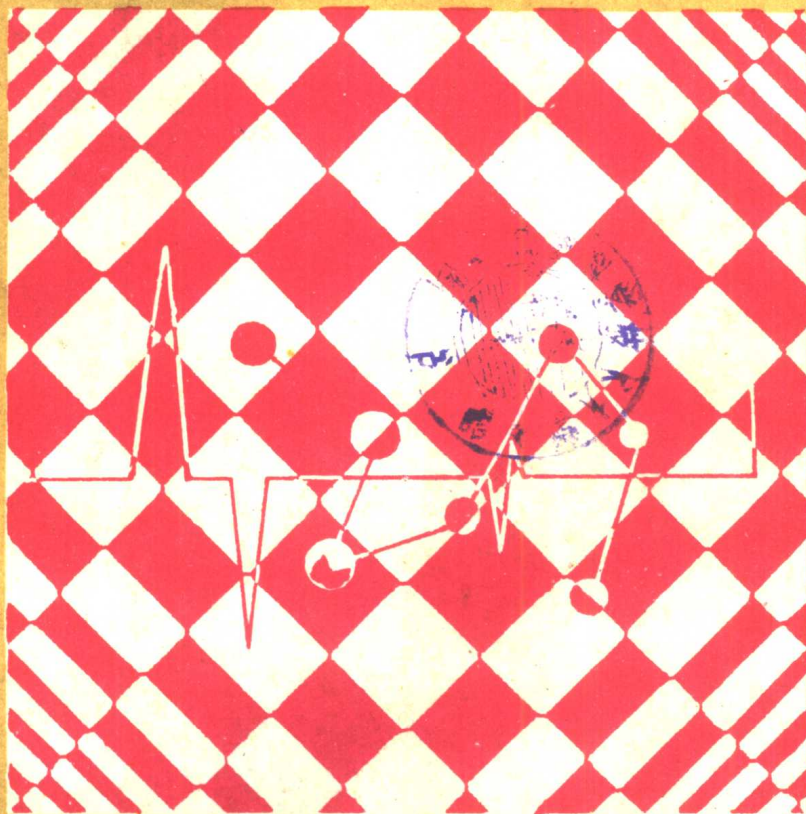


高等学校试用教材 981639

# 无机材料物理化学

周亚栋 编著



武汉工业大学出版社

高等学校试用教材

# 无机材料物理化学

周亚栋 编著

武汉工业大学出版社

(鄂)新登字 13 号

图书在版编目(CIP)数据

无机材料物理化学/周亚栋编著. —武汉:武汉工业大学出版社,1994.12

高等学校试用教材

ISBN 7-5629-0943-1

I. 无… I. 周… III. 无机材料-物理化学 IV. TB321

内 容 提 要

本书主要由热力学在无机材料科学与工程中的应用、无机材料的聚集状态、过程动力学三部分组成。介绍了用热力学的基本原理(包括相平衡和化学平衡)判断材料合成过程的方向和限度的方法。阐明了化学成分与晶体结构之间相互关系与规律,晶体结构与性能的关系,介绍了熔融态的聚合物理论。阐明了扩散的宏观规律与微观规律。全书结合无机非金属材料及硅酸盐工程给出了很多具体实例分析。

本书可作为无机非金属材料及硅酸盐工程专业大学本科教材,也可供其他有关人员参考。

高等学校试用教材  
无机材料物理化学

©周亚栋 编著

责任编辑:王建华

责任校对:王 体

\*

武汉工业大学出版社出版发行

(武汉市洪山区珞狮路 14 号 邮政编码 430070)

各地新华书店经销

武汉工业大学出版社核工业中南 309 印刷厂印刷

\*

开本:787×1092 1/16 印张:22.75 字数:450千字

1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷

印数:1-3000册

ISBN 7-5629-0943-1/O·40

定价:15.00元

# 前 言

材料科学是一门新兴的、综合性的学科。随着各种现代技术的发展正越来越受到人们的重视,已逐步形成了一个独立的学科体系。材料科学是一级学科,通常划分为三个二级学科。它们是金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料。这三个二级学科之间,并没有不可逾越的鸿沟,复合材料的出现就是一个证明。无机材料物理化学主要是从无机非金属材料领域内的各种材料制品的工艺技术实践中总结出来的共性规律而形成的一门课。这门课的前身是硅酸盐物理化学,其研究领域局限于传统硅酸盐材料和制品。由于近二十年来,迅速发展的电子工业、空间科学、核技术、激光技术、高能电池、太阳能利用等领域对材料性能提出了各种新的要求。因而在传统硅酸盐材料基础上发展出高温材料、高强材料、电子材料、光学材料以及激光、铁电、压电等材料,所涉及的化合物远远超出硅酸盐的范畴,而是整个无机非金属。因此改名为无机材料物理化学。这门课是把基础科学理论,特别是物理化学、结构化学、结晶化学、固体物理中的基本理论,具体应用到无机非金属材料的制备和性能研究上。成为介于基础科学和专业技术之间的一门重要的专业基础课。

这门课有三大部分内容:热力学在无机材料科学与工程中的应用;无机材料的聚集状态;过程动力学。一般讲授学时在 70~80 学时,实验学时为 20 学时左右。

国家建筑材料工业局教材办公室聘请天津大学刘方兴教授为本书主审。浙江大学丁子上教授对本书的编写和出版给予了鼓励和支持;上海建材学院潘守彝副教授也曾对本教材提出过不少宝贵意见,在此一并表示衷心感谢。

何先莉副教授对本书单位制的更新给予了很多帮助,做了许多具体工作,刘国庆工程师对本书中的计算机程序提供了宝贵意见。在此一并表示衷心感谢。

我根据审稿中提出的意见作了修改,但限于水平,书中错误和不妥之处在所难免,希望读者批评指正。

编著者

1992 年 10 月于北京

# 目 录

## 第一篇 热力学在无机材料科学与工程中的应用

第一章 热力学的回顾 .....	(1)
第一节 熵的统计解释 .....	(1)
一、判断一个过程是否自动进行的科学方法及其重要性 .....	(1)
二、为什么熵能成为一切过程是否自动进行的判据 .....	(1)
第二节 吉布斯自由焓和化学势 ..	(4)
一、吉布斯自由焓 .....	(4)
二、化学势 .....	(5)
第三节 吉布斯相律的推导 .....	(6)
第二章 相平衡与相图 .....	(8)
第一节 一元系统相图 .....	(8)
一、在一元系统相图中应掌握的几个基本内容 .....	(8)
二、 $\text{SiO}_2$ 系统相图 .....	(11)
三、 $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 系统相图 .....	(14)
四、 $\text{ZrO}_2$ 系统相图 .....	(15)
第二节 二元系统相图 .....	(15)
一、二元系统相图组成表示法、杠杆规则和相律 .....	(15)
二、二元相图基本类型 .....	(18)
三、二元相图应用实例 .....	(36)
四、相图的实验研究方法 .....	(48)
五、二元相图的热力学推导 .....	(51)
参考文献 .....	(61)
习 题 .....	(61)
第三节 三元系统相图 .....	(64)
一、相律及组成表示法 .....	(64)
二、在固相中完全不互溶的三元相图基本类型 .....	(66)
三、在固相中形成固溶体的三元相图基本类型 .....	(83)
四、三元相图应用实例 .....	(97)

第四节 三元交互系统相图 .....	(109)
一、基本概念和物质的量表示法 .....	(109)
二、相图的构成及析晶过程分析 .....	(109)
三、在铁电、压电材料上的应用 .....	(111)
四、在 Si-Al-O-N 系统中的应用 .....	(111)
参考文献 .....	(117)
习 题 .....	(117)

## 第三章 化学平衡与热力学势函数 .....

第一节 导言 .....	(120)
一、概念和意义 .....	(120)
二、化学平衡的条件 .....	(120)
第二节 平衡常数 .....	(121)
一、多相反应的平衡常数 .....	(121)
二、化学反应等温方程式与 $\Delta G^\circ$ .....	(123)
三、温度对平衡常数的影响 .....	(126)
第三节 热力学势函数法 .....	(129)
参考文献 .....	(130)
习 题 .....	(130)

## 第二篇 无机材料的聚集状态

第一章 结晶状态 .....	(132)
第一节 电子构型与原子键合 ..	(132)
一、电子构型与量子力学 .....	(132)
二、电子构型对材料性质的影响 .....	(137)
三、共价键的本质 .....	(138)
第二节 分子轨道与能带 .....	(139)
第三节 单质晶体 .....	(142)
一、由金属元素组成的单质晶体 .....	(142)
二、非金属元素单质的晶体结构 .....	(144)
三、单质晶体结构的过渡 .....	(146)
第四节 离子晶体通论 .....	(147)
一、离子晶体的结构特征 .....	(147)
二、离子半径 .....	(147)
三、配位多面体与离子半径比 .....	(149)
四、晶格能(或称点阵能) .....	(150)
五、离子极化 .....	(151)

六、哥希米德结晶化学定律 .....	(152)	四、位错运动 .....	(207)
<b>第五节 二元化合物</b> .....	(153)	五、位错与晶体缺陷的交互作用 .....	(210)
一、总的轮廓 .....	(153)	<b>第三节 面缺陷</b> .....	(211)
二、AB型离子化合物 .....	(153)	一、平移界面 .....	(211)
三、AB <sub>2</sub> 型离子化合物 .....	(157)	二、孪晶界面 .....	(214)
四、A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 型化合物 .....	(159)	三、位错界面 .....	(216)
<b>第六节 多元化合物</b> .....	(161)	参考文献 .....	(218)
一、总的轮廓 .....	(161)	习 题 .....	(218)
二、络合离子及其结构 .....	(161)	<b>第三章 熔体和玻璃体</b> .....	(219)
三、CaCO <sub>3</sub> 结构及双折射现象 .....	(162)	<b>第一节 熔体</b> .....	(219)
四、BaTiO <sub>3</sub> 结构与铁电性能 .....	(162)	一、熔体结构 .....	(219)
五、LiNbO <sub>3</sub> 结构与电光效应 .....	(165)	二、熔体的性质 .....	(220)
六、PbMoO <sub>4</sub> 结构与声光效应 .....	(166)	<b>第二节 熔体的冷却过程</b> .....	(222)
七、尖晶石和反尖晶石结构与亚铁磁性 .....	(167)	一、均匀成核和非均匀成核 .....	(223)
<b>第七节 硅酸盐结构</b> .....	(168)	二、晶体长大速率 .....	(225)
一、硅酸盐结构的特点和分类 .....	(168)	三、分相与旋节分解(或称不稳分解) .....	(226)
二、岛状结构及鲍林五规则 .....	(169)	<b>第三节 玻璃体</b> .....	(230)
三、组群状结构 .....	(173)	一、玻璃的通性 .....	(230)
四、链状结构 .....	(175)	二、玻璃的形成 .....	(231)
五、层状结构 .....	(176)	三、玻璃结构 .....	(233)
六、架状结构 .....	(177)	参考文献 .....	(236)
七、硅酸盐结构小结 .....	(181)	习 题 .....	(236)
<b>第八节 硼酸盐结构</b> .....	(182)	<b>第四章 胶体</b> .....	(237)
<b>第九节 晶体场理论</b> .....	(184)	<b>第一节 粘土质点的带电理论及<math>\zeta</math>-电位</b> .....	(237)
一、概述 .....	(184)	一、带电理论 .....	(237)
二、在不同配位多面体晶体场中d轨道的能级分裂 .....	(184)	二、粘土-水系统的动电性质 .....	(238)
三、高自旋态和低自旋态 .....	(187)	<b>第二节 离子交换和胶团中的结合水</b> .....	(239)
四、晶体场稳定能和姜-泰勒效应 .....	(188)	一、离子交换 .....	(239)
五、八面体择位能 .....	(190)	二、结构水与粘土胶团 .....	(240)
参考文献 .....	(191)	<b>第三节 泥浆流动性和稳定性及泥料的可塑性</b> .....	(241)
习 题 .....	(191)	一、泥浆流动性和稳定性 .....	(241)
<b>第二章 晶体缺陷</b> .....	(192)	二、泥料可塑性理论 .....	(242)
<b>第一节 点缺陷</b> .....	(192)	参考文献 .....	(243)
一、分类、记号和缺陷反应式 .....	(192)	习 题 .....	(243)
二、本征缺陷 .....	(193)	<b>第五章 表面、相界和晶界</b> .....	(244)
三、非本征缺陷 .....	(195)	<b>第一节 表面现象</b> .....	(244)
<b>第二节 线缺陷——位错</b> .....	(201)	一、表面张力和表面自由焓 .....	(244)
一、晶体的范性形变与位错模型的提出 .....	(202)	二、弯曲表面的内外压差与弯曲表面上的蒸气压 .....	(246)
二、柏格斯矢量 .....	(203)		
三、位错线的能量与线张力 .....	(205)		

三、毛细现象与二板间的液膜 .....	(247)	第二节 多相反应机理 .....	(280)
第二节 固体表面的特性 .....	(248)	一、相界面上化学反应的六个阶段 .....	(281)
一、表面力 .....	(248)	二、相界面上反应和离子扩散的关系 .....	(282)
二、固体的表面结构和表面自由焓 .....	(248)	三、中间产物和连续反应 .....	(282)
三、表面改性和表面活性剂 .....	(251)	第三节 多相反应动力学 .....	(283)
第三节 晶界和相界 .....	(251)	一、如何抓住主要矛盾,使问题简化 .....	(283)
一、晶界 .....	(251)	二、几个基本环节的动力学关系式 .....	(284)
二、相界 .....	(253)	第四节 影响多相反应的因素 .....	(298)
第四节 界面行为 .....	(254)	一、温度 .....	(298)
一、组合系统中界面自由焓的平衡 .....	(254)	二、颗粒度 .....	(298)
二、界面电势与界面偏析 .....	(256)	三、矿化剂 .....	(299)
三、界面能带弯曲 .....	(258)	四、反应物的化学组成与结构 .....	(299)
参考文献 .....	(259)	参考文献 .....	(299)
习    题 .....	(259)	习    题 .....	(299)
<b>第三篇 过程动力学</b>			
<b>第一章 扩散过程 .....</b>	<b>(261)</b>	<b>第三章 烧结过程 .....</b>	<b>(301)</b>
第一节 扩散的宏观规律 .....	(261)	第一节 引言 .....	(301)
一、扩散方程的建立 .....	(261)	第二节 烧结机理 .....	(302)
二、在无限物体情况下扩散方程的通解 .....	(262)	一、气相传质(蒸发-凝聚) .....	(303)
三、限定源扩散 .....	(264)	二、扩散传质 .....	(303)
四、恒定源扩散 .....	(265)	三、流动传质 .....	(305)
五、扩散系数的测定 .....	(268)	四、溶解和沉淀 .....	(305)
第二节 扩散的微观规律 .....	(270)	第三节 烧结过程的动力学 .....	(306)
一、扩散和布朗运动 .....	(270)	一、烧结初期的动力学研究 .....	(306)
二、扩散机制 .....	(271)	二、烧结中、后期的动力学研究 .....	(313)
三、三维空间的无序-走动扩散实例 .....	(272)	第四节 烧结与陶瓷显微结构的形 .....	
四、晶格原子的扩散 .....	(273)	成 .....	(317)
五、在浓度梯度下的扩散——克肯达尔效 .....	(275)	一、晶粒大小 .....	(317)
第三节 多元系统中扩散的热力学 .....		二、气孔 .....	(320)
描述 .....	(276)	三、晶界 .....	(321)
第四节 影响扩散的因素 .....	(278)	参考文献 .....	(322)
参考文献 .....	(279)	习    题 .....	(322)
习    题 .....	(279)	<b>附录一 物理化学数据表 .....</b>	<b>(324)</b>
<b>第二章 多相反应过程 .....</b>	<b>(280)</b>	<b>附录二 热力学势函数及标准生成热 .....</b>	<b>(329)</b>
第一节 引言 .....	(280)	<b>附录三 一些重要的二元、三元实际 .....</b>	<b>(343)</b>
		相图 .....	
		<b>附录四 元素的原子和离子半径 .....</b>	<b>(351)</b>

# 第一篇 热力学在无机材料科学与工程中的应用

## 第一章 热力学的回顾

热力学可以不依赖物质结构的知识预示出过程的方向和限度,这是一个唯象理论,至今仍有其独特的价值。本章将从统计的角度引出熵,使学生能在回顾热力学的过程中,加深对它的理解

### 第一节 熵的统计解释

#### 一、判断一个过程是否自动进行的科学方法及重要性

在这个世界上有许多事情是否自动进行可以单凭经验来判断。如高温到低温,高压到低压等。但有更多的情形不能单凭经验。如扩散就不能单凭浓度梯度,而应该以化学位梯度为准(在玻璃分相中可以看到稀往浓处扩散)。又如内能减少不一定是自动过程(否则就用不着自由焓函数做判据)。对一切过程是否自动进行,判断的唯一科学办法就是热力学第二定律,最基本的判据就是熵。

事先判断自动进行的方向及限度的重要性是显而易见的。第一,可以对材料在各种使用场合下的稳定性、可靠性进行判断;第二,可以对新材料合成的最佳工艺条件进行选择;第三,可以对各种材料最佳配方进行预测。

#### 二、为什么熵能成为一切过程是否自动进行的判据

##### (1)热力学几率

几率、概率、或然率都是一个意思,在英文中是同一个词 Probability,通俗地讲就是可能性的大小。数学几率和热力学几率不完全一样,它们之间有正比关系。下面从一个简化了的实例出发,来分析一个自动进行的过程之微观本质究竟是怎样的。

一个密闭箱中(注意孤立体系的条件由此而来),中间有一个隔板,一边压力为 101325Pa 的空气,一边为真空。当隔板抽开,即向真空膨胀,然后压力平衡,各为  $\frac{101325}{2}$  Pa。为了说明这一自动过程的微观本质,我们把气体分子的个数降到 4(压力是无数分子或原子撞击壁的平均效果,现在只是为了便于说明问题才把分子数减少到 4,但对统计问题来说一定是大量分子才精确,这在后面的讨论中将会看到)。假设在密闭箱中装的是一种惰性气体如氦气,一边是 3 个氦原子,一边是 1 个氦原子。设左边压力是  $0.75p$ ,右边的压力是  $0.25p$  ( $p = \frac{RT}{V}n$ , 当  $V, T$  恒定时  $p$  仅与  $n$  有关)。抽开隔板后,从宏观上看,一定是二边压力趋于相同,如均为  $0.5p$ 。从微观上看,一个宏观上确定的状态,其微观状态不一定是一个。比如一个恒定压力的容器中,分子在不



不停地运动着,分子的位置在不停地改变,如果仅就位置而言(这当然是简化了的模型)左边为  $0.75p$ ,右边为  $0.25p$  的宏观状态,对应四种微观状态.

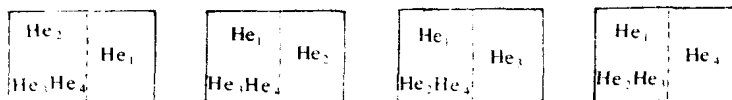


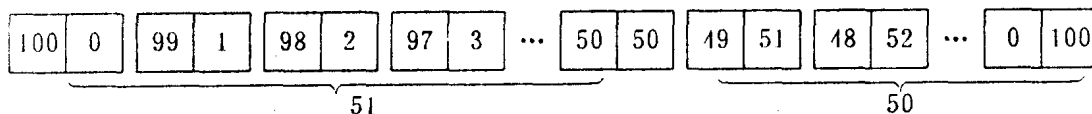
图 11-1

对于 4 个原子,有可能把所有微观状态排出,并把对应的宏观状态也列出。

	宏观状态	分配方式	对应的微观状态	计算方法
①	$1p \quad 0$	$4 \quad 0$	1	$C_4^1 = 1$
②	$0.75p \quad 0.25p$	$3 \quad 1$	4	$C_4^3 = 4$
③	$0.5p \quad 0.5p$	$2 \quad 2$	6	$C_4^2 = 6$
④	$0.25p \quad 0.75p$	$1 \quad 3$	4	$C_4^1 = 4$
⑤	$0 \quad 1p$	$0 \quad 4$	1	$C_4^0 = 1$
			总计 16	

我们把每一种宏观上确定的状态对应的微观状态数称为热力学几率。对第③种情况来说,热力学几率是 6,数学几率是  $\frac{6}{16}$ 。

从上面的例子,看到一个最本质的问题,那就是宏观上看到的自动过程,从微观上来看就是从热力学几率小的状态往热力学几率大的状态变。然而,热力学的宏观性质,是大量质点综合表现的平均性质,所以一定要有大量的质点组成的体系,几率的概念才真正有意义。上面的例子中,虽然趋向③状态的可能性最大。但 4 个原子都归到一边的可能性也有  $\frac{1}{16}$ 。这和  $\frac{6}{16}$  之间差别不大,给人以不放心的感觉。这种感觉只要数目一多就会一扫而光。比如,当原子总数从 4 增加到 100(这个数目和实际状况仍相差甚远),单就原子位置分布而确定的状态或分配方式,就从 5 增加到 101。这 101 的数字是怎样得到的可以从下面示意图看出:



由于每一种分布状态都又有很多种实现的可能式样(或微观状态数),100 个分子在二个空间中全部可能式样是  $2^{100} \approx 10^{30}$ 。

那么 101 种分布状态中哪种的热力学几率最大呢?(或者说哪种的可能式样最多呢?)还是均匀混合的几率最大即  $[50|50]$  的那种分布状态的几率最大,大到什么程度?可以计算:

$$W = C_{100}^{50} = \frac{100!}{50!50!} \approx 10^{29}$$

数学几率就是  $\frac{10^{29}}{10^{30}}$ 。而 100 个原子都在一边, 另一边是真空的热力学几率是  $C_{100}^{100}=1$ , 其数学几率是  $\frac{1}{10^{30}}$ , 这样的数学几率从概率论的观点看就是几乎不可能, 若是质点再多则出现均匀分布的可能性还大, 而其它状态出现的机会越来越小, 以至可以忽略。

从上面的具体例子中我们可以抽出本质的东西即: 在孤立体系中, 一切自动过程都是使体系自一种几率小的状态变成几率大的状态, 直到几率增至最大(在上面的例子中就是直到完全混合均匀达到平衡)为止。因此一个系统处在什么状态就有相应的几率, 几率就是系统的状态函数, 它可以作为确定过程方向的判据。这也是热力学第二定律的最普遍提法。

(2) 热力学几率的两个缺点及熵的引出

用热力学几率做过程自动进行的判据有两个缺点: (i) 没有加和性; (ii) 与热力学数据无联系。

从概率论知, 两个独立事件要同时发生其几率就是等于每个事件发生几率之乘积。所以两个体系微观状态数  $W_1, W_2$  在合成一个大体系时, 微观状态数或热力学几率  $W = W_1 \cdot W_2$ , 是乘积关系而不是加和关系。

有加和性, 当然在考虑问题和计算上都有很大便利。为了使所选择的函数具有加和性, 同时又不违背几率的数学规律, 只有用对数函数。于是另外确定一个函数  $S$ , 称它为熵。它与  $W$  的对数关系成正比。即

$$S = K \ln W \quad (1-1-1)$$

从该式中可以看出当  $W$  单方向增大时,  $S$  也单方向增大。并不妨碍其作为判断自发过程方向和限度的判据。这也表明熵  $S$  是一个状态函数。当体系  $A$  和体系  $B$ , 它们的热力学几率分别是  $W_A$  和  $W_B$  时, 组成新体系  $A+B$  时, 新的热力学几率是  $W_{A+B} = W_A \cdot W_B$ , 代入(1-1-1)式有

$$\begin{aligned} S_{A+B} &= K \ln W_{A+B} = K \ln(W_A \cdot W_B) \\ &= K \ln W_A + K \ln W_B = S_A + S_B \end{aligned}$$

这样, 得到的新函数熵, 不仅是状态函数, 而且具有加和性质。在孤立体系中, 一个自动过程是热力学几率增大的过程, 也是熵增加的过程。当达到平衡时熵值达到最大。

式中  $K$  为比例系数, 可以选择  $K = \frac{R}{N}$ , 即波尔兹曼常数, 这样选择的好处可以在后面的推导中体会到。式(1-1-1)称为波尔兹曼关系式, 是沟通宏观和微观以及热力学和统计力学的一座桥梁。

为了使这个熵判据能够计算, 必须建立熵和热力学数据的关系。我们以理想气体恒温可逆膨胀过程为例进行推导。如图 1-1-2 所示。

始态: 气体占有体积  $V_1$ ;

终态: 气体占有体积  $V_2$ 。

首先论证热力学几率与体积的关系。设在体积  $V_1$  中有 1mol 的理想气体。其中有  $N$  个气体分子。在此体积中气体分子的空间分布是均匀的。设将  $V_1$  分为许多小体积  $v$ 。达到平衡后, 每个  $v$  中皆有  $\frac{N}{V_1/v}$  个分子。将  $N$  个分子均匀分配于  $\frac{V_1}{v}$  个小体积中的可能式样(即热力学几率)是:

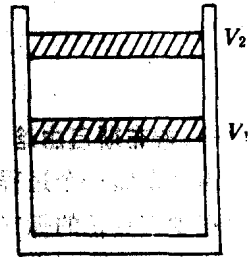


图 1-1-2

$$W_1 = \frac{N!}{\left(\frac{Nv}{V_1}\right)^{\frac{Nv}{v}}}$$

引用斯透林公式:  $\ln N! = N \ln N - N$

$$\begin{aligned} \ln W_1 &= N \ln N - N - \frac{V_1}{v} \left( \frac{Nv}{V_1} \ln \frac{Nv}{V_1} - \frac{Nv}{V_1} \right) \\ &= N \ln V_1 - N \ln v \end{aligned}$$

当体积可逆等温膨胀到  $V_2$  后, 分子数  $N$  没变, 仍划分为同样大小的体积  $v$ , 则有:

$$\begin{aligned} W_2 &= \frac{N!}{\left(\frac{Nv}{V_2}\right)^{\frac{Nv}{v}}} \\ \ln W_2 &= N \ln V_2 - N \ln v \\ \ln W_1 - \ln W_2 &= N \ln V_1 - N \ln v - N \ln V_2 + N \ln v \\ \ln \frac{W_1}{W_2} &= \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^N; \quad \frac{W_1}{W_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^N \end{aligned}$$

因此, 这一等温可逆膨胀过程之熵变可表示为:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 = K \ln W_2 - K \ln W_1 = K \ln \left( \frac{W_2}{W_1} \right) \\ &= K \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N = N K \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (1-1-2)$$

另一方面, 理想气体恒温可逆膨胀过程的膨胀功可按如下方法求得:

$$\delta Q = dV + \delta A$$

由于理想气体恒温可逆膨胀过程内能无变化, 即  $dV = 0$ , 所以:

$$\Delta Q = \Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$n = 1 \text{ 时,} \quad \Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-1-3)$$

将(1-1-2)式, (1-1-3)式两式相除有:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q}{\Delta S} &= \frac{RT}{NK}; \\ \Delta S &= \frac{\Delta Q \cdot NK}{RT} = \frac{\Delta Q_{\text{可逆}}}{T} \end{aligned}$$

这就是熵增量的计算公式。推导过程中应看出比例系数取波尔兹曼常数  $K$  的好处。

## 第二节 吉布斯自由焓和化学势

### 一、吉布斯自由焓

用熵来做一个过程是否自动进行的判据, 其条件是该过程必须在孤立体系中进行, 而实际过程很少在真正的孤立体系中进行。一般的过程是在恒温、恒压条件下进行的, 如在恒定压力下保温在熔点附近进行单晶生长。当然在非孤立体系中我们也可以把与系统具有能量交换的那一部分环境亦划入系统中, 算出两部分熵变之和来判断过程自动进行的方向与限度。即:  $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0$ , 这显然是很麻烦。如果能够有直接用于一般封闭体系中恒温、等压这

样实际过程的判据,那将给我们带来很多方便。这就是要引出吉布斯自由焓的原因。这个函数是如何引出的在普物化中已经学过,此处不作重复,仅把结果表述如下:

吉布斯自由焓  $G=H-TS$ 。在封闭体系中若变化过程在恒温、恒压的条件之下,且不做非体积功,则有

$$\Delta G \begin{cases} < 0, \text{自发过程,} \\ = 0, \text{可逆过程,} \\ > 0, \text{不可能产生的过程.} \end{cases}$$

## 二、化学势

有了  $S, G$  两个热力学函数做判据,为什么还要引出一个新的热力学函数——化学势呢?分析如下:

在热力学中已知在可逆过程中可以应用下列微分式:

$$dU = \delta Q_r - p dV = T dS - p dV$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + W dp$$

$$dG = dH - T dS - S dT = -S dT + V dp$$

这些式子看起来没什么复杂,但仔细推敲一下,就会发现似乎有不易解释的矛盾。例如吉布斯自由焓做判据时一定要在等温、等压下才有效,而按照上面的微分式计算,只要是等温、等压,必有  $dG=0$ 。这就是说,在恒温、恒压下吉布斯自由焓不变。这个结论对不对呢?如果对,如何拿它来做判据?如果不对,错在哪里?这些问题不弄清楚,那么为什么要引入化学势这一函数也不会清楚。

众所周知,在规定体系的热力学状态时,用宏观性质,如体积、压力、温度、粘度、表面张力等这些全叫状态变数,可以分为两类:容量性质和强度性质。当这些性质有确定值时,就说体系处在一定的状态。进一步研究,发现体系的这些性质之间彼此是相互联系,相互制约的。通常只需确定其中几个性质的数值,其余的性质就随之而定,体系的状态也就定了。例如在一封闭体系中,其中只有一种化合物,只有一相,既无相变,也没有化学变化。经验证明,对于此种体系通常只须指定两种强度性质,则其余强度性质也就确定了。只有在这种情况下才有“纯体系的状态是两个强度变数的函数”的说法。严格地说只能是基本上如此,还有例外。

现在可以认识到对于由温度和压力即可确定的体系,例如 1mol 理想气体,当  $T, p$  确定了,状态也就确定了,无所谓变化,  $dG=0$  是必然结果。对于有相变和化学变化的封闭体系,由于物质将由一相转移到另一相,或由反应物转移到产物中,所以体系的状态除了  $T, p$  外还要加上浓度因素。

相变和化学变化往往是在恒温、恒压下进行的,因此起变化的主要物理量是各种物质在各相中的物质的量。要应用状态函数来计算这种变化过程的能量交换以及判断变化方向,就必须找出这些物质的量变量与状态函数之间的关系。设在相变或化学反应进行过程中,系统组成在不断变化,以  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  代表组成 1, 2, 3,  $\dots, i$  的物质的量,用  $n_j \neq n_i$  表示除  $i$  物质外,其它物质的物质的量不变。于是有:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$$

按全微分的概念:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_i} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq n_i} dn_i$$

当  $n_1, n_2, \dots, n_i, p$  不变时,  $dG = -S dT$ , 即  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_i} = -S$ ;

当  $n_1, n_2, \dots, n_i, T$  不变时,  $dG = Vdp$ , 即  $(\frac{\partial G}{\partial p})_{T, n_1, n_2, \dots, n_i} = V$ ;

$$\therefore dG = -SdT + Vdp + \sum (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T, p, n_j \neq n_i} dn_i$$

偏摩尔自由焓  $(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T, p, n_j \neq n_i}$  称为化学势, 并以  $\mu_i$  表示之。

$$\mu_i = (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T, p, n_j \neq n_i}$$

其含意是温度、压力和其它物质的物质的量不变, 当物质  $i$  增加 1mol 时系统自由焓的变化。当化学反应在等温、等压下进行:

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

于是  $\sum \mu_i dn_i = 0$  是平衡的条件,  $\sum \mu_i dn_i < 0$  是表示过程自动进行。

到此, 可以认识到, 在等温、等压的条件下, 进行化学反应或相变, 其是否能自动进行主要看化学势如何。化学势才是决定化学反应方向或相变方向最本质的因素。在化学平衡中物质有自高  $\mu$  状态变到低  $\mu$  状态的趋势, 直到反应物和产物的化学势相等为止。从这个意义上看化学势是化学反应的推动力。在相平衡中某一物质在各相中的化学势随着过程而趋于均等, 到达平衡时, 物质的化学势在平衡相中都变为一样。从这个意义上说化学势又是物质在各相之间传递的推动力。在相变过程中物质迁移的根本推动力是化学势梯度而不是浓度梯度。这一点以后在讨论旋节分解时还要提到。

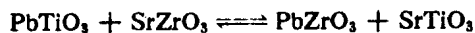
### 第三节 吉布斯相律的推导

相律就是解决相数目、组分数和自由度这三者之间关系的定律。它是指导相平衡的普遍规律。在推导之前, 有必要先把相、组分数和自由度的概念介绍一下。

相: 在系统内部物理和化学性质相同而且完全均匀的一部分称为相。相与相之间有分界面, 可以用机械的方法把它们分离开。在界面上, 从宏观的角度看, 性质的改变是突然的。

组分数: 组分数是为了表示体系中各种性质所需要的最少物种数, 或者是在一定温度、压力下, 体系中可以任意改变其数量的物质数目, 用  $C$  表示。

一个体系的化学物质的数目, 可随人们考虑方法不同而异, 然而体系的组分数却是固定不变的。它代表了体系的一种特征。按照组分数目的不同, 可将系统分为单元系、二元系、三元系等。例如由  $PbTiO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $SrTiO_3$  四种化学物质构成的相图可以帮助我们了解在什么样的组成范围是铁电相、反铁电相或顺电相。对研究压电、铁电陶瓷是很有用的。但这种相图却不能叫四元体系相图, 由于存在如下平衡反应:



使得这四个化学物质中必定存在一个不独立的物质, 也就是说在一定温度、压力下, 体系中可以任意改变其数量的物质数目只有三个。所以此体系实际上是一个三元体系。这些在讨论三元交互体系时还要提及, 此处不再详细讨论。总之:

$$\text{组分数} = \text{化学物质的数目} - \text{独立化学反应数目} - \text{独立的限制条件数目}$$

对于刚才的具体例子就是  $C = 4 - 1 - 0 = 3$ 。所谓独立的限制条件, 一般是指在同一相之中的浓度限制条件。这一点在讨论相图中碰到实际问题(如呆性点处的自由度)时再来分析是比较容易理解的。

自由度：在相平衡系统中可以独立改变的变量(如温度、压力或组分的浓度等)称为自由度。在这些变量中可以在一定范围内任意改变,而不致引起旧相消失或新相产生的数目,叫做自由度数,以  $f$  表示。

下面推导相律。

要描述一个体系的平衡状态,就必须知道体系中每一相的平衡状态,而要知道每一相的平衡状态,就必须知道每一相中每一种物质的平衡状态。每一种物质的平衡状态通常是用该物质在该相中的浓度及温度和压力这三种强度性质的变量来描述。假定有一平衡体系有  $C$  个组分分布在  $P$  个相之中,显然每相中只有  $(C-1)$  个浓度是独立变量。现有  $P$  个相,所以独立的浓度变量是  $(C-1)P$ 。另外在这个系统中的温度和压力,对于在平衡时的所有相是相同的:因此除了浓度变量外再加上二个变量——温度和压力。在没有其它外加变量的情况下,在系统中总的变量是  $P(C-1)+2$ 。

然而,在进一步思考之后,又可以发现,由于体系平衡条件的限制,这  $P(C-1)+2$  个变量中还有许多并不是完全独立的。我们从化学势作为相变过程判据的基本原理出发很容易证明,一个包含有若干相处于平衡的系统中,每一组分在各相中的化学势是相等的。如果这个系统有  $P$  个相和  $C$  个组分。我们可得到  $C(P-1)$  个独立方程:

$$\mu_1^a = \mu_1^b = \mu_1^c = \mu_1^d = \dots = \mu_1^p$$

$$\mu_2^a = \mu_2^b = \mu_2^c = \mu_2^d = \dots = \mu_2^p$$

.....

$$\mu_c^a = \mu_c^b = \mu_c^c = \mu_c^d = \dots = \mu_c^p$$

式中  $1, 2, \dots$  表示组分,  $a, b, c, \dots$  表示各相。因为化学势是温度、压力、浓度的函数,所以有一个化学势的等式,就相当于有一个温度、压力、浓度的关系式。这就是说由于平衡条件的限制在  $P(C-1)+2$  个变量中要扣除  $C(P-1)$  个之后,剩下来的才是真正独立变量的数目。这些描述体系状态所需的独立变量的数目,即自由度数  $f$ 。这些变量在一定范围内变更时是不破坏体系平衡或者说不引起新相产生或旧相消失。总结上面的意思,归纳成数学形式就是:

$$f = C - P + 2$$

这就是著名的吉布斯相律。对于这一相律的理解将在第二章各节中逐步加深。

## 第二章 相平衡与相图

相图是描述相平衡关系的几何图形,其原理是属于热力学范畴。而热力学的一个重要作用是判断一个过程的方向和限度,化学过程当然也在其中。几种化合物混合在一起能合成出什么(即往什么方向进行)?最后能得到多少预计的相组成(即限度)?这些是材料制备过程中人们迫切关心的问题,而相图能有效和方便地解决这类问题,因此相图对于材料科学工作者的作用如同地图对于旅行者那样重要。

### 第一节 一元系统相图

#### 一、在一元系统相图中应掌握的几个基本内容

##### (一)相图中点、线、区域的含意

由于在普通物理中已学过水的单元系统相图,这里仅就几个重要的但容易被忽略的问题讨论一下。

##### (1)三相点

同一物质有时可成气态,有时可成液态,有时可成固态,在固态中还可能产生相变,这就是说同一物质在不同的温度、压力下可以不同相状态存在。但是三个相同时共存的只能在唯一的温度和唯一的压强下,这在  $T-p$  图中表现为一个确定的坐标点。这一点当然也必然是三条平衡曲线的交点,我们把这种点称为三相点。在这点周围可以是三个固相共存,也可以是二个固相一个液相,也可以是气、液、固三相共存。对于水的相图大家都较熟悉,气、液、固三相点其温度为 273.16K,蒸气压是 0.610kPa。由于很接近 273.15K,所以有些初学者往往误认为三相点就是水的冰点,实际完全不是一回事。那么冰点在哪儿呢?有人认为应是在 101.325kPa 处作温度轴的平行线和固液平衡曲线 273.15K 的交点  $K$  的温度即为冰点(见图 1-2-1)。

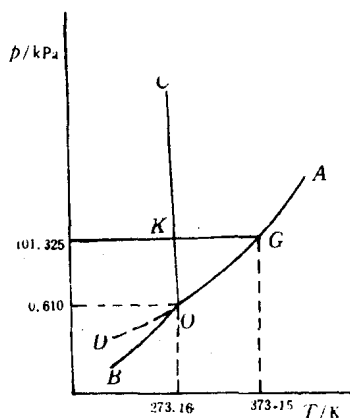


图 1-2-1

但经过仔细研究此点并不是 273.15K,而是比 273.15K 稍高,那么这点误差是如何引起的呢?原来三相点是严格的单组分体系,而通常的水的冰点则是暴露在 101.325kPa 空气中的冰-水两相平衡体系。其中水已被空气中的其它组分(如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等)所饱和,严格地说已不是单组分体系。由于空气中其它组分溶于水要使单组分体系的三相点温度降低 0.0024K。压力从 0.610kPa 增大到 101.325kPa,温度又要降低 0.0075K。于是有

$$273.16\text{K} - 0.0024\text{K} - 0.0075\text{K} \approx 273.15\text{K}$$

这才是通常所说在大气中水的冰点——273.15K。

##### (2)各条平衡曲线的斜率及位置规律

相会于三相点的各单变量平衡曲线的相互排列是其中任一个单变量平衡曲线在三相点外的延长部分必须在其它二曲线之间通过。这一位置排列的规律用克-克方程一分析就可明白。

在热力学中学过克拉贝龙-克劳修斯公式(简称克-克方程式),其形式如下:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T\Delta V}$$

式中  $p$  代表压力,  $T$  代表温度,  $q$  代表相变热效应,  $\Delta V$  代表相变前后的体积变化。根据此公式我们来讨论一下升华、蒸发、熔融三条平衡曲线的斜率:

在升华的情况下,方程式右方都是正值(吸热为正,  $V_{气} > V_{固}$ );

在蒸发的情况下,方程式右方也都是正值(吸热为正,  $V_{气} > V_{液}$ );

对于同一物质来说肯定有  $q_{升华} > q_{蒸发}$ , 所以必有  $(\frac{dp}{dT})_{升} > (\frac{dp}{dT})_{蒸}$ 。

在熔融的情况下  $\Delta V$  很小, 所以斜率一定很大, 于是有

$$|\frac{dp}{dT}|_{熔} > |\frac{dp}{dT}|_{升} > |\frac{dp}{dT}|_{蒸}$$

这就证明了平衡曲线位置排列规律。

### (3) 亚稳区和亚稳相

如果实验时小心控制好条件, 可使水冷至 273.15K 以下而仍无冰出现, 这种现象称为过冷现象。这时图 1-2-1 中的  $AO$  线可延伸到  $D$  点。 $OD$  线在  $OB$  线之上, 这表示过冷水的蒸气压要比同温度下的冰的蒸气压大。过冷水不如冰稳定, 因此, 在  $OD$  线上水和蒸气是处于亚稳的平衡状态。过冷水可作为亚稳相, 同样许多物质从高温熔融状态较快地冷却经过熔点时来不及结晶得到的玻璃相也是一种亚稳相。在  $OD$  线之上的整个区域称为亚稳区。因为在各种不同的压力下都可以得到过冷液。显然过冷液的亚稳区是和部分的冰的稳定区域重叠, 这在后面讨论较为复杂的单元相图时还要遇到。

下面我们讨论一下为什么不把过冷水及玻璃称做不稳定相而称为亚稳相呢? 原因是这样的: 一方面亚稳相的蒸气压比同一温度范围内的稳定相高, 从热力学的观点看它不如稳定相稳定, 迟早要向稳定相转化; 另一方面由于热力学所讨论的是平衡过程, 这过程可能较快, 也可能无限缓慢, 但并不能从相图上得到与时间有关的任何信息。所以热力学虽然规定了总的变化趋势, 但有许多亚稳相却能在大自然界长期的存在, 如玻璃常常经过几百年也未发现结晶。又如室温、常压下的金刚石不如石墨稳定, 但大自然的金刚石很少看到有石墨化的迹象, 有人估算在常温、常压下须经  $10^{100}$  年, 金刚石中的石墨化才能被检测出来。所以从另一方面看, 这些相又是在一定限度内是稳定的。这样, 只有称亚稳相较为恰当。

那么为什么会有在一定限度内的稳定性呢? 这是因为一个处在亚稳态的亚稳相要向稳定相转化时, 在开始一段有限的范围内是要克服一个势垒, 吉布斯自由焓是增加的, 系统有一个力图回复到原亚稳态的趋势。只有克服了势垒之后才能自发地向稳定相转化。而亚稳态和稳定态之间的能量势垒又是来自界面能。这一点将在讨论相变过程时进行较详细地分析。

### (二) 同质多晶现象 (polymorphism)

同一种化学成分, 由于形成时的条件不同, 晶体结构上有很大差别, 这种现象叫同质多晶现象。当温度和压力的条件产生变化时, 它们之间要互相转变, 这种现象叫做多晶转变。例如金刚石和石墨,  $\alpha$ -石英和  $\beta$ -石英等。这些虽都是在熔点之下产生的, 但在相图中是很明确地表示出来的。

(1) 具有多晶转变的单元系统相图中各线、点、区域的含意

① 各线之含意(见图 1-2-2)

$CD$ ——熔融体(液体)蒸发曲线或称气-液平衡曲线;



CE——晶型Ⅱ的熔融曲线或称液-固平衡曲线,也可以看成是晶型Ⅱ的熔融温度随压力变化之曲线;

BC——晶型Ⅱ的升华曲线;

AB——晶型Ⅰ的升华曲线;

BF——晶型Ⅱ和晶型Ⅰ之间的转变曲线;

GC——为过冷液和蒸气之间的亚稳平衡曲线;

KB——为过冷晶型Ⅱ的升华曲线或过冷的晶型Ⅱ与蒸气间的亚稳平衡曲线;

BG——过热的晶型Ⅰ的升华曲线;

GH——过热晶Ⅰ之熔融曲线。

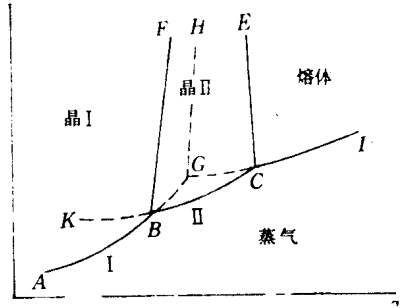


图 1-2-2 具有多晶转变的单元系统相图

②点

B点是晶型Ⅰ、晶型Ⅱ、气相的三相平衡点。

C点是晶型Ⅱ、液相、气相的三相平衡点。

G点是过热晶型Ⅰ与过冷液体及蒸气之间的亚稳无变量点。

③区域

ECD——熔体的稳定区;

FBCE——晶型Ⅱ的稳定区;

FBA——晶型Ⅰ的稳定区;

FBGH——过热晶型Ⅱ的亚稳区;

HCCE——过冷液亚稳区;

BGC——过冷液和过热晶型Ⅰ的蒸气亚稳区;

KBF——过冷晶型Ⅱ的亚稳区。

(2)可逆和不可逆多晶转变在相图上的特点

在具有可逆多晶转变的单元相图中,多晶转变的温度低于两种晶型的熔点,如图 1-2-3 所示,各相之间的转变关系可表示如下:

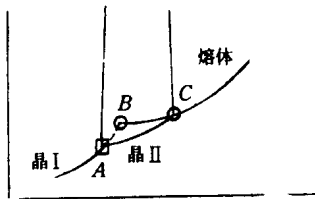
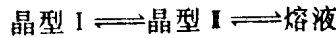


图 1-2-3 具有可逆多晶转变的相图

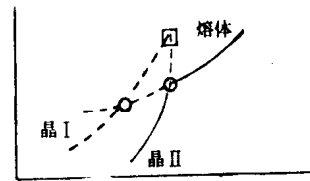


图 1-2-4 具有不可逆多晶转变的相图

在具有不可逆多晶转变的单元相图中,多晶转变的温度高于两种晶型的熔点,如图 1-2-4 所示,各相之间的转变关系可表示如下:



(三)相律在一元系统相图中的体现