

无机材料科学基础试卷 1

一、 名词解释 (20 分)

- 1、正尖晶石、反尖晶石;
- 2、线缺陷、面缺陷;
- 3、晶子学说、无规则网络学说;
- 4、可塑性、晶胞参数;

二、选择题 (10 分)

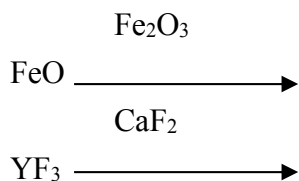
- 1、下列性质中 () 不是晶体的基本性质。
A、自限性 B、最小内能性 C、有限性 D、各向异性
- 2、晶体在三结晶轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$ 。该晶面的晶面指数为 ()。
A、(236) B、(326) C、(321) D、(123)
- 3、依据等径球体的堆积原理得出，六方密堆积的堆积系数 () 立方密堆积的堆积系数。
A、大于 B、小于 C、等于 D、不确定
- 4、某晶体 AB， A^- 的电荷数为 1， $A-B$ 键的 $S=1/6$ ，则 A^+ 的配位数为 ()。
A、4 B、12 C、8 D、6
- 5、在单位晶胞的 CaF_2 晶体中，其八面体空隙和四面体空隙的数量分别为 ()。
A、4, 8 B、8, 4 C、1, 2 D、2, 4
- 6、在 ABO_3 (钙钛矿)型结构中，B 离子占有 ()。
A、四面体空隙 B、八面体空隙 C、立方体空隙 D、三方柱空隙晶体
- 7、在硅酸盐熔体中，当 $R=O/Si$ 减小时，相应熔体组成和性质发生变化，熔体析晶能力 ()，熔体的黏度 ()，低聚物数量 ()。
A、增大 B、减小 C、不变 D、不确定
- 8、当固体表面能为 $1.2J/m^2$ ，液体表面能为 $0.9J/m^2$ ，液固界面能为 $1.1J/m^2$ 时，降低固体表面粗糙度，() 润湿性能。
A、降低 B、改善 C、不影响
- 9、一种玻璃的组成为 32.8% CaO ，6.0 $Al_2O_3\%$ ，61.2 $SiO_2\%$ ，此玻璃中的 Al^{3+} 可视为网络 ()，玻璃结构参数 $Y=()$ 。
A、变性离子，3.26 B、形成离子，3.26 C、变性离子，2.34 D、形成离子，2.34
- 10、黏土泥浆胶溶必须使介质呈 ()。
A、酸性 B、碱性 C、中性
- 11、可以根据 3T 曲线求出熔体的临界冷却速率。熔体的临界冷却速率越小，就 () 形成玻璃。
A、越难 B、越容易 C、很快 D、缓慢
- 12、晶体结构中一切对称要素的集合称为 ()。
A、对称型 B、点群 C、微观对称的要素的集合 D、空间群

三、填空 (15 分)

- 1、 $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 的晶体属 () 晶系。
- 2、晶体的对称要素中宏观晶体中可能出现的对称要素种类有 ()、()、()、()。
- 3、六方紧密堆积的原子密排面是晶体中的 () 面，立方紧密堆积的原子密排面是晶体中的 () 面。
- 4、 TiO_2 在还原气氛中可形成 () 型非计量化合物，可形成 () 型半导体，缺陷浓度与氧分压的 $1/6$ 次方成 ()，如果减少周围氧气的分压， TiO_{2-x} 的密度将 ()。
- 5 形成连续固溶体的条件是 ()、() 和 ()。
- 6、晶体的热缺陷有 () 和 () 两类，热缺陷浓度与温度的关系式为 ()。
- 7、Ca-黏土泥浆胶溶时，加入 NaOH 和 Na_2SiO_3 电解质，() 效果好？
- 8、黏土带电荷的主要原因是 ()、() 和 ()，黏土所带静电荷为 ()。

四、问答题 (45 分)

- 1、试比较伊利石和蒙脱石的结构特点。(10 分)
- 2、试解释说明为什么在硅酸盐结构中 Al^{3+} 经常取代 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si^{4+} ，但 Si^{4+} 一般不会置换 $[\text{AlO}_6]$ 中的 Al^{3+} ？（（配位数为 6 时， Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 O^{2-} 的离子半径分别为 0.40\AA 、 0.53\AA 和 1.40\AA ；配位数为 4 时，一离子半径依次为 0.26\AA 、 0.40\AA 和 1.38\AA ））。(8 分)
- 3、网络变性体（如 Na_2O ）加到石英玻璃中，使硅氧比增加。实验观察到当 $\text{O}/\text{Si}=2.5\sim 3$ 时，即达到形成玻璃的极限，根据结构解释为什么在 $2<\text{O}/\text{Si}<2.5$ 的碱和硅石混合物可以形成玻璃，而 $\text{O}/\text{Si}=3$ 的碱和硅石混合物结晶而不形成玻璃？(8 分)
- 4、什么是润湿？改善润湿的方法有那些？(9 分)
- 5、完成下列缺陷反应式 (10 分)



五、计算题 (10 分)

有两种不同配比的玻璃，其组成如下：

序号	$\text{Na}_2\text{O mol}\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{mol}\%$	$\text{SiO}_2\text{mol}\%$
1	10	12	78
2	20	6	74

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

无机材料科学基础试卷 1

答案及评分标准

二、 名词解释 (20 分)

1、正尖晶石、反尖晶石；

正尖晶石：在 AB_2O_4 尖晶石结构中，A 离子占据四面体空隙，B 离子占据八面体空隙的尖晶石。(2.5 分)

反尖晶石：如果半数的 B 离子占据四面体空隙，A 离子和另外半数的 B 离子占据八面体空隙则称反尖晶石。(2.5 分)

2、线缺陷、面缺陷；

线缺陷：指在一维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列所产生的缺陷。

面缺陷：指在两维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列所产生的缺陷。

3、晶子学说、无规则网络学说；

晶子学说：认为玻璃结构是一种不连续的原子（晶子）的结合体，即无数“晶子”分散在无定形介质中，“晶子”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成，“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格极度变形的微小有序区域，在“晶子”中心质点排列较有规律，越远离中心则变形程度越大，从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界面。(2.5 分)

无规则网络假说：凡是成为玻璃态的物质和相应的晶体结构一样，也是由一个三度空间网络所构成。这种网络是由离子多面体（三角体或四面体）构筑起来的。晶体结构网是由多面体无数次有规律重复构成，而玻璃中结构多面体的重复没有规律性。(2.5 分)

4、可塑性、晶胞参数；

可塑性：粘土与适当比例的水混合均匀制成泥团，该泥团受到高于某一个数值剪应力作用后，可以塑造成任何形状，当去除应力泥团能保持其形状，这种性质称为可塑性。(2.5 分)

晶胞参数：表示晶胞的形状和大小可用六个参数即三条边棱的长度 a 、 b 、 c 和三条边棱的夹角 α 、 β 、 γ 即为晶胞参数。

二、选择题 (10 分、3 个 2 分)

1、C；2、C；3、C；4、D；5、A；6、B；7、B，A，B；8、A；9、B、B；10、B；11、B；12、D

三、填空 (15 分、3 个 2 分)

1、六方

2、对称中心、对称面、对称轴、倒转轴

3、(0001)、(111)

4、阴离子缺位型、 n 、反比、减小

5、 $|(r_1 - r_2) / r_1| < 15\%$ 、相同的晶体结构类型、离子价相同或离子价总和相等

6、弗伦克尔缺陷、肖特基缺陷、 $n/N = \exp(-\Delta G_f / 2kT)$

7、 Na_2SiO_3

8、黏土晶格内离子的同晶置换、黏土边面断裂、黏土内腐殖质离解、负

六、问答题（45 分、每小题 10 分）

- 5、（10 分）答：伊利石和蒙脱石是 2: 1 型结构（1 分），其结构皆属于单斜晶系；都存在同晶取代，蒙脱石同晶取代主要发生在八面体层中（2 分），而伊利石是发生在硅氧面体层中（2 分）；蒙脱石的电荷不平衡由进入层间的水化阳离子补偿，这种水化阳离子在层间无固定位置，结合力弱，容易被交换出来（2 分）；伊利石的电荷不平衡由进入层间的 K^+ 离子补偿， K^+ 离子有固定位置和配位数，结合较牢固（2 分），因此蒙脱石的阳离子交换能力比伊利石强，蒙脱石结构中有层间水，并有膨胀性，而伊利石没有（1 分）。
- 6、（8 分）答：CN=4, $r_{Al^{3+}}/r_{O^{2-}}=0.4/1.38=0.29$, Al^{3+} 四配位稳定，故在硅酸盐结构中 Al^{3+} 经常取代 $[SiO_4]$ 中 Si^{4+} 形成 $[AlO_4]$ ；（4 分）CN=6, $r_{Si^{4+}}/r_{O^{2-}}=0.4/1.38=0.29$, Si^{4+} 四配位稳定，六配位不稳定，故在硅酸盐结构中 Si^{4+} 一般不会置换 $[AlO_6]$ 中的 Al^{3+} ，形成 $[SiO_6]$ 。（4 分）
- 7、（8 分）答：在 $2<O/Si<2.5$ 的碱和硅石混合物中，氧硅比较低，在高温熔体中高聚物含量较高，熔体黏度较高，不易析晶，所以可以形成玻璃；（4 分）而在 $O/Si=3$ 的碱和硅石混合物中，氧硅比较高，在高温熔体中低聚物含量较高，熔体黏度较低，所以易析晶，而不形成玻璃。（4 分）
- 8、（9 分）答：润湿：固体与液体接触后，体系（固体+液体）的吉布斯自由能降低时，就称润湿。（1 分）

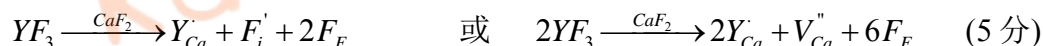
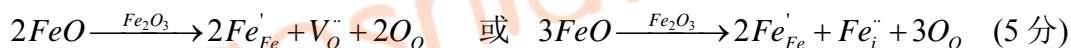
改善润湿的方法有：①降低 γ_{SL} S、V 两相组成尽量接近；（2 分）

②降低 γ_{LV} 在液相中加表面活性剂；（2 分）

③提高 γ_{SV} 去除固体表面吸附膜；（2 分）

④改变粗糙度。（2 分）

5、完成下列缺陷反应式（10 分）



七、计算题（10 分）

解：1#玻璃： $Na_2O/Al_2O_3=10/12<1$ ，所以 Al^{3+} 在玻璃中起网络变性离子的作用（1 分）

$$R_1 = (10 + 12 \times 3 + 78 \times 2) / 78 = 2.59 \quad X_1 = 2 \times 2.59 - 4 = 1.18 \quad Y_1 = 4 - 1.18 = 2.82 \quad (3 \text{ 分})$$

2#玻璃： $Na_2O/Al_2O_3=20/6>1$ ，所以 Al^{3+} 在玻璃中起网络形成离子的作用（1 分）

$$R_2 = (20 + 6 \times 3 + 74 \times 2) / (74 + 6 \times 2) = 2.16 \quad X_2 = 2 \times 2.16 - 4 = 0.32 \quad Y_2 = 4 - 0.32 = 3.68 \quad (3 \text{ 分})$$

因而 $Y_1 < Y_2$ $R_1 > R_2$ 即 2#玻璃桥氧分数大于 1#，O/Si 比小于 1#玻璃，所以在高温下 1#熔体黏度小于 2#。（2 分）

考试点
kaoshidian.com

无机材料科学基础试卷 2

一、 名词解释 (20 分)

- 1、反萤石结构、晶胞;
- 2、肖特基缺陷、弗伦克尔缺陷;
- 3、网络形成体、网络改变体;
- 4、触变性、硼反常现象;

二、 选择题 (8 分)

- 1、粘土泥浆胶溶必须使介质呈 ()
A、酸性 B、碱性 C、中性
- 2、硅酸盐玻璃的结构是以硅氧四面体为结构单元形成的 () 的聚集体。
A、近程有序, 远程无序 B、近程无序, 远程有序 C、近程有序, 远程有序
- 3、依据等径球体的堆积原理得出, 六方密堆积的堆积系数 () 体心立方堆积的堆积系数。
A、大于 B、小于 C、等于 D、不确定
- 4、某晶体 AB, A^{+} 的电荷数为 1, A—B 键的 $S=1/6$, 则 A^{+} 的配位数为 ()。
A、4 B、12 C、8 D、6
- 5、在单位晶胞的 CaF_2 晶体中, 其八面体空隙和四面体空隙的数量分别为 ()。
A、4, 8 B、8, 4 C、1, 2 D、2, 4
- 6、点群 L^6PC 属 () 晶族 () 晶系。
A、高级等轴 B、低级正交 C、中级六方 D、高级六方
- 7、下列性质中 () 不是晶体的基本性质。
A、自限性 B、最小内能性 C、有限性 D、各向异性
- 8、晶体在三结晶轴上的截距分别为 $1/2a$ 、 $1/3b$ 、 $1/6c$ 。该晶面的晶面指数为 ()。
A、(236) B、(326) C、(321) D、(123)
- 9、非化学计量化合物 $Cd_{1+x}O$ 中存在 () 型晶格缺陷
A、阴离子空位 B、阳离子空位 C、阴离子填隙 D、阳离子填隙
- 10、可以根据 3T 曲线求出熔体的临界冷却速率。熔体的临界冷却速率越大, 就 () 形成玻璃。
A、越难 B、越容易 C、很快 D、缓慢
- 11、晶体结构中一切对称要素的集合称为 ()。
A、对称型 B、点群 C、微观对称的要素的集合 D、空间群
- 12、在 ABO_3 (钙钛矿)型结构中, B 离子占有 ()。
A、四面体空隙 B、八面体空隙 C、立方体空隙 D、三方柱空隙晶体

三、 填空 (17 分)

- 1、在玻璃形成过程中, 为避免析晶所必须的冷却速率的确定采用 () 的方法。
- 2、 $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的晶体属 () 晶系。

- 3、六方紧密堆积的原子密排面是晶体中的（ ）面，立方紧密堆积的原子密排面是晶体中的（ ）面。
- 4、 $Zn_{1+x}O$ 在还原气氛中可形成（ ）型半导体，缺陷浓度与氧分压的 $1/6$ 次方成（ ），如果减少周围氧气的分压， $Zn_{1+x}O$ 的密度将（ ）。
- 5、 \vec{b} 与位错线（ ）的位错称为刃位错， \vec{b} 与位错线（ ）的位错称为螺位错，。
- 6、形成连续固溶体的条件是（ ）、（ ）和（ ）。
- 7、在 AB_2O_4 型尖晶石结构中，若以氧离子作立方紧密堆积排列，在正尖晶石结构中，A 离子占有（ ）空隙，B 离子占有（ ）空隙。
- 8、晶体的热缺陷有（ ）和（ ）两类，热缺陷浓度与温度的关系式为（ ）。
- 9、硅酸盐晶体分类的依据是（ ）。按此分类法可将硅酸盐矿物分为（ ）结构、（ ）结构、（ ）结构、（ ）结构和（ ）结构。
- 10、陶瓷元件表面被银，为提高瓷件与银层间的润湿性，瓷面表面应（ ）。
- 11、同价阳离子饱和的黏土胶粒的 ξ 电位随阳离子半径的增加而（ ）。
- 12、Ca-黏土泥浆胶溶时，加入 NaOH 和 Na_2SiO_3 电解质，（ ）效果好？

四、问答题（45 分）

- 1、为什么等轴晶系有原始、面心、体心格子，而没有单面心格子？（6 分）
- 2、用 KCl 和 $CaCl_2$ 分别稀释同一种黏土泥浆，当电解质加入量相同时，试比较两种泥浆下列性质的差异。（10 分）
 - （1）泥浆的流动性 （2）泥浆的触变性 （3）泥浆的可塑性
 - （4）坯体的致密度 （5）黏土的 ζ 电位
- 3、高岭石和蒙脱石的结构特点，并解释为什么蒙脱石具有膨胀性和高的阳离子交换容量，而高岭石则不具有膨胀性、阳离子交换容量也很低。（10 分）
- 4、说明熔体中聚合物形成过程？从结构上来说在 SiO_2 熔体中随着 Na_2O 加入量的不同，熔体粘度、形成玻璃能力如何变化，为什么？（9 分）
- 5、出下列反应的合理缺陷反应式（10 分）
 - a. NaCl 溶入 $CaCl_2$ 中形成空位型固溶体
 - b. $CaCl_2$ 溶入 NaCl 中形成空位型固溶体

五、计算题（10 分）

在 CaF_2 晶体中，肖特基缺陷的生成能为 5.5eV，计算在 $1600^\circ C$ 时热缺陷的浓度。如果 CaF_2 晶体中，含有百万分之一的 YF_3 杂质，则在 $1600^\circ C$ 时 CaF_2 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？（玻尔兹曼常数 $k=1.38 \times 10^{-23}$ 、电子的电荷 $e=1.602 \times 10^{-19}$ ）

无机材料科学基础试卷 2 答案及评分标准

二、名词解释 (20 分)

1、晶胞、反萤石结构:

反萤石结构: 这种结构与萤石完全相同, 只是阴、阳离子的个数及位置刚好与萤石中的相反, 即金属离子占有萤石结构中 F^- 的位置, 而 O^{2-} 离子或其他负离子占 Ca^{2+} 的位置, 这种结构称为反萤石结构。(2.5 分)

晶胞: 从晶体结构中取出来的以反映晶体周期性和对称性的最小重复单元。(2.5 分)

2、肖特基缺陷、弗伦克尔缺陷:

肖特基缺陷: 如果正常格点上的原子, 热起伏过程中获得能量离开平衡位置迁移到晶体的表面, 在晶体内正常格点上留下空位, 这即是肖特基缺陷。(2.5 分)

弗伦克尔缺陷: 在晶格热振动时, 一些能量足够大的原子离开平衡位置后, 挤到晶格点的间隙中, 形成间隙原子, 而原来位置上形成空位, 这种缺陷称为弗伦克尔缺陷。(2.5 分)

3、网络形成体、网络改变体:

网络形成体: 单键强度大于 335KJ/mol 的氧化物, 可单独形成玻璃。(2.5 分)

网络变性体: 单键强度 < 250KJ/mol。这类氧化物不能形成玻璃, 但能改变网络结构, 从而使玻璃性质改变。(2.5 分)

4、触变性、硼反常现象:

触变性: 是泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间存在的介于两者之间的中间状态。即泥浆静止不动时似凝固体, 一经扰动或摇动, 凝固的泥浆又重新获得流动。如再静止又重新凝固, 可重复无数次。(2.5 分)

硼反常现象: 硼酸盐玻璃与相同条件下的硅酸盐玻璃相比, 其性质随 R_2O 或 RO 加入量的变化规律相反, 这种现象称硼反常现象。(2.5 分)

二、选择题 (8 分, 3 个空 2 分)

1、B; 2、A; 3、A; 4、D; 5、A; 6、C、C; 7、C; 8、A; 9、D; 10、A; 11、D; 12、B

三、填空 (17 分, 3 个空 2 分)

1、绘制 3T 曲线

2、四方

1、(0001)、(111)

4、n、反比、增大

5、垂直、平行

6、 $|(r_1 - r_2) / r_1| < 15\%$ 、相同的晶体结构类型、离子价相同或离子价总和相等

7、四面体、八面体

8、肖特基缺陷、弗伦克尔缺陷、 $n/N = \exp(-\Delta G_f / 2kT)$

9、硅氧四面体的连接方式、岛状结构、组群状结构、链状结构、层状结构、架状结构

10、抛光

11、降低

12、 Na_2SiO_3

六、问答题 (45 分)

- 2、(6分) 答：因为从结构分布看，单面心格子不符合立方格子所固有的 $4L^3$ 的对称性。
- 2、(10分) 答：(1) 泥浆的流动性 $KCl > CaCl_2$ (2分)
- (2) 泥浆的触变性 $KCl < CaCl_2$ (2分)
- (3) 泥浆的可塑性 $KCl < CaCl_2$ (2分)
- (4) 坯体的致密度 $KCl > CaCl_2$ (2分)
- (5) 黏土的 ζ 电位 $KCl > CaCl_2$ (2分)
- 3、(10分) 答：高岭石的阳离子交换容量较小，而蒙脱石的阳离子交换容量较大。因为高岭石是 1:1 型结构，离子的取代很少，单网层与单网层之间以氢键相连，氢键强于范氏键，水化阳离子不易进入层间，因此阳离子交换容量较小。(5分) 而蒙脱石是为 2:1 型结构，铝氧八面体层中大约 $1/3$ 的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代，为了平衡多余的负电价，在结构单位层之间有其它阳离子进入，而且以水化阳离子的形式进入结构。水化阳离子和硅氧四面体中 O^{2-} 离子的作用力较弱，因而，这种水化阳离子在一定条件下容易被交换出来。C 轴可膨胀以及阳离子交换容量大，是蒙脱石结构上的特征。(5分)
- 4、(9分) 答：熔体中聚合物形成三个阶段。初期：主要是石英颗粒的分化；中期：缩聚并伴随变形；后期：在一定时间和一定温度下，聚合和解聚达到平衡。(3分)
- 在 SiO_2 熔体中随着 Na_2O 加入量的增加，分化的不断进行，熔体中高聚合度的聚合物的含量不断减少，低聚合度的聚合物的含量不断增加，导致熔体粘度降低、形成玻璃能力下降。(6分)
- 5、(10分) 答：a. $NaCl$ 溶入 $CaCl_2$ 中形成空位型固溶体
- $$NaCl \xrightarrow{CaCl_2} Na'_{Ca} + V_{Cl}^{\bullet} + Cl_{Cl} \quad (5分)$$
- b. $CaCl_2$ 溶入 $NaCl$ 中形成空位型固溶体
- $$CaCl_2 \xrightarrow{NaCl} Ca^{\bullet}_{Na} + V'_{Na} + 2Cl_{Cl} \quad (5分)$$
- 七、计算题 (10分)
- 解：因为 $n/N = \exp(-\Delta G_f / 2kT)$
- $$\Delta G_f = 5.5 \times 1.602 \times 10^{-19} = 8.817 \times 10^{-19} J \quad T = 1600 + 273 = 1873 K$$
- 所以 $n/N = \exp(-8.817 \times 10^{-19} / (2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1873)) = \exp(-17.056) = 3.9 \times 10^{-8}$ (5分)
- 在 CaF_2 晶体中，含有百分之一的 YF_3 杂质，缺陷方程如下：
- $$YF_3 \xrightarrow{CaF_2} Y'_{Ca} + F_i' + 2F_F$$
- 此时产生的缺陷为 F_i' ， $[F_i'] = 10^{-6}$ 大于热缺陷浓度 3.9×10^{-8} ，故在 1873K 时杂质缺陷占优势
- 或 $2YF_3 \xrightarrow{CaF_2} 2Y'_{Ca} + V_{Ca}'' + 6F_F$)
- 此时产生的缺陷为 V_{Ca}'' ， $[V_{Ca}''] = 5.5 \times 10^{-7}$ 大于热缺陷浓度 3.9×10^{-8} ，故在 1873K 时杂质缺陷占优势 (5分)

考试点
kaoshidian.com