

# 第八章 晶体化学

---

# 目录

1

晶体结构的紧密堆积原理

2

配位关系与配位多面体

3

类质同象

4

同质多象

# 一.晶体结构的紧密堆积原理

## ➤ 1.最紧密堆积原理

晶体结构中，质点之间倾向于尽可能的相互靠近以占据最小空间；使彼此之间的作用力达到平衡状态，以达到内能最小，使晶体处于最稳定状态。

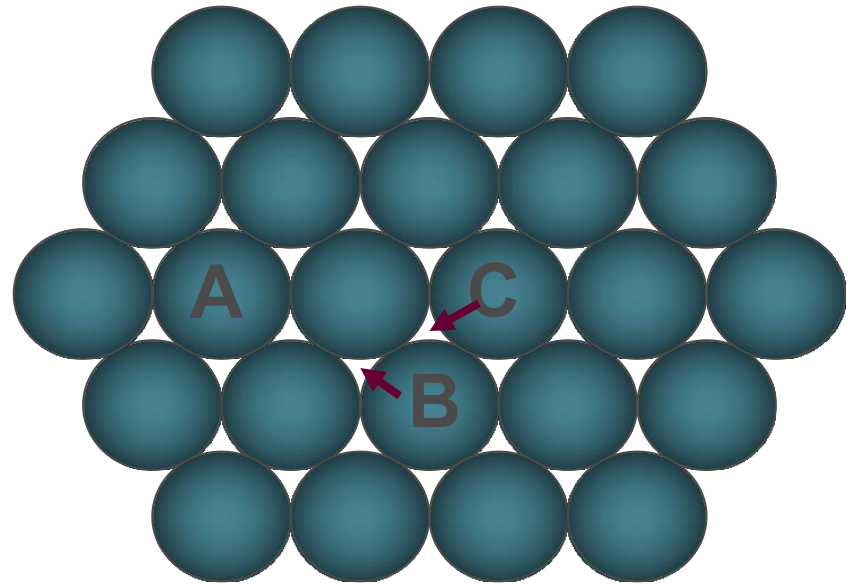
## 为什么可将某些晶体内的质点作为球体来考虑？

在**离子键**和**金属键**的晶体结构中，由于离子键和金属键**没有方向性和饱和性**，核外电子云的分布是球形，可以作为球形来考虑。所以对于**离子键和金属键**的晶体结构，从几何学的角度来看，可以用球体**最紧密堆积原理**来研究。

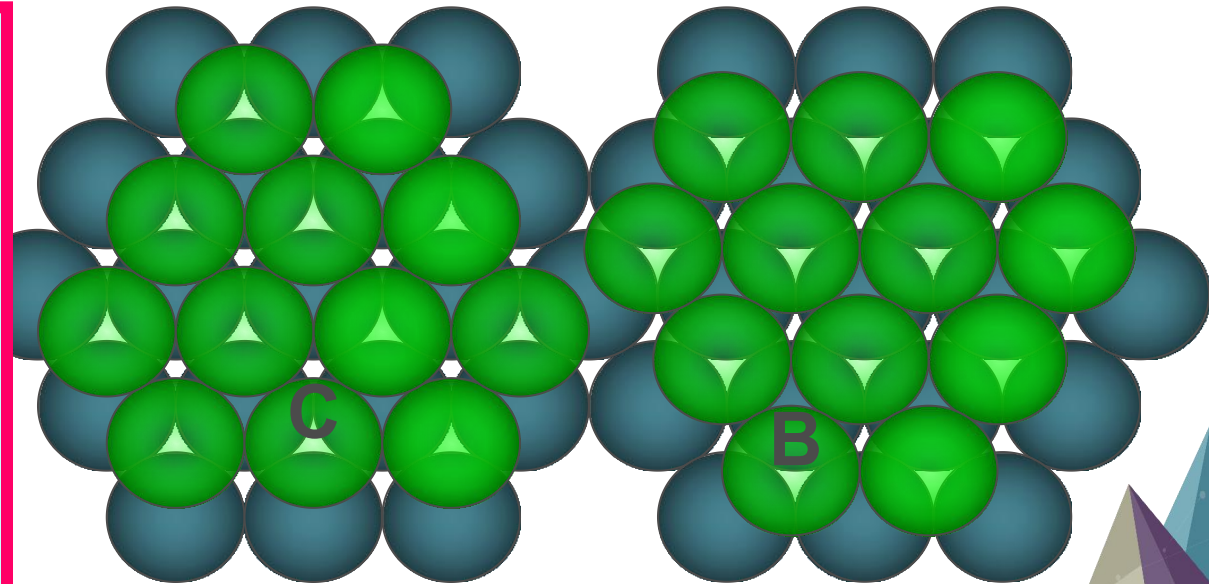
# 等大球最紧密堆积

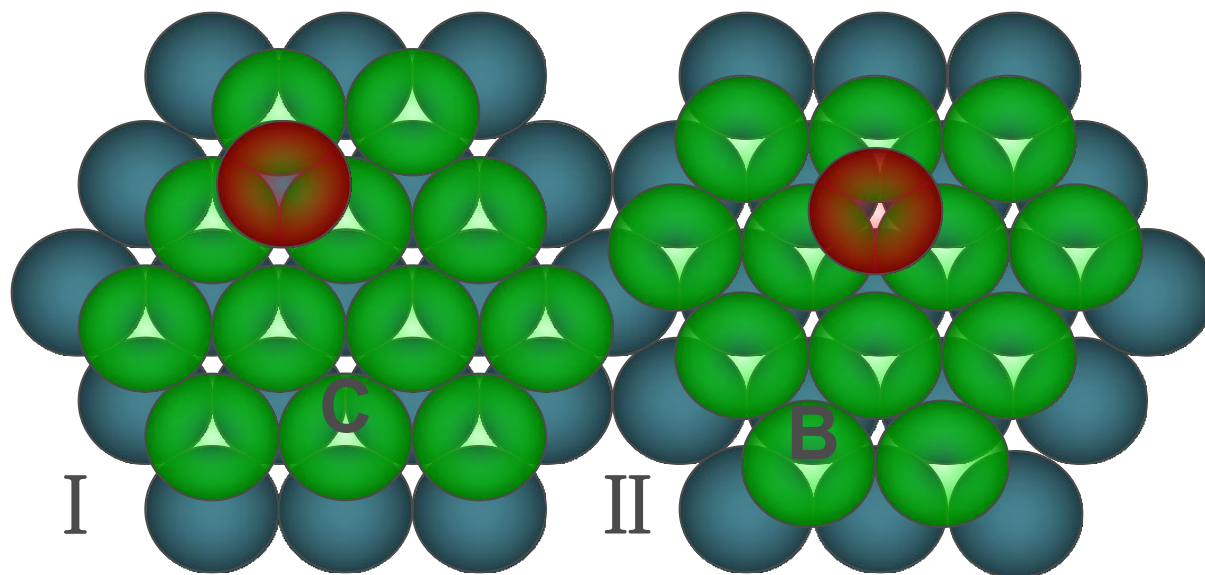
## 1、堆积过程与基本形式

第一层堆积：形成两种三角形空隙B位、C位（第1层球所在位置标注为A）



第2层堆积：只能在上述B位或C位堆积，不能同时在这两种位置上堆积，即形成AB或AC，AB与AC是等效的。





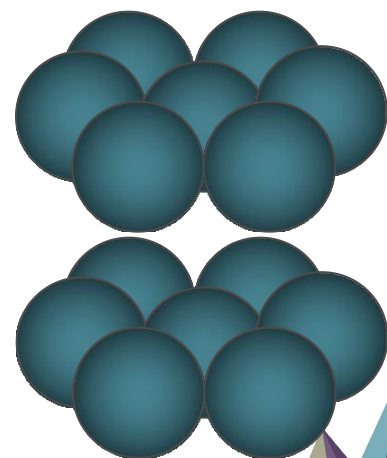
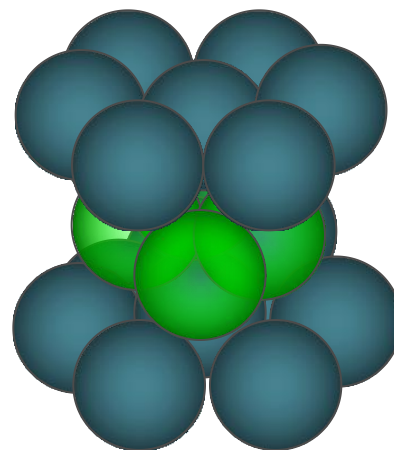
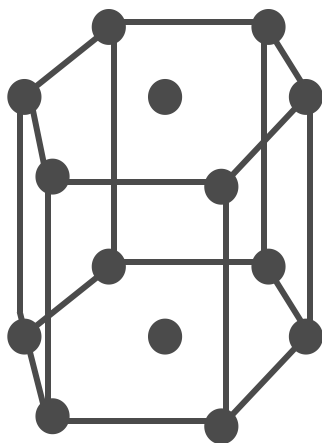
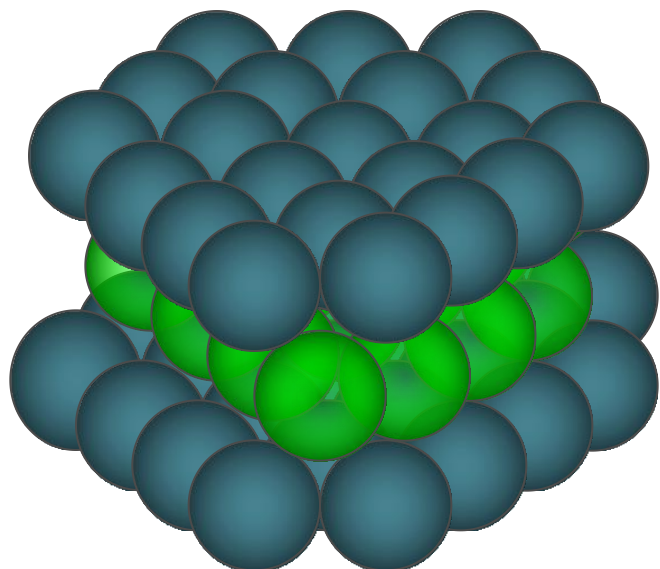
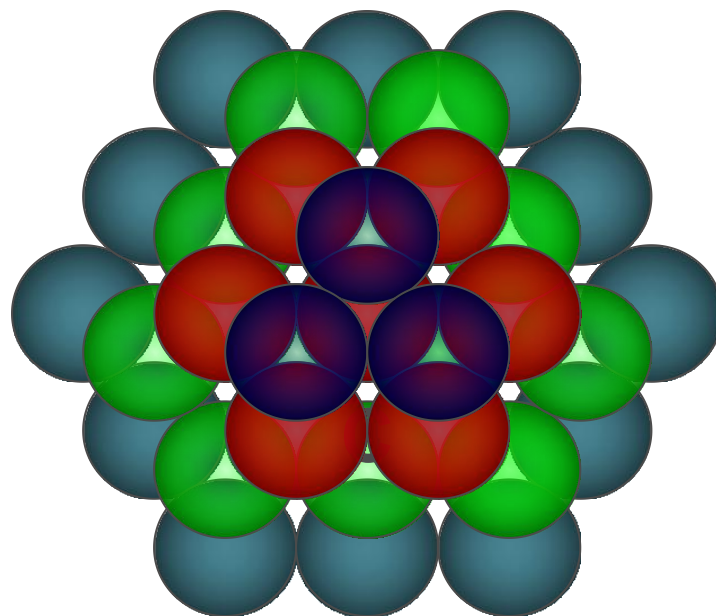
第三层球体堆积有二种方式：有可能与第1层所处的位置完全相同，即形成ABA堆积形式；也可能与第1层、第2层不同位置，形成ABC堆积形式。

第4层、第5层……堆积：只能在A、B、C位置上任选一种，不可能超出这3种位置，并且不能与最临近的一层相同。

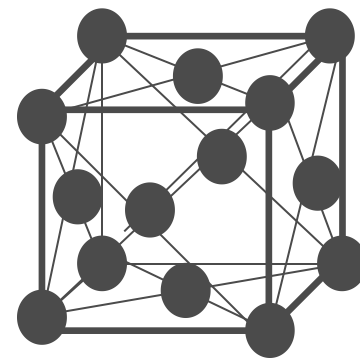
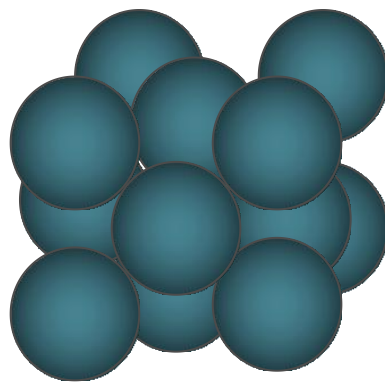
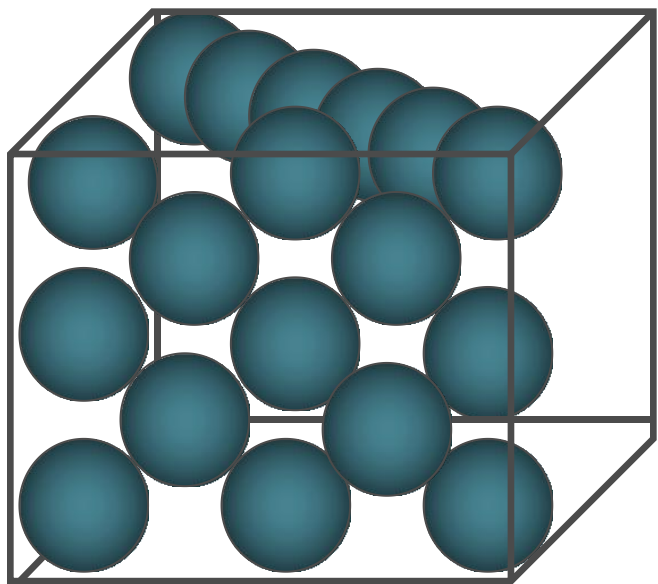
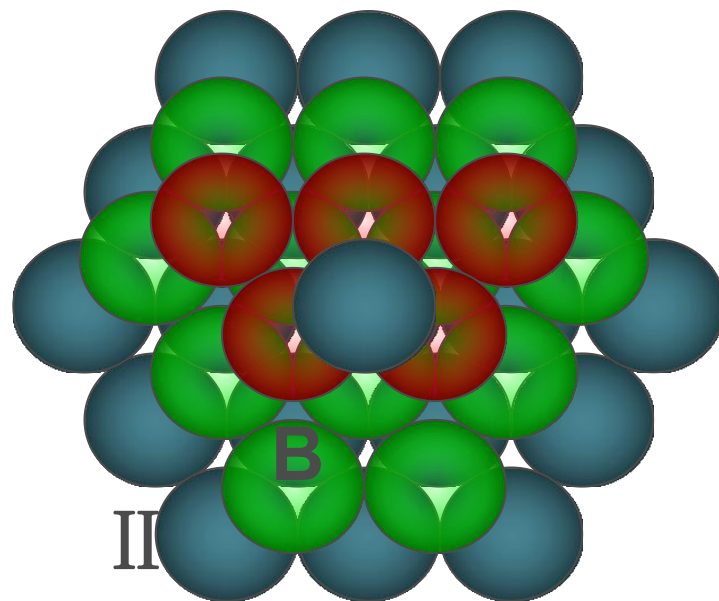


## 2、堆积结构的对称性

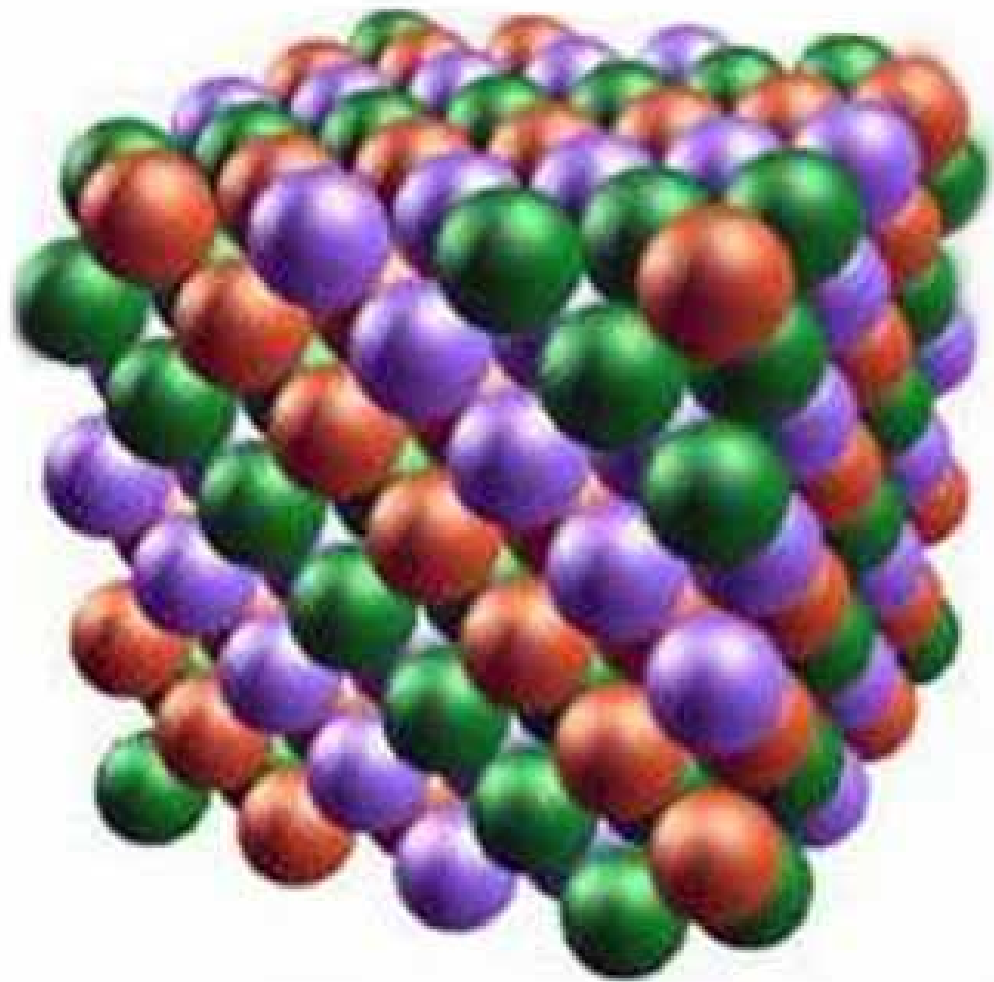
在 I 种方式中，使第四层球体与第二层重合，即按 **ABABAB.....**或**ACACAC.....**规律堆积，与空间格子中的六方格子一致，称为六方最紧密堆积



第三层球体在第二种方式基础上，第四层与第一层重复，即按**ABCABC**。。。堆积，则球体的分布与空间格子中立方方面心格子一致，称为立方最紧密堆积，平行于立方格子 $\langle 111 \rangle$ 方向。



立方面心格子

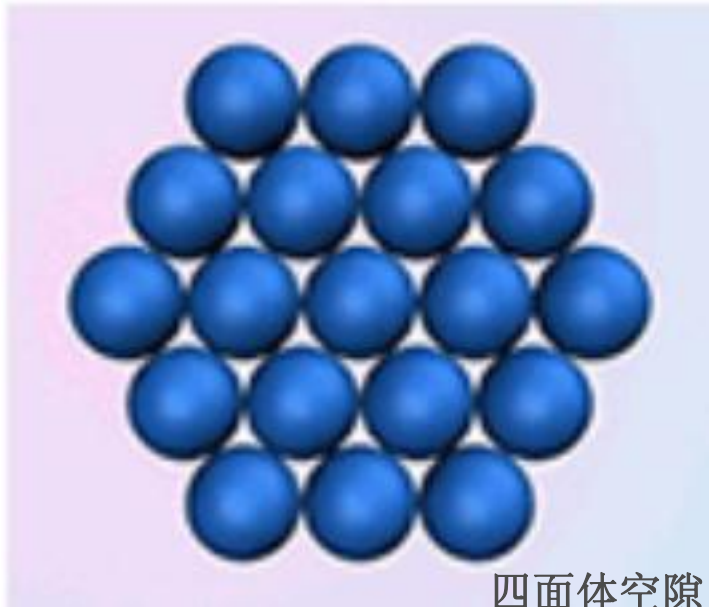




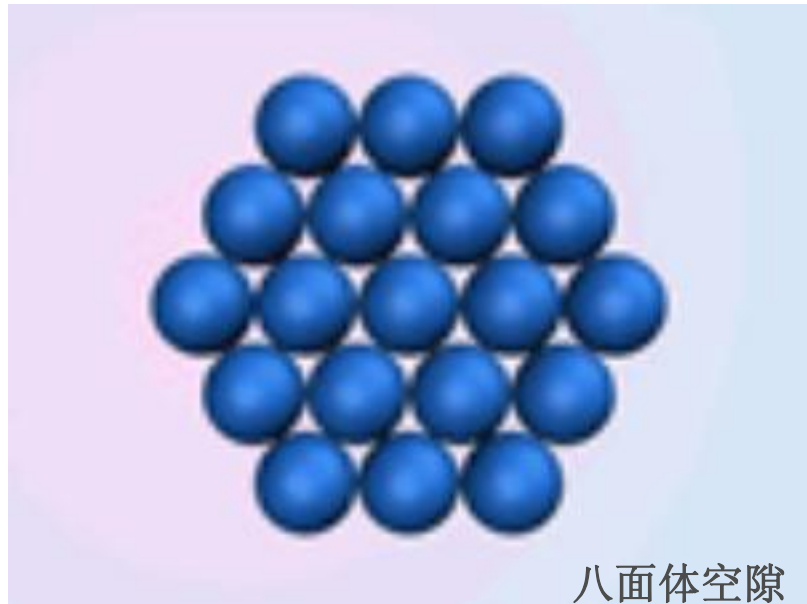
### 3、堆积结构中的空隙

等大球最紧密堆积结构中，空隙占25.95%。

空隙存在形成有两种：**四面体空隙**和**八面体空隙**。



四面体空隙

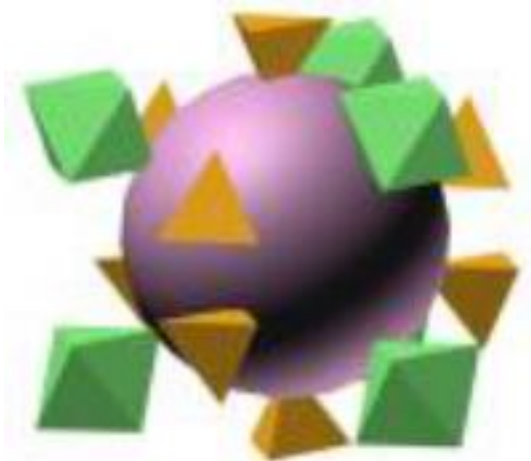


八面体空隙

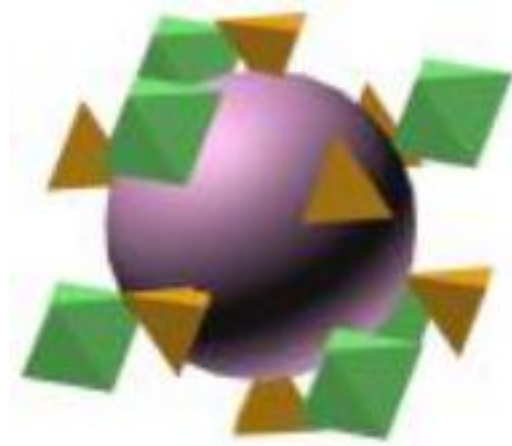
**四面体空隙**：处于四个球体包围之中的空隙，此四个球体中心之连线恰好联成一个四面体的形状。

**八面体空隙**：处于六个球体包围之中，此六个球体中心之连线恰好联成一个八面体的形状。

不管是立方最紧密堆积还是六方最紧密堆积，一个球周围分布**8**个四面体空隙和**6**个八面体空隙。



(a)



(b)

图 9-7 一个球周围的四面体与八面体空隙分布规律  
(a.在六方最紧密堆积中; b.在立方最紧密堆积中)

空隙的分布与数量:

思考: N个球做最紧密堆积,形成的四面体空隙是多少? 八面体空隙是多少?

根据一个球周围分布着6个八面体空隙和8个四面体空隙, 以及一个八面体由6个球组成、一个四面体由4个球组成的数值关系, 我们可以计算得出: n个球作最紧密堆积形成的八面体空隙数为n个, 四面体空隙数为2n个。

## • 等大球体的最紧密堆积

第一层(A)时：两种空隙位置(三角形的方向)

第二层(B)时：两种可能堆积方式，两种空隙位置(穿透, 未穿透层)

第三层(C)时：两种不同的堆积方式，

六方密堆积(HCP)：ABAB...

立方密堆积(CCP)：ABCABC...

## • 最紧密堆积的空隙

**四面体空隙**：处于四个球体包围之中的空隙，此四个球体中心之连线恰好联成一个四面体的形状

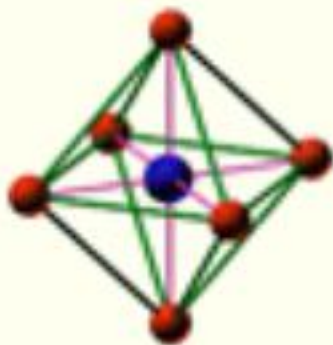
**八面体空隙**：处于六个球体包围之中，此六个球体中心之连线恰好联成一个八面体的形状

当有 $n$ 个等大球体作密堆积时，必定有  $n$ 个八面体空隙与 $2n$ 个四面体空隙存在！

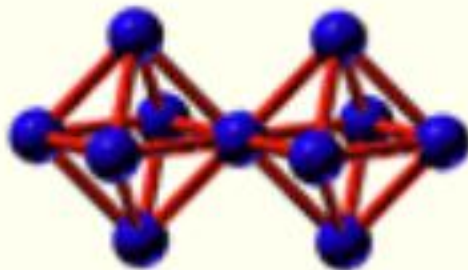
## 二、配位数与配位多面体

### ➤ 1.概念

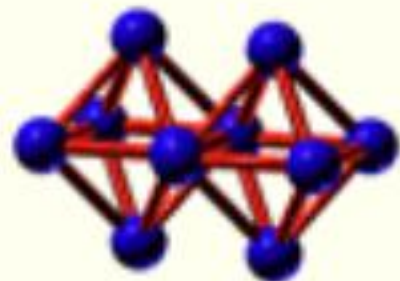
- **配位关系**：在晶体结构中，原子间或异号离子间相互结合而形成的相互配置关系，便是所谓的配位(coordination)关系。
- **配位数**：晶体结构中每个原子或离子的周围，与之最为临近的（呈配位关系的）原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数。
- **配位多面体**(coordination polyhedron)：晶体结构中，以任一离子或原子为中心,将其周围与之成配位关系的原子或异号离子的中心连线所构成的几何图形称为配位多面体。可分为金属键晶体和离子键晶体。



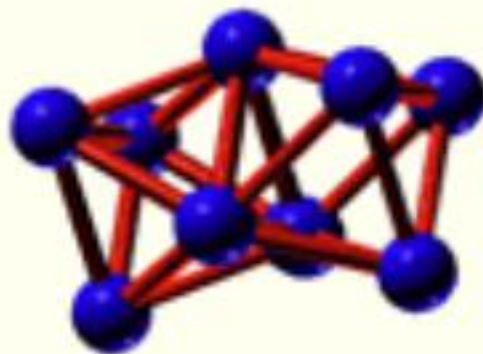
共棱共角顶连接



共角顶连接



共棱连接



共面连接



## ➤ 2.配位数与配位多面体的关系

**配位数和配位多面体都是用来表征晶体结构中质点相互配置状况的。**

但是晶体结构中原子或离子的配位数相同，而配位多面体的形状可以相同也可以不同（如，三方双锥和四方单锥的配位数都是5），所以用配位多面体来表征晶体结构的意义更为确切。

### ➤ 3.影响配位数的因素

#### 1) 内因

- 质点的相对大小
- 堆积的紧密程度：一般对于同种成分的矿物，做紧密堆积的配位数大于不做紧密堆积的矿物。
- 质点间的化学键性质：一般情况下，金属键  $>$  共价键。

### ➤ 3.影响配位数的因素

#### 2) 外因

- **温度：升高温度导致配位数降低；**

例如： $\text{Al}^{3+}$ 有4次和6次两种配位数，在低温下形成的长石和似长石等矿物中呈4次配位，而在低温下形成的高岭土等黏土矿物中呈8次配位。

- **压力：增加压力导致配位数增大；**

例如： $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 一般呈6次配位，但在高压下形成的矿物，如镁铝榴石和铁铝榴石中，则呈8次配位。

- **介质成分**

例如：在硅酸盐岩浆中，碱金属离子浓度的增加，有利于 $\text{Al}^{3+}$ 呈4次配位。

# 三、类质同象

## ➤ 1.概念

晶体结构中某种质点(原子、离子或分子)被它性质类似的质点所代替，仅使晶格常数及物理、化学性质发生规律的变化，而晶格类型（键性和结构类型）并不改变，这种现象称为类质同像。

例如：闪锌矿（ZnS）中 $Zn^{2+}$ 被 $Fe^{2+}$ 替代后，物理性质也随之改变，但不引起晶格类型的变化。

## ➤ 2.类质同象的类型

1) 以发生类质同象替换的组分在晶格中的替换程度:

- ① 完全类质同象（连续类质同象）：晶格中发生替换的组分可以以**任意比例**取代，而晶格类型不改变。
- ② 不完全类质同象（不连续类质同象）：晶格中发生替换的组分不可以连续进行，而是**被限制在一定的范围**内，即超越这个限制范围，晶格类型则会发生改变。



例如：镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 晶体，其晶格中 $\text{Mg}^{2+}$ 可以被 $\text{Fe}^{2+}$ 所替代占据，由此形成的橄榄石  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 晶体。

并且  $\text{Mg}^{2+}$ 被 $\text{Fe}^{2+}$ 替代可以任意比例，形成一个系列：



——这种情况称**完全类质同像系列**。

在闪锌矿 $\text{ZnS}$ 中，部分的 $\text{Zn}^{2+}$ 可被 $\text{Fe}^{2+}$ 类质同象替代，其替代量最大只达到原子数的30.8%，如果代替量大于30.8%，闪锌矿的结构将被破坏。



—这种情况称**不完全类质同像系列**。

## ➤ 2.类质同象的类型

2) 以晶格中相互替代的离子电价是否相等:

- ① 等价类质同象: 相互代替的离子电价相同;
- ② 异价类质同象: 相互代替的离子电价不同。

**例如:** 霓辉石 (Na, Ca) (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]

存在两种取代: Na<sup>+</sup>-----Ca<sup>2+</sup>      Fe<sup>3+</sup>-----Fe<sup>2+</sup>

**取代后总电价平衡**

### ➤ 3.类质同象的影响因素（条件）

#### 1) 内因

- **原子或离子的大小：**大小越接近，越容易发生替代；
- **离子的类型和键型：**类型和键型应相同；
- **电价平衡：**替代前后电价应平衡，这是先决条件；如果发生异价替代，则要求同时发生多个替代来达到总电价平衡。  
异价替代时电价平衡是主要条件，半径大小退居次要地位。

### ➤ 3.类质同象的影响因素（条件）

#### 2) 外因

- **温度：** 高温易发生，低温不易发生，而且还会发生固溶体离溶；
- **压力：** 高压不易发生；
- **组份浓度：** 周围环境的某离子浓度越高越容易替代进入晶格。

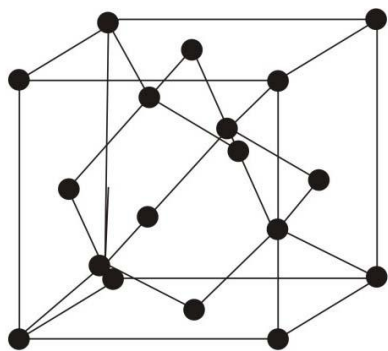


## 四. 同质多象

### ➤ 1. 同质多象的概念

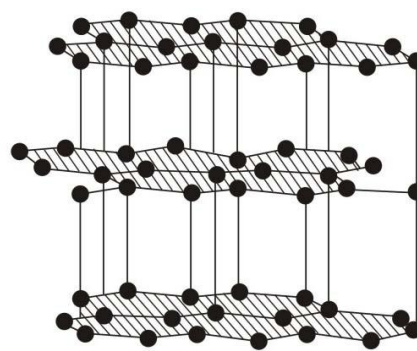
同种化学成分的物质，在不同的物理化学条件(温度、压力、介质)下，形成不同结构的晶体的现象，称为同质多象。这些不同结构的晶体，称为该成分的同质多象变体。（通常以 $\alpha$ -代表低温变体， $\beta$ -、 $\gamma$ -代表高温变体。）

例如：金刚石与石墨， $\alpha$ -石英和 $\beta$ -石英。



(a)

金刚石



(b)

石墨

## ➤ 2. 同质多像变体的转变

一种物质的各同质多像变体均有自己特定的形成条件和稳定范围。当外界条件（主要是温度和压力）改变到一定程度时，各变体之间会发生转变。

同质多像变体间的转变温度在一定压力下是固定的，所以在自然界的矿物中某种变体的存在或某种转化过程可以帮助我们推测该矿物所存在的地质体的形成温度。因此，它们被称为“地质温度计”。

### ➤ 3.多型

一种元素或化合物以两种或两种以上层状结构存在的现象。但组成这些层状结构的结构单元层基本相同，只是层的叠置方式不同。是一种特殊的同质多像，一维的同质多像。

