

6887

TB3
4442

高等学校教材

材料物理化学基础

董树岐 黄良钊 编



兵器工业出版社

材料物理化学基础

董树岐 黄良钊 编

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书共分十章，主要内容有：热力学基本原理、溶液、物理化学平衡、相图、相变、表面现象、扩散、多相分散系、固相反应及统计热力学等。本书是在普通物理化学内容的基础上向高、深、广的扩展，并注意物理化学原理与材料生产及应用的结合。书中选择的内容是从事材料科学与工程专业的技术人员所必需具备的基础知识。

本书可作为材料专业本科高年级学生选修课教材和研究生教材，并且对从事材料研究和生产的科技工作者也有一定的参考价值。

材料物理化学基础

董树岐 黄良钊 编

冶金工业出版社 出版

(北京市海淀区车通沟10号)

新华书店总店科技发行所发行

各地新华书店经销

顺义县后沙峪印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张：12.1875 字数：274千字

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

印数：1~1000 定价：3.10元

ISBN 7-30038-304-6/O·17 (课)

前 言

随着材料科学与材料工程的发展，与其紧密相关的材料-物理化学基础知识也显得越来越重要了。材料科学领域的培养人材、科学研究到工程实践，无一不与材料的物理化学基础有关，因为不论从事哪类材料的科研和生产，材料组成、结构及变化的规律都是一致的，掌握这些规律，无疑对材料的研究和制造具有指导意义。

作者在编写过程中注意了以下几方面的问题：（1）材料组成、结构及变化均有共同规律可循，本书着重材料变化的共性问题的讨论和介绍，诸如物质变化的热力学基础、溶液、物理化学平衡、相变、扩散、相图等；（2）本书是在普通物理化学内容的基础上向高、深、广的扩展，注意将材料的普遍原理与材料的生产实践相结合；（3）在向学科前沿的推进上作者也进行了尝试，本书编写时注意吸收国内外近期发展的理论和成果。

教材编写前，作者收集了国内外有关文献，还进行了广泛的调研；在编写中又结合作者多年教学中的经验和体会，使教材力求理论联系实际又有一定新颖性。

本书由董树岐主编，第一章至第三章，第八章至第十章由董树岐执笔，第四章至第七章由黄良钊执笔。

在本书编写过程中曾得到山东大学晶体所张克从教授、吉林大学化学系杜尧国教授的支持和鼓励，杜尧国教授还精心审阅了本教材，特别是本书前的讲义经浙江大学材料系张

8ACFB/05

飞鹏教授审阅，提出许多宝贵意见，在此向他们表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，错误在所难免，恳请读者批评指正。

编者

1990年9月于长春

目 录

第一章 物质变化的热力学基础	(1)
§ 1.1 内能和焓.....	(1)
§ 1.2 熵.....	(2)
§ 1.3 熵的某些应用.....	(4)
§ 1.4 自由能与自由焓.....	(6)
§ 1.5 热力学函数基本关系式.....	(8)
§ 1.6 吉布斯-亥姆霍兹公式.....	(10)
§ 1.7 偏摩尔量与化学势.....	(12)
§ 1.8 荷电质点热力学.....	(17)
§ 1.9 不可逆过程热力学.....	(18)
主要参考文献.....	(24)
第二章 溶液	(25)
§ 2.1 理想溶液.....	(25)
§ 2.2 非理想溶液.....	(29)
§ 2.3 实际溶液与理想溶液性质的比较.....	(37)
§ 2.4 二元凝聚系简单低共熔区的近似 计算.....	(39)
§ 2.5 二元溶液活度的测定.....	(42)
§ 2.6 组分超额偏摩尔数量与溶液超额 函数.....	(46)
§ 2.7 规则溶液.....	(49)
主要参考文献.....	(54)

第三章 物理化学平衡	(55)
§ 3.1 单元系两相平衡.....	(55)
§ 3.2 二元溶液自由焓-组成曲线	(61)
§ 3.3 二元系相平衡.....	(67)
§ 3.4 溶液中的反应平衡.....	(75)
§ 3.5 离子反应平衡.....	(78)
§ 3.6 膜平衡.....	(81)
§ 3.7 晶体缺陷间反应平衡.....	(84)
主要参考文献.....	(92)
第四章 相图热力学	(93)
§ 4.1 由自由焓-组成曲线测制相图	(93)
§ 4.2 介稳相图.....	(103)
§ 4.3 由活度计算相图.....	(108)
§ 4.4 二元系统组元完全互溶的相图.....	(115)
§ 4.5 共熔系统相图计算举例.....	(117)
§ 4.6 由电子计算机测制相图.....	(122)
§ 4.7 自由焓-组成曲面及公切面法则	(126)
§ 4.8 构成相图的几何规律.....	(129)
§ 4.9 紧邻相区及其边界的关系.....	(136)
主要参考文献.....	(145)
第五章 相变	(146)
§ 5.1 概述.....	(146)
§ 5.2 相变的分类.....	(150)
§ 5.3 相变过程的不平衡状态及亚稳区.....	(155)
§ 5.4 新相的形成.....	(158)
§ 5.5 凝固热力学.....	(171)

§ 5.6	增幅分解 (Spinodal Decomposition)	(175)
§ 5.7	玻璃分相	(178)
§ 5.8	马氏体相变	(191)
§ 5.9	有序-无序相变	(194)
§ 5.10	郎道 (Landau) 理论	(199)
	主要参考文献	(201)
第六章	表面现象	(202)
§ 6.1	表面自由焓	(202)
§ 6.2	表面热力学	(206)
§ 6.3	分散度对物性的影响	(211)
§ 6.4	晶体的表面 (界面) 状态	(217)
§ 6.5	润湿现象	(226)
§ 6.6	异相成核	(230)
	主要参考文献	(232)
第七章	扩散	(233)
§ 7.1	流体的扩散	(233)
§ 7.2	固体中的扩散过程	(241)
§ 7.3	扩散定律	(249)
§ 7.4	影响扩散的因素	(258)
	主要参考文献	(261)
第八章	多相分散系的结构与力学性质	(262)
§ 8.1	结构-力学性质	(262)
§ 8.2	分散体系的流变性	(271)
§ 8.3	某些固体材料结构的形成原理	(284)
§ 8.4	结构材料	(290)
	主要参考文献	(293)

第九章 固相反应	(294)
§ 9.1 固相反应热力学基础.....	(294)
§ 9.2 固相反应的一般规律.....	(303)
§ 9.3 固相反应速度及其影响因素.....	(308)
§ 9.4 烧结.....	(315)
主要参考文献.....	(319)
第十章 统计热力学	(320)
§ 10.1 粒子体系分布及其微观状态数.....	(321)
§ 10.2 微观状态数最大的分布和玻尔兹曼分 布.....	(326)
§ 10.3 独立子体系的统计热力学函数.....	(333)
§ 10.4 分子配分函数的计算.....	(336)
§ 10.5 构型熵.....	(343)
§ 10.6 相空间(相宇).....	(346)
§ 10.7 统计系综.....	(350)
§ 10.8 正则系综和巨正则系综.....	(356)
§ 10.9 规则熔体的统计处理.....	(363)
§ 10.10 临界混合现象.....	(371)
主要参考文献.....	(379)

第一章 物质变化的热力学基础

温度、压强、体积、内能、熵、焓、自由能以及自由焓等皆为热力学函数。前五个叫基本的热力学函数，后三个叫辅助热力学函数。显然，有了这些基本的热力学函数以后，均匀体系的平衡性质就完全确定了，若再引进三个辅助热力学函数，对处理热力学诸问题就会更方便了。

§ 1.1 内能和焓

1.1.1 内能

内能的定义式

$$dU = \delta W_l \quad (1-1)$$

这个定义是从焦耳实验中得出的，即无论以何种方式使一个绝热体系自一定始态变到一定终态，所需之功皆一般多。这就是说绝热功 W_l 是由体系状态所决定，显然此 W_l 对应着一个状态函数的变化，此状态函数便是内能。内能是体系的性质，它的绝对值在热力学中尚无法测量，我们所测定的仅仅是它的变化量。

1.1.2 焓

焓的定义可以通过恒压过程只作膨胀功的系统热、功与内能之间的关系而导出。按热力学第一定律，对于恒压过程

$$\delta Q_p = dU + d(PV) = d(U + PV)$$

把 $(U + PV)$ 作为焓定义式，并用符号 H 表示，即

$$H=U+PV \quad (1-2)$$

由于恒压过程热效应具有状态函数的特性，因而它的值对应一个状态函数的变化值，这个状态函数就是焓。由此可见，焓是体系的性质。

由于内能的绝对值从热力学上无法测知，所以焓的绝对值亦无法知道。

§ 1.2 熵

熵的定义可从热功转换来理解，就是可逆过程的热温商，即

$$dS = \delta Q_R / T \quad (1-3a)$$

或
$$\Delta S = \int \delta Q_R / T \quad (1-3b)$$

可逆过程热温商作为熵函数的定义式，它的实质可以通过波尔兹曼公式 $S = k \ln \Omega$ 来理解。其中 Ω 为体系对应一定宏观条件的微观状态数。

当体系吸热或放热，使内部粒子的能级分布发生了变化，即 Ω 发生了变化，因而体系的熵也发生了变化。这种因温度的变化引起体系的熵变叫热熵变化，又叫热混乱度。由于热熵联系着分子的各种运动状态，如分子的转动、振动、平动等，这都可以通过计算而得到。例如，玻璃态在软化前主要是振动熵，变成粘流态之后，平动熵则显著增加。

当体系内部粒子在空间因构型的不同，或者是在空间有效位置进行不同配置时，也会因出现微观状态数的改变而引起熵的改变，这种熵叫构型熵。构型熵一般跟温度无关。

以二元理想溶液为例，其构型熵可表示为

$$\Delta S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1-4)$$

式中 x_A 、 x_B 分别为组元 A 和 B 的摩尔分数。

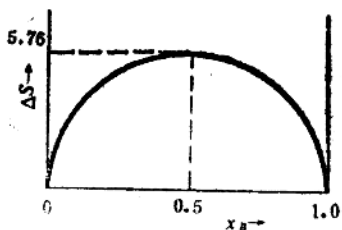
将式 (1-4) 改写为

$$\Delta S = -R(x_B \ln x_B + (1-x_B) \ln(1-x_B)) \quad (1-5)$$

作 $\Delta S - x_B$ 曲线, 如图 1-1 所示。

由于 x_B 与 $1-x_B$ 均为分数, 其对数是负值。可见异类原子相遇生成溶液是自发过程。

由图 1-1 可见, 当 $x_B = 0.5$ 时 ΔS 有极值, 且是极大值, 曲线以此为中心呈对称性。该极大值的数值是 $\Delta S = -8.314 (0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = 5.76 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$



K^{-1})。在 $x_B = 0$ 和 $x_B = 1$ 附近, 曲线的斜率特别大, 这

图 1-1 理想溶液的构型熵与组成的关系

表示在纯组元中加入极少量异种原子, 将使溶体的构型熵极大地增加。因此要想获得高纯度的物质是极端困难的, 这就是“金无足赤”的道理。

生成熔体的熵通常是由两部分构成, 即热熵和构型熵。前者因温度变化而引起, 后者则由构型变化所引起。因此生成溶体的总熵变为

$$\Delta S = K \ln \left(\frac{\Omega_{T(2)} \Omega_{S(2)}}{\Omega_{T(1)} \Omega_{S(1)}} \right) \quad (1-6)$$

当 A 、 B 原子混合时, 如在能级上没有影响, 即按能级排列的微观状态数没有变化, 则 $\Omega_{T(2)} = \Omega_{T(1)} = 1$, 这时

$$\Delta S = K \ln \left(\frac{\Omega_{S(2)}}{\Omega_{S(1)}} \right) \quad (1-7)$$

当两个化学组成相同的体系进行混合时, 由于构型混乱度没有变化, 所以 $\Omega_{S(2)} = \Omega_{S(1)} = 1$, 这时

$$\Delta S = K \ln \left(\frac{\Omega_{T(2)}}{\Omega_{T(1)}} \right) \quad (1-8)$$

混合体系达到平衡时, $\Omega_r \cdot \Omega_s$ 达到最大值。

§ 1.3 熵的某些应用

1.3.1 玻璃体的粘度

为了说明温度与粘度的关系, 曾提出下面的经验公式

$$1/\eta = A + [B/(T - T_0)] \quad (1-9)$$

式中 A 、 B 、 T_0 ——与组成有关的常数。该式应用较广, 被命名为VFT式。对VFT式的理论根据曾有不少探讨, 其中较好的理论是自由体积学说和熵学说。

用熵学说对式(1-9)进行研究, 认为液体由许多结构单元构成, 液体的流动就是这些结构单元再排列的过程, 而这些结构单元由于热运动, 其能量有起伏, 如果它们有足够克服势垒的活化能时, 就会再排列。这些结构单元的大小又是温度的函数, 并且是由构型熵决定的。当这种熵减小时, 结构单元增大。构型熵等于零时, 它的尺寸就变成无限大, 此时液体就不能再排列了, 即不能流动了。由此得出粘度与构型熵的关系式为

$$\eta = C \exp(D/TS_c) \quad (1-10)$$

式中 C ——常数;

D ——近于常数, 和分子重排的能量势垒成比例;

S_c ——构型熵, $S_c = \Delta C_p (T - T_0)/T$;

ΔC_p ——在液体结构单元无限大的 T_0 时的热容和 T 时液体结构热容之差。

1.3.2 玻璃体的转变

由熔体变到玻璃体或相反的过程, 中间出现了一个玻璃体的转变过程。它不仅表明液、固相转变的一个界限范围,

而且还决定了冷却过程时处于低温区的玻璃结构。

熔体在冷却时要放出热量，说明熔体的质点（原子、离子和分子）在冷却到某一温度时，结构相应进行调整或重排，以达到该温度时的平衡结构。如果放出的热量不能很快散失，有利于结构的调整和重排，最终达到平衡结构（即结晶）。如若熔体冷却放出的热量很快散失（冷却速率很大），熔体结构来不及调整，就偏离平衡结构而呈现玻璃态。

熵学说认为，熔体结构调整是由于热能波动，即熵变引起的。当熔体冷却到 T_g ，液态和晶态熵差达到最小（趋向于零）时转变为玻璃。

1.3.3 聚合熵

体系的熵是该体系几率或混乱度的量度。将一个聚合物解聚为很多个单体或齐聚物是一个解离过程，它伴随着平动熵的增加。相反，聚合则使平动熵减少。

大多数单体的聚合熵是十分相近的。例如烯类聚合时，尽管各单体有着截然不同的聚合上限温度，但大多数单体的聚合熵都在 $104 \sim 125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间。因为解聚使聚合物体系混乱，而在聚合物中单体单元的高键能的键合有助于阻止体系的混乱，所以聚合上限温度只是反应出聚合物中的键合力。上限温度越高，说明聚合物中单体单元之间的键合力越强，聚合热就越大，于是

$$\Delta S_p = \Delta H_p / T_c = 104 \sim 125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1-11)$$

式中 ΔS_p 、 ΔH_p ——单体单元生成聚合物时的熵变和焓变；
 T_c ——本体聚合的上限温度。

式(1-11)类似于特鲁顿规则，而特鲁顿规则是研究蒸发热与沸点之间关系的经验规则，即

$$\Delta S_g = \Delta H_g / T_b = 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

不少学者对聚合熵是否是一个常数进行了研究，并对单体分子的平动、内外转动、振动等各种形式运动的熵变以及对聚合熵的贡献进行了计算。提出聚合熵的改变与聚合摩尔体积的变化有关，并基本上是线性关系，即

$$\Delta S = 105 \pm \frac{1}{2} R \ln(V_1/V_2) \quad (1-12)$$

式中 V_1 、 V_2 ——分别为单体和聚合物的单元体积。

§ 1.4 自由能与自由焓

从热力学第二定律出现了不等式，但由于熵函数作为过程进行的方向和限度的判据很不方便，故又引出自由能和自由焓两个辅助热力学函数。

1.4.1 最大功与亥姆霍兹自由能

根据热力学第二定律，在非体积功为零的情况下

$$dS_s \geq \delta Q/T = (dU_s + \delta W)/T \quad (1-13a)$$

或者

$$T dS - dU \geq \delta W \quad (1-13b)$$

式中 U 、 S 皆为状态函数。假定体系由 A 态变到 B 态，在恒温过程对式 (1-13b) 积分，则

$$T(S_B - S_A) - (U_B - U_A) \geq W \quad (1-14)$$

式 (1-14) 的左边是状态函数的变化。因此对于一个封闭体系，从 A 态变到 B 态的变化值是一定的，等式的右边为过程函数。

式 (1-14) 的意义是，在由 A 变到 B 的过程中，体系所做的功不能大于某值，最多等于某值，这个等于某值的最大功就是对应此状态变化的可逆过程的功。不可逆过程的功则

小于可逆过程的功，其值有若干个，唯可逆过程功具有单值性。将式(1-14)整理得

$$-\Delta(U-TS) \geq W \quad (1-15)$$

由式(1-15)可以定义一个新函数，这就是亥姆霍兹(Helmholtz)自由能，用符号 F 表示

$$F=U-TS \quad (1-16)$$

式(1-16)可以作为自由能的定义式，因此式(1-15)可以写成

$$-\Delta F_T \geq W \quad (1-17)$$

上式的物理意义是，在恒温可逆过程中，一个封闭体系所作的最大功等于体系的自由能的减少值。亥氏自由能的变化与恒温过程的最大功相联系，可逆功具有单值性，因此它是受状态决定的，其值可以作为状态函数变化的量度。

在恒温恒容不作非体积功的情况下

$$\Delta F_{T,v} \leq 0 \quad (1-18)$$

式(1-18)可作为过程方向和限度的判据。

1.4.2 最大有用功与吉布斯自由能

式(1-15)中的 W 为恒温功，它包含两部分，一是体积功，其值为 $\int PdV$ ；二是有用功，用 W' 表示。如果体系是等温等压过程；则体积功为 $\Delta(PV)$ ，这时式(1-15)变为

$$\begin{aligned} -\Delta(U-TS) &\geq \Delta(PV) + W' \\ -\Delta(U+PV-TS) &\geq W' \\ -\Delta(H-TS) &\geq W' \end{aligned} \quad (1-19)$$

上式说明，在一个封闭体系中进行一个等温等压过程，体系的有用功不能超过某值，最多等于某值，这个某值便是所定义的一个新函数——吉布斯(Gibbs)自由能，亦称自由焓，用符号 G 表示，即

$$G=U+PV-TS=H-TS \quad (1-20)$$

上式即是自由焓的定义式，式(1-18)可以写成

$$-\Delta G_{T,P} \geq W' \quad (1-21)$$

自由焓是与等温等压过程的有用功相联系的，在体系的始末态确定的情况下，自由焓的减小值等于体系所作的最大有用功，具有单值性，因而自由焓是一个状态函数。体系只作膨胀功，当最大有用功等于零时，则

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \quad (1-22)$$

上式可作为等温等压过程方向和限度的判据。

§ 1.5 热力学函数基本关系式

由热力学第一、第二定律得

$$dU=TdS-PdV \quad (1-23)$$

因而把内能写成熵和体积的函数比较方便，即 $U=U(V,S)$ ，将此式全微分，可得

$$dU=(\partial U/\partial V)_S dV+(\partial U/\partial S)_V dS$$

上式与式(1-23)比较，得 $(\partial U/\partial V)_S=-P$ ， $(\partial U/\partial S)_V=T$ 。由焓、自由能与自由焓的定义式分别进行全微分，则分别得到

$$dH=TdS+VdP \quad (1-24)$$

$$dF=-SdT-PdV \quad (1-25)$$

$$dG=-SdT+VdP \quad (1-26)$$

和

$$\begin{aligned} (\partial H/\partial S)_P &= T \\ (\partial H/\partial P)_S &= V \\ (\partial F/\partial T)_V &= -S \\ (\partial F/\partial V)_T &= -P \end{aligned}$$