

# 2025061-专业技术岗 04-材料试讲教材-01



# 材料化学的理论基础



## 内容提要

本章首先介绍了材料的原子结构与分子结构，包括元素及其性质、原子间的化学键与相互作用。其次详细阐述了晶体的微观结构，包括周期性、点阵、晶胞和晶胞参数、晶体结构的对称性、点群和空间群、晶向指数、晶面指数和晶面间距。再次分析了晶体点阵缺陷类型和非整比化合物晶体，比较了晶体与非晶体的结构特征和相互转化。最后对液晶材料进行了相关概述。

## 学习目标

1. 理解原子结构与分子结构的特点和内部作用。
2. 掌握晶体的微观结构。
3. 理解晶体与非晶体的结构特征。
4. 理解晶体与非晶体之间的相互转化。
5. 了解液晶材料的特性和分类。

## 2.1 材料内部的原子结构与分子结构

众多材料性质各异，这种差异是由于材料的组成和结构不同所致。材料由同种元素或不同元素间的原子以一定方式结合，形成分子或原子晶体，原子的结合方式与元素的性质相关。对于材料的结构，它可以划分为多个层次，从微观（原子、分子水平）结构、介观结构到宏观结构。材料的很多性质都与材料中的原子排列和键合类型直接相关，因此，我们首先关注的是材料内部的微观结构。

### 2.1.1 元素及其性质

材料由元素构成，元素的原子之间通过化学键结合，不同元素由于电子结构不同，形成化学键的倾向也不相同。元素周期表中的元素超过 100 种，这些元素的性质变化呈现一定的规律。表征元素性质的物理量包括有效核电荷数、原子半径、电子亲和能、电离能、电负性等。掌握这些物理量及其在周期表中的变化规律是研究材料微观结构的基础。《元素周期表》见插页。

### (1) 有效核电荷数 ( $Z$ )

元素原子序数增加时,原子的核电荷数成线性关系依次增加,但有效核电荷数却呈周期性的变化。这是由于屏蔽常数的大小与电子层结构有关,电子层结构呈周期性变化,屏蔽常数也呈周期性变化。

在短周期中元素从左到右,电子依次填充到最外层,即加到同一电子层中,由于同层电子间屏蔽作用弱,因此,有效核电荷数显著增加。在长周期中,从第三种元素开始,电子加到次外层,所产生的屏蔽作用比这个电子进入最外层要大一些,因此有效核电荷数增加不多。当次外层电子半充满或全充满时,由于屏蔽作用较大,因此有效核电荷数略有下降;但是长周期的后半部,电子又填充到最外层,因而有效核电荷数又显著增大。

同一族元素由上到下,虽然核电荷数增加较多,但相邻两元素之间依次增加一个电子内层,因而屏蔽作用也较大,结果有效核电荷数增加不显著。

### (2) 原子半径

由于电子层没有明确的界限,所以从原子核到最外层电子的距离难以精确测量。人们假定原子呈球形,能够较准确测定相邻原子的核间距。基于此假定以及原子的不同存在形式,原子半径可以分为金属半径、共价半径和范德瓦耳斯半径。

在同一周期中,随原子序数的增加,有效核电荷数逐渐增大,内层电子不能有效屏蔽核电荷,外层电子受原子核吸引而向核靠近,导致原子半径逐渐减小。各周期末尾稀有气体原子的半径较大,是范德瓦耳斯半径,稀有气体原子最外电子层充满8个电子,是单原子分子。

在同一族中,随电子层数与原子序数的增加,原子半径增大。主族元素的变化明显,过渡元素的变化不明显,特别是镧系以后的各元素,第六周期原子半径比同族第五周期的原子半径增加不多,有的甚至减少。镧系元素从左到右、原子半径也大致是逐渐减小的,只是幅度更小。这是由于新增加的电子填入倒数第三层上,对外层电子的屏蔽效应更大,外层电子所受到的核电荷数增加的影响更小,因此半径减小更不显著。镧系元素从镧到镨整个系列的原子半径减小不明显的现象,称为镧系收缩。

### (3) 电离能

从基态气态原子移走一个电子使其成为带一个正电荷的气态正离子所需要的能量称为第一电离能,由+1价气态正离子失去电子成为+2价气态正离子所需的能量叫第二电离能,依此类推还有第三电离能、第四电离能等。

使用 Bohr 模型和 Schrödinger 方程可以计算出第一电离能  $I_1$  的值,见式(2-1):

$$I_1 = 13.6Z^2/n^2 \quad (2-1)$$

式中, $Z$  为有效核电荷数; $n$  为主量子数。

随着原子逐步失去电子所形成的离子正电荷数愈来愈多,失去电子变得愈来愈难。因此,同一元素的原子的各级电离能依次增大。通常讲的电离能,若不加以注明,指的是第一电离能。电离能的大小反映了原子失去电子的难易。电离能越大,原子越难失去电子;反之,电离能越小,原子越容易失去电子。

同一周期中从左到右,元素的有效核电荷数逐个增加,原子半径逐渐减小,原子的最外电子层上的电子数逐渐增多,电离能逐渐增大。稀有气体由于具有稳定的电子层结构,其电离能最大。

同一族从上到下,最外层电子数相同,有效核电荷数增加不多,原子半径的增大成为主要因素,致使核对外层电子的引力依次减弱,电子逐渐易于失去,电离能依次减小。

### (4) 电子亲和能

元素的气态原子在基态俘获一个电子成为一价负离子所产生的能量称电子亲和能。电子亲



和能也有第一、第二电子亲和能之分，如果不加注明，均指第一电子亲和能。与电离能不同，电子亲和能的值可能是正的，也可能是负的。电子亲和能的大小反映了原子得到电子的难易。大体上，同一周期元素的电子亲和能从左到右呈现增加的趋势，同一族中元素的变化不大。

#### (5) 电负性

电离能和电子亲和能分别从一个侧面反映原子失去电子和得到电子的能力。比较分子中原子间争夺电子的能力，对上述两者需要统一考虑，于是引入了元素电负性的概念。1932年，L. Pauling 定义元素的电负性是原子在分子中吸引电子的能力，指定 F 元素的电负性为 3.98，借助热化学数据，找到组成化学键的两原子的电负性差与键解离能之间的关系，则可求出其他元素的电负性。1956年，A. L. Allred 和 E. G. Rochow 根据原子核对电子的静电吸引，在 Pauling 电负性基础上计算出一套电负性数据。

电负性的值不能直接测量，必须从其他原子或分子性质计算得到。计算电负性的标度有多种，数据各有不同，但在周期表中电负性变化规律是一致的。电负性可以综合衡量各种元素的金属性和非金属性。金属元素的电负性一般在 2.0 以下，非金属元素的电负性一般在 2.0 以上。一般而言，同一周期从左到右，电负性依次增大，元素的非金属性增强，金属性减弱；同一主族，从上到下，电负性依次变小，元素的非金属性减弱，金属性增强。过渡元素的电负性变化不明显，它们都是金属，但金属性都不及 I A、II A 两族元素。

### 2.1.2 原子间的化学键与相互作用

在研究材料结构的过程中，必然涉及材料中的原子或离子是如何结合到一起的问题。实验表明材料中相邻原子（或离子）之间有着强烈的吸引作用，在化学上这种吸引作用被称为化学键。科学家们对化学键进行了大量研究，根据形成分子的原子不同，化学键可以分成离子键、共价键和金属键三种类型。另外分子与分子之间还普遍存在一种较弱的吸引作用，通常称为分子间力（范德瓦耳斯力），气体分子凝聚成液体或固体主要靠这种力。有时分子之间或分子内的某些基团之间还可形成氢键。分子间力的大小和氢键的形成在不同程度上影响材料的物理化学性质。在材料化学中，我们主要关注各种键的特点及其对材料性质的影响。

#### (1) 离子键

当电负性较小的活泼金属原子与电负性较大的活泼非金属原子相遇时，由于两个原子的电负性相差较大，因此，原子间容易发生电子的转移，形成金属正离子和非金属负离子。这种带相反电荷的离子借助静电作用而形成化学键，这就是离子键。

离子键具有强的键合力，没有方向性和饱和性。所谓没有方向性指的是离子是带有一定电荷的球体，它在各个方向上的静电作用是相同的，可以从任何方向吸引相反电荷的离子。例如在氯化钠晶体中，每个  $\text{Na}^+$  周围等距离地排列着 6 个  $\text{Cl}^-$ ，每个  $\text{Cl}^-$  也同样等距离地排列着 6 个  $\text{Na}^+$ 。这说明离子并非只在某一方向，而是在所有方向上都与带相反电荷的离子发生静电吸引作用。所谓没有饱和性，是指每个离子周围围绕的相反电荷的离子数目，不决定于离子的性质，而是由正负离子半径的相对大小、电荷多少等因素决定的。在氯化钠晶体中，每个被 6 个  $\text{Cl}^-$ （或  $\text{Na}^+$ ）包围的  $\text{Na}^+$ （或  $\text{Cl}^-$ ）的电场，并不是已达饱和，如果再排列个  $\text{Cl}^-$ （或  $\text{Na}^+$ ），则它们同样还会感受到该相反电荷的  $\text{Na}^+$ （或  $\text{Cl}^-$ ）的电场作用，只不过距离较远，相互作用力较弱。

由离子键所形成的化合物叫离子型化合物。这类化合物包括大多数的无机盐类和许多金属氧化物。离子型化合物的特点是：在通常情况下，主要以晶体的形式存在，它们具有较高的熔点和沸点、高强度、高硬度、低膨胀系数等性质，在熔融状态或溶于水后均能导电。



## (2) 共价键

在一些非金属单质或电负性相差不大的元素间形成的化合物中,各原子都不易失去电子,不能通过电子转移形成化学键。1916 年美国化学家路易斯 (G. N. Lewis) 根据稀有气体具有稳定性质的事实,提出了共价键理论。他认为共价分子中,各原子是通过原子间共用一对或几对电子,达到稀有气体的稳定电子层结构的。共用电子对两原子核的吸引,使原子结合在一起。把这种分子中原子通过共用电子对结合而成的化学键称为共价键。共价键的键合强度较高,与离子键接近,共价键具有饱和性和方向性。由共价键构成的材料具有高熔点、高强度、高硬度、低膨胀系数和塑性较差等性质。

## (3) 金属键

金属中自由电子与金属正离子之间的相互作用,就是金属键。它的特点是电子共有化,可以自由流动;无方向性与饱和性。自由电子的定向移动形成了电流,使金属有着良好的导电性;自由电子能吸收可见光的能量,使金属不透明;正电荷的热振动阻碍自由电子的定向移动,使金属具有电阻;金属晶体中原子发生相对移动时,正电荷与自由电子仍能保持金属键结合,使金属具有良好的塑性。

## (4) 范德瓦耳斯力

除了上述原子之间三种较强的相互作用之外,在分子之间还存在着一种较弱的相互作用,其结合能大约只有几至几十 kJ/mol,比化学键键能小约一至二个数量级。早在 1873 年荷兰物理学家范德瓦耳斯在研究气体的体积、压力和温度之间的定量关系时,就已注意到分子间的引力问题,所以通常把分子之间的作用力称为范德瓦耳斯力。分子之间的范德瓦耳斯力是决定材料的熔点、沸点、溶解度等物理化学性质的一个重要因素。

分子间力一般包括三个部分:

a. 取向力 当两个极性分子相互接近时,它们的固有偶极将发生相互影响,即同极相斥,异极相吸,从而产生分子间的作用力,叫取向力。

b. 诱导力 在极性分子和非极性分子之间,由于极性分子偶极所产生的电场对非极性分子产生极化作用使非极性分子的正、负电荷重心不重合,从而产生诱导偶极。把这种诱导偶极和极性分子固有偶极间的作用力叫作诱导力。

同样,在极性分子和极性分子之间,除了取向力之外,由于极性分子的相互影响,每个分子也会发生变形,产生诱导偶极,从而也会出现诱导力。诱导力也会出现在离子和分子以及离子和离子之间。

c. 色散力 色散力存在于任何分子之间,即在极性分子和极性分子之间、极性分子和非极性分子之间以及非极性分子和非极性分子之间都存在色散力。

色散力可以看作是分子的瞬时偶极相互作用的结果。任何一个分子,由于电子的运动和原子核的振动,电子云的分布并不永远是均匀的,也会产生瞬间的相对位移,产生瞬时的偶极。这种由于瞬时偶极而产生的相互作用力,称为色散力。

总之,分子间的范德瓦耳斯力是一种短距离作用力,其作用范围只有几百个皮米;其作用能比化学键键能小约一至二个数量级;一般没有方向性和饱和性。它对材料的沸点、熔点、溶解度、表面张力和黏度等物理化学性质有影响。

## (5) 氢键

氢键的形成是由于与电负性很大的元素(如氟、氧、氮等)相结合的氢原子和另一分子中电负性很大的原子间所产生的引力而形成的。氢键通常可用  $X-H \cdots Y$  表示, X 和 Y 代表 F、O、N 等电负性大、原子半径较小的原子,而且 Y 原子要含有孤对电子。氢键中 X 和 Y 可以是两种相同的元素,也可以是两种不同的元素。

氢键的键能比离子键、共价键和金属键的键能小得多，但是与共价键相仿，氢键一般也有方向性和饱和性，而取向力、诱导力和色散力则不具有这个性质。

氢键具有方向性，是指 Y 原子与 X-H 形成氢键时，在尽可能的范围内，要使氢键的方向与 X-H 键轴在同一个方向，即 X-H---Y 在同一直线上，因为这样成键，可使 X 与 Y 的距离最远，两个原子电子云之间的斥力最小，因而形成的氢键最强，体系最稳定。

氢键具有饱和性，是指每一个 X-H 只能与一个 Y 原子形成氢键。由于氢原子半径比 X 和 Y 的原子半径小得多，当 X-H 与一个 Y 原子形成氢键 X-H---Y 后，如果再有一个极性分子的 Y 原子靠近它们，则这个原子的电子云受 X-H---Y 上的 X 和 Y 原子电子云的排斥，比受带正电性 H 的吸引力大。因此，X-H---Y 上的氢原子不可能与第二个 Y 原子再形成第二个氢键。

尽管氢键的键能一般只有十几至几十 kJ/mol，但对材料的结构与性质也有着很大的影响。例如 DNA 的双螺旋结构就是氢键导致的。在分子材料中，如果分子间存在氢键，则对分子的熔点、力学性能有着显著的影响。