件下进行冷却，结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）。

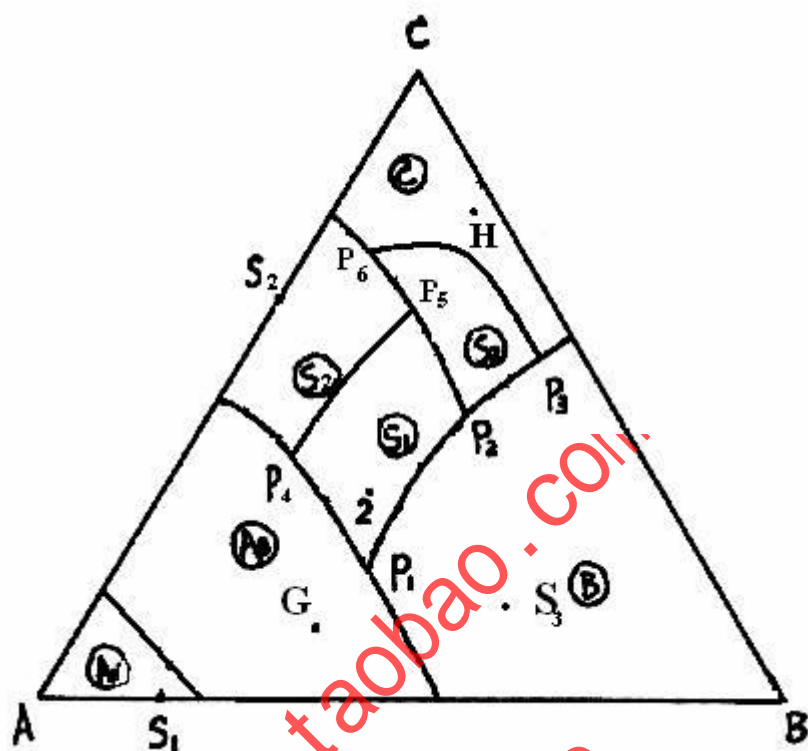


图 2

内部试题三答案

一、1 (100) (111) [111] [0-11] 各 1 分

2 $\text{CN}_{\text{Ti}}^{4+}=6$ $[\text{TiO}_6]$ $\text{CN}_{\text{Ca}}^{2+}=12$ $[\text{CaO}_{12}]$ $\text{CN}_{\text{O}}^{2-}=6$ $[\text{OTi}_2\text{Ca}_4]$ 各 1 分

3 $Z=1$ (1 分) Ti^{4+} (1 分) 占据 1/4 八面体空隙 (1 分)

4 因为: $Z_+=2/12*4+4/6*2=2=Z_-$ 所以: 饱和 (3 分)

5 不存在, 因为是复合氧化合物。 (2 分)

二、岛状、架状、链状、层状、组群状、链状 各 1 分

三、(1) $\text{CaCl}_2 \xrightarrow{2\text{NaCl}} \text{V}_{\text{Na}}' + 2\text{Cl}_{\text{Cl}} + \text{CaNa}'$ (2 分)

$\text{NaCl}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Cl}$ (1 分)

(2) $0 \leftrightarrow \text{V}_{\text{Na}}' + \text{V}_{\text{Cl}}'$ (2 分)

(3) 一是因为晶体中的间隙位置有限, 二是因为间隙质点超过一定的限度会不破坏晶体结构的稳定性。

四、 $[\text{SiO}_4]$ 为基本结构单元, 四面体组成形状不规则大小不同的聚合力子团, 络阴离子团之间依靠金属离子连接。 (4 分);

从 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统出发, 随引入 B_2O_3 量的增加, $[\text{BO}_3]$ 与游离氧结合, 转变

为[B₀₄], 使断裂的网络重新连接, 系统粘度增加 (3 分);

继续引入 B₂O₃, B₂O₃ 以层状或链状的[B₀₃]存在, 系统的粘度降低 (3 分)。

五、固体表面通过表面质点的极化、变形、重排降低固体的表面能 (3 分);

液体分子可自由移动, 通过形成球形表面来降低表面能 (2 分);

固体质点不能自由移动, 只能通过表面质点的极化、变形、重排降低表面能, 因此表面能总是高于同组成的液体的表面能 (3 分)。

六、由公式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$; (1 分) 计算 $D_a = 6.72 \times 10^{-7}$; (1 分) $D_v = 2.7 \times 10^{-8}$

(1 分); $D_a > D_v$; (1 分) 因为体心结构较面心结构疏松 (2 分)。

七、由热力学可知, 在等温、等压下有 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

在平衡条件下, $\Delta G = 0$, 则有 $\Delta H - T_0\Delta S = 0$, $\Delta S = \Delta H/T_0$

式中: T_0 是相变的平衡温度; ΔH 为相变热。

若在任意温度 T 的不平衡条件下, 则有 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$

若 ΔH 与 ΔS 不随温度而变化, 将上式代入上式得:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_0 = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

可见, 相变过程要自发进行, 必须有 $\Delta G < 0$, 则 $\Delta H\Delta T/T_0 < 0$ 。

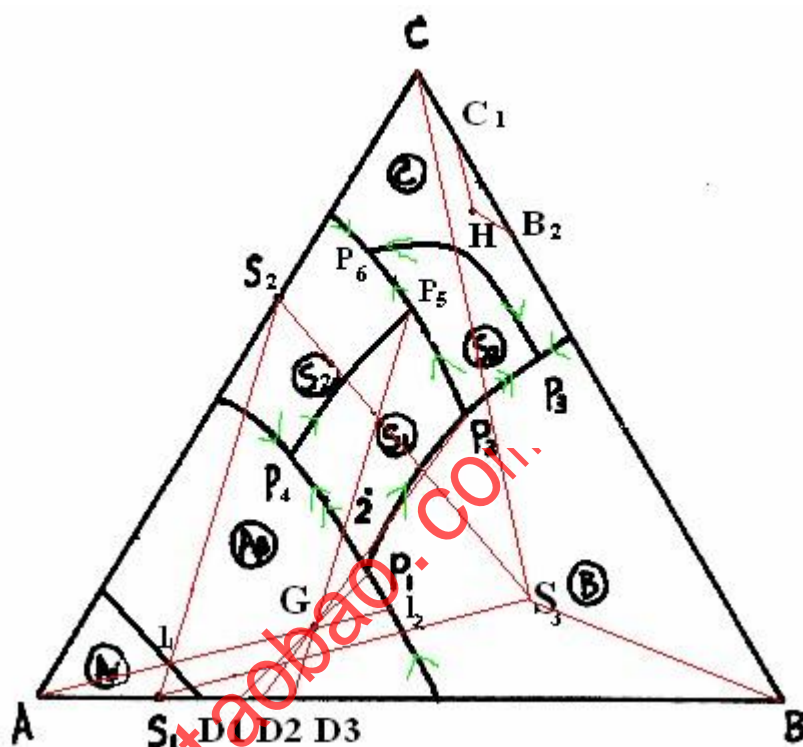
(3) 若相变过程放热 (如凝聚、结晶等) $\Delta H < 0$ 。要使 $\Delta G < 0$, 必须有 $\Delta T > 0$, $\Delta T = T_0 - T > 0$, 即 $T_0 > T$, 这表明系统必须 “过冷”。

(4) 若相变过程吸热 (如蒸发、熔融等) $\Delta H > 0$, 要满足 $\Delta G < 0$ 这一条件则必须 $\Delta T < 0$, 即 $T_0 < T$, 这表明系统要自发相变则必须 “过热”。

八、选择 Mg(OH)₂、 γ -Al₂O₃ (3 分); 因为反应活性高, 结构不稳定 (3 分)。

九、蒸发冷凝、表面扩散

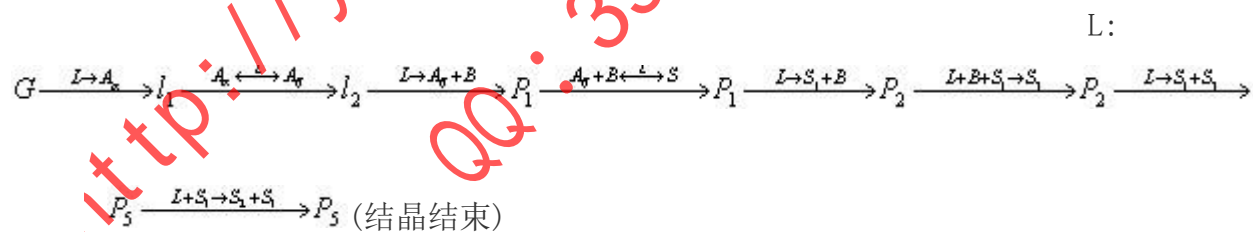
十、1. 见图 (6 分);



2. S_1 二元不一致熔融化合物, S_2 二元不致熔融化合物, S_3 三元不一致熔融化合物; (各 1 分)

3. P_1 : 过渡点 $A+B \xrightarrow{L} S$; P_2 : 双转熔点 $L+B+S_1=S_2$; P_3 : 低共熔点 $L=B+C+S_3$; P_4 : 单转熔点 $L+A=S_2+S_1$; P_5 : 单转熔点 $L+S_1=S_2+S_3$; P_6 : 低共熔点 $L=C+S_2+S_3$; (各 1 分)

4. (4 分)



S: $A \rightarrow A \rightarrow A \rightarrow D1 \rightarrow D1 \rightarrow D2 \rightarrow D2 \rightarrow D3 \rightarrow G$ (产物 $S_1 + S_2 + S_3$)

5. P_3, H, B : C: $S_3=CC_1$; BB_1 : B_1C_1 (5 分)

内部试题四

一、填空题 (2×10=20 分)

1、依据 () 之间关系的不同, 可以把所有晶体的空间点阵划归为七类, 即 () 晶系、单斜晶系、 () 晶系、三方晶系、正方晶系、六方晶系和 () 晶系。

2、扩散的基本推动力是 () , 一般情况下以 () 等形式 (列出一种即可) 表现出来, 扩散常伴随着物质的 () 。

3、晶面族是指 () 的一组晶面, 同一晶面族中, 不同晶面的指数的 () 相同, 只是 () 不同。

4、向 MgO、沸石、TiO₂、萤石中, 加入同样的外来杂质原子, 可以预料形成间隙型固溶体的固溶度大小的顺序将是 () 。

5、烧结过程可以分为 () 三个阶段, 在烧结的中后期, 与烧结同时进行的过程是 () 。

6、液体表面能和表面张力数值相等、量纲相同, 而固体则不同, 这种说法 (是/否) 正确, 因为 () 。

7、弛豫表面是指 () , NaCl 单晶的表面是 () 。

8、一般的固态反应包括 () 两个过程, 化学动力学范围是指 () 。

9、从熔体结构角度, 估计长石、辉石 (MgO·SiO₂)、镁橄榄石三种矿物的高温熔体表面张力大小顺序 () 。

10、刃性位错的柏氏矢量与位错线呈 () 关系, 而螺位错两者呈 () 关系。

二、Zn²⁺ 在 ZnS 中扩散时, 563℃时的扩散系数为 $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 450℃时的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$, (10 分)

求: (1) 扩散的活化能和 D_0 ;

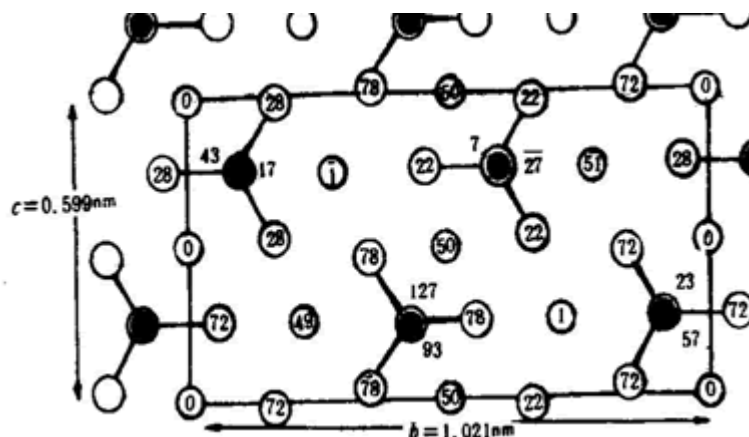
(2) 750℃时的扩散系数。

三、根据 Mg₂[SiO₄] 在 (110) 面的投影图回答 (10 分):

(1) 结构中有几种配位多面体, 各配位多面体间的连接方式怎样?

(2) O²⁻ 的电价是否饱和? (3) 晶胞的分子数是多少?

(4) Si⁴⁺ 和 Mg²⁺ 所占的四面体空隙和八面体空隙的分数是多少?



黑球: Si^{4+}
小白球: Mg^{2+}
大白球: O^{2-}

图 2

四、铜在过冷的液体中均匀形核，设晶胚为球状，半径为 r 。已知 $\Delta G_v = -3.6 \times 10^6 \text{ J/cm}^3$ ；液固界面的界面能为 $\sigma = 0.15 \text{ J/cm}^2$ ；铜为面心立方结构，其点阵常数 $a = 0.361 \text{ nm}$, $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ 。（10 分）

- 求：(1) 根据能量方程导出临界晶核半径 r^* 的表达式，并计算其大小；
(2) 求出临界晶核中的原子个数。

五、熔体结晶时（10 分）

- (1) 讨论温度对总结晶速率的影响；
(2) 指出在某一温度范围内对形成玻璃有利，为什么？

六、1. 写出下列缺陷方应方程式。（5 分）

- 1) TiO_2 加入到 Al_2O_3 中（写出两种）；
2) NaCl 形成肖脱基缺陷。

2. 画出体心立方点阵的晶胞结构图，并在图中作出 (112) 晶面和晶向。（5 分）

3. 实验室要合成镁铝尖晶石，可供选择的原料为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从提高反应速率的角度出发，选择什么原料较好？请说明原因。（5 分）

七、如图 A-B-C 三元系统相图，根据相图回答下列问题（25 分）：

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质；
2. 判断化合物 F、G、H 的性质；
3. 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式；

4. 写出组成点 M1 在完全平衡条件下的冷却结晶过程；
5. 写出组成点 M2 在完全平衡条件下进行加热时，开始出现液相的温度和完全熔融的温度；写出完全平衡条件下进行冷却，结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）。

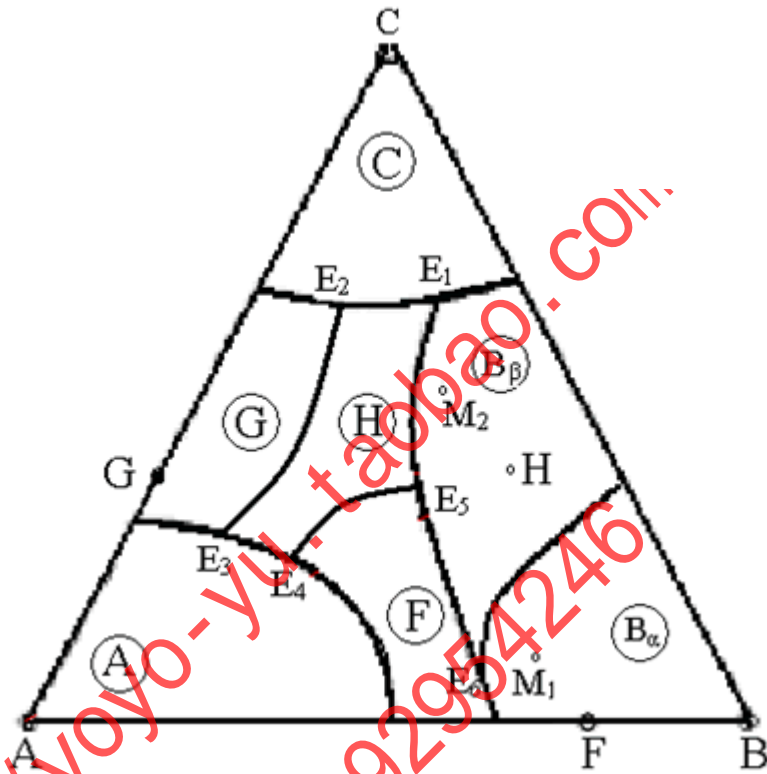


图 2

内部试题四答案

一、填空题（第1题每空0.5分，其它每空1分，总计20分）

1. 晶胞参数，三斜，正交（斜方），立方。
2. 化学位梯度，浓度梯度的，定向迁移。
3. 原子排列状况相同但位向不同，数字相同、数序和正负号不同。
4. 沸石>萤石>TiO₂>MgO。
5. 烧结初期、烧结中期和烧结后期，再结晶和晶粒长大。
6. 是，固体质点不能自由移动。
7. 在垂直于表面的方向上原子间距不同于该方向上晶格内部原子间距的表面，弛豫表面。
8. 相界面上的化学反应和反应物通过产物层的扩散，相界面上的化学反应速率远小于反应物通过产物层的扩散速率。
9. 镁橄榄石>辉石>长石。
10. 垂直 平行。

二、（10分）解：（1） $D=D_0\exp(-Q/RT)$ 2分

$$T=563+273=836\text{K 时,}$$

$$D=3\times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s} \text{ 2分}$$

$$T=450+273=723\text{K 时,}$$

$$D=1.0\times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s} \text{ 2分}$$

代入上式可求 $Q=48875\text{J}$,

$$D_0=0.34\times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s} \text{ 2分}$$

$$(2) D=D_0\exp(-Q/RT) =1.1\times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s} \text{ 2分}$$

三、（10分）解：（1）有两种配位多面体，[SiO₄]，[MgO₆]，同层的[MgO₆]八面体共棱，如59[MgO₆]和49[MgO₆]共棱750²⁻和270²⁻，不同层的[MgO₆]八面体共顶，如1[MgO₆]和51[MgO₆]共顶是220²⁻，同层的[MgO₆]与[SiO₄]共顶，如T[MgO₆]和7[SiO₄]共顶220²⁻，不同层的[MgO₆]与[SiO₄]共棱，T[MgO₆]和43[SiO₄]共280²⁻和280²⁻；2.5分

(2) O^{2-} 与 3 个 $[MgO_4]$ 和 1 个 $[SiO_4]$ 配位, $\sum_i \frac{Z_i^+}{CN} = 2 = |Z^-|$,

(3) $z=4$ (2.5 分);

(4) Si^{4+} 占四面体空隙 = 1/8, Mg^{2+} 占八面体空隙 = 1/2。 (2.5 分)

四、 1、 $\because \Delta G = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma$

$$\text{令 } \frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad \text{则 } r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$$

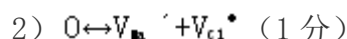
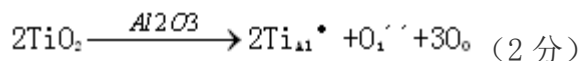
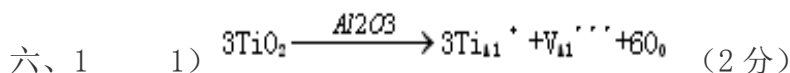
已知: $\Delta G_v = -3.6 \times 10^6 \text{ J/cm}^3$; $\sigma = 0.15 \text{ J/cm}^2$

$$\therefore r_k = -\frac{2 \times 0.15}{-3.6 \times 10^6} = 8.33 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (5 \text{ 分})$$

$$2、 n = \frac{V_k}{a^3} \cdot N = \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot r_k^3}{a^3} \times 4 = \frac{\frac{4}{3}\pi \times (8.33 \times 10^{-8})^3}{(0.361 \times 10^{-7})^3} \times 4 = 206 \text{ 个} \quad (5 \text{ 分})$$

五、 1. 如右图, I 表示核化速率, u 表示晶化速率 (5 分);

2. 在阴影部分以外的温度对形成玻璃有利, 因为此时核化速率与晶化速率都较小或只存在一种情况 (5 分)。

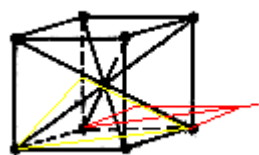


2 体心立方点阵的晶胞结构图 (2 分),

(112) 晶面和 $[1\bar{1}0]$ 晶向 (各 1.5 分)。

3 选择 $Mg(OH)_2$ 、 $\gamma-Al_2O_3$; 因为反应活性高, 结构不稳定。 (3+2)

七、 1、 见图; (6 分)



2、G，一致熔融二元化合物； F，不一致熔融二元化合物； H，不一致熔融三元化合物 （3 分）

3、E₁，单转熔点， $L + B \leftrightarrow C + H$

E₂，低共熔点， $L \leftrightarrow C + G + H$

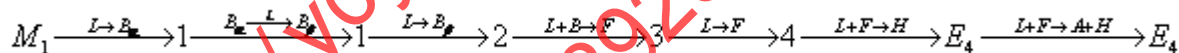
E₃，低共熔点， $L \leftrightarrow A + G + H$

E₄，单转熔点， $L + F \leftrightarrow A + H$

E₅，单转熔点， $L + B \leftrightarrow F + H$

E₆，多晶转变点， $B_{\alpha} \xrightarrow{L+F} B_{\beta}$ （6 分）

4、L:



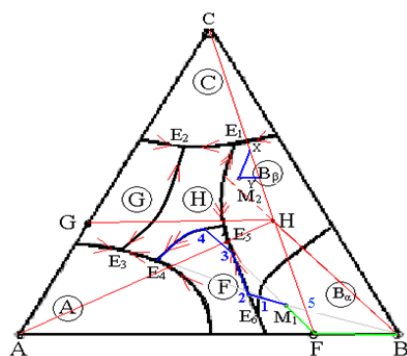
（结晶结束）（B 消失）（4 分）

5、 $B_{\alpha} \rightarrow B_{\beta} \rightarrow B_{\beta} \rightarrow F \rightarrow F \rightarrow 5 \rightarrow M_1$ （产物 A+F+H） （2 分）

5、E₂ 温度，M₂ 点所在温度；过 M₂ 点做副三角形 CGH 的

两条边 GH、GC 的平行线 M₂X、M₂Y， $C\% = YH/HC \times 100\%$ ，

$H\% = CX/HC \times 100\%$ ， $G\% = XY/HC \times 100\%$ 。（4 分）



内部试题五

一、填空题（1'10=10分）

- 1、密排六方结构（等径球堆积）单位晶胞中分子数是（ ），配位数是（ ）。
- 2、Fick 扩散第二定律的一维表达式为（ ）。
- 3、当晶核剂和晶核具有（ ）时，对核化最有利。
- 4、广义材料腐蚀是指材料由于（ ）而引起的破坏和变质过程。
- 5、烧结中后期所伴随的（ ）等，决定了材料显微结构的形成，也决定了材料最终的性质或性能。
- 6、固态物质的反应活性通常（ ），当反应物之一存在多晶转变时则转变温度通常也是（ ）。
- 7、从熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的和渐变的，是在（ ）范围内完成，无固定熔点。
- 8、刃位错的柏氏矢量与位错线呈（ ）关系。

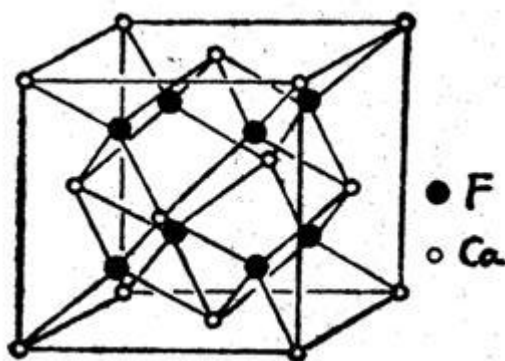
二、晶体结构-性质关系（20分）

1、根据下图的萤石结构图回答下列问题（14分）：

- 1) 指出萤石结构中正负离子的堆积方式（两种方式）；
- 2) 写出结构中正负离子的配位数及其配位多面体；
- 3) Ca^{2+} 离子的配位多面体之间是如何连接的？

4) 在结构图中用 \triangle 和 ∇ 标示相互平行的同号离子层, 分析萤石晶体的解理性。

2、根据 Si/O 比例不同划分硅酸盐晶体结构类型。(6 分)



三、晶体结构缺陷 (10 分)

1、晶体 A 属于体心立方空间点阵, 若原子 B 溶入 A 晶格的顶点位置形成置换型固溶体 (全部取代), 那么其成分可能是 AB 还是 AB₃? 为什么? (4 分)

2、Al₂O₃ 掺入到 MgO 中, 请写出二个合理的方程, 并写出对应的固溶体化学式 (6 分)。

四、从熔体结构角度, 估计长石、辉石 (MgO · SiO₂)、镁橄榄石三种矿物的高温熔体表面张力

大小顺序, 并分析它们形成玻璃的能力。(10 分)

五、 1、氧化铝瓷件表面上涂银后, 烧到 1000℃ 时, 已知 γ (Al₂O₃, 固) = 1 J/m²; γ (Ag, 液) = 0.92 J/m²; γ (Ag, 液 / Al₂O₃, 固) = 1.77 J/m², 试问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面? 可以用什么方法改善它们之间的润湿性? 请提出一种最有可能实现的措施。(6 分)

2、根据威尔的表面双电层理论, 某些化合物表面可能由负离子组成, 正离子被负离子所屏蔽。已知 PbI₂ 的表面能为 1.3×10^{-5} J/cm², CaF₂ 的表面能为

$2.5 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$, 请判断 PbI_2 和 CaF_2 的表面双电层厚度的大小, 并解释产生的原因。(4 分)

六、已知铜的熔点 $T_m = 1083^\circ\text{C}$, 熔化热 $\Delta H = 1628 \text{ J/cm}^3$, 固液界面能 $\gamma = 1.77 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, 铜为面心立方晶体, 点阵常数 $a = 0.3615 \text{ nm}$ 。(10 分)

1、当液态金属铜过冷至 853°C 进行均态形核时, 求临界晶核半径和每个临界晶核的原子数(设晶核为球形)。

2、若为非均态形核, 求临界球冠的原子数。(设形成球冠的高度为 $h = 0.2R$, 球冠体积 $V = \frac{\pi R^2}{3}(3R - h)$, R 为球冠半径)

七、经过计算可知 1000°C 下氢在面心立方铁中的扩散系数为 $D_H^{\text{Fe}} = 1.08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, 同等条件下镍在面心立方铁中的扩散系数为 $D_M^{\text{Fe}} = 4.27 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_H^{\text{Fe}} \gg D_M^{\text{Fe}}$, 请对这种差别进行解释。(5 分)

八、实验室要合成镁铝尖晶石, 可供选择的原料为 MgCO_3 、 MgO 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从提高反应速率的角度出发, 选择什么原料较好? 请说明原因。(5 分)

九、如图 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题(20 分):

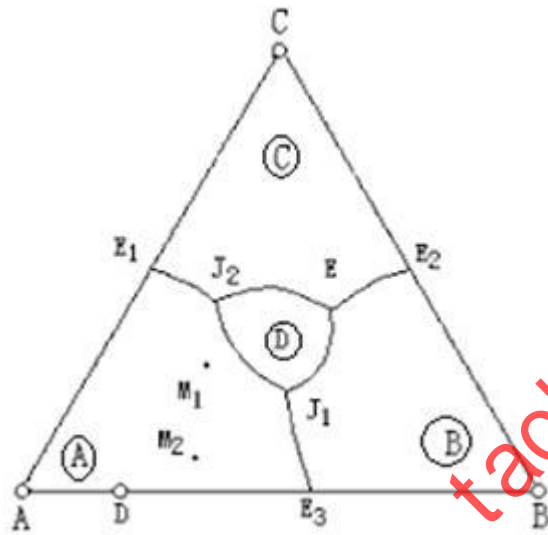
1、在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质;

2、判断化合物 D 的性质;

3、写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;

4、写出组成点 M1 在完全平衡条件下的冷却结晶过程, 结晶结束时各物质的百分含量(用线段比表示);

5、写出组成点 M2 在完全平衡条件下的冷却结晶过程，在 M2 熔体的液相组成点刚刚到达 J1 时，求其相组成（用线段比表示）。在 J1 的反应哪个晶相先消失，为什么？



<http://yoyo-yu.taobao.com/>
 QQ : 392954246

内部试题五答案

一、填空题 (1×10=10 分)

1. 6 , 12 。

2. $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 。

3. 结构相同或相似, 或具有相似的原子排列, 或接触角为 0, 或接触角较小。

4. 环境的作用。

5. 晶粒长大和再结晶。

6. 较低, 速度较慢; 反应开始明显进行的温度或较高。

7. 一定的温度。

8. 垂直。

二、晶体结构分析 (20 分)

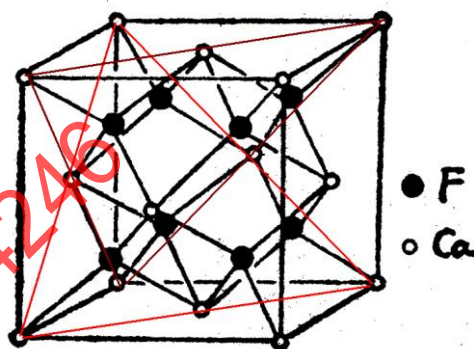
1、 1) Ca^{2+} 面心立方堆积, 简单立方堆积; (4 分)

2) 钙的配位数为 8, $[\text{CaF}_8]$ 立方体; F 的配位数为 4, $[\text{FCa}_4]$ 四面体; (4 分)

3) $[\text{CaF}_8]$ 立方体之间共棱 (共用 2 个顶点) 连接; (2 分)

4) 见图 (1 分), 平行 (111) 面存在同号离子层, 外力作用下沿平行 (111) 面方向有解理现象 (3 分)。

2、 $\text{Si}/\text{O}=1/2$, 架状结构; $\text{Si}/\text{O}=4/10$, 层状结构; $\text{Si}/\text{O}=4/11$, 双链结构; $\text{Si}/\text{O}=2/6$, 单链结构; $\text{Si}/\text{O}=2/7$, 组群状 (双四面体) 结构; $\text{Si}/\text{O}=2/7$, 组群状 (双四面体) 结构; $\text{Si}/\text{O}=1/3$, 组群状 (环状) 结构; $\text{Si}/\text{O}=1/4$, 岛状结构; (6 分)



三、晶体结构缺陷 (10 分)

1、都不对 (2 分)。若 B 进入顶点位置, 则形成固溶体化学式为 $A_{\frac{8-x}{8}+1} B_{\frac{x}{8}}$, 简化后得 $A_{(16-x)} B_x$,

x 取 1 到 8 的整数; 全部取代顶点位置的质点, 得 AB (4 分)

2、间隙型固溶体: $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet} + 2\text{O}_\text{O}'' + \text{O}_\text{i}''$ (2 分) $\text{Al}_{2x}\text{Mg}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$ 或 $\text{Al}_{2x}\text{Mg}_{2-2x}\text{O}_{2+x}$ (1 分)

置换型固溶体: $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet} + 3\text{O}_\text{O}'' + \text{V}_{\text{Mg}}''$ (2 分) $\text{Al}_{2x}\text{Mg}_{1-3x}\text{O}$ 或 $\text{Al}_{2x}\text{Mg}_{3-3x}\text{O}_3$ (1 分)

四、(10 分)

长石 < 辉石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) < 镁橄榄石 (2 分)

长石 > 辉石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) > 镁橄榄石 (2 分)

理由: 从长石、辉石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 到镁橄榄石, 熔体结构从架状、链状到岛状, 络阴离子团尺寸减小, 作用力矩减小, 因此表面张力增大; 同理, 长石熔体具有架状结构, 氧硅比 2, 网络连接程度好, 冷却过程中不易规则排列而容易形成玻璃, 镁橄榄石具有岛状, 氧硅比 4, 硅氧四面体孤立存在, 冷却过程中易规则排列而最不容易形成玻璃, 辉石形成玻璃的能力居中。(6 分)

五 (10 分)、1、 $\cos \theta = \frac{\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})} - \gamma_{(\text{Ag}, \text{液}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})}}{\gamma_{(\text{Ag}, \text{液})}} = -0.837 < 0$ (2 分)

接触角大于 90° ，所以液态银不能润湿氧化铝瓷件表面 (2 分)
最有可能实现的措施：在液态银中加入表面活性剂，降低 $\gamma_{(\text{Ag}, \text{液}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})}$ ，可使其润湿。
(2 分)

2、 $\text{PbI}_2 > \text{CaF}_2$ (2 分)。与 Ca^{2+} 和 F^- 相比， Pb^{2+} 与 I^- 具有较大的极化性能，因此表面双电层的厚度较厚 (2 分)。

六、(10 分)

1、 $T_m = 1083^\circ\text{C} = 1356\text{K}$ 1 分

$\Delta T = 1356 - (853 + 273) = 230\text{K}$ 1 分

$r^* = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot T_m}{\Delta H \cdot \Delta T} = \frac{2 \times 1.77 \times 10^{-5} \times 1356}{1628 \times 230} = 1.28 \times 10^{-7} \text{cm}$ 2 分

$n = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot r^{*3}}{a^3} \times 4 = \frac{\frac{4}{3} \pi \times (1.28 \times 10^{-7})^3}{(0.3615 \times 10^{-7})^3} \times 4 = 744$ (个) 2 分

2、 $R^* = r^* = 1.28 \times 10^{-7} \text{cm}$ 1 分

$h = 0.2R^* = 0.2 \times 1.28 \times 10^{-7} = 0.256 \times 10^{-7} \text{cm}$ 1 分

$V = \frac{\pi h^2}{3} (3R^* - h) = \frac{\pi \times (0.256 \times 10^{-7})^2}{3} \times (3 \times 1.28 \times 10^{-7} - 0.256 \times 10^{-7}) = 0.24 \times 10^{-21} \text{cm}^3$
1 分

$n = \frac{V}{a^3} \times 4 = \frac{0.24 \times 10^{-21}}{(0.3615 \times 10^{-7})^3} \times 4 = 20$ (个) 1 分

七、(5 分)

固溶体类型不同，扩散机制不同，导致扩散系数差别很大。1 分

氢在面心立方铁中形成间隙固溶体，按间隙扩散机制进行扩散，其扩散活化能比较小，故扩散系数大；2 分

而镍在面心立方铁中形成置换固溶体，按空位扩散机制进行扩散，其扩散活化能比较大，故扩散系数小。2 分

或答原子半径小，在相同的扩散基质中进行扩散，阻力小，活化能低，扩散系数大。(5 分)

八、(5 分)

选择 MgCO_3 、 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 较好。3 分

MgCO_3 在加热到 $350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 分解为 MgO 和 CO_2 ，具有比较高的反应活性；1 分

$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 在加热到 950°C 时转变为 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ，由于发生晶格重排，会使晶格活化，具

有比较高的反应活性。 1 分

九、(20 分)

1. 见图。三个副三角形，各 0.5 分，计 1.5 分；温降箭头和性质各 0.5 分，计 3 分。合计 4.5 分；
2. 不一致熔融二元、低温稳定高温分解的化合物，各 0.5 分，合计 1.5 分；
3. E: 三元低共熔点 $L \rightleftharpoons C + B + D$

J_1 : 过渡点 $A + B \xrightarrow{L} D$

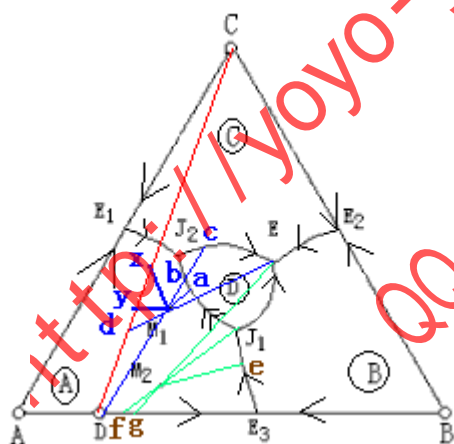
J_2 : 单转熔点 $L + A \rightleftharpoons C + D$ 各 1 分，合计 3 分；

4. $M_1 \xrightarrow{L \rightarrow A} a \xrightarrow{L+A \rightarrow D} b \xrightarrow{L \rightarrow D} c \xrightarrow{L \rightarrow C+D} E \xrightarrow{L \rightarrow C+B+D} E$ (液相消失,
 $A \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow D \rightarrow d \rightarrow M_1$

结晶结束，产物 $C+B+D$), 3 分。 $B\% = xy/CD$, $C\% = yD/CD$, $B\% = Cx/CD$, 1.5 分。合计 4.5 分

5. $M_2 \xrightarrow{L \rightarrow A} e \xrightarrow{L \rightarrow A+B} J_1 \xrightarrow{A+B \xrightarrow{L} D} J_2 \xrightarrow{L \rightarrow D+B} E \xrightarrow{L \rightarrow C+D+B} E$ (液
 $A \rightarrow A \rightarrow f \rightarrow f \rightarrow g \rightarrow M_2$

相消失，结晶结束，产物 $C+B+D$), 3 分。 $L\% = fM_2/f J_1$, $A\% = J_1 M_2/f J_1 * Bf/AB$, $B\% = J_1 M_2/f J_1 * Af/AB$, 1.5 分。A 先消失，因为此时系统中 A 与 B 的比小于化合物 D 中 A 与 B 的比，2 分。合计 6.5 分。



内部试题六

一、填空 (0.5×30=15 分)

- 1、六方最紧密堆积的晶胞中共有 () 个原子, 配位数为 (), 有 () 和 () 两种空隙。
- 2、硅酸盐晶体按化学式中 () 的不同, 可以对其结构进行分类, $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 属于 () 结构类型。
- 3、() 的大小表征了位错的单位滑移距离, 其方向与滑移方向 ()。
- 4、小角度晶界相邻两晶粒位向差小, 为使原子的排列尽可能接近原来的完整晶格, 可用 () 模型来描述原子的排列; 大角度晶界的晶界能比小角度晶界的晶界能 () (高或低)。
- 5、硅酸盐熔体中各种聚合程度的聚合物浓度受 () 和 () 的影响。玻璃体由熔融态向玻璃态转化的过程是 ()。
- 6、对于固体来说, 由于固体的表面自由能中包含了 (), 表面张力在 () 不等于表面自由能。
- 7、吉布斯相律的数学表达式是 (), 研究凝聚系统相平衡的主要方法有差热分析和 ()。
- 8、扩散是固体内物质传递的基本方式, 扩散的本质是 (), 扩散的基本推动力是 (), 负扩散是指 ()。
- 9、从热力学观点, 相变可分为 ()、() 等, 前者举例如 (), 后者举例如 ()。
- 10、固体质点间具有很大的作用键力, 故固态物质的反应活性低, 速度慢, 固态反应一般包括 () 和 () 两个过程。
- 11、烧结的推动力是 (), 它可凭流动传质、()、()、() 等四种方式推动物质的迁移。

二、作图题 (10 分)

- 1、作图表示立方晶系的晶体中晶面和晶向 (标出坐标系)。
- 2、作图表示 NaCl 单晶表面的结构, 并说明其结构特点。

三、右图是 CaF_2 的理想晶胞结构示意图 (白球是 Ca 离子, 黑球是 F 离子), 试回答 (12 分):

- 1、晶胞分子数是多少;
- 2、结构中何种离子做何种密堆积; 结构中有几种空隙, 空隙利用率是多少;
- 3、结构中各离子的配位数为多少, 写出其配位多面体;
- 4、计算说明 F- 的电价是否饱和;
- 5、分析其解理性

四、写出下列缺陷反应式 (10 分)

- 1、 FeCl_3 进入 CaCl_2 晶体
- 2、 CaCl_2 形成肖脱基缺陷
- 3、非化学计量化合物 TiO_{2-x}

五、试述熔体粘度对玻璃形成的影响? 在硅酸盐熔体中, 分析加入一价碱金属氧化物、 B_2O_3 后熔体粘度的变化? 为什么? (10 分)

六、粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围, 观察尖晶石的形成, 在恒定温度下, 反应初期的第 1h 有 15% 的 Al_2O_3 起了反应。(8 分)

- 1、推导出此阶段的速度方程 (属扩散动力学范围)
- 2、计算完全反应的时间

七、设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{gb}=Q_v/2$ (Q_{gb} 、 Q_v 分别为晶界扩散与体积扩

散活化能), 根据扩散系数的宏观表达式, 画出 $\ln D \sim 1/T$ 曲线, 并分析在哪个温度范围内, 晶界扩散超过体积扩散? (5 分)

八、铜的原子量为 63.55, 密度为 8.94 g/cm^3 , 熔点为 1112°C , 熔化热为 1628 J/mol , 固-液界面能 $1.77 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, 试求在过冷度为 30°C 时的临界晶核大小, 并估算这些晶核中有多少个铜原子组成。(已知铜为面心立方晶体, $a=0.3615 \text{ nm}$) (10 分)

九、如图 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题: (20 分)

- 1、在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质;
- 2、判断化合物 D、E 的性质;
- 3、写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;
- 4、写出组成点 M 在完全平衡条件下的冷却结晶过程;
- 5、写出组成点 N 在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度和完全熔融的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 结晶结束时各物质的百分含量 (用线段比表示)

<http://yoyo-yu.taobao.com/>
QQ: 392954246