

# 第七章 晶体化学

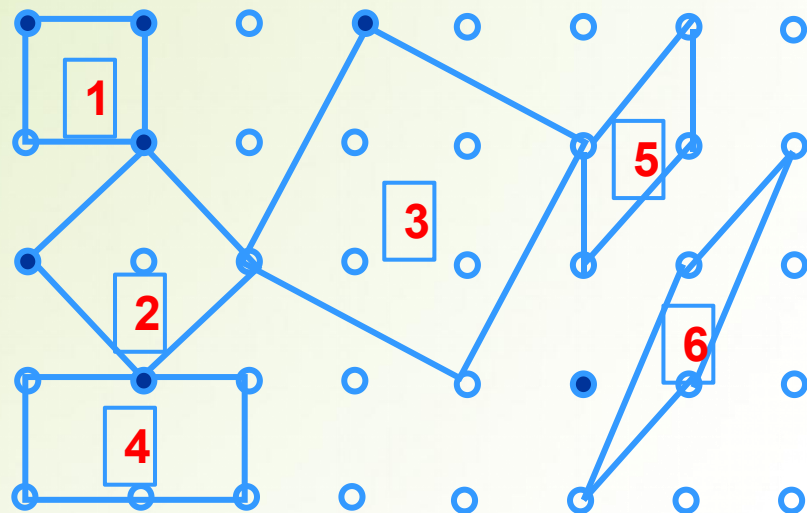
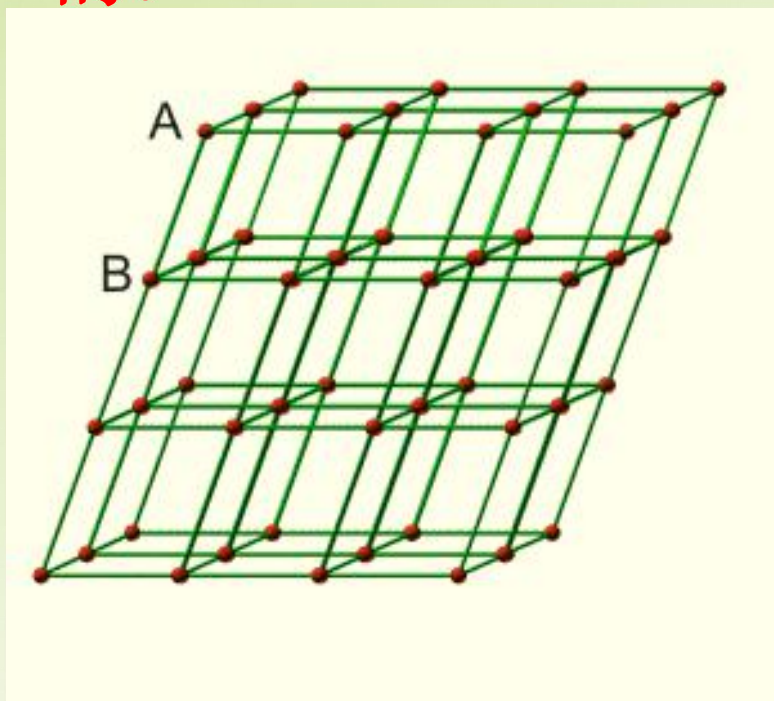
- 一 14种布拉维格子
- 二 晶体结构的紧密堆积原理
- 三 配位关系与配位多面体
- 四 键型与晶格类型
- 五 类质同象
- 六 同质多象



# 一、十四种空间格子（十四种布拉维格子）

## 1. 平行六面体的选择

对于每一种晶体结构而言，其结点（相当点）的分布是客观存在的，但平行六面体的选择是人为的。



陕西国际商贸学院

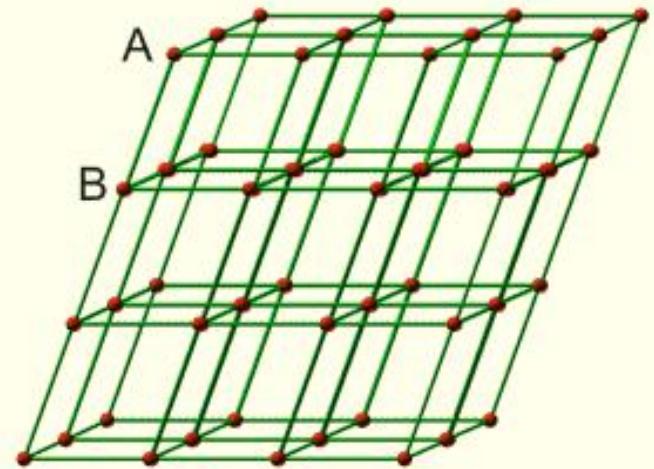
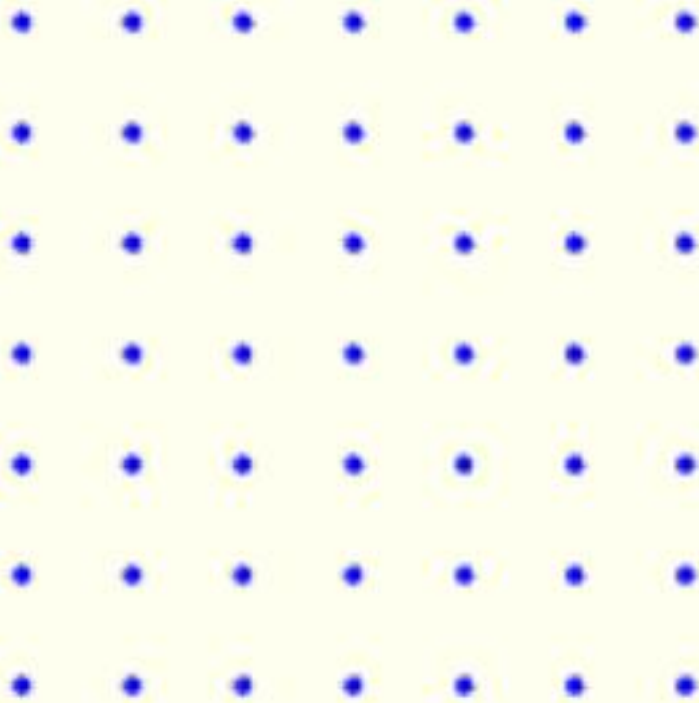
SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE&COMMERCE

# 平行六面体的选择原则如下：

- 1) 所选取的平行六面体应能反映结点分布整体所固有的对称性。
- 2) 在上述前提下，所选取的平行六面体中棱与棱之间的直角关系力求最多。
- 3) 在满足以上二条件的基础上，所选取的平行六面体的体积力求最小。

平行六面体的选择原则实际上和晶体定向时坐标轴的原则是一致的，即尽量使  $a = b = c$ ； $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$





// (001) 的截面

图中点的分布具四方对称的特点，显然按第**A**种方法来选取平行六面体才符合上述原则。第**B**种方法虽然也符合四方对称，但体积太大；第**C**种方法既不符合对称也无直角；第**D**种方法虽然有直角但不符合四方对称。



陕西国际商贸学院

SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE & COMMERCE

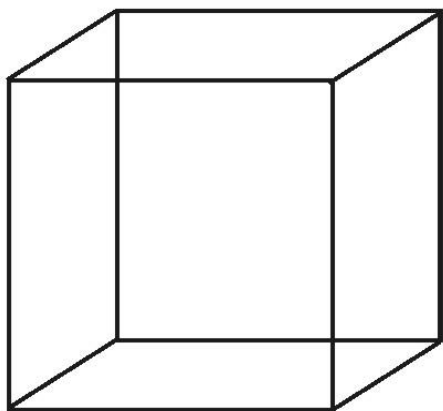
## 2. 各晶系平行六面体的形状和大小

$(a、b、c; \alpha、\beta、\gamma)$  即为晶胞参数。

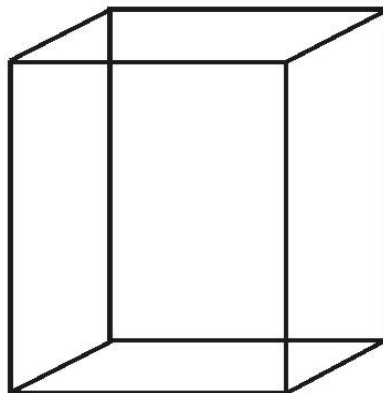
在晶体宏观形态可以得到各晶系的晶体常数特点，是根据晶轴对称特点得出的。宏观上的晶体常数与微观的晶胞参数是对应的，但微观的晶体结构中我们可以得到晶胞参数的具体数值。

七个晶系平行六面体的形状不同，对称性质不同，晶胞参数各异，平行六面体形状和晶格常数特点(见下图)。

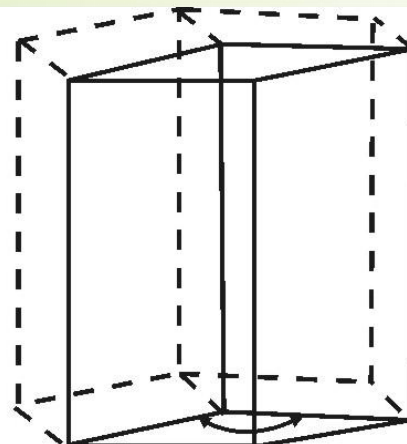




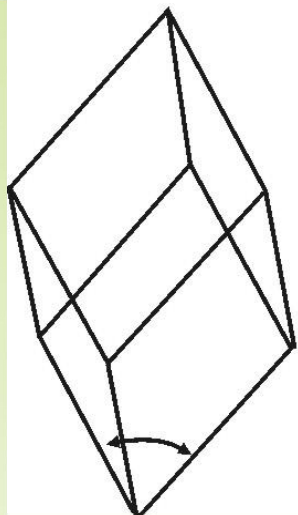
等轴晶系  $a=b=c$   
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



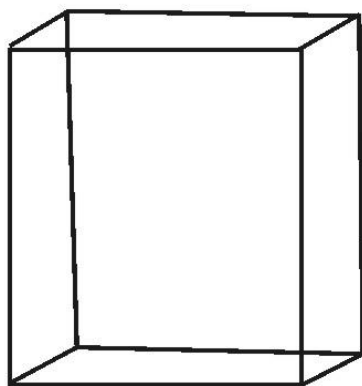
四方晶系  $a=b \neq c$   
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



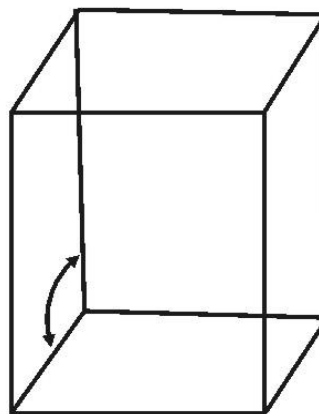
六方晶系  $a=b \neq c$  ;  
 $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$



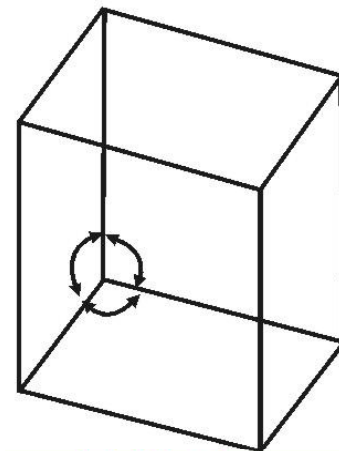
三方晶系  $a=b \neq c$   
 $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$   
 $109^\circ 28' 16''$



斜方晶系  $a \neq b \neq c$   
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



单斜晶系  $a \neq b \neq c$   
 $\alpha=\gamma=90^\circ$   
 $\beta \neq 90^\circ$



三斜晶系  $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



### 3. 平行六面体中结点的分布（即格子类型）

在按选择原则选择出的平行六面体中，结点（相当点）的分布只能有四种可能的情况，与其对应可分为四种格子类型。

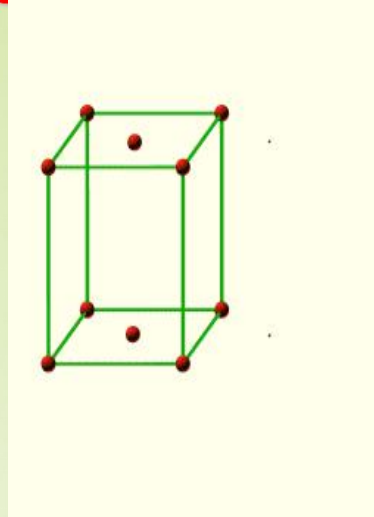
- 1) 原始格子 ( $P$ 、注：三方晶系菱面体原始格子用 $R$ 表示)：结点分布于平行六面体的八个角顶上。
- 2) 底心格子 ( $C$ 、 $A$ 、 $B$ )：结点分布于平行六面体的角顶及某一对面的中心。
- 3) 体心格子 ( $I$ )：结点分布于平行六面体的角顶和体中心。
- 4) 面心格子 ( $F$ )：结点分布于平行六面体的角顶和三对面的中心。



# 4. 十四种布拉维格子

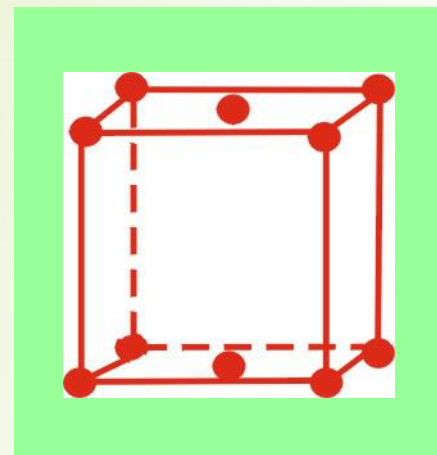
七个晶系→七套晶格常数→七种平行六面体种形状。每种形状有四种类型，那么就应该有 $7 \times 4 = 28$ 种空间格子？

为什么是14种布拉维格子 (P122)。



四方底心格子 = 四方原始格子

重复



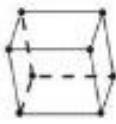
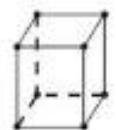

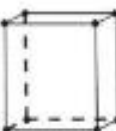
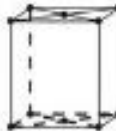


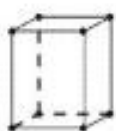



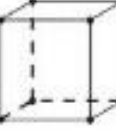


与对称不符



陕西国际商贸学院

SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE&COMMERCE



	原始格子	底心格子	体心格子	面心格子
三斜晶系		<b>C=P</b>	<b>I=P</b>	<b>F=P</b>
单斜晶系			<b>I=C</b>	<b>F=C</b>
斜方晶系				
四方晶系		<b>C=P</b>		<b>F=I</b>
三方晶系		不符合对称	<b>I=R</b>	<b>F=R</b>
六方晶系		不符合对称	不符合空间格子条件	不符合空间格子条件
等轴晶系		不符合对称		

## 二、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？**

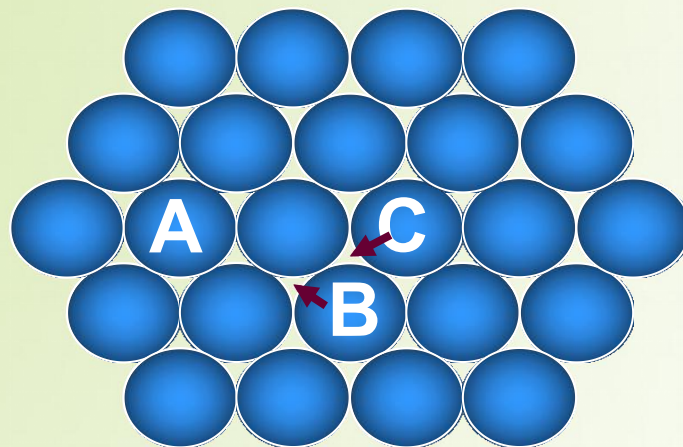
在**离子键和金属键**的晶体结构中，由于离子键和金属键没有**方向性和饱和性**，核外电子云的分布是球形，可以作为球形来考虑。所以对于离子键和金属键的晶体结构，从几何学的角度来看，可以用球体**最紧密堆积原理**来研究。



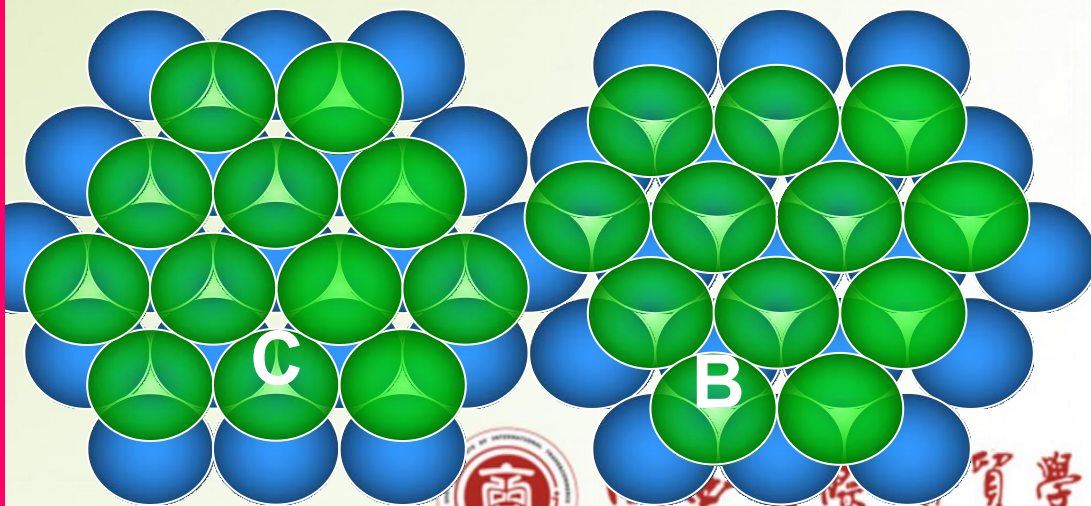
# 首先考虑等大球最紧密堆积

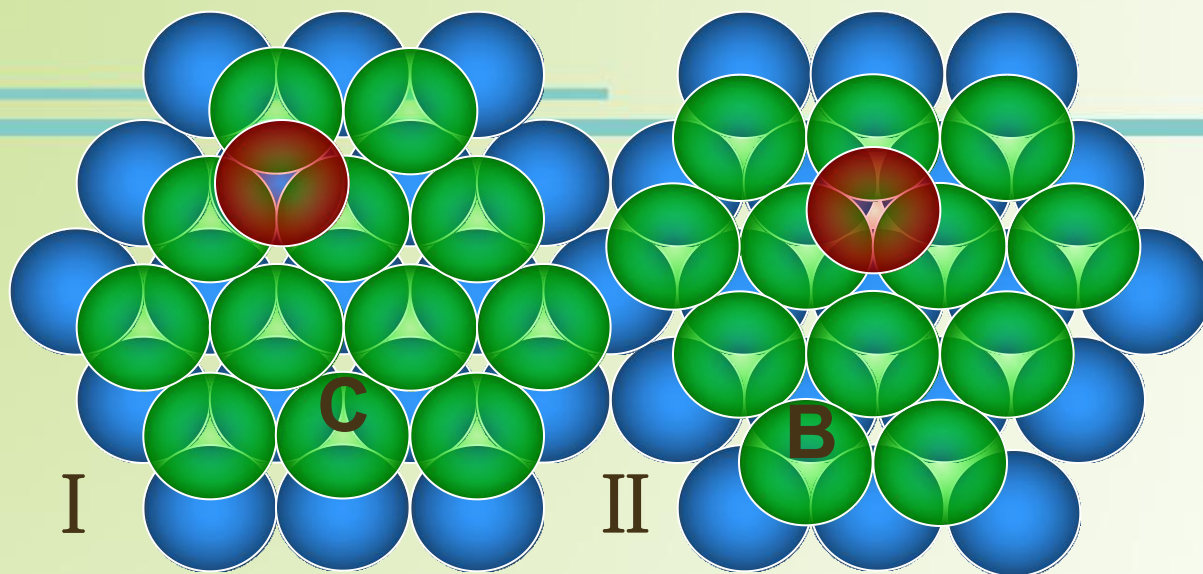
## 1、堆积过程与基本形式

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。





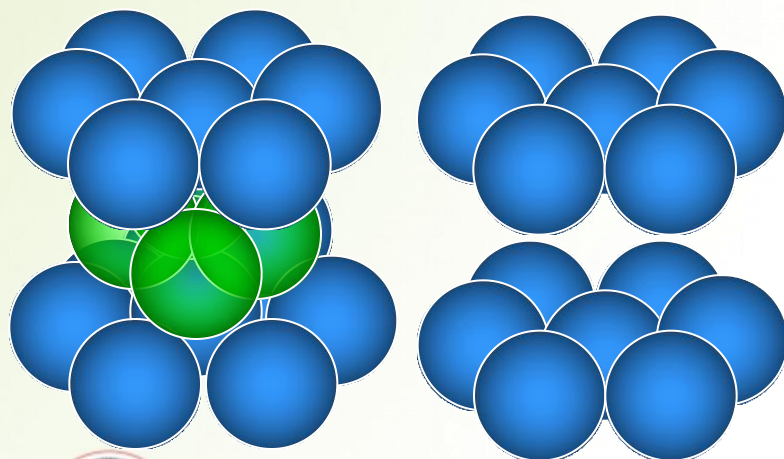
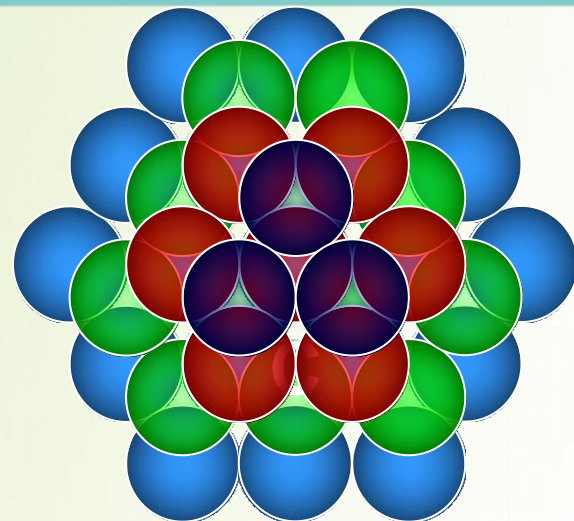
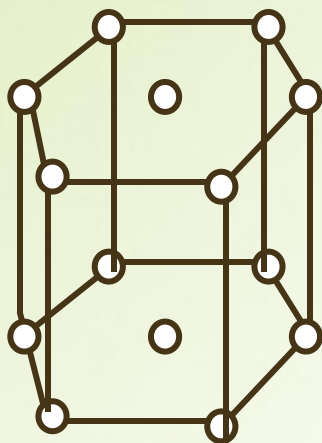
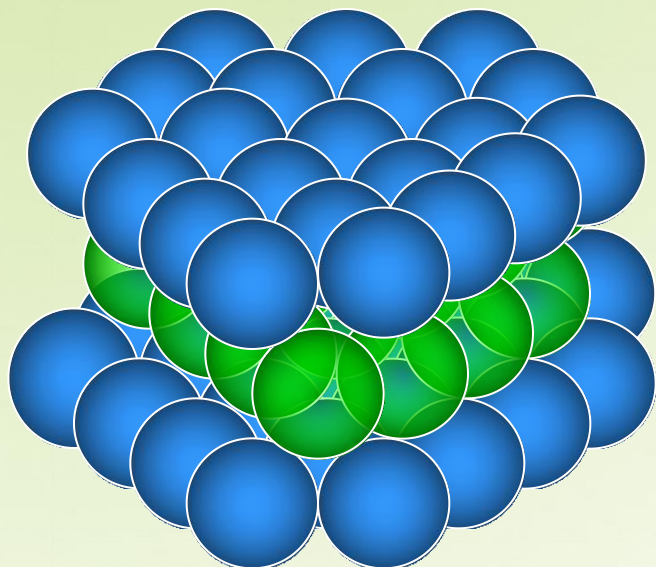
第三层球体堆积有二种方式：有可能与第1层所处的位置完全相同，即形成ABA堆积形式；也可能与第1层、第2层不同位置，形成ABC堆积形式。

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

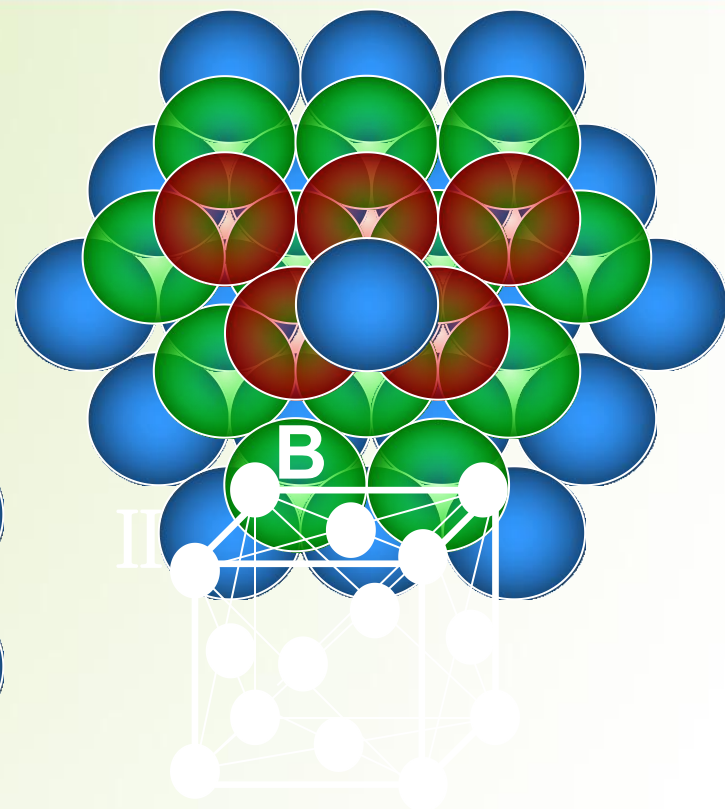
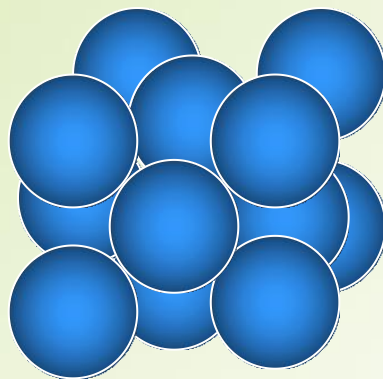
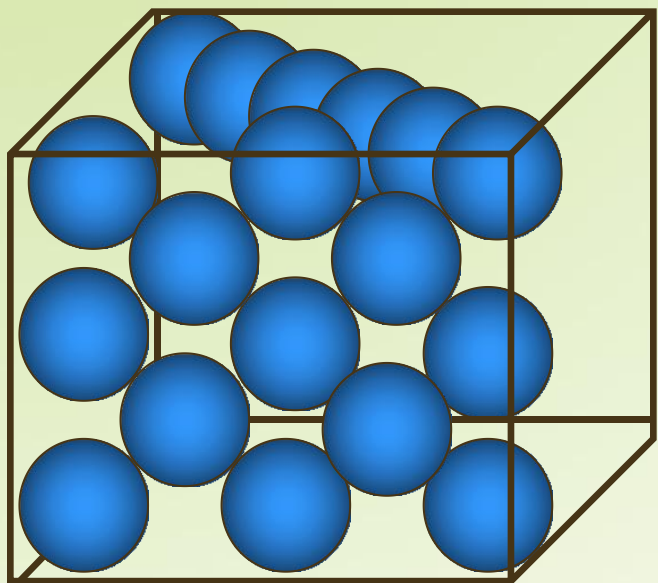
在 I 种方式中，使第四层球体与第二层重合，即按 **ABABAB.....** 或 **ACACAC....** 规律堆积，与空间格子中的六方格子一致，称为六方最紧密堆积



陕西国际商贸学院

SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE&COMMERCE

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



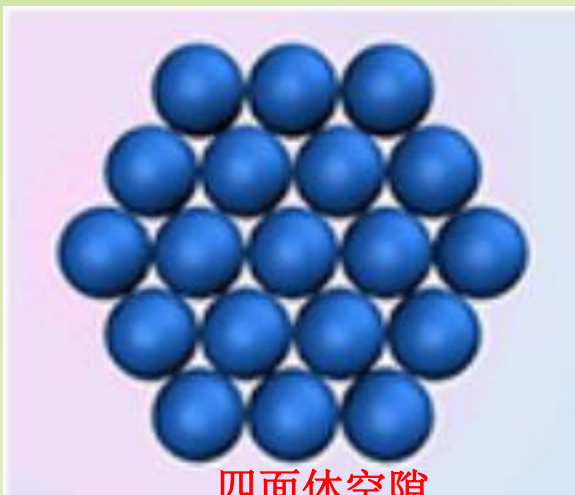
陕西国际商贸学院

SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE & COMMERCE

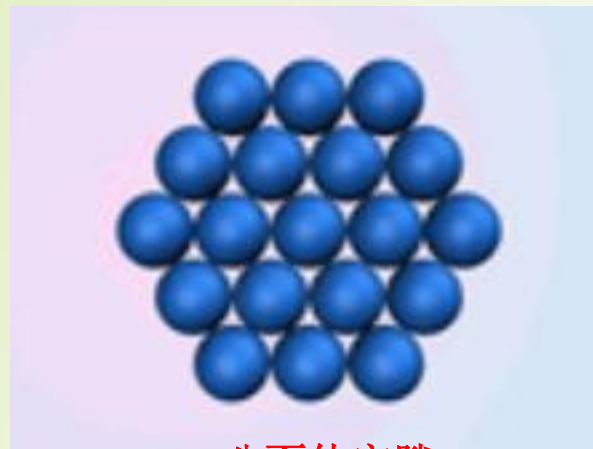
### 3、堆积结构中的空隙

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。



# 三、配位数与配位多面体

- 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**配位关系**。
- **配位数(CN)**：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**：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。

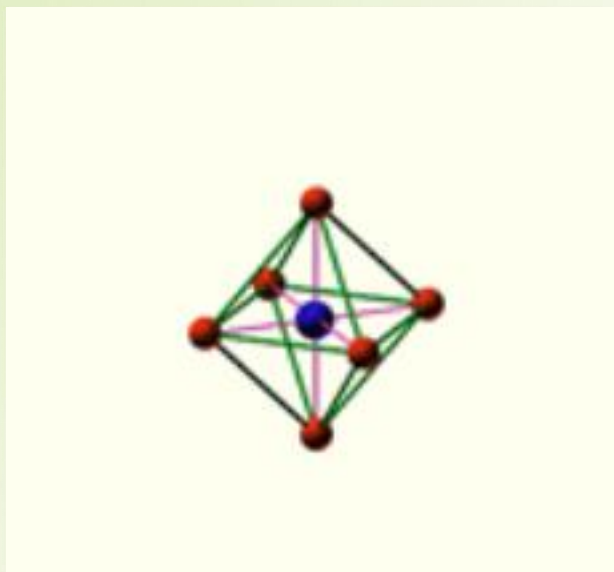




### 三、配位数与配位多面体

离子键晶体和金属键晶体的最紧密堆积结构中，有哪些配位多面体？

金属键晶体：可视为同种金属原子的等大球最紧密堆积，空隙中并不充填原子，因此，原子的配位数为**12**，配位多面体为立方八面体。

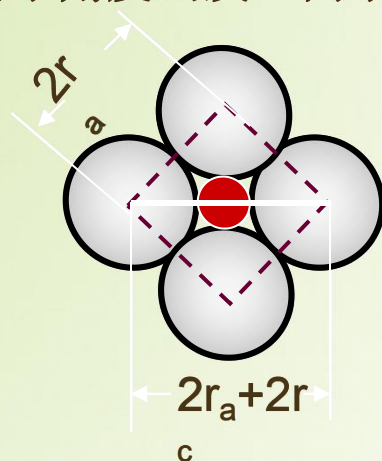
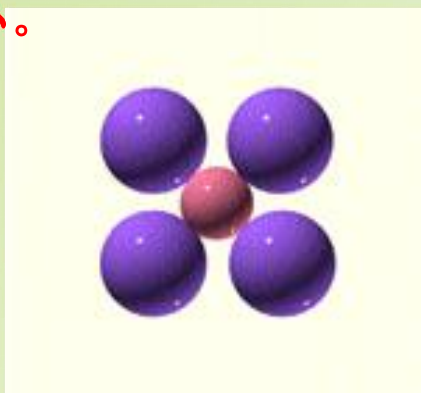


陕西国际商贸学院

SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE&COMMERCE

### 三、配位数与配位多面体

**离子键晶体：**存在半径不等的阴阳离子，形成了非等大球体的堆积。只有异号离子相接触时才是稳定的。从几何学角度出发，离子的配位数取决于**离子的相对大小**。



#### •离子半径、配位数与配位多面体之间的关系

离子半径比值 $r_c / r_a$	0.000-0.155	0.155-0.225	0.225-0.414	0.414-0.732	0.732-1	1
配位数	2	3	4	6	8	12
配位多面体形状	哑铃形	等边三角形	四面体	八面体	立方体	立方八面体

# 三、配位数与配位多面体

总的来说，配位数有如下规则：

- 1、如果是离子键，则配位数与阴、阳离子的半径比有关。
- 2、如果是共价键，则配位数与原子的电子构形有关。

配位多面体一般以**共角顶、共棱、共面**三种方式连接。

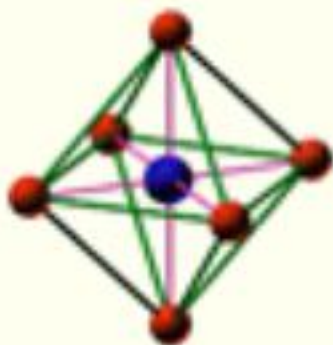
晶体结构可视为这些配位多面体连接而成。



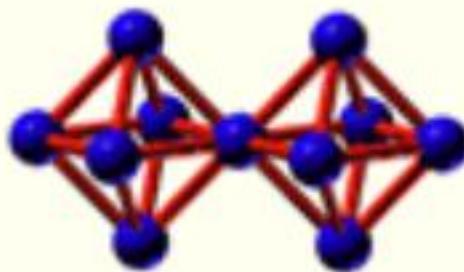
陕西國際商貿學院

SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE&COMMERCE

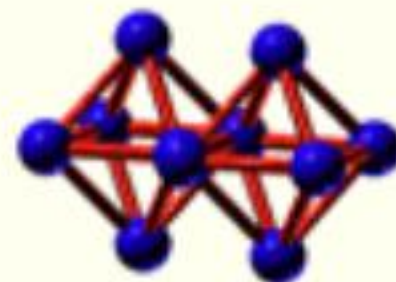
# 三、配位数与配位多面体



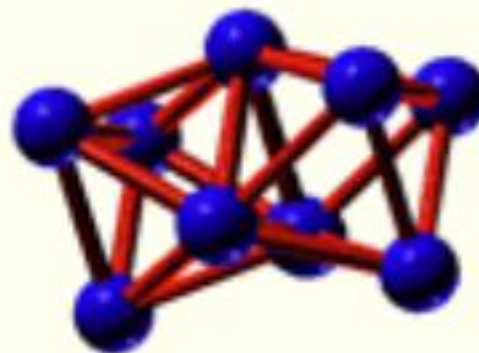
共棱共角顶连接



共角顶连接



共棱连接



共面连接



## 四、键型与晶格类型

根据键性的异同，将晶体结构划分为不同的晶格类型。对应于**离子键、共价键、金属键和分子键**四种基本键型，以及作为化学键中特殊型式的**氢键**，晶格类型共可分为五种。

**1、离子晶格：**在离子晶格中，占主导地位的是**离子键**。可作为球体来研究，一般遵循**最紧密堆积原理**。



## 四、键型与晶格类型

**2、原子晶格：**组成原子晶格的质点，是彼此间以**共价键**相结合的原子。由于共价键具有方向性和饱和性，晶格中原子间的排列方式主要受键的取向所控制，因而**一般不能形成最紧密堆积结构**。

**3、金属晶格：****金属键**，可作为球体来研究，一般遵循等大球最紧密堆积原理。



## 四、键型与晶格类型

- 4、**分子晶格**：在分子晶格中存在着真实的分子。分子之间由**范德华力**相维系，它们相互间的空间配置方式则主要取决于分子本身的几何特征。**分子内部的原子之间，一般均以共价键相结合**。分子的形状虽然不一定是球形的，但它们也能趋于最紧密堆积结构。
- 5、**氢键晶格**：氢键是一种由氢原子参与成键的特殊键型，性质介于**共价键与分子键之间**；具有方向性和饱和性；其键强虽比分子键强，但与一般分子键属于同一数量级。



# 五、类质同像

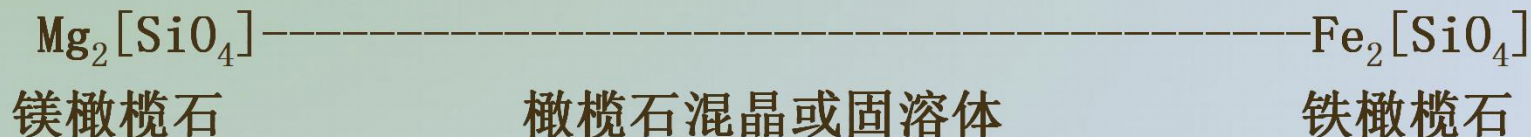
## 1. 类质同像的概念

晶体结构中某种质点(原子、离子或分子)为它种类似的质点所代替, 仅使晶格常数发生不大的变化, 而结构型式并不改变, 这种现象称为**类质同像**。

分为**完全类质同像**和**不完全类质同像**。

**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**。





但是，在闪锌矿 $ZnS$ 中，部分的 $Zn^{2+}$ 可被 $Fe^{2+}$ 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**。



# • 类质同象的类型

## • 1. 完全类质同象系列 ----- 不完全类质同象系列

• (前面已经介绍)

## • 2. 等价类质同象 ----- 异价类质同象

• 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. 成对类质同像和不成对类质同像。



陕西国际商贸学院

SHAANXI INSTITUTE OF INTERNATIONAL TRADE & COMMERCE

## 2. 影响类质同象的因素 (条件)

### 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。

### 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

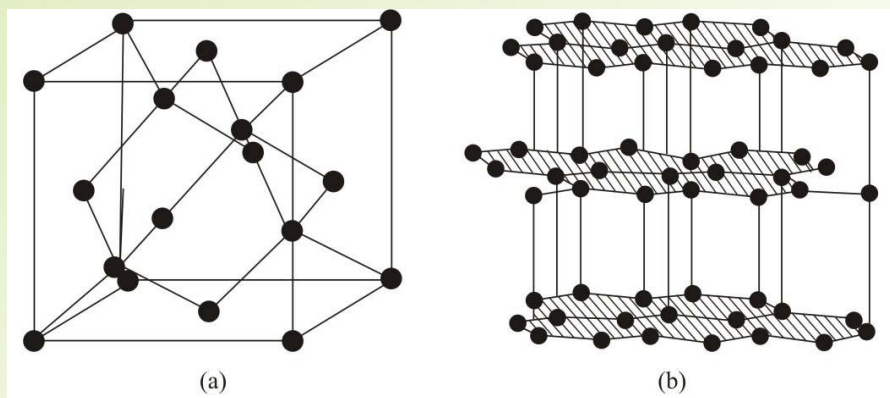


# 六、同质多像

## 1、同质多像的概念

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**同质多像**。这些不同结构的晶体，称为该成分的同质多像变体。（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。



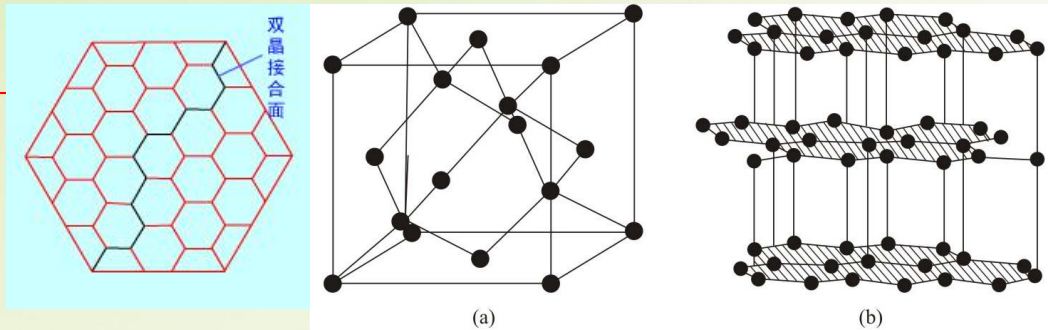
# 五、同质多像

## 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。

例如： $\alpha$ -石英  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -石英，是在 $573^{\circ}\text{C}$ 发生，并且是可逆的；文石 $\rightarrow$ 方解石，是不可逆的。

此外还有：位移型转变（ $\alpha$ -石英与 $\beta$ -石英）、重建型转变（金刚石与石墨）



# 重点:

1. 配位数与配位多面体的概念
2. 类质同象及分类、影响因素
3. 同质多象

