

“九五”国家重点图书

材料科学与工程系列教材

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

席慧智 邓启刚 刘爱东 主编
景晓燕 主审

材料化学导论

哈尔滨工业大学出版社

“九五”国家重点图书
材料科学与工程系列教材

材料化学导论

席慧智 邓启刚 刘爱东 主编
景晓燕 主审



哈尔滨工业大学出版社
哈尔滨

图书在版编目(CIP)数据

材料化学导论/席慧智主编.—2版.—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005.8(2007.8重印)

材料科学与工程系列教材

ISBN 978-7-5603-1388-7

I.材… II.席… III.材料科学:应用化学-高等学校-教材 IV.TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 102422 号

责任编辑 张秀华

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 17.5 字数 395 千字

版 次 2005 年 8 月第 2 版 2007 年 8 月第 6 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-1388-7

印 数 18 001~22 000

定 价 20.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的一套大型系列教学丛书,被列为国家新闻出版署“九五”重点图书出版计划。编写本套丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个捷径的原则,确定培养目标、编写大纲、书目及主干内容。为了确保图书品位、体现国家水平,总编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了长期细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。经过全体编审人员的共同努力,现在这套教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等院校材料工程类专业教育发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校学科归并的现实需求,坚持了加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 坚持体现教材内容深广度适中,够用为原则,增强适用性。
5. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本套系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本套系列教学丛书编审工作的单位有:哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、燕山大学、哈尔滨建筑大学、哈尔滨理工大学和齐齐哈尔大学等六所院校 50 余名专家学者,他们为本套系列教材编审付出了大量的心血,在此,总编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。在本套系列教材编审的过程中,得到了全国材料工程类专业教学指导委员会主任吴林教授和哈尔滨工业大学材料科学与工程学院副院长方洪渊教授的指导,中国工程院雷廷权院士应邀出席了本套系列教材的终审讨论会,并就学科建设、课程建设及教材建设提出了许多宝贵意见。在此,一并表示衷心的感谢。

限于编审者的水平,疏漏和不妥之处在所难免,欢迎同行和读者指正。

材料科学与工程系列教材
总编审委员会
1999 年元月

前 言

本书是根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会的精神编写的系列教材之一。在本书的编写过程中,始终贯彻以宽口径为主,够用为度的基本原则,是高等学校材料科学与工程类专业本科生教材,研究生参考书。

全书分为材料高温化学、金属的相变和析出、材料电化学、材料表面化学、材料激发化学、硅酸盐材料化学、高分子化合物的合成、聚合物的化学反应和典型高分子材料简介等九章。其中,第一章内容包括金属材料的冶炼,高温氧化及自蔓燃合成;第二章内容包括金属的相变和析出以及金属与氢的反应;第三章内容包括电极电位和极化,化学电源;第四章内容包括材料表面热力学,表面分析方法;第五章内容包括等离子体化学,光化学;第六章内容包括硅酸盐热力学,硅酸盐固相反应,硅酸盐固相烧结和硅酸盐材料的化学腐蚀和辐射损伤;第七章内容包括高分子化合物的特点和分类,高分子化合物的合成及聚合反应;第八章内容包括聚合物化学反应特性,聚合物侧基的化学反应,接枝与嵌段及交联,聚合物降解以及聚合物的老化与防老化;第九章介绍了几类典型的高分子材料,即通用塑料与工程塑料,高分子复合材料,高分子功能材料以及橡胶、胶粘剂和涂料等。

本书具有以下特色:

1. 体系结构新颖,能满足宽口径专业的教学需要;
2. 本书内容有些取材于近年来材料化学研究领域的一些新材料、新理论、新方法;
3. 本书内容精炼,叙述深入浅出,体现了实用为主、够用为度的原则,特别适合材料科学与工程专业少学时教学的特点;
4. 本书汲取国外同类教材及国内相关教材的精华,融合冶金、金属、无机非金属及高分子材料的基础理论为一体,在材料化学教材编写方面进行了探索与创新。

本书第一章至第三章由哈尔滨工程大学席慧智编写,第四章至第六章由哈尔滨工程大学刘爱东编写,第七章至第九章由齐齐哈尔大学邓启刚编写。

限于作者水平,不足之处在所难免,欢迎读者多提宝贵意见。

编 者

1999 年 3 月

虽然在本书的再次印刷中修订了原书中发现的问题和不足,但还是衷心地希望读者对本书提出宝贵意见。

编 者

2000 年 6 月

来信请寄哈尔滨工业大学出版社 张秀华(收)

地址:哈尔滨市南岗区教化街 21 号

邮编:150001

目 录

第一章 材料高温化学	1
1.1 冶炼与提纯	1
1.2 高温氧化	18
1.3 自蔓燃合成	29
第二章 金属的相变和析出	41
2.1 相变和析出动力学	41
2.2 金属氢化物	52
第三章 材料电化学	64
3.1 电极电位和极化	64
3.2 化学电源	77
第四章 材料表面化学	82
4.1 表面热力学	82
4.2 表面分析方法	94
第五章 材料激发化学	104
5.1 等离子体化学	104
5.2 光化学	126
第六章 硅酸盐材料化学	135
6.1 硅酸盐热力学	135
6.2 硅酸盐固相反应	147
6.3 硅酸盐固相烧结	154
6.4 硅酸盐材料的化学腐蚀和辐射损伤	164
第七章 高分子化合物的合成	168
7.1 高分子化合物的基本概念	168
7.2 高分子化合物的合成	172
7.3 高分子聚合反应	174
第八章 聚合物的化学反应	208
8.1 聚合物化学反应特性	208
8.2 聚合物侧基的化学反应	209
8.3 接枝聚合与嵌段聚合	211
8.4 聚合物的化学交联	215
8.5 聚合物降解	217
8.6 高聚物的老化与防老化	220

第九章 典型高分子材料简介	225
9.1 通用塑料	225
9.2 常用工程塑料	230
9.3 高分子复合材料	236
9.4 功能高分子材料	240
9.5 其他高分子材料	252
主要参考文献	271

第一章 材料高温化学

1.1 冶炼与提纯

1.1.1 冶炼过程

所谓冶炼过程,是指高温下元素的分离和浓缩过程。其实质是从由氧化物、硫化物构成的矿石以及其他精制原料中分离提取某种有用金属,再经过精炼后制成金属的物理化学过程。简言之,冶炼工艺的目的是把有用元素从其他共存元素中分离出来,进而浓缩成工业原料。冶炼过程包括:1)把矿石粉碎分离,经过筛选获得含有某种金属的高品位精矿,这一过程称为选矿过程;2)对精矿进行高温物理化学处理,提取某种金属(粗金属)的冶炼过程;3)去除粗金属中杂质的精炼、提纯过程。

金属冶炼的原料是矿石,由于矿石的自然属性,使矿石之间在组成和形态上有较大差异,因此在制造过程中应注意选取适宜的工艺流程。冶炼中常用的化学方法见表 1-1,典型的金属冶炼方法见表 1-2。

表 1-1 精炼工艺中的化学过程

变化形式	工艺原理	名称	备注
蒸发-凝结	沸点差	蒸馏,挥发精炼	干法冶炼
· 熔化-凝固	熔点差	冷凝,熔化法	干法冶炼
升 华	升华点差	升 华	干法冶炼
溶解-析出	溶解度差	区域精炼	干法冶炼
反应控制的两相间成分迁移	分配比差	还原,氧化精炼	干法冶炼
吸附-解吸	R_F 差	色层分离法	
离子交换	选择系数差	离子交换法	湿法冶炼
闪蒸(flash)	闪蒸速度差	闪蒸法	
热扩散	扩散速度差	热扩散法	
电解-析出	电解电压差	电解精炼	湿法冶炼
两相间成分迁移	分配比差	溶剂萃取	湿法冶炼

表 1-2 金属冶炼方法

金属	主要矿物	粗矿 品位 /%	精矿品位		冶 炼	精 炼
			金属 /%	矿物 /%		
铁(Fe)	赤铁矿 Fe_2O_3 磁铁矿 Fe_3O_4	45	56	80	干法冶炼 (熔化还原)	干法冶炼 (氧化冶炼)
铝(Al)	三水铝矿 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 一水软铝矿 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28	-	-	湿法冶炼 (碱浸出)	电解冶炼 (熔盐电解提炼)
铜(Cu)	黄铜矿 CuFeS_2	1	28	80	干法冶炼 (熔化氧化)	电解冶炼 (电解精炼)
锌(Zn)	闪锌矿 ZnS	3	55	82	氧化焙烧	电解冶炼 (电解提炼)
铬(Cr)	铬铁矿 FeCr_2O_4	10	31	66	干法冶炼 (熔化还原)	电解冶炼 (电解提炼)
钼(Mo)	辉钼矿 MoS_2	0.25	32	85	氧化焙烧	干法冶炼 (氢还原)
钛(Ti)	金红石型氧化钛 TiO_2 钛铁矿 FeTiO_3	51	-	-	氧化冶炼	干法冶炼 (镁还原)
铀(U)	闪铀矿 UO_2	0.08	-	-	湿法冶炼 (酸浸出)	干法冶炼 (钙还原)

金属冶炼基本分为两种,一种是利用水溶液的湿法冶炼,另一种是利用高温化学反应的干法冶炼。本节主要讨论干法冶炼即高温下元素的分离浓缩法,并从化学热力学及其应用的角度来阐述高温下元素的分离浓缩过程。化学动力学是研究反应过程最终状态(平衡状态)的一门科学,为了更好地理解冶炼这一化学过程,应预先掌握以下知识:到达平衡态之前以速度问题为研究重点的反应速度理论及反应步骤所对应的热量;研究物质迁移(扩散)问题的物质移动理论。

我们先来定义成分、相和系。所谓相是指成分、结构及性能相同并与其他部分有界面分开的宏观均匀组成部分。成分是指构成相的化学物质或元素的种类。系是指若干个相的集合体,由一相构成的系称为均匀系,由两个或两个以上相构成的系称为非均匀系。冶炼时,通常用互不相混的两相之间的分配差来完成分离过程,因此,冶炼研究的对象一般是非均匀系。组分、相和系之间的关系如图 1-1 所示。图中箭头开始的上一项构成了箭头终止的下一项,箭头旁边水平横线的注释,不包括上一项的内涵,是指下一项的内在性质。

1.1.2 纯物质热力学

1. 纯物质的自由能和化学势

用热力学考察物质的稳定性时,最基本的概念是自由能。纯物质的自由能决定于以下因素:物质的化学性质,物质数量,物质的聚集状态(固体、液体、气体),温度和压力。自由

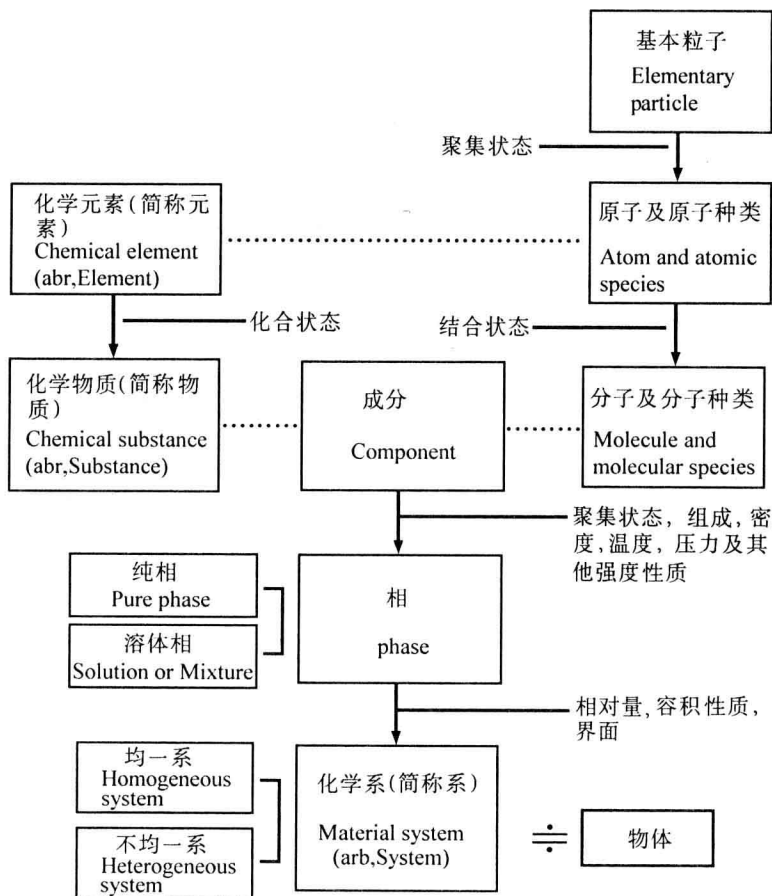


图 1-1 成分、相和系之间的相互关系

能(G)值越小,物质的状态越稳定。设 n 摩尔物质的自由能为 G ,则平均 1 摩尔的自由能称为摩尔自由能,可由下式定义

$$g = G/n \quad (1-1)$$

摩尔自由能 g 是温度、压力一定时,所研究的某相中物质(成分)的固有量。摩尔自由能有时又叫化学势,以 μ 表示,即

$$\mu = g = G/n \quad (1-2)$$

2. 自由能随温度的变化

所有纯净化学物质的自由能都随温度上升而降低,降低幅度因物质而异,是物质的固有特性。

物质受热后内能升高,内能随温度上升而增加的比率叫热容,也是物质的固有性质。如果物质被加热,自由能将减小,减小的比率因物质不同而变化,减小的比率叫做该物质的熵。图 1-2 定性表示了这些量之间的相互关系,但注意图中曲线用的是焓(H),而不是内能。焓与内能有密切关系,固态和液态的内能与焓基本相等。

焓的曲线斜率可表示为

$$dH/dT = C \quad (1-3)$$

热容 C 通常为正的常数,并且多数情况下随温度的升高而增大。

自由能曲线斜率为

$$dG/dT = -S \quad (1-4)$$

熵 S 一般为正数且随温度升高而增加,因此 G 和 T 的关系曲线随温度上升而急剧变化。

自由能由焓和熵两部分组成,可表示为

$$G = H - TS \quad (1-5)$$

根据这个关系式,熵随温度的变化和热容之间的关系为

$$dS/dT = C/T \quad (1-6)$$

因为 C 是正数,因此 S 一般随温度升高而增大。

3. 纯物质的相变(熔化)及化学势

现在讨论纯物质熔化时的自由能变化。例如,考虑 Ag 熔化时由固态变为液态的自由能变化。 Ag 的熔化过程可表示为



假设固体银 $\text{Ag}(s)$ 为 n^s 摩尔,液体银 $\text{Ag}(l)$ 为 n^l 摩尔,系统的自由能可由下式描述

$$G = n^s \mu^s + n^l \mu^l$$

如果有 dn 摩尔的银由固体转变为液体,那么自由能变成

$$G + dG = (n^s - dn) \mu^s + (n^l + dn) \mu^l$$

从而

$$dG/dn = \mu^l - \mu^s \quad (1-8)$$

根据固体化学势和液体化学势的大小,可以判定相变的方向。 dG/dn 为负值,表明自由能下降,反应自发地由左向右进行; dG/dn 为正值时,反应从右向左进行。 $dG/dn = 0$,也即 $\mu^s = \mu^l$ 时,系统处于平衡,固体和液体同时共存,此时对应的温度即为熔点。当温度低于熔点时,固体的化学势低于液体化学势,但同时熵也较小,如果提高温度,那么固、液两相的化学势曲线互相趋近,达到熔点 T_f 时曲线交为一点,如图 1-3 所示。

4. 单纯气体自由能和压力的关系

在考察固体和液体时,多数情况下可忽略由压力引起的化学势变化,但对气体来说压力对自由能的影响却不可忽略。以标准状态为考察标准,压力记为 p^+ ,设该压力下 n 摩尔理想气体的标准自由能为 G^+ ,那么某一压力下的自由能可表示为

$$G = G^+ + nRT \ln p/p^+ \quad (1-9)$$

式中 p^+ 通常取单位压力值,因此上式变成

$$G = G^+ + nRT \ln p \quad (1-10)$$

G^+ 与压力无关,是温度的函数。根据以上条件,单纯理想气体的化学势为

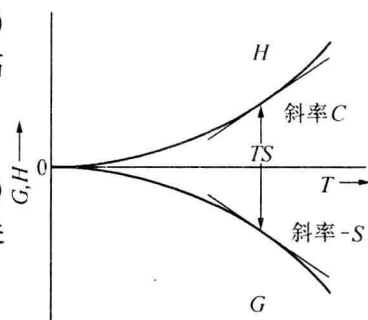


图 1-2 纯物质自由能和焓随温度的变化

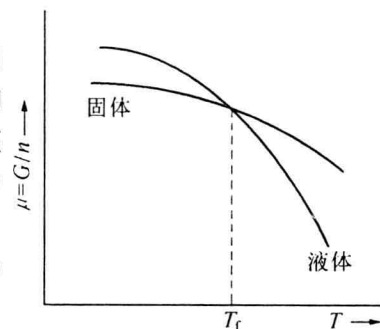


图 1-3 熔点附近纯物质化学势随温度的变化

$$\mu^g = G/n = G^{+,g}/n + RT \ln p$$

或表示为

$$\mu^g = \mu^{+,g} + RT \ln p \quad (1-11)$$

单位压力下 μ^g 等于 $\mu^{+,g}$, $\mu^{+,g}$ 叫做气体的标准化学势。

5. 纯物质的蒸发及化学势

当气体压力 p 保持一定时, 该气体的化学势随温度而变化。单位压力下气体的 μ^g 等于 $\mu^{+,g}$, 标准化学势与温度间的函数关系如图 1-4 所示, 图中同时给出了液体的化学势。温度较低时, 单位压力气体的化学势高于液体的化学势, 这时气体凝结; 高温时则正好相反。温度达到 T_b , 气体和固体的两条曲线相交, 此时

$$\mu^{+,g} = \mu^l \quad (1-12)$$

T_b 温度下单位压力的气体和液体处于平衡, 因此温度 T_b 称为标准沸点。

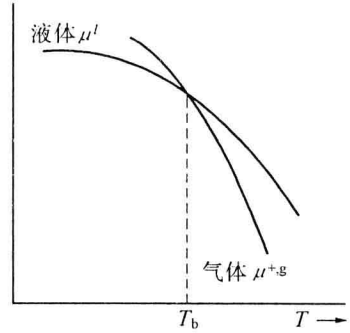


图 1-4 沸点附近纯物质化学势随温度的变化

6. 纯物质蒸气压和温度的关系

不同压力下气体的化学势和温度之间的关系如图 1-5 所示。由式 (1-11) 可知, 压力增高时曲线位置高于 $\mu^{+,g}$, 压力降低时曲线位置低于 $\mu^{+,g}$ 。图中同时给出了液体化学势的变化曲线, 利用该图可以确定液体与不同压力气体之间的平衡温度。例如, μ^l 曲线和 $p < 1$ 的 μ^g 曲线之间的交点, 即为压力值低于单位压力的气体和液体间的平衡温度。根据图 1-5 可以得出如下结论: 液体的蒸气压随温度升高而增大; 压力降低时, 气体化学势曲线的斜度变大, 即曲线变陡。

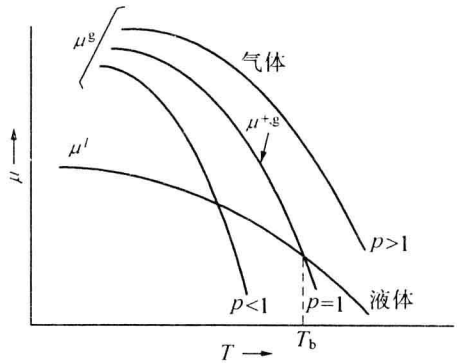


图 1-5 各种压力下液体及气体化学势随温度变化

理想气体的化学势可由式 (1-11) 求出。当液体和气体平衡时, 下式成立

$$\mu^l = \mu^g = \mu^{+,g} + RT \ln p$$

所以 $RT \ln p = \mu^l - \mu^{+,g} \quad (1-13)$

对固体来说也同样存在蒸气压, 以上有关液体蒸气压的论述及结论, 同样适用于固体蒸气压。

1.1.3 理想溶体的热力学及精炼提纯

1. 溶体自由能

以上讨论了纯物质的热力学问题, 即单元系的化学热力学问题。以下将要分析讨论两种或两种以上成分(组元)构成的体系。两种或两种以上成分构成的相叫做溶体, 溶体包括溶液和固溶体。为了便于讨论, 以下的分析过程只局限于二元系, 但这些过程和结论一般可以推广并适用于三元或多元系。二元系溶体的自由能不但和相、温度及压力有关, 而且取决于构成溶体的两种物质的相对量。如果 n_A 摩尔的 A 物质和 n_B 摩尔的 B 物质构成溶

体,溶体中成分 A 和成分 B 的化学势分别为

$$(dG/dn_A)_{T,p,n_B} = \mu_A \quad (1-14)$$

$$(dG/dn_B)_{T,p,n_A} = \mu_B \quad (1-15)$$

体系自由能可表示为

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B \quad (1-16)$$

溶体成分可由下式定义的摩尔分数来表示

$$x_A = n_A / (n_A + n_B) \quad (1-17)$$

$$x_B = n_B / (n_A + n_B)$$

溶体平均每摩尔自由能 g 可由式(1-16)除以 $(n_A + n_B)$ 后求出

$$g = \mu_A x_A + \mu_B x_B \quad (1-18)$$

2. 混合气体化学势

在前述单纯理想气体的化学势表达式中,只要把全压力 p 换成各成分的分压,即可得到理想混合气体的化学势。对 A 成分而言,可得

$$\mu_A^g = \mu_A^{+,g} + RT \ln p_A \quad (1-19)$$

如果混合气体中 A 成分的摩尔分数用 x_A 表示,则式(1-19)中的 p_A 可由下式定义为 A 成分的分压

$$p_A = x_A p \quad (1-20)$$

A 的分压等于 1 个大气压(10^5Pa)时, $\mu_A^{+,g}$ 是 A 成分的化学势,又叫 A 的标准化学势。

把式(1-20)代入式(1-19),解出

$$\mu_A^g = [\mu_A^{+,g} + RT \ln p] + RT \ln x_A \quad (1-21)$$

括号[]中表示在压力 p 下纯 A 的化学势,如果该项用 $\mu^{0,g}$ 表示,那么 A 的化学势可由下式表示

$$\mu_A^g = \mu_A^{0,g} + RT \ln x_A \quad (1-22)$$

式(1-19)和式(1-22)这两个表达式在标准状态下有所不同。 $\mu_A^{+,g}$ 仅是 T 的函数,而 $\mu^{0,g}$ 是 T 和 p 的函数,对这一区别要特别加以注意。

3. 溶体中的化学势

溶体中物质的化学势随成分的变化规律,由于每种溶体的性质不同而有较大差异,从而使分析讨论过程复杂化。简便而有效的方法是以理想溶体为模型进行分析。理想溶体的化学势可由下式表示

$$\mu_A = \mu_A^\Phi + RT \ln x_A \quad (1-23)$$

式中, μ_A^Φ 是溶体中物质 A 的标准化学势。

对于所有的 x_A 值,式(1-23)恒成立,这时的溶体称为完全理想溶体;仅当 x_A 取很小值,式(1-23)才成立,这时的溶体叫做理想稀薄溶体(见图 1-6)。

对于完全理想溶体,下式成立

$$\mu_A^\Phi = \mu_A^0 = g_A^0 \quad (1-24)$$

上式表明, A 的标准化学势和溶体的其他性质无关,等于纯物质 A 的摩尔自由能。

对于理想稀薄溶体

$$\mu_A^\phi \neq \mu_A^0 \quad (1-25)$$

μ_A^ϕ 和纯物质 A 的化学势不再相等, μ_A^ϕ 随溶入 A 的溶剂而变化。

物质 A 和物质 B 并非在所有的组成范围内都能相互溶解, 换言之, 溶体常常在某一限定成分范围内才能形成。这时, $\ln x_A - \mu_A$ 关系曲线终止于 A 在 B 中的饱和溶解度处, 这种情况下要用 $\ln x_A = 0$ 处外插之后的 μ_A 值, 标准状态也变成了假想标准状态。

4. 固体的溶解度

首先考察固体物质 A 在溶剂 B 中的溶解, 或者从溶剂 B 中析出 A 的现象。物质 A 的溶解行为取决于固体 A 的化学势大小和溶解过程中溶质 A 的化学势大小。与溶液中溶质的标准化学势相比, 固体溶质的化学势越高也就越容易溶解。如图 1-7 所示, 固体与液体平衡的明显特征是溶液中 A 的化学势 (μ_A^l) 等于固体 A 的化学势 (固体化学势为 μ_A^s , 由于这时的固体 A 是纯物质, 因此 $\mu_A^s = \mu_A^{0,s}$), 即两条线交于一点。

在交点处有以下关系

$$\mu_A^{0,s} = \mu_A^l = \mu_A^\phi + RT \ln(x_A)_{\text{sat}} \quad (1-26)$$

式中, $(x_A)_{\text{sat}}$ 为饱和溶解度。如果浓度低于 $(x_A)_{\text{sat}}$ 的溶液和固体相接触, 那么固体的溶解可能引起体系自由能下降。相反, 如果溶液的浓度高于饱和浓度 $(x_A)_{\text{sat}}$, 那么固体将不断析出, 直到两相化学势相等为止。

式(1-26)表明, 饱和浓度 $(x_A)_{\text{sat}}$ 由 $(\mu_A^{0,s} - \mu_A^\phi)/T$ 决定。随着温度上升, 通常 μ_A^ϕ/T 的下降趋势要比 $\mu_A^{0,s}/T$ 激烈得多, 因此饱和浓度随温度升高而增大。

对理想溶液来说, 由于过冷(介稳)状态的纯 A 液体可以看成是 A 的标准状态, 因此平衡状态下, 一般可得到如下关系式

$$\mu_A^s = \mu_A^{0,s} = \mu_A^l = \mu_A^{0,l} + RT \ln(x_A^l)_{\text{sat}} \quad (1-27)$$

由此得出

$$\ln(x_A)_{\text{sat}} = (\mu_A^{0,s} - \mu_A^{0,l})/RT \quad (1-28)$$

用 A、B 二元状态图表示物质 A 的溶解度时, 如图 1-8 所示。图 1-8 表示的状态图比较特殊, 一般情况下, 两侧成分应分别是两种纯物质相互溶入后形成的固溶体, 如图 1-9 所示。在温度 T 下, 当实际溶液的浓度超过液体饱和浓度 $(x_A^l)_{\text{sat}}$ 时, 就会从液相中析出浓度为 $(x_A^s)_{\text{sat}}$ 的固溶体。平衡状态下的固体和液体处于平衡, 因此

$$\mu_A^s = \mu_A^{0,s} + RT \ln(x_A^s)_{\text{sat}} \quad (1-29)$$

将上式代入式(1-27), 可得

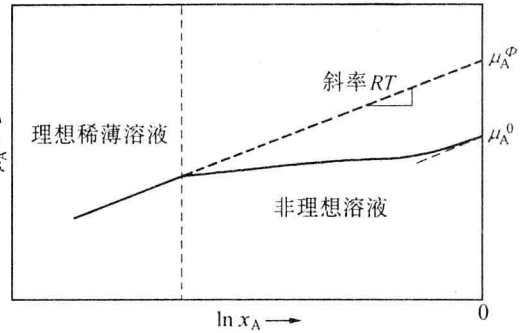


图 1-6 溶液中成分 A 的化学势和 $\ln x_A$ 的关系

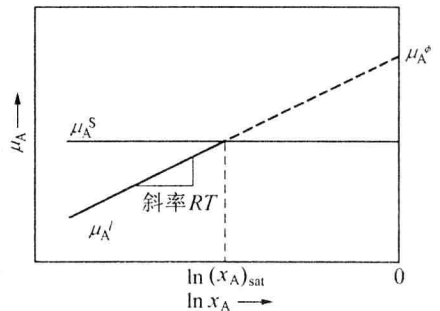


图 1-7 溶液中成分 A 及固体物质 A 的化学势和组成的关系

$$\ln(x_A^l)_{\text{sat}} - \ln(x_A^s)_{\text{sat}} = (\mu_A^{0,s} - \mu_A^{0,l})/RT \quad (1-30)$$

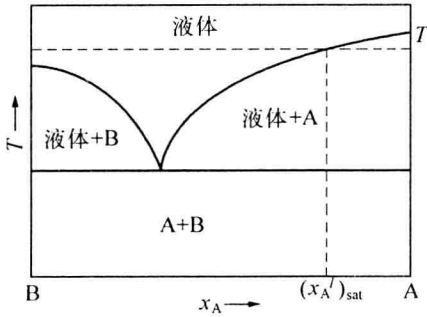


图 1-8 固体溶解度(两端成分分别为纯物质 A 和 B)

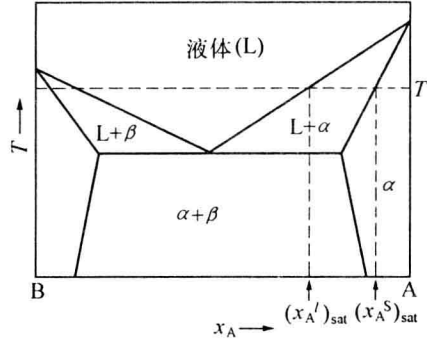


图 1-9 固溶体的溶解度(一般情况)

5. 区域精炼

利用溶液中析出固体的现象,使其中一种成分浓缩、富聚的方法叫做区域精炼。在温度 T^* 下二元系的固相和液相处于平衡时,对图 1-10 来说,系统中溶质浓度 C_L^* 的液相和溶质浓度 C_S^* 的固相处于平衡且共存。由于 $C_L^* > C_S^*$, 因此浓度为 C_L^* 的液相凝固时,在固-液界面析出浓度为 C_S^* 的固相。这说明凝固过程中存在着溶质浓度升高(或降低)的可能性,从而造成明显的成分不均匀,即产生偏析。这种不均匀效应的强弱程度可由下式表示

$$C_S^*/C_L^* = k \quad (1-31)$$

式中 k 叫做偏析系数。

如果 $k \gg 1$ 或者 $k \ll 1$, 有可能通过熔化或凝固过程去除杂质(精炼),从而获得较高纯度的某一物质。利用这一原理的精炼法叫做区域精炼。把含有杂质的棒料用高频感应加热等方法进行局部熔化,同时缓慢地从一端向另一端移动。这时,① 固相的扩散速度非常小,② 熔化部分充分混合(浓度梯度为零),③ 固-液界面处于平衡,因此熔化带从左向右移动时,左侧的杂质浓度变低而右侧杂质浓度升高,杂质被聚集到右侧。棒料经过多次反复处理,杂质逐渐降低。对 Si, Ge 等 k 值极小的元素来说,这是一种有效的精炼方法。区域精炼工艺通常把金属棒横放,在容器中完成精炼过程。但由于容器可能引起金属污染,所以近年来逐渐发展成把金属棒竖放,避免金属棒与容器接触的精炼方法,叫做浮游式区域精炼法。

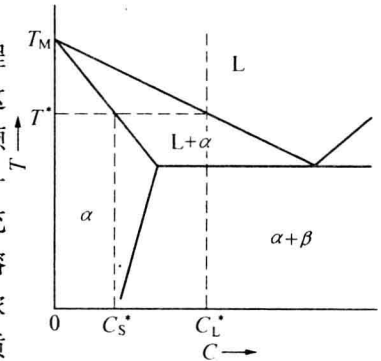


图 1-10 区域精炼原理

6. 分配系数

区域精炼同时也涉及到液相和固相之间的成分分配问题。为使分析过程更有普通性,首先考虑两个互不相混的液体间的物质分配问题。取两种液体分别为 α 相和 β 相,当讨论 A 成分在两相间的分配时, A 成分的化学势可由图 1-11 表示。由于溶剂不同,因此, $\mu_A^{\alpha,0}$ 和 $\mu_A^{\beta,0}$ 值也不一样。相互处于平衡的一组溶液,应满足下式条件

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad (1-32)$$

如图 1-11 所示,水平虚线与两条平行实线相交,交点为 P' 和 Q' ,成分与交点分别对应的一组溶液处于平衡状态。如果这两个溶液的初始浓度分别为 P 和 Q ,即么 α 相中 A 的化学势要比 β 相中 A 的化学势大。因此, A 从 α 相向 β 相中移动,导致 α 相中 A 的浓度由 P 降至 P' ,而 β 相中 A 的浓度由 Q 升高到 Q' 。由 LQ' 以及 $P'Q'$ 的关系,可得

$$\begin{aligned} \mu_A^{\phi,\alpha} - \mu_A^{\phi,\beta} &= RT(\ln x_A^\beta - \ln x_A^\alpha) = \\ &RT \ln(x_A^\beta/x_A^\alpha) = \text{常数} \end{aligned} \quad (1-33)$$

由此看出,在某一给定温度下, x_A^β/x_A^α 的比值等于和初始浓度无关的平衡值。决定平衡位置的因素是最终浓度比,因此

$$x_A^\beta/x_A^\alpha = K \quad (1-34)$$

式中的 K 叫做 α 相和 β 相之间的分配系数。

K 和标准化学势差的关系是

$$\mu_A^{\phi,\alpha} - \mu_A^{\phi,\beta} = RT \ln K \quad (1-35)$$

这是一个重要关系式。

设 n_α 摩尔的 α 相中溶解了 n_A^α 摩尔的 A, n_β 摩尔的 β 相中溶入了 n_A^β 摩尔的 A,由这两相构成的二元系,其系统的自由能可表示为

$$G = n_A^\alpha \mu_A^\alpha + n_\alpha \mu_\alpha + n_A^\beta \mu_A^\beta + n_\beta \mu_\beta \quad (1-36)$$

dn 摩尔的 A 从 α 相移动到 β 相的自由能等于

$$G + dG = (n_A^\alpha - dn) \mu_A^\alpha + n_\alpha \mu_\alpha + (n_A^\beta + dn) \mu_A^\beta + n_\beta \mu_\beta \quad (1-37)$$

经过整理得到

$$dG = (\mu_A^\beta - \mu_A^\alpha) dn \quad (1-38)$$

$$dG/dn = (\mu_A^\beta - \mu_A^\alpha) = \mu_A^{\phi,\beta} - \mu_A^{\phi,\alpha} + RT \ln x_A^\beta/x_A^\alpha \quad (1-39)$$

当 $x_A^\beta = x_A^\alpha$ 时,式(1-39)变成

$$dG/dn = \mu_A^{\phi,\beta} - \mu_A^{\phi,\alpha} \quad (1-40)$$

dG/dn 叫做 A 从一相向另一相移动时的标准自由能变化,常用 ΔG_A^ϕ 表示。当 $dG/dn = 0$ 时,系统处于平衡,式(1-35)成立,从而得出

$$\Delta G_A^\phi = - RT \ln K \quad (1-41)$$

7. 理想溶液的蒸气压

把上述二个液相之一换成气相并进行适当处理,即可解决溶液的蒸气压问题。考虑液相为理想溶液,且成分 A 的化学势可表示为

$$\mu_A^l = \mu_A^{0,l} + RT \ln x_A^l \quad (1-42)$$

蒸气的化学势可由下式表示

$$\mu_A^g = \mu_A^{0,g} + RT \ln p_A \quad (1-43)$$

并用图 1-12 表示 $\ln x_A^l$ 和 μ_A^l , 以及 $\ln p_A$ 和 μ_A^g 之间的关系。气相和液相平衡时,下式成立

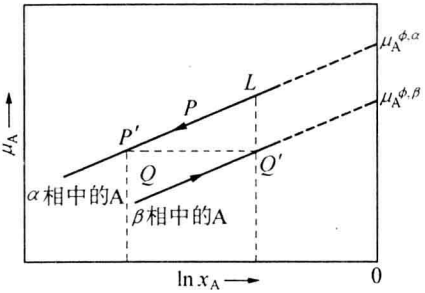


图 1-11 两相间的分配(平衡路径)

$$\mu_A^g = \mu_A^l \quad (1-44)$$

此时,成分为 L 的溶液和对应于 V 点的蒸气平衡,溶液 A 的化学势 μ_A^l 等于蒸气 A 的化学势 μ_A^g 。平衡状态下

$$\ln p_A = (\mu_A^{0,l} - \mu_A^{*,g})/RT + \ln x_A^l \quad (1-45)$$

对纯溶液,式(1-45)变为

$$\ln p_A^0 = (\mu_A^{0,l} - \mu_A^{*,g})/RT \quad (1-46)$$

把式(1-46)代入式(1-45),得

$$\ln p_A = \ln p_A^0 + \ln x_A^l$$

或表示为

$$p_A = p_A^0 x_A^l \quad (1-47)$$

这就是拉乌尔定律,该式描述了液体蒸气分压随溶质的变化规律。

同理,还可以推导出

$$p_B = p_B^0 x_B^l \quad (1-48)$$

因此总压力 p 可表示为

$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A^l + p_B^0 x_B^l = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) x_B^l \quad (1-49)$$

根据分压定义

$$x_B^g = p_B/p \quad (1-50)$$

利用式(1-48),则式(1-50)变为

$$x_B^g = x_B^l (p_B^0/p) \quad (1-51)$$

如果 $p_B^0 > p$,那么 $x_B^g > x_B^l$,表明当 B 比 A 易于挥发时,蒸气中 B 的摩尔分数要比液体中 B 的摩尔分数大。

由式(1-49),可推导出液体组分表达式

$$x_B^l = (p - p_A^0)/(p_B^0 - p_A^0) \quad (1-52)$$

把上式代入式(1-51),得出

$$x_B^g = (p - p_A^0)/(p_B^0 - p_A^0) \cdot (p_B^0/p) \quad (1-53)$$

根据式(1-51)给出的蒸气组成和式(1-52)给出的液体组成之间的关系,如图 1-13 所示。

8. 挥发精炼

液相和气相之间的分配比随成分不同而不同,利用这一特性,可以去除杂质,完成精炼。考虑两种成分构成的二元系,如果杂质成分 B 和有用成分 A 的蒸气压不同,则 $x_B^g < x_B^l$ 或 $x_B^g > x_B^l$ 。原料熔化后并在适当温度下保温,将分离成气相和液相。当 $x_B^g < x_B^l$ 时,使分离后的气相析出,可提高 A 的纯度;反之,如果 $x_B^g > x_B^l$,则液

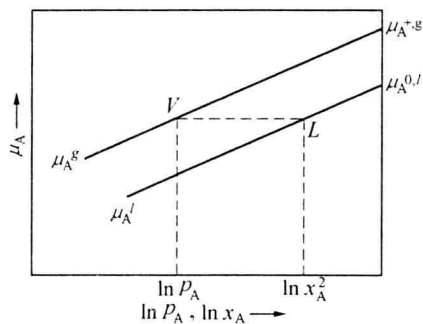


图 1-12 理想溶液成分 A 和蒸气压的关系

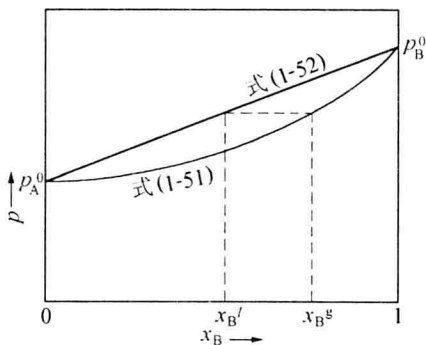


图 1-13 蒸气组成和液体组成的关系